エポキシ塗装鋼板の温度勾配下でのブリスター発生時間に 及ぼすクロメート処理の効果

村尾 篤彦*, 岡野 嘉宏**, 大須賀昭一***

* NKK 新規事業センター

** NKK エンジニアリング研究所津研究センター

*** 日本鋼管継手株式会社技術開発部

Effect of Chromate Treatment on the Time for Blistering of Epoxy Coated Steel under a Temperature Gradient

Atsuhiko Murao*, Yoshihiro Okano* and Shyouichi Osuka*

* New Business Center, NKK

** Tsu Research Labs, NKK

*** Research Labs, NKK Joint Co. Ltd.

Blistering of resin-coated steel is accelerated by a temperature difference across the resin. The time for blistering of epoxy-coated steels was measured under three temperature different conditions. The investigated factors were temperature difference, thickness of epoxy coating, quantity of chromate coating under epoxy coating. The time for blistering shortened with an increase in temperature difference, and lengthened with increases in film thickness and quantity of chromate coating.

An experimental equation was derived from the the view points ; (1) temperature difference and epoxy film thickness affect the rate of water permeation, (2) chromate coating affects the strength of the bonding of the epoxy coating to the steel. The derived equation shows that the time for blistering is a function of temperature gradient (=temperature difference/film thickness) and quantity of chromate coating. The time for blistering can be estimated by this equation under temperature different conditions.

Key words : blister, epoxy coating, temperature difference, film thickness, chromate treatment, temperature gradient

1. 緒 言

塗装鋼板は、接水環境で、塗装面が高温、鋼板面が低温となるような温度差が塗膜中に生じた場合、塗装面にはブリスターが発生しやすくなる。ブリスターの原因は塗膜中を浸透する水にあることが知られており、ブリスターの解析については、現在まで次のような報告がなされている。鈴木ら¹⁾は温度差環境におけるナイロン 12 塗装鋼板の水の透過速度を測定し、水の透過の駆動力を塗膜中の水のケミカルポテンシャル差として熱力学的に解析し、ブリスター発生時間を予測するための基礎式を

提案している。大西²⁾はこの基礎式を発展させ、温度差環境におけるエポキシ塗膜の水の透過速度およびエポキシ塗装鋼板のブリスター発生時間の測定から、温度差のない環境でのエポキシ塗装鋼板のブリスター発生時間を予測している。若松ら^{3),4)}はアレニウスの法則を用いて温度差環境におけるエポキシ塗装鋼板のブリスター発生時間の測定から、温度差のない環境でのエポキシ塗装鋼板のブリスター発生時間を予測し、また、ブリスター発生に対する膜厚の影響および下地処理のクロメート処理の有効性を論じている。本報では、エポキシ塗装鋼板を用いて、温度差、膜厚および鋼板面の下地処理のクロメート処理量を変化させブリスター発生時間を測定し、これらのブリスター発生に与える影響を検討するとともに、実験結果より温度差環境におけるブリスター発生時間の推定を行った。

* 〒100 東京都千代田区丸之内 1-2 (1-2, Marunouchi, Chyoda-ku, Tokyo, 100, Japan)

** 〒514-03 三重県津市雲出鋼管町 1 (1, Kohkancho, Kumozu, Tsu, Mie, 514-03 Japan)

*** 〒596 大阪府岸和田市田治米町 153-1 (153-1, Tajimecho, Kishiwada, Osaka, 596 Japan)

Fig.1 Coating process of an epoxy paint

Table 1 Components of an epoxy paint

	Component
Base resin	Bis-phenol-A-epoxy
Hardner	Dicyandiamide
Filler	CaSiO ₃ , TiO ₂

2. 試験方法

使用したエポキシ粉体塗料の概略組成を Table 1 に示す。ベース樹脂としてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂、硬化剤としてはジシアジアミド、充填剤としてはケイ酸カルシウム、酸化チタンを用いた一般的なエポキシ粉体塗料である。塗装方法を Fig. 1 に示す。鋼板を除錆のため Sa2.5 までブラスト処理し、230°C に予熱後、エポキシ粉体塗料を静電粉体塗装し、230°C で 10 分間焼き付けた。膜厚の効果を調べるため、膜厚は 100 ~ 400 µm とした。また、下地処理による耐久性の向上効果を調べるため、鋼板をブラスト処理後、そのまま塗装したものほかに、クロメート処理を施した後塗装したものも試験に供した。

塗装鋼板の塗膜中に温度勾配を生じさせるための試験装置を Fig. 2 に示す。作製した塗装鋼板をセットし、塗装面は高温水槽に、鋼板面は低温水槽に浸漬させ、塗装面、鋼板面に接するように設置した温度計により測定した各々の温度を温度コントローラーにより制御することにより、塗膜中に温度勾配を生じさせた。ここで、温度差は 10°C (塗装面 55°C, 鋼板面 45°C), 20°C (塗装面 60°C, 鋼板面 40°C), 30°C (塗装面 65°C, 鋼板面 35°C) の 3 水準とした。塗装面の温度と鋼板面の温度は塗膜中の平均温度が 50°C で一定となるように設定した。ブリストー発生時間は塗装鋼板のブリストーの有無を 1 日 2 回観察することにより求め、各試験条件での試験数 $n=3$ とした。

3. 試験結果

3.1 温度差の影響

下地処理を施していない塗装鋼板を用いて、温度差とブリストー発生時間の関係を調べた。エポキシ粉体塗料を 400 µm 塗装した塗装鋼板の試験結果を Fig. 3 に示す。塗膜中の平均温度が同じであっても温度差が大きい

Fig.2 Apparatus of immersion test under temperature gradient

Fig.3 Relation between time for blistering and temperature difference

ほどブリストー発生時間は短くなり、ブリストーが発生しやすくなっている。温度差のない 50°C の水槽中に浸漬した塗装鋼板は 2000 h 経過後もブリストーは発生しなかった。なお、各条件でのブリストー発生時間の誤差は ±10% 以内であった。以下の試験結果についても同様な誤差範囲以内であった。

3.2 膜厚の影響

下地処理を施していない塗装鋼板を用いて、膜厚とブリストー発生時間の関係を調べた。エポキシ粉体塗料を 100 µm, 200 µm, 400 µm 塗装した塗装鋼板の試験結果を Fig. 4 に示す。なお、温度差は 10°C とした。膜厚が薄いほどブリストー発生時間は短くなり、ブリストー

Fig.4 Relation between time for blistering and film thickness

Fig.5 Relation between time for blistering and chromate coating weight

が発生しやすくなっている。

3.3 クロメート処理の影響

次に温度勾配下でのエポキシ塗装鋼板の耐久性に与える下地処理の影響を試験した。Fig. 5 は下地処理として用いたクロメート処理のクロム付着量とブリスター発生時間の関係を調べたもので、膜厚は 400 μm とした。クロメート処理を施すことにより、温度勾配下でもブリスターが発生しにくく、また、その付着量が大いほど耐久性が向上していることが確認できた。付着量 350 mg/m² 以上の塗装鋼板については 1700 h 経過後もブリスターは発生しなかった。

Fig.6 Relation between time for blistering and temperature gradient in logarithm

4. 考 察

4.1 温度差および膜厚の影響

ブリスターの発生は塗膜中に浸透する水にあることが知られている。エポキシ塗膜と鋼板の間の結合が塗膜を透過した水により切断され、結合点が少なくなり、エポキシ塗膜と鋼板の間の接着を保持できなくなった時、ブリスターが発生すると考えられる。若松ら⁴⁾は温度差のない場合、水が結合点を切断する速度を結合点の数と塗膜を透過した水分量との積に比例すると仮定し(1)式を提案している。

$$dN/dt = -K \cdot q \cdot N \quad (1)$$

N : 結合点の数, t : 時間, K : 定数, q : 水の透過速度。

著者らは(1)式中の水の透過速度 q が温度勾配 (= 温度差 ΔT /塗装膜厚 τ) の n 乗に比例すると仮定し、定数 K を結合切断の抵抗定数 k の逆数と置き換えて、温度差のある場合に拡大して解析し、(2)式のように変形した。

$$dN/dt = -(\Delta T/\tau)^n \cdot k^{-1} \cdot N \quad (2)$$

(2)式を積分して、初期よりブリスター発生時間まで積分すると、ブリスター発生時間 t_b は(3)式のように表される。

$$t_b = \ln(N_0/N_L) \cdot k \cdot (\Delta T/\tau)^{-n} \quad (3)$$

t_b : ブリスター発生時間, N_0 : 初期の結合点の数, N_L : ブリスター発生時の結合点の数。

(3)式中の結合切断の抵抗定数 k が一定な場合として、下地処理を施していない塗装鋼板の試験結果を用いて、温度勾配 ($\Delta T/\tau$) に対してブリスター発生時間 t_b を対数プロットした結果を Fig. 6 に示す。これらのプロット点を(3)式にもとづいて直線近似することにより $n=1.38$ となり(4)式が得られる。

Table 2 Estimation of *k*

	$x1/\ln(N_0/N_L)$ unit:h°C/mm					mean value
	$\Delta T=10^\circ\text{C}$	$\Delta T=20^\circ\text{C}$	$\Delta T=30^\circ\text{C}$	$\Delta T=40^\circ\text{C}$	$\Delta T=50^\circ\text{C}$	
	$\tau=100\mu\text{m}$	$\tau=200\mu\text{m}$	$\tau=400\mu\text{m}$	$\tau=400\mu\text{m}$	$\tau=400\mu\text{m}$	
$Cr=0\text{mg/m}^2$	28000	29700	29000	27000	28400	28400
$Cr=50\text{mg/m}^2$	—	—	72400	70200	66300	69600
$Cr=180\text{mg/m}^2$	—	—	148900	151200	151500	150600

Fig.7 Relation between *k* and chromate coating weight

$$t_b = \ln(N_0/N_L) \cdot k \cdot (\Delta T/\tau)^{-1.38} \tag{4}$$

ここでは、 $\ln(N_0/N_L) \cdot k = 10^{4.46}$ である。プリスター発生時間 t_b は温度勾配 ($\Delta T/\tau$) の指数 1.38 乗に反比例すること、温度差と膜厚は温度勾配として整理できることが確認できた。高島ら¹⁾ は水の透過速度は(5)式のように純水であれば温度勾配に比例するとしており、この考えに従えば(3)式中では $n=1$ となるはずである。

$$q = D(T_{av}) \cdot K' \cdot (\Delta T/\tau) \tag{5}$$

D: 拡散係数, *T*_{av}: 塗膜の平均温度, *K'*: 定数.

しかし、実験結果からは n は 1 よりも大きくなっていった。(5)式中の拡散係数 *D* も温度勾配 ($\Delta T/\tau$) の影響を受け、塗膜中の拡散係数は水側では大きく、鋼板側では小さくなる。塗膜中の平均温度 *T*_{av} が同じであってもこの影響を考慮する必要がある、この温度勾配による塗膜中での拡散係数の変化が水の透過速度 *q* を促進させる要因と推定される。

4.2 クロメート処理の影響

膜厚 τ および温度差 ΔT をかえたクロメート処理なし、クロメート処理 50 mg/m², 180 mg/m² のプリスター発生時間 t_b を(4)式に代入して、各クロメート処理量に対する結合切断の抵抗定数 *k* を算出した結果を Table 2 に示す。各クロメート処理量において結合切断の抵抗定数 *k* は温度差によらずほぼ一定の値を示して

Fig.8 Relation between time for adhesive fall and chromate coating weight

おり(4)式が妥当であることが確認できた。各クロメート処理量の結合切断の抵抗定数の平均値より、結合切断の抵抗定数 *k* (h°C/mm) とクロメート処理量 *Cr* (mg/m²) の関係を二次式で表すと(6)式のようになる。また、(6)式の関係を Fig. 7 に示す。

$$k = (-1.12Cr^2 + 879Cr + 28500) / (\ln(N_0/N_L)) \tag{6}$$

クロメート処理量の増加により結合切断の抵抗定数が増加することが確認できる。結合切断の抵抗定数の増加はクロメート処理によって、水による切断に対する抵抗力が大きくなることを示している。クロメート処理量の増加により結合切断の抵抗定数が増加する要因としては、クロメート処理により形成された皮膜がエポキシ塗膜との密着性に優れ、その処理量が多いほど微孔の少ない緻密な皮膜となるためである。ただし、その処理量はある適正領域があり、これを越えると結合切断の抵抗定数は増加しないものと推定される。Fig. 8 に下地処理のクロメート処理量と接着力が低下し始めた時間の関係を示す。接着力が低下し始めた時間は接着力が 10 N/mm² 未満となる時間とした。クロメート処理を施さない塗装鋼板に比べてクロメート処理を施し、また、処理量が多い塗装鋼板の方が接着力の低下までの時間は長くなっており、クロメート処理により水による結合点の切断が抑制され、結合切断の抵抗定数 *k* が大きくなることが確認できた。なお、同条件のプリスター発生時間の結果より、接着力が低下し始めた直後にプリスターが発生しているものと推定される。

4.3 プリスター発生時間の推定

前節で(4)式がクロメート処理量によらず妥当であることが確認できた。(4)式よりプリスター発生時間は温度勾配の指数に反比例するので、この関係をもとにプリ

Fig.9 Relation between time for blistering and temperature difference in logarithm

スター発生時間を推定してみる。Fig. 9 はクロメート処理量を変えた膜厚 $400\ \mu\text{m}$ の塗装鋼板のプリスター発生時間と温度差を対数プロットした結果である。(4)式よりクロメート処理量に関係なく、これらを外挿した直線の傾きは -1.38 となる。これらの直線より任意の温度差におけるプリスター発生時間を推定することも可能である。たとえば、塗膜の平均温度 50°C で温度差 1°C の接水環境においてクロメート処理を施さない膜厚 $400\ \mu\text{m}$ のエポキシ塗装鋼板のプリスター発生時間は約1年であるが、 $350\ \text{mg}/\text{m}^2$ クロメート処理を施したエポキシ塗装鋼板のプリスター発生時間は少なくとも点線の直線以上となり、20年以上と推定される。ここで、(4)式の適用可能範囲としては、クロメート処理量は結合の切

断定数 k が増加する処理量の適正範囲内と考える。処理量が多すぎるとクロメート皮膜が脆くなるなどしてプリスター発生を促進する要因が生じる可能性がある。また、温度勾配は塗膜内で水の拡散係数の分布の生じる範囲内と考える。エポキシ塗装のような薄膜系では、推定を行った膜厚 $400\ \mu\text{m}$ 、温度差 1°C の条件でも塗膜中の温度勾配は $2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$ とかなり大きいため、塗膜内で水の拡散係数の分布が生じているものと考えた。

5. 結 論

エポキシ塗装鋼板を用いて温度差環境におけるプリスター発生時間を測定した。プリスター発生時間は温度勾配の指数乗に反比例することを確認した。クロメート処理により水による切断に対して抵抗力のある結合が形成され温度差環境でのプリスターの発生が抑制されることが推定された。実験結果に基づいたプリスター発生時間の推定からもクロメート処理により耐久性が向上することが確認できた。

(Manuscript received June 14, 1994; in final form December 26, 1994)

参 考 文 献

- 1) 鈴木一, 高島憲一: 金属表面技術, **32**, 9 (1981).
- 2) 大西和彦: 材料とプロセス, **611**, 3 (1990).
- 3) 若松富夫, 津川俊一, 栗栖孝雄: 材料とプロセス, **651**, 2 (1989).
- 4) 若松富夫, 津川俊一, 栗栖孝雄: 材料とプロセス, **636**, 3 (1990).