HOKKAIDO UNIVERSITY

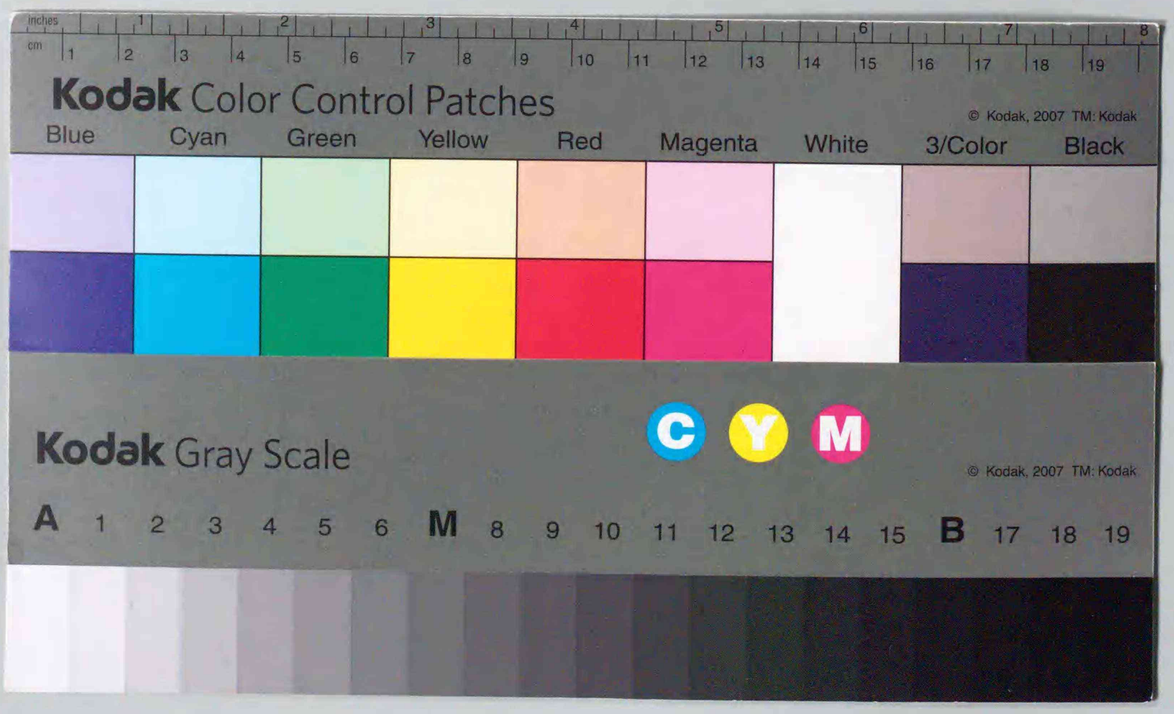
Title	粉体塗装を中心とした屋外通信設備の防食技術に関する研究
Author(s)	半田, 隆夫
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5147号
Issue Date	1997-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3122422
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51435
Type	doctoral thesis
File Information	000000307613.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

粉体塗装を中心とした屋外通信設備の防食技術に関する研究

半田隆夫

1997年3月



(1)

粉体塗装を中心とした屋外通信設備の防食技術に関する研究

１９９７年3月

半　田　隆　夫

粉体塗装を中心とした屋外通信設備の防食技術に関する研究

========== 目　次 ==========

第１章　序論 ―――――――――――――――――――――――― 1
１．１　本研究の背景と目的 ―――――――――――――――――――― 1
１．２　屋外通信設備における腐食の現状と研究課題 ―――――――――― 1
　１．２．１　屋外通信設備における金属材料 ―――――――――――― 1
　１．２．２　屋外通信設備における腐食及び対策の現状 ―――――――― 3
　１．２．３　屋外通信設備の防食技術における研究課題 ―――――――― 7
１．３　本研究の概要 ―――――――――――――――――――――― 14
引用文献 ―――――――――――――――――――――――――― 15

第２章　屋外環境における金属材料の腐食と防食 ―――――――― 18
２．１　緒言 ―――――――――――――――――――――――――― 18
２．２　高耐食性材料の適用 ―――――――――――――――――――― 19
　２．２．１　淡水環境における準安定オーステナイト系ステンレス鋼
　　のすきま腐食 ―――――――――――――――――――― 19
　２．２．２　準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素ぜい化特性 ――― 25
　２．２．３　高耐食性金属材料の電流振動解析による耐食性評価 ――――― 31
２．３　陰極防食法の適用 ―――――――――――――――――――― 40
　２．３．１　鋼製設備の海洋環境中の高信頼化 ―――――――――― 40
　２．３．２　防食方法の検討 ―――――――――――――――――― 40
　２．３．３　実海洋環境における陰極防食及び金属溶射・絶縁防食
　　併用の効果 ―――――――――――――――――――― 42
　２．３．４　陰極防食・溶射処理の組合せによる防食作用 ―――――――― 45
２．４　防食塗装の適用 ―――――――――――――――――――― 46
　２．４．１　亜鉛めっき鋼材への塗装 ―――――――――――――― 46
　２．４．２　亜鉛めっきが消失した後の錆面塗装 ―――――――――― 57
２．５　結言 ―――――――――――――――――――――――― 60
引用文献 ―――――――――――――――――――――――――― 62

第３章　溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装 ―― 64
３．１　緒言 ―――――――――――――――――――――――― 64
３．２　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の屋外通信設備への適用 ――――― 65
３．２．１　従来法による粉体塗装 ―――――――――――――― 65
３．２．２　新処理法の開発 ―――――――――――――――― 71
３．２．３　「直接焼付法」による塗膜性能向上 ――――――――― 74
３．２．４　「加熱後研削法」による塗膜性能向上 ――――――――― 85
３．２．５　屋外通信設備への適用 ―――――――――――――― 86
３．３　飽和ポリエステル樹脂と、より低融点の樹脂による二層被覆 ―――― 91
３．３．１　二層被覆法の開発 ―――――――――――――――― 91
３．３．２　二層被覆による耐久性の向上 ――――――――――― 93
３．３．３　屋外通信設備への適用 ―――――――――――――― 96
３．４　結言 ―――――――――――――――――――――――― 97
引用文献 ―――――――――――――――――――――――――― 99

第４章　ＰＴＦＥ微粒子を分散させた粉体塗装 ―――――――――― 100
４．１　緒言 ―――――――――――――――――――――――― 100
４．２　ＰＴＦＥ微粒子添加によるはっ水性、潤滑性の付与 ――――――― 100
４．２．１　試験片の作製 ―――――――――――――――――― 100
４．２．２　表面特性評価方法 ―――――――――――――――― 102
４．２．３　はっ水性及び潤滑性の向上 ――――――――――――― 102
４．２．４　塗膜状況 ―――――――――――――――――――― 103
４．２．５　表面特性に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加、表面の凹凸の影響 ―― 108
４．２．６　ＰＴＦＥ微粒子添加によるはっ水性向上についての一考察 ―― 110
４．２．７　表面特性発現機構 ―――――――――――――――― 110
４．３　ＰＴＦＥ微粒子添加による防食性能への影響 ――――――――― 114
４．３．１　防食性能試験片の作製 ―――――――――――――― 114
４．３．２　評価方法 ―――――――――――――――――――― 115
４．３．３　塗膜表面のはっ水性 ―――――――――――――――― 116
４．３．４　防食性能 ―――――――――――――――――――― 117
４．３．５　塗膜表面はっ水性と防食性能 ――――――――――――― 119
４．４　結言 ―――――――――――――――――――――――― 120
引用文献 ―――――――――――――――――――――――――― 122

第５章　厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価技術 ―――――――――― 123
５．１　緒言 ―――――――――――――――――――――――― 123
５．２　表面／界面切削法による塗膜付着強度評価 ――――――――――― 124
５．２．１　表面／界面切削法（サイカス法）の原理
及び塗膜付着強度測定方法 ―――――――――――――― 124
５．２．２　試験片の作製 ―――――――――――――――――― 125
５．２．３　各粉体塗装塗膜の切削挙動 ――――――――――――― 126
５．２．４　各粉体塗装材のサイカス強度評価可能膜厚 ――――――――― 129
５．２．５　各粉体塗装材のサイカス強度 ――――――――――――― 130
５．２．６　サイカス強度評価値の解釈 ――――――――――――― 131
５．２．７　真の塗膜付着強度評価の試み ――――――――――――― 133
５．３　引っかき試験法による塗膜性能評価 ――――――――――――― 135
５．３．１　引っかき試験法の原理及び引っかき強度測定方法 ――――― 135
５．３．２　各粉体塗装材の塗膜引っかき強度 ――――――――――― 136
５．３．３　直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の評価 ―― 137
５．４　ＰＴＦＥ微粒子を分散した粉体塗装材の塗膜付着強度評価 ――――― 140
５．４．１　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片の作製 ――――――――― 140
５．４．２　サイカス法による評価 ―――――――――――――― 141
５．４．３　引っかき試験法による評価 ――――――――――――― 143
５．４．４　ＰＴＦＥ微粒子を分散した二層被覆粉体塗装材の評価 ――― 144
５．５　結言 ―――――――――――――――――――――――― 148
引用文献 ―――――――――――――――――――――――――― 149

第６章　結論 ―――――――――――――――――――――――― 150

謝辞 ―――――――――――――――――――――――――― 155

第１章　序論

１．１　本研究の背景と目的

１９８５年（昭和６０年）の電気通信制度改革から１０年余りが経過し、情報通信はデジタル化を中心とした各方面での技術革新により、日常生活においても電話を主体とした情報通信社会から「マルチメディア」社会へ大きく進展しつつある。２１世紀に向けた新しい情報通信産業の将来像としてマルチメディアの３つの要素が示されている[1)]。マルチメディアは、①情報通信インフラ、②情報受発信機器、③コンテンツ（情報内容）の３つの要素が三位一体となり、従来と異なる新しい情報の流通形式を実現することによって成立する。この中で、情報通信インフラの最も底辺を支える土台となっているものの一つが屋外通信設備である。

屋外通信設備は全国各地に設けられ、多種多様な環境にさらされている。今後の「マルチメディア」社会の土台となっていくのみならず、広くあまねく公平なユニバーサルサービスを維持するためにも、屋外通信設備には設置環境に依らない高い信頼性が要求される。特に、設備が鋼材を主体とすることを考えると、屋外環境において最も危惧すべき問題は腐食である。現在、日本におけるＧＮＰに占める腐食損失の割合は２％とも３％とも言われている[2)]。通信設備が全国に設置されていることを考慮すると、その腐食損失は今後とも無視できないものである。屋外通信設備の腐食対策は、一般の屋外鋼構造物の腐食対策と共通する点も多いが、設備量が膨大で、腐食を顕著に引き起こさない地域から海岸地帯等腐食地帯まで広く存在する通信設備はそれらの防食に関して特徴的課題を有する。本研究は、この「腐食」についての対策、即ち防食技術、における特徴的課題に対し、粉体塗装を中心として課題の解決を図るものである。

１．２　屋外通信設備における腐食の現状と研究課題

１．２．１　屋外通信設備における金属材料

巨大な通信ネットワークの基幹をなす屋外通信設備は膨大な量に及び、その維持・管理には多くの稼働と費用が必要とされている。代表的な屋外通信設備としては、総延長100万kmにわたる通信ケーブルを、地上・地下を利用して全国に張り巡らせるための「線路設備」があげられる。そこには、鋼管柱（約300万本）、ケーブルつり線（総延長約50万km）、ケーブル保護管（総延長約40万km）等として膨大な量の金属材料が

使用されている。その他無線鉄塔（約2700基）、橋梁設備（専用橋約3000橋）、交換機等を収容する建物（約１万棟）などにも多量の金属材料が用いられている（図１．１）[3),-5)]。これらの膨大な量の設備が全国隈無く展開されているため、海岸地帯等腐食地帯に設置される設備の量も非常に多くなる。人工密集地は多くの場合海岸付近にあり、それに伴い通信設備も海岸沿いに設置される割合も高くなっている。このため、金属材料の腐食劣化に起因する劣化・故障は屋外通信設備の維持管理上重要な課題となっている[3),-8)]。

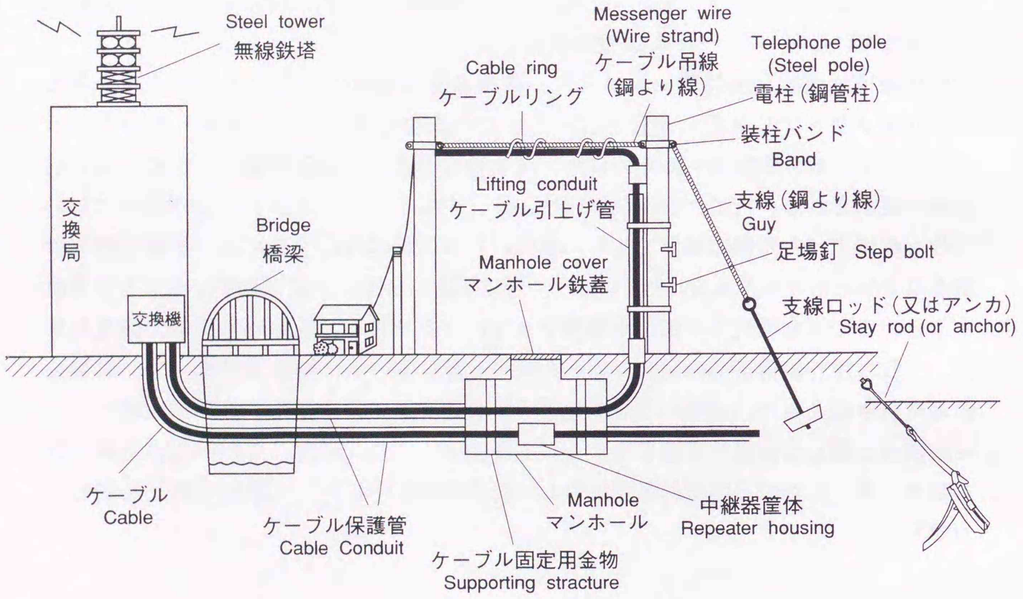


図１．１　金属材料を主要構成材料とする主な屋外通信設備

１．２．２　屋外通信設備における腐食及び対策の現状

（１）鉛被ケーブルの電食問題の解決

屋外通信設備の腐食の原点は、電気鉄道からの漏れ電流[9),-11)]に起因する、地中の鉛被ケーブルの「電食」[12),-14)]の問題であった[15),-17)]。現在の通信ケーブルはポリエチレンを外被（Cable sheath）としており、この外被が銅線の心線群を束ねて１本のケーブルとする役割と心線群への水分の侵入を防止する役割を担っている。しかし、これ以前のケーブルの外被は鉛合金であり、鉛被ケーブルと呼ばれる。この地下鉛被ケーブルが直流電気鉄道の軌道近傍において、レールから地中に漏れた電流の一部が外被に流入し、そこを流れ再び地中に流出する箇所で、電解により腐食孔が生じる事例（電食）が発生した（図１．２）。この腐食孔からケーブル内に水が侵入すると、当時は多くの心線が紙で絶縁されていたことから、簡単に絶縁不良に至った。

第二次大戦後の復興期からこの電食の問題が著しく増加し対策に多くの稼働を要した。このことから、通信分野では、特に断らない限り腐食と言えば電食を意味した。しかし、上述のように1950年頃からプラスチック技術の発展により通信ケーブル外被構造がポリエチレン外被に変更されることにより、鉛被ケーブルの比率は次第に低下し、これに伴い電食の発生件数は大幅に減少している（図１．３）。

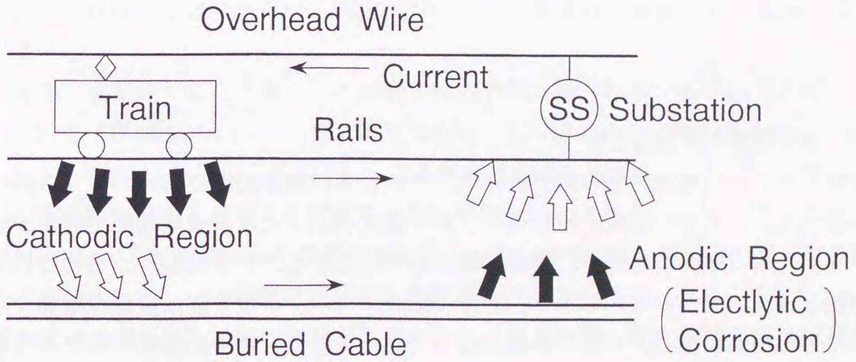


図１．２　地下ケーブルの電食発生原理

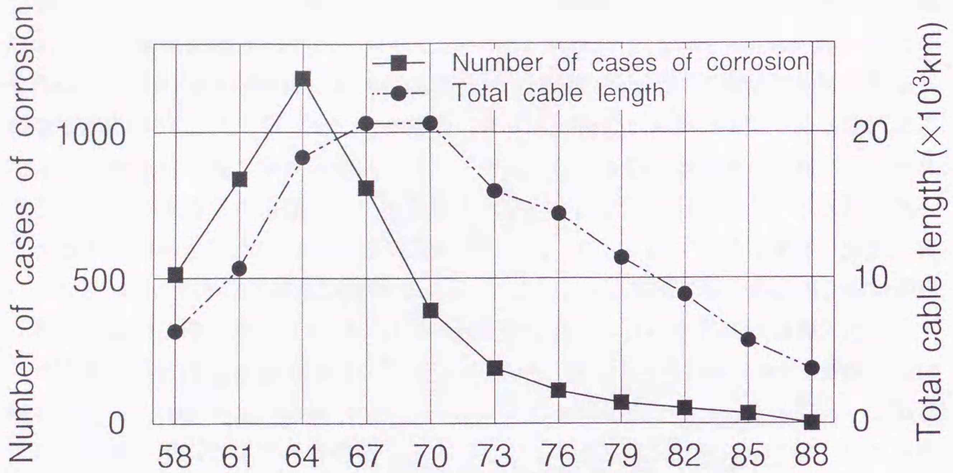


図１．３　市内鉛被ケーブルの総延長及び腐食発生件数の推移

（２）地中設備の高耐食性化

鉛被ケーブルの電食発生の減少に伴い、それ以外の屋外設備の腐食が着目されるようになった。これらの腐食は鉛被ケーブルの電食のように建設後短期間で発生することがないため（電食の場合は、建設後数カ月で発生することがある）、当初はほとんど問題とはならなかった。しかし、設備の拡大が進み、年数を経た設備が増加するに伴い、劣化が顕在化し、対策が必要となってきた。特に、地中の鉛被ケーブルの腐食がこれまでの腐食対策の主体であったことから、まず地中の設備の腐食対策に関心が寄せられるようになった。

地中設備の腐食で代表的なものは、地下に埋設された鋼製のケーブル保護管（地下管路）、及び電柱に転倒防止の支線を取るため、地中に埋設される支線アンカ、ロッドである。これらの設備も、種々の腐食性環境中で短期に腐食を受けることがある。地中部での腐食は、特にその進行が発見しにくいため、安全上の観点からも、腐食性環境に埋設されても長期間の耐用年数を有する、高耐食性な防食処理の適用が進んでいる[18)]。

（３）海岸地帯での塩害対策への取り組み

地上に設置された設備の腐食に関して、最初に問題になったのは、工業地帯における大気汚染物質による腐食促進である。通信設備においても重工業地帯に設置された設備が短期間で腐食劣化した。主要腐食促進因子である二酸化硫黄（SO_2）の金属材料への影響については、活発な研究が行われ[19),-30)]、SO_2が金属表面の水膜中に溶け込み、導電率の増加、pHの低下を引き起こすとともに、緻密な表面皮膜の形成を阻止することにより腐食が促進されることが明らかにされている。特に、腐食生成物（硫酸塩）の自己触媒作用は、SO_2特有の腐食促進作用である[28)]。しかし、近年、排出規制の強化等に従い、石炭から石油、ＬＮＧ等のエネルギーに転換がはかられ、また、重油の脱硫化、排煙脱硫装置の普及により、SO_2の大気中濃度は、1960年代をピークに減少している[31)]。これ伴い、工業地帯での腐食は大きな問題では無くなってきている。

また、二酸化窒素（NO_2）もSO_2と同様に大気汚染の代表的物質であり、水に溶けて、硝酸及び亜硝酸を生成することから、腐食促進物質としても着目されるようになった。近年、固定発生源から排出される窒素酸化物については、低NO_2燃焼装置、良質燃料への転換、排煙脱硝装置の普及により総処理能力は増加している。しかし、自動車等の増加により、NO_2濃度の減少傾向は見られず[31)]、金属材料の大気腐食に及ぼすNO_2の影響に関して検討が進められた[32),-35)]。それらの結果、金属材料の腐食はNO_2により促進されるが、その影響の程度は同濃度のSO_2に比べて小さいこと等が明らかにされ、屋外通信設備の腐食対策の観点からは、NO_2に対する特別な配慮は必要無いとの見解が得られている[32)]。

その他、温泉地で硫化水素による腐食劣化の問題も見られる。硫黄泉近傍での硫化水素（H_2S）の影響についても研究の歴史は古く、水に溶けると硫化水素イオン（HS^-）を生成し、SO_2の場合とほぼ同様に、表面水膜の導電率の増加、pHの低下、緻密な表面皮膜の形成阻止等により腐食を促進することが明らかにされている[36),-39)]。しかし、泉源付近でのH_2S濃度は数ppmと高濃度を示すものの、距離が離れるに従い濃度は急激に低下することから、その影響範囲は硫黄泉源の近傍に限られている。そのため、H_2Sの影響を受ける屋外通信設備の特定が可能であり、腐食対策上重要な研究課題では無くなっている。

屋外通信設備の腐食問題で現在最も重要となっているのは、海岸地帯での海塩粒子による腐食促進（塩害）である。海塩粒子は、海で発生する海水の微粒子であり、それが風によって運ばれ、海岸近傍の設備に付着すると、その腐食が著しく促進される。日本では海岸地帯に経済の集中が見られることから、海岸地帯に建設されている通信設備量は膨大である。海岸地帯での腐食促進は大気汚染のように時が来れば状況が改善されることもない。従って、海岸地帯での腐食対策は非常に重要な課題である。海塩粒子の腐食促進機構については、これまでに多くの研究がなされており[40),-45)]、表

面上の水膜に溶け込み、その導電率を増大させ、ミクロ電池による腐食電流を流れやすくする、粒子間の毛細管凝縮や$MgCl_2$の潮解性により金属材料表面での結露を促進する、塩化物イオン（Cl^-）が緻密な表面皮膜の形成を阻害する、等が明らかにされている。これに対しては、設備の高耐食性化を図るとともに、寿命予測、最適な防食仕様選定のために、海岸地帯の各地点での腐食速度を推定する技術について重点的な取り組みがなされている。屋外通信設備の主要構成材料の溶融亜鉛めっき鋼の腐食速度予測法に関して、既設設備に付着する腐食生成物量から腐食速度を推定する方法[46]、気象因子と海岸からの距離をパラメータとする腐食速度推定関数により腐食速度を推定する方法[47),-49)]が開発されている。

（４）腐食対策状況

設備の腐食要因としては、これまで述べたことをまとめると、地上においては塩害、地中においては自然腐食が主体となっている（図１．４）。

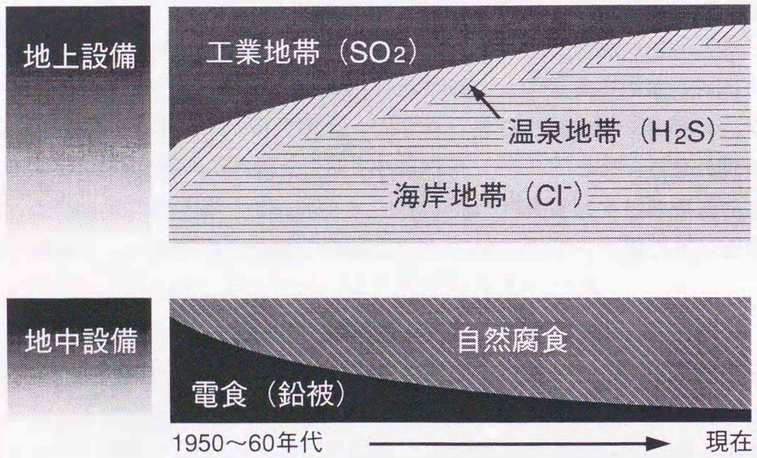


図１．４　屋外通信設備における腐食要因の推移

屋外通信設備における構造用金属材料の主体は鉄である。鉄は比較的腐食しやすい金属であるために、屋外で使用される設備には、主に溶融亜鉛めっきを施し防食している。しかし、塩害地域における溶融亜鉛めっき設備においては劣化の進行が顕在化してきた。

腐食対策としては、①メンテナンスフリーにするための設備の高耐食性化、②更改時期の予測や環境に応じた防食仕様選定のための環境の腐食性評価技術、③設備の延命のための補修技術等の技術が必要となる。多種、多様な屋外通信設備の腐食対策は、それぞれの設備の腐食状況に応じ、これらの技術の一部あるいは全てを組み合わせて対応している。特に、①において、低コスト高性能高信頼な防食技術への要求は高い。

１．２．３　屋外通信設備の防食技術における研究課題

（１）従来の研究

前節で示した屋外通信設備の腐食対策、①メンテナンスフリーにするための設備の高耐食性化、②更改時期の予測や環境に応じた防食仕様選定のための環境の腐食性評価技術、③設備の延命のための補修技術、についてこれまでの特徴的な研究を概観する。

①については、Zn-Al合金めっきを適用したケーブルつり線（鋼より線）の研究が挙げられる。海岸地帯等の腐食地帯に適用されるケーブルつり線には、一般地用の溶融亜鉛めっき鋼線では耐食性が不十分なため、アルミニウム被覆鋼線が採用されてきた。しかし、海岸近傍の強腐食性地域で、このアルミニウム被覆鋼より線がすきま腐食により局部的に腐食を起こすことが発見された[50)]。このような局部的な腐食は、作業時に見落とされる危険があるため、局部腐食を起こさないケーブルつり線として、溶融Zn-Al合金めっき鋼線が開発された。この鋼線はZn-5mass%Al合金めっきを基本組成とし、塩水噴霧試験による赤錆発生時間が溶融亜鉛めっきの約３倍で、高耐食性が図られるとともに[51)]（図１．５）、アルミニウム被覆鋼線のような局部腐食感受性が無い[52)]。現在では、腐食地帯に限らず、全ての地域でこのZn-Al合金めっき鋼線がケーブルつり線として使用されている。

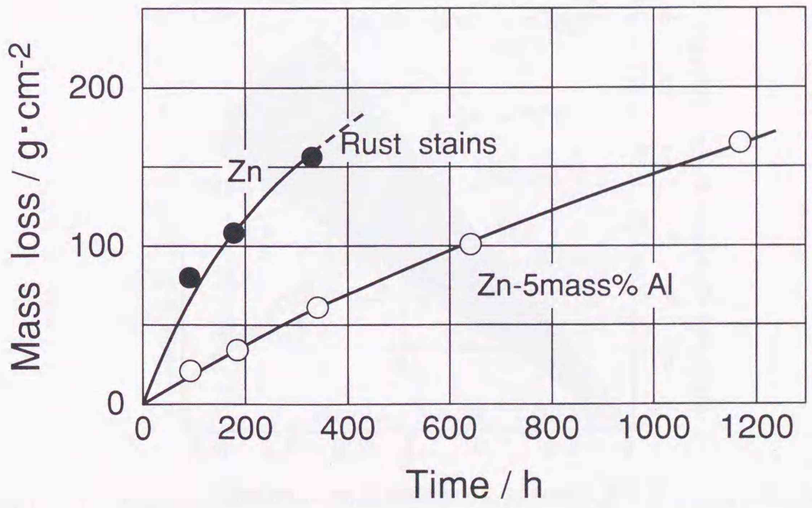


図１．５　Zn及びZn-5mass%Al合金めっき鋼線の塩水噴霧試験結果

また、通信ケーブルを地下に敷設する場合に使用されるケーブル保護管（地下管路）には、鋼管や鋳鉄管が使用されているが、特に腐食地帯用として、これまでジュート巻き鋼管が使用されてきた。しかし、このジュート巻き鋼管は、環境によっては短期に防食層が劣化する場合があるため、防食性に優れ、被覆も丈夫なプラスチック被覆鋼管が開発された。被覆には、耐衝撃性、耐摩耗性、製造加工性に優れたポリエチレンの押し出し成形法が採用されている。

②に関しては、既知の値である気象データ（気温、湿度、降水量、風向、風速）と海岸までの距離をパラメータとする腐食速度推定関数の研究が行われ、各々の地点の腐食速度を計算により推定する方法が開発されている[47),-49)]。海岸地帯での金属の腐食速度は、海塩粒子量、気温、湿度及び降水量の関数となる。この中で海塩粒子量だけは独自に求める必要があり、その推定関数がまず完成された。実際の計算は、各推定点における１６方位ごとの海岸からの距離と最寄りのＡＭＥＤＡＳ測定局の気象データをパソコン等に入力し行われる。北陸地方の５ヶ所の海岸地帯において４～５地点の電柱上で暴露試験を実施し、実測した腐食量と、この推定関数による計算値とを比較した。両者には良好な一致が見られた（図１．６）。

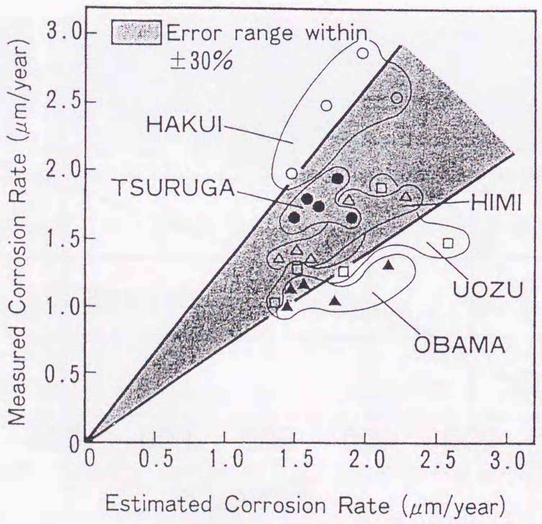


図１．６　腐食速度の推定値と実測値との比較

また、経過年数が明確な既設物品の腐食量を測定し、その場所の腐食速度を推定する方法は、簡易かつ正確な方法としてよく知られている。この方法での既設物品の腐食量は、建設時点での亜鉛めっき付着量（初期付着量）とその時点での付着量の差として求められるため、初期付着量の値が必要となる。しかし、通常、物品毎の付着量が測定されることは無く、また付着量の規格もあるが、実際の付着量は規格ぎりぎりのものから２倍以上のものまで幅が大きい。このため、既設物品の腐食量を求めることは実効上不可能であった。この点を解消するために、既設物品に付着する腐食生成物の量からその物品の腐食量を推定する方法が試みられている。全国の海岸地帯での溶融亜鉛めっき鋼の暴露試験の結果、海岸地帯では付着している腐食生成物の質量と腐食量とがほぼ比例し（図１．７）、腐食生成物付着量から腐食量の推定が可能であることが明らかにされている[46)]。腐食生成物付着量と腐食量の比は、経過年数やSO_2濃度等によって変化するが、おおむね３年程度経過した物品を選定し、その比を0.5～0.8として腐食量を推定すれば、物品の腐食量が元来ばらつきがあることを考えれば十分活用できる推定値となる。

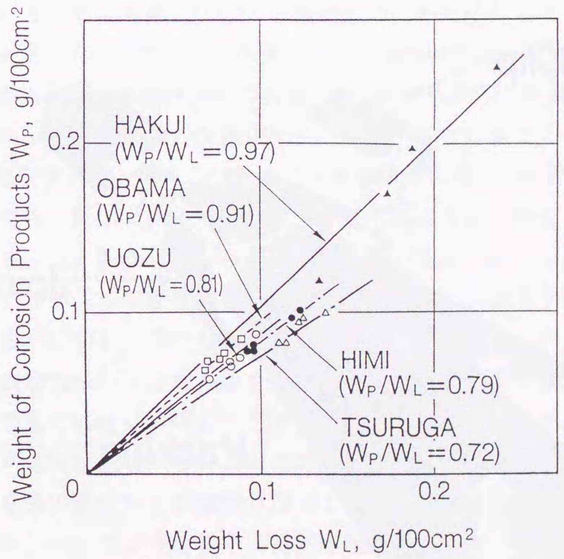


図１．７　北陸地方の電柱上での暴露試験における腐食量と腐食生成物量との関係

③に掲げた既設設備・物品の腐食対策として補修は重要な技術である。通信設備に特有なケーブル保護管は、ケーブルを地中に埋設する場合に使用するものであり、通常は鋼管に汎用的なエポキシ樹脂塗装を施したものである。このケーブル保護管が２箇所だけ地上で使用される。一つは、地下ケーブルを地下から電柱上に引き上げる箇所であり、電柱に添えて地上に設けられる（引上げ管）。もう一つは、ケーブルを川越えさせるために橋梁にケーブルを添架する場合である（橋梁添架管路）。いずれも地上部ということで海岸地帯等で激しく腐食を受ける場合がある。この保護管を新管に更改するためには、内部に収容されている何百対もの通信回線を一旦接続替えをしてから行うため、非常に多くの稼働を必要としてきた。このため、ケーブルを活かしたまま装着でき、しかも耐食性に優れた半割り管が開発され、腐食管の更改用に使用されている[53)]。

特に橋梁添架管路用半割り管には、重量、添架スペースの制限や作業条件の悪さから、軽量でコンパクトな構造が要求される。このため、橋梁添架管路用半割り管は、素材を高強度で、しかも加工性・耐食性に優れ、薄肉化が可能なSUS304ステンレス鋼とし、構造もコンパクトで、しかもワンタッチで噛み合わせられるカセット式になっている（図１．８）。

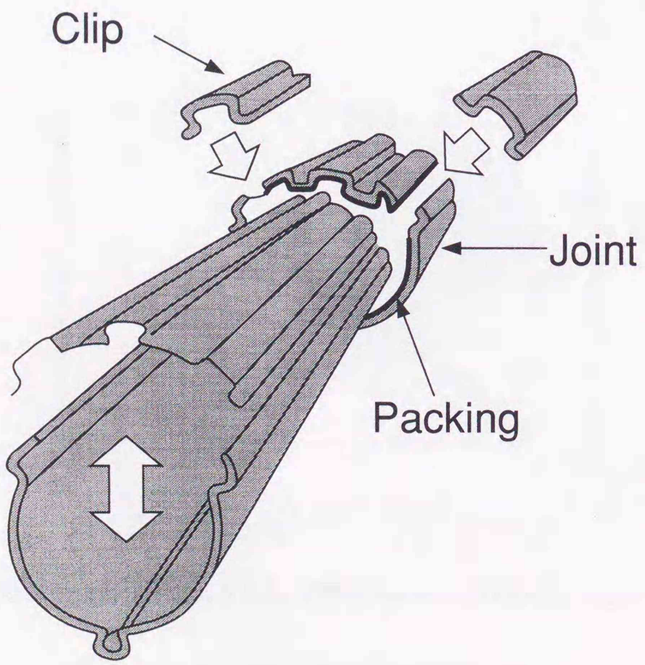


図１．８　橋梁添架管路用防食半割り管の構造（素材：ＳＵＳ３０４）

（２）本研究における研究課題

腐食対策の基本は、腐食環境に設置されても十分な寿命を確保するための高耐食性化である。特に点検あるいは劣化の発見が困難な設備や、補修または更改工事が大掛かりとなる設備では、創設費は高くなるが、メンテナンスフリーとなる高耐食性化は非常に有効である。従来の研究で示したように、設備の防食仕様検討のための環境の腐食性評価技術については、ほぼ確立されているが、高耐食性化については、膨大な量、種類の屋外通信設備全てにわたり実現されているわけではない。

高耐食性化としては、高耐食性材料、陰極防食、防食塗装、の各方法の適用があげられる。通信設備の高耐食性化は、一般の屋外構造物の高耐食性化と共通する点は多い。しかし、塩害が主たるターゲットとは言え、一般大気、淡水、といったマイルドな環境が大半を占め、全体的に高信頼高コストの物を用いることはユニバーサルサービスの提供前提に反すること、全国各地に設けられた設備が多様な腐食環境にさらされ、膨大な量の設備を効率的に維持・管理するために、設置環境中での防食性能の予測が重要であること、及び通信の安定提供のため一般設備に比べ高い信頼性の防食法が必要であること、等の特徴を有する。これらを考慮し、実際の設置環境における上述の高耐食性化方法の性能を把握することが重要である。そこで、本研究では、まず、実際に適用している各高耐食性化方法の防食性能について検討した。高耐食性材料においては、淡水環境におけるステンレス鋼のすきま腐食の問題、陰極防食については、海水中での流電陽極と絶縁被覆併用時の被覆付着力低下の問題、防食塗装においては、大気中での亜鉛めっき鋼材塗装の長期信頼性の問題、に主に着目し、それぞれの方法の実環境における防食性能を明らかにすることを本研究の第１の課題とした。

前述のとおり屋外、特に大気中で使用される設備には主に溶融亜鉛めっきによる防食が施されている。JIS H 8641の１種以上に適合する溶融亜鉛めっき鋼材の場合、一般的な大気環境では20～30年程度の使用に対してメンテナンスフリーとして十分な耐食性を有している。しかし、膨大な量の設備が各地に設けられていることから、溶融亜鉛めっきでは耐食性が不十分な強腐食性環境に置かれる設備も多い。短期間での設備劣化は、更改のために多くの経費を必要とするとともに、劣化が放置されて重大な故障を引き起こす危険性も有する。このため、腐食地帯の設備用に溶融亜鉛めっきより高耐食性の防食法の開発が主要課題となっている。通信設備には種々の構造のものがあり、それぞれについて腐食地帯用の特別な仕様とすることは、コスト高となる。既設設備との整合性を図る上でも、現用の設備構造を変更すること無く防食処理を行えることは、設備の維持管理上極めて重要なことである。通常の設備の構造を変えずに、腐食速度が大きい地域に使用する物だけ、付加的に高耐食性化処理を施す方法が有効である。このような防食法として代表的なものに、溶融亜鉛めっき上に有機被覆を施す二重防食があげられる。

二重防食は、溶融亜鉛めっきの耐食性に有機被覆の防食性が付加されるだけでなく、有機被覆が部分的に損傷した場合に、鋼の場合のように錆による体積膨張に伴う被覆の剥離、広がりを防止できる[54]。しかし、溶融亜鉛めっきの上に塗装を行う場合、通常の刷毛塗り塗装では、十分な性能が得られない場合がある。塗膜による防食機構としては、水分、酸素、塩化物イオンなどの腐食因子の侵入抑制作用がまずあげられる。一般に、膜厚100μm未満の場合、塗膜欠陥の存在確率が高く、物質移動が律速する。一方、膜厚が100μm以上では、塗膜欠陥は少なく、拡散律速支配となり、防食性能は膜厚に比例する。そこで、二重防食における塗装法としては、厚膜で高品質な被覆ができる有機ライニング、その中でも粉体塗装[55]に特に着目した。これは、環境調和型の塗装に対する要求が高くなってきている時代背景と関連が深い。即ち、有機溶剤を一切使用せず、環境を汚染しないこと、長期にわたり周囲に調和した美観を保持できることは、今後の防食塗装に不可欠な特性の一つになる。塗装する樹脂としては、用途に応じて、ＥＰＯＸＹ、ＰＶＣ、ＥＶＡ等種々あるが、これらの被覆樹脂はいずれも高耐候性で堅固な被覆が要求される屋外通信設備の防食には性能的に不十分である。このような性能が期待できる樹脂として飽和ポリエステル樹脂が選定されるが[56,57]、亜鉛めっき鋼の粉体塗装に適用された実績は見られていない。本研究では、溶融亜鉛めっきにおける当該塗装の実現と、さらに防食性能の室内促進試験及び屋外暴露試験による評価を行い、長期信頼性把握を第２の課題とした。

第２の課題では、腐食対策の観点から防食塗装としての粉体塗装の屋外通信設備への適用を論じた。一方で、屋外通信設備においては、塗装の表面改質方法としての観点から、無線アンテナ等の設備に雪が厚く付着して通信品質が落ちることを防止するための難着雪氷塗装の開発が進められている[58]。通信サービスの多様化に伴い、無線設備が増加していることから、特に寒冷地域においては設備の着雪氷による回線故障対策が以前に増して重要になってきている。通常の粉体塗料にフッ素樹脂を混合させたものを粉体塗装することにより、防食性に加えて、はっ水性、潤滑性を有する塗膜が得られる。はっ水・潤滑性塗膜においては、水分をはじき、雪の付着を妨げる他、水分に関係する腐食因子に対し一層の遮蔽効果及びフッ素樹脂の特性である耐候性向上が期待できる。前章で確立された防食粉体塗装をベースに、はっ水性、潤滑性も兼ね備えた防食塗装の多機能化の実現を第３の課題とした。

塗装材の防食性能については、塗膜の基材への付着強度がその優劣を決定する主要な要因である[59]。特に厚膜型塗装材の場合、塗膜自体の環境遮蔽性が高いことから、優れた防食性能を得るためには、塗膜付着強度の向上が全てと言っても過言ではない。塗膜付着強度の代表的な定量的試験法としてアドヒージョンテスター法[60]が知られているが、塗膜表面に密着子（Dolly）を接着する必要があることから、密着子の接着強度以上の高い付着強度を有する塗膜の評価ができない。本研究において、屋外通信設

備の高信頼化のため厚膜型の粉体塗装に着目していることは前述のとおりである。特に飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の高い塗膜付着強度の実現、また、厚膜の場合、塗膜の凝集破壊等により、正確な付着強度の評価がさらに困難となる。そこで、厚膜型粉体塗装材の塗膜付着強度評価を第４の課題とし研究を行った。また、第３の課題としたはっ水・潤滑性塗膜の場合には、密着子の接着自体が困難であるため、併せて研究課題とした。

屋外通信設備の腐食対策における本研究の位置付けを図１．９に示す。

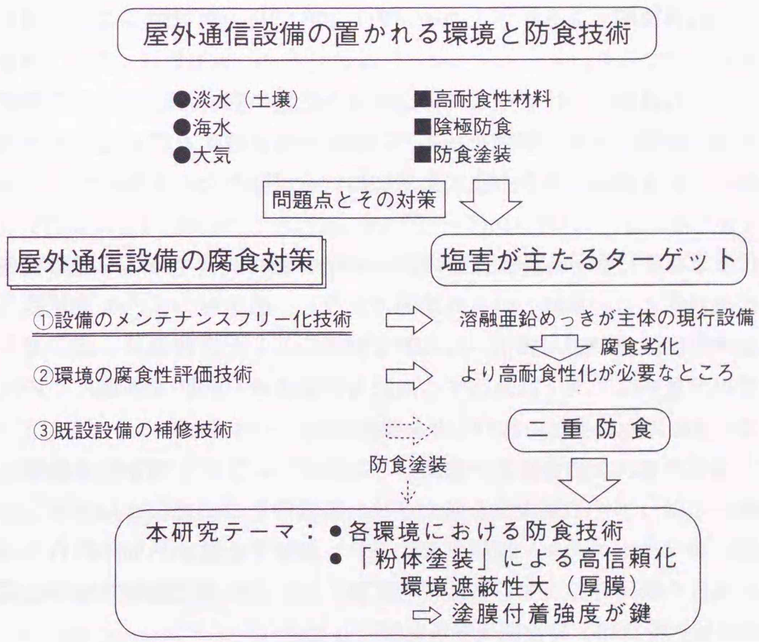


図１．９　屋外通信設備の腐食対策における本研究の位置付け

１．３　本研究の概要

本論文は、前節で述べた屋外通信設備の防食について、高耐食性化に当たっての特徴的課題を明らかにしつつ、溶融亜鉛めっきと粉体塗装の二重防食処理を中心に研究を行ったものであり、前項で述べた第１から第４の研究課題に対応し、以下の６章から構成される。

第１章　序論
第２章　屋外環境における金属材料の腐食と防食
第３章　溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装
第４章　ＰＴＦＥ微粒子を分散させた粉体塗装
第５章　厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価技術
第６章　結論

第１章は、屋外通信設備の腐食対策と現状について概説したものであり、腐食対策においては、強塩害環境で３０年以上のメンテナンスフリー化を図ることができる防食技術の確立について示す。

第２章では、屋外環境における金属材料の腐食と防食に関する、これまで実際のフィールドにおいて経験してきた事例を基に、材料の高耐食性化を図るための高耐食性材料、陰極防食、防食塗装、の各方法の適用における課題とその対策について研究を行った結果を述べる。

第３章では、本研究における防食技術の根幹をなす飽和ポリエステル樹脂粉体塗装について、溶融亜鉛めっき鋼材への当該塗装の実現と、塗装材の室内促進試験及び実環境での防食性能評価及び応用技術への展開を論じる。上記粉体塗装の溶融亜鉛めっきに対する塗膜付着強度の向上に起因する高防食化を達成し、防食性能について、実環境における予期せぬ性能劣化の無いことを確認した。

第４章は、前章で優れた防食性能を確認した飽和ポリエステル樹脂粉体塗装をベースに、塗膜表面のはっ水性や潤滑性を向上させた多機能化の研究について示されている。粉体塗料に四フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）微粒子を数mass%の割合で分散させ、高いはっ水性や潤滑性を有する塗装材を実現した。これらの表面特性の改質と防食性能について検討を行い、特性発現機構を解明した。

第５章では、防食性能の鍵を握る塗膜付着強度の評価技術について述べる。厚膜に対して及びＰＴＦＥ微粒子分散塗膜に対して表面／界面切削法並びに引っかき試験法の適用可能性について示し、その有効性と塗膜付着強度評価結果の解釈について論じる。

最後に、本研究を総括して、第６章において結論を述べる。

引　用　文　献

1) 椿泰文：ＪＴＴ，18，[12]（1995）
2) 腐食損失調査委員会，26，401（1977）
3) 電子情報通信学会ハンドブック委員会編：「電子情報通信ハンドブック」，オーム社，2235（1988）
4) 有田紀史雄，高沢壽佳：鉄と鋼，74，1909（1988）
5) 関純一，高沢壽佳：ＮＴＴ技術ジャーナル，7，74（1989）
6) 石井芳一，高沢壽佳：表面技術，42，719（1991）
7) 宮田恵守，市村雅弘：電気通信施設，34［7］，62（1982）
8) 宮田恵守，高沢壽佳：ＮＴＴ　Ｒ＆Ｄ，40［7］，935（1982）
9) 大境：電食防止研究委電鉄小委資料，No.R250（1962）
10) 電食防止研究委第２小委員会：電気学会技術報告，5［4］，6（1955）
11) 滝原，大境：電気鉄道，17［11］，（1963）
12) 大境：電気学会誌，96［2］，129（1976）
13) 星野，大境：鉄研速報，4［1］，141（1954）
14) 電気学会：電気鉄道，[10]，242（1960）
15) A.W. Peabody, A.L. Verhiel：IEEE Trans., IGA-7, 395（1971）
16) A.W. Peabody, C.G. Siegfried：CIGRE, 36［3］,（1974）
17) P. Pignatelli：Mater. Perform, 24［2］, 30（1985）
18) 高沢壽佳，宮田恵守：防錆技術学校35周年記念講演会資料，日本防錆技術協会，1（1995）
19) G.Schikorr：Corrosion Behaviour of Zinc in the Atmosphere, Metall-Verlag Gm H., Berlin（1964）
20) N.D. Tomashov：Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, New York（1966）
21) W.H.J. Vernon：Trans. Faraday Soc., 27, 255（1931）
22) W.H.J. Vernon：J. Inst. Met., 48, 121（1932）
23) 久松敬弘：防食技術，20，207（1971）
24) J.P. Hubble and W.H. Finkelday：Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 18, 51（1962）
25) J.C. Hudson：Trans. Faraday Soc., 25, 177（1929）
26) W.H.J. Vernon：Trans. Faraday Soc., 31, 1668（1935）
27) B. Sanyal and D.V. Bahadwar：J. Sci. Industrial Res., 18, 69（1959）
28) K. Barton and Z. Bartonova：Werkstoffe und Korrosion, 20, 216（1969）

29) G. Schikorr : Werkstoffe und Korrosion, [5], 457 (1964)
30) T. Syndberger and R. Ericsson : Werkstoffe und Korrosion, 28, 154 (1977)
31) 環境庁：２年度版環境白書 (1990)
32) 高沢壽佳：防食技術, 34, 612 (1985)
33) H. W. Hermance : Bell Laboratories Record, Feburary, 48 (1966)
34) 近藤晴男：安川電機, 26, 144 (1962)
35) 下里：第５回接点技術委員会, 12 (1969)
36) D. C. Bond and G. A. Marsh : Corrosion, 6, 22 (1950)
37) S. P. Ewing : Corrosion, 11, 497 (1955)
38) D. Pope, H. R. Gibbens : Corrosion Science, 7, 673 (1967)
39) F. L. Laque and H. R. Copson : Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold Publishing Corporation, New York (1963)
40) H. Guttman : Metal Corrosion in the Atmosphere, ASTM STP 435, 326 (1967)
41) I. L. Rosenfeld : Atmospheric Corrosion of Metals, 121, NACE (1972)
42) C. P. Larrabee : Trans. Electrochem. Soc., 85, 297 (1944)
43) C. P. Larrabee : Trans. Electrochem. Soc., 87, 161 (1945)
44) R. A. Leagault and V. P. Pearson : Corrosion, 34, 443 (1978)
45) Yu. M. Panchenko and L. A. Shuvalchina : Zashch. Met., 20, 748 (1984)
46) 高沢壽佳，竹越良治，宮田恵守：防食技術, 38, 143 (1989)
47) 宮田恵守，竹越良治，高沢壽佳，有田紀史雄：ＮＴＴ研究実用化報告, 36, 867 (1987)
48) Y. Miyata, R. Takekoshi and H. Takazawa : REVIEW of Electrical Communications Laboratories, 35, 707 (1987)
49) 宮田恵守，竹越良治，高沢壽佳：防食技術, 38, 540 (1989)
50) 高沢壽佳，竹越良治，宮田恵守，齋藤博之：材料と環境, 41, 151 (1992)
51) 関　純一，大野直人，高沢壽佳：1990年電子情報通信学会講演論文集, B-707 (1990)
52) 高沢壽佳，齋藤博之，中井　弘：材料と環境, 40, 470 (1991)
53) 高沢壽佳，三谷　進：昭和63年電子情報通信学会春期全国大会講演論文集, B-488 (1988)
54) 日本鉛亜鉛需要研究会　亜鉛めっき塗装技術委員会編：「溶融亜鉛めっき鋼塗装マニュアル［基礎編］」, 30 (1985)
55) 例えば，粉体塗装技術ハンドブック編集委員会編：「粉体塗装技術ハンドブック」，日本粉体塗装工業協会 (1988)

56) 中越吉雄，中越千吉：第９回鉄構塗装技術討論会予稿集, 109, 日本鋼構造協会 (1986)
57) H. Watase and S. Nakakoshi : U.S.Patent 4471109
58) 高沢壽佳：メカライフ, 39 [3], 8 (1995)
59) 例えば，山辺秀敏：日本接着学会誌, 29 [1], 13 (1993)
60) 例えば，指針ＪＳＳⅣ－０３，日本鋼構造協会, 13 (1982)

第２章　屋外環境における金属材料の腐食と防食

２．１　緒言

屋外通信設備の腐食対策として、メンテナンスフリーで設備の高信頼化が図れ、即ち多種・多様な環境にさらされても十分な寿命を確保できる防食設備を構築することが望まれている。この場合の防食技術には、高耐食性材料、陰極防食、防食塗装の各方法の適用が挙げられる。各方法の適用に当たっては、それぞれ一長一短あるが、実際のフィールドで使用して得られた結果等から、起こり得る腐食劣化を把握し、さまざまな環境における防食性能の検討を行った。

高耐食性材料では、代表的なものとして、ステンレス鋼があげられる。まず、ステンレス鋼のような不働態皮膜を形成して高耐食性を発現する材料特有の弱点とも言える局部腐食、特に今回は実際に設備故障の原因となっている淡水環境におけるすきま腐食に着目して検討を行った。また、耐食性に優れる金属材料を評価するための一検討として、不働態領域における電流振動を解析することによって情報を得ることを試みた。

陰極防食は、水溶液環境での適用に制限されるが、原理的に最も信頼性の高い防食方法と言える。しかし、長期間にわたる防食を行うとすれば、安定した防食電流供給のための電源装置、あるいは環境に応じ適正な、かつ所定量の流電陽極の設置が必要となり、特に流電陽極は経時的に消耗していくことから、効率的な設備維持管理を行うために所要量の適正化が重要である。屋外通信設備においては、海洋環境での海底通信設備に対する防食方法として考えられるが、容易に保守できないことから、極めて高い信頼性が要求される。特に維持管理の容易さから流電陽極を設置する場合、その容積が設備上の都合で制限されることから、適正な防食電流値の把握に基づいた最小限の陽極量の設定が求められる。今回、流電陽極による陰極防食と絶縁防食を併用し、かつ絶縁防食の下地処理として金属溶射を施した防食系により、防食電流値を抑え、また、カソード反応に伴うアルカリ形成に起因する絶縁被覆剥離を溶射層の効果により抑制することを検討し、実海洋環境において防食性能の検証を行った結果について述べる。

現在の防食方法の中で最も汎用的で、環境を問わず適用できることから多用されている防食塗装について、腐食地帯の通信設備用に溶融亜鉛めっき以上の高耐食性を有する防食法の必要性から、亜鉛めっき面への塗装の検討を行った。元来、亜鉛めっき面への塗装については、塗膜の基材への密着性を確保することが困難で、亜鉛めっき素地表面の改質や塗料の改良等により比較的密着力の優れた塗装系が実現されているが、塗膜の早期剥離事例は見られる。そこで、高信頼化のため各種塗装系の防食性能の評価検討を行った。一方で、既設設備の補修技術の位置付けで防食塗装を考えることができる。亜鉛めっきが消失し、鉄錆が発生している状況を想定した錆面塗装について、各種塗装系の比較検討を行った。

以上の検討から屋外通信設備に適用される金属材料の腐食と防食について研究を行い、高信頼化通信設備の構築に向け、防食技術における解決すべきターゲットの明確化を図ることが本章の主たる目的である。

２．２　高耐食性材料の適用

２．２．１　淡水環境における準安定オーステナイト系ステンレス鋼のすきま腐食

近年、メンテナンスフリー化を目的として、屋外通信設備においても高耐食性材料の代表格であるステンレス鋼が利用されるようになってきている。これらの設備は20～30年にわたる長期の信頼性を要求されるものである。しかし、現在主に使用されているSUS304、SUS316等のステンレス鋼は、多様な使用環境に対して十分な耐食性を有しているとは言い難い状況にある。特にマンホール留水中のような水溶液環境においては、孔食やすきま腐食に対する耐久性が懸念されている[1)2)]。全国の約70万個におよぶマンホールの中には、海水が混入したもの等塩化物イオンを多く含む留水も多数存在すると考えられるので、この問題は特に重要である。

ステンレス鋼は、耐食性をはじめ機械的性質、耐熱性、加工性など優れた特性を有しているので、それぞれの分野で広く使用されていることは周知の通りである。しかるに、ステンレス鋼は海水中等の塩化物イオンが多量に存在する環境におかれるとすきま腐食をはじめ局部腐食の発生が問題となる。それに対し塩化物イオンの量が少ない、いわゆる淡水中においてはステンレス鋼は優れた耐食性を示すと考えられてきた。しかし、著者は数十mg/L程度の塩化物イオン濃度環境中で、すきま腐食事例を経験している[1)2)]。ところで、実用上、ステンレス鋼は圧延等の加工を施して使用されることが多い。一般によく使用される準安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304等に冷間加工を施すと加工誘起変態によりＨＣＰやＢＣＣ結晶構造のα’マルテンサイト相を形成する[3)]。このような異相の存在はすきま腐食を促進するであろうことが指摘されている[4)]が、その影響について系統的な検討はあまりなされていない。特にこれまでほとんど注意を払われなかった淡水環境での使用を含めて、すきま腐食挙動における冷間加工の影響を把握することは極めて重要なことである。

そこで、著者は準安定オーステナイト系ステンレス鋼の冷間圧延材のすきま腐食挙動について、淡水から海水に相当する塩化物イオン濃度の各水溶液中で検討を行った。

今回、代表的準安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304及び冷間加工を行ってもマルテンサイト相を析出しない安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS310Sと比較しながら冷間圧延の影響を調べた。特にすきま腐食の重要な指標である再不働態化電位に注目し圧延率（α’マルテンサイト量）との関係を検討した結果について述べる。

図２．１にSUS304及びSUS310Sの冷間圧延率とα’マルテンサイト量の関係を示す。SUS304においては、冷間圧延率が高くなるに従いα’マルテンサイト量は増加する。例えば、冷間圧延率50％でα’マルテンサイト量は66％である。一方、SUS310Sにおいては圧延してもマルテンサイト相は検出されない。

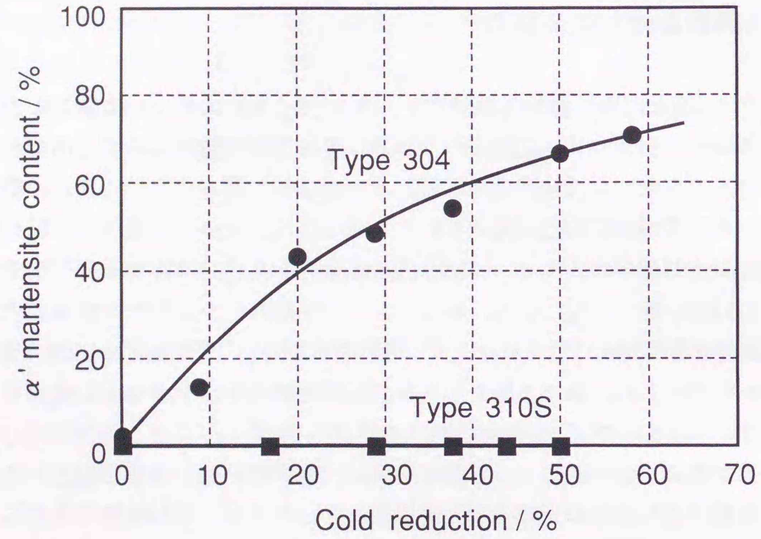


図２．１　SUS304及びSUS310Sの冷間圧延率とα’マルテンサイト量の関係

塩化物イオン濃度2000mg/LのNaCl水溶液中での圧延率50％SUS304の再不働態化電位の測定例を図２．２に示す。ここで、不働態領域からアノード電流が急増し始める最も卑な電位（図２．２中↓①、再不働態化電位：↑Er）を圧延率でプロットすると、図２．３に示されるような電位ー圧延率の関係が見いだせる。一例として、200mg/L塩化物イオン濃度中での例を示す。SUS304においては、この電位は圧延率に依存して卑になる傾向がある。SUS304において冷間加工により孔食発生電位が卑になることは辻川ら[5]によって報告されている。また、砂田ら[6]はH_2SO_4-NaCl水溶液におけるSUS304の孔食の発生について、孔食はオーステナイト相とマルテンサイト相の相境界またはマルテンサイト相内に多く見られるのに対して、オーステナイト相にはほとんど観察されないと報告している。図２．３に示した電位は、あくまですきま内における腐食開

始電位であり、孔食発生電位との直接の比較には留意が必要であるが、図２．３における変化は報告されている現象に対応した結果であると考えられる。一方で、SUS310Sにおいては、この電位の圧延率依存性は小さい。これまで、不働態金属表面上の粒界、転位などの欠陥部や介在物の存在する部分で局部腐食が開始することが指摘されている[7),-11)]。しかし、今回の結果は、表面欠陥等よりもマルテンサイト相の存在が局部腐食の発生に、より大きく寄与することを示しているものと考えられる。

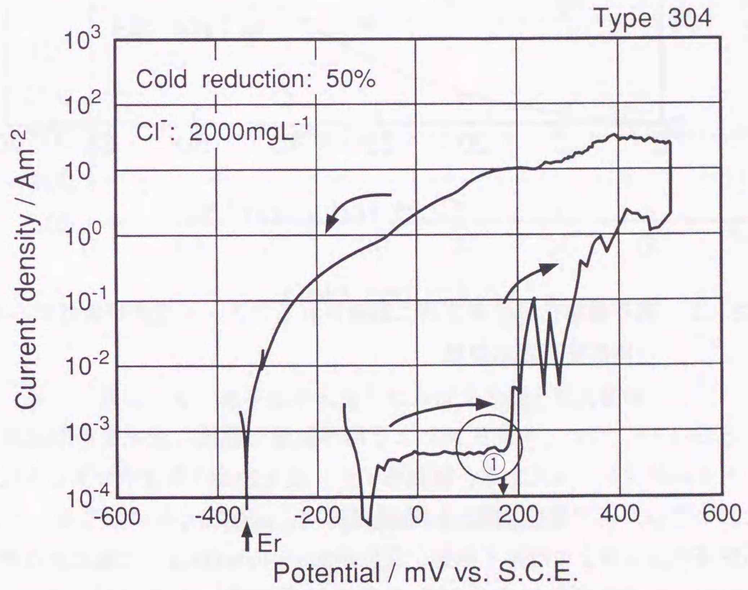


図２．２　再不働態化電位の測定例（人工的なすきまを有した試験片による）

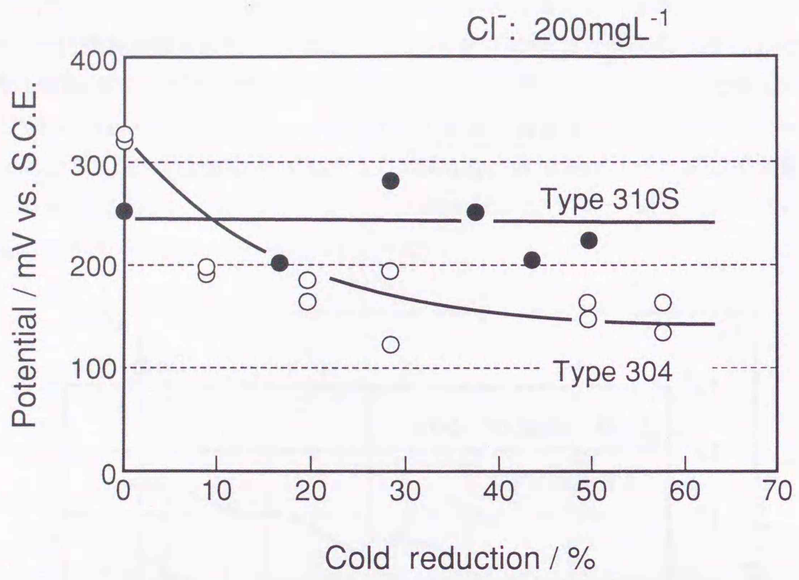


図２．３　再不働態化電位測定時に観察されるアノード電流が急増する電位と冷間圧延率の関係

SUS304とSUS310Sについて冷間圧延による再不働態化電位の変化を冷間圧延率との関係で示したものが図２．４である。塩化物イオン濃度20mg/L環境中で両者を比較した。SUS304においては、再不働態化電位は冷間圧延率に依存して卑になる傾向が認められる。冷間圧延率20%以上では再不働態化電位が300～400mV程度と大幅に卑な値となる。一方、SUS310Sでは冷間圧延率に対する再不働態化電位の変化は少ない。即ち、SUS310Sと比較してSUS304においては冷間圧延が再不働態化電位の卑化に大きく寄与することがわかる。

ここで、SUS304とSUS310SにおいてはCr量等の組成の違い（表２．１）が再不働態化電位に影響を及ぼしている可能性も考えられるが、10%程度以下の冷間圧延率の範囲では両者の再不働態化電位はほぼ同等である。このことから、SUS304でも圧延されなければ元来SUS310Sと同等の耐すきま腐食性を有し、組成の影響は顕著には現れないことがわかる。

以上の結果から、準安定オーステナイト系鋼種のSUS304においては、SUS310Sでは生成しないマルテンサイト相が再不働態化電位を卑にする効果を有していると考えられる。

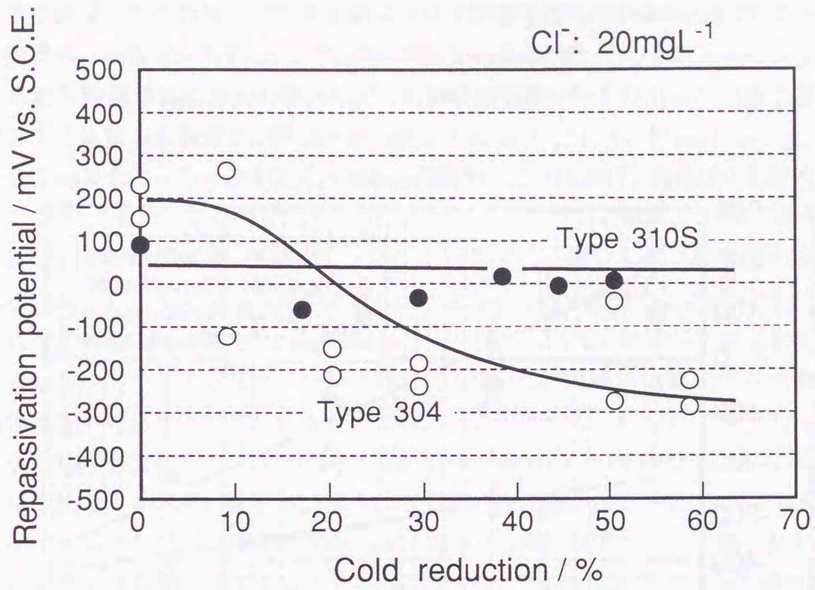


図２．４　再不働態化電位に及ぼす冷間圧延の影響

表２．１　供試体の化学成分

（mass%）

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
Type 304	0.05	0.46	1.30	0.03	0.006	8.23	18.06	0.10	0.05
Type 310S	0.05	0.48	0.83	0.03	0.008	19.46	24.86	0.31	0.02

図２．５にSUS304及びSUS310Sの各溶体化処理材及び50%冷間圧延材の再不働態化電位と塩化物イオン濃度の関係について示す。それぞれおおよそ直線性を示し、再不働態化電位は高濃度程卑になる。SUS304の溶体化処理材と冷間圧延材を比較すると、再不働態化電位は20000mg/Lの高濃度塩化物イオン環境中では大差ないが、塩化物イオン濃度20mg/Lの淡水環境中では数百mVもの差異が生じることがわかる。SUS310Sにおける再不働態化電位の塩化物イオン濃度依存性は、SUS304溶体化処理材とほぼ同様な直線となった。SUS310Sにおいては、いずれの圧延材もほぼ同様な直線上に重なり、SUS304のように溶体化処理材と圧延材において顕著な違いは見られない。

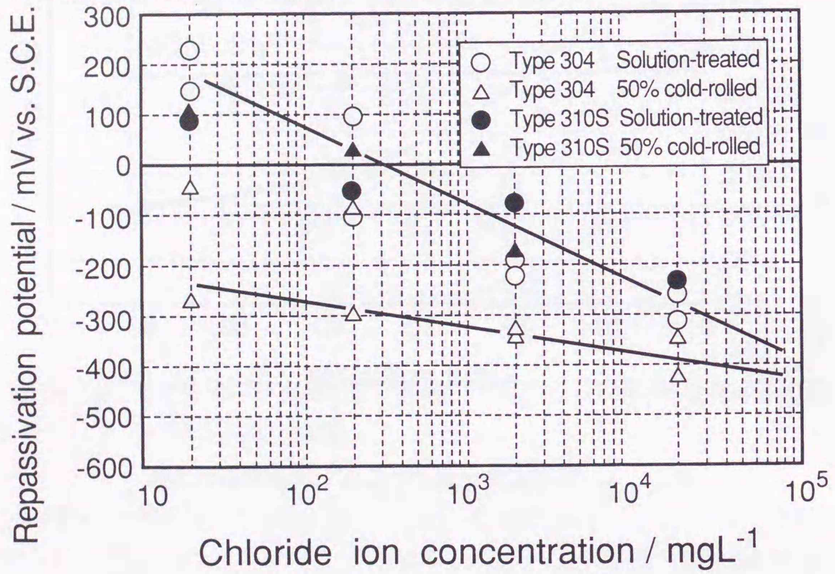


図２．５　再不働態化電位に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

実環境中でSUS304等を使用する観点から、すきま腐食の可能性を圧延率（α'マルテンサイト）及び塩化物イオン濃度との関係で見てみる。過去の実験データ等によりSUS304の自然浸漬電位が約0±100mV程度であることから、一つの目安として再不働態化電位が0mVより貴かまたは卑であるかによって、すきま腐食の可能性を論じることができる。図２．４の結果より圧延材においては、20%（マルテンサイト量40%）の圧延を加えてしまえば、再不働態化電位は0mV以下となり、塩化物イオン濃度20mg/Lの水道水程度の環境中でも一旦すきま腐食が発生すると再不働態化は困難であろうことがわかる。この結果は、実環境におけるSUS304のすきま腐食事例を裏付けている。また、図２．５の結果は、SUS304溶体化処理材おるいはSUS310Sであれば、塩化物イオン濃度数百mg/L以下の淡水環境中で再不働態化電位が0mVより貴になり、自然浸漬状態で再不働態化し得ることを示している。

２．２．２　準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素ぜい化特性

優れた耐食性を有するステンレス鋼を適用した設備においても、前項で述べたように環境に応じすきま腐食対策が必要である。そのため、陰極防食によるステンレス鋼のすきま腐食対策を行うと、防食電流が流れ、即ち水素発生が避けられず、同時に応力を受ければ水素ぜい性割れの可能性が存在することになる。そこで、前項で取り上げた、通信設備に広く用いられているSUS304（準安定オーステナイト系ステンレス鋼）を中心として水素ぜい性について検討を行った。

ＦＣＣ結晶金属はＨＣＰやＢＣＣ結晶金属と比較して水素ぜい化しにくい特性を有している[12]。SUS304等の準安定オーステナイト系ステンレス鋼は、比較的安価で耐食性の良いＦＣＣ結晶構造鋼であり、水素発生環境でも信頼性の高い材料であると考えられる。しかし、冷間加工を施すとＨＣＰやＢＣＣの結晶構造のマルテンサイトが誘起され[3]水素ぜい化しやすくなる問題がある[13),14]。従って、冷間加工が必要な場合には、安定オーステナイト系ステンレス鋼を使用すれば結晶構造に起因する水素ぜい化の問題は避けられると想定される。ところが、この場合も、低合金鋼で一般に認められるように高強度化すると水素に対する敏感性が増す可能性、冷間加工による格子欠陥の増加により水素ぜい化特性が変化する可能性の問題が残る。そこで、準安定オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304（18Cr-8Ni鋼、以下18-8）冷間圧延材の水素ぜい化特性を明らかにするとともに、安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS310S（25Cr-19Ni鋼、以下25-19）及びＮを固溶度限界まで添加しニッケルを節減した24Cr-13Ni鋼[15]（以下24-13/N）に種々な程度の冷間圧延を施し水素ぜい化特性を調べた。表２．２に供試鋼種及びそれらの化学成分を示す。

表２．２　供試鋼種及びそれらの化学成分

（mass%）

Material	Cr	Ni	N	C	Si	Mn	Mo	P	S
25-19	24.86	19.46	0.02	0.05	0.48	0.83	0.31	0.03	0.008
24-13/N	24.28	12.67	0.30	0.03	1.02	1.20	0.78	0.03	0.005
18-8	18.06	8.23	0.05	0.05	0.46	1.30	0.10	0.03	0.006

図２．６に冷間圧延率とビッカース硬さの関係を示す。18-8は、加工誘起マルテンサイト変態により著しく加工硬化する[16]。一方、25-19と24-13/Nでは、マルテンサイト変態は生じず、加工硬化率は両者同程度であるが、同一圧延率で比較すると、25-19より24-13/Nの方がHV100程度高い。これは、窒素の固溶硬化のためである[17]。

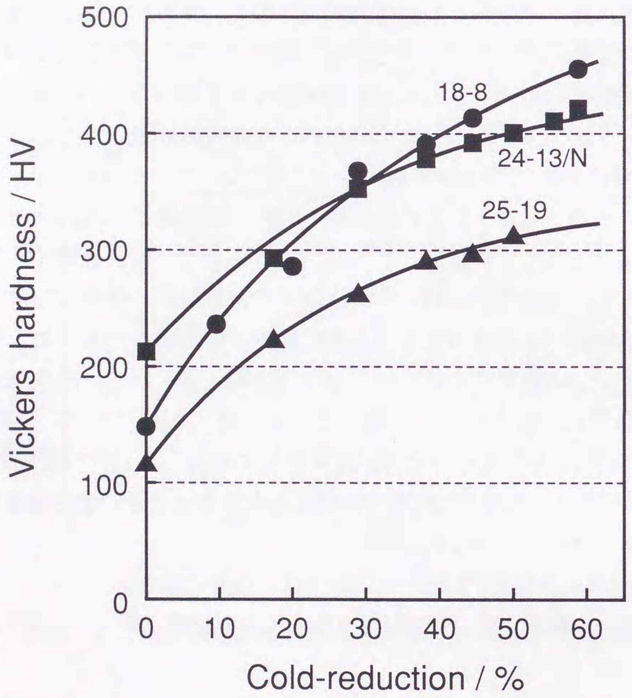


図２．６　冷間圧延率とビッカース硬さの関係

図２．７にビッカース硬さと曲げ破断回数の関係を示す。同一硬さで比較すると、曲げ破断回数の大小は、24-13/N＞18-8＞25-19の順である。25-19に比べ24-13/Nの曲げ破断回数が大きいのは、窒素添加の効果であると考えられる。窒素は、固溶硬化に寄与しながらじん性をあまり低下させない[18]利点がある。また、18-8が25-19より曲げ破断回数が多いのは、準安定オーステナイト系ステンレス鋼特有の変態誘起塑性によるためと考えられる[19]。

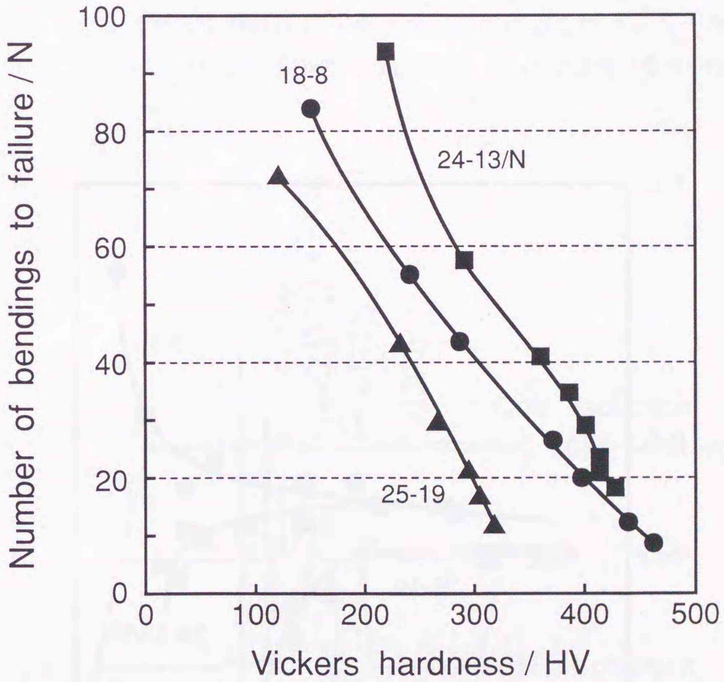


図２．７　ビッカース硬さと曲げ破断回数の関係

水素チャージによる影響の程度をみるため、水素ぜい化率／R_Hを定義する。

$$R_H = (N - N_H) / N \qquad (1)$$

ただし、N：水素チャージ前の試料の曲げ破断回数、N_H：水素チャージ試料の曲げ破断回数である。この定義より、水素の影響を受けるほど、水素ぜい化率／R_Hは１に近づく。図２．８は、硬さと水素ぜい化率の関係を示したものである。準安定オーステナイト系ステンレス鋼である18-8はビッカース硬さの上昇とともに水素ぜい化率は増大するのに対し、安定オーステナイト系ステンレス鋼である他の鋼種は、減少しており、オーステナイトの安定性の有無により全く逆の特性を示す。また、25-19と24-13/Nの水素ぜい化率を比較すると、その値は25-19の方が小さい。

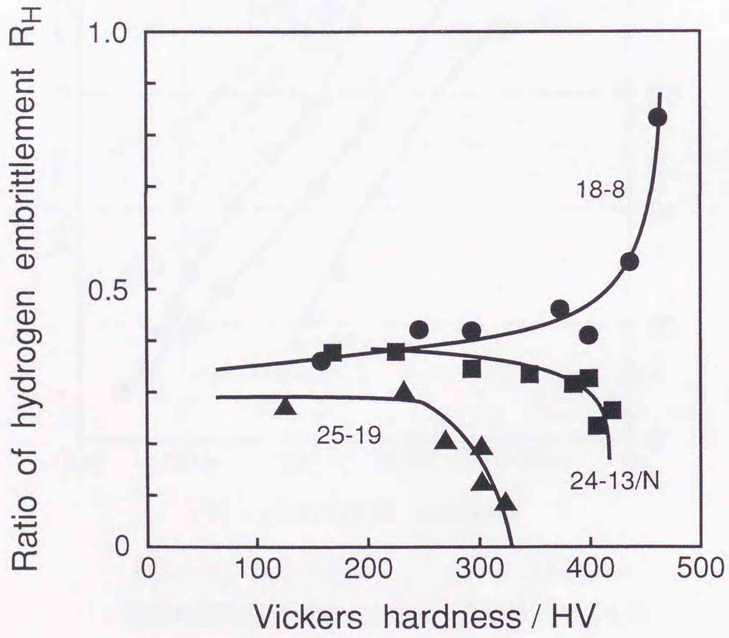


図２．８　硬さと水素ぜい化率／R_Hの関係

図２．９に冷間圧延率0%及び50%の18-8の水素チャージ前及び水素チャージ材のＸ線回折プロファイルを示す。圧延率0%材では、水素チャージによりα'マルテンサイトの増加とともに、チャージ前に認められなかったεマルテンサイトピークが明瞭に認められる。一方、圧延率50%材では、回折線の変化は顕著ではない。また、図２．１０に水素チャージした25-19及び24-13/NのＸ線回折プロファイルを示す。オーステナイト単相から、水素チャージによりεマルテンサイトのピークが出現する。εマルテンサイトは、ε(101)に注目すると、圧延率が0%から17%にかけて増加し、それ以上になると減少する。この傾向は両鋼種で同様であるが、ピーク強度は24-13/Nよりも25-19の方が強い。

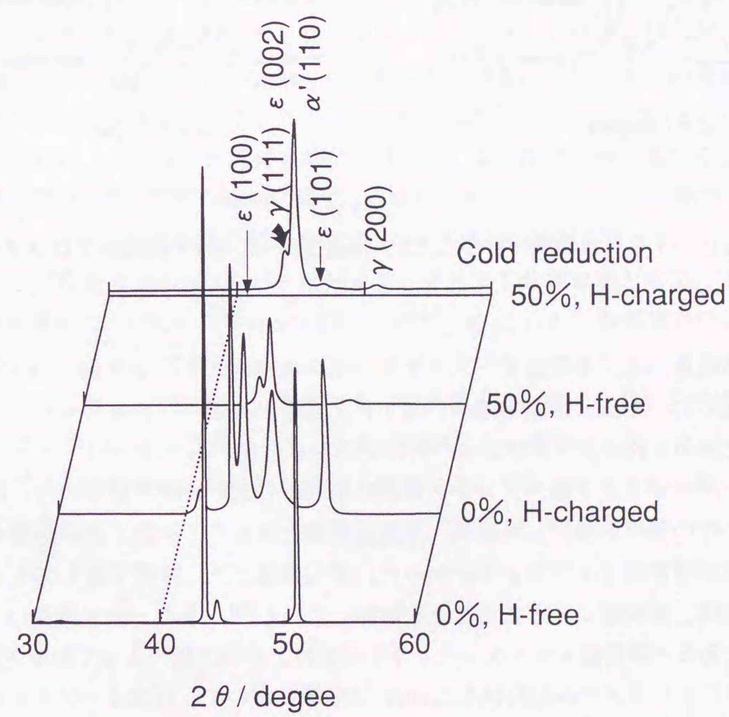


図２．９　冷間圧延率0%及び50%の18-8の水素ﾁｬｰｼﾞ前及び水素ﾁｬｰｼﾞ材のＸ線回折ﾌﾟﾛﾌｧｲﾙ

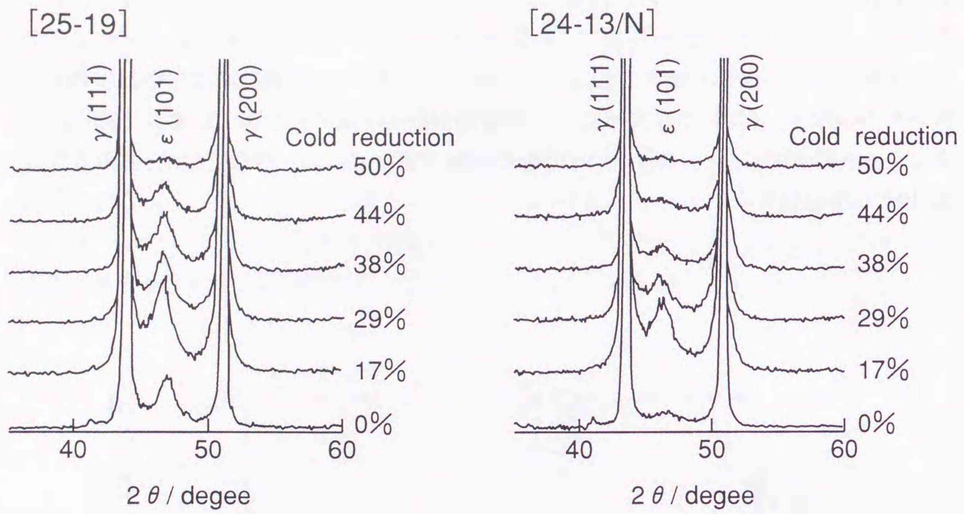


図２．１０　水素チャージした25-19及び24-13/NのＸ線回折プロファイル

以上の結果から、準安定オーステナイト系のSUS304ステンレス鋼（18Cr-8Ni）の水素ぜい化においては、冷間圧延率が増すとともに水素ぜい化が著しくなる。この要因は、加工誘起されたα’及びεマルテンサイトである。

安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS310S（25Cr-19Ni）について、冷間圧延と水素ぜい性の関係を検討した結果、準安定鋼種と異なり、冷間圧延率が増すと水素に対する敏感性が低下することがわかった。安定鋼種では、冷間圧延しても水素ぜい化層の形成は、極表層にとどまることを確認している[20]。また、安定鋼種の水素ぜい化の要因である水素誘起εマルテンサイトの形成は、冷間圧延によって抑制される。

Ｎ添加によりニッケルを節減した24Cr-13Ni鋼において、Ｎはオーステナイトの安定度を高める役割を果たし、即ち水素ぜい性の要因である加工誘起マルテンサイト量を抑制する。Ｎは高強度化とともに水素に対する敏感性を低減させる[21]。

２．２．３　高耐食性金属材料の電流振動解析による耐食性評価

例えば、ステンレス鋼の耐食性に関する評価方法として、従来から電気化学的に孔食発生電位、再不働態化電位等のパラメータが使用されてきた。これらのパラメータは、各材料間の相対的な耐食性比較には適しているが、特定の材質がどの程度の水溶液環境に対してまで耐局部腐食性を有しているかといった、材料と環境の比較を行うためのパラメータとしては必ずしも十分とは言えない。また、近年注目されている超高耐食性非晶質ステンレス合金の評価にも不十分な点がある。一方、交流インピーダンス法のような評価法は、均一腐食の評価には有効であるが、局部腐食に対しては十分な情報を与えてくれない。

最近、測定装置や信号処理技術等の進展も手伝って、腐食系における電気化学的ノイズを解析し、孔食を始めとした局部的な腐食機構の解明、耐食性の評価を行う方法が注目を集めるようになった[22]。これらの研究の多くは、主にノイズのスペクトルに注目したものである[23),-25]。ステンレス合金のような不働態皮膜を有する金属では、不働態皮膜の局部的な破壊・修復の過程で発生するノイズが重要であり、ポテンシオスタティックに測定した場合には、個々の事象に対応した鋭いピーク状の電流振動の集合体が得られる[26),-28]。そこで、このノイズを単にスペクトルとしてのみではなく、個々の振動の形状、大きさとその分布等に注目した、より詳細な解析を行うことにより、不働態皮膜の破壊・修復の過程に関する重要な情報が得られるものと期待される。当方法を用い、ステンレス合金の耐食性評価について基礎的検討を行った。

各ステンレス合金の３mass%NaCl水溶液中でのアノード分極曲線を図２．１１に示す。孔食発生電位は、SUS304ステンレス鋼で0.22Ｖ vs. S.C.E.、非晶質ステンレス合金では1.00Ｖ vs. S.C.E.であった。これらのステンレス合金のＩＣＰによる成分分析結果を表２．３に示す。同定度のCr濃度でも、非晶質合金は非常に貴な孔食発生電位を有する[29]ことがわかる。各合金とも、自然浸漬電位から孔食発生電位までの不働態領域において、不働態皮膜の局部的な破壊・修復に対応すると考えられる鋭い電流振動が認められる。

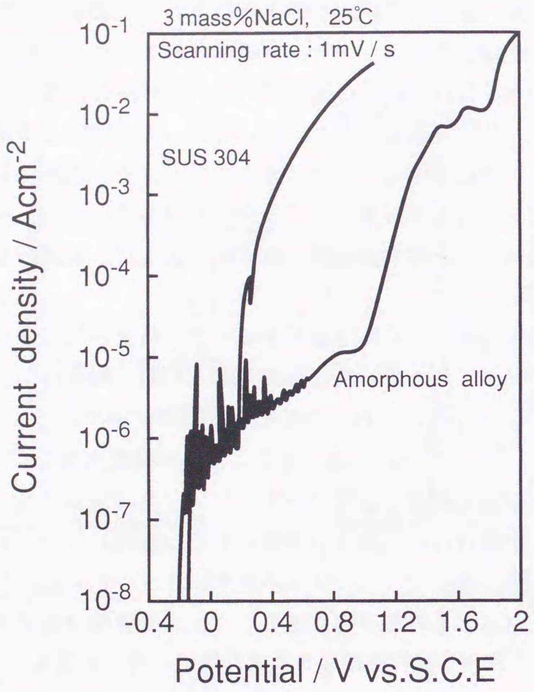


図２．１１　各ステンレス合金の３mass%NaCl水溶液中でのアノード分極曲線

表２．３　各ステンレス合金の化学成分分析結果

(mass%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	Fe
SUS 304	0.04	0.44	1.08	0.03	0.01	8.54	18.2	—	71.7
Amorphous	0.02	11.6	0.07	0.01	0.01	—	20.5	15.9	51.9

SUS304ステンレス鋼の定電位アノード分極時の電流振動の発生状況を図２．１２に示す。ノイズは１回の不働態皮膜破壊・修復現象に対応した鋭い電流振動の集合体となっている。発生頻度は、いずれの電位においてもほぼ同様である。非晶質合金については、やや発生頻度が少ない傾向にあるが、同一合金において電位による違いは見られなかった。このことは、孔食発生電位以上での成長性の孔食の出現が、単に電位上昇に伴う孔食萌芽の発生数の増加による確率的な効果だけによるものではないことを示している。

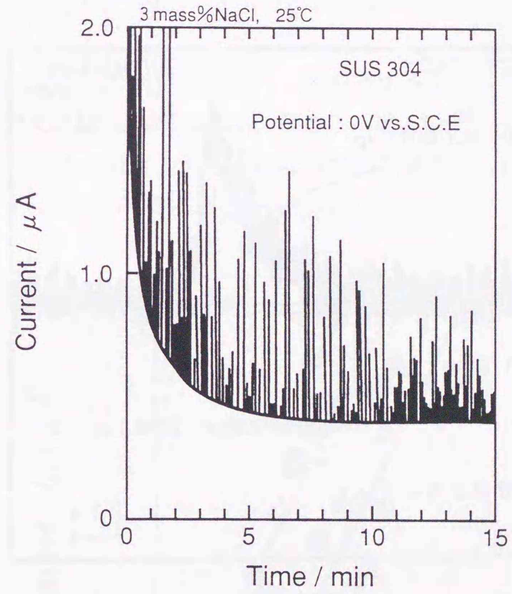


図２．１２　SUS304ステンレス鋼の定電位アノード分極時の電流振動の発生状況

Fe-Cr-Si-B系非晶質ステンレス合金において観測された典型的な電流振動波形を図２．１３に示す。SUS304ステンレス鋼についても波形自体は同様であった。電流振動は電流値がピークとなる時間を境に、主に孔食の萌芽成長過程を示すと考えられる前半部と、主に再不働態化過程を示すと考えられる後半部に区分される。この時、ピークとなった時の電流値の定常状態における不働態維持電流からの増加分を I_p、孔食萌芽成長時間を t_p、再不働態化時間を t_rとする。$t_p + t_r$が孔食の寿命 t_lである。１回の電流振動といっても再不働態化の過程で再び成長過程に移行したと考えられるなど複雑な形態をした電流振動も幾つか見られるが、図２．１３に示すような典型的な形態の電流振動のみを抽出して解析を行う。電流振動は、合金や電位に依らず、おおよそ $t_p > t_r$である。坂入らも同様な結果を報告している[30),31)]。

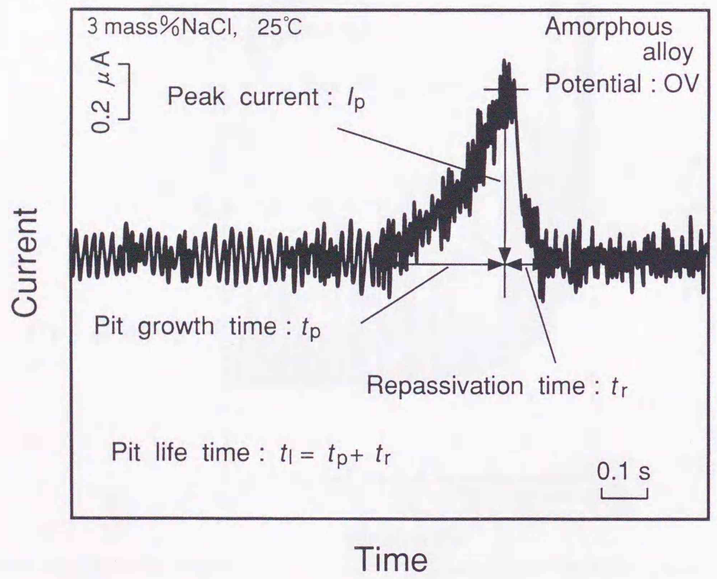


図２．１３　定電位アノード分極時に観測される典型的な電流振動波形の一例

孔食萌芽の成長は、一定のアノード電流密度 I_0（従って一定の成長速度）で不働態皮膜の局部的破壊部分から半球状に拡大していく過程としてモデル化されることから、電流 Iと経過時間 tの間にはkを半径拡大の比例定数として式(1)の関係が予想される。

$$I = I_0 \times S(t) = 2\pi I_0 k^2 t^2 \qquad (1)$$

ここで、$S(t)$はt^2に比例して成長する食孔の表面積である。単一の食孔の成長過程はこの式とよく一致することが報告されている[30),31)]。図２．１４は、Fe-Cr-Si-B系非晶質ステンレス合金について個々の電流振動のピークでの値であるI_p及びt_pの対数－対数プロットを示したものである。全体としては、おおよそ式(1)の傾向が認められるが、ばらつきが非常に大きい。ばらつきの原因としては、I_0が孔食ごとに異なるとは考えにくく、以下のように考えることがより自然である。孔食の成長が理想的は点からではなく、まず半径r_0の領域が破壊され、この部分を開始点として成長し水平方向及び深さ方向ともに一様な速度で成長していくと考えると、先の式(1)は式(2)に修正される。

$$I_p = I_0 \times S'(t_p) = \pi I_0 (r_0^2 + \pi r_0 k t_p + 2k^2 t_p^2) \qquad (2)$$

初期破壊面の半径r_0は統計的なばらつきを有するものと考えられるが、図２．１４のばらつきは、式(2)において第２項、第３項が第１項に比べて小さい場合、即ちt_pが小さく、孔食がr_0と同程度の大きさの段階で再不働態化されることを示している。この場合には、食孔は浅いものになると考えられる。

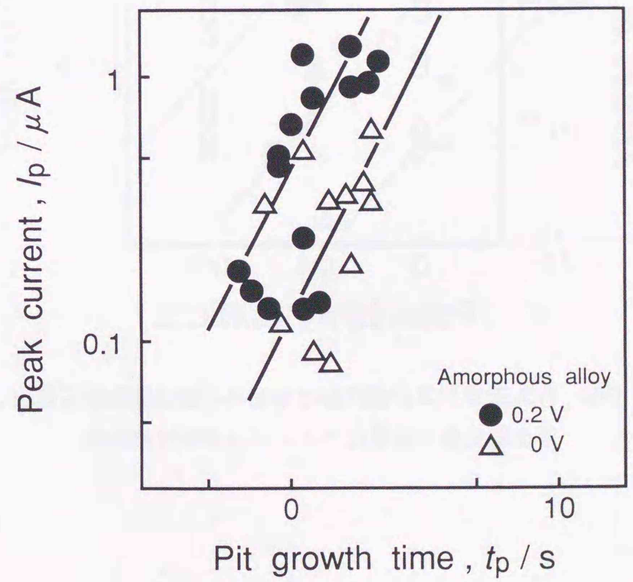


図２．１４　Fe-Cr-Si-B系非晶質ステンレス合金における I_pと t_pの関係

個々の電流振動から、t_p、t_rは比較的小さいため、電流値の変化の過程を直線で近似してI_pとt_1とがなす三角形の面積から溶出電気量を求め、孔食の大きさを概算した。各合金についての溶出電気量を電位に対してプロットした結果を図２．１５に示す。溶出電気量の電位依存性は認められず、また同一電位でのばらつきは、10^{-13}～10^{-11}Fと大きい。孔食萌芽を半球状と仮定した際の大きさを溶出電気量から見積もると、半径は0.5～2.0μmとなる。前述の破壊面の半径r_0もこの程度のオーダの値であると考えられる。

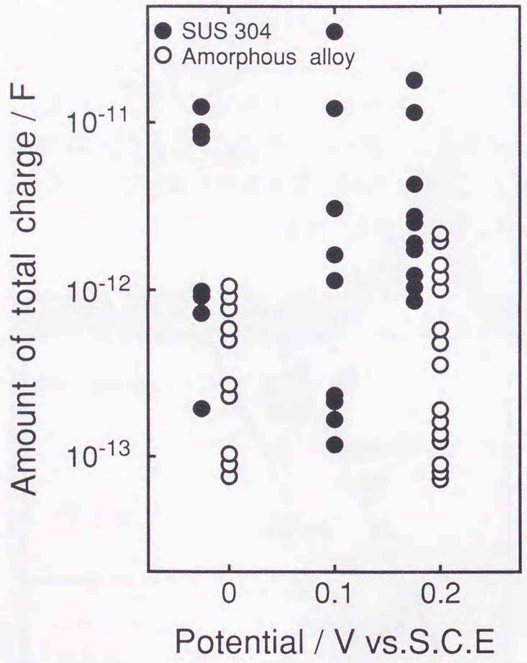


図２．１５　各ステンレス合金における個々の電流振動から算出した溶出電気量の定電位アノード分極電位依存性

図２．１４で、I_pとt_pの相関直線が電位に依存して高電流密度側にシフトする傾向が見られる。このシフトは、t_pの関数としての部分も含めての平行移動となっている。式(2)と比較すると、この挙動は一般にアノード分極曲線で見られるのと同様に、食孔内の裸の表面においてのアノード電流密度I_0も電位の上昇に伴い増大することを示していると考えられる。

このアノード電流密度I_0によるシフトは、図２．１６に示すようにSUS304ステンレス鋼においてより顕著である。しかし、図２．１６における傾きは式(1)、(2)で予想される２とは異なり、むしろ１に近い値となっていることから、ステンレス鋼の場合には、食孔の拡大が必ずしも半球状のモデルに従っていないものと考えられる。

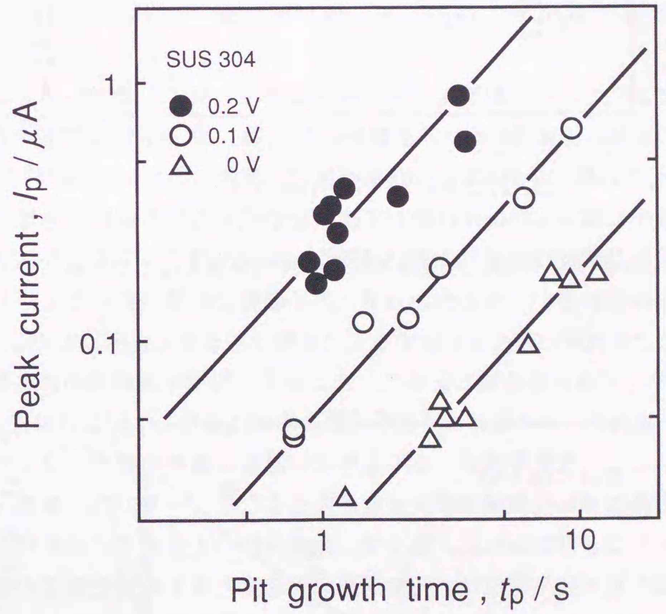


図２．１６　SUS304ステンレス鋼におけるI_pとt_pの関係

再不働態化に要する時間 t_rと電位の関係を図２．１７に示す。再不働態化時間についても、個々の食孔によって非常に大きなばらつきを有するが、電位が上昇するとむしろ短くなる傾向が認められる。この傾向は図２．１８に示されるように電位の幅が広がるとより明確になる[28]。再不働態化の過程は溶出したCrの沈殿過程であるが、前述のとおり再不働態化までの溶出Cr量は電位にあまり依存しないので、t_rの電位依存性が食孔内のCrイオン量によるものとは考えにくい。そこで、図２．１７の結果は不働態皮膜の形成（沈殿）反応が電位に依存した反応を含むことを示していると考えられる。不働態皮膜は主にCr_2O_3（または$Cr(OH)_3$）から形成されることから、再不働態化過程は反応式(3)[32]に従った、Crの二価から三価への酸化過程が重要な役割を果たしていると推定される。

$$2Cr^{2+} + 3H_2O = Cr_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \qquad (3)$$

図２．１７において、再不働態化時間は電位依存性の他に、SUS304ステンレス鋼と非晶質合金との差異が注目される。非晶質合金の t_rは、10^{-1}s前後にばらつき、若干高電位側の方が t_r小の傾向があるが、ほぼ同程度で、特にステンレス鋼の約１sに比べて一桁速い。溶液中に溶出したCrが沈殿して皮膜を形成する再不働態化過程において、溶液中のCrには結晶質及び非晶質の違いは無く、また、図２．１５よりステンレス鋼の方が溶出したCr量が多いにもかかわらず、再不働態化時間が長いことから、下地が非晶質であることが沈殿の速度を決定する上で重要であることを示している。同様に、A. G. Reveszら[33]は下地が非晶質であることによって、固相－固相界面により完全な接合をもたらし、これが、より迅速な不働態皮膜の形成に寄与していると報告している。

以上の結果から、孔食萌芽成長・再不働態化の過程は確率的要素を多く含んでいるものの、電位上昇に伴い孔食萌芽成長速度が大きくなり、一方で再不働態化速度も増加する傾向にあることがわかった。従って、非成長性の孔食萌芽が成長性の孔食に移行する電位、即ち孔食発生電位は、孔食萌芽成長速度と再不働態化速度の競合により決定される値と考えられる。非晶質合金の場合、再不働態化速度が大きいことが孔食発生電位を貴にしている要因と考えられる。このように孔食発生電位等成長性の孔食に対する特性と電流振動解析からの非成長性の孔食に見られる特性は密接な関係がある。以上のような孔食萌芽成長・再不働態化過程の電流振動の解析を進めることにより、高耐食性材料の耐食性について、さらに重要な情報が得られるものと期待される。

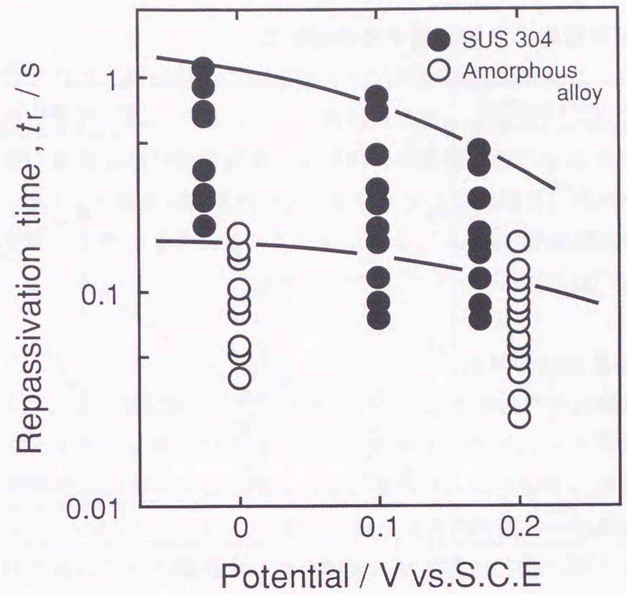


図２．１７　各ステンレス合金における再不働態化に要する時間 t_rと電位の関係

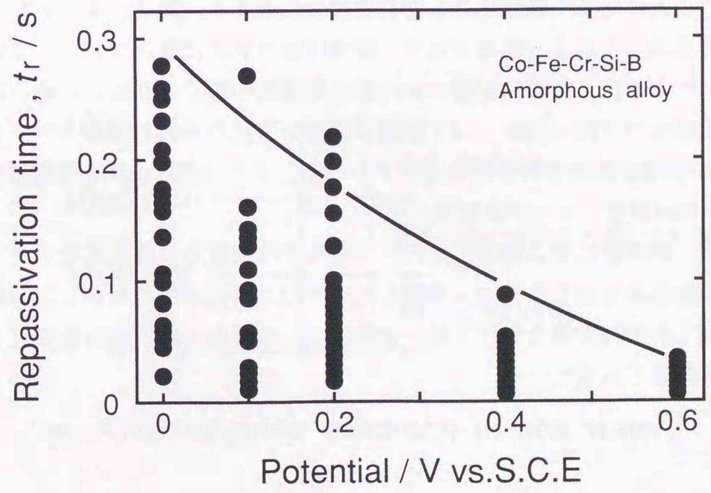


図２．１８　Fe-Cr-Si-B系非晶質ステンレス合金における t_rと電位の関係

２．３　陰極防食法の適用

２．３．１　鋼製設備の海洋環境中の高信頼化

屋外通信設備は、これまで述べてきたマンホール内を含む地上だけでなく、海底にも主に長距離通信ルートを構築するため設置されている。海底に設置されている海底ケーブルや海底中継器等の通信設備は、設置後の維持管理が地上設置の設備に比べて極めて困難であるため、長期間にわたり非常に高い信頼性が必要とされる。そのため、海底中継器等の金属製設備にはBe-Cu合金が主に用いられてきた[34]が、低価格化等の観点から、鉄鋼材料の適用性[35]について検討を行った。

２．３．２　防食方法の検討

海洋環境中の鉄鋼材料の防食方法として、陰極防食や絶縁防食が広く行われている。また、これらを併用すると両者の相乗効果により信頼性を向上できる。さらに、通信設備における高信頼性の要求から、陰極防食及び絶縁防食の併用に加えて絶縁被覆の下地処理として金属溶射を施す防食系を検討した。

流電陽極による陰極防食に加えてゴム被覆を施した鉄鋼板及び金属溶射処理とゴム被覆を併用した鉄鋼板の海中浸漬試験を実施し、約1.5年間の防食性能評価を行った[36),37)]。図２．１９にその結果を示す。金属溶射層の効果として絶縁被覆接着力の経時変化を示した。鉄鋼板がブラスト処理（図２．１９左）で切傷なしのゴム被覆は６ヶ月間浸漬で接着力の大きな経時劣化を示さないが、16ヶ月間浸漬の接着力は切傷ありの場合と同程度まで低下し、流電陽極の併用がゴム被覆の接着力を加速劣化することがわかった。これに対して鉄鋼板のZn溶射処理で切傷あり（図２．１９右）のゴム被覆は接着力の経時劣化が全く認められず、防食性能が非常に優れていた。これは、図２．２０に示すように、金属溶射層の電位が流電陽極の電位より低いため、電流が溶射層から流電陽極の方向へ流れ、ゴム被覆の接着力劣化の要因となるカソード反応生成物（OH^-）の蓄積が抑制されるためと考えられる。また、溶射金属と流電陽極の電位差が小さい（50mV程度）ため防食電流も小さくなる。

以上の結果、鉄鋼板にゴム被覆しただけのものでは接着力の経年劣化が生じるのに対し、金属溶射処理を施した後ゴム被覆したものでは劣化が生じないことが確認された。また、何らかの外力等を受けた場合を想定し、被覆の一部に切り傷を施した場合にその違いが顕著であった。

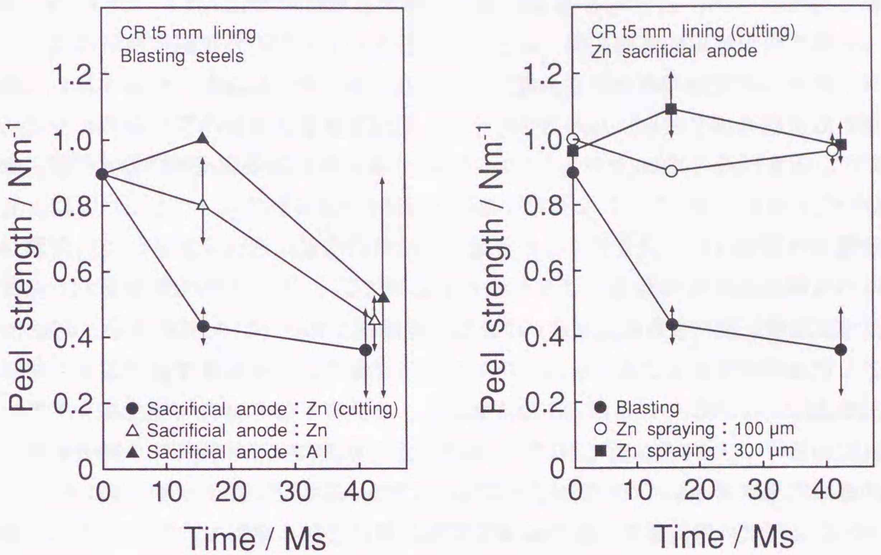


図２．１９　金属溶射層の効果（絶縁被覆接着力の経時変化）

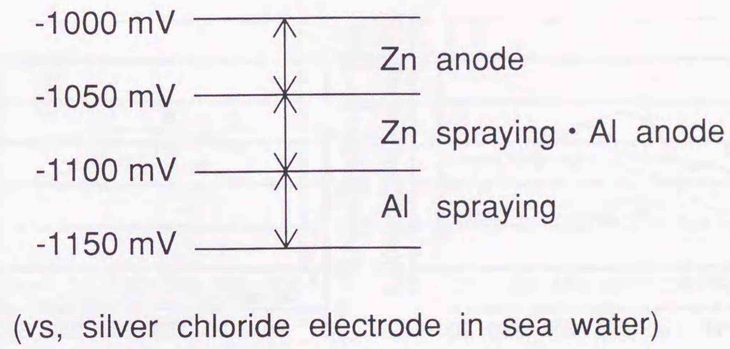


図２．２０　流電陽極等の海中での電位（海水塩化銀電極基準）

２．３．３　実海洋環境における陰極防食及び金属溶射・絶縁防食併用の効果

まず、絶縁被覆を施さず、流電陽極だけで防食した場合の試験体について、実海洋環境（熱海市初島沖、水深約25m）における防食電位・電流測定結果を図２．２１に示す。防食電位は、Zn、Al流電陽極試験体とも浸漬初期には鋼材よりの比較的高い値（～-990mV：海水塩化銀電極基準、以下同様）を示し、その後一定値に漸近した。この値は、通常、流電陽極の自然浸漬電位である。図２．２０からわかるように、Zn流電陽極とAl流電陽極とでは、Znの方がやや高い電位を示すと言われているが、今回の結果では、ともに約-1020mVを示した。いずれにせよ試験体は全測定期間約８年間において鋼の防食電位（約-800mV）より卑な値が維持された。

防食電流は浸漬直後は大きく、その後減少し定常的な値に近づく。これは、試験体表面への電解生成物[38]の付着によるものと考えられる。この定常的な防食電流から算出した電流密度（維持防食電流密度）は、Zn流電陽極；32mA/m^2、Al流電陽極；52mA/m^{2}である。従来のデータによると、海水中での鋼板の場合、一年程度で維持電流密度は50mA/m^{2}程度に下がり、その後は穏やかに低下し、最低値として30mA/m^{2}まで減少すると言われている[38]。今回の試験においてもほぼ同様な傾向であり、海洋中の防食設計のための維持電流密度としては、安全度も加味して50mA/m^{2}程度が適当と考えられる。

一方、この程度の電流密度（数百mA/m^{2}以下）で形成される電解生成物は$CaCO_3$を主体とする（これ以上の電流密度では$Mg(OH)_2$が増加する）ことが報告されている[39),40)]。今回採取した電解生成物中金属成分のＥＰＭＡによる分析の結果、成分比率としてCaが約20mass%を占め、他各約１mass%程度のMg、Naから構成されており、Humble[40)]の報告とおおよそ合致した。

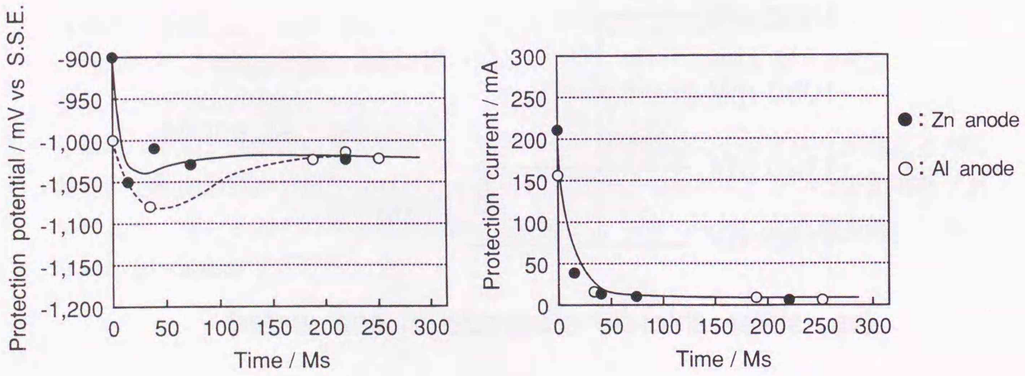


図２．２１　陰極防食単独の試験体の防食電位・電流の経時変化

次に、陰極防食と金属溶射・絶縁被覆を併用した試験体における防食電位・電流の経時変化を図２．２２に示す。防食電位は浸漬直後から各流電陽極の電位にほぼ等しい-1050mV（Zn流電陽極試験体：①、②）、約-1100mV（Al流電陽極試験体：①'、②'）を示した。これは、鉄鋼試験体が絶縁被覆されているため、当初から海水に直接接している流電陽極の表面電位を示すと考えられる。その後、Zn流電陽極試験体（①、②）は-1000mV～-1050mVのやや高い値を示すが、再び-1050mV～の値に戻る傾向を示した。これに対して、Al流電陽極試験体（①'、②'）は、ばらつきながらも次第にやや貴な値（-1000mV～-1050mV）に推移する傾向にあった。このように防食電位の変化は流電陽極材に依存し、絶縁被覆材による差異は認められなかった。

電流値は、流電陽極から流出し鉄鋼材に流入する方向を正（＋）とする。絶縁被覆材として一般的に用いられている簡便なポリエチレン防食シートを適用した試験体（①、①'）においては、浸漬初期に負の値を示した。この場合、電流は図２．２３に示すように、溶射層から流出し絶縁被覆ホリディ部分を通って流電陽極に流入していると考えられる。この現象は前述したとおり、図２．２０の各電位の関係からも理解できる。但し、絶縁被覆が存在すること、また電位差が小さいことから電流値は抑制される。海水中での絶縁性に優れるクロロプレンゴム焼付[37)]試験体（②、②'）は浸漬直後から正の方向に流れており、電流値は防食シートに比較して1/10～1/1000小さかった。その後いったん電流値は増加方向を示した後は防食シート試験体と同様に減少した。これは電解生成物の被覆効果によるものと考えられる。防食電流の経時変化は、防食電位の場合と異なり、絶縁被覆材に大きく依存する結果となった。

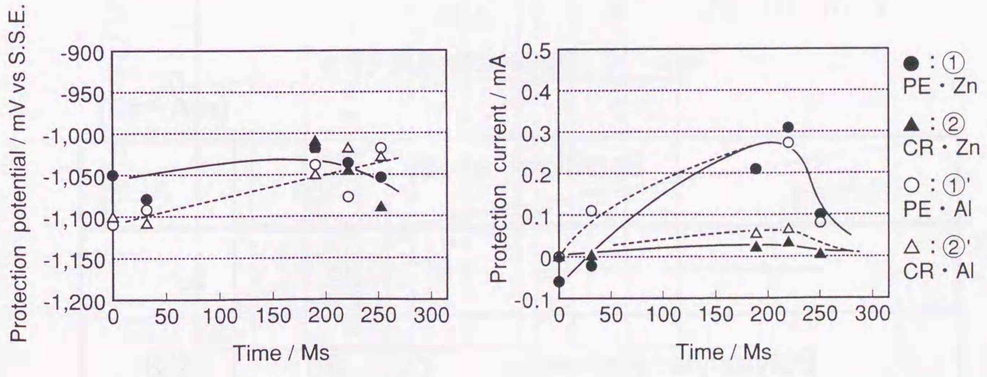


図２．２２　陰極防食と金属溶射・絶縁防食を併用した試験体の防食電位・電流の経時変化

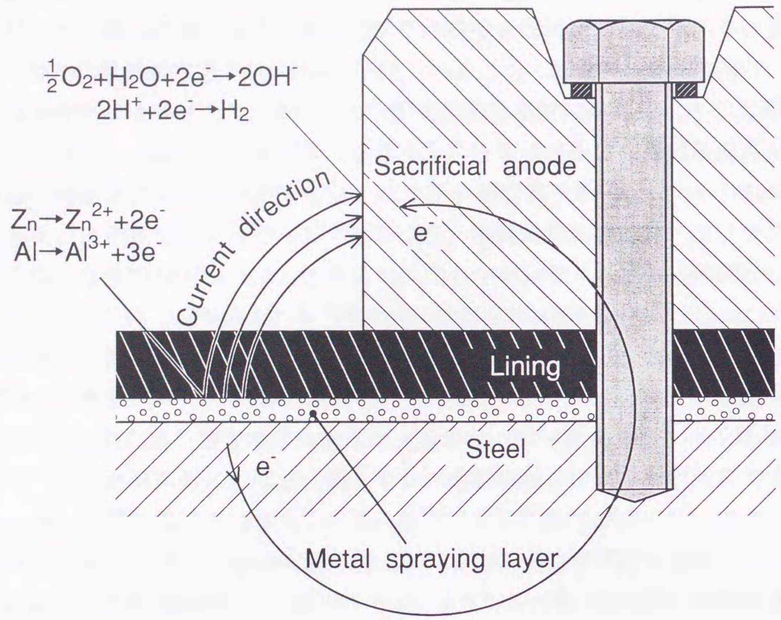


図２．２３　金属溶射及び絶縁被覆した鉄鋼材料と流電陽極間での電流の流れ

今回得られた電流値から求めた防食電流密度は表２．４のとおりである。陰極防食のみの場合に比べ、電流密度は1/10～1/1000小さい。また、クロロプレンゴム焼付の場合、防食シートと比較して防食電流密度はおおよそ1/10以下に低減できることがわかった。

表２．４　各試験体の防食電流密度

(mA／m²)

Lining ＼ Sacrificial anode	Zn	Al
――――――	32	52
Polyethylene sheet	3	2.3
Chloroprene rubber	0.12	0.075

２．３．４　陰極防食・溶射処理の組合せによる防食作用

今回の併用防食試験体の防食電位・電流の経時変化を追跡した結果、初期においては溶射層から流電陽極に電流が流れ、ある時間経過後電流方向が逆転し、流電陽極が防食効果を発揮する傾向があることがわかった（図２．２２①、①'）。浸漬初期においてはカソード反応が流電陽極上で起こるため、絶縁被覆下にOH^-が蓄積されず（図２．２３）、被覆剥離抑制効果が期待できる。その後、流電陽極から流出する場合も電流値が小さいため、OH^-の蓄積は低減でき、加えて流電陽極の消耗抑制効果が期待できる。

今回の試験では溶射層の残存状況等は確認していないが、防食電流値から以下のとおり類推した。例えば、溶射層から流出する電流値が５mAであるとすると、溶射層の溶出速度は、Zn溶射層で25μm/y、Al溶射層で18μm/yとなる。これらの値は、別試験片を用い同環境で実測した値から推定した溶射層の自然腐食速度（Zn：20～30μm/y、Al：10～20μm/y）に相当する。実測結果を図２．２４に示した。この腐食速度では、溶射層は厚さ（0.1mm）から類推して４～５年の寿命を有することになる。しかし、実際には溶射層－流電陽極間の小さい電位差及び絶縁被覆の存在により流出電流値は５mAと比較して1/10以下程度に小さく、またおおよそ一年後には電流方向が逆転していくため、溶射層が十分残存した状態で流電陽極からの防食作用が働くと推定される。

陰極防食単独の場合に比べ、金属溶射併用防食の場合、溶射層が効果的に作用し、浸漬当初から防食電流を抑制することにより、効率的にかつ長期間にわたって良好な防食状態を維持できることが裏付けられた。

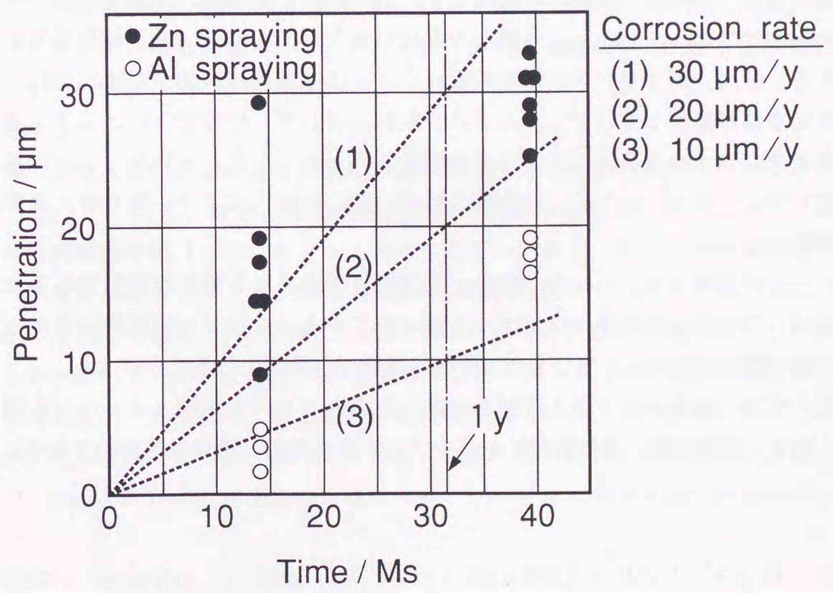


図２．２４　溶射層の海中における自然腐食

２．４　防食塗装の適用

２．４．１　亜鉛めっき鋼材への塗装

２．４．１．１　亜鉛めっき塗装鋼材の早期塗膜剥離事故

前述のとおり、屋外通信設備は溶融亜鉛めっきを施してある場合が多く、さらに防食性能を向上させるには、必然的に亜鉛めっき面への塗装が必要になってくる。一般的に、亜鉛めっきは、鉄鋼材料の防食のため、その性能及び経済性から広く用いられている。さらに、より長期間の耐久性、美観あるいは標識等の目的で、亜鉛めっき上に塗装を施すことも通常行われている。しかし、この場合、塗装時に十分留意しないと、塗膜の剥離事故を発生させることがある[41]。

亜鉛めっき鋼材への塗装の場合、塗膜付着性が特に重要であることについて、重防食塗装系として一般的に用いられるようになっているポリウレタン樹脂系塗装劣化の実例をあげる。ある亜鉛めっき設備では、建設後１３年間で３回の塗り替えが行われた。塗り替えまでの周期も、初期塗装（アルキド樹脂系塗装）は８年だったが、その後の塗り替え（ポリウレタン樹脂系塗装）においては、３年、２年と非常に短くなってしまった。この設備の場合は、塗装の劣化状況を目視調査のみで判断し、外観上劣化している部分の塗膜だけをはがし、健全と見える部分についてはそのままとし、塗り替え塗装が行われていた。塗り替え後の短期での塗膜剥離は、この旧塗膜が素地から剥離するために生じたものである。

塗膜の劣化の多くは、外観上の変化となって現れてくるため、目視調査によっても一応の対応はできる。しかし、外観上の変化が少なくても付着力低下が生じている場合がある。特に、ポリウレタン樹脂系塗料のように塗膜自体が丈夫な塗料では、素地との界面で錆が発生していても、ふくれや割れが生じず、付着力だけが低下するような現象が生じやすくなる。このような塗膜を外観から「正常」と判断し、その塗膜の上に塗り替え塗装を行うため、旧塗膜の付着力低下の進行により、塗り替え後短い期間で剥離が生じる。

さらに、旧塗膜上に、シンナー成分・塗膜性質等が異なる塗料を塗り重ねるような場合には、旧塗膜が新塗膜のシンナーで侵されて柔らかくなり、旧塗膜の素地との付着力が弱い箇所で剥がれを生じさせ、一層短期間で剥離が生じることになる。

今回の事例と本来の塗り替え周期を確保した場合のコスト比較のイメージを図２．２５に示す。調査稼働と素地調整費を多少アップさせても、結局は経済的である。

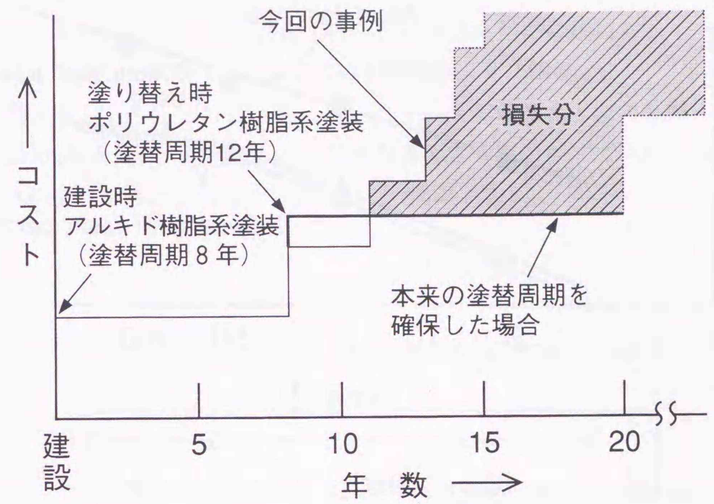


図２．２５　塗装系本来の塗り替え周期を確保した場合の経済的効果イメージ図

２．４．１．２　代表的塗装系とその耐久性

まず、溶融亜鉛めっき鋼材の代表的塗装系[42]として、アルキド樹脂系、塩化ゴム系、及びポリウレタン樹脂系について、それぞれ下・中・上塗りの３回塗り塗膜性能を比較評価した結果を以下に示す。

ａ．吸水性

塗膜の静電容量の測定により、塗膜の吸水率が決定できることが明らかにされている[43]。図２．２６は、縦軸に各塗装系の塗膜の吸水率（対数）を、横軸に５mass％NaCl水溶液浸漬時間（対数）をとって表示したものである。アルキド樹脂系塗料、塩化ゴム系塗料及びポリウレタン樹脂系塗料の50時間程度までの吸水率は、ほぼ１／２の勾配で増加しており、Fickの第二法則に従った水分の拡散が塗膜内部で行われていることを示唆している[44]。塩化ゴム系塗料及びポリウレタン樹脂系塗料は浸漬50時間程度以降勾配が小さくなり、吸水飽和の傾向を示している。吸水飽和の領域では、塗膜は水で飽和されているが、素地との界面には水が侵入していない状態と説明されており[45]、Funke[46]により提唱されたクロスオーバータイムの考え方に関連付けられる[47]。

各塗装系の吸水率については、ポリウレタン樹脂系塗料が最も小さく、以下塩化ゴム系塗料、アルキド樹脂系塗料の順に大きくなる。

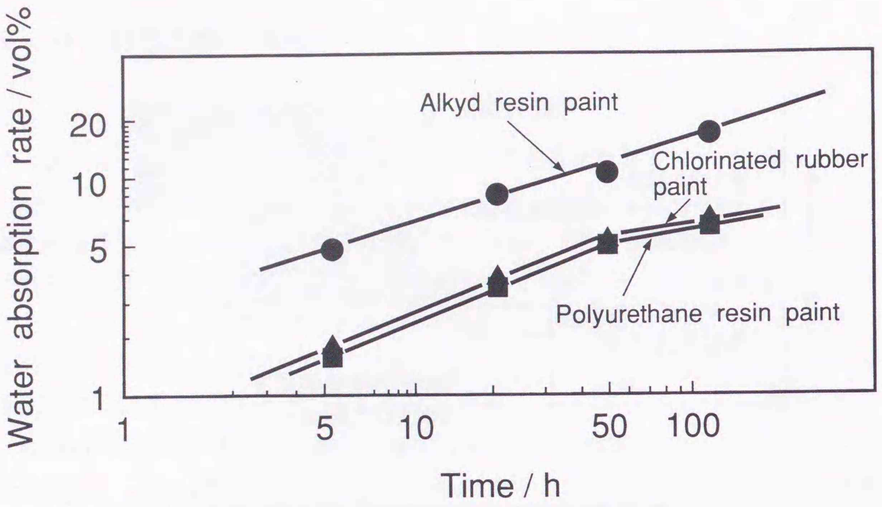


図２．２６　塩水浸漬試験による塗膜の吸水率変化

b．防食性

塗膜の防食性をtanδ値[48]を用いて比較した例として、対象塗膜の塩水浸漬試験によるtanδ値の経時変化を図２．２７に示す。

アルキド樹脂系塗料については、tanδ値が、防食性に劣るとされる0.2以上[48]になる浸漬時間は最も速いもので20h経過後である。塩化ゴム系塗料については、５試料中４個が80h浸漬以上でtanδ値が0.2以上となる。また、ポリウレタン樹脂系塗料については、１試料が120h浸漬、４試料が200h以上と長時間を要している。

以上のように３者の防食性は、明確な差を有している。これらの中では、ポリウレタン樹脂系塗料の優れた防食性をtanδ値において確認できる。

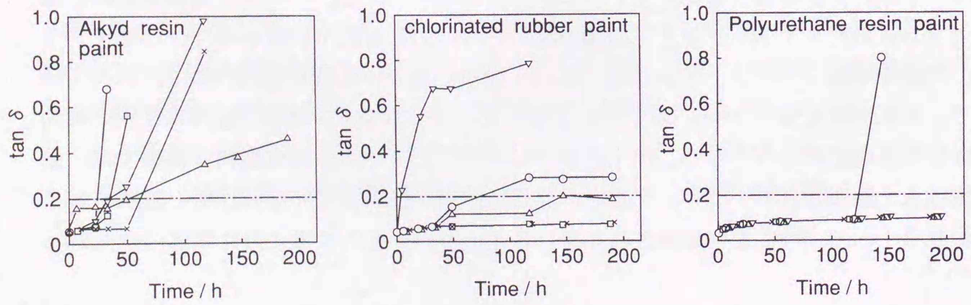


図２．２７　塩水浸漬試験における塗膜のtanδ値の経時変化

c．劣化塗膜上の塗り替え塗膜性能

促進耐候試験（JIS D 0205に準拠：ブラックパネル温度63℃、紫外線照射、清水スプレー18min/2h）により、1000h劣化させたアルキド樹脂系塗膜に対して、前述と同様な塗装仕様で塗装した試験片についての評価結果を以下に示す。

塩水噴霧試験（JIS Z 2371に準拠：35℃、５mass％NaCl水溶液の噴霧１～２mL/h）における1000h経過後の外観観察から、防食性能をふくれの評点で比較すると、ポリウレタン樹脂系塗料が優れていることがわかる（図２．２８）。

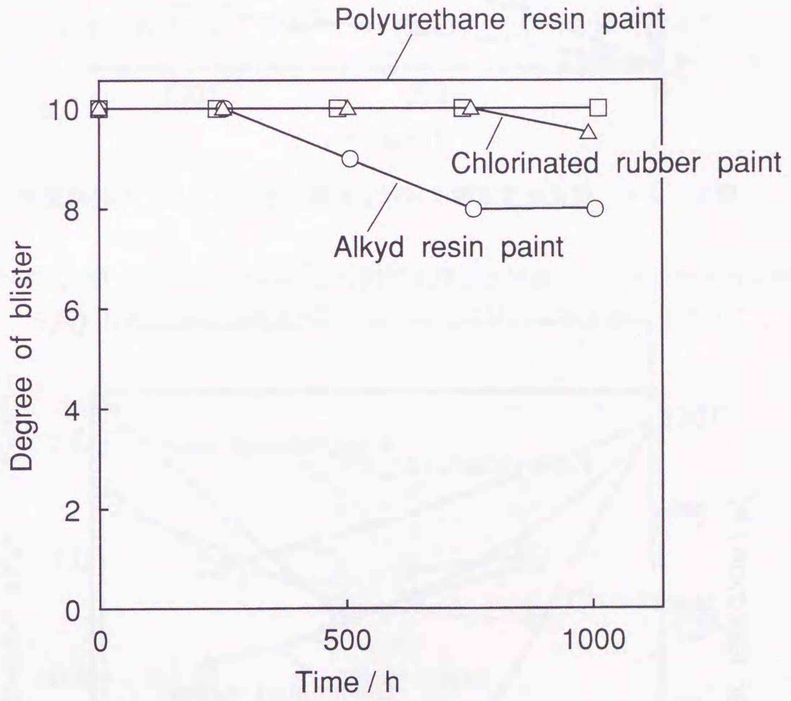


図２．２８　塩水噴霧試験における塗膜外観（ふくれ）の経時変化

次に、促進耐候試験による色差、光沢残存率、塗膜付着力の経時変化について以下に述べる。色差については、1000h経過後も各塗料ともΔＥが1.5以下で、わずかに変退色が認められる程度であるが、やはり、ポリウレタンが最もΔＥの変化が少ない（図２．２９）。

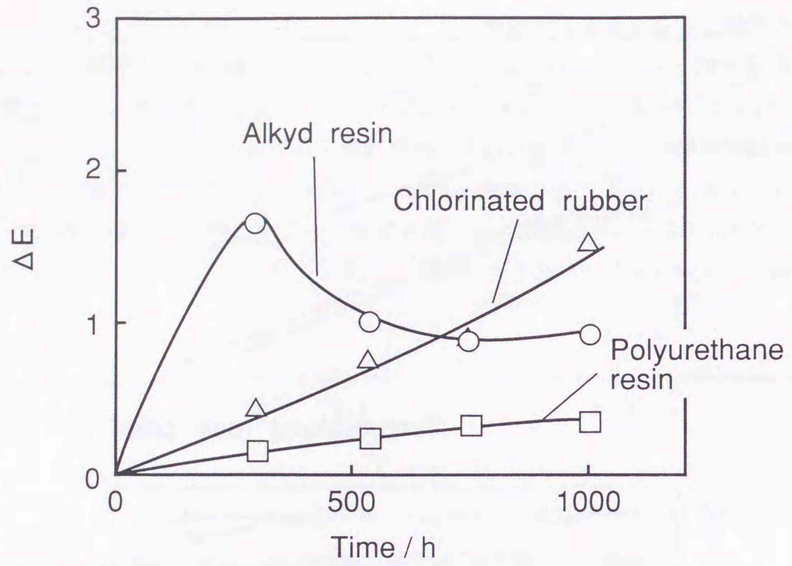


図２．２９　促進耐候試験における塗膜の色差（ΔＥ）の経時変化

塗膜の光沢残存率は、各塗料とも経過時間とともに低下する。一般に言われているように、アルキド＜塩化ゴム＜ポリウレタンの順に光沢残存率は高い（図２．３０）。

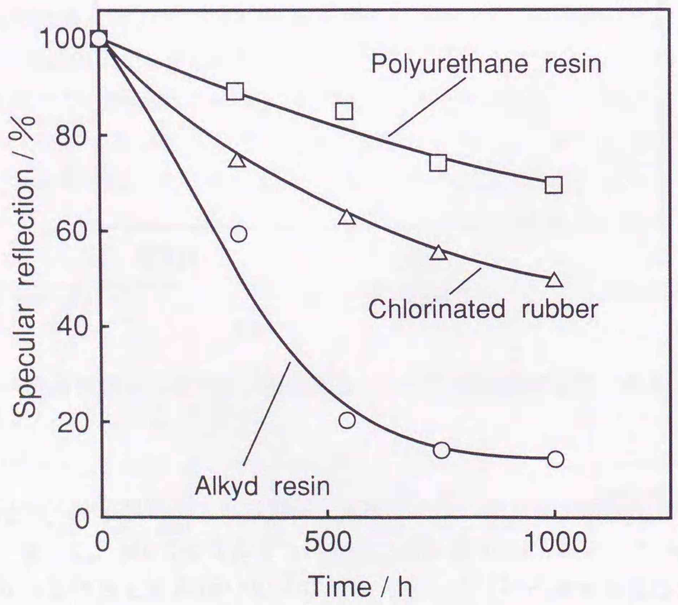


図２．３０　促進耐候試験における塗膜の光沢残存率の経時変化

各塗装系の塗膜付着力は、初期に約1.5N/mm^{2}を有していたが、経過時間とともに低下し、500hでほぼ飽和して、アルキド樹脂系塗料が約0.7N/mm^2、塩化ゴム系塗料及びポリウレタン樹脂系塗料が約1.0N/mm^{2}となった（図２．３１）。塗膜の剥離層を観察すると、初期試料でも剥離面積の約70%が素地面から剥離し、250h経過後からほぼ100%となった。これは、劣化塗膜を作製する段階で、試料にブラックパネル温度63℃と清水スプレーの水温の温度差によるヒートサイクルが加わるため、初期試料の段階で塗膜の付着力の低下が既に生じていたためと推定される[49]。従って、各塗料の違いが明確に現れなかったと考えられる。塗り替えの際は、既存塗膜の優劣が、その後の寿命を決定することを示す一例と言える。劣化したアルキド樹脂系塗料の上に塗り替えを行うと、塗装系に依らず早期の塗膜剥離を生じる可能性があることがわかる。このことは、目視によるふくれの評価（図２．２８）では、塗膜の劣化状況を誤判定する危険性があることを示している。特に塗膜性能が優れるポリウレタン樹脂系の場合に、その傾向が顕著である。

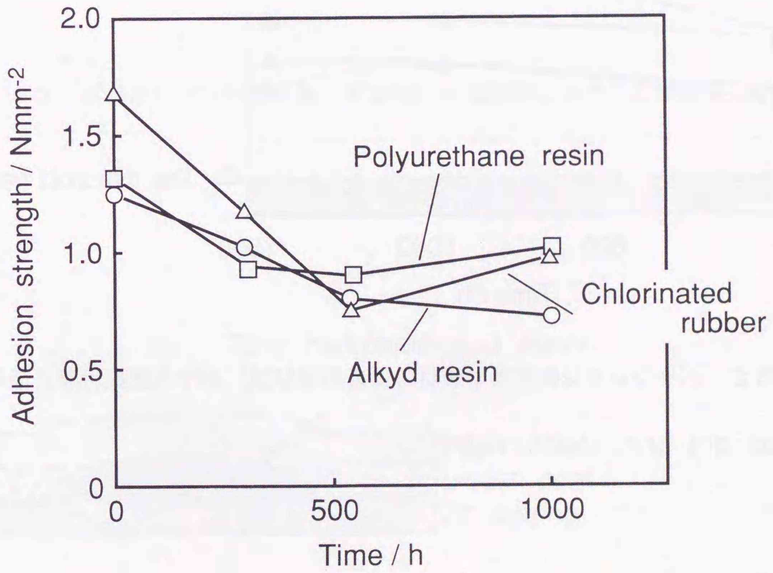


図２．３１　促進耐候試験における塗膜付着力の経時変化

２．４．１．３　ポリウレタン樹脂系塗料の加速劣化試験における付着性変化

前述の例で、塗膜性能に優れるが、劣化が外観上現れにくいポリウレタン樹脂系塗装の塗膜付着性について述べる。亜鉛めっき鋼板を４種ケレン相当（シンナー拭き）に処理してポリウレタン樹脂系塗料（市販品４種類）を塗装した試験片について、各種加速劣化試験を行い、塗膜付着力の経時変化を調べた結果を以下に示す。塗膜付着力はアドヒージョンテスター法により評価し、１N/mm^{2}を良否の判断基準[50]とした。

a．促進耐候試験（JIS D 0205に準拠：条件は前述と同様）

いずれのポリウレタン樹脂系塗料も塗膜付着力の経時的低下は見られず（図２．３２）、塗膜剥離面は凝集破壊であった。従って、塗膜剥離が紫外線劣化により発生する可能性は少ない。

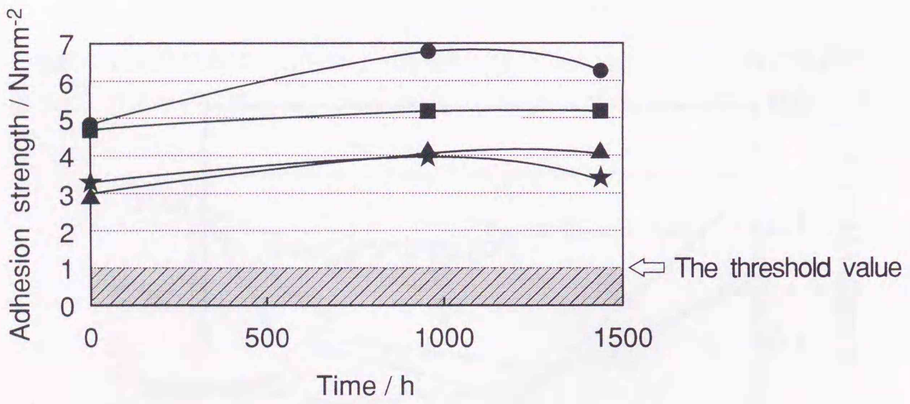


図２．３２　ポリウレタン樹脂系塗装材の促進耐候試験における塗膜付着力経時変化

b．塩水噴霧試験（JIS Z 2371に準拠：条件は前述と同様）

塗膜付着力は経時的に低下し、600hで良否の判断基準である１N/mm^{2}を下回った（図２．３３）。その塗膜の下の亜鉛めっき面には、水酸化亜鉛等の白色生成物が付着し、塗膜を全体的に押し上げていた。図２．３４にそのモデルを模式的に示す。

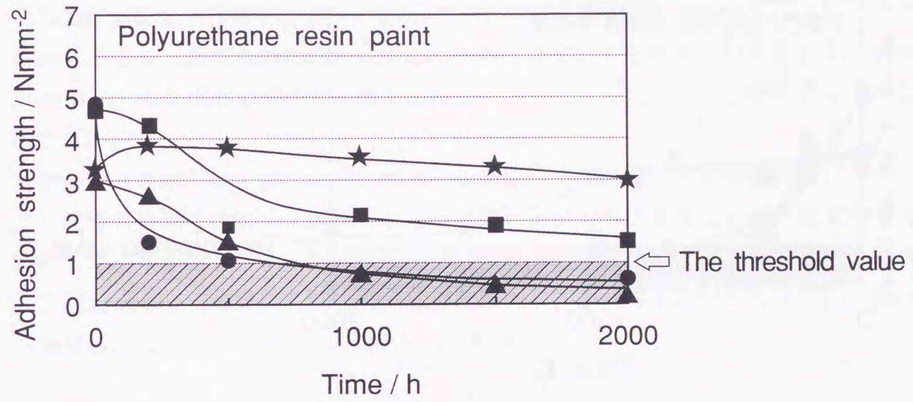


図２．３３　ポリウレタン樹脂系塗装材の塩水噴霧試験における塗膜付着力経時変化

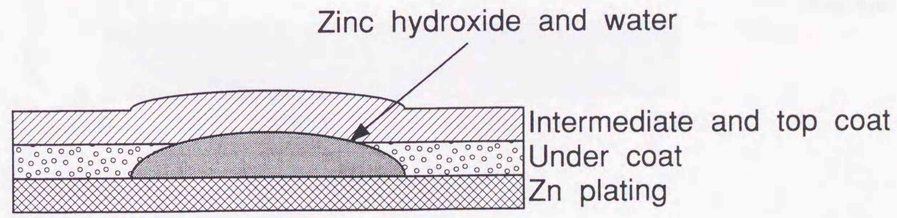


図２．３４　劣化している塗膜断面のモデル

c．高温高湿試験（JIS Z 0236に準拠：槽内温湿度　50℃、98%RH）

塗膜付着力の劣化傾向は、塩水噴霧試験と同様であるが、より顕著な劣化傾向を示している（図２．３５）

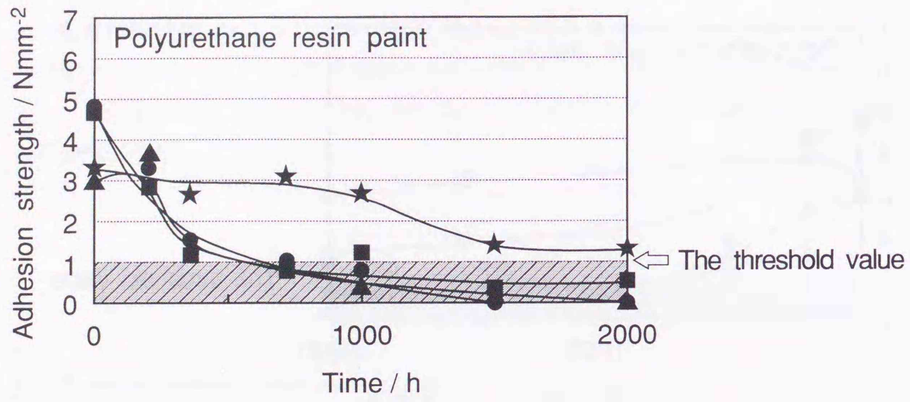


図２．３５　ポリウレタン樹脂系塗装材の高温高湿試験における塗膜付着力経時変化

以上の結果から、塗膜の付着力低下は、塗膜に拡散した水分が亜鉛めっきと塗膜の界面に滞留し、亜鉛めっきを腐食させるために起こるものと判断できる[51]。

d．化成処理による塗膜付着性の向上

そこで、塗膜付着力を向上させる工夫が種々試みられている。特に亜鉛めっき面の化成処理による塗膜付着性向上については、いろいろと実施されているところである[52]。亜鉛めっき鋼材の化成処理は、通常、化成処理液に浸漬して行われ、後処理として水洗工程が必要なため廃液処理の問題が起こる。ここでは、無公害化を指向して、フッ酸を含まず、亜鉛めっき鋼材に塗布して処理できるような化成処理液の検討について述べる。

りん酸亜鉛２水和物を主成分としたpH0.7の溶液を蒸留水で希釈してpH３程度まで酸性度を小さくした化成処理液を亜鉛めっき鋼材に塗布した試験片を作製した。表面の亜鉛めっき面全体に均質なりん酸亜鉛結晶粒が形成されていることをＥＰＭＡにより確認した。

亜鉛めっき鋼材に上記の化成処理液を塗布後、室内乾燥した化成処理面にポリウレタン樹脂系塗料を塗装した試験片を塩水噴霧試験により加速劣化させ、塗膜付着力を評価した結果を図２．３６に示す。塗膜付着力は2000hにおいても1.5N/mm^{2}以上を保持し、亜鉛めっき面の塗膜も50%凝集破壊で残存し、かつ発錆が認められず、４種ケレン面塗装に比べて塗膜付着性の向上が見られる。

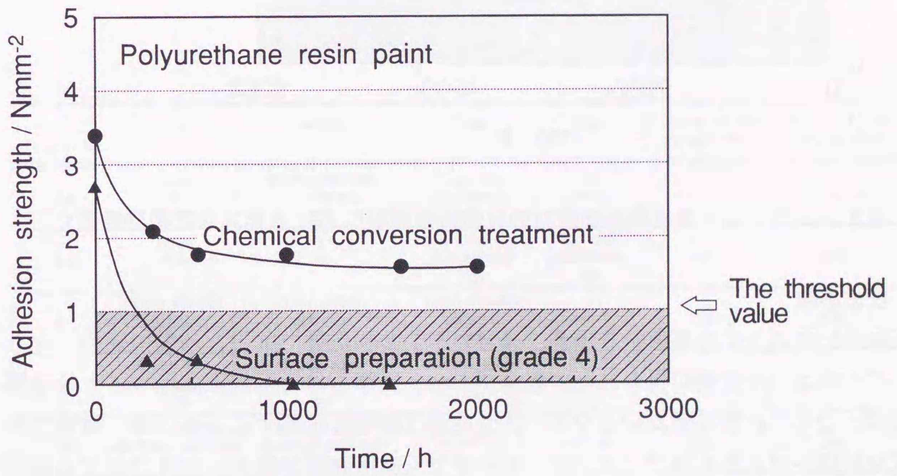


図２．３６　塗布型化成処理塗装材の塩水噴霧試験における塗膜付着力経時変化

２．４．１．４　長寿命塗装系

ａ．フッ素樹脂系塗装

最近、長寿命塗装系として期待されているフッ素樹脂系塗料[53]について、耐候性の評価例を図２．３７に示す。これは、亜鉛めっき鋼板にポリウレタン樹脂系塗料と同様な素地調整、エポキシ樹脂系プライマーの下塗りを行い、フッ素樹脂系の中塗り及び上塗りを施した試験片の試験結果である。前述の促進耐候試験を実施し、塗膜の光沢度の残存率により耐候性をポリウレタン樹脂系塗料と比較した。フッ素樹脂系塗料は4000h（屋外の20年相当）においても光沢残存率を70%以上保持している。従って、塗膜の付着力が確保できれば、塗り替え周期をポリウレタン樹脂系塗料に比べても大幅に長期化できることがわかる。

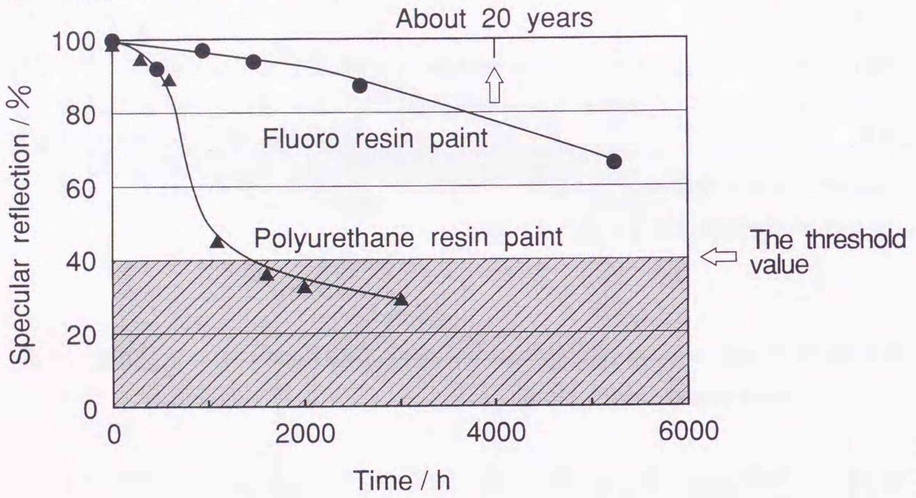


図２．３７　フッ素樹脂系塗装材の促進耐候試験における光沢残存率経時変化

ｂ．粉体塗装

亜鉛めっきの上に塗装を行う場合、通常の刷毛塗り塗装では、これまで述べてきたように十分な防食性能が得られない場合がある。膜厚を100μm以上確保すると、塗膜欠陥が少なく、拡散律速支配となり、防食性能は膜厚に比例する。そこで、厚膜で高品質な被覆ができる有機ライニング、その中でも環境保護の観点から各方面での適用が進みつつある[54]粉体塗装が特に着目されている[55]。即ち、有機溶剤を一切使用せず、環境を汚染しないこと、長期にわたり周囲に調和した美観を保持できることは、今後の防食塗装に不可欠な特性である。腐食因子の遮蔽性に優れる厚膜が得られる粉体塗装に着目し、亜鉛めっき面に対し、高い塗膜付着力が確保できれば、高い信頼性が実現できることから本研究のメインテーマとした。

２．４．２　亜鉛めっきが消失した後の錆面塗装

屋外通信設備をあらゆる環境で長期間にわたり維持管理するためには、周期的に塗り替え塗装を行う必要がある。そのため、各種設備はメンテナンスしやすい設計が要望されているが、経済的な制約のため、橋梁添架設備等では十分な素地調整を行える部位が少ないのが現状である。亜鉛めっきが残存していれば前節の塗装系を適用できるが、腐食劣化が著しい環境下の設備または部位では、既に亜鉛めっきが消失し赤錆が発生している場合も少なくない。そこで、錆が残存した下地の塗り替えに適用できる塗装系の代表的なものについて促進劣化試験、屋外暴露試験により防食性能を評価した。

供試材の塗装仕様、目標及び実効膜厚を表２．５に示す。供試した塗装系は下塗り塗料の性状で分類すると、①通常の錆止め塗料（汎用型、Ａ－１、２）、②錆内に特定成分が浸透して腐食因子を塗膜外に放散し、かつ腐食因子の侵入を遅らすタイプ（錆浸透型、Ｂ－１、２、３）、③錆を安定化させる成分を含有するタイプ（錆変換型、Ｃ－１、２）、④塗膜を非常に厚くして腐食因子の侵入を遅らすタイプ（超厚膜型、Ｄ－１）の４種である。

塗装供試体の下地は、浮き錆、汚れ付着物等をワイヤブラシで除去した「赤錆面」とディスクサンダで除去した「黒錆面」とした。塩水噴霧試験において塗装供試体の塗膜にふくれは発生したが、発錆は10000hの試験でも認められなかった。

表２．５　錆面塗装供試材の塗装仕様

System No.	First	Second	Third	Forth	Thickness of film (μm, objective)	Thickness of film (μm, actuality)
A-1	Epoxy (40)	Intermediate coat polyurethane (30)	Top coat polyurethane (25)	——	95	120
A-2	Epoxy (60)	Epoxy (60)	Intermediate coat polyurethane (30)	Top coat polyurethane (30)	180	195
B-1	Epoxy included aluminium (50)	Epoxy included aluminium (50)	Epoxy included aluminium (50)	——	150	180
B-2	Special epoxy included aluminium (50)	Special epoxy included aluminium (50)	Special epoxy included aluminium (50)	——	150	185
B-3	Epoxy included aluminium, thick type (110)	Epoxy included aluminium, thick type (110)	——	——	220	220
C-1	Special epoxy (75)	Special epoxy (170)	Intermediate coat polyurethane (30)	Top coat polyurethane (25)	300	335
C-2	Special epoxy (90)	Intermediate coat polyurethane (30)	Acrylic urethane (30)	——	150	175
D-1	Epoxy, super thick type (1000)	Epoxy, super thick type (1000)	Intermediate coat polyurethane (60)	Top coat polyurethane (30)	2090	2300

汎用型塗料のＡ－１、Ａ－２は、ふくれが6000hまで経時的に増大して、評点が４－Ｓとなった。Ａ－１、Ａ－２の塗装厚さによる防食性の顕著な差異は認められなかった（図２．３８）。

錆浸透型塗料のＢ－１、Ｂ－３は10000hにおいて８－Ｓと耐塩霧性に優れていたが、Ｂ－２は6000h以後ふくれ発生が急激に増大し、ふくれの評点は10000hで赤錆面が０－Ｌ、黒錆面が２－ＶＬとなった（図２．３９）。試験時間が長くなると、同系統のエポキシ系アルミ塗料の間で、耐塩霧性に差異が現れた。

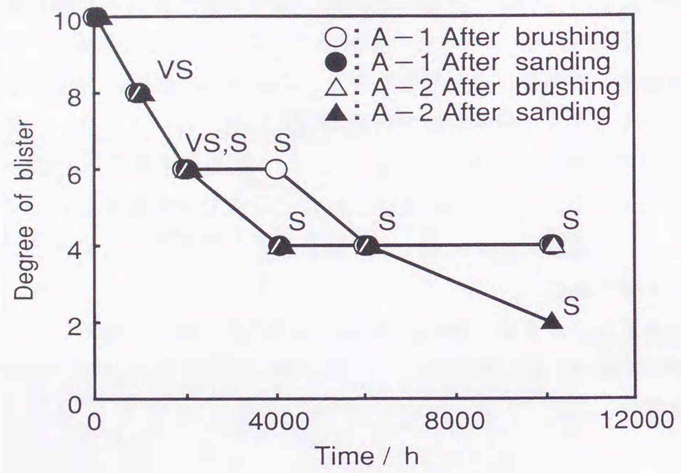


図２．３８　汎用型塗装材の塩水噴霧試験における塗膜外観（ふくれ）の経時変化

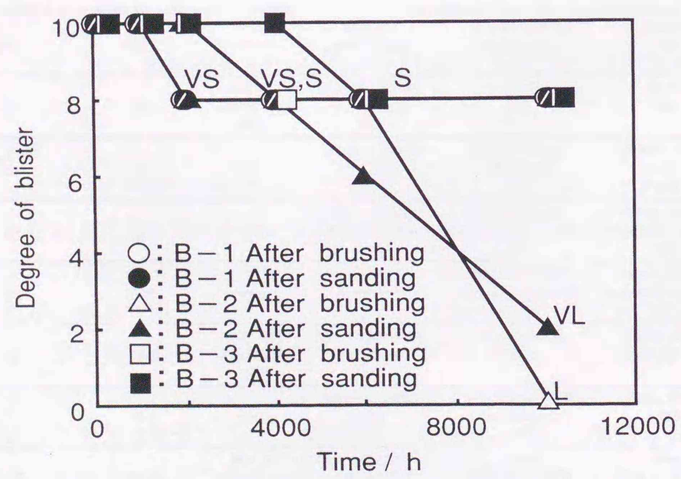


図２．３９　錆浸透型塗装材の塩水噴霧試験における塗膜外観（ふくれ）の経時変化

錆変換型塗料のＣ－１は膜厚が335μｍと厚いにもかかわらず2000hにおいて４－Ｍであり、汎用型塗料に比べて耐塩霧性に劣る。一方、膜厚がＣ－１の約１／２のＣ－２は6000hで６－Ｓであり、汎用型塗料に比べて耐塩霧性に優れる。錆変換型塗料では、キレート配位型（Ｃ－１）に比べて安定錆変換型塗料（Ｃ－２）の耐塩霧性が良好である（図２．４０）。

超厚膜型塗料のＤ－１は10000hにおいてふくれが全く認められず、耐塩霧性が非常に優れている（図２．４１）。

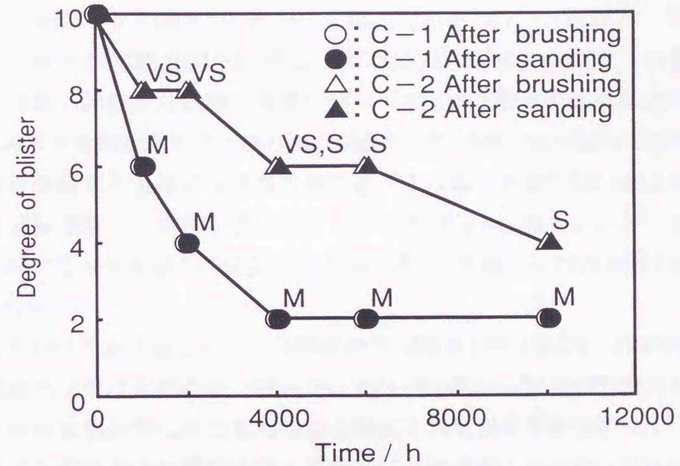


図２．４０　錆変換型塗装材の塩水噴霧試験における塗膜外観（ふくれ）の経時変化

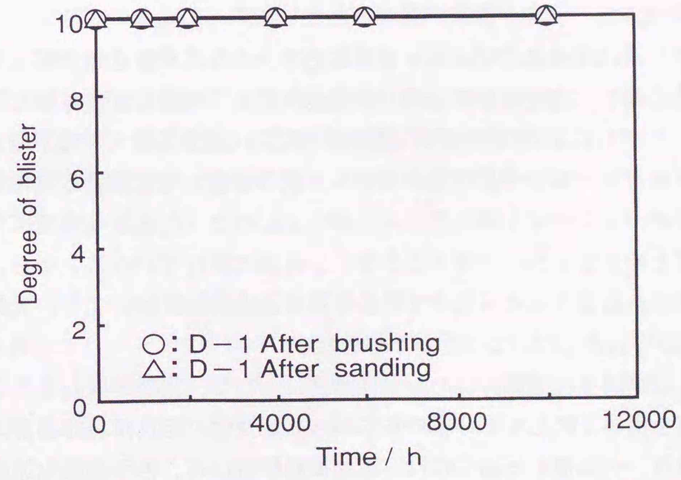


図２．４１　超厚膜型塗装材の塩水噴霧試験における塗膜外観（ふくれ）の経時変化

強塩害地帯における屋外暴露試験結果も上記と同様な傾向を示した。また、全ての塗装供試体は下地の赤錆面、黒錆面の違いによる耐塩霧性の顕著な違いが認められない。従って、３種ケレンで除去できる程度の腐食劣化状況であれば、通常の塗装工程の範囲では、錆浸透型塗料に優れた防食性能を発揮するものがあることがわかった。長期にわたる信頼性を確保するためには超厚膜型塗料を適用する必要がある。

２．５　結言

屋外通信設備は、全国各地に設けられた設備が多様な腐食環境にさらされること（それは一般大気から海洋環境まで及ぶ）、膨大な量の設備を効率的に維持・管理する必要があること、通信の安定提供のため設備に関しても高信頼度が要求されること、から用いられる金属材料の腐食において一般の屋外構造物の場合とは異なる留意すべき事例を有する。それらの腐食劣化に対して、「高耐食性材料」、「陰極防食法」、「防食塗装法」の各防食技術を適用し、検討した結果を以下にまとめる。

(1)　高耐食性材料の代表的存在であるステンレス鋼において最も汎用的なSUS304のすきま腐食性及び水素ぜい性について検討を行った。SUS304においては、冷間加工によって誘起されるマルテンサイト相が再不働態化電位を卑にし、淡水環境でもすきま腐食の危険性を有する。同様に、高強度化した場合、加工誘起マルテンサイトの形成により、水素ぜい化も著しくなり、マイルドな環境での使用において留意が必要である。すきま腐食対策として陰極防食を行うケースが想定されるため、これらの問題は相互に関連して重要である。

オーステナイト系は経済的なフェライト系に比べ、成形性や耐食性に優れているため、例えば、反応槽中に塩化物を含む95℃有機酸水溶液、隔膜法食塩電解によって製造される水酸化ナトリウム水溶液などの過酷な環境で多く使用されている。このため、過酷な環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の環境劣化に関する報告は多い。しかし、昨今はオーステナイト系ステンレス鋼も上記のような過酷な環境ばかりでなく、塗装を必要とせずランニングコストが安く、美観に優れていることから、マイルドな環境で使用されるようになってきている。屋外通信設備においても、大気中及び淡水環境の使用が今後増していくことが予想される。

各環境における高耐食性金属材料の耐食性評価について、基礎的検討として電流振動解析の有効性を明らかにした。今後のさらなる高耐食性の追及から非晶質ステンレス合金が注目され、その優れた耐食性は、電流振動解析から、再不働態化速度が大きいことに起因することがわかった。

(2)　海洋環境における鋼製海底通信設備に対する防食方法としては、特に通信の安定提供のための高信頼性が要求されることから、陰極防食を採用し、その高信頼化検討を行った。今回、流電陽極による陰極防食と絶縁被覆を併用し、これだけでは絶縁被覆の密着力が低下し、長期信頼性が得られないため、さらに絶縁被覆の下地処理として金属溶射を施した防食系により、防食電流値が低減され、絶縁被覆剥離を抑制できることから長期信頼性が図れることを実海洋環境において明らかにした。

(3)　防食塗装法として、亜鉛めっきへの各種塗装系の防食性能を把握し、課題を明らかにした。亜鉛めっき鋼材用の代表的塗装系であるアルキド樹脂系、塩化ゴム系、ポリウレタン樹脂系塗装において、塗膜の防食性能、耐候性についてはポリウレタン樹脂系塗装が最も優れる。しかし、ポリウレタン樹脂系塗装は、塗膜付着力の劣化が表面に現れにくい傾向があることから、当塗装については、劣化状況を誤判定する可能性に留意が必要である。また、付着力の低下は、塗膜に拡散した水分が亜鉛めっきと塗膜の界面に滞留し、亜鉛めっきを腐食させるために起こることを示した。亜鉛めっき面の４種ケレンと比較して、開発した塗布型化成処理による塗膜付着性の向上について効果を確認した。

一方、長寿命塗装系として、フッ素樹脂系塗装及び粉体塗装について検討を行った。フッ素樹脂系塗装はその優れた耐候性により、塗膜の付着力が確保できれば、塗り替え周期を従来塗装系と比較して大幅に長期化できる。促進耐候試験により塗り替え周期20年相当を確認した。環境保護の観点からも注目されつつある粉体塗装では、厚膜で高品質な塗膜が得られることから、従来塗装系では困難である強腐食地帯用塗装系として期待できる。

亜鉛めっき鋼材の塗装は、塗膜付着性が非常に重要であり、新規塗装及び塗り替え時ともに、塗膜付着力の調査、下地の調整を十分に行うことが必要である。また、腐食劣化が進行し、既に亜鉛めっきが消失した錆面に対しては、いわゆる錆面塗装系において、超厚膜型＞錆浸透型＞錆変換型＞汎用型の順に優れる。特に、膜厚250μm以下の通常塗装の範囲では、錆浸透型塗装系が優れた防食性能を有することを見いだした。

(4)　上記の検討から、課題として強腐食地帯での３０～４０年（屋外通信設備の耐用年数の上限以上）メンテナンスフリー防食系の実現に着目した。これまでその適用が限られてきた「粉体塗装」について検討を行い、粉体塗装による屋外通信設備の強腐食地帯でのメンテナンスフリー化の実現を本研究の主要テーマとした。

引 用 文 献

1) 山内伸夫，宮田恵守，三谷　進，高沢壽佳：第37回腐食防食討論会講演集，53 (1990)
2) 半田隆夫，宮田恵守，高沢壽佳：腐食防食`92講演集，329 (1992)
3) 西山善次，清水謙一，盛川士郎：日本金属学会誌，27，497 (1963)
4) 鈴木紹夫：防食技術，28，38 (1979)
5) 辻川茂男，石原靖子，篠原　正：材料と環境，42，20 (1993)
6) 砂田　聡，前里英俊，横井由雄，能登谷久公，佐貫須美子，新井甲一：日本金属学会誌，54，1078 (1990)
7) J. R. Galvele : in "Passivity of Metals", p.285
8) J. Kruger : J. Electrochem. Soc., 106, 736 (1959)
9) A. P. Bond, G. F. Bolling and H. A. Domian : ibid., 113, 773 (1966)
10) A. Szummer, Z. Szklarska-Smialowska and M. Janik-Czachor : Corrs. Sci., 8, 827 (1971)
11) Z. Szklarska-Smialowska, A. Szummer and M. Janik-Czachor : Br. Corrs. J., 5, 159 (1971)
12) 例えば，B. Whiteman and R. Troiano : Corrosion, 21, 53 (1965)
13) 三谷　進，高沢壽佳，菱山光正，西畑三樹男：材料，39，432 (1990)
14) 三谷　進，高沢壽佳，崎田栄一，西畑三樹男：材料，40，451 (1991)
15) 安保秀雄，岡崎　隆，野口　栄，小野山征生，上田全紀，小原啓一，林巨幸：製鉄研究，No.292，38 (1977)
16) 例えば，野原清彦，小野寛，大橋延夫：塑性と加工，18，938 (1977)
17) 例えば，森　誉延，矢内吉見，福井　寛：材料，40，172 (1991)
18) 坂本　徹，中川恭弘，山内　勇，島本　進，中島秀夫：製鉄研究，No.318，28 (1985)
19) 例えば，田村今男：塑性と加工，12，149 (1971)
20) S. MITANI, T. HANDA and H. Saitoh : Proc. The Thirty-fifth Japan Cong. on Materials Research, p.41, The Society of Materials Science, Kyoto (1992)
21) 三谷　進，半田隆夫，斎藤博之：材料，41 [468]，1415 (1992)
22) 馬飼野信一：防食技術，37，692 (1988)
23) 岡本　剛，杉田　徹，西山貞雄，橘　孝二：防食技術，23，439 (1974)
24) U. Bertocci & J. Kruger : Surface Science, 101, 608 (1980)
25) 柴田俊夫：第34回腐食防食討論会講演集，腐食防食協会，9 (1987)
26) U. Bertocci & Y. Yang-Xiang : J. Electrochem. Soc., 131, 1011 (1984)

27) U. Bertocci, M. Koike, S. Leigh, F. Qiu and G. Yang : J. Electrochem. Soc., 133, 1782 (1986)
28) 半田隆夫，宮田恵守：第34回腐食防食討論会講演集，腐食防食協会，181 (1987)
29) 橋本功二：日本金属学会報，24，733 (1985)　など
30) 坂入正敏，水流　徹，春山志郎：腐食防食'86講演集，腐食防食協会，251 (1986)
31) 坂入正敏，水流　徹，春山志郎：腐食防食'87講演集，腐食防食協会，267 (1987)
32) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 256 (1966)
33) A. G. Revesz & J. Kruger : The Electrochem. Soc., 137 (1977)
34) 貝津良輔，政所　勲，斎藤重利，北沢　巌：電気通信研究所・研究実用化報告，23，459 (1974)
35) 高沢壽佳，市村雅弘：腐食防食'81講演集，腐食防食協会，B-103 (1981)
36) 上田利信，中村孔三郎：昭56信学　半導体・材料部門全大，No.199
37) 上田利信，田所富男，山田典義：昭55信学　通信部門全大，No.26
38) 例えば，日本学術振興会編：金属防食技術便覧，580，日刊工業新聞社
39) 福沢秀刀：防錆管理，27 [10]，301 (1983)
40) H. A. Humble : Corrosion, 4 [7], 358 (1948)
41) 半田隆夫：NTT BUSINESS, [6], 52 (1994)
42) 日本鉛亜鉛需要研究会　亜鉛めっき塗装技術委員会編：溶融亜鉛めっき鋼塗装マニュアル（基礎編）(1985)
43) 諸住　高：防食技術，8 [6]，253 (1959)
44) 今井丈夫編：機能性コーティング，3，日刊工業新聞社 (1986)
45) S. Okada : 9th. Int. Conf. Org. Coating (Athens), 331 (1983)
46) W. Funke und H. Zatloukal : Farbe und Lack, 84, 584 (1978)
47) 山辺秀敏：日本接着学会誌，29 [1]，13 (1993)
48) 岡本　剛，諸住　高，山科俊郎：工業化学雑誌，61 [3]，291 (1958)
49) 半田隆夫，野路文男，大住博宗，上田利信：防錆管理，40 [2]，38 (1996)
50) 土居一幸：第９回技術セミナー資料，腐食防食協会，29 (1995)
51) 林　公隆：日本金属学会報，32 [2]，86 (1993)
52) 例えば，ＪＩＳ　Ｋ　３１５１など
53) 例えば，中山俊介，永井昌憲，田辺弘往，豊田常彦，篠原稔雄：第15回防錆防食技術発表大会講演予稿集，85 (1995)
54) 武田　進：粉体塗装，20 [4]，7 (1994)　など

第３章　溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装

３．１　緒言

屋外通信設備には、耐食性に優れた溶融亜鉛めっき鋼材が多く使用されている。これは、亜鉛めっき層が厚く付着しているため（50～100μm）、ほとんどの場合、メンテナンスフリーで使用できる。しかし、海岸や硫黄泉の近傍等で使用される場合には、数年でめっき層が消失してしまうことがある[1),-3)]。このような場所では、耐食性を向上させるために、溶融亜鉛めっきの上にさらに塗装が行われるが（二重防食処理法：Duplex System）[4)]、通常の刷毛塗り塗装では十分な性能が得られない場合がある。

そこで、厚膜で高品質な塗膜を形成することができる粉体塗装が着目される[5)]。これまでにも、エポキシ、ポリエチレン、塩化ビニル、ＥＶＡ等による溶融亜鉛めっき鋼の粉体塗装が、一般の建築や土木分野等で用いられている。しかし、これらの樹脂の粉体塗装は、長寿命で高信頼性が要求される通信設備の防食には性能的に不十分な場合が多い。このため、鋼製品の粉体塗装として、高耐候性、低透湿性、かつ高強度な塗膜が得られている飽和ポリエステル樹脂[6),7)]に着目し、溶融亜鉛めっき鋼への適用を検討してきた。

しかし、飽和ポリエステル樹脂は溶融温度が240～250℃と高く、通常の方法で粉体塗装を行う場合は、処理品をこれ以上の温度に加熱する必要がある。従って、亜鉛めっき鋼製品に当樹脂を適用した場合、加熱過程で、めっき表面の酸化進行に起因する塗膜付着性低下や、合金層の成長によるめっき層の脆化等の問題が生じる可能性がある。このため、飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の溶融亜鉛めっき鋼への適用には、解決すべき多くの課題が存在する。

本研究は、これらの問題点を解決し、優れた特性が期待される飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を溶融亜鉛めっき鋼の防食塗装に適用しようとするものである。本章では、従来法による粉体塗装の問題点の明確化及びその問題点の解決方法について論じるとともに、開発した塗装の基本性能及び通信設備への適用事例について述べる。当技術を適用した飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の防食性能について、塩水噴霧試験等による評価結果、また、特に通信設備に要求される高い信頼性を確保するため、１０年間にわたる強塩害地帯における実環境での評価を行った結果をまとめた。

さらに、飽和ポリエステル樹脂の高い処理温度を利用することにより、それより処理温度の低い異なる樹脂を二層に重ねて塗装することが可能である。溶融亜鉛めっき鋼材に接した第一層に防食塗装として優れた性能を有する飽和ポリエステル樹脂層を形成し、

その上に第二層として種々の特性を発揮する樹脂層を形成させる二層被覆に関して検討を行った結果について述べる。

３．２　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の屋外通信設備への適用

３．２．１　従来法による粉体塗装

飽和ポリエステル樹脂による溶融亜鉛めっき鋼材の粉体塗装方法検討の第一段階として、鋼製品の塗装と同様な工程で溶融亜鉛めっき鋼材の流動浸漬法による粉体塗装を試み、問題点の明確化を図った。

ａ．粉体塗装処理工程

現在、鋼製品に適用されている飽和ポリエステル樹脂の粉体塗装は、一般に図３．１に示すような工程で処理されている。

まず、被処理品を加熱炉で250～350℃に加熱した後、流動浸漬槽（図３．２）に浸漬する。流動浸漬槽は樹脂粉体を空気で撹拌し、流動状態とし、被処理品表面に接触しやすくしたものである。熱せられた被処理品に付着した粉体は、その表面で溶融し、塗膜として形成される。浸漬時間は通常5～20秒程度で、流動浸漬槽から取り出した後は、表面の未溶融の粉体が完全に溶融するまで大気中で保持し、水槽に入れて冷却する。これで全塗装工程が完結する。

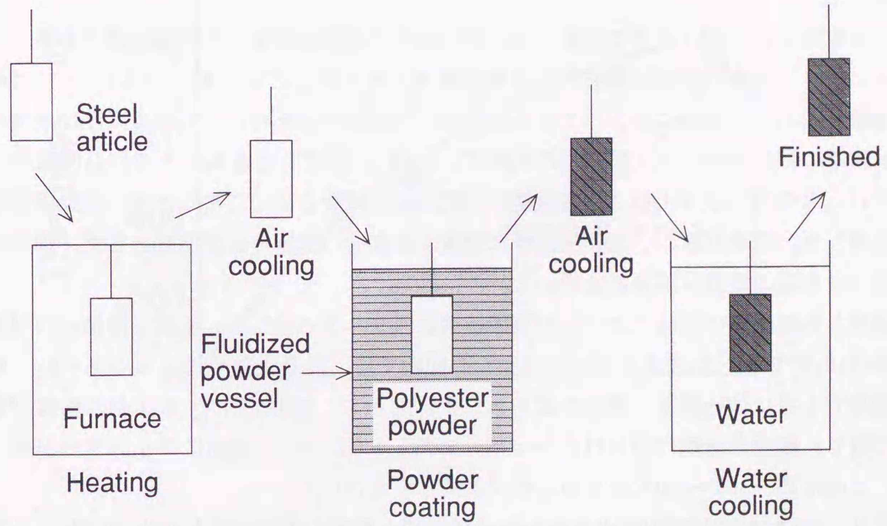


図３．１　鋼製品の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の一般的な処理工程

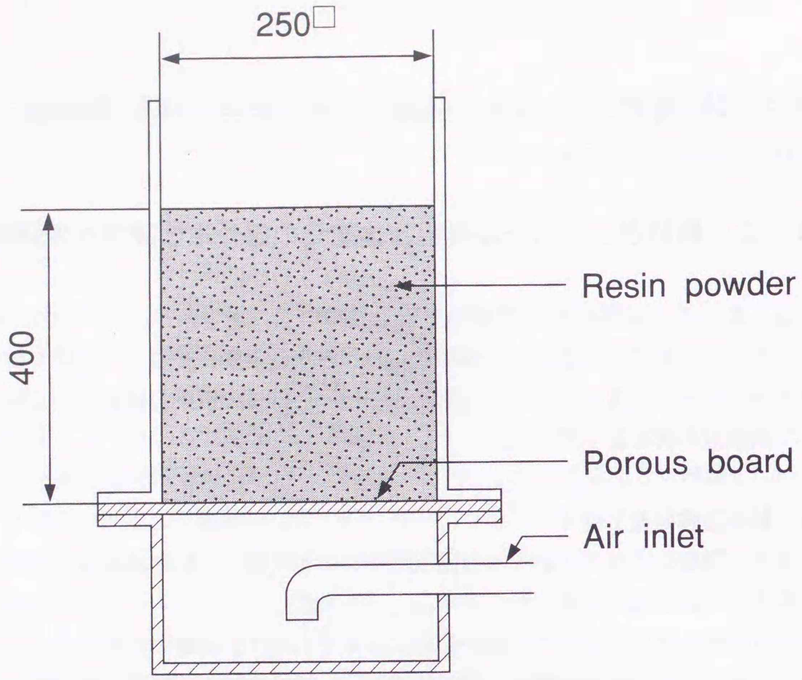


図３．２　流動浸漬槽の概略図（単位　mm）

b．塗装条件

上述の処理工程に従って溶融亜鉛めっき鋼材の粉体塗装を行うため、まず、処理条件を求めた。

粉体塗装工程における主要な条件は、処理温度と流動浸漬槽への浸漬時間である。これらにより、主要な防食性能を与える塗膜厚さが決まる。このため、50×100×t3.2mmの溶融亜鉛めっき鋼板に図３．１の工程に従って塗装処理を行い、処理温度及び浸漬時間と膜厚の関係を求めた。試験片の加熱は、400℃に設定した電気炉内で25分間保持して行い、大気中に取り出し、表面温度が所定の温度になるまで空冷した後、流動浸漬槽に浸漬した。処理温度は、流動浸漬槽に浸漬する直前の試験片表面温度とした。膜厚の測定には市販の電磁式膜厚計を用いた。

膜厚と処理温度の関係についての実験結果を図３．３に示した。流動浸漬槽への浸漬時間は10sである。処理温度が300～350℃の範囲では、外見上健全な塗膜が得られ、処理温度の上昇に伴い膜厚の増加が認められた。しかし、250℃では、未溶融の粉体が表面に残り、健全な塗膜は得られなかった。また、400℃では、全面にブリスターが生じた。このため、300～350℃が最適な処理温度と考えられる。

図３．４は、処理温度350℃の場合の浸漬時間と膜厚の関係を示したものである。浸漬時間が長くなるに従って膜厚は厚くなるが、さらに時間が長くなると、被処理品の表面温度が低下するため粉体が溶融せず、不健全な塗膜となる。

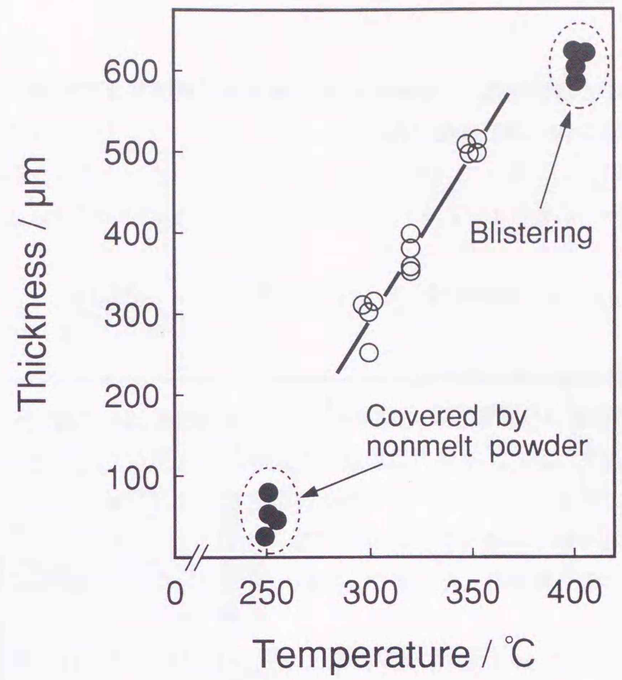


図３．３　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の塗膜厚さと処理温度の関係
（流動浸漬槽への浸漬時間：10s）

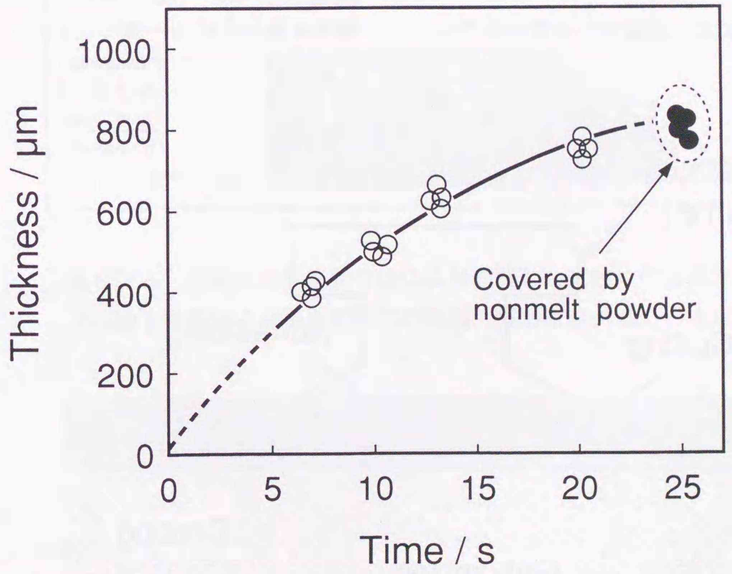


図３．４　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の塗膜厚さと流動浸漬槽への浸漬時間の関係（処理温度：350℃）

図３．３と図３．４の結果を基に、膜厚、処理温度及び浸漬時間との実験式は温度範囲300～350℃で近似的に以下のようになる。

$$Th = 1.2 \quad (\quad T \quad - \quad 220 \quad) \quad t^{1/2} \qquad (1)$$

ここで、Th：膜厚／μm、T：処理温度／℃、t：浸漬時間／s　である。

c．従来法による粉体塗装材の性能評価

式(1)を基に、溶融亜鉛めっき鋼板に処理温度330℃、浸漬時間10ｓで約400μmの膜厚で粉体塗装した試験片を作製し、密着力に着目して塗膜性能を調べた。溶融亜鉛めっき鋼板の形状及び加熱方法は、前項に述べた処理条件選定の場合と同様とした。加熱前の試験片は、特別な前処理無しでめっき上がりの状態のものと、180番のエメリー紙で表面の凹凸を付けたものの２種類とした。また、比較のため同様な条件で鋼板に塗装した試験片を作製した。

密着力の測定は、"ADHESION TESTER"法[8]に準じた密着力試験により行った。密着子（直径20mm）の試験片表面への接着は、粉体塗装の要領で、加熱した密着子表面に飽和ポリエステル粉体を付着させ、樹脂が流動状態のうちに、試験片表面に密着させた。密着子の外周に沿って塗膜に切り込みを入れた後、図３．５に示したようにオートグラフにより負荷を加え、剥離する垂直力を測定した。測定環境温度は22～25℃とした。

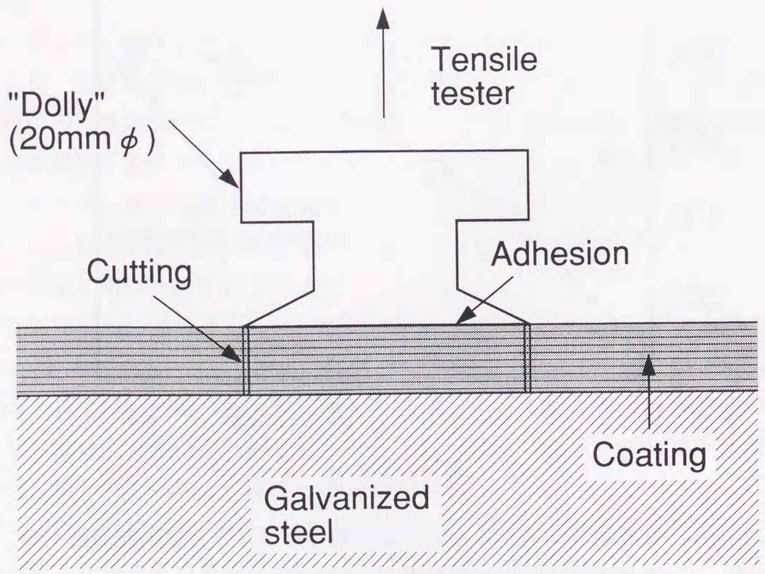


図３．５　密着力試験方法

密着力の測定結果を図３．６に示した。密着力は、特別な前処理無しのものでは約1N/mm^2、表面に凹凸を付けたものでも約2N/mm^{2}と鋼板の場合の6N/mm^{2}以上に比べて小さな値しか得られなかった。また、ほとんどの試験片で、図３．７に示したように密着力試験で合金層内部の破壊が見られた。

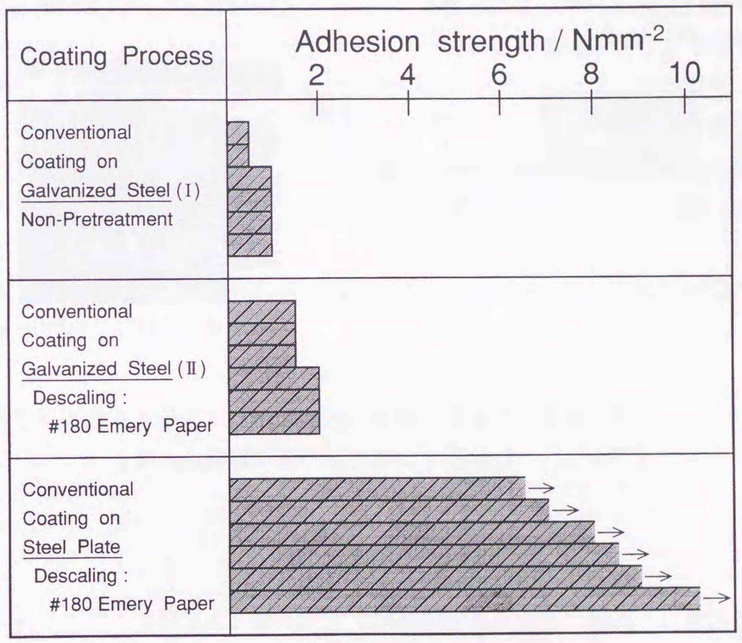


図３．６　従来の粉体塗装方法により塗装した試験片の塗膜密着力
（→印：密着子の被覆表面からの剥離、真の密着力はこの値以上）

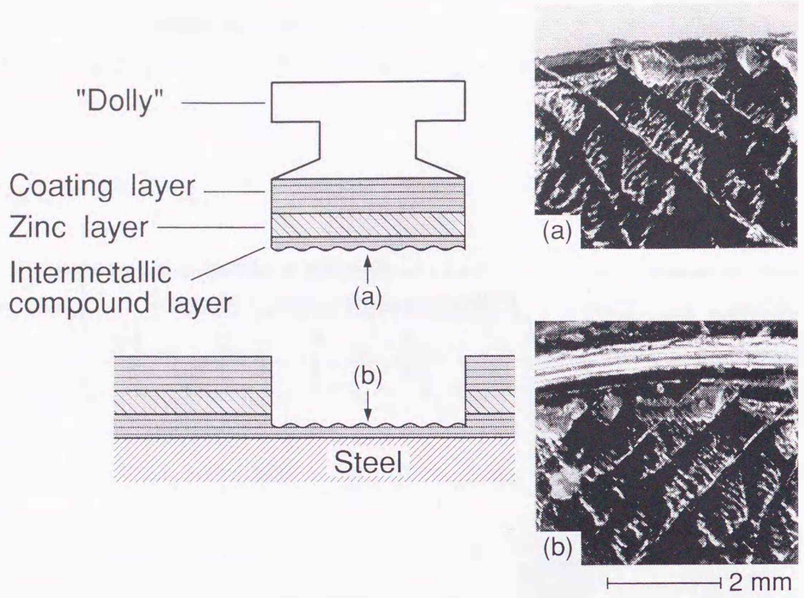


図３．７　密着力試験で合金層が破壊した飽和ポリエステル樹脂粉体塗装
［写真(a)，(b)は図中の破断面の光学顕微鏡写真］

これらの結果は、高温で長時間の加熱過程により、めっき層表面の酸化の進行及び脆い合金層の成長[9]が生じたためと考えられる。

このように、溶融亜鉛めっき鋼の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を従来の手法に従って実施すると、密着力低下及びめっき層の脆化が生じることが判明した。このため、高温・長時間の加熱過程に着目して、これらの問題点を解決する処理法について検討を行うこととした。

３．２．２　新処理法の開発

前節で述べたように、溶融亜鉛めっき鋼の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の最大の問題点は、被処理品の高温、長時間の加熱工程に起因する塗膜密着力の低下とめっき層の脆化にある。このため、溶融亜鉛めっき処理直後にその余熱を利用して粉体塗装を行う「直接焼付法」[10),-13)]、及び加熱後に下地処理として表面研削処理を行う「加熱後研削法」[14)]の２法を考案し、これらの処理法による塗膜性能向上について検討を行った。

「直接焼付法」は、加熱工程を全く必要とせず、鋼材の溶融亜鉛めっき処理直後に、めっきの余熱で樹脂粉体を焼付塗装するものである。図３．８に処理工程概略を示す。まず、被処理品をめっき浴から引き上げ、所定の塗装処理温度になるまで空冷した後、流動浸漬槽に浸漬する。その後の工程は通常の粉体塗装法（以下、加熱焼付法）と同様である。樹脂粉体の塗装は、エアガンによる吹き付けでも良い。本処理方法では、加熱工程が不要となるため、図３．９に示す特長を有し、加熱焼付法で見られた加熱工程でのめっき面の酸化進行による密着力低下及び合金層の成長によるめっき層の脆化が抑制されることが期待できる。図３．１０に直接焼付法による粉体塗装工程と加熱焼付法による工程の比較を示す。直接焼付法を適用することにより、塗装工程の短縮化に伴う製造性の著しい向上が期待できる。

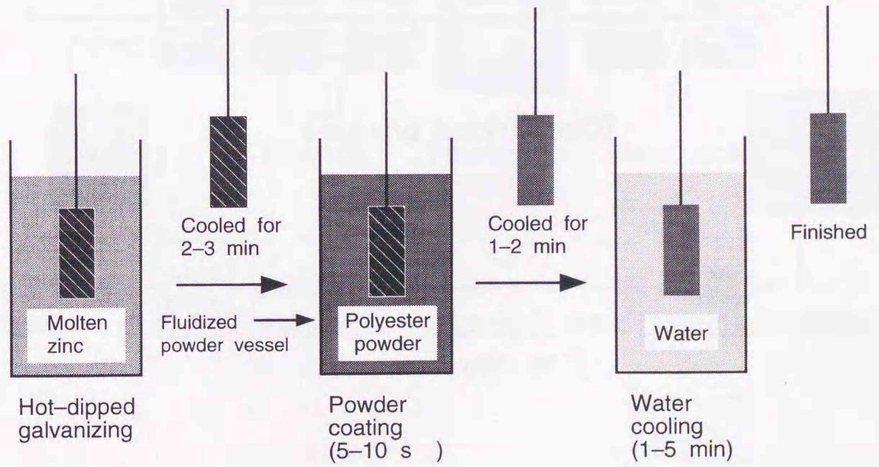


図３．８　直接焼付法の処理工程概略

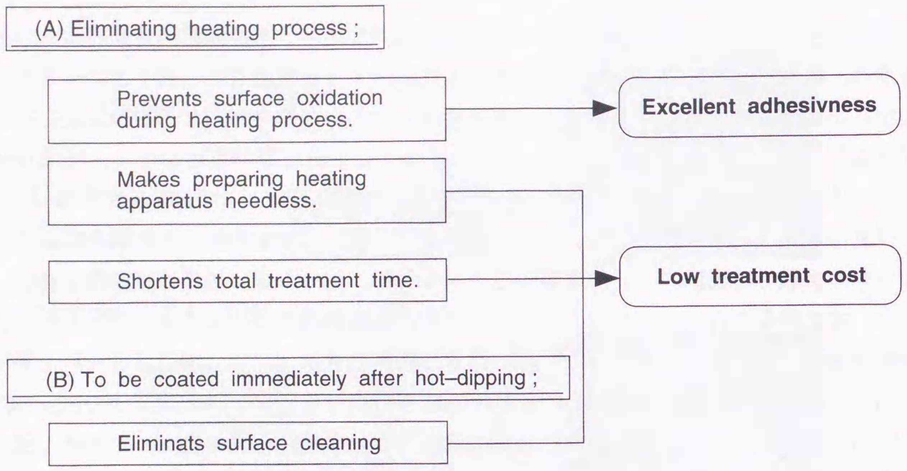


図３．９　直接焼付法の特長

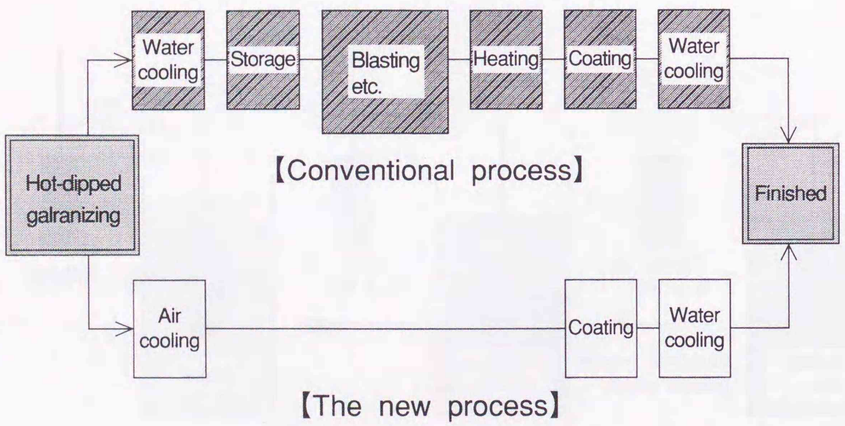


図３．１０　直接焼付法工程と従来法工程の比較

この方法は、処理温度の高い樹脂の塗装に適用して、その特徴が最も有効に活かされる。高処理温度の樹脂として、飽和ポリエステル樹脂（処理温度250～350℃）は、前述のとおり、防食性、耐候性及び美観に優れ、しかも塗膜が強靭であり、粉体塗料としては非常に魅力的であり、新処理法に最適な粉体塗料である。

「加熱後研削法」は、被処理品を加熱後に表面の研削処理を行い塗装する方法である。この方法により、通常の方法による加熱過程で生じる酸化層が除去できるとともに、表面に凹凸を付けることができる。図３．１１は本加熱後研削法により亜鉛めっき鋼管の塗装を行う場合の工程概略図である。この方法は、直接焼付法と異なり、めっき工程と塗装工程を別にできるため、溶融亜鉛めっき設備が無いところでも塗装が可能となる。また、加熱過程での亜鉛めっきの脆化は、加熱を誘導加熱等により短時間で行うことにより制御できる。さらに、表面研削は塗膜の密着性向上に有効な方法であるが、亜鉛めっき面においては高温に加熱された状態で行うと容易に凹凸を付けやすいという利点もある。

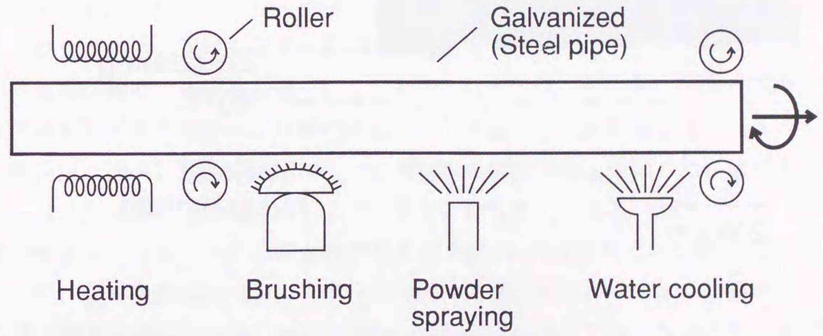


図３．１１　亜鉛めっき鋼管塗装に加熱後研削法を適用した場合の処理工程概略

３．２．３　「直接焼付法」による塗膜性能向上

ａ．塗装試験片の作製

試験片はＳＳ400鋼材（50×100×t3.2mm）に溶融亜鉛めっき（JIS H 8641 2種HDZ35相当）を施し、めっき槽から取り出し、式(1)の処理条件を基に、表面温度が330℃になるまで空冷した後、飽和ポリエステル粉体の流動浸漬槽に約10ｓ間浸漬した。流動浸漬槽から引き上げ後、大気中で約60s間焼成・空冷し、その後水槽中で約300s間冷却した。これによって、直接焼付法による粉体塗装試験片が得られた。この試験片は、外見上も加熱焼付法と同様な良好な塗膜が得られ、図３．１２に示した塗膜の断面からもわかるように、気泡、空隙等の無い良好な密着状態が観察された。完成された塗膜の厚さも約400μmであり、加熱焼付法で求めた式(1)の計算結果とほぼ一致した。

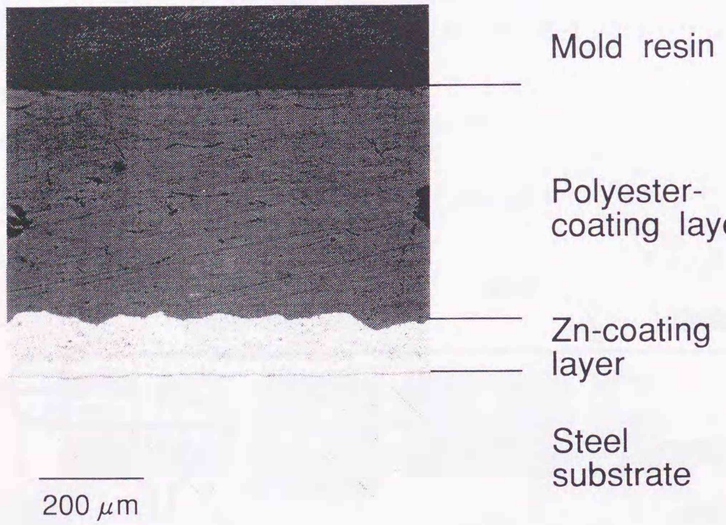


図３．１２　直接焼付法による塗装試験片塗膜の断面

比較のため、直接焼付法試験片と同様の処理温度、処理時間で塗装した加熱焼付法による試験片、及び溶融亜鉛めっき鋼の粉体塗装として実用されているエポキシ、不飽和ポリエステル、ナイロン１２、ポリエチレン、ＥＶＡ、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）の塗装を行った各試験片を作製した。それぞれ、各樹脂の代表的な処理条件で塗装した。エポキシ樹脂以外の塗装試験片は、いずれも膜厚400～500μmである。

ｂ．塗装試験片の塗膜性能評価方法

①　塗膜強度・伸び

試験片から、10×80mmの大きさで塗膜を剥がし取り、オートグラフにより引張強度と伸びを測定した。チャック間距離は50mmとし、引張速度10mm/minで試験を実施した。引張強度は破断力を塗膜の初期断面積で除した値とし、伸びは破断するまでのチャック移動量を初期チャック間距離で除した値の百分率とした。試験温度は23℃とした。

②　密着力

密着力は既に示した"ADHESION TESTER"法に準じた密着力試験により行った。

③　耐衝撃性

耐衝撃性はJIS K 5400の規定に準じた落錘衝撃試験により行った。試験は、先端が半径12.7mmの半球状で質量300gの鋼錘を落下させ、塗膜に素地に達する傷が生じない最大の高さを落錘高さとして測定した。落錘高さは50mm間隔で増加させ、試験温度は22～25℃とした。

④　防食性能

防食性能は、JIS Z 2371の規定に準じた塩水噴霧試験及びJIS Z 2381の規定に準じた屋外暴露試験によって評価を行った。塩水噴霧試験は、試験槽内温度35℃、5mass％NaCl水溶液を0.5～3.0mL/hの噴霧速度で連続噴霧して行った。試験片の塗膜にはカッターナイフを用い片面にクロスカット、もう一方の面には直径20mmの円形の切り込みを入れ、腐食の塗膜／基材界面での広がり及び密着力の変化を調べた。

屋外暴露試験は、海岸から近く、しかも海から吹き込む風が強く、腐食環境としては極めて過酷な三宅島北西部伊豆岬付近において実施した（試験場位置：図３．１３）。この地区は、過去、島内の商用柱上で金属材料の腐食試験を実施した経緯があり、試験場所を含めた海岸付近の海塩粒子量が定量的に把握されている（図３．１４）。試験場の腐食環境は、亜鉛めっきの腐食速度換算で５～10μm/yである。試験片は、前項ａに準じるが、屋外暴露試験においては一部の屋外通信設備に実用されている表３．１に示す各種樹脂を塗装したものである。また、比較のため汎用塗装品を加えた。各試験片ともクロスカットを施したものとしないものを用意した。暴露架台を設け、試験片をアルミニウム製Ｌ型材にフッ素樹脂製絶縁パッキングとともにボルト締めした。暴露試験の様子を図３．１５に示す。暴露試験は10年にわたり行った。

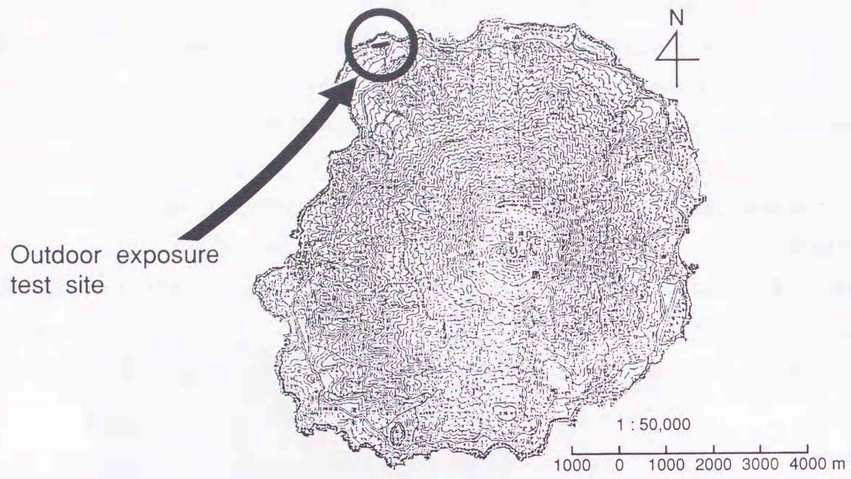


図３．１３　屋外暴露試験場位置（東京都三宅島伊豆岬）

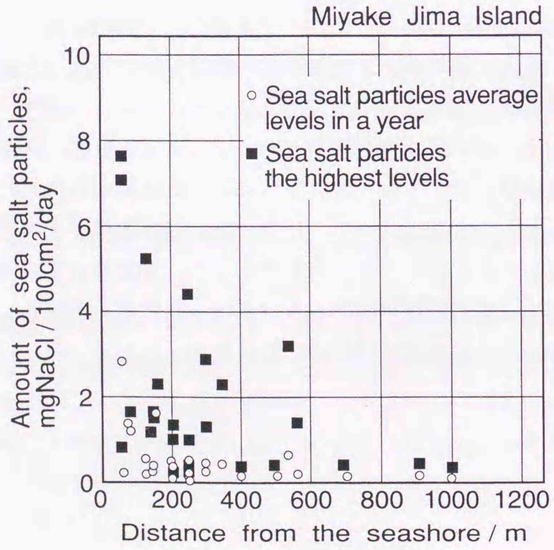


図３．１４　三宅島海岸付近の海塩粒子量

表３．１　屋外暴露試験片の塗装仕様

Coating resin on galvanizd steel	Surface preparation	Thickness of film (μm)	Character
Saturated polyester (powder bed coating)	New method	300	Hard and ductile film, beautiful appearance
Special polyurethane (spray application)	Blasting	500	Thick film possible (to 2～3mm)
PVC (dep and baking)	Primer	500	Thick film possible (to 2～3mm)
PTFE (powder baking)	Chromic acid	20	Thin film, good for narrow parts
Steel substrate + polyurethane	Pickling	800	Ordinary method low cost

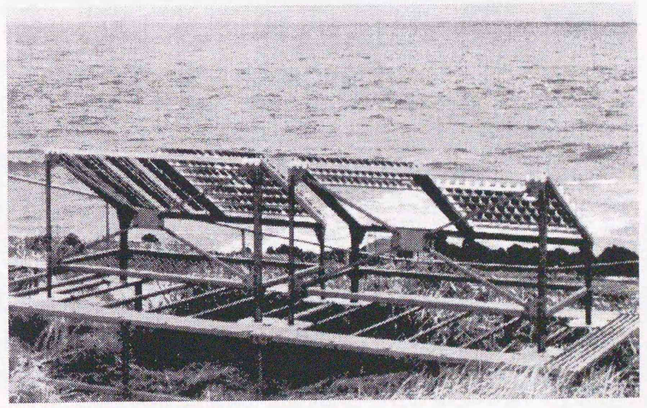


図３．１５　屋外暴露試験の様子

c．評価試験結果

① 塗膜強度・伸び

図３．１６に各粉体塗装塗膜の引張強度と伸びの測定結果を示す。飽和ポリエステル樹脂粉体塗装塗膜の引張強度は約50MPaであり、一般的な粉体塗装塗膜に比べて最も大きかった。伸びは約10%であり、一般的に塗膜強度の高い塗装として使用されているエポキシ、ナイロン１２の伸びに比べて大きな値である。

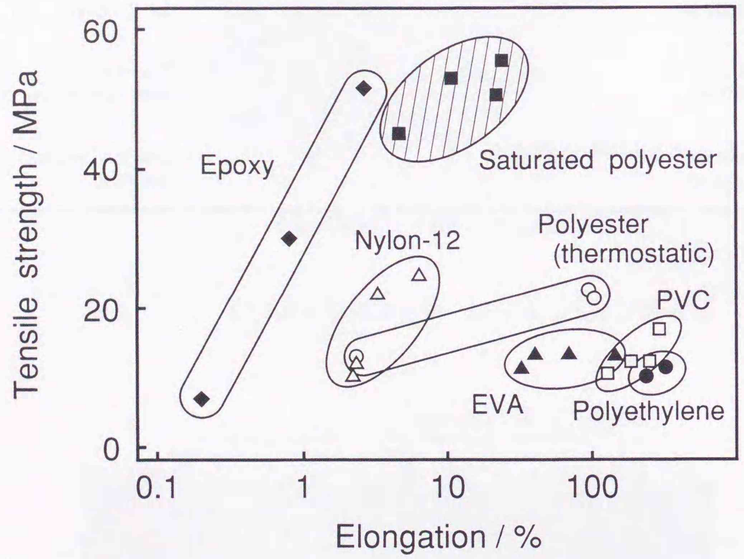


図３．１６　各粉体塗装塗膜の引張強度と伸び

② 密着力

直接焼付法による塗装試験片の密着力の測定結果を、加熱焼付法による試験片と比較して図３．１７に示した。直接焼付法による試験片における密着力は大きく、塗膜／めっき界面では剥離せず、密着子が塗膜表面から外れた。このため、正確な密着力の値は決定できないが、最低の値を想定してもほとんどの試験片で10N/mm^{2}以上の密着力が得られた。この値は、図３．６に示した鋼材に塗装処理した場合の密着力とほぼ同等の値である。さらに、加熱焼付法で塗装した試験片に観察された、密着力試験における合金層内部の破壊は全く認められなかった。

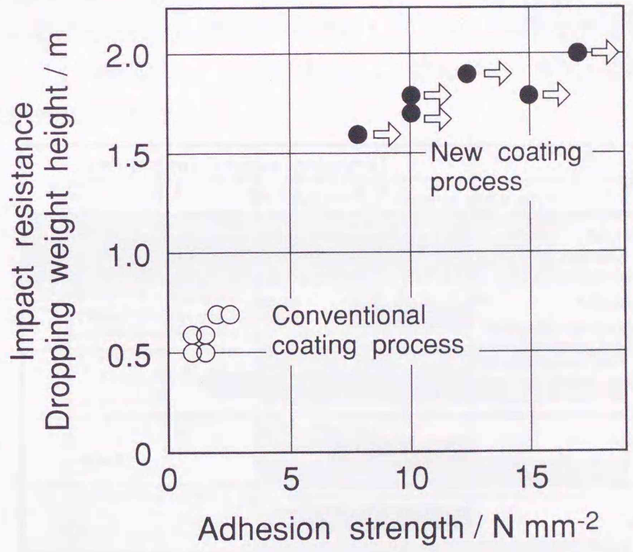


図３．１７　直接焼付法及び加熱焼付法で塗装した試験片の密着力と耐衝撃性
［塗膜厚さ：400μm　　落錘衝撃試験の錘：質量300g，先端曲率半径1inch］
→印：密着子の被覆表面からの剥離（真の密着力はこの値以上）

③　耐衝撃性

耐衝撃性試験の結果は、図３．１７に密着力試験結果と併せて示した。塗膜が損傷しない最大の落錘高さは、加熱焼付法による試験片が0.5～0.7mであるのに対し、直接焼付法による試験片は、1.6～2.0mである。これは、以下に記述するように、直接焼付法では耐衝撃性が著しく向上するためである。

塗膜の損傷の形態も、加熱焼付法では塗膜のクラック発生であるのに対し、直接焼付法では塗膜の圧潰であった。クラック発生は密着力が小さい硬い塗膜の試験片で生じるものであり、硬い塗膜の飽和ポリエステル樹脂塗膜のクラック発生が防止された要因は、直接焼付法による密着力向上の効果と考えられる。図３．１８に本法による飽和ポリエステル塗装材の耐衝撃性を他の樹脂塗装材と比較して示したが、これらに比べても非常に優れた耐衝撃性を有することがわかる。

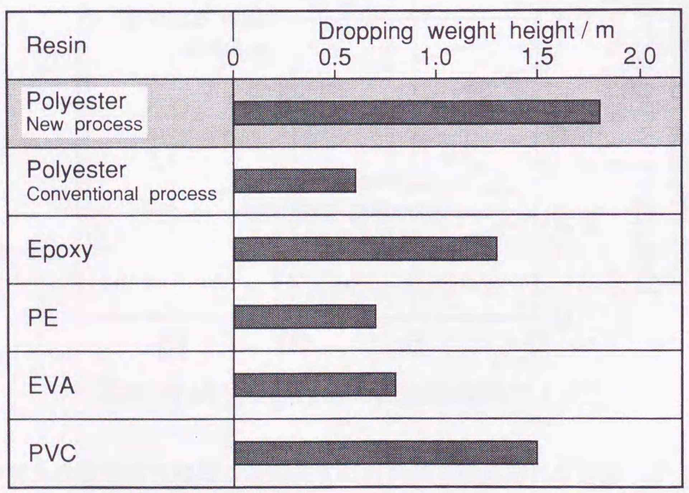


図３．１８　各種粉体塗装材の耐衝撃性
（いずれも亜鉛めっき鋼板に塗装，塗膜厚さ400～500μm）

④　防食性能

各粉体塗装材の塩水噴霧試験によるクロスカット部からの腐食の広がりを図３．１９に示す。本法による試験片は６ヶ月間の試験でも腐食の広がり幅は4mm程度であったが、加熱焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材及び他の一般的な粉体塗装材では、塗膜下全面に腐食が進行した。図３．２０は６ヶ月間の塩水噴霧試験後の直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装試験片の外観を、ＰＶＣ塗装を施した試験片と比較して示した。このＰＶＣ塗装は、海底ケーブルの外装鉄線の防食に使用され、海水中で20年以上の実績を有するものである。飽和ポリエステル塗装には、ふくれ、ひび割れ等の外観上の変化は認められず、クロスカット部からの腐食の進行も外観上は認められない。また、直径20mmの円形の切り込みを入れた側（クロスカット側と表裏の関係）について、密着力を測定したが、10N/mm^{2}以上の力でも塗膜剥離は生じない。図中鋭利な刃物で強制的に剥離させた部分のめっき面は光沢を保持しており、塗膜下で腐食進行のないことが確認できる。一方、ＰＶＣ塗装では、ふくれが発生するとともに、密着力が低下し、円形の切り込み部の塗膜は完全に剥離し、その下の亜鉛めっき面には腐食進行が認められる。以上の結果から、直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の優れた防食性能が確認された。

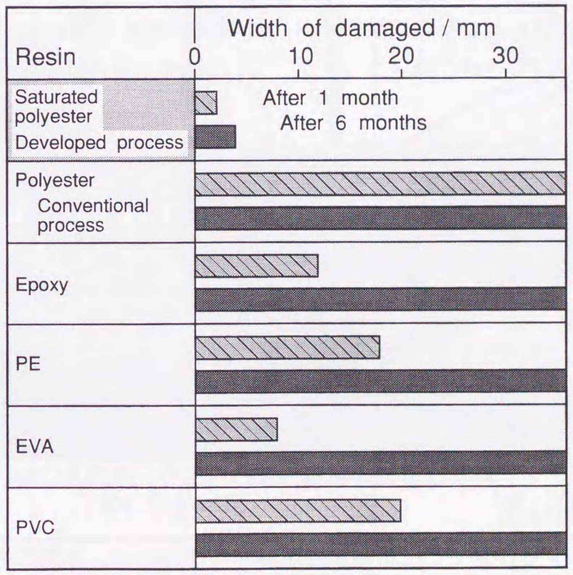


図３．１９　各種粉体塗装材における塩水噴霧試験後の腐食進行

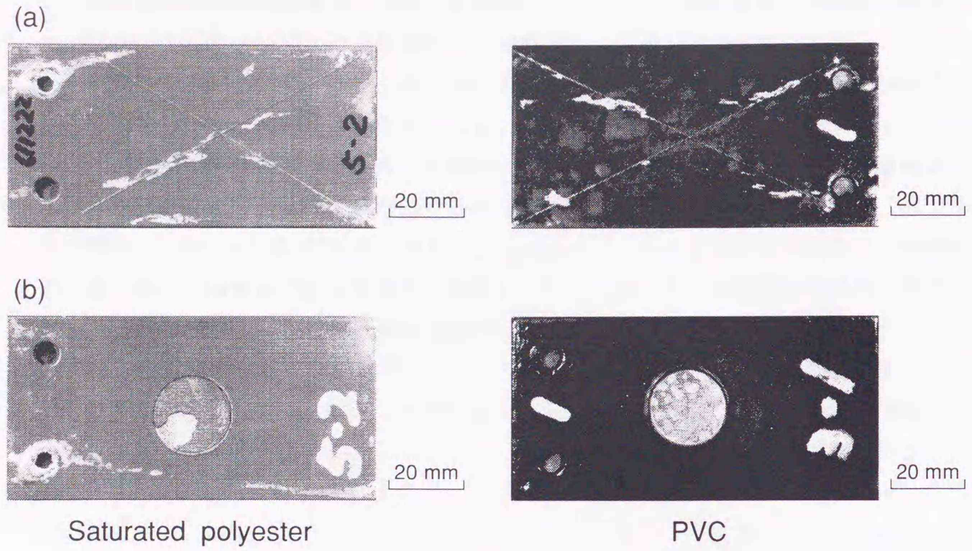


図３．２０　塩水噴霧試験後の直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装試験片とＰＶＣ塗装試験片の外観及び塗膜下腐食状況の比較
［試験期間６ヶ月，(a)クロスカット面　(b)円形切り込み部の密着力試験後］

また、屋外暴露試験における各試験片の外観を図３．２１にまとめた。まず、６年経過後の状況について述べる。飽和ポリエステルはほぼ健全な状態を保持している。特殊ポリウレタンについては、白亜化は進行しているが、塗膜剥離等は外観上認められない。しかし、密着力試験を行うと、密着子が容易に剥離し、塗膜下での腐食進行が明らかになった。ＰＶＣは、クロスカット部分で剥がれを生じていた。フッ素樹脂は、部分的に被覆が消失し、亜鉛めっきが露出していた。特にエッジ部分及びクロスカット部を中心に赤錆が発生している。鋼への汎用塗装材は、塗膜下で腐食が進行し、錆の膨張による層状の腐食形態が観察された。腐食後の試験片厚さは初期の２倍以上にもなっていた。この塗装材の結果から、腐食生成物の膨張のない亜鉛めっきの上に塗装を施すことが効果大であることがわかる。

特殊ポリウレタン及びＰＶＣはさらに厚塗りが可能なので、被覆厚さによって防食性能を向上させることが期待できる。フッ素樹脂については薄い被覆が可能なため、寸法精度が要求される部品等への被覆に適している。元来、フッ素樹脂は水分をはじく性質があり、今回の試験でも、被覆が残存している部分にはふくれ等は見られないことから、ねじ部等隠蔽箇所での使用に当たっては防食効果が期待できる。

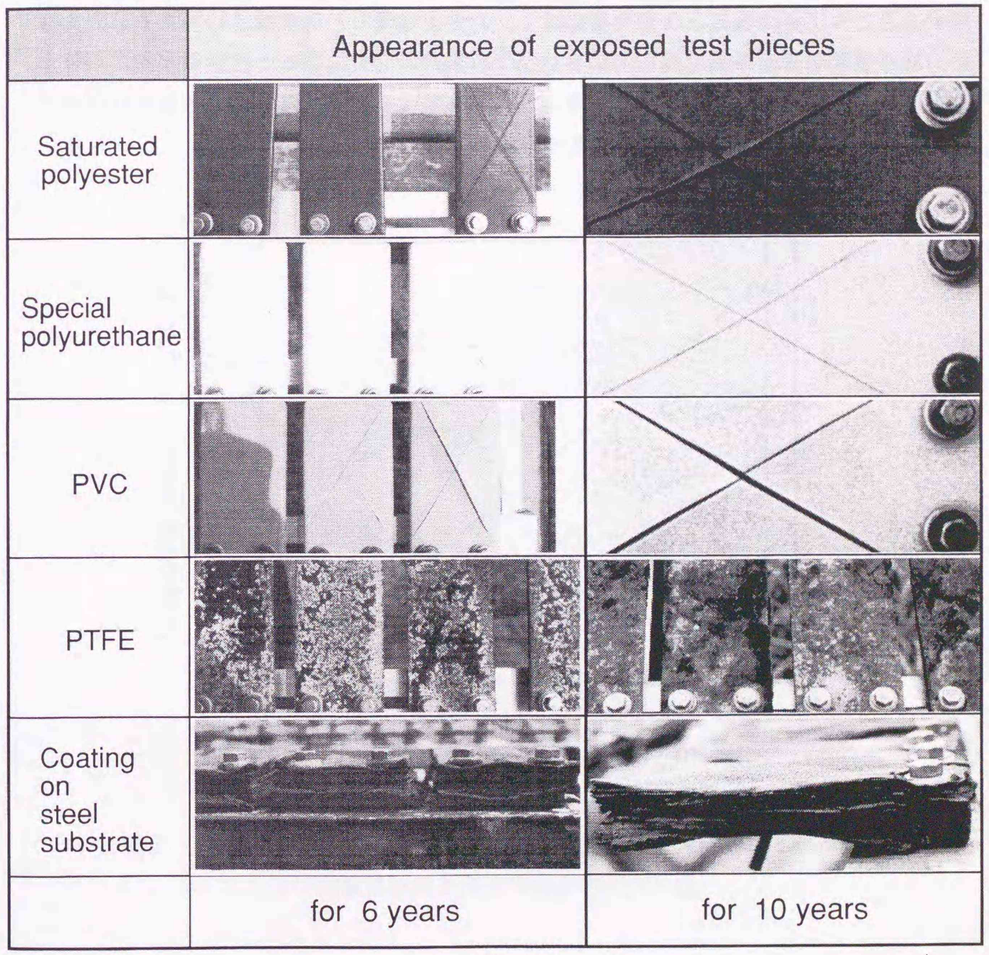


図３．２１　屋外暴露試験後の各試験片外観

１０年後の結果では、各試験片の防食性能の違いがさらに明確になっている。飽和ポリエステルにおいては依然、塗膜密着力を保持していることを確認した。

以上の結果から、直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂の優れた防食性能が実環境においても確認された。この防食性能の向上は、密着性向上の効果と考えられ、塗膜下での腐食の広がりが著しく抑制されていることがわかる。

直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材は、塗膜が高強度でかつ伸びが大きく、密着力、耐衝撃性、防食性能についていずれも優れていることが確認された。実用する上での主要な特性となる耐衝撃性、防食性能の著しい向上は、いずれも加熱工程によるめっき層表面の酸化進行が抑制され、密着性が向上したことによると考えられる。さらに密着力試験において、めっき層割れが発生しなくなったことも、加熱工程が省略され、合金層の成長が抑えられたためと考えられる。

３．２．４　「加熱後研削法」による塗膜性能向上

「加熱後研削法」で、外径200㎜、板厚3.2㎜の溶融亜鉛めっき鋼管に約400μmの飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を施し、そこから、50×100㎜の方形の試験片を切り出し、塗膜性能評価を行った。

図３．２２は代表的な特性である耐衝撃性の試験結果である。試験はデュポン式衝撃試験機を用い、質量1kgの重錘を連続５回落下させ、塗膜が損傷しない最大の高さを測定した。加熱後研削した試験片の耐衝撃性が、表面を研削後に加熱し塗装した場合に比べ向上したことがわかる。この耐衝撃性の向上は、直接焼付法のところで述べたように密着性の向上に起因するもので、本処理法の効果が確認された。その他、防食性能についても、通常の塗装に比べ性能向上が確認された。

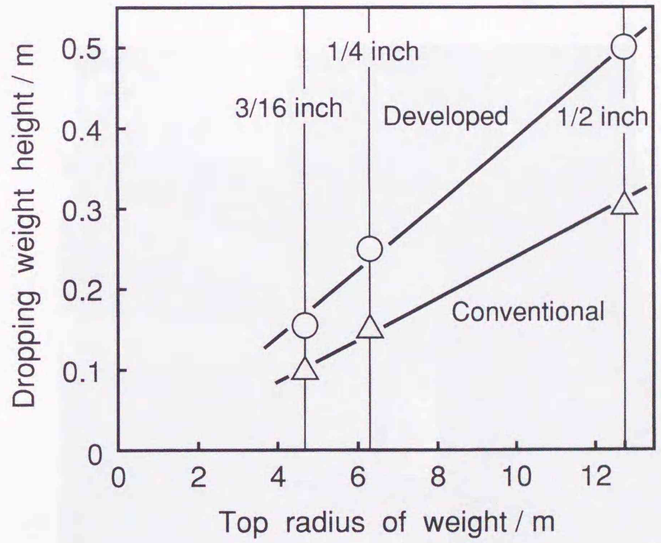


図３．２２　加熱後研削法と従来法による塗装試験片における耐衝撃性及び落錘試験用重錘先端曲率半径依存性

３．２．５　屋外通信設備への適用

以上の試験結果を踏まえ、飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の実際の通信設備防食への適用を試みた。対象は、腐食地帯に適用する橋梁添架設備、鋼管柱、ケーブル保護管、ケーブル支持用金物類であり、いずれも防食性能に加えて高い塗膜強度が要求されるものである。以下にこれらの結果について記す。

ａ．橋梁添架設備

図３．２３は地下のケーブルを川越しさせる時に使用する橋梁添架管路に飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を適用した例である。橋梁添架部は、常時高湿で腐食が進行しやすく、しかも補修作業が非常に困難であることから高い防食性能が要求される。また、取り付け時等に生じる塗膜損傷部の補修作業が煩雑であり、高い塗膜強度も要求される。このため飽和ポリエステル樹脂粉体塗装が検討されるに至った。

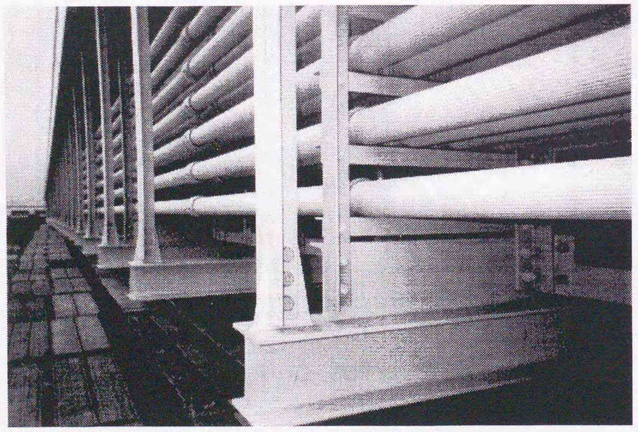


図３．２３　橋梁添架設備への飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の適用例

ｂ．防食鋼管柱

腐食地帯に適用される鋼管製の電柱にも飽和ポリエステル樹脂粉体塗装が検討された。建柱時において、電柱の周囲の土壌をつき固める際に、工具の先端や砕石等で塗膜には大きな力が働く。このため、通常の塗装では塗膜の剥離や割れが生じやすく、塗膜強度や耐衝撃性に優れる飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を適用することになった。前述の加熱後研削法は、この腐食地帯用鋼管柱の防食のために開発された処理法である。評価段階において、塗装を施した鋼管柱を、通常の方法で建柱し、その直後に掘り出して塗膜の損傷状況を調査したところ、損傷は少なく良好な特性が確認された（図３．２４）。また、電柱を強く鋼より線で締め付ける工法による塗膜の損傷が危惧されたが、飽和ポリエステル樹脂粉体塗装では実用上問題無い状況が確認された（図３．２５）。

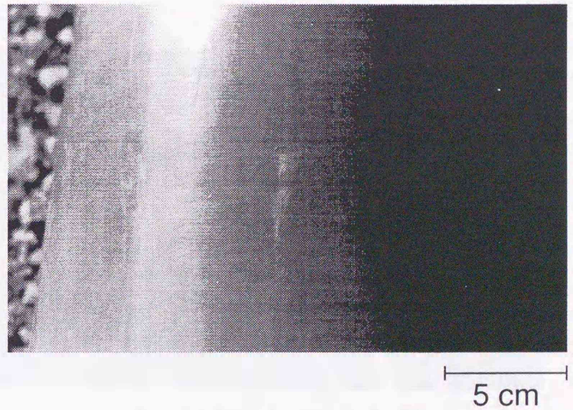


図３．２４　防食鋼管柱への飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の適用例（１）
（建柱及び抜柱時における突き固め棒による衝撃試験後の外観）

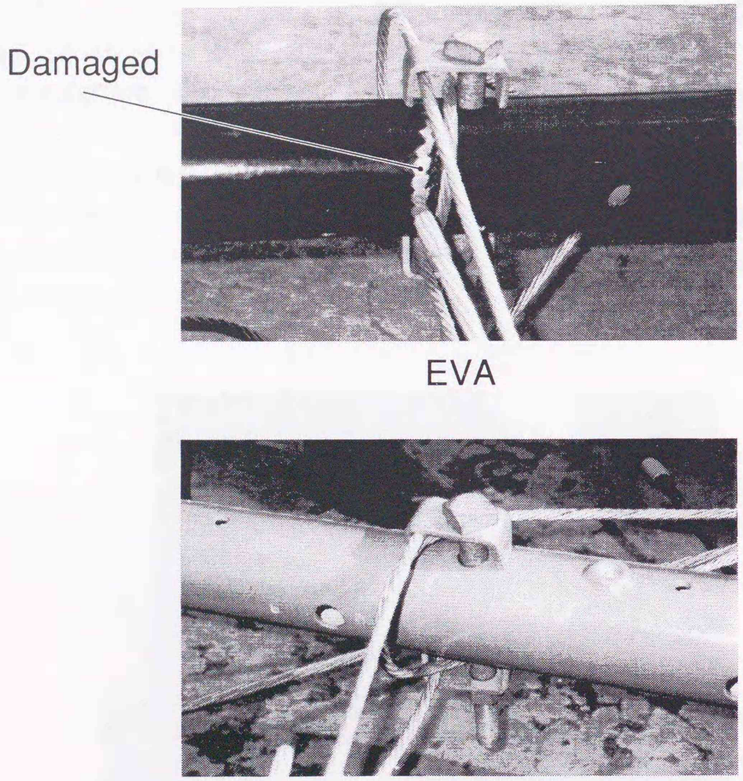


図３．２５　防食鋼管柱への飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の適用例（２）
（巻き付けグリップ使用後の外観）

c．ケーブル保護管

通信用地下ケーブルの電柱への引き上げ箇所には、車両等の接触からケーブルを保護するため、鋼製のケーブル保護管が使用されている[1)]。この保護管が腐食等により劣化した場合に、収容されているケーブルの切り替え接続をせずに更改が可能となる、半割り管（図３．２６）の採用が検討された。保護管の更改は主に腐食劣化によることから、この半割り管には高い防食性能が要求される。さらに、この半割り管は長さが2.75mあり、加工時に長さ方向のそりや変形が生じやすい。このため、割り管の組み合わせの工程で、クリップを強く打ち込む必要が生じ、塗膜には高い強度が要求される。このような要求条件から、飽和ポリエステル樹脂粉体塗装が検討されることになった[15,16)]。この防食のため前述の直接焼付法が開発され、実用に供されることになった。

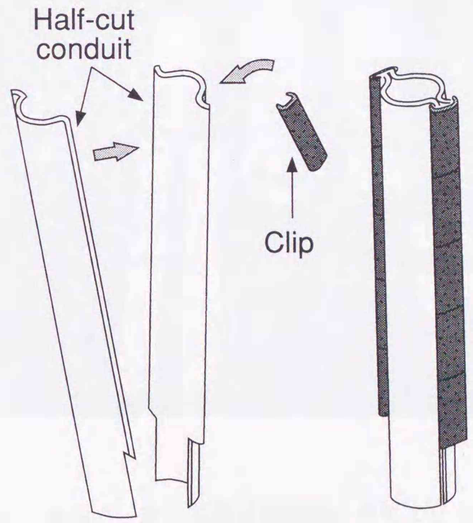


図３．２６　腐食したケーブル保護管の更改に使用する半割り管の構造

d．ケーブル支持用金物類

通信ケーブルの支持に使用される種々の金物類にも飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の適用が広がりつつある。例えば、装柱金物類では、一般の塗装では、電柱への取り付け時や通信ケーブル装着時に大きな力がかかり、塗膜損傷が生じる。飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を施したもの（図３．２７）では、少なくとも初期装着時における塗膜損傷は見られていない。

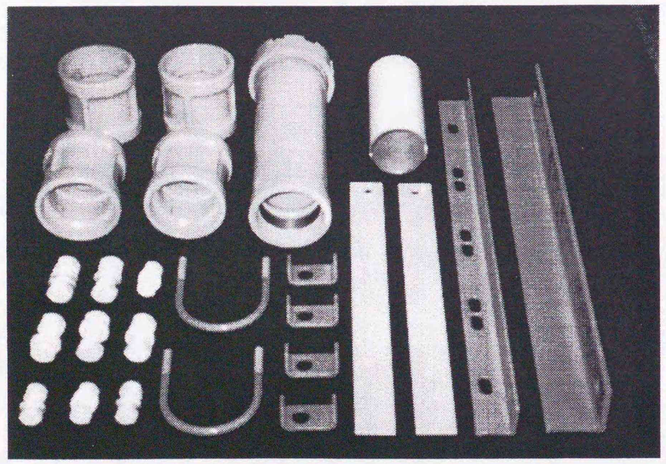


図３．２７　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を施した各種ケーブル支持用金物類

３．３　飽和ポリエステル樹脂と、より低融点の樹脂による二層被覆

３．３．１　二層被覆法の開発

屋外の金属製通信設備は腐食による劣化が避けられず、現在あるいは将来の高度情報化社会を支えるためには、信頼性の高い防食技術が求められている。従来から、溶融亜鉛めっきの上にさらに塗装を施す二重防食処理は、屋外設備の長寿命防食技術として各方面で適用されている。特に一度で厚膜の防食被覆が得られる熱可塑性樹脂による粉体塗装に着目し検討を進める中で、経済的で密着性に優れる粉体塗装技術として、溶融亜鉛めっき鋼材に飽和ポリエステル樹脂を塗装する技術を実現した。飽和ポリエステル樹脂は塗装処理温度が高いため、それより処理温度の低い異なる樹脂を二層に重ねて塗装することが容易である。今回、金属面に接した第一層に防食塗装として優れた性能を有する飽和ポリエステル樹脂層を形成し、その上に第二層として種々の特性を発揮する樹脂層を形成する二層被覆法を開発した。

直接焼付法等による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装が亜鉛めっき面との密着性に優れ、高い防食性能を有することは３．２節で述べたとおりである。飽和ポリエステル樹脂は、処理温度が300℃前後と高いことから他の熱可塑性樹脂を重ねて塗装することが容易にできる。図３．２８に流動浸漬法による二層被覆工程、図３．２９に二層被覆構造の概念図をそれぞれ示す。例えば、防食性能に優れる飽和ポリエステル樹脂の上に、耐薬品性に優れるポリエチレンや、機械的特性に優れたナイロンなどを被覆することができる。第二層を伸びの大きいポリエチレンやＥＶＡとし、外力を受けた場合に衝撃を吸収させ、耐衝撃性を向上させる例が最も実用的である。

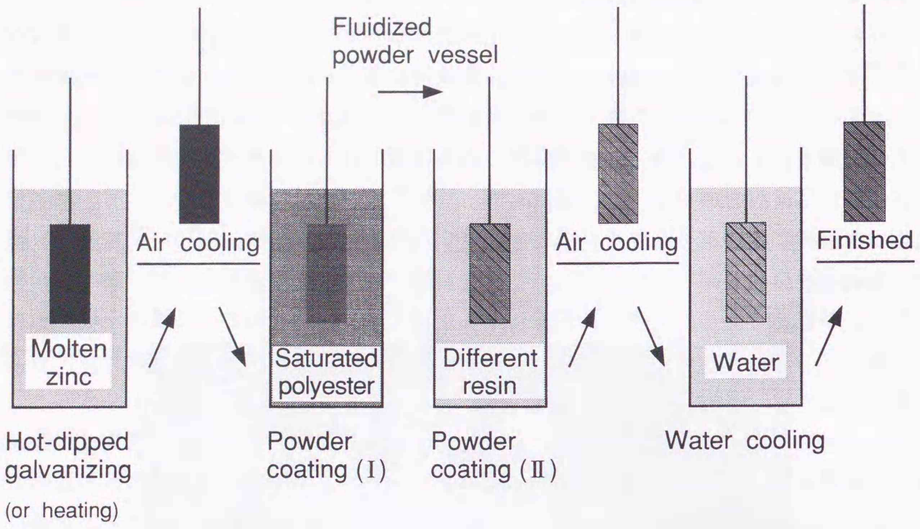


図３．２８　流動浸漬法による二層被覆工程の概略図

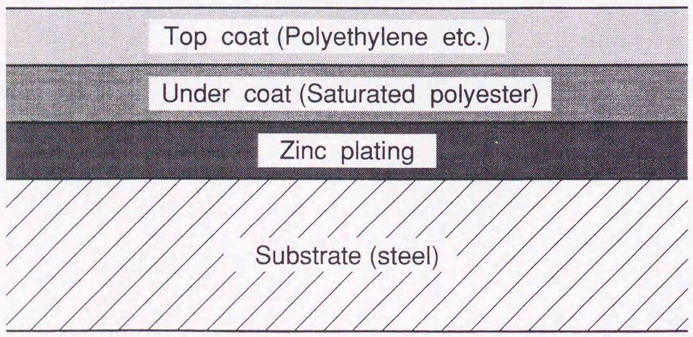
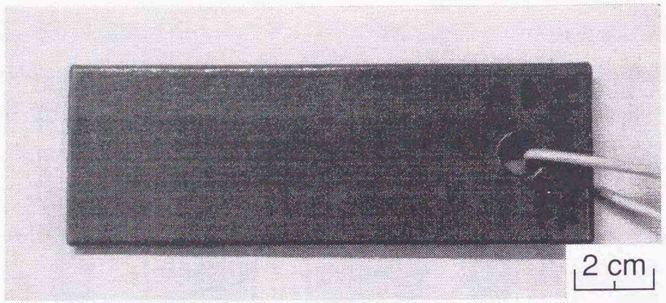


図３．２９　二層被覆構造の概念図

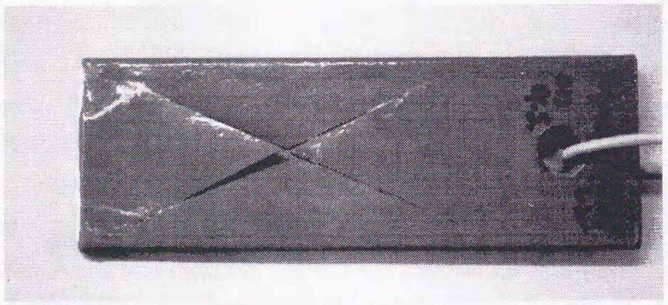
３．３．２　二層被覆による耐久性の向上

図３．３０は溶融亜鉛めっき鋼板に飽和ポリエステルとポリエチレンを二層被覆した試験片の塩水噴霧試験8000h経過後の外観を示したものである。図３．３０上に示すように、ふくれ、発錆等の外観上の異常は全く認められなかった。図３．３０中は、予めクロスカットを入れた試験片である。これについても腐食の発生は認められない。ただし、一層目と二層目の樹脂間でクロスカット部から剥離が生じた。しかし、図３．３０下に示すように、一層目の飽和ポリエステルについては、クロスカット部からも腐食は進行しておらず、防食性能が十分に維持されていることがわかる。

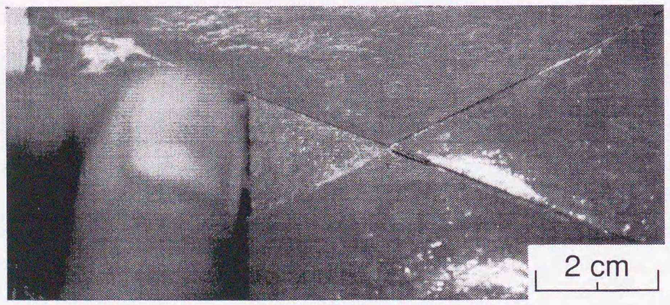
有機被覆の場合、一般に外力による損傷が問題になるが、二層被覆の場合、二層目が損傷しても亀裂等が一層目に伝播しにくくなるため、耐損傷性が著しく向上することが期待される。例えば、飽和ポリエステルの上にポリエチレンを被覆すれば、柔らかいポリエチレンが衝撃を吸収し、耐衝撃性が向上する。ただし、ポリエチレンは、前述の結果に示されるように一層目との付着力が弱いため、実用的にはナイロンが適している。ナイロンについては水分を吸収しやすい点が防食性能上懸念されるが、一層目の飽和ポリエステルの水分等に対する高い遮蔽性能と組み合わせることにより相乗的に耐久性向上が図れる。飽和ポリエステルとナイロンの二層被覆亜鉛めっき鋳鉄材について、塩水噴霧試験20000h経過後、クロスカット部からの塗膜剥離が見られないことを確認している。鋳鉄材は、内在する介在物に起因するガス発生等によるピンホールが塗膜に形成されやすく[17]、一層被覆では強塩害環境での長期防食性能不足が懸念される。図３．３１に鋳鉄材に直接焼付法により飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を施したものの断面観察結果を示す。塗膜に気泡が内在している様子が観察される。このような場合においても、二層被覆とすることにより、高い防食性能が確保される。このように、塗膜の耐衝撃性や防食性能を向上させる二層被覆は、優れた耐久性を実現することができる。



No cutting



Cross cutting



Expanded

図３．３０　二層被覆試験片の塩水噴霧試験結果（試験時間：8000ｈ）
［二層被覆仕様：亜鉛めっき鋼材＋飽和ポリエステル＋ポリエチレン］

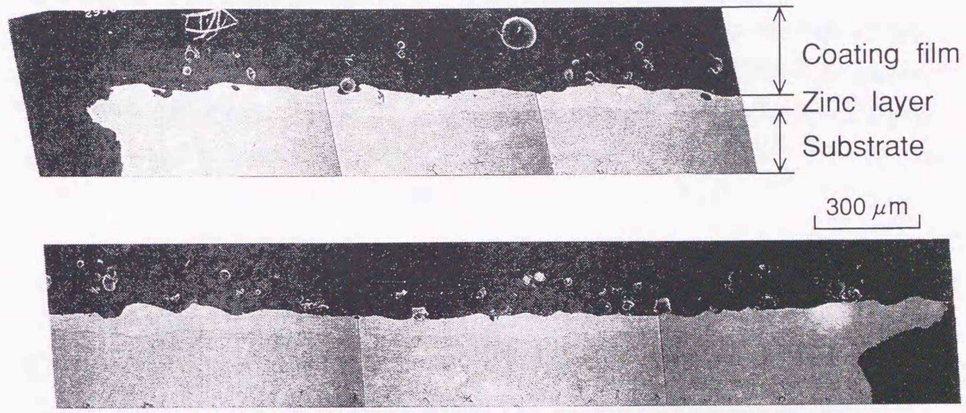


図３．３１　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装を施した亜鉛めっき鋳鉄材の塗膜断面

３．３．３　屋外通信設備への適用

現在建設が進められている明石海峡大橋は、全長約4km、中央支間長約2km、完成すれば世界最大の吊り橋となる。図３．３２に完成予想図を示す。この橋に通信ケーブルを敷設するための鋼製管路設備において二層被覆による防食が適用されている。管路設備の添架に当たり、社団法人本州四国連絡橋公団から橋梁本体に合わせて耐用年数100年設計の要請があった。これは、塗装替え等のメンテナンスを含むものであるが、ＮＴＴとしてはメンテナンスコストを削減するため、二層被覆防食の優れた耐久性を考慮し、飽和ポリエステルを一層目にナイロンを二層目に粉体塗装する二層被覆の適用によりメンテナンスフリー化を図った。

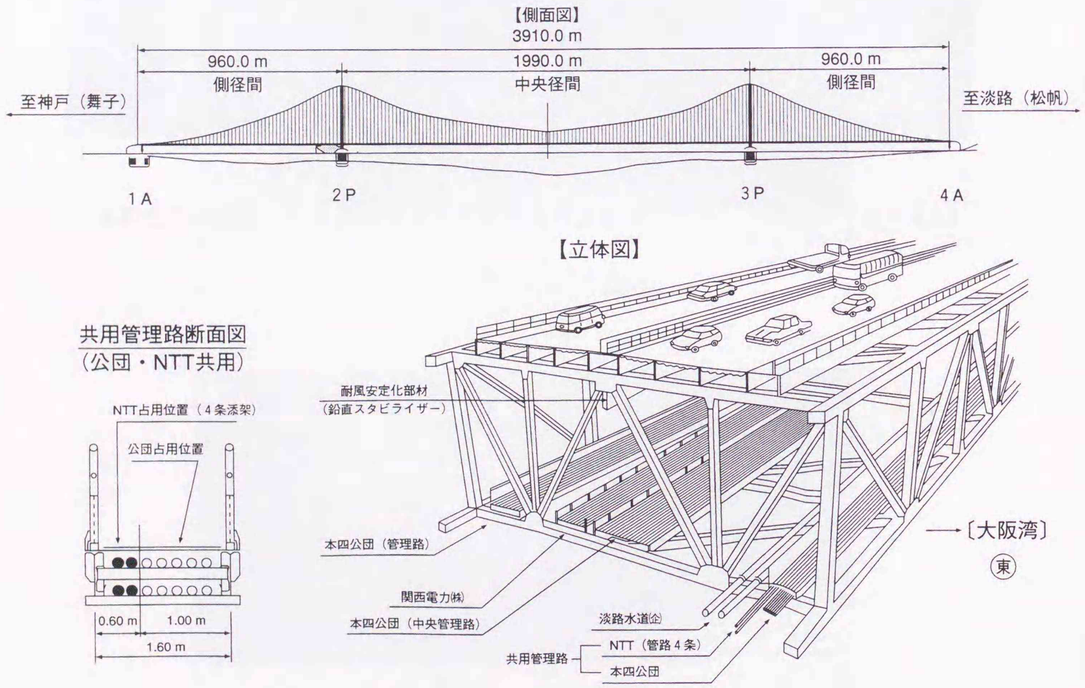


図３．３２　二層被覆によりメンテナンスフリー化を図るケーブル保護管を適用する橋梁添架設備（明石海峡大橋完成予想図）

３．４　結言

屋外通信設備の防食技術における課題として、強腐食地帯でのメンテナンスフリー防食系の実現に着目し、溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装について研究を行った。飽和ポリエステル樹脂粉体塗装については、高耐候性、低透湿性、かつ高強度な塗膜を得ることが期待されるが、塗装処理温度が約300℃以上と高いことから、亜鉛めっき鋼への適用に当たっては、加熱過程におけるめっき表面の酸化進行に起因する塗膜付着性低下等解決すべき問題が存在する。これらの問題点の明確化及び解決法について研究を行い、実現した溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の優れた防食性能等を明らかにした。また、屋外通信設備への適用においても良好な結果が得られている。本章における研究結果は以下のとおり要約される。

(1)　通常の粉体塗装方法による溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装は、塗膜の密着力が劣るとともに、めっき層の脆化が生じる。この原因について検討を行った結果、塗装前の高温、長時間の加熱工程に起因するめっき層表面の酸化及び脆い合金層の成長が原因であることを明らかにした。

(2)　溶融亜鉛めっき直後にその余熱を利用して粉体塗装する「直接焼付法」により、塗装前の加熱工程を省いた塗装を試みた結果、高密着性でしかもめっき層の脆化の生じない粉体塗装が実現できることを明らかにした。

(3)　直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装について、塗膜強度・伸び、密着性、耐衝撃性、防食性能について評価を行ったところ、いずれも通常実施されている樹脂の粉体塗装に比べて非常に優れたものであることが確認された。

(4)　被処理体を加熱した後に表面を研削し塗装する「加熱後研削法」によっても、亜鉛めっき面に密着する塗装が可能であることが確認された。

(5)　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装後、速やかに異なる種類の樹脂粉体を接触させることにより、一連の工程で容易に二層被覆が得られる。

(6)　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の通信設備防食への適用を試みた結果、いずれも良好な特性が確認され、現在までに、腐食地帯用の橋梁添架設備、鋼管柱、ケーブル保護管、ケーブル支持金物類の防食塗装に本格的に適用されている。これ以外の通信設備の防食処理への展開も現在進められている。

これまでの検討をもとに、腐食地帯用の各種屋外通信設備の防食塗装に溶融亜鉛めっきと各樹脂の二重防食がその特徴及び経済性等を考慮して適用されている。今後さらに、設備のメンテナンスフリー化を目指し、飽和ポリエステル塗装材をはじめ、環境にやさしい粉体塗装の展開が期待される。

高処理温度の樹脂は、設備面で不利な点が強調されがちであるが、逆に高処理温度を活かした処理法として、直接焼付法、二層被覆法などの研究を行うことができた。二層被覆については、その耐久性から長大橋に添架している通信設備の一部に既に適用されている。特に今後は二層目の被覆樹脂のバリエーション等興味深い点が多い。フッ素樹脂を添加し、はっ水性や潤滑性を付与した多機能化被覆を、素地鋼材との密着性に優れる防食被覆との二層被覆にすることにより、さらに新しい用途の開拓も期待される。フッ素樹脂を分散させた粉体塗装に関する研究について次章で述べる。

引 用 文 献

1) 有田紀史雄，高沢壽佳：鉄と鋼，74，1909（1988）
2) 関　純一，高沢壽佳：ＮＴＴ技術ジャーナル，7，74（1989）
3) 高沢壽佳：表面技術，42，719（1991）
4) 日本鉛亜鉛需要研究会　亜鉛めっき塗装技術委員会編：「亜鉛めっき鋼塗装マニュアル（基礎編）」，日本亜鉛めっき需要研究会，30（1985）
5) 例えば，粉体塗装技術ハンドブック編集委員会編：「粉体塗装技術ハンドブック」，日本粉体塗装工業協会（1989）
6) 中越吉雄，中越千吉：「第９回鉄構塗装技術討論会予稿集」，p. 109，日本鋼構造協会（1986）
7) U. S. Patent 4471109
8) 例えば，指針ＪＳＳⅣ－０３，日本鋼構造協会，13（1982）
9) 例えば，金属表面技術協会編：「金属表面技術便覧」，日刊工業新聞社，509（1976）
10) U. S. Patent 4774105
11) 特許登録第1919254号
12) 高沢壽佳，竹越良治，三谷　進：防錆管理，33，101（1989）
13) H. Takazawa : Proceedings of CORROSION/91, No. 484（1991）
14) 特許登録第1890311号
15) 高沢壽佳，宮田恵守：ＮＴＴ　Ｒ＆Ｄ，40，935（1991）
16) 高沢壽佳，宮田恵守：防錆技術学校35周年記念講演会資料　日本防錆技術協会，1（1995）
17) 大西和彦：粉体塗装，22［4］，39（1996）

第４章　ＰＴＦＥ微粒子を分散させた粉体塗装

４．１　緒言

最近、家電分野でますます多用されているプレコート材料[1)]では、塗膜の機能性、即ち絞り加工性や硬度はもとより、耐汚染性、耐熱性、非粘着性、接着性、溶接性、鮮映性、耐候性、耐雨垂れ汚染性、滑雪性等を付与し、塗装工程省略によるトータルコスト低減と併せて多様なニーズに応えるべく研究が進められている[2)]。また、亜鉛めっき鋼板の表面に潤滑性と耐食性を有する薄膜有機樹脂（約１～２μｍ）を被覆した鋼板が開発され[3)]、家電部品を主な対象にプレス成形工程の完全な無塗油・無脱脂を実現し、脱脂剤である特定フロン等のオゾン層破壊物質による地球環境劣化[4)]防止や作業環境の改善に貢献している[5)]。一方、通信設備への機能性塗膜の適用としては、無線アンテナなどに雪が厚く付着して通信品質が低下することを防止するための難着雪氷表面処理があげられ、開発を進めている。

一回の塗装で厚い塗膜が得られる粉体塗装は、腐食環境における鋼材等の防食処理として広く用いられている[6)]ことはこれまでに述べたとおりである。また、上記と同様、環境保全の観点から、溶剤型塗装[7)]から粉体塗装への移行が進んでいる[8)]。著者は、これをさらに一歩進め、粉体塗装にフッ素樹脂微粒子を分散させ、防食性能に加えて、はっ水性[9),10)]、潤滑性も同時に有する粉体塗装について研究を行った。

第３章で述べた高性能な防食塗膜が得られる飽和ポリエステル樹脂粉体塗料[11),-14)]に末端までフッ素化した四フッ化エチレン（ＰＴＦＥ）微粒子を添加した混合粉の粉体塗装を試み、塗膜表面のはっ水性、潤滑性を調べた。さらに、粉体塗装材の塗膜表面・断面観察及び分析により、改質された表面特性と発現機構について検討した。

また、フッ素樹脂微粒子を添加することによる防食性能に及ぼす影響について検討を行った結果を述べる。

４．２　ＰＴＦＥ微粒子添加によるはっ水性、潤滑性の付与

４．２．１　試験片の作製

試験片は、鋼材をブラスト処理後加熱、流動浸漬法により塗装を行い作製した。基材として用いた鋼材は、50×100×t3.2mmのＳＳ400鋼板である。塗装に用いた粉体塗料は、飽和ポリエステル樹脂粉体塗料に末端までフッ素化した、融点の異なるＡ、Ｂ２種類のＰＴＦＥ微粒子（表４．１）を0～20mass%の範囲で混合したものである（表４．２）。

塗装処理は、鋼板を表面温度で320℃に加熱し、速やかに流動浸漬槽に浸漬することにより行った。鋼材の流動浸漬槽における浸漬時間は3s程度とし、取り出して大気中で60s焼成後水冷し、塗膜厚さ約200μｍの試験片を得た。また、各ＰＴＦＥ微粒子の平均径は表４．１に示すとおりであり、作製した試験片塗膜に対して十分に小さい。

表４．１　マトリックス樹脂及び分散させたＰＴＦＥ微粒子の融点

Coating powder	Melting point /℃
Saturated polyester	230
PTFE－A（0.83μm） PTFE－B（7.6μm） （A mean particle diameter）	260 320

表４．２　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装仕様

	PTFE contents / mass%	Film thickness / μm
PTFE－A	0，2，5，20	200
PTFE－B	0，2，5，20	200

Matrix resin：Saturated polyester

４．２．２　表面特性評価方法

ａ．はっ水性

はっ水性は、試験片表面にたらした水滴の接触角を測定することにより評価した。測定には協和界面科学株式会社製の自動接触角計（ＣＡ－Ｚ型）を用い、水滴の体積は４μL、一試料につき５点測定し平均値を評価値とした。測定環境温度は22℃とした。

ｂ．潤滑性

潤滑性は、静止摩擦係数を測定し評価した。静止摩擦係数の測定には、新東科学株式会社製の静止摩擦係数測定機（トライボギア　ＴＹＰＥ：10）を用いた。一試料につき３回測定し、平均値を求め評価値とした。測定温度は、上記と同様である。

ｃ．塗膜構造観察・分析

試験片の塗膜表面及び断面を日立製作所製ＳＥＭにより観察し、また、日本電子製ＥＰＭＡにより元素分布などの分析を行った。

４．２．３　はっ水性及び潤滑性の向上

ａ．はっ水性

ＰＴＦＥ微粒子添加量に対する水の接触角の変化を図４．１に示す。図からわかるようにいずれのＰＴＦＥを添加した場合も、添加量の増加に従って接触角が大きくなるが、その傾向はＰＴＦＥの種類によって異なる。ＰＴＦＥ－Ａの場合は、5mass％以下の添加量で約130度の接触角が得られ、それ以上の添加ではほぼ横ばいとなる。ＰＴＦＥ－Ｂについては、20mass％添加しないと、ＰＴＦＥ－Ａと同等まで向上しない。

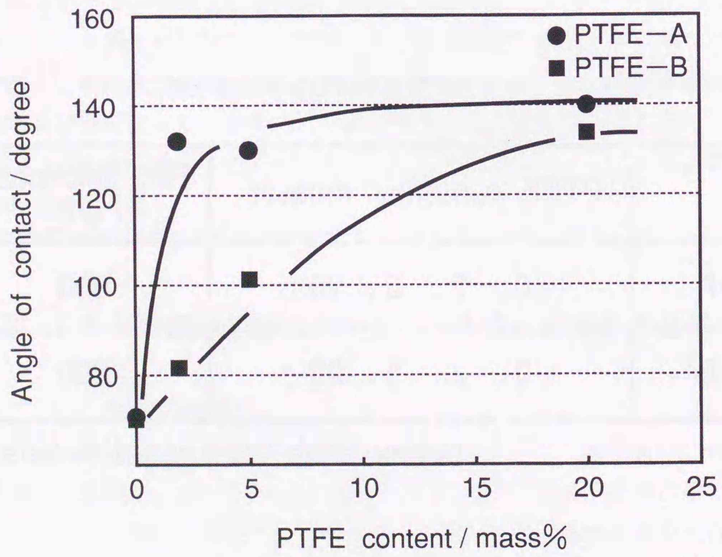


図４．１　水の接触角に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加の影響

ｂ．潤滑性

図４．２にＰＴＦＥ添加量に対する静止摩擦係数μの変化を示す。静止摩擦係数の場合は、いずれのＰＴＦＥ微粒子を添加した場合も5mass％以下の添加量で、μ＝0.07程度に低下し、それ以上の添加量では、ほぼ横ばいの傾向を示した。比較のため潤滑性に優れる市販のＰＴＦＥ板の静止摩擦係数を同様に測定した値（μ＝0.11）を図中、点線で示した。

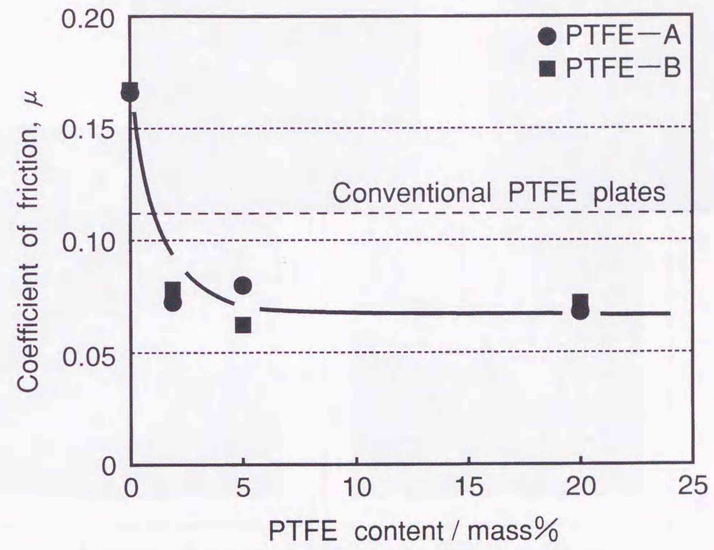


図４．２　静止摩擦係数に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加の影響

４．２．４　塗膜状況

ａ．表面観察

図４．３に各ＰＴＦＥ微粒子を5mass％添加した試験片塗膜表面のＳＥＭ観察結果を示す。ＰＴＦＥ－Ａを添加した場合、表面に付着しているように見える粒子状の凹凸が観察された。Ｂの場合は、比較的平らな表面状態であった。さらに拡大して観察すると（図４．４）、ＰＴＦＥ－Ａ添加の場合は、粒子状の凹凸の表面に、図中白色に見える微粒子が不均一に分布していることがわかる。一方、ＰＴＦＥ－Ｂ添加の場合は、糸状の微粒子がＰＴＦＥ－Ａ添加の場合同様不均一に分布している。それぞれの表面に不均一に分布している微粒子をＥＰＭＡを用いて分析すると、Ｆ（フッ素）が検出され、ＰＴＦＥ微粒子であることが確認された。それらの微粒子が無い図中平滑に観察される部分では、Ｆは検出されない。

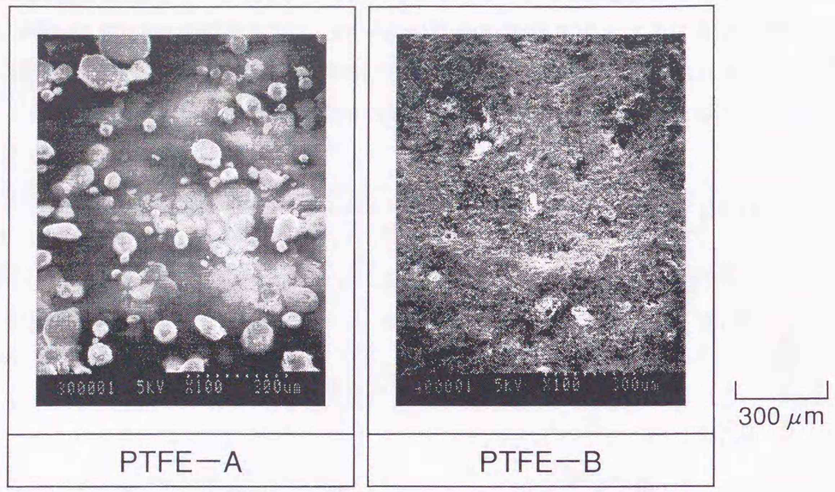


図４．３　各ＰＴＦＥ微粒子を5mass%添加した粉体塗装試験片
塗膜表面のＳＥＭ観察結果

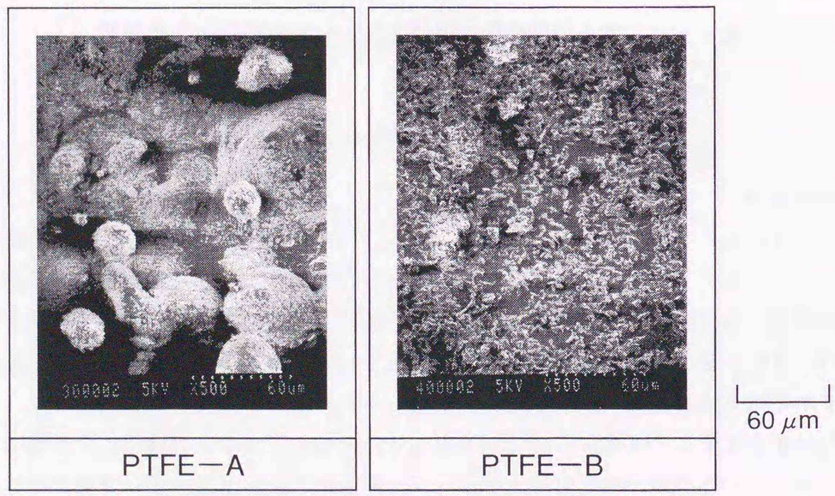


図４．４　各ＰＴＦＥ微粒子を5mass%添加した粉体塗装試験片
塗膜表面のＳＥＭ観察結果（図４．３拡大図）

次に、Ａ、Ｂの20mass%添加試験片の塗膜表面ＳＥＭ観察結果を図４．５に示す。ＰＴＦＥ−Ａについては、図４．３（5mass%添加）とほぼ同様な表面状態であるが、ＰＴＦＥ−Ｂについても同様な凹凸が現れた。

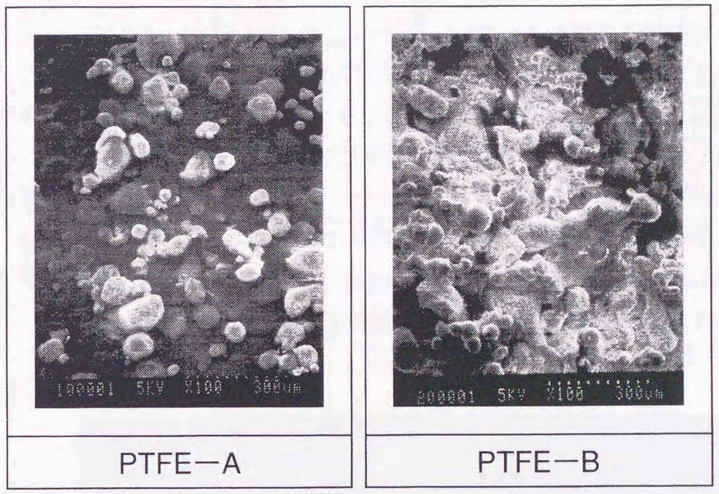


図４．５　各ＰＴＦＥ微粒子を20mass%添加した粉体塗装試験片
塗膜表面のＳＥＭ観察結果

b．塗膜断面観察及び元素分布分析

ＰＴＦＥ－Ａを5mass%添加した試験片の塗膜断面のＳＥＭ像及びＥＰＭＡによるＦ、Ｃ、Ｏの分布状態を図４．６に示す。図に示す各元素分布状況の２次元マッピング及びラインプロファイルからＦが塗膜表面に偏在していることがわかる。ＰＴＦＥ－Ｂを5mass%添加した試験片においても同様の結果が観察された。この結果は、試験片のはっ水性や潤滑性が図４．１や図４．２に示されるように、ＰＴＦＥ微粒子の種類により程度の差はあるが、少量のＰＴＦＥ微粒子添加により向上することを裏付けている。溶剤型常温乾燥塗料の場合、はっ水性の向上のためにフッ素樹脂微粒子を50%以上添加する必要がある[15]（図４．７）のに対し、粉体塗装の場合には、少量のフッ素樹脂添加で表面改質が可能であることがわかった。

表面に凹凸が形成されている箇所の断面分析結果を図４．８に示す。表面の凹凸に沿ってＰＴＦＥ微粒子が分布していることがわかる。これは、表面の観察、分布結果から明らかになったように表面に分散したＰＴＦＥが凹凸を形成しているのではなく、あくまで凹凸の表面に沿って添加したＰＴＦＥ微粒子が存在していることを示している。

表面にＰＴＦＥ微粒子が偏在し、基材との密着が飽和ポリエステルにより確保されることは、元来の目的である防食性能に加えて、ＰＴＦＥの持つ優れたはっ水性や潤滑性を同時に有する粉体塗装材が実現できることを示唆している。

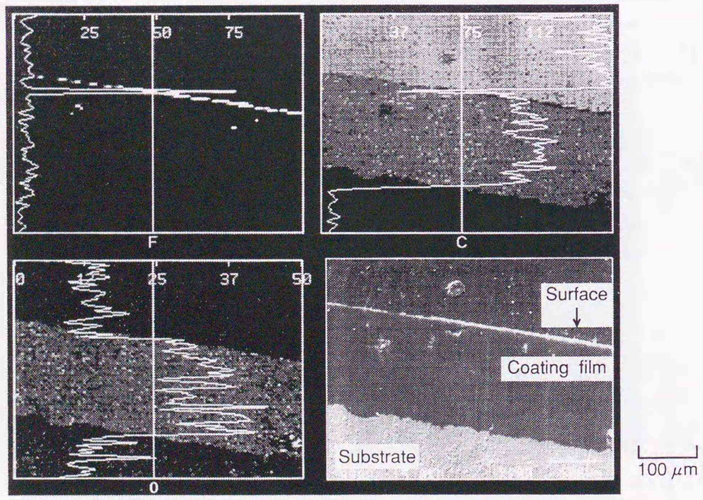


図４．６　ＰＴＦＥ－Ａを５mass%添加した粉体塗装試験片塗膜断面のＳＥＭ観察及びＥＰＭＡによる元素分布分析結果

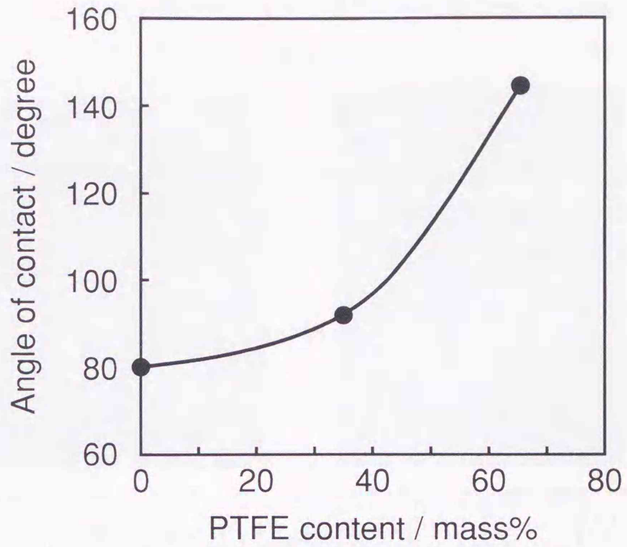


図４．７　溶剤型常温乾燥塗料塗装材における水の接触角に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加の影響

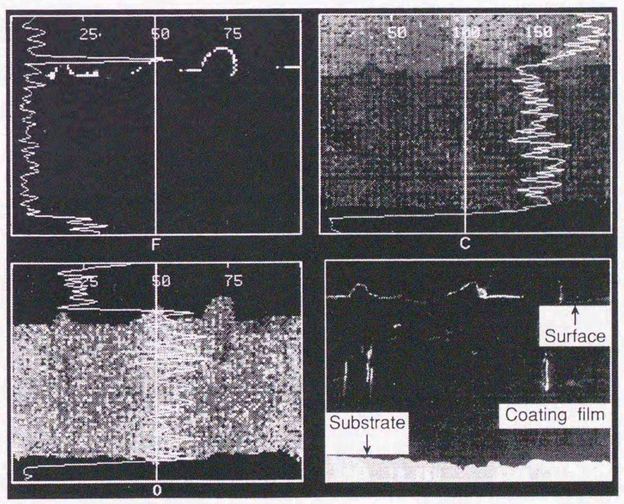


図４．８　ＰＴＦＥ－Ａを５mass%添加した粉体塗装試験片塗膜表面に凹凸が形成されている箇所の塗膜断面元素分布分析結果

４．２．５　表面特性に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加、表面の凹凸の影響

ＥＰＭＡによる塗膜断面分析結果から、添加したＰＴＦＥ微粒子はＡ、Ｂとも塗膜表面に偏在することが明らかになった。今回の塗装温度（320℃）では、マトリックス樹脂の飽和ポリエステルは溶融し塗膜を形成するが、添加したＰＴＦＥ微粒子は溶融せず、粒子状のまま表面に偏在、分散する。

潤滑性については、ＰＴＦＥ微粒子の表面偏在の影響が直接的に反映されており、5mass%程度の添加で静止摩擦係数μが低下し、表面潤滑性が向上する。この特性は、添加したＰＴＦＥ微粒子の種類に依らず、また、表面に形成された凹凸の程度にも依存しない。

一方、はっ水性については、表面の凹凸の影響を受ける。凹凸はＰＴＦＥ微粒子添加により生じると考えられるため、ＰＴＦＥ自体のはっ水効果と区別して評価することは厳密には困難である。ＰＴＦＥ微粒子が塗膜表面に凹凸をもたらす理由については現時点では不明であるが、今回の結果から、ＰＴＦＥ微粒子の添加量が5mass%以下と比較的少量の場合、凹凸の影響が顕著に現れ、凹凸が現れるＰＴＦＥ－Ａの方がはっ水性が高い。それに対してＰＴＦＥ微粒子の添加量が20mass%まで増加すると、ＰＴＦＥ－Ｂ添加試験片においても凹凸が形成され、はっ水性の向上が認められる。

ここで、少量の添加で塗膜表面に凹凸をもたらすＰＴＦＥ－Ａの、5mass%及び20mass%添加試験片の粉体塗装時の焼成時間を変化させ、今回の主条件である60sの場合と比較評価した。図４．９に焼成時間を変えた20mass%ＰＴＦＥ－Ａ添加試験片表面のＳＥＭ観察結果を示す。焼成時間600sでは、60sの場合に比べて平滑な表面になっていることがわかる。次に図４．１０に焼成時間と水の接触角の関係について示す。図４．１０によると、5mass%ＰＴＦＥ－Ａ添加試験片の水の接触角は焼成時間が長くなるに従い低下し、600sでは5mass%ＰＴＦＥ－Ｂと同程度の約100度になる。それに対し、20mass%ＰＴＦＥ－Ａ添加試験片の水の接触角は焼成時間が長くなるに従い、やや低下するものの、120度以上の高い接触角を示す。この結果は、はっ水性を発揮するために十分な量のＰＴＦＥを添加すれば、表面の凹凸の程度に依らず高いはっ水性を発現し得ることを示唆している。

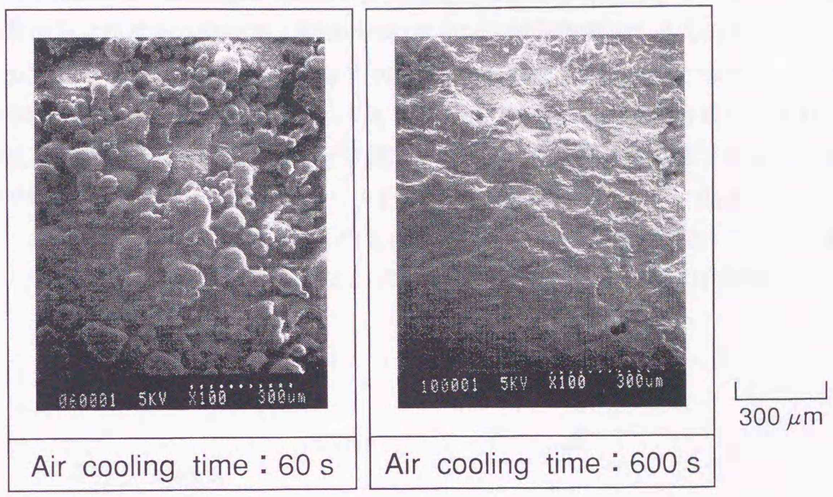


図４．９　ＰＴＦＥ－Ａ微粒子を20mass%添加した粉体塗装試験片
塗膜表面状態に及ぼす焼成時間の影響

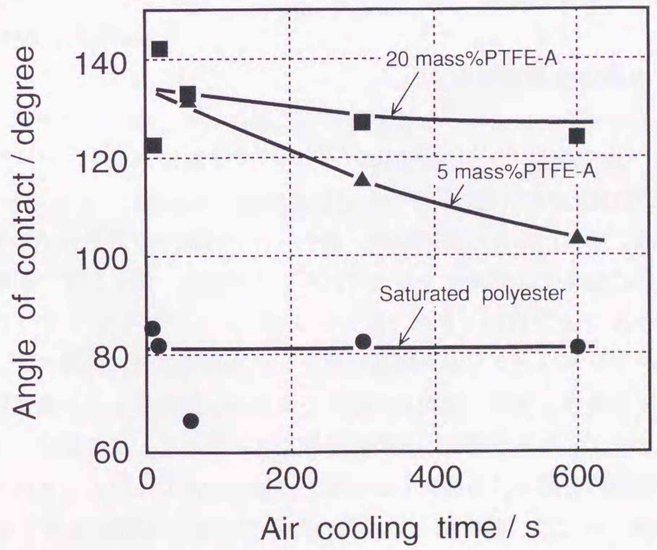


図４．１０　各粉体塗装試験片における水の接触角に及ぼす焼成時間の影響

４．２．６　ＰＴＦＥ微粒子添加によるはっ水性向上についての一考察

ＰＴＦＥ微粒子を分散させた粉体塗装材の塗膜表面のはっ水性は、ＰＴＦＥ微粒子の添加量及びＰＴＦＥ微粒子の添加に伴う塗膜表面の凹凸の影響を受けながら、水の接触角で130度以上を示し、市販のＰＴＦＥ板の110度[16]を上回った。粉体塗装材の場合、上記の結果のとおり、塗膜表面に形成された凹凸の程度にかかわらず、表面の構造がＰＴＦＥと空気の複合面となっていることから、見かけの接触角が現れるためと考えられる。図４．４などから観察画面内のＰＴＦＥ微粒子部分が占める被覆率を画像解析により求めたところ50％であった。接触角ϕ＝110度のＰＴＦＥ微粒子が表面被覆率t＝50％で付着し、残りを空気と見なした場合の接触角θをCassieの式を用いて求めると、次に示すように接触角は約130度となり[17),-19)]、今回の結果を裏付ける。

$$\cos\theta = t\cos\phi + (1-t)\cos\pi$$

$$\cos\theta = t(1+\cos\phi) - 1$$

$$\theta = 132\text{度}$$

さらに130度以上の接触角を示す可能性については、粉体塗装により塗膜表面に偏在したＰＴＦＥ微粒子が末端の－CF_3基を外側にした状態で塗膜表面に存在している場合[16]に起こり得ると推察される。

４．２．７　表面特性発現機構

ＰＴＦＥ微粒子をマトリックスとなる塗料樹脂に混合して、はっ水性や潤滑性等を向上させることは、非粘着性ステンレス鋼板[1),2),20),21)]や潤滑鋼板[3),5),22)]などで実用的な観点から実際に行われている。

器物・家電製品の中には、家庭調理器具、電子レンジ内箱やガステーブルコンロの天板のように耐熱性に加えて非粘着性を要求されるものがある。例として、耐熱性に優れるポリエーテルサルフォン樹脂（ＰＥＳ）やポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）をベースとして、ＰＴＦＥなどフッ素系樹脂を配合し、加熱焼成時に分離させ、ＰＴＦＥなどフッ素系樹脂を塗膜上層部に配向させることにより、耐熱性とフッ素樹脂特有の非粘着性を両立させたプレコート鋼板の実用化が報告されている。この場合、マトリックス樹脂とフッ素樹脂の分離は、各樹脂の表面張力の差を利用しているとされている。

一方、潤滑鋼板の例では、潤滑剤として用いたＰＴＦＥの比重がマトリックス樹脂（アクリル系、ポリウレタン系）よりも大きく、ＰＴＦＥは下層に分布し潤滑性（動摩擦係数）にはあまり影響を与えないと報告されているものもある[22)]。

今回用いた混合粉体のマトリックス樹脂である飽和ポリエステルもＰＴＦＥに比べ密度が小さい（飽和ポリエステル：1.3 ＜ ＰＴＦＥ：2.3）。流動浸漬法による粉体塗装の場合、加熱されている鋼板側から塗料が軟化、溶融し、塗膜を形成していく。今回用いたＰＴＦＥ微粒子の融点は、飽和ポリエステル樹脂の融点に比べてＰＴＦＥ－Ａで30℃、ＰＴＦＥ－Ｂで90℃高い。このため、基材である鋼材表面に近い部分では、低融点の飽和ポリエステル樹脂だけが融けて、ＰＴＦＥ微粒子が塗膜表面に追いやられ、塗膜表面近くに偏在すると推定される。図４．１１にＰＴＦＥ微粒子の表面偏在過程を模式的に示す。

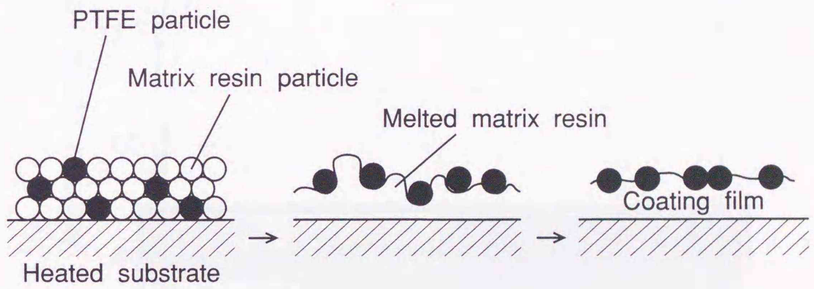


図４．１１　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材におけるＰＴＦＥ微粒子の表面偏在過程

この偏在機構の妥当性を確認するため、基板上にあらかじめ混合粉体を塗布しておき、炉内温度450℃中で加熱溶融後、取り出して焼成し形成させた塗膜の断面を同様にＥＰＭＡを用いて分析し、元素分布状況を調べた。塗膜断面の元素分布状況を図４．１２に示す。ＰＴＦＥの存在を示すＦ（フッ素）が、塗膜の表面側及び基板側の両方に存在し、また塗膜内部にも分散していることがわかる。Ｆが基板側にも存在しているためか、塗膜は容易に基板から剥離してしまった。加熱された基板に塗装するのではなく、粉体を基板ごと雰囲気加熱を行い塗装すると、加熱されている表面側から追いやられたＰＴＦＥが基板側にもＦの偏在をもたらしていると考えられる。一方で、熱伝導の良好な基板も加熱されているため、流動浸漬と同様な溶融、塗膜形成過程が進行する。これら両方の作用により、図４．１２に観察されるようなＦの分布状況になると推定される。どちら側にも移動しきれなかったＰＴＦＥ微粒子が塗膜内部に残存することも容易に理解できる。この結果から、飽和ポリエステルとＰＴＦＥ微粒子の混合粉体の流動浸漬法による粉体塗装においては、樹脂の融点、もしくは軟化し流動する温度の違いがＰＴＦＥ微粒子の表面偏在をもたらしていると考えられる。

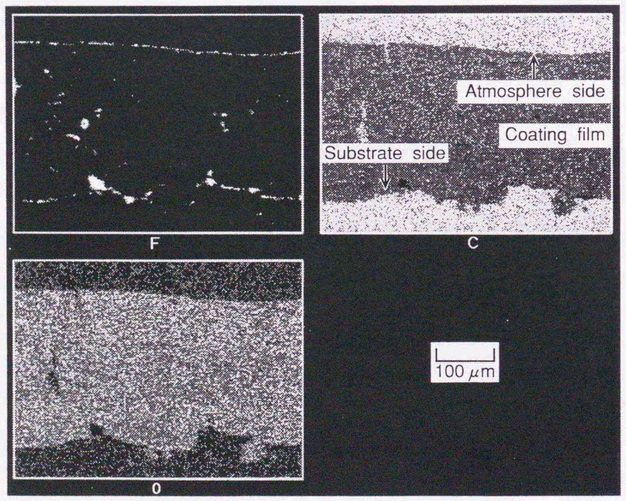


図４．１２　ＰＴＦＥ－Ａ微粒子を５mass%添加した粉体塗装試験片塗膜断面の元素分布分析結果（雰囲気加熱方法による粉体塗装試験片）

以上のようなＰＴＦＥ微粒子による塗膜表面特性の改質及びＰＴＦＥ微粒子が塗膜表面に偏在した塗膜構造は、ＰＴＦＥより低融点の他の熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレンやナイロンをマトリックスとした場合についても同様に確認した。各樹脂をマトリックスとした場合のＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材におけるはっ水性向上について図４．１３に示す。

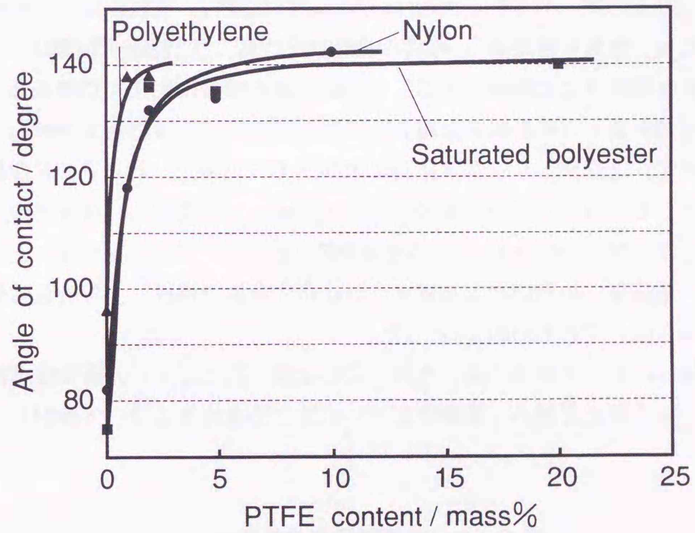


図４．１３　各マトリックス樹脂を用いたＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片における水の接触角に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加の影響

４．３　ＰＴＦＥ微粒子添加による防食性能への影響

４．３．１　防食性能試験片の作製

前節で述べたとおり、粉体塗料にＰＴＦＥ微粒子を数mass%の割合で混合し、粉体塗装を行うことにより、高いはっ水性や潤滑性を有する塗装材を実現した[23]。これらは、マトリックス樹脂自体の防食性能が高く、塩水噴霧試験等の腐食劣化促進試験を行っても、ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材の防食性能について有為差の把握が困難である。一方、溶剤型の塗料については、粉体塗装材に比べて塗膜厚さが小さいことに加えて、50mass%以上の割合でＰＴＦＥ微粒子を混合することによって高いはっ水性が得られる[15]。このため、混合したＰＴＦＥ微粒子が塗装材の防食性能に対して大きく影響を与えることが予想される。そこで、ＰＴＦＥ微粒子添加による塗装材の防食性能への影響について検討を行うため、塗膜厚さ数十μm程度の塗装材を作製し、防食性能試験片とした。

今回、ＰＴＦＥ微粒子との相性を考慮し、熱硬化性の低温硬化型エポキシ及びポリアミドイミド焼付塗料をマトリックス樹脂として用い、ＰＴＦＥ微粒子を分散した塗装材を作製した。まず、上記マトリックス塗料に末端までフッ素化したＰＴＦＥ微粒子（前節で用いたＰＴＦＥ－Ａ）を混合比率30、45、60各mass%で混合し、混合塗料を作製した。基材としては、50×100×t2.3mmのＳＳ400鋼板を用い、ブラスト処理、上記の混合塗料をスプレー塗装後、加熱炉により表４．３に示す条件で焼成し、各塗装試験片を作製した。塗膜厚さはいずれも約20μmとした。

これらの塗装材において表面のはっ水性の変化を調べるとともに、腐食促進試験を行い、腐食状況の経時変化を調べ、塗膜表面はっ水性と防食性能について検討した結果を述べる。

表４．３　塗装試験片作製条件

Matrix resins	Curing conditions
Epoxy	１００℃×３０min
Polyamide-imide	１８０℃×２０min ２６０℃×２０min

４．３．２　評価方法

ａ．はっ水性

ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材のはっ水性を、塗膜表面に滴下した水の接触角を測定することにより評価した。接触角は、自動接触角計ＣＡ－Ｚ型（協和界面科学株式会社製）を用い、約4μLの蒸留水を滴下し測定した。測定環境温度については前節と同様である。

ｂ．防食性能評価試験

塗装材の防食性能を評価するため、各試験片を実環境を過酷に模擬した複合サイクル試験により腐食劣化させた。試験条件としては、塩水噴霧試験4h（試験槽内温度35℃、5mass%NaCl水溶液噴霧）、乾燥試験4h（試験槽内温度50℃、相対湿度25%以下）、湿潤試験4h（試験槽内温度50℃、相対湿度95%以上）を順次行い１サイクルとした。複合サイクル試験機はスガ試験機製塩乾湿複合サイクル試験機ＩＳＯ－３－ＣＹを使用した。評価は、経時的に腐食劣化した塗膜表面の腐食面積を画像解析を行い求めることにより行った。

４．３．３　塗膜表面のはっ水性

今回マトリックス樹脂として用いた低温硬化型エポキシ及びポリアミドイミド焼付塗料の接触角はいずれも約80度である。図４．１４にＰＴＦＥ微粒子を分散した各塗装材の接触角のＰＴＦＥ微粒子比率依存性を各マトリックス塗料ごとに示す。ＰＴＦＥ微粒子分散により塗装材塗膜表面のはっ水性は向上し、ＰＴＦＥ微粒子比率が増すに従い、接触角110～140度が得られる。ＰＴＦＥ微粒子分散によるはっ水性向上の効果は、ポリアミドイミドの方がエポキシに比べて顕著である。

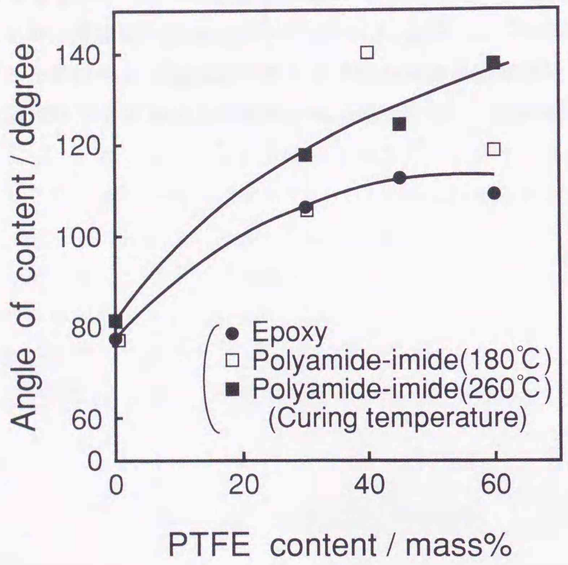


図４．１４　ＰＴＦＥ微粒子を分散した各塗装材における水の接触角に及ぼすＰＴＦＥ微粒子添加の影響

４．３．４　防食性能

ａ．マトリックス塗料の防食性能

図４．１５にマトリックス塗料のエポキシとポリアミドイミドの各防食性能を複合サイクル試験における腐食面積の経時変化により評価した結果を示す。各塗装材とも経時的に腐食面積は増大していくが、エポキシ＞ポリアミドイミド（焼成温度260℃）＞ポリアミドイミド（焼成温度180℃）の順に防食性能に優れることがわかる。これは、エポキシ樹脂の優れた基材への密着性に起因するものと考えられる。

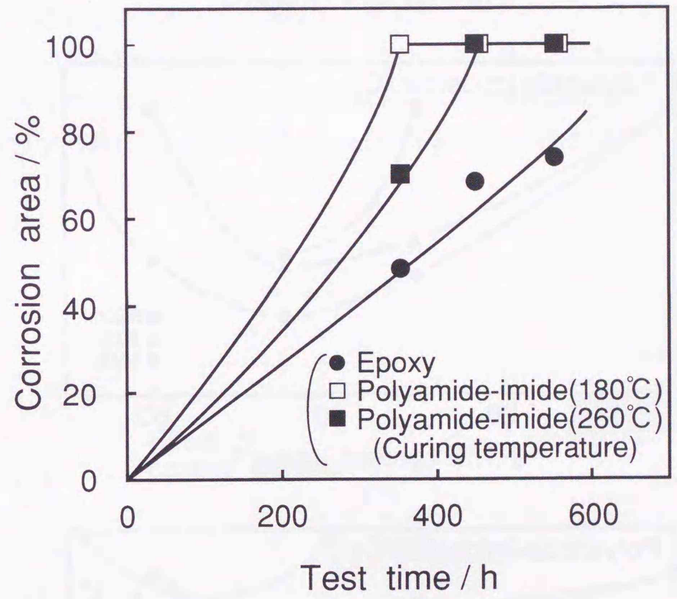


図４．１５　マトリックス塗料塗装材の複合サイクル試験における腐食面積の経時変化

ｂ．ＰＴＦＥ微粒子分散の影響

各マトリックス塗料にＰＴＦＥ微粒子を分散させた塗装材の腐食面積の変化を図４．１６に示す。いずれの塗装材においてもＰＴＦＥ微粒子分散により、腐食面積が減少し、防食性能が向上するＰＴＦＥ微粒子混合比率範囲があることがわかる。腐食面積は経時的に増加するが、ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材においては、ＰＴＦＥ微粒子比率60mass％の場合、マトリックス及び他の比率のものに比べて腐食進行が速い傾向がある。

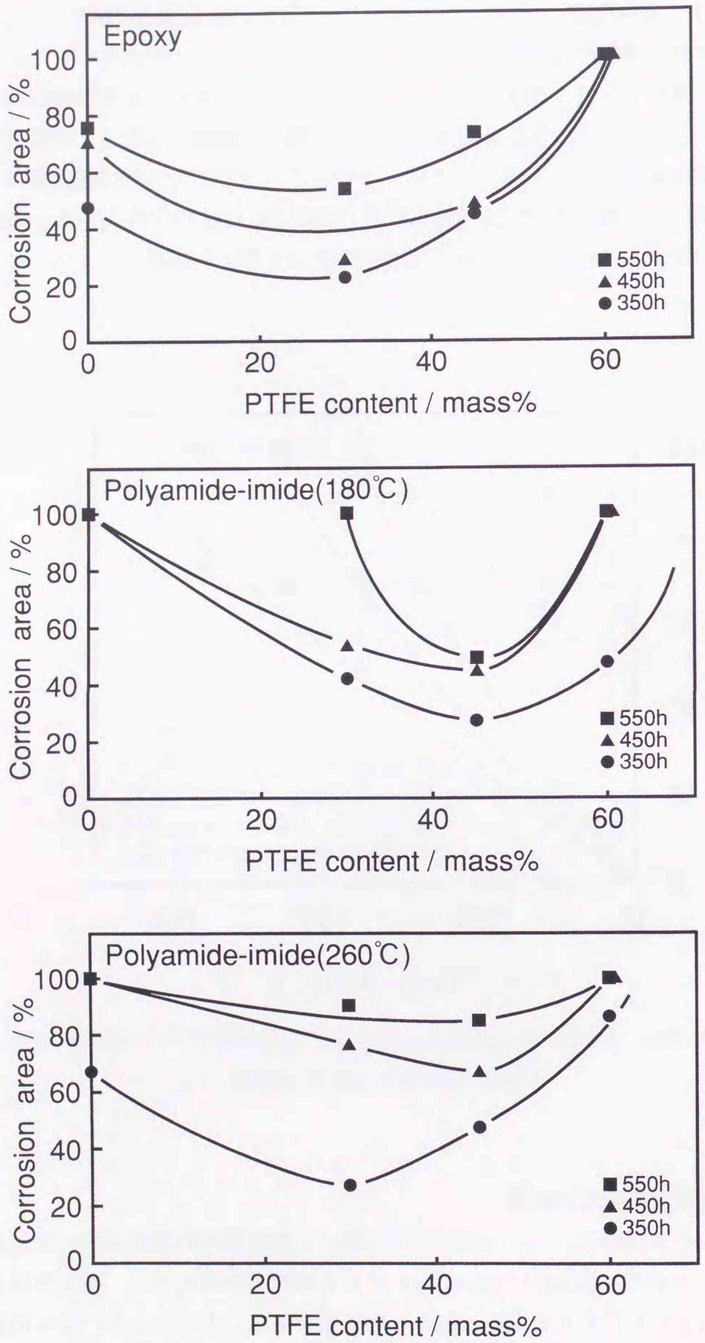


図４．１６　ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材の複合サイクル試験における腐食面積の変化

４．３．５　塗膜表面はっ水性と防食性能

以上の結果から、マトリックス塗料へのＰＴＦＥ微粒子分散により、腐食面積は減少し、防食性能の向上が確認された。塗装材の防食性能におけるＰＴＦＥ微粒子添加の効果としては、塗膜表面のはっ水性により腐食促進試験において塩水滴等水分をはじき、腐食因子に対する遮蔽作用の向上が考えられる。一方で、ＰＴＦＥ微粒子比率が増すと、元来、他のものと付着性の低いＰＴＦＥ微粒子とマトリックス樹脂の界面線部が増加し、塗膜における有為な欠陥と化すことにより、塗装材の防食性能を低下させる作用が考えられる。これら両者の作用を考慮し、ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材の防食性能におけるＰＴＦＥ微粒子比率依存性を模式的に示すと図４．１７のようになり、今回得られた結果（図４．１６）に定性的に合致する。

ＰＴＦＥ微粒子の融点付近（260℃）で焼成したポリアミドイミドの場合において、ＰＴＦＥ微粒子の溶融を期待し、前述した塗膜欠陥が減少し防食性能が向上する作用の発現を予想した。しかし、図４．１６の結果から、焼成温度の違いによる防食性能の差異は、ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材においては明確には認められない。

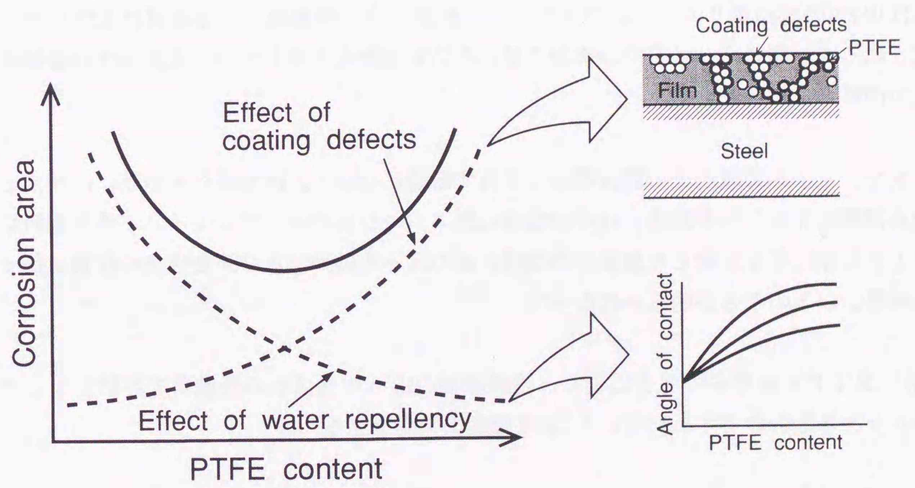


図４．１７　ＰＴＦＥ微粒子分散塗装材腐食面積のＰＴＦＥ微粒子添加依存性模式図

４．４　結言

本章では、防食性能に優れる飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとしたＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材を流動浸漬法を用いて作製し、それらの表面特性を調べ、塗膜構造との関係について研究を行った。マトリックス樹脂にＰＴＦＥ微粒子を分散することにより塗膜表面のはっ水性や潤滑性は向上し、防食塗膜の多機能化が実現された。また、ＰＴＦＥ微粒子の防食性能に及ぼす影響について塗膜表面のはっ水性と関連付けて検討した。本章における研究結果を以下にまとめる。

(1)　5mass%程度のＰＴＦＥ微粒子の添加により、塗膜表面の潤滑性が向上し、静止摩擦係数0.07となる。

(2)　塗膜表面のはっ水性についても、ＰＴＦＥ微粒子添加により水に対する接触角が140度程度まで向上し、高いはっ水性を示す。添加したＰＴＦＥ微粒子の種類によって、表面の凹凸の現れやすさが異なり、凹凸が顕著な方が低添加量で高いはっ水性が得られる。

(3)　添加したＰＴＦＥ微粒子は、塗膜表面に偏在する。基材である鋼材との密着面はほぼ100%の飽和ポリエステルである。この結果、フッ素樹脂による塗膜付着性阻害も起きにくく、飽和ポリエステル樹脂の優れた防食性能を保持しつつ、表面特性の多機能化が図れると期待できる。

また、ＰＴＦＥ微粒子の防食性能に及ぼす影響について、腐食進行を顕著に把握するため薄膜塗装材、即ち熱硬化性の低温硬化型エポキシ及びポリアミドイミド焼付塗料にＰＴＦＥ微粒子を分散した塗装材の塗膜表面のはっ水性付与及び防食性能の評価を行った結果、以下のことが明らかになった。

(4)　ＰＴＦＥ微粒子の混合により、塗膜表面のはっ水性は水の接触角で評価して、マトリックス塗料の有する80度から140度程度まで向上する。

(5)　複合サイクル試験による腐食促進の結果、ＰＴＦＥ微粒子比率30、45mass%の塗装材では、マトリックス樹脂塗装材に比べ腐食面積が減少し防食性能が向上する。

今回、粉体塗装に着目し、5mass%程度の少ないＰＴＦＥ微粒子を分散することにより、効率的に表面改質を行うことに成功した。 水に対する接触角で経験上120度程度以上のはっ水性を有すれば、水滴を水平面上に静止させることが困難になる。今回得られたはっ水性塗膜は、接触角140度程度が得られており、雪や氷の付着のきっかけとなる水滴を保持することが非常に困難で、難着雪氷表面処理材として極めて有効である。防食性能においても、塗膜表面のはっ水性が性能向上に寄与する知見を得て、防食・はっ水または潤滑塗装の屋外通信設備への展開が期待される。

引　用　文　献

1) 金井　洋，岡　譲二，堤　正也：塗装技術，8，78（1992）
2) 西岡良二：表面技術，47［8］，646（1996）
3) 山下正明：表面技術，46，244（1995）
4) オゾン層保護対策産業協議会：オゾン層破壊物質使用削減マニュアル（1992）
5) 山下正明：表面技術，47［8］，651（1996）
6) 例えば，日本粉体塗装工業協会編：「粉体塗装技術要覧」，p.139，塗料報知新聞社（1994）
7) 藏野亘弘：塗装工学，31［3］，100（1996）
8) Gregory，J. Bocch：Proc. Powder Coating Conf.，Vol.20［5］，p.1，Society for the Study of Powder Coating（1994）など
9) 渡辺信淳，鄭　容宝：化学，46［7］，477（1991）
10) 高沢壽佳：メカライフ，39［3］，8（1995）
11) Hisayoshi TAKAZAWA：Proc. of CORROSION/91 NACE，4［484］，1（1991）
12) 高沢壽佳，三谷　進，竹越良治：粉体塗装，15［2］，19（1989）
13) 高沢壽佳，三谷　進，竹越良治：防錆管理，33［4］，101（1989）
14) 半田隆夫，高沢壽佳：粉体塗装，19［4］，25（1993）
15) 斎藤博之，高井健一，高沢壽佳，半田隆夫，上田利信，山内五郎：防錆管理，39［11］，389（1995）
16) 齋藤博之，高井健一，高沢壽佳：表面技術，46［7］，670（1995）
17) 小野　周：表面張力，p.78（1990）
18) 中江秀雄，乾　隆一，齋藤博之：日本金属学会予稿集，p.674（1995）
19) 山内五郎：化学，50［2］，81（1995）
20) 平倉　誠，塩野太郎：日本冶金技報，［4］，64（1995）
21) 菅原広志，坂井哲男，福本博光，前田靖治，森本昌孝，竹尾　学：日新製鋼技報，67，134（1993）
22) 甲斐政浩，吉川雅紀，神田勝美：ＣＡＭＰ－ＩＳＩＪ，8［6］，1284（1995）
23) 半田隆夫，齋藤博之，高沢博之：材料と環境，45［8］，460（1996）

第５章　厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価技術

５．１　緒言

塗装品の防食性能については、塗膜の基材への付着強度がその優劣を決定する主要な要因である[1)]。塗膜付着強度の代表的な定量的試験法としてアドヒージョンテスター法[2)]が知られているが、塗膜表面に密着子（Dolly）を接着することが必要であることから、密着子の接着強度以上の高い付着力を有する塗膜の評価ができない。最近、表面／界面切削法（Surface And Interfacial Cutting Analysis System、略称：ＳＡＩＣＡＳ、以下サイカス法）が開発され、密着子を付けずに塗膜付着強度評価を行うことが可能となった[3),-6)]。しかし、これまでのサイカス法による塗膜付着性評価に関する報告[3),4)]では、膜厚が50～60μm程度の塗膜が対象であり、数100μmの厚膜材については評価例がない。

著者は、屋外通信設備の高信頼化のため、前章までに述べてきた厚膜型の粉体塗装に着目している。これらの中にはアドヒージョンテスター法による塗膜付着力の評価が困難な高い付着強度を有するものがある[7),8)]。また、第４章で述べたような厚膜型粉体塗装材で、かつフッ素樹脂微粒子分散塗装材に対しては、密着子自体の接着が困難であることから、従来法の適用が一層困難である。そこで、厚膜型粉体塗装材の塗膜付着強度の定量的評価にサイカス法の適用を検討した。本章では、サイカス法を用いて、各種厚膜型粉体塗装塗膜の鋼材への付着強度を評価し、本方法の適用可能性及び評価結果解析の研究について述べる。

また、粉体塗装品を屋外で用いる場合、塗膜の外力に対する強さが問題になることが多い。しかも、外力の種類は単なる打撃であったり、引っかきであったり、あるいはそれらの混合作用であったり多種多様である。想定される外力の作用によりどのように塗膜が損傷するかを的確に評価することは、塗膜付着強度評価を併せて、塗膜の性能評価上重要な課題である。そこで、塗膜強度が高い樹脂の評価方法として特殊な引っかき試験方法を開発し[7),-9)]、厚膜型粉体塗装材の塗膜評価方法として研究を行った結果について述べる。

５．２　表面／界面切削法による塗膜付着強度評価

５．２．１　表面／界面切削法（サイカス法）の原理及び塗膜付着強度測定方法

図５．１にサイカス法の原理[3),4)]を模式的に示す。この方法は、図中に示したように鋭利な切刃を用いて塗膜表面から塗膜／基材界面部分にかけて連続して切削するもので、界面切削中の力（水平分力：F_H）から塗膜の付着強度を求めることができる。今回の評価は、このようにして測定できる塗膜付着強度に着目して行った。

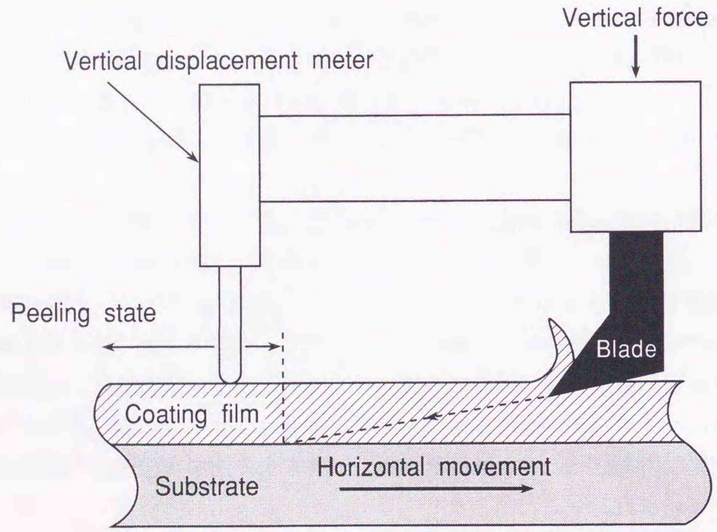


図５．１　表面／界面切削法（Surface And Interfacial Cutting Analysis System、略称：ＳＡＩＣＡＳ、サイカス法）の原理

原理図に基づき、試験機は、水平運動をする試料台と、その表面に対して垂直運動する切刃と、切刃に発生する水平分力と垂直分力を検知する検知器と、切り込み深さを測定する差動トランス及び解析を行うコンピュータから構成されている。

試験片の塗膜付着強度を大日本プラスチック株式会社製の表面／界面物性解析装置（サイカスＡＮ－１型）を用いて測定し評価した。塗膜付着強度は、水平分力F_H測定結果から、切削深さが一定となる塗膜／鋼材界面切削領域のF_Hの値を切刃の切削幅（0.004m）で除し、単位長さの当たりの値として求めた。塗膜付着強度は一試験片において、それぞれ３点測定し、それらの平均値とした。

塗膜の切削については、熱的因子を除去するため、240～360μm/minの超低速で行った。測定環境温度は22℃である。

このようにして得られたサイカス法における塗膜付着強度は、原理的に、また単位構成からも厳密には「剥離強度」である。本章では、これらを同義として扱うが、これまで用いてきたアドヒージョンテスター法による塗膜付着強度と区別するため、サイカス法による塗膜付着強度を以下サイカス強度（SAICAS strength）と呼ぶ。

５．２．２　試験片の作製

試験片は、基材としてＳＳ400鋼板（50×100×t3.2mm）を用い、ブラスト処理後加熱、粉体塗装を施し作製した。塗装処理は、鋼板を約250～350℃に加熱し、速やかに流動浸漬槽に浸漬することにより行った。粉体塗料は、防食・美装等の目的で広く用いられている[10)]ポリエチレン、ナイロン、及び第３章で高性能な防食塗膜の実現を確認した飽和ポリエステル[7),-9)]とした。作製した試験片塗装仕様を表５．１に示す。

表５．１　試験片塗装仕様

Resins	Coating film thickness / μm
Polyethylene	150, 200, 230, 250, 300, 500
Nylon	100, 160, 170, 250, 300, 500
Saturated polyester	120, 160, 180, 210, 250

５．２．３　各粉体塗装塗膜の切削挙動

鋭利な切刃による塗膜の切削・剥離についてはAsbeck[11),12)]により研究されており、４種類の切削・剥離様式があることが示されている。西山[13)]は、その４種類に対応するサイカス法で得られたF_H（切削時の水平分力）パターンをまとめ、(a)定常型剥離、(b)非定常型剥離、(c)流れ型剥離、(d)亀裂型剥離、と定義した（図５．２）。この中で、(c)及び(d)は切刃が塗膜／基材界面まで到達せず、塗膜自体を切削する状態である。

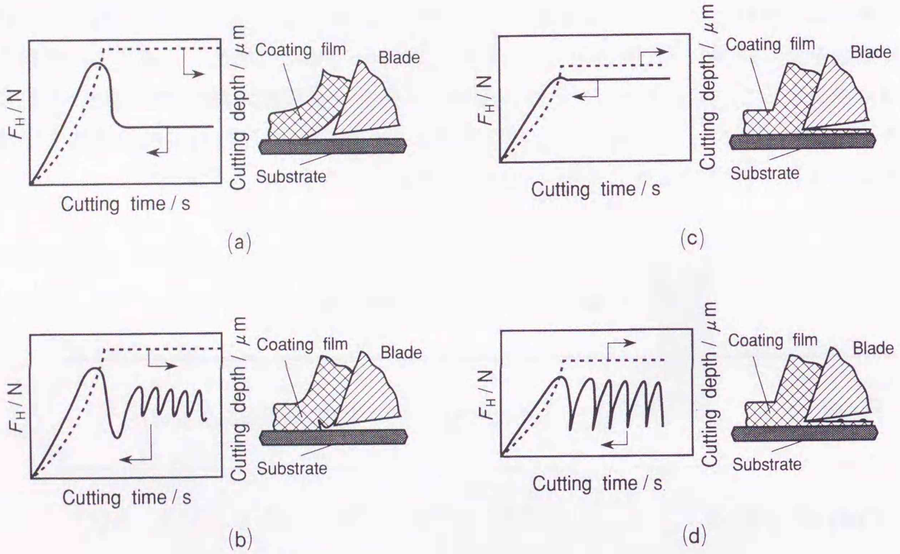


図５．２　サイカス法により得られる４種類の塗膜切削・剥離様式

今回評価を行ったポリエチレン、ナイロン、飽和ポリエステルの各粉体塗装試験片の塗膜切削挙動の一例をそれぞれ図５．３～５に示す。それぞれ切削後の基材面にはほとんど何も残らない状態で界面切削を行っているので、図５．３～５のF_Hパターンは、前述の(a)定常型剥離または(b)非定常型剥離に相当すると考えられる。これらのパターンの特徴は、まず、(a)定常型剥離の場合、切刃が塗膜表面から内部に切り込むのに従いF_Hが増加し、界面近傍で最大値となるが、その切削深さで界面移動させるとF_Hは最大値から低下した値で一定となる。(b)の非定常型剥離の場合は、(a)の界面切削段階におけるF_Hの値が不規則な波形となり、波形の最大値が切り込み段階の最大値より小さいことが一般的である。図５．３のポリエチレンの場合、F_Hとしては切削初期の塗膜表面から内部への切り込みに要する力が、塗膜／鋼材界面に切刃が達するまで増加し続けず、塗膜切削の途中でその後の内部切削及び界面切削までほぼ同程度の力で推移している。やや特異な非定常型剥離である。図５．４のナイロンの場合、切刃が鋼材面に達したところ（切り込み深さが一定になる開始点）で、F_Hが切削力から剥離力に変化する過程を明確に観察できる。これは、典型的な非定常型剥離のF_Hパターンと言える。図５．５の飽和ポリエステルの場合もナイロンとほぼ同様なF_Hパターンを示すが、界面切削時のF_Hのばらつきは比較的少なく、定常型剥離に近い。

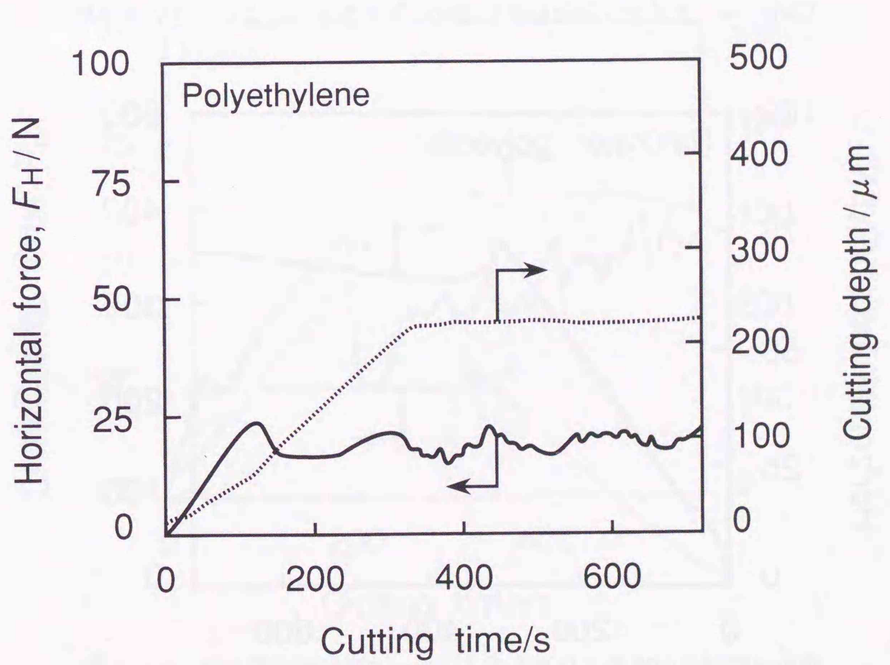


図５．３　ポリエチレン樹脂粉体塗装材のサイカス法による塗膜切削挙動

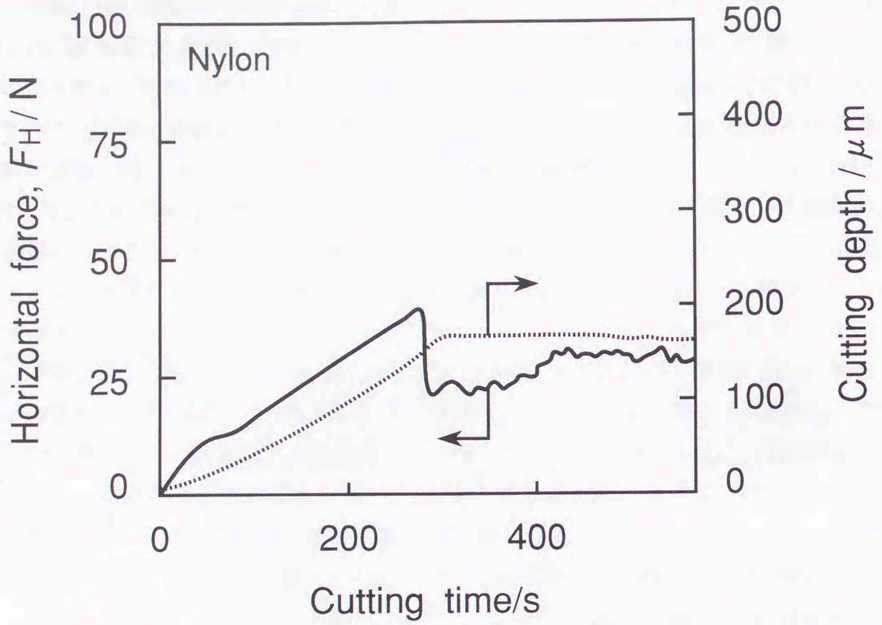


図５．４　ナイロン樹脂粉体塗装材のサイカス法による塗膜切削挙動

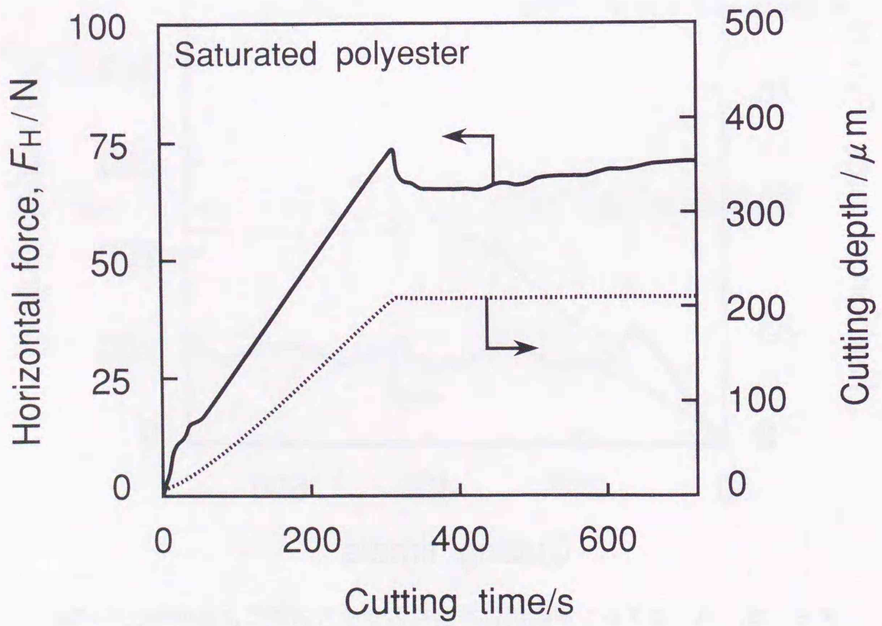


図５．５　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材のサイカス法による塗膜切削挙動

５．２．４　各粉体塗装材のサイカス強度評価可能膜厚

ナイロン、飽和ポリエステルについては、膜厚が大きくなると、切削後の基材面に平滑に塗膜が残存する前述の(c)流れ型切削に変わり、サイカス強度の評価が不可能になる。従って、厚膜型塗装の場合、サイカス強度評価に当たり、評価可能膜厚を考慮する必要があることがわかった。図５．６にナイロンの塗膜切削挙動を示す。切刃が塗膜／鋼材界面まで到達していないため、F_Hや切削深さが図５．３等と比較して一定していないことがわかる。今回の評価結果を表５．２にまとめた。各粉体塗装材のサイカス強度評価可能膜厚は、ポリエチレン：500μmまで可を確認、ナイロン：300μm以下、飽和ポリエステル：200μm以下である。

切削状態における切刃先端には上向きの推力が生じ、この力と同等の垂直力（図５．１）を加えることにより、所定の深さでバランスを保つことが可能であるとされている[3]。塗膜の違いにより必要とされる推力が装置所定の垂直力（19.6N）を超える場合に、上記に示したように、切刃が塗膜／鋼材界面に到達できず、流れ型切削となり、サイカス強度測定限界を示すと考えられる。

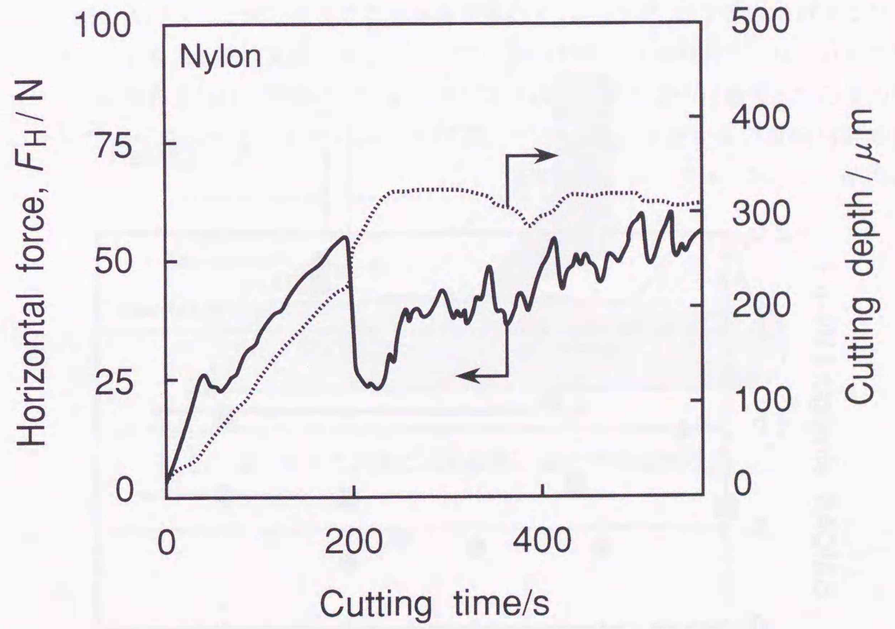


図５．６　流れ型切削状態のナイロン樹脂粉体塗装材の塗膜切削挙動

表５．２　各粉体塗装材のサイカス強度評価可能膜厚

Resins \ Film thickness / μm	0～100	101～200	201～300	301～400	401～500
Polyethylene	○	○	○	○	○
Nylon	○	○	○	×	×
Saturated polyester	○	○	×	×	×

○ possible
× impossible

５．２．５　各粉体塗装材のサイカス強度

図５．７に各粉体塗装試験片のサイカス強度評価結果を膜厚に対して示す。流動浸漬法による粉体塗装では、100μm以下の薄膜塗装材の作製が困難なため明確に論じることはできないが、今回評価した膜厚の範囲では、サイカス強度は膜厚に依存して増加する傾向を示す。評価値のばらつきもあるが、250μm前後の膜厚における各塗装材のサイカス強度評価値の最大値を比較すると、飽和ポリエステル：17kN/m　＞　ナイロン：11kN/m　＞　ポリエチレン：6.7kN/mである。

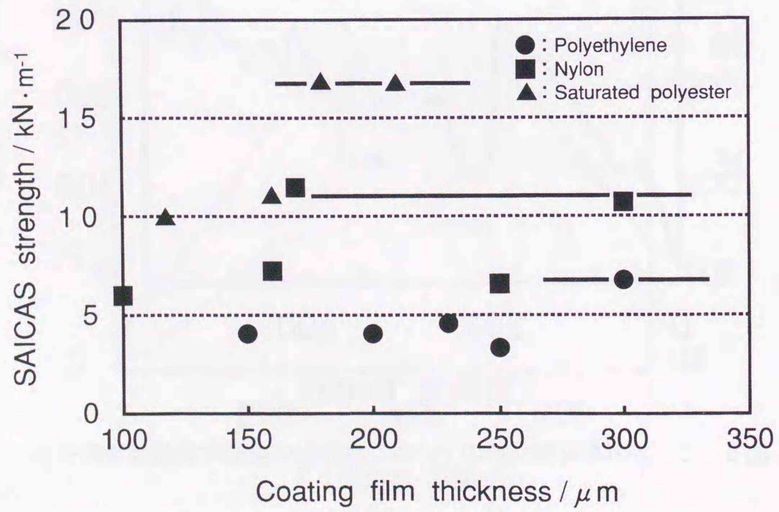


図５．７　各粉体塗装材のサイカス強度評価結果

５．２．６　サイカス強度評価値の解釈

サイカス強度評価値については、厚膜型の場合特に、測定原理上、塗膜／基材界面切削時に切刃の側面が塗膜に接触すること、また、切削した塗膜の戻りの作用等が避けられないため、評価値には真の塗膜付着強度に加えてそれらに抗する力が含まれる可能性が推定される（図５．８）[14),15)]。さらに、塗膜切削状況をマイクロスコープで観察すると、切削時に切刃の幅に沿って塗膜が切削されない場合もあることがわかった。図５．９にその様子を示す。切刃によって塗膜がスムーズに切削されず、切削幅以上の塗膜が持ち上げられて破れている様子が観察される。

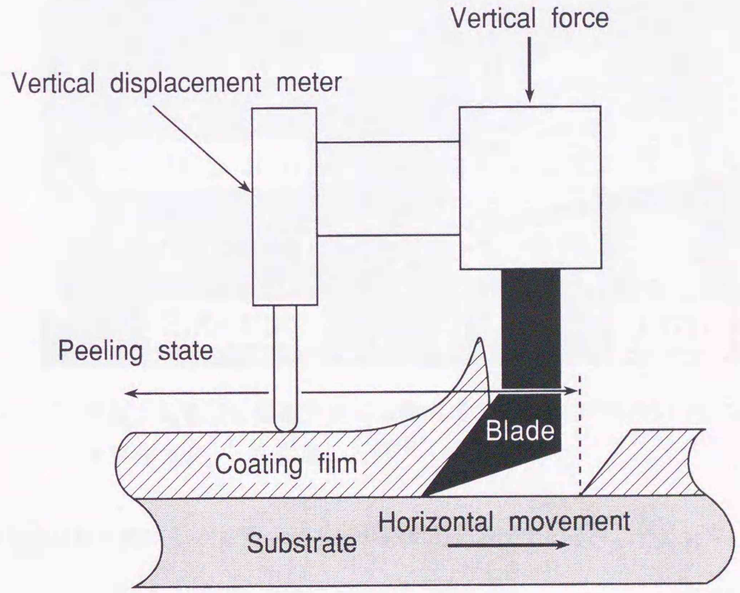


図５．８　サイカス法による塗膜／基材界面切削状況

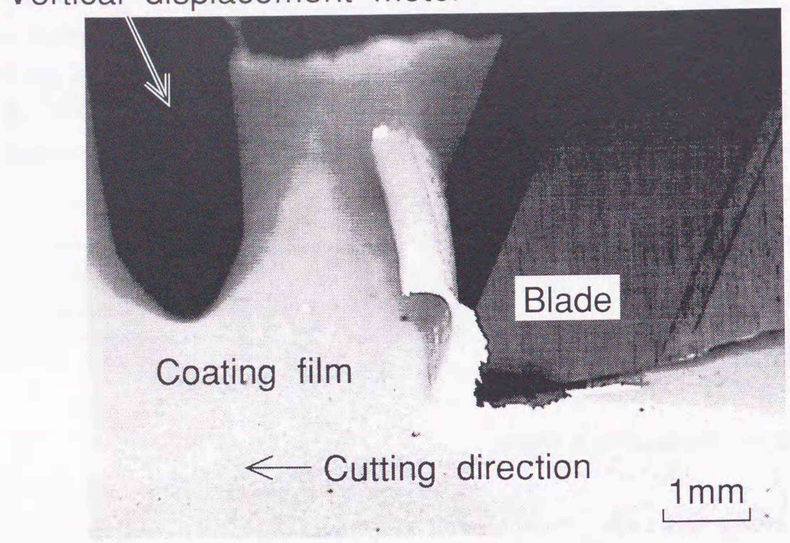


図５．９　サイカス法による塗膜切削状況
（切削幅以上の塗膜が持ち上げられて破れている様子）

これらのことから、サイカス法により測定された水平分力F_Hは、以下のように示される。

$$F_H = F_P + F_F + F_B + F_R \qquad (1)$$

但し、F_P：塗膜付着強度の基になる剥離力、F_F：切刃側面と塗膜の接触力、F_B：切削した塗膜の戻り力、F_R：図５．９に示されるような塗膜の拘束力、である。

式(1)において、第２項以降は、塗膜厚さｔに依存する項であり、式(1)は定性的には式(2)のように表すことができる。

$$f_H(t) = F_P + g_{F,B,R}(t) \qquad (2)$$

これらの式から、前項で述べたサイカス強度評価値の膜厚依存性が説明できる。

５．２．７　真の塗膜付着強度評価の試み

式(1)において、測定原理上F_Bを除くことは困難であるが、これらの因子の中で比較的大きな要因と考えられるF_F及びF_Rについては、評価する塗膜の幅を予め切刃の幅（切削幅）に合わせておくことにより除外可能と考えられる。そのようにして水平分力F_H'を測定した例を図５．１０に示す。塗膜／基材界面を切刃が切削している様子も明確に観察できる。

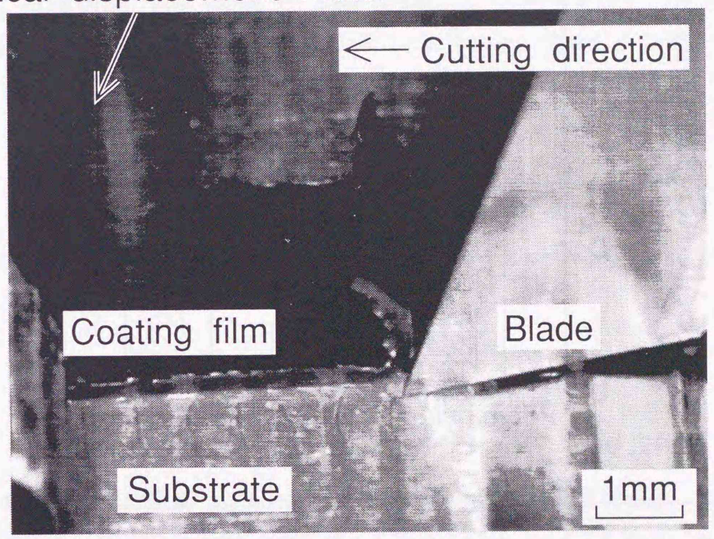


図５．１０　評価する塗膜の幅を予め切刃の幅（切削幅）に合わせておくことにより水平分力F_H'を測定した例[16)]

この方法により測定した水平分力F_H'は式(3)に示される。

$$F_H' = F_P + F_B \qquad (3)$$

式(3)のF_H'を基にした各塗装材におけるサイカス強度評価結果を図５．１１に示す。F_Hを基にした評価値と比較すると、F_H'に基づく評価値は、各塗装材とも１／２程度になる。

前述の図５．７において、膜厚が限りなく０に近づいた時のサイカス強度は、式(1)、(2)からわかるように、$F_H = F_P$の時の値、即ち真の塗膜付着強度であると考えられる。図５．７の結果から、各塗装材の真の塗膜付着強度を外挿して求めると、おおよそ図５．１１の結果と一致し、F_H'の測定により真の塗膜付着強度に近い評価値が得ら

れていることがわかる（図５．１２）。逆に、以上の結果から水平分力F_H'あるいはF_Hにおける、切削した塗膜の戻り力F_Bの寄与分は小さいことが類推される。

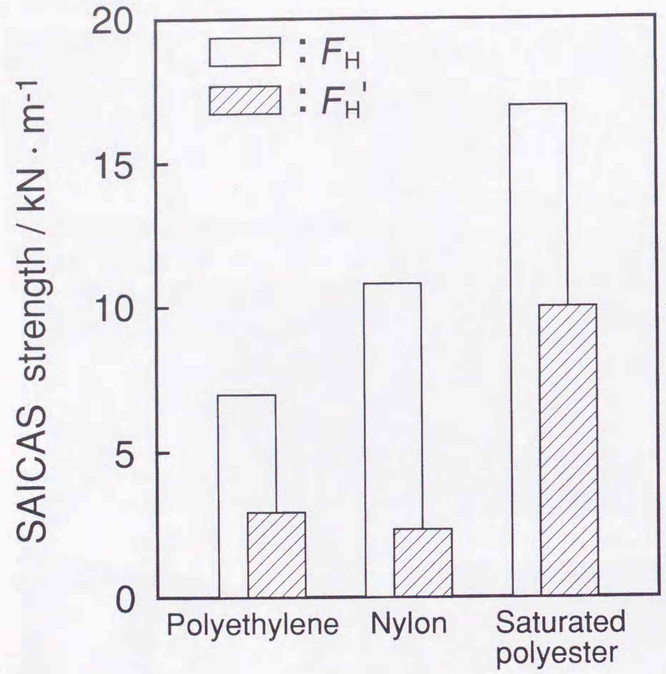


図５．１１　各粉体塗装材のサイカス強度評価値（F_H'測定による評価値の比較）

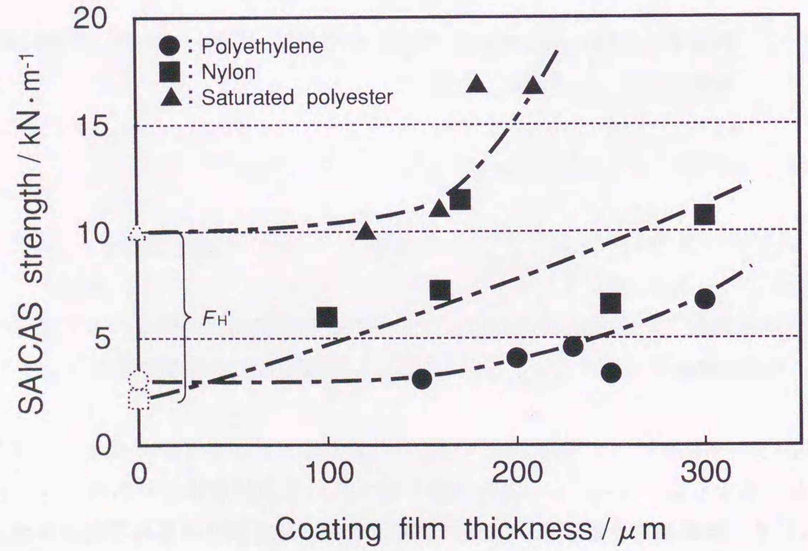


図５．１２　各粉体塗装材のサイカス強度評価値の膜厚依存性

５．３　引っかき試験法による塗膜性能評価

５．３．１　引っかき試験法の原理及び引っかき強度測定方法

塗膜強度が高い樹脂の評価方法として特殊な「引っかき試験法」を開発し[7),-9)]、厚膜型塗装材の塗膜強度の評価検討を行った。原理は一般的な塗膜の引っかき試験と同様だが、大きな引っかき力を想定し、鉛筆の代わりに鋼棒を用い、力を垂直方向で490Nまで加えられることが特徴である。当方法の概略を図５．１３に示す。直径5㎜で先端の曲率半径2.5㎜の鋼棒に垂直力を加え、50㎜/minの速度で試験片表面を一往復引っかき、塗膜に素地に達する傷が生じない最大の垂直力を求め、その値を引っかき強度とした。この方法を用いて各塗装材の塗膜強度を評価した。測定環境温度は22℃とした。

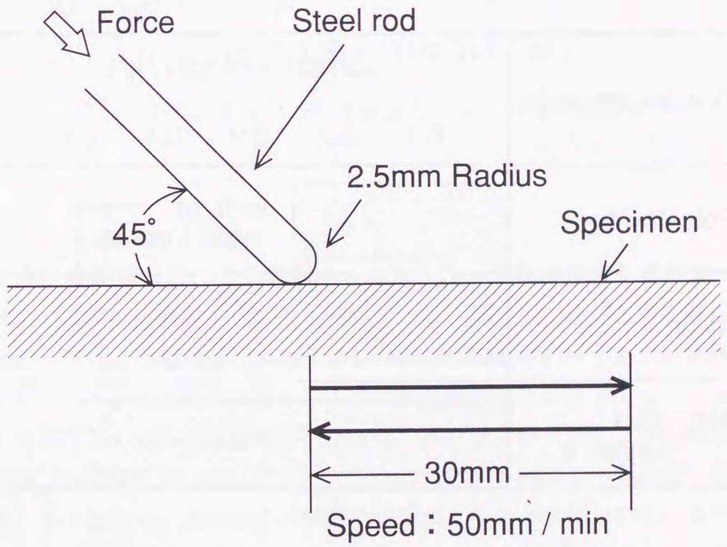


図５．１３　鋼棒による引っかき試験法の原理

５．３．２　各粉体塗装材の塗膜引っかき強度

試験片は、サイカス法で検討したものと同様なものとした。各塗装材の引っかき試験による評価結果を図５．１４に示す。試験片の膜厚は、ポリエチレン及びナイロンが500μm、飽和ポリエステルが250μmである。図５．１４の結果を各塗装材において、サイカス強度と比較して図５．１５に示す。図５．１５において、両者は良好な相関関係を示すことがわかる。このことは、厚膜型塗装材のサイカス強度評価値が、前述したように塗膜付着強度そのものではなく、塗膜自体の強度等も含めた評価値というとらえ方が妥当であることを示唆している。逆に、引っかき強度を測定することにより、塗膜付着強度も含めた塗膜強度を評価することが可能であることがわかる。

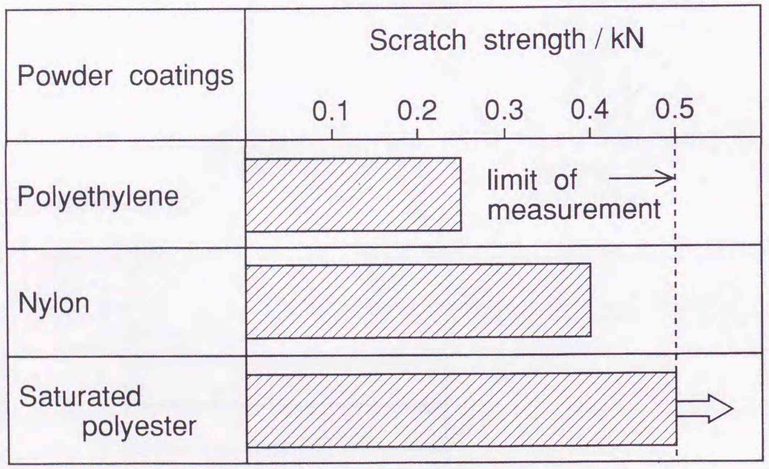


図５．１４　各粉体塗装材の引っかき強度評価結果

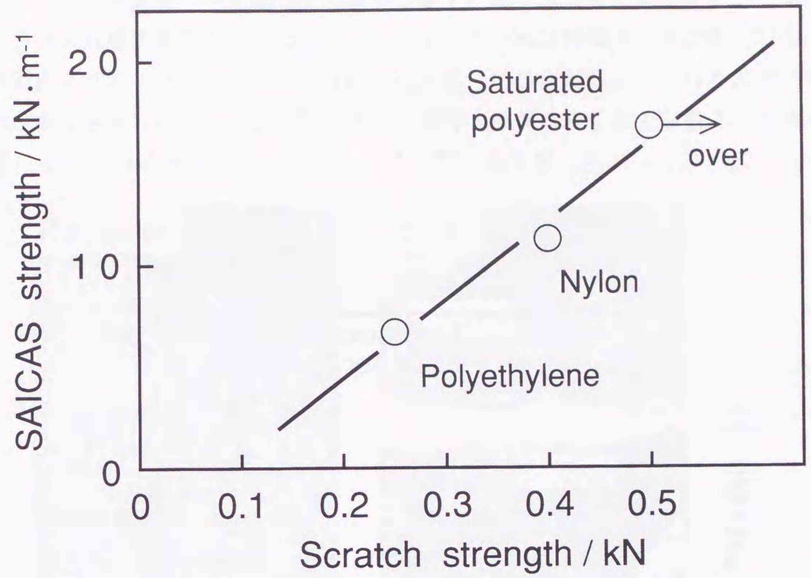


図５．１５　塗膜引っかき強度とサイカス強度の関係

５．３．３　直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の評価

サイカス法では膜厚の制約から評価が困難である、第３章で述べた溶融亜鉛めっき鋼材への直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材等の引っかき試験評価を行った。各塗装材の引っかき強度を、図５．１６に耐衝撃性の結果と併せて示した。両者にはおおよそ相関が認められ、直接焼付法塗装材の高い引っかき強度及び耐衝撃性から、当塗装材の良好な塗膜性能が確認できる。また、引っかき試験後の各塗装材塗膜の損傷状況を図５．１７に示す。耐衝撃性の試験結果同様、他の代表的な粉体塗装材に比べ、直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材では、大きな引っかき強度が得られることが明確にわかる。特に加熱焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装に比べて著しく向上しているのは、耐衝撃性の場合と同様、塗膜付着強度が著しく向上したためと考えられる。前述したとおり、飽和ポリエステル樹脂は、高い引張強度と大きな伸びを兼ね備えており、それらの特性が、直接焼付法により実現された高い塗膜付着強度に伴い十分に発揮されている。耐衝撃性に優れるＰＶＣは、引っかき試験においては、小さい垂直力で塗膜が破れて素地が露出してしまう。一方、直接焼付法による飽和ポリエステルは、垂直力を増せば、凹みは生じるが、素地に到達する傷はできにくい。

以上のように、当引っかき試験を適用することにより各塗装材の特徴が明確に観察される。例えば、亜鉛めっき鋼材において、土中に打ち込まれ、そのまま埋設された状況で耐久性を要求されるような場合には、素地が露出しにくい飽和ポリエステル樹脂直接焼付粉体塗装材を選定することが有効と判断できる。実際に、これらの塗装を施した鋼材の土中打ち込みにおいても、本試験結果と良く対応する結果が得られている（第３章）。

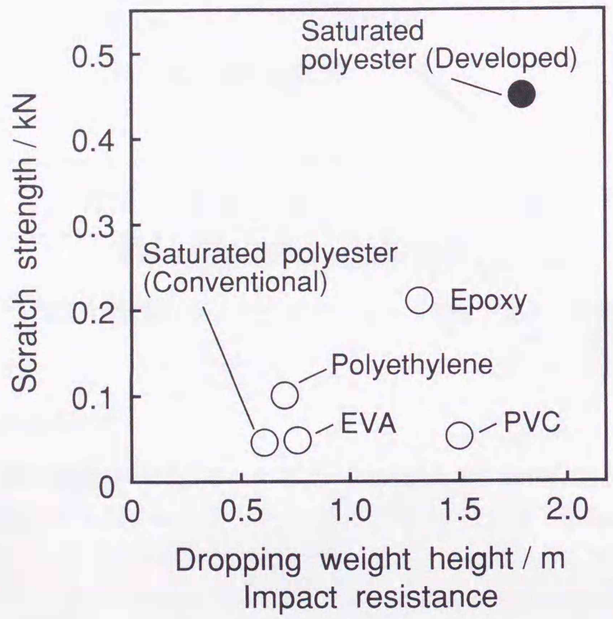


図５．１６　亜鉛めっき鋼材各粉体塗装材の引っかき強度と落錘高さ（耐衝撃性）の関係

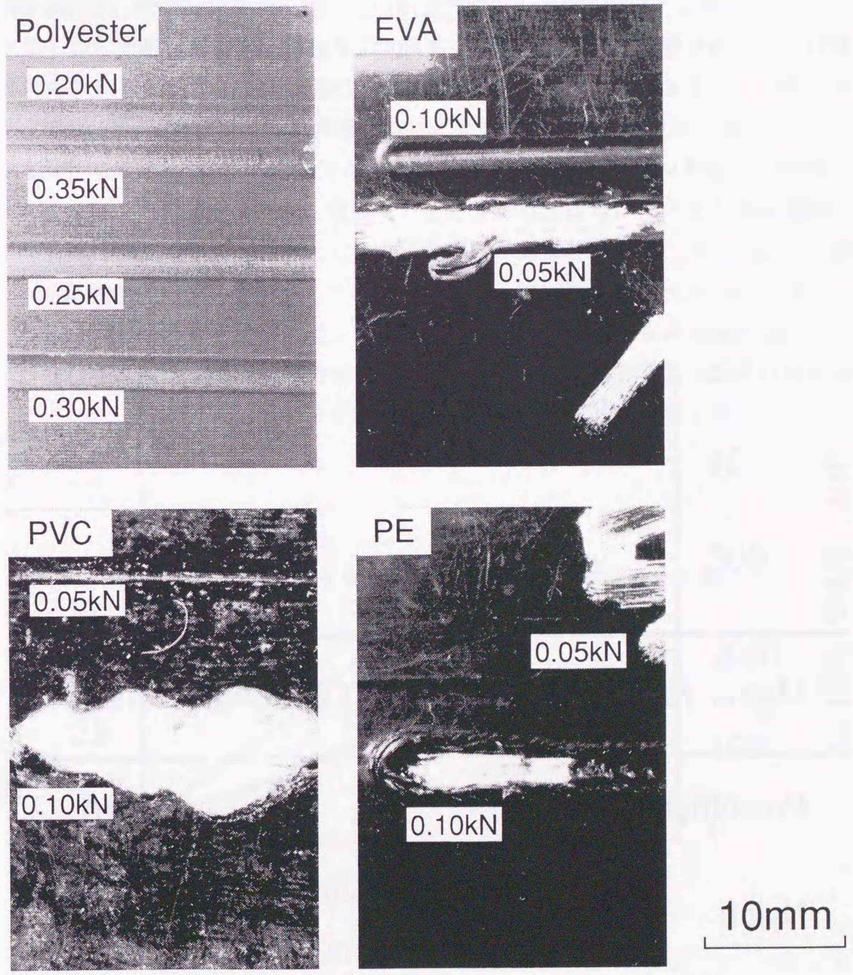


図５．１７　引っかき試験後の各塗装材塗膜の損傷状況

５．４　ＰＴＦＥ微粒子を分散した粉体塗装材の塗膜付着強度評価

５．４．１　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片の作製

密着子が接着できず、アドヒージョンテスター法の適用が一層困難なＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片を前節と同様な手順により作製し、試験片とした。試験片は、基材としてＳＳ400鋼板（50×100×t3.2mm）を用い、ブラスト処理後加熱、粉体塗装を施し作製した。塗装処理は、鋼板を加熱し、約300℃で流動浸漬槽に浸漬することにより行った。用いたＰＴＦＥ微粒子分散粉体について表５．３に示す。ＰＴＦＥ微粒子の融点（約260℃）は、今回用いたマトリックス樹脂の融点（ポリエチレン：約120℃、ナイロン：約180℃、飽和ポリエステル：約230℃）に比べて高い。粉体塗装試験片において健全な塗膜を得るため、できるだけマトリックス樹脂の通常の塗装温度に近い温度で塗装可能となるように、ＰＴＦＥ微粒子の混合比率はあまり高くせず、比較的低融点のポリエチレン、ナイロンについては10mass%以下とした。同程度の融点の飽和ポリエステルにおいても20mass%を上限とした。なお、ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材においては、20mass%以下のＰＴＦＥ微粒子添加により、塗膜表面特性が著しく改質されることを確認している（第４章）。これらの試験片の膜厚は全て約200μmとした。

表５．３　マトリックス樹脂及びＰＴＦＥ微粒子添加比率

Matrix resins	PTFE content / mass%
Polyethylene	0, 1, 2, 6, 10
Nylon	0, 1, 2, 5, 10
Saturated polyester	0, 5, 10, 20

５．４．２　サイカス法による評価

図５．１８にＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の評価例としてポリエチレンをマトリックス樹脂としたものを示す。図５．３同様非定常型剥離のF_Hパターンが観察される。他の各マトリックス樹脂においてもF_Hパターンに大きな変化は見られない。サイカス法を用いることにより、ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材においても、特に問題なく塗膜付着強度を評価することが可能である。

ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片のサイカス強度評価結果を図５．１９に示す。各塗装材とも、ＰＴＦＥ微粒子添加量の増加に伴い、サイカス強度は、約２／３～１／２に低下するが、一定量を超えるとほぼ横ばいとなる傾向を示す。

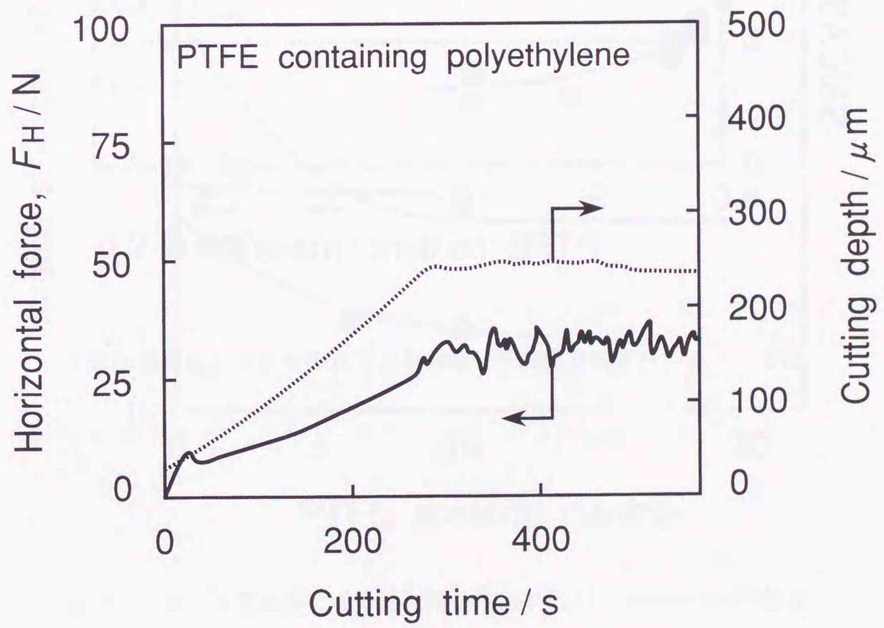


図５．１８　ＰＴＦＥ微粒子を分散したポリエチレン樹脂粉体塗装材のサイカス法による塗膜切削挙動

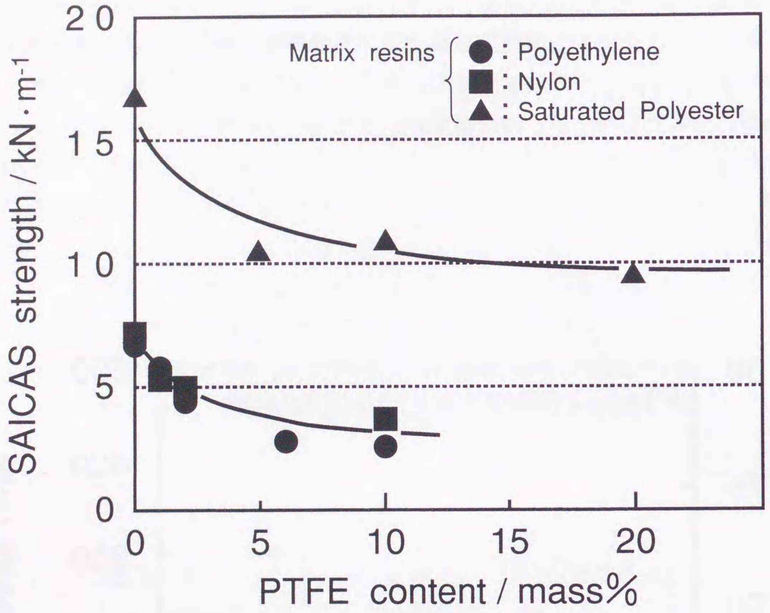


図５．１９　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材のサイカス強度評価結果

５．４．３　引っかき試験法による評価

ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の引っかき試験法による引っかき強度測定結果を図５．２０に示す。ポリエチレン、飽和ポリエステルの各塗装材においては、ＰＴＦＥ微粒子添加量の増加に伴い、塗膜の引っかき強度は、約１／２に低下するが、一定量を超えるとほぼ横ばいとなる傾向を示す。ナイロンは、ＰＴＦＥ微粒子添加量に依らずほぼ一定の引っかき強度である。

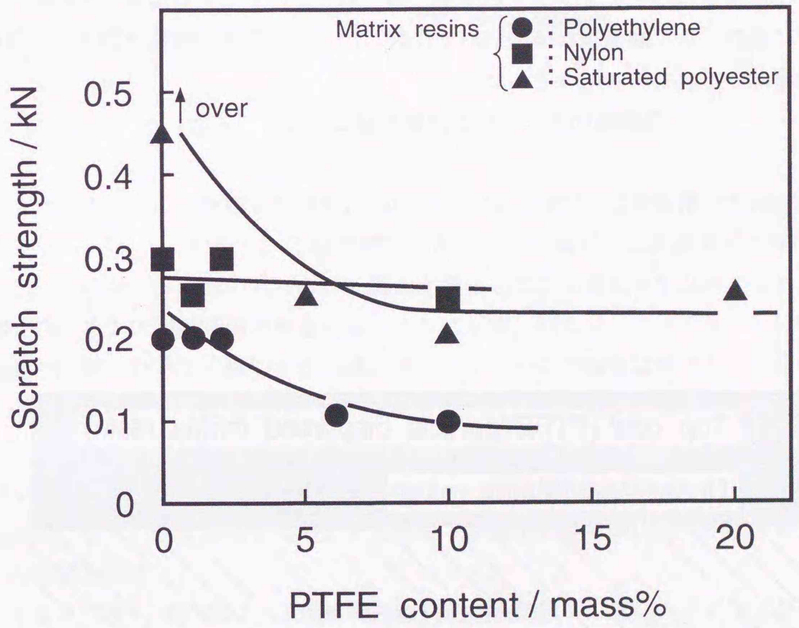


図５．２０　ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の引っかき強度評価結果

５．４．４　ＰＴＦＥ微粒子を分散した二層被覆粉体塗装材の評価

流動浸漬法による粉体塗装の場合、第４章で考察した機構によりＰＴＦＥ微粒子は塗膜表面に偏在し、塗膜／鋼材界面にはほとんど存在しないため、塗膜付着強度には影響をほとんど与えないことが予想された。しかし、一層被覆では、前項に示すように、サイカス法及び引っかき試験法のいずれの評価値においてもＰＴＦＥ微粒子添加によって評価値が低下する影響が現れる。このことは、一層被覆の場合、塗膜／鋼材界面にわずかにＰＴＦＥ微粒子が残存しており、塗膜付着強度を低下させることが推定される。

そこで、金属表面に接する第一層に通常の熱可塑性樹脂粉体塗装を施し、その上に第二層としてＰＴＦＥ微粒子を分散させた同粉体を塗装することにより、基材との密着性に優れ、しかも表面特性として高いはっ水性や潤滑性を有する防食塗装が期待できる。二層被覆粉体塗装材の塗膜構造概念図を図５．２１に示す。

今回、表５．３に示すマトリックス樹脂を第一層とし、ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗料を第二層に塗装した二層被覆粉体塗装材を作製した。塗装工程の概略を図５．２２に示す。塗膜厚はいずれも約200μmとした。

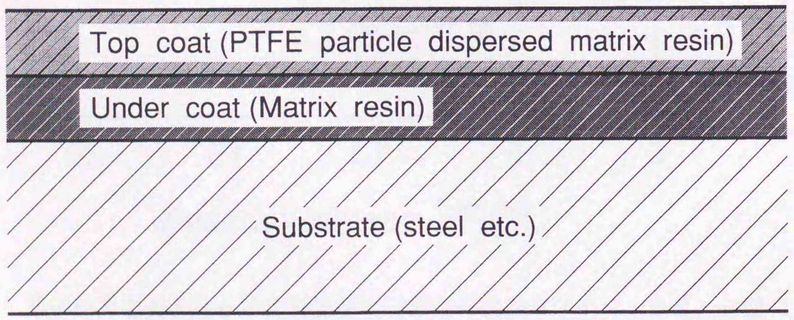


図５．２１　二層被覆粉体塗装材の塗膜構造概念図

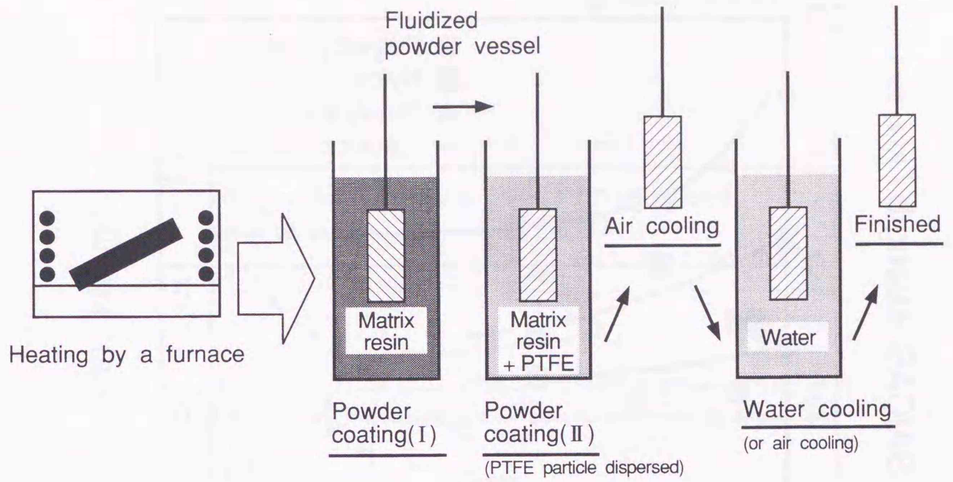


図５．２２　二層被覆粉体塗装工程の概略図

サイカス法における塗膜切削挙動について、一層被覆材と二層被覆材を比較してもほぼ同様なF_Hパターンを示す。二層被覆ではあるが、一層目／二層目界面の切削は困難であり、サイカス法においてはほぼ一層の塗膜としての挙動を示すと考えられる。二層被覆材のサイカス強度評価結果を図５．２３に示す。飽和ポリエステルについては、一層被覆と同様、ＰＴＦＥ微粒子添加量に依存してサイカス強度は低下し、一定量を超えるとほぼ横ばいとなる傾向を示す。ポリエチレン及びナイロンについても、ＰＴＦＥ微粒子添加量の増加に伴い、サイカス強度はやや低下する。

引っかき試験による二層被覆ＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装試験片の引っかき強度を図５．２４に示す。各塗装材ともＰＴＦＥ微粒子添加の影響を受けず、引っかき強度はほぼ一定の値を示す。

サイカス強度においては、二層被覆でもＰＴＦＥ微粒子添加による低下が見られる。サイカス強度評価値については、前節で明らかにしたように、真の塗膜付着強度に加えて種々の抵抗力を含んでいるために、それらの力がＰＴＦＥ微粒子の潤滑効果により低減されたことによると考えられる。引っかき試験では、二層被覆の場合、いずれの塗装材においてもＰＴＦＥ微粒子添加の影響は現れず、予想された結果と言える。サイカス法においても、F_H'を測定することにより、いずれの塗装材ともＰＴＦＥ微粒子添加の影響は現れず、引っかき試験結果同様予想し得る結果が得られる（図５．２５）。

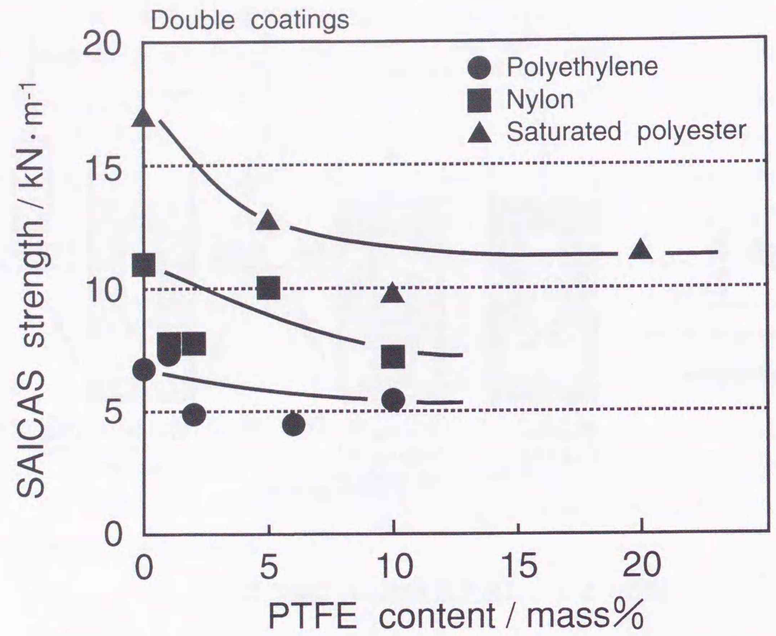


図５．２３　二層被覆粉体塗装材のサイカス強度評価結果

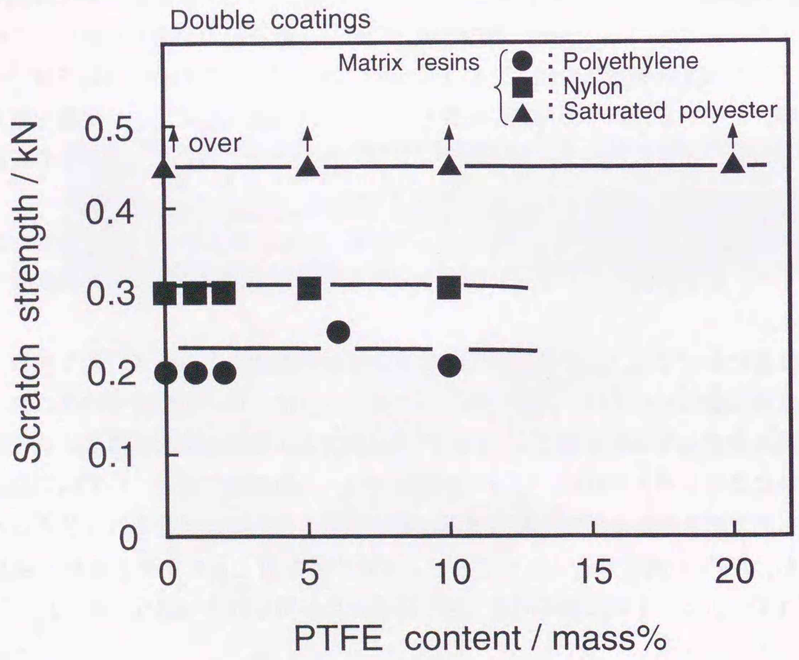


図５．２４　二層被覆粉体塗装材の引っかき強度評価結果

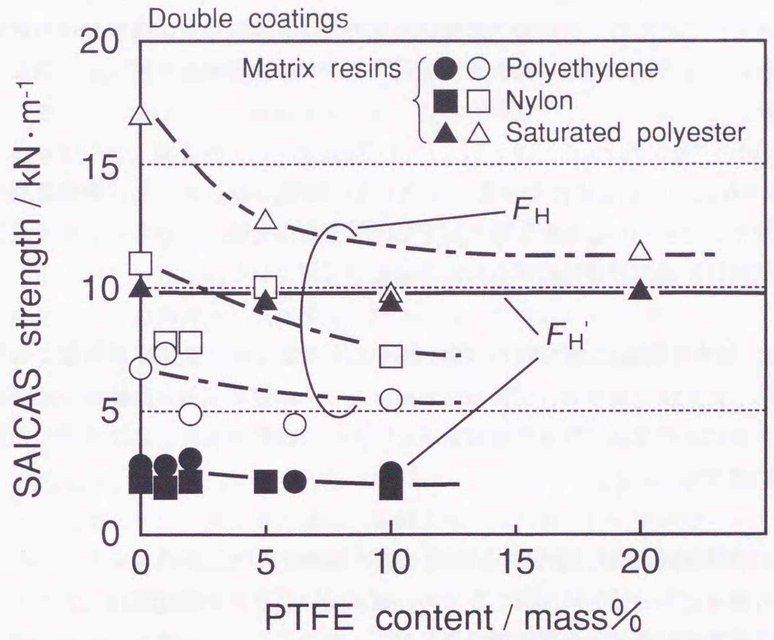


図５．２５　二層被覆粉体塗装材のサイカス強度評価結果
（F_HとF_H'各評価値の比較）

流動浸漬法により作製したＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材は、塗膜表面にＰＴＦＥ微粒子の大部分が偏在するが、塗膜／鋼材界面に微量に存在すると推定されるＰＴＦＥ微粒子により塗膜付着強度は低下する。二層被覆とすることにより、表面特性の改質と塗膜付着強度の保持、即ち防食性を確保できると考えられる。

５．５　結言

屋外通信設備の主要防食技術として期待される厚膜型粉体塗装材、さらに多機能化を図るＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の塗膜付着強度評価において、従来の方法では十分な評価が行えないことから、サイカス法及び引っかき試験法による塗膜付着強度評価技術の研究を行い、各方法の適用可能性及び評価値について検討した結果、以下のことを明らかにした。

(1)　サイカス法における塗膜付着強度（「サイカス強度」とした）及び鋼棒を用いた引っかき試験による引っかき強度を適用して、厚膜型粉体塗装材、さらにＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の塗膜付着強度評価を行うことが可能である。

(2)　サイカス強度評価値については、真の塗膜付着強度に加えて、切刃側面と塗膜の接触力、切削した塗膜の戻り力、塗膜の切刃拘束力、による寄与分を考慮する必要がある。サイカス法においては、評価塗膜幅を予め切刃幅に調整することにより真の塗膜付着強度に近い値が得られる。

(3)　引っかき試験評価値は、塗装材の塗膜付着強度を含めた塗膜強度を示し、外力に対する塗膜の強さを実力値的に把握するために適している。この評価値は、サイカス法による塗膜付着強度評価値とも良い相関を示す。

(4)　流動浸漬法により作製したＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材は、塗膜表面にＰＴＦＥ微粒子の大部分が偏在するが、塗膜／鋼材界面に微量に存在すると推定されるＰＴＦＥ微粒子により塗膜付着強度は低下する。マトリックス樹脂を一層目に、ＰＴＦＥ微粒子を分散させた同樹脂を二層目に粉体塗装を行う二層被覆構造とすることにより、塗膜付着強度を保持することができる。

厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価を的確に行うことにより、今後、屋外通信設備への粉体塗装材の展開が期待される中で、優れた塗膜性能を有する塗装系を適用していくことが定量的根拠に基づき可能となる。防食性能に加え、はっ水性や潤滑性を兼ね備えた粉体塗装材においては、わずかな量の塗膜付着強度阻害因子の存在が大きく影響することが明らかになり、本研究対象とした塗膜付着強度評価技術の有効性が示された。

引　用　文　献

1) 例えば，山辺秀敏：日本接着学会誌，29［1］，13（1993）
2) JIS K 5400 など
3) 木嶋芳雄，西山逸雄：配管技術，32［14］，97（1990）
4) 木嶋芳雄，西山逸雄：成形加工，6［1］，41（1994）
5) 成澤郁夫，栗山　卓：成形加工，93，241（1991）
6) 嵐倉彰一郎，藤基法秀，中塩雅昭：Proc. of `92 International Conference on Colour Materials　色材協会，164（1992）
7) 高沢壽佳，三谷　進，竹越良治：防錆管理，33［4］，101（1989）
8) Hisayoshi TAKAZAWA：Proc. of CORROSION/91 NACE，4［484］，1（1991）
9) 半田隆夫，斎藤博之，高沢壽佳：粉体塗装，21［2］，27（1995）
10) 例えば，日本粉体塗装工業協会編：粉体塗装技術要覧，139（1994）
11) W. K. Asbeck：9th FATIPEC Congress book，72（1968）
12) W. K. Asbeck：Journal of Paint Technology，43，556（1971）
13) 西山逸雄：塗装技術，［4］，123（1995）
14) 半田隆夫，野路文男，高沢壽佳：塗装工学，31［3］，105（1996）
15) 半田隆夫，斎藤博之，高沢壽佳：「第１６回防錆防食技術発表大会講演予稿集」，p. 155，日本防錆技術協会（1996）
16) 半田隆夫，斎藤博之，高沢壽佳：「第４３回腐食防食討論会講演集」，p. 515，腐食防食協会（1996）

第６章　結論

量的に膨大であり、かつ高い信頼性が要求される屋外通信設備の腐食と防食に関する検討を基に、高耐食性化に当たっての主要課題を明らかにし、溶融亜鉛めっきと粉体塗装の二重防食処理を中心に研究を行った結果、下記に示す結論を得た。また、これらの成果は、現在、屋外通信設備の防食技術として広く活用されている。

１．屋外環境における金属材料の腐食と防食

屋外通信設備は、全国各地に設けられた設備が多様な腐食環境にさらされること（それは一般大気から海洋環境まで及ぶ）、膨大な量の設備を効率的に維持・管理する必要があること、通信の安定提供のため設備に関しても高信頼度が要求されること、から用いられる金属材料の腐食において一般の屋外構造物の場合とは異なる留意すべき事例を有する。それらの腐食劣化に対して、「高耐食性材料」、「陰極防食法」、「防食塗装法」の各防食技術を適用し、検討した結果を以下にまとめる。

(1)　高耐食性材料の代表的存在であるステンレス鋼において最も汎用的なSUS304のすきま腐食性及び水素ぜい性について検討を行った。SUS304においては、冷間加工によって誘起されるマルテンサイト相が再不働態化電位を卑にし、淡水環境でもすきま腐食の危険性を有する。同様に、高強度化した場合、加工誘起マルテンサイトの形成により、水素ぜい化も著しくなり、マイルドな環境での使用において留意が必要である。すきま腐食対策として陰極防食を行うケースが想定されるため、これらの問題は相互に関連して重要である。

各環境における高耐食性金属材料の耐食性評価について、基礎的検討として電流振動解析の有効性を明らかにした。今後のさらなる高耐食性の追及から非晶質ステンレス合金が注目され、その優れた耐食性は、電流振動解析から、再不働態化速度が大きいことに起因することがわかった。

(2)　海洋環境における鋼製海底通信設備に対する防食方法としては、特に通信の安定提供のための高信頼性が要求されることから、陰極防食を採用し、その高信頼化検討を行った。今回、流電陽極による陰極防食と絶縁被覆を併用し、これだけでは絶縁被覆の密着力が低下し、長期信頼性が得られないため、さらに絶縁被覆の下地処理として金属溶射を施した防食系により、防食電流値を低減し、絶縁被覆剥離を抑制できることから長期信頼性が図れることを実海洋環境において明らかにした。

(3)　防食塗装法として、亜鉛めっきへの各種塗装系の防食性能を把握し、課題を明らかにした。亜鉛めっき鋼材用の代表的塗装系であるアルキド樹脂系、塩化ゴム系、ポリウレタン樹脂系塗装において、塗膜の防食性能、耐候性についてはポリウレタン樹脂系塗装が最も優れる。しかし、ポリウレタン樹脂系塗装は、塗膜付着力の劣化が表面に現れにくい傾向があることから、当塗装については、劣化状況を誤判定する可能性に留意が必要である。また、付着力の低下は、塗膜に拡散した水分が亜鉛めっきと塗膜の界面に滞留し、亜鉛めっきを腐食させるために起こることを示した。亜鉛めっき面の４種ケレンと比較して、開発した塗布型化成処理による塗膜付着性の向上について効果を確認した。

一方、長寿命塗装系として、フッ素樹脂系塗装及び粉体塗装について検討を行った。フッ素樹脂系塗装はその優れた耐候性により、塗膜の付着力が確保できれば、塗り替え周期を従来塗装系と比較して大幅に長期化できる。促進耐候試験により塗り替え周期20年相当を確認した。環境保護の観点からも注目されつつある粉体塗装では、厚膜で高品質な塗膜が得られることから、従来塗装系では困難である強腐食地帯用塗装系として期待できる。

亜鉛めっき鋼材の塗装は、塗膜付着性が非常に重要であり、新規塗装及び塗り替え時ともに、塗膜付着力の調査、下地の調整を十分に行うことが必要である。また、腐食劣化が進行し、既に亜鉛めっきが消失した錆面に対しては、いわゆる錆面塗装系において、超厚膜型＞錆浸透型＞錆変換型＞汎用型の順に優れる。特に、膜厚250μm以下の通常塗装の範囲では、錆浸透型塗装系が優れた防食性能を有することを見いだした。

(4)　上記の検討から、課題として強腐食地帯での３０～４０年（屋外通信設備の耐用年数の上限以上）メンテナンスフリー防食系の実現に着目した。これまでその適用が限られてきた「粉体塗装」について検討を行い、粉体塗装による屋外通信設備の強腐食地帯でのメンテナンスフリー化の実現を本研究の主要テーマとした。

2．溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装

屋外通信設備の防食技術における課題として、強腐食地帯でのメンテナンスフリー防食系の実現に着目し、溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装について研究を行った。飽和ポリエステル樹脂粉体塗装については、高耐候性、低透湿性、かつ高強度な塗膜を得ることが期待されるが、塗装処理温度が約300℃以上と高いことから、亜鉛めっき鋼への適用に当たっては、加熱過程におけるめっき表面の酸化進行に起因する塗膜付着性低下等解決すべき問題が存在する。これらの問題点の明確化及び解決法について研究を行い、実現した溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装材の優れた防食性能等を明らかにした。また、屋外通信設備への適用においても良好な結果が得られている。研究結果は以下のとおり要約される。

(1)　通常の粉体塗装方法による溶融亜鉛めっき鋼材の飽和ポリエステル樹脂粉体塗装は、塗膜の密着力が劣るとともに、めっき層の脆化が生じる。この原因について検討を行った結果、塗装前の高温、長時間の加熱工程に起因するめっき層表面の酸化及び脆い合金層の成長が原因であることを明らかにした。

(2)　溶融亜鉛めっき直後にその余熱を利用して粉体塗装する「直接焼付法」により、塗装前の加熱工程を省いた塗装を試みた結果、高密着性でしかもめっき層の脆化の生じない粉体塗装が実現できることを明らかにした。

(3)　直接焼付法による飽和ポリエステル樹脂粉体塗装について、塗膜強度・伸び、密着性、耐衝撃性、防食性能について評価を行ったところ、いずれも通常実施されている樹脂の粉体塗装に比べて非常に優れたものであることが確認された。

(4)　被処理体を加熱した後に表面を研削し塗装する「加熱後研削法」によっても、亜鉛めっき面に密着する塗装が可能であることが確認された。

(5)　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装後、速やかに異なる種類の樹脂粉体を接触させることにより、一連の工程で容易に二層被覆が得られる。

(6)　飽和ポリエステル樹脂粉体塗装の通信設備防食への適用を試みた結果、いずれも良好な特性が確認され、現在までに、腐食地帯用の橋梁添架設備、鋼管柱、ケーブル保護管、ケーブル支持金物類の防食塗装に本格的に適用されている。これ以外の通信設備の防食処理への展開も現在進められている。

3．ＰＴＦＥ微粒子を分散させた粉体塗装

防食性能に優れる飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとしたＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材を流動浸漬法を用いて作製し、それらの表面特性を調べ、塗膜構造との関係について研究を行った。マトリックス樹脂にＰＴＦＥ微粒子を分散することにより塗膜表面のはっ水性や潤滑性は向上し、防食塗膜の多機能化が実現された。また、ＰＴＦＥ微粒子の防食性能に及ぼす影響について塗膜表面のはっ水性と関連付けて検討した。研究結果を以下にまとめる。

(1)　5mass%程度のＰＴＦＥ微粒子の添加により、塗膜表面の潤滑性が向上し、静止摩擦係数0.07となる。

(2)　塗膜表面のはっ水性についても、ＰＴＦＥ微粒子添加により水に対する接触角が140度程度まで向上し、高いはっ水性を示す。添加したＰＴＦＥ微粒子の種類によって、表面の凹凸の現れやすさが異なり、凹凸が顕著な方が低添加量で高いはっ水性が得られる。

(3)　添加したＰＴＦＥ微粒子は、塗膜表面に偏在する。

また、ＰＴＦＥ微粒子の防食性能に及ぼす影響について、腐食進行を顕著に把握するため薄膜塗装材、即ち熱硬化性の低温硬化型エポキシ及びポリアミドイミド焼付塗料にＰＴＦＥ微粒子を分散した塗装材の塗膜表面のはっ水性付与及び防食性能の評価を行った結果、以下のことが明らかになった。

(4)　ＰＴＦＥ微粒子の混合により、塗膜表面のはっ水性は水の接触角で評価して、マトリックス塗料の有する80度から140度程度まで向上する。

(5)　複合サイクル試験による腐食促進の結果、ＰＴＦＥ微粒子比率30、45mass%の塗装材では、マトリックス樹脂塗装材に比べ腐食面積が減少し防食性能が向上する。

今回、粉体塗料に着目し、5mass%程度の少ないＰＴＦＥ微粒子を分散することにより、効率的に表面改質を行うことに成功した。水に対する接触角で経験上120度程度以上のはっ水性を有すれば、水滴を水平面上に静止させることが困難になる。防食性能においても、塗膜表面のはっ水性が性能向上に寄与する知見を得て、防食・はっ水または潤滑塗装の屋外通信設備への展開が期待される。

4．厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価技術

屋外通信設備の主要防食技術として期待される厚膜型粉体塗装材、さらに多機能化を図るＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の塗膜付着強度評価において、従来の方法では十分な評価が行えないことから、サイカス法及び引っかき試験法による塗膜付着強度評価技術の研究を行い、各方法の適用可能性及び評価値について検討した結果、以下のことを明らかにした。

(1)　サイカス法における塗膜付着強度（「サイカス強度」とした）及び鋼棒を用いた引っかき試験による引っかき強度を適用して、厚膜型粉体塗装材、さらにＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材の塗膜付着強度評価を行うことが可能である。

(2)　サイカス強度評価値については、真の塗膜付着強度に加えて、切刃側面と塗膜の接触力、切削した塗膜の戻り力、塗膜の切刃拘束力、による寄与分を考慮する必要がある。サイカス法においては、評価塗膜幅を予め切刃幅に調整することにより真の塗膜付着強度に近い値が得られる。

(3)　引っかき試験評価値は、塗装材の塗膜付着強度を含めた塗膜強度を示し、外力に対する塗膜の強さを実力値的に把握するために適している。この評価値は、サイカス強度とも良い相関を示す。

(4)　流動浸漬法により作製したＰＴＦＥ微粒子分散粉体塗装材は、塗膜表面にＰＴＦＥ微粒子の大部分が偏在するが、塗膜／鋼材界面に微量に存在すると推定されるＰＴＦＥ微粒子により塗膜付着強度は低下する。マトリックス樹脂を一層目に、ＰＴＦＥ微粒子を分散させた同樹脂を二層目に粉体塗装を行う二層被覆構造とすることにより、塗膜付着強度を保持することができる。

厚膜型粉体塗装の塗膜付着強度評価を的確に行うことにより、今後、屋外通信設備への粉体塗装材の展開が期待される中で、優れた塗膜性能を有する塗装系を適用していくことが定量的根拠に基づき可能となる。防食性能に加え、はっ水性や潤滑性を兼ね備えた粉体塗装材においては、わずかな量の塗膜付着強度阻害因子の存在が大きく影響することが明らかになり、本研究対象とした塗膜付着強度評価技術の有効性が示された。

謝　辞

本論文をまとめるに当たり多大な御指導・御教示を賜るとともに、大学在学中から現在に至るまで、御指導、御鞭撻を頂戴しております北海道大学工学部・石川達雄教授に厚く感謝の意を表します。

また、北海道大学工学部・成田敏夫教授、瀬尾眞浩教授、高橋英明教授の各位には、本論文の素案段階から極めて有益な御助言と御指導・御教示を賜り、謹んで謝意を表します。

さらに、北海道大学工学部・毛利哲夫教授には、本論文をまとめるきっかけを与えていただいたとともに、たえず激励を賜りました。心より感謝の意を表します。

本研究は、日本電信電話株式会社 電子機構技術研究所 技術協力部ならびに技術協力センタにおいて行われたものであり、一連の研究の機会を与えてくださるとともに、研究の推進と論文の執筆に際して貴重な御教示と御便宜をいただきました、（株）アフティ・稲垣伸夫社長（元技術協力センタ所長）、住友電工通信エンジニアリング（株）・坂本光常務取締役（元技術協力センタ所長）、ＮＴＴアドバンステクノロジ（株）・有田紀史雄取締役（元技術協力センタ所長）、（株）アフティ・井守康尭技師長（前技術協力センタ所長）、技術協力センタ・川瀬正明所長の方々には心から感謝の意を表します。

また、日本電信電話株式会社 グループ企業本部 新事業開発室・平井正孝室長（元技術協力センタ次長）、同 長距離通信事業本部 青森ネットワークセンタ・増田順一所長（元技術協力センタ次長）には、これまで上司、先輩として各種の御尽力と御助言・御指導を賜りました。この機会に改めて感謝の意を表します。

技術協力センタ材料技術部門リーダ・高沢壽佳主幹技師には、直接の指導者として本研究の開始当初から終始一貫して御指導・御鞭撻をいただきました。この期に改めて謝意を表します。また、技術協力センタ材料技術部門・宮田恵守主幹技師には、入社間もない頃の指導者として、実験手法の手ほどきをはじめ懇切丁寧な御指導と激励の言葉を賜りまして、厚くお礼申し上げます。ＮＴＴアドバンステクノロジ（株）・上田利信課長、技術協力センタ・関純一主任技師には、これまで上司として、研究推進上の全面的なご助言をいただき、心より感謝の意を表します。エヌ・ティ・ティ・リース（株）・三谷進部長、通信網総合研究所・竹越良治主任研究員、技術協力センタ・齋藤博之技師の各位には、一部共同研究者として本研究の遂行に多大な御協力をいただき心から感謝致します。

最後に、元電子機構技術研究所 技術協力部 屋外施設技術研究室ならびに技術協力センタ材料技術部門及びはっ水材料プロジェクトの各位の種々の御協力、御配慮に対して心から感謝致します。

