

有機樹脂被覆鋼板の電着塗膜析出挙動に 及ぼす樹脂皮膜の影響

中野 博昭*・奥村 和生*・椿野 啓明*・中元 忠繁*・三木 賢二*

Effect of Resin Coating on Electropainting Behaviour of Organic Coated Steel Sheets
Hiroaki NAKANO, Kazuo OKUMURA, Hiroaki TSUBAKINO, Tadashige NAKAMOTO and Kenji MIKI

Synopsis : Thin organic coated steel sheets have been electropainted for home electrical appliances. Therefore, it is important to make clear the exact mechanism of electropainting on organic coating. In this study, the effect of resin coating on electropainting behaviour of thin organic coated steel sheets was investigated by using an acrylic cationic electropaint for one-coat finish. Measurement an initial current of electropainting, observation of uncured as-deposited paint film by video microscope system and counting of conductive points of organic coated steel sheets were conducted. When resin coating weight of organic coated steel sheets is large, bubbles are left in the paint film, the paint film thickness increase largely and surface of the paint film becomes rough. The reason is that microscopic conductive points of the organic coated steel sheets decrease and electrodeposited paint film becomes random in thickness at the initial stage of electropainting. So the electropainting current concentrates locally on the spots where the paint film is thin, then thick and porous paint film which contains bubbles is formed. It is clear that the electropaintability of organic coated steel sheets depends on the morphology of initially deposited paint film. Therefore, it is possible to improve electropaintability by controlling the microscopic conductive points of resin coating.

Key words: electropainting; organic coated steel sheets; paint film; conductive points; resin coating.

1. 緒言

最近の家電用表面処理鋼板は、耐指紋性、高耐食性、潤滑性等の各種機能が要求されるため、亜鉛めっき鋼板にクロメート処理後、薄膜有機樹脂を被覆したものが広く使用されている^{1,2)}。この家電用表面処理鋼板は、未塗装で使用されることもあるが、用途に応じて、加工後塗装される(ポストコート)ことが多い。ポストコートは、溶剤系のスプレー塗装が主であるが、近年の地球環境問題、省力化、塗料節減あるいは塗膜のつきまわり性の観点から、脱溶剤である水系の電着塗装も使用されている。

電着塗装には大きく分けて、自動車車体用プライマー型塗装と家電用1コート仕上げ塗装の2種類がある。自動車用には、エポキシ系カチオン塗料が使用されているのに対して、1コート仕上げ電着塗装には、耐候性、高光沢、有彩色などが要求され、一般に、アクリル系カチオン塗料が使用されている³⁾。

有機樹脂被覆鋼板の電着塗装性については、自動車用塗料を用いた耐クレータリング性に関する報告⁴⁻⁷⁾が、これまでいくつかなされており、クレーター発生のメカニズムが示されている。しかし、1コート仕上げ塗料を用いた報告⁸⁾はほとんどなく、有機樹脂被覆鋼板への電着塗膜析出挙動には不明な点が多い。

そこで、本研究では、電着塗料として1コート仕上げ用のアクリル系カチオン塗料を用い、有機樹脂被覆鋼板への塗膜析出挙動を、電着初期過程における電流の時間変化、ビデオマイクロスコープによる未硬化状態での塗膜表面観察および有機樹脂被覆鋼板の通電点測定により検討した。なお有機樹脂被覆鋼板の通電点は、有機樹脂皮膜の被覆率に依存するため、下地であるめっき鋼板の表面粗度により異なることが予想された。そこで、めっき鋼板としては、溶融亜鉛めっき鋼板と合金化溶融亜鉛めっき鋼板の2種について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

市販級材である板厚0.7mmの溶融亜鉛めっき鋼板(GI, 120g/m²)、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA, 45g/m², Fe: 12%)の各々に、クロメート処理(Cr: 50mg/m²)を行い、ウレタン系樹脂を0.5~1.4g/m²塗布した。なお、一部比較のため、ウレタン系樹脂なしの供試材も作製した。以下、このウレタン系樹脂のことを樹脂と称す。

2.2 供試材の観察

電着塗装性に及ぼす因子として、供試材の通電点および供試材と電着塗料の濡れ性が予想されたので各々を調査し

た。通電点は、供試材を CuSO_4 : 20 g/l, 50°C の溶液に 30 s 浸漬後、置換析出した Cu を X線マイクロアナライザー (EPMA) およびビデオマイクロスコープシステム (VMS-1000) にて観察することにより評価した。また、電着塗料の濡れ性は、接触角計 (CA-DT-A 型) を用いて、雰囲気温度 20°C で、供試材上に電着塗料の液滴を形成して接触角を測定することにより評価した。

なお、供試材の通電点は、ウレタン系樹脂の被覆状態により異なると考えられたので、その被覆状況を EPMA にて観察した。さらに供試材の表面粗度プロフィールを粗度計 (surcom-550A) にて測定した。

2.3 電着塗装

供試材の裏面をマグネット板にてシールし、市販のアクリル系カチオン電着塗料 (サクセード #1000) およびサイリスタ整流器 (ESD26) を用い、瞬間通電 (ドカン法) にて、電圧 180 V, 浴温 28°C で 180 s 通電した。電着塗装面積は $70 \times 100 \text{ mm}^2$, 陽極面積は 1750 mm^2 , 極間距離は 150 mm である。電着初期の析出過程を検討するため、電着電流を X-t レコーダーにて記録した。電着後には、水洗し 170°C \times 25 min の焼き付けを行った。なお、一部の供試材については、電着塗膜の初期状態を観察するため、100 V \times 5 s の短時間電着塗装も行った。

2.4 電着塗膜の観察

焼き付け後の電着塗膜表面の平滑化の程度を目視にて、塗膜断面を光学顕微鏡にて観察した。また、電着塗膜の成長過程を検討するため、焼き付け前の未硬化な表面状態をビデオマイクロスコープシステムにて観察した。電着膜厚は、パーマスコープ (ESD9) により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 電着塗装性に及ぼす樹脂皮膜の影響

電着塗装膜厚に及ぼす供試材の樹脂付着量の影響を Fig. 1 に示す。GI ベースと GA ベースでは、傾向が大きく異なり、GI ベースでは、電着膜厚は樹脂付着量の増加とともに厚くなり、特に樹脂 1 g/m^2 以上で急激に増加する。一方、GA ベースでは、樹脂 1.4 g/m^2 以下の範囲では、電着膜厚の顕著な増加は認められず広い樹脂付着量範囲で、ほぼ安定した値を示している。また、全体的に GA ベースの方が GI ベースより電着膜厚は薄くなっている。

次に、Fig. 2 に電着塗膜の外観と樹脂付着量の関係を示す。外観は、表面が平滑なほど良好であり、目視にて 3 段階評価した。GI ベースでは、樹脂付着量が 1 g/m^2 を越えるるとゆず肌状の外観となり、表面の凹凸が多くなる。これに対して、GA ベースでは、樹脂 1.4 g/m^2 以下の範囲では、平滑で良好な外観となる。この Fig. 2 の結果は、Fig. 1 の電着膜厚の結果とほぼ対応しており、電着膜厚が厚くなると表面が凹凸となり外観が悪くなる。

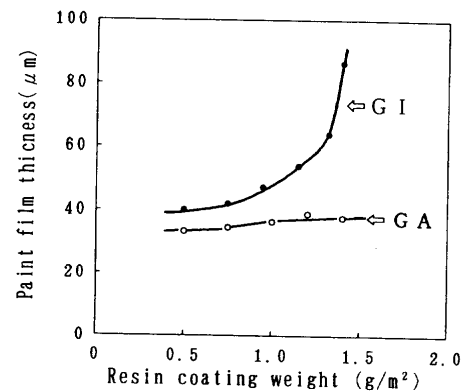


Fig. 1. Relationship between resin coating weight and electropaint film thickness.

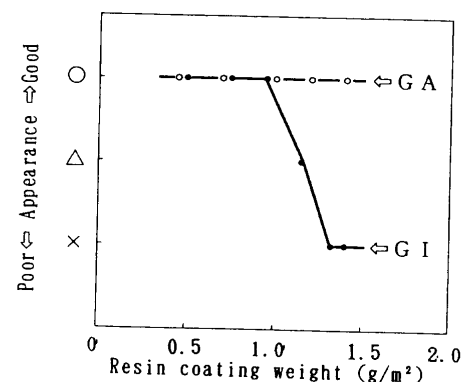


Fig. 2. Effect of resin coating weight on appearance of electropaint film.

Fig. 3 に、GI ベースで樹脂皮膜有り無しの供試材の電着塗装後の断面を示す。樹脂皮膜無しの供試材では、電着塗膜が均一に付着している。それに対して、樹脂付着量 1.4 g/m^2 の供試材では、水素ガスの気泡の跡と思われる大きな空洞が残存し、表面が凹凸の外観を呈している。また、塗膜の膜厚も同一の通電条件にもかかわらず樹脂皮膜無しの場合よりかなり厚くなっている。この塗膜内部に空洞が残存することにより生じるゆず肌状の表面欠陥は、自動車用途で報告されているピンホール状あるいはクレーター状の塗装欠陥とは明らかに異なっている。

3.2 電着初期の析出挙動

電着膜厚および電着外観が樹脂付着量またはめっき種により異なる原因を明らかにするため、電着塗装時の初期電流値を測定した。Fig. 4 に示すように、GI ベースで樹脂付着量 0.5 g/m^2 と 1.4 g/m^2 の場合を比較すると、 1.4 g/m^2 の方が初期のピークがややブロードであり、ピークからの電流値の減少が遅く、下がった後の電流値も若干大きくなっている。このため、 1.4 g/m^2 の方がトータルの通電量も多くなる。また、樹脂付着量 1.4 g/m^2 の GI と GA を比べた場合、GI ベースの方が初期のピークがブロードとなり、トータルの通電量が多くなる。Fig. 1 で示したように、樹脂付着量が多くなるほど、また、GA ベースより GI ベースの方が電着膜厚が厚くなる原因の一つとしては、トータルの通電

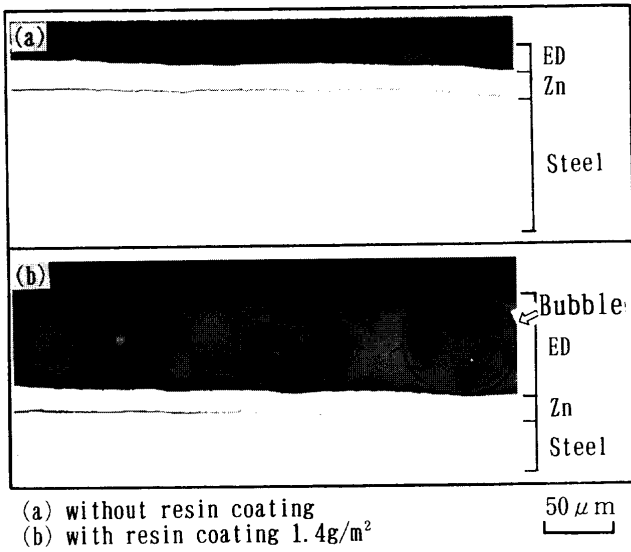


Fig. 3. Cross-sectional micrograph of electropaint film of organic coated GI.

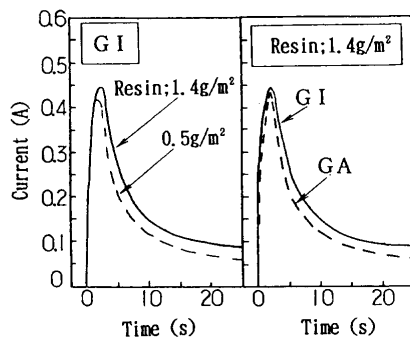


Fig. 4. Initial current-time profile of electropainting.

量が多くなることが考えられる。ただし、GIベースで樹脂付着量が 1.0g/m^2 を越えると極端に電着膜厚が厚くなるのは、Fig. 3に示したように、塗膜中に大きな空洞が多数残存するためと考えられる。

電着塗膜の形成機構については、吉野、大藪らがマレイン化を主体とするアニオン型電着塗料を用いて、円筒形鉄棒への電着塗装の結果を報告している^{9,10}。それによると、電着初期は、塗膜は二次的にサンプルを被覆する方向に成長し、電流の対数値は時間に比例するという対数則($\log I = A - Bt$, I : 電流値, t : 時間, A, B : 定数)が成立する。なお、電着初期以降は、塗膜生成量の2乗が時間に比例するという放物線則^{11,12}($b^2 = Ct + D$, b : 塗装膜厚, C, D : 定数)に従い、塗膜は3次的に膜厚の増加する方向に成長する。そこで、本研究では、1コート仕上げ用アクリル系カチオン型塗料を用いた有機被覆鋼板への電着塗装においても、この対数則が成立するかどうかを調査した。Fig. 5に電着初期の電流値を対数プロットした結果を示す。有機樹脂被覆鋼板においても、電着初期は、電流の対数値と時間は比例関係にあり、対数則が成立していることがわかる。GIベースでの樹脂付着量の影響をみると、付

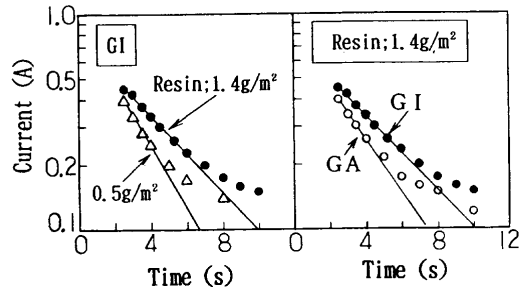


Fig. 5. Initial current-time profile of electropainting. (Logarithmic plot)

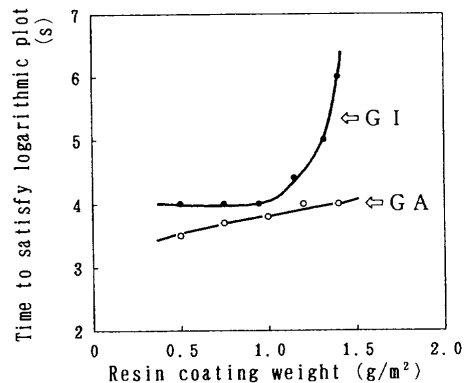
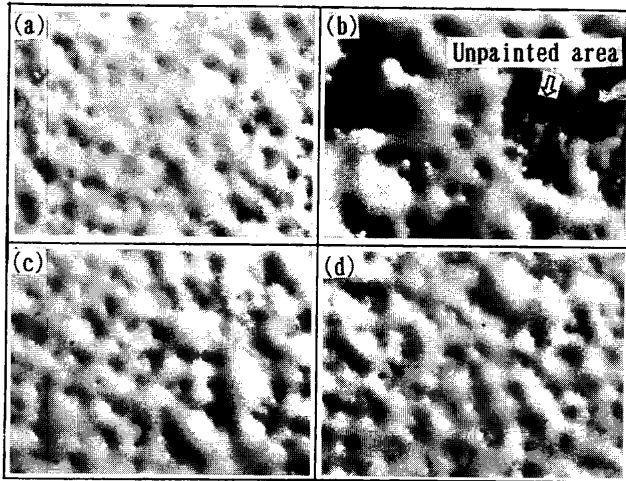


Fig. 6. Relationship between resin coating weight and time to satisfy logarithmic plot.

着量の多い方が直線からはずれるまでの時間が若干長くなっている。同様に、GIベースとGAベースを比較すると、GIベースの方がより長く直線関係を満たしている。

対数則が成立している時間、すなわち、Fig. 5で直線関係が成立している時間をFig. 6に整理した。対数則が成立している時間は、電着塗膜が表面を被覆し終えるまでの時間に相当すると考えられる。Fig. 6より、GAベースの場合は、樹脂付着量にかかわらず、比較的短時間で電着塗膜が表面を被覆し終わるが、GIベースの場合、樹脂付着量が多くなり特に 1g/m^2 を越えると、塗膜が表面を被覆するのにより長い時間を要することがわかる。

そこで、次にFig. 6で予想されることが実際に生じているかどうかを確認するため、電着初期の焼き付け前の状態をビデオスコープにて観察した。なお、対数則が成立している電着初期の塗膜状態は、非常に不安定であり、観察前の軽い水洗で脱落しやすいことから、 180V の極短時間通電では、供試材による塗膜の被覆状況の有意差がわかりにくかった。そこで、供試材間の有意差がより明確になるような電着条件を探索し、電着電圧： 100V 、通電時間： 5s の条件にて観察を行った。Fig. 7に示すように、GAベースでは、気泡の跡であるへこみが全面にあるが、樹脂付着量にかかわらず塗膜は均一に全面を被覆している。それに対して、GIベースでは、樹脂 0.5g/m^2 ではGAベースと同様の傾向を示しているが、樹脂 1.4g/m^2 と多くなると、未塗装部分が認められ、塗膜の析出が不均一となっている。



(a) GI with resin coating 0.5g/m²
 (b) GI with resin coating 1.4g/m²
 (c) GA with resin coating 0.5g/m²
 (d) GA with resin coating 1.4g/m²

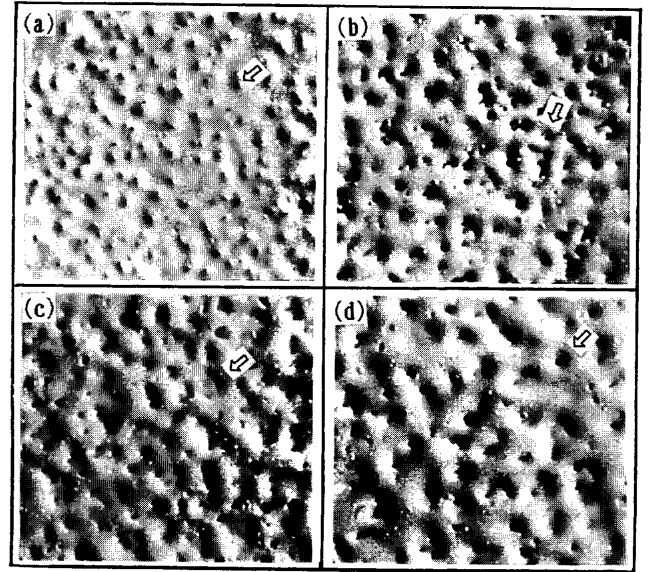
Fig. 7. Surface morphology of paint film at the initial stage of electropainting. (100 V×5 s, as deposited)

この結果は、Fig. 6で述べたように、GIベースで樹脂付着量が多くなると、電着塗膜が表面を被覆し終わるまでの時間が長くなることと対応している。GIベースで樹脂付着量が多くなると、電着塗膜が表面を被覆し終わるまでの時間が長くなり、未塗装部分の電着抵抗が塗装部分の抵抗に比べ低い値を維持するため、初期の電流ピークが下がりにくく、電流プロフィールがブロードになると考えられる。

次に、GIベースの有機樹脂被覆鋼板について、電着初期以降の焼き付け前の塗膜表面をビデオスコープにて観察した。Fig. 8に示すように、初期の電流ピークが低下した後である塗装10s、15s後は、樹脂付着量にかかわらず塗膜はほぼ全面を被覆している。塗膜表面には、気泡の跡である凹部(図中矢印で示す)が認められるが、その数は、10s、15s後とも、樹脂付着量の多い方がやや少ない目である。気泡の数は、塗装中の通電点の数に依存し、通電点の数が少ないと、気泡は通電部に集中しその数は少なくなると考えられる。よって、樹脂付着量が多くなると、電着初期以降の中期においても、塗装中の通電点が少なくなっている可能性がある。この原因としては、先のFig. 7でも述べたように、樹脂付着量が多いと電着初期に未塗装部分があり、次のステップでは、この未塗装部分に電流が集中し、さらに次のステップでは、膜厚の薄い部分に電流が流れ易くなり、初期以降も塗膜の析出が不均一となることが考えられる。また、10s後と15s後の比較では、15s後の方が、気泡の跡が大きくなる傾向にある。

3.3 電着塗装性に及ぼす要因

GIベースの電着塗装性が、樹脂付着量により異なる原因としては、電着初期状態が樹脂付着量により大きく異なることが考えられる。筋田ら¹³⁾は、有機複合被覆鋼板の電着塗装後の鮮映性に及ぼす塗料の濡れ性の影響を報告し



(a) Painting time:10s, resin coating:0.5g/m²
 (b) " :10s, " :1.4g/m²
 (c) " :15s, " :0.5g/m²
 (d) " :15s, " :1.4g/m²

Fig. 8. Surface morphology of electropaint film of organic coated GI. (180 V, as deposited)

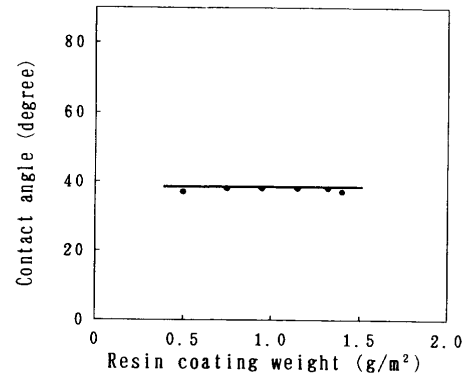
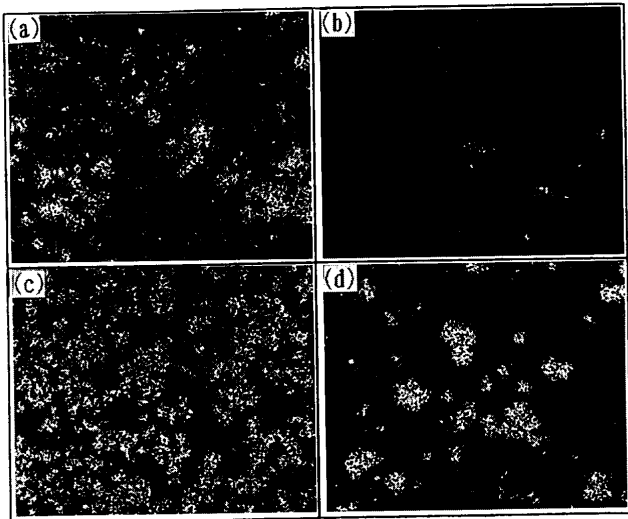


Fig. 9. Effect of resin coating weight on wettability between organic coated GI and electropaint.

ており、それによると、有機樹脂皮膜/電着塗料の濡れ性が良くなると、その界面に存在する水素ガスの最大径が小さくなり、水素ガスにより形成される電着塗膜の穴がより小さくなることを報告している。そこで、電着初期状態に及ぼす要因としては、i) 有機樹脂被覆鋼板に対する電着塗料の濡れ性、ii) 有機樹脂被覆鋼板の通電性、が考えられたので、以下この2点について検証した。Fig. 9に有機樹脂被覆鋼板に対する電着塗料の濡れ性の評価結果を示す。樹脂付着量を変化させても、有機樹脂被覆鋼板と電着塗料の接触角はほぼ一定であり、塗料の濡れ性に及ぼす樹脂付着量の影響は特に認められない。

そこで次に、有機樹脂被覆鋼板の通電性を調査した。Fig.10に、有機樹脂被覆鋼板を硫酸銅溶液に浸漬後のCuの特性X線像を示す。Cu検出部が通電点に相当する。通電点は、GAベースでは樹脂付着量が1.4g/m²の場合でも、全面に分布しているのに対して、GIベースでは樹脂付着



(a) GI with resin coating 0.5g/m²
 (b) GI with resin coating 1.4g/m²
 (c) GA with resin coating 0.5g/m²
 (d) GA with resin coating 1.4g/m²

Fig. 10. Cu X-ray image of organic coated steel sheets after dipping in copper sulphate solution. (CuSO₄ 20 g/l, 50°C, 30 s)

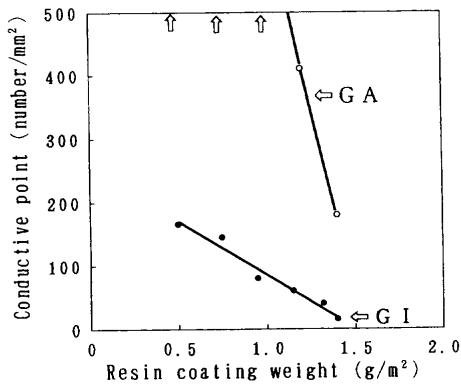
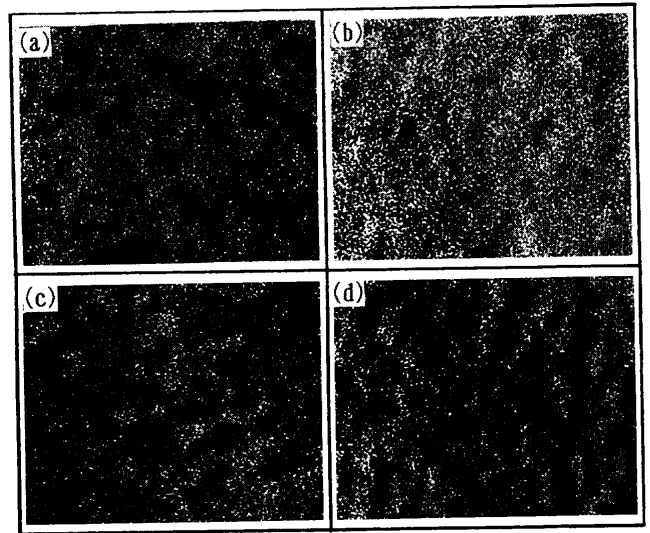


Fig. 11. Effect of resin coating weight on number of conductive point of organic coated steel sheets.

量が多くなると、極端に少なくなっている。硫酸銅溶液浸漬後の供試材をビデオスコープにて観察し、通電点の個数をカウントした結果をFig.11に示す。GIベースでは、樹脂付着量の増加に伴い、通電点は減少し、特に付着量1.4g/m²では、非常に少なくなっている。GAベースでも樹脂付着量が多くなると通電点は減少しているが、GIベースに比べると、かなり多い。

有機樹脂被覆鋼板の通電性は、樹脂皮膜の被覆状態に依存すると考えられたので、電着塗装前の表面をEPMAにて観察した。Fig.12に樹脂皮膜に相当するCの特性X線像を示す。GIベースの樹脂付着量0.5g/m²では、樹脂皮膜の薄い部分が存在し、この薄い部分が通電点になるが、樹脂付着量が1.4g/m²になると、樹脂がほぼ全面を均一に被覆するため、通電点が減少すると考えられる。一方、GAベースでは、樹脂付着量が1.4g/m²でも樹脂皮膜の薄い部分認められる。これは、Fig.13に示すようにGAベースの方



(a) GI with resin coating 0.5g/m²
 (b) GI with resin coating 1.4g/m²
 (c) GA with resin coating 0.5g/m²
 (d) GA with resin coating 1.4g/m²

Fig. 12. Carbon X-ray image of organic coated steel sheets.



(a) GI with resin coating 1.4g/m²
 (b) GA with resin coating 1.4g/m²

Fig. 13. Surface roughness profile of organic coated GI and GA.

が表面粗度が荒いため、樹脂皮膜の被覆が不均一となるためと考えられる。

GIベースでの電着膜厚と電着外観に及ぼす有機樹脂被覆鋼板の通電性の影響をFig.14に整理した。通電点が多いと電着膜厚が薄くなり、それとともに塗装後の外観も平滑で良好なものとなる。

なお、北山ら¹⁴⁾は、GA自体の電着塗装性について、めっき層の相構造とクレーター発生の関係について報告している。それによると、Γ相、δ₁相、α-Fe相(素地鉄)、η相の電気抵抗値は非常に異なり、特に、η相はδ₁相の1/5以下の値を示し、電気的には不均一である。このため、電着塗装初期はη相に電流が集中し、η相を含むGAでは、クレーターの発生が顕著となることが報告されている。本研究では、GI、GAベースで、樹脂皮膜の被覆状況が不均一である場合、GAの相構造差に起因する以上に、電気抵抗値は非常に不均一となることが予想される。その場合、樹脂皮膜の薄い部分(通電点)に電流が集中して流れやすいと考えられる。

3.4 電着塗膜析出挙動

以上の結果より、1コート仕上げ用アクリル系電着塗料の有機樹脂被覆鋼板への析出挙動としては、Fig.15に示す

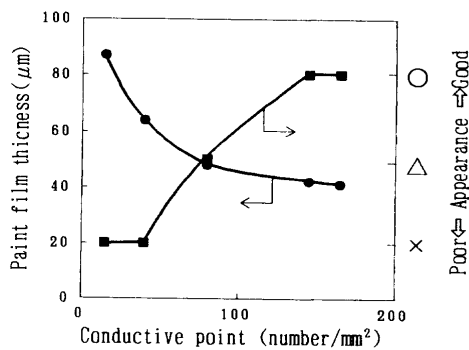


Fig. 14. Effect of conductive point of organic coated GI on thickness and appearance of electropaint film.

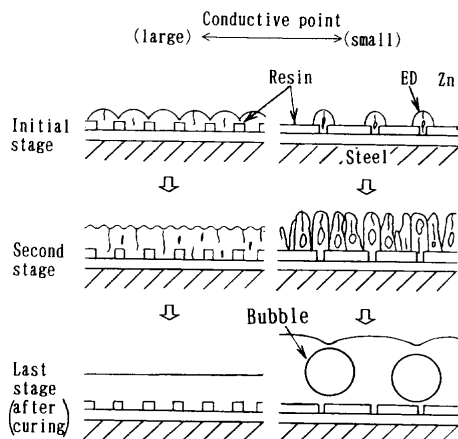


Fig. 15. Schematic drawing of electropainting behaviour of organic coated steel sheets.

ようなことが考えられる。

まず電着初期では、電流の対数値が時間に比例するという対数則に従い、塗膜は二次元的に表面を被覆する方向に成長する。有機樹脂被覆鋼板の通電点が多い場合、電着塗膜は均一に全面析出し、緻密化するので通電抵抗が大きくなり、初期の電流ピークは急激に低下する。これに対し、通電点が少ない場合、塗膜は局部的に析出し、全面を被覆するまでに、より時間を要する。その際、未塗装部分の通電抵抗が、塗膜析出部の抵抗より小さいので、初期の電流ピークが下がり難く、ブロードとなる。

電着中期では、初期に均一に析出した場合は、引き続き均一な析出が生じるのに対して、初期の析出が不均一な場合、塗膜の薄い部分に電流が集中するため、気泡を内蔵したポーラスな塗膜となる。

最終焼き付け後は、初期の通電点が多い方は、表面が平滑な均一塗膜となるが、通電点が少ない方は、内蔵した気泡により大きな空洞が形成され、膜厚の厚いゆず肌状の塗膜となる。

ところで、窪田ら⁴⁾は、有機複合被覆鋼板への電着塗装過程で観察される通電抵抗を報告している。その通電方法(電着開始から30sで最終負荷電圧に到達するスローブ通電)、塗料種、電着電圧は本研究の条件とは異なることか

ら単純な比較はできないが、有機複合被覆鋼板への電着初期は、析出塗膜の均一な成長が継続し、通電抵抗が徐々に増加しており、本研究の通電点が多い場合の結果と対応している。ただし、窪田ら⁴⁾の報告では、電着中期(約30s後)では、局部的に発生した水素ガスによりいったん析出した電着塗膜が破壊され、破壊に起因する新たな通電経路の形成により通電抵抗が一時減少しているが、本研究では、気泡が塗膜に内蔵されたままであり、電着中期での抵抗の減少は認められなかった。

4. 結言

1コート仕上げ用のアクリル系カチオン電着塗料を用いて、有機樹脂被覆鋼板への塗膜析出挙動を調査した結果、以下のことがわかった。

(1) 有機樹脂被覆鋼板の樹脂付着量が多くなると、塗膜内部に大きな空洞が残存し、塗装膜厚が急激に厚くなるとともに、表面がゆず肌状の凹凸外観となる。その原因としては、樹脂付着量が多くなると、マイクロな通電点が減少し、電着初期において塗料析出が不均一となる。そのため、次のステップで析出塗膜の薄い部分に局部的に電流が集中する結果、気泡が内蔵された膜厚の厚いポーラスな塗膜が生成されることが考えられる。

(2) 有機樹脂被覆鋼板においても、電着初期は、電流の対数値が時間に比例するという対数則が成立し、塗膜は二次元的に表面を被覆する方向に成長する。樹脂付着量が多くなると、塗膜が表面を被覆するのにより長い時間を要する。

(3) 以上のことから、有機樹脂被覆鋼板の電着塗装性は、電着初期の塗膜析出形態に大きく依存するため、樹脂皮膜のマイクロな通電点を制御することにより、改善することが可能である。

文 献

- 1) H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura and K.Miyamoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990) Mar., 93.
- 2) T.Nakamoto, K.Miki and H.Sakai: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 685.
- 3) A.Oosawa: *Toso Gijutsu*, **12** (1984), 71.
- 4) T.Kubota and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hgané*, **77** (1991), 1081.
- 5) T.Nomura: *Techno-Cosmos*, **9** (1996), 47.
- 6) N.Sato and S.Tanaka: *Tetsu-to-Hgané*, **72** (1986), 1084.
- 7) S.Nomura, H.Sakai and K.Nakamura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **39** (1989) Jan., 6.
- 8) H.Nakano, K.Okumura, H.Tsubakino, T.Nakamoto and K.Miki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1417.
- 9) N.Yoshino and Y.Oyabu: *Sikizai*, **44** (1971), 359.
- 10) Y.Oyabu: *Toso Gijutsu*, **2** (1988), 124.
- 11) 広田鋼蔵: 反応速度, 共立出版, 東京, (1961), 152.
- 12) N.M.Acamovic, D.M.Drazic and V.B.Miskovic-Stankovic: *Prog. Org. Coatings*, **25** (1995), 293.
- 13) S.Sujita, K.Hamahara, R.Muko, K.Mochizuki and N.Morito: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 51.
- 14) M.Kitayama, T.Azami, N.Miura and T.Ogasawara: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 742.