

沖縄県における金属素材および防錆被覆材の 耐食性に関する研究（その2）

大気暴露試験3ヶ月の結果

機械金属室 石原金盛
比嘉眞嗣
長山純朗
比嘉敏勝
国吉和男

1. まえがき

金属の腐食に対する対策として、資金が許せば腐食に強い高級材料を選定することが可能であるが、一般には適切な防錆処理を施すことによりかなりの寿命を延ばすことが可能である。適切な防錆処理とは何かを把握するためには、腐食環境特性を把握するほか、金属の材質別、防錆皮膜の種類別腐食特性を把握しておく必要がある。今回はこのような観点から、暴露試験片の選定や環境因子の測定項目が選定されている。

前年度においては大気暴露試験による研究の計画として、暴露試験台の製作・設置と試験片の選定を行った。今回はこれからの試験片を(株)日本鋼橋塗装専門会への委託により作成した。これらの試験片1123枚を対象として、各特性値の「初期値」を測定したのち、石垣から銚子までの6暴露場に設置した。その後、3カ月経過の時点で、試験片の光沢度など比較的短期間に変化の見られる特性値をはじめ、非破壊試験として測定可能な項目の測定を行って、各暴露地における試験片の劣化状況を検討した。また環境因子として、各暴露地における大気中海塩粒子量の測定と近くの測候所の気象データを収集して、今後におけるこれらの試験片の耐候性との関係を検討する資料に資することとした。今回はこれら試験片の作成結果と初期値および3カ月測定値について報告する。

2. 試験片の作成と暴露地への設置

前年度に計画した試験片すなわち素材7種、めっき・溶射7種、めっき・溶射+塗膜5種、塗装6種、合計25種類のサンプルについて試験片を作成した。試験期間が長期にわたるのでできるだけ正確で幅広いデータが得られるよう、試験片に欠陥付けを行うなどの変化をもたらした。

試験片の暴露台への設置方法に関する国内規格には屋外暴露試験通則（JIS Z 2381）、さび止め金属の大気暴露試験法（JIS Z 0304）、塗料一般試験法の耐候試験（JIS K 5400）等があるが、今回は、従来県工試が採用しているJIS K 5400耐候試験に準拠した。すなわち、傾斜角は暴露地の緯度マイナス5度として設置した。

1箇所の暴露場における試験片の配置は図2-1のとおりである。以下に各試験片の作成結果に付いて延べることとする。

2-1 素材試験片

今回の素材試験片は、表面を被覆する前の基本的な耐食性を明らかにするために、以下の7種を選定した。すなわち、建築物や橋、鉄塔、車両など構造物に用いられ、主に強度を要求される素材として、一般構造用鋼材（SS400）、溶接構造用熱間圧延鋼材（SM490A）、高耐候性圧延鋼材（SPAC）の3種とし、このほか、プレス加工性を強調した冷間圧延鋼板（SPCC）、ローカルの素材として強度と外観が要求される球状黒鉛鉄品（FCD600）、耐食性と美観が要求される冷間圧延ステンレス鋼板（SUS304）、同SUS444を加えた計7種である。

溶接用鋼板（SM490A）はJIS規格の関係で6mm板とした。また、球状黒鉛鉄は機械加工時の割れ防止等も考慮して4mm板仕上げとした。これら素材試験片の化学組成は表2-1のとおりである。

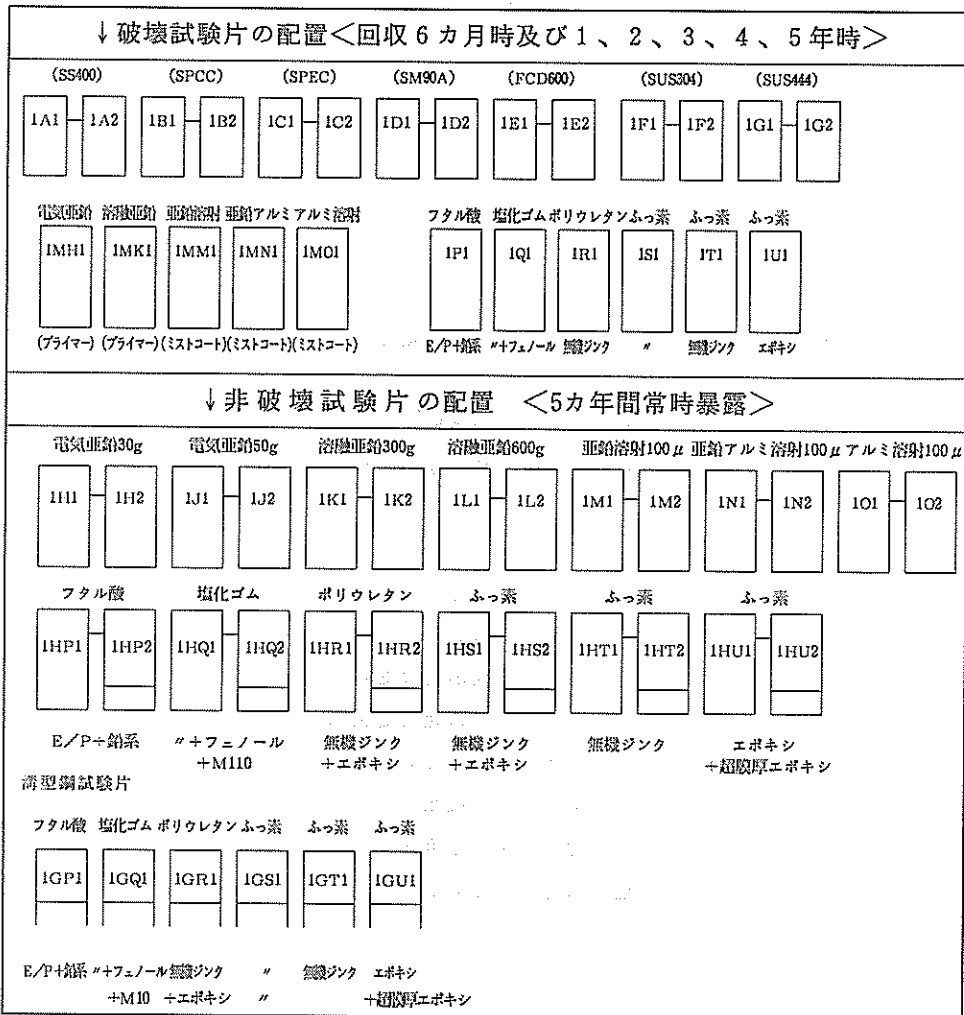


図 2-1 : 暴露試験片の暴露台への設置状況

表 2-1 : 素材試験片の化学組成

試験片種別	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Ni	Cr	Mo
1 普通鋼板 SS41	0.09	0.12	0.89	0.01	0.00	—	—	—		
2 冷間圧延鋼板 SPCC	0.07	0.02	0.27	0.01	0.00	—	—	—		
3 耐候性鋼板 SPEC※	0.09	0.45	0.40	0.092	0.003	—	0.27	0.17	0.60	
4 溶接用鋼板 SM5 OA	0.17	0.33	1.27	0.015	0.003	—	—	—		
5 球状黒鉛鑄鉄 FCD	3.41	2.62	0.56	0.03	0.01	0.04	0.04	—		
6 ステンレス SUS304※	0.058	0.58	1.00	—	—	—	1.00	8.24	18.30	0.09
7 ステンレス SUS444	0.011	0.54	0.26	—	—	—	0.05	0.27	18.60	2.02

注) ※はミルシートの値、無印は当场分析値

2-2 めっき・溶射試験片

めっき、溶射は金属表面に金属及びセラミック等を被覆する方法であるが、その接合面の状況は塗装と比べてかなり頑固である。

電気めっきは陽極で発生した金属原子が陰極に引き付けられて密着したものであり、その密着性は素地表面、前処理などの条件に依存する。処理方法としては常温による被膜処理法である。溶融めっき法は高温浴場での被膜処理法で、Znめっきの場合は素地との合金をつくり、その組成は素地に誓い法から δ 層 (Zn 90%, Fe 10%)、 ϵ 層 (Zn 94%, Fe 6%)、 η 層 (Zn 100%) となる。

溶射は物理的に母材面を適度の面粗度に加工し、高温で溶解した金属を吹き付けて被覆する方法で現場的でかなり普及している。

これらの被覆方法は密着性にすぐれ、犠牲陽極的作用で防食性が高く評価され、広く普及している。今回はこれらの3方法の違いと、被覆材の違いすなわち Zn、A1、Zn-A1 合金の違い、及び膜厚の違いについて検討する。

また、スクラッチ傷による犠牲陽極作用等の影響を見るため、それぞれ2枚のうちの1枚に幅5mm、長さ80mmの素地に達するスクラッチを機械加工によって行って、めっき・溶射膜を剥離した。また溶射のブラスト条件、溶射条件およびワイヤーの化学組成は次のとおりである。

溶射のブラスト条件：空気加圧式、スチールグリット G70+G100=1対1、ノズル径8mmブラスト圧6kg/cm²、ブラスト距離25~30cm、ブラスト角度60°~85°

表 2-2 : 溶射条件 (メテコ 11 E、線径 4.6)

溶射金属	プロパン圧 (MPa)	酸素圧 (MPa)	空気圧 (MPa)	線送り速度 (kg/min)	溶射距離 (cm)
亜鉛	0.16	0.25	0.54	3.6	15-18
アルミニウム	0.19	0.25	0.54	3.1	15-18
亜鉛アルミ合金	0.12	0.27	0.54	3.2	15-18

表 2-3 : 溶射ワイヤーの化学成分組成 (ミルシート)

	Zn	Pb	Fe	Cd	Sn		
電気亜鉛地金	99.9977	0.0014	0.0003	0.0003	0.0001		

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
アルミ棒	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	-	0.01	0.01	99.81

	Al	Fe	Pb	Cd	Cu	Sn	Zn		
亜鉛アルミ合金	13.0	0.01	0.0013	0.001	0.0003	0.0000	86.9		

また、亜鉛めっき面および溶射面への塗料の付着性を検討する目的で、これらの試験片に塗装を施した。塗料はいずれも変性エポキシ樹脂塗料であるが、この塗料は銘柄によって、性能にかなりの差があるため、今回の場合、それぞれ5種の試験片に5銘柄の変性エポキシ樹脂塗料を塗装して、その結果を比較検討することにした。本試験片の作業工程および使用した塗料名・メーカー名は図2-2のとおりである。

亜鉛面用プライマ	+	変性エポキシ	(MH)
亜鉛面用プライマ (中国塗料)		変性エポキシ樹脂塗料 (中国塗料)	(電気亜鉛めっき)
亜鉛面用プライマ	+	変性エポキシ	(MK)
ガルバロック2000 (神東塗料)		セラフォルテ 上 (神東塗料)	(溶融亜鉛めっき)
ミストコート	+	変性エポキシ	(MM)
エスコNB50%希釈 (関西ペイント)		エスコNB (関西ペイント)	(亜鉛溶射)
ミストコート	+	変性エポキシ	(MN)
ハイボン20デクロ 50%希釈(日本ペイント)		ハイボン20デクロ (日本ペイント)	(亜鉛アルミ合金溶射)
ミストコート	+	変性エポキシ	(MO)
エポニックス#40 50%希釈(大日本塗料)		エポニックス#40 (大日本塗料)	(アルミニウム溶射)

図2-2: めっき・溶射+塗装試験片の塗装工程及び塗料銘柄(枠上段は一般名)

2-3 塗装試験片

沖縄の腐食環境は、海岸から1 km以上、同1 km以内、海上、海水しぶきの4つとする区分法がある。

これらの環境によって要求される耐食度にも差があり、したがって、塗装系にも違いがある。ここでは、これら腐食環境の違いを考慮しながら、推定耐食年数が3~15年間にまたがる海洋性環境向けの塗装系について試験を行うこととした。

Pはさび止め+フタル酸樹脂塗料で従来の一般的防食塗料であり、比較のための試験片である。

Qは塩化ゴム系塗料を用いた海洋環境向け塗装系である。Rは厚膜型の無機ジンクリッチ+エポキシ+ポリウレタンで海上のような腐食環境向けであり、県内では瀬底大橋の塗装系がこれに相当する。SはRのポリウレタンのかわりにふっ素塗料を用いたもので更に耐食性の向上を図っている。Tはミストコートの上に直接、中塗りおよび上塗りとしてふっ素樹脂を用いたものであり、耐食性

と美観の保持をねらいとしたものである。Uは塗装の工程を極力減らしてエポキシの厚膜を下塗りとして、ポリウレタンの上にふっ素樹脂で仕上げたものであり、海上のような厳しい腐食環境で15年以上の推定耐食年数を持たせることをねらいとしたもので、将来をみこした塗装系である。

これらのPからUまでの塗装系は、県内では現在頻繁に使用されているものと、これから使用される見込みのものがあるが、従来、よく使われながらも耐食性に関する塗料の特性値としてデータに付けるものもあるため新たにデータを収集蓄積することにした。

試験片は付着力等の破壊試験用と光沢度等の非破壊試験用との2種類とし、非破壊試験用では1枚をタテ80mmのカッター傷、残り1枚を下部横方向に20mm幅の塗し残し部を作って、これらの塗装系の傷部および塗り残し部からの錆の侵入防止効果を見ることにした。

また、試験片形状による差を見るため、全く同様の塗装系で溝型鋼の試験片を作成し、非破壊試験を行うことにした。溝形鋼試験片のサイズは $5 \times 5.0 \times 10.0$ mm、 $L = 150$ である。

表2-4に仕上げ膜厚測定値の平均を示した。下塗りおよび中塗りの塗付中はウェットゲージで膜厚を管理した。それぞれの仕上げ膜厚は実用上の膜厚を目標として作成されている。

表2-4：塗料試験片の仕上げ膜厚

上塗り塗料名	実測定値 (μm)	備 考
フタル酸	127	R、HP、GPの全平均
塩化ゴム	151	Q、HQ、GQの全平均
ポリウレタン	263	R、HR、GRの全平均
ふっ素樹脂	184	S、HS、GSの全平均
ふっ素樹脂	216	T、HT、GTの全平均
ふっ素樹脂	470	U、HU、GUの全平均
変性エポキシ1	71	MKの平均 (5)
変性エポキシ2	55	MKの平均 (64)
変性エポキシ3	77	MMの平均 (100)
変性エポキシ4	44	MNの平均 (104)
変性エポキシ5	54	MOの平均 (127)

注) () は金属被覆層の平均膜厚

表 2 - 5 : 塗装試験片

No.	記号 1	記号 2	記号 3	1カ所当 りの枚数	暴露 地数	合計 枚数
15	P	H P	G P	6 + 2 + 1	6	5 4
16	Q	H Q	G Q	6 + 2 + 1	6	5 4
17	R	H R	G R	6 + 2 + 1	6	5 4
18	S	H S	G S	6 + 2 + 1	6	5 4
19	T	H T	G T	6 + 2 + 1	6	5 4
20	U	H U	G U	6 + 2 + 1	6	5 4
	6 種	6 種	6 種	36 12 6	6 所	3 2 4 枚

表 2 - 6 : 試験片総数

	試験片	ブランク	計
素 材	5 0 4	7	5 1 1
めっき 容者射	2 6 4	1 2	2 7 6
塗 装	3 2 4	1 2	3 3 6
合 計	1 0 9 2	3 1	1 1 2 3

注) 表 2 - 5 の記号 1 は破壊試験用
記号 2・3 は非破壊試験用
記号 G は溝形鋼試験片を意味する。

表 2 - 7 塗装系

記 号	塗 料	備 考
P	エポキシプライマー×1 + 鉛系さび止め×2 + フタル酸樹脂塗料×2	比較塗装
Q	エポキシプライマー×1 + 鉛系さび止め×2 + フェノール M I O + 塩化ゴム系塗料×2	比較的厳しい腐食環境 (海岸 より 1 km 以内)
R	厚膜型無機ジンクリッチ×1 + ミストコート + エポキシ樹脂塗料×2 + ポリウレタン塗料×2	厳しい腐食環境 (海上 1)
S	厚膜型無機ジンクリッチ×1 + ミスコート + エポキシ樹脂塗料×2 + ふっ素樹脂塗料	厳しい腐食環境 (海上 2)
T	厚膜型無機ジンクリッチ×1 + ミスコート + ふっ素樹脂塗料×2	厳しい腐食環境と美観の保持 (海上その他)
U	エポキシプライマー×1 + 超厚膜型エポキシ ふっ素樹脂塗料×2	工数低減超重防食型

表 2 - 8 : 試験片母材の規格

分 類	試 験 片 種 別	J I S 規 格 等	J I S 新 記 号
素材試験片	普通鋼板	JIS,G3101 (SS-41)	SS400
	冷間圧延鋼板	JIS,G3141 (SPCC)	
	耐候性鋼板 (無)	JIS,G3125 (SPAC)	
	溶接構造用鋼板	JIS,G3114 (SM50A)	SM490A
	球状黒鉛铸铁	JIS,G5502 (FCD60)	FCD600
	ステンレス鋼板 (冷間圧延)	JIS,G4305 (SUS-304) JIS,G4305 (SUS-444)	
めっき試験片	冷間圧延鋼板	JIS,G3141 (SPCD-SB)	
溶射試験片	普通鋼板	JIS,G3101 (SS-41)	SS400
塗装試験片	普通鋼板	JIS,G3101 (SS-41)	SS400

表 2 - 9 : 暴露地と暴露開始日時

No.	暴 露 地	位 置		暴 露 開 始 月 日
		緯 度	経 度	
1	石垣市	24° 24'	124° 14'	平成 2 年 1 0 月 1 日
2	平良市	24° 48'	125° 16'	平成 2 年 1 0 月 2 日
3	那覇市	26° 12'	127° 42'	平成 2 年 9 月 2 8 日
4	石川市	26° 26'	127° 50'	平成 2 年 9 月 2 8 日
5	本部町	26° 41'	127° 53'	平成 2 年 9 月 2 6 日
6	銚子市	35° 42'	140° 50'	平成 2 年 1 0 月 1 日

3 大気暴露試験3カ月の結果

大気暴露試験3カ月時における試験片を対象として、千葉県銚子市暴露場を除く県内5地域の暴露場について、写真撮影、外観観察ほかの破壊試験を伴わない測定項目の現地測定を行った。3カ月という短期間においては大きな変化は見られないものの、素材試験片は、ステンレスのほかはもちろん、程度の差こそあれ全面赤錆の状態である。また、石垣から本部までの県内暴露場間においても、ある程度の地域差が見られたので、以下これらについて述べることにする。

3-1 外観観察

ステンレス試験片はSUS304とSUS444とでは劣化度に明らかな差があり、304がレイトイングナンバー値（以下RN値と言う）6前後を示すのに対してSUS444は7ないし8を示していて耐食性の優っていることを示している。

亜鉛めっき試験片は当然ながら白錆の発生した状態である。おもて面よりうら面の方が白錆の発生量が多い。また、電気亜鉛めっきより溶融亜鉛めっきの方が白錆が多い。亜鉛めっき量の大小では大の方が白錆量も多い傾向を示している。すなわち、亜鉛めっきの表面は空気との接触により、酸化亜鉛をはじめとする多くの亜鉛化合物を形成することとなり、これらの化合物は耐食性の面からみると都合の悪いものばかりとは限らないようである。このように白錆量の大小は空気接触量の大小と関係があり、これが多いから耐食性が劣るという考え方は当を得ていないようである。

溶射試験片のうち、亜鉛アルミ合金溶射試験片（アルミ13%）が白色から灰黒色へと色変化し、全試験片のなかでも目立った変化を示している。

この原因は何であろうか。石川量大らによると、溶射試験片の塩水噴霧試験結果および暴露試験結果として、亜鉛アルミ合金溶射皮膜は全表面が灰黒色に変色後、部分的に白錆に変わり、順次赤錆の前兆らしい淡黄色斑点を生じるとの報告がある。そしてこの灰黒色物質については、「 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （Bayerite）であるとの説もあるが、別の研究では、亜鉛の選択溶出に伴いA1のスケルトンが形成され、この小孔の中にZn塩が沈積することによる光の吸収の結果と究明されている」と報告している。

アルミ溶射試験片は初期状態の銀白色を示しており、よごれの付着以外は一見何の変化もないような状態に見える。

塗装試験片についてみると、PないしU試験片につけたカッター傷幅の錆進行による広がり方に僅かながらその違いが見られる。すなわち、フタル酸（P）、塩化ゴム（Q）には傷部に赤錆の始まりが見られ、傷幅もやや大きくなったのに対し、ポリウレタン（R）とふっ素樹脂（S、T、U）の場合、ほとんど異常のない状況を示している。一方、全く同様の塗装系でHPないしHUの記号で、塗り残し部を作った試験片でもこの傾向は同様である。

めっき・溶射面に各種銘柄の変性エポキシ樹脂を塗装した試験片は3カ月では全く異常は認められなかった。その他、塗装系が同じ溝型鋼試験片については通常平面には殆ど異常はないものの、曲面部、側面部、裏側面部等に点さびの発生が見られた。この点さびはふっ素樹脂塗料の様な高級塗装系でもみられることから、塗装ピンホールからのさびであろうと思われる。この事から、防錆塗装においては工事施工の問題がいま一つ重要な問題であると言えよう。

表3-1: 外 観 観 察 結 果 (1)

試験片番号	R N評価	さび発生面積	さび侵入度	備 考
5 F 1	表	7-4	15%	
	裏	7-5	35%	
5 F 2	表	7-4	15%	
	裏	7-5	35%	
5 G 1	表	7-4	5%	
	裏	7-6	10%	
5 G 2	表	7-4	5%	
	裏	7-6	10%	
5 M H 1	表	10		色あせている。
	裏	10		
5 M K 1	表	10		
	裏	10		
5 M M 1	表	10		
	裏	10		
5 M N 1	表	10		
	裏	10		
5 M O 1	表	10		
	裏	10		
5 P 1	表	10	1mm以下	汚れは少ない
	裏	10		
5 Q 1	表	10	1mm以下	汚れは少ない
	裏	10		
5 R 1	表	10	0	汚れは少ない
	裏	10		
5 S 1	表	10	0	汚れは少ない
	裏	10		
5 T 1	表	10	0	
	裏	10		
5 U 1	表	10	0	
	裏	10		ピンホールさび1コ: 1cm以下
5 H 1	表		点状30%、縞状50%	
	裏			
5 H 2	表		点状30%、縞状50%	さび幅6mm
	裏			
5 J 1	表		点状30%、縞状50%	
	裏			
5 J 2	表		点状30%、縞状50%	さび幅7mm
	裏			
5 K 1	表		点状白さび30%	縞状白さび10%
	裏		点状50%	
5 K 2	表		点状白さび30%	サビ幅5.5mm
	裏		点状白さび50%	縞状白さび10%
5 L 1	表		点状白さび30%	縞状白さび10%
	裏		点状白さび40%	縞状白さび10%
5 L 2	表		点状白さび40%	サビ幅5.5mm
	裏		点状白さび40%	縞状白さび10%

表3-1: 外 観 観 察 結 果 (2)

試験片番号	R N評価	さび発生面積	さび侵入度	備 考
5 M 1	表	点状白さび100%		表に黒すじ3本(タテ)
	裏	点状白さび100%		
5 M 2	表	点状白さび100%	サビ幅5.5mm	
	裏	点状白さび100%		
5 N 1	表	点状白さび30%	色黒変	点状白さび20%
	裏	縞状白さび40%		
5 N 2	表	点状白さび30%	サビ幅5.5mm	黒斑点30%、点状白さび20%、周辺部は黒変せず
	裏	縞状白さび10%		
5 O 1	表	1 0		黒いカビ状斑点が見られる(約3cm)
	裏	1 0		
5 O 2	表	1 0	サビ幅6mm	スクラッチ下部へのさび汁の流れがみられる(0mm)
	裏	1 0		
5 HP 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HP 2	表	1 0	境界部1mm	塗り残し部よりのさび巻き込み2mm
	裏	1 0		
5 HQ 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HQ 2	表	1 0	境界部1mm	塗り残し部よりのさび巻き込みが2mm
	裏	1 0		
5 HR 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HR 2	表	1 0	侵入無し	塗り残し部よりのさび巻き込みが2mm
	裏	1 0		
5 HS 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HS 2	表	1 0	境界部1mm	塗り残し部よりのさび巻き込みが2mm
	裏	1 0		
5 HT 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HT 2	表	1 0		塗り残し部よりのさび巻き込みが無い
	裏	1 0		
5 HU 1	表	1 0		
	裏	1 0		
5 HU 2	表	1 0	侵入無し	塗り残し部よりのさび巻き込みあり
	裏	1 0		
5 GP	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		
5 GQ	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		
5 GR	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		
5 GS	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		
5 GT	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		
5 GU	表	1 0		側面R.N10
	裏	1 0		

3-2 重量変化

ステンレスを除く素材試験片については、当然ながら赤錆による重量増の状態であるが、3カ月までには浮き錆や剥離さびも多く、正確な秤量が出来ないため、6カ月時の腐食減量測定迄待つ必要があるとして今回は測定しなかった。

ステンレスの耐食性は鉄に較べてかなり優れており、赤錆の発生までの期間に大きな差がある。しかし、表面に鉄錆等が付着すると、いわゆる「もらいさび」現象で容易に錆を発生することがあるので注意が必要である。BA仕上げのステンレスは鏡面に近い仕上げであるが、大気暴露によって次第に光沢を失い、劣化がはじまる。3カ月の時点では赤錆はみられず、その前兆としてのシミ状の斑点が発生した状態である。この程度の劣化では重量増をもたらすような変化はみられなかった。

めっき試験片については、どの地区に於いても僅かながら増量の傾向にある。このうち、溶融めっきは重量増加が大きく、0.08%以上である。電気めっきと溶融めっきとでは、外観観察でも触れたように、白さび発生量が明らかに違い、その結果が重量測定結果にも明瞭に現れている。地域別の変化では石垣が大きくその他はほとんど変化がないと言えよう。

溶射膜の重量増は顕著である。亜鉛溶射で約0.2%、亜鉛アルミ合金溶射で0.15%、アルミ溶射で0.10%程度であると言える。地域差があるように見えるのは亜鉛溶射の平良、アルミ溶射の本部であるが今後の推移を見ないと断定できない。

溶射膜の活性化が大きいのは表面あらさからくる空気との接触面積の大きさにも関係があるものと考えられる。

3-3 光沢残存率

ステンレスの表面仕上げ法にはいろいろな種類があるが、今回の試験片はBA仕上げで、鏡面状である。BA仕上げは冷間圧延後光輝熱処理を行い、さらに光沢を上げるため、軽い冷間圧延を施したものである。従って、60度鏡面光沢度では反射が大きく、SUS304、SUS444とも初期値は測定不可能であった。しかし、ステンレスの初期劣化をみるには光沢度の減少率はよい指標であると考えられる。そこで今回は60度鏡面光沢度計の測定限界値とみれる「200」をステンレス試験片の初期光沢値とおいて、3カ月時の光沢残存率を算出した。この時点でもまだ光沢の劣化が殆どなく、測定不可能なものもあったので、この場合の値も「200」として取り扱っている。

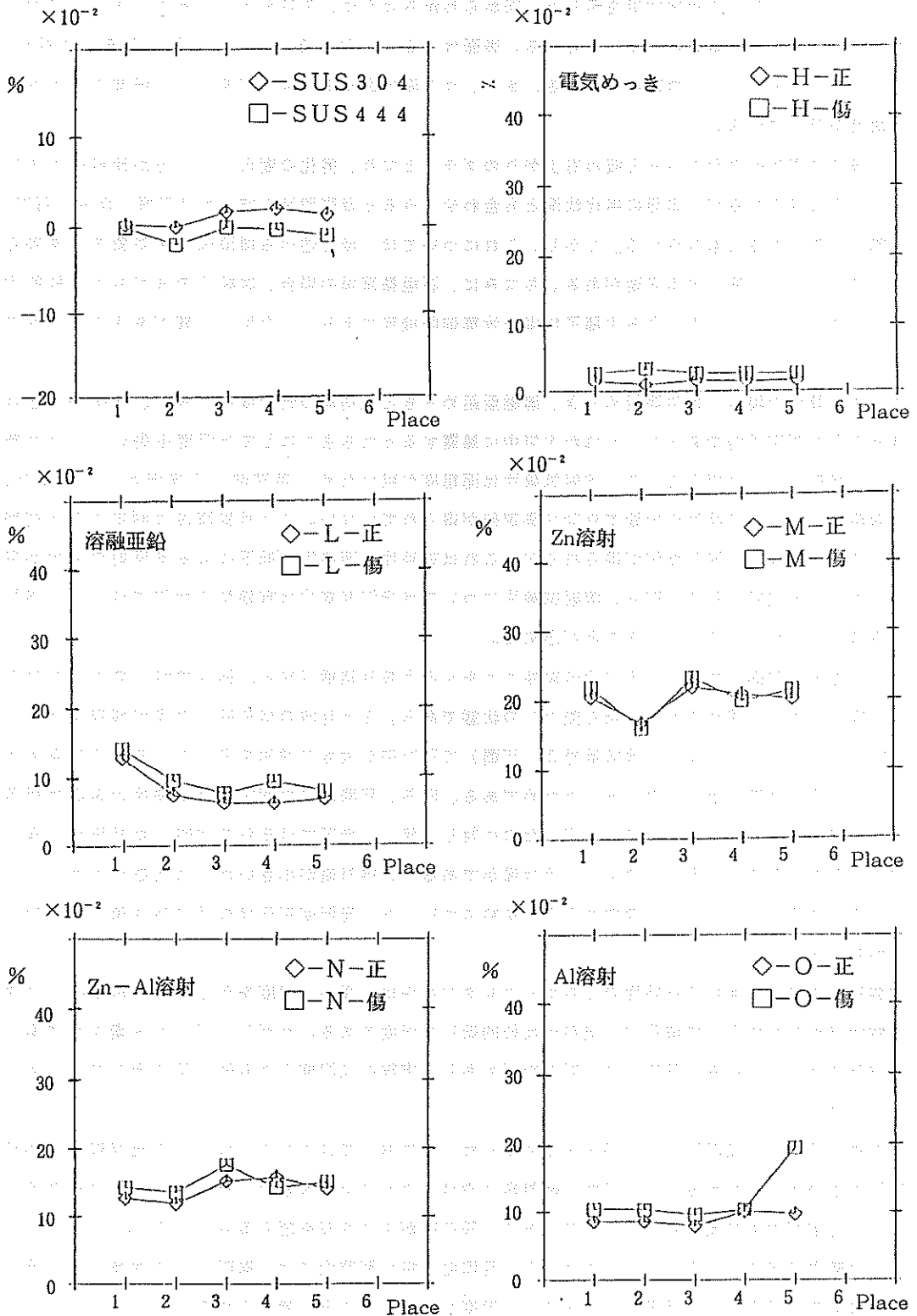


図3-1: 各試験片の地域別重量変化(1)

図3-2にこれらの測定結果を示した。図からわかるように、SUS304と444とでは明かに差があり、表面と裏面とも差がみられる。表面は304がおよそ50~60%であるのに対し、444は80~100%の残存率である。また、ウラ面は表面より劣化が進行し光沢度の低下も早い結果を示している。

地域別の変化を表面でみると概ね右上がりのグラフとなり、劣化の度合は南の方が比較的大きいという様に見られるが、裏面の劣化状況とも合わせてみると暴露環境の厳しさは石垣、宮古、石川、本部、那覇であるともみられる。しかし、これについては、後で述べる環境因子・気象データ等とも併せて全体的に検討する必要がある。ちなみに、石垣暴露場の場合、試験片のヨゴレが比較的大きく、数百メートル地点にある牛種子牧場の牧草細断機等によるゴミ発生の影響があるようにも考えられる。

めっき試験片の場合、電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっきとも初期の光沢度は大きく、溶融めっきはほとんどが測定不能であった。それが大気中に暴露するとたちまちにして光沢度を失い、3ヶ月時点での残存率は6%以下である。溶射試験片は面粗度が粗いため、暴露前から光沢がない。また、表面粗さから来る乱反射の影響で有効な測定値が得られていない。3ヶ月暴露後に測定すると初期値より、光沢度の上昇した値が得られるが、これは試験片表面の粗さ低下による乱反射の減少が影響したものと判断される。即ち、溶射試験片については光沢度変化は有効な特性値ではないと当初から考えていたことを確認することが出来た。

めっき・溶射面に塗装した5銘柄の変性エポキシのうちB銘柄(MK, 神東塗料)のものだけが光沢度が大きく、残りのものは殆ど艶消しの状態である。3ヶ月時のMK試料の光沢残存率は80~90%を示している。なお、地区番号3(那覇)で残存率が大きな増加を来しているように見えるのは試験片取り扱い上の差異があったためである。即ち、那覇地区の測定では試験片の表面に付着したヨゴレを軽く拭き取った後に測定したのに対し、残りの地区ではそれを省略した結果が大きく現れたものである。測定値そのものの差は僅かであるが、絶対値が小さいために%値が大きくなったものである。即ち、これら変性エポキシ塗料についても、光沢度変化は有効な特性値ではないことがわかった。

塗装試験片では6種類の試験片のうちポリウレタンがやはり高い光沢度を有し、ふっ素樹脂、フタル酸樹脂がこれに次いで塩化ゴム塗料は比較的低い光沢度である。ただし、同じふっ素塗料でもハケ塗りでハケ目の残る試験片は乱反射の影響もあり、実際の光沢度よりも低い値を示しているものと思われる。

これら試験片の光沢残存率を図3-2に示した。図においてはウレタンはむしろ光沢残存率が比較的小さいように見えるが、光沢度の絶対値はやはりウレタンが大きい。その他の塗料は初期値より3ヶ月値が大きな光沢度を示すものがあり、残存率が100%を超えるものが多い。

この理由は何であろうか。一つには、3ヶ月程度の短い期間内では、風雨による洗浄効果が紫外線等による光沢度の劣化効果を上回って、光沢度が増加したことが考えられる。

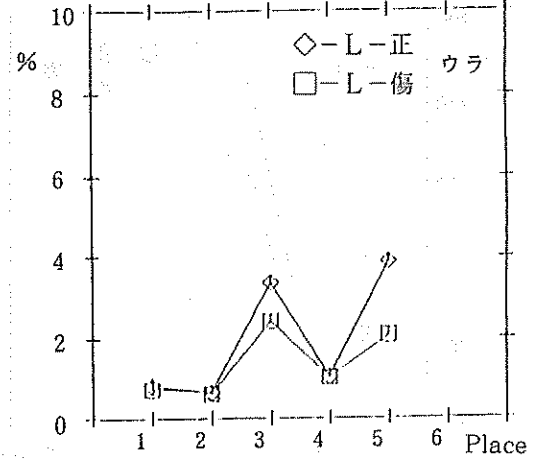
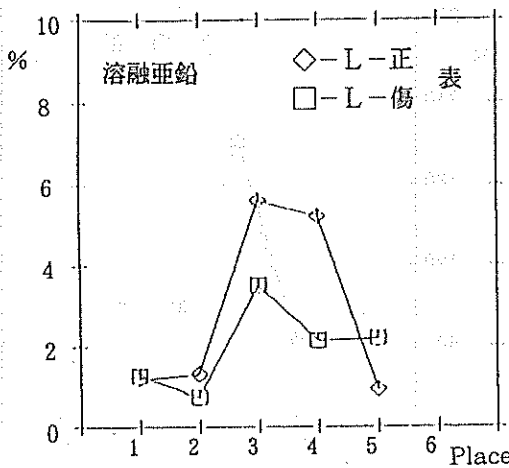
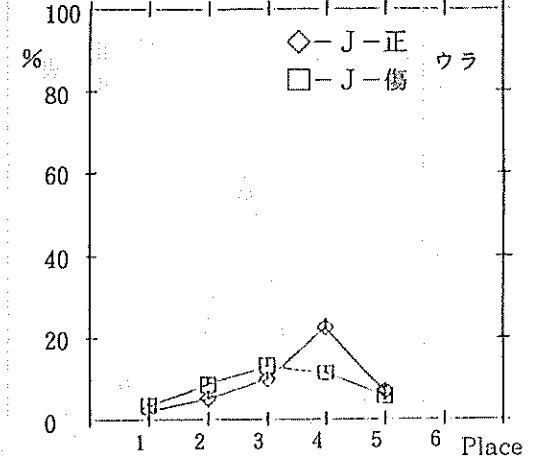
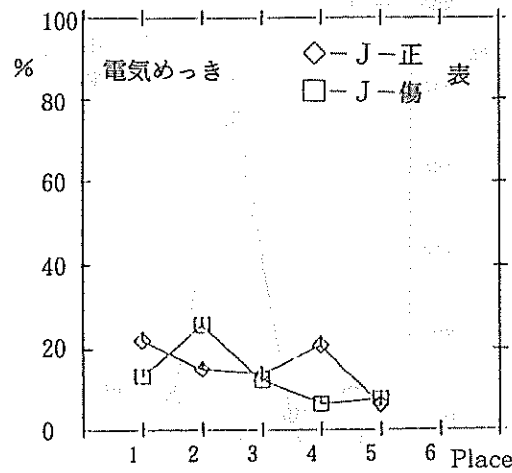
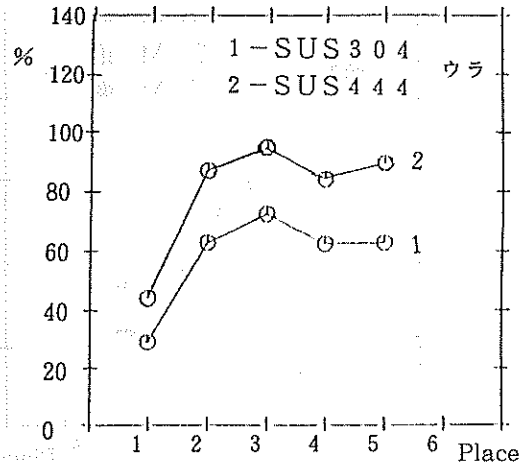
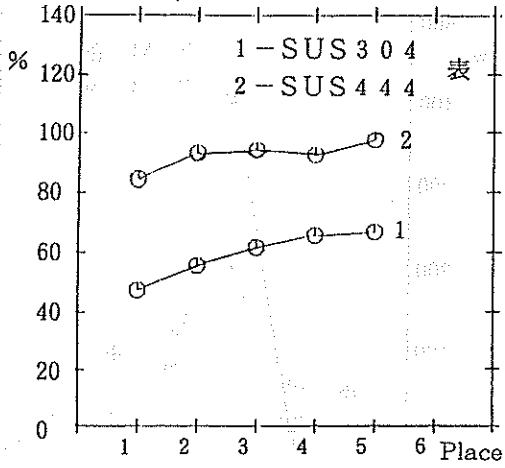


図3-2: 各試験片の地域別光沢度残存率(1)

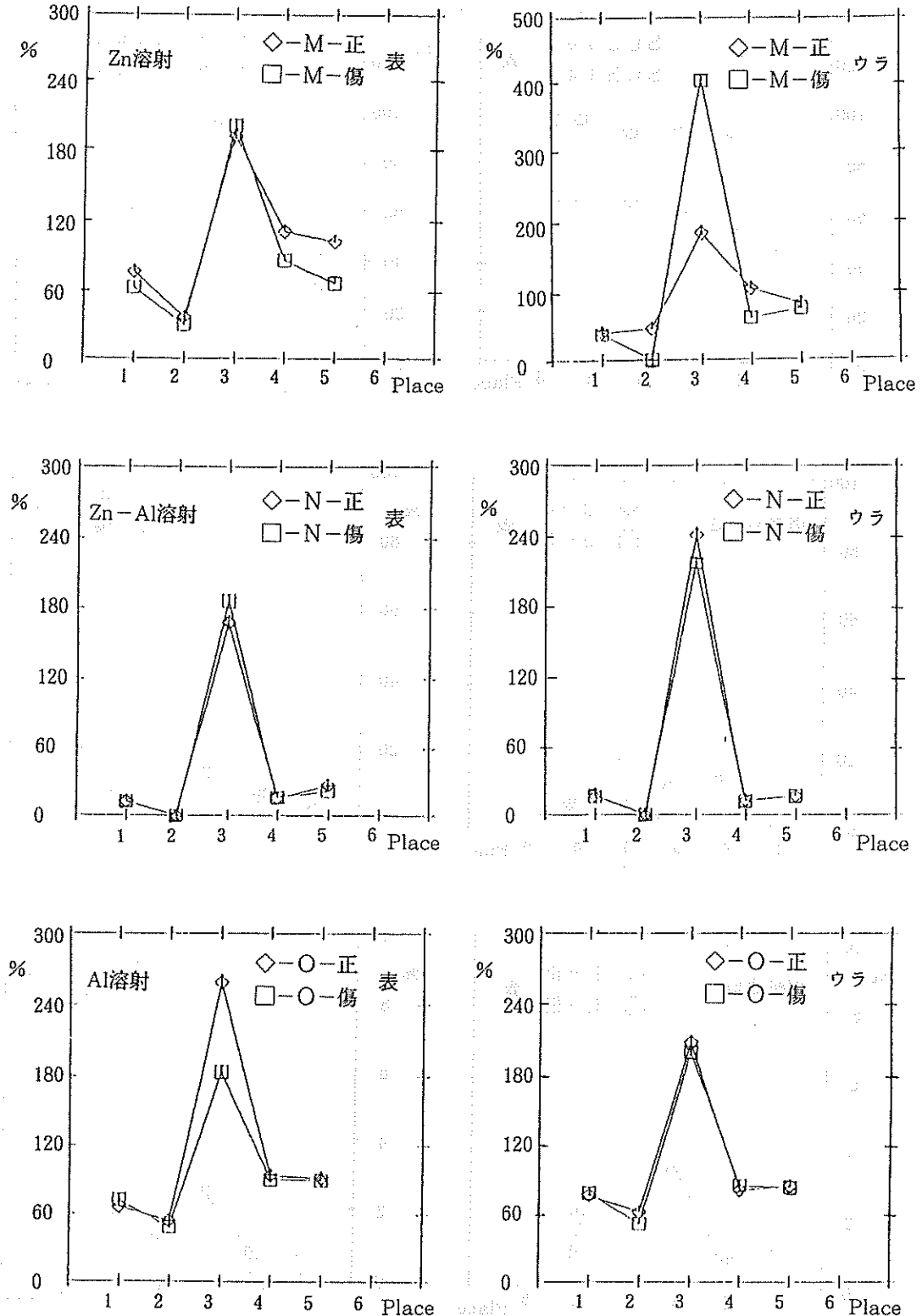


図3-2: 各試験片の地域別光沢度残存率(2)

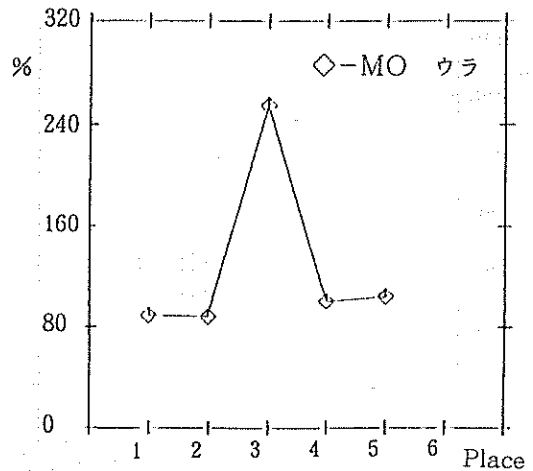
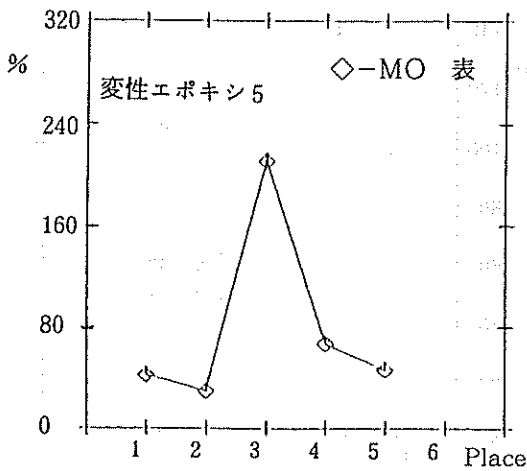
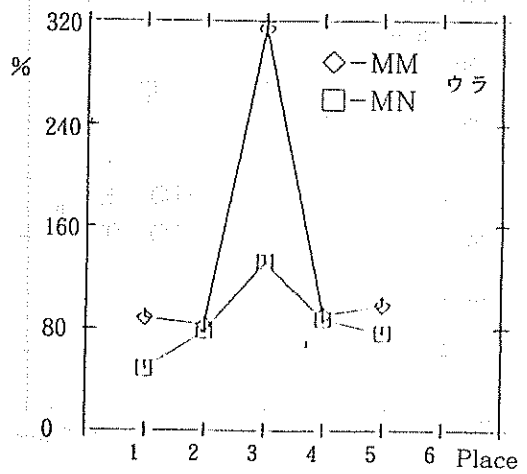
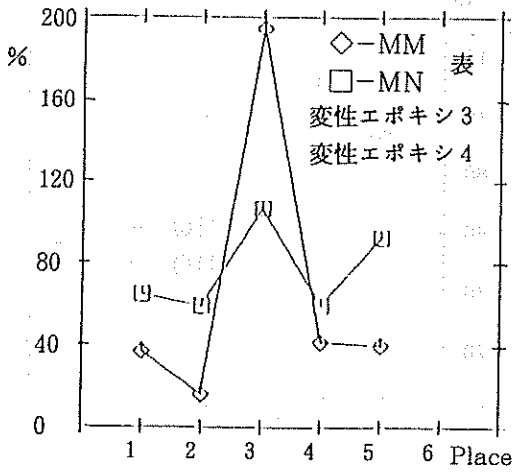
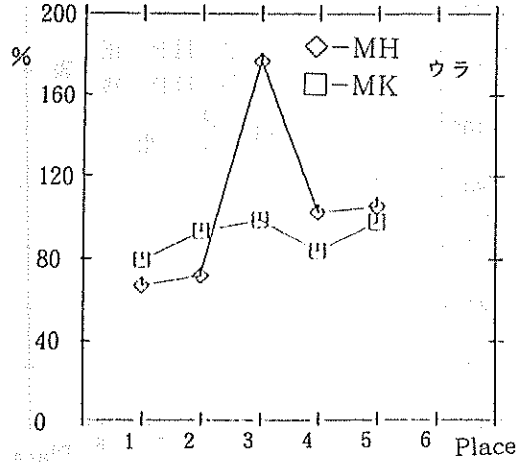
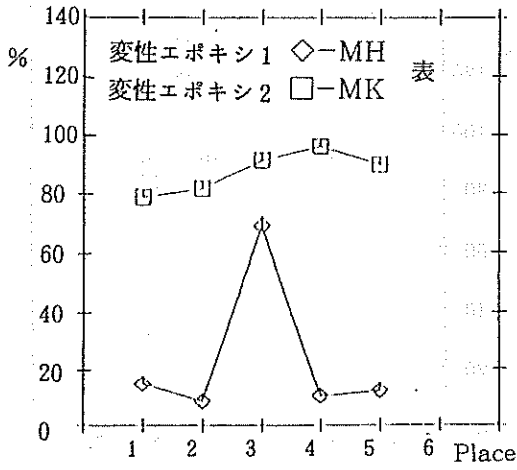


図3-2: 各試験片の地域別光沢度残存率(3)

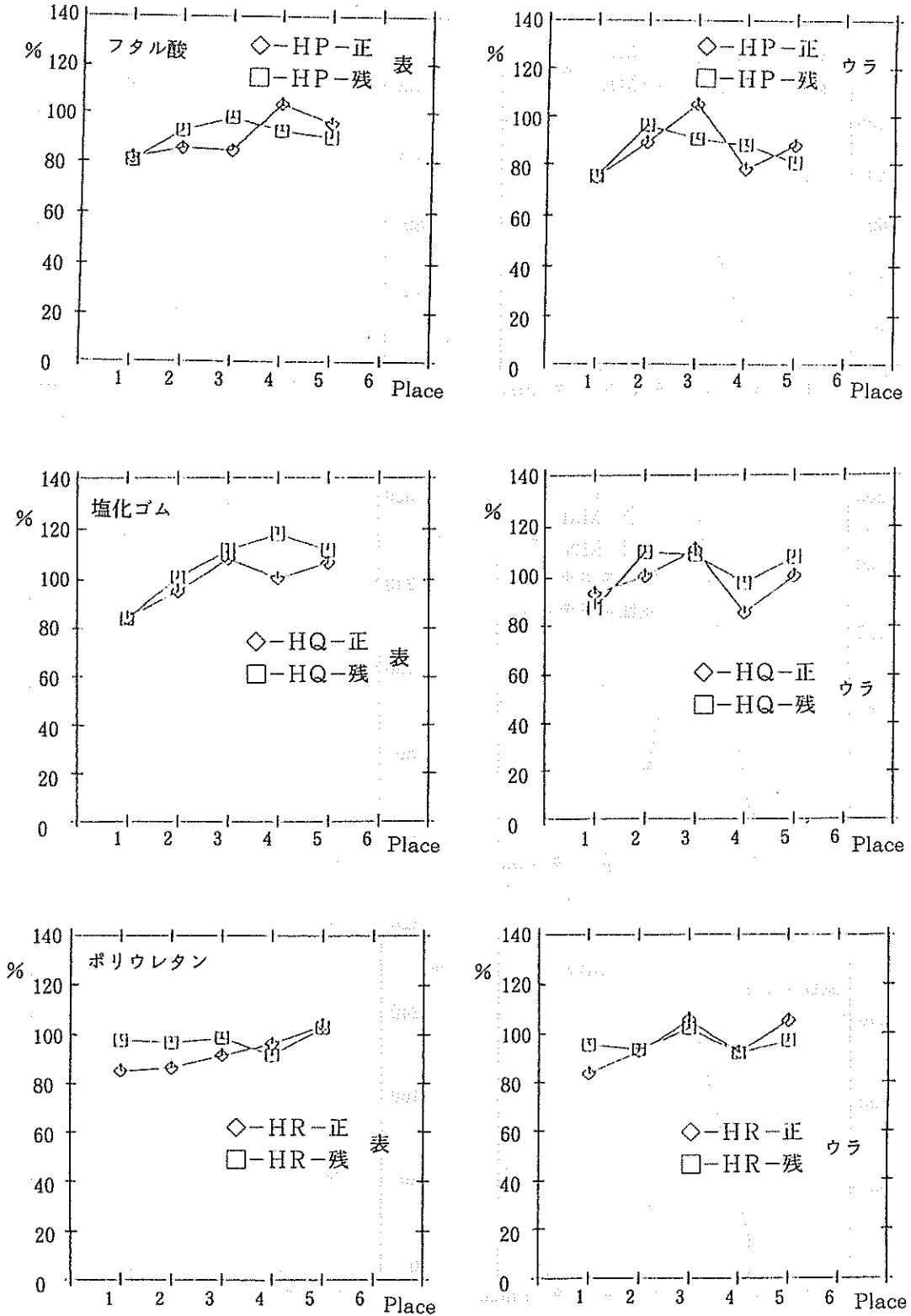


図3-2: 各試験片の地域別光沢度残存率(4)

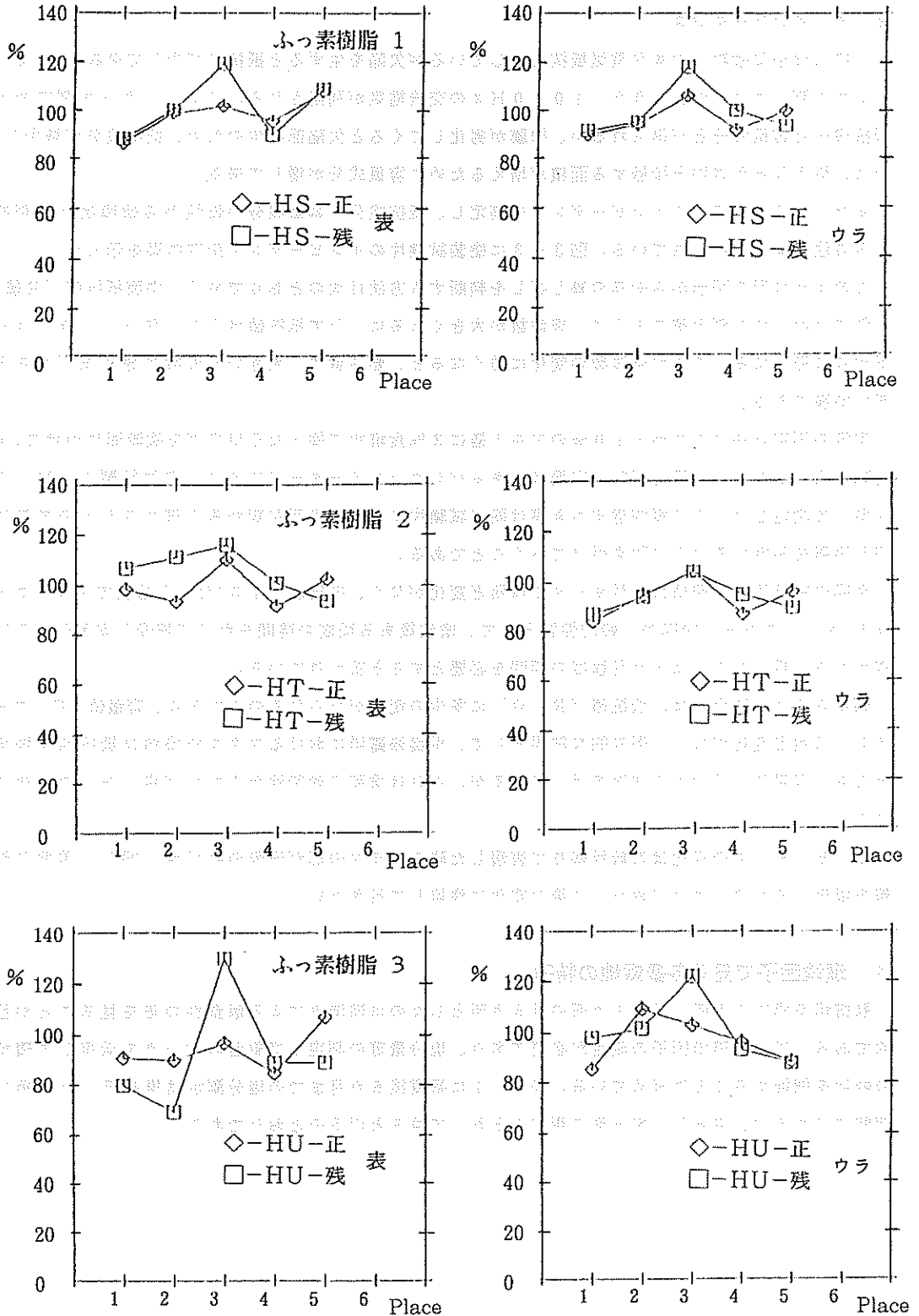


図 3 - 2 : 各試験片の地域別光沢度残存率 (5)

3-4 インピーダンス

一般に健全な塗膜は大きな電気抵抗を有しているが欠陥を生ずると抵抗は減少して来る。インピーダンスの測定には周波数200～1000Hzの交流電気が利用される。インピーダンス測定では抵抗成分と容量成分とが得られるが、塗膜が劣化してくると欠陥部発生のため、抵抗成分が減少し、逆に、塩水などが素地と接触する面積が増えるために容量成分が増して来る。

また、周波数を変えてインピーダンスを測定し、抵抗成分・容量成分の特性から塗膜劣化を判断する方法はよく用いられている。図3-3に塗装試験片のインピーダンス測定結果を示した。

このような形の図形から塗膜の善し悪しを判断する方法は次のとおりである。塗膜抵抗値(R値)の図では得られた測定値のように、周波数が大きくなるにつれて抵抗値は小さくなり、グラフは右下がりの形となる。これが周波数の変化に鈍くなると、要注意で、大きい周波数で急に低下すると悪い塗膜である。

実際の測定方法は10cm×10cmのアルミ箔に3%食塩水で練ったCMC糊を塗膜面につけて、1時間馴染ませたのち、携帯型簡易容量計(キャパシタンスメーター、アイコウ電気社製ACM-03型)で測定した。この際注意すべき事は同じ試験片でも測定箇所が変わると値が変わるので常に同じ箇所を測定するように印を付けておくことである。

今回の試験片の初期値は指数オーダーでは殆ど変化がなく、抵抗値で $10^5\Omega$ 、容量値で 10^{-8} ファラドオーダーである。塗膜の一般的性質として、塗装後ある程度の時間をかけて乾燥し安定化する性質があり、長いものでは6カ月程度の期間を必要とされている。

図から3カ月時点では、抵抗値(R:Ω)に多少の変動が見られるのみであり、容量値(C:ファラド)は殆ど変化がない。例外的な結果として、平良暴露場におけるフタル酸塗料は抵抗値が増すとともに容量値が減少する結果を示しているが、これは塗膜の遮閉性からすれば良い方への変化である。

インピーダンスの変化は対数目盛りで表現した時のグラフの形が塗膜の耐候性に関して重要な情報を提供するものとされており、今後の変化に注目して行きたい。

4 環境因子で見る各暴露地の特徴

暴露場を県内5カ所、県外1カ所の計6カ所としたのは環境差による耐食性の差を見ることが目的である。従って環境因子の測定が必要であり、塩分量等の測定と気象台のデータを活用して環境の特性を把握することに努めている。表4-1に暴露後6カ月までの塩分測定結果を示した、短い期間ではあるが、主として塩分量の測定をとおして見ると以下のとおりである。

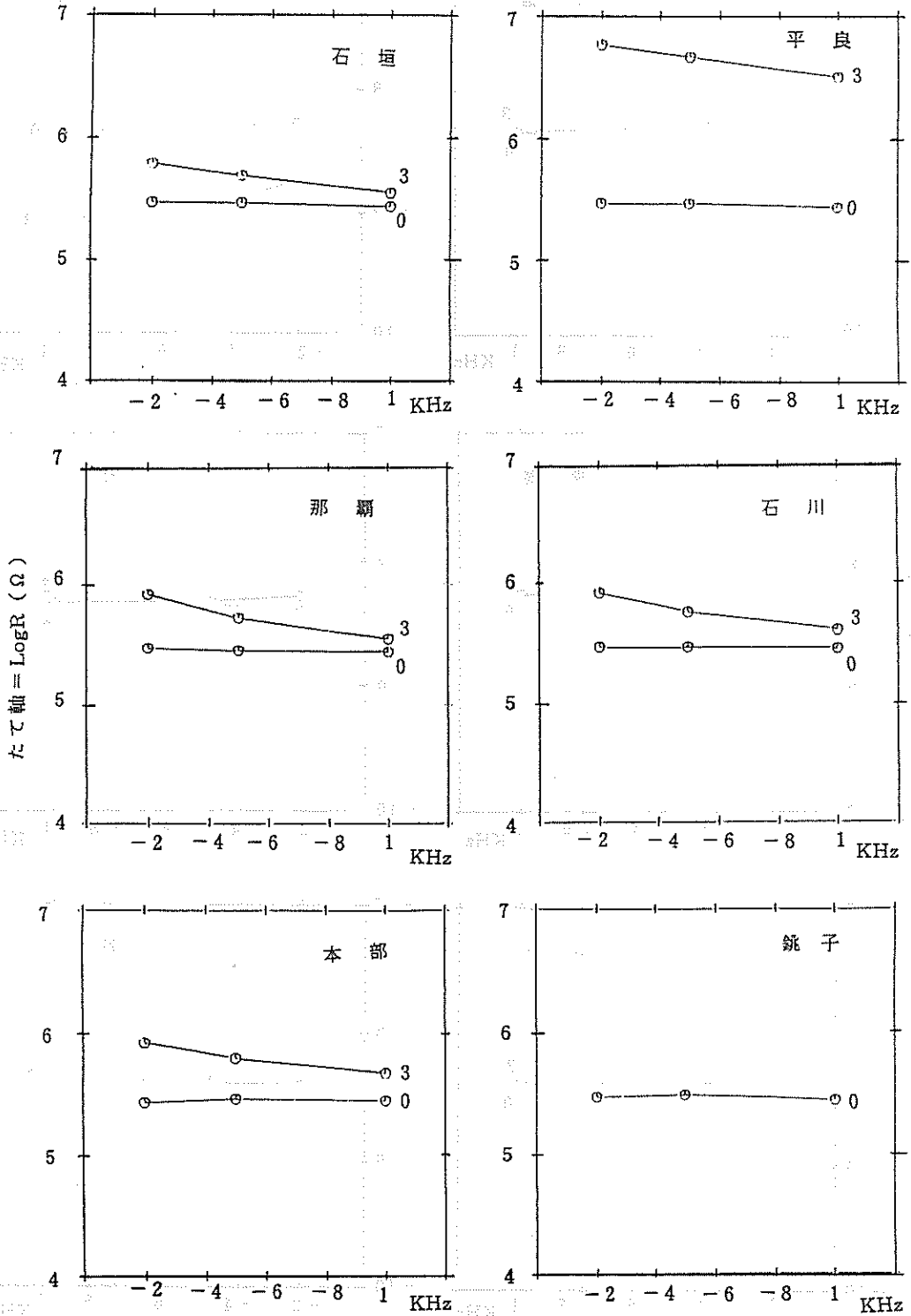


図3-3 : 暴震地における試験片別インピーダンス (R値) の変化
 試験片名 : H P (表) 正常試験片

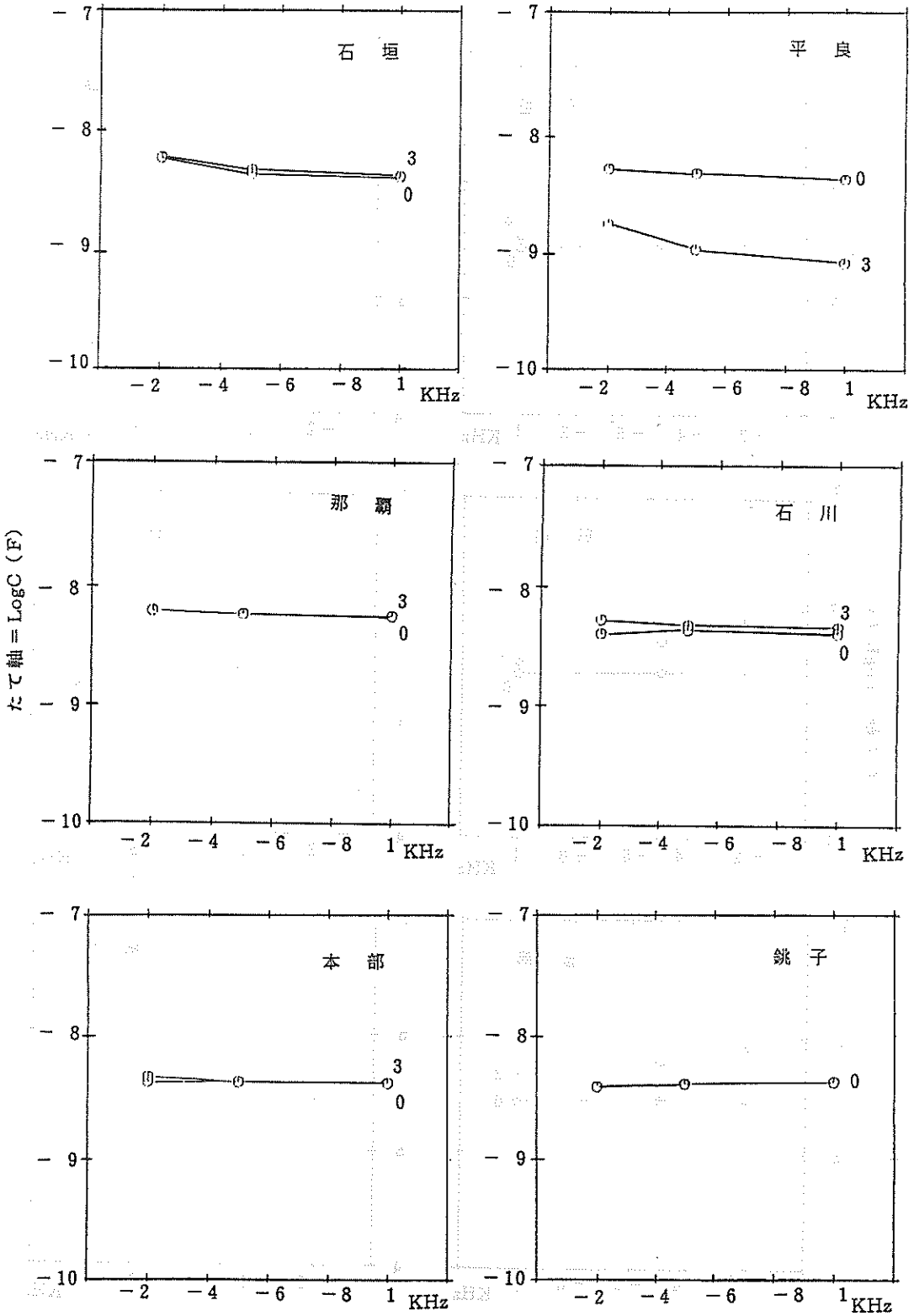


図3-4 : 各暴露地における試験片別インピーダンス (C値) の変化
 試験片名 : H.P. (表) 正常試験片

4-1 大気中海塩粒子量

海塩粒子の捕集方法には確定的なものがないが、従来県工試が採用しているガーゼ法を採用した。これはJIS Z 2381の参考3に規定された方法に準じているが百葉箱を省略してつぎのようにした。木わく(10×10cm)に洗って乾燥したガーゼを張り、アングル鋼材とベニヤ板で作った屋根の下に吊して雨に濡れるのを防いだ。

このようにして捕集したガーゼから塩分を熱湯で溶解して、硝酸銀溶液で滴定し海塩粒子量を求めた結果は表4-1のとおりである。

表4-1: 大気中海塩粒子量測定結果 (単位: m d d)

月 分	石垣 No.1	宮古 No.2	那覇 No.3	石川 No.4	本部 No.5	銚子 No.6
平成2年10月	0.357	0.258	0.217	0.265	0.317	0.297
11月	0.491	0.408	0.534	0.491	0.483	1.316
12月	0.346	0.206	0.318	0.224	0.225	0.250
平成3年 1月	0.785	0.480	0.177	0.197	0.295	0.178
2月	0.643	0.387	0.194	0.239	0.190	0.351
3月	0.424	0.339	0.387	0.491	0.216	0.413
※ 地区累計	92.46	62.97	55.33	57.88	52.42	85.00
地 区 平 均	0.508	0.346	0.304	0.318	0.288	0.467
標 準 偏 差	0.159	0.092	0.126	0.124	0.098	0.387
変 動 係 数	0.313	0.266	0.415	0.390	0.341	0.827

注) ※の単位: mg / 6カ月

各暴露場を海岸から近い順にみると、宮古、本部、石垣、石川、那覇、銚子の順であるが、海塩粒子の多い順はこれとは大きく異なり、石垣、銚子、宮古、石川、那覇、本部の順である。これは各暴露地の局地的条件も作用している訳であるが、海からの距離が最も遠い銚子の海塩粒子量が比較的大きいのが注目される。また地区別にみると各月毎の変動も大きく、データの範囲が大きくなっているが、これらの原因については今後に検討して行きたい。また、海塩粒子量と金属腐食量との関係も今後の課題である。

4-2 その他の腐食因子

金属面が常時濡れているよりも乾湿の繰り返しが多いときに腐食が大きくなるという見方がある。本県は降水量が多い上、濡れ回数が多い言う報告がある。また海塩粒子量も単独では腐食度との相関性は小さいが、水との共存により、腐食の加速因子となる。すなわち、「ぬれ回数」は腐食促進因子であるとして測定中であるが、測定機器の関係で那覇暴露場のみの測定である。そこで、その他の暴露場については、気象台のアメダス情報から最寄りの観測値の降雨データを入手し、これと濡れ時間測定値、腐食量測定値等に関連づけて検討すべく情報を収集中であるが、これらについては次回報告に回すこととする。

第5章 まとめ

前報では「沖縄県における金属素材および防錆被覆剤の耐食性に関する研究」(その1)として、大気暴露試験の研究計画を行った。今回は前報の研究計画に基づき、大気暴露試験片の作成を行った。素材7種、めっき・溶射7種、めっき・溶射+塗膜5種、塗装6種、合計25種類の試験片について、6暴露場、6回測定分と控え試料を加えた1123枚の試験片を作成し、石垣、平良、那覇、石川、本部および銚子の各暴露場に設置し試験を開始した。また、暴露3カ月時において非破壊試験による調査測定を行い、一応の結果を得た。これらの測定結果についてまとめると以下のとおりである。

- 1 ステンレス試験片はシミ状斑点が発生している。その発生面積はSUS304表面で約15%、ウラ面で30%、SUS444では表面、ウラ面それぞれ5%、10%程度である。光沢度の劣化は304で40%、444で10%程度である。
- 2 亜鉛めっきのうち、電気めっきの光沢減少率は80%程であるが溶融めっきは9.5%以上の光沢度がなくなる。
- 3 電気めっきと溶融めっきとでは白さび発生は後者が多い。また、同じ種類のめっき面ではめっき膜の厚いもの程白さび量が多いと観測される。アルミ溶射は暴露による色変化が殆どないが、亜鉛および亜鉛アルミ合金溶射は大きく変化する。特に亜鉛アルミ溶射膜は暴露前の白色が、暴露後は灰黒色へと変化し、初期の外観を完全に失ってしまう。

- 4 塗膜のインピーダンスは初期値に較べて3ヵ月値が幾分電気抵抗が増しているが、これは塗膜の乾燥または化学反応等による安定化のためであろうと考えられる。
- 5 各暴露地の腐食環境については、今後継続して検討する必要があるが、現時点での海塩粒子量は石垣>銚子>宮古>那覇>本部の順である。

あとがき

本研究は5ヵ年計画により進められており、今回は2ヵ年時であるが暴露試験については初年度である。今回は今後の調査研究に資するため、暴露3ヵ月時測定を行い、多くの予備知識を得たので、今後の研究に活かして行きたい。

なお、本研究は、沖縄電力(株)研究開発部、火力部、中央電力所変電補修課、宮古支店、八重山支店の絶大なご協力により進められており、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1 沖縄総合事務局開発建設部道路管理課(昭和63年1月)沖縄地区の鋼橋防錆調査報告書 P23
- 2 関 元治 石川量太(1981) 金属溶射皮膜の耐食性について
防錆管理 Vol.25 No 10 別刷 P7
- 3 松本静顕(1983) 亜鉛めっき鉄筋の性質と使い方 建築技術 No 385 P70
- 4 吉田真一(1971) 山海堂 塗装技術者のための鋼橋塗装の知識 P258

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。