

© 1986 ISIJ

# 塗装ステンレス鋼板の腐食に及ぼす塗膜性能の影響

技術報告

福本 博光\*・埜本 敏江\*・加藤 良一\*・前北 杲彦\*

## Effect of Paint Film Properties on the Corrosion Behavior of Pre-coated Stainless Steels

Hiromitsu FUKUMOTO, Toshie TAOMOTO, Ryoichi KATO and Takahiko MAEKITA

### Synopsis :

The corrosion properties of stainless steel sheets pre-coated with many kinds of paints were examined by natural weathering test along with CASS test. The cross section of specimens exposed were studied with the microscope and the EPMA.

- (1) In the case of uncoated stainless steel, its corrosion showed narrow pits.
- (2) In the case that painted film had bad durability, corrosion of stainless steel showed wide pits under the film.
- (3) In the case that painted film had good durability but poor adhesion, corrosion of stainless steel showed wide pits like crevice corrosion.
- (4) In the case that painted film had good durability and good adhesion, no corrosion of stainless steel was found.

## 1. 緒 言

外装建材用材料として、長期耐久性を有するメンテナンスフリーの材料が要望されており、耐食性に優れたステンレス鋼板に塗装をした材料<sup>1)~3)</sup>の開発が推進されている。

無塗装のステンレス鋼板に関しては、屋外暴露試験・大気腐食事例などの報告<sup>4)~6)</sup>があり、屋外での機能的な耐久性が確認されている。これに対し、塗装ステンレス鋼板は、屋外で使用されるようになってから日が浅いため、大気腐食に関する報告は見当たらない。

本報では、試作した塗装ステンレス鋼板を屋外暴露と促進腐食試験に供し、下地金属であるステンレス鋼板の腐食に及ぼす塗膜性能（塗膜の紫外線・熱・水分などに対する耐久性、塗膜と下地金属との密着性など）の影響を調査し、無塗装のステンレス鋼板の腐食と比較して、塗装ステンレス鋼板の耐久性について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

表面粗度を  $R_{max}4 \sim 6 \mu\text{m}$  に調整したステンレス鋼板<sup>7)</sup>(SUS 304, 板厚: 0.3 mm) にクロメート処理を施し、Table 1 に示す 3 種類の塗料を塗装した。また、無

Table 1. Specimens.

No.	Kind of coatings	
	Primer	Top
1	Uncoated substrate (SUS304)	
2	Acrylic polyester resin 5 $\mu\text{m}$	Silicone polyester resin (clear) 20 $\mu\text{m}$
3	Epoxy resin A 5 $\mu\text{m}$	Fluorocarbon resin (enamel) 20 $\mu\text{m}$
4	Epoxy resin B 5 $\mu\text{m}$	Fluorocarbon resin (enamel) 20 $\mu\text{m}$

塗装のステンレス鋼板を比較材として供した。

一般に、塗膜は、紫外線、熱、水分などの作用を受け、塗膜割れ、塗膜ふくれ、塗膜はく離などの現象を呈して腐食性イオンの遮へい能力が経時的に低下する。塗装鋼板の耐候試験結果を Fig. 1 に示す。

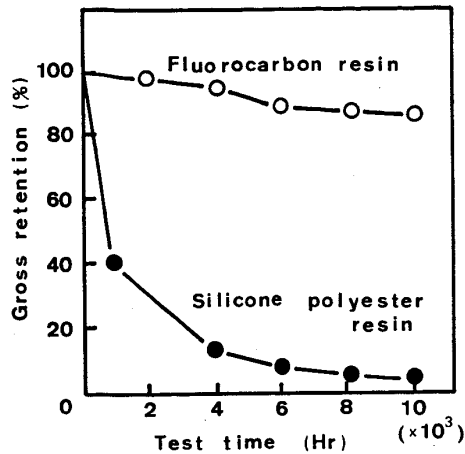
試験片 No. 2 には、紫外線による塗膜劣下を生じやすくするため、汎用シリコンポリエステル樹脂系塗料から防錆顔料、着色顔料を除いたクリアー塗料を塗装した。

試験片 No. 3, No. 4 の上塗り塗膜には、紫外線劣化を生じ難いふつ素樹脂系塗料<sup>2)</sup>を選択した。

試験片 No. 3 の下塗り塗料には汎用エポキシ樹脂系

昭和 60 年 10 月 21 日受付 (Received Oct. 21, 1985)

\* 日新製鋼(株)市川研究所 (Ichikawa R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Kouyashinmachi Ichikawa 272)



UV and condensation cyclic test (ASTM G53-77)  
 Test condition (1 cycle): UV (60°C) 4h→condensation 4h  
 Fig. 1. Accelerated weathering test results of painted stainless steels.

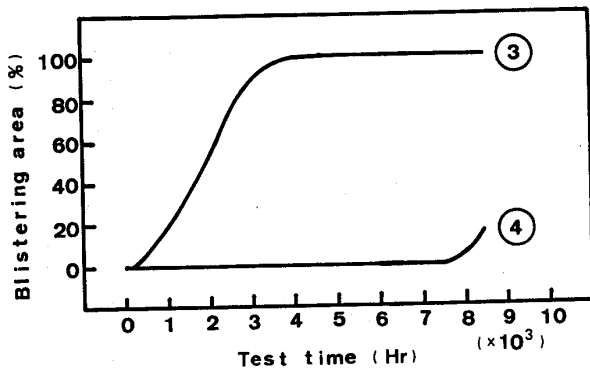


Fig. 2. Humidity test results of specimen.

塗料を使用し、試験片 No. 4 には、熱、水分などにより塗膜ふくれが生じ難い特別な樹脂配合のエポキシ樹脂系塗料を選択した (Fig. 2).

2.2 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、房総半島南端 (千葉県安房白浜) に位置する海岸から 10 m のビルの屋上で、試験片 (100 × 200 mm) を南面 35 度に取り付けて行つた。

塗膜ふくれの発生、腐食の発生など外観観察は年に 1 回行い、腐食部の調査は 3 年経過後に行つた。

2.3 CASS 試験

CASS 試験は、JIS D 0201 に準じて、5%NaCl, 0.026%CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O および酢酸を加えた溶液 (pH 3.2) を噴霧させ、かつ、ふん囲気温度を 50°C に保持した試験槽に、試験片 (65 × 150 mm) を取り付けて行つた。

塗膜ふくれの発生、腐食の発生など外観観察は 250 h ごとに、腐食部の調査は 6500 h 経過後に行つた。

2.4 陽分極曲線

屋外暴露試験後および CASS 試験後の試験片の平坦部から 2 × 2 cm の寸法の試料を切り出し、測定面積が 1 × 1 cm になるように端面および裏面をシリコンシーラントでシールして分極測定に供した。陽分極曲線は、3%NaCl 溶液 (大気開放状態) に試料を浸漬し、自然電位が安定した時点でポテンショスタット (入力インピーダンス: 10<sup>12</sup> Ω 以上) を用いて、60 mV/min の速度で、電位を貴な方向へ分極し、電流密度の変化を測定することによつて求めた。

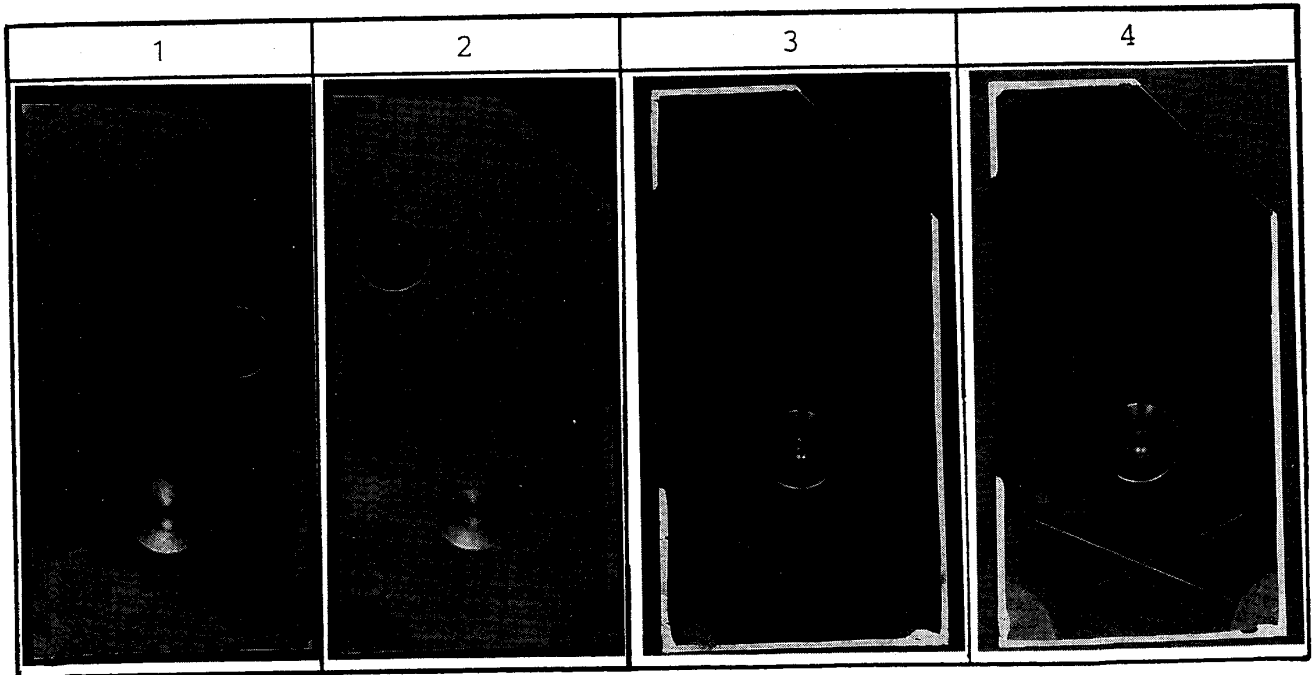


Photo. 1. Appearance of specimens after 3 Y outdoor exposure test.

なお、塗膜抵抗の経時変化を測定する目的であれば、インピーダンス測定など別の有効手段を用いる方が良いと考えるが、塗装ステンレス鋼板の耐食性を無塗装のステンレス鋼板と比較するためには、分極曲線の測定が適していると考えられる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 屋外暴露試験

##### 3.1.1 外観

房総半島の海岸に暴露して3年経過した各試験片の表面外観を Photo. 1 に示す。試験片 No. 1 には、1年経過後に腐食が認められ、3年経過後には、表面の50%程度が赤かつ色に変色していた。腐食が、折り曲げ部、エリクセン押し出し部などの加工部に集中する傾向は認められなかったが、端面に赤さびが多く認められた。ソール塗料の性能低下によるものと考えられる。試

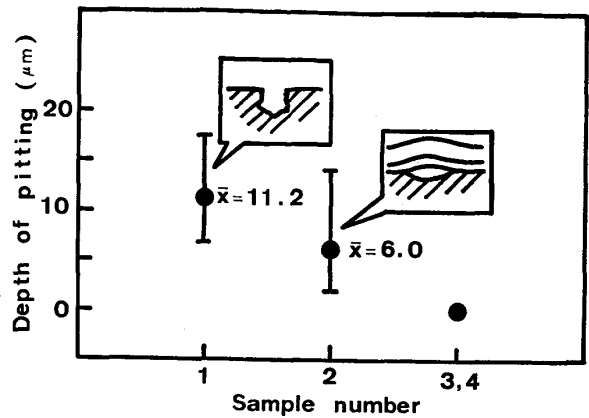


Fig. 3. Depth of pitting of specimens after 3 Y out-door exposure test.

験片 No. 2 には、1年経過後に微小な塗膜ふくれが局部的に認められ、3年経過後には、塗膜ふくれ (Photo. 1 で白点に見える部分) が全面に発生し、この塗膜ふく

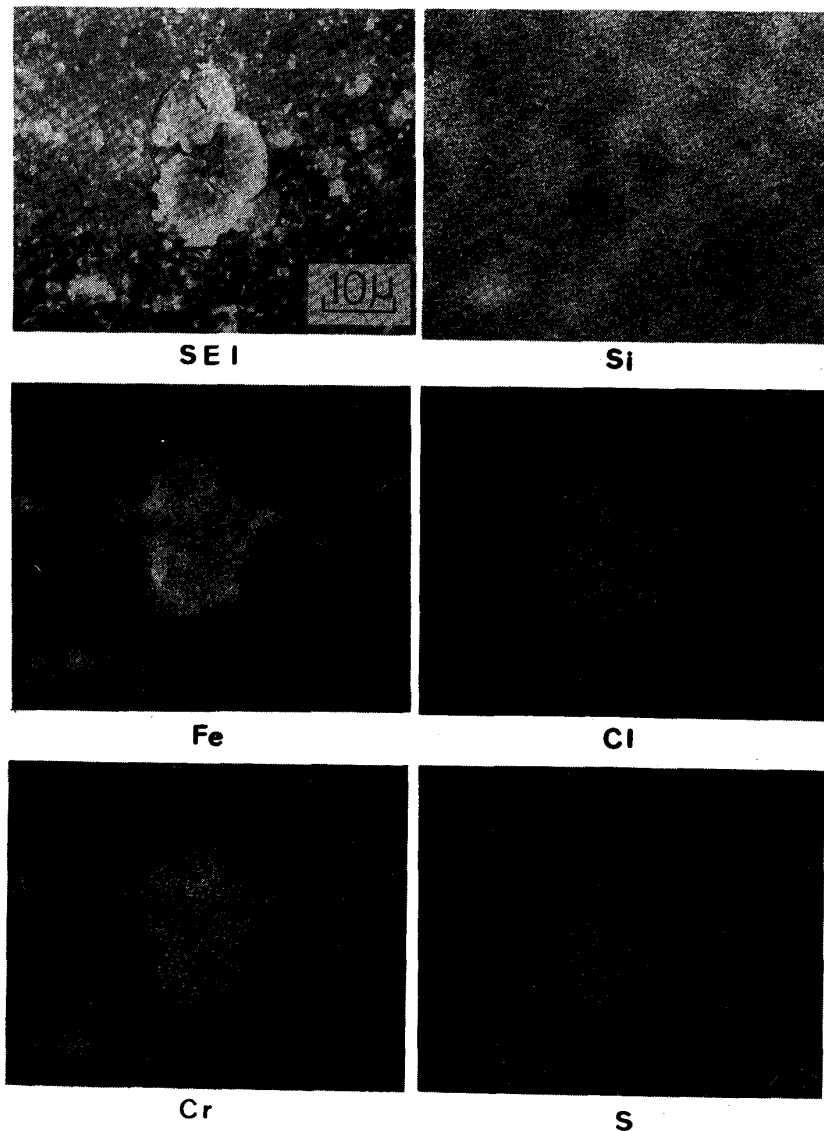


Photo. 2. X-ray images of corroded painted stainless steel (No. 2) by EPMA.

れ部で、点状の赤さびが認められた。エリクセン押し出し部の先端付近に腐食が多く認められた。試験片 No. 3, No. 4 には、3年経過後も、塗膜ふくれ、さびなどの外観変化は認められなかった。

### 3.1.2 腐食孔の深さと形状

3年経過後に腐食が認められた試験片では、腐食部の塗膜を切り取り、腐食生成物を除去した後に、顕微鏡で観察し、焦点調整で腐食孔の深さを測定した。さらに、最も深い腐食部の断面を顕微鏡で観察し、腐食孔の形状を調査した。腐食孔深さの測定結果を Fig. 3 に示す。試験片 No. 1 には、深いつぼ形の腐食孔が認められた。腐食孔の深さは平均  $11.2 \mu\text{m}$  であり、従来の報告<sup>5)</sup>とほぼ一致している。試験片 No. 2 には直径 2~3 mm の塗膜ふくれ部で、浅い皿形の腐食孔が認められた。腐食孔の直径は 10 数  $\mu\text{m}$  で、深さが平均  $6.0 \mu\text{m}$  であった。

### 3.1.3 腐食部の EPMA 分析

3年経過後の試験片 No. 2 に生じた腐食部を EPMA で面分析した結果を Photo. 2 に示す。腐食部には、Fe, Cr, Cl, S が検出され、腐食生成物は、Fe, Cr の塩化物または硫酸塩であると推察される。

### 3.1.4 陽分極曲線

3年経過後の各試験片の陽分極曲線を Fig. 4 に示す。試験片 No. 1 では、破線で示した暴露前の曲線と比較して、不動態維持電流が大きくなっていた。試験片 No. 2 では、暴露前は塗膜抵抗が高く、電流が測定されなかったが、3年経過後には、試験片 No. 1 に似た分極挙動を示した。これは、塗膜が紫外線的作用を受けやすく (Fig. 1)、塗膜に割れを生じて下地金属が露出したこと、水の層をもつ塗膜ふくれが多数生じたために分極の対象面積が拡大したことなどに起因すると考えられる。試験片 No. 3, No. 4 では、暴露前は塗膜抵抗が高く、電流が測定されなかったが、3年経過後には、 $10^{-3}$ ~ $10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の微小電流が測定された。しかし、

分極に対する電流の応答が緩慢であったことから、塗膜の抵抗は、ポテンショスタットの入力インピーダンス ( $10^{12} \Omega$ ) に近い値であると考えられる。

## 3.2 CASS 試験

### 3.2.1 外観

CASS 試験 6500 h 経過後の表面外観を Photo. 3 に示す。試験片 No. 1 には、全面に腐食が認められた。暴露試験の場合と同様に、腐食が、折り曲げ部、エリクセン押し出し部などの加工部に集中する傾向は認められなかった。試験片 No. 2 には、全面に塗膜ふくれ、赤さびが認められた。試験片 No. 3 には、平坦部に変化は認められないが、端面部、クロスカット部に塗膜はく離が発生し、腐食が認められた。試験片 No. 4 には、塗膜ふくれは認められないが、端面に腐食の形跡が認められた。

### 3.2.2 塗膜はく離長さ

試験片 No. 3, No. 4 のクロスカット部 (強制はく離後) の拡大および端面部の断面を Photo. 4 に示す。試験片 No. 3 には、クロスカット部に沿って塗膜ふくれが発生し、部分的に塗膜はく離が認められた。クロスカット部に粘着テープを圧着させ、直ちに引き離す方法で強制的にはく離すると、Photo. 4 に示したように約 3 mm 幅で塗膜はく離した。また、はく離部には下地金属の腐食 (Photo. 4 の白色部) が認められた。試験片 No. 4 のクロスカット部を強制的にはく離すると、部分的に幅 0.5 mm 程度の塗膜はく離が認められたが、下地金属の腐食は認められなかった。

また、試験片 No. 3 の端面部には、塗膜はく離が認められ、下地金属に皿形の腐食孔が認められた。試験片 No. 4 の端面部には、塗膜はく離、下地金属の腐食は認められなかった。

各試験片の端面部に発生した塗膜はく離の経時変化を Fig. 5 に示す。試験片 No. 2 には、1000 h 経過後に塗膜ふくれが認められ、端面部の塗膜はく離長さは

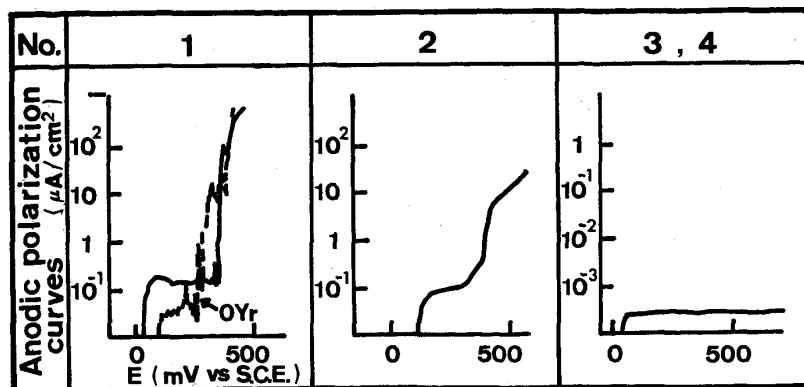


Fig. 4. Anodic polarization curves of specimens after 3 Y outdoor exposure test.

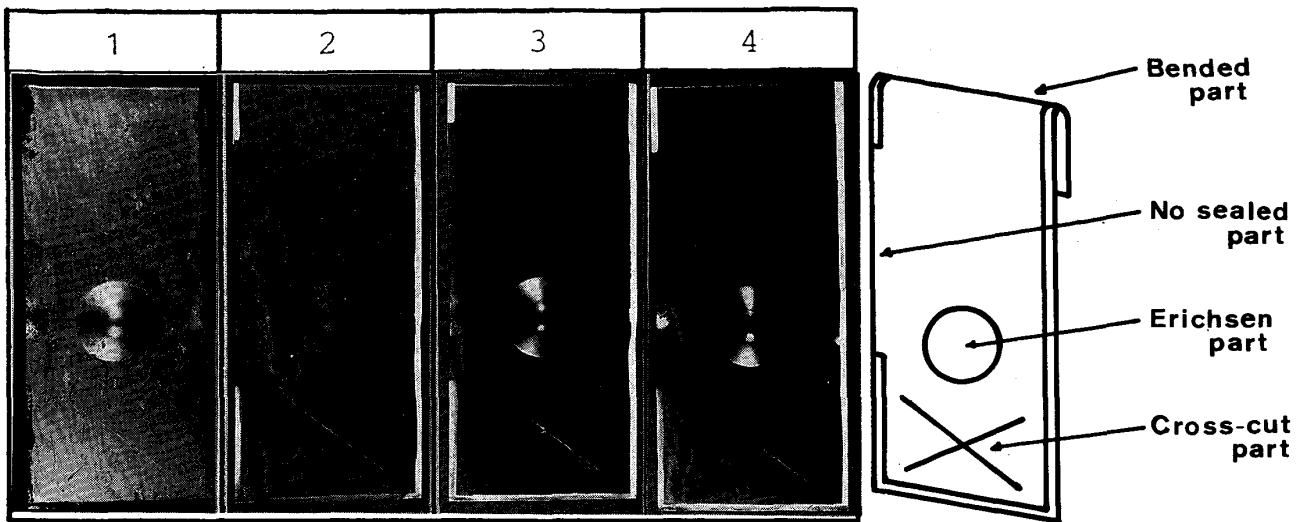


Photo. 3. Appearance of specimens after 6 500h CASS test.

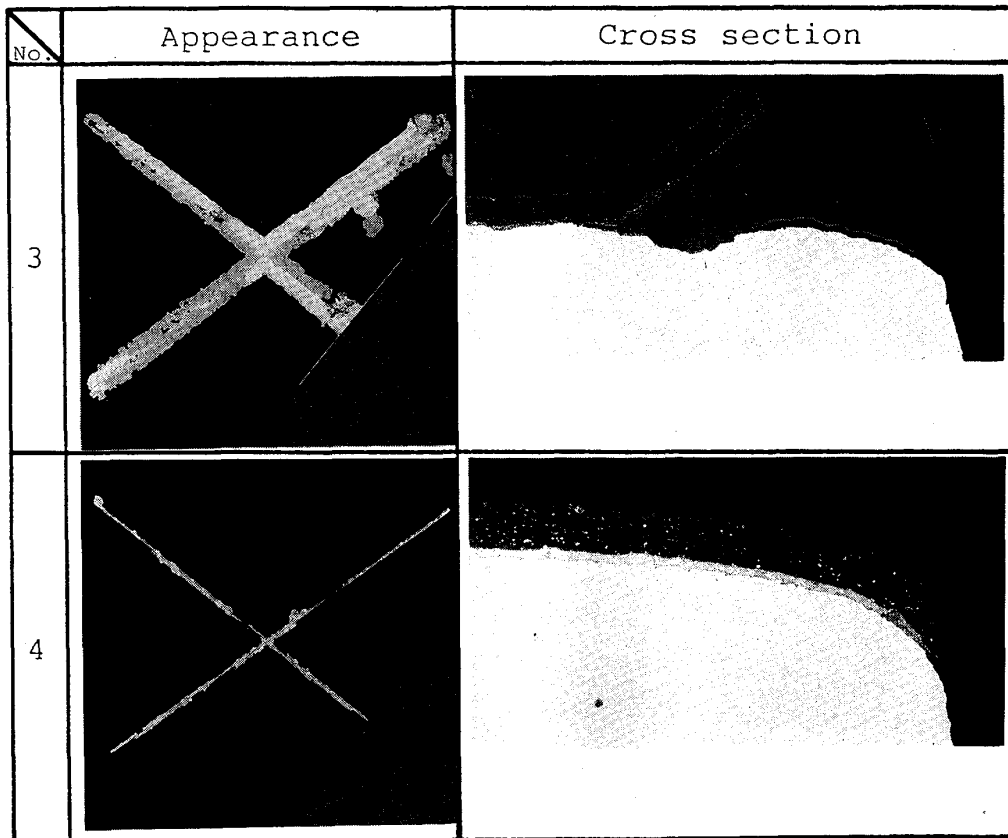


Photo. 4. Cross section of cross-cut parts and edge parts after 6 500h CASS test.

4000 h 経過後に 0.1mm に達し、その後著しい塗膜はく離の進行は認められなかつた。試験片 No. 3 には、端面部の塗膜はく離が 5000 h 経過後に認められ、6500 h 経過後には、3mm に達していた。塗膜はく離が急に進行したのは、塗膜はく離部で下地金属が腐食し (Photo. 4)、この腐食生成物が塗膜を押し上げたためと考えられる。

暴露3年経過後に塗膜はく離が認められなかつた試験片 No. 3 と No. 4 との間に、CASS 試験では有意差が認められた。これは、Fig. 2 に示したように、試験片 No. 3 の下塗り塗膜の方が、試験片 No. 4 よりも、下地金属との耐水密着性が経時的に低下しやすいために生じたと考えられる。

### 3.2.3 腐食部の調査

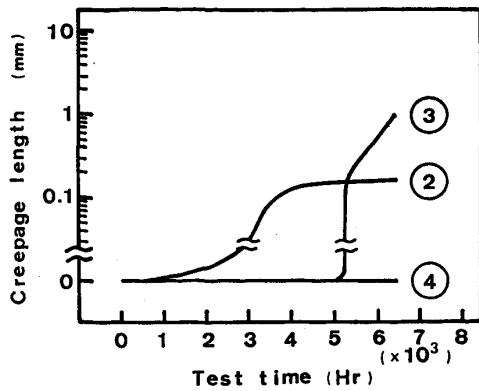
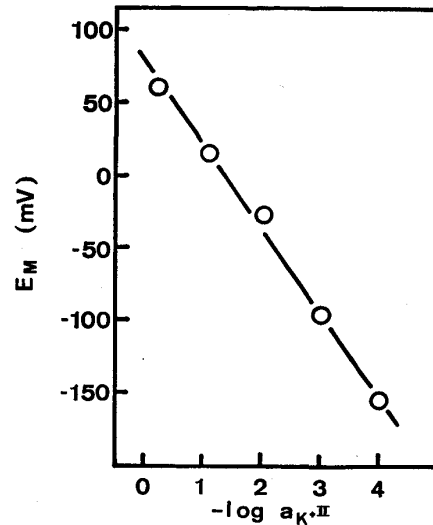


Fig. 5. CASS test results of specimens.

No.	Cross section	Cl distribution curves (EPMA)
1	Pitting SUS304	
2	Blister Film SUS304	Top Pr. SUS Space Cl
3	Crevice corr. Film SUS304	Top Pr. SUS Space Cl
4	Film SUS304	Top Pr. SUS Cl

Fig. 6. Cross section and Cl distribution (EPMA) of specimens after 6 500h CASS test.

6 500 h 経過後の試験片の断面を EPMA で調査した。分析に供した試料は、CASS 試験後の試験片から切り出した試片をエポキシ樹脂に埋め込み、バフ研磨後、Au を蒸着して作成した。各試験片の腐食形状と Cl の線分析結果を Fig. 6 に示す。比較材の試験片 No. 1 には、深いつぼ形の腐食孔が認められた。試験片 No. 2 には、塗膜ふくれ部で下地金属に皿形の腐食孔が認められた。図中の矢印に沿って線分析すると、Cl が上塗り塗膜から下地金属表面までの範囲に分布していた。試験片 No. 2 に用いたシリコンポリエステル樹脂は、遊離塗膜ではカチオン選択透過性を示し、アニオンである



(I)  $10^{-2}$  mol/l KCl soln./membran/(II)  $10^{-4}$  ~  $1$  mol/l KCl soln.

Fig. 7. Membrane potential of silicone polyester film.

Cl イオンが拡散する可能性は少ない (Fig. 7)。しかし、水の層をもつた塗膜ふくれができると、塗膜ふくれ内部で腐食が発生する<sup>8)</sup>。腐食により塗膜ふくれ内部にカチオンである Fe イオンが増加すると、Cl イオンが塗膜を通って拡散しやすくなるものと推察される。

試験片 No. 3 には、端面部の塗膜はく離部に皿形の腐食孔が認められた。図中の矢印に沿って線分析すると、上塗り塗膜に Cl は認められなかったが、下塗り塗膜および下地金属の腐食生成物に Cl が検出された。試験片 No. 3 では、上塗り塗膜表面から Cl が透過することはないが、下塗り塗膜と下地金属との密着性が低下すると、端面部、クロスカット部で塗膜はく離が発生し、Cl イオンが侵入して下地金属の腐食を促進するものと考えられる。

試験片 No. 4 には、塗膜ふくれ、塗膜はく離は認められなかった。図中の矢印に沿って線分析したが、Cl は認められなかった。

試験片 No. 3 の塗膜はく離部に生じた下地金属の腐食は、腐食形態から、すきま腐食であると考えられる。そこで、ステンレス鋼板のすきま腐食開始電位 (再不動電位:  $E_R$ ) を測定し、CASS 試験ふん囲気におけるすきま腐食の可能性を検討した。 $E_R$  の測定は辻川らの方法<sup>9)</sup>に準じた。試験片には、塗膜のはく離部を想定して、SUS 304 のパイプと O 型のゴムパッキンを用いて、鋭角のすきまを形成させた<sup>10)</sup>。CASS 試験溶液における SUS 304/O 型パッキンすきまの  $E_R$  は、 $-140$  mV (SCE) であつた。CASS 試験溶液における SUS 304 の自然電位が  $-85$  mV (SCE) であることから、

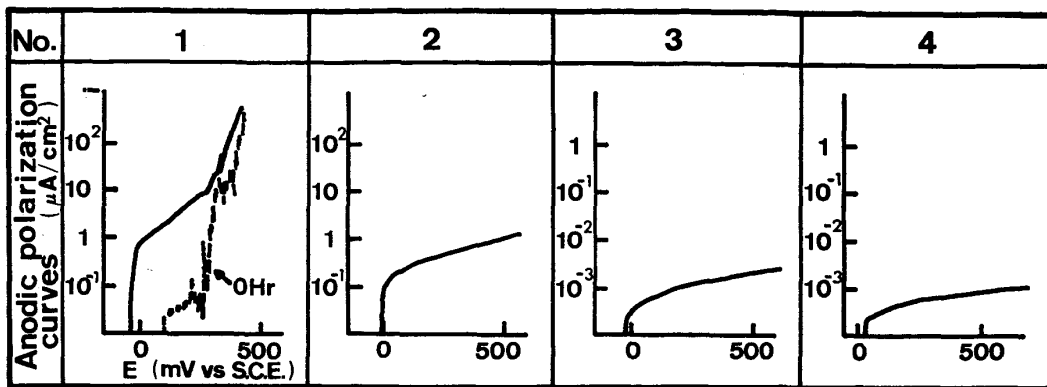


Fig. 8. Anodic polarization curves of specimens after 6500h CASS test.

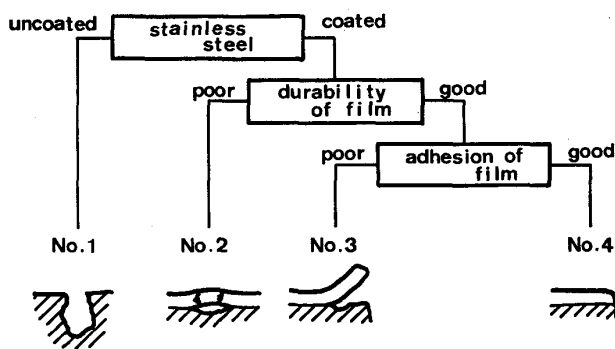


Fig. 9. Effect of painted film properties for corrosion of pre-painted stainless steels.

CASS 試験ふん囲気が SUS 304 にとって、鋭角のすきまが形成された場合には、すきま腐食を生じる環境であることが確認できた。

### 3.2.4 陽分極曲線

6500 h 経過後の試験片の陽分極曲線を Fig. 8 に示す。試験片 No. 1 では、破線で示した試験前の曲線と比較して、不動態維持電流が大きく、不動態皮膜が不均質であることを示している。試験片 No. 2 では、試験前は塗膜抵抗が高く、電流が測定されなかったが、6500 h 経過後には電流が測定された。試験片全面に塗膜ふくれが生じ、Cl<sup>-</sup> イオンが塗膜を通過して拡散したこと、腐食生成物に塗膜が押し上げられて塗膜欠陥が生じたことなどにより、塗膜抵抗が低下し、電流が流れやすくなったものと考えられる。試験片 No. 3, No. 4 では、試験前は塗膜抵抗が高く、電流が測定されなかったが、6500 h 経過後には、 $10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の微小電流が測定された。

## 4. 腐食形態

塗装ステンレス鋼板を屋外暴露試験および CASS 試験に供し、下地金属であるステンレス鋼板の腐食に及ぼす塗膜性能の影響を検討した。塗装ステンレス鋼板の塗

膜性能と腐食形態との関係をまとめて Fig. 9 に示す。

無塗装のステンレス鋼板には、試験片 No. 1 のように、深いつぼ形の腐食孔が生じる。

塗装した場合には、塗膜の性能により、次のように分類される。

(1) 紫外線・熱・水分などにより塗膜のイオン遮へい性が低下した場合には、試験片 No. 2 のように、腐食性イオンが塗膜を通過して下地金属の表面まで拡散し、塗膜下でステンレス鋼板に皿形の腐食孔が生じる。

(2) 紫外線・熱・水分などによる塗膜劣化を生じ難い塗膜であっても、塗膜と下地金属との密着性が低い場合には、試験片 No. 3 のように、端面部、クロスカット部で塗膜がはく離し、はく離部から腐食性イオンが侵入してステンレス鋼板にすきま腐食を生じ、皿形の腐食孔となる。

(3) 紫外線・熱・水分などによる塗膜劣化を生じ難い塗膜で、かつ、塗膜と下地金属との密着性が低下し難い場合には、試験片 No. 4 のように、長期間、優れた耐食性を示す。

## 5. 結 言

試作した塗装ステンレス鋼板を屋外暴露試験および CASS 試験に供し、下地金属であるステンレス鋼板の腐食に及ぼす塗膜性能の影響を調査した。

調査の結果から、次のことがわかった。

(1) 塗装ステンレス鋼板の腐食は、塗膜の紫外線・熱・水分などに対する耐久性、塗膜と下地金属との密着性などの因子によつて分類できる。

(2) 無塗装のステンレス鋼板が、海岸地域で短期間に腐食して美観を損なうのに対して、塗膜のイオン遮へい性が、紫外線・熱・水分などにより低下し難く、かつ、塗膜と下地金属との密着性が低下し難い、試験片 No. 4 のような塗装ステンレス鋼板は、海岸地域において、優れた耐久性を有している。

(3) 塗装ステンレス鋼板は、塗膜のイオン遮へい性、あるいは、塗膜と下地金属との密着性が、紫外線・熱・水分などにより経時的に低下すると、塗膜下でステンレス鋼板に腐食が生じるが、いずれも、浅い皿形の腐食孔となっていた。無塗装のステンレス鋼板の腐食孔が深いつぼ形であることと比較すると、塗装ステンレス鋼板の方が、板厚方向への腐食速度は遅く、機能的に優れていると推察される。

#### 文 献

- 1) 加藤良一, 川原栄次, 伊木田孝夫, 前北杲彦, 中野和幸: 日新製鋼技報, 49 (1983), p. 107
- 2) 加藤良一, 川原栄次, 前北杲彦: 日新製鋼技報, 51 (1984), p. 114
- 3) 日本ステンレス技報, 12 (1976), p. 117
- 4) 根本力男, 藤原最仁, 金子 智, 栗本昭仁, 小林未子夫, 木谷 滋: 腐食防食'85 (1985), A-311
- 5) 西川光昭, 名越敏郎, 小田一磨, 吉井紹泰, 神余隆義: 腐食防食協会'84 春期学術講演大会講演予稿集 (1984), C-203
- 6) 遅沢浩一郎, 根本力男, 藤原最仁: 腐食防食協会'76 春期学術講演大会講演予稿集 (1982), B-107
- 7) 前北杲彦, 内田和子: 塗装工学, 20 (1985), p. 325
- 8) W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, 9 (1981), p. 29
- 9) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, 29 (1980), p. 37
- 10) 福本博光, 中村道夫, 竹添明信: 日新製鋼技報, 47 (1982), p. 80