

薄膜ショッププライマーの開発

New Development of a Thin-Film Shop Primer Capable of Both Excellent Weldability and Corrosion Protection



NKM コーティングス(株)
技術本部
北島昌和
Masakazu
Kitajima



CM 研究所
松田英樹
Hideki
Matsuda

1. はじめに

船舶や鋼構造物建造には通称「ショッププライマー」と呼ばれる無機ジंकプライマーが塗装されている。無機ジंकプライマーとは、シリケート系無機化合物、亜鉛末、およびその他体質顔料からなる無機物主体の防食塗料であり、鋼板に塗装することにより塗膜中の亜鉛末の犠牲防食作用を利用して鋼板の腐食や赤錆の発生を抑制するものである。図1には「ショッププライマー」の塗装工程の概略図を示す。

無機ジंकプライマーに要求される性能としては、下記のような種々の厳しい性能が要求される。

- 1) 船舶建造までの一次防錆を有すること
- 2) 鋼材加工時の溶接・溶断性能が優れること
- 3) 溶接部裏面の塗膜焼損が低減されること
- 4) 鋼材折り曲げ時の機械加工性(塗膜物性)に優れること
- 5) 各種塗料系に対して下地適性が優れること

弊社の代表的な無機ジंकプライマーである「SDジंक1000HA(S)」は20年以上前に配合が確立され、様々な要求が高まる中、配合が洗練されつつ現在も多方面で使用されている。この「SDジंक1000HA(S)」は、溶接欠陥(ピット・ブローホール)の手直しと省力化に寄与するために開発されたが、塗料配合が洗練された現在でも溶接欠陥の発生とその手直しの工程を完全には排除できず、より溶接性の優れる無機ジंकプライマーの開発が望まれている。

2. 開発の考え方

溶接性能に影響を与える因子としては、塗膜中の有機質含有量、亜鉛末含有量が支配的¹⁾で、これらの含有量の多少により溶接欠陥の発生頻度が大きく変化する。また、塗膜厚を薄くするほど溶接欠陥は減少するが、重要な要求性能の一つである防食性が従来の無機ジंकプライマーでは著しく低下する。そこで本研究では、塗膜厚を従来の乾燥膜厚15 μm から10 μm へ薄膜化し、かつ防食性を向上させることにより、溶接性と防食性を高度に両立させることを狙った。

具体的には、薄膜化により溶接時の高温下でガス化し、溶接欠陥を生じやすい有機質の単位塗布面積あたりの絶対量を低減できることから溶接性の向上が期待され、かつ、上記^{1)~5)}の多くに影響を与える亜鉛末含有量を単位塗布面積あたりについて精査することで、防食機構を電気化学的に検証しながら薄膜型無機ジंकプライマーの開発を行った。

3. 検討の概要

無機ジंकプライマーは、亜鉛末、体質顔料、バインダーの3成分に留意して検討する事が重要であり、これら3成分のバランスと膜厚ファクターを加味して塗料配合が決定される。乾燥膜厚10 μm で現行「SDジंक1000HA(S)」の15 μm と同等の防食性を維持させるためには、薄膜型無機ジ

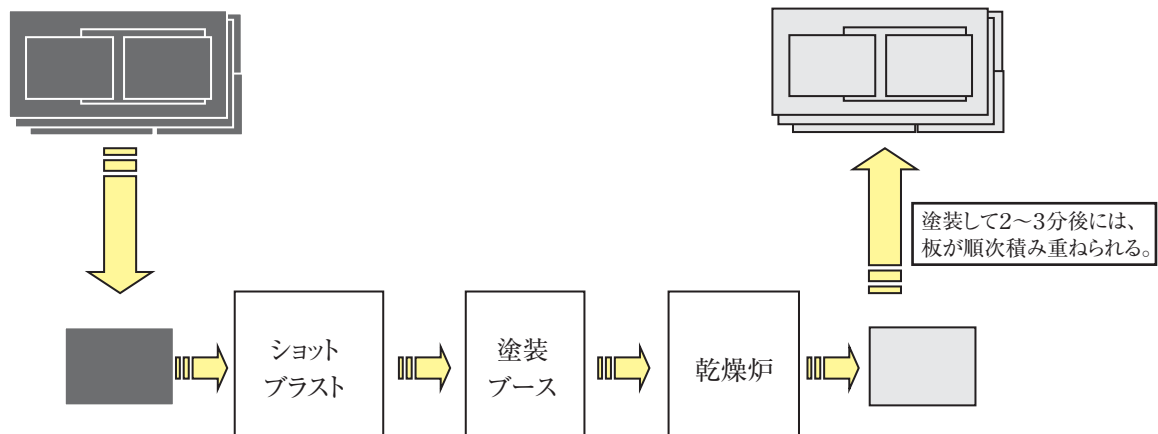
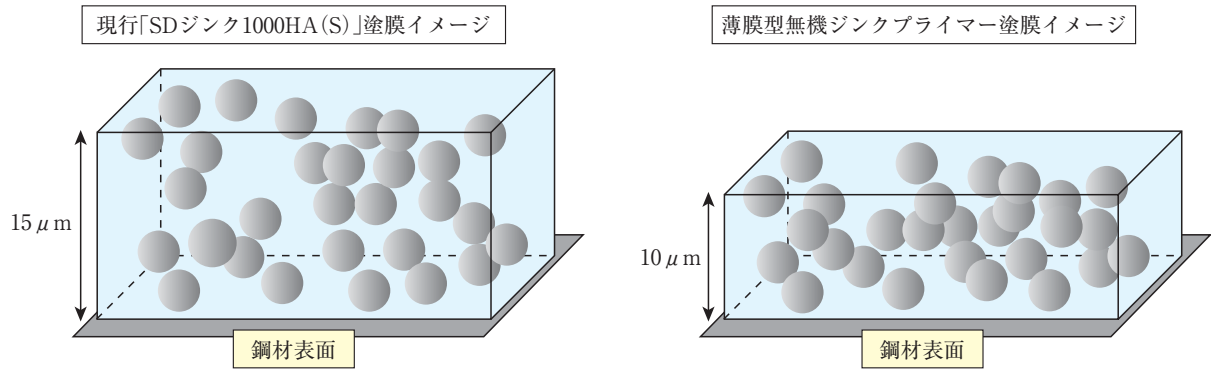
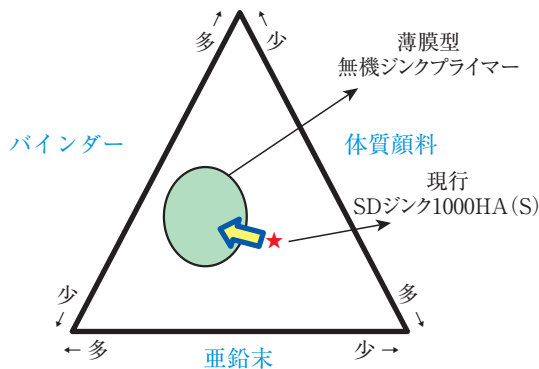


図1 ショッププライマーのライン工程概略図



薄膜化することにより単位塗布面積あたりに含有される有機質含有量は減少し、また亜鉛末含有量を現行と同程度にすることや鋼材との亜鉛末の接触確率を高めることで防食性を維持しつつ、従来より溶接性を向上する。

図2 現行「SDジンク1000HA(S)」と薄膜型無機ジンクプライマーの塗膜イメージ



薄膜化で防食性を満足させるため、従来の組成より亜鉛末richな組成へシフトさせる

図3 現行「SDジンク1000HA(S)」と薄膜型無機ジンクプライマーの組成イメージ

クプライマーに配合する亜鉛末の犠牲防食作用をより効果的に発揮させる必要がある。一方、防食性を重視するあまり単位塗布面積あたりの亜鉛末含有量を必要以上に増やすと、溶接欠陥や亜鉛末に由来する白錆の発生が増加する事が懸念される。このため、単位塗布面積あたりに含有させる亜鉛末量は慎重に精査し現行と同程度以下にする必要がある(図2)。つまり、塗料組成としては現行組成より亜鉛末の配合量を高めた配合にシフトさせる必要がある。(図3)

そこで薄膜型無機ジンクプライマーを開発するにあたっては、亜鉛末含有量、体質顔料含有量、バインダー含有量の3要素を種々変動した検討を行った。無機ジンクプライマー塗装鋼板としての耐食性試験は、JIS-5600-7-1に規定される、35℃ソルトスプレーテスト(以後、SSTと称す)、及び由良海浜ばくろ試験場(兵庫県洲本市)にて屋外ばくろ試験を実施した。ばくろ試験場の所在地図を図4に、ばくろ試験場に近い洲本特別地域気象観測所の降水量データ(気象庁HP²⁾より)を図5に示す。更に無機ジンクプライマーの定量的防食性は、直流分極特性、及び3極式による電気化学インピーダンス法といった電気化学解析法^{3)~6)}を適切に組み合わせることで評価した(それぞれ5%濃度の塩化ナトリウム水溶液を電解液とした)。



図4 由良海浜ばくろ試験場(兵庫県・洲本市)

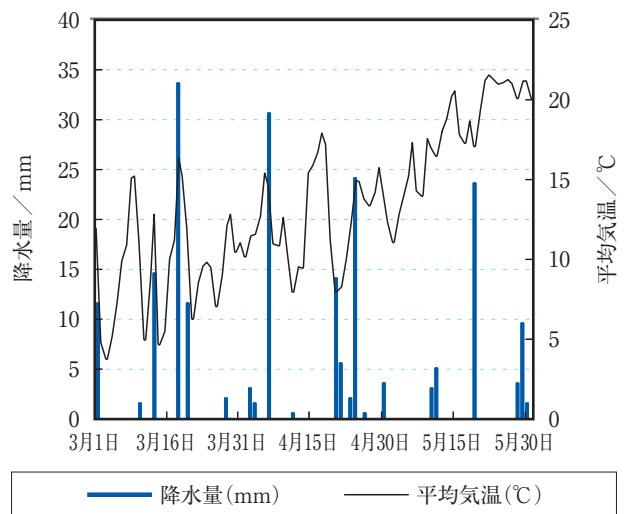


図5 洲本特別地域気象観測所データ(2013年3月1日~5月31日の降水量と平均気温)

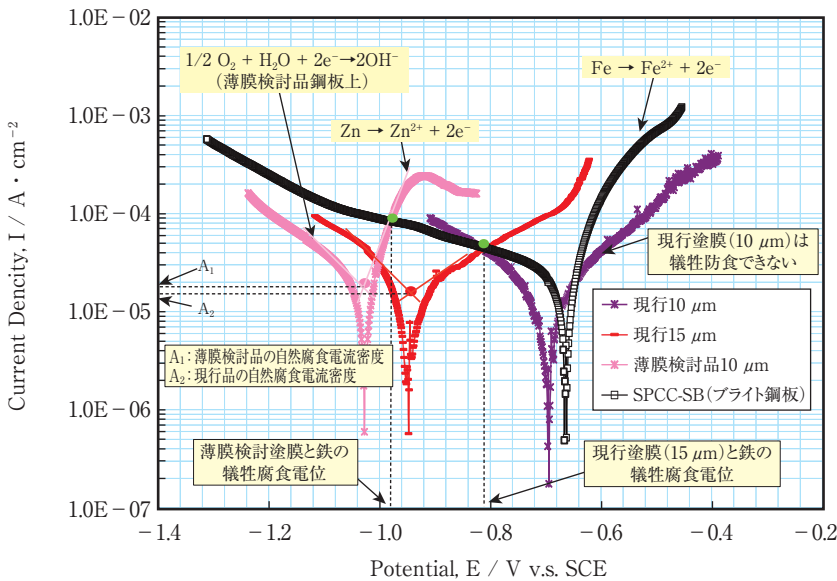


図6 現行「SDジंक1000HA(S)」の塗装膜厚10、15 μmと薄膜検討品(10 μm)の初期分極電位

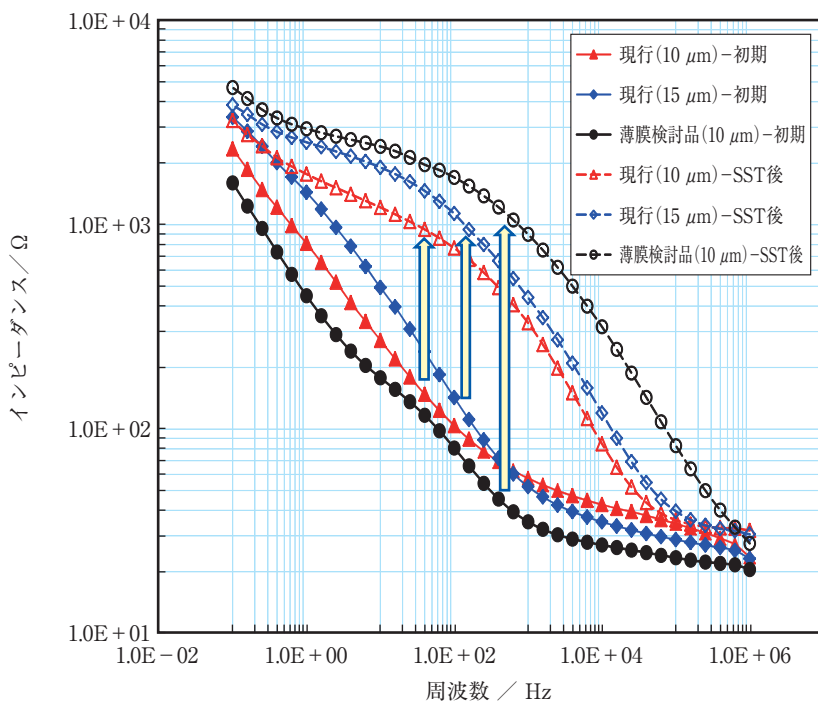


図7 SST前後における塗膜インピーダンス測定結果

4. 電気化学検証結果

図6には現行「SDジंक1000HA(S)」の初期分極電位測定曲線と種々検討した薄膜型無機ジंकプライマーの中から代表的なサンプルの初期分極電位曲線を示す。

塗装ガルバリウム鋼板の犠牲防食機構に関する検討⁷⁾などを参考とすれば、ジंकプライマー塗装材のアノード分極曲線とSPCC-SB(ブライト鋼板)のカソード分極曲線との交点は、それぞれのジंकプライマー塗装材の鉄に対する犠牲防

食電位と犠牲防食電流を強く反映していると考えられる。このことより、現行品を乾燥膜厚10 μmとした場合の交点電位は、SPCC-SBの自然腐食電位より貴な電位となり、犠牲防食能力が失われてしまうこととなる。しかし、薄膜検討品の塗装材については、現行品15 μm塗装材よりも電位が低く、鉄の犠牲防食性に関して良好であることがわかる。更に、薄膜検討品塗装材の自然腐食電流密度については、現行15 μm塗装材と同等であることから、一般面の腐食における亜鉛の消耗速度は同等を維持できている。

無機ジंकプライマー塗装材について、初期及びSST168時間後のインピーダンススペクトルを図7に示す。

10 ~ 1000 Hzの幅広い周波数帯において、初期に対してSST後のインピーダンスが高くなるのが特徴的である。特に1000 Hz帯では、SST前後におけるインピーダンスに大きな変化が認められた。これは、腐食により亜鉛末が溶出し酸素と結びついて酸化亜鉛などを形成することで、無機ジंकプライマー塗膜に特有の空隙部(塗膜中に容積比として20 ~ 30%存在するとされている)が埋められ、塗膜の電気抵抗性が増大したためであると推測される。薄膜検討品は初期のインピーダンスは低く電気伝導性に優れるために、速やかに犠牲防食作用が働くと同時に、SST後のインピーダンスは高くなるために腐食環境中で速やかに防食性が変化し、強固になることがわかる。薄膜型無機ジंकプライマーの開発は、このような腐食環境における塗膜特性の変化を把握かつ予測し、更にコントロールする高い技術が要求される。そこで、インピーダンス計測から

得られる種々のパラメーターとSSTによる腐食状態の目視優劣(白錆及び赤錆)についての関連性を解析した。一例として、種々の要因を変動した薄膜無機ジंक塗装材について、初期0.1 Hz/SST後1000 Hzインピーダンス比と、SST後の白錆性目視評点および赤錆性目視評点との関係を図8に示す。

この結果を基に、初期0.1 Hz/SST7日後1000 Hzインピーダンス比が20 ~ 30となる領域を中心とし、直流分極特性を最適化し、更に他諸性能を満足すべく体質顔料や添加剤を最適化することにより、薄膜型無機ジंकプライマーを開発した。

新技術

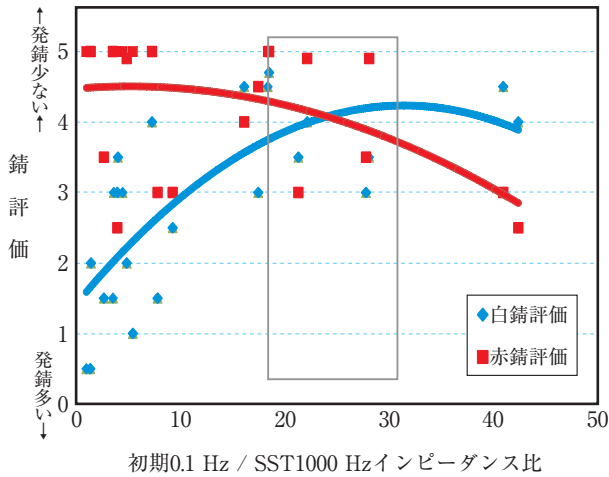


図8 初期0.1 Hz/SST7日後1000 Hzインピーダンス比と白サビ評価と赤錆評価の関係

5. 開発品の性能

由良海浜ばくろ試験場にて3ヶ月間（3/1～5/31）ばくろ試験を実施した結果を写真1に示す。更に折り曲げ部についても同様に実施した結果を写真2に示す。薄膜型無機ジंकプライマー開発品は一般部、折り曲げ部ともに、電気化学的検証から想定された狙い通りの良好な防食性を発揮した。

その他、無機ジंकプライマーの重要な要求機能として、アルキド油性上塗り付着性や加工性（折り曲げ性）、耐熱性などが挙げられる。特に亜鉛末を含有する無機ジंकプライマー上にアルキド油性塗料を直接塗装した場合、高温多湿条件下において亜鉛イオンが溶出し、同時に上下塗装界面におけるアルキド樹脂の加水分解が進行するために金属石鹸を形成し、層間剥離を起こしやすいことが旧くから知られている（図9）。そこで無機ジंकリッチプライマーである「SDジंक1500A」、「SDジंक1000HA（S）」及び薄膜型無機ジंकプライマー開発品それぞれにアルキド油性上塗りを塗装し、乾湿繰り返しによる促進試験を実施し付着状態を比較し

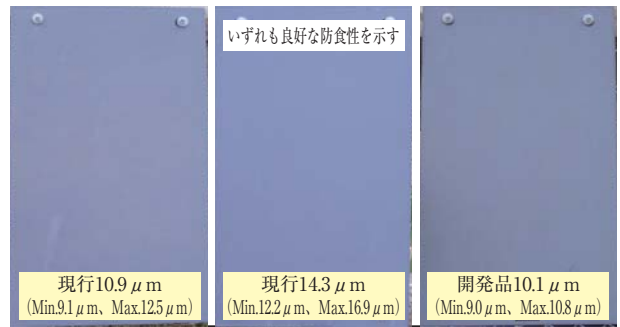


写真1 由良海浜ばくろ試験
(3ヶ月:2013年3月1日～5月31日)

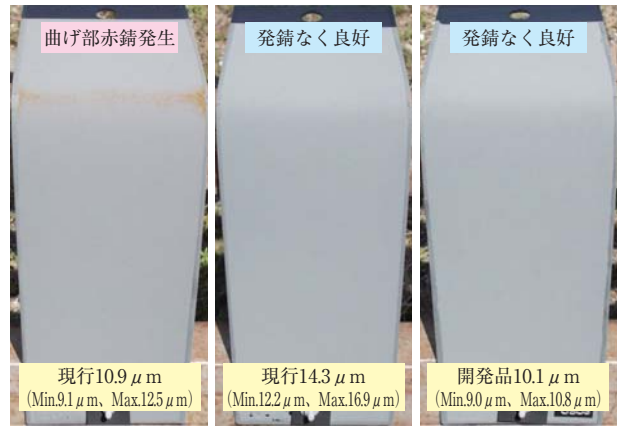


写真2 折り曲げ部の由良海浜ばくろ試験
(3ヶ月:2013年3月1日～5月31日)

た結果を写真3に示す。また、耐熱性試験（試験板裏面をガスバーナーで加熱し、試験板表面を800℃×30秒間加熱後SST3日）結果を写真4に、現行「SDジंक1000HA（S）」と薄膜型無機ジंकプライマーの表面状態を写真5に示す。開発品は現行品に比べ、より平滑な塗面状態が得られ、塗装現場で膜厚をより容易に管理出来る。以上、代表的な性能試験結果の一覧を表1に示す。開発品はいずれの性能についても問題なく良好であった。

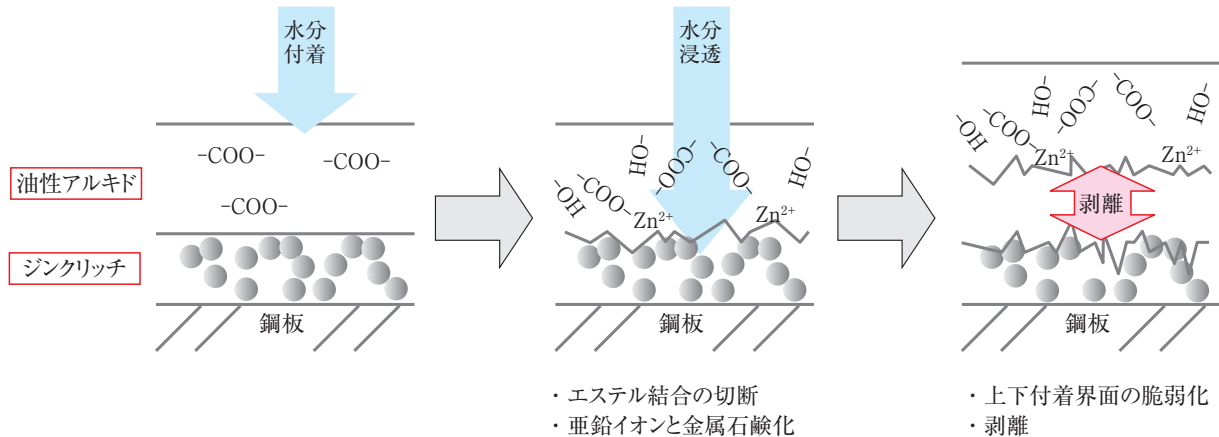


図9 金属石鹸の形成と剥離メカニズムのイメージ図



写真3 油性上塗りサイクル試験
(1サイクル:50℃プリスタボックス×16h+室温乾燥×8h)

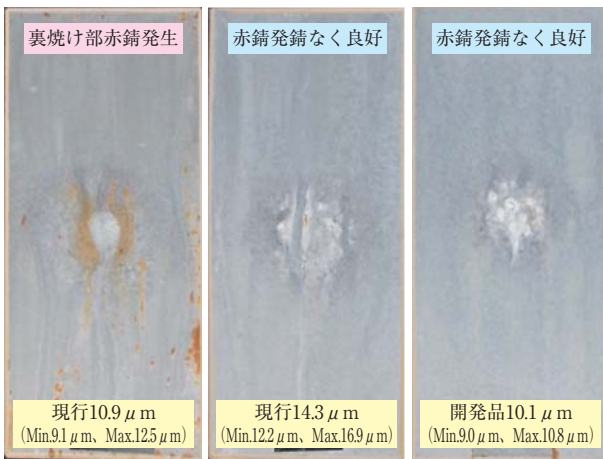


写真4 耐熱性試験結果
<試験表面温度800℃×30秒加熱後SST3日>

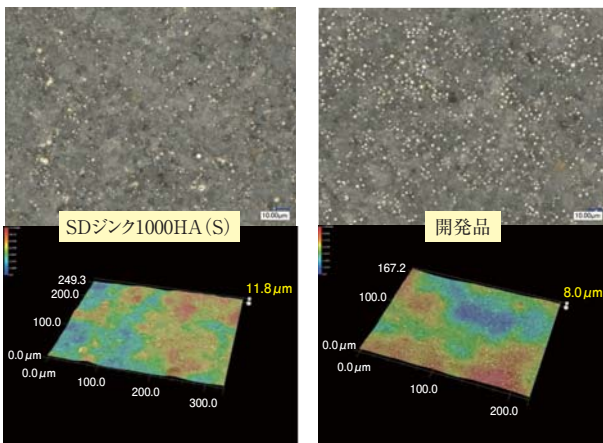


写真5 現行「SDジンク1000HA(S)」と開発品の塗膜表面状態の比較

6. おわりに

以上、各種性能確認結果から、薄膜型無機ジンクプライマー開発品は現行「SDジンク1000HA(S)」の諸性能を満足し、かつ、溶接性の向上が期待できる基本技術を確立する事が出来た。本稿は紙面の都合上、防食性に重点をおいた報告としたが、単位塗布面積あたりに含有される有機質含有量は現行「SDジンク1000HA(S)」の7割に削減でき、防食性と溶接性を両立できる品質を開発できた。

造船所などにおいて本塗料が使用されることにより、溶接欠陥の発生率をより低減できるものと考え、かつ塗布量低減が可能なことから、環境負荷対策としてもより貢献できるものとする。

参考文献

- 1) 中野正：塗料の研究、**117**、2-7 (1989)
- 2) “過去の気象データ検索”、気象庁ホームページ：
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/>
(2013.6.10)
- 3) 原義則、中井昇：塗料の研究、**142**、2-8 (2004)
- 4) 水流徹、浅利満頼、春山志郎：金属表面技術、**39** [1]、2-9 (1988)
- 5) 浅利満頼、水流徹、春山志郎：防食技術、**36** [3]、134-141 (1987)
- 6) 佐藤靖、星野稔、田辺弘往：防食技術、**28** [10]、524-531 (1979)
- 7) 松田英樹、坂本明久、林真弘、三好裕也：材料と環境、**61** [2]、64-71 (2012)

表1 現行「SDジンク1000HA(S)」と薄膜型無機ジンク開発品の諸性能比較

	防食性	単位塗膜体積中の有機質含有量	油性上塗り性	耐熱性	塗膜平滑性	計測塗布量 (g/m ²)
SDジンク1000HA(S) <15 μm>	○	0.364 g / m ² (15 μm)	○	○	○-△	54
薄膜型無機ジンク 開発品<10 μm>	○	0.250 g / m ² (10 μm)	○	○	○	49