

重防食(高耐候性)塗膜の耐候性試験評価研究

韓国建資材試験研究院(KICM)

韓国耐候性試験評価 Center(KWTEC)

田中 茂之(株A&D) 金 承宸
鄭 豪 梁 仁模 徐 準植

要旨：

塗膜の耐久性（耐候性・防食性）情報は省資源や技術競争力等、重要な品質保証の一項目である。これらの情報について次の3項目を報告する。

1；ISO/TC35 で検討した耐候性試験法を報告する。

* 屋外暴露試験(ISO2810)・・・日本での太陽エネルギーの強い暴露角度を認められた。

* 傷付け方(ISO17872)・・・規格が曖昧であった腐食試験における傷の付け方の規格を作った。さらに、認められていなかった傷形状も認められた。

* 劣化度評価法（白亜化）・・・透明粘着テープで白亜化顔料を採取して Haze 法による評価法を確立した。ISO としては粘着テープに問題があり、規格化には失敗した。

2；塗膜の劣化環境と劣化過程の化学的、物理的評価法に関する研究を報告する。

劣化状態評価の多くは光沢・色差・面状態で評価されているが、劣化環境の効果と物理的や化学的手法による評価法と共に、劣化度の早期予測への可能性を報告する。

3；韓国において建設された韓国耐候性試験評価センター（KWTEC）紹介と日・韓・USAとの劣化度比較のための共同研究中の耐候性研究結果を第1報として報告する。当暴露場は Florida や日本（御前崎、宮古島）とも良い相関がある。

I] ISO/TC35 で検討した耐候性試験法

1：はじめに

田中は 1991 年から ISO/TC35/SC9//WG25 & WG26 の国際登録専門委員として国際会議に参加して来た。WG25, WG26 関連の規格は次のようである。

* WG25(Environment Tests)

- ・ ISO 3248: Determination of effect of heat
- ・ ISO 4623: Filiform corrosion
 - Part 1: Steel substrate
 - Part 2: Aluminium substrates
- ・ ISO 6270: Determination of resistance to humidity
 - Part 1: Continuous condensation
 - Part 2: Water fog apparatus ASTM D 1735-02
 - Part 4: Condensation water test atmospheres
- ・ ISO 7253: Determination of resistance to neutral salt spray (Fog)
 - ISO 9227(TC156 $\longrightarrow$ TC35)
- ・ ISO 7783: Determination of water vapour transmission rate.
 - Part 1: Dish method for free films.
 - Part 2: Method for films supported by a porous.
- ・ ISO 11503: Determination of resistance to humidity ISO 6270-3

(Intermittent condensation)

- ・ ISO 11997:Determination of resistance to cycle corrosion conditions.
Part 1:Wet(salt fog)/dry//humidity
Part 2:Wet(salt fog)/dry/humidity/UV light
- ・ ISO 15711:Determination of resistance to cathodic disbanding of coatings
exposed to marine environments.
- ・ ISO 17872:Guidelines for the introduction of scribe marks through coatings on
metallic panels for corrosion testing.

* WG26(Performance test)

- ・ ISO2810: Natural weathering of coatings.
- ・ ISO 4628:Evaluation of degradation of coatings.
Part 1: General introduction and designation system.
Part 2: Designation of degree of blistering.
Part 3: Designation of degree of rusting.
Part 4: Assessment of degree of cracking.
Part 5: Designation of degree of flaking.
Part 6: Rating of degree chalking by tape method.
Part 7: Rating of degree chalking by velvet method.
Part 8: Assessment of determination and corrosion around a scribe.
Part 9: Image processing.
Part10: Assessment of filiform corrosion.
(Part11): Evaluation of degree of chalking by transmittance haze method
- ・ ISO 11341: Exposure of coatings to artificial radiation-Exposure to filtered
xenon-arc weathering.
- ・ ISO 11507: Exposure of coatings to artificial weathering-Exposure to
fluorescent UV and water.
- ・ ISO 16053:Coating materials and coating systems for exterior wood natural
weathering test.
- ・ ISO21227:Evaluation of defects on coated surfaces using optical imaging.
Part 1: General guidance.
Part 2: Multi-impact stone-chipping test
Part 3: Under-creep corrosion
Part 4: Evaluation of cross-cut test.

2 : ISO 17872:Guidelines for the introduction of scribe marks through coatings on
metallic panels for corrosion testing. (腐食試験における傷のつけ方)

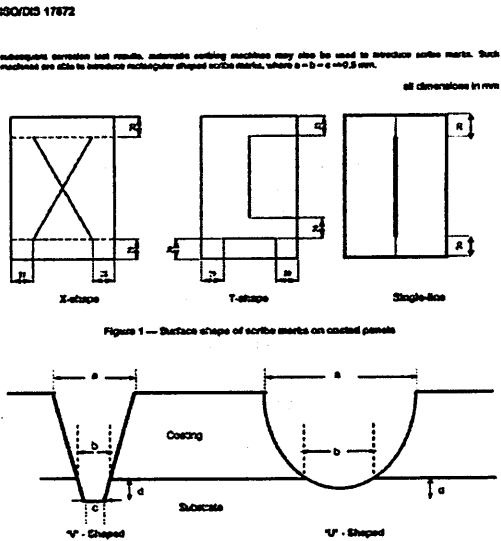
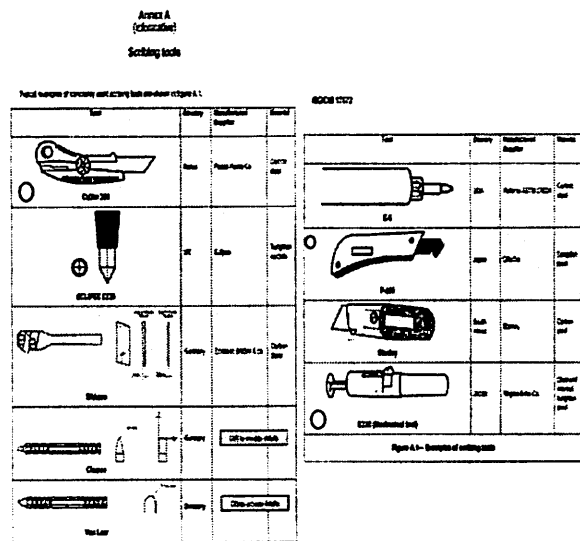
多くの腐食試験には塗装面に傷を付けている。この傷の付け方には次のような問題が多くあった。

①傷の幅 ②傷の形状 ③傷つけ道具

特に日本で行っている方法が ISO では全く認められていなかった。そこで、日本において予備検討を行った結果を ISO 国際会議の度に報告してきた。2001 年の会議の時、A S

TMでも問題となり日本がリーダーとなって大韓民国、イギリス、オランダ、ドイツ、南アフリカ、USA、ノルウェーで ISO/ASTM 共同研究が行われた。

日本で $\sim 100\mu\text{m}$ 、イギリスでは $200\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の膜厚の塗装板を作成し、各国で使用中のカッティングツールで傷をつけて日本で解析し規格提案した。



規格は次のようになっている。

- ① 傷の幅 $0.2\mu\text{m} <$
- ② 傷の形状 上右図の3種を推奨する。
- ③ 傷つけ道具 日本製 P-800,大韓民国 302 を推奨するが、入手できないときは①を満たすカッターナイフを使用する。

3：ISO2810: Natural weathering of coatings.（屋外暴露試験）

暴露角度は 45° となっていた。太陽光エネルギーを強く受ける角度は緯度によって異なる。種々のデータに基づき、日本の提案を加えた規格とした。

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO 2810

Paints and varnishes — Natural weathering of coatings — Exposure and assessment

Paints and varnishes — Weathering of coatings — Exposure and assessment

5 Exposure racks

Unless otherwise specified or agreed, use exposure racks on which the specimens are facing towards the equator. The specimens shall be firmly held on the racks by attachments made of stainless steel or other corrosion-resistant material, in such a manner that they are mechanically stressed as little as possible.

The exposure racks shall be constructed so that the atmosphere has free access to the specimens and that no water drains from one specimen on to another. In addition, the racks may be designed so that a portion of the specimens can be covered to allow evaluation between an exposed and an unexposed area. By using special devices, particular conditions may be simulated, for example by using a "black box" in accordance with SAE J1976¹⁾ to simulate automotive conditions, or backing the test panel with plywood or other insulation material to simulate building side wall or roof area conditions.

Metal substrates for corrosion tests shall not be in electrical contact with metals during the exposure period or, as far as possible, in direct contact with wood or other porous materials. If specimens are supported in grooves, suitable drainage holes shall be provided to prevent accumulation of water.

Unless otherwise stated, the racks shall be constructed so that all specimens are supported either at a minimum height of 0.45 m above the ground or at a height sufficient to avoid contact with vegetation and to prevent damage.

The area beneath and in the vicinity of the racks shall be characterized by low reflectance and by ground cover typical of that climatological area. In desert areas, the racks shall be located on gravel. In most temperate areas on low-out grass.

Usually the panels are supported at an angle of 45° to the horizontal. Depending on the intended use of the coating (e.g. for automotive finishes or roof coatings, or vertical exposure for textured wall finishes). When testing corrosion performance, it is appropriate to expose specimens vertically facing away from the equator as well as inclined at 45° and 6° facing towards the equator (see EN 13523-19²⁾). Specimens facing away from the equator will remain wet for longer periods since they dry less rapidly than those exposed facing towards the equator. This will lead to a higher tendency to corrode.

The racks shall be situated so that, at a sun height of 20° and more, no shadow falls on to the specimens.

When testing the durability of coatings for interior use which are exposed to radiation which has passed through window glass, racks that are covered by a window pane are used. Since, depending on the quality, the transmission of window glass in the UV range is different, the type of window glass shall be agreed upon between the interested parties for each particular case (see Clause 9).

4 : ISO 4628:Evaluation of degradation of coatings. (劣化塗膜の評価)

1995 年ロンドン会議において、評価点数の統一の提案があった。ISO では良い方が 1 であり、ASTM や日本では逆にの数字の多い方が良い。混乱するのでコンピュータ技術による画像処理を活用した他の概念を取り入れることを提案した。ISO21227 シリーズとなった。

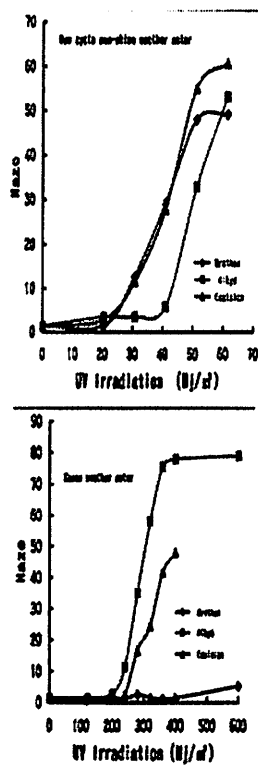
画像処理の検討中、使用中の画像に問題があることが判明した。この画像をコンピュータグラフィックで作成し、従来の画像に置き換えられた。

5 : ISO 4628:Evaluation of degradation of coatings.

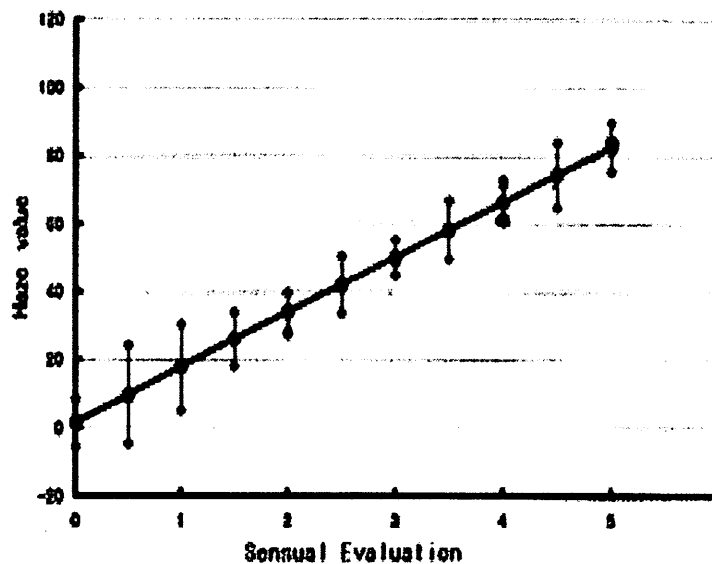
Part11 : Evaluation of degree of chalking by transmittance haze method.

白亜化の評価法には Part 6: Rating of degree chalking by tape method.と Part 7: Rating of degree chalking by velvet method.がある。JIS には写真印画紙使用方法がある。最近の印画紙は耐候性向上のため表面に樹脂が被覆されており、白亜化が転写しにくいいため、評価に値しない程度まで進行した白亜化しか評価できない。

粘着テープに転写して目視判定するのがこの規格である。ところが透明粘着テープ（表面付着物のみを転写する程度の付着性）で白亜化を転写し、Haze を測定することによって白亜化の定量的評価を試みた。8 カ国の共同作業で進めた。



The change of Haze value with degradation



Correlation between Sensual evaluation and Haze Value.

この方法は定量性も良い方法であったが、投票において賛成国は充分であったが、得点で 1 点及ばず規格化に失敗した。

問題は ISO, ASTM 間の対立、粘着テープ, Haze-meter の入手にある。

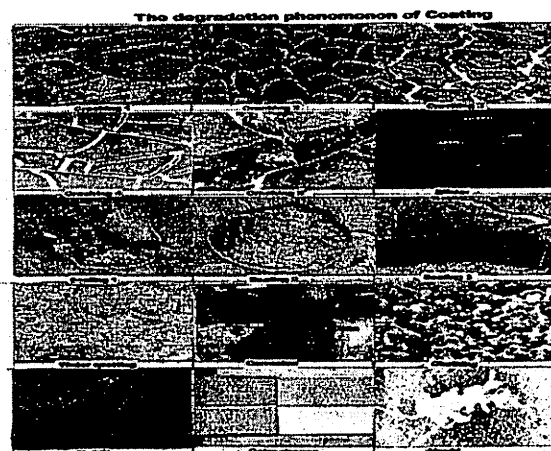
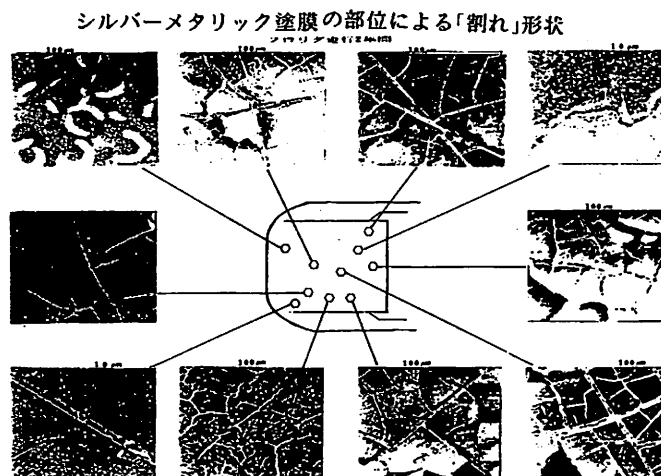
6 : ISO 6270: Determination of resistance to humidity、その他

各種関連規格を Part として加えている。日本やアジアで多く使用されている回転式の湿潤試験法を提案した。しかし、アジアからの出席者がこの装置を知らず、個人的に使用していないとの回答により、使用国は日本だけなので ISO には適さないこととなった。ア

ジア特有の技術も多くある。今後、アジアでまとまった提案活動も不可欠である。

II] 塗膜の劣化環境と劣化過程の化学的、物理的評価法

塗膜を取り巻く環境因子によって左図のよ
うな現象を発生する。

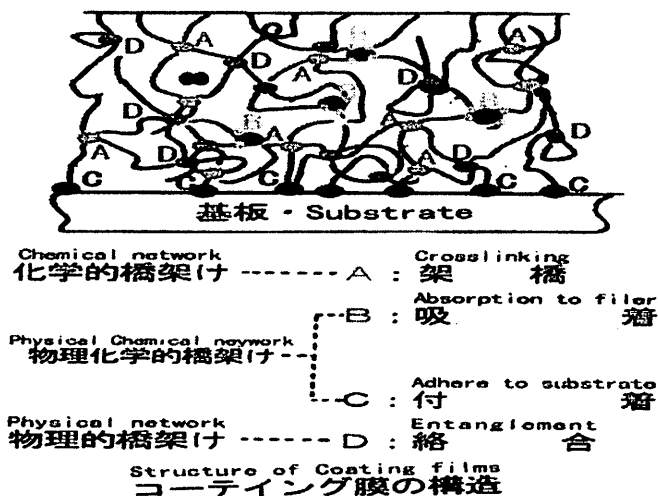


Florida を 2 年間走行した乗用車の劣化
状態を示す。これによると均一な劣化状
態とは言えない。不均一な効果因子が影

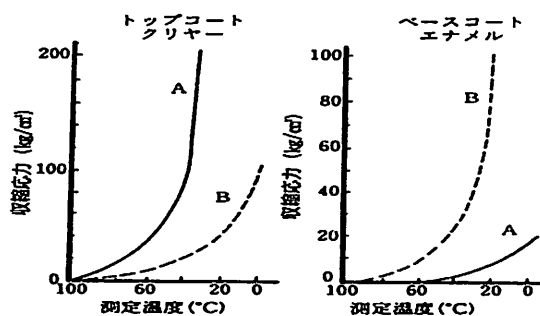
響している。そこで、この劣化要因について検討した。

塗膜には常温乾燥型と化学結合型がある。また、単独ではなく下層に付着し、上層にも
塗膜があることもある。塗膜の構造は次のようである。

塗料は高分子樹脂の絡み合い、物理
化学的な橋架け（付着・吸着）は全ての
塗膜に存在する。化学反応型はさらに化
学的橋架け（架橋）が加わる。化学的橋
架けは引っ張り応力によって切断するが、
物理的橋架け（絡合）は引っ張り応力を
受けるとスリップして伸長し、冷却する
と樹脂がスリップして収縮する。すなわ
ち切断が起こりにくい。これらの事は塗
膜の熱冷によって起こる。上図の劣化の
激しい部分の下にはエンジンがあり、熱
冷を受ける場所である。塗膜に熱を掛け、冷却することによる応力の変化を調べると次の
ようになる。



劣化(ワレ)を短期間に発生した塗膜 A は
非常に大きな収縮応力を発生するが、抗張
力が非常に小さい。塗膜は付着しているた
め収縮応力で引っ張られ、抗張力が小さく
引き裂かれるため“ワレ”が発生した。
高耐候性塗膜 B の熱冷収縮応力は抗張力よ
り非常に小さな量である、環境因子によっ
て、収縮応力は増大するが抗張力は低
下する。



		抗張力 σ	収縮力 P	P/σ
トップコート	A	180kg/cm ²	220kg/cm ²	1.2
クリアー	B	160kg/cm ²	40kg/cm ²	0.3
ベースコート	A	260kg/cm ²	50kg/cm ²	0.2
エナメル	B	200kg/cm ²	60kg/cm ²	0.3

ワレ発生塗膜 (A) : 1000時間
ワレ非発生塗膜 (B) : 1000時間以上
塗膜の収縮応力とワレ

劣化が熱冷効果を強く受けるのであれば同じ樹脂で常温乾燥・加熱硬化での塗膜の促進試験による劣化性比較する。いずれも常温乾燥型塗膜の劣化が長時間を要している。すなわち、熱冷による樹脂の切断効果が寄与している。促進試験機では与えられない劣化因子（化学物質・他）によって化学的橋架けのない塗膜は樹脂の分解が起こり易く劣化する。すなわち、屋外試験と促進試験とは必ずしも一致しないことになる。

同一塗装系の各地での劣化、促進試験結果を示す。ハワイで8ヶ月での劣化（ワレ）と同じ形状が出せる条件はサンシャインWM（JIS条件）で1900時間を要している。屋外においては塗膜温度は約90℃にもなる。そこで紫外線強度は同じで温度変化幅を広げると約1000時間で同じ劣化が起こり48%も短縮されることになる。

塗膜を取巻く環境因子には下図に示すように多くの因子がある。一般的な紫外線、熱冷、酸性ガス、以外にオゾンも重要である。中国から予想以上に飛来する黄砂も塗装面の表面研削に寄与するため

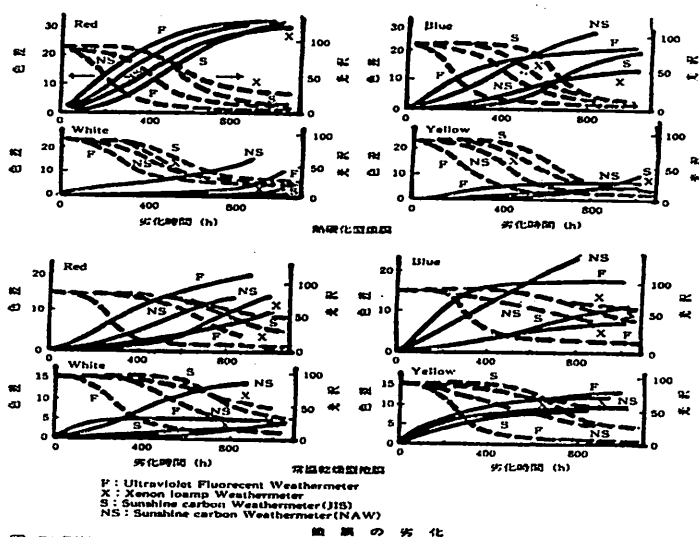
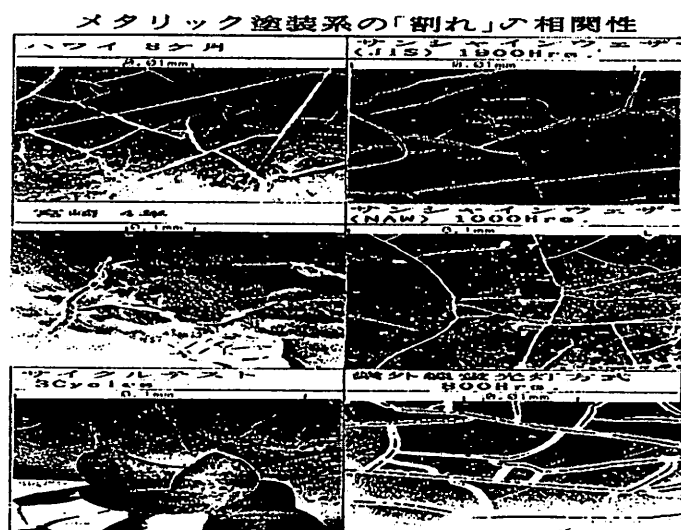


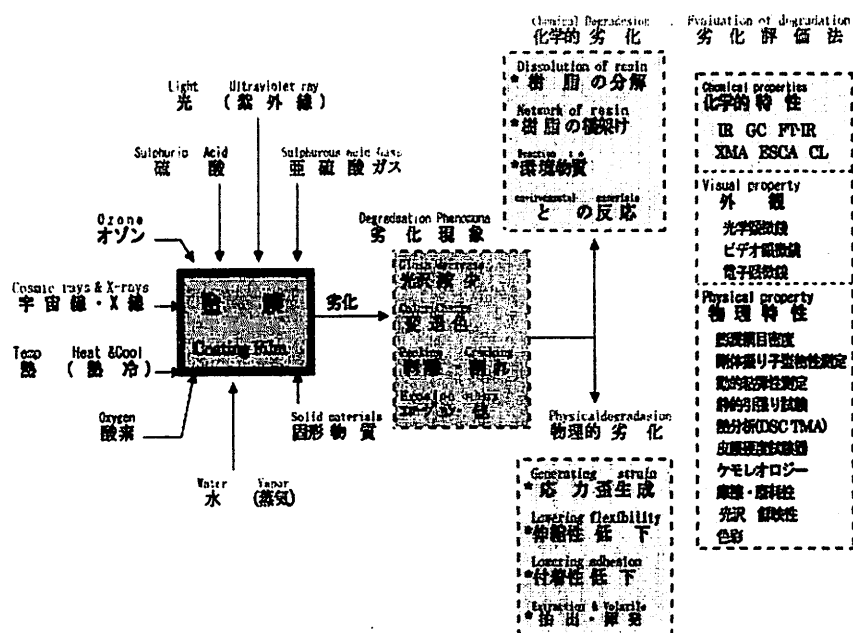
図5 塗膜の劣化促進試験結果



サイクルテスト:サンシャインウェザー600hrs・プリスター240hrs.

その効果は注意を要する。

塗膜の寿命要求は長寿命になり、早期劣化度試験評価技術が必要となる。その方法には
①早く劣化する試験法を開発する事
②劣化過程に起こる現象の内、初期に起こる変化を早期に把握する方法である。
②についての可能性を示す。

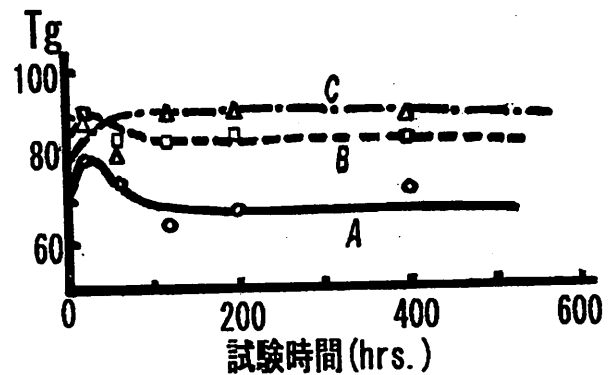
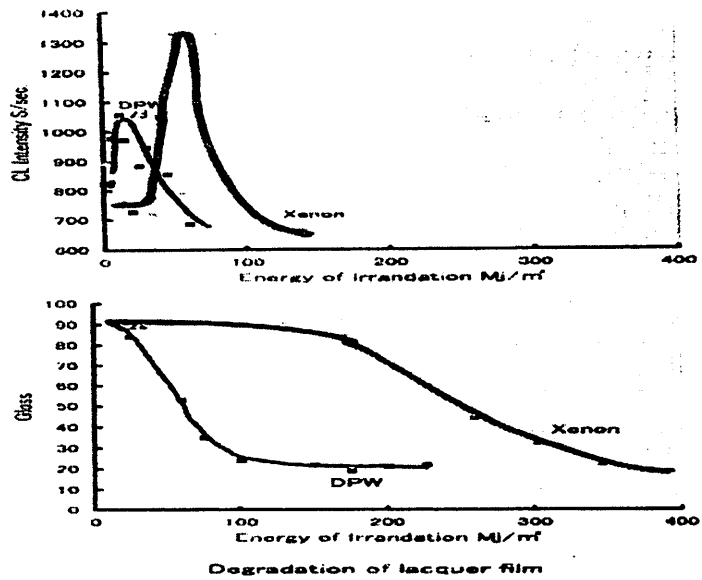


環境劣化因子を受けると、樹脂構造の未反応成分が橋架けを生成する。その後、紫外線やX線等での樹脂切断が起こる。発生したラジカルは樹脂成分や環境因子と反応し弱い結合を作る。その後、熱冷による伸縮で塗膜表面は引き裂かれ劣化が進行する。

初期の化学変化による変化は化学発光によって掴める。右図のように光沢劣化開始を約40%の時間で予想できる。

物性手法では劣化変化における塗膜T_gの変化によって予測する。右図はFloridaでAは1年以下、Bは4年、Cは10年以上の寿命がある塗膜の例である。促進試験で100時間程度の測定で予想できることを示唆している。

劣化は表面から劣化するが内部方向への劣化状態を評価することによって評価する。沖縄での9ヶ月をXenon-WMの200時間



促進耐候性試験によるT_gの変化

耐候性試験法と劣化度評価法

目的: 実際の塗装品が実際に使用される地域でどれだけの期間、使用に耐えられるか。

試験法: 実地試験・使用される地域での試験

促進試験・屋外促進試験

フロリダ、アリゾナ、沖縄、他

試験機による試験

紫外線カーボン型

サンシャインカーボン型

キセノンランプ型 他

評価法:

表面状態評価・光沢、色差、面形状、等

組成変化評価・IR, ESCA, ESR, NMR, CL

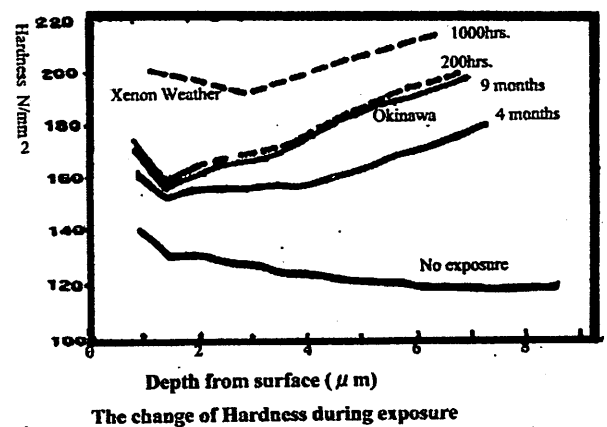
物性変化評価・粘弾性、硬度、接触性、等

結果の解析:

促進性・迅速性 A年をB時間で判断できる。

信頼性 等値性・A年=B時間

相関性・劣化傾向の等しさ



The change of Hardness during exposure

で評価できることになる。

耐候性における試験法の考え方と結果の評価は左図のように考える必要がある。特に等値性が必要である。

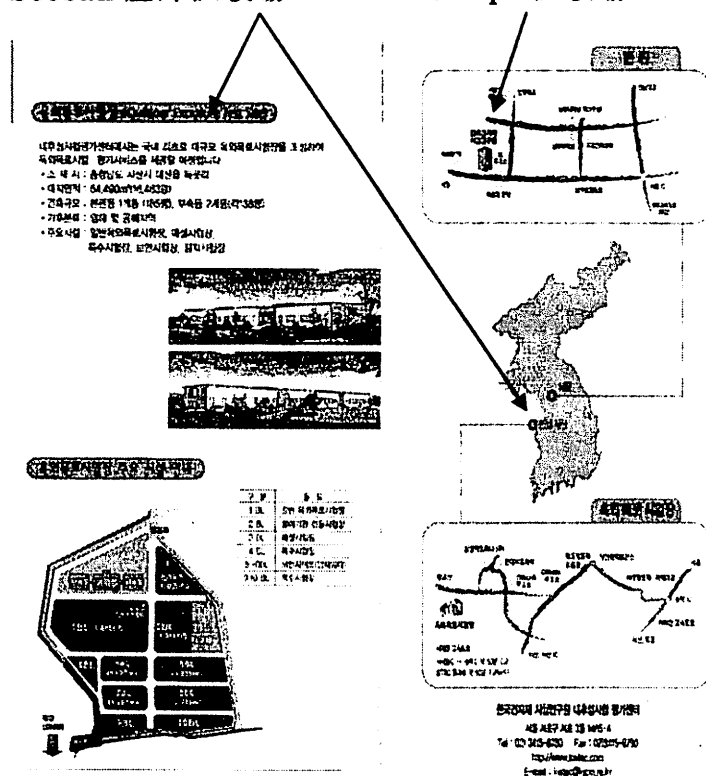
Ⅲ；韓国耐候性試験評価センター（KWTEC）紹介と耐候性共同研究報告（第1報）

1) 暴露試験場概要

韓国において、2002 年から耐候性試験評価センター(KWTEC)の建設が韓国建資材試験研究院(KICM)によって始まった。技術協力として、USAのアトラス、日本からは日本ウェザリングテストセンター（JWTC）、日本塗料検査協会（JPIA）、スガウエザリング技術振興財団と提携して進めて来た。KWTEC では塗装装置から各種物性試験機、分析装置まで設置され、現在も増設中である。2004 年から暴露試験が実施できる状態となった。

Seosan 屋外試験場

Gunpo 試験場



本センターは Atlas Worldwide Exposure Network(WEN)のメンバーの一員としても位置付けられている。Seosan 屋外試験場は左図の仁川国際空港の南で Seoul から自動車で約 2.5 時間にある。分析や物性試験、信頼性検討等は seoul の近郊にある Gunpo 屋内試験場で行っている。Seosan は新設の試験場であるため、暴露環境の調査、暴露諸条件の塗膜劣化への効果を調べる必要がある。また、USA, 日本等実績のある各暴露地との劣化性能相関を把握する必要がある。

2) 2004 年開始試験の目的：耐候性試験において重要な項目には

①暴露環境 ②評価項目 ③地域相関 ④劣化度早期予測

などがである。新設の暴露機関として、暴露環境（気象環境としては調査済）が劣化への効果調査を行い、USA, 日本での実績ある暴露機関との関係を把握する。今後の高耐候性へのニーズに対応するための早期予測技術確立へ取り組む。

3) 暴露試験・評価方法

3-1：劣化試験

- * 塗料：塗料種・・・フタル酸樹脂塗料 ポリウレタン樹脂塗料
- 色彩・・・白色；色票番号 BN- 9 マンセル値 N9.5
- 赤色；色票番号 B05- 40V マンセル値 5R 4/12

* 基材・・・アルミニウム板

* 膜厚・・・30 μ m

* 暴露角度・・・水平面から 5° 30° 45° 90°

* 暴露地・・・Korea・・・KICM (Seosan)

 USA・・・ATLAS(Florida)

 日本・・・日本ウェザリングテストセンター(JWTC)宮古島暴露場

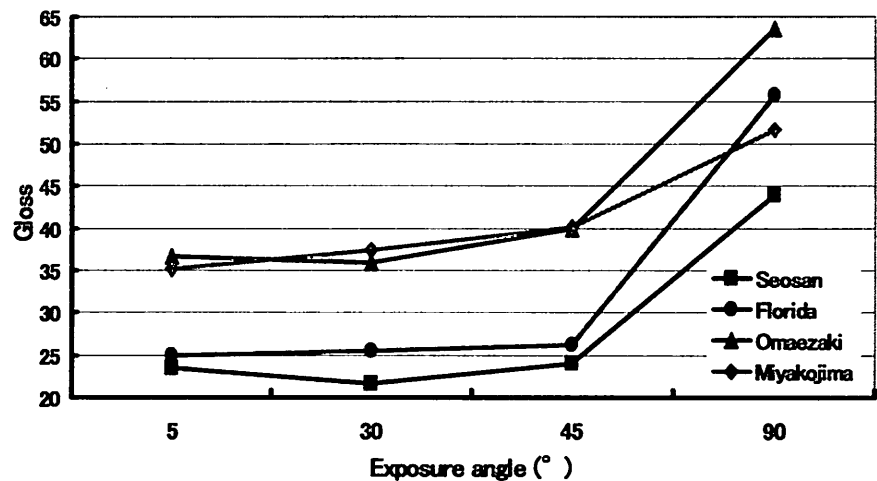
3-2 : 試験評価項目

- * 一般特性劣化・・光沢値、色差値、Haze
- * 化学構造劣化・・赤外分光(IR)、化学発光(CL)
- * 粘弾性劣化・・・T_g (F D O M : 剛体振子型物性試験機)
- * 表面硬度
- * その他

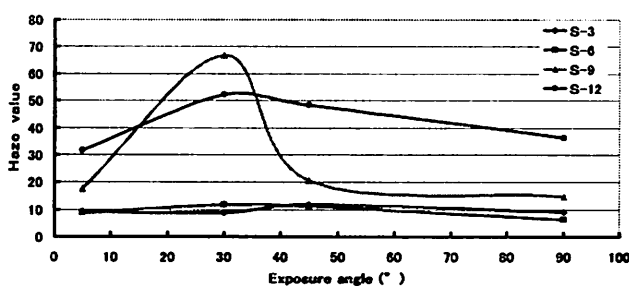
4) 結果・解析

暴露地の緯度によって、光の受光強度が変化するため、劣化に影響する。暴露角度を変えての暴露結果によると何れの暴露地も90°暴露では劣化しにくいがSeosan、御前崎では暴露角度30°、宮古島は5°が最も光沢が小さくなり、劣化することを示している。Floridaでは

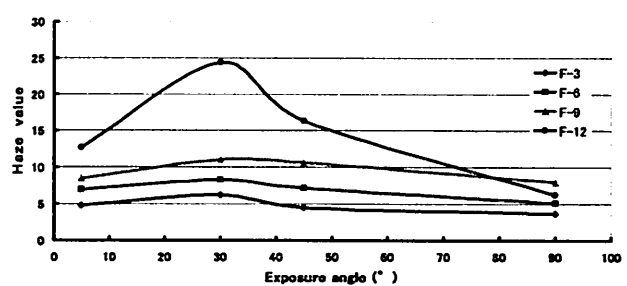
0~45°では差が認められない。劣化条件が厳しければ白亜化(Chalking)の発生が強く、Tapeへの転写量が多くなり、Haze値は大きくなる。各地でのHaze値を示す。



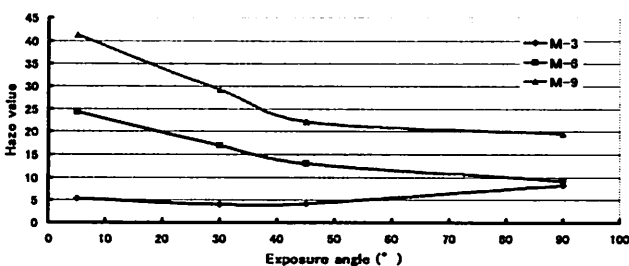
Change of Gloss by exposure angle (AAN)



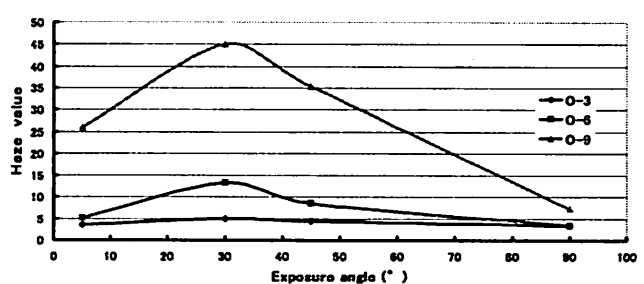
Effect on an exposure angle of the chalking occurrence (Seosan)



Effect on an exposure angle of the chalking occurrence (Florida)

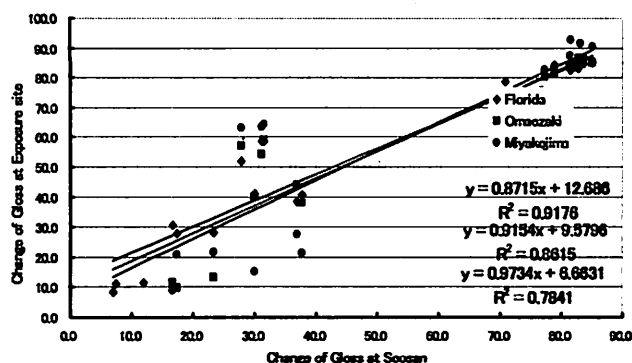


Effect on an exposure angle of chalking occurrence (Miyakojima)

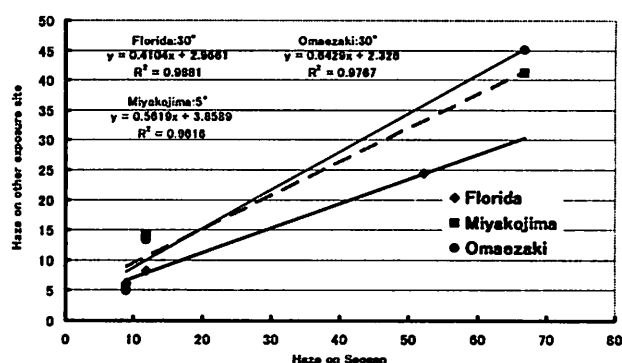


Effect on an exposure angle of chalking occurrence (Omaezaki)

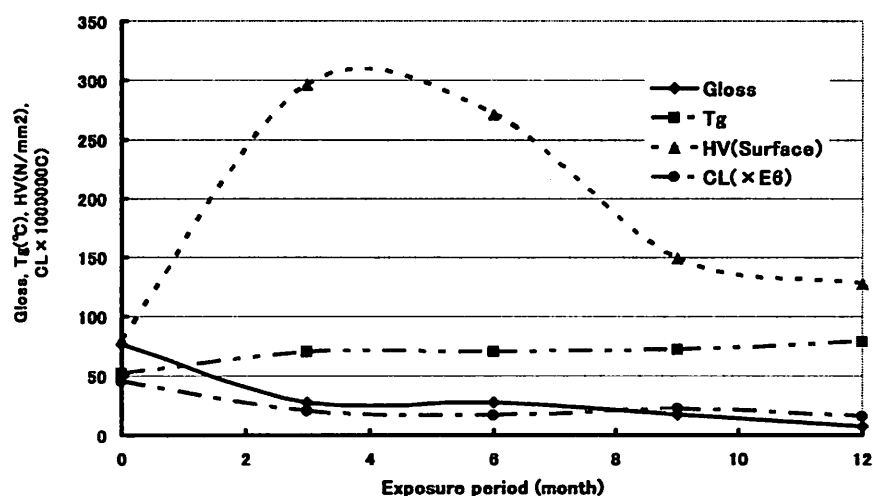
宮古島以外は暴露角度 30° が劣化し、宮古島は 5° が強いことになる。
 光沢劣化における Seosan 暴露場と他の暴露場の関係を示すと、相関性は非常に良い関係にある。等値性は相関関係式の傾きが 1 に近い程度である。それによると Seosan では他の暴露場に比べると約 10% 遅いことになる。Haze においても良い相関関係を示している。



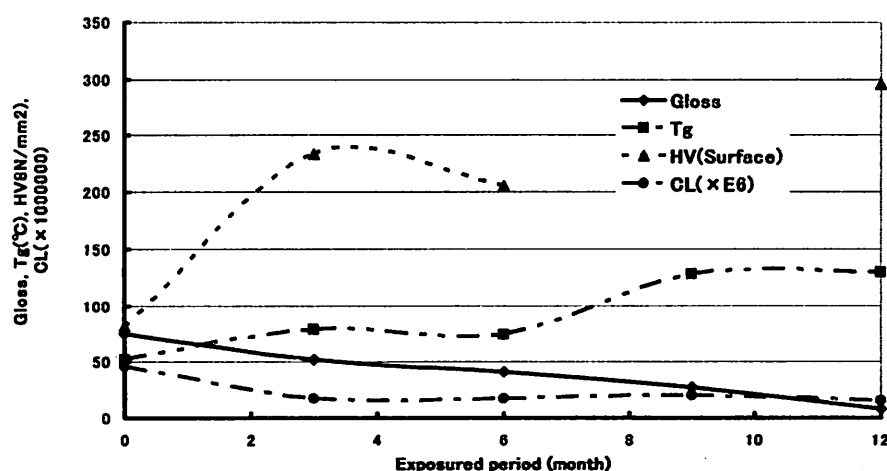
Correlation of Exposure site



The correlation of Haze on Seosan

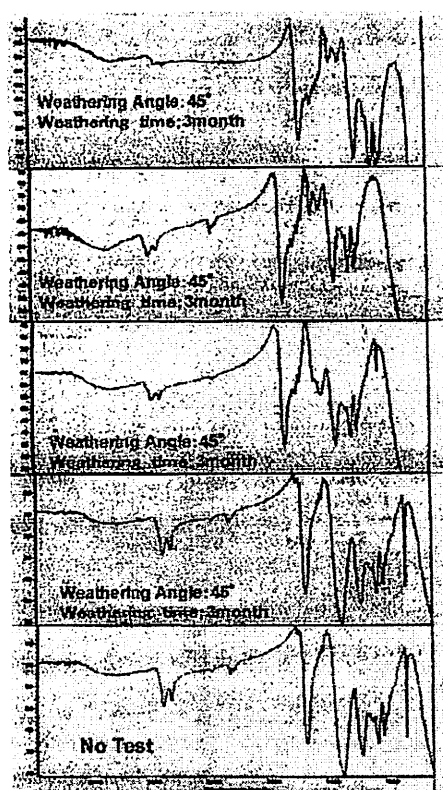
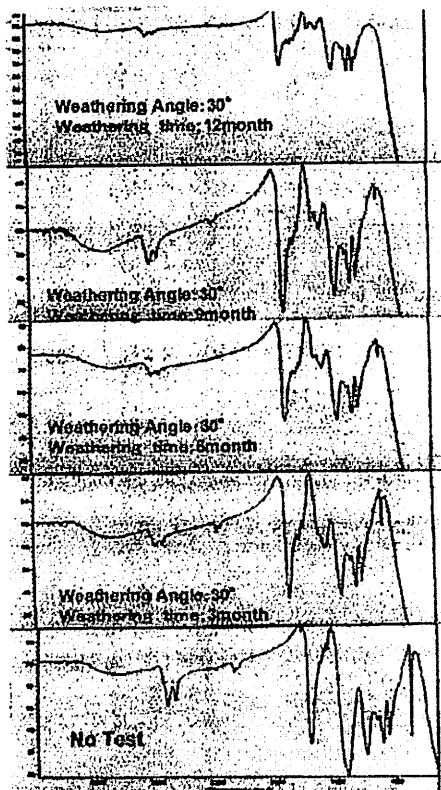


The change of physical properties for phtalic resin paints (AAN) at Seosan

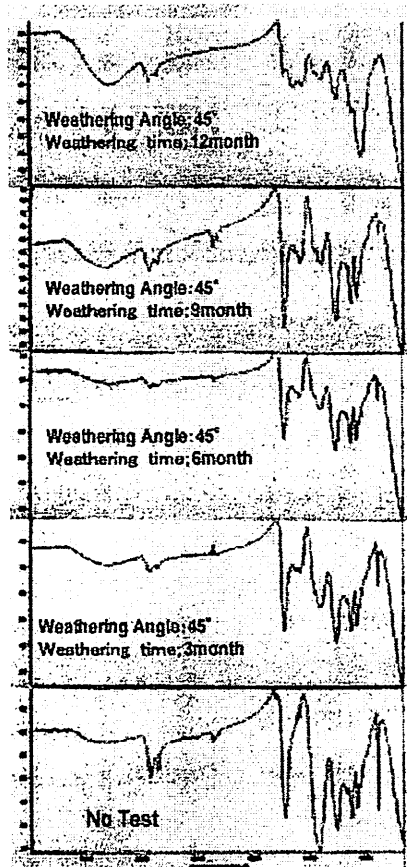
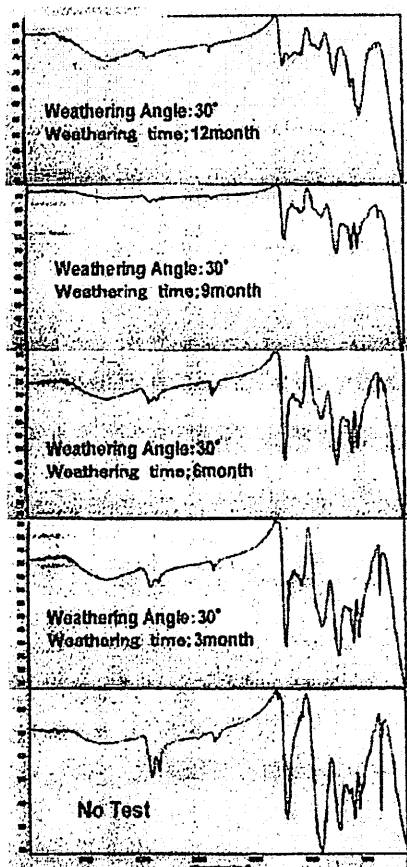


The change of physical properties for phtalic resin paints (AAN) at Frolida

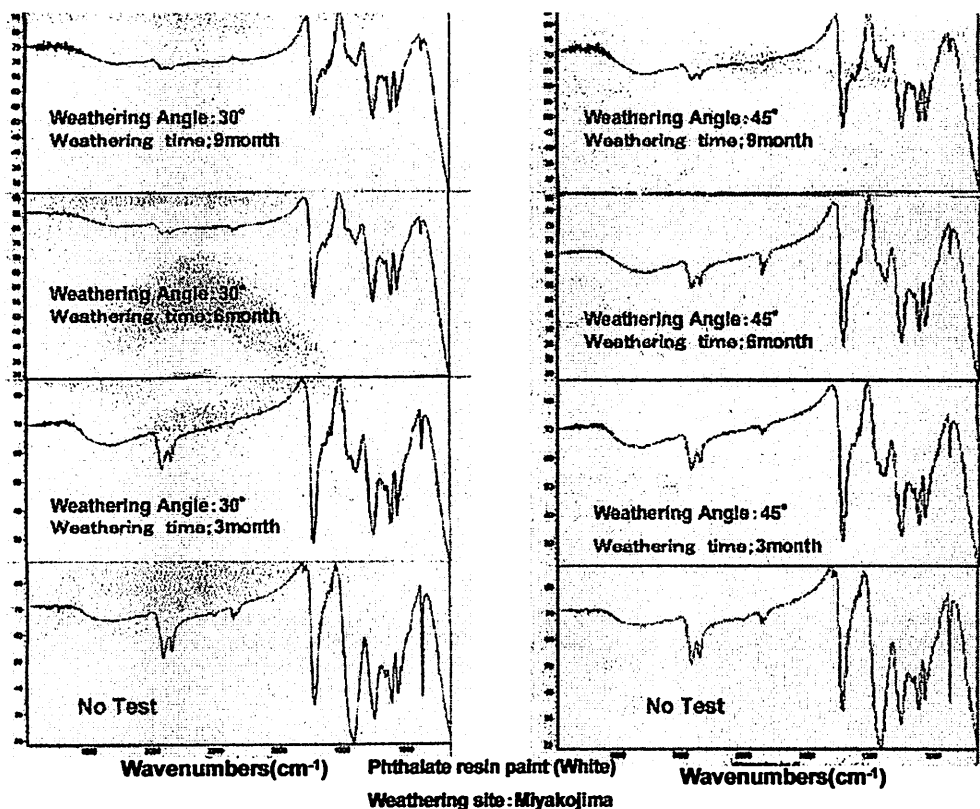
Phtalic resin の耐候性は弱い。光沢変化を見ると、Seosan の方が Frolida より減少が早い。CL は似た変化を示し、3 ヶ月までに大きく減少している。6 ヶ月までの Tg 変化は類似している。しかし、その後、Seosan に比べ Frolida は大きく高くなっている。塗膜の膜厚減少によって基材の効果が出たものである。このことは表面硬度を見ても 3 ヶ月過ぎまでは表面も内部も効果が進み硬度が増加しているが劣化によって表面硬度が低下したものである。Seosan においては塗膜硬度低下が基材硬度により変化が平衡となっているが、Frolida では基材効果が大きく寄与して、硬度が大きく増大している。



Phthalate resin paint (White)
Weathering site: Seosan



Phthalate resin paint (White)
Weathering site: Florida



化学構造の変化によると、Seosanにおいては30°暴露の方が715cm⁻¹のベンゼン環の減少から明確である。Florida、宮古島においては、30°も45°も変化に大差ないこと、宮古島よりFlorida, Seosanの方が化学的劣化が早い事を示している。

5) まとめ

Seosanは日本と比べて北にあることから劣化し難いように感じられてきた。今回の検討結果によると、ほとんど差がないかより劣化が強い事もある。検討も始まったばかりであり、劣化要因も種々検討する必要がある。例えば、中国に非常に近く、黄砂、酸性成分等の問題がある。

6) 今後の計画

- ①現在、耐候性の弱い塗料で基礎的な検討を進めている。この検討（耐候性・防食性）も数年を要する。評価手法も増加中である。
- ②消費財は多くあり、自動車用塗膜、鋼構造物用塗膜、建築用塗膜、その他の塗装品によるW E N間での耐久性比較検討を進め、国際的な相関情報を持って耐久性試験要請に対応する計画を進める。
- ③これらの検討結果を機会のある毎に発表し、耐久性技術の向上に寄与して行く。

IV]総括

この度の3件はそれぞれ独立したものでなく、相互に関連するものである。今後、これらが有効に寄与するように進める予定である。