無公害防食顔料の塗料への応用

星 野 稔*・辻 敏 幹*

1. ま え が き

近年の有害物質による環境汚染問題を背景として、低毒性ないし無毒性の防食顔料の研究が各方面で活発に行われている。顔料に関連する公害法には大気汚染防止法、水質汚濁防止法、廃棄物処理法などがあり、既存の代表的な防食顔料である鉛、クロム系顔料はすべて規制の対象となる¹⁾。特にクロム禍問題以来、6価クロムの取扱いについては製造者、使用者を問わず非常に敏感であり、低毒性顔料への移行が真剣に検討されている。

古くから使われて来た鉛丹の油との組み合わせによる、あの独特の防食機構や水系塗料、焼付塗料では欠かせないクロメートの防食効果に匹敵する新しい防食顔料がそうたやすく見いだされるとは思えない。とはいえ、最近多くの無公害防食顔料が開発され、各種の塗料形態の中で活用されて来ている。

これらの比較的新しい顔料にはそれぞれ特有の防食機構があり、当然、従来の防食顔料とは異なる最適処方が存在する。しかし、まだその性質や長短が十分に握されているとはいえない。特に無公害としての価値が増大する水系塗料への展開において、活性顔料の選択は今後もひき続き重要な課題であろう。

防食塗料は本質的に実績を重んじる。無公害防食顔料が一つの定着した防食システムとしての成長を遂げるためには、なお多くの研究が必要であるように思われる。

このような背景を念頭において、これらの顔料の種類とその性質および塗料への応用例をまとめてみた。

2. 無公害防食顔料の種類とその性質

無公害防食顔料といわれるものには、リン酸塩、ホウ酸塩、モリブデン酸塩などのオキソ酸型のインヒビターを含む系統と、アルカリ土類金属や亜鉛などの金属酸化物を含む系統がある。もちろん有害な重金属は使われて

いない。多少毒性が懸念される場合でも、その溶解度を抑制することにより安全度が高められている。

それぞれの防食機構については数多くの報告があり、従来の鉛、クロム系との対比も行われている。以下ではその代表的なものを紹介すると共に分類を行った。

2.1 リン酸塩系顔料

リン酸塩の防食顔料としての応用研究は古くから行われて来た²⁻⁴⁾。特にその中でもリン酸亜鉛に関する研究が主流をなし、塗料への応用研究も盛んである^{5-7,9,11)}。

その防食機構については多くの考察が行われて来た。可溶性のリン酸塩は金属面のアノード域に生じる Fe^{2+} イオンと反応し、難溶性の沈殿被膜を形成する陽極型インヒビターとして知られているが、リン酸亜鉛はほとんど不溶性であるところから、その機能に疑問が示されていた⁹⁾。これに対し、H. F. Clay ら⁹⁾はリン酸亜鉛抽出液中での鉄の定電流分極を行い、その分極の大きさから防食作用を電気化学的に裏づけている(図-1)。

J. B. Harrison ら²⁾はアンモニウム塩による汚染が鉄の腐食におよぼす影響を重視し、リン酸亜鉛がアンモニウム塩の透過を抑制することを見いだしている。亜鉛、カルシウム、またはバリウムのリン酸塩顔料を用いたプライマーは、さびの残存する鉄面に対しても効果があるといわれる^{2,5,30)}。たとえば、リン酸バリウムの場合、さび中に含まれる SO_4^{2-} をバリウムが捕捉し、遊離したリン酸が鉄面を保護する³⁰⁾。

G. Meyer^{3,10)}によれば $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の部分解離によって、種々の塩基酸 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_n \cdot (4-n)\text{H}_2\text{O}]^{n-}$ を生じ、次のような過程を経て金属面に固着した錯化合物の強固な被膜を形成するという。

また同様の機構でリン酸マンガンを有効であると述べ

昭和 54.3.12 受理

Application of Non-toxic, Inhibitive Pigments
Minoru HOSHINO, Toshimoto TSUJI

* 大日本塗料(株)技術開発部
横浜市鶴見区大東町 12-1

図-1 リン酸亜鉛抽出液中での鉄の分極曲線
分極電流: $\pm 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

られている⁴⁾。

リン酸亜鉛は不活性な顔料であるため、塗料中の有効濃度は比較的高くする必要がある^{5,9,11)}。そこで微粒化することによりその効果を高めたり¹²⁾、他の防食顔料との併用¹³⁾やより活性なリン酸塩の応用が考えられている^{14,15)}。たとえば $\text{MO}_2 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ の構造をもつリン酸チタン、リン酸シリカ¹⁴⁾や、 $\text{M} \cdot \text{Al} \cdot \text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造をもつ縮合リン酸アルミニウム¹⁵⁾がある。縮合リン酸アルミニウムは三量体の形で鉄錯イオンを形成し、さらに鉄素地面で分解して $\text{M}_x \cdot \text{Fe}_y \cdot (\text{PO}_4)_z$ であらわされる緻密な不働態被膜を形成するといわれる¹⁶⁾。

2.2 モリブデン酸塩とタングステン酸塩

モリブデン、タングstenはクロムとその性質が類似している上に毒性が低く、早くから無公害防食顔料として取り上げられた¹⁷⁾。

クロム酸との相違点については G. H. Cartledge¹⁸⁾ などの研究がある。それは鉄のカソード域での反応性に関係している。 CrO_4^{2-} と異なり、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} は酸化還元電位が卑であるために酸素が存在しないと不働態化が起こらない。また酸性域では縮合し、可溶性の錯塩を形成する。

J. Ruf¹⁹⁾ は CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} の不働態化作用におよぼす腐食性アニオン (Cl^- 、 SO_4^{2-}) の影響を調べ、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} によって形成される不働態被膜が腐食性アニオンによって破壊されにくいことを示した (図-2)。

また、定電流分極下での電位変化の pH 依存性から、

図-2 MoO_4^{2-} 溶液中の鉄の定電流分極

MeO_4^{2-} : 0.1 N, Cl^- : 0.01N, 分極電流: $\pm 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH: 7

酸性域での縮合物形成による不働態化機能消失を確認している (図-3)。

MoO_4^{2-} の有効濃度は $4 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ とされ²⁰⁾、 CrO_4^{2-} よりも低濃度で効果を発揮する。モリブデンは高価なため、防食顔料としての実用化に当たっては経済性を考慮した加工が行われている^{21~24)}。たとえば、不活性物質をコアにした担体型顔料などがある²⁴⁾。

図-3 MeO_4^{2-} 溶液中の鉄の電位と pH の関係
 $\text{MeO}_4^{2-} : 0.1 \text{ N}$

2.3 塩基性顔料, バリウム塩, その他

Pourbaix²⁵⁾ の電位-pH 図からみて, 鉄を不動態化域に保つには界面を pH 8 以上にする必要がある。Pb·(OH)₂ による Buffer 作用は鉛系防食顔料の特徴の一つであった。無公害の塩基性顔料として, アルカリ土類金属が多く用いられている。

大気中の硫黄酸化物から生じる SO_4^{2-} を不溶性塩として沈殿させる目的で Ba 塩が検討されている。M. Kühn²⁶⁾ はステアリン酸でカプセル化した $\text{Ba}(\text{OH})_2$ が, 塩化ゴム系塗料中ですぐれた防食効果を示したと述べている。他にもアミノカルボン酸やアミノフォスホン酸, ヒドロキシカルボン酸のバリウム塩について応用例が示されている。さびの残存する鉄面に対しても効果的であるという。

ホウ酸塩はその Buffer 作用により鉄表面を微アルカリに保ち, 安定な酸化被膜を形成することが知られている²⁸⁾。これとバリウムを組み合わせたメタホウ酸バリウムは, すでに広く応用されている。特にこの顔料は水溶性塗料のフラッシュラスト防止に効果的であるといわれる²⁷⁾。最近では亜鉛メッキ鋼用の防食プライマーとしての応用例が報告されている²⁹⁾。ビヒクル中の脂肪酸とバリウム塩の反応により, 亜鉛メッキ面への脂肪酸による付着阻害が防止されるといわれる。

その他, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成の複合酸化物顔料が開発されている³¹⁾。この顔料の防食作用として, 塩基性と共に炭酸カルシウムの沈殿被膜形成と水和効果が上げられている。

2.4 ニトロ化合物

亜硝酸塩は鉄を酸化して不動態被膜を形成するインヒビターとしてよく知られている。 NO_2^- は直接的には酸化還元反応に関係せず, 酸素担体として働くといわれている。このような防食機構を利用して有機ニトロ化合物

図-4 有機ニトロ化合物抽出液中の鉄の定電流分極
 分極電流: $+10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{NaCl} : 0 \sim 0.5\%$

の金属塩 (Me-R-NO_2) が開発された³²⁾。

J. Ruf³³⁾ は種々の有機ニトロ化合物と亜硝酸ソーダをその溶液中における鉄の分極挙動から比較し, 有機ニトロ化合物の優位を確認している。腐食性イオンによる不動態化作用の低下は有機残基により緩和される。また金属 (Me) の種類によってもその効果が変化するという (図-4)。

有機ニトロ化合物の亜鉛塩を使用したアルキドおよびアルキド/メラミン樹脂系の塗膜の促進試験では, ジンクロメートに匹敵する防食効果を示し, その最適添加量は 2% でよいと述べられている。またリン酸亜鉛プライマーに 0.5~1.5% 添加するだけで防食性が著しく向上するといわれる。これに関連して, 5-ニトロイソフタル酸, モノニトロテレフタル酸の亜鉛塩に関する特許³⁴⁾がある。

2.5 亜リン酸塩

G. Meyer³⁵⁾ の極反転理論によると, 防食被膜形成の第一段階は金属面のアノードセンターで始まり, アノードの被膜が完了するとカソードセンターとの間に極反転

が起こる。元のカソードはアノードとなり、第2段の不働態化が始まる。リン酸やホウ酸塩系の顔料には極反転を起こし得る機能がなく、この点で従来の鉛系やクロム系顔料とは異なる。

リン酸塩顔料の防食作用を上げる目的で、局部カソードの電位を下げ、極反転を起こしやすくする還元性顔料の併用が考えられた。

亜リン酸塩はクロメート同様、カソード反応により容易に還元される。種々のリン酸塩系顔料、モリブデン酸塩系顔料を使用したプライマーに亜リン酸マンガ、次亜リン酸マンガ、亜リン酸バリウムなどが加えられ、促進試験と屋外ばくろ試験が行われた。これらの還元性顔料の併用効果が確認されている。

亜鉛、バリウム、マグネシウム、マンガンの亜リン酸塩顔料、および鉄、カルシウムの次亜リン酸塩顔料が特許にある³⁶⁾。

亜リン酸の効果については、M. Kühm²⁶⁾ も一連の実験でそれを確認している。塩化ゴム塗料における亜鉛末と亜リン酸亜鉛の併用、自動車補修用パテにおける亜リン酸亜鉛の担体形（漂白土を担体として使用）顔料、自動車の防音塗料におけるベンジジンまたはジフェニルジビグアミドの亜リン酸塩の効果などが述べられている。

2.6 フェライト、鉄酸塩、その他

γ -ヘマタイト (γ - Fe_2O_3) は 1) 脱水作用、2) サビ (α - Fe_2O_3) のマグネタイト (Fe_3O_4) への還元、3) 素地と塗膜および塗膜内部におけるフェライト粒子間の吸引力

Salt spray test on PVC series of (poorly wetting) anatase and (easily wetting) rutile as well as combinations of both in long-oil alkyd resin modified with fatty acid. The substrates are panels in deep-draw grade sheet steel. Test period: 430 hours.

図-5 PVC と耐塩水噴霧性の関係
酸化チタン/長油アルキド系, CPVC=52%

による密着性の向上と緻密化などの効果があるといわれる³⁷⁾。福井ら³⁸⁾はフェライトに着目し、そのさび面への適応性を検討している。6カ月後の被塗面の観測において、さびが黒褐色のマグネタイトに変換していることが検知され、さび面用防食塗料としての有用性が確認された。

磁性酸化鉄とリン酸、ポリリン酸を反応させた防食顔料³⁹⁾、 MeFeO_4 型の顔料⁴⁰⁾ などが特許にみられる。

P. Kresse⁴¹⁾ によると、顔料とバインダーの間に空隙がなく、緻密に結合している場合には、水および酸素の透過はバインダーの体積に比例する。従って塗膜下の腐

表-1 機構別にみた防食顔料の分類

防 食 機 構		イ ン ヒ ビ タ ー ア ニ オ ン					金 属 酸 化 物		
		クロメート系	モリブデート系	フォスフェート系	ボレート系	ニトロ化合物系	鉛系	アルカリ土類系	フェライト系
酸化被膜形成	カソードで還元され、金属表面を不働態化する	◎	○			◎	○		
沈殿被膜形成	アノードに生じる Fe^{++} イオンと反応し、難溶性錯塩を形成する		◎	◎	○				
バリアー層形成	さびをマグネタイトに変え、緻密な付着層を形成する								◎
金属石鹼形成	ビヒクルと反応し、塗膜補強により腐食性物質を遮断、また生じた金属石鹼はインヒビターとして作用する						◎	○	○
Buffer 作用	pH を微アルカリ域に保ち、金属面を不働態化する				◎		◎	◎	

表-2 市販無公害防食顔料の一般的性質

タイプ	商 品 名	製造メーカー	組 成	比重	平均吸油量 粒子径 (μ) (ml/100g)	pH	溶解度	安 全 性 (ppm)					特 徴	関 連 特 許
								Cr	Pb	Cd	Hg	As		
リン酸塩系	リン酸亜鉛 ZPF	堺化学工業	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ・2H ₂ O	3.0	2	45	<0.1%	<1	<40	<6	<1	<2	○素地との密着性 ○塗料中での安定性	特公昭 49-2005 B. P-915, 512
	LF ボウセイ ZP-2 N	菊地色素工業	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ・2H ₂ O	3.3	1~2	40	0.3%	—	21	—	—	—		
	K-ホワイト #82	帝国化工	トリポリリン酸 アルミニウム	3.0	3~4	37	<1%	<5	<3	<1	<0.1	<3	○優れた防食被膜形成 ○素地との密着性	特公昭 51-560
	K-ホワイト #84			3.1	3~4	37	<1%	<4	<5	<2	<0.1	<3		
	コロジノン SP-028	水沢化学工業	2.5 SiO ₂ ・P ₂ O ₅ 5 MgO・P ₂ O ₅	2.36	2~3	20~35	<3%	40~60	40~50	1~1.5	7~12	—	○防錆力に持続性 ○顔料分散性	特公昭46-42711 特公昭47-37489 特開昭53-12934
	コロジノン PMP-05			3.0	2~3	50~60	<0.1%	30~50	40~50	1~1.5	5~10	—		
	NALZIN SC-1	National Lead	Zinc Phospho Oxide Complex	4.06	<1	50~70	<0.1%						○低い溶解性 ○水系塗料での安定性 ○フラスコラットの防 止	
	LOPON KTG	BencKiser- Knapack	Sodim Zinc Polyphosphate	1.15	0.1	7.3	<0.85%						○鉄イオンの捕拮作用 ○吸着効果 ○水系塗料用防食顔料	
	LOPON DV	GMBH		1.15	0.4	9.1	7%							
	Moly-White 101	本荘ケミカル	モリブデン酸亜 鉛	5.06	0.65	15	MoO ₄ 0.02%						○アノード反応抑制	特開昭 49-5132
Moly-White 212	3.0			1.88	20	MoO ₄ 0.02%						LD ₅₀ >5,000 mg/kg	特開昭49-44035 特開昭49-52833	
モリブデン酸塩系	モリブデン酸 亜鉛 A-10	大日精化	ZnMoO ₄ ・ZnO	4.1	0.8	28	6.3 1.35%	—	40.1	—	0.14	2.9	○毒性が低い ○他の顔料と混合しても 彩度を損わない	
	LF ボウセイ M-PSN	菊地色素工業	n-ZnO・MoO ₃ リンモリブデン 酸亜鉛カリウム	5.1	0.6	23	7.2 1.2%	—	20	—	—	—	○アノード反応抑制	特開昭 50-119833
	LF ボウセイ PM-100			3.8	0.8	40	7.0 0.4%	—	18	—	—			
	BUSAN 11-M1	堺化学工業	BaB ₂ O ₇ ・H ₂ O	3.3	8	30	10.0 0.3%						○フッ素ラスタの防止 ○腐食性イオンの捕拮 ○Buffer 作用	特公昭 34-3079 特公昭52-32892
	SICORIN RZ	BASF Farben + Fasern AG	Zn-R-NO ₂	2.6		35~40	≈1.3%						○少量で高度な防食作用 ○リン酸亜鉛の防食作用 助長	
	トダーラスタ ック450	戸田工業	2 CaO・Fe ₂ O ₃	4.5	0.5 ~0.7	15~19	4~6%						○アルカリ作用 ○顔料分散性 ○耐熱性	特公昭51-30887
	P-5 Super	Gust Erdmann	Fe ₂ O ₃ ・SiO ₂ ・ Al ₂ O ₃	3.2	16,000 mesh	34	≈7						○残存錆面への適用 ○隠蔽能力が大きい	

食と PVC の関係は図-5 のようになり、理想的には CPVC において最良の防食効果が得られる。しかし、このような顔料とバインダーの結合はむしろまれであり、一般にはぬれが不十分で水の通路となるキャピラリーを形成したり、顔料とバインダーの結合が加水分解によって破壊されたりする。

P. Kresse ら⁴²⁾は高い PVC において効果的な防食性を示すジンクフェライトとカルシウムフェライトについて報告している。これらの顔料は脂肪酸を含む展色剤中で金属石鹼を形成し、展色剤との結合を強めると共に、顔料のフロキュレーションにより塗膜を補強するとい

う。この他、鉄、アルミ、ケイ素を主成分とする約16,000メッシュの微粒子からなる顔料が報告されている⁴³⁾。この顔料は鉄素地に深く浸透し、固化することにより、腐食性物質を遮断するといわれる。

2.7 防食機構別にみた分類

以上概観した無公害防食顔料をその作用機構により分類すると表-1 のようになる。

実際の顔料では、これらいくつかの防食機構が複合されているものが多い。たとえば、リン酸やモリブデン酸と塩を形成する亜鉛は、鉄のカソード域で OH^- と結合し、析出する陰極型インヒビターであり、バリウムのよ

表-3 各種プライマーの防食試験結果

Primer	Inhibitive pigmentation	Blistering under 5% NaCl solution immersion conditions				Corrosion at scribe-salt fog conditions		
		20days	62days	90days	147days	100 Hours	350 Hours	500 Hours
7A	Red lead (97%)	8/6	7/4 (PL)	Lifted	Lifted	7	7	7
7B	Basic lead silico chromate	2/7	2/4	2/3	2/3 (PL)	8	8	6
7C	Zinc yellow ($\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$)	4/6	4/4	5/3	4/3	9	9	6
7D	Zinc phosphate	8/8	5/4	4/2	4/2	8	6	5
7E	White zinc molybdenum compd.	8/6	6/2 (PL)	Lifted	Lifted	9	6	4
7F	Micaceous iron oxide	6/4	Lifted	Lifted	Lifted	8	7	3
7G	Zinc tetroxochromate ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$)	10/10	10/10	Lifted	Lifted	9	7	5
7H	Strontium chromate	5/8	4/6	4/6	3/5	9	6	5
7I	Barium metaborate	3/8	2/6	2/3	2/2	10	8	7
7J	Zinc oxide	7/6	4/2	4/2	4/2	10	5	4
7K	Basic white lead silicate	7/6	6/4 (PL)	2/4 (PL)	Lifted	9	6	5
7L	1:1 Mixture of strontium chromate and zinc oxide	10/10	5/3**	5/4**	5/2**	10	7	7
7M	Tribasic lead phosphosilicate	10/10	8/4	5/4	5/3	8	7	4
7N	Organic chromate* (1)	10/10	6/8	5/6	4/6	8	7	5
21A	Zinc molybdate	3/6	Lifted	Lifted	Lifted	7	4	5
21B	Strontium molybdate	7/6	2/2	Lifted	Lifted	9	7	5
21C	Calcium molybdate	2/6	Lifted	Lifted	Lifted	7	7	4
21D	Barium chromate	10/10	4/5	4/3	4/3 (PL)	9	8	6
21E	Stainless steel flake	10/10	10/10	7/4	5/2	8	4	5
21F	Dibasic lead phosphite	10/10	2/2 (PL)	Lifted	Lifted	9	6	5
21G	Calcium plumbate	10/10	6/6	5/6	Lifted	7	6	6
21H	Calcium chromate	4/4	4/2	4/2	4/2	10	4	4
21I	Barium metaborate (extended with mica)	2/8	2/2	2/2	2/2	10	8	8
21J	Basic lead silico chromate (extended with mica)	10/10	6/4	4/2	4/2	9	8	7
21K	None. Magnesium silicate	4/6	6/4	3/2	2/2	9	8	5

* A source of hexavalent chromium ions coupled with an organic amine.

Key: degree of blistering/size of blisters: 10.0 increasing blistering/10.0 increasing size.

(PL)=partial lifting.

** panel has large areas of considerably less attack.

Key: 10=no corrosion; 0-total corrosion.

うに、腐食性アニオンの捕集剤となるものも含まれる。塩基性酸化物による金属石鹼の形成は塗膜の緻密化、撥水効果に役立ち、金属石鹼そのものが吸着型のインヒビターである。

また、顔料そのものの特性、粒度、吸油量、溶解度などは防食性を左右する重要な因子であり、それぞれ特殊な加工が行われている。

表-2 に国内で入手できる 代表的な 無公害防食顔料の 性質を示した。

3. 無公害防食顔料の塗料への応用例

防食塗料に無公害防食顔料を応用した資料は現在では比較的多くあるが、ここではその内容が客観的な立場から研究されており、かつ取扱っている展色剤や防食顔料が出来る限り豊富である文献を中心に紹介する。

C. H. Hare⁴⁴⁾ はフェノール樹脂 (分散タイプ) で、変性した中油性アルキド樹脂に各種の防食顔料を配合したプライマーの防食性を促進腐食試験によって評価している。プライマーは PVC を 35%, 酸化鉄: ケイ酸マグネシウム: 防食顔料の容積比が 1.2:2.1:2.0 と一定にし、理論乾燥膜厚が 2.9 ミルの塗装鋼板について清水浸せき試験、塩水浸せき試験、塩水噴霧試験を行った。試験終了後は塗膜をはく離して金属面の腐食状態も同時に評価している。表-3 には塩水浸せき試験と塩水噴霧試験の結果のみ示したが、表中のフクレの評価は Federal Test Method Standards No. 141a の Method 6461 に従っており、数値が小さいほどフクレの発生が著しい。

本研究の結果では、各防食性試験間には相関性が認められなかったので断定は出来ないが、総合的な評価では無公害防食顔料はクロム酸塩系防食顔料と比較して防食性が劣っていた。

R. Lapasin ら⁴⁵⁾ は各種の展色剤に無公害防食顔料を組合せて新規な無毒性のショッププライマーの研究を行っている。

スウェーデン規格 SIS 05 59 00 の Sa 3 にショットブラストした表面粗さ 79~81 ミクロンの鋼板にスプレーで乾燥膜厚が 18~24 ミクロンとなるように塗装し、物性試験、塩水噴霧試験、塩水浸せき試験、清水浸せき試験、陰極試験、屋外暴露試験を行った。

表-4 に屋外暴露試験と防食性試験後の塗膜下金属面の防食性評価結果を抜粋して示した。リン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛を配合したショッププライマーは、クロム酸塩系防食顔料を含有したプライマーと比較して防食性は同等以上であった。表中のサビの評価は ASTM D 610-43 に従い、評価値を 10 倍したもので数値が大きいほど

表-4 ショッププライマーへの応用例

バインダー	防 錆 顔 料	防 錆 顔 料 濃 度 VOL %	塩 水 噴 霧 (168 h)	海 水 浸 漬 (600 h)	純 水 浸 漬 (120 日)	屋 外 バ ク ロ	
						6 ヶ 月	8 ヶ 月
エポキシ・ポリアミド	Org. nitroderiv.	5.4	25	—	—	90	80
	Org. nitroderiv. Zn molybdate	5.4 59	25	—	—	70	70
	Zn molybdate	59	40	—	—	75	70
	Zn Phosphate	85	60	—	—	100	100
	Zn chromate	25	30	—	—	75	75
ポリビニルブチラール	Zn phosphate	63.5	35	85	50	75	75
	Zn phosphate	35	25	45	45	80	65
	Zn molybdate	35					
	Zn chromate	24	20	80	60	95	95

備考) 100 点満点, PVC ; 35%, 膜厚 ; 18~24 μ

ど防食性がすぐれている。

A. Marchese ら⁴⁶⁾ は図-6 の顔料配合で PVC 35% にした塩化ゴムプライマーについて塩水噴霧試験、塩水浸せき試験、清水浸せき試験、陰極試験、ケステルニヒ試験により、防食性の評価を行っている。

乾燥膜厚が 30 $\pm$ 5 ミクロン/回になるようにスプレー塗装を行い、30 ミクロンと 60 ミクロンの 2 水準の塗装鋼板について各試験を行っているが、図-6 には清水浸せき試験、塩水噴霧試験共に膜厚 30 ミクロンのデータのみ記載した。図中の評価はサビとフクレを総合的に評価したもので数値の大きいほど防食性がすぐれている。

一般的にリン酸亜鉛は防食性がすぐれていた。モリブデン酸亜鉛は塩水噴霧試験や清水浸せき試験では良好であったが、ケステルニヒ試験で問題があり配合検討の必要がある。また有機ニトロ化合物は、塗膜中に微量の重金属を含有すれば防食性の向上が期待出来ると述べている。

また、無公害防食顔料を複合的に使用すれば防食性がかなり向上すると結論している。

S. Pila⁴⁷⁾ は塩ビ/酢ビ/マレイン酸 (83/16/1) のコポ

Fresh water immersion tests

30 days; 60 days; 300 days

Salt fog exposure tests

250 hours; 500 hours;

1000 hours; 1500 hours

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Zinc phosphate	81.7	66.7	51.3	81.7	66.7	51.3	66.7	51.3	51.3	—	—	—	—	—	—	—
Chromic phosphate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.2	66.7	41.2	41.2
Organic nitroderivative	—	—	—	3.5	3.5	3.5	—	—	3.5	—	5.2	3.5	—	—	—	3.5
Zinc molybdate	—	—	—	—	—	—	15.0	30.4	30.4	41.2	—	41.2	—	—	25.5	25.5
Chrome oxide	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	—	19.6	—	29.4	19.6	19.6	16.1
Titanium dioxide	16.7	16.7	16.7	13.2	13.2	13.2	16.7	16.7	13.2	29.4	19.6	29.4	—	—	—	—
Micronized talc	—	15.0	30.4	—	15.0	30.4	—	—	—	19.6	29.4	16.1	19.6	—	—	—
Blanc fix	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.8	26.2	9.8	9.8	13.7	13.7	13.7
PVC	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35

図-6 塩化ゴムプライマーの防食試験結果

図-7 ビニルプライマーの防食試験結果

リマーに無公害防食顔料としてリン酸亜鉛を配合したハイビルドビニルプライマーの研究を行っている。プライマーの PVC は 33.8% とし、SIS-Sa 2 $\frac{1}{2}$ のサンドブラスト鋼板に乾燥膜厚が 65~75 ミクロンとなるよう塗装した鋼板につき塩水噴霧試験、ケステルニッヒ試験、耐湿試験を行っている。

図-7 は塩水噴霧試験の結果であるが、これらの試験結果とアントワープのケミカルプラントに塗装した結果とが相関性があり、リン酸亜鉛を配合したプライマーは比較的耐食性が良好であった。またリン酸亜鉛は塗料の経済性と防食性を考慮すれば酸化鉄との配合比が容量で 50/50 が最適であると報告している。

A. N. McKelvie⁽⁴⁸⁾ は橋梁用プライマーおよび塗装系について防食性の評価を行っている。グリッドブラストしたアングル鋼材を用いて表-5 の塗装鋼板につき屋外暴露試験、塩水噴霧試験、ケステルニッヒ試験などを行

った。

表-5 に示した通り、概してプライマー単独ではリン酸亜鉛プライマーよりクロム酸亜鉛プライマーの方が防食性がすぐれていたと報告している。

以上の研究以外にも無公害防食顔料を取扱った興味ある文献があるので、その概要を以下に簡単に紹介する。

H. O. Schoen⁽¹⁷⁾ はモリブデン酸カルシウム ($\text{Ca} \cdot \text{MoO}_4$)、モリブデン酸亜鉛 (ZnMoO_4)、ポリモリブデン酸亜鉛 ($5\text{ZnO} \cdot 7\text{MoO}_4$) について防食性の研究を行っており次のように結論している。

① 体質顔料としてタルクより炭酸カルシウムを併用した方が防食性が良い。

② モリブデン酸塩の粒子径は、細かい方が防食性がすぐれている。

③ 展色剤としてはアルキド樹脂よりアミン油の方が防食性がすぐれている。

表-5 橋梁用プライマーおよび塗装系の屋外暴露試験結果

System ref.	Priming and painting systems	Site ref.	1coat main primer		2coats main primer		1coat main primer+1 coat finish	
			Top side	Under side	Top side	Under side	Top side	Under side
1	Metallic lead in pure phenolic varnish (38 μm)	①	5	5	3L	2L	4	3
		②	4	2L	2L	0L	3	0
		③	2L	2L	1L	1L	1	0
2	Zinc chromate in pure phenolic varnish (44 μm)	①	3	3	1	1	2	1
		②	0	0	1	0	0	0
		③	—	—	—	0	0	0
3	Zinc phosphate in pure phenolic varnish (34 μm)	①	5	5	2	2	4	4
		②	3	1	1	0	2	0
		③	1	1	0	1	1	1
4	Zinc phosphate in alkyd resin (29 μm)	①	5	1	3	2	3	3
		②	3	1	2	0	2	0
		③	2	1	1	1	1	1
5	Iron oxide in polyvinyl butyral resin (18 μm) +Metallic lead in pure phenolic varnish (38 μm)	①	2L	2L	1L	1L	1	0
		②	1L	0L	0L	0L	0	0
		③	0L	0L	0L	0L	0	0
6	Iron oxide in polyvinyl butyral resin (18 μm) +Zinc chromate in pure phenolic varnish (44 μm)	①	1	0	0	0	1	0
		②	0	0	0	0	0	0
		③	0	1	0	0	0	0
7	Zinc phosphate in polyvinyl butyral resin (14 μm) +Zinc phosphate in pure phenolic varnish (34 μm)	①	1	1	1	0	1	1
		②	1	0	0	0	1	0
		③	0	0	0	0	0	0

Site ref. :

- ① Norfolk Bridge, Shoreham (aggressive marine sites)
- ② Tinsley Viaduct (highly polluted industrial sites)
- ③ Teddington (typical urban sites)

Assessment code :

- Rusting code 0≡no corrosion, 5≡rating Re 5 on European scale
- L following rusting code≡whitening due to formation of lead salts

④ Mo/Zn 比が 1~1.4 以上になると防食性が低下する。

H. F. Clay ら⁹⁾はクロム酸亜鉛とリン酸亜鉛の防食性の比較研究を行っており、通常、クロム酸亜鉛プライマーはサビのない鋼板に対しては防食性がすぐれているが、リン酸亜鉛プライマーはむしろサビ鋼板に塗装した方が防食性を発揮すると述べている。

M. Rendu⁷⁾は今日防食分野で使用されている各種の防食顔料について、その特性および利害得失を整理しながら、リン酸亜鉛を配合したプライマーの塗膜性能を詳細に報告している。

実験結果からリン酸亜鉛は鉛丹や鉛酸カルシウムと比較して同等以上の防食性があると述べている。

L. Rawlings⁴⁹⁾は水溶性塗料の防食顔料としてリン酸亜鉛が最適であると報告している。

S. M. El-Saawy ら⁵⁰⁾はメタホウ酸バリウムをシリカで変性した防食顔料 6 種につき防食性試験を行っている。使用した展色剤はビニルコポリマー/クマロン-インデン樹脂 (3/1)、ビニルコポリマー/フェノール樹脂/ロジン変性フェノール樹脂 (2/1/1)、フェノール樹脂/ロジン変性フェノール樹脂 (3/1) で、プライマー 70 種を試作し促進腐食試験および海中浸せき試験を行った。

これらの結果より次のように要約している。

① 6 種のメタホウ酸バリウム(メタホウ酸バリウム/シリカ=100/0~80/20)はいずれも苛酷な環境で、防食性が良好であった。

② 防食性はシリカ含有量に無関係であった。

③ メタホウ酸バリウムを配合したプライマーは苛酷な腐食環境で十分耐久性がある。

M. A. Abou-Khalil⁵¹⁾は各種市販防食顔料の防食性を古典的方法で評価している。顔料の水抽出液で顔料単独の防食性を検討し、防食性の認められない顔料については更にアマニ油/スタンド油で練合した乾燥塗膜の水抽出液で検討している。

この結果、次の通り要約している。

① 有機ニトロ化合物の亜鉛塩は顔料自身防食力がある。

② カルシウムフォスホシリケート、カルシウムボロシリケート、塩基性モリブデン酸亜鉛、メタホウ酸バリウムは塗料化すれば防食力が発揮される。

③ 塩基性ケイクロム酸鉛、リン酸亜鉛は防食性が認められなかった。

D. E. A. Williams-Wynn⁵²⁾は長油性アルキド樹脂に各種防食顔料を配合したプライマーについて防食性の比較研究を行っているが、概して無公害防食顔料は屋外暴

露試験では防食性が良好であったと報告している。

R. R. Bislop⁵³⁾は橋梁用塗料および塗装系について検討しており、アルキド樹脂にリン酸亜鉛を配合したプライマーは比較的防食性が不良であったと述べている。

以上が代表的な実験例の概要である。これらの実験結果に基づく無公害防食顔料の評価については意見が分かれている。ある場合には従来の鉛、クロム系顔料よりも劣るとされ、ある場合には同等、または同等以上と評価されている。それはバインダーの種類や活性顔料濃度、試験条件などに基因すると思われる。

一般の評価方法としては通常、活性顔料の同一濃度比較が行われているが、個々の防食顔料の最適濃度範囲は一樣ではないため、その影響も無視できない。

2 種以上の防食顔料の併用についてもかなり検討されているが、その構成や相乗効果はまだ不明瞭な点が多い。

わが国においても種々の公共機関で無公害防食顔料の総合的な試験が進められている。今後、さらにこれらの防食顔料をベースにした塗料の位置づけが明らかにされて行くものと期待される。

4. あとがき

最近の無公害防食顔料の防食機構とその応用例について記述した。

われわれ塗料技術者にとって、塗料の無公害化は当面する最大の課題であることはいうまでもない。特に環境汚染に対する溶剤規制の問題は、従来の塗料概念を大きく変換しつつある。水溶性塗料やハイソリッド塗料、あるいは粉体塗料を含めて、新しい防食システムが確立されなければならない時代に来ている。

無公害防食顔料は基本的には、そのような無公害塗料システムの中で活用されてこそ、意義あるものになると考えられるが、特にその防食性においてハイレベルにあるとはいえない水溶性塗料に対する防食顔料の寄与は、今後の重要な研究課題であろう。

水が媒体となり、種々の界面活性剤が介在し、イオンの存在を極端に忌避する系においては、もはや従来の防食顔料の概念は通じないようにさえ思われる。どのバインダーにも適応可能で、同じような性能を出し得る防食顔料はむしろまれであり、かなり選択性がある。水溶性塗料では一層、それが敏感である。

著者らの勉強不足であるかも知れないが、ここに引用した資料中には水系塗料への応用例が非常に少なかった。それだけ困難な問題を含んでいるものと考えられる。

これらの無公害防食顔料の特徴が水系塗料の中でどの

ように生かされるか、今後の研究課題として大いに期待するところである。

最後に表-2 の作成にあたり、御協力頂いた顔料メーカー各位に深謝します。

文 献

- 1) 松下 茂: 顔料, 19, 1384 (1975)
- 2) J. B. Harrison, et al.: *J. O. C. C. A.*, 45, 571 (1962); *Ibid.*, 48, 341 (1965); *Br. Corros. J.*, 4, 55 (1969)
- 3) G. Meyer: *Farbe Lack*, 71, 113 (1965)
- 4) G. Meyer: *Farbe Lack*, 73, 529 (1967)
- 5) B. P. 904, 861, 915, 512
- 6) G. Meyer: *Deut. Farben Z.*, 22, 145 (1968)
- 7) M. Rendu: *Paint Oil Colour J.*, 158, 477 (1970)
- 8) J. E. O. Mayne: *Br. Corros. J.*, 5, 106 (1970)
- 9) H. F. Clay, et al.: *J. O. C. C. A.*, 56, 13 (1973)
- 10) G. Meyer: *FATIPPEC-Congr.*, 359 (1967)
- 11) B. Pepin: *FATIPPEC-Congr.*, 171 (1972)
- 12) G. Rasack: *Farbe Lack*, 84, 497 (1978)
- 13) G. Meyer: *FATIPPEC-Congr.*, 557 (1970)
- 14) 特公昭 47-37489, 53-12934
- 15) 特公昭 51-560
- 16) 中野次郎: 塗装と塗料, No. 291 (1), 49 (1978)
- 17) たとえば H. O. Schoen, et al.: *Off. Dig.*, 32, 1522 (1960)
- 18) G. H. Cartledge: *Corrosion*, 24, 223 (1968)
- 19) J. Ruf: *Farbe Lack*, 79, 22 (1973)
- 20) H. E. Weisberg, et al.: *Paint Varnish Prod.*, 58 (3), 32 (1968)
- 21) 特公昭 51-19450
- 22) 特開昭 50-55627
- 23) 特開昭 50-9596
- 24) 花田博甫: 防錆管理, 22 (7), 26 (1978)
- 25) M. J. N. Pourbaix: "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions", Edward Arnold Co. (1949)
- 26) M. Kühn: *Deut. Farben Z.*, 25, 310 (1971)
- 27) L. A. Wienert: *Paint Varnish Prod.*, 64 (6), 37 (1974)
- 28) J. E. O. Mayne, et al.: *Br. Corros. J.*, 1, 161 (1966)
- 29) D. L. Dalton: *Paint Manuf.*, 47 (8), 21 (1977)
- 30) T. K. Ross, et al.: *Br. Corros. J.*, 6, 241 (1971)
- 31) 特公昭 51-30887
- 32) R. Pantzer: *Defazet*, 29, 13 (1975)
- 33) J. Ruf: *FATIPPEC-Congr.*, 571 (1974)
- 34) 特開昭 51-87442
- 35) G. Meyer: *FATIPPEC-Congr.*, 557 (1974)
- 36) 特公昭 49-26291
- 37) W. B. Mass: *Metal Finish.*, 5 (3), 64 (1967)
- 38) 福井三郎他: 三菱重工技報, 9 (2), 1 (1972)
- 39) 特公昭 52-13973
- 40) 特公昭 46-34316
- 41) P. Kresse: *Farbe Lack*, 83, 85 (1977)
- 42) P. Kresse: *Farbe Lack*, 84, 156 (1978)
- 43) 山崎昌夫: 塗装と塗料, 222, 159 (1973)
- 44) C. H. Hare: *Paint Varnish Prod.*, 64 (7), 19 (1974)
- 45) R. Lapasin, et al.: *J. O. C. C. A.*, 58, 286 (1975); *Br. Corros. J.*, 12, 92 (1977)
- 46) A. Marchese, et al.: *Anti-Corrosion*, 23 (9), 4 (1976)
- 47) S. Pila: *J. O. C. C. A.*, 56, 195 (1973)
- 48) A. N. McKelvie: *Br. Corros. J.*, 9, 163 (1974)
- 49) L. Rawlings: *Anti-Corrosion*, 18 (5), 16 (1971)
- 50) S. M. El-Saawy, et al.: *Pigm. & Resin Technol.*, 7 (3), 5 (1978)
- 51) M. A. Abou-Khalil: *Paint Manuf.*, 48 (1), 36 (1978)
- 52) D. E. A. Williams-Wynn: *J. O. C. C. A.*, 60, 263 (1977)
- 53) R. R. Bishop: *Br. Corros. J.*, 9, 149 (1974)