The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	金属化合物を添加した塗膜を有する鋼材の大気腐食挙動に関する研究
Author(s)	高橋, 正充
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88043
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

金属化合物を添加した塗膜を有する鋼材の大気腐食挙動に関する研究

高橋　正充

２０２２年　１月

大阪大学大学院工学研究科

目　次

第 1 章　序論・・1
1.1　金属材料の腐食・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.2　腐食の種類・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
1.3　鉄鋼材料の大気腐食・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
1.4　中性環境下での大気腐食・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
1.5　酸性環境下での大気腐食・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9
1.6　鉄鋼材料の大気腐食生成物・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10
1.7　防食技術と塗装・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
1.7.1　防食技術の種類・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
1.7.2　塗装による防食技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
1.8　塗装による防食技術の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
1.8.1　塗膜の欠陥・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
1.8.2　塗膜の劣化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
1.8.3　塗装鋼材の腐食・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
1.8.4　腐食した塗装鋼材の補修・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
1.8.5　腐食を許容した防食思想・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
1.9　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
参考文献・・36

第 2 章　金属塩を添加した塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動・42
2.1　緒言・・42
2.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
2.2.1　試験片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
2.2.2　腐食試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45

2.2.3　鉄さびの構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
2.2.4　断面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
2.2.5　電気化学測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
2.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
2.3.1　腐食に伴う外観変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
2.3.2　鉄さびの構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
2.3.3　断面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
2.3.4　電気化学測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
2.4 考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
2.4.1　さび層の構造に及ぼす金属塩添加の影響・・・・・・・・・・・・・54
2.4.2　さび層の構造と防食性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
2.5 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59

第 3 章　金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り返し環境における腐食挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
3.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
3.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
3.2.1　試験片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
3.2.2　腐食試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
3.2.3　電気化学測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
3.2.4　断面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
3.2.5　X 線回折・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
3.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66
3.3.1　腐食に伴う外観変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66

3.3.2　電気化学挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・67
3.3.3　塗膜断面の元素分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・69
3.3.4　腐食生成物の構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・72
3.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
3.4.1　腐食生成物の構造に及ぼす金属化合物の影響・・・・・・・・・・・・73
3.4.2　ジンクリッチペイントの防食性に及ぼす金属化合物の影響・・・・・75
3.5 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・78
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・78

第 4 章　塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・80
4.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・80
4.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・81
4.2.1　試験片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・81
4.2.2　腐食試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
4.2.3　電気化学測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
4.2.4　断面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
4.2.5　腐食生成物の構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
4.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
4.3.1　腐食にともなう外観変化および耐食性・・・・・・・・・・・・・・・84
4.3.2　電気化学挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
4.3.3　断面の元素分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・87
4.3.4　腐食生成物の構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
4.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
4.4.1　腐食生成物の構造に及ぼす金属化合物の影響・・・・・・・・・・・・90
4.4.2　炭素鋼の耐食性に及ぼす金属化合物の影響・・・・・・・・・・・・・94

4.5 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96

第 5 章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98

研究業績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・101

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・103

第 1 章　序論

1.1　金属材料の腐食

腐食とは ISO 8044 で，金属とその環境間の物理化学的相互作用であり，その結果として金属の性質を変化させ，金属，環境あるいはこれらの構成の一部とする実用体系機能を損傷させることが多いと定義されている [1]．さらに水分を伴わない高温の空気や反応性ガスにより生じる乾食 [2),3)]と，大気中や土中，水中の水分により進行する湿食 [2),4)]に大別される．腐食を誘発する要因は，主に環境要因，材料要因，構造因子に分けられる [5]．環境要因として，溶存酸素，pH，腐食性物質，温度，圧力が挙げられ，材料要因には，化学組成，組織・析出物，表面構造，残留応力が，さらに構造因子として，局部構造，すきま，流動，気液界面が挙げられるが，腐食はこれら多くの要因が複雑に相互作用して発生するために，原因を特定することは困難である．

本研究において取り扱う大気腐食は，湿食に分類される．湿食は水と酸素が存在する環境で生じる現象で，本質的には電気化学的反応により進行する．金属の表面には，結晶格子が切れている場所であり点欠陥の集合とみなされるステップやキンク，吸着イオンや不純物などが存在する．これらの表面欠陥は腐食反応が起こりやすい場所であり [6]，多くの場合，腐食は金属表面で発生する．従って，金属表面の電気化学的挙動を理解することは腐食や防食を考える上で重要である．金属表面にて，金属が溶解によりイオン化することで金属は酸化され，この反応をアノード反応と呼ぶ．このとき放出された電子は，酸素の還元反応などによって消費され，この反応はカソード反応と呼ばれる．アノード反応とカソード反応が同時に生じることで腐食は進行する．従って，カソード反応が抑制されるとアノード反応である金属の溶解も抑制され腐食は低減する．

1.2　腐食の種類

腐食には様々な種類が存在するが，全面腐食と局部腐食に大別される [7]．全面腐食とは，金属表面が電気化学反応によって一様に消耗する現象である．ISO 8044 では，腐食性環境にさらされた金属表面上の全面にわたってほとんど同じ速度で進行する腐食 [1]と定義されている．すなわち，金属表面が均一に腐食している場合は全面腐食と見なされる．従って全面腐食はその形態から容易に判断できる．

一方，局部腐食とは，腐食が局部的に集中して発生し，金属が不均一に消耗する現象で，代表的な局部腐食としてステンレス鋼の孔食が挙げられる．ステンレス鋼は表面に生成する不働態皮膜の環境遮断作用により，多くの環境中で腐食を生じないが，Cl^-などのハロゲンイオンが存在すると不働態皮膜が局所的に破壊され，孔食が発生する [8]．不働態皮膜が破壊された箇所は主にアノードとして作用する．一方，不働態皮膜が存在する箇所では，アノード反応はほとんど生じず，溶存酸素の還元などの反応が生じる．従って，大面積でのカソード反応に対し，局所的にアノード反応が生じるため，局部腐食では大きな腐食速度となる場合がある．その他に異種金属接触腐食も局部腐食に属する．腐食は，金属が溶解するアノード反応と，還元反応が起こるカソード反応が成立すると発生するため，異種金属が接触した場合，腐食電位が低い金属がアノードとして作用する．異種金属接触腐食が発生するか否かは，腐食環境や接触する 2 つの金属の電位差や面積比率などの因子によって決まる．海水のような良導電性溶液中ではとくに両金属の面積比率によって腐食の程度に大きな差が生じ，腐食電位が卑な金属に対する貴な金属の面積が相対的に大きいほどカソード反応が大きな速度で進行するため腐食は加速される [9]．すきま腐食も代表的な局部腐食で，ボルトとナットの締付部や，フジツボなどの海洋生物が付着した場合などに，金属と金属あるいは金属と非金属とが接触し，きわめて狭い間隔に水溶液が存在する場合に発生する．このとき，すきまの内側がアノードとなり，

外側がカソードとなった場合に，局部的に腐食が進行する．すなわち，すきま内の酸素が消費された後は，すき間ではアノード反応が主に生じ，溶解した 2 価の鉄イオンが加水分解すると pH が低下するため，腐食は加速される [8].

1.3　鉄鋼材料の大気腐食

鉄鋼材料は展性，延性，熱および導電性に優れており現代社会にて幅広く活用されている．鉄鋼材料は自然環境下では Fe_2O_3 などの鉄鉱石として安定に存在している．酸化物である鉄鉱石は還元ガスによる間接還元あるいは赤熱コークスによる直接還元により，式(1-1)の段階を経て還元され，金属鉄となる．酸化物を還元し得られた金属鉄は,再び酸化されやすく,中性の自然環境においても容易に腐食する [2),10-19)].

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \qquad (1\text{-}1)$$

鉄鋼材料は,橋梁をはじめ送電鉄塔や通信鉄塔,プラントなど様々な分野で用いられる鋼構造物の基礎材料であるが，インフラ鋼構造物の多くは陸上に建造されるので大気腐食環境にさらされている．大気腐食は，降雨や結露，腐食性物質などの付着により形成される液膜下で生じる腐食であり，腐食速度は液膜厚に依存し，乾湿繰り返しにより液膜厚が変動するので腐食速度は気候の変化に伴って変化する特徴がある．詳細は後述するが，薄膜水溶液下では水中での腐食速度を上回る速度で進行することがある．そのため大気腐食環境は，海中などの一般的な液中と比較し，厳しい環境と言える．

社会インフラの寿命は一般に建設後 50 年とされるが，我が国では高度経済成長期に大量に建造された社会インフラの老朽化が深刻化している [20)]. 例えば表 1-1 に示すのように，2031 年度には，道路橋などの社会インフラの過半数が建設後 50 年

以上を経過する．現実に，図 1-1 のような腐食による重大な損傷事例が報告されている．

表 1-1　社会資本の老朽化の現状(建設後50年以上経過する件数割合)[20)]

単位(%)

	2011年度	2021年度	2031年度
道路橋 (約15万7千橋(橋長15m以上))	9	28	53
河川管理施設※ (水門等) (約1万施設)	24	40	62
港湾岸壁 (約5千施設)	7	29	56

※設置年が不明な施設は50年以上経過した施設として整理

(a)

(b)

(c)

図 1-1　腐食による重大な損傷の事例

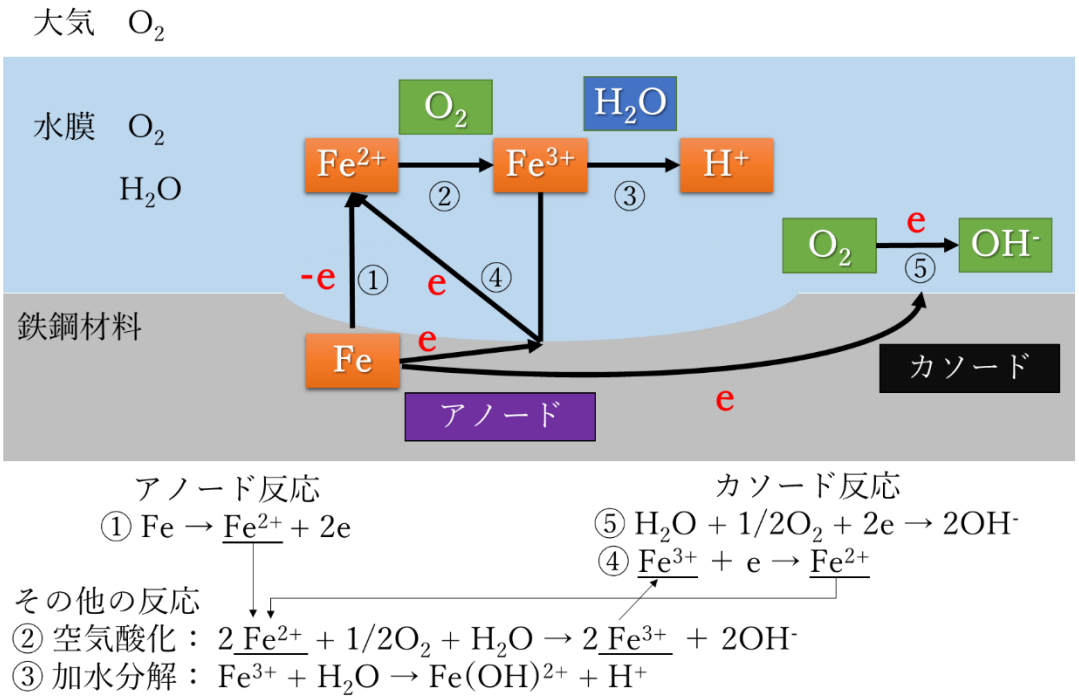
(a)木曽川大橋　建造後 44 年で損傷確認　(b)本荘大橋　建造後 41 年で損傷確認

(c)見晴橋　建造後 37 年で損傷確認 [21)]

化学プラントでは，1985 年に発生した漏えい事故のうち腐食等劣化が原因とされるのが全漏えい事故の 38.4 %を占めており，他の原因と比べると突出している [22)]．米国の化学工場では，1970 年までの 12 年間で 2,898 件の災害が発生し，そのうち 40 件が腐食に起因する [23)]．全体に占める割合からすれば大きくはないが，腐食が直接の原因でなくても間接的に関与していることがある．腐食は危険物，毒物の漏えいなど甚大な被害に結びつくことがあり重要な問題である．

1.4　中性環境下での大気腐食

大気中には酸素と水が存在するため，鉄鋼材料は電気化学反応により腐食する．1.1 で述べたようにアノード反応として鉄の溶解が，カソード反応として酸素の還元が生じる．模式図を図 1-2[24)]に示すように，鉄は Fe^{2+}として溶解するが，さらに，Fe^{2+}は空気中の酸素により酸化されて Fe^{3+}となることができる．一方 Fe^{3+}は酸化剤としてカソード反応を担うことができ，Fe^{2+}に還元される．Fe^{2+}は再び空気酸化されると Fe^{3+}が再生する．これらの過程を経て Fe^{2+}は $Fe(OH)_2$ を生成し，更に FeOOH や Fe_3O_4 を生成する．



アノード反応

① $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

カソード反応

⑤ $H_2O + 1/2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$

④ $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

その他の反応

② 空気酸化： $2\,Fe^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2OH^-$

③ 加水分解： $Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$

図 1-2 鉄鋼材料の腐食の模式図 [24)]

鉄鋼材料の大気腐食は表面に形成する水膜の下で進行するため，水膜の厚さの影響を受け，腐食速度が最大になる水膜厚さは 1 μm と言われている [25)]．図 1-3 の領域 1 では，連続した水膜が形成せず腐食速度は小さい．領域 4 は水溶液中に浸漬した状態での腐食速度であるが，領域 2 や 3 では領域 4 を上回る速度で腐食が進行する．これは，図 1-4 に示すように，液膜厚が酸素拡散層厚さを下回るためであると考えられる [26)]．

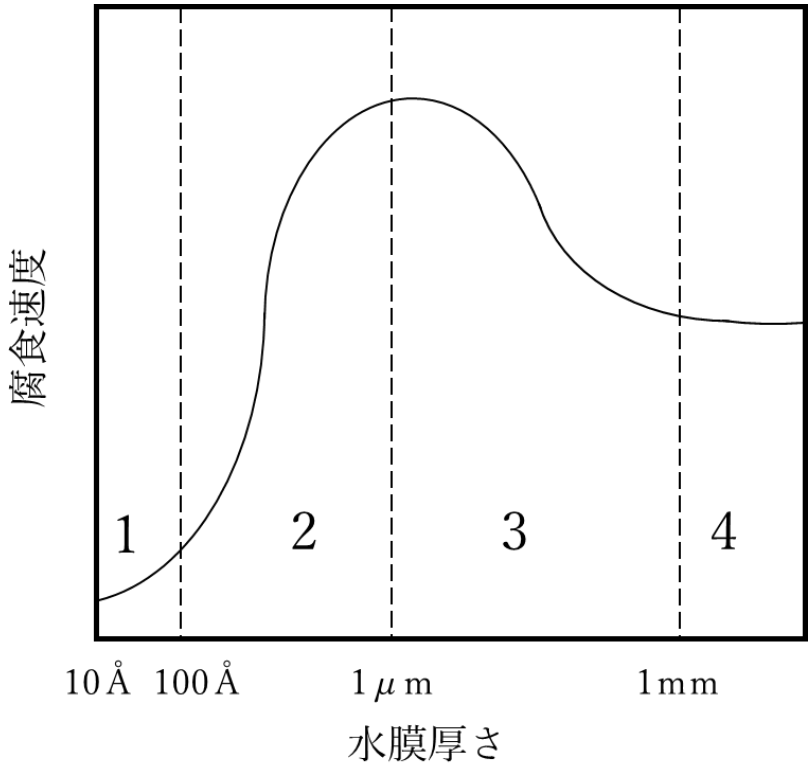


図 1-3　腐食速度と水膜の厚さとの関係 [25)]

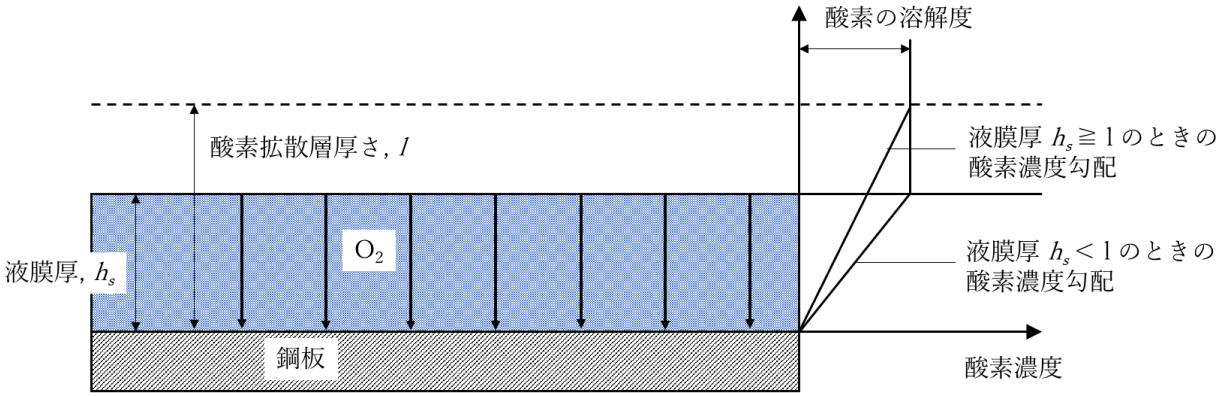


図 1-4　大気腐食における液膜厚と酸素濃度勾配の関係 [26)]

液膜で覆われた鉄鋼材料表面にて，式(1-2)に示す還元反応により消費された酸素は，液中の溶存酸素が拡散することにより新たに供給される．このときの酸素の還元速度i_{O_2}は式(1-3)に示すように酸素の拡散速度に律速される．

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (1\text{-}2)$$

$$i_{o_2} = 4F \cdot D \quad (C_O/l) \qquad (1\text{-}3)$$

F:ファラデー定数　(C/mol)

D:溶存酸素の拡散定数　(m^2/s)

C_O：溶存酸素濃度　(mol/m^3)

l：酸素拡散層厚さ（m）

液膜厚 h_s が酸素拡散層厚さを下回る場合，酸素拡散層厚さは液膜厚となり酸素の還元速度i_{o_2}は式(1-4)になる．

$$i_{o_2} = 4F \cdot D \quad (C_O/ h_s) \qquad (1\text{-}4)$$

すなわち，酸素還元速度は液膜厚に依存し，酸素拡散層厚さを下回るような薄膜水溶液下では酸素の還元速度はバルク水溶液中を上回る速度となることがある．従って，大気環境は乾湿を繰り返す腐食環境であり液膜厚が変動するため注意が必要である．

腐食速度は，酸素や水以外にも，飛来塩分や SO_X や NO_X などの大気汚染物質の影響も受ける．特に，飛来塩分は主に海塩粒子の浮遊により飛来し，腐食に大きな影響を及ぼす．海塩粒子濃度が高くなると腐食速度は大きくなることが知られている[27]．海塩粒子は NaCl 以外に $MgCl_2$ や $CaCl_2$ などの低い湿度で液体になる塩を含むため高い吸湿性を持ち，腐食に大きな影響を及ぼす．一方，内陸においても、冬季には道路や橋梁に塩化物を主成分とする凍結防止剤が散布される．散布された塩化物は，車両の通過と風により周辺設備にも飛散し，飛来量の増加に伴い腐食量が大きくなる[28]．塩化物は，図 1-2 に示す Fe^{2+}の空気酸化(②)を加速し[29]酸化剤の再生

を促進するだけでなく，Fe^{3+}の加水分解(③)を促進する[30]ため腐食を加速する．その他に，H^+の活量係数を増大させて[31]pH 低下を促し，アノード反応を促進させることや，保護性さび層の主要構成物質である化学的に安定な α-FeOOH の生成を妨げ，反応性に富み酸化剤として作用する β-FeOOH の生成を促進することも塩化物が腐食を加速する要因である．

一方，大気汚染物質である，SO_2 が鉄鋼材料の腐食量と密接に関係することが指摘されている[32),33]．堀川らは，鉄鋼の腐食速度は曝露期間が短期間の場合には気温や湿度などの気象因子の影響を受けるが，長期間になると塩化物と SO_2 のみが腐食量と相関を示すようになると報告している[34]．SO_2 は Schikorr[35]の反応式(1-5)-(1-7)で示されるように自己触媒反応により腐食を促進すると考えられる．

$$Fe + SO_2 + O_2 = FeSO_4 \quad (1\text{-}5)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 6H_2O = 4FeOOH + 4H_2SO_4 \quad (1\text{-}6)$$

$$4H_2SO_4 + 4Fe + 2O_2 = 4FeSO_4 + 4H_2O \quad (1\text{-}7)$$

1.5　酸性環境下での大気腐食

酸性雨の影響などにより大気環境においても酸性環境は存在する．気象庁によると酸性雨とは，“硫酸イオンや硝酸イオンなどの酸性物質を取り込んだpHの低い雨”としている．また，大気中の二酸化炭素が十分溶け込んだ場合のpHが5.6であることから，pH 5.6以下が酸性雨の一つの指標としている．鉄鋼材料の腐食では，pHが約4を下回るとH^+の還元反応がカソード反応の主体となる[36]ため，pH 5.6ではカソード反応への影響は小さいように思われるが，日本全国29地点において統一的手法により実施された環境庁第1次酸性雨対策調査で得られた沪過式(バルク)採取による降水は，pHが4を下回ることも確認されている[37]．また，乾湿繰り返しにより

pHが変動することも考えられる．すなわち，酸性雨がカソード反応を促進し，腐食を加速することが考えられる．

その他にプラントなどにおいても鉄鋼材料は酸性環境にさらされる．プラントには集塵装置や排煙脱硫脱硝装置などの大気汚染防止装置があり，火力発電プラントやごみ焼却炉，高炉などでは，硫酸や亜硫酸ガス，有機酸などに起因する腐食が生じている[38]．火力発電プラントで用いられる燃料には硫黄分が含まれる．硫黄の多くは燃焼後に二酸化硫黄となるが，一部は更に酸化されて無水硫酸となる．無水硫酸は排ガスの露点を 130-150℃まで上昇させるため，露点以下の低温部に硫酸として付着し鉄鋼材料の腐食を生じる[39),40]．燃焼ガスの温度が下がる熱回収装置や煙道は，pH が 2 や 3 になるような厳しい環境であり，腐食が問題になる．

1.6　鉄鋼材料の大気腐食生成物

鉄鋼材料に生成する代表的な腐食生成物を表 1-2[41]に示す．図 1-2 の①式で溶出した水和第一鉄イオン $Fe^{2+}aq$ は，加水分解，溶存酸素による酸化を受けながら表 1-2 に示す反応中間体水酸化物である $Fe(OH)_2$ と緑さびⅠ，緑さびⅡやオキシ水酸化鉄，酸化鉄などから成るコロイドおよび沈殿物を生成し，鉄鋼材料表面は腐食生成物で覆われてさび層が形成する．常温，中性大気中での主要結晶性さび成分は，α-FeOOH(ゲーサイト)，β-FeOOH(アカガネアイト)，γ-FeOOH(レピドクロサイト)に分類されるオキシ水酸化鉄と Fe_3O_4(マグネタイト)である．γ-FeOOH は，腐食過程の初期段階で生成する構造である．β-FeOOH は，トンネル状構造を有しており，トンネル状構造の中心に塩化物イオンが存在すると安定化する[42),43]．そのため塩化物イオンが共存する海洋環境で多く見られるオキシ水酸化鉄である．Fe_3O_4 は，酸素の供給が不十分な環境下で緑さびから生成する[41]が，大気中酸素にさらされると容易に FeOOH へ酸化される．

表 1-2 鉄の腐食に関係する酸化物およびオキシ水酸化物 [41)]

化合物 (鉱物名)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$	色	結晶形	磁性	電気伝導	密度	加熱による 構造転移
$Fe(OH)_2$	0	白	CdI_2 六方晶系	常磁性	絶縁体	3.4	約100℃でFe_3O_4とH_2に分解
FeO	0	黒	NaCl 立方晶系	常磁性	半導体	5.4 ～5.73	570℃でFeとFe_3O_4に分解
Fe_3O_4	0.67	黒	スピネル 立方晶系	強磁性	導体	5.2	
α-FeOOH	1	黄	α-FeOOH 斜方晶系	常磁性	絶縁体	4.3	約200℃で脱水してα-Fe_2O_3
β-FeOOH	1	淡褐色 ～白	α-MnO_2 正方晶系	(常磁性)	(絶縁体)		約300℃で脱水してα-Fe_2O_3(または γ-Fe_2O_3)
γ-FeOOH	1	オレンジ	γ-FeOOH 斜方晶系	常磁性	絶縁体	4.1	約200℃で脱水してγ-Fe_2O_3
δ-FeOOH	1	褐色	乱れたCdI_2 六方晶系	強磁性		3.95 (4.32)	約200℃でα-FeOOHに変態 約300℃で脱水してα-Fe_2O_3
α-Fe_2O_3	1	赤～黒	Al_2O_3 三方晶系	常磁性	絶縁体	5.2	
γ-Fe_2O_3	1	褐色	スピネル 立方晶系	強磁性	半導体 ～絶縁体	4.88	約400℃でα-Fe_2O_3
緑さびⅠ 緑さびⅡ	(0.33) (0.5)	緑 緑	六方晶系 六方晶系	green rust Ⅰの生成にはCl^-が必要 green rust Ⅱの生成にはSO_4^{2-}が必要			
無定形な さび物質	(1)	(褐色)	無定形	大気腐食のさび層に含まれ，X線的にdiffuseな回折図形を与える鉄化合物。無定形オキシ水酸化鉄であると推定される。			

Evans[44]は，さび層が酸化剤としても作用する大気腐食機構を提唱している．図 1-5 に示すように，鉄鋼材料のさび層は FeOOH から構成される外層と Fe_3O_4 から

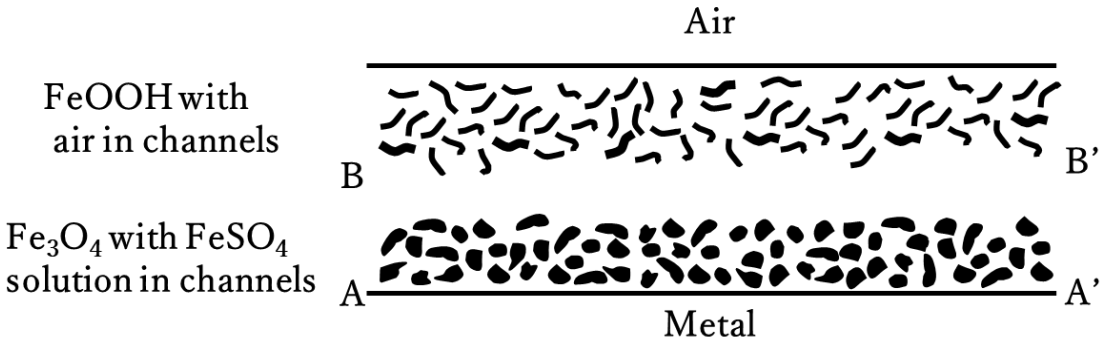


図 1-5　大気腐食さび層内の電気化学反応モデル [44]

成る内層の 2 層構造を有しており，金属鉄と Fe_3O_4 の界面である A-A'では式 (1-8)で示される鉄の溶解反応がアノード反応として生じ，Fe_3O_4 と FeOOH の界面である B-B'では，式 (1-9)で示されるさびの還元反応がカソード反応となる．

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (1\text{-}8)$$

$$8FeOOH + Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (1\text{-}9)$$

式 (1-9)により生成した Fe_3O_4 は式 (1-10)に示されるように酸素により容易に再酸化される．

$$3Fe_3O_4 + 0.75O_2 + 4.5H_2O \rightarrow 9FeOOH \qquad (1\text{-}10)$$

炭素鋼における酸素の拡散限界電流密度は，約 25 μA/cm^2 である [45),46)].一方，発錆炭素鋼を用いたカソード分極時の電流密度は，約 0.9 mA/cm^2 に達する [47)]と言われており，さびの還元は酸素の拡散限界電流密度より 1 けた大きい速度で進行する．

さびの酸化還元反応によりカソード反応が加速されると，アノード反応である鉄の溶解が促進される．しかし，α-FeOOH は，乾湿繰り返しサイクルの中で Fe_3O_4 に還元されにくく [48]，これらさび成分のうち熱力学的に最も安定で,緻密で密着性が強いため環境遮断性に優れ，高い防食性を示すと報告されている [49].

鉄鋼材料へのめっき金属として多く用いられる亜鉛からも様々な腐食生成物が生成する．代表例として酸化亜鉛，水酸化亜鉛，塩基性塩化亜鉛，塩基性炭酸亜鉛，塩基性硫酸亜鉛などがある．腐食生成物の構造は腐食環境に依存し，飛来塩分量が多い環境では塩基性塩化亜鉛が生成し，工業地帯のような SO_X 環境下では塩基性硫酸亜鉛が生成する．亜鉛めっき鋼板では，緻密で安定なこれら塩基性酸化物の粒子が鋼材の表面を覆うことで鋼材の耐食性を向上させていると考えられている [50]．飛来塩分量が多い環境での亜鉛の溶出は，鉄鋼材料の耐食性に影響を及ぼすためその環境で生成する塩基性塩化亜鉛の性質についての数多くの報告がある．例えば，塩化物イオン存在下での塩基性塩化亜鉛の生成について Graedel[51]は式 (1-11)の反応式を提唱している．

$$Zn(OH)_2(S) + 4Zn^{2+} + 6OH^- + 2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \qquad (1\text{-}11)$$

迫田ら [52]は高耐食の亜鉛系めっき鋼板は塩素イオン共存下で均一で緻密な $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 層を形成し，これが防食性能のすぐれた保護皮膜として機能すると指摘している．鉄さびとは異なり，亜鉛の塩基性酸化物は安定金属イオンの価数が 1 種類であり，酸化還元反応で価数が変化せず，しかも絶縁的である．電子電導性の小さい塩基性塩化亜鉛が，酸素還元反応の抑制効果を示すとも考えられている [53)54)].

1.7　防食技術と塗装

1.7.1　防食技術の種類

鉄鋼材料は容易に腐食し機械的性能が失われるため，様々な防食技術が施される．大別すると鋼材表面の環境遮断，腐食環境制御，および鋼材の電気化学的制御がある．鋼材表面の環境遮断とは，鋼材表面を物理的，化学的に遮断する方法であり，具体的には表面塗装，表面処理などが挙げられるが，これら 2 つで腐食対策費の約 85 %[55]を占めており，最も基本的な防食技術である．表面塗装については後述するが，鉄鋼材料の表面処理としては亜鉛めっきが最も多く活用されている[55]．亜鉛めっきは環境遮断性による防食だけでなく，めっき膜に欠損があっても鉄と亜鉛の電位差にもとづく犠牲防食作用により腐食を抑制する．鉄の腐食電位よりも，亜鉛の腐食電位の方が低いので，鉄鋼材料を亜鉛でめっきすると，系の腐食電位を鉄の平衡電位より低く保つことができるので鉄の腐食は生じなくなる．腐食環境制御とは酸素や水などの腐食因子を制御する方法であり，除湿やヒドラジン，亜硫酸ナトリウムなどの脱酸素剤，ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトやジイソプロピルアンモニウムナイトライトなどの気化性腐食抑制剤の使用が挙げられる[56-62]．一方，鋼材の電気化学的制御とは，腐食の電気化学反応を抑制するか，腐食反応にともなう電子の流れを逆方向にして防食する方法で電気防食とも呼ばれる．図 1-6 は鉄の電位-pH 図であるが，中性環境中の鉄は図中 A の位置にあり，自然状態では腐食域にある．電気防食には図中に示すように鉄鋼材料の電位を卑化するカソード防食法(①)と，貴化するアノード防食法(②)があるが，通常はカソード防食法を指す．海水中，淡水中，土壌中の他，コンクリート中や溶液中でも適用でき，船舶，海洋構造物，地中構造物，工場機械類など広範囲の対象に応用されている[64),65)]．

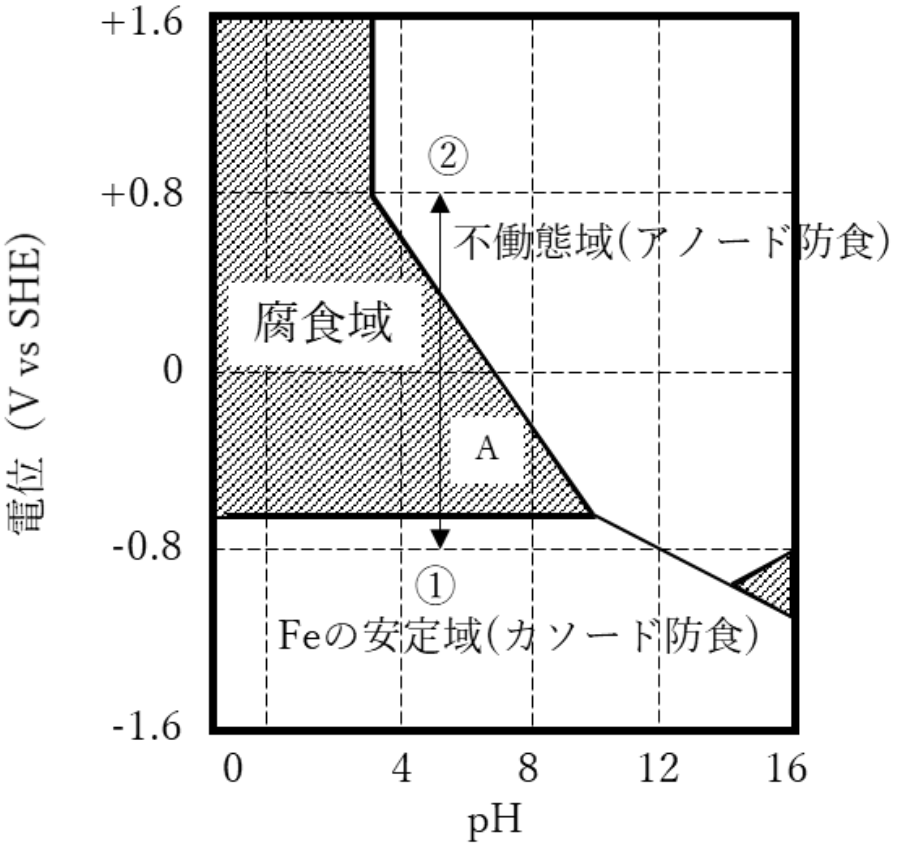


図 1-6 鉄の電位 pH 図 [63]

1.7.2 塗装による防食技術

材料表面に塗料を用いて塗膜又は塗膜層を作る作業である表面塗装は，美観を兼ね備え，比較的安価であり，適用範囲が広いことから金属材料に最も広く活用されている防食技術で，腐食対策費の約 58 %[55]を占めている．

塗料とは，JIS K-5500：2000 で“素地に塗装したとき，保護的，装飾的，又は特殊性能を持った膜を形成する液状，ペースト状，又は粉末状の製品．流動状態で物体の表面に広げると薄い膜となり，時間の経過につれてその面に固着したまま固体の膜となり，連続してその面を覆うもの．”と定義されている．塗料は図 1-7 に示すように，塗膜になるビヒクル，可塑剤，顔料などの成分と，塗膜にはならない溶剤などから構成されている．塗膜は，必要な機能を満たすために複数の層から構成

されることが多い．橋梁などに使用される，長期耐久性を有する重防食塗装系の塗膜構成の一例を図 1-8 に示す[66]．図に示すように，重防食塗装系では，まずジンクリッチペイントなどの防食下地を塗布し．最表面に紫外線劣化からの保護や美観のために上塗りを塗布する．塗膜の防食性の大半を担うのは，鋼板に接している防食下地である．

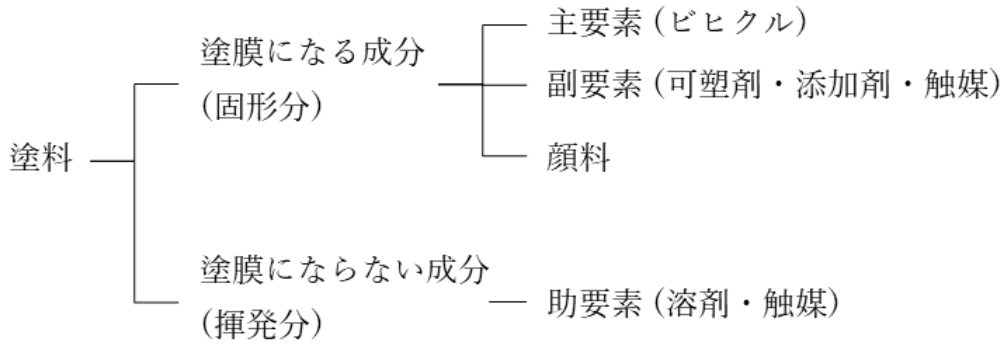


図 1-7 塗料の構成[67]

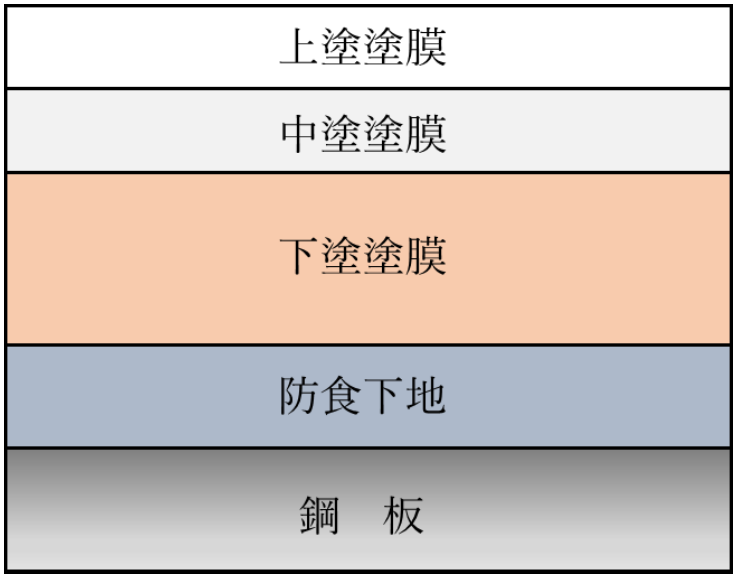


図 1-8　重防食塗装系の塗膜構成[66]

塗料の施工性や塗膜性能はビヒクルの種類により異なる．ビヒクルとは，塗料の液相の構成成分の総称である．顔料は塗料に色彩や防錆性を付与し，一方，溶剤は

塗料の粘度を調整するために配合されており，それぞれには様々な原材料が使用されている．塗料の成分を原料により分類して図 1-9 に示す．これらの中から用途や使用環境によって原料を選定し，塗料を作製する．塗料には，多くの種類があって分類方法は多種多様であるが，一例を表 1-3 に示す．これら数ある塗料の中から，鋼構造物に使用される塗料として，鋼道路橋防食便覧に記載されている塗料の種類と特徴を表 1-4 にまとめた．

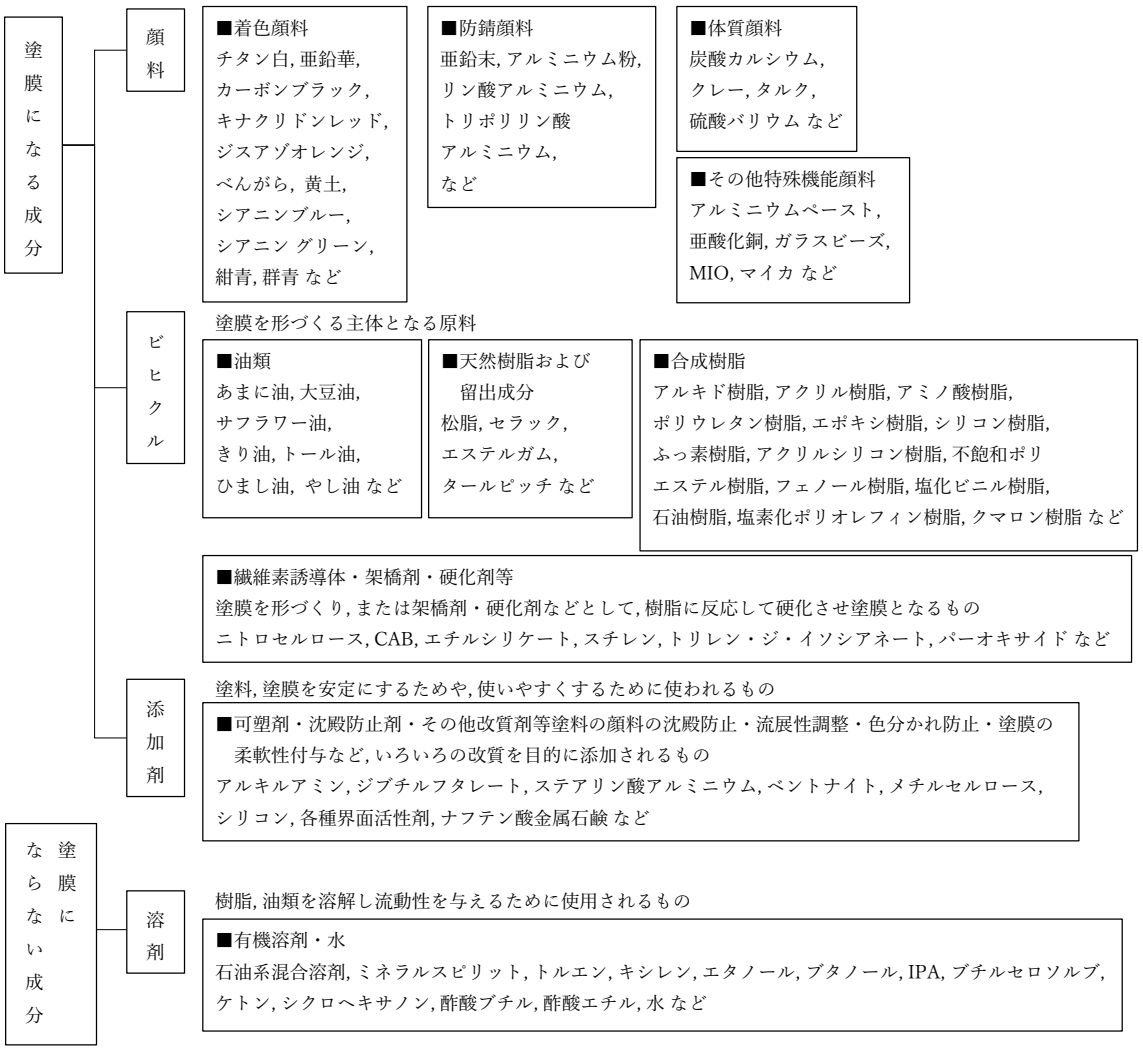


図 1-9 塗料の原料による分類 [68)]

表 1-3 塗料の分類 [69)]

分類	名称
ビヒクルの種類による分類	油性ペイント，合成樹脂調合ペイント，エポキシ樹脂塗料，フェノール樹脂塗料，塩化ゴム系塗料，シリコンアルキド樹脂塗料，フタル酸樹脂エナメル，ポリウレタン樹脂塗料，ふっ素樹脂塗料，アクリルシリコン樹脂塗料
溶剤の種類による分類	水性塗料，溶剤形塗料，無溶剤形塗料 など
顔料の種類による分類	鉛・クロムフリーさび止めペイント，アルミニウムペイント，ジンクリッチペイント，MIO 塗料 など
塗料の状態による分類	エマルション塗料，調合ペイント，粉体塗料，二液形塗料 など
塗料の役割による分類	一次プライマー，防食下地，下塗り塗料，中塗り塗料，上塗り塗料 など
塗装方法による分類	刷毛塗り用塗料，吹付け塗り塗料 など
塗料の性能による分類	さび止め塗料，耐薬品塗料，蛍光塗料，結露面用塗料，低温時用塗料，錆鋼板面用塗料，耐熱塗料，高日射反射率塗料，防汚塗料，耐候性塗料 など
用途による分類	橋りょう用塗料，船底塗料，木工塗料，自動車用塗料，コンクリート用塗料，トラフィックペイント など
乾燥方式による分類	常温乾燥形塗料，焼付け塗料，電子線硬化塗料，紫外線硬化塗料，ホットメルト塗料 など

表 1-4 塗料の種類と特徴 [70)]

塗料	特徴
一次プライマー	ブラスト処理した直後の鋼材の発錆を防ぐために塗装される，短期間の防錆を目的とした速乾性の塗料 無機ジンクリッチプライマーと長ばく形エッチングプライマーがある
無機ジンクリッチプライマー	亜鉛を主成分とする粉末と，ケイ酸塩を主成分とする液とから成る一液一粉末の塗料 高濃度亜鉛末塗料のなかで 15 ～ 20 μm の薄膜形の塗料 亜鉛の犠牲防食作用による防錆力を有する 速乾性があり，6 ヶ月程度の屋外暴露に耐える
長ばく形エッチングプライマー	二液型塗料で，主剤はビニルブチラール樹脂と防錆顔料などを主成分とし，添加剤はリン酸，水，アルコールを主成分としており，使用直前に両者を混合して使用する 速乾性があり，鋼材面への優れた密着性を有する 3 ヶ月程度の屋外暴露に耐える
防食下地	鋼材よりも卑な電位を持つ亜鉛などの犠牲防食作用によって鋼材の腐食を防ぐ 鋼材面と密着し，鋼材の腐食反応を抑制するため厚膜に塗布できる性能が必要である 無機ジンクリッチペイントと有機ジンクリッチペイントがある

無機ジンクリッチペイント	亜鉛と珪酸塩を主成分とする一液一粉末形の塗料 塗膜厚が大きいほど防錆効果の持続期間は長くなるが，塗膜が厚すぎると塗膜が割れたり剥がれたりするため一般には 75 μm 程度の厚さに塗布される 塗膜が多孔性なため下塗り塗料を直接塗り重ねると発泡するのでミストコートを塗布して孔を埋めた後に下塗り塗料を塗布する
有機ジンクリッチペイント	亜鉛とエポキシ樹脂から成る主剤と硬化剤とを用いる二液一粉末形または二液形(亜鉛末を含む液と硬化剤) 無機ジンクリッチペイントに比べて防錆効果はやや劣るが，密着性がよく動力工具で素地調整を行った鋼材面にも塗布できるので，塗膜を除去する塗替え塗装に適用できる
下塗り塗料	鋼材面，一次プライマー，防食下地と密着して，腐食因子の透過を抑制し，鋼材の腐食反応を抑制する機能を有している エポキシ樹脂塗料下塗りや変性エポキシ樹脂塗料下塗りなどがある
エポキシ樹脂塗料下塗り	エポキシ樹脂の密着性，耐水性，耐薬品性の良さを利用した塗料で，防錆力の強いジンクリッチペイントを組み合わせて用いられる 主剤と硬化剤から成る二液形塗料で付加重合反応によって乾燥する 長期間暴露されると表面が劣化し，上に塗り重ねる塗料との密着性が低下しやすい

変性エポキシ樹脂塗料下塗り	エポキシ樹脂塗料を変性して密着性を向上させた塗料 主剤と硬化剤から成る二液形塗料 十分に乾燥した塗膜であれば塗膜の上にも塗り重ねることができる 除錆作業が十分に行えない場所にも用いられる
変性エポキシ樹脂塗料内面用	エポキシ樹脂塗料をほかの樹脂で変性して耐水性を向上させ，部材内面に適用できるようにした塗料 主剤と硬化剤から成る二液形塗料
無溶剤形変性エポキシ樹脂塗料	溶剤を含まない変性エポキシ樹脂塗料で，箱桁や鋼製橋脚等の閉断面部材の内面などに用いる 塗料粘度が高いため塗布作業が難しく作業者によってはかぶれなどの障害を起こすことがある 主剤と硬化剤から成る二液形塗料で可使時間は 1 時間程度と短い
超厚膜形エポキシ樹脂塗料	1 回のエアレススプレー塗りで 300 μm 以上の厚さに塗布できるように粘度や乾燥性を調整したエポキシ樹脂塗料 主剤と硬化剤から成る二液形塗料 防錆効果は大きいが，粘度が高く作業性が良くないので小面積の塗装に適用される
鉛・クロムフリーさび止めペイント	合成樹脂ワニスを主な樹脂とする一液型さび止め塗料 防錆顔料に鉛・クロムなどの有害重金属を使用していないが，鉛系さび止めペイントと同等の防錆性を有する

<table>
<tr>
<td>中塗り塗料</td>
<td>平滑性や下塗り,上塗りとの層間密着性，バリヤー性，耐衝撃性などを付与するために塗装されるが，最近では省工程および省エネルギーの目的で上塗りにこれら機能を持たせることで省略されることもある[71]
樹脂には，硬化塗膜への密着性に優れ，下塗りおよび上塗りに用いる塗料との塗り重ねに支障のないものが用いられる
一例を下表に示すが，上塗り塗料の樹脂と異なる樹脂を用いることも可能である
中塗り塗料の樹脂系
<table>
<tr><th>上塗り塗料の種類</th><th>中塗り塗料の樹脂系</th></tr>
<tr><td>長油性フタル酸樹脂塗料</td><td>上塗り塗料と同じ長油性フタル酸樹脂塗料</td></tr>
<tr><td>ふっ素樹脂塗料</td><td>ふっそ樹脂やポリウレタン樹脂, エポキシ樹脂系</td></tr>
<tr><td>弱溶剤形ふっ素樹脂塗料</td><td>弱溶剤形ふっ素樹脂や弱溶剤形ポリウレタン樹脂, 弱溶剤形エポキシ樹脂系</td></tr>
</table>
</td>
</tr>
<tr>
<td>上塗り塗料</td>
<td>着色，光沢などの外観の他，耐汚染性，表面強度，耐久性などの機能性を付与するために塗装される
上塗り塗膜は外部環境に直接さらされるため，耐水性や耐候性に優れている必要が有り，外部環境に耐えうる性能が必要になる
塗膜の色や光沢の耐久性は着色顔料と樹脂の性能によるため，外観を長期間保持するためには耐久性のある着色顔料と樹脂を選定する必要が有る
道路橋などの長期耐久性が求められる場合は，高い耐候性を持つ[66]ふっ素樹脂塗料が採用されることが多い</td>
</tr>
</table>

一次プライマーや防食下地には，その高い防食性から亜鉛を顔料として用いたプライマーや塗料が使用される．亜鉛が多量に配合された無機ジンクリッチプライマーや無機ジンクリッチペイントは，さび面には密着しないので，必ずブラスト処理を行った鋼板に塗布する必要が有り，塗替え塗装に適用するのは難しい．また，無機ジンクリッチペイントは強い防錆力を有するが，亜鉛の犠牲防食作用は腐食の初期段階で消失すると指摘されている[72]．有機ジンクリッチペイントは，単層では亜鉛末外周部の腐食した箇所に腐食因子のパスを形成するので高い防錆効果は示さないと報告されている[73]．いずれも，亜鉛末が鋼材と直接接触していることが重要であり，ミルスケールやさび，導電性の低い劣化した塗膜が残存していると，防錆効果は著しく低下する[74]．

鋼構造物に塗料を塗装する場合に適用される主な塗装工法は刷毛塗り，ローラー塗装，スプレー塗装である．鋼構造物への塗装は長年刷毛塗りが主流であったが，ローラー塗装やスプレー塗装が 2005 年 12 月に刊行された「鋼道路橋塗装・防食便覧」で加わった．

刷毛塗りとは，塗装用機器に刷毛を用いた塗装工法であり，最も活用される塗装工法である．作業は効率的ではないが，身一つ刷毛一つで様々な形状のものに適用できる．図 1-10 に示すように，刷毛の種類には寸胴刷毛，平刷毛，筋かい刷毛があり，寸胴刷毛と筋かい刷毛が鋼構造物の塗装に最もよく用いられている．寸胴刷毛は毛束と柄の中心線が一直線で，刷毛束が丸く厚みがある刷毛である．塗料の含みがよいため鉄道橋や道路橋から一般の鋼構造物まで幅広く使用されたが，近年では一般的ではなくなっている．平刷毛は寸胴刷毛と同様に毛束と柄の中心線が一直線であるが，寸胴刷毛と比較し刷毛束の厚みが薄く幅広で平たい形をしている．扉や屋根の塗装に使用されることが多いが，最近は使用されなくなってきている．筋かい刷毛は刷毛束と柄の中心線がへの字に交わっているため隅角部や細部の塗装に適

しており，グリップ性が良い．狭隘部が多く高所での作業を必要とする送電鉄塔の塗装に使用されることが多い．近年では最も一般的に使用される刷毛である[75]．

(a)　　(b)　　(c)

図 1-10　刷毛の種類(例)[75]

(a) 寸胴刷毛 (b) 平刷毛 (c) 筋かい刷毛

刷毛を用いた場合，図 1-11 に示すように次の手順に従い塗装する．

① 上から下へ垂直に塗装する配り塗りをする．

② 横方向に塗り拡げる散らしを行う．

③ 斜め方向に左(右)上から右(左)下に塗装し，塗料の厚みが均一になるように，またピンホールなどの塗膜欠陥がないようにムラ切りを行う．

④ 縦方向に刷毛を上下に軽く運び通し塗りを行う．

⑤ 塗り始めと塗り終わりを目立たないようにするため，上端と下端を横に軽く刷毛でならすまくら刷毛を行う．

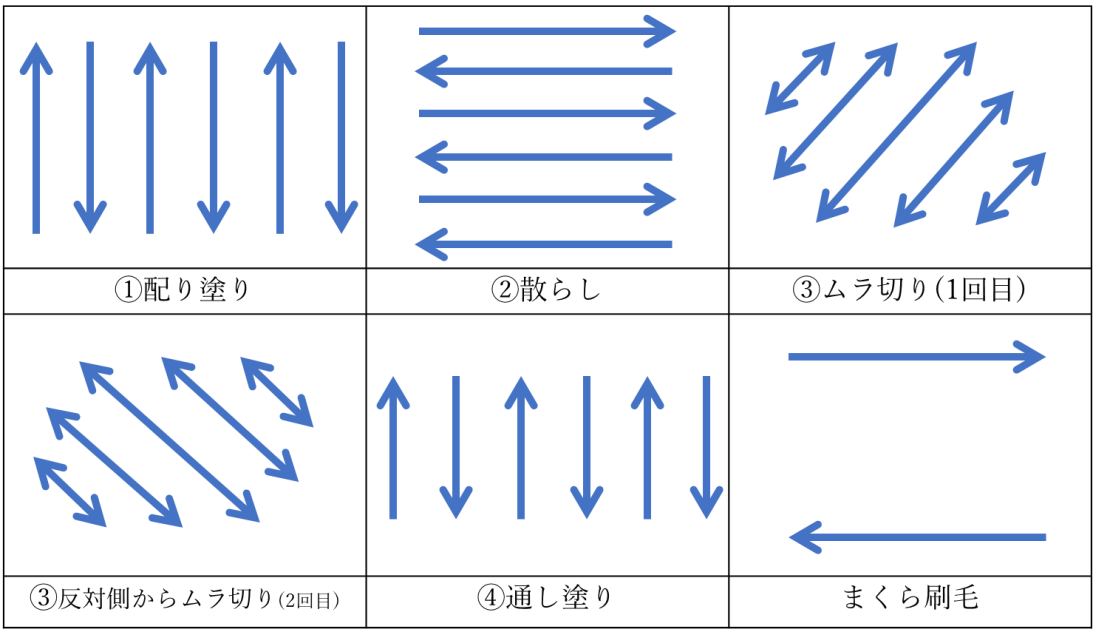


図 1-11 鋼構造物の平面における塗装手順

ローラー塗装とは，刷毛塗りと同様に手作業の塗装である．刷毛塗りと比較し簡便であり，一定の仕上がり精度が得られ，平滑な広い面への塗装には効果的であるなど作業効率が良いが，隅角部や細部の塗装には適していないため刷毛塗りと併用して用いられている．ローラー塗装は図 1-12 に示すローラーカバーを回転させることで，パイルの空間に含まれた塗料を被塗物に転写する塗装方法である．そのため塗料をパイルの空間に含ませる過程で一部の空気が塗料に置換されずパイルの空間に残る．それが塗装時に塗料と共に被塗物に転写されることで生じた泡が塗料の乾燥過程で抜けきらないと塗膜内で「残泡」になり塗膜不良になることがある．ローラーの運行軌跡が塗料の退色などで顕在化し外観不良になることもある．また，ローラーカバーを回転させて使用するため塗料の飛散が発生するなどの不具合も見られる[75]．ローラーを用いた場合，図 1-13 に示すように次の手順に従い塗装する．

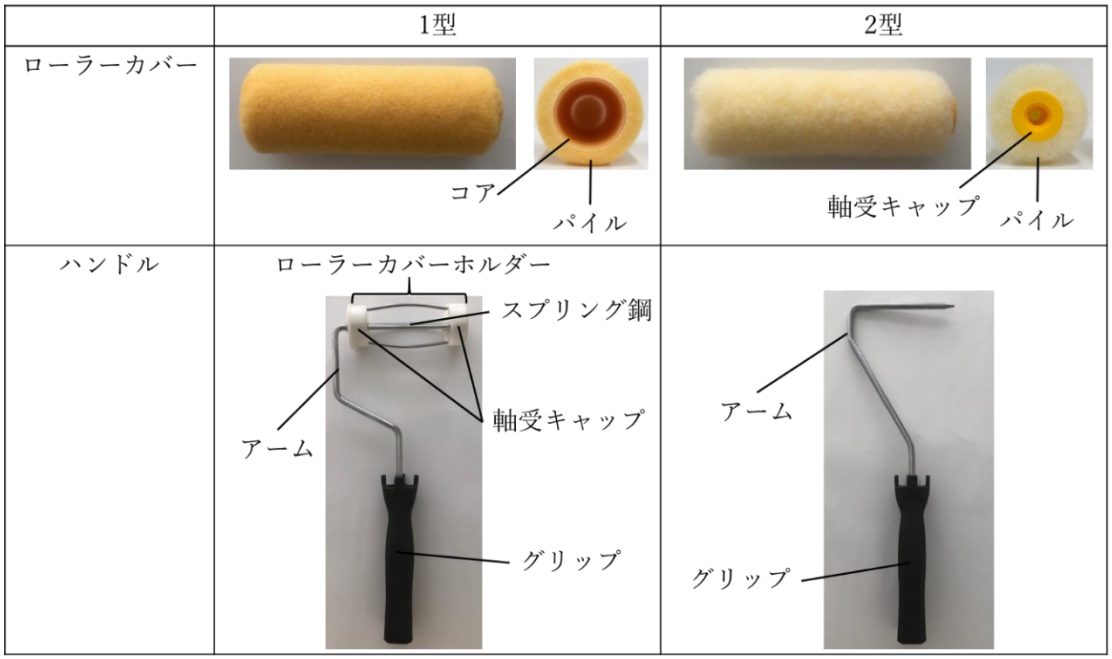


図 1-12　ローラーブラシの構造と名称

① ローラーを W 字形に運び，塗布面に必要な塗料の量を塗装する配り塗りをする．

② ローラーを上下左右に密に運行し，塗料の厚みが均一になるよう塗り広げる．

③ 下から上に軽く垂直にローラーを運び，塗料の表面を平滑に仕上げる．

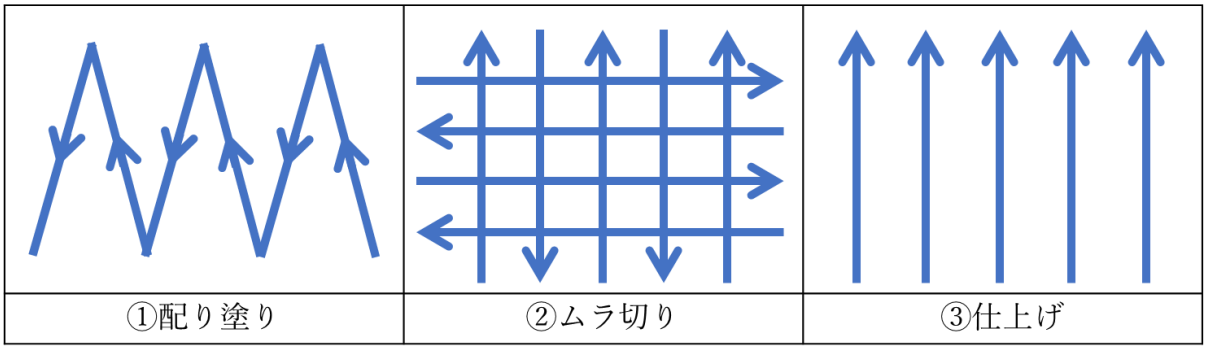


図 1-13 ローラーの塗装手順

スプレー塗装[76]には様々な種類があるが，いずれの塗装も塗料を霧化して塗膜を形成するものである．塗料を霧化する利点は，一度に広範囲の面積に均一な塗膜が形成できることにある．微細な粒子の生成により均一な塗膜が形成されるため，塗料は低粘度である必要があり，刷毛塗りと比較し塗料粘度は低くなる．鋼構造物を塗装する場合，エアースプレー塗装とエアレススプレー塗装が主に使用される．エアースプレー塗装は，圧縮空気によって塗料を霧化して被塗物に塗布する塗装方法である．図 1-14 にスプレーガンの説明図を示すが，空気圧縮機からスプレーガンに供給された圧縮空気は，ガン頭部の空気キャップから噴出され，その速度は音速前後に達する.その速度エネルギーによって塗料は霧化し被塗物の表面に当たり，粒子間の展性により塗膜を形成する.スプレー塗装の中では取り扱いが容易であり，各種塗料に使用できる種類の豊富さや被塗物形状への高い適応性が特長として挙げ

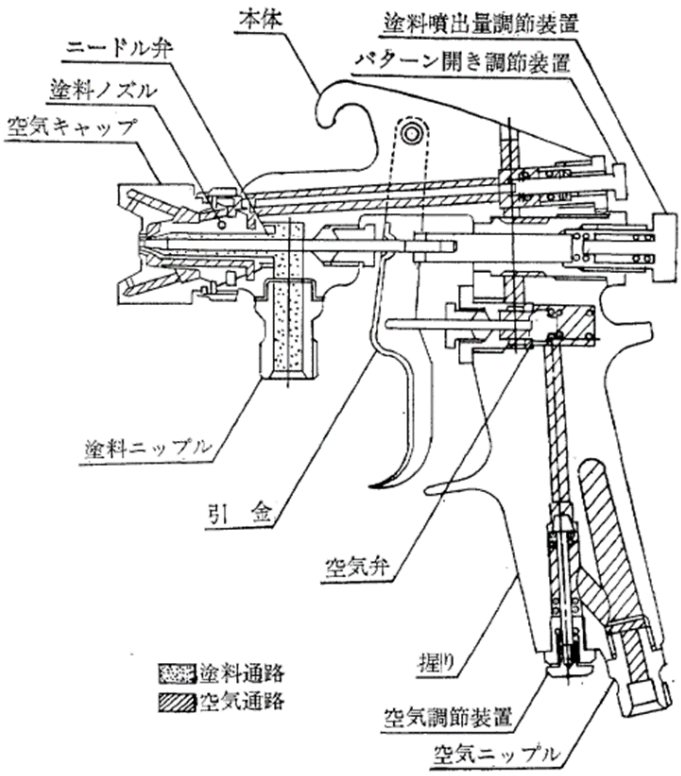


図 1-14 スプレーガン名称説明図[77]

られる.刷毛塗りなどの他の塗装方法と比べて仕上がり面の良さが最も優れている.しかし，粒子が塗着する割合である塗着効率が平板上で約 55-70 %と低いことが欠点として挙げられる．エアレススプレー塗装は，高圧ポンプにより 8-14 MPa の高圧にした塗料をΦ0.5 mm 以下の微小口径のノズルチップから噴出されることで塗料を霧化して被塗物に塗布する塗装方法である．エアースプレー塗装と比較し，作業能率が良く，高粘度塗料の塗装に適している．塗着効率は，平板上で 70-85 %とエアースプレー塗装と比較すると高いが,刷毛塗りやローラー塗装と比較すると低い.スプレー塗装には空気圧縮機，高圧ポンプ，スプレーガンなど特殊な付帯設備が必要になるため，現場での小面積の塗装には適さない．また，塗料粘度や噴霧条件によって仕上がりに違いが生じる[76)-79)]ため，高い塗装技能レベルが求められる.

主な塗装工法の特徴を表 1-5 にまとめる.

表 1-5　塗装工法の作業性，仕上がり性の比較

	刷毛塗り	ローラー塗装	スプレー塗装	
			エアー	エアレス
付帯設備	不要	不要	空気圧縮機，高圧ポンプなど	
ダスト飛散性	なし	わずか	大	大
被塗物周辺の養生	さわのみ	ハネ返り周辺のみ	要完全	要完全
塗装技能レベル	中～高	低	高	高
作業効率	低い	中	大	大
塗着効率(%)	100	ほぼ 100	55-70	70-85
塗装粘度(秒/20℃ ＩＨＳカップ)	30	24	18	24
塗装希釈率(%)	0-5	0-10	10-20	0-10
塗装仕上がり性	△	○△	◎	○

1.8　塗装による防食技術の課題

1.8.1　塗膜の欠陥

一見容易に見える刷毛塗りにおいても，塗料の流動性は刷毛を動かす速度や刷毛に与える圧力によって変わる[80]ため均一な塗膜を得るのは困難である．ローラー塗装では残泡が発生し，スプレー塗装でもスプレーの運行速度や吹付距離によって膜厚が変わったり，ピンホールやハジキなど様々な塗膜欠陥が生じる[77]．1 回の塗装で終える場合には，塗膜厚が 200 μm 以上なければピンホールをなくすことはできず[81]，早期の塗膜欠陥を防止するためには，平均塗膜厚は約 250 μm 以上必要であると言われており，塗膜欠陥をなくすには厚く塗ることと塗る回数を多くすることが推奨されている．しかしながら，コストの上昇を伴うため厚塗りされていない場合も多い．塗膜厚は防錆性に大きな影響を及ぼすが，インフラ鋼構造物などへの塗装は，どの塗装工法を用いても基本的には手作業である．且つ大面積を塗装することになるため，塗膜厚を均一にすることは困難であり，塗膜欠陥は必然的に生じる．また，Funke[82]らは，塗膜を透過する水と酸素の量と，鉄鋼の腐食反応に化学量論的に必要な水と酸素の量を比較して，塗膜の酸素透過性は腐食反応に十分とは言えないが，塗膜を透過する水の量は腐食に十分な量であると指摘している．均一で欠陥のない塗膜であっても，一定量の水は透過すると考えるべきである．

1.8.2　塗膜の劣化

塗膜の耐久性は有限であり，表 1-6 のようにさらされる環境によりその機能は劣化する．鉄鋼材料の腐食が始まると塗膜の劣化は加速度的に進行する．例えば塗膜のふくれは，塗膜と鉄鋼材料の接着が水の浸入により破壊されることや，塗膜と鉄鋼材料の界面の微小な空隙に水が浸入することで発生すると考えられる[83)-85)]．水が

表 1-6　塗膜劣化現象とその機構 [86)]

分類	現象	主原因	劣化機構
美観的機能の劣化	雨じみ	酸性雨	硫酸による樹脂の加水分解
	光沢低下	太陽光	樹脂の直接分解・酸化分解
	汚染	付着	表面の親水性化
保護的機能の劣化	ふくれ	微小空隙	温度勾配，金属の腐食
	点さび	孔開き	カソード反応による樹脂劣化
	塗膜剥離	腐食	金属のアノード溶解 カソード付着劣化

浸入すると腐食が進行し，塗膜下で体積膨張を伴う腐食生成物が生成するため塗膜の劣化は更に進行する．一方，カソード反応によって生成した OH^-イオンによって塗膜が膨潤し，塗膜の遮断性がなくなるために腐食が発生することも考えられる [87)]．また，高温多湿条件は樹脂の脆化を助長し，その状態で膨張，収縮が作用すると破壊に至ることも確認されている [88)]．

1.8.3　塗装鋼材の腐食

塗膜にピンホールなどの細孔が存在し，鉄鋼材料表面の微小部分が露出した状態になると腐食が発生する．図 1-15 に示すように，細孔下で生成するさび層は，水や酸素の排出を阻害し，細孔下にふくれを形成する原因となるため欠陥部全体でふくれが発生する．

一方，外的要因で塗膜が損傷した場合にも腐食は起こる．鉄鋼材料表面の広範囲が露出し，付着不良を起こしている場合は，塗膜と鉄鋼材料界面に水の層が存在するため，水の層内の溶存酸素により OH^-が生成し，図 1-16 に示すように外部から

Na^+を呼び込む．また，電気浸透作用による水の侵入により水の層内へ溶存酸素が供給され反応が継続する．この継続した OH^-の生成によりカソード部ではアルカリ性が強くなり，塗膜の軟化と付着劣化が生じ電気浸透と浸透圧により更にふくれが大きくなる．

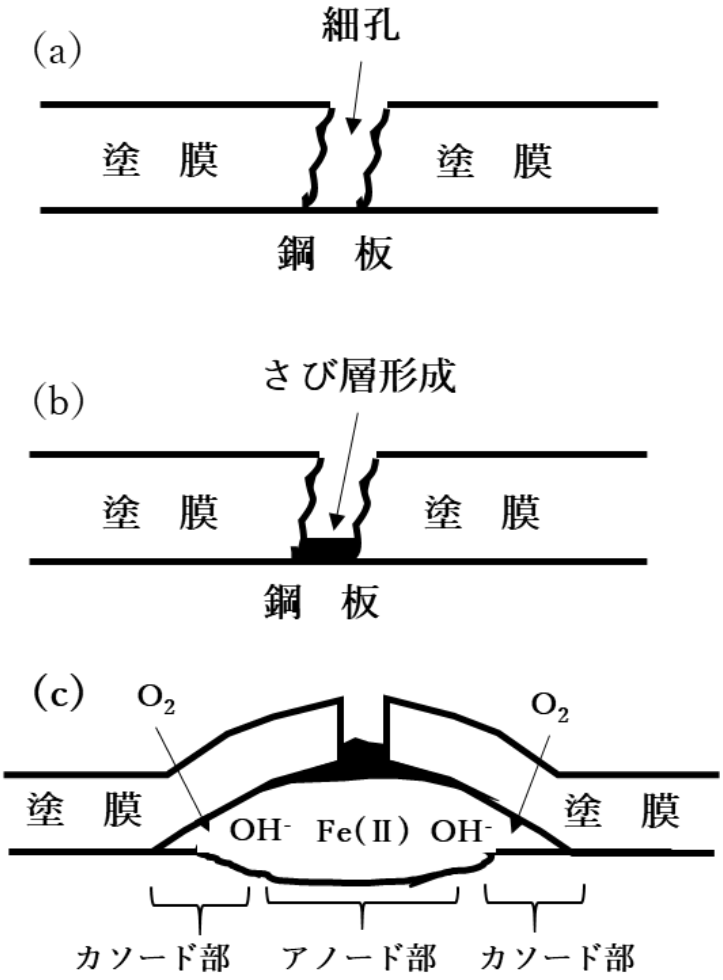


図 1-15　細孔部の腐食進行に伴うふくれの形成 [89)]

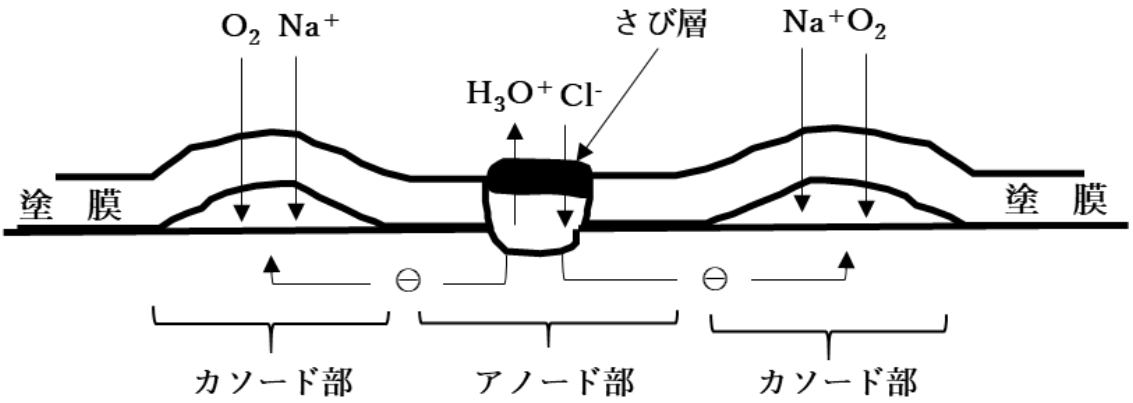


図 1-16　塗膜に傷をいれた場合のカソード膨れの形成 [89)]

近年では，山本ら [90),91)]はカットを施した試験片を用いた塗膜下腐食現象のその場観察により図 1-17 に示す腐食モデルを提唱している．

a) 塗膜欠陥部では初期にオキシ水酸化鉄が生成し，これが酸化剤となって地鉄を溶解させるとともにオキシ水酸化鉄は還元されてマグネタイトになる．

b) カソード反応部位が塗膜/下地界面へ移行し，塗膜下腐食が発生する．カソード反応部位の移行に伴いアノード部位も塗膜下へ移動し，糸さび状の塗膜下腐食が進行する．

c) 糸さび状の塗膜下腐食の進行段階で先端部に濃縮した可溶性塩が希釈され，浸透圧によって水が流入し膨れが発生する．

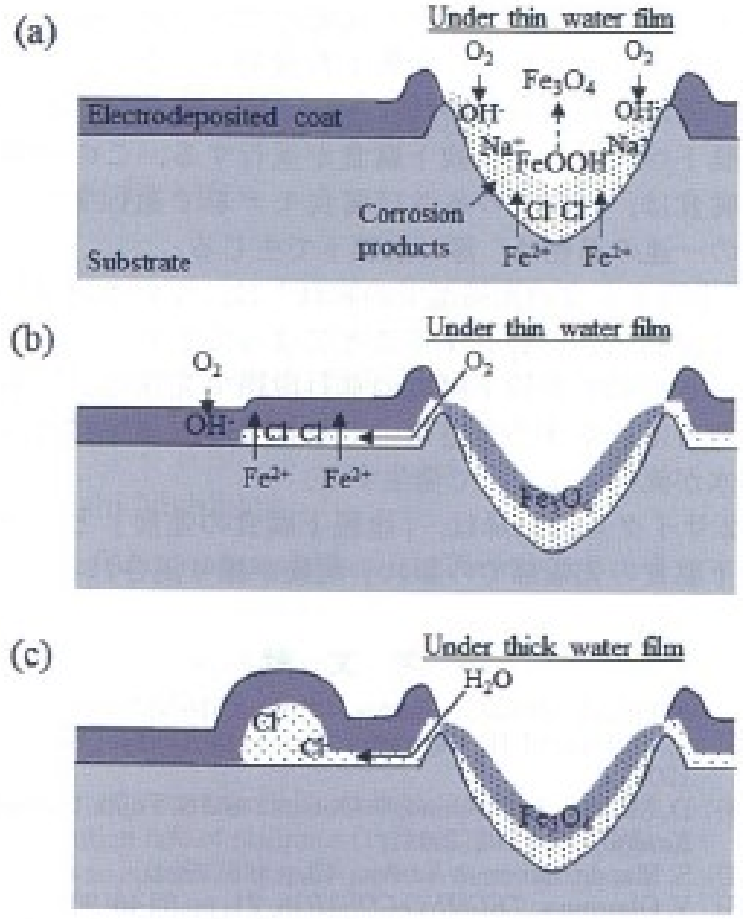


図 1-17 非めっき冷延鋼板の乾湿繰り返し環境下における初期の塗膜下腐食機構 [90)]

塗膜欠陥部では上記のような様々な形態で腐食が進行し，鉄鋼材料の機械的性質が損なわれていく．インフラ鋼構造物などへの塗装では，大面積且つ複雑な構造物が対象となるので，塗膜の欠陥は不可避である．刷毛やローラーなどの塗装条件によっても塗膜の表面性状に違いが生じ，塗膜欠陥が生じることもある [92)]．さらに，長期間外部環境にさらされるため，チッピングなどによる塗膜の欠損も避けられない．塗膜欠陥部からの腐食による重大事故を未然に防ぐには，塗膜欠陥部の存在を前提とした腐食対策が必要である．

1.8.4　腐食した塗装鋼材の補修

塗膜の耐久性は有限であるため適切な周期で塗替え塗装を行う必要がある．その際に重要になるのは塗装前に塗布面の状態を整える素地調整である．塗膜の性能に対する素地調整の寄与率は 49.5 %であるとの報告もあり [93]塗膜の性能確保は素地調整にあると言っても過言ではない．素地調整の目的は塗装表面に粗さを付与することで塗膜の付着性を向上させることと，塗装表面のさび，油脂，海塩粒子に代表される可溶性塩類，劣化した塗膜，さらにはその他種々の汚染物の除去である．一般的に残存さびや残留塩分は防食性を悪化させると考えられている [94)-99)]．残存さびが存在する場合，鉄鋼材料部がアノード，残存さび部はカソードとなる腐食反応が生じ，防食性が低下すると報告されており [100)]，残存さびを有する炭素鋼のカソード反応の大部分はさびの還元であると指摘されている [101)]．残留塩分については 1.4 で詳述したように，塩化物イオンは pH を低下させて酸化剤としての 3 価の鉄イオン濃度を高め，さらに湿り時間を長くすることで鉄鋼材料の腐食を加速する．従って，水洗などにより塗装表面の残存塩分量を 50 mg/m^2 以下にすることが推奨されている．しかし，実際の現場では 50 mg/m^2 以下を確保することは困難である [98)]．

素地調整の種類には，研削材を高圧で噴射することで塗装表面に粗さを付与し，かつ汚染物を除去するブラスト工法 [102)-104)]，電動工具を用いた工法，さらに最近ではレーザーを用いた工法もある [105)]．各種工法のなかで，塗膜の防食性に最も有利に働くのは，塗布面の残存さびや残留塩分を最も効果的に除去できるブラスト工法である [96),106)]．しかし，ブラスト工法は，粉塵が発生，飛散するため作業者の防護や周辺への十分な対策が必要なばかりでなく，大量の研削材を廃棄処分する必要がある [104)]ために適用できる環境は限られ，多くの塗装現場では残存さびを残したまま塗装されている．我が国では高度経済成長期に大量に建造された社会インフラの老朽化が深刻化している [20)]．老朽化した社会インフラの維持管理には，残存さび存在下で

も防食性を維持できる新技術の開発が望まれる.

以上をまとめると，塗装による防食技術の課題としては以下の 3 点が挙げられる.

a) 塗膜欠陥部で塗膜下腐食が進行する

b) 残存さび存在下では残存さび部がカソードとなる腐食反応が生じ塗膜の防食性が低下する

c) 残存さびは除去することが難しいため腐食が進行しやすい

従って，これらを解決する防食技術が望まれている.

1.8.5 腐食を許容した防食思想

既存の防食技術の多くは，環境を遮断して腐食の発生を抑制する思想で開発されているので，腐食反応が起こると機能が低下する[107]. 表面塗装による防食では，ピンホールやチッピングなどの塗膜欠陥から腐食は発生する．腐食の発生を抑制することを念頭においた既存技術では限界があり,新たな思想が必要である.すなわち,表面塗装において腐食が発生することを前提とした新たな思想の構築が求められる.本研究では，腐食の発生を抑制する技術を踏襲しながら，腐食反応が生じても防食性が向上する新たな思想の塗膜の創出をテーマとした.

1.9 本研究の目的

鉄鋼材料や亜鉛めっき鋼板が腐食すると母材金属に起因する腐食生成物が生成する．これらの腐食生成物の構造を制御できれば，腐食生成物による防食が可能になると考えられる.

鉄鋼材料から生成するさびの構造は,以下に例示するように腐食過程で共存するイオン種の影響を受けることが報告されている.アルミニウムイオンは α-FeOOH の

生成を促進し[108],三価のクロムイオンはさび結晶の成長を抑制し,結晶粒を微細化する[109]．マグネシウムイオンは硫酸ナトリウムを噴霧する乾湿サイクル試験において Fe_3O_4 の還元反応を促進させ，さらに形成された S 濃化さび層が保護性を持つことで腐食反応を抑制すると考えられている[110]．大気曝露試験においても Al 含有鋼は，溶出したアルミニウムイオンによる Al 置換 α-$Fe_{1-x}Al_xOOH$ の生成が耐食性に優れるさび層の形成を促すことが報告されている[111]．これらの報告で各種金属イオンの効果は，有効な元素を鋼材に合金添加した場合に確認されている．しかし，鋼材の機械的特性を損なうなどの理由により，合金元素の添加量は限られる．一方，種々のイオン種を金属化合物の形態で塗料に添加するならば，添加量の大幅な増量が可能になる．また，塗装は，既存の鋼構造物にも適用可能であり，より幅広く活用できる．

これらのことから本研究では，金属化合物が塗料の防食性に与える影響を解明するために以下を検討する．

1. 金属塩を添加した塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動
2. 金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り返し環境における腐食挙動
3. 塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食挙動

以上の研究を通して，腐食反応を防食に利用できる新たな思想の塗料の可能性について検討する．

参考文献

1) ISO/TC 156/WG 1, *Boshoku Gijuts*u, Vol.39, No.3, pp. 148-154 (1990).
2) G. Okamoto, *Kogyō kagaku zassi*, Vol.58, No.11, pp. 834-838 (1955).
3) T. Homma, *Boshoku Gijutsu*, Vol.29, No.7, p. 363 (1980).

4) T. Misawa, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.54, No.5, pp. 309-319 (1981).

5) K. Murata, *Rust Prevention & Control*, Vol.61, No.4, pp.143-153 (2017).

6) M. Maeda, *Boshoku Gijutsu*, Vol.14, No.1, pp. 3-9, (1965).

7) S. Ueda, *Corrosion Engineering*, Vol.29, No.8, p. 426 (1980).

8) H. Nagano, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.27, No.294, pp. 309-314 (1978).

9) T. Kawamoto, *Corrosion Engineering*, Vol.33, No.8, pp. 478-479 (1984).

10) M. Okubo, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.35, No.399, pp. 1438-1445 (1986).

11) Y. Harada, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.36, No.401, pp. 189-195 (1987).

12) K. Komai, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.36, No.402, pp. 303-306 (1987).

13) T. Suzuki, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.36, No.403, pp. 410-416 (1987).

14) T. Natori, K. Nishikawa, J. Murakoshi and T. Ohno, *Dobokugakai ronbunsyu*, Vol.2001, No.668, pp. 299-311 (2001).

15) I. Matsushima, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.44, No.12, pp.683-689 (1995).

16) T. Matsuhshima, *Corrosion Engineering*, Vol.39, No.9, pp.484-494 (1990).

17) M. Ishii, *Journal of Japan Society for Safety Engineering*, Vol.24, No.6, pp. 309-314 (1985).

18) Y. Iwakami, *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, Vol.58, No.6, pp. 507-514 (1993).

19) T. Shiroko, *Corrosion Engineering*, Vol.26, No.4, pp. 238-248 (1979).

20) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, *Proceedings of Syakaishihonnoroukyukataisakukaigi*, No.2, January 21, 2013, p.1 (2013) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism.

21) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Roukyukataisakunohonkakujisinitsuite.

22) A. Kamei, *Corrosion Engineering*, Vol.36, No.10, pp. 657-662 (1987).

23) M. Okubo, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.27, No.302, pp. 1027-1033 (1978).

24) M. Yamashita and H. Miyuki, *The Society of Materials Science, Japan, Proceedings of fusyokubousyokubumoniinkai*, Vol.58, No.331, pp.27-35 (2019).

25) N.D. Tomashov, *Corrosion*, Vol.20, No.1, pp.7-14 (1964).

26) H. Nagano, M. Yamashita and H. Uchida, *Kankyo-Zairyogaku*, p.62 (2004) Kyoritsu Shuppan Co.,

Ltd.

27) Japan Society of Corrosion Engineering, *Zairyo-Kankyogakunyumon*, p.158 (1994) MaruzenJunkudo Bookstores Co., Ltd.

28) E. Iwasaki, T. Nagato, A. Yuasa and T. Nishii, *Journal of structural engineering. A*, Vol.58A, pp. 655-667 (2012).

29) F. Hine and M. Yasuda, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.23, No.251, pp. 654-659 (1974).

30) K. Kashima, K. Sugae, T. Kamimura, H. Miyuki and T. Kudo, *The Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.77, No.3, pp.107-113 (2013).

31) M. Takahashi, *Corrosion Engineering*, Vol.23, No.12, pp.625-637 (1974).

32) T. Komeiji and M. Kadoi, *Journal of Japan Society of Air Pollution*, Vol.22, No.1, pp. 44-51 (1987).

33) Y. Hisamatsu, *Boshoku Gijutsu*, Vol.20, No. 5, pp. 207-212 (1971).

34) K. Horikawa, S. Takiguchi, Y. Ishizu and M. Kanazashi, *Corrosion Engineering Digest*, Vol.16, No.4, pp. 153-158 (1967).

35) G. Schikorr, *Materials and Corrosion*, Vol.14, No.2, pp.69-80 (1963).

36) G. W. Whitman, R. P. Russell, and V. J. Altieri, *Industrial & Engineering Chemistry*, pp.665-670 (1924).

37) M. Kitamura, T. Katou, K. Sekiguchi, K. Taguchi, M. Tamaki, M. Oohara, A. Mori, K. Murano, S. Wakamatsu, Y. Yamanaka, T. Okita and H. Hara, *Journal of the Chemical Society of Japan*, Vol.1991, No. 6, pp.913-919 (1991).

38) Y. Sakae, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.25, No.278, pp. 1068-1076 (1976).

39) E. Nishiyama, *Corrosion Engineering*, Vol.31, No.7, pp.473-480 (1982).

40) M. Yamazaki, *The journal of the Metal Finishing Society,* Vol.17, No.3, pp. 103-110 (1966).

41) T. Misawa, *Corrosion Engineering*, Vol. 32, No.11, pp. 657-667 (1983).

42) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, *Materials Transactions*, Vol.46, No.5, pp.1004-1009 (2005).

43) J. E. Post, P. J. Heaney, R. B. V. Dreele and J. C. Hanson, *American Mineralogist*, Vol.88, No.506, pp.782-788 (2003).

44) U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corrosion Science*, Vol.12, No.3, pp.227-246 (1972).

45) J.R. Park, K.Y. Kim, *Corrosion*, Vol.64, No.1, pp. 4-14 (2008).

46) E. McCafferty, *Corrosion Science*, Vol.47, No.12, pp. 3202-3215 (2005).

47) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Corrosion*, Vol.76, No. 4, pp.335-343 (2020).

48) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, pp.283-299 (1994).

49) H. Nagano, M. Yamashita and H. Uchida, *Kankyo-Zairyogaku*, p.54 (2004) Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.

50) H. Tanaka, *Rust Prevention & Control*, Vol.65, No.5, pp.161-168 (2021).

51) T.E.Graedel, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.136, No.4, pp.193 (1989).

52) A. Sakoda, N. Usuki, S. Wakano and M Nishihara, *The journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 40, No.1, pp.164-165 (1989).

53) S. Fujita, H. Kajiyama and M. Yamashita, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol. 50, No.3, pp.124-130 (2001).

54) T. Tsujimura, *The Society of Materials Science, Japan, Proceedings of fusyokubousyokubumoniinkai*,Vol.53, No.301, 8 (2014).

55) Committee on Cost of Corrosion in Japan, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.69, No.11, pp.283-306 (2020).

56) Y. Shibata, T. Imahama, T. Wake, I. Sekine, T. Kawase, T. Shiromoto and M Yuasa, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.41, No.8, pp.525-534 (1992).

57) K. Agata, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.50, No.1, pp.8-14 (2001).

58) K. Takahashi, *Corrosion Engineering*, Vol.24, No.9, pp.479-487 (1975).

59) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.53, No7, pp.348-351 (2004).

60) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.56, No.6, pp.243-251 (2007).

61) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.56, No.7, pp.292-300 (2007).

62) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.56, No.12, pp.542-551 (2007).

63) M. Furuya, *Turbomachinery*, Vo.23, No.2, pp.106-110 (1995).

64) S. Tamari, *Bulletin of the Society of Naval Architects of Japan,* Vo.627, pp.434-441 (1981).

65) K. Takewaka, *Concrete journal,* Vol.30, No.8, pp.16-27 (1992).

66) T. Miyashita, *DNT Coating gihou*, No.18, pp.22-31 (2018).

67) Japan Paint Manufacturers Association, *Jyubousyokutoryo-guidebook*, Vol.5, p.1 (2020).

68) Japan Paint Manufacturers Association, *Jyubousyokutoryo-guidebook*, Vol.5, p.4 (2020).

69) Japan Paint Manufacturers Association, *Jyubousyokutoryo-guidebook*, Vol.5, p.5 (2020).

70) Japan Road Association, *Koudourokyo-bousyokubinran*, p.II-24 (2014).

71) N. Takei, *Journal of the Japan Society of Colour Material,* Vol.91, No.1, pp.30-35 (2018).

72) H. Matsuda, R. Ota, A. Yasuda and A. Yasuda, *Rust Prevention & Control*, Vol.61, No.12, pp.462-

469 (2017).

73) T. Miwa, A. Ishii, M. Watanabe and S. Oka, *Rust Prevention & Control*, Vol.62, No.10, pp.357-362 (2018).

74) Japan Paint Manufacturers Association, *Jyubousyokutoryo-guidebook*, Vol.5, p.29 (2013).

75) H. Kanno, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.85, No.2, pp. 80-87 (2012).

76) N. Morita, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.66, No.10, pp.614-620 (1993).

77) A. Yamauchi, *Jitsumu hyomen gijutsu*, Vol.19, No.8, pp.408-421 (1972).

78) K. Tachi, C. Okuda and M. Kurobe, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.58, No.12, pp.707-717 (1985).

79) N. Morita, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.85, No.3, pp.122-129 (2012).

80) T. Yoshida, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.43, No.4, pp.157-161 (1970).

81) K. Yamamoto and C. Yokoji, *Coating technology*, No.7, pp.62-72 (1972).

82) W. Funke, H. Haagen, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol.17, No.1, pp. 50-53 (1978).

83) H. Kawai and T. Yamamoto, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.46, No.7, pp.429-438 (1973).

84) T. Yamamoto, H. Amako, H. Kawai and Y. Oyabu, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.49, No.8, pp.486-497 (1976).

85) T. Yamamoto, H. Amako and Y. Oyabu, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.50, No.4, pp.177-189 (1977).

86) T. Yamamoto, *The journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.46, No.6, pp.515-519 (1995).

87) T. Yamamoto, M. Oda, T. Morita, Y. Ishihara and K. Higo, *Corrosion Engineering*, Vol.35, No.1, pp. 3-9 (1986).

88) A. Suzuki, T. Sakamoto and H. Suzuki, *Rust Prevention & Control*, Vol.64, No. 12, pp.439-444 (2020).

89) W. Funke, *Progress in Organic Coatings*, Vol.9, No.1, pp.29-46 (1981).

90) S. Yamamoto and S. Ando, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.69, No.8, pp.212-220 (2020).

91) S. Yamamoto and S. Ando, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.70, No.1, pp.18-27 (2021).

92) A. Suzuki, T. Sakamoto and H. Suzuki, *Rust Prevention & Control*, Vol.64, No.2, pp.39-44 (2020).

93) S. Takagi, *Rust Prevention & Control*, Vol.61, No.5, pp.165-173 (2017).

94) T. Sakamoto and S. Kainuma, *Rust Prevention & Control*, Vol.60, No.5, pp.165-172 (2016).

95) M. Mitani, T. Tomiyama, I. Nisizaki, T. Osawa and Y. Iwase, *Rust Prevention & Control*, Vol.60, No.7, pp.249-258 (2016).

96) T. Tomiyama, T. Hyakutake and I. Nishizaki, *Rust Prevention & Control*, Vol.65, No. 6, pp.200-205 (2021).

97) Y. Itoh, I. Kim, S. Kainuma and Y. Kadota, *Dobokugakai ronbunsyu*, Vol.2004, No.766, pp.291-307 (2004).

98) K. Nakashima, M. Ochiai, T. Goto and H. Yasunami, *Proceedings of the 19th Gijutuhapyoutaikai*, (2016) Japan Association of Structure Painting Constructors.

99) T. Tomiyama and I. Nishizaki, *Journal of structural engineering. A*, Vol.61A, pp. 552-561 (2015).

100) H. Matsuda, R. Ota, I. Tsuchioka and M. Sano, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.67, No.1, pp.27-32 (2018).

101) M. Yamashita and S. Fujimoto, *Proceedings of the 64th Japan Conference on Materials and Environments*, CD-ROM, D-112 (2017) Japan Society of Corrosion Engineering.

102) S. Kainuma, *The journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.72, No.1, pp. 12-16 (2021).

103) S. Kainuma, A. Kim, T. Ikeda and T. Kotera, *Rust Prevention & Control*, Vol.63, No.8, pp.285-300 (2019).

104) Y. Kimura, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol.74, No.10, pp. 506-511 (2001).

105) T. Sakamoto, H. Suzuki, and A. Suzuki, *Rust Prevention & Control*, Vol.64, No.3, pp.79-87 (2020).

106) M. Hattori and T. Hirose, *Rust Prevention & Control*, Vol.61, No.3, pp.83-91 (2017).

107) I. Nishizaki and T. Tomiyama, Research Projects Report 15.5, (2014) Public Works Research Institute.

108) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Materials Transactions*, Vol.61, No.3, pp.506-514 (2020).

109) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, *Corrosion Science*, Vol.45, No.2, pp.381-394 (2003).

110) Y. Takara, T. Ozawa, T. Kikuchi and M. Matsui, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.70, No.4, pp.122-125 (2021).

111) T. Doi, K. Kitamura, K. Nakanishi, K. Kashima, T. Kamimura, H. Miyuki, T. Ohta and M. Yamashita, *The Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.74, No.1, pp.10-18 (2010).

第 2 章　金属塩を添加した塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動

2.1　緒言

日本国内において高度経済成長期に大量に建造された社会インフラの老朽化が深刻な社会問題となっている．建設後 50 年が社会インフラの寿命とされており，2031 年には 50 年を経過する道路橋が約 53 %，河川管理施設が約 62 %，港湾岸壁が約 56 %に達すると試算されている [1)]．

社会インフラには鉄鋼材料を用いて建造されているものが多いが，鉄鋼材料は容易に腐食する．したがって，社会インフラの老朽化の原因の一つは，鉄鋼材料の腐食である．腐食を抑制するための対策として，塗装がその簡便さや適用範囲の広さから用いられることが多く，我が国では腐食対策費全体の約 60 %もの大きな割合を占めている [2)]．塗装は，鉄鋼材料を樹脂等の膜で被覆し，酸素や水などの腐食因子を遮断することで鋼材の腐食を抑制することを目的としている．しかし，塗膜は紫外線や風雨などにより劣化するため，再塗装が必要となる．鋼構造物の表面に鉄さびが存在せず，平坦な面に再塗装できると，塗膜は均一に形成され，遮断機能が十分に働く．したがって，既に発錆している鋼構造物に再塗装する場合，塗装する前にさびを除去する作業が必要になる．しかし，さびを完全に除去することは技術的に困難であるとともに，さびを除去するために研削材を用いるとコストが上昇するとともに，研削材の飛散による作業者への健康被害や環境へ悪影響を与えるため，鋼構造物に固着しているさびを残したまま塗装されているのが実状である．塗装面にさびが残存すると，塗膜の密着性が低下するばかりでなく，表面に凹凸が生じることで塗膜が均一に形成されず，膜厚が薄くなったり，ピンホールが発生しやすくなることで塗膜の遮断機能が低下する．さらには，大気腐食環境下にて乾湿が繰り返されると塗膜下の残存さびが酸化剤として作用し [3)]，鉄の溶出が促進される．し

たがって，塗膜下では新たにさびが生成する．このとき，体積膨張が生じるので，さびの生成は塗膜下から塗膜の破損を誘発し，塗膜の遮断性がさらに低下する．したがって，塗装面にさびが残存すると短期間に腐食が進行する．すなわち，既に老朽化が進行し，発錆している鉄鋼インフラに対して塗装を適用して長期間の防食性を発現させるには，さびの酸化剤としての働きを制御し，塗膜下での腐食の進行を抑制しなければならない．

ところで，さびの構造は，腐食過程で共存するイオン種の影響を受けることが報告されており，有効なイオン種を共存させると，さびの構造変化によるカチオン選択性やさび結晶の微細化などが生じると指摘されている[4)]．特に Al^{3+}がさびの構造と防食性を大きく改善することが近年報告されている[5)]．したがって，Al^{3+}を含有した金属塩を添加した塗料を発錆鋼板に適用すると，さび層の構造に影響を与え，防食性が向上することが期待できる．

本章では，既にさびを有している炭素鋼に対して金属塩を添加した塗料を塗布し，さらに乾湿繰り返し環境下で生成する鉄さびの構造と防食性について調査した．

2.2　実験方法

2.2.1　試験片

本研究では JIS G 3101 に規定される一般構造用圧延鋼材 SS400（70 mm×150 mm×3.2 mm）のグリッドブラスト処理炭素鋼板を用いた．発錆した鋼構造物を模擬するために，飛来塩分量が約 1.0 mgNaCl/dm^2/d（mdd）である環境に供試材を 3 ヶ月暴露して発錆させた．供試材表面に生成した付着力の低い鉄さびをディスクサンダーで除去し，老朽化した鋼構造物に対し適用される下地処理後を模擬する発錆試験板とした．図 2-1（a）は発錆試験板外観を示しており，表面には鉄さびが残存していることが確認できる．

鉄さびが残存した上述の発錆試験板に金属塩として 1.5 mass%の $Al_2(SO_4)_3$ を含有させたエポキシ樹脂下塗り塗料を乾燥膜厚が 60 μm になるように刷毛を用いて塗装した．さらに 1 日養生後，同一の $Al_2(SO_4)_3$ 含有塗料を同一条件で再塗装した．次に 1 日養生後にふっ素樹脂上塗り塗料を乾燥膜厚が 55 μm になるように刷毛を用いて塗装し，さらに温度 23℃，相対湿度 50 %の環境で 1 週間養生して試験片とした（以下 Al 試験片）．塗膜の欠損を模擬するために，上塗り塗装養生後にカッターナイフを用いて母材にまで達する長さ 80 mm，幅 0.1 mm の 2 本のカットを試験片中央において角度が 60°で交差するように施した．

比較材として，発錆した鋼構造物に一般に適用される変性エポキシ塗料を上述の発錆試験板に下塗り塗装したものを用いた（以下比較試験片）．塗装仕様を表 2-1 に示す．なお，各塗料には慣用の顔料が含まれている．Al 試験片が 3 層仕様で乾燥膜厚が 175 μm であるのに対して，比較試験片は 5 層仕様で乾燥膜厚が 235 μm である．

表 2-1 塗装仕様

	比較試験片		Al試験片	
	塗膜	乾燥膜厚	塗膜	乾燥膜厚
供試材	発錆試験板		発錆試験板	
1層目	変性エポキシ塗料	60 μm	Al含有エポキシ塗料	60 μm
2層目	変性エポキシ塗料	60 μm	Al含有エポキシ塗料	60 μm
3層目	変性エポキシ塗料	60 μm	ふっ素樹脂塗料	55 μm
4層目	ふっ素樹脂塗料用中塗り	30 μm	-	
5層目	ふっ素樹脂塗料	25 μm	-	
Total		235 μm		175 μm

2.2.2　腐食試験

中性大気腐食環境を模擬する腐食試験を行った．本研究では，JIS K 5600-7-9：2006 サイクル腐食試験方法に規定されるサイクル D 法（CCT）を採用し，最大 4,320 時間まで実施した．サイクル D 法は，30±2℃の環境下で 50 g/l の NaCl 水溶液を 30 分間噴霧した後に，温度 30±2℃，相対湿度 95±3%の湿潤環境で 1.5 時間湿潤させ，次に温度 50±2℃および 30±2℃でそれぞれ 2 時間乾燥させることを 1 サイクルとする，乾湿繰り返しサイクル腐食試験方法である．

所定の時間で試験片を取り出し，イオン交換水を用いて洗浄後に 1 日乾燥させた．次に，カット周辺の膨れ幅を測定することで耐食性を評価した．カットに沿って 10 mm 間隔で片側の膨れ幅を 1 枚の試験片に対して 12 点測定し，2 枚の試験片の上位 10 点の平均値を平均膨れ幅とした．また，外観をデジタルカメラにて撮影し表面の状態を評価した．

2.2.3　鉄さびの構造解析

4,320 時間のサイクル腐食試験に供した試験片に生成した鉄さびを構造解析するため，塗膜をはく離せずに，2 本のカットが交差している箇所の表面からの X 線回析（XRD）スペクトルを測定した．得られたスペクトルは，㈱リガク製統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL2.4 の PDXL リートベルト定量分析プログラムにより解析し，構成する物質を定量化した．XRD には㈱リガク製 RINT-TTRIII/KE を用い Co ターゲットで 40 kV – 250 mA の条件で測定した．

2.2.4　断面分析

サイクル腐食試験後の試験片の断面観察および断面の元素分析を実施した．カットとその周辺の塗膜のはく離による膨れ部を含むカット部のさび層に損傷を与えな

いように回転砥石にて各試験片を切断し，低加速電圧電界放出型走査電子顕微鏡（SEM)（Zeiss 社製 Ultra55)を用いて加速電圧 30 kV にて断面を観察するとともに，エネルギー分散型 X 線分析装置（アメテック㈱製 Genesis APEXs）により主要元素の分布を調査した.

2.2.5　電気化学測定

サイクル腐食試験に 4,320 時間供した試験片の電気化学特性を評価した．試験片を 15 mm×30 mm に切断し，切断面および長手方向の一方の端部から 10 mm をエポキシ樹脂塗料を厚く塗布することで防食し，残りの 15 mm×20 mm を評価対象部とした．なお，評価対象部中央の，15 mm の辺と平行にカットを位置することで，カット部の影響に注目した.

電気化学測定には，ポテンショスタット（北斗電工㈱製 HZ-5000）を用いた．電解質にサイクル腐食試験で用いた 50 g/l の NaCl 水溶液を，参照電極には Ag/AgCl（3.3 mol/l KCl 水溶液）を用い，25℃の大気開放条件にて測定した.自然電位を 3 時間測定した後に，自然電位から±120 mV の範囲をスキャン速度 0.5 mV/s で動電位分極した．測定される電流は，カットとその周辺の塗膜のはく離による膨れ部を含むカット部から得られると考えられるので，電流値を平均膨れ幅とカット長さの積から算出される面積で除することで電流密度を算出した．得られた分極曲線からターフェル法により腐食電位，腐食電流密度を算出した．また，自然電位から 500 mV 卑な電位までのカソード分極曲線を測定した.

2.3　実験結果

2.3.1　腐食に伴う外観変化

サイクル腐食試験に 4,320 時間供した後の試験片外観を発錆試験板の外観ととも

に図 2-1 に示す．Al 試験片では，さびはカット近傍のみに見られるが，塗膜膨れはほとんど認められず，さらにカットからの流れさびも軽微である．なお，試験片の上部で見られる流れさびは，エッジ部のマスキングが劣化したことに起因する．一方，比較試験片では，カットからの発錆や流れさびの発生とともに，カットから進展した塗膜膨れが広い範囲にわたって認められ，カットから塗膜下に向って著しい腐食が進行している様子が確認できた．

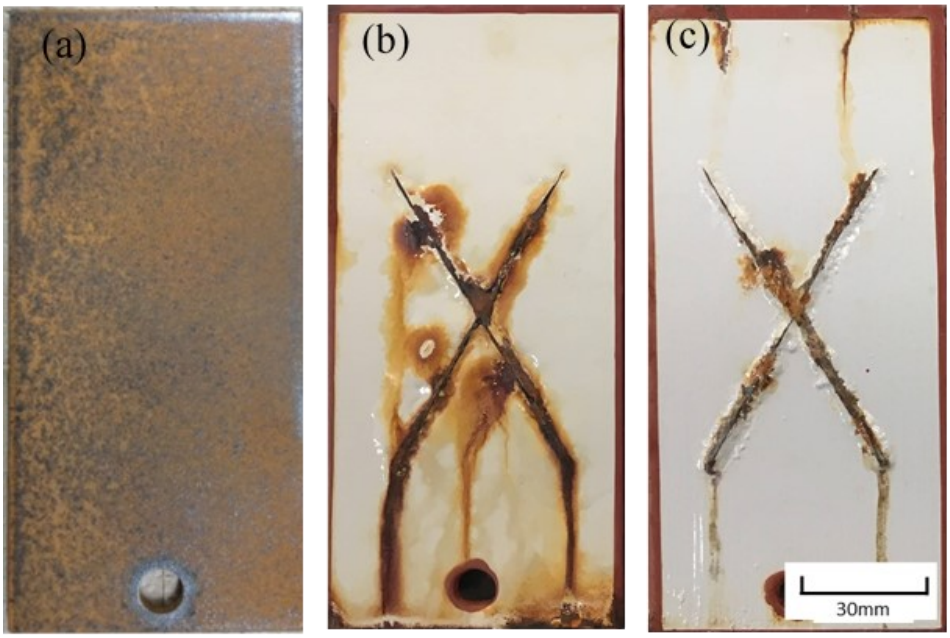


図 2-1 サイクル腐食試験 4,320 時間後試験片外観
(a)試験前発錆試験板 (b) 比較試験片 (c) Al 試験片

平均膨れ幅の経時変化を図 2-2 に示す．全腐食試験期間を通じて Al 試験片は比較試験片よりも小さな平均膨れ幅を示し，塗膜下の腐食の進行が抑制されていることが確認された．平均膨れ幅の増加速度も Al 試験片では小さく，4,320 時間経過

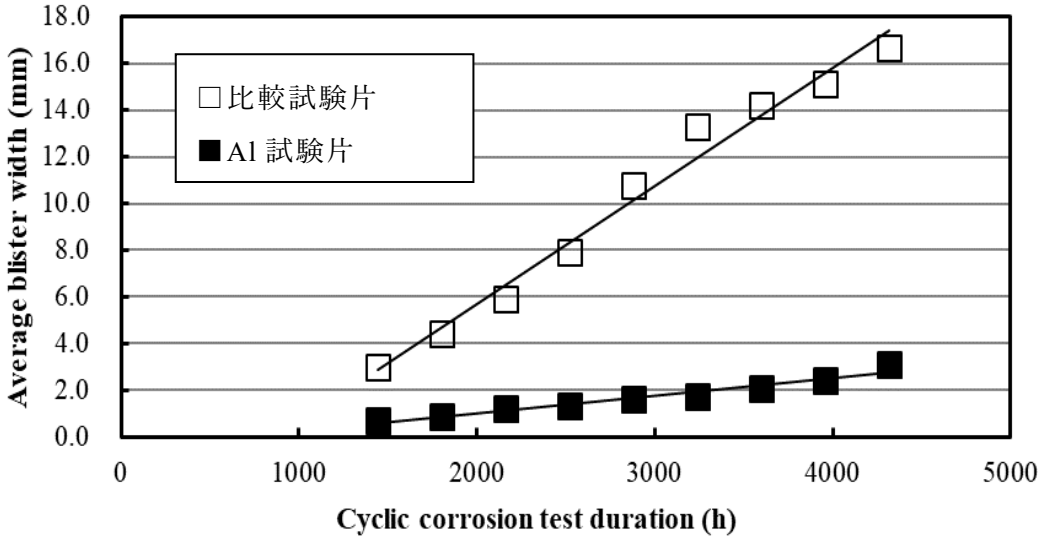


図 2-2 平均膨れ幅の経時変化

時では Al 試験片の平均膨れ幅は，比較試験片の約 1/5 となっているが，試験期間を延ばすと差はより大きくなるものと推測される．

2.3.2 鉄さびの構造

塗装前の発錆試験板およびサイクル腐食試験に供した後の試験片カット部における XRD スペクトルから得られたさび構成物質の定量結果を表 2-2 に示す．発錆試験板では 3 種類のオキシ水酸化鉄（FeOOH），すなわち保護性に優れる α-FeOOH と保護性の乏しい β-FeOOH および γ-FeOOH が，それぞれほぼ同程度の量確認された．腐食試験後の比較試験片では，β-FeOOH と Fe_3O_4 の比率が増加し α-FeOOH と γ-FeOOH が減少したが，それらの増減量はわずかであり，発錆試験板と比較してさび組成には大きな変化が見られない．一方，Al 試験片では，大幅な α-FeOOH の比率の増加および β-FeOOH と γ-FeOOH の減少が見られ，発錆試験板のさびの構造が

明らかに変化した．

表 2-2 塗装前の発錆試験板およびサイクル腐食試験に供した後の試験片カット部における XRD スペクトルから得られたさび構成物質の定量結果

さび構成物質	XRD 定量結果 (mass%)		
	試験前発錆試験板	比較試験片	Al 試験片
α-FeOOH	32.9	27.1	88.1
β-FeOOH	26.5	33.5	0.0
γ-FeOOH	39.0	32.3	5.8
Fe_3O_4	1.6	7.1	6.1

2.3.3　断面分析

サイクル腐食試験実施後の各試験片のカット部近傍の断面 SEM 像を図 2-3 に示す．比較試験片ではカットから右に進展したと思われる塗膜の膨れがさらに右方向に広がっている様子が確認できた．観察した範囲がカットから 10 mm 以内であったため，すべての観察領域で厚いさび層の形成を伴う塗膜膨れが認められた．カットを挟んで左の部分は試料作製時に剥がれ落ちたが，このことは著しく膨れた塗膜が非常に脆いことを示している．一方，Al 試験片では膨れの進展が狭い範囲で止まっている．

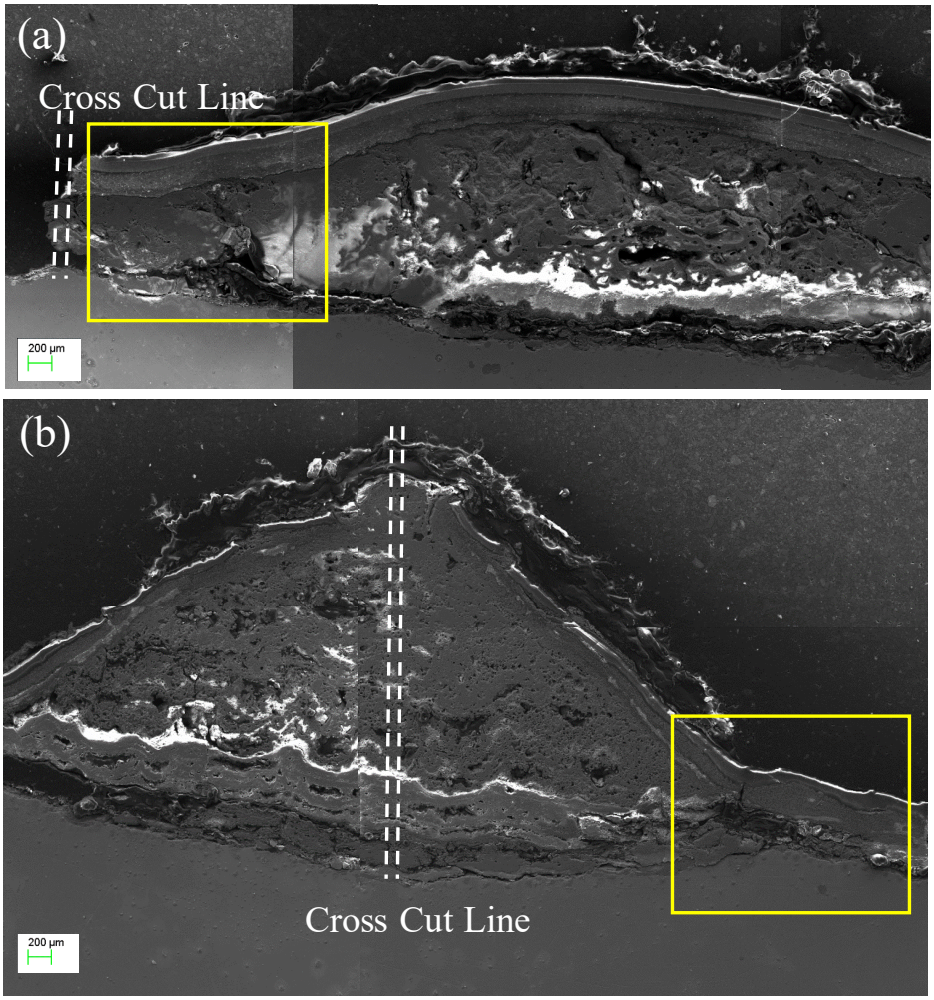


図 2-3 サイクル腐食試験実施後の各試験片のカット部近傍の断面 SEM 像．破線はクロスカット部．黄色の矩形は EDS の測定箇所．(a) 比較試験片 (b)Al 試験片

図 2-3 において矩形で示したカット部近傍の元素分布を図 2-4 に示す．図 2-4（a）（b）の Fe 分布から，最下部の最も明るい部分が母材の鋼であり，その上のやや暗い層状の部分がさび層に相当し，さらにその上部に Fe を含まない塗膜が存在することがわかる．

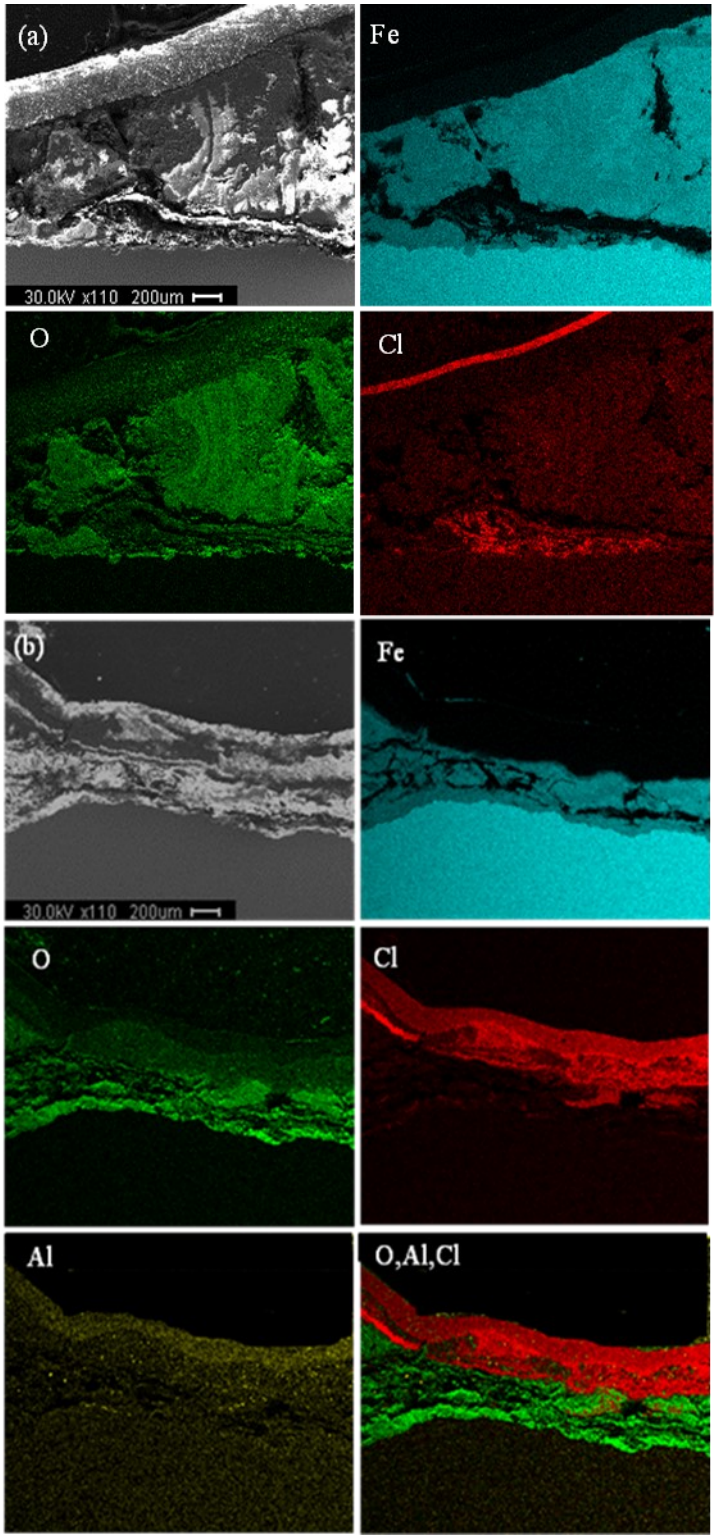


図 2-4 サイクル腐食試験実施後の各試験片に生成したさび層の元素分布

(a) 比較試験片 (b)Al 試験片

比較試験片の場合は， Cl がさび層を透過して母材まで到達していることを確認した．ここで検出された Cl は腐食環境由来の Cl^-であると考えられる．なお，ふっ素樹脂上塗り塗料には Cl が含有されており，塗膜の表面で見られる Cl の濃縮は上塗りに起因すると思われる．

Al 試験片では，比較試験片と同様にさび層に相当する Fe と O の濃縮は見られるが，比較的さび層は薄い．さらに，さび層中に Al の分布が認められる．この Al は添加した金属塩に由来すると考えられる．なお，上塗り塗膜に相当する部分にも Al の層状分布が認められるが，この Al は上塗り塗膜を構成しているものであり，金属塩に由来するものではない．Cl の分布を見ると，上塗り塗膜に加え，$Al_2(SO_4)_3$ を含有させた塗膜中にも Cl が認められる．$Al_2(SO_4)_3$ を含有させた塗膜中の Cl は，腐食環境から侵入した Cl^-であると考えられるが，この Cl^-はさび層中にほとんど侵入しておらず母材に到達していない．

2.3.4 電気化学測定

発錆試験板およびサイクル腐食試験実施後の各試験片の分極曲線を図 2-5 に示す．なお，参考のために，ブラスト処理によって完全にさびを除去した炭素鋼（ブラスト試験板)について測定した結果も同図に示す．発錆試験板と比較試験片は同程度の腐食電位を示したが，Al 試験片の腐食電位は発錆試験板よりも低く，ブラスト試験板よりは高い値を示した．

各試験片のカソード分極曲線を図 2-6 に示す．ブラスト試験板では O_2 拡散限界電流密度に相当する 10～20 μA/cm^2 電流密度が観測された．発錆試験板と比較試験片の電流密度はほぼ同程度で，ブラスト試験板より一けた大きい．すなわち，比較試験片の場合は，発錆試験板に施した塗装がカソード電流密度にほとんど影響を与えなかったことになる．一方，Al 試験片ではブラスト試験板と同程度の値を示し，

カソード電流密度は発錆試験板と比べて小さいことが確認された．なお，ブラスト試験板では-1,000 mV あたりからカソード電流密度が急激に増加しているが，これ

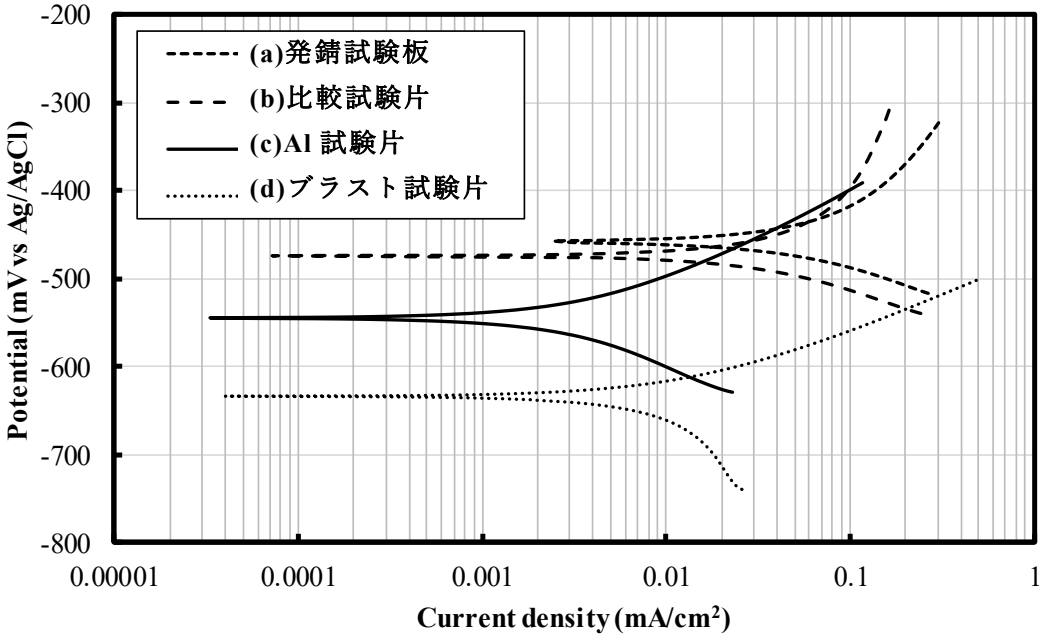


図 2-5 塗装前発錆試験板およびサイクル腐食試験実施後の各試験片の分極曲線
(a) 塗装前発錆試験板 (b) 比較試験片 (c) Al 試験片(d)ブラスト試験片

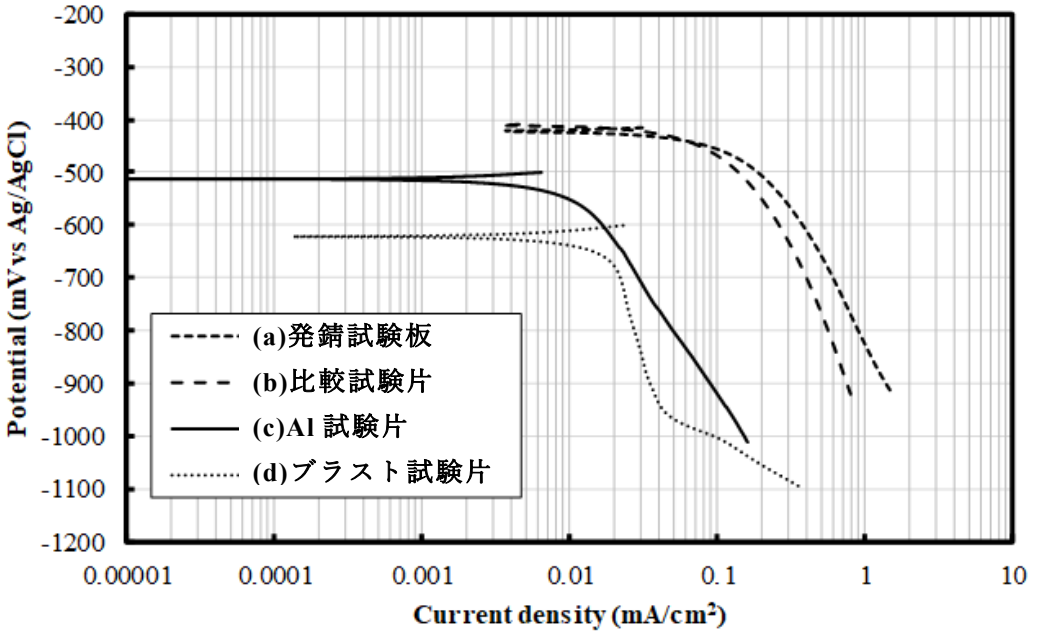


図 2-6 塗装前発錆試験板およびサイクル腐食試験実施後の各試験片のカソード分極曲線 (a) 塗装前発錆試験板 (b) 比較試験片 (c) Al 試験片(d)ブラスト試験片

は水素発生電流に相当する．得られた腐食電位，腐食電流密度，カソード電流密度を表 2-3 に示す．なお，カソード電流密度は，水素発生が生じない-900 mV における値とした． Al 試験片の腐食電流密度は，比較試験片より一けた小さく，腐食反応が抑制されていると考えられる．また，Al 試験片の腐食電流密度は最も小さな値となっており，サイクル腐食試験 4,320 時間後も防食性が保たれていることがわかる．

表 2- 3 塗装前発錆試験板およびサイクル腐食試験実施後の各試験片の腐食電位，腐食電流密度，カソード電流密度

試験片	腐食電位, E_{corr} (mV vs Ag/AgCl)	腐食電流密度, I_{corr} (mA/cm^2)	カソード電流密度 I_c (mA/cm^2)
塗装前発錆試験板	-474	7.08×10^{-2}	1.37
比較試験片	-495	5.22×10^{-2}	7.55×10^{-1}
Al 試験片	-564	2.45×10^{-3}	8.91×10^{-2}
ブラスト試験板	-640	1.07×10^{-2}	3.46×10^{-2}

2.4 考察

2.4.1 さび層の構造に及ぼす金属塩添加の影響

発錆試験板に金属塩を添加した塗料を塗布した Al 試験片と，発錆した鋼構造物に適用される一般的な仕様の塗装を施した比較試験片の乾湿繰り返しサイクル腐食試験では，いずれの試験時間においてもカットからの膨れ幅は Al 試験片の方が小さかった．カットからの膨れは，塗膜下での腐食の進行にともなって生じる．すなわち,塗膜膨れは母材が減耗していることを表していると考えることができるため，

膨れ幅が小さいほうが母材を保護していると言える．従って，Al 試験片の方が比較試験片と比べて耐食性が高い．また，カット部近傍の断面分析結果から，腐食を加速する要因である Cl^-が比較試験片では母材まで達している．この Cl^-は，カットから侵入し，塗膜下のさび層の欠陥部や炭素鋼/さび層の界面の割れ部分を移動したと考えられる．一方，Al 試験片では，カットから侵入した Cl^-がさび層中にほとんど侵入しておらず，母材に到達していない．Al 試験片のさび層には Al が分布しており，Al が共存したさび層が Cl^-の透過を抑制していると思われる．その結果，図 2-3（b）の右下部では塗膜の膨れがほとんど認められず，図 2-4（b）に示した Fe の分布の右半分ではさび層が薄く，発錆試験板のさび層があまり成長していないことがわかる．

カット部におけるさびの組成に注目すると，Al 試験片では α-FeOOH が 9 割近くを占めている．中性大気環境下で生成するさびは主に 4 種類の鉄酸化物から構成されるが，腐食初期に形成する鉄酸化物は主として γ-FeOOH であり，沿岸部などの塩分飛来環境では β-FeOOH が形成される．一方，塗膜下や水中など O_2 が欠乏した環境では Fe_3O_4 が形成されるが，いずれも乾湿繰り返しに伴い酸化還元反応を繰り返し，長期間をかけて α-FeOOH に安定化する [6]．このことは，α-FeOOH が熱力学的に最も安定であり，鋼材に対して高い防食性を示すこと [7]と関連する．

土井ら [8]は，Al 含有鋼の大気腐食さび層の構造を，XRD および X-ray Absorption Near Edge Structure（XANES）スペクトルから考察し，オキシ水酸化鉄は，Fe の一部が Al で置換され，$\alpha\text{-}Fe_{1-x}Al_xOOH$ として存在している可能性を指摘している．Al は自然界で AlOOH（Diaspore）を形成するが，Diaspore は斜方晶系結晶なので，同じ結晶系の α-FeOOH 中の Fe を置換することは可能と考えられる．本研究における Al 試験片のさび層中には Al が検出されており，Al が Fe を置換して $\alpha\text{-}Fe_{1-x}Al_xOOH$ を形成することが，表 2-2 に示したような α-FeOOH 構造を主体とするさ

び層の形成に関連するものと推察される．

Hara らは，日本国内の 20 を超える橋梁にて，さびの組成と防食性の相関を調査し，さびの α/γ*（β-FeOOH，γ-FeOOH, Fe_3O_4 の合計量に対する α-FeOOH の質量比）が 1 を超えると防食性を有するさび組成であると報告している [9]．すなわち，鋼材の年間平均腐食速度の最大値と α/γ*には相関があり α/γ*が 1 を超えると年間平均腐食速度が 0.01 mm/y 以下になることを示している．しかしながら，Hara らは腐食速度を平均侵食深さと全試験期間から求めているため，年間平均腐食速度を算出する際に用いる時間には乾燥して腐食が進行しない期間が含まれている．乾湿繰り返しを伴う大気腐食環境においては，表面に水が存在する期間，すなわちぬれ時間に腐食が進行すると考えられるため，腐食速度の算出にはぬれ時間を用いる必要がある．日本国内ではぬれ時間 [10),11)]は概ね年間 4,000 時間であり，1 年の 45%程度である．Hara らが報告した年間平均腐食速度の最大値を，腐食が進行している期間が年間の 45%と仮定して再計算した結果を α/γ*に対して図 2-7 に示す．

この図に示す点線は，Hara らの結果を外挿したものである．表 2-2 および表 2-3 に示した発錆試験板，Al 試験片，比較試験片の結果を図 2-7 にプロットすると，Hara らの結果と良く一致する．すなわち，Al 試験片の腐食電流密度が発錆試験板や比較試験片と比べて小さな値を示したことは，α-FeOOH 構造のさびの増加に関連すると考えられる．

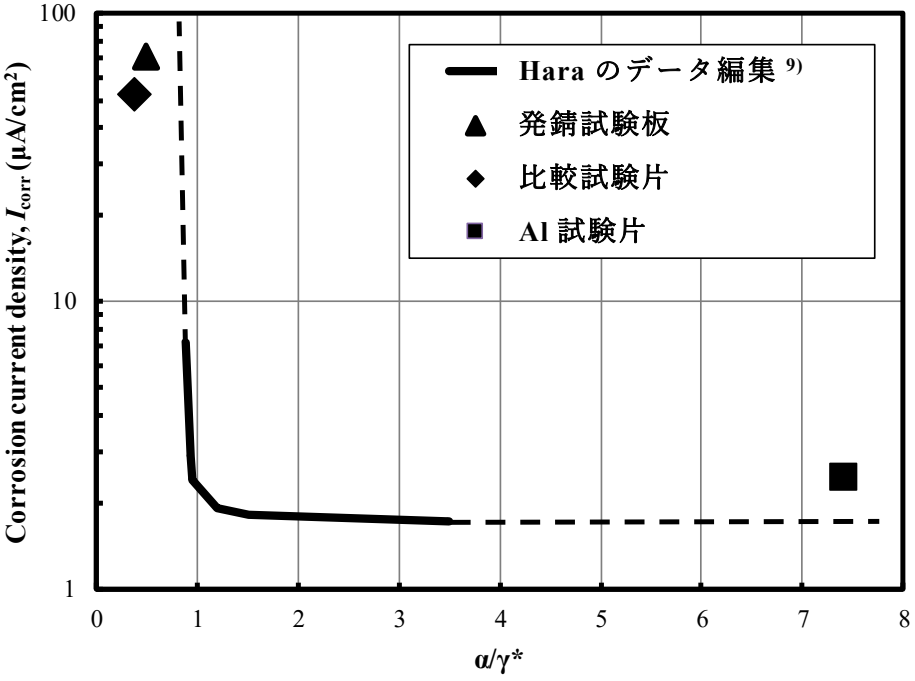


図 2-7 塗装前発錆試験板およびサイクル腐食試験実施後の各試験片の腐食電流密度とα/γ*の相関

2.4.2　さび層の構造と防食性

図 2-6 に示したように，比較試験片と発錆試験板のカソード電流密度は，O_2 拡散限界電流密度を示していると考えられるブラスト試験板のカソード電流密度，10～20 μA/cm^2，よりも一けた大きい値に相当する．山下と藤本 [12]は，さびを有する炭素鋼のカソード反応の大部分はさびの還元であると指摘している．さびの還元は，一般に式（2-1）[3]に示す反応で進行すると考えられることが多い．

$$Fe^{2+} + 8\ FeOOH + 2e^- \rightarrow 3\ Fe_3O_4 + 4\ H_2O \qquad (2\text{-}1)$$

ここで, 還元されるさびの主体は β-FeOOH や γ-FeOOH と考えられ, これらの FeOOH を多く含有するさび層を有する比較試験片や発錆試験板では，さびの還元が大きな

速度で進行したと考えられる．一方，Al 試験片のカソード電流密度は比較試験片や発錆試験板の場合と比べて低く，ブラスト試験板の値とほぼ同等である．このことは，Al 試験片のさび層が α-FeOOH を主体としていることに関連している．すなわち，さび層中の α-FeOOH は乾湿繰り返しサイクルの中で Fe_3O_4 に還元されにくく安定であり[9]，Al 試験片に生成するさび層の還元が抑制されていると考えられる．一方，Noda ら[13]は，Al を含むさび層がカチオン選択透過性を示すことを指摘している．図 2-4 に示したように Al 試験片のさび層が Cl^-の侵入を抑制していることは，Al が共存するさび層が一定のカチオン選択透過性を発現していると考えると理解できる．さび層中に Cl^-が侵入すると，Fe イオンの加水分解を促進すること[14]や，H^+の活量係数を増大すること[15]で，pH 低下を促しアノード反応が促進される．

以上のことから，Al 試験片では，α-FeOOH 構造を主体としたさび層で覆われることによりカソード反応が低下するとともに，さび層中への Cl^-の侵入が抑制されており，比較試験片よりも腐食電流密度は低く，すなわち Al 試験片は高い耐食性を有していると考えられる．

なお，本研究で用いたサイクル腐食試験では，湿潤過程と乾燥過程が繰り返される．そのため，湿潤過程にてオキシ水酸化物が還元されて生成した Fe_3O_4 は，乾燥過程において 式（2-2）に示す反応で再酸化され，生成した FeOOH が再び酸化剤として作用するさびの酸化還元サイクル[3]により腐食は加速される．

$$3Fe_3O_4 + 3/4O_2 + 9/2H_2O \rightarrow 9FeOOH \quad (2\text{-}2)$$

Al 試験片のさび層は α-FeOOH が主体であるため，式（2-1）に示したさびの還元が抑制され，サイクル腐食試験での乾湿繰り返しに伴うさびの酸化還元サイクルの連続的進行が阻止されると考えられる．

2.5 結言

金属塩を添加した塗膜に覆われた発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動について検討した結果，以下のことが明らかとなった．

(1) 変性エポキシ塗料を下塗りとする一般的な塗装仕様を適用した場合に比べ，金属塩添加塗膜に覆われた試験片は高い耐食性を示した．

(2) 金属塩を塗膜に添加すると，腐食過程にてさび層の組成が変化し，α-FeOOH 構造が主体となった．

(3) 塗膜に金属塩を添加した場合，さび層中への Cl^- の侵入が抑制された．

(4) 金属塩添加塗膜を適用することにより，発錆炭素鋼のカソード反応速度が低下した．

参考文献

1) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, *Proceedings of Syakaishihonnoroukyukataisakukaigi*, No.2, January 21, 2013, p.1 (2013) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism.

2) Committee on Cost of Corrosion in Japan, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.50, No.11, pp.490-512 (2001).

3) U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corrosion Science*, Vol.12, No.3, pp.227-246 (1972).

4) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, *Corrosion Science*, Vol.45, No.2, pp.381-394 (2003).

5) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Materials Transactions*, Vol.61, No.3, pp.506-514 (2020).

6) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, pp.283-299 (1994).

7) H. Nagano, M. Yamashita and H. Uchida, *Kankyo-Zairyogaku*, p.77 (2004) Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.

8) T. Doi, K. Kitamura, K. Nakanishi, K. Kashima, T. Kamimura, H. Miyuki, T. Ohta and M. Yamashita, *The Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol.74, No.1, pp.10-18 (2010).

9) S. Hara，T. Kamimura， H. Miyuki and M. Yamashita, *Corrosion Science*, Vol.49, No.3, pp.1131-

1142 (2007).

10) National Institute for Materials Science, Japan, *NIMS Materials Data Sheet Technical Document*, No.18, p.5 (2006) National Institute for Materials Science, Japan.

11) S. Hara, T. Kamimura, T. Moncho and H. Miyuki, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.55, No.2, pp.75-81 (2006).

12) M. Yamashita and S. Fujimoto, *Proceedings of the 64th Japan Conference on Materials and Environments*, CD-ROM, D-112 (2017) Japan Society of Corrosion Engineering.

13) K. Noda, T. Nishimura, H. Masuda and T. Kodama, *The Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol.64, No.9, pp.767-770 (2000).

14) M.Yamashita and H. Miyuki, *Proceedings of the 331st Meeting of Committee on Corrosion and Protection*, The Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.331. pp.27-35 (2019) Committee on Corrosion and Protection, The Society of Materials Science, Japan.

15) M. Takahashi, *Corrosion Engineering*, Vol.23, No.12, pp.625-637 (1974).

第 3 章　金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り返し環境における腐食挙動

3.1　緒言

鉄鋼材料は社会インフラを構成する基盤材料として用いられている．乾湿繰り返しをともなう大気環境下で酸素や水などの腐食因子と反応して鉄鋼材料は容易に腐食するため，鉄鋼インフラを維持するためには効果的な腐食対策が必要である．一般に，鉄鋼材料の防食技術としては，塗装，防錆剤の塗布，電気防食などが挙げられるが，なかでも塗装がその簡便さや適用範囲の広さから用いられていることが多い．塗装の中では，高い防食性からジンクリッチペイントが広く用いられている．ジンクリッチペイントの主成分は金属 Zn 粉末であり，金属 Zn による犠牲防食効果と Zn の腐食生成物の保護性により防食性を示すと考えられている．

塗装により形成される塗膜の防食性の主な要因としては塗膜の環境遮断性が挙げられる．一般的な塗料には多量に樹脂が配合されているため，塗料を塗布することにより樹脂を主体とする塗膜が形成し高い環境遮断性が得られる．一方，ジンクリッチペイントには金属 Zn 粉末が多く配合されているため，一般的な塗料に比べて樹脂の添加量が少なく，樹脂は金属 Zn 粉末をバインドする役割が主体である．そのため，樹脂が欠陥のない連続膜を構成することが困難であるとともに，金属 Zn 粉末の腐食が進行すると酸素や水などの腐食因子のパスが新たに形成することも指摘[1] されており，ジンクリッチペイント塗膜による環境遮断性は期待できない．ジンクリッチペイント塗膜中の金属 Zn 粉末が腐食することは不可避であり、金属 Zn 粉末による犠牲防食効果は腐食の初期段階で消失する[2]．したがって，腐食環境に曝された後にジンクリッチペイント塗膜が高い防食性を得るためには、腐食過程で生成する Zn の腐食生成物の防食性を高めることが必要である．

ところで，鉄鋼材料の腐食生成物であるさびは一般に防食的ではないが，非鉄金属の化合物が共存すると、さびの構造が変化しさび層の防食性が向上することが知られている[3]. Volovitch らは，亜鉛を含んだ塗料に Al を添加することで亜鉛の腐食生成物が安定化すると報告している[4]．ジンクリッチペイントに関しては，塗膜中に金属 Al を添加すると，Al 酸化物の形成に伴い遮断効果が向上することも指摘されている[5]. これらのことは，塗膜から溶出した Al^{3+}が Zn の腐食生成物に作用し，塗膜の防食性が向上したことを示唆する．一方，Al^{3+}以外のイオン種も，Zn の耐食性に影響を与える可能性がある．Roventi らは $Ca(OH)_2$ 溶液中の Zn の腐食生成物を調査したところ，Ca^{2+}が Zn 表面を不働態化させる $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$（水酸化カルシウム）の成長を促進することがわかった[6]．また，海水液滴中の SO_4^{2-}は、$NaZn_4Cl(OH)6SO_4 \cdot 6H_2O$（gordaite）の生成により，Zn の腐食速度を低下させることが報告されている[7]．鋼に発生するさびにおいては，非鉄金属イオンをさびに供給することで構造が変化し，さびの保護性が向上することが報告されている[8)-12)]. さらに，Kim ら[9]は，腐食過程の初期段階で鋼表面に金属カチオンを共存させると，保護性錆層の形成が加速されたと報告している．これらの報告は，腐食の初期段階でジンクリッチペイントに Al^{3+}，Ca^{2+}，SO_4^{2-}などのイオン種が存在すると，塗膜の保護機能が改善することを示唆している．ジンクリッチペイントの更なる改良のため水溶性金属化合物が注目されている．以上のことから，ジンクリッチペイントに水溶性金属化合物を添加することは，亜鉛の腐食生成物を変化させ，ジンクリッチペイントの防食性を改善する可能性がある。

本章では，金属化合物を添加したジンクリッチペイントを炭素鋼に塗布し，乾湿繰り返し腐食環境において生成する腐食生成物の構造と防食性について調査した.

3.2　実験方法

3.2.1　試験片

本研究では JIS G 3101 に規定される一般構造用圧延鋼材 SS400（45 mm×150 mm×3.2 mm）のグリッドブラスト処理炭素鋼板を供試材として用いた．この供試材に金属化合物として $Al_2(SO_4)_3$ と，中性環境では溶解度が低く塩基性であり且つ SO_4^{2-} と難溶性の塩を形成する CaO を添加したジンクリッチペイントを，乾燥膜厚が 40 μm になるように刷毛を用いて供試材に塗装し，さらに温度 23 ℃，相対湿度 50％の環境で 1 週間養生して試験片とした．

金属化合物および Zn 粉末の塗膜中への添加量を表 3-1 に示す．金属化合物を添加していないものを R 試験片，添加した試験片を添加量に応じて S1，S2，S3 試験片とする．金属化合物である $Al_2(SO_4)_3$ と CaO の合計添加量 M_t は，S1 試験片に対し S2 試験片で約 2 倍，S3 試験片では約 4 倍とした．なお，各塗膜には慣用の顔料が少量含まれているが，残部はエポキシ樹脂である．

表 3-1 金属化合物および Zn 粉末の塗膜中への添加量(mass%)

試験片	R	S1	S2	S3
Zn	88.6	87.2	85.8	83.3
$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.8	1.5	2.9
CaO	0.0	0.4	0.7	1.4

3.2.2　腐食試験

各試験片について，乾湿繰り返しを伴う中性大気腐食環境を模擬した腐食試験を行った．本研究では，JIS K 5600-7-9：2006 サイクル腐食試験方法に規定されるサイクル D 法（CCT）を採用し，2,160 時間まで実施した．なお，サイクル D 法は，30±2℃

の環境下で 50 g/l の NaCl 水溶液を 30 分間噴霧した後に，温度 30±2 ℃，相対湿度 95±3％の湿潤環境で 1.5 時間湿潤させ，次に温度 50±2 ℃および 30±2 ℃でそれぞれ 2 時間乾燥させることを 1 サイクルとする，乾湿繰り返しサイクル腐食試験方法である．

腐食試験を 2,160 時間実施した後に試験片を取り出し，イオン交換水を用いて洗浄した．1 日乾燥させた後に，外観をデジタルカメラで撮影し，表面の状態を評価した．さらに，粗さ形状測定機（㈱キーエンス社製ワンショット 3D 形状測定機 VR5000）を用いて，試験片表面の長手方向を 4 分割した 1/4, 2/4, 3/4 の位置でそれぞれ中央の 40 mm の範囲について粗さ曲線を測定し，式（3-1）から算術平均粗さ R_a を算出した．腐食試験前後の R_a の差ΔR_a により，腐食にともない塗膜表面に形成した腐食生成物の凹凸を評価した．

$$R_a=\frac{1}{l}\int_0^l |Z(x)|dx \qquad (3\text{-}1)$$

3.2.3　電気化学測定

腐食試験に 2,160 時間供した試験片の電気化学特性を評価した．試験片を 15 mm×30 mm に切断し，長手方向の一方の端部から 10 mm はエポキシ樹脂を塗布することにより防食し，残りの 15 mm×20 mm を評価対象部とした．電気化学測定には，ポテンショスタット（北斗電工㈱製，HZ-5000）を用いた．電解質にサイクル腐食試験で用いた 50 g/l の NaCl 水溶液を，参照電極には Ag/AgCl（3.3 mol/l KCl 水溶液）を用い，25 ℃の大気開放条件にて測定した.自然電位を 3 時間測定した後に，自然電位から±120 mV の範囲をスキャン速度 0.5 mV/s で動電位分極した．測定された電流値を評価対象部の面積で除することで電流密度を算出した．得られた分極曲線からターフェル法により腐食電位 E_{corr}，腐食電流密度 I_{corr} を算出した．また，-900 mV

までのカソード分極曲線と，-400 mV までのアノード分極曲線を測定した．

3.2.4　断面分析

腐食試験後の塗膜断面の観察および元素分析を実施した．さび層に損傷を与えないように回転砥石にて各試験片を切断し，低加速電圧電界放出型走査電子顕微鏡（SEM）（Zeiss 社製 Ultra 55）を用いて加速電圧 30 kV にて断面を観察するとともに，エネルギー分散型 X 線分析装置（アメテック㈱製 Genesis APEXs）により主要元素の分布を調査した．

3.2.5　X 線回折

腐食試験により生成した腐食生成物の構造を評価するため，X 線回折(XRD)測定を実施した．一般に，腐食生成物は微細な結晶から構成されている場合が多い[12)-16)]ため，X 線の輝度を高めることや適切なエネルギーを選択することが質の高い回折スペクトルを得るために重要であることから，測定には SPring-8（Super Photon ring-8 GeV）の高輝度放射光を用いた．

試験片から腐食生成物を採取した後，乳棒・乳鉢により粉末化した試料を用い SPring-8 の BL16XU にて XRD 測定を実施した．Zn の蛍光 X 線によるバックグラウンド上昇を抑制するため，X 線エネルギーとして 15 keV(波長 0.827 Å)を選択した．Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化した X 線を入射角 2.0°で入射し，2θ スキャン方式により 5°～25°の範囲を測定した．4 象限スリットにより入射ビームサイズを 0.1(高さ)×1.0(幅) mm^2 にし，　0.1(高さ)×1.5(幅) mm^2 および 0.2(高さ)×2.0(幅) mm^2 の二つのスリットを組み合わせて受光スリットとした．

3.3　実験結果

3.3.1　腐食に伴う外観変化

腐食試験に 2,160 時間供した後の試験片外観を図 3-1 に示す．R 試験片では，全面に白色の腐食生成物が生成しており，炭素鋼の腐食生成物である赤褐色の鉄さびも認められた．S1 試験片では，一部に白色の腐食生成物が発生しており，図 3-1 では明確ではないが，詳細に観察するとごく一部に点状に分布した鉄さびも確認できた．S2，S3 試験片では，白色の腐食生成物や鉄さびはほとんど認められない．また，R 試験片ではΔR_aが 45.8 μm と大きな値を示し，表面に腐食生成物の形成にともなう大きな凹凸が見られた．塗膜に $Al_2(SO_4)_3$ と CaO を添加した試験片では，ΔR_aが 0.2～0.5 μm であり表面の凹凸は小さく，腐食生成物が表面にほとんど析出していないと考えられる．

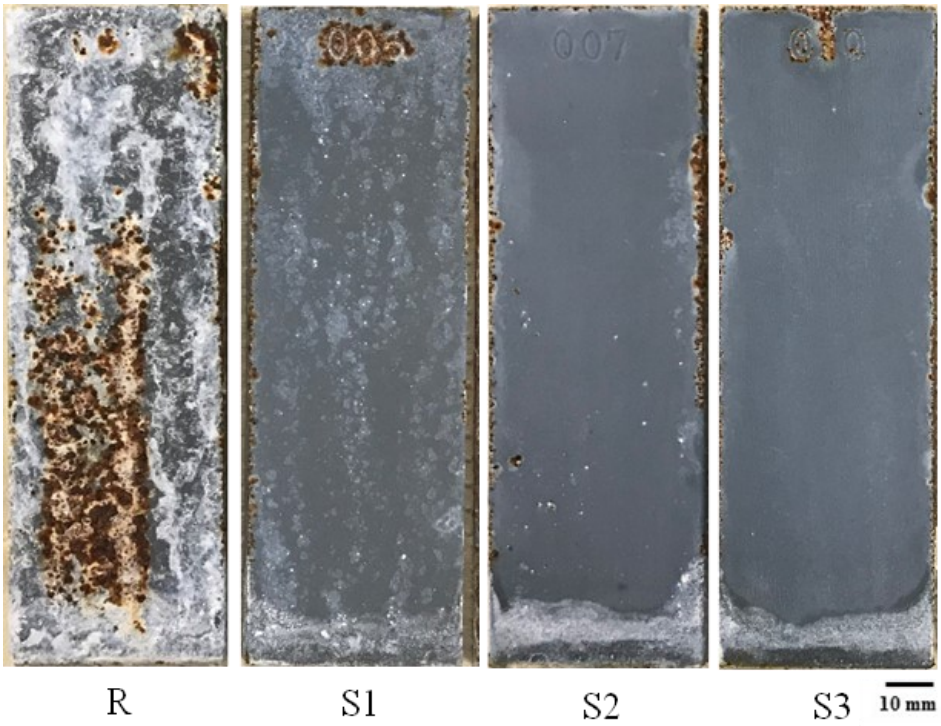


図 3-1 サイクル腐食試験実施後の試験片外観

3.3.2　電気化学挙動

腐食試験実施後の各試験片の分極曲線を図 3-2 に示す．R 試験片が約-530 mV と高い腐食電位 E_{corr} を示している．金属化合物を添加することで E_{corr} は低下し，S1 および S2 試験片では約-600 mV であり S3 試験片では最も低い約-720 mV を示した．

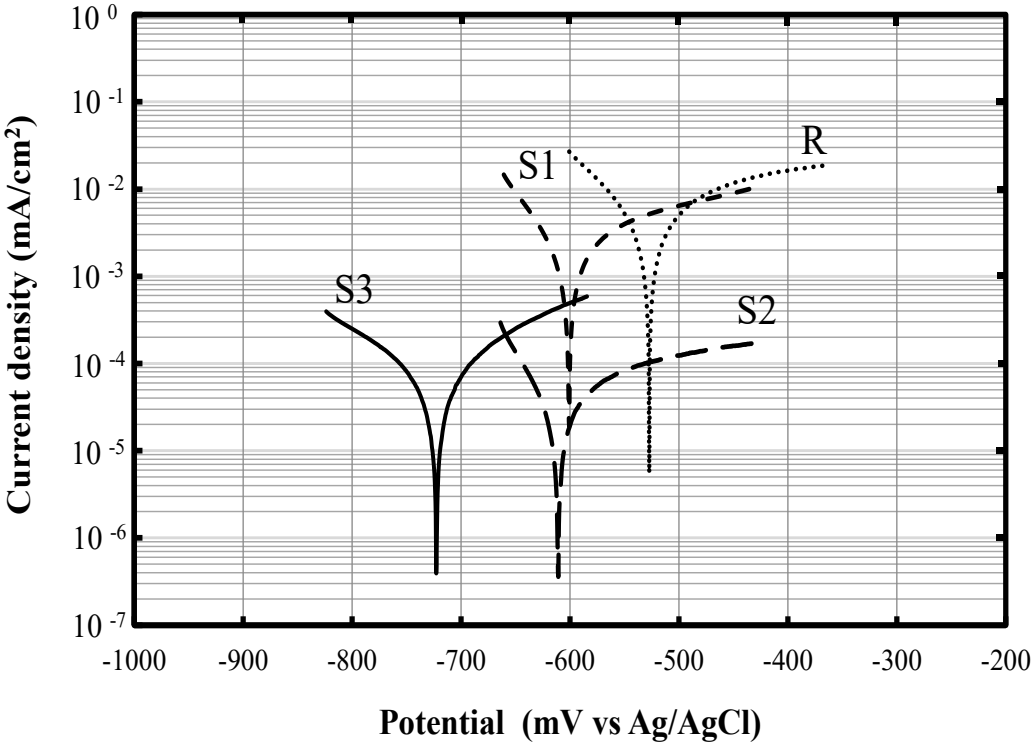


図 3-2 サイクル腐食試験実施後の各試験片の分極曲線

金属化合物の合計添加量 M_t が腐食電流密度 I_{corr} に及ぼす影響を図 3-3 に示す．M_t の増加に伴い I_{corr} が低下した．R 試験片では最も I_{corr} が大きく，赤さびの生成も見られたことから，表面に多く生成した白色の腐食生成物の防食性は低いと考えられる．金属化合物を添加することで白色の腐食生成物の生成は抑制され，防食的な腐食生成物が形成されたことが推測される．

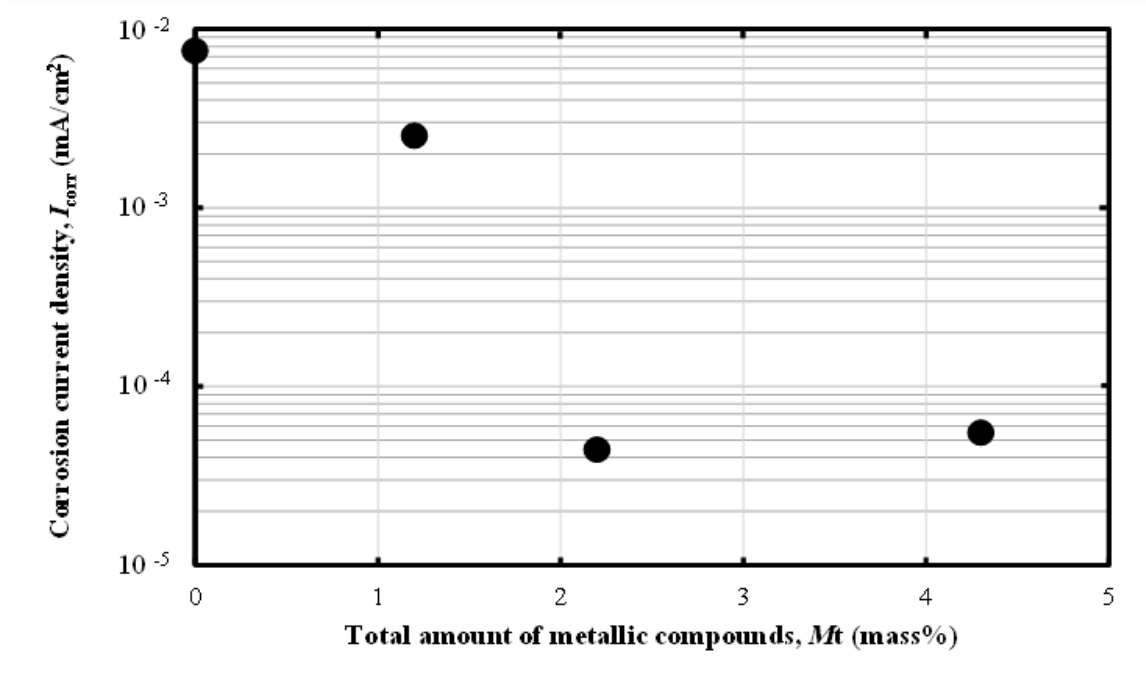


図 3-3 金属化合物添加量とサイクル腐食試験実施後の試験片から得られた腐食電流密度の相関

各試験片のカソード分極曲線を図 3-4 に示す．R 試験片と M_t が最も少ない S1

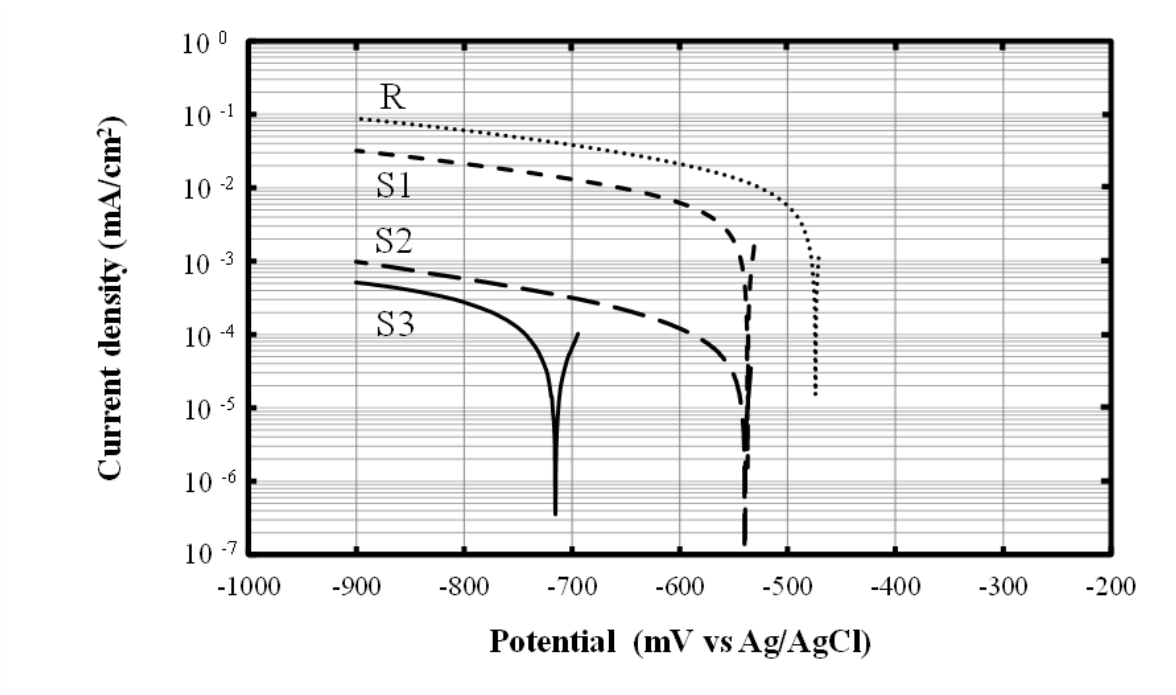


図 3-4 サイクル腐食試験実施後の各試験片のカソード分極曲線

試験片では，酸素拡散限界電流密度[17]に相当する 10～20 μA/cm^2 以上の電流密度が観測された．このことから，酸素の還元以外の反応が，カソード反応として生じていると考えられる．特に R 試験片では大きなカソード電流密度を示しており，鉄さびの還元が進行していると思われる．S2 および S3 試験片では極めて低いカソード電流密度が認められ，カソード反応が抑制されている．

各試験片のアノード分極曲線を図 3-5 に示す．R 試験片が最も高い電流密度を示し，金属化合物を添加すると電流密度が低下する傾向が認められる．R 試験片と S1 試験片には，鉄さびが生成していたことから，鉄の溶解がアノード反応として生じていると考えられる．S2 および S3 試験片では，アノード反応速度は非常に小さい．

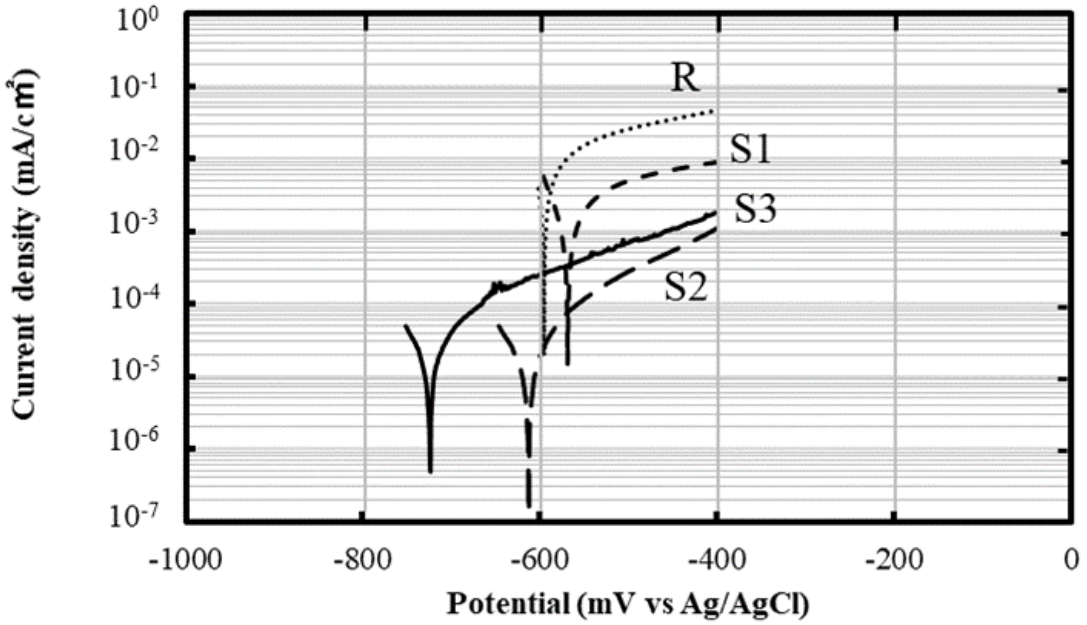


図 3-5 サイクル腐食試験実施後の各試験片のアノード分極曲線

3.3.3 塗膜断面の元素分布

腐食試験実施後の R および S3 試験片の断面 SEM 像と主要元素分布を図 3-6 に示す．それぞれの左図は低倍率で塗膜の厚さ方向全体を含んだ領域の元素分布を示

しており，右図は左図の赤く囲んだ箇所を高倍率で分析したものである．

R 試験片では，低倍率分析において Fe の最も明るい部分が供試材として用いた炭素鋼であり，その上に層状の鉄さびと考えられる Fe の分布が認められることから，金属化合物を添加しなかったジンクリッチペイント塗膜の防食性は低く，Fe が溶出し炭素鋼が腐食している．塗膜の表面においては，Zn と Cl の存在箇所が一致している．また，Cl が母材炭素鋼の表面まで到達し濃化している．高倍率分析では，粒子状の Zn と O の存在箇所が一致しており，金属 Zn 粒子が酸化していることがわかる．

$Al_2(SO_4)_3$ と CaO を最も多く塗膜に添加した S3 試験片では，低倍率分析において母材の炭素鋼以外に Fe の分布は認められず，Fe はほとんど溶出していなかったと考えられる．高倍率分析の結果を見ると，R 試験片の場合と対照的に，粒子状の Zn が認められる箇所では O が欠乏しており，Zn 粒子は金属状態を維持している部分が多いと考えられる．なお，Cl，Al，Ca，S は Zn 粒子が存在する箇所にはほとんど認められない．また，Zn 粒子が存在しない箇所にも濃度は低いものの Zn の分布が認められ，Al の分布と比較的良く一致している．O や Cl も主として Zn 粒子が存在しない箇所に分布していることから，Zn 粒子が存在しない箇所では O，Cl，Zn，Al，を含む化合物が生成していると推測できる．

さらに，Ca と S の分布が一致していることは興味深い．これらの分布は，いずれも粒子状ではなく，Ca と S を含む化合物が乾湿繰り返しを伴う腐食にともない塗膜中で新たに生成したと考えられる．なお，S1 および S2 試験片でも S3 試験片と同様の傾向が認められた．

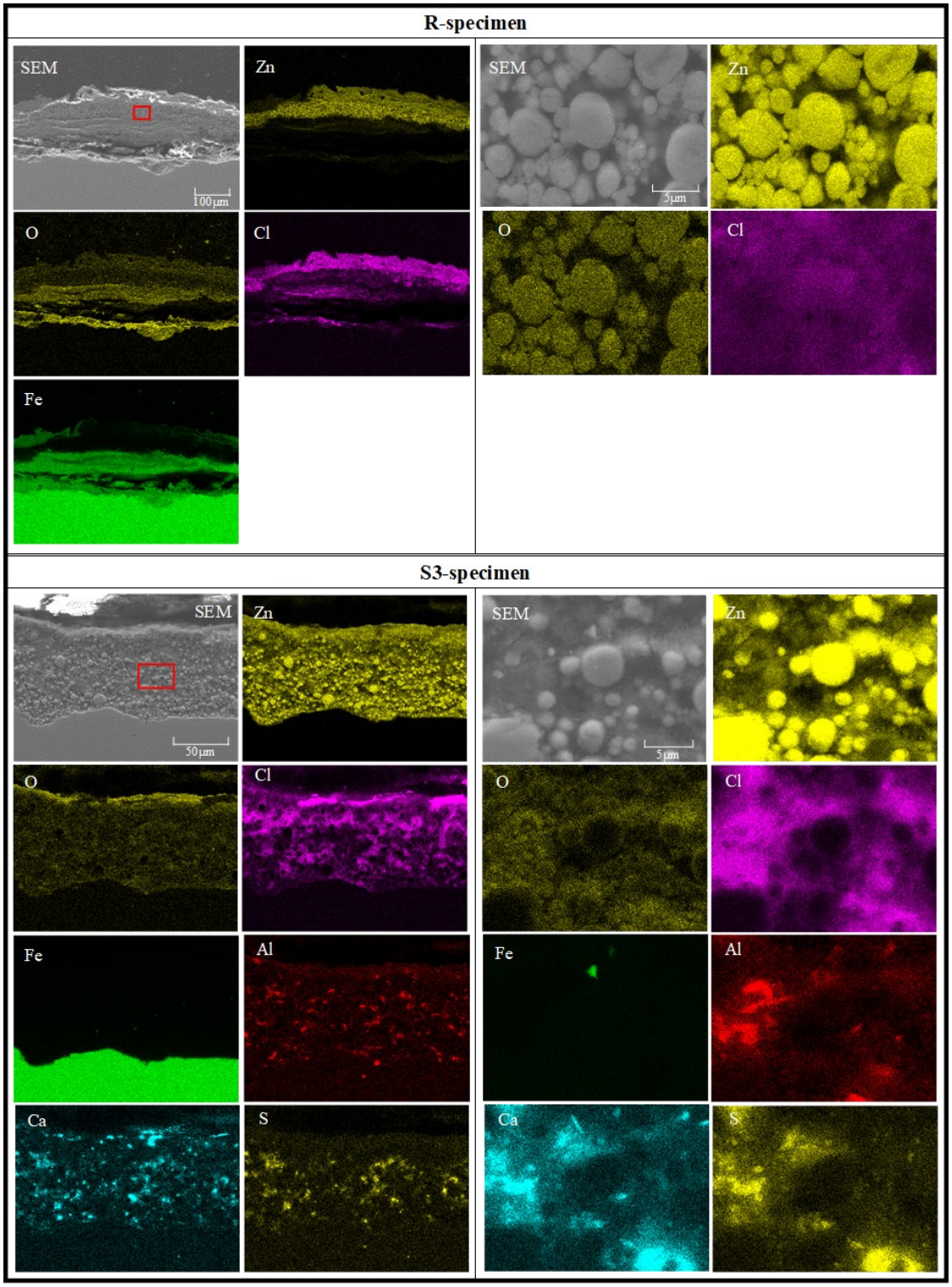


図 3-6 サイクル腐食試験実施後の R および S3 試験片の断面 SEM 像と主要元素分布.右枠は左枠の SEM 像にある赤枠部の SEM 像と主要元素分布

3.3.4　腐食生成物の構造

腐食試験実施後の試験片から採取した腐食生成物の粉末試料について測定したXRD スペクトルを図 3-7 に示す．ここでは，2θ=22.8°に見られる金属 Zn の(101)回折ピーク高さを同一にして各スペクトルを表示している．

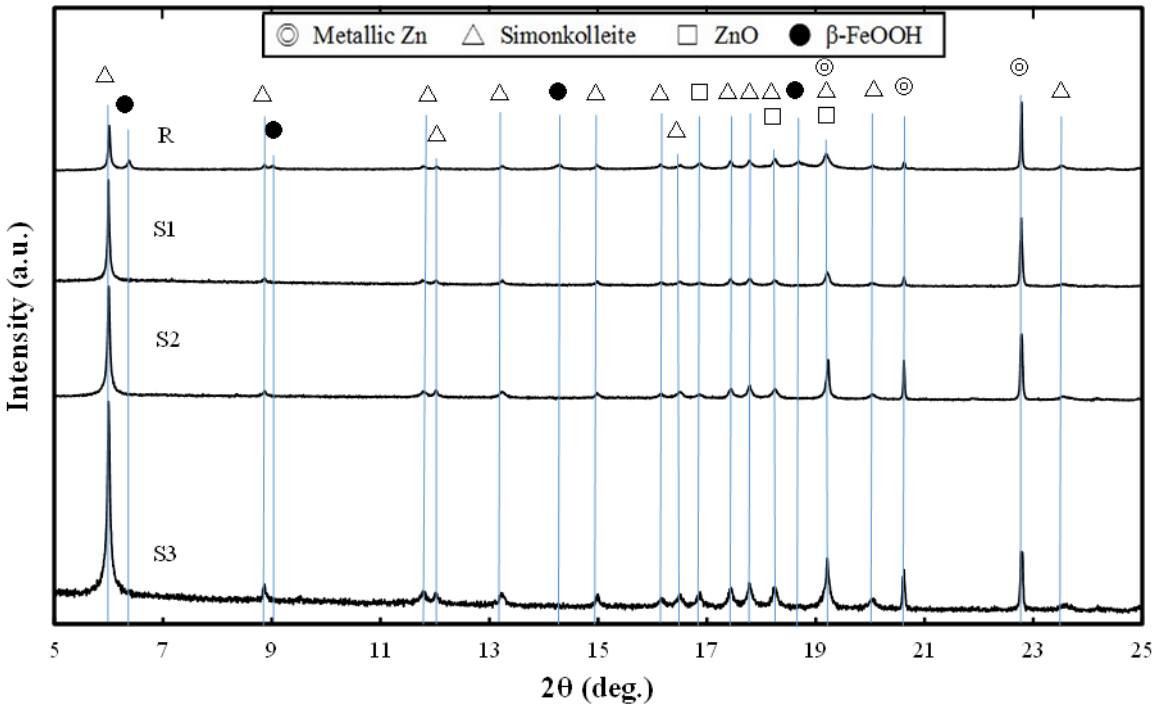


図 3-7 サイクル腐食試験実施後の各試験片の XRD スペクトル

金属化合物を添加していない R 試験片においては，鉄さびである β-FeOOH(Akaganeite)と $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$（Simonkolleite）が主として検出され，わずかに ZnO も認められた．また，金属 Zn も検出されており，塗膜中には金属 Zn がわずかに残存していると考えられる．金属化合物を添加した S1，S2 および S3 試験片においては，金属 Zn の他には Simonkolleite が主に検出された．

残存している金属 Zn の回折強度に対する Simonkolleite の回折強度を比較すると，M_t の増加に伴い Simonkolleite の回折が強くなっており，塗膜中の Simonkolleite 生成量が金属化合物の影響により増加している可能性がある．断面の元素分布にお

いて，R 試験片では主として塗膜の表面に Zn と Cl の分布が見られ，S3 試験片では塗膜の内部に Zn と Cl の分布が見られたことからも，Simonkolleite は R 試験片では塗膜外部に主として生成しているが，金属化合物が添加された試験片では塗膜内部に生成していると考えられる．

3.4　考察

3.4.1　腐食生成物の構造に及ぼす金属化合物の影響

腐食試験終了後の試験片外観から，金属化合物を添加しない場合に明確に認められた白色の腐食生成物および赤褐色の鉄さびは，金属化合物の合計添加量 M_t の増加に伴い減少し，最も多く金属化合物を添加した S3 試験片ではほとんど認められなくなった．このような外観変化は，金属化合物が腐食生成物の構造に大きな影響を与えていることを示唆する．

塗膜断面の主要な元素分布（図 3-6）から以下のことが議論された．金属化合物を添加しなかった R 試験片の塗膜中では，Zn と O の存在箇所が一致しており，金属 Zn 粒子のほとんどは酸化していると考えられる．また，塗膜表面においては，Zn, O, Cl が明確に認められ，表面に認められた白色生成物はこれらの元素を含む化合物であると考えられる．一方，Zn の腐食生成物が認められない箇所では主として Fe，O，Cl が存在しており，多量の鉄さびが生成していると言える．腐食環境から供給された Cl は塗膜内部に侵入し，母材の鋼表面において濃化している．

これらのことから，金属化合物を添加していないジンクリッチペイント塗膜中の金属 Zn 粒子の大部分は Zn^{2+}イオンとして塗膜外部に流出し，その一部は塗膜表面に残存して白色の腐食生成物を形成するとともに，塗膜内部では Zn の腐食生成物粒子を形成していると考えられる．XRD スペクトルを考慮すると，これらの腐食生成物は Simonkolleite である．一方，この Zn の腐食生成物粒子の存在しない箇所で

は O の存在が明確ではなく，Simonkolleite は塗膜表面と塗膜内部の Zn の腐食生成物粒子以外にはほとんど存在していないと考えられる．すなわち，塗膜内部では粒子状の Simonkolleite が生成しており，それらの Simonkolleite 粒子の存在箇所以外では腐食生成物がほとんど形成していないため，腐食環境から侵入した H_2O や Cl^-の透過が抑制されずに母材の鋼表面まで到達し，鋼の腐食と鉄さびの生成が進行したと考えられる．なお，生成した鉄さびは β-FeOOH の XRD ピークを示しているが，Cl^-が共存した環境において Cl^-を取り込むことで構造が安定化する [12] β-FeOOH が生成したことは容易に理解できる．

一方，金属化合物を添加した場合の Zn と O の分布は，金属化合物を添加しなかった場合と対照的であり，金属 Zn 粒子の存在箇所には O が認められない傾向が見られるため，金属 Zn 粒子のほとんどは金属状態を維持していると言える．また，金属 Zn 粒子の存在しない箇所に，O, Cl, Zn, Al が存在していることは注目すべき点である．すなわち，金属化合物を添加しない場合とは異なり，金属化合物を添加すると金属 Zn 粒子の存在しない箇所に Simonkolleite が生成しており，共存している Al はこの Simonkolleite に含有されていると考えられる．

金属化合物を添加した場合，Ca と S が金属 Zn 粒子の存在しない箇所において同一の分布を示していた．これは，CaO と H_2O が反応し生成した $Ca(OH)_2$ を起源とすると考えられる Ca^{2+}が，$Al_2(SO_4)_3$ が溶解して生成した SO_4^{2-}と反応し，難溶性の $CaSO_4$ を生成したことを示していると解釈できる．

以上のことを考慮すると，金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗膜中における腐食生成物の生成挙動は以下のように理解できる．まず，腐食試験において噴霧された NaCl 水溶液は，金属 Zn 粒子とエポキシ樹脂の界面や，ピンホールあるいは金属化合物が溶解して生成した空隙などを通じて塗膜中に侵入する．その際，塗膜に添加されている金属化合物の中で比較的溶解度が大きい $Al_2(SO_4)_3$ が NaCl 水

溶液中に優先的に溶解し，引き続き加水分解反応が進行する式(3-2)の反応により，

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2Al(OH)^{2+} + 2H^+ + 3SO_4^{2-} \quad (3\text{-}2)$$

水溶液の pH が低下する．例えば，常温で 0.1M の $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液の pH を測定したところ，2.9 を示した．Roetheli ら [18]は，pH が 4 以下になると Zn の腐食速度が急激に上昇することを示しており，Al^{3+}の加水分解反応により pH が低下すると金属 Zn 粒子の溶解が一時的に加速し，Zn^{2+}として溶出すると考えられる．溶出した Zn^{2+}は，共存している Cl^-および $Al(OH)^{2+}$とともに保護性を有する Al 含有 Simonkolleite を形成し，その後の金属 Zn の溶解を抑制したため，金属 Zn 粒子の大部分は金属状態を維持していると考えられる．なお，金属化合物の添加量が増加するにともない，XRD スペクトルの金属 Zn のピーク強度に対する Simonkolleite のピーク強度が増加することは，金属化合物の添加により塗膜中に Simonkolleite が多く生成したことを示していると理解できる．

一方，比較的溶解度の小さい CaO は pH の低下とともに溶解を開始し，Ca^{2+}が中和反応をともないながら SO_4^{2-}と反応することにより，難溶性の $CaSO_4$ を生成したと思われる．Simonkolleite の形成後には，塗膜中に残存している微細な空隙に $CaSO_4$ が析出したために，$CaSO_4$ の結晶成長は著しく抑制されたと考えられる．XRD スペクトルにおいて，$CaSO_4$ のピークが得られなかったことも，$CaSO_4$ が微細結晶から構成されていることを示している．

3.4.2　ジンクリッチペイントの防食性に及ぼす金属化合物の影響

ジンクリッチペイントに金属化合物を添加することで，腐食試験終了後の腐食電流密度 I_{corr} が低下することがわかった．金属化合物の合計添加量 M_t の増加ととも

にカソード電流密度およびアノード電流密度が 2 けた低下する傾向が見られており，金属化合物の添加により腐食反応速度が大きく低下した．これらのことは，腐食生成物の状態と密接に関連しているものと考えられる．

金属化合物を添加しなかった R 試験片の場合は，腐食試験終了後の I_{corr} が約 9 μA/cm^2 であり，中性環境中において O_2 の拡散速度に律速される無塗装炭素鋼のカソード反応速度である 10～20 μA/cm^2 と同程度であることを考慮すると，ジンクリッチペイントの防食効果は大きく低下している．このことは，上述したように，塗膜内部では粒子状の Simonkolleite が形成しているが Simonkolleite 粒子の存在しない箇所では腐食生成物がほとんど生成しておらず，腐食環境から侵入した H_2O, O_2, Cl^-の透過が塗膜中で抑制されず母材の鋼面に到達したため，カソード反応およびアノード反応が抑制されなかったことが主な原因であると考えられる．特に，-900 mV までカソード分極すると，100 μA/cm^2 程度のカソード電流密度が認められており，カソード反応としては O_2 の還元のみならず，腐食により生成した β-FeOOH の還元が重畳していると考えることが妥当である．また，分極曲線から得られた腐食電位 E_{corr} が約-530 mV であり，発錆した炭素鋼の腐食電位 [19]とほぼ同等の E_{corr} であることは, Zn が犠牲陽極として作用するガルバニック効果も得られていないことを示しており，金属 Zn 粒子のほとんどが Simonkolleite に変化したことを支持する結果である．

金属化合物を添加した場合，特に M_t=2.2 および 4.3 の S2 および S3 試験片では 0.1 μA/cm^2 未満の著しく低い I_{corr} を示した．すなわち，腐食速度は非常に低下しており，塗膜が高い防食性を示した．このことは，塗膜中の腐食生成物によるものと考えられる．すなわち，金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗膜中では，塗膜に添加した金属 Zn 粒子が金属状態を維持しており，金属 Zn 粒子以外の箇所には Al を含有した Simonkolleite が形成するとともに，難溶性の $CaSO_4$ が析出して残

存する微細な空隙を埋めることにより，塗膜が腐食環境を遮断する効果は著しく高まっていると考えられる．S3 試験片の塗膜断面の Cl の分布(図 3-6)を見ると，金属化合物を添加しなかった R 試験片の塗膜中で認められたような母材の鋼表面における濃化は認められず，むしろ鋼表面では Cl の存在が明確ではないことも，高い環境遮断性を裏付ける結果である．また，分極曲線から得られた E_{corr} は約-720 mV と低い値を示しており，Zn が犠牲陽極として作用しているものと思われる．

以上の議論から得られた主要な結論を表 3-2 にまとめて示す．腐食試験後の金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗膜の特徴として，(1)金属 Zn 粒子が金属状態を保っていること，(2) Al を含有した Simonkolleite が金属 Zn 粒子以外の箇所に形成したこと，(3) 難溶性の $CaSO_4$ が塗膜中に残存した微細な空隙を埋めていること，が指摘できる．これらのことにより，塗膜が高い環境遮断性を有しているとともに，金属 Zn のガルバニック効果も維持されており，腐食速度が著しく低下したと結論づけられる．

表 3-2 サイクル腐食試験実施後の R 試験片と S3 試験片の塗膜の構造および腐食特性

試験片	R	S3
亜鉛末	殆ど酸化	殆ど金属
Simonkolleite 存在位置/特徴	塗膜の表面/亜鉛末上	亜鉛末間/Al 含有
その他酸化物	大量の β-FeOOH	微細な $CaSO_4$
腐食速度	速い	非常に遅い
犠牲防食作用	なし	維持
塗膜の防食性	乏しい	非常に良好

3.5 結言

金属化合物含有ジンクリッチペイントを塗布した炭素鋼が，乾湿繰り返し腐食試験後に生成する腐食生成物の構造と防食性について調査した結果，以下のことが明らかとなった.

(1) 金属化合物を添加しない場合に表面に生成した保護性の低い白色生成物と鉄さびは，金属化合物の添加により認められなくなった.

(2) 金属化合物の添加にともない，腐食電位が低下するとともに，腐食電流密度が急激に低下した.

(3) 金属化合物を添加すると，金属 Zn 粉末によるガルバニック効果が維持される傾向が認められた.

(4) 金属化合物の添加により，Al を含有していると考えられる Simonkolleite と難溶性の $CaSO_4$ が生成し，塗膜の防食性を高めた.

参考文献

1) T. Miwa, A. Ishii, M. Watanabe and S. Oka, *Rust Prevention & Control*, Vol.63, No.11, pp.405-411 (2019).

2) H. Matsuda, R. Ota, A. Yasuda and A. Yasuda, *Rust Prevention & Control*, Vol.61, No.12, pp.462-469 (2017).

3) D. Persson, D. Thierry and N. LeBozec, *Corrosion Science*, Vol.53, No.2, pp.720-726 (2011).

4) P. Volovitch, T. N. Vu, C. Allély, A. Abdel Aal and K. Ogle, *Corrosion Science*, Vol.53, No.8, pp.2437-2445 (2011).

5) W. B. Chen, P. Chen, H.Y. Chen, J. Wu and Wen. T. Tsai, *Applied Surface Science*, Vo.187, No.1-2, pp.154-164 (2002).

6) G. Roventi, T. Bellezze, E. Barbaresi and R. Fratesi, *Materials and Corrosion*, Vol.64, No.11, pp.1007-1014 (2013).

7) N. S. Azmat, K. D. Ralston, B. C. Muddle and I. S. Cole, *Corrosion Science*, Vol.53, No. 4, pp.1604-1615 (2011).

8) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran, *Corrosion Science*, Vol.27, No.9, pp.905-926 (1987).

9) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Materials Transactions*, Vol. 61, No.3, pp.506-514 (2020).

10) S. Hayashida, M. Takahashi, H. Deguchi, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamasita and S. Fujimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.69, No.5, pp.148-153 (2020).

11) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, *Corrosion Science*, Vol.45, No.2, pp.381-394 (2003).

12) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, pp.283-299 (1994).

13) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.43, No.1, pp.26-32 (1994).

14) M. Yamashita, T. Misawa, S. J. Oh, R. Balasubramanian and D. C. Cook, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.49, No.2, pp.82-87 (2000).

15) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, *Corrosion science.* Vol.45, No.5, pp.1037-1049 (2003).

16) R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, (1996).

17) M. Stratmann and H. Streckel, *Corrosion Science*, Vol.30, No.6-7, pp.697-714 (1990).

18) B.Roetheli, G.Cox and W.Littreal, *Metals and Alloys*, Vol.3, pp.73-76 (1932).

19) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Corrosion*, Vol.76, No.4, pp.335-343 (2020).

第 4 章　塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食挙動

4.1　緒言

鉄鋼材料は工業上広く用いられている実用金属の多くを占めており,現代社会の基礎をなしている．我々の生活や経済活動に必要不可欠なエネルギーである電力を生み出す火力発電所においても多くの鉄鋼材料が用いられている．火力発電では化石燃料を燃焼するため硫黄化合物や塩化物を含む排ガスが生成する．環境負荷を軽減する目的で排ガス処理設備が設置されているが，設備内では塩化物を含む酸性ミストにさらされるため鉄鋼材料は著しく腐食する．腐食が進行すると腐食生成物である鉄さびが鋼材表面に生成する．一般に鉄さびの防食性は低く，鉄さび自身が還元されることでカソード反応が加速する [1,2]など鉄さびの存在により鋼材の耐食性はむしろ低下する場合が多い．しかしながら，鉄さびなどの腐食生成物の防食性を高めることができれば，鋼材の耐食性向上が期待できる．

著者は，金属化合物を添加した塗膜で被覆した鋼材の中性環境での腐食挙動を調査し，塗膜に $Al_2(SO_4)_3$ を添加した場合に鋼材の腐食過程でさびの構造が変化し，耐食性が向上することを報告した [1]．また，Kim らは，$Al_2(SO_4)_3$ をさび層に作用させることでさび層が改質されその防食性が向上することを報告している [3,4].すなわち，Al の硫酸塩がさび層の防食性を改善し，鋼材の耐食性に影響を与えることが確認されている．このような $Al_2(SO_4)_3$ の効果が硫酸ミスト環境にさらされる鋼材のさび層にも作用するなら，排ガス処理設備を構成する鋼材の耐食性を改善できる可能性がある．しかし，酸性環境において $Al_2(SO_4)_3$ が溶解し Al^{3+}が生成すると，その加水分解でさらに pH が低下して鋼材の腐食を加速するだけでなく，さび層の安定性を低下させることが予想される．そこで，塗膜に $Al_2(SO_4)_3$ とともに，pH 低下

を抑制する効果を有する金属化合物を添加することによって，鋼材の耐食性が高まると期待できる．さらに，硫酸ミストが飛来する環境にて，添加する金属化合物が SO_4^{2-} との反応で難溶性の塩を生成すれば，腐食生成物による環境遮断機能が向上し，鋼材の耐食性がさらに向上すると期待できる．このような機能を有する金属化合物としては，Ca や Ba などのアルカリ土類金属の化合物が挙げられる．そこで，本研究では， $Al_2(SO_4)_3$ とともに，その水溶液が塩基性を示す CaO および BaO を含有する樹脂で被覆した炭素鋼について，塩化物を含む硫酸ミスト環境における腐食挙動を調査した．

4.2 実験方法

4.2.1　試験片

冷間圧延鋼板である SPCC の磨き鋼板（30 mm×50 mm×2 mm）を供試材とした．この化学組成を表 4-1 に示す．金属化合物として $Al_2(SO_4)_3$ および CaO，BaO を添加した樹脂で供試材を被覆した試験片を作製した．塗膜中の金属化合物の添加量を表 4-2 に示す．なお，被覆材にはブチラール樹脂を用い，乾燥膜厚を 150 μm とした．ブチラール樹脂には金属化合物粉末を保持することのみを期待し，架橋反応を伴わずに膜を形成するのでエポキシ樹脂などと比較して水分を透過しやすいので，

表 4-1 炭素鋼の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.05	0.01	0.26	0.017	0.010	bal.

表 4-2 塗膜中の金属化合物の添加量 (mass%)

	Ca-specimen	Ba-specimen
$Al_2(SO_4)_3$	14.8	14.8
CaO	14.2	4.3
BaO	1.4	11.4

塗膜による腐食環境遮断性は低いと考えられる．CaO を比較的多く添加した試験片を Ca-specimen，BaO を多く添加した試験片を Ba-specimen とした．なお，着色顔料として Fe_3O_4 と Fe_2O_3 が少量添加されている．また，比較のための試験片として，被覆していない CS-specimen を用いた．

4.2.2 腐食試験

温度 50 ℃，相対湿度 70 %の条件に保持した恒温恒湿槽内で試験片を水平に静置し，1 wt% NaCl を含有する pH3 の H_2SO_4 水溶液約 2 mL を 30 mm×50 mm の試験片表面に対して 1 日 3 回垂直に噴霧することで排ガス処理設備の環境を模擬する腐食試験とした．この腐食試験を 1,000 時間実施し，この間合計 90 回噴霧した．

腐食試験後に試験片を取り出してイオン交換水で洗浄し，1 日乾燥させた後に，外観をデジタルカメラで撮影した．腐食減量を評価するため，トルエンとイソプロピルアルコール，n-ブタノールを 3：2：5 の質量割合で混合したシンナーに試験後の試験片を浸漬することで残存した樹脂分を除去した後に，除錆剤（サンカイ化成㈱製サンカイ H.R.C）を用いて腐食生成物を除去した．腐食試験前後の供試材の重量変化から腐食減量を算出し，試験片の耐食性を評価した．

4.2.3　電気化学測定

1,000 時間腐食試験に供した試験片の電気化学特性を評価した．試験片を 15 mm×35 mm に切断し，表面の一部と側面および裏面を変性エポキシ樹脂塗料にて被覆し，表面の 15 mm×20 mm を評価対象部とした．

電気化学測定には，ポテンショスタット（北斗電工㈱製，HZ-5000）を用いた．電解質には腐食試験で用いた 1 wt%NaCl を含有する pH3 の H_2SO_4 を，参照電極には Ag/AgCl（3.3 mol/l KCl 水溶液）を用い，25 ℃の大気開放条件にて測定した.自然電位を 3 時間測定した後に，自然電位から±120 mV の範囲を電位掃引速度 0.5 mV/s で動電位分極した．測定された電流値を評価対象部の面積で除することで電流密度を算出した．

4.2.4　断面分析

腐食試験後に形成した試験片表面の腐食生成物層の断面観察および断面の元素分析を実施した．腐食生成物層に損傷を与えないように回転砥石にて各試験片を切断し，電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（Zeiss 社製 Ultra 55）を用いて加速電圧 30 kV にて断面を観察するとともに，エネルギー分散型 X 線分析装置（アメテック㈱製 Genesis APEXs）により主要元素分布を調査した．

4.2.5　腐食生成物の構造解析

腐食試験後に試験片に生成した腐食生成物の構造を評価するため，粉末 X 線回折(XRD)を実施した．金属カチオンを含む腐食生成物は微細な結晶から構成されている場合が多い[5)-8)]ため，測定には高輝度放射光を用いた．

試験片から腐食生成物を採取した後，乳棒・乳鉢により粉末化した試料を用い SPring-8 の BL16XU にて XRD 測定を実施した．蛍光 X 線によるバックグラウンド

上昇を抑制するため, X 線エネルギーとして 15 keV(波長 0.827 Å)を選択した. Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化した X 線を入射角 2.0°で入射し, 2θ スキャン方式により 5°～25°の範囲を測定した．4 象限スリットにより入射ビームサイズを 0.1(高さ)×1.0(幅) mm^2 にした．また，0.1(高さ)×1.5(幅) mm^2 および 0.2(高さ)×2.0(幅) mm^2 の二つのスリットを組み合わせて受光スリットとした．また，一部の試験片については，腐食生成物層の断面内の結晶相の分布を評価するために，入射ビームサイズを 0.1(高さ)×0.05(幅) mm^2 に絞り, 母材と腐食生成物層の界面に平行に入射し，断面 XRD 測定を行った．この測定では，腐食生成物層と母材との界面から入射ビームの中心位置までの距離 Δd を 5 μm ピッチで移動させながら異なる Δd における測定を行った.

4.3 実験結果

4.3.1　腐食にともなう外観変化および耐食性

腐食試験に 1,000 時間供した後の試験片外観を図 4-1 に示す．無被覆の試験片である CS-specimen では激しい腐食が進行しており，赤褐色や黒色の鉄さびが認められる．一方，金属化合物を添加した樹脂で被覆した試験片では Ca-specimen の表面がわずかに赤く変化していたものの顕著な鉄さびの生成は認められなかった.

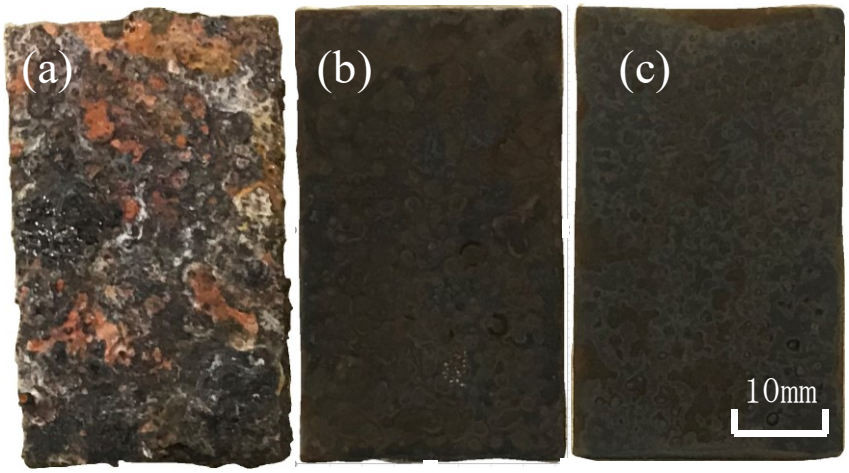


図 4-1 硫酸ミスト試験実施後の試験片外観

(a) CS-specimen (b) Ca-specimen (c) Ba-specimen.

腐食減量の経時変化を図 4-2 に示す．いずれの試験片においても試験時間の経過とともに腐食減量が大きくなる傾向は見られたが，金属化合物を添加した樹脂で被覆した試験片では CS-specimen と比較すると腐食減量が著しく低い．Ca-specimen と比べると BaO が多く添加されている Ba-specimen の腐食減量が小さくなっており，その耐食性が高いことがわかる．

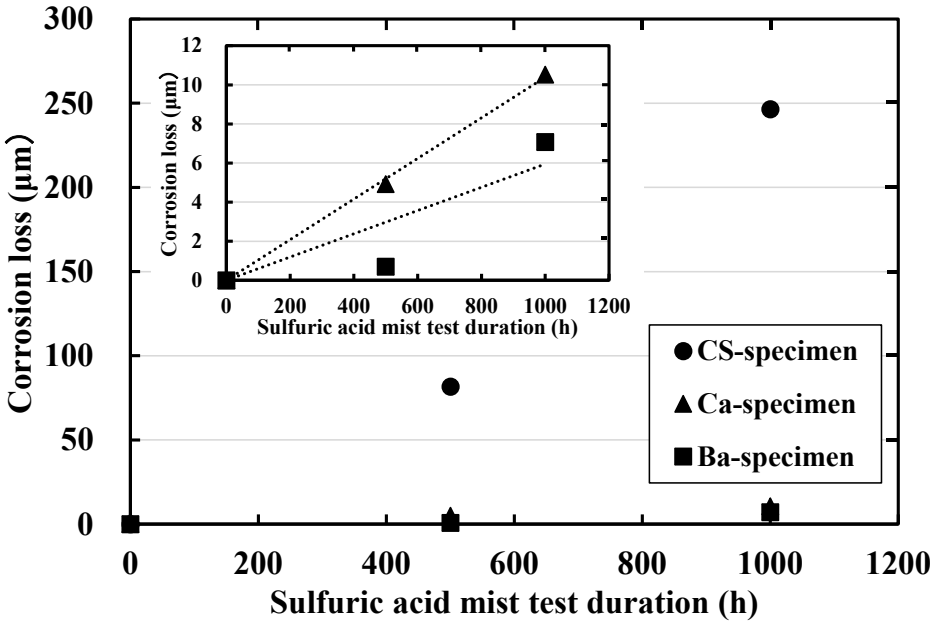


図 4-2 腐食減量の経時変化 矩形は縦軸の拡大図

4.3.2　電気化学挙動

腐食試験に 1,000 時間供した後の試験片の分極曲線を図 4-3 に示す．いずれの試験片もカソード電流密度に大きな差は見られなかった．中性環境において発錆炭素鋼を-120 mV カソード分極すると，さびの還元および酸素の還元によると考えられる約 0.1～0.2 mA/cm^2 のカソード電流密度が認められるが [1,4]，CS-specimen はさらに大きなカソード電流密度を示した．pH3 の酸性環境であることを考慮すると，カソード反応として H^+の還元反応が重畳していると思われる．また，顕著な鉄さびの生成が見られなかった Ca-specimen と Ba-specimen のカソード電流密度が CS-specimen と大きな差を示さなかったことから，カソード反応としては H^+の還元反応が支配的であると思われる．一方，アノード電流密度には試験片による差が見られ，CS-specimen が最も高い電流密度を示した．金属化合物を添加した樹脂で被覆した試験片ではアノード電流密度が低下した．BaO を多く添加した Ba-specimen は CaO を多く添加した Ca-specimen よりも低いアノード電流密度を示しており，腐食減量に見られた傾向とよく一致する．

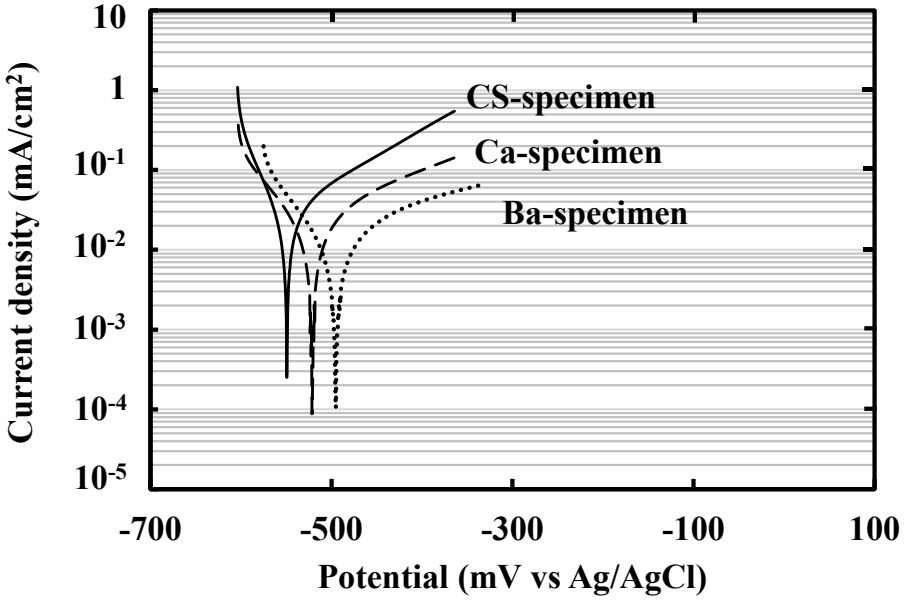


図 4-3 硫酸ミスト試験実施後の分極曲線

4.3.3　断面の元素分布

腐食試験実施後の CS-specimen の断面 SEM 像と元素分布を図 4-4 に示す．Fe の最も明るい部分が母材の炭素鋼であり，その上に層状の鉄さびと考えられる Fe の分布が認められ，Fe が溶出し厚いさび層が形成しており炭素鋼が著しく腐食している様子が確認できる．また，Cl が母材炭素鋼の表面まで到達し濃化している．S は全体に分布しているようであるが，濃度は比較的低い．

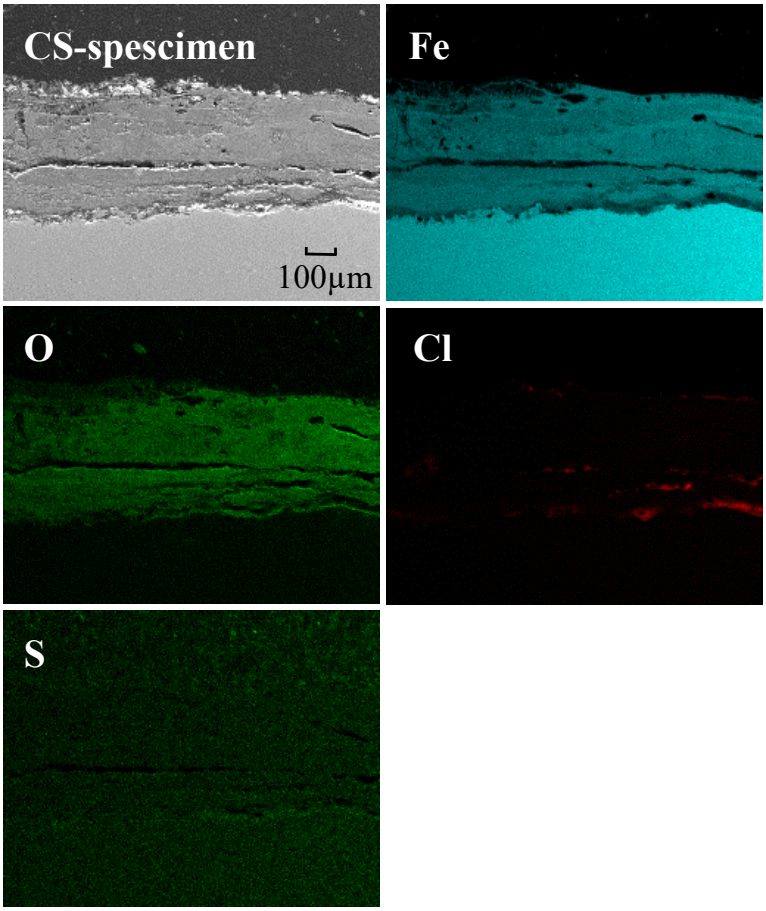


図 4-4 硫酸ミスト試験実施後の CS-specimen の断面 SEM 像と元素分布

腐食試験実施後の Ca-specimen および Ba-specimen の断面 SEM 像と元素分布を図 4-5 に示す．左図は塗膜全体を含んだ領域の低倍率分析結果であり，右図は左図の赤く囲んだ箇所を高倍率で分析した結果である．Ca-specimen では，低倍率分析にお

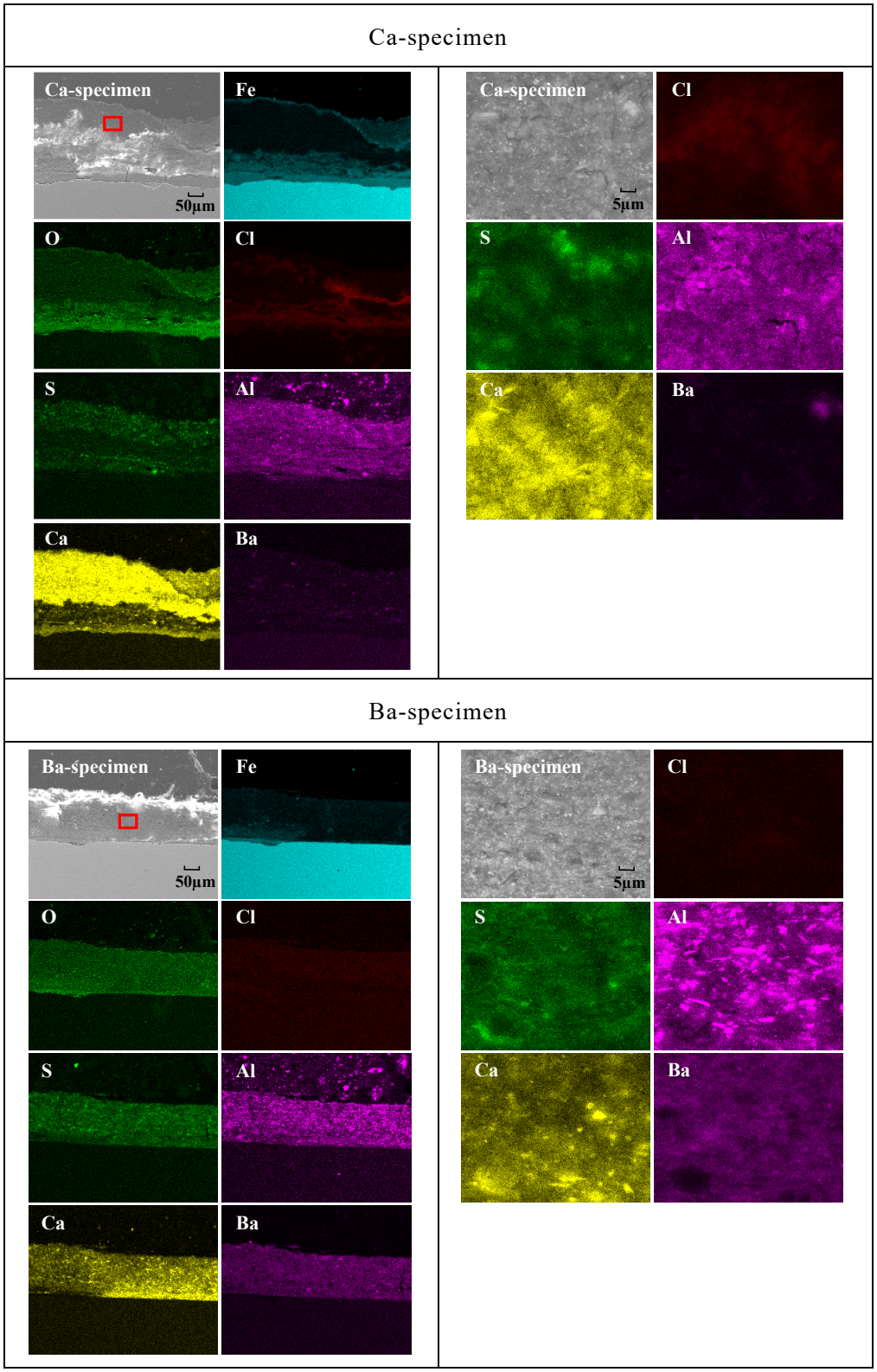


図 4-5 硫酸ミスト試験実施後の Ca-specimen と Ba-specimen の断面 SEM 像と元素分布．右枠は左枠の SEM 像にある赤枠部の SEM 像と元素分布

いて母材表面付近に Fe と O の分布が認められ，薄いさび層が形成していると思われる．形成したさび層はその特徴から内層と外層に分類でき，内層は母材に密着した緻密な層を形成している．塗膜表面付近にも Fe と O が分布しており，Fe イオンが一部外部へ流出していると考えられる．Cl は塗膜表面付近とさび層の外層に濃化しているが，さび層の内層へは侵入していない．Fe がほとんど認められない箇所とさび層の内層に Ca が濃化している．一方，高倍率分析の結果を見ると，Al と S の分布が異なっていることから，塗膜内に添加した $Al_2(SO_4)_3$ は腐食過程で溶解したと考えられる．S の濃化箇所は Ca や Ba と良く一致している．

低倍率分析では，Ba-specimen の母材炭素鋼表面付近での Fe の分布はわずかであり，鉄さびはほとんど生成していない．一方，Al と Ba，Ca は母材炭素鋼表面付近を含めて塗膜全体に分布しているが，Cl はほとんど塗膜内に侵入していない．高倍率分析では，Ca-specimen と同様に Al と S の分布が異なっており，$Al_2(SO_4)_3$ は Ba-specimen でも腐食過程で溶解したと考えられる．S の分布は Ca，Ba と良く一致している．

4.3.4　腐食生成物の構造

腐食試験実施後の試験片から採取した腐食生成物を粉末とした試料の XRD スペクトルを図 4-6 に示す．ここでは，2θ=18.8°に見られる Fe_3O_4 の(311)回折ピークで強度を規格化している．CS-specimen では，鉄さびの Fe_3O_4，α-FeOOH，β-FeOOH，γ-FeOOH が認められ，特に Fe_3O_4 が強いピークを示した．一方，Ca-specimen では，鉄さびとして Fe_3O_4 の他に β-FeOOH と Fe_2O_3 が検出された．後述の Ba-specimen でも同様であるが，着色顔料として塗膜中に添加されている Fe_3O_4 と Fe_2O_3 も含まれていると考えられる．その他に $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，$CaCO_3$ および $BaSO_4$ が検出されている．さらに Ba-specimen では $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $BaSO_4$ が主に検出されており，Ca-

specimen と比較すると，$BaSO_4$ の回折ピークが明確に認められる．

塗膜の断面分析では，Ca-specimen と Ba-specimen で S と Ca および S と Ba の分布がそれぞれ良く一致していたが，腐食過程で $CaSO_4$・$2H_2O$ と $BaSO_4$ が生成したことによると考えられる．

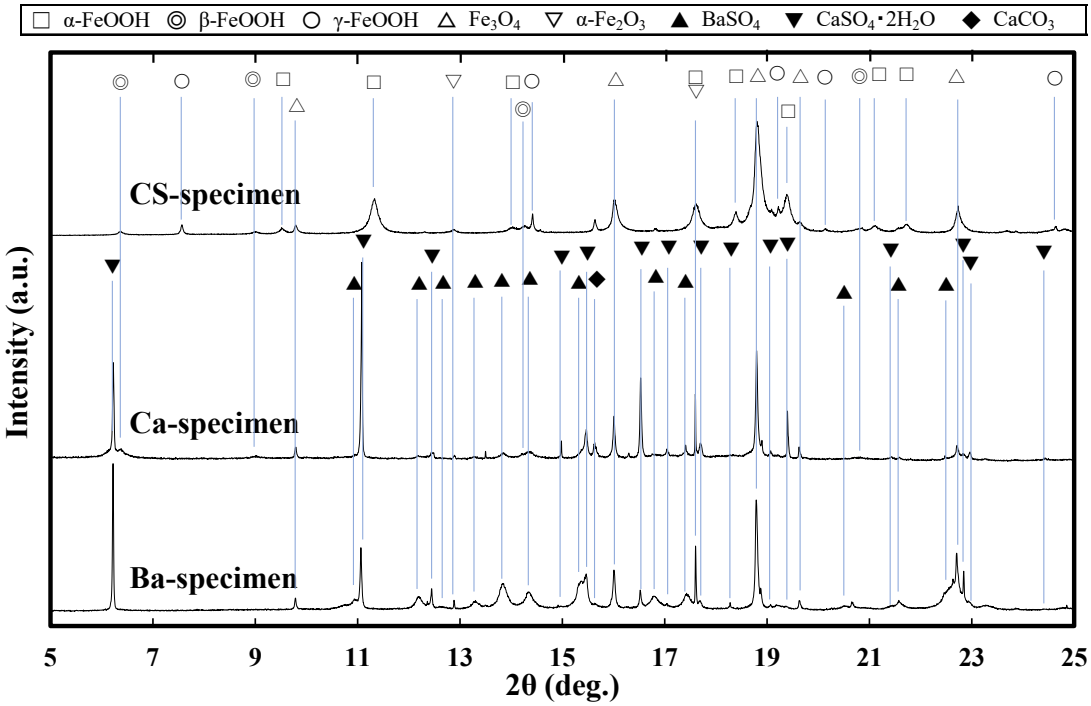


図 4-6 硫酸ミスト試験実施後の試験片から採取した腐食生成物を粉末とした試料の XRD スペクトル

4.4 考察

4.4.1 腐食生成物の構造に及ぼす金属化合物の影響

無被覆の CS-specimen には，1,000 時間の腐食試験後に厚い腐食生成物が生成した．XRD の結果から，これらの主成分は Fe^{2+} と Fe^{3+} を含む混合原子価化合物の Fe_3O_4 であり，中性大気環境で主成分となる Fe^{3+} のみを含む FeOOH は少ない．Fe^{2+} の酸化反応速度は式（4-1）で表されると報告されている [9,10]．酸化反応速度が大きい場合は 3 価の FeOOH が，小さい場合は 2 価と 3 価の Fe イオンが共存した Fe_3O_4 が生成しやすいと指摘されている [2]．

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]p_{O_2}[OH^-]^2 \qquad (4\text{-}1)$$

本研究では, pH3 の H_2SO_4 を噴霧しているため, OH^-濃度は小さいと考えられる. また, 試験片は温度 50 ℃, 相対湿度 70 %の湿潤環境に水平に静置されているため, 常に厚い液膜で覆われている．したがって，試験片表面は，O_2 の供給が遅い腐食環境にあると考えられる．これらのことから，Fe^{2+}の酸化が抑制され，主に Fe_3O_4 が無被覆の炭素鋼に生成したと考えられる.

腐食試験後の断面分析の結果から，CaO が多く添加された Ca-specimen では，塗膜下で炭素鋼の腐食が進行し，母材との界面付近にさび層が形成している．さび層は，母材に密着していると考えられる均一で緻密な内層と，その上部に不連続に分布する外層とで構成されている．内層には Ca が濃化しており，Ca を含有したさび層が形成していると考えられる.

この Ca を含有した内層は，腐食環境から供給される Cl の侵入を抑制する防食機能を示していると考えられるため，その構造を知ることは重要である．そこで，図 4-5 に示した Ca-specimen の腐食生成物層について, 入射ビーム幅を 0.05 mm に絞った断面 XRD 測定を行った結果を図 4-7 に示す. 母材との界面近傍の Δd が 0～80 μm の内層に相当する範囲で測定した XRD パターンから，さび層内層は主として β-FeOOH で構成されていることがわかる．β-FeOOH は，トンネル状構造を有し，その中心に Cl^-が存在すると安定化する [11]．本研究では，腐食試験中に NaCl を含有する H_2SO_4 を噴霧しているので Cl^-が供給されており，β-FeOOH が生成したと考えられる．β-FeOOH は必ずしも防食的に作用するオキシ水酸化鉄ではない [12] ので，内層の防食性を十分に説明できない．図 4-7 で，内層に相当する Δd =0～80 μm の位置では，Fe の酸化物以外に 15.7 °付近に $CaCO_3$ のピークが存在していることがわか

る．注目すべきは，内層にのみ $CaCO_3$ が認められることである．

$CaCO_3$ は大気から供給された CO_2 が水に溶解し生成した CO_3^{2-} と CaO から生成した Ca^{2+} との反応により生成したと考えられるが，$CaCO_3$ がさび層内層にのみ認めら

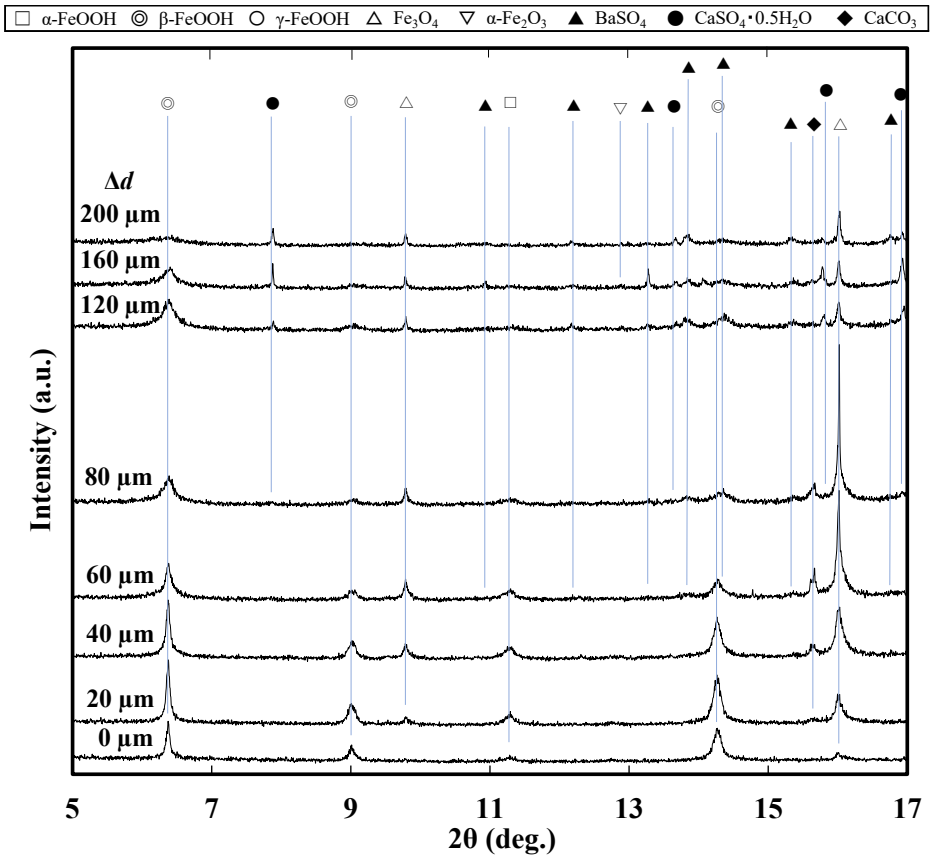


図 4-7 硫酸ミスト試験実施後の Ca-specimen の断面 XRD スペクトル．Δ*d* は母材からの距離

れたことは以下のように解釈できる．式(4-2)に示すように水に吸収された CO_2 は，酸性環境では式（4-3）のように解離するが，中性環境では式（4-4）に示す解離により CO_3^{2-} が生成する [13]．塗膜中では上部からの H_2SO_4 の噴霧と $Al_2(SO_4)_3$ の溶解にともなう加水分解反応により pH が低下 [14]すると考えられる．一方，母材に接するさび層の内層には Al や S が濃化していない（図 4-5）ので，さび層内は中性に近い環境にあると考えられ，さらに CO_3^{2-} が存在するために $CaCO_3$ がさび層の内層にのみ生成したと考えられる．

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (4\text{-}2)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (4\text{-}3)$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (4\text{-}4)$$

Ca-specimen に生成した腐食生成物の粉末 XRD ではその他の成分として $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $BaSO_4$ が検出された．断面の元素分布にて，S の濃化箇所が Ca や Ba と一致しているので，S は $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $BaSO_4$ に由来すると考えられる．すなわち，SO_4^{2-} と塗膜に添加した CaO および BaO が反応し，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ および $BaSO_4$ が生成したと思われる．この反応に関与する SO_4^{2-} の起源として，噴霧液である H_2SO_4 と塗膜に添加した $Al_2(SO_4)_3$ が考えられる．ここで，噴霧した H_2SO_4 濃度は 5.0×10^{-4} mol/L で，試験期間中の合計噴霧量が約 180 mL であったことから試験片表面に供給された噴霧液由来の SO_4^{2-} は多くとも約 9.0×10^{-5} mol である．一方，塗膜中に添加された $Al_2(SO_4)_3$ が溶解して供給される SO_4^{2-} 量をその添加量と乾燥膜厚から算出すると 1.2×10^{-3} mol であり，噴霧液由来の場合より一けた大きい．従って，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ および $BaSO_4$ は主に $Al_2(SO_4)_3$ 由来の SO_4^{2-} との反応で形成したと思われる．なお，$Al_2(SO_4)_3$ の溶解にともなう加水分解反応により pH が低下する [14]ことを考慮すると，$Al_2(SO_4)_3$ が共存することにより CaO および BaO の溶解が促進され，Ca^{2+} と Ba^{2+} の供給も加速されると思われる．すなわち，$Al_2(SO_4)_3$ の添加は SO_4^{2-} を供給するのみならず，pH を低下させることで $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ および $BaSO_4$ の生成を促進したと推測できる．

ところで，図 4-7 にて Δd が 120 μm 以上の領域では，$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ と $BaSO_4$ の回折ピークが見られたが，このことは S と Ca の同一箇所における濃化が塗膜の上層部で見られたこととよく一致する．なお，図 4-6 に示した粉末試料の XRD パタ

ーンでは $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が認められたが図 4-7 の断面 XRD にて $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ のピークが得られたのは，断面 XRD 測定の前に実施した元素分析の際に SEM 内の真空環境において脱水が生じたためであると推測され，本質的には $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の存在を示しているものと思われる．

BaO が多く添加された Ba-specimen では粉末 XRD パターンにおいて $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とともに $BaSO_4$ がより明確に認められた．図 4-5 に示す Ba の低倍率分析結果では，母材炭素鋼表面付近まで Ba が分布しており，$BaSO_4$ は母材表面直上にも生成していると考えられる．一方，Ca-specimen に見られたようなさび層は Ba-specimen ではほとんど認められなかったので，$BaSO_4$ の生成は Ba-specimen の高い耐食性と関連するものと考えられる．

4.4.2 炭素鋼の耐食性に及ぼす金属化合物の影響

金属化合物を添加した樹脂を被覆することで，腐食減量は大きく低下した．特に，BaO を多く添加した場合に高い耐食性が認められた．また，図 4-3 に示したように，金属化合物添加により，アノード電流密度が低減した．通常，バルク水溶液中での Fe のアノード溶解反応の Tafel スロープは 40 mV 程度であるが，Bockris-Reddy メカニズムでは Tafel スロープが 40 mV の場合に次の反応過程により Fe の溶解が進行する [15]．

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_{ads} \quad (4\text{-}5)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \rightarrow Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \quad (4\text{-}6)$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \rightarrow (FeOH)_{ads} + e^- \quad (4\text{-}7)$$

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^- \quad (4\text{-}8)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightarrow H_2O + Fe^{2+}{}_{aq} \quad (4\text{-}9)$$

ここで，式（4-8）の反応が律速段階とされている．図 4-3 に示したアノード分極曲線より各試験片の Tafel スロープを算出すると，CS-specimen では約 150 mV であった．この値は上述の 40 mV にくらべて大きいが，その理由の一つは液膜下で炭素鋼表面に厚いさび層が形成し式（4-8）の反応が抑制されたためであると推測される．大きな Tafel スロープは，液膜下でさび層が形成した場合 [16]など，これまでに報告された例がある．一方，Ca-specimen および Ba-specimen の Tafel スロープはそれぞれ約 210 mV および約 260 mV であった．すなわち，金属化合物を含む樹脂で被覆した Ca-specimen および Ba-specimen では無被覆の CS-specimen に比べて大きな Tafel スロープを示しており，特に Ba-specimen では約 260 mV もの大きな値を示している．

金属化合物を含む樹脂で被覆した炭素鋼表面に近接した位置には, Ca-specimen では $CaCO_3$ を含有するさびの内層が生成しており，Ba-specimen では $BaSO_4$ が認められた．$CaCO_3$ は母材に接する内層に存在しており，本研究における腐食試験時間内では，前述のようにさびの内層の環境が中性に近いと考えられるため，中性環境における $CaCO_3$ の溶解度が 10^{-3} g/100gH_2O 程度であることから, 難溶性の $CaCO_3$ を含有する緻密なさびの内層が Fe の溶解反応を低下させる効果を有していたと思われる．しかしながら，pH 3 の H_2SO_4 の噴霧がさらに継続し，内層の pH が低下した場合には，$CaCO_3$ の溶解度が上昇するため，$CaCO_3$ を含有するさびの内層の防食性は低下する可能性がある．一方，Ba-specimen では母材に接する位置で $BaSO_4$ が認められた．$BaSO_4$ の溶解度は中性環境で 10^{-4} g/100gH_2O 程度であるが，pH が 3 以下に低下しても溶解度は大きく上昇しない．つまり，Ba-specimen の最も高い耐食性は $BaSO_4$ の生成によるものであると考えられるが，その防食効果は pH がさらに低い環境においても維持される可能性が指摘できる．

4.5　結言

塩化物を含む硫酸ミスト環境において，金属化合物を含有した樹脂で被覆した炭素鋼の腐食挙動を調査したところ以下のことが明らかとなった．

(1) 金属化合物含有樹脂で被覆することで炭素鋼の耐食性が向上した．

(2) 樹脂への CaO 添加により $CaSO_4$ および $CaCO_3$ が生成した．$CaCO_3$ は形成したさび層に含有され，さび層の防食性を高めたと考えられる．

(3) 樹脂への BaO 添加により $BaSO_4$ が生成し，炭素鋼の耐食性が向上した．

(4) 金属化合物含有樹脂で被覆することで炭素鋼のアノード反応速度が低下した．

参考文献

1) M. Takahashi, Y. Hayashi, A. Kimura, K. Hanaki, M. Yamashita, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.69, No.11, pp.797-803 (2020).

2) S. Hayashida, M. Takahashi, H. Deguchi, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamasita and S. Fujimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.69, No.5, pp.148-153 (2020).

3) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Materials Transactions*, Vol. 61, No.3, pp.506-514 (2020).

4) K. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, *Corrosion*, Vol.76, No.4, pp.335-343 (2020).

5) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, pp.283-299 (1994).

6) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.43, No.1, pp.26-32 (1994).

7) M. Yamashita, T. Misawa, S. J. Oh, R. Balasubramanian and D. C. Cook, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.49, No.2, pp.82-87 (2000).

8) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, *Corrosion science.* Vol.45, No.5, pp.1037-1049 (2003).

9) H. Tamura, *Corrosion science*, Vol.50, No.7, pp.1872-1883 (2008).

10) F. Hine and M. Yasuda, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 23, pp.654-659

(1974).

11) R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, p.18 (1996).

12) S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki and M. Yamashita, *Corrosion Science*, Vol.49, No.3, pp.1131-1142 (2007).

13) H. Imura and T. Hinoue, *Basics of Analytical Chemistry*, KAGAKUDOJIN, p.156(2015).

14) M. Takahashi, H. Deguchi, Y. Hayashi, A. Kimura, K. Hanaki, H. Tsuchiya, M. Yamashita and Shinji Fujimoto, *Materials and corrosio*n, Vo.72, No.11, pp.1787-1795 (2021).

15) K. Sugimoto, *Electron Transfer Chemistry of Materials*, The Japan Institute of Metals, p.124 (2003).

16) M. Yamashita, H. Nagano and R.A. Oriani, *Corrosion Science*, Vol.40, No.9, pp.1447-1453 (1998).

第 5 章　総括

本研究では，金属化合物が塗料の防食性に与える影響を解明することで，腐食反応を防食に利用できる新たな思想の塗料の可能性について検討した．第 2 章では，老朽化したインフラ鋼構造物への適用を考慮し，第 3 章では，長期耐久性を要求される橋梁などの防食下地としての可能性を模索し，第 4 章では，酸性環境への適用を考慮し，それぞれについて金属化合物を添加した塗料の防食性に与える影響を解明した．本論文の概要は，以下のとおりである．

第 1 章では，我が国で社会問題となっているインフラ構造物の老朽化の現状確認と，その原因である金属材料の腐食について俯瞰するとともに，既存の塗装による防食技術の課題を明らかにすることで，本研究の目的を明確にした．

第 2 章では，金属塩を添加した塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動について検討した．　金属塩として $Al_2(SO_4)_3$ を含有した塗料を，老朽化したインフラ鋼構造物を模擬した発錆板に塗布し，中性大気環境を再現するサイクル腐食試験に供した．腐食過程でさびの構造が変化し，腐食因子の浸透および腐食反応の抑制効果を示すことにより金属塩を添加した塗料を適用した試験片は，高い防食性を示した．　得られた結果は以下の通りである．

(1) 変性エポキシ塗料を下塗りとする一般的な塗装仕様を適用した場合に比べ，金属塩添加塗膜に覆われた試験片は高い耐食性を示した．

(2) 金属塩を塗膜に添加すると，腐食過程にてさび層の組成が変化し，α-FeOOH 構造が主体となった．

(3) 塗膜に金属塩を添加した場合，さび層中への Cl^- の侵入が抑制された．

(4) 金属塩添加塗膜を適用することにより，発錆炭素鋼のカソード反応速度が低下した．

第 3 章では，金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り

返し環境における腐食挙動について検討した．ジンクリッチペイントへ金属化合物として $Al_2(SO_4)_3$ と CaO を添加しサイクル腐食試験に供した．金属化合物が添加されていないジンクリッチペイントでは，腐食因子の侵入経路である塗膜の空隙に亜鉛の腐食生成物や金属化合物同士の反応生成物が形成し塗膜の環境遮断性を高めるとともに，犠牲防食作用を維持することで金属化合物を含有するジンクリッチペイントは高い防食性を示した．得られた結果は以下の通りである．

(1) 金属化合物を添加しない場合に表面に生成した保護性の低い白色生成物と鉄さびは，金属化合物の添加により認められなくなった．

(2) 金属化合物の添加にともない，腐食電位が低下するとともに，腐食電流密度が急激に低下した．

(3) 金属化合物を添加すると，金属 Zn 粉末によるガルバニック効果が維持される傾向が認められた．

(4) 金属化合物の添加により，Al を含有していると考えられる Simonkolleite と難溶性の $CaSO_4$ が生成し，塗膜の防食性を高めた．

第 4 章では，排ガス処理設備の腐食環境である塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食挙動について検討した．金属化合物として $Al_2(SO_4)_3$ および CaO，BaO を添加したブチラール樹脂で被覆した試験片を排ガス処理設備の環境を模擬した腐食試験に供した．腐食にともない生成した $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $BaSO_4$ は塗膜内で腐食環境の侵入を抑制する効果を有すると考えられ，$BaSO_4$ による防食効果が特に顕著であった．また，母材炭素鋼表面に密着した $CaCO_3$ を含有するさび層は塩化物の透過を抑制した．これらの腐食生成物の形成により，アノード反応が抑制され，炭素鋼の耐食性が向上したと思われる．得られた結果は以下の通りである．

(1) 金属化合物含有樹脂で被覆することで炭素鋼の耐食性が向上した．

(2) 樹脂への CaO 添加により $CaSO_4$ および $CaCO_3$ が生成した．$CaCO_3$ は形成したさび層に含有され，さび層の防食性を高めたと考えられる．

(3) 樹脂への BaO 添加により $BaSO_4$ が生成し，炭素鋼の耐食性が向上した．

(4) 金属化合物含有樹脂で被覆することで炭素鋼のアノード反応速度が低下した．

これらのことから，有効な金属化合物を添加した塗料を塗布した鉄鋼材料は，腐食反応を利用しながら塗膜の防食性が向上することで，高い耐食性を示すことが確認された．

我が国において，今後益々深刻化する社会インフラの老朽化に対する簡便で且つ経済的な対策として，金属化合物を含有した塗料の適用が進むことを期待して本論文を締めくくる．

研究業績

1. 本研究に関連する発表論文

(1) 林田将汰, 高橋正充, 出口博史, 土谷博昭, 花木宏修, 山下正人, 藤本慎司,
“塩化物を含む硫酸ミスト環境において$NiSO_4$含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐食生成物の構造”,
材料と環境, Vol.69, No.5, pp.148-153 (2020).

(2) 高橋正充, 林慶知, 木村晃彦, 花木宏修, 山下正人, 土谷博昭, 藤本慎司,
“金属塩を添加した塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返し腐食挙動”,
材料, Vol.69, No.11, pp.797-803 (2020).

(3) Masamitsu Takahashi, Hiroshi Deguchi, Yasunori Hayashi, Akihiko Kimura, Koushu Hanaki, Hiroaki Tsuchiya, Masato Yamashita and Shinji Fujimoto,
“Corrosion Behavior of Carbon Steel Coated with a Zinc-rich Paint Containing Metallic Compounds under Wet and Dry Cyclic Conditions”,
Materials and Corrosion, Vol.72, pp.1787-1795 (2021).

(4) 山下正人, 高橋正充, 出口博史, 林慶知, 木村晃彦, 花木宏修, 土谷博昭, 藤本慎司,
“硫酸アルミニウムと酸化バリウムを添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り返し環境における腐食挙動”,
材料と環境, Vol.70, No.10, pp.327-333 (2021).

(5) 高橋正充, 出口博史, 林慶知, 木村晃彦, 花木宏修, 土谷博昭, 山下正人, 藤本慎司,
“塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食挙動”,
材料と環境, 投稿中.

2. 受賞

(1) 寺谷亨, 高橋正充

第18回環境技術賞, 老朽化するインフラ（鋼構造物）を「さび」で解決する反応性塗料, 一般社団法人近畿科学協会 (2017年).

(2) 山下正人, 野村豊和, 花木宏修, 磯部保, 高橋敏之, 高橋正充, 寺谷亨

第2回インフラメンテナンス大賞　優秀賞,さびの「診断」と反応性塗料の「処方」による鉄鋼インフラの長寿命化技術の開発, 国土交通省 (2018年).

謝辞

本論文を作成するにあたり，多大なるご指導，ご鞭撻を頂きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻藤本慎司教授に心より厚く感謝の意を表します．また，終始適切なご助言と丁寧なご指導を賜りました山下正人招へい教授に深く御礼申し上げます．研究や実験のご指導を頂きました土谷博昭准教授，花木宏修招へい准教授，宮部さやか助教，中田淳二技術主監に深く感謝します．試験片の分析にあたり，京都大学エネルギー理工学研究所木村晃彦教授，林慶知特定研究員，関西電力株式会社研究開発室技術研究所出口博史博士，スプリングエイトサービス株式会社梅本慎太郎氏,安田祐介氏より仔細にわたるご指導,ご協力を頂きました．謹んで感謝の意を表します．

長瀬産業株式会社代表取締役社長兼執行役員朝倉研二氏，機能化学品事業部長磯部保氏，トータルソリューション室統括宇木則倫氏には本論文を作成する機会を与えて頂き，大阪営業二課　課統括高橋敏之氏には，格別のご理解とご便宜ばかりでなく，温かい激励を賜りました．ここに深く感謝申し上げます．

本研究は以上の方々以外にも多くの関係各位から賜りましたご理解とご協力のもと完遂されました．長瀬産業株式会社パティーナロック事業推進課各位，コーティング技術開発課各位には終始ご理解とご協力を賜りました．ここに謹んで御礼申し上げます．

最後に，本論文執筆中，応援し支え続けてくれた妻潤子と長女椛，次女椿，長男正梧に心より感謝いたします．

謝辞

本論文を作成するにあたり，多大なるご指導，ご鞭撻を頂きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻藤本慎司教授に心より厚く感謝の意を表します．また，終始適切なご助言と丁寧なご指導を賜りました山下正人招へい教授に深く御礼申し上げます．研究や実験のご指導を頂きました土谷博昭准教授，花木宏修招へい准教授，宮部さやか助教，中田淳二技術主監に深く感謝します．試験片の分析にあたり，京都大学エネルギー理工学研究所木村晃彦教授，林慶知特定研究員，関西電力株式会社研究開発室技術研究所出口博史博士，スプリングエイトサービス株式会社梅本慎太郎氏,安田祐介氏より仔細にわたるご指導,ご協力を頂きました．謹んで感謝の意を表します．

長瀬産業株式会社代表取締役社長兼執行役員朝倉研二氏，機能化学品事業部長磯部保氏，トータルソリューション室統括宇木則倫氏には本論文を作成する機会を与えて頂き，大阪営業二課　課統括高橋敏之氏には，格別のご理解とご便宜ばかりでなく，温かい激励を賜りました．ここに深く感謝申し上げます．

本研究は以上の方々以外にも多くの関係各位から賜りましたご理解とご協力のもと完遂されました．長瀬産業株式会社パティーナロック事業推進課各位，コーティング技術開発課各位には終始ご理解とご協力を賜りました．ここに謹んで御礼申し上げます．

最後に，本論文執筆中，応援し支え続けてくれた妻潤子と長女椛，次女椿，長男正梧に心より感謝いたします．