

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

耐食性を有する耐熱無機塗料「N-TAC-XD1」 (品川ファインセラミックス株式会社)

Heat-resistant Inorganic Coating with Corrosion-resistance "N-TAC-XD1" (Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.)

小 引 篤 池 次 ⊞ 憲 司 Atsuji Kobikl Kenji IKEDA 賀 芳 円 香 吉 Ш 正 博 Madoka HAGA Masahiro Yoshikawa



製品紹介/PRODUCT

耐食性を有する耐熱無機塗料「N-TAC-XD1」 (品川ファインセラミックス株式会社)

Heat-resistant Inorganic Coating with Corrosion-resistance "N-TAC-XD1" (Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.)

司 * 2 小 引 篤 池 Ħ Atsuji Ковікі Kenji Ikeda 香 *3 博 * 4 芳 賀 円 吉 Ш 正 Madoka Haga Masahiro Yoshikawa

要旨

耐食性を有する耐熱無機塗料N-TAC-XD1は,高温環境においても化学的安定性を維持し,塗膜の劣化がない。この特徴を生かして,金属等の素材表面を無機塗料でコーティングした機械部品を高温腐食環境下で使用することにより,その寿命を改善することが期待されている。本報告では,当社が開発した耐食性耐熱無機塗料の基本的な特性,その効果および適用例について概説する。

Abstract

N-TAC-XD1, a heat-resistant inorganic coating with corrosion-resistance, maintains its chemical stability in high temperature conditions and the coating layer does not deteriorate. This feature is expected to improve the working lives of mechanical parts coated with inorganic coatings on the surface of metals and other materials when used in high-temperature and corrosive environments. This report outlines the basic properties, effects, and applications of the heat and corrosion resistant inorganic coating developed by our company.

1. はじめに

耐熱無機塗料は、高温下での金属および非金属表面の保護において、極めて重要な役割を果たす材料として、産業界において広く利用されている。この耐熱塗料の耐腐食性をさらに向上させることができれば、高温で化学的な侵食に晒される機械部品、炉、パイプライン、航空宇宙産業のコンポーネントなど、様々な分野で活用できる。一方、耐食性耐熱無機塗料が高温環境において使用される場合、化

1. Introduction

Heat-resistant inorganic coatings are widely used in the industry as materials that play an extremely important role in protecting metallic and non-metallic surfaces at high temperatures. It was thought that if the corrosion-resistance of these heat-resistant coatings were further improved, they would be usable in various fields, such as mechanical parts, furnaces, pipelines, and aerospace industry components that are exposed to chemical erosion

^{* &}lt;sup>1</sup> 品川ファインセラミックス株式会社 久々井事業所 塗料製造グループ 作業長 Manager, Kugui Works, Inorganic Paint & Adhesive, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

^{*&}lt;sup>2</sup> 品川ファインセラミックス株式会社 久々井事業所 塗料製造グループ リーダー Group Leader, Kugui Works, Inorganic Paint & Adhesive, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

^{* &}lt;sup>3</sup> 技術研究所 第 4 研究部 Research Dept. No.4, Research Center

^{* &}lt;sup>4</sup> 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 取締役 事業所長 Executive Director, Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

Product No. 67 2024

学的安定性を維持し、基材の熱膨張によっても塗膜の亀裂や剥離が生じないことが求められる。

これらの課題をクリアする無機塗料を塗布した機械部品を使用すれば、基材の酸化・腐食を防ぎ、装置寿命を改善するとともに、更に厳しい環境下での活用も可能となり得る。

本報告では、当社が開発した耐腐食性を有する耐熱無機 塗料N-TAC-XD1の基本特性、その効果および適用例について概説する。

2. 耐食性耐熱無機塗料

2.1 当社開発品の特性

まず、当社製耐熱塗料のうちの金属向け製品の外観を、 Fig.1にそれらの基本特性をTable 1に示す。

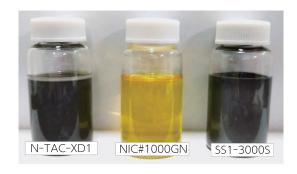


Fig. 1 Appearance of heat-resistant coating products.

at high temperatures. On the other hand, when heat and corrosion resistant inorganic coatings are used in high temperature conditions, the chemical stability must be maintained, and the thermal expansion of the base material must not cause cracking or peeling of the coating.

We concluded that if mechanical parts coated with inorganic coatings that meet these requirements were used, oxidation and corrosion of the base material would be prevented and the life of the equipment would be improved. Our results also suggest that it may also be possible to use such parts under even harsher environments.

This report outlines the basic properties of N-TAC-XD1, a heat-resistant inorganic coating with corrosion resistance developed by our company, its effects, and examples of application.

2. Heat and Corrosion Resistant Inorganic Coating

2. 1 Properties of our developed products

The appearance of our heat-resistant coating products for metals is shown in Fig. 1, and their basic properties are shown in Table 1.

The two products other than N-TAC-XD1 are as follows.

①NIC #1000GN: A hybrid type coating in which a metallic alkoxide varnish is combined with an appropriate amount of solvent-soluble fluorine resin and polymerized with inorganic polymers.

Product name	N-TAC-XD1	NIC#1000GN	SS1-3000S
Туре	High temperature	Low temperature	High heat-resistant silver paint
Main ingredients	Zirconium oxide Silicone resin Inorganic binder	Acrylic resin Fluorine resin Inorganic binder	Silicone resin Metal powder
Viscosity / mPa⋅s	10 - 50	10 - 20	70 - 130
Density / g·cm⁻³	1.4	1	1
Heat resistance temperature / ℃	1000 ℃	300℃	600℃
Standard film thickness / μm	25	5	10
Water resistance	0	0	0
Acid resistance	0	0	Δ
Alkali resistance	0	0	Δ

N-TAC-XD1以外の2製品については,

① NIC#1000GN:金属アルコキシドを用いたワニスに適量の溶剤可溶型フッ素樹脂を配合し無機高分子と重合させたハイブリッド型塗料で、フッ素樹脂の効果により優れた耐薬品性、耐紫外線性を示す上に、通常のフッ素樹脂塗料に比べて高い耐熱性(300℃)を示す"。ただし、3製品の中では最も低温型である。

上記2製品に比べ、高温型塗料であるN-TAC-XD1は、金属アルコキシドを用いた耐熱性に優れた製品群であるN-TACシリーズに属し²、無機高分子と高耐熱性シリコーン樹脂を重合させた梯子型(ラダー)構造を持つバインダー及び無機フィラーで構成されており、耐腐食性に優れる。金属アルコキシドを用いたバインダーは、本質的には結晶構造が緻密で硬質であるが、その種類を選定することで軟質化し、熱変形に対する追従性が高くなる工夫を加えている。金属に塗布する場合は実用上600℃までとなるが、塗膜自体は600℃~1000℃の高温であっても耐熱性と耐食性を兼ね備えている。

今回はこれらをSUS板に塗布し比較を行った。

2. 2 耐食性

塗膜の耐食性の評価方法は以下の通りとした。① SUS304基板上に150℃で2時間加熱硬化させた塗膜を形成し、この上に所定薬品を0.2ml滴下した後、時計皿で蓋をした状態で常温にて24時間放置した。②その後、水洗し、2時間の自然乾燥後に形成される薬品痕を外観観察した。

耐食性評価結果をFig.2に示す。本結果より、高温型塗料 N-TAC-XD1 は、濃塩酸、水酸化ナトリウム溶液に対して高い抵抗性が認められた。塩酸、硝酸、硫酸等の酸や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリの薬品に対しても優れた耐性を有すると推察される。また、高耐熱銀ペン SS1-3000Sと比べると明らかな差が見られ、フッ素樹脂を

The fluorine resin provides excellent chemical and UV resistance, and higher heat-resistance (300 ℃) than a conventional fluorine resin coating.¹⁾ However, it is the lowest temperature type among the three products.

② SS1-3000S: This coating is used for the purpose of protecting steel plates and preventing corrosion. Although it has low chemical resistance, it has heat shielding properties because of its low emissivity. Although it contains silicone resin, it maintains excellent heat-resistance even at temperatures as high as 600 °C. It has higher heat-resistance and durability than ordinary silver coatings, and is coated on the steel skins of various industrial furnaces and refractory precast blocks.

Compared to the two products, N-TAC-XD1, a high-temperature type coating, belongs to the N-TAC series²⁾, a group of products with excellent heat-resistant properties using metal alkoxides. It consists of a binder with a ladder structure made by polymerizing inorganic polymers and highly heat-resistant silicone resin, and inorganic filler. It has excellent corrosion-resistance. The metallic alkoxide binder is essentially hard with a dense crystal structure, but by selecting the right type of binder, it can be made softer and has a higher degree of conformability to thermal deformation. When coated on metal, the temperature is limited to 600 ℃ for practical use, but as a coating film, it has both heat-resistance and corrosion resistance even at high temperatures of 600 °C to 1000 °C.

In this case, these coatings were coated on SUS plates and compared.

2. 2 Corrosion-resistance

The evaluation method for the corrosion-resistance of the coating was as follows.

- ① Each coating layer was formed on a SUS304 substrate by heat curing at 150 ℃ for 2 hours. A 0.2 ml drop of the specified chemical was dropped on the coating and left for 24 hours at room temperature while covered with a watch plate.
- ② Each coating layer was then rinsed with water, dried naturally for 2 hours, and the chemical traces formed were visually observed.

The results of the corrosion-resistance evaluation are shown in Fig. 2. The results show that the high-temperature coating N-TAC-XD1 has high resistance

Product No. 67 2024

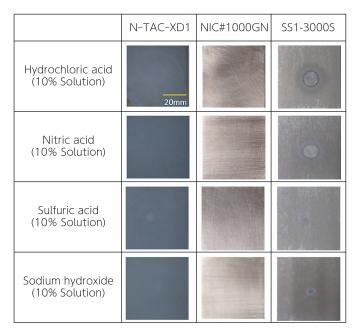


Fig. 2 Chemical resistance test result. (Visual evaluation)

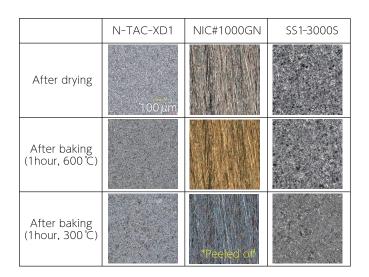


Fig. 3 Heat resistance evaluation results. (400x optical magnification, SUS substrate)

配合したNIC#1000GNとは同等の耐食性を示し、本製品N-TAC-XD1が優れた耐食性を有していることがわかる。

2.3 耐熱性

1) SUS基材/無機塗料

塗膜の耐熱性の評価方法は以下の通りとした。①SUS基板上に150℃で2時間加熱硬化した塗膜を形成。②昇温速度5℃毎分で所定温度に1時間保持後炉冷。③常温となった膜表面を光学顕微鏡(400倍)で観察した。

それぞれの耐熱性評価結果をFig.3に示す。NIC#1000 GNは300℃で黄変(塗膜としては安定), 600℃では剥離 to concentrated HCl and NaOH solution. N-TAC-XD1 is expected to have excellent resistance to acids such as HCl, HNO_3 , and H_2SO_4 , and alkalis such as NaOH and KOH.

A clear difference was observed when compared to the high heat-resistant silver coating SS1-3000S. And N-TAC-XD1 showed corrosion resistance equivalent to that of NIC#1000GN which contains fluorine resin. Thus N-TAC-XD1 was found to have excellence corrosion-resistance.

2. 3 Heat-resistance

1) SUS substrate/inorganic coating

した。SS1-3000Sは600℃で若干の変色が見られたが塗膜としては問題なかった。N-TAC-XD1は全く変化が見られず、安定な無機塗膜が構成されていた。このことから、N-TAC-XD1は耐食性と耐熱性を兼ね備えた優れた無機塗料であることが分かる。

2. 4 下塗り剤の適用

高温下で無機塗料を使用する場合の問題点は、しばしば 塗膜と基材間の熱膨張差により、塗膜に微亀裂が生じるこ とである。それは塗膜の厚みにも大きく影響を受ける。微 亀裂が生じると腐食はそこを基点として急速に進行するこ とから、塗膜と基材間の熱膨張率差は低減しておく事が好 ましい。

その手段として、基材と塗膜の間に熱膨張差を緩和する下塗(アンダーコート)層を適用した多層膜を形成する方法がある。Fig.4に応力緩和メカニズムを示す。

下塗り剤として上記高耐熱銀ペンSS1-3000Sが有効である。SS1-3000Sは扁平状の金属顔料を配合した樹脂バインダーにより構成されており、熱膨張による伸び縮みに強い為、特に金属を基材として使用する場合に好適である。そこで高耐熱銀ペンを下塗り剤として適用させた場合の耐熱試験結果をFig.5に示す。

この結果より、同一加熱条件であっても、膜厚 25μ mから 40μ mに増えると、N-TAC-XD1単相では熱膨張差による亀裂が生じることが分かる。一方、SS1-3000Sを下塗したN-TAC-XD1複合膜は熱応力緩和層の存在により塗膜に亀裂が生じなくなることが分かる。

実際の塗装対象は平面のみとは限らず、曲面を伴った形状も考えられる。その場合は部分的に膜厚が異なり、塗膜

The heat-resistance evaluation method for these coating layers was as follows.

- ① A heat-cured coating was formed on a SUS substrate at 150 ℃ for 2 hours.
- ② The coating was held at a temperature increase rate of 5 ℃/min for 1 hour, and then cooled in the furnace.
- ③ The surface of the coatings at RT was observed under an optical microscope (×400).

Fig. 3 shows the results of the heat-resistance evaluation. NIC#1000GN yellowed at 300 ℃ (stable as a coating) and peeled off at 600 ℃. SS1-3000S showed a slight discoloration at 600 ℃ but no problem as a coating. N-TAC-XD1 showed no change at all and constituted a stable inorganic coating. This indicates that N-TAC-XD1 is an excellent inorganic coating that combines corrosion-resistant and heat-resistant coating.

2. 4 Application of primer coatings

One of the problems when using inorganic coatings at high temperatures is that the thermal expansion difference between the coating and the substrate often causes micro-cracks in the coating. This is greatly affected by the thickness of the coating. Because corrosion progresses rapidly from the point where microcracks appear, it is desirable to reduce the thermal expansion coefficient difference between the coating and the substrate.

One method to prevent this is to form a multilayer coating with an undercoat layer that reduces the thermal expansion difference between the substrate and the coating. Fig. 4 shows the stress relaxation mechanism.

The above described high heat-resistant silver coating SS1-3000S is effective as a primer. SS1-3000S

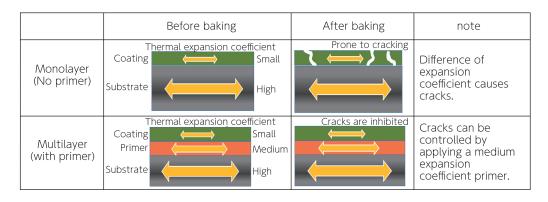


Fig. 4 Stress relaxation mechanism by application of primer layer.

Product No. 67 2024

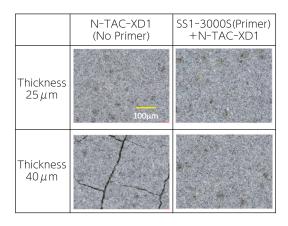


Fig. 5 Primer applied coating result. (after baking for 1 hour, at 600 ℃. 400x optical magnificent, SUS substrate)

に亀裂が生じる可能性がある。そのような場合でも、下塗り剤を適用することで、膜厚の変化にも柔軟に対応でき、 塗膜を安定させることが期待出来る。

3. 適用例

N-TAC-XD1の適用例として、高温型の耐食耐熱塗料は、高温や化学的な侵食に晒される機械部品、炉、配管等のコンポーネントなどがある。

比較として挙げた低温型のNIC#1000GNは,フッ素樹脂の耐紫外線特性を生かして,屋外施設にも適用例があり,また金属以外の樹脂製品や木製品等にも塗布でき,常温硬化性を持つ点で使い勝手もよい。高耐熱銀ペンSS1-3000Sは、金属顔料の低放射率を生かして遮熱用途でも有効であり、また今回のような下塗り剤としての適用も可能である。

それぞれの特徴を生かした塗料の選定・塗装方法の工夫 によって、適用範囲を広げることが可能である。

4. まとめ

本報告では、当社が開発した耐食性を有する耐熱無機塗料「N-TAC-XD1」の基本特性、その効果および適用例について概説した。

(1) N-TAC-XD1は梯子型(ラダー) 構造を有する金属ア ルコキシド用いたバインダーと無機フィラーからな is composed of flat metallic pigments and a resin binder and is highly resistant to expansion and contraction due to thermal expansion. It is especially suitable when using metal as a substrate. Fig. 5 shows the results of heat-resistance tests using high heat-resistant silver coating SS1–3000S as a primer.

The results show that cracking due to the difference in thermal expansion occurs in the N-TAC-XD1 single-phase layer when the layer thickness increases from 25 μ m to 40 μ m, even under the same heating conditions. On the other hand, the N-TAC-XD1 composite film primed with SS1-3000S shows no cracking in the coating due to the presence of the thermal stress relief layer.

The actual coating surfaces are not only flat, but may also include curved surfaces. In such cases, the coating thickness may vary in some parts and cracks may appear. Therefore, the application of a primer layer can be expected to stabilize the coating by flexibly responding to changes in coating thickness.

3. Application Examples

As examples of N-TAC-XD1 application possibilities, this high-temperature type heat-resistant coating is applied to machine parts, furnaces, piping and other components that are exposed to high temperatures and chemical erosion.

We also give examples of the use of the two other products mentioned for comparison. The low-temperature type NIC#1000GN has been applied to outdoor facilities, taking advantage of the UV resistant properties of fluorine resin. It can also be applied to resin products and wooden products, etc., besides metals, and is easy to use because of its room temperature curability. High heat resistant silver coating, SS1–3000S is also effective for heat shielding applications, taking advantage of the low emissivity of its metal pigments. It can also be applied as a primer as in this case.

By selecting a coating material and coating method based on the advantages of the characteristics of each product, various application ranges are possible.

4. Conclusion

In this report, we have outlined the basic properties, effects, and applications of N-TAC-XD1, a heat-resistant inorganic coating with corrosion-resistance

る耐熱性に優れた無機塗料である。

- (2) N-TAC-XD1は、耐酸(塩酸、硝酸、硫酸等)、耐アルカリ (水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等)の薬液に対して優れた耐性を有する。
- (3) N-TAC-XD1 を熱膨張係数が大きく異なる金属基材 に塗布する場合,適切な下塗層を適用することで塗膜 の安定性を高めることができる。
- (4) N-TAC-XD1は高温や化学的な侵食に晒される機械 部品,炉,配管等のコンポーネントとしての適用が可 能である。

developed by our company.

- (1) N-TAC-XD1 is an inorganic coating with excellent heat-resistant properties, consisting of a binder with a ladder-shaped metal alkoxide structure and inorganic filler.
- (2) N-TAC-XD1 has excellent corrosion resistance to acids (HCl, HNO $_3$, H $_2$ SO $_4$, etc.) and alkalis (KOH, NaOH, etc.).
- (3) When N-TAC-XD1 is coated on metal substrates with significantly different coefficients of thermal expansion, the stability of the coating can be improved by applying an appropriate primer layer.
- (4) N-TAC-XD1 can be applied to machine parts, furnaces, piping, and other components that are exposed to high temperatures and chemical erosion.

References

- 1) M. Moriwaki, K. Igami and I. Murakami: Shinagawa Technical Report, 45 123-128 (2002).
- 2) K. Tabata, Y. Fujii, H. Asami, et al.: Shinagawa Technical Report, 30 101-110 (1986).