
ポリエチレン被覆鋼管の耐陰極剥離性能に及ぼすクロメート、プライマーの影響
The Effect of Chromate and Primer on Cathodic Disbonding Resistance of Polyethylene
Coated Steel Pipes

相川 真紀子 (Makiko Aikawa) 高尾 研治 (Kenji Takao) 望月 一雄 (Kazuo Mochizuki)

要旨：

クロメート、エポキシプライマー、変性ポリエチレン、外層ポリエチレンから構成されているポリエチレン被覆鋼管は、通常電気防食を併用して用いられているが、塗膜の損傷部では、還元反応により発生したアルカリによって塗膜剥離が起こる。この現象は陰極剥離と呼ばれ、耐陰極剥離性能はクロメートの耐アルカリ溶解性およびクロメートプライマー間の接着性に依存する。そこで、これら二つの要因と耐陰極剥離性能の関係を調査した。その結果、(1) クロメートへ SiO₂ を添加かつプライマー中のエポキシド濃度を高くすると、耐陰極剥離性能が著しく向上した。(2) クロメートへ SiO₂ を添加すると、クロメートの耐アルカリ溶解性が低下するがクロメートとエポキシドとの接着性が向上した。これよりクロメート層表面の SiO₂ とプライマー中のエポキシドの接着性が耐陰極剥離性能の主要因であることがわかった。

Synopsis：

Polyethylene coated steel pipe consists of chromate, epoxy resin as primer, modified polyethylene and outer-layer polyethylene. If a damage is inflicted on the coating film, disbonding of coating is accelerated due to cathodic protection (cathodic disbonding). The effect of adhesive property between chromate and epoxy primer and adhesive force of chromate layer were examined on the cathodic disbonding resistance. The examination results are, as follows: (1) The cathodic disbonding resistance increased as fumed SiO₂ concentration in chromate chemicals and the density of epoxide group in primer increased. (2) As fumed SiO₂ in chromate increased, the adhesive force between chromate and epoxide increased but the anti-dissolution of chromate layer deteriorated. These results suggest that the most important factor determining the cathodic disbonding resistance is the adhesion between fumed SiO₂ in chromate surface layer and epoxide in primer.

本文は次のページから閲覧できます。

ポリエチレン被覆鋼管の耐陰極剥離性能に及ぼすクロメート、プライマーの影響*

川崎製鉄技報
29 (1997) 2, 97-101

The Effect of Chromate and Primer on Cathodic Disbonding Resistance of Polyethylene Coated Steel Pipes



相川 真紀子
Makiko Aikawa
技術研究所 研究企画
業務部企画開発室



高尾 研治
Kenji Takao
技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(課長)



望月 一雄
Kazuo Mochizuki
技術研究所 表面処理
研究部門長

要旨

クロメート、エポキシプライマー、変性ポリエチレン、外層ポリエチレンから構成されているポリエチレン被覆鋼管は、通常電気防食を併用して用いられているが、塗膜の損傷部では、還元反応により発生したアルカリによって塗膜剥離が起こる。この現象は陰極剥離と呼ばれ、耐陰極剥離性能はクロメートの耐アルカリ溶解性およびクロメート-プライマー間の接着性に依存する。そこで、これら二つの要因と耐陰極剥離性能の関係を調査した。その結果、(1) クロメートへ SiO_2 を添加かつプライマー中のエポキシド濃度を高くすると、耐陰極剥離性能が著しく向上した。(2) クロメートへ SiO_2 を添加すると、クロメートの耐アルカリ溶解性が低下するがクロメートとエポキシドとの接着性が向上した。これよりクロメート層表面の SiO_2 とプライマー中のエポキシドの接着性が耐陰極剥離性能の主要因であることがわかった。

Synopsis:

Polyethylene coated steel pipe consists of chromate, epoxy resin as primer, modified polyethylene and outer-layer polyethylene. If a damage is inflicted on the coating film, disbonding of coating is accelerated due to cathodic protection (cathodic disbonding). The effect of adhesive property between chromate and epoxy primer and adhesive force of chromate layer were examined on the cathodic disbonding resistance. The examination results are, as follows: (1) The cathodic disbonding resistance increased as fumed SiO_2 concentration in chromate chemicals and the density of epoxide group in primer increased. (2) As fumed SiO_2 in chromate increased, the adhesive force between chromate and epoxide increased but the anti-dissolution of chromate layer deteriorated. These results suggest that the most important factor determining the cathodic disbonding resistance is the adhesion between fumed SiO_2 in chromate surface layer and epoxide in primer.

1 緒言

天然ガスや石油パイプライン用のポリエチレン被覆鋼管は、エポキシプライマー、変性ポリエチレン、外層ポリエチレンからなる3層構造の被覆が主流となっている。これらの被覆鋼管は、輸送、敷設時に塗膜が損傷することを想定して、敷設時に電気防食を併用して防食される。この際、塗膜の損傷部では、水と酸素の還元反応によりアルカリを生成し陰極剥離とよばれる塗膜剥離が起こる¹⁾。被覆鋼管の耐陰極剥離性能に対して試験法²⁾が定められ、ユーザーよりさまざまな水準のスペックが出されている。

3層構造のポリエチレンの耐陰極剥離性能を向上させる手段として、下地処理として SiO_2 を添加したクロメート処理の適用が有効であることが知られている³⁾。クロメート処理の効果に関しては、カソード（陰極）反応の抑制⁴⁾や、クロメート処理皮膜の耐溶解性を付与するなどの報告⁵⁾があるが、クロメート処理皮膜とプライマーとの接着性に注目した報告は少ない。

陰極剥離はエポキシプライマーの下層で起こる。本研究では、ポリエチレン被覆層の下地処理である SiO_2 添加クロメートの耐陰極剥離性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、クロメート層とエポキシプライマーとの接着性、およびバルク特性として耐アルカリ溶解性に着目して検討を行った。その結果、いくつかの知見を得たので報告する。

*平成9年5月19日原稿受付

2 実験方法

2.1 サンプル作製

2.1.1 供試材

供試材として十点平均粗さ (Rz) が $75\mu\text{m}$ のプラスト処理を行った板厚 4mm の熱延鋼板および必要に応じて、Rz $< 5\mu\text{m}$ の板厚 1mm の脱脂を行った冷延鋼板を用いた。

2.1.2 クロメート

クロメート液は、キシダ化学(株)製 CrO_3 を水に溶解させて得られた Cr^{6+} の $2.5\text{wt}\%$ (金属 Cr 換算) の水溶液にメタノールを添加して、Cr を一部 3 価に還元することにより調製した。液の Cr 還元率 ($\text{Cr}^{3+}/\text{t-Cr}$, t-Cr は全 Cr 量) はメタノールの添加量により最高 40% まで調整することができた。 SiO_2 は日本アエロジル(株)製 Aerosil 130 (平均粒径 16nm , 比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$) の球状の微粉末を用い、金属 Cr に対し 1.6 倍の重量になるように添加した。クロメートの Cr 付着量は冷延鋼板を用いた場合は $100\sim 130\text{mg}/\text{m}^2$ 、熱延鋼板を用いた場合は $350\sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ を目標に、塗布を行い、 353K または 573K で乾燥させた。

2.1.3 エポキシプライマー

主剤はビスフェノール A 型エポキシ樹脂、アミン系硬化剤は複素環式アミンまたは脂肪族アミンを用い、配合比を変化させることにより官能基濃度を調整した 2 液型エポキシ樹脂を用いた。エポキシド濃度、アミン濃度は、混合直後で未反応の樹脂 1kg 中に含まれる官能基を計算することにより求めた。プライマーは膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗装を行い、 393K で乾燥させた。

2.1.4 ポリエチレン

ポリエチレンは膜厚 0.4mm の変性ポリエチレン、膜厚 2mm の防食性ポリエチレンのフィルムを重ね、全膜厚が合計 2mm になるように 453K で 10min 圧着した。

2.2 試験方法

2.2.1 陰極剥離試験

供試材としてプラスト処理を行った熱延鋼板にクロメート処理後 3 層ポリエチレン被覆をした供試材を用いた。Fig. 1 に示すように、サンプルの塗膜の中央に鋼索地まで達する $6\text{mm}\phi$ の人工欠陥を明け、円筒を設置して $3\text{wt}\%\text{NaCl}$ 水溶液を介し、飽和カロメル電極電位 (SCE) を照合して -1.5V の電位をかけて行った。試験温度は 338K とし、試験期間は 14d で行い、試験終了後、人工欠陥外周部からの剥離距離 (Fig. 1 の a で示す) を測定し、耐陰極剥離性を評

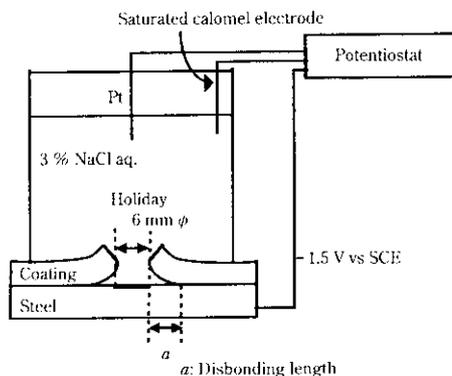


Fig. 1 Cathodic disbonding test system

価した。

2.2.2 接触角測定

クロメート層とプライマー層の接着性の指標として接触角測定を行った。クロメート層とプライマー層の表面には各々官能基が存在しており、官能基の相互作用により、層間接着がなされていると考えられる。そこで、プライマー側の官能基のうち 1 種だけを持ち、他の官能基の影響を除外できる有機溶剤を選び、冷延鋼板上のクロメート層の接触角を室温において測定した。有機溶剤はエポキシドとしてフェニルグリシジルエーテル $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{O})\text{CH}_2$ を、アミンとしてメタキシレンジアミン $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ を用いた。接触角測定機器は協和界面化学(株)製 FACE を用い、接触角に変化がなくなった点を記録した。

2.2.3 Cr 固定率試験

クロメート層の耐アルカリ溶解性の指標として、Cr 固定率の測定を行った。サンプルは冷延鋼板にクロメートを塗布、焼付乾燥後 $35\text{mm}\phi$ に打抜いたものを用いた。pH13 の $3\text{wt}\%\text{NaCl}$ 水溶液 (NaOH 添加により pH を調整) 中に 338K で 1 時間浸漬を行い、Cr の蛍光 X 線カウントより算出した試験前後の付着量の比を固定率とした。

3 実験結果

3.1 耐陰極剥離性能に及ぼすクロメート液の Cr 還元率、乾燥温度、 SiO_2 添加の影響

Fig. 2 に耐陰極剥離性能に及ぼすクロメート液の SiO_2 添加の影響を示す。 SiO_2 を添加しないクロメートにおいては剥離距離が大きく、供試材の全面が剥離していたが、 SiO_2 添加により剥離距離 10mm 以下と著しく性能が向上した。また、 SiO_2 添加クロメートにおいて Cr 還元率が 40% の方が、 10% のものよりやや良好な耐陰極剥離性能を示した。Fig. 3 に SiO_2 添加クロメートの乾燥温度、クロメート液の Cr 還元率が耐陰極剥離性能に及ぼす影響を示す。乾燥温度が 353K の場合はクロメート液の Cr 還元率の影響はほとんど見られず、剥離距離 10mm 以下の値となった。乾燥温度が 473K の場合はクロメート液の Cr 還元率 10% の場合、剥離距離 23mm であったが、Cr 還元率 20% 以上の場合は剥離距離 10mm 以下となり、乾燥温度によらず耐陰極剥離性能は良好であった。

3.2 耐陰極剥離性能に及ぼすプライマー官能基の影響

供試材のプライマー官能基濃度を変化させ、陰極剥離試験を行っ

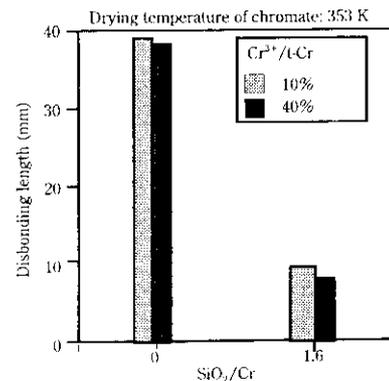


Fig. 2 The effect of fumed SiO_2/Cr and $\text{Cr}^{3+}/\text{t-Cr}$ of chromate on cathodic disbonding resistance (338K , 14d)

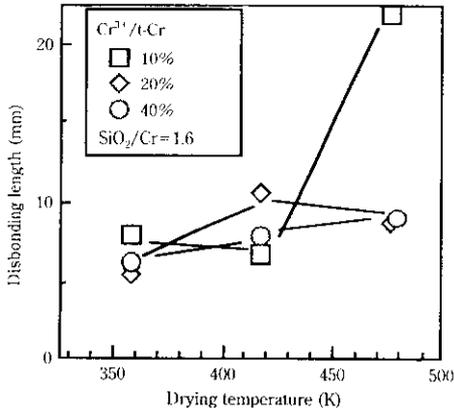


Fig. 3 The effect of drying temperature and Cr³⁺/t-Cr on cathodic disbonding resistance (338 K, 14d)

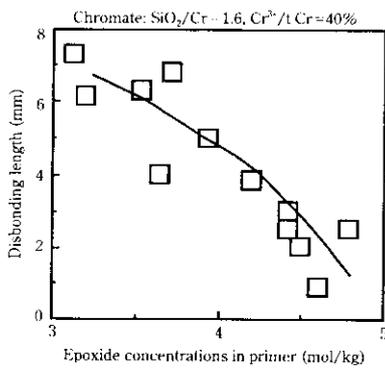


Fig. 4 The effect of epoxide concentrations in primer on cathodic disbonding resistance (338 K, 14d)

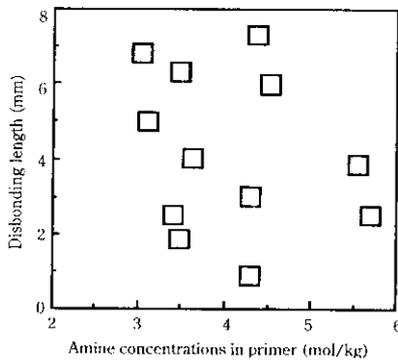


Fig. 5 The effect of amine concentrations in primer on cathodic disbonding resistance (338 K, 14d)

た結果を Fig. 4, 5 に示す。エポキシド濃度が 3.1 mol/kg から 4.8 mol/kg と高くなるにつれ剥離距離は 7 mm 以上から 2 mm 前後と短くなり耐陰極剥離性能は良好になった。アミン濃度と耐陰極剥離性能については相関が見られなかった。

3.3 クロメートとエポキシプライマーとの接着性

Table 1 にフェニルグリンジルエーテル、メタキシレンジアミンとクロメートの接触角測定結果を示す。Cr 還元率 40% の場合、クロメート中へ SiO₂ を添加することによりフェニルグリンジルエーテルとの接触角が約 15° からほぼ 0° と著しく小さくなった。SiO₂ 添加クロメートでは、液の Cr 還元率が低い方がフェニルグリンジルエーテルとの接触角は大きかった。メタキシレンジアミンとの接

Table 1 The effect of drying temperature, SiO₂, and Cr³⁺/t-Cr on contact angles of epoxide and amine

Cr ³⁺ /t-Cr (%)	SiO ₂ /Cr	Drying temp. (K)	Contact angles on chromate layer (°)	
			Epoxide	Amine
40	0	353	16	2.5
		473	14	9
40	1.6	353	0	8
		473	0	10
10	1.6	353	5	29
		473	7	28

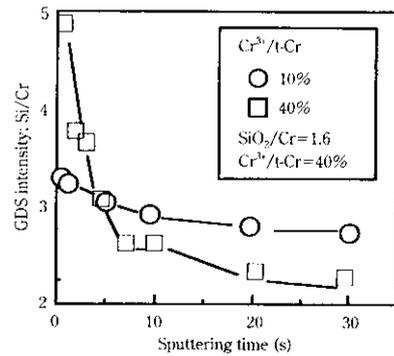


Fig. 6 The depth profile of SiO₂ in chromate layer

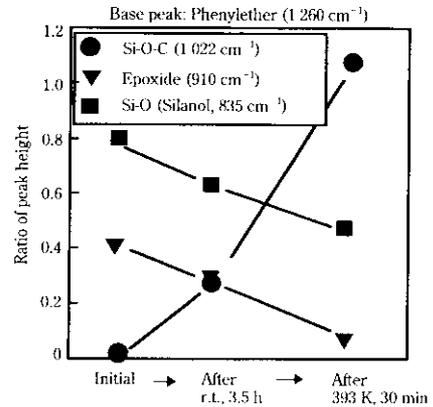


Fig. 7 Formation of Si-O-C bonding estimated from IR measurement

触角は、SiO₂ を添加しないクロメート液の Cr 還元率 40%、乾燥温度 353 K の場合が 2.5° と最も接触角が小さかった。クロメート液へ SiO₂ を添加することにより接触角は約 10° と大きくなった。SiO₂ 添加クロメートにおいても Cr 還元率 40% の方が接触角が小さかった。Fig. 6 にグロー放電発光分析法 (GDS) により SiO₂ のクロメート層での深さ分布を調べた結果を示す。SiO₂ はクロメート層表面に濃化し、クロメート液中の Cr 還元率が高いほど濃化しやすいことがわかった。また、Fig. 7 に SiO₂ 表面に存在するといわれている²⁾ シラノール基 (Si-OH) を持つトリメチルシラノールとフェニルグリンジルエーテルを混合し、室温で放置後、393 K で加熱してして IR ピーク高さの変化を測定した結果を示す。時間とともに、エポキシドのピークが小さくなり、シラノールとエポキシドが反応して Si-O-C 結合が生成したと考えられる新しいピーク (1022 cm⁻¹)⁸⁾ が生成した。これらはモデル物質同士の反応であるが、供試材においても同様の反応が起こっている可能性があると同推される。

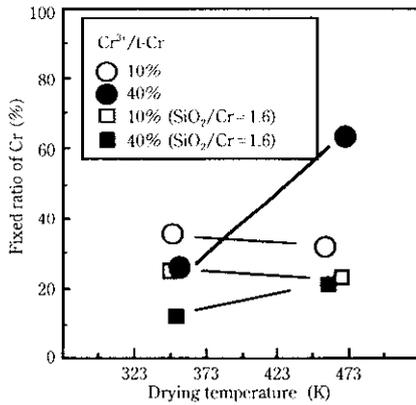


Fig. 8 The effect of drying temperature and Cr³⁺/t-Cr of chromate on fixed ratio

3.4 クロメート層の耐溶解性

Fig. 8 に pH 13 の 3wt% NaCl-NaOH 水溶液中における耐溶解性の指標となる Cr 固定率に及ぼすクロメート液の Cr 還元率、乾燥温度の影響を示す。SiO₂ を添加しないクロメートにおいて、Cr 還元率 40% および乾燥温度 473 K の Cr 固定率は 60% 以上と耐溶解性良好であった。またクロメート液の Cr 還元率によらず、SiO₂ を添加すると Cr 固定率は低くなった。したがって Cr 固定率を増加しても耐陰極剥離性能の向上に効果がないと考えられる。

4 考 察

クロメート中への SiO₂ 添加により耐陰極剥離性能が向上し、プライマー中のエポキシド濃度増加により耐陰極剥離性能が向上した。これらの結果より、クロメート中の SiO₂ とプライマー中のエポキシドが結合している可能性が考えられる。そこで陰極剥離距離と、接着性の指標である接触角またはクロメート層の耐アルカリ溶解性の指標である Cr 固定率との関係を検討した。

接触角と接着性の関係は、2つの層のうち一方が固体、他方が液体である場合、以下の Young の式によって表されることが知られている⁹⁾。

$$W = \gamma(1 + \cos \theta)$$

W: 付着の仕事 θ: 接触角

γ: 液体の表面張力

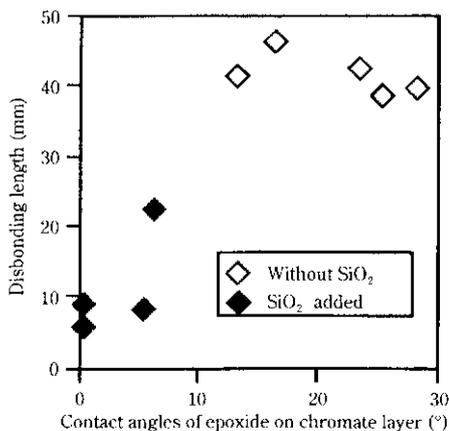


Fig. 9 The effect of contact angles of epoxide on chromate layer on cathodic disbonding resistance

液体の種類と測定温度が同一の場合、γが一定なので、接触角θが小さいほど付着の仕事Wが大きく、接着性が高いといえる。今回用いた液体はプライマー側の官能基のうち1種だけを持つモデル物質であり、これらモデル物質とクロメート層によって示される接触角はプライマー層の官能基とクロメート層中の官能基の相互作用の大きさを示す。Table 1の接触角測定結果において、SiO₂を添加したクロメート層とエポキシドの接触角が著しく小さくなった。また Fig. 7の IR 測定結果より、クロメート中の SiO₂ とプライマー中のエポキシド間に化学反応が起きていると考えられる。SiO₂ 表面にはシラノール基 (Si-OH) が存在するといわれており⁹⁾、シラノール基がクロメート表面に存在し、エポキシドとの反応が起これと考えられる。Fig. 9に陰極剥離距離に及ぼすエポキシドとクロメート層の接触角を整理して示す。Fig. 9よりクロメート層とプライマー中のエポキシドとの接触角が小さいほど耐陰極剥離性能が良好であることが示される。すなわちクロメートへ SiO₂ を添加することにより、プライマー中のエポキシドとの接着が起これ耐陰極剥離性能が向上したと考えられる。

一方、クロメート液の Cr 還元率の影響であるが、Fig. 6に示されるように、SiO₂はクロメート液の Cr 還元率が高い方がクロメート層表面に濃化しやすい。また Table 1よりクロメート液の Cr 還元率が高い方がエポキシドとの接触角が小さい。クロメート液の Cr 還元率が高い場合 SiO₂のクロメート層の表面濃化が起これやすく、エポキシドとの接触角が小さくなると推察される。

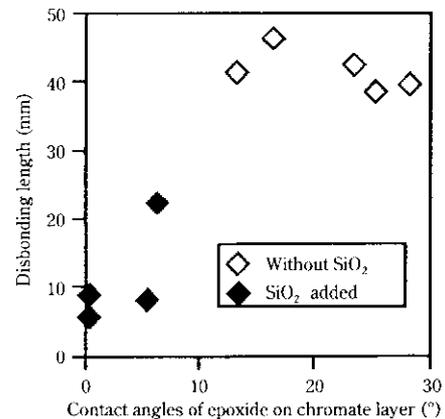


Fig. 10 The effect of contact angles of amine on chromate layer on cathodic disbonding resistance

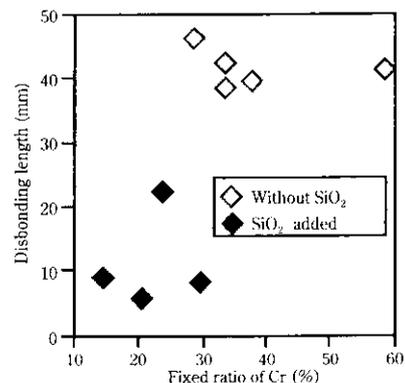


Fig. 11 The effect of fixed ratio of Cr on cathodic disbonding resistance

以上の結果より、クロメート中の SiO_2 とプライマー中のエポキシドの接着が耐陰極剥離性能向上に大きく影響している。

Fig. 10 にプライマー中のアミンとの接触角と耐陰極剥離性能の関係を示す。接触角と剥離距離には明確な相関がみられず、プライマー中のアミンは耐陰極剥離性能に大きく影響していないと考えられる。また Fig. 11 にクロメート層の耐アルカリ溶解性の指標である Cr 固定率と耐陰極剥離性能の関係を示す。Cr 固定率と剥離距離には明確な相関がみられず、耐陰極剥離性能に及ぼす効果が小さいと考えられる。

5 結 言

ポリエチレン被覆鋼管の耐陰極剥離性能改善のためにクロメート層の耐溶解性およびクロメートとエポキシプライマーとの層間接着性と耐陰極剥離性能の関係を検討したところ、以下の様な結果が

得られた。

- (1) クロメートへ SiO_2 を添加すると、耐陰極剥離性能が著しく向上した。
- (2) プライマー中のエポキシド濃度が高いほど耐陰極剥離性能が良好であった。
- (3) クロメート中の SiO_2 はクロメート層とプライマー中のエポキシドとの接触角を小さくする。また SiO_2 は、クロメート表面に濃化する。クロメート液の Cr 還元率が高いほど、濃化が起こりやすい。
- (4) SiO_2 表面に存在すると推定されているシラノールとエポキシドは化学結合が生じていると考えられる。
- (5) 耐陰極剥離性能はクロメート層とプライマー官能基のエポキシドとの接触角測定結果と相関があった。

以上より、クロメート層表面の SiO_2 とプライマー中のエポキシドの結合が、耐陰極剥離性能を決定する主要因である。

参 考 文 献

- 1) H. Leidheiser, Jr. and W. Wang: *J. Coating Tech.*, **77**(1981), 53
- 2) たとえば, ASTM G95-87
- 3) たとえば, 三代沢良明, 小沢一彦: 第 73 回金属表面技術協会講演要旨集, **160**(1986)
- 4) 内田和子, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, **29**(1987), 57
- 5) 須田 新, 荻野隆雄, 田中成夫: 鉄と鋼, **1043**(1991), 77
- 6) 須田 新, 荻野隆雄, 田中成夫, 前田重義: 表面技術, **43**(1992), 3
- 7) 須田 新, 荻野隆雄, 田中成夫, 前田重義: 表面技術, **44**(1993), 77
- 8) R. M. Silverstein, G. C. Bassler 著, 荒木 峻, 益子洋一郎訳: 「有機化合物のスペクトルによる同定」(1973), 107, [東京化学同人]
- 9) 日本化学会編: 「実験化学講座」, 第 18 巻, (1977), 100, [丸善]