

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.19 (1987) No.2

着色ポリウレタンエラストマー被覆による重防食鋼材の開発

Newly Developed Coloured Polyurethane Elastomer Coating Heavy Duty Steel Structures

向原 文典(Fuminori Mukaihara) 今津 司(Tsukasa Imazu) 栗栖 孝雄(Takao Kurisu) 西山 昇(Noboru Nishiyama)

要旨：

アクリルウレタン樹脂(ACR)をトップコートとした着色ポリウレタンエラストマー(PUE)被覆重防食鋼材を開発した。着色化にあたっては、耐候性向上対策として、(1) 脂肪族イソシアネート(AIC), 脂肪族アクリルポリオール, 着色顔料を添加した ACR 使用によるトップコートの黄変, チョーキング防止, および (2) AIC, ジキノンイミド基制御キレート剤の添加による PUE 被覆層の黄変防止を図った。また特殊表面処理および PUE の改善により密着性, 防食性, 機械的性能を従来品よりも著しく向上させた。本開発より, 船舶航行等の安全, 環境調和および超耐久性を要求される港湾, 海洋構造物等への適用が可能となった。

Synopsis:

New coloured polyurethane elastomer coated steel structures with top coating of acrylic urethane have been developed for marine and harbor environments. Polyurethane elastomer coatings contain a little aliphatic isocyanates, which have colour-change resistance, together with aromatic isocyanates and chelate agents, which restrain the advent of diquinone imide structures formed by a photo-catalysed autoxidation process. Acrylic urethane as a top coating consists of aliphatic isocyanates and aliphatic acrylic polyols and colour pigments. Surface treatment and the polyurethane elastomer coating layer have good adhesion, good mechanical properties and anticorrosion properties. The top layer of acrylic urethane has good weathering properties. This new coloured polyurethane elastomer coated steel can be used for marine and harbor structures to meet both an added safety for ship sailing and environmental colour harmony.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

着色ポリウレタンエラストマー被覆による 重防食鋼材の開発*

川崎製鉄技報
19 (1987) 2, 111-118

Newly Developed Coloured Polyurethane Elastomer Coating Heavy Duty Steel Structures



向原 文典
Fuminori Mukaihara
鉄鋼研究所 厚板研究部腐食防食研究室 主任研究員(掛長)



今津 司
Tsukasa Imazu
鉄鋼研究所 厚板研究部腐食防食研究室



栗栖 孝雄
Takao Kurisu
鉄鋼研究所 厚板研究部腐食防食研究室 主任研究員(課長)・理博



西山 昇
Noboru Nishiyama
鉄鋼研究所 厚板研究部腐食防食研究室 室長(部長)

要旨

アクリルウレタン樹脂(ACR)をトップコートとした着色ポリウレタンエラストマー(PUE)被覆重防食鋼材を開発した。着色化にあたっては、耐候性向上対策として、(1)脂肪族イソシアネート(AIC), 脂肪族アクリルポリオール, 着色顔料を添加したACR使用によるトップコートの黄変, チョーキング防止, および(2)AIC, ジキノンイミド基抑制キレート剤の添加によるPUE被覆層の黄変防止を図った。また特殊表面処理およびPUEの改善により密着性, 防食性, 機械的性能を従来品よりも著しく向上させた。本開発により, 船舶航行等の安全, 環境調和および超耐久性を要求される港湾, 海洋構造物等への適用が可能となった。

Synopsis:

New coloured polyurethane elastomer coated steel structures with top coating of acrylic urethane have been developed for marine and harbor environments. Polyurethane elastomer coatings contain a little aliphatic isocyanates, which have colour-change resistance, together with aromatic isocyanates and chelate agents, which restrain the advent of diquinone imide structures formed by a photo-catalysed autoxidation process. Acrylic urethane as a top coating consists of aliphatic isocyanates and aliphatic acrylic polyols and colour pigments. Surface treatment and the polyurethane elastomer coating layer have good adhesion, good mechanical properties and anticorrosion properties. The top layer of acrylic urethane has good weathering properties. This new coloured polyurethane elastomer coated steel can be used for marine and harbor structures to meet both an added safety for ship sailing and environmental colour harmony.

1 はじめに

钢管杭, 鋼管矢板および鋼矢板は, 優れた強度特性と施工性から海洋, 港湾, 河川の構造物および浚渫, 護岸等の土木建材として大量に使用されている。海洋および港湾環境の用途には, 鋼材腐食損傷により, 耐用年数の低下した鋼構造施設も生じておる¹⁾, 耐久性および安全性を確保する上で防食対策が重要な問題となっている^{2~4)}。上記防食法としてジンクリッヂプライマー+タールエポキシ塗料系等による厚膜塗装(膜厚0.5~1.0 mm)や電気防食および両者の併用が, 比較的低コストで実績がある⁵⁾。しかし塗装は, 流漂物の衝突あるいは海水による塗膜剥離あるいは劣化をきたし, 耐久寿命は高々10年程度である。電気防食法は海水中あるいは土中環境で有効であるが, 腐食環境の可憐な飛沫帶では効果がない。この他, FRP型枠, セメントモルタル, 金属被覆等の使用もある⁶⁾が, イニシャルコストが高くなる傾向がある。構造物の長期耐久性を確

保するためには両方法ともメンテナンスを必要とする。このため低コストのメインテナンスフリー重防食被覆鋼材の出現が望まれている。最近, ポリエチレンあるいはポリウレタンエラストマー等の厚膜プラスチックライニングが優れた特性を有することが, 鋼管杭協会の長期海洋暴露試験等で確認されている^{6~8)}。このような要求に応えるため当社は, 海洋, 港湾および河川等の構造物用土木建材として, 昭和59年から60年にかけKPPパイプ, KP鋼矢板, およびKP钢管矢板を開発し, 販売を開始した。KPPパイプはポリエチレン被覆钢管杭であり, KP鋼矢板およびKP钢管矢板はポリウレタンエラストマー被覆钢管矢板および钢管矢板である。これらの需要は急激に伸びているが, ポリエチレンおよびポリウレタンエラストマー被覆重防食杭は, 紫外線による塗膜劣化やチョーキングを防止するためカーボンブラックを添加し耐候性を向上させているため, 被覆材はすべて黒色に限定されていた。しかしながら, 最近, 海洋, 港湾および河川などの構造物には, 船舶の安全航行のための

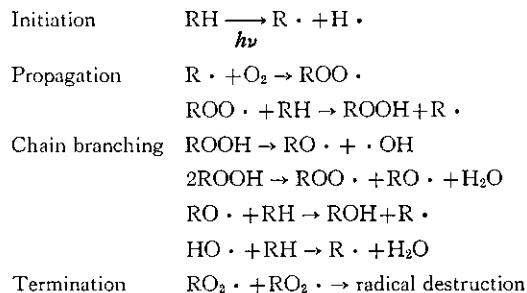
* 昭和62年2月26日原稿受付

標識化あるいは自然環境との調和を保つために、被覆材の着色化が要求されてきている⁷⁾。このニーズに応えるため当社は、鋭意研究を重ね、鋼管杭、鋼矢板、鋼管矢板、H形鋼などの土木建材全てに適用可能な、アクリルウレタンをトップコートとした耐候性の優れた着色ポリウレタンエラストマー被覆重防食鋼材を開発した。本報では開発にあたっての考え方、製造方法および被覆特性について報告する。

2 着色被覆鋼材開発の基本的な考え方

2.1 着色化と耐候性の両立

ポリエチレン樹脂は、通常、太陽光中の紫外線を吸収し、次に示す光酸化劣化機構⁹⁾により、チョーキングという粉末白化現象を起こし、耐候性が著しく損なわれる。



そこでKPPパイル被覆材にはFig. 1に示すようにチョーキング防止用の顔料として黒色のカーボンブラックを添加し40~50年の長期耐候性を向上させている。一方、ポリウレタン樹脂は、主剤のポリオール部分も若干の光酸化劣化によるチョーキング現象をひきおこすが、硬化剤成分の芳香族イソシアネート部分が、以下に示す機構によりジキノンイミド発色団を生じ黄変現象¹⁰⁾を起こし耐候性を損なう。

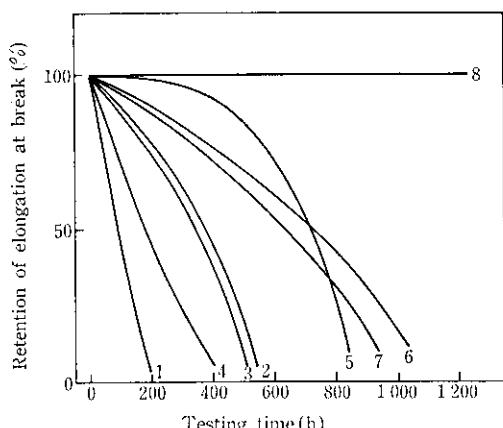
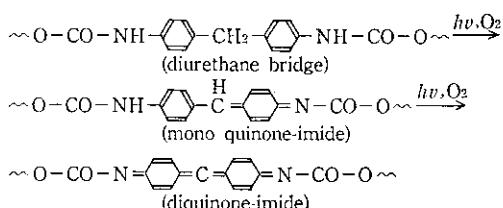
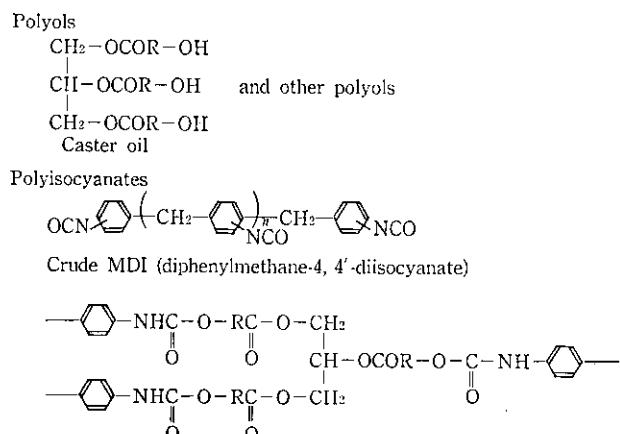


Fig. 1 Effect of pigments on high density polyethylene tested by weatherometer (1, natural; 2, TiO_2 anatase; 3, TiO_2 rutile; 4, phthalocyanine blue; 5, cadmium yellow; 6, cadmium red; 7, phthalocyanine green; 8, carbon black)

しかしポリウレタン樹脂の場合は、黄変現象および光酸化劣化とも表面層の数 μm の厚さにとどまり、塗膜内面まで劣化をうけていないので、塗膜の機械的性能の低下ではなく、40~50年の長期耐久性は問題ない。ただポリウレタン樹脂自体を着色しても変色やチョーキングが起こり、美観をそこなうため、これまでポリウレタン樹脂自体の着色化は進まなかった。KP 鋼矢板およびKP 鋼管矢板で使用するポリウレタンエラストマー被覆は上記耐候性劣化の改善が施してある。すなわち主剤に吸水率の低いひまし油および他のポリオールを用い、硬化剤は芳香族イソシアネートである粗MDI(シフェニルメタジイソシアネート)を用い、さらに充填剤、カーボンブラック、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加した強じんかつ耐久性に優れた黒色系のポリウレタンエラストマー被覆材を重防食用として現在適用している。

現行の黒色ポリウレタンエラストマー被覆材は以下に示す構造をもち、重防食用途の被覆要求特性(後述)を満足している。



そこで被覆材の着色化にあたっては、ポリエチレンでは着色顔料を用いても耐候性を向上させることができない現状では困難であり、ポリウレタン被覆の方が可能性が大きいことが基礎研究から判明した。すなわちポリウレタンエラストマー被覆^{11~13)}の黄変やチョーキングを防止し耐候性の優れた着色重防食被覆を開発するため以下の3つの対策をとった^{14~16)}。

- (1) 硬化剤を芳香族イソシアネート100%から、無黄変の脂肪族イソシアネートを若干量添加したものへの変更。
- (2) ジキノンイミド発色団の生成を阻止する働きのあるキレート剤の添加。
- (3) 脂肪族イソシアネートとアクリルポリオールからなる光酸化劣化と黄変を生じにくいアクリルウレタン樹脂をトップコートとしてポリウレタン被覆上に導入。

ポリウレタンエラストマー被覆材の硬化剤に、無黄変の脂肪族イソシアネートを用いると、Table 1に示すように塗膜が軟化し、樹脂の硬化性が低く、重防食被覆に適する厚膜が得られにくく、鋼表面との密着性や防食性が著しく低下する。

そこで硬化剤として芳香族イソシアネートをベースとし、硬化反応、密着性および防食性をそこなわない程度に耐候性の優れる脂肪族イソシアネート硬化剤を添加し、さらにジキノンイミド発色団の生成を阻止するキレート剤を混合して被覆層の黄変を防止した。このように耐候性対策をとった被覆の上に、さらにアクリルウレタン樹脂をトップコートした2層被覆により耐候性に万全を期した。

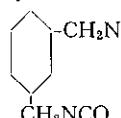
今回開発した耐候性を向上させた着色ポリウレタンエラストマー被覆(以後着色PUE被覆と略記)系と現行黒色ポリウレタンエラストマー被覆(以後黒色PUE被覆と略記)系との組成をTable 2に比較した。またトップコート用アクリルウレタン樹脂の分子構造

Table 1 Effect of aromatic and aliphatic isocyanates on coating properties of polyurethanes

	Aromatic isocyanate*/aliphatic isocyanate**				
	0/100	30/70	70/30	90/10	100/0
Elongation (%)	186	146	92	67	54
Tensile strength (kgf/cm ²)	93	128	176	202	216
Hardness (Shore D scale)	29	39	54	60	63
Adhesive strength (kgf/cm ²)	63	74	90	108	110
Impact strength (kgf·m)	3.5	3.3	3.2	3.1	3.0
Hot salt water resistance*** (mm)	>25	12	4	0	0
Salt spray test*** (mm)	>25	8	2	0	0
Cathodic peeling resistance*** (mm)	>35	20	3	0	0
Electric resistance**** (Ωm ²)	5.4 × 10 ⁷	2.5 × 10 ⁸	1.1 × 10 ⁹	8.6 × 10 ⁹	9.2 × 10 ⁹
Weathering resistance***** (ΔE)	2.6	3.8	5.3	7.6	11.5

* Aromatic isocyanates: Crude MDI (diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)

** Aliphatic isocyanates: Bis (isocyanatoethyl) cyclohexane

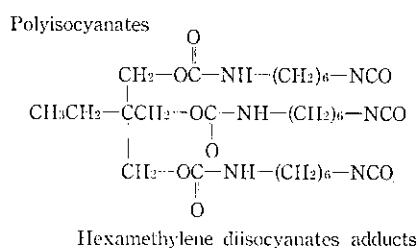
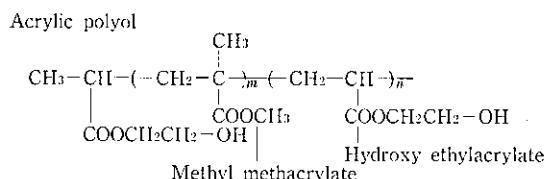


*** Delamination length of coating layer after 30-day test

**** Electric resistance after 30-day immersion test in a 3% NaCl solution at 60°C

***** Colour difference after 2 000-h test by weatherometer

を次に示す。



着色PUE被覆鋼材の被覆層構成を黑色PUE被覆鋼材と比較してFig. 2に示す。各層の膜厚は、アクリルウレタントップコート約50~200 μm、ポリウレタンエラストマー被覆2.0~2.5 mm、表面処理層約30~50 μmである。トップコート用アクリルウレタン樹脂中の着色顔料を添加、調色することにより、青系、黄系、緑系、茶系、灰系などの種々の着色が可能である。

2.2 表面処理

一般に被覆鋼材の防食性能は、鋼材と被覆材の接着界面状態すなわち表面処理によって決定されるので、たとえ優れた被覆材を用いても表面処理がおろそかにされると被覆鋼材の防食性能は低下する。

Table 2 Compositions of polyurethane elastomer coatings of the conventional black type and new coloured type

Items	Black coating	New coloured-coating (Double layer)	
		Under coating	Top coating
Polyols	Caster oil and other polyols 41% Additives 44% Carbon black 3% Aromatic hydrocarbons 12%	Caster oil and other polyols 61% Additives and other chelate agents 39% Pigments 3~15%*	Acrylic polyol 77% Additives and pigments 23%
Polyisocyanates	Crude MDI	Crude MDI	Hexamethylene diisocyanates adducts
Mixing ratio** by weight	4	3	4
Density at 25°C (g/cm ³)	1.40	1.28	1.32

* Amounts of pigments vary by colours

** Polyols/polyisocyanates

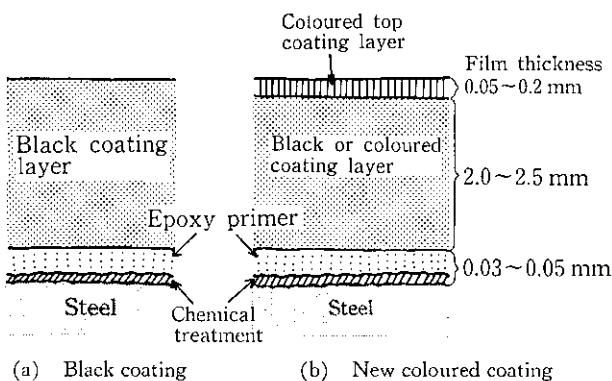


Fig. 2 Comparison of polyurethane elastomer coated steel structures between the black type and new coloured type

従来、海洋構造物防食塗装として、防食性から厚膜型ジンクリッヂプライマーを表面処理としたエポキシ樹脂塗料あるいはタールエポキシ塗料との組み合わせによる膜厚0.5~1.0 mm程度の塗装系が多く、寿命は10年程度にとどまっていた⁸⁾。その原因を明らかにするために重防食被覆鋼材用表面処理としてジンクリッヂプライマーも含めた各種のものを検討した。その結果、Table 3に示すようにジンクリッヂプライマーは、接水環境では被覆との付着性が悪く、とくに鋼管矢板あるいは鋼矢板のような異形鋼材のように被覆端面が露出する場合には、耐水性に劣り被覆剥離が生じやすいことが判明した。またジンクリッヂプライマーは、塗膜との密着性が低いため衝撃性能がよくなく、波浪の衝撃、流木、船舶などの衝突時の外力に対する抵抗性が小さく、塗膜が破壊される欠点があることがわかった。そこでTable 3に示すように、機械的性質および防食性能が最も優れる表面処理として化成処理とエポキシプライマーの2層系を重防食被覆用表面処理として採用した。

Table 3 Effect of surface treatment on heavy duty coating properties

Surface treatment	Mechanical properties		Anti-corrosion properties				Total evaluation
	Adhesion	Impact	Hot salt water resistance	Salt spray test	Cathodic peeling resistance	Electric resistance	
Chemical treatment	○	○	○	○	○	○	○
Chemical treatment and epoxy primer	○	○	◎	◎	◎	○	◎
Epoxy primer composing chrome pigments	○	○	△	△	△	○	△
Zinc rich primer	Inorganic	×	△	△	×	×	△
	Organic	○	△	△	×	×	△
Primer	Epoxy	○	○	△	△	△	○
	Urethane	○	○	△	△	△	○
No surface treatment		△	△	×	×	×	△
							×

◎ Excellent, ○ Good, △ Fair, × Poor

2.3 被覆要求特性

塗膜劣化環境因子と重防食用被覆性能とを Table 4 にまとめた。重防食被覆鋼材の開発にあたっての実験室的塗膜性能テストの項目と目標値を Table 5 に示す。Table 5 における 1, 2 項は機械的特性, 3~5 項は防食性能, 6 項は耐候性, 7 項は耐酸化劣化性である。これら 7 項目を十分に満足するものであれば, 40~50 年の長期使用が可能であると判断した。

Table 4 Environmental degradation factors and coating properties needed for heavy duty coating steel structures

Environment	Environmental degradation factors	Coating properties
Atmospheric zone	Ultraviolet radiation Temperature Oxygen Salt fog	Weathering resistance Thermal degradation resistance Photo-oxidation resistance Adhesion durability
Splash and tidal zones	Impact (Wave and floating materials) Water	Impact resistance
Submerged zone	Temperature Dissolved salts Dissolved oxygen	Anti-corrosion
Buried zone	Bacteria pH Water Dissolved oxygen	Adhesion durability Anti-corrosion

Table 5 Coating properties needed for heavy duty coating steel structures for long term use

1. Adhesion strength (Pull off method)	above 40 kgf/cm ² at room temperature
2. Impact strength (ASTM G 14)	above 3.0 kgf·m at room temperature
3. Hot salt water resistance	No peeling from edge (30-day immersion in a 3% NaCl at 60°C)
4. Salt Spray test resistance	No peeling from edge (30-day test in a 5% NaCl fog at 35°C)
5. Cathodic peeling resistance	No peeling from (30-day test in a 3% KCl at -1.5 V vs. SCE at room temperature) an initial hole
6. Weathering resistance	Colour difference < 5 (8 000-h test by weatherometer)
7. Life expectancy of heat resistance	above 40 years by torsional braid analysis at 80°C

3 着色ポリウレタンエラストマー被覆鋼材の被覆特性

3.1 機械的特性

引張試験から求めた着色 PUE 被覆材の破断強度および伸びの測定結果を Fig. 3 に示す。アクリルウレタン樹脂をトップコートとした着色 PUE 被覆材の破断強度および伸びは、黒色 PUE 被覆材よりもやや優れており、トップコートによる 2 層被覆は性能を低下させない。またブルオフ法により測定した着色 PUE 被覆鋼材の接着強度は Table 6 に示すように、室温では 100 kgf/cm² 以上あり、タルエボキシ樹脂の 40 kgf/cm² と比較して十分な接着強度がある。また接着強度は、温度の上昇とともに低下するが (Fig. 4), 60°C でも 70 kgf/cm² の高い値を示す。着色 PUE 被覆鋼材の衝撃強度は Table 7 に示すように、室温では 100 kgf·m 以上あり、タルエボキシ樹脂の 30 kgf·m と比較して十分な衝撃強度がある。

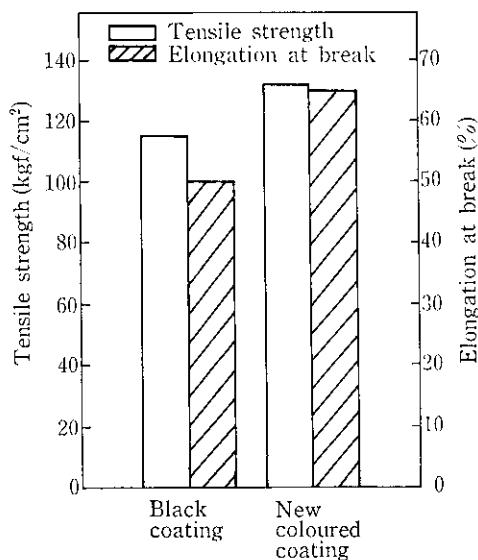


Fig. 3 Tensile properties of polyurethane elastomer coating film (pull speed 50 mm/min, test temperature 23°C, film thickness 2.5 mm)

Table 6 Mechanical properties* of polyurethane elastomer coatings coated on steel plates

	Film thickness (mm)	Adhesion** strength (kgf/cm ²)	Impact strength (kgf·m)	Hardness (Shore D scale)
Black coating	2.2	115	3.5	68
New coloured coating	2.2	120	3.8	68

* Test temperature: 23°C

** Pull speed: 5 mm/min

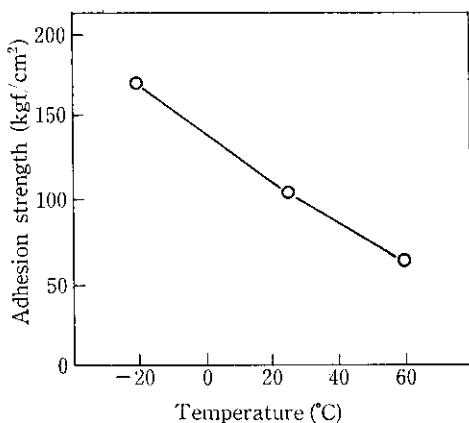


Fig. 4 Temperature dependence of adhesion strength of the new coloured polyurethane elastomer coating coated on a steel plate (Pull speed 5 mm/min)

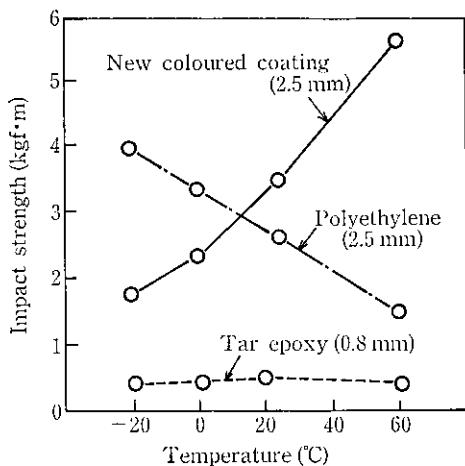


Fig. 5 Temperature dependence of impact strength of the new coloured polyurethane elastomer coating coated on a steel plate

度 (ASTM G14 準拠) は、2.5 mm 被覆厚で 3.0 kgf·m 以上あり (Table 6)，ポリエチレン被覆の 2.5 kgf·m，またタールエポキシ樹脂被覆 (0.8 mm 膜厚) の 0.5 kgf·m より大きく、有機樹脂被覆鋼材のうち最も優れているといえる。また着色 PUE 被覆鋼材の衝撃強度は、温度の上昇とともに増加するが、-20°C でも約 1.8 kgf·m あり優れた値を示す (Fig. 5)。以上からわかるように本着色 PUE 被覆鋼材は使用温度が -20°C~60°C と想定される重防食用途では十

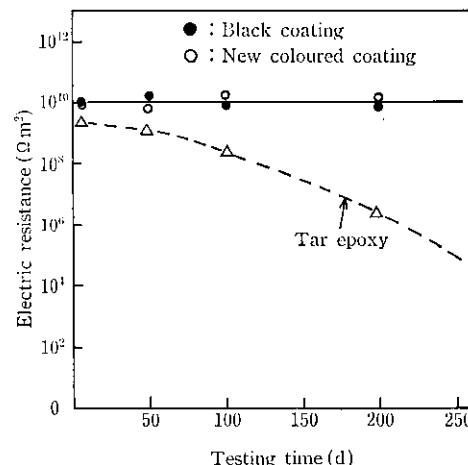


Fig. 6 Time dependence of electric resistance of the new coloured polyurethane elastomer coated steel plate in a 3% NaCl solution at 60°C

分な被覆の機械的特性を有しているといえる。

3.2 防食性

着色 PUE 被覆鋼材の温塩水、塩水噴霧、陰極剥離の各試験を実施した。その結果いずれの試験においても被覆の端面剥離はなかった。これは選定した表面処理が化成処理とエポキシプライマーの2層系を用いているので、水などの環境因子によって破壊されやすいファンデアワールス結合や水素結合ではなく、最も結合力の強い共有結合を鋼材と被覆層の界面に生成した¹⁷⁾ためと考えられる。

また被覆鋼材の防食性評価の指標の1つになっている絶縁抵抗についても 60°C で試験した。その結果着色 PUE 被覆材の絶縁抵抗は、黒色 PUE 被覆材と同様に $10^6 \Omega \text{m}^2$ よりも大きく防食性は十分であり、しかもタールエポキシ被覆よりも著しく優れている (Fig. 6)。

3.3 耐候性

着色 PUE 被覆鋼材の耐候性は、ウェザオメーターで促進耐候試験を行い色差、塗膜減少量および衝撃強度を測定して評価した。なおウェザオメーターによる 200 時間照射が、日本国内での屋外暴露のほぼ 1 年の太陽光の平均照度に相当するといわれている¹⁸⁾。

3.3.1 色差

スガ試験機製色度測定 SM-3 を用い (1) 式により着色被覆材の色差を評価した結果を Fig. 7 に示す。

$$\Delta E = \sqrt{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ΔE : 色差

L : 試験後の明度

L_0 : 試験前の明度

a, b : 試験後の色度

a_0, b_0 : 試験前の色度

キレート剤および若干の脂肪族イソシアネートを添加した1層着色 PUE 被覆材の耐候性は、黒色 PUE 被覆材よりもやや劣るが、アクリルウレタン樹脂をトップコートとした2層着色 PUE 被覆材の色調経時変化は小さく、重防食被覆のような 40~50 年の長期使用に耐えうる耐候性を有しているといえる。

1 層着色 PUE 被覆、アクリルウレタントップコートの2層着色 PUE 被覆および黒色着色被覆のウェザオメーター試験後の塗膜表面外観の経時変化を Photo 1 に示す。2 層着色 PUE 被覆は他の 2

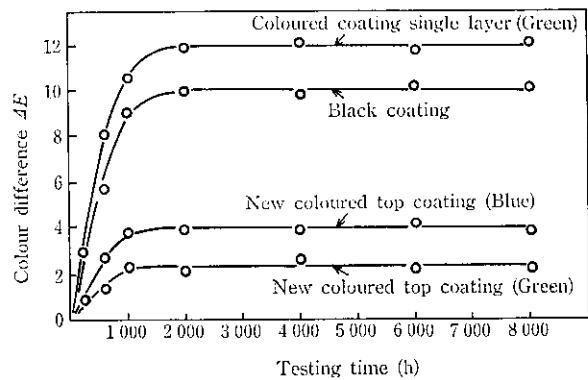


Fig. 7 Colour difference ΔE of "black" and "new coloured" polyurethane elastomer coatings after accelerated weathering test by weatherometer

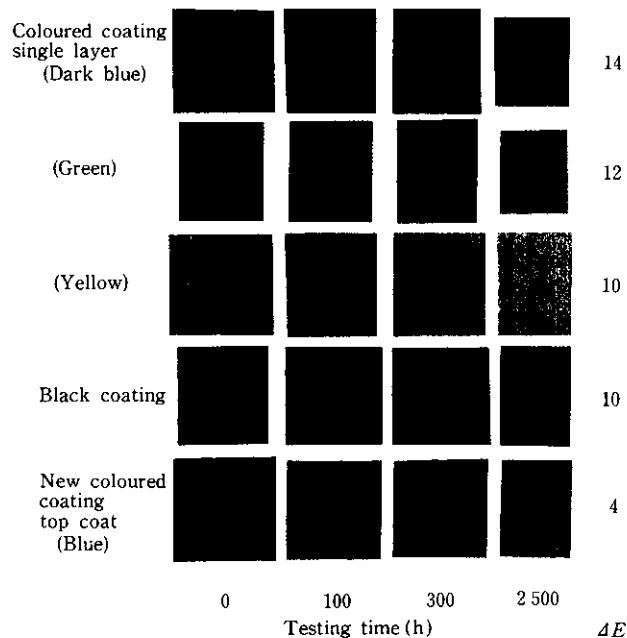


Photo 1 Appearance of "black" and "new coloured" polyurethane elastomer coatings after accelerated weathering test by weatherometer

者に比べて外観変化がきわめて小さく耐候性に優れていることがわかる。

3.3.2 膜厚減少量

着色PUE被覆材のチョーキングによる膜厚減少量の時間依存性をFig.8に示す。アクリルウレタントップコートの2層着色PUE被覆材の膜厚減少量は小さくきわめて優れている。

3.3.3 衝擊強度

着色 PUE 被覆鋼材の促進耐候試験後の衝撃強度の変化を Fig. 9 に示す。着色 PUE 被覆の衝撃強度は、黒色 PUE 被覆と同様に試験前後ではほとんど変化ない。すなわち PUE 被覆のチョーキングはごく表層に起こり、深さ方向に進行しないことを示している。

3.4 耐酸化劣化性

ねじり振動試験機を用いて着色PUE被覆鋼材の大気中長期使用を想定した耐酸化劣化性を評価した。すなわち実使用温度よりも高温で上記試験機を用い促進試験を行い、実使用温度での耐酸化劣化性による被覆材の耐熱寿命を予測した。対数減衰率が極大値を示す

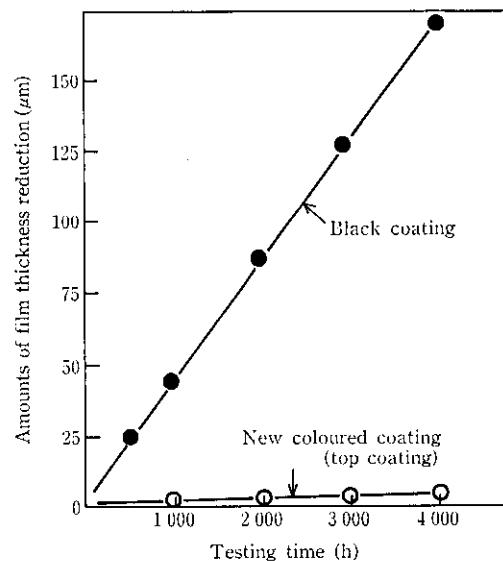


Fig. 8 Amounts of film thickness reduction of "black" and "new coloured" polyurethane elastomer coating after accelerated weathering test by weatherometer

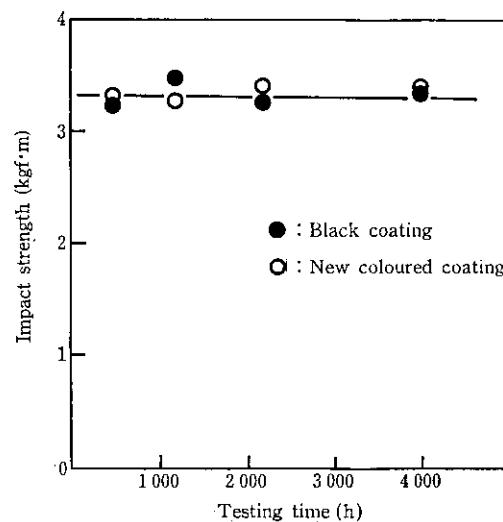


Fig. 9 Impact strength of "black" and "new coloured" polyurethane elastomer coatings coated on steel plates after accelerated weathering test by weatherometer

時間は、衝撃強度、接着強度、曲げなどの機械的特性が大きく変化することと対応している¹⁹⁾。このことから(2)式に示す対数減衰率の極大値を被覆材の耐酸化劣化判定指標とした。

$$A = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{m_0}{m_n} \right) \dots \dots \dots \quad (2)$$

4: 対数減衰率

m_0 : 設定振幅 M_0 よりも小さい最初の波形の振幅

m_n : 設定振幅 M_n よりも小さい最初の波形の振幅

さらに各温度での対数減衰率の極大値が(3)式に示すアレニウス式に従うことから活性化エネルギーおよび使用温度での耐熱寿命を推定した結果をFig. 10に示す。

$$\ln t_e = A + \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (3)$$

t_0 : 対数減衰率の極大値を示す時間

A: 定数

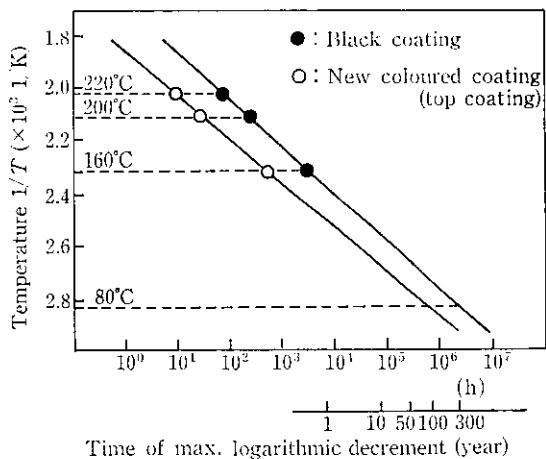


Fig. 10 Life expectancy of new coloured polyurethane elastomer coating by torsional braid analysis

ΔH : 活性化エネルギー

R: ガス定数

T: 試験温度 (K)

トップコートのアクリルウレタン樹脂の耐熱寿命は、黒色PUE樹脂よりもやや劣っている。しかし重防食用途での最大使用温度は約60°Cであることを考えるとアクリルウレタントップコートの着色PUE被覆鋼材の酸化劣化寿命は長く、長期使用に十分耐えるものと考えられる。また(3)式から求めた活性化エネルギーは、アクリルウレタン樹脂で27.9 kcal/mol、黒色PUE樹脂で26.1 kcal/molである。これらの値は、ポリウレタン樹脂の酸化の活性化エネルギーとよく一致²⁰⁾しており、本法で用いた対数減衰率の極大値は指標として妥当なものといえる。

4 着色ポリウレタンエラストマー被覆鋼材の製造工程

着色PUE被覆鋼材の製造工程をFig. 11に示す。鋼材をショットブラスト後化成処理し、エポキシプライマーを30~50 μm厚にエ

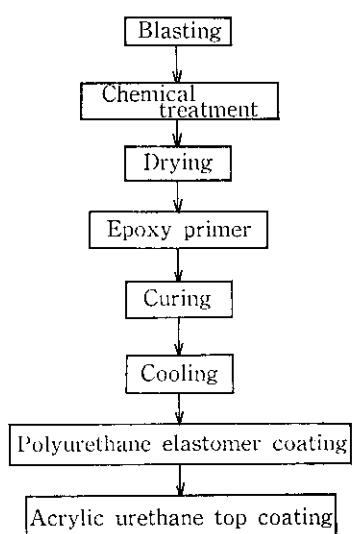


Fig. 11 Manufacturing process of new coloured polyurethane elastomer coated steel structures

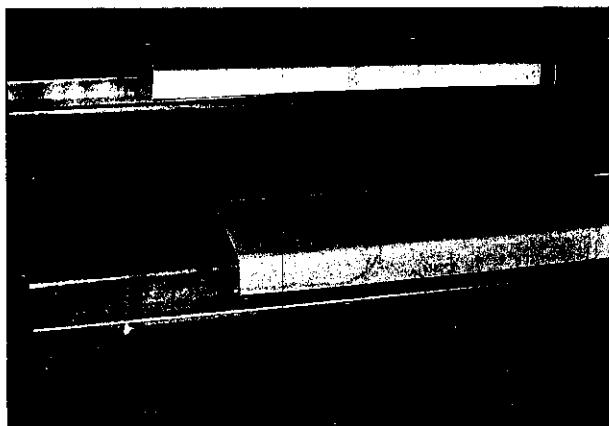
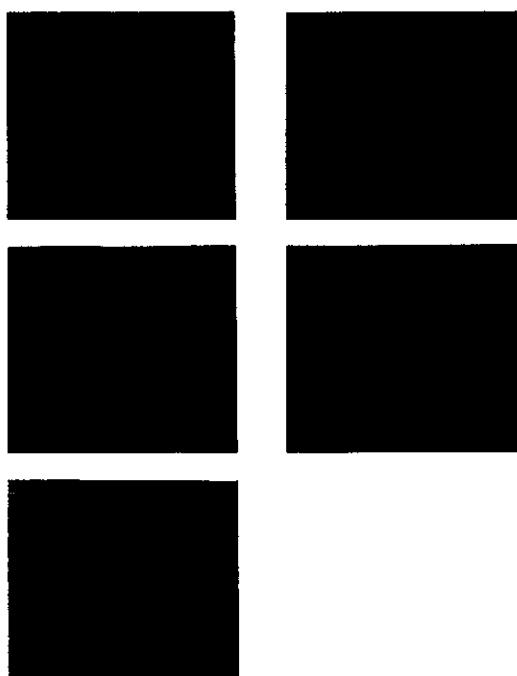


Photo 2 New coloured polyurethane elastomer coated steel sheet piles (Upper, green; lower, blue)



Upper: Blue
Middle: Green
Lower: Yellow
Upper: Brown
Red

Photo 3 Appearance of new coloured-acrylic urethane top coating

アレススプレー塗装、その後PUE被覆は特殊エアレススプレーガンで2.0~2.5 mm厚に塗装する。アクリルウレタントップコートは、エアレススプレー塗装で膜厚50~200 μmとする。Photo 2に着色PUE被覆鋼矢板の外観を示す。色の種類はPhoto 3に示すように青系、茶系、緑系、橙系、黄系などが可能である。

5 継手部塗布方法および現場補修法

5.1 継手部塗布方法

鋼矢板を例にとると継手内部の腐食は、土砂が充填され、酸素の供給が拘束されるため比較的軽微³¹⁾であるが、着色PUE被覆鋼材においては、Fig. 12に示すように被覆端面に端面シール剤を塗布

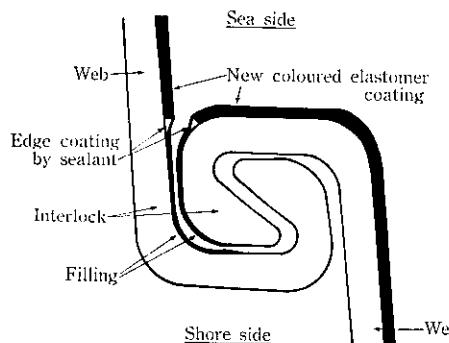


Fig. 12 Coating method at interlock parts of new coloured polyurethane elastomer coated steel sheet piles

し、さらに縫手部内の防食性を保持するためにアスファルト系の充填剤を塗布し防食対策に万全を期している。

5.2 現場補修法

5.2.1 大気部

塗膜損傷が、鋼面に到達していない場合は、傷付近をサンドペーパー等で目あらし後、補修用塗料にて Fig. 13 の(1)に示すように塗布する。また塗膜損傷が鋼面に到達している場合は、鋼面および塗膜表面を目あらし後、鋼面に表面処理剤を塗布し補修用塗料にて補修する。

5.2.2 水中部

塗膜損傷部をやすり等で目あらし後、水中硬化型エポキシで補修する。

6まとめ

表面処理、ポリウレタンエラストマー被覆層に防食性、密着性、耐候性、機械的特性を持たせ、トップコートのアクリルウレタン樹脂に耐候性を持たすことにより、従来の重防食被覆鋼材よりも著し

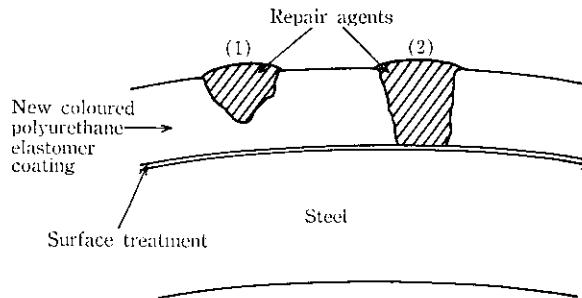


Fig. 13 Repair methods of damaged areas of new coloured polyurethane coated steel structures

く長期耐久性に優れた着色ポリウレタンエラストマー被覆重防食鋼材を開発した。この特性は以下のとおりである。

- (1) 着色被覆の垂直引張強度は、 100 kgf/cm^2 以上(室温)、衝撃強度は、 2.0 mm 被覆厚みで $3.0 \text{ kgf}\cdot\text{m}$ 以上(室温)あり、アクリルウレタン樹脂をトップコートにすることによる層間密着性の低下はない。
 - (2) 表面処理に化成処理とエポキシプライマーの2層系を採用することで、温水浸漬、塩水噴霧、陰極剥離の各防食試験での着色被覆の剥離はない。
 - (3) アクリルウレタン樹脂をトップコートとした着色被覆のウェザオーメーター 8000 h (暴露40年に相当) 後の色差は5以下に抑制できる。
 - (4) 着色被覆の耐熱寿命は、 80°C で40年以上ある。
- 当該着色ポリウレタンエラストマー被覆は、トップコート用アクリルウレタン樹脂に着色顔料を添加、調色することにより、青系、黄系、緑系、茶系、灰系などの着色を可能にし、美観、環境調和、安全標識の機能を付与することができ、海洋、港湾および河川構造物用の鋼管杭、鋼矢板、鋼管矢板、H形鋼等のほとんどの土木建材に適用できる。

参考文献

- 1) 善一章: 防食技術, 34 (1985) 3, 184-189
- 2) 小関信志: 基礎工, 14 (1986) 3, 23-31
- 3) 三浦周敏: 配管と装置, 24 (1984) 8, 27-31
- 4) 同本耕一、長浜修: 日本造船学会誌, (1981) 9, 38-46
- 5) 町原亜夫: ファインケミカル, (1985) 4, 3-13
- 6) 鋼管杭協会: 「防食钢管杭の開発とその海洋ばくろ試験記録(その11)」, (1984)
- 7) 鋼管杭協会: 「東京湾内鋼構造物の防食に関する検討報告書」, (1981)
- 8) 西田賀: 防食技術, 35 (1986) 8, 471-479
- 9) A. Davis and D. Sims: "Weathering of Polymers", (1983), 110, [Applied Science Publishers Ltd.]
- 10) C. S. Schollenberger and F. D. Stewart: J. Elastoplast, 4 (1972), 294
- 11) 加藤光雄: 塗装技術, 24 (1985) 9, 95-101
- 12) 木村雅俊: 塗装と塗料, (1985) 397, 33-41
- 13) 岩田敬治: 「ポリウレタン樹脂」, (1969), 184, [日刊工業新聞社]
- 14) 川崎製鉄(株): 特願昭 61-215300
- 15) 川崎製鉄(株): 特願昭 61-209246
- 16) 川崎製鉄(株): 特願昭 61-220497
- 17) R. A. Dickie and A. G. Smith: Chemtech, 10 (1980) 1, 31
- 18) 斎藤治: 防錆管理, 24 (1980) 5, 24
- 19) 小菅詔雄、向原文典: 色材協会誌, 55 (1982) 107, 709-714
- 20) M. B. ネイマン(稻葉弥之助、飯山比呂美訳): 「高分子の劣化」, (1966), 248, [産業図書]
- 21) 善一章: Ocean Age, 10 (1978) 12, 20