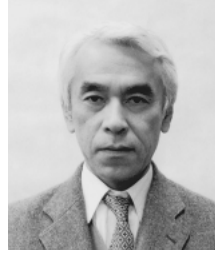


バラスタック補修用エポキシ樹脂塗料

「ニューフォルテDX」

“NEW FORTE DX,” A New Epoxy Coating, Specially Designed for Repair of Water Ballast Tank



製品開発研究所
第5部
中野正
Tadashi
NAKANO



製品開発研究所
第5部
斉藤明良
Akira
SAITOU



船舶・鉄構塗料本部
第2技術部
猪俣茂男
Shigeo
INOMATA

1. はじめに

建造の合理化、省力化、近代化を押し進め、厳しい試練を乗り越えてきた造船業界も21世紀初頭にはVLCC(Very Large Crude Carrier)のリプレース時期を迎えることなどから、追い風が期待されている。その一方で、21世紀は環境に対する企業の姿勢が企業の価値や存続を決する時代になると言われており、塗料業界のみならず造船業界においても、環境、安全に配慮せざるを得ない状況にある。

船舶用塗料、塗装に関する環境、安全への取り組みとしては、VOC低減(ハイソリッド化^{1),2)}、無溶剤化)、有害物塗料の削減(有機錫系防汚塗料の使用規制³⁾、ノンタールエポキシ塗料^{1),2)}、塗料容器の廃棄対策(中型容器による塗料搬入回収システム⁴⁾、一液型エポキシ塗料⁵⁾、プラスト作業による研掃材の産廃対策(超高压水洗処理⁶⁾、ドライイースプラスト)等が挙げられており、それぞれの対策が実用化されつつある。

このような状況の中で、1980年以降に建造された付加価値の高いVLCC、LNG船などは、補修塗装によって既存船の延命策をはかる傾向が強くなってきている。既存船の延命化を推進するに当たっては、塗装面積が大きいバラスタックの研掃作業(表面処理)から塗装作業までの補修塗装工程を省力化することが最も重要なポイントとなる。現在、こ

の補修塗装工程の省力化要求に対応する研掃技術として、超高压水洗処理(1400~2000MPa)が実用化されている。しかし、超高压水洗処理のみで、10数年間海水の漲排水環境に曝されたタールエポキシ旧塗膜に安定的に付着する塗料がなく、面粗し等のケレンを行い補修塗装されている。そのため、補修塗装工程の省力化に対して大きなマイナス要因となっている。

既存船の延命化を目指し、補修塗装の省力化(低コスト化)をはかりつつ、バラスタックに塗装されているタールエポキシ旧塗膜を補修塗装する際に、超高压水洗処理のみの旧塗膜処理でも付着し、バラスタックの厳しい腐食環境で長期の防食性能を有するノンタールハイソリッドエポキシ塗料を開発したので以下に報告する。

2. 開発の背景

バラスタックに10数年間供用されたタールエポキシ塗膜は、錆、膨れ、剥がれ等の塗膜劣化を生じ補修塗装が必要な箇所(塗膜劣化部)と、外観上の塗膜欠陥はないが初期に比べ防食性が低下している箇所(塗膜健全部)に分けられる。このように異なる塗膜劣化状態が混在するバラスタックの補修工法を図1に示す。

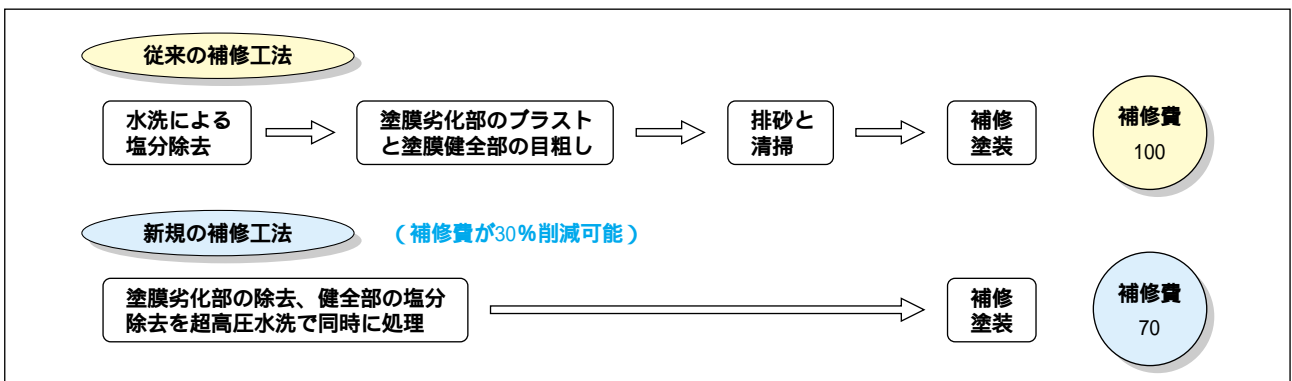


図1 補修塗装処理工法

従来から行われている補修塗装前の処理は、旧塗膜の高圧水洗による塩分除去と塗膜劣化部(錆、膨れ、剥がれ部)のブラストと塗膜健全部の面粗し、及びそれに伴う研掃材の排砂と清掃作業を行う方法で、補修塗装前の処理工数が非常に大きい。一方、実用化されつつある新規の補修塗装前処理は、超高圧水洗処理による塩分除去、除錆、塗膜劣化部の除去、及び清掃作業を超高圧水洗で同時に処理する方法であり、ブラスト、面粗し作業による排砂、清掃が不要となるため、従来法に比べ前処理工数が大幅に省力化できる。

塗装費用を含めた補修塗装前の工法による費用について概算すると、従来法の費用を100とした場合、新規な補修塗装工法は約70であり、従来の処理法に比べ補修費が約30%削減でき、極めて有効な塗装前処理法と言える。しかし、新規な前処理法を適用する場合には、超高圧水洗処理しただけで、タールエポキシ旧塗膜の健全部に対して長期間付着安定性に優れる防食塗料がなく、船主、造船所から水洗処理だけで付着する防食塗料が強く要望されている。

3. タールエポキシ旧塗膜との付着現象

3.1 タールエポキシ旧塗膜の履歴と既存防食塗料との付着性

タールエポキシ旧塗膜に対する既存の防食塗料の付着性を調べた結果を表1に示す。

補修付着性試験は以下の手順で行った。劣化程度が異なるタールエポキシ旧塗膜に既存の防食塗料を補修塗装(乾燥膜厚200 μ m)し、乾燥した試験板を40 海水に3ヶ月浸漬した。付着性は海水から引き上げ1時間後にナイフによるピーリングテストを行い、タールエポキシ旧塗膜と補修塗膜の層間の付着性程度を評価した。

既存防食塗料を補修塗装する際に、タールエポキシ旧塗膜を水洗し、サンドペーパーで研磨(面粗し処理)した場合には、どのような履歴のタールエポキシ旧塗膜であっても優れた付着性を示す。しかし、水洗処理だけの場合には、タールエポキシ旧塗膜の履歴によって付着性が異なり、屋外曝露の履歴があるタールエポキシ旧塗膜に対しては、いずれの既存塗料で補修塗装しても、付着性が著しく劣る。また、架橋にあずからない石油樹脂、キシレン樹脂、フェノール樹脂等の変性樹脂を含む変性エポキシ旧塗膜に対する付着性も同様に劣る⁷⁾。

従って、バラスタククのタールエポキシ旧塗膜を超高圧水洗で処理し、既存の防食塗料で補修した場合、タールエポキシ旧塗膜と補修塗膜との層間付着性が低下し、更に長期間海水に浸漬された場合には層間で剥離することもある。

一方、変性樹脂を含まないピュアエポキシ旧塗膜への付着性は、水洗処理だけでも良好である。

3.2 タールエポキシ塗膜の履歴と表面特性

タールエポキシ塗膜の劣化状態を把握するために、曝露

表1 タールエポキシ塗膜に対する既存塗料の付着性

旧塗膜 塗料	補修塗装前処理と補修塗料 履歴	サンドペーパー 目粗し	既存の防食塗料		
			タールエポキシ塗料	変性エポキシ塗料	ピュアエポキシ塗料
タールエポキシ塗料	屋外曝露30日	あり			
	同上 + 海水浸漬90日				
	室内30日				
	屋外曝露30日	なし	×	×	×
	同上 + 海水浸漬90日		×	×	×
	海水浸漬90日				
ピュアエポキシ塗料	室内30日	なし			
	屋外曝露30日				
	同上 + 海水浸漬90日				

付着性試験方法：タールエポキシ塗膜 曝露or浸漬 水洗 補修塗料の塗装 乾燥 40 海水30日浸漬 ナイフによるピーリング付着試験(5mm幅)
 付着の評価基準： = 良好、 = 剥離し易い、 x = 容易に剥離

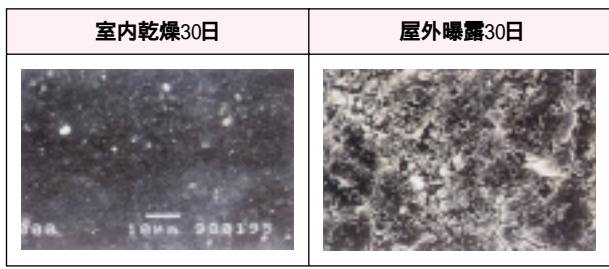


写真1 タールエポキシ塗膜表面のSEM像

前後の塗膜表面のSEM観察結果を写真1に、赤外吸収スペクトルを図2に示す。室内乾燥したタールエポキシ塗膜の表面は顔料が樹脂で覆われ、樹脂の劣化も見られない。30日曝露したタールエポキシ塗膜は白亜化しており、表面に細かいワレが発生している。塗膜表面は白亜化、ワレによって

脆弱であることから、弱境界層(Weak Boundary Layer)が生成しているものと推察される。ピュアエポキシ塗膜は曝露前後によってIRが殆ど変化しないのに対して、タールエポキシ塗膜は曝露によって、メチル、メチレン基が減少し、カルボキシル基が増加していることがIRから観察される。

このカルボキシル基の生成について、より定量的に把握するために、赤外吸収スペクトルで塗膜表面から内部を調べた結果を表2に示す。

曝露することによって、塗膜表面は内部に比べカルボキシル基とタールに起因する多環芳香族の増加が大きい。また、曝露後の多環芳香族の量は塗膜内部(深い)ほど初期の量に近い値である。このことから、曝露による塗膜表面のカルボキシル基の生成は、曝露による塗膜中のタールの表面への移行とタールの酸化によるものと推察される。

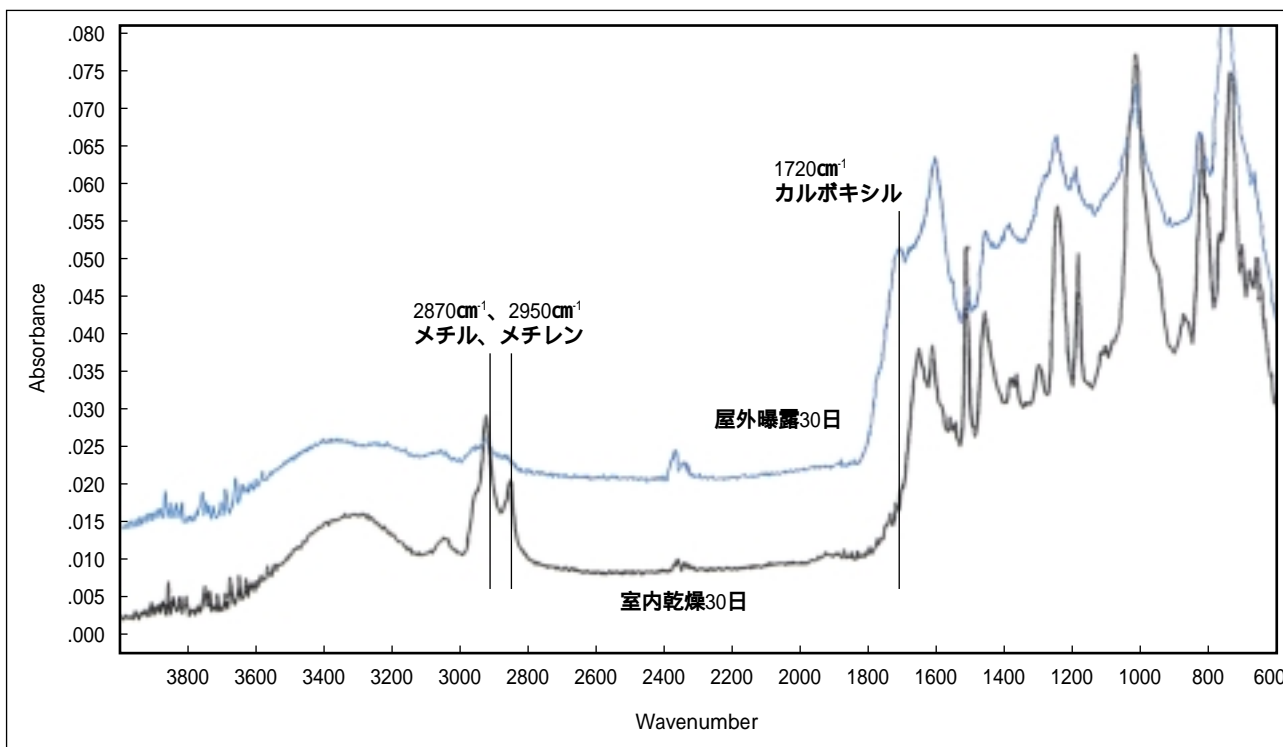


図2 タールエポキシ塗膜の赤外吸収スペクトル

表2 タールエポキシ塗膜の深さ方向のIR分析

塗膜の深さ方向の測定部位	カルボキシル基*		多環芳香族*	
	屋外曝露なし	屋外曝露90日	屋外曝露なし	屋外曝露90日
塗膜表面	0(無)	4.3	1.6	5.4
内部(浅い)	0(無)	0.5	1.7	2.2
内部(深い)	0(無)	0.3	1.7	1.7

* : エポキシ樹脂のベンゼン核に基因する変化しないピーク(825cm⁻¹)に対するカルボキシル基(1720cm⁻¹)及びタールに基因する多環芳香族のピーク(740cm⁻¹)の吸光度比

曝露によるタールエポキシ塗膜の表面張力と水に対する接触角について調べた結果を図3に示す。曝露期間が長くなるほど、表面張力が大きくなり、水に対する接触角が小さくなり、親水性の塗膜表面となっていることから、塗膜表面におけるカルボキシル基の生成を裏付けるものと考えられる。

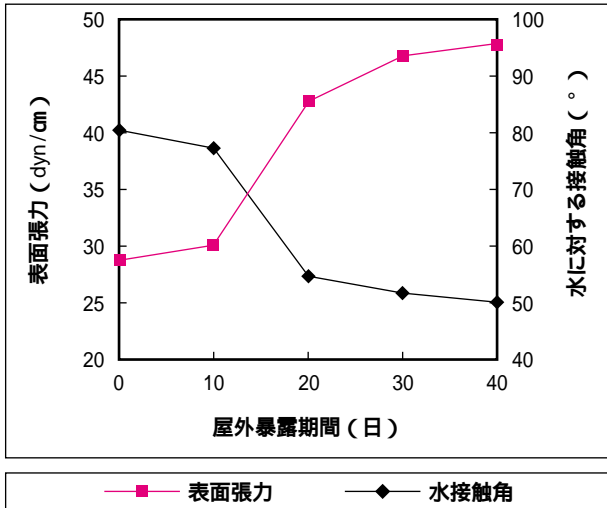


図3 タールエポキシ塗膜の表面張力の接触角

従って、曝露履歴のあるタールエポキシ旧塗膜の上に塗装した補修塗膜の付着性の悪さは、曝露によるタールエポキシ塗膜のタールの表面への移行と酸化に伴うカルボキシル基の生成に大きく起因していると考えられる。

4. 開発品の特徴

上述のタールエポキシ塗膜の表面特性、既存防食塗料との付着性を念頭に置き、補修塗料の塗膜物性、塗膜の耐水性、樹脂の溶解性等について検討した結果、アミン硬化エポキシ樹脂を特殊変性することにより、タールエポキシ旧塗膜に対する付着性に優れた補修塗料を開発した。開発品の諸性能、及び特長を以下に報告する。

4.1 タールエポキシ旧塗膜との付着性

バラストタンクのタールエポキシ旧塗膜を想定し、30日間曝露したタールエポキシ塗膜を40 海水に90日浸漬したものをタールエポキシ旧塗膜とし、上述の試験方法に準じ試験した結果を表3に示す。

既存防食塗料はいずれのタールエポキシ旧塗膜に対しても付着性が劣るが、開発品はタールエポキシ旧塗膜のタールの種類、樹脂系統、曝露履歴に関わらず、タールエポキシ旧塗膜に対する付着性が優れる。

4.2 開発品の付着機構

曝露されたタールエポキシ旧塗膜に塗装した開発品の塗膜断面の拡大を写真2に示す。



写真2 タールエポキシと開発品界面の塗膜断面

グレー色である開発品(膜厚200µm)が、タールエポキシ旧塗膜表面から界面である開発品塗膜の下層部にかけて約80µmほど褐色に変色していることが観察される。このことから、タールエポキシ旧塗膜に対する開発品の付着性の良さは、乾燥過程でタールエポキシ旧塗膜表面のタール脆弱層が溶解し、開発品の塗膜内に移行(拡散)し、開発品の塗膜形成成分の一部となり、脆弱層がタールエポキシ旧塗膜表面から消失したためと推察される(図4参照)。

表3 タールエポキシ塗膜に対する開発品の付着性

タールエポキシ塗膜の履歴	曝露履歴	曝露30日 40 海水浸漬90日			
	タールエポキシ種類	当社品	当社品	他社品	他社品
タール種類	膨潤炭	膨潤炭	膨潤炭	中ビッチ	膨潤炭
樹脂系	アミン硬化エポキシ樹脂	イソシアネート硬化エポキシポリオール	アミン硬化エポキシ樹脂	アミン硬化エポキシ樹脂	アミン硬化エポキシ樹脂
補修塗料	開発品				
	当社タールエポキシ	×	×	×	×
	当社変性エポキシ	×	×	×	×
	他社変性エポキシ	×	×	×	×

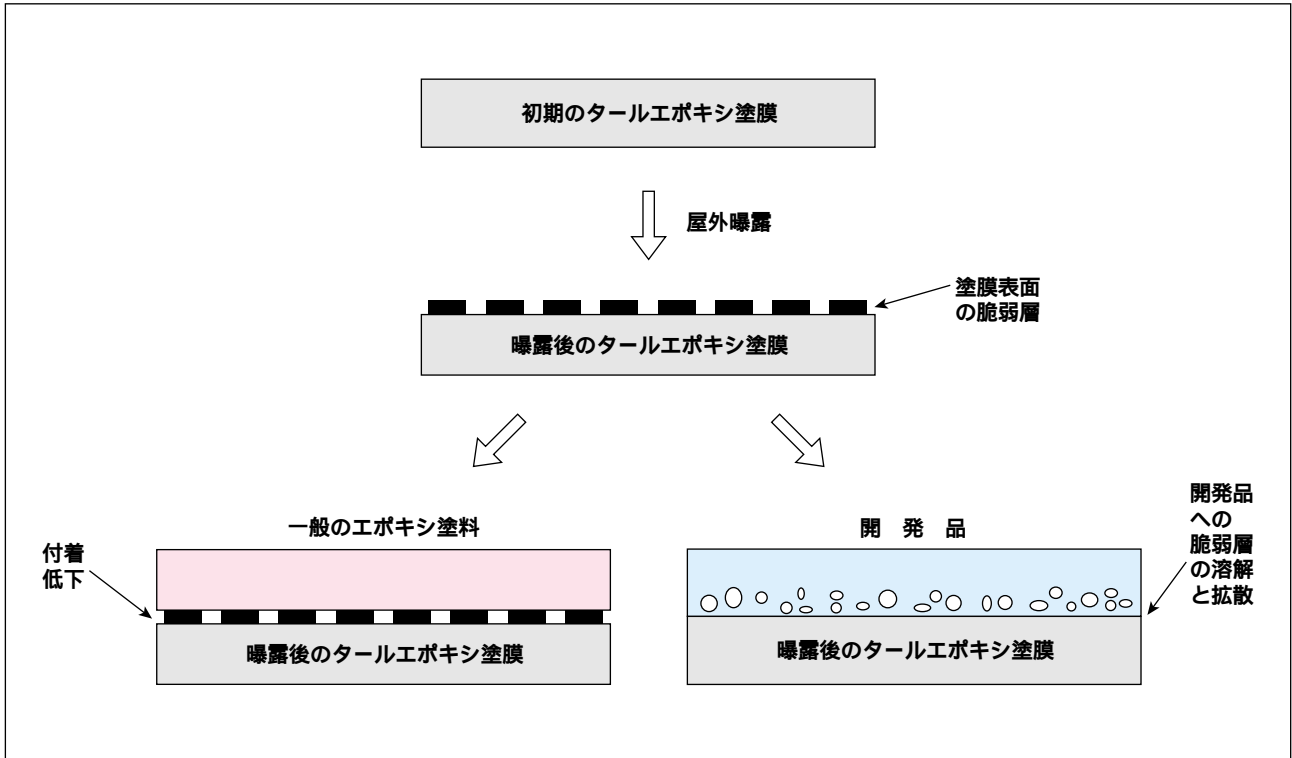


図4 タールエポキシ塗膜への開発品の付着機構

この付着機構は、特殊変性されたアミン硬化エポキシ樹脂の作用によるものと考える。

4.3 防食性

プラストタンクは海水の漲排水が長期間繰り返される厳しい腐食環境に曝されるため、適用される塗料は長期の防食性が必要である。プラストタンクの腐食環境、防食状況、及び補修塗装工法を想定した防食促進試験結果を表4

に示す。

補修塗装前のタールエポキシ旧塗膜の研掃グレード、電気防食(80 μ A/cm²)の有無による差もなく、開発品はプラストタンクで多く適用されているタールエポキシ塗料に比べ優れた防食性を示す。従って、開発品は超高压水洗による新規法、及びプラスト、面粗しによる従来法のどちらの補修塗装前処理工法で行われた場合においても、プラストタンクの厳しい腐食環境に適応可能な防食塗料と言える。

表4 開発品の防食性

電気防食の併用	なし						あり			
	Sa2.5		St.1		水洗		Sa2.5		水洗	
旧塗膜の処理	プラスト面		錆残存面		タールエポキシ面		プラスト面		タールエポキシ面	
処理後の状態	カット部	健全部	カット部	健全部	カット部	健全部	カット部	健全部	カット部	健全部
調査部位										
開発品										
当社タールエポキシ						*			*	*
当社変性エポキシ					*	*			*	*
他社変性エポキシ						*			*	*

防食性評価：(優) ○、△、× (劣)

*：防食性は良好であるが、タールエポキシ旧塗膜との付着性は不良。

電気防食：鋼板(カット部面積)に対して80 μ A/ 通電。

カット部：塗膜ダメージを想定し、鋼板が露出している周辺。

健全部：塗膜ダメージがない部分。

4.4 その他の特長

バラスタタンク内の塗装や検査作業の安全性の観点から、塗料の明色化が望まれており、IMO(国際海事機構)からも指針⁸⁾が打ち出されている。現在、タールを含まない明色化仕上げ可能なノンタールエポキシ塗料が適用されつつあるが、タールエポキシ旧塗膜に塗装するとタールブリードを生じ、本来の塗色からかなりズレた色合い(褐色化)となり、明色化が損なわれると言う欠点がある。

写真3に示すように、特殊変性された開発品は、既存のノンタールエポキシ塗料に比べ本来の塗色に対する色差も小さく、タールブリードが少ないため、明色化が損なわれにくい。




本来の塗色	変性エポキシ	開発品
<small>目録記：なし 補修：変性エポ(グレー色)</small> 	<small>目録記：タールエポキシ 補修：変性エポ(グレー色)</small> 	<small>目録記：タールエポキシ 補修：開発品(グレー色)</small> 
色差 (基準)	25	8

写真3 開発品のタールブリード

バラスタタンクの補修塗装は密閉に近い環境で塗装されるため、溶剤量が少なく、SVR(Solid Volume Ratio)が大きい塗料が望まれている。図5に開発品とタールエポキシ塗料の乾燥後のSVRを示す。

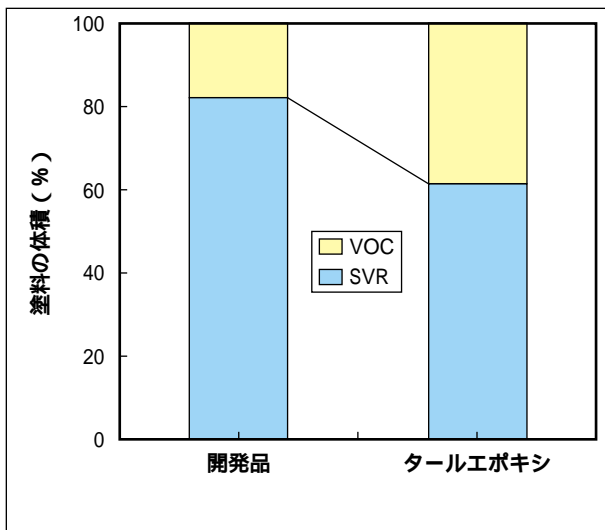


図5 開発品のSVRとVOC

タールフリーである開発品はタールエポキシ塗料に比べ高SVRであり、大気中に揮発するVOCが少ないため、塗装作業時の安全性や地球環境保護の観点からも環境に優しい塗料である。

表5に開発品の特長に対する具体的な内容と効果について示す。

表5 開発品の特長と効果

特長	具体的な内容	効果
水洗だけで 付着可能	プラスト、サンダー等による除錆、劣化塗膜、健全塗膜部の面粗し作業が不要である	補修費の削減
	部分補修、全面補修等の補修形態に影響されない	補修作業の簡素化
	航海中に船員が塗装できる	停泊費の削減
タールフリー	塗装者、検査者が安全に作業できる	作業環境の安全性向上
	タンク内が明色化される	同上
ハイソリッド	塗装者、検査者が安全に作業できる	同上
	VOCが削減できる	低環境負荷
	塗布量が少なくなる	塗料費の低減

5. おわりに

付加価値の高い既存船の延命化を押し進めるにあたって障害となっている補修塗装において、開発品は補修塗装前の超高压水洗処理と相まって、今後、バラスタタンクの補修塗装工程の省力化(低コスト)に大きく貢献できるものと確信する。VLCのバラスタタンクに採用された新規な補修塗装工法における開発品の適用例を写真4に示す。

また、船舶塗装の省力化に対する要請と並行して環境対策が重要であり、タールフリーで、明色化可能で、低VOCである開発品は、作業者への安全、環境への負荷を配慮したものである。

本開発品は製品名『ニューフォルテDX』として近々販売予定であり、本塗料によってバラスタタンクの補修工法が更に刷新されることを期待する。



写真4 バラストタンクでの新規補修塗装工法（開発品）の適用例

参考文献

- 1) 加納 央：塗料の研究 ,No.129、p.78(1997)
- 2) 猪俣茂雄：塗料の研究 ,No.126、p.74(1996)
- 3) 米原洋一：塗料の研究 ,No.129、p.19(1999)
- 4) 浜 正司：塗料の研究 ,No.131、p.68(1998)
- 5) 松田光司：塗料の研究 ,No.132、p.65(1999)
- 6) 原田 伸：塗装技術、38[10] 増刊号 p.166 (1999)
- 7) 中野 正：未発表
- 8) IMO指針：IMO MSC 66/24/Add.、1ANNEX2