塗膜の純水浸漬時の劣化に伴う交流抵抗および電気容量の変化*

後 藤 田 正 夫** 関 口 吉 造**

The Change of Electric Resistance and Capacity (for Alternating Current) of Anticorrosive Paints when Immersed in Pure Water

Masao Gotôda and Kichizô Sekiguchi

In the previous report, we have investigated with the purpose to choose a paint with high anticorrosive property and durability which is suitable for repainting the interior of steel water reservoirs and water heaters which are provided on passenger cars.

In this second report, four grades of corrosion-

resistant paints were immersed in distilled water to see if their durability can be predicted from the initial values of electrochemical measurements and the results were compared with those obtained from immersion in saline water; it was confirmed that these two results could not be equated to each other.

1. 結 言

前報¹⁾において鋼製水槽および温水器内面塗装に用いる目的をもって各種防食塗料の比較性能試験を行なった結果について報告した。その際、選別試験の一つとして蒸留水長期浸漬試験を行なったが、肉眼観察と並行して初期および長期にわたる塗膜の交流抵抗ならびに電気容量の変化を測定し、これらの相関性を見出そうとした¹⁾が、関連性を見出し得なかった。

ところで、岡本、諸住、山科²⁾によれば、塗装鋼片を

人工海水に浸漬して初期のインピーダンスを測定し、 $\tan \delta$ の値を求め、これが 0.2 より小なるものは長期にわたり防錆力が良いこと、すなわち、短時間の浸漬試験で防錆塗料の選別を行ない得ることを見出している。そこでこの方法を純水（蒸留水）浸漬の場合にも応用できないかと考えて、前記試験の再検討を行なってみた。

2. 実験方法および実験結果

2.1 蒸留水中での実験

1年間の蒸留水浸漬試験結果（前報表1参照）では塗料別に数点の代表例についてみると、おおむね図1のごとく、交流抵抗 R は初期に少くし下りその後はほぼ一定であり、電気容量 C は最初から余り変っていない。ま

表 1 蒸留水浸漬 24 時間後の $\tan \delta$ 値

塗 料 系	No.	$\tan \delta$
油 性	7	0.49
	8	0.46
100% フェノール	9	—
	10	0.32
	11	0.24
塩 化 ビ ニ ル	12	0.55
	13	0.62
	14	0.55
	15	0.52
塩 化 ビ ニ リ デ ン	16	0.78
エ ポ キ シ	17	0.62
	18	0.65
	19	0.62
ポリエステル+エポキシ	20	—
サ ラ ン	21	0.74
ポ リ ウ レ タ ン	22	0.53
	23	0.33
フ ラ ソ ン	24	0.21
	25	0.27
コールドールエナメル	26	0.17
	27	0.15
	28	0.16
漆	29	0.11

図 1 長期浸漬による塗膜の R および C の変化

* 昭和 35 年 4 月 6 日 日本化学会第 13 年会 (早稲田大学) にて講演

** 鉄道技術研究所 (東京都北多摩郡国分寺町)

(a) 油性塗料 (4回塗り, 膜厚 0.16 mm) 測定: 1,000 c/s, 25°C

(b) 100% フェノール樹脂塗料 (4回塗り, 膜厚 0.18 mm) 測定: 1,000 c/s, 25°C

(c) 塩化ビスフェノール樹脂塗料 (5回塗り, 膜厚 0.08 mm) 測定: 1,000 c/s, 25°C

(d) エポキシ樹脂塗料 (2回塗り, 膜厚 0.06 mm) 測定: 1,000 c/s, 25°C

図 2

(a) 油性塗料 (4 回塗り, 膜厚 0.16 mm)
測定: 25°C, 浸漬 1 day 後

(c) 塩化ビニル樹脂塗料 (5 回塗り, 膜厚 0.08 mm)
測定: 25°C, 浸漬 1 day 後

(b) 100% フェノール樹脂塗料 (4 回塗り, 膜厚 0.18 mm)
測定: 25°C, 浸漬 1 day 後

(d) エポキシ樹脂塗料 (2 回塗り, 膜厚 0.06 mm)
測定: 25°C, 浸漬 1 day 後

図 3

た浸漬1日後の $\tan \delta$ は一般に 0.2 より大なるものが多く(表1), 特に膜が厚く, R が大なるものは 0.2 より小である。

なお, $\tan \delta$ は次式によって求めた。

$$\tan \delta = 1/2 \pi \cdot f \cdot R \cdot C$$

f = 周波数 (1,000 c/s)

R = 交流抵抗 (Ω)

C = 電気容量 (F)

ただし, 本実験では浸漬液が比抵抗大なる蒸留水を使用しているので, R, C を次のごとく補正した²⁻³⁾。

(a) 測定インピーダンス

(b) 想定等価回路

$$R = \frac{(R' - R_s)^2 + (WC'R'R_s)^2}{(R' - R_s) - (WC'R')^2 R_s}$$

$$C = \frac{C'R'^2}{(R' - R_s)^2 + (WC'R'R_s)^2}$$

R = 交流抵抗補正值 R' = 交流抵抗実測値

C = 電気容量補正值 C' = 電気容量実測値

R_s = 蒸留水の抵抗 $W = 2\pi f$

以上の結果から蒸留水中の $\tan \delta$ は全般に 0.2 より大なる値であることがわかった。しかもこれらの塗料はかなり長期の耐水性を示している。すなわち蒸留水中では, $\tan \delta$ が 0.2 より大であってもその塗膜は短期間に劣化することを予想し得ない。このことは, 人工海水中での $\tan \delta$ が 0.2 より大なる時は早期劣化が予想されることと矛盾するように考えられる。しからば同じ試験片を蒸留水中と食塩水中に浸漬して実験した場合, $R, C, \tan \delta$ がどの程度異なるかを比較検討するため次の実験を行なった。

2.2 蒸留水中と食塩水中での比較実験

試験塗料は油性塗料, 100% フェノール樹脂塗料, 塩化ビニル樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料の4種を用い, これらについて各々2枚ずつ塗装試験片を作り, 蒸留水ならびに食塩水に各々浸漬して試験した。食塩水は3% 溶液を用いた。 R および C は前報と同じ方法で測定した。ただし蒸留水浸漬の場合は, 別に用意したピーカーに蒸留水を満した中で, 食塩水浸漬の場合は, そのピーカーのまま R, C を測定した。

2.2.1 周波数 1,000 c/s の場合

浸漬初期から1週間の測定結果は図2a~bのごとく1,000 c/s での R は, 同種の塗料では蒸留水中の値は食塩水中の値より小で約 1/2 であった。また C はほぼ等しく, 従って $\tan \delta$ は蒸留水中の値が大で食塩水中の値の約 1.5~3 倍である。しかも前者の $\tan \delta$ はお

おむね >0.2 , 後者では <0.2 なることがわかった。

2.2.2 浸漬1日後の $R, C, \tan \delta$ の周波数特性

浸漬1日(24時間)後の $R, C, \tan \delta$ を周波数 200, 500, 1,000, 2,000, 5,000, 10,000 c/s について測定した結果は, 図3a~d に示した。これにより明らかに, 蒸留水中と食塩水中とでは, R は前者が小なる値を示し, C は両者ともほぼ等しく, $\tan \delta$ は前者が大となり, かつおおむね 200 c/s の低周波の場合を除けば 0.2 より大である。

2.2.3 対極間隔の影響

以上の実験はいずれも極間距離は 30 mm で行なった。食塩水の場合はその比抵抗が小であって, 極間距離の大小にかかわらず, R, C は塗膜の値として一定であるが, 蒸留水の場合は水の比抵抗がかなり大で, この補正項 R_s が $\tan \delta$ の値に相当影響を及ぼす。従って補正計算には R_s が塗膜の抵抗に比べて小なることが望ましい。そこで同一蒸留水中で対極間隔を 30 mm, 15 mm, 7 mm に変えて $f=1,000$ c/s で $R, C, \tan \delta$ を求めた。この結果は表2のごとく R, C の補正値は実験誤差内でほぼ一致した。すなわち R, C は極間距離にほとんど影響されない。

表2 対極間隔の $R, C, \tan \delta$ への影響

(塗料 100% フェノール樹脂, 1,000 c/s, 25°C)

極間距離 (mm)	実 測 値			補 正 値		
	$R'(k\Omega)$	$R_s(k\Omega)$	$C(\times 10^{-2}\mu F)$	$R(k\Omega)$	$C(\times 10^{-2}\mu F)$	$\tan \delta$
30	200	14	0.180	310	0.203	0.25
15	230	8.9	0.184	305	0.200	0.26
7	267	5.6	0.191	330	0.200	0.24

2.3 結果の考察

2.2.1~3 の実験で塗膜の交流抵抗は, 蒸留水中で測定した値は食塩水中での値より一般に小であることが知られた。これは塗膜を蒸留水に浸漬した場合は, 食塩水に浸漬した場合よりイオンの塗膜内への透過性が良く, すなわち水が内部まで侵入し易く, 従って塗膜の抵抗値が小となり, $\tan \delta$ が大となるものと考えられる。

3. 総 括

以上の実験結果, 防食塗膜を蒸留水または食塩水に浸漬してその交流抵抗, 電気容量を測定し, さらに $\tan \delta$ を求めた場合, 蒸留水中での値は食塩水中の値に比べて, 交流抵抗は小, 電気容量はほぼ同じ, $\tan \delta$ は大となることが認められた。しかも $\tan \delta$ はおおむね 0.2 より大である。そこで蒸留水に塗装試験片を浸漬して塗膜の $\tan \delta$ を求め, その値からその塗膜の耐久性を予想する場合, $\tan \delta > 0.2$ であっても早期劣化するとは限らず, 蒸留水浸漬長期試験結果では $\tan \delta$ が 0.8 でも1年余の耐水性を認めている。従って食塩水の場合の

(6 頁へ続く)

系 1 点のみ錆発生), 剝離は認められず, 更に電気化学的測定結果とあわせて考察すると, 塗膜のふくれは上塗りの部分の吸水によって起こったもので, 図 3 のごとく

図 3 塗膜のふくれ模型

く中, 下塗りはまだ鉄素地に密着しているものと思われる。

このような観点からすると塗膜の全抵抗は, 各重ね塗り塗膜が密着していた初期に比べて余り減少していないわけである。ここで吸水された内部の純水は, その比抵抗がかなり大きいことも一因となっているものと考えられる。

以上の程度のふくれでは, 塗膜はまだ十分防錆効果が保たれているが, このふくれが破れ, 更に中, 下塗りにふくれを生ずると, やがては発錆を免れないものと思われる。そこで, 本試験継続 1 ヶ年後の電気化学的測定値からは劣化の程度を判定し得ないが, 肉眼観察でふくれを認めた塗膜を一応劣化したものとする, コールタールエナメルが最も良く, 次いで塩化ビニル系, エポキシ系塗料が比較的耐久性が良いものといえる。

7) 温水器内部用塗料試験

約 40 種の防食塗料の記述のごとき試験片を用い, 次のごとく沸騰水中および温湯中での浸漬試験を行ない比較検討した。結果を総括すれば表 2 のごとくであって,

(1) 熱湯浸漬試験

塗装試験片を 100°C の微沸騰水中に浸漬し試験を行なった結果, 数時間～数日間でふくれ, 軟化, 亀裂等を生じ, 塗膜の健全なものはなかった。ジンクリッチペイントは Zn の溶出が多く, 次第に減少はするが, 長期の試験では大部分のものがふくれ, 点錆を生じた。

(2) 温湯浸漬試験

上記の熱湯浸漬試験で比較的長時間の耐久性のあるものの中から塗料系別に数点選び, 温湯に長期浸漬試験を行なった。温度は 60°C に保ち毎日 8 時間加温し, 50

日間継続した (温水器内の水温は大体 40～60°C である)。

試験の結果では, エポキシ系焼付塗料, 塩化ビニル系, サラン系塗料が, 多少はふくれを生ずるが, 比較的实际性があるものと思われる。また溶出量の少ないジンクリッチペイントもかなり耐温水性があるように思われる。

4. 総 括

鋼製水槽および温水器の内面防食用塗料に関する研究は比較的少ない。この点に鑑み, 国鉄客車用床下水槽および温水器の内面防食塗装の目的で前者に対しては市販の防食塗料約 30 種余りの塗装試験片について, 塗料の作業性, 膜厚, 密着性, 耐塩水試験更に通電劣化促進試験および蒸留水長期浸漬試験をも行ない, 後者に対しては約 40 種の塗料について熱湯, 温湯への浸漬試験を行ない, それらの性能, 塗膜の異状を検討し, 耐久性良好な塗料選定に供しようとした。

結果として水槽内面用としてコールタールエナメルが良好であり, この内でも溶液型で良質のものが実用性が高いと思われる。他の塗料ではふくれを生ずるものが多いが, この内でも塩化ビニル系, エポキシ系塗料は比較的的良好であった。

次に温水器内面用のものでは十分満足し得るものは選り出し得なかったが, エポキシ系焼付塗料が比較的良く, サラン系, 塩化ビニル系のものがこれに次いだ。なおジンクリッチペイントで溶出量の少ないものもかなり良好と思われる。

なお, 塗膜の溶出によるタンク内の水の変質はその電気抵抗変化の測定から見ると問題は少なく (フラン系塗料を除き), 使用上の問題はないように思われた。ただしジンクリッチペイントの内には亜鉛の溶出するものがあり, 水の白濁する場合は認められた。

(昭和 37 年 5 月 17 日受理)

文 献

- 1) J.D. Keane & J. Bigos: *J. Am. Water Works Assoc.*, **52**, No. 5, 623 (1960)
- 2) D.W. Christofferson: *ibid.*, **53**, No. 6, 725 (1961)
- 3) H. Moroson: *Corrosion*, **17**, No. 5, 28 (1961)
- 4) 吉沢, 日根: 材料試験, **8**, No. 64, 2 (1959)
- 5) 岡本, 諸住, 山科: 工化誌, **61**, 291 (1958)

の諸氏に深謝します。 (昭和 37 年 5 月 22 日受理)

文 献

- 1) 後藤田, 関口: 防蝕技術, **11**, No. 8, 337 (1962)
- 2) 岡本, 諸住, 山科: 工業化学雑誌, **61**, 291 (1958)
- 3) 佐藤, 神岡: 鉄道技術研究報告 第 42 号 (1958)

(10 頁から続く)

$\tan \delta$ 値から予想するように, 防食効果の予測を蒸留水の場合にも同一に当てはめてよいとは限らないことがわかった。

終りに, 本実験に当り, 電気化学的測定その他に援助を頂いた佐藤靖, 神岡正男, 実験に協力された田辺俊勝