

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「溶融亜鉛めっきの代替が可能な複合酸化物を活用した  
高強度防錆塗料と工法の開発」

(25284022017)

研究開発成果等報告書

平成28年 3月

委託者 九州経済産業局

委託先 公益財団法人北九州産業学術推進機構

## 目次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	P. 1
1-2 研究体制	P. 2 ~ 6
(1) 研究組織及び管理体制	
(2) 管理員及び研究員	
(3) 経理担当者及び業務管理機関の所属、氏名	
(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項	
1-3 成果概要	P. 7 ~ 11
① 高強度防錆塗料の開発	
①-1 高強度防錆塗料の最適化(エス・エルテック株/ダイキ工業株)	
①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定(九州工業大学/エス・エルテック株)	
①-3 腐食環境の調査・解析(九州大学/ダイキ工業株)	
② 塗装プロセスの開発	
②-1 アルカリ下地処理方法の確立(エス・エルテック株)	
②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発(ダイキ工業株)	
②-3 移動式乾燥システムの開発(ダイキ工業株)	
③ プロジェクトの管理・運営	
1-4 当該研究開発の連絡窓口	
第2章 本論	P. 12 ~ 40
① 高強度防錆塗料の開発	
①-1 高強度防錆塗料の最適化(エス・エルテック株/ダイキ工業株)	
(1) 構成材料の選定	
(2) 配合組成及び複合酸化物生成の最適化	
①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定(九州工業大学/エス・エルテック株)	
(1) 高強度防錆塗料原料選定のための防錆メカニズム解析基礎実験	
(2) 上塗材に適した金属粉を含む塗料選定のための基礎実験	
①-3 腐食環境の調査・解析(九州大学/ダイキ工業株)	
② 塗装プロセスの開発	
②-1 アルカリ下地処理方法の確立(エス・エルテック株)	
②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発(ダイキ工業株)	
②-3 簡易式塗装システムの開発(ダイキ工業株)	
(1) 塗膜性能の評価による加温養生条件の検討	
(2) 簡易式塗装システムの構築	
第3章 全体総括	P. 41 ~ 44
3-1 複数年の研究開発成果	
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (研究開発の背景)

鋼材の汎用防食工法である溶融亜鉛めっきは、①大型処理設備 ②高温処理での熱ひずみの発生③亜鉛や空気抜き等の事前孔加工 ④化学物質の大量使用 ⑤専門知識が必要 ⑥用途によっては外傷由来の白さびによる製品への悪影響等多くの課題がある。本事業では、大型設備の必要がなく、吹付け塗装、温和な加熱処理等容易かつ短工程で施工可能な複合酸化物と防錆材の相乗効果の特徴とする低コストの高強度防錆塗料と工法を開発する。

#### (研究目的及び目標)

本事業では、汎用防食工法である溶融亜鉛めっきの抱える課題の解決のため、複合酸化物を活用した高強度防錆塗料及び工法を開発する。

高強度防錆塗料の開発は、耐候性鋼の防食理論を活用する。本塗料は、水系であり、有機溶剤を使用しない環境配慮型の塗料である。工法の開発では、大規模な場所・設備は必要なく、めっき専門業者では無く、通常の塗装業者にも施工可能な工法(塗装プロセス)であり、工期短縮可能な簡易式塗装システムを採用する等、高効率のプロセスを開発する。

最終開発目標を、『高強度かつ防錆効果の高い塗膜形成が低コストで可能な塗装材料と工法の確立』とする。

#### 【実施項目と技術的目標値】

##### ① 高強度防錆塗料の開発

###### ①-1 高強度防錆塗料の最適化

高強度防錆塗料の最適化のために、配合する各種材料の選定、混合組成を変更させ、塗膜の物性(防錆性能、密着強度等)、施工時の作業性、製品品質等を総合的に評価して、塗膜構成を決定する。

- \* 防錆性能:複合サイクル試験 2000 時間経過後クロスカット部の片錆幅:1mm 以下とする(重防食塗料の防錆性能に関する業界基準に準拠)。
- \* 付着強度:重防食塗料基準に準拠した 2.0N/mm<sup>2</sup>以上。
- \* 作業性(塗りやすさ)の向上も目標とする。

また、溶融亜鉛めっきとの比較として、1) 密着性評価(ハンマ試験(JIS H8641))や 2)防錆性能評価(複合サイクル試験)を実施し、1)は、溶融亜鉛めっき相当を目標とし、2)は、外観で比較する。

###### ①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定

新規防錆材料における防錆メカニズム解析 … 九州工業大学(清水教授)

自然電位の測定による分極抵抗の解析による期待寿命の推定 … 九州工業大学(日比野准教授)

###### ①-3 腐食環境の調査・解析

腐食環境センサによる構造物の腐食環境データの解析で、防食対策を決定 … 九州大学(貝沼准教授)

##### ② 塗装プロセスの開発

###### ②-1 アルカリ下地処理方法の確立

鋼材に対する洗浄力の確認、作業性、安全面を考慮し、アルカリ性浸漬洗浄剤を選定する。

鋼材に付着した汚れ・脱脂の状況を評価し、アルカリ下地処理法を確立する。

\* 付着強度: 現状 1.0N/mm<sup>2</sup>⇒2.0N/mm<sup>2</sup>へ向上。

\* 工程前処理の簡素化⇒多様な排水処理を伴わない作業環境の安全性向上を図る。

### ②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発

連続吹付塗装可能なシステム(工具)により、塗装工程の短縮を図る。

\* 連続吹付を可能にし、塗装工程の作業能率: 現状 60 m<sup>2</sup>/Hr に比べ 90 m<sup>2</sup>/Hr に向上。

### ②-3 簡易式塗装システムの開発

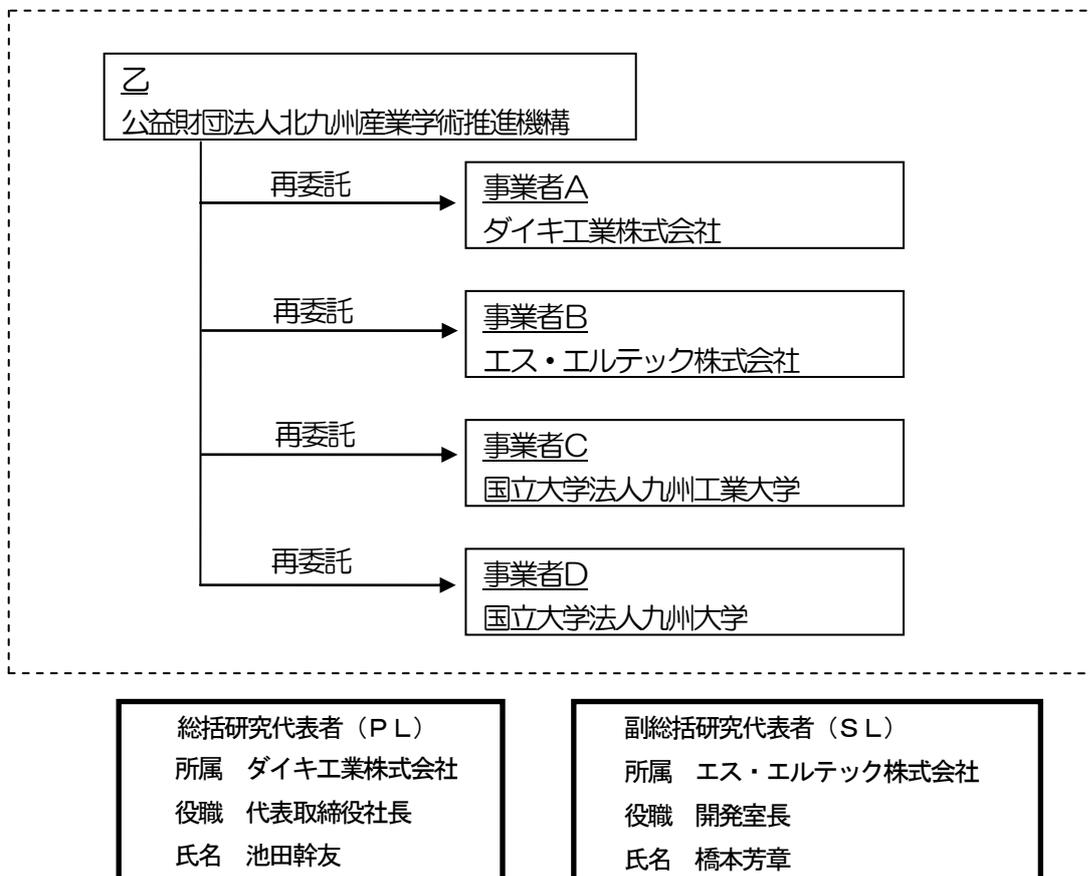
簡易式塗装システムを検討、実用化試験を実施する。

\* 簡易式とすることで、場所を選ばず、自然養生での塗装工程 3~4日を 1日に短縮する。

## 1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

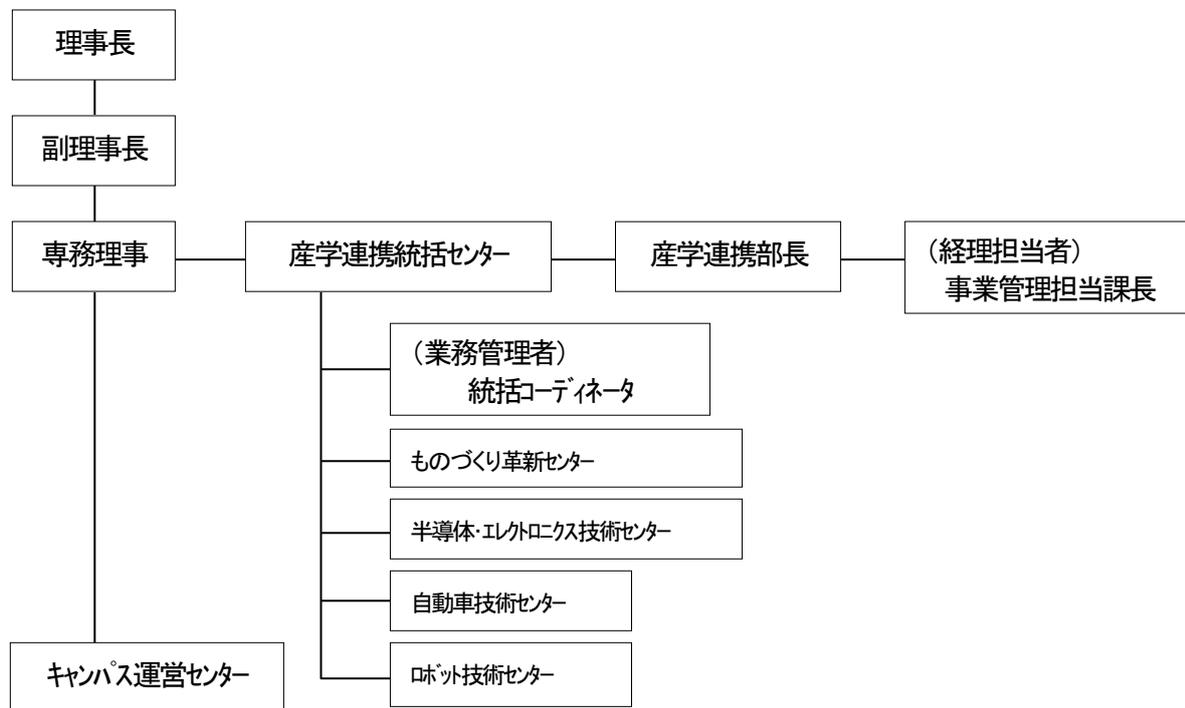
### 1) 研究組織(全体)



2)管理体制

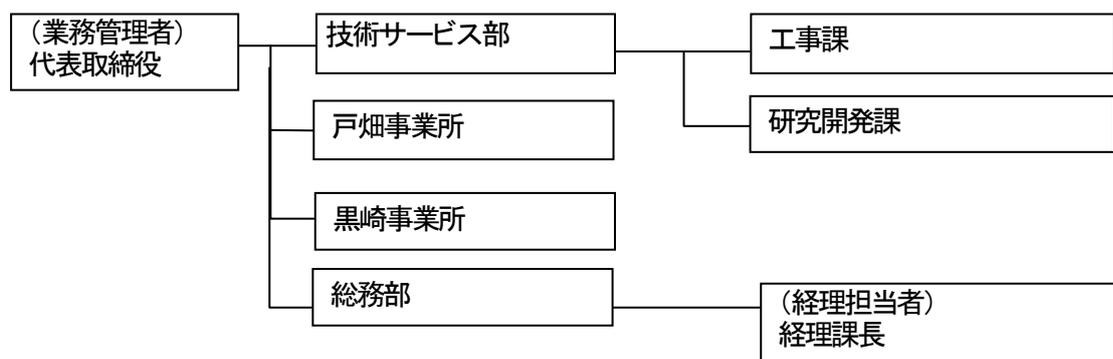
①事業管理機関

【公益財団法人北九州産業学術推進機構】

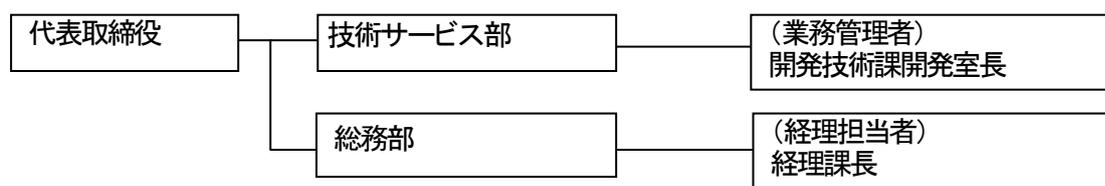


②(再委託先)

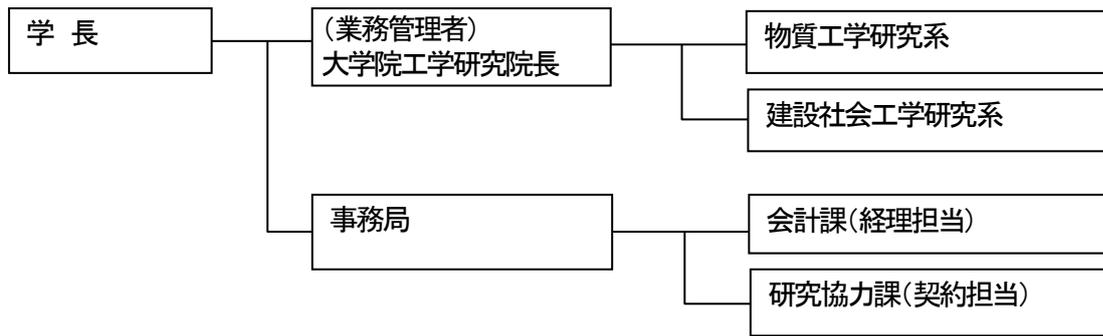
【ダイキ工業株式会社】



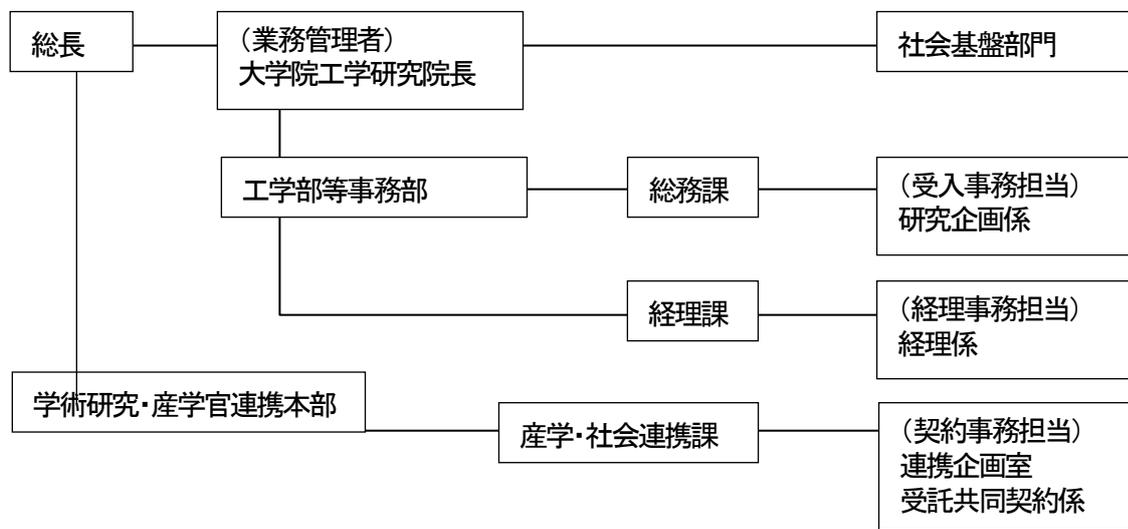
【エス・エルテック株式会社】



【国立大学法人九州工業大学】



【国立大学法人九州大学】



## (2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人北九州産業学術推進機構

## 管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
北井 三正	産学連携統括センター 統括コーディネータ	③
熊高 宏之	産学連携統括センター 産学連携部事業管理担当課長	③
石本 明子	産学連携統括センター 産学連携部事業推進課員	③

【再委託先】※研究員のみ

## ダイキ工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
池田 幹友	代表取締役社長	①-1、①-3、②-2、②-3
児玉 悟	技術サービス部 係長	①-1、①-3、②-2、②-3
佐藤 清史	技術サービス部 研究員	①-1、①-3、②-2、②-3
下舞 祥子	技術サービス部 研究員	①-1、①-3、②-2、②-3

## エス・エルテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山本 孝雄	取締役技術部長	①-1、①-2、②-1
橋本 芳章	技術サービス部開発技術課 開発室長	①-1、①-2、②-1

## 国立大学法人九州工業大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
清水 陽一	大学院工学研究院物質工学研究系 教授	①-2
高瀬 聡子	大学院工学研究員物質工学研究系 助教	①-2
日比野 誠	大学院工学研究院建設社会工学研究系 准教授	①-2

## 国立大学法人九州大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
貝沼 重信	大学院工学研究院 社会基盤部門 准教授	①-3

(3) 経理担当者及び業務管理機関の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人北九州産業学術推進機構

経理担当者) 産学連携統括センター 産学連携部 事業管理担当課長 熊高 宏之

業務管理者) 産学連携統括センター 統括コーディネータ 北井 三正

(再委託先)

ダイキ工業株式会社

経理担当者) 総務部経理課長 池田 美代子

業務管理者) 代表取締役社長 池田 幹友

エス・エルテック株式会社

経理担当者) 総務部経理課長 池田 美代子

業務管理者) 開発室長 橋本 芳章

国立大学法人九州工業大学

経理担当者) 会計課 課長補佐 小川 英利

業務管理者) 大学院工学研究院長 水垣 善夫

国立大学法人九州大学

経理担当者) 工学部等事務部 経理課 経理課長 三原 悦侍

業務管理者) 大学院工学研究院長 高松 洋

(4)他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
相場 一雄	日本合成化学工業(株)研究開発本部中央研究所 スペシャルティポリマーセンター センター長	アドバイザー
柴田 直美	三菱化学物流(株) 西日本エリア営業部 包装・資材部長	アドバイザー
高橋 定明	中国塗料(株) 技術本部防食技術部 機能性防食第三グループ リーダー	アドバイザー

(内部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
池田 幹友	ダイキ工業(株) 代表取締役社長	PL
橋本 芳章	エス・エルテック(株) 技術サービス部開発技術課 開発室長	SL
山本 孝雄	エス・エルテック(株) 取締役技術部長	委 委
児玉 悟	ダイキ工業(株) 技術サービス部 係長	
下舞 祥子	ダイキ工業(株) 技術サービス部 研究員	
清水 陽一	九州工業大学工学研究院物質工学研究系 教授	
高瀬 聡子	九州工業大学工学研究院物質工学研究系 助教	
日比野 誠	九州工業大学工学研究院建設社会工学研究系 准教授	
貝沼 重信	九州大学工学研究院社会基盤部門 准教授	
北井 三正	(公財)北九州産業学術推進機構 産学連携統括センター 統括コーディネータ	

### 1-3 成果概要

#### ①高強度防錆塗料の開発

##### ①-1 高強度防錆塗料の最適化(エス・エルテック株/ダイキ工業株)

###### (目標)

高強度防錆塗料として、塗膜強度、付着強度、防錆性能及び塗装後の仕上がり感を評価しながら、(1)構成材料の選定 (2)配合組成及び複合酸化物生成の最適化に関して検討する。

達成目標は下記の通り。

- ・ 塗膜強度: 万能試験機(JIS K6251)による測定で、汎用性のあるエポキシ塗料と比較し、伸び率1%未満で、破断強度 2.0N/mm<sup>2</sup>以上を目標とする。
- ・ 付着強度: 万能試験機(JIS K5600)による測定で、2層仕様(下塗+上塗)での施工 3 日目の付着強度 2.0N/mm<sup>2</sup>以上を目標とする。
- ・ 防錆性能: 複合サイクル試験で、2000 時間後のクロスカット部片錆幅 1mm 以下を目標とする。また溶融亜鉛めっき(重防食塗装仕様)のクロスカット部及び外観の比較評価を行う。
- ・ 密着性試験: ハンマー試験(JIS H8641)で、溶融亜鉛めっき相当を目標とする。
- ・ 塗装後の仕上がり感: 2層仕様(下塗+上塗)で溶融亜鉛めっき限度見本と同等以上を目標とする。

###### (成果)

###### (1) 構成材料の選定

高強度防錆塗料の最適化では、塗膜性能の向上のため上塗材中の Al 粒子の分布及び配向性の向上を図った。アルミペーストは昨年度同様、ノンリーフイングタイプ(塗膜中に一様に分散配列するタイプ)を使用した。また、エポキシ樹脂成分をビスフェノール型からノボラック型に変更することにより高架橋で強靱な塗膜とした。

###### (2) 配合組成及び複合酸化物生成の最適化

上塗材も含めた塗膜構成による塗膜性能評価を実施した。母材との付着強度面では、2層(下塗+上塗)仕様での母材に対する強度値が施工3日目で 1.10~1.37N/mm<sup>2</sup>と目標値より下回る結果となった。原因として、上塗材の溶剤成分が下塗材に悪影響があると推定した。そこで、中間層に下塗材を保護する中塗層を設け、下塗材へのダメージを減少させ、強度の保持を検討した。3層(下塗+中塗+上塗)仕様での強度値は、平均値で 2.0N/mm<sup>2</sup>を達成した。防錆性能面でも、付着強度と同様に、3層仕様(下塗+中塗+上塗)とし、複合サイクル試験 2000 時間後の片錆幅は8箇所中 5 箇所が 1.0mm 以下であり、ほぼ目標を達成した。

目標の達成状況を下記に示す。

- ・ 塗膜強度 : 伸び率は1%未満(0.86%)で、破断強度 2.0N/mm<sup>2</sup>以上(3.22N/mm<sup>2</sup>)の目標値を達成した。
- ・ 付着強度 : 3層仕様(下塗+中塗+上塗)で平均値 2.0N/mm<sup>2</sup>であり目標値である 2.0N/mm<sup>2</sup>をほぼ達成した。
- ・ 密着性試験 : ハンマー試験(JIS H8641)で、溶融亜鉛めっきと同等を確認した。
- ・ 防錆性能 : 3層仕様(下塗+中塗+上塗)での複合サイクル試験(2000時間)後で、片錆幅0.5~2.0mm となり、8箇所中5箇所が 1.0mm 以下となり、目標値 1.0mm 以下をほぼ達成した。
- ・ 塗装後の仕上がり感(刷毛目、透け感、ダレ) : 刷毛・ローラー塗りともに刷毛目、透け感、ダレなく良好であった。

## ①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定(九州工業大学/エス・エルテック株)

### (1) 高強度防錆塗料原料選定のための防錆メカニズム解析基礎実験(清水教授)

#### (目標)

##### ① 亜硝酸イオンの作用確認

塗膜中のセメント成分と亜硝酸イオンが共存していることが亜硝酸イオンの還元作用の長期保持を可能としている仮説を裏付けるため、セメントと亜硝酸塩を含む溶液系及び塗膜中の亜硝酸イオンの還元作用の経時変化を追跡する。

さらに、塗膜中の各構成成分の効果を整理し、最適原料組成の提案を行う。

##### ② 不動態皮膜の形成確認

エス・エルテック株が保有するサンプルの中から、主に塗膜形成後、長期間経過したサンプルを選択し、X線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析に適した形態に加工し、不動態皮膜成分の同定を行う。

#### (成果)

##### ① 亜硝酸イオンの作用確認

塗膜中の亜硝酸イオンの作用を、塗布後長期経過したサンプルの分析結果をもとに検討した。亜硝酸イオンの作用発現の場である界面の分析を行うにあたり、界面の元素分布分析をEPMA、界面元素の化学状態分析をXPSで行った。亜硝酸イオンを含む塗膜と鉄の界面には中間層が見られ、アルミナ成分が多い塗膜では中間層は薄かった。また、エポキシ系の新シルバーを上塗としたサンプルで、塗膜と鉄の界面の機械的強度が高いことが観察された。

##### ② 不動態被膜の形成確認

塗膜と鉄の界面のXPS分析の結果より、界面に2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )と3価の鉄( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )の共存、及び酸素が確認されたので、不動態皮膜は2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )と3価の鉄( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )及び酸素の化合物であると言える。長期経過サンプルからは、さらに上層に薄い $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 膜の形成が推察されたので、これらの膜により、さらに防錆効果が発揮されたものと考えられる。

### (2) 上塗材に適した金属粉を含む塗料選定のための基礎実験(日比野准教授)

#### (目標)

アルミニウム粉末を含む上塗材を対象とし、鋼試験板(サイズ:  $150 \times 70 \times 0.8\text{mm}$ )に、高炉スラグ微粉末など各種材料を含む下塗材を塗布し、これに塩水を作用させ、自然電位の変化から防食効果に寄与している材料の組合せを特定する。

併せて、分極抵抗から腐食速度を算出し、防食塗膜の寿命予測を行う。

今回使用するアルミ粉末塗料は、水中ではなく大気中での使用が想定されているものなので、試験片は塩水に浸漬させるのではなく、試験片に塩水を噴霧、もしくは滴下することで、乾湿繰返しで塩水を作用させ、実環境により近い状況を再現して検討を実施する。

#### (成果)

開発品を含む下塗材+(中塗材)+上塗材の各種組合せ試験片を、塩水噴霧・乾燥を繰り返す条件で分極抵抗の経時変化を測定した結果、開発品2層が現行品と同程度の防食効果を示すことが判明した。また各試験片の腐食速度の推定も行い、概略の寿命推定が可能であるが、試験条件の最適化等の課題は残っている。

### ①-3 腐食環境の調査・解析(九州大学/ダイキ工業株)

#### (目標)

フィルム架台返送後、降雨の影響を受けない箇所で保管する。その後、モニタリング鋼板及び温湿度センサを回収・分析し、架台部位レベルの腐食性評価を実施する。

また、日本国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能を、九大の確立した「環境評価方法」を用いてシミュレートし、顧客に対する製品特性の科学的根拠データとして示すため、飛来海塩量と降雨による付着塩の雨洗効果に着目したさまざまな大気環境での暴露試験を実施する。暴露地点は沖縄本島2ヶ所、福岡市内2ヶ所、苫小牧1ヶ所および鹿児島市内1ヶ所を予定した。

#### (成果)

- ・ 架台部位レベルの腐食性評価を実施することで、架台の各部位の腐食性は同程度であることを明らかにした。また、架台の一時保管先(韓国、台湾)により架台の腐食性が著しく異なることを明らかにした。架台の一時保管先によっては、その腐食性は高温多湿環境にある沖縄本島西海岸線から十数メートルの付着塩の雨洗効果の無い環境と同程度以上になることが判明した。
- ・ 日本国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能に関する科学的根拠データを収集するために、様々な鋼素地上に開発品を塗布し、クロスカットを導入した試験体の大気暴露試験を沖縄本島2ヶ所、福岡市内2ヶ所および苫小牧1ヶ所の計5ヶ所で開始した。また、大気暴露試験結果と様々な鋼構造物の部位レベルとの腐食性の相関性を定量評価するために、ACM型腐食センサ、温湿度センサおよびガーゼ枠による飛来海塩量による水分と塩化物に着目した腐食環境モニタリングも行っている。

### ② 塗装プロセスの開発

#### ②-1 アルカリ下地処理方法の確立(エス・エルテック株)

##### (目標)

アルカリ浸漬洗浄液ごとの効果を明確にするため、試験条件(温度、浸漬時間等)を検討した後、標準洗浄剤であるシンナーと比較し、最適な洗浄液を選定する。開発品である固体ポリマー配合品を使用して、施工3日目での付着強度 $2.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上を達成する。また、洗浄液の選定は、通常の排水処理で廃棄可能なこと等を考慮して実施する。

##### (成果)

H25年度の成果から、パクナ THE2100に絞り標準洗浄剤であるシンナーとの比較試験を行った。パクナ THE2100と改良配合品の組合せは、施工3日目で目標値である $2.0\text{N}/\text{mm}^2$ を達成した。

また、現場施工時の想定温度 $20^\circ\text{C}$ でも $2.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上が確認出来た。

排水処理では、アルカリ洗浄液( $\text{pH}=12$ )を塩酸水溶液で中和( $\text{pH}=7$ )すれば、排水基準を満たし、通常排水可能を確認した。

#### ②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発(ダイキ工業株)

##### (目標)

これまでの作業効率の向上手段の確認を踏まえて、連続吹付塗装可能なシステムを構築する。

##### (1) 連続吹付塗装可能なシステムの構築(本格システムの構築)

連続吹付塗装可能なシステムの再現性試験の繰り返しにより、システムを確立する。併せて、施工環境毎の吹付機タンク容量別に混練量の設定やその時の粘性確認を行う。実サンプル(L, H, O型鋼等)を使用して、一連の流れを評価し、作業効率の向上した連続塗装可能なシステムを構築する。

(成果)

連続吹付塗装可能なシステムの再現性を確認するため、実規模レベルで試験実施した。作業効率を向上させるため、事前の混練・計量とタンクへの補充を取り入れることにより、目標の作業効率 60 m<sup>3</sup>/hr→90 m<sup>3</sup>/hr を達成した。その際に粘性測定による下塗材の硬化時間の確認が出来た。

また、実サンプル(L,H,O 型等)一連の流れで作業を実施した結果、各鋼材のロス率や塗装プロセスのリードタイムが把握できた。

## ②-3 簡易式塗装システムの開発(ダイキ工業株)

(目標)

実用化に向けて簡易式塗装システムを構築する。

### (1) 塗膜性能評価による加温養生条件の決定

平成 26 年度の検討の結果、最適な湿度条件が確保されなかった。

まず、サンプル無し状態で湿度確保のため、加湿器による湿度上昇検討を行う。

その後、設定した温度 40°C～50°C、湿度 30%～40%の加温状況を温湿度センサにより確認する。併せて、簡易式テント内の温湿度の空間分布を確認する。

### (2) 簡易式塗装システムの構築

簡易式テント内に実サンプル(L, H, O型鋼等)を設置し、加温養生条件を評価する。設置場所による実サンプルの乾燥状態や付着強度、密着性試験、防錆性能塗装後の仕上がり感等の塗膜性能評価を行う。簡易式塗装システムを構築することで、最終目標である「自然養生工程4日⇒1日」への工程短縮を達成する。

(成果)

### (1) 塗膜性能評価による加温養生条件の決定

平成 26 年度の結果より、簡易式テント内に加湿器を設置し、湿度上昇の検討を行った。温湿度センサにより確認した結果、加湿器の設置により、設定した加温養生条件(温度 40°C～50°C、湿度 30%～40%)が確保出来た。また、簡易式テント内の温湿度の空間分布を確認した結果、温湿度のばらつきは少ないことが分かった。

### (2) 簡易式塗装システムの構築

簡易式テント内に実サンプル(L, H, O型鋼等)を設置し、加温養生条件を評価した。

実サンプルを吹付塗装後加温養生したところ、設置場所による塗膜乾燥は均一にできた。乾燥時間は、下塗、中塗、上塗とも 30 分で次工程へ移行可能であった。

加温養生後に試験片での塗膜性能評価(付着強度、密着性試験、塗装後の仕上がり感)では設定した基準値を満たし塗膜性能に問題ないことを確認した。加温養生により、最終目標である「自然養生工程4日→1日」の工程短縮が可能となった。

### ③ プロジェクトの管理・運営

#### (目標)

当該プロジェクトが円滑に運営され、かつ目標が確実に達成できるように、プロジェクト全体の企画運営と進捗管理を行う。事業の進捗につき、定期的な推進委員会の開催、実務者会議の開催等により、研究開発の進捗状況を把握すると共に、経理処理状況を各研究機関に赴き、現地確認を行なう等、適正な管理を行う。また、本年度の研究開発の実施内容を整理し、成果報告書の取りまとめを行う。

#### (成果)

##### (1) 推進委員会の設置

3名のアドバイザー臨席の下、事業管理機関((公財)北九州産業学術推進機構)、再委託先(ダイキ工業(株)、エス・エルテック(株)、九州工業大学、九州大学)で推進委員会を構成した。

##### (2) 推進委員会の開催

###### 【H25年度】

###### ①第1回(平成25年11月14日)

本事業の全体概要説明、各研究実施機関の実施計画の進捗状況報告及び討議を行った。

###### ②第2回(平成26年1月31日)

各研究実施機関の研究開発の進捗状況・成果報告及び討議を行った。

###### 【H26年度】

###### ①第1回(平成26年7月22日)

H26年度研究開発の具体的な実施計画及び進捗状況報告及び討議を行った。

###### ②第2回(平成26年12月1日)

H26年度各研究実施機関の研究開発の進捗状況・成果報告及び討議を行った。

###### ③第3回(平成27年2月18日)

H26年度各研究実施機関の研究開発の進捗・成果報告及びH27年度実施計画報告及び討議を行った。

###### 【H27年度】

###### ①第1回(平成27年6月18日)

H27年度研究開発の具体的な実施計画及び進捗状況報告及び討議を行った。

###### ②第2回(平成27年12月2日)

H27年度各研究実施機関の研究開発の進捗状況・成果報告及び討議を行った。

###### ③第3回(平成28年2月17日)

H27年度各研究実施機関の研究開発の進捗・成果報告及び討議を行った。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人北九州産業学術推進機構(担当:北井、松岡)

連絡先 tel:093-695-3006 fax:093-695-3018

e-mail:m-kitai@ksrp.or.jp

:t-matsuoka@ksrp.or.jp

## 第2章 本論

### ① 高強度防錆塗料の開発

#### ①-1 高強度防錆塗料の最適化(エス・エルテック株/ダイキ工業株)

##### 【実施項目及び目標】

平成 26 年度目標の達成状況は以下の通り。

- ・ 塗膜強度: 伸び率は 1%未満(0.86%)で、破断強度 2.0N/mm<sup>2</sup>以上(3.22N/mm<sup>2</sup>)の目標値を達成した。
- ・ 付着強度: 乾燥膜厚 360, 180 $\mu$ m とともに、施工 3 日目で、目標値 2.0N/mm<sup>2</sup>以上を達成した。
- ・ 密着性試験: ハンマー試験(JIS H8641)で、溶融亜鉛めっきと同等を確認した。
- ・ 防錆性能: 下塗材と上塗材の比較の複合サイクル試験(2,000 時間)後で、片錆幅平均値 1.5mm で、目標値 2.0 mm以下を達成した。
- ・ 塗装後の仕上がり感(刷毛目、透け感、ダレ): 刷毛・ローラー塗りとともに刷毛目、透け感、ダレなく良好であった。

平成 27 年度は、(1)構成材料の選定 (2)配合組成及び複合酸化物生成の最適化に関して下記の検討を継続する。検討結果は、①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定 及び ②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発にも反映する。

##### (1) 構成材料の選定

塗膜性能の向上のため、上塗材中の Al 粒子の分布及び配向性の向上を図る。

##### (2) 配合組成及び複合酸化物生成の最適化

上塗材も含めた塗膜構成による塗膜強度、付着強度、密着性試験、防錆性能、塗装後の仕上がり感の評価を行う。また、溶融亜鉛めっきとの比較評価も行う。

##### 【平成 27 年度の目標】

- ・ 付着強度: 万能試験機(JIS K5600)による測定で、2層仕様(下塗+上塗)での施工 3 日目の付着強度 2.0N/mm<sup>2</sup>以上を目標とする。
- ・ 防錆性能: 複合サイクル試験で、2000 時間後のクロスカット部片錆幅 1mm 以下を目標とする。また溶融亜鉛めっき(重防食塗装仕様)のクロスカット部及び外観の比較評価を行う。
- ・ 密着性試験: ハンマー試験(JIS H8641)で、溶融亜鉛めっき相当を目標とする。
- ・ 塗装後の仕上がり感: 2層仕様(下塗+上塗)で溶融亜鉛めっき限度見本と同等以上を目標とする。

エス・エルテック株は、(1)構成材料の選定、(2)配合組成及び複合酸化物生成の最適化を検討する。ダイキ工業株は、(2)の配合品に対して、刷毛、ローラー、吹付機を用いて、塗装後の仕上がり感の確認・評価を行う。

##### 【実施内容及び結果】

##### (1) 構成材料の選定 (エス・エルテック株)

H25、26 年度は、主に下塗材の検討を行った。塗膜強度、母材への付着強度向上と防錆性能の向上のため、セメント系粉体内の強度に付与しない成分を高炉スラグ微粉末へ置換した。高炉スラグ微粉末を活用することで、原料の比表面積が増大し、緻密な塗膜を形成することで、初期の塗膜強度及び母材の付着強度が向上した。また、水密性・遮へい性が向上することで防錆性能の向上も確認出来た。H27 年度は、上塗材の塗膜性能の向上のために、Al 粒子の分布及び配向性の向上を図った。昨年度選定したアルミペーストのノンリーフイングタイプ(アルミフレーク塗膜中に一様に分散配列するタイプ)とリーフイングタイプ(表面張力によりアルミフレークが平行配列するタイプ)とを比較した。その結果、下塗材の防錆剤の効果を発揮するには、昨年度同様アルミペーストのノンリーフイングタイプが良い結

果となった。また、上塗材のエポキシ樹脂成分は、通常のエポキシ樹脂では使用困難な海洋構造物や耐薬品性が必要な箇所でも使用可能なノボラック型エポキシ樹脂塗料を採用し、高架橋で強靱な塗膜が確保された。

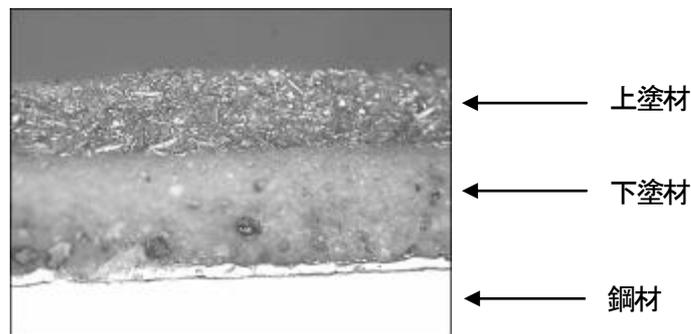


図1：塗膜写真（顕微鏡 300倍）

## (2) 配合組成及び複合酸化物生成の最適化（エス・エルテック株）

H25・26年度は下塗材の性能評価を行った。H25年度は、初期の母材との付着強度が目標値に達成しなかったため、H26年度に強度面と防錆性能に寄与する高炉スラグ微粉末を使用することにより、設定した目標を達成出来た。H27年度は、上塗材も含めた塗膜構成を決定するため、性能評価試験を実施した。塗装仕様を2層（下塗+上塗）仕様で評価した際、母材との付着強度において上塗材の溶剤成分の下塗材への悪影響により強度の低下が見られた。昨年度迄の結果では、下塗材単体では、付着強度は施工3日目で  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$  を確保出来ていた。下塗材の付着強度を保持するための対策として、下塗と上塗に中間層（中塗）を設け、3層仕様（下塗+中塗+上塗）とし、上塗の溶剤成分による下塗材へのダメージを減少させることとした。

3層仕様（下塗+中塗+上塗）での性能評価試験では、母材との付着強度において施工3日目の付着強度平均値が  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$  以上となった。防錆性能面では、複合サイクル試験 2000 時間後のクロスカット部の片錆幅が8箇所中5箇所は1mm 以下であった。

上記の結果から、最終塗装仕様を3層（下塗+中塗+上塗）に決定した。

溶融亜鉛めっきとの比較では、強度・硬度面で溶融亜鉛めっきより劣る部分もあるが、塗料での比較でエポキシ樹脂塗料よりも良い結果となった。防錆性能面では、溶融亜鉛めっきの重防食仕様と外観比較すると、開発品の防錆効果が高い結果となった。

以下に平成 27 年度目標の達成状況と溶融亜鉛めっきとの比較評価の詳細結果を記載する。

### [1] 付着強度

#### ・ 2層仕様（下塗+上塗）

万能試験機（JIS K5600（プルオフ法））による測定で、施工3日目  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$  以上が目標。

万能試験機による測定で、試験体（ $N=10$ （1試験体より4個（ $n=N \times 4$   $n=40$ ））を作製し、塗装仕様は2層仕様（下塗+上塗）で実施した。

塗装仕様の詳細は下表に示す。

《2層仕様》		膜厚
下塗	アクリル樹脂系エマルジョン塗料	180 μm
上塗	柔軟形エポキシ樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		205 μm



表1：塗装仕様（2層）

図2：試験片と万能試験機

- 試験条件：試験片に2層（下塗+上塗）塗布後、施工3日目、7日目、28日目に万能試験機で評価した。

### 【試験結果】

当初の目標であった2層仕様（下塗+上塗）の母材との付着強度は、施工3日目の強度値が 1.10～1.37N/mm<sup>2</sup>と目標値より低い結果となったが、経時での強度の向上は確認出来た。施工3日目での母材との付着強度を向上させるため、仕様を変更した。方法として、中間層を設け、3層仕様（下塗+中塗+上塗）での付着強度試験を実施した。

養生条件	付着強度測定値(平均値 n=4,N=10)					
	①	②	③	④	⑤	
3日	1.17	1.15	1.29	1.18	1.10	
7日	1.37	1.93	2.13	1.48	1.47	
28日	2.66	3.15	3.23	1.97	2.68	
養生条件	付着強度測定値(平均値 n=4,N=10)					平均値
	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	
3日	1.37	1.28	1.21	1.22	1.33	1.18
7日	1.56	1.79	1.81	1.89	1.91	1.68
28日	2.67	2.87	3.14	3.08	3.41	2.74

表2：付着強度試験結果（2層）

### ・ 3層仕様（下塗+中塗+上塗）

万能試験機（JIS K5600（プルオフ法））による測定で、施工3日目 2.0N/mm<sup>2</sup>以上が目標。  
万能試験機による測定で、試験体（N=10（1試験体より4個（n=N×4 n=40））を作製し、塗装仕様は3層仕様（下塗+中塗+上塗）で実施した。塗装仕様の詳細は下表に示す。

《3層仕様》		膜厚
下塗	アクリル樹脂系エマルジョン塗料	180 μm
中塗	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料	30 μm
上塗	柔軟形エポキシ樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		235 μm

表3：塗装仕様（3層）

- 試験条件：試験片に3層（下塗+中塗+上塗）塗布後、施工3日目、7日目、28日目に万能試験機で評価した。

【試験結果】

3層仕様(下塗+中塗+上塗)での母材との付着強度は、施工3日目で平均値2.0N/mm<sup>2</sup>となり、ほぼ目標を達成した。塗装仕様を変更し、中間層を設けたことにより、下塗材へのダメージを減少でき、下塗材の強度が保持でき、3層仕様(下塗+中塗+上塗)での初期強度の向上に繋がったと考えられる。

養生条件	付着強度測定値(平均値 n=4,N=10)					
	①	②	③	④	⑤	
3日	2.07	1.95	2	2.06	2.14	
7日	2.38	2.34	2.46	2.42	2.78	
28日	3.58	2.95	3.08	2.93	3.27	
養生条件	付着強度測定値(平均値 n=4,N=10)					平均値
	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	
3日	2.09	1.98	1.89	1.91	1.87	<b>2.00</b>
7日	2.3	2.29	2.15	2.23	2.11	2.35
28日	2.88	2.72	2.85	2.98	3.07	3.03

表4：付着強度試験結果（3層）

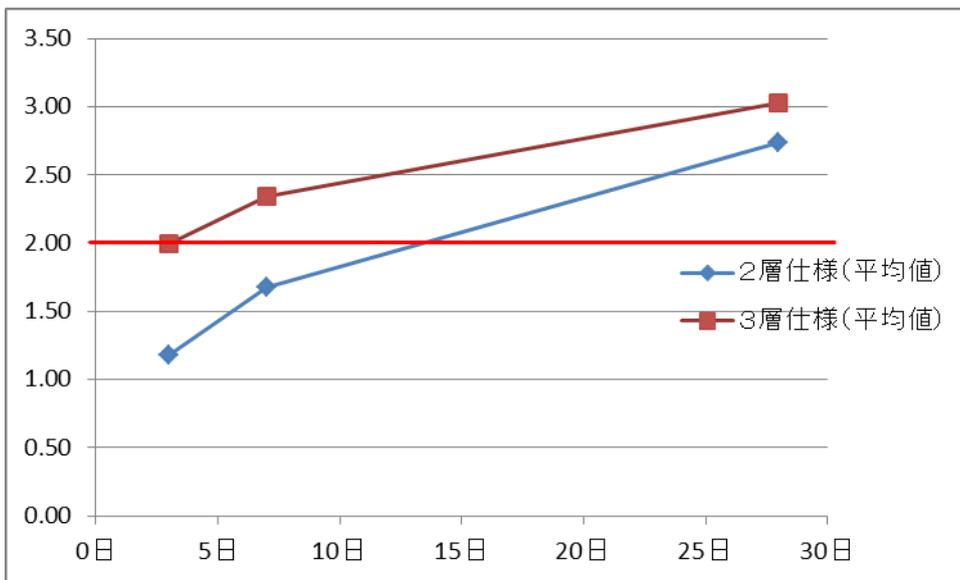


図3：付着強度試験結果（2層・3層）

[2] 防錆性能

複合サイクル試験 2000h後のクロスカット部片錆幅: 1.0mm 以下が目標。

複合サイクル試験では、付着強度の結果を踏まえ、3層仕様(下塗+中塗+上塗)での評価を行い、2000時間後に外観評価とクロスカット部を剥離し、錆幅(8か所)を測定した。

溶融亜鉛めっきとの比較は、①溶融亜鉛めっき無塗装板と②新設亜鉛めっき面の塗装仕様を複合サイクル試験2000時間後に開発品と外観を比較評価する。塗装仕様の詳細は下表に示す。

・ 開発品 塗装仕様

《3層仕様》		膜厚
下塗	アクリル樹脂系エマルジョン塗料	180 μm
中塗	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料	30 μm
上塗	柔軟形エポキシ樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		235 μm

- ・ ① 溶融亜鉛めっき無塗装

		膜厚
めっき	溶融亜鉛めっき	85 $\mu\text{m}$

- ・ ② 新設亜鉛めっき面の塗装仕様・・・日本溶融亜鉛めっき協会

《新設亜鉛めっき面塗装仕様》		膜厚
めっき	溶融亜鉛めっき層	85 $\mu\text{m}$
下塗	亜鉛めっき用エポキシ樹脂塗料下塗	40 $\mu\text{m}$
中塗	ポリウレタン樹脂塗料用中塗	30 $\mu\text{m}$
上塗	ポリウレタン樹脂塗料上塗	25 $\mu\text{m}$
合計膜厚		180 $\mu\text{m}$

表5：複合サイクル試験 塗装仕様

- 試験条件：〈複合サイクル試験(JIS H 8502 溶融亜鉛めっきの評価規格)による評価〉

1サイクル⇒8時間(塩水噴霧 5%NaCl、35°C×2h ⇒ 乾燥 25%RH、60°C×4h ⇒ 湿潤 98%RH、50°C×2h)



図4：複合サイクル試験機

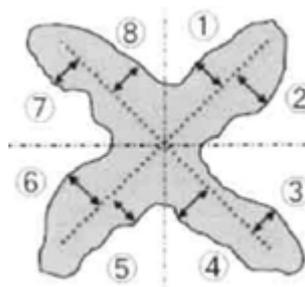


図5：クロスカット部測定箇所

### 【試験結果】

- ・ 外観評価

複合サイクル試験 2000 時間経過後、3層仕様(下塗+中塗+上塗)ではクロスカット部より発錆少ない。

また、溶融亜鉛めっきとの比較では、①溶融亜鉛めっき無塗装板は複合サイクル試験開始直後より白錆の発生があり、後に赤錆も出現する。②新設亜鉛めっき面の塗装仕様はクロスカット部より白錆が発生し、下部に大きなふくれも出現した。開発品との外観評価では、①溶融亜鉛めっき無塗装板と②新設亜鉛めっき面の塗装仕様より錆発生状況とふくれの有無を比較して、開発品の3層仕様(下塗+中塗+上塗)の防錆効果が高いことが確認出来た。

- ・ 錆幅測定

複合サイクル試験 2000 時間経過後、クロスカット部をカッターではつり、錆幅測定した結果、クロスカット部片錆幅が8箇所中5箇所は 1mm 以下であった。目標値であるクロスカット部の片錆幅 1.0mm 以下をほぼ達成しており、防錆性能面でも中塗層を設けたことにより、下塗材の防錆効果が保持できたのではないかと考えられる。

複合サイクル試験 2000時間後	
開発品	クロスカット部 はつり後
	
①溶融亜鉛めっき無塗装	②新設亜鉛めっき面塗装仕様
	

図6：複合サイクル試験後及びクロスカット部

[3] 密着性試験:ハンマー試験(JIS H 8641)で、溶融亜鉛めっき相当が目標3層仕様(下塗+中塗+上塗)と溶融亜鉛めっきの比較を行った。

- 試験条件：試験片サイズ (40mm×40mm)  
治具を使用し、各試験片に4mm 間隔で5点打撃し、その打こん間の剥離及び浮き上がりを確認する。
- 判定基準：ハンマー試験を行った結果、打こん間に浮き上がり又は剥離が無い場合は適合である。

【試験結果】

ハンマー試験後、各試験片表面を顕微鏡で観察した。3層仕様(下塗+中塗+上塗)、溶融亜鉛めっきともに打こん部に浮き上がりや剥離の発生は見られなかったため、溶融亜鉛めっきと同等と判定した。

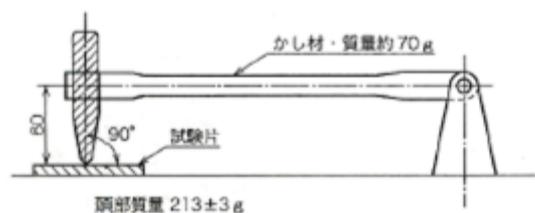


図7：ハンマー試験装置

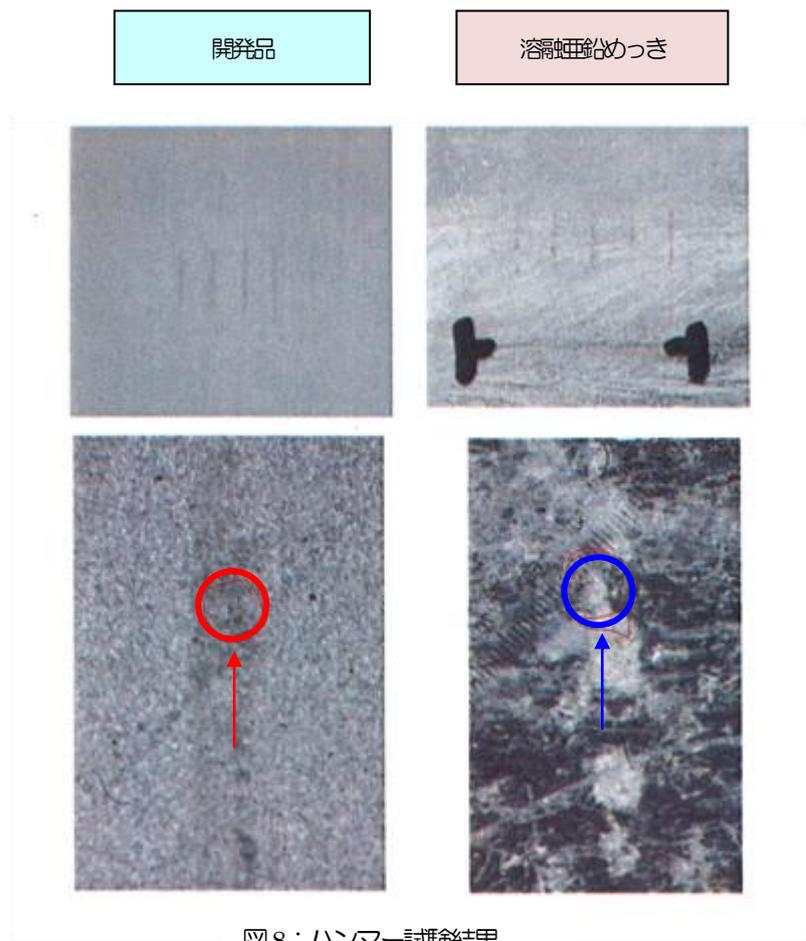


図8：ハンマー試験結果

・ 硬度試験(溶融亜鉛めっきとの比較)

3層仕様(下塗+中塗+上塗)で溶融亜鉛めっき(無塗装板)との比較を行った。

【試験内容】 塗膜強度試験

試験① バーコル硬度

試験② ショア硬度

試験③ 引っ掻き(鉛筆硬度)

【試験条件】

3層仕様(下塗+中塗+上塗)を塗装分と溶融亜鉛めっき(無塗装板)の硬度測定を実施する。  
塗装仕様の詳細は下表に示す。

〈開発品〉3層仕様(下塗+中塗+上塗)

《3層仕様》		膜厚
下塗	アクリル樹脂系エマルジョン塗料	180 μm
中塗	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料	30 μm
上塗	柔軟形エポキシ樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		235 μm

〈溶融亜鉛めっき〉

		膜厚
めっき	溶融亜鉛めっき	85 μm

表6：硬度試験 塗装仕様

【試験結果】

試験①のバーコル硬度では、開発品が硬度 50、溶融亜鉛めっきが硬度 74 となり、開発品の硬度は溶融亜鉛めっきの約 70%の硬度であった。また、試験②のショア硬度では、開発品が硬度 83、溶融亜鉛めっきが硬度 95 となり、開発品の硬度は溶融亜鉛めっきの約 90%の硬度であった。試験③の鉛筆硬度では、開発品が 8H 以上、溶融亜鉛めっきが7H となり、開発品の硬度が高い結果となった。試験①～③では、溶融亜鉛めっきと比較して、硬度(物理的な耐久性)としては若干劣ると考えられる。

	バーコル硬度	ショア硬度	鉛筆硬度
開発品	50	83	8H 以上
溶融亜鉛めっき	74	95	7H

表7：硬度試験結果



図9：硬度試験結果

- ・ その他試験(耐摩耗性、耐衝撃性)

3層仕様(下塗+中塗+上塗)で溶融亜鉛めっき(無塗装板)と一般塗料との比較を行った。

【試験内容】

試験④ 耐衝撃性試験(デュポン式耐衝撃試験機を使用)

試験⑤ 耐摩耗性試験(テーパー型摩耗試験機を使用)

【試験条件】

3層仕様(下塗+中塗+上塗)を塗装分と溶融亜鉛めっき(無塗装板)の硬度測定を実施する。塗装仕様の詳細は下表に示す。

〈開発品〉3層仕様(下塗+中塗+上塗)

〈3層仕様〉		膜厚
下塗	アクリル樹脂系エマルジョン塗料	180 μm
中塗	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料	30 μm
上塗	柔軟形エポキシ樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		235 μm

〈溶融亜鉛めっき〉

		膜厚
めっき	溶融亜鉛めっき	85 μm

〈一般塗料〉

〈3層仕様〉		膜厚
下塗	エポキシ樹脂塗料	100 μm
中塗	エポキシ樹脂塗料	100 μm
上塗	ウレタン樹脂塗料	25 μm
合計膜厚		225 μm

表8：その他試験 塗装仕様

【試験結果】

試験④の耐衝撃性試験では、高さ 500mm からおもり 300,500,1000g を落下後に、塗膜の状態を観察した。開発品と溶融亜鉛めっきは、おもり 300,500,1000g を落下後でも塗膜に割れは見られなかった。一般塗料ではおもり 500,1000g 時に塗膜の割れが見られた。開発品は衝撃に対する柔軟性は確保できており、溶融亜鉛めっきと同等であると考えられる。また塗料として一般塗料よりも耐衝撃性が高いことが分かった。

試験⑤の耐摩耗性試験の回転数 500 時では、開発品は溶融亜鉛めっきの約 60%の耐摩耗性であった。回転数 1000 時では、開発品は溶融亜鉛めっきの約 60%の耐摩耗性となった。一般塗料との比較では、回転数 500、1000 共に一般塗料と比較して、開発品は 1.6 倍の耐摩耗性があり、塗料として高い摩耗性が確保出来たのではないかと考えられる。

高さ 500mm／おもり(g)	300	500	1000
開発品	○	○	○
溶融亜鉛めっき	○	○	○
一般塗料	○	割れ	割れ

表9：耐衝撃性試験結果



図 10：デュポン式耐衝撃試験機

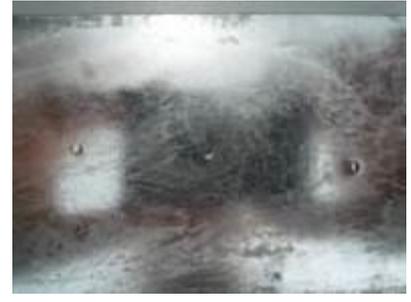


図 11：デュポン式耐衝撃試験結果

単位：回転円盤の減量(mg)

回転数 (rpm)	500	1000
開発品	32	61
溶融亜鉛めっき	19	35
一般塗料	55	99

表 10：摩耗性試験結果



図 12：テーパ形摩耗試験機



図 13：摩耗試験結果

#### [4] 塗装後の仕上がり感

塗装後の仕上がり感については、ブリキ板にて評価した。

【試験条件】〈外観評価(刷毛目・透け感)〉

⇒下塗、中塗、上塗を試験片(75×200mm)に刷毛・ローラー・吹付け塗装で塗布。

塗布1日後、目視及び指触にて評価する。

【試験結果】 塗装後の仕上がり感は、刷毛、ローラー、吹付塗装ともに刷毛目、透け感は見られず良好であった。

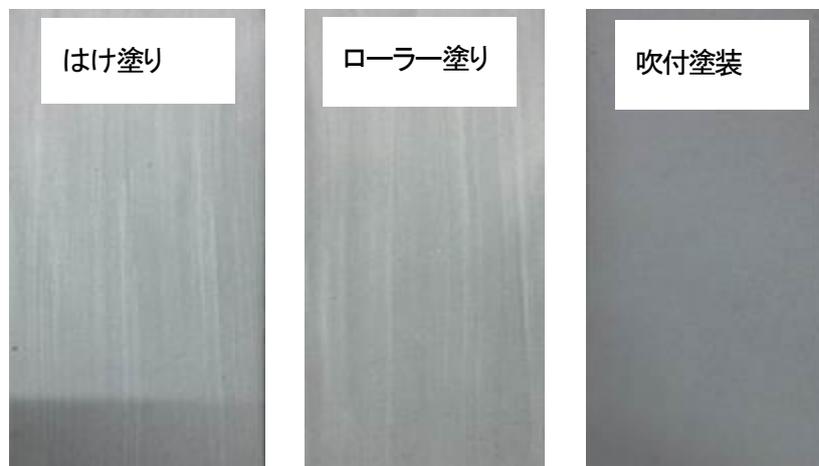


図 14：仕上がり感結果

## ①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の推定(九州工業大学/エス・エルテック株)

### [実施項目及び目標]

防錆メカニズムの解析とは、具体的には不動態皮膜の形成条件(配合組成、プロセス条件等)と不動態皮膜の元素組成・結晶構造等との相関関係を確認することである。

高強度防錆塗料は、保護母材表面に不動態皮膜を形成させることで防錆性能を発揮する。不動態皮膜は透明で薄いため、確認が難しいとされているが、電子顕微鏡観察(粒子サイズ等)及びX線分析(元素分析、結晶構造解析等)に適した試験体作製により被膜形成の確認を行い、メカニズム解析の手法とする。

また、高強度防錆塗料は、下塗を保護する上塗塗料の開発が重要である。防錆効果の優位性判定に有効な自然電位法は、保護母材表面に絶縁体があることで電位差の測定を行ってきた。高強度防錆塗料の上塗塗料は、金属粉を含む塗料であり、良導体である。よって自然電位の測定方法を工夫する必要があり、上塗塗料を保護母材に接着させ上塗塗料の防錆効果の優位性判定を行う。

#### (1) 高強度防錆塗料原料選定のための防錆メカニズム解析基礎実験(清水研)

平成 26 年度までの結果より、亜硝酸イオンが鉄表面に吸着しやすいこと及び鉄イオンが還元作用を示し、不動態層として防錆効果を示すと考えられる低価数の鉄を含む酸化層形成を促進することがわかった。また、この酸化層は、長期間保持サンプルで大きな部位として確認された。このことから、塗膜内での亜硝酸イオンの作用が長期間継続することが示唆された。

一方、塗膜中にアルミニウムが含まれると、発熱を伴う塗膜硬化がみられ、アルミニウムの有無で塗膜形成過程の相違が観察された。

平成 27 年度は、高強度防錆塗料原料選定と防錆メカニズムの提案のために以下の①及び②の項目につき、比較実験と機器分析を行う。

##### ① 亜硝酸イオンの作用確認

塗膜中のセメント成分と亜硝酸イオンが共存していることが亜硝酸イオンの還元作用の長期保持を可能としている仮説を裏付けるため、セメントと亜硝酸塩を含む溶液系及び塗膜中の亜硝酸イオンの還元作用の経時変化を追跡する。

さらに、塗膜中の各構成成分の効果を整理し、最適原料組成の提案を行う。

##### ② 不動態皮膜の形成確認

エス・エルテック株が保有するサンプルの中から、主に塗膜形成後、長期間経過したサンプルを選択し、X線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析に適した形態に加工し、不動態皮膜成分の同定を行う。

### [実施内容及び結果]

塗膜中の亜硝酸イオンの作用を、塗布後長期経過したサンプルの分析結果をもとに検討した。

亜硝酸イオン作用発現の場である界面の分析を行うにあたり、界面の元素分布分析をEPMA、界面元素の化学状態分析をXPSで行った。

結果を図2と図3に示す。

サンプルの下塗の組成は、初期下塗のサンプル1の骨材成分をサンプル2と3は高炉スラグ微粉末に変更したものであり、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )成分が増加したものとなっている。

また、サンプル2と3の違いは、上塗のシルバーペイントがポリウレタン樹脂系からエポキシ樹脂系になっているところである。

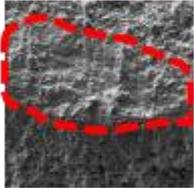
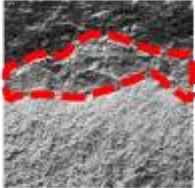
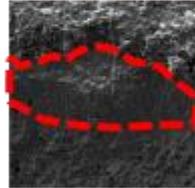
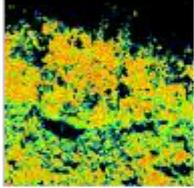
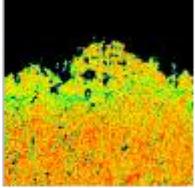
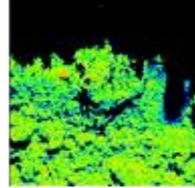
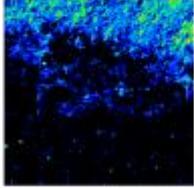
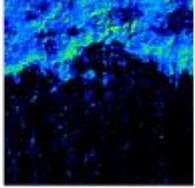
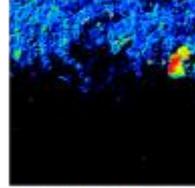
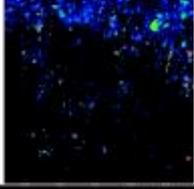
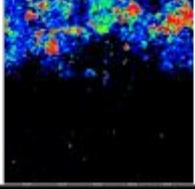
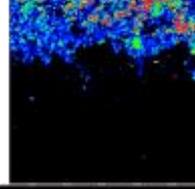
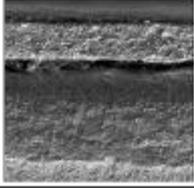
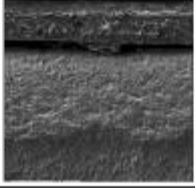
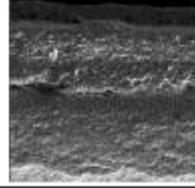
試験No.	1	2	3
経過写真			
上塗 厚み25 $\mu$	旧シルバーペイント (ホリウレタン樹脂使用)		新シルバーペイント (無溶剤系エポキシ塗料)
下塗 厚み180 $\mu$	初期配合	改良配合(スラグ増、緻密)	
構成 すべて 1層塗り	旧シルバー 初期下塗 鉄板	旧シルバー 改良下塗 鉄板	新シルバー 改良下塗 鉄板
SEM 界面層 — 50 $\mu$ m			
鉄 (Fe)			
酸素 (O)			
アルミニウム (Al)			
断面研磨 サンプルの SEM — 200 $\mu$ m			

図2 各サンプルの表面状態と塗膜界面のSEM写真及び元素分布図

これらのサンプルの塩水噴霧加速試験後(2000h)の表面状態は図2中に示すように、サンプル1では見られている錆がサンプル2さらに3では少なくなっており、防錆効果が高いことが分かる。この結果と組成の関係では、下塗に対して酸化アルミニウム微粉末添加の効果があり、上塗はウレタン樹脂系よりエポキシ樹脂系が適していることが示唆される。

各サンプルの界面の元素分布図を電子顕微鏡写真(SEM)とともに図2に示している。これによると、いずれのサンプルでも鉄板と下塗塗膜界面に鉄と酸素を主成分とする中間層が確認され、その中間層の厚みに違いが見られた。サンプル1が厚く、サンプル2と3が薄い結果となった。これまでの実験の結果から、アルミニウム成分が増加すると固化速度が速いことが分かっている。そのため、アルミニウム成分が多いサンプル2と3では、早く固化したために中間層形成速度が抑制されたと考えられる。

また、分析試料作製時に界面部分を研磨した結果、サンプル1と2では中間層の欠落が見られた。このことから、エポキシ系の新シルバーを上塗としたサンプル3は、中間層の機械的強度が高いことが示唆された。上塗の種類が下塗と鉄板界面部分に影響しているのは、上塗材の溶媒等の液体成分が浸透して悪影響したと考えられる。これまでも上塗後に下塗の強度が低下する結果が見られているが、新シルバーを用いることで、改善できると考えられる。

各サンプルの塗膜を剥離し鉄と塗膜の界面を露出しXPSにより鉄および酸素の化学状態を調べた結果を図3に示した。表面の分析後、アルゴンエッチングを行い、数Åずつ剥離して露出した面に対して分析を行うことを繰り返した。なお、エッチング深さはサンプルの硬さに依存するため定量できないが、深さ方向の定性的な分析は可能である。

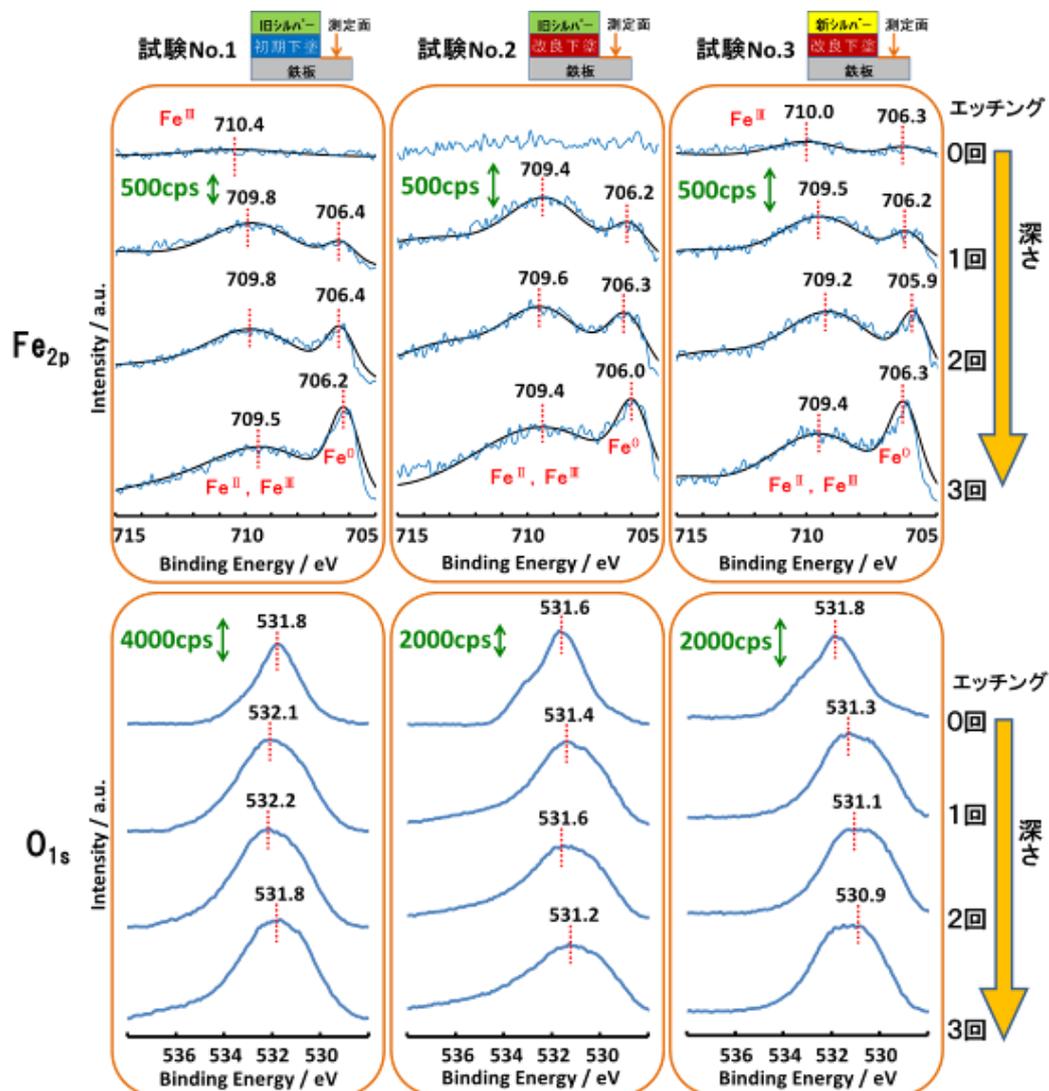


図3 各塗膜界面の鉄と酸素のXPS

酸素のスペクトルでは、表面は吸着している酸素の2重結合が見られ、エッチングしていくと低エネルギー側にシフトしていることから酸化物由来の酸素と考えられる。これに合わせて、鉄のスペクトルでは、表面では $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 、エッチングしていくと2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )と3価の鉄( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )の混合状態( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )と推定できることが分かった。いずれの2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )も、亜硝酸イオンが共存するときに特徴的に現れており、界面近傍の鉄の酸化物組成に亜硝酸イオンが影響していることがわかった。

#### <結論>

長時間経過サンプルの界面分析より、中間層形成に下塗と上塗に適した塗膜組成を提案することができた。下塗組成中のアルミニウム成分の増加と上塗のエポキシ樹脂系への変更により防錆効果が高くなった理由は、表面層に $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ の膜が、その下に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のしっかりとした不動態酸化物中間層が形成されているためと考えられる。

#### (2) 上塗材に適した金属粉を含む塗料選定のための基礎実験(日比野准教授)

##### [実施項目及び目標]

上塗にアルミ粉末含有ペイント(シルバーペイント)を塗布した場合においても下塗りの亜硝酸塩が防錆効果を発揮していることを確認した。しかし、H26年度の実験では、塩水に浸漬させたため、シルバーペイントに気泡や剥離が生じ、付着状態を一定に保つことが出来なかった。その結果、フッ素系塗料を上塗りに用いた従来品と比較すると腐食速度が大きい結果となった。

平成 27 年度は、アルミニウム粉末を含む上塗材を対象とし、鋼試験板(サイズ:  $150 \times 70 \times 0.8\text{mm}$ )に、高炉スラグ微粉末など各種材料を含む下塗材を塗布し、これに塩水を作用させ、自然電位の変化から防食効果に寄与している材料の組合せを特定する。併せて、分極抵抗から腐食速度を算出し、防食塗膜の寿命予測を行う。

今回使用するアルミ粉末塗料は、水中ではなく大気中での使用が想定されているものなので、試験片は塩水に浸漬させるのではなく、試験片に塩水を噴霧、もしくは滴下することで、乾湿繰返しで塩水を作用させ、実環境により近い状況を再現して検討を実施する。

##### [実施内容及び結果]

###### (i) 塩水の供給方法

平成 26 年度の検討では、試験片を塩水に浸漬して腐食を促進させたため、塗膜構成材料のうちアルミ粉末塗料がはく離した。そこで今年度は写真 1, 2 に示すようにポンプから送られた塩水をビニルチューブで分岐し、間欠的に試験片に滴下させる方法に変更した。塩水は濃度 5% で 1 時間のうち 3 分間滴下し、57 分休止することとした。今年度の試験片 24 個に対応するように分岐し、1 箇所あたりの 3 分間流量を測定した結果を図 1 に示す。3 分間の平均は 63.3mL であり、1 日(24 時間)に換算すると約 1.5L になる。最大値と最小値の差が平均値の 55% あるので、試験片の位置を毎日移動させ、長期間の暴露で均等な滴下量となるようにした。



写真 1 塩水の供給状況



写真 2 塩水暴露試験の状況

写真 3 に暴露 7 日目の状況を示す。気泡やふくれ等なく、健全なものもあるが、下塗りが 1 層の試験片 (C) にははく離が認められる。今回の条件 (1.5L/日) であってもアルミ含有ペイントにとっては過酷な条件であったと考えられる。

(ii) 腐食速度による防食効果の評価

今年度 (H27) の検討に使用した試験片の塗膜構成を表 1 に示す。昨年度からの変更点は、下塗りの亜硝酸塩含有ペーストに液体ポリマーを使用していることである。

図 2 に現行品 (A<sub>2</sub>) と開発品 (B, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) の分極抵抗の測定結果を示す。分極抵抗は腐食反応の抵抗性を示す指標で分極抵抗が高いほど防食効果が大いとい評価できる。今年度の開発品は、下塗りの混和材に水和反応による付着強度の増加が期待される高炉スラグ微粉末 (以下、BFS) を使用している。結果として、BFS による効果よりも下塗りの層厚が腐食速度に影響を与えており、下塗りの層厚が多いほど防食効果が大きくなる傾向を示した。特に開発品で下塗りが 1 層の C<sub>1</sub> 試験片は、はく離を生じており、防食効果が損なわれる結果となった (写真 4)。

図 3 に高炉スラグ、亜硝酸塩の効果を比較したグラフを示す。乾湿繰返し環境では、乾燥期間があるためエポキシ塗装の付着性が良く、現状では腐食が確認されていない。下塗りにペーストを用いている D および E の試験片は塩水の浸透により、腐食しやすい状況となっているが、双方とも顕著な違いはなく、高炉スラグ微粉末を添加した効果は確認できない。亜硝酸塩には潮解性があり、湿分を吸収する作用があるため高アルカリ性の高炉セメントと併用すると、上塗り塗料が早期に劣化すると考えられる。したがって今回の結果では、亜硝酸塩を含まない試験片 D の方が付着性が良く、塩水の浸透を防止したものと推測される。

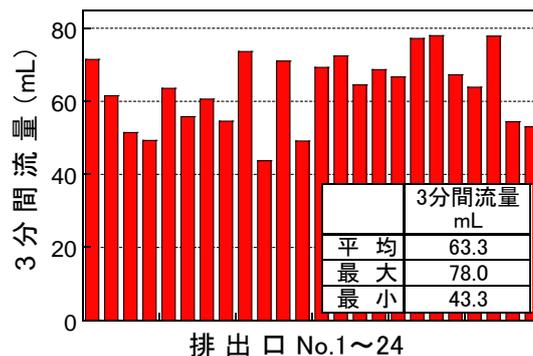


図 1 塩水の流量

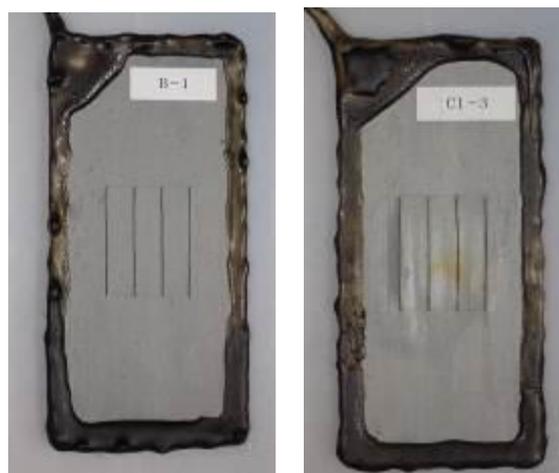


写真 3 試験片の状況 (7 日目)

表 1 塗膜構成

試験片 No.	下塗組成	下塗	中塗り	上塗
A <sub>1</sub>	現行品	1 層		フッ素塗料
A <sub>2</sub>		2 層		
B	開発品 (2 層)	2 層	アルミ含有ペイント	
C <sub>1</sub>	開発品 (1 層)	1 層		
C <sub>2</sub>	開発品 (1 層)			
D	亜硝酸なし			
E	BFS なし			
F	エポキシ塗料	3 層	ウレタン塗料	

BFS: 高炉スラグ微粉末

分極抵抗  $R_p(\Omega)$  の測定結果から(1)式を用いて腐食電流密度  $I_{co}(A/cm^2)$  を求め、ファラデー定数( $9.648 \times 10^4 C/mol$ )、鉄の原子量( $55.85$ )と鉄の密度( $7.85 g/cm^3$ )に基づき年間の腐食深さ ( $mm/cm^2/y$ )に変換した。

分極抵抗  $R_p$  は、暴露 21 日目の測定結果、腐食面積  $A$  はスリットを中心にして幅 2mm の範囲が腐食していると仮定して求めた。

$$I_{co} = \frac{K}{R_p \cdot A}$$

ここに、K:定数 0.026V,  $R_p$ :分極抵抗( $\Omega$ ),  
A:腐食面積  $3.33cm^2$



写真 4 塗膜のはく離状況 (21 日目)

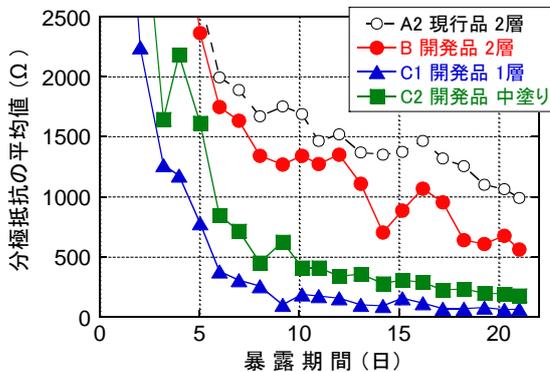


図 2 分極抵抗の経時変化 (開発品)

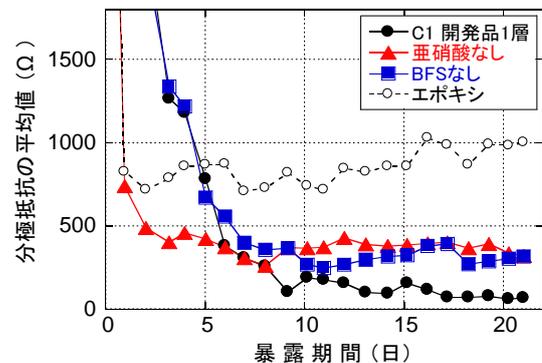


図 3 分極抵抗の経時変化 (下塗 1 層)

各試験片の腐食速度の算出結果を図 4 に示すが、開発品で下塗り 1 層の試験片(C<sub>1</sub>)は、はく離が生じ、その他の試験片と比べ腐食速度が異常に大きくなったので、比較から除いている。今回、開発品で下塗り 2 層の試験片(B)は現行品と同等の防食効果があると認められる。しかし、開発品で下塗り 1 層に中塗りを加えた試験片 C<sub>2</sub> では防食効果が低く、亜硝酸塩を含む下塗りの量が防食には有効であることが明らかとなった。今回の実験では、塗膜の付着性が防食効果に支配的に影響しており、水分とアルカリ性に弱いアルミ含有ペイントを上塗りに用いた場合、亜硝酸塩と高炉スラグ微粉末を両方含む下塗りで層厚が 1 層の試験片(C<sub>1</sub>)がもっとも劣化する結果となった。

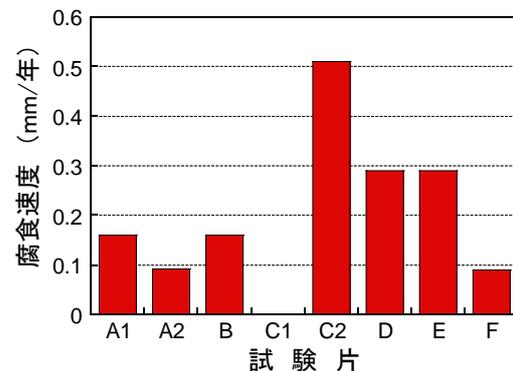


図 4 腐食速度の比較

### ①-3 腐食環境の調査・解析(九州大学/ダイキ工業株)

#### [実施項目及び目標]

平成 26 年度は、実際のフィルム架台にモニタリング鋼板および温湿度センサを設置することで、簡易モニタリングを神戸、台湾および韓国で開始した。架台は降雨による付着塩の雨洗が無い軒先で約1年間大気暴露を予定した。

平成 27 年度以降に、飛来海塩量と降雨による付着塩の雨洗効果に着目した様々な大気環境で暴露試験を実施するための準備を開始した。暴露地点は沖縄本島 2 ヶ所、福岡市内 2 ヶ所、苫小牧 1 ヶ所および鹿児島市内 1 ヶ所を予定した。平成 26 年度は ACM 型腐食センサと温湿度センサで腐食環境モニタリングを実施するためのシステムを現地で構築した。

平成 27 年度は、フィルム架台返送後、降雨の影響を受けない箇所で保管する。その後、モニタリング鋼板及び温湿度センサを回収・分析し、架台部位レベルの腐食性評価を実施する。

また、日本国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能を、九大の確立した「環境評価方法」を用いてシミュレートし、顧客に対する製品特性の科学的根拠データとして示すため、飛来海塩量と降雨による付着塩の雨洗効果に着目したさまざまな大気環境での暴露試験を実施する。

暴露地点は沖縄本島 2 ヶ所、福岡市内 2 ヶ所、苫小牧 1 ヶ所および鹿児島市内 1 ヶ所を予定した。

#### [実施内容及び結果]

- ・ 架台部位レベルの腐食性評価を実施することで、架台の各部位の腐食性は同程度であることを明らかにした。また、架台の一時保管先(韓国、台湾)により架台の腐食性が著しく異なることを明らかにした。架台の一時保管先によっては、その腐食性は高温多湿環境にある沖縄本島西海岸線から十数メートルの付着塩の雨洗効果の無い環境と同程度以上になることが判明した。
- ・ 日本国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能に関する科学的根拠データを収集するために、様々な鋼素地上に開発品を塗布し、クロスカットを導入した試験体の大気暴露試験を沖縄本島 2 ヶ所、福岡市内 2 ヶ所および苫小牧 1 ヶ所の計 5 ヶ所で開始した。また、大気暴露試験結果と様々な鋼構造物の部位レベルとの腐食性の相関性を定量評価するために、ACM 型腐食センサ、温湿度センサおよびガーゼ枠による飛来海塩量による水分と塩化物に着目した腐食環境モニタリングも行っている。

### ② 塗装プロセスの開発

#### ②-1 アルカリ下地処理方法の確立(エス・エルテック株)

#### [実施項目及び目標]

母材と高強度防錆塗料(アルカリ性)との密着力向上を図るため、アルカリ下地処理を実施する。本処理方法につき、酸洗を省略することで、前工程の簡素化と多様な排水処理を伴わない作業環境の安全性を検討する。

平成 25 年度は、アルカリ浸漬洗浄液の 4 種類の候補の中から、超音波洗浄器による洗浄試験により、従来品による塗膜の付着強度を評価した結果、施工 7 日目における付着強度で、 $1.42\text{N}/\text{mm}^2$ と確認できた。

平成 26 年度は、アルカリ浸漬洗浄液ごとの効果が明確ではないため、再度試験条件(温度、浸漬時間等)を検討した後、標準洗浄剤であるシンナーと比較し、最適な洗浄液を選定する。開発品である固体ポリマー配合品を使用して、施工 3 日目での付着強度  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$  以上を達成する。また、洗浄液の選定は、通常の排水処理で廃棄可能なこと等を考慮して実施する。

## [実施内容及び結果]

H25年度は、アルカリ浸漬洗浄液の4種類の候補の中から、超音波洗浄試験により検討した。

H26年度は、超音波洗浄試験結果からパクナ THE2100に絞り標準洗浄剤であるシンナーとの比較試験を行った。また、下塗材は初期配合品と改良配合品を使用した。

(初期配合品⇒高炉スラグ微粉末なし、改良配合品⇒高炉スラグ微粉末あり)

- 試験条件：アルカリ洗浄器を使用し、設定温度は50℃、20℃に設定した。

下塗2層(dry厚み 360 $\mu$ )塗布後、施工3日、7日、28日、91日後に付着強度により評価する。(試験③は施工28日後まで。)

試験①：アルカリ浸漬洗浄液の効果確認(下塗(初期・改良配合))

試験②：アルカリ浸漬洗浄液の効果確認(下塗(改良配合))

試験③：洗浄温度別の効果確認(下塗(改良配合))

### 【試験①の結果】アルカリ浸漬洗浄液の効果確認(下塗2層(dry厚み 360 $\mu$ ))の場合

シンナーとパクナ THE2100の比較試験では、下塗材(初期配合・改良配合)ともにシンナー処理よりも若干付着強度値が高い。パクナ THE2100+改良配合品の組合せが 2.09N/mm<sup>2</sup>と最も数値が高く、目標値である施工3日目での付着強度値を達成した。

併せて、アルカリ処理仕様の初期配合品+パクナ THE2100と改良配合品+パクナ THE2100の組合せを比較すると1.4倍となった。全種類において経時変化による付着強度の向上が確認出来た。

単位：N/mm<sup>2</sup>

種類 \ 日数	3日	7日	28日	91日
初期配合 (シンナー)	1.15	2.74	3.42	3.20
初期配合 (パクナ THE2100)	1.46	2.34	3.20	3.54
改良配合 (シンナー)	1.99	3.12	3.42	4.01
改良配合 (パクナ THE2100)	2.09	3.54	3.85	4.16

表1：付着強度

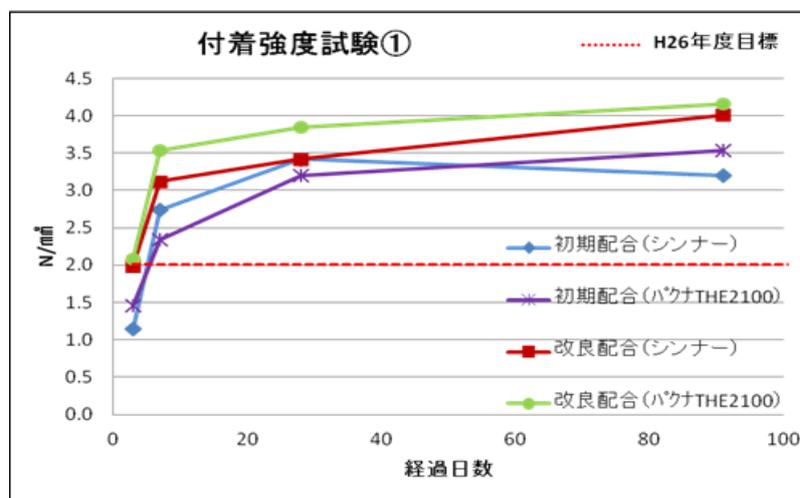


図1：付着強度試験①結果 グラフ

【試験②結果】 アルカリ浸漬洗浄液の効果確認(下塗1層(dry 厚み 180 $\mu$ )の場合)

付着強度試験①のシンナー+改良配合品は、パクナ THE2100+改良配合品との付着強度値にほとんど差はない。ところが、下塗1層(dry 厚み 180 $\mu$ )の方がパクナ THE2100と改良配合品の付着強度値は2割程度向上した。また、経時変化による付着強度の向上が確認出来た。

下塗2層と比較して下塗1層の強度向上値が小さい。塗膜が薄膜のため、塗膜内の水分が飛びやすく初期強度の発現は優位である。しかし、長期強度は水和反応するための水分が2層より少ないため、2層より付着強度が劣ると考えられる。シンナーとパクナ THE2100ともに施工3日目で2.0N/mm<sup>2</sup>以上となった。付着強度試験①、②よりシンナーとパクナ THE2100の比較では同等程度であると考えられる。

単位：N/mm<sup>2</sup>

種類 \ 日数	3日	7日	28日	91日
改良配合 (シンナー)	2.02	2.07	2.97	3.01
改良配合 (パクナ THE2100)	2.67	2.74	2.91	2.97

表2：付着強度

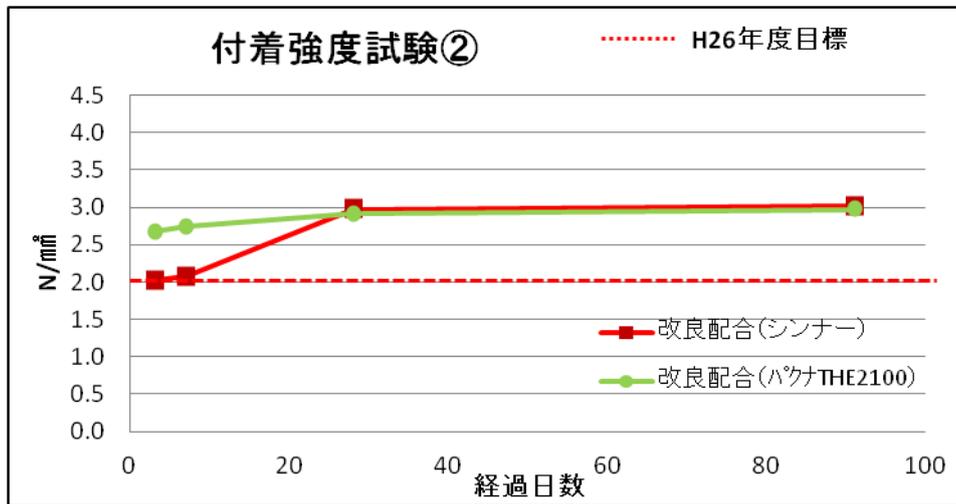


図2：付着強度試験②結果 グラフ

【試験③結果】

付着強度試験①、②は、洗浄力の高い処理温度 50 $^{\circ}$ Cで実施した。現場施工時の適用へ向けて、下地処理温度を 20 $^{\circ}$ Cとした試験結果は、液温 50 $^{\circ}$ Cが施工3日目で 2.67N/mm<sup>2</sup>と液温 20 $^{\circ}$ Cより付着強度値が高かった。しかし、液温 20 $^{\circ}$ Cでも施工3日目で 2.40N/mm<sup>2</sup>と目標値の 2.0N/mm<sup>2</sup>以上であり、アルカリ下地処理温度としては問題ないと考えられる。

単位：N/mm<sup>2</sup>

種類 \ 日数	3日	7日	28日
パクナ THE2100 液温 50 $^{\circ}$ C	2.67	2.74	2.91
パクナ THE2100 液温 20 $^{\circ}$ C	2.40	2.47	2.62

表3：付着強度試験③結果

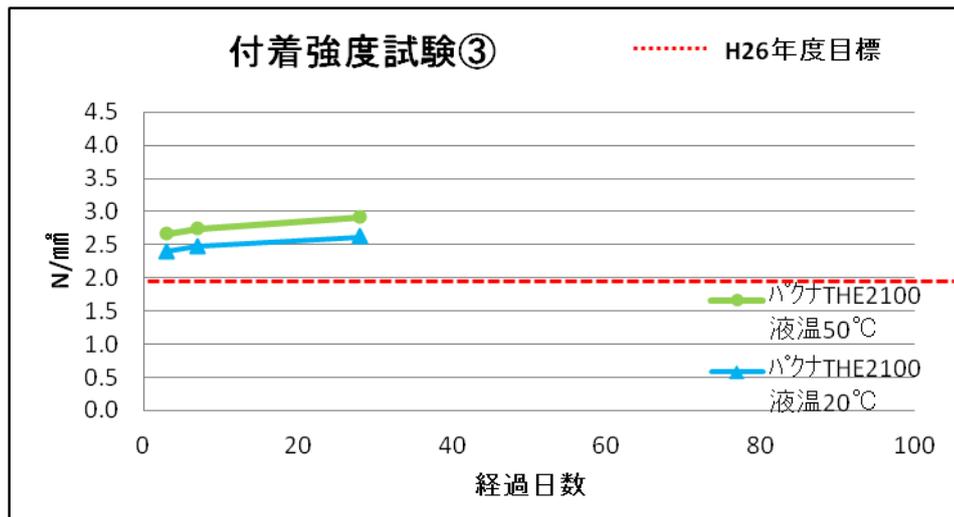


図3：付着強度試験③結果 グラフ

### 【排水処理】

アルカリ浸漬洗浄液を通常排水可能とするため、環境省の基準より検討した。パクナ THE2100の貴金属含有量(鉄 10mg/L、銅 3mg/L、亜鉛 2mg/L)と化学的酸素要求量(COD160mg/L)は基準値以下であった。水素イオン濃度はpH12 と高アルカリで、基準値(pH5.8 以上 8.6 以下)にするため、塩酸水溶液(35%)を1ℓあたり 45ml添加すると、中性(pH7)となり通常排水可能であると確認出来た。



図4：中和化 状況

### ②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発(ダイキ工業株)

#### 【実施項目及び目標】

開発する塗料は、防錆剤(水溶性液体)と粉体(高炉スラグ、ポリマー等)とを主成分としているのでノズル部分の摩耗が激しく、また、現地で混練して使用するタイプであり、混練後 1 時間程度で固化が始まるため、通常塗料に比べて塗布までの許容時間が限られている。また、従来の吹付け塗装機では、1 回の吹付量に対する飛散量が多く、作業効率が悪いのが、現状である。

最終目標としては、塗装工程の作業能率を現状の 1.5 倍向上(60m<sup>2</sup>/hr⇒90m<sup>2</sup>/hr)を目指して検討する。

平成 26 年度は、実用化に向け連続吹付け塗装可能なシステムの構築を目標に検討した結果、

(1) 膜厚管理

吹付塗装の繰返試験によって、膜厚管理目標値 $180 \pm 20 \mu\text{m}$ を確認した。

(2) 季節ごとの硬化許容時間の決定

夏場の硬化許容時間の検討では、時間毎の塗布試験で1時間までは塗装後の仕上がり感(刷毛目・透け)は良好。また、冬場の硬化許容時間の検討では、同様に、2時間までは塗装後の仕上がり感(刷毛目・透け)は良好で、硬化許容時間の目標:夏場60分、冬場120分を達成した。

(3) 連続吹付塗装可能なシステムの構築(作業効率向上)

事前準備(材料計量、材料混練)をすることで、目標の作業効率 $60 \text{m}^2/\text{hr} \Rightarrow 90 \text{m}^2/\text{hr}$ を達成した。但し、再現性の確認及び施工環境に応じた混練量の設定や混練時間の検討が課題として残った。

平成 27 年度は、平成 26 年度の作業効率の向上手段の確認を踏まえて、連続吹付塗装可能なシステムを構築する。

(1) 連続吹付塗装可能なシステムの構築(本格システムの構築)

連続吹付塗装可能なシステムの再現性試験の繰返しにより、システムを確立する。併せて、施工環境毎の吹付機タンク容量別に混練量の設定やその時の粘性確認を行う。実サンプル(L, H, O型鋼等)を使用して、一連の流れを評価し、作業効率の向上した連続塗装可能なシステムを構築する。

### 【実施内容及び結果】

平成 25 年度は、下塗材の粘性データを基に吹付機メーカーと協議した結果、ノズル口径を 1.5mm から 3.0mm に変更し、霧状噴霧可能となった。H26 年度に作業効率を向上させるために、下塗材の事前計量、混練と吹付塗装中の塗料タンクへの下塗材の補充を行うことで、作業効率を  $60 \text{m}^2/\text{hr} \Rightarrow 90 \text{m}^2/\text{hr}$  へ向上した。このシステムの再現性を確認するため、実規模レベルでの塗装とサンプルを使用した再現性試験を行った。その際、粘性を確認することで下塗材の硬化許容時間も確認した。また、実サンプルを用いて一連の流れを評価した。

### 【再現性試験】

作業効率  $60 \text{m}^2/\text{hr} \Rightarrow 90 \text{m}^2/\text{hr}$  への向上を確認するため、船壁面にて再現性試験を行った。その際、下塗材の混練直後と混練1時間経過後の粘度測定を行い、下塗材の粘性の変化から硬化許容時間を確認した。

### 【試験条件】

吹付機仕様 : エアレス塗装機(ノズル口径 3mm、タンク容量 20ℓ)を使用。

吹付機能力 : 吹付空気能力 0.29MPa、塗料噴出量 (容積 30.6ℓ/hr・重量 45kg/hr)

吹付速度 20 分間で 10kg 消費

粘性測定 : 粘度計(TVB-10H 型)を使用。ローターNo.6 回転速度 20rpm

混練直後と混練1時間後を測定する。



図1：吹付塗装機



図2：施工箇所

	塗膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	噴出量 ( $\text{kg}/\text{hr}$ )	作業効率( $\text{m}^2$ /hr)
<b>理論値</b>			<b>45</b>	<b>166</b>
<b>目標値</b>	180	270	<b>25</b>	<b>90</b>
<b>実測値</b>			<b>18</b>	<b>66</b>

表1：1時間あたりの塗装効率

### 【試験結果】

#### 試験設定条件

- ・ 材料必要量: 30kg(ロス率 20%分含む)
- ・ 必要混練回数: 3回(1回につき 10kg)
- ・ タンク塗料補充時間: 試験開始より 25、40 分後

試験実施時、昨年同様に事前にフローチャートにすることで作業がスムーズに行えるようにした。1回目の材料で吹付塗装を開始し、設定した時間に2、3回目の材料計量・混練とタンクへの補充を行うことで、再現性試験でも作業効率の向上で、 $60 \text{ m}^2/\text{hr} \Rightarrow 90 \text{ m}^2/\text{hr}$ を達成出来た。

塗装後の仕上がり感の評価では、吹付塗装直後のダレや塗装ムラは見られなかった。

また、塗膜硬化時でも塗膜にピンホールや割れ等なく良好であった。粘性測定では、材料混練直後の下塗粘性は  $4.88 \text{ Pas}$  となり、実験室ベースでの数値とほぼ変わらなかった。

混練1時間後での粘性数値は  $15.50 \text{ Pas}$  となり、上限値  $25 \text{ Pas}$  を下回り硬化許容時間1時間は確保されている。

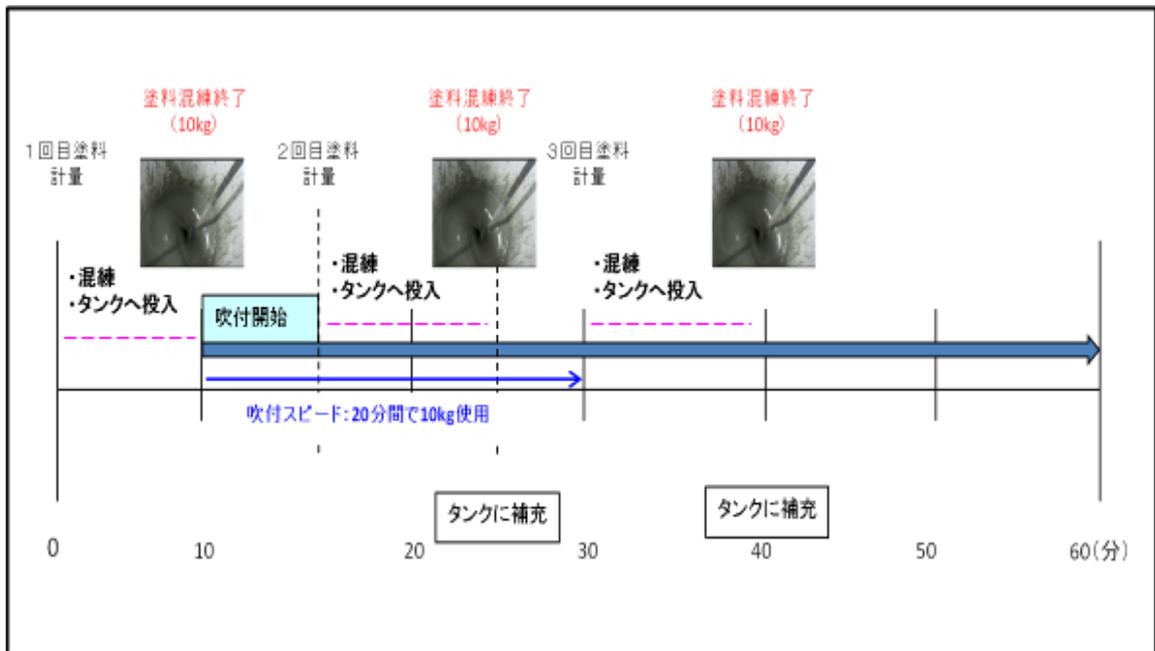


図3：作業効率試験結果



図4：吹付塗装 施工後写真

・ 実サンプルを使用してのシステムの確立

実サンプルを用いて吹付塗装を行い、各サンプルのロス率を算出し混練量の設定基準を確認した。方法として平板への所定材料量吹付後、補填した材料量分をロス率として算出する。

【試験条件】

吹付機仕様：エアレス塗装機(ノズル口径 3mm、タンク容量 20L)を使用

吹付機能力：吹付空気能力 0.29MPa、塗料噴出量 (容積 30.6L/hr・重量 45kg/hr)

使用サンプル: 平板・H型・L型 塗装面積 : 0.5 m<sup>2</sup>分 塗膜厚: 180 μm

【試験結果】

実サンプルを吹付機にて塗装した結果、平板で塗膜厚 180 μm塗装するには、吹付材料 250g とロス率 20%分の 50g が必要であった。H型・L型では、塗膜厚 180 μm塗装するには、吹付材料 250g とロス率 44%分の 110g が必要であった。

このことより、平板とH・L型では必要材料が 1.2 倍となり、混練量の設定基準とした。

## ②-3 簡易式塗装システムの開発(ダイキ工業株)

### [実施項目及び目標]

通常の塗装の場合、下塗、中塗、上塗あわせて 3~4 回塗装を行う。塗装後自然養生に 1 日を要するため、3~4 日の工程となる。溶融亜鉛めっきの代替を目指すためには、工程日数を亜鉛めっきと同等の 1 日程度の工程に短縮する必要がある。

工程短縮のため加温養生を採用し、その加温養生条件の最適化を図り、さらに場所を選ばずに施工できるように簡易式塗装システムを開発する。

塗装工程を 1 日程度に短縮するため、下塗⇒加温養生⇒上塗⇒加温養生の想定プロセスの操作条件を決定する。具体的には、下記の項目を検討する。

- (1) 塗膜性能の評価による加温養生条件の決定
  - ・ 加温養生条件(温度、湿度、プロセス時間、段取り時間等)
  - ・ 塗膜性能(塗膜強度、付着強度等)
- (2) 簡易式塗装システムの構築
  - ・ 簡易テント、温風加温機、加湿器、乾燥制御ボックスで構成されるシステムの構築
  - ・ システムの実証テスト(テント内の温度・湿度分布の把握、塗装品の乾燥均一化、塗膜性能評価等)

平成 26 年度は、下記の結果を得た。

#### (1) 塗膜性能評価による加温養生条件の決定

平成 25 年度の加温養生試験の結果より、加温 1 時間後に簡易式テント内温度が安定していることから、加温時間を 1 時間に設定して試験を行った。ラボ試験による温度、湿度の最適範囲を確認し、実サンプル試験の加温養生条件を温度 40℃~50℃、湿度 30~40%に決定した。

#### (2) 簡易式塗装システムの構築

簡易式テント内の温湿度分布を確認するため、センサーを取付けて測定を行った。ラボ試験と比較して、湿度が低いことが確認された。

平成 27 年度は、実用化に向けて簡易式塗装システムを構築する。

#### (1) 塗膜性能評価による加温養生条件の決定

平成 26 年度の検討の結果、最適な湿度条件を確保できなかったため、まず、サンプル無し状態で湿度確保のため、加湿器による湿度上昇検討を行う。

その後、設定した温度 40℃~50℃、湿度 30%~40%の加温状況を温湿度センサーにより確認する。併せて、簡易式テント内の温湿度の空間分布を確認する。

#### (2) 簡易式塗装システムの構築

簡易式テント内に実サンプル(L, H, O型鋼等)を設置し、加温養生条件を評価する。

設置場所による実サンプルの乾燥状態や付着強度、密着性試験、防錆性能塗装後の仕上がり感等の塗膜性能評価を行う。

簡易式塗装システムを構築することで、最終目標である「自然養生工程 4 日⇒1 日」への工程短縮を達成する。

### [実施内容及び結果]

#### (1) 塗膜性能評価による加温養生条件の決定

H25 年度は、ジェットヒーターで加温 1 時間後には、テント内温度が安定し、塗膜を指触乾燥しており、次工程への移行が確認出来た。H26 年度加温養生試験の結果より、加温養生条件として、温度 40℃~50℃、湿度 30%~40%に決定した。簡易式テント内の温湿度をセンサで測定した結果、湿度が低いことが確認されたため、まず簡易式テント内にサンプルなしの状態加湿器を設置し湿度上昇試験を実施した。

- 試験条件：簡易式テントに加温器及び加湿器を設置。  
1時間加温・加湿し、温湿度センサで測定。

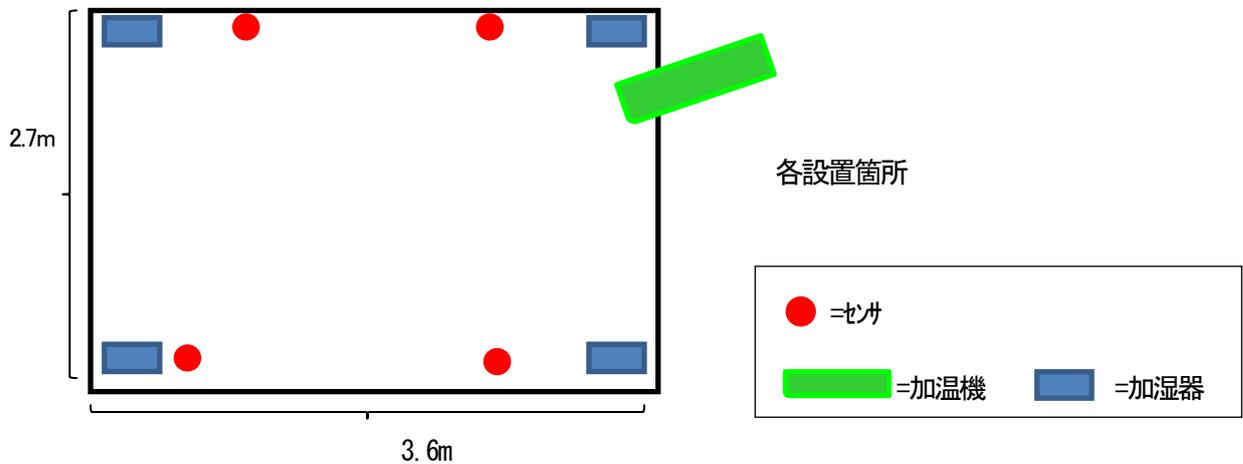


図1：試験実施 平面図

【試験結果】

湿度上昇試験では、加温・加湿の開始15分後で、温度・湿度ともに数値は安定しており、加温・加湿器の設置により、加温養生条件として設定した、温度 40°C~50°C、湿度 30%~40%をテント内で確保できた。

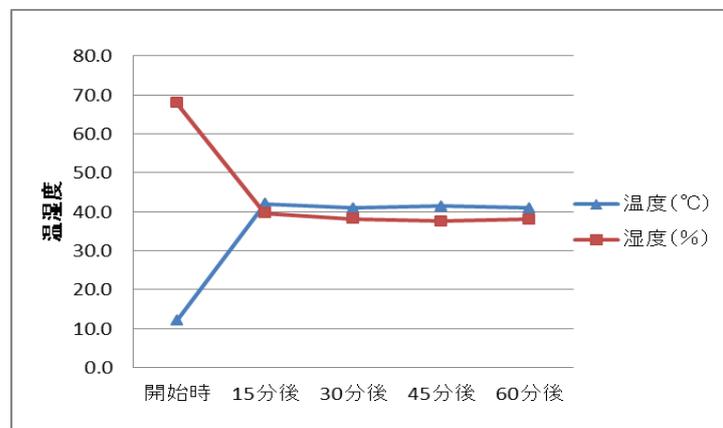


図2：加湿による温湿度分布

(2) 簡易式塗装システムの構築

簡易式塗装システムの構築として、環境設定した簡易式テント内に吹付塗装した実サンプル(L型・C型・O型・H型)を設置し、塗膜の乾燥状態を確認した。

また、同時に試験片も設置し、塗膜性能評価(付着強度・塗膜強度・塗装後の仕上がり感)を確認した。その際にテント内の温湿度分布を確認する。

## ● 試験条件

温湿度設定：温度 40℃～50℃ 湿度 30%～40%

設置サンプル：L型・C型・O型・H型

下塗・中塗・上塗を吹付塗装後、環境設定した簡易式テント内にサンプルを設置し、指触にて乾燥具合を確認。

性能評価：試験片(寸法 70mm×150mm 厚さ 3.2mm)

試験時期：施工3日目、試験片数(N数):30

温湿度分布では簡易式テントを3箇所(上部・中部・下部)に区切り、温湿度センサーで測定。

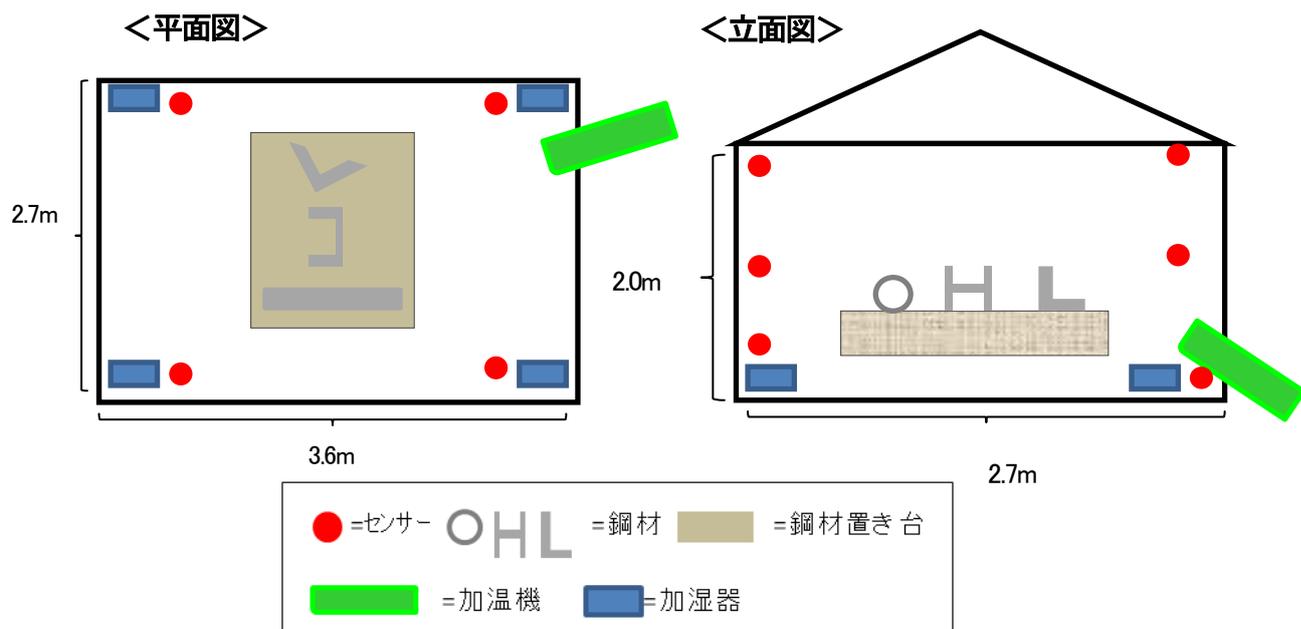


図3：設置図（平面図と立面図）

## 【試験結果】

吹付塗装した鋼材(L型・C型・O型・H型)をテント内で乾燥したところ、乾燥開始 10 分後はまだ塗料が手に付き乾燥不十分であった。乾燥20分後には塗料は手につかないがべたつきがあり、加温を延長した。乾燥開始 30 分後では、べたつきもなく、十分に乾燥が出来ており次工程作業へ移行可能であると判断した。

下塗・中塗・上塗の乾燥時間は各々30分で同一であり、簡易式テント内での乾燥時間を30分に設定した。試験結果より、3層仕様(下塗+中塗+上塗)を準備～吹付塗装～乾燥養生までに7時間を必要とし、一日の残時間の 17 時間を塗膜の硬化養生期間とした。

吹付塗装後に乾燥工程を入れることにより、通常塗装における3～4日の工程が目標値である1日で施工可能となり、目標が達成できた。

また、乾燥養生での性能評価では、外観(仕上がり感(塗膜均一性)・ダレ・割れ)は良好であった。

塗膜硬度は、エポキシ塗料の硬度 60 を基準とし、比較したところ全てにおいてエポキシ塗料の硬度を上回る結果となった。

付着強度は、施工3日目で平均値 2.0N/mm<sup>2</sup>以上を確保出来たことから、加温養生工程を入れても塗膜性能上問題はないと考える。

テント内での温湿度分布は、温湿度のばらつきも少なく、均等であることを確認した。

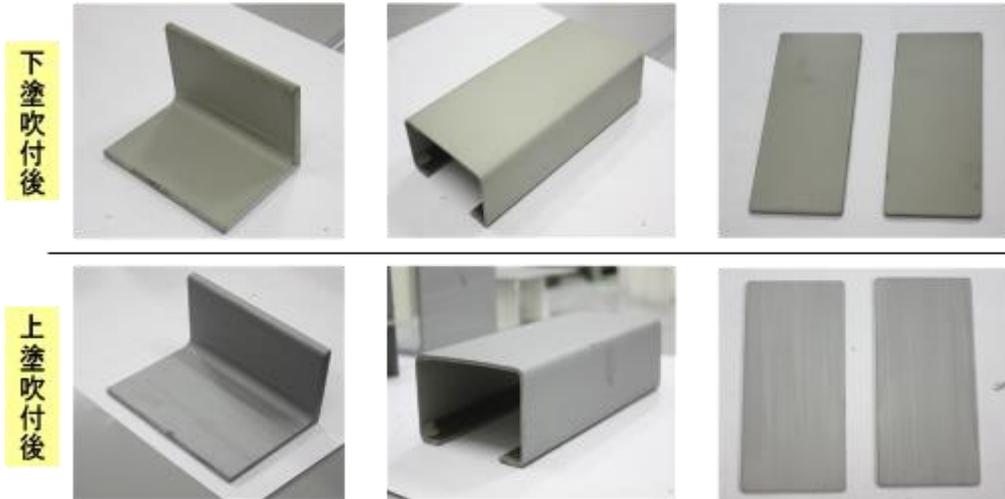


図4：乾燥養生での塗膜状態

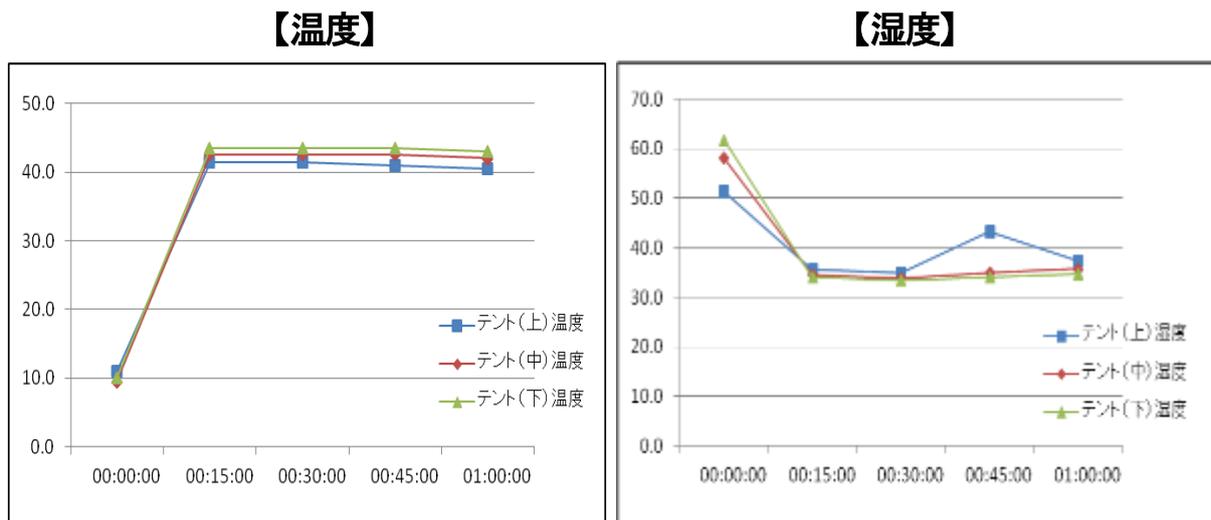


図5：温湿度分布

試験 No.	外観			評価	塗膜硬度	評価	付着強度 (N/mm <sup>2</sup> )	評価
	仕上がり	ダシ	割れ		バーコル硬度		万能試験機	
1	○	無し	無し	○	70	○	1.96	△
2	○	無し	無し	○	72	○	2.31	○
3	○	無し	無し	○	78	○	2.19	○
4	○	無し	無し	○	77	○	1.86	△
5	○	無し	無し	○	78	○	2.14	○
6	○	無し	無し	○	75	○	1.87	△
7	○	無し	無し	○	76	○	2.02	○
8	○	無し	無し	○	77	○	1.98	△
9	○	無し	無し	○	82	○	2.11	○
10	○	無し	無し	○	78	○	2.01	○
11	○	無し	無し	○	79	○	2.08	○
12	○	無し	無し	○	74	○	2.22	○
13	○	無し	無し	○	73	○	1.89	△
14	○	無し	無し	○	78	○	1.97	△
15	○	無し	無し	○	79	○	2.05	○
16	○	無し	無し	○	81	○	2.01	○
17	○	無し	無し	○	76	○	1.99	△
18	○	無し	無し	○	82	○	2.17	○
19	○	無し	無し	○	80	○	2.06	○
20	○	無し	無し	○	79	○	2.22	○
21	○	無し	無し	○	79	○	1.87	△
22	○	無し	無し	○	76	○	2.09	○
23	○	無し	無し	○	79	○	1.88	△
24	○	無し	無し	○	76	○	2.11	○
25	○	無し	無し	○	74	○	1.97	△
26	○	無し	無し	○	73	○	1.88	△
27	○	無し	無し	○	76	○	2.01	○
28	○	無し	無し	○	78	○	2.16	○
29	○	無し	無し	○	79	○	1.89	△
30	○	無し	無し	○	70	○	2.02	○
				平均	76.8	平均	2.03	
				標準 偏差	3.13	標準偏 差	0.12	

②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発 及び ②-3 簡易式塗装システムの開発を検討し、吹付塗装から乾燥養生まで、以下の作業プロセス及びリードタイムとなった。

**【作業プロセス】**

**準備**

- ・段取り(鋼材準備・噴出量算出)
- ・設置 (吹付機準備・鋼材設置)
- ・環境設定(温度:40℃~50℃ 湿度:30%~40%)

**吹付塗装～乾燥**

- ・下塗塗布(材料計量・混練、塗装)⇒下塗養生(塗膜乾燥)
- ・中塗塗布(材料計量・混練、塗装)⇒中塗養生(塗膜乾燥)
- ・上塗塗布(材料計量・混練、塗装)⇒上塗養生(塗膜乾燥)⇒硬化養生

**品質管理(試験片管理)**

- 評価項目:(1)外観(仕上がりがり・ダレ・割れ)  
 (2)塗膜硬度  
 (3)付着強度

**【リードタイム】**

作業内容 時間	1	2	3	4	5	6	7	8 -24
準備・段取り	→							
吹付～乾燥								
【下塗り】		→						
【中塗り】				→				
【上塗り】						→		
硬化養生								→

### 第3章 全体総括

#### 3-1 複数年の研究開発成果

##### ① 高強度防錆塗料の開発

###### ①-1 高強度防錆塗料の最適化

高強度防錆塗料として、塗膜強度、付着強度、防錆性能及び塗装後の仕上がり感を評価しながら、下記検討を行った。

###### (1) 構成材料の選定

高強度防錆塗料の最適化のため、主原料である高炉スラグ等のセメント類、ポリマー、防錆剤の内、ポリマーについて、種類及び粒子サイズの変更、高T<sub>g</sub>品への変更、架橋基の導入等を実施した結果、塗膜自体の強度の向上及び母材との付着強度の向上を確認した。

また、高炉スラグについては、微粉末の使用で水密性、遮蔽性の向上を図り、防錆性能の向上を確認した。

さらに、上塗材中の Al 粒子の分布及び配向性の向上を図った。アルミペーストはノンリーフィングタイプ(塗膜中に一様に分散配列するタイプ)を使用した。また、エポキシ樹脂成分をビスフェノール型からノボラック型に変更することにより高架橋で強靱な塗膜とした。

###### (2) 配合組成及び複合酸化物生成の最適化

上塗材も含めた塗膜構成による塗膜性能評価を実施した。母材との付着強度面では、2層(下塗+上塗)仕様での母材に対する強度値が施工3日目で 1.10~1.37N/mm<sup>2</sup>と目標値より下回る結果となった。原因として、上塗材の溶剤成分が下塗材に悪影響があると推定した。

そこで、中間層に下塗材を保護する中塗層を設け、下塗材へのダメージを減少させ、強度の保持を検討した。上塗材は最適なアルミペーストの種類及び添加量を決定し、様々な環境に対応可能となる樹脂を選定した。

以上の検討の結果、下記の通り、全ての目標を達成した。

- 1) 塗膜強度 : 伸び率は1%未満(0.86%)で、破断強度2.0N/mm<sup>2</sup>以上(3.22N/mm<sup>2</sup>)の目標値を達成した。
- 2) 付着強度 : 3層仕様(下塗+中塗+上塗)で平均値 2.0N/mm<sup>2</sup>であり目標値である 2.0N/mm<sup>2</sup>をほぼ達成した。
- 3) 密着性試験 : ハンマー試験(JIS H8641)で、溶融亜鉛めっきと同等を確認した。
- 4) 防錆性能 : 3層仕様(下塗+中塗+上塗)での複合サイクル試験(2000時間)後で、片錆幅 0.5~2.0mm となり、8箇所中5箇所は 1.0mm 以下となり、目標値 1.0mm 以下をほぼ達成した。
- 5) 塗装後の仕上がり感(刷毛目、透け感、ダレ) : 刷毛・ローラー塗りともに刷毛目、透け感、ダレなく良好であった。

###### ①-2 防錆メカニズムの解析・期待寿命の選定

###### (1) 高強度防錆塗料原料選定のための防錆メカニズムの解析基礎実験

###### 1) 亜硝酸イオンの作用確認

塗膜中の亜硝酸イオンの作用を、塗布後長期経過したサンプルの分析結果をもとに検討した。亜硝酸イオンの作用発現の場である界面の分析を行うにあたり、界面の元素分布分析をEPMA、界面元素の化学状態分析をXPSで行った。亜硝酸イオンを含む塗膜と鉄の界面には中間層が見られ、アルミナ成分が多い塗膜では中間層は薄かった。また、エポキシ系の新シルバーを上塗としたサンプルで、塗膜と鉄の界面の機械的強度が高いことが観察された。

## 2) 不動態被膜の形成確認

塗膜と鉄の界面のXPS分析の結果より、界面に2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )と3価の鉄( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )の共存、及び酸素が確認されたので、不動態皮膜は2価の鉄( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )と3価の鉄( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )及び酸素の化合物であると言える。

長期経過サンプルからは、さらに上層に薄い $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 膜の形成が推察されたので、これらの膜により、さらに防錆効果が発揮されたものと考えられる。

上記により、防錆メカニズムの推定が出来た。

### (2) 上塗材に適した金属粉を含む塗料選定のための基礎実験

開発品を含む下塗材+(中塗材)+上塗材の各種組合せ試験片を、塩水噴霧・乾燥を繰り返す条件で分極抵抗の経時変化を測定した結果、開発品2層塗りが現行品と同程度の防食効果を示すことが判明した。

また各試験片の腐食速度の推定も行い、概略の寿命推定が可能であったが、試験条件の最適化等の課題が残る結果となった。

## ①-3 腐食環境の調査・回析

### (1) フィルム架台の腐食環境の長期モニタリング

フィルム架台にモニタリング鋼板、温湿度センサ、ACMセンサ等を取り付け、架台部位レベルの腐食性評価を実施したところ、架台の各部位の腐食性は同程度であることを明らかにした。

また、架台の一時保管先(韓国、台湾)により架台の腐食性が著しく異なる事を明らかにした。架台の一時保管先によっては、高温多湿環境にある沖縄本島西海岸線から十数メートルの付着塩の雨洗効果の無い環境と同程度以上になることが判明した。

### (2) 国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能の検証

日本国内の各種腐食環境での防錆塗料新規開発品の防錆性能に関する科学的根拠データを収集するために、様々な鋼素地上に開発品を塗布し、クロスカットを導入した試験体の大気暴露試験を沖縄本島2ヶ所、福岡市内2ヶ所および苫小牧1ヶ所の計5ヶ所で開始した。

また、大気暴露試験結果と様々な鋼構造物の部位レベルとの腐食性の相関性を定量評価するために、ACM型腐食センサ、温湿度センサおよびガーゼ枠による飛来海塩量による水分と塩化物に着目した腐食環境モニタリングも継続していく予定である。

## ② 塗装プロセスの開発

### ②-1 アルカリ下地処理方法の確立

(1) 母材と高強度防錆塗料との密着力向上を図るための前処理として、アルカリによる下地処理を検討した。アルカリ浸漬洗浄液の選定及び処理条件の検討を行い、アルカリ洗浄剤をパクナ THE2100 とし、改良配合品仕様で施工3日目まで  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の付着強度目標を達成した。標準洗浄剤(シンナー)と同等であった。

(2) 環境面への対応として、アルカリ浸漬洗浄液( $\text{pH}=12$ )を塩酸水溶液にて中和・希釈することで、排水基準を満たし通常排水可能となることも確認出来た。

## ②-2 連続吹付塗装可能なシステムの開発

連続吹付塗装システムの構築のための諸検討を実施した。

- (1) 塗料の物性(高粘度等)に応じた吹付ノズル等の器具の仕様の決定  
ノズルの口径を 1.5mm から 3mm とし、霧状噴霧可能となった。
- (2) 塗着効率  
母材への塗着は、平面部分は均等であったが、凹凸面ではムラがあり、約 1.2 倍の使用量となった。
- (3) 膜厚管理  
吹付塗装の繰返し実験によって、膜厚管理目標値 $180\mu\text{m}\pm 20\mu\text{m}$ を確認した。
- (4) 固化までの許容時間  
硬化許容時間の検討で、夏場60分、冬場120分の目標許容時間を確認した。
- (5) 作業効率の向上  
現状の作業効率  $60\text{ m}^2/\text{hr}$  を向上するため、所定時間に材料計量と混練及び塗料タンクへ補充することで目標である1時間あたり  $60\text{ m}^2$  から  $90\text{ m}^2$  へ作業効率の向上が確認出来た。  
以上により、連続吹付塗装可能なシステムを構築した。

## ②-3 簡易式塗装システムの開発

簡易式テント内での塗装作業を想定し、全体の工程を4日から1日へ短縮するべく、加温養生工程を組み入れ、その操作条件を検討したうえで、全体の作業工程及びリードタイムを検討した。

- (1) 加温養生条件  
ラボ試験の結果から、最適な加温養生条件を温度 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 、湿度 $30\sim 40\%$ に決定した。
- (2) 簡易式塗装システムの構築  
簡易式テント、温風加温機、加湿器、乾燥制御ボックスでシステムを構成し、(1)の条件を満たす条件・配置等を決定した。  
さらに簡易式テント内に実サンプル(L, H, O型鋼等)を設置し、加温養生条件を評価した。  
実サンプルを吹付塗装後加温養生したところ、設置場所による塗膜乾燥は均一にできた。乾燥時間は、下塗、中塗、上塗とも 30 分で次工程へ移行可能であった。  
加温養生後に試験片での塗膜性能評価(付着強度、密着性試験、塗装後の仕上がり感)では設定した基準値を満たし塗膜性能に問題ないことを確認した。  
以上から、加温養生により、最終目標である「自然養生工程4日→1日」の工程短縮が可能となった。

## 3-2 研究開発後の課題・事業化展開

### (1) 研究開発後の課題

今後の研究開発における課題としては、当初想定していた塗装仕様である2層塗り(下塗+上塗)での要求塗膜性能確保が挙げられる。施工初期の塗膜の母材との付着強度を向上させ、防錆性能の強化、保持が課題となる。

下塗、上塗各々の塗膜構成をさらに検討し、2層(下塗+上塗)仕様での製品化を目指す。

また、塗装材料の完全水系化を図り、有機溶剤を使用しない塗装材料系を目指す。水系仕様の場合、母材との付着強度は施工3日目でも  $2.0\text{N}/\text{mm}^2$  以上を確保出来ているが、防錆性能面では防錆効果が有機溶剤系に比べて劣る結果となっている。2層での塗装仕様を確立させ、さまざまな腐食環境下に適用可能な塗料及び工法を開発していく。

本事業での研究開発体制を維持し、補完研究の課題として取り組む予定である。

## (2) 事業化展開

事業化に向けた展開としては、先ず本事業提案当初より計画していた大型フィルム運搬用架台(現状、溶融亜鉛めっき仕様)への適用を進める。フィルム架台への適用に関して、モニタリング鋼板による腐食環境評価、フィルム架台への塗装施工テスト及び実際の輸送テストは、既に実施済みである。

今後、アドバイザーである三菱化学物流㈱との連携を強化し、コスト試算も含めて、新品への適用や部分補修の適用を図るとともに、他の用途及び他のユーザーへも展開したい。

また、事業を進める中で新たな適用分野として開拓した、大型の石炭や岩塩の運搬用船舶分野では、腐食環境面及び機械的な耐久性面で要求が厳しい分野であるが、客先からの強いニーズがある。既に試験施工により開発品の防錆効果は確認できており、本格的な施工採用に向けて展開していきたい。

その他、腐食環境の厳しい鋼構造物や橋梁等にも適用可能と考えられ、PR活動を継続していく。

## 謝辞

末尾となるが、本事業の所管元である経済産業省九州経済産業局及び中小企業基盤整備機構の各位に適切なお指摘をいただいたことに感謝申し上げますとともに、本事業の推進に当たり、ご努力いただいた各研究実施機関の各位及びアドバイザーの皆様方に深く感謝を申し上げます。