

塗装鋼板の耐食性試験における塗膜のガラス転移点温度と耐食性

Access to Corrosion Resistance Test Method
- From View Points of Tg and Test
Temperature -



技術研究所
第2部
桑野英治
Eiji
KUWANO



技術研究所
第2部
藤谷俊英
Toshihide
FUJITANI



技術本部
佐藤忠明
Tadaaki
SATO

SUMMARY

Effects of test temperature on the anticorrosive performance of epoxy-clear coated steels were investigated by means of a salt water immersion test with reference to glass transition temperature, Tg. The anticorrosive performance remarkably changed at Tg-30. This Tg-30 corresponded to the Tg of wetted paint film examined, Tgw. That suggests that the dependence of the anticorrosive performance on temperature be not discussed with Tg of dry paint film but Tgw of wetted paint film.

The anticorrosive performances remarkably varied depending on whether the test temperature was above or below the Tgw of paint film. Accordingly, it is difficult to predict the anticorrosive performance of coated steels at temperatures below Tgw from test results obtained at temperatures above Tgw.

要 旨

塗装鋼板の耐食性に及ぼす試験温度と塗膜のガラス転移点温度Tgの効果をも塩水浸漬試験で調べた。その結果、塗装鋼板の耐食性は浸漬浴温度がTg - 30 で顕著に変化した。このTg - 30 は本検討で用いた試料系塗膜の湿潤時のTg(以下Tgwと表記する。)に相当していた。すなわち、塗装鋼板の耐食性には、常用されている乾燥塗膜のTgではなくTgwで議論することが重要であることがわかった。

本検討において実施した試験では、耐食性は腐食試験の温度を塗膜のTgwより高く設定するか、低く設定するかにより大きく異なった。それゆえ、Tgwより高い温度で行った試験結果からTgwより低い温度での塗装鋼板の耐食性を予測することには無理があることがわかった。

1. はじめに

塗膜の主要な機能は美粧と保護であり、特に金属素材の腐食防止は重要な機能の1つである。被塗装素材に対する塗膜防食の要因には酸素、水、イオンの透過性、被塗物に対する付着性、応力緩和性等がある。そのような観点から筆者らは塗膜の防食性能と物理的な特性値、すなわち塗膜の酸素透過性、水蒸気透過性、耐アルカリ性、付着性などとの関連性を明らかにしようと試みてきた。これまで変形2層塗膜(付着層+バリアー層)を使用した検討で、エポキシ樹脂塗料、塩化ゴム塗料などのいわゆるバリアー型の塗料では、酸素の透過阻止能が防食性能を決定する重要な要因であることを明らかにした^{1)~4)}。

一般に高分子物質は低温ではガラス状であり、高温になるにたがってゴム状から液状へと変化する。このガラス状態からゴム状態に転移する温度をガラス転移点温度Tgと呼び、このTgを境として高分子物質は網目構造や分子運動性が変化し、力学的性質や熱的性質が急激に変化する。同様に塗膜の酸素透過率も塗膜のTgを境として急激に変

化し、Tgより高い温度では酸素が塗膜を透過しやすくなる⁵⁾。上記の結果は促進耐食性試験の温度がTgより高く設定されるか低く設定されるかによって試験結果が異なることを示唆している。

上記の示唆を明確にするために、塩水浸漬試験における塗装鋼板の耐食性におよぼす試験温度と塗膜のTgの影響を調べた。

2. 実験

2.1 試料

実験にはポリアミド変性エポキシ樹脂をブロックポリイソシアネートで硬化させるタイプのクリアー塗料を使用し、その物性値を調節するために主骨格が同じで分子量が異なる6種類のエポキシ樹脂(分子量900 ~ 5000)と2種類のブロックポリイソシアネートを組み合わせた。その概要を表1に示す。これらの塗料から腐食試験板と遊離塗膜を作成して実験試料とした。

2.1.1 腐食試験板

腐食試験のための塗装板には、リン酸亜鉛処理冷間圧延鋼板(70mm×150mm×1mm)を石油ベンジンで脱脂・洗浄後、膜厚が25μmになるようにパーコーターで塗装し、180℃で30分間加熱硬化させたものを用いた。

2.1.2 遊離塗膜

遊離塗膜は、ブリキ板(70mm×150mm×0.3mm)を石油ベンジンで脱脂・洗浄後、上記と同様に塗装、加熱硬化した後、水銀アマルガム法によりブリキ板から塗膜を剥離して作成した。この遊離塗膜を用いて熱収縮応力測定、酸素透過率測定、水蒸気透過率測定を実施した。

2.2 測定・評価

2.2.1 塩水浸漬試験

耐食試験用塗装板に素地に達するクロスカット傷を付けた後、5%食塩水中に浸漬してカット部からの塗膜劣化を観察した。試験は30、40、50、60、70℃で行い、4日間浸漬後腐食状態を測定評価した。劣化の程度はカット部からの塗膜の最大剥離幅(図1)で示した。

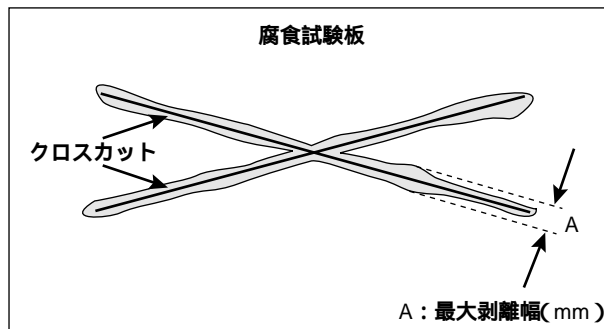


図1 塩水浸漬試験板

2.2.2 静的Tgと熱収縮応力

本検討における試料の熱収縮応力測定はオリエンテック社製テンシロン UTM-2を自動制御・解析のシステム化、更に温湿度コントロールが出来るように当社独自で改良した引っ張り試験機を用いて実施した。試料は5mm×40mm×0.025mmの遊離塗膜を用い、恒温槽内のチャック間距離20mmに保持した。槽内の温度を140℃まで上昇させて塗膜の張力をゼロに調整後、5℃/minの速度で冷却し、リアルタイムに発生する熱収縮応力を温度と同時にコンピューターに入力し、解析した。塗膜のTglは温度と熱収縮応力の関係における変曲点から求めた。その一例を図2に示した。また、水中で試料の熱収縮応力を測定し、湿潤塗膜のTg(以下Tgw)を同様に求めた。

表1 クリヤー塗料の組成

No.	基体樹脂	架橋剤
C-1	ポリアミド変性エポキシ樹脂 A	アルコールブロックTDI A
C-2	ポリアミド変性エポキシ樹脂 B	アルコールブロックTDI A
C-3	ポリアミド変性エポキシ樹脂 C	アルコールブロックTDI A
C-4	ポリアミド変性エポキシ樹脂 D	アルコールブロックTDI A
C-5	ポリアミド変性エポキシ樹脂 E	アルコールブロックTDI A
C-6	ポリアミド変性エポキシ樹脂 F	アルコールブロックTDI A
C-7	ポリアミド変性エポキシ樹脂 A	アルコールブロックTDI B
C-8	ポリアミド変性エポキシ樹脂 B	アルコールブロックTDI B

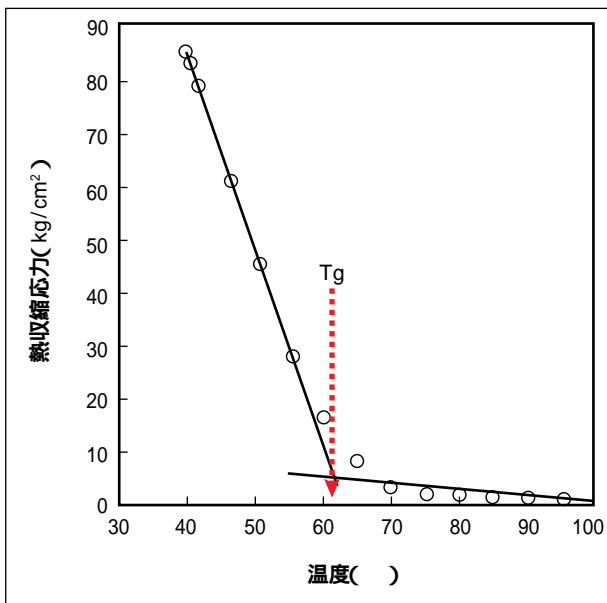
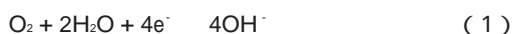


図2 温度と熱収縮応力の関係

2.2.3 酸素透過率

仲川によって開発された電気化学的な方法⁶⁾に基づいた理化精機製酸素透過率計を使用し、恒温槽によって温度を変化させ、各温度における酸素透過率を測定した。電極セルの断面図を図3に示す。試料として遊離塗膜(直径17mm×膜厚0.025mm)を電極の陰極下部にセットした。白金部に密着した試料塗膜を酸素が透過することによって、式(1)、式(2)に示す酸化・還元反応が起こって電子が放出され、電流が発生する。この微小電流は、陽極・陰極間の電圧を測定することにより求めた。

陰極での還元反応



陽極での酸化反応

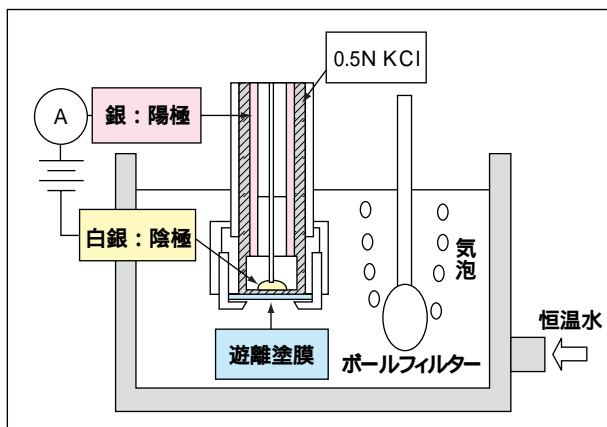
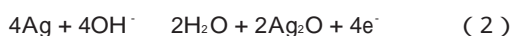


図3 電極セルの断面図

水槽内のすでに溶存している酸素ガスを除去するために窒素ガスを封入した。初期は水槽内の溶存酸素ガスにより電流が流れるが、窒素ガス封入後徐々に電流値は小さくなっていく。十分置換し電流が最小になった値を基準電流値とする。その後酸素ガス封入を開始して、電流値が最大一定になった時の値(I) (図4)を式(3)に代入して酸素透過率(P)を算出した。

$$P = (I \cdot L) / (N \cdot F \cdot A \cdot P_s) \quad (3)$$

(cc(STP)・cm/cm²・sec・cmHg)

- L: 膜厚 (cm)
- N: 反応に関する電子数(本装置では4)
- F: ファラデー定数 (9.65×10⁴C/mol)
- A: 陰極面積 (cm²)
- P_s: 酸素圧 (76cmHg)

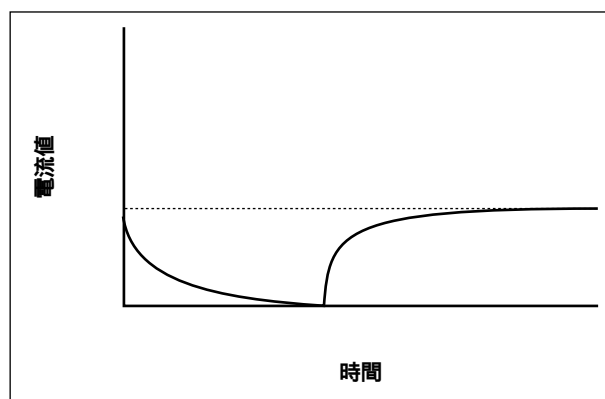


図4 酸素透過率計で得られる電流曲線

2.2.4 水蒸気透過率

カップ法によって水蒸気透過率を測定した。透湿面積8.55 cm²、高さ5.3 cmのカップに乾燥剤として塩化カルシウムを15g入れ、カップの口を上記遊離塗膜で封止し、カップと塗膜を2液型エポキシ接着剤で接着し、さらにパラフィンで密封した。水を適量入れた密閉容器中にそのカップを入れ20、30、40、50、60、70のそれぞれの温度条件下で静置し、3日後のカップの重量変化を測定した。式(4)から塗膜を透過した水蒸気の透過速度(W)を決定した。

$$W = M / (T \cdot S) \quad (4)$$

(mg/cm² day)

- M: カップの重量変化 (g)
- T: 試験開始からの時間(本実験では3日)
- S: 試験面積 (本実験では8.55 cm²)

表 2 塩水浸漬試験結果

No.	T _g (°C)	各試験温度における剥離幅 (mm)				
		30	40	50	60	70
C 1	105		0.5	0.6	1	3
C 2	100		0	1	1	2
C 3	92	0	0.5	1	2	
C 4	84	0		2		10
C 5	83	0		3	2.5	10
C 6	74	0	0.6	2.5	8	12
C 7	65		2.5	8		
C 8	55	0.5	5.8		10.2	

3. 結果と考察

3.1 耐食性に対する試験温度の影響

表2は種々の温度における塩水浸漬試験の結果を示している。この表では、試料をT_gの低い順に並べている。耐食性は試験温度における塗膜の剥離幅として記録した。この表から試験温度が低くT_gが高い程剥離幅が小さくなっている(表中黄色領域)。一方、試験温度が高くT_gが低くなる程剥離幅が大きくなっている(表中青色領域)。すなわち、塗膜のT_gが高く試験温度が低い場合塗装鋼板の耐食性が良く、逆に、塗膜のT_gが低く試験温度が高い場合塗装鋼板の耐食性が悪いことを意味している。

塩水浸漬試験結果である表2の試験温度と剥離幅の関係を試料の組成を区別せず図5にプロットした。ここで横軸は塗膜のT_gと試験温度Tとの差(ΔT)を示し、縦軸は剥離幅を示している。この図は明らかに塗装鋼板の腐食速度が試験温度とT_gの差に影響されることを示している。ΔT(=T_g-T)の値が約30以上の範囲では徐々に腐食速度が増加するのに対して、ΔT(=T_g-T)の値が約30以下の範囲では腐食速度が急激に増加している。これは、腐食速度の温度依存性がT_gではなく、T_g-30で急変することを意味している。

3.2 塗膜のT_gと酸素および水蒸気透過性

塗膜の防食性の一つの要因は、塗膜を透過する腐食物質に対するバリアー能であり、腐食物質の一つが酸素である⁷⁾。そこで著者は、試験温度と塗膜の酸素透過性との関係の調べた。それらの結果を図6に示した。この図では、横軸にΔT(=T_g-T)、縦軸に酸素透過率を示している。この図より、ΔT(=T_g-T)が約30以上ではΔT(=T_g-T)が減少するに従って酸素透過率の増加は緩やかであるが、約

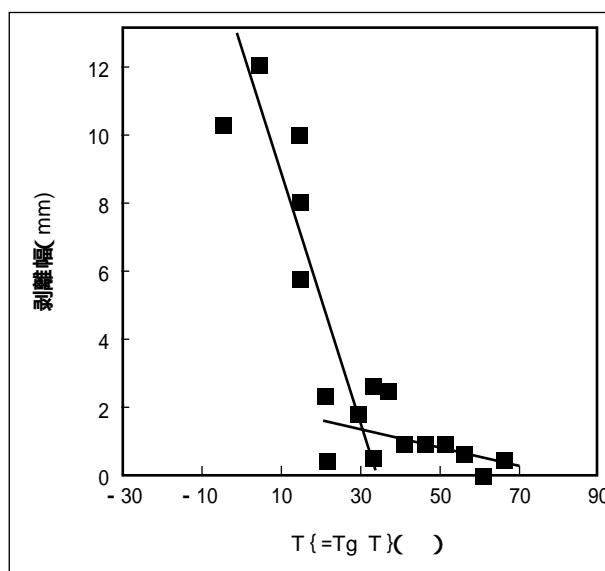


図 5 ΔT(=T_g-T)と剥離幅の関係

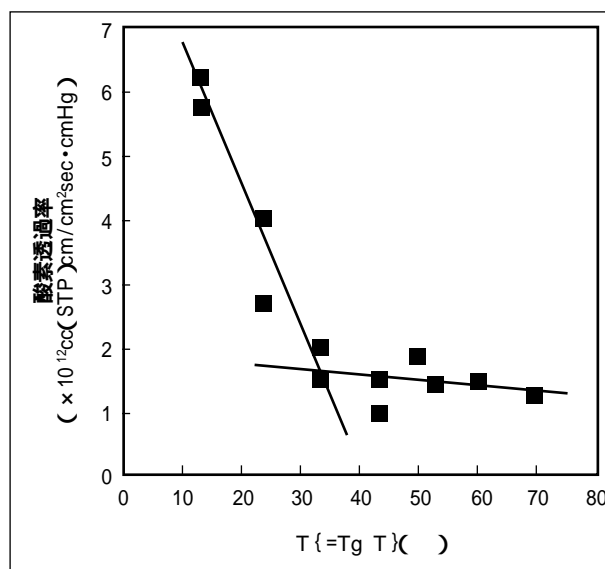


図 6 ΔT(=T_g-T)と酸素透過率の関係

表 3 水蒸気透過率測定結果

No.	Tg()	各試験温度における水蒸気透過率($\times 10^{-2}$ mg/cm ² day)					
		20	30	40	50	60	70
C 1	105	6.5	6.5	6.5	6.7	9.2	9.6
C 2	100	5.8	5.9	5.8	5.5	8.6	9.4
C 5	83		7.3	8	7.5	15	23
C 8	55	5.6	9	10	11	27	28

30 以下では急激に酸素透過率が増加している。つまり、酸素透過率の変曲点はTg - 30 であることを示している。そして、このような傾向は図5の試験温度と剥離幅の関係でも観察されている。

もう一つの腐食物質である水の透過性についても検討した。水の透過性は種々の温度における水蒸気透過率で評価した。その結果を表3に示している。表3は、種々の試験温度での塗膜の水蒸気透過率を示している。この表3を横軸に $T\{=Tg - T\}$ 、縦軸に水蒸気透過率をとってプロットしたものが図7である。試験温度と酸素透過率の関係と同様に、それらの結果は明らかに、その透過性の変曲点はTgではなくTg - 30 であることを示している。これらの結果から、今回の試料系では耐食性試験および酸素透過性、水蒸気透過性はTgより約30 低い温度で変化することがわかった。

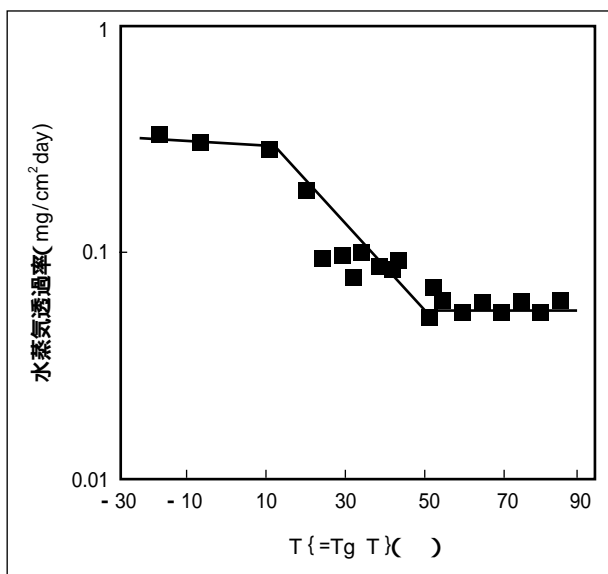


図 7 $T\{=Tg - T\}$ と水蒸気透過率の関係

そこで、Tgとの約30 の差について考察した。本実験において、耐食性試験および酸素透過性、水蒸気透過性は乾燥塗膜のTgによって評価してきた。しかし、腐食試験と酸素および水蒸気透過性の測定は湿潤条件下で行われたものである。したがって、湿潤条件下の塗膜の特性を評価す

る必要があると考えられる。そこで湿潤塗膜のTgwを測定しその結果を表4に示した。この表から、横軸にTg、縦軸にTgwをとって、プロットしたものが図8である。この図から、今回検討したエポキシ樹脂塗膜の試料系では、TgとTgwの差が31.5 で相関した。すなわち、湿潤塗膜のTgwが乾燥塗膜のTgより約31.5 低いことを示している。この結果から、著者らは湿潤下におけるバリアー能等物性変化が乾燥塗膜のTgより約30 低い湿潤塗膜のTgwに依存することを見出した。

表 4 各試料のTgとTgw

No.	ガラス転移点温度()	
	Tg	Tgw
C 1	105	72
C 2	100	68
C 3	92	60
C 4	84	57
C 5	83	50
C 6	74	34
C 7	65	37
C 8	55	28

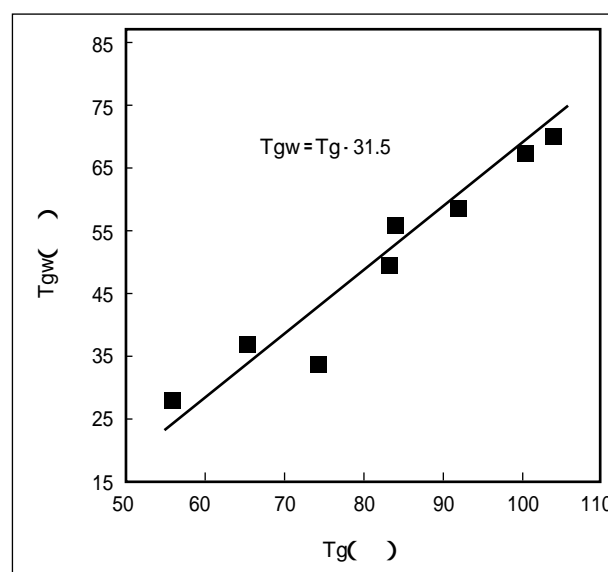


図 8 TgとTgwの関係

したがって、試験温度と剥離幅との関係をTgwで再プロットし図9に示した。ここで横軸は $T = \{T_{gw} - T\}$ である。この図から、Tgwで剥離幅が急激に変化していることがわかる。したがって、腐食速度の温度依存性はTgwで急激に変化することが明らかである。すなわち、塗膜の防食特性を議論する場合、乾燥塗膜のTgではなく、湿潤塗膜のTgwが重要であることが示されている。

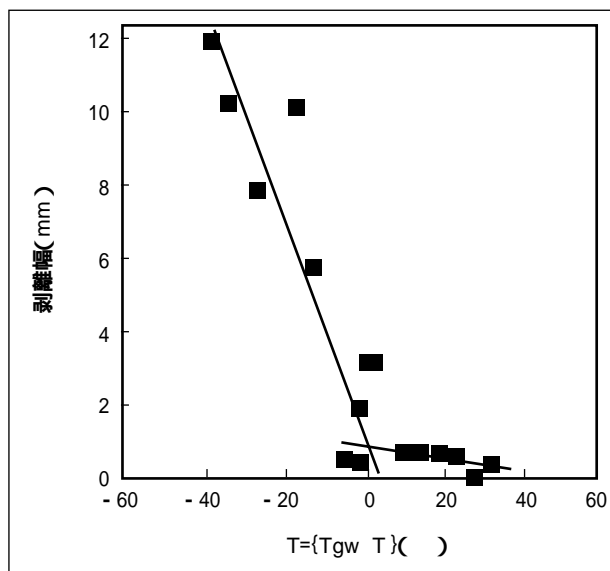


図9 $T = \{T_{gw} - T\}$ と剥離幅の関係

4. 結論

塩水浸漬試験による塗装鋼板の耐食性評価における温度と塗膜のTgの影響を研究し、次の結論を得た。

- 1) 浸漬試験において耐食性はTg - 30 で顕著に変化した。このTg - 30 は、湿潤塗膜のTgwに相当した。
- 2) 耐食性は実施される腐食試験の温度が塗膜のTgwより高く設定されるか低く設定されるかにより大きく異なり、その温度依存性が異なった。
- 3) したがって、Tgw以上の温度で行われた試験結果からTgw以下の温度における塗装鋼板の耐食性を予測することには無理がある。

引用文献

- 1) H.Kogure, T.Satoh, T.Imai :Transactions ISIJ., 23, p.1009-1014 (1983)
- 2) 木暮英雄、佐藤忠明 : 塗装工学、18 [12]、p.546-552 (1983)
- 3) 木暮英雄、佐藤忠明 : 塗装工学、19 [9]、p.382-387 (1984)
- 4) 瓦家正英、藤谷俊英 : 色材協会誌、66[12]、p.717-723 (1993)
- 5) 佐藤忠明 : 塗料の研究、117、p.51-61(1989)
- 6) 仲川勤 : 膜、6、p.197-211(1981)
- 7) T.Satoh and K.Nobutoh: SAE Technical Paper Series 860111