防錆顔料とその作用機構

—その開発動向を中心として—

衣 笠 雅 典*

1. はじめに

防錆顔料とは、樹脂(ベヒクル)および他の着色顔料、体質顔料とともに塗膜を形成し、腐食要因に対して何らかの抵抗をして被塗物を腐食から保護するという目的で塗料に添加されるものである。

通常の着色顔料や体質顔料も堅固な塗膜を形成し、被塗物を腐食から保護するという意味では防錆顔料といえないでもないが、ここでいう防錆顔料とは、上記着色顔料などが持っている顔料としての基本的特性以外に、積極的な防錆機能を有し、またはそれを意図して製造された顔料をいう。

それゆえ、防錆顔料は、一般顔料としての特性以外に防錆機能を有する顔料であり、その要求される特性は非常に高度なものであるので、すぐれた防錆顔料は、そのアイディアのわりにはなかなか開発されない。

また、新規に開発された防錆顔料が塗料業界で一定の評価を受けるまでには多年の実績を必要とするということが、防錆顔料の開発を困難にしている要因でもある。

現在、防錆顔料として塗料業界において一定の評価を受けているものは、多年の使用に基づいてその実績が認められたものであり、その大部分は日本工業規格に採用されているが種類は限定されている。

従来、防錆顔料は有毒金属であるクロム、鉛などを含むものが主流であった。しかし、近年その毒性が問題として取り上げられ、無公害防錆顔料の開発が要請されるにおよんで種々の防錆顔料が提案され、そのいくつかのものは製品化されている。また、溶剤規制の強化、塗料

の高性能化にともない、たとえば水溶性化、ハイソリッド化、粉体塗料化が進められるに及んで、防錆顔料に要求される特性も多様化しつつある。

防錆顔料の作用機構については、塗膜の電気化学的研究、表面処理の分野からの情報、冷却水系におけるインヒビターの研究などを総合するような形で行なわれ、かなりその像が明らかにされており、多くの文献が出されている¹⁻⁸⁾。

今日、新しい防錆顔料の開発は上記防錆機構をいかに顔料として表現できるかという形で行なわれているといえる。筆者らは防錆顔料を製造するという立場にあり、防錆機構に関する研究については不案内な所も多いが、本小論においては、筆者らが新しい無公害防錆顔料を開発する過程で得た知識と、発表されている種々の防錆機構をもとに、どのような観点から、現在防錆顔料の開発が行なわれているかをまとめてみた。

2. 腐食の機構と防錆

通常の防錆は鉄を中心に検討され、また防錆を必要とする金属も鉄であることが最も多い。

サビの発生機構は、通常、電気化学的反応として説明される⁹⁾。すなわち、

ここで水酸化鉄(Ⅱ)は、アルカリ性溶液では不溶性であるが、中性溶液ではわずかに溶解し、電極反応の影響のないところでさらに水、溶存酸素などと反応して赤褐色の水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を生成する。この水酸化鉄(Ⅲ)はさらに分解して酸化鉄(Ⅲ)水和物となる。

腐食反応によって構成される反応系を電池と考えたとつぎようになる。局部電池の陰極電位を E_c 、陽極電

昭和 56.3.18 受理

The Mechanistic Aspects of Anticorrosive Pigments

Masanori KINUGASA

* 帝国化工(株)技術部

大阪市大正区船町1丁目3番47号(〒551)

位を E_a とすると、このときの電位差は $E_c - E_a$ となり、これが腐食反応の駆動力となる。しかし、ほとんどの場合、腐食反応が進行するとこの反応を抑制するような逆起電力を生ずる。これを分極という。いま、陰極反応の分極電位を P_c 、陽極反応の分極電位を P_a とし、このとき流れる腐食電流を i_0 とすると、これらの間には次の式が成立する。

$$i_0 = (E_c - E_a) - (P_c + P_a) / R \quad (6)$$

ここで、 R は陰極-陽極間の抵抗である。

サビを防ぐには局部電池を働かなくするか、消滅させればよいわけである。このためには、

a) 水、酸素等の腐食要因を遠ざけて (2) の反応を抑制する。

b) 電気抵抗の大きい被膜で覆い、(6) の R を大きくすることによって腐食電流を小さくする。

c) 局部陰極、局部陽極の分極を大きくする。

d) 鉄よりイオン化傾向の大きい亜鉛、マグネシウムなどの金属を電氣的に接続するか、または、鉄に外部電源より電流を流し込んで局部陰極電位を大にすることによって局部電池を消滅し、鉄全体を陰極にして (1) の反応を抑える。これはいわゆる陰極防食であって、前者を流電陽極法、後者を外部電源法という。ジンクリッチペイントは、流電陽極法の原理を塗料に応用したものである。

e) 鉄面をアルカリ性に保つことによって、不溶性の水酸化鉄 (Ⅲ) の被膜をつくり、また (2) の反応を抑える。

等の方法がある。

それゆえ、防錆顔料に要求される性質は

イ) 鉄、その他の金属面での局部電極の分極を大きくするような、不動態被膜の生成または流電陽極法的な作用を有すること。

ロ) ある程度のアルカリ性を呈すること。

ハ) 塗料用展色剤とともに良好な非透水性の塗膜を形成すること。

であり、実際使用されている防錆顔料はイ)、ロ)、ハ) の性質の一つ以上を有している。その特色がどこにあるかによって防錆顔料は、通常、

塩基性防錆顔料

不動態被膜形成防錆顔料 (可溶性防錆顔料)

還元性防錆顔料

顔料粒子の形状を利用した防錆顔料

に大別される。これを表-1 のように分類した。

3. 塩基性防錆顔料

3.1 鉛系防錆顔料

最も古くから使用されている防錆顔料は鉛丹 (Pb_3O_4) であるが、その改良品として甘酸化鉛 (Pb_2O)、シアナミド鉛 ($PbCN_2$)、塩基性クロム酸鉛、鉛酸カルシウム (Ca_2PbO_4)、塩基性硫酸鉛等が開発された。鉛酸カルシウムと塩基性硫酸鉛以外の鉛化合物を用いた防錆塗料は、長年の使用実績に基づいて日本工業規格に採用されている。

鉛系防錆顔料の作用機構については吉田ら³⁾や佐藤ら³⁾の研究論文や塗料便覧にかなり詳細に記述されている。これらによると、この防錆顔料はまず乾性油と反応

表-1

塩基性防錆顔料	鉛系防錆顔料 (鉛丹、亜酸化鉛、シアナミド鉛、塩基性クロム酸鉛、塩基性硫酸鉛、鉛酸カルシウム) ホウ酸系防錆顔料 酸化鉄 (Ⅲ) とアルカリ土類金属酸化物または酸化亜鉛との複合酸化物系防錆顔料 その他の塩基性防錆顔料
不動態被膜形成防錆顔料 (可溶性防錆顔料)	クロム酸系防錆顔料 (クロム酸亜鉛 (ZPC, ZTO), クロム酸ストロンチウム, クロム酸バリウムカリウム) モリブデン酸系およびタングステン酸系防錆顔料 リン酸系防錆顔料 (オルトリン酸塩, ポリリン酸塩) 有機金属塩系防錆顔料, その他
還元性防錆顔料	金属系防錆顔料 リン化合物系防錆顔料 亜リン酸, 次亜リン酸系防錆顔料
顔料粒子の形状を利用した防錆顔料	雲母状酸化鉄 (MIO) リーフィング型アルミニウム

して金属セッケンを生成して緻密な被膜をつくるとともに鉛セッケンの加水分解生成物が陽極インヒビターとして働き、また酸化鉛によるアルカリ性のため陽極反応を抑制し、水酸化鉄(Ⅱ)の溶解度を下げて酸化被膜 γ - Fe_2O_3 を生成させ、鉄面を不動態化することによって考えられている。

鉛丹は最も古くから使用されている防錆顔料であって、日本工業規格によると、 Pb_3O_4 の含有量により特号 97% 以上、1号 96% 以上、2号 93% 以上、3号 80% 以上の四種類がある。一酸化鉛(PbO)の含有率が高くなるほど乾性油との反応性が大きくなり、鉛セッケンの生成速度が大きくなるので塗膜は硬くなり、耐湿・耐水性は良くなるがポットライフは低下する。防錆性の点からすれば、 Pb_3O_4 含有率は 80% くらいのものが最も有効であるといわれる。しかし、既調合形塗料にするためには、 Pb_3O_4 含有率が 93% 以上でなければならない。

鉛丹の有効な防錆成分である一酸化鉛の含有率を極端に高めたものが亜酸化鉛(Pb_2O)であって、塗料の使用直前に添加して用いられる。亜酸化鉛は PbO と Pb との混合物である。

塩基性クロム酸鉛は、一酸化鉛の活性を抑えるために一酸化鉛を核として、その周囲を塩基性クロム酸鉛で囲んだ構造を有し、これを硫酸バリウムで安定化したものである。また、塩基性クロム酸鉛の軽質化と価格低減、ならびに塗料中の顔料安定性を目的として無水ケイ酸または微粉ケイ石などを良く混合して 400°C 前後で焼成した塩基性ケイクロム酸鉛がアメリカで製品化されている。

シアナミド鉛は、鉛丹の防錆有効成分である一酸化鉛の不安定性の改良、および顔料沈降性の改良を目的としてドイツで企業化された防錆顔料で、 Pb^{2+} による防錆のほかに CN_2 分の分解により生成したアンモニアが鉄面を微アルカリ性に保つので防錆力が上るといわれている。

鉛酸カルシウムは鉛丹 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ 鉛酸鉛) の PbO を CaO で置き換えたもので、 $2\text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$ で表わされる。水の存在によって

のような加水分解を起こし、 Ca^{2+} のアルカリによる防錆と、鉛酸による防錆が期待できるといわれている。また、色相が淡クリーム白色であることによる利点もある。

このほか、鉛丹の白色化と一酸化鉛の安定化をねらったものに $\text{PbO} \cdot n\text{PbSO}_4$ がある。

以上のように鉛系防錆顔料の開発は、鉛丹の欠点を改良するため

- a) 主防錆成分である Pb^{2+} の安定化と有効な利用。
- b) 比重を小さくして顔料の塗料中での沈降を少なくする。
- c) 色相を白色に近づけることによって色調整のしやすいものとする。

という方向で進められたといえる。

近年、無公害化が叫ばれ、塩基性防錆顔料においてもこれに沿って種々のものが提案されている。この種の防錆顔料開発の基礎になっている考え方は、

イ) 鉛、亜鉛、バリウム、ストロンチウム、カルシウムのあまに油脂脂肪酸セッケンと長時間接触させた水は軟鋼を腐食しない。

ロ) 腐食ふん囲気をアルカリ性に保つと水酸化鉄(Ⅱ)が不溶化し、これが酸化されて γ - Fe_2O_3 の不動態被膜を形成し腐食にくくなる。

という事実に基づいている。このような考え方のもとにアルカリ土類金属イオンまたは亜鉛イオンと陰イオンとを組合せた形態の防錆顔料が開発されている。その最も単純な構造を持つものとしては亜鉛華(ZnO)を挙げることができる。

3.2 ホウ酸系防錆顔料

ホウ酸系防錆顔料としてはカルシウム、バリウム、亜鉛などの塩が提案されており、これらの化学式は $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3.3 \sim 3.7$)¹⁰⁾, $\text{CaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.6 \sim 1.6$, $n=3.5 \sim 5.5$)¹¹⁾, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ¹²⁾, $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{13,14)} 等で表わされているが、このうちメタホウ酸バリウムが市販されている。

この種の顔料の防錆機構は、ホウ酸イオンの pH 緩衝作用、アルカリ土類金属イオンとの共同作用による微アルカリ性の保持などによる安定な酸化被膜の形成によるといわれている。とくに、メタホウ酸バリウムは水溶性塗料のフラッシュ・ラストの防止に効果的であるといわれているが、その LD_{50} 値が 205 mg/kg であること、バリウムイオンが有毒であることなどから無公害防錆顔料とはいいいがたいように思われる。メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸カルシウム等の今後の展開に期待したい。

3.3 酸化鉄(Ⅲ)とアルカリ土類金属酸化物または酸化亜鉛との複合酸化物系防錆顔料

酸化鉄(Ⅲ)と酸化マグネシウム、酸化カルシウムまたは酸化亜鉛との複合酸化物系防錆顔料が提案されており^{15~20)}、酸化鉄(Ⅲ)-酸化カルシウム系複合酸化物顔料が製品化されている。さらに、水系塗料用として酸化鉄(Ⅲ)-酸化カルシウム系複合酸化物にケイ酸カルシウム

被覆を行ない、その溶解度を抑制したものや²¹⁾、酸化鉄(Ⅲ)-酸化カルシウム系防錆顔料にリン酸を添加して γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を5%以上含有した改良品も提案されている²²⁾。

また、この種の防錆顔料として種々のフェライト $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Mn}$) が提案されている^{23,24)}。これらは二価金属のアルカリ性と金属セッケン効果により防錆性を示すものと考えられる。

その他、 γ -酸化鉄、マグネタイト等も防錆顔料として提案されているが、これらは磁性的効果をねらったものと考えられる。

3.4 その他の塩基性防錆顔料

シアナミド鉛と類似の考え方によるシアナミドカルシウム亜鉛($\text{ZnO} \cdot \text{CaCN}_2$)²⁵⁾、シアナミド亜鉛(ZnCN_2)^{26,27)}など、また亜鉛酸バリウム²⁸⁾が提案されている。

4. 不動態被膜形成防錆顔料 (可溶性防錆顔料)

4.1 クロム酸系防錆顔料

クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) が防錆性を有することは古くから知られており、循環系冷却水の防錆剤としても使用されている²⁹⁾。

クロム酸イオンの防錆力は、腐食過程で生じた Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化させて γ - Fe_2O_3 の堅固な被膜を形成させるとともに、それ自身は還元されて γ - Cr_2O_3 になり、これまた堅固な被膜を形成することにある。

クロム酸系防錆顔料としてはクロム酸亜鉛 (Zinc Potassium chromate, ZPC および Zinc tetroxychromate, ZTO の2種)、クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、クロム酸バリウム等が製品化されており、このうちクロム酸鉛、クロム酸亜鉛を用いた塗料は日本工業規格に入っている。クロム酸鉛については鉛系防錆顔料の項で述べた。

クロム酸亜鉛には2種類があるが、このうちZPCは溶解度を大きくして速効性を出すためアルカリ金属 (カリウム) 塩の形式としたもので、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する。またZTOは、亜鉛イオンによる金属セッケン効果と水可溶性分を小さくすることを目的として $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の組成としたもので、ZPCとともに日本工業規格になっている。

アルカリ土類金属クロム酸塩の溶解度 (CrO_3 g/l) はつぎのようになっている。

クロム酸カルシウム	17
クロム酸ストロンチウム	0.6
クロム酸バリウム	0.001

このうち、防錆顔料として溶解度の適切なクロム酸ストロンチウムが市販されており、また、クロム酸バリウムは溶解度が小さすぎるためクロム酸バリウムカリウム $\text{BaK}_2(\text{CrO}_4)$ という形態として顔料化されている。

4.2 モリブデン酸系およびタングステン酸系防錆顔料

モリブデンとタングステンは元素の周期表上クロムと同族であり、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と同様のモリブデン酸 (MoO_4^{2-}) およびタングステン酸 (WO_4^{2-}) イオンを生成する。これらのイオンの防錆性に関しては G. H. Carlledge³⁰⁾, W. D. Robertson³¹⁾, N. Subramanyan³²⁾ らによって調べられた。すなわち、まずモリブデン酸イオンの吸着によって始まり、不動態被膜形成には酸素が必要であるとされ、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のような被膜が形成されるといわれている。

本防錆顔料は、1960年ごろ、アメリカでモリブデン酸カルシウムやモリブデン酸亜鉛の形で市販され始めた。後に、ZTOと同様、 $2\text{ZnO} \cdot \text{MoO}_3$ 等の組成を有する塩基性塩とする改良が行なわれ、さらに可溶性塩生成の防止、粒径のコントロールのため、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属酸化物と酸化モリブデン (MoO_3) との直接反応により製造する方法などのくふうが行なわれた^{33,34)}。また、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛の溶解度を小さくして水系塗料へも適用できるようにするため、後焼成することが行なわれている^{34,35)}。溶解度を調節するためZPC同様の改良法として製造時にKOHを添加する方法や³⁶⁾、またホウ酸基³⁷⁾、リン酸基の添加効果をねらった改良^{38,39)}などが行なわれている。また、モリブデンは高価であるので、コストダウンのためタルク、炭酸カルシウムなどの上にモリブデン酸塩を生成させるという方法も検討されている^{40,41)}。

タングステン酸系防錆顔料に関しては、塩基性タングステン酸カルシウム、塩基性タングステン酸亜鉛などが提案されているが⁴²⁾、市販はされていないようである。また、タングステン酸イオンはモリブデン酸イオンに比べて防錆力が小さいといわれている。

4.3 リン酸系防錆顔料

リン酸塩を防錆顔料に使用しようとする試みは、1900年の始め、鉄鋼の防錆方法としてリン酸塩表面処理法が広く応用されはじめたことに端を発しており、初期の防錆顔料はリン酸亜鉛とリン酸鉄との両方で試みられたが、現在は前者が実用化されている。

腐食過程で生ずる Fe^{2+} イオンは酸化を受けると Fe^{3+} イオンとなるが、リン酸イオンはこれと不動態被膜を形成することによって防錆性を生ずる。それゆえ、酸素の

ないふん囲気では防錆力は少ないといわれている³²⁾。このことは、リン酸塩表面処理法において硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、フッ素イオン、有機ニトロ化合物などの酸化剤が併用されることでも明らかである。

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が疑問視されていたが、リン酸亜鉛抽出液中での鉄の定電流分極を行ない、その分極の大きさから防食作用が電氣的に裏付けられた^{43,44)}。リン酸亜鉛は、初期においてはリン酸塩と亜鉛塩との複分解反応によって製造されていたが^{45,46)}、この反応によって生ずる可溶性塩を除去することが困難なこと、粒子径のコントロールがむづかしいことなどから、酸化亜鉛とリン酸の直接反応により製造する方法に改良され、また、反応時に高回転分散機⁴⁷⁾、超音波の使用⁴⁸⁾などが提案されている。また、溶解度のコントロールのためリン酸シリカ亜鉛とする試みもなされている⁴⁹⁾。また、ZTOと同様に塩基性塩としたZinc phospho oxide complexなども製品化されている⁵⁰⁾。CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O⁵¹⁾、BaZn_(2-n)M_(n)(PO₄)₂ (M=Mg, Co, n=0~0.8)⁵²⁾などもリン酸亜鉛の改良形として提案されている。さらに、リン酸亜鉛の製造時にポリリン酸塩を添加してその防錆力を上げようとする試みもなされている⁵³⁾。また、コストダウンを計るための試みとして、体質顔料の表面にリン酸亜鉛を生成させる方法⁵⁴⁾、リン酸塩処理液を利用する方法⁵⁵⁾が提案されている。

その他のリン酸塩としては、古くから、リン酸鉄^{56,57)}、NH₄FePO₄·H₂O⁵⁸⁾などが研究されているが、特殊な用途⁵⁹⁾以外では用いられていないようである。オルトリン酸カルシウム、オルトリン酸バリウム⁶⁰⁾などアルカリ土類金属のリン酸塩も提案されている⁶¹⁾。また、CaHPO₄·2H₂O、MgHPO₄·3H₂Oの併用系は特に水系塗料用防錆顔料として有効であるといわれている⁶²⁾。

リン酸ケイ素、リン酸チタン系防錆顔料としてはMO₂·nP₂O₅ (M=Ti, Si; n=0.1~0.5)⁶³⁾、アルカリ土類金属系のものであるnRO·P₂O₅ (R=Mg等2価金属, n=2~8)、Ca₄P₂O₉·CaSiO₄⁶⁴⁾等が提案されているが、これらはおそらくピロリン酸塩を形成しているものと考えられる。

佐治ら⁶⁵⁾の研究によれば、リン酸塩の防錆力はオルトリン酸塩よりもポリリン酸塩の方が大きく、特にトリポリリン酸以上のポリリン酸の塩が有効である。ポリリン酸系防錆顔料としてはリン酸鉄系のものがあるが^{66~68)}、このポリリン酸イオンがどの程度の縮合度のものであるかは明確でない。

リン酸アルミニウム系防錆顔料としては、有機酸とリン酸アルミニウムとを300°C以上で焼成してつくられた非晶質縮合リン酸アルミニウムがある^{69,70)}。

ポリリン酸塩の場合、防錆効果は縮合度が高いものほど大きく、鉄イオンに対する各種リン酸塩の錯化能力はトリポリリン酸塩で最高になり、ここで生成した鉄錯体はさらに鉄素地表面で不動態被膜を形成して大きな防錆力を示すこととなる。筆者らはこの点に着目してトリポリリン酸二水素アルミニウム H₂AlP₃O₁₀·2H₂Oを主体とし、これに高い防錆効果が得られるよう特殊な加工を施した白色無公害防錆顔料を開発した。この防錆顔料のトリポリリン酸イオン P₃O₁₀⁵⁻はオルトリン酸イオン PO₄³⁻に比べてはるかに有効に鉄イオンに作用して上述のような防錆効果を発揮する。また、一部のトリポリリン酸イオンは解重合して簡単なオルトリン酸イオンとなるが、これも同様にして不動態被膜を形成する。トリポリリン酸二水素アルミニウムを主体とするこの防錆顔料の試験結果によると、サビ、フクレに対する抑制効果は他の防錆顔料のそれと同等またはそれ以上であり、とくにクロスカット部での防錆効果がすぐれていた。また、ウォッシュプライマーに用いても好成績が得られたこともあって、この防錆顔料は幸い塗料会社から好評のうちに迎えられ、各方面で実績を上げつつある^{71,72)}。

4.4 有機金属塩系防錆顔料, その他

亜硝酸イオン、クロム酸イオンなど酸化力のあるイオンが鉄表面を不動態化することはよく知られており、クロム酸イオンを用いた防錆顔料はすでに市販されているが、亜硝酸イオンを用いたものはその顔料化がむづかしく、実現されていない。

一方、有機ニトロ化合物の亜鉛塩、鉛塩の形の防錆顔料がある。これは酸化力を有するので、リン酸亜鉛やモリブデン酸亜鉛などと併用すると効果があるといわれている^{73,74)}。

その他の顔料として、塩化スズ酸、塩化白金酸の鉄、亜鉛、スズ、アンチモンなどの塩が防錆顔料として提案されているが、かなり高価なものとなるであろう⁷⁶⁾。また、マンガン酸の酸化力を利用したマンガン酸バリウム⁷⁶⁾なども提案されている。

5. 還元性防錆顔料

5.1 金属系防錆顔料

金属(合金を含む)による鉄の防錆を考える場合、通常は鉄よりイオン化傾向の大きい金属が選ばれる。金属系防錆顔料はそれ自体が消費されることによって鉄が保護され、塗膜のない部分にも効果がおよぶという利点が

ある。さらにその金属の酸化生成物は塩基性ふん囲気をつくり出し、また金属セッケン効果も発揮するといわれる。最も多く使用されているのは亜鉛末であり、ジンクリッチ・ペイントとして日本工業規格 (JIS K 5626-72) に入っている。

その他ニッケル、ニッケル合金⁷⁷⁾、鋼、真チウ、アルミニウム、鉄粉⁷⁸⁾、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム⁷⁹⁾、亜鉛-アルミニウム合金^{80,81)}、アルミニウム-鉄合金⁸²⁾、 $Al_2Mg_3Zn_3$ 、 $MgZn$ 、 $MgZn_2$ ⁸³⁾、鉛などが提案されている。鉛、銅などのように鉄に比べてイオン化傾向の小さい金属粉も用いられているが、粒子が小さくなっているため通常の金属と異なり非常に活性で、酸化されやすく鉄より卑な金属として挙動する。

5.2 リン化合物系防錆顔料

亜鉛末と同様の使用目的で製造されたものにリン化合物系防錆顔料がある。リン化鉄⁸⁴⁾、リン化鉄のほかリン化マンガン、リン化ニッケル、リン化コバルト、リン化銅⁸⁵⁾、第2族および第3族金属のリン化合物⁸⁶⁾などが提案されており、また赤リンを直接使用した例もある⁸⁷⁾。

リン化合物はそれ自体が酸化消費されて生じたリン酸が、不動態被膜を形成することによって防錆性を発揮すると考えられている。

5.3 亜リン酸、次亜リン酸系防錆顔料

塩基性亜リン酸鉛⁸⁸⁾、塩基性亜リン酸亜鉛 $xZnO \cdot ZnHPO_3$ ($x=0.5 \sim 1.0$)⁸⁹⁾、亜リン酸バリウム⁹⁰⁾、亜鉛、バラウム、マグネシウム、マンガンの亜リン酸塩、鉄、カルシウムの次亜リン酸塩⁹¹⁾などが防錆顔料として提案されている。亜リン酸塩、次亜リン酸塩等の還元性防錆顔料はリン酸系、モリブデン酸系防錆顔料と併用すると、極反転を容易にしその防錆性が向上するといわれている⁴³⁾。

6. 顔料自体の持っている形状を利用した防錆顔料

雲母状酸化鉄(MIO)は、その顔料粒子の形状を利用して腐食成分の塗膜中への侵入を遮断する効果を示す^{92,93)}。これは19世紀の終りごろよりヨーロッパで鋼材保護を目的とした塗料に用いられはじめ、わが国では1968年にはじめてMIO塗料が重防食用として製造された。

また、リーフィング型のアルミニウム顔料もMIOと同様の遮断効果があるとされる⁹⁴⁾。

7. おわりに

以上筆者の知り得た限りの防錆顔料を、その作用機構という側面からまとめてみた。

今日のように無公害化がさげられるまでに使用されて来た防錆顔料は、その種類も多くなく、また使用実績のあるものについては大部分が日本工業規格に入っている。一方、最近にいたり多くの無公害防錆顔料が提案され、市販されているものだけでも数十種に及んでいる⁴³⁾。しかし、その消費量は年間700トン程度まで伸長しているものの、まだクロム酸亜鉛の消費量のように半分には達していない。したがって、無公害防錆顔料は、従来の防錆顔料に比べて価格的に不利とならざるを得ない。また無公害防錆顔料は、工業用プライマーとしては従来の防錆顔料と同等の防錆力を示すところまで品質が改良されてきているが、構造物用塗料である乾性油を用いたJIS塗料における比較では、防錆力はまだ十分でない²⁵⁾とされる。今後、さらに無公害防錆顔料について改良が加えられ、使用実績がつかまるならばその消費量も増加し、その種類も淘汰されて従来の防錆顔料と同様に使用されるようになると考えられる。

防錆顔料は、特殊な例を除けば、鉛、亜鉛、アルカリ土類金属と無機陰イオンとの組合せという形態が大部分である。すでに述べたように無機陰イオンとしては鉛酸、クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸、オルトリン酸、縮合リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、シアナミド、酸化物、硫酸、フェライト、ホウ酸、メタホウ酸などが用いられる。この範囲の組合せの中でいかに顔料性と防錆性を上げ、また最近ではいかに無公害化するかという方向で研究が行なわれ、その一部は製品化されてきた。

しかし、塗料の無公害化とともに、環境汚染に対する溶剤規制の問題は従来の溶剤系塗料から水系塗料、ハイソリッド塗料、粉体塗料への変換をせまり、これにともない防錆顔料に要求される特性も一そう高度なものとなりつつある。

このような動きに対応するためには、従来の無機顔料を中心とした防錆顔料の研究手法のみでは十分でなく、観点をかえて有機化合物をうまく利用した顔料の開発などが必要となっているのかもしれない。この意味で、有機ニトロ化合物は、この方向に一石を投じた防錆顔料といえるかもしれない。

引用文献

- 1) 佐野隆一：色材, 46, 592~603 (1973)
- 2) 佐藤 靖：色材, 39, 297~304 (1966)
- 3) 佐藤忠明ら：塗装技術, 12, 111~119 (1974)
- 4) 花田博甫：防錆管理, 7, 26~28 (1978)
- 5) 吉田真一ら：色材, 35, 483~489 (1962)
- 6) 佐藤 靖ら：色材, 34, 378~383 (1961)

- 7) 防食技術便覧, p.56~61, 日刊工業新聞社, (昭 35)
- 8) 昭和53年度工業技術院技術評価委託調査報告“防食技術に関するテクノロジー・アセスメント”
- 9) 塗料便覧, p.695~696, 日刊工業新聞社 (昭 46)
- 10) U. S. P. 3, 829, 395
- 11) 特開昭 51-71300
- 12) U. S. P. 3, 380, 836
- 13) 特公昭 34-3079
- 14) 特公昭 52-32892
- 15) 特開昭 126000
- 16) 特開昭 50-34329
- 17) 特公昭 53-17619
- 18) 特公昭 53-17618
- 19) 特公昭 53-7451
- 20) 特公昭 51-30887
- 21) 特公昭 55-40634
- 22) 特開昭 52-117298
- 23) Ger. Offen 2, 537, 684
- 24) 特開昭 50-126030
- 25) 福島 稔: 降錆管理, [1], 23~29 (1981)
- 26) 特開昭 50-28533
- 27) Kiewlicz, Jerzy: *Plaste Kaute*, 1969, [3], 211~213
- 28) Ger. Offen 2, 317, 629
- 29) Ivy M. Parler: *Oil Gas J.*, 45, 255~259 (1949)
- 30) G. H. Carlledge: *Corrosion*, 24, 223 (1968)
- 31) W. D. Robertson: *J. Electrochem. Soc.*, 98, 94~100 (1951)
- 32) N. Subramanyan: *Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol.*, 1 [3], 10~13 (1966)
- 33) Can. P. 974, 734
- 34) Ger. Offen 2, 213, 002
- 35) 特公昭 50-33892
- 36) 特開昭 50-161528
- 37) 特開昭 50-9596
- 38) 特公昭 53-39894
- 39) 特開昭 50-158618
- 40) Ger. Offen 2, 334, 541
- 41) Ger. Offen 2, 334, 542
- 42) Ger. Offen 2, 307, 199
- 43) 星野 稔ら: 色材, 52 [5], 274~284 (1979)
- 44) H. F. Clay, et al.: *J. O. C. C. A.*, 56, 3 (1973)
- 45) B. P. 962, 182
- 46) B. P. 815, 284
- 47) 特開昭 55-42297
- 48) 特開昭 55-47214
- 49) Ger. Offen 1, 912, 961
- 50) S. L. Davidson: *J. O. C. C. A.*, 58 [2], 435~442 (1975)
- 51) 特開昭 53-74531
- 52) Ger. Offen 2, 448, 208
- 53) 特公昭 49-2005
- 54) 特開昭 55-125164
- 55) 特公昭 55-5549
- 56) Ger. 710, 908
- 57) Fr. 1, 482, 632
- 58) U. S. P. 2, 419, 017
- 59) 特開昭 55-86849
- 60) Fr. 1, 350, 505
- 61) M. M. Shirsalkar, et al.: *J. Colour Soc.*, 10 [3], 5~12 (1971)
- 62) 特開昭 55-71759
- 63) 特公昭 47-37489
- 64) G. Meyer Schluveiz: *Arch. Angew. Wiss. Tech.* 31 [2], 52~56 (1965)
- 65) 佐治 考ら: 工業用水, No.104, 26~30
- 66) 特開昭 51-106129
- 67) 特公昭 52-13973
- 68) U. S. P. 3, 074, 895
- 69) 特公昭 55-9018
- 70) 特公昭 55-27110
- 71) 中野次郎: 色材, 51 [1], 49 (1978)
- 72) 西原正躬ら: 色材, 52 [3], 111 (1979)
- 73) Ruf. Josef: *DEFAZET-Dtsch. Farben-Z.*, 28 [9], 424~425 (1979)
- 74) R. Pautzer: *Inf. Chim.*, [154], 133~137 (1976)
- 75) Fr. Demande 2, 174, 694
- 76) Ger. Offen 2, 217, 498
- 77) 特開昭 51-20229
- 78) 特開昭 50-93855
- 79) U. S. P. 3, 785, 847
- 80) 特開昭 47-51090
- 81) 特開昭 47-27765
- 82) Can. P. 915, 355
- 83) Ger. (East) 50, 082
- 84) 特開昭 54-65135
- 85) 特開昭 51-57730
- 86) 特開昭 51-57729
- 87) 特開昭 51-20227
- 88) Anon: *Paint, Varnish Prod.*, 54 [2], 39~40 (1964)
- 89) U. S. P. 3, 969, 293
- 90) Swiss 587, 332
- 91) 特公昭 49-26291
- 92) 立花正幹: 色材, 52 [5], 268~273 (1979)
- 93) 土屋久雄: 色材, 52 [5], 258~267 (1979)
- 94) 特開昭 54-106541