

被覆金属材料の複合劣化促進試験

工業技術院 製品科学研究所
外 川 靖 人

1 はじめに

大気環境中で使用される金属材料は、ステンレス鋼等の耐食材料を除いて環境因子の影響による腐食から保護するためにめっき、塗装等さまざまな表面処理が施されている。これら表面処理された金属材料の耐食性或いは耐候性を短時間で評価する促進試験方法は、国際規格（ISO）、国家規格（JIS, ASTM, DINなど）、団体規格或いは社内規格等として規定され、品質向上或いは品質管理に重要な役割りを果たしている。

しかし、現代規格化され実用化されている各種促進試験方法には、それぞれに歴史的な背景があり現代の試験方法が構成されているわけであるが、その結果が実環境での劣化との対応関係に乏しく、的確に耐久性を予測するには不十分であると言われている。一方、金属製品の使用環境の多様化、技術開発の進展或いは安全性の確保等とあいまって、精度よく製品の寿命を予測できる促進試験方法の開発が産業界はもとよりユーザー側からも強く要望され、各方面で新しい促進試験方法の研究開発が進められており、その主流は複合サイクル試験である。

そこで本稿では、現行の促進試験の問題点及び実環境における劣化因子の作用を考察し、複合促進試験の研究動向を紹介するとともに、演者らが行った複合サイクル試験の実施例を紹介して、劣化因子の複合化について考察する。

2. 金属材料の劣化に影響する劣化因子

大気中における被覆金属材料の劣化に影響する主な因子は次のとおりである。

- 1) 水（降水、結露水など）
- 2) 温度（化学反応速度、サーマルショック）
- 3) 湿度（毛管凝縮、吸着水）
- 4) 大気汚染物質（塩化物、硫酸化物、NO_x、オゾンなど）
- 5) 光〔太陽光或いは光中の紫外線エネルギー、赤外線エネルギー（熱として作用）〕

これら因子の作用については、複合促進劣化試験装置開発部会報告¹⁾（以下複合劣化試験報告と略称する）と、別に講演があるので詳細は省略する。これら主要因子の他に金属材料の劣化に影響する環境因子は数多くあり、建築外装材料についてみると、表1²⁾に示すように28種類もの因子が何等かのかたちで材料の劣化に関係している。表1は材料の劣化現象と劣化因子との関連を3段階に分けて関連業界から幅広くアンケート調査した結果であり、強い関連がありとされる因子は上述した主要因子と一致している。

3. 実環境及び促進試験で発現する劣化現象

被覆金属材料（鋼、アルミニウム合金）の実環境での劣化現象は次の通りである。実環境においてはこれら劣化現

表1 環境劣化因子と塗装金属材料の劣化との関係

象が同時進行てきに進んでいる。

1) 金属被覆材料

- a) 腐食（点食、孔食、貫通孔など）
- b) めっきはがれ
- c) 光沢低下（くもりなど）

2) 塗装金属材料

a) 塗膜劣化現象

- チョーキング
- 変退色
- 光沢変化
- 塗膜ふくれ、ひびわれ、はがれ

b) 素地金属の腐食

一方、塗装金属を対象に、現在一般に使用されている代表的な促進試験により発現する劣化現象を考えると表2に示すとうりになる。一般的に実施されている促進試験は大別すると耐食性を試験する促進試験と耐候性を試験する促進試験の2通りである。従って、腐食促進試験では素地金属の腐食を促進させることができても、樹脂の酸化分解等の本質的な塗膜の劣化を発現することはできない。

一方、耐候促進試験では表に示すように、人工光線による樹脂成分の酸化分解などの劣化を起こすことはできるが、素地金属の腐食を促進させることは困難であるか、又は非常に長い時間を要する。現在規格化されている各種促進試験の促進因子を複合劣化試験報告¹⁾の表7に示してあるので参照されたい。

4. 劣化因子の複合化

4.1 金属又は無機被覆金属材料の場合

自然環境下における材料表面は、降水、結露及び吸着水等による⁷⁾ぬれと乾燥が繰り返されており、ぬれ状態のときに大気汚染物質に基づく亜硫酸ガス、海塩粒子等の腐食促進物質が吸着し（又は付着し）、その化学的反応又は電気化学的反応により

材 料		塩ビ鋼板・着色亜鉛鉄板						
		腐食	チョーキング	変退色	塗膜はがれ	塗膜ひびわれ	塗膜ふくれ	
化学的な劣化因子 (材料を化学的に変化させる)	温度・熱	○	○	○	○	○	△	
	水・水蒸気	◎	○	○	◎	△	○	
	火	-	-	-	-	-	-	
	日射(熱作用)	○	○	◎	○	◎	○	
	紫外線	△	◎	◎	◎	◎	○	
	オゾン	○	◎	◎	○	◎	○	
	二酸化イオウ	◎	○	◎	○	○	◎	
	酸性雨	◎	○	○	○	-	○	
	炭酸ガス	○	-	-	-	-	-	
	塩分・海塩粒子	◎	◎	○	○	-	◎	
	薬品(酸・アルカリ・塩・溶剤等)	◎	-	○	○	-	○	
	コンクリートのアルカリ分	◎	○	○	◎	-	◎	
	油脂	-	-	-	△	-	-	
	異種金属	○	-	-	-	-	-	
	機械的な劣化因子 (材料の分子の構造には変化をあたえない物理的な因子)	摩耗	○	○	-	○	○	○
		疲労	○	○	○	○	-	-
		クリーブ・変形	○	○	-	○	○	-
ムーブメント		-	-	-	△	△	-	
風		○	○	○	-	-	-	
熱膨張・収縮		○	○	○	○	○	-	
生物的な劣化因子	凍結・融解	○	○	○	◎	○	-	
	乾燥・湿潤	◎	○	○	◎	○	○	
	カビ・腐朽菌	△	○	○	△	-	-	
その他	虫類	△	-	-	-	-	-	
	鳥類	○	○	○	-	-	-	
	煤煙・塵埃	○	○	○	-	-	-	
	砂	△	○	○	△	△	-	
	庇	◎	○	○	◎	◎	○	

◎:強い関連あり ():関連あり △:やや関連あり

腐食が進行し、乾燥過程でさらに加速される。腐食形態としては点食が全面に散在した形で腐食が始まる。しかし、現在一般に実施されている促進試験では、4～5%の食塩水を連続して

表2 促進試験により塗装金属に発現する劣化現象

促進試験	材料	着色亜鉛鉄板・塩ビ鋼板	アルミニウム合金 (陽極酸化・複合皮膜)
塩水噴霧試験 キヤス試験 SO ₂ 試験		さび 塗膜ふくれ 塗膜はがれ	腐食 塗膜ふくれ 塗膜はがれ
サンシャインウェザー試験 デューサイクルウェザー試験		チョーキング 塗膜ひびわれ 塗膜ふくれ 変退色 光沢変化	黄変 塗膜ひびわれ 塗膜ふくれ 光沢変化

噴霧する試験とSO₂ガスを湿潤状態で作用させる試験が中心であり、試験中腐食液が常に厚い水膜として表面に存在した状態で腐食が進行している。そして、腐食は一ヵ所に集中する傾向がある。そのために、自然条件下と促進試験では腐食進行メカニズムに相違があり、結果として対応関係が乏しいものと推察される。

そこで、いろいろな試験を組み合わせた複合促進試験の検討が自動車関連材料を中心にわれ、複合劣化試験報告¹⁾の表8にリストしたような方法が報告され、かなり良好な結果が得られている。これらの方法のなかで単一槽内で各種条件をサイクルで設定する方法は⑦の方法であり、この方法は演者らが提案している大気腐食促進試験方法(AACテストと略称する)で、めっき、陽極酸化アルミニウムを対象にした試験である。

4.2 塗装金属材料の場合

屋外における塗装金属材料は、塗膜の光沢変化、色差変化、白亜化といった塗膜の樹脂成分の酸化分解などにもとづく劣化現象がおきる。これが進むと水分、各種イオンなどの腐食因子による素地金属の腐食が起こり、塗膜ふくれ、はがれ、われなどの劣化が加速される。この劣化現象を人工的に発現させるためには、人工光照射(特に紫外線)により塗膜にダメージを与えると同時に腐食促進条件を設定して、素地金属の腐食も同時に起こさせるこ

とが重要である。複合劣化試験報告の表8の塗装鋼板を対象とした複合促進試験は⑬～⑯を除いて塗膜の付着性を主として評価した試験であり塗膜の本質的な劣化を対象とした試験ではない。

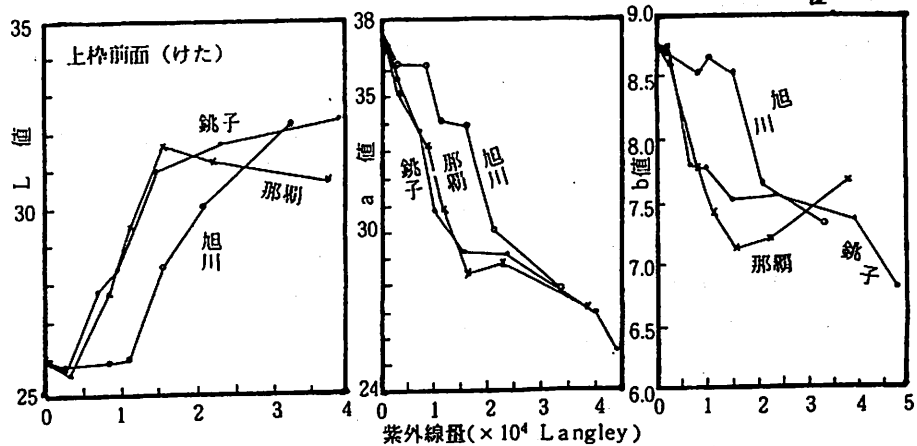


図1 ローズ色系塗膜のLab値の変化と紫外線量との関係

屋外における塗膜の劣化要因の解析に関する研究は、金属の腐食に関する要因解析の研究ほどは進んでいず、結果は今後に期待するところ大であるが、演者らが大気暴露試験結果について解析したところ、塗膜の劣化は紫外線劣化のみでなく気温、湿度（特に大気中の水分量：

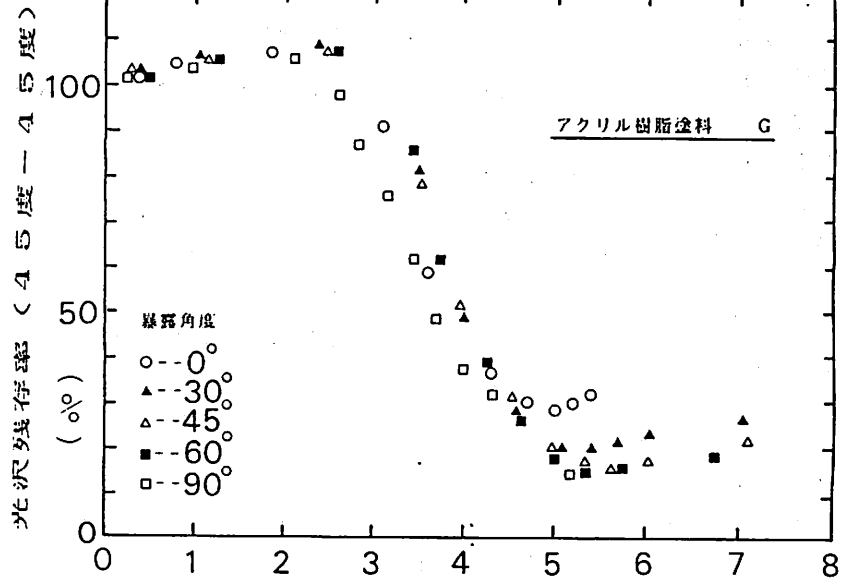


図2 全天日射量 (J W T C 銚子) ($\times 10^3 \text{ MJ/m}^2$) と相互に関連して作用している³⁾ことが明確になった。図1に示す同一塗料の旭川、銚子、那覇でのLab値の変化と紫外線量との関係における同一変化量に達するまでの遅れが良い例である。また、図2は同一場所で暴露角度を変えて日射量と光沢変化との関係を示した一例であるが、温湿度条件が同一であるならば、塗膜劣化に日射量が大きく影響していることを示している。

4.3 複合サイクル試験の実施例

4.3.1 金属又は無機被覆金属材料の複合サイクル試験

太陽光等の光劣化の影響を無視できる金属材料の耐食性を評価するのに、単一槽内に前記した主要因子をサイクルで設定し試験することは比較的容易である。しかし、因子をどのレベルで条件設定するか、あるいはサイクルをどう設定するかはまだ研究が必要である。演者らはめっき、陽極酸化アルミニウムなどの大気暴露試験を繰り返し行い、腐食要因を解析して金属の腐食には気温、湿度（絶対湿度）、降水量、ねれ時間、硫酸化物量及び海塩粒子量が大きく影響していること^{4,5,6,7,8)}を解明した。その結果、促進試験としてこれらの因子を単一槽内にサイクルで条件設定して、因子間の相互作用をもたせること、並びに湿潤-乾燥のサイクルが必要不可欠であるとの知見を得て、AACテストを開発し提案した。AACテストは次のように構成されている。

AACテストのサイクル条件（温度：35℃一定）

- ① SO₂ ガス雰囲気；20～25 ppm, RH>80%, 42分→
- ② 1%食塩水 (pH6.5～7.2) 噴霧；18分→
- ③ 湿潤放置；RH>85%, 102分→
- ④ 槽内除湿乾燥；78分→ ①へ(4時間/サイクル)
- ⑤ 散水(上水)；2～5分、4～5L/分/6サイクル

このサイクルにおける各ステップ時間は、試験装置の関係でこのように固定したものであ

り必ずしもこの通りでなくてもよい。また試験片表面の乾燥はなるべくゆっくりと行った方がよいと考えている。

このサイクルで試験すると全面に点状の腐食が発生して、大気暴露試験の腐食外観とよく類似した結果が得られ、対応関係も良好である。6.7) その一例を図3に示した。

この結果はある材料メーカーが暴露試験(7ヶ月)を行い AACテスト結果と対比したものであるが、図は水平地向きの暴露結果と良く対応していることを示している。このAACテストは建物等の最も腐食が激しい軒天の腐食状況をよく再現することが出来る。また促進性も比較的良好でよく6サイクル(24時間)が約6ヶ月の暴露に相当する⁷⁾ことがわかっている。さらに亜鉛の腐食生成物を分析したところ大気中での生成物とほぼ同じ組成であることを確認している。

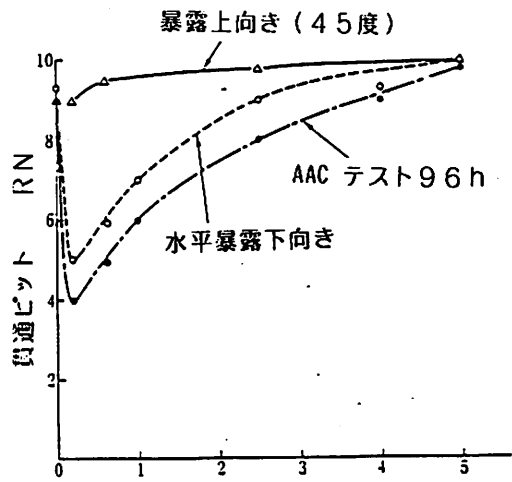


図3 AACテストと大気暴露試験との対応関係
(Ni 10 μm-Cr 0.3 μm)

4.3.2 塗装金属材料の複合サイクル試験

有機皮膜が施されている塗装金属材料は、有機皮膜の紫外線による光劣化が大きいことから、劣化因子を単一槽内に複合化することは困難である。従って、現状はそれぞれに既存の促進試験装置を組み合わせた複合サイクル試験の構成にならざるおえない。有機物の光劣化を促進する耐候促進試験の人工光源には、キセノンランプ、紫外線カーボンアーク、サンシャイン

ンカーボンアーク、蛍光紫外線ランプなどが実用化されているが、各光源の波長別エネルギー分布特性が異なりそれぞれの光源に特有の劣化現象及び促進性持っていることは良く知られている。その一例を図4に示す。そこでサンシャインウェザー試験とデュースサイクルウェザー試験の照射量は計算値であるが、紫外線・湿潤試験と暴露試験は実測値をプロットしたものである。この図からデュースサイクルウェザー試験と

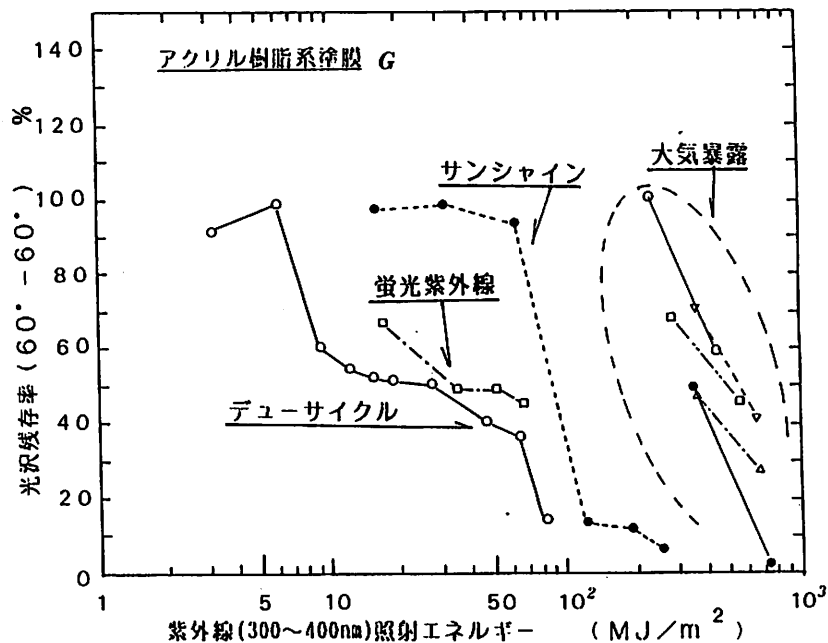


図4 各種試験における紫外線照射量(300nm~400nm)と塗膜の光沢変化との関係

紫外線・湿潤試験の促進性が良いことがわかる。そこでサンシャインカーボンアークを用いたデュースイクルウェザー試験の促進性に着目し、(財)スガウェザリング技術振興財団の助成により、(財)日本ウェザリングテストセンターで実施した複合サイクル試験について以下に紹介する。

(1) 試験片

供試した11種類の試験片を表3に示す。A～CはJIS G 3312の着色亜鉛鉄板(以下カラー鉄板と略称する)、D～F、KはJIS K 6744のポリ塩化ビニル樹脂金属積層板(以下塩ビ鋼板と略称する)、G～Jはスプレー塗装した2コート2ベークの塗装鋼板である。なおカラー鉄板と塩ビ鋼板は切断面の上下のみシールして試験に供した。

表3 試験片の種類と塗装仕様

記号	めっき付着量	前処理	塗料及び厚さ(μm)
A	256g/m ²	塗布型クロメート	熱硬化アクリル樹脂, 21
B	250g/m ²	リン酸亜鉛	熱硬化ポリエステル樹脂, 20
C	285g/m ²	リン酸亜鉛, クロメートシーリング	ふっ素樹脂系, 25
D	270g/m ²	リン酸亜鉛, クロメートシーリング	ソル法塩化ビニル樹脂, 200
E	220g/m ² Ni複合被膜	クロム酸処理	ラミネート法塩化ビニル樹脂, 200
F	32~34g/m ² , 電気めっき	電解型クロメート	ソル法塩化ビニル樹脂 225~275
G	250g/m ²	リン酸塩処理	アクリル樹脂, 30~40
H	"	"	ポリウレタン樹脂, 30~40
I	"	"	メラミン樹脂, 30~40
J	"	"	ポリエステル樹脂, 20~30
K	電気めっき 20g/m ²	クロム酸処理	ラミネート法塩化ビニル樹脂 200

注) 1: A~F, K・・・プレコート鋼板

2: G~J・・・スプレー塗装(2コート2ベーク)

(2) 複合サイクル試験条件

試験条件を設定するにあたり、まず塗膜に光劣化によるダメージを与え、次に素地金属を腐食させる試験を行うことを基本に、腐食試験の条件はゆるやかにすることを考えて、次の複合サイクル試験を2、6、8、10、15、20及び30サイクル行った。なお、各ステップの時間は作業性を考慮して週2サイクルの試験が実施できるように組立てたものである。1水準当りの試験片数は各3枚とした。

サイクル条件

① デュースイクルウェザー試験(60'-60') ; 15h (照射8時間) →

- ② 熱冷サイクル試験；30分昇温→60℃。>98%RH, 60分→40分冷却→-20℃、60分：2サイクル→
- ③ 塩水噴霧試験；2h噴霧→35℃、15h放置→
- ④ SO₂ガス腐食試験；SO₂ 20~25ppm, 40℃, >95%RH, 2h→40℃, >95%RH, 5h放置→ ① ステップへ(45時間/サイクル)

(3) 結果及び考察

試験結果を図5~図9に示す。各種塗膜の色差、光沢変化、チョーキングの発生状況はデューサイクルウェザー試験のみの場合とほぼ同様な変化傾向を示し、サイクル条件の中の他の試験の影響はほとんどないものと考えられる。図7は腐食欠陥面積標準図表と対比して求めたふくれの程度を面積%とレイティングナンバーRNでプロットしたものである。なお、図中の範囲は試験片3枚のバラツキを示す。図からわかるようにカラー鉄板は2サイクルで微小ふくれが全面に発生し、サイクルを重ねるにつれてバラツキは大きいがふくれの数は多くなり、メンディングテープ(住友3M製)のはく離試験の結果ふくれははく離し、ふくれ下に亜鉛の白さびの発生を認めた。このふくれの発生況は大気暴露試験の外観と良く類似した外観を呈していた。この試験と平行して実施している5ヵ所の大気暴露試験で暴

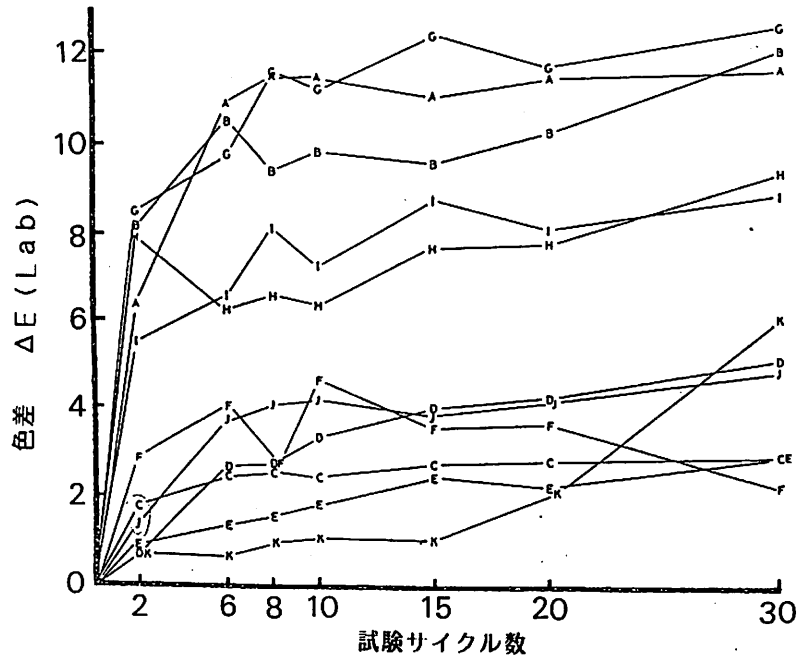


図5 複合サイクル試験による色差の変化

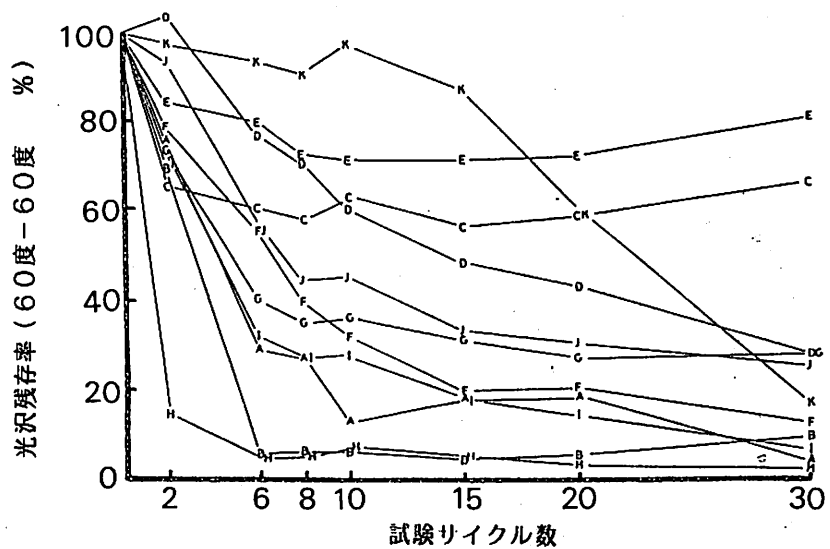


図6 複合サイクル試験による光沢変化

露2年後に、A試料では8vS, RN7 ~ 9.8, B資料では8vS, RN6 ~ 9.8, C試料では8vS, RN9.8の微小ふれが発生していた。

図8は切断面からのふくれの進行状況を示したものである。図中の範囲は3枚のパラツキを示す。電気めっきはほぼ直線的にふくれ幅が大きくなっており、めっきの付着量の差が明瞭に示されている。なお、K試料は5年間の大気暴露試験で那覇で38mm, 銚子で23mm, 旭川で18mmの端部からの最大ふくれが発生していた⁹⁾。また図9は各水準毎に塩ビ鋼板の1枚(70 × 150mm)の下半分の塩ビ塗膜をリムーバではく離し、塩ビ塗膜下に発生した腐食面積をトレーシングペーパーにトレースして重量法で面積を求めた結果である。腐食はいずれの試料も切断面から進行していた。これらの結果は下地の亜鉛めっきの種類、亜鉛の付着量が耐食性に大きな影響を及ぼしていることを示しており、この複合サイクル試験でその違いを的確に評価出来ることが明

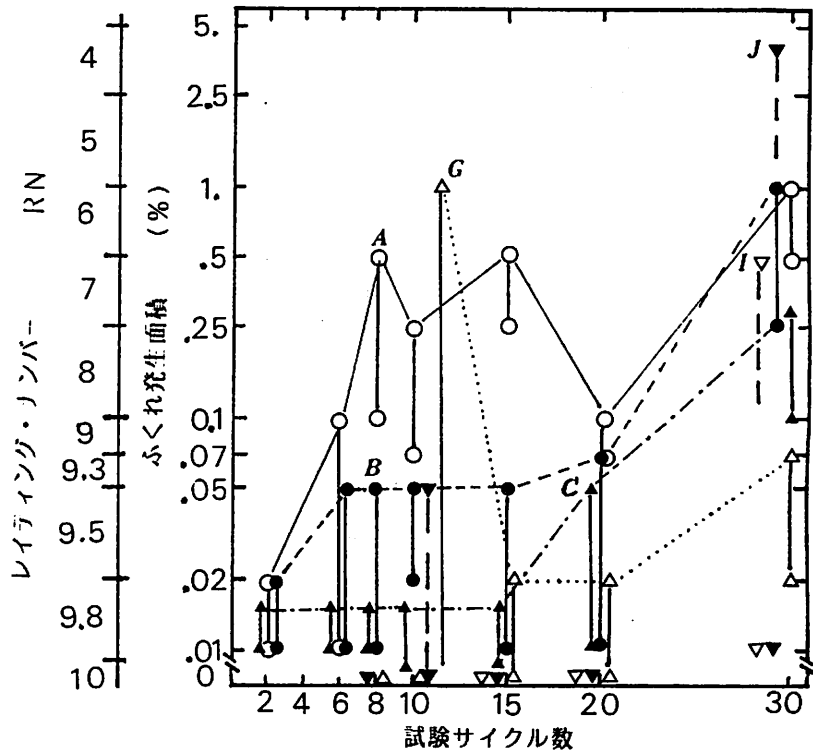


図7 複合サイクル試験による塗膜ふくれの発生程度

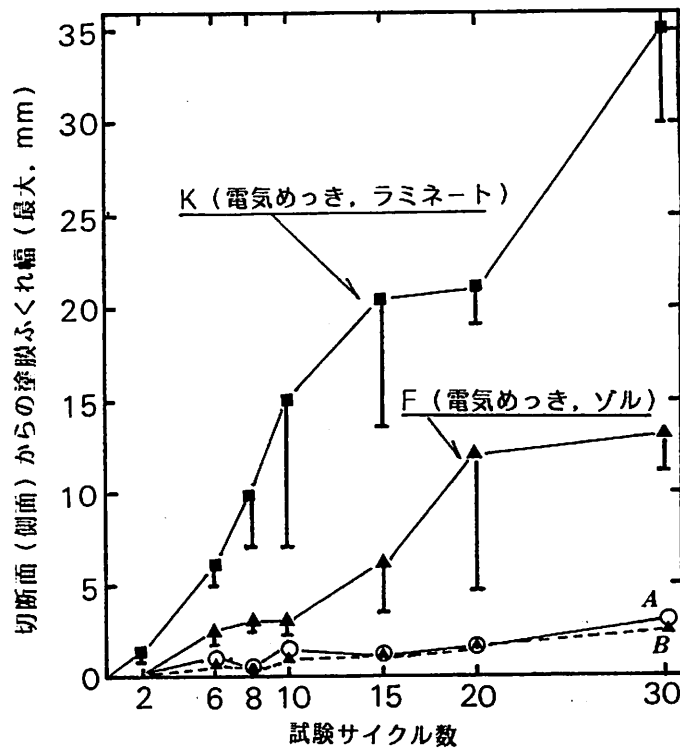


図8 複合サイクル試験による塗膜ふくれ

らかとなった。

塗膜の付着性は、碁盤目セロテープ試験で試料Hを除きすべての試料は変化なかった。しかし、カラー鉄板ではカッターでのカット部以外の部分の塗膜が点状にはく離した。

この複合サイクル試験結果は、カラー鉄板、塗装鋼板の平面部にさびふくれを比較的短時間で発生させることができ、かつ外觀形状が屋外のそれと類似していること、PCM 鋼板の切断面からの腐食動向が、めっきの種類及びめっきの付着量に大きく影響されていることが屋外での動向とほぼ同じ傾向として得られることなどから、本実験と同じように、人工光源照射による塗膜劣化試験に素地金属の腐食を促進する試験を組み合わせた複合サイクル試験が、塗装金属材料の耐久性評価試験にとって有効な試験方法であるとの知見を得た。

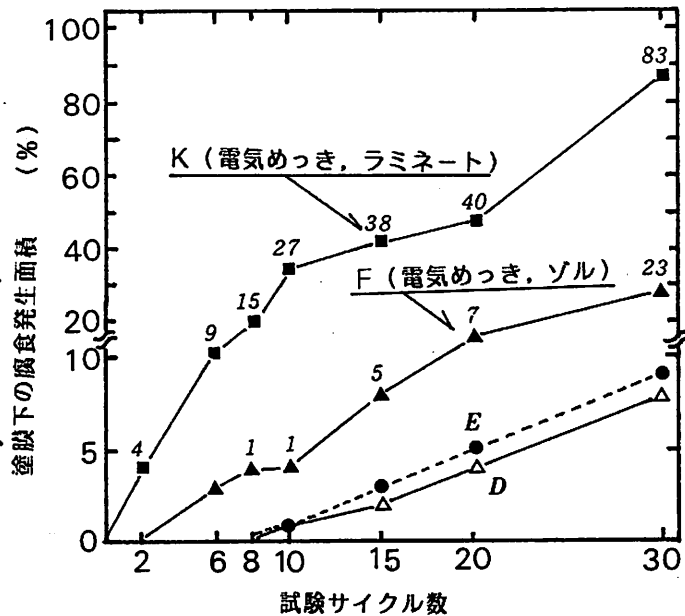


図9 複合サイクル試験によって塩ビ塗膜下に発生した腐食 (图中的数值は赤さび面積)

5 まとめ

現在規格化されている耐食性及び耐候性を評価するための各種促進試験は、管理試験として重要な役割りを果たしており今後も必要な試験であるが、被覆金属材料の寿命を的確に予測できる促進試験の開発研究は鋭意進められべきであり、早急に確立されねばならない課題である。それには、多くの環境劣化因子を採り入れ、そのシュミレーション精度を上げることである。

現状の複合サイクル試験は複雑で装置も高価なものであり、本稿で紹介した試験も一般には実施し難い方法である。しかし、既存の装置を工夫することにより (例えば、塩水噴霧試験機に乾湿サイクル機構を持たせ、試験液を工夫するなど。) 容易にサイクル試験が行え、興味ある結果が得られる。要は耐食性試験の場合、乾湿サイクルを必ず取り入れることである。また塗膜等の光劣化についても、蛍光紫外線ランプや紫外線ランプ等手軽に使用できる光源の利用を考えてもよいのではないかと思う。

参考文献

- 1 複合促進劣化試験装置開発専門部会報告、(財)日本ウェザリングテストセンター、(1985)
- 2 建築材料等の耐久性に関する標準化のための調査研究報告書、(財)建材試験センター、p127, (1986)

- 3 耐久製品の耐候性の標準化に関する調査研究（昭和59年度報告書）、（財）日本ウェザリングテストセンター、収16、積14（1985）
- 4 外川靖人、他；金属表面技術、32、336（1981）
- 5 外川靖人、他；金属表面技術、32、344（1981）
- 6 松下静夫、外川靖人；金属表面技術、30、（1979）
- 7 外川靖人、他；無電解めっきの高速化と長寿命かに関する研究、成果普及講習会テキスト、p 17（製品科学研究所、1984）
- 8 矢島勝司、他；金属表面技術、37、301（1986）
- 9 耐久製品の耐候性の標準化に関する調査研究（昭和58年度報告書）、（財）日本ウェザリングテストセンター、積10（1984）