

カチオン電着塗装におけるクレータリング発生機構

窪田 隆 広*・山下 正 明*

Cratering Mechanism of Cationic Electrodeposition Primer over Precoated Steel Sheets

Takahiro KUBOTA and Masaaki YAMASHITA

Synopsis:

Cationic electrodeposition primers have been widely adopted by automobile companies due to their advantages with regard to application and corrosion resistance. However, under certain conditions, cationic electrodeposition primers can give craters over precoated steel sheets. Therefore, it is important to establish the exact mechanism of cratering from the viewpoint of cratering control.

In this study, resistance-time profile which were calculated by means of measured current and voltage at the initial stage of electrodeposition were investigated using digitized measurements to record data over millisecond time scales. Uncured as-deposited paint film in the course of electrodeposition was observed by optical microscope, and defects remained in the deposited film at the end of electrodeposition was also observed during curing process by optical microscope. The results indicate that electrodeposited paint film is ruptured by violent hydrogen gas generated locally during electrocoating, and the defects remained in the deposited film at the end of electrodeposition cause cratering after curing paint film.

Key words: cationic electrodeposition primer; cratering; organic-silicate composite coated steel sheet; zinc and zinc alloy coated steel sheet; resistance-time profile.

1. 緒 言

カチオン電着塗装は、操作性・耐食性に優れることから、自動車車体の下塗り塗装として広く実用化されている。しかし、カチオン電着塗装では、塗装条件や被塗物である表面処理鋼板の種類によっては、ピンホール状あるいはクレータ状の塗装欠陥が発生することがあり、これらの塗装欠陥は、最終的な塗装の仕上り外観を劣化させるため問題となる。さらに、近年、自動車車体の耐食性向上を目的として、亜鉛系めっき鋼板や有機複合被覆鋼板¹⁾²⁾の使用比率が増加する傾向にあるが、これらの表面処理鋼板は、冷延鋼板と比較して耐クレータリング性が劣るため、クレータの発生をいかに抑制するかという観点からも、カチオン電着塗装のクレータリング発生機構の解明は、重要な課題である。

クレータリング発生機構については、既にいくつかの報告^{3)~6)}があり、高電圧で電着塗装を行った場合に発生する火花放電により、局部的に塗膜の硬化が進み、焼付工程における熱流動が阻害され、クレータが形成さ

れることが考えられている。また、電着塗装中の回路に流れる電流の時間変化とクレータリングとの関連について報告⁷⁾⁸⁾されている。しかしながら、クレータリング発生機構については、十分には解明されていない。

本報では、電着塗装初期過程における電流・電圧から抵抗の時間変化を求め、さらに、電着塗装途中で引き上げた未硬化の電着膜について光学顕微鏡観察を行うことにより、クレータリング発生機構について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材としては、最近開発された有機複合被覆鋼板¹⁾²⁾、冷延鋼板 (CRS)、Zn-Ni 合金めっき鋼板 (EZN)、合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) を用いた。供試材の皮膜構成の詳細を Table 1 に示す。塗装の前処理として、日本パーカラライジング(株)製 PB-L3020 でりん酸塩処理を施したが、一部の実験ではアルカリ脱脂のみを行った。カチオン電着塗料は、日本ペイント(株)製パ

Table 1. Film composition of the substrates.

Materials	Film composition
Organic-silicate composite coated steel	Organic-composite coating/chromate coating/Zn-12%Ni, 20 g/m ²
Cold rolled steel	None
Zn-Ni electroplated steel	Zn-12%Ni, 20 g/m ²
Galvannealed steel	Zn-10%Fe, 60 g/m ²

ワートップ U-100 を標準条件で使用した。

2.2 電着塗装

各供試材の端部および裏面は粘着テープでシールし、電着塗装される面積を一定 (56 × 128 mm) とした。電着塗装開始から 30 s で最終負荷電圧に到達するようスローブ通電を行い、トータルの電着塗装時間は 180 s とした。極間距離は 15 cm、アノード/カソードの面積比は 1/2 とした。電着塗装中の回路に流れる電流・電圧の測定は、横河電機(株)製のアナライジングレコーダ 3655E を使用した。電流・電圧は 20 ms ごとに測定し、「 $V = IR$ 」の関係から抵抗の時間変化を求めた。

2.3 電着塗膜の観察

電着塗装を途中で中断し、供試材を水洗・冷風乾燥したのち、未硬化な析出塗膜の表面状態を光学顕微鏡で観察することにより、電着塗装中の析出塗膜の成長過程を検討した。また、180 s 間電着塗装後、供試材を水洗・冷風乾燥し、180°C に保温したホットプレート上に放置し、加熱過程での電着塗膜を光学顕微鏡で観察した。

さらに、クレターの原因となる析出塗膜中の欠陥部を、未硬化な状態のまま *N*、*N*-ジメチルホルムアミド (DMF) により塗膜を溶解し、塗膜溶解後の表面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 実験結果

3.1 耐クレタリング性

各供試材の耐クレタリング性を Table 2 に示す。負荷電圧が比較的低い (200 V) 場合には、GA を除いては、いずれの供試材にもクレターは形成されなかった。一方、負荷電圧が比較的高い (250 V) 場合には、CRS を除くすべての供試材にクレターが発生した。

Table 2. Anti-cratering properties of the substrates.

Materials	Crater density (cm ⁻²)	
	200 V	250 V
Organic-silicate composite coated steel	0	31
Cold rolled steel	0	0
Zn-Ni electroplated steel	0	35
Galvannealed steel	26	87

なお、250 V で電着塗装を行う際に、実験室の照明を消灯し、真っ暗な状態で火花放電の発生の有無について詳細に観察したが、GA のように多くのクレターが発生した場合でも、従来報告されている^{3)~6)}ような火花放電は全く観察されなかった。

3.2 電着塗装時の電流の時間変化

各供試材の電着塗装の初期過程 (初めの約 35 s) における電流の時間変化を Fig. 1~3 に示す。電流の時間変化には、佐藤⁷⁾の報告にあるように複数のピークが観察され、有機複合被覆鋼板では二つ、CRS・EZN・GA では三つのピークが観察された。特に、クレターの発生した供試材では、通電開始から約 30 s 後に観察された最終ピーク (以下 i_B ⁷⁾ と略記する) 付近で、電流値がふらつきながら変化した (Fig. 1, 2)。一方、クレターの発生しなかった CRS の場合には、 i_B の高さも低く、電流値の変化も滑らかであった (Fig. 3)。

3.3 電着塗装時の抵抗の時間変化

EZN を 250 V で電着塗装した場合の、初期過程における抵抗の時間変化を Fig. 2 に示す。電着塗装開始直

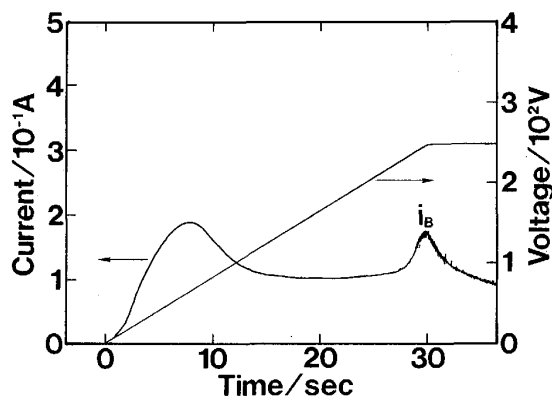


Fig. 1. Current-time profile at the initial stage of cathodic electrocoating of organic-silicate composite coated steel sheet.

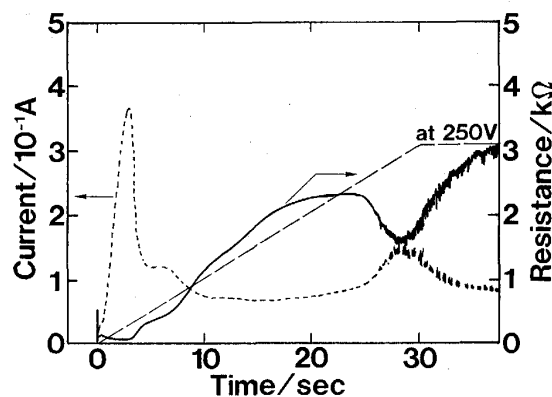


Fig. 2. Current-time and resistance-time profiles at the initial stage of cathodic electrocoating of Zn-Ni electroplated steel sheet.

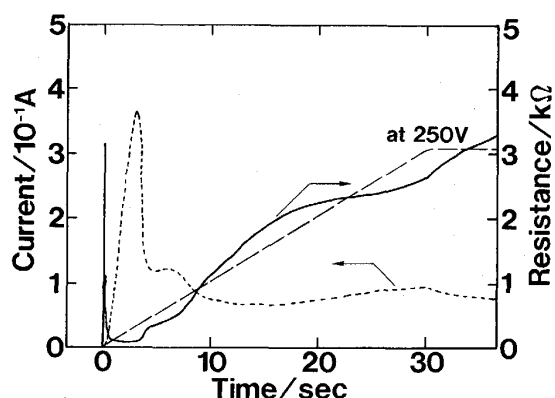
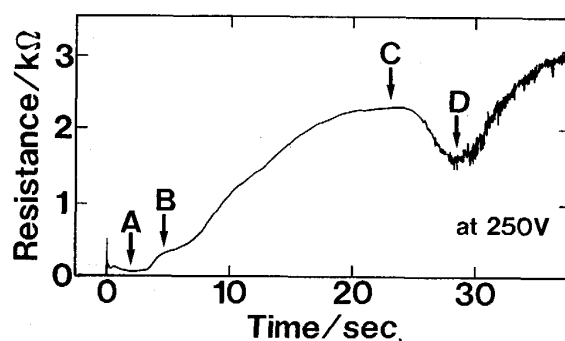


Fig. 3. Current-time and resistance-time profiles at the initial stage of cathodic electrocoating of cold rolled steel sheet.



後に抵抗値に鋭い立上がりが認められたが、その後約 3 s 間は抵抗値は増加しなかった。3 s から約 24 s までは、抵抗値が徐々に増加し、 i_B が記録された約 28 s 付近では、逆に抵抗値の減少が認められた。その後、抵抗値はふらつきながら再び増加した。

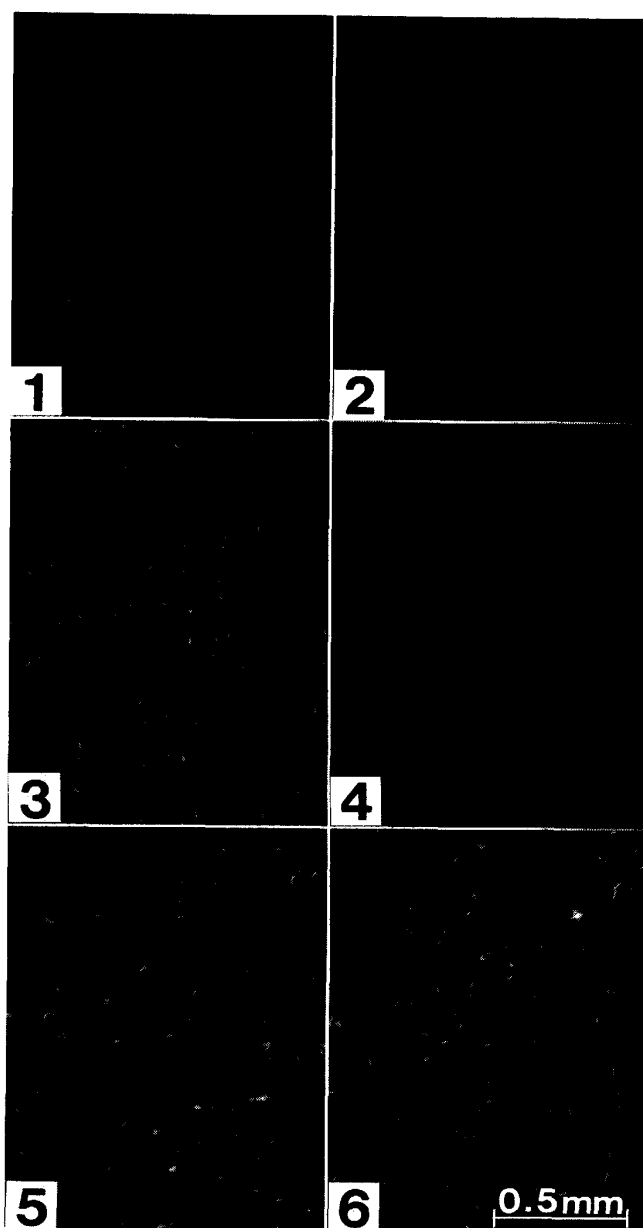
CRS を 250 V で電着塗装した場合の、初期過程における抵抗の時間変化を Fig. 3 に示す。電着塗装開始から約 25 s 付近までは、Fig. 2 に示した EZN の場合とほぼ同様の抵抗の時間変化を示したが、昇圧が終了する 30 s 付近でも抵抗値の減少は認められず、その後も滑らかな抵抗値の増加が継続した。

3.4 析出塗膜の観察

Fig. 2 および Fig. 3 に示したように、電着塗装中の抵抗の時間変化には、いくつかの段階の存在が示唆されたため、これらの各段階における析出塗膜の表面を光学顕微鏡で観察することにより、抵抗の時間変化とクレータ生成との関連について検討した。

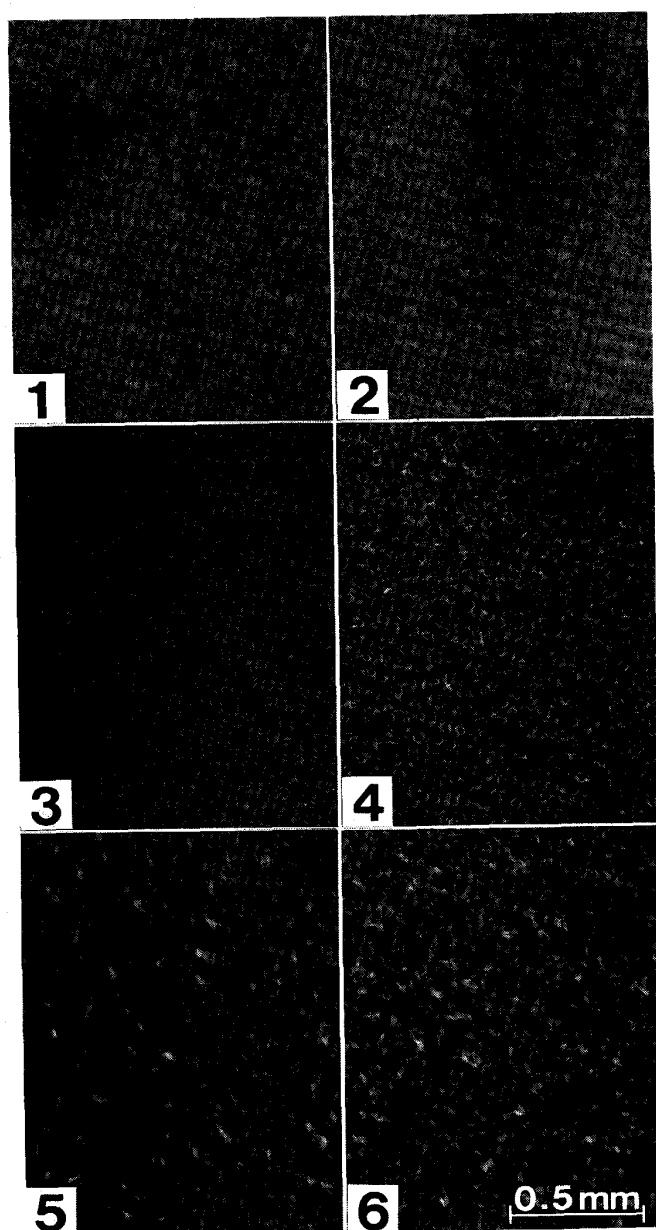
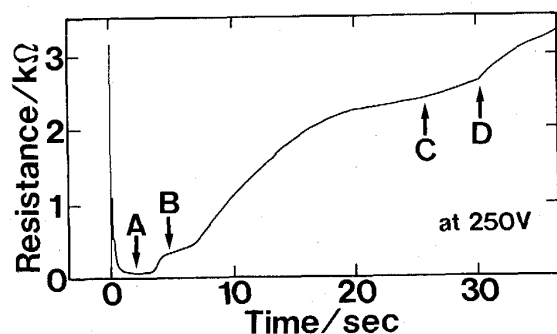
抵抗の時間変化の各段階における、EZN 上の析出塗膜の光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。電着塗装開始直後から抵抗値が停滞する約 3 s 間 (A 段階) の表面外観は、りん酸塩処理後の状態と同一であり、電着塗膜は析出していなかった。電着塗膜の析出は、約 4 s のところで抵抗値が増加する B 段階で、初めて観察された。その後、約 24 s (C 段階) までは、析出塗膜が均一に成長するのが観察されたが、 i_B のピークが観察された約 28 s 付近 (D 段階) では、多くのボイド状の塗膜欠陥が認められた。そして、この D 段階で観察されたものと同様のボイド状の塗膜欠陥は、電着塗装終了後の析出塗膜中にも数多く認められた。有機複合被覆鋼板や GA でも、ほぼ同様の電着塗膜の析出過程が観察された。

CRS に電着塗装を行った場合の、抵抗の時間変化の



1: As phosphated 2: At A stage 3: At B stage 4: At C stage
5: At D stage 6: At the end of electrodeposition

Photo. 1. Optical micrographs of uncured electro-deposited film over Zn-Ni electroplated steel sheet.



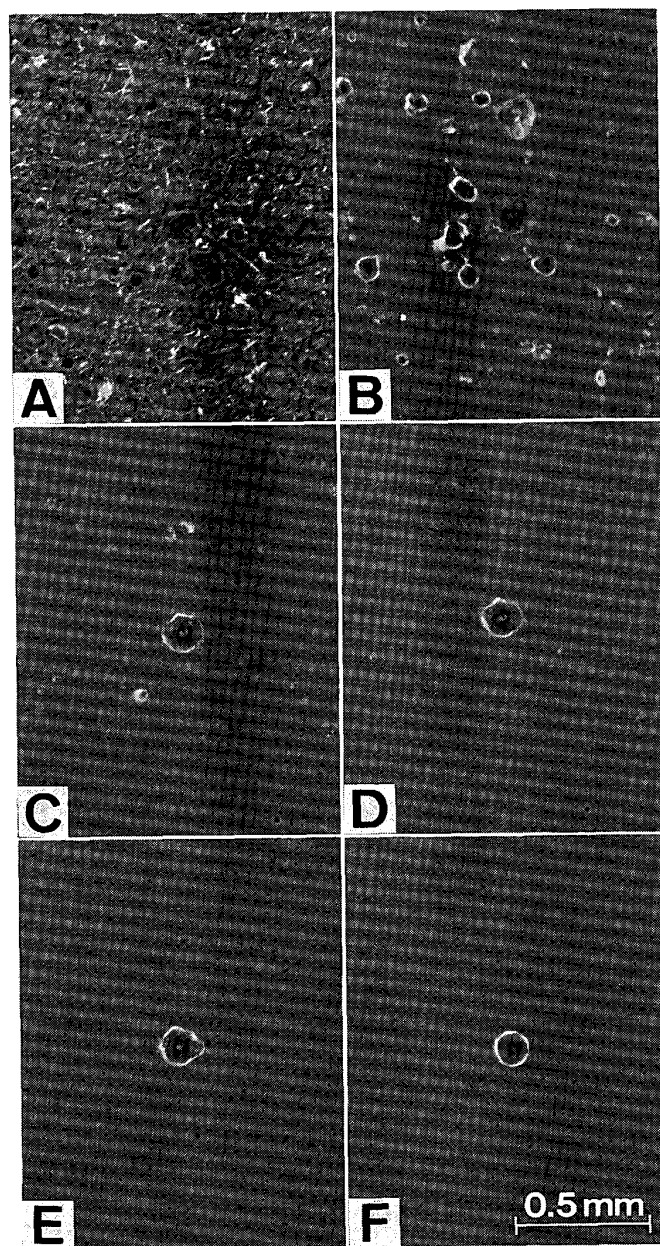
1 : As phosphated 2 : At A stage 3 : At B stage 4 : At C stage
5 : At D stage 6 : At the end of electrodeposition

Photo. 2. Optical micrographs of uncured electro-deposited film over cold rolled steel sheet.

各段階における析出塗膜の光学顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。EZN の場合と同様に、A 段階では電着塗膜の析出は認められなかった。また、B 段階から C 段階に至るまでの析出塗膜の表面外観は、EZN の場合とほぼ同様であったが、昇圧終了付近の D 段階および電着塗装終了後の析出塗膜には、ボイド状の塗膜欠陥が全く認められなかった。

3.5 析出塗膜の加熱硬化過程

電着塗装終了後の有機複合被覆鋼板上に形成されたボイド状の塗膜欠陥の加熱硬化過程での変化を光学顕微鏡



A : At 22°C B : At 60°C C : At 65°C D : At 71°C E : At 88°C
F : At 177°C

Photo. 3. A crater formation process during curing cathodic electrocoated film on the organic-silicate composite coated steel sheet.

で観察した (Photo. 3). 電着塗装終了後の表面には、大きなボイド状欠陥の他にも周囲に比較的小さな気孔が観察されたが、銅板の温度の上昇とともに電着塗膜の熱流動により、これらの小さな気孔は徐々に消滅し、最終的には、大きなボイド状欠陥のみからクレーターが形成されることが観察された。EZN や GA でも同様の結果が得られた。

3・6 リン酸塩処理の影響

りん酸塩処理を行った場合と行わなかった場合について、それぞれ比較的高い電圧 (240 V) で電着塗装を行い、耐クレータリング性を評価した結果を Table 3 に示す。EZN や GA に関しては、りん酸塩処理を行わない場合の方が耐クレータリング性が良好であった。一方、有機複合被覆鋼板の場合は、亜鉛系めっき鋼板の場合と比較してりん酸塩処理の影響は少なかった。

EZN の、りん酸塩処理を行った場合と行わなかった場合の電流の時間変化および抵抗の時間変化を Fig. 4 に示す。りん酸塩処理を行わなかった場合には、30 s 付近での抵抗値の減少が認められず、また、 i_B の高さ

Table 3. Anti-cratering properties of the substrates with and without phosphating.

Materials	Crater density (cm^{-2})	
	with phosphating	without phosphating
Organic-silicate composite coated steel	32	26
Cold rolled steel	0	0
Zn-Ni electroplated steel	41	1
Galvannealed steel	89	9

Applied voltage : 240 V

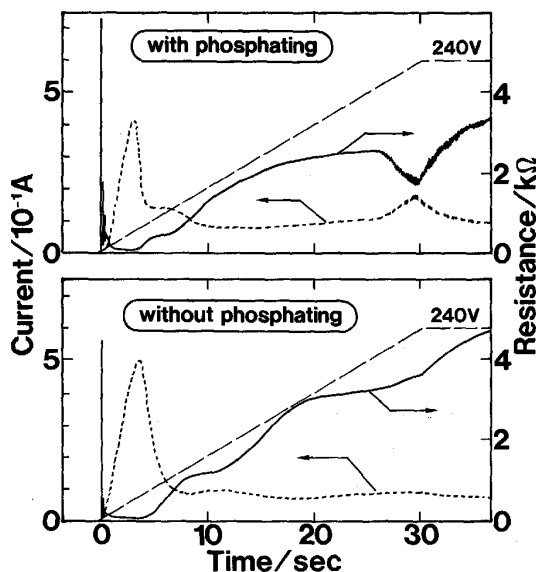


Fig. 4. Current-time and resistance-time profiles at the initial stage of cathodic electrocoating of Zn-Ni electroplated steel sheet.

もりりん酸塩処理を行った場合よりも低く、電流および抵抗の変化も滑らかであった。さらに、電着塗装開始直後に抵抗値が停滞する A 段階の時間が、りん酸塩処理を施さなかった場合 (約 5 s) の方が、りん酸塩処理を行った場合 (約 3 s) よりも長かった。

有機複合被覆鋼板の、りん酸塩処理を行った場合と行わなかった場合の電流の時間変化および抵抗の時間変化を Fig. 5 に示す。EZN の場合と異なり、りん酸塩処理の有無は、電流の時間変化および抵抗の時間変化にほと

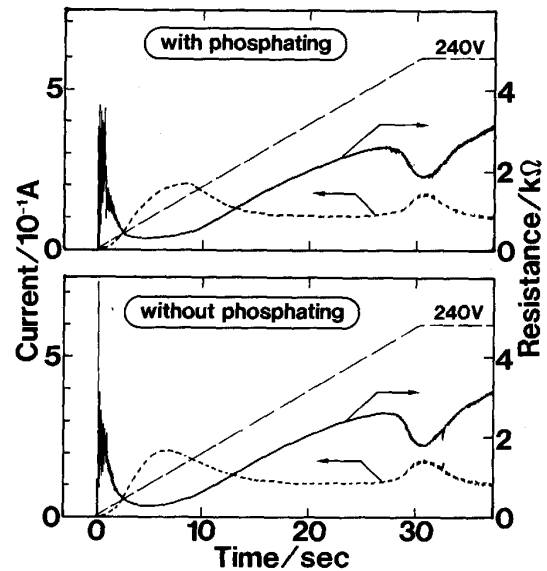


Fig. 5. Current-time and resistance-time profiles at the initial stage of cathodic electrocoating of organic-silicate composite coated steel sheet.

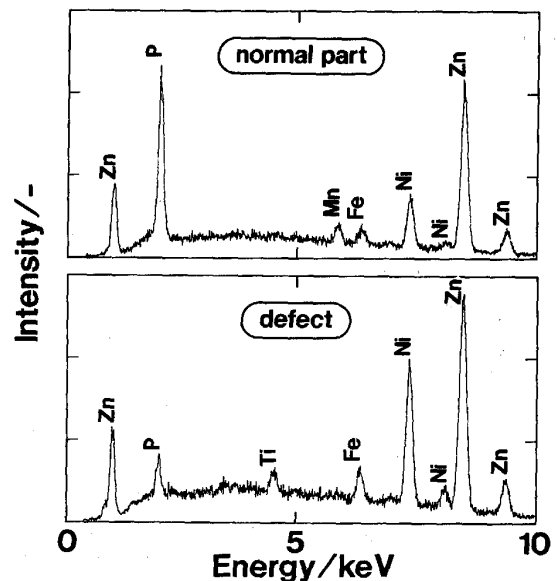
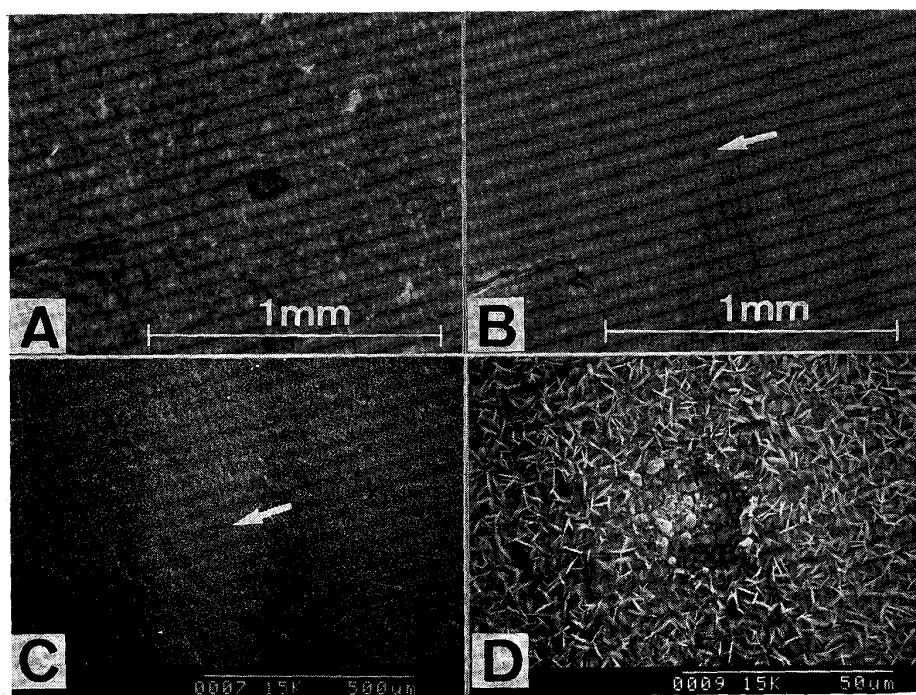


Fig. 6. EDX analysis of cathodic electrocoated Zn-Ni electroplated steel sheet after removing deposited film by DMF.



A : Optical micrograph of as-deposited electrocoated film
 B : Optical micrograph after removing electrocoated film
 C : SEM micrograph after removing electrocoated film
 D : SEM micrograph after removing electrocoated film

Photo. 4. Optical micrographs and SEM micrographs of a defect in cathodic electrocoated film on Zn-Ni electroplated steel sheet.

んど影響を及ぼさなかった。

3.7 クレーター形成の起点

電着塗装終了後、EZIN上に形成された析出塗膜のボイド状欠陥部を、未硬化な状態のままDMFにより溶解し、光学顕微鏡およびSEMで観察した(Photo. 4)。塗膜溶解後のボイド状欠陥の中心部の表面には、従来報告⁴⁾⁵⁾されている硬化した電着塗料の核は認められず、りん酸塩皮膜の欠陥が観察された。欠陥の中心部および周囲の健全部をエネルギー分散型X線分光器(EDX)で分析した結果をFig. 6に示す。欠陥の中心部では、健全部と比較してPおよびMnの強度が低く、Tiの強度が高かった。有機複合被覆鋼板の場合には、DMFにより有機複合皮膜も溶解したために、ボイド状欠陥の中心部の状態については、明確にすることができなかった。

4. 考 察

4.1 クレーターの形成過程

佐藤⁷⁾は、 i_B と耐クレータリング性との相関があることを認めたが、 i_B の発現機構については、十分な考察をしなかった。筆者らは、測定した電流・電圧から抵抗の時間変化を求めることにより、電着塗膜の析出挙動とクレータリングの形成過程についてより詳細な検討を

行った。

電流および電圧から計算した抵抗は、主に析出した電着塗膜の抵抗、電着塗料の浴抵抗、鋼板の抵抗および鋼板上の表面処理皮膜(例えばりん酸塩皮膜、めっき皮膜、有機複合皮膜等)の抵抗から構成されるものと考えられるが、電着塗装中の電着塗料・鋼板・表面処理皮膜に起因する抵抗の変化は、ほとんど無視できることから、Fig. 2~5で観察された抵抗の変化は、析出した電着塗膜の成長や破壊によるものと考えられる。しかし、電着塗装開始直後の抵抗値の大きな変化は、通電直後の供試材/電着塗料界面の状態が不安定なこと、および通電直後の電流・電圧値が共に小さいことに起因する測定値のばらつきと考えられる。従って、通電開始直後の抵抗の変化は、電着塗料の析出挙動とは無関係である。

Fig. 2, 3で観察された、通電開始から数秒間続くA段階での抵抗値の停滞は、電着塗料/供試材界面のpHが十分に高まっていないために、電着塗膜の析出が起らなかったものと考えられる。B段階で観察された2回目の抵抗値の上昇は、pHの上昇による電着塗膜の析出の開始を意味するものと考えられる。その後、B段階からC段階までは、析出塗膜の均一な成長が継続するものの、クレーターが形成される場合には、昇圧終了

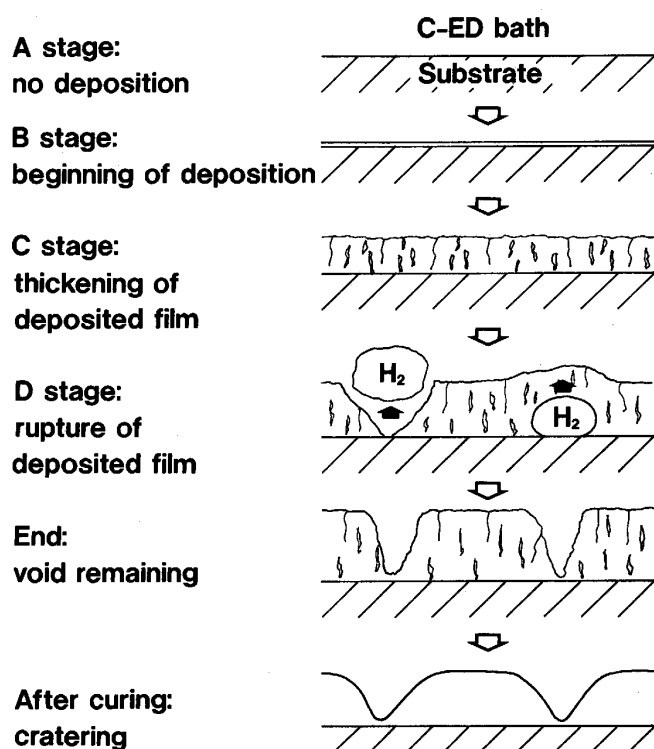


Fig. 7. Schematic diagram of mechanism of cathodic electrocoating cratering.

付近の D 段階で、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抵抗が減少し、 i_B が観察されたものと考えられる。さらに、この新たな通電経路での電着塗膜の再析出、および別の場所での析出塗膜の破壊が繰り返されることにより、D 段階から電着塗装終了までの間、抵抗値がふたつきながら増加したものと考えられる。

このような過程を経て析出塗膜中に形成された、ある大きさ以上のボイド状の塗膜欠陥は、加熱硬化過程での熱流動でも被覆されないために、クレーターが塗膜中に形成されるものと考えられる (Photo. 3)。

以上述べたクレーター形成過程を、Fig. 7 に模式的にまとめた。

4.2 クレーターの発生起点

KITAYAMA⁴⁾ および SCHOFF⁵⁾ らによって、クレーターの起点となるのは、火花放電により硬化した塗膜であることが報告されているが、本研究では Photo. 4 に示したように、このような塗料の核は認められなかった。

Photo. 4 および Fig. 6 の結果から、ボイド状の塗膜欠陥中心部の EZN 表面では、健全なりん酸塩皮膜と比較して、EDX の P の強度が低く、Mn のピークが観察されないため、この部分には、りん酸塩皮膜がほとんど形成されていないものと考えられる。また、この部分で

Ti のピークが観察されたことから、りん酸塩処理の表面調整の段階で、 TiO_2 コロイドが部分的に凝集・付着し、りん酸塩皮膜が形成されなかったものと推定される。

りん酸塩処理された塗装素材表面には電気抵抗の小さい部分と大きい部分が存在し、水の電気分解が電気抵抗の小さい部分（欠陥部）では起こりやすく、抵抗の大きい部分（健全なりん酸塩皮膜）では起こりにくいため、電着塗装の負荷電圧が大きくなった場合には、欠陥部で局部的に水素ガスが激しく発生し、これが起点となって析出した電着塗膜を破壊するものと推定される。また、りん酸塩処理を施さない亜鉛系めっき鋼板や、亜鉛系めっき鋼板と比較して緻密なりん酸塩皮膜が形成される CRS の場合には、表面の通電性が均一なため、水素ガスの発生が局部的に激しく起こることが少なく、耐クレータリング性が良好であったものと考えられる。

一方、負荷電圧が低い場合には、通電性の不均一な場所が存在しても、流れる電流が小さいために、水素ガスの発生量が少なく、析出塗膜の大きな破壊には至らなかったものと考えられる。

有機複合被覆鋼板のクレーター発生起点については、十分な解明ができなかったが、おそらくミクロな膜厚の不均一さなどが起点となるものと推定される。

4.3 有機複合被覆鋼板と亜鉛系めっき鋼板での電着塗膜析出挙動の相違

従来^{3)~6)}では、有機複合被覆鋼板¹⁾²⁾における電着塗膜の析出挙動については検討されていなかったため、有機複合被覆鋼板と亜鉛系めっき鋼板での電着塗膜析出挙動の相違について考察した。

Fig. 4 と Fig. 5 の抵抗の時間変化を比較した場合、電着塗膜の析出が開始される以前の A 段階での抵抗が、有機複合被覆鋼板の方が大きい。この理由としては、有機複合被覆鋼板は、表面に均一な有機複合皮膜が形成されているのに対し、EZN 鋼板の場合は、りん酸塩皮膜で完全に被覆されていない部分が存在するためと考えられる。この部分では、相対的に電流密度が高く、局部的に pH が上昇し、比較的早い時間に電着塗膜の析出が開始するものと考えられる。これは、りん酸塩皮膜のない EZN で、A 段階の時間が、りん酸塩皮膜のある場合よりも長くなったことから説明される。

さらに、有機複合被覆鋼板の場合には、表面にりん酸塩皮膜が形成されないため、りん酸塩処理の有無が耐クレータリング性に影響を及ぼさなかったものと推定される。なお、有機複合被覆鋼板の場合には、りん酸塩皮膜が形成されなくても、十分な塗料密着性、耐食性を有することが確認されており¹⁾²⁾、実用上の問題はない。

4.4 放電現象に関する考察

筆者らは、顔料を含有した電着塗料をそのまま使用したため、HART³⁾やSMITH⁶⁾のように透明な電着塗料を用いた場合と比較して、電着塗装中の放電を直接観察することはやや困難であったものと考えられる。しかし、市販の電着塗料をそのまま使用した場合でも放電を観察した報告³⁾があることから、本研究においても放電が発生した場合には、これを観察することは可能であったと考える。また、SMITH⁶⁾は、いったん、比較的低い電圧で薄く電着塗装を施し、加熱することなく再度高電圧で電着塗装を行った場合には、放電が観察されなかったと報告している。本研究では、 i_B が観察される直前のC段階における加熱硬化後の膜厚は約4 μm であり、C段階以降では放電が発生していないということは、SMITH⁶⁾の結果と一致しているものと考えられる。

HART³⁾は、目視観察により電着塗装中のCRSおよびGAの表面からは、どちらも均一にガスが発生したため、ガス発生はクレーターの原因ではないと報告している。しかし、本研究の結果から、クレーターの起点となるボイド状の欠陥は、目視での観察が困難なほど小さく、従って、目視によるガス発生を観察結果からは、ガス発生がクレータリングの原因ではないと断定することは不可能であると考ええる。

HART³⁾、KITAYAMA⁴⁾およびSMITH⁶⁾らの実験では、スローブ通電ではなく瞬間通電(ドカン通電)で電着塗装を行ったために、本研究におけるクレーター発生機構とは異なる結論が得られたものと推定される。確かに、瞬間通電の場合には、激しいガスの発生とともに火花放電が観察されることから、放電がクレータリングの原因となることは十分考えられる。しかし、実際の自動車車体を電着塗装する際には、通常、車体が最初に電着槽に浸漬される位置にアノードを配置しておらず、遠くのアノードと車体間の浴抵抗により、最初の負荷電圧はかなり低く、アノードと車体の間隔が狭まることにより徐々に昇圧される。従って、本研究で行ったスローブ通電による電着塗装の方が、より実際の自動車ラインをよくシミュレートしているものと考えられることから、筆者らの示したクレータリング発生機構の方が、実際の自動車ラインで発生しているクレータリング発生機構を、より真実に近いかたちで説明できるものと考えられる。

5. 結 言

電着塗装初期過程における電流・電圧から求めた抵抗の時間変化、および、電着塗装途中で引き上げた未硬化の電着塗膜の光学顕微鏡観察を行い、表面処理鋼板のクレータリング発生機構について検討した結果、以下のことが判明した。

(1)クレーターの形成過程としては、電着塗装中にいったん析出した塗膜が、局部的に激しく発生した水素ガスにより破壊され、ボイド状の欠陥となり、ある大きさ以上の欠陥は、加熱硬化過程でも熱流動により隠蔽されることなく、クレーターとなる。

(2)クレータリングの起点は、亜鉛系めっき鋼板の場合には、りん酸塩皮膜の欠陥部等の通電性の良好な部分であり、有機複合被覆鋼板の場合には、ミクロな膜厚が不均一で、薄い部分と推定される。

(3)有機複合被覆鋼板の表面には、均一に有機皮膜が存在するため、全面で電着塗膜の析出が開始するが、亜鉛系めっき鋼板には、りん酸塩皮膜で被覆されない部分が存在し、この部分の電着塗装時の電流密度が相対的に高いため、局部的にpHが上昇し、比較早く電着塗膜の析出が開始する。また、有機複合被覆鋼板の表面には、りん酸塩皮膜が形成されないため、りん酸塩処理の有無は耐クレータリング性にほとんど影響を及ぼさない。

(4)自動車ラインをシミュレートしたスローブ通電で電着塗装を行った場合には、火花放電は発生せず、従って、火花放電がクレータリング原因となるのは、瞬間通電の場合に限定されると考えられる。

文 献

- 1) M. YAMASHITA, T. KUBOTA, T. WATANABE, Y. MIYOSAWA and T. NISHIMOTO: SAE (1989), 890707
- 2) 渡辺 勉, 山下正明, 窪田隆広, 松田恭典, 相川 誠, 西村 豊: NKK 技報, **127** (1989), p. 107
- 3) R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE (1983), 831818
- 4) M. KITAYAMA, T. AZAMI, N. MIURA and T. OGASAWARA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 742
- 5) C. K. SCHOFF and H.-J. CHEN: JOCCA, **68** (1985), p. 185
- 6) R. E. SMITH and D. W. BOYD: Journal of Coatings Technology, **60** (1988), p. 77
- 7) 佐藤 登, 田中佐生郎: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1084
- 8) C. L. COON and J. J. VINCENT: Journal of Coatings Technology, **58** (1986), p. 53