

速乾無機ジンクリッチペイントの開発

Development of Quick-Drying Inorganic Zinc-Rich Paint



汎用塗料本部
防食製品技術部
水島健太郎
Kentaro
Mizushima

1. はじめに

鋼材を腐食から守る被覆防食の方法はメッキ、溶射、ライニング、塗装と様々ある。これらの被覆防食の中でも、塗装は施工性に自由があることから最も多く採用されている方法である。特にジンクリッチペイントの適用は亜鉛メッキと同様な犠牲防食作用により、長期間にわたって鋼材を腐食から守ることが可能である。

ジンクリッチペイントとは塗膜中に金属亜鉛末を多量に(70%以上)含む下塗塗料である。ジンクリッチペイントは亜鉛による犠牲防食作用が働くことのみならず、腐食環境中でバリア性の高い酸化被膜を形成することにより、鋼材を防食するものであり、船舶や橋梁用鋼材のショッププライマー、また橋梁やプラントなどの大型鋼構造物の下塗塗料などとして多岐にわたって適用される。特に我が国の橋梁塗装においては、下塗塗料としてジンクリッチペイントを使用した塗装系は年々増加傾向にあり、橋梁の延命や Life Cycle Cost (LCC) の観点からも、鉛錆び止め系の下塗塗料からジンクリッチペイントを用いた重防食塗装系への移行が進んでいる¹⁾。ジンクリッチペイントは無機ジンクリッチペイントと有機ジンクリッチペイントに大別され、その違いはバインダー成分にある。無機ジンクリッチペイントは特に防食性が優れるため、1983年の因島大橋及び、1997年の東京湾アクアラインや翌1998年の明石海峡大橋(写真1)の完工など、多くの橋梁において採用されている。



写真1 明石海峡大橋

このように無機ジンクリッチペイントは高い防食性を発揮するが、図1に示すように、硬化が水分によって進行すること、また無機ジンクリッチ塗膜の凝集破壊による塗膜ワレ、ハガレを防止する観点から、十分な養生時間が必要とされており、『鋼道路橋防食便覧』²⁾によれば養生時間は48時間以上と定められている。国内ではこのような養生時間の規定があるが、国際規格にそのような規定はなく、海外市場では、短い養生期間においても塗膜ワレ、ハガレの問題が起らないレベルの塗料が求められている。したがって、弊社の無機ジンクリッチペイント技術を海外展開していく上では、速乾性の無機ジンクリッチペイントが必須であると考えられる。また日本国内においても、今後の亜鉛末の価格高騰などの懸念もあるため、コスト抑制による速乾性の無機ジンクリッチペイントの需要は高まるものと予想される。以上の理由から、養生時間が大幅に短縮可能となる速乾無機ジンクリッチペイントの開発を行った。

2. 設計のコンセプトと考え方

開発に当たっての機能目標は、海外他社メーカーのジンクリッチペイントと同等レベルである養生時間23℃RH70%条件下4時間(現行品は48時間)で塗り重ね可能、かつ防食性は国内現行レベル同等以上とした。さらに封孔処理であるミストコート工程のフリー化も狙うことで、塗装期間の大幅な短縮を可能とすることとした(図2)。

無機ジンクリッチペイントは、1液(ポリシリケート)1粉(亜鉛末)の荷姿となっており、これらを混合することにより、図3の反応式に従って、ポリシリケートの高分子量化と亜鉛末及び素地との反応が起こり、塗膜が硬化すると考えられている³⁾。そこで今回、無機ジンクリッチペイントの硬化性を制御する方法として、ポリシリケートの重合反応条件について着目した。具体的な検討手法としては図4に示すように、①シラノール基の縮合反応点増加によって、塗膜形成後のエチルシリケートと水の反応を促進することを狙った。また、②ポリシリケートを高分子量化するために高濃度で重合を行うことにより、塗装後の硬化時間の短縮を狙った。

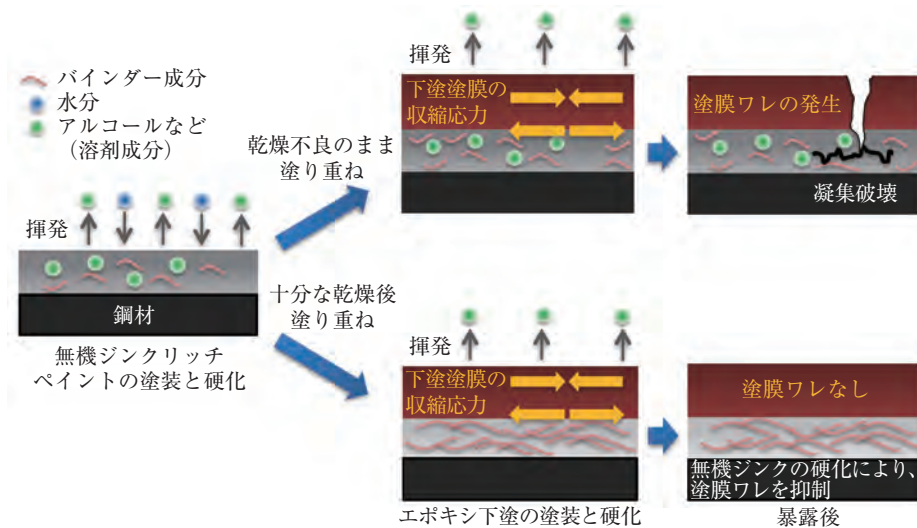


図1 無機ジンクリッチペイントの塗膜形成と凝集破壊による塗膜ワレ

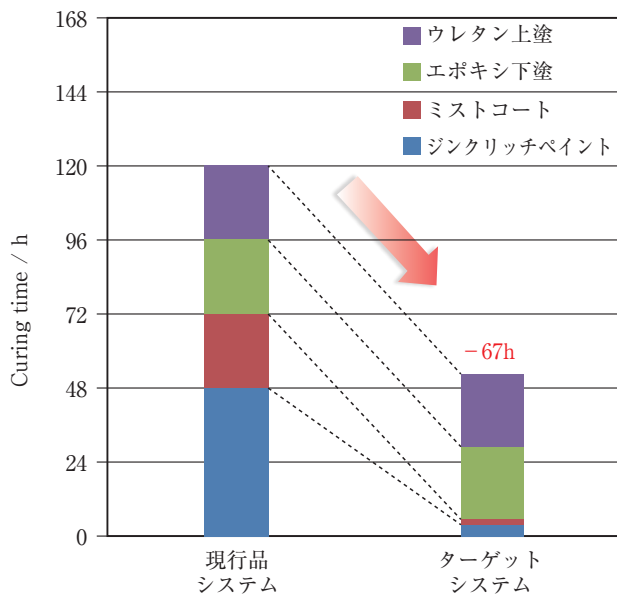


図2 速乾ジンクリッチペイント適用による工期短縮効果

3. 検 討

3.1 速乾性の向上

今回の硬化性の評価は ASTM D4752-10 (MEK ラビングテスト) に基づいて実施することとした。図5に示すように、この試験は MEK (メチルエチルケトン) をガーゼに染み込ませて塗膜上を擦るというもので、塗膜外観変化等から判定を行う。この判定により、前述した硬化性付与のための2つの手法を種々変動し、作製した塗料の硬化性を評価し、マップ化を行った(図6)。①シラノール基の縮合反応点の増加、②ポリシリケートの高分子量化、いずれの手法においても硬化性付与に対して効果があることがわかった。しかしながら、縮合反応点を増加すると貯蔵安定性に影響を及ぼすこと、また②では反応濃度を上げると均一な重合が阻害され、塗料性状に異常をきたすことから、開発品は反応濃度とポリシリケートと水の反応当量比を最適化させることによって、目標の硬化性を付与した。

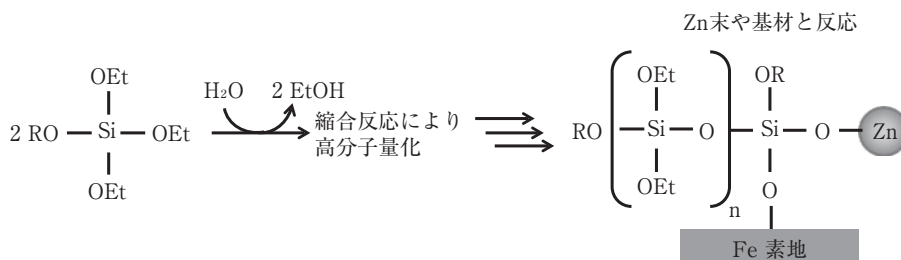


図3 無機ジンクリッチペイントの反応機構

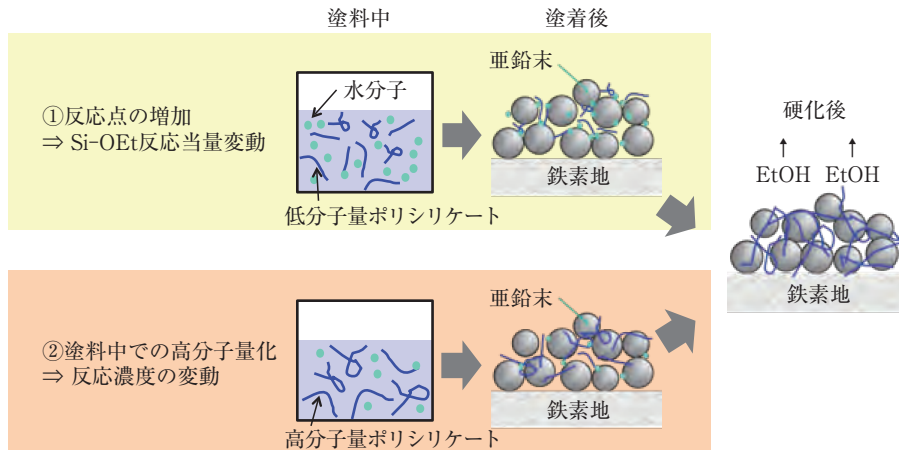


図4 塗膜の速乾性付与の手法

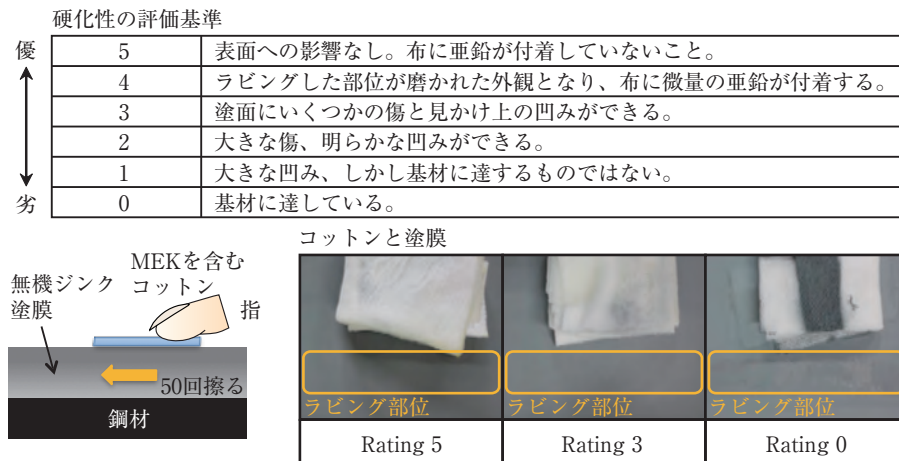


図5 ASTM D4752-10 (MEKラビングテスト)の概要

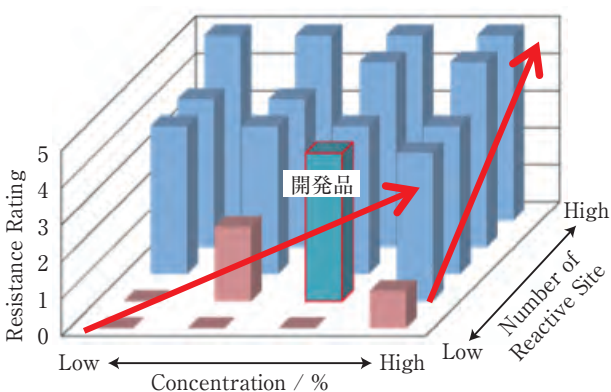
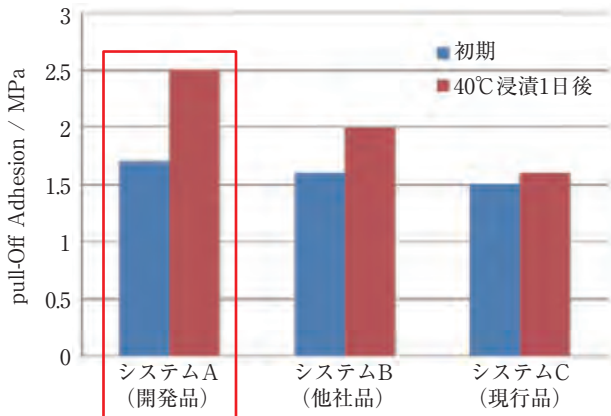


図6 硬化性試験結果

3.2 付着強度の向上

図1に示したように無機ジンクリッチペイントは養生時間が不十分な状態で下塗を塗布すると塗膜の凝集破壊による塗膜フレ、ハガレが生じる。これは下塗塗料によって無機ジンクリッチペイントと空気中の水分との接触が遮断され、ジンクリッチペイントの硬化が進行しなくなるとともに、下塗塗料の硬化収縮による内部応力が働いたためである。開発品を適用したシステムAと現行品のシステムCとの海水浸漬試験前後での付着強度の比較を図7に示す。システムCでは塗膜の付着強度に変化は見られない一方、システムAでは海水浸漬試験後に付着強度が向上していることがわかる。これより、開発品は現行品と比べて、エチルシリケートと水の反応当量比を上げているため、シラノール基とエトキシ基の縮合反応が進み、経時で付着強度が向上したと考えられる。



塗装システム：
ジンクリッチペイント(4h)→ミストコート(0h)→エポキシ樹脂塗料下塗
養生条件：23℃ RH70%

図7 海水浸漬試験前後のシステム塗膜の付着強度

4. 塗膜性能

4.1 防食性の評価

ジンクリッチペイントの国際規格である SSPC PAINT 20 (表2) に定められる中性塩水噴霧試験 (SST) 3000 時間を行い、試験後の塗膜の目視評価を行った結果を図8に示す。開発品に赤錆の発生は見られず、現行品同等の防食性であることを確認した。また図9にはシステム膜の SST1000 時間後の結果を示す。システム膜のカット部は、荷重増加型スクラッチ試験機を用いて施した。図10に示すように荷重を増加させながらカットを行うことができるので、カット深さに傾斜をつけることができる。開発品を適用したシステム A は、システム B (他社品) 及びシステム C (現行品 4 時間養生) と比べ、全てのカット深さにおいて防食性にすぐれていた。またシステム A は現行 48 時間養生においても、同等の防食性を示すことを確認している。システム C においてカット部の腐食幅が大きい理由は、ジンクリッチペイントの養生時間が短く、硬化が不十分であったためと考えられる。

	開発品	他社品	現行品
塗膜外観			
一般部	○	○	○
カット部錆幅	0 mm	0 mm	0 mm

図8 SST3000時間後の無機ジンクリッチ塗装鋼板の防食性比較写真

	システムA	システムB	システムC
ジンクリッチ(75μm)	開発品	他社品	現行品
ミストコート		エポキシ樹脂塗料	
エポキシ下塗(125μm)		エポキシ樹脂塗料	
SST 1000h 塗膜外観			
一般部	○	8Fフクレ	フクレ7個
カット部錆幅	0 mm	1 mm	2 mm
塗装インターバル	ジンクリッチ(4時間養生)→ミストコート(養生なし)→エポキシ下塗		

図9 SST1000時間後のシステム膜塗装鋼板の防食性比較写真

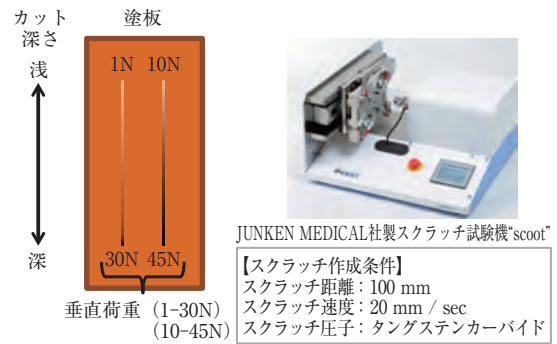


図10 荷重増加型スクラッチ試験機によるカット部の作成

4.2 電気化学特性

無機ジンクリッチペイントの防食性について定量的な評価を行うために、分極特性及び電気化学インピーダンス特性について調べた。分極特性の計測結果を図11に示す。塗装ガルバリウム鋼板の犠牲防食機構に関する検討⁴⁾や薄膜シヨッププライマー開発における知見⁵⁾などを参考にすると、ジンクリッチペイント塗装面のアノード分極曲線とプラスト鋼板のカソード分極曲線の交点の電位は塗膜と鉄の犠牲腐食電位である。開発品は現行品と比べて、犠牲腐食電位が卑であるために現行品よりも優れた犠牲防食作用を発揮することがわかる。続いて SST 前後の塗膜状態の変化を調べるためにインピーダンス特性を測定した結果を図12に示す。この結果からは、現行品、開発品共に初期はインピーダンスが低いことがわかる。試験後は現行品、開発品いずれも低周波数領域でインピーダンスが高くなっているが、試験後の開発品は現行品と比べると、10 Hz から 1000 Hz の領域において、さらにインピーダンスが高くなっている。この領域におけるインピーダンスの向上は、無機ジンクリッチペイント中に存在する空隙が亜鉛の腐食生成物によって埋められたこと、また緻密な酸化被膜表面に形成した塗膜の吸水量が低下し、静電容量の減少を伴いながら、電気抵抗が増大したためと考えられる。開発品は現行品に比較して、このような作用が強く働いたと推測され、これらより長期における防食性の向上が期待される。

新技術

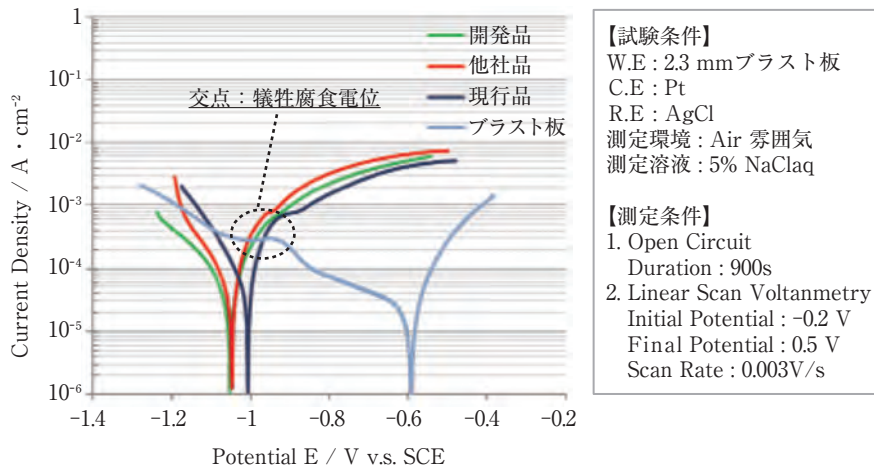


図11 無機ジンクリッチペイントの分極特性

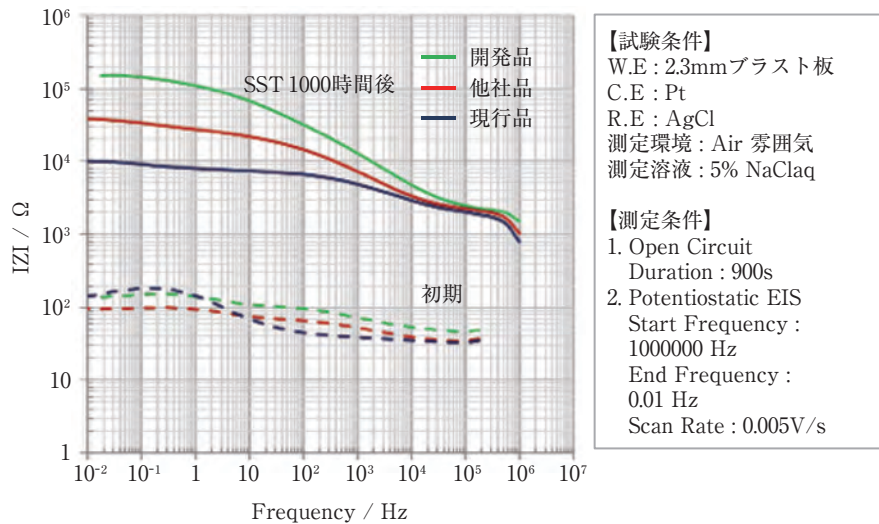


図12 無機ジンクリッチペイントのインピーダンス特性

表1 無機ジンクリッチペイントの主な要求項目と性能

試験項目		開発品	国内品 SDジンク1500A
規格適合性	塗膜中の亜鉛含有率(Zinc dust)	SSPC PAINT20 Level 2に準拠	JISK5553 1種に準拠
	付着/塗膜強度	2 mm 基盤目付着試験で 5%以下のハガレ	2 mm 基盤目付着試験で 5%以下のハガレ
	防食性	SST 3000h	錆、フクレなし
	耐ワレ性	ワレ限界膜厚	250 μm以上
	貯蔵後の性能	貯蔵安定性(32 °C 6M)	異常なし
実用性	23 °C 4h乾燥性	MEKラビング (ASTM D4752-10)	評点4 (○)
	防食性	分極特性(犠牲腐食電位)	-0.98V
	工程膜 (23 °C 4h養生) 付着強度	プルオフ試験 (40 °C 海水浸漬1week後)	2.1 MPa

表2 国際規格と国内規格の要求項目比較

	海外	国内	
	SSPC PAINT 20 Level 2	JISK5553 1種	鋼道路橋防食便覧
加熱残分	規定なし	70%以上	
加熱残分中の金属亜鉛	77-85% (Zincdust)	75%以上	
容器の中での状態	規定なし	粉は微小で一様な粉末とする。 液はかき混ぜたときに堅い塊がなくて一様になるものとする。	
乾燥時間	規定なし	5h以下(硬化乾燥)	
養生条件	規定なし	規定なし	48h以上
P.L.	規定なし	5h以上	
貯蔵	10-32℃ 6M (未開封)	規定なし	
作業性	※		
ワレ性	125 μm以下でワレなし	130 μm以下でワレなし	
付着	2 mm 碁盤目付着試験 5%以下のハガレ	規定なし	
塩水噴霧	SST 3000hで錆・フクレなし	SST 360hで錆・フクレなし	
屋外暴露耐候性	規定なし	2年間の試験で錆、ワレ、ハガレ及びフクレがあってはならない。	

※ 作業性の評価項目はFED-STD-141, Methods 4331/4541に準ずる。

5. おわりに

バインダーの反応性などを最適化した開発品は速乾性を有しつつ、防食性、付着強度を満足することを確認できた。また、無機ジンクリッチペイントの主な要求項目について現行品と開発品の性能を表1にまとめた。開発品は各種性能試験において規格適合性、実用性共に問題ないものと考えられる。開発品は、国内においては橋梁塗装以外の分野で、また海外市場向けとしての展開を考えている。これまで、弊社ではJISや『鋼道路橋防食便覧』、『道路示方書・同解説

I 共通編 II 鋼橋編』(日本道路協会)といった日本の国内規格に基づいて製品開発を中心に行ってきたが、表2の国際規格と国内規格を比較すると、養生期間に規定がないことに始まり、要求項目が異なる点があることがわかる。本開発品に限らず、今後は国内規格だけではなく国際規格もふまえ、海外市場への展開を考慮した製品開発を行ってきたい。

参考文献

- 1) “重防食塗装－防食原理から設計・施工・維持管理まで－”、p.24、p.133、日本鋼構造協会(2012)
- 2) 日本道路協会：“鋼道路橋防食便覧”、p.II-33、丸善出版(2014)
- 3) “重防食塗料ガイドブック第4版”、p.26、日本塗料工業会(2013)
- 4) 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)
- 5) 北島昌和、松田英樹：塗料の研究 155、71-72(2013)