酸性環境におけるさび止顔料の挙動

UDC

667.622:620.197

:620.193.2

Studies on the behaviours of anti-corrosive pigments in acidic environments

佐藤 靖* 神岡正男* 尾崎 晶子*
SATO Yasusi KAMIOKA Masao OZAKI Akiko

1. 要 旨

さび止顔料の酸性環境における防食作用を検討する目的で、硫酸酸性の顔料抽出液中の軟鋼片の腐食速度測定とこれらの顔料を塩化ビニル樹脂系ワニスに加えて調整した塗料で塗装した軟鋼試片の硫酸酸性液中における自然電極電位の測定の実験を行なった。

これらの実験の結果、ジंकクロメート系の可溶性顔料は pH3 よりアルカリ性の領域でアノード形インヒビターとして作用することが認められた。塩基性顔料は酸性物質と反応して被塗面の酸性化を防ぐ意味において防食作用を有するが、インヒビターとしては作用しないものと考えられる。

2. 緒 言

さび止塗料には一般にさび止顔料が配合されている。これらの顔料は塗膜を通して少量づつ腐食性物質が侵入しても、被塗金属面を腐食しにくい状態に保つ作用を有すると考えられている。

この種の顔料の中性環境での挙動については古くから多くの研究があるが、酸性での挙動は従来ほとんど検討されていない。実用の見地よりみれば、防食の問題のもっとも多いのは酸性環境であるから、この条件下でのさび止顔料の防食作用について検討しておくことが必要と考えられる。

さび止顔料として一般に使用されるものはつぎの3種類に大別される。すなわち、(1)金属粉顔料(亜鉛末など)、(2)可溶性顔料(クロム酸塩など)、(3)塩基性顔料(亜鉛華、鉛丹など)である。これらの顔料の防食作用機構はビヒクルとの化学反応を一応除外して考えれば、(1)は卑金属の接触によって、被塗面をカソード化し、(2)はクロム酸イオンなどの腐食抑制作用を有するイオンの溶出により、(3)は被塗面の環境をアルカリ性

に保ち、酸化皮膜の補修作用を営むものといわれている。

酸性環境においては、(1)は単に顔料の消耗がすみやかになるのみで、作用の本質には影響がないと思われる。(2)においてはイオンの腐食抑制作用に対する pH の影響が問題になる。(3)においては単に被塗面のアルカリ性化のみが防食作用の本質であれば、酸性環境ではさび止顔料としての意義が失われるが、顔料あるいはその溶出物の被塗金属面への吸着などの機構が存在すれば、pH との関連性をもつと考えられる。そこで筆者らは(2)、(3)の顔料について酸性環境における挙動を検討した。

試料としてはジंकクロメート、ジंकテトラオキソクロメート、鉛丹、リサーチ、亜酸化鉛、シアナミド鉛の6種を選び、顔料自体の防食作用およびこれらの顔料が塗膜中に存在するときの防食作用について検討した。

3. 実験方法

3-1 顔料抽出液の防食作用

前述の各種顔料を蒸留水 500 cc 当り約 20 g 加え、密栓して 10 日間時々振り動かしつつ放置し、定性ろ紙でろ過して抽出液とした。各顔料の組成、抽出液の pH、蒸発残分、および比電導度は表 1 の通りである。

これらの抽出液に化学用純硫酸を加え、数段階の pH の酸性液をつくり、その中に軟鋼片を浸して腐食減量を測定した。軟鋼片は JIS 高級仕上鋼板 (50×25×1 mm) を酸洗し、180 番研摩布で磨き、トリクレンで洗浄してデシケーター中に数日間保存したものである。浸液試験には 100 cc トールピーカーを用い、試片の上端をプラスチックのはさみではさんで垂直に保持し、器壁に接触しないようにして試片全体を浸した。試片全体を浸した理由はアノード形インヒビターの存在下では部分的に浸された試片の水線部には著しい腐食を生じ、水線部と浸液部との面積比が変わると見かけの腐食速度が異なって観測されることが知られているためである¹⁾。浸

昭 36. 5. 11 受理

* 鉄道技術研究所 化学研究室

表 1 供試顔料の種類と抽出液の pH 蒸発残分および比電導度

顔 料 名	主 成 分	抽出液 pH	抽出液の蒸発 残分 (80°C 蒸 発残分) g/l	抽出液の比 電導度 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
ジクロクロメート	$4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_3=44\%$	6.42	1.75	1.43×10^{-3}
ジクロクロメート	$\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{CrO}_3=18.6\%$	7.10	0.19	2.80×10^{-4}
特 号 鉛 丹	Pb_3O_4 97.77 %	9.18	0.06	4.26×10^{-5}
1 号 リ サ ー ジ	PbO 96.7 %	9.45	0.10	8.0×10^{-6}
亜 酸 化 鉛	Pb_2O —	9.48	0.03	—
シアナミド鉛	PbCN_2 99 % 以上	10.22	0.19	8.80×10^{-5}

液系は室温で空气中に開放静置し、6～7日後試験片を引上げて水洗し、1% 酒石酸で処理して腐食生成物を除去し、アセトンで乾燥後秤量して腐食減量を求めた。各実験とも2枚の試片を同時に浸し、平均値をとった。浸液期間中 pH の調整は行なわなかった。

別にリサージについては、酸を加えない抽出液に酸素または空気を 12 cc/min の速度で吹込みながら浸して溶存酸素の影響を調べた。

3-2 塩基性顔料ペーストの防食作用

顔料粉末の存在の影響を検討するためにリサージおよび鉛丹 (JIS 3 号) に蒸留水を加え、顔料容積比 60 % のペーストを調製し、この中における軟鋼片の腐食減量を測定した。

リサージについてはまた前節に述べた割合で顔料を混合放置したものをろ過せずに上澄みを取って、その中に軟鋼片を浸して、腐食減量を測定した。

鉛丹については前記の顔料ペーストに硫酸を加えたものについても腐食減量を測定した。鉛丹ペーストに硫酸を加えて酸性化すると、徐々に反応して中性化が起る。酸を加えてから1週間放置し、pH が 6.7～6.9 に安定して後その中に軟鋼片を浸した。

比較のため、防食作用のない硫酸バリウムと蒸留水のペーストについて同様の実験を行なった。

3-3 塗膜中の顔料の防食作用

顔料との化学反応を避けるため、塩化ビニル系樹脂ワニスにビヒクルとし、これに供試顔料を混合して塗料を調製した。顔料としては鉛丹、リサージ、ジクロクロメート、ジクロクロメートを用い、混合比は乾燥塗膜中の顔料体積濃度 22 % である。塩化ビニル系樹脂は U.C.C 社製 VAGH である。

これらの塗料を前述と同質同処理の軟鋼片 (50×50×1 mm) に1回塗し、周辺をアスファルトおよびギルソナイトの混合物で封じて試験片を調製した。

これらの試片各2枚づつを pH 2, 3, 4, 5, 6 の硫酸水溶液中に浸し、自然電極電位、交流抵抗および電気容

量の経時変化を測定することにより顔料の防食作用と塗膜の劣化状況を検討した。ただし、pH 6 の溶液は硫酸のみでは著しく溶液抵抗が大きくなるので、0.1 N 硫酸ソーダ水溶液に硫酸を加えたものを使用した。浸液中の pH 変動は小さく、1日置きに調節する程度ではば一定に保つことができた。

自然電極電位は真空管電位計により、交流抵抗および電気容量は AC. 1000 c/s で既報²⁾のインピーダンスブリッジにより並列模形として測定した。

4. 実験結果および考察

4-1 顔料抽出液およびペーストの防食作用

顔料抽出液の pH と腐食減量との関係は図1の通りで

図1 顔料抽出液中の軟鋼片の腐食減量

- ジクロクロメート △ ジクロクロメート
- × 1号リサージ ▲ 特号鉛丹
- シアナミド鉛 ○ 蒸留水
- 蒸留水 ▽ 亜酸化鉛

ある。図中ジंकクロメートの各点に付した縦線は2枚の試片間のばらつきを、横線は浸液中の pH 変動を示す。斜線部は蒸留水について最初設定された pH と浸液終了時の中性化した pH との差を表わしている。pH の調節を行なわなかったため、腐食の進行に伴い、ジंकクロメート以外の各抽出液はいずれも蒸留水の場合と同程度の中性化を示した。しかし、腐食が抑制されれば、pH の変化は起らないはずであるから、中性化が起っても、最初同一の pH に設定された抽出液相互のその pH における腐食作用の比較は可能である。腐食減量測定値の2枚の試片の間のばらつきは 10 % 以内であった。

この結果によれば、ジंकクロメート以外の顔料抽出液はこの実験の pH 全域にわたり、蒸留水と比べて差が認められない。ジंकクロメートは pH 2 よりもアルカリ側で腐食抑制作用が認められ、pH 2 よりも酸性側では腐食抑制効果はないが、促進作用も認められない。pH 4 および 6 付近には腐食減量の極小な点が存在する。ただし、pH 6 付近のものは実験的にやや不確実である。このような点の生ずる理由は明らかでない。溶液中の CrO_4^{2-} イオンは pH の低下に伴い、 HCrO_4^- および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ に変化して平衡を保つ⁸⁾。Hackermann⁴⁾によれば、これら各イオンの軟鋼面に対する吸着については、pH 8 で CrO_4^{2-} のみの単分子層が形成され、pH の低下とともにこれが液中に生ずる HCrO_4^- の多分子層または $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の単分子層（後者の方が可能性が多いと考えられる）に置き換わり、pH 4 で置換が完了するという。pH 4 の腐食量の極小点はこのような吸着層すなわち軟鋼面に作用するイオン種の均一化と関係をもつのではないと思われる。Evans らによって、クロム酸イオンの腐食抑制限界濃度付近においてクロム酸イオンの濃度増加に伴い腐食減量が一旦増大してから減少する現象も認められているが¹⁾、本実験の場合、pH の変化によりこのような濃度変化が起って、図 1 のような腐食減量曲線が得られたとは考えにくい。

ジंकテトラオキシクロメートの抽出液が防食効果を示さなかったのは、顔料の可溶性成分が少なく、 CrO_4^{2-} の量が抑制限界濃度に達しなかったためと考えられる。表 1 の抽出液の蒸発残分がすべて ZnCrO_4 であるとすれば、イオン濃度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ となり、ほぼ限界濃度が保たれることになる。しかし、抽出液の電導度から電導イオンが Zn^{++} および CrO_4^{2-} のみとして計算すると、濃度は $1.54 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ となり、液中により易動度が大いかまたは分子量の小さい電導イオンの存在することが示される。したがって、 CrO_4^{2-} の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ よりも低いと考えられる。

塩基性顔料の抽出液は pH にかかわらず、全く防食効果を示さなかった。Pryor⁵⁾によれば、リサージの場合顔料抽出液は著しい防食効果があり、鉛丹も多少の効果を有するという。筆者らの実験結果はこれと一致しないので、なお 2, 3 の検討を加えた。

アルカリ性における鉄面の酸化皮膜補修作用は次式によるといわれる⁽⁶⁾。

これによれば、反応には水酸イオンおよび酸素の高濃度が有利である。そこで、溶存酸素の影響を調べるために、リサージの抽出液の中に空気または酸素を吹込みながら、軟鋼片を浸した結果、図 2 に示すように、腐食は減少しない。

図 2
顔料ペースト、抽出液の上澄みおよび抽出液中の軟鋼片の腐食減量

○ 1 号リサージ

1. ペースト
2. 上澄み
3. 抽出液
4. " 空気吹込
5. " 酸素吹込

● 3 号鉛丹

1. ペースト
2. 酸性ペースト (初期 pH 4.2)
3. " (初期 pH 0.63)

× 硫酸バリウムペースト

リサージと蒸留水の混合物の口液は口過程度によって pH が異なることが見出された。その状況は表 2 の通りである。

表 2 リサージ抽出液の口過程度と pH の関係

口過程度	定量口紙 (No. 5c) 口過	定性口紙 口過	上澄み	ペースト
pH	8.0	9.4	9.8	10.7

表 1 のリサージ抽出液中の溶出イオンを $\text{Pb}^{++} + 2\text{OH}^-$ として比電導度より計算した濃度は蒸発残分からの計算値の約 1/30 で、液中には相当量の懸濁粒子が存在することが明らかである。口液の pH が口過程度によって変

化するの、水酸イオンがこのような懸濁粒子*に吸着された形で存在するためと思われる。したがって、水酸イオン濃度の点では、 pH 過の程度が低く、懸濁粒子が多いものほど防食効果が大きいと考えられるので、ペースト中および抽出液の上澄みの中に軟鋼片を浸して腐食減量を測定した。その結果は図2の通りで、抽出液に比べて、ペースト中の腐食減量は著しく少ない。ただし、ペーストの場合はアルカリ性の変化以外に、腐食生成物、酸素などの拡散阻害による腐食速度減少の効果も当然考慮しなくてはならないが、不活性な硫酸バリウムの中性ペースト中の腐食減量(図2)はリサージの場合よりも大であって、 pH 増大による防食効果は明らかである。

3号鉛丹ペーストの場合も、腐食減量はリサージと同程度であるが、これに硫酸を加えて放置し、 pH 6程度で安定した(図3)ものは腐食減量ははなはだ多い。この場合、最初ペーストに加えられた硫酸量は腐食量に影

図3 硫酸酸性にした鉛丹ペーストの pH の時間的変化

響を与えない。したがって、防食作用の主役はペーストのアルカリ性にあると考えられる。

これらの点から見て、塩基性顔料は環境をアルカリ性に保持するに十分な量が存在する場合にのみ有効であ

* リサージは蒸留水と接触すると非結晶性白色沈殿を生ずる。これはおそらく $\text{Pb}(\text{OH})_2$ と思われるが、この沈殿を水から分離したもののX線解析では PbO のみが明りょうである。 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ が認められないのは、空气中で分解して PbO となるのと無定形になりやすいためと考えられる。

で、酸性環境では塗膜を通して侵入する酸性物質と反応して**、これを中和する意味においてのみ有効であり、侵入量が多く、軟鋼面が酸性化された後には効果を失うと考えられる。

各抽出液中の試片の腐食状態はほとんどが全面腐食で局部腐食は少なかった。ただし、リサージ抽出液に酸素を吹込んだ場合は著しい孔食を生じた。(空気吸込の場合は全面腐食) またジंकクロメートのみはプラスチックのはさみの当る部分にやや局部腐食を生じやすい傾向が認められた。これはアノード型インヒビターの存在で起る細隙腐食(crevice corrosion)と考えられるが、このために実験結果が著しい影響を受けるほどではなかった。ただし、塩酸酸性にした液ではこの部分に著しい局部腐食を生じた。 pH 1~2にした液中では試片の縁辺部にはげしい腐食を生じた。

4-2 塗膜中の顔料の効果

塗装試片の浸液中での交流抵抗および電気容量の測定結果は図4~13の通りである。2枚の同一試片の定性的挙動はよく一致したので、図には抵抗測定値の高いもの

図4~8 浸漬塗装鋼片の交流抵抗の時間的変化
図中の数字は浸漬液の pH

を記載した。実験期間中、抵抗はほとんど変化しないか、または一方的に減少し、電気容量はほとんど変化しなかった。試片は1回塗であるから、浸液当初よりピンホールが存在を考慮しなくてはならないが、この結果よりみると、腐食生成物によるピンホールの閉塞、腐食反応に

** 鉛丹との反応はかなり遅く、3号鉛丹ペーストに硫酸を加えたものの pH の経時変化は図3の通りである。反応生成物としては PbSO_4 および PbO_2 が報告されているが⁽¹⁾、本実験では PbSO_4 のみがX線的に確認された。

図 9~13 浸漬塗装鋼片の電気容量の時間変化
図中の数字は浸漬液 pH

図 14~18 浸漬試片の自然電極電位の時間的変化
図中の数字は浸漬液の pH

基づく露出金属面の増加塗膜の変形などはほとんど起っていないと思われる。

一般に塗装鋼片の自然電極電位は初期の不安定な状態を経て、ピンホールの閉塞⁷⁾あるいは顔料の抑錆作用⁸⁾が起る場合には貴の方向に変化し、さらに時間が経過して、被塗面の腐食が始まると急激に卑の腐食電位に低下するという。本実験においては、塗膜は実験期間中ほぼ最初の形態を保ち、自然電極電位の値はピンホール底部に露出した金属面の表面状態に対応するものと考えて差

支えないから、その経時変化より顔料の腐食抑制作用を追究することができる。

電位の測定結果は図 14~18 のようである。顔料を含みぬビニクルのみの場合には予期した通り電位上昇は起らなかった。ただし、pH 6 の場合のみは電位が上昇しているが、同時に抵抗が増加しているのでこの場合はピンホールの閉塞が起ったものと思われる。もっとも腐食抑制効果の明りょうなのはジンクロメートであって、pH 3 よりアルカリ側では明らかに電位上昇が認められ、pH 4 の場合がもっとも持続的であった。これらの結果はさきに述べた抽出液の防食効果とよく一致している。pH 6 の場合は硫酸ナトリウムの存在のため、クロム酸イオンの腐食抑制作用が阻害され、電位上昇がきわめて短時間で消失したものと考えられる。ジンクトetraオキシクロメート、鉛丹、リサージの場合も pH 4 よりアルカリ側では電位上昇が認められ、かなり持続性でもあった。この結果は、塗膜を通して侵入する酸性物質の量がきわめて少なく、本実験に使用した塗膜の透過性の場合には pH 4 までの領域においては顔料によって中和され、軟鋼面が相当期間アルカリ性に保持されたものと解釈される。鉛丹とリサージの場合、pH 6 の硫酸ナトリウム存在下においても、電位上昇が認められるのは、これらの顔料の作用がジンクロメートと異なることを示している。

5. 結 論

以上の実験結果よりつぎのことが結論される。

酸性環境においては、塩基性顔料は侵入する酸性物質と反応してこれを中和し、軟鋼面をアルカリ性に保つ効果があり、その効果は塗膜の透過性の小さい場合にはかなりの持続性を有し、腐食反応とそれに起因する塗膜の劣化開始の時期を遅らせる。しかし、酸性物質の侵入が多く、軟鋼面が酸性となれば、全く効果を失う。なお、

本研究においてはビヒクルとの化学反応の問題を除外したが、この種の顔料は油性ビヒクルと反応して金属石ケンを生成し、その結果塗膜の透過性を減ずる効果のあることも見出されている⁹⁾。また、顔料と脂肪酸との反応生成物の抽出液が腐食抑制作用を有することも報告されている¹²⁾。

ジンクロメートは抽出液、塗膜中とも pH3 よりアルカリ側の領域で腐食抑制剤として作用した。したがって、軟鋼面が酸性になっても、この範囲では防食効果が期待される。ただし、他の塩類の存在はこの効果を減少させる。ジンクテトラオキシクロメートは抽出液では全く効果がないが、塗膜に加えた場合には pH4 および 5 の液中で電位上昇が認められた。これはこの顔料の可溶分が少ないため¹⁰⁾、本実験の抽出液では蒸留水に対する顔料の比率が小さく、防食に十分な量のクロム酸イオンが存在しなかったのに対し、塗膜においては侵入水分に対する顔料の割合が大きく、クロム酸イオンの濃度が高くなったためと考えられる。硫酸ナトリウムの存在によって、電位上昇が阻害されることはジンクロメートの場合と同様である。

本研究において試料の X 線解析には当研究所青山芳夫

氏をわづらわせた。ここに厚く謝意を表する。

文 献

- 1) A. M. Pears, U. R. Evans: *J. Chem. Soc.* (1953) 1093.
- 2) 佐藤 靖: 電気化学 26, 646 (1958)
- 3) J. D. Neves, W. Rieman: *J. Amer. chem. Soc.* 56, 2238 (1934)
- 4) R. A. Powers, N. Haekermann: *J. Electrochem. Soc.* 100, 314 (1953)
- 5) M. J. Pryor: *ibid.* 101, 141 (1954)
- 6) J. E. O. Mayne, J. W. Menter: *J. Chem. Soc.* (1954) 99
- 7) F. Womwell, D. M. Brasher: *J. Iron Steel Inst.* 162, 129 (1949)
- 8) R. M. Burns, H. E. Haring: *Trans. Electrochem. Soc.* 69 169 (1936)
H. E. Haring, R. B. Gibney: *ibid.* 76, 287 (1939)
- 9) 佐藤 靖: 電気化学 28, 538 (1960)
- 10) W. W. Kittelberger: *Ind. Eng. Chem.* 34, 363 (1942)
- 11) J. W. Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* VII p. 678
- 12) J. E. O. Mayne, D. van Rooyen: *J. Appl. Chem.* 4, 384 (1954)

(391 ページからつづく)

図 8 熱硬化塗膜の転移温度

ート量との関係を示し、転移温度はイソシアナート量の

多いほど高い。なお熱硬化塗膜において最大架橋点がイソシアナート量 55 wt % であるのに、残留応力がイソシアナート量の増加によりますのは、塗膜の分子構造の影響を受けるガラス転移温度が高くなるため、発生する熱ヒズミが大きくなることによると考えられる。

付記 本研究においてご鞭達を賜った東京工業大学井上幸彦教授に深謝いたします。

文献および注

- 1) 田沢, 佐藤: 色材 34, 62 (1961)
- 2) 佐藤, 井上: 色材 32, 394 (1959)
- 3) 使用した試料の NCO 価と OH 価は
デスモデュール L NCO 価 4.25 meq/gr
デスモフェン #800 OH 価 290
であるから、計算当量比は
デスモフェン #800/デスモデュール L=45/55
となり、計算値と実験値が一致している。