エポキシ樹脂塗装系の耐塩水性に及ぼす ジンクリッチペイントの効果*

田 辺 弘 往**, 篠 原 稔 雄**, 佐 藤 靖**,
新 居 博***, 星 野 稔**, 伊 丹 慶 輔**

**大日本塗料株式会社技術本部

***大日本塗料株式会社重防食塗料部

Effect of Zinc Rich Paints on the Durability of Epoxy Top Coats in Sodium Chloride Solution*

Hiroyuki Tanabe**, Toshio Shinohara**, Yasushi Sato**, Hiroshi Nii***,
Minoru Hoshino** and Keisuke Itami**

**Research and Development Department, Dai Nippon Toryo Co., Ltd.

***Anti-Corrosion Department, Dai Nippon Toryo Co., Ltd.

Effect of inorganic zinc rich paints on the durability of epoxy top coat was investigated in 3 wt% sodium chloride solution. It was found that paint failure of epoxy top coat such as blisters was predicted by polarization resistance measurement, impedance measurement, electrode potential measurement of the coated mild steel. The coated mild steel which had no failure for 400 days hold high polarization resistance over the same period. The coated steel also kept a initial value of high impedance. The same sample showed only a slight shift of electrode potential toward the less noble direction. Epoxy top coat over zinc rich paints had no failure after 400 day service and the system was superior to the epoxy top coat which was directly applied to the blasted steel.

As a conclusion, the coating system that epoxy top coat was applied to zinc rich paint-coated steel showed the most excellent durability in 3 wt% sodium chloride solution, evaluating from electrochemical measurements and the result coincided with the observation of the test panels.

1. 緒 言

最近, 防食塗装への認識が深まる中で, その使用環境は一層厳しいものになっている。鉄に対して顕著な防食効果を有することから, ジンクリッチペイントは鋼構造物への防食を目的として積極的に使用されるに至っている。またこのジンクリッチペイントに上塗りを塗装することも普通のことになっている。

これまでジンクリッチペイントの防食性についての報告は多数ある。そして, これを電気化学的に取り扱う場合は, 電位測定によることが多い¹⁾。ジンクリッチペイントの防食電流密度を測定した報告もある²⁾。またジン

クリッチペイントに上塗り塗装をほどこした場合の報告も多くみられるが, 電気化学的にこの塗装系の劣化過程を考察したものはほとんどない。

筆者らは通常の高抵抗塗膜を塗装した鋼板の塗膜下腐食, およびジンクリッチペイント塗装鋼板の防食性について, 電気化学的方法による検討結果を報告した^{3), 4)}。

本報告ではエポキシ樹脂系塗料の耐塩水性について, ジンクリッチペイントを塗装しない場合と比較し, その防食性の評価法の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片の調製

被塗装試験片には軟鋼板 (JIS G 3141 50×150×1.6 mm) をサンドブラスト処理したものを使用した。この鋼板に, アルキルシリケート系無機ジンクリッチペイントをスプレー塗装し, 110 μm の膜厚を得た。このジン

* 塗膜下腐食の研究 (第4報) (Studies on Underfilm Corrosion (Part 4)) 第60回金属表面技術学術講演大会。

, * 〒230 横浜市鶴見区大東町 12-1 (12-1, Daito-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

クリッチ塗装鋼板、およびサンドブラスト鋼板に、種類の異なる3種のポリアミド硬化型エポキシ樹脂塗料を150 μm ないし 200 μm の膜厚でスプレー塗装した。これらの塗装系を対象にして、エポキシ樹脂塗膜下のジंकリッチペイントの防食性を検討した。表-1 にこれらの塗装系を示した。

Table 1. Coating system.

System	Zinc rich paints	Epoxy coatings
1	Ethylsilicate 110 μm	A 310 μm
2	—	A 300 μm
3	Ethylsilicate	B 250 μm
4	—	B 310 μm
5	Ethylsilicate	C 300 μm
6	—	C 300 μm

2.2 測定方法

試験液 (3 wt% 塩化ナトリウム水溶液) 中に塗装試験片を室温にて浸漬した。2.1 で調製した塗装鋼板の自然電極電位 (飽和甘汞電極照合)、交流インピーダンスの周波数依存性、前報⁹⁾ で報告した塗膜下の腐食速度と密接な関係にある分極抵抗を測定し、各種塗装系の防食性の評価を試みた。測定には、前報⁹⁾ と同一セルを使用し、その測定対象面積は 12.6 cm^2 とした。これと並行して、浸漬過程における塗膜欠陥の発生状況の肉眼観察と、同時に湿潤付着力測定を行って、塗膜下の状態を考察した。

3. 結果と考察

3.1 分極抵抗

塗膜下の腐食速度を予測する分極抵抗を測定する方法は、有機質塗膜塗装鋼板、ジंकリッチペイント塗装鋼板を対象にした筆者らの方法^{9), 8)} を、本実験で扱った塗装系に適用した。

図1にサンドブラスト処理鋼板に直接エポキシ樹脂塗料を塗装した場合 (塗装系 (2) および (6)) の、分極抵抗の経時変化を示した。図の曲線は共に2種類のポリアミド硬化型エポキシ樹脂塗膜の例であるが、これらの分極抵抗の経時変化に大きな差がある。塗装系 (6) では、その分極抵抗にほとんど経時変化がみられず、その値も $10^8 \Omega \text{cm}^2$ 以上を400日以上にわたり保持し、極めて良好な塗膜であった。一方別の種類のエポキシ樹脂塗膜の塗装系 (2) では分極抵抗の経時的減少は著しかった。その初期に $10^8 \Omega \text{cm}^2$ 以上示していたのが、150日間を経過すると著しい減少を示した。また150日以後400日に至るまで減少の速度は緩やかになったが、やはり減少

Fig. 1. The change of polarization with immersion time of epoxy coated steel without zinc rich paints. 3 wt% sodium chloride solution.

Fig. 2. The change of polarization resistance of epoxy coated steel with immersion time.

1 and 3: with zinc rich paints.
2 and 4: without zinc rich paints.
3 wt% sodium chloride solution.

を続け $10^4 \Omega \text{cm}^2$ まで低下した。以上のように、エポキシ塗膜の種類によって分極抵抗の経時変化に著しい差がある。本報告では多数の実験例のうち400日の期間以内に比較検討が容易であったエポキシ樹脂塗膜塗装系 (1), (2) および (3), (4) を選び、以後の検討に供した。

図2は、エポキシ樹脂塗膜の下塗りにジंकリッチペイント塗膜を塗装した場合と、エポキシ樹脂塗膜を直接サンドブラスト処理鋼板に塗装した場合の、塗膜下金属表面の分極抵抗の経時変化を測定した結果である。図中の塗装系 (1) と (2)、および塗装系 (3) と (4) はそれぞれ同種のエポキシ樹脂塗膜の場合である。また (1) および (3) はジंकリッチペイントをエポキシ樹脂塗膜の下塗りに塗装した場合である。サンドブラスト処理鋼板に直

接エポキシ樹脂塗膜を塗装した系 (2) では、初期の 50 日経過後では、その分極抵抗は $3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ とかなり大きい、その後 140 日に至るまで著しい低下を見せ、さらに 400 日に至るまで減少を続けた。これに対しジンクリッチペイントを下塗りとした塗装系 (1) では、浸漬の初期には $7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ の分極抵抗を示し、その後も浸漬日数 400 日に至るまでほとんど低下しなかった。

別の例を (3), (4) に示した。この場合にもサンドブラスト処理鋼板に直接エポキシ樹脂塗膜を施したものは分極抵抗の著しい経時的低下がみられた。ジンクリッチペイント下塗り塗装系では極めて僅かな分極抵抗の低下が認められたにすぎなかった。

また、浸漬の比較的初期からアルキルシリケート系ジンクリッチペイントを下塗りとするエポキシ樹脂塗膜塗装鋼板の塗装系 (1) (または (3)) の分極抵抗は、塗装系 (2) (または (4)) のそれに比較し、大きい値を得たが、ここで留意したいのは、現場での塗装実例ではジンクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜にフクレが発生した場合もあり、前報²⁾で報告したようにジンクリッチペイントの種類による分極抵抗値も幅広く、 $10^2 \Omega \text{ cm}^2$ から $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ の範囲に存在することから、分極抵抗値そのものから必ずしも塗膜の耐久性を現段階では予測することはできない。ただ言えることは、上塗りを含めた塗装系の分極抵抗の経時変化が大きいものは、フクレ欠陥が早期に発生する傾向にあることである。

さらに長期間の浸漬で、分極抵抗の低下は塗装系 (2) (または (4)) では著しかった。この理由は塗膜下鋼板の腐食の進行、およびそれに伴う腐食生成物質が塗膜の欠陥発生に関係があるものと推定される。本報告で示した例のほかに、異種のエポキシ樹脂塗料 13 種類について、並行して行った結果、数例にフクレの発生を確認した。フクレが発生した例で、その時の分極抵抗を測定すると $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ 以下であり、いずれもブラスト処理鋼板に直接エポキシ樹脂塗料を塗装した系であった。図 3 はこれらの外観観察写真である。写真 (b) は左側がジンクリッチペイント下塗りのエポキシ樹脂塗料塗装系 (5)、右側が直接サンドブラスト処理鋼板にエポキシ樹脂塗膜を塗

Fig. 3. Photos of 400 day immersed panels.

Fig. 4. The change of impedance with immersion time of epoxy coated steel with and without zinc rich paints.

装した系 (6) である。塩水浸漬 400 日後、双方ともフクレの発生はみられない。しかし塗装系 (6) の方が幾分交流抵抗値は大であった。写真 (a) はフクレの発生した場合の例である。右側が塗装系 (2) の場合で、フクレの発生がある。塗装系 (1) では全くフクレの発生がなかった。(a) の傾向は他にも数例みられた。

図 4 に塗装系 (5), (6) の交流抵抗の周波数依存性を示した。写真 (b) にみられる、浸漬 400 日後に外観観察によるフクレの発生が認められなかったものである。交流抵抗測定では、抵抗値の低下と共に低周波数域での勾配の減少は塗膜劣化の傾向を示すものである。浸漬 1 日では、塗装系 (6) の方が僅かながら高抵抗値を示した。浸漬 9 日では、ほぼ同等かやや逆転の傾向がみられ、浸漬 47 日後には逆転傾向が顕著になり、塗装系 (5) がより大きい交流抵抗値を示した。浸漬 400 日後ではさらにその傾向が顕著になった。サンドブラスト処理鋼板に塗装した系ではその周波数依存性が小さく、また外観でフクレが認められなくても、交流抵抗値に大きな差を生じた。写真 (a) に相当する塗装系の交流抵抗値の経時変化を図 5 に示す。(b) の場合と同様に、ジンクリッチペイント下塗りの塗装系 (1) の場合、浸漬 1 日ではかなり高い抵抗値を示し、サンドブラスト処理鋼板の場合とほぼ同等だが、その後の挙動が異なり、浸漬 9 日から 250 日に至るまではほぼ同程度の交流抵抗値を与え、400 日に至ってその減少をみせた。サンドブラスト鋼板への直接塗装系に比較して、減少の程度は僅かなものであった。塗装系 (2) では浸漬 50 日までは、塗装系 (1) の分極抵抗値と大差ないが、浸漬 180 日になって著しい抵抗値の低下がみられ、その傾きも減少した。交流抵抗値の低下は浸漬 250 日、400 日と経過するにつれて著しかった。そして浸漬 400 日の時点ではその抵抗値は $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ を

Fig. 5. The change of impedance with immersion time of epoxy coated steel with and without zinc rich paints.

Fig. 6. The potential change with immersion time of epoxy coated steel without zinc rich paint. 3 wt% sodium chloride solution.

下まわり外観もフクレの発生がかなり認められた。交流抵抗の経時変化は、下地の種類により差が生じることはすでに示したが、これと並行して電位の経時変化を測定した。塗装鋼板の電位はしばしば、塗膜の健全度を定性的に把握するのに有効である。一般に貴の電位を与える塗装鋼板は健全塗膜を有するものと推定される。またエポキシ樹脂塗膜の下にジンクリッチペイントを塗装した系では、その与える電位の意味は少し複雑である。ジンクリッチペイントが正常に機能しておれば、それ自体の電位になる。すなわち上塗りのない、ジンクリッチペイント単独系ではその電位は $-1000 \text{ mV vs. S.C.E.}$ 程度の電位を有する。したがって本報告にあるようなエポキシ樹脂塗料上塗り塗装系では、単に下地あるいは下塗りの電位が直接影響するものと考えられるが、実験結果は

異なっていた。図6はサンドブラスト処理鋼板に3種のエポキシ樹脂塗料を塗装した場合の、これらの3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中での電位経時変化である。塗装系(6)では多少の電位低下はみられるものの、浸漬400日後も著しい低下はみられなかった。この塗装系の分極抵抗はすでに検討したように、浸漬の過程ではほとんど変化がなく、また交流抵抗の経時変化もほとんど認められなかった。下地の種類にかかわらずこのような特性を有するものが、実用塗膜として望ましいものと考えられる。本報告では下地の影響をより明確に把握する目的で、エポキシ樹脂塗料 A, B を実験に供した。図6の塗装系(2)の例では、浸漬50日で $-400 \text{ mV vs. S.C.E.}$ であったが、100日を越すと $-650 \text{ mV vs. S.C.E.}$ に近づき、素地の鉄の電位とほぼ等しくなった。

図7に、図6の塗装系(2), (4)と同種のエポキシ樹脂塗料を上塗りとしたジンクリッチペイント塗装系(1), (3)の場合を示した。塗装系(1)の電位挙動は、塗装系(2)のそれとは全く異なるもので、浸漬初期の電位を400日経過後も依然保持し続けた。初期50日に $-250 \text{ mV vs. S.C.E.}$ であったものが浸漬300日まで貴方向へ100 mV程度移行し、再び卑方向へ移動した。この現象の理由は明確に説明できないが、エポキシ樹脂塗膜の硬化、吸水過程と関係があることも考えられる。塗装系(4)では、浸漬初期の電位は $-150 \text{ mV vs. S.C.E.}$ であったものが、経時的にほぼ直線的に卑の方向へ移行し、400日を経過して $-550 \text{ mV vs. S.C.E.}$ 程度にまでなった。

一方ジンクリッチペイント下塗り塗装系(3)では、その電位は $-200 \text{ mV vs. S.C.E.}$ と貴な電位を維持し、浸漬250日では次第に卑に移行する傾向が現われたが、塗装系(4)に比して未だ著しく貴な電位を与えた。

Fig. 7. The potential change with immersion time of epoxy coated steel with and without zinc rich paints (ethylsilicate).

かくして、サンドブラスト処理鋼板に塗装したエポキシ樹脂塗膜塗装鋼板の電位は、著しく卑方向へ移行し、最終的には無塗装鋼板の電位に近づいた。これに対し、ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜塗装鋼板の電位は最終的には若干の低下は認められたものの大きな変化はなかった。後者はジंकクリッチペイント下塗り鋼板であることから本来電位は、前者に比較して卑であるはずである。しかしながら結果は全く逆になった。これはジंकクリッチペイント下塗り塗膜を有する系では、上塗り塗膜との層間での腐食が少ないか、腐食生成物の塗膜欠陥発生への影響が僅かであるために、上塗り塗膜の劣化が少なく、高抵抗が維持され電位が貴にあると考えられる。

これまでに検討した、分極抵抗の経時変化、交流抵抗の経時変化、それに電位の経時変化のいずれをみても、ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜塗装系(1), (3), (5) の変化はいずれもきわめて少ないものであった。このことは、ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜が依然として健全であったと推定される。

食塩水浸漬の塗装鋼板の防食性、塗膜の劣化過程の検討を試みる場合、無塗装鋼板の同一環境中での腐食の状態と大きく異なり、腐食速度が極めて小さいために、塗膜下の金属の腐食はややもすると見過される傾向にある。しかしながら、この腐食速度が僅かといえども、塗膜下金属界面の腐食は確実に進行することは事実であり、そこに生成する腐食生成物が塗膜劣化の要因になり得ることは容易に推定できる。

この点を検討する目的で、浸漬過程における湿潤塗膜の付着強度を測定した。浸漬 70 日で、浸漬液より引き上げてから 20 分後に、引っ張り試験に供した。浸漬開始前の測定値と比較すると、いずれの場合も付着力は低下した。特にサンドブラスト処理鋼板に直接エポキシ樹脂塗装した系の場合に、著しい付着力低下が認められた。付着破壊部位を詳しく観察すると、浸漬前にはエポキシ樹脂塗膜内の凝集破壊(図 8(c) 右)であったものが、浸漬 70 日後には素地面ではなく離れが認められた(図 8(c) 左)。これに対しジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜では、浸漬 70 日で確実に付着低下は認められたものの、その破壊部位は浸漬前と同様にエポキシ樹脂塗膜内、またはジंकクリッチペイント塗膜内での凝集破壊であり、鋼板素地面、ジंकクリッチペイントとエポキシ樹脂塗膜との界面ではなく離れは認められなかった(図 8(d))。

この付着はく離鋼板面は局部的に pH が 13 程度であった。この結果は、鋼板界面に生成するアルカリによる付着性不良が原因とも推定される。これを示唆する実験

Fig. 8. Photos of peel-off test after 70 day immersion service.

結果として、サンドブラスト処理鋼板に全く同時に塗装した試験片を 2 枚用意し、その一方は暴食食塩水に浸漬し、他方は脱気浸漬して、塗膜欠陥の発生過程を観察したところ、前者は浸漬 70 日でフクレが発生し、後者は 150 日を過ぎてフクレの発生が認められた。溶存酸素の還元反応によるアルカリ生成が塗膜下でおこるため、付着不良が加速されるものと考えられる。これは塗膜下腐食が塗膜の付着劣化に影響する顕著な例である。

4. 結 論

ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜系の耐塩水性に及ぼすジंकクリッチペイントの効果をその評価方法と共に検討した。塗装鋼板の分極抵抗の経時変化、自然電極電位の経時変化、交流抵抗の経時変化のそれぞれの測定から、塗膜欠陥の発生を予測する際に有用かつ容易な評価方法となりうる事が判明した。

これらの結果をまとめると、

i) 塗膜欠陥が生じにくい塗装系では、高い分極抵抗が長期間持続した。これはエポキシ樹脂塗膜下の亜鉛の腐食電流が長期間抑制され続けたことを意味する。またこれにより、上塗りであるエポキシ樹脂塗膜が長期間健全に維持された。

ii) 交流抵抗の経時変化の測定から、ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜系では、その交流抵抗の低下は僅かであった。

iii) 塗装鋼板電位の経時変化において、ジंकクリッチペイント下塗りエポキシ樹脂塗膜系では、自然電極電位の卑方向への移行が極めて少なかった。また本来のジंकクリッチペイント塗装鋼板、および素地鋼板の自然電極

電位挙動を考慮すると、前者にエポキシ樹脂塗装した場合の方が卑の電位を与えることが考えられるが、本報の結果は逆であった。これは、この塗装系の浸漬過程でのエポキシ樹脂塗膜の劣化が少なく、塗膜が有効に機能しているためと考えられる。

電気化学的な評価では、ジnkリッチペイントをその下塗りとするれば、エポキシ樹脂塗装系の塗膜の耐久性がより優れることが結果として得られた。

(Received January 17, 1981)

文 献

- 1) たとえば Ross T. K. and Lingard J.: *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **40**, 186 (1963).
- 2) H. H. Chua, B. V. Johnson and T. K. Ross: *Corrosion Science*, **18**, 505 (1978).
- 3) 秋庭徹郎, 松本康彦, 佐藤昭夫: 防食技術, **17**, No. 2, 10 (1968).
- 4) Daniel H. Gelfer and Paul Van Dorsten: *Corrosion*, **80**, Paper Number 113 (1980).
- 5) 佐藤 靖, 星野 稔, 田辺弘往: 防食技術, **28**, 524, (1979).
- 6) 田辺弘往, 篠原稔雄, 佐藤 靖, 新居 博, 星野稔, 伊丹慶輔: 防食技術, **29**, 290 (1980).