Development of the Apparatus for Measuring the Throwing Power of an Electrodeposition Coating Solution.

Nobuo FURUNO*, Tomosaburo KAWAHARA*
and Yoshiaki ÔYABU

Nippon Paint Co., Ltd.

Abstract

From the investigation of the electrodeposition coating mechanism occurring in the enclosed system such as the inside surface of a steel pipe, authors have reported previously that the throwing power Th determined by a pipe test is calculated in accordance with next

$$Th^2 = (a/L) \sigma \cdot E (S/I)$$

Authors have developed the apparatus for calculating, indicating and recording automatically Th with this formula. In order to measure the throwing power Th of an electrodeposition coating solution by this apparatus, at first, the a/L is set up to the predetermined constant which is decided by the pipe dimension. Secondly, the specific conductivity σ of the coating solution, the applied voltage E , and the surface area S of the anode are measured and these values are set up on the dial of this apparatus. Finally, the current I through the anode which has an approximately uniform current density is inducted as the only input signal which varies with the time. Then, this apparatus gives the chart on which the throwing power Th is shown versus electrodeposition time t .

Comparing $Th-t$ curves with Several applied Voltage processes, it became clear that $Th-t$ curves are not so more influenced for the zinc phosphate treatment steel panel than the untreated one.

* 246, Ikeda, Neyagawa, Osaka, Japan

電着塗装液のつきまわり性 測定記録装置の開発

古野伸夫*・河原友三郎*・大藪権昭*

要 旨

われわれは鋼管内面のように封じられた系内での電着機構の研究の結果、パイプテストによるつきまわり性 Th は次式の計算で求められることを報告した¹⁾。

$$Th^2 = \frac{a}{L} \cdot \frac{\sigma \cdot E \cdot S}{I}$$

この式を使って塗装電流を直ちに自動的に演算し、 Th を指示し記録する装置を開発した。

Th を測定するにはまず a/L をあらかじめ定数として設定する。次に塗装液の比電導度 σ 、印加電圧 E 、そして均一な電流密度とみなせる陽極表面積 S を測定してダイヤルにあらかじめ設定しておき、電着塗装開始後の陽極に流れる電流を入力信号として、この装置に与える。その結果、時間 t に対する Th を示す記録グラフが得られる。

リン酸亜鉛皮膜化成処理のつきまわり性に及ぼす効果について、この装置を使って二、三の実験を行なった結果、一般に電圧の印加方法によって Th は影響されるがリン酸亜鉛皮膜処理することによって、電圧の印加方法の影響の少ない $Th-t$ 曲線が得られることがわかった。

1. 緒 言

電着塗装の特長の一つはすぐれたつきまわり性にある。このつきまわり性の評価尺度は従来色々と工夫されており、それぞれに応じて評価の測定方法が紹介されている。しかしこれらの評価値はいずれも所定の通電時間後の値を表わすもので、評価値と通電時間との関係を求めるには逐次的に多くの測定を必要とした。著者らは先に鋼管内面の電着塗装機構を解析し、つきまわり性 Th について報告した¹⁾。つきまわり性について、実用的面から検討してみると、電着時間に対する Th の大きさ、および測定条件特に直流供給電源容量や陽極材質の問題に注意すべきことがあることに気がついた。そこで本装置を開発し、これらのことを明らかにすることにした。

2. つきまわり性測定記録装置の設計

2.1 測定方法の原理

鋼製パイプの内面に塗装される長さ Th をつきまわり

性の尺度とする場合は次の関係式が成立する¹⁾。

$$Th^2 = a/L \cdot R/\rho = a/L \cdot \sigma \cdot E \cdot S/I \quad (1)$$

ここに a (cm²) : 鋼管の (電力線の侵入する) 断面積

L (cm) : 鋼管入口の内面のまわりの長さ

σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : 塗装液の比電導度

R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) : $R = E/i$, $R = E \cdot S/I$

E (V) : 印加電圧

S (cm²) : 鋼管とは別に設置された、均一な電流密度 ($i = I/S$) の期待できる陽極の表面積

I (A) : 鋼管内面の塗装面の長さが Th になったとき、上記陽極に流れる電流

この式を利用して Th と通電時間 t (I は時間 t の関数) との関係を自動的に記録する装置を開発した。

2.2 演算方法の原理

式(1)の両辺の対数をとって、

$$2 \log Th = \log(a/L \cdot \sigma \cdot E \cdot S) - \log I \quad (2)$$

式(2)において右辺第1項は電着塗装液、電着条件、電極構成に基づく定数で電着時間に依存しない。第2項の I は電着時間に依存するから、電着時間に応じて変化する I を入力として Th を演算する演算回路を組めばよい

昭和 47. 4. 10 受理

* 日本ペイント株式会社中央研究所

大阪府寝屋川市池田中 246

Fig. 1. Block diagram of the recording apparatus, Which measures the Th

1. Electrodeposition coating vessel
2. Test panel
3. D. C. source
4. Shunt
5. Operational circuit
6. Recorder

ことになる。この電気回路には、演算増幅器（オペレーショナル・アンプ）で構成したアナログ演算方式を採用した。

2.3 測定装置の構成

この装置の回路構成を図-1 に示す。

2.3.1 電着槽と電極 陽極はその表面積 S が測定できる形状で、しかもそこに流れる電流密度が均一であることが望ましい。一方陰極はその生成物による極間抵抗に及ぼす影響が無視できるように陽極に比べて大きいことが望ましい。以上の要求を満たすものとして次のような電着槽と電極が考えられる。必要に応じて使いわけすればよい。

- (1) 裏面を絶縁した二つの平板を平行に配置し、それぞれ陽極と陰極にする。
- (2) 陰極を兼ねた円筒容器の中央に円柱を配置し、これを陽極とする²⁾。この直径は陰極の直径の半分程度以下の大きさで、この底面を絶縁することが望ましい。
- (3) 陰極を兼ねた円筒容器の中央に平板を配置し、これを陽極とする。この幅は陰極の直径の半分程度以下の大きさで、角の部分を絶縁することが望ましい。

2.3.2 電源 自動定電流定電圧電源（高砂製作所 G・P タイプ）を用いた²⁾。最大出力電圧 500V、電流 5 A、安定精度 0.05%+10mV、応答速度 20 msec 以内、定電流から定電圧への切換が自動的に行なわれ、この定電流となる電流の設定を任意に変えられる特徴をもつ。

2.3.3 分流器 抵抗値 $1\Omega \pm 1 \times 10^{-4}\Omega$ (5 W)

2.3.4 演算回路 演算回路は式(2)に基づくアナログ演算から成る。右辺第1項 $\log(a/L \cdot \sigma \cdot E \cdot S)$ に対応する電圧は通電時間とともに変わらないものとみなして、 a/L をあらかじめ設定し、 $\sigma \cdot E \cdot S$ を測定し、これらの積および対数値を求めてバイアス電圧として設定する。右辺

Table 1. Specification of the logarithmic convertor

Measuring range	5 V	50 V
Ratio of division	1	1/10
Input voltage	0.5mV~5V	5mV~50V
Input impedance	10k Ω	100k Ω
Output voltage	0~10mV	
Output impedance	10 Ω	
Response	20dB/0.5sec	

第2項 $\log I$ に対応する電圧は電流 I に比例する分流器からの信号電圧を対数増幅器を用いて、通電時間に対して連続的に変化する値として得た。ここで使用した対数増幅器の性能を表-1 に示す。

増幅器の入力電圧 V_{in} と出力電圧 V_{out} との間に次の関係が存在する。

$$V_{out}(\text{mV}) = 8.2525 + 2.5 \log f \cdot V_{in}(\text{V}) \quad (3)$$

式(1)を変形して電流 I を求める。(このときの分圧比率を f とする)

$$I = 1/Th^2 \cdot a/L \cdot E \cdot S \cdot \sigma \quad (4)$$

この電流に比例する出力電圧は分流器の抵抗を R_s とすると、

$$V_{in} = IR_s = 1/Th^2 \cdot a/L \cdot E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_s \quad (5)$$

この値を式(3)の V_{in} に代入する。

$$V_{out} = 8.2525 + 2.5 \log \left(\frac{1}{Th^2} \cdot a/L \cdot E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_s \cdot f \right) \quad (6)$$

この出力電圧に式(2)右辺第1項の値をバイアス電圧 V_k (mV) として順方向 (V_k の符号が負となれば逆方向を意味する。)に加える。したがって図-1 の回路で記録される電圧 V_R (mV) は、

$$V_R = 8.2525 + 2.5 \log \left(\frac{1}{Th^2} \cdot a/L \cdot E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_s \cdot f \right) + V_k \quad (7)$$

となる。

2.3.5 記録計と記録紙の目盛およびバイアス電圧決定法 たとえば、直径 1.75 cm の鋼管に幅 1.60 cm 厚さ 0.03 cm の鋼板を入れたパイプテスト法による測定値に対応する値を示すには、比例定数 a/L を $\pi(1.75/2)^2 / \{\pi \times 1.75 + 2(1.60 + 0.03)\} = 0.275(\text{cm})$ とする。この尺度での Th の最大値を 30(cm)、最小値をこの 1/10 の 3 cm とする装置について報告する。 $Th(3 \sim 30 \text{ cm})$ の変化幅は 20 dB、したがって $2 \log Th$ は 40 dB となる。したがって、式から $\log I$ の変化の記録範囲は、40 dB に相当することがわかる。対数増幅器の出力は、入力変化 80 dB に対して 10 mV であるから 40 dB に対しては 5 mV となる。 $Th=3 \text{ cm}$ のとき、出力 5 mV (Th

が 30 cm のとき, 出力 0 mV) となるように決めると記録計はフルスパン 5 mV (全目盛長または, 記録紙幅は 25 cm) レンジを使用し, 記録紙は 0~5 mV 25 cm を対数目盛で 30~3 cm に目盛ったものを使用する。したがって式 (7) に $a/L=0.275$, $Th=3\text{ cm}$ を代入し, 得られる電圧 V_R が 5 mV となるように V_k が決められる。
 $5=8.2525+2.5\log(1/9 \times 0.275 \cdot E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_S \cdot f) + V_k$

Fig. 2. Relationship between a bias voltage and an experimental parameter

E : Applied voltage (V)

S : Anode area (cm^2)

σ : Specific conductivity of the coating solution (Ω/cm)

R_S : Resistance of the shunt (Ω)

f : The ratio of division

Table 2. Relationship between the current and the output voltage V_R (0 or 5 mV) of this apparatus

Experimental parameter (V·cm)	Bias voltage (mV)	Current (mA)	
		$V_R=0\text{ mV}$ ($Th=3\text{ cm}$)	$V_R=5\text{ mV}$ ($Th=30\text{ cm}$)
1,636	-7.500	*(9.49 cm)	500
1,000	-6.965	*(7.42 cm)	305.5
163.6	-5.000	5,000	50
100.0	-4.465	3,055	30.55
16.36	-2.500	500	5
10.00	-1.965	305.5	3.055
1.636	0	50	0.5
1.000	+0.535	30.55	** (23.5 cm)
0.1636	+2.500	5	** (8.67 cm)

Experimental parameter: ($E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_S \cdot f$)

* The value of Th at current $I=5\text{ A}$
 (5A: The maximum current of the D.C. source)

** The value of Th at current $I=0.5\text{ mA}$
 (The resistance of the shunt is 1Ω) $0.5\text{ mA} \rightarrow 0.5\text{ mV}$ 0.5 mV : the input voltage which the output voltage of the log converter is 0 mV

$$\therefore V_k = 0.5350 - 2.5 \log \cdot E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_S \cdot f \quad (8)$$

この式を図示すると図-2 となる。電着塗装液の比電導度 σ を測定し, 印加電圧 E を決定し, 陽極表面積 S を求め分流器の抵抗 R_S , 分圧比率 f を適正に選ばば式 (8) または図-2 からバイアス電圧 V_k が求められる。バイアス電圧は直流安定化電源を使用し, この電源から抵抗で分圧した $0 \sim 2.5\text{ mV}$ の電圧 ($E \cdot S \cdot \sigma \cdot R_S \cdot f$ の値で $1.636 \sim 16.36$ に相当) を 10 回転バリオームで分割して任意の電圧を得られるようにした。

2.4 演算性能

種々の条件について出力電圧 V_R が 0 mV と 5 mV を示す, 電流 I およびバイアス電圧 V_k の値を表-2 に示す。表-2 の太線にて囲った条件について出力電圧 V_R を実測し, 0.5% 以内の精度で一致することを確認めた。これとは別に記録計, 対数増幅器の直線性についてそれぞれ 0.3% , 0.5% 以内であることを確認した。

対数変換器の応答時間は $20\text{ dB}/0.5\text{ sec}$ であるので電着実験の初期の変化の測定記録においてはいくらかの遅れを生じるが, この程度の遅れは実用的には全く支障がない。

3. 本装置による Th 測定例とその考察

3.1 Th の電着時間依存性

実験と結果 使用した塗装液はマレイン化油をトリエチルアミンで一部中和し, 脱イオン水に分散し, 不揮発分 10% に調整したものである。電導度は, $1,500\mu\text{S}/\text{cm}$ (30°C) であった。内径 10.5 cm , 深さ 12.5 cm のステンレス鋼製円筒容器を, 陰極を兼ねた電着槽とした。中央に厚さ 0.5 mm , 幅 5 cm , 長さ 15 cm の鋼板をつるし, 長さ 10 cm を残し上部を絶縁テープでシールして塗装液に浸したものを陽極とした。(表面積は

Fig. 3. $Th-t$ curves and the values of Th measured by the "pipe test"

Fig. 4. $Th-t$ curves

applied voltage : 100V

test panel : untreated steel panel presetting maximum current Which is determined by the D. C. Source

(A : 0.5 A, B : 1 A, C : 5 A)

角の部分を無視して 100cm^2 となる)

印加電圧 50, 100, 150, 200, 250 V で本装置を使用して, Th を 4 分間測定した結果を図-3 に示す。式(1)の $a/L=0.275$ となるパイプテストとして, 長さ 30 cm 直径 1.75 cm の鋼管内に幅 1.60 cm 厚さ 0.03 cm の鋼板を入れたものを陽極として 4 分間電着塗装し, 鋼板上に得られた塗面の長さを測定した。この結果を図-3 の右側に記す。

($a=\pi \cdot (1.75/2)^2$, $L=\pi \times 1.75 + (1.60 + 0.03) \times 2$, $a/L=0.275$ となる)

この実測において, 次のことに注意した。

1. 液温の管理を厳重にした。またパイプテストの鋼管の外表面をあらかじめ絶縁し, 余分な電着を行わず通電による温度上昇と塗装液の変化をさけた。
2. パイプ内はかきまぜられないから, 両者ともかきまぜなかった。
3. 陽極となる鋼管および, 鋼板ともよく脱脂洗浄した。
4. 塗装用電源は, 容量が 5 A と比較的大きく, 初期の定電流となる時間は数秒しかないので, ほぼ理想的に定電圧電着が行なわれた。したがって, Th の測定とパイプテスト実施において, 同一の条件で電着したとみなせる。

考察 本装置により, 図-4 のような Th の時間変化が一目りょう然のグラフが得られ, 通電時間に対して Th の連続記録測定が可能になった。

Fig. 5. $Th-t$ curves

applied voltage : 100V

test panel : zinc phosphate treatment steel panel presetting maximum current Which is determined by the D. C. Source

(A' : 0.5 A, B' : 1 A, C' : 5 A)

このように Th の時間変化が記録測定されることによつて,

1. 目的とする Th に至る通電時間を容易に求めることができる。たとえば $Th=15\text{cm}$ に至る通電時間は印加電圧が 200~250 V の場合 70~80 秒, 150 V で 130 秒, そして 100 V では 180 秒であることがわかる。
2. 絶対値だけでなく時間変化の好ましいパターンの電着条件を求めることができる。たとえば, 印加電圧が 50 V では Th の増加速度が 100 V の場合に比べてかなり悪い。短い時間で高い Th に至り, その後は Th が変化しないタイプが最も好ましいと考えると 100 V の場合の方がこのタイプに近い。

本装置の測定値がパイプテストの測定値とよく一致したので, 式(1)の演算をうまくできたことが証明された。(式(1)を使つての計算値とパイプテスト測定値の一致する範囲については先に報告した¹⁾。)

3.2 Th の電圧昇圧法依存性

許容される電流値の小さい電源を使って大きな被塗物を電着するとき, 通電初期は, 電源の許容最大電流しか流さないように, 順次電圧をあげて, 所定の電圧に至らせる昇圧方法がとられることがある。本装置を使用してこのような昇圧方法がつきまわり性に与える影響を調べる。

実験と結果 出力電圧を 100 V に設定し, 出力最大電流を ① 0.5 A, ② 1 A, ③ 5 A と 3 通りに設定する。すなわち, この電源を使って電着すると, 電着板と陰極と

の極間抵抗の小さいときは、それぞれ設定した最大電流を流すに必要な電圧が印加され、塗膜形成とともに電圧は設定電圧 100V まで自動的に増加する。塗装液は前実験と同じである。被塗物の試験板として摩鋼板を使用した結果を図-4、リン酸亜鉛皮膜処理板を使用した結果を図-5 に示す。

考察 昇圧方法が変わればつきまわり性の時間変化がこのように異なることがわかった。塗装時間が十分あるなら、徐々に昇圧ないしは初期は定電流電着を行なう通電法の方がつきまわり性にとって有利であることがわかる。しかしながら、複雑な形状の物体を塗装する場合、陰極からの距離の大小によってもこのような差異が

生じると予測されるので、全体の均一性についてみればこのような差異の生じる塗料は好ましくない。

図-4 に比較して図-5 を比較して見ると、リン酸亜鉛皮膜処理すると先に述べた通電方法による差異がほとんどなくなっている。すなわち、この試料塗装液は摩鋼板よりもリン酸亜鉛皮膜処理鋼板に塗装する方が、好ましい結果を与えている。

(本報告は昭和 46 年 11 月 18 日、色材研究発表会で発表した。)

文 献

- 1) 古野, 川井, 大藪, 色材, 42, 362 (1969)
- 2) 古野, 大藪, 色材, 44, 359 (1971)

色 材 協 会 誌 Vol. 45 No. 10 (予告)

報 文

塗膜の顕微鏡的研究 (第 1 報)

エッジ部における膜厚……………大日本塗料(株) 道野 鶴 松 他

電着塗膜形成機構の考察 (Ⅱ)

印加電圧走査法における電流-電圧曲線の解析……………日本ペイント(株) 古野 伸 夫 他

テーマ資料 (エマルジョンと色材工学)

エマルジョンの生成とその安定性……………東京理科大 北 原 文 雄

エマルジョン塗料の防腐対策……………関西ペイント(株) 松 崎 重 夫

水系化粧品と顔料……………(株)資生堂研究所 奈良 道 子 他

界面活性剤と色材工学……………花王石鹼(株) 竹 内 節 他

色 材 サ ロ ン

夏季ゼミナールに参加して……………長島特殊塗料(株) 木 下 啓 吾

文 献

特 許 公 告

予 定 行 事

来る 11 月 8 日、日本化学会講堂にて 1972 年度色材研究発表会、懇親会、9 日は見学会を予定しています。詳細は 10 月号に掲載いたします。