綜 説 (Review Article)

電着塗装における成膜機構*

古 野 伸 夫・大 藪 権 昭**

要 旨：複雑な形状、不均一な表面の被塗物が美観と基体保護のために塗装される。均一に塗膜を形成させる性質、いわゆる“つきまわり性”において電着塗装は特にすぐれ、興味深い成膜機構がある。電着機構そのものは次のように極めて簡単である。酸性の親水基が、導入された樹脂を塩基で中和して水に分散し、水性塗料が作られる。通電すると水の電気分解で酸性化する陽極にもとの樹脂が析出する。反対に塩基性の親水基が導入された樹脂は陰極に析出する。陽極から酸化溶出する多価の金属イオン他、種々の電解質の共存する疎水コロイドの安定性の把握が電着塗装の実施技術にかかわる。電着塗装は益々自動化・省力化が進み生産性が高まって、用途が広がるだろう。一方均一な電流分布となる電着槽では、電着物に特殊な性質を付与することが期待される。このときはじめて機能を持った膜の成膜手段として電着が利用され今後の展開が期待される。

1. はじめに	5. 連続皮膜形成機構
2. 電着塗装工程	6. つきまわり性
3. 電着塗料	7. 塗膜の形成とその機能
4. 電着機構	

1. はじめに

電氣的に有機物皮膜を得る方法は古くから知られている¹⁾。古くは電気泳動電着 (electrophoretic deposition) といわれ、駒形²⁾は「電気泳動による集積または電着」と呼んでいた。印加電圧は比較的低く電流密度も低いので、成膜には数10分～数時間も必要とし遅い。成膜手段として生産性が低く、工業的な利用は少なかった。

高分子化学の発展により、塗膜にして勝れた合成樹脂が開発され³⁾、1950年代には水性塗料の大きな発展が始まった。合成樹脂の物性の設計技術の進歩の結果、電導性の高い水性塗料でしかも高い印加電圧に耐える電着塗装液が開発され、複雑な構造物もそのまま均一にしかも1～2分間で自動化可能なシステムとして塗装できる今日の電着塗装法が発明された⁴⁾。

塗膜は膜そのものの性質よりも基体に塗布された状態

が評価の対象として重要である。従って塗膜の成膜機構は「基体をいかに均一に被覆するか」という点で塗装方法と関係深い。ここにとりあげる電着塗装法は、特にこの点に勝れた方法として、他の方法にみられない高い評価を得ている。主として自動車の防錆を目的とする下地塗装を対象とする分野⁵⁾で大きく発達したのは、我が国の自動車工業の成長期に合致したことと、この方法の利点が最も生かされたことによる。

電着塗装において被塗物はこれを電極とするので、通常金属である。この金属の防食が電着塗装の目的の大部分をしめる。金属の腐食反応は大部分が電気化学的に進行することが一般に承認されている。防食の基本は腐食原因物質の水と酸素が基体に接触しないようにすることにあるので、金属素地が自然環境に直接暴露されることに比べると、塗装による防食効果は極めて大きい。構造物全体の防食は未塗装部分を残さないことが最も重要で、電着塗装法における成膜の大きな特徴である良好なつきまわり性が、構造物の防食に大きく寄与している。従って、電着塗装における成膜機構を論じるとき、このつきまわり性を無視できない。

* Mechanism of Film Formation on Electro-deposition Coating.

** Nobuo Furuno, Yoshiaki Ohyabu: 日本ペイント (株) 技術センター (572 寝屋川市大字池田旧池田中 246)

均一な電流密度が保証できる電着槽の設計ができる場合は、つきまわり性を必要としないので、特殊な機能を持つ膜の形成手段として期待される。ある意味でもとの古典的な電着が見直されるのかもしれない。

2. 電着塗装工程

ここでは工業的に利用されている塗装手段としての電着⁶⁾を紹介する。工程は通常、①前処理、②電着、③水洗、④焼付硬化である。前処理とは被塗物表面を塗装に適するように予め行う処理で、簡単な脱脂をはじめとして防錆のための化成皮膜処理が含まれる。電着とは、比較的低い濃度の水性塗料中に被塗物を電極として電流を通じ、電極に均一な皮膜を電気的に析出させる方法である。被塗物は陽極となる場合が現在のところ、より普遍的であるが、陰極となる場合も開発され実用化に至っている。水洗とは、単純に付着した塗料及び皮膜形成に至らなかった電着物を、塗膜の外観を良くするために洗い流す工程である。電着塗装は、いわゆる浸漬塗装とは本質的に異なり、単純な付着ではなく水洗で落ちない皮膜が形成されていることが大きな特徴である。焼付硬化とは他の塗装工程と共通するもので展色剤たる樹脂の三次元への橋架け化学反応を、加熱促進する工程である。電着直後の皮膜は放置すると塗装液に再溶解するが、こうして硬化反応を完了した皮膜は十分な耐水性を示す塗膜となる。

3. 電着塗料

電着塗装用塗料には多くの種類があり、それぞれ電着機構、成膜機構に差異があるので、まず塗料について説明しなければならない。特殊な目的の電着でなく、塗装を目的とする電着塗料の溶媒は水が一般的である。溶媒として水を用いることの有利性に匹敵する非水溶媒はいまのところない。ここでは水性塗料の電着を考える。水性塗料における展色剤は、いわゆる水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂である。

3・1 樹脂の水溶化

樹脂の水溶化の原理を、陽極に電着させる場合で例示する。カルボキシル基のような酸性の親水基を導入した樹脂（分子量1000～5000程度のプレポリマー；マレイン化油、アクリル、ポリエステル等）をアルカリで部分中和すると、中和部分は石ケン（脂肪酸のアルカリ塩）に類似した界面活性剤となり、未中和部分を含めて水に分散するようになる。石ケンにより油が乳化され、水分散

されるのと同じ状態である。この分散状態は電着機構、成膜機構に深くかわりがあり、この水分散技術が塗料製造の重要なポイントの1つである。樹脂のみを水分散して得る分散液の外観は、顕微鏡で粒子が識別される白濁状態から、乳光の観察される透明に近いものまで多様である⁷⁾。カルボキシル基のような電解質タイプの親水基の導入が多いほど（いわゆる酸価が高い）、部分中和の比率が高いほど透明に近づき、分散粒子の粒径は小さくなる。塗料に用いる樹脂は、液相とも固相とも分類し難く多種多様である。従って、電着塗装液もエマルジョンともディスパージョンとも分類し難い多種多様のものが用いられている。分散粒子の粒径と中和度の関係における可逆性（中和塩基を増やすと粒径が小さくなり、反対に除去すると大きくなる）は全くない場合（いったん大きな粒径になると塩基を増やしても小さくならない）から、かなりある場合まで広く用いられている。マレイン化油タイプの樹脂は、油の水分散というイメージで考えられるように可逆性が高い。アクリル樹脂、アルキッド樹脂の合成樹脂タイプはその物性の設計において、外部可塑剤としてアルコール、エーテル、エステル系の親水性溶剤が用いられてはじめて液状をなしていることが多い。分散粒子からこの溶剤が媒体相に移行するにつれ、粒子は固相に近づくとも中和度を高くしても更に細かく分散することは困難となる。従って、この親水溶剤の濃度が塗料の安定性と電着性に大きく影響する。液状ゼンポリマーはこの可塑剤をあまり必要としないので電着塗料にも使われ、中でも塗膜性能として勝れているポリブタジエンはよく利用されている⁸⁾。

3・2 電導性

電着塗装液の比電導度 (κ) は液温とともに増大する。この増加比率は 1°C につき $1.5\sim 2\%$ で通常の電解質の値とはほぼ等しく、塗装液の電導機構はイオン電導性である。実験的にもオームの法則に従うことが確かめられている⁹⁾。

トリエチルアミン(TEA)のような弱塩基は $0.15N$ もの高濃度ではその比電導度 (κ) は、濃度に対して直線ではない。マレイン化油樹脂を TEA で部分中和したワニスを水で 10% に希釈した分散液（白濁し電着可能な塗装液）を、TEA で滴定すると κ は Fig. 1 に示すように TEA 濃度に比例する (TEA $0.15N$ と $0.28N$ にあられる2つの折点はマレイン化油が二塩基酸として働いていることを示す)。電着塗装液の電導性は、中和に用いたアルカリが支配していることがよくわかる¹⁰⁾。

Fig. 1 電着塗装液の電導度滴定.

樹脂濃度 10%, 液温 30°C

3・3 電着塗装液の安定性

塗膜に着色，素地陰蔽，物性改良のために顔料が用いられる。この他塗膜を三次元の高分子に架橋反応を行うための，メラミン等の架橋剤も必要とする場合もある。塗面を良くするための添加剤もある。これら各種各様のものを水に分散し，電着の際隠色剤と同様に電着するように設計しなくてはならない。この分散系は複雑で，この状態と組成の維持が難かしいが，ここに塗料製造業者の役割がある。

1) 沈降性：顔料はその機能上粒径を小さくする点で限度があり，一般に水との比重差が大きいので，分散液を静止すると沈降は避けられない¹¹⁾。顔料に限らず，樹脂のみの分散液でも粒径が大きい場合は沈降する。従って，塗装液は常時かくはんを必要とし，これを前提に分散も各種工程も設計される。濃厚液は粒子間相互作用が強く，網目構造にまで発達した凝集が起こるので沈降が遅く，運搬は濃厚液で行い，これを電着塗料と称し市販される。電着塗料は簡単な水希釈操作だけで塗装液になる。

2) 電位決定イオン：カルボキシル基を電位決定イオンとするコロイド粒子の安定性を考えねばならない（これは陽極電着の場合）。アルカリで中和するとアルカリ陽イオンを対イオンとしてコロイドは安定化，即ち樹脂の水溶化，水分散ができる。このアルカリ濃度が低いと不安定になる。塗装液中のアルカリ濃度の管理が，塗装液の安定性維持に重要である。不揮発分約1%に希釈した塗装液を0.1Nの塩酸で滴定するとpH3~5で変曲点を示す。変曲点はコロイドの凝結と一致する。塩酸に

Table 1 陰性ゾルに対する種々の電解質の凝結価
電解質濃度（ミリモル/l）で示す

電解質	As ₂ S ₃ ゾル	金ゾル
NaCl	51	24
KNO ₃	50	25
K ₂ SO ₄ /2	65	23
HCl	31	5.5
CaCl ₂	0.65	0.41
BaCl ₂	0.69	0.35
UO ₂ (NO ₃) ₂	0.64	2.8
MgSO ₄	0.81	
Al ₂ (SO ₄) ₃ /2	0.096	0.009
Ce(NO ₃) ₃	0.080	0.003

限らず酸の投入でコロイドは凝結する。

3) 電解質によるコロイドの凝結：コロイドは電解質（酸そのものは前述のごとく定量的に凝結させるが，ここでは中性の電解質）添加で安定性を減じる。陰性ゾルに対する種々の電解質の凝結価をTable 1に示す¹²⁾。陽イオンが一価の場合はかなり安定であるが，二価の場合は一価の場合の1/20~1/80の濃度で凝結が起こる。三価の場合は更に数十分の一と効果的である（Schulze-Hardyの法則）。電着塗装液（陰性ゾル）の凝結もだいたいこれに類似する。実際に起こる雑イオンによる汚染は局所的であるから，凝結価の低い二~三価のイオンの方が塗装液の一部を明らかに凝結させるため，混入防止の対策がたてやすい。一価の中性塩の汚染は20~50mmol/lも混入（比電導度で2000~5000μS/cm相当）しても凝結しない。電解質の混入は，電着性に悪影響する（後述）のに凝結等の塗装液そのものの変化が検出し難いため，汚染防止の処置を怠りがちである。

4. 電着機構

すでに多くの研究で論議され電着機構はほぼ定説化されている^{13,14)}。現実には工業化が先行し理論が後追いした。しかし陽極電着に始まり陰極電着までの発展は研究の成果といえよう。複雑な被塗物を電極とする電着塗装における電極反応は，電流密度分布が均一でないため極めて複雑になる。起こりうる電極反応の論議はここでは必要でない。均一な皮膜形成が現実になってきている事実は，簡単な反応形式に集約されていることを示す。

4・1 水の電気分解

電着物の影響をできるだけ少なくするため，極めて速

い速度で印加電圧を昇圧したときの電流変化を Fig. 2 に示す¹⁰⁾。印加電圧が約 2V に達すると、電流は直線的に増加する。水溶液の電気分解で最も継続して起こる反応としては、まず溶媒としての水の電気分解といえよう。

それぞれの電極では

Fig. 2 電磁オシログラフで測定した電流・電圧曲線

トリエチルアミン中和の電着塗装液。
樹脂濃度 10% 液温 30°C
塩基濃度 (1) 0.111N (4) 0.125N
(9) 0.181N (16) 0.264N

Fig. 3 陽極電着と陰極電着の比較図

即ち、陽極では酸素ガス発生を併い酸性化とする。あたかも酸を投入したようになるので、前述塩基で中和し水溶化した電着塗料は陽極に析出する。Fig. 2 で電解電流が直線からずれるところから電着物が電極に認められるようになる。前述のごとく、多成分の複雑な分散系から広範囲の条件下で同一の被膜を形成せしめる手段として、このような簡単な電着機構は好ましい。特殊な性質の被膜形成を期待する場合、選択的な電極反応は塗装液組成の簡単なものでしか考えられない。

カルボキシル基の代わりにポリアミンとかスルホニウム誘導体のような塩基性の親水基を導入した樹脂は、酸で部分中和すると水に分散せしめることができる。こうして作られた塗料においては陰極に析出する¹⁵⁾。即ち、電着する極性は樹脂を導入した親水基の酸・塩基概念による区別で決まるものである。ここでは陽極電着を例示するが、ほとんどの記述は陽を陰とおきかえたと陰極電着にもあてはまる。

電着物を皮膜として系外へとり出すと、電着槽内にアルカリの蓄積をもたらす。塗装性能が著しく低下するので、この収支を図らねばならない。

1) 低中和塗料補給法：持ち出された組成の補給をすることが理想である。しかしアルカリの少ない塗料の補給はむづかしく、塗装現場に分散機能を備えた設備を必

要とするので、中和度を下げることに限界がある。

2) 隔膜法：アルカリは陰極に発生するから陰極を隔膜室に設置し、内液をくみ出すことでアルカリを除去する。電位勾配を利用するイオン除去法であるが、隔膜材料としてイオン交換膜を利用すると、アルカリの濃度勾配も利用できて有利である。隔膜室内液の管理を工夫すれば塗装液組成を自動的に維持できる勝れた方法である。

3) イオン交換法：上述の方法は、アルカリが過剰にならないようにする未然処置に近いが、過剰になった場合の回復手段として積極的に除去するイオン交換法も必要である。イオン交換樹脂を用いるのが一般的であるが、イオン交換膜の形で利用すれば再生処理を必要とせず、連続的にイオン除去できる。積極的に除去できる利点は、とり過ぎによるコロイドの安定性破壊の危険を生じる欠点ともなるので具体的実施において注意を要する。

4) 限外濾過法：コロイドを限外濾過すると低分子の電解質を除去できる。限外濾過はコロイドの精製法として有名である。実用化されている限外濾過は、イオン選択性はなく中性塩で透過するのでカチオンと共に雑アニオンの除去もできて好都合である。当然のことながら雑イオンのない精製された塗装液からは、カチオン除去はできない。イオン選択性のある膜を利用する場合は上述のイオン交換膜法となり、電位勾配を利用すれば電気透析となる。膜材料の性質が重要でこれらの分類を決定する。

4・2 陽極材の溶出

陽極で起こる反応で水の電気分解について重要なのは電極金属そのものの酸化溶出である。

こうして生じる金属イオンはカルボキシル基と反応して水不溶の金属石ケンを作るので、コロイドが凝結する。コロイド粒子の凝結を考えると、この陽イオンの原子価が高いと著しく凝結しやすい (Schulze-Hardy の法則) ので電着効率は高い。金属イオンが電着物に混入すると、銅、鉄の場合は皮膜を着色させるため、白色及び淡色の塗装の障害となる。陰極電着では被塗物電極の酸化溶出は起こらない。こうした溶出イオンによる着色防止の意味で陰極電着に着目される場合がある¹⁶⁾。乾性油タイプの樹脂の塗膜の硬化には、不飽和基の酸化重合触媒として鉄イオンが寄与する利点もある。この反応による電着物は、もとの樹脂とは化学変化としている点で先に述べた H^+ により凝結したものと物性が異なる。

金属の溶出はその酸化還元電位のみで決まらない。

Table 2 被塗物金属 (陽極) の溶出
塗料；水性アルキッド系 10%
陽極；200cm 60 V×60秒

基体	流れた電気量クーロン	被膜重量 mg	被膜中の金属 %	金属の溶出に使われた電気量の %
鉄	57	510	0.09	2.8 (Fe [#])
亜鉛	40.5	300	3.6	79 (Zn [#])
銅	16	103	1.65	32 (Cu [#])

Table 3 塗装液中の雑イオンと陽極 (鉄) の溶出
塗料；水性アルキッド系 10%
電着条件；60V×60秒
陽極；脱脂鋼板 (200cm²)

添加イオン	流れた電気量クーロン	被膜重量 mg	被膜中の金属 %	金属の溶出に使われた電気量の %
0	45	300	0.11	2.5
0	42	250	0.06	1.2
98ppm SO ₄ --	40	240	0.19	3.9
196ppm SO ₄ --	42	270	0.26	5.9
72ppm Cl-	44	290	0.31	7.3
144ppm Cl-	51	335	1.01	23.2

Table 2 に示すように貴な銅でもかなり溶ける¹⁷⁾。卑な金属でも亜鉛は多量に溶けるが¹⁸⁾、鉄はごく少ない。Fig. 2 の点線は、電極表面を研磨した直後の電着実験の結果である。いわゆる残余電流が大きく、これが鉄の溶解にもとづく電流である。電極の電着物をアセトンで洗い落して電極をそのまま実験に供する場合は、残余電流は小さい。これは鉄が電着で不働態化するためである。金属の溶出はその表面状態で大きく変わるので、良好な塗装のために予め化学的または電気化学的な処理を行い、できるだけ金属の溶出をおさえ、前述の H^+ による凝結を電着の主反応とするよう設計されている。特に異種金属から成る構造物の電着塗装には重要事項である。被塗物が陰極となる陰極電着法では、金属の酸化溶出の心配がない点で有利ではあるが、電着槽と対極の酸化溶出による塗料の汚染が問題になる。

4・3 電解質の影響

Table 3 に示すごとく、電着塗装液にイオンを添加すると、著しく金属の溶出が増加する¹⁷⁾。これは電解質の混入がいわゆる支持電解質添加の効果と等しく、印加電圧が効果的に電極に作用するからに他ならない。被塗物たる電極表面が不均一でまた複雑な形状であれば、金属

の溶け出しが局在し、塗膜にブツ状の凸出物が発生して、被膜の均一性を損なう。溶出した金属の混入した部分の電着物の物性が流動性に乏しいためである。従って、電解質の混入は極力さげねばならない。余分な電解質の混入は比電導度の増加として検出されるので、イオン交換等で除去すれば良い。塗料製造あるいは塗装現場で電解質の汚染は完全にはさけられない。ある許容範囲内では、電解質は支持電解質として働くので塗装性能（後述つきまわり性）を高める。これをもって電解質の混在を設計におり込んだ塗料設計もあるが、メンテナンスを考えると得策でない。

5. 連続皮膜形成機構

塗膜形成物質が電極に析出する原理を述べた（上述2つの機構の他にコルベ反応等もあるがとるに足りない）。この電着物が電極を被覆し一種の被膜を形成する。電着物の粒子性が保たれている場合は、その粒子間隙に水が連続して満たされるため被膜のイオン電導性が高い。被膜厚が大きくなっても被膜の電気抵抗はさして高くならず、被膜の成長の障害とならない。粒子の集積層ともいえるこの被膜は脱落しやすい。今日の工業的に発達した電着塗装においてみられる皮膜は、すでに粒子性はなく連続した皮膜を形成しこれは容易に脱落するものではない。塗面を良くするために前者の集積層相当の被膜を水洗で洗い落として、後者の連続皮膜のみを利用する。電着すなわち皮膜形成と考えられがちであるが、これを別の問題としてとりあげねばならないところに今日の電着

塗装の特徴がある。粒子性を持った電着物の集積層から連続した皮膜に成膜する過程を考えねばならない。

5・1 定電圧電着における電流変化

A. 対数則²⁰⁾：電着物が連続皮膜として電極を絶縁被覆する。この場合の定電圧電着における電流変化は次のようになる。通電 t 秒後に被覆されていない陽極面積を S , S に流れる電流を I (A) とし、被覆面積は流れた電気量に比例すると考える。

$$dS = -kI \cdot dt \quad (3)$$

ただし k は定数である。表面積 S の二つの電極を陰極から L (cm) 離し一定の電圧 V (ボルト) を印加したときの電流 I はオームの法則から

$$I = VS/\rho L \quad (4)$$

ただし ρ は電流の比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) である。この式より初期条件 ($t=0$ のとき $S=S_0$, $I_0=VS_0/\rho L$) を入れて次式を得る。

$$\log I = \log I_0 - 1/2.303 \cdot k \cdot Vt/\rho L \quad (5)$$

マレイン化油タイプの電着塗装液の 100V 定電圧電着で、Fig. 4-A に示すように電着電流が指数関数に従って減少することが確かめられている。しかしこれは通電のごく初期で、数秒後にはこの関係式からずれる。このことは電極が連続した皮膜で絶縁被覆されるけれども、完全でないことを示す。

B. 放物線則²⁰⁾：定電圧 V を印加したときに時間 t について電極単位面積に流れる電流密度を i , 同じく単位面積当りの極間抵抗を r , dt 時間の間の極間抵抗の増加はその間に流れる電気量に比例するとすると、

A. 対数則

B. 放物線則

Fig. 4 定電圧電着における電流変化
抑加電圧 100V, マレイン化油樹脂濃度 10%, 液温 30°C

$$r = V/i \quad (6)$$

$$dr = K \cdot i dt \quad (K \text{ は定数}) \quad (7)$$

上式を解き、初期条件 ($t=t_0$ において $i=i_0$) を入れると

$$r^2 = V^2/i^2 = 2KV(t-t_0) + V^2/i_0^2 \quad (8)$$

この関係式の成立は放物線則に従う成膜機構の成立を示す。皮膜の抵抗、ここではイオンの透過性が成膜反応速度を支配している。換言すればこの関係の成立は、皮膜の電導機構がイオン性であることを示す。

マレイン化油タイプの電着塗装液の 100V 定電圧電着で Fig. 4-B に示すように、抵抗 r は放物線をえがいて上昇する。これは前述指数関数の関係式が成立しなくなった時期と対応する。この曲線の微分係数を P として $P-t$ 曲線として表わす。(電流を T 秒ごとに測定し、通電後 t_1, t_2 秒後の電流を i_1, i_2 とすると $P = V/2T \cdot (1/i_2^2 - 1/i_1^2)$) 放物線則の成立は P の値が一定値を示す期間である。

5.2 MFT

高分子ラテックスを塗布して水分を蒸発させるとき、液温度が低いと粒子のまま析出し連続皮膜にならない。固体の分散液を乾燥して粒子が析出するのと同じである。成膜に必要な最低の温度は MFT (Minimum Film Formation Temperature) と称され、高分子ラテックスの成膜における重要な特性値である²¹⁾。電着塗装においても同様の概念を使うと便利である²²⁾。

5.3 成膜機構の印加電圧依存性

Fig. 5 に印加電圧を順次変えた場合の $P-t$ 曲線を示す¹⁹⁾。

A. 絶縁皮膜のできない場合：10V の印加電圧では、はじめから P は一定、即ち放物線の関係にある。この時の被膜は連続皮膜でない。電着塗装における MFT はこの塗装液の温度（この場合は 30°C）より高いと考えられる。粒子性が保たれているため、被膜はイオン電導で抵抗は低い。

B. 絶縁皮膜形成：印加電圧が高くなると途中から P は大きくなる。電圧が高いほどこの P 上昇は急激である。この P の上昇過程は前述の対数則の関係にあり、ここで電極が絶縁被覆されることを示す。ここで電極に定着し、容易に脱落しない連続皮膜が形成されはじめる。これが今日工業的に利用されている電着塗装における皮膜の形成される過程である。この場合の MFT は 30°C より低いと考えられる。同じ塗装液でも印加電圧が変わると MFT が異なる（ラテックスの MFT も測定条件、乾燥

Fig. 5 パラメーター P の印加電圧依存性
 $P = E/2T (1/i_2^2 - 1/i_1^2)$. 液温 30°C

Fig. 6 電着皮膜構造の模型

白丸；分散粒子，黒丸；凝結粒子
縞引部；絶縁皮膜

条件で異なる)。粒子が融着し連続皮膜になる機構はラテックスの場合と同様に考えて良いが、印加電圧が高いとき成膜しやすくなる事実は次のように説明される²³⁾。

a. 電気浸透：お互いに固定された電着物中の水が電気浸透により脱水され、粒子間の結合が強まりついには連続皮膜に変わることを促進する。

b. ジュール熱：電着物被膜は小さくとも電気抵抗をもつので、通電によりジュール熱を発生する。電着物の温度が液温以上に上昇するので粒子は融着しやすくなる。

C) 絶縁皮膜の成長： P の上昇は無限でなくある値で一定となり、再び放物線則に従うようになる。ここではA. とB. の両方の性質を具備した成膜が起こっている。皮膜の構造を Fig. 6 のように考えると説明しやすい。電着物は大部分電極に密着して電極を絶縁被覆しているが、適度の流動性を持つので、陽極に発生する酸素ガスの気泡の通過が電極の完全被覆を防ぎ細孔を形成する。この部分でイオン電導性を示すため、皮膜全体としてイオン電導性を示し放物線則に従う成膜が起こる。この細孔内部で新たな電着が起こるので、皮膜の生長は皮膜の内部か

ら起こる。2種類の色の異なる塗料で2回ひきつづき電着すると、後からの電着塗料は先に電着した塗料の下になる。皮膜の内部で電着し次々と表面に押し出され、皮膜内部で流動が起きている。特殊な性質の成膜を期待して電着物に配向性を期待する場合は、このような流動が起こることを考慮しておかねばならない。

D) 絶縁破壊：更に印加電圧が高い場合は、 P の値は低下しついに抵抗 r そのものが低下する。これはガス発生が盛んになるにつれ、細孔が大きくなり、ついに被膜の均一性が破壊されるためである。このような条件下では、皮膜の生長はある一部分において皮膜の表面でも起こり、均一な塗膜が得られなくなる。この破壊は印加電圧が高いほど大きくなるジュール熱による昇温と大きく関係する²⁴⁾。

5・4 膜形成手段としての選択

同一の塗装液において印加電圧が変わるだけで前述のごとく4種の成膜機構があった。今日のつきまわり性を重視する電着塗装はCの型式が用いられているが、つきまわり性を無視した膜形成手段としては他の型式も使用可能である。特殊な性質を期待する場合は、Aの型式に希望もてるが生産性は低い。しかし塗装液に支持電解質を加えとかなりの改良は期待できる。限りなく生産性向上を求めるならばDの型式が有望である。例えばコイル鋼板の塗装は、電着槽を工夫すれば均一電極になるのでこの方法で均一な皮膜形成が可能である。

塗装液の温度は、室温ないしは工業的に管理可能な温度を基準として塗装液の設計が行われている。合成樹脂の物性設計技術の進歩が、今日の電着塗装を進展せしめたといって過言でない。この設計に限界がみえたとき、塗装液の温度をより低温にし、より高温にしる変えることを前提に材料を選ぶと成膜手段としての電着は無限の可能性を有する。四季を通じて定温に保つとき、その温度が高い方が有利である。液温が高いことは電導性も高くなり好都合である。化学的に安定な樹脂であれば、液温を高くして塗装することは効率の上でも画期的だろう。

被塗物の電極は、同一金属でしかも均一な表面状態が好ましい。しかし被塗物にかかる制限を設けることは、塗装方法としては著しく市場を狭める。同じ金属でも表面状態が不均一であれば部分的な金属溶出がトラブルの原因となるが、塗装前の化成処理との組み合わせと塗料の十分な管理で、複合金属被塗物へも可能になってきている²⁵⁾。一方溶出する金属を、塗膜の特性の設計にお

込んだ特殊な成膜も興味深い。

5・5 水洗排水中の塗料の回収

電着塗装では電氣的に形成せしめた連続皮膜のみを利用し、付着してくる余分の塗装液と皮膜になっていない電着物は水洗で除く。この水洗水の排出は槽内塗装液の更新となり、塗料の変化や汚染により起こる塗装性能の低下を防止した。できるだけ早い更新が望まれるため、塗料の使用頻度の高い大量生産にしか電着塗装が利用できなかった理由の1つである。この排水は排水処理を必要とするばかりでなく、このロス50%に達し貴重な資源の浪費である。排水中の塗料の回収として、水洗工程を多段階にして水洗水を順次利用し回収するクローズドシステムが実施されている。限外汙過ないしは逆浸透汙過の汙液を水洗水に利用し効率が高められ、塗料はほとんど利用されるようになっている²⁶⁻²⁸⁾。しかしクローズド化を進めると前述の更新作用はなくなるので、塗装液の性能維持と回復操作を積極的に実施しなくてはならない。完全なクローズド化は塗装液の性能維持が任意にできるようになり、可使用期間が無限になったことを意味する。膜分離技術とイオン交換技術、隔膜電解技術、塗料の製造と補給技術等の効率よい組み合わせでもって、完全なクローズド化を達成しようとしている²⁹⁾。電着塗装は、環境保全と資源の有効利用を満たす勝れた塗装法として他の追従を許さない。

6. つきまわり性

防錆のための塗装は、未塗装部分を残さずに高い生産性で実施しなくてはならない。自動車ボディのように饂飩装を含め構造物をそのまま塗装できることは、生産性を高める上で画期的である。被塗物を塗料に浸漬する塗装方法では、塗料の付着であって被膜ではない。ひきあげて乾燥工程で始めて成膜する。電着塗装は、塗装液中で含水率10%以下の皮膜を形成している点でも画期的である。造膜のための乾燥に必要な時間とエネルギーは大巾に節減される。しかし電着塗装法における皮膜の形成はどんな部位にも完全というわけではない。例えば箱状構造物、パイプ内面のように封じられた内面は塗装し難い。この塗装の程度をつきまわり性と呼んでいる。電氣的に皮膜形成を行なうのであるから、電気の流れ難いところは成膜しないのは当然である。従ってつきまわり性の評価には、問題になる電気の流れ難い個所を実際に電着塗装して比較するのが実用的である。電着塗装は金属メッキと対比される。メッキと比較するとつきまわり性が非

Fig. 7 つきまわり性測定用セル³⁰⁾

a) Bar test b) Multiple plate test
c) Wedge test d) Tube test e) Cell test

常に高いので、この比較テスト装置に工夫を要する。Fig. 7 の Berry らが示した方法は問題となる電気の流れにくい箇所をうまく表現している³⁰⁾。

6・1 パイプ内面の皮膜形成

内半径 r (cm) のパイプを一端から電着塗装するときの内面に皮膜が形成される様子を説明する。内面の電着に流れる電流は、必ず入口という限られた空間を通らねばならぬところに問題がある。Fig. 8 に等電位線の分布とその変化を示す。パイプの奥深くなるにつれ電位勾配

Fig. 8 鋼管電着における等電位面分布の時間変化
A) 通電直後 B) 経過後

が小さくなる様子がよくわかる。パイプそのものは確かに対極に対して等しい電位であっても、流れる電流密度はこの液側からの電位勾配に支配される。電着皮膜形成がそれぞれ異なり、皮膜形成可能な限界があることがわかる。入口に高い抵抗の皮膜が形成されると、この限界が内部に侵入する関係がよくわかる。入口に形成された皮膜抵抗を $R_f(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ とすると、液抵抗 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ とつりあうところまで電流密度が均一になっている。この高さを H cm とすると次式の関係が誘導された³¹⁾。

$$H^2 = a/L \cdot R_f / \rho \quad (9)$$

a は電力線の侵入する入口の断面積 (cm^2) で、ここでは $a = \pi r^2$ である。 L は上述電流密度が均一になった領域の面積を $H \times L$ (cm^2) と表わすときの L で、ここでは $2\pi r$ である。パイプの内半径 r が決まれば、

$$a/L = \pi r^2 / 2\pi r = r/2.$$

a/L は定数となる。

表面積 S (cm^2) をもつ鋼板を定電圧 E (V) で電着塗装する。流れる電流を I (A)、極間の抵抗を陽極の単位面積当りで評価し、これを R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) とする。この値はいくつかの成分から成るが、電着塗装においてはほとんどが皮膜抵抗であるので、この値を9式の R_f に代入して求められる H は、Fig. 8 に示すようなパイプ内面に侵入した塗装面の高さ Th とみなすことができる。

$$Th^2 = a/L \cdot R / \rho \quad (10)$$

即ちつきまわり性とは、電着により生成した被膜の抵抗 $R(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ が膜抵抗 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ の何 cm 分に相当するかを示すパラメーターに他ならない。電着皮膜形成機構の表現の1つである。 R/ρ の値は電着塗装液と塗装条件によって決まる。パイプを用いてつきまわり性 Th の実測は a/L をセル定数として R/ρ の値を評価することが目的であるといえよう。

6・2 パイプテストによる評価の一例

よく用いられているパイプテストの一例を示す。内径 $2r=1.75$ cm の鋼管に巾 1.60 cm の鋼板を下端をそろえて挿入する。これを下端から電着塗装液に侵漬して電着塗装する。この後鋼板をとり出して鋼板上の塗装面の高さでもってつきまわり性 Th とする。膜厚は入口のところで厚く、上になるほど薄くなる。 a/L の値は次のように計算される。

$$\begin{aligned} a/L &= \pi(1.75/2)^2 / (\pi \times 1.75 \\ &\quad + 1.60 \times 2) = 0.28(\text{cm}) \end{aligned} \quad (11)$$

現在実際に使用されている電着塗料のつきまわり性 Th は 25cm 以上ある。この塗料の R/ρ の値は (10式より)。

$$R/\rho = 25^2 \div 0.28 = 2200(\text{cm}) \quad (12)$$

即ち、電着塗膜の抵抗はもとの塗装液の 22m 分にも相当することを示す。Fig. 7 に示す各種のつきまわり性のテスト法の中で、Aの方法なら 22m 以上の長さのセルが必要であるものを、パイプテスト D.の方法では 30cm 程度で済む。必要にせまられて案出されたパイプテストが、このように極めて合理的な特性を持つ。

6・3 直流電場における電導度

液比抵抗の測定は、予めセル定数の決められた白金黒付白金セルと交流ブリッジを用いる。測定電源として直流を用いることは考えられない。(10)式に示すつきまわり性の関係式で a/L の求められる被塗物では、 R と ρ が別途求められればつきまわり性 Th が計算される。反対に a/L の一定のパイプテストを決められた R になる条件で実施し、 Th を実測すれば ρ が計算される。この値は直流場における値といえる。

交流ブリッジで求めた電着塗装液の比電導 κ (比抵抗 ρ の逆数) を Fig. 9 の黒丸で示す。希薄条件では直線

Fig. 9 塗装液比電導度について、直流電場と交流電場の比較
白丸；つきまわり性の関係式 $Th^2=0.28$
 R/P により計算、直流電場の値
黒丸；60Hz 交流ブリッジでの測定値。

関係であるが、16%では直線からずれている。上述つきまわり性の関係式を用いて求めた比電導 κ を Fig. 10 の白丸で示す。この値は16%でも直線性を示す³²⁾。この差異は塗装液の状態を推定する上で興味深い。

7. 塗膜の形成とその機能

7・1 塗膜の形成

電流を流して皮膜をえても、そのまま放置しておくとも再溶解する。電極たる被塗物をひきあげ連続皮膜になっていない電着物と、付着しているだけの塗料を洗い落とし風乾する。この過程で Fig. 6 に示したような気泡の通る細孔は、電着物の流動によって埋められ一応平滑な膜となる。これを促進させるため加温することもある。この後 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 程度で $20\sim 30$ 分加熱し、樹脂の三次元の高分子化の硬化反応を促進し塗膜を得る。加温、加熱の際、適度に流動することで表面の平滑は膜を得る。気泡が十分とれないうちに流動性を失った場合、細孔のあとが残ったり、風乾が不十分のために残っていた水滴が急に加熱されてその跡が残ったり、塗装液中に粗大粒子としてまき込まれ分散されていた油分も電着されて皮膜の一部となっていたものが加熱硬化中飛散しこの跡が残ったりして、ヘコミ、クレーター、ハジキと呼ばれる塗膜の表面の欠陥が起こることがあって実際の操業は容易ではない。しかし1つ1つの現象は表面化学、コロイド化学の法則に従うもので興味深いものがある。

焼付硬化を経た塗膜は、もはや水にとけず十分な耐水性を示す。これは三次元の橋架けによる高分子化とともに親水性の官能基の破壊が寄与する³³⁾。塗膜へ要求される品質が高くなりかつ省エネルギーの社会ニーズの高まりの中で焼付硬化温度の低温化が望まれている。

7・2 塗膜の防食機構

塗膜は腐食原因物質の水と酸素の接触を防ぐ目的を指向しているけれども、より厳しく論じるとき完全ではない³⁴⁾。Mayne らは、塗装条件下での塗膜において酸素及び水の透過量が、金属の腐食に十分であることを証明している³⁵⁾。

塗膜下においても腐食は進行し、中でも糸状腐食は興味深い。塗膜に傷を入れ露出した素地に腐食を起こした後高湿度の環境におくと、糸状腐食がみられる。先端のフクレにおける最も盛り上った中心部で周辺部より酸素濃度が低くなり、酸素濃淡電池を形成する³⁶⁾。中心部がアノード、周辺部がカソードとなる腐食が起こり、フクレを促進する。相対湿度 100% 未満の高湿雰囲気では、

先端のイオン濃度の高いフクレで内液の水蒸気圧降下に対して外気から水が浸透する。糸サビの後部ではサビ形成でイオン濃度が低く内液の水蒸気圧が高くなり、外部へ水が浸透し、後部で乾燥状態のサビの形成を促進せしめる。先端で水が吸収され後部で排出される水の流れが起こり、先端でのみ起こる腐食が後部にサビを残す形となって一方向の腐食が進む。周囲の温度と湿度が変わると、この進行は直線ではなくあたかも虫がはったごとの糸状腐食となる³⁷⁾。

塗装だけでは腐食を防止できないので、塗装前処理として化成皮膜処理を施す³⁸⁾。電着塗膜の防食性能も、この前処理皮膜を含めて複合被覆として評価される³⁹⁾。化成皮膜処理は金属を所定の腐食液の所定の条件下で化学反応させ、金属表面に緻密な腐食生成物皮膜を作ることによって、金属表面を不活性ないしは不動態化することである。こうした金属を電極として酸化（陽極電着）あるいは還元（陰極電着）の雰囲気中にさらすことはなんらかの変形が避けられない。電解質による汚染は液比電導度を高めるので、印加電圧が電極に効果的に作用し、この変形が促進され皮膜の防食性が損われる。電着皮膜形成に無関係の電解質の汚染は防止せねばならないが、クロム酸塩、酸化クロム等の防錆顔料から溶け出すクロム酸イオンは、金属の不動態化に寄与し防食性能を高める。この効果はあまりにも顕著なため塗料にこの防錆顔料の使用は欠かせないが、このために電解質の汚染対策が難しくなっている。複合被覆を前提にするときは、金属の不動態化は前処理の化成皮膜で荷い、この皮膜の保護を上の有機塗膜が荷う分担に徹することが必要だろう。

塗膜の防食機能の評価は、素地金属の腐食の促進試験で行われる。腐食環境における塗膜の防食効果は塗膜のイオン移動の困難さに帰せられ、すなわち抵抗支配の状態にある³⁴⁾。このため塗膜の電気伝導の研究が重要で古くから進められている。最近では $10^{14}\Omega$ 以上の高入力抵抗の装置により電場の影響を極力少なくした塗膜抵抗、塗膜の微小欠損部の腐食電流が計測できるようになった⁴⁰⁾。腐食促進試験と組み合わせて、孔食のか全面腐食のかの腐食形態が評価できるようになり、塗膜の防食機能の研究に寄与している。

文 献

- 清水定吉：特許144755, 昭16-1664
- 駒形作次：「界面電気化学概要」p. 91, 昭晃堂(1948)
- 神津治夫：「合成樹脂塗料」, 高分子刊行会 (1964)
- Brewer, G. E. F.: *J. Paint Technol.*, **45**, [587] 37(1973)
- 大木敏男：自動車技術, **28**(7), 616 (1974)
- 為広重雄, 内田慶一：「電着塗装」, 日刊工業新聞社 (1969), Brewer, G. E. F.: *J. Elastoplastics*, **5**(1), 2 (1973). 古野伸夫, 大藪権昭：色材, **47**, 216(1974)
- Pierce, P. E. et al.: *J. Paint Technol.*, **44**(568), 61 (1972)
- 宮崎竜平：塗装技術, **12**(4), 49 (1973)
- 高畠敬, 福井洌：塗装技術, **8**(2), 36 (1969)
- 古野伸夫, 川井均, 大藪権昭：色材, **45**, 564 (1972)
- 栃原重三, 今岡保部訳：「塗料の流動と顔料分散」(T. C. Patton 著) p. 192, 共立出版 (1971)
- 玉虫文一監訳：「コロイド化学」(B. Jirgensons, M. E. Straumanis 著) p.278 培風館 (1967)
- Gopala, K. and A. C. Gupta: *Pig. Resin Technol.*, **3**(5), 26 (1974)
- 久保光康, 高木良助：電気化学, **43**, 189 (1975)
- David, J.R.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **59**, 81(1976)
- Reeves, N.: *Paint Manuf.*, **44**(9), 28 (1974)
- Wiltshire, J. P.: *Surface Coating*, **2**(3), 88 (1966)
- 田中忠, 上野長治：金属表面技術, **25**(6), 338(1974)
- 古野伸夫, 大藪権昭：色材, **44**, 359 (1971)
- 広田鋼蔵：「反応速度」, 共立出版
- 井本立也：色材, **39**, 34 (1966)
- 古野伸夫, 大藪権昭：, 色材, **47**, 216 (1974)
- Funke, W. and G. Handloser: *Farbe Lack*, **72**(9), 850 (1966)
- Brown, W. B.: *J. Paint Technol.*, **47**(605), 43 (1975)
- Harwood, M. G.: *Ind. Finishing Surface Coatings*, **26** (309), 4(1974)
- LeBras, L. R. and R. M. Christenson: *J. Paint Technol.* **44**(566), (3), 63 (1972)
- Selldorff, J. T.: *Metal Finishing*, **70**(6), 48 (1972)
- Scaddon, R. A.: *Ind. Finishing Surface Coatings*, **27** (326) 4 (1975)
- 大藪権昭：金属表面技術, **28**, 306 (1977)
- Tawn, A. R. H. and J. R. Berry: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **48**, 790 (1965)
- 古野伸夫, 川井均, 大藪権昭：色材, **42**, 363(1969)
- N. Furuno, H. Kawai and Y. Oyabu: *J. Colloid Interface Scie.*, **55**, 297 (1976)
- Anderson, D. G. et al.: *J. Paint Technol.*, **47**(606) 57 (1975)
- Mayne, J. E. O.: *Off. Dig.*, **24**, 127 (1952)
- 大藪権昭：材料, **22**, 311, 519, (1973)
- Slabaugh, W. H. and M. Grotheer: *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1014 (1954)
- Barton, J. F.: *Paint Manufacture*, (11) 53 (1964)
- Freeman, D. B.: *Ind. Finishing Surface Coatings*, **26** (309) 15 (1974)
- Gibbs, R. W.: *Ind. Finishing Surface Coatings*, **24** (291), 16, 35 (1972)
- 山本隆, 尼子宏, 大藪権昭：色材, **48** 352 (1975); **49** 485 (1976)