
海洋環境における鋼材の各種防食塗装システム

Performance of Various Coating System for Steels in Marine Environment

久野 忠一(Tadakazu Kyuno) 今津 司(Tsukasa Imazu) 樫山 巖(Iwao Momiyama) 栗山 寛(Hiroshi Kuriyama)

要旨：

海洋環境（海上大気部、飛沫帯、千満帯、海中部）において、各種防食塗装システムの 10 年にわたる暴露試験を実施した。得られた結果は次のとおりである。(1) エポキシ系は最も優れた防食性を示した、(2) エポキシジンクリッチプライマーを用いることにより、防食性は顕著に向上した、(3) タールエポキシ系では、素地調和が十分に行なわれた場合に膜厚の増大とともに防食性は向上した、(4) 海上大気部以外の環境では、塗膜の劣化におよぼす鋼種の影響は顕著に見られなかった、(5) 塗膜下のさび層には、CI の存在が確認された。このことから、塗装を CI が透過した可能性、および透過した CI が塗膜下腐食に大きな影響をおよぼしていることが考えられる。

Synopsis：

Ten-year exposure tests on various protective coating systems for steels in marine environment such as atmospheric, splash, tidal and submerged zones have been conducted. The test results are as follows: (1) Epoxy coating systems showed a superior corrosion-protective performance. (2) With the use of an epoxy zinc-rich primer, coating systems showed a remarkably improved corrosion-protective performance. (3) In the case of coal-tar epoxy coating system on a steel surface prepared by thorough blast cleaning, corrosion-protective performance was improved in proportion to the increase in film thickness. (4) No remarkable influence of alloying elements in low alloy steels upon film performance was found except for the atmospheric zone. (5) EPMA analysis confirmed that a great deal of CI existed in rust layers under the coated film. This fact may warrant the assumption that CI(-) permeated through the coated film and accelerated the corrosion reaction under the film.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

海洋環境における鋼材の各種防食塗装システムの性能

Performance of Various Coating Systems for Steels in Marine Environment

久野 忠一*

Tadakazu Kyuno

今津 司**

Tsukasa Imazu

縦山 巖***

Iwao Momiyama

栗山 寛****

Hiroshi Kuriyama

Synopsis:

Ten-year exposure tests on various protective coating systems for steels in marine environment such as atmospheric, splash, tidal and submerged zones have been conducted. The test results are as follows:

- (1) Epoxy coating systems showed a superior corrosion-protective performance.
- (2) With the use of an epoxy zinc-rich primer, coating systems showed a remarkably improved corrosion-protective performance.
- (3) In the case of coal-tar epoxy coating systems on a steel surface prepared by thorough blast cleaning, corrosion-protective performance was improved in proportion to the increase in film thickness.
- (4) No remarkable influence of alloying elements in low alloy steels upon film performance was found except for the atmospheric zone.
- (5) EPMA analysis confirmed that a great deal of Cl existed in rust layers under the coated film. This fact may warrant the assumption that Cl⁻ permeated through the coated film and accelerated the corrosion reaction under the film.

1. はじめに

海底鉱物資源、海洋生物資源、海洋観光資源の開発や海洋エネルギー、海洋スペースの利用など種々の分野で海洋開発が進められているが、海洋は鋼材にとってきわめて厳しい腐食環境である。したがって、海洋鋼構造物の設計、維持管理にあたり腐食対策は非常に重要な事項であり、設置される構造物の型式、期待耐用年数や設置環境などに応じた適切な腐食対策を講じなければならない。

海洋構造物には多くの種類があるので、その腐食対策、すなわち防食システムも多くの方式に分れているが、鋼材倶楽部による調査結果¹⁾に示さ

れているように、現在の防食システムの主体は海上大気部、飛沫帯、干満帯は塗装、海中部、海底土中部では電気防食（塗装との併用あり、なし）である。このように海洋鋼構造物の防食分野（とくに海上部）において、塗装が中心的役割を果たしているのは、施工がしやすく、防食寿命はそれほど長くないが、コストが安く、補修や塗り替えが容易であり、美粧効果が大きいなどの特長を有しているためである。

以上のようなことから、海洋鋼構造物の防食設計を行なううえで各種防食塗装システムの耐久性を把握することが一つのキー・ポイントであり、そのため、塗装鋼材の実地暴露試験のほかに、実地環境で起こる塗膜劣化を実験室的に短期間のう

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員
 *** 関西ペイント株式会社東京事業所製品技術部鉄構塗料担当主任
 (昭和55年10月31日原稿受付)

** 技術研究所表面処理研究室
 **** 関西ペイント株式会社船舶・重防食塗料技術部研究第2担当課長

ちに再現させる方法の研究²⁾や鋼材・塗膜間の界面現象あるいは塗膜物性を電気化学的、光学的、物理的手法により計測し、耐久性を予測しようとする研究³⁾などが数多くなされている。しかし、現在までのところ、これらの実験室的な方法により高い信頼度で塗膜の耐久性を予測するまでには至っておらず、塗膜の耐久性を正確に把握するためには、実地環境下で長期間の暴露試験を行なうことが不可欠である。同時に長年月をかけて得られる暴露試験データは、今後開発されるであろう耐久性予測技術の信頼性を判定するための貴重な資料にもなり得る。

海洋鋼構造物を対象とした各種防食塗装システムの実地暴露試験の報告は多いが、それらのほとんどは比較的短期間の結果⁴⁾、あるいは特定の環境、条件下における結果⁵⁾であり、多くの因子を組合せ、かつ環境の腐食性を定量的に把握して、塗膜の耐久性を長期間調査した報告⁶⁾は少ない。

この研究は上記背景のもとに、下記の諸点を解明することを目的として約10年間にわたり実施したものである。

- (1) 海洋環境における各種防食塗膜の経時劣化および劣化形態の調査
- (2) 防食性および経済性に優れた海洋鋼構造物用防食塗装システムの探索
- (3) 塗膜の耐久性予測技術の探索
- (4) 海洋環境における塗膜の耐久性に対する下地鋼材の鋼種の影響調査
- (5) 海洋環境における各種鋼材の腐食特性調査

2. 試験場所

試験は次の2箇所で行なった (Fig. 1 参照)。

千葉県安房郡千倉町 千倉海岸 (以下千倉と記す)

千葉県千葉市 川崎製鉄千葉製鉄所海岸 (以下千葉と記す)

3. 試験片

3.1 裸鋼材

裸鋼材の鋼種および化学成分を Table 1 に示す。裸鋼材の寸法は 6~8×50×100mm であり、表面および側面は機械切削により仕上げた。

3.2 塗装材

3.2.1 鋼種、化学成分、形状および寸法

塗装材の鋼種および化学成分は、裸鋼材のそれと同じである (Table 1 参照)。



Fig. 1 Test site

Table 1 Chemical composition of specimen

(wt %)

Steel		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V
Mild steel	SS 41	0.15	0.03	0.81	0.014	0.034						
Sheet pile	KSP	0.25	0.03	0.43	0.011	0.023	0.32	0.01	0.01	0.002		
High strength steel	K5E	0.18	0.46	1.14	0.019	0.012	0.01	0.01	0.02			
	RIVER ACE 60	0.14	0.34	1.33	0.015	0.014	0.03	0.09	0.04	0.004		0.039
Atmospheric corrosion resistant steel	RIVER TEN 50M	0.10	0.33	0.62	0.068	0.019	0.33	0.31	0.27		0.023	
	RIVER TEN 50A	0.14	0.33	0.83	0.026	0.018	0.34	0.14	0.28		0.013	
	RIVER TEN 58	0.11	0.42	0.90	0.026	0.012	0.25	0.14	0.18	0.060	0.016	0.027
Sea water corrosion resistant steel	MARINER	0.12	0.04	0.81	0.088	0.019	0.49	0.47				

塗装材の形状および寸法を Fig. 2 に示す。両面の塗膜には鋭利なナイフで素地に達するスクラッチを入れた。

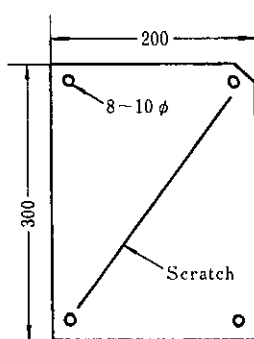


Fig. 2 Shape and dimension of coated specimen (mm)

3・2・2 試験の因子および水準

Table 2 に示す因子および水準を取りあげた。

3・2・3 塗装システム

塗装材の塗装システムを Table 3 に示す。

3・2・4 試験片作成方法

素地調整で B1(ショットブラスト), B3(ショットブラスト+エポキシジンクリッチプライマー)は黒皮材をブラストした (SIS Sa2 $\frac{1}{2}$ 以上)。B2(黒皮・さび混在)は最終的に試験を行なった干倉あるいは千葉の海上大気部 (Fig. 3 参照) に黒皮材を

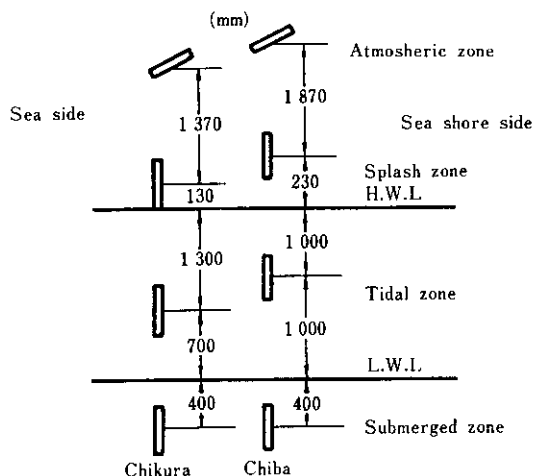


Fig. 3 Position of specimens

Table 2 Test plan

Facter	Level
A : Steel	A 1 SS 41
	A 2 KSP
	A 3 K5E
	A 4 RIVER ACE 60
	A 5 MARINER
	A 6 RIVER TEN 50A
	A 7 RIVER TEN 50M
	A 8 RIVER TEN 58
B : Surface preparation	B 1 Shot blast cleaning
	B 2 Hand tool cleaning
	B 3 B1 + Epoxy zinc-rich primer (15 μ m)
	B 4 B3 + Welding + B2
	B 5 Grit blast cleaning + Zinc spray (75 μ m)
C : Site	C 1 Chikura
	C 2 Chiba
D : Zone	D 1 Atmospheric zone
	D 2 Splash zone
	D 3 Tidal zone
	D 4 Submerged zone
E : Sacrificial anode	E 1 Zinc anode
	E 2 None
F : Paint	F 1 Coal-tar epoxy (200 μ m*)
	F 2 Coal-tar epoxy (500 μ m*)
	F 3 Coal-tar epoxy (1 000 μ m*)
	F 4 Epoxy (180 μ m*)
	F 5 High build epoxy (640 μ m*)
	F 6 Polyamide epoxy ** (2 500 μ m*)
	F 7 Vinyl (150 μ m*)
	F 8 Chlorinated rubber (190 μ m*)
	F 9 Epoxy modified polyurethane (200 μ m*)
	F 10 Polyurethane (180 μ m*)
	F 11 Coal-tar polyurethane (200 μ m*)
	F 12 Phenol MIO (125 μ m*)
	F 13 Inorganic zinc-rich paint (75 μ m*)
	F 14 Vinyl powder (300 μ m*)
	F 15 Epoxy powder (200 μ m*)
	F 16 Hot melt type petroleum resin paint (1 000 μ m*)
	F 17 None

(Note) * Total film thickness

** Compound to be applied and cured under water

約3箇月間暴露したのち、ワイヤブラシでさびを落した (SIS St2 程度)。さび落とし前の黒皮残存率は約30~70%であった。B4(B3+溶接)は、B3

Table 3 Coating systems

	Coating system	Trademark *	Film thickness ($\mu\text{m}/\text{coat}$)	Number of coatings	Total film thickness (μm)
T1	Coal-tar epoxy	Eposeal No.200	100	2	200
T2	Coal-tar epoxy	Eposeal No.200	120	4	480
T3	Coal-tar epoxy	Eposeal No.200	140	7	980
T4	Epoxy zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.100	15	1	215
	Coal-tar epoxy	Eposeal No.200	100	2	
E1	Epoxy primer	Epomarine A/C	50	2	180
	Epoxy undercoat	Epomarine B/T	45	1	
	Epoxy topcoat	Epomarine B/T	35	1	
E2	Epoxy zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.100	15	1	335
	Epoxy primer	Epomarine A/C	60	4	
	Epoxy undercoat	Epomarine B/T	45	1	
	Epoxy topcoat	Epomarine B/T	35	1	
E3	High build epoxy primer	Epomarine RX Metal Primer	80	3	640
	High build epoxy topcoat	Epomarine RX Metal Finish	80	5	
E4	Polyamide epoxy	Epomarine UW	2 500	1	2 500
V1	Vinyl primer	Vinylia A/C	30	3	150
	Vinyl topcoat	Vinylia B/T	30	2	
V2	Epoxy zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.100	15	1	165
	Vinyl primer	Vinylia A/C	30	3	
	Vinyl topcoat	Vinylia B/T	30	2	
C1	Chlorinated rubber primer	Rabamarine Brown Primer	40	2	190
	Chlorinated rubber primer	Rabamarine White Primer	40	1	
	Chlorinated rubber undercoat	Rabamarine Intermediatecoat	35	1	
	Chlorinated rubber topcoat	Rabamarine Topcoat	35	1	
C2	Epoxy zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.100	15	1	205
	Chlorinated rubber primer	Rabamarine Brown Primer	40	2	
	Chlorinated rubber primer	Rabamarine White Primer	40	1	
	Chlorinated rubber undercoat	Rabamarine Intermediatecoat	35	1	
	Chlorinated rubber topcoat	Rabamarine Topcoat	35	1	
C3	Grit blast				195
	Zinc spray		75	1	
	Etching primer	Metalact H5	10	1	
	Chlorinated rubber primer	Rabamarine CP Primer	40	1	
	Chlorinated rubber undercoat	Rabamarine Intermediatecoat	35	1	
	Chlorinated rubber topcoat	Rabamarine Topcoat	35	1	

Table 3 Coating systems (continued)

	Coating system	Trademark*	Film thickness ($\mu\text{m}/\text{coat}$)	Number of coatings	Total film thickness (μm)
U1	Epoxy modified polyurethane primer	Retane No. 3 000 primer	50	2	190
	Epoxy modified polyurethane topcoat	Retane No. 3 000 Topcoat	45	2	
U2	Polyurethane primer	Retane No. 2 000 Primer	50	2	180
	Polyurethane undercoat	Retane No. 2 000 Intermediatecoat	40	1	
	Polyurethane topcoat	Retane No. 2 000 Topcoat	40	1	
U3	Epoxy zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.100	15	1	195
	Polyurethane primer	Retane No. 2 000 Primer	50	2	
	Polyurethane undercoat	Retane No. 2 000 Intermediatecoat	40	1	
	Polyurethane topcoat	Retane No. 2 000 Topcoat	40	1	
T6	Coal-tar polyurethane	Eposeal No. 6 000 W	100	2	200
M1	Grit blast				200
	Zinc spray		75	1	
	Etching primer	KANPE Ferrodor E Primer	10	1	
	Phenol primer	KANPE Ferrodor M608 Primer	35	1	
	Phenol MIO	KANPE Ferrodor F29	40	2	
Z1	Sand blast				90
	Inorganic zinc-rich primer	SD Zinc Primer ZE No.1 000	15	1	
	Inorganic zinc-rich paint	SD Zinc Primer ZE No.1 500	75	1	
Z2	Sand blast				75
	Inorganic zinc-rich paint	SD Zinc Primer ZE No.1 500	75	1	
P1	Epoxy primer	Everclad Primer No.3B	10	1	310
	Vinyl powder	Everclad No.1 100	300	1	
P2	Epoxy powder	Everclad No.3 300	200	1	200
H1	Hot melt type petroleum resin paint	Hot Melt Paint	1 000	1	1 000

(Note 1) *Trademark of KANSAI PAINT Co.,LTD

(Note 2) Shot blast and/or hand tool cleaning were applied for the all coating systems except. C3, M1, Z1, Z2

の試験片を溶接 (Fig. 4 参照) したのち、ワイヤブラシで溶接部のスケールを除去した (SIS St3 程度)。B5 (グリットブラスト + 亜鉛溶射) は、黒皮材をグリットブラスト (SIS Sa 2 $\frac{1}{2}$ 以上) したのち、亜鉛溶射を行なった。無機ジंकリッチ塗料を塗装するものについては、B1の素地調整後、サンドブラストを行なった。

エポキシおよび無機ジंकリッチプライマーは

エアレスブレー塗装、エポキシ粉体塗料は静電粉体塗装、石油樹脂系塗料は熱間浸漬塗装 (約 120°C) を行ない、それ以外の塗料はすべてはけ塗りした。

3-2-5 電気防食

電気防食を併用する試験片については、試験片中央部に亜鉛陽極を取りつけた。

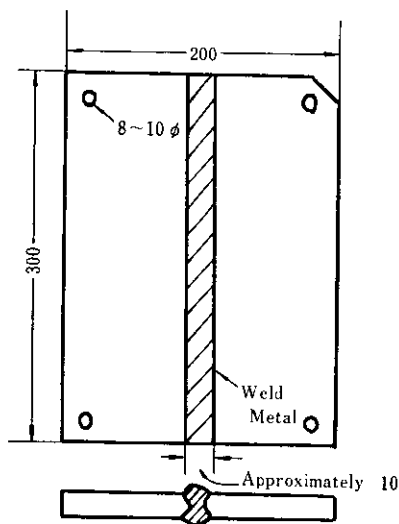


Fig. 4 Shape and dimension of welded specimen (mm)

4. 試験環境

4.1 試験片設置位置

海上大気部の試験片は水平面と30度の角度で海に向けて設置した(千倉では南東向き, 千葉では南向き)。飛沫帯, 干満帯, 海中部の試験片は海岸線と平行で水面に対して垂直に設置した。試験片の設置位置を Fig. 3 に示す。

4.2 海上大気部における海塩粒子量

海上大気部の試験片の位置で測定した海塩粒子量を Table 4 に示す。

海塩粒子量は千倉では $0.6 \sim 8.6 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$, 千葉海岸では $0.8 \sim 2.5 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ であり, 外洋に面した千倉のほうがかなり多かった。これらの値は海岸大気における海塩粒子量, 例えば潮岬灯台での値 $0.07 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}^{7)}$ に比して非常に大きな値であり, 海上大気部では海塩粒子あるいは海水飛沫の飛来が激しかったことを物語っていた。

4.3 海水分析

千倉および千葉の海水分析結果を Table 5 に示す。

一般に海水の汚染が進むと Cl^- 濃度, 溶存酸素量の低下, COD の増加, 海水成分の組成比率の

Table 4 The amount of sea salt particles in atmospheric zone

Test site	Duration	Amount of sea salt particles ($\text{mg/dm}^2 \cdot \text{day}$)
Chikura	Jul. '79~Aug. '79	1.03
	Aug. '79~Sep. '79	2.83
	Nov. '79~Dec. '79	3.30
	Dec. '79~Jan. '80	8.58
	Mar. '80~May '80	0.62
	Ave.	3.27
Chiba	Jul. '79~Aug. '79	0.80
	Aug. '79~Sep. '79	1.55
	Nov. '79~Dec. '79	2.25
	Dec. '79~Jan. '80	2.34
	Mar. '80~Apr. '80	1.76
	Apr. '80~May '80	2.45
	Ave.	1.86

Table 5 Water quality at the test site

Site	Month investigated	pH	Contents (ppm)									DO	COD
			Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻			
Chiba	May'70~Aug. '72*		8 830	1 150	360	820	17 320	2 260	0.23	0.44		9.7	
	Feb. '75 ⁸⁾	8.6					17 610	2 420			8.1		
	Feb. '76 ⁸⁾	8.2					18 190	2 530					
	Oct. '76 ⁸⁾	7.7					18 100	2 430	0.24	0.10	8.0	23.2	
	Oct. '77 ⁸⁾	7.9					18 500	2 400			3.8		
	Aug. '78 ⁸⁾	8.1					16 930	2 280			6.2		
Chikura	May'70~Aug. '72*		10 500	1 320	400	850	19 180	2 630	0.16	0.17		6.0	
Clean sea water ⁹⁾		7.5~ 8.2	10 556	1 272	400	380	18 980	2 649	0.005 ~0.05	0.001 ~0.6	5~ 10	<5	

(Note) * Average value of eight data

変化などが認められることが知られている⁹⁾。千葉の海水は暴露初期には顕著な Cl^- 濃度の低下、COD の増加、 NH_4^+ 、 NO_3^- の存在、組成比率の変化を示していた。しかし Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度は時間の経過とともに増加し、暴露後期には汚染の程度は減少していた。千倉の海水は分析結果から清浄海水とみることができる。

4.4 普通鋼の腐食量

海上大気部、飛沫帯、干満帯、海中部 (Fig. 3 参照) における SS 41 の腐食量を Fig. 5 に示す。

千倉の海上大気部では Table 4 に示すように、海塩粒子の飛来が非常に多く、ときには飛沫もかかっていたため、腐食量は飛沫帯とほぼ同程度であった。千葉の海上大気部での腐食量は飛沫帯および千倉海上大気部の $\frac{1}{2}$ 程度であった。海上大気部以外の環境では千倉と千葉の差は比較的小さく、腐食量は飛沫帯 > 海中部 > 干満帯の順で大きかった。

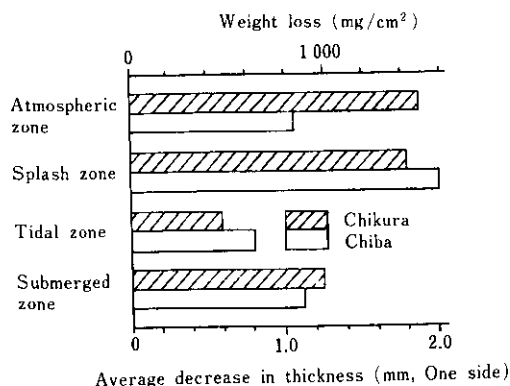


Fig. 5 Weight loss of mild steel in each test zone (after 10 years exposure)

5. 試験期間

昭和 44 年 4 月から昭和 54 年 5 月までの約 10 年間。

6. 試験結果

6.1 裸鋼材 (海上大気部)

6.1.1 さびの状況

千倉ではいずれの鋼種とも赤褐色の約 5~10mm 厚さの層状さびが全面に形成し、鋼種によるさびの状況のちがいは見られなかった。千葉では普通鋼、鋼矢板、高張力鋼は、部分的に黄褐色が入りまじった赤褐色の約 2~3mm 厚さの層状さびであり、このさびはもろくて密着性が悪かった。これに対し、耐候性鋼、マリナーのさびは黒褐色で密着性が良好であり、層状さびが発生した形跡はまったく認められなかった。

6.1.2 脱錆後の表面状況

千倉では、さびの状況と同様に鋼種間の差はほとんど認められず、全面が不均等な凹凸面をなし小さな孔食が密在していた。千葉では全面がほぼ均等な凹凸面をしており、千倉より良好な表面状況であった。とくに、耐候性鋼、マリナーは他の鋼種より凹凸のピッチが小さく、孔食深さも小さかった。

6.1.3 腐食量

10 年目までの腐食量を Table 6, Table 7, および Fig. 6 に示す。

千倉ではいずれの試験期間においても鋼種による腐食量の差がほとんどなかった。また、いずれの鋼種も 3 年目以降腐食速度は若干低下しているものの、10 年目まではほぼ直線的に腐食が進行し、一般の大気環境中の耐候性鋼にみられるような、安定さびの形成による腐食の抑制は耐候性鋼についてもまったく見られなかった (Fig. 6 参照)。

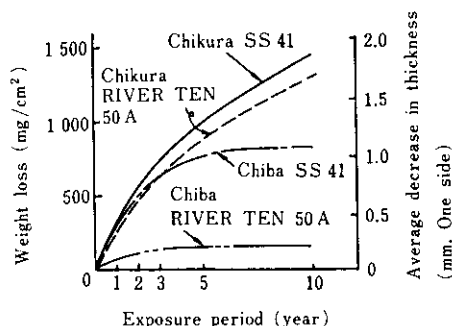


Fig. 6 Weight loss of mild steel and atmospheric corrosion resistant steel in atmospheric zone at Chikura and Chiba

Table 6 Weight loss of specimens during 10 years in atmospheric zone at Chikura

Steel	1 year	2 years	3 years	5 years	10 years		
	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Ave. decrease in thickness (mm)	Ratio to SS 41 (%)
SS 41	329	565	790	1 001	1 493	1.90	100
KSP	187	533	718	907	1 421	1.81	95
K5E	272	518	721	969	1 443	1.84	97
RIVER ACE 60	274	529	688	909	1 364	1.74	91
RIVER TEN 50M	144	315	573	866	1 387	1.76	93
RIVER TEN 50A	276	470	639	898	1 363	1.73	91
RIVER TEN 58	104	369	594	783	1 203	1.53	81
MARINER	116	330	540	809	1 366	1.74	91

(Note) Average decrease in thickness (one side) is calculated from the value of weight loss

Table 7 Weight loss of specimens during 10 years in atmospheric zone at Chiba

Steel	1 year	2 years	3 years	5 years	10 years		
	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Weight loss (mg/cm ²)	Ave. decrease in thickness (mm)	Ratio to SS 41 (%)
SS 41	302	591	727	774	836	1.06	100
KSP	198	326	440	457	597	0.76	71
K5E	255	461	686	548	679	0.86	81
RIVER ACE 60	153	294	261	307	399	0.51	48
RIVER TEN 50M	73	103	107	110	134	0.17	16
RIVER TEN 50A	79	110	117	136	159	0.20	19
RIVER TEN 58	61	92	107	108	145	0.18	17
MARINER	86	147	155	167	175	0.22	21

(Note) Average decrease in thickness (one side) is calculated from the value of weight loss

千葉での普通鋼、鋼矢板、高張力鋼(K5E)は3年目までは急速に腐食量が増大したが、5年目以降の腐食速度はかなり低下していた。耐候性鋼、マリナーの腐食量は2年目以降10年目までごくわずかしき増大せず、これらの鋼種では約2年で安定さびが形成されたと考えられる。鋼種別では、P-Cu-Ni-Cr系のRIVER TEN 50Mの耐候性が最もよく、次いでCu-Ni-Cr系のRIVER TEN 58、RIVER TEN 50A、P-Cu-Ni系のマリナーの順であった。これらの鋼種の腐食量はいずれの試験期間においても、SS41の1/5~1/6であった。

6.2 塗装材

6.2.1 調査項目および方法

1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10年目に外観観察と写真撮影を行ない、さらに10年目の千葉の塗膜について

は、各種計測を行なった。

(1) 外観調査

肉眼により塗面のふくれ、はがれ、われ、さびなどの欠陥の状態を観察した。

(2) 試験片表面の劣化面積(劣化度)

さび、さびふくれ、ふくれの面積を積分計で測定し、試験片全表面積に対する%で表示した。

(3) 塗膜の表面硬度(鉛筆硬度)

JISK5 400 6.14に準じて測定した。

(4) 塗膜の粘弾性挙動

東洋測器(株)製バイブロン Model DDVII を使用し、110cpsで動的粘弾性挙動を調べた。

(5) 塗膜の体積固有抵抗

塗膜表面に水銀電極を置き、電極と素地鋼材間に40Vの直流電圧をかけ、1分間通電後の電流を計測し、体積固有抵抗を求めた。

(6) 塗膜の付着強度

エルコ社製アドヒージョンテスターにより測定した。

(7) 素地の発錆状況

偏光顕微鏡で断面を観察した。

(8) 塗膜表層の赤外分光分析

塗膜の表層に近い部分を削り取り、赤外分光分析を行なった。

(9) 塗膜断面のEPMA分析

試験片の断面をEPMAで線分析および面分析を行なった。

(10) 塗膜ふくれ内部の水分析

ふくれ内部の水を注射器で採取し、原子吸光法により分析した。

6・2・2 試験結果

(1) 外観調査における塗膜劣化状況

(a) 暴露10年後の塗膜劣化状況

代表的な塗装システムの千倉暴露10年後の塗膜劣化状況を **Photo. 1** に示す。千倉と千葉は傾向が類似しているので千葉の結果は割愛した。

Photo. 1 から明らかなように、腐食環境ならびに塗装システムにより顕著な防食性の違いが見られた。

(b) 塗膜の劣化状況の経時変化

各腐食環境におけるタールエポキシ系およびエポキシ系の塗膜劣化状況の経時変化を、**Photo. 2**, **Photo. 3** に示す。エポキシ系については、ほとんど経時的な変化が認められず、いずれも良好であったが、タールエポキシ系では、各腐食環境ごとに、それぞれ特徴ある変化が見られた。

(c) 塗膜劣化形態

千倉暴露10年後の塗膜状態 (**Photo. 1**) からわかるように、塗膜の劣化形態は、塗装システム、腐食環境、あるいは試験場所により異なっていた。全試験片の観察結果をまとめると、それらは **Table 8** に示すような劣化形態に分類できる。

(2) 塗膜の表面硬度

千倉暴露10年後の表面硬度は、腐食環境、塗装システムにより差が認められた。飛沫帯、海上大気部の表面硬度は、干満帯、海中部に比べ、いずれの塗装システムにおいても高い値を示した。タールエポキシ系では膜厚が厚いほど硬度は低く、このことはつぎに述べる粘弾性測定結果と一致していた。

(3) 塗膜の粘弾性

千倉海中部および飛沫帯のタールエポキシ系塗膜の、常温から130℃における粘弾性挙動を調べた。**Table 9** に示すように、膜厚が厚いほどガラ

Table 8 Classification of film defects

Classification		Zone	Coating system with defects observed
I	1. Blisters around the scratch	Tidal	Coal-tar epoxy
	2. Partial blisters on the normal part	Submerged	Vinyl
	3. Rust caused by breakdown of blisters		Epoxy
	4. Loss of adhesion		Coal-tar polyurethane
I'	1. Peel-off prevailed from the scratch	Tidal	Vinyl powder
	2. Wrinkle like blisters	Submerged	Epoxy powder
II	1. Rust prevailed from the scratch and/or the edge	Atmospheric	Coal-tar epoxy
	2. Small rust on normal part	Splash	Coal-tar polyurethane
	3. Lamellar rust on the edge		Vinyl polyurethane
II'	1. Rust prevailed from the scratch	Atmospheric	Epoxy
	2. Good performance around the edge	Splash	Vinyl
III	Crack on the whole surface	Atmospheric Splash	Hot melt type petroleum resin paint
IV	1. Exhaust of the film around the edge	Splash	Inorganic zinc-rich paint
	2. Partial pitting corrosion	Tidal	Zinc spray
		Submerged	

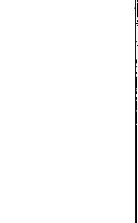
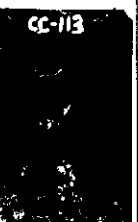
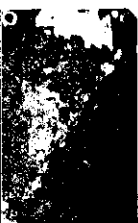
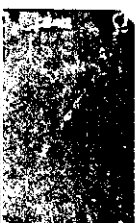
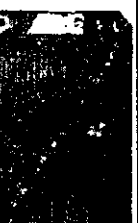
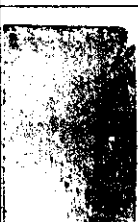
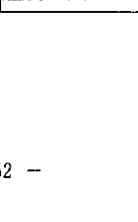
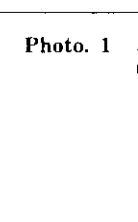
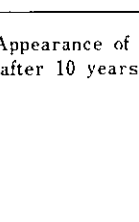
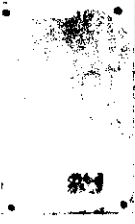
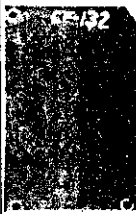
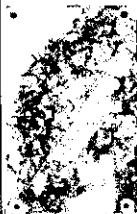
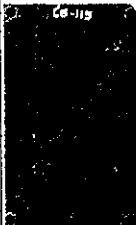
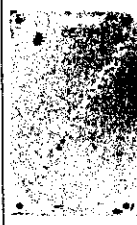
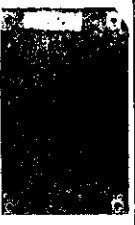
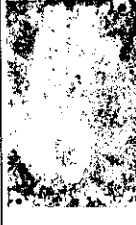
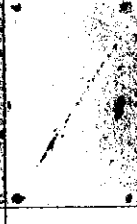
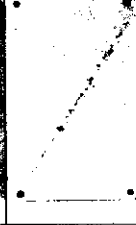
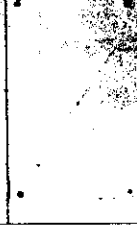
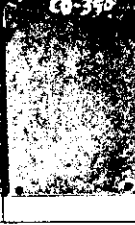
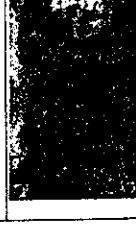
Paint			Coal-tar epoxy				
Surface preparation			Shot blast			Hand tool	Shot blast + Epoxy zinc-rich primer
Film thickness (μm)			200	500	1 000	500	200
Zone and steel type used	Atmospheric zone	Mild steel					
	Splash zone	Mild steel					
	Tidal zone	Mild steel					
	Submerged zone	Mild steel					
		Mariner					
							

Photo. 1 Appearance of
(after 10 years)

Epoxy		Vinyl		Polyamide epoxy	Zinc spray	Inorganic zinc-rich paint	
Shot blast	Shot blast + Epoxy zinc-rich primer	Shot blast	Shot blast + Epoxy zinc-rich primer	Shot blast	Grit blast	Sand blast	Sand blast + Inorganic zinc-rich primer
180	350	150	150	2 500	75	75	75
							
							
							
							
							

film of typical coating systems
exposure, Chikura)

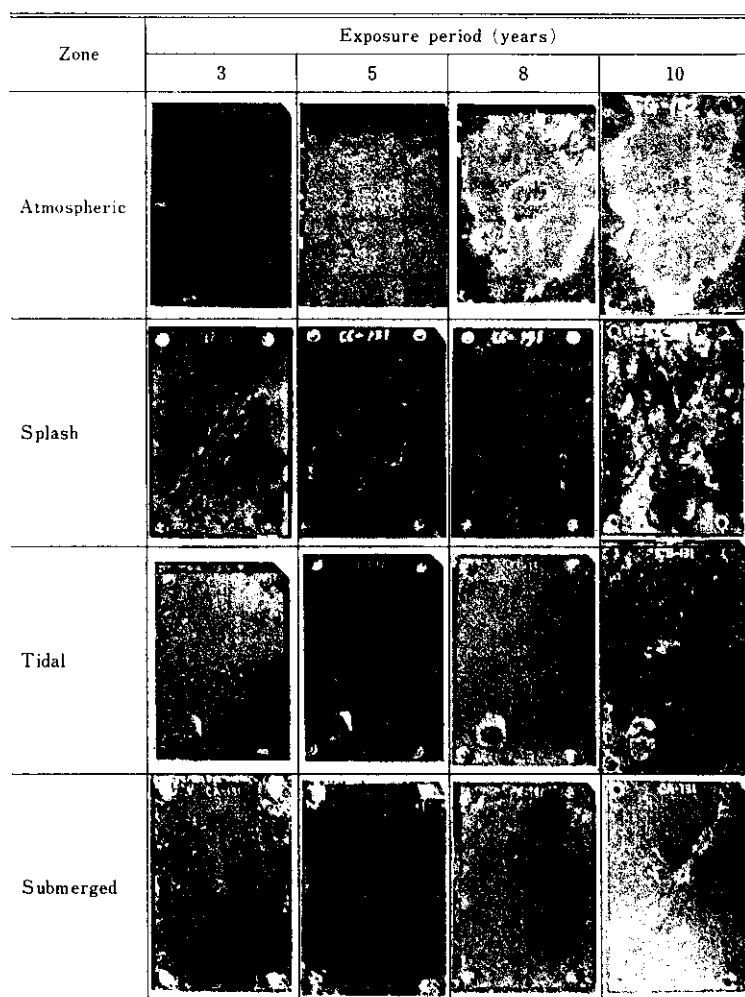


Photo. 2 Appearance of coal-tar epoxy film (Chikura)
[SS 41 + Shot blast + Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) + Coal-tar epoxy (200 μ m)]

Table 9 Glass transition temperature (T_g)
of coal-tar epoxy film
(after 10 years exposure, Chikura)
($^{\circ}$ C)

Film thickness (μ m)	Zone	
	Splash	Submerged
200	—	76
500	70	73
1 000	67	65

(Note) T_g before exposure was 63 $^{\circ}$ C at all film thickness

ス転移温度 (T_g 点) は低かったが、初期の T_g 点 (63 $^{\circ}$ C) よりも高い値であった。海中部と飛沫帯の T_g 点の差は認められなかった。動的弾性率の傾向

も、 T_g 点のそれと同じであった。

(4) 塗膜の体積固有抵抗

(a) 膜厚の影響

タールエポキシ系では、素地調整がショットブラストの場合、膜厚が厚いほど体積固有抵抗 (ρ) は大きく、黒皮、さび混在では、膜厚に関係なく、 ρ は、ほぼ一定であった。

(b) 腐食環境の影響

いずれの塗装システムにおいても、海上大気部の ρ 値は、他の環境での値より大きかった。

(c) 素地調整の影響

素地調整の影響は大きく、ショットブラスト<黒皮・さび混在<エポキシジंकリッチプライマ

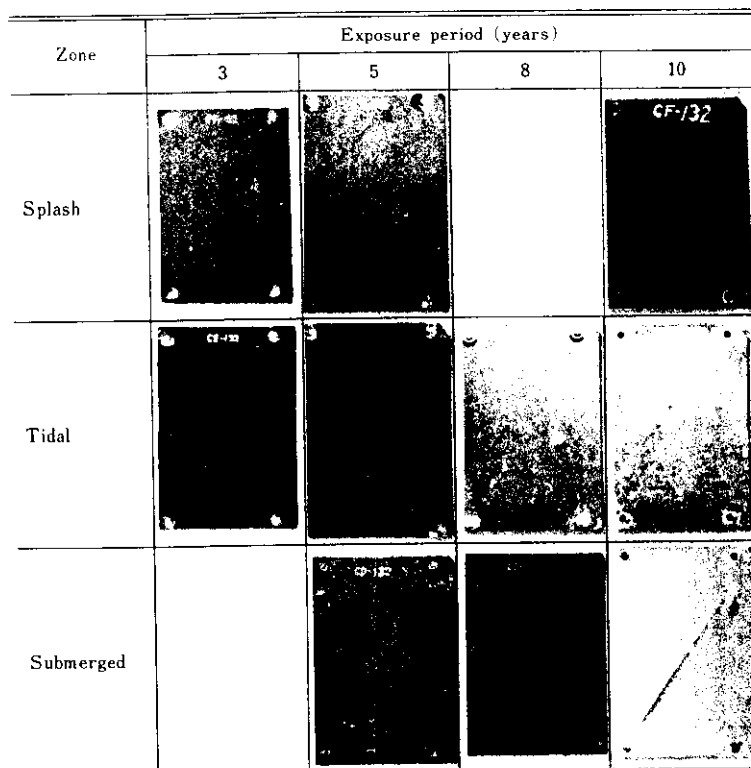


Photo. 3 Appearance of epoxy film (Chikura)
(SS 41 + Shot blast + Epoxy zinc-rich primer (15 μ m)
+ Epoxy (320 μ m))

一の順に大きな値を示した。

(d) 鋼種の影響

いずれの塗装システムにおいても普通鋼に比べマリナーのほうが大きな ρ を示した。

(5) 塗膜の付着強度

ショットブラスト面に塗装されたタールエポキシ系では、海中部、干満帯において膜厚の影響が強くあらわれ、500 μ m以下では付着強度はほとんど0であり、1000 μ mでは、45kg/cm²以上であった。また、エポキシ系は、いずれの腐食環境、素地調整においても、優れた付着強度を維持していた。

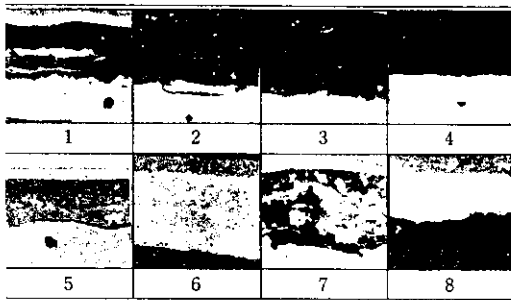
(6) 素地の発錆状況

代表的塗装システムの塗膜断面をPhoto. 4に示す。タールエポキシ系では、膜厚が厚いほど発錆は少なく(Photo. 4の1, 2), また普通鋼に比べマリナーのほうが発錆が少なかった(2, 3)。エポキシジンクリッチプライマーを塗装したシステムで

は、まったく発錆が見られなかった(4)。エポキシおよび無機ジンクリッチペイント系では、いずれも発錆は認められなかった(5, 6, 8)。ショットブラスト面に塗装したビニル系ではさびふくれが発生していた(7)。

(7) 塗膜断面のEPMA分析

各種塗装システムのEPMA分析結果の概要をTable 10に、代表的な塗装システムのEPMA面分析結果をPhoto. 5に示す。Photo. 5に見られるようにショットブラスト面に塗装されたシステム1では、さび層中にClが蓄積されていた。エポキシジンクリッチプライマーを塗装したシステム2およびエポキシ系を用いたシステム3ではさび層はまったく見られず、Clの蓄積も認められなかった。Photo. 6は、海上大気部での無機ジンクリッチペイントのEPMA面分析結果である。塗膜中にはClが多量に分布していたが、素地の発錆は認められなかった。表層にはCaが認められた。



- 1 SS 41 + Shot blast + Coal-tar epoxy (200 μ m), Submerged zone
- 2 SS 41 + Shot blast + Coal-tar epoxy (500 μ m), Submerged zone
- 3 Mariner + Shot blast + Coal-tar epoxy (500 μ m), Submerged zone
- 4 SS 41 + Shot blast + Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) + Coal-tar epoxy (200 μ m), Submerged zone
- 5 SS 41 + Shot blast + Epoxy (180 μ m), Submerged zone
- 6 SS 41 + Shot blast + Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) + Epoxy (320 μ m), Submerged zone
- 7 SS 41 + Shot blast + Vinyl (150 μ m), Submerged zone
- 8 SS 41 + Sand blast + Inorganic zinc-rich paint (75 μ m), Atmospheric zone

Photo. 4 Cross section of typical coating systems (after 10 years exposure, Chikura)

(8) 塗膜表層の赤外分光分析

代表的な塗装システムについて、赤外分光分析を行なったが暴露前との組成の差は見い出せなかった。

(9) 塗膜ふくれ内部の水分析

塗膜ふくれ内部の水分析結果を Table 11 に示す。ふくれ内部の水の成分比は海水のそれとは異なっていた。

7. 考 察

7.1 裸 鋼 材

海塩粒子が鋼の大気腐食に対して大きな影響をもつことはよく知られており^{10,11)}、耐候性鋼の安定さびの形成には海岸地帯では他の地帯に比べて長年月が必要である¹²⁾。海塩粒子あるいは海水飛沫の作用機構はまだ明らかでないが、Cl⁻イオンによるさび欠陥部の破壊^{13,14)}、海塩粒子の潮解性による水分の凝結、高酸素濃度の海水飛沫による乾

湿の繰返しに起因するさびの還元および再酸化反応の促進¹⁵⁾などにより、腐食を促進し、かつさびの安定化を遅らすものと推察されており、今回の千倉および千葉の海上大気部における試験でも、海塩粒子あるいは海水飛沫の飛来によるさびの状況の悪化、腐食量の増大およびさびの安定化の遅れなどが観察された。とくに千倉では海水飛沫の飛来が非常に多く、海上大気部というよりは、むしろ飛沫帯というほうが適切と考えられる厳しい環境であったため、普通鋼、鋼矢板、高張力鋼はもちろんのこと、耐候性鋼でも10年目までさびの安定化は見られず、また鋼種による腐食量の差もほとんどなかった。

これに対し、千葉では海塩粒子あるいは海水飛沫の飛来がかなりあったにもかかわらず、耐候性鋼およびマリナーは約2年間で安定さびが形成されていた。この原因としては、千葉は臨海工業地帯であるため、SO₂による汚染があり、さび安定化に対して、海塩粒子あるいは海水飛沫の悪影響を打ち消すほどにSO₂が効果的に作用したと思われる¹⁶⁾。

7.2 塗 装 材

7.2.1 各塗装システムと塗膜の劣化度

(1) 膜厚の影響

タールエポキシ系の膜厚と千倉暴露10年後の塗膜の劣化度との関係を Fig. 7 に示す。海中部では、ショットブラスト、黒皮・さび混在とも、膜厚の

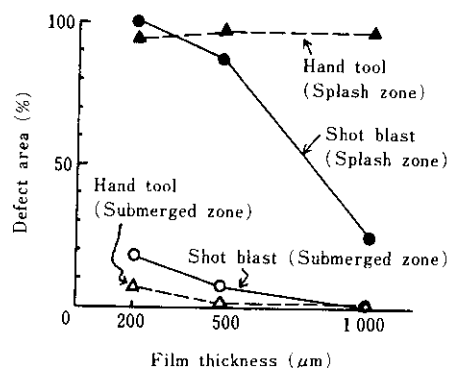


Fig. 7 Relation between defect area and film thickness of coal-tar epoxy (after 10 years exposure, Chikura)

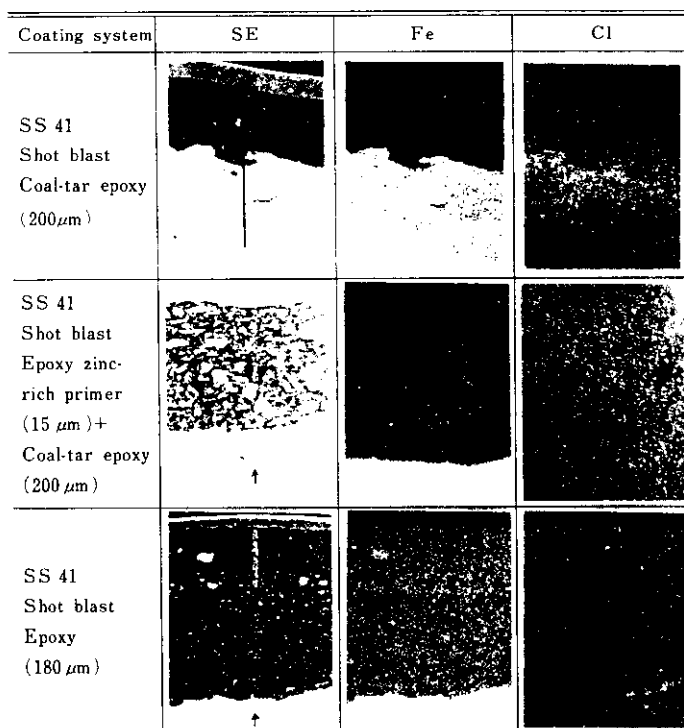


Photo. 5 EBS images of cross section of typical coating systems
(after 10 years exposure, Submerged zone, Chikura)

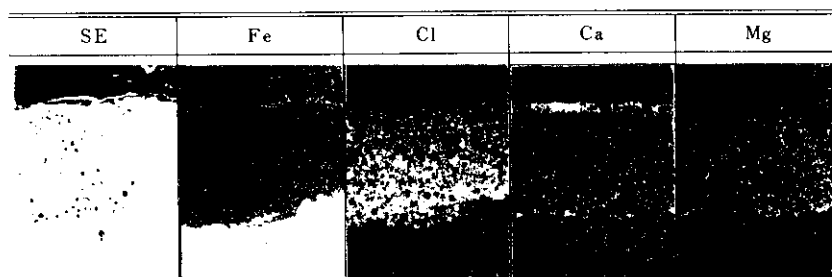


Photo. 6 EBS images of cross section of inorganic zinc-rich paint film
(after 10 years exposure, Atmospheric zone, Chikura)
[SS 41 + Sand blast + Inorganic zinc-rich paint (75 μ m)]

増大とともに劣化度は減少した。一方、飛沫帯では、ショットブラストの場合は膜厚の影響が強く現われていた。しかし、黒皮・さび混在では、膜厚に関係なく劣化度はきわめて大きく、飛沫帯のような厳しい環境では素地調整が不十分な場合には膜厚の効果はほとんどなかった。膜厚の影響は、表面硬度、粘弾性、体積固有抵抗、付着強度および塗膜下のさび層の厚さでも認められた。赤外分光分析の結果では、暴露前後で、組成上の差は見られなかったが、タールエポキシ系で膜厚の増大

とともに表面硬度、Tg 点が低下したことから、膜厚により塗膜中の可塑成分の溶出量が異なることが予想される。また、体積固有抵抗および塗膜下さび層の厚さの結果から、腐食性物質の透過に対する膜厚の影響が推定される。

(2) 塗装システムの影響

代表的な塗装システムの干倉暴露 10 年後の劣化度を Table 12 に示す。エポキシ系 (Table 12 の E1 ~ E4) は、干満帯、海中部でいずれも優れた防食性を示していた。水中硬化型エポキシ系 (E4) は

Table 10 Result of electron probe microanalysis of typical coating systems

Site	Coating system	Atmospheric zone		Splash zone		Tidal zone		Submerged zone	
		Thick-ness of rust layer	Elements accumulated in rust layer	Thick-ness of rust layer	Elements accumulated in rust layer	Thick-ness of rust layer	Elements accumulated in rust layer	Thick-ness of rust layer	Elements accumulated in rust layer
Chikura	Shot blast Coal-tar epoxy (200 μ m)	—	—	Thick	Cl	—	—	Thick	Cl
	Shot blast Coal-tar epoxy (500 μ m)	—	—	Thin	No accumulation	—	—	Thin	No accumulation
	Shot blast Coal-tar epoxy (1 000 μ m)	—	—	Thick	Cl, Na, Ca	—	—	Thin	No accumulation
	Hand tool Coal-tar epoxy (200 μ m)	Thick	Cl	—	—	Thick	Cl	Thick	Cl, Ca
	Hand tool Coal-tar epoxy (200 μ m)	Thick	Cl	Thick	Cl in interface between film and rust layer	Thick	Cl	Thick	Cl, Na in rust, layer, Much Cl in film
Chikura	Shot blast Epoxy zinc-rich primer + Coal-tar epoxy (200 μ m)	None	Much Cl in zinc-rich primer film	Thick	Cl, Na, Ca	None	Cl in zinc-rich primer film	None	No accumulation
	Shot blast* Coal-tar epoxy (200 μ m)	Thick	Ca, Cl	Thick	A little Cl	—	—	Very thin	No accumulation
	Shot blast Epoxy (180 μ m)	—	—	None	A little Cl, Na in film	—	—	None	Much Cl in topcoat film, A little Cl in primer film
	Shot blast Epoxy zinc-rich primer + Epoxy (180 μ m)	—	—	None	No accumulation	—	—	None	No accumulation
	Shot blast High build epoxy (640 μ m)	—	—	None	Much Cl in topcoat film	—	—	None	Much Cl in topcoat film
	Shot blast Vinyl (150 μ m)	—	—	Thick	Cl	—	—	Thick	Cl, Ca
	Shot blast Coal-tar polyurethane (200 μ m)	—	—	Thin	Cl	—	—	None	No accumulation
	Sand blast Inorganic zinc-rich paint (75 μ m)	None	Cl, Ca in zinc-rich paint film	None	Cl, Ca, Mg in zinc-rich paint film	—	—	—	—
	Grit blast Zinc spray (75 μ m)	—	—	None	Cl, Ca, Mg in zinc layer	—	—	—	—

(Note) * On MARINER (others on mild steel)

Table 11 Result of atomic absorption spectrophotometer analysis of the water in blisters (ppm)

	Fe	Na	Ca	Mg
Water in blisters (Coal-tar epoxy)	32 250	220	60	10
Sea water (Chikura)	30	10 550	400	1 320

飛沫帯においても良好な防食性を維持しており、超厚膜(約2 500 μ m)の効果が発揮されていた。無機ジnkリッチペイント系(Z1, Z2)は、干満帯、海中部のような没水環境では亜鉛の溶出により、塗膜はほとんど消耗し、大きな劣化度を示していた。しかし、海上大気部、飛沫帯では塗膜中に多量のClが存在しているにもかかわらず、ほぼ完全な防食性が維持され、無機ジnkリッチペイントの特長がうかがえた。亜鉛溶射上のフェノール MIO 系(M1)の海上大気部における10年後の劣化度は0であり、多くの長大橋でみられるように優れた防食性が確認された。

タールエポキシ系、エポキシ系およびビニル系とエポキシジnkリッチプライマーを組合せた塗装システムでは、それぞれの単独系に比べ、いずれも防食性が顕著に向上した。とくにエポキシ系との組合せにおいて、その効果は大きく、最近の重防食塗装の主流を占めるジnkリッチペイントとエポキシ系からなる塗装システムの妥当性を示唆していた。タールエポキシ系でのショットブラストと黒皮・さび混在の比較については、Table 12 および Fig. 7 に示すように干満帯、海中部では膜厚が500 μ m以下の場合、黒皮・さび混在のほうが劣化度はかなり小さかった。また、体積固有抵抗および付着強度は黒皮・さび混在面では、ほぼ一定であった。タールエポキシ系では劣化度に対する溶接の影響はほとんど見られなかったが、溶接部において局所的な孔食の発生が認められた。したがって、このような部分に対しては、あらかじめ補強塗装などの処理を施す必要がある。

(3) 劣化度の経年変化

劣化度の経年変化は塗装システム、腐食環境などの諸因子により異なった。Fig. 8 に飛沫帯と海中部におけるショットブラスト上のタールエポキシ

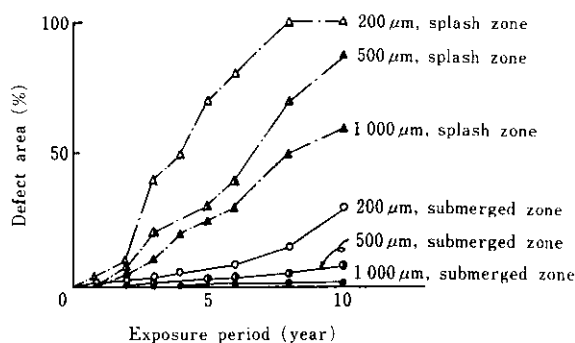


Fig. 8 Defect area of coal-tar epoxy applied on shot blasted mild steel (Chikura)

シスの劣化度の経年変化を示す。Fig. 8 から、海中部に比べ、飛沫帯での劣化度はきわめて大きく、膜厚に強く依存していることがわかる。一方、黒皮・さび混在の場合は、Fig. 9 に示すように飛沫帯では膜厚による劣化速度の差はほとんど見られなかった。Fig. 10 にタールエポキシ系、エポキシ系、ビニル系の代表的な塗装システムの劣化度の経年変化を示す。エポキシジnkリッチプライマーとエポキシ系とを組合せた塗装システムの劣化速度は、他の塗装システムに比べ、明らかに小さかった。Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 からわかるように、どの塗装システムにおいても、劣化度が5~10%に達した時点から、その後の劣化は急速に進行した。この時点で塗り替えを行なうのが適切といえる。そこで、劣化度が5%に達した時点を塗装システムの耐用年数と仮定し、その耐用年数と初めて劣化が観察された時期(劣化開始時期)との関係を Table 13 に示す。

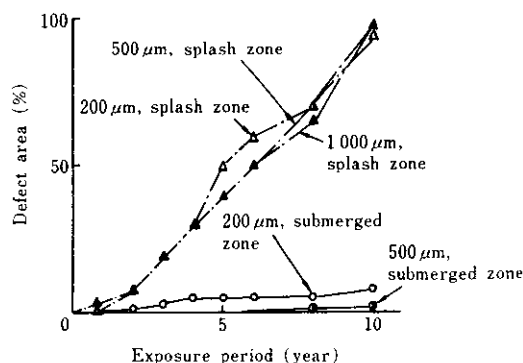


Fig. 9 Defect area of coal-tar epoxy applied on hand tool cleaned mild steel (Chikura)

Table 12 Defect area of typical films (after 10 years exposure, Chikura)

(%)

Coating system		Atmospheric zone	Splash zone	Tidal zone	Submerged zone
T 1	Shot blast Coal-tar epoxy (200 μ m)	98	100	9	30
T 1	Hand tool Coal-tar epoxy (200 μ m)	93	95	4	8
T 4	Shot blast Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) Coal-tar epoxy (200 μ m)	76	100	8	5
T 4	Welding + hand tool Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) Coal-tar epoxy (200 μ m)	—	90	10	8
E 1	Shot blast Epoxy (180 μ m)	—	83	1-2	1
E 2	Shot blast Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) Epoxy (320 μ m)	—	0	1	3
E 3	Shot blast High build epoxy (640 μ m)	—	33	2	1
E 4	Shot blast Polyamide epoxy (2 500 μ m)	—	1	1	2
V 1	Shot blast Vinyl (150 μ m)	—	92	9	20
V 2	Shot blast Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) Vinyl (150 μ m)	36	94	3	3
C 1	Shot blast Chlorinated rubber (190 μ m)	—	100	88	—
C 2	Shot blast Epoxy zinc-rich primer (15 μ m) Chlorinated rubber (190 μ m)	—	—	44	—
T 6	Shot blast Coal-tar polyurethane (200 μ m)	94	100	30	90
M 1	Grit blast Zinc spray (75 μ m) Phenol (125 μ m)	0	—	—	—
Z 2	Sand blast Inorganic zinc-rich paint (75 μ m)	1	1	100	—
Z 1	Sand blast Inorganic zinc-rich primer (15 μ m) Inorganic zinc-rich paint (75 μ m)	1	1	38	99
	Grit blast Zinc spray (75 μ m)	—	40	91	100

Table 13 で劣化開始時期と耐用年数とを対比させることにより、ある程度の幅はあるものの劣化開始時期からかなり高い精度で耐用年数の推定が

できそうである。ただし、Table 13 に示す耐用年数は塗膜に大きなスクラッチをつけた試験片についての値であり、実際の鋼構造物での耐用年数に

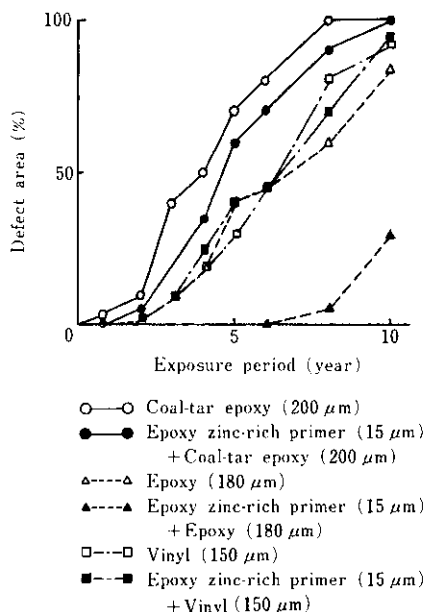


Fig. 10 Defect area of typical coating systems applied on shot blasted mild steel (Splash zone, Chikura)

Table 13 Relation between the time at the first sign of film defect and the durability of film

Zone	Time at the first sign of film defect (year)	Durability	
		Range (year)	Average (year)
Splash	0-1	1-2	1.1
	1-2	2-3	2.4
	2-3	4	4
	3<	8	8
Tidal	0-1	3-6	4.7
	1-2	2-8	5.4
Submerged	2-3	4-10	8.3
	3<	8-10	9.8

(Note) The durability shows the time when the defect area comes to 5% of the whole surface area

くらべ、かなり短い値であることに注意を要する。その意味で、実際の鋼構造物での耐用年数を把握するためには、スクラッチのない試験片についても試験を行っておくべきであったと考える。

7.2.2 塗膜の劣化と試験環境

Table 14 に千倉および千葉で暴露 10 年後の無機ジンクリッチペイント系、亜鉛溶射系を除く塗

装システムの各腐食環境での劣化度の平均値を示す。この表から、千倉および千葉のいずれにおいても飛沫帯が最も劣化度が大きく、ついで海上大気部、干満帯、海中部の順番であることがわかる。この結果は Fig. 5 の鋼材の腐食量測定結果と傾向が一致している。干満帯、海中部の劣化度は千倉より千葉のほうが大きい、これは千葉では生物付着が多かったことが原因と考えられる。また、海上大気部では千倉のほうが劣化度が大きかったが、その理由としては、海水の飛沫が飛来した量と紫外線照射量が多かったことなどが挙げられる。

Table 14 The average defect area of specimens except inorganic zinc-rich paint and zinc spray system (after 10 years exposure) (%)

Zone	Site	
	Chikura	Chiba
Atmospheric	51.5	25.8
Splash	86.4	86.2
Tidal	4.9	31.1
Submerged	4.6	9.0

7.2.3 塗膜の劣化度に対する鋼種の影響

干満帯、海中部では塗膜の劣化度によらず鋼種の影響はほとんど認められなかった。したがって、現在海洋鋼構造物に採用されている塗装システムをそのまま耐候性鋼、耐海水鋼に適用することができる。Photo. 4 からわかるように、耐海水鋼（マリナー）は普通鋼に比べ、塗膜下腐食が発生しにくい傾向が認められた。このことから、海洋環境における防食を考える際には、鋼種の選択に対しても考慮する必要がある。

飛沫帯では、スクラッチからのさびの拡がりが大きく、塗膜の劣化度も暴露 10 年後ではほぼ 100% に達したため、鋼種の影響を見きわめることができなかった。これは、スクラッチが長すぎたためと考えられる。

千葉海上大気部におけるタールエポキシ系塗膜の劣化度と鋼種との関係を Table 15 に示す。

この環境では鋼種の影響が顕著に現われ、塗膜の劣化度の傾向は、Table 7 に示した裸鋼材の腐食量測定結果の傾向とよく一致していた。

7・2・4 塗膜の劣化度と鋼材の腐食量

各環境および各暴露期間におけるタールエポキシ系の劣化度と普通鋼裸鋼材の腐食量との関係をFig. 11, Fig. 12に示す。

Fig. 11, Fig. 12から明らかなように、塗膜の劣化度は、鋼材の腐食量に強く依存する。すなわちここでの腐食量は、環境と暴露期間によって定まる値であるが、同時に、塗膜劣化の進行を示すパラメータといえる。

普通鋼裸鋼材の腐食量が約 $500\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上に

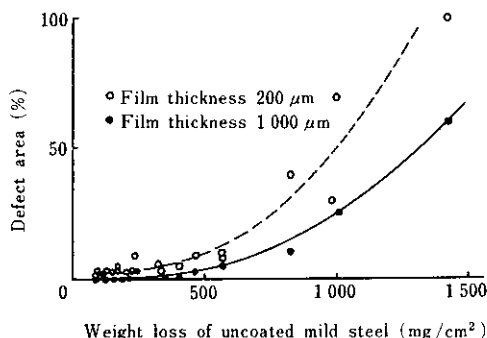


Fig. 11 Relation between defect area of coal-tar epoxy applied on shot blasted mild steel and weight loss of uncoated mild steel

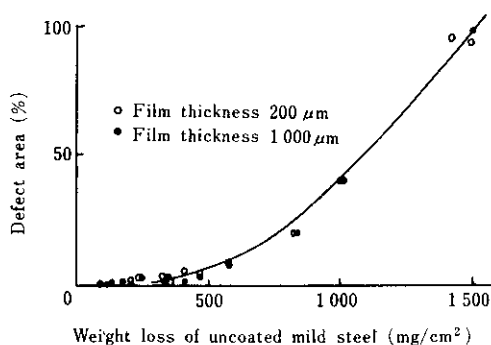


Fig. 12 Relation between defect area of coal-tar epoxy applied on hand tool cleaned mild steel and weight loss of uncoated mild steel

なると急激に劣化が進むことから、腐食量 $500\text{mg}/\text{cm}^2$ という数値は、それぞれの環境における塗膜の耐用年数を推定するための尺度の一つと考えられる。

また、ショットブラストの場合は、膜厚が厚いほど裸鋼材の腐食量増大にともなう塗膜劣化の進行が遅くなることが見い出された。

一方、黒皮・さび混在では膜厚の影響は認められず、このように素地調整が不十分な場合は、膜厚の効果は十分に発揮されなかった。

7・2・5 塗膜の劣化度と電気防食

一般に塗装と電気防食とを併用すると、塗膜のスクラッチ部のような損傷部での腐食の進行は抑制されるが、一方、陰極はく離現象により、損傷部の周辺でふくれやはがれが発生しやすくなることが知られている。この試験では、タールエポキシ系で電気防食の影響を調べたが、初期において陰極はく離現象によるふくれの発生が認められた。

10年間の暴露試験中に亜鉛陽極が消耗しつくしたこともあって、10年後の結果では、電気防食の有無による劣化度の差はほとんど見られなかった。

8. まとめ

- (1) 千葉海上大気部での耐候性鋼およびマリナーは普通鋼に比べ、さびの状況および耐食性がきわめて優れていた。千倉海上大気部では、鋼種による差は、ほとんど見られなかった。
- (2) 今回試験した防食塗装システムの中では、エポキシジンクリッチプライマーとエポキシ系を組合せたシステムが最も良好な防食性を示した。
- (3) 塗膜劣化面積が5%を超えると、その後劣化速度は急速に大きくなる。塗膜劣化面積5%は経済的な塗り替え時期の判定と塗膜の耐久性の限界を表わす一つの目安と考えられる。また、初めて劣化が現われる時期を観測することにより、塗膜の耐用年数(劣化面積5%)がかなりの精度で推

Table 15 The defect area of coal-tar epoxy film (after 10 years exposure, Atmospheric zone, Chiba)

(%)

SS 41	KSP	K5E	RIVER ACE 60	RIVER TEN 50M	RIVER TEN 50A	RIVER TEN 58	MARINER
98	97	100	99	15	90	60	80

定できる。

- (4) 普通鋼(SS 41)裸鋼材の腐食量が約 $500\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上になると急激に塗膜の劣化が進むことから、腐食量 $500\text{mg}/\text{cm}^2$ という数値は、それぞれの環境における塗装システムの耐用年数を推定するための尺度の一つと考えられる。
- (5) 塗膜下で生成したさび層には Cl の存在が同定された。このことから塗膜を Cl が透過した可能性および透過した Cl が塗膜下腐食に大きな影響をおよぼしていることが考えられる。したがって、Cl あるいは他の腐食性物質の追跡は、塗装システムの防食性を予測する有効な手法となり得るであろう。
- (6) 体積固有抵抗および付着強度などの測定は、塗膜特性の変化を知るうえで有効な手法であった。

赤外分光分析では塗膜組成変化をとらえることができなかったが、適切な分析条件を採用することにより、有効な手法となり得るであろう¹⁷⁾。

(7) 塗膜下腐食については、普通鋼とマリナーとで差が認められた。海上大気部以外の環境では塗膜の劣化におよぼす鋼種の影響は顕著には見られなかった。

9. おわりに

10 年間暴露された試験片は多種多様の劣化形態を示していた。種々の観点から調査を行なったが、試験片の中には、筆者が取り出すことができなかった情報がまだまだ数多く残されているように思われる。

参 考 文 献

- 1) 海洋構造物防食研究委員会：日本における海洋構造物の防食の現状 (1975) 233, [鋼材倶楽部]
- 2) 耐候試験法研究班：JSSC 耐候促進試験法について (総合とりまとめ報告) JSSC, 10 (1974) 107, 15
- 3) 例えば, J.E.O.Mayne, D.J.Mills: The Effect of the Substrate on the Electrical Resistance of Polymer Films, J.Oil Colour Chem. Asso., 58 (1975) 5, 155
- 4) 例えば, J.H.Greenblatt: Sea Water Immersion Trials of Protective Coatings, Corrosion, 10 (1954) 3, 95
- 5) J.W.Suggitt: Ten Years Experience in the Evaluation of Coatings for Underwater Steel Structure, J. Paint Technol., 38 (1966) 494, 150
- 6) W.T.Singleton Jr.: Performance of Various Coating Systems in a Marine Environment, Mat. Protect., 9 (1970) 11, 37
- 7) 久野忠一, 中井揚一, 今津司, 嶋中浩: River Ten の耐候性試験 (第1報), 川崎製鉄技報, 2 (1970) 2, 8
- 8) M.Makita, Y.Mori, R.Tanaka: The Corrosion and Protection of Steel Pipe Piles in Natural Seawater, 5th. Intern. Congress on Marine Corrosion and Fouling, (1980) Session 1, 381
- 9) 木島茂: 水の性質と腐食, 材料, 13 (1964) 7, 490
- 10) 陸上鉄骨構造物防食研究会: 各種金属材料および防錆被覆の大気腐食に関する研究 (第9報) 大気腐食量の実測値と計算値の考察, 防蝕技術, 22 (1973) 3, 106
- 11) A.Breske: The Corrosion of Steel and the Dangerous Chloride, Metal Finishing, 74 (1976) 8, 23
- 12) C.P.Larrabee: Corrosion Resistance of High-Strength Low-Alloy Steels as Influenced by Composition and Environment, Corrosion, 9 (1953) 8, 259
- 13) J.F.Henriksen: The Distribution of NaCl on Fe during Atmospheric Corrosion, Corros. Sci., 9 (1968) 8, 573
- 14) T.Valand: The Behaviour of NaCl on Fe exposed to a Humid Atmosphere of Nitrogen and Oxygen, Corros. Sci., 9 (1968) 8, 577
- 15) 内藤浩光, 堀田渉, 岡田秀弥: 海水飛沫部における鋼の腐食過程, 製鉄研究, (1975) 284, 63
- 16) T.Misawa, T.Kyuno, W.Suetaka, S.Shimodaira: The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels, Corros. Sci., 11 (1971) 1, 35
- 17) 石谷炯: 新しい手法による塗膜表面の解析, 色材協会誌, 53 (1980) 8, 468