

## 学位論文題名

## 塗装鋼材の塗膜下腐食とその制御に関する研究

## 学位論文内容の要旨

有機高分子材料を使った塗料やライニング材料による鋼材の防食技術は、我が国の防食対策費の60数%を占め、種々の防食技術の中で圧倒的に広い適用分野を持っている。塗膜による防食技術は、塗膜によって腐食反応に関与する物質、例えば、酸素や水分を鋼材表面から遠ざける(環境遮断)とともに、電気化学的に腐食反応が起こるアノードとカソードの間に電気抵抗の高い塗膜を挿入することによって塗膜下で起こる腐食反応をできるだけ小さくすること(抵抗支配)を原理としている。しかし、現実の鋼材の防食技術においては、腐食に関与する物質やイオンを塗膜で完全に遮断することは不可能である。状況によってはこれら塗膜を透過する物質やイオンの種類、量を積極的に評価し、また下地金属の腐食特性を考慮し、これらをもとに塗膜による防食設計を行った方が好ましい結果が得られることが多い。

本論文は、塗膜がある程度、物質を透過することを前提として塗料設計を行うべきであることを例示し、これらに共通する塗膜の設計思想を提案し、さらには腐食物質の透過を積極的に利用し生成する錆と共存しながら全体としては防食寿命を延長できるような、いわば環境調和型の塗膜防食技術の開発に挑戦して得た成果について述べたものである。

本論文は、8章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、塗膜設計上重要な諸因子と塗膜の構成要素について概説し、その諸特性、特に酸素や水分などの物質の透過量が塗膜の主構成要素である顔料の含有量によって変化すること、特に、限界顔料容積濃度(CPVC)以上に顔料を配合した塗膜は多孔質になり物質の透過量が飛躍的に増大するにもかかわらず用途によっては耐食性向上に著しく寄与し、新しい用途が開ける可能性のあることを指摘した。また、本研究の目的と範囲について述べた。

第2章では、塗膜の防食作用に最も基本的な役割を持つ塗膜の伝導機構に対する水分の役割について検討した。塗膜の水分含有量と電気伝導度の間には指数関数的な直線関係を見出し、塗膜中の水分の解離生成物の $H^+$ と $OH^-$ によって塗膜内のイオン伝導が起こりうるという新しい塗膜伝導機構を提案した。この結果は、塗膜内の水分が解離したイオンのみで塗膜下腐食が進行する可能性を示唆している。

第3章では、塗装した高張力鋼材が $CO-CO_2-H_2O$ 系の腐食環境で使用される場合、塗膜を透過した $CO$ が塗膜下で優先的に吸着し塗膜の接着性を低下させ、塗膜下でミクロな腐食セルを形成して鋼材に割れを生じさせることを見出し、その対策を検討した。その結果、 $CO$ の吸着を阻害するような下塗の開発を行い、2コート系からなる高張力鋼材の

割れ防止システムを完成させた。

第4章では、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 系における塗装鋼材の塗膜下腐食を検討した結果を述べた。この系においては塗膜を透過する $\text{H}_2\text{S}$ によって塗膜下に $\text{FeS}$ が生成し、その生成速度は塗膜厚と密接な関係がある。塗膜が $50\ \mu\text{m}$ 程度の薄膜では $\text{FeS}$ は急速に成長し塗膜を持ち上げ最終的には塗膜の膨れ、剥離をもたらす。しかし、 $200\ \mu\text{m}$ 程度の厚膜の場合には $\text{FeS}$ は緻密であり、その生成速度は極めて緩慢であるため、 $\text{FeS}$ が塗膜と共存してその防食効果を増加させるように作用することが判明した。このように、塗膜を透過する物質とその生成物の性質によっては塗膜下腐食をむしろ利用する、いわば、腐食生成物と塗膜の共存型の防食技術を確立することができた。

第5章では、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 系において使用される塗装鋼材として原油や天然ガスの採掘に使用される油井管の内面塗装膜の開発に必要な極厚膜の焼き付け塗料の開発とその評価について述べた。原油の油井管では、管内外に温度差が存在するので、塗膜内に化学ポテンシャル差が生じ、これを打ち消すように水などの物質移動が生じる。この移動は高温側から低温側に起こり、短期間に塗膜下に過剰の水が移動・蓄積してブリストアが発生するおそれがある。また、天然ガスの油井管の場合には、天然ガス成分のプロパン、ブタン、ヘプタンが圧力低下により気化し、塗膜中で急速に膨張して塗膜を持ち上げる。さらに、1回当たり数百 $\mu\text{m}$ 塗装し焼き付ける場合、焼き付け硬化過程の塗膜中を溶剤が急速に蒸発して塗装面に焼き膨れを発生させる。このような用途と塗膜形成時の膨れ発生には、従来の防食塗料のようにCPVC以内の顔料しか配合されていない緻密な塗膜では対応できない。そこで、CPVC以上の顔料を含む多孔質塗膜の概念を提案し、CPVCを超える60%の顔料を含む塗料を開発した。この塗料は1コート当たり $200\ \mu\text{m}$ 以上の塗装が可能であり、温度差、塗膜形成時の膨れに対応できる耐食性に優れた内面塗装系であることが明らかになった。この塗装系の実用性を実際のフィールドで試験するため、石油開発資源公団の新潟県片貝鉱場において2年間の実管試験を行い、その有効性を確認した。さらに、用途に適した試験法としてガス/油/水の3相のオートクレーブ浸漬試験、温度差浸漬試験等の開発、厚塗りしても硬化応力の少ない樹脂の開発、極厚膜塗装を行っても塗膜にタレやランといった塗膜欠陥を発生しないチキソトロピー性付与剤の検討も行った。

第6章および第7章では、耐候性鋼材の安定錆形成能力評価の促進試験法と錆安定化処理方法の開発について述べている。耐候性鋼材の塗装処理に必要な特性はブリストアを発生せず、腐食速度をコントロールしながら処理面を均一に腐食させることである。この場合も塗膜の顔料をCPVC以上に配合して、塗膜の透過性を増加させ、ブリストアの発生を抑え、直接発錆させながら腐食速度をコントロールすることが有効であった。さらに、下塗りをアニオン交換膜、上塗りをカチオン交換膜といったバイポーラ2層構造にすることによって、多孔質塗膜であるにもかかわらず、錆汁の防止効果を向上させることに成功した。このようなコンセプトで塗膜下腐食を積極的にコントロールした例は著者が初めてである。すなわち、著者の研究は、従来の塗料設計概念では禁止ゾーンであったCPVC以上の顔料組成を持つ塗料の応用研究領域に新境地を開いたものと言える。

第8章は総括であり、本論文の各章において得られた結果を総括して述べている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 橋 弘 士  
副 査 教 授 石 川 達 雄  
副 査 教 授 横 田 和 明  
副 査 教 授 瀬 尾 真 浩

学 位 論 文 題 名

## 塗装鋼材の塗膜下腐食とその制御に関する研究

塗装による防食技術は、塗膜によって腐食反応に関与する物質、例えば、酸素や水分を鋼材表面から遠ざけるとともに、電気化学的に腐食反応が起こるアノードとカソードの間に電気抵抗の高い塗膜を挿入することによって塗膜下で起こる腐食反応をできるだけ小さくすることを原理としている。しかし、現実の鋼材の防食技術においては、腐食に関与する物質やイオンを塗膜で完全に遮断することは不可能である。状況によってはこれら塗膜を透過する物質やイオンの種類と量を積極的に評価し、また下地金属の腐食特性を考慮し、これらをもとに塗膜による防食設計を行った方が好ましい結果が得られることが多い。

本論文は、塗膜がある程度、物質を透過することを前提として塗料設計を行うべきであることを例示し、これらに共通する塗膜の設計思想を提案し、さらには腐食物質の透過を積極的に利用し、生成する錆と共存しながら全体としては防食寿命を延長できるような、いわば環境調和型の塗膜による防食技術の開発に挑戦して得た成果について述べたものである。その主要な成果は次の点に要約される。

1) 塗膜の防食作用に最も基本的な役割を持つ塗膜の伝導機構に対する水分の役割について検討した。塗膜の水分含有量と電気伝導度の間に指数関数的な直線関係を見出し、塗膜中の水分の解離生成物の $H^+$ と $OH^-$ によって塗膜内のイオン伝導が起こりうるという新しい塗膜伝導機構を提案し、塗膜内の水分が解離して生成するイオンのみで塗膜下腐食が進行する可能性を示唆した。

2) 塗装した高張力鋼材が $CO-CO_2-H_2O$ 系の腐食環境で使用される場合、塗膜を透過した $CO$ が塗膜下で優先的に吸着し塗膜の接着性を低下させ、塗膜下でマイクロな腐食セルを形成して鋼材に割れを生じさせることを見出し、その対策を明らかにした。また、 $CO$ の吸着を阻害するような下塗り塗料の開発を行い、2コート系からなる高張力鋼材の割れ防止システムを完成させた。

3)  $H_2S-CO_2-H_2O$ 系における塗装鋼材の塗膜下腐食を検討し、この系においては塗膜を透過する $H_2S$ によって塗膜下に $FeS$ が生成し、その生成速度は塗膜厚と密接な関係があることを見出した。塗膜が $50\mu m$ 程度の薄膜では $FeS$ は急速に成長し、塗

膜の膨れ、剥離をもたらす。しかし、 $200\mu\text{m}$ 程度の厚膜の場合にはFeSは緻密であり、その生成速度は極めて緩慢であるため、FeSが塗膜と共存してその防食効果を増加させるように作用することが判明した。このように、塗膜を透過する物質とその生成物の性質によっては塗膜下腐食をむしろ積極的に利用する、いわば、腐食生成物と塗膜の共存型の防食技術を確立することができた。

4) 原油や天然ガスの採掘に使用される油井管の内面塗装膜の使用または焼き付け硬化過程の膨れ発生を防止するために、限界顔料容積濃度(CPVC)以上の顔料を含む多孔質塗膜の概念を提案し、CPVCを超える60%の顔料を配合した塗料を開発した。この塗料は1コート当たり $200\mu\text{m}$ 以上の塗装が可能であり、温度差、塗膜形成時の膨れに対応できる耐食性に優れた内面塗装系であることを明らかにした。この塗装系を実際のフィールドで試験し、その有効性を確認した。さらに、ガス/油/水の3相のオートクレーブ浸漬試験、温度差浸漬試験等の開発、厚塗りしても硬化応力の少ない樹脂の開発、極厚膜塗装を行っても塗膜にタレやラン等の塗膜欠陥を発生しないチキソトロピー性付与剤の検討を行い、それらの有効性を明らかにした。

5) 耐候性鋼材の塗装にブリストアを発生せず、腐食速度をコントロールしながら処理面を均一に腐食させるために、CPVC以上の顔料を配合して、塗膜の透過性を増加させた塗装方法を開発した。また、下塗りをアニオン交換膜、上塗りをカチオン交換膜といったバイポーラ2層構造にすることによって、多孔質塗膜であるにもかかわらず、錆汁の防止効果を向上させることに成功した。

これを要するに、著者は、鋼材の塗膜下腐食を積極的に利用する塗料設計概念を提案し、錆と共存しながら全体としては防食寿命を延長できるような、環境調和型の塗膜による防食技術の確立に成功しており、鉄鋼材料の防食技術の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。