防錆防食講座（第7講）

UDC 667. 637. 27:629. 12

(色材, 54 [10] 637-647. 1981)

船舶用防食塗料

佐 野 隆 一*

1. ま え が き

船は海水という腐食性電解質に浮かぶ巨大な鉄構造物である。この鉄構造物を腐食から護るため従来種々の方法が試みられた。その結果塗料および塗装による防食は最も実用的にすぐれたものであることが認められ、現在では船舶建造上の主要工程の一つとして防食塗装が考えられるに至った。

すなわち船の防食は建造開始時の鋼材ショットブライマー塗装から始められ、建造工程に合わせて各種の防食塗料が塗られるだけでなく、航海中および入渠時にも防食補修塗装が行なわれ、船の生命の尽きるまで常にサビとの戦いが続けられる。

船の各部に使用される塗料は、海中部と海上部とでは塗膜下に発生するサビの形態が異なるため、それぞれの成分や塗装系もこれらの腐食環境の違いに適合するよう技術的な配慮がなされている。

以下に船舶防食塗料の概要を記し、最近までの船舶塗料の動向並びに底に流れる技術的共通項についてふれてみたい。

2. 海洋腐食の環境とサビの性質

2.1 海洋腐食の環境

海水の濃度は氷山融解水や河川の流入、日照による海面からの水分蒸発などで地域的にわずかな差違は認められるものの、沿岸から遠く離れた洋上では世界各地を通じてほぼ一定であって、3.3～3.8%の範囲にある。

その平均組成は表-1¹⁾のとおり多量の $\text{Na}^+\cdot\text{Cl}^-$ の他に相当量の Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ などの金属イオンおよび SO_4^{2-} , Br^- などの陰イオン、ならびにバクテリア・プランクトン、珪藻その他の各種有機物および溶存酸素等を

含んでいる。

海中の NaCl および溶存酸素の影響をみるために、浸セキ後5分程度の鋼板腐食状況をポテンシオスタットによる分極測定法で腐食電流・電位を求めたものが図-1であり、これから明らかなことは浸セキ直後の磨き軟鋼板の表面では塩水(3% NaCl)は蒸留水よりも約30倍の腐食速度であり、過酸化水素添加蒸留水(3% H_2O_2)の約4倍に比べて遙かに腐食性が著しく、さらに NaCl と H_2O_2 とを混合した液中では蒸留水中よりも約75倍の腐食速度となり、酸素供給環境での塩水腐食のすさまじさがモデル的に見られる。

実際の天然曝露による腐食は空気中の水分および酸素によって徐々に行なわれ、発錆面は水不溶性サビに覆われてその分極作用によって腐食の進行をおくらせるため図-1のようにはならない。しかし、これまで行なわれた多くの曝露試験結果をみれば、鋼板に対する海水および酸素の影響は傾向として上記実験結果と大差のないことが知られている。

すなわち陸上鉄骨構造物防食研究会(陸防研)では、全国43カ所における腐食状況をまとめて式(1)のよう

表-1 洋上における標準海水の組成
(塩水濃度 35/1,000)

成 分	g/kg
総 塩 量	35.1
Na	10.70
Mg	1.30
Ca	0.409
K	0.338
Sr	0.010
Cl	19.37
SO_4	2.71
Br	0.065
BO_4	0.026

有機物(水可溶性) 0.001～0.2500

酸素(15℃ 大気圧下) 0.008g=5.8 cm³/l

昭和 56.7.8 受理
Anticorrosive Paint for Ships
Ryuichi SANO

* 関西ペイント(株)技術本部
神奈川県平塚市東八幡 4-17-1 (〒254)

No.	溶液	自然電位	腐食電流	腐食速度 (計算値)
①	dist H ₂ O	-550 mV	8 μA/cm ²	148 mg/yr.
②	3% NaCl	-540 "	232 "	4 670 "
③	3% H ₂ O ₂	+ 65 "	32 "	593 "
④	3% NaCl + 3% H ₂ O ₂	-150 "	600 "	11120 "

図-1 NaCl および H₂O₂ 添加水溶液中での鋼板腐食な重回帰式を示した²⁾。

$$Y(\text{腐食量 mdd}) = -52.67 + 0.484 \cdot (\text{気温}) + 0.701 \cdot (\text{海塩粒子}) + 8.202 \cdot (\text{亜硫酸ガス}) \quad (1)$$

さらに腐食因子が海塩粒子と亜硫酸ガスが主体となる臨海工業地帯では、

$$Y(\text{腐食量 mdd}) = 5.61 + 2.754 \cdot (\text{海塩粒子}) + 6.155 \cdot (\text{亜硫酸ガス}) \quad (2)$$

また福井らは関東から九州に至る 13 カ所 (主として海浜地区と思われる) で 1 年間の曝露試験を行ない式(3)の結果を得た³⁾。

$$Y(\text{腐食量 mdd}) = -47.49 + 2.126 \cdot (\text{気温}) + 0.168 \cdot (\text{湿度}) + 0.006 \cdot (\text{降雨量}) + 3.691 \cdot (\text{亜硫酸ガス量}) + 36.75 \cdot (\text{海塩粒子量}) \quad (3)$$

このように海塩粒子の影響が大きく異なるのは曝露場所によるものであり、同じ海浜であっても海岸からの距離が近づくにつれ海塩粒子が増大し、腐食量も増加する⁴⁻⁶⁾。

図-2 海岸からの距離による海塩粒子と腐食量の影響

表-2 海岸からの距離による NaCl 量 (mg/m²)

距離	海岸	100m	1,600m	9,000m
波浪高さ				
3~4m	4.5	1	0.3	0.05
1~2m	1.9	0.45	0.1	0.03

図-2 はその 1 例を示しており、また表-2 では波浪の高さによっても海塩粒子の影響の異なることが示されている。

さらに海岸に近づいて実船に近い状況の海中・海上曝露を行なった場合には図-3、図-4 の結果となる。これは岩礁による波しぶきの多い房総半島・千倉での曝露試験結果であるが、実船では水線上部にあたる海面上約 1.6m 付近の大気部の腐食が最も激しく、ついで飛沫帯・海中部・干満帯の順であり、その傾向は経年的に変らず 10 年間ほぼ一定の速度で腐食の進行していることが認められた⁸⁾。

ちなみに船舶での腐食環境を想定した千倉での鋼材腐食速度(1年後まで)を日本各地での陸上・海浜のそれ²⁾と比較すると表-3 のとおりとなり、陸上または海浜に比べて船舶における腐食進行の激しさが明らかとなる。

2.2 海洋で生ずるサビの特性

海洋環境で生じるサビと内陸部のサビとを比較した場合、大きな相違としては前者の水上部では相当量の β-

図-3 千倉海中および海上における SS-41 鋼板 10 年間の腐食状況 (その 1)

FeOOH, 海中部ではコロイド状サビができるのに対して, 後者では α -FeOOH が主体で塩素を含む β -FeOOH が全く含まれないことである^{9,10)} (表-4, 5)。

β -FeOOH はいわゆるこぶさび, 層状さびのもとと考えられるものであって, 結晶構造がカサ高であり結晶中のトンネル構造の中に Cl^- またはハロゲンイオンが存在する。また水中部で生じるサビは脱水が行なわれない

図-4 千倉海中および海上における SS-41 鋼板 10 年間の腐食状況 (その 2)

表-4 含水酸化鉄の結晶構造

組 成	鉱 物 名	結 晶 形	格子定数(Å)
α -FeOOH	Goethite	斜 方	$\begin{cases} a=4.64 \\ b=10.0 \\ c=3.03 \end{cases}$
β -FeOOH	Akaganeite	正 方	$\begin{cases} a=10.48 \\ b= \\ c= \end{cases}$
γ -FeOOH	Lepidocrocite	斜 方	$\begin{cases} a=3.38 \\ b=12.54 \\ c=3.07 \end{cases}$

表-5 環境による鉄サビの組成 (%)

環 境	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₂ O ₃	無定形物
工業地帯	36~35	—	35~70	0~20	0
森林地帯	40~80	—	10~35	0~35	0
海岸地帯	5~40	10~85	0~20	0~50	0~40

表-3 陸上・海浜曝露と海洋曝露との比較

地 名 (環 境)	平均気温 (°C)	腐 食 速 度			平均海塩粒子 (ppm)	平均 SO ₂ (mdd)
		mg/cm ² /yr.	mg/dm ² /day	mm/yr.		
室 蘭 (海 浜)	9.2	66	18.3	0.084	2.39	1.77
釜 石 (海 浜)	11.6	39	10.7	0.050	0.49	0.33
東 京 (海 浜)	15.2	55.3	15.1	0.071	0.38	2.11
川 崎 (海 浜)	16.3	95	26.2	0.121	0.57	1.46
長 野 (内 陸)	11.2	18.5	5.1	0.024	0.16	0.11
名古屋 (海 浜)	15.7	66.6	18.2	0.085	0.59	1.48
尼 崎 (海 浜)	15.9	56.9	15.6	0.073	0.56	1.86
高 知 (海 浜)	16.7	22.1	6.1	0.028	0.4	0.07
北九州 (海 浜)	14.5	48.8	13.4	0.062	0.80	2.13
足 摺 (海 浜)	18.3	88	21.4	0.122	2.09	0.04
千 倉 (海 中)	16.5	90~120	24.9~33.2	0.115~0.152	—	—
千 倉 (飛 沫 帯)	"	330~350	92~97	0.420~0.45	—	—

細線, トポタクテック転位: 波線, 非トポタクテック転位
: 点線, 溶液から生成: 太線, 同一の構造。

h, 加熱: a, 空气中: n, 窒素または真空中: c, アルカリ性:
o, 酸化: r, 還元: x, 過剰。

図-5 鉄の水酸化物, 含水酸化物および酸化物間の構造転移

め, コロイド状のサビであり, 特に水流の著しい部分ではこのコロイド状サビが洗われて新しい鉄面が表れるため孔食 (Pitting Corrosion) を生じやすい。これに反し内陸部でのサビは, ハロゲンなどを含まない比較的緻密なサビであり, その生成速度のおそさもあって比較的素地に密着しやすいので, 場合によっては防食性サビとも見なすことができる。これらの環境によるサビの種類は多様であり, それらの構造転移は図-5 に示されるが^{10,11)}, 海洋環境で生じるサビの特質は船舶用防食塗料の設計上見逃すことのできない重要事項である。

図-6 に海洋曝露環境の差による生成サビ, 並びにそれによる塗膜劣化形態の相違を実例として示す¹²⁾。

これはタールエポキシ樹脂塗料を約 500 μ の厚さに塗装し, その塗面にカットを加え, 10年間千倉の海中および海上飛沫部に曝露した場合のモデル図である。完全没水環境下でのフクレ内部には溶液が満たされており, この溶液は採取時にはやや青味がかかった透明な液であるが, 数分間空气中に置くと褐色に変じそのまま沈殿物と

図-6 長期海洋曝露での錆と塗膜劣化

なる。このことからフクレ内部の鉄は Fe^{2+} の状態で存在していたと考えられる。またカット部に生じたサビは

コロイド状のものであって乾くと粒状サビとなる。

飛沫帯では上記と異なり、カット部を中心として巨大なこぶさびを生じ、塗膜を下からサビで押し上げるようにして劣化が進行して行く。

すなわち海中での塗膜劣化は外傷・ピンホールなどのアノード表面に固定化されたサビがたまたアノード活性が著しく強くなるため、外傷周辺部には電気浸透によるアルカリふくれを生じやすく、塗膜には付着力を含めた高度の耐水性と耐アルカリ劣化性が要求される。その代り固形サビによる外傷周辺への塗膜下クリープは、ほとんど起こらないため塗膜の応力緩和性はそれほど要求されない。

一方海面上、特に水際での腐食は外傷部に $\beta\text{-FeOOH}$ が生じ、その結晶生成に従って塗膜下に強いクリープを生じる。このこぶサビまたは Scab Corrosion の塗膜下先端界面は強い酸性を呈するが、 $\beta\text{-FeOOH}$ 結晶中の Cl^- が外れてこぶサビ先端の金属界面に集中するためではないかと推定される。

このような海上部サビの性質のために、一度こぶさびを生じさせた後は、この上から塗膜を如何に補修塗してもサビの進行を本質的には止めることができない。従って改めてサンドブラストなどでサビを完全に除去した後、塗直す必要がある。こぶさびを阻止するのにこれまで最も有効な方法は、ジンクリッチペイントを下塗りすることで海上ふん囲気ではエポキシジンクリッチペイントよりも無機質ジンクリッチペイントの方が更に効果が大きい。

結局海上部での防食には塗膜下または外傷部にサビをはじめから生じさせないことが重要でジンクリッチペイントの有効性がそれをよく証明している。また同じ理由により海上部のサビは大きく広がらない内に早期補修塗をすることが必要なことが理解される。

3. 塗膜による防食

塗膜は主としてビヒクルおよび顔料から成っている。塗膜による防食は鋼材表面の局部的腐食電池生成をさまたげるために、環境からの腐食成分（水、酸素、ハロゲンイオン、 SO_2 イオンなど）の透過を阻止すると共に、局部アノード・カソード間に高抵抗皮膜を付与して腐食反応の進行を止めるものとされている。

塗膜による防食効果を考える場合には、防錆顔料の効果・ビヒクルの効果・顔料とビヒクルとの相乗効果に分けて考察するのが便利なので船舶塗料としての要素を加味しつつ以下に考察を行なう。

3.1 顔料による防食効果

防食塗料に用いられる顔料は、一般の着色顔料・体質顔料の他に各種の防錆顔料がある。

着色顔料として最も多く用いられるのはベンガラ (Fe_2O_3) であり、それ自身ではインヒビターの防錆効果は持たないが、着色力が大きく紫外線吸収能が強いなどの特性があり、ビヒクルの紫外線劣化を防止することなどによって防食塗膜の長期耐久性付与に役立つものである。

また体質顔料としてはタルク、クレー、バライト粉などの一般に水可溶分が低く耐酸・耐アルカリ性のすぐれたものが用いられるが、これらは塗料のコストを下げると共に顔料充填効果による付着性、耐フクレ性、耐ワレ性など塗膜強度の付与および物性の調整などによって防食効果の向上に寄与する。

防錆顔料は表-6¹³⁾ に示すように鉛系防錆顔料およびクロメート系防錆顔料が主体である。

表-6 の不動態化効果は各顔料の飽和抽出液または水ペースト中に磨き鋼板を浸せきし、その電位から判定されるものであるが、 NaCl なしの場合にはきわめてすぐれた不動態化効果を示す防錆顔料でも、少量の NaCl を添加することにより電位が下降して不動態域を外れ、点サビを生じることが認められる。

このように、ほとんどすべての防錆顔料が食塩水の添加により不動体化効果を失なうことは、船舶用防食塗料の設計上大いに留意すべき事実であって、その原因は図-7のごとく反応性の激しい Cl^- イオンによって不動体化皮膜が破壊され、塩化鉄生成による点サビの進行が開始することによると推定される。

ここで例外は金属亜鉛末と鉛粉とであって、特に亜鉛末の場合は飽和抽出液には食塩を加えなくても防錆効果が見られないのに対し、水ペースト中で顔料粒子が鋼板面に接触している状態では、食塩を加えても電位が変動せずサビも認められないことである。その電位は亜鉛末ペースト中での場合飽和甘汞電極基準で約 $-1,040\text{ mV}$ で亜鉛の自然電極電位と一致するので明らかにガルバニック効果による防食である。すなわち、亜鉛末水ペースト中では食塩を加えても腐食が全く起こらないのではなく、鋼板と電氣的に導通している金属亜鉛が鉄の代りに腐食して鉄を保護しているといえる。図-8には顔料・ビヒクル相乗作用のモデルとしてビニルブチラール樹脂添加量の異なる試作ジンクリッチペイントの分極特性図を示す。すなわち、外部からアノード・カソード両電流を流しても電位はほとんど変わらず典型的な犠牲陽極特性を示す。ビヒクルが増えるに従って陰陽両極に屈折点が

表-6 各種顔料の防錆効果

顔 料 名	組 成 並 び に 一 般 特 性			不 動 態 化 作 用		分 極 効 果		金 属 石 け ん 生 成 効 果	膜 電 位 か ら 電 気 浸 透 性 を 防 止 効 果	酸 性 腐 食 の 進 展 を 抑 止 効 果	粒 子 の 接 触 に よ る 防 果	そ の 他 の 顔 料 効 果
	主 成 分	比 重	水 可 溶 分 *	NaCl な し	NaCl あ り	腐 食 電 流 比	抑 制 の 種 類					
鉛 粉	Pb	11.3	Pb 374	○	△～×	0.56	カソード	○	○	◎	◎	油性またはアルキド系の耐アルカリ劣化性向上効果
亜 酸 化 鉛	Pb ₂ O	9.05	〃 663	◎	△	0.36	カソード	○	—	◎	△	
リ サ ー ジ	PbO	9.21	〃 152	○	×	0.56	カソード (アノード)	◎	○	◎	—	
鉛 丹	Pb ₃ O ₄	8.64	〃 160	△	×	0.48	カソード	○	—	◎	△	
鉛 白	2PbCO ₃ ・Pb(OH) ₂	6.35	〃 447	○	△	0.90	—	○	—	○	—	
シアナミド鉛	PbCN ₂	6.50	〃 165	△	×	0.61	カソード	◎	◎	◎	—	
鉛 酸 Ca	2CaO・PbO ₂	5.70	〃 161	◎	△	0.42	カソード	○	△	◎	—	
塩基性硫酸鉛	2PbSO ₄ ・PbO	6.50	〃 112	×	×	0.73	カソード	○	◎	◎	—	
塩基性クロム酸鉛	PbCrO ₄ ・PbO	5.85	〃 161	△	△	0.76	カソード	○	—	○	—	
黄 鉛	PbCrO ₄	5.45	〃 43	△	×	0.87	—	—	—	—	—	
Znクロメート C	K ₂ O・4CrO ₃ ・4ZnO・3H ₂ O	3.80	CrO ₃ 1,260	◎	△～△	0.49	アノード (カソード)	—	—	—	—	
Znクロメート ZTO	ZnCrO ₄ ・4Zn(OH) ₂	2.86	〃 93	◎	△	0.66	アノード (カソード)	△	—	—	—	
Srクロメート	SrCrO ₄	3.80	〃 625	◎	△	0.59	アノード (カソード)	—	○	—	—	
Baクロメート	BaK ₂ (CrO ₄) ₂	4.35	〃 280	○	△	0.67	アノード (カソード)	—	—	—	—	
亜 鉛 末	Zn	7.80	Zn 64	×	×	0.57	カソード	△	△	○	◎	付着性向上効果、紫外線防止効果、水分、イオン透過防止効果など
亜 鉛 華	ZnO	5.60	〃 22	×	×	0.71	カソード	○	—	◎	—	
Al 粉	Al	2.64	—	×	×	—	—	—	◎	—	—	
グラハイト	C	2.40	—	×	×	0.94	—	—	—	—	—	
ベンガラ	Fe ₂ O ₃	5.35	—	×	×	1.00	—	—	—	—	—	
マイカ粉	Al ₂ O ₃ ・K ₂ O・SiO ₂	2.78	—	×	×	—	—	—	—	—	—	
タルク	含水けい酸 Mg	2.79	—	×	×	—	—	—	—	—	—	
炭 酸 Ca	CaCO ₃	2.70	—	×	×	—	—	—	—	—	—	

注 1) 水可溶分は顔料 100g, 水 2,000g 混合液 (飽和抽出液) 中の主有効イオンの mg 数

2) 分極効果 (腐食電流比) はベンガラ飽和抽出液 (3% KCl 添加) 中での鋼板腐食電流値を 1 とした場合の相対値で記した。

3) 分極効果 (抑制の種類) は, カソード→陰極抑制支配, アノード→陽極抑制支配アノード, カソード併記→混合抑制で () 外が主抑制, () 内が副抑制

* 水可溶分としては防食上主効果のあるものに限定した。

みられるのはビヒクルによる分極作用とみられる。

船舶用防食塗料において水上部の長期防錆にジnkリッチペイントが不可欠となりつつあるのは上記の性質によるもので、塩化第2鉄の加水分解でしか出来ないといわれる β-FeOOH の性質を考えれば、その生成を防ぐには先ず塩化第2鉄を鋼板上に生成させないことが第一に重要であり^{10,14,15)}、その方法としてジnkリッチペイントが最もすぐれているためと考えられる。

表-6 の分極効果は各顔料の飽和抽出液中に支持電解質として KCl を 3% 加えて測定したものであり、ベンガラ抽出液中での腐食電流を 1.00 とした場合の腐食電流比および分極特性曲線からみられる抑制支配を記した。これは塗膜/鋼板界面に Cl⁻ イオンが透過した場合の顔料防錆効果を想定したものであり、ベンガラと比較した場合の各防錆顔料による腐食抑制比率を大まかながら表わすものと考えられる。防錆顔料にはこの分極効果の他

図-7 不動態皮膜のモデル

金属石ケン生成効果^{24,25}、膜電位効果¹⁶、腐食性イオンの中和²⁰効果などがあり、船舶防食塗料にも必要に応じて用いられている。

船舶用防食塗料に多く用いられる顔料としては、この他 Al 粉、ガラスフレーク、マイカ、M10 などのりん片状

顔料があり、また量はわずかであるが無公害防錆顔料としてモリブデン酸亜鉛や酸性りん酸 Al が用いられる。

Al 粉などのりん片状顔料は塗膜内に重なって層状に膜をつくり腐食性イオンや水分、酸素などの透過を阻害するといわれ、さらに顔料充テン効果による付着性向上・応力緩和効果の増大、機械的強度の付与、吸水率の低下効果は粒状の一般顔料より遙かに大である。また Al 粉の場合は水中で (+) 電荷を帯びやすく、一般に負の膜電位を持ちやすい塗料塗膜にこれに加えられると、膜電位が (-) から 0 または (+) に変わりイオンの選択透過性が逆転する¹⁶。このことはアノード周辺塗膜の電気浸透フクレの発生を阻害するので、船底下塗塗料 (A/C) に広く用いられている。

モリブデン酸亜鉛はジクロロメートと同じくモリブデン酸イオンによる不動体化作用が主な効果であるが、クロム酸イオンに比べて効力の弱い点が問題である。

酸性りん酸 Al は鋼板表面のりん酸塩化成皮膜処理効果をねらったものであるが、海洋環境の防食用としてはさらに防錆効果の向上が必要とされる。

3.2 ビヒクルによる防食効果

塗料中のビヒクルによる防食効果については、これまで多くの人々によって述べられている^{17,18}。Mayne によれば塗膜による防食合用は、水分や酸素の透過を抑える作用よりも塗膜下腐食電池の陰陽両極間に挿入される電気抵抗効果の方が大きいとした¹⁹。塗膜の電気抵抗測定についてはこれまで直流法²⁰・交流法^{21,22}共多くの報告が行なわれている。しかし単離塗膜と鋼板塗付塗膜とでは抵抗劣化度に大きな差を生じるビヒクルがある。たとえば長油性アルキドビヒクルで試験すると単離塗膜では長期間高抵抗値 (膜厚 100 μ で 10¹⁰ Ω 程度) を保持するが、鋼板塗布では短期間にフクレを生じ 80 日程度

図-8 ビニルブチラル樹脂を用いたジंकリッチモデル塗料の分極特性

で $10^3\Omega$ に下がりサビを発生する。その原因は浸透圧や電気浸透作用によってフクレを生じると、フクレの中の水溶液がアルカリ性となり、このアルカリによってアルキドのエステル結合が加水分解することによる。このアルカリは塗膜下の腐食電池生成によるもので局部カソード表面に生ずる。たとえば塗膜の一部は外傷や塗残し部・ピンホールなどがあるとその部分が陽極となり、 Fe^{2+} イオンを溶出すると同時にその周辺塗膜下が陰極となりアルカリを生じる。このアルカリにより塗膜・素地界面のビヒクルが劣化するとフクレが増大し、さらにそれが破れると新たにこの部分が極陽になり、サビフクレの進行はますます増大する。実際に各種ビヒクルの中では、アルカリにより加水分解劣化しやすいエステル結合の少ないものほど防食性がすぐれている。特に水中部になるほど、吸水およびアルカリによる塗膜劣化が主体となるから^{18,23)}、エステル結合の多い油分はビヒクル中に出来るだけ含まない方がよく、油変性のものはたとえばエポキシエステル系ビヒクルの様なものでも常時没水部用には不適である。これに対し-C-C-結合、エーテル結合、エポキシ・アミン結合、ウレタン結合、ケイ素・アルキル結合、シロキサン結合などから成るビヒクルは加水分解されにくい耐水防食性が良好である。

耐アルカリ劣化性の他に船舶用防食ビヒクルとして必要となるのは、吸水性および水分・酸素その他腐食性イオンの透過が低いことと、付着性特に耐水付着性がすぐれていることである。Kitterberger によれば水中での塗膜のフクレは浸透圧または電気浸透圧と着付力とのバランスが失なわれることにより進行する²⁷⁾。

一般にエステル結合や $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 等の親水基を多く含むほど、吸水性が増大し耐水付着力の低下することが認められる。しかし硬化ビヒクルの主鎖が加水分解しにくい結合より成る場合は、分子中に極性を持たない場合よりも適度の極性をもつものの方が付着力を高める意味で有効である^{28,29)}。

またビヒクル分子内の極性基に由来する膜電位はイオンの選択透過性に影響を与える³⁰⁾。また橋かけ密度は高い方が一般に耐水性や水分・酸素などの透過防止性が良くなるが³¹⁾、その反面造膜時の内部応力が大となりかつ緩和しにくくなるため付着性が悪くなる傾向がある。

以上総合すれば船舶防食塗料用ビヒクルとして望ましい性質は、一般に水分や酸素が透過しにくく、耐アルカリ劣化性がすぐれ、硬化・吸水・脱水時の内部ひずみがかかりにくく素地界面との極性付着力が大きいことなどであり、その意味でエポキシ樹脂は最も理想的なものの1つと考えられる。

3. 船舶用防食塗料各論

3.1 ショッププライマー

造船工程の合理化と防食性の向上とを目的としてショッププライマーが用いられる。船舶用厚板鋼材の表面にはミルスケールが存在し、この部分が局部カソードとなってミルスケールのハク離した部分の陽極化（腐食）を促進する。その除去には鋼材の長期曝露により自然発錆させてハク離する方式がとられたが、昭和30年代以降は自動ショットブラスト法により機械的にミルスケールを除去し、直ちにショッププライマーをライン塗装するようになった。

ショッププライマーに要求される機能は比較的薄膜（ $15\sim 20\mu$ ）で6カ月～1年間程度の長期防食性が保たれることその他、速乾性・電子ケガキ性・溶断性・溶接性・耐熱性・折曲加工性・耐スリ傷性・各種上塗々料に対する付着性などの他、安全衛生面として成分の無公害性や溶接フュームの無害化などが重視される。

当初はジंकクロメートまたは黄鉛を防錆顔料としたビニルブチラル型ウォッシュプライマーが用いられたが、防食性を高める意味でエポキシ系ジंकリッチプライマーやノンジंकショッププライマーが導入され、最近ではさらにエチルシリケート系ジंकプライマーが主流を占めるに至った。すなわちエチルシリケート系は無機系ビヒクルの特色として硬度、耐熱性、耐水耐溶剤性にすぐれており、加工時の外傷や熱影響にすぐれているのみならず、耐薬品性のすぐれていることから鋼板素地界面での耐アルカリ劣化性がきわめてすぐれている。また塗膜が多孔質であるため金属亜鉛末の防食効果がよく、エポキシジंकリッチの場合よりも少量の亜鉛で防食性を発揮でき、このことが溶接・溶断時の亜鉛ガラス生成作用と相まって亜鉛ヒューム濃度の低下にも役立っている。また本来導電性なので電子ケガキ性がよく、亜鉛末による犠牲陽極作用が均一に行なわれる。

以上にも増してこの塗料の特色は従来の有機系ショッププライマーには有機系上塗しか用いられなかったのに対し、無機ショッププライマーでは有機系および無機系上塗が共に用いられることである。無機系ジंकリッチ塗料は後記のように今後の船舶防食塗料の支柱となるものであり、従来はサンドブラストを塗装前に十分に行なうことが不可欠とされていたためその使用に自ら制限があった。無機質ショッププライマーはその制限をなくす意味で防食上きわめて意義あるものと認められている³²⁾。

3.2 船底部用防食塗料

通常 A/C (Anti-Corrosive) と呼ばれる塗料で船底没水部の下塗りに用いられる。

現在最も多く使用されるのは塩化ゴム系 A/C であり、次いでタールエポキシ系≒ビニルタール系>油性系>エポキシ系>ビニル系の順となる。

性能としてはエポキシ系が最も良く、タールエポキシ>ビニル>ビニルタール≒塩化ゴム>油性系の順となる。

エポキシ系 A/C はポリアミド硬化型エポキシ樹脂をビヒクルとし、Al 粉その他の防錆顔料を加えた塗料で耐水性・耐アルカリ劣化性・付着性・厚塗性などにすぐれた塗料である。同じエポキシでもアミン硬化型のもは分子内に親水性のアミン基が残りフクレを生じやすいのでほとんど用いられていない。

タールエポキシ系は上記エポキシ系にコールタール・ピッチ・膨潤炭などを加えたもので、吸水率が低く水中部用として特に適する。冬期は乾燥がわるいため、アルカノールアミンなどで -OH 基を導入したエポキシ樹脂にイソシアネートを硬化剤として配合した低温硬化型のもが用いられる。

ビニル系 A/C は塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂をケトン・エステルおよびキシレンなどの混合溶剤に溶かし、少量の可溶剤および安定剤を加えてビヒクルとし、Al 粉、鉛丹、ジクロロメート等を配合した塗料である。このビヒクルは速乾性の溶剤揮発乾燥型であり、耐水、耐アルカリ劣化性もすぐれているが、不揮発分が低く、厚膜を得るためには塗回数を多くしなければならないのが欠点である。また直接素地鋼板に塗装するとは付着性及び防食性が劣るのでショッププライマー塗装を不可欠としており、この目的には亜鉛末系ショッププライマーが最も適合する。

ビニルタール系 A/C はビニル系樹脂ワニスにコールタール、ピッチ等を配合した塗料で厚塗性、素地適性ではビニル系 A/C よりもすぐれている。

塩化ゴム系 A/C は塩化ゴム単独または塩化ゴムにクマロン樹脂・石油樹脂等を併用し、これに耐水性可溶剤、安定剤を加え、キシレン系混合溶剤に溶かしたものをビヒクルとし、顔料として Al 粉、ベンガラ、タルク等を加えたものである。ビニル系と同様低温乾燥性、層間密着性にすぐれ、ビニル系より塗装作業性、厚塗性が良く 150 μ 以上の膜厚に塗装すれば防食性も優秀である。他的高级 A/C と同じくビヒクル中にエステル結合を含まないので耐アルカリ劣化性にすぐれ、特に亜鉛末系ショッププライマーの上ではすぐれた付着性と防食性を示

す。

油性系 A/C はロジン変性フェノール樹脂に少量のアマニ油・桐油などを配合した超短油性フェノール樹脂ワニスをビヒクルとするもので、戦時中から 1968 年頃までにかけて A/C の主流塗料であった。顔料にはベンガラ焼石こう、タルク等を配合し、さらに Al 粉を加えたものの性能はかなり良好である。この塗料はわずかながらビヒクル中に油を含むため耐アルカリ性が劣り、特に亜鉛末系ショッププライマーの上ではフクレが多くなる欠点がある。また超短油性ワニスのため塗膜がかたくもろいので、こぶさびの出やすい海上曝露部下塗りとしては適していない。

3.3 船底以外の水上部防食塗料

水線・外舷・デッキ・上部構造物など、水際または常時海面上にある部分に用いられる防食塗料である。

腐食条件としては図-3 に示す通り水線部から外舷部にかけてが酸素と海水との影響を大きく受ける点で最も厳しく、上部構造物部になるほど海水飛沫が少なくなるので腐食条件は緩和される。

通常水線部までは船底部と共通の防食塗料が用いられるが、外舷部では美観を要するので瀝青質を含む下塗は用いられない。

最近水線・外舷・デッキ部にかけてしばしば塗られるようになったものに無機系シンクリッチペイントがある。この塗料は先記の無機系ショッププライマーと同様エチルシリケートの加水分解ワニスをういたアルコール溶液型のもので、アルカリ (Na, K, Li) または第 4 級アンモニウムシリケート、コロイダルシリカなどを用いた水希釈性ビヒクルのものとがあり、共に使用前に亜鉛末顔料を多量に配合する。いずれのビヒクルも分子中に多くのシラノール基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) をもち、亜鉛末を混合するとそのアルカリ性によって縮合反応が進行してシロキサン結合を形成し、耐酸・耐アルカリ・耐水・耐熱・耐紫外線・耐溶剤・硬度などにすぐれたバインダーとなる。さらに亜鉛末から溶出する Zn^{2+} イオンとシラノール基とが反応して、強固な亜鉛架橋結合を生成する。

エチルシリケートと水溶性シリケート系との違いは造膜時に前者では加水分解未了の残存エトキシ基が膜中に残されるのに対し、後者ではアルカリイオンがケイ酸塩構造の中に残されることで、このためアルカリイオンを含む水溶形の方が塗膜硬度が高くなる。その反面没水部でフクレを生じたり、有機系上塗塗膜にアルカリ性フク

レを生じさせやすい。このアルカリを早期に中和溶出させ硬化を促進する目的で、リン酸などの硬化液で塗膜を処理し水洗する工程をとることもある。また前者の残存エトキシ基も曝露中に徐々に加水分解が進行して脱エタノール反応を起こすので、最終的には水溶性のものと塗膜組成は大差がなくなってくる。

これらの無機系シンクリッチペイントは海水中でもすぐれた防食性を示すが、海上部ではさらに防食性が向上する。

水線部から船底部にかけての長期防食用として最近注目されているものにガラスフレック型防食塗料がある。ビヒクルとしては一般に不飽和ポリエステル樹脂が用いられるが、特にエポキシ樹脂をアクリル酸またはメタアクリル酸モノマーでエステル化して末端に不飽和基を導入したエポキシアクリレート系塗料は耐水性・硬度などの他各種耐薬品性にすぐれており、防食性も優秀である。

ガラスフレックを顔料として多量に配合したものは塗膜硬化時に不飽和ポリエステルとの積層皮膜をつくり防食性、耐薬品性などが向上する。水流によるキャビテーションの多い箇所や、水線部の長期防食用に塗られその耐久性が期待されている。

また上部構造物においてはエポキシエステル、アルキド変性塩化ゴム、アルキド系プライマー等エステル結合を多く含むものも用いられるが、これは海水飛沫が少なく腐食条件が緩和されること、並びにある程度の耐候性がプライマーにも要求されることなどによるものである。

3.4 タンク内面およびホールド用防食塗料

船舶のタンクとしては①海水タンク、②原油バラストタンク、③プロダクトタンク、④飲料水タンクなどがある。

これらのタンク類にはいずれもエポキシ、タールエポキシ、無機系シンクリッチなどの重防食塗料が塗られる。

①に用いるタールエポキシは耐海水性だけが重視されるのでタール比率の多いものでも十分であるが、②の場合には耐原油性と耐海水性とを同時に要求されるため、エポキシ比率の多いものを使用しなければならない。

③で用いるエポキシ系塗料は海水の他に各種の溶剤類化学薬品に耐えなければならない。すなわち耐溶剤性を上げるために硬化剤を多く用いて橋かけ密度を上げると、未反応のアミンが残る耐海水性が劣化するなどの問題がある。飲料水タンク用エポキシ系塗料では水によって浸透圧フクレが生じやすいので、吸水率の低下や応力

緩和性を強めることによってフクレを防止する必要がある。

無機系シンクリッチペイントを使用する場合、③では一般溶剤・海水などにすぐれた防食力を有するものの、酸性およびアルカリ性のプロダクトは積めないので注意を要する。

ホールド（船倉）としては、①一般貨物用、②自動車用、③穀物用、④鉱石用、⑤岩塩用などがある。①には一般のアルキド系さび止や塩化ゴム系が用いられるが、②では自動車のサビ汁による汚れをきらうため変性エポキシ樹脂系防食塗料が用いられる。③、④はその条件に応じ、塩化ゴム・変性エポキシ・エポキシ系塗料が用いられる。

最も条件の厳しいのは⑤であり、最近では無機系シンクリッチの厚塗型が採用されている。

船の塗料としては、以上の他に船底部に塗られる防汚塗料（Anti Fouling Paint）や水線・外舷・デッキ・上構部など各部の上塗々料がある。

これらの塗料にも防食作用はあるが、主目的が防汚性、耐候性、美観付与などにあるので今回は省略した。

4. む す び

船舶用塗料は古くから研究されている分野でありながら、多分に経験的技術が主体となっている。今回は海洋環境で生じるサビと防食塗膜の性能を支配する諸要因とを中心としてまとめようと試みたが十分意を尽せなかった。特に痛感されたことは鉄のサビが実に多様な形で存在し、わずかな環境条件で変化して行くため単一事象としてとられなかったことである。

しかし明らかなことは海水中で生じるサビと海面上で生じるサビとは状態が全く異なっており、これによってサビ周辺の塗膜劣化機構も異なってくることである。今後必要とされる10年以上の超長期防食には、この2つを区分して適切な塗料または塗装系を選ばなければならない。

すなわち今後は船舶全般にメンテナンスフリーの要望が強まるはずなので、エポキシ・タールエポキシ・水系シンクリッチペイントなどによる重防食塗装がより広まるものと見られる。

特に無機系シンクリッチペイントは海洋環境での防食性が抜群であり、また耐溶剤性や耐摩耗性のすぐれていることから、タンク・ホールド内面への適用も増加するものと予想され、無機系ジョッププライマーの出現によりこの傾向がさらに促進されるものと期待している。

終りに本稿のまとめにあたり、長期浸海・曝露試験な

らびに文献引用等で御世話になった社外の皆様に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) Rogers, T. H.: Marine Corrosion, p. 272, William Clowes and Sons, London, 1968
- 2) 陸上鉄骨構造物防食研究会: 防食技術, 22 (3), 106~113
- 3) 福井, 山本, 藤田ほか: 三菱重工技報, 6, No. 2 (1969)
- 4) 松島 巖: 金属材料, 17 (7), 100~105
- 5) 同上: 色材, 49 [11], 31~37 (1976)
- 6) 栄 幸雄: 表面, 3 (9), 600 (12)~609 (21)
- 7) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, p. 341, コロナ社
- 8) 久野忠一, 今津 司, 樫山 巖, 栗山 寛: 川崎製鉄技報, 13 (2), 237~257, (1981)
- 9) Keller, P.: *Werkstoffe u. Korrosion*, 22, 32 (1971)
- 10) 井上勝也, 石川達雄: 表面, 16 (3), 129~142, (1978)
- 11) Mackay, A. L.: "Reactivity of Solids" ed. J. H. De Boer, Elsevier Publ. Co. 1961, p. 571
- 12) 佐野 隆一: 日本材料学会 腐食部門委員会資料, No. 99, Vol. 19, Part 6, Nov., 1980, 60~74
- 13) 佐野 隆一: さびを防ぐ事典, 499~509, 産業調査会刊, (1981)
- 14) 井上勝也: 化学, 30 (12), 983~985
- 15) 青山芳夫: 技食技術, 30 (2), 89~90, (1981)
- 16) Nassini, A., G. Ostacoli: *J. Colloid. Sci.*, 11, 639 (1956)
- 17) 佐藤 靖: 色材, 54 (6), 379~387 (1981)
- 18) 佐野隆一: 色材, 46 (10), 592~603 (1973)
- 19) Mayne, J. E. O.: *Research*, 6, 278 (1952); *Off. Dig.*, 24, 127 (1952)
- 20) Bacon, R. C., J. T. Smith, F. M. Rugg: *I. E. C.*, 40, 161 (1948)
- 21) Wormwell, F., D. M. Brasher: *J. Iron Steel Inst.*, 164, 141 (1950); 169, 228 (1951)
- 22) 岡本 剛, 諸住 高: 電化, 23, 15 (1955); 24, 259 (1956)
- 23) Rothwell, G. W.: *J. O. C. C. A.*, 52, 219 (1969)
- 24) Mayne, J. E. O.: *J. O. C. C. A.*, 34, 473 (1951)
- 25) Mayne, J. E. O., D. van Rooyen: *J. Appl. Chem.*, 4, 384 (1954)
- 26) Pryor, M. J.: *J. Electro. Chem. Soc.*, 101, 141: 105, 9 (1958)
- 27) Kitterberger, W. W., A. C. Elm: *I. E. C.*, 38, 695 (1946)
- 28) De Bruyne, N. A.: *J. Appl. Chem.*, 6, 303 (1956)
- 29) Glazer, J.: *J. Polym. Sci.*, 13, 70, 355 (1954)
- 30) Murray, J. D.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 56, 210, 507 (1973)
- 31) 今井丈夫: 色材, 53, 713~723 (1980)
- 32) 白井健二, 樋口憲一: 塗料の研究, [98] 48~54 (1976)
- 33) 加藤 久: 日本材料学会 腐食部門委員会資料, No. 99, Vol. 19, Part 6, Nov. 1980, 30~44

刊行物紹介

塗装現場の安全と衛生

—— ジャパン・フィニッシング・
ライブラリー (3) ——

鈴木成一著
204 頁, 1,300 円
1980 年 9 月 1 日発行
理工出版社

高度成長時代から安定成長時代に移った今日、環境問題と共に安全衛生問題も重視される時代である。また品質管理と Z D 運動を考えると、塗装という業務においては、安全、衛生上の正しい管理がこれらの運動につながる。著者はこの方面で技術コンサルタントとして活躍されている第一人者である。本書は第一線の現場で作業に当たる人ばかりでなく、管理者、経営者にも一読を奨めたい書である。事故があつてからの後処理では遅い。周到な安全・衛生の教育が十分にされ、それが現場で実行されてはじめて、生産性が向上するものと思われる。

こういう点で本書は手引書としては是非手許に置きたいものである。次のような構成である。

- 第 1 章 プロローグ
- 第 2 章 作業環境
- 第 3 章 危険な場所
- 第 4 章 危険な作業
- 第 5 章 材料安全 (火災危険)
- 第 6 章 設備安全
- 第 7 章 エピローグ
- 付 表 労働災害原因の分類
- 災害要素の分析表
- 溶剤引火点・爆発限界と消防法による危険物との関係
- 溶剤の蒸気圧

これらは著者の長年の研究から、塗装現場における安全・衛生上のあらゆる事項が含まれており、塗装ばかりでなく塗料、印刷インキ、その他一般化学工業に従事する人達にも役立つ。とくに著者は塗料に造詣深く、カラーコンディショニングについても詳細に記載されている。(長 倉 稔)