

ポリウレタンによる防食技術



山田 欣範 やまだ よしのり
樹脂材料研究所 ウレタン研究グループ

日本では、1955年ごろからの経済成長とともに河川、人工海岸や高速道路の橋脚など、海洋構造物の設置が広域化してきた。臨海、沖合、非常に柔らかい粘土や砂からなる軟弱地盤の土壌といった場所への港湾空港の建設や港湾の整備において、優れた機能を有する建設用鋼材が多く用いられた。建設用鋼材の需要の増大とともに、腐食が問題となり、防食塗料の必要性が高まった。

近年では東日本大震災後の復興として、防波堤の整備が急速に進んでいるが、これら海洋構造物も長期耐久性と共に腐食対策が必要である。そのほか、水道事業体の管路更新率は1年で1%であることから、水道鋼管の耐用年数も100年以上が必要とされている。

本稿ではこれらの要求を満たす、防食性を付与したポリウレタン系塗料の当社技術について説明する。

1. 鋼材の防食

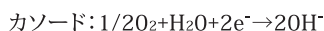
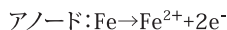
1) 鋼材腐食の原理

海洋構造物に用いられる建設用鋼材が設置される環境は、海洋、河川、土壌などさまざまで、腐食の原因も流速、微生物の影響など多岐にわたる。pHが中性とみなせる環境では、水と酸素が関与し、電気化学的な反応により腐食が進行する。

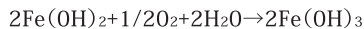
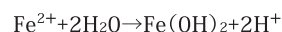
鋼材を海水や淡水に浸すと表面に無数の腐食電池が形成される。腐食電池が起こる要因は金属側に起因するものと、金属と接触する環境の差に起因するものに大別される。金属側の要因は異種金属との接触、表面の不均一性であり、環境要因としてはイオン濃度や酸素濃度の濃淡、通気差、温度差などが知られている。

水中で電解質に接触する鋼材表面の状態や組織、環境など僅かな違いがあり、微視的なアノード(陰極)とカソード(陽極)からなる局部電池、すなわちマイクロセルが形成される。また

アノードとカソードが明確に領域として分離している巨視的電池をマクロセルという。マイクロセル腐食は全面的に緩やかに腐食が進行するのに対し、マクロセル腐食はアノードでの腐食が促進される点が特徴である(式1)。



腐食の反応式まとめ



式1 腐食反応

海洋環境における腐食の状態は、海上大気部、飛沫帯、干満帯、海中部、海底土中部、背面土中部に分類できる。海洋構造物は、これらの環境の全てに暴露されることになる。

最も腐食速度が速い場所は、高潮線より上の部分で、直接海水に浸されることはないが、常時波のしぶきを浴びる部位で酸素濃度が高い飛沫帯である。干満帯から海中部に連続している構造物の場合、干満帯はマクロセルのカソードとして作用し、海中部がアノードとして作用するため、海中部の方が腐食速度が速くなる。

2) 防食方法

前述のマクロセル腐食を防ぐためには、次の方法が挙げられる。

① 鋼材の電気防食

一般的に電気防食では、鉄より標準電極電位が低いアルミニウム合金などを接続した流電陽極方式が多用されている。

この方法により、強制的に鋼材の電位を高くし、溶解速



度をゼロにすることができる。電気防食の効果は主に、マクロセルのアノードとして腐食が進行する海中部に対して発揮されるものであり、干満帯では効果は薄いとされている。

②電解質との接触を防ぐ

被覆材としてはポリエチレンやポリウレタンなどが使用されており、電解質と鋼材の接触を防ぎ、防食保護膜として主に干満帯、海中部に被覆される。一般的には前述の電気防食と併用して、より防食性能を高める工法が採用されている。

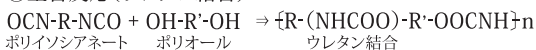
一般的に補修以外では現地での施工はなく、工場内で加工するため品質の安定やコストの面でも優れている。

2. 二液反応型のポリウレタン系機能性塗料への展開

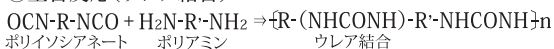
ポリウレタンは、活性水素含有化合物からなるポリオールとイソシアネート基を含有するポリイソシアネート化合物を主成分とした高分子重付加化合物である(式2)。

ポリウレタンの主な反応

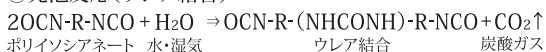
①重合反応(ウレタン結合)



②重合反応(ウレア結合)



③発泡反応(ウレア結合)



式2 重付加反応例

一般的に二液反応型ポリウレタン系機能性塗料とは、前述の重合反応により、目的に応じて種々有用な機能を持たせたポリウレタンエラストマーである。当社では特にスプレー工法を用いた機能性塗料の開発を1980年頃から進めている。

スプレー工法とは、高圧ポンプを用いてガン先のスタ

ティックミキサー内へ輸送し、この中で瞬間的に混合かく拌した二液の成分をエア圧力によりスプレー噴射して、数十秒～数分で硬化させるものである。これは小規模な面積への施工にはロスが大きくなり、また専用の設備が必要となるなどのデメリットがある。一方、大きなメリットとしては、大規模な面積に効率的な施工ができる点である。

当社のスプレー塗料の一つとして、超厚膜型ポリウレタン被覆材がある。当該塗料は主に海岸に設置される鋼材の表面にポリウレタンによる保護膜を作り、海水による腐食を防ぐ機能を持った機能性厚膜塗料である。一般的に亜鉛末を高濃度に配合したジンクリッチペイントなどの塗装の厚さは50～70μm程度で耐用年数は5～10年であるが、当社製品は2～3mmと膜厚が厚く、耐衝撃性、耐摩耗性、耐候性に優れ、長期耐久性を有するため、30～50年間塗り替えなどメンテナンスが不要である。一方、当社では水道鋼管用外面ポリウレタン被覆材もラインアップしており、土壌埋設や屋外暴露による劣化からの保護に優れた性能を保持している。

3. ポリウレタン被覆材料

従来、防食塗料としてはエポキシやアスファルトが主流であったが、低温硬化性に乏しい点や臭気、生産効率などの課題があった。ポリエチレンによる被覆が一般的であるが、鋼材の形状により被覆が困難な場合にポリウレタンが使用されている。なお当社のポリウレタン被覆材は無溶剤で構成されており、周囲環境や作業環境に配慮した製品設計としている。

ポリウレタン被覆はプライマー(下塗り)、メインコート(上塗り)の2層から構成される。プライマーの主な役割は鋼材とメインコートとの接着性を改善することであり、メインコートの役割は鋼材の保護である(表1)。

表1 メインコート塗膜の物性例

試験項目	試験規格	単位	試験値	備考
比重	JISK6911	—	1.17	at23°C
硬さ (HDD)	JISK7215	—	70	at23°C
引張強さ	JISK7161	MPa	15	at23°C
引張破壊歪み	JISK7161	%	80	at23°C
体積固有抵抗	JISK6911	$\Omega \cdot \text{cm}$	2×10^{15}	at23°C
吸水率	JISK7209	%	0.25	at23°C × 24hrs.
色	目視	—	黒色	—

※数値は代表値

4. 長期耐久性に向けて

近年の日本の海洋構造物には長期耐久性が求められており、ポリウレタン塗膜にはさまざまな使用環境で鋼材を腐食から守る機能が必要である。例えば、塗膜物性として電気絶縁性や低い吸水性、耐候性、耐熱性などが求められる。

これらの性能を向上させ、構造物としての耐久性を高めることで社会基盤を守れるものと考えらる。

1) 塗料の体積固有抵抗と吸水率の評価

電気絶縁性においては、塗膜の体積固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上あれば塗膜下の鋼材の腐食は、ほとんど生じないといわれている。当試験はJIS K 6911に規定される方法に準拠して測定を行った。

吸水率は浸漬後の試験体の表面の水分を拭き取り、試験材の重量を計測し、以下の式から吸水率を求めた(図1)。

$$\text{吸水率}(\%) = (\text{塩水浸漬後重量} - \text{浸漬前重量}) / \text{浸漬前重量} \times 100$$
 この結果から、吸水率が3%塩水に浸漬180日後に飽和に達しているが、塗膜は高い絶縁性を維持していることがわかる。

2) 耐候性試験

一般的に耐候性とは、材料を屋外条件で暴露した場合の耐久性のことであり、大気中の酸素による酸化劣化や紫外線による劣化に対する耐久性が重要となる。

サンシャインウェザオメーターでの耐候性試験では、被覆材表面のチョーキング(白亜化)や塗膜物性(引張物性)の変化により劣化の状態を把握可能である。

またサンシャインウェザオメーターによる処理は200~300時間が1年間に相当する。次に6,000時間すなわち約25年相当の処理を施した場合の塗膜物性を示す(図2)。

膜厚減少量は使用環境により異なるが、次に代表値を示す。結果として、膜厚2.5mmの塗膜が約10年間で0.1mm減少していることを示しており、2.5mm消費するには250年かかる計算になる(図3)。

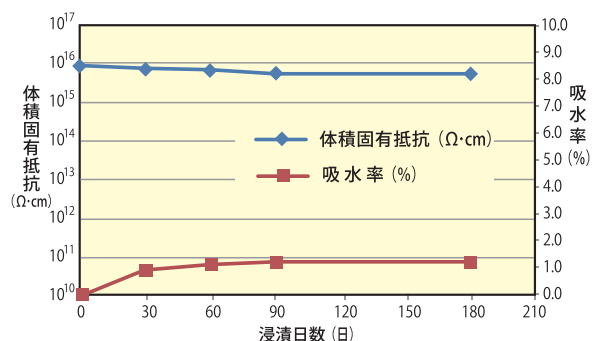


図1 50°C 3%塩水浸漬の影響

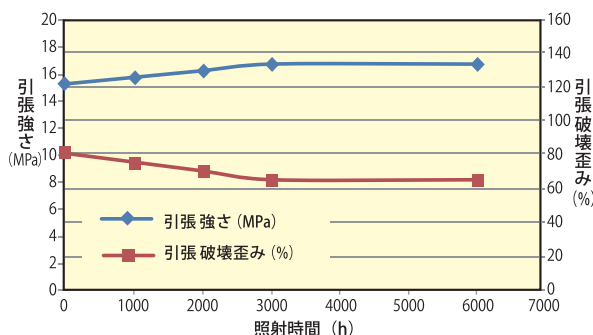


図2 サンシャインウェザオメーターによる塗膜物性への影響

3) 熱処理による寿命推定試験

一般的には、各温度において熱処理した塗膜の最大引張強さに至った時間を求め、塗膜の耐久年数を推定した。試験の最高温度はウレタン結合が分解し始める180～190℃付近の温度に設定した。

上記の試験結果を基に、アレニウスプロットによる塗膜の耐久年数を推定すると次のようになる(図4)。常温近傍では測定に非常に長い時間を要するので、高温で測定し、低温側を予測している。

この結果から、当社の塗膜は非常に高い耐久性を有することがわかる。

実使用温度40℃付近では評価に100年以上かかるため、推定した数値を大凡の耐久年数としている。以前の知見から、実際には直線ではなく、なだらかな曲線となり、低温での耐久年数は伸びる傾向にある。実際の使用環境では湿度の影響や、降雨、前述の光劣化などの要因も勘案しなければならない。

4) 水道鋼管用外面ポリウレタン被覆材の寿命推定試験

水道鋼管用外面ポリウレタン被覆材においても、超厚膜型ポリウレタン被覆材と同様に熱処理後の引張強さの変化を確認した。

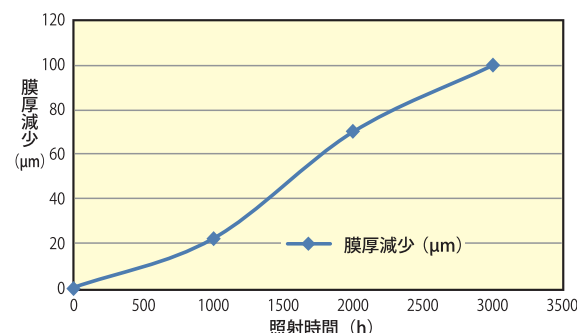


図3 サンシャインウエザオメーターによる耐候性試験後の膜厚変化

左記の試験結果を基に、アレニウスプロットによる塗膜の耐久年数を推定すると図4のようになる。

この結果からは、90℃の環境下で耐久年数が約300年であると推定できる。

5. おわりに

防食性を付与した塗料は、ロシアの原油およびガスパイプラインや東南アジアを初めとする発展途上国での港湾整備やインフラ整備など、海外に多くの需要が存在する。これまでの知見を基に、各国のニーズにあった開発を行う。

また本製品の高い耐久性、耐候性などの特長を生かして、太陽光発電の長期耐久性を要する部分や、高い電気絶縁性を要する封止材など新たな分野への展開を考えている。

参考文献

- 1) 防食ハンドブック 平成10年3月編集 鋼管杭協会 防食委員会
- 2) 港湾鋼構造物 防食マニュアル 昭和61年3月
発行所 財団法人 沿岸開発技術研究センター

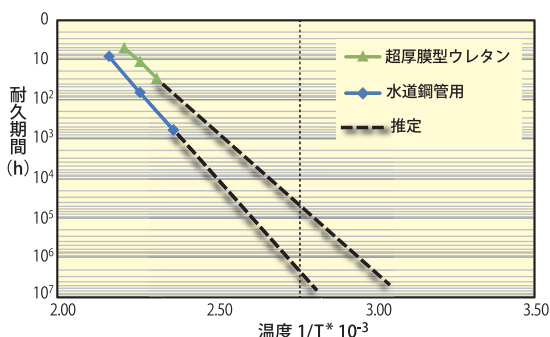


図4 アレニウスプロットによる塗膜の寿命推定