

題目： 塗装めっき鋼板のための新規防錆顔料の開発と犠牲防食塗装系の防食機構の解明  
(Development of New Antirust Pigment for Painted Plated Steel Sheet and  
Elucidation of Corrosion Inhibition Mechanism of Painted Sacrificial Protection  
System)

氏名 松田 英樹

本論文は、長期の防食性が要求される場合に広く適用される、犠牲防食と塗装による防食の二重構造からなる犠牲防食塗装系において、さらなる長期防食性を得るための新規防錆顔料の開発及び防食機構を解明することを目的とする。

第1章では、我々の生活に広く使用されている塗料の概要、及び塗装対象の用途・機能・期待耐用年数等によって、異なる塗料を複数積層する塗装仕様があることを述べた。続いて本論文の目的を達成するためには、以下を研究する必要があることを述べた。

- 1、塗料の防食性に重要な役割を果たす防錆顔料に、6価クロム酸化合物といった人体・環境に対する負荷が大きな有害化合物が用いられている場合があり、この代替技術が必要。
- 2、長期防食性を短期間で的確に評価するために、屋外使用環境における腐食を的確に再現する促進試験が必要。さらにその腐食機構が明らかであって、合理的に説明可能であることが要求される。
- 3、犠牲防食塗装系の腐食・防食機構を総合的に説明できるモデル化が必要。
- 4、犠牲防食塗装系において塗膜に含有する防錆顔料が与える作用機構を明らかにすることが必要。

これら複合的な研究テーマを効率的に進めるために、外装金属建材用として広く普及する塗装 55%Al-Zn めっき鋼板における防食塗装、及びその切断端部の腐食（エッジクリープ）を研究の主たる題材として選択した。

第2章では、6価クロム酸化合物に代替可能な非クロム酸系の防錆顔料の開発について、その技術の概要と実証試験結果について述べた。5価のバナジン酸およびリン酸系カルシウム塩およびケイ酸系カルシウム塩の混合物からなる有害性の低い防錆顔料を開発した。本防錆顔料の 55%Al-Zn めっきに対する腐食抑制機構は、5価バナジン酸イオンが酸化剤としてめっきの酸化を促し、発生した亜鉛イオンは主にケイ酸イオンと対となり、アルミニウムイオンはバナジン酸イオンと対となり、55%Al-Zn めっき上に皮膜として析出し防食性を発現すると結論した。この防錆顔料を添加したエポキシ樹脂塗料を用いて塗装 55%Al-Zn めっき鋼板を作製し、国内3地点にて屋外暴露試験を実施し、6価クロム酸系防錆顔料と同等の防食性能を有することを実証した。いずれの屋外暴露試験においても、塗料の違いによるエッジクリープの優劣の順位は一致していることを示した。断面の EPMA 分析結果から、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープは、いずれも塗膜下で酸化アルミが形成されることによって膨れを伴いながら進行する腐食であり、めっき後退部において Cl の濃縮は見られず、さらに鉄部は亜鉛等からなる腐食生成物に覆われていた。エッジクリープの進行に関する挙動をみると、屋外暴露初期から 20 カ月における急激な進行期（初期の犠牲防食によるめっきの後退と推定）と、その後の緩やかな進行期の 2 期からなり、少なくとも 2 つの腐食機構が存在していることが示唆された。

第3章では、従来の規格化された促進試験の課題を明らかにし、再現性に優れる促進試験法の開発について述べた。検討としては、屋外暴露試験に供した試料全てについて、JIS K 5600 (ISO 9227, ISO 11997-1) に記載された中性塩水噴霧試験および複合サイクル腐食試験（A 法）を検討した。その結果、屋外暴露試験と優劣が相関しない ( $R^2 < 0.15$ ) ことを明らかにした。その理由は、十分に腐食が進行した促進試験終

了時点においてもなお、切断端部はめっき部全体をアノード、鉄部をカソードとする犠牲防食が強く働き、屋外暴露試験とは腐食機構そのものが異なること、および上塗の劣化が起こらないことと考えられた。そこで促進耐候性試験を施した後に同様の 2 種の促進試験を実施し、塩水噴霧による耐水性の腐食と、高湿度湿潤による耐湿性の腐食の 2 種の腐食モードに切り分け、更に耐アルカリ性試験による塗膜の剥離幅をあわせた 3 種のパラメータを説明変数とし、屋外暴露試験結果を目的変数とした線形重回帰分析を検討した。その結果、促進耐候性試験と、塩水噴霧試験の比率を下げ、耐湿試験時間及び乾燥の比率を上げた複合サイクル腐食試験を組み合わせることが有効であることが示された。更に 55%Al-Zn めっきと SPCC をカップリングした犠牲防食モデルの試験片を用い、塩水への浸漬および「乾き」の条件を変動し、その分極特性を検討した。その結果、切断端部の犠牲防食によって形成される腐食生成物が切断端部に固着し、自己修復的に作用するか否かについても再現性の向上に関係すると結論した。これら結果を基に、新たな促進試験法を定めた。

第 4 章では、犠牲防食塗装系における腐食・防食機構をモデル化するための検討を行い、複合腐食電気化学回路を提案した。提案したモデルは、犠牲防食塗装系におけるアノードとカソードを分離し、両者の腐食電位差を外部電源によって制御することによって、腐食環境中での電気分解を模擬するモデルとした。更に、犠牲防食を示す部分回路、塗装の遮断性・付着性に依存する部分回路、これら 2 者とは独立しためっき自身の腐食を示す部分回路の 3 回路が複合的に接続された形式となった。検証実験としては、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の両面の塗装について、遮断性・付着性・防錆顔料を個別に変動できる塗装系を組み、開発した促進試験によって検討した。更に、促進試験後について電気化学インピーダンス法による塗膜特性評価を行った。その結果、エッジクリープの進行は初期に著しく増大した後に、停止するか鈍化しながら進行を続けるか、といった挙動の違いは防錆顔料のインヒビター能力に強く依存し、インヒビターはめっき自身の腐食を示す部分回路に影響を与えることを示した。更に、塗装の遮断性・付着力は、エッジクリープ全体を抑制するが停止挙動には寄与せず、塗装の遮断性・付着性を示す部分回路によって説明できることを明らかにした。この回路を用いることで、一般的な犠牲防食塗装系における欠陥部の腐食・防食機構についても説明可能であることを示した。

第 5 章では、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部に働く犠牲防食に対する防錆顔料の作用機構を検討した。はじめに、切断端部の犠牲防食に関する挙動を直接解析する電気化学手法を提案した。この手法は、切断端部の分極特性から得られる  $-1.2\text{V}$  における電流（切断端部の鉄部に形成する修復皮膜の  $\text{H}^+$  および  $\text{O}_2$  の還元に関与するカソード反応の抑制能）、 $-1.05\text{V}$  における電流（同様に  $\text{O}_2$  の還元に関与するカソード反応の抑制能）、腐食電位  $+10\text{mV}$  の電流（同様に切断端部のめっき部に形成する修復皮膜のアノード反応に対する抑制能力）を、腐食経時で追跡する方法である。この検討により、切断端部の犠牲防食によって引き起こされる自己修復に対し、塗膜に含有する防錆顔料は直接的に影響を与えることを明らかにした。そして、切断端部の鉄部に形成する修復皮膜は、アルミおよび亜鉛の酸化物と主体としながらも微量の防錆顔料由来成分と複合化した皮膜であることが示唆された。開発した防錆顔料は 6 価クロム酸系と開発品は同様の修復特性を有し、切断端部の鉄部にカソード抑制能力の高い皮膜を形成させる作用を有していた。このことより、第 2 章で検討した屋外暴露試験・第 3 章で開発した促進試験において、初期における急激な腐食進行が鈍化するに至るまでの優劣は、防錆顔料が影響を与えた修復皮膜の能力の差によるものと推定できた。第 4 章における複合腐食電気化学回路において犠牲防食を示す部分回路は、防錆顔料の影響を受けることが説明できた。これらより、一般の犠牲防食塗装系において完全に腐食を停止させ、長期の優れた防食性を得るためには、適切な防錆顔料が必要であることが示唆された。

第 6 章では、論文全体を総括し、犠牲防食塗装系のさらなる長期防食性を得るための新規防錆顔料の開発、及び犠牲防食塗装系の防食機構の解明を達成したこと、今後の展望等について述べた。