

沖縄県における金属素材及び防錆被覆材の耐食性に関する研究（その6）

－大気暴露4か年の結果－

機械金属室 國吉 和男・長山 純朗・比嘉 敏勝
比嘉 真嗣・羽地 龍志・石原 金盛*

1. 緒 言

防錆技術と言うとその範囲は広く、環境別にみると、大気中、水中、土壤中、コンクリート中に分類され、材料別にみると、鉄類やアルミ、銅等の非鉄類に、また技術的には塗装、鍍金、溶射、テープ被覆等に分けることができる。

大気暴露試験は、大気中で使用される材料そのものや、防錆処理された材料が実際にどれだけの耐候性や耐食性を有するかを判定するための試験であり、本研究は平成2年から5年計画で県内石垣、宮古、那覇、石川、本部と、千葉県銚子市の6ヶ所で進めている大気中での金属素材や塗装、めっき、溶射の各種試験片の耐食性評価に関する研究である。¹⁾

この成果が製造業における腐食防食対策や各種鋼構造物等のメンテナンス対策として活用されるよう4か年時の結果について報告する。

2. 実験方法

本研究における試験片暴露の方法はJIS K5400、塗料一般試験法、耐候性試験に準拠しており、暴露面の角度を緯度-5度とし各試験片の経時変化及び地域変化を測定している。

これまで各試験片の特性値として外観試験（観察及び写真撮影、RN値、さび発生面積、さび侵入度）、重量変化、腐食減量、ゴバン目試験、付着力、光沢残存率、インピーダンスを測定し、環境因子として大気中の海塩粒子を各測定地点で測定し、ぬれ時間とぬれ回数を那覇と千葉で測定してきた。

各試験片のNOと記号及び表面処理内容を表1に整理した。これらの試験片と各測定項目の関係を整理したのが表2である。またこれまでの検討の方法は暴露時間が3か年内と短いことから経時変化よりも、測定場所に注目して整理、検討してきた。

しかし今回は各試験片毎に測定項目の経時変化に注目して、定性的な測定値はできるだけ定量化し、定性的な測定は外観写真だけとした。重量変化、腐食減量、ゴバン目試験、付着力、光沢残存率の測定は第5報までと同様の方法で行った。

腐食面積やゴバン目試験の剥離面積の測定は画像処理装置（Avio製、SPICA Ace）装置を用いて行った。これらの各測定項目の関係は表3に示したとおりである。

*企画課

表2 試験片Noと記号及び表面処理内容

試験片NO	記号	試験片及び表面処理内容
1	A	普通鋼板 JIS G3101(SS-41)
2	B	冷間圧延鋼板 JIS G3141(SPCC)
3	C	耐候性鋼板 JIS G3125(SPAC)
4	D	溶接用鋼板 JIS G3114(SM50A)
5	E	球状黒鉛鋳鉄 JIS G5502(FCD60)
6	F	ステンレスSUS304
7	G	ステンレスSUS444
8	MH	電気亜鉛メッキ+亜鉛面用プライマー+変性エポキシ
9	MK	溶融亜鉛メッキ+亜鉛面用プライマー+変性エポキシ
10	MM	亜鉛溶射+ミストコート+変性エポキシ
11	MN	亜鉛アルミ溶射+ミストコート+変性エポキシ
12	MO	アルミ溶射+ミストコート+変性エポキシ
13	P	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フタル酸樹脂塗料x2
14	Q	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フェノールMI0+塩化ゴム系塗料x2
15	R	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ポリウレタン塗料x2
16	S	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ふっ素樹脂塗料
17	T	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+ふっ素樹脂塗料x2
18	U	エポキシアライヤーX1+超厚膜型エポキシ+ふっ素樹脂塗料x2
19	H 1	電気メッキ 30 (傷無し)
20	H 2	電気メッキ 30 (傷有り)
21	J 1	電気メッキ 50 (傷無し)
22	J 2	電気メッキ 50 (傷有り)
23	K 1	溶融亜鉛メッキ 300 (傷無し)
24	K 2	溶融亜鉛メッキ 300 (傷有り)
25	L 1	溶融亜鉛メッキ 600 (傷無し)
26	L 2	溶融亜鉛メッキ 600 (傷有り)
27	M 1	亜鉛溶射 (傷無し)
28	M 2	亜鉛溶射 (傷有り)
29	N 1	亜鉛アルミニウム溶射 (傷無し)
30	N 2	亜鉛アルミニウム溶射 (傷有り)
31	O 1	アルミニウム溶射 (傷無し)
32	O 2	アルミニウム溶射 (傷有り)
33	H P 1	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フタル酸樹脂塗料x2 (塗り戻し無し)
34	H P 2	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フタル酸樹脂塗料x2 (塗り戻しあり)
35	H Q 1	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フェノールMI0+塩化ゴム系塗料x2 (塗り戻し無し)
36	H Q 2	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フェノールMI0+塩化ゴム系塗料x2 (塗り戻しあり)
37	H R 1	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ポリウレタン塗料x2 (塗り戻し無し)
38	H R 2	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ポリウレタン塗料x2 (塗り戻しあり)
39	H S 1	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ふっ素樹脂塗料 (塗り戻し無し)
40	H S 2	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ふっ素樹脂塗料 (塗り戻しあり)
41	H T 1	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+ふっ素樹脂塗料x2 (塗り戻し無し)
42	H T 2	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+ふっ素樹脂塗料x2 (塗り戻しあり)
43	H U 1	エポキシアライヤーX1+超厚膜型エポキシ+ふっ素樹脂塗料x2 (塗り戻し無し)
44	H U 2	エポキシアライヤーX1+超厚膜型エポキシ+ふっ素樹脂塗料x2 (塗り戻しあり)
45	G P	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フタル酸樹脂塗料x2
46	G Q	エポキシアライヤーX1+鉛系さび止めX2+フェノールMI0+塩化ゴム系塗料x2
47	G R	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ポリウレタン塗料x2
48	G S	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+エポキシ樹脂塗料x2+ふっ素樹脂塗料
49	G T	厚膜型無機ジンクリッヂX1+ミストコート+ふっ素樹脂塗料x2
50	G U	エポキシアライヤーX1+超厚膜型エポキシ+ふっ素樹脂塗料x2

表1 暴露3年目までの試験片と測定項目の関係

試験項目	外観試験			腐食減量	ゴバン目試験	付着力試験	光沢残存率	インピーダンス
	R N値	さび面積	さび侵入					
破壊試験片	素材試験片	○		○				
	SUS試験片	○	○	○			○	
	金属被覆+塗装試験片	○	○	○		○	○	
	塗装試験片	○	○	○		○	○	
非破壊試験片	金属被覆試験片		△	○	○			
	塗装試験片 H G	○	○	○			○	○

表3 暴露4年目の試験片と測定項目の関係

試験項目	腐食面積	重量変化	腐食減量	ゴバン目	付着力試験	光沢残存率	写真
破壊試験片	素材試験片		○				○
	SUS試験片	○				○	○
	金属被覆+塗装試験片			○	○		○
	塗装試験片			○	○		○
非破壊試験片	金属被覆試験片		○				○
	塗装試験片 H G						○

2. 大気暴露4カ年時における各試験片特性値の変化

2. 1 素材試験片(試験片No.1~5)

素材試験片の外観は全試料ともすでに赤錆で全面が腐食している。冷間圧延鋼板(S P C C) (No2) のように激しく腐食して初期重量の $\frac{1}{2}$ 以下に減少した試料もある。

素材試験片5種類の腐食減量と腐食速度の経時変化を図1~図2に示す。

図1は腐食減量を初期値に対する変化量%で示した。これでみると全体的には素材試験片の中で冷間圧延鋼板(S P C C) (No2) の腐食減量が最も大きく、地域別では各試験片とも石垣地域が10~90%も腐食減量し極端に大きいことがわかる。

また図2は腐食速度(mdd)を試験片別に整理したもので、冷間圧延鋼板(S P C C)以外は時間と共に腐食速度(mdd)は低下し48ヶ月で約5 mdd程度となっている。普通鋼板(S S 4 0 0) (No1)と冷間圧延鋼板(S P C C) (No2)の石垣地域での腐食速度(mdd)は時間的に収束する様

子ではなく48ヶ月で30~80 mddの著しく高い腐食速度を示している。

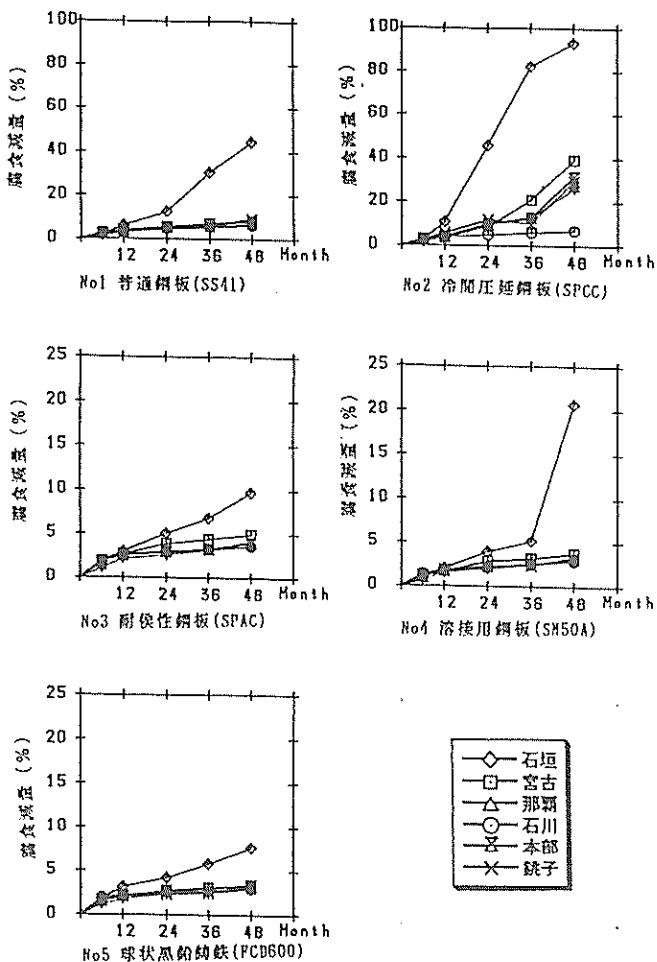


図1 素材試験片の腐食減量(%)の経時変化

2. 2 ステンレス試験片

(試験片No.6～7)

ステンレスの重量変化は3年目で、SUS304ステンレス（No.6）が 1.2 mg/dm^2 、SUS444（No.7）ステンレスが 5 mg/dm^2 内の変動であった。このような僅かな腐食減量の変化をグラフ化して評価しても、外観が重視されるステンレスの錆の評価としては実感的でない。

そこで今回から表面の腐食模様を画像処理して、腐食面積率（%）として評価を試みた。測定面積は試験片の縁辺部の影響を除くために、中央部から $190 \times 160 \text{ mm}$ の矩形面積を決めて測定した。その経時変化を試験片の表面を例として整理したのが図3である。

SUS304ステンレス（No.6）がSUS444（No.7）ステンレスより腐食が進み、石垣地区のSUS304ステンレス（No.6）が極端に腐食の進行が大きいことがわかる。

図4は光沢残存率の経時変化を示したものである。SUS304ステンレス（No.6）は6か月目で40～60%まで低下し、石垣地区だけがその後も低下して20%まで落ちているが、他は40～60%で推移している。SUS444ステンレス（No.7）は36か月まではほとんど光沢残存率の低下はみられないが、48か月になると40～80%の低下が見られ、地域差もしてきた。

このように腐食面積率と光沢残存率からSUS304ステンレス（No.6）よりSUS444ステンレス（No.7）の耐食性が高く、地域的には石垣、宮古の腐食が大きい傾向を示している。

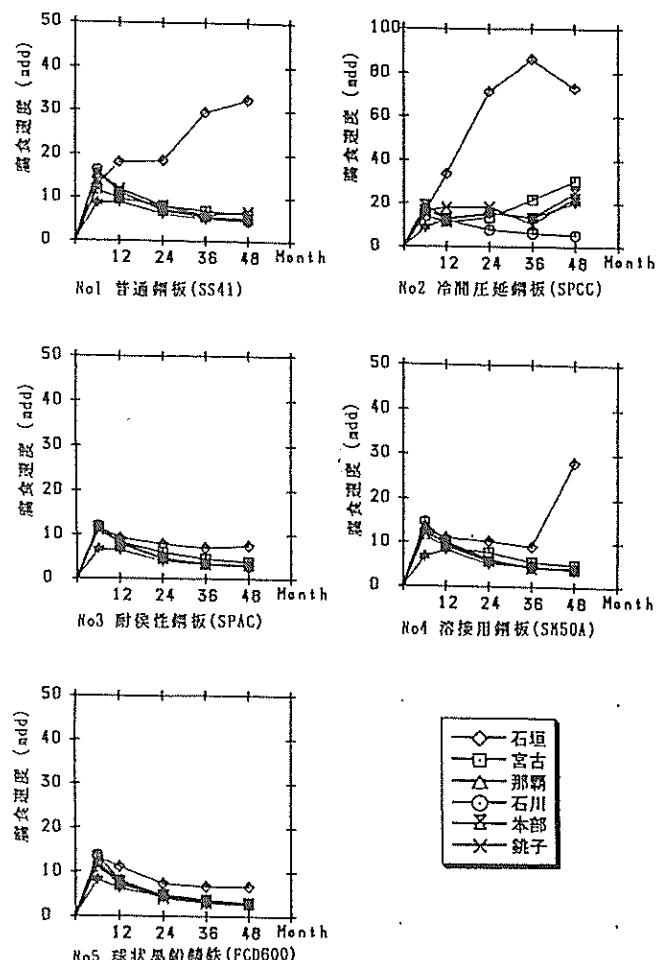


図2 素材試験片の腐食速度（mdd）の経時変化

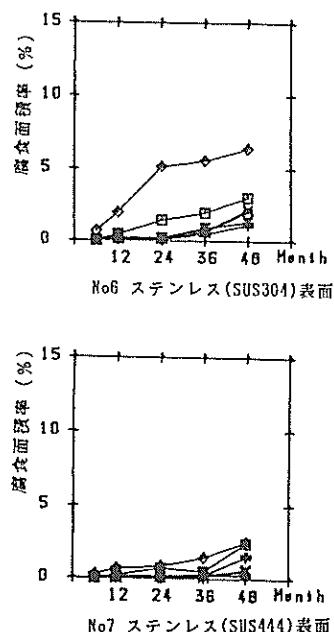


図3 腐食面積率（%）の経時変化

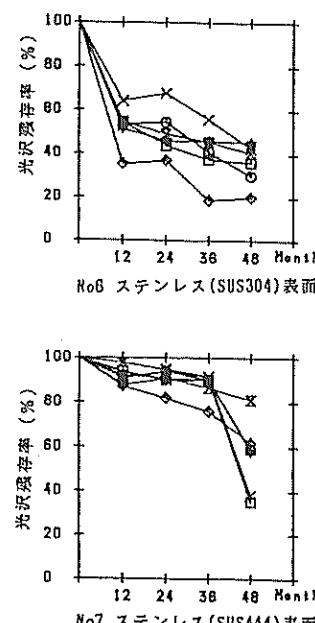


図4 光沢残存率（%）の経時変化

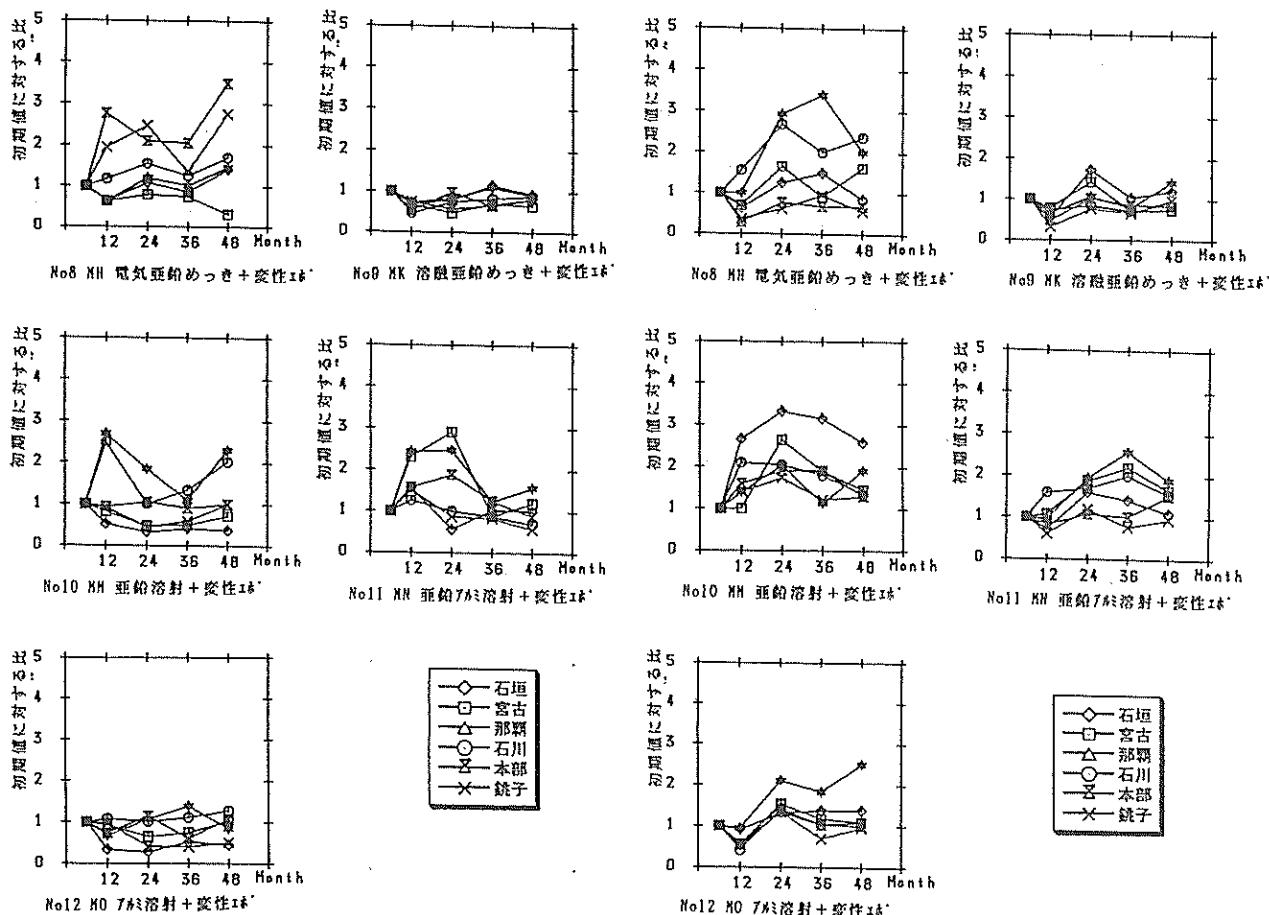


図5 金属被覆+塗料試験片のゴバン目試験の経時変化

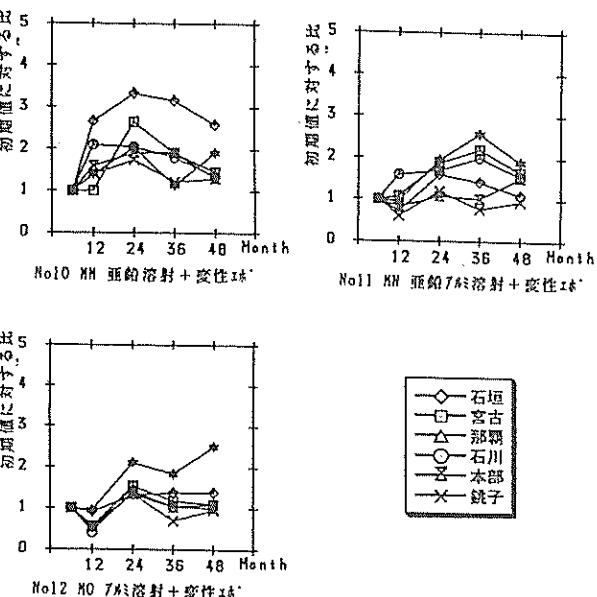


図6 金属被覆+塗料試験片の付着力の経時変化

2.3 金属被覆+塗料試験片（試験片No.8～12）

ゴバン目試験は塗料の弾力性や基材との密着性を評価する方法で、外部からの衝撃やその傷によって塗料がどれほど抵抗できるかを評価するもので、暴露することで塗料が劣化したり、硬化する変化を評価できる。

ゴバン目試験の結果はこれまで、目視によって剥離面積を3段階表示して評価を試みてきたが、今回からはゴバン目傷の16個の交点が入るように約20×20mmの面積を固定し、剥離した部分の面積割合を(%)で求め、6か月目の測定値と比較した値で示し、塗料を評価した。図5はその結果である。

これでみると亜鉛電気メッキ+プライマー（No.8）は地域によるばらつきが大きく、本部と銚子の試料が6か月目の初期値に対して3倍近く大きく剥離し、12か月と24か月に最大値があるようにも見える。

溶融亜鉛メッキ+プライマー（No.9）とアルミ溶射+ミストコート（No.12）は1前後で推移し6か月の初期値とほとんど変わらない剥離状態である。

付着力は図6に示したとおりである。

亜鉛電気メッキ+プライマー（No.8）、亜鉛溶射+ミストコート（No.10）、亜鉛アルミ溶射+ミストコート（No.11）は24か月～36か月の間に付着力の最大値を示し、地域間のバラツキも大き

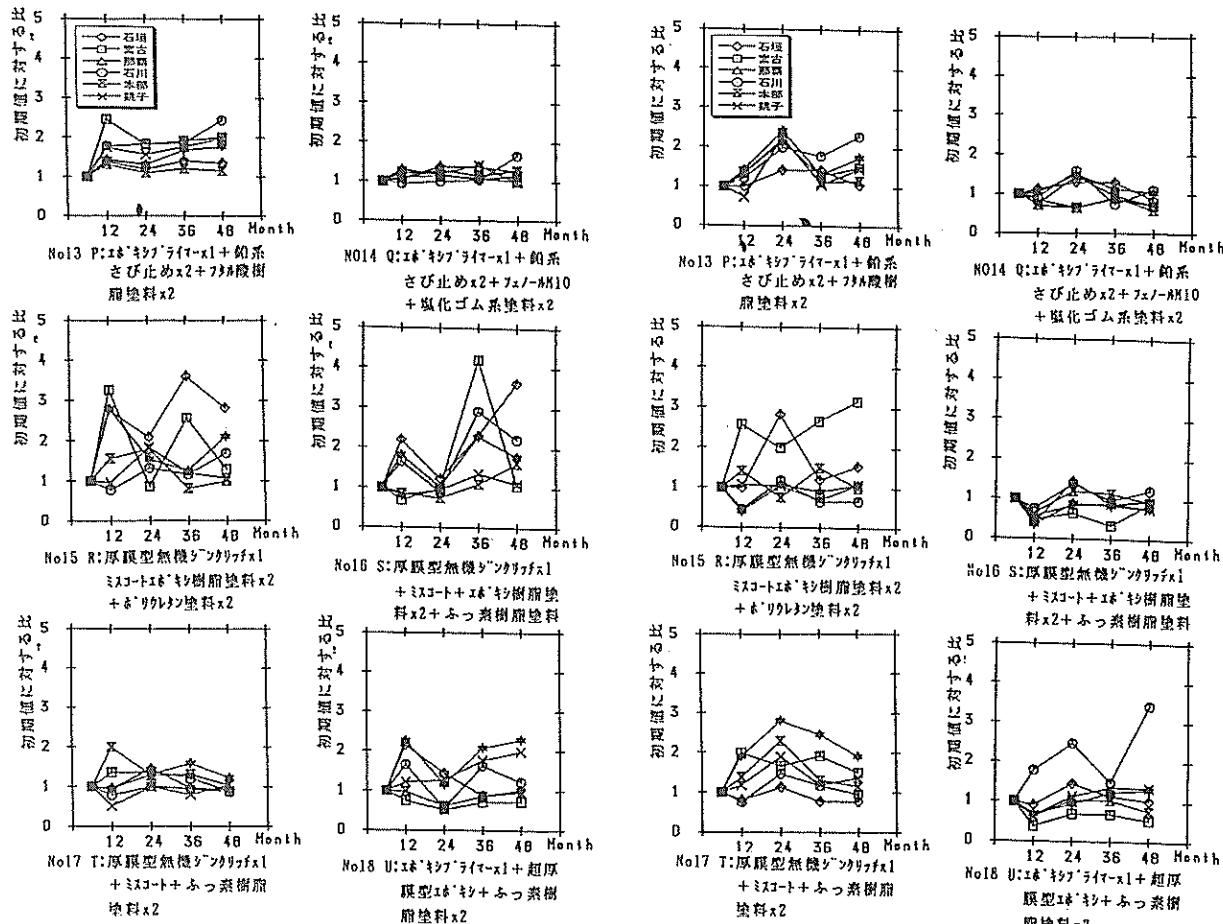


図7 塗装試験片のゴバン目試験の経時変化

図8 塗装試験片の付着力の経時変化

いようである。また溶融亜鉛メッキ+プライマー (No9)、アルミ溶射+ミストコート (No12) は地域差や経時変化が少なく比較的安定した付着力を示している。

2.4 塗装試験片（試験片No.13～18）

図7はゴバン目試験の経時変化を見たものである。無機ジンク+ミス+エポ+ポリウレタン (No15)、無機ジンク+ミス+エポ+ふっ素 (No16)、エポプロラ+厚膜エポ+ふっ素 (No18) は地域差があり、特に時間と共にその差が大きくなり、剥離面積が初期の1～4倍にもなり劣化が進んでいる様子が分かる。

E/P+鉛系+フタル (No13)、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム (No14)、無機ジンク+ミス+ふっ素 (No17) は経時変化や地域差が少なく、剥離面積も1～2倍程度で安定した塗膜性状を示している。

図8は付着力の経時変化を示したものである。無機ジンク+ミス+エポ+ポリウレタン (No15)、無機ジンク+ミス+ふっ素 (No17)、E/P+厚膜エポ+ふっ素 (No18) は地域差が大きく1～4倍程度の付着力の変化を示し、E/P+鉛系+フタル (No13)、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム (No14)、無機ジンク+ミス+エポ+ふっ素 (No16) は1～2倍前後の変化で比較的安定した性状を示している。

E/P+鉛系+フタル (No13)、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム (No14) はゴバン目試験も付着力も地域差、経時変化が少なくて安定した塗膜性状を示しているのがわかる。

2.5 非破壊金属被覆試験片(試験片No19~32)

図9は非破壊用金属被覆試験片すなわち常設のメッキ及び溶射片の重量変化を示したものである。これは表面の亜鉛、亜鉛アルミ合金及びアルミが大気と反応して生成した物質等により重量が増加したり、あるいはその生成物が脱落等して重量が減少したりする変化を示している。

図は被覆試験片で傷の無いものを例として示している。

素材試験片の腐食減量に比べると1.0%以下で、金属被覆をすることで重量変化が極端に少なくなっていることがわかる。しかしその中で石垣地区の重量増加が比較的目立ち、特に電気亜鉛メッキ30g傷有り(No20)は1.0%も増加しかなりの酸化物が生成されていることがうかがえる。

また、傷の有無で腐食進行の程度、すなわち重量変化に差が見られたものは電気亜鉛メッキ30g傷なし(No19)と傷有り(No20)ぐらいで、それ以外の試験片ではほとんど差は見られなかった。

これは十分な金属被覆が施されている試験片は少々の傷に対しては犠牲陽極的性質で防錆効果が発揮していることを示している。また全体的には0~0.2%以下の変化だが亜鉛アルミ溶射傷なし(No29)と傷有り(No30)は0.4%程度の変化を示して色も黒ずみ、なんらかの酸化物が表面で生成されている様子がうかがえる。

2.6 非破壊塗装試験片(試験片No33~44)

図10は非破壊用塗装試験片すなわち常設の塗装試験片の光沢残存率の変化を表面を例に示したものである。試料番号が奇数は塗り残し無し、偶数は塗り残し有りを示している。

各試験片共光沢残存率の低下は裏面よりも表面が大きい。表面の変化を見るとE/P+鉛系+フタル酸傷なし(No33)と傷有り(No34)が12カ月で、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム傷なし(No35)と傷有り(No36)、無機ジンク+エポ+ポリウレタン傷なし(No37)と傷有り(No38)は24カ月で、全地域の試料の光沢がなくなっている。

上塗りがふっ素系の試料(No39~No44)では暴露時間が長くなると、地域のちがいで光沢残存率のバラツキが見られ、24カ月頃までは50%以上の光沢度が残っている。特に那覇と銚子は48カ月を経過しても高い光沢残存率を示し、ふっ素系塗料の耐久性の高さがうかがえる。

また裏面の光沢残存率はE/P+鉛系+フタル酸塗り残しなし(No33)と塗り残し有り(No34)

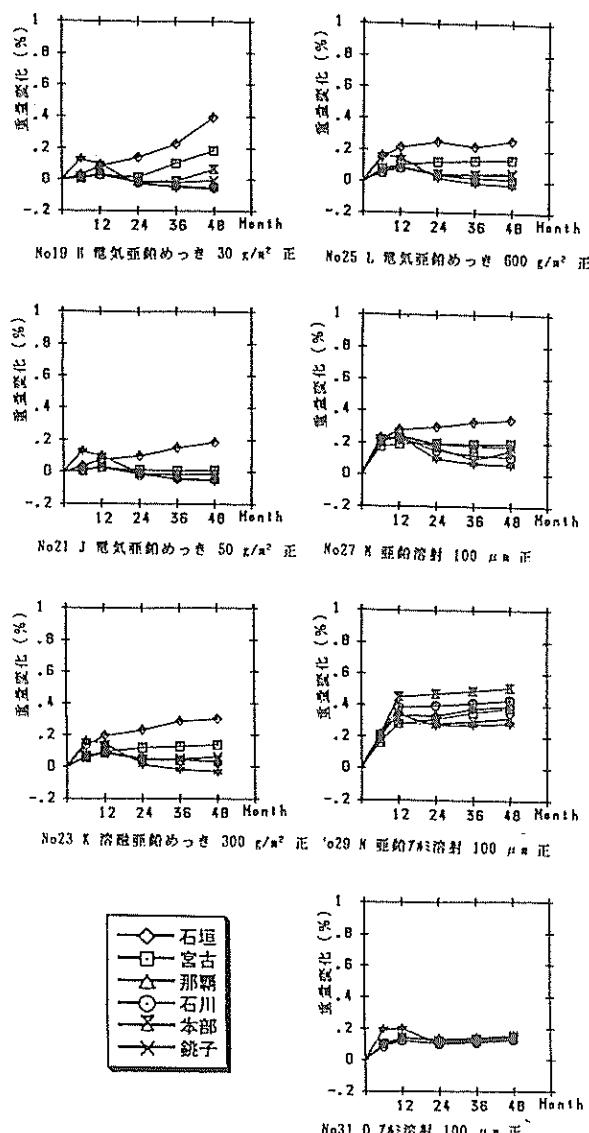


図9 非破壊金属被覆試験片の重量変化

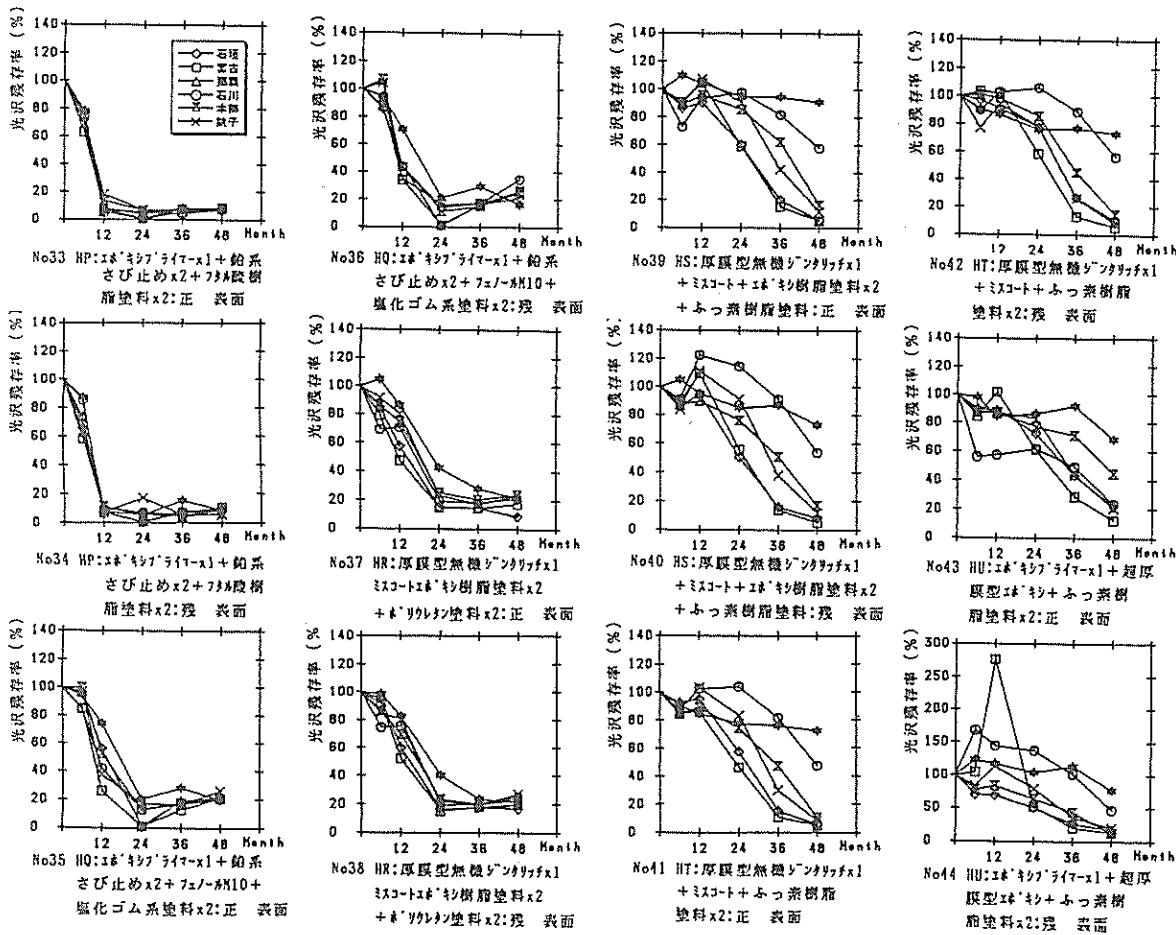


図10 非破壊用塗装試験片の光沢残存率の経時変化

が48ヶ月でほぼ光沢度がゼロになっている。残りの塩ゴム系(No.35～No.36)とポリウレタン系(No.37～No.38)は40%以上の光沢残存率があり、さらにふっ素系(No.39～No.42)の裏面はほとんど光沢を失っていない。またふっ素系の(No.43～No.44)は地域によるバラツキが多少見られるもののそれほど光沢度の劣化は見られない。

3. 各暴露地における海塩粒子の特徴

海塩粒子の捕集方法はJISのガーゼ法をはじめ捕集にステン容器を使った土木研究所法、ウェットキャンドル法などいろいろな方法が試みられている。しかも捕集した海塩粒子の測定方法にも硝酸銀による滴定法や通電法、比色法による測定などがあり、それぞれ測定値に若干の差があることが知られている。

図11は6カ所の暴露地点において平成2年10月から平成5年9月まで

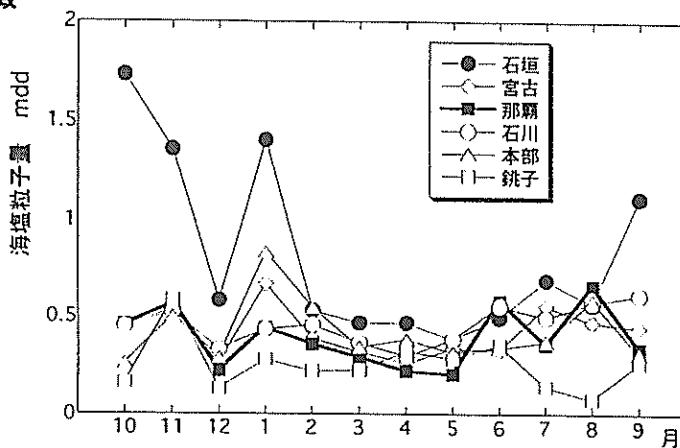


図11 各地域における海塩粒子量の推移
(平成2年10月～平成5年9月の3ヶ年間平均)

の3ヵ年間JISのガゼ法による海塩粒子捕集を行い、 AgNO_3 滴定法によって NaCl 濃度を定量化したものである。

石垣島は9月～2月にかけての海塩粒子が他の地域に比べて2～3倍近くの高い海塩粒子量を示し、その結果はSS400をはじめステンレス等金属素材の腐食速度が著しく高い原因になっていると考えられる。

他の地域は11月～1月の間が若干高い値を示しているが、年間およそ0.2～0.5mddの間で推移し、那覇は約0.5mdd前後で推移している。

表4は図11の各地区の平均値に差があるかをT検定したものである。これで見ると石垣と銚子が他の地域に対して、著しく海塩粒子量に差があることがわかる。すなわち石垣は平均値0.833mddと多く、銚子は0.254mddと少ない。またその他の宮古、那覇、石川、本部地域は海塩粒子量に著しい差があるとはいえない。

4. 大気暴露4か年のまとめ

大気暴露4か年時の試験片について、各試験片の特性値の測定結果について検討を行った。その結果は以下のとおりである。

- 1) 素材試験片の腐食減量は暴露時間と共に鋼種間及び地域差が明確になってきた。すなわち冷間圧延鋼版(S P C C)はどの地域においても激しく腐食し、石垣地域においては90%も減量した。また地域別では石垣の試験片がもっとも腐食が激しく進行している。
また冷間圧延鋼版(S P C C)以外の腐食速度は暴露時間と共に減少して、36ヵ月～48ヵ月でほぼ一定の腐食速度になって安定する。平均値で見ると鋼種別では冷間圧延鋼版>普通鋼版>溶接用鋼版>耐候性鋼版>球状黒鉛鉄、地域別では石垣>宮古>石川=本部>銚子>那覇となっている。しかしこの順位はデータのバラツキから見ると必ずしも有意差のあるものではない。
- 2) ステンレスは腐食減量がわずかであるため、外観的な光沢残存率による評価を中心に行ってきた。今回はさらに腐食による汚れを、画像処理することで光沢残存率よりも精度よく腐食の進行状況を評価できた。すなわち経時的に腐食が進行して面が汚れていく様子が定量的に測定できたために、腐食傾向がSUS304>SUS444で、SUS304の裏面の腐食進行が大きいことが明確になった。
- 3) 塗料の破壊試験で代表的なゴバン目試験の評価も画像処理で行った結果、定量的評価が可能になった。
すなわち金属被覆+塗料試験片では溶融亜鉛メッキ+プライマー(No9)とアルミ溶射+ミストコート(No12)が比較的安定した塗膜状態であった。これは付着力試験でも地域差や経

時変化の少ない安定した塗膜を形成していることがわかった。

- 4) 塗膜試験片もゴバン目試験と付着力で評価すると、地域差はそれほど明確ではないが塗料間の差が明確になった。

すなわちゴバン目試験でE/P+鉛系+フタル（No13）、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム（No14）、無機ジンク+ミス+ふっ素（No17）が48か月暴露で剥離面積が1～2倍内で安定した塗膜性状を示し、付着力試験でE/P+鉛系+フタル（No13）、E/P+鉛系+フェノール+塩ゴム（No14）、無機ジンク+ミス+エポ+ふっ素（No16）が1～2倍内の変動で安定している。

- 5) 普通鋼版に亜鉛やアルミの被覆をした非破壊金属被覆試験片は素材に比べてほとんど腐食の進行は見られない。しかし表面の被覆材は酸化物などが生成されてかなり変色している試験片もある。これらの腐食評価を重量変化で見ると1.0%以下の増量で、電気亜鉛メッキ30gがもっとも変化が大きかった。

他はほぼ0～0.2%程度の微量の変化で、5.0mm幅の傷が有る、無しでも腐食に差は見られなかった。すなわち被覆材である亜鉛やアルミの犠牲陽極的効果がでたためと考えられる。

- 6) 非破壊塗装試験片は光沢残存率による評価を試みた。その結果どの試験片も表面の劣化が明確であった。また上塗りがふっ素系の試験片は24ヵ月頃まで50%程度の光沢を残し、48ヵ月でも地域によっては高い光沢を残し耐久性が高いことがわかる。しかし他は48ヵ月でほとんど光沢はなくなっている。

- 7) 今回環境因子の解析は海塩粒子に限って行った。その他の環境因子については最終5年目ににおいて検討することとした。

あとがき

本研究は沖縄電力㈱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、紙面を借りて深く感謝の意を表します。（社）日本ウェザリングテストセンターには、資料の提供など多大なご協力をいただきました。記して心から感謝いたします。

参考文献

- 1) 石原金盛、長山純朗、國吉和男、比嘉眞嗣、比嘉敏勝：「沖縄県における金属素材及び防錆被覆材の耐食性に関する研究（1）～（5）」、沖工試研究報告17号～21号

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。