

塗膜の劣化・長期耐久性
促進暴露試験による光沢変化

〔耐候性に関する調査研究委員会（塗料系分科会）中間報告〕

吉田豊彦

1.はじめに 塗膜の耐久性を定量的に評価し、サーヴィスライフを推定することは、強く求められているが実際にはまだ実用的に使えるような状態にはなっていない。それは、普遍的に適用できるようなデータの貧困、あれもこれもという多面的要求、評価の方法や各性能の重みづけの検討の不足、即答の要求、基礎からの構築よりも、解答だけを求める傾向などによると思われる。

暴露試験では塗膜の表面のビヒクル層の崩壊による光沢の低下、ビヒクル顔料界面の付着低下によるチョーキング、顔料の組成や結晶構造の変化による変色などが起こり、また、内部応力と疲労に基づく付着力の低下、応力集中によるマイクロクラックの発生などからわれ、はがれが発生し、ビヒクル素地界面での素地の反応から塗膜下腐食となり、更にその顕在化となって、塗膜の機能を失う。いずれの変化もその素反応とそれからの反応の進行は極めて複雑、多様で、全貌を解明し、追跡することは現在では困難である。また、天然暴露試験では気象は季節変動を伴うから、サイクルの単位としては月または季節をとるとその劣化要因の強度は一樣ではない。サイクル単位として年をとると、観察には極めて長期間を要するという問題がある。促進劣化試験では試験条件は一樣に保つことができるが、促進劣化試験と天然暴露試験での劣化の機構や進行過程についての比較はまだ十分でない。劣化の初期または中期までの過程からそれ以降の劣化の進行を予測し、寿命を推定することについても同様である。

本報では、数種の塗膜を促進劣化試験にかけて、その光沢の変化を追跡した結果を、数種の寿命方程式にあてはめ、その適用の可能性、また、それによる、ビヒクル、促進の方式などの効果の定量的な比較の可能性について検討した結果を報告する。寿命方程式の適合性を調べたのは、劣化の機構や劣化過程についての情報を与えてくれるからである。

1. 試料及び試験法

1.1 試料

表1に示した．B-1～B-11はそれぞれ異なったビヒクルで同じ色（N5）のエナメルを上塗りとしたものである．表2のC-1～C-9のビヒクルはアルキド，C-10～C-18はウレタンで，それぞれ対応するように調色したものである．表2に記した色は試験片を測色し，近似のマンセル表示とした結果である．

1.2. 促進劣化試験

表3に示した2種の促進劣化試験機でそれぞれ表3に記した時間，処理し，その60°鏡面光沢を測定し，各時間毎の光沢保持率を求めた．促進劣化試験機の運転条件は，標準的な運転条件である．

表1 試料 (B-series)

	上塗塗料	色 (近似)
B-1	ポリウレタン	N-5
2	フツ素	
3	アクリル・シリコン	
4	シリコン・ウレタン	
5	合成調合ペイント	
6	塩化ゴム	
7	アルキド	
8	アミノアルキド	
9	粉体	
10	熱硬化ポリエステル	
11	つや有りエマルジョン	

表2 試料 (C-series)

	ビヒクル	色 (近似)
C-1	合成調合ペイント	N 7
2		2PB 5/9
3		1PB 6/8
4		4G 4/9
5		8G 6/8
6		2Y 8/16.5
7		3Y 9/9
8		8R 4/16
9		9RP 7/8
10	ポリウレタン	N 7
11		1PB 5/9
12		1PB 6/9
13		4G 4/9
14		7G 5/8
15		3Y 8/16
16		3Y 9/11
17		8R 4/15
18		1R 5/12

表3 促進劣化試験

	B-series	C-series
	それぞれ	それぞれ
Sunshine	100,300,500,800,	100,300,500,800
	1000,1500,2000,	1000 時間
Xenone	2500 時間	

2. 結果と考察

2.1 結果

結果はかなり膨大な表になるので，ここには記載しない．詳細は文献1)を参照されたい．

光沢保持率はウレタン，フツ素など耐候性が強いとされているものにあつては試験期間中の変化は少なかったが，アルキド，合成調合のようなものでは，図1に示したようなS字型の経過を辿った。ウレタン，フツ素などでも十分長期にわたって試験すれば同様な形になるものと思われる。

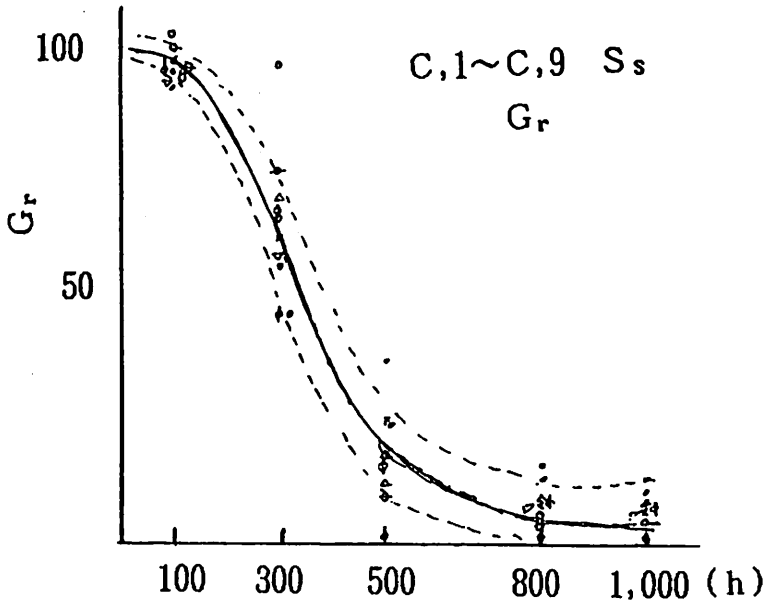


図1

2.2 ワイブル解析²⁾

$$\text{Weibull plot } \log [-\log(1-F(t))] = m \log t - \log t_0 \quad (1)$$

$1-F(t)$ は光沢保持率 Gr で表わせば $1-F(t)=Gr$ である。

$\log(\log Gr) \sim \log t$ をプロットした例を 図2, 図3 に示す。サンシャイン型試験機にかけた場合と，キセノン型試験機にかけた場合とは明らかに異なった経過を示した。このことは，両者の劣化機構が異なることを示す。また，直線部での形状パラメーター m の平均は サンシャインでは 2.2, キセノンでは 2.1 で殆ど差がなく，直線部ではいずれも摩耗故障型であることがわかる。また， $m=4$ であれば $f(t) \sim t$ の分布はほぼガウス型の対称型であるが 2 程度であるから非対称である。このことは後述の各寿命曲線を適用する場合の有力な情報である。

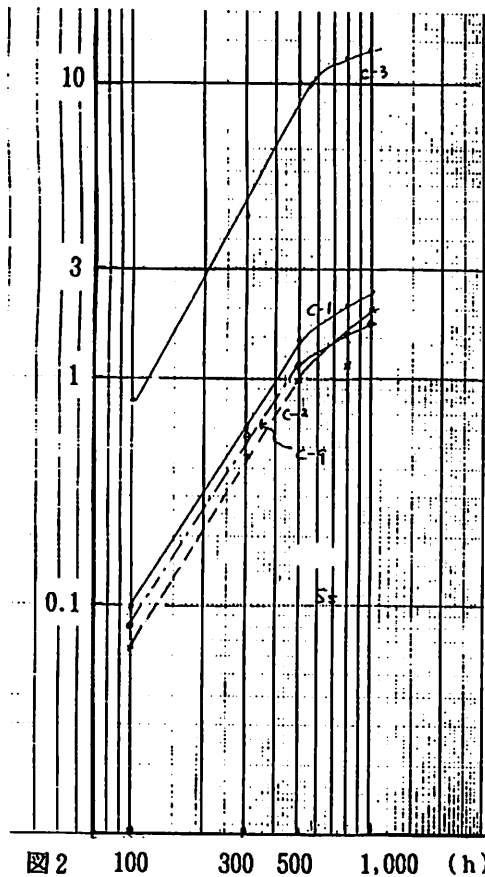


図2 100 300 500 1,000 (h)

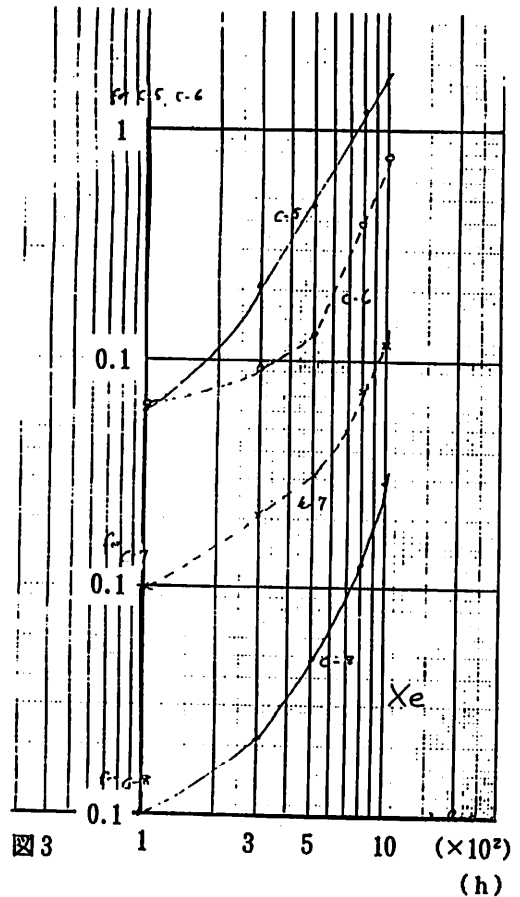


図3 1 3 5 10 (x10²) (h)

2.3 Avrami の式

高分子の結晶化に関して、

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

落合らはこの式をポリオレフィンフィルムの促進耐候性試験による破断伸びの変化に適用することを検討した。³⁾この式は

$$\ln \{-\ln(1-x)\} = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

となって、型式上は Weibull plot と同じ形になる。したがって本報のデータに対しては劣化の全過程について成立するものではない。

2.4 Gerlock の式⁴⁾

Gerlock はアクリル系トップコートの光沢の減少は保持率 30% 程度になるまでは光沢の対数と時間との間に直線関係が成立すると報告している。

$$\ln Gt = \ln G_0 - kt \quad (4)$$

これは光沢と試験時間の間に一次の関係

$$\frac{dG}{dt} = -kG$$

があるということである。実験の結果をプロットしてみると図 4 のようになってよく成立しているとは言えない。

2.5 Zubov の式⁵⁾

Zubov の式は

$$T_2 = T_1 \exp \{ (F_1 - F_2) / \alpha \} \quad (5)$$

$$Ft = A - \ln t \quad (6)$$

と書くことができる。これは

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\alpha}{t} \quad (7)$$

と考えていることである。Gr ~ log t をプロットした結果は図5のようになってこれも適合しない。

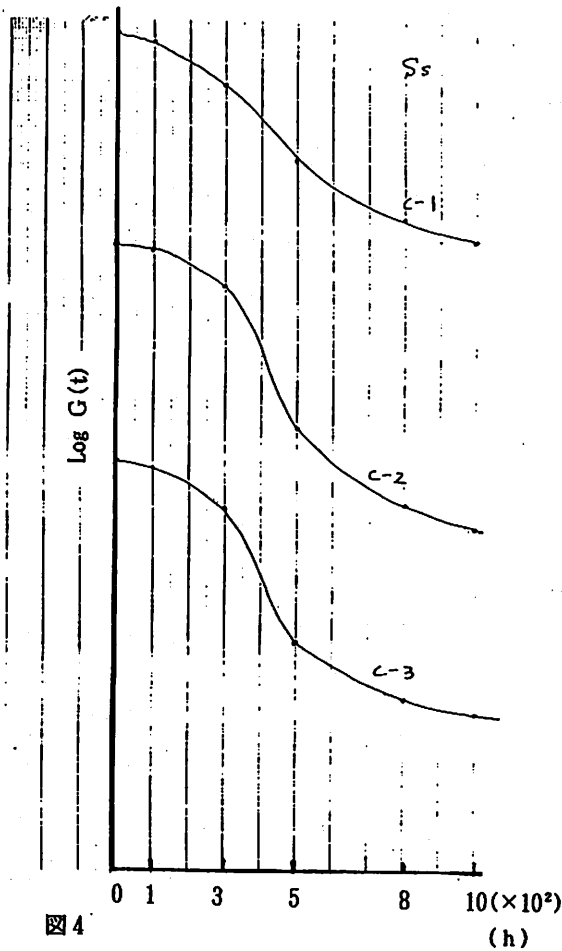
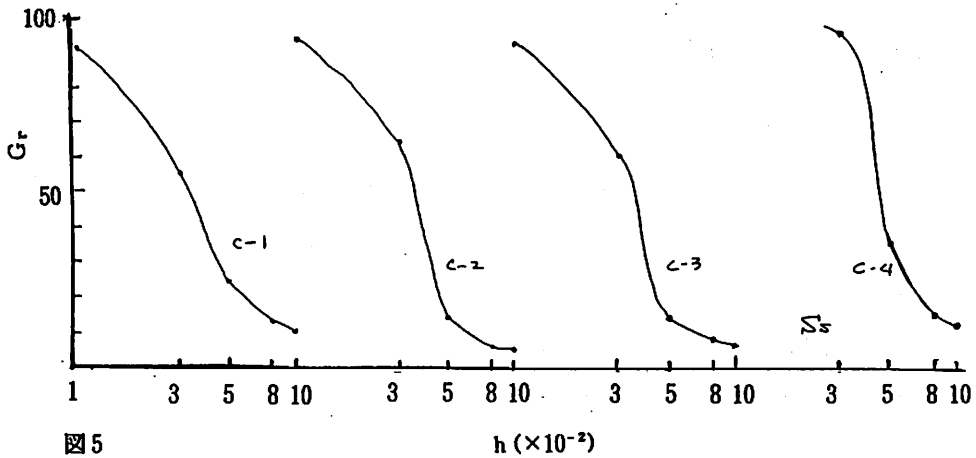


図4



2.6 Daiger の式

Daigerら⁶⁾はアルキドエナメルの子ョーキングの研究の過程で長波長部の反射率が暴露時間に対して S 字型の変化をすることを見出し、

$$y = a - b \exp(-cx^2) \quad (8)$$

という式で近似できると報告している。

$$y = a + b \exp(-cx^2) \quad (9)$$

とおけば、 $x = 0$ で $y = a + b$

$x = \infty$ で $y = a$ という減衰型である。

この $y \sim t$ 曲線の変曲点は $x = 0.71/\sqrt{c}$ である。このとき $y_m = a + b/\sqrt{e}$ 、また変曲点での傾きは $(dy/dx)_m = -b \cdot \sqrt{(2c/e)}$ である。 $y_e = a, y_0 = a + b$ とおくと

$$cx^2 = \ln b - \ln(a - y) \quad \text{となる。}$$

ここで y は光沢保持率 Gr 、 x は時間であるから t と表わすことにして、時間 t において $Gr = Gt, t = 0$ で $Gt = G_0$ 、

$t = \infty$ で $Gr = G_e$ とすると

$$ct^2 = \ln \{(G_0 - G_e)/(Gt - G_e)\} \quad (10)$$

$$\text{または } \ln(Gt - G_e) = \ln b - cx^2 \quad (11)$$

となって G_e を適当に選べば $\ln(Gt - G_e)$ と x^2 は直線となる。図 7, 8 に例示したように全域にわたってよくフィットするという訳には行かないので、図 9, 10 のように前半、後半にわけて 11 式を適用してみると非常によくフィットした。このことは Weibull 解析のところでも示したように劣化の過程が単一ではないからである。この例は $G_e = 0$ とおいたもので、 b は前半では -0.065 、後半では -0.011 であった。

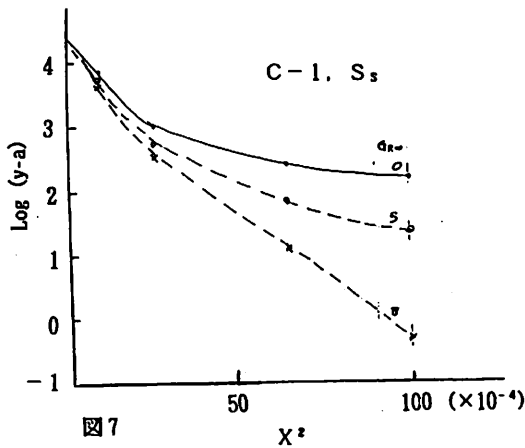


図7

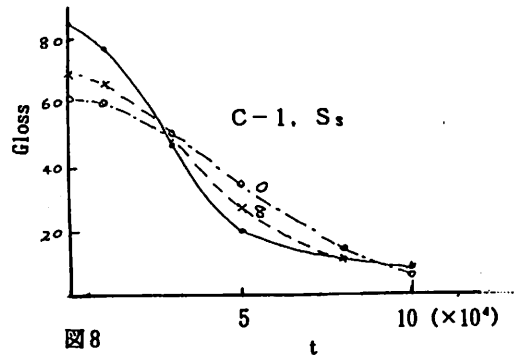


図8

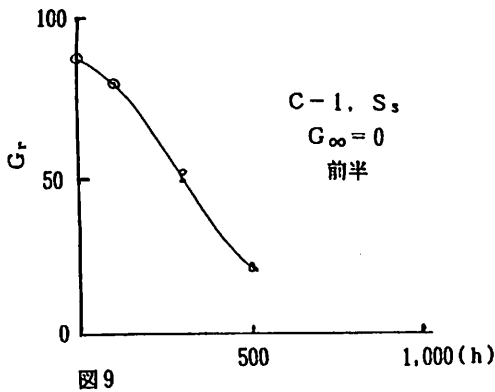


図9

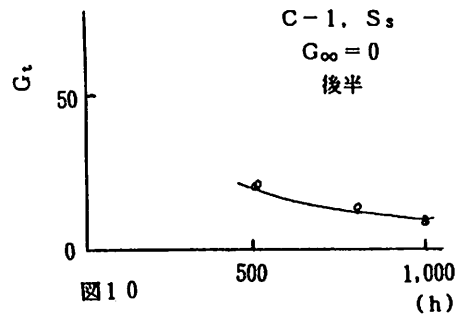


図10

2.7 Gompertz の式

西村ら⁷⁾は鋼構造物の塗膜の経年変化を Gompertz の式

$$y = A \cdot a^c \quad c = bt \quad (0 < a < 1, 0 < b < 1) \quad (12)$$

にあてはめることを提案している。 $t = 0$ で $y = aA$, $t = \infty$ で $y = A$ である。この式を変形すれば

$$\log \{ \log (A/y) \} = \log \{ \log (1/a) \} + t \cdot \log b \quad (13)$$

A を適当に選んで $\log \{ \log \{ A / (1-Gt) \} \} \sim t$ をプロットすれば A が適当であれば直線になる。 $-\ln b = \ln 1/b$ は速度係数である。

この方法で得た結果を図 11, 12 に例示した。推定値と実測値は完全に重なるわけではないが、かなり近い。

表 4 には C-1~C-9 に対して 13 式を適用したとき最も高い r を示した G_e , そのときの r , 及びその回帰式から求めた値と実測値の σ を示した。また, 表 5 には 13 式によって求めた $\ln 1/b$ すなわち速度係数を示した。同じビヒクルである C-1~C-9 では $\ln 1/b$ は殆ど同じであり, また, ビヒクルの異なる B-series ではそれぞれの抵抗性の差を明瞭に示している。機器の差もビヒクルによって差があることが示されている。

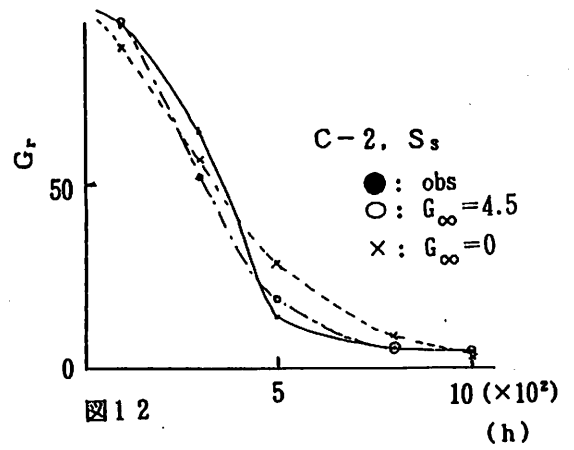
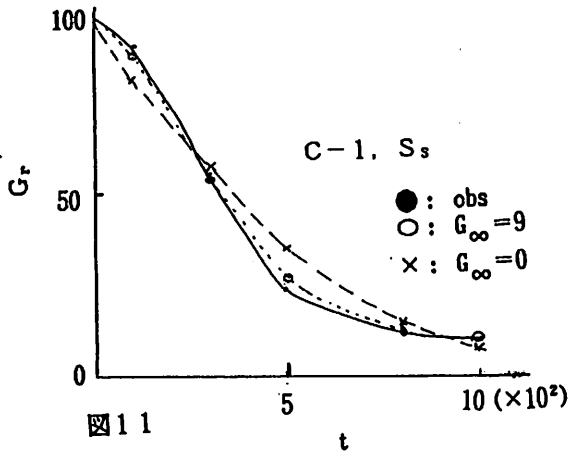


表4 C-1~C-9 Gompertz による近似

	推定 Ge %	回帰式の r	σ
C-1 SS	9	0.9983	1.66
2	4.5	0.9937	6.02
3	6.5	0.9917	5.66
4	12	0.9741	10.74
5	7	0.9924	5.76
6	4	0.9479	11.27
7	7	0.9920	7.02
8	0.5	0.995	11.25
9	6	0.9857	6.014
C-1 Xe	10	0.9977	1.52
2	2	0.9926	2.94
3	2	0.9988	1.33
4	5	0.9608	4.01
5	5	0.9979	2.03
6	2	0.9613	4.34
7	5	0.9884	3.18
8	5	0.9872	4.42
9	5	0.9963	7.12
	$\bar{\sigma}$	σ の σ	
SS	7.2660	3.045	
Xe	3.434	1.707	

表5 Gompertz による k_v (C-series, B-series)

	SS	k_v (/1000 hrs) Xe	$r(SS/Xe)$
C-1	5.68	3.47	1.44
2	7.15	2.82	2.54
3	8.5	2.43	3.5
4	9.38	2.27	4.13
5	6.91	3.15	2.19
6	8.99	1.67	5.38
7	7.22	2.17	3.33
8	7.29	3.41	2.14
9	6.94	2.56	2.71
\bar{k}_v	7.562	2.66	3.047
σ	1.102	0.57	1.13
B-1	0.86	0.71	1.21
2	0.27	0.4	0.68
3	0.42	0.33	1.29
4	0.27	0.41	0.65
5	2.96	2.58	1.15
6	2.42	0.98	2.48
7	1.15	1.43	0.81
8	2.72	1.86	1.46
9	2.61	3.1	0.84
10	1.35	0.54	2.49
11	0.28	0.98	0.28

2.8 Logistic 曲線

栗山⁸⁾は塗膜の劣化をロジスチック曲線でトレースすることを提案した。ロジスチック曲線の原始関数は

$$\frac{dy}{dt} = ky(a-y) \quad (14)$$

光沢保持率は減少曲線であるから右辺を $-ky(a-y)$ とおき、かつ、 y は光沢保持率 G_t , a は $t=\infty$ における平衡値であるから G_e とおいてこれを解くと

$$\ln \frac{100 - G_t}{G_t - G_e} = G_e \cdot k \cdot t + C \quad (15)$$

Gompertz 曲線のと様と同様に G_e に適当な値を与えれば $\ln \{(100-G_t)/(G_t-G_e)\}$ と t のプロットは直線になり、その傾きから k を求めることができる。 G_e の値を変えてそのときの $\ln \{f(G)\} \sim t$ プロットの r が最大になるような G_e を求め (図13に例示), それから求めた計算値は図 14~16 のように実測値とかなりよく一致した。 また, 15 式によって求めた k の値 (表 6,7) も経験的知見とよく一致するものであった。

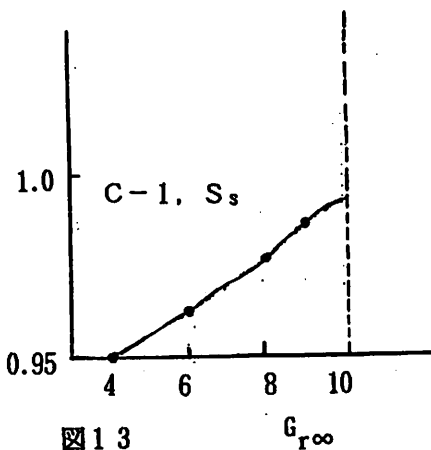


図13

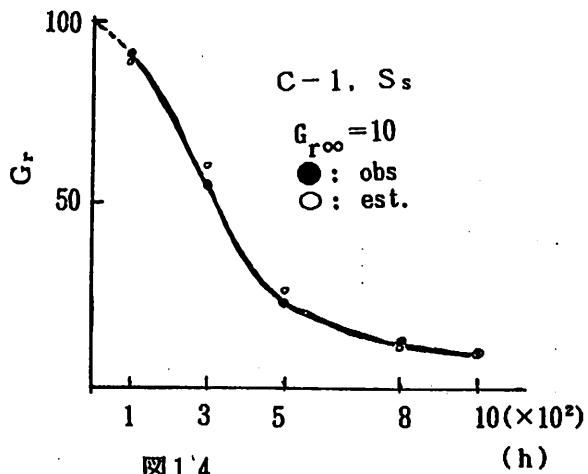


図14

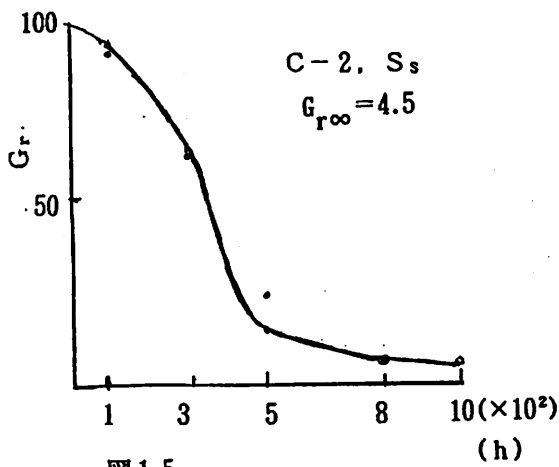


図15

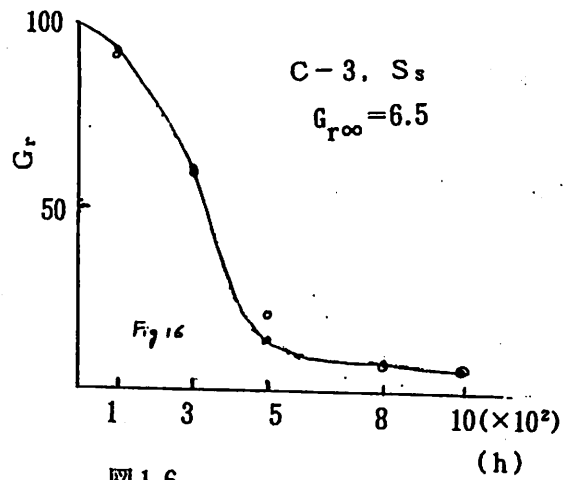


図16

表 6 Logistic 曲線による推定 (C-series SS)

	Ge %	r	k(/10 ³ h)	Δのσ
C-1 SS	10	0.9918	9.6	2.88
2	4.5	0.9882	9.35	4.63
3	6.5	0.9918	10.56	2.93
4	13.1	0.9886	14.84	7.5
5	7.5	0.9112	10.79	4.225
6	4	0.9509	11.84	5.93
7	7.3	0.9921	10.77	3.76
8	0.9	0.9406	10.7	5.66
9	6.3	0.9889	10.4	3.36

$$\bar{k} = 10.98 / 10^3 h$$

C-4 を除外すれば $\bar{k} = 10.5 / 10^3 h$

表 7 Logistic 曲線による推定 (B-series SS)

	Ge %	k(/10 ³ h)
B-1 SS	1	7.39
2	2	1.93
3	3	3.88
4	10	1.53
5	1.5	32.36
6	1	11.06
7	3	18.75
8	2.7	32.93
9	1	29.83
10	1	11.94
11	3	9.95

3. まとめ

数種の塗料をサンシャイン及びキセノン促進劣化試験にかけ、その光沢保持率を追跡した。その結果、

1. Weibull plot によって促進劣化試験法による劣化過程の違いを認めた。
2. 光沢保持率の劣化は Avrami の式, Gerlock の式, Zubov の式には従わなかったが, Daiger の式, Gompertz の式, Logistic 曲線で近似することができ, 後の 2 者によるとビヒクルの抵抗性, 機器の負荷速度について定量的な比較を行うことができた。

文献

1. (財) 日本ウエザリングテストセンター, 平成4年度通商産業省工業技術院委託 新発電システムの標準化に関する調査研究 (新発電関連要素機器の長期耐久性及び寿命予測の標準化) 成果報告書 1993年3月
2. 嶋田正三: “信頼性と寿命試験”, 1964, 日科技連 など
進 祥夫: テクノコスモス (日本ペイント) 4, 1993, Sept.
3. 落合周一郎, 清水久孝, 中井 満, 三上陽一: マテリアルライフ, 5 [3], 68 (July 1993)
4. J. L. Gerlock, D. R. Bauer, L. M. Briggs and R. A. Dickie:
J. Coatings Technol., 57 [722], 37 (March 1985)
5. 星野 稔: 塗装工学, 17 [6] 222 (1982)
川村二郎: 塗装工学, 20 [6] 230 (1985)
日本造船研究協会 第201研究部会 塗膜の耐久性評価法に関する調査研究 総合報告書, 平成2年3月
6. W. H. Daiger and W. H. Madson: J. Paint Technol., 39 [510] 399 (July 1967)
7. 西村 昭, 島田喜十郎: 橋梁と基礎, 19, [85-5] 17 (1985)
8. 栗山 寛: 防錆管理, 1991-5, p22