

## 9308 耐海水用塗膜システム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: エロージョン、コロージョン(腐食)、さらには両者が同時に生じるエロージョン・コロージョンに対する塗膜システムの効果を明らかにすることを最終目的として、まず基礎的知見を得ることに重点をおいて実験を行った。

2. 実験装置および方法: 環境液として純水、濃度0.82mol%の食塩、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用い、単純浸せきによりコロージョン実験を行った。また、スラリー粒子として珪砂(相馬6号、50%重量径177 $\mu$ m、濃度0.1vol.%)を用い、エロージョンあるいはエロージョン・コロージョン実験を行った。一定時間浸せきあるいは衝突後取り出し重量を測定した。

試験材料としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させたもの(以下、樹脂と呼ぶ)、およびこれへ亜鉛粒子を75.5wt.%添加したジンクリッチペイントを用いた。後者は通常金属に直接塗布し、亜鉛とのイオン化傾向の差によって下地金属の溶出を防止するものである。

3. 実験結果: 実験の結果次のような結論を得た。

①樹脂のみの塗膜は、純コロージョンおよび純エロージョンに対して、ジンクリッチペイントよりも優れた抵抗を示した。このことより、ジンクリッチペイントの上に樹脂のみの塗膜を重ね塗りするシステムが有効であることを明らかにした。(Fig. 1)

②ジンクリッチペイントはHCl水溶液により、亜鉛粒子の溶出を伴い激しく腐食する。この挙動は、HClジェットのようにエロージョン作用よりもコロージョン作用が大きい場合でも同様である。

③HClスラリーのように、コロージョンとエロージョンが同時に作用する場合、コロージョンにより亜鉛粒子が析出し、強度低下した層をエロージョン作用により損傷されるため、純コロージョンあるいは純エロージョン下よりも損傷が大となることを示した。

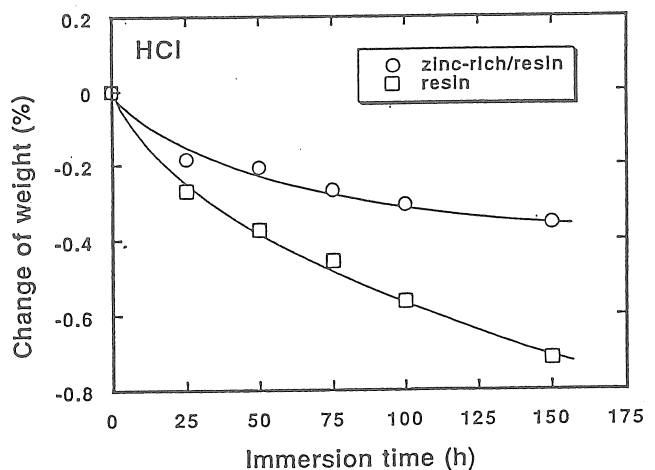


Fig. 1 Weight change of resin and resin/zinc-rich paint system by corrosion.



## 9308 耐海水用塗膜システム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

海洋関連施設あるいは海水を取り扱う装置・機器においては、常に海水による装置材料の腐食が問題となる。これを防止する方法の一つに塗装がある。塗装による方法は、コストや施工性の良さ、色彩のあざやかさなど、他には見られない特長を有することから広く用いられているが、反面とくに物理的損傷（エロージョン）に弱いという欠点を有するため、正常時にはすぐれた環境遮断性を示すものの、一旦損傷を受けるともはや防食の効果を全く示さなくなる。さらには塗膜そのものの腐食（化学的劣化 or コロージョン）も問題となることもある。

そこで、塗装を海水環境で信頼して使用できるようにするために、これらの物理的ならびに化学的な劣化挙動を正確に把握し、これに基づいた設計法の確立を目的として、平成3年度から2年にわたり研究助成をいただき実験を進めてきた。その結果、塗膜によっては腐食を生じ、また物理的効果が加わるとさらに損傷が増大することを明らかにした。

しかし、実際の塗装においては一つの塗膜を単独で用いることは少なく、それぞれ異なる機能を有する塗膜をいくつか組み合わせて（塗膜システム）施すのが普通であり、いままでの研究成果を実用化するためには、塗膜システムとしての評価をすることが重要となった。

このような観点から、本研究ではエロージョン、コロージョン、さらには両者が同時に生じるエロージョン・コロージョンに対する塗膜システムの効果を明らかにすることを最終目的として、基礎的知見を得ることとした。

## 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。スラリージェット衝突角度は90°一定とした。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、50℃一定に保った。

環境液としては、純水、濃度0.82mol%の食塩、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いた。またスラリー粒子としては珪砂(相馬6号、50%重量径 177 $\mu$ m)を用い、その濃度は0.1vol.%とした。

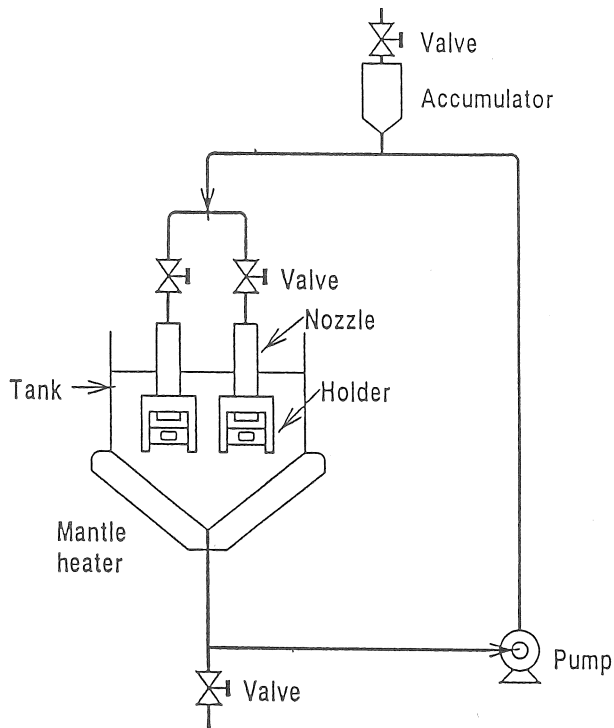


Fig.1 Experimental apparatus.

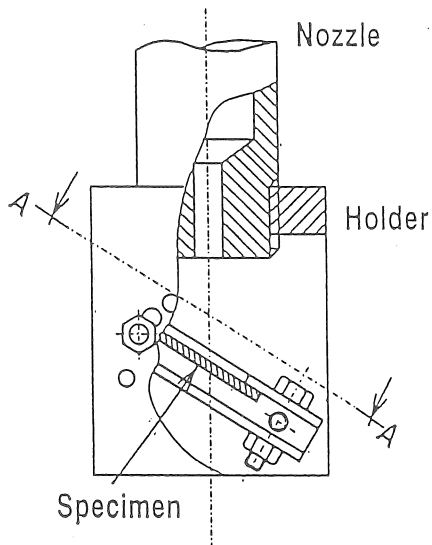


Fig.2 Specimen holder.

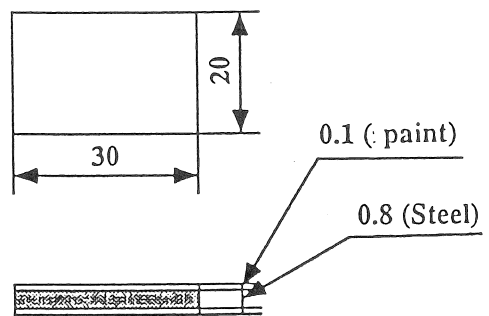


Fig.3 Specimen.

## 2.2 試験材料および試験片

試験材料としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させたもの（以下、樹脂と呼ぶ）、およびこれへ亜鉛粒子を75.5wt.%添加したジンクリッチペイントを用いた。後者は通常金属に直接塗布し、亜鉛とのイオン化傾向の差によって下地金属の溶出を防止するものである。試験片はFig. 3に示すように20x30mmでSS400軟鋼板（厚さ0.8mm）へ両面塗装して実験に供した。膜厚はTable 1に示すように100あるいは300 $\mu\text{m}$ である。いずれも、50 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させて内部の水分を完全に除いた後実験に用いた。

Paint systems	Thickness( $\mu\text{m}$ )
Resin	300
Zn-rich paint	100
Zn-rich paint + Resin	100 + 200

## 2.3 実験方法

一定時間静止環境液中に浸せきした後、あるいはスラリーを衝突させた後、試験片を取り出し、50 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥器内で恒量となるまで充分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などによる検討を行った。

## 3. 塗膜システムに関する検討

### 3.1 コロージョン挙動

樹脂のみの塗膜からなる試験片のコロージョンによる損傷を検討したのがFig. 4である。浸せきによる重量減少分を損傷量として重量百分率で示している。いずれの環境においても浸せきにより重量は若干減少するが、これはいずれの場合も未反応のエポキシおよび効果剤の溶出に起因する<sup>1)</sup>。

次に、ジンクリッチペイントのみの場合の重量変化を示したのがFig. 5である。純水および食塩水においては、わずかずつ重量が増加する。これは試験片表面に酸化亜鉛あるいは塩化亜鉛が析出・付着するためである。一方、NaOHにおいては初期には重量が増加するが、100時間程度から減少傾向を示す。これは液侵入による重量増加と水酸化亜鉛としての溶出による重量減少によるものである。これらに対し、HCl水溶液においては浸せき初期から重量が激しく減少する。これはHClによる亜鉛の溶出が急速に進行するためであり、塗膜中に含まれる亜鉛粒子の溶出が終了すると、重量減少も終了するのがわかる。

Figs. 4, 5により、亜鉛粒子の溶出が生じるような環境にジンクリッチペイントを使用するためには、ジンクリッチペイントの上に樹脂のみのペイントを重ね塗りするシステム

が有効であることが予想される。これを実際に確かめたのが Fig.6である。Fig.5の HCl における重量減少が 大きく減っているのがわかる。

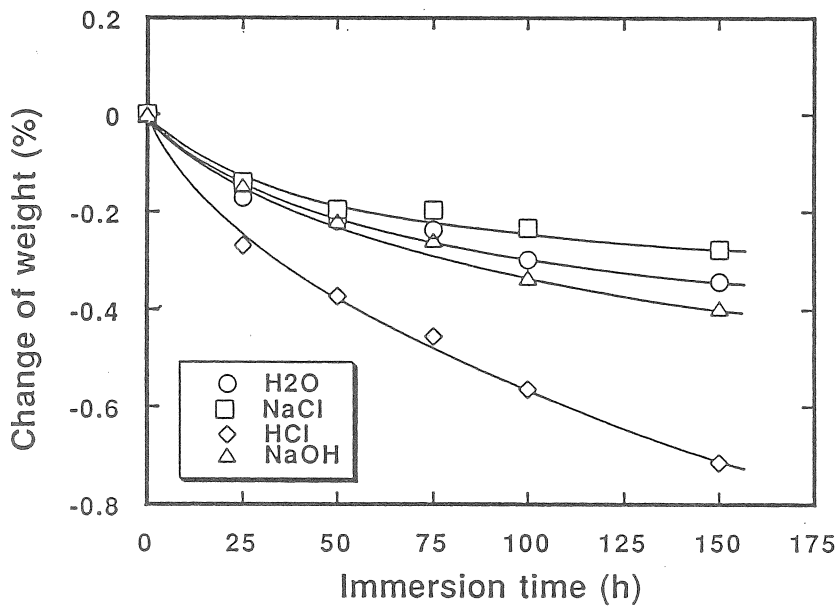


Fig. 4 Weight change of resin by immersion test.

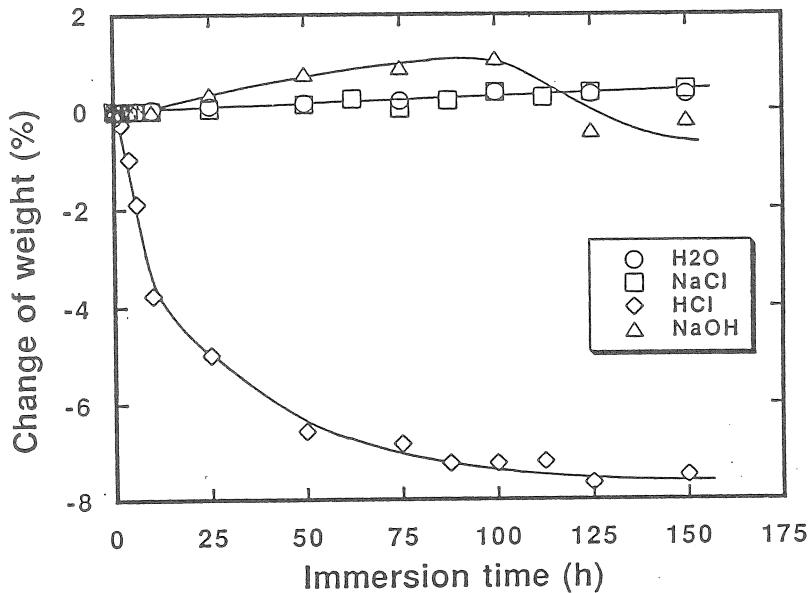


Fig.5 Weight change of zinc-rich paint by immersion test.

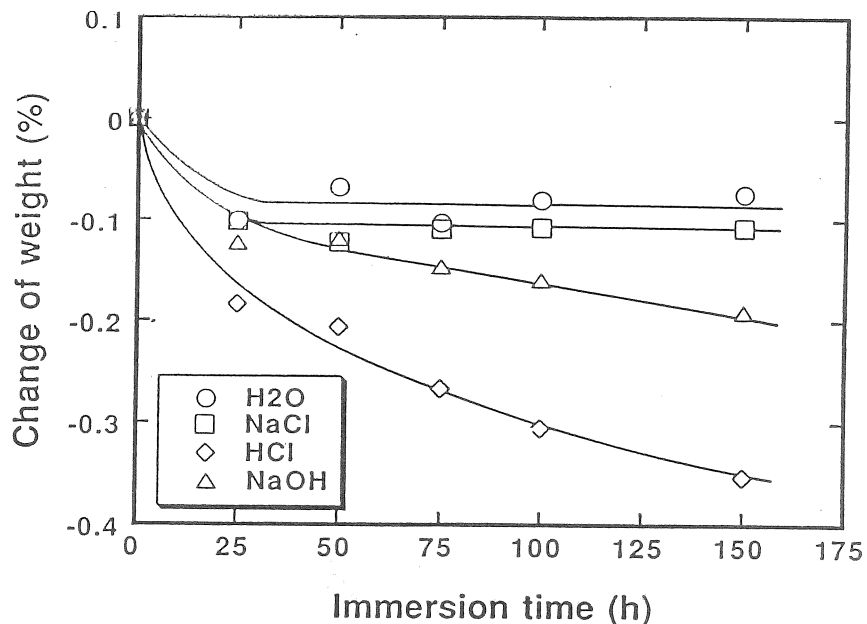


Fig. 6 Weight change of resin/zinc-rich paint system by immersion test.

### 3.2 エロージョン損傷

Fig. 7 に純水中におけるスラリーエロージョン損傷量の経時変化を示す。□印は樹脂のみの試験片、○印はジンクリッチペイント試験片の結果であるが、純エロージョン（コロージョンを無視できる場合）に対しては、わずかではあるがとくに長時間後は樹脂の方が耐エロージョン性に優れているのが認められる。したがって、純エロージョンに対しても、前述した純コロージョンの場合と同様、ジンクリッチペイントの上に樹脂のみのペイントを重ね塗りするシステムが有効であることが期待できる。

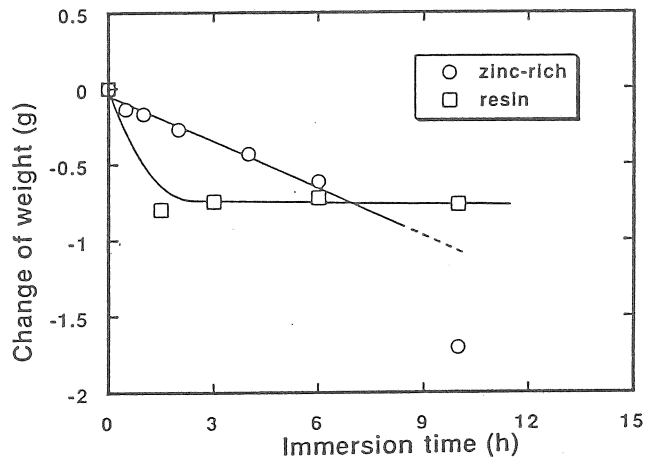


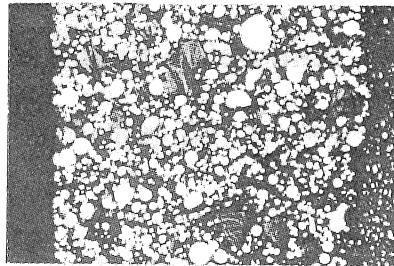
Fig. 7 Weight loss of specimens by pure water slurry.

#### 4. ジンクリッチペイントの損傷挙動

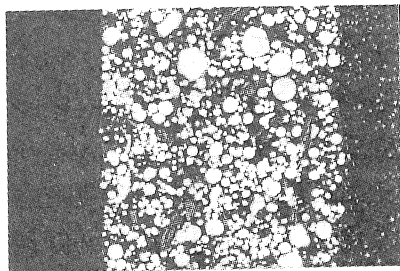
前節までで、コロージョン（とくに HCl において）およびエロージョンのいずれに対してもジンクリッチペイントの損傷が大であることを示した。そこで、このジンクリッチペイントのみに注目し、少し詳細に損傷挙動を検討してみた。

##### 4.1 亜鉛溶出の挙動

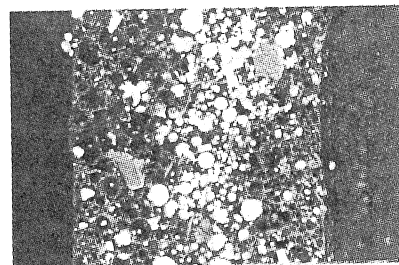
亜鉛の溶出挙動を検討するために、塗膜断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。その結果を Figs. 8, 9 に示す。写真で白く粒状に見えるのが亜鉛粒子であり、試験前（Fig. 8(a)）では亜鉛粒子が全断面一様に分布しているのがわかる。これを純水および HCl 水溶液に単純浸せきすると、純水の場合（Fig. 8(b)）は浸せき前と変わらず亜鉛の溶出は認められない。しかし、HCl に浸せきした場合（同図(c)）は表面近傍に黒っぽい穴が多数見られ、亜鉛粒子が溶出したことがわかる。しかし、亜鉛が溶出しても膜厚はほとんど変化せず、樹脂の溶出は無視できることがわかる。



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Observation of cross section of specimens by SEM. (a) before immersion, after immersion(10h) into (b) water, and (c) HCl soln.

##### 4.2 スラリーエロージョン損傷

スラリーを衝突させた場合の結果を示したのが Fig. 9(a), (c) である。水スラリーの場合 (a) は Figs. 7, 8 から予想されるように、亜鉛の溶出、膜厚の減少は認められない。



一方、HCl スラリーの場合は膜厚がかなり薄くなり、残された亜鉛も若干少なくなっているように見える。Fig.9(b)はHClのジェット(スラリー粒子を含まない液のみ)をぶつけたときの結果であるが、この場合は表面近傍の亜鉛が完全に溶出し、亜鉛のぬけた樹脂樹脂層がほとんど初期のままの厚さで残されているのがわかる。すなわち、HClスラリーにおける膜厚の減少は、コロージョンによって亜鉛のぬけた樹脂層がスラリー粒子のエロージョン作用により削り取られるためであると考えられる。すなわち、コロージョンによりエロージョンが加速されることになる。

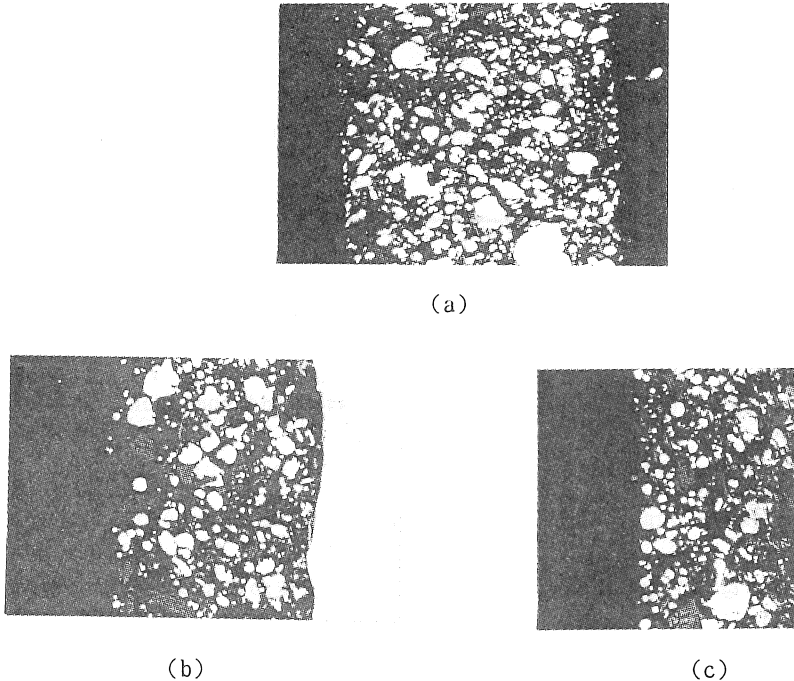


Fig.9 Observation of cross section of specimens by SEM.  
exposed(4h) to (a) water, (b) HCl jet, and (c) HCl slurry.

このことを確かめるために、次のようなモデル実験を行った。すなわち、まず HCl水溶液に浸せきし、亜鉛粒子が溶出したスポンジ状のものとし、これへ水スラリー衝突させる。その結果をFig.10に示す。比較のため、最初から水スラリーあるいは HClスラリーを衝突させた結果も示している。

その結果、水スラリー(○印)では通常損傷をほとんど生じないが、コロージョンにより亜鉛粒子のぬけたものでは(△印)、水スラリーであっても、HClスラリー(□印)と同程度の損傷を生じており、予想の正しいことがわかる。

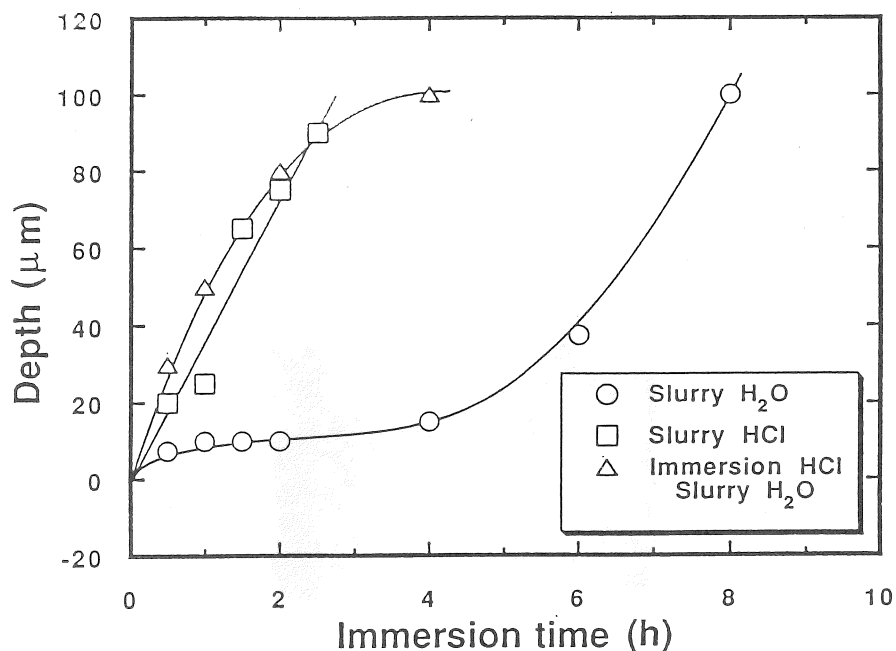


Fig.10 Erosion behavior of zinc dissolved specimen.

## 5. 結 言

以上の実験結果から、下地金属の腐食を防止する目的で使われるジンクリッチペイントは樹脂のみの塗膜に比べ、エロージョン損傷が大きい傾向にあることを示した。また環境によっては、ジンクリッチペイントは樹脂のみの塗膜に比べ、耐コロージョン性が大きく劣るケースがあり、これにエロージョン作用が加わると、損傷が激しく加速されることがあることを明らかにした。そして、このような場合にはジンクリッチペイントの上に樹脂のみの塗膜を重ね塗りする方法がきわめて有効であることを示した。

### 【参考文献】

- 1) 津田 健：(財)ソルトサイエンス研究財団、平成3年度助成研究報告集 I、151(1991)

A Study on Establishment of Designing Method of  
Corrosion Resistant Paint System for Sea Water

Ken Tsuda & Masatoshi Kubouchi

(Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology)

Summary

To clarify the effectiveness of paint system, the corrosion and erosion behaviors of resin and zinc-rich paint has been investigated.

The resin used was bisphenol-A type epoxy resin cured with amine. Zinc-rich paint contained 75.5wt.% zinc particle.

The corrosion behaviors were investigated by simple immersion test and the erosion behaviors were by using slurry jet apparatus. Pure water, NaCl, HCl and NaOH solutions were used as corrosion environments.

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

Following results were obtained.

(1)The resin showed better resistance for pure corrosion and erosion (test by water slurry) than zinc-rich paint.

Then, the effectiveness of over-coating of resin on zinc-rich paint was pointed-out.

(2)Zinc-rich paint was corroded severely with dissolution of zinc particle in HCl solution.

(3)If the corrosive action was more severe than erosive one (ex. : damage by HCl jet), zinc-dissolved layer was formed, but the thickness of the paint was not almost changed.

(4)In case of erosion-corrosion condition (ex : HCl slurry), the damage was extremely severe in comparison with the damage by pure corrosion and erosion.

This suggests the mutual action of corrosion and erosion.