エポキシ樹脂電着塗装アルミニウム材の 耐食性におよぼす硬化温度の影響

佐藤 文 博*, 岩田多加志**, 泊 里 治 夫**, 佐藤 廣 士**

* (株)神戸製鋼所アルミ銅事業本部アルミ研究部

** (株)神戸製鋼所技術開発本部材料研究所

Effect of Curing Temperature on Corrosion Resistance of Aluminum Sheet Coated with Epoxy Resin Using Electrodeposition Process

Fumihiro Sato*, Takashi Iwata**, Haruo Tomari** and Hiroshi Satoh**

* *Aluminum Research Div., Aluminum & Copper Dept., KOBE STEEL, LTD.*

** *Materials Research Lab., Research & Development Dept., KOBE STEEL, LTD.*

Effect of curing temperature on corrosion resistance of aluminum sheet coated with epoxy resin using electrodeposition process has been investigated. Corrosion test revealed that weight loss of aluminum sheet in 1wt% NaCl solution (pH3.0, 301K) decreased with an increase of curing temperature. It was found that water absorption of electrodeposition film was independent of an increase of curing temperature. Water permeability and adhesion between film and aluminum sheet, however, increased with an increase of curing temperature. $(\text{Water permeability}) \times (\text{adhesion})^{-1}$ was correlated well with corrosion resistance. Corrosion behavior of aluminum sheet coated with epoxy resin is discussed in terms of physical properties of electrodeposition film against water and related with adhesion.

Key words : curing temperature, corrosion resistance, aluminum, epoxy resin, electrodeposition, weight loss, adhesion

1. 緒 言

著者らは、前報¹⁾において自動車部品や装飾品などとして幅広く実施されている電着塗装方法を用いてエポキシ樹脂コーティングを施したアルミニウム材について、耐食性におよぼす塗膜中へのフェノール樹脂添加量の影響を、塗膜のガラス転移温度、有効網目鎖濃度および含水率、透水性との関連より検討した。その結果、含水率および透水性が耐食性に大きく影響しており、フェノール樹脂の添加により塗膜に疎水性が付与され耐食性が向上することを報告した。さらに、実用上は材料の調質や製造条件との関係より自在な制御は制限されているが、塗膜の硬化温度も上記の塗膜物性に影響する要因として挙げられ、耐食性との関連性が重要である。

そこで本報では、耐食性におよぼす塗膜の硬化温度の影響について、上記の塗膜物性に加え塗膜の密着性との関連より検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

Fig. 1 に示す工程順に従い、電着塗装アルミニウム材および物性測定用の単離塗膜を作製した。電着塗装アルミニウム材は、市販の 5182 アルミニウム合金 (Al-4.57Mn-0.54Mg) 冷延板 (50^W×150^l×0.32^tmm) をアルカリ脱脂 (日本ペイント製ドリリン 322 N-8, 353 K, 15 s 間浸漬)、水洗 (市水、イオン交換水)、および熱風乾燥の後、直ちにアニオン電着塗装に供し、水洗 (市水、イオン交換水)、および硬化処理を施し作製した。硬化温度は、453, 473, 493, 513 K (600 s 一定) と変化させた。

単離塗膜も、アルミニウム材と同様な処理により、ア

*,** 〒651-22 神戸市西区高塚台1-5-5 (5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe, Hyogo, 651-22 Japan)

Fig.1 Preparation of specimens and examinations.

ルミニウム箔上に膜厚約 $10\ \mu\text{m}$ の電着塗装を施した後、 $0.5\ \text{N}$ 塩酸中にてアルミニウム箔を溶解し、その後、水洗（市水、イオン交換水）および熱風乾燥、真空乾燥し作製した。

電着塗装に用いた塗料は、 $10\ \text{wt}\%$ 自己乳化型エポキシ樹脂の水溶液、 $\text{pH}\ 8$ （大日本インキ化学工業（株）製）に、造膜性向上のためブチルカルビトール（BCT：Diethylene glycol monobutyle ether ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ ）） $10\ \text{wt}\%$ 、さらにフェノール樹脂を（大日本インキ化学工業（株）製） $1.0\ \text{wt}\%$ 添加した。一部の測定においてはフェノール樹脂の添加量を 0 、 0.5 、 $2.0\ \text{wt}\%$ と変化させた。また、電着塗装の膜厚は、印加電圧の制御により各々約 $3.5\ \mu\text{m}$ とした。

2.2 耐食性評価

耐食性は、電着塗装アルミニウム材を 1.0% NaCl + 0.5% クエン酸水溶液（ $\text{pH}\ 3$ ， $311\ \text{K}$ ）中に $720\ \text{h}$ 間浸漬した後、腐食生成物を 30% 硝酸溶液にて除去し、試験後の重量減および評価面積内の腐食発生数より評価した。ここで各試料の評価面積は、テフロン製絶縁テープで被覆することにより $20\ \text{cm}^2$ （ $40\ \text{W} \times 50\ \text{I}\ \text{mm}$ ）とした。

2.3 樹脂の熱硬化反応性の測定

アルミニウム材上に電析した樹脂を硬化処理前に約 $5\ \text{mg}$ 採取し、示差走査熱量分析（DSC，昇温速度： $0.167\ \text{K/s}$ ）により樹脂の熱硬化反応性を測定した。

2.4 塗膜の有効網目鎖濃度

単離塗膜の粘弾性（複素弾性率）を測定し、有効網目

Fig.2 Method of adhesion measurement of electrodeposition film.

鎖濃度を求めた。すなわち、複素弾性率の温度依存性測定（周波数： $0.05\ \text{Hz}$ ，測定温度範囲： $373 \sim 553\ \text{K}$ ，昇温速度： $0.033\ \text{K/s}$ ）の結果に対し、古典的ゴム弾性理論に基づく $E = 3\nu RT$ （ E ：ヤング率（本研究では複素弾性率の実数部）， ν ：有効網目鎖濃度， R ：気体定数， T ：絶対温度）の式を適用することにより求めた^{2)~4)}。

2.5 塗膜の水に対する物性測定

塗膜の水に対する物性として、含水率および透水性を求めた。含水率は、電着塗装アルミニウム材を室温のイオン交換水中に浸漬し、重量変化の経時変化を求め重量増加が飽和に達した時点における乾燥塗膜重量に対する増加率より求めた。また透水性は、単離塗膜を両側から円筒型の測定セル（アクリル製）間に挟み、室温のイオン交換水を両セル内に満たした後、塗膜に $\Delta P = 0.883 \times 10^3\ \text{Pa}$ の圧力勾配を加え、塗膜を透過し他方のセルへ流れたイオン交換水量を定期的に測定し、単位時間、単位面積当たりの透過流量により評価した⁵⁾。

2.6 塗膜の密着性

Fig. 2 に示すように、塗膜を向かい合わせた 2 枚の電着塗装アルミニウム材（ $50\ \text{W} \times 150\ \text{I}\ \text{mm}$ ）を接着フィルム（ダイセル化学工業（株）製ダイアミドフィルム 3102）で挟み、ホットプレスにて加熱加圧（第 1 段：無加圧， $453\ \text{K}$ ， $180\ \text{s}$ および第 2 段： $4.9 \times 10^4\ \text{Pa}$ ， $453\ \text{K}$ ， $30\ \text{s}$ ）し接着した。その後、接着が不十分な両端部（約 $4\ \text{mm}$ ）を切断し、残部より幅 $14\ \text{mm}$ ずつ切り出し短冊状の密着性測定試験片を作製した。引張試験機にて接着面に対して垂直方向に剝離速度： $0.05\ \text{m/min}$ の条件にて接着面を剝離し、平均剝離強度を求めた⁶⁾。ここで、本試験においては、塗膜および/もしくは接着フィルムのせん断で剝離した場合には結果を棄却し、塗膜/アルミニウム材の界面より剝離が確認された場合の結果のみを採用した。

Fig.3 Effect of curing temperature on weight loss of aluminum sheet coated with epoxy resin.

Fig.4 Effect of curing temperature on number of corrosion of aluminum sheet coated with epoxy resin.

Fig.5 Results of DSC analysis of electrodeposition film.

3. 結果と考察

3.1 耐食性評価結果

Fig. 3 および Fig. 4 に、硬化温度を変化させた場合の電着塗装アルミニウム材の腐食減量および腐食発生数の変化を示す。腐食形態は、塗膜下における点状の腐食であり腐食減量は、硬化温度の上昇にともない直線的に減少する傾向が認められ、また、腐食発生数も硬化温度の上昇にともない減少する傾向が認められた。これらの結果より、硬化温度の上昇は腐食の発生数を抑制し、耐食性を向上させることが判明した。ちなみに、最も耐食性の優れた 513 K の場合は、453 K に比較して腐食減量は約 1/10、腐食発生数は約 1/6 に抑制された。

3.2 塗膜の熱硬化反応性

Fig. 5 にフェノール樹脂添加量を 0～2.0% と変化した場合の電析樹脂の示差走査熱量分析の測定結果を示す。最下段に示すように、エポキシ樹脂のみの場合には約 423 K 付近に発熱ピークが一つだけ認められた。また、このピークはフェノール樹脂添加の場合にも同様に認められたが、単位重量当たりの発熱量はフェノール樹脂添加量依存性がなかったため、この反応がエポキシ樹脂の硬化反応に起因するものと推察された。一方、フェノール樹脂を添加した場合には、0.5～2.0% のいずれの添加量の場合においても約 483 K 付近に前者のピークとは異なるもう一つのピークが認められ、これらの単位重量当たりの発熱量は、フェノール樹脂添加量に比例する傾向が認められたため、この高温側の反応がフェノール樹脂の硬化反応に起因するものと推察された。

このように、反応ピークは上述のようにエポキシ樹脂およびフェノール樹脂と独立して認められたことから、本研究に用いた樹脂は必ずしも均一系ではなく、成分ご

Fig.6 Effect of curing temperature on effective network density of electrodeposition film.

とに分離した構造を有する可能性があるものと推定される。

3.3 塗膜の有効網目鎖濃度測定

塗膜の粘弾性測定の結果、塗膜はガラス状態からゴム状態への転移現象を示し、ガラス転移温度より高温の約 490 K 以上の温度域においてヤング率が温度に比例して上昇する傾向が認められた。したがって、前報¹⁾と同様、本研究では 523 K におけるヤング率の測定結果より有効網目鎖濃度を求めた。ここで、塗膜の硬化温度は 523 K 以下であったが、硬化処理後の未反応官能基の反応性は、塗膜を単離する過程にて活性を失うと考えられ、再加熱による測定結果への影響は認められなかった。

Fig. 6 に、硬化温度を変化させた場合の電着塗装塗膜の有効網目鎖濃度測定結果を示す。有効網目鎖濃度は、硬化温度の上昇にともない増加する傾向があり、特に 493 K 以上では著しい増加が認められた。

前報¹⁾において、添加されたフェノール樹脂は、生成した塗膜中においてエポキシ樹脂と反応し、3次元構造を作り塗膜の架橋の程度に関与するものと考えられたが、Fig. 6 の結果より、硬化温度の上昇にともない塗膜の3次元網目構造が緻密化したものと示唆される。すなわち、Fig. 5 の結果より推定されるように、硬化温度 453 K ではフェノール樹脂の反応は十分ではないが、硬化温度の増加にともないフェノール樹脂の反応度が増

Fig.7 Effect of curing temperature on water absorption of electrodeposition film.

加し、Fig. 6 の結果が生じたものと考えられる。

3.4 塗膜の水に対する物性

Fig. 7 および Fig. 8 に、硬化温度の上昇にともなう塗膜の含水率および透水量の変化を示す。塗膜の含水率は、Fig. 7 に示すように硬化温度の依存性がほとんど認められず、約 0.35% で一定であった。一方、透水性は、Fig. 8 に示すように硬化温度の上昇にともなう若干の低下傾向が認められた。

前報¹⁾にて述べたように、含水率および透水性は、エポキシ樹脂中に残留している親水性官能基による塗膜の親水性とフェノール樹脂にて塗膜へ付与された疎水性に關与したものであると考えられた。したがって、本研究のようにエポキシ樹脂電着塗膜中に含有されたフェノール樹脂量が一定であれば、塗膜に付与される疎水性の効果も一定であるため、硬化温度の上昇にともなう含水率の変化がほとんど認められなかったものと考えられる。一方、透水性は、含水率と水の拡散性の両者の因子を含んだ物性値であり、含水率の変化がなくても、硬化温度が上昇すると Fig. 6 に示した塗膜の分子構造の変化にともない拡散性が抑制され、透水性の若干の低下傾向が認められたものと考えられる。

3.5 塗膜の密着性

Fig. 9 に、硬化温度の上昇にともなう電着塗膜の平均剝離強度の変化を示す。平均剝離強度は、硬化温度

Fig.8 Effect of curing temperature on water permeability of electrodeposition film.

Fig.9 Effect of curing temperature on adhesion of electrodeposition film.

453 K から 473 K までは硬化温度依存性がほとんど認め

Fig.10 Relationship between weight loss and adhesion of electrodeposition film.

られなかったが、それ以上では硬化温度の上昇にともなう著しい強度の向上が認められた。

本研究にて用いた樹脂の硬化反応は、先の Fig. 5 に示したように 423 K 付近に認められたエポキシ樹脂の反応温度領域と、483 K 付近に認められたフェノール樹脂の反応温度領域との 2 つに大別される。これより、硬化温度 453 $\sim$ 473 K では、塗膜中のフェノール樹脂の硬化反応が不十分であり、未反応のフェノール樹脂がエポキシ樹脂中に多く取り込まれたまま存在しているものと考えられる。一方、473 K 以上の温度範囲においては、Fig. 6 の結果からも考えられるように、硬化温度の上昇にともないフェノール樹脂の熱硬化反応が進行し、その結果、塗膜の平均剥離強度を上昇させたものと考えられる。すなわち、フェノール樹脂の硬化反応が塗膜/アルミニウム材界面の密着力向上に大きく影響していることが判明した。

3.6 耐食性に関する考察

Fig. 3 に示したように、1 % NaCl 水溶液中におけるエポキシ樹脂電着塗装アルミニウム材の耐食性は、硬化温度の上昇にともない直線的に向上することが判明したが、耐食性について、その塗膜物性の変化との関係について考える。

塗膜の水に対する物性についてみると、含水率は、Fig. 7 に示したように硬化温度依存性がほとんど認められなかったが、透水性は、Fig. 8 に示したように若

Fig.11 Relationship between Weight loss and water permeability, adhesion of electrodeposition film.

干の硬化温度依存性が認められ、フェノール樹脂添加量を変化させた場合と同様、腐食減量と正方向の相関関係のあることが確認された。しかしながら、この関係には、前報¹⁾のような良い直線関係はなく、他にも耐食性への影響因子があるものと推察される。

一方、塗膜の密着性についてみると、Fig.10に示すように平均剥離強度と腐食減量との間に負方向の相関関係があり、平均剥離強度の上昇にともない腐食減量の減少する傾向が認められた。以上の結果より、耐食性には、フェノール樹脂添加量を変化させた場合に顕著に認められた塗膜の水に対する物性の変化のみならず、塗膜の密着性の変化も大きく影響しているものと考えられる^{7), 8)}。

そこで、フェノール樹脂添加量を変化させた前報¹⁾の結果も含め透水性および密着性の両者を総合して考察した。その結果、腐食減量は、Fig.11に示すように硬化温度を変化させた場合およびフェノール樹脂添加量を変化させた場合に関係なく、〔透水量/平均剥離強度〕と良い直線関係にあることが認められ、両要因が耐食性に複合して影響していることが確認された。したがって、密着性が高く水の透過を抑制する塗膜であるほど電着塗

装アルミニウム材の耐食性は向上するものと考えられる。

塗膜の密着性が耐食性に影響する理由としては、硬化温度の上昇による塗膜の反応が促進されるとともに、塗膜/アルミニウム材の界面における結合範囲および結合力が強くなり、水の存在しやすい場所を減少させること、外部環境からの水の浸透力が抑制されることなどが考えられる。事実、塗膜/アルミニウム材の界面における水存在部の減少については、Fig. 4に示したように、硬化温度の上昇にともなう腐食発生数の減少がこのことを裏付けているものと考えられる。

4. 結 言

フェノール樹脂を添加したエポキシ樹脂電着塗装アルミニウム材の耐食性におよぼす硬化温度の影響について、その電着塗装塗膜の有効網目鎖濃度、水に対する物性（含水率、透水性）および密着性との関連から検討した結果、以下の結論が得られた。

(1) 硬化温度を上昇させることにより、エポキシ樹脂電着塗装アルミニウム材の耐食性は改善された。

(2) 硬化温度の上昇にともない塗膜の透水性は若干の低下傾向が認められたが、耐食性との明確な相関関係は認められなかった。また、塗膜の平均剥離強度は、硬化温度の上昇にともない増加する傾向にあり、腐食減量は平均剥離強度の上昇にともない向上する傾向が認められた。

(3) 腐食減量と透水量 $\times$ (平均剥離強度)⁻¹との間に直線的な比例関係が認められ、両者が電着塗装アルミニウム材の耐食性支配因子であるものと考えられた。

(Manuscript received June 14, 1994 ; in final form August 22, 1994)

参 考 文 献

- 1) 佐藤文博, 岩田多加志, 泊里治夫, 佐藤廣士: 材料と環境, **43**, 505 (1994).
- 2) 新保正樹, 岡田 良: 日本接着協会誌, **19**, 12 (1983).
- 3) 村上 惇, 松下裕臣, 吉識忠継, 新保正樹: 日本接着協会誌, **20**, 11 (1984).
- 4) 永沼俊二, 高橋勇蔵: 高分子化学, **28**, 16 (1971).
- 5) M. Tasaka, Y. Kondo, M. Nagasawa: *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 3181 (1969).
- 6) 日本規格協会: JIS K 6854 (1977).
- 7) W. Funke: *Corrosion Control by Coatings*, Science Press, 35 (1979).
- 8) 石井 透: 軽金属, **37**, 460 (1987).