塗 膜 の 防 食 機 構 そのⅡ*

大 藪 権 昭**

Mechanism of Corrosion Protection by Coatings (II)

by

Yoshiaki ŌYABU

(Nippon Paint Co., Ltd., Central Research Laboratory, Neyagawa)

4 塗膜の水による劣化

塗装鋼板の腐食は、塗膜の劣化に基因するところが多く、その劣化は非常に多くの因子に依存しており複雑なものである。その中でも水（または蒸気）は最も active な塗膜破壊剤の一つであり、また他の劣化剤の促進剤となるものである。塗膜に水が侵入し、水により膨潤、溶解等をおこし、劣化される、塗膜中に存在する水の状態は侵せき塗膜の電気伝導度にも関連するものであり、したがって塗装鋼板の防食作用の基礎になる問題である。

塗膜の中へ水がはいった場合、その水の存在する場所は次の三つに大別される。

- (1) 展色剤（有機高分子物）中へはいる。
- (2) 顔料と展色剤の界面へはいる。
- (3) 塗膜と下地の界面（塗膜と鋼板の界面、塗膜と塗膜の界面等）へはいる。

4・1 展色剤のみの塗膜中への水の透過

水が塗膜を透過する場合、次の三つの段階を経るものと見なしうる。

- (1) 膜と水の界面における水の吸収
- (2) Driving force による膜を通る水の拡散
- (3) 膜の(1)と反対側の界面における水の離脱

普通塗膜の場合(2)の段階が3つの中で透過速度が最もおそく、その結果、水透過過程の律速段階となる。Driving force としては、塗膜中および膜-金属界面の水可溶物質、水分子-膜成分分子間の相互作用、塗膜の両側における温度差等が考えられる。

- (a) 水の濃度差に関する研究

Perera¹⁸⁾ は水の濃度差の場合について、次の4種類の塗膜で水の侵入を拡散係数 D 、溶解度係数 S 、透過係数 P の研究を行なった。4種類の塗膜は次のもので、

代表的な防食塗料の展色剤である。

- (i) 自然乾燥型中油性アルキド樹脂（亜麻仁油、脂肪酸、グリセリン、無水フタル酸より合成）の膜
- (ii) エポキシ樹脂（Epikote 1001）を diethy lene triamine で硬化した膜（重量比 25 : 1）
- (iii) 塩素化ゴム（pergut s-20）
- (iv) 可塑化（可塑剤：塩化ディフェニール）した塩素化ゴム（重量比 27 : 1）

実験は Permeation method と Sorption method から P および D を測定した

i) Permeation Method

これは定常状態の測定である。一定温度下で膜の両面に一定の圧力差をかけ、膜を通る水の量を測定する。測定には Payne Cap 法（あらかじめ決めておいた時間間隔で重量の減少を測定し、定常状態になるまで続ける）を使用。水蒸気の activity は 20℃における塩の飽和水溶液、すなわち LiCl_2 (0.15) CaCl_2 (0.323), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.55) NaCl_2 (0.75) KHSO_4 (0.75) ZnSO_4 (0.86), ZnSO_4 (0.9) を使用した。平均拡散係数 $\bar{D}_p$ は次式より計算される。

$$\bar{D}_p = \frac{qL}{\int_{a_2}^{a_1} \frac{C}{a} \cdot da} \quad (1)$$

ここに q : 水の透過量

L : 膜の厚さ

a : 水蒸気の活量

C : 単位膜厚中の膜中に存在する水の濃度

また膜中の水の平均濃度 $\bar{C}$ は次式により計算される。

$$\bar{C} = \frac{\int_{a_2}^{a_1} C \cdot da}{(a_1 - a_2)} \quad (2)$$

積分は graph により求められる。

* 原稿受理 昭和47年11月13日

** 日本ペイント(株)中央研究所 寝屋川市大字池田旧池田中

ii) Sorption Method

非定常状態の測定である。膜中の水の activity が定常になるまで一定の蒸気圧下に膜を置く。そしてその蒸気圧を種々の値にしたとき膜中の水の増減を時間に対して測定する。石英の spring balance で重量を追跡した。

平均拡散係数 $\bar{D}_s$ は Fick の第二法則の解より求められる。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2m+1)^2} \right\} \times \exp \{ -(2m+1)^2 \pi^2 \bar{D}_s t / L^2 \} \quad (3)$$

ここに $\bar{D}_s$: 平均拡散係数 (Sorption method で求めた)

L : 膜の厚み

m : 0, 1, 2, ……

M_t : 時間 t における重量変化

M_e : 平衡状態に達したときの重量変化
 M_t/M_e に対して $t^{1/2}/L$ をプロットすればいわゆる“reduced sorption curve”が得られる。この curve が直線を示す場合は $M_t/M_e = 1/2$ まで延長し, $M_t/M_e = 1/2$ に対する t/L^2 を $(t/L^2)_{1/2}$ と書けば

$$\bar{D}_s = \frac{0.0494}{(t/L^2)_{1/2}} \quad (4)$$

で計算できる。

溶解度係数 S は次式より求められる。

$$S = \frac{\int_{p_2}^{p_1} C/p \cdot dp}{p_1 - p_2} \quad (5)$$

p_1 : 水蒸気圧

C/a : a の曲線を利用すれば

$$S = \frac{\int_{a_1}^{a_2} C/a \cdot da}{p_1 - p_2} \quad (6)$$

図16に4種の塗膜の $\bar{C}$ に対する S の変化が示されている。塩素化ゴムの S の値は濃度に無関係であるが他の膜は2つの重要な特徴を示している。

① C の低い値に対して S が比較的高い値を示して

図16 溶解度係数 (S) と平均水濃度 ($\bar{C}$) との関係

いる。これは膜中の極性 group による強固な水の収着を示している。(エポキシ樹脂の例)

② 高濃度 ($\bar{C}$ の大きな値) に対して S の増加量が多い。これは cluster が形成される可能性の強いことを示している。(可塑化した塩素化ゴムの例) アルキド樹脂膜は $\bar{C}$ の小さい所で S が少し低下し、後上昇して、上の両者の中間的性質を有することを示している。

エポキシ樹脂膜では、 S の減少は D の増加で相殺され、結果として P が増加する。(図17)

アルキド樹脂膜では、 P の $\bar{C}$ に対する依存性は、 S と D の濃度依存性の結果である。 $\bar{C}$ の低い値に対して S は最初減少するが高濃度で増加する。(図18)

塩素化ゴムの膜では D と S は $\bar{C}$ に無関係で、 P が一定となる。(図19)

図17 エポキシ樹脂
 平均水濃度 ($\bar{C}$) に対する P , S , および $\bar{D}$ の変化

図18 アルキド樹脂
 平均水濃度 ($\bar{C}$) に対する P , S , および $\bar{D}$ の変化

図19 塩素化ゴム
平均水濃度 ($\bar{C}$) に対する P , S , および $\bar{D}$ の関係

図20 可塑性塩素化ゴム
平均水濃度 ($\bar{C}$) に対する P , S , および $\bar{D}$ の関係

図21 エポキシ樹脂
吸収法から計算した拡散係数 ($\bar{D}_s$) と透過法から計算した拡散係数 ($\bar{D}_p$) の平均水濃度 ($\bar{C}$) に対する変化

可塑性塩素化ゴムの膜では、 $\bar{C}$ の大きい所で cluster が形成され、膜の外観は乳白色になる。しかし P には影響を与えない。というのは D の減少が S の増加で相殺されているから。(図20)

図21にエポキシ樹脂膜について求めた $\bar{D}_p$ と $\bar{D}_s$ が示されている。Permeation process では膜に結合している水 (bound water) ができても、その水の mobility が低いため、 $\bar{D}_p$ は小さい値になる。膜に結合していない自由に移動できる水のみ の値に基づく $\bar{D}_p$ となる。しかし、sorption process では $\bar{D}_s$ は bound water も計算されることになる。(1)式を

$$\bar{D}_p = \frac{q \cdot L}{\int_{a_2}^{a_1} \frac{C - C_0}{a} \cdot da} \quad (1')$$

$$\text{ここに } C_0 = \lim_{a \rightarrow 0} C$$

と修正すると、 $\bar{D}_s$ に近似することが示される。

このような議論では、塗膜の P , S および D が水の濃度に関係であるような理想の場合は膜の評価は正しく行なえる。しかし膜が親水性の場合、または疎水性物質でもある特別な場合は Fick および Henry の法則があまりにも狭い範囲に限定されるので、濃度に依存する全領域を知るには観測点を充分ふやす必要がある。

結論として、膜中に存在する水は (i) bound water (膜構成分子に強固に結合しているもの、比較的ゆるく結合しているものがある) と (ii) free water に分けられ、bound water は $\bar{D}$ には無関係であり、free water は $\bar{D}$ を減少せしめる方向に働き、かつ cluster を形成することが実験的に立証された。

(b) 温度こう配下の膜の水の透過

川井、山本らは²⁰⁾、塗膜中の水の拡散する方向と、膜の両側に温度差があり熱の拡散する方向が一致する場合は、温度差が Driving force となり、水の拡散を助け著しく早く塗膜にふくれ (Blister) が発生することを見いだした。

図22に示すように鉄板に塗料を塗り、その両側が温度 T_1 , T_2 の水に浸るようにして、塗膜のふくれる迄の時間を測定した。表 V, 表 VI にその結果が示される。温度が拡散する方向と水の拡散する方向が同じ場合は著しくふくれの発生が促進されることがわかる。また

図22 温度こう配テスト

表V 浸せき試験

I イオン交換水浸せき (80℃)					
試料 \ 日	1 4	2	4	6	8
A	10F	4M	4M	4D	3M
B	10F	10F	10F	9M	6MD

II イオン交換水浸せき (50℃)					
試料 \ 日	2	3	4	7	12
A	○	9F	8F	8F	8F~M
B	○	○	○	○	9M

- 註 1. 評価は A. S. T. M. D-714-56 に準ずる。(数字の大きい評価はふくれの小さな状態を示す.)
 F: Few. M: Medium. D: Dense: ふくれの密度を示す.
 奇数数字はふくれの大きさが A. S. T. M. で示された偶数数字の中間を意味する.
 2. 0: 変化なし
 10: ごくわずかな変化(ふくれ)を認める.
 3. 試料の塗膜は3回塗り焼付塗膜
 A { 1. 電着塗膜(膜厚約 25 μ)
 2. ふくれの出やすい塗膜(膜厚 40 μ)
 3. メラミン-アルキド塗膜(膜厚約 40 μ)
 B { 1. 電着塗膜(Aと同じ)
 2. ふくれの出にくい塗膜
 3. メラミン-アルキド塗膜(Aと同じ)

表VI 温度こう配浸せき試験(イオン交換水使用)

設定温度 T_1/T_2	試験板表面の 実測温度 (℃)	試料	浸せき時間 (hr)				
			1.5	3.0	4.5	6.0	24
50/15	47~51/ 27~34	A	○	○	○	○	7D
		B	○	○	○	○	6D
50/25	47~49/ 34~36	A	○	○	○	○	7D
		B	○	○	○	○	7D
50/35	49~/ 41~42	A	○	○	○	○	8D
		B	○	○	○	○	7D
50/45	48/ 47~48	A	○	○	○	○	7D
		B	○	○	○	○	6D
80/45	73~80/ 50~53	A	8D	7D	7D	6D	—
		B	7~8D	6~7D	6D	5~6D	—
80/55	79/ 65~66	A	8~9D	8D	7D	7D	—
		B	7~8D	6~7D	6D	6D	—
80/65	79/71	A	—	8D	8D	7~8D	—
		B	7~8D	7D	7D	7D	—
80/75	79~80/ 77~79	A	○	○	○	8MD	—
		B	10M	9MD	8MD	7D	—
15/50	—	A	○	○	○	○	○
		B	○	○	○	○	○
15/80	—	A	—	10	—	10	—
		B	—	10	—	10	—

- 註 1. 評価, 試料は表Vの1~3に同じ
 2. 試験板表面温度はサーミスターで測定

浸せき試験と温度こう配試験とを比較すると, 同一試料については温度こう配試験の方が平均浸せき温度が低くてもふくれは早く発生する。また温度こう配試験で, 種々の塗膜を比較すると, 塗膜の吸水率が大きく, 浸せき試験でふくれの早く出る塗膜は, 温度こう配試験では, その逆の塗膜よりもふくれが出にくいことが

示されている。これは Perera の研究で bound water の多い塗膜は水の拡散係数が小さくなるという事実と対応している。事実川井, 山本等も浸せき試験でふくれの生じやすい塗膜と, ふくれの生じにくい塗膜について熱渗透圧を測定した結果, 前者の塗膜は渗透圧がほとんど認められないのに後者の塗膜は浸透圧を示すことと一致した。

浸せき塗膜の熱膨脹係数は $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ のオーダーであり, 温度差が塗膜のふくれに寄与しているとは考えられない。

4・2 塗膜中での酸素と水の透過速度

腐食が生ずるためには, 酸素と水に金属が接触することを必要とする。Mayne と Evance²²⁾ によって, 膜厚 0.1 mm の塗膜は1年間に 190~1 122 mg/cm² の水を, 4~53 mg/cm² の酸素を通過せしめることが示された。また Mayne は鋼の平均腐食速度は 70 mg/cm²/year であり, この腐食速度に必要な水と酸素の量は, 種々な鉄の酸化物, 水酸化物を検討して計算した結果, 水: 11 mg/cm²/year 酸素 30 mg/cm²/year を要するにすぎぬことを示した。Guruviah¹⁹⁾ は表VIIに示す4種の塗膜について酸素および水の透過速度を測定し表VIIIの結果を得た。水の透過量に比して, 酸素の透過量が非常に少ない結果である。この塗料を塗装した鋼板の腐食試験を行ない表IXを得ている。塗装金属に対する酸素の透過量から計算した重量損失と促進試験から観測された腐食速度はかなり良く一致し

表VII 塗料組成

番号	展色剤	合成酸化鉄 体積濃度	溶剤	乾燥触媒
1	アマニ油ペンタ エリスリトール より合成したアル キド樹脂 (不揮発分78%)	15	ホワイト スピリット	0.5 pb 0.05 Co
2	同上	35	同上	同上
3	エポキシ樹脂/コー ルシタール (4:1)	—	—	—
4	エポキシ/ポリア ルシタール (1:1)	35	イソブチル アルコール キシレン トルエン	—
5	塩素化ゴム	35	イソプロピル アルコール キシレン	—

表VIII 膜厚 0.1 mm の塗膜を通る酸素と水の重量
(透過量の測定から計算)

塗料 No.	酸素の透過重量 (mg·cm ⁻² , year ⁻¹)	水の透過重量 (mg·cm ⁻² , year ⁻¹)
1	2.51	839.5
2	2.97	751.9
3	1.50	390.5
4	2.32	1810
5	6.2	1272

表Ⅳ 実験室腐食試験と酸素の透過量から計算した腐食速度

番 号	酸化鉄含有塗料	塩水噴霧試験 1000 時間				ヒュミディティ, キャビネット試験 1000 時間			
		膜 厚 (cm)	1000 時間後の 塗膜および 鉄表面の状態	重量損失 (mg・cm ⁻²)		膜 厚 (cm)	1000 時間後の 塗膜および 鉄表面の状態	重量損失 (mg・cm ⁻²)	
				実 測 値	計 算 値			実 測 値	計 算 値
1	アルキド樹脂 顔料容積濃度 15%	0.004	ふくれなし 表面に点錆ほ とどなし	0.1	1.6	0.007	ふくれなし 点錆ほとんど なし表面はさ びびている	1.1	0.9
		0.0045		0.2	1.4	0.007		1.4	0.9
2	アルキド樹脂 顔料容積濃度35%	0.012	ふくれなし	ほとんどなし	0.6	0.009	小さいふくれ 全面発生	2.1	0.8
		0.012	全く錆なし	ほとんどなし	0.6	0.009	表面錆あり	2.2	0.8
3	エポキシ樹脂/ コールタール (顔料なし)	0.005	ふくれなし	0.2	0.7	0.013	ふくれなし	0.1	0.3
		0.004	全く錆なし	0.2	0.9	0.0145	全く錆なし	0.1	0.3
4	エポキシ樹脂/ポリアミド 顔料容積濃度35%	0.0105	全面大きなふ くれ発生	1.0	0.5	—	—	—	—
		0.012	表面はさびび ている	1.1	0.5	—	—	—	—
5	塩素化ゴム 顔料容積濃度35%	0.0062	ふくれなし	0.1	2.0	0.009	全面小さい ふくれ発生	3.5	1.8
		0.0055	全く錆なし	0.1	2.0	0.009	表面錆あり	2.5	1.8

た．腐食速度（塗装鋼板の）の律速は Mayne のデータから，従来は，水の透過速度にある（酸素は充分通過するから）と考えられていたのであるが，逆に酸素の透過速度が律速するという事実が示された．時代とともに膜の透過性も高分子膜の品質の向上により変遷したものと思われるけれども，注目すべき事実である．

4・3 顔料-展色剤界面への水の侵入

Funke²¹⁾ によれば，塗膜を水に浸せきして膨潤させた場合，P.V.C. (Pigment Volume Concentration) と吸水率 (Q_B) との関係は図23に示される3つの型に分類できる．

(1) 塗膜の水吸収率が P.V.C. に無関係かまたは，P.V.C. の増加とともに減少する場合．この場合展色剤のみが水を吸収し，顔料と展色剤間の接着力は失なわれないと仮定するのが合理的である．すなわち顔料と展色剤間の接着力が侵入する水に耐えるほど充分強いと考えられる．普通顔料粒子は多くの網目形成の site として考えられるので， Q_B は P.V.C. の増加す

るにつれて減少するものと考えられる．たいていの塗膜の水吸収量は相当小さいから，一般に P.V.C. には無関係であるといえる．水の代わりに有機膨潤剤を使用すると，顔料による補強は P.V.C. の上昇とともに膨潤度が減少することがわかる（図23 I b）．

(2) 塗膜の水吸収率が P.V.C. の増加とともに連続的に増大する場合．……この関係は顔料とビヒクル間の接着が失なわれたため，ビヒクルとの界面へ水が侵入することによるためと解釈される．この Q_B の P.V.C. 依存性は顔料が agglomerate または flocculation している空膜に水がはいるためである．しかし分散程度との関係はまだ見いだされておらず，完全な説明とするには疑点がある．この変化は多分に温度に依存する．高温の場合は次のように移行することがある．

(3) Q_B が極大を有する場合（図23，Ⅲ）…… Q_B は最初 P.V.C. とともに増加し極大に至り，それから減少して P.V.C. に達する．さらに顔料を増加すると水の吸収は再び増加する．最初の P.V.C. とともに Q_B の増大する理由は顔料と展色剤の界面で起こる浸透圧によるものである．すなわち顔料粒子の表面に存在する低分子量水可溶性物質が存在することに原因する．この水可溶性物質は顔料および展色剤自身に存在するもので，浸透圧が起こるためには各顔料粒子周囲の展色剤は水はよく透過するが，界面に存在する水可溶性物質に対しては充分な透過性がないことが必要である．

次に極大に達した後， Q_B が減少し始めるのは P.V.C. が大となると顔料粒子が互いに充分接近したり，接触したりするためと考えられる．この時粒子間には半透膜性を与えるほど充分な展色剤は存在しないため，界面にある可溶性物質は容易に流出し浸透圧は止まる．

図23 塗膜の吸水率と P.V.C. 間の関係を表わす模型図

この説明が正しいことの立証として、P.V.C. 極大の値は塗膜中の顔料粒子の分散状態に関する実験結果がある。(2)または(3)の型に属する塗膜では、顔料と顔料表面にある展色剤間の相互作用が水の存在下において少ない証拠である。乾燥条件下でも同様であるかは疑問であるが、同じと考えてよい場合もある。

図24～28に上記の実例が示されている。図24は(1)および(2)の例であり、図25は(3)の例である。図26は膨潤させる温度により(2)より(3)に変化することを示す。 T_g より高い温度では(3)の型になることが示されている。図27も T_g が -20°C 位の低い温度にある塗膜の(2)より(3)に移る例である。図28は水の存在下で加水分解する傾向のある顔料の例で、(2)より(3)に変化し T_g に膨潤温度が非常によく関係している例である。

塗料系	膜厚 (μm)	浸せき時間
LA-CB ホワイトスピリット	29-45	24時間
LA-CB 水	29-45	14日
LF-TiO ₂ 水	50-80	7日
UF-TiO ₂ ホワイトスピリット	65-85	2日
UF-CB 水	40-55	14日
EA-TiO ₂ 水	45-70	7日

図24 補強顔料を入れた塗膜の膨潤剤の吸収率

図25 水浸せき14日後極大吸水を示す塗膜の吸水率

図26 ジンクアクリド配合ココナットアルキド～尿素アルデヒド塗膜の種々の温度における6日後の吸水率

図27 アミノ油アルキド樹脂に酸化亜鉛を配合した塗膜を種々の温度で膨潤剤に8日間浸せきした時の吸水率

図28 種々の温度における CI-Pigment Red 48 配合のココナット油アルキド～メラミンホルムアルデヒド樹脂塗膜の水吸水率

4・4 重量損失と顔料容積濃度

水または有機溶媒中で膨潤後、塗膜は普通重量の減少が観察される。これは展色剤、または顔料から可溶性物質が抽出されることによる。この重量損失 (L_B) を膨潤が起こる前の膜中の展色剤成分の重量を基準にすると、抽出物質の量と P.V.C. 間の関係は抽出物が出る場所を示す。これを分類すると図29に示す四つの型になる。

図29 塗膜の膨潤時の重量損失と P.V.C. 間の模型図

- (1) L_B が P.V.C. に無関係な場合…抽出物は展色剤のみに由来する。
- (2) L_B が原点を通り P.V.C. とともに増加する場合…抽出物質は顔料のみに由来する。
- (3) L_B が原点を通らないで P.V.C. とともに増加する場合…は(3)の型に属する塗膜では、顔料と顔料表面にある顔料・展色剤双方より可溶性物質が抽出される。
- (4) L_B が P.V.C. の増加するにつれて減少する場合…顔料粒子と展色剤間の接着力が膨潤剤の浸入に対して充分耐え得られるならば、膨潤剤の拡散路は P.V.C. の増加とともに増大し L_B の減少をきたすと考えられる。しかしこの説明を立証するための膨潤剤と膨潤度との相違による影響、膨潤時間依存性が得られていない。図30は(1)、(4)の例を、図31は(3)の例を示す。図31の塗膜は図28の塗膜と同じで、その T_g は約70℃である。 T_g 以下の温度の23℃において、膜の重量損失は P.V.C. 15まではかなり一定の状態が続けており、それから P.V.C. の値が高くなると増加している。こ

図30 カーボンブラック (CB) フタロシアニンブルー (PB) 配合塗膜の14日間水膨潤後の重量損失と P.V.C. の関係

図31 種々な水浸せき温度および水浸せき時間における CI-Pigment Red 48 を配合したコナット油アルキド～メラミンホルムアルデヒド樹脂塗膜よりの重量損失(膜厚50～70μ)

れは展色剤の内部破壊によって生ずる膜中の穴に原因するものであろう。

4・5 塗膜のガラス転移点とプリスター

これは Funke が実証したものではなく、かれの考えの一端を示すものであるが、なかなか興味深く感じたので紹介する。

かれによると、「塗膜の T_g に関し、水吸収の極大の出現と、湿潤した環境下における塗膜のプリスター発生の傾向の間にある関係が存在することを仮定しなければならぬ」という。プリスターは温度をあげると促進されるということはよく知られている。多くの塗膜室温よりもいくぶん上の T_g を有しているから、塗膜を下地の界面における浸透圧によって影響をうける。プリスターが発生する場合は塗膜の T_g より高い温度においてのみ現われると考えられる。 T_g 以下の温度では浸透圧によってプリスターの出やすい塗膜は界面において生ずる浸透圧に耐えることができないであろう。そしてき裂が発生すると思われる。塗膜は吸水・吸湿状態では水がわずかではあるが可塑的な作用をし、そのため T_g が低下し乾燥状態であれば設置環境温度よりも高い T_g を示していたのが、逆に低い T_g を示すに至り、したがってプリスターを発生することとなると考えている。

4・6 顔料の分散状態と極大吸水率の形と位置

水吸収率が極大値を通過した後、P.V.C. の増加とともに減少するということは、C.P.V.C. 以下の塗膜では顔料粒子の密な接近または凝集で説明される。この浸透圧は P.V.C. の増加とともに、その作用が減少する。というのは顔料粒子間の展色剤層はその透過性を抑制する作用を保持することができなくなるからである。極大を示す P.V.C. の値で、水の吸収が低くなる場合は粒子の密な接近または接触によるものであるならば、逆に最大吸収の P.V.C. 範囲は顔料の大きさ・展色剤中の顔料の分散度を示しているものとも考え

図32 顔料粒子径・顔料分散度（凝集性）および
P.V.C. max 間の関係を示す模型図

られる。

一定の大きさの単一顔料粒子が膜中で、一定間隔にある場合、顔料はこれよりもさらに高い充てん密度のC.P.V.C. までは、互いに接触しないとしてもよいだろう。しかし顔料の分布がランダムである場合、顔料粒子はC.P.V.C. より低いP.V.C. でも接触するであろう。（図32Ⅱ）

顔料が非常に不均一に分布している場合、顔料粒子（または凝集体）はP.V.C. の低い値でなおかつ互いに小さな配位数で接触するようになるであろう。そして鎖状構造を与えるであろう。（図32Ⅰ）それゆえ図32Ⅱの場合に比して、Ⅰの場合は吸水率の極大は比較的低いP.V.C. で現われ、そして比較的鋭い型をとるであろう。一方顔料粒子が凝集体中で高度に配位しているが、均一に分布している場合は最大吸収はP.V.C. の高い方へ移動する。（図32Ⅲ）同じことが強く凝集している粒子（図32Ⅳ）またはそれ相当の大きさの粒子に対してもいえる。一般に同じ顔料が違った塗膜中で使用されて、吸水率の極大が現われるならば、顔料が塗膜中によく分散されていればいるほど、極大はP.V.C. の高い方へ移動して広がることはいえよう。

極大吸収の高さは界面に存在する可溶性物質の最大ではなく、水吸収の速さと浸透過程とに依存する。それゆえ吸収極大が生ずるかどうかを明白に決定するた

めには充分な時間膨潤をさせることが必要である。図32は顔料分散と極大吸水率との実例である。顔料分散状態は電子顕微鏡で塗膜の破断面を鏡している。

5 塗装系と塗膜の防食作用

一般的に考えれば、水および酸素の拡散量は塗膜が厚く均一（空隙、ピンホール等がない）に塗装されて、充分塗膜の硬化反応が進んでいけば小さいので防食作用は効果の大きい方向にいくといえる。しかし実際には、塗装環境、塗装条件が自由に選択できず、充分な防食作用がある塗膜が得られない場合がある。

一方、塗装系塗膜（塗膜は普通下塗、中塗、上塗等組成の違った塗料を塗り重ねて目的の性能を得ようになる）の防食機構はいまだ充分解明されていない点が多く存在する。その理由は、塗膜層間の接着力、塗膜と被塗物体との接着力、塗膜の吸水時の層間接着力、顔料と展色剤の混和されてできた塗膜から水に溶出する物質が、塗膜が大气に暴露されている間にどのように変化していくかを定量的に塗膜の組成と関連づけては握ることがきわめて困難であるからである。塗装系の設計は、従来までの実績と、基礎データを組み合わせて行なわれるもので、各塗料メーカーの特徴がこの部分で発揮される。

6 結 言

塗装金属の腐食は次の段階が考えられる。

- (1) 水および酸素が塗膜を透過することにより、塗膜自身にふくれ(Blister)を生ずることからおこる腐食。
- (2) 塗膜を透過した水および水可溶物質を腐食液とした金属の腐食。
- (3) 塗膜下の腐食反応に基づく腐食生成物による塗膜のふくれ(Blister)および破壊。

防食塗膜は、合成高分子物質の進歩とともに水分および電解質水溶液の吸水に対する抵抗性が増大し、またその分子構造の変化に伴って電気伝導の機構も変化し、数種提唱されている機構の占める比率が、塗膜構造の進歩とともに変遷しつつあることが知られる。また酸素の透過速度が律速になることも生ずるであろう。水が高分子皮膜には強敵であることも今さらのように見直される必要がある。特に塗膜中の水の存在状態は今後充分論議の対象となるであろう。

参 考 文 献

- 18) Perera, D. Y., and P. M. Heertjes, J.O.C.C.A., **54**, 313, 395, 546 (1971).
- 19) Guruviah, S., J.O.C.C.A., **53**, 669 (1970).
- 20) 川井 均, 山本 隆, 嶋田憲一, 竹下勝啓, 色材協会研究発表予稿集 (1972).
- 21) Funke, W., J.O.C.C.A., **50**, 942 (1967); *ibid.*, **54**, 230 (1971).
- 22) Mayne, J.E.O., Research, **6**, 278 (1952).
- 23) Mayne, J.E.O., and U. R. Evans, J. Soc. Chem. Ind. Rev., **22**, 109 (1944).

図33 顔料分散と極大吸水率の型