

環境に優しいオリジナル防錆顔料の 防食性評価

Corrosive Resistance of Original
Environmentally Friendly
Anti-Corrosive Pigment for Paint

一般塗料部門 構造物塗料事業部
開発グループ
General Coating Division, Heavy Duty Dept.
Business Development Group



藪見 尚輝
Naoki YABUMI

技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technology Division Basic
Research Dept.
Basic Research Group No.1



小川 修
Osamu OGAWA

要 旨

当社は、鉛・クロムフリーでオリジナル性の高い無公害の防錆顔料の開発に成功した。当社が新たに開発した防錆顔料は縮合りん酸塩系防錆顔料のマグネシウム中和塩であり、亜鉛などの重金属を含まない、人骨に非常に類似した組成である。そのため、人体に対する安全性が極めて高く、且つ環境に優しい防錆顔料である。また、市販のりん酸塩系防錆顔料より優れた防食性能を発現する。

本報では、既存の防錆顔料を比較材料として、開発した防錆顔料の各種防食性評価を行った結果について報告する。

Abstract

We developed the anti-corrosive pigment for paint which achieved absolutely free from lead, chromium and other heavy metals. The anticorrosive pigment we have newly developed is calcium polyphosphate type, more specifically, magnesium neutralized salt of calcium polyphosphate mainly comprising calcium tri-polyphosphate. The component of this anticorrosive pigment is similar to human bone. So we should say, this environmental-friendly anticorrosive pigment is highly safety for human beings and global environment.

In this report, we would like to present on the excellent anticorrosive performances for this original anti-corrosive pigment compared to the other existing anticorrosive pigments for its electrochemical behavior when the steel substrate was immersed in the water dispersion of these anticorrosive pigments, accelerated anticorrosive performance with its actually formulated paint films and the electrochemical evaluation by current interrupter method using the under film corrosion tester.

1. はじめに

当社は、防錆顔料として、亜酸化鉛を開発し、市場へ展開してきた歴史を有しているが、近年、鉛・クロム等の有害重金属規制強化に伴い、スチール素材(鋼板)に対する防錆塗料に使用する防錆顔料も、鉛・クロムフリー化が図られている状況に鑑み、亜酸化鉛に替わるオリジナル性の高い防錆顔料について、研究を進めてきた。その結果、今回紹介する環境に優しい塗料用防錆顔料を開発するに至った。

一般的に、鉛・クロムフリー防錆顔料としては、りん酸亜鉛や、トリポリりん酸アルミニウムに代表されるりん酸塩系防錆顔料が世界的に使用されている。当社が新たに開発した防錆顔料は、縮合りん酸カルシウム系であり、詳細には、トリポリりん酸カルシウムを主成分とする縮合りん酸カルシウムのマグネシウム中和塩である。このオリジナルの防錆顔料は、他のりん酸塩系防錆顔料より、優れた防食性を発現する。また亜鉛・鉛を含めた重金属をまったく含まない組成であり、人骨の成分に非常に類似した組成であるために、人体に対する安全性も高く、環境に優しい防錆顔料といえる。

本研究では、開発したオリジナル防錆顔料の防食性能について、その顔料分散液に鋼材を浸漬した場合の電気化学的挙動の測定や、実際の塗料に配合し塗膜とした場合の促進耐腐食性試験、さらに電気化学的測定であるカレントインタラプタ法(塗膜下金属腐食診断装置)での評価を、既存の他の防錆顔料を比較材料として実施し、優れた結果を得たので報告する。

2. 実験

2.1 顔料水分散液での評価

2.1.1 スイングパネルテスト

新規開発オリジナル防錆顔料(以下D5-Bと称す)と市販防錆顔料:トリポリりん酸アルミニウム/カルシウム、りん酸亜鉛および、りんモリブデン酸アルミニウムの水分散液を用いて、スイングパネル試験を行った。スイングパネル試験機(山崎精機製 SPCT-MC5S)の外観を写真1に示す。試験鋼板は、JIS G 3141 75mm×150mm×0.8mmを使用し、耐水研磨紙#600で研磨後キシレンにて脱脂した。顔料分散液は、脱イオン水を用い、1wt.%の濃度で調整(以下、顔料水分散液は全て同様に調整)した。試験セルの中に、試験鋼板を固定し、さらに各種顔料分散液を入れ、セル内温度を30℃一定に保ち、図1に示すように6時間毎にセルをスイングさせ、15日間試験を実施した。



写真1 スイングパネル試験機

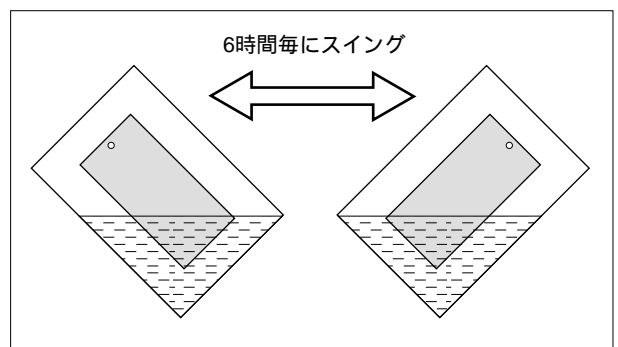


図1 試験方法

2.1.2 顔料水分散液中における試験鋼板の自然電位

D5-Bと既存防錆顔料:リン酸亜鉛および、トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、亜酸化鉛の1wt.%水分散液中に試験鋼板を浸漬させ、自然電位測定を行った。また、腐食環境を想定し、試験鋼板を1wt.%防錆顔料水分散液中に48時間浸漬した後、腐食溶液(0.025MのCl⁻イオンを含む1wt.%防錆顔料水分散液)中に移し、自然電位を測定した。実験温度は23℃、参照電極には飽和Ag/AgCl電極を、試験鋼板は、JIS G 3141、SPCC/SB、寸法20×150×0.8mmを使用した。接液部は、鋼板中央部に10×10mm寸法を残しシリコーン樹脂にて被覆した部分であり、耐水研磨紙#2000にて研磨し、クリーニングした後、試験に用いた。

2.1.3 分極曲線の測定

D5-Bと既存防錆顔料:リン酸亜鉛および、トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、亜酸化鉛の1wt.%水分散液へ試験鋼板を浸漬させた後に、2.1.2の腐食環境を想定した同一条件にて、分極測定を行った。浸漬時間は、リン酸亜鉛および、トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、亜酸化鉛の場合3時間、D5-Bのみ3時間、48時間とした。分極測定は自然電位計測後、自然電位よりカソード方向へ100mV/minで150mV分極させ、次に自然電位よりアノード方向へ100mV/minで200mV分極させる方法で行った。測定は、北斗電工社製電気化学測定システム(HZ-3000)を用いた。

2.1.4 試験鋼板の表面SEM観察と蛍光X線組成分析

試験鋼板をD5-B:1wt.%水分散液に48時間浸漬した後、試験鋼板表面に生成する干渉皮膜について、FE-SEM観察、蛍光X線を用いて組成分析を行った。

2.2 塗料へ配合した場合の評価

D5-Bおよび、トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム/カルシウムの防錆顔料をエポキシ下塗塗料の顔料中0.10wt.%配合し、下塗塗料として防食性能の評価を行った。塗装試験板の作製は、試験片を耐水研磨紙#220で研磨し、キシレンにて脱脂した後、スプレー塗装を行い、室温23℃で1週間乾燥させ、試験に供した。

2.2.1 塗装鋼板の防食性試験

乾燥塗装膜厚40μm、塩水噴霧試験(JIS K 5600 7-1)400時間でのカット部および一般部のふくれ・さび判定を行った。

2.2.2 電気化学的方法による塗膜下金属腐食診断

乾燥塗装膜厚100μm、カレントインタラプタ法^{1,2)}による電気化学的測定を行い、その防食性を評価した。測定は、北斗電工/大日本塗料製塗膜下金属腐食診断装置(HL201)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 顔料水分散液での評価

3.1.1 スイングパネルテスト

スイングパネル試験終了後の試験片表面観察結果を図2に示した。

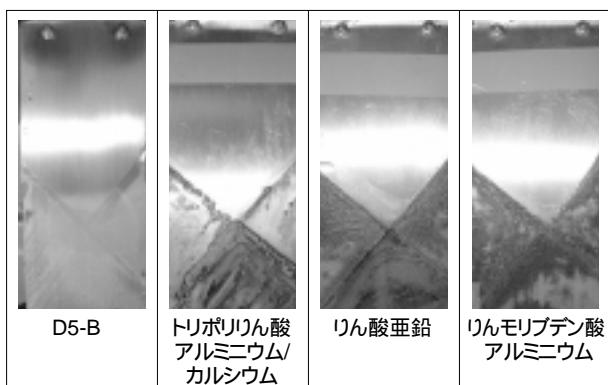


図2 スイングパネル試験15日後の外観

評価した防錆顔料はD5-B、トリポリリン酸アルミニウム/カルシウム、リン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウムである。D5-Bは、試験片表面に防錆顔料成分由来と思われる干渉皮膜が観られ、喫水部・没水部においてもさびの発生が抑制されており、良好な結果を示した。一方、トリポリリン酸アルミニウム/カルシウム、リン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウムについては、喫水部・没水部にさびの発生が見られた。

3.1.2 顔料水分散液中における試験鋼板の自然電位測定

D5-B、トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、リン酸亜鉛、亜酸化鉛の4種の防錆顔料の水分散液に浸漬した鋼板の自然電位測定結果を図3に示した。トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛 (pH6.8)、リン酸亜鉛 (pH7.5) は、浸漬直後から自然電位が卑側へ変化し、鋼板表面では腐食の進行が観察された。亜酸化鉛 (pH10.2) は、自然電位が初期値のまま一定であった。これは、水分散液が塩基性であるため、鋼板が不動態化しているためであると考えられる。また、D5-B (pH7.8) については、浸漬直後から自然電位が貴側へ変化した。これはpHによる不動態

化と同時に、目視観察の結果と合わせて、皮膜が形成されたことを示唆している。

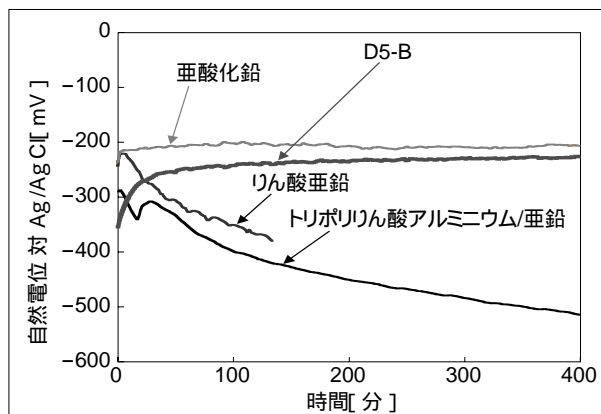


図3 浸漬試験鋼板の自然電位変化

次に、試験鋼板をD5-Bの1wt.%水分散液中に48時間浸漬した後、0.025MのClイオンを含む腐食環境溶液中へ移動し、自然電位を経時測定した結果を図4に示した。防錆顔料なしは、クリーニング処理のみの試験鋼板での測定結果である。防錆顔料なしの場合、腐食抑制因子が存在しないため、浸漬開始と同時に自然電位は卑側へ変化した。これは、アノード反応が進み鉄の溶解、腐食が進行したことを表している。試験鋼板をD5-Bの1wt.%水分散液中に48時間浸漬した後、腐食環境溶液中へ移動した場合は、300分まで自然電位が-200mVを維持した後、-600mVまで卑へ電位が変化した。これは、当初試験鋼板表面に防錆皮膜が形成されており、塩素を含む腐食溶液中でも300分保持されており、その後防錆皮膜が破壊され、腐食が進行したことを示している。

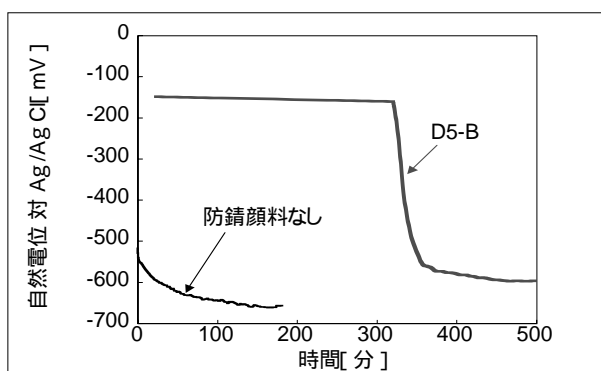


図4 腐食液中の試験鋼板の自然電位変化

3.1.3 分極曲線の測定

試験鋼板をD5-B水分散液へそれぞれ所定時間浸漬し、その後塩素を含む腐食溶液に移動し、分極曲線の測定を行った結果を図5に示した。防錆顔料を含まない系での腐食電位は、著しく卑を示したのに対し、D5-Bでは浸漬時間に応じて腐食電位は貴に変化し、腐食電流が抑制されている傾向が観察される。さらに、アノード曲線の傾きが時間の経過とともに小さくなる傾向が見られることから、アノード反応、つまり鉄の溶解を防錆顔料の皮膜形成により抑制していると考えられる。

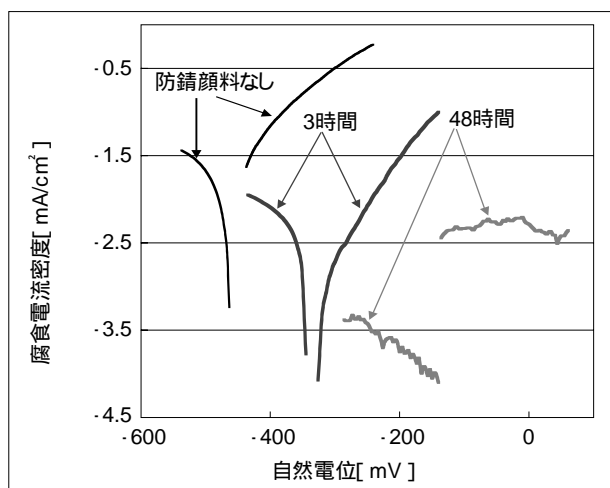


図5 D5-B 分極曲線の経時変化

また、各防錆顔料水分散液へ3時間浸漬し防錆皮膜形成させた後、腐食溶液(0.025MのClイオンを含む1wt.%防錆顔料水分散液)へ移動させた際の分極曲線を図6に示す。また、各防錆顔料水分散液における腐食電位と腐食電流密度を表1に示した。トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、リン酸亜鉛の腐食電位は、防錆顔料を含まず、0.025MのClイオンを含む水溶液にて測定したブランク測定より、卑な電位を示している。一方、亜酸化鉛、D5-Bはブランク測定より貴な電位を示した。腐食電流についても、D5-Bが最も低い結果となった。また、外観観察より、他の防錆顔料では基材にさびが発生しているが、D5-Bではさびが発生していないことを確認した。これは、基材が酸化されるより先防錆皮膜の形成が早いためであると考えられる。以上のことより、D5-Bが防錆効果の大きい防錆顔料であることが示唆された。

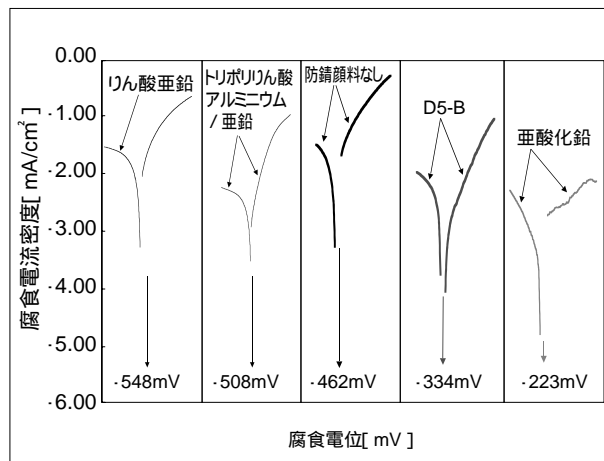


図6 各顔料3時間浸漬後の分極曲線

表1 腐食電位と腐食電流

	顔料分散溶液への浸漬時間(時間)	腐食電位(mV)	腐食電流(μA)
防錆顔料なし	0	-462	39.029
D5-B	3	-334	1.582
	48	-135	0.196
トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛	3	-508	4.946
リン酸亜鉛	3	-548	29.233
亜酸化鉛	3	-223	4.182

3.1.4 試料鋼板の表面SEM観察と蛍光X線組成分析

D5-B水分散液へ48時間浸漬した後、鋼板表面に形成した皮膜のFE-SEM観察結果を図7に示す。

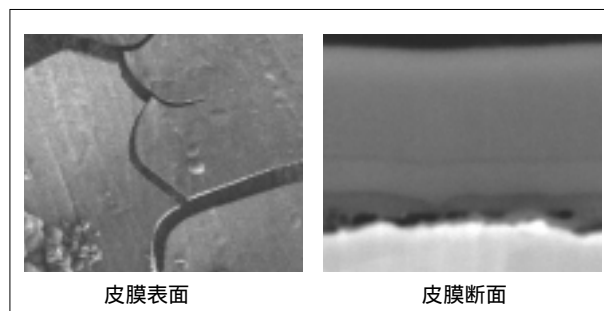


図7 D5-B 防錆皮膜のFE-SEM写真

図7より、鋼板表面に非常に緻密な500nm程度の皮膜が形成されていることがわかる。また、蛍光X線での

皮膜の組成分析結果より、D5-B由来の元素で構成されていることを確認した。これにより、D5-Bは、鋼板表面に効果的な防錆皮膜を形成することが明らかとなった。

3.2 塗料へ配合した場合の評価

3.2.1 塗装鋼板の防食性試験

塗装鋼板の塩水噴霧性試験400時間後の外観写真を図8に示す。市販防錆顔料：トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛配合系やトリポリリン酸アルミニウム/カルシウム配合系では、一般部に直径4mmの塗膜下ふくれが見られた。一方、D5-Bは、塗膜下ふくれが発生しにくく、良好な防食性を示した。D5-Bについて、この結果と分極測定結果より、他の防錆顔料より先アノード反応が抑制されているため、塗膜下ふくれの発生が抑制されたと考えられる。

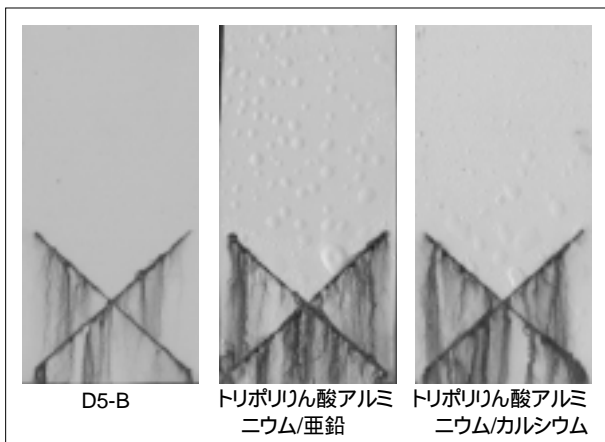


図8 塩水噴霧性試験400時間後

3.2.2 電気化学的方法による塗膜下腐食測定

塗装鋼板表面に専用セルを取り付け、3%食塩水を満たし、室温(23℃)で保持しながら、カレントインタラプタ法を用いて、経時的な電気化学的測定を行った結果を図9に示す。

トリポリリン酸アルミニウム/亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム/カルシウムは、試験開始336時間で分極抵抗、塗膜抵抗、自然電位とも大幅に低下し、トリポリリン酸アルミニウム/カルシウムについては1500時間でさびが発生す

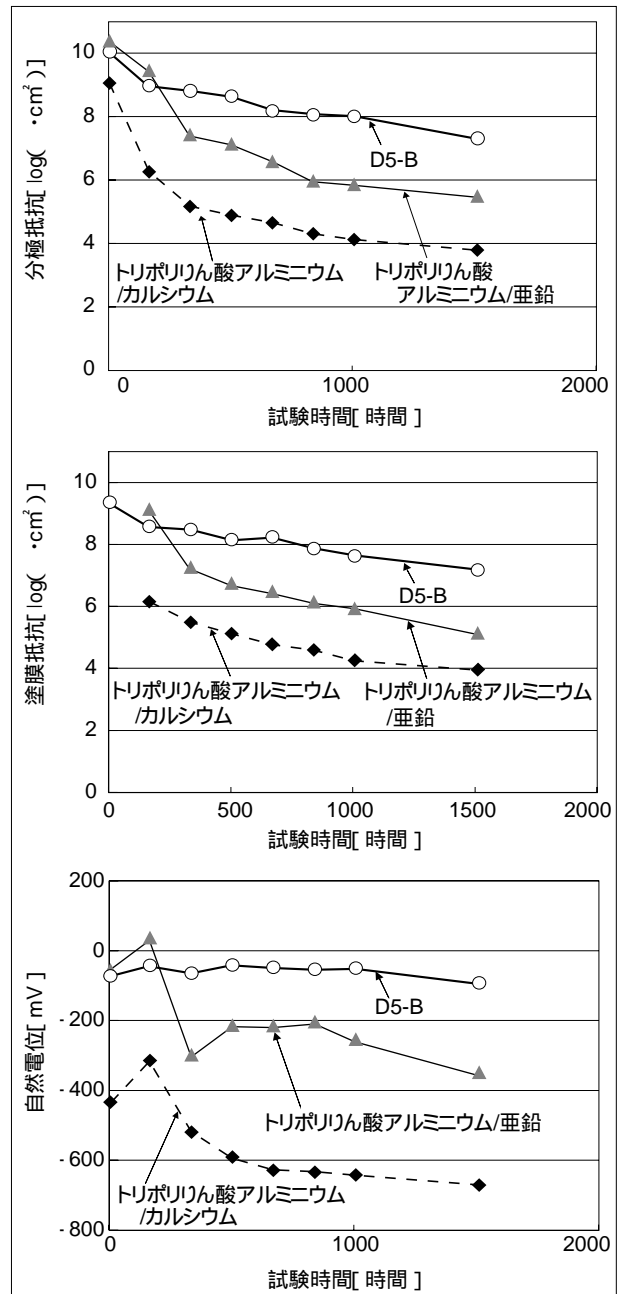


図9 塗膜下金属腐食診断装置(カレントインタラプタ法)での測定結果

るに至った。また、D5-Bを使用した塗料は、他の防錆顔料を使用した塗料と比べ、分極抵抗、塗膜抵抗、自然電位とも、経時での低下が最も少ない結果を得た。この結果より、D5-Bを使用した場合に、他の防錆顔料より長期間にわたって、高い防食性能を発揮することがわかった。

4. まとめ

新しく開発したオリジナル防錆顔料D5-Bは、水分散液における評価において、鋼板素材表面へ防食性の高い緻密な皮膜を形成していることが判明した。

オリジナル防錆顔料を用いた場合、電位が貴な方向へ推移することにより他の顔料より皮膜形成しやすい。

腐食環境下で皮膜が維持され、防食性の機能があると考えられる。

オリジナル防錆顔料を用いた場合、腐食電位は防錆顔料なしより貴な電位を示し、腐食電流も他の顔料より低い値を示すことより、今回比較したどの防錆顔料よりも、皮膜形成しやすく、防食性の高い顔料であると考えられる。

防錆塗料へ適用した場合でも高い防食性能を示しており、カレントインタラプタ法での電気化学的測定結果より、長期間にわたり防食性能を維持することが裏付けられた。

参考文献

- 1) 田邊弘往, 篠原稔雄; 色材協会誌, Vol 54,8 p469(1981)
 - 2) H. Tanabe, T. Taki, M. Nagai, O. Ogawa ;
Corrosion Science and Technology, 3, p240(2004)
-