

86 タールエポキシ塗膜の海水浸漬試験

装 備 部 ※柴田俊明

材料加工部 千田哲也、松岡一祥、高橋千織

1. まえがき

バラスタタンの塗装には、防食性に優れ耐久性のあるタールエポキシ樹脂塗料が広く使われる。しかし、優れた性能を持つ塗料であっても、過酷な環境に曝された塗膜は何時しか劣化し防食性能が低下する。

塗膜による防食は塗膜が持つ環境遮断作用によるところが大きい。塗膜が持つ電気化学的特性（高電気抵抗）はその一つであり、イオン透過性も塗膜の防食性に関係する。これらは塗膜を構成する物質、例えばタールエポキシ樹脂塗料であればエポキシ樹脂が健全な状態であることにより、その性能を維持できると言える。タールエポキシ樹脂塗膜の防食性能の低下はこのエポキシ樹脂の劣化に関連する。劣化の要因として、高分子材料であるエポキシ樹脂の主鎖が海水浸漬により切断され、分子量の低下によりイオン等の電解質不透過性が低下することなどが考えられる。

著者らは、タールエポキシ樹脂塗料を鋼板に塗装し、1年間及び2～4年間連続的に人工海水に浸漬する試験を行い、塗膜の劣化を電気化学的手法及び機器分析による材料学的手法により評価することを試みた。^{1) 2)} 電気化学的手法として、塗膜の交流インピーダンス測定を行い、その変化から塗膜の劣化を評価した。材料学的评价として、熱分析及び赤外線分光分析(FT-IR)、及び元素分析等を行った。本報では交流インピーダンスの測定及び、ATR 法によるフーリエ変換赤外線分光分析 (FT-IR-ATR) により塗膜の劣化について評価した結果について報告する。

2. 実 験

2. 1 試験片と浸漬試験

サンドブラスト処理鋼板 (SS400 100 × 150 × 3.2mm) に舶用タールエポキシ樹脂塗料 (厚塗り型) を塗装したものを試験片とした。試験片の塗装仕様は表-1 に示す6種類とした。仕

様の目的は劣化における塗膜厚さ及び塗り回数の影響について調べることにある。

浸漬試験は、温度を調整した金属腐食試験用人工海水 (pH=8.2 ASTM D1141 に準拠) を使用し、表-2 の条件に従って行った。

表-1 試験片の塗装仕様

試験片仕様記号	仕様 (膜厚×塗り回数)
T-1	75 μm (75×1)
T-2	125 μm (125×1)
T-3	150 μm (75×2)
T-4	250 μm (250×1)
T-5	250 μm (125×2)
T-6	225 μm (75×3)

表-2 浸漬試験条件

浸漬期間	試験液	人工海水
1年浸漬	温度	23°C, 35°C, 60°C
	溶存酸素	空気吹き込み
	試験液	人工海水
複数年浸漬 (2・3・4年) 同時開始	温度	35°C
	溶存酸素	空気吹き込み

2. 2 交流インピーダンスの測定

浸漬期間中或いは試験終了後に、試験片表面に50 × 50mm のアルミ箔を電解質糊により貼り付けて電極とし、素材の鋼板を対極として LCR 計により交流インピーダンスを測定した。1年の浸漬試験に於いては随時 (1,000 ~ 1,500 時間ごと) に、2年以上の浸漬試験では試験終了時にインピーダンス測定を行った。測定電圧 1.0V で周波数を変えて交流抵抗 (R)、容量 (C) を測定し、誘電損失係数 (tan δ) を算出した。

2. 3 赤外線分光分析

浸漬試験終了後の塗膜を ATR 法によるフーリエ変換赤外線分光分析 (FT-IR-ATR) を行った (島津 AIM-8800 顕微システム)。試験片は浸漬

試験終了後 50℃で約 100 時間空気恒温槽で乾燥し、デシケータ内で放冷後測定した。

3. 実験結果

3.1 交流インピーダンス

塗膜のインピーダンスは周波数依存特性を有する。図-1 に塗装後 12 ヶ月を経過した保存塗装鋼板試験片における、測定周波数に対する抵抗と容量の例を膜厚ごとに示す。塗膜が健全である場合、塗装鋼板の抵抗及び容量の値は周波数に対し直線的に増減する。しかし、塗膜の劣化により発錆した塗装鋼板においては、腐食形態の影響を受け、低周波数域或いは高周波数域が曲線状に増減するが、測定周波数 1.0 ~ 10.0kHz の範囲においては直線状となる。インピーダンスと塗膜厚さとの関係を、測定周波数 1.0kHz での測定値により整理したものを図-2 に示す。膜厚に対して抵抗と容量は相反する比例関係を取り、その結果として $\tan \delta$ は平衡な値となる。

試験液温度 35℃で長期間連続浸漬試験を行った試験片のインピーダンス測定結果を、図-2 と同様に塗膜厚さにより整理したのが図-3 である。薄膜厚（仕様 T-1）の 3 年（○）及び 4 年（△）を除きインピーダンスと塗膜厚さの関係に特異的な変化は見られない。塗り重ね回数に対しても特に変化は見られない。2 年（●）浸漬の仕様 T-1 の試験片も比例線上にある。仕様 T-1 の 3 年及び 4 年における抵抗の低下或いは容量の増加は、塗膜と下地鋼板との間に吸水による水膜が形成されていることを示唆する。外観においても、両試験片の表面には腐食による塗膜剥離部とカソード部と思われる膨れが発生しており、塗膜下腐食の発生が確認出来る。試験片の回収は無作為に行われており、浸漬 2 年に於いては仕様 T-1 のいずれの試験片に外観上の変化は見られなかった。

試験液の温度を変えて 1 年間の浸漬試験を行った試験片の、試験前と試験終了時におけるインピーダンスの変化量と塗膜厚との関係を測定周波数 1.0kHz で整理したものを図-4 に示す。浸漬期間は 1 年であるが、水温 60℃での薄膜厚（仕様 T-1）の試験片については試験開始 1 ヶ月経過頃から塗膜下腐食による塗膜の膨れが確認されたため、2,700 時間を経過頃には測定が困難

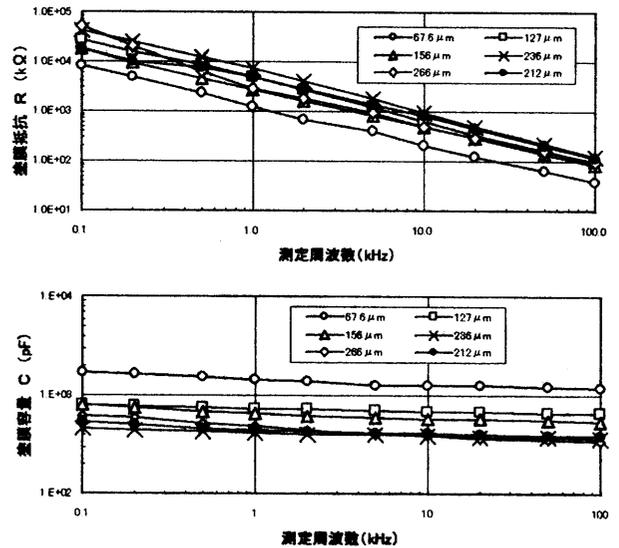


図-1 塗膜の周波数特性曲線例（保存試験片）

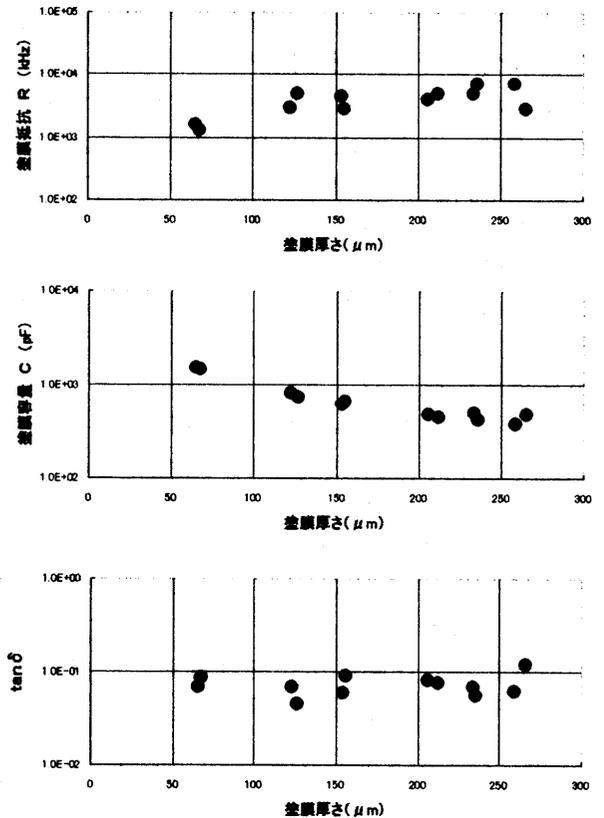


図-2 塗膜厚さとインピーダンス特性（測定周波数1.0kHz）

となったため途中で試験を終了している。

水温 23℃(●)では、いずれの膜厚においても抵抗が平均で試験前の 1/10 への減少、容量が 4~5 倍の増加しており、膜厚による差は認められない。水温 35℃(○)及び 60℃(△)では薄膜厚仕様

の試験片の変化量に差が認められる。水温60℃での仕様T-1の試験片においては、多数の塗膜膨れが認められているが、水温35℃での仕様T-1試験片の一部に塗膜膨れが見られた。塗膜下腐食が見られる薄膜厚試験片を除けば、変化量は23℃に比べ少なく、抵抗で平均4/10の減少、容量で2倍程度の増加となっている。抵抗の減少と容量の増加は塗膜の吸水によるものであり、変化量の大きい23℃の試験片が多く吸水していることを示している。塗料の単離膜による吸水率試験の結果においても、水温25℃がもっとも吸水率が大きかった。また、単離膜に比べ塗装鋼板の方が吸水率が大きいとも言われている。塗膜は吸水膨潤が平衡に達した後、可溶性成分などの溶出等による脱膨潤等の過程を経るが、吸水膨潤は浸漬の初期段階での現象である。

$\tan \delta$ の変化量は23℃の方が大きくなっているが、これは容量(吸水率)の影響によると考えられる。 $\tan \delta$ の値は塗膜のイオン不透過性を示すものであるが、変化量は塗膜の劣化の度合いを示しているとは言い切れない。

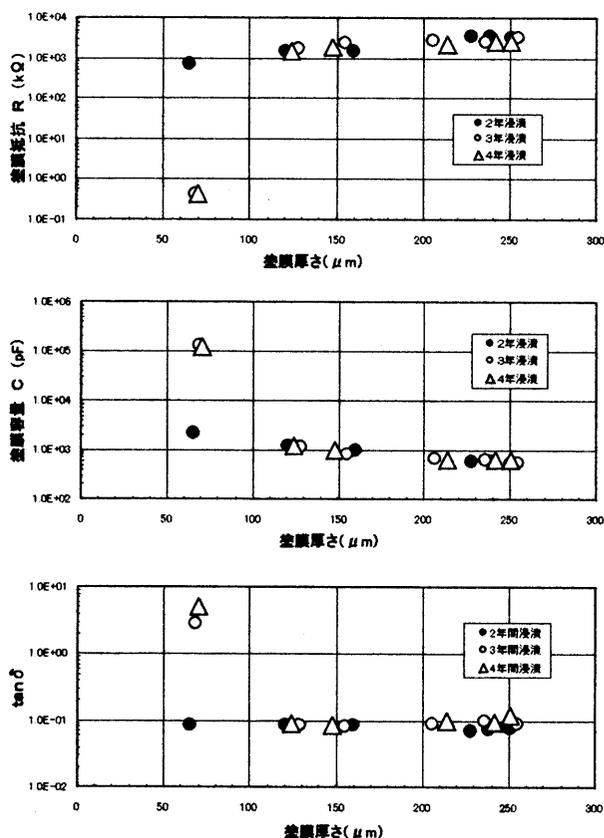


図-3 長期連続浸漬試験片の塗膜厚さとインピーダンス(測定周波数1.0kHz)

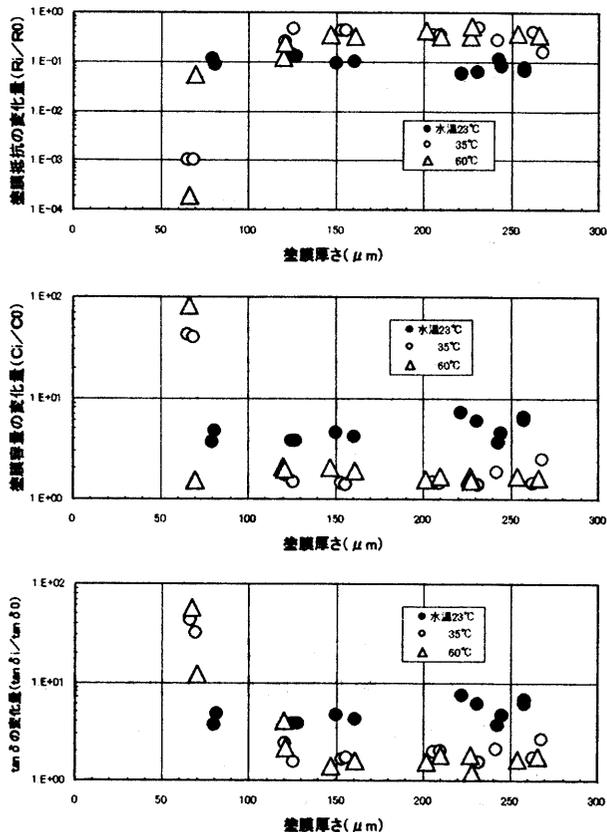


図-4 塗膜厚さとインピーダンスの変化量(試験終了時の値/初期値)

3. 2 赤外線分光分析

仕様 T-4 の保存試験片及び 35℃で3年間連続浸漬した試験片の赤外線スペクトルを例に示す。保存試験片の赤外線スペクトルを図-5に、連続浸漬した試験片を図-6に示す。図中(a)は試験片表面の、(b)は金属刃で表面より保存試験片で $-98 \mu\text{m}$ 、浸漬試験片で $-65 \mu\text{m}$ 深さに削りとって露出させた内部のスペクトルである。

(1) 塗膜表面の赤外スペクトル

両試験片のスペクトルを比べると、浸漬試験片に 3300 cm^{-1} 付近のOH結合による吸収の増加が見られる。塗膜の劣化により分子鎖のCH結合とOH結合が置換されたことが示唆されるならば¹⁾、 $3300 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1460 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ のCH結合による吸収が減少するはずであるが、浸漬試験片のスペクトルにおいては見られない。

$1680 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の $> \text{C}=\text{O}$ 結合による吸収、 $1640 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ の $-\text{NH}_2$ 結合による吸収は硬化剤のポリアミドアミンによる。タールによる吸収は 3050 cm^{-1} 及び 750 cm^{-1} 付近に確認される。

1014~1010 cm^{-1} の大きな吸収は顔料による吸収である。

(2) 塗膜内部の赤外線スペクトル

両スペクトルとも、表面に比べ全体的に吸収が少なく、顔料だけが突出している。表面のスペクトルでは浸漬試験片に OH 結合による吸収の増加が見られたが、内部に於いては見られない。3500 ~ 3180 cm^{-1} の第1アミド及び第1アミンによる吸収は OH 結合によるブロードな吸収により判別できない。樹脂分(硬化剤を含む)に由来する吸収が表面に比べ少ない。塗料はシンナー希釈(+20%)してエアスプレー塗装された後、水平に置いて乾燥硬化されている。この段階で塗膜の厚さ方向で塗料成分の不均一が生じる可能性が考えられる。

4. まとめ

タールエポキシ樹脂塗膜を人工海水に長期間浸漬し、電気化学的手法及び材料学的手法による測定及び解析を行った。その結果、問題点や劣化を評価するための知見が得られた。

塗膜厚さとインピーダンスとの間では、薄い

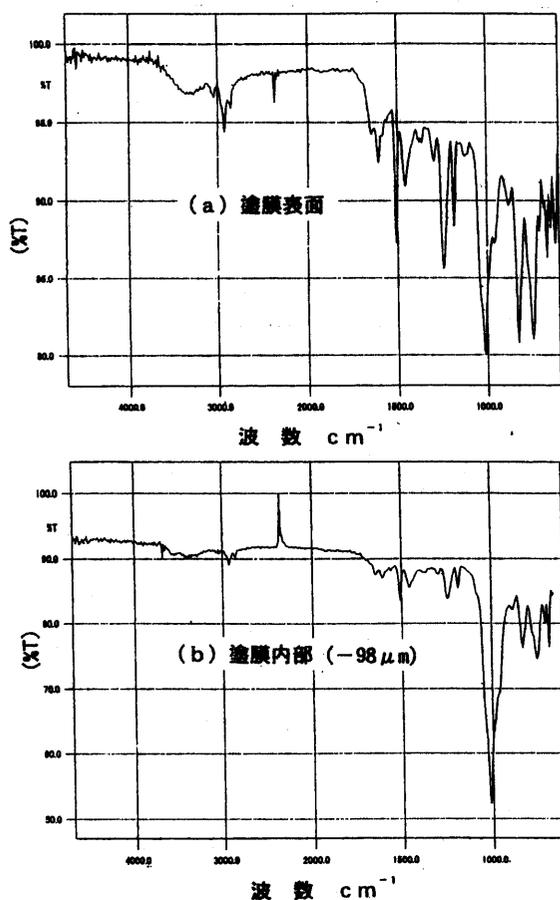


図-5 保存試験片の赤外線スペクトル

膜厚ほど温度や浸漬時間の影響を受けることから、塗膜の厚さは塗膜及び塗装系の劣化に対し重要であると言える。浸漬期間が短く厚膜試料で大きな変化が現れていないため、塗り重ね回数の効果については明確なデータは得られていない。

赤外線分光分析については浸漬試験後に OH 結合による吸収が増加するなどの変化が認められたが、要因となる分子鎖の切断等については今のところ明確には確認されていない。今後さらに系統的な解析を行う予定である。

謝辞：塗膜試料の作製及び物性データについて中国塗料(株)のご協力を得た。塗料の物性及び分析に関して、矢ヶ崎隆義氏(工学院大学)、安井敏之氏(NKK)、中島康晴氏及び山口良隆氏(共に海上技術安全研究所)の討論をいただいた。また、赤外線分析等について重点支援協力員の古谷典子氏及び佐藤繁美氏のご協力を得た。

参考文献

- 1) 第71回船舶技術研究所研究発表会講演集
- 2) 第73回船舶技術研究所研究発表会講演集

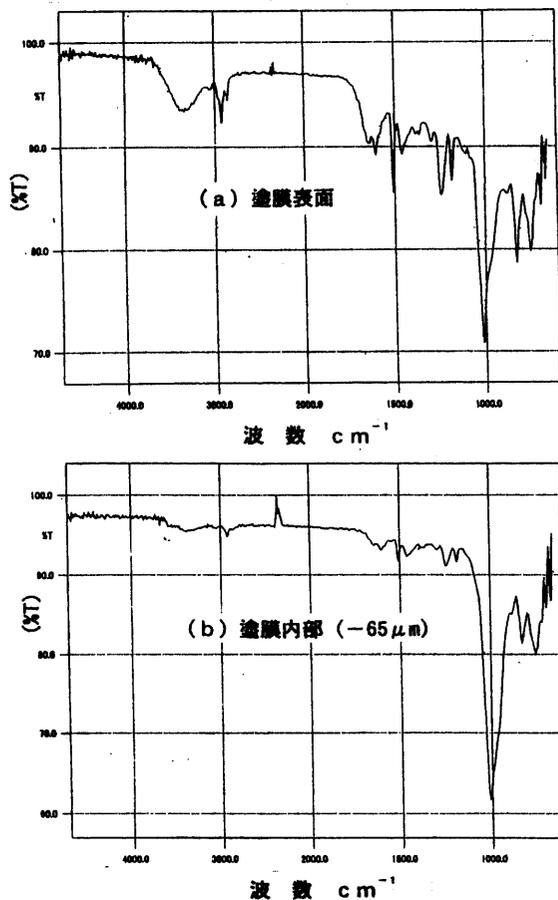


図-6 浸漬試験片の赤外線スペクトル