

塗膜の防食性に及ぼす環境因子の影響

Influence of Environmental Factors for Anticorrosive Performance of Paint Film

技術開発部門 研究部
研究第一グループ 防食技術チーム
Technical Development Division,
Research Development Department
Research Group 1 Protective team



岩瀬 嘉之
Yoshiyuki IWASE



森田 さやか
Sayaka MORITA

塗料事業部門
建築・構造物塗料事業部
構造物塗料テクニカルサポートグループ
Paint Operating Division,
Architectural and Protective
Coatings Department
Protective Coating
Technical Support Group



堀田 裕貴
Hiroki HOTTA

要 旨

塗膜の防食性は、塗装系や供用される環境によって影響を受ける。そのため暴露試験によって防食性を評価する際には、環境因子の異なる場所を複数選定して実施する場合が多い。本報では、国内2箇所(沖縄、御前崎)、ベトナム4箇所(ダナン、ホンチェ、ホーチミン、ミト)で、上塗りにふっ素樹脂、ポリウレタン樹脂およびフタル酸樹脂塗料を用いた塗装系で塗装した試験板を暴露試験に供した。5年後に防食性の低下が認められた塗装系について、塗膜の外観変化に及ぼす環境因子を考察した。暴露場所の離岸距離が短くなると、膨れやさびは拡大する傾向にあり、温度、湿度、降水量および日照時間の影響は各環境因子が総合的に影響し、塗装系によって異なることがわかった。

また、暴露試験後に電気化学的測定手法の一つであるカレントインタラプタ法(以下CI法と称す)で測定した分極抵抗値から、外観にさびが目視で認められるよりも早く、塗膜下の腐食状態を判定できることが確認できた。

Abstract

An anticorrosive performance of paint film is influenced by coating systems and environmental factors of exposure location. So the exposure testing in several places require to be carried out suitability evaluation to an anticorrosive performance of each coating system. The appearance of paint film change influenced environmental factors of two test sites in Japan (Okinawa and Omaezaki) and 4 test sites in Vietnam (Da Nang, Hon Tre, Ho Chi Minh and My Tho) was considered using the exposure testing results of 3 coating systems (phthalic resin, polyurethane resin and fluororesin) in 5 years on this report.

These results showed that rust and blister become expand according to the distance from the shore and the influence of temperature, relative humidity, rainfall amount and daylight differ by each coating systems. And an anticorrosive performance could be judged by polarization resistance using the current interruptor method. The result of this method was obtained faster than the visual evaluation method at the same period of exposure testing.

1. はじめに

鋼材を腐食から保護する防食塗料の評価方法の一つに暴露試験がある。塗膜の防食性は、飛来海塩量、紫外線量や温湿度などの環境因子によって様々な影響を受ける。そのため暴露試験は環境因子の異なる場所を複数選定し実施する場合が多い。暴露場所は実際に使用される現地だけではなく、より厳しい腐食環境において劣化促進の効果を期待し選定する。本報では、国内2箇所(沖縄、御前崎)、ベトナム4箇所(ダナン、ホンチェ、ホーチミン、ミト)で、フタル酸樹脂塗装系、ポリウレタン樹脂およびふっ素樹脂塗装系で塗装した試験板を暴露試験に供し、塗膜の外観変化に及ぼす環境因子の影響について考察する。また、国内の暴露試験後の評価には、目視評価より早期に防食性が判断できる電気化学計測の一つであるC I法による評価を加えた。C I法は塗膜抵抗、塗膜容量、分極抵抗、分極容量を測定することができる。本報では外観目視によるさびの発生と塗膜下鋼材界面の防食性を示す分極抵抗値から、C I法の有効性が認められたので合わせて報告する。

2. 実験

2.1 塗装試験板

試験板の鋼材種はブラスト処理したSS400(普通鋼)を用い、サイズは国内100×100×1.6t(mm)、ベトナム100×150×1.6t(mm)とした。表1に示す5種類の塗装仕様(色相はオレンジ)をエアースプレーで塗装し、塗装試験板を作製した。また、各塗装試験板には図1に示す通りカットを入れ、評価対象を一般部とカット部周辺に分けることにした。

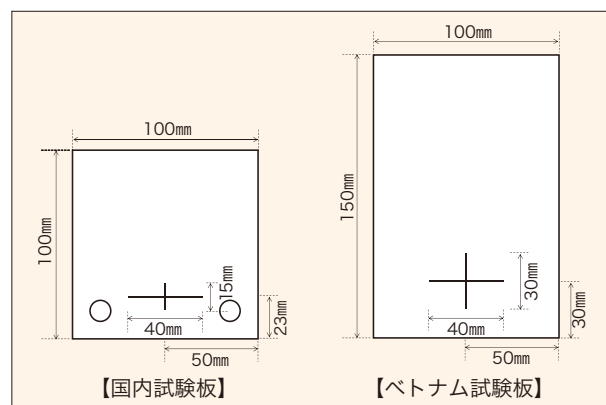


図1 試験板のカット位置

表1 塗装仕様

仕様 No. (塗装系)	1 (ふっ素樹脂塗装系)	2 (ポリウレタン樹脂塗装系)	3 (フタル酸樹脂塗装系)	1-① (ふっ素樹脂省工程仕様①)	1-② (ふっ素樹脂省工程仕様②)
第一層 (膜厚)	厚膜形無機 ジクロリッチペイント (75μm)	厚膜形無機 ジクロリッチペイント (75μm)	鉛・クロムフリー さび止めペイント (35μm)	厚膜形無機 ジクロリッチペイント (75μm)	湿気硬化形 ポリウレタン樹脂系 ジクロリッチペイント (75μm)
第二層 (膜厚)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	鉛・クロムフリー さび止めペイント (35μm)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	湿気硬化形 ポリウレタン樹脂系 下塗 (100μm)
第三層 (膜厚)	ふっ素樹脂塗料用 中塗 (30μm)	ポリウレタン樹脂塗料用 中塗 (30μm)	合成樹脂調合 ペイント2種 中塗 (30μm)	厚膜形 ふっ素樹脂塗料 上塗 (50μm)	厚膜形 ふっ素樹脂塗料 上塗 (50μm)
第四層 (膜厚)	ふっ素樹脂塗料 上塗 (25μm)	ポリウレタン樹脂塗料 上塗 (25μm)	合成樹脂調合 ペイント2種 上塗 (25μm)	—	—
合計膜厚	250μm	250μm	125μm	245μm	225μm

表2 暴露試験場の場所

地 名	経度／緯度	離岸距離 (km)	年間平均 温度 (℃)	年間平均 湿度 (%)	年間平均 日照時間 (hr)	年間平均 降水量 (mm)	暴露地域の説明
沖縄(伊計島)	北緯26°23/東経127°59	0.01	22.5	73.9	1809.4	2177.4	国内南部の沿岸地域
御前崎	北緯34°36/東経138°12	0.70	16.3	71.9	2256.6	2052.4	国内中部の沿岸地域
ダナン	北緯16°02/東経108°12	3.00	26.4	81.3	1947.0	2511.7	ベトナム中部の都市地域
ホンチェ	北緯12°11/東経109°17	0.05	26.9	82.0	2520.7	1178.2	ベトナム中部の沿岸地域(離島)
ホーチミン	北緯10°46/東経106°43	56.0	28.4	74.4	1980.7	1950.8	ベトナム南部の工業都市地域
ミト	北緯10°21/東経106°24	50.0	27.1	81.4	2349.5	1624.9	ベトナム南部の田園地域

2.2 試験内容

塗装試験板は表2に示す国内2箇所、ベトナム4箇所、全ての試験場で南向きに設置した。試験期間は5年間、但し、御前崎での暴露は4年間とした。

1年毎に、一般部のさびはASTM D610-01(10:さび無し、さびの面積率が低いほど高い数値で、一つのさびの大きさが小さい順にS/P/Gで判定する。)、膨れはASTM D714-02(10:膨れ無し、膨れの大きさが小さいほど高い数値で、低い密度からF/M/MD/Dの順に判定する。)の基準に従い、目視にて防食性における外観の変化を評価した。カット部はカットからの最

大さび幅、最大膨れ幅を測定した。また、塗膜外観の目視評価に加え、国内2箇所では暴露試験を実施した試験板の一般部については、C I法¹⁾で分極抵抗値を測定した。

3. 結果

3.1 目視評価

一般部におけるさびの目視評価結果を表3-1、膨れの評価結果を表3-2に示す。さびの発生は、塗装仕様No.1(ふっ素樹脂塗装系)、No.2(ポリウレタン樹脂塗装系)およびNo.1-①(ふっ素樹脂省工程仕様①)では全ての試験場において5年間認められなかった(一部のわずかな発生を示す9-Pの結果を除く)。塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)では、ホンチェで、No.3(フタル酸樹脂塗装系)では全ての試験場で認められた。膨れの発生は、塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)ではダナン、ホーチミン、ミトで、No.3(フタル酸樹脂塗装系)ではホーチミンを除く5ヶ所の試験場で認められた。

表3-1 さび評価結果(一般部)

(1) 国内

仕様 No.	沖縄(年)					御前崎(年)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	10	8-G	7-G	7-G	10	10	10	9-G
1-①	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10
1-②	10	10	10	10	10	10	10	10	10

(ASTM D610-01による評価)

(2) ベトナム

仕様 No.	ダナン(年)					ホンチェ(年)					ホーチミン(年)					ミト(年)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	9-P	9-P	10	9-P	9-P	8-S	7-P	10	9-G	9-G	9-G	10	10	9-P	8-P	8-P	8-G
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-②	10	10	10	10	10	10	10	8-P	8-P	8-P	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10	10

表3-2 膨れ評価結果(一般部)

(1) 国内

仕様 No.	沖縄(年)					御前崎(年)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	8F	8F	8F	8F	10	8F	8F	8F
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-②	10	10	10	10	10	10	10	10	10

(ASTM D714-02による評価)

(2) ベトナム

仕様 No.	ダナン(年)					ホンチェ(年)					ホーチミン(年)					ミト(年)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	8M	8M	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	10	10	10	10	8F	8F
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-②	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	8F

カット部におけるさびの評価結果を表4-1、膨れの評価結果を表4-2に示す。最大さび幅は塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)のみ1mm以上に達していたが、他の塗装仕様では1mm以下であった。最大膨れ幅は

塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)と塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)の塗装仕様では1mm以上に達していたが、他の塗装仕様では1mm以下であった。

表4-1 さび評価結果(カット部)

(1) 国内

仕様 No.	沖縄(年)					御前崎(年)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1.0	1.0	1.5	1.5	3.0	0	0	0.5	1.0
1-①	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0
1-②	4.0	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0

(単位: mm)

(2) ベトナム

仕様 No.	ダナン(年)					ホンチェ(年)					ホーチミン(年)					ミト(年)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0
2	0	0	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0
3	0.3	0.3	1.3	1.3	1.0	0	0	0.5	0.5	1.3	0	0	0	0.3	0.5	0	0	0	0	0
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0	0	0	0	0
1-②	0	0	0	0.3	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0

表4-2 膨れ評価結果(カット部)

(1) 国内

仕様 No.	沖縄(年)					御前崎(年)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1.0	1.5	1.5	3.0	3.0	0	1.0	1.0	1.0
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-②	4.0	8.0	10.0	10.0	10.0	0	0	3.5	3.5

(単位: mm)

(2) ベトナム

仕様 No.	ダナン(年)					ホンチェ(年)					ホーチミン(年)					ミト(年)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
2	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.3
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0.5
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
1-②	0.3	0.3	2.3	2.3	2.3	0	0.3	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0.3	0.3	0	0	0.5	0.5	0.5

表5 分極抵抗値(一般部)

仕様 No.	沖縄(年)					御前崎(年)				
	0	2	3	4	5	0	1	2	3	4
1	11.4	10.4	11.3	11.4	11.2	11.4	8.5	9.9	11.3	11.3
2	11.1	9.9	11.3	11.4	11.2	11.1	8.4	10.0	11.2	11.3
3	9.7	7.0	5.5	6.0	5.4	9.7	8.5	9.0	5.8	5.7
1-①	11.3	11.0	11.4	10.7	11.2	11.3	9.0	9.6	11.2	11.5
1-②	11.2	10.9	11.0	11.1	10.9	11.2	9.0	—	10.9	11.0

単位: $\log(\Omega \cdot \text{cm}^2)$

3.2 電気化学的評価

一般部の分極抵抗値の測定結果を表5に示す。塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)のみ分極抵抗値の低下が認められたが、他の塗装仕様では認められなかった。

4 考察

4.1 目視評価

全ての試験場所、試験期間5年においては、一般部のさびおよび膨れが大きく認められたのは塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)のみであった。上塗りの耐候性が良好なふっ素樹脂塗装系やポリウレタン塗装系では外観に変化が認められなかった。カット部のさび・膨れは塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)とNo.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)で大きな変化が認められた。他の仕様では高防食性を有する無機ジン

クリッチペイントを使用していることから、これは鋼材面と接触する第一層目の塗料における防食性に起因するものと考えられる。

4.2 環境因子

目視評価の結果と環境因子の関係を示すために、評価結果を表6の換算表(評点0～10点)を基に換算し、変化が認められた塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)とNo.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)のさび／膨れ(一般部およびカット部)の評点と①離岸距離②暴露試験期間における年間平均気温③年間平均湿度④年間平均日照時間⑤年間平均降水量との関係を図2-1～2-5にプロットし、最も変化の大きい評点に○を付けた。

ここで表6に示す換算表を用いた評点の例を記す。

表3-1 さび評価結果(一般部)の仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)において、沖縄5年は7-Gである。これを表6(1)を用いた換算表により、7点と示すこととする。

また、表3-2の膨れ評価結果(一般部)の(1)沖縄5年の同仕様は8Fである。これを表6(2)を用いた換算表により8点と示すこととする。

表6 ASTMおよび最大さび・膨れ幅の換算表

(1) 一般部／さびの評点 (評点10:さび面積率0～0.03%)

ASTM D610-01	S/P/G	ASTM D610-01	S/P/G
9	9	4	4
8	8	3	3
7	7	2	2
6	6	1	1
5	5	0	0

(2) 一般部／膨れの評点 (評点10:膨れなし)

ASTM D714-02	F	M	MD	D
8	8	6	4	2
6	6	4	3	2
4	4	3	2	1
2	2	2	1	0

(3) カット部／さび・膨れの評点 (評点10:0mm)

最大幅	評点	最大幅	評点
1mm以下	9	8mm以下	4
2mm以下	8	10mm以下	3
3mm以下	7	12mm以下	2
4mm以下	6	14mm以下	1
6mm以下	5	14mm以上	0

①離岸距離:約0～60kmの範囲では、離岸距離が短い方が一般部およびカット部のさびおよび膨れの評点は低かった。離岸距離と最も関係が深い腐食因子は飛来海塩であり、最も外観変状の大きい評点○は短い離岸距離にマークされていることから、離岸距離が短い試験場では飛来海塩量が多くなるため防食性の低下を促進したと考えることができる。

②暴露試験期間における年間平均気温:約15～30℃の範囲では、一般部およびカット部のさびおよび膨れへの影響は見いだせず、防食性を低下させる環境因子と判断することはできなかった。

③暴露試験期間における年間平均湿度:約70～85%の範囲では、一般部およびカット部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかった。しかし、最も影響の大きかった沖縄暴露試験場は、ホンチェ、ダナン暴露試験場よりも湿度が低いものの気温が低く、さらに潮解性を示す飛来海塩量が多いことから、濡れ時間が長くなったと考えられる。この事は、濡れ時間が防食性に影響を与えると判断できる。

④暴露期間における年間平均日照時間:約1600～2600時間の範囲では、一般部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかったが、カット部のさび・膨れについては、短いほど大きくなる傾向にあった。

⑤暴露期間における年間平均降水量:約1000～2500mmの範囲では、一般部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかったが、カット部のさび・膨れについては、多くなるほど大きくなる傾向にあった。日照時間と同様、濡れ時間の長さに影響すると考えられる。

これらの結果より、塗膜の防食性に及ぼす環境因子として、離岸距離が確認された。これは離岸距離と関係する飛来海塩量によるものである。温度、湿度は直接防食性との関係は見いだせなかったが、日照時間、降雨量と合わせて、腐食要因となる「濡れ時間」として総合的に影響する環境因子であると考えられる。

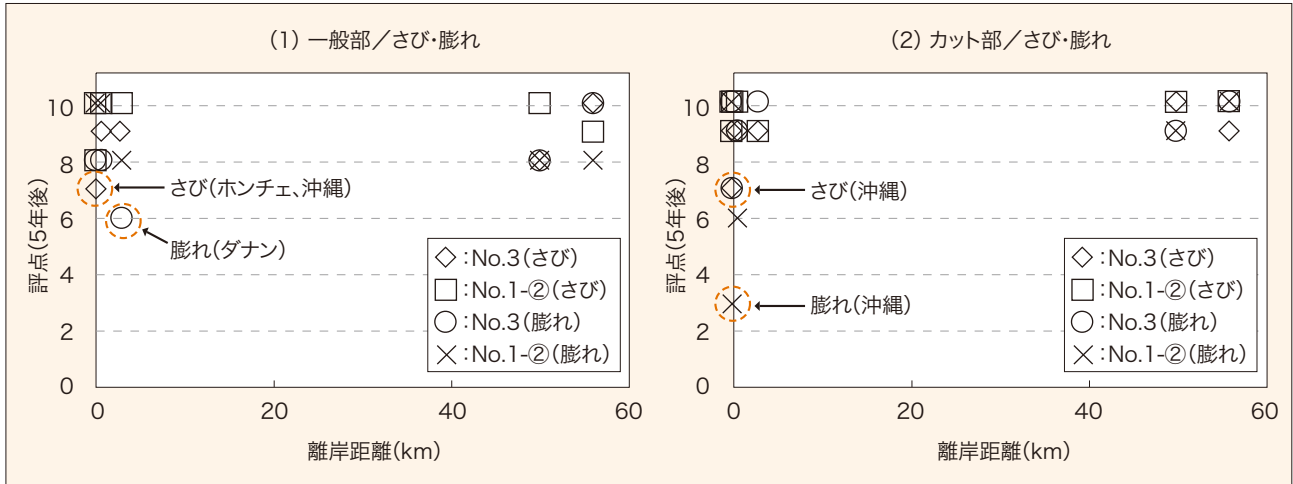


図2-1 ①離岸距離と外観変化

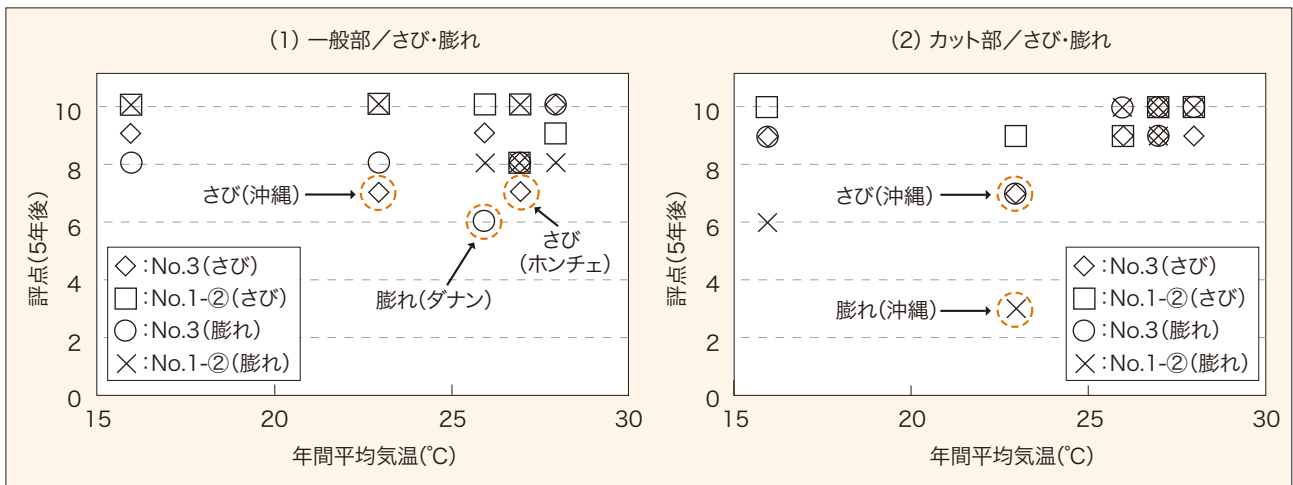


図2-2 ②年間平均気温と外観変化

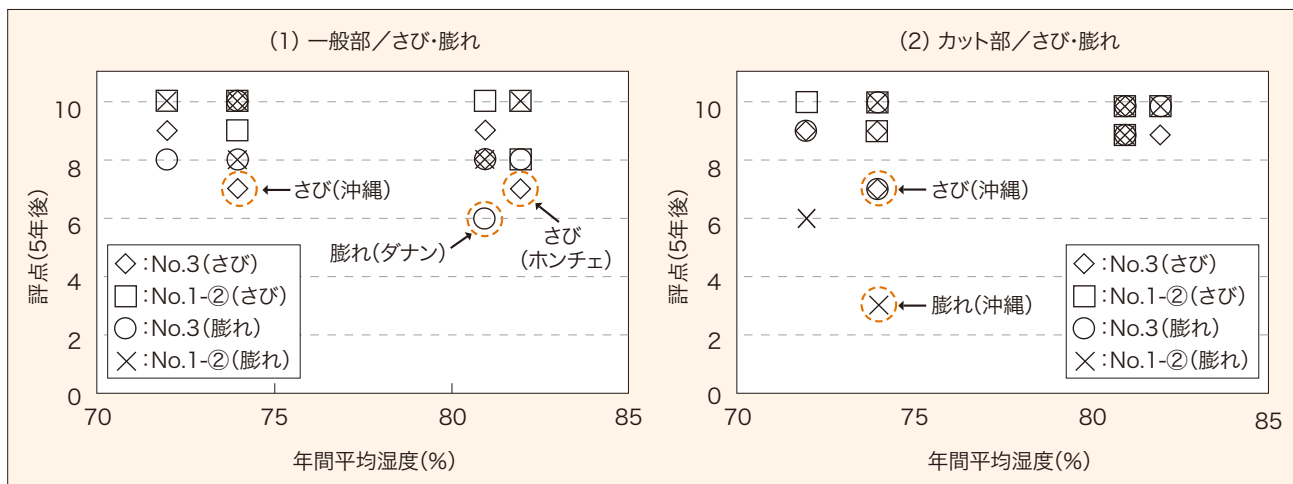


図2-3 ③年間平均湿度と外観変化

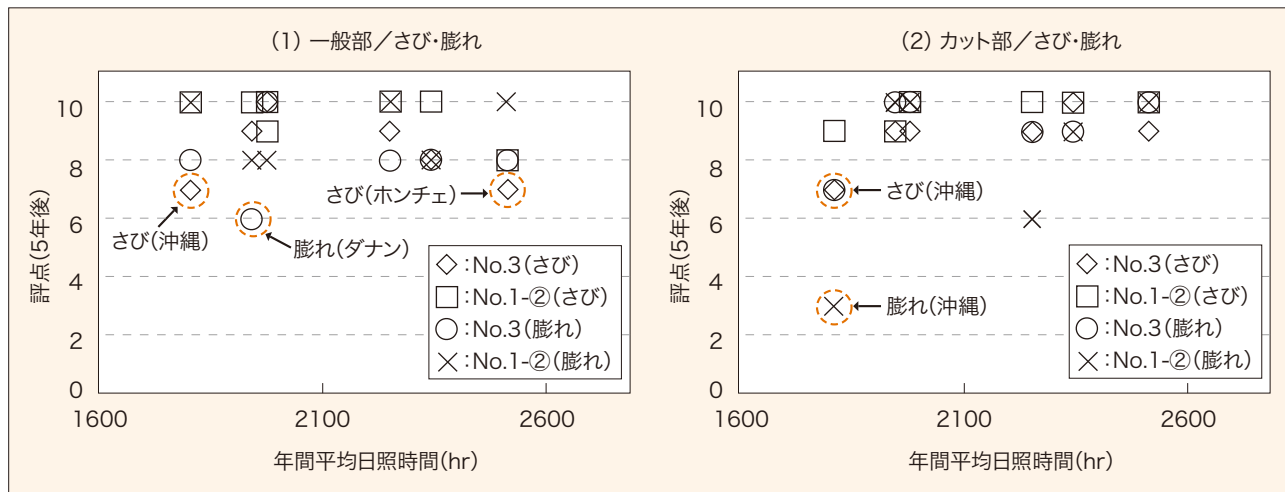


図2-4 ④年間平均日照時間と外観変化

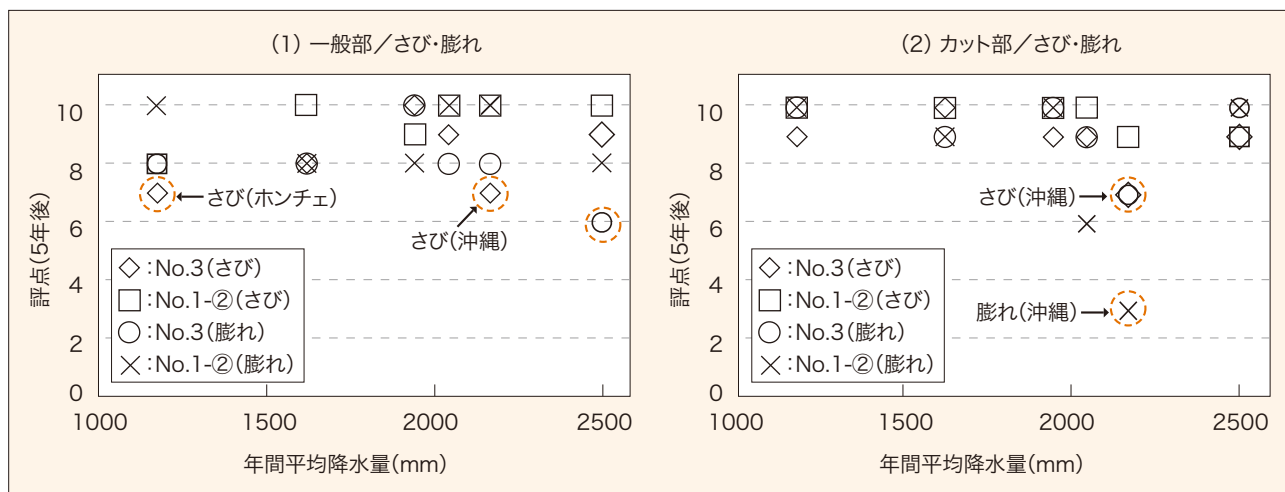


図2-5 ⑤年間平均降水量と外観変化

4.3 電気化学的評価

防食塗膜の性能を各種電気化学的測定(CI法、交流インピーダンス法、走査振動電極法など)により劣化状態を定量的に評価する検討は数多く報告されている²⁾。CI法は塗膜の劣化、塗膜下鋼材の腐食を電気化学反応として捉え、数値化することで塗膜の防食性を評価できるISO 13129に記載されている技術である。また、継続して分極抵抗値を測定することにより、外観変化の発生時期を予測し、鋼構造物の維持管理費用の低減に繋がる適切な塗り替え時期の判定に活用できることも報告されている³⁾。CI法で測定した分

極抵抗値の有効性について、塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)の一般部の分極抵抗値とさびの評点との関係を図3に示す。分極抵抗値の低下が、目視で評価したさびの評点が低下する前に確認できることが今回の結果からも言える。まだ高い分極抵抗値を示しているふっ素樹脂塗装系とポリウレタン塗装系における有効性については、さらに暴露試験を継続して確認することになっている。

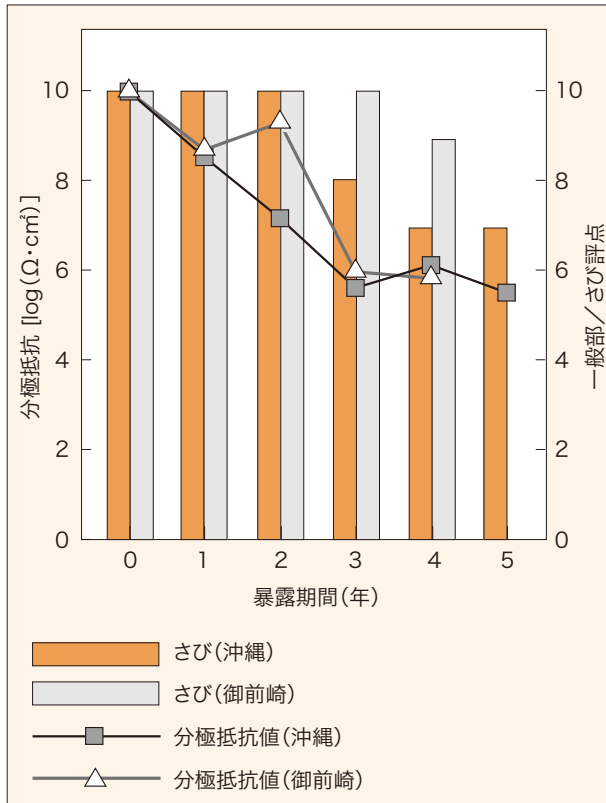


図3 分極抵抗の低下とさびの発生

5. まとめ

5年間の暴露試験では、第一層に高い犠牲防食効果のある無機ジンクリッチペイント、上塗りに高い耐候性(ふつ素樹脂塗料およびポリウレタン樹脂塗料)を適用した塗装系では、一般部およびカット部とも各環境因子に影響されることなく、大きな変化は認められなかった(塗装仕様No.1、2、1-①)。しかし、第一層の防食効果や上塗りの耐候性が異なる塗装仕様No.3、1-②の防食性は、離岸距離や気象条件によって影響を受けた。それらの結果を考察すると飛来海塩量が多く、濡れ時間を長くする環境因子の相互作用によって防食性の低下が促進される傾向にあると言える。

特定の暴露試験場所による防食性の評価結果から、実際の使用環境での防食性(耐久性、期待耐用年数)を考える場合には、その暴露試験を実施した環境と実際に使用する環境の差を考慮しなければならない

い。沿岸地域や高温多湿地域での暴露試験は、防食性に影響を及ぼす環境因子を把握することで、実際に使用される環境での防食性を促進して評価できる試験となる。しかし自然環境下において、それらの因子は相互に影響し合うため、防食性への影響としての確に捉えることは容易ではない。今後さらにデータを積み重ね、塗膜の防食性に及ぼす環境因子の影響を解析する必要がある。

また、目視による外観の変化により防食性の判定を行うためには、長い試験期間を必要とする。そのため、塗膜の劣化、塗膜下鋼材の腐食を早期に判定できる電気化学的評価方法(CI法)を取り入れた。分極抵抗値の測定は、まだ目視による外観の変化が認められない時点で、防食性が判定できる有効な評価手段であることが確認でき、防食性の促進評価に繋がると判断する。

参考文献

- 1) 堀田裕貴、森田さやか: DNTコーティング技報, 14, p.8 (2014)
- 2) 関根 功、湯浅 真、田中和也、塘 建夫、小泉文人、織田信貞、田辺弘往、永井昌憲: 色材, 67[7], p.424 (1994)
- 3) 岩瀬嘉之: 色材, 88 [3], p.85 (2015)