

つき廻り性能の高い電着塗料の開発

Development of Electrodposition Coating with High Throwing Power

上 村 純 二* 森 下 洋 行* 金 子 勝 吉*
 Junji KAMIMURA Hiroyuki MORISHITA Katsuyoshi KANEKO

畑 浩** 細 川 竜 一**
 Hiroshi HATA Ryuichi HOSOKAWA

要 旨

電着塗料の使用量削減を目的に、つき廻り性能の高いカチオン電着塗料を開発した。この塗料の特徴は、塗膜の膜厚が過剰な部位の膜厚を低減させながら、車体防錆上重要な部位の膜厚を確保するものである。また、開発した塗料を量産ラインに導入した際の車体上の膜厚分布を、実験的に予測できる方法を考案し、精度の高い結果を得た。今回開発した電着塗料により、車体1台あたりの塗膜体積で約12%の塗料使用量の削減を達成した。

ABSTRACT

Cationic electrodeposition (ED) coating with high throwing power was developed for automobile body to reduce painting volume. The ED coat performance leads to reduce film thickness of over film thickness on body-in-white, and it keeps film thickness on important area of corrosion matter. Also an accurate forecast method of ED film thickness distribution on body-in-white was developed by simulation method in laboratory. The paint leads approximately 12 % volume reduction of ED film on a body-in-white.

1. まえがき

自動車の塗膜に要求される性能の中で、意匠性とならび重要なものが、鋼板等の素材耐食性の確保である。

自動車塗膜の一般的構成は、主に意匠性に関わる最表層の上塗りと、素材を直接カバーする電着層を含め、Fig. 1に示すように、4～5層で構成されている。

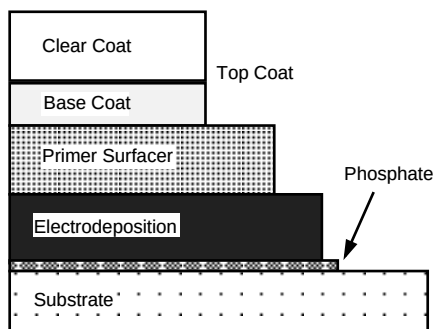


Fig. 1 Paint Film Structure

最近時の車体に要求される高い防錆性能を有し、車体内部の袋構造部にまで塗装可能なカチオン電着塗装は、防錆技術の要として、国内の自動車ラインに初めて適用されて以来約20年の歴史がある。

この電着塗料 (ED) は、車体内外板の表裏に塗布されるため、小型車クラスでは約70m²になり、使用量が多く、コスト低減の効果が大きな期待がかけられている。本報では、車体の防錆性能を満足させながら膜厚を下げ、コスト低減を目指すという課題に取り組んだ結果を報告する。

2. つき廻り性能の高い電着塗料開発のねらい

2. 1. 電着塗料とは

大部分の自動車の車体は、防錆と塗装の下地調整を目的に、カチオン電着塗装を施している。この塗装は、被塗物自体を電極として電気分解するという塗装方式を用

* 栃木研究所

** 本田技研工業 (株)

いる。塗装時には、まず対極に近い車体外板部より塗膜が析出し、順次内面に塗膜の析出が移行する。その結果、車体外板面、キャビン内面などでは膜厚が厚くなり、フレーム内面、袋構造部、板合わせ部などでは薄くなる膜厚分布を有している。通常的車体上の膜厚分布は、Fig. 2に示すように、外板部では $35 \sim 30 \mu\text{m}$ 、フレーム内面や袋構造部、板合わせ部では $20 \sim 10 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下である。

車体の防錆に関しては、被塗物が発錆するまでの時間と電着塗膜厚の依存性が明確であり、したがって内板部の防錆性能を保持するためには、薄くなりがちな内板部の膜厚を確保しなければならない。しかし反面、外板部の膜厚が厚くなってしまいがちなのが、従来の電着塗装の特性であった。

2. 2. つき廻り性能の高い電着塗料開発のねらい

現行の電着塗料で、単に印加電圧を低下させて外板膜厚を低下させるように塗装したときの膜厚分布は、 $15 \mu\text{m}$ 以下の部位、つまり車体防錆に大きく関わるフレーム内部、袋構造部位などの膜厚が現行レベル以下の膜厚となり、実車としての耐食性能が低下することが懸念された。通常、 $10 \mu\text{m}$ 以下の膜厚では、良好な耐食性を保持することは難しく、Fig. 3に示すように、単に印加電圧を低下させるだけでは、析出塗膜量は低減できても、車体内板部の耐食性の確保は困難との結論を得ている。

したがって、塗料のつき廻り性能を向上させ、車体内板面、袋構造部位の膜厚を確保した上で、外板面の膜厚を低減する手法の開発を行った。ただし、外板膜厚を低減させることにより、耐チップング性の低下および合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) 特有のクレタリング性の悪化が懸念される。

2. 3. 電着塗料のつき廻り性能向上

車体内部へのつき廻り性向上を図るための方法には、a) 塗装印加電圧を上げる、b) 塗料浴温度を下げる、c) 塗装通電時間を長くするなど考えられる。これらの手法には、Table 1に示すような短所がある。

内板部の析出量を増すために塗装印加電圧を高く設定すると、外板面やキャビン内面などの膜厚が過剰になり、結果的に、塗料使用量低減の目的とは相反する。

塗料浴温度を下げると、被塗物上に析出した塗膜の粘

Table 1 Factors to Increase Throwing Power

Factors	Negative Points
Increasing applied voltage	No reduction total film volume Cratering problem
Decreasing bath temperature	Appearance worse Increasing energy cost
Extending dipping process time	Decreasing production efficiency

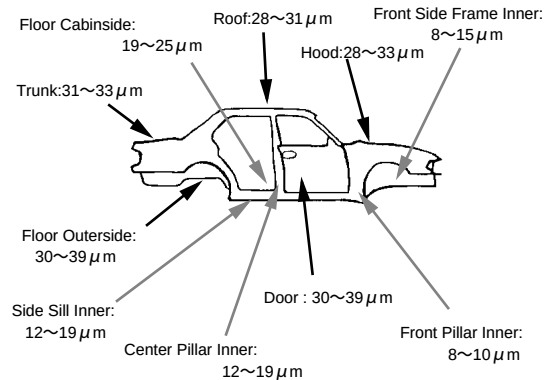


Fig. 2 ED Film Thickness on Body-in-White

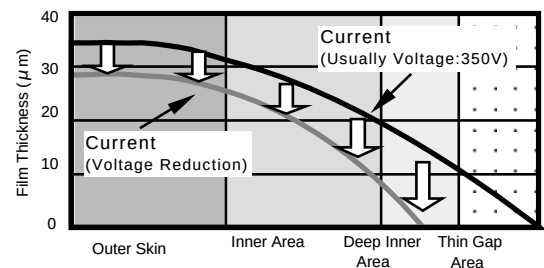


Fig. 3 Distribution of Film Thickness with Current Type

度が上昇し、極板と塗料の界面で発生した水素ガスの、塗膜からの脱離性が低下するために、極板への電解液の接触が抑制され、見かけ上、析出塗膜の電気抵抗値が上昇する。結果的に、その領域での塗膜析出が抑制され、早期に内板面での塗膜の析出が始まる。しかも、塗膜中に滞留する水素ガス粒は、クレタリング塗膜欠陥による外観悪化の原因となる。また、塗料浴の冷却のためのエネルギーコストは、増大する。

通電時間を長くすると、電着塗装設備の拡張により、生産効率の悪化、多大な設備投資が必要となる。

これらの理由から、従来にない優れたつき廻り特性を有する電着塗料の開発を目指した。

3. 電着塗装のメカニズム

カチオン電着塗装では、水性塗料浴中において、直流電気分解の陰極として被塗物を設置することにより、被塗物上に塗膜が析出する。陽極は、電着槽内の極板にあたる¹⁾。

塗膜の生成は、以下のプロセスにより生じる。Fig. 4に概念を示す。まず、水の電気分解により生成した水酸基により、陰極板近傍のpHが上昇し、低pH下でイオン化していた塗料粒子が電荷を失い、陰極板上に析出する。

Fig. 5に塗膜析出過程を示す。被塗物表面に析出した塗膜は電気絶縁体となり、通電を遮断する。このため、電流は近傍の塗膜の未析出部位へ移動し、そこで電気分解を引き起こし、新たな塗膜が析出する。塗膜は順次析出し、陽極に対向していない構造物の内部にまで、連続的な塗膜を生成する。この連続的な析出が、電着塗料の特徴であり、被塗物を完全に覆い、高いつき廻り性能による高度な防錆性能を具現化するメカニズムである。

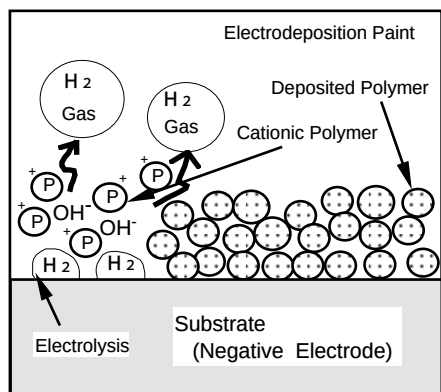


Fig. 4 Electrodeposition Process

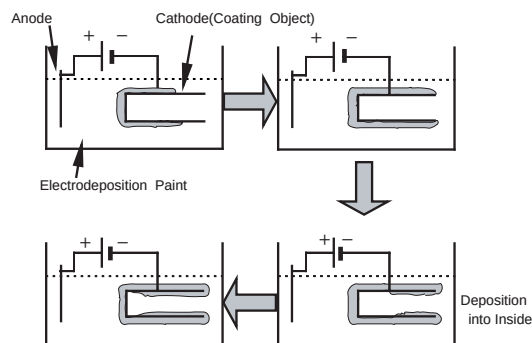


Fig. 5 Film Deposition Process

4. つき廻り性能向上の達成手法

4. 1. つき廻り性能向上のための塗料、塗膜特性のあり方

電着塗料のつき廻り性能は、次式で近似できることが、実験的に知られており²⁾、析出塗膜の電気抵抗値と塗料の比抵抗の寄与が確かめられている。

$$Th^2 = C \cdot R / \rho$$

Th: つき廻り深さ C: 被塗物形状による因子
R: 析出塗膜の電気抵抗 ρ: 塗料の比抵抗

塗料のつき廻り性能を向上させるためには、析出塗膜の電気抵抗 (R) の引き上げと、塗料の比抵抗 (ρ) の引き下げが有効である。

被塗物上に析出した塗膜は、電気絶縁性を持つ有機皮膜である。しかし、実際には析出した樹脂粒子同士が重なり合い、無数のガス抜け孔を有するポーラスな皮膜であり、この孔を通じて通電がおきる。析出塗膜の電気抵抗 (R) を引き上げるためには、析出樹脂粒子同士の熱融着を容易にさせ、ガス抜け孔を覆い、空隙のない緻密な絶縁膜を形成させればよい。具体的には、析出塗膜の軟化温度を引き下げ、塗装時のジュール発熱による樹脂流動を促進して、絶縁皮膜の生成の向上を図ることができる。

塗料の比抵抗 (ρ) の引き下げは、水性塗料中のイオン濃度を高めることにより可能となる。塗装に有効な塗料中のイオン成分は、正電荷をもっている塗料樹脂粒子であり、イオン濃度を高めるためには、塗料の高濃度化や高解離度化の手法が考えられる。しかし、塗料の高濃度化は、電着工程から出る際に車内に残ったまま系外に持ち出される塗料成分、いわゆる汲み出し量の増加につながり、ねらいとは逆に経済性は悪化する。このため、開発塗料では、塗料濃度を増加させず、塗料の解離度向上をねらった。

4. 2. 塗膜の高物性化のための膜物性のあり方

石はねに起因するチッピング傷は、塗膜の耐食性能を低下させるが、このチッピング傷つき性は、膜厚に依存するとの知見があった³⁾。外板部の膜厚削減に伴い、耐チッピング性の低下が懸念され、塗膜の物性向上による

改良を検討した。具体的には、低温下における耐チップング性能は、塗膜の伸び率と塗膜強度に相関があることから、塗膜の柔軟化による伸び率の向上、高架橋密度化による塗膜の強靱化を図った。

4. 3. 塗料の設計

析出塗膜電気絶縁性の向上を目的に、基体樹脂の変性を変更し、軟化温度を引き下げた。現行塗料では、基体樹脂の変性に、剛直な分子構造を導入しており、析出した塗膜の粘度は高い。開発した塗料では、この変性分子を柔軟な分子構造に変更して軟化温度を引き下げた。これにより、析出の完了した塗膜のウェット状態での電気抵抗値（単位膜厚当たり）は、Fig. 6 に示すように、約 25% 向上した。

塗料の電気伝導度を高めるため、基体樹脂末端のイオン成分を、現行塗料の一級アミンから、開発塗料では解離度の高いアミンに変更した。この結果、塗料の電気伝導度は、Fig. 7 に示すように、約 13% 向上している。酸性中和剤量を増加することによってもイオン量は増加するが、析出効率の低下を招くため、この手法は採用しなかった。

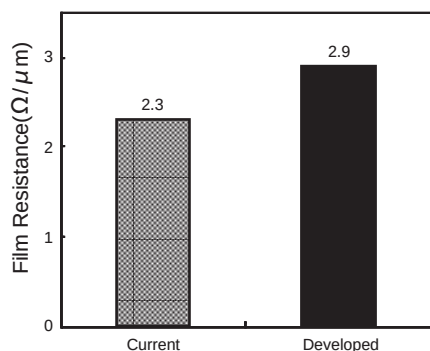


Fig. 6 Comparison of Wet Film Resistance

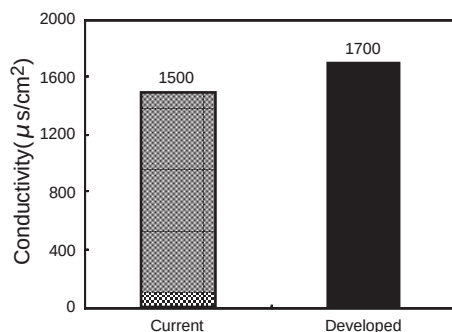


Fig. 7 Comparison of Paint Solvent Conductivity

塗膜の高物性化には、架橋樹脂に改良を加えた。現行塗料に適用されている芳香族系架橋剤は、その分子構造自体が剛直構造であり、かつ架橋した分子同士の自由度が低いため、架橋硬化した塗膜の物性としては、伸び率が低く、固くもろい性質があった。開発塗料では、この架橋剤を、柔軟分子構造であり、かつ三次元的な架橋構造をとりうる多官能タイプの脂肪族系架橋剤を加えたものとし、架橋密度を高めて物性の改善を図った。基体樹脂と架橋剤の改良内容を Fig. 8 に示す。これらの手法により得られた塗膜の物性では、Fig. 9 に示すように、低温下において、伸び率が約 100%、破断強度で約 60% 向上している。

	Current	Developed
Main Resin	$\text{R}_2\text{N}-\text{EPOXY}-\text{NR}_2$ Extension Segment (Stiffness)	$\text{R}_2\text{N}-\text{EPOXY}-\text{NR}_2$ HO Extension Segment (Flexible)
Cross-linker	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ Stiffness	$\text{NCO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NCO}$ Flexible

Fig. 8 Design of Polymer Structure

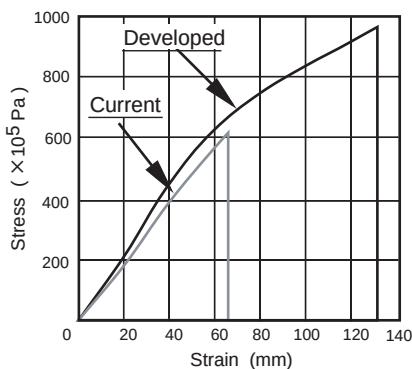


Fig. 9 Stress Strain Curves of Films (-20°C)

5. 開発塗料性能の検証結果

5. 1. つき廻り性

開発した塗料と現行塗料のつき廻り特性差を、一般にBox法と呼ばれる評価方法を用いて、比較検証を行った。その結果をFig. 10に示す。現行の塗料では35 μm あった最外板の膜厚を、開発塗料では28 μm にまで引き下げても、15 μm 以下の領域では、現行塗料に比較して膜厚の低下を引き起こさない特性を確認した。つまり、外板～キャビン内に相当する膜厚15 μm 以上の領域では、膜厚を低減でき、内板～難つき廻り部位に相当する膜厚15 μm 以下の部位では、膜厚を増加できる効果を予測することができた。

5. 2. 耐食性

開発塗料と現行塗料の耐食性能の比較を、耐食性能に影響のある要因である塗膜の酸素透過性について行った⁴⁾。測定は、単離塗膜を作成し、フィルム酸素透過率計(製料研式)を用いて行った。Fig. 11に示すように、開発塗料では、現行塗料に比較して、1/3以下の酸素透過率であることがわかった。

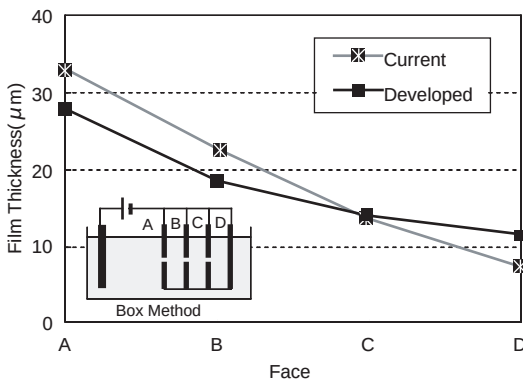


Fig. 10 Comparison of Throwing Power by Box Method

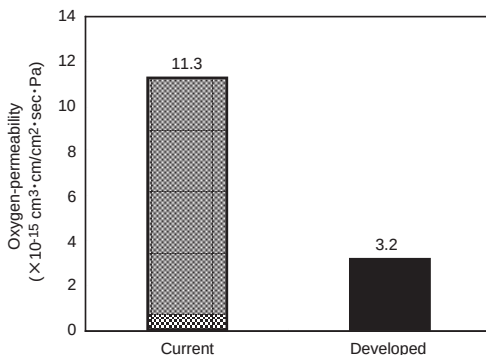


Fig. 11 Comparison of Oxygen-permeability

開発塗料の塗装後の耐食性評価は、複合腐食試験(CCT-HONDAモード、24時間/サイクル)にて行った。

Fig. 12に結果を示す。開発塗料、現行塗料とも、膜厚15 μm 以上では、十分な耐食性能が得られ、かつ、この膜厚領域での膜厚依存性も小さいことがわかった。これらの事実から、開発塗料の塗装膜厚は、現状の15 μm 膜厚を保持することにより、防錆性能は現行同等を維持できると考えた。

また、膜厚15 μm 以下の領域では、いずれの塗料においても、塗膜傷つけ部以外の一般部からも多く錆ブリスタが発生し、両者に明確な差異は見られなかった。こうした薄膜の塗膜には、塗膜欠陥が存在する可能性が高いと考えられる。

5. 3. 耐チッピング性、耐クレタリング性

外板膜厚低減により懸念された耐チッピング性について、グラベロチッピングテストによって評価を行った。Fig. 13に結果を示す。チッピング性能については、膜厚の低下にも関わらず、塗膜の伸び・抗張力の増大により、予測通りの性能が発現し、現行塗料と同等以上の性能であることが確認された。

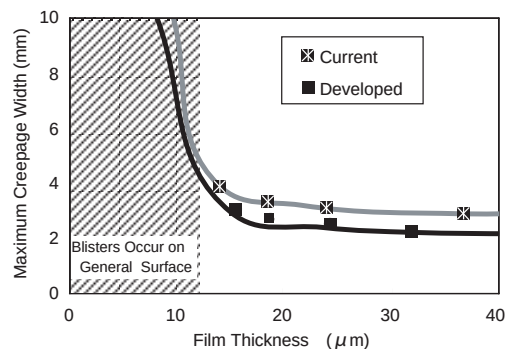


Fig. 12 Corrosion vs Film Thickness (CR : CCT 50 cycles)

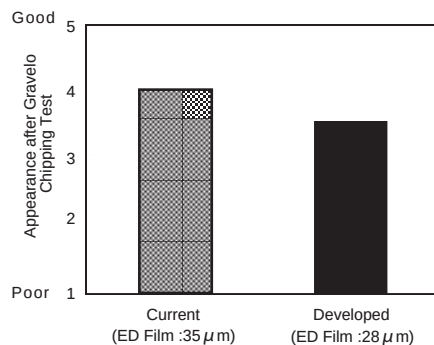


Fig. 13 Gravel Chipping Resistance

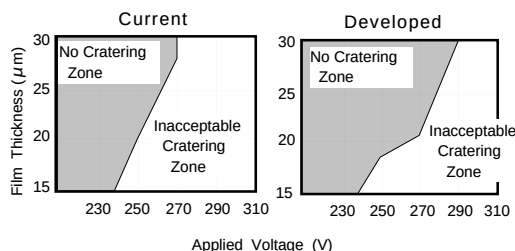


Fig. 14 Comparison of GA Cratering

耐クレタリング性検証結果をFig. 14に示す。クレタリング性については、塗装時の印加電圧との相関があり、外板膜厚低減による印加電圧低減の効果もあり、現行と同等以上であった⁵⁾。

6. 塗装ライン膜厚分布予測

実験室におけるシミュレーション実験により、開発塗料を生産ラインに適用したときの、車体上の膜厚分布を予測した。実際のラインで塗装試行ができない電着塗装では、実験室においてラインにおける塗装状態を精度良く再現することが重要である。また、試験結果から、実際の生産ラインに塗料を導入したときの効果を、精度良く予測する技術も必要となる。

ここでは、実験室において行った『ラインシミュレート実験』結果について、量産ラインの実績と比較して報告する。

実験方法は、以下の手順によった。

実際の車体塗装ラインにおいて、電着塗装中の車体表面の電位変化を測定した。その結果をFig. 15に示す。この電位変化を、実験浴槽内で電圧コントロールによって再現し、実ライン浴と同じ塗料を用いて、塗装を試験片

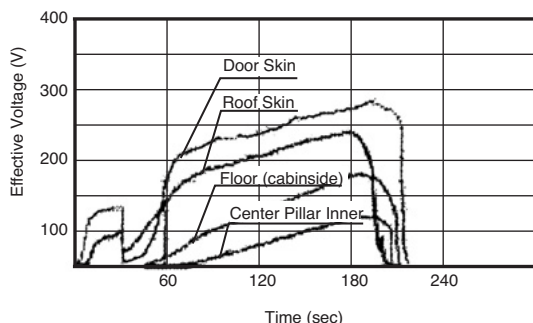


Fig. 15 Effective Voltage Curves

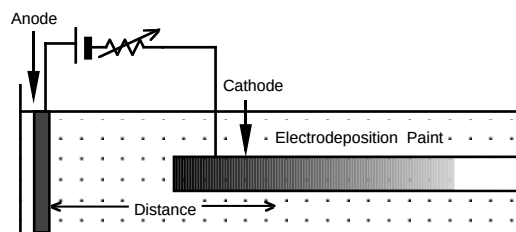


Fig. 16 Equipment of Simulation Method

に施した。その結果、試験片の形状、極比、極間距離の変化により、膜厚勾配のある塗装板が得られた。これは、外板に相当する部位から、難つき廻り部位まで、実車体の塗膜のつき廻りに近似した状態を再現できたことになる。

実験装置の概略をFig. 16に示す。アノードに対してカソードを垂直方向に配置することにより、連続的に極間距離の変化を再現できる。また、電位変化は電源電圧コントロールにより、極比はカソードの面積をかえることにより、それぞれ再現できる。

次に、開発した塗料を用いて同様に塗装を行った。得られた塗装板上での両者の膜厚分布を比較し、塗料を入れ替えることにより、膜厚分布がどのように変化するかを推定した。現行塗料と、開発塗料の膜厚分布をFig. 17に示す。

1台の車体に付着する塗膜総体積の予測は、車体各部の面積を概算で算出し、そこに該当部位の平均膜厚を乗じて算出した。Table 2に、この手法で得たホワイトボディ1台あたりの塗膜体積結果を示す。開発塗料では現行に対し、約12%の塗膜体積削減の見通しを得た。

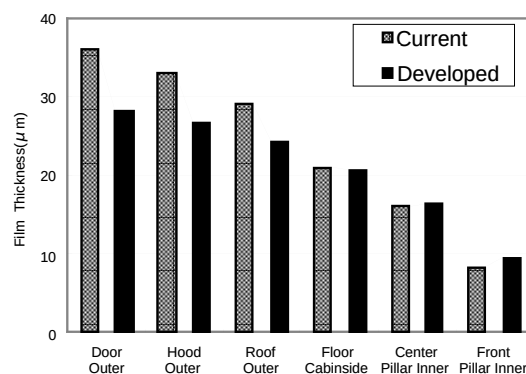


Fig. 17 Prediction of Film Thickness by Simulation Method

Table 2 Calculation of Film Volume on Body-in-white

	Area Proportion on Body-in-white (%)	Current		Developed	
		Film Thickness (μm)	Film Volume (cm^3)	Film Thickness (μm)	Film Volume (cm^3)
Door Outer	10	36	302	28	235
Hood, Trunk, Floor	17	33	471	26.7	381
Roof Outer	3	29	73	24.3	61
Sidesill Inner	18	26	393	23.5	355
Door Inner Panels, etc.	20	25	420	20.3	341
Cabin	20	21	353	20.5	344
Center Pillar	12	16	161	16.3	164
Total	100	Ave. 25.9	2173	Ave. 22.4	1881(-12.8%)

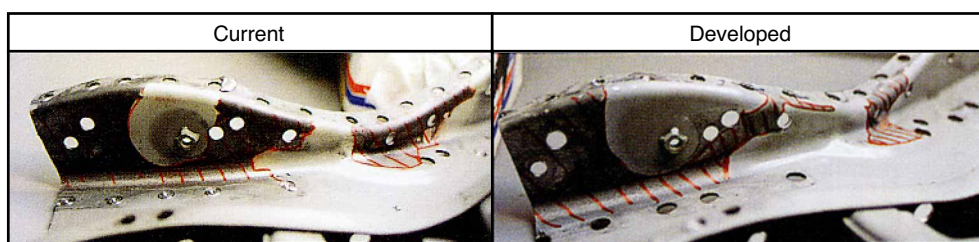


Fig. 18 Comparison of Throwing Power between Current ED and Developed ED on Structural Body Parts

7. 難つき廻り部品を用いたつき廻り性 実験と耐食性の確認実験

次のステップとして、より実車に近い状況を実験室において再現するために、車体における難つき廻り部位（サイドフレームの一部）を部品として取り出し、つき廻り性と耐食性を、開発塗料と現行塗料について比較した。

現行塗料については、あらかじめ量産ラインでの該当部品の外側の電位を測定しておき、この電位カーブをトレースして塗装電圧を印加し、電着塗装を行った。開発塗料については、この電位カーブを基に、部品の表面が予測された膜厚となるよう、予測した電位カーブで塗装した。つき廻り性の確認としては、この部品を分解し、任意のポイントの膜厚を、電磁式膜厚計を用いて測定した。

その結果、開発塗料の塗装品では、現行塗料にて15 μm 以下の領域において、Fig. 18に示すように、未着領域の縮小が認められるほどつき廻りが向上し、必要膜厚が

確保されていることが確認できた。また、パーツ上の膜厚分布の差異をFig. 19に示す。

耐食性の確認は、複合腐食試験(CCT)にて行った。Fig. 20に示すように、部品の内面において、現行塗料と同等以上の耐食性レベルであった。

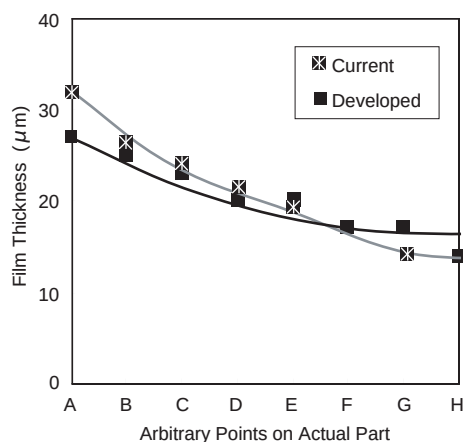


Fig. 19 Comparison of Throwing Power on Actual Part

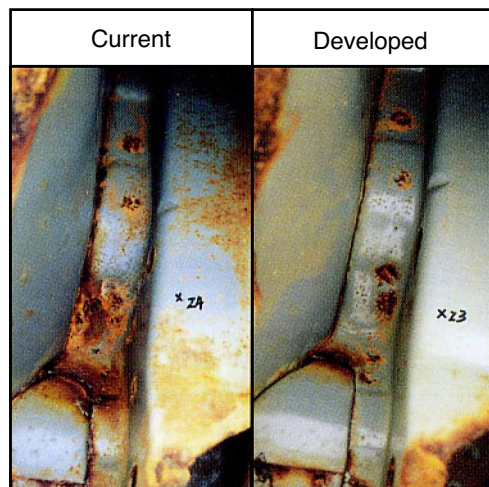


Fig. 20 Anti-corrosion Performance after CCT 120 Cycles

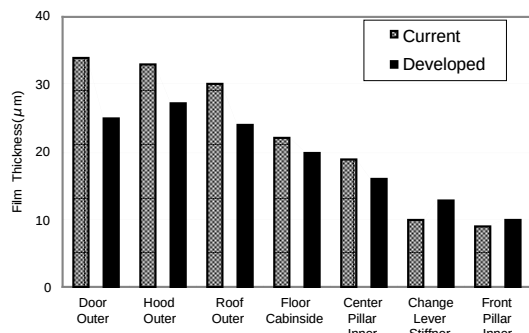


Fig. 21 Comparison of Film Thickness on Body-in-white from Production Coating Process

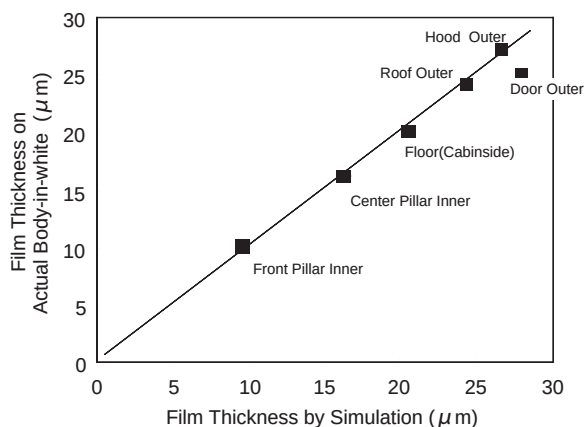


Fig. 22 Relation of Film Thickness between Simulation Method vs Actual Body-in-white

8. 量産ラインにおけるつき廻りと、ラインシミュレート実験の精度確認

開発塗料を、実際の塗装ラインに導入した後の塗装膜厚の測定結果を報告する。

現行塗料と開発塗料を用い、量産ラインにおいて塗装された車体を、解体検証した結果をFig. 21に示す。開発塗料で塗装した車体の、袋構造部、板合わせ部の膜厚は現行同等以上であり、車体の防錆性能に低下が無いことが確認された。また、外板面、キャビン内の膜厚も低減できることが確認できた。

また、開発塗料を用いて量産塗装した車体上での膜厚分布と、ラインシミュレート実験における膜厚分布を比較すると、Fig. 22の通りであり、相関性が非常に高いことが確認された。このラインシミュレート法は、実験室において、ラインにおける塗装膜厚分布を、比較的精度良く予測することができる事が分かる。

9. まとめ

塗料使用量削減を目的に、車体膜厚が過剰な部位（外板面、キャビン内など）の膜厚を低減させ、かつ、車体防錆上重要なフレーム内部、板合わせ部などの膜厚確保ができ、耐クレタリング性、耐チップング性の良好な、塗装原価低減指向の電着塗料を開発した。

開発塗料を量産ラインに導入した際の車体膜厚分布を、ラボ実験にて予測する方法を考案し、高い精度の結果を得た。

電着塗膜の膜厚の低減は、単一機種の手あたりコストへの影響は大きくはないが、ライン全体に適用されるため、その波及効果は大きく、塗装コスト削減に大きな効果をもたらした。

参考文献

- 1) 長岡治朗:「電着塗装」、色材、66 (7), pp424-433 (1993)
- 2) 大藪権昭、川井均、古野伸夫:「電着塗装のつきまわり性」、色材 42、362 (1969)、pp.15-22
- 3) 金丸辰也、山崎一正:「自動車外板パネルのチッピングに及ぼす要因の解析」、表面技術 47、No.1 (1996)、pp.51-55
- 4) 藤谷俊英、瓦家正英:「エポキシ樹脂塗膜の酸素透過性コントロール」、塗料の研究 No.122 (1993)、pp.9-17
- 5) 佐藤登、田中佐生郎:「電着塗装時の電流変化と表面処理鋼板の耐クレタリング性能との関連」、鉄と鋼 72 (1986) , 8 , pp.1084-1089

■著 者■



上 村 純 二



森 下 洋 行



金 子 勝 吉



畑 浩



細 川 竜 一