

9109 耐海水用塗膜およびライニングの設計指針の確立に関する研究

津田 健(東京工業大学)

1. 緒言：海水環境で使用される塗膜それ自体の化学的劣化挙動、およびスラリーエロージョン環境下での劣化挙動を明らかにし、最終的には優れた耐食性を示す塗装・ライニング材の選択、さらには施工法等、設計指針の確立を目的として、今回はまず化学的劣化挙動にのみ注目して実験を行った。

2. 実験装置および方法：温度を一定(50°C)に保った環境液中に、試験片を単純に浸せきし、一定時間後取り出し重量の秤量を行った。さらに、外観の観察、光学顕微鏡およびSEM、IR、X線回折などによる検討をも行った。

環境液としては、純水、5wt.%NaCl、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

試験材料としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびこれに亜鉛粒子を混ぜたジンクリッチペイントを用いた。またペイントを施して傷をつけた試験片についても検討した。

3. 実験結果：実験の結果次のような結論を得た。

①エポキシペイントは水溶液中では未硬化と考えられるエポキシとわずかな硬化剤が溶出するため重量は減少する。しかし、今回実験をした純水、塩水、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液中ではエポキシペイントは下地に対しては、非常に優れた防食作用がみられたが、傷に対しては非常に弱く、傷口から腐食が進むと簡単に剥離してしまう。

②ジンクリッチペイントは酸、アルカリ水溶液(とくに酸)中ではペイント自体が腐食してしまうため下地に対しては防食作用がほとんど無い。しかし、塩水中では傷があっても亜鉛が鉄の溶解を電気化学的に防ぎ、同時に生成する亜鉛生成物によって傷口がふさがれるため(Fig.1参照…浸せき初期では亜鉛の溶出のため重量が減少するが、その後亜鉛生成物の付着により重量増加に転じる)非常に優れた防食効果がみられた。それに対して純水中では電気抵抗が大きく、亜鉛はほとんど溶解しないため防食効果は弱い。

③ジンクリッチペイントの酸環境下では亜鉛が容易に液中に溶出するが、その際、試験片断面の亜鉛原子はステップ状の分布をするように溶出していく。

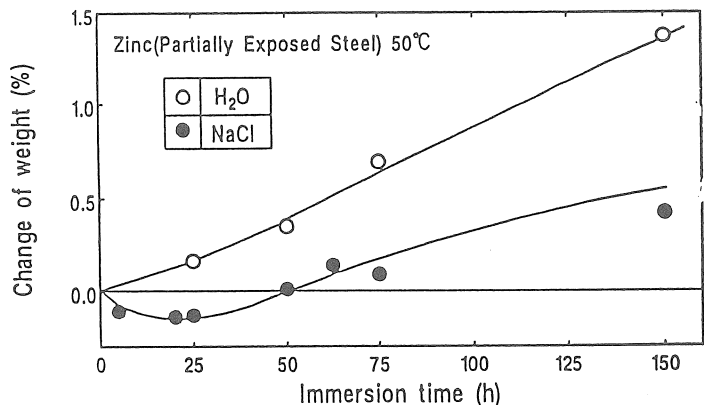


Fig.1 Weight change of partially exposed specimens immersed in H₂O and HCl.

9109 耐海水用塗膜およびライニングの設計指針の確立に関する研究

津田 健(東京工業大学)

1. 緒言

近年ペイント材料の進歩には目覚ましいものがあり、一般の塗装のみでなく電気絶縁、防食、生物付着防止など、広い分野で用いられている。ペイントとしては、従来の油性系のペイントから、常温硬化し塗膜の防食性、耐化学薬品性、強靱な物性、無副産物、厚膜化の可能性、無溶剤、さらには重防食塗料として被塗物の大型化等に対応してエポキシ系ペイントに移行しつつあるのが現状である。海水環境での使用に注目すると、海水による腐食、生物付着防止等に対してはいくつかの検討がなされているが、これら以外に海水中の砂の衝突による物理的損傷、すなわちスラリーエロージョンが存在する環境下で使用される場合については、ほとんど検討されていないのが現状である。また、損傷挙動に関しては、塗膜下の金属材料の腐食に重点を置いた研究がほとんどであり、塗膜そのものの劣化に着目した研究はほとんどない。

そこで、本研究では海水環境でよく使用される塗膜を用い、塗膜そのものの化学的劣化挙動および物理的損傷挙動を明らかにし、最終的には優れた耐食性を示す塗装・ライニング材の選択、さらには施工法等、設計指針の確立を目的として検討することとした。

このうち、今回はまず化学的劣化挙動にのみ注目して実験を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

本研究で用いた浸せき実験装置の概略図をFig. 1に示す。

すなわち、約 300mlのビーカー内で温度を一定（50℃）に保った環境液中に、試験片を互いに接触しないようにテフロン製のホルダーに取り付けて浸せきした。

環境液としては、純水、海水を考慮した促進試験として 5wt.%のNaCl水溶液、また化学装置での使用を考慮し3.6wt.%の塩酸、3.4wt.%の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。なお、これらの水溶液はすべて0.82mol%である。

2.2 試験材料および試験片

試験材料として、ペイントとして多く用いられているエポキシペイントとエポキシに亜鉛粒子を83.9wt%混ぜたジンクリッチペイントを用いた。エポキシについては、ビスフェ

ノールA型エポキシ樹脂で、硬化剤としてポリアミドアダクトを用いた。試験片は50℃で24時間乾燥させて内部の水分を完全に除いた後実験に供した。試験片の形状をFig.2に示す。すなわち、0.8mmの軟鋼板(SS400みがき軟鋼板)に0.4mmの厚さでペイントを施した20x30mm、厚さ1.2mmの板状のものである。また、側面、裏側は同じペイントで0.1mmペイントを施した。またこの他に一部、ペイント材料のみの試験片20x60x0.4mmを用いた。さらに軟鋼板にペイントを施して傷をつけた試験片についても検討するために、傷を故意につけた試験片も用意した。傷のつけかたは、Fig.2に示した破線部分に下地の軟鋼板に達する傷をカッターでつけた。傷のつけかたについては、JIS K5400を参考にした。なお、図中軟鋼板上にペイントした試験片の場合を(Steel)、ペイントのみの場合を(Film)と記すこととする。

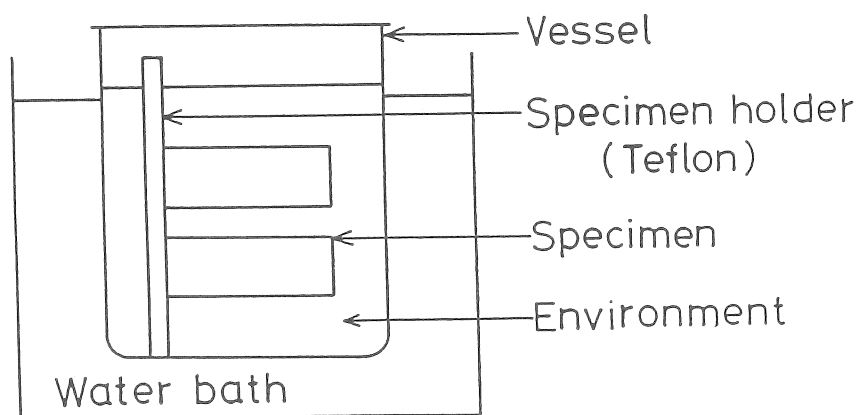


Fig.1 Experimental apparatus.

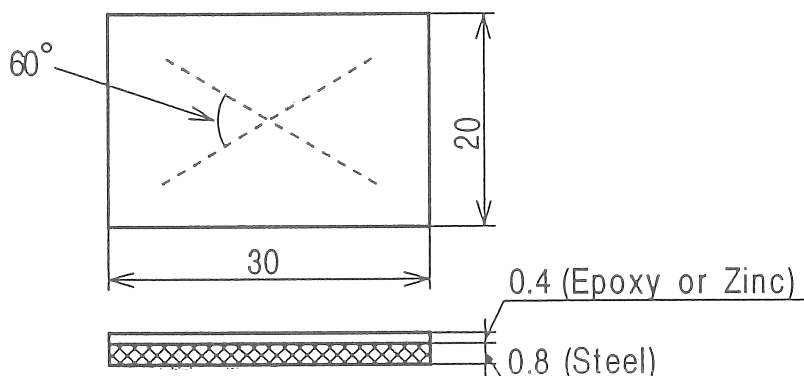


Fig.2 Specimen.

2.3 実験方法

一定時間浸せき後取り出し、50℃の乾燥器内で100時間以上乾燥させてから乾燥重量の秤量を行った。この重量測定以外に、外観の観察、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）による表面および断面観察、さらにはIR分析、X線回折などによる化学分析を行った。

3. エポキシペイントの劣化

3.1 エポキシペイントの劣化挙動

純水およびNaCl水溶液に浸せきしたときの重量変化をFig. 3に、また、HClおよびNaOH水溶液における結果を Fig. 4、Fig. 5に示す。

いずれの環境液においても、重量は浸せき時間とともに徐々に減少していくのがわかる。これは何らかの物質が試験片から溶出しているためである。

そこでガスクロマトグラフ法により、純水中に試験片、硬化させる前のエポキシ、ポリアミドアダクトを100時間浸せきした後（エポキシ、ポリアミドアダクトについては攪拌した状態で）の水溶液について定性的に調べてみたところ、エポキシとわずかな硬化剤の溶出が認められた。一方、HClに浸せきした後のエポキシペイントをIRにより観察したところFig. 6に示すように浸せき前と全く同じスペクトルが得られたことから、エポキシは化学的には何等の変化も生じていないことがわかった。すなわち、浸せきによる重量減少は、未硬化のエポキシと硬化剤とが溶出するために生じるものと考えられる。

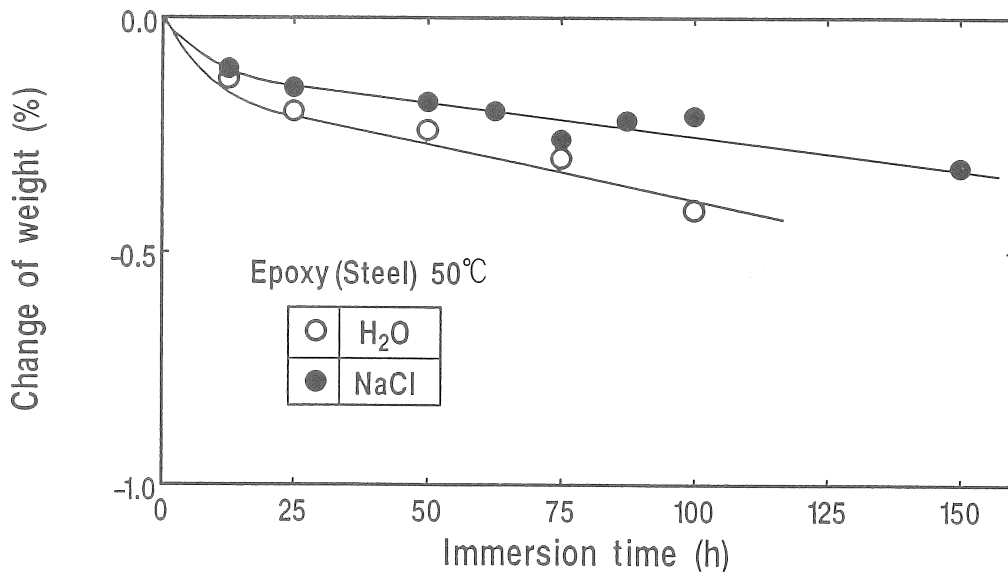


Fig.3 Weight change of epoxy(Steel) specimens immersed in H₂O, NaCl soln.

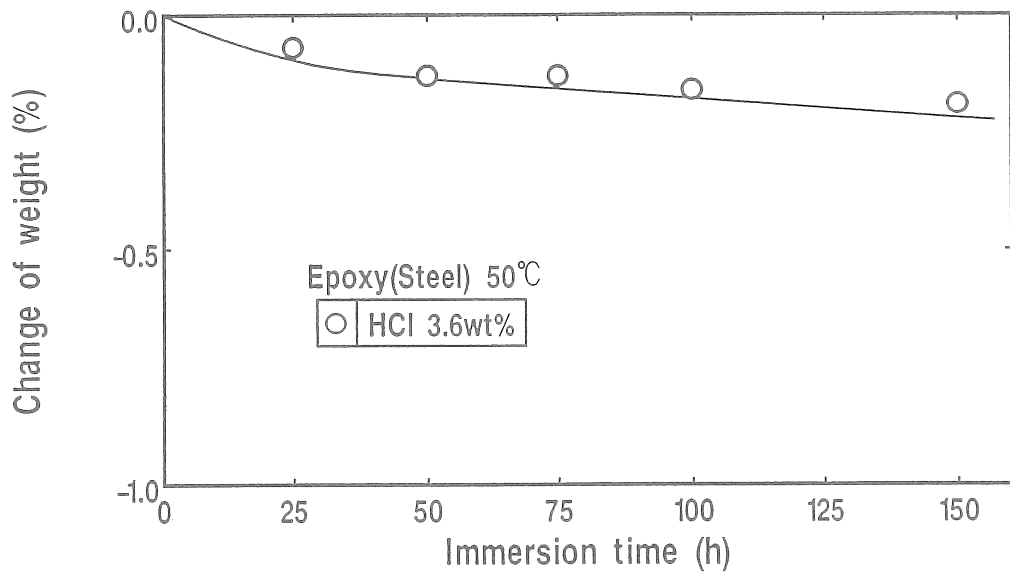


Fig.4 Weight change of epoxy(Steel) specimen immersed in HCl soln.

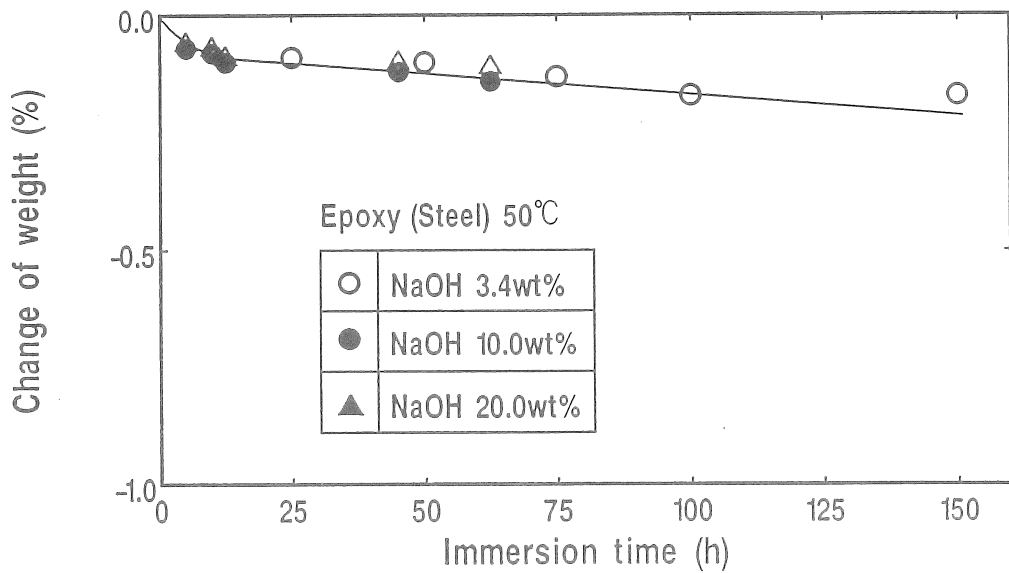


Fig.5 Weight change of epoxy(Steel) specimen immersed in NaOH soln.

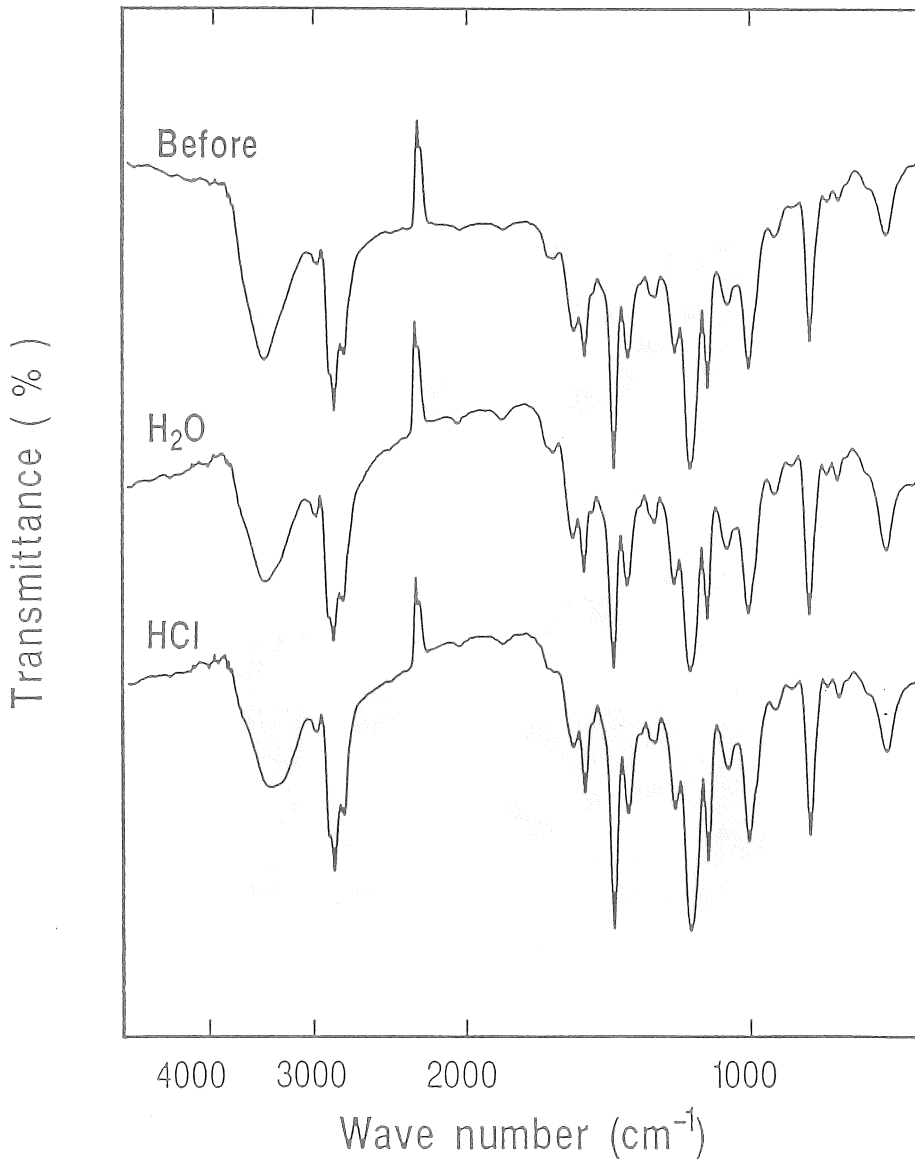
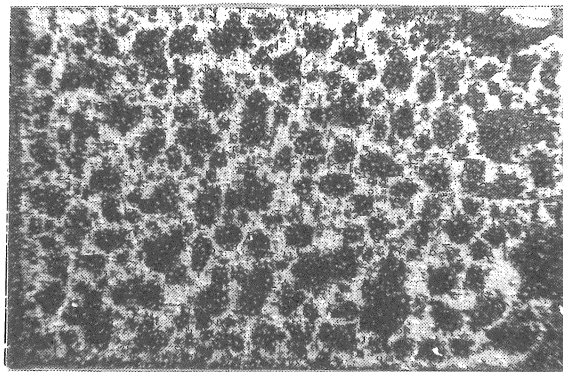


Fig. 6 Change of IR spectra by immersion.

次に、純水中およびNaCl中で下地の軟鋼板にできるサビの様子を観察した結果の一例を Fig. 7 に示す。純水中ではほぼ全面一様に純水が浸入し、軟鋼板まで達することにより、小さなサビが多く生成する様子がわかる。一方NaCl水中では、液が純水に比べ局部的に浸入するため、サビの発生開始は遅くなるが、一旦サビができると純水中に比べてサビの成長速度が速い傾向が認められた。



(a) H₂O



(b) NaCl

Fig. 7 Optical microscopic observation for specimens after 150h immersion in H₂O and NaCl soln.

3.2 傷つき試験片の劣化挙動

傷つき試験片を純水およびNaCl水中に浸せきしたところ、いずれも傷口からサビが速やかに広がり、次第に塗膜がはがれていく様子が観察された。傷のない場合と異なり、サビの生成・成長速度ともNaCl水中の方が速い傾向が認められた。

このことにより純水中、塩水中といった環境で用いる場合に傷があることはペイントの寿命にとって重大な影響を及ぼすことがわかった。

4. ジンクリッチペイントの劣化

4.1 ジンクリッチペイントの劣化挙動

ジンクリッチペイントを塗装した軟鋼板を純水およびNaCl水中に浸せきしたときの重量の経時変化をFig. 8 に示す。エポキシペイントとは異なり、純水中、塩水中での挙動はどちらも重量増加を示しているが、重量増加量は純水中 > 塩水中である。表面の様子を観察したところ、どちらも表面に白い物質が付着しているのが認められた。これをX線回折により分析したところ、純水中では酸化亜鉛のみが生成しているのに対し、塩水中では酸化亜鉛のみでなく水酸化亜鉛、塩化亜鉛が生成していることがわかった。すなわち、塩水中では水に溶解しやすい塩化亜鉛が生成・溶出するため、重量増加量が純水中に比べ少なくなったものと考えられる。なお、各々の物質の水中での溶解度は、酸化亜鉛が $4.2 \times 10^{-4} \text{g}/100\text{gaq}(18^\circ\text{C})$ 、水酸化亜鉛が $1.8 \times 10^{-4} \text{g}/100\text{gaq}(29^\circ\text{C})$ 、塩化亜鉛が $420\text{g}/100\text{gaq}(25^\circ\text{C})$ である。

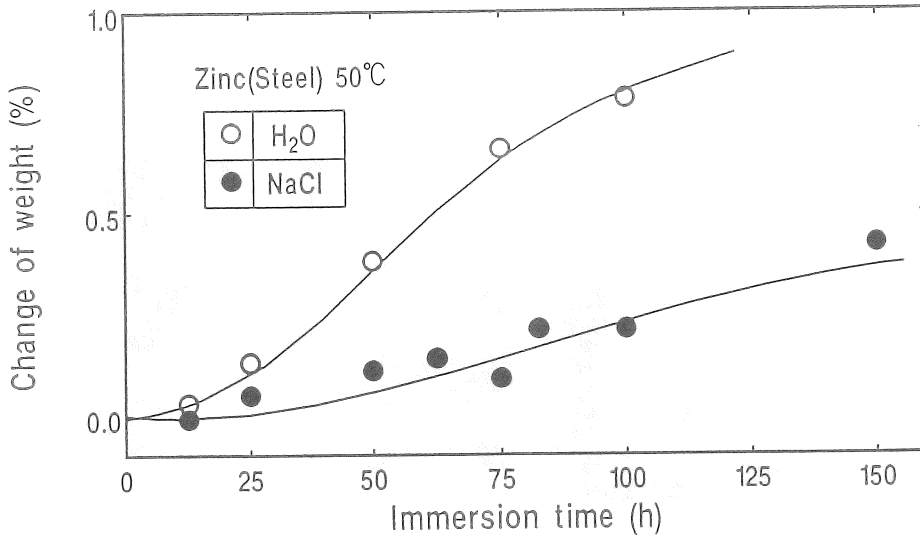


Fig. 8 Weight change of zinc-rich(Steel) specimens immersed in H₂O and NaCl soln.

一方、塩酸中ではFig. 9 に示すように重量は急激に減少していった。これは、塗膜中に含まれる亜鉛粒子が塩酸と反応し溶出するためである。軟鋼板にペイントした試験片ではジンクリッチペイントがぼろぼろになってしまうため塗膜のみの試験片を使って劣化挙動をさらに詳細に調べてみた。すなわち、試験片断面についてXMAにより亜鉛原子の分析を行った。その結果をFig. 10に示す。写真で白く見える部分が亜鉛原子である。浸せき前では断面一様に亜鉛粒子が分布している。しかし、重量の経時変化で50% 減少に相当する10時間後の断面では表面に近い部分では亜鉛粒子の存在は認められず、亜鉛粒子が溶出し

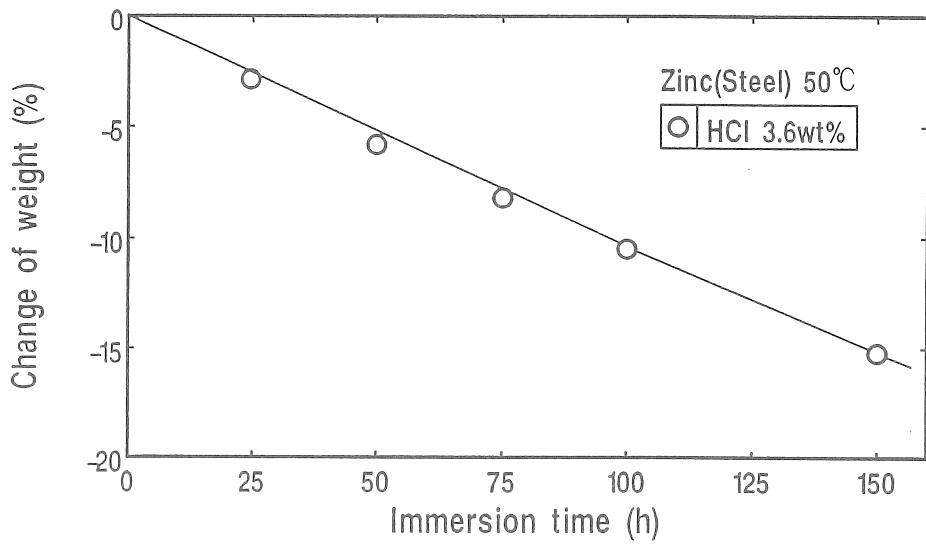


Fig.9 Weight change of zinc-rich(Steel) specimen immersed in HCl soln.

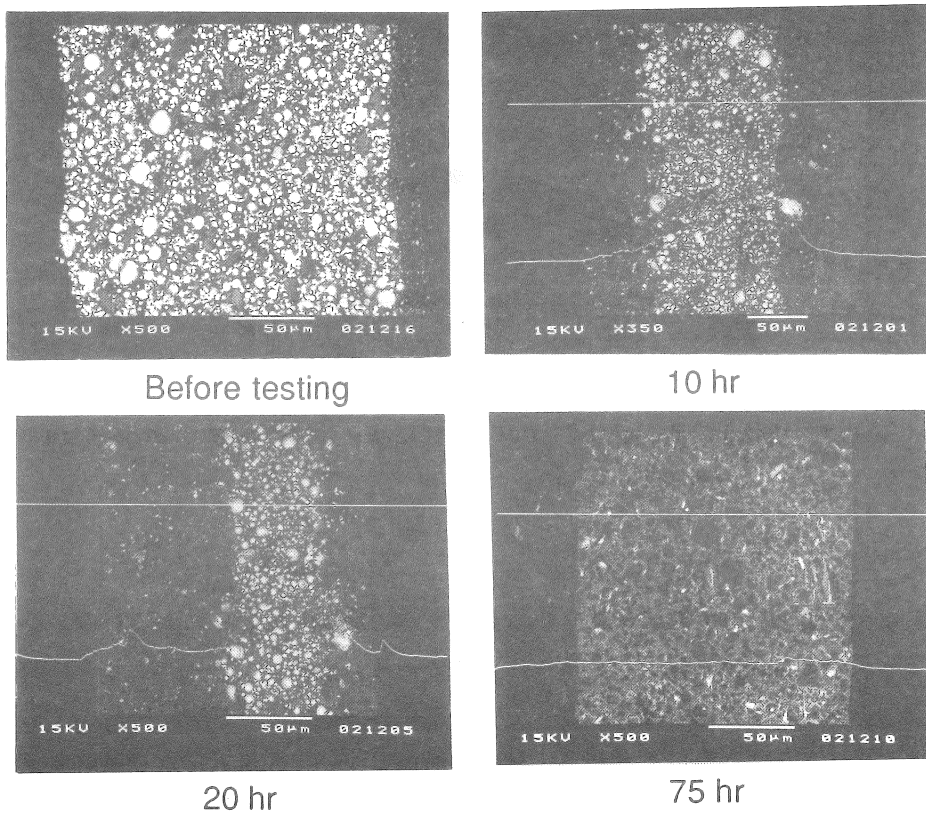


Fig.10 Zn atom distribution in zinc-rich(Film) specimen immersed in HCl soln.

た跡(写真で黒く見える円形部)が観察できる。一方試験片内部には亜鉛粒子の存在が認められ、亜鉛粒子溶出部と未溶出部はかなりはっきりとした境界を示しているがわかる。さらに重量が定常となった75時間後では試験片の中にはほとんど亜鉛粒子の存在はみられない。このときの重量減少量は83.5%で、これは亜鉛の重量濃度83.9%とほぼ一致する。

水酸化ナトリウム水溶液中では、低濃度では重量変化はほとんど認められないが、濃度が濃くなるにつれて重量減少は大となった。これは、亜鉛の溶出による重量減少傾向と、難溶性の水酸化亜鉛の生成・付着による重量増加傾向が同時に存在するためと考えられる。

4.2 傷つき試験片の劣化挙動

純水中、塩水中に傷つき試験片を浸せきした時の重量変化の様子を示したのがFig. 11である。純水中では単調に増加するのに対し、塩水中では重量がいったん減少し、その後増加に転じている。浸せき後の外観を観察したところ、純水中では、傷のある部分からサビが発生するのに対し、塩水中では傷口に白い物質(酸化亜鉛、水酸化亜鉛)が生成した。すなわち、塩水中では亜鉛が亜鉛イオンとなって溶出する反応が活発になるため重量が減少し、一定時間経つと溶出した亜鉛が酸化亜鉛あるいは水酸化亜鉛亜鉛として傷口をふさいでしまうため、傷のないときと同様の重量増加を示したと考えられる。これに対して純水中では、塩水中に比べ電気抵抗が高いため、亜鉛の溶出量は傷が存在してもほとんど変わらず小さく、傷のない場合の重量増加傾向が初期から顕著であるため単調増加を示したものと考えられる。

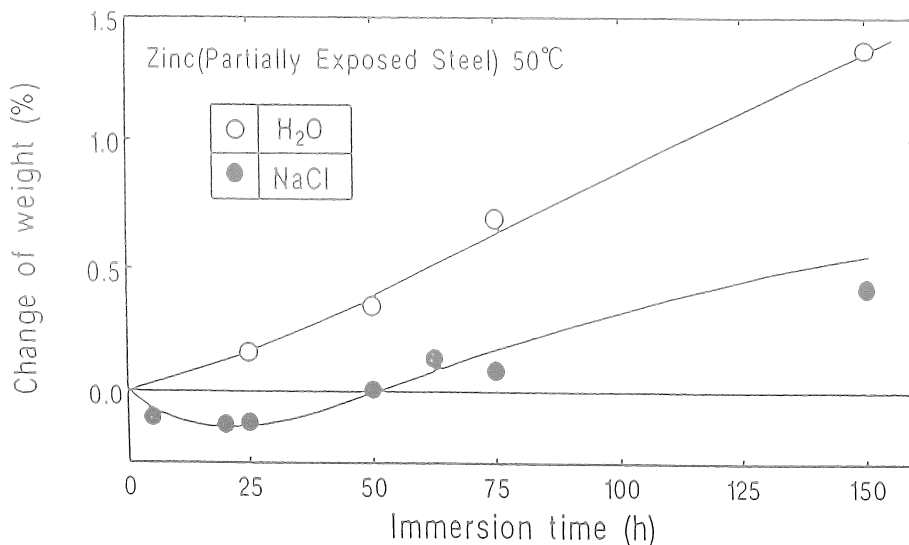


Fig.11 Weight change of partially exposed zinc-rich(Steel) specimens immersed in H₂O and NaCl soln.

5. 結 言

ビスフェノールA型エポキシ樹脂ペイントとエこれに亜鉛粒子を混ぜたジンクリッチペイントを用い、種々の環境液における浸せき実験を行い、これらの劣化挙動を検討し次の結論を得た。

1. エポキシペイントは水溶液中では未硬化と考えられるエポキシとわずかな硬化剤が溶出するため重量は減少する。しかし、今回実験をした純水、塩水、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液中ではエポキシペイントは下地に対しては、非常に優れた防食作用がみられたが、傷に対しては非常に弱く、傷口から腐食が進むと簡単に剥離してしまう。
2. ジンクリッチペイントは酸、アルカリ水溶液（とくに酸）中ではペイント自体が腐食してしまうため下地に対しては防食作用がほとんど無い。しかし、塩水中では傷があっても亜鉛が鉄の溶解を電気化学的に防ぎ、同時に生成する亜鉛生成物によって傷口がふさがれるため非常に優れた防食効果がみられた。それに対して純水中では電気抵抗が大きいため亜鉛の溶解が少なく、したがって防食効果は弱い。
3. ジンクリッチペイントの酸環境下では亜鉛流出挙動は、亜鉛原子がステップ状に分布するように溶出していく。

A Study on Establishment of Designing and Screening Method
of Corrosion Resistant Paint and Lining for Sea Water

Ken Tsuda and Masatoshi Kubouchi

(Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology)

Summary

Experiments were carried out to clarify the chemical degradation behavior of paint itself and its damage behavior under slurry erosion.

In this study, first of all, chemical degradation of paint were investigated.

The specimens used were bisphenol-A type epoxy resin paint and zinc-rich paint, and also partially exposed specimen were used.

Environmental liquids used were pure water, 5wt.% NaCl solution, HCl and NaOH solutions. After immersion in these solutions, the weight change of specimens were measured and degradation were evaluated by optical and scanning electron microscope, infrared spectroscopy and x-ray analysis.

Following results were obtained.

(1) The weight of specimen decreased by dissolution of uncrosslinked epoxy and hardener by immersion into these solutions. The epoxy resin showed an excellent resistance for chemical degradation in these solutions. If the coating resin is imperfect, however, the resistance decreases extremely and then the coating is peeled off easily.

(2) Zn in zinc-rich paint is dissolved under HCl and NaOH solution, then paint shows poor ability for protect the corrosion damage of metal. In NaCl solution, the metal is protected by zinc in the epoxy resin electrochemically and also by deposition of the reaction products to the imperfect part in partially exposed specimen.

(3) In the dissolution process, the zinc atom shows a step-like distribution in cross section of the specimen.