

建材重防食用ウレタンエラストマー被覆の性能

© 1991 ISIJ

技術報告

岸 川 浩 史*・大 北 雅 一*2

The Performance of Urethane Elastmer Coating for Steel Construction Materials

Hirofumi KISHIKAWA and Masakazu OKITA

Synopsis :

30 years have passed since steel construction materials were used for base of the marine structures. But their corrosion rate was over the estimation, so development of effective anticorrosive system have been expected.

We examined the performance of 3 kinds of heavy duty coatings, urethane elastmer coating, tar urethane coating and powderd polyethylene coating which is able to be coated in the mill.

Urethane elastmer coating is the best of 3 coatings. It had superior performance balance and especially excellent corrosion resistance because of the primer which could keep adhesion strength in wet condition even if without chromate treatment.

Urethane elastmer coating wasn't damaged for driving test of coated steel sheet pile.

Now, urethane elastmer coated steel construction materials have been widely used for base of marine structures.

Key words : construction materials; sheet pile; sheet pipe pile; heavy duty coating; marine structure; urethane elastmer; tar urethane; powderd polyethylene; corrosion resistance.

1. 緒 言

我が国において各種構造物の基礎鋼材として鋼管杭・鋼管矢板ならびに鋼矢板が使用されて以来、約 30 年の年月が経過した。これらの鋼材は、近年のウォーターフロント開発志向に伴いその需要が増加しつつある。

しかし、よく知られているように、海洋環境は鋼材に對し厳しい腐食環境であり、40 年以上の長期耐久性を要求される港湾海洋構造物での最大の課題は、鋼材の防食対策である。従来より種々の防食対策が実施されてきたが、いずれの方法もその防食効果・耐久性ならびに施工性の面で十分とはいえない。昭和 58 年、横浜の山下埠頭において耐用年数 50 年で設計された棧橋が、鋼管杭の腐食により 20 年余りで損壊するという事故も発生しており、効果的な防食対策の開発が強く望まれている。

本報告では形状の複雑な鋼管矢板ならびに鋼矢板に對してミルコーティング可能な 3 種類の超厚膜型重防食被

覆システムについて検討し、ウレタンエラストマー被覆が防食被覆として優れた性能を有することを明らかにした。

2. 重防食被覆の要求性能

海洋環境の鋼材の腐食においては、海水の飛沫による濡れと直射日光による乾湿の繰返し、温度上昇、十分な酸素供給などの腐食促進要因が重なる飛沫帯¹⁾ならびにマクロセルにより集中腐食²⁾を生じる平均干潮面直下の腐食が激しいことはよく知られている。従来、港湾施設の設計基準は、腐食速度 0.3 mm/y であるが、実際には 2 倍以上の腐食速度³⁾も報告されており、また、既存海洋構造物の老朽化が予想以上に激しいことから設計基準の見直し⁴⁾が図られている。

このように耐用年数の長い海洋構造物の防食法としては

(1) 鑄代加算

平成 2 年 11 月 15 日受付 (Received Nov. 15, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*2 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

(2) 電気防食

(3) 塗装

などの方法が用いられてきた。(1)では上記のような大きな腐食速度を考え合わせると、経済性・実用性に問題があり、(2)では最も激しい飛沫帯の腐食を防ぐことができないという問題がある。(3)では従来のタールエポキシなどの現地施工による薄膜被覆では防食性に劣り、塗替えを必要とするという問題があった。

このため近年はミルコーティングによる2~3mmの超厚膜型(重防食)被覆が適用されつつある。この重防食被覆に要求される主な特性としては、下記の3点が考えられる。

(1)数十年におよぶ長期間、鋼材を上記腐食環境から遮断する防食性能

(2)直射日光に含まれている紫外線に対しても長期間劣化を生じない被膜高分子樹脂の耐久性

(3)流木などの漂流物による衝撃にも耐える被覆の衝撃強度

Table 1. Tar urethane coating material.

Component Item	Base resin	Curing agent
1. Colour 2. Solvent	Black No solvent	Dark blown No solvent
3. Composition	• Polyetherpolyol resin • Tar • Pigment (BaSO₄, CaCO₃)	• Polymethylene-polyphenyl-polyisocyanate
4. Viscosity 5. Specific gravity	6 140 cps (At 60°C) 1.71	117 cps (At 20°C) 1.23
6. Mixture ratio 7. Pot life 8. Curing time	Base rein /Curing agent = 5.25 / 1 (Weight ratio) 2 min at 20°C 30 s at 50°C 10 min at 20°C 2 in at 90°C	

3. 実験方法

供試被覆材を Table 1~3 に示す。タールウレタン及びウレタンエラストマーは二液混合タイプの常温硬化型塗料である。被覆鋼板サンプルは、150×70×3.2のブラスト鋼板(防錆度>Sa 21/2)を原板とし、スプレー塗装後常温硬化により作製した。またポリエチレン粉体については、低密度ポリエチレンを使用し、被覆鋼板サ

Table 2. Urethane elastmer coating material.

Component Item	Base resin	Curing agent
1. Colour 2. Solvent	Gray No solvent	Clear No solvent
3. Composition	• Polyesterpolyol-urethane oligomer • Pigment (SiO₂, TiO₂, Carbon black)	• MDI type isocyanate
4. Viscosity 5. Specific gravity	1 500~2 500 cps (At 25°C) 1.32	150~450 cps (At 25°C) 1.24
6. Mixture ratio 7. Pot life 8. Curing time	Base rein /Curing agent = 3 / 1 (Weight ratio) 6~8 min at 25°C 2 h at 90°C	

Table 3. Polyethylene powder coating material.

Item	Details
1. Colour 2. Composition	Black • Low density polyethylene • Butyl rubber • Carbon black
3. Melting point 4. Specific gravity 5. Melt index 6. Particle size	124°C (By DSC) 0.928 g/cm ³ 3.1 g/10 min 73 Mesh (Median)

Table 4. Evaluation methods on the heavy duty coatings.

	Item	Condition
Basic properties	Tensile property Water absorption Humidity permeability Oxygen permeability	Condition ASTM D638 : sample type IV, tensile rate : 50 mm/min Free film, increased weight ratio after 1 100 h in tap water Free film, 100% RH/10% RH, 40°C Free film, 100% O ₂ gas, ΔP = 1 atm, 40°C
Mechanical properties	Impact resistance Bendability Abrasion resistance Adhesion strength	ASTM G14 ; punch diameter : 16 mmφ DIN30671 ; 3 point bend beam, punch diameter : 50 mmφ Taber abrasion test ; CS-17, weight loss after 1 000 rotation (load : 1 kg) Pull off method ; pull rate : 10 mm/min, area : 3.14 cm ² , peeling : 180° peel (10 mm width), peel rate : 10 mm/min
Corrosion resistance	Salt spray test Salt water immersion Dry/wet cycle test Cathodic disbonding Thermal gradient immersion	35°C, 5% NaCl spray, 30 days, with cross cut (90°) 3% NaCl immersion, 30 days, with cross cut (90°) 35°C, artificial sea water immersion 6 h/dry 6 h 60 cycles, with cross cut (90°) ASTM G8 ; initial holiday : 5 mmφ, 3% NaCl, 20°C, 30 days, 60 days, Applied potential : -1.5 V (vs. SCE) Coating side 50°C 3% NaCl/steel side 30°C tap water, 30 days, 60 days
Weathering resistance	Accelerated weathering test	Sunshine carbon arc weather-o-meter test ~8 000 h

ンプルは、上記鋼板をオープンで 260～280℃ に予熱後、流動浸漬法により作製した。被覆鋼板サンプルにおいては下地処理条件として塗布型クロメート処理（クロム付着量 200～300 mg/m²）の効果についても検討した。試験内容を Table 4 にまとめる。また、実用特性の把握を目的に被覆鋼板の打設試験も実施した。

4. 実験結果及び考察

4.1 各種防食材料の基本物性

各種材料の被覆基本物性を Table 5, 6 ならびに Fig. 1, 2 に示す。

各種防食被覆の引張強度は、種類によって大きな差はなく、広い温度域（-20～60℃）において安定した強度を有する。しかし、引張伸びに関しては、ウレタンエラストマーならびにポリエチレン粉体は急激な変化を示さ

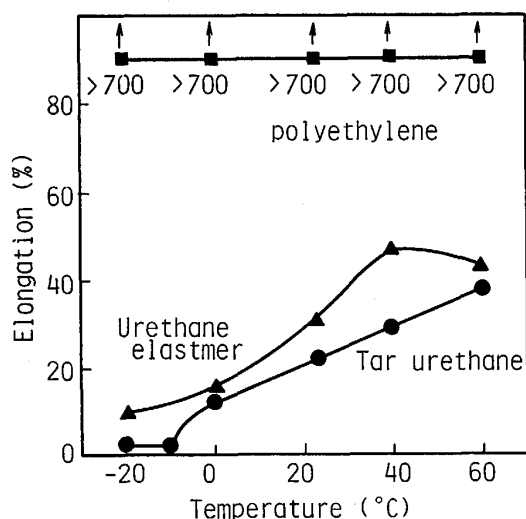


Fig. 1. Elongation of coating films and temperature.

ないが、タールウレタンは 0℃ 以下で、伸び性が急激に低下（脆化）する。

また防食性能を左右する被覆の吸水率ならびに腐食性物質の透過率は、ポリエチレン粉体では、吸水率ならびに透過率ともに極めて小さく、水に対する遮蔽性は極めて大きい。腐食の関与物質の一つである酸素の透過率が相対的に大きい。

ウレタンエラストマーならびにタールウレタンでは、ポリエチレン粉体に比べ吸水率が大きい。酸素透過率は極めて小さい。

また、タールウレタンでは 60℃ においてタール分の温水中への溶出が認められた。

4.2 各種防食被覆の機械的特性

各種防食被覆の機械的特性を Table 7, Fig. 3, 4 に示す。機械的特性は、特に衝撃性ならびに曲げ性において、被覆材の種類により大きな差が認められた。

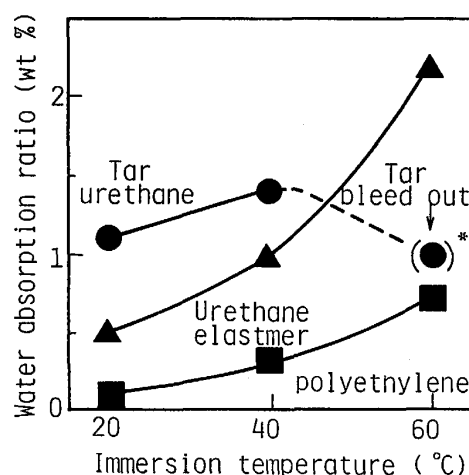


Fig. 2. Water absorption of coatings and immersion temperature.

Table 5. Tensile strength and elongation on various anticorrosive coatings.

Coatings	Item	Tensile strength (N/mm ²)					Elongation (%)				
		-20°C	0°C	20°C	40°C	60°C	-20°C	0°C	20°C	40°C	60°C
Tar urethane		26.0	28.7	12.3	7.2	3.7	2	12	20	29	38
Urethane elastomer		46.6	34.0	15.6	10.7	5.1	10	16	30	67	43
Polyethylene powder		24.0	18.1	11.5	8.2	6.0	>700	>700	>700	>700	>700

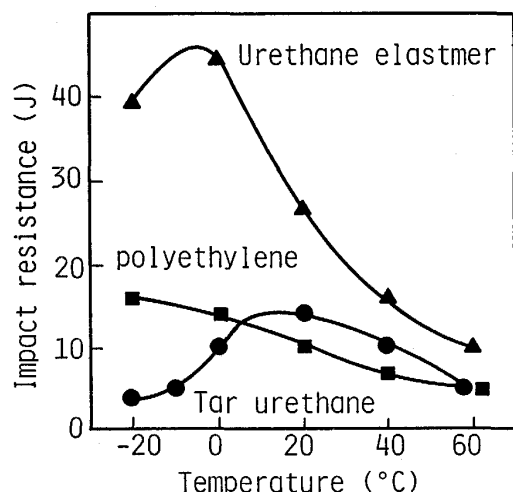
Table 6. Water absorption and permeability on various anticorrosive coatings.

Coatings	Item	Water absorption (1100 h, wt%) () : Saturated			Water permeation coefficient (STP. cm ³ ·cm) (mmHg·cm ² ·s)	Oxygen gas permeation coefficient (STP. cm ³ ·cm) (mmHg·cm ² ·s)
		23°C	40°C	60°C		
Tar urethane		1.1	1.4	1.0	1.06×10 ⁻⁹	1.25×10 ⁻¹¹
Urethane elastomer		0.5	1.0	2.3	9.32×10 ⁻⁹	1.70×10 ⁻¹¹
Polyethylene powder		(0.1)	(0.3)	0.7	6.40×10 ⁻⁹	1.02×10 ⁻⁹

Table 7. Mechanical properties on various anticorrosive coatings.

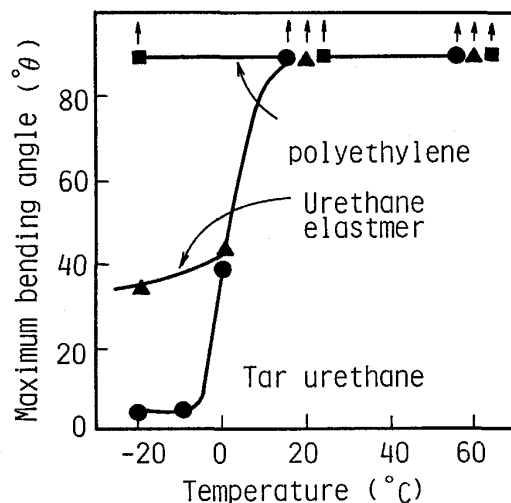
Coatings	Initial adhesion strength Urethane; pull off method (N/cm ²) Polyethylene; peeling (N/cm)					Abrasion resistance Taber abrasion test CS-17 1000 rotations
	-20°C	0°C	20°C	40°C	60°C	
Tar urethane	710	840	1280	C>670	C>270	128 mg
Urethane elastmer	450	540	S>1060	S>840	S>400	54 mg
Polyethylene powder	260	185	90	70	25	13 mg

S : Adhesive/Coating interfacial disbonding C : Cohesive destruction of the coating



ASTM G-14
Coating thickness : 2.5 mm
Holiday detect : 20 kV

Fig. 3. Impact resistance of coatings and temperature.



Coating thickness : 2 mm

Fig. 4. Bendability of coatings and temperature.

耐衝撃性は、ウレタンエラストマー被覆が全温度域（-20～60°C）で優れた強度を示した。ポリエチレン粉体被覆は、低密度ポリエチレンを使用しているためと考えられるが、衝撃力による塑性変形（凹み）が大きく、耐衝撃性に劣る。一方、ウレタンエラストマー被覆では、

エラストマー構造による弾性変形が生じており、耐衝撃性に優れている。また、タールウレタン被覆では、被膜の引張試験において認められた脆化により、0°C以下で被膜が脆性破壊する傾向があり、低温での耐衝撃性は著しく劣る。

耐曲げ性においても、タールウレタンでは、耐衝撃性と同様な傾向が認められ、低温特性に劣る。特に鋼の弾性変形近傍でも0°C以下では脆性割れを生じるため、日本のように0°C以下になる可能性のある地域での鋼材の重防食被覆としては適用しにくい材料であると考えられる。

4.3 各種防食被覆の防食性

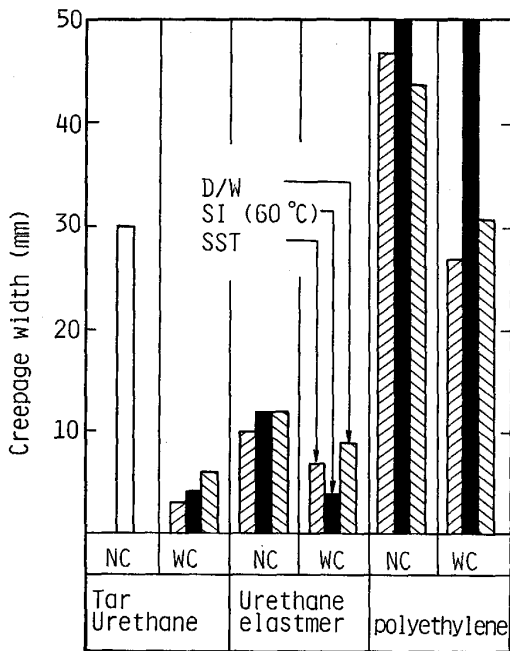
各種防食被覆の防食性検討結果を Table 8 ならびに Fig. 5～7 に示す。

鋼矢板や鋼管矢板などの土木建材の重防食被覆においては被覆の端面露出ならびに被膜欠陥の発生を考慮した防食性（端面二次密着性：被覆材端面からの浸水による密着低下幅が小さいこと）が要求される。この端面二次密着性において、ポリエチレン粉体被覆は、鋼材の高温予熱を必要とし鋼表面の酸化が避けにくく、その性能が劣っている。この特性の向上には一般にクロメート処理が有効であるが、クロメート処理を施してもウレタン系被覆に劣っている。一方、ウレタン系被覆では極めて高い端面二次密着性を示す。特にウレタンエラストマー被覆では、プライマー下地処理⁵⁾を適用しているため、クロメート下地処理を適用しなくてもこの特性は良好である (Fig. 5)。

また、海洋環境で用いられる鋼材の防食法の中で、常時海水中に浸漬された部位は、電気防食が極めて有効に作用することが知られている。そこで、重防食被覆建材においても、電気防食との併用が経済性ならびに防食性に優れ、よく適用されている（すなわち電気防食の効果が十分発揮されないとともに腐食速度が極めて大きい干満帯および飛沫帯を重防食被覆により防食し、没水帯は電気防食を適用する防食法）。そのため、重防食被覆の過防食電位における端面二次密着性（耐陰極電解剝離性）も重要である。

Table 8. The change of electric resistance on various anticorrosive coatings after corrosion test (Ωm^2 ; coating thickness 2 mm, test area $5 \times 5 \text{ mm}$).

Coatings	Initial	3% NaCl immersion test 60°C 30 days	Thermal gradient test 50°C/30°C 30 days
Tar urethane	4×10^8	1×10^8	2×10^8
Urethane elastomer	5×10^9	3×10^9	5×10^9
Polyethylene powder	$> 10^{10}$	5×10^9	1×10^{10}



NC: Without chromate WC: With chromate
 D/W: Dry/Wet 60 cycles (30 days)
 SI: 3% salt water immersion test 30 days
 SST: Salt Spray Test, 30 days

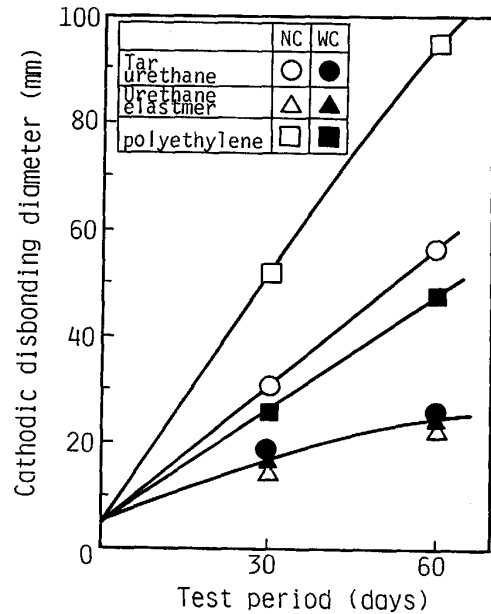
Fig. 5. Corrosion resistance properties and effect of chromate treatment for anticorrosive coatings.

この耐陰極電解剥離性においても、各種防食被覆は、各種環境での端面二次密着性と同等な傾向を示しておりプライマー下地処理を有するウレタンエラストマー被覆がクロメート処理の有無にかかわらず極めて高い性能を示している。

さらに、海洋構造物では、40～50 年にも及ぶ長期の防食性が要求され、重防食被覆には長期間にわたる絶縁性の保持性ならびに腐食反応に与する物質（水、酸素等）の遮断性が必要である。

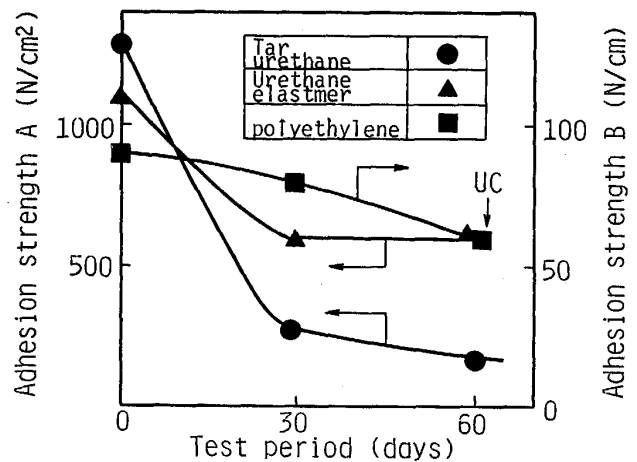
これらの特性の劣る被覆では、短期間のうちに被膜下腐食が進行するとともに、それに伴うブリストア発生による被覆の破壊を生じ、防食性を期待できなくなる。

絶縁性については、今回検討の重防食被覆のいずれも 60°C の高温促進条件ならびに温度勾配促進条件下において高い絶縁性を保持していることから問題はないと考えられる。



ASTM G-8: Initial holiday 5 mm ϕ

Fig. 6. Cathodic disbonding resistance of anti-corrosive coatings with chromate (WC) and without chromate (NC).



Thermal gradient 50°C/30°C
 Adhesion strength A: Pull off method
 Adhesion strength B: 180°C peeling
 UC: Underfilm Corrosion

Fig. 7. Result of thermal gradient test for anticorrosive coating with chromate.

また、長期にわたる水・酸素の透過に対する抵抗性の検討法として、近年温度勾配浸漬⁶⁾⁷⁾による促進評価法がよく用いられている。その原理は、被覆鋼材において、被膜表面側が高温、鋼面側が低温になるような温度勾配が存在するとき温度差に起因する水や酸素のケミカルポテンシャルの差が推進力となって水や酸素の透過が非常に促進される。このため実環境では数十年と考えられる重防食被覆の耐ブリストマー性を非常に短期間で評価することが可能である。試験結果を Fig. 7 に示す。ウレタンエラストマー被覆は、試験期間 30 日で若干の密着低下を生じたが、それ以上の密着低下は進行せず、良好な耐ブリストマー性を有している。また、タールウレタン被覆は、被覆が水分吸収により膨潤状態となり、突合せ密着力の測定において被覆の凝集破壊を示した。下地鋼面の発錆は認められなかったが、吸水率の測定でもウレタンエラストマーより大きかったことからウレタンエラストマー被覆より耐水性が劣ると考えられる。一方、ポリエチレン被覆は密着力の低下は少ないものの、試験期間 60 日において下地鋼面に点錆が認められた。前述のようにポリエチレンは水分透過に対する遮断性には優れているが、酸素の透過率は大きいことから被覆下腐食を発生したと考えられ、この被覆下腐食においては水分の透過ではなく酸素の透過が律速過程になっているものと考えられる。

4.4 各種防食被覆の耐候性

各種防食被覆の耐候性に関して、サンシャインウェザオメーターによる促進試験を実施し、その二次物性を検討した。結果を Fig. 8 に示す。

重防食被覆建材は屋外で使用されるので、当然ながら優れた耐候性が要求される。

3 種類すべての重防食被覆は、比較的早期 (ウェザオ

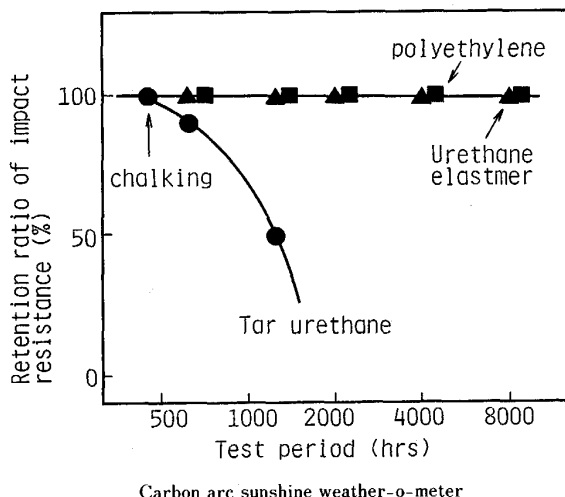


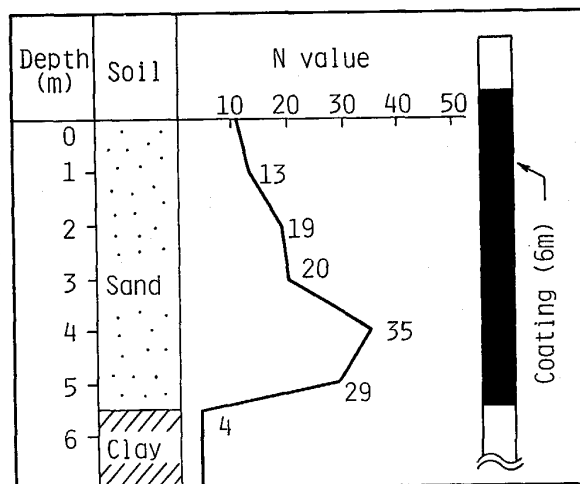
Fig. 8. Result of accelerated weathering test.

メーター照射時間 500 h) にチョーキングを生じるが、その進行は遅く、数～十数 $\mu\text{m}/1000\text{ h}$ であり 2～3 mm の膜厚を有する重防食被覆の性能には問題とならない。

しかし、タールウレタン被覆ではチョーキングとは異なる劣化が生じていると考えられ、被覆の脆化傾向が認められた。その原因についてはタール分の溶出による可撓性の喪失などの可能性が考えられるが、詳細は不明である。

4.5 実地打設性

以上、ラボスケールでの検討結果について述べてきたが、実際にウレタンエラストマーを鋼矢板 (400 × 120 mm × 12 m 被覆部分 6 m) に膜厚 2.0 mm になるように被覆し、Fig. 9 に示す土壤にバイプロハンマーによる打設試験を実施した。打設後に引き抜いたウレタンエラス



N value : Hammering count for 30 cm driving

Fig. 9. Soil condition on driving test for anti-corrosive coated sheet piles.

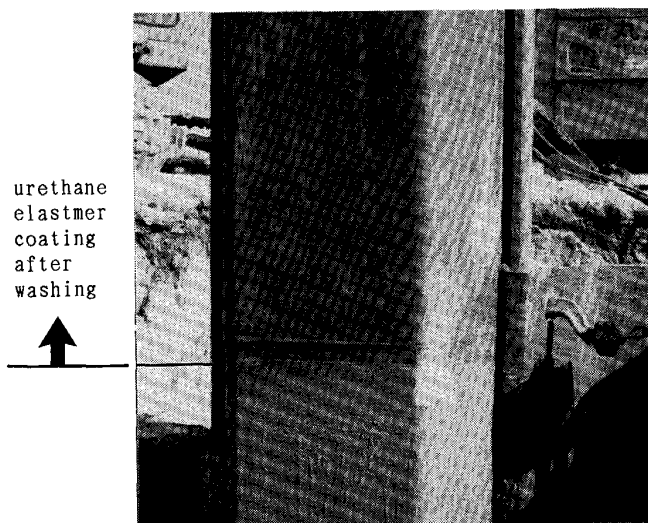


Photo. 1. Appearance of the urethane elastomer coated steel sheet pile after driving test.

トマー被覆鋼矢板の外観状況を Photo. 1 に示す。打設作業による端面からの被膜剥離・損傷ならびに異常摩耗は認められず健全であった。従って、ウレタンエラストマー被覆は、比較的硬い砂層である N 値 35 程度までの地盤に対する打設にも耐え得る被覆の密着性・強度ならびに耐摩耗性を有している。

5. 結 言

海洋環境で多用される鋼矢板・鋼管矢板などの建材に対するミルコーティング可能な超厚膜型重防食被覆として、ウレタンエラストマー、タールウレタン、ポリエチレン粉体の 3 種類の被覆材についてその性能を検討し、以下のことが判明した。

(1)ウレタンエラストマー被覆は、機械的特性、長期防食性、ならびに耐候性などの諸特性のバランスに優れ上記建材防食用の被覆材料として最も優れている。

(2)一方、タールウレタン被覆は、低温や紫外線による脆化が問題である。またポリエチレン粉体被覆では予熱時の鋼表面の酸化および酸素の透過率が大きいことによる防食性能に問題がある。

(3)ウレタンエラストマー被覆においては、二次密着性に優れたプライマーを下地処理に適用しており、クロメート処理無しでも優れた防食性を示す。また、そのエラストマー構造による弾性により優れた耐衝撃性を示す。

(4)実地打設試験の結果より、このウレタンエラストマー被覆は比較的硬い砂層である N 値 35 程度までの地盤に対する打込みにも十分耐え得る。

最後に、本報告のウレタンエラストマー重防食被覆建材は、既に多くの海洋構造物に使用され、その防食性能を発揮している。

文 献

- 1) H. A. HUMBLE: Corrosion, **5** (1949), p. 292
- 2) 善 一章: 港湾技研資料, **413** (1982), p. 31
- 3) 田中満生, 白石基雄: 防錆管理, **27** (1983), p. 312
- 4) 日本港湾協会: 港湾の施設の技術上の基準・同解説 (改訂版) (1989), p. 238
- 5) 大北雅一, 新井哲三: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1658
- 6) 新井哲三, 木村邦利, 岸川浩史: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1183
- 7) 新井哲三, 谷口邦利, 岸川浩史: 防錆管理, **31** (1987), p. 398