

高濃度亜鉛末塗料の理論と特性について

正 員 工 藤 和 雄*

1. ま え が き

近年橋梁の設計に当っては上路形式の採用が多く、そのため直交異方性版理論や格子桁理論などによる応力解析が一般化し、更には鉄鋼の生産技術の進歩に伴う各種の高張力鋼の開発が行なわれ、既に実用の段階に入っていることは設計の厳格性、経済性という点から考えると、設計技術の非常な進歩といえる。

しかしながら反面、橋梁は防食保護という点からすれば非常にデリケートな存在といわねばならない。従ってこれから設計技術の進歩と並行して橋梁防食塗装の分野においても従来の安易な塗装概念から脱却して、より慎重な配慮と関心が示されねばならない。

最近、素地調整法や塗装法の機械合理化も著しく進み、その上金属防食学や合成樹脂化学のすばらしい発達に伴う塗料の開発も進んでいることは、橋梁塗装技術の体質改善、防食性の向上に非常に役割を果しつつあり、関係者として喜びにたえない。

防さび塗料の世界各国の最近の傾向としては高濃度亜鉛末塗料 (Zinc Rich Paint) の開発使用が著しく、我が国においても従来の皮覆防食概念の域から脱してその電気防食効果の優れていることが認められるようになり、船舶関係を始めとして各分野に広く用いられつつある。以下この高濃度亜鉛末塗料の特性について橋梁防食塗装の立場から申述べることとする。

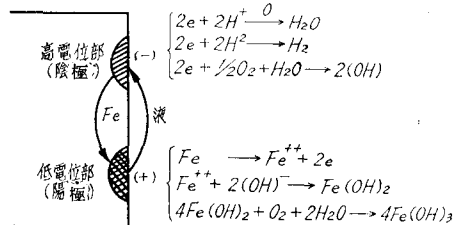
2. 鉄の腐食原理と一般的防食方法

1) 鉄の腐食原理

一般に金属の腐食は乾食 (Dry Corrosion) と湿食 (Wet Corrosion) とに大別されるが、普通我々が日常問題としている腐食の殆んどは後者の水分を介する湿食である。これを更に分けると、純化学的腐食と電気化学的腐食とがあり濃度の高い無機酸による鉄鋼の腐食などは純化学的腐食の1例である。これは大体特殊な環境にある場合のみ起こることで、一般に大気中の腐食は水気と接する金属面上に電位の異なる部分が互いに作用して局部電池を形成し、陽極となった部分が溶解し、イオン化するいわゆる電気化学的機

構によるとされている。

すなわち第1図について説明すると、普通金属の表面は金属中の不純物、組成の差、内部応力、接触液の酸素溶存量の差、温度差などにより必ず電位の異なるところが存在するため、低電位部 (陽極) から金属イオンを溶出し、電流は液を介して高電位部 (陰極) に入り、更に金属内を通して低電位部に帰り電流回路を作る。この際低電位部では金属イオンが液中の (OH) 又は酸素に酸化されて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ すなわち「さび」が発生し、高電位部で液の種類により異なるが水素の発生、水やアルカリの生成などの反応が起こる。つまりこれが腐食の現象であって、この現象を防ぐためには金属の表面を酸素と水からしや断したり、電位差を生じないようにすることが要求される訳で、局部電池形成のあらゆる要素をなくすることが肝要である。



第1図

2) 一般的防食方法

一般的防食方法としては被覆防食、腐食性環境処理による防食、電気防食の三つに分けて考えられる。

a. 被覆防食

これは従来最も一般的な方法として考えられ実用化されて来たもので、被覆によって金属表面を腐食の原因となる水気又は酸素からしや断し、高低抗被膜で腐食電流回路の抵抗を大きくし腐食電流を極小とする防食効果に基づくものである。金属被覆、化成被覆、有機質被覆などがあるが有機質塗装が一般的である。

b. 腐食性環境処理による防食

これは腐食の原因となったり、これを促進するがごとき成分を除去するか、又は金属表面に作用して腐食抑制の機能を有する物質、すなわちインヒビター (Inhibitor) を添加

* 北海道土木部道路課

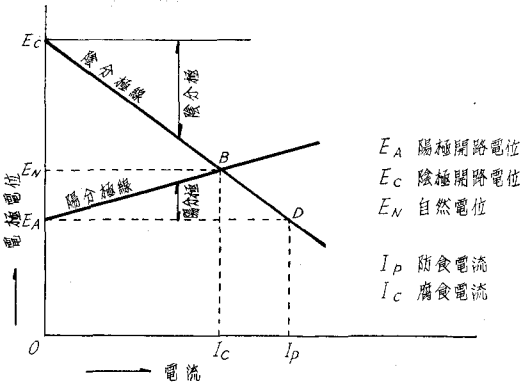
するなどの方法であって、素地調整、除湿、溶解酸素除去、インヒビターなどがある。最近は素地調整法やインヒビターの面で著しい発展がある。

インヒビターには無機質のものと有機質のものとがあり前者は金属表面に化学変化を生ぜしめて不動態膜を作って防食するが、後者は金属表面の陽極部又は陰極部に吸着して電位差を解消するように作用するものである。

c. 電気防食

金属の腐食が金属表面の電位差による局部電池作用に基づくものとされているので、これを防止する方法として、外部からこの局部陰極に電流を流し込むと分極作用が起り第2図のように局部陰極の電位が局部陽極の電位迄低下し電極電位の不均衡が解消され防食が達成される。この方法は被防食体が液中とか土中に没入されている場合は比較的簡単に行なえるが、電流の流れない大気中にあるものにはむずかしいので、別な方法としてその場合被防食体をそれよりも卑な金属で覆うことにより同じ効果を持たせることが考えられている。前者の方法としては外部電源法、流電陽極法などがあり、後者の方法としては亜鉛メッキ、メタリコン、アルミメッキ、カドミウムメッキ、更には今ここで論ぜられている高濃度亜鉛末塗料もこの領域に属するものである。

このように電気防食は腐食防止の面で最も積極的で、最も効果のある方法と云われているが橋梁防食塗装の分野では余り用いられておらず、今後の躍進が期待されるところである。



第2図

3. 高濃度亜鉛末塗料と従来の絶縁性塗料

近年橋梁防食塗料は次表のように大別されて来ている。従来、大気中の構造物の防食方法としては、塗装が最も簡単で、最も経済性に富んだものであるため、広く用いられて来た。そしてその塗装の主役を演ずる塗料のすべては絶縁性塗料によって占められて来た。絶縁性塗料のもつ防食的意義というのは、金属表面に水や酸素などの腐食性物

1. 絶縁性塗料

油性系

合成樹脂系

有機質系

無機質系

フェノール樹脂系

エポキシ樹脂系

尿素—メラミン樹脂系

アルキッド樹脂系

塩化ビニール樹脂系

エポキシ樹脂系

スチロール樹脂系

ビニール樹脂系

塩化ゴム系

珪酸ソーダ系

珪酸エチール系

塩化マグネシウム系

質の接触を阻止するため、非透水性、非通気性の塗膜を作ると同時に、顔料の種類によってはそのインヒビター効果により鉄面を不動態化するもので単に被覆防食、腐食性環境処理の領域にとどまるに過ぎない。合成樹脂化学の発達に伴う塗料の品質向上は著しいものがあるが、塗装について一般的にいえることは、塗料をいくら厚く塗ってもピンホールが不可避なことであって、従って絶縁性塗料のように消極的防食効果に依存するものではその寿命も短かく、防食理論的に完全なものとはいえないのである。

一方高濃度亜鉛末塗料は、この絶縁性塗料のもつ被覆防食、腐食性環境処理の領域に加えて積極的な電気防食効果をもたせたほぼ完全に近い防食塗料といえる。

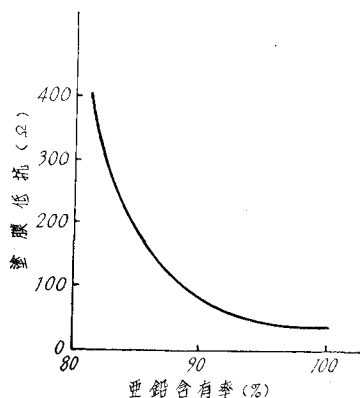
表—1 海水中における金属の電極電位(飽和甘汞)

金	属	電 位 (V)
白	金	+0.33
	金	+0.18
	銀	−0.05
不	銹 鋼 (18 Cr-8 Ni)	−0.08
青	銅	−0.14
	銅	−0.17
黄	銅 (70 Cu-30 Zn)	−0.20
水	素	−0.24
ニ	ツ ケ ル	−0.24
	錫	−0.46
	鉛	−0.50
銅	鑄 鉄	−0.46~.065
	カドミウム	−0.78
	アルミニウム	−0.78
亜	鉛	−1.07
	マグネシウム	−1.60

すなわち亜鉛が表-1のように鉄に比して卑な金属であるということによる電気防食効果と、Znが陰極抑制剤として鉄に作用するインヒビター効果、更には溶解したZnイオンの錯化合物生成による皮覆効果の三つの特性に着目したものである。

亜鉛を顔料とした塗料は従来全くなかった訳ではないがそれらは亜鉛の含有量が少なく、良質の亜鉛末も得られなかったためあって絶縁性塗料の域を脱することが出来ずいわゆるZinc Dust Paintとして存在したに過ぎない。亜鉛が電気防食効果を最も発揮出来るのは、乾燥塗膜中に95%以上含有される場合とされ、一般に第3図のように90%より亜鉛の含有量が低下すると、塗膜の電気抵抗が急激に増大し、電気防食塗料としてよりも絶縁性塗料の領域に入ってくるのである。以前は展色剤の点で亜鉛含有率を95%以上にすることは不可能とされていたが、第2次大戦中英国ケンブリッジ大学のMayne, Evansら一派の研究により問題の解決を見、漸次超微粒亜鉛末の製造技術の開発、エポキシ樹脂などの出現と相まって優れたものが完成されるようになって来たのである。

そして又高濃度亜鉛末塗料は防食効果の面で亜鉛メッキ同様の性能を有するため別名、Cold Galvanizing (塗装出来る亜鉛メッキ)としても脚光を浴びている。



第3図

4. 高濃度亜鉛末塗料の種類と特性

今迄にも述べたように高濃度亜鉛末塗料は亜鉛の陽極的特性、インヒビター効果、皮覆効果に基づく防食塗料であるが、実際にはこれを鉄の表面に塗布するとピンホール部分では初めZnの陽極的特性によりZnイオンが溶出し分極作用を起すと同時に溶出したZnイオンは、錯化合物 $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$ として鉄面に密着し鉄の陽極的作用を抑制するインヒビター効果をもたらす防食作用を高める。その結果Znの陽極的な作用は衰えるが、その錯化合物は不動態膜としてピンホール部分をふさぎ皮覆効果により防食作用

を続けるものである。ところがこれら一連のはたらきもその展色剤の機能により若干異なりそれぞれ違った性能をもっている。前項でも述べたように有機質を展色剤とするものと、無機質を展色剤とするものに分けられるがそれぞれ一長一短の特性をもっている。

有機質系のものとしては頭初塩化ゴム、ビニール樹脂、スチロール樹脂などが展色剤として用いられたが、これらは単にZn粒子を包み込んで金属と接着させる効果しかなかったため、塗膜強度が弱く無機質系に比べ種々劣るとされていたがエポキシ樹脂の出現に伴い、その絶大なる接着力による物理的強度の大なるものが得られるようになり、無機質系よりも優れたものとして最近脚光を浴びている。従って有機質系の大半はエポキシ系のものが近い将来支配するものと思われる。

一般に有機質系のものは無機質系のものに比し、素地調整の面で全くの完全性が要求されないということが特長で乾燥が早く、耐衝撃性、耐屈曲性に優れるが、耐熱性、耐溶剤性、耐水性に於いて無機質系に劣るとされている。

一方無機質系のものは硅酸ソーダ系、硅酸エチル系、塩化マグネシウム系などを展色剤として用いているが、塩化マグネシウム系は防食力が劣るので余り使用されていない。硅酸系のものは、鉄とは硅酸鉄、亜鉛とは硅酸亜鉛として結合し、その結合接着が単に物理的なものでなく、化学的なものであるのが特長で、その点物理的にも化学的には塗膜強度が非常に大である。硅酸ソーダ系は乾燥が遅いが、硅酸エチル系は乾燥が早い。

一般に無機質系のものは有機質系に比べ、耐熱性、耐水性、耐溶剤性に於いて優れているが、素地調整が全く完全に行なわれれば接着性が悪いという欠点をもっている。又エポキシ系に比べ耐衝撃性、耐屈曲性の点でもやや劣るとされている。

以上の特性から総合すると、橋梁構造物の場合は大気中に存在するものなので、耐水性、耐化学性よりも、たとえ完全ケレンを行なったとしても素地調整の比較的安易な有機質系特にエポキシ系が望ましいといえる。ただし、没水部や高湿部などでは有機質系のものは一般にふくれなどの現象によって塗膜がはがれるのでその際には無機質系がよいと思われる。従って使用に当ってはその展色剤について十分な検討を行ない適当なものを使用することが必要である。

5. 鋼材1次プライマーとしての問題点

下塗り塗料として高濃度亜鉛末塗料を用いる場合、その素地調整の方法によっては鋼材1次プライマーとしても用いられることがある。その場合、鋼材1次プライマーとしての特性が要求される訳である。

ショットブラストされてから加工組立迄の間一時的にさびの発生を防ぐ目的で塗られる一次プライマーは、今迄は

ブチラール樹脂、ジクロロメート、クロム酸鉛、リン酸、アルコールなどからなるもので、ウオッシュプライマー又はシヨッププライマーと呼ばれていた。これは長暴型のものでも2ヵ月程度しか暴露に耐えることが出来ないもので、最近ではこれらウオッシュプライマーに代えて高濃度亜鉛末塗料を用いようという傾向が強くなって来ている。

高濃度亜鉛末塗料は他の一次プライマーよりはるかに防食効果の面では高性能を発揮していることが写真-1でも判るが必ずしも1次プライマーとしての諸要求を満足しているとはいえない。

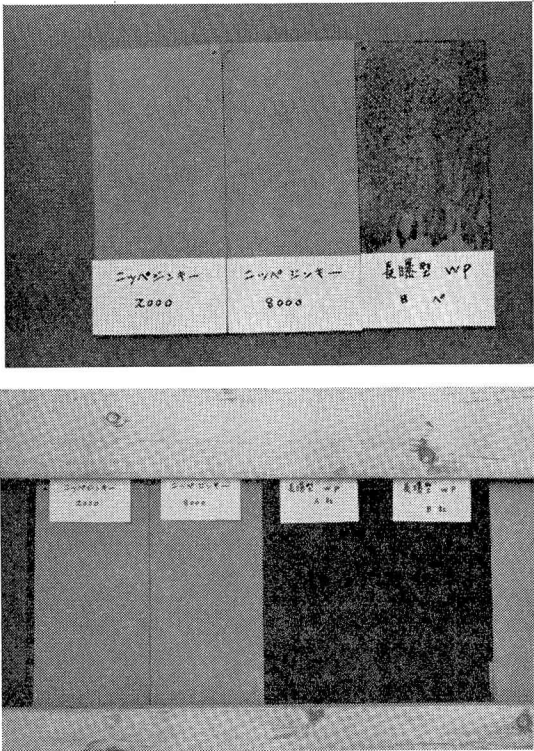


写真-1 3ヶ月海岸暴露

一般に一次プライマーとして要求される特性を上げて見ると

- (1) 速乾性で、すぐ運搬その他の取扱いが出来ること。
- (2) 塗装の作業性がよいこと。
- (3) 塗膜がよく鋼材面に付着し耐摩擦性、耐衝撃性に優れていること。
- (4) 溶断性、溶接性に於いて致命的障害とならないこと。
- (5) 耐候性に富み、数ヵ月以上さびの発生のないこと。
- (6) 耐熱性がきわめてよく、やきこげが少ないこと。
- (7) 各種の塗料との密着性がよいこと。

以上の諸要求に対して高濃度亜鉛末塗料は速乾性、耐摩擦性、耐衝撃性、耐候性、耐熱性という点では非常に優れた他の追随を許さないが、塗装の作業性、上塗り塗料との密

着性には多少難点があり、溶断性溶接性についてはウオッシュプライマー同様障害と迄はならないとしても問題点があるとされている。

上塗り塗料との密着性については次の項で述べることにするが、塗装の作業性については、高濃度亜鉛末塗料は亜鉛の含有が非常に多いのと、展色剤が珪酸ソーダを除いては皆速乾性であることによって、塗料の流展性が悪く、刷毛塗りなどでは、薄く、むらなく、均一な膜厚を得るよう塗ることは困難である。幸い最近では能率のよい機械塗装や各種の自動塗装が行なわれるようになったのでこの問題は解決されて来ている。高濃度亜鉛末塗料は一次プライマーとして塗る場合、溶断性、溶接性を考慮して膜厚をある程度薄く塗る必要から「エアレススプレー」によることが最も好ましい。

次に溶断性、溶接性についてであるが、これは単に高濃度亜鉛末塗料だけの問題ではなく、すべての一次プライマーについていわれることである。つまり切断なり、溶接しようとする鋼材の表面に塗料が塗られているということはそれがない場合よりも悪い結果をもたらすのは当然といわねばならず、溶断速度を低下させたり、溶接に対して、ブローホールなどの有害な欠陥を生ずる可能性があるというのである。この種の実験研究は各塗料会社、橋梁造船会社などで既に相当行なわれ検討も進んでおり、それらの資料から一般的にいえることは厚くささ塗られなければ構造上致命的な障害とは決してならないということである。それはその塗料の種類によっても異なるが、塗膜の厚さをある程度以下にすれば実用上なんらの支障とならないようである。すなわち溶断速度の低下は板厚に関係なく乾燥塗膜25ミクロンについて

無機質系高濃度亜鉛末塗料	20～30%
有機質系高濃度亜鉛末塗料	10～20%
長暴型ウオッシュプライマー	10～20%

又溶接性については溶接棒の溶剤の種類や手溶接自動溶接などの作業要領によって異なるが、乾燥塗膜厚は

無機質系高濃度亜鉛末塗料	25ミクロン
有機質系高濃度亜鉛末塗料	15ミクロン
長暴型ウオッシュプライマー	37ミクロン

であればなんら支障とならないようで、現実問題として幾多の実績が残っている。ただ手溶接に比べ自動溶接の場合薄板の突合せや、隅肉溶接に対して若干ブローホールが出る傾向があるが致命的なものではない。

道土木部が昭和39年度から高濃度亜鉛末塗料を使用するに当たって、函館ドック函館造船所が行なった実験結果を表-2として掲載したが、塗装方法が刷毛塗りであったことと、開先面にも塗布して溶接を行なうというシビヤな条件にもかかわらず、ほとんど影響が表われていないようである。

表-2 ZnO の発生量

状	態	ZnO (mg/m ³)
溶 接 時	溶接者のごく近く (手溶接)	11
	溶 接 時 生 ず る 蒸 気	13
切 断 時	作業者のごく近く (自 動)	5~10
	" (手 動)	13
青い煙	人 の 丈 の 高 さ で の	2~4

又、溶断、溶接などの熱加工の過程で高濃度亜鉛末塗料は大部分が金属亜鉛であるため、耐熱性がきわめてよく、瞬間的に赤熱しても十分高温に耐えるため「やきこげ」がきわめて少なく、展色剤による熱分解生成物(有毒)の発生は全く問題とならない。しかし亜鉛の赤熱部分からは亜鉛蒸気 ZnO の発生がある。空気中の ZnO の国際安全許容量は 15 mgs Zn/m³ とされ、表-3 からすればなんら人体に影響の及ぼすものではない。

表-3 高濃度亜鉛末塗料鋼板溶接実験結果 突合せ溶接 膜厚 8~12ミクロン

溶接法	塗記料別号	試験鋼種 (板厚)	溶接棒 フラス	溶接条件	引張試験		曲げ試験		衝撃試験	X線試験	
					引張強度 (kg/mm ²)	曲げ半径 R=3t		(0°C)	等級	欠陥数	
						表曲げ	裏曲げ				
自動	A	55 k 級 SM 50 A (19 mm)	Y-C (4.8 mmφ) YF-15 (15×120)	表 1 層 電流 720 Amp	59.5	良	良	6.6	1	0	
	B			電圧 34 V	59.7	"	"	6.4	1	0	
	C			速度 38 cm/min	58.4	"	"	6.7	1	0	
	D			裏 1 層 電流 800 Amp	58.5	"	"	6.0	1	1	
	E			電圧 35 V	58.8	"	破 断	7.3	6	>20 mm	
	F			速度 40 cm/min	60.0	"	割 12mm	8.1	2	4	
溶接	A	40 k 級 LAS (15 mm)	Y-C (4.8 mmφ) YF-40 (15×120) (YF-38)	表 1 層 電流 750 Amp	48.1	"	"	13.8	1	0	
	B			電圧 36 V	50.5	"	"	6.0	1	0	
	C			速度 33 cm/min	50.0	"	"	9.7	1	0	
	D			裏 1 層 電流 750 Amp	51.6	"	"	8.9	3	5	
	E			電圧 35 V	51.0	"	"	7.9	1	0	
	F			速度 50 cm/min	49.8	"	"	13.3	1	0	
手溶	A	50 k 級 SM 50 A (19 mm)	T 404 4 mmφ 又は 5 mmφ	表溶接 12 層	56.8	"	"	—	2	3	
	B			電流 150~	56.3	割 3 mm	"	—	3	7	
	C			240 Amp	57.2	良	角割 1	—	1	0	
	D			裏溶接 3 層	55.8	"	良	—	1	0	
	E			電流	57.0	"	"	—	2	2	
	F			230 Amp	55.8	"	"	—	1	0	
接	A	40 k 級 LAS (15 mm)	T 101 4 mmφ 5 mmφ 6 mmφ	表溶接 6 層	48.8	"	"	—	1	0	
	B			電流 150~	49.4	"	"	—	1	0	
	C			290 Amp	49.8	"	"	—	3	6	
	D			裏溶接 2 層	49.5	"	"	—	1	0	
	E			電流 270~	50.5	"	"	—	2	2	
	F			280 Amp	48.8	"	"	—	1	0	

註 塗料は開先面およびその附近にも塗布 (隅肉溶接と同条件)。

6. 上塗り塗料との密着性について

高濃度亜鉛末塗料がその上に塗り重ねる塗料と密着性に若干難点があるとされているのは、Zn の陽極的特性の盛んな初期の段階について論ぜられることで、Zn 粒子が活性状態にあることに起因するのである。しかし Zn 粒子も

次第にインヒビター効果により不活性な亜鉛錯化合物となり、やがて不動態膜を表面に形成するのでこの塗膜の安定した時点で他の塗料を塗り重ねるにはその密着はほとんど問題ではない。有機質系の初期のものではこの密着性がしばしば問題となったが、最近のエポキシ系や無機質系ではその結合状態に於いて十分な配慮がなされ余り重要視する

必要はなくなって来た。だが高濃度亜鉛末塗料を塗布後直ちに他の塗料を塗ることは出来る丈避けた方がよく、ある程度の暴露期間をおくことが好ましい。近年 Zn を Al などの異種金属と、合金化したものを用いる Metallic Zinc Paint が開発され、高濃度亜鉛末塗料の二層目として、上塗り塗料との密着性のよいものを使用することが推奨されている。これは亜鉛単独のものよりも防食電位が高くその持続性も長くなり、更には塗膜の電気抵抗を増大するので他の塗料との密着性が非常によい訳で今後期待される塗料である。

7. む す び

以上種々高濃度亜鉛末塗料の特性について申述べて来たが、要するにその防食効果や寿命の点で従来の絶縁性塗料に比べると相当に優れたものであることが認められる。恐らく防食塗料としては今後その主流を占めるようになると思われる。

高濃度亜鉛末塗料を使用する場合の橋梁の塗装体系としては一般に、素地調整は一応完全ケレンとし、下塗り塗料として高濃度亜鉛末塗料を 30~40 ミクロン、上塗り塗料としては耐候性のよい長油性フタル酸系合成樹脂ペイントを 2~3 回塗りとするのがよいと思われる。その際上塗りとの密着性から 30~40 ミクロンの範囲で高濃度亜鉛末塗料+M.Z.P. (Metallic Zinc Paint) の二層としたり、耐水性の要求から、シーラーコートとしてアルミニウム系塗料やエポキシ系タールペイントなどを下塗りとし上塗りとの間に挟んで塗るということも考えられる。

特に高濃度亜鉛末塗料を橋梁に使用するには今迄にも述べたように

- (1) 素地調整の比較的安易なエポキシ系がよい。

- (2) 鋼材の一次プライマーとして使用する場合、15ミクロン以下に塗れるものを選ぶこと。

- (3) 作業性の上から均一な膜厚を得るため塗装方法はエアレスプレーによること。

以上の諸点について十分検討して施工されるべきである。

高濃度亜鉛末塗料が我が国で実際に使用されるようになってから日も浅く、まだまだ検討され、研究されねばならない点が多いと思われる。従来の塗料と比べると、その取扱いやその性能が非常に異なるので、多少不安感がない訳でもない。しかしこれは、一面従来の塗装管理が職人依存の傾向が強かったことにもよるのであって、その意味で今後は橋梁技術者が進んで防食理論の認識把握につとめ、塗装管理も職人依存から脱却しなくてはならない。

この一年間種々の文献や資料から高濃度亜鉛末塗料についての特性を調べ、一応まとめて見たのであるが、専門分野の異なる我々が、金属防食の領域に立入るに当って、その基礎的認識の不足を痛感した次第である。この報文がいささかなりとも皆様の参考になるところがあればはなはだ幸甚と思う。

最後にこの資料や実験結果の提出に御協力下さった各塗料会社ならびに函館ドック K.K. 函館造船所の各位に謝意を表し稿を閉じることとする。

参 考 文 献

- 1) 金属防食技術便覧.
- 2) 中川雅央・福谷英二：土木施設の防食法について.
- 3) 中川防食工業 K.K.：ZAPCOAT 資料.
- 4) 重野隼太：淡水中における亜鉛の陽極特性.
- 5) 中国塗料 K.K.：塗装鋼の溶接試験.
- 6) 関西ペイント K.K.：SD ジンクリッチ ZE プライマー 資料.