

電解塗装密着性試験装置 “DECT” の開発

Development of Dipping Electrolysis Coating Tester “DECT”

竹内 寿浩* 今中 正* 木内 啓治**
Toshihiro TAKEUCHI Tadashi IMANAKA Keiji KIUCHI

要 旨

従来、塗装の耐食性評価は大変時間を要し、短時間で評価できる技術が求められていた。塗装の塗膜密着性評価試験方法の一種として陰極塗膜剥離試験が知られている。この試験方法の塗膜剥離状態に影響を与える種々の因子について検討を加え、従来の腐食試験方法に対して極めて短い時間で耐食性の評価ができる試験方法を開発し、実用的なテスト装置として商品化した。

ABSTRACT

Evaluation of the corrosion resistance of new coatings is often time consuming with currently accepted methods.

This research focused on developing a new accelerated test method for determining the quality of organic coatings. A practical coating test equipment “DECT”, using cathodic disbandment was developed.

1. まえがき

車をはじめとする多くの金属製品は防錆として塗装が施されている。これらの製品開発や品質保証の中で最も時間を要する試験に耐食性試験が上げられる。通常耐食性試験として Fig.1 に示す塩水噴霧試験¹⁾ (SST) や塩水噴霧試験に乾燥や湿潤条件を付加した複合腐食試験²⁾ (CCT) が用いられている。これらの耐食性試験は評価基準により10日～数ヶ月を必要とし、短期間で評価が出来る技術が求められている。本研究では、陰極塗膜剥離試

験の塗膜剥離状態に影響を与える種々の因子について検討を加え、従来の腐食試験方法に対して1/100～1/720という極めて短い時間で塗膜の密着性が評価できる技術を開発した。

さらに、安全で簡便に塗膜の耐食性評価を行える試験装置を実用化し、「DECT」として商品開発したので紹介する。

2. 本試験法の原理

塩水噴霧試験 (SST) や複合腐食試験 (CCT) は被試験物に塩水の噴霧を行い、乾燥や湿潤条件を付加し、使用環境で生じる塗膜の劣化や腐食を促進する試験である。これらの試験は耐食性のテストではあるが実際には主に防錆処理として施される塗装等の密着性を評価する目的で試験が行われることが一般的である。

そこで、塗膜下に生じる電気化学反応を促進させ塗膜の密着性を試験する陰極塗膜剥離試験法の改良を検討した。

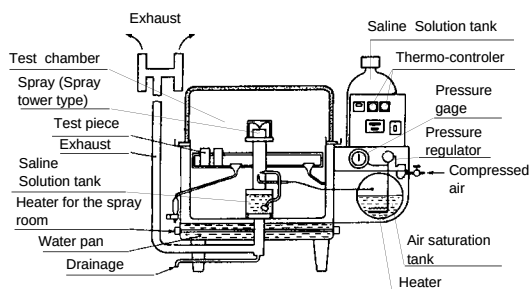
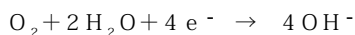


Fig.1 Salt spray testing equipment (SST)

* 栃木研究所

** (株) ミツバ

大気中の塗膜下腐食では次式に示す酸化還元反応の結果、塗膜下にOH基が生成されpHがpH13.5までも上昇することが報告されている³⁾。



このような高いpHでは界面近傍の塗膜のアルカリ分解やリン酸塩皮膜および酸化膜の溶解が起こり、これが剥離の原因と考えられている⁴⁾。陰極塗膜剥離試験法は、試験品を電解液中に浸漬し、試験品を陰極として100～300mVの直流電圧を印加し電気分解を起こし、強い酸化

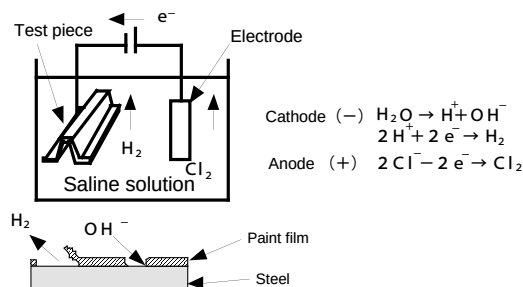


Fig.2 The principal of cathodic test

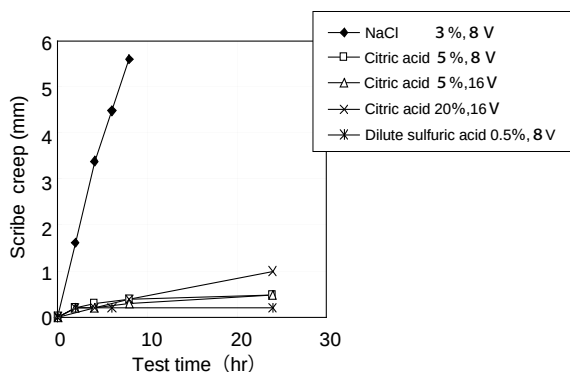


Fig.3 Effect of solution species on scribe creep width

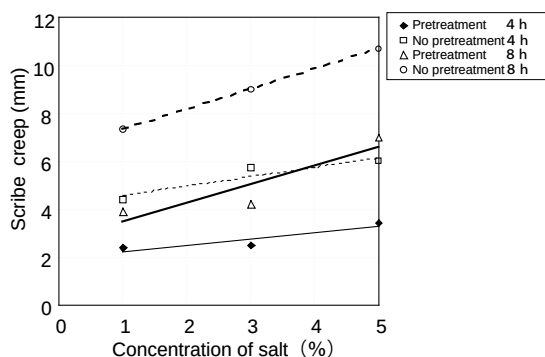


Fig.4 Effect of salt concentration on scribe creep width

力を持つ発生期のOH基を生成し塗膜と素地の密着性を低下させ塗膜を剥離させる方法である。この手法により従来の腐食試験の1/7～1/10程度の時間で塗膜の密着性評価が可能であると報告されている⁵⁾。

本研究では陰極剥離試験条件の検討を行い、Fig.2に示すように電解液として35～45℃の食塩水を用い被塗装試験物に8～20Vの高い電圧を印加し、食塩水の電気分解により大量の発生期のOH基を生成し塗膜と素地の密着性を急速に低下させると共に、発生する水素ガスにより塗膜の浮きを急速に促進させた。この条件で塩水噴霧試験 (SST) や複合腐食試験 (CCT) の1/100～1/720という極めて短時間で塗膜の密着性を評価できることを確認した。

3. 陰極塗膜剥離試験に及ぼす各種因子

陰極塗膜剥離に及ぼす各種因子の条件を把握できるように、通常のりん酸亜鉛処理を施したカチオン電着塗装の試験品と、一般的に塗膜不良の原因となりやすい前処理不良を再現し、りん酸亜鉛処理を行わないカチオン電着塗装の試験品を用い検討を行った。

3. 1. 電解液

電解液は水の電気分解を促進するために、電気伝導度の高い電解質を溶解させる事が望ましいが、テスト中の濃度変化が少ない事、廃液処理を考慮し、塩化ナトリウム、希硫酸、クエン酸について検討した。これらについて実際に塗膜の剥離試験を実施した結果をFig.3に示す。この結果、電解液としては食塩水を用いた場合の塗膜剥離が最も多く、剥離の進み方も従来の腐食テストと同様に時間にはほぼ比例して進行する事が確認された。

3. 2. 電解液濃度

食塩水の濃度と塗膜剥離幅の関係を確認した結果をFig.4に示す。塗膜剥離幅は食塩濃度の上昇とともに増加する。これは、食塩濃度の上昇に伴い、電解液の電気伝導度が大きくなり電気分解によるOH基の発生が増加し塗膜の剥離が促進されられると考えられる。

3. 3. 印加電圧

塗膜剥離幅に及ぼす電気分解の印加電圧の関係をFig.5に示す。一般に陰極剥離試験は局部電池による腐食電位

を想定し数100mVで行われるが⁵⁾、本試験では印加電圧約3V以上で塗膜の剥離を著しく促進する事が確認された。これは水の実験的分解電圧が25℃で1.67Vであり、水が電気分解されて発生するOH基により塗膜が剥離されることを示す。更に印加電圧が5V以上では、電圧の上昇に対する塗膜剥離幅の促進率は低くなり、8V以上では電圧による塗膜劣化に大きな変化がなく、構造物に電圧を印加した際に電流密度分布差が発生した場合も、印加電圧を有る程度高く設定することで構造物の全表面部位でほぼ同等の塗膜剥離を促進させ、評価が出来ることを示す。

3. 4. 電解液温度

Fig.6に電解液温度と塗膜剥離幅の関係を示す。塗膜剥離は温度上昇により促進されていることが確認された。しかし、Fig.7に示す塗装不良を想定した前処理の無い塗装と正規に処理を行った塗装のテストパネルの剥離幅の差は、温度を上げる事により小さくなり、試験温度を35～45℃程度に設定することにより、複合腐食試験と相関性が得られた。

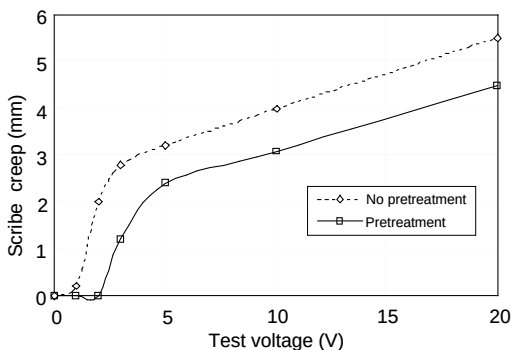


Fig.5 Effect of electrolysis voltage on scribe creep width

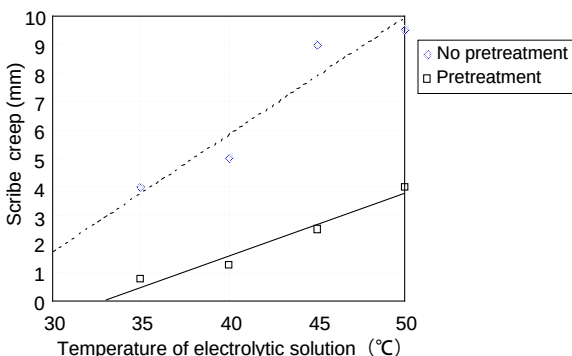


Fig.6 Effect of the temperature on scribe creep width

4. 従来の耐食性試験との相関

塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) と本試験方法の塗膜剥離幅について比較した結果を Fig.8 に示す。塩水噴霧試験960時間の塗膜剥離幅と本試験方法を比較すると本試験方法では約85分間で同等の塗膜剥離幅を再現した。

また、複合腐食試験による塗膜剥離幅との相関について確認した結果を Fig.9 に示す。複合腐食試験の塗膜剥離は直線的に進行し、本試験方法との相関が得やすく、試験電圧8Vで本試験方法による評価を行った場合、複合腐食の150サイクル (50日) を約9時間で再現でき、極めて高い促進率を得た。

本試験による塗膜の剥離状況をSEMで観察した結果を Fig.10 に示す。リン酸亜鉛被膜がOH基によって酸化溶出し、更に界面で発生する水素ガスにより機械的に塗膜剥離が進行していると推定される。

自然環境においても同様にOH基によるリン酸亜鉛の溶出による塗膜剥離の発生が推定されるが⁴⁾、本試験では人工的に大量のOH基を発生し塗膜の剥がれを促進さ

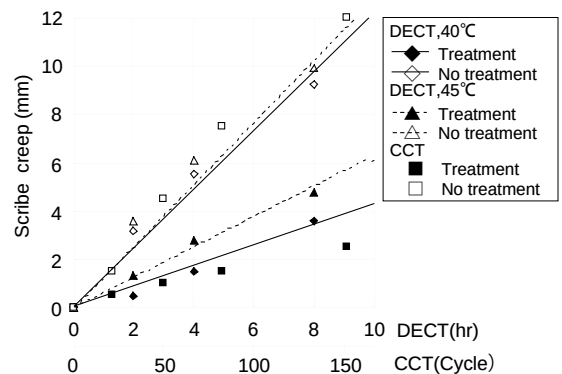


Fig.7 Effect of the temperature on correlation between cyclic corrosion test (CCT) and DECT

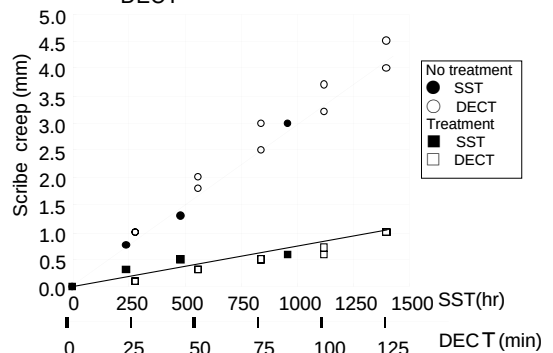


Fig.8 Correlation between salt spray test (SST) and DECT

Table 1 Detection of chlorine by smell

Concentration of available chlorine (%)	~0.01	0.01~0.05	0.05~0.075	0.075~0.15	0.15~
Level of smell	Almost odorless	Doesn't smell	Smell a little	Smell a lot	Irritating smell

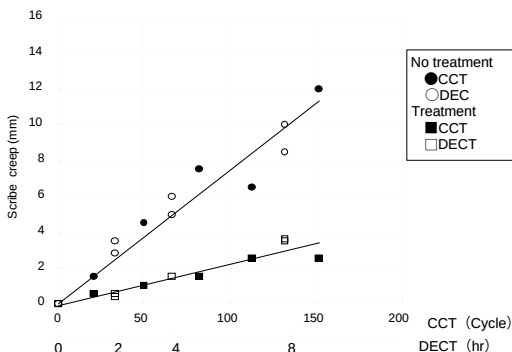


Fig.9 Correlation between cyclic corrosion test (CCT) and DECT

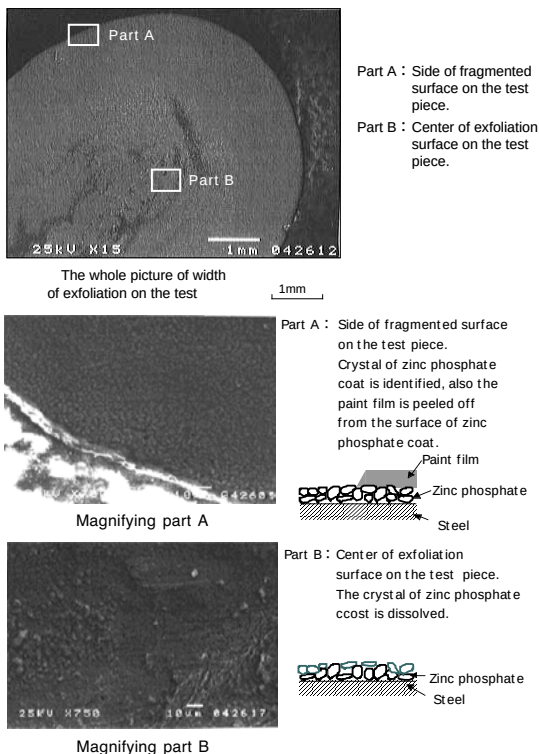


Fig.10 Conditions of exfoliation.

せており、既存の耐食性試験との相違が懸案であったが、カチオン電着に限らず粉体系や前処理としてリン酸亜鉛処理を用いていない溶剤系塗装塗膜においても既存の試験と相関性が高く、今後更に本試験の適用範囲を検証する予定である。

5. 電解錆テスト装置「DECT」の開発

本試験方法は従来の表面処理試験方法に比べ極めて短時間で塗膜の密着性を評価できる事が確認された。しかし試験に際し毒性のある塩素ガスが発生するという問題がある。そこで、塩素ガス処理法を解決し安全で簡便な実用テスト装置「DECT」を開発し商品化を行った。

5. 1. 塩素ガス許容濃度

塩素ガスは極めて有毒で低濃度でも刺激臭があり、高濃度では死に至ることから、塩素ガスの濃度については、作業環境基準で 1 ppm 以下 (米国は 0.5ppm) と定められており、試験装置内の作業環境部分および装置外への塩素ガスの排出は、極めて低濃度に処理する必要がある。

また、電解液中の塩素濃度についての規定は無いが、作業上無臭で行う事を前提として、有効塩素濃度 0.01% 以下を開発の目標とした。Table 1 に電解溶液中の有効塩素濃度と人の感じる臭気レベルを示す。

5. 2. 塩素ガス処理

食塩水の電気分解によってカソードで生成した水酸化ナトリウム (OH 基) をアノードで発生した塩素ガスと反応し次亜塩素酸ナトリウムとする。この次亜塩素酸ナトリウムを活性炭触媒を通過させ塩化ナトリウムと酸素に分解処理する方式を考案した。

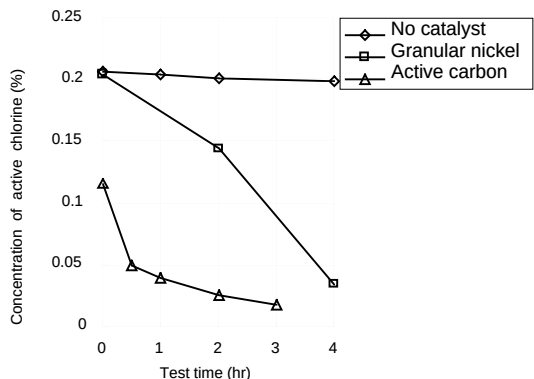
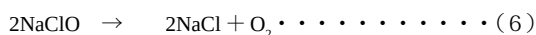
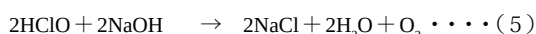
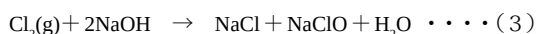


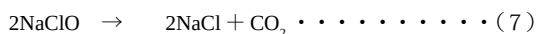
Fig.11 Effect of catalyst on chlorine generation over time

この触媒の材質について検討した結果を Fig.11 に示す。この結果、活性炭は優れた処理性能を示し触媒として採用した。

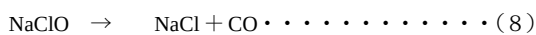
活性炭を触媒として用いる場合は、活性炭自体も酸化され二酸化炭素になり触媒が消費されてしまう問題がある。しかし、触媒として高価な白金族触媒を用いた場合



(C)



(C)



(C)

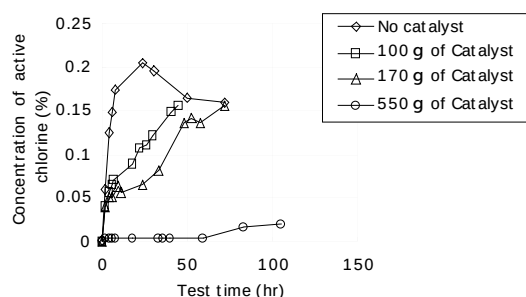


Fig.12 Effect of catalysts on concentration of chlorine

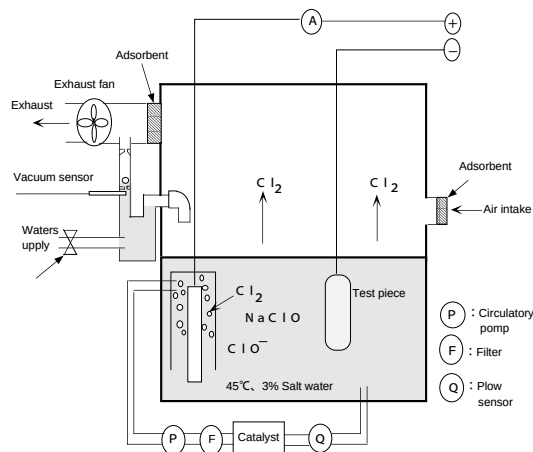


Fig.13 Removal system of chlorine gas

も触媒担体のセラミックや活性炭が塩素や酸素により酸化分解されるため、交換を前提とした触媒方式とした。

発生した塩素の主な反応を(1)～(8)式に示す。この反応ではこのほかにも種々の複反応が推定されるが、テストで発生するガスを測定した結果、発生ガスは主に O_2 、 CO_2 および少量の CO であり、最終的に塩素が塩化ナトリウムとして還元されていると考える。

試験装置に触媒を装着し、装置最大電流50 A で連続通電したときの有効塩素濃度の変化を Fig.12 に示す。この結果、触媒量が少ない場合有効塩素濃度は上昇するが、充分な触媒量を用いる事により電解溶液中の有効塩素濃度を 0.004% 以下に抑えられた。

また、電解液上部の気層部に発散する塩素ガス量は 0.3ppm 以下に維持出来る事が確認された。

活性炭による次亜塩素酸ナトリウムの分解は、式(6)に示す様に、次亜塩素酸ナトリウムは食塩と酸素に分解される。また、式(7)に示す様に活性炭は酸素により酸化され、二酸化炭素となる。この様に、活性炭は触媒として次亜塩素酸を分解するが、活性炭自体も消耗し表面積が減少することから、長時間使用すると分解性能が低下し、有効塩素濃度が徐々に上昇する。

5. 1. 試験装置概要

本試験装置のシステム図を Fig.13 に示す。本システムは塩素処理触媒の交換を知らせ、触媒の交換ミス等を完全に防止したり、自動的に故障を検知しテストを中止するシステムを付加し、安全で簡便にテストを行える配慮を施している。

外観図を Fig.14 に示す。この装置は、電解槽部を中央に制御部、機械部を左右に配置している。

電解槽部は、試験品を浸漬する電解液と試験品に通電するための電極、電解液の温度を制御するためのヒータ、温度センサなどが設置されており、試験槽から室内に蒸気やガスの洩れを防止するため、シール構造を設けた蓋を設置している。

制御部は、試験条件設定や警報を表示する液晶タッチパネルが設置され、内部には、試験品に通電するための直流電源および各機能の故障診断や試験条件の制御を行うための CPU ボードを設置している。

機械部は、蓋開閉用のシリンダ、電解液循環用ポンプ、電解液冷却器、触媒容器、排気ファン等が設置されている。



Fig.14 DECT

7. まとめ

陰極塗膜剥離試験の条件等を検討する事により、従来大変時間を要した塗膜の耐食性評価を短時間で行う試験法を開発した。本試験の実用化にあたり課題であった塩素ガスの発生に対して、その処理技術を開発し試験装置に適用することで、安全な試験装置を実用化した。

本試験は、塗膜剥離量の再現性が優れ定量的な評価が可能であり、防錆仕様の開発だけでなく、過剰品質の防止や量産品質の維持・管理にも役立つものと考えられ、防錆技術の更なる進歩に期待したい。最後に、筆者らは自動車業界の防錆技術開発の立場で、本試験装置の開発を推進してきたが、自動車業界に限らずこの評価技術が他の工業分野にも活用されれば幸いである。

なお、本試験装置は1997年1月より本田技研工業(株)から販売を開始した。

8. 参考文献

- 1) JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法
- 2) JASO M 609 自動車用材料腐食試験方法
- 3) J.J.Ritter M.Rodriguez Corr, NACE, Vol. 38, pp.223, 1982
- 4) 前田重義、「金属表面技術」、Vol.37, No.9, pp.430, 1986
- 5) 福本博光 峠本敏江、「特許公報」、平 3-42422

■著 者■



竹内 寿 浩



今 中 正



木 内 啓 治