塗装金属の腐食試験法

横 井 康 夫*

1. はじめに

“ペンキ塗りたて”にはじまり、被塗装金属の腐食が阻止できなくなるまでの防食塗膜の耐久性をなるべく短時間に、かつ高い中率をもって実験室的な腐食試験あるいは測定から予測しようとする技術は、従来から数多く提案され実施されている。しかし、最近の塗装技術の進歩に見られる塗装材の高寿命化指向と使用条件の多様化に対応する促進試験法としては不満足なものが多く、その開発あるいは改良が急務とされている。今、塗装材に限らず金属材料に関係する腐食促進試験法を考える時、大別して次の三つの方策に分類できる。

(1) 人工的な試験環境を自然あるいは実際の使用条件よりも、かなり大きく設定したり、塗膜の場合キズを付けたり、膜厚を極端に薄くするなど試験環境の影響に対して被試験体を鋭敏化することにより評価に要する時間を短縮しようとする方法。

(2) 自然あるいは実用条件になるべく近い環境レベルで、しかもその材料の腐食や劣化に支配的で効果的な作用条件を人為的に持続あるいはくり返すことによって、耐久性の判断に要する時間を短縮しようとする方法。

(3) 初期劣化の徴候や劣化過程における微少変化を電気化学的手法など高感度な計測・分析法の適用により測定し、さらには得られた客観的数値に確率的・統計的処理などを加味して長期の未来像を予知しようとする方法。

防食塗膜のうち海水中など、その使用環境が溶液中の場合には電気化学的手法による耐久性予測は有力な手段となり得る場合が多い。しかし、大気環境における塗装材などの防食性能を評価する場合、電気化学的手法を含めて、比較的短時間で試験結果の得られる促進試験法だ

けでは実用データとの相関性において問題を生じやすい傾向が見られる。その理由として、山崎¹⁾はその材料の長い寿命期間における極く一部分、あるいは全く異質の腐食メカニズムによる結果しか代表していないことが多いと述べている。

しかし、実際との相関性が良く目視的評価においても当てになる試験結果を与えるが、実用上加速性の不十分な試験法がある場合、電気化学的計測法や苛酷条件との適当な組合せにより総合的にすぐれた腐食促進試験法に改善できる事がある。

最近の傾向としてそれぞれの利点を活かした同時組合せ試験法 (composite test) や順序組合せ試験 (sequence of tests)²⁾、さらには電気化学的手法を主としたモニタリング技術との併用などが検討されている。

ここでは主として大気環境において使用される防食塗膜の耐久性予測を目視的評価を基本的手段とする各種促進試験法の最近の動向について述べるが、それらの妥当性の検討、さらにはより適正な新しい促進試験法を考える上に重要となる塗膜の素地金属に対する大気腐食のメカニズムに関する最近の知見についてまず述べる。

2. さび発生と伝播のメカニズム

2.1 液滴腐食の発生とその周辺

1926 年頃 U. R. Evans³⁾ は大気腐食の基本的メカニズムを塩滴試験における電気化学的な酸素濃淡電池の説明から行なっている。その実験の一つは図-1 に示すように、鉄イオンと反応して青色を呈するフェロシアン化カリウムと、アルカリ性の溶液中で赤色を呈するフェノールフタレインとを含有する NaCl 水溶液を研磨した鋼板上に一滴を置くと、A に示すようにまず液滴下で鋼表面の不均一性にもとづくマイクロアノード、ミクロカソードが形成され、局所的に鉄イオン (Fe^{2+}) の溶出するアノード部で青色を示し、相手反応として空気中の O_2 を消費して OH^- イオンのできるカソード部がピンク色を示す。やがて B のように液滴の中央部と周辺部との O_2 の通気差にもとづくマクロアノード、マクロカソードを

昭和 56.11.11 受理
Corrosion Tests for Coated Metal
Yasuo Yokoi

* (株)山崎精機研究所
京都市右京区嵯峨二尊院門前住生院町 18 (〒616)

図-1 Evans リング

図-2 山崎リングの成長

形成し両者の境界部において中央アノード部より溶出する Fe^{2+} イオンと周辺カソード部からの OH^- イオンとの反応によるリング状の錆 (FeOOH) 模様のいわゆる Evans リングが形成される。

山崎ら^{4,5)}は図-2 に示すように Evans リングのできた (A) の試料を 95%RH 程度の湿ったふん囲気中に放置したところ、最初の液滴直径より大きく成長する (B) の段階すなわち NaCl 溶液中の Na^+ イオンと液滴外周 (メニスカス) にできる OH^- イオンによる NaOH 水溶液がふん囲気中の水分を吸湿しながらリング状にメニスカス部を拡大していく事実を見出し、この部分を山

崎リングと名付けている。(B)の段階では(A)の Evans リングにおいて形成されたリング状の錆の下では、 O_2 の供給が不足することからアノードとなって次々と Fe^{2+} イオンを溶出すると共に、その付近のカソード部との境界に錆層を沈殿させてその厚みと密度を増していく。この状態において、(C)のようにイオン交換水で湿らせた万能 pH 紙 (ドイツ: MACHEREY-NAGEL 製が良い) を接触させると錆層のあるアノード部は pH 1~5、液滴外周の光沢部は広範囲にわたり pH 11 以上の高アルカリ性を明確に示してくる。

以上のような Evans リングあるいは山崎リングの拡大にはじまる大気腐食特有の錆発生メカニズムは自然界での降雨時や大量の結露時、実験室的には連続的な塩水噴霧、シャワーや重発露試験では液滴が次々と流出されるためほとんど行なわれず、腐食の抑制作用ともなり得る。また塗膜試験においては、キズなどの欠陥部からのマクロカソード拡大にともなうふくれやはくりなどのアルカリ劣化を評価する場合は注意を要する。

2.2 大気腐食の伝播メカニズム

大気腐食の特長の一つは乾燥過程が関係することである。山崎リングの湿ったアルカリ部が乾燥するに従い、カソード部の NaOH はやがて空气中に常時 200 から 300 ppm 以上は存在する CO_2 により中和され、 NaCO_3 や NaHCO_3 となって一応腐食反応は停止する。一方、マクロアノード部の錆層底部には乾燥に従い鉄の溶出により生成した Fe^{2+} や Fe^{3+} の化合物 FeCl_2 , FeCl_3 , FeOOH , Fe_3O_4 などで構成され、その中には加水分解により H^+ を生じ次式に示すように酸性を示すものが存在する。

この状態において再び周囲の湿度が上昇し吸湿をはじめると、その酸性部分は FeOOH や Fe_3O_4 で固まっていた障壁を溶解して図-3^{6,7)}に示すような液滴腐食から糸状腐食で代表される錆の伝播過程であるステップ⑤のアノード滴 (山崎らの命名による) の滲出がはじまる。このアノード滴は腐食溶液の種類や周囲の相対湿度によってステップ⑥のように異なるパターンの軌跡をつくりながら徐々に腐食が拡大していく。塗膜下での素地金属の腐食は塗膜のふくれや、はく離にも関係することから腐食の量というよりも糸状腐食のような二次元的な腐食影響面積の広がり注目すべき所が大きい。このような糸状腐食のメカニズムについては、自然海水に含有する NaCl をはじめとする各種の塩類を中心に山崎らの詳細な報告がある^{6~11)}。たとえば NaCl の場合糸状腐食の発

図-3 液滴腐食から糸状腐食への移行過程

生は 43%RH 以下では認められないのに対し, MgCl_2 では相対湿度 33%RH の低湿度においても見られる事実は海洋大気腐食のシミュレーションを安易に, その主成分である NaCl にのみ代表させることは十分とはいえない。また, NaCl の場合液滴を中心に糸状腐食などによる腐食面積の拡大を見ると, 銅表面では約 66%RH, 銅および銅合金では 75~85%RH において最大を示し, いずれの場合も 97%RH 以上の高湿度ではほとんど広がりを見せない。(図-4)

山崎らは, さらに銅表面に NaCl 液滴からできたアノード滴内部の FeCl_3 (塩化第二鉄) は相対湿度 50%RH

前後において加水分解により生成した HCl のミスト発生を観察, 確認をしている^{10,11)}。 NaCl 以外の塩類, MgCl_2 , NaBr , NaI に対しても同様のメカニズムで酸ミスト発生を認め, Na_2SO_4 や MgSO_4 など硫酸根の場合は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の析出する相対湿度の 60~70% 付近において酸腐食にともなう水素気泡発生による酸性ミスト飛散の事実を見いだしている。このような酸性ミストの降下により汚染された面は, 再び相対湿度上昇の時, 新たな腐食発生の核となって腐食面積を拡大していくことになる。以上述べた一滴の塩溶液によるぬれにはじまる乾燥と湿りのくり返しによるさびの発生と, その伝播メカニズムは大気腐食特有でかつ最も支配的な過程であり, 今後の実験室試験のソフトウェア開発に資する所が大きいことがわかると同時に, いかに大気腐食に対していわゆる塩害が根強く作用するかを示唆するものである。

2.3 鏡の線食

前述の大気腐食に関する知見を応用することにより実験室的な塗膜試験法の開発に成功した事例を紹介する。その一つは, 化粧室などに使用されている鏡の腐食促進試験に関するもので, ガラス面に銀メッキ, 銅メッキおよび保護塗膜の順に構成されている鏡には, 宿命的に切口からの銅や銀メッキ層の腐食(鏡業会では線食と称している)が発生する。このような鏡の線食抑制には裏面の塗膜の性能に依存するところが大きく, その性能評価のために種々の比較試験が試みられた。塩水噴霧試験をはじめ, 硫化水素や塩素ガスなどによる耐ガス試験や酸・アルカリ液への浸セキ試験では, 確かに切口からの線食の進行は大きい, その形態が実際の場合とことなっていた。

次に切口に 3% 程度の NaCl 水溶液, あるいは人工汗液 (NaHPO_4 8g, NaCl 8g, CH_3COOH 5g を純水

液滴 % RH	A	B	C	D
95				
85				
75				
65				
55				

図-4 銅の液滴腐食と相対湿度 (30°C, 72 h)

A : 市水 B : 3% NaCl C : 人工海水 (ASTM) D : CASS 液

図-5 鏡の線食(最大 1.7 mm)
人工汗液塗布, 40°C, 75%RH, 7 日間

表-1 各種試験条件と鏡の線食長さ

試験の 種 類	条 件 (人工汗液塗布後)	試験期間 (days)	線食長さ (mm) max.
保管試 験	海岸倉庫内 コンピュータ室 浴 場 内 汲 取 り 便 所	150	1.84
			0
			0.5
			0.75
発露乾 燥試験	30~55°C/40°C/60 min (山崎式 E 形)	8	0.1~0.4
恒温恒 湿試験	20°C, 75% RH	7	0.3~0.5
		14	2.6~3.0
	40°C, 75% RH	7	1.9~3.0
		14	5.7~7.5
	40°C, 約100% RH	40	0

で 1 l としたものを塗布またはエアゾル状で噴霧し発露・乾燥サイクルを行なったが、促進性において不十分であった。最終的に塩滴腐食にはじまるさびの伝播メカ

ニズムの知見を活用して、まず切口に NaCl または人工汗液を塗布し、いわゆるアノード滴を殖種したのち相対湿度、約100%RH, 75%RH および 54%RH のふん囲気にそれぞれ7日間常温にて試験したところ、75%RH において最も顕著に線食が発生し、その形態も実際と類似していた。次いで、54%RH でも発生が認められたが、100%RH 付近の高湿度ではほとんど検出できなかった。この結果は先に示した図-4 における銅の液滴腐食試験の結果と良く一致している。たとえば 40°C, 75%RH, 7 日後の顕微鏡写真を図-5 に、また同一種類の鏡に対する実地試験を含めた結果の一部を表-1 に示す。

2.4 化学肥料による塗装された農機具の腐食

農薬散布機の使用拡大として化学肥料の散布に利用したところ、従来の塗装系(X)では、肥料が付着したまま納屋などに保管すると、塗膜劣化はもちろん、素地金属のアルミダイカストが著しく腐食した。対策として種々の試作品に対し塩水噴霧試験をはじめ、実際の肥料を使ったテストを実施したが、実際の類似性も悪く、塗膜間の優劣の判定もできなかった。そこで、大気腐食のメカニズム理論をもとに数種の試験プログラムを設計し試験を実施したところ、塗膜面に化学肥料のペーストを塗布して、次に示す試験条件を適用した結果わずか7日間(1サイクル)で図-6 に示すように、満足できる判定ができた。なお塗膜の種類については都合上、X, Y, Zの記号で表す。試験プログラムの内容は、(1)まず塗布ペーストを 40°C, 50%RH で 24 h 塗膜面に乾燥・固化し、(2)次に 40°C, 95%RH の高湿度で 48 h 結露させ塗膜欠陥からの塩滴腐食に次ぐ、(3)の 40°C, 50%RH で 24 h の乾燥過程の初期においてアルカリ性を呈するマクロソード面積の拡大を経て乾燥と共にアノード滴

(X)

(Y)

(Z)

図-6 化学肥料による塗装アルミダイカスト腐食

を形成, (4) 25°C, 80%RH の中湿度に 72 h 保持することにより腐食影響面積の拡大, 伝播を十分に促進して再び (1) のステップにもどすサイクルとしている。

3. 塗装材腐食促進試験法の現状とその動向

3.1 塩水噴霧試験

JIS Z 2371 などに規定されている塩水噴霧試験法では, 試験面に対し連続的に塩滴を噴霧し流下し続けることから, 先に述べたマクロアノード, マクロカソード形成に次ぐ大気腐食の本質をシミュレートすることができず, また劣化試験としてはかえって結果の再現性を悪くする原因となっている。

1963 年に制定された英国規格 BS 2011, Part 2 K の人工海水による噴霧サイクル試験法は, この点注目値する。特に従来からの塩水噴霧試験法では, 結果のパラッキを少なくする目的で槽内温度や噴霧条件などをかなり厳密に規定しているのに反して, BS 2011, 2 K では人工海水を 15~35°C の温度範囲でわずか 2 時間噴霧するだけで, むしろその後の 35±2°C, 90 から 95%RH の恒温恒湿槽に, たとえば 7 日間保持する格納試験に重点を置いている。ASTM D-2803-70 の有機皮膜の糸状腐食試験法や, 同じく ASTM D-2933-72 T の被覆鋼試験料に対する動的腐食試験法も塩水噴霧後の格納条件に意義を与えている。

わが国においても, 最近特に自動車ボディ用などの化成処理塗装鋼板を対象とする塩水サイクル試験(複合腐食試験)が業会間で実施されてきている。そのほか IEC (国際電気標準会議)においても, 表-2 に示すような 2 種類の塩霧サイクル試験法が設けられている。人工海水に関するものは海洋性環境, 中性 NaCl によるものは都市環境の道路凍結防止用の塩分による腐食のシミュレー

表-2 IEC, 試験 Kb (噴霧サイクル) 草案 (1980. 4)

■ 方法一	混合塩水(人工海水)……NaCl のほか 7 種
混合, NaHCO ₃ も
含む
■ 方法二	NaCl 水溶液……………5±1%・NaCl
手順 A	: 15~35°C で 2 時間, いずれかの塩水をスプレー
手順 B	: 40±2°C, 93 (+2, -3)%RH に保管
・条件一	……4 回の手順 A ごとに, 7 日間の手順 B を作用
・条件二	……3 回の手順 A ごとに, 22 時間の手順 B を作用
・手順 A から手順 B に移動するとき,	試験料に付着している塩分は, なるべく多く残しておくこと。

ションとして使い分ける動きがある。

以上, いずれも使用する塩類や試験目的に応じて噴霧後の格納試験に対してさびの伝播拡大, さらには酸性ミスト発生腐食までシミュレートできる条件への対応が今後期待される。

3.2 デューサイクル試験

発露形腐食試験装置¹²⁾の名称で 1953 年頃, 山崎により考案された結露と乾燥のくり返し試験法(発露形試験)は, その後紫外線照射などを組合せることにより塗膜の劣化促進試験にも広く使用されている。川田らは亜鉛系下地塗膜の層間はくりに対して紫外線灯付発露形試験は, 大気ばくろ試験の約 30 倍の促進性と実際との相関性の高いことを報告している^{13,14)}。Hoffmann らは, キセノンウェザメータによる塗膜の白亜化試験に対してデューサイクル条件による促進効果を示している^{14,15)}。また, さび面塗料の耐久性評価について中性塩水噴霧試験と発露形試験を大気ばくろ試験と比較した場合, その対応性において発露形試験のすぐれていることが日本鋼構造協会研究班 (JSSC) より報告されている¹⁶⁾。

3.3 耐ガス試験

石炭や石油系燃料の使用拡大にともない SO₂ ガスをはじめとする大気汚染による腐食への関心は, 1950 年頃より急速に高まりケステルニッヒ¹⁷⁾の提唱した亜硫酸ガス試験法は今日においてもドイツ工業規格 DIN 50018 として広く採用されている。この方法は, SO₂ ガスを封入したのち, 40°C で 8 時間湿潤状態に, そののち 16 時間の外気乾燥状態 (75%RH 以下) で放置することを 1 サイクルとする広義の発露形試験であり, 塗装材やメッキ材などの耐久性試験として有効である。そのため, 最近では ISO 規格化への動きも見られる。日本鋼構造協会の耐候性促進試験法研究班 (1967~1974) では, 工業地域を中心としたシミュレーション試験として紫外線照射をともなう発露形試験に SO₂ ガスなどの同時組合せ試験を A 法とし, 一般のウェザメータと SO₂ 単独試験との順序組合せ試験を B 法としていずれも 6 週間の試験が実地ばくろの 12 倍から 24 倍に相当するとの結果を得ている¹⁸⁾。

以上のような SO₂ ガスだけでなく NO₂ や H₂S などの大気汚染ガスと発露形試験等との組合せは塗膜に対する促進試験として今後重要となるが, さらに, 塗装材の種類や用途に応じたいわゆるさび発生と伝播のメカニズムに合致した試験プログラムの適正化が必要で, 最近では広範囲にわたる試験環境が任意に設定できるプログラム形ガス耐候性試験装置 (山崎精機製) などへの関心が高まっている。

4. スイングパネルコロージョンテスト

今まで述べてきた各種促進試験法は、大気中において材料表面に均一に液滴あるいは結露が付着したり、均等な乾燥をくり返す場合の腐食・劣化のシミュレーションに関するものであるが、たとえば海洋構造物における接水部と大気部とか、自動車ボディのように一体化した構造物においても、その構造や使用条件によりぬれやすく乾きの遅い部分と、乾燥の早い部分とで構成される場合が非常に多い。このように構造上あるいは人為的要因から不均一なぬれと乾きの部分が構成され、その結果腐食が促進されることの原因は Evans らの実施した鋼板の半浸セキ試験の実験¹⁹⁾からも知られるように、酸素濃淡電池形成による電気化学的腐食反応である。

山崎らは図-7の(I)に示すように Evans の説明する鋼板の半浸セキ試験において、これを高湿度中に置いたところ、水線から少し下の部分において一面の赤さびの沈殿が認められ、一方、水上部には多量の結露が生じてこれに pH 紙を接触させると強いアルカリ性を示した。次に(II)に示すように、この試験パネルを上下反転して水没部で生成した赤さびを水上部にすると、やがて赤さび(主に FeOOH)から黒味を帯びたさび、すなわちマグネタイト(Fe_3O_4)が急速に増加すると共にその黒味さびに含まれる水分はアルカリ性を示し、また水没部は(I)の場合と同じく赤さびが生成する。すなわち水線部と水上部は水没部に比べて空気中からの酸素の供給量が多いため前者をマクロカソード、後者をマクロ

図-7 反転浸セキ腐食

アノードとした通気差電池が形成される。ここで彼らの実験成果は高湿度中での(II)の段階において水上部に露出された赤さび(FeOOH)の黒味さび(Fe_3O_4)への還元が、水没部での鉄の溶出すなわちアノード反応の相手反応として加速され、実環境で見えるような鉄素地との密着性の高いさび層ができる基本的メカニズムの発見である。さらに山崎らは最初の半浸セキから次に角度 90° だけ反転し、一定時間後再び 90° もとにもどす動作のくり返しにより図-8に示すような、(1) CC部: 常時水上部にあつて水没部とのイオン伝導が可能な限りマクロカソードの役割をしてアルカリ性の高くなる面。(2) ACおよびCA部: 水没部と水上部を交互に往復しマクロアノード・カソードの両方の作用を受けて、一般に腐食の拡大とさび層の固着量の最も大きい面。(3) AA部: 常に水没部にあつて AC, CA 面に対してマクロアノードの作用を受ける部分で腐食減量が最も大きい。以上の3種類の面が一枚の試験板に再現できる試験方法を考案し、これをスイングパネルコロージョンテストと名付けている²⁰⁾。この試験法によれば、次の9種類の腐食反応式で代表される鉄の大気腐食の全てがシミュレートできる。図-8, 図-9に記す数字は下記の反応式と対応している。

アノード反応

① 鉄の溶出

鉄さび生成反応

② 鉄(II)イオンの酸化

③ 鉄(II)イオンの沈殿

図-8 スイングパネルコロージョンテストの原理

④ 鉄(Ⅲ)イオンの沈殿

⑤ 鉄(Ⅱ)さびの酸化(急)

⑥ 鉄(Ⅱ)さびの酸化(緩)

カソード反応

⑦ 酸素の還元

⑧ 鉄(Ⅲ)さびの還元

⑨ 水素イオンの還元

塗装された金属においても塗膜を通して環境物質が拡散し塗膜下腐食が発生し得る段階においては、以上のような反転浸セキ動作(スイング)によるマクロ的な局部電池形式を特長とする腐食・劣化が認められる。たとえば、中性で溶存酸素のある場合のカソード生成物は、(7)の反応による OH^- イオンであるから図-8のCC部に相当する塗膜は軟化したアルカリふくれが生じやすく、AA部のアノード付近では(1)の反応に続く(2)~(6)の反応によって酸性化し、さびが生成するので塗膜ふくれは小形で破壊されていることが多い。ACおよびCA部の塗装面は両者の反応が交互にくり返されるため一般に最も大きな損傷を示す。このように実際の塗装構造物に見られる腐食劣化との位置的、外観的な類似性だけでなく加速試験としての効果も期待されている。クロスカットを付した亜鉛下地塗装鋼板で、たとえば中性塩水噴霧試験500時間で異状が出ないものに対して、同一温度、溶液でのスイングパネル試験の結果、約170時間で明確なふくれなどの変化を観察している。

5. 防食塗膜の高寿命化への対応

Mayne らの研究により塗膜による素地金属の防食機能は環境側からの水分と酸素の拡散を抑制して、腐食電池構成を阻止するよりも、むしろ素地でのマクロアノード、マクロカソード形式における電子の担い手であるイオンの移動性の抑制能力に負うところが大きい。たとえば Mayne ら²¹⁾は種々の塗膜を異なる濃度の KCl などの電解質溶液に浸セキし、塗膜を通しての電気抵抗を測定すると電解質濃度が大きく、従って液抵抗の低下にともない塗膜抵抗も直接的に低くなるDタイプ(direct-type)と、逆に塗膜抵抗の高くなるIタイプ(indirect-

図-9 塗膜電極

図-10 Mode I, Mode II の挙動

Ts: 塗膜電極の温度, Tr: ふん囲気温度

type) に分類できることを見出した。さらに一枚の塗装板においてDタイプを示す部分は、Iタイプの塗面に比べて抵抗値も小さく塗膜下腐食やふくれが発生しやすいことを報告している²²⁾。

筆者らは、図-9に示すようなプリント配線用基板から作製した塗膜電極の塗膜面を高湿度ふん囲気に露出し、その裏面より冷却して結露させた時の電極間の抵抗値を R_{LW} 、加熱し乾燥させた時の抵抗を R_{HD} として塗膜電極の温度変化と対応させて測定した。その結果、図-10のような mode I ($R_{HD} > R_{LW}$)、すなわち塗膜のぬれまたは吸湿により、塗膜抵抗の低下が明確なものと、mode II ($R_{HD} < R_{LW}$) のように、水分の影響よりも温度上昇により塗膜抵抗が低下する型との2種類のパターンに分類でき、さらに、mode II の塗膜は試験時間の経過につれて mode I に変化することが多く、それに要する時間を移行時間: TTC (time-to-change) として、その値と塗装鋼板の耐食性能とは相関性のあること

表-3 塗膜電極試験の結果とその対応

塩化ビニル系								
No.	MIO 顔料径 (μ)	P. V. C. (%)	膜 厚 (μ)	初 期 モード	TTC (hrs.)	初 期 タイプ	発 生 面 積 (%)	
							さ び	ふくれ
V 1	—	0	223	II	2,015<	I	な し	な し
V 2	5~10	20	150	II	142	I	な し	5
V 3	5~10	20	230	II	170	I	な し	な し
V 4	5~10	40	200	I	—	—	30	60
V 5	5~10	40	500	I	—	D	1	5
V 6	30<	20	150	II	66	(I)	な し	5
V 7	30<	20	400	II	236	(I)	な し	な し
V 8	30<	40	360	I	—	—	90	—
V 9	30<	40	600	I	—	D	10	20

エポキシ系 (ポリアミド)								
No.	MIO 顔料径 (μ)	P. V. C. (%)	膜 厚 (μ)	初 期 モード	TTC (hrs.)	初 期 タイプ	発 生 面 積 (%)	
							さ び	ふくれ
E 1	—	0	430	II	320	I	0.5	な し
E 2	5~10	20	550	II	755 $\leq$	I	な し	な し
E 3	5~10	20	330	II	32	I	な し	90
E 4	5~10	40	660	II	90	I	な し	40
E 5	5~10	40	320	I	—	—	100	—
E 6	30<	20	650	I	—	D	80	—
E 7	30<	20	410	I	—	D	10	40
E 8	30<	40	390	I	—	—	100	—
E 9	30<	40	700	I	—	(I)	50	1

を確認している^{23,24)}。

表-3 はその一例を示すもので、MIO 顔料からなるビニル系およびエポキシ系塗料を塗布した電極を、電解質環境物質として 100 ppm の SO_2 ガスを含む 40°C、95~100%RH のふん囲気中において 35°C 冷却と 50°C 加熱を各 4 時間ごとくり返した場合の初期モードと移行時間：TTC (hr)，さらに同じ塗膜について 0, 1, 5 および 10 モル濃度の CaCl_2 水溶液から求めた Mayne による D または I タイプの分類と、同じく塗装鋼板に対する 200 ppm SO_2 での発露形試験 (35~50°C/1h~1h) の 660 時間後のさびとふくれ発生面積比による目視結果をそれぞれ対応させている。結果より mode I は D タイプに、mode II は I タイプにはほぼ相当すると共にその耐久性は膜厚とも関係しながら TTC (hr) の大小とよく一致している。

D タイプあるいは mode I に類するものは塗膜を通しての環境中からの水分はもちろん、電解物質の透過量が素地金属の腐食に対して無視できない段階であると同時に

に、その防食性能の評価に対して電気化学的計測法の適用や、酸素の透過が許されるならば先に述べた通気差電池の形式にもとづく大気腐食の各種シミュレーションによる促進試験が有効と考えられる。これに対し I タイプあるいは mode II の状態にある塗膜では、環境からの電解質すなわちイオン化物質はもちろん、水分の透過に対する絶縁性が大きくその塗膜抵抗はわずかながら浸入する水分により塗膜中に先天的に存在する電解物質のイオン化、あるいは吸収された H_2O 自身の解離による H^+ , OH^- イオンの拡散²⁵⁾によるものと考えられ、一般に比抵抗も 10^{12} オーム以上に達する高抵抗のため素地金属との電気化学的対応にもとづく評価法や促進試験法の適用は困難な領域といえる。いわゆる mode II から mode I への移行が比較的短時間に見られる塗膜は別として、一般にこの種の塗膜はキズを付けるとか、膜厚を極端に薄くしてピンホールが生じやすくなるなどの手段により D タイプ的、すなわち塗膜寿命における後期的ともいえる領域での防食性能を評価している場合が多

表-4 各種市販塗料の初期モード
 ふん囲気: 40°C, 97~100%RH(ガスなし)
 試料: 35~50°C, DEW/DRY: 4 hr/4 hr

No.	塗料の種類	膜厚 (μ)	初期モード (10時間内)
1	油性アルキド	200	I
2	アクリルエマルジョン	120	I
3	アルキドエマルジョン	150	I
4	クリヤラッカー	60	II
5	ラッカー (A)	120	I
6	ラッカー (B)	120	I
7	ラッカープライマ (Fe_2O_3)	100	I
8	ビニル塗料	150	II
9	フタル酸系 (A)	120	II
10	フタル酸系 (B)	150	I
11	カシュー塗料	160	II or I
12	フェノール系	80	I
13	塩化ゴム系	170	II
14	アクリル塗料	150	II
15	メラミン (焼付)	120	II
16	ウレタン (イソシアネート)	170	II
17	ターレポキシ (ポリアミド)	180	II

い。

最近の超重防食塗装²⁶⁾と称せられる塗装の長寿命化指向の一つとして、環境からのイオン化物質はもちろん、水分さらには酸素の拡散に対して強い絶縁性を維持できる期間の長い塗膜の出現が将来予想される。かかる分野への促進試験法としての対応策を考える時、たとえば表-4に示す各種の市販塗料に対する初期モードの測定に見られるような区別が必要で、しかる後 mode II を示す防食塗膜の場合、mode I への移行時間の短縮条件に注目した促進試験がまず重要と考えられ、かかる観点から塗膜の光劣化、熱劣化機構さらには熱勾配や自ら熱勾配をとまなう発露形試験などに対する再検討が今後の課題である。

引用文献

1) 山崎正八郎: 金属材料強度試験便覧, p.447, 養

賢堂 (1977)

- 2) U. R. Evans: *Metal Ind., Lond.*, 29, p.481 (1926)
- 3) IEC文書: TC 50(C.O) 189 (1980)
- 4) 山崎, 河内: '76 春期大会講演要旨集, 92~93 (1976) 腐食防食協会
- 5) 山崎正八郎: 色材, 49 [11], 21~30 (1976)
- 6) 山崎, 河内: '78 春期大会講演要旨集, 63~65 (1978), 腐食防食協会
- 7) 山崎正八郎: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, No. 86, Vol. 21, Part 3, 15~30 (1978)
- 8) 山崎, 河内: '77 春期大会講演要旨集, 148~149 (1977), 腐食防食協会
- 9) 山崎, 河内: 同上, 150~151 (1977)
- 10) 山崎, 河内: '79 春期大会講演要旨集, 202~205 (1979), 腐食防食協会
- 11) 山崎, 河内: '78 春期大会講演要旨集, 66~68 (1978), 腐食防食協会
- 12) 山崎正八郎: 防蝕技術, 20 [9], 395~404 (1971)
- 13) 川田 修: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 10, Part 4, 7~28 (1972)
- 14) 山崎, 横井: 色材, 46 [10], 25~37 (1973)
- 15) E. Hoffmann & A. Saracz: *J. O. C. C. A.*, [52], 113~132 (1969)
- 16) 日本鋼構造協会さび面塗料研究班: *JSSC*, 13 [139], 11~37 (1977)
- 17) Wilhelm Kesternich: *Stahl und Eisen*, 11, 587~588 (1951)
- 18) 日本鋼構造協会耐候試験法研究班: *JSSC*, 8 [83], 5~42 (1972)
- 19) U. R. Evans & T. P. Hoar: *Proc. roy. Soc. (A)*, 137, 343 (1932)
- 20) 山崎, 河内: 腐食防食部門委員会資料, No. 102, Vol. 20, Part 3, 55~60 (1981) 日本材料学会
- 21) J. E. O. Mayne: *Proc. 4th I. C. M. C.*, 8~14 (1972), NACE
- 22) J. E. O. Mayne & D. J. Mills: *J. O. C. C. A.*, 58 [5], 155~159 (1975)
- 23) 山崎, 横井: '74 春期大会講演要旨集, 127~128 (1974), 腐食防食協会
- 24) S. Yamasaki & Y. Yokoi: *Extended Abstracts*, 6th I. C. M. C., Sydney. (1975)
- 25) 諸住, 村尾, 大橋: 第35回講演大会予稿集 (1968) 電気化学協会
- 26) 槌田昭三: 防錆管理, '81-8, p.13