

# 重防食仕様反応性塗料を適用した炭素鋼に生成する

## さびの構造と防食性

(株)京都マテリアルズ ○山下正人\*, 花木宏修\*\*, 野村豊和  
長瀬産業(株) 寺谷 亨, 宇木則倫  
大阪大学大学院工学研究科 KIM Kyungtae, 藤本慎司  
京都大学エネルギー理工学研究所 林 慶知, 松井秀樹, 木村晃彦

### 1. はじめに

鉄鋼材料は地球環境中に豊富に存在する酸素や水と反応し比較的早い速度で腐食する。その結果さびを生成し、さびの構造によってはさらに腐食を加速する場合がある。常温大気環境中で一般に認められる鉄鋼の主要結晶性さび成分は、 $\alpha$ -FeOOH（ゲーサイト）、 $\beta$ -FeOOH（アカガネアイト）、 $\gamma$ -FeOOH（レピドクロサイト）の3種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄  $Fe_3O_4$ （マグネタイト）である。アカガネアイトは、Cl を含有することにより構造的に安定するため、海岸地帯などの塩分が多量に飛来する環境においてその存在が認められる。オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定性は異なり、 $\alpha$ 相であるゲーサイトが最も安定である。

著者らは、図 1 に示すように、大気環境中における腐食に伴い、レピドクロサイトからゲーサイトに長期間を要してさびが相変化することを明らかにした<sup>1)</sup>。この相変化とともにさびの防食性が変化するが、さびを制御することでさびに防食性を持たせることには工学的意義がある。本研究では、さび生成反応中に、種々のイオン種を共存させ、その結果生成するさびの構造と防食性について議論するとともに、有効イオン種を添加した反応性塗料を炭素鋼に塗布し、その防食性及ばす影響を調査した。

### 2. 共存イオン種によるさびの構造変化

これまでに、種々のイオン種を添加して乾湿繰り返しにより鋼材を腐食させ、その結果生成するさびの構造は共存

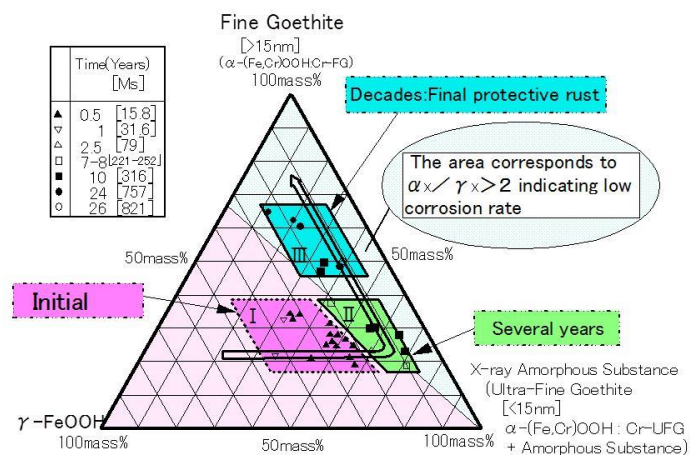


図 1 さび層の長期相変化

株式会社京都マテリアルズ 本社 〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-39,  
京大桂ベンチャープラザ南館 2102, Tel.075-874-1391, info@kyoto-materials.jp

\* 大阪大学招へい教授 \*\* 大阪大学招へい准教授

イオン種の影響を受けることが報告されている。

図 2 に、SAE J2334 による乾湿繰り返し試験に供した炭素鋼に生成したさび層の XRD スペクトルを示す<sup>2)</sup>。乾燥過程後に 1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  に 5 秒間浸漬した(a)ではゲーサイトの回折が支配的であるが、同じタイミングで脱イオン水に浸漬した(b)はレピドクロサイトとマグネタイトの強いピークを示す。すなわち、共存イオン種がゲーサイトの生成を促進したと考えられる。

図 3 は、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンが共存した環境で生成したさびの構造を示す<sup>3)</sup>。 $\text{Cr}^{3+}$ イオンが共存すると、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンは  $\text{CrO}_x^{3-2x}$  のアニオンを形成しさび結晶表面に存在することによりカチオン選択性を発現するとともに、さび結晶の成長を抑制し、結晶粒が微細化すると考えられる。

以上例示したように、さびの構造は共存イオン種の影響を受けるとともに鋼の腐食速度と相関を示すことが認められており<sup>4)</sup>、適当なイオン種を腐食環境に共存させさび構造を制御することが可能であれば、さびを活用した防食技術を実現することが可能になる。

### 3. 反応性塗料を適用した炭素鋼に生成するさびの構造と防食性

#### 1) 試験方法

試験片素材には、SS400 のブラスト鋼板(70mm×150mm)を用いた。このブラスト鋼板について JIS K 5600-7-1:1999 に規定される中性塩水噴霧試験を 12h 実施し、表面を発錆させた。塗装に先立ち、発錆面はワイヤーブラシにより手動でケレンした。ケレン後の試験片外観を図 4(a)に示す。手動で容易に除去できないさびは残存している。

反応性塗料の塗装仕様は、エポキシ樹脂系下塗を各層 60  $\mu\text{m}$  厚さで 2 層塗装後、変性エポキシ樹脂系中塗を 30  $\mu\text{m}$ ×1 層、フッ素樹脂系上塗を 25  $\mu\text{m}$ ×1 層の合計 4 層仕様とした。反応性塗料下塗には、 $\text{Al}^{3+}$ を添加しその他顔料および Zn 粉末を含有している。反応性塗料を塗布後、クロスカットを施したものを試験片とする。

試験片について、ブラスト鋼板を発錆させた方法と同じ中性塩水噴霧試験を 720h 実施した。

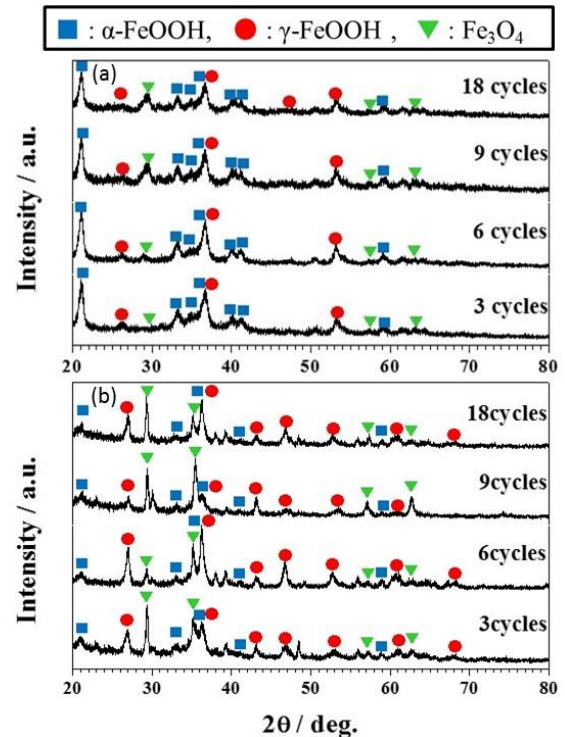


図 2 SAE J2334 に規定する乾湿繰り返し試験後に炭素鋼に生成したさびの XRD スペクトル。乾燥過程の後に (a) は 1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  に、(b) は脱イオン水に 5 秒間浸漬した

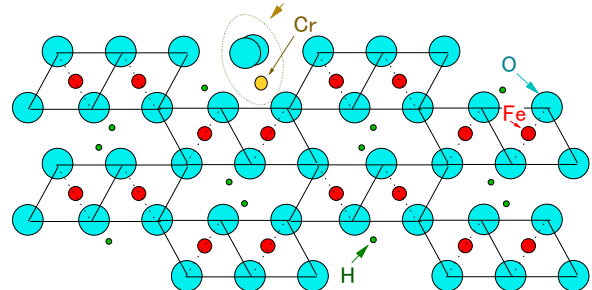


図 3  $\text{Cr}$  イオンが共存して生成したさび結晶の 2 次元モデル

## 2) 試験結果

図 4(b)に 720h 試験後の試験片外観を示す。クロスカットからのさび流出はほとんどなく、塗膜フクレ幅の増加も認められない。比較のために下塗を一般的な変性エポキシ樹脂塗料に置き換えた試験片について同じ試験を行った場合の試験片外観を図 4(c)に示す。塗装前にケレンを施したものの、さびが残存した表面に対し塗装していることが影響したと推測され、クロスカット部からの流れさびの発生や塗膜のフクレが多数認められた。

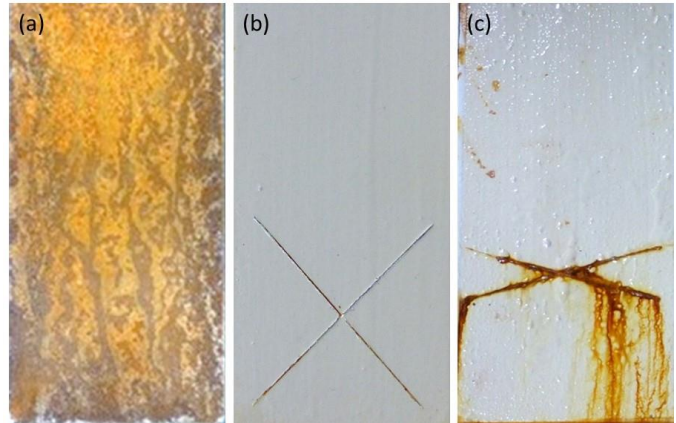


図 4 塩水噴霧試験後の外観。(a)塩水噴霧 12h 後手ケレンを実施した SS400 鋼板、(b)反応性塗料試験片（塩水噴霧 720h）、(c)比較塗料試験片（塩水噴霧 720h）

反応性塗料試験片および比較塗料

試験片のクロスカット部断面の主要元素分布を図 5 に示す。反応性塗料試験片のクロスカット部近傍では、クロスカット導入時に発生したと考えられる塗膜の損傷が認められるが、Fe および O の分布を見るとさび層は数十  $\mu\text{m}$  程度と薄く、塗装前のさび層厚さに比べてさび厚がほとんど増加していないと考えられる。Cl の分布から、塩化物イオンがさび層直上まで侵入しているが、さび層内の塩化物イオン濃度は低い。一方、Al の分布から、添加した  $\text{Al}^{3+}$  はクロスカット部近傍のさび層に濃化している。クロスカット部においては試験前から鋼面にまで達する欠陥がすでに存在していたため、さび層に Al の濃化が明確に認められなかったと考えられる。一方、比較塗料試験片では、

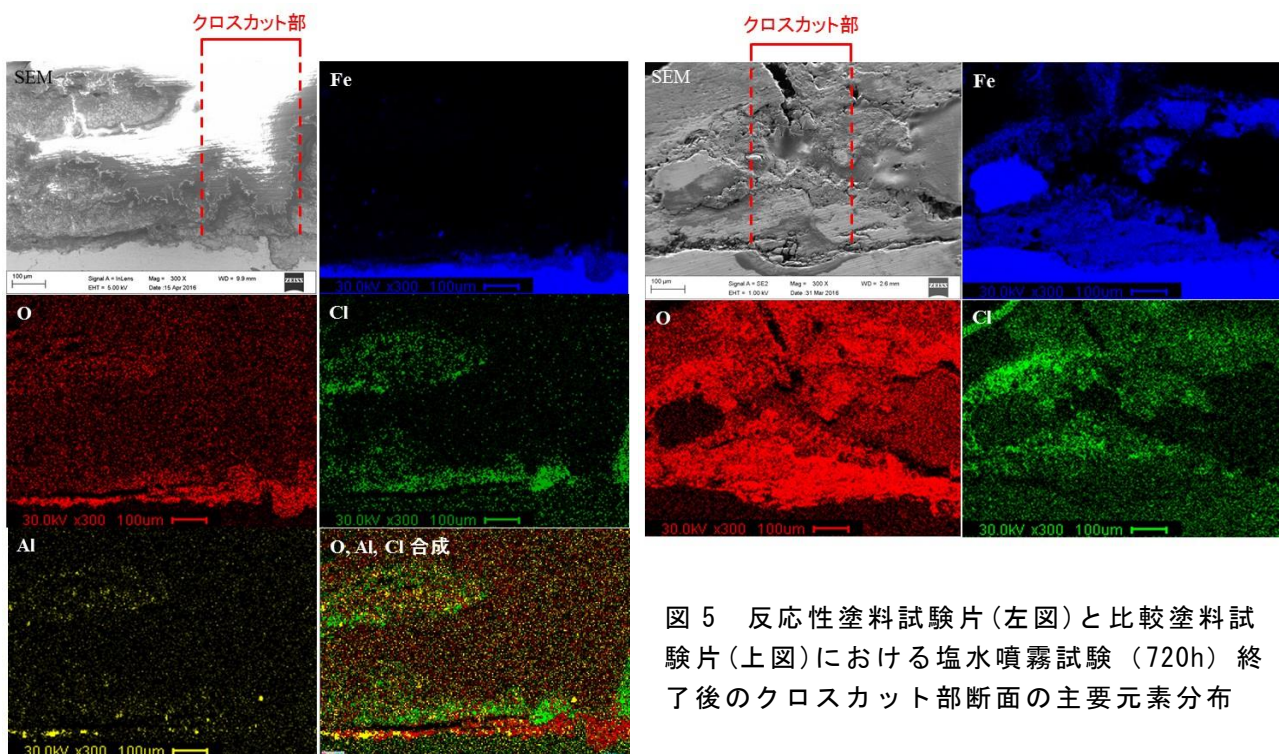


図 5 反応性塗料試験片(左図)と比較塗料試験片(上図)における塩水噴霧試験(720h)終了後のクロスカット部断面の主要元素分布

SEM 像からもわかるようにクロスカット部を中心として塗膜の損傷が大きく、厚いさび層が生成している。

表 1 に、塩水噴霧 12h 後に手ケレンを実施した SS400 鋼板、塩水噴霧 720h

後の反応性塗料試験片および比較塗料試験片について実施した、XRD によるさび成分の定量結果を示す。塗装前の SS400 鋼板に残存していたさび層中の結晶性さび成分は、アカガネアイトおよびマグネタイトが主体である。これは、一定の厚さの塩水膜に覆われた状態で腐食が進行したために塩化物イオンの影響を強く受けるとともに、厚いさびが生成し鋼板表面近傍で酸素活量が低下したためと推測できる。

このさび層が残存した状態で反応性塗料を塗布し塩水噴霧試験を 720h 実施した結果、さび成分はゲーサイトが主体であった。前述したように、塗装前と比較してさび厚がほとんど増加していないと考えられるため、マグネタイトの多くがゲーサイトに变化したと思われる。反応性塗料は、イオン種を共存させているため、反応初期にはさびの酸化が促進されたことによりマグネタイトがオキシ水酸化鉄に変化したものと考えられる。一方、比較塗料試験片においてはマグネタイトが増加しているが、これは比較塗料がさびの酸化を促すものではなく、環境遮断性が高いために酸素の供給が乏しいことと関連するものと思われる。

#### 4. まとめ

さび生成反応中に種々のイオン種を共存させる場合に生成するさびの構造と防食性について議論するとともに、反応性塗料を炭素鋼に塗布し、その防食性に及ぼす影響を議論した。反応性塗料では、ゲーサイトの優先生成やイオン種の効果によりクロスカットのような欠陥部が拡大することを抑制するため、一定のさび層が存在する鋼板においてもその防食性が高くなると考えられる。今後、このような現象の研究がさらに進み、防錆防食の分野に寄与することを願う。

本研究の一部は京都大学エネルギー理工学研究所 ADMIRE 計画により実施された。

#### 参考文献

- 1) M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa : Corros. Sci., Vol.36, No.2, 283-299(1994)
- 2) KIM Kyungtae, 早野功己, 花木宏修, 山下正人, 藤本慎司 : 日本金属学会 2015 年(第 157 回)秋期講演大会講演概要集, p.189(2015)
- 3) M. Yamashita, T.Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida : Corros. Sci., Vol.45, No.2, 381-394(2003)
- 4) S.Hara, T.Kamimura, H.Miyuki and M.Yamashita : Corros. Sci., Vol.49, No.3, 1131-1142(2007)

表 1 塗膜を除去せず XRD 測定したさび成分のリーポート定量結果

Crystalline Rust Constituent	Quantitative XRD Evaluation (%)		
	Rusted SS400 plate before coating	Reactive paint after 720h SST	Conventional paint after 720h SST
$\alpha$ -FeOOH(Goethite)	11.1	67.4	40.5
$\beta$ -FeOOH(Akaganeite)	49.3	11.2	7.7
$\gamma$ -FeOOH(Lepidocrocite)	4.3	12.6	0.4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetite)	35.2	8.8	51.4