色材, 53 [6] 362~368. 1980)

塗膜の破壊・環境劣化の基礎的考え方

奥 田 聰*

1. 緒 言

塗装は最も手近な防食手段である。塗膜の形成は一般に複雑な工程を経過するため、均一な塗膜物性を保持することがむずかしい。そのため、すぐれた熟練者の技術に依存することが多く、経験的な面が多いとされてきた。その耐久性も比較的乏しく、塗膜が劣化すれば再塗装をすればよいという安易な考え方で永い間使われてきたように思う。しかし、近年耐食性を要求する大型構造物の出現、塗り変えの困難な部材への塗装、省資源、無公害の立場からの塗料原料の進展など塗装に対する考え方は大きく変わりつつある。当然、塗膜の耐久性が要求され、防食塗装としての役割も増大してきた。そのため塗装は化学装置に從來盛んに使用されているライニングやコーティングとその境界がつけられないほど接近してきた。ここでは塗膜の耐久性を目的とし、その破壊・劣化の基礎的事項について、その考え方的一端を述べたい。

2. 塗膜の破壊・劣化の様相

有機材塗膜の破壊・劣化には種々の様相と複合した諸原因が考えられるが、その代表的なものをあげると、はがれ（はく離、うき）、変色および退色、やけ（黄変）、ふくれ、白亜化（チョーキング＝熱、紫外線、風雨などで塗膜の表面から粉化していく現象）、われ（ヒビわれ）、表面溶解、膨潤、全面溶解などがある。

また有機材料あるいは高分子材料の劣化をその原因より分けると、酸化劣化、熱劣化、オゾン劣化、光劣化（紫外線劣化）、高エネルギー放射線劣化、電気的劣化、微生物による劣化、機械的エネルギーによる劣化（疲労など）、および化学的環境による化学劣化などに分ける。

昭和 55.3.4 受理

How to Consider Environmental Fracture and Degradation of Coating Film

Satoshi OKUDA

* 同志社大学工学部

京都市上京区今出川通鳥丸東入（〒 602）

れる。

劣化をうけた材料の示す変化の様相のおのおのについて種々の表われ方がある。たとえば、き裂はかなり長い線にわたる破壊模様、ヒビわれは細かい破壊様相と定義すると、われにもいろいろの種類があることがわかる。すなわち；

大かい亀甲模様＝一つの亀甲が 1 cm^2 くらいのもので、塗装皮膜が薬品におかされたとき、とくに皮膜の残留ひずみが多い場合、皮膜が厚すぎる場合に発生する。

小さい亀甲模様＝一つの亀甲が 1 cm^2 以下のもので、皮膜の薄い層が薬品におかされたときなどに発生する。

直線状の亀裂＝皮膜が厚すぎる場合、残留ひずみが多い場合、下地（支持体）が大きく変形した場合、ピンホールが連なった場合などにみられる。

このほか劣化の特徴として現われるものに、(a) 重量変化、(b) 容積、表面形状の変化、(c) 機械的性質の変化（引張強さ、弾性係数、硬さなど）、(d) 物理的性質の変化（電気的性質、熱的性質、光学的性質など）などがある。

図-1 高分子材料の化学劣化の形態

3. 有機材料の水を含めて化学的環境による劣化の特徴

水を含めて環境剤（ガスまたは蒸気および液体の状態がある）による化学劣化の基本になるのは環境剤の塗膜中（材料中）への浸入である。この形態を分類すると、図-1 のようになる。材料と環境剤の明確な化学反応が起こって早期に化学分解する場合はもちろんであるが、このような短時間の劣化でなくとも、時間的な効果として劣化が徐々に進行する場合がある。すなわち、化学反応はそれほど顕著でなくとも、環境剤の浸入が大きく、分子の結合力を弱め、膨潤の状態からさらに溶解へと進む場合がある。つぎに応力が存在すると特異な劣化状態を示しやすく、ある程度以上の応力（一定の限界応力）により局部的分子配向がおこり、クレーズ (craze) としてみることができる。さらに、このクレーズはクラッチ (き裂) にまで発展する場合がある。塗膜、フィルム、コーティング、ライニングのように環境剤の浸透により所定の厚さに環境剤が浸入してしまえば、それだけで母材保護の目的からはずれ、劣化とみなされる場合もある。環境条件としては温度がとくに大きい影響因子であるが、前記応力のほかに、温度コウ配、環境剤が液体の

場合には流速などの動的条件が耐久性に大きい影響を与える。

4. 塗膜への環境剤の浸透と塗膜の劣化

4.1 塗膜の厚さと浸透速度

Fick の理想拡散式は、

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad (1)$$

で示される。ここで c は濃度で $\partial c / \partial x$ は表面から x 方向（表面から垂直方向）への濃度コウ配、 t は時間、 D は拡散係数（たとえば cm^2/hr ）を示す。 D を一定として厚さ $2l$ の平板試験片への拡散による t 時間後の重量変化 $q(t)$ に対して、無限時間後の飽和吸液量を Q とすると、(1) 式より

$$\frac{q}{Q} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \{ -(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4 l^2 \} \quad (2)$$

となる。この式の q/Q と Dt/l^2 との関係を図-2 に示す。この関係で $Dt/l^2 = 0.06$ は図-3 に示すような濃度分布を示す時間 t を示している。しかし $Dt/l^2 = 0.06$ に対しては、 $q/Q = 0.55$ となる。図-4 は 40°C の 2% HCl 中でのエポキシ樹脂皮膜（厚さ 0.09 mm ）についての電気抵抗の変化と皮膜のふくれ発生の関係を調べた著者ら実験結果である。拡散係数一定の Fick 拡散では、環境剤の下地金属に到達する時間は $Dt/l^2 = 0.06$ であるが、実際に肉眼でふくれが観察されたのは $Dt/l^2 = 0.6$ の時間であった。ソ連の Tiknomrova¹⁾ は 0.1 cm 厚さのポリエチレンコーティング試片の片面を 20°C の 60% HNO_3 に接触させ、一方プラスチックと下地

図-2 無限浴平板での $q/Q \sim Dt/l^2$ 曲線

図-3 両面より浸透した場合中央に達したときの濃度分布（これは塗膜のように片面からの浸透で下地面に到達したときの濃度分布に等しい）

図-4 2% HCl 中でのエポキシ樹脂被膜での電気抵抗の低下とふくれの発生 ($l = 0.009 \text{ cm}$, $D = 6.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr}$)

金属の上にメチルオレンジを含浸させた木綿布をおき、酸がポリエチレンを浸透して指示薬が変色する時間を測定し、平均 967 hr をえた。20°C の 60% HNO_3 のポリエチレンへの拡散係数を $D=3.24 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ として計算すると、 $D/l^2=1.013$ の値に対応することになる。

高分子膜の透過実験から拡散係数を求める方法として、透過の遅れ時間 τ を測定して、次式から拡散係数を求める方法がある。

$$\tau = l^2/6D \quad (3)$$

Menges²⁾ らはこの関係を使用して次式で皮膜の寿命 L を推定する式を提案している。

$$L = l^2/6D + \tau(P_B^1 \cdot \sigma_n) \quad (4)$$

ここで、 τ はふくれ内部の圧力 P_B と接着層の許容垂直方向の引きはなし応力 σ_n の関数で定まる接着へ薬液または水が浸透した後、皮膜が保ちうる時間である。

4.2 浸透によるふくれ発生の機構

浸透に際して、一般に水ないし水蒸気が先に浸透する。これは水蒸気の分子径は $2.7 \text{ \AA}$ しかなく、樹脂の平均分子間隔に比べて小さいので水蒸気が比較的容易に浸透するためと考えられる。さらに皮膜中に温度コウ配があると、水蒸気は特に負の温度コウ配の方向に浸透して下地金属のところまで水蒸気の集積がおこり、その際に発生する圧力によって皮膜層を下地金属との界面ではなく離し、外見的にはふくれとなって現われる。

図-5 下地付近の濃度分布の変化

図-6 下地界面に残存する空気

表-1 無機酸の腐食作用によって生成する容積変化

酸	最初材料	反応生成物	
	基準容積 (鉄 V_{Fe})	塩 (V_s) の 容積比 (V_s/V_{Fe})	水素ガス (V_g) の 容積比
HCl	1	6.0	3,150
H_2SO_4	1	7.5	3,150

すなわち下地金属の界面まで浸透した水の分子はそこで蒸発したり、逃げるができないので、水の濃度は下地界面で増加する。被覆層と下地金属との接着が完全であるならば、単純な空気層への透過の場合と違って、下地界面付近中の被覆層中の濃度コウ配が図-5(b)のように減少し、拡散浸透速度は急速に低下し、なかなか浸透しないことになる。また時間の経過とともに被覆層中の侵入物質の濃度は接触水溶液のそれと平衡に達する。

しかし、下地界面には空気層(空洞)が残りがやすく、もし空洞が存在する場合には皮膜から空気層への透過ということになり、図-5(a)に相当し、透過速度の低下はありえず、空洞に速い速度で水蒸気の集積が起こることになる。Zisman³⁾ は被接着体に液状樹脂の接着剤を塗布した場合、接着剤が下地のすき間や表面の空洞を全部充満してしまう前に接着剤のゲル化あるいは固化が起こり、図-6 に示すように内部に空洞を残したままになることを述べている。酸水溶液の場合でも、最初に空洞に出てくるのは水で、この水へは塗装材あるいは充てん材からの不純物が溶け込み、また下地金属の表面の汚れも不純物として溶け込むものと考えられる。

下地界面に水が浸透し、ふくれが発生しても、下地金属の腐食が進行したり、ふくれにき裂が発生しなければ、まだ金属(下地)保護被膜としての機能を保持していることになり、実用上なら差しつかえないことになる。

図-7 ふくれにおける物質移動

J_1 : 境界面に浸透する環境剤の輸送量

J_2 : ふくれ内部より外へ透過するガスの輸送量

J_3 : 下地よりふくれ内部へ溶出する輸送量

図-8 温度コウ配のある状態での水蒸気拡散現象

下地金属として最もよく用いられる炭素鋼を考えた場合、無機酸の腐食作用を考えると、その反応は、たとえば塩酸に対しては

硫酸に対しては

となる。この反応によって生成する容積変化を反応にあずかる鉄の容積を1として示すと、表-1 のようになる。このように下地金属との反応によって大きい容積変化を起し、ハク離およびふくれを発生することになる。ふくれ内の圧力 p_B は、被膜を通して浸入する環境物質の量とふくれから逆に被膜を透過して外部へ出る量との差し引きによって決まるものと思われる(図-7)。また、ふくれの成長は接着境界面での接着力をふくれ内圧力 P_B による垂直方向の応力が超えるときに起こる。よって問題は浸入媒体の作用を受けた後にも、ふくれを成長させるような力に対して接着力が層間に残存しているかどうかということになる。

4.3 接着層に対する水の作用

塗膜層と下地金属との界面における水の存在によって塗膜層、あるいはコーティング皮膜の下地金属との接着力が弱められる。この現象は、次のような過程の一つまたは組合わさったものとして説明される。

接着皮膜の変位によって水は好んで金属表面に吸収される傾向がある。この変位はクリープによってごく徐々に起こり、この影響が出てくるのには相当の時間が必要である。

皮膜を通っての水の拡散浸透は皮膜の膨潤をおこし、それによって座屈変形を皮膜層に発生する。そのため、界面でのせん断応力により接着点の強度が弱められる。

接着金属の腐食により、その腐食生成物の接着力は十分でないで、接着そのものを弱くする。換言すれば弱

い層が新たに界面に形成され、加えて鉄の酸化物などの腐食生成物は界面の容積を増加させ、この膨張は接着の全体強度を弱める結果になる。

水で弱められた接着部は、きわめて好ましくない応力系におかれる。図-7 に示すように、ふくれた皮膜の端部に大きい応力集中を起し、比較的小さい平均応力で接着面がはがされることになる。Yurek⁴⁾ は引きはがし応力は接着剤を用いた場合、その引張り強さの1%にしかならないといっている。

4.4 温度コウ配下での水蒸気拡散現象と劣化

温度傾斜下においてコーティング材または塗膜がふくれなどの劣化を起しやすいことは、DuPont 社では大分前から考慮されていたようで、温度コウ配が存在する場合の試験法⁵⁾を開発し、日本ではライニングテスターと呼ばれている。すなわち塗膜あるいはコーティング層内に温度コウ配があり、温度拡散の方向と環境液の浸透拡散(物質移動)の方向が一致すると、異常に速く環境剤が被膜中を透過して下地へ到達し、下地の腐食、劣化を招くことになる。環境剤の成分中最も速く透過するのが前述のように水蒸気あるいは水であることから“水蒸気拡散現象”とも呼ばれている。図-8 に示すように(a)は外壁温度(200°C)が管内液体温度(100°C)より高いが、このような場合には被膜が良好な状態に保たれる。それに反して(b)の外壁温度(20°C)が管内温度(100°C)より低いときは被膜下層に管内水の浸透拡散によるふくれが発生しやすい。1974 年 NACE においてライニング試験規格がまとめられた⁶⁾。これは前述の DuPont 社で考案された方法とほぼ同一である(図-9)。

被膜への薬液の浸入が温度コウ配下では加速される現象について定量的に取扱った報告は比較的少ないが、以下著者らの研究についてその概要を述べたい。

図-10 に示すアルミカップを図-11 に示すような方法

図-9 ライニングテスター

図-10 透過速度測定用アルミカップ

①試料板 ②蒸留水(10ml) ③断熱材
④アルミカップ ⑤ヒータ

図-11 温度コウ配下における透過速度測定

図-12 温度コウ配下における透過速度

で高温側空気浴装置に装着した。この空気浴槽全体を低温側恒温槽(40°C)に吊り下げる。試料外面は内面より低温になるので、アルミカップの重量減から温度コウ配下の透過速度を求めることができる。アルミカップ内に入れた蒸留水は 10 ml で、試料の内外面の温度差は熱電対で測定した。

温度コウ配のない場合の定常状態での透過速度 k_1 (g/cm²-hr) は次式で示される。

$$k_1 = D(c_1 - c_2)/l \quad (7)$$

ここで、 l は試料厚さ (cm)、 c_1 と c_2 は試料内外面の濃度である。硬質 PVC 中の水の飽和濃度は静的浸セキ試験結果より近似的に次式で示される。

$$c_1 = 1.981 \times 10^6 \exp(-1.388 \times 10^4/RT) + 10^3 \quad (8)$$

(g/cm³)

拡散係数 D の温度依存性は $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$ で示される。この式の定数 $D_0 = 7.1$ cm²/hr, $E_D = 6.54$ kcal/gmol の値を用いて透過速度 k_1 を検討してみる。

$$k_1 = D(y) dc/dy \quad (9)$$

ここで、 $D(y)$ は上記温度依存式で示され、式中の温度 T は、

$$dT/dy = (T_2 - T_1)/l = k_2 \quad (10)$$

で与えられる。

従って、

$$k_1 = \frac{-(c_2 - c_1)}{\int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{k_2 D_0 \exp(-E_D/RT)}} \quad (11)$$

となる。透過速度の計算値と測定値を図-12に示す。これより温度コウ配下では、濃度拡散として理論的に予想

図-13 温度傾斜下におけるPVCライニング材中の平衡濃度分布

$$T_1=40^{\circ}\text{C} \quad T_2=20^{\circ}\text{C}$$

C_0 =温度 T_1 でのPVC中の飽和濃度

される透過速度よりもはるかに大きい透過速度が実測されるわけで、濃度拡散以外の拡散機構をも考慮しなければならないことを示している。そこで、温度コウ配による物質移動いわゆる熱拡散を考えてみる。この場合には、さきの(1)式のかわりに、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} (\partial c / \partial y + D_1 c \partial T / \partial y) \quad (12)$$

を考えなければならない。熱拡散係数 D_1 を適当に選ぶことによってこの差を埋めることができる。いま仮に、(12)式にもとづく液浸入によって最終的に被膜中で平衡に達せられ、液浸入がそれ以上起こらなくなったとすると、そのときの平衡濃度分布は図-13のようになる。このような濃度分布になると、図において右向きの熱拡散による移動と左向きの濃度拡散がつり合ってそれ以上液浸入は起こらないことになる。しかし、この図の場合、樹脂と下地金属界面の濃度は表面濃度の10倍以上の濃度でなければならないが、樹脂がこのような高濃度に薬液を含むことは明らかに不可能であって図-13のような平衡濃度分布は達成されないことになる。すると、図において右向きの熱拡散が左向きの濃度拡散による移動流束よりも大きいので、全体としていつまでも下地金属方向へ向かう薬液の移動が続く。これによって樹脂、下地金属間の液圧が高まり、やがてその接着強度以上になれば、ふくれ、はく離が起こることになる。

5. 塗膜の機械的破壊

5.1 塗膜の内部応力

塗膜の下地金属(支持体)との接着が悪くなったり、カールし、はく離する原因として塗膜に存在する内部応力(固有応力)が考えられる場合がある。塗膜の応力の発生原因としてはつぎの事項が考えられる。

- ① 皮膜形成中の収縮(溶剤の蒸発、縮合、重合、酸化などの化学的硬化)
- ② 皮膜中の成分分布の不均一性

図-14 プラスチックのエロージョン速度と衝撃値との関係
(G. Hoff, G. Langbein)

③ 皮膜の中あるいは下地金属界面における可溶性物質による浸透圧

④ 吸湿 ⑤ 劣化 ⑥ 力学的外力 ⑦ 熱応力

いま加熱して接着したコーティング膜が冷却による収縮をうけたとする。塗膜と下地との膨張係数の差を $\Delta\alpha$ 、塗膜のヤング率を E とすると発生する平均収縮応力 σ は次式で示される。

$$\sigma = \Delta T \cdot \Delta\alpha \cdot E / 1 - \nu^2 = \Delta T \cdot \Delta\alpha \cdot E = \varepsilon E \quad (13)$$

ただし ΔT は冷却の温度差、 ν はポアソン比、 ε はひずみである。

高分子材料が収縮応力(溶融状態から固化にともなう)を発生する温度は、結晶性ポリマーでは融点から結晶化温度までの間である。また無定形ポリマーではガラス転移領域の上限付近の温度である。流動域やゴム域の温度範囲では応力緩和が瞬間的に起こり、弾性係数そのものも小さいので、その間の収縮による内部応力はほとんど問題にする必要はない。したがって温度差 ΔT としては、ガラス温度 T_g から使用温度までの温度差とするのが実際的である。

たとえば、 $E=500 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 、 $\alpha=5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ とすると、 $\sigma=125 \text{ kg/mm}^2$ という大きな値となる。

内部応力を減少させるには、① 中間の弾性率をもつ下塗りを入れる。② 硬化を徐々にするような可塑剤、助剤の添加、③ 後加熱、④ せんい状、ラメラ状充てん剤を入れ局部的に応力を軽減させる。⑤ 湿式乾燥法の採用などの方法が考えられる。

5.2 摩耗, エロージョンによる破壊

摩耗に関与する因子として主なものにすべり速度 V と面圧力 P とがある。また PV 値が耐久性の指標としてよく用いられる。塗膜を含めて材料の耐エロージョン性はシャルピーなどの衝撃値と大きい相関性が図-14⁹⁾に示すようにある。

5.3 環境応力割れ

環境剤と応力との共同作用による破壊は高分子材料に一般にみられるもので、環境応力割れと呼ばれる。応力のない静的浸セキで異状のないものが、応力下ではクレーズの発生とも関連して特異な劣化状態を示す。塗膜には塗装の収縮、熱履歴によって何らかの応力が存在することが多く、この場合、水を含めて環境剤の共存によって塗膜に割れが発生する。環境応力割れについては文献⁷⁾にゆずることとする。

6. 結 言

塗膜の破壊あるいは劣化の機構についてその考え方の基礎について概説したが、実際の塗膜の破壊・劣化の様

相は塗装という工程を経ているので、塗膜の材料単体の場合より複雑で、各種の劣化機構が組み合わさっている場合が多い。要は耐久性に富んだ塗膜を形成させる方策と塗膜を劣化させないような使用条件を知ることである。本文が何かの参考資料になれば幸甚である。

文 献

- 1) N. S. Tiknomrova, V. N. Kotrelev : *Soviet Plastics*, [10], 39 (1963)
- 2) G. Menges, et al.: *Kautschuk und Gummi-Kunststoffe*, 25 [5], 213 (1972)
- 3) W. A. Zisman : *Ind. & Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 8 [2], 98 (1969)
- 4) D. A. Yurek : *Adhesive Age*, 8 [12], 25 (1965)
- 5) NACE Standard TM-01-74, "Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coating Used as Lining Materials in Immersion Service" (Apr. 1974)
- 6) G. Hoff, G. Langbein : *Kunststoffe*, 56 [1], 2 (1966)
- 7) 奥田 聰 : *プラスチックスエージ*, 23 [6], 109 (1977)