

2015ClassNK 春季技術セミナー

無機ジンク塗装システムの調査研究 および評価試験法の研究開発

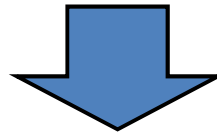
ClassNK
R&D PROJECT



2015年6月16日/17日/18日
中国塗料株式会社 技術生産本部
防食技術部 機能性防食第1グループ
村田 浩章

背景

IMOの塗装基準(PSPC)は500GT以上の全ての船種を対象としてそのバラスタンの塗装にエポキシ樹脂塗料を使用することを基本とした要件を課している。



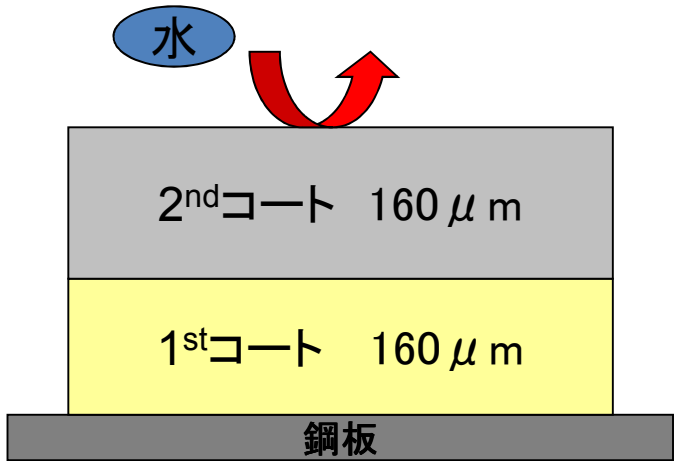
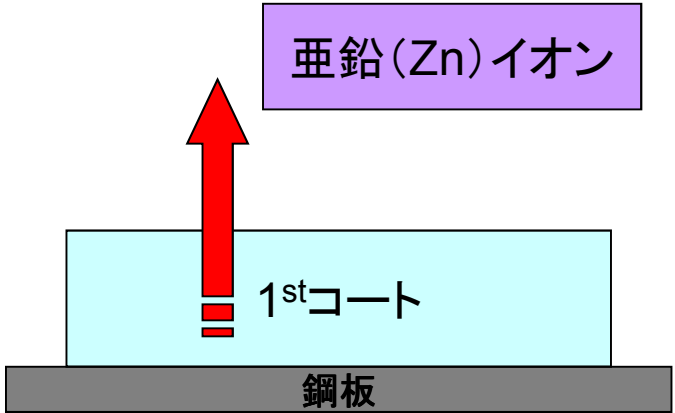
代替塗装システムについてもPSPCの基準を満足すればこれを認めることとし、**エポキシ系塗装システム以外**の塗装システムの採用に道を残している。しかし、基本的にエポキシ同様のバリア機能により防食を行う塗料用の規定となっている。



一方、電気防食を利用した無機ジンク系塗料は塗装方法の難易度は高いが、水系化、単膜化(1回塗り)の可能性があり、WBTへ適用できるようになれば、造船塗装の防食性向上、VOC対策、工数削減に寄与できると期待される。

そのためには、電気防食により防食を行う無機ジンク塗料向けの評価基準の作成が必要となっている。

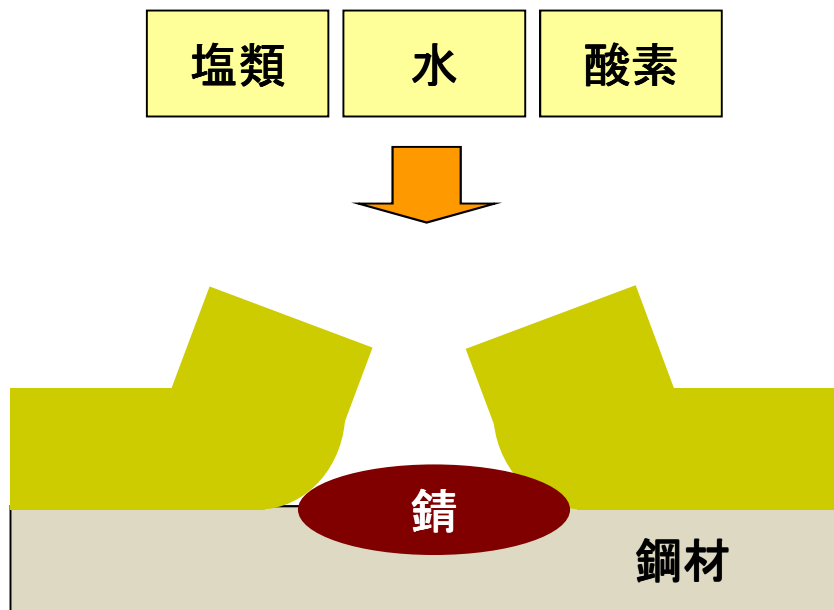
有機エポキシ系と無機ジンク系の防食機構

塗料系	有機エポキシ系	無機ジンク系
塗膜	 <p>水</p> <p>2ndコート 160 μ m</p> <p>1stコート 160 μ m</p> <p>鋼板</p>	 <p>亜鉛(Zn)イオン</p> <p>1stコート</p> <p>鋼板</p>
防食機構	塗膜による遮断(バリヤ)効果	亜鉛による犠牲防食効果
特徴	2回塗り、DFT320 μ m	膜厚より亜鉛量が重要 過度の膜厚は必要としない 工程が2回塗り→1回塗り
評価基準	塗膜状態、付着強度等	新規に評価基準が必要

塗膜損傷部の防食機能

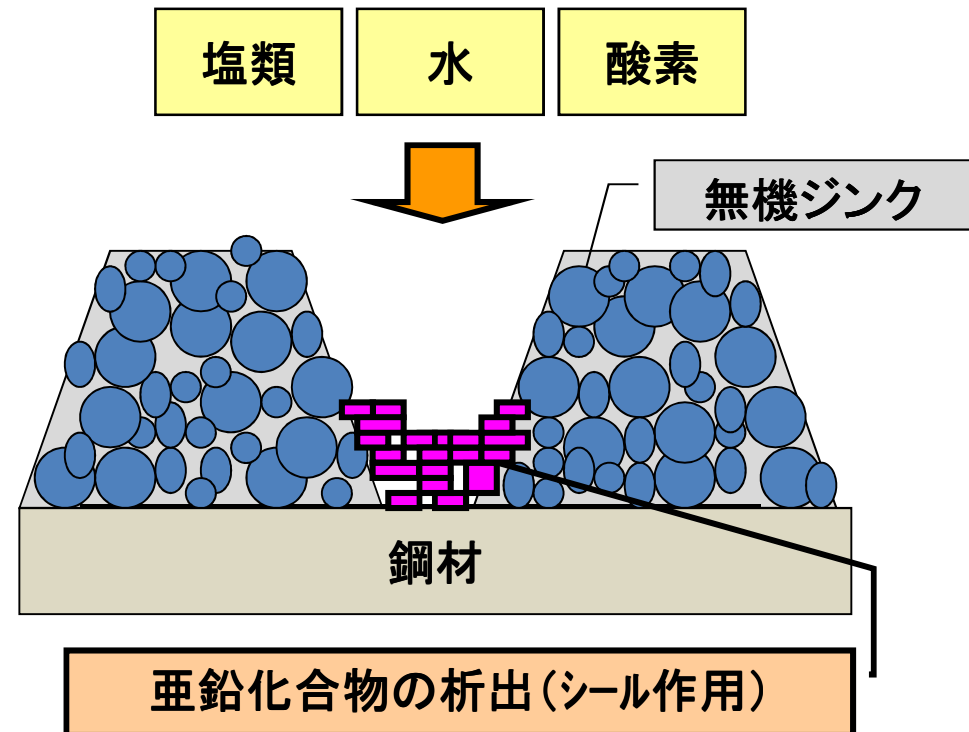
有機エポキシ系

酸素濃淡電池により腐食進行



無機ジンク系

電気化学的作用で鉄面を保護



無機ジンク系は、自己修復効果により補修作業が軽減でき、コスト削減が期待できる。

無機ジンク塗料の実船調査(WBT)



実船調査概要:

- ・LNGC、75,000cbm、1980年建造 船齢30年
- ・調査場所: Spain Ferrol
- ・調査日: 2009年8月20日及び21日
- ・建造時に水系無機ジンク塗料を採用。
- ・定期的に補修が行われ、補修後5年以上経過したバラスタンを調査。
- ・#3(P)、#4(P&S)、#6(P&S)、#8(S)の6タンクを調査。

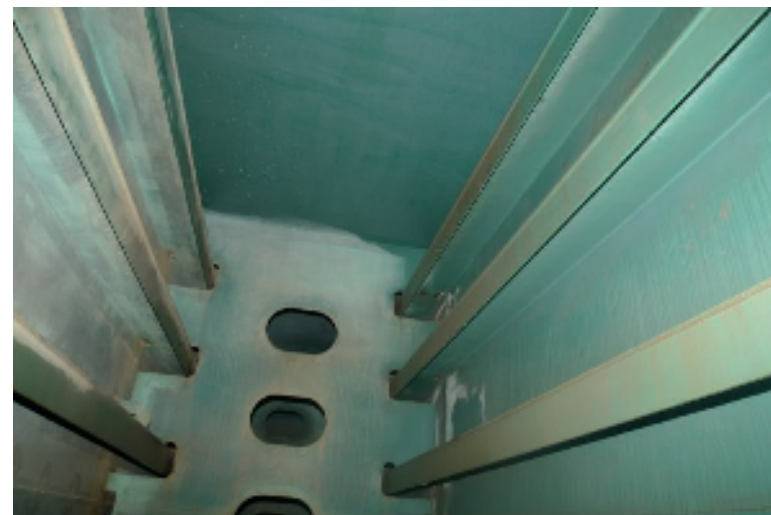
調査結果:

- ・ごく一部に発錆が認められるが、非常に良好な状態であり無機ジンク塗料の長期耐久性を確認。
- ・膜厚測定結果: 130 μ m ~ 220 μ m
- ・採取塗膜解析より無機ジンク塗料であることを確認。

調査結果：デッキ裏



調査結果: 中段



調査結果：下段



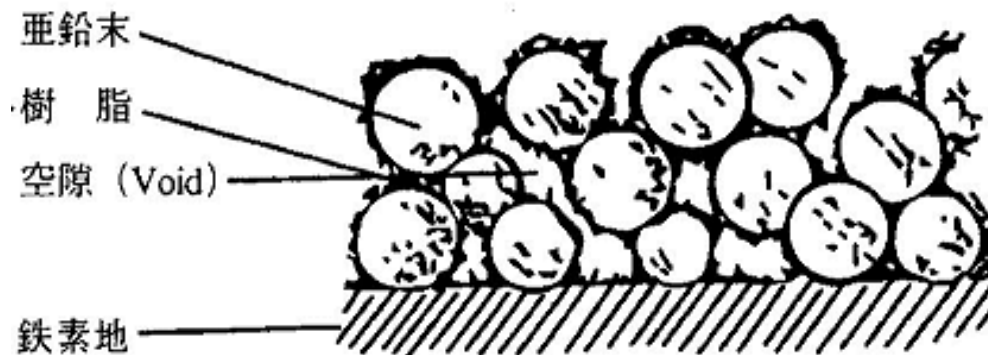
PSPC Annex-1 判定基準

評価項目	エポキシシステム	代替システム
膨れ	0	0
錆	Ri0 (0%)	Ri0(0%)
ピンホール	0	0
層間剥離強度	> 3.5 MPa 層間破壊60%以上	> 5 MPa 層間破壊60%以上
層内破壊強度	> 3.0 MPa 凝集破壊40%以上	>5 MPa 凝集破壊40%以上
電流密度	< 5 mA/m ²	< 5 mA/m ²
陰極剥離	< 8 mm	< 5 mm
スクライブからの クリープ幅	< 8 mm	< 8 mm
U-ber	欠陥なし	欠陥なし

無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する場合の問題点①

付着力の基準

- エポキシ塗料のような遮断効果により防食する塗料
付着力と防食性能に相関があり、ある程度の付着力が求められる。
- 無機ジンク塗料
金属の亜鉛末を無機のシリケート樹脂でつなぎとめるような構造をしている。このため、塗膜凝集力は高くなりづらい。



*「重防食塗料ガイドブック」ジンクリッチペイントの塗膜の模式図より
(日本塗料工業会 技術委員会 重防食塗料連絡会)

無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する 場合の問題点②

アノード消費量に対する基準

- ・エポキシ塗料のような遮断効果により防食する塗料
遮断効果(大きな塗膜の電気抵抗)により防食を行うため、
アノードの消費量は小さいほどよい。
- ・無機ジンク塗料
塗膜中の亜鉛と犠牲陽極として試験板に取り付けられるアノードの
組成によって塗膜中の亜鉛かアノードの亜鉛のどちらかが消費する。
このため、アノードの方が電位的に卑の場合、アノードの消費量が
大きくなる。
また、電気防食を行うため導電性があるのでピンホールテスターに
よる計測には向かない。

無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する場合の問題点③

6か月の試験期間防食できても

無機ジンク塗料

- ・塗膜中の亜鉛による電気防食の効果で防食
- ・亜鉛がアノードとして作用する → 塗膜中の亜鉛が消費される。
- ・6か月間の試験で防食効果を確認しても、PSPCのターゲットライフ15年間の防食ができるかどうか疑問
- ・少なくとも15年分の亜鉛末が塗膜中に含まれているかどうか評価する必要がある。

防食に必要な塗膜中の亜鉛量を評価し、PSPCで求められる塗装寿命15年間防食できる亜鉛末が塗膜中に含有されているか評価する手法の開発が必要。

本研究の実施内容

①無機ジンク塗装システムの調査研究

・模擬ブロックへの試験塗装



・無機ジンク塗装システムの防食性能の評価

(エポキシシステムと同等以上の性能)

(各種防食試験において、エポキシシステムとの比較検討)

②無機ジンク塗装システムに対する評価方法・評価基準の確立

・無機ジンク塗装システムの評価法の確立

(亜鉛消費量(溶出量)の評価手法と耐用年数の推定法の開発)

模擬ブロックへの試験塗装

目的

- ・無機ジンク系塗料を塗装し、以下の性能を確認する。
- ・模擬ブロックに海水を注入し、浸漬後の塗膜状態を確認する。
(※アノード設置なし)

供試塗料

水系ジンク塗料
溶剤系無機ジンク

試験項目

混合作業性(攪拌性、沈降性)
塗装作業性(エアレススプレー性、刷毛塗り性)
乾燥性(指触硬化、完全硬化、硬化後外観)
付着性(ナイフカット、碁盤目試験)
防食性(錆)

試験期間

2012年11月～2014年12月(注水&排水を計9回実施)
※2013年7月～2014年12月は、2ヶ月間の浸漬と2週間の無浸漬を
繰り返し実施。

塗装条件

塗料	溶剤系無機ジンク	水系ジンク塗料
旧塗膜処理	二次表面処理時 全て除去	
二次表面処理	ブラスト処理 Sa2 1/2	
ストライプコート	刷毛でストライプ用塗料を 穴・コバ・シーム部など鋼板露出面に先行塗装する。	
塗装機	一般用エアレススプレー (50:1)	
気温(°C)	22	
湿度(%)	48	
被塗面温度(°C)	21	
露点	13.5	
天候	晴れ	
チップ	319	
塩分濃度(mg/cm ²) (外板部)	6	
表面粗度(Ry)	108.5	104.5

溶剤系無機ジンク区画写真

模擬ブロック



ブラスト後写真







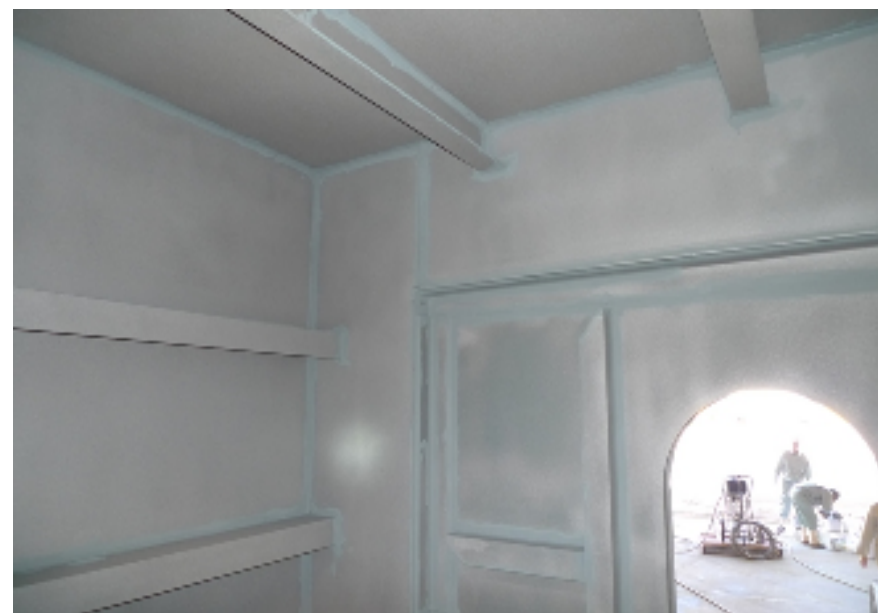
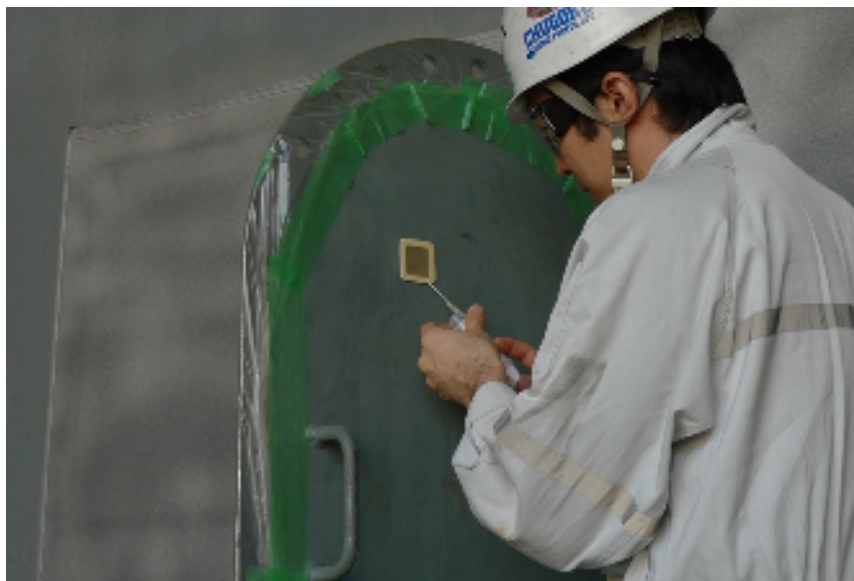
水系ジンク塗料区画写真

模擬ブロック

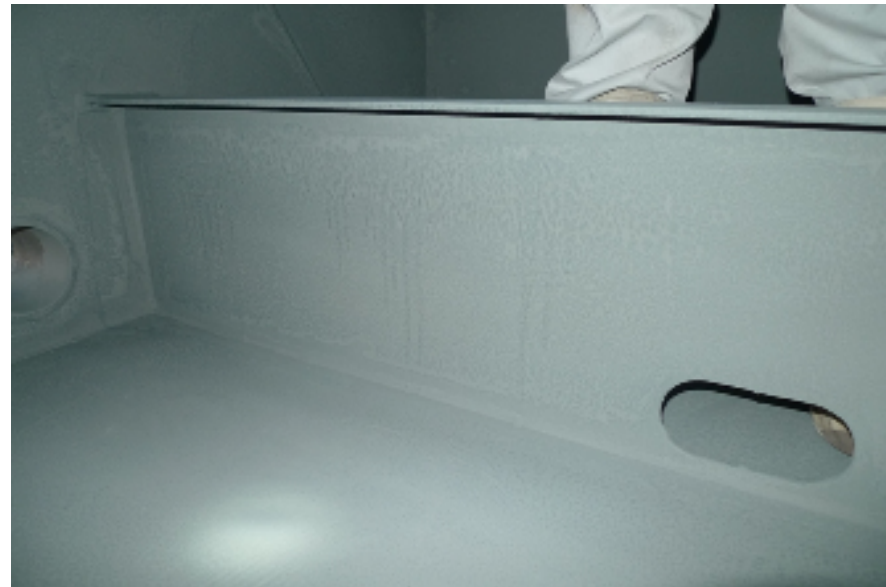
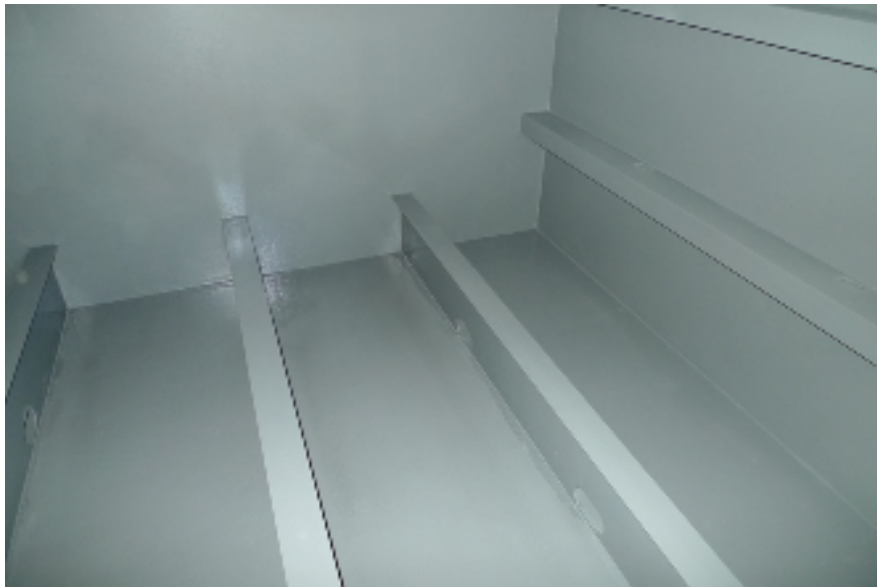
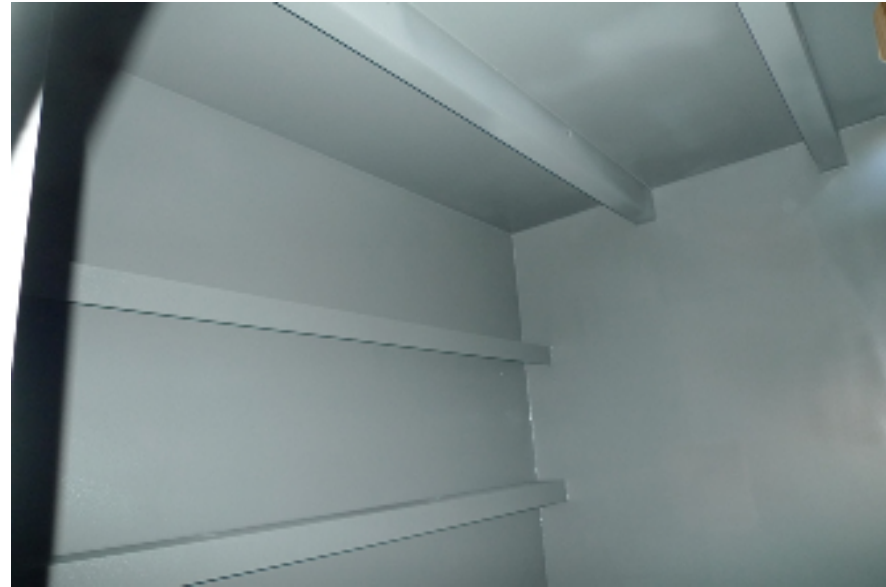


ブラスト後写真





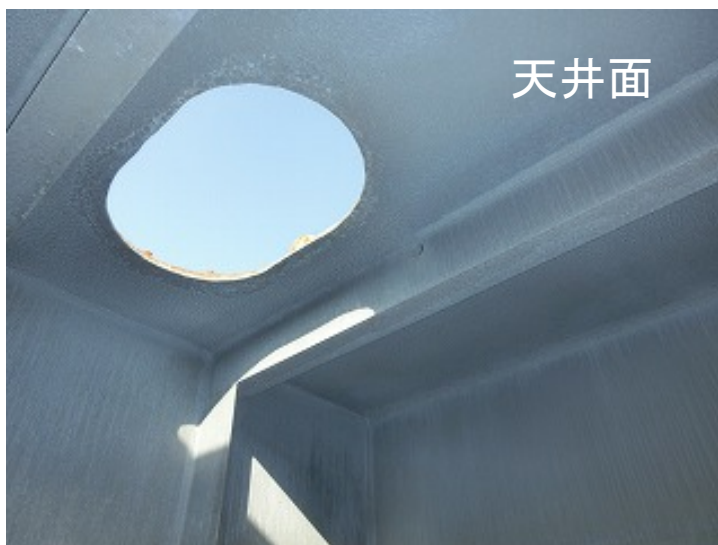




作業性及び乾燥性確認結果

	溶剤系無機ジンク	水系ジンク塗料
先行ストライプコート	同上	水系供試ジンク塗料TU用
刷毛塗り性(ストライプコート)	良	良
塗料粘度(P)	5、5(2バッチ)	23、31、35(3バッチ)
混合性	良	やや混ぜにくい
スプレー霧化性	良	良
塗料つまり	なし	なし
タレ性	なし	一部あり
塗膜外観	良	良

模擬ブロック海水浸漬2年後 溶剤系無機ジンク



模擬ブロック海水浸漬2年後 溶剤系無機ジンク

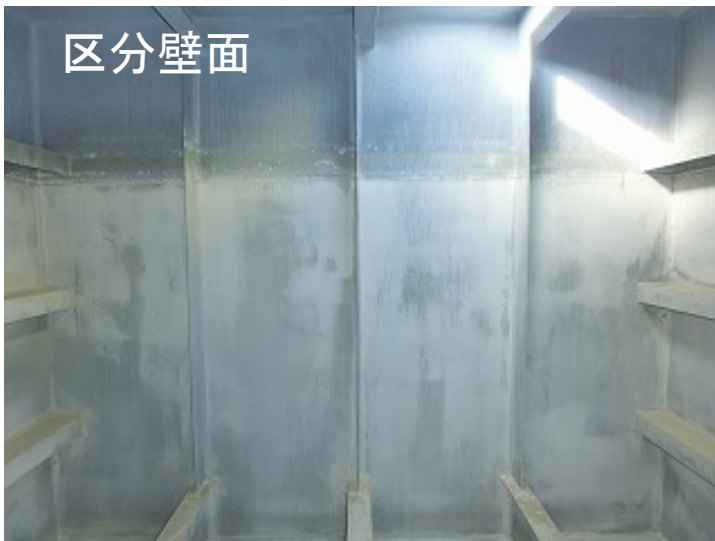
入口壁面



左壁面



区分壁面



右壁面



模擬ブロック海水浸漬2年後 溶剤系無機ジンク



エポキシ系では発錆しやすいエッジ部は、犠牲防食効果により発錆なし



付着性は良好



模擬ブロック海水浸漬2年後

水系ジンク塗料



非没水部において白錆が多い



非没水部で発錆が一部見られる

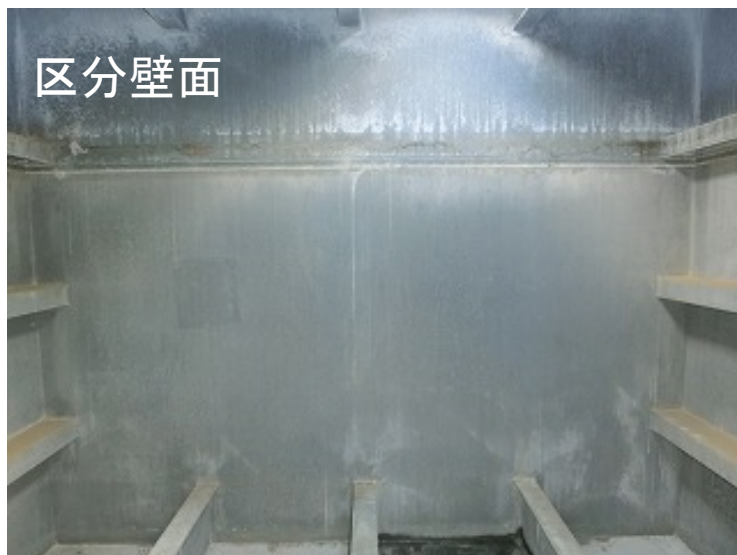


一部の壁面のロンジ水際部で、腐食が進行している



腐食していない水際部の付着性は良好

模擬ブロック海水浸漬2年後 水系ジンク塗料



模擬ブロック海水浸漬2年結果のまとめ

	溶剤系無機ジンク	水系ジンク
付着性 碁盤目/ナイフ	没水部、水線部ともに良好	没水部、水線部ともに良好
クラック	無し	無し
非没水部	良好	一部発錆
水線部	良好	発錆あり
没水部	良好	良好
エッジ部	良好	良好

模擬ブロック試験塗装のまとめ

模擬ブロックへの試験塗装により、無機ジンク系塗料のWBTへの施工性、塗膜性能、水系化について確認することができ、実船と同様の良好な結果が得られた。

本調査研究の実施内容

①無機ジンク塗装システムの調査研究

- ・模擬ブロックへの試験塗装

- ・無機ジンク塗装システムの防食性能の評価

 - (エポキシシステムと同等以上の性能)

 - (各種防食試験において、エポキシシステムとの比較検討)



②無機ジンク塗装システムに対する評価方法・評価基準の確立

- ・無機ジンク塗装システムの評価法の確立

 - (亜鉛消費量(溶出量)の評価手法と耐用年数の推定法の開発)

無機ジンク塗装システムの防食性能評価

以下の各種試験を実施しエポキシシステム(PSPC認証品)と性能を比較評価した。

☆複合サイクル試験(ISO11997-1準拠)

☆塩水噴霧試験(ISO9227)

☆高温高湿試験(ISO6270-1)

☆40°C人工海水浸漬試験

☆耐亜鉛電防試験

☆陰極剥離試験(ISO15711)

☆温度差試験

○防食電位試験

○PSPC認証試験

防食性試験の供試塗料サンプルと 試験片作成条件

	①	②
塗料	無機ジンク	エポキシ系
樹脂系	アルキルシリケート	エポキシ
パッケージ	1液1粉末	2液
備考	溶剤型厚膜 無機ジンク	PSPC合格品

・基材

ブラスト処理鋼板

(鋼材：SS400、表面処理：Sa2.5)

ショッププライマー：PSPC合格品

※寸法：150×70×2.3mm

・塗装膜厚

無機ジンク：150μm

エポキシ系：320μm (160μm × 2)

複合サイクル試験 (ISO11997-1準拠)

500サイクル終了 (シヨップ板)

・複合サイクル条件

段階1	段階2	段階3
塩水噴霧 (人工海水) 35°C、2時間	乾燥 20~30%RH 60°C、4時間	湿潤 95%RH以上 50°C、2時間



	無機ジンク 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
一般部	白錆び	異常なし
カット部	異常なし	膨れ10mm
付着強度MPa	2.47	7.10
破壊状態	ジンク層内破壊60%、 ジンクと接着材界面40%	エポキシ層内破壊30%、 エポキシ/接着材界面60%、 接着剤/トリー界面10%
クロスカット	1	1
		

塩水噴霧試験 (ISO9227)

- ・塩水噴霧試験
- 温度: 35°C
- 噴霧: 5%NaCl水溶液
- 運転: 連続
- カットあり



4000hr終了 (ショッ°板)

	無機ジンク 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
一般部	白錆び	異常なし
カット部	異常なし	膨れ5mm
付着強度MPa	測定不可	8.46
破壊状態	ジンクと接着剤界面 100%	エポキシ層内破壊30%、 エポキシ/接着材界面 70%
クロスカット	2	0
		

高温高湿試験 (ISO6270-1)

- ・高温高湿試験
温度: 50°C
湿度: 95%以上
カットあり



5000hr終了 (シヨップ板)

	無機ジंक 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
一般部	白錆び	異常なし
カット部	異常なし	発錆び
付着強度MPa	3.76	8.20
破壊状態	ジंक破壊50%、 ジंक/接着剤界面50%	エポキシ破壊90%、 エポキシ/接着剤界面 10%
クロスカット	2	1
		

40°C人工海水浸漬試験

6カ月終了 (ショップ板)

・40°C人工海水浸漬
 温度: 40°C
 浸漬: 半没水
 海水: 人工海水
 カットあり

	無機ジンク 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
非没水部	異常なし	異常なし
没水部	白錆び	異常なし
カット部	異常なし	膨れ10mm
クロスカット/非没水部	2	1
クロスカット/境界部	2	1
クロスカット/没水部	2	0
		

耐亜鉛電防試験

・耐亜鉛電防試験
アノード: 亜鉛電極
カットあり
40°C人工海水浸漬

6ヶ月終了 (ショップ板)



	無機ジंक 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
没水一般部	白色析出物	異常なし
カット部	異常なし	膨れ16mm
電極消耗	多い	少ない
クロスカット	2	1
		

陰極剥離試験 (ISO15711)

- ・陰極剥離試験
- 浸漬液: 人工海水
- 参照電極: Ag/AgCl
- 陽極: 炭素電極
- 電位差: -1000mV
- 温度: 23°C
- 塗膜欠落: 直径6mm

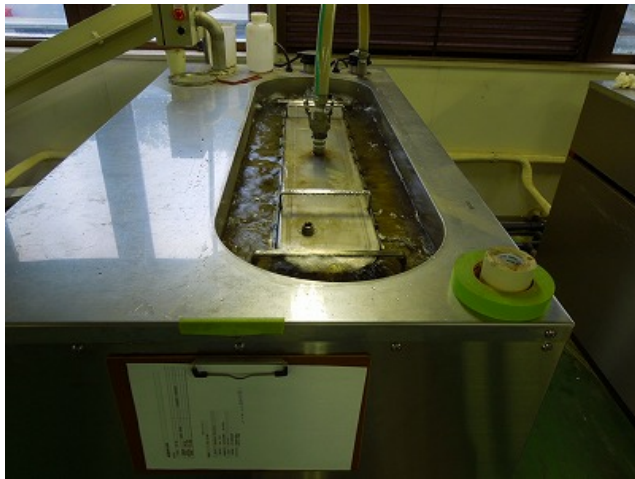


6ヶ月終了 (ベア板)

	無機ジンク 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
クリープ幅mm	0mm	4mm
外観		

温度差試験

・温度差試験
温度:50°C/20°C :温度差30°C



1ヵ月試験終了 (ショッフ板)

	無機ジンク 溶剤型厚膜	エポキシ系 PSPC合格
付着強度MPa	1.18	2.17
破壊状態	ジンク層内破壊 100%	ショッフとエポキシ界 面100%
クロスカット	2	0
		

防食電位測定試験

- ・電解質溶液に浸漬した試験片の電位を、電位差計を用いて測定し、塗膜の防食性を評価する。

試験片作成

塗料: 無機ジंक、有機ジंक

基材: ブラスト処理鋼板 (鋼材: SS400 表面処理: Sa2 1/2)

膜厚: 100 μ m、150 μ m、200 μ m

試験条件

温度: 23°C

参照電極: Ag/AgCl

人工海水: アクアマリン / 八洲薬品

人工海水入れ替え: 1ヶ月ごと

測定: 1ヶ月ごと

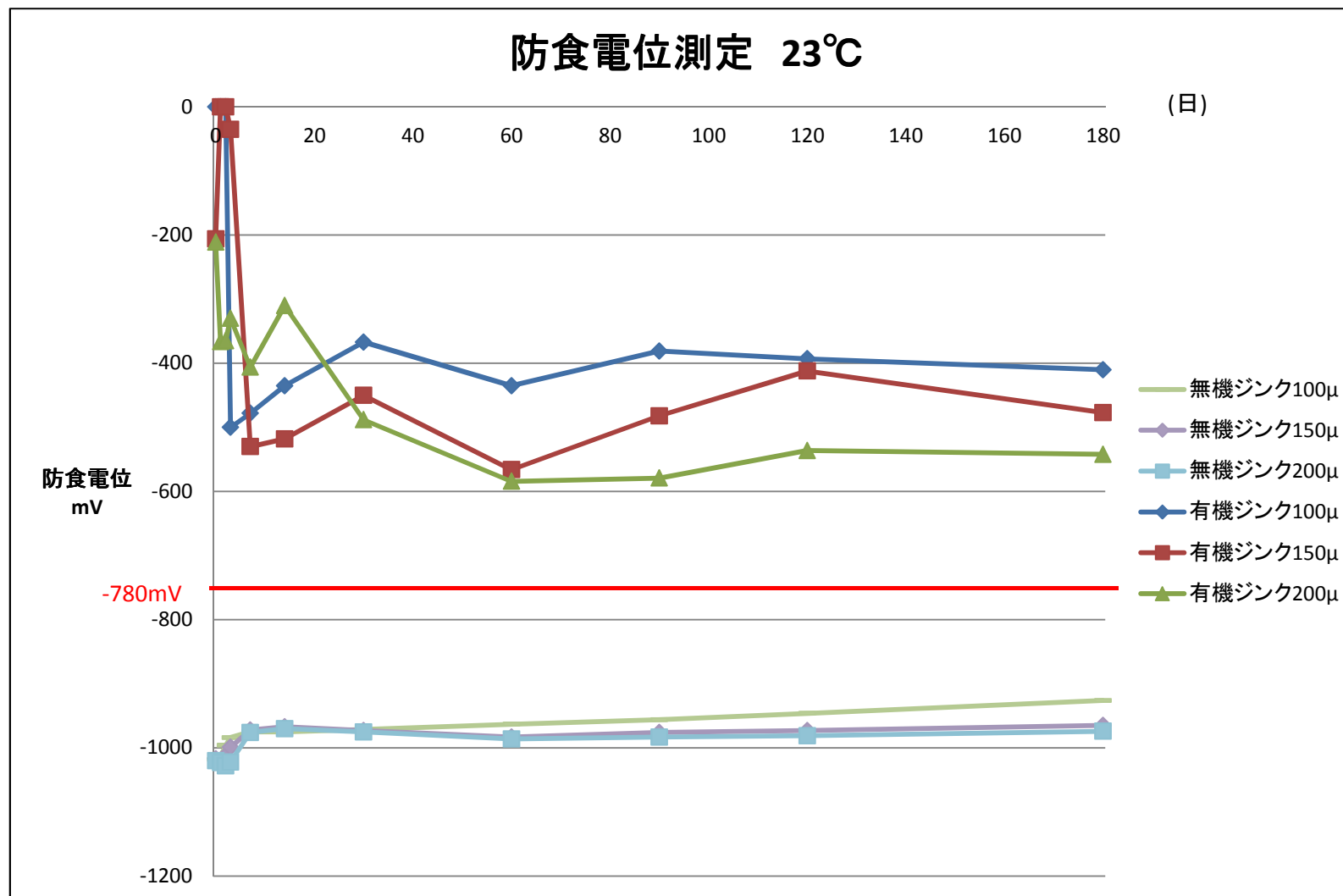
測定開始から14日までは、1D, 3D, 7D, 14Dも測定

期間: 6ヶ月



防食電位試験

無機ジंकは180日後でも-780mV以下を維持しているが、有機ジंकは初期より防食電位が-780mV以上で犠牲防食効果がないことが確認された。



PSPC認証試験の結果

無機ジンク塗装システムの防食性能評価として、DNV-GLにおいて、PSPC認証試験を受験し以下の様な結果が得られた。

☆付着力以外の項目は、代替システムの基準を満たし、十分な防食性能を持っていることがわかった。

評価化項目	クライテリア	試験結果	評価
膨れ	No blisters	No blisters	○
錆	No rust	No rust	○
ピンホール	0	NA	○
付着力(ウェーブタンク)	> 5 or \geq 5 (Mpa)	2.2	×
付着力(連続結露)	> 5 or \geq 5 (Mpa)	1.2	×
電流密度	< 5 (mA/m ²)	2.66	○
陰極剥離	< 5 (mm)	0	○
アンダーカット	< 5(mm)	0	○
U-ber	欠陥なし	欠陥なし	○

※ピンホール測定は、無機ジンク塗膜が導電性のため測定なし

防食性能評価まとめ

各種試験を実施し、無機ジンク塗装システムとエポキシシステムと比較した結果、以下の結果が得られた。

- ☆一般部の防食性はエポキシシステムと同等であった。
- ☆無機ジンク塗装システムでは、電気防食の効果により、カット部からの錆・膨れの進展が抑制されていた。
- ☆電防試験におけるアノードの消費量は大きい。
- ☆試験後の付着力はエポキシシステムより低い(PSPC基準値以下)。
- ☆180日後でも防食電位 -780mV 以下が維持されていた。
- ☆現行PSPC認証試験でも防食性が確認された。

無機ジンク塗装システムは、エポキシシステムと同等もしくはそれ以上の防食性能をもつ

本調査研究の実施内容

①無機ジンク塗装システムの調査研究

- ・模擬ブロックへの試験塗装

- ・無機ジンク塗装システムの防食性能の評価

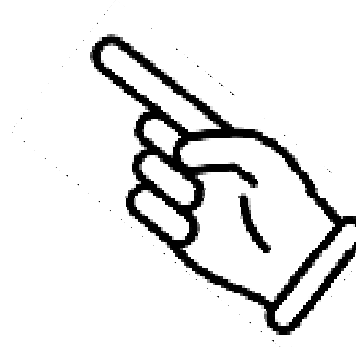
 - (エポキシシステムと同等以上の性能)

 - (各種防食試験において、エポキシシステムとの比較検討)

②無機ジンク塗装システムに対する評価方法・評価基準の確立

- ・無機ジンク塗装システムの評価法の確立

 - (亜鉛消費量(溶出量)の評価手法と耐用年数の推定法の開発)



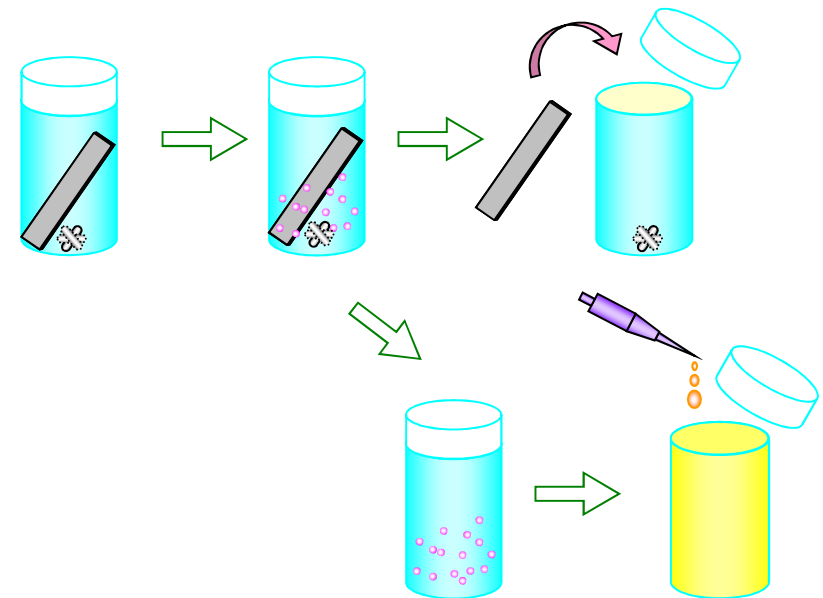
亜鉛溶出試験

目的

本研究では、海水浸漬中に塗膜から溶出する亜鉛量を測定して、塗膜寿命を推定する。さらに、実際のバラスタタンの環境を想定して、温度や乾湿交互による影響を確認し、15年相当の必要膜厚を算出する。

試験方法

- 1) 人工海水(1L)に試験板を攪拌浸漬する。
- 2) 一定期間毎に、新たに調製した人工海水を入れた別の容器に試験板を移す。
- 3) 採取した人工海水に濃硝酸1mLを添加し、ICPにより溶出した亜鉛の濃度を測定する。



亜鉛溶出試験

試験条件

基材:ブラスト処理鋼板(鋼材:SS400表面処理:Sa2 1/2)

サイズ:150mm×70mm×2.3mm

塗装面積:20cm²(40mm×50mm)

供試塗料:無機ジンク塗料、有機ジンク塗料

膜厚:100, 150, 200 μm

人工海水:1L(アクアマリン/八洲薬品(株)、pH8.2)

温度:23°C、30°C

攪拌速度:中速

試験片向き:下向き

海水交換:2週間毎

浸漬:連続、乾湿交互

期間:48週



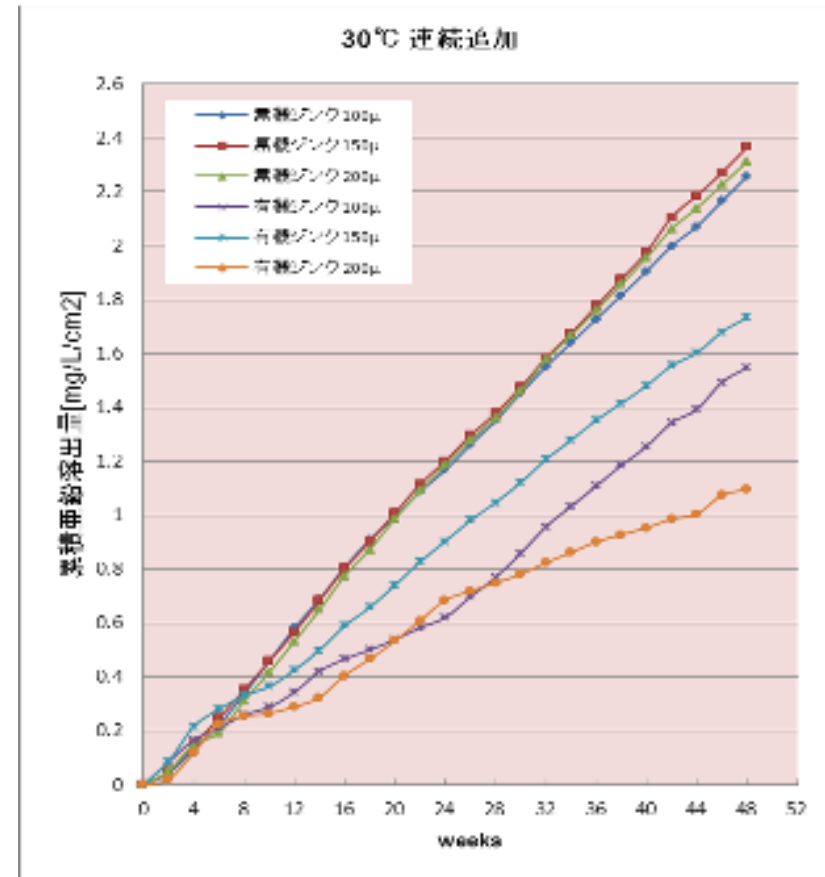
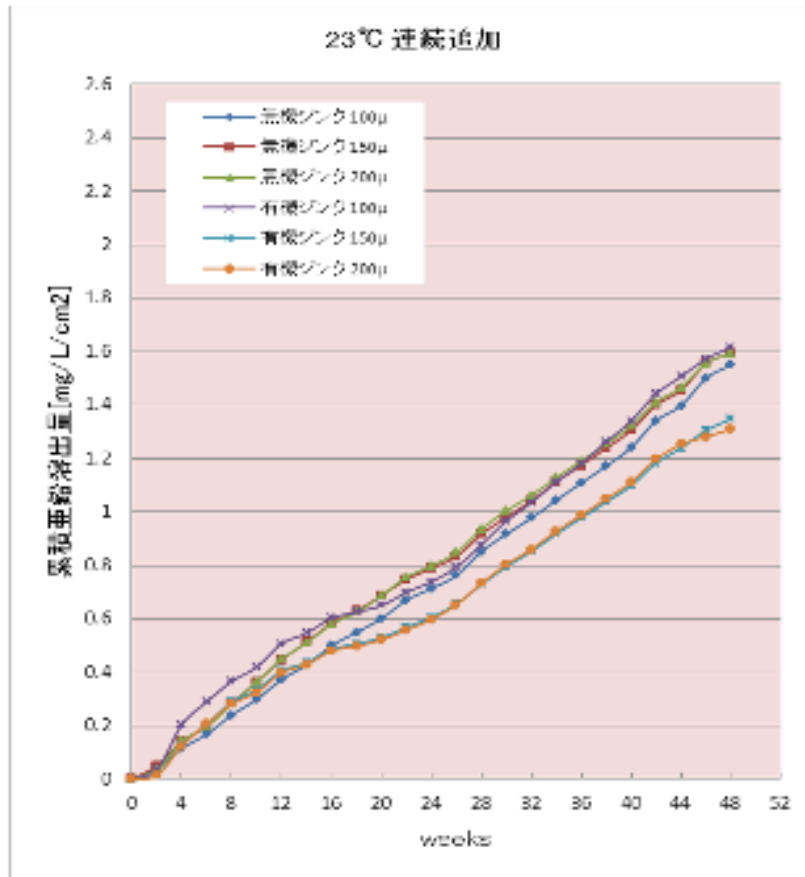
試験条件

No.	温度	浸漬条件
条件1	30°C	連続浸漬
条件2	23°C	連続浸漬
条件3	30°C	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し
条件4	23°C	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し



条件1, 2の試験結果

浸漬期間:48週

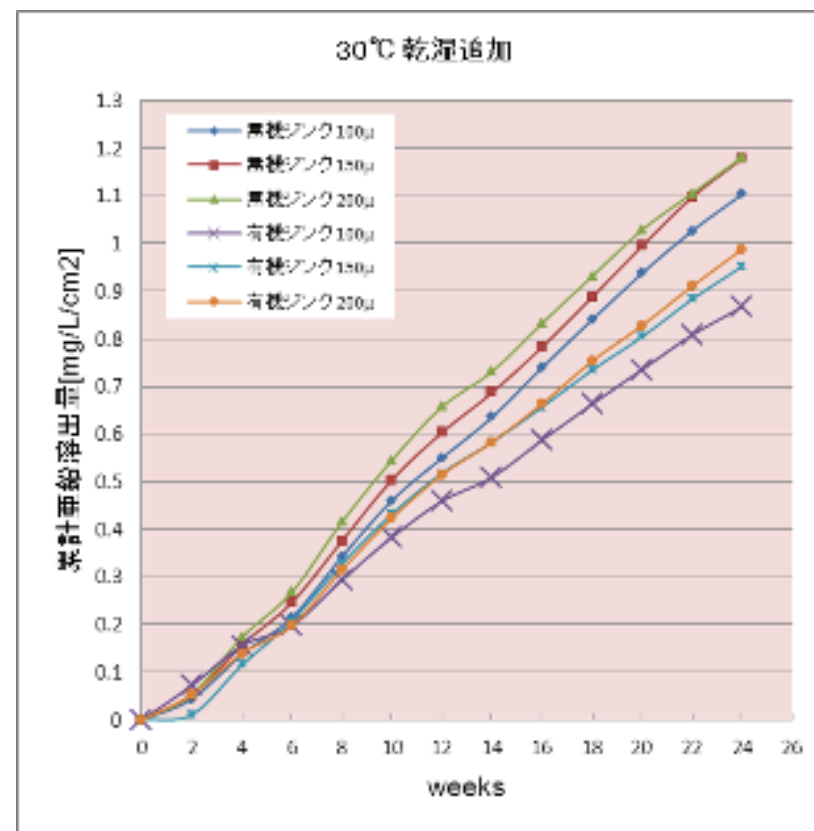
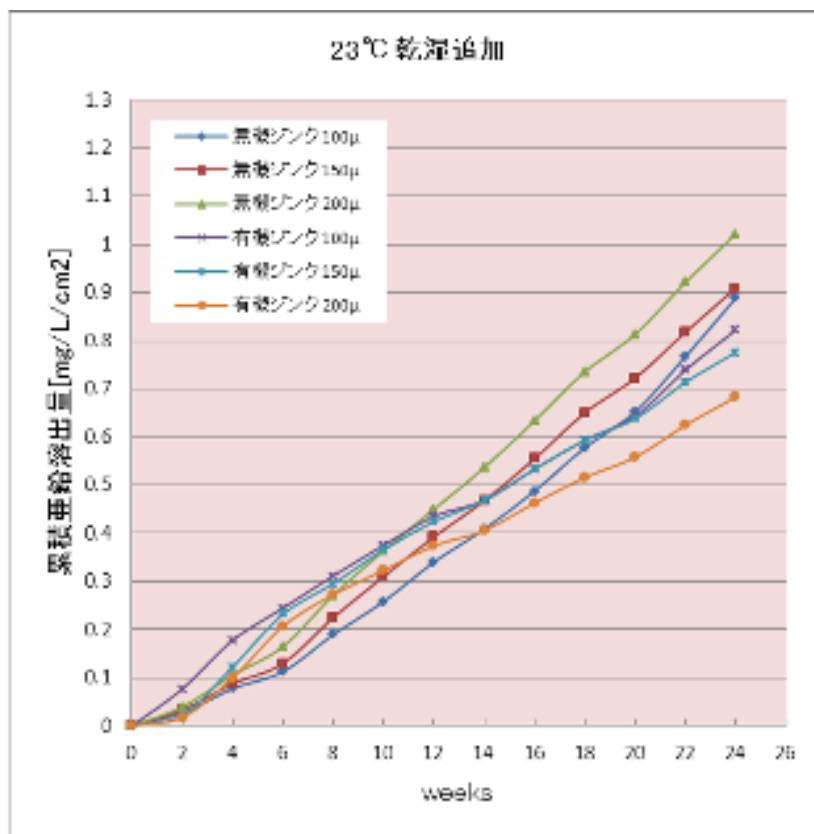


- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。

条件3, 4の試験結果

浸漬期間:24週

乾燥期間:24週



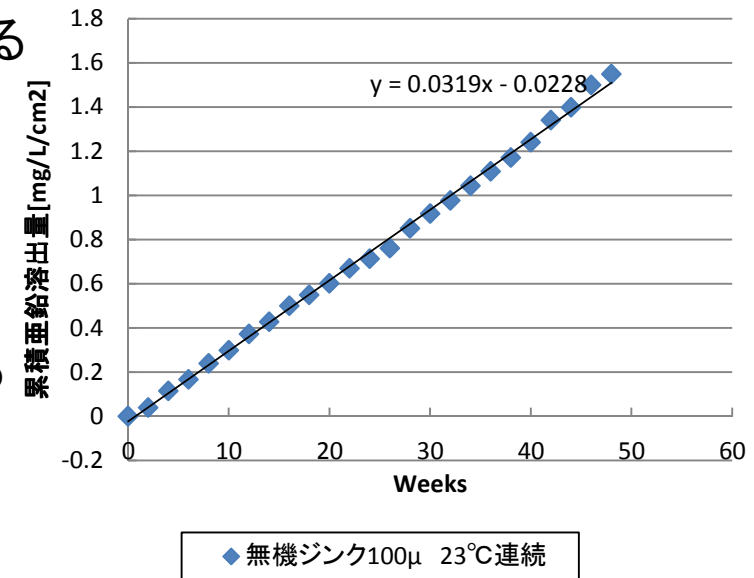
条件1, 2と同様な傾向が見られ、連続との溶出量の差は少ないことがわかった。

- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。

亜鉛溶出量からの必要膜厚計算

- ・2週間毎に計測した消費亜鉛量から累計亜鉛消費量をプロット
- ・グラフの傾きから1週間の亜鉛溶出量を算出
- ・1週間当たりの溶出量に期待される耐用期間を乗ずることにより、目標とする耐用期間中に必要とされる含有亜鉛量が算出できる。

無機ジンク(100 μm / 23°C / 連続浸漬)のグラフデータより、直線傾向となった2週目以降で最小二乗法により近似式を求め、15年分に相当する亜鉛量を算出した。



原点を除いたグラフの傾きより、1週間分の亜鉛溶出量 = $0.0319 \text{ mg/cm}^2 = 0.319 \text{ g/m}^2$ とする。

$$\text{1年間の必要亜鉛量} : 0.319 \text{ g/m}^2 \times 52 \text{ 週} = 16.588 \text{ g/m}^2$$

$$\text{15年間の必要亜鉛量} : 16.588 \text{ g/m}^2 \times 15 \text{ 年} = 248.82 \text{ g/m}^2$$

無機ジンクの乾燥塗膜150 μmに含まれる亜鉛末量は、約620 g/m²なので、15年間で消費される亜鉛量に相当する膜厚は、60.2 μmとなる。

塗膜内の空隙率を30 %として算出して、安全係数を1.2として算出すると94 μmとなった。

$$\begin{aligned} \text{必要設定膜厚} &= (\text{15年間の必要膜厚}) \times (1 + 0.3) \times 1.2 \\ &= 60.2 \mu\text{m} \times 1.3 \times 1.2 = \mathbf{94 \mu\text{m}} \end{aligned}$$

15年相当の必要膜厚試算結果

塗料: 無機ジンク

算出方法: 安全係数1.2

必要設定膜厚[μm]

No.	温度	浸漬条件	無機ジンク 100 μm	無機ジンク 150 μm	無機ジンク 200 μm
条件1	23°C	連続浸漬	94	96	97
条件2	30°C	連続浸漬	142	149	148
条件3	23°C	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	106	113	127
条件4	30°C	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	141	149	152

- ・無機ジンクの必要膜厚算出結果から、条件2と条件4が厳しく、**約140~150 μm** 近くの膜厚が必要という結果となった。

亜鉛溶出試験まとめ

- ・塗膜から人工海水に溶出した亜鉛濃度を測定し、再現性のある結果を得た。
- ・2週間毎に計測した消費亜鉛量から累計亜鉛消費量をプロットし、そのグラフの傾きから1週間の亜鉛溶出量を算出。1週間当たりの溶出量に期待される耐用期間を乗ずることにより、目標とする耐用期間中に必要とされる含有亜鉛量が算出できることがわかった。

無機ジンク塗装システム評価試験法

以下の4種の試験からなる評価試験法を開発

☆防食電位計測試験(対象塗料の特定)

- ・塗料中に亜鉛末を含有し、電気防食作用により防食を行う塗料とする。
- ・防食電位計測により180日間での防食電位-780mV以下を確認する。

☆PSPC認証試験(基本的な防食性の確認)

- ・基本的な防食性能を、現行のPSPC認証試験で確認する。
- ・付着力、防食電流密度、ピンホール計測は評価対象外とする。

☆亜鉛溶出量計測試験(塗膜耐用年数の評価)

- ・電気防食により消費され溶出する亜鉛量を2週間ごとに26週間、評価する。
- ・単位時間当たりの亜鉛消費量を求め耐用期間に必要な亜鉛量を算出する。

☆付着性能評価

- ・電気防食作用が機能するよう鋼板と塗膜が付着していること。
- ・クロスカット試験・プルオフ試験で層間剥離を起こさないこと。

上記、評価試験法の開発により、任意の耐用年数に対する無機ジンク塗装システムの有効性を評価することが可能

本研究の成果(まとめ)

- 模擬ブロックでの試験塗装により、無機ジンク系塗料のWBTでの施工性、塗膜性能、水系化について確認することができた。
- 無機ジンク塗装システムに対して各種防食試験を行った結果、**無機ジンク塗装システムはエポキシシステムと同等の防食性能を持つことが確かめられた。**
- 電位計測、PSPC試験、亜鉛溶出量計測、付着性計測からなる**無機ジンク塗装システムの評価法を開発し、任意の目標耐用期間に対する性能評価ができるようになった。**
- PSPCのバラスタンクの代替防食システムとして無機ジンク塗装システムを対象に、その有用性について検討、確認を行い、認証のための試験法(案)を提案した。

無機ジンク塗装システムの調査研究 および評価試験法の研究開発

本研究開発は、一般財団法人 日本海事協会、一般財団法人 日本船舶技術研究協会、国立研究開発法人 海上技術安全研究所、中国塗料株式会社との共同研究体制により実施すると共に、日本海事協会の「業界要望による共同研究スキーム」による支援を受けて実施させて頂きました。

以上、ご静聴ありがとうございました。

