

財団法人 日本塗料検査協会
 名誉顧問 吉田 豊彦

前号ではふくれの原因と評価方法の現状について述べた。規格などに記されている試験法は通常、製品の評価、採否を決定するための試験は、ある一定の条件下での評価で、したがってそれだけの結果からはふくれの発生原因、機構、改善の対策についての情報は与えられないのが普通である。本稿では欠陥の発生、成長を辿ってみよう。また、ふくれは塗膜の変形、はがれを伴う破壊現象だから当然確率過程であり、ばらつき、再現性に問題がある。それらについての情報が得られるような情報処理を行った例を紹介しよう。

1. ふくれの発生と成長

ふくれの成因については前号1)で諸説を紹介した。実際にふくれがおこるのは、浸透ふくれが主体である。膨れについての研究は1950年のMayne²⁾の報告以降、少なくともはないが、1960年代半ばまでの報告の試料は主として油性系のビヒクルであるし、被塗物として想定されるのは鉄板であるから、(被塗物としてガラスなどをを用いた例が皆無ではないが)、また、水可溶分などのありそうな防錆顔料を含んだりしたものが多い、となると、環境や接触する水分のpHの影響も受けやすく、鹼化等の反応も起きている可能性がある。その上、1970年代初頭までの報告は多くは定性的であって³⁾ふくれの発生や成長について定量的に考察したものはなかった。Heertjesらの報告は3)~5)の3報であるが、定量的な取り扱いのパイオニアと言える。文献3)では被塗物としてはステンレス鋼を用い、塗料としてはポリウレタン(2 component)、エポキシ(diethylene triamine硬化)、塩化ゴム系の3種を、ふくれの原因物質となる塩としては酢酸マグネシウム、亜硫酸ソーダを、文献4)では上記の諸材料に加えて、被塗物としてはポリ塩化ビニル、アルミニウム、亜鉛、真ちゅうを用いている。実験方法は被塗物表面に原因塩の1%溶液の一定量(塩として1~20 μg)をシリンジで置き、乾かす。その上にワニスを塗布し、乾燥してから23°C、50%RHで45日放置する。次に水

に浸し、一定の時間間隔で表面を顕微鏡で観察して、ふくれが発生していればその体積を計測する。塗膜の水透過係数はペインカップ法で測定した。かれらはその値から塗膜下での塩の濃度、浸透圧、塗膜のヤング率等からふくれの体積を求めているが、それらの関係はいささか煩雑になるので、後述のPommersheimの式に譲って実験結果の一部だけを示しておこう。図1は被塗物:ステンレス、塗膜:ポリウレタン、塩:酢酸マグネシウムの場合である。

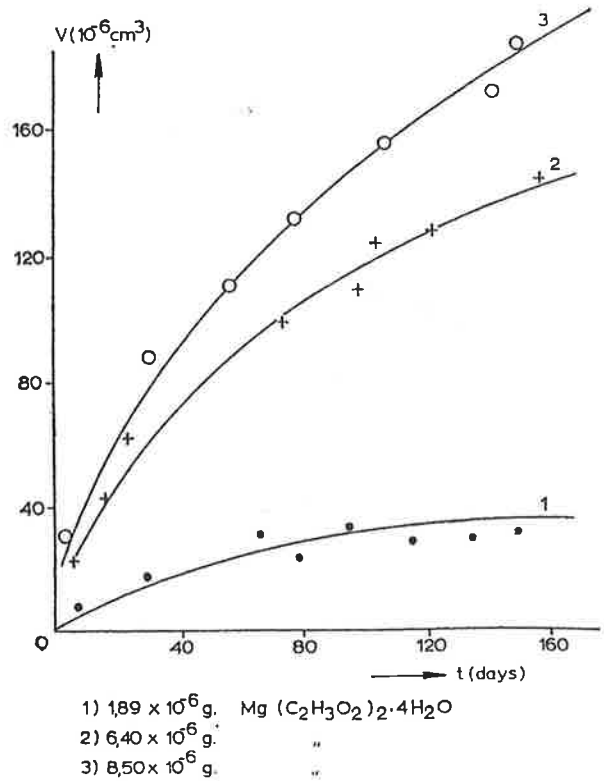


図1 ふくれ体積の経時変化
 塗膜:ポリウレタン 膜厚 80 μm 素地:ステンレス

また、文献5)では特殊な装置を作って塗膜と素地の間に水圧をかけ、剥離がおきる圧力を求めて1~1.4atmの圧力があれば、剥離がおきるとしている。

Pommersheim and Nguyen⁶⁾ は1998年に発行されたAmerican Chemical SocietyのSymposium Series “Organic Coatings for Corrosion Control”の1章としてPrediction of Blistering in Coating Systemsを執筆している。彼らはMeer-Lerk and Heertjesと同様にふくれは浸透圧に起因するという立場で、ふくれの体積の経時変化を求めている。その誘導過程は省略して、結論を示しておく。

$$dV/dt = (N_s/C_i^2) \cdot (DC\phi/l) \cdot v \cdot (S/V) \dots (1)$$

ここにV：ふくれの体積、

N_s：ふくれの中の塩のモル数

C_i：ふくれの中の水の濃度

D：塗膜の中の水の拡散係数（平均）

C：塗膜の中の水の濃度（平均）

φ：モル浸透係数（平均）

v：不純物1分子から作られるイオンの数（価）

S：ふくれマンツルの表面積

この式はふくれの成長速度はマンツルの表面積に比例し、体積に反比例することを示している。

ふくれの形を球の一部とすると

$$V = 2/3 \cdot \pi kr^3 \{ (1+1/2\cos\theta)^{-2} (1-\cos\theta)^{-1} \}^{1/4} \cdot t^{3/4} \dots (2)$$

ここに kr：ふくれの半径の成長の速度係数

θ：接触角

この式からふくれの体積は時間の0.75乗で大きくなる。つまり時間がたつほど成長速度は遅くなる。浸透圧の経時変化は（式は少し煩雑になるので省略するが）ふくれの中の塩の量の0.25倍であり、時間の0.75倍で低下する。

(1)、(2)の両式をMeer-Lerk and Heertjesの結果にあてはめると図2のようになる。図2は図1のデータをlog V ~ log t でプロットしたものである。(2)式で示されたようにlog V ~ log t は直線になったが、その傾きは(2)式で示された0.75ではなくて0.5の方がよくフィットする。このことについてはPommersheimらはただその事実を記しているだけで理由の考察はしていない。（なお、Pommersheimらは塩をKHSO₄と記しているが、Heertjesらの報文の読み間違いであろう）

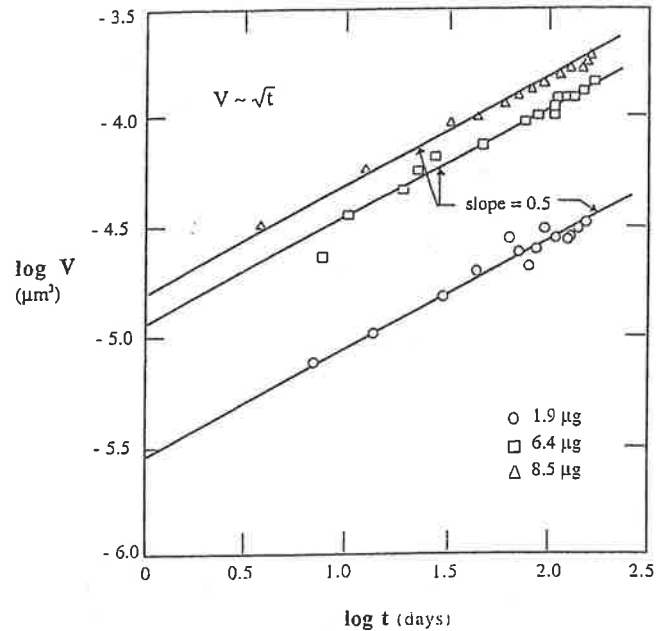


図2 log V ~ log t

3. 実際的な評価と処理

前節で紹介したような研究によって、ふくれの大部分を占める浸透膨れの発生と成長の機構は大体裏付けることができた。ただし、実際に発生するふくれの場合は原因物質や表面状態がそんなに揃っていたり、均一であったりするわけではないから、発生も、成長ももっとバラツキがある。だから、前号で紹介した標準図版などが必要になる。しかしあの標準図版といえども、試験片の状態があればと全く一致することはあり得ないということを常に記憶しつつ使用することが必要である。

現象のばらつきを程度などを考慮にいれて対策を講じようというような場合は、少し違ったアプローチをしなければならない。原因は同じでも条件が少し違ったことによって要因の寄与率が違ってくるとばらつきもそれに従って変動する。ばらつきを追求することによって意外な発見がある場合もある。

そのような扱いの例としてMartin and McKnight^{7~9)}の報告を紹介しよう。これは前節の例とは違って、実際の塗膜のふくれを統計的に観察することによって微妙な違いを検出できた例である。

試料は2種、アルキド系白エナメルとアクリル系クリヤーで素地は鉄板(200×100×2.5mm)である。試験条件は3つ、温度を3段階(60℃、70℃、80℃)で湿度はいずれも95%である。1条件ごとに同種の試験片を15枚づつ使用した。一定時間ごとに取り出して、表面に20×20mmのごぼん目を描いた透明なプレートを載せ、その各ごぼん

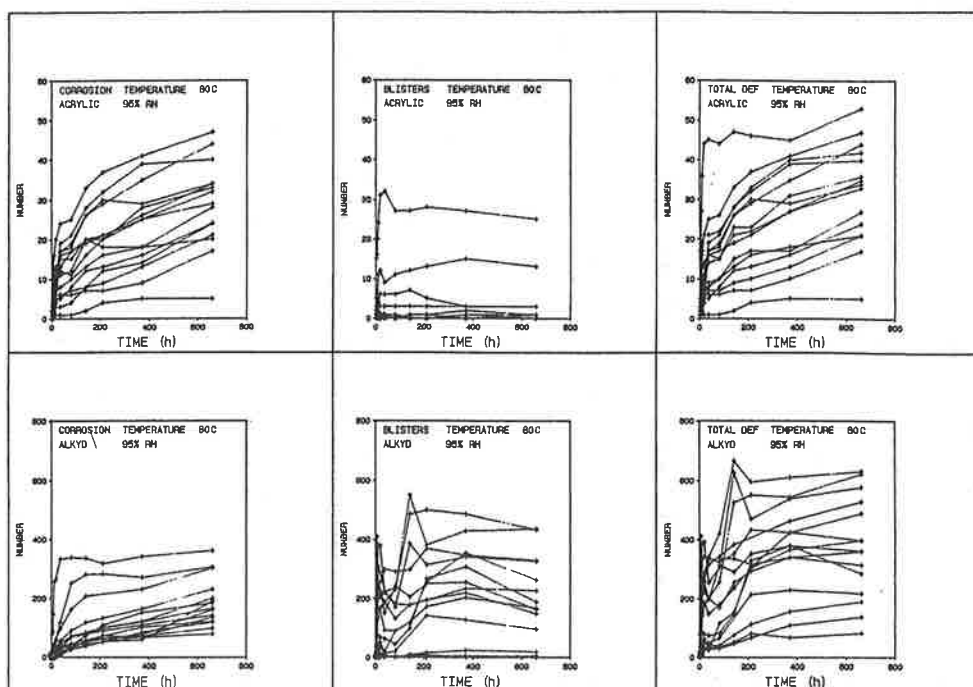


図3 ふくれの個数の経時変化

目のなかの膨れとさびの数、面積を数えた。これはGrid法と呼ばれ、平面に発生した巨視的な欠陥の評価方法としてApplemanも推奨している。¹⁰⁾ (日本では塗料の試験のJISにははっていないが金属関係のJISでは採用されていると記憶している)。

試験結果の1例を図3に示す。図3では1こまごとに同じ条件で試験した15枚の試験片のふくれ発生状況が記されている。こんなデータが受け取れるかと突き返されそうなデータであるが、破壊現象であるから確率過程であり、ばらつくのが当然である。

図4は試験片1枚について各ごぼん目ごとの発生の経時変化の例を示す。

各試験片での発生状況の平均とばらつきをとってをワイブルチャートに記すと図5のようになる。これである程度、劣化の進行が把握できるようになった。

さて、試験片上のグリッドの大きさを単位グリッドか2個、4個あるいは8個というように連結して、それぞれの階層ごとに欠陥の平均と分散を求め、平均と分散の比を求めてみよう。この比をVar-mean ratioと呼ぶ。

Var-mean ratioは欠陥の空間配置の性質を示す指標になる。Var-mean ratioとブロックの大きさの関係をプロットしてみると欠陥が互いに独立で相互に影響を受けずにランダムにちらばっているか、あるいはクラスターを形成してかたまっているか、でVar-mean ratio~ブロック

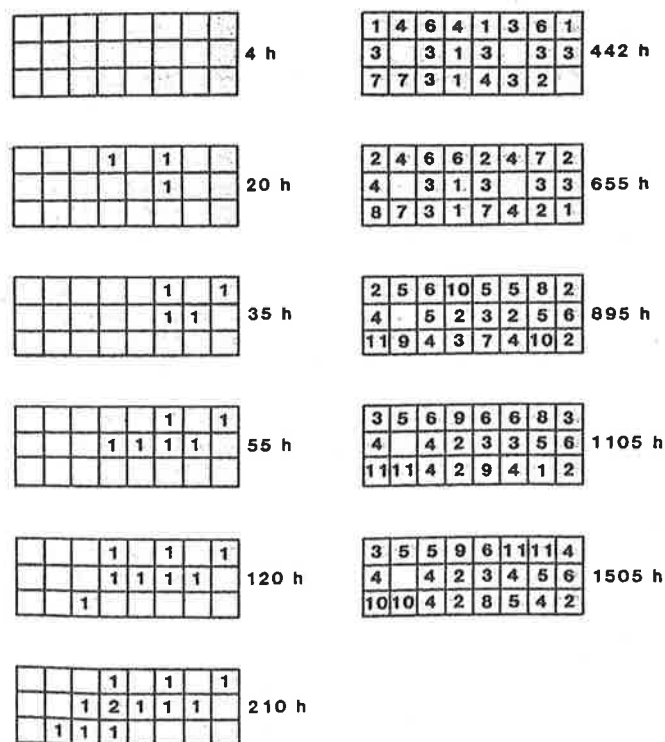


図4 グリッド法による欠陥数の経時変化

サイズのプロットの形が違うのである。欠陥の散らばり型のモデルを図7に示す。

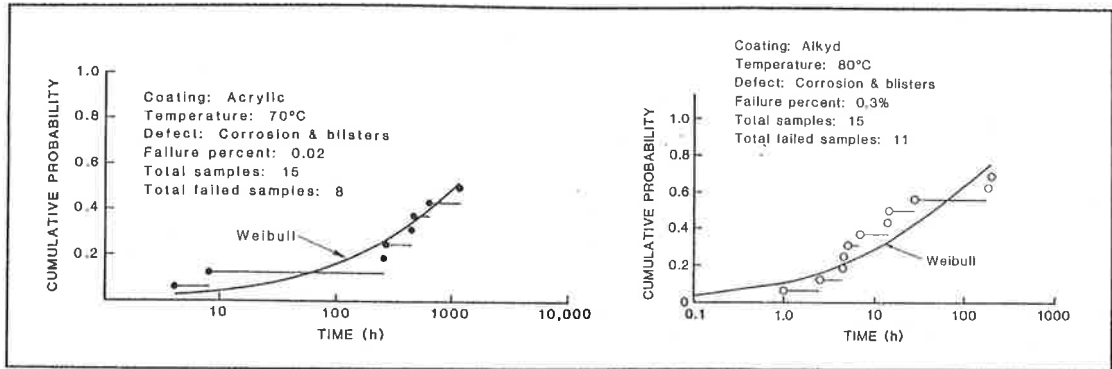


図5 欠陥発生の経時変化

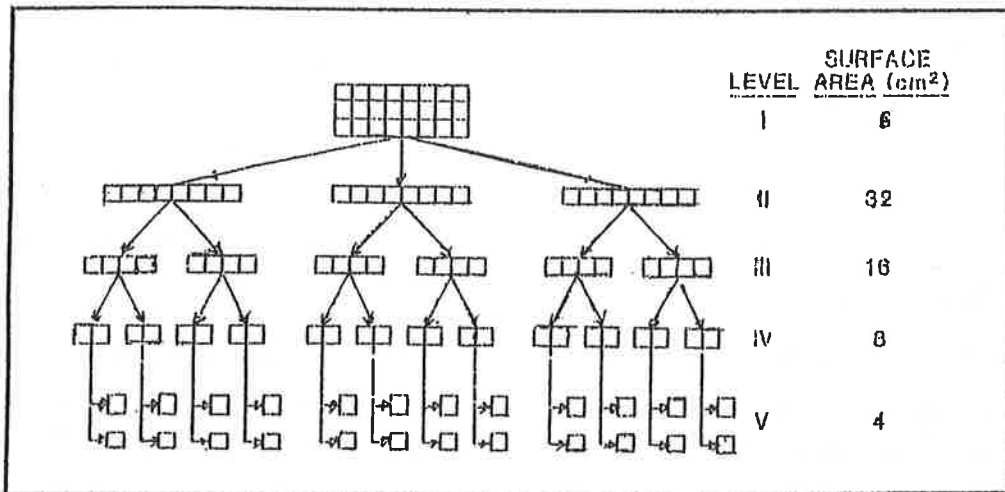


図6 ブロック大きさの階層化

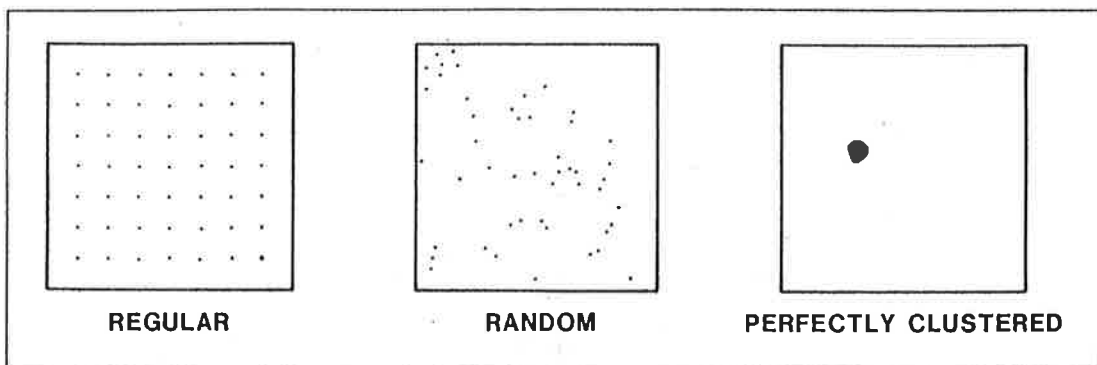


図7 欠陥の空間配置

このうち、レギュラーというのは試験片表面に欠陥の核となる状態が存在するか既に多数の他のサイトで占められていて残りの箇所が少ないかである。Var-mean ratioと欠陥分布の関係は

- Var-mean ratio = 1 ならランダム
- Var-mean ratio < 1 ならレギュラー
- Var-mean ratio > 1 ならクラスター

である。

Var-mean ratioとブロックの大きさの関係をプロットすると図8のようになる。

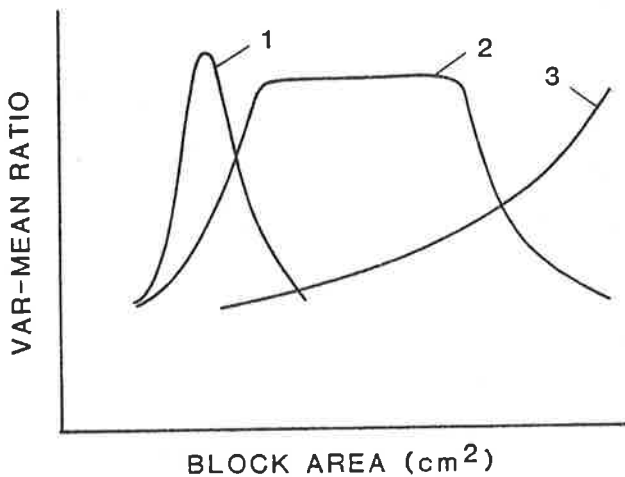


図8 Var-mean ratio とブロックの大きさ

そこでここで用いた試料についてVar-mean ratioを求めた結果が図9である。図9は腐食を調べた例なので、今まで述べてきたふくれだけの結果ではないが、ふくれの後遺症としてのさびもいれたと解釈して見ていただきたい。アルキドとアクリルでは明らかに大きな差がある。このような情報は従来のような評価のしかたではえられなかったものである。

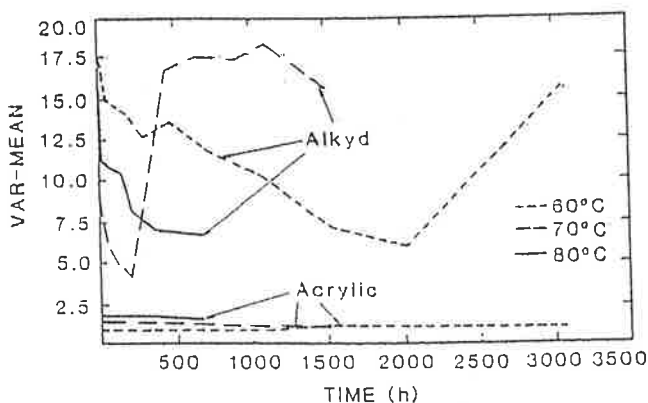


図9 Var-mean ratio の経時変化

あとがき

限られた誌面で説明不足の部分もあったであろうがお許し頂きたい。ふくれの評価、対策いずれも現状の大勢は旧態依然という感じがする。しかし、後半で紹介したグリッド法や空間処理は十分参考になると考えて紹介した。ご検討頂ければ幸いです。

引用文献

- 1) 吉田豊彦：“塗膜におけるふくれの発生と成長（その1）”、Vague（日塗検ニュース）No.116、p7、2005日塗検
- 2) E. O. Mayne: "The Blistering of Paint Films, Part 1. Blistering in the Absence of Corrosion", J. Oil Colour Chem. Assoc., 33, 312(1950)
- 3) L. A. van der Meer-Lerk and P. M. Heertjes: "Blistering of varnish films on substrates induced by salts", J. Oil Colour Chem Assoc., 58, 79(1975)
- 4) L. A. van der Meer-Lerk and P. M. Heertjes: "Mathematical model of growth of blisters in varnish films on different substrates", J. Oil Colour Chem. Assoc., 62, 256 (1979)
- 5) L. A. van der Meer-Lerk and P. M. Heertjes: "The influence of pressure on blister growth", J. Oil Colour Chem. Assoc., 64, 30(1981)
- 6) James M. Pommersheim and T. Nguyen: "Prediction of Blistering in Coating Systems" as Chapter 11 (pp137) in ACS Symposium Series No. 689 "Organic Coatings for Corrosion Control", American Chemical Society(1998)
- 7) Jonathan W. Martin and Mary E. McKnight: "Prediction of the Service Life of Coatings on Steel, Part 1: Procedure for Quantitative Evaluation of Coating Defects", J. Coatings Tech., 57, [724], 31(1985)
- 8) ibid "Part 2: Quantitative Prediction of the Service Life of a Coating System", ibid pp39
- 9) ibid.: "Part 3: Categorizing the Performance of Coating Systems on the Basis of their Corrosion and Blister Patterns", ibid, pp49
- 10) Bernard R. Appleman: "Survey of Accelerated Test Methods for Anti-corrosive Coating Performance", J. Coatings Tech., 52, [787]57(1990)