資 料

ジンクリッチペイントについて UDC 667.633.425

Zinc rich paint

西 田 滋*・高 橋 威*
NISHIDA Sigeru TAKAHASHI Takeshi

はじめに

腐食から鉄や鋼を保護するためには、薄い亜鉛の層をつける方法がある。この方法には亜鉛メッキ電着方法、たたきつけ法、亜鉛溶射法、張りつけ方法、ジンクリッチプライマー塗布法などがある。これらの方法のうち始めのものと終りの方法を除いて、たいていの塗料業者は知らない。これらの方法はすべて亜鉛の防食層を基質につけるものである。

塗料工業で最近もっとも興味をもたれている方法として、少量の樹脂に高濃度の亜鉛粉末や亜鉛微粉末を入れたジンクリッチペイントを使用する方法がある。これは U. R. Evans¹⁾によって開発されたものである。

この塗料をハケ塗りや、スプレー塗りすると亜鉛の粉末が層をつくる。つまり塗料中の亜鉛微粉末の濃度が高いと顔料、すなわち亜鉛粉末が亜鉛金属の連続層をつくる。

この亜鉛層が基材を保護するのはどうか？ 保護作用はガルバニック作用によるのか？ 単なるガルバニック作用だけか？ どのような塗料がよいか？ 亜鉛微粉末の最適濃度はどれ位か？ 樹脂はどの程度影響するか、またどの樹脂がよいか？ バインダーとしては有機がよいか、無機がよいか¹⁸⁵⁾？ ジンクリッチペイントの最もよい試験方法は何か？ ジンクリッチペイントを塗るのはどんな所か？

以上の問題について各種文献を紹介しながら詳しく述べる。

1. 歴史および概論^{40,41,71,72,77,80,81,84,116,121,126,133,156,167,179,202,203,207,227,262,263,264)}

まずジンクリッチペイントの発展の歴史と概論を述べ

昭 41. 3. 28 受理

* 大日本塗料株式会社中央研究所
横浜市鶴見区大東町 12-1

よう。

Ashman^{195,196)} がジンクリッチペイントの一般的な利点、欠点、性質、組成などについてふれている。

ジンクダストをペイントに利用した一番最初の例は、Newton⁹⁷⁾ によって発表された。それ以来ジンクダストとアマニ油の組合わせが西ヨーロッパで一般に用いられるようになったが、米国とフランスにおいては亜鉛末単独ではなく、それと酸化亜鉛を 4:1 の割合で混ぜた混合物を使用した。酸化亜鉛を加えると亜鉛末顔料の貯蔵安定性を改良することができるといわれている。

ジンクリッチペイントが最も発展したのは、第二次世界大戦中であり、この頃 Evans と J. E. O. Mayne¹⁰⁾ が、塩化ゴム、ポリスチレン、アマニ油、生アマニ油、あるいは乳化アマニ油などに重量で 95% の亜鉛末を加えたものを実験した。

この結果彼らは、95% 亜鉛末を含むフィルムは 86% 含むものよりもかなり耐性が悪く、後者は数倍の耐性があったと報告している。

彼らの初期の研究ではこの種塗料はフクレが非常に発生しやすく、それに打ち勝つための組成を得るのが一番問題であったと報告している。

Mayne⁴³⁾ はジンクリッチペイントの電気化学的防食機構について述べており、この防食機構(陰極防食)は、亜鉛末が 95% (重量) 含まれている時、あるいは海水のような電解質を含む溶液にさらされるような時に効果を発揮することを指摘している。

他の報告で Mayne¹²⁾ は、鉄と陰極的に反応できる金属として亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどを挙げているが、亜鉛粒子のみが塗装されるべき他の金属と金属的な接触を行ない得るといっており、したがってジンクリッチペイントのみがこの目的には合致すると結論づけている。

Evans¹⁾ もまた亜鉛末とアマニ油をベースとした塗料がスチールを保護したことを示しており、その保護が陰

極的に行なわれるという概念を導入している。

そのようなメカニズムを考えなくても、亜鉛末が防食顔料として非常に効果であることを Lewis と Evans²⁾ が示しており、またスチールの防食に関連して金属亜鉛とアマニ油の重要性について、Britton と Evans⁴⁾ が強調している。

さらに、ジンクリッチペイントの重要性については Evans¹¹⁾ が発表している。この報告で Evans は、ジンクリッチペイントはサビの層の上に適用できるかもしれないことを指摘している。また海水中に浸セキして集められた結果は、亜鉛と下のスチールとの間には電気化学的な接触があり、スクラッチの防食は2年間も続いたことを明らかにしている。

陰極防食機構については Eijnsbergen⁶⁴⁾ が論じており、Mayne と同様フィルム中に 94% の亜鉛が含まれた時に陰極防食が起こり、またジンクリッチペイントが大気中で腐食性物質を通さない傾向にあると述べている。

Binetti⁶⁵⁾ はジンクリッチペイントで塗布された鉄板のポテンシャルは、飽和カロメル電極によって決定されるという電気化学的なテストを発表している。彼は各種塗料の食塩水溶液中に浸セキした時のポテンシャルの違いを示し、無塗装のスチールのそれと比較している。最高の結果が得られる金属亜鉛の量は、92~95% で、その塗膜は電池の形成を許すために十分な水吸収性がなければならないと結論づけている。

単独機構としての初期の陰極防食理論は Ladeburg と Ammer¹⁰¹⁾ が明らかにしている。彼らはジンクリッチペイントの乾燥塗膜の導電性テストを行ない、抵抗が非常に高いために導電性は無視してもさしつかえないが、そのようなフィルムは湿気のある状態や、 SO_2 、 CO_2 などの存在する大気中にあると導電性は著しくあがることを確かめている。

ジンクリッチペイントについての興味ある研究は、1960 年以来数多く発表されている。

MacLellan¹³⁴⁾ はポリスチレン、塩化ゴム、ポリビニルアセテートをビヒクルとしたジンクリッチペイントについて研究している。Bierner¹⁵⁴⁾ は浸セキ直後を除いては、防食の電気化学的理論は多少割引いて考えなければいけないし、またジンクリッチペイントの防食性は亜鉛のいくらかを酸化亜鉛でおき変るだけでは向上せず、亜鉛末の純度が問題あると述べている。しかし、実際には酸化亜鉛の大きさや形状は非常に問題である。

Schmeken¹³⁶⁾ は違った観点から述べており、それによるとフィルム電気的耐性は明らかに陰極の活動に由来するが、しかしすべてのジンクリッチペイントの陰極反

応は顔料の混入量、顔料の大きさ、配合法、ビヒクルのタイプに関係があるとは必ずしもいえないことを指摘している。

Ruttewit¹³⁸⁾ はジンクリッチペイントの歴史と応用方法について述べている。また、Tator¹⁷²⁾ は高度の腐食性および塩物質を含む環境においてのジンクリッチペイントの重要性や、ジンクリッチペイントで塗装された構造物についてふれている。

これまでにあげた文献は、第二次世界大戦中からかなり開発しはじめられたジンクリッチペイントについての数多くの文献のうちごく少数である。

最も重要なことは、ジンクリッチペイントの防食機構に陰極防食の電気化学的理論が用いられたことであり、さらに最近の研究において、陰極防食は最初の期間のみしか起こらないことがわかった点にある。

ふりかえって、この陰極防食は腐食環境中の腐食性物質が基質に接近するのを防ぐ、高度に非透過性の膜になる塩基性亜鉛化合物の生成につながるものである。

以下ジンクリッチペイントの保護作用についてふれよう。

2. 保護作用について^{16, 50, 109, 125, 204, 206, 210, 226, 233, 262)}

プライマーでのジンクリッチペイントの目的は、鉄面の防食にあることは当然である。この塗料の防食性を説明する学説はいくつかあり、これらのメカニズムを理解するには、鉄の腐食に際して生ずる物理化学的な問題の全部を展望する必要がある。A. H. Staurt⁵⁾ はメカニズムを解明するためのテスト方法について述べている。

D. S. Newton と F. G. Sampson²⁴⁴⁾ はジンクダストと展色剤の各種配合塗料を海水に浸セキし、経時変化によって生じたサビと鉄面の状態などを写真にとり詳細に説明している。また、E. A. Anderson¹¹⁸⁾ は海岸地域におけるジンクリッチペイント塗布板と、メッキ板の腐食について実験しており、海岸からの距離や空気中に含まれる塩分と腐食の関係について述べている。

以下、種々の防食機構について記す。

(1) 腐食の化学^{127, 129, 135, 184, 191, 217)}

塗料化学者は腐食を電池の作用と同じ電気化学作用として説明している。つまり、陰極と陽極の間に塩溶液があり、これに電流が通るため陽極が段々溶けるが陰極はそのままであると説明されている。

鉄や、鋼の腐食は電気化学的な反応の影響による陽極の溶解は明らかである。腐食反応には常に酸素が必要であるが、よく知られている腐食の反応式を示すと次のよ

うになる。

電気化学力の影響で陽極は Fe イオンになり溶液に溶ていくことがわかる。同時に電子が放出され、それとともに陰極にて電子が水と酸素と反応し、水酸イオンをつくる。

次に示す方程式順次反応がすすみ、第一鉄イオンが不溶性水酸化第一鉄を作り、さらに酸素と反応して酸化第二鉄の水付加物やサビをつくる。

鉄のサビ発生メカニズムに対して上式を利用すると、保護されるべき鉄表面は陽極であることがわかる。電池をつくるに必要な他の二成分である陰極と、塩溶液ができるところは十分明らかでない。

鉄表面にいつもあるミルスケールや、種々の鉄の酸化物が陰極となるらしい。鉄にはよくミルスケールがついており、また種々の条件でミルスケールができるので、構造物として使用する鉄には陰極と陽極の両方が存在することになる。また、鉄は構成成分が異なるため陰極的に作用する場所もできる。

電気が流れる媒体、すなわち塩溶液は大気中の湿気によりできる。溶液の導電性は鉄の酸化生成物の幾分かが溶けるので常に存在している。

海岸地方では海塩粒子が常に吹きつけられ、また酸素の供給は鉄面のまわりの空気から行なわれる。

サビについてのこの説明は基本的であり、したがっていかにしてサビの発生を防ぐかの参考になる。

電池に必要な条件の一つを除去すれば防せい性は向上するが、しかし鉄面である陽極は除去することはできない。一方、主としてミルスケールである陰極は除去することができるし、一般にそのような試みがなされている。しかし、その完全な除去は経済的な面からいっても、実質的に不可能である。したがって多くの場合、陰極は残ってしまう。

第三の試みは電解質、または塩溶液の除去である。もちろんこれは防せい塗料の機能である。もし、鉄面上の塗料が表面への水の接近をはばむことができるのなら、電解的なサビの発生は起こらないと考えられる。

最終的には前に式で示したように電気分解のメカニズムは酸素がないと進行しないものである。したがって酸素を通さないような塗料が鉄の表面を保護するには最適であるのは当然である。

塗料工業の最も重要な目的の一つは、鉄面への腐食性

物質の接近を防げるような高度の防せい塗料を提供することにある。そのほかの防せい方法としては、防せい塗料を伸立ちとしてアノード面を減極することである。減極と次の段階の防せいは、防せい塗料中に使用されている一般の防せい顔料に影響を受ける。塗料中の顔料面は不連続であるが減極は顔料と接触している面で起こる。

(2) 陰極防食^{29, 70, 113, 173, 220, 222, 234)}

前記した鉄面の保護過程は、主に防せい塗料の使用についてであるが、防せいについて他の重要な方法には陰極的あるいは電気化学的防食方法がある。通常陽極としての役割りを果たす鉄面にとってかわる外部陽極を用いる方法である。したがって、外部陽極は電気化学的反応にあずかり、自己犠牲によって鉄面を完全に保護する。外部陽極の存在で、塗装された表面や保護される面は陰極になる。このような陰極防食法は、パイプラインや、鋼船の船体、あるいはそれらの関連構造物などに幅広く使用されている。

陰極防食法は、しばしば塗料との組合せで使用される。特にパイプラインの防食の場合に多い。

Hot-dip のメッキ面が、鉄面を陰極的に保護することは疑いないことである。換言すればメッキ面は鉄にとって陽極になる。つまり、金属の非透過性のフィルムを形成し、したがって電気化学的反応において鉄面を保護するために、優先的に自分が犠牲になる。

ジンクリッチペイントが最初に導入された時も、これと同じメカニズムによって鉄面を保護すると考えられた。しかし、実際にはジンクリッチペイントの利用による結果と、Hot-dip ガルバナライジングの利用による結果との間には明白な違いがある。前者は亜鉛が連続面を形成しているかのように見えるが、実際は分離した顔料粒子から成っているにすぎない点が大きな違いである。これら顔料粒子は、物理的には接触しているかもしれないが、バインダーがあるために実際は分離されている。かくてジンクリッチペイントから得られるフィルムは、Hot-dip ガルバナライジングから得られるフィルムよりかなり多孔性である。したがって、ジンクリッチペイントの防食機構は、メッキのそれよりもかなり複雑であると考えるのが妥当である。

たしかに、陰極防食は起こるが、その他の防食機構も明らかに生じるようである。

J. H. Morgan²⁴⁵⁾ は陰極防食テストメーターを用いて、保護性能を測定することを提案している。

(3) 他の保護機構

Pass と Meason^{137, 147)} は、ジンクリッチペイントが基質を保護するための、陰極防食機構以外の可能なメカニ

ズムについて論じている。

ジンクリッチペイントの膜は一般に非常にうすく、またビヒクルの濃度がうすいので保護性能に対する寄与は非常に少ないから、多くの塗膜が与える防壁機構がジンクリッチペイントにおいても適用されるとはいいい難い。

保護の基本は、塩基性亜鉛化合物の保護層形成によるものと思われる。これら塩基性亜鉛化合物は、ジンクリッチペイントを塗布後ただちに陰極防食が行なわれた結果生じるサビ生成物中から生成されるかもしれないといわれている。

Pass と Meason は、さらに塩基性亜鉛化合物が沈着層となつてかたまり、長期間基質を保護する密着性のよい非透過層を形成するのではないかと仮定している。このような化合物は陰極防食の初期に現われる。電気化学的な反応において、塩基性亜鉛化合物は基質を腐食する物の接近をはばむ高度に非透過性の層の中に形成される。

電気的な接触は、まず最初清浄な鉄面とジンクリッチペイント中の粒子の間で行なわれるということを Mayne¹²⁾は明らかにしている。彼は、ジンクダストとジンクリノレートの組み合わせがすぐれていることを指摘している²⁰⁾。

サビた鉄鋼表面においては、電気的な接触はすぐには行なわれない。しかし、Mayne はその接触はサビが鉄、または磁鉄鉱に除々に変化していくため、数日後には現われることを示している。

Pass と Meason は、陰極防食が本当に起こることを示すために、付加の実験を行なっている。まずジンクリッチペイントを塗布した鋼板上に正確に 3mm だけかぶるように、前記鋼板を 3% NaCl 溶液中に浸セキする。ジンクダストの代りに同じ位の大きさの微粒化されたドロマイトを使用した時には、保護効果は全然なかった。

ジンクリッチペイントが直接鉄板と接触して、しかもその上に上塗りをかけなかった場所では、浸セキ 10 日後陰極防食の効果は明らかにあった。一方、ジンクリッチペイントを、電解質が全然通らないような塗膜で完全におおった場合、隣接地域には保護効果は現われなかった。逆に、ジンクリッチペイントが電解質を通しやすい膜でおおわれた時、その周辺地域は保護されていた。

ジンクリッチペイントが一般の塗料の上に塗布された場合は保護効果はないが、古い塗膜を除去した上に塗布すれば、陰極防食効果は得られる。

同じ著者らは、種々のジンクダストについて同様の試験を行ないその効果をテストした。

ジンクダストの容量については、あとで組成の所で述べるが、顔料の量はビヒクルの種類や、保護のメカニズ

ムによっても違ってくる。

亜鉛が鉄面に電気的に接触しあるいは亜鉛のフィルムを形成するには、十分なる量の亜鉛が必要であることは当然である。Pass と Meason は、亜鉛量の望ましい量は 90% 以上であるといっている。彼らは、塩基性亜鉛化合物の防食層は陰極防食の初期段階において鉄面上に沈着することを示している。彼らの実験では、この層はジンクリッチペイントを完全に塗布したパネルを針金でつないだだけの、普通の鉄板の上にも沈着することがわかった。

興味ある実験として海水中に浸セキしたジンクリッチペイントと、鉄面間の電位差を測定している。

ポテンシャルは最初が高く、10 日後には著しく減少した。その時点で塗膜にひっかきキズを与えると、ポテンシャルはもとにもどり、それから 7 日間下り続ける。そして、塗膜を再度キズつけるとポテンシャルは再び初めのそれにもどった。

Eberius⁹⁹⁾ は非透過性膜の生成理論や化学的防食機構解明のため、面白い実験を行なっている。これは、ジンクリッチペイントで塗装された岩塩のボールを、一定速度で流れる蒸留水中に分散させる。もしジンクリッチペイントが非透過性であれば、流水中に塩素イオンは出て来ないはずである。もし塗膜が多孔質であれば、NaCl が流出して塩素イオンの検出ができる。

この実験では、最初塩素イオンの検出は著しいものであったが、急激にその量は減った。彼は、これを非透過性で水に不溶性の亜鉛化合物が、岩塩のまわりに膜となって生成されるためであると推定している。

もし、塗膜に穴があいても、塩基性亜鉛が直ちに生成されてその穴をシールしてしまう。

これらの基礎的な実験から、陽極反応は初期に起こるが、すぐに塩基性亜鉛化合物が生成されるので、その反応は中断されると考えられる。

一般の防食塗料の防食機構にとつてかわったいわば電気化学的な防食機構によって、非透過性層として生成されるこれらの亜鉛化合物の性質を知るとは、非常に重要なことである。

(4) 非透過層

Pass と Meason によって仮定された塩基性亜鉛化合物の非透過層の化学的組成はいまいである。これら化合物を形成するには非常に多くの因子が寄与し、これらの因子の相間関係を確立するには、まだまだ研究の余地が残されている。

D'Ans⁹⁹⁾ と Shuster¹¹²⁾ はそれぞれ亜鉛は錯構造の水酸化亜鉛化合物を形成して、電気化学的に溶解するだろ

うと指摘している。

亜鉛は陽イオンの形で存在し、鉄面に沈着してフィルムを形成するのではないといわれている。

前記著者らによれば、沈着過程はまず鉄面で起こり、それからジンクリッチペイントを通して非透過膜を形成するといわれている。生成物は拡散と電気泳動により鉄面へ引きよせられそこでうすいフィルムとなる。

Pass と Meason は亜鉛化合物が塗膜を通して沈着するという考えには賛成していない。彼らはむしろ、非透過性層は、塗膜の表面に沈着され基質の方にむかってつくられると推定している。基質から外部へ向って行なわれる沈着は、むき出しの金属や、ジンクリッチペイントが非常にうすく塗られ多孔質になった場合のパネルのエッジや、鋭角的に曲った所では起こり得ることを指摘している。

Pass と Meason はさらに、防食層はジンクリッチペイント塗布鋼板が流水に浸セキされてから 24 時間後にはできはじめ、海水のような場合にはもっと短時間で沈着が起こりはじめるといっている。

塩基性亜鉛化合物生成に影響を及ぼす因子としては、フィルムの多孔性や、ジンクダスト顔料の露出表面積などがあげられる。Pass と Meason は亜鉛顔料は、厚さ 2 ミルの亜鉛相当量の 100 倍の表面積を持つだろうと計算している。

さらに、ビシクルの湿潤性、亜鉛の純度、非常に微量の不純物や混合物の存在、アルミニウムや酸化亜鉛の存在などが影響を及ぼす因子となる。

形成された非透過性膜は、むき出しのスチールに対すると同様、未反応の亜鉛をも保護する点は非常に興味ある問題であろう。

Chandler¹⁴⁸⁾ は、生成される亜鉛化合物の構造に関して研究し、亜鉛金属が湿った空气中で塩基性炭酸塩になることを指摘している。

亜鉛の水酸化物は、水分子と水酸イオンで錯化合物となるような多数の中間体と一緒に生成されるのかもしれない。

多少の疑問点は、ジンクリッチペイントの塗膜面が暴露後アルカリ性となることである。Schuster¹¹²⁾ はそれが亜鉛金属そのものの塩基性によるものであって、化合物のそれによるものではないといっているが、これは重要な問題である。

3. ジンクダストの製造方法^{44, 258)}

(1) 概 論

1963 年の米国の亜鉛末消費量は 39000 ショートトン

表-1 塗料用亜鉛末使用量

年	塗料全体での使用量 (St) A	ジンクリッチペイントでの使用量 (St) B	B/A %
1957	9000	2500	28
1959	13000	5000	38
1962	22500	13000	57

(St) で、過去 5 年間に 46% も増加している。このうち塗料用亜鉛末使用量は表-1 のとおりであった。

最も一般的な亜鉛末の製造方法は、不活性ガス中で金属を蒸留することである。不活性ガス中で熔融金属を急激に冷却すると、微少の球形になる。粒子のサイズは蒸留と冷却速度によって異なったものとなる。

急速な蒸留を行ないゆっくり冷却すると目のあらい粉末ができ、逆にゆっくり蒸留し、急激に冷却すると細かい粒子が生成される。

気流中で溶解亜鉛をアトマイズさせる方法もある。この方法でつくられたものには前記蒸留法で行なったものより、幾分サイズが大きく、またナン形になる。このような形の亜鉛末は、一般に防セイ塗料用の顔料としては使用されない。

蒸留法によって作られたもののうち目のあらい方のタイプは、直径 5~6 ミクロンの球状からなり、一方精製グレードの亜鉛末は、2~2 $\frac{1}{2}$ ミクロンの大きさで、しかも金属亜鉛量は 95~97% のものである。

不活性ガス中での製造は酸化物の生成を防ぐために、最適な方法である。

亜鉛末に使われる亜鉛は、しばしば Hot-dip ガルバナライジングのクズが使われる。

典型的な亜鉛末は、96% の金属亜鉛と共にごく少量の鉛、カドミウム、鉄その他各種塩のかたちで塩素を含んでいる。最大の不純物は酸化亜鉛である。

普通の亜鉛末は比重が 7.05 で 240 メッシュの目を 99% 以上が通過する。しかも、325 メッシュの目を 97.5% が通過する。もし粒径が 4 ミクロンならば比表面積は 0.15~0.23 cm²/g である。

ジンクダスト顔料の規格は表-2 に示したとおりである。

最近 Kluth¹⁵²⁾ は、ジンクフレークについて発表している (4 章参照)。

ジンクフレークは酸化亜鉛を 3~4% 含み、240 メッシュの目を通過する大きさのものである。

板状、あるいは球状の亜鉛末顔料については, Blowes その他⁵⁶⁾ が発表している。

もし、ジンクフレーク顔料の表面積に対してパイнда

表-2 ジンクダストの顔料規格²⁶⁸⁾

	Type 1	Type 2
金属亜鉛分 (Zn として計算)	97.5%以上	98.0%以上
金属亜鉛 (純亜鉛)	94.0%以下	94.0%以上
金属亜鉛および ZnO 以外の不純物	1.5%以上	—
カルシウム分 (CaO として計算)	0.7%以下	0.7%以下
鉛 分 (Pb として計算)	—	0.01%以下
鉄 分 (Fe として計算)	—	0.02%以下
カドミウム分 (Cd として計算)	—	0.01%以下
塩素分 (Cl として計算)	—	0.01%以下
イオウ分 (SO ₃ として計算)	—	0.01%以下
水分, その他の揮発分	0.1%以下	0.10%以下
油脂状物質 (Oily and Fatty Matter)	—	0.05%以下
酸化亜鉛 (ZnO)	6.0%以下	残 分
フルイ 残 分		
フルイ No. 100 (149ミクロン)	0	0.1%以下
フルイ No. 200 (74ミクロン)	—	0.8%以下
フルイ No. 325 (44ミクロン)	4.0%以下	3.0%以下

一の総量が十分バランスしていれば、ジंकリッチペイントのそれと等しいだけの防セイ性が得られる。

ジंकリッチペイントの一部をアルミニウムフレークにおきかえた場合、塗装安定性および、貯蔵安定性がよくなり、また浸セキ中に起こるブリストリングも改良され、さらに上塗り性も改良されるといわれている。変わった顔料として、金属顔料をマイカで被覆することを E. T. Clayton²⁷⁾ が提案している。

(2) 製造と管理

亜鉛末を塗料顔料用としてつくるには、90.7°Cで金属亜鉛を蒸留し、冷却する方法があるのは前記したとおりである¹⁰⁶⁾。金属亜鉛中に含まれる不純物の大部分は、この蒸留温度より沸点が低いので問題にならない。この方法は分留式蒸留方法の一つなので、不純物は炉中に残留分として残る。蒸留蒸気中には純粋な亜鉛のみしか含まれていないが、一定速度で流れる空気中に種々の不純物が含まれているため、汚染の原因となる。

金属亜鉛があまり多いと凝集が起こりやすく、また塗料中への分散が困難になる。金属亜鉛量が少ないと、塗装した時に陰極防食の効果が認められなくなる。

亜鉛量の決定は滴定法で行ない、ポーログラフによって鉛、カドミウム、鉄などの金属不純物をはかる。

しかし、すべての金属亜鉛粒子は酸化物を含むが、製造方法や、亜鉛金属の化学的性質によって相当異なってくる。多くの金属粉末と同様、金属亜鉛末を細かくすると酸化しやすくなる。そのため製造中に酸化物が生じる

のを最低におさえるよう努力しており、また保存をきちんと行なうようにしている。たとえば、8ミクロンと2.5ミクロンの亜鉛末を高湿度に2カ月さらすと、金属亜鉛含量はそれぞれ4%と13%減ずる。これは細かい方が酸化されやすいことを示している。

一定量の亜鉛末と70%塩酸を反応させて発生する水素を測って、金属亜鉛末含量が決定される。これが最も標準的な方法である。以上のことから大きな粒子の方が問題を生じやすいことがわかった。大きな硬い粒子は、塗膜に弱点を作り、このような点から塗膜が劣化していく。このような大きな粒子は塗膜の外観に与える影響は同じでも、不適当な亜鉛末の保管や、不適当な混合から起こる凝集とは異なったものである。

特別に細かい亜鉛末顔料は標準品より2~1.5倍表面積が多い。ジंकリッチペイントの亜鉛末の反応性は、この表面積により影響されることはもちろんである。

(3) 粒度分布

粒子の大きさは表面積、粒度分布、M. E. S. P. D. (相当平均球状粒子径)、などで表わされる。

M. E. S. P. D. は直接計れないが、他の二つのパラメーターから計算できる。

M. E. S. P. D. は粒子が完全に球をしていると仮定して、粒子直径から平均の大きさを計算するものである。しかし、完全に球状であれば、表面積より粒度分布から計算した方が正確である。

M. E. S. P. D. は平均であるから、色々な分布から同じ値が出る。つまり、分布の広いものも狭いものも同じになるという欠点がある。

粒度分布を測定するには顕微鏡方法、沈殿法と水洗い、さらに最近粒子の容積を直接計る電子法の三つがある。

(i) 顕微鏡計数方法

この方法は、大きな粒子を数えねばならない(約1000)ので相当手間がかかり、また0.5ミクロン以上のものにしか適用できない点で不便である。その他不利な点は、大きさはわかるが厚みが測れないので間違えることである。

(ii) 沈殿テンビン方法

これは最も一般的に利用されている沈殿方法であり、テンビン皿の上におちてくる物質をヒョウ量し、累積的曲線を得ようとするものである。この曲線のtanから真の累積曲線が得られる。

もし、時間の間隔が正しければ、重量計算からでも正しいものが得られる。この方法の不利な点は、ねじりバカリがひっくりかえりやすいし、細かい粒子の時には時間がかかることである。

(iii) 電子方法 (Coulter 計数)

この方法の利点は早く行なえることである。一定容積でかつ、一定速度で小さな幅のところの粉末を、導電性液体中にサスペンドして通す、濃度は全体の 10% より少なくなるように調整する。スリットの両側には電極があり、電流が流れるようになっている。

粒子がスリットを通ると、流体の抵抗が粒子の容積に比例して変化する。この変量を拡大して自動的に計る。これで、各大きさのミクロン当たりの積算%が計算でき、分布の%がわかる。

最近、M. E. S. P. D. の変化した場合のジンクリッチプライマーの防食性や、物理的性質が調べられている。

また、鋼板のスポット溶接や溶断への塗膜厚みの影響についてもあわせて調べられている (7-(1)-(i) および (ii) 参照)。

(4) 粒子の分布と性能

近年、亜鉛末製造業者達は、細かい粒度のものを作ろう努力して来たが、しかし非常に細かくすると酸化の影響を受けやすくなるのは前述したとおりである。

細かい亜鉛末は、一般的にジンクリッチペイントの防食性と共に、分散性がよくなり沈殿を生じにくくなる。ジンクリッチペイントの防食作用は初期にガルバニック作用が起こり、次に不溶性の亜鉛化合物を表面に作るといわれている。

防食性や、物性試験のために、2.5 から 7.2 ミクロンの亜鉛末のシリーズと、粒度分布の広いものと狭いものを準備した。使用されるバインダーは、エポキシ-ポリアミド 65 : 35 (固形分) の混合物と、塩化ジフェニル 25 %で可塑化されたポリスチレン樹脂を用い、乾燥塗膜中 86 %~94% の亜鉛含量になるようにした。

配合には添加剤を加えず、Cowles デゾルバーで塗料を分散させてから、乾燥塗膜 25 ミクロンになるようスプレーで軟鋼板に塗装した。

折り曲げ、衝撃性、耐塩水噴霧性測定においては、試験前 7 日間乾燥させた。

話を簡単にするために、亜鉛末 2.5 ミクロン (亜鉛 95.9%), 3.7 ミクロン (95.2%), 7.2 ミクロン (96.5 %) の三つを選び、樹脂としてエポキシ-ポリアミドを選んだ。

○継続塩水噴霧試験 (1000 時間)

7.2 ミクロンの亜鉛のもので、特に低い金属含量の塗膜は、陰極防食の効果が落ちて、著しくサビが生じていた。2.5 ミクロン亜鉛末のものが最もよかった。

○耐湿性試験 (1000 時間)

7.2 ミクロンの亜鉛末でかつ低金属含量のものを除い

てはあまり差がない。

○部分浸セキ試験, 3% 食塩水 (1000 時間)

すべての種類が陰極防食性を示したが、粒子の大きいものは空気液体界面で著しくサビが発生した。7.2 ミクロンの亜鉛末ではフクレを生じた。

○水への部分浸セキ (1000 時間)

食塩の時と同様スクラッチは防食されていた。しかも空気液体界面もたいしておかされていなかった。

○曲げと衝撃試験

この試験では三種類の亜鉛末とも大体同じ位の成績であった。ただし、細かい粒度でしかも樹脂量の多い方がわずかに良かった。

○沈殿

細かい粒度の方がよく、7.2 ミクロン亜鉛末は非常に沈殿した。ポリスチレン樹脂でも前記と同様の結果が得られた。

前記の試験により陰極防食の程度は、細かい亜鉛末を使用すると塗膜中の金属含量が少なくともよいことがわかった。大体 7.2 ミクロンの亜鉛末で、乾燥塗膜中 94 %, 3.2 ミクロンでは 92 %, 2.5 ミクロンでは 90 % である。これらの数字から、樹脂のタイプも PVC に影響されるので考慮する必要がある。

K. Ulbrich⁹¹⁾ はジンクダストの粒径と防食性や、フィルムの機械的性質について研究している。

最近、細かい亜鉛末とあらゆる亜鉛末の混合割合による防食性や他の性質が調べられている。その混合割合は表-3 に示すとおりであった。M. E. S. P. D. は、2.7 ミクロンから 10.35 ミクロンの範囲であった。使用樹脂はエポキシポリアミドとポリスチレンである。完全な防食性試験結果は得られていないが、細かい粒子の方がよい。屈曲性や衝撃性では差がなかったが、沈降性

は 3.5 ミクロンの混合のものがよかった。

4. フレーク亜鉛^{107, 120, 155)}

これは Dr. Kluth¹⁵¹⁾ (オーストリア) が開発したもので、特別な部分に向いていることがわかった。フレーク亜鉛は表面積が大きいため満足の塗料を得るためにはバ

インダーがかなり多量に必要である。そのために被覆力がよく、屈曲性が良い。その上貯蔵中に沈殿が少なくなるのも特長の一つである。フレック亜鉛だけの研究ではなく、亜鉛末とフレック亜鉛の混合や、亜鉛末とフレック亜鉛およびアルミニウムの混合などが Walter Marx & Co. K. G. で行なわれている。

フレック亜鉛プライマーはその含有量が、乾燥塗膜中 80% で良好な防食性が得られるが、しかしフレック亜鉛単独で使用するにはあまりにも活性なため、バインダーを慎重に選ぶ必要がある。

亜鉛末とフレック亜鉛の混合では、乾燥塗膜中の含有量が 35% でも良好な防食性を示し、さらに付着性や、タワミ性も良好である。その上、表面状態がよくなり、沈殿しにくくなる。

表面を保護するために、あるいはフレック防止のためにジンクリッチペイントにアルミニウムを添加したものも試験されている。十分討論するだけの結果は出ていないが、大体次のようにいえる。

亜鉛末含量 92% 乾燥塗膜中のジンクリッチペイントは、その 5% までフレック亜鉛に置きかえられる。この場合陰極防食は十分あり、表面の分解物が少なく、またフレックも減少する。

しかし、フレック亜鉛をアルミに置きかえる場合は、15% (塗膜中の全金属顔料中) 程度にすべきである。

プライマー組成においては、アルミフレックを含んだ亜鉛末を加えるよりも、フレック亜鉛を 12~15% を加えた方がよい。

5. 組 成⁹⁶⁾

ジンクリッチペイントはプライマー用塗料であり、他のすべての塗料が持っている基本的な性質を持っていないければならないのは当然である。

したがって、ごく普通の方法で表面に塗布できなければならないし、また同様の方法で乾燥させ均一な被膜が得られなければならない。さらに、相当長期間基質に密着していなければならない。

これは最高の作業性と、最大の防食効果の最大の公約数である。

基本的には二種類のジンクリッチペイントがある。

第一番目は、亜鉛と酸化亜鉛の組合わせであり、第二番目のものは、最も一般的にジンクリッチペイントと呼ばれている亜鉛末を 92-95% 含むものである。

一般に亜鉛末-酸化亜鉛組合わせペイントは、大気暴露されるような所に適し、ジンクリッチペイントは、電解質が存在するようなきびしい条件の所に適している。

図-1 顔料濃度と塗装の乾燥時の電導度の関係⁴²⁾

A. Pass⁴²⁾ はポリスチレン、塩化ゴム、アルキドをビヒクルとした場合の顔料濃度の違いによる電導度を求め図-1 のように示している。

(1) 亜鉛-酸化亜鉛タイプ

酸化亜鉛を含む塗料は 80% の亜鉛末と 20% の酸化亜鉛を含みビヒクルは、アマニ油、あるいは油状物質である。

顔料濃度は約 80% である。亜鉛と酸化亜鉛の比率を 9:1 にした場合ビヒクルは、塩化ジフェニルで可塑化されたポリスチレンがよく、顔料濃度は 92~95% が良好である。

典型的な亜鉛-酸化亜鉛塗料は、U. S. Fed. Spec. TTP-641 b に記載されており、それによると両者の比は 80:20 でアマニ油中に 80% の顔料を含んでいる。

もう一つの配合の塗料もやはりこの規格に記載されており、同じような顔料を使用しており、アルキド樹脂 (フタル酸) 中に 62~65% の顔料を含んでいる。

この顔料を使用した塗料の三番目のビヒクルは、キリ油とアマニ油を混合して作られる 100% フェノールのスパーワニスがあり、顔料濃度は 65% である。

(2) 高濃度ジンクダストタイプ

この種塗料は、Air Force Spec. MIL-P-26915 A²⁶⁵⁾ に記載されている。

この規格は幅広いビヒクルが使用できるようになっていて、さらに一液型、および二液型でもよいようになっている。亜鉛末の吸油量は 6~8% である。これは他の多くの顔料に比べてみて少ない方である。この顔料はむしろ簡単に“ぬれ”るが、顔料同志が一緒にくっつくことはない。

隠ぺい力は非常にすぐれ、一回塗りでも下地の欠陥をかくすることができる。しかし、全顔料の 10% を着色顔料

で置きかえるだけで顔料の力は非常に弱まる。

金属粒子は完全に不透明なので、光を屈折することはなく、したがって着色力は非常によい。

光反射性の顔料を加えた時は光学的な性質が優勢になる。亜鉛末顔料の比重は非常に重いので、ジンクリッチペイントも重く、1 ガロン当たり約 25 ポンドになる。

ジンクリッチペイントは合成樹脂をビヒクルとしており、92~95% の金属顔料を含んでいる。目のあらい亜鉛末の場合は 95%、スーパーファイン亜鉛末は 92% 濃度で使用する。

(3) ビヒクル^{78,85,92,98,223,229,255)}

ジンクリッチペイントに使用されるビヒクルとしては、古くは油性系¹⁷⁹⁾が多く用いられたがその後フェノールホルムアルデヒド、アルキド¹⁷⁵⁾、ウレタン¹⁷⁹⁾、塩化ジフェニルで可塑化されたポリスチレン^{52,82,104)}、塩化ワックスで可塑化された塩化ゴム^{28,48,68,93,105,213,223)}、酢酸ビニル、可塑剤を使用するか、あるいはしないで異性化したゴム、スチレン化アルキド⁶²⁾が用いられ、またごく最近では、エポキシ^{88,163,166,168,169,170,189,190,192,214,230,239,242,246)}とポリアミドの組合わせとか、エポキシエステル^{102,179)}、酢ビ-塩ビの共ポリマー^{253,255)}などが使用されるようになった。

ジンクダストはもちろん水と反応するため、種々の過程を経る包装に問題を生じるが、すべての問題の中で最も重要なのは成分が湿気を含まず、また包装箱が水を通さないことである。

亜鉛末重量の 0.25% の酸化カルシウムを加えると水分を完全に吸収してくれる。

ジンクリッチペイントは二液に包装される場合が多いが、これは使用時にユーザーによって一液に混合される。製造業者がビヒクルとジンクダストを混合する場合も一般に機械的に混合するだけである。

亜鉛-酸化亜鉛塗料を製造する時には、亜鉛を混合した後、除々に酸化亜鉛を加えていく方法がとられている。

ジンクリッチペイントの組成については、C. Finlay と Morley-Smith⁵⁷⁾ が詳しく発表している。

これら著者は、ジンクリッチペイントはアマニ油や、油状ビヒクル以外のビヒクルに 95% 以上の亜鉛末を含むものであると定義している。

アマニ油や油状ビヒクルは、ブラッシュビリティが悪い。最も一般的なビヒクルはポリスチレン²¹⁶⁾や塩化ゴムである。ポリスチレンは、陰極防食性を高める役割りを果たす低電等度であるために最も普通に使われる。

前記の著者らは、ジンクダストの貯蔵安定性を増すためには、アルミニウムステアレートが最も効果的である

といている。

ポリスチレンや塩化ゴムをベースとしたジンクリッチペイントのタイプには、二つの重要な問題が含まれており、それは相対的な密着性と研摩性が悪いことである。これら塗料の密着性はバインダーを変化させることにより、除々に改良される傾向にあり、また耐摩耗性はトップコートの使用により改良されている¹⁰³⁾。

密着性および耐摩耗性は、近年エポキシ樹脂使用によって著しく改良された。

ジンクリッチペイントの貯蔵安定性と、ガス発生については D. J. Gilles⁸⁸⁾ が述べており、貯蔵安定性はアルミニウムステアレート、脱水ヒマシ油、あるいは酸化亜鉛の添加によって減少することを指摘しており、同様にガス発生は、配合中より完全に湿気を除去するか、または配合中に 0.25% の酸化カルシウムを加えることによって防げるといっている。彼はまた、着色顔料としては酸化カドミウムと酸化鉄がよいこともあわせて指摘している。

ガス発生の少ないジンクリッチペイントについては、W. J. Lantz¹³⁹⁾ によって特許が出されている。それによると、配合の特徴は油状、またはフェノール樹脂をビヒクルとし、それにテトラエチルオルソシリケートを加えている事である。ジンクリッチペイント中のガス当量についても彼が発表しており¹⁴¹⁾。短期間のガス発生防止には石炭を少量入れると効果的であるといっている。

ガス発生の原因を追求する研究が数多く行なわれており、またガス発生防止法については Fed. Spec. TT-P-641b に記載されている。

Lantz はこの種塗料中のガス発生の大きな原因は、水および脂肪酸と亜鉛の反応によって生じると説明している。まず最初酸化亜鉛が生成され、続いて亜鉛の塩ができる。いずれの場合も水素が発生する。

この防止には前記したように酸化カルシウム、あるいはジエチルアミンのような脂肪酸中和剤と同様、テトラエチルオルソシリケートがよいといわれている。塗料配合 24 時間前にアマニ油ビヒクルにこれを加えることによって、最適結果が得られたと報告されている。

アルキドとフェノール樹脂ビヒクルの場合は同じものを 24~48 時間前に加えればよいといわれている。

このような添加剤を使用することによってガス発生を防止すると、発売されるまでの期間位は防止効果がある。

基質の高温腐食性を防ぐためのブチルチタネートと、ジンクリッチペイントとの組合わせについては、Sidlow⁶⁹⁾ が論じている。

ポリアミド-エポキシ樹脂ベースのジンクリッチペイ

表-4 フロリダ海岸において1年間暴露した結果

展 色 材 の 種 類	亜鉛の 含有量 (wt%)	フ ク レ 発 生 度				サ ビ 発 生 度			
		サンドブラスト 処理した冷 間圧延鋼板		ア ン グ ル 鋼 材		サンドブラスト 処理した冷 間圧延鋼板		ア ン グ ル 鋼 材	
		下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り
エポキシ・ポリアミド	93.0	0	4	6	4.5	4	8.5	6	4.5
	90.6	0	3.5	7	4.5	3.5	8.5	7	4.5
	79.4	8	9.5	10	10	9	10	10	10
	63.5	3	6.5	10	8.5	3	8.5	10	8.5
	90.0	0	2	9	5.5	6	7	9	5.5
ア マ ニ 油	64.0	4.5	2	25	2	3	1	2.5	2
エポキシ・ポリアミド	—	9	9.5	9	9.5	10	10	9	9.5
	—	10	10	10	10	10	10	10	10
油 性 樹 脂	—	7	9	5.5	7.5	2.5	9	5.5	7.5
エポキシ・ポリアミド	95.0	0	1	—	—	2	3.5	—	—
塩 化 ゴ ム	95.0	0	1	—	—	0	2.5	—	—
油 性 樹 脂	83.0	0	7	—	—	0	8	—	—
ケ イ 酸 ソ ー ダ	92.0	10	5	—	—	9	9	—	—
	83.0	5	6	—	—	9	9	—	—
	85.0	8.5	7	—	—	9	8	—	—

注) フクレおよびサビ発生度は数値の少ないほど劣化が著しく, 10 が異常なしを示す。

表-5 塩水噴霧試験 1000 時間後の結果

展 色 材 の 種 類	亜鉛の 含有量 (wt%)	フ ク レ 発 生 度				サ ビ 発 生 度			
		サンドブラスト 処理した冷 間圧延鋼板		熱 間 圧 延 鋼 板		サンドブラスト 処理した冷 間圧延鋼板		熱 間 圧 延 鋼 板	
		下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り	下塗り のみ	下塗り + 上塗り
エポキシ・ポリアミド	*193.0	6	7	4	6	7.5	9	7.5	9
	90.6	5	7	6	8	9	9	8.5	9
	79.4	6	9	6	9	9	9	9.5	9
	63.5	3.5	8	6	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	90.0	3	5	6	5.5	4.5	8	7.5	8
ア マ ニ 油	64.0	5	5	5	5	7	8	8	8
エポキシ・ポリアミド	—	8	8	6.5	6.5	9	9	7	9
	—	6.5	8	8	8	9	9	8	8
油 性 樹 脂	—	9	9	8	8	6.5	9	8	8
エポキシ・ポリアミド	95.0	6	7	6	6	9	9.5	9	9
塩 化 ゴ ム	95.0	4	6.5	7	8	4.5	9	2	8
油 性 樹 脂	83.0	6.5	7.5	4	6.5	10	9.5	10	9
ケ イ 酸 ソ ー ダ	92.0	9.5	8.5	9	7.5	9	9	9	9
	83.0	8	9.5	9	8	10	9	9	9
	85.0	10	7	0	0	9	9	0	0

*1 塗膜軟化

注) フクレおよびサビ発生度は数値が大きいほど良好を示し 10 を満点とする。

ント組成については, シェルケミカルの技術資料¹¹⁵⁾に詳しく出ている。この組成によるとエポキシ樹脂は, メチルイソブチルケトン, セロソルブ, およびキシレンの混合溶剤に溶解させている。ポリアミド樹脂も同様な溶剤に溶かしている。ここで問題になるのは, ポリアミド樹脂とメチルイソブチルケトンの間に起こる反応である。したがって, ポリアミド樹脂はキシレン-セロソルブかキシレンのみに溶解させた方がよい。

エポキシ-ポリアミドジンクリッチペイントの利点については, Craggs¹⁶¹⁾, や Lopez, McGuigan¹⁸²⁾ あるいは Vogelzang¹⁹⁰⁾ らによって述べられている。

Floyd と Glaser¹⁸⁴⁾ は各種ビヒクルと, 亜鉛の含量を変えて暴露, および塩水噴霧試験を行なっている。その結果は表-4, および表-5 に示したとおりである。

これによると有機質系では, エポキシ-ポリアミド系が塩化ゴムやアマニ油に比べてすぐれている。しかも, 亜鉛末含量が 80% のものが一番良い結果を示した。

“Cab-O-sil” のようなシリカはチキソトロピック剤として, また少量の尿素-ホルムアルデヒド樹脂は, 流動性コントロール剤として有用であ

る。また脱水ヒマシ油は分散剤として非常に有用である。

顔料とバインダーの比率は、14.2:1.0 がよく、この割合だと亜鉛は 93 重量 % で、しかも 70 容量 % 存在することになる。全揮発分は 90% である。

ポリアミドエポキシ樹脂をベースとしたジンクリッチペイントは、前記したように密着性、耐摩耗性が著しくよくなり、さらに耐アルカリ性と耐溶剤性もよくなる。もちろん、耐塩水性もよい。

ジンクリッチプライマー塗料は溶接の影響を受けないようにするためには 0.5 ミル膜厚が必要である。この場合の溶接は裏側からなされても十分耐えられる。

耐摩耗性が良好であるため、もしフィルムが十分硬化していない場合にも機械的損傷に対して非常に強い。

この種プライマーの応用例の一つとしては、加工された金属板にすぐ塗布できることである。換言すれば、エポキシベースのジンクリッチペイントは大気腐食性に対する金属の防食用トップコートとして使用できる。トップコートの使用は船のような金属表面の激しい欠陥保護に役立つ。

エポキシ-ポリアミドベースのジンクリッチペイントについては、Kluth¹⁵²⁾も詳述している。この報告に記載されている大部分の研究は、ジンクフレックタイプの顔

料についてなされており、またリーフィングアルミニウム顔料の長所についても研究されている。

接合された清水タンクの防食用塗料としてのポリエチレンディスパージョンと、ジンクダストの組合わせについては、Wilson¹⁴⁰⁾が発表している。

U. S. Fed. Spec²⁶⁷⁾に記載されているジンクリッチペイントについては、Pass⁴²⁾によっても報告されている。

彼は他の著者達と同様、ジンクリッチペイントには三つの不利な点があることを認めている。

その第一は、貯蔵中に水素ガスの発生があることであるが、この防止法についてはすでに述べたとおりである。

第二の問題として、顔料の比重が重いことをあげており、この問題についても詳細に前述した。

第三の問題として、海水中でのブリストリングがある。これが最も重要である。

鉄面上のジンクリッチペイントは、食塩水溶液中に浸せきされるとアルカリのために、その表面に非ケン化ビヒクルが生成される。

Pass はブリストリングを減らすには、密着性を向上させる必要があるとっており、そのためにエポキシベースのビヒクルを使えばよいと指摘している。

ジンクリッチペイントに使用されるビヒクルによって分類した、長所、短所を表-6 に示した。

表-6 ジンクリッチプライマーの分類と特徴²⁶²⁾

分類	ビヒクル	長所	短所	用途
有機質系	アミン/ポリアミド硬化エポキシ	密着性大、耐海水性、耐油性、耐溶剤性大、機械的強度大、溶接性良好、速乾性	高価、二液性	造船用トッププライマー
	エポキシエステル	エポキシ樹脂より密着性、タワミ性大、溶接性良好	耐海水性、耐アルカリ性不良、乾燥ややおそい	自動車用 自動多段溶接用
	エポキシ/メラミン	機械的強度大、耐油性、耐溶剤性大	焼付けを要す。タワミ性やや劣る	焼付け専用
	ポリスチレン	比較的安価、耐水性、貯蔵性良(極性基なし)、速乾性	耐溶剤性劣る。タワミ性劣る	一般用
	ポリウレタン	耐水性、耐溶剤性、耐薬品性大、耐摩耗性大、タワミ性良好	高価、亜鉛包容力乏し、硬化するまで有毒	特殊用途
	塩化ゴム、異性化ゴム	耐水性良	厚塗りの要有り、耐溶剤性劣る	船舶補修用
無機質系	フェノール変性アルキド樹脂	安価、溶接性良	耐アルカリ性やや不良、機械的強度エポキシ系より劣る	一般溶接用、英国では自動車用
	ケイ酸ソーダ系	比較的安価、接着性良、耐油性、耐溶剤性良	入念な素地調整を要す、硬化に注意、タワミ性劣る	無機質一般用
	エチルシリケート系	耐海水性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性良、速乾性	入念な素地調整を要す、タワミ性劣る、やや高価	タンカー用、冷凍車用
	セメント系	安価、素地調整不要、耐水性大	硬化が非常におそい、タワミ性乏し、塗膜が厚い	一般構造物用

6. 性質と使用法^{203, 218, 232, 236, 259)}

(1) 概 論²⁰⁴⁾

亜鉛のためにジンクリッチペイントはグレー色で、しかも非常に不透明であるので、塗装する人は非常にうすく塗りがちであるがこれは注意しなければならない。

アミノ油やその他の油状物質に亜鉛と酸化亜鉛の混合物を使用した旧式のジンクダストペイントは、塗装性、柔軟性、密着性がよいといわれている。ポリスチレンや塩化ゴムのようなビヒクルに 90% 以上のジンクダストを使用したジンクリッチペイントは、塗装性は良いが密着性と耐摩耗性が悪い。すでに述べたようにこの場合は、エポキシベースのビヒクルが非常によい結果を示した。

ジンクダストは紫外線を非常に吸収しやすいので、ジンクリッチペイントは暴露による耐候性がよい。また、清水タンクに使用されることからして、ジンクダストをベースとした塗料乾燥塗膜は無害である。もちろん、ジンクリッチペイントの非常にすぐれた防セイ性は、この塗料の最大の特長である。

ジンクリッチペイントは、耐水性も非常に良い。それに加えてメッキ面上にもよく密着する。

ジンクリッチペイントは、バインダーの含有量が少ないため、旧塗膜上にはあまり密着がよくない。したがって、基質は十分清浄にしておかなければならない。

(3) フ ク レ

すでに述べたとおり、ジンクリッチペイントの一つの欠点に、塩水に浸セキした時にフクレの傾向がある点である。これは多分塗装された鉄面上にアノードとカソードが同時にできるためであると予想されている。

フクレは清水中に長時間浸セキしてもほとんど起こらないという事と、非透湿性のビヒクルを使用すれば海水中でもフクレは著しく減少するということは興味深いことである。

フクレ現象は鉄面上のカソード付近で起こると説明されている。

この現象を防ぐにはフィルムの水透過性を減少させなければならない。

ジンクダストの粒径が小さくなると、吸油量が多くなり、したがってビヒクルの量を多くしなければならなくなる。一方、亜鉛末の粒子径が小さければ表面がスムーズになり、美しくなるという矛盾が生じる⁷⁶⁾。

ジンクリッチプライマーの防セイ性については、Mayne⁵¹⁾ が実際の暴露テストを行なっている。彼の研究によれば、ポリスチレンビヒクルのジンクリッチプライマー 1 回塗りで約 4 年間の暴露に耐えた。

G. R. Somerville¹⁸²⁾ はエポキシ-ポリアミド系ジンクリッチペイントの上にエポキシコールタール系塗料を塗布することによってフクレは減少したと報告している。

(3) 沈降防止剤¹¹⁷⁾

貯蔵中の沈殿の問題は細かい粒度の亜鉛の使用により一部解決するが、沈降防止剤を加える必要がある。

13 種類の市販沈降防止剤を亜鉛末に 0.8% 加えて、バインダーにエポキシエステル樹脂を用いて試験が行なわれた。コロイドミル 75 ミクロンを通した。同じ方法で沈降防止剤のはいっていないものを通し、各々の塗料を 200cc の罐に入れ、固くフタをした。

3 カ月後、罐のフタを取りガスの程度、顔料の沈降度合を調べた。これらの試験後、該塗料を 15×10cm のショットブラストした軟鋼板にハケ塗りして 25 ミクロン厚にし、120°C、15 分焼付けて、1000 時間の塩水噴霧試験をかけた。3 カ月後の塗料を調べた結果沈降防止剤の順位は次のようになった。

Bentone 38, Bentone 34, Thixatrol, Ceroxin Special, Muvis HS, Nuvis LB, Aluminium Stearate G, Agent 31-11, Cyclofor, Petro AG Special, Aluminium Naphthenate, Anti-terro-P-Control.

すべて幾分ガスの発生がみられた。ジンクリッチプライマーに使用するには、前記したものうち前半のものが良い。

(4) 毒 性

ジンクリッチプライマーを溶接プライマーとして使用する場合、亜鉛が燃焼して酸化亜鉛となって飛散し作業者の保健上好ましくないので、作業場における最大許容濃度が各国で規定されている。

英国では 15mg ZnO/m³ と規定しているが、この値が欧米諸国の規準となり国際保健機構もこの値を採用して

表-7 工程変化による ZnO 濃度

工 程		ZnO 濃度
フレーム切断:	平 均	4.69mg/m ³
	ピーク	5.00
溶 接:	平 均	0.95
	ピーク	1.2

いる。英国でのある会社の測定値は表-7 のようになった。

最近この許容濃度が厳重となり、スウェーデン

およびフランスでは 5mg/m³ に規定されたため、ジンクリッチペイントの使用は事実上不可能となっている。

溶接プライマーとしての使用が困難となると、ジンクリッチペイントの用途は著しく限定されるので、溶接切断時における ZnO 蒸気濃度低下の研究は、ジンクリッチペイントの将来を決定する重要な問題である。

(5) 上塗り性

ジンクダストのような活性な、防作食用にあずかる顔料を多量に含有した塗膜に上塗りを行なうような場合に、接する環境によって上塗り塗料に選択性を生じる。

その対策としてプライマーの亜鉛含有量を減らす (M 型), アルミニウム (M. A. 型), 酸化鉄 (M. A. F 型)などを少量混入して, 亜鉛の活性な防セイ効果を抑制し, 上塗り性の改善を行なっている。

表-8 に各種上塗りとの密着性を試験した結果を示した。

K. Tator¹⁰³⁾ は上塗りにビニル樹脂を用いて防セイ性を検討している。

表-8 上塗りとの密着性

エポキシジンクリッチプライマー	コーラターナルエポキシ		油性 A/C		L/Z 油性サビ止メ		アルミニウムペイント	
	I	II	I	II	I	II	I	II
R 型 (Zn 90%以上, 残部エポキシ樹脂より成る塗膜を形成する)	◎	×	○	○	○	○	◎	○
	◎	◎	○	○	○	△	○	○
	◎	◎	○	○	△	×	◎	×
	◎	×	◎	○	◎	×	◎	○
	○	×	△	△	△	×	◎	×
	◎	△	◎	○	◎	○	◎	◎
	◎	×	○	○	△	×	○	×
M 型 (Zn 70~80程度 残部エポキシ樹脂より成る塗膜を形成する)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	◎	×	△	△	◎	×	◎	×
MA 型 (M型にアルミニウム粉末を数%添加, 残部エポキシ樹脂より成る塗膜を形成する)	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	○
	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	○
	△	×	△	△	◎	×	◎	×
	△	×	△	△	◎	△	◎	×
M-A・F 型 (M型にアルミニウム粉末および酸化鉄をそれぞれ数%添加, 残部エポキシ樹脂より成る塗膜を形成する)	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○
	◎	◎	○	◎	◎	×	○	×
	△	×	△	×	△	×	◎	×
	◎	◎	◎	○	◎	×	◎	○
	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
	◎		◎		◎	○	◎	◎

注) I : エポキシジンクリッチペイント 1 カ月屋外暴露後上塗り, 3 mm ゴバン目セロテープ法密着試験

II : エポキシジンクリッチペイント 1 カ月屋外暴露後上塗り, 7 日後に 3% 食塩水 80 日間浸セキしてから引き上げ 1 時間後にゴバン目セロテープ法密着試験

評価: ◎異状なし, ○やや良し, △やや悪い, ×非常に悪い

また, ビニリデン樹脂を用いた例もある²²⁵⁾。

7. ジンクリッチペイントの使用例

前述したとおり, ジンクリッチペイントは鉄面の防食用プライマーとして非常にすぐれたものである。

西ヨーロッパにおいて, 工業的にそれを使用し始めたのは 19 世紀の中頃からであった。そして 1911 年の始めに船舶用として研究され出した。

鉄構造物に塗布することはそれ以前に知られていた。ジンクリッチペイントによって, 金属の老化度がわかるかもしれないと Pass⁴²⁾ は述べている。

ジンクリッチペイントは, 軽金属の応力腐食割れを防止するし, その導電性により導電用として製造される。

Sulphonamide^{92,100)} または Hexylsulphonamide¹¹⁴⁾を加えてさらに塗膜に導電性を持たせた例がある。

(1) ウェルディングプライマー^{159,199,200)}

ジンクリッチプライマーの重要な用途の一つに, ショップコートあるいはウェルディングプライマーとしての使用法がある。

ここでは金属が圧延され, 脱スケールされた後, ただちにごくうすくジンクリッチペイントプライマーを塗布する。

もし, ジンクリッチペイントがエポキシ樹脂のようなバインダーをもとにしてつくられるならば, 金属の裏面からウェルディングができるような硬く, 耐摩耗性がよく, 密着良好な, しかも耐熱性のよいショップコートが得られる。

もし, 金属シートが重ね溶接されるような場合は, 溶接部の内側はジンクリッチペイントで保護した方がよい。

(i) 塗膜厚みの溶接性への影響

スポット溶接プライマーとして, ジンクリッチプライマーの使用が増加している。スポット溶接には塗膜厚みが相当大きなウェイトを占める。

この目的のため, British Federal Spot Welder 25. K. V. A が使用されている。

この仕様は

電 圧	4~5kv.
二次電流	2000 アンペア
直 径	1/4 インチ
角 度	45 度
圧 力	400 ポンド
サイクル	10
冷 却 水	約毎分 2 ガロン

であった。

溶接作業中の電流を記録するため, コイルを機械の低

電極側につけて記録カメラをつけた二重ビームオシログラフで回路をつけた。

溶接するために試験片に電極を近づけて、溶接機械のスイッチを入れると電極間に電流が流れて、二次電流波形がオシログラフに出る。

この波の形が塗膜に記録される。

試験用サンプルとして、2.7 ミクロンのジンクダスト(純度 95%)を乾燥塗膜中 92% になるよう次のようなバインダーをベースとした二種類の塗料を用意する。

(a) シェル石油開発樹脂 55 (エポノール 55)

(b) エポキシ-ポリアミド (エピコート #1001-バーサミド #115) 60 : 40

各々の塗料を 5×10cm の 18WG 軟鋼板の両面にスプレー塗装し、120℃、15 分間焼付け後 2.5×10cm の中で試験板を二つに切った。

これらの二つを一緒に溶接し、二次電流を記録させる。塗膜厚みは 25, 50, 100, 150, 200, 250 ミクロンの厚みに変化させた。

シェル樹脂 55 は膜厚 25, 50, 100 ミクロンの時に非常によく溶接できた。150 ミクロンでも溶接できたが、溶接サイクルが 6 に低下した。200, 250 ミクロンの膜厚では溶接できなかった。

エポキシ-ポリアミド樹脂をバインダーを用いた場合は、25 ミクロンで溶接でき、また 50 ミクロンでは溶接できたがサイクルが 7 に落ちた。100, 150, 250 ミクロンの場合は溶接できなかった。

この結果から、スポット溶接についてはエポノール 55 がエピコート 1001 よりもまざっていることがわかった。両方共亜鉛含量は同一である。ただ、エポキシ-ポリアミドの本当の PVC を決めるのは困難であるため多少は異なっている。

次に、亜鉛末粒子の大きさと溶接性の関連を調べた。方法は前と同じであるが、バインダーとしてはエポキシエステルを用いた。使用する亜鉛は、Ultrafine Grade (微粒) 2.7 ミクロン M. E. S. P. D. (95.0% 純度) と標準品 10.3 ミクロン, M. E. S. P. D. (96.5% 純度) で乾燥塗膜中の金属含有量は 92.0% とした。超微粒子の場合、良好な溶接ができたのは、膜厚 100 ミクロンまでであった。膜厚 200 ミクロンの時は溶接できるがサイクルが 5 に低下し 300 ミクロンの時には溶接できなかった。

しかし、標準品亜鉛末を使用した場合、100, 200 ミクロンでも溶接できた。300 ミクロンでも溶接できたがサイクル数が 8 に低下した。

この結果からいくと、細かい粒度よりあらい粒度の亜鉛末の方が溶接性がよい。

(ii) ジンクリッチ塗装鋼板の溶断

造船所でのジンクリッチプライマー塗装鋼板の使用が増加するとともに、溶断のスピードや切断の際性能が落ちることが問題となりはじめた。

1.9cm 厚の船板を塩酸で除セイして、水洗、乾燥後ジンクリッチプライマーを半分だけ塗装する。使用プライマーの配合は次の 4 種であった。

(a) 超微粒亜鉛末 : 金属含量 92% 乾燥塗膜中, エポキシ-ポリアミド樹脂

(b) 標準亜鉛末 : 乾燥塗膜中 92% 含有, エポキシ-ポリアミド樹脂

(c) 超微粒亜鉛粉末と Marx フレーク亜鉛末 (75 : 25 混合) : 金属含量 85% 乾燥塗膜中, エポキシ-ポリアミド樹脂

(d) Marx フレーク亜鉛 : 乾燥塗膜中 80% 含有, エポキシ-ポリアミド樹脂

前記板を適当に乾燥した後、自動切断(酸素-石炭ガス使用)機で溶断する。初め塗っていない部分を切断し、次に塗装部分を切断する。

超微粒亜鉛を使用した場合、塗膜厚 22.5 の時、切断速度 25cm/分で最高であった。

しかし、塗膜厚みを 105 ミクロンにすると、最大切断速度が 20cm/分に落ちる。またプライマーがひどく焼けていた。

標準品亜鉛末を使用したプライマーでは、32 ミクロン厚みでも不足で、しかも切断速度は 20cm/分より早く切ることではできなかった。

亜鉛末とフレーク亜鉛の混合の場合、膜厚 47 ミクロンで 25~30cm/分かかり、またフレーク亜鉛単独の場合、膜厚 17 ミクロンでも 25cm/分かかる。

これらの結果から、塗膜厚みが 25 ミクロンより厚いか、または 25cm/分より早くなると、酸素-石炭ガス切断機でジンクリッチプライマーを切断するのは幾分困難であることがわかる。

亜鉛末とフレーク亜鉛を混合したものがかなり面白いと考えられるが、さらに研究の余地がある。

(2) 金属保護^{54,79,89,95,174,181,215,237,243)}

貯水タンク、特に飲料水タンクの塗装には、ジンクリッチペイントがその無毒性のためにかなり使用されている。

熱帯地方を通過するような船、ドック、運河の施設のスチール保護はジンクリッチペイントにとって重要な分野である。

亜鉛末顔料は船舶の防汚塗料用として最も適している。また、自動車、鉄道車両用としても適当である。

ジンクリッチペイントは、清浄なスチール、または大気暴露によってサビたスチールの下塗り、清水、または塩水に浸セキ^{122,197)}されるようなスチールの下塗り、土中に埋められるようなパイプラインの下塗り、その他加工中とか輸送中、あるいは建設中にキズついたメッキ面とか、スチールの表面用下塗りに用いられる。

工業用タンク、無線塔、水槽、フェンス、橋^{183,219)}などすべてのスチール構造物にも用いられる²⁵²⁾。

水浸セキに耐えるビビクルを主成分とするジンクリッチペイントの、浸セキスチール表面の保護については、Shanks¹²⁸⁾によって論述されている。そのすぐれた保護性能は、4年間の浸セキ後も異常がないことによって認められた。バインダーは、ビニル共重合体、ウレタン、フェノール、エポキシなどであった。

スチールの保護用にジンクリッチペイントを使用する事は Sagel¹¹¹⁾によっても研究されており、また U. R. Evans³²⁾は軽合金の応力腐食割れ防止用として検討している。

(3) ショップコート^{221,238)}

ショップコート用としてのジンクリッチペイントの使用は、エポキシ樹脂の開発により注目されるようになった。

すでに述べたとおり、このようなショップコートは薄いフィルムとして塗装した場合でも、密着性のよい、耐摩耗性にすぐれた塗膜が得られる。

エポキシベースのジンクリッチプライマーによりサビが完全に除去されるようになって以来、加工の際のスチールは非常にきれいになった。これは船のような大きな物の加工を行なう作業者にとっては非常に重要なことである。

ジンクリッチショップコート、あるいはプライマーは、船舶用のスチール板のみならず、貯水槽とか容器用のスチール板や、ビル、機械、橋などのスチール板、スチールパイプ、自動車、その他工場用の機械器具などにとっても重要な役割りを果たす。

最近の実験によれば、この種のショップコートはスチールをブラストした後、直ちに塗布した方が効果的である事がわかった。T. A. Demski³⁴⁾は酸化亜鉛、ジンクダスト、ジンクロメートを各種組合わせた 56 種のショップコートについて、5年間の屋外暴露試験を行なっている。

乾燥塗膜の膜厚は、最高でも 0.5 ミル位が良く、あまり厚塗りすると溶接性に悪影響を及ぼすことは前記したとおりである。

この種のショップコートを塗布する時はその上塗り性

を考えて、次に塗る第二次プライマーとトップコートのことを十分考えに入れなければならない。

(4) 化学プラント、鉄骨構造物²⁰⁵⁾

化学工場におけるスチールの保護について、ジンクリッチプライマー、鉛丹プライマーおよび、亜鉛の吹付けたものを Hinsworth⁶¹⁾ が比較試験している。彼はこの実験から、ジンクリッチプライマーを厚塗りした場合が、防セシ効果は一番良かったと報告している。

しかしながら、この場合ジンクリッチプライマーは、ショットブラストしたスチールの上に塗布しなければならず、サビの発生したスチールや、ワイヤーブラッシングのみのスチールでは良い結果が得られなかった。

種々のスチールに対するジンクリッチプライマーの効能については、Finlay と Morley-Smith⁵⁷⁾ によって報告されている。

また、スチール構造物にジンクリッチペイントを塗布した後、上塗りとしてフレークアルミを含む歴青質塗料を用いて防食効果を挙げている例もある¹⁶²⁾。

醸造所へのジンクリッチペイントの応用については Edmonds^{58,59)}が述べている。

スチールタワー、チェインリンクのフェンス、その他大きな油タンクへのジンクリッチペイントの使用については、Wilbur⁶⁶⁾ が報告している。

Devoe & Raynolds Co. Inc.²¹¹⁾ ではポルトランドセメント 1 部に、ジンクダスト 2 部の割合で混合したものを、鉄骨構造物に塗布して構造物保護を行なっている。

(5) メッキ面²²⁴⁾

サビたメッキ屋根板や、側板へのジンクリッチペイントの使用については、Factory Management and Maintenance³⁵⁾に記載されている。

それには、サビが最初に出た時に塗料を塗る必要はない事が指摘されており、実際には表面の 10% 位がサビた時に塗ればよいとされている。表面はワイヤーでブラッシングするか、あるいは固い毛のホウキでブラッシングする。

米国海運でもメッキ面上にジンクリッチプライマーを使用している。MIL-P-21035²⁶⁶⁾ にはメッキ面を溶接し再メッキした上にジンクリッチペイントを使用する例が出ている。

G. C. Bartells⁶⁾ は、American Zinc Institute の行なったメッキ面へのジンクリッチペイント使用について述べている。

(6) 溶 鋳 所

溶鋳所でのジンクリッチプライマー塗布の実験につい

ては, Craw¹³²⁾が行なっている。この実験に当たっては、湿気や、塩にさらされるすべてのスチール構造物を塗装する前に、プラストクリーニングした後ジンクリッチペイントを塗布した。

前記のような条件下においては、ジンクリッチペイントを塗布すればその保護コストを低減させる事ができる。

各種の鉄やスチールへのジンクリッチペイントの応用については、Fabian⁸⁷⁾も報告している。

(7) 木材用プライマー²³⁵⁾

木材用プライマーもまた、ジンクリッチペイントをベースとして作ることができる。詳細は Gardner⁹⁾に記載されている。その組成は、アマニ油をベースとして、それに亜鉛末と酸化亜鉛を加えている。この組成物は、他の塗料では困難な木材用のプライマーとして効果的であることが確かめられている。

ジンクリッチペイントを木材に塗ることによって、樹脂状物質のニジミを防ぎ、またチョウキングやクラッキングも防ぐことができるといわれている。

木材にジンクリッチペイントを使用した例については、Ruttermitt¹³⁸⁾が述べている。

(8) 船舶用^{22,122,170,182,199,231,248,260,261)}

船舶用ジンクリッチペイントについては、すでにいくつかの文献が出ており、またタンカー用スチールのジョップコートとしてエポキシ-ポリアミドベースのジンクリッチペイントの利点についても各種文献がある^{144,145,166)}。

たとえば、Shell Chemical Corporation Technical Bulletin¹⁴²⁾には詳細に説明されている。

特に興味ある点は、原油と塩水バラストをはこぶ Royal Dutch Shell 社の 48000 トンの SS Ondina と呼ばれるタンカーにこの種ジョップコートを使用した例である。

この塗り面積は 250000 平方ヤードであった。これはジョップコートのみならず、建造されてからの二次プライマー用も含めてジンクリッチペイント 100 トンに相当する。

船板の防食用ジンクリッチエポキシプライマー使用については、Wilson と Zonsreld¹⁶⁰⁾が述べており、また、W. G. B. Mills²³⁾は水中用塗料としてジンクダストと壓青質の組合わせについて検討している。

Wilson は、船舶用スチールのサビの除去や凹凸面の減少方法を含む、塗装前処理方法や、洗浄後船板に発生するサビの問題についても詳細に論じている。彼は、ジンクリッチポリアミド-エポキシジョッププライマーに

についても書いているが、この組合わせは一般の船舶用には最高であると結論づけている。

さらに、塗装板の溶接に際しては、有害な蒸気もあまり発生しなかったことを指摘している。また、各種の上塗り塗料も試験され、ジンクリッチプライマーにポリアミド-エポキシ系上塗りをかけた場合、きびしい塩水浸セキ状態でも特にすぐれた耐性を示すことをもあわせて試験している。

ジョップコーティングには種々のクリーニング操作が必要である。この種塗装に必要な標準については Wilson と Zonsreld¹⁶⁰⁾が述べており、それは大略次のようなものである。

ジョップコートは塗布後 3 分以内に扱えるよう乾燥性をよくしなければならないし、手荒い扱いを受けるために機械的な強度と耐摩耗性にもすぐれていなければならない。さらに、切断や溶接が行なわれるため、十分な耐熱を有しなければならない。溶接中に有害な蒸気を出さないばかりか、溶接性に影響を与えるような塗料であってならない。

ジョップコートは船ができ上るまでは完全にサビの発生を防がねばならないし、船舶業界で一般に使われている上塗り塗料に選択性があってはならず、また耐塩水浸セキ性も十分でなければならないのは当然である。そして、陰極防食効果に影響を与えるようなものであってもいけない。

海岸地域でのジンクリッチペイントの使用については、MacCleaster¹⁸⁰⁾がふれている。

ジョップコートとして、普通のジンクリッチペイントを使用する際には、上塗りに十分注意しなければならない。たとえば、上塗り塗料にエポキシ系塗料を使用すると、それに含まれる溶剤によって下地がすかされることがある。

船舶用としてジンクリッチペイントの防汚性は特に興味のある問題であり、詳細については Pass¹⁴⁷⁾と Meason が論じている。ジンクリッチペイントの防汚性については、一般には認められていない。

Pass と Meason¹⁴⁷⁾は船舶用のジンクリッチペイントについて実験を行なっており、ポリスチレン、塩化ゴムあるいは異性化ゴムなどの非ゲル化ビヒクルの使用がよいことを指摘している。その他のビヒクルとしては、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニルおよび、塩ビ-酢ビの共重合体などが挙げられているが、先に挙げたものよりは利点が少ない。

さらに、彼らは、すでに論じたフクレの問題が海水用

塗料にとって最も重要な問題であるといっている。その他、船底に無機のジンクリッチペイントを用いている例もある¹⁸⁷⁾。

(9) 自動車用¹⁵⁹⁾

今日、自動車工業では水と、塩によるフレームやボデーの腐食が非常に大きな問題となっている。

自動車工業がジンクリッチプライマーに目を向けたのは、ごく当り前のことである。

たとえば、自動車用プライマーとして高度の密着性や、柔軟性、溶接性などを持った改良型亜鉛末塗料をつくる目的で、American Zinc Institute が英国で研究のスポンサーをしている事実からしても、この種塗料が自動車工業にとってどの位重要かわかる。

自動車製造業界では、シャシー部品や、均一化された部品などごく特殊な分野でジンクリッチペイントを使用している。

General Motor 社では、ドアの内側や車体窓の内側のように、組立ててしまつては塗装しにくい部分には、溶接する前にジンクリッチプライマーを塗装している。

Lincoln と Thunderbird は作業中に防セイ塗料がはがれてしまうような溶接部などに、ジンクリッチプライマーを塗布して保護している。

自動車工業でのジンクリッチプライマーの重要さは、その溶接性の良い点にある。もちろん、大部分の有機系塗料はアークに対して十分耐えられないためである。

一方、ジンクリッチペイントは溶接する前に塗布することができるため、ボデーパネルの内側を保護することができる。この部分は、組立ててしまつてからでは簡単に塗装できない。塗装されたスチールの溶接性は、unit body 製造には重要な問題である。

Plymouth においては、5400 カ所も溶接されるといわれている。

自動車工業界でのジンクリッチプライマーの重要性については、Chemical and Engineering News¹⁴⁶⁾ と Chemical week¹⁶⁴⁾ に記載されている。

それによると、Ford Motor 社では自社の自動車にジンクリッチペイントを 20000 ガロン／月使用しているといわれている。これは、230 トン／月の亜鉛消費量である。

General Motor 社では完成車一台当たり 8 ポンドのジンクリッチペイントを使用しており、Chrysler では新車一台当たり 1 ポンド使用しているといわれている。

今日では自動車の特殊な分野にかなりジンクリッチペイントが使用されており、その使用量は年々伸びるだろうと予想されている。

ドイツフォード社でも車体の下側にジンクリッチプライマーを用いた例が、Industrial-Lackerbet., Germany¹⁶⁵⁾ に出ている。

General Motor 社における自動車用ジンクリッチプライマーの溶接試験の一例を示すと次のようになる。

試験パネル

型：20 ゲージ鋼

寸法：単一溶接 4×1×0.035in.

多段溶接 10×5×0.035in.

前処理：リン酸鉄処理

塗装法：スプレー、乾燥

塗膜厚：3.0±0.2mil

塗装後試験までの時間：6 週間 (Ford 社は 24 時間)

装置：標準台車式

電圧：3~4V

二次電流：10000A

需極先端径：1/4in

溶接速度：300~400 スポット／時

電極寿命：要求される溶接数 2000 個

溶接サイクルにおける許容ロス：約 1/2

8. 無機質ジンクリッチペイント^{45,55,73,94,188,190,209,223,251)}

(1) 概論^{97,124,130,133,149,176,179,247,249,254,257)}

前記したのは有機ビヒクルをベースとしたジンクリッチペイントであったが、ここでは同種タイプとして高濃度の亜鉛を含む無機質ジンクリッチペイントについてふれる。

この種塗料については、Mayne²¹⁾ と Thornhill⁸⁾ が先駆者である。

また、1940 年から 1950 年にかけて Industrial Metal Protectives Inc. は、この種塗料に関する特許を相当数出している^{17,24,31,33,36~39)}。

無機質系の塗料は海水中で使用されるような油田さく岩機や、土中にうめられるスチールなどに塗って成功している。

また、Cementiferous^{13,28,49,116,119)} ペイントとなづけられる、オキシクロリドとか、ホスフェート中にジンクダストを分散させたものがある。

最近では、有機溶剤中に少量のホスフェートを使用したシリケートバインダーが出て来た。

鉛粉末も亜鉛末と一緒に用いることがある。ここでもう Cement は Fe-Zn-Pb シリケートコンプレックスになっている。

すでに記載したが、無機質ジンクリッチペイントはブチルチタネート^{47,60,67,74,108}) またはシリコン樹脂⁷⁸) をベースとしており 700°C 以上の耐熱性を有する。

H. C. Owens⁴⁶) はブチルチタネートとシリコンをベースとした塗料 (顔料はアルミニウム、ジンクダスト) の耐熱性を比較している。

最も一般的な無機質ジンクリッチペイントは、ナトリウムとシリケート^{110,186}) をベースとしたものである。

ジンクダストとアルカリシリケートに過酸化水素、過酸化鉛、過酸化バリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウム、二酸化マグネシウム、過硫酸ナトリウムのうち一種を加えた塗料もある³¹⁾。

オーストラリアのパイプラインに無機質塗料を使用した例が Pass⁴²⁾ によって記載されている。

ジンクリッチペイントのビヒクルにエチルシリケートを使用した例については、J. Loomans と Van Lerberghe¹⁸⁾ が紹介している。

無機質ジンクリッチペイントの最大の特長は湿った表面に直接塗れることである。一方、欠点としては、連続浸セキすると徐々に水解していく事であり、そのためプライマーの上に一般的なトップコートをかけねばならない事である。上塗りする際、表面のアルカリ性を、リン酸で中和するか、耐アルカリ性塗料を塗る必要がある。たとえば、塩化ゴム系とか、歴青質系がよい。

もう一つの欠点は、無機質ジンクリッチペイントのポットライフが短いことである。

Silicon Organic Derelopments Ltd.³⁰⁾ では、エチルシリケートに同量のアミンを加えて貯蔵安定性を改良することを検討している。

無機質ジンクリッチペイントについても、Pass と Meason¹⁴⁷⁾ がかなり詳しく討議している。

この塗料の特長の一つに、塩水浸セキ中に有機質ジンクリッチペイントが起こすフクレがない事である。

Pass と Meason は、ソジウムシリケートタイプのバインダーが最も無機質ジンクリッチペイント向きであり、 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ の比が 3.3 : 1 の時最良の結果が得られるといっている。

前記比率の時に塗料は自己硬化する。このため塗膜は不溶性となり、耐熱、耐酸性になる。

Industrial Metal Protectives Inc. では、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ の比 1 : 2.3 ~ 1 : 3 についての特許¹⁷⁾ を所有している。これには、クロム酸鉛、過酸化鉛を加えてもよいとなっている。

ボタシウムシリケートを加えることは、フィルムの性質を向上させるのに役立つといわれている。

Pass と Meason は、ジンクダストシリケート塗料はポットライフが短いため、二つに詰めねばならないし、また塗布する前に被塗面を十分清浄にしておかなければならないことを指摘している。添加剤を加えて、亜鉛金属の表面を一時的に不活性にし、ポットライフを延長することもできる。

最も一般的な添加剤は、硫酸塩、クロム酸塩、あるいはそれらの誘導体がある。

普通のジンクシリケート塗料は、微粒な亜鉛末と無機質溶液の二液になっており、塗布する前に混合し、スチール表面に塗布すると反応して不溶性のジンクシリケート膜になる。

この塗料にはプライマーは必要ないが、下地は十分サンドブラストしておかねばならない。一般にはスプレー塗りで、しかも一回塗りで十分である。

混合後のポットライフは温度により異なるが、普通 4 ~ 8 時間であり、1 ガロンで 300 ft² 塗ることができる。焼付けの場合は、350°F、1 時間位が適当であろう。

この系は、ビニル系の上塗りをかけないと強酸や、強塩基に弱い。逆に、耐水、耐塩水性は、石油、芳香族炭化水素、動植物油、ケトン、エステル、アルコール、塩化炭化水素、などに対する耐性と同様にすぐれたものがある。

無機質ジンクリッチペイントは、船舶用と同様石油あるいは化学工業用に、またタンクの内外面用に使用される。

無機質ジンクリッチプライマーは、ガルバナイズプライマーとして役立つほか、メッキ表面や、有機質塗料で上塗りされた有機質ジンクリッチペイント用にも有用であるといわれている。

現在、米国で無機質ジンクシリケートペイントを 12 の会社が製造しており、その状況は Chemical and Engineering News¹⁵⁸⁾ に記載されている。概略は表-9 に示した。

それによるとこの系は自己硬化のものと塗布後の処理が必要のないものがあり有用であると指摘されている。

ジンクシリケートの他、各種の物質が実際には使用されている。それらには、亜鉛-鉛シリケート、亜鉛-水解エチルシリケート、ジンクホスフェートおよび、ジンクブチルチタネートなどが含まれる。

D. H. Gelfer²²⁸⁾ は Self-cure (自己硬化型) と、Post-cure (後期硬化型) の各種無機質ジンクリッチペイントの比較を行なっている。

最近のジンクシリケートペイントは、二または三液硬化型が最も一般的であり、このうち二液硬化型で Self-

表-9 米国における無機質ジンクリッチペイント
製造メーカーおよび商品名

会 社 名	商 品 名	タ イ プ
Amercoat Corp.	Dimetcote 3	Postcure
	Dimetcote 4	Self-cure
	Zinkote	Self-cure
Carboline Co.	Carbo Zinc 11	Self-cure
Devoe & Raynolds Co. Inc.	Catha-Coat 300	Postcure
	Catha-Coat 302	Self-cure
	Chem-Zinc	Self-cure
Humble Oil & Refining Co.	Rust-Ban 190	Postcure
	Rust-Ban 191	Self-cure
Industrial Metal Protectives Inc.	Zincilate 101	Postcure
	Zincilate 102	Self-cure
Pittsburgh Plate Glass Co.	Zincitt	Postcure
Plas-Chem Corp.	Zinc-lte	Self-cure
Wisconsin Protectire Coating Co.	Plasti-Zinc 1000	Self-cure
	Plasti-Zinc 1500	Self-cure

cure タイプが最も新しいものである。

三液硬化型、あるいは Post-cure タイプとよばれるものは、ジンクリッチ塗料を塗布後、その上に酸硬化剤を塗布して硬い、不溶性の膜を得る。

普通の製造方法は、23 ポンドのジンクダストに 2/3 ガロンのシリケート溶液を加える。

また、エチルシリケート亜鉛塗膜の硬化については、S. T. Lopata¹⁷⁸⁾らが次のように説明している。

四エチルオルソケイ酸塩の部分的加水分解が次のように進行すると考えられる。

(R=C₂H₅)

Post-cure タイプは加熱、または酸液を塗布することにより硬化するが、酸硬化剤を加えるとシリケートフィルム中のソジウムカーボネートから CO₂ が放出されて、ケイ酸をつくり出すといわれている。次に、長鎖状の無機質ポリマーに変化するために、ケイ酸が重合し鉄と亜鉛が CO₂、ケイ酸およびリン酸と反応して膜を作り出す。完全硬化には 24 時間かかる。

ジンクリッチの上塗りには、有機質塗料が望ましい。ジンクリッチペイントは、pH 4 以下と pH 10 以上では役目を果たさないが、有機質塗料を上塗りすればこの限りでない。

シリケート塗装の全コスト中 50~75% が前処理のために使われる。シリケート塗料の価格はガロン当たり 18~21 ドルである。これらから計算して、塗り価格は 7 1/2 ~10 セント/ft² である。最も、これは膜厚や製品の種類によっても違ってくる。

塗装費、素地調整費などを含めると 50 セント~1 ドル/ft² になる。

無機質ジンクリッチペイントの耐熱性は 750°F 以上あるし、さらにこれにシリコーンを上塗りすると耐熱性は 1200°F まであがる。

無機質ジンクリッチペイントは、ジェット燃料や、航空機用ガスの輸送用タンクなどにも用いられる。

この種塗料用の亜鉛分析は、The National Association of Corrosion Engineers Technical Committee¹⁵³⁾によってなされている。

250~1200°F におけるスチールに対する各種塗料の比較が、Norman¹⁴⁸⁾によって行なわれた。結果は、各種上塗りを行った、無機質ジンクリッチプライマーが最もよかった。その中でも特に、シリコーンを行ったものと、酸化亜鉛を顔料とした無機質シリケートの組合わせが最もよかったと報告している。この系は、カマドの表面とか、スチームをつくるボイラーの外表面などに塗られる。被塗面は、清浄にしなければならないが、サンドブラスト法によるものが良好であった。陰極防食の効果はほとんど見られなかったと報告している。

表-10 暴露試験成績
(100% 湿度, 3 日間)

被 覆 系	防食度合
ケイ酸鉛亜鉛	100
リン酸亜鉛	100
ケイ酸亜鉛	100
メッキ銅板	95
ケイ酸エチル亜鉛	70
塩化ゴム亜鉛	60
エポキシ亜鉛	40

米国 Amercoat

社が行なった各系

の比較試験結果

を、その防食度合

とともに表-10 に

示した。

無機質ジンクリ

ッチペイントの組

成と性質については、かなりの文献がある。

初期の研究については、Pyefinch¹⁴⁾のものがある。彼

は、海水浸セキにおいては無機質ジンクリッチペイント

が是非とも必要であるといっている。

V. G. J. Nightingall⁹⁾は、鉛丹ペイントとメッキおよ

びジンクリッチペイントの比較を詳細に行なってい

る。

Tator²⁴⁰⁾は、与えられた被塗物に対するジンクリッチペイントの選択性について述べている。

Nightingall, その他¹⁵⁾による特許には、ホウ酸と一緒にアルカリシリケートと重炭酸ナトリウムの溶液中に細かい酸化亜鉛と、亜鉛粉末からなる無機質ジンクリッチペイントが記載されている。また、他の特許^{7,19)}には、CO₂あるいは、アルカリカーボネートで処理したジンクダストとアルカリシリケート溶液からなる保護塗料について記載されている。

McDonald²⁴⁾の特許には、ジンクダストとソジウムシリケート (Na₂O : SiO₂ = 1 : 2 ~ 1 : 3) から成る塗料について書かれている。この比についての特許は他にも二、三出ている^{17,25,26)}。

アンモニア、あるいは脂肪酸を加えるとジンクダストの分散が容易になり、密着力も向上する。

250°F で焼付ければ不溶性の塗膜が得られる。不溶性塗膜をつくるために、酸溶液を使用した最初の特許は、Fisher⁸³⁾によって取られている。これには、ジンクダストと少量の可溶性クロメートを含むアルカリシリケートの混合物が出ており、これを2% リン酸液で硬化させて不溶性膜を作る。

Mayne²¹⁾はジンクホスフェートセメントを得るために、ジンクダストとホスフェート溶液をベースとした無機ペイントの開発が行なわれたと報告している。

ジボタンシウム、またはトリボタンシウムホスフェート溶液も使用できる。P. Nordon³⁹⁾ が持つ特許には、ソジウムシリケート-ジンクダスト混合物の貯蔵安定性を改良するために、ソジウムサルファイドと鉛丹の使用が記述されている。

無機質ジンクリッチペイント中にシリカを高濃度を含むソジウムシリケートを使用する特許が Burns⁵³⁾ により出されている。

これによるとアルカリへのシリカ添加の比率は、3 : 1 以下でなければならないとしており、ジンクダストとアルカリシリカ混合物は 75~96% の亜鉛末を含んでいる事も明記されている。

無機質ジンクリッチペイントは、ごく最近 Saturn ロケットや Apollo 計画の宇宙船に使用された⁷⁴⁾。

この種塗料は、塗布後約 20 分で水不溶性になり、95% 以上の相対湿度の時でも塗装でき、さらに 0°F のような低温でもよい。

タンカーにこの塗料を塗布すれば、タンク内のよごれからオイルを保護し、その上 27000 トンのタンカーで、年間 70000 ドル以上の節約になるといわれている。

R. P. Orgonas と J. F. Delahunt²⁵⁰⁾ はタンカー船体用の各種塗料を実験室的試験および、実際塗装を行ない、結果として一般的には、船側用はジンクシリケートプライマーと有機樹脂塗料 (エポキシ、塩ビ) の組合わせ、デッキ用にはジンクシリケートプライマーとエポキシエステル、ビニル変性アルキドの組合わせがすぐれていることを確かめている。

Gelfer²⁴¹⁾は Self-cure タイプと Post-cure タイプを比較しており、前者は塗布後すぐ硬化し始めるが、後者はあとから硬化剤を塗布しなければいけないのでコストが当然高くなる点で、前者の方がよいことを指摘している。

オーストラリアにおける無機質ジンクリッチペイントの研究については、Stormont⁶⁹⁾が述べており、この他に Chemical Engineering⁷⁵⁾にも記載されている。

これらによると、その組成はソジウムシリケートとジンクダストの他に少量の鉛粉を含んでいる。硬化は揮発性溶剤に溶解させたホスフェートによって行なわれる。使用例としては、タンクとか土中の水道管がある。

Hot-dip ガルバナライジングにジンクリッチシリケートペイントを塗ったものと、ビニル塗料三回塗りとの比較を F. P. Heims⁸⁶⁾ が行なっている。

無機質ジンクリッチペイントは、口径の大きいパイプとか建築用のスチールには最適であるが、建築前のスチールを Hot-dip ガルバナライジングすればその方が安いあるいは同価格位になる。

高温や腐食環境における無機質ジンクリッチペイントの使用については、Chandler¹⁵⁰⁾が論じている。

R. Vickers²⁰¹⁾は溶融 Zn メッキと、無機質ジンクリッチペイントを比較しており、メッキは小物、薄物に、ペイントは長物、厚い物、大きいものには経済的であるといっている。

Keithler¹⁷¹⁾は無機質ジンクリッチペイントの新しい応用方法について述べており、彼はこの塗料の上塗りにはエポキシ-ポリアミド系が最もよいことを指摘している。エポキシ-ポリアミドビヒクルは湿気の多いふん囲気で、湿った表面に塗布することができ、他のビヒクルでは利用できないような条件下でも使用できる。

(2) 試験方法

ジンクシリケートペイントをスチールパネルに 1 オンス/ft² (膜厚 3.5 ミル) の割合で塗布する。

これを、Atlas HV-DL Weather-o-meter (Atlas Electric Devices Co. 製) にかける。

条件は、17-3 サイクル : 17 分間紫外線照射, 3 分間普通の光照射, 20 分ごとに水をスプレーする。

空気の温度 140°F (60°C), パネルの温度は 180~190°F (82.2~87.8°C)

上記のような試験方法の他に次のようなものもある。

ASTM Salt Spray (Fog) [ASTM Tentative Method of Salt Spray (Fog) Testing B 117-49 T]

95°F (35°C) で 20% NaCl 溶液をスプレーし, 2250~3000 時間暴露する。

9. ま と め

以上述べた塗料は, 2~6 ミクロンの粒子性を持つ亜鉛末をベースとしている。

有機ビヒクルが使用される時の顔料は, ジンクダストと酸化亜鉛の組合わせか, もしくはジンクダストのみが使用される。顔料を組合わせて使用した時は, アマニ油のような油状ビヒクルの使用が好ましく, また顔料濃度は 80% が適当である。

一方, ジンクダスト単独が使用される時は, ポリスチレンや塩化ゴム, あるいは異性化ゴムを使用した方がよい。その時の顔料濃度は常に 90 重量 % 以上なければならない。

ごく最近においては, 二液硬化型エポキシビヒクルが使用されるようになった。特に密着性, 耐摩耗性, 柔軟性などが必要な場所には好適である。

無機質ジンクリッチペイントはジンクダストとソジウムシリケートおよび最終塗膜の性質と硬化に影響を及ぼすような他の添加剤とから成る。

ジンクリッチペイントは, 鉄面を陰極的に保護すると一般的にいわれており, したがってジンクリッチペイントは, ハケで塗ることのできるメッキというような意味にも使われる。

陰極防食は確かであるが, しかし塗料を上塗りするとその効果は急速に減少するといわれている。

陰極反応が起こるとすぐ, 亜鉛粒子が塩基性亜鉛の化合物を生成して強固な膜を作り出す。

この報文では, ジンクダストの製造方法とか, それを使用したペイントの性質, 組成, 利用法などを簡単に述べた。

ジンクリッチペイントは現在, 英国で月産 1000 トンのうち船舶用 40%, 土木建築関係 40%, 自動車 10%, その他 10% といわれているが, 近い将来船舶用が 80% 近くを占めるようになるだろうと予想されている。

わが国においてもこの傾向は現われると考えられる。自動車用が低下する原因は, 水溶性塗料の発達により電気泳動塗装がもっと盛んに利用されるようになることが予想され, これによってかわると思われるからである。

結局, 船舶プライマーあるいは一般鋼材用ジョッププライマーがジンクリッチプライマー主体になり, 従来の長暴型ウォッシュプライマーのかなりがジンクリッチプライマーによって代替されるだろうといわれている。

しかしながら, 造船工程の合理化で感光材を塗布する電子罫書法が開発されており, この塗料で防セイ力のすぐれたものが出現すれば, ジンクリッチペイントにとってかわる可能性がある。

また, 無機質ジンクリッチペイントもその主用途であるプラストタンクの内部塗装においても, これを不要とする鋼材耐食材ができてつあるといわれており, この分野の競争もなかなかきびしい。

最後にジンクリッチペイントの技術的な諸問題をあげるなら次のような点がある。

i) 乾燥の迅速化

ii) 前処理の簡略化

有機質ジンクリッチペイントの場合もちろんであるが, 特に無機質ジンクリッチペイントについては前処理が複雑で, したがってコストが高くなる。

最近では, セメント質亜鉛末塗料が開発されて注目されている。

iii) 亜鉛末濃度の低下

高濃度亜鉛末塗料は, フクレ, 塗膜強度の劣化, 貯蔵安定性の悪化などが起こるため, 今後は低濃度でしかも防セイ性のすぐれたものへと移行するであろう。

iv) 特殊亜鉛末の開発

最近 2~3 ミクロンの亜鉛末が工業的に生産されるようになって来たが, さらに細かい 0.1 ミクロン台の亜鉛末ができれば, 従来とは違ったタイプの塗料ができると思われる。

また, ジンクリッチプライマーにアルミニウム粉末を混ぜたものが多いが^{128,157,177,193,194,212,256)}, 近い将来は, Zn-Al, Zn-Mg-Al^{104,131)} などの合金亜鉛末が出現すると考えられる。

文 献

- 1) U. R. Evans, Metals and Alloys, Feb. 63 (1931).
- 2) Lewis, U. R. Evans, J. Soc. Chem. Ind., 52, 25 T (1934).
- 3) Gardner, U. S. Paint Manufacture Assoc., Circular No. 222 (1934).
- 4) S. C. Britton, U. R. Evans, J. Soc. Chem. Ind., 55, 337 T (1936).
- 5) A. H. Stuart, Paint Manuf., 9 [2] 49 (1939).
- 6) G. C. Bartells, Agric. Eng., March, 101 (1939).
- 7) V. C. J. Nightingall, Brit Patent, 505, 710, May, 16 (1939).
- 8) Thornhill, J. Iron & Steel Institute, 104 [3]

- 189 (1940).
- 9) V. C. J. Nightingall, J. Inst. Eng., 14, 253(1942).
- 10) J. E. O. Mayne, U. R. Evans, Chem. & Ind., March [12] 109 (1944).
- 11) U. R. Evans, Metal Ind., 67 [8] 114 (1945).
- 12) J. E. O. Mayne, J. Soc. Chem. Ind., 66 [3] 93 (1947).
- 13) J. E. O. Mayne, R. S. Thornhill, J. Iron & Steel Inst., 158 [2] 219 (1948).
- 14) K. A. Pyefinch, ibid., 158 [2] 229 (1948).
- 15) V. C. J. Nightingall et al., U. S. Patent, 2,440,969, May 4 (1948).
- 16) A. C. Elm, Paint Oil & Chem. Rev., 111 [17] 16 (1948).
- 17) Ind. Metal Protectives Inc., French Patent, 937,824, Aug. 27 (1948).
- 18) J. Loomans, K. Van Lerberghe, Chim. Peint, 12 [6] 184 (1949).
- 19) V. C. J. Nightingall, U. S. Patent, 2,462,763, Feb. 22 (1949).
- 20) J. E. O. Mayne, J. Soc. Chem. Ind., 68 [9] 272 (1949).
- 21) J. E. O. Mayne, J. Iron Steel Inst., 164 [3] 289 (1950).
- 22) W. G. B. Mills, Paint Oil Col. J., 117 [2689] 1212 (1950).
- 23) W. G. B. Mills, ibid., 117 [2691] 1364 (1950).
- 24) A. McDonald, Industrial Metal Protectives Inc., U. S. Patent, 2,509,875, May 30 (1950).
- 25) A. McDonald, Australian Patent, 139,353, Nov. 13 (1950).
- 26) P. Nordon, ibid., 139,361, Nov. (1950).
- 27) E. T. Clayton, The Tainton Co., U. S. Patent, 2,528,034, Oct. 31 (1950).
- 28) U. R. Evans, J. Oil Col. Chem. Assoc., 33 [364] 452 (1950).
- 29) U. R. Evans, Engineering, 171 [4446] 443 (1951).
- 30) Silicon Organic Developments Ltd., Brit. Patent, 652,136, April 18 (1951).
- 31) Ind. Metal Protectives Inc., Brit. Patent, 653,587, May 16 (1951).
- 32) U. R. Evans, Corrosion, 7 [7] 238 (1951).
- 33) Ind. Metal Protectives Inc., U. S. Patent, 2,540,108, Feb. 6 (1951).
- 34) T. A. Dembski, Off. Digest, 23, 879 (1951).
- 35) Anon, Factory Management & Maintenance, Jan. 138 (1951).
- 36) Ind. Metal Protectives Inc., U. S. Patent, 2,568,188, Sept. 18 (1951).
- 37) Ind. Metal Protectives Inc., Brit. Patent, 658,423 Oct. 10 (1951).
- 38) Ind. Metal Protectives Inc., U. S. Patent, 2,576,845, Nov. 27 (1951).
- 39) Ind. Metal Protectives Inc., U. S. Patent, 2,576,308, Nov. 27 (1951).
- 40) Anon, Metallurgia, 45 [269] 144 (1952).
- 41) Ind. Metal Protectives Inc., Brit. Patent, 669,736, April 9 (1952).
- 42) A. Pass, J. Oil Col. Chem. Assoc., 35 [384] 241 (1952).
- 43) J. E. O. Mayne, Research, 5 [6] 278 (1952).
- 44) V. J. Hill, Paint Oil Col. J., 122 [2805] 137 (1952).
- 45) J. E. Reuch, Off. Digest, 24, 749 (1952).
- 46) H. C. Owens, ibid., 25, 810 (1953).
- 47) G. Winter, J. Oil Col. Chem. Assoc., 36, 701 (1953).
- 48) K. Helmholz, Austrian Patent, 173,778, Jan. 26 (1953).
- 49) Brit. Iron & Steel Res. Assoc., Brit. Patent, 705,365, March 10 (1954).
- 50) U. R. Evans, J. Birmingham Met. Soc., 24 [4] 228 (1954).
- 51) J. E. O. Mayne, J. Iron & Steel Inst., 176 [2] 140 (1954).
- 52) J. E. O. Mayne, ibid., 176 [2] 143 (1954).
- 53) Hart & Burns Inc., U. S. Patent, 2,673,817, March 30 (1954).
- 54) M. E. Schleicher, Paint Ind. Mag., 69 [10] 19 (1954).
- 55) M. A. Glaser, Ind. Eng. Chem., 46 [11] 2334 (1954).
- 56) J. Blowes et al., J. Oil Col. Chem. Assoc., 37 [411] 483 (1954).
- 57) C. Finlay, C. T. Morley-Smith, Corrosion Tech., 1 [10] 383 (1954).
- 58) Edmonds, Corrosion Prev. & Cont., 2 [7] 3 (1955).
- 59) Edmonds, ibid., 2 [9] 37 (1955).
- 60) G. Sachs, F. Werther, Farbe u. Lack, 61, 60 (1955).
- 61) Hinsworth, Chemistry & Ind., 74, 1619(1955).
- 62) W. Geilenkirchen, Deut. Farben-Z., 9 [9] 176 (1955).
- 63) Stormont, Oil Gas J., Dec. 5, 114 (1955).
- 64) J. Van Eijnsbergen, Werk. u. Korrosion, 6 [122] 571 (1955).
- 65) Binetti, Metallurgia Italiano, 48 [3] 71 (1956).
- 66) Wilbur, Iron Age, 178, Aug. 82 (1956).
- 67) G. Sachs, F. Werther, Schweiz. Arch. Angew. Wiss. (Switz.), 22 [3] 75 (1956).
- 68) Semtex Ltd., Brit. Patent, 747,485, April 4 (1956).
- 69) R. Sidlow, J. Oil Col. Chem. Assoc., 39 [6] 415 (1956).
- 70) A. C. Elm, Paint & Varn. Prod., 46 [8] 27 (1956).
- 71) H. Reininger, Werkstoffe u. Korrosion, 7 [8/9] 452 (1956).

- 72) Midland Chemical Corp., U. S. Patent, 2,758,983, Aug. 14 (1956).
- 73) J. Van Eijnsbergen, Farbe u. Lack, 63 [2] 79 (1956).
- 74) R. Rice, Rock Island Arsenal Lab. Tech. Report, 56-2659, Sept. 13 (1956).
- 75) Anon, Chemical Eng., 63 [1] 234 (1956).
- 76) Anon, ibid., 63 [13] 110 (1956).
- 77) K. A. Van Oeteren-Panhauser, Metall., 10 [15/16] 711 (1956).
- 78) Midland Chemical Corp., U. S. Patent, 2,768,993, Oct. 30 (1956).
- 79) Societe d'Exploitations Industrielles et Commerciales, Belg. Patent 553,332, Dec. 31 (1956).
- 80) S. M. Das Gupta, Paintindia, 6 [1] 101 (1956).
- 81) P. T. Gilbert, Metallurgical Reviews, 1 [3] 379 (1956).
- 82) Max Bollinger, Swiss Patent, 315,322, Sept. 29 (1956).
- 83) D. J. Gilles, Can. Paint Varnish, 30 [8] 19 (1956).
- 84) A. C. Flm, Off. Digest, 29 [387] 351 (1957).
- 85) K. Ulbrich, Deutsche Farben-Z., 11 [1] 20 (1957).
- 86) F. P. Heims, Oil Gas J, 55 [14] 106 (1957).
- 87) Fabian, Materials in Design Eng., 46 [1] 102 (1957).
- 88) J. L. Francis, Corro. Prev. & Cont., 4 [3] 74 (1957).
- 89) T. S. 236, Paint. priming. zinc dust. (England) (1957).
- 90) D'Ans, H. J. Schuster, Farbe u. Lack, 63, 430 (1957).
- 91) K. Ulbrich, ibid., 63 [9] 435 (1957).
- 92) M. Kühn et al., ibid., 63 [11] 535 (1957).
- 93) G. Ghisolfi, D. Aillvad, Pitture e Vernici., 13 [12] 833 (1957).
- 94) Dimet Pty. Ltd., Brit. Patent, 783,072, Sept. 18 (1957).
- 95) M. Bolliger, Can. Patent, 546,482, Sept. 24 (1957).
- 96) M. J. F. Meason, Paint Oil Col. J., 132 [3084] 1118 (1957).
- 97) D. S. Newton, Off. Digest, 29 [8] 770 (1957).
- 98) T. Audykowski, Chem. Rundschau, March [5] 109 (1958).
- 99) E. Eberius, Fette Seifen Anstrichmittel, 60, [7] 555 (1958).
- 100) K. Rohardt, J. Fliegenthart, Farbe u. Lack, 64 [10] 550 (1958).
- 101) Ladeburg, Ammer, Deutsche Farben-Z., 12, 181 (1958).
- 102) G. Ghisolfi, Pitture e Vernici., 14 [8] 623 (1958).
- 103) K. Tator, Ind. Eng. Chem., 50 [8] 77 A (1958).
- 104) W. Marx & Co., Austrian Patent, 196,036, Feb. 25 (1958).
- 105) Centro Ricerche Metallurgiche, French Patent 1,151,676, Feb. 4 (1958).
- 106) 今井弘, 工業化学雑誌, 61 [11] 1456 (1958).
- 107) Walter Marx & Co., German Patent, 1,047,967, Dec. 31 (1958).
- 108) Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, German Patent 1,052,022, March 5 (1959).
- 109) K. C. Duffy, Australian Corro. Eng., 3 [3] 25 (1959).
- 110) C. L. O'Neill, ibid., 3 [5] 12 (1959).
- 111) Sagel, Werkstoffe u. Korrosion, 10, 66 (1959).
- 112) H. J. Schuster, ibid., 10 [8] 490 (1959).
- 113) P. Colomb, Farbe u. Lack, 65 [8] 478 (1959).
- 114) M. Kühn et al., ibid., 65 [9] 506 (1959).
- 115) Shell Chemical Corp., CA-27-N, Aug. (1959).
- 116) M. J. F. Meason, Paintindia, 9 [4] 27 (1959).
- 117) Anon, Paint Oil & Col. J., 136 [3193] 1016 (1959).
- 118) E. A. Anderson, Corrosion, 15 [8] 409t (1959).
- 119) British Iron & Steel Research Assoc., U. S. Patent 2,874,057, Feb. 17 (1959).
- 120) Walter Marx & Co., German Patent, 1,052,018, March 5 (1959).
- 121) 平木新太郎, 色材協会誌, 32, 266 (1959).
- 122) E. Janiszewski, Polish Patent, 42,222, Oct. 20 (1959).
- 123) Shanks, Off. Digest, 32 [431] 1627 (1960).
- 124) L. Morris, F. Lombardo, U. S. Patent, 2,952,562, Sept. 13 (1960).
- 125) F. W. Hill, Schiff u. Hafen, 12 [6] 477 (1960).
- 126) Z. P. D. A. booklet, 20pp. (1960).
- 127) J. E. O. Mayne, Australian Corro. Eng., 4 [5] 7 (1960).
- 128) Walter Marx & Co., Brit. Patent, 846,902, Aug. 31 (1960).
- 129) H. Brandt, Ind. Finishing (London), 12 [147] 77 (1960).
- 130) L. Morris, F. Lombardo, U. S. Patent, 2,944,919 July 12 (1960).
- 131) Walter Marx Co., Brit. Patent, 846,902, Aug. 31 (1960).
- 132) Craw, Material Distributed at a Regional Meeting of the Federation of Societies for Paint Tech., Vancouver, B. C. May (1961).
- 133) Anon, Peint. Pig. Vernis, 37 [3] 155 (1961).
- 134) MacLellan, Paintindia, 10 [10] 25 (1961).
- 135) R. Weiner, Blech., 8 [6] 437 (1961).
- 136) Schmeken, Deutsche Farben-Z., 15 [6] 17 (1961).
- 137) A. Pass, J. F. Meason, Off. Digest, 33 [435] 506 (1961).
- 138) Ruttervitt, Metallwissenschaft u. Tech., 15 [8] 753 (1961).
- 139) W. J. Lantz, U. S. Patent, 2,968,571, Jan. 17 (1961).

- (1961).
- 140) Wilson, Chem. Eng., 68 [4] 170 (1961).
 - 141) W. J. Lantz, Paint & Varn. Prod., 51 [3] 25 (1961).
 - 142) Shell Chemical Co., Tech. Bull. S. C. 61-163, Oct. 25 (1961).
 - 143) R. H. Chandler, Corrosion Tech., 8 [6] 165 (1961).
 - 144) Anon, Paint Manuf., 31 [6] 193 (1961).
 - 145) Anon, Paint J., 13 [99] 252 (1961).
 - 146) Anon, Chemical & Eng. News, 39 [20] 41 (1961).
 - 147) A. Pass, M. J. F. Meason, J. Oil Col. Chem. Assoc., 44 [7] 417 (1961).
 - 148) Norman, Corrosion, 17 [9] 12 (1961).
 - 149) Amercoat Corp., U. S. Patent 2,998,328, Aug. 29 (1961).
 - 150) Chandler, Ind. Finishing (London), 13, Dec. 21 (1961).
 - 151) L. Kluth, Farbe u. Lack, 67 [4] 208 (1961).
 - 152) L. Kluth, Paint Tech., 25, 39 (1961).
 - 153) Report of NACE Technical Committee T-6B, 17 [8] 107 (1961).
 - 154) L. Bierner, Farbe u. Lack, 67 [6] 358 (1961).
 - 155) A. Pass, *ibid.*, 67 [7] 457 (1961).
 - 156) H. Bleakley & Co., Australian Paint J., 5, 23 (1961).
 - 157) R. H. Chander, Corros. Prev. Cont., 8 [3] 54 (1961).
 - 158) Anon, Chemical & Eng. News, 40 [26] 57 (1962).
 - 159) Lead Industries Assoc., Expanded Research Program, First Annual Report 1961-1962.
 - 160) Wilson, Zonsreld, North East Coast Institution Transactions, 78, part 6, April 277 (1962).
 - 161) Craggs, Motor Ship, 43 [509] 416 (1962).
 - 162) J. S. Wood, Australian Corros. Eng., 6 [10] 25 (1962).
 - 163) Anon, Corros. Tech., 9 [10] 274 (1962).
 - 164) Anon, Chemical Week, 91 [7] 90 (1962).
 - 165) Anon, Industrial-Lackerbet, 30 [11] 402 (1962).
 - 166) A. Pass, Corros. Prev. Cont., 9 [11] XVI (1962).
 - 167) T. Stenquist, *ibid.*, 9 [8] 42 (1962).
 - 168) G. R. Somerville, Paint & Varn. Prod., 52 [12] 27 (1962).
 - 169) C. G. Mills, Australian Corros. Eng., 6 [8] 21 (1962).
 - 170) P. J. Gay, Corros. Prev. Cont., 9 [11] XIX (1962).
 - 171) Keithler, Am. Paint J., June 18, 42 (1962).
 - 172) K. Tator, *ibid.*, 47 [11] 114 (1962).
 - 173) D. S. Newton, J. Oil Col. Assoc., 45 [9] 657 (1962).
 - 174) D. H. Gelfer, Water Sewage Works, 109, 329 (1962).
 - 175) Ind. Metal Protec. Inc., Brit. Patent, 669,736, April 9 (1962).
 - 176) Am. Pipe & Const. Co., U. S. Patent, 3,067,045, Dec. 4 (1962).
 - 177) Dearborn Chem. Co., U. S. Patent, 3,019,118, Jan. 30 (1962).
 - 178) S. T. Lopata, U. S. Patent, 3,056,684, Oct. 2 (1962).
 - 179) V. L. Flack, Mater. Protect., 2 [3] 36 (1963).
 - 180) MacCleaster, Electroplating, 16 [11] 401 (1963).
 - 181) J. Outin, Zinc Cadmium et Alliages, Jan.-March (33) 18 (1963).
 - 182) G. R. Somerville et al., Mater. Protect., 2 [11] 58 (1963).
 - 183) Anon, Steel Structures Painting Bull., 5 [1] 5 (1963).
 - 184) R. K. Ross, J. Lingard, Trans. Inst. Metal Finishing, 49 [4] 186 (1963).
 - 185) C. G. Munger, Mater. Protect., 2 [3] 8 (1963).
 - 186) M. G. McKenzie, Paper 19th Annual Conference, National Assoc. Corrosion Engineers, Houston, Texas (1963).
 - 187) J. R. Rischbieth, F. Marson, J. Oil Col. Chem. Assoc., 46 [7] 499 (1963).
 - 188) D. H. Gelfer, Mater. Protect., 2 [3] 46 (1963).
 - 189) C. H. J. Klaren, 3rd Congress European Corrosion Federation, Brussels, June (1963).
 - 190) C. N. Finlay, Paint Oil Col. J., 143, 713 (1963).
 - 191) S. Mil, Paint Tech., 27 [10] 12 (1963).
 - 192) D. E. Floyd, D. W. Glaser, Off. Digest, 35 [456] 38 (1963).
 - 193) Walter Marx & Co., 特公昭 38-5571, May. 9 (1963).
 - 194) 中川防蝕工業(株), 特公昭 38-3821, April 19 (1963).
 - 195) G. W. Ashman, Am. Paint J., 48 [3] 76 (1963).
 - 196) G. W. Ashman, Am. Paint J., 47 [53] 62 (1963).
 - 197) Anon, Metal Ind., 104 [11] 346 (1964).
 - 198) J. Meiners, Paint Manuf., 34 [2] 51 (1964).
 - 199) R. H. Chandler, *ibid.*, 34 [2] 64 (1964).
 - 200) G. R. Lester, *ibid.*, 34 [3] 73 (1964).
 - 201) R. Vickers, Mater. Protect., 3 [8] 25 (1964).
 - 202) Anon, J. Oil Col. Chem. Assoc., 47 [1] 57 (1964).
 - 203) J. P. M. Denny, Corrosion Tech., 11 [1] 15 (1964).
 - 204) A. R. L. Chivers, Paint Manuf., 34 [6] 51 (1964).
 - 205) John D. Keane, A Progress Report-4th Year. Steel Structures Painting Council, July 1 (1964).
 - 206) A Stuff Report, Paint & Varnish Production, 54 [4] 35 (1964).
 - 207) A Stuff Report, *ibid.*, 54 [5] 87 (1964).
 - 208) A Stuff Report, *ibid.*, 54 [6] 57 (1964).
 - 209) A Stuff Report, *ibid.*, 54 [7] 75 (1964).
 - 210) D. S. Newton, B. M. Guest, J. Oil Col. Chem.

- Assoc., 47 [12] 942 (1964).
- 211) Devoe & Raynolds Co. Inc., Brit. Patent 947,754, Jan. 29 (1964).
- 212) T. Oshima, Brit. Patent, 949,782, April 29 (1964).
- 213) Bergolin Lack-u. Farbenfabrik Andre Helms, Brit. Patent 971,475, Sept. 30 (1964).
- 214) F. A. P. Dumas, French Patent, 1,360,754, May 15 (1964).
- 215) H. Wiederhold Lackfabriken, German Patent 1,184,679, Dec. 31 (1964).
- 216) W. Krewlicz, Polish Patent, 48,202, April 30 (1964).
- 217) K. M. Oesterle, Deut. Farben-Z., 18 [4] 151 (1964).
- 218) K. A. Oeteren, Öster Chemiker Ztg., 65 [10] 315 (1964).
- 219) Anon, Corros. Prev. Contr., 4 [8] 27 (1964).
- 220) W. A. Anderton, Off. Digest, 36 [477] 1210 (1964).
- 221) I. H. C. Ekama et al., Zinc Abst., 22 [3] 101 (1964).
- 222) T. K. Ross et al., Internat. Metal Fin. Conf., 11 [6] 25 (1964).
- 223) C. G. Munger, Can. Paint Varn., 38 [8] 27 (1964).
- 224) N. I. Gaynes, Ind. Fin. (U. S. A.), 40 [6] 96 (1964).
- 225) Anon, ibid., 40 [9] 71 (1964).
- 226) V. Oeteren, Metalloberflacke, 18 [1] 21 (1964).
- 227) W. Brushwell, Am. Paint J., 50 [4] 18 (1964).
- 228) D. H. Gelfer, Mater. Protect., 3 [3] 54 (1964).
- 229) K. M. Oesterle, Schweizer Archiv, 30 [7] 205 (1964).
- 230) Anon, Corros. Tech., 11 [8] 29 (1964).
- 231) M. Miyoshi et al., J. Jap. Soc. Col. Mat., 37 [3] 84 (1964).
- 232) G. Grillo, Z. für Erzberghau u. Metall., 17, 83 (1964).
- 233) J. E. O. Mayne, Trans Inst. Metal Fin., 41 [4] 121 (1964).
- 234) K. Weigel, Ind. Lackier Bet., 32 [3] 88 (1964).
- 235) 早稻田瑞秋, 塗装技術, 3 [8] 21 (1964).
- 236) 青木敬雄, ibid., 3 [12] 12 (1964).
- 237) ibid., 3 [12] 19 (1964).
- 238) 三好貢, 他, 色材協会誌, 37 [3] 84 (1964).
- 239) 岡田章, 他, 日立造船技報, 25 [2] 159 (1964).
- 240) K. Tator, Chemical Week, Feb. 29, 29 (1964).
- 241) D. H. Gelfer, Corrosion Cont. Reporter, 15 [2] 6 (1964).
- 242) Anon, Steel, Feb. 22, 20 (1965).
- 243) J. R. Gladstone, Can. Paint Varn., 39 [6] 30 (1965).
- 244) F. G. Sampson, J. Oil Col. Chem. Assoc., 48 [4] 382 (1965).
- 245) J. H. Morgan, Corros. Tech., 12 [4] 11 (1965).
- 246) A. Admenas, J. Oil Col. Chem. Assoc., 48 [5] 423 (1965).
- 247) M. G. McKenzie, Mater. Protect., 4 [4] 41 (1965).
- 248) J. F. Delahunt, Paint Tech., 29 [5] 42 (1965).
- 249) Anon, Paint Manuf., 35 [7] 47 (1965).
- 250) P. P. Orgonas et al., Paint & Varn. Prod., 55 [6] 61 (1965).
- 251) Anon, Oil & Gas J., 63 [11] 83 (1965).
- 252) Anon, Am. Paint J., 50 [5] 72 (1965).
- 253) Annemarie G. Marx, Brit. Patent 993,785, June 2 (1965).
- 254) Paint Specialities Co., French Patent, 1,383,277 April 5 (1965).
- 255) Annemarie G. Max, Brit. Patent 993,784, June 2 (1965).
- 256) W. Max & Co., Austian Patent, 240,494, May 25 (1965).
- 257) Cameron & Sons Ltd., Brit. Patent, 997,094, June 30 (1965).
- 258) N. T. Kudryavtsev, Russian Patent, 169,259, March 10 (1965).
- 259) 日笠明, 工業材料, 13 [2] 81 (1965).
- 260) 柴幸雄, 他, 塗装技術, 4 [2] 9 (1965).
- 261) 佐藤信夫, ibid., 4 [2] 14 (1965).
- 262) 桑原謙之, 防蝕技術, 14 [2] 1 (1965).
- 263) 太田恵三, 塗装技術, 4 [2] 35 (1965).
- 264) 防蝕技術, 14 [7] 47 (1965).
- 265) Military Spec. MIL-P-26915A, Nov. 18 (1960).
- 266) ibid., MIL-P-21035, Aug. 23 (1957).
- 267) Federal Spec. TT-P-00641C, April 17 (1964).
- 268) A. S. T. M. D 520-51 (1951).