

# タールエポキシ樹脂塗料に代わる環境に優しい厚膜形変性エポキシ樹脂塗料の防食性評価

The Evaluation of Anti-Corrosive Properties for Ecologically Friendly Low Solvent and High Build Type Modified Epoxy Resin Coating  
 Replace to Tar Epoxy Resin Coating

一般塗料部門  
 構造物塗料事業部  
 General Coating Division  
 Protective Coating Dept.

技術開発部門 開発部  
 Technical Development Division  
 Technology Development Dept.



鎌田 由佳  
 Yuka KAMATA



里 隆幸  
 Takayuki SATO



田辺 知浩  
 Tomohiro TANABE

## 1. はじめに

橋梁や船舶、海洋構造物等は、厳しい腐食環境下に曝されることが多く、重防食塗装が要求される被塗物では、防食性および経済性に優れたタールエポキシ樹脂塗料が永年に渡って使用されてきた。しかし、タールエポキシ樹脂塗料に使用されているタール成分が特定化学物質であることから、昨今では使用が制限され、変性エポキシ樹脂塗料への代替が進んでいる。また、塗装工程数が少ない厚膜形変性エポキシ樹脂塗料は、環境負荷低減の視点から益々需要が高まっている。

本報では、タールエポキシ樹脂塗料の代替を目的として厚膜形変性エポキシ樹脂塗料について各種防食性評価を実施した概要を報告する。

## 2. タールエポキシ樹脂塗料と変性エポキシ樹脂塗料について

タールエポキシ樹脂塗料と変性エポキシ樹脂塗料の一般的な特徴を以下に示す。

### 2.1 タールエポキシ樹脂塗料

タールエポキシ樹脂塗料は、エポキシ樹脂をコールタールで変性することにより、優れた防食性と一般的なエポキシ樹脂塗料に比べ、水蒸気透過率や内部応力が

小さい等の優れた物理特性を有する塗料である。一方で、コールタールは特定化学物質であることや、耐候性が悪く、色相が限定される(黒・茶等)という欠点がある。

### 2.2 変性エポキシ樹脂塗料

変性エポキシ樹脂塗料は、エポキシ樹脂を変性樹脂(石油系・石炭系樹脂)で変性することにより、防食性を高めた塗料である。変性樹脂自体に防食性はないが、エポキシ樹脂を適切な比率で変性することにより、「内部応力の緩和」、「透水抑制効果を高める」、および「さび層への浸透性を高める」ことが知られている<sup>1,2)</sup>。

## 3. 厚膜形変性エポキシ樹脂塗料の耐久性について

### 3.1 評価塗料

試験に用いた厚膜形変性エポキシ樹脂塗料(以下、標準形をMEA、速乾形をMEIと略記する)とタールエポキシ樹脂塗料(以下、TEと略記する)の組成および性状を表1に示す。表1に示すように、厚膜形変性エポキシ樹脂塗料は、塗装作業性・厚塗り性に優れ、歩留りが高く、VOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)が低減できるという特徴がある。また、同速乾形は、0~5の低温環境下においても優れた硬化性を有する。

表1 塗料組成および性状

塗料系		厚膜形変性エポキシ樹脂塗料		タールエポキシ樹脂塗料	
		標準形	速乾形		
		略称	MEA	MEI	TE
組成 [%]	主 剤	変性エポキシ樹脂ワニス	38.2	40.5	-
		タールエポキシ樹脂ワニス	-	-	59.0
		着色・体質顔料	46.3	46.0	25.5
		添加剤	3.5	3.5	1.5
	硬化剤	溶剤	-	-	4.0
		変性脂肪族ポリアミンワニス	12.0	-	-
		イソシアネート樹脂ワニス	-	10.0	-
		ポリアミド樹脂ワニス	-	-	10.0
性状	塗料粘度[ Pa·s ]		2.9	2.9	3.0
	塗装方法		刷毛・エアレス	刷毛・エアレス	刷毛・エアレス
	標準膜厚		250	250	300
	歩留[ X Dry/Wet ] [%]		80	80	60
	加熱残分[%]		80	80	73
	VOC[ g/L ]		261	261	343
	可使時間[ H( 20 / 10 / 5 ) ]		4 / 7 / 8	1 / 3 / 4	6 / 8 / -
	乾燥時間	指触[ H( 20 / 10 / 5 ) ]		2 / 2.5 / 3	1 / 1.5 / 2
半硬化[ H( 20 / 10 / 5 ) ]		15 / 24 / 48	7 / 16 / 20	18 / 30 / -	

## 3.2 試験方法と試験片の作製

防食性評価として、耐衝撃性試験、水蒸気透過率測定、耐塩水噴霧試験、耐陰極はく離試験、付着性試験、温度勾配試験、電気化学測定を実施した。試験方法を

表2に示す。全ての試験について、表2に示した基材に乾燥膜厚が350 $\mu$ mとなるようにエアースプレー塗装(175 $\mu$ m $\times$ 2層)をし、塗膜を十分乾燥させた後、試験に供した。

表2 試験方法

試験	評価性能	対象部位	方法	試験基材
耐衝撃性試験	物理的性能	干満帯以上	ASTM G 14( ガードナー式 )に準拠 塗膜に割れが生じる最大衝撃値	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 3.2 $\times$ 70 $\times$ 150mm
水蒸気透過性	防食性	全般	ASTM E 96 に準拠	100 $\times$ 100mm単離膜 高密度ポリエチレン板上に塗料を塗布
耐塩水噴霧試験	防食性	全般	JIS K 5600-7-1 に準拠 期間：8700時間	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 3.2 $\times$ 70 $\times$ 150mm 試験片下部に対角線上交差傷(クロスカット)
耐陰極はく離試験	耐陰極はく離性	海水 / 没水	NACE TM 0104 Sec.7に準拠 電解質：23、人工海水 印加電圧：0.95V vs sat. Ag/AgCl 期間：12週間	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 3.2 $\times$ 75 $\times$ 150mm Holiday: 3mm( 両面 )
付着性試験	物理的性能	全般	ISO 4624に準拠	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 3.2 $\times$ 70 $\times$ 150mm
温度勾配試験	防食性	全般	50 ( 評価面 )/20 ( 裏面 )水道水 期間：ふくれ発生まで ふくれ判定：ASTM D 714	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 3.2 $\times$ 70 $\times$ 150mm
電気化学測定	防食性	全般	カレントインタラプタ法 3% NaCl aq. セル内径135mm 23	SIS Sa2 <sup>1/2</sup> サンドブラスト処理鋼材 4.5 $\times$ 200 $\times$ 200mm

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 耐衝撃性試験

図1に耐衝撃性試験の結果を示す。この結果より、MEAおよびMEIは、TEの2倍以上の高い値を示しており、厚膜形変性エポキシ樹脂塗料はタールエポキシ樹脂塗料と比較して素材との良好な付着性および、可とう性を有することがわかる。このことから、海洋環境等で、流木等の漂流物の衝突がある場合でも、高い耐久性が期待できる。

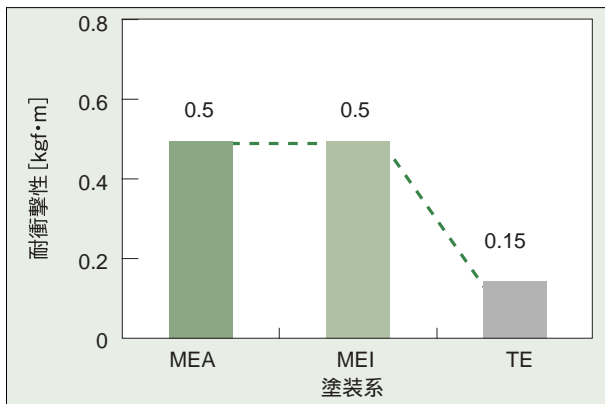


図1 塗膜の耐衝撃性

#### 3.3.2 水蒸気透過率測定

図2に塗膜の水蒸気透過率を示す。MEAおよびMEIは、TEの半分以下の低い水蒸気透過率を示しており、厚膜形変性エポキシ樹脂塗膜は、基材への水分子の浸透量が少なく、優れた耐水性を有するタールエポキシ樹脂塗膜と同等以上の耐水性を有している可能性が確認された。

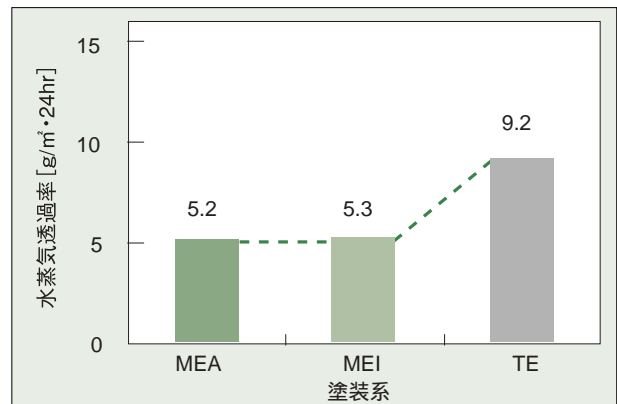


図2 塗膜の水蒸気透過率(100μm換算値)

	MEA		MEI		TE	
	8700時間	ハツリ後	8700時間	ハツリ後	8700時間	ハツリ後
外観						
さび幅 [mm]	1.6		1.9		1.1	
ハツリ幅 [mm]	3.2		4.1		3.1	

図3 耐塩水噴霧試験結果

#### 3.3.3 耐塩水噴霧試験

塩水噴霧試験8700時間後の試験結果を図3に示す。MEAおよびMEI、TEいずれも一般部には錆およびふくれの発生が全く認められなかった。また、カット部から発生した赤さびの量およびハツリ幅から、MEA、MEIは防食性に関する高い評価実績を持つTEと同等の防食性を有することが確認された。

#### 3.3.4 陰極はく離試験

ASTM G8(パイプライン塗装の陰極はく離に関する標準試験方法)条件より、一部条件を変更(電解質、印加電圧)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き試験を行った<sup>3)</sup>。

耐陰極はく離試験結果を図4に示す。3ヶ月間の試験

後、意図的人工欠損(ホリディ)からのはく離幅を求めた結果、いずれの系においても、はく離値は2-3mm以下と合格判定基準値(7mm未満)より小さく、塗膜と鋼材との付着力が維持されており、良好な耐陰極はく離性を示した。このことから、厚膜形変性エポキシ樹脂塗料は、電気防食が施される海洋構造物の没水部や、船舶のバラストウォータータンク等に適応可能であることを確認した。

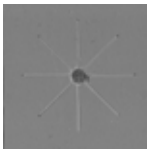

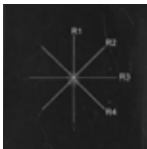
	MEA	MEI	TE
外観			
陰極はく離値 [mm]	2.1	0.3	0.2

図4 陰極はく離試験結果

### 3.3.5 温度勾配試験

温度勾配試験は、試験片の両面に温度差を設け、生じる水の浸透圧の差により塗膜中(高温側)への水の浸入を促進する試験であり、塗膜の耐水性および基材との付着性が防食性の支配因子として働く促進性の高い試験である。同試験におけるふくれ発生過程を図5に示す。

50 / 20 温度勾配試験の結果を図6に示す。ふくれ発生時間は、MEA TE < MEIであった。ふくれ発生

直後の付着強度は試験前から大きく変化ないが、破壊形態が試験前では完全凝集破壊であったのに対し、ふくれ発生後では一部が接着破壊に移行し、基材-塗膜間の付着耐久性がふくれの発生後に低下する傾向が認められた。図6の結果より、付着性試験の実施日が塗料毎によって異なるため、付着耐久性に関する相対的比較はできないが、MEAとTEにおいては、ふくれ発生後の付着強度には変化がないものの付着耐久性は低下していること、MEIとTEではふくれ発生時間がMEIの方が長期であることから、MEAおよびMEIは、TEと同等以上の耐水性を有することが確認された。

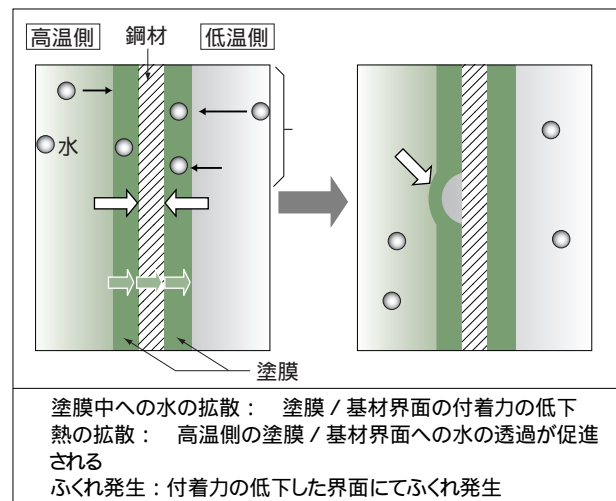


図5 温度勾配試験におけるふくれ発生過程

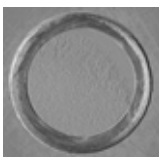
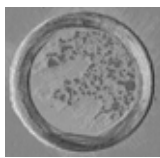
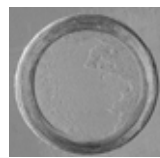
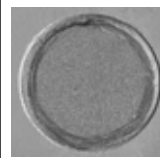
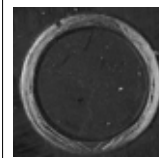
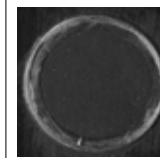
	MEA		MEI		TE	
	試験前	ふくれ発生後	試験前	ふくれ発生後	試験前	ふくれ発生後
外観						
付着力 [MPa]	4.4	4.4	2.7	1.5	2.6	3.1
破壊形態 [%] (接着界面/凝集)	0 / 100	12 / 88	0 / 100	100 / 0	0 / 100	24 / 76
ふくれ発生時間 [days]	-	7	-	14	-	8
ふくれ判定	-	4M	-	4F	-	4F

図6 温度勾配試験の結果

### 3.3.6 電気化学的測定

電気化学測定として、カレントインタラプタ法を用いた。同法は、塗装試験片に微小電流を印加し、印加終了後の電位減衰から塗膜成分の抵抗値 / 容量値と分極成分の抵抗値 / 容量値を算出する方法である<sup>4)6)</sup>。

同法により測定した分極抵抗の経時変化を図7に示す。3%塩水常時浸漬で17000時間以上経過しても、MEA、MEI、TEの分極抵抗値は、 $10^{10} \cdot \text{cm}^2$ 以上の高抵抗値を示し、ほぼ初期値を維持していたことから、塗膜下に腐食は発生しておらず、良好な防食性を維持しているといえる。

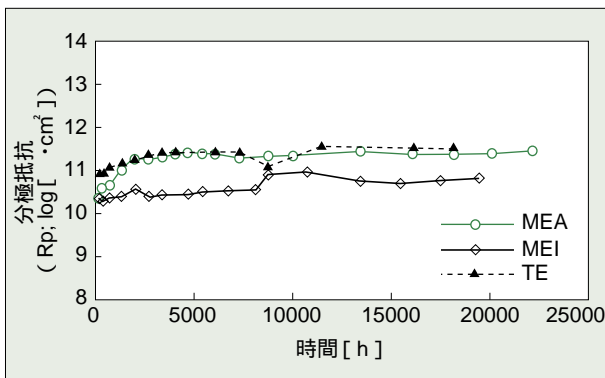


図7 分極抵抗(Rp)の経時変化

## 4. おわりに

厚膜形変性エポキシ樹脂塗料の各種の防食性を評価した結果、没水環境で永年にわたり多数の実績のあるタールエポキシ樹脂塗料と同等以上の防食性能を有することが確認でき、防食性能においても、タールエポキシ樹脂塗料を代替え可能であることが示された。

厚膜形変性エポキシ樹脂塗料は、特定化学物質であるタール成分を含まないことに加えVOC値が低く省工程化が可能であることから、タールエポキシ樹脂塗料に代わり益々需要が高まるものと期待される。

なお、本報で紹介した厚膜形変性エポキシ樹脂塗料は、2009年10月より販売を開始している。

## 5. 謝辞

本評価実施にあたり、塗料のご提供から各評価に対する適切なアドバイス等、多大なご協力を頂きました日塗化学(株)の佐々木様にこの場を借りて謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 千葉勉、柳井短典：塗料と塗装，No.565，p35-40（1997）
- 2) 山本義成、吉田睦、小林一雅：防錆管理，Vol.48，Vol.4（2004）
- 3) 田辺知浩、小川修、永井昌憲：DNTコーティング技報 No.7，p7-13（2007）
- 4) 関根功、湯浅真、田中和也、塘健夫、小泉文人、織田信貞、田邊弘往、永井昌憲：色材，Vol.67，No.7，424-430（1994）
- 5) 田邊弘往：表面技術，Vol.45，1009-1014（1994）
- 6) 永井昌憲：第99回腐食防食シンポジウム資料，23-26（1994）