

PCM 建材用 ノンクロムプライマー の開発

A New Chromium-free Primer
for Pre-coated Steel Sheets



CM 研究所
第4研究部
松田英樹
Hideki
Matsuda



工業塗料本部
第2技術部
坂本明久
Akihisa
Sakamoto



工業塗料本部
第2技術部
児島 敬
Takashi
Kojima



工業塗料本部
第2技術部
早速 裕
Yutaka
Hayami

1. はじめに

PCM (Pre-Coated-Metal) とはプレコート鋼板とも呼ばれ、器物・形状物に変型(型打ちなど)加工する前の鋼帯の状態です。通常は高速のロールコーティング方式且つクローズドラインでの塗装・焼付のため、溶剤やミストなどの塗料揮散物が限りなく少なく、大変環境に優しい塗装鋼板である。その一方で、本用途に用いられる塗料には通常のポストコート用に使用される塗料とは違い、薄膜での高度な加工部耐食性や屋外使用に耐える耐久性が要求され、防錆を預かるプライマー塗料や塗装前処理には、クロメート系防錆剤(顔料)が用いられている。しかしながら、近年の更なる環境問題への意識の高まりから、これらクロメート系防錆剤のフリー(無使用)化が強く求められてきた。屋内家電用途では概ねこれらのフリー化が達成され、弊社も市場へ展開¹⁾しているものの、屋外での長期耐久性が要求される建材用途においては、過酷な環境下でクロメート系に一步及ばない部分があり、展開はまだ限定的であった。いち早く幅広い実環境でクロメート系と同等の耐久性を有するノンクロム系プライマーを開発することは、塗装鋼板メーカーはもとより、その塗装鋼板を実際に使用する一般ユーザー(利用者)にとっても、種々の観点から極めて有益であることは言うまでもない。

弊社においても、幅広い屋外使用環境においてクロメート系防錆剤含有プライマーと同等の耐食性を有するノンクロムプライマーの開発を目指し、過去より膨大な検討が行われてきた。本稿では、現在に至った技術内容と国内2地点でのばくろ結果について述べる。

2. 開発のコンセプト

室内家電用ノンクロムプライマーとして既に一般化した防錆剤利用技術²⁾を屋外用として適用した場合、特に塩害地域におけるばくろ試験で平面部にフクレが発生する場合があった。実際にばくろ試験で発生したフクレの外観写真を図1に、そのメカニズムを図2に示す。



図1 塩害地域ばくろ試験で発生する平面部のフクレ

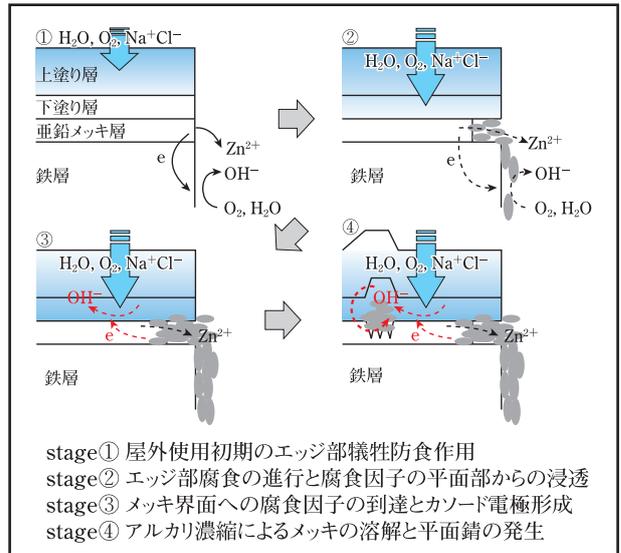


図2 平面フクレ発生に至るメカニズム

プレコート鋼板では切断部や加工部には一切の補修は施されないため、鋼板地金露出部の防錆が重要とされる。今もって解明されていない点もあるが、クロメート系防錆剤は塗膜より溶出した成分が防食性を有する皮膜を自己修復的に形成することが判っており、この作用が腐食環境下においても働くことにより、優れた耐食性を発揮すると考えられている。従って、例えばエッジ部(亜鉛メッキと鉄母材の異種金属電池形成部位)ではstage①~②で防食されると考えられ、stage④の平面フクレに至ることは稀である。しかし、ノンクロム系においてはstage①~②で防食しきれず、結果とし

新技術

て平面部より水分と一緒に浸透してくる溶存酸素やイオンといった腐食促進因子が、メッキ素地界面へ到達した部位周辺に新たな電極を形成することにより腐食し、最終的に錆を発生しフレに至る(stage④)と考えられている^{3),4)}。

従って、幅広い屋外実環境において優れた耐食性を達成するために、クロメート系防錆剤と同様の作用機構を有する防錆剤を開発することと、さらに耐食性を補強するための樹脂設計を行うことを目標とした。

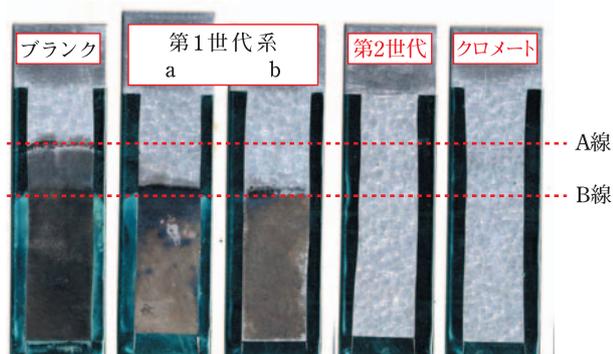
塗装母材としてプレコート鋼板には亜鉛メッキ系が通常用いられているが、本開発においては近年屋外建材用として主に用いられている55% Al-Znメッキ鋼板(ガルバリウム鋼板、以後GL材)を中心に品質確立を目指すこととした。

3. 開発技術

3.1 第2世代防錆剤の開発

クロメートに替わる防錆剤は図2におけるstage①～②で有効に防錆能力を発揮することが望まれ、種々検討を行った結果、クロメート系防錆剤同様に腐食環境中での皮膜形成能が期待されるものを開発した。そこで従来のノンクロム系防錆剤と区別するために、“ノンクロム第2世代防錆剤”と名づけた。その作用特性について説明する。

図3は、各種防錆剤(化合物)を濃度5%の塩化ナトリウム水溶液に飽和溶解した時の上澄み液に、表面処理無しのGL材を浸漬し(図中A線以下)、その後さらに一般の塩水浸漬試験にて耐食性を確認(図中B線以下)したものである。ノンクロム第1世代防錆剤は、防錆剤成分が溶解し、存在する状態での腐食抑制能はあるが、耐食性試験において腐食する。これは腐食雰囲気中での耐食的な皮膜形成能が不十分であることを意味する。しかし、ノンクロム第2世代防錆剤はこのような試験においてクロメートと同等の腐食抑制能を発揮する。同様に無処理のSPC鋼板とGL材、或いは溶融Znメッキ鋼板(以後、GI材)を電氣的に短絡したもので同様の試験を行った場合もクロメート同様の作用を有することから、幅広い実塗装系でクロメート同等の腐食抑制能力の発揮が期待できる。



A線以下：防錆剤及びNaCl混合水溶液へ浸漬した部位
B線以下：耐食性試験を施した部位

図3 防錆剤の作用特性の比較

3.2 特殊変性エポキシ樹脂の開発

我々はさらに、図2における平面フレ発生メカニズムstage③～④に対する対策として、フレ抵抗性に優れた塗膜を得るために、プレコート塗料としての加工性を維持しつつ高弾性率と高架橋度を得ることを目的とした特殊変性エポキシ樹脂を適用した(図4)。

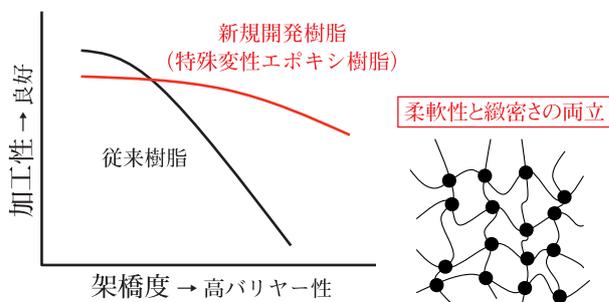


図4 高加工性エポキシ樹脂の特性

プライマー、建材用上塗りを塗装したGL材について促進耐候性試験を行った後、亜鉛メッキボルトを取り付け、鋼板塗膜下で電氣的にカップリングさせた状態での塩水噴霧試験を行った後の状態を図5に示した。この試験では、水分および塩分が平面部から浸透し塗膜下に到達するとその部位をカソードとし、ボルト部をアノードとした巨大な腐食電池を形成する。その結果、塗膜下には一般に大きなフレを発生するが、開発品は従来のクロメート系プライマーよりむしろ良好である。これは高度な架橋構造による腐食因子浸透抑制能の向上によるところが大きい。



図5 促進耐候性試験後ボルト締めSST168H

4. ばくろ試験

4.1 試験片作成

ノンクロム系の表面処理が施されたGL材に、素材最高到達温度(PMT) 210℃、パス40秒にて乾燥膜厚5μmとなるようにプライマー塗料を塗装した。次いでポリエステル/メラミン系トップコート素材最高到達温度(PMT) 220℃、

パス45秒にて乾燥膜厚 $13\mu\text{m}$ となるように塗装・焼付けした。裏面についてはプライマーと同様の防錆剤を適用したポリエステル系塗料を、PMT210℃、パス40秒にて乾燥膜厚 $7\mu\text{m}$ となるように塗装・焼付けし、ばくろ試験用塗装板試料を作成した。

ばくろ試験実施に際しては、**図6**のようなプレス加工及びカッターの背中を用いた幅広のクロスカットを施したものを供した。

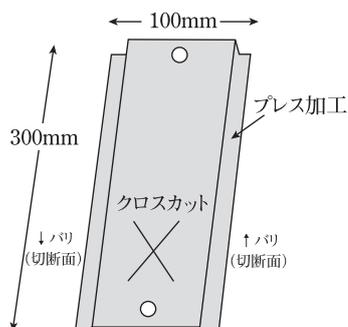


図6 ばくろ板の形状

4.2 ばくろ試験場

プレコート鋼板にとって過酷な環境とされるのは、塩害地域と高湿度の寒冷地の軒天部と考えられている。そこで本開発では千葉県南房総市海岸直近の弊社千倉ばくろ場における南面 30° 開放ばくろ(**図7**)と、新潟県三条市の信濃川流域という高湿度条件の揃った環境に新たに設置した軒及び囲い付きの垂直ばくろ台(**図8**)を用いた。**表1**に2地点の試験条件をまとめた。

4.3 結果の概要

上塗りに屋外建材用の「KP1580」(弊社製品)青色フルグロス塗装したものの千倉ばくろ2年経過後の結果を**表2**に、別実験ばくろ3年経過後のエッジ部の拡大写真を**図9**に示す。

塗布型クロメート上にクロメート系プライマーを塗装した系(クロメート標準塗装系)を基準として、ノンクロム表面処

表1 ばくろ試験条件の比較

		千倉	新潟
	所在	千葉県南房総市	新潟県三条市
ばくろ試験場	海岸からの距離	20~50 m	15~20 km (但し、信濃川流域)
	方式	南向き 30°	軒つき北向き垂直
2008年気象データ	日照時間	1909 h	1690 h
	降水量	1858 mm	1844 mm
	平均気温	16.0°C	13.7°C
	平均湿度 (最低湿度)	76 % RH (15 % RH)	69 % RH (18 % RH)



図7 千倉ばくろ場の様子



図8 新潟ばくろ台の様子

理上のノンクロム第1世代プライマーの塗装系は、切断エッジ部の腐食進行幅(エッジクリープ)が大きく、白錆が目立つ状態となっている。また写真では判別し難いが、カット部周辺の平面部に最大直径 0.5mm 程度のフクレが散見される。しかし、ノンクロム第2世代防錆剤を適用した新規開発プライマー塗装系は、エッジ部、平面部共にクロメート標準塗装系とほぼ同等の耐食性である。**図9**では樹脂を同一とし、防錆剤のみクロメート標準塗装系に対して比較したものである。第1世代塗装系はエッジの腐食進行が進んでいるのに

対し、第2世代塗装系は現在もクロメート標準塗装系と同等を保っており、エッジクリープの停止現象⁵⁾を含め、今後の挙動(高耐食性)が期待される。

上塗りに加工建材・サイディング用の「KP1700」(弊社製品)れんが色フルグロス塗装した仕様系の新潟ばくろ2年経過後の結果を**表3**に、エッジ部の拡大比較写真を**図10**に示す。試験条件がかなり異なるものの、結果は概ね千倉ばくろの場合と同様である。

図10で平面部に無数に見られる

表 2 千倉ばくろ2年経過後の塗膜外観

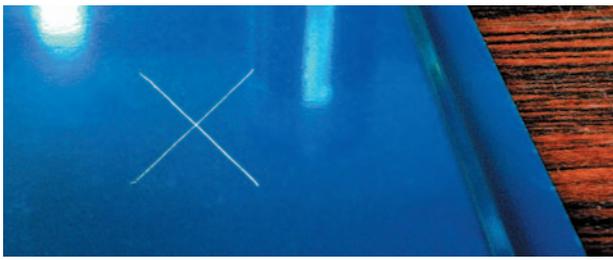
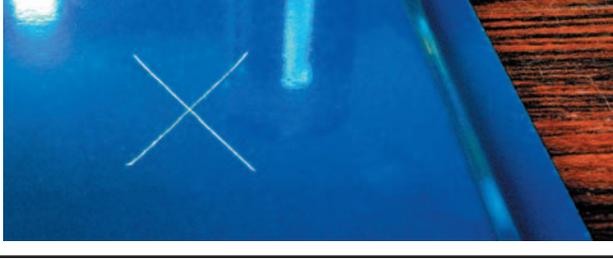
<p>クロメート 標準塗装系</p>		<p>エッジ：0.3～0.8 mm プレス加工部：○ カット部：○ 平面部：○</p>
<p>ノンクロム 第1世代塗装系</p>		<p>エッジ：1～2 mm プレス加工部：○^ー カット部：若干赤あり 平面部：若干フクレ</p>
<p>ノンクロム 第2世代塗装系 (新規開発系)</p>		<p>エッジ：0.3～0.8 mm プレス加工部：○ カット部：○ 平面部：○</p>

表 3 新潟ばくろ2年経過後の塗膜外観

<p>クロメート 標準塗装系</p>		<p>エッジ：0.3～1.5 mm プレス加工部：○ カット部：○ 平面部：○^ー</p>
<p>ノンクロム 第1世代塗装系</p>		<p>エッジ：0.5～2.5 mm プレス加工部：○ カット部：白サビ 平面部：フクレあり</p>
<p>ノンクロム 第2世代塗装系 (新規開発系)</p>		<p>エッジ：0.2～1.5 mm プレス加工部：○ カット部：○ 平面部：○</p>



図9 千倉ばくろ3年間、エッジ部比較



図10 新潟ばくろ2年間、エッジ部比較

白点は、塗膜が軟質で且つ降雨による表面洗浄効果がないために付着している砂である。軒天ではこのような水汚れの付着により、腐食の場となる液膜が長期にわたり塗装鋼板表面に形成されるために腐食が厳しいと考えられる。ここで主に問題となる平面部のフクレについても、第2世代塗装系はクロメート標準塗装系と同等以上を保っており、今後長期(耐久性)の結果が期待される。

5. おわりに

新たに開発した第2世代ノンクロムプライマーを塗装したGL塗装鋼板は、実環境で従来のクロメート標準塗装系に比較して遜色のない耐食性を保っており、今後の長期耐久性が期待されることを述べた。しかし、このような実環境下でのばくろの耐食性を的確に予測・判断できる促進試験法がまだ確立されていない事が残された課題⁶⁾である。また、これまでGL材をメインターゲットとして開発を行ってきたが、屋外家電用等に用いられているGI材での耐久性評価についても鋭意検討を進めている。これらの点を含め、今後も更なるばくろ経過観察、実験・検証を進め、開発品の可能性・実用性を早期に見極めたいと考える。

参考文献

- 1) 中野多佳士、多田昌弘、田中正一：塗料の研究、**137**、42-47 (2001)
- 2) たとえば、貴答豊、中元忠繁、今堀雅司：神戸製鋼技報、**54**[1]、62-65 (2004)
- 3) 山本茂樹、山口英宏、水野賢輔：塗装工学、**44**[1]、20-28 (2009)
- 4) “建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明および寿命予測研究会 研究報告書”、日本鉄鋼協会(2009)
- 5) たとえば、金井洋、山崎隆生、野村広正、西岡良二：塗装工学、**32**[6]、212-217 (1997)
- 6) 松田英樹：塗装工学、**44**[5]、175-184 (2009)