

論 文

電着塗装時の電流変化と表面処理鋼板の耐クレータリング性能との関連

© 1986 ISIJ

佐藤 登*・田中佐生郎*

Correlation between the Anti-cratering of Surface-treated Steels and the Change of Electric Currents during the Electrodeposition Coating

Noboru SATOH and Saburoh TANAKA

Synopsis :

The effect of the electric current density during the electrodeposition coating on the anti-cratering of surface-treated steels was studied.

1) The electric current density during the electrodeposition coating varied with the time in the slow-start method and many current density peaks were observed. The first peak current density was named as i_A , the final peak i_B .

2) The i_B/i_A varied discontinuously with the applied voltage and the voltage, at which the i_B/i_A increases discontinuously, was named the critical voltage.

3) It was found that the critical voltage was correlated with the tendency for the cratering of surface-treated steels and the steel having the high critical voltage showed the good anti-cratering properties.

1. はじめに

近年、自動車車体の防錆対策として、表面処理鋼板の開発と適用が活発に行われ、その有効性が認められ、多くの車体に適用されつつある。

しかし、表面処理鋼板が普及するにつれて、特有の欠点、例えば、カチオン電着塗装時のクレーター発生が問題となつている。

電着塗装時のクレーター発生については、表面処理鋼板の種類、塗装における電気的條件とクレーター発生など^{1)~5)}について研究されているが、現象が基本的に解明されているとはいいがたい。

我々はクレーター発生の詳細を明らかにすることを目的として研究を続け、前報⁶⁾で、クレーター発生と塗装素材鋼板特性との関連性について研究し、クレーター発生には表面処理鋼板の特性が大きく影響し、同時に、電着塗装中に二つのピーク電流値 (i_A , i_B) が観察され、第1ピーク電流値 i_A と第2ピーク電流値 i_B との比 (i_B/i_A) と塗装素材の耐クレーター性能とが関連することを報告した。

今回、塗装素材の耐クレーター性能と i_B/i_A 値との関連性について、より詳細に検討したのでその結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 表面処理鋼板

実験に供した表面処理鋼板の種類および特性を Table 1 に示した。

2.1.2 塗装前処理と塗料

いずれの表面処理鋼板にあつても、塗装前処理として、浸漬法によるりん酸亜鉛系化成処理を実施した。処理条件は $53^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ min}$ であつた。

また、塗料は Table 2 に示す特性を持つ市販カチオン電着塗料を使用した。

2.2 耐電着クレータリング性能の評価

2.2.1 電着塗装条件

いずれの表面処理鋼板においても、最終負荷電圧は $200 \sim 400 \text{ V}$ であつて、通電方法は下記の昇圧法によつた。

塗装終了後水洗し、標準条件で焼付硬化させた。装置の概要を Fig. 1 に、電着塗装における浴条件を Table 3 に示した。使用した電圧計は横河北辰製 2011-40 で、精度は 0.5% であり、電流計は横河北辰製 2011 で精度は 0.5% であつた。

——通電条件——

昭和 60 年 9 月 19 日受付 (Received Sep. 19, 1985)

* 本田技研工業(株)鈴鹿製作所 (Suzuka Factory, HONDA Motor Co., Ltd., 1907 Hirata-cho Suzuka 513)

Table 1. Surface-treated steel sheets.

Description	Symbol	Surface component	Surface coating weight	Surface roughness: R_a (μm)
a) Electro galvanized steel sheet	EG	η	30g/m ²	1.2
b) Galvannealed steel sheet	GA	$\delta, \eta, \alpha\text{-Fe}$	60g/m ²	1.3
c) Zn-Fe/Fe-Zn two layer electroplating steel sheet	Fe/Zn	Upper Layer Fe/Zn $\delta, (\eta), \alpha\text{-Fe}$	23g/m ²	1.1
d) Zn-Ni/Fe-P two layer electroplating steel sheet	Fe/P	$\gamma, \alpha\text{-Fe}$	23g/m ²	1.2
e) Cold rolled steel sheet	CR	$\alpha\text{-Fe}$	—	1.9
f) Zinc-rich primer coated steel sheet	ZM	η , Epoxy resin	15 μm	2.4

Table 2. Specific values of the cationic electrodeposition paint.

NV (Non volatile)	19.5%
pH	6.5
Acid contents	18.3Meq/100g
Conductivity	1150 $\mu\text{m}^2/\text{cm}$
Solvent contents	3.8%

Table 3. Conditions for electrodeposition coating.

Temperature	28°C
Anode-cathode distance	100 mm
Anode-cathode ratio	Anode/Cathode=1/4
Applied voltage range	200~400V
Voltage increasing time	30s
Voltage keeping time	150s

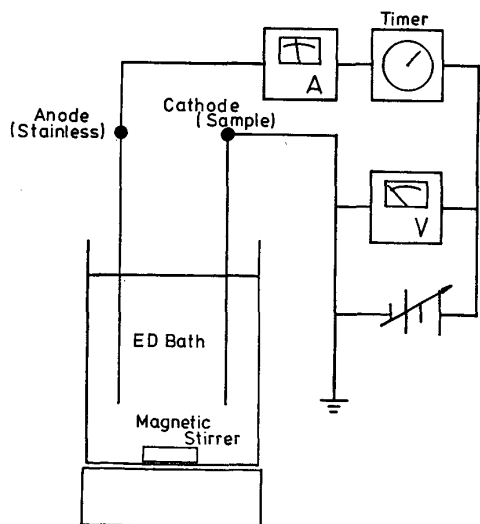


Fig. 1. Apparatus for cationic electrodeposition coating.

(1) 通電開始：定速度で昇圧して、30sで規定電圧まで昇圧する。

(2) 定電圧電着：昇圧後、150s、規定電圧で電着塗装する。

2.2.2 鋼板の耐クレタリング性能評価方法

表面処理鋼板の耐クレタリング性能は、標準塗装膜

厚（通常 20 μm ）を得るために必要な負荷電圧のもとで、クレタリング発生の有無で評価されるが、ここでは鋼板の耐クレタリング性能を以下のようにして判定した。

鋼板サイズを 70×150×0.65 mm とし、前述の条件で電着塗装した鋼板表面のクレタリング個数を勘定した。なお、各種鋼板はアノード対極面のみとし、裏面はエポキシ樹脂塗料でシールした。クレタリング発生個数を単位面積 dm^2 に換算してクレタリング密度とし、その最終負荷電圧依存性でもつて鋼板の耐クレタリング性能を評価した。クレタリングが発生せず、クレタリング密度の負荷電圧依存性のない鋼板を、耐クレタリング性最良鋼板とした。

3. 結果と考察

3.1 電着塗装時の電流値の変化

前報⁶⁾で報告したことはあるが、各種表面処理鋼板に対する最終負荷電圧とクレタリング発生密度との関係を Fig. 2 に示した。表面処理鋼板の耐クレタリング性能は種類により異なり、その差は非常に大きかった。CR 材が最良で、GA 材が最も劣った。

電着塗装時の電流値の時間的変化を測定した結果が Fig. 3, 4 および 5 である。電着塗装条件は、最終負荷電圧 300 V、初期 30s で、10 V/s の速度で 300 V まで昇圧し、以後 300 V 一定に保持した。

図から明らかのように、3個のピーク電流値が観察される。第1ピークを i_A 、最終ピークを i_B と命名する。第1ピーク i_A は昇圧時に現れ、最終ピーク i_B は最終負荷電圧に昇圧した後に現れる。特徴的なことは i_B が鋼板の種類によつて大きく異なることである。

i_A は昇圧開始後瞬間的に流れる電流であり、極間抵抗、昇圧速度および析出塗膜抵抗の電着時間依存性により決定されると考えられる。Fig. 6 に最終負荷電圧と i_A との関係を示している。 i_A は鋼板の種類により変動

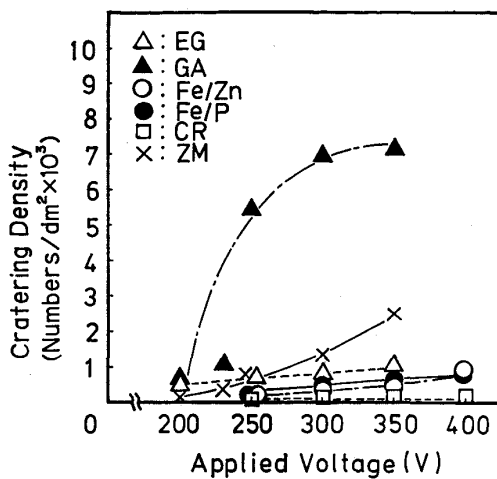
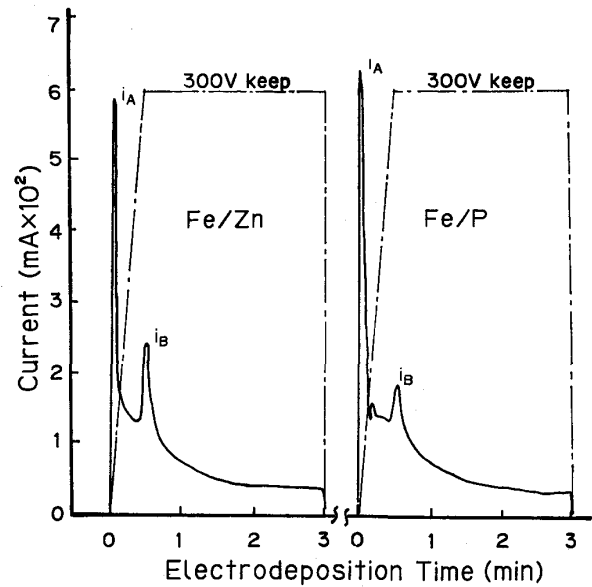
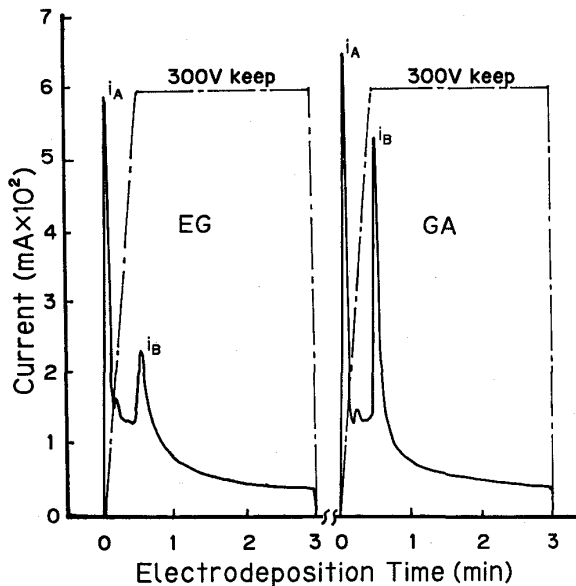


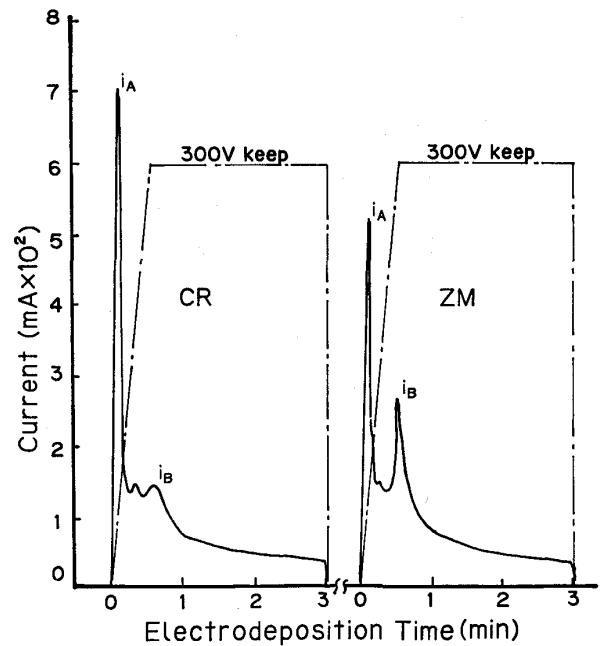
Fig. 2. Correlation between applied voltage and cratering density of the various steel sheets.



Substrate: Fe/Zn, Fe/P, Applied voltage: 300 V
Fig. 4. Dependence of the current pattern on electrodeposition time.



Substrate: EG, GA, Applied voltage: 300 V
Fig. 3. Dependence of the current pattern on electrodeposition time.



Substrate: CR, ZM, Applied voltage: 300 V
Fig. 5. Dependence of the current pattern on electrodeposition time.

するが、

$$\frac{1}{R} = \frac{\partial i_A}{\partial t} \bigg/ \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{i_A \text{ の時間変化}}{\text{昇圧スピード}} = \left(\frac{\partial i_A}{\partial V} \right)_{t=\text{const.}} \quad (1)$$

i_A : 第1ピーク電流値 t : 昇圧時間

V : 時間 t における負荷電圧

(1)式で定義される $1/R$ の値は、鋼板の種類に関係なくほぼ一定であつた。 $1/R$ が一定であることは昇圧スピード (V/s) が i_A の変化を決定することを意味し、極間に定抵抗が存在し、その値が鋼板の種類に無関係であることを意味する。すなわち、抵抗は浴抵抗と鋼板の抵抗から構成されるが、主として浴抵抗であることが推定さ

れる。すなわち、 i_A は、昇圧開始後、塗膜析出が開始される直前での回路電流と考えられ、各種鋼板の抵抗、浴抵抗および昇圧スピードにより決定されると考えられる。また、 Fig. 6 で、最終負荷電圧で表示した i_A の絶対値が鋼板の種類により変動する原因は、鋼板の電気抵抗によるものと考えられる。事実、鋼板表面抵抗値が大と考えられる ZM 材で最小の i_A が観察されている。また、 i_A 出現時間もほぼ一定である。

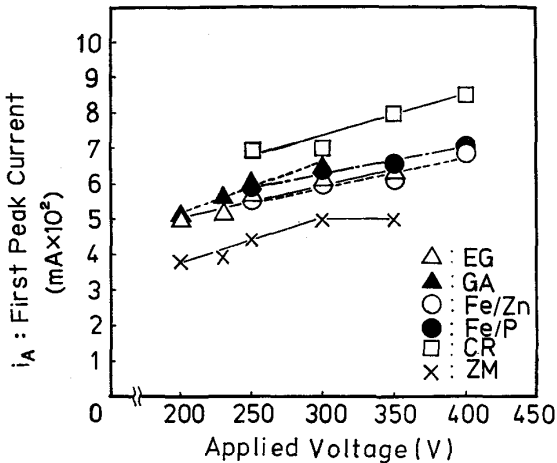


Fig. 6. Correlation between applied voltage and i_A .

Table 4. The change of electric current density during electrodeposition coating.

Symbol	i_A (mA × 10 ²)	i_B (mA × 10 ²)	Numbers of maximum current during electrodeposition coating	Applied voltage for the appearance of the i_B (V)
EG	5.85	2.30	3	300
GA	6.40	5.20	3	300
Fe/Zn	5.84	2.40	3	300
Fe/P	6.25	1.80	3	300
CR	7.05	1.48	3	300
ZM	5.20	2.68	3	300

3.2 最終ピーク電流値 i_B

i_B の特徴は Table 4 に示すように、鋼板の種類により大きく変動し、いずれの試料においても 300 V に昇圧した直後に現れている。また、いずれの試料にあつても、 i_A が観察されてから、 i_B よりも小さい極大電流が観察される。古野ら⁷⁾は定電圧電着における造膜過程を、析出塗膜抵抗の電着時間依存性を観察することにより解析し、初期の絶縁被膜による被覆率の増大を示す対数則過程に続いて、電気導膜の成長を示す放物線則過程が起こることを示し、最終的には、Fig. 7 に示すような不均一な導電経路が形成され、この経路の消長により電着塗膜は成長すると結論した。ここで観察された電

Table 5. Peak current ratio i_B/i_A at each applied voltage on the various steel sheets.

Steel sheet (V) Voltage	EG	GA	Fe/Zn	Fe/P	CR	ZM
200	0.20	0.20	—	—	—	0.26
230	0.22	0.20	—	—	—	0.26
250	0.22	0.29	0.23	0.21	0.17	0.28
300	0.39	0.81	0.41	0.29	0.21	0.52
350	0.54	0.91	0.54	0.52	0.29	0.67
400	—	—	0.57	0.55	0.32	—

流値の極大は、例えば i_B は、析出塗膜の電気抵抗の低下、より具体的には被膜破壊あるいは脱泡らによる新たな導電経路の形成を意味し、被膜成長過程の変化を意味し、その値は変化の程度を示すものと考えられる。極言すれば、 i_B は析出塗膜の不均一性を示すものと考えられる。

3.3 i_B/i_A 値と表面処理鋼板の耐クレタリング性能

i_A, i_B の物理的意義については前述した。(2)式に示す V_A は、第1次近似としては電着塗料によつて支配されることから、 V_B/V_A は定数と考えて良く、(2)式で示される i_B/i_A は鋼板の抵抗と浴抵抗を基準として、最終負荷電圧に昇圧した直後の析出塗膜の規格化された電気抵抗値、すなわち析出塗膜の完全性を表現する特性値と考えられる。

$$i_B/i_A = (V_A/i_A / V_B/i_B) (V_B/V_A) = R/R_B \cdot (V_B/V_A) \dots\dots\dots (2)$$

R: (1)式で定義する値

R_B : 最終負荷電圧 V_B に昇圧した直後の抵抗(析出塗膜)

V_A : i_A 出現時の負荷電圧

Table 5 に i_B/i_A と鋼板の種類および最終負荷電圧との関係を示した。いずれの鋼板にも最終負荷電圧依存性が観察され、GA, ZM 材で大きく、また、EG, GA, Fe/Zn, Fe/P および ZM 材では不連続的な変化を示している。ここで、 i_B/i_A 値が不連続的に変化する直前の最終負荷電圧を臨界電圧 (Critical Voltage) と命名

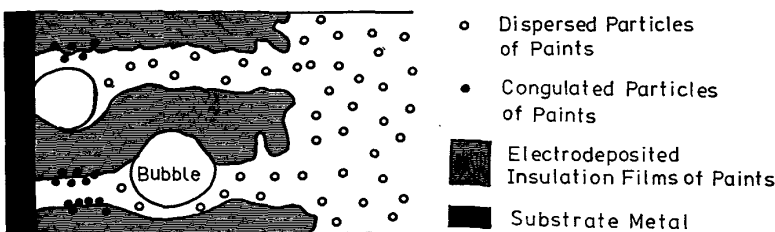
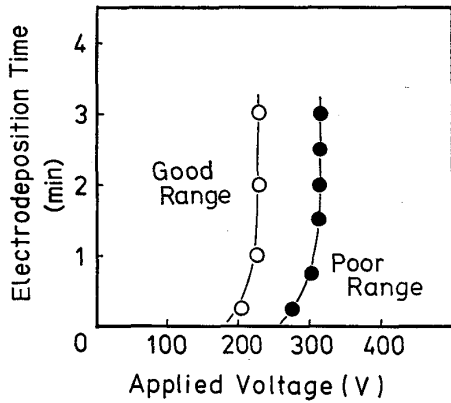


Fig. 7. Film formation of electrodeposition coating.

する。

耐クレータリング性能が劣ると評価される GA, ZM 材では i_B/i_A の値が大きく、臨界電圧が低いことが特徴である。

Fig. 8 は、定電圧電着操作における負荷電圧を X 軸に、電着時間を Y 軸にプロットし、その座標点に耐クレータリング性能を表示している。

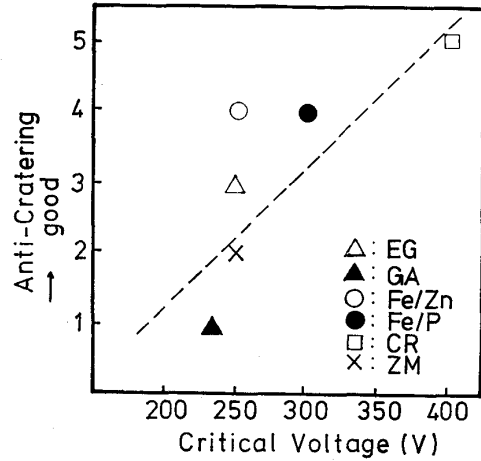


○: Paint sample A, ●: Paint sample B

Fig. 8. Cratering and electrodeposition coating conditions.

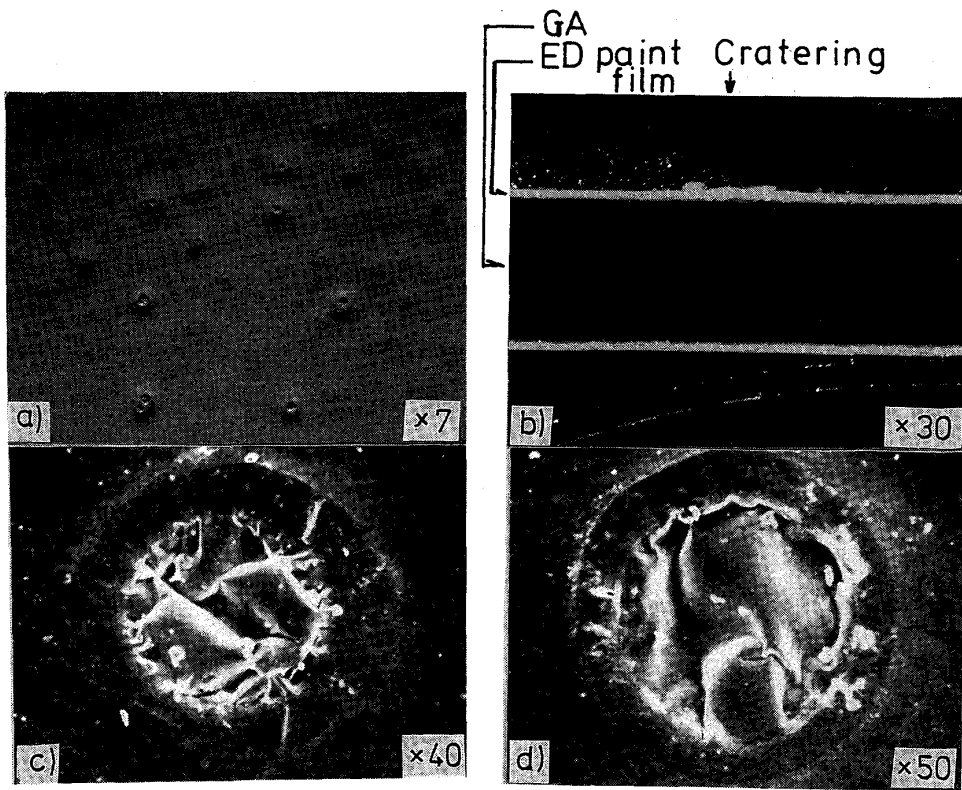
ータリング性能を表示している。図から明らかなように、いずれの試料においても、最終負荷電圧を低くすればクレータリングは発生しない。

Fig. 9 に、鋼板の耐クレータリング性能と臨界電圧との関係を示した。鋼板の耐クレータリング性能と臨界電圧との関係を示した。



Substrate: EG, GA, Fe/Zn, Fe/P, CR and ZM
Anti-Cratering: 1: Very Poor, 2: Poor, 3: Fair, 4: Good, 5: Best

Fig. 9. The Anti-cratering and the critical voltage.



- a) Surface distribution of cratering ($\times 7 \times 4/5$)
- b) Cross sectional analysis of cratering ($\times 30 \times 4/5$)
- c) Magnification analysis of cratering A ($\times 40 \times 4/5$)
- d) Magnification analysis of cratering B ($\times 50 \times 4/5$)

Photo. 1. SEM micrographs of the cratering on GA electrodeposited at 350 V.

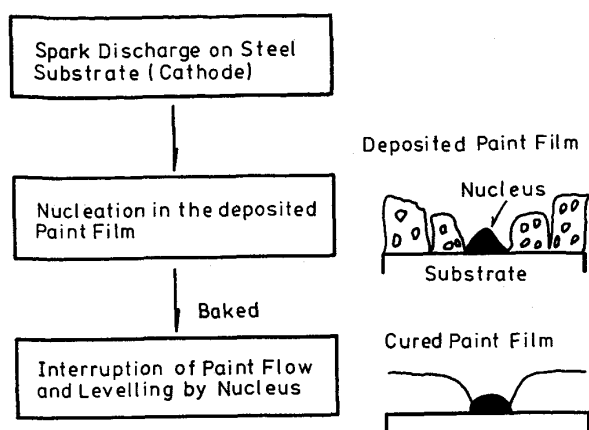


Fig. 10. Cratering mechanism in cationic electrodeposition coating.

電圧との間には明確な関連性が認められ、臨界電圧の高い鋼板ほど良好な耐クレータリング性能が期待される。

前述したように、 i_B/i_A は昇圧直後の塗膜の電気抵抗、換言すれば塗膜の不完全性の尺度である。したがって、ここで定義した臨界電圧は鋼板の完全塗膜形成性の尺度といえる。すなわち、臨界電圧の大きい鋼板ほど耐クレータリング性に優れる鋼板であるといえる。

3.4 クレータリング発生機構と i_B/i_A

GA 材に最終負荷電圧 350 V で電着塗装した際に発生したクレータリングの形態観察結果を Photo. 1 に示した。北山ら⁹⁾が指摘したように、クレータリングは円形欠陥であつて、中心に核を持つ“はじき”であることが示されている。北山ら⁹⁾は核を構成する成分の組成的特徴、物理化学的性質および電着開始直後の電流値の観察結果から、Fig. 10 に示すクレータリング発生機構を提案し、電着初期の核生成がクレータリングの原因であることを指摘している。

我々も Fig. 8 に示すように、電着条件とクレータリング発生との関連について検討して、クレータリング発生が電着時間によらず、負荷電圧のみにより決定されることから、クレータリング原因が電着塗装開始直後に形成されることを認めた。前述したように、 i_B/i_A は昇圧終了直後の塗膜欠陥の尺度、すなわち、原始はじき密度の尺度と考えられる。したがって、臨界電圧は鋼板の核発生性の強弱を示す尺度となつているものと推定され、

Fig. 9 の結果が得られたものと考えられる。

4. 結 論

以上の検討結果から以下の事実が明らかとなつた。

1) スロースタート法で電着塗装した場合に、電流値は電着塗装中に変化し、2個以上のピーク電流値が観察された。第1ピークを i_A 、最終ピーク値を i_B と命名した。

2) i_A は、昇圧開始後、塗料析出が開始される直前の電流値であり、昇圧スピード、鋼板表面抵抗および浴抵抗により支配される。

3) i_B は昇圧終了直後に出現し、 i_B/i_A は電着塗装における初期条件により規格化された i_B 出現時の塗膜電気抵抗値であつて、塗膜の不完全性の尺度となる。

4) i_B/i_A は最終負荷電圧により変化し、不連続的に変化する。不連続的に変化する直前の電圧（臨界電圧）は鋼板の耐クレータリング性の尺度となる。

5) 臨界電圧の高い鋼板ほど良好な耐クレータリング性能を示した。

なお、鋼板の耐クレータリング性能、あるいは臨界電圧が、鋼板のどのような特性により変化するかは、今後の課題としたい。

最後に、本研究の遂行にあたり、供試材を提供していただいた新日本製鉄(株)、川崎製鉄(株)、および日本ペイント(株)の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 大沢 晃: 塗装技術, 12 (1984), p. 71
- 2) 市田敏郎: 同上, 12 (1984), p. 93
- 3) R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE Paper, 831818 (1983)
- 4) R. G. HART: SAE Paper, 850237 (1985)
- 5) C. L. COON and J. J. VINCENT: SAE Paper, 850466 (1985)
- 6) 佐藤 登, 田中佐生郎: 塗装工学, 20 (1985), 4, p. 138
- 7) 古野伸夫, 川井 均, 大藪権昭: 色材, 42 (1969), p. 362
- 8) M. KITAYAMA, T. AZAMI, N. MIURA and T. OGASAWARA: Trans. ISI, 24 (1984), p. 742