

吸水挙動を模擬した防食塗膜の促進腐食試験に関する取り組み

本稿では、鋼構造物用塗料の耐食性評価に用いる促進腐食試験を改善するため、実環境における塗膜の吸水・乾燥挙動を再現することに着想を得て新たに開発した複合サイクル試験条件について紹介します。本試験法を用いることで、腐食に強く、長寿命な塗料を短時間で効率的かつ正確に選定できるようになり、鋼構造物の塗装コスト低減へつながることが期待されます。

みわ たかし たけした ゆきとし
 三輪 貴志 / 竹下 幸俊
 いしい あずさ さわだ たかし
 石井 梓 / 澤田 孝

NTTデバイスイノベーションセンタ

通信設備と塗装

NTTは膨大な屋外電気通信設備を有していますが、金属材料または塗装した金属材料で構成されるものも数多くあります。NTT局舎上に設置されている無線鉄塔をはじめとする屋外鋼構造物は、点検結果が基準を下回ると新規塗装や塗り替えが実施されますが、NTTグループは数多くの屋外鋼構造物を所有しており、塗装にかかる費用は膨大です。さらに、近い将来、新たに塗装が必要となる設備が増加し、維持管理コストがこれまで以上に増大することも予想されています。

そこで、できるだけ腐食に強く寿命の長い塗料を選定し、塗り替え間隔を長期化することで、塗装コストを低減する必要があります。塗料の性能評価

には各種の加速試験が実施されており、基準以上の品質が確認された塗料が使用されます。

塗料評価に用いる促進腐食試験

各種の加速試験の中には塩害地における腐食への耐性を評価する「促進腐食試験」があり、その代表的な試験として、塩水を噴霧し続ける「塩水噴霧試験 (SST: Salt Spray Test)」や、塩水噴霧、乾燥、湿潤の工程を繰り返す「複合サイクル試験 (CCT: Cyclic Corrosion Test)」があります。

過去、基本的な促進腐食試験としてSSTが広く利用されてきました。しかし、屋外環境とはその腐食挙動が異なるため、SSTで塗料Aのほうが塗料Bより性能が良いと判断しても、実際の環境ではこの優劣が逆転する場合が

あるという問題がありました。そこで、近年では塩水噴霧、乾燥、湿潤といった複数の工程を繰り返し行うCCTが普及してきました(図1)。CCTは前述したような問題が少ないとされる優れた促進腐食試験方法ですが、非常に長い試験時間を必要とします。塗料の耐腐食性・寿命は以前と比較して向上しており、それに伴って、塗料どうしの優劣を判断するのに従来よりも時間がかかるケースが増えているのです。そのため、試験時間を短くしたいというニーズが高まっています。そこで本稿では、NTTデバイスイノベーションセンタが開発した、従来のSSTやCCTよりも腐食を促進でき、かつ塗料の優劣が屋外と一致する、「速くてそっくり」な新たなCCTの試験条件＝「NTT式複合サイクル試験(CCT-N)」について紹介します。

従来試験条件の調査分析と新たな仮説

促進性向上のニーズが高いのに反して、CCTにおける促進性向上の研究は、近年ほとんど行われていませんでした。現在、日本で普及しているCCTの試験条件(例えばJIS K 5600-7-9-A法およびD法)は乾燥時間が長い

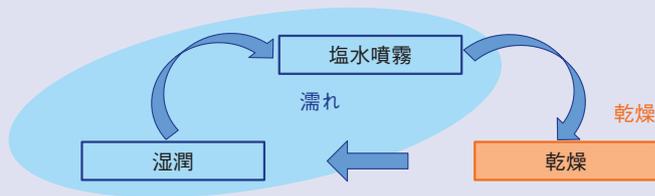


図1 CCTの流れ

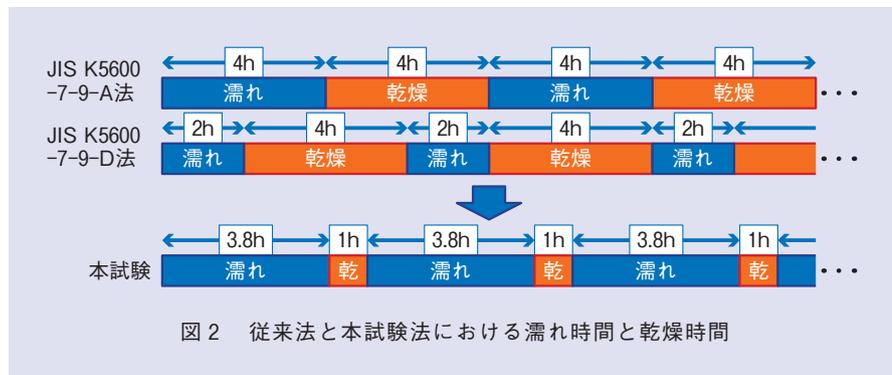


図2 従来法と本試験法における濡れ時間と乾燥時間

試験条件となっています(図2)。試料が完全に乾燥して以後は、腐食は進行しないため、乾燥時間を減らせば、これらの試験より試験時間を短縮できることは容易に想像できます。しかし、現在普及しているCCTの試験条件が作成された際に、「試験時間中の試料が濡れている時間の割合(WET率)を50%以下にしなければ、試験結果が示す試料の優劣と実環境における試料の優劣が一致しなくなる」と報告⁽¹⁾されているのに加え、塗料の規格において、JIS K 5600-7-9-A法やD法で評価することが定められている塗料が多く、試験条件を改善するモチベーションがあまりなかったのではないかと推察されます。そのため、近年では腐食進行の「速さ」を向上させて試験の短時間化を図るよりも、実環境で生じる腐食により「そっくり」な腐食を再現することを目的とした研究が多く実施されてきました。

しかし、私たちは「同じWET率50%でも、濡れと乾燥を1時間おきに繰り返すのと、10時間おきに繰り返すのは全く異なり、前者は塗膜の表面付近が濡れたり乾いたりするだけなのに

対し、後者は塗膜・鋼材の界面まで水分が浸透するので、その腐食挙動も異なるはずである」と考え、塗膜の吸水と乾燥の挙動に着目しました。腐食の進行には水と酸素が必要であり、塗膜下腐食の場合、塗膜・鋼材界面への水と酸素の供給が腐食挙動を左右します。塗膜が乾燥している際、塗膜中には酸素のみが存在しており、塗膜に水が浸透し、水が塗膜・鋼材界面まで到達すると水と酸素の2つがそろわうため腐食が発生します。しかし常に水に濡れていると今度は塗膜・鋼材界面で酸素が不足します。実際の屋外環境ではこの濡れと乾燥が繰り返されています。促進試験で実環境における塗膜下の腐食を適切に模擬するためには、実環境と比較して塗膜の吸水が過剰にも不足にもならない試験条件とするのが望ましく、これが満たされればWET率を50%以上としても良いとの仮説を立てました。

次にこの仮説を念頭において過去の文献を調査しました。その結果、WET率を50%超として「試験結果が示す試料の優劣と実環境における試料の優劣が一致しなくなった」試験条件

というのは、いずれも試料が連続で濡れている時間が6時間以上と比較的長い試験条件であることが分かりました。そこで私たちは、連続濡れ時間を上記事例よりも短くすることで実環境に近い腐食挙動が模擬できると考え、そのうえで乾燥時間も短い、すなわち、WET率が高い試験条件について検討することとしました。

NTT式複合サイクル試験 (CCT-N) の条件決定

■温度依存性

促進腐食試験では高温にすることで実環境よりも腐食を促進していますが、塩水噴霧、乾燥、湿潤の各工程の温度は試験ごとに異なります。塗膜が吸水・乾燥する速度には温度依存性があり、高温ほど早く吸水・乾燥が進行することから、単純に試料が濡れている時間を一定以下にすれば良いというわけではなく、この温度依存性を考慮したうえで、濡れ時間や乾燥時間の検討を進めることが重要と考えました。そこで、塗膜の吸水と乾燥における温度依存性を把握して、塗膜の吸水・乾燥挙動を屋外とCCTで一致させた試験条件を作成することを試みました。

まず、任意の温度で任意の時間が経過した際の塗膜の吸水量を算出する式を実験から得ることにしました。具体的には、塗膜を複数の温度で吸水・乾燥させ、その速度を求め、各温度における塗膜中の水の拡散係数を求めました。次に得られた各温度における拡散係数から、その温度依存性(活性化エネルギー)を算出します。これらの値

を拡散方程式に当てはめることで、任意の温度および経過時間における塗膜の吸水・乾燥挙動を求めることができるようになります。

■塩水噴霧・湿潤工程

次に、実際の気象データから、促進試験での塩水噴霧工程および湿潤工程の温度と時間を検討することにしました。実環境でもっとも吸水量が大きくなるのは気温の高い時期に長時間濡れた場合です。実際の気象データから、実環境での連続濡れ時間（湿度80% RH以上もしくは降水が継続）は、20～50時間の占める割合が多く、50時間以上連続で濡れが継続することは稀であることや、長時間連続で濡れている場合の気温は夏場で25℃程度であることが分かりました。そこで、25℃、50時間の吸水と同程度の吸水となるように試験条件を作成することにしました。前述の実験により求めた吸水時の温度依存性（活性化エネルギー）を

用いて計算したところ、「35℃での塩水噴霧工程を0.8時間」+「50℃での湿潤工程を3時間」とすることで、同程度の吸水を再現する試験条件となりました⁽²⁾。ここで、現在普及しているCCTである、JIS K5600-7-9-A法(CCT-A)や同D法(CCT-D)における吸水挙動についても計算したところ、CCT-Aは25℃、50時間の吸水とほぼ同程度（～やや少ない程度）の吸水を再現でき、CCT-Dは吸水が非常に少ないことも明らかになりました（図3）。CCT-Dは鋼構造物用塗料の評価でもっとも一般的に利用されている試験法ですが、気温の高い時期に長時間濡れた場合と同等の吸水は再現できないため、この試験では問題ない塗料であっても実環境では問題が生じる場合がある可能性が懸念されます。

■乾燥工程

次に乾燥工程の時間について検討しました。前述のとおり、試料が完全に

乾燥して以後、腐食は進行しないため、試験時間の短縮のためには乾燥時間は短いほうが有利です。しかし、塗膜をしっかりと乾燥せず、塗膜の含水率が常に高い状態の試験としてしまうと塗膜下への酸素の共有が妨げられ「試験結果が示す試料の優劣と実環境における試料の優劣が一致しなくなる」おそれがあるため、きちんと塗膜が乾燥するだけの乾燥時間を確保する必要があります。塗膜の吸水・乾燥実験の結果を用いて、塗膜の乾燥挙動をシミュレーションしたところ、従来法より乾燥時間を短くしても塗膜は十分に乾燥できることが分かり、乾燥工程の時間を従来法の4分の1である1時間に短縮しました。通常、高分子材料中の水の拡散係数は吸水時も乾燥時も同じ値であり、どちらかだけを測定して用いることが多いのですが、その条件でシミュレーションしても乾燥時間はあまり削減できません。過去の私たちの研究により、3次元に架橋した網状構造である塗膜は水を吸いにくく乾きやすい（乾燥時の拡散係数が吸水時よりも1桁程度大きい）ことを把握していた⁽³⁾ため、乾燥時と吸水時で異なる拡散係数を利用してシミュレーションを実施し、これだけ大胆に乾燥時間を短縮することができました。

このように決定した、塩水噴霧、乾燥、湿潤の温度・時間条件で鋼を腐食させた場合、現在普及しているCCTである、CCT-Aの約1.4倍、CCT-Dの約4倍という高い促進性が実現できました（表）。また、実際に鋼材に塗装した試料による実験を行い、その腐

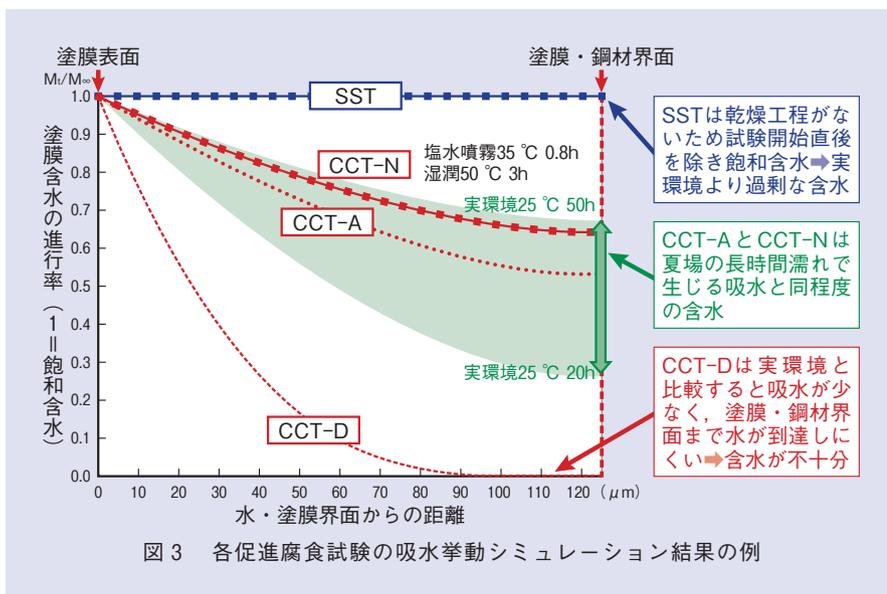


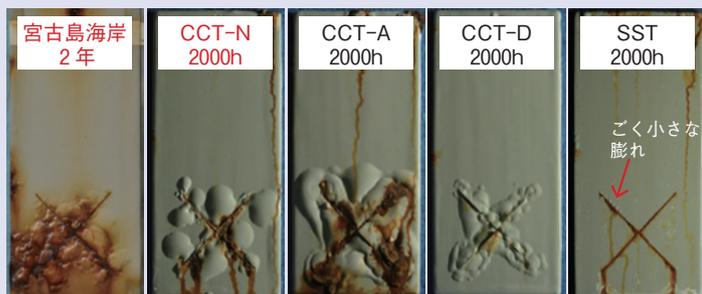
表 各促進腐食試験の試験条件と腐食速度

	塩水噴霧		乾燥		湿潤		WET率	促進率
	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	(塩水噴霧時間 + 湿潤時間) / 全試験時間	鋼の腐食速度 (g/m ² /day)
SST	35	連続	—	—	—	—	100%	37.8-40.7
CCT-D	30	0.5	50→30	2→2	30	1.5	33%	27.4-30.9
CCT-A	35	2	60	4	50	2	50%	76.2-80.1
CCT-N	35	0.8	60	1	50	3	79%	108-120

より腐食に強く、長寿命な塗料を短時間で効率的かつ正確に選定できるようになり、鋼構造物の塗装コスト低減へつながることが期待されます。

■参考文献

- (1) 須賀：“自動車用材料、部品の腐食試験方法及びその応用による新しい試験方法,” 防錆管理, Vol.38, No.4, pp.142-152, 1994.
- (2) 三輪・竹下・石井・澤田：“塗膜の吸水における温度依存性を考慮した複合サイクル試験条件に関する考察,” 防錆管理, Vol.60, No.11, pp.433-439, 2016.
- (3) Y. Takeshita, E. Becker, S. Sakata, T. Kamisho, T. Miwa, and T. Sawada：“Water Absorption and Degraded Stress Relaxation Behavior in Water-Borne Anticorrosive Urethane/Epoxy Coatings,” J. Chem. Chem. Eng., Vol.9, pp.75-89, 2015.
- (4) 三輪・竹下・石井・澤田：“塗装鋼板を用いた各種促進腐食試験・屋外暴露試験による腐食挙動の比較,” 第37回防錆防食技術発表大会, 2017.



膨れ内の水のpH	アルカリ性 (文献より)	アルカリ性	アルカリ性	アルカリ性	アルカリ性	酸性
膨れ発生メカニズム	カソード膨れ (文献より)	カソード膨れ	カソード膨れ	カソード膨れ	カソード膨れ	アノード膨れ
膨れの大きさ	大	大	大	大	大	小

図4 塗装鋼板における各種促進腐食試験結果

食挙動を沖縄県宮古島海岸に2年間屋外暴露している試料や他の促進腐食試験に供した試料との比較を実施しました。その結果、既報と同じく、塩水噴霧のみで乾燥工程がないSSTは屋外暴露と腐食挙動が大きく異なること、各種CCT間ではあまり違いは見られず、新たなCCT条件 (CCT-N) は現在普及しているCCTとほぼ同じで、WET率を50%以上としても実環境をよく模擬できており、問題ないことが確認できました⁽⁴⁾(図4)。このように、CCT-Nは既存試験と比較して鋼の腐

食を1.4～4倍速くすることができ、かつ腐食挙動についても比較した既存の複合サイクル試験と同等以上に、実環境との腐食挙動がそっくりである試験であることを確認できました。

今後の展開

本試験法はすでに普及している複合サイクル試験装置に試験条件を設定するだけで実施できますので、複合サイクル試験機を所有しているユーザであれば、追加コストなしで導入することができます。本試験法を用いることで、



(左から) 澤田 孝 / 三輪 貴志 / 石井 梓 / 竹下 幸俊

世界各国において腐食による経済的損失はGNPの1～4%と報告されており、これを低減することは社会的意義も大きく、とてもやりがいのある分野です。私たちの研究グループでは今後もNTTグループおよび社会インフラの効率的な維持管理に貢献できる技術の研究開発を行っていきたくと考えています。

◆問い合わせ先

NTTデバイスイノベーションセンター
ライフアシストプロジェクト
ライフサイクルメンテナンスDP
TEL 046-240-2796
FAX 046-270-2323
E-mail miwa.takashi@lab.ntt.co.jp