

# 論文 シラスを添加した亜硝酸リチウム含有樹脂系防錆材の防錆防食および付着性に関する検討

今長谷 円香\*1・審良 善和\*2・森 裕介\*3・山田 心\*4

**要旨：**本研究では、長時間大気中に曝される鉄筋に対して防食性能および付着性能を有する新たな鉄筋防錆材の開発を試みた。主材料に水性エポキシ樹脂を用い、鉄筋の防錆性を向上させるために亜硝酸リチウムと亜硝酸リチウムを包むカプセルとしてポーラスで吸水性の高いシラスを混合し防錆材を作製した。塩害環境下における暴露試験や鉄筋とコンクリートとの付着強度試験を行い、実環境下での防錆効果と付着強度の確認を行った。その結果、付着強度は良好な結果が得られ、また、防錆性を高められることが確認された。

**キーワード：**鉄筋防錆材, エポキシ樹脂系塗料, 亜硝酸塩, 防食試験, 付着

## 1. はじめに

現在、RC 構造物の新設時に鉄筋の一部が長時間大気中に曝される場合においては、鉄筋の防錆処理を行うことが原則とされている<sup>1)</sup>。しかし、従来の防錆材は、コンクリート打込みまでの防錆を目的としており、コンクリート打込み後の防錆効果は期待されない。そこで、コンクリート打込み後も防錆効果を発揮する新たな鉄筋防錆材の開発を試みた。本稿は、防錆と付着に関する検討について報告する。

## 2. 亜硝酸リチウムを混合した樹脂系塗布型鉄筋防錆材に用いた材料

鉄筋防錆材の開発にあたり、施工性を考慮して主材料に一液型水性エポキシ樹脂系塗料を用いることで大気中およびコンクリート中の鉄筋を防錆させることにした。これに、亜硝酸リチウムを混和し防錆性を向上させることを試みた。亜硝酸リチウムは鉄筋表面を酸化させることによって緻密な酸化物の不動態皮膜を生成させることができる<sup>2)</sup>。亜硝酸リチウムの混和方法は2種類とした。まず、水性エポキシ系樹脂中に混和させる方法である。ただし、水性エポキシ系樹脂中への亜硝酸リチウム添加量には限界がある。次に、効果的な亜硝酸リチウム量を

水性エポキシ系塗料中に混合させることを目的に、コンクリート用骨材や混和材等に用いられるポーラスで吸水性の高いシラスをカプセルとして使用し、シラスの空隙内に亜硝酸リチウムを閉じ込めることにした。これは、予め 300 $\mu\text{m}$  以下に調整した絶乾状態のシラスに亜硝酸リチウム水溶液を吸水させた後に乾燥させた粉末(以下、LN-S)である。この LN-S を水性エポキシ系樹脂と混合させた。

## 3. LN-S を混合したエポキシ樹脂系塗料を用いた暴露試験

### 3.1 試験概要

まず、検討では、亜硝酸リチウムを混合していない水性エポキシ樹脂系塗料を用い、LN-S の効果を確認することを目的に実施した。

表-1 に暴露試験に用いた鉄筋防錆材の調合条件を示す。ここで、LN/S はシラス中の亜硝酸リチウムの質量比、LN-S/EP は水性エポキシ系樹脂と LN-S との質量比とした。事前検討の結果より、施工性を考慮して<sup>3)</sup> LN-S/EP は 25% で一定とした。これを 200 $\times$ 300 $\times$ 3mm の脱脂した黒皮付きの鋼板に刷毛で塗装した。図-1 に供試体形状を示す。塗装は室温 22 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 70 $\pm$ 5% の室内で実

表-1 調合条件

	LS/S (%)	LS-S/EP (%)
a	-	0
b	0	25.0
c	11.0	
d	18.0	
e	25.0	
f	33.0	

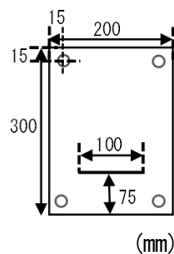


図-1 供試体形状



写真-1 暴露状況

表-2 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

	1回塗り	2回塗り
a	29.5	65.5
b	92.6	179.8
c	97.8	214.4
d	94.1	231.4
e	94.1	203.3
f	67.7	238.8

\*1 鹿児島大学 理工学研究科工学専攻海洋土木工学プログラム (学生会員)

\*2 鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系 准教授 博士(工学)(正会員)

\*3 極東興和株式会社 営業本部 営業部補修営業課 (正会員)

\*4 三彩化工株式会社 技術開発部

施し、7日間乾燥させた。なお、塗膜厚が防食性に及ぼす影響を評価するため、それぞれの防錆材に対して、1回塗りと2回塗りの2種類を作製した。表-2に膜厚を示す。供試体裏面はエポキシ樹脂で被覆し、試験面は表面のみとした。また、塗装面の疵の影響を確認するため、暴露開始時に供試体の下端から75mmの位置に長さ100mm、幅1mmのカッター疵を設けた。

暴露試験は、塩害環境である海洋暴露場（鹿児島市谷山港）の海上大気中において実施した。暴露状況を写真-1に示す。供試体は海向き（東向き）45°に設置した。暴露試験期間中は外観の目視観察を行い、塗膜の状態や腐食の状況を確認した。また、暴露1, 2, 3か月後に付着強度の測定を行った。

### 3.2 結果および考察

写真-2に暴露1か月後の外観の一例を示す。亜硝酸リチウムを含む1回塗りの供試体はいずれも点錆が確認された。点錆の原因は、シラスにより塗膜に凹凸ができ、粒径の大きいシラスの部分に塗膜欠陥が生じたことに加え、亜硝酸リチウムの吸湿作用の影響が考えられる。また、eよりfの腐食の進行が速いのは、亜硝酸リチウム量が多いことで電気伝導率の上昇や吸湿作用が強くなったことが影響していると考えられる。疵部に関しては、亜硝酸リチウムを含む供試体のほうが錆の進行が遅いことが確認できた。これはシラスで閉じ込めた疵部付近のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が不動態皮膜を形成したためと考えられる。

供試体の腐食の状況について評価するために、図-2に示す腐食区分を点錆の状況から独自に設定し整理した。腐食区分の割合の経時変化を図-3に示す。1回塗りの供試体は時間の経過とともに腐食が進行していることが分かる。この腐食の進行は、亜硝酸リチウム添加量が増加するにしたがい速くなる傾向にあった。それに対して、2回塗りの供試体は、1か月経過後も点錆は確認されなかった。これは塗膜が厚いことで防食性が増したことに加え、シラスによる塗膜欠陥がなくなったためと考えられる。以上のことから、疵部に対する防食性としてLN-Sを混和することが効果的であるが、塗膜欠陥を生じない膜厚での施工が必要であると考えられる。

次に、塗膜の付着性について、図-4に1回塗りの供試体の暴露3か月後の試験結果を示す。付着強度試験はJIS K 5600-5-7に準拠してプルオフ法により行い、1枚の供試体につき3点を測定した。プルオフ法での試験結果は界面破壊と凝集破壊の2種類に分かれる。界面破壊は鋼板と塗膜の界面で生じる破壊であり、塗膜は試験値と同等の付着強度を持つ。一方、凝集破壊は塗膜の内部で生じる破壊であり、付着強度は試験値以上の値となる。塗膜表面に腐食が確認されるにも関わらず、c, dは凝集破壊を起こし試験値以上の付着強度を持つ一方で、シラス

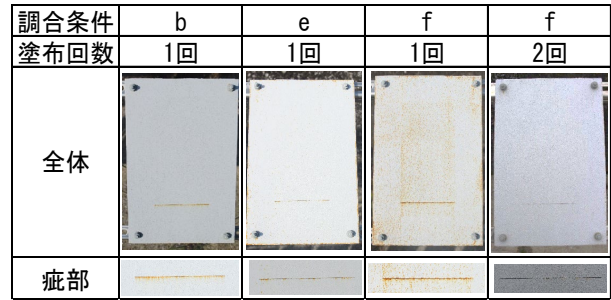


写真-2 暴露1か月後の外観

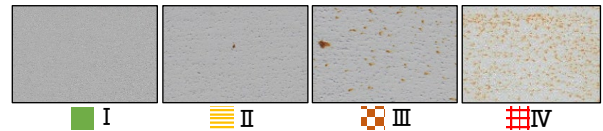


図-2 腐食の割合区分

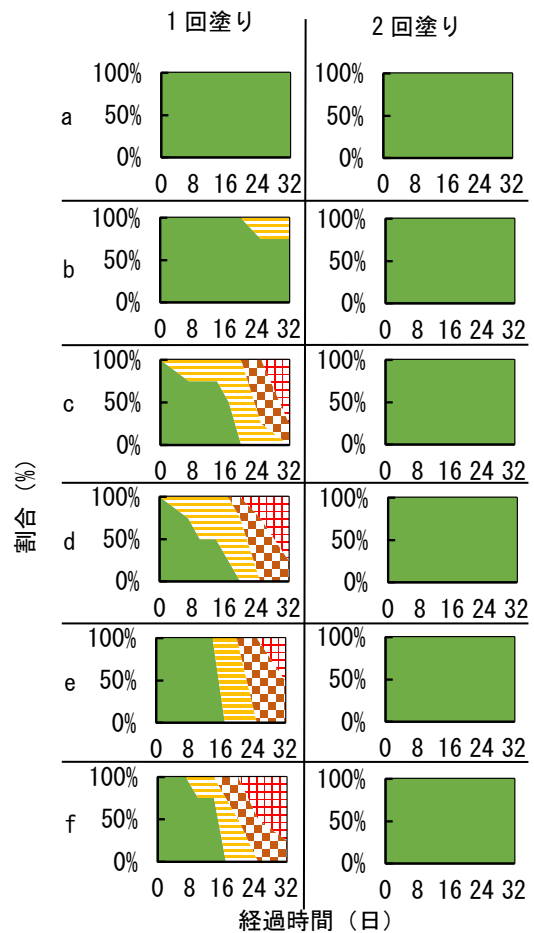


図-3 腐食区分の割合の経時変化

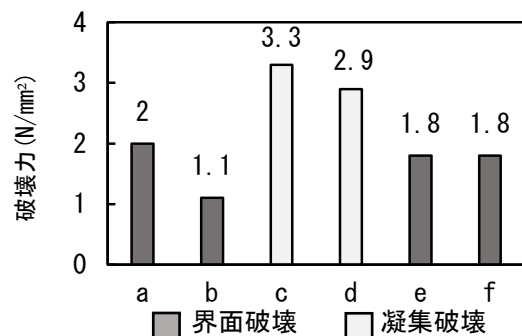


図-4 暴露3か月後の付着性

のみを混合させた b が 1.1 と最も小さく、また、それ以外も 2N/mm<sup>2</sup>程度であった。これは、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の防錆効果が機能し、塗膜の付着劣化を抑制させたためと推察される。

以上の結果から、製造性、施工性<sup>3)</sup>、防食性を向上させる方法として、LN/S が 11~18%の LN-S を用い、LN-S/EP を 25%で混合させた防錆材を用いればよいと考えられる。

#### 4. 亜硝酸リチウムを混和したエポキシ樹脂系塗料を用いた暴露試験

##### 4.1 水性エポキシ樹脂内への亜硝酸リチウム添加の検討

塗料の防錆性の向上を図るため、防錆材中の亜硝酸リチウム添加量を増加させるとともに、亜硝酸イオンが塗膜中で均一となるような改良を試みた。そこで、水性エポキシ樹脂に亜硝酸リチウムを添加した塗料（以下、EP-LN）を作製することとした。この EP-LN と LN-S を混合して防錆材を作製した。ここで、水性エポキシ樹脂はエポキシ樹脂骨格にアミンを組み込んでおり、そのアミンの種類によっては亜硝酸イオンと反応し窒素ガスを生成する等、保管塗料に顕著な体積膨張が発生することが確認された。そこで、この反応や塗膜の剥がれ等が抑制できるような材料の変更を含む改良を行った。

##### 4.2 試験概要

表-3 に供試体の種類と、それぞれの調合割合を示す。ここで、LN/S はシラス中の亜硝酸リチウムの質量比および LN/EP は水性エポキシ樹脂と亜硝酸リチウムの質量比である。LN-S は刷毛塗りが可能な範囲で混合することとし、内包させる亜硝酸リチウム量は水性エポキシ樹脂に影響を与えない範囲で混入させた。LN-S と EP-LN の混合比となる LN-S/EP-LN は 25%で一定とした。

暴露試験の供試体形状は図-1 と同じとし、供試体はすべて 2 回塗りとした。暴露状況を写真-3 に示す。暴露試験期間中は外観の目視観察を行い、塗膜の状態や腐食の状況を確認した。また、暴露 1, 2, 3 か月後、1 年後および 2 年後に供試体を回収し、付着強度の測定および腐食状況の詳細調査を行った。

#### 4.3 結果および考察

##### (1) 付着強度

3 章と同様に付着性試験は JIS K 5600-5-7 に準拠してプルオフ法により行った。今回の試験では、試験面の 50%以上が鋼材露出したものを界面破壊とし、50%未満のものを凝集破壊とした。

図-5 に暴露 3 か月後と暴露 2 年後の付着性試験結果を示す。なお、鋼構造物塗膜調査マニュアルを参考に目標値を 2N/mm<sup>2</sup>と設定した<sup>3)</sup>。B-3 を除き、いずれの塗膜

表-3 供試体種類

	LN/S (%)	LN/EP (%)
A-1	-	0.0
A-2	-	0.1
A-3	-	0.2
A-4	-	0.4
B-1	0.0	0.0
B-2	0.0	0.1
B-3	0.0	0.2
B-4	0.0	0.4
C-1	11.0	0.0
C-2	11.0	0.1
C-3	11.0	0.2
C-4	11.0	0.4
D-1	18.0	0.0
D-2	18.0	0.1
D-3	18.0	0.2
D-4	18.0	0.4



写真-3 暴露状況

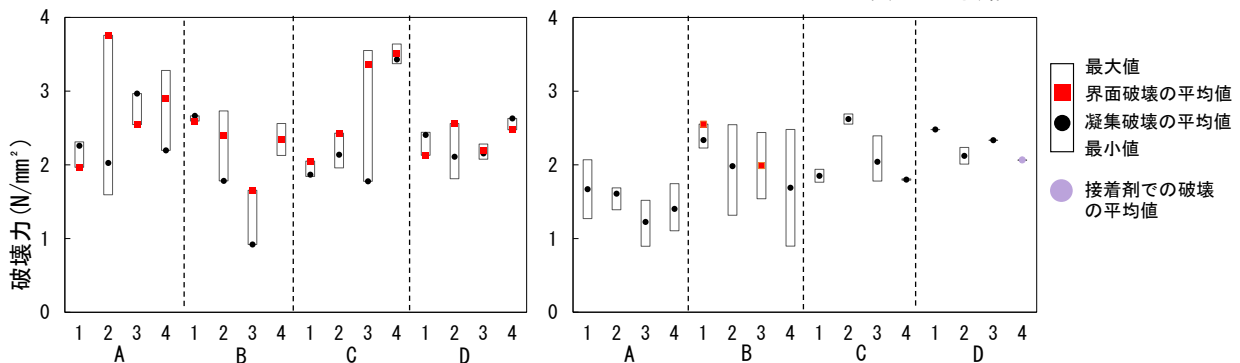


図-5 暴露 3 か月後（左）と暴露 2 年後（右）の付着試験結果

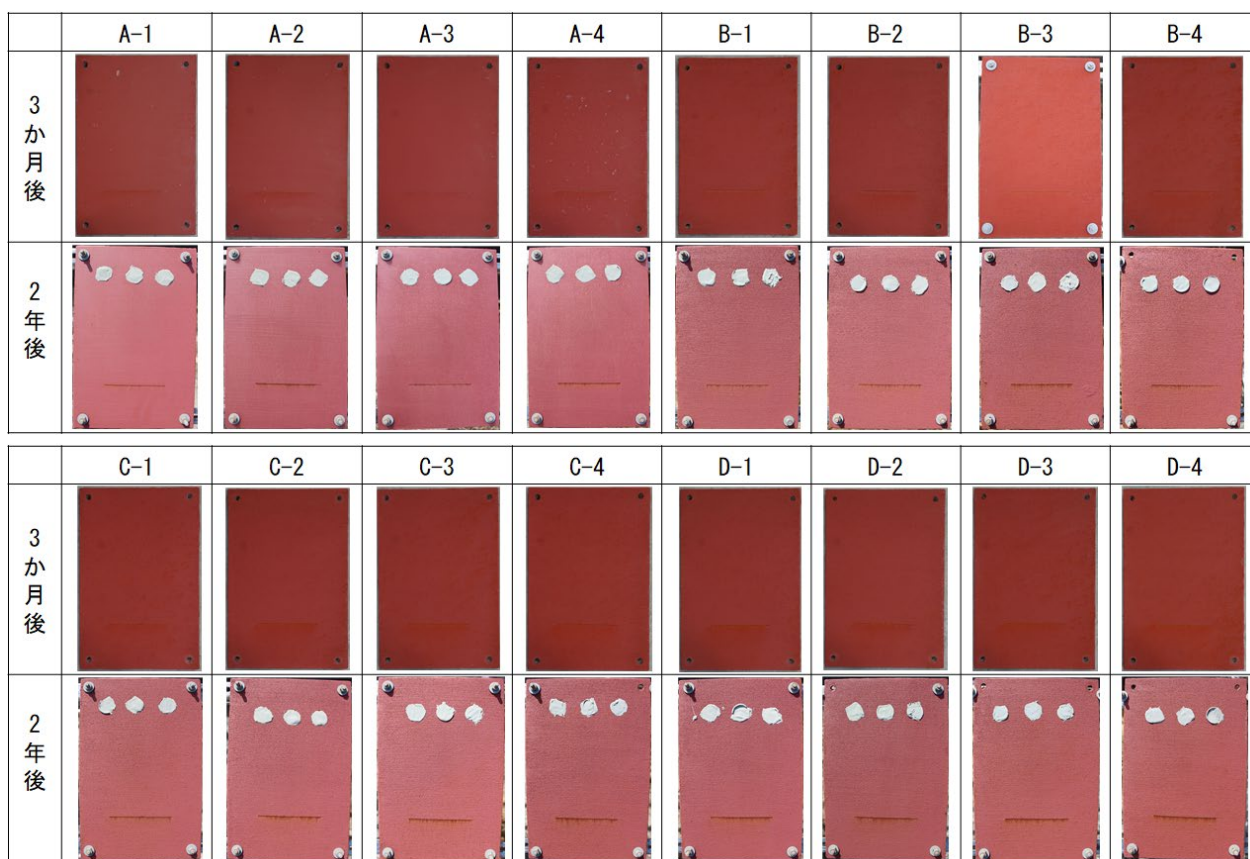


写真-4 暴露3か月後と暴露2年後の外観

も目標値を満足しており、十分な付着強度を持つと考えられる。ばらつきはあるものの、全体的な傾向を見ると、B シリーズを除き、亜硝酸リチウム量の増加とともに付着強度が大きくなる傾向を示した。このことから、亜硝酸リチウムは付着性の向上に効果があると予想される。暴露2年後には接着剤とドリーとの界面での破壊が多く見られたため計6点を測定し、接着剤とドリーとの界面での破壊による測定値は除いた。ただし、D-4 についてはすべて接着剤とドリーとの界面での破壊となったため、それらの平均値以上の付着強度を持つとした。暴露2年後には、シラスを添加していないAシリーズの付着強度が低下することが確認された。しかし、シラスを添加したB, C, Dシリーズは概ね目標値程度またはそれ以上の付着強度を維持している。また、凝集破壊が多く見られたことから、実際は試験値以上の付着強度を持つことが予想される。そのため、暴露2年後においても概ね目標値を満足する付着強度を維持していると考えられる。したがって、B, C, Dシリーズについては暴露2年後も十分な付着強度を持つと考えられる。

## (2) 鋼材腐食

写真-4に暴露3か月後と暴露2年後の外観を示す。暴露3か月後には目視での点錆は確認できず、健全部、疵部ともに供試体種類による外観上の違いはほとんど見られなかった。暴露2年後には目視でも確認できる点錆は

発生していた。特に、A-3, B-4, C-3 および D-4 は目視でも多くの点錆が確認できた。しかし、塗布部の点錆の孔食深さを測定したところ、10 $\mu$ m程度と軽微であることが確認された。疵部については、腐食の進行が確認されたが、暴露2年後でも腐食による疵部周りの塗膜の膨れや剥離は見られなかった。

暴露3か月後と暴露2年後には、塗装面の腐食状況を確認するため、鋼板に発生した点錆の状況を塗膜除去後に目視で確認した。点錆と塗料1kg中の亜硝酸リチウム量の関係について図-6に暴露3か月後の結果を、図-7に暴露2年後の結果を示す。暴露3か月後は小さな点錆しか見られず、数も少ない状態であった。近似線から分かるように、亜硝酸リチウム量が増加するほど点錆の個数が減少する傾向が見られた。しかし、亜硝酸リチウム量が多すぎると点錆の個数は増加する傾向も認められる。これは亜硝酸リチウム量が多いことで電気伝導率の上昇や吸湿作用が強くなったことが要因として考えられる。

暴露2年後にも小さな点錆しか見られなかったが、数が多い状態の供試体も複数確認された。特に、A-4, B-3, C-3 および D-4 は点錆の個数が多く見られた。これらは外観目視でも点錆が多く確認された供試体であった。また、近似線からも分かるように、亜硝酸リチウム量が増加するほど点錆の個数が増加する傾向を示し、暴露3か

月後とは異なる傾向となった。暴露3か月後と比べて点錆の個数は増加しているが、点錆の孔食深さは10 $\mu$ m程度と軽微であることが確認された。また、図-5で示した付着強度も良好であったことを考えると、防錆性能は若干低下するものの、防錆材としての機能はある程度維持できていると考えられる。

暴露2年後には、疵部の腐食状況を確認するため、レーザー顕微鏡による形状測定を行った。結果の一例を図-8に示す。いずれの供試体も疵から徐々に疵を挟んだ平面方向に腐食が進行していることが確認された。しかし、進行している程度はかなり軽微であり、暴露2年で1mm程度の進展であった。速度にして0.5mm/年程度である。疵部の腐食については、一部で孔食が認められるが、最大で80 $\mu$ m程度（腐食速度で0.04mm/年程度）であった。一般的な裸鋼材の海上大気中における腐食速度が0.1mm/年と考えられているため、暴露2年後においても疵部のさびの進行が抑制されており、塗膜の膨れや剥

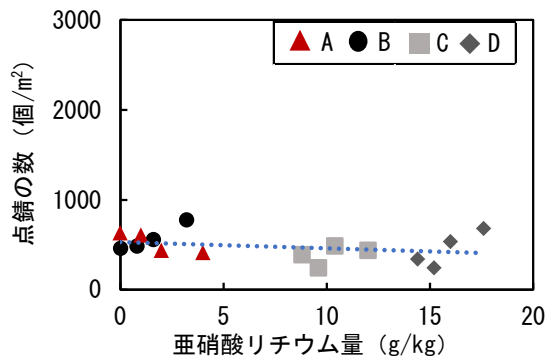


図-6 暴露3か月後の点錆の数とLN量の関係

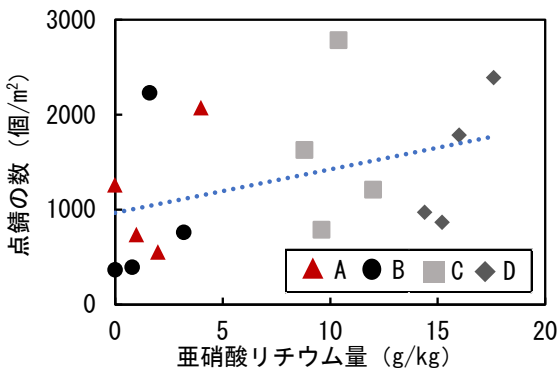


図-7 暴露2年後の点錆の数とLN量の関係

離も生じていないことから、腐食抑制効果は期待できる。

### (3) 残留亜硝酸イオン量

図-9に暴露3か月後の塗膜に残留している亜硝酸イオン量( $\text{NO}_2^-$ )の結果を示す。微量ではあるが $\text{NO}_2^-$ が確認された。しかし、初期の $\text{NO}_2^-$ 量に比べ明らかに減少していることが分かる。 $\text{NO}_2^-$ は樹脂中に取り込まれていることから雨水等による溶出は小さいと推察できる。したがって、この $\text{NO}_2^-$ の減少は、樹脂硬化時に $\text{NO}_2^-$ が鋼材表面に吸着したことによると考えられ、これにより鉄の溶解を妨げていると考えられる。

## 5. 塗装鉄筋とコンクリートとの付着強度

### 5.1 試験概要

鉄筋とコンクリートとの付着強度試験はJSCE-G 503-2013に準拠して行った。試験に用いた防錆材の種類は、暴露試験の暴露3か月までの結果を考慮してA-1、A-3、A-4、C-1、C-3およびC-4の計6水準と比較用に無塗装および市販されている水性エポキシ樹脂系防錆材を用いた。図-10に供試体形状を示す。D16(SD295)の異形鉄筋に防錆材を刷毛で塗装し、24時間経過後に2回目の塗装を行い、7日間乾燥させた。塗装鉄筋は健全なものと海洋暴露場の海上大気中に6か月間暴露したものを使用した。写真-5に暴露状況を示す。コンクリート打込みは、地面に接していない鉄筋上端部とした。試験時のコンクリートの圧縮強度は30N/mm<sup>2</sup>程度である。

### 5.2 結果および考察

図-11に塗布直後の試験結果を、図-12に暴露6か月後の試験結果を示す。暴露期間に関わらず、いずれの

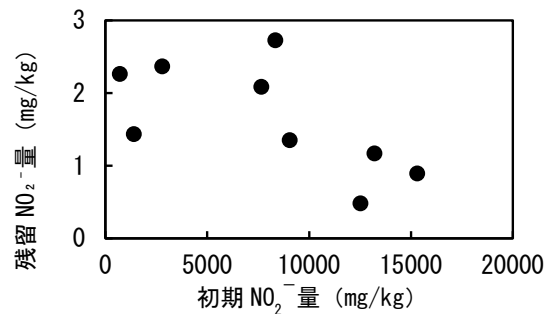


図-9 暴露3か月後の $\text{NO}_2^-$ 量

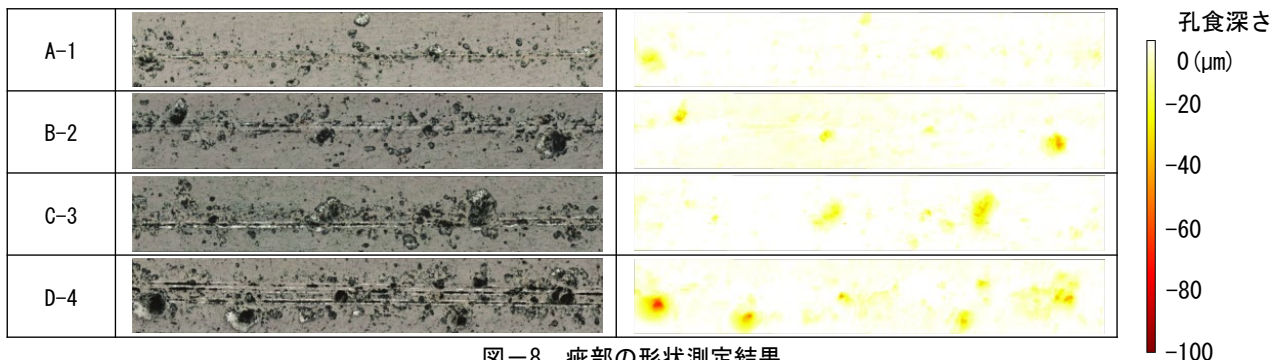


図-8 疵部の形状測定結果

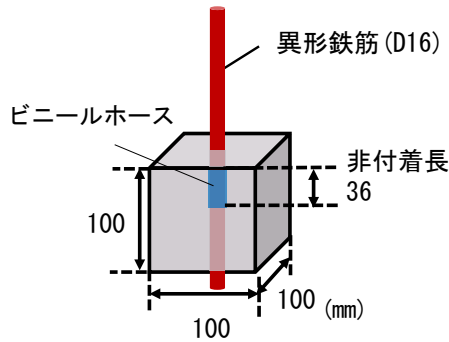


図-10 供試体形状



写真-5 暴露状況

供試体も無塗装の鉄筋と比べて付着性は低下する傾向を示した。これは樹脂被膜による付着性低下である。ただし、市販の水性エポキシ樹脂系防錆材と概ね同程度の付着性であることを確認した。経時的な変化でみると、いずれの供試体も塗布直後よりも暴露6か月後の方が付着性は増加する傾向を示した。これは時間経過により樹脂硬化が進んだためと考えられる。図-13に塗布直後および暴露6か月後の0.002D時の付着応力度を示す。なお、図中には、付着応力度の算出式である式(1)<sup>4)</sup>から求めた値も併せて示す。

$$f_{bok} = 0.28f'_{ck}{}^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 $f_{bok}$ は付着応力度の特性値(N/mm<sup>2</sup>)、 $f'_{ck}$ は圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>)である。塗布直後の付着応力度は特性値を満足していなかったが、暴露6か月後には十分な付着応力度が確認された。このことから、検討に用いた防錆材はコンクリートとの付着性についても十分な性能を有していると考えられる。

## 6. まとめ

本研究では新たな鉄筋防錆材の開発を目指し、実環境下での防錆効果と付着強度の確認を行った。その結果、適量の亜硝酸リチウムを添加することで防錆性や付着性を高められることが確認された。長期的な付着強度に関しては、シリスを添加しない場合と比べてシリスを添加する場合の方が良好な付着性を有することが予想される。また、暴露数年が経過すると防食性が低下することも確認できたが、暴露2年程度であれば十分な防食性が得ら

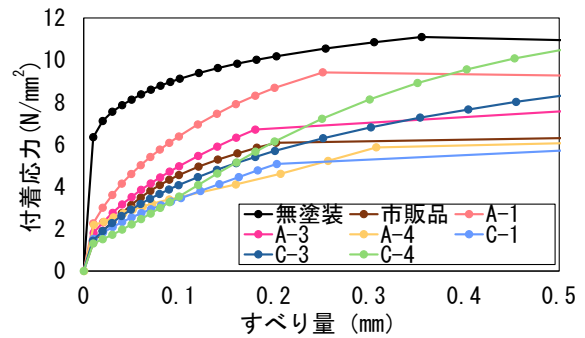


図-11 付着応力とすべり量の関係 (塗布直後)

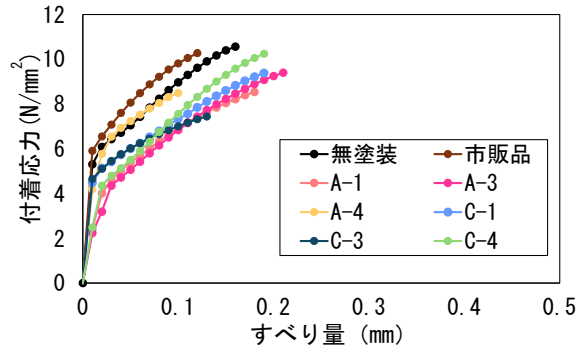


図-12 付着応力とすべり量の関係 (6か月後)

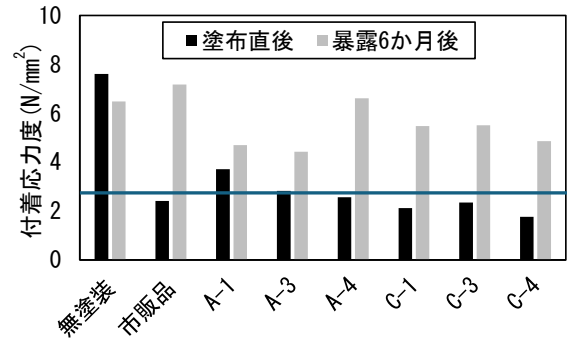


図-13 0.002D時の付着応力度

れると推察される。コンクリート打込み後の防食性については今後の検討とする。

## 参考文献

- 1) 土木学会：2023年制定コンクリート標準示方書【施工編】，p.95，2023
- 2) 高谷哲，須藤裕司，山本貴士，宮川豊章：コンクリート中における亜硝酸イオンの鋼材腐食抑制メカニズム コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，2014
- 3) 今長谷円香他：シリスを添加した亜硝酸リチウム含有水性エポキシ樹脂系防錆材の開発研究，防錆管理，Vol.68，No.2，pp.35-41，2024
- 4) 日本鋼構造協会：鋼構造物塗膜調査マニュアル JSS IV 03-201
- 5) 土木学会：2022年制定コンクリート標準示方書【設計編】 p.41，2022