

水系防食塗装システムの防食性評価

Protective Performance Evaluation of Water Borne Anti-corrosive Coating System

技術本部 技術開発第一部
Research & Development Dept.1
Technology Development No.1

開発本部 構造物塗料グループ
Anticorrosive Paint Division
General Coating Dept.
Heavy Duty Coating Group

技術本部 基礎研究第一部
Fundamental Research Laboratory
Basic Research Dept. No.1



永井昌憲
Masanori NAGAI



松本剛司
Tsuyoshi MATSUMOTO



石田則之
Noriyuki ISHIDA



宮下 剛
Tsuyoshi MIYASHITA

要 旨

近年、塗料メーカーに対して地球環境に優しい塗料の開発が要望されており、特に水系塗料の開発が注目されている。数年前まで、防食塗料分野での水系塗料は、i)性能が溶剤系より劣る、ii)コストが高い、iii)塗装環境に幅がないなどの課題があり、大きく展開出来なかったが、今後これらの課題が解決され急速に発展すると予測される。

筆者らは、溶剤系塗料と同等の防食性を示す防食用水系2液エポキシ樹脂塗料下塗および塗装システムを開発したので、ここに報告する。

Abstract

Recently, the development of environmentally friendly paints is required to paint manufacturers. Particularly, the water-borne coating system attracts attention in heavy duty coating area.

Several years ago, the water-borne coating systems were not developed in heavy duty coating area. Because performances of water-borne systems were inferior to solvent coating systems and the costs were high and they had not allowance in application. They will be widely applied to the structures in near future if the above problems will be solved.

Authors developed 2-package water-borne epoxy under coating and coating systems having the equivalent protective performance to the solvent type systems, and it will be reported here.

1. はじめに

近年、建築塗料分野では、シックハウス症候群対応塗料に代表されるように環境に優しい塗料(低VOC塗料)への変換が盛んである。他分野と比較して遅れがちであった防食分野での環境対応も急速に進み、鉛・クロムフリーさび止めペイントのJIS(JIS K 5674)が2003年11月に施行され、続いて水性さび止め塗料のJIS化も検討中である。今後は、溶剤系と同等の性能を有しVOC値を削減した、重防食用水系塗料が必要となってくる。

筆者らは、約10年前から防食用水系塗料の研究を行ない、水系アクリル樹脂塗装システムが、溶剤系フタル酸樹脂塗装システムと同等の防食性を有していることを報告した。¹⁾²⁾

本研究では、水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性および塗装作業性を評価するとともに、中塗/上塗も水系とした塗装システムの防食性を現行溶剤系塗装システムと比較検討する。

2. 実験

2.1 水系エポキシ樹脂塗料下塗の配合検討

水系に展開可能なエポキシエマルジョン、ポリアミン樹脂および防錆剤の検討を行ない基本配合を確立した。3.0t×70×150mmのサンドブラスト鋼板に上記検討塗料を乾燥膜厚が100μmになるようエアースプレー塗装し、室温で7日間乾燥後防食性試験を行ない、最良配合を決定した。防食性は、複合サイクル試験³⁾、塩水噴霧試験および3%食塩水浸漬試験を行なった後、電気化学的測定法により評価した。なお、電気化学的測定は、カレントインタラプ法を適用した北斗電工(株)/大日本塗料(株)製塗膜下金属腐食診断装置⁴⁾を用いた。

2.2 水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性評価

配合が決定した水系エポキシ樹脂下塗を脱脂・研磨した0.8t×70×150mm磨き軟鋼板に乾燥膜厚が60μmとなるようエアースプレー塗装し、室温で7日間乾燥後JIS K 5551(1991)エポキシ樹脂塗料に準じて防食性を評価した。

さらに、3.0t×70×150mmのサンドブラスト鋼板に乾燥膜厚が100μmとなるようエアースプレー塗装し、室温で7日間乾燥後長期防食性試験を行なった。

上記いずれの場合も、比較は溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗とした。

2.3 水系エポキシ樹脂塗料下塗の塗装作業性評価

水系エポキシ樹脂塗料下塗のエアレス塗装作業性を評価した。特に水道水で希釈した後の粘度、タレ性を評価した。

2.4 水系エポキシ樹脂塗料下塗の各種環境下での防食性評価

水系塗料は一般に低温あるいは高湿度下では乾燥性が劣り、塗膜性能も十分に発揮できないと言われ、これは水の蒸気圧、蒸発速度に起因する。温度や湿度の影響を評価するために、3.0t×70×150mmのサンドブラスト鋼板に乾燥膜厚が100μmになるようエアースプレー塗装し、塗装時の室温を5、10、30および35とし、また、湿度は90%RH以上の環境下で試験片を作製した。さ

らに、上記塗装条件と同じ環境下に7日間乾燥後、長期防食性試験を行なった。上記いずれの場合も、溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗を比較として用いた。

2.5 水系塗装システムによる防食性評価(促進・屋外)

3.0t×100×300mmのサンドブラスト鋼板に、水系塗料塗装システムを用いて塗装し、促進試験および屋外暴露試験にて防食性を評価した。具体的には、促進試験では、耐塩水噴霧性、耐水性、耐湿性および耐塩水性を評価した。また、屋外暴露は栃木県大田原市(当社那須工場)と沖縄県で行ない、前者に暴露した試験片は、上記塗膜下金属腐食診断装置を用いて塗膜および金属界面の電気化学的測定を経時的に実施した。

水系中塗は、下塗と同じ樹脂系(エポキシエマルジョン/ポリアミン樹脂)を使用した。水系上塗塗料は、水系1液ウレタン樹脂塗料、水系2液ウレタン樹脂塗料および水系1液ふっ素樹脂塗料の3種を用いた。また、重防食塗装システムでの無機シンクリッチペイントは溶剤系を使用した。

3. 結果と考察

3.1 水系エポキシ樹脂塗料下塗の配合検討

水系に展開可能なエポキシエマルジョン、ポリアミン樹脂および防錆剤の検討を行なった。

防錆剤を塗膜下金属腐食診断装置を用いた電気化学的測定で評価し、図1に塗膜抵抗の経時変化、図2に塗膜容量の経時変化および図3に分極抵抗の経時変化を示す。筆者らの研究では、試験片の電気化学的測定結果と実際の防食性には大きな相関があり、塗膜抵抗および分極抵抗を高い値で維持でき、容量値が小さいほど塗膜の防食性が良いことを確認している⁵⁾。

実際、検討した防錆剤は無公害防錆顔料および有機防錆剤で、無公害防錆顔料をエポキシエマルジョン/ポリアミン樹脂に適用する場合、金属成分はアルミニウム、亜鉛に固定し、水溶解性に影響する酸成分としてりん酸系、モリブデン酸系および亜りん酸系を選択した。また、有機防錆剤1種も評価に供した。

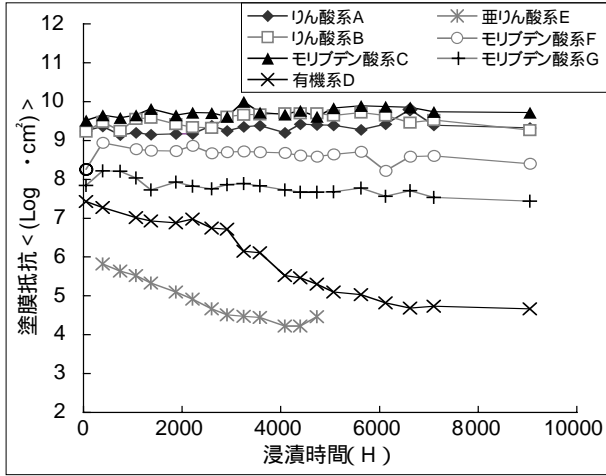


図1 3%食塩水浸漬における塗膜抵抗の経時変化

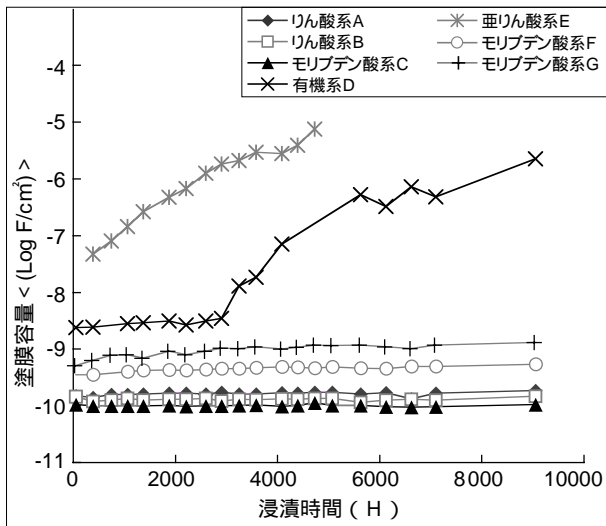


図2 3%食塩水浸漬における塗膜容量の経時変化

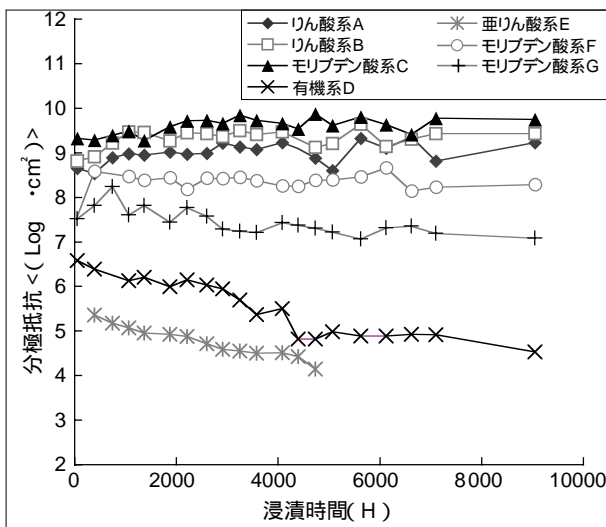


図3 3%食塩水浸漬における分極抵抗の経時変化

図1の塗膜抵抗経時変化、図3の分極抵抗経時変化は同じ傾向にあり、有機系および亜りん酸系は塗膜抵抗・分極抵抗が早い段階で低下している。一方、りん酸系は長期間高い抵抗を示し防食性の良いことがわかる。図2の塗膜容量経時変化を考察すると、有機系および亜りん酸系は容量値が増加しているが、他の系は殆ど一定である。塗膜容量値は塗膜中の水分量に反映されることが一般に知られており、エポキシエマルジョン/ポリアミン樹脂系に有機系および亜りん酸系を適用することは難しいと考えられる。この樹脂系においては、水溶解分の少ないりん酸系が適していることがわかった。

3.2 水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性評価

溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗を比較として水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性評価結果を表1および表2に示す。表1の結果から、水系エポキシ樹脂塗料下塗は、溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗と同様にJIS K 555(1991) < エポキシ樹脂塗料 > の性能を満たしていることがわかる。また、表2の結果から、かなり長期間防食性試験を実施しても水系エポキシ樹脂塗料下塗は、溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗と同等の防食性を示した。

表1 水系エポキシ樹脂塗料下塗のJIS試験結果 (JIS K 5551-2種)

試験項目	水系エポキシ	溶剤系エポキシ*
分散度(μm)(B: 40μm 以下)	40以下	40以下
乾燥性(H)	20 (16H以内)	6H
(指触 / 半硬化)	5	15H
	30	5H
塗装作業性	エアレス	
	ローラー	
ポットライフ (H)	20 (5H以上)	6
	5	12
	30	3
耐衝撃性(300g × 50cm)		
付着性(2mm 間隔, 25個)	25 / 25	25 / 25
耐アルカリ性(5% NaOH aq., 168H)		
耐揮発油性 石油ベンジントルエン:8/2		
耐塩水噴霧性(192H)		
加熱残分(105 × 240H)	67	63
耐塩水性(3 wt%NaCl × 240H)		
屋外暴露耐候性(2年間)		

*) JIS K 5551-2種相当品

い傾向にある。1回塗りでも十分な防食性を発揮するが、より高度の塗膜性能を期待する場合には2回塗りが好ましい。また、水系エポキシ樹脂塗料下塗1回塗装(60 μm)/水系エポキシ樹脂中塗(30 μm)の塗膜性能は、水系エポキシ樹脂塗料下塗2回塗りと同等の性能を示し、腐食環境によっては下塗を1回省略する省工程も可能であることがわかった。

3.5 水系塗装システムによる防食性評価(促進・屋外)

水系塗装システム4種、溶剤系塗装システム2種合計6種の内容および耐塩水噴霧性、耐水性、耐湿性、耐塩水性評価結果を表5に示す。

厳しい腐食環境を想定して、溶剤系シンクリッチペイントに水系塗装システム(No.A、B、C)および溶剤系塗装システム(No.D、鋼道路橋塗装便覧⁶C2仕様)を塗装した場合の防食性を評価した。また、一般環境、やや厳しい腐食環境を想定した水系塗装システム(No.E)および溶剤系塗装システム(No.F)の防食性を評価した。上塗として水系1液ふっ素樹脂塗料および1液ウレタン

樹脂塗料を使った場合、カット部周辺に若干のふくれが発生したが、概ね溶剤系塗装システム(No.DおよびF)と同等の防食性を示した。

次に、栃木県大田原市に6年間、沖縄県に4年間暴露した後の外観写真を図5(a)および図5(b)に示す。

水系重防食塗装システム(No.A、B、C)は沖縄4年暴露後も溶剤系塗装システム(No.D、鋼道路橋塗装便覧C2仕様)と同等で、かつ良好な防食性を示した。無機シンクリッチペイントを使わない水系塗装システム(No.E)は、沖縄のような厳しい環境での評価を実施していないが、栃木県大田原市に暴露した場合、カット部に若干ふくれの発生があるが、比較の溶剤系塗装システム(No.F)と同等の防食性であった。この水系塗装システムは、田園地域で適用される溶剤系フタル酸樹脂塗料塗装システム(鋼道路橋塗装便覧A1仕様)の低VOC化塗装システムとして有望なシステムである。

次に、栃木県大田原市に暴露した試験片で、水系塗装システムNo.A、および溶剤系塗装システムNo.Dの塗膜抵抗経年変化および分極抵抗経年変化を測定した。

表5 水系塗装システムの促進防食性試験結果

No.	塗装システム	耐塩水噴霧性 1000H	耐水性 3カ月	耐湿性 1000H	耐塩水性 3カ月
A 水系	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント 75 μm 下塗ミストコート(水系エポキシ) - 下塗(水系エポキシ) 50 μm ×2回 中塗(水系エポキシ) 30 μm 上塗(水系2液ウレタン) 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10
	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント 75 μm 下塗ミストコート(水系エポキシ) - 下塗(水系エポキシ) 50 μm ×2回 中塗(水系エポキシ) 30 μm 上塗(水系1液ふっ素) 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 8-VS カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 8-VL カット部さび 10
C 水系	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント 75 μm 下塗ミストコート(水系エポキシ) - 下塗(水系エポキシ) 50 μm ×2回 中塗(水系エポキシ) 30 μm 上塗(水系1液ウレタン) 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 8-L カット部さび 10
	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント <75 μm 厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗ミストコート - 厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗 60 μm ×2回 ポリウレタン樹脂塗料用中塗 30 μm ポリウレタン樹脂塗料上塗 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 8-S カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 8-L カット部さび 10
E 水系	下塗(水系エポキシ) 50 μm ×2回 中塗(水系エポキシ) 30 μm 上塗(水系1液ウレタン) 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 6-L カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10
	エポキシ樹脂塗料下塗(60 μm ×2回) ポリウレタン樹脂塗料用中塗 30 μm ポリウレタン樹脂塗料上塗 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 4-L カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 6-S 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10
F 溶剤系	エポキシ樹脂塗料下塗(60 μm ×2回) ポリウレタン樹脂塗料用中塗 30 μm ポリウレタン樹脂塗料上塗 25 μm	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 4-L カット部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 6-S 一般部さび 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10 カット部ふくれ 10 カット部さび 10

評価は日本塗料検査協会法に準ずる

両塗装システムとも暴露6年経過しても $10^9 \cdot \text{cm}^2$ 以上の抵抗値を示し初期状態を維持することができた。

水系システムNo.Aは、上記促進試験結果、暴露試験結果および暴露での抵抗値の経年低下が見られないに

とから、現行溶剤系重防食塗装仕様(No.D、鋼道路橋塗装便覧C2仕様)と同等の防食性を示し、腐食環境の厳しい地域においても低VOC化塗装システムとして有望な水系塗装システムである。

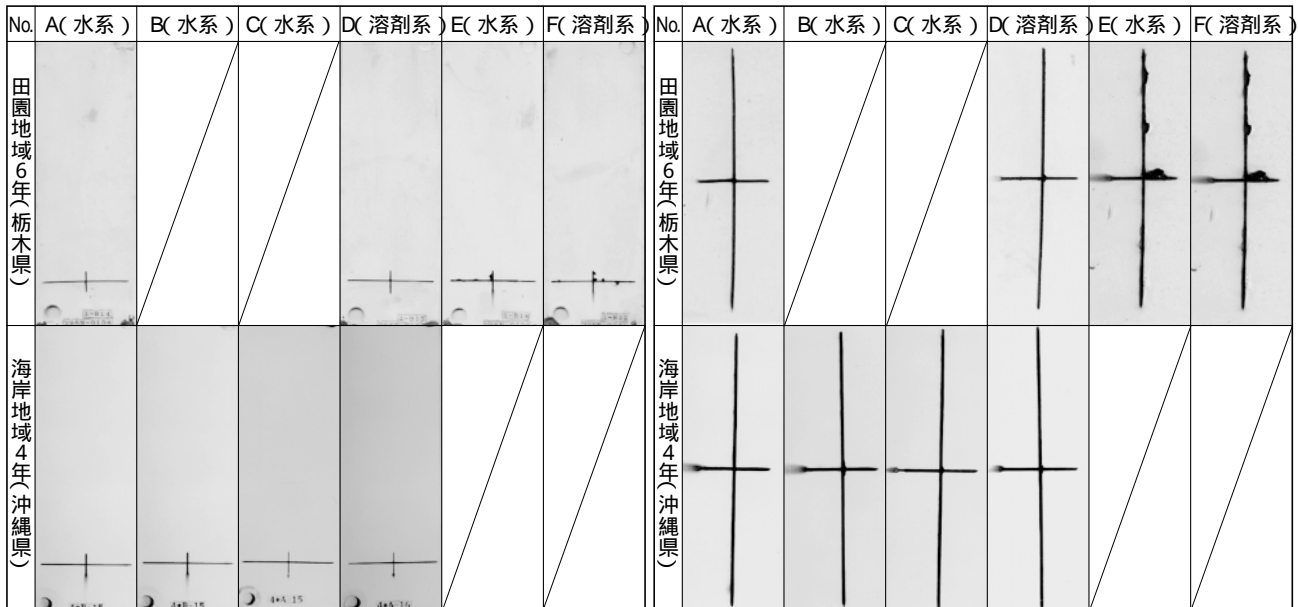


図5(a) 水系塗装システムの屋外暴露試験結果(全体) 図5(b) 水系塗装システムの屋外暴露試験結果(カット部)

3.6 水系塗装システムのVOC値

水系塗装システムのVOC計算値を表6に示す。水系エポキシ樹脂塗料下塗および水系エポキシ樹脂塗料中塗のVOCは“ゼロ”、水系上塗のVOCが $35\text{g}/\text{m}^2$ である。総VOCを比較しても現行溶剤系は $327\text{g}/\text{m}^2$ もあり、水系のシステムは1/9以下であり、VOC低減に大きく貢献している。

表6 水系塗装システムのVOC値

	膜厚 (μm)	現行	VOC値 (g/m^2)	水系	VOC値 (g/m^2)
下塗	60	厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗	110	水系エポキシ	0
下塗	60	厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗	110	水系エポキシ	0
中塗	30	ポリウレタン樹脂塗料用中塗	62	水系エポキシ	0
上塗	25	ポリウレタン樹脂塗料上塗	45	水系2液ウレタン	35
計	175		327		35

各々のVOC値は塗料としての値

3.7 環境別に展開可能な水系塗装システム

腐食環境は一般に、一般環境、やや厳しい環境および厳しい環境に分類される。今回、水系塗装システムの防食性を評価した結果、各腐食環境に対して図6のような水系塗装システムが提案される。

一般環境においては、現状溶剤系フタル酸樹脂塗料塗装システム(鋼道路橋塗装便覧A1仕様)が適用されているが、水系の場合は、水系エポキシ樹脂塗料下塗/水系エポキシ樹脂中塗/水系ウレタン樹脂塗料上塗が考えられる。

厳しい環境においては、現状無機シンクリッチペイント/エポキシ樹脂塗料下塗/エポキシ樹脂塗料中塗/ポリウレタン樹脂塗料上塗(鋼道路橋塗装便覧C2仕様)が適用されているが、水系の場合は、溶剤系無機シンクリッチペイント上に水系エポキシ樹脂塗料下塗/水系エポキシ樹脂塗料中塗/水系ウレタン樹脂塗料上塗の塗装システムが考えられる。

やや厳しい環境においては、現状塩化ゴム系塗装システム(鋼道路橋塗装便覧B仕様)が適用されているが、

水系	水系エポキシ樹脂塗料下塗(50μm) 水系エポキシ樹脂塗料中塗(30μm) 水系ウレタン樹脂塗料上塗(25μm)	水系エポキシ樹脂塗料下塗(50μm) 水系エポキシ樹脂塗料下塗(50μm) 水系エポキシ樹脂塗料中塗(30μm) 水系ウレタン樹脂塗料上塗(25μm)	厚膜形無機ジंकリッチペイント(75μm) < 溶剤系 > ミストコート 水系エポキシ樹脂塗料下塗(50μm) 水系エポキシ樹脂塗料下塗(50μm) 水系エポキシ樹脂塗料中塗(30μm) 水系ウレタン樹脂塗料上塗(25μm)
溶剤系	鉛系さび止めペイント(35μm)* 鉛系さび止めペイント(35μm)* フタル酸樹脂塗料中塗(30μm) フタル酸樹脂塗料上塗(25μm)	鉛系さび止めペイント(35μm)* 鉛系さび止めペイント(35μm)* フェノール樹脂MIO塗料(45μm) 塩化ゴム系中塗(35μm) 塩化ゴム系上塗(35μm)	厚膜形無機ジंकリッチペイント(75μm) ミストコート 厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗(60μm) 厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗(60μm) ポリウレタン樹脂塗料用中塗(30μm) ポリウレタン樹脂塗料上塗(25μm)
環境	一般環境	やや厳しい環境	厳しい環境

*) 鉛系さび止めペイントは「鉛・クロムフリーさび止めペイント」(JIS K 5674)に替えること可能。

図6 考えられる水系塗装システム(案)

水系の場合、無機ジंकリッチペイント塗装を省略した水系エポキシ樹脂塗料下塗/水系エポキシ樹脂塗料中塗/水系ウレタン樹脂塗料上塗が考えられる。

4. まとめ

水系エポキシ樹脂塗料下塗および水系塗装システムにおいて塗料・塗膜の性能を評価した結果、下記のこと

- がわかった。
- (1) 水系エポキシ樹脂塗料下塗は、溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗と同等の防食性を示した。
 - (2) ジंकリッチペイントは溶剤系厚膜形無機ジंकリッチペイントを使用した、水系塗装システムは溶剤系ポリウレタン樹脂塗料塗装システム(鋼道路橋塗装便覧C2仕様)と同等の防食性を示した。
 - (3) 今回評価した水系塗装システムのVOC値は35g/m²と低く、防食性が同レベルの溶剤系ポリウレタン樹脂塗料塗装システムの約1/9であった。
 - (4) 今回の水系塗装システムは様々な腐食環境に適用することが可能である。

謝 辞

今回の水系エポキシ樹脂塗料下塗および水系塗装システムの研究に関して、絶大なるご協力を頂いたタイDNT(株)中山俊介氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 永井昌憲、中山俊介、田邊弘往：第16回防錆技術発表大会講演予稿集，p.165 (1996)
- 2) Masanori NAGAI, Hiroyuki TANABE, Tohru TAKI, Masafumi KANO : Proceedings of Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings (1997)
- 3) JIS K5621 (1992) 一般用さび止めペイント
- 4) 多記 徹、永井昌憲、田邊弘往：METEC展示資料，p.45 (2001)
- 5) Masanori NAGAI, Wataru KYUTOKU, Osamu OGAWA, Tohru TAKI, Hiroyuki TANABE : Proceedings of Japan Society of Colour Material Anniversary Conference (2002)
- 6) 社団法人 日本道路協会編 鋼道路橋塗装便覧 (1990)