

9213 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

助成研究者:津田 健(東京工業大学 工学部)

共同研究者:久保内昌敏(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、前年度は化学的劣化挙動に注目して実験を行ったが、今年度はエロージョン環境下での挙動に重点を置いて実験をおこなった。

2. 実験装置および方法: ノズルからのスラリージェットを試験片に衝突させることによりエロージョン損傷実験を行った。一定時間衝突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、などによる検討も行った。

今回は、エロージョン・コロージョンの基礎的知見を得ることを第1の目的とし、環境液としては、純水、および水酸化カリウム水溶液を使用した。

試験材料としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、スラリー粒子としては平均粒径 $177\mu\text{m}$ の珪砂を用い、 60°C 一定のもとで実験を行った。

3. 実験結果: 実験の結果次のような結論を得た。

①純コロージョンによる重量減少は KOH水溶液の濃度の増加につれ増大する。しかし、その経時変化は複雑な挙動を示す。これは、重量変化が液の侵入量と、腐食による溶出量の和であるためである。

②純エロージョン(水スラリーによる損傷)による損傷量は、スラリー速度および衝突時間とともに単純に増加する。

③KOH スラリーにおいて、経時変化はほとんど水スラリーにおける挙動と大差ない。しかし、その損傷量は大きく異なる。

④これは、エロージョンとコロージョンの相互作用によるもので、全損傷量がこの相互作用により、純エロージョンおよび純コロージョンに比べ、加速される場合あるいは、逆に抑制される場合があることを明らかにした。(Fig.1参照、C:KOH濃度、Wec:損傷量)

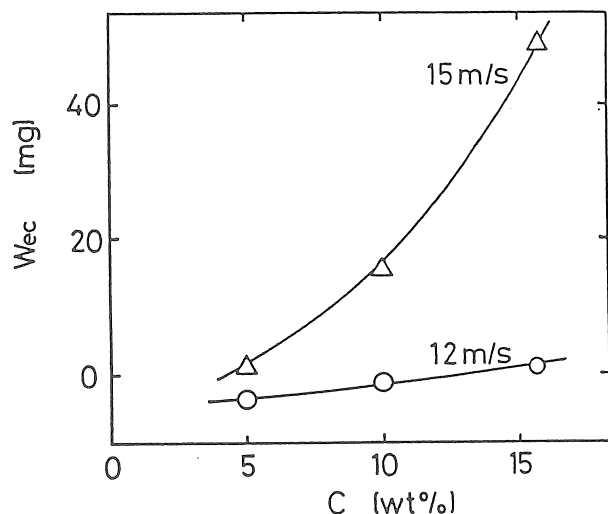


Fig.1 Weight loss of specimen by mutual action of erosion and corrosion.

9213 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

助成研究者：津田 健（東京工業大学 工学部）

共同研究者：久保内昌敏（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、前年度（平成3年度）においては、まず化学的劣化挙動に注目して実験を行い、塗装・ライニング材が海水や他の環境液により腐食されることを明らかにし、その挙動や機構について検討を加えた。これらを踏まえ、今年度はスラリーエロージョン条件下で腐食を生じる場合について基礎的検討を加えることを主眼に実験を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図をFig. 1に示す。

すなわち、容量30ℓのタンクに、環境液（あるいはスラリー）を試験片が完全に浸かるように入れ、これをダイヤフラム式ポンプで循環させる。液（あるいはスラリー）はノズルを通り、直下に置いた試験片に衝突する。ノズル本数は1～4本まで変えることができ、ノズル出口での流速は、ダイヤフラムのストロークを変えることにより、4～15m/sの範囲で変化させた。ノズルおよび試験片ホルダーの構造をFig. 2に示した。また、環境液の温度はタンクの外側に巻き付けたヒーターによりコントロールし、60℃一定に保った。

環境液としては、主として純水、水酸化カリウム水溶液を用いた。

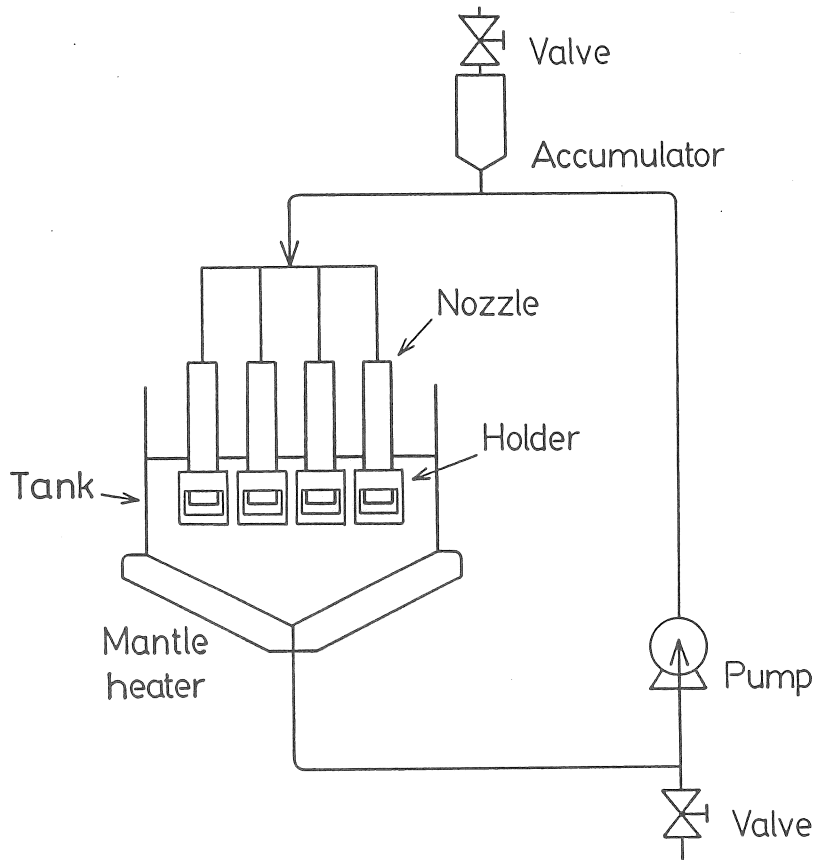


Fig. 1 Experimental apparatus.

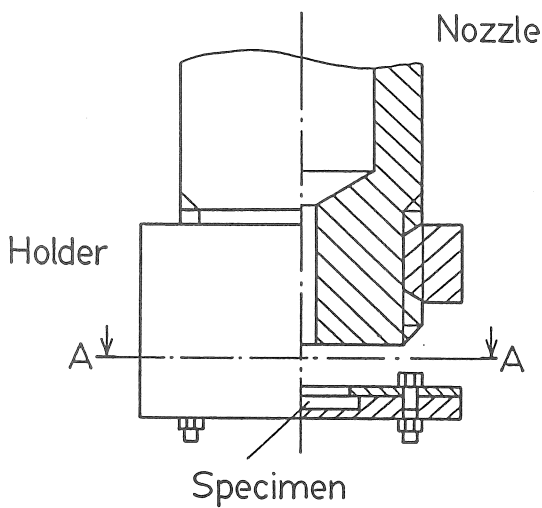


Fig. 2 Specimen holder.

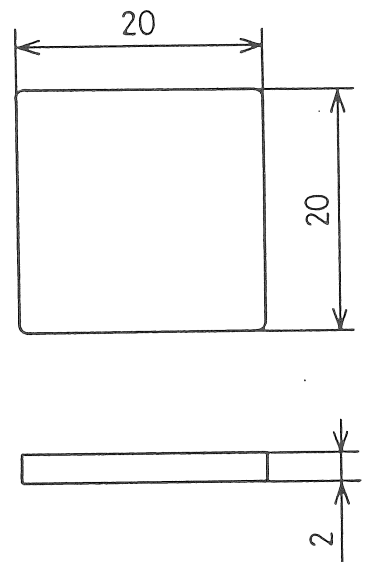


Fig. 3 Specimen.

2.2 試験材料および試験片

2.2.1 スラリー

スラリー粒子としては珪砂（相馬6号、50%重量径 177 μ m）を用いた。試験前と試験後（10時間後）の粒子を観察したところ両者に違いは認められなかった。すなわち、衝突により粒子が破砕するようなことはないと思なしてよい。

2.2.2 試験材料

試験材料としては、ペイントとして多く用いられているエポキシ樹脂を用いた。すなわち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂で、硬化剤として無水フタル酸、促進剤としてオクチル酸第1スズを用いたものである。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。試験片の形状はFig.3に示すように、20x20mm、厚さ 2mmの板状のもので、実際に損傷を受けるのは、ホルダーから露出している18x18mmの部分である。

2.3 実験方法

一定時間スラリーあるいは環境液のみを衝突させた後、試験片を取り出し、50℃の乾燥器内で 100時間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、マイクロメータによる試験片厚さの測定、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などによる検討を行った。

3. コロージョンおよびスラリーによる損傷

3.1 コロージョン挙動

3.3.1 損傷量の経時変化

用いた試験材料のコロージョン（腐食）による損傷を検討するため、試験片を装置に取り付けてイオン交換水または KOH水溶液のみを循環させて、流動状態における浸せき試験を行った。このときの重量の経時変化を重量百分率にして Fig.4に示した。このグラフは浸せきによる重量減少分を損傷量としてプロットしてある。環境液にイオン交換水を用いた場合には損傷量はマイナスとなっている。すなわち、樹脂に吸収された水分のうち樹脂に取り込まれ乾燥しても取り除けない量が存在することがわかる。また、環境液に KOH水溶液を用いた場合には損傷量はプラスとなり、溶液濃度とともに損傷量の増加速度が増していく。しかし、KOH濃度が31.4wt%のものでは、時間の経過とともに損傷量は一旦増加し、その後減少し始める。ここで測定した損傷量は、液の吸収による重量増加分とアルカリにより架橋部のエステル結合が加水分解されて、硬化剤として用いたフタル酸や分子鎖の短いものが溶け出すことによる減少分の和であるため、図のような挙動を示すと思われる。

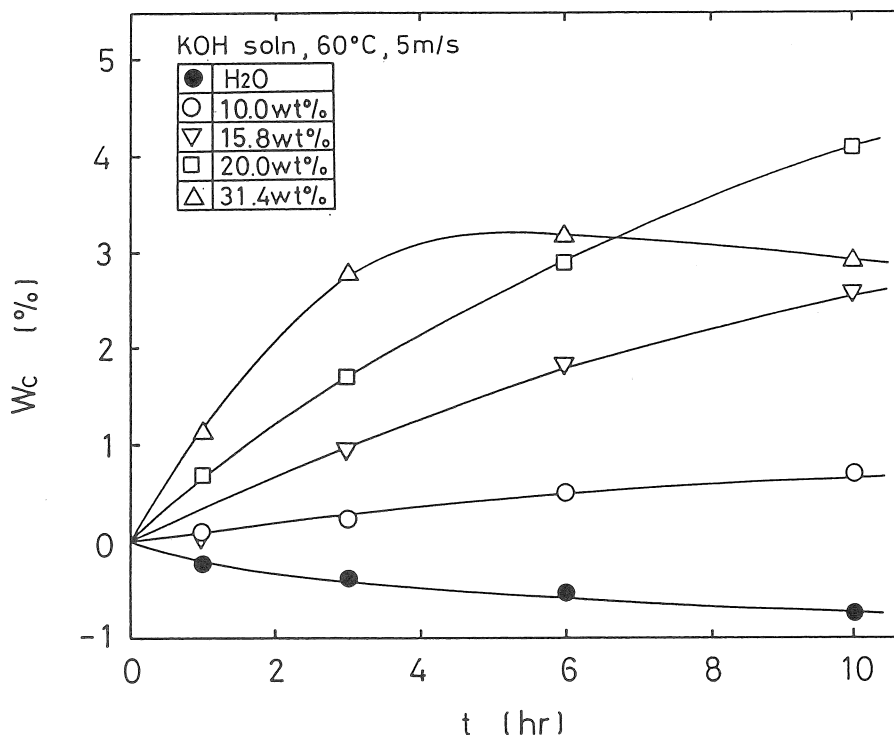


Fig. 4 Weight change by immersion into H₂O & KOH solution.

3.3.2 腐食形態

本試供材は腐食環境下におくと表面が褐色に変化し、その断面を観察すると Fig. 5に示すように、表面から変色層を生じていることが認められた。

この変色層をIRにより検討した結果、浸せき前の樹脂で見られたエステルによる吸収帯が変色層では認められず、また試験後の環境液からはフタル酸が検出された。このことより、変色層ではエステルが加水分解されたことがわかり、この変色層は腐食層とみなすことができる。

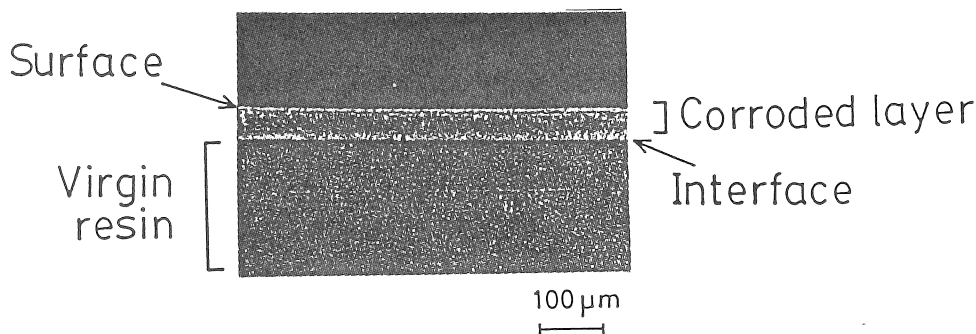


Fig. 5 Cross section of corroded specimen.

さて、浸せき試験前の試験片の厚さを x_0 、非腐食部の厚さを x とし、腐食層の厚さ h を次式により求めた結果を Fig. 6 に示す。いずれの溶液濃度においても腐食深さは浸せき時間に対して直線的に増加している。このことより、本研究で用いた樹脂は液の侵入に対して抵抗層とはならず、腐食は腐食層と非腐食部との界面における反応に支配されることがわかる。

$$h = (x_0 - x) / 2 \quad (1)$$

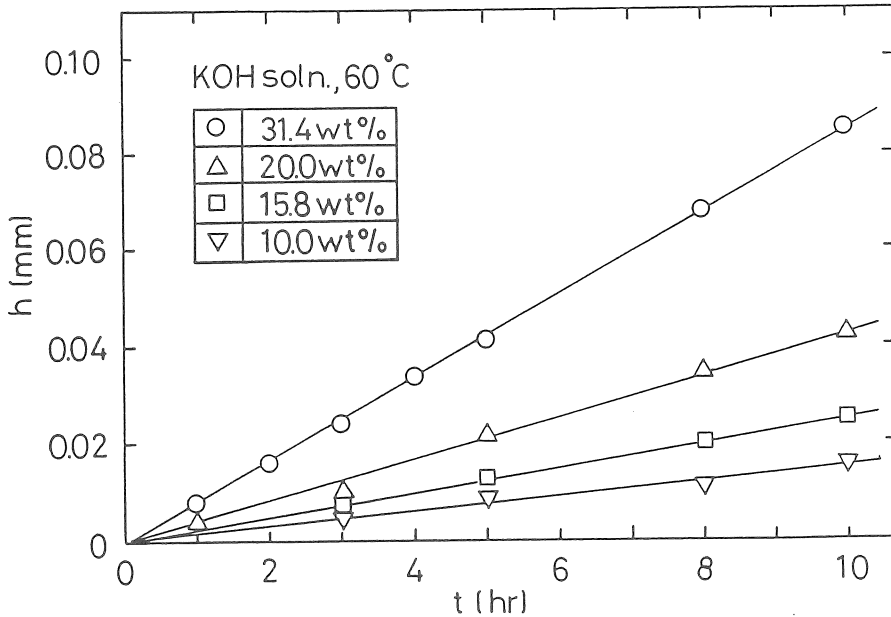


Fig. 6 Variation of corrosion depth with immersed time.

3.2 スラリー損傷

3.2.1 純水スラリーによる損傷

Fig. 7 に純水中におけるスラリーエロージョン損傷量 (W_T) の経時変化を示す。スラリーエロージョンにおいては、樹脂が環境液にさらされているため、前述したように環境液を吸収する。また、この吸収量は時間、表面の粗さとともに増加する。すなわち、環境液の吸収と粒子による機械的な損傷とが同時に生じ、その差が重量変化として測定されるため、経時変化は図のように複雑な挙動を示す。

3.2.2 腐食液スラリーによる損傷

腐食液中におけるスラリーエロージョン損傷量 ($W_{T(KOH)}$) の経時変化を Fig. 8 に示す。この結果を浸せきによる損傷量の経時変化 (Fig. 4) と比較すると、その傾向はほとんど一致

している。すなわち、このような実験範囲におけるエロージョン・コロージョン損傷に対しては、コロージョンの影響が非常に大きいことを示唆している。

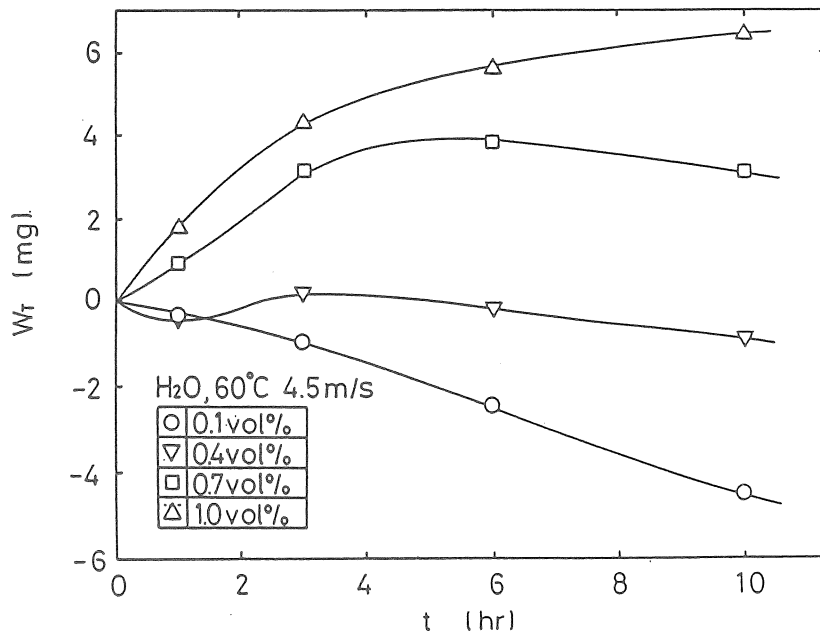


Fig.7 Weight loss of specimens by pure water slurry.

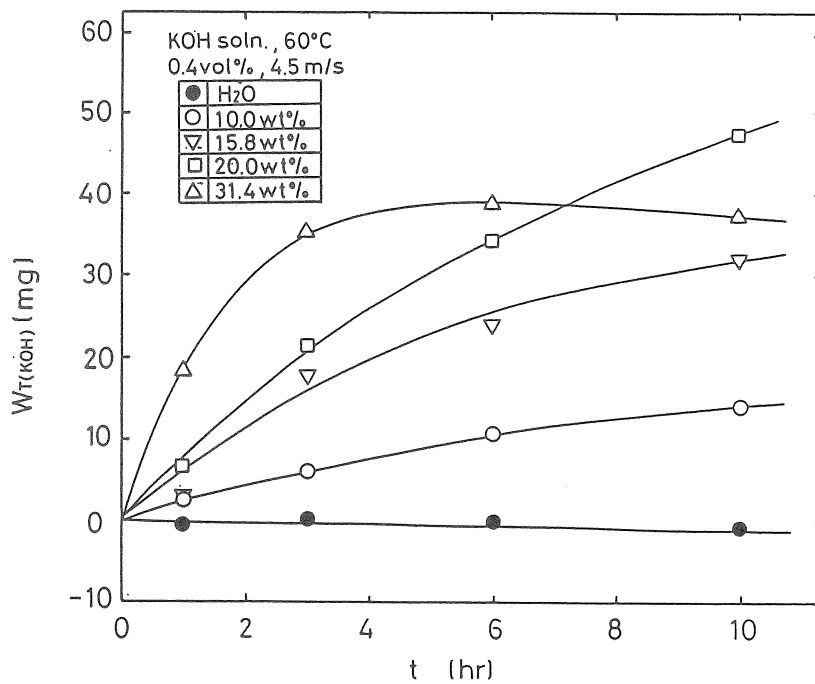


Fig.8 Weight loss of specimens by KOH slurry.

4. エロージョンとコロージョンの相互効果

エロージョンとコロージョンが同時に生じている場合の損傷すなわちエロージョン・コロージョン損傷において、エロージョンとコロージョンがどのように関与しているかを考察するために、スラリー損傷について以下の式に示すような簡単なモデルを考える。

$$W_t = W_e + W_c + W_{ec} \quad (2)$$

ここで、 W_t : スラリーによる全損傷量、 W_e : エロージョンのみによる損傷量、 W_c : コロージョンのみによる損傷量、 W_{ec} : エロージョンとコロージョンの相互効果による損傷量、である。なお、 W_c は純粋においては W_T (Fig. 7)、KOH水溶液においては $W_T(KOH)$ (Fig. 8) でもある。

この(2)式を用いて、エロージョンとコロージョンの相互効果による損傷量(W_{ec})を計算した結果を Fig. 9に示す。エロージョンとコロージョンによる相互効果は大体において損傷を促進するように働いているが、相互効果がマイナスになる部分、すなわち損傷を抑制するように働いている部分の存在も認められる。

相互効果がプラスとなる原因の1例として、エロージョンにより表面が粗れたり、樹脂内部へのクラックが生じたりするとコロージョンが加速されることが挙げられる。また、相互効果がマイナスとなる原因の1例として、コロージョンにより、元の樹脂より延性的な腐食層が形成されることが挙げられる。これらの例を Figs. 10、11 に示す。

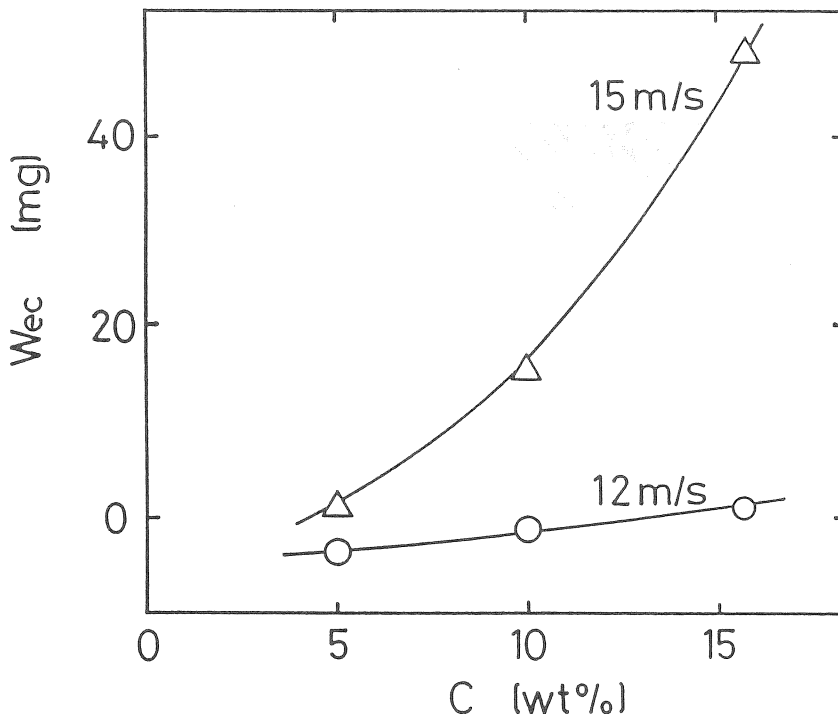
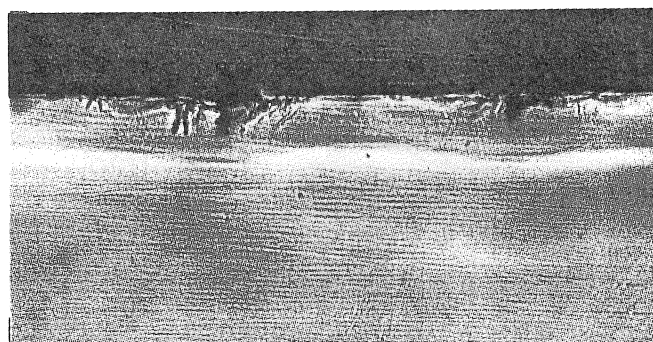


Fig. 9 Weight loss by mutual action between erosion and corrosion.

Fig. 10ではエロージョンにより生じたクラック近傍では、他の場所に比べより深くまで腐食層が形成されているのが認められる。すなわち、エロージョンがコロージョンを加速している。

一方、Fig. 11は、あらかじめ KOHに浸せきして腐食層を形成した後、空气中で粒子を衝突させる実験（すなわち純エロージョン試験）を行った結果を示したものである。KOH濃度が大きく、厚い腐食層が形成されるほど、エロージョンによる損傷が小さくなっているのがわかる。すなわち、コロージョンがエロージョンを抑制している。



100 μm

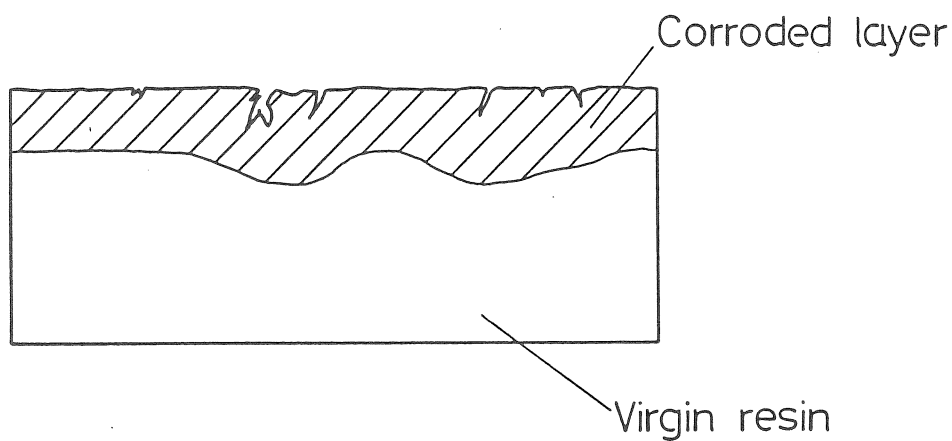


Fig. 10 Growth of corroded layer beneath the cracks.

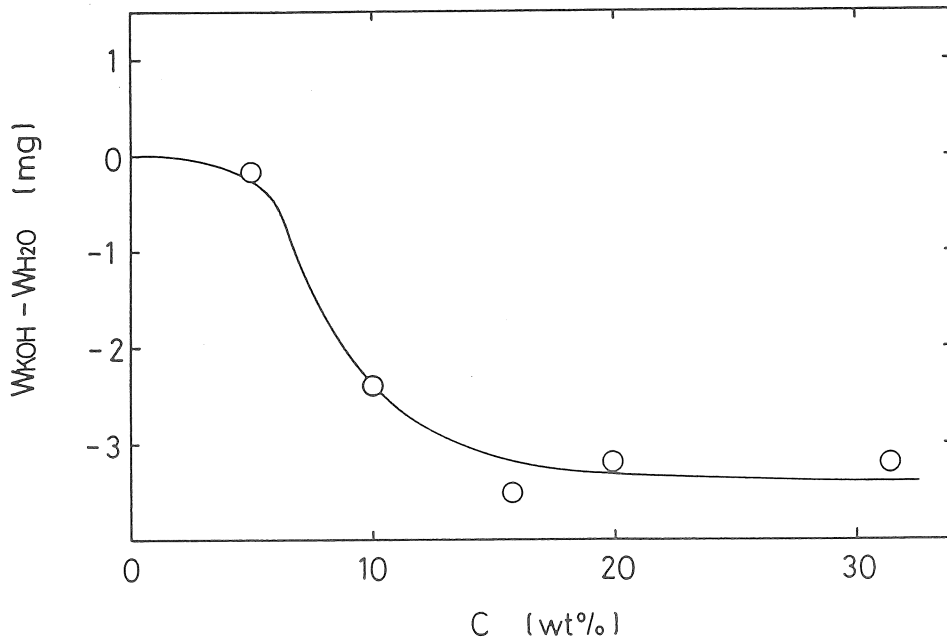


Fig.11 Weight loss of pre-immersed specimens by sand erosion.

5. 結 言

以上の実験結果から、エロージョンとコロージョンが同時に作用する環境において、一般的にその損傷量はエロージョンまたはコロージョンが単独で生ずるときと比べ、大きくなる。しかし、条件によってはかえって小さくなる場合もあることを示した。このような挙動はエロージョン速度とコロージョン速度の相対的な関係と、材料の物理的および化学的性質により決定され、したがって、樹脂とその使用条件によっては損傷量を低く抑えられる可能性があると思われる。

No. 92013 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

The corrosion damage of epoxy resin under erosion condition has been investigated with using the jet slurry apparatus.

The resin used was bisphenol-A type epoxy resin cured with phthalic anhydride. Pure water and KOH solution were used as the slurry liquid, and silica sand was used as the slurry particle.

The damage was evaluated by measurement of weight change, observation of the cross section and damaged surface by optical and scanning electron microscope and so on.

The resin system formed the corroded layer by immersion into KOH solution.

Following results were obtained.

- (1) The weight loss of specimen by pure corrosion increased simply with increase of the concentration of KOH solution. But the effect of immersion time on the weight loss showed more complicated behaviors. Because the weight loss was a difference between the penetration of liquid and the dissolution of resin by corrosion.
- (2) The weight loss by pure erosion (erosion by water slurry) increased with increasing jet slurry velocity and exposure time.
- (3) Under corrosive environment, erosion damage showed the same tendency as it in pure water. However the values of erosion damage were different from that of pure erosion.
- (4) This is because of the mutual action of erosion and corrosion.

The weight loss caused by the mutual action were calculated from experimental data. These results showed that the total damage rate was accelerated or decelerated by the mutual action.