

財団法人 日本塗料検査協会  
技術顧問 吉田豊彦

ふくれ (blister, Blasenbildung) は、古くから注目され、研究されてきた塗膜欠陥である。しかし、まだ、ふくれが詳細な点まで解明され、予測でき、予防できるようになったとは言えない。ふくれに関する定義、発生の原因と成長過程に関する研究、評価の現状、興味のあるアプローチなどを紹介する。

### 1. ふくれの定義

JIS K 5500:2000 塗料用語のNo. 1590ではふくれに関して次のように定義している。「塗膜に泡が生成する現象。水分・揮発成分・溶剤を含む面に塗料を塗ったとき、又は塗膜形成後に下層面にガス、蒸気、水分などが発生、侵入したときなどに起こる。発生したふくれは、その大きさと密度を調べる。JIS K 5600-8-2 参照 対応英語 blistering」

この定義の初めの部分「塗膜に泡が生成する現象」とはISO 4618-2<sup>1)</sup>の“The convex deformation in the film”（膜が凸状に変形し）の誤訳である。それ以前のJIS K 5500:1977ではこの部分は「塗膜にできる膨れ」でこの方が素直にわかる。JIS K 5500:2000の水分…以下はJIS K 5500:1977と同じである。

因みにASTMにはblisteringという言葉の定義は書いてないが、D16-96a<sup>2)</sup>に blisterings resistance (coatings) がある。わかり易い定義としては Coatings Encyclopedic Dictionary<sup>3)</sup>に、「塗料またはワニスの膜に局部的な付着の低下と下層の面からの膜のliftingによって起きるドーム型の中空のつきだし」というのがある。これは塗料の欠陥に関する古典である文献4)の記述と同じである。

### 2. ふくれの原因

ふくれの概論としては文献5)～7)が挙げられる。そこでは次のような原因が挙げられている。

#### 1. 塗膜の膨潤によるふくれ

Brunt<sup>8)</sup>は塗膜が水などを吸収して膨潤することがふくれの原因であると考えた。ふくれは球面の一部であるとする。(図1)

ふくれの発生する前と後の塗膜の面積比は

$$\pi(r^2 + h^2) / \pi r^2 = 1 + (h/r)^2 \quad (1)$$

線膨張係数を $\lambda$ と記すことにして $(1 + \lambda)^2$ の2乗項は小さいから省略して1と等置すると $1 + (h/r)^2 = 1 + 2\lambda$ とおけて、 $h/r = (2\lambda)^{1/2}$ となる。大部分のふくれでは $h/r$ は1/5程度である。これは塗膜の線膨張係数にすれば2%で、この程度に塗膜が膨張、膨潤すればその応力が素地との付着力を上回ってはがれ、もちあがってふくれになるというのである。これに対してFunke<sup>5, 6)</sup>は塗膜の吸水量は例えば防性塗料の塗膜ではたかだか0.1～3%（対ビヒクル）程度で、塗膜の粘弾性を考慮すればその程度の膨潤では部分的な剥離やふくれが起きる前に歪みは緩和されてしまうだろう。しかもその水はビヒクルー顔料界面やビヒクルー素地界面に分布している方が多いから、その程度での塗膜の体積膨張率はそんなに大きくない。膨潤によって体積増加が大きくなれば、溶剤と接触したときのようにふくれよりもしわになるだろう。だからこの説は首肯しかねるというのである。（このBruntの報文は1964年であるが、その一部は1960年にVerfkroniekに発表されているということである）

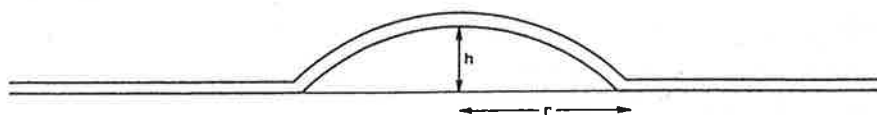


図1

## 2. ガスの包含によるふくれ

塗料製造の過程でトラップされた空気の泡や、気体または揮発性物質が塗膜形成の過程で発生したりしてふくれになることがある。このような場合は塗膜—素地界面に泡が偏在するわけではなく、塗膜全体に観察されるから、他の機構によって発生したふくれとは区別できる。塗膜下の金属の電気分解によるガスの発生によっても起きる。

## 3. 電気浸透ふくれ

Grubitsch, Kittelberger, Elmなどはふくれの原因として電気浸透を挙げている。Helmholtz-Smoluchowskiによれば電気浸透的透過係数 $D_i$ は

$$D_i = \epsilon \xi / 4 \pi \eta \kappa$$

ここに  $\epsilon$  : 誘電率、 $\xi$  : ゼータ電位、 $\eta$  : 粘度、 $\kappa$  : 比伝導度、

Schmidtによれば普通の塗膜のような孔径1 nm程度の組織のときはこの式は成立しない。塩濃度と伝導度が高いときはこの機構による水の移動は少なくなり、電機分解が強くなる。

## 4. 浸透ふくれ

この機構によるふくれが最も多い。塗膜は水は透過するが、多くの水可溶性成分には半透膜として働く。塗膜が一般に $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 等に対して非透過であるか疑問ではあるが、これらの透過速度は低いのは確かである。ふくれの内容物の示す浸透圧は古くは80atmにも達する<sup>9)</sup>といわれたこともあるが、それは塩(例えばギ酸バリウムの飽和溶液の浸透圧であって、ふくれに関する実測値ではない。Funkeは浸透圧は2500~3000kPa(25~30atm)にも達すると記しているが、その引用文献にはそのような数字は見あたらない。それは一応おくとして、Meer-Lerkら<sup>10)</sup>の計算ではふくれが内部に加えている圧力は6~40kPa(0.06~0.4atm)である。これは浸透圧に較べればかなり低い。

浸透ふくれ機構によるふくれの生成、成長については次回に述べる。

## 5. 塗膜形成過程における相分離によるふくれ

塗料が油性主体から合成樹脂時代になると相溶性が問題になってくる。この分野でもパイオニヤであったFunkeは相分離によるふくれがあることを報告している。塗膜形成過程の初期には均一でも次第に相分離を起こすと溶剤や水が偏在してそれが揮発することによるふくれが発生する。

以上が文献1, 2)に挙げられたふくれの分類で、大藪<sup>11)</sup>もこれを踏襲している。なお、糸さび(filiform corrosion)もふくれが先行するが、ふくれというよりはさびとして扱われるのでここには記さなかった。以下の2項はそれより新しく提案されたものである。

## 6. microfogging<sup>7)</sup>

膜を高温、低温という熱サイクルにかけると高温時には多量の水を含んだのが低温時には分離する。このとき、大気における霧の発生のように水の微粒子として析出するのがmicrofoggingである。これはCharles Hansen(3次元溶解性パラメーターの提唱者である)が提唱した。

## 7. 非浸透・欠陥誘導過程(non-osmotic, defect-controlled model)<sup>12)</sup>

Martinらは鋼板にプライマー(1層)トップコート(2層)を塗って乾かし、傷はつけずに5%NaCl溶液に浸せきして、観察した。それに基づいて次のような過程を提案した。(1)塗膜に吸着された水が圧縮応力を発生し、界面の結合を弾性的に引き延ばす。(2)カチオンが侵入した箇所(欠陥)の下で、電気化学的さびの電池ができ、時とともにpHが上昇して、塗膜を素地から剥離する。(3)はがれた部分の面積がある臨界に達すると、圧縮されていた塗膜が変形し、ふくれの周辺でずり応力と法線応力が働き、アルカリ性溶液の存在で、応力腐食亀裂過程を経てふくれが成長する。

## 3. ふくれの評価

ふくれの発生を予防し、成長を抑制するには、その過程の正確な把握が必要である。ところがふくれを含む欠陥はその大きさの分布、位置の分布、などが複雑で単純な定量的評価が困難であった。現在でも少数の研究を除いては、点数(rating number)をつけた写真か図版と見比べて(官能評価で)該当する点数をつけているのが実情であろう。そのような標準図版の例としては以下のようなものがある。

JIS K 5600-8-2:1999 塗料一般試験方法—第8部:

塗膜劣化の評価—第2節: 膨れの等級

ISO 4628 Paints and varnishes—Evaluation of degradation of paint coatings—Designation of intensity, quantity, and size of common types of defects—Part 2: Des-

ignation of degree of blistering  
ASTM D 714-87 Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints

上記のJIS K5600-8-2 はISO 4628-2の翻訳である。したがってその図版はISOを用いている。そのISO 4628-2の図版はASTM D714の1956年版の図版を転載している。ISO/TC35の国際会議の際にASTMのメンバーの話では原版はもう所在がわからないとのことであった。また版数がかわたり、コピーされたものではだいぶ印象がかわっている。もともとコピーは使用すべきではないのだが購入した原本は大切にしまっておいて現場ではコピーによって判定しているというケースもあるようである。

また、点数設定の基準は記載されていない。察するに経験者のグループが多数の写真の中からピックアップしたものであろう。

さらに、試料に発生しているふくれが、写真や図版と一致することはあり得ないのに、図版についている点数はたいてい0.5か1刻みあるいは2刻みの整数だけの離散値だから、その中間の評価は恣意的にならざるを得ない。

上記の点数 (Rating number) は感覚的になるべく等間隔になるようにつけた値だから心理量である。最近では画像処理技術の発達によって、比較的簡単な装置でも、単位面積あたりの欠陥の個数とか、欠陥の大きさとその分布とかの定量的な評価が精度よく迅速に行えるようになりつつある。このような方法が広く用いられるようになれば、ある時間での評価だけでなく、ふくれの発生か

ら成長の過程を正確に追跡することができ、それによって精度のよい予測も可能になるであろう。これらの計測値は物理量である。物理量と心理量は比例するものではないということは常識になっている。

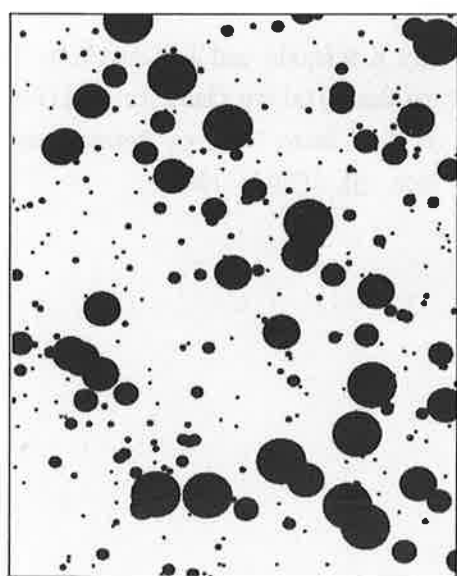
物理量と心理量との関係についてはFechnerの法則や、Stevensのベキ法則がある。

Fechnerの法則は簡単には「感覚量は刺激量の対数に比例する」とあらわされ、塗料の欠陥 (膨れ、割れ、錆など) の評価の規格の中には面積率とレイティング・ナンバーについてこの関係が成立するものがある。<sup>13)</sup> ISO 4628-2のふくれの図版もFechner則に近似しているが、若干のはずれもある。

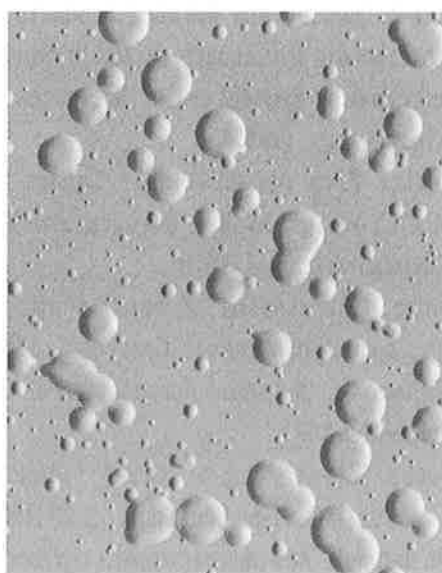
日本塗料検査協会は「塗膜の評価基準2003」の発刊にあたって、ふくれの図版についてコンピューターグラフィックスによって

- (1)面積率とRating numberの間にはFechner則が成立するようにし、
- (2)現行のISO図版 (ISO 4628-2:1982) から大きくは背馳しないように配慮しつつ、
- (3)画像処理評価用と目視評価用の2種の標準図を作成した。

その官能評価の結果も相関係数0.99と高い相関を示した。これは「塗膜の評価基準2003」(日本塗料検査協会刊)の一部とするとともに、ISOに提案し、好評をもって迎えられて、ISO 4628-2:2003になっている。このことに関しては文献14~16をご参照頂きたい。図2はその一部である。



A



B

図2 (A)画像処理評価用及び(B)目視評価用標準図の例。サイズ5、密度4。各図で短辺は75mm、長辺は100mm。

## 画像処理の問題点

ふくれも含めて、塗膜の劣化、欠陥発生に状況を画像評価技術を応用して評価しようというのは最近の流れであるが、ふくれの場合には次のような問題がある。ふくれは立体的な欠陥なので、写真を写すときの照明条件によってふくれの輪郭が異なってしまう。また、さび、割れ、はがれなどと違って表面の色は健全部と同じであるから。二値化の設定が人によって異なる可能性がある。

これに対する一試案として、McKnight and Martinは、ふくれ部分の熱容量の違いから非接触、非破壊でできる方法としてサーモグラフィによることを検討した。<sup>17)</sup>しかしこれとてもそのふくれの内容が水か空気か、表面から加熱するか裏面からか、パネル温度、空気の流速、加熱時間、サーモグラフィックイメージの補足の仕方、塗膜の厚さなどによって影響を受けるという問題がある。

## 4. 本号のまとめ

ふくれの種類や発生原因を述べ、ふくれの評価方法の現状を記した。次回はふくれの発生、促進、成長の動力学や、空間解析の手法について述べる。

## 引用文献

- 1) ISO 4618-2 Paints and varnishes-Terms and definition for coating materials-Part2:Special terms relating to paint characteristics and properties
- 2) ASTM D 16-96a Standard Terminology Relating to Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products
- 3) Coatind Encyclopedic Dictionary edited by Stanley LeSota, published by Federation of Societies for Coatings Technology, (1995)
- 4) "Hess's Paint Film Defects-Their Causes and Cure", 3rd. ed., edited by H. R. Hamburg and W. M. Morgans, Chapman and Hall(1979)
- 5) Werner Funke: "Blistering of Paint Films", in "Corrosion Control by Organic Coatings", edited by H. Leidheiser Jr., National Association of Corrosion Engineers, 1981
- 6) Werner Funke: "Blistering of paint films and filiform corrosion", Prog. Org. Coat., 9, 29(1981)
- 7) Charles M. Hansen: "New developments in corrosion and blister formation in coatings", Prog. Org. Coat., 26, 113(1995)
- 8) N. A. Brunt: "Blistering of Paint Layers as an Effect of Swelling by Water", JOCCA, 47, 31(1964)
- 9) T. R. Bullett and A. T. S. Rudram: "The Coating and the Substrate", JOCCA, 52, 787(1961)
- 10) L. A. van der Meer-Lerk and P. M. Heertjes: "Blistering of varnish films on substrates", JOCCA, 58, 79(1975)
- 11) 大藪権昭: "コーティング領域の界面制御", p. 220, 理工出版社(1988)
- 12) Jonathan W. Martin, Edward Embree, and Wynce Tsao: "Non-Osmotic, Defect-Controlled Cathodic Disbondment of a Coating from a Steel Substrate", J. Coatings Tech., 62, [790]25(1990)
- 13) 吉田豊彦: "塗膜の寿命(IV)", 色材, 65, 500(1992)
- 14) 武井 昇、井関匠三: "コンピューターグラフィクスによる膨れ標準図作成とその評価", 塗装工学, 37, 380, (2002)  
Shozo Iseki and Noboru Takei: "Computer Graphics (CG) Standard Image of Blistering", Proc. of the 4th Pacific Coatings Forum(Nov. 12~15, 2001), pp115
- 15) 井関匠三、武井 昇: "画像処理システムを用いた劣化塗膜「膨れ」外観の評価研究—CG画像による検証", 日塗検ニュースNo. 110(2002年冬号)
- 16) 武井 昇: "塗膜欠陥の画像処理および目視評価用標準図版の作成—コンピューターグラフィクスによる標準図版作成", 第350回塗料物性研究会(2002. 5. 23)資料
- 17) Mary E. McKnight and Jonathan W. Martin: "Detection and Quantitative Characterization of Coatings on Steel Using Infrared Thermography", J. Coatings Tech., 61, [775]57(1989)