

超厚膜形エポキシ樹脂塗膜の基本特性と防食性評価

Characteristic and Durability of Super High Build Epoxy Resin Coating

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



松本 剛司
Tsuyoshi MATSUMOTO



永井 昌憲
Masanori NAGAI

一般塗料部門
構造物塗料事業部
マーケティンググループ
General Coating Division
Heavy Duty Dept.
Marketing Group



宮下 剛
Tsuyoshi MIYASHITA

要 旨

海上橋、海上空港、湾岸道路、海上石油備蓄基地等の大型海洋構造物は厳しい腐食環境に設置されている。これらに対する防食塗装仕様は、従来、タールエポキシ樹脂塗料の適用が多かった。しかし、タールは環境問題から、近年、使用は禁止される方向にある。一方でVOCが低く塗装回数のない超厚膜形エポキシ樹脂塗料等の超厚膜塗膜を塗装することによる、寿命の長期化、メンテナンスフリー化が期待されている。

著者らは1993年より、超厚膜塗膜の基礎的研究および促進・実環境における耐久性評価を行ってきた。

本報では、没水部で従来の実績があるタールエポキシ樹脂塗料を比較として、超厚膜形エポキシ樹脂塗料の耐食性、耐衝撃性、耐陰極はく離性、水蒸気透過性、温度勾配試験を評価した。その結果、超厚膜形エポキシ樹脂塗料はタールエポキシ樹脂塗料より幾つかの優れた特性を有していることを確認した。

Abstract

Offshore structures, such as port and harbor facilities, large bridges over the ocean, airports built over the ocean, and oil drilling rigs and platforms, are exposed to a severe corrosion environment of sea-water spray and waves as well as flotsams impact.

Heavy-duty coatings such as tar epoxy resin coating have been used to protect maritime steel structures against corrosion conventionally. But the tar epoxy coating is reduced to be used in the future due to an environment problem. And, the following are expected: Prolongation of life time and maintenance-free by coated super high build epoxy resin coating.

In this paper, some physical and chemical tests such as impact resistance test, water vapor permeability test, cathodic disbondment test, thermal gradient test, salt spray test, seawater exposure corrosion test and of super high build epoxy resin coating were evaluated compared with tar epoxy coating which was used for offshore steel structures. As the result, the long term durability can be expected further than the tar epoxy coating super high build epoxy resin coating at least.

1. はじめに

近年、橋梁、道路、石油備蓄基地、石油切削設備等への社会資本投入が活発である。一方でこれら設備の腐食対策不備による腐食対策費は年々増大している。日本における腐食損失は年間3兆9769億円と報告されている。¹⁾

構造物の防食方法として効果的かつ経済的な面から塗装が多く使われているが、社会資本となる大型構造物に適用される塗料は、環境に優しい(低VOC)、高耐久性、省工程等が求められる。

塗料樹脂系が同じ場合、塗膜厚と塗膜の耐久性・防食性との間には大きな相関関係があり、塗装鋼板が腐食環境におかれるときの塗膜の劣化過程は、おおよそ次のようになる。

- 1) 腐食性物質の塗膜への浸透と塗膜・鋼板界面への集積
- 2) 浸透した腐食性物質による塗膜・鋼板界面での腐食反応の開始
- 3) 腐食生成物による塗膜の付着力低下と、これによるふくれ、さびの発生

塗膜寿命を腐食性物質が鋼板面に到達するまでの時間(塗膜厚の二乗に比例)と腐食性物質が鋼板面に到達した後、付着破壊が生じるまでの時間の和で説明されており、腐食性物質が鋼板表面に到達するまでの時間をできるだけ延長し、さらに付着力を確保することが塗膜の長期耐久性の維持につながる。²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

海上橋、海上空港、湾岸道路、海上石油備蓄基地等の大型海洋構造物は厳しい腐食環境に設置されており、これらに対する防食塗装仕様は、従来タールエポキシ樹脂塗料が適用されてきた。しかしながら、タールエポキシ樹脂塗料は環境問題から使用が禁止される方向にある。これに替わる塗料として環境に優しく(低VOC)、高耐久性、省工程が可能な超厚膜形塗料が開発されてきている。⁷⁾⁸⁾超厚膜形塗装系は、超厚膜化にともなう内部応力の増大を、樹脂組成や顔料組成を工夫し緩和させることにより付着性の確保を図るとともに、腐食性物質の鋼板表面への到達時間の延長を図り、長期の耐久性を向上させている。また、超厚膜であることやその顔料組

成および樹脂組成の特長から従来の塗装系にない物理的特性も備えている。

本報では、没水部での実績のある従来形のタールエポキシ樹脂塗料を比較として、超厚膜形エポキシ樹脂塗料の耐食性、耐衝撃性、耐陰極はく離性、水蒸気透過性、温度勾配試験のラボにおける物性評価、防食性評価と実海水における浸漬試験による評価について報告を行う。

2. 実験

2.1 試験片作製

2.1.1 単離膜

ポリエチレン板にタールエポキシ樹脂塗料(乾燥膜厚:500 μ m)、超厚膜形エポキシ樹脂塗料(乾燥膜厚:500、1000、1500、2000、2500および4000 μ m)を規定乾燥膜厚となるようにスプレー塗装し、十分乾燥した後ポリエチレン板からはく離したものを試験片とした。この試験片を水蒸気透過性測定に供した。

2.1.2 塗装鋼板

供試鋼材はJIS G 3101に規定された鋼板(寸法3.0t x75x150mm)を使用し、表面は平均表面粗さ30 μ mのサンドブラスト処理を施した。ブラスト処理した鋼板に、下記に示す塗装系を規定乾燥膜厚となるようスプレー塗装し、十分乾燥させたものを試験片とした。

塗装系1:タールエポキシ樹脂塗料(500 μ m)

塗装系2:有機シンクリッチプライマー(20 μ m)

/超厚膜形エポキシ樹脂塗料(1250 μ m x2回)

この試験片を、耐衝撃性試験、塩水噴霧試験、耐湿性試験、耐陰極はく離試験、温度勾配試験に供した。

2.2 評価方法

2.2.1 水蒸気透過性

水蒸気透過測定装置(LYSSY社製 L80-4000)を使用し、単離膜の水蒸気透過量を測定した。また、直島(香川県)にて海水浸漬試験を2年実施した試験片を測定し初期値と比較した。測定方法はJIS Z 0208に準ずる。

2.2.2 耐衝撃性

ガードナー衝撃試験機(太佑機材社製)を使用し、試験片にクラックやわれが発生しない最大衝撃値を測定した。試験方法はASTM G14に準ずる。

2.2.3 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験機(スガ試験機社製ST-ISO-3)を使用し、JIS Z 2371に準ずる条件(35 /95%RH)で2ヶ月間試験に供した。評価は試験片下半分にJIS K 5600 7.1の6.5(スクラッチの付け方)によって、鋼材素地に達するまでの対角線状の交差する2本の傷をつけ、外観変化を観察し、さらに試験片上半分で付着性試験(ISO 4624)を行った。

2.2.4 耐陰極はく離試験

図1に示す耐陰極はく離試験装置を使用して4ヶ月間試験を行った。試験液は水道水に1wt%の塩化ナトリウム、1wt%の硫酸ナトリウム、1wt%の炭酸ナトリウムを添加した溶液(ASTM G8に準ずる)とし、室温で評価した。試験前に試験片塗膜に、超厚膜形エポキシ樹脂塗膜の場合7.5mm、タールエポキシ樹脂塗膜は5mm の孔を

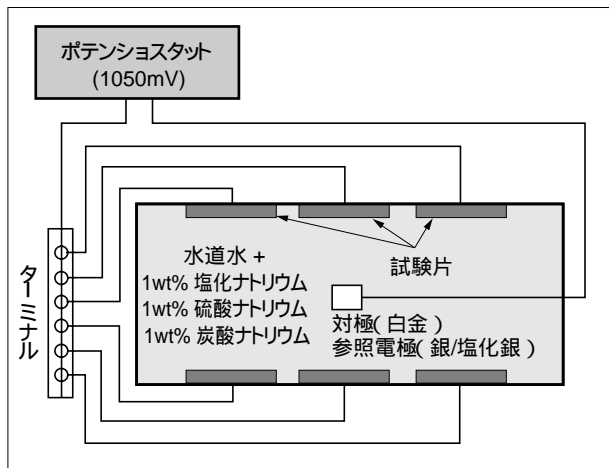


図1 耐陰極はく離試験機の装置図

鋼材に達するまで施した。

印加電圧は1050mV、参照電極は銀/塩化銀電極、対極は白金電極とした(ASTM G8-90に準ずる)。試験後、カッターナイフを用いて孔からの塗膜クリープ幅を測定した。

2.2.5 温度勾配試験

図2に示す温度勾配試験機を使用して試験片を3ヶ月間試験した。運転条件は、塗膜表面側50 の水道水 / 塗膜裏面側10 の水道水とした。試験後、塗膜外観の変化を観察し、さらに付着性試験(ISO 4624)を行った。外観観察に使用したふくれ判定基準はASTM D714に準ずる。

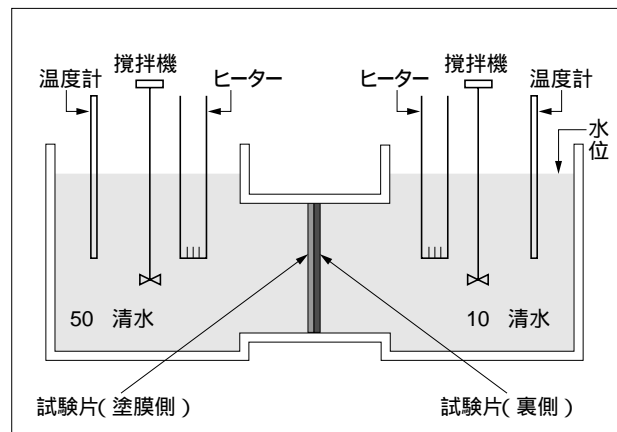


図2 温度勾配試験機の装置図

2.2.6 暴露試験

直島(香川県)にて海水浸漬試験を行った。浸漬12年後に試験片を回収し、外観観察を行った。

3. 結果および考察

タールエポキシ樹脂塗料と超厚膜形エポキシ樹脂塗料の塗料性状および塗膜性能を表1に示す。また、塩水噴霧試験2ヶ月後、温度勾配試験3ヶ月後および耐陰極はく離試験4ヶ月後の外観観察結果と付着性測定結果を表2に示す。また外観観察写真を図5に示す。

表1 塗料特性

		超厚膜形 エポキシ樹脂塗料 <膜厚:2.5mm>	タール エポキシ樹脂塗料 <膜厚:0.5mm>
塗料性状	塗料性状	ペースト状	液状
	厚塗り性	1~5mm	60~350 μ m
	色相	色仕上げ可	黒・茶
	可使時間	短い	長い
	乾燥時間	長い	長い
	5 以下の塗装	不可	不可
	適用塗装機	専用塗装機	一般塗装機
	低温時の粘度調整	加温要	シンナー
塗膜性能	水蒸気透過性 ($g/m^2 \cdot day$)	0.2	0.12
	耐衝撃性 <20 > ($kg \cdot m$)	2.5	0.3

表2 各種防食性試験結果

		超厚膜形 エポキシ樹脂塗料 <膜厚:2.5mm>	タール エポキシ樹脂塗料 <膜厚:0.5mm>
初期付着性		70 kg/cm^2 以上	55 kg/cm^2
塩水噴霧 試験 2ヶ月	外観	良好	カット部赤さび
	付着性	70 kg/cm^2 以上	50 kg/cm^2
温度勾配 試験 3ヶ月	外観	良好	2MD(ふくれ)
	付着性	55 kg/cm^2	15~20 kg/cm^2
耐陰極はく離 試験 4ヶ月	孔からの クリープ 幅	片側 2mm	片側 30mm

3.1 水蒸気透過性

超厚膜形エポキシ樹脂塗膜(乾燥膜厚:0.5mm~4.0mm)およびタールエポキシ樹脂塗膜の初期塗膜と海水浸漬試験2年経過塗膜の膜厚と水蒸気透過性の関係を図3に示す。図3の結果より、超厚膜形エポキシ樹脂塗膜は

海水浸漬2年後においても膜厚(0.5mm~4.0mm)に関わりなく水蒸気透過度は初期値と同じく低い値を維持しており、健全塗膜を維持していることがわかる。一方、タールエポキシ樹脂塗膜の水蒸気透過度は、初期塗膜では超厚膜形エポキシ樹脂塗膜と同等の低い値を示しているが、海水浸漬2年後には初期値の10倍を示しており、塗膜の防食性が低下していることがわかる。

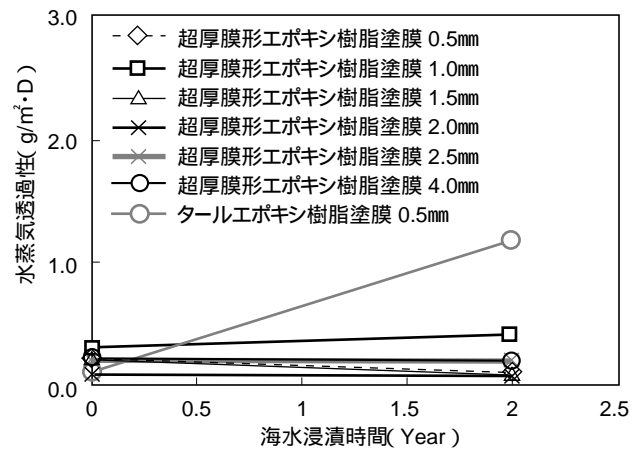


図3 膜厚・海水浸漬時間と水蒸気透過性の関係

3.2 耐衝撃性

超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の耐衝撃性はタールエポキシ樹脂塗装系に比較して8倍以上の値を示している(表1)。また、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の膜厚(1.0mm~5.0mm)と耐衝撃性の関係を図4に示す。図4の結果から、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系は膜厚が厚くなるほど、耐衝撃性が優れることがわかる。このことから、超厚膜形エポキシ樹脂塗膜は海面近辺における流木等の漂流物衝撃に対する耐久性は非常に高く、また膜厚が厚くなるほどその効果は高いと考えられる。

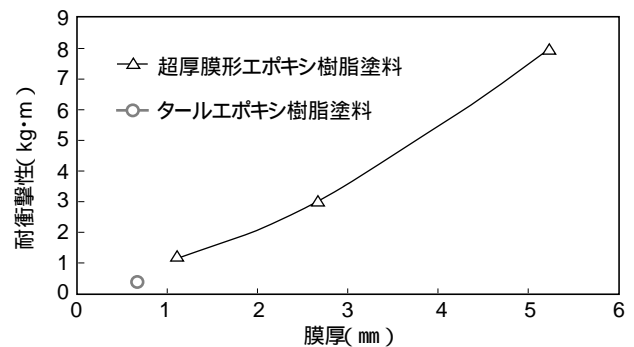


図4 膜厚と耐衝撃性の関係

3.3 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験2ヶ月後、タールエポキシ樹脂塗装系はクロスカット部に赤さびが多量に発生していたが、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系はさびの発生が軽微であり、防食性は良好であった。また、表2の付着力測定結果から、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系は試験後も初期値を維持しているが、タールエポキシ樹脂塗装系は初期値より若干であるが低下しており、防食性が低下している。

3.4 耐陰極はく離試験

耐陰極はく離試験後、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系はタールエポキシ樹脂塗装系と比較して、孔部からのクリーブ幅が著しく少なく、鋼材素地との付着性が維持されており、耐陰極はく離性に優れることがわかる。パイプラインには通常、電気防食が施されており、パイプライン塗膜に対して輸送中、建造中に塗膜欠陥が生じると、欠陥部から塗膜がはく離していく陰極はく離現象が起こる。耐陰極はく離試験は電気防食適用部における、塗膜欠陥部からの陰極はく離を促進する試験であることから、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系は電気防食適用環境においても高い防食性が期待できる。

3.5 温度勾配試験

温度勾配試験3ヶ月後、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の外観にふくれ等の発生はなく、付着力も初期の高い値をほぼ維持している。一方、タールエポキシ樹脂塗装系は試験初期にふくれが多量に発生しており、付着力の低下も著しい。温度勾配試験は試験片の両側で温度差を設け、浸透圧差により塗膜中への水の侵入速度を促進している試験であることから、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系はタールエポキシ樹脂塗装系と比較して耐水性に優れることがわかる。

また、超厚膜エポキシ樹脂塗装系にふくれが発生するまで試験を継続した結果、120日間を要した。タールエポキシ樹脂塗装系は20日間でふくれが発生したことから、超厚膜エポキシ樹脂塗装系はタールエポキシ樹脂塗装系と比較して、6倍の耐久性を示すと考えられる。

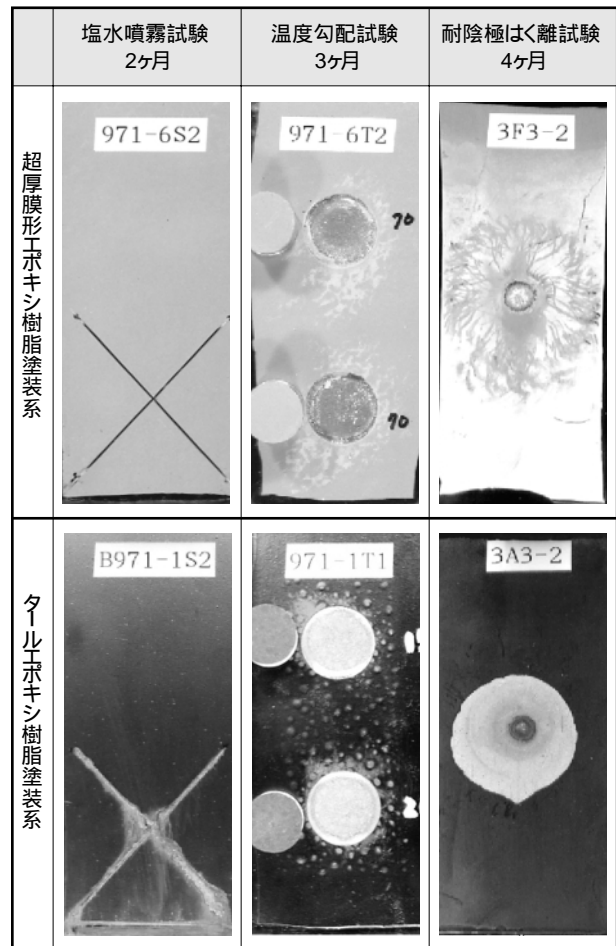


図5 各種防食性試験後の塗膜外観

3.6 暴露試験

海水浸漬12年後の試験片外観観察写真を図6に示す。試験片は貝および海藻が全面に付着していたため、工具を用いて除去した。タールエポキシ樹脂塗装系は貝類の食い込みの影響を受け塗膜の付着強度が低下し、除去の際にはく離した部分が生じている。一方、超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の外観は貝類の食い込み等もなく良好であることから、超厚膜形エポキシ樹脂塗膜は海水中において貝類の付着時に作用される因子に長期間曝された場合においても、塗膜劣化はなく健全性を維持していることがわかる。このことから海水浸漬環境において超厚膜形エポキシ樹脂塗装系はタールエポキシ樹脂塗装系より高い耐久性が期待できる。

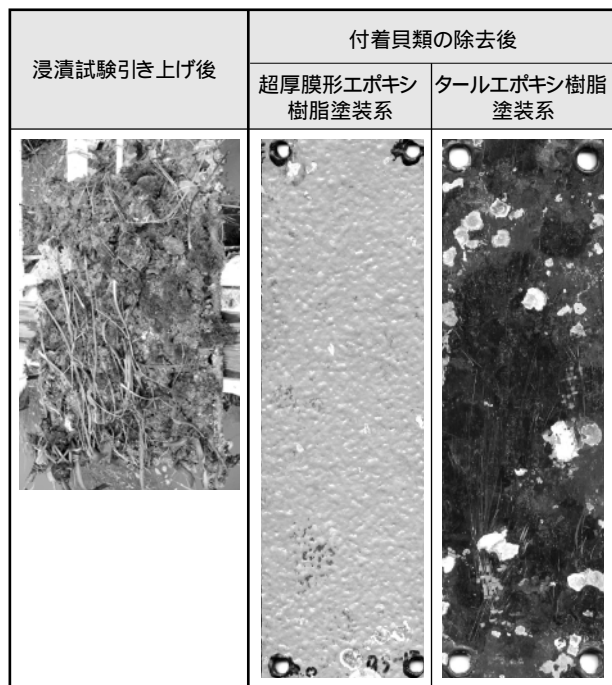


図6 海水浸漬12年後(直島)の塗膜外観

4. 結論

実構造物において15年の耐久性の実績を有しているタールエポキシ樹脂塗料を比較として、超厚膜形エポキシ樹脂塗料の基本特性および防食性を評価し、以下に示す結論を得た。

- 1) 超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の防食性は非常に良好であり、タールエポキシ樹脂塗料塗装系以上の耐久性が期待できる。
- 2) 超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の耐衝撃性はタールエポキシ樹脂塗装系と比較して8倍以上の値を示す。このことから、超厚膜形エポキシ樹脂塗膜は海上における流木等の漂流物衝撃に対する耐久性は非常に高いと考えられる。
- 3) 超厚膜形エポキシ樹脂塗装系は電気防食適用環境においても高い防食性が期待できる。
- 4) 超厚膜形エポキシ樹脂塗装系の耐水性はタールエポキシ樹脂塗装系と比較して6倍の性能を示す。

5. 謝辞

本研究は、長期耐久性材料に関する研究として1993年より遂行し、前研究部長 狩野雅史氏、同田 遼弘往氏、同 多記 徹氏、前防食塗料部長 山崎 曜氏、西島 忠彦氏、大原 茂氏、佐々木 徹氏、松野 英則氏の多大な尽力を得ていることをここに記するとともに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 〔社〕腐食防食協会、〔社〕防錆技術協会：我が国の腐食コスト(2001)
- 2) G.Menges & Schneider : Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 25(5), p213(1972)
- 3) J.E.O.Mayne : Research, 6, p278(1952)
- 4) W.Funke : Ind.Eng. Chem, 17, p50(1978)
- 5) W.Funke : J.Oil Col.Chem.Assoc., 62, p63(1979)
- 6) 田辺 弘往, 篠原 稔雄, 佐藤 靖 : 防食技術, 31, p400(1982)
- 7) Tohru Sasaki Akira Yamasaki Ryoich Nomura , Minoru Hoshino ,Hiroyuki Tanabe ,Masafumi Kano : Proceedings of 8th APCCC ,p358(1993)
- 8) 山崎 曜 : 表面技術 ,Vol.46 ,No.6 ,p520(1995)