

陰極はく離試験による 海洋構造物用塗装システムの防食性評価

The Evaluation of Anti-Corrosive Properties
of Coating Systems for Offshore Steel
Structures by Cathodic Disbondment Test

技術開発部門 研究部 研究第一グループ
Technology Division Basic Research Dept. Basic Research Group No.1



田辺 知浩
Tomohiro TANABE



小川 修
Osamu OGAWA



永井 昌憲
Masanori NAGAI

要 旨

変性エポキシ樹脂塗料塗装システムの陰極はく離試験を、タールエポキシ樹脂塗料塗装システムとの比較で、ASTM G8をモディファイした米国腐食防食協会標準試験方法に基づき実施した。

各塗装システムについて両面にホリデイ(意図的人工欠損)を1カ所ずつ施した2枚の試験片を作製し試験した。その結果、2試験片間および各試験片両面間において、再現性のあるはく離値が得られた。

また、船舶のバラストウォータータンク用塗料として実績のある変性エポキシ樹脂塗料塗装システムおよびタールエポキシ樹脂塗料塗装システムは、良好な耐陰極はく離試験結果を示し、実用性能と相関のあることがわかった。

本陰極はく離試験は、通常電気防食が施される海洋鋼構造物の没水部、干満部、飛沫部や船舶のバラストウォータータンクにおける塗装システムの開発の際、非常に有用である。

Abstract

Cathodic disbondment test was conducted for modified epoxy resin coating systems with tar epoxy resin coating system according to the modified ASTM G8 standard test method of National Association of Corrosion Engineers.

2 test specimens which were coated with said coating systems and drilled 1 holiday through each side of the specimen were tested.

As the result, the reproducible disbondment values were obtained in 2 specimens and in both side of each specimens.

In addition, the modified epoxy resin coating system and tar epoxy resin coating system which has good performance in actual service indicated good resistance to cathodic disbondment, and was found these results have good correlation with its actual field performance.

We believe this cathodic disbondment test is one of the very useful means in developing the coating systems for submerged, tidal and splash area of offshore steel structures, and ballast water tank of marine vessels where the cathodic protection is normally applied.

1. はじめに

海水中の鋼材は、腐食速度に相当する電流密度を防食電流として供給することにより、腐食が防止できる(図1)。この原理を応用した電気防食方法が20世紀初めから鋼材の腐食防食技術として、主に海洋環境において用いられてきた¹⁾。

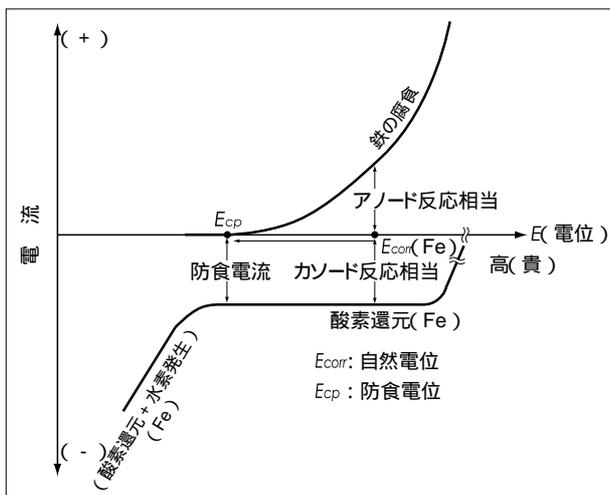


図1 陰極防食の原理図

海水に浸漬した鋼材の防食電位は、銀塩化銀電極で照合すると-780mVであることから(図2)、電気防食と塗装の併用手法では、過剰な電流による塗膜の劣化を防ぐために、(硫酸塩還元バクテリア等の汚染が低い

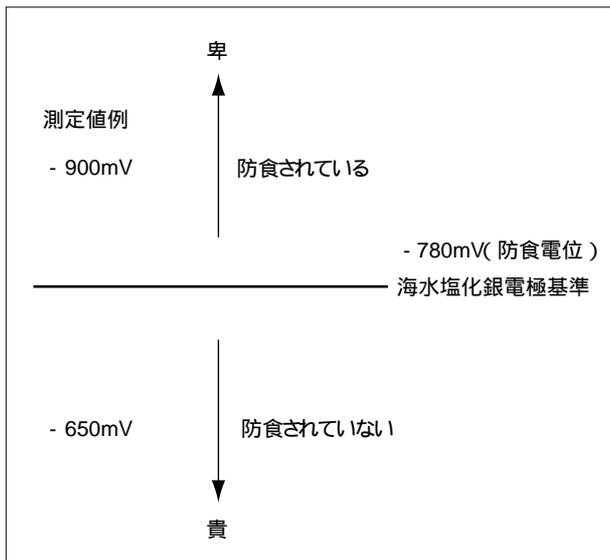


図2 電気防食効果の判定

海域での引加電圧として-800~-1000mV(対、飽和銀塩化銀電極)の範囲が推奨されており、引加電圧がそれより高い場合や塗膜の耐電気防食性が劣る場合は、陰極近傍での塗膜ではく離が生じる。同時に耐陰極はく離性に優れ、長期耐久性を有する塗装システムを選定する必要がある²⁾³⁾⁴⁾。

耐電気防食性を評価する手段として、陰極はく離試験があるが、各種国際的標準試験方法やそれらの条件の一部を変更したもの、個別団体における用途に応じたもの等、実に多数の方法が存在する。表1に代表的な試験方法と、主要条件を示した。

表1 代表的な陰極はく離試験方法

標準試験	印加電圧	温度	電解質	期間
ASTM G 8	-1.5 V	室温	混合液 ⁵⁾	指定なし
ASTM G 42	-1.5 V	指定なし	混合液 ⁵⁾	30日間
ASTM G 80	-1.5 V	室温	混合液 ⁵⁾	60日間
ASTM G 95	-3.0 V	室温	3%食塩水	90日間
ISO 15711	-1.05 V	室温	人工海水	182日間

⁵⁾ NaCl(aq.), Na₂SO₄(aq.), Na₂CO₃(aq.) 各1%の混合溶液

陰極はく離試験を実施する際に注視すべき点としては、

- 1) 評価結果の精度が良いこと(再現性)
 - 2) 試験結果が実環境での耐久性と関連すること
 - 3) 比較的短期間で性能の良否が判定できること
- 等が挙げられる。

本法では、ASTM G 8(パイプライン塗装の陰極はく離に関する標準試験方法)の試験条件を一部モディファイした米国腐食防食協会(National Association of Corrosion Engineers; NACE)の標準試験方法に基づいて、変性エポキシ樹脂塗料塗装システムの陰極はく離試験を実施し、本試験の整合性を確認した。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 供試塗装システム

今回供試した4種の塗装システムを表2に示す。

表2 供試塗装システム

コード	樹脂系	乾燥膜厚	
		面1	面2
CD1	変性エポキシ樹脂系1	380 μ m	370 μ m
CD2	変性エポキシ樹脂系2	370 μ m	270 μ m
CD3	変性エポキシ樹脂系3	280 μ m	250 μ m
CD4	タールエポキシ樹脂系	390 μ m	390 μ m

2.1.2 試験片準備

- (1) 基材材質規格：ASTM A 36 準拠
- (2) 基材寸法：75×150×4.7mm
- (3) 基材表面処理グレード：ISO Sa2 1/2
(SSPC-SP10, NACE No.2)
- (4) 塗装：両面に供試塗装システムを塗装、その他エッジ部はシール塗装した
- (5) ホリデイ(意図的人工欠損)：寸法 3.2mm、両面中央下部より50mmの位置に施した

2.2 実験方法

2.2.1 試験条件

- (1) 基準標準規格試験；ASTM G8(電解質・印加電圧をアレンジ)
- (2) 電解質；人工海水(ASTM D 1141準拠)
4週間毎に新液に交換する
- (3) 電位差発現方法；外部電源方式
- (4) 参照電極；飽和銀塩化銀電極
- (5) 印加電圧；-1.0 ~ -1.1V(参照電極が飽和カロメル電極(SCE)の場合)
-0.95V(参照電極が飽和銀塩化銀電極の場合)
- (6) 陽極；白金プレート

(7) 溶存酸素濃度管理；飽和溶存酸素量であることを確認

6.10 mg/L(20) 5.64 mg/L(25)

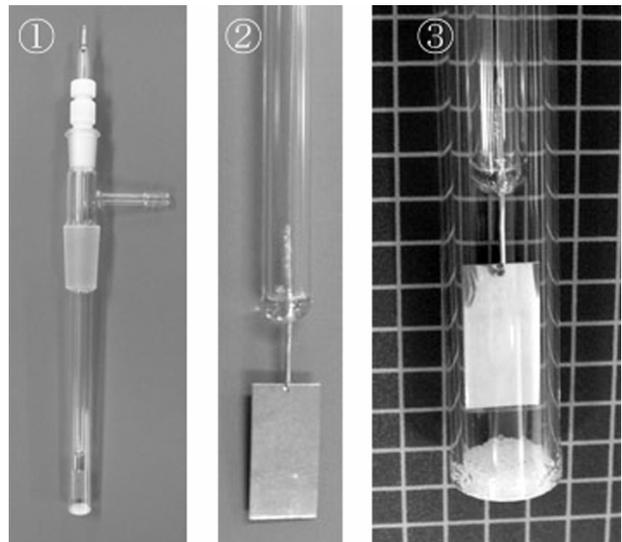
(8) 温度条件；室温(約23)

(9) 試験期間；12週間

2.2.2 試験装置

【陽極アッセンブリ】

陽極を陰極から分離する方法として、ASTM G 95に記載のFlitted Glass Tube内に陽極を配置する方法があり、それに相当する陽極アッセンブリを準備した。陽極は白金プレート(10×20mm)で、7mm×300mmのガラス管にワイヤーを封止し、それを、テルモホルダー(テフロン製栓)にてガラス細孔付のガラス管に固定したものである(図3)。



陽極アッセンブリ 陽極(白金プレート部拡大)
細孔ガラス部から5 mm上に陽極を配す

図3 陽極構成外観

【試験槽】

ASTM G8 で規定されている試験槽の制約

- (1) 試験片は槽内で垂直に吊り下げ、底部から少なくとも25.4mm(1 inch)の間隔を空けること
- (2) 試験片は互いに接触させないこと
- (3) 各試験片は陽極、および槽壁より、少なくとも38.1mm(1.5 inch)の間隔を取る

(4) 参照電極は試験片と陽極から38.1mmの間隔を取れば、試験槽内のいかなる場所に設置しても良い以上の制約を踏まえて図4・図5に示す装置を作製した。

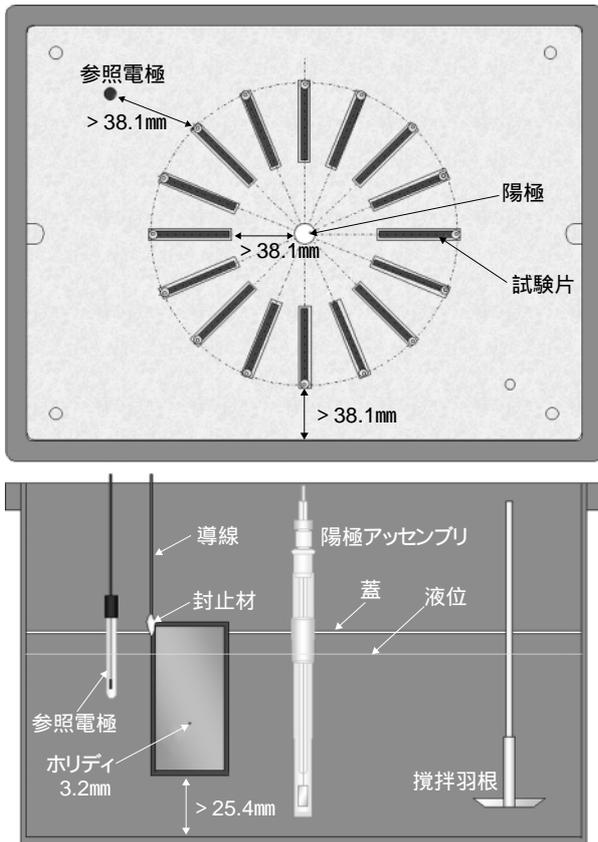
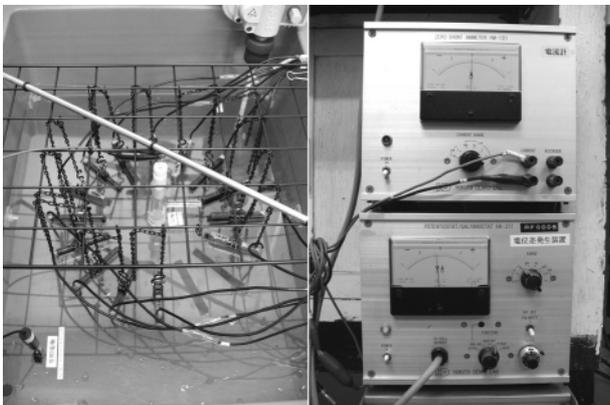


図4 陰極はく離試験槽の略図

本試験槽はASTM G8の寸法的制約を満たし、且つ、各試験片両面のホリディと陽極の距離が一定となるようにしたものである。



左：槽内部、右：ポテンシostatおよびゼロシャントアンメーター

図5 陰極はく離試験装置

【回路略図】

ポテンシostatを用いて指定の引加電圧($-0.95\text{V vs. sat. Ag/AgCl}$)に保つ。また、各試験片への接続端子に1のシャント抵抗を加え、ゼロシャントアンメーターにて各試験片への要求電流を測定し得るようにした(図6)。

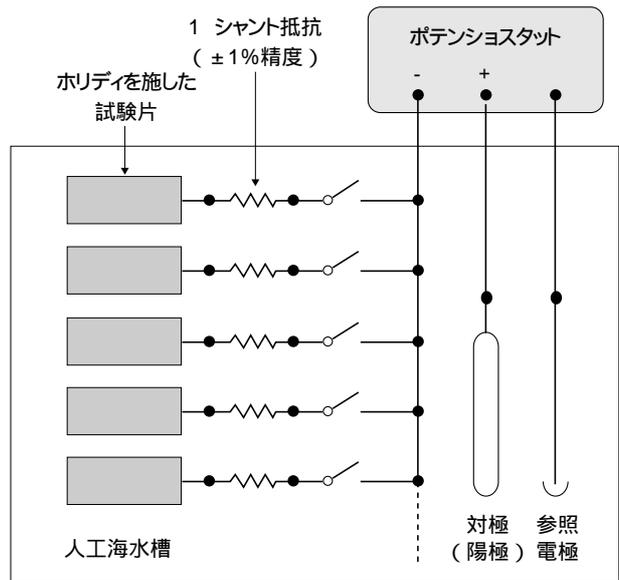


図6 陰極はく離試験装置の回路略図

2.2.3 評価方法

試験終了後、流水洗浄し、ふくれ・さび等の外観記録、次いでホリディを中心として4本の切削(45°角の8方向放射状切削)を施した後、ポケットナイフ(NTカッター等)の先端をホリディ周辺に差し入れて、浮き塗膜部分を除去する(接着破壊から凝集破壊に変わるまでナイフを入れる)。評価後の外観を記録し、切削線上のはく離直径幅から3.2mm(ホリディ幅)を減じた値の半値を試験片の片面分の4切削で平均し、更に試験片の両面分、および繰り返し試験としての2枚の試験片から得られた合計16切削箇所でののはく離値の平均を算出することで陰極はく離値とする。

3. 結果と考察

3.1 試験後の外観確認

耐陰極はく離性が著しく劣る場合、試験中ホリディ近傍にふくれが発生することがある。今回の試験において塗装システムCD3でホリディ周辺に直径約5～6mmのふくれが各1つずつ再現性良く発生した(図7)。その他のものは特にふくれ等の外観上の欠陥は認められなかった。

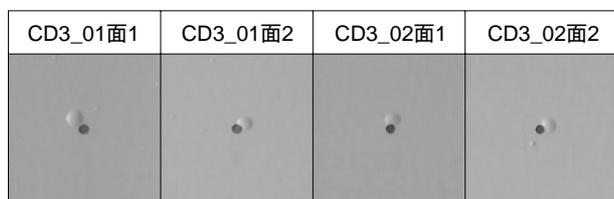


図7 試験後のふくれ欠陥例
(CD3系試験片2枚の両面)

3.2 陰極はく離値評価

各試験片の陰極はく離値評価結果を表3に示す。

変性エポキシ樹脂系1(CD1)、変性エポキシ樹脂系2(CD2)、タールエポキシ樹脂系(CD4)は何れも平均陰極はく離値が0.0mmと非常に良好な耐陰極はく離性を示した。前述の試験後外観でふくれが発生していた変性エポキシ樹脂系3(CD3)は、平均陰極はく離値が12.8mmであった。また同結果のバラツキは2枚の試験片とそれら両面の合計4ホリディ間で12.2～13.2mmであり、ホリディ毎に施した4本のカット部の合計16カット部でのはく離半径のバラツキ範囲は11.9～13.7mmであった。

以上の結果より、各塗装システム繰り返し試験における陰極はく離値のバラツキが小さいことから、各塗装システム間での優位差を相対的に評価し得ると考えられる。図8(次項)に各試験片の評価後の外観を示す。

表3 陰極はく離値評価結果(単位; mm)

試験片No.	面1はく離値					面2はく離値					総平均はく離値
	R1	R2	R3	R4	はく離平均値	R1	R2	R3	R4	はく離平均値	
CD1_01	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	0.0
CD1_02	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	
CD2_01	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	0.0
CD2_02	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	
CD3_01	29.3	27.9	28.3	29.3	12.8	28.9	28.8	30.6	28.1	13.0	12.8
CD3_02	26.9	27.6	28.0	28.2	12.2	28.8	29.8	29.7	29.7	13.2	
CD4_01	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	0.0
CD4_02	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	3.2	3.2	3.2	3.2	0.0	

注)R1, R2, R3, R4: ホリディ径を含む、はく離直径幅

陰極はく離値(はく離半径幅) $=\{(R1 + R2 + R3 + R4) / 4 - \text{ホリディ径} / 2\}$

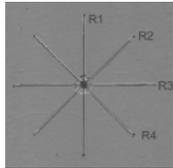
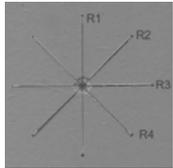
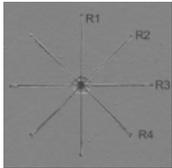
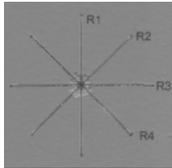
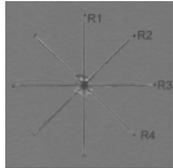
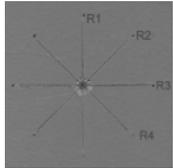
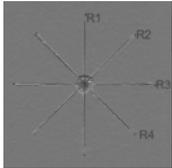
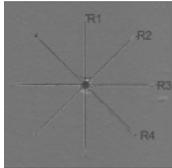
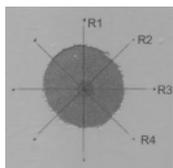
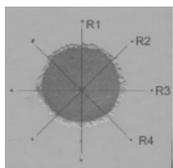
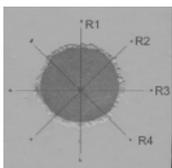
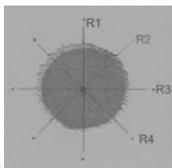
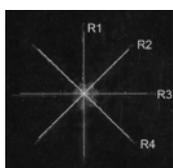
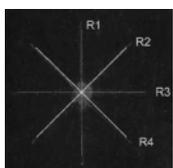
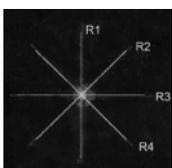
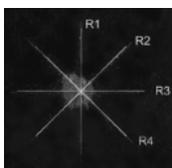
	No.01面1	No.01面2	No.02面1	No.02面2
CD1	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 
CD2	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 
CD3	12.8mm 	13.0mm 	12.2mm 	13.2mm 
CD4	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 	0.0mm 

図8 はく離幅評価後の試験片外観

3.3 陰極はく離値に影響する因子の考察

今回の陰極はく離試験は、評価結果のバラツキが比較的小さく、再現性・信頼性の高い結果が得られたといえるが、これまでの知見より、陰極はく離値のバラツキを小さく抑えるためには、以下の因子を重視し試験を実施する必要がある。

【試験の再現性を高めるための重視事項】

- (1) 塗装システムの膜厚管理
膜厚差が大きい試験片を繰り返し試料数としない
- (2) 試験温度の変化
室温試験の際、温度変化を可能な限り抑える
- (3) 電解質中の溶存酸素量(ホリディへの溶存酸素供

給量)

電解質を攪拌する場合、流速を上げすぎない
エアスパージする場合のエア供給量(過飽和にしない)

- (4) 陽極をガラスフィルターで隔離する
ホリディから発生する塩素化合物による陽極の汚染防止
- (5) 定期的に電解質の液位、pH、溶存酸素濃度を確認する
- (6) ホリディ寸法(本試験では 3.2mm)
厚膜塗装システムでの発生水素泡の逃げやすさ
ASTM G 8, ISO 15711では膜厚の3倍以上の指示

- (7) 電解質を4週間毎に交換する
- (8) 電解質交換の際の大気放置時間を抑える
ホリディ部を腐食させない
- (9) 試験温度に応じた参照電極の選択
飽和カロメル電極 < 60、飽和銀塩化銀電極 < 90
- 【評価の再現性を高めるための重視事項】
- (1) はく離評価はポケットナイフを用いる
- (2) 柔らかい塗膜の場合のはく離評価は、より慎重に行う
- (3) はく離直径幅は、はく離状態が接着破壊から凝集破壊に変化する境目までを計測する

参考文献

- 1) 社団法人 鋼材倶楽部編: 海洋鋼構造物の防食 Q&A, 技報堂出版, p141 - 147, 2001
- 2) 財団法人沿岸開発技術研究センター: 港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(改訂版), p41 - 56, 1997
- 3) 建設省土木研究所, 財団法人 土木研究センター: 電気防食設計指針(案), p3 - 14, 1983
- 4) 建設省土木研究所, 地質科学部化学研究室, 財団法人 土木研究センター: 海域における土木鋼構造物の電気防食に関する共同研究報告書, p5 - 9, 1991

4. まとめ

ASTM G8をモディファイした米国腐食防食協会(National Association of Corrosion Engineers; NACE)の標準試験方法に従って、海洋構造物用変性エポキシ樹脂塗料塗装システムの陰極はく離試験を実施し、陰極はく離性の評価において再現性の高い結果を得ることができた。

膜厚が数百 μm 程度の、変性エポキシ樹脂塗料塗装システムにおける耐陰極はく離性の評価であれば、本法の主要条件(印加電圧 -1.0V(対SCE)、ホリディ寸法 3.2mm、室温、人工海水中、12週間)にて、十分相対比較が可能である。

船舶のバラストウォータータンク用塗料として実用上実績のある当社、および関連会社の変性エポキシ樹脂塗料塗装システムおよびタールエポキシ樹脂塗料塗装システムは、良好な耐陰極はく離性を示し、実用性能と相関性のあることがわかった。

以上のことから、本陰極はく離試験は電気防食が施される海洋構造物の没水部、干満部、飛沫部や船舶のバラストウォータータンクにおける塗装システムの開発の際の1性能評価として非常に有用である。