

研 究 報 告

令和 8 年 4 月 1 5 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理 事 長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : あいち産業科学技術総合センター

三河繊維技術センター

氏 名 : 小林 弘明

研究課題名 : ケイ素化合物を添加したジンクリッチペイントの腐食挙動に関する研究

助成金額 : 100 万円

研究実施期間 : 自 令和 7 年 4 月 1 日 ~ 至 令和 8 年 3 月 3 1 日

ケイ素化合物を添加したジンクリッチペイントの

腐食挙動に関する研究

Research on Corrosion Behavior of Zinc-Rich Paint Containing Silicon Compound

あいち産業科学技術総合センター三河繊維技術センター 主任研究員 小林 弘明

（研究計画ないし研究手法の概略）

1. 背景

近年，社会インフラの老朽化が深刻化している．社会インフラのうち塗装鋼構造物は，予防保全の考え方に基づいた長寿命化が求められている．この対応として，高耐食性材料や検査技術の開発が喫緊の課題となっている．そこで，本研究ではケイ素化合物に着目し，耐食性に優れたジンクリッチペイントの開発を目的として研究に取り組む．

図 1 にジンクリッチペイントの表面 SEM 像を示す．ジンクリッチペイントは直径数 μm の亜鉛粒子を 70 mass%以上含んでおり，鋼板に対して塗布することで優れた防錆効果を発揮することが知られている．これ

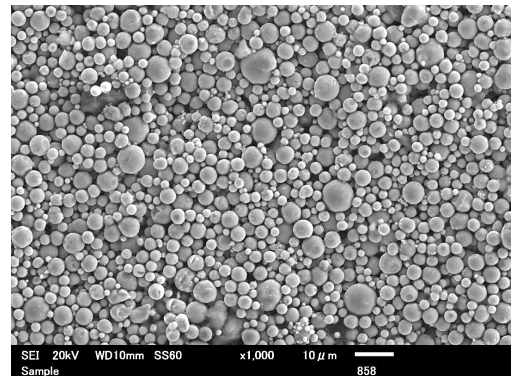


図 1 ジンクリッチペイントの
表面 SEM 像

は，ジンクリッチペイントに含まれる亜鉛粒子が素地鋼板に対して卑な電位を持つため，水の存在下において亜鉛粒子が素地鋼板に対して優れた犠牲防食作用を示すことによるものである．この犠牲防食作用は素地鋼板のさびを防ぐという優れた点がある一方，その大きな電位差ゆえに，亜鉛粒子の溶解が速いため短期間で亜鉛粒子のほとんどが溶解してしまう．結果，亜鉛粒子の素地鋼板に対する犠牲防食作用を長期間維持できないことが課題である．この課題に対する現行の対応策としてはジンクリッチペイントの厚膜化であり，防食メカニズムに基づいた根本的な課題解決に至っていない状況にある．そこで，本研究ではケイ素化合物のもつ界面化学特性に着目しジンクリッチペイントの耐食性改善効果を検証した．

2. 方法

母材は冷間圧延鋼板（JIS G 3141；SPCC-SD；縦 150×横 70×厚み 0.8 mm）とし，キシレンによる脱脂後，3 種類の塗装仕様を作製した．塗装試料 A は有機ジンクリッチペイント（ローバル（株）製ローバル；カップガンスプレー），塗装試料 B はケイ素化合物含有有機ジンクリッチペイント（ローバル（株）・（株）放電精密加工研究所製ローバルプレミアム；カップガンスプレー），塗装試料 C は有機ジンクリッチペイント（ローバル（株）製ローバル；カップガンスプレー）に対してトップコートとしてケイ素化合物含有無機コーティング剤（（株）放電精密加工研究所製 ZECCOAT；エアゾールスプレー）を塗布した．乾燥膜厚はいずれも約 80 μm ，塗装後の養生期間は 1 週間とした．各塗装試料に対して日本産業規格 JIS K 5600-7-9:2006 に準じた切り込み傷を付与した．塗装試料 縦 150 mm×横 70 mm の下側に対角状に交差し素地鋼板に達する長さ 60 mm の切り込み傷を，単刃の切り込み具を

用いて付与した。

腐食促進試験として次の 3 種類をそれぞれ実施した。腐食促進試験①として、日本産業規格 JIS K 5600-7-9:2006 の D 法 (5 mass%塩化ナトリウム水溶液噴霧工程; 30℃; 0.5 h→湿潤工程; 30℃; 95 %RH; 1.5 h→熱風乾燥工程; 50℃; 2 h→温風乾燥工程; 30℃; 2 h までの 6 時間を 1 サイクル; WET 率 33 %; スガ試験機 (株) 製 CYP-120), 腐食促進試験②として、日本産業規格 JIS K 5600-7-9: 2006 の A 法 (5mass%塩化ナトリウム水溶液噴霧工程; 35℃; 2 h→乾燥工程; 60℃; 25%RH; 4 h→湿潤工程; 50℃; 95 %RH; 2 h までの 8 時間を 1 サイクル; WET 率 50 %; スガ試験機 (株) 製 CYP-120), 腐食促進試験③として、日本産業規格 JIS Z 2371: 2015 の中性塩水噴霧試験 (5 mass%塩化ナトリウム水溶液噴霧工程; 35℃; WET 率 100 %; スガ試験機 (株) 製 STP-120) を実施した。各腐食促進試験では適宜、塗装試料と取り出し乾燥した後、外観写真を撮影後、同一の塗装試料を再び腐食促進試験に供した。外観写真に対しては、画像処理 (使用ソフト: WinROOF2021) により白さび発生面積率を色抽出により算出した。

各塗装試料に発生した腐食生成物の結晶構造を明らかにするためシンクロトロン光 X 線回折 (Synchrotron Radiation X-ray Diffraction; 以下 SR-XRD と記載) を実施した²⁾。塗装試料から腐食生成物および残存塗膜をスパチュラにより削ぎ落した粉体を乳鉢で十分に粉砕した後、 $\phi 0.3$ mm のリンデマンガラスキャピラリーに充填、封止した。SR-XRD 測定条件は、波長は 1.37 Å (入射光エネルギー 9 keV), 検出器は二次元半導体検出器 (PILATUS 100K), 測定範囲は $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ とした。また、各塗装試料の断面方向からの元素分布を明らかにするために SEM-EDX (日本電子 (株) 製 JSM-6510A, 加速電圧 20 kV) による断面元素マップ像を撮影した。

各塗装試料の電気化学特性を明らかにするため分極測定を実施した。電気化学測定装置 (ビー・エー・エス (株) 製 model2325) を用いて自然電位を測定した。参照極は Ag|AgCl 電極 (内部溶液 3 mol dm⁻³ NaCl 水溶液, 以下本文では V vs. Ag|AgCl を略して V), 対極は白金電極とした。作用極は各塗装試料の中央部 10 mm×10 mm 以外を樹脂フィルムにより被覆した後、そして、これらを蒸留水で洗浄、室温で乾燥させたものを用いた。このようにして作製した各作用極を大気開放, 25℃, pH6.5, 溶存酸素を飽和させた 5 mass%塩化ナトリウム水溶液に浸漬後, 8 h 経過するまで連続して腐食電位を測定した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 結果

図 2 に各腐食促進試験経過における塗装試料の白さび発生面積率を示す。腐食促進試験時間に対する白さび発生面積率に着目すると、いずれの塗装試料についても WET 率が高いほど急激に白さび発生面積率が増大した。すなわち、腐食促進試験① (WET 率 33 %), 腐食促進試験② (WET 率 50 %) よりも腐食促進試験③ (WET 率 100 %) においては腐食試験開始直後に白さび面積が急激に増大した。また、各塗装試料の白さび発生面積率に着目すると、いずれの腐食促進試験においても塗装試料②では、白さび発生面積率の増加傾向が緩やかであり、腐食の進行が抑制されている傾向にあった。

SR-XRD の結果、塗装試料の腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と酸化亜鉛 ZnO であった。これらの腐食生成物の腐食促進試験時間に対する存在比を検証するために、各腐食生成物のピーク強度比に着目した。図 3 に各腐食促進試験経過における塩基性塩化亜

鉛と酸化亜鉛のピーク強度存在比を示す．いずれの塗装試料についても WET 率によらず塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ のピーク強度比が大きい傾向にあった．腐食促進試験経過にともない塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ のピーク強度比はやや低下する傾向にあることがわかった．

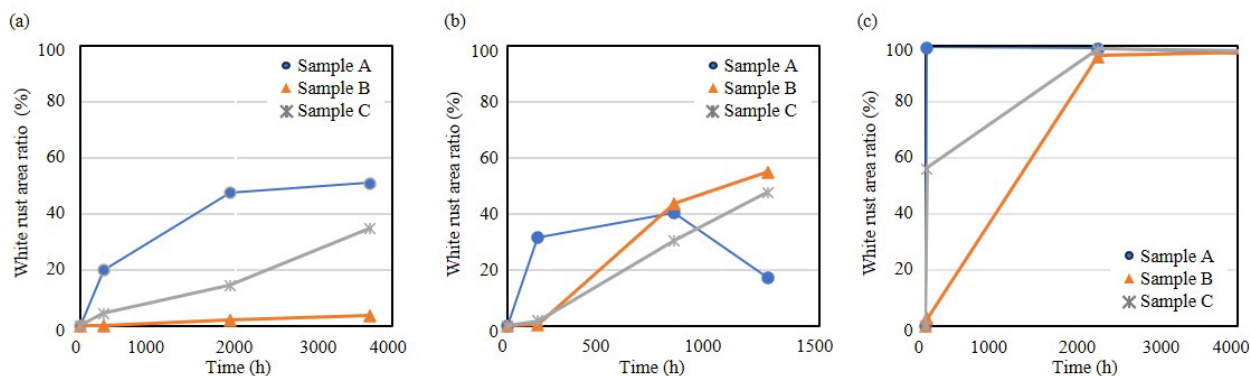


図 2 腐食促進試験経過にともなう白錆発生面積率の推移

(a)腐食促進試験① (WET 率 33%) (b) 腐食促進試験① (WET 率 50%)
(c) 腐食促進試験① (WET 率 100%)

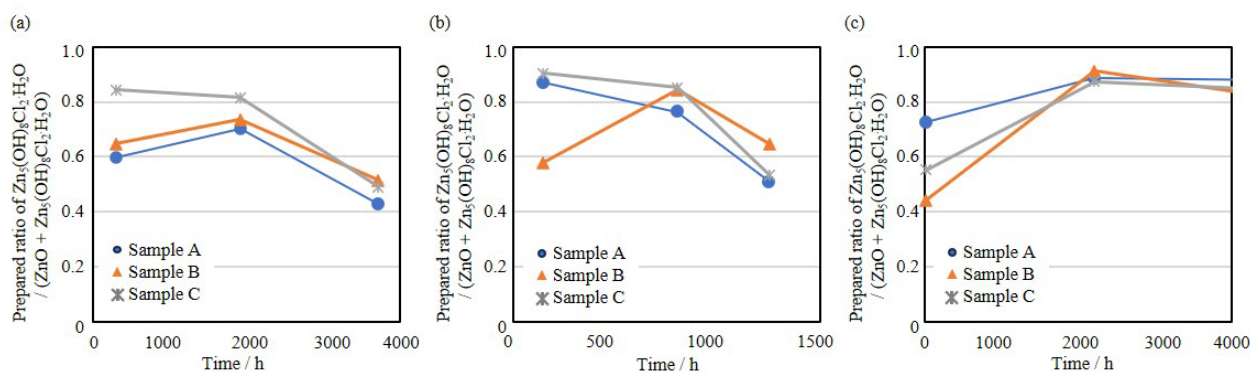


図 3 腐食促進試験経過にともなう塩基性塩化亜鉛と酸化亜鉛のピーク強度比

(a)腐食促進試験① (WET 率 33%) (b) 腐食促進試験① (WET 率 50%)
(c) 腐食促進試験① (WET 率 100%)

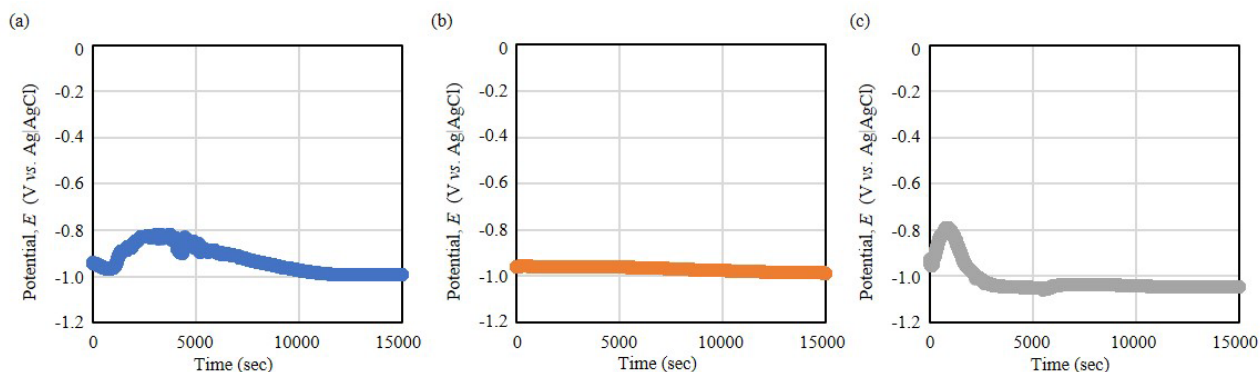


図 4 腐食電位測定結果

(a)塗装試料 A (b)塗装試料 B (c) 塗装試料 C

図 4 に腐食電位を示す．腐食電位が安定するまでに時間に着目すると，塗装試料①は腐食電位が安定するまで約 10,000 秒であるのに対して，塗装試料②，③は腐食電位が安定するまでに約 5,000 秒であった．このことは，塗膜に対する電解液の浸透性の差異を示していると考えられる．すなわち，塗装試料②，③は塗装試料①と比較して，電解液が塗膜中に侵入しやすかったと考えられる．

図 5 に断面元素分布を示す．塗装試料②，塗装試料③には塗膜中にケイ素 Si が存在しており，定量分析の結果，塗装試料②はケイ素 Si 2.86 mass%，塗装試料③はケイ素 Si 0.70 mass%であった．塗装試料に含まれるケイ素 Si が多いほど，塗膜に電解液が浸透しやすいと考えられる．塗装試料②，③は，ナノシリカを含むケイ素化合物を塗膜に添加していることから，これらのケイ素化合物による親水性が発現した結果として，塗膜中への電解液の侵入を容易にしたものと考えられる．塗膜に電解液が保持された場合，塗膜中への溶存酸素の供給が抑制されると推察する．結果として，塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が酸化亜鉛 ZnO に変質することが抑制される．このことがケイ素化合物を添加した塗装試料②，③では塗装試料①と比較して，白さび発生面積率の抑制に影響していると考えられる．

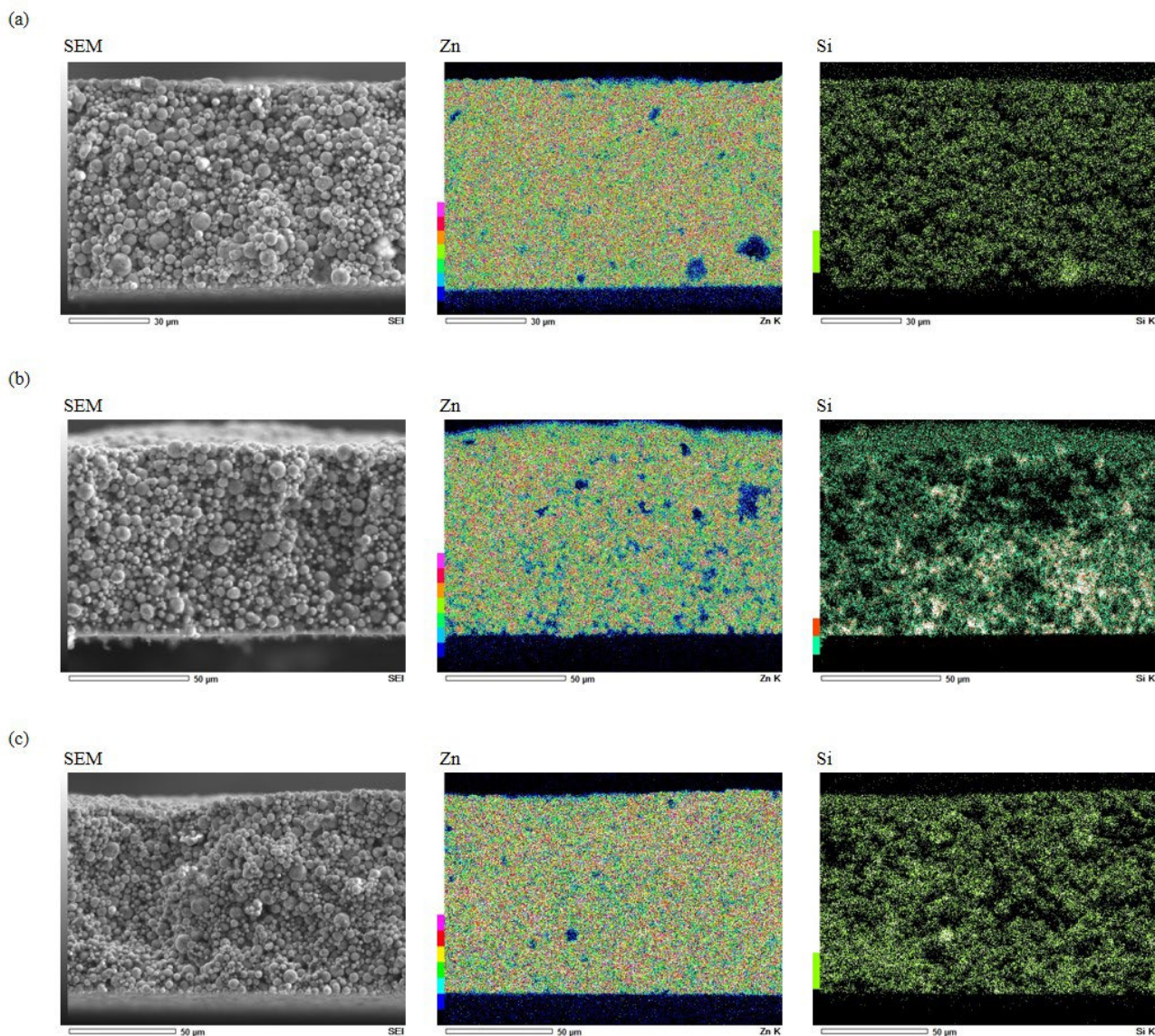


図 5 断面元素分布測定結果

(a)塗装試料 A (b)塗装試料 B (c) 塗装試料 C

4. 結言

有機ジンクリッチペイントに対するケイ素化合物添加効果を複合サイクル試験により検証した。結果、有機ジンクリッチペイントにケイ素化合物を添加またはケイ素化合物含有無機コーティング剤を塗布することで白さび発生を抑制できることがわかった。この要因は、塗膜中に含まれるケイ素化合物に起因した親水性作用により、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ が酸化亜鉛 ZnO に変質することを抑制しているためであることが示唆された。

（発表論文）

1) 小林 弘明，鵜飼 万里那，弘田 拓巳，中谷 恭之，中村 健一，佐藤 郁心，越名 崇文；ケイ素化合物を添加したジンクリッチペイントの腐食挙動；土木学会論文集（投稿準備中）