

向原文典^{*2} 小菅 詔雄^{*3} 栗栖 孝雄^{*4} 中井 揚一^{*5} 美浦 一彦^{*6}

Improvement in Anti-Corrosive Properties of Fusion-Bonded Epoxy-Coated Pipes by Double Layer Coating

Fuminori Mukaihara, Norio Kosuge, Takao Kurisu, Yoichi Nakai, Kazuhiko Miura

要旨

二層コート方式による新しいエポキシ粉体塗装大径鋼管を開発した。鋼管下地処理としてはクロメート処理を行い、エポキシ塗料には、吸水率の少ないフェノール系エポキシ硬化剤、ゴム変性エポキシ樹脂、および防錆顔料を採用した。下塗り塗膜に密着性と防食性、上塗り塗膜に耐衝撃性、曲げ性等の機械的性能を持たせることにより、従来の一層塗膜では満足しきれなかった防食性と機械的性能を同時に満足できるすぐれた特性が得られた。これにより寒冷地から熱帯地にかけての広い範囲にわたってのエポキシ塗装鋼管の使用が可能となった。

本報告では、耐衝撃性、耐温水性、耐陰極剥離性、耐針入度性について、塗装材料、塗装条件の面から報告した。

Synopsis:

A new double-layer fusion bonded epoxy powder coating on large diameter pipe has been developed. The new coating system consists of chromate treatment as chemical treatment of the blasted surface of steel, a double-layer coating which contains bisphenol A type epoxy resin and phenol derivatives as a hardener, which has low water absorption, and rubber-modified epoxy resin and anticorrosive pigments. The lower coating layer has good adhesion and anticorrosion properties, i.e., hot water resistance, and cathodic peeling resistance. The upper coating layer has good mechanical properties, i.e., impact resistance, bendability and penetration. As a result, the new coated pipe has both good anticorrosive and mechanical properties, which no conventional one-layer coated pipe can have. This paper discusses impact resistance, hot water resistance, cathodic peeling resistance and penetration resistance of the new coating.

1 はじめに

原油、天然ガス、水などの輸送手段としてのパイプラインは、数十年にわたって使用されるので、長期耐久性が要求され、その防食法は極めて重要な技術となる。パイプラインの外防食法としては、外面被覆と電気防食の併用が特に効果的であり最も一般的に使用されており、その使用環境もソ連などの寒冷地から中近東などの熱帯地にわたる広範な温度範囲である。その際パイプラインに使用される塗装鋼管は、①耐衝撃性、②耐曲げ性、③電気絶縁抵抗が大きいこと、④耐針入度性、⑤耐陰極剥離性が要求される。

防食被覆鋼管のなかで粉体エポキシ塗装鋼管は、従来から使用されているポリエチレン被覆や瀝青質系被覆と比較して、特に高温作業に伴う高温特性や土壌応力に対する抵抗性などの特性がすぐれており、米国を中心に開発されて近年需要増大の傾向を示している。上記①～⑤の特性要求にもとづいて、当社は従来の一層塗装によるエポキシ塗装鋼管の欠点であった耐衝撃性、耐曲げ性、耐陰極剥離性の特性を改善した二層塗装方式によるエポキシ粉体塗装鋼管の製造設備を、1983年4月に千葉製鉄所大径管工場内に設置し、その製造技術を確認した^{1,2)}。

本報では、エポキシ粉体塗装鋼管の特に重要な特性である耐衝撃性、耐温水性、耐陰極剥離性、耐針入度性について二層塗装方式による改善効果を述べる。

2 二層エポキシ粉体塗装

当社の二層エポキシ粉体塗装鋼管の被覆方法を Fig. 1 に示す。まず鋼管をブラスト処理し、クロメート処理を行い、鋼管を予熱した後、下塗り塗料、続いて上塗り塗料をそれぞれ静電粉体塗装し、後加熱で十分に塗料を硬化後、水冷を行って製造する。下塗り塗料は密着性と防食性を持たせ、上塗り塗料は耐衝撃性と耐曲げ性の機能を持たせた。Table 1 に組成および機能をまとめた。

塗装は下塗りが溶融して連続膜を形成してからゲル化するまでの間に上塗りを行うもので、膜厚比 1:2 で標準膜厚 350~400 μm の粉体塗装が施される。塗膜は Fig. 2 に示すような二層構造をして

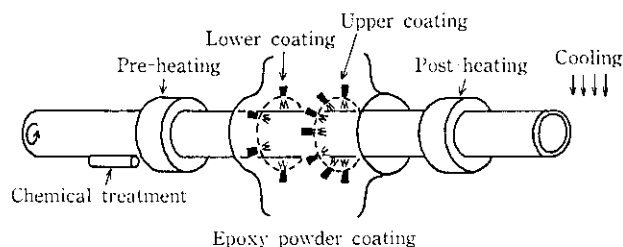


Fig. 1 Manufacturing process of newly developed 2-layer-coating

*1 昭和60年2月12日原稿受付

*2 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員(掛長)

*3 技術研究所化学研究センター主任研究員(課長補)・工博

*4 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員(課長)・理博

*5 技術研究所第3研究部腐食防食研究室室長(課長)

*6 千葉製鉄所熱間圧延部造管課課長

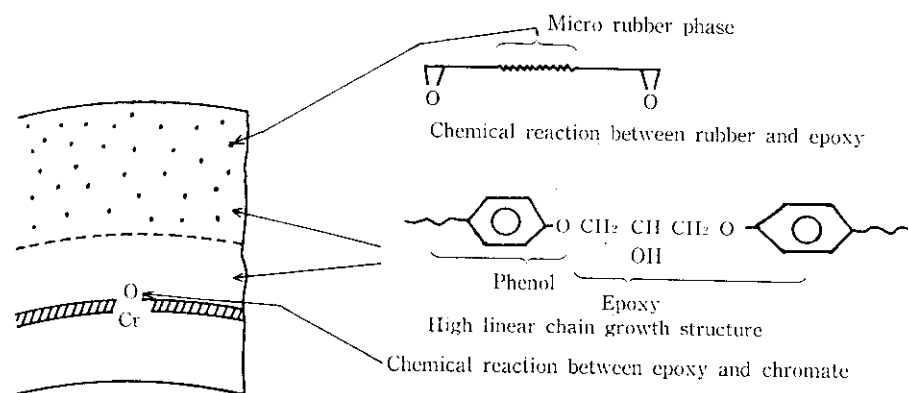


Fig. 2 Structure of 2-layer coating

Table 1 Constitution of newly developed coating

	Role of layer	Constitution
Inner layer	• Anticorrosion • Adhesion	• Epoxy (Bisphenol A type with high linear chain) • Hardener (Phenol derivatives) • Accelerator of reaction • Pigments
Outer layer	• Impact resistance • Bend resistance	• Inner layer's constitution plus rubber modified epoxy resin

おり、両相の界面では硬化系が同種であるので化学反応による強固な結合が形成されており、塗膜の架橋密度が低く、分子が連鎖成長し耐衝撃性が優れている。

3 粉体塗装鋼管の品質特性

3.1 耐衝撃性の改善

塗装鋼管の耐衝撃性は、塗装鋼管の運搬および土中の埋設時に、塗膜の損傷に対する抵抗性を示す重要な特性である。塗装鋼管の耐衝撃性の評価方法は、重錘落下型試験機を用いる ASTM G 14-72 の方法がよく用いられる。この方法は、一定径のタップに落重で衝撃力を加えて、塗装鋼管の塗膜面を打撃し衝撃エネルギーを求める。

衝撃試験時に塗装板表面に加わる応力は、Zorll³⁾によると、Fig. 3 に示す圧縮応力とせん断応力がある。一般にエポキシ樹脂のような硬い塗膜では、衝撃試験において塗膜が圧縮力で破壊されるよりも、せん断力による塗膜剥離がクラックの主原因と考えられている。したがって塗装鋼管の塗膜の耐衝撃性を改善する方法として、塗膜の剥離を防ぐために、塗膜と鋼面間の密着力を向上させることを重要視した。

さらに塗膜自体の衝撃性を以下に述べる手段で改善した。従来のエポキシ樹脂分子構造中に芳香族環を有するビスフェノール型よりも柔軟性を示すポリグリコール型のような脂肪族エポキシ化合物をビスフェノール型エポキシに配合し、硬化剤を用いて共重合させる手段⁴⁾があるが、この方法は塗膜の硬度やガラス転移温度を低下させる。そこで我々は、耐衝撃性樹脂として一般に使用されている ABS 樹脂のように、エポキシ樹脂のマトリックス中へゴム成分を

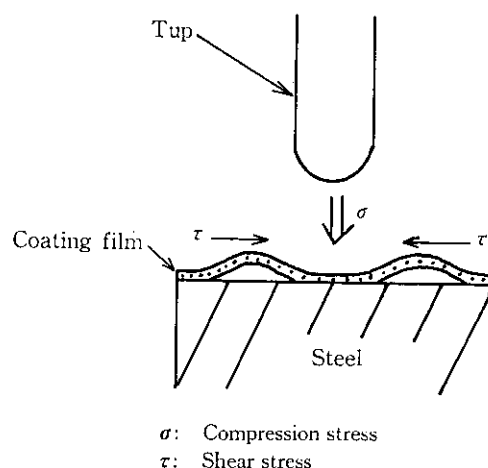
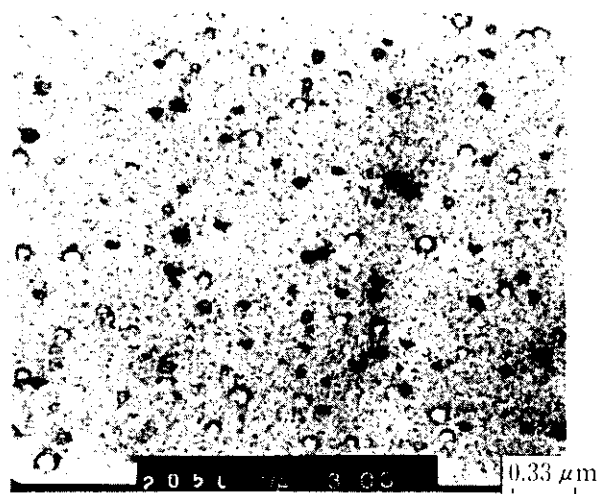


Fig. 3 Situation of stresses on epoxy coating in impact test

Photo 1 Rubber modified epoxy coating (Original magnification: $\times 30\,000$)

分散させた塗料を採用した。この場合、分散相となるゴム成分が連続相となるエポキシ樹脂との界面において良好な接着性を保持することが、耐衝撃性を改善するのに必要な条件⁵⁾となる。そこでゴム成分として官能基を含むものを選び、エポキシ樹脂中の水酸基、エポキシ基と反応させ分散相と連続相の接着性を向上させた。

Table 2 Tensile properties* of epoxy coating

	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break (%)	Fracture energy (kg·cm/cm ²)
Rubber modified epoxy coating (outer layer)	660	8.9	52
Epoxy coating (inner layer)	698	7.5	35

*Pull speed: 5 mm/min

*Test temperature: 20°C

Table 3 Impact resistance and adhesion strength of newly developed coating

	Impact strength (kg·m)	Adhesion strength (kg/cm ²)
Outer layer	0.40	252
Inner layer	0.35	328
Double layer coating	1.30	320

ゴム成分の分散状態は、顔料を含まない樹脂と硬化剤のみで熱硬化させた塗膜を、ミクロトームで切断し、四酸化オスミウム処理後、透過型電子顕微鏡で観察した。倍率は3万倍である。その結果、Photo 1 に示すように黒色のゴム成分がエポキシ樹脂マトリックス中に均一に分散していた。このゴム分散型エポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を作製し、引張強度試験を行い応力-ひずみ曲線の面積より求めた破壊エネルギーを Table 2 に示す。破壊エネルギーは、ゴムを分散していないものよりも大きく、したがってゴム分散型塗膜の衝撃強度と粘り強さが改善されていると考えられる。しかしながらゴム分散型のエポキシ塗料のみを塗装しても、Table 3 に示すように耐衝撃性は従来の一層塗膜と同程度であり、必ずしも向上していない。これは、ゴム成分の添加によって塗膜と鋼面間の接着性が低下するためと考えられる。この対策としてゴム成分を含まないエポキシ塗料を下塗りし接着性を向上させた。

Fig. 4 は、二層粉体塗料の耐衝撃性に対する塗装温度の影響を示した結果である。横軸の予熱温度は塗装直前の鋼板表面の温度を示し、後加熱は 200°C で 10 分間保持した。塗装温度の最適値は、

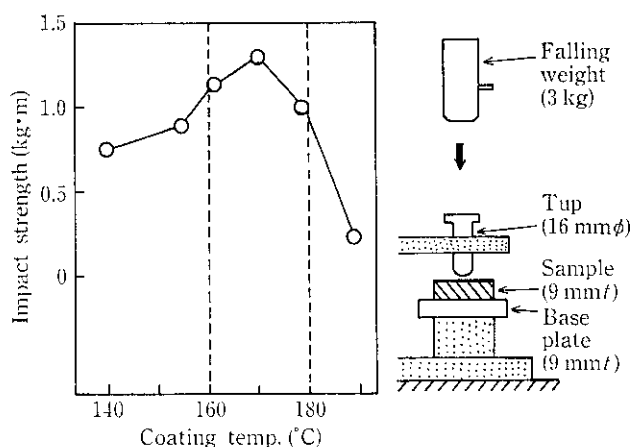


Fig. 4 Effect of coating temperature on impact strength of epoxy coating

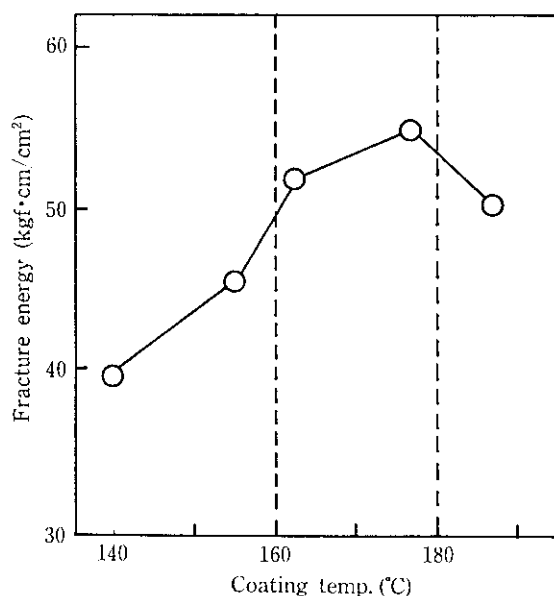
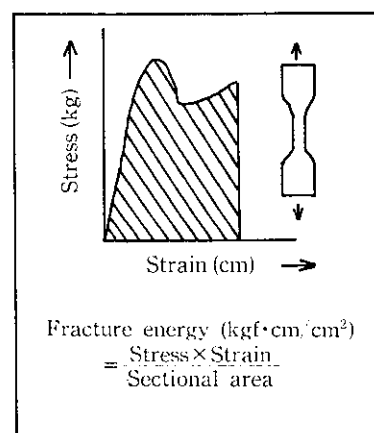


Fig. 5 Effect of coating temperature on fracture energy of epoxy coating

塗料の硬化反応性に依存するために塗料の種類によって異なるが、二層粉体塗料では 160~180°C の間で最も耐衝撃性がよくなる。塗装温度が 160°C 以下では塗膜の硬化が十分でないために強靱性が発揮されていないと推定される。このことは、Fig. 5 に示すように塗膜自身の破壊エネルギーが塗装温度の低いもののほど減少していることからわかる。また塗装温度が 180°C 以上では塗膜の破壊エネルギーは減少し、塗膜と鋼面間の接着強度も Fig. 6 に示すように低下している。これは 180°C 以上では、塗膜中の空胞が多くなっているためと考えられる。すなわち塗装温度が高くなると塗料が短時間で固化するために塗装時に巻きこんだ気泡がぬけ出しきれないことに起因すると推定される。

以上のようにゴム相を含むエポキシ塗膜の耐衝撃性がすぐれているのは、Fig. 7 に示すようにエポキシ塗膜中のミクロ分散状態のゴム相 (約 0.1 μm) が、塗膜に加えられた衝撃を吸収し、クラックの伝播を阻止しているためと推定される⁶⁾。

なお耐衝撃性に関して、塗装温度以外にも下塗り塗膜と上塗り塗膜の膜厚比、ブラスト後の表面状態が影響するが、Fig. 8 に示すように低温で塗装し高温で焼きつける塗装加熱方式を採用し、Fig. 9 に示すように従来の一層エポキシ塗膜よりも 2~3 倍程度高い衝撃強度を示すエポキシ塗膜を開発できた。

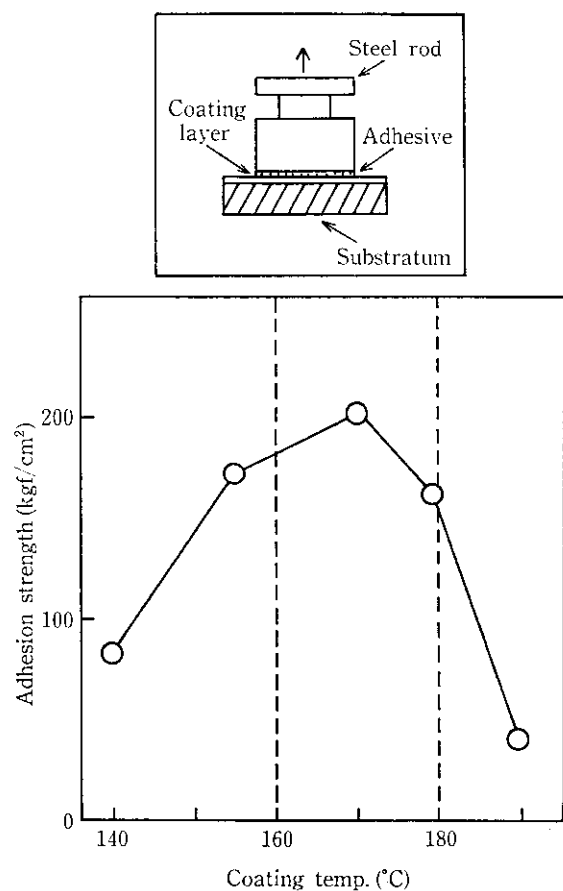


Fig. 6 Effect of coating temperature on adhesion strength of epoxy coating

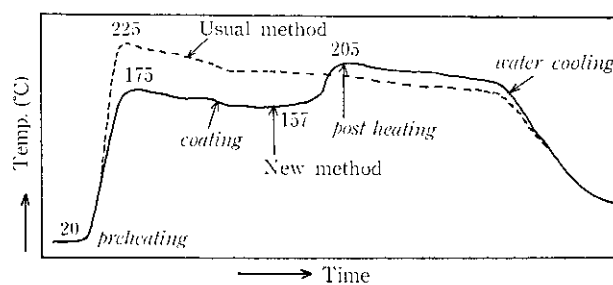


Fig. 8 Typical heat cycle in coating

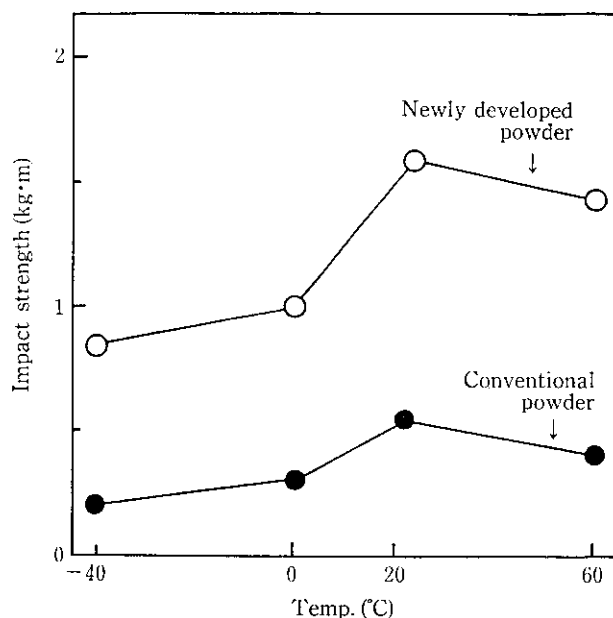


Fig. 9 Impact resistance of developed coating

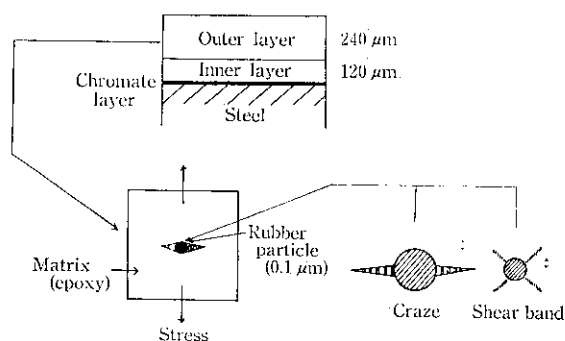


Fig. 7 Mechanism for improvement of impact resistance of rubber modified epoxy coating

3.2 塗装鋼管の防食性

塗装物の防食性を判断するひとつの指標として、塗膜の電気抵抗がある。電気抵抗が高く、経時的に低下の少ない塗膜は耐水性がすぐれており、パイプラインにおける電気防食併用の際にも、防食電流密度が少なく経済的である。エポキシ樹脂塗膜の電気抵抗は塗膜の吸水率に依存する。この吸水率は硬化エポキシ樹脂を構成する硬化剤の成分に依存する。Fig. 10 に示すように脂肪族アミンや芳香族アミンのようなアミン硬化剤は酸無水物硬化剤に比べて吸水量が多くなる。これは硬化物の構造から明らかなように、分子中に親水性の OH 基や未反応の NH 基が多く残存するためである⁷⁾と考えられる。したがって硬化剤としては、最もよく使用されているジシ

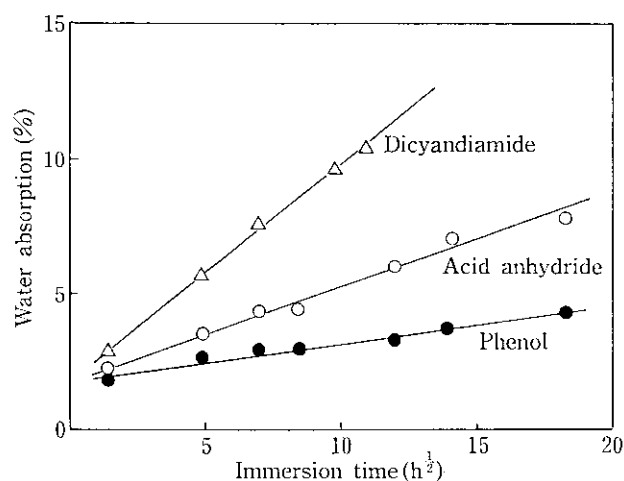


Fig. 10 Time dependence of water absorption of epoxy coating (80°C, 3% NaCl solution)

アンジアミド系よりも硬化反応の速いフェノール系硬化剤を採用し、吸水率を低くおさえることで防食性を改善することができた。

3.2.1 塗装鋼管の電気特性におよぼす高温水の影響

塗装鋼管の防食性を短時間で判断するために、高温の塩水にサンプルを浸漬し、定期的に取り出し電気特性を測定した。

試験に用いたサンプルは、二層塗装系（記号 A）とジシアジアン

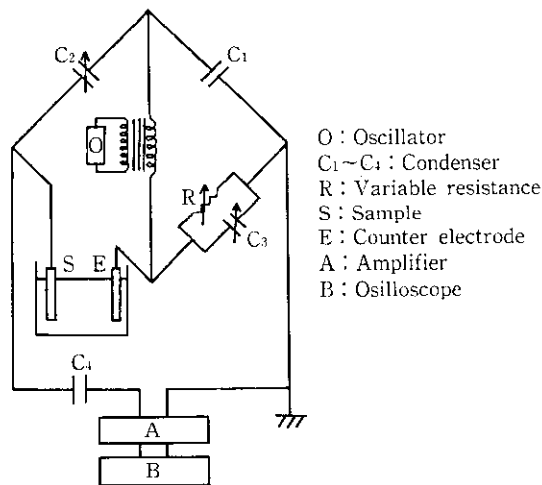


Fig. 11 Schematic diagram of AC impedance meter

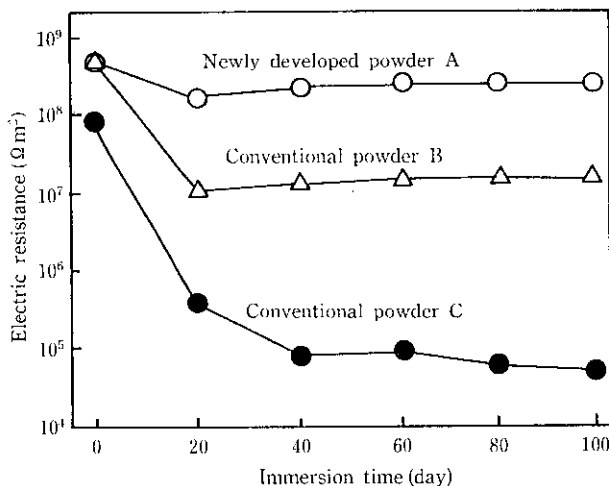


Fig. 12 Relation between electrical insulation resistance and immersion time (3% NaCl solution at 80°C)

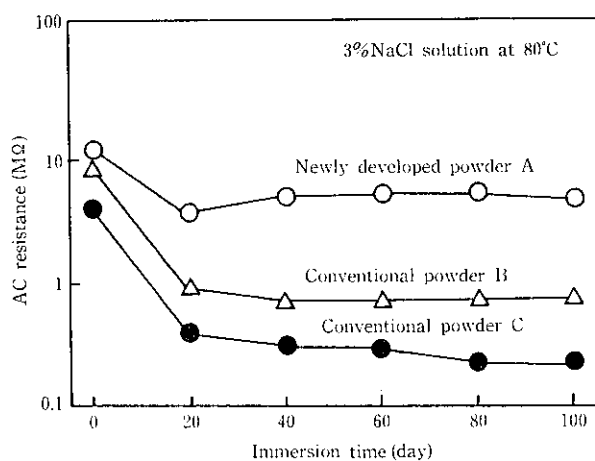


Fig. 13 Relation between AC resistance and immersion time (1 kHz)

ミド系硬化剤を用いた通常の一層塗装系 (記号 B, C) である。これらの塗料を 20 インチ鋼管に、塗装膜厚平均 360 μm で塗装し、その後 150×150 mm に切り出し試験片とした。なおサンプル A に

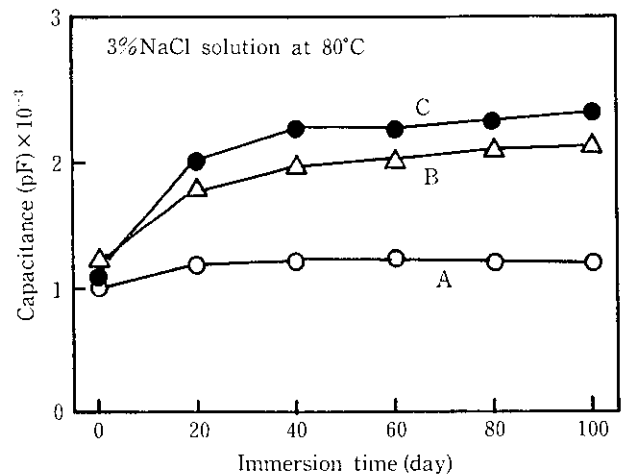


Fig. 14 Relation between capacitance and immersion time (1 kHz)

ついては、化成処理を実施しているが、他のものは実施していない。試験片の塗膜面側にプラスチックセルをとりつけてから、3% 食塩水をみだし、ふたをしてから、80°C の恒温槽に入れる。その後、定期的に取り出し、室温までに冷却してから塗膜の絶縁抵抗および交流インピーダンス (交流抵抗と静電容量) を測定した。絶縁抵抗の測定は DIN 30671 に準拠し、インピーダンス測定は三田無線研究所製 CR BRIDGE U-1MS 型試験機を用い交流によって行った。交流法による測定回路を Fig. 11 に示す。直流法による絶縁抵抗と交流法による抵抗の 80°C 塩水中における経時変化を、Fig. 12 と Fig. 13 に示す。両抵抗値の浸漬経時変化は、サンプル A, B, C ともほぼ同じような傾向を示し、ジシアジアミド系硬化剤を用いた塗装鋼管 (B, C) は、フェノール系硬化剤 (A) のものより抵抗が急激に低下する。これに対し、静電容量は Fig. 14 に示すように浸漬時間が長くなると増加するが、やがて平衡に達する傾向にある。これは塗膜の吸水に起因し、浸漬前後の容量値から塗膜の吸水率が計算できる⁸⁾。すなわち、塗膜内の水分の vol% を X_v とすると、 X_v は (1) 式のように表現される。

$$X_v = 100 \log(C_m/C_{m0}) / \log 80 \quad (1)$$

ここで C_m : 時間 t 後の静電容量の値

C_{m0} : 静電容量の初期値

上記 3 種類の塗膜を含めた組成の異なる 6 種類のエポキシ粉体塗料を塗装した鋼管から切り取ったサンプルについて、80°C の塩水中に 100 日浸漬後の絶縁抵抗と (1) 式によって静電容量から計算した塗膜の吸水率との関係を Fig. 15 に示す。この場合サンプル C を除けば、塗膜の絶縁抵抗と吸水率の間には比例関係が成立し、例えば 100 日浸漬後の塗膜の絶縁抵抗値を $10^5 \Omega m^2$ 以上有する塗膜にするためには吸水率を 8% 以下におさえなければならない。ここでサンプル C が直線性から大きくはずれている理由として、塗膜中に吸水した水分の他に、塗膜を透過した水が鋼面上に集積していることが考えられる。これは、Fig. 16 および Fig. 17 の交流抵抗と静電容量の周波数依存性からサンプル C では、交流抵抗の周波数による変化が少ないことと、静電容量の低周波数領域での増加からも裏づけられる⁸⁾。さらに Fig. 18 に示すように、80°C 塩水浸漬による塗膜密着力の経時変化で、サンプル C の密着強度の保持率が低いことから支持される。

これらの結果を総合すると、高温水中における塗装鋼管の耐久性は、まず、硬化した塗膜の吸水率を低くすることが重要であり、さ

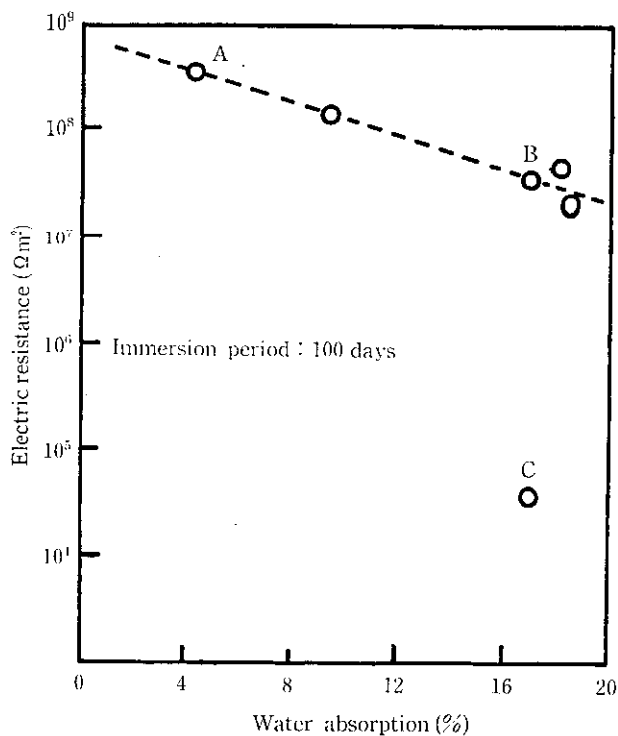


Fig. 15 Relation between water absorption and electric resistance

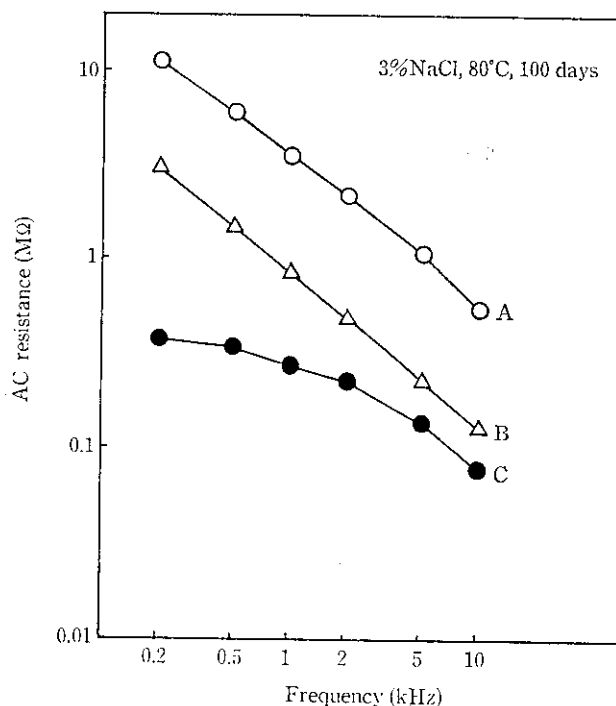


Fig. 16 Change of AC resistance as a function of frequency for coated pipes after exposure to saline water

らに塗膜と鋼面間の密着力の耐久性を向上させるために化成処理皮膜の存在が必要であると考えられる。

3.2.2 耐陰極剥離性の改良

電気防食下では塗膜が損傷し、鋼面が露出した場合、損傷部周囲の塗膜が剥離する現象を陰極剥離性と言う。この陰極剥離が生じると防食に必要な電流量が増加するために、なるべく剥離の少ない塗膜が必要とされている。この陰極剥離性は鋼面と塗膜面との間の密着

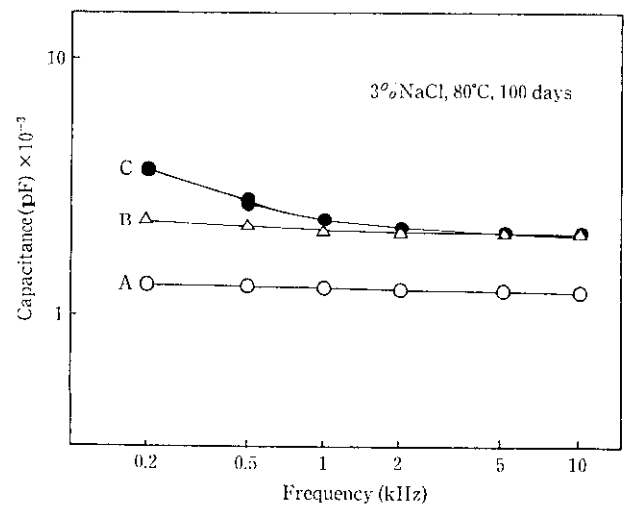


Fig. 17 Change of capacitance as a function of frequency for coated pipes after exposure to saline water

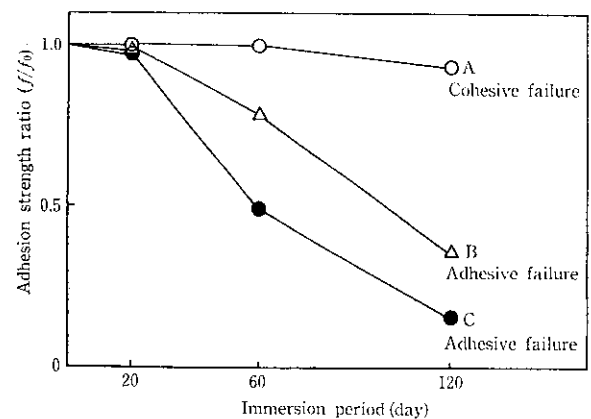


Fig. 18 Change of adhesion strength of epoxy coating (80°C, 3%NaCl)

力の耐久性に依存している⁹⁾。

フェノール系硬化剤を用い、上塗り塗膜にゴムを分散させた二層塗膜の耐陰極剥離性は、ジシアンジアミド系硬化剤を用いた塗装物よりも劣ることから、耐陰極剥離性向上のために各種の下地処理剤について検討を行った。この結果、ブラスト後の鋼管表面に簡単に化成処理ができ、かつ処理皮膜が粉体塗装前の加熱温度で劣化しないもののうち極めて性能のすぐれていたクロメート処理を選択した。この処理剤の鋼管表面に対する付着量は Fig. 19 に示すように、耐陰極剥離性に影響し、クロム量として 0.1~0.3 g/m² で良好な結果を示しているため、クロム量としてこの範囲内に入るように塗布した。この結果 Fig. 20 に示すように二層塗装方式の塗料を塗装した鋼管 (A) は、クロメート処理を実施しないものより耐陰極剥離性が向上し、従来陰極剥離性がすぐれているといわれたジシアンジアミド系硬化剤を用いた一層粉体塗料 (B, C) よりも優れている。一般に陰極剥離は、Fig. 21 に示すように、鋼面上のカソード反応により生じた水酸イオンを含む高アルカリ水によって塗膜が剥離すると考えられている¹⁰⁾。このメカニズムから考えると従来のエポキシ塗料のみを使用した塗装鋼管では、鋼面と塗膜との間の結合は、水素結合やファンデア・ワールス結合であり、これらの結合は高アルカリ水によって結合破壊される。一方、下地処理としてクロメート処理を施した場合、このクロメートとエポキシ塗料との間に

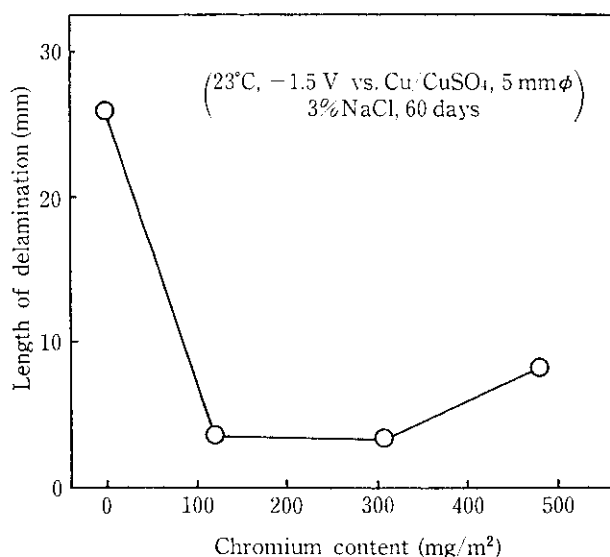


Fig. 19 Relation between chrome content and cathodic peeling resistance of epoxy coating

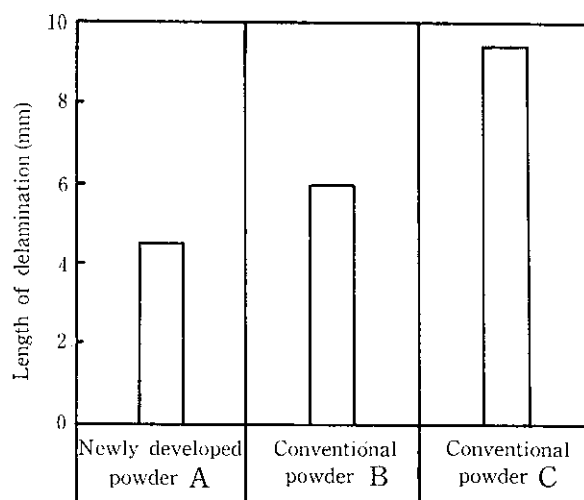


Fig. 20 Cathodic disbonding test result (23°C, -1.5 V vs. Cu/CuSO₄, 5 mmφ, 3% NaCl, 60 days)

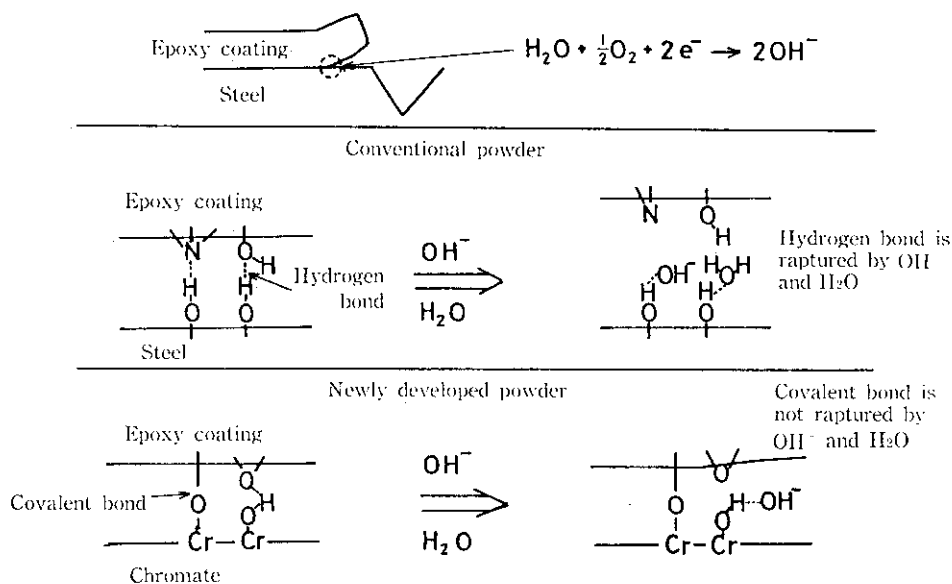


Fig. 21 Mechanism of cathodic peeling

共有結合が形成されるために、高アルカリ水によって結合破壊を受けにくくなり、耐陰極剥離性が向上するものと考えられる。

3.3 塗装鋼管の耐針入度性

塗装鋼管は、埋設した後、土壌応力によって塗膜に接した砂れきなどから損傷を受ける。このような特性の評価法として DIN 30671 法の針入度測定がある。塗装鋼管の表面温度と針入度の関係は、Fig. 22 に示すように、60°C、1000 時間では従来からあるジシアニド硬化剤を用いた一層塗膜とフェノール系硬化剤を用いた二層塗膜とでは、針入量に差異がない。しかし温度の上昇とともに両者の差は大きくなり、従来型の塗膜では 138°C、1000 時間では針入量が 0.037 mm にも達する。さらに 98°C での針入度の経時変化を測定した結果が Fig. 23 で、針入量と測定時間の対数プロットは直線性を示した。98°C での長時間での針入量を推定すると、98°C の 10 万時間（約 11 年）で二層塗装塗膜は 0.018 mm、従来型塗膜で 0.031 mm となり二層塗膜の方がすぐれている。これは、本

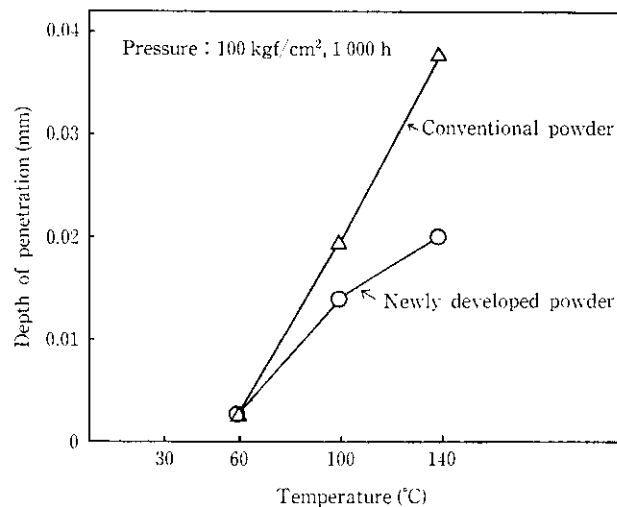


Fig. 22 Relation between depth of penetration and temperature for coated pipe

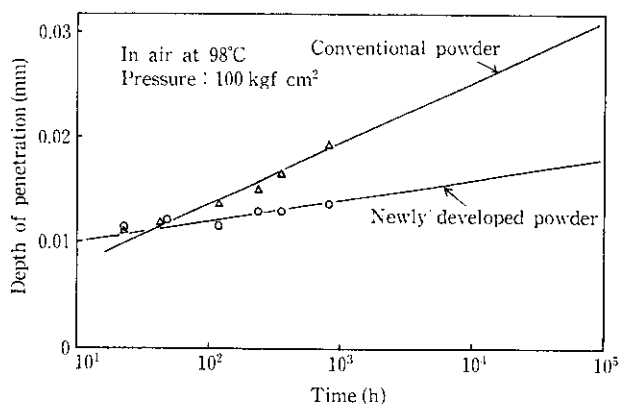


Fig. 23 Time dependence of depth of penetration for coated pipe

開発品のエポキシ塗膜中のゴム状物質が圧縮応力に対して緩和作用をなしているために耐針入度性がすぐれているものと推定される。

4 まとめ

以上当社の二層塗装方式によるエポキシ粉体塗装鋼管の防食性の改善について説明してきたが、下地処理としてクロメート処理、エポキシ塗料硬化剤としてフェノール系、ゴム変性エポキシ樹脂という新しい材料を採用し、下塗り塗膜に防食性、密着性、上塗り塗膜に耐衝撃性等の機械的特性を持たすことにより、従来の一層エポキシ塗装鋼管では満足しきれなかった防食性と機械的特性の両方を具備することが可能となった。したがって本エポキシ塗装鋼管は、ソ連などの寒冷地から中近東などの熱帯地にかけての広い温度範囲で使用可能となった。

最後に本開発の遂行に対し多大な協力をいただいた関西ペイント株式会社ならびに関係者各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 美浦一彦, 小西博典, 田中貞治, 小原昭彦, 小菅詔雄: 「大径鋼管エポキシ粉体塗装設備とその品質」, 川崎製鉄技報, **16** (1984) 1, 25~29
- 2) 美浦一彦: 「大径鋼管エポキシ粉体塗装とその品質」, 配管技術, (1984) 7, 88~94
- 3) U. Zorll: "Untergrundeinflüsse auf das Verhalten von Korrosionsschutzbeschichtungen bei stoßartiger Belastung", Werkstoffe und Korrosion, **34** (1983), 514~519
- 4) W. G. Potter: "Epoxide Resins" (1970), 126 [The Plastics Institute]
- 5) L. E. Nielsen (小野木訳): 「高分子と複合材料の力学的性質」, (1978), 194 [化学同人]
- 6) 井上 隆: 「最近の多相系高分子」, 高分子加工, **33** (1984) 5, 5~8
- 7) 垣内 弘: 「エポキシ樹脂」, (1970), 275 [昭晃堂]
- 8) 佐藤 靖: 「防錆・防食塗装技術」, (1981), 85 [工学図書]
- 9) 向原文典, 小菅詔雄, 牧野貞徳: 「大径鋼管ポリエチレン被覆の高温特性」, 川崎製鉄技報, **14** (1982) 2, 166
- 10) E. L. Koehler: "The mechanism of cathodic Disbondment of Protective Organic Coatings-Aqueous Displacement at Elevated PH", Corrosion-NACE, **40** (1984) 1, 5~8