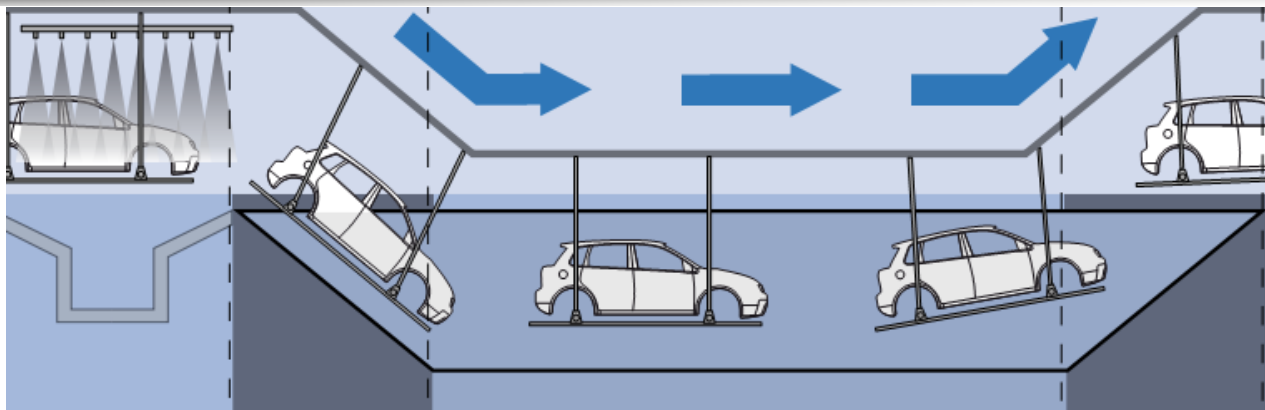


# 電着塗装シミュレーションのための 塗膜析出モデルに関する 基礎的研究

大西 有希，長井 悠，天谷 賢治  
東京工業大学



# 研究背景



画像出典：  
<http://www.rodip.com.br/>

電着塗装は比較的均一な塗膜を生成出来る。  
ただし、袋状の部位では均一性が保たれない。  
⇒ 最低膜厚を保証する**プロセス最適化**が必要

## <設計パラメータ>

- 電極の数, 位置, 昇圧パターン
- 電着穴の数, 位置, 大きさ など

経験と勘頼みの最適化は困難

**数値解析による最適化**に期待



# 従来研究

数種の電着塗装シミュレータが販売されている。  
しかし、産業的にはあまり利用されていない。

## <利用されない原因>

- 計算メッシュ生成作業が面倒

境界要素法を用いれば比較的簡単(昨年発表)

← ほぼ解決済

- 予測精度が悪い

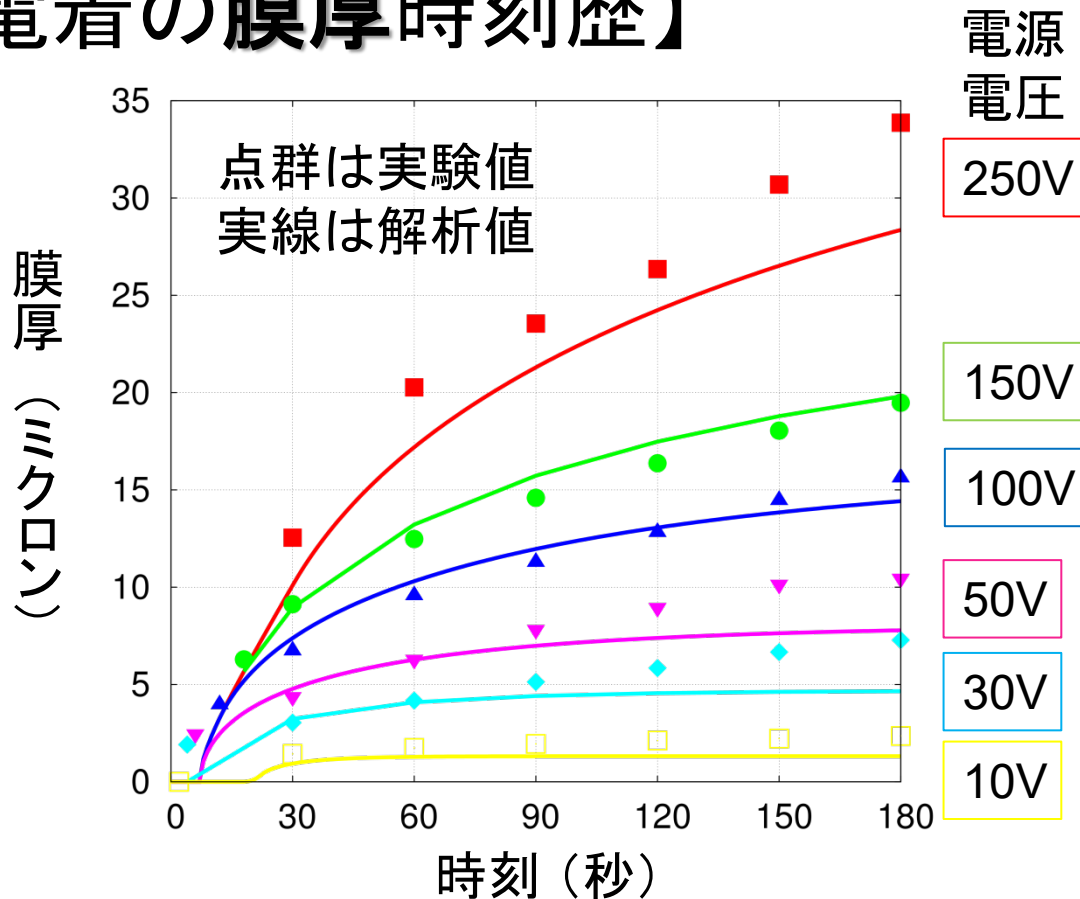
何れのシミュレータもモデル化手法はほぼ同じ

← 未解決!!



# 従来研究の代表的な解析例

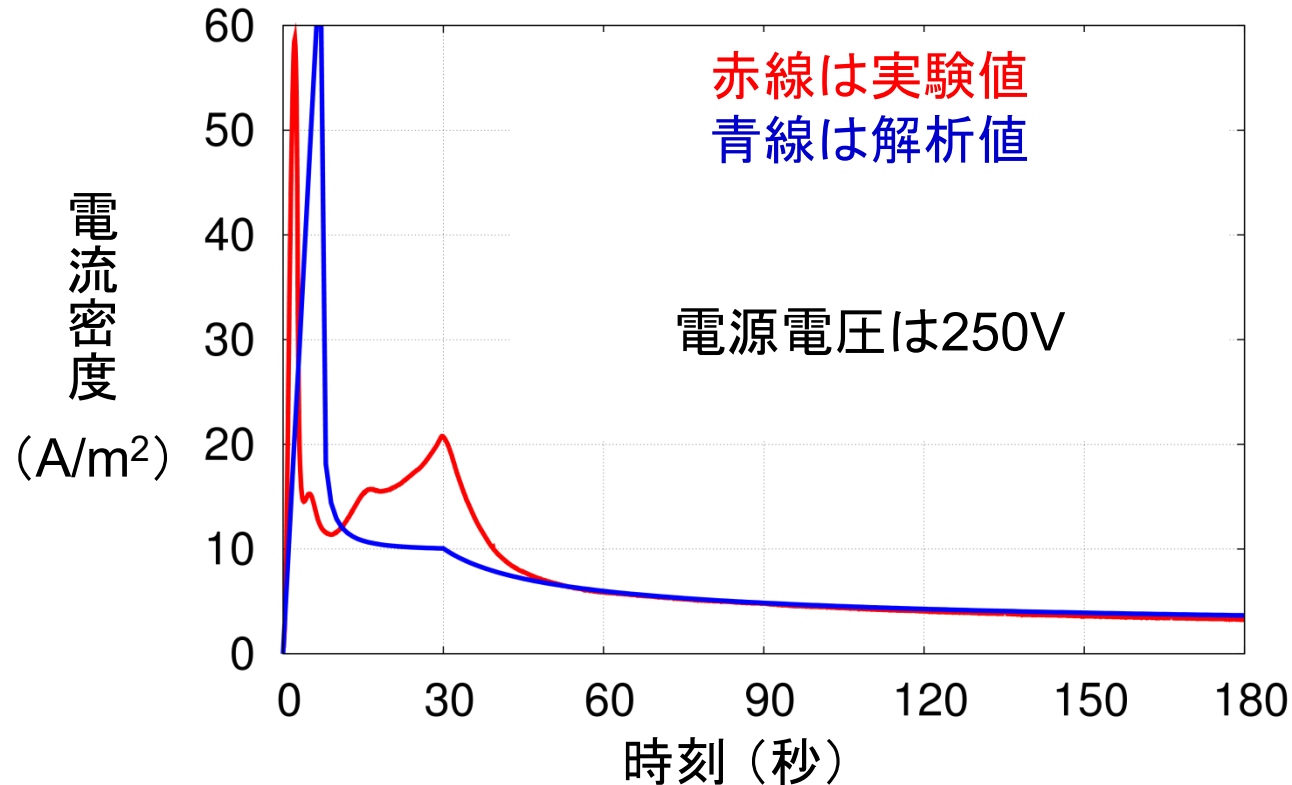
## 【一枚板電着の膜厚時刻歴】



特に電着開始直後および低電圧時の精度が悪い

# 従来研究の代表的な解析例

## 【一枚板電着の電流時刻歴】



塗装前半(=膜厚が薄い間)の精度が悪い  
1stピークの時刻が違う, 2ndピークが無い など

# 従来手法の問題点

<仮説>

従来手法は電気化学的数理モデルに問題がある

4つの電気化学的数理モデル:

1. アノード分極抵抗モデル (表面抵抗率一定)
2. カソード分極抵抗モデル (表面抵抗率一定)
3. 塗膜抵抗モデル (塗膜抵抗  $\propto$  膜厚)
4. 塗膜析出モデル (膜厚  $\propto$  クーロン量 - ロス量)



単純過ぎて精度が悪い  
のではないか？

# 研究目的

従来使われて来たものよりも正確な  
電気化学的数理モデルを新たに構築し、  
電着塗装シミュレータの精度向上を図る

## <発表内容>

- 一枚板電着実験による電着挙動の詳細な観察
- 4つの電気化学的数理モデルの構築
- 新モデルを用いた解析の精度検証
- まとめ

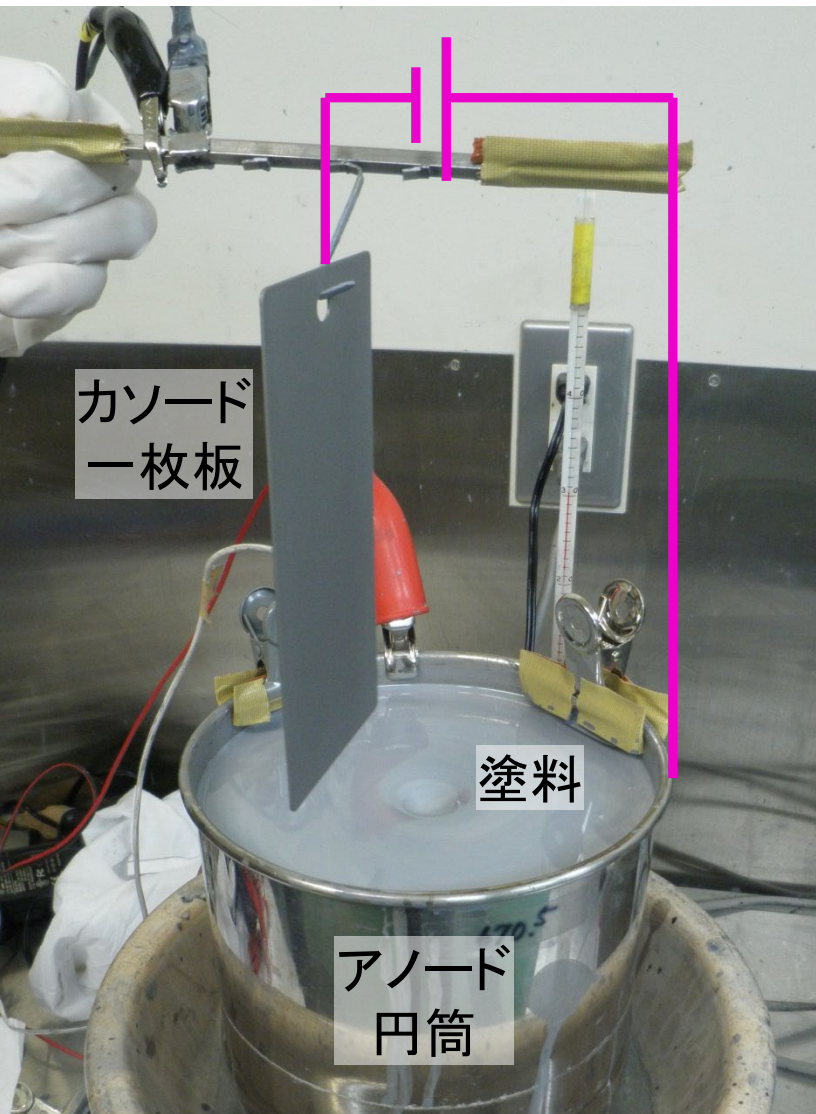


# 一枚板電着実験による 電着挙動の詳細な観察





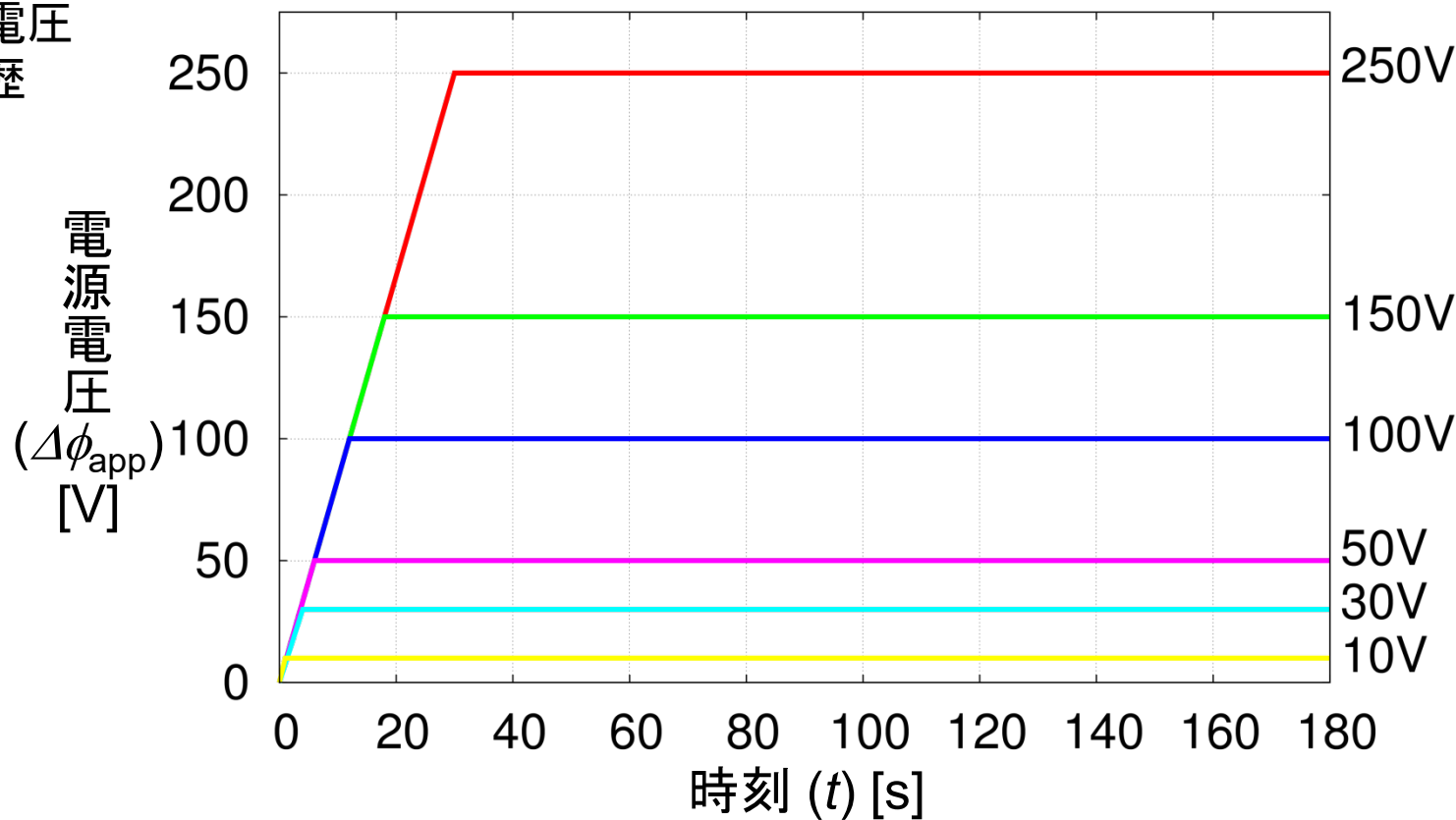
# 実験概要



- 一般的な自動車電着塗料（日本ペイント社製）
- 一枚のSPCC鋼板を電着
- アノードはSUS304の円筒
- 温度一定（30℃）
- 攪拌速度一定
- 実験中にアノード表面電位と電流を計測
- 実験終了時に塗膜重量と膜厚を計測
- 電源電圧と通電時間を様々に変える

# 1. 標準的な電圧時刻歴を与えた実験

電源電圧  
時刻歴



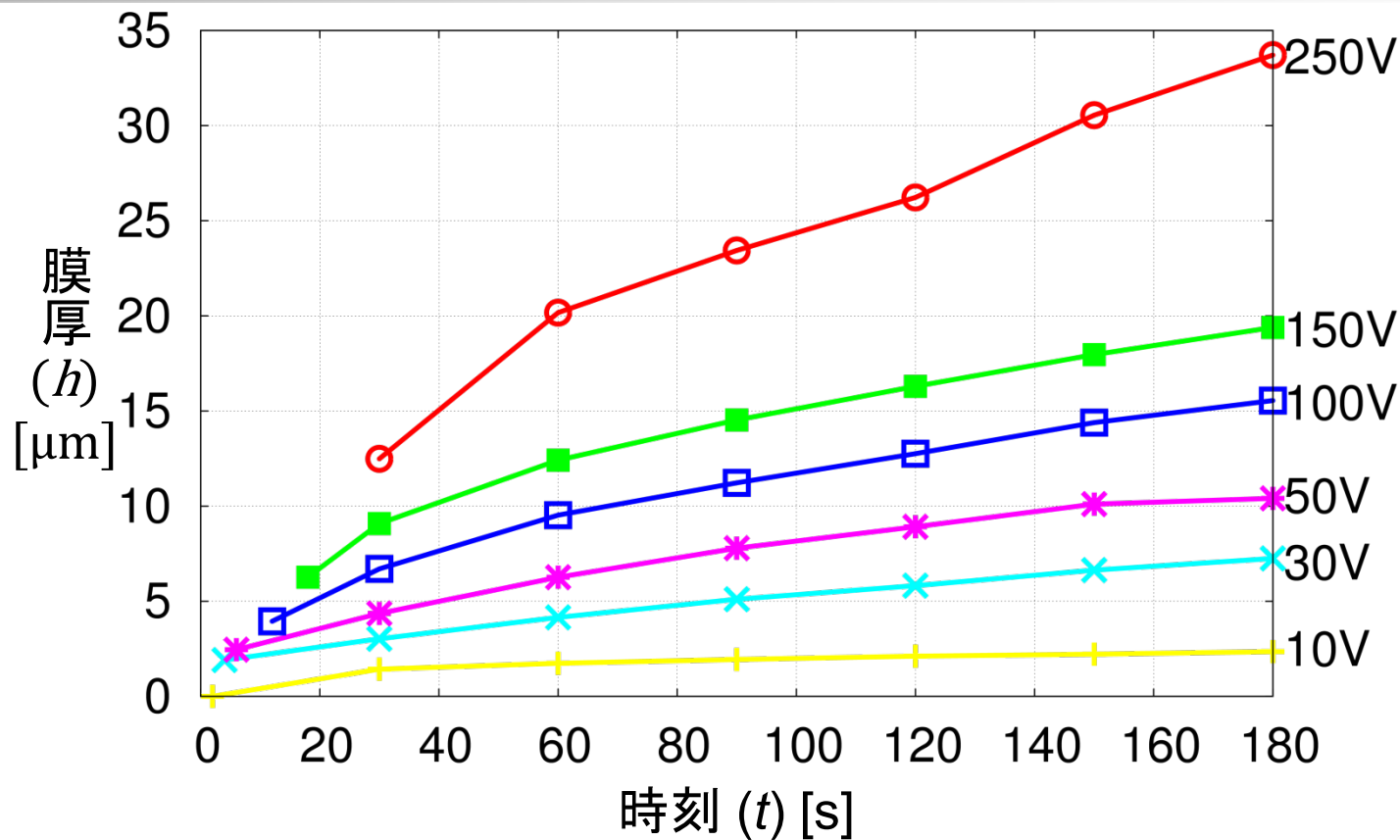
■ 昇圧速度は約8V/sで一定

■ 250, 150, 100, 50, 30, 10Vに達したら保持

■ 30, 60, 90, 120, 150, 180 秒間で電着終了

# 1. 標準的な電圧時刻歴を与えた実験

膜厚  
時刻歴

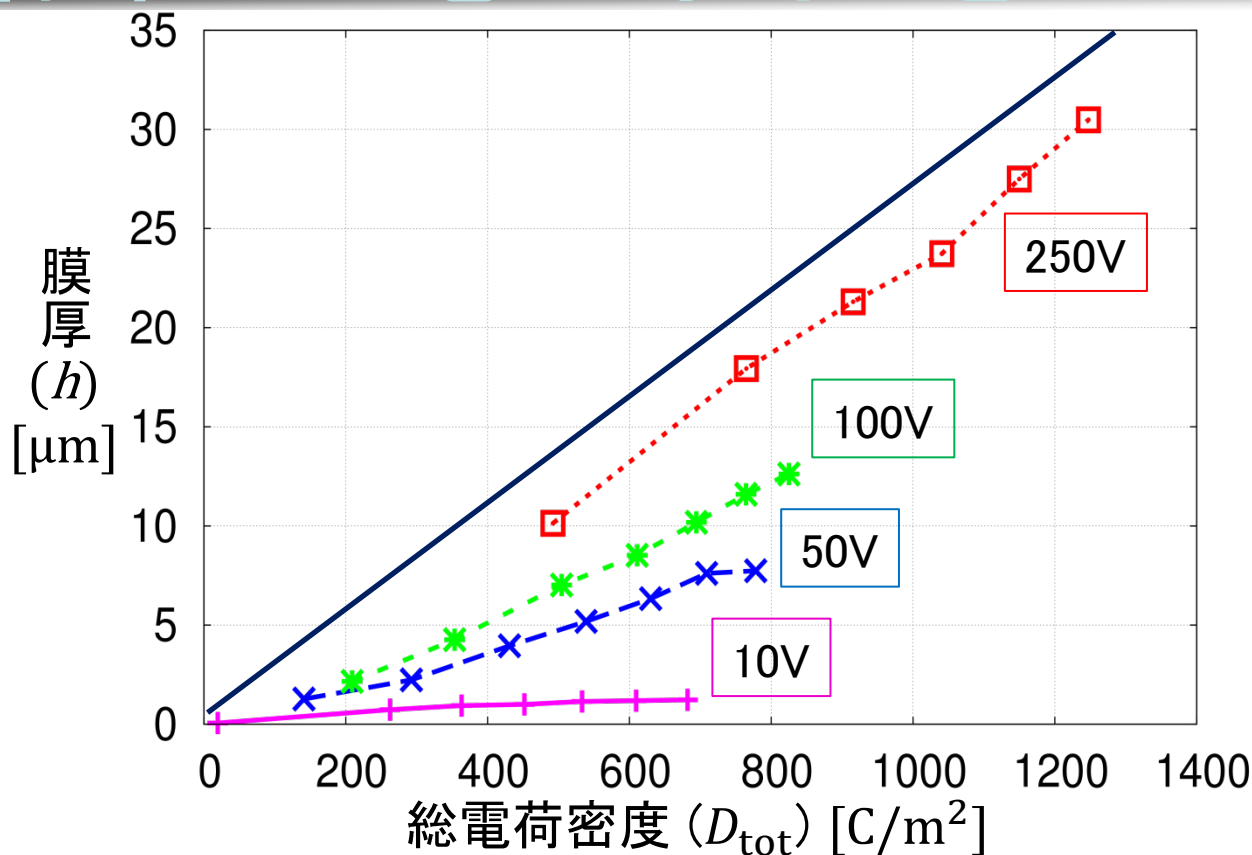


■ 析出開始直後はまだ電圧が低いにも関わらず、素早く析出している。

⇒ 析出開始直後はクーロン効率が低い

# 1. 標準的な電圧時刻歴を与えた実験

クーロン  
効率比較

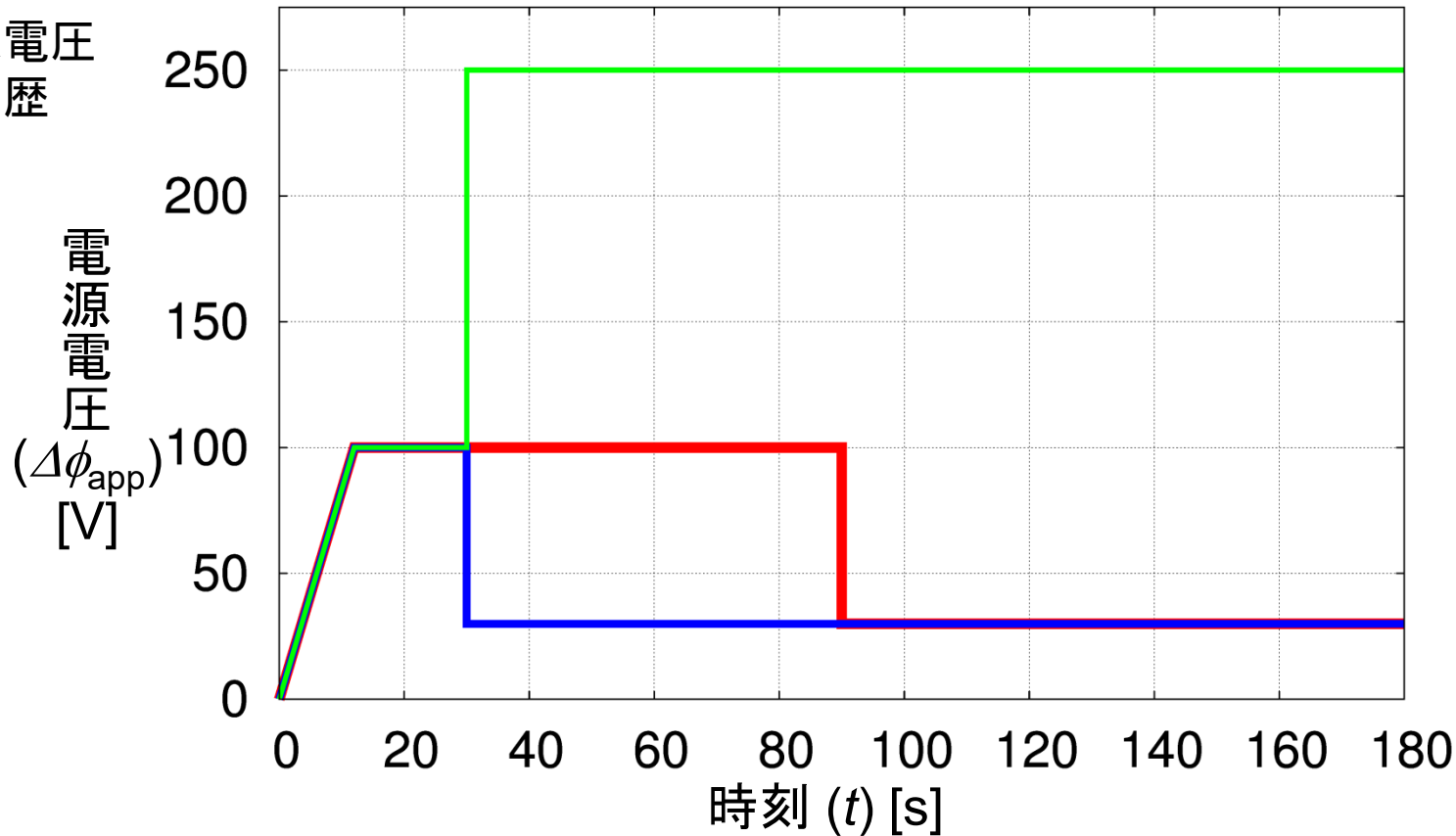


■ 電源電圧が高いほどクーロン効率が上昇

■ 析出開始直後を除き,クーロン効率は膜厚とほぼ無関係

## 2. 急激な電源電圧変化を与えた実験

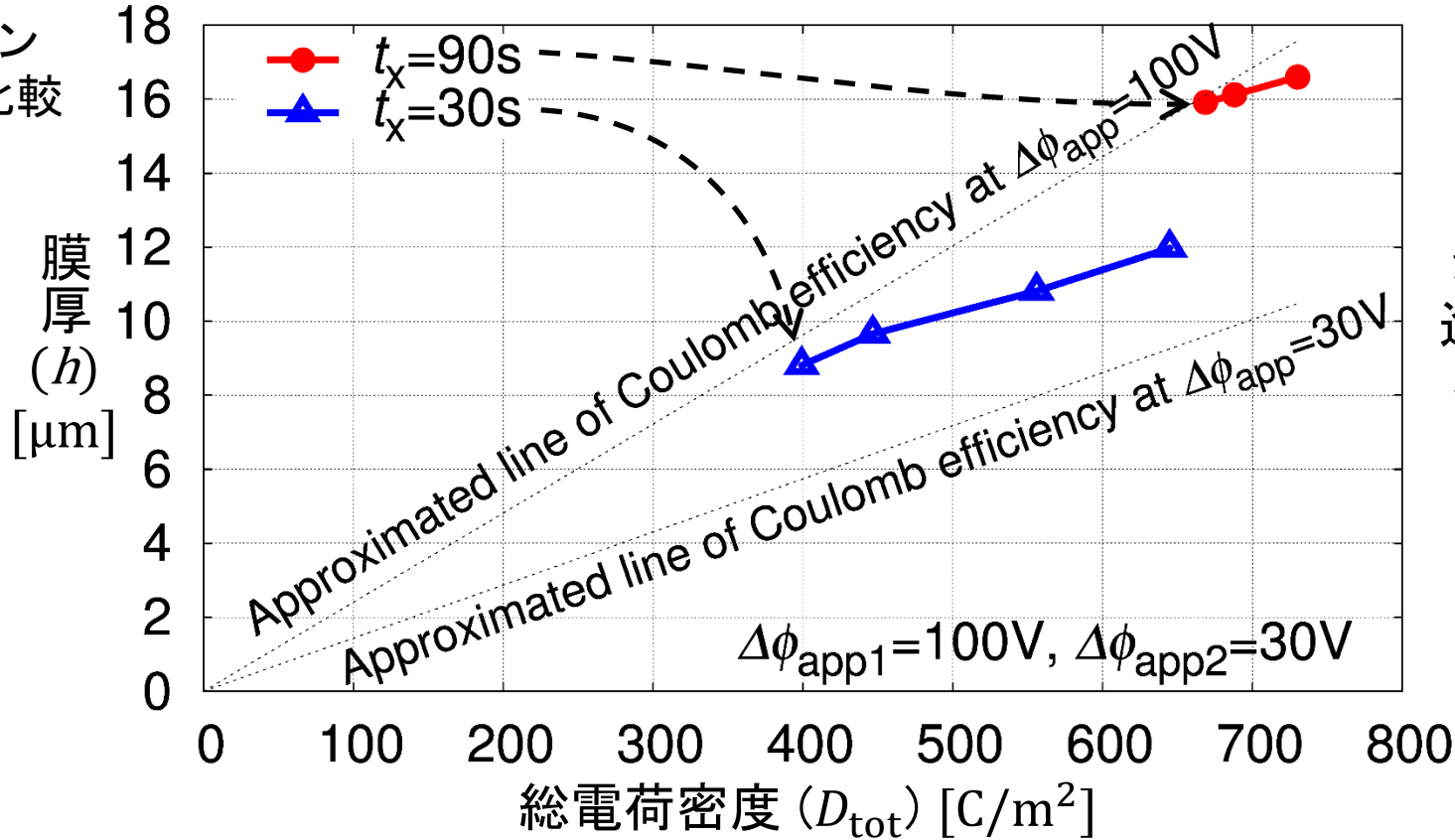
電源電圧  
時刻歴



- プログラム電源を使用
- 指定時刻で急激 (0.1秒以内) に電源電圧を上昇／下降
- 指定時刻は30 or 90s, 電源電圧は30, 100, or 250V

# 2. 急激な電源電圧変化を与えた実験

クーロン  
効率比較



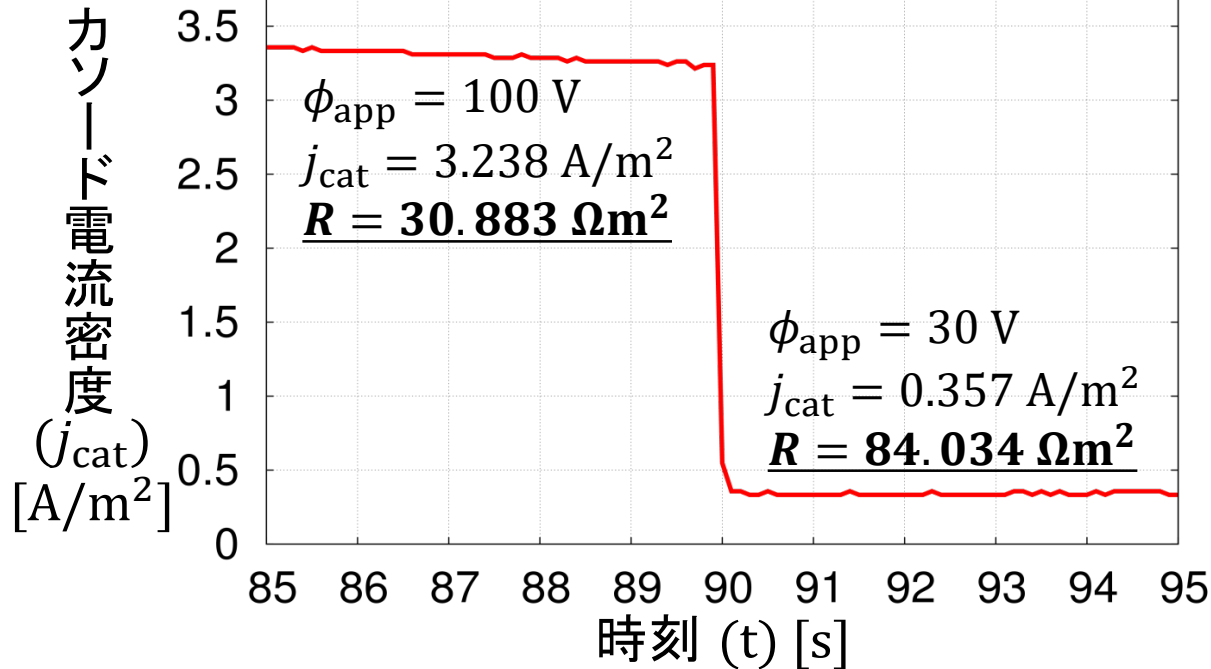
最初は100V  
途中から30V  
指定時刻は  
30s と 90s

■ 電源電圧の急激な変化と同時にクーロン効率も急激に変化（上記以外のケースでも同様の結果）

⇒ 析出開始以降のクーロン効率は電源電圧履歴と無関係

## 2. 急激な電源電圧変化を与えた実験

電流密度  
時刻歴



電源電圧の大半が  
塗膜のIRドロップで  
消費される。

↓  
塗膜抵抗  
≡ 電源電圧 / 電流密度  
で計算できる。

■ 膜厚不変にも関わらず、塗膜抵抗が急激に変化した

→ 塗膜抵抗は電流密度にも依存する

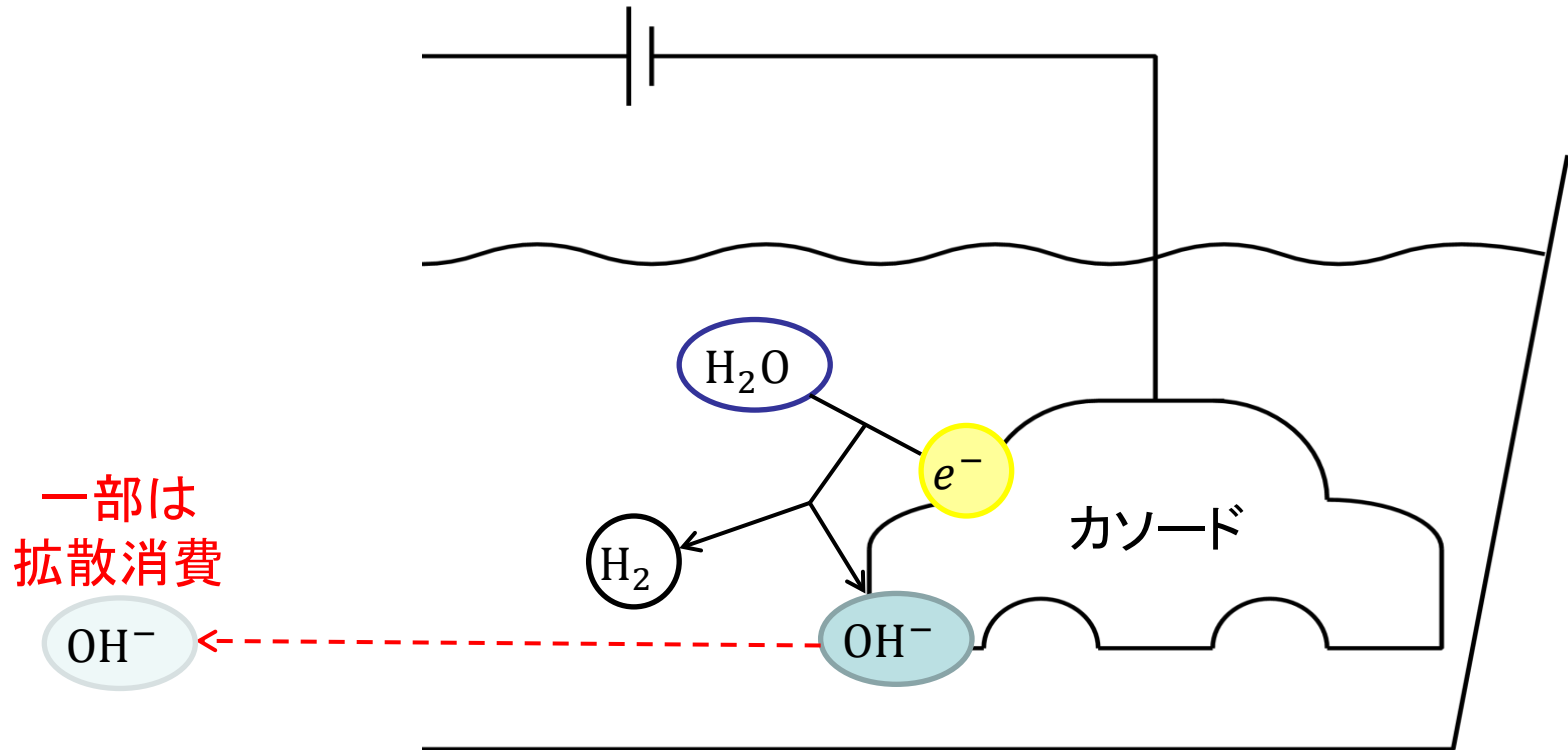
(塗膜抵抗は膜厚と電流密度の2価の関数)

# 塗膜析出に関する実験的知見のまとめ

観測事実	数理的解釈
析出開始前には「溜め」が必要	pH上昇にのみ使われる析出無効クーロン量がある
電源電圧が高いほど析出効率が良い	$\Delta\phi_{\text{pai}}$ が大ならクーロン効率は大
析出開始直後はある程度一気に析出	電流が大ならクーロン効率は大
クーロン効率は電圧履歴と無関係	塗膜析出モデルに履歴変数は不要

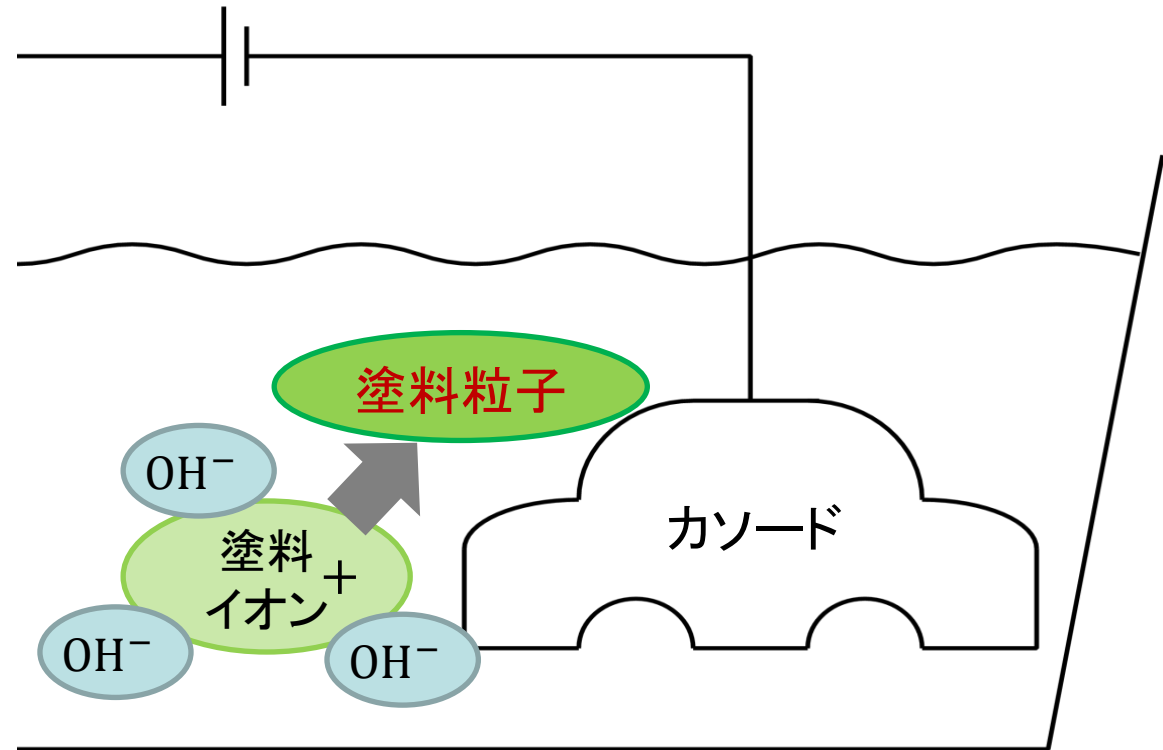


# 塗膜析出のイメージ



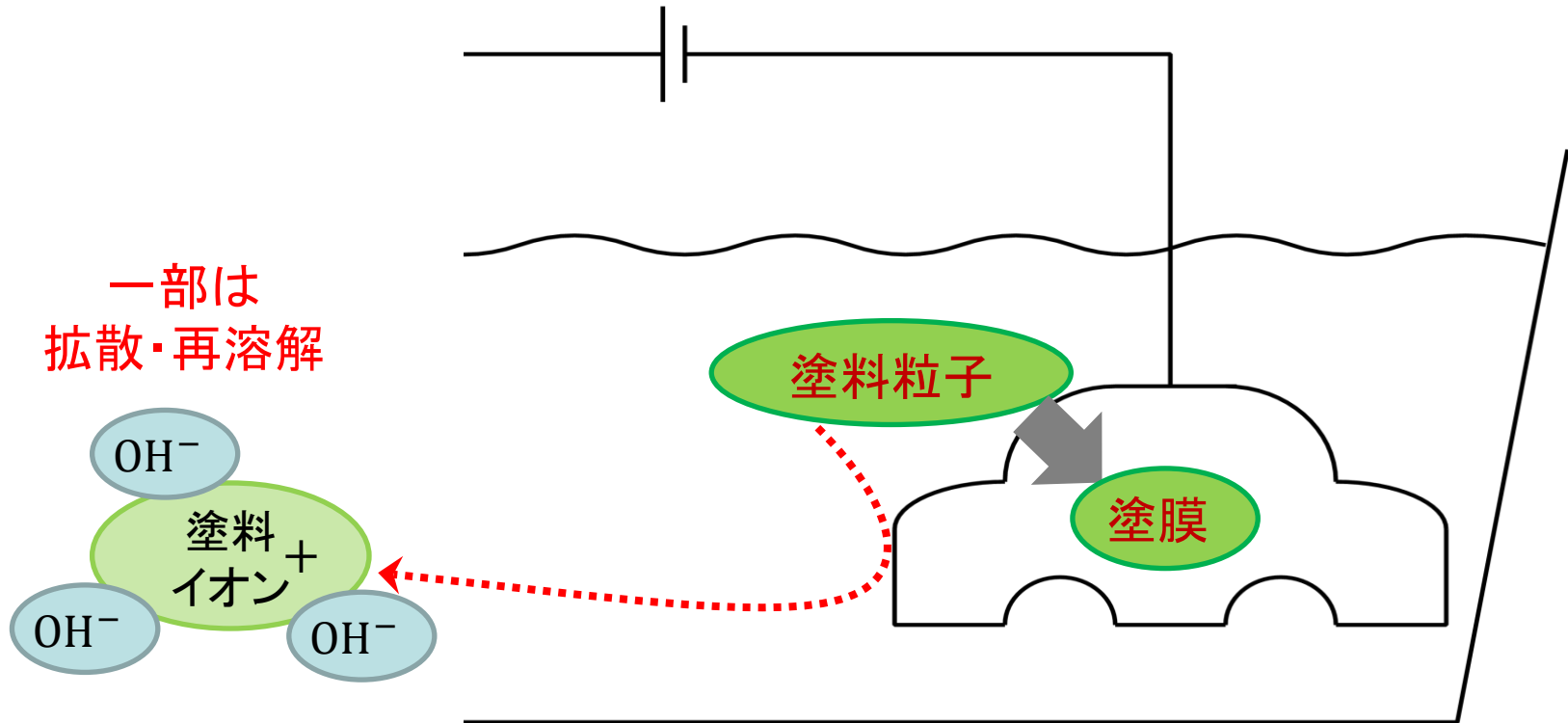
- ①水の電気分解により、カソード表面で $OH^-$ が発生、蓄積される
- ② $OH^-$ の一部は拡散消費

# 塗膜析出のイメージ



③  $\text{OH}^-$  が一定量たまると塗料粒子がカソード表面の近傍で析出を開始

# 塗膜析出のイメージ



- ④ 塗料粒子の多くはカソード面に付着して塗膜となる.
- ⑤ 塗料粒子の一部は付着せずに拡散し、再溶解する.

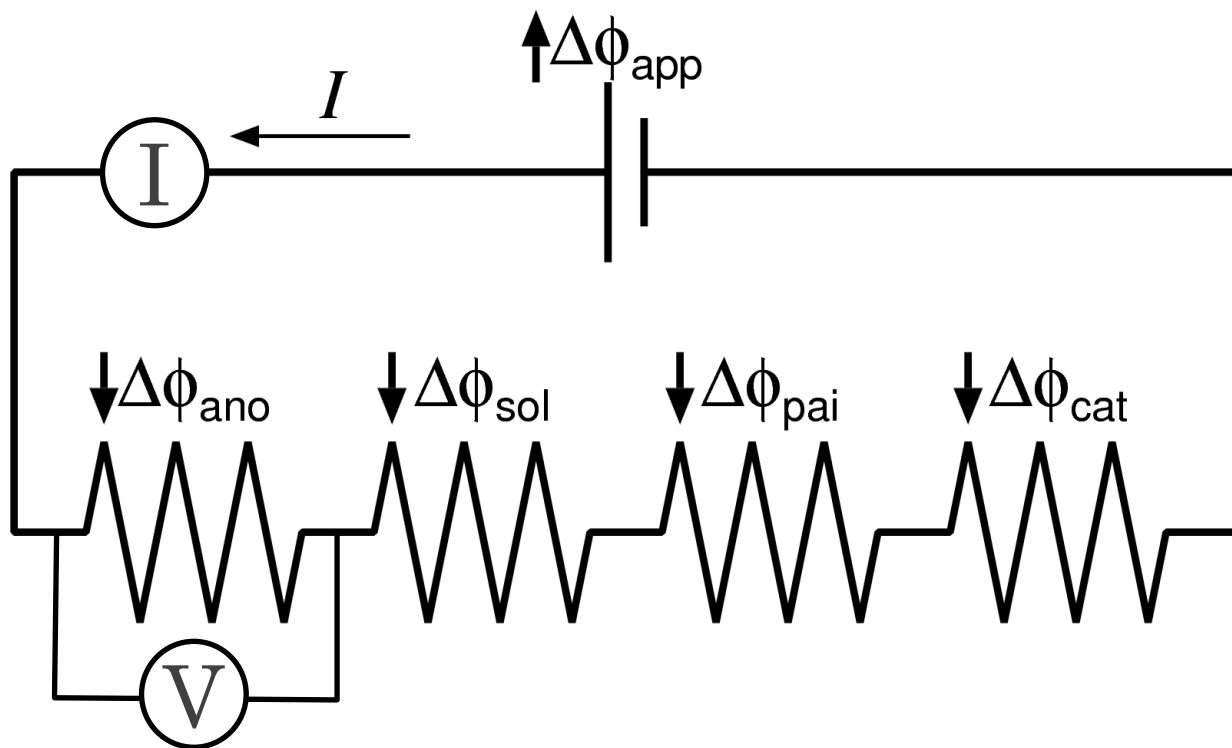
④と⑤の比率が塗膜の電流密度・電圧降下に依存

# 4つの電気化学的数理モデルの構築

時間の都合上結果のみ示します。  
詳細は予稿集を参照してください。

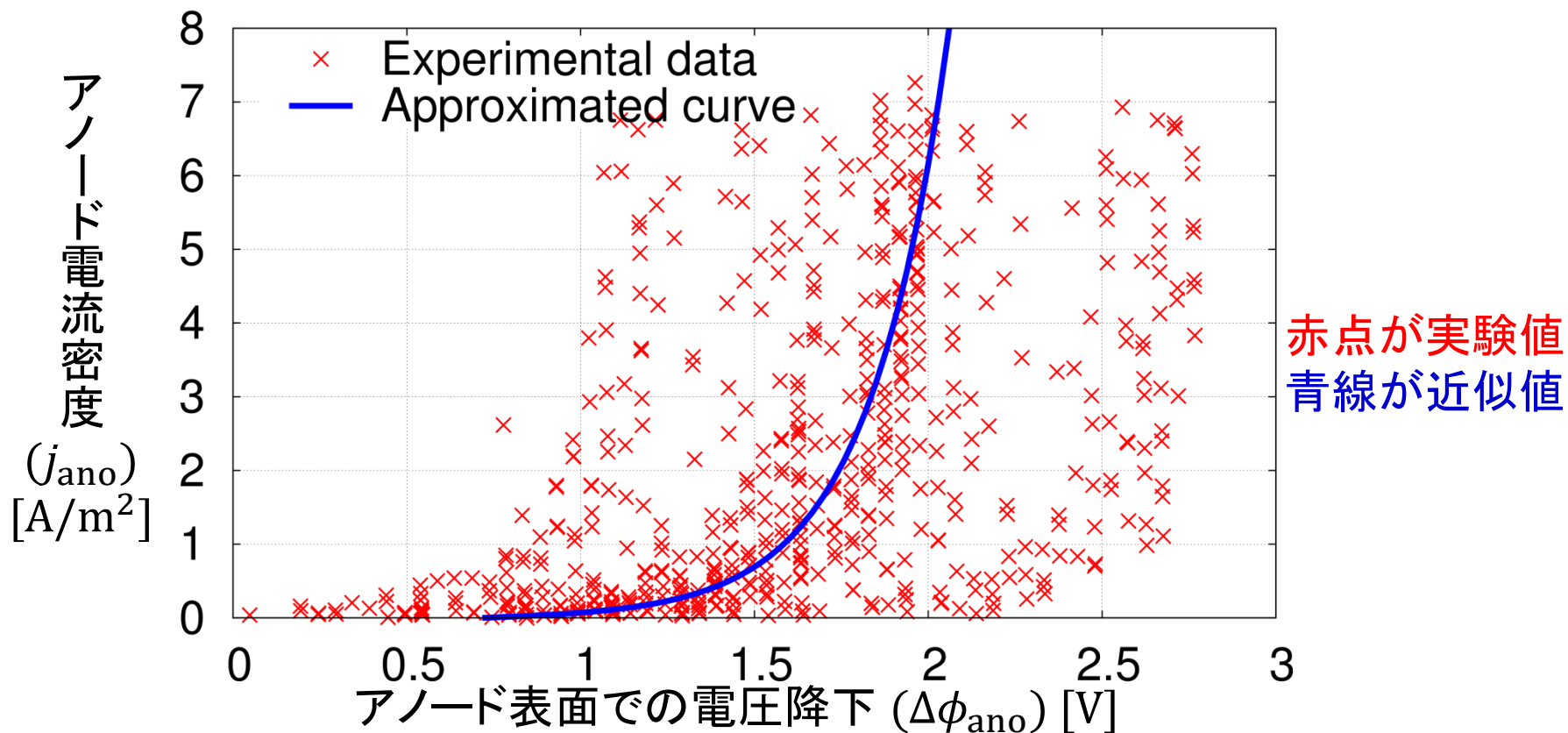


# 一枚板電着の等価回路



- 一枚板電着を等価回路に変換
- $\Delta\phi_{sol}$  は塗料の電気抵抗率，形状，電流から簡単に計算できる

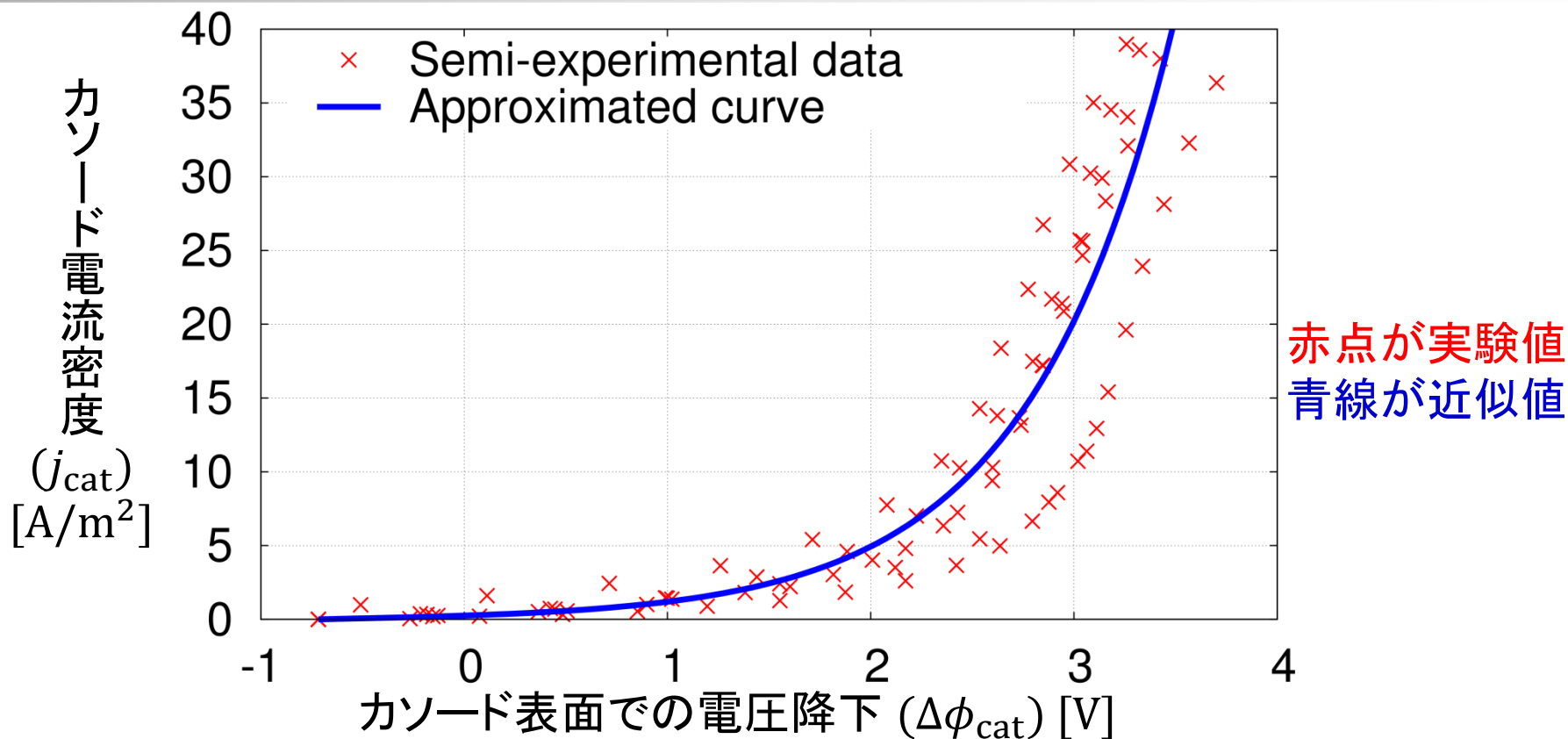
# 1. アノード分極抵抗モデル



Buttler-Volmerの分極曲線で最小二乗近似

$$j_{\text{ano}}(\Delta\phi_{\text{ano}}) = a_1 \left( \exp(a_2(\Delta\phi_{\text{ano}} - a_3)) - \exp(-a_2(\Delta\phi_{\text{ano}} - a_3)) \right)$$

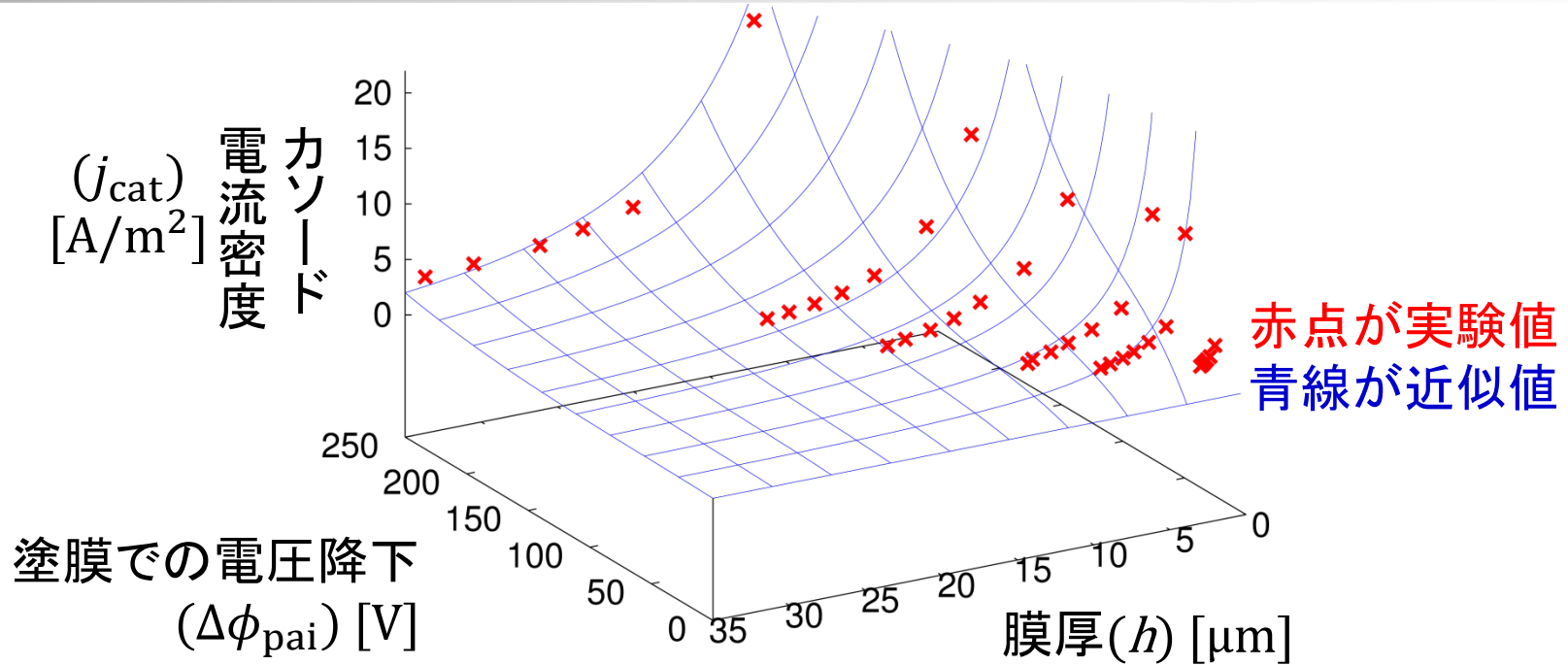
## 2. カソード分極抵抗モデル



Buttler-Volmerの分極曲線で最小二乗近似

$$j_{\text{cat}}(\Delta\phi_{\text{cat}}) = c_1 \left( \exp(c_2(\Delta\phi_{\text{cat}} - c_3)) - \exp(-c_2(\Delta\phi_{\text{cat}} - c_3)) \right)$$

# 3. 塗膜抵抗モデル



下記の実験式で最小二乗近似

$$j_{cat}(\Delta\phi_{pai}, h) = \frac{1}{p_1} \frac{\Delta\Phi(\Delta\phi_{pai})}{H(h)},$$

$$\Delta\Phi(\Delta\phi_{pai}) = \Delta\phi_{pai} + p_2\Delta\phi_{pai}^2 + p_3\Delta\phi_{pai}^3,$$

$$H(h) = h + p_4h^2 + p_5h^3.$$



# 4. 塗膜析出モデル

$$h = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{gD_{\text{eff}}}{\rho},$$

$$D_{\text{eff}}|_{t=0} = 0, \quad \dot{D}_{\text{eff}} = \begin{cases} 0 & (D_{\text{buf}} < D_0) \\ \beta(j_{\text{cat}}, \Delta\phi_{\text{pai}}) \max(j_{\text{cat}} - j_0, 0) & (D_{\text{buf}} = D_0) \end{cases},$$

有効電流比  $\beta$

$$D_{\text{buf}}|_{t=0} = 0, \quad \dot{D}_{\text{buf}} = \begin{cases} 0 & (D_{\text{buf}} = D_0 \cap j_{\text{cat}} > j_0) \\ 0 & (D_{\text{buf}} = 0 \cap j_{\text{cat}} < j_0) \\ j_{\text{cat}} - j_0 & (\text{otherwise}) \end{cases},$$

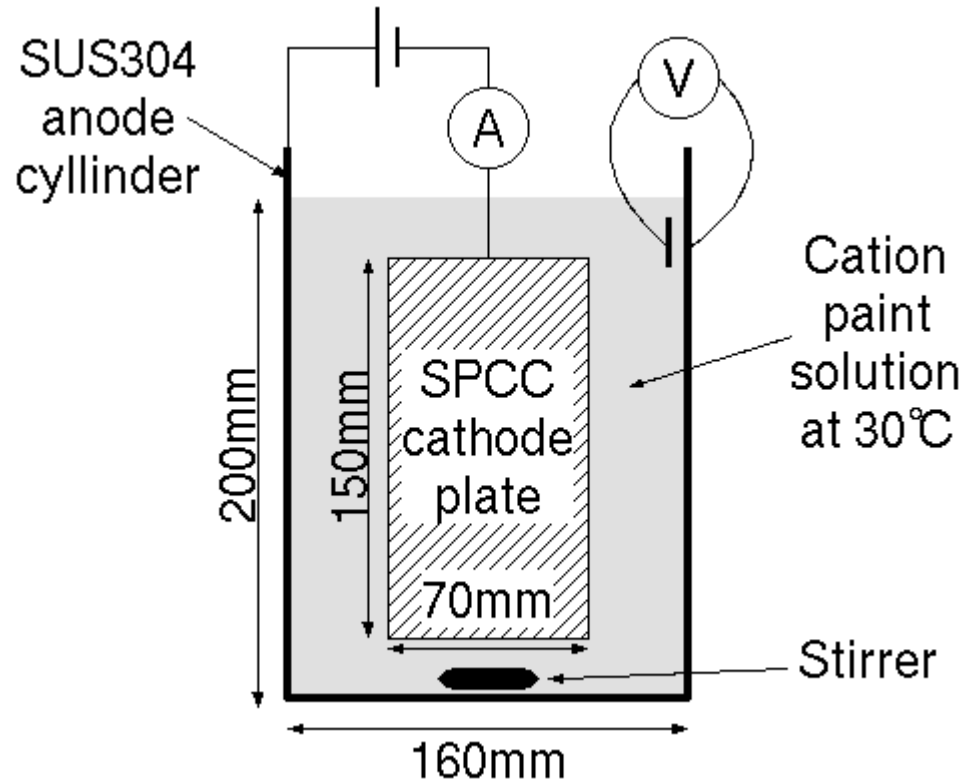
$$\beta(j_{\text{cat}}, \Delta\phi_{\text{pai}}) = (1 - \beta_1 \exp(-\beta_2 j_{\text{cat}})) (1 - \beta_3 \exp(-\beta_4 \Delta\phi_{\text{pai}})).$$

■ 実験結果の膜厚が得られるよう最小二乗近似

# 新モデルを用いた解析の精度検証



# 一枚板電着の解析例



- ソルバーには境界要素法(昨年発表)を利用
- 標準的な種々の電源電圧時刻歴を与える

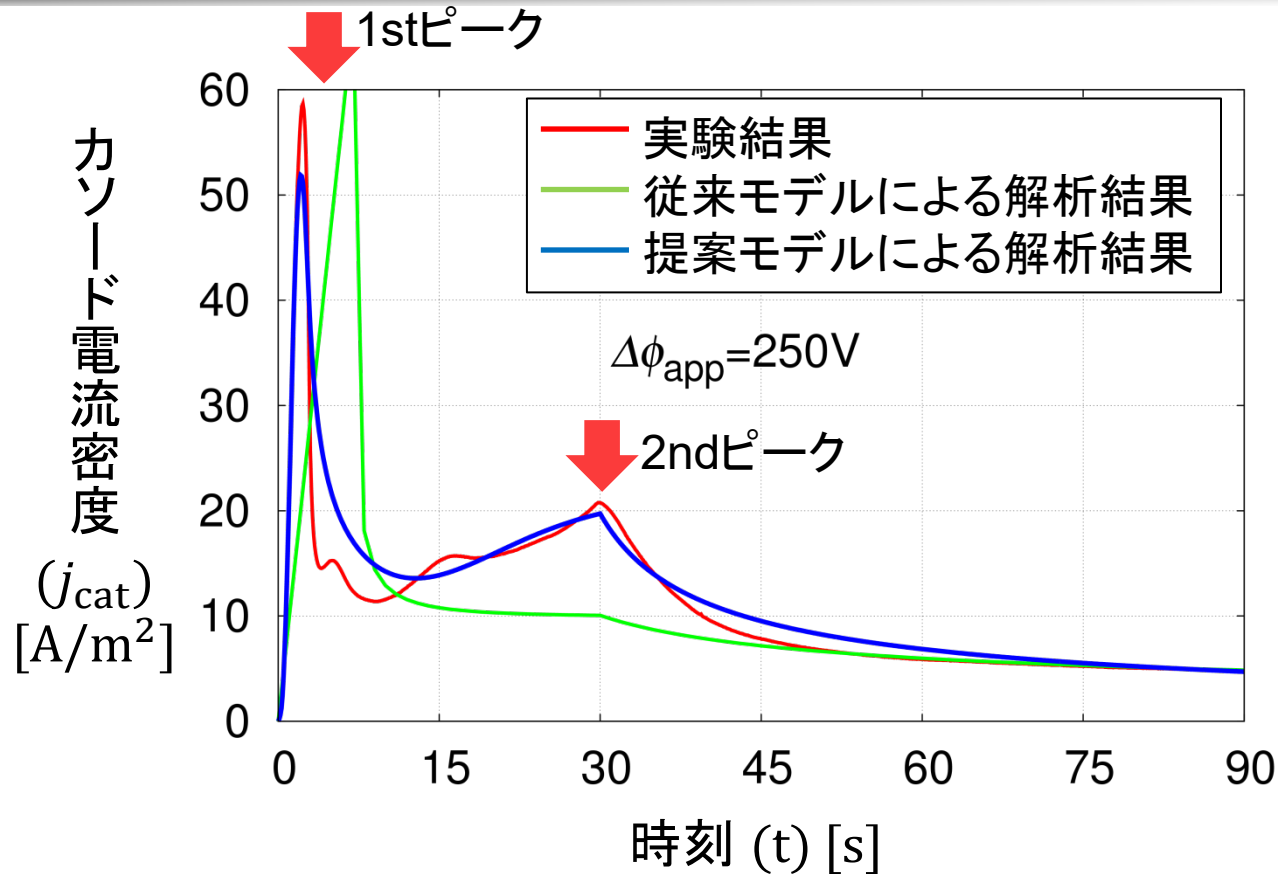
# 電流密度時刻歴のアニメーション



電流密度

0 ~ 60 s

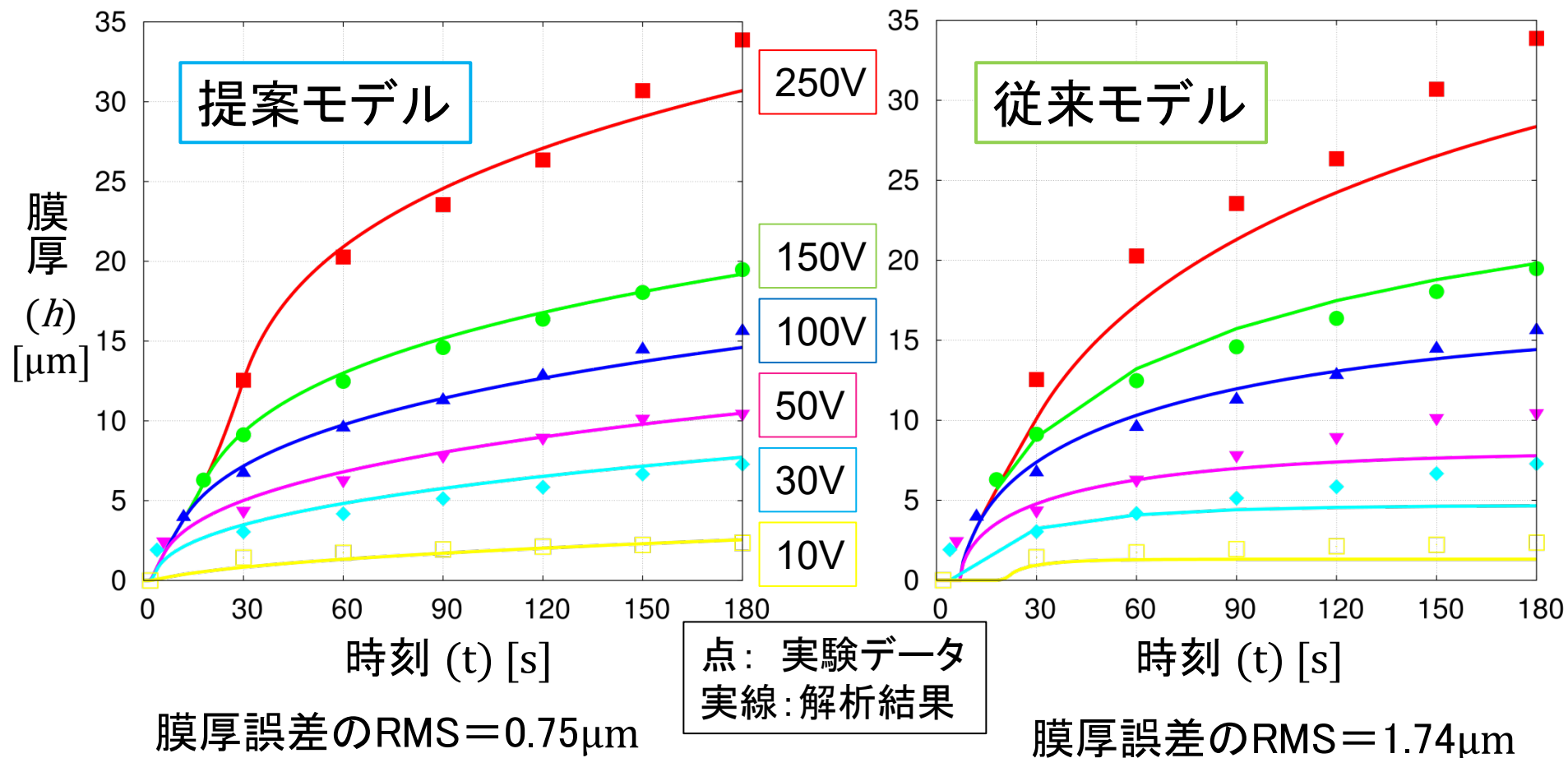
# 結果比較(電流密度)



- 1stピークの時刻を正確に再現している
- 2ndピークも表現出来ている

電源電圧が  
250V以外の  
結果は予稿  
を参照

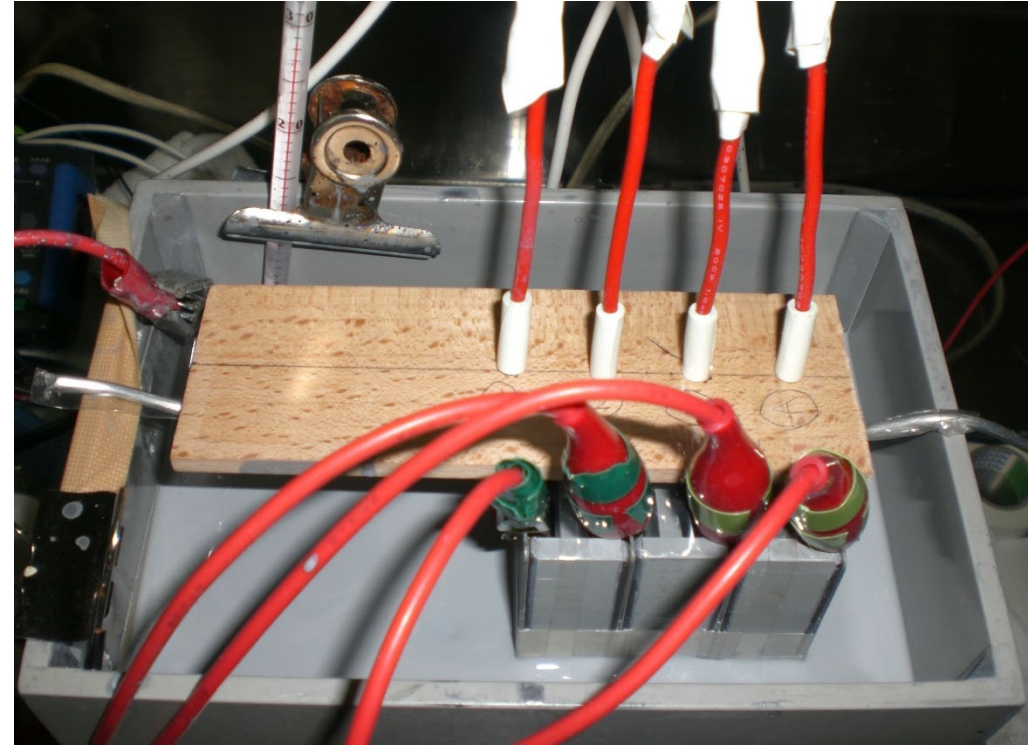
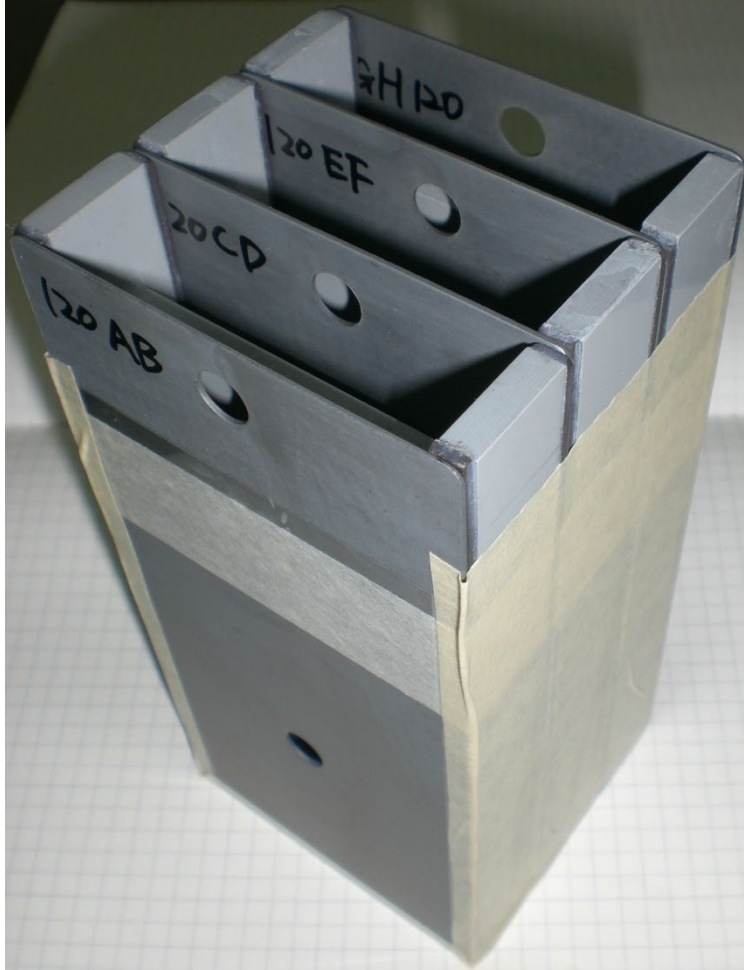
# 結果比較(膜厚)



■ 膜厚のRMSが半分以下に改善

■ 電着開始直後および低電圧時の精度も向上

# 4枚BOXの解析例



- ソルバーには境界要素法(昨年発表)を利用
- 電源電圧250Vの標準的な電圧時刻歴

# 電流密度のアニメーション

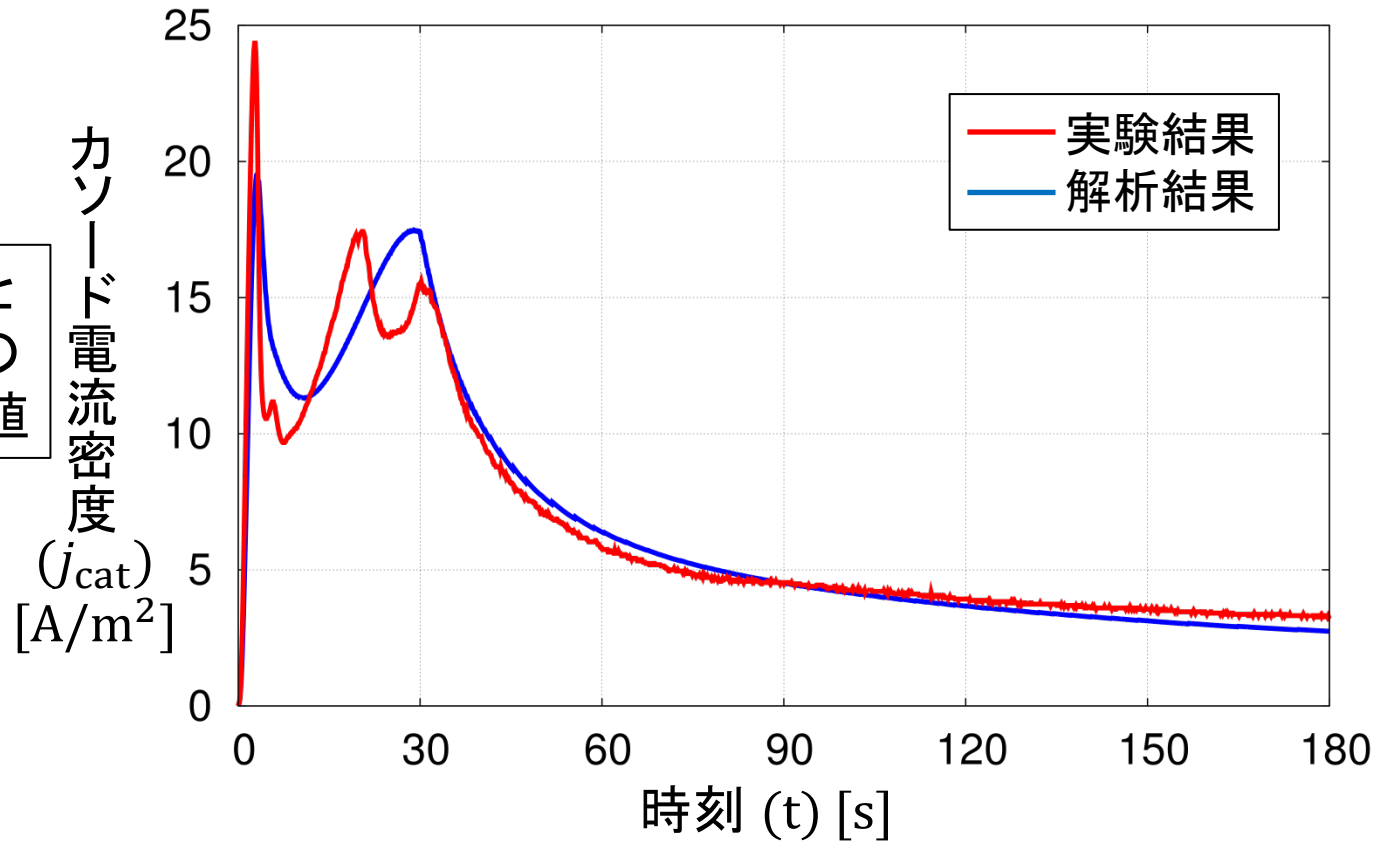


電流密度  
0 ~ 180 s

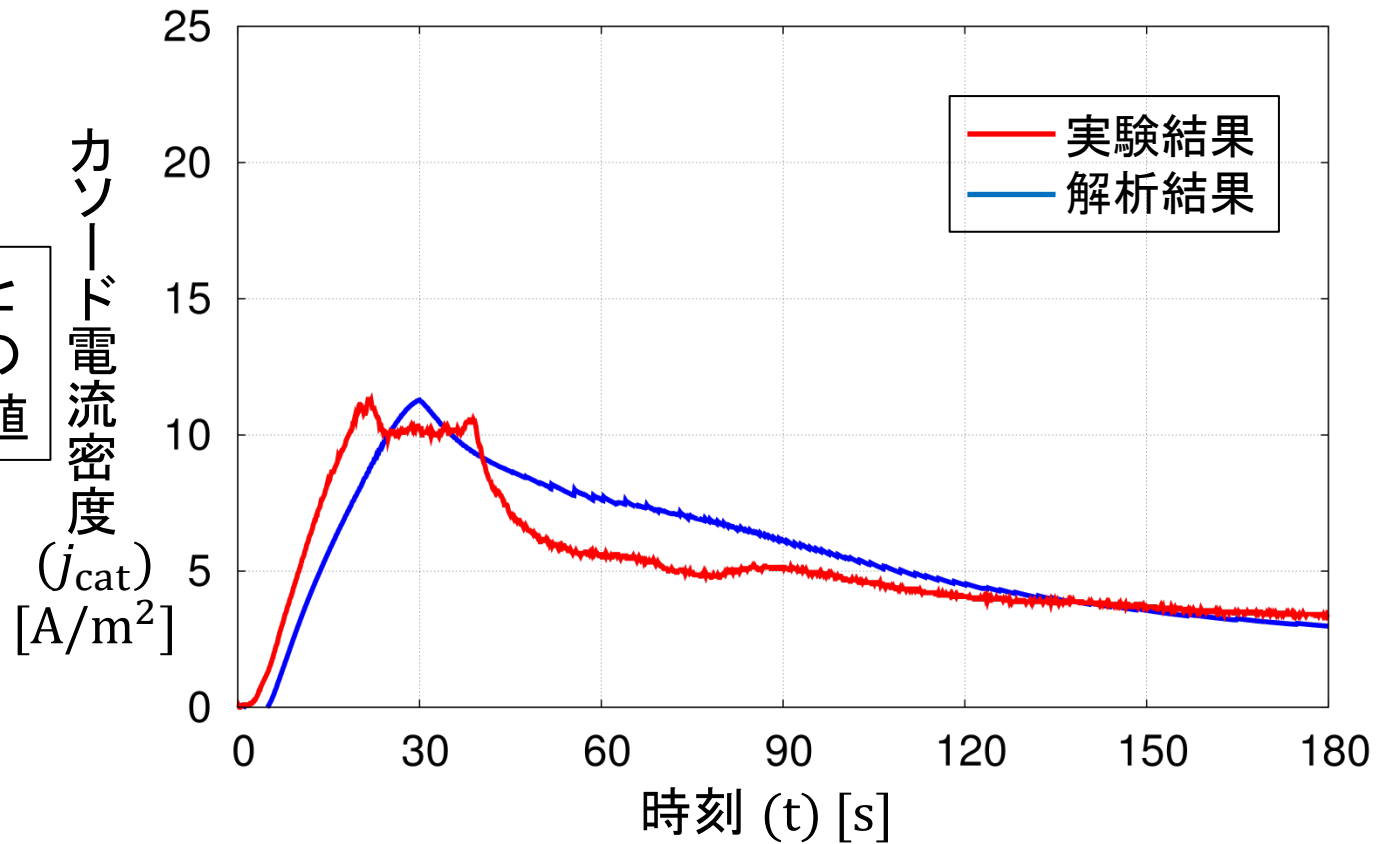




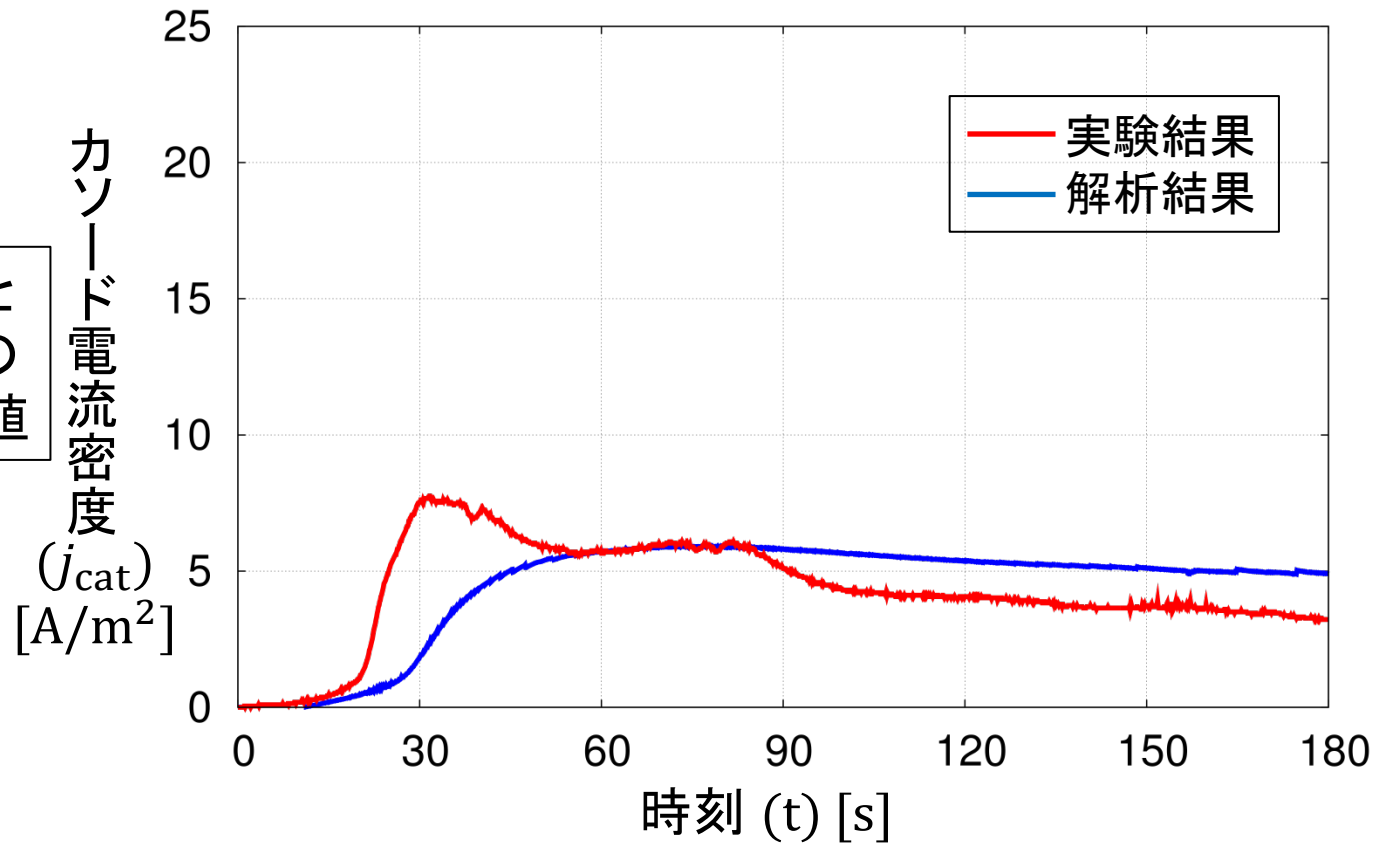
# 4枚BOXの解析結果(電流密度)



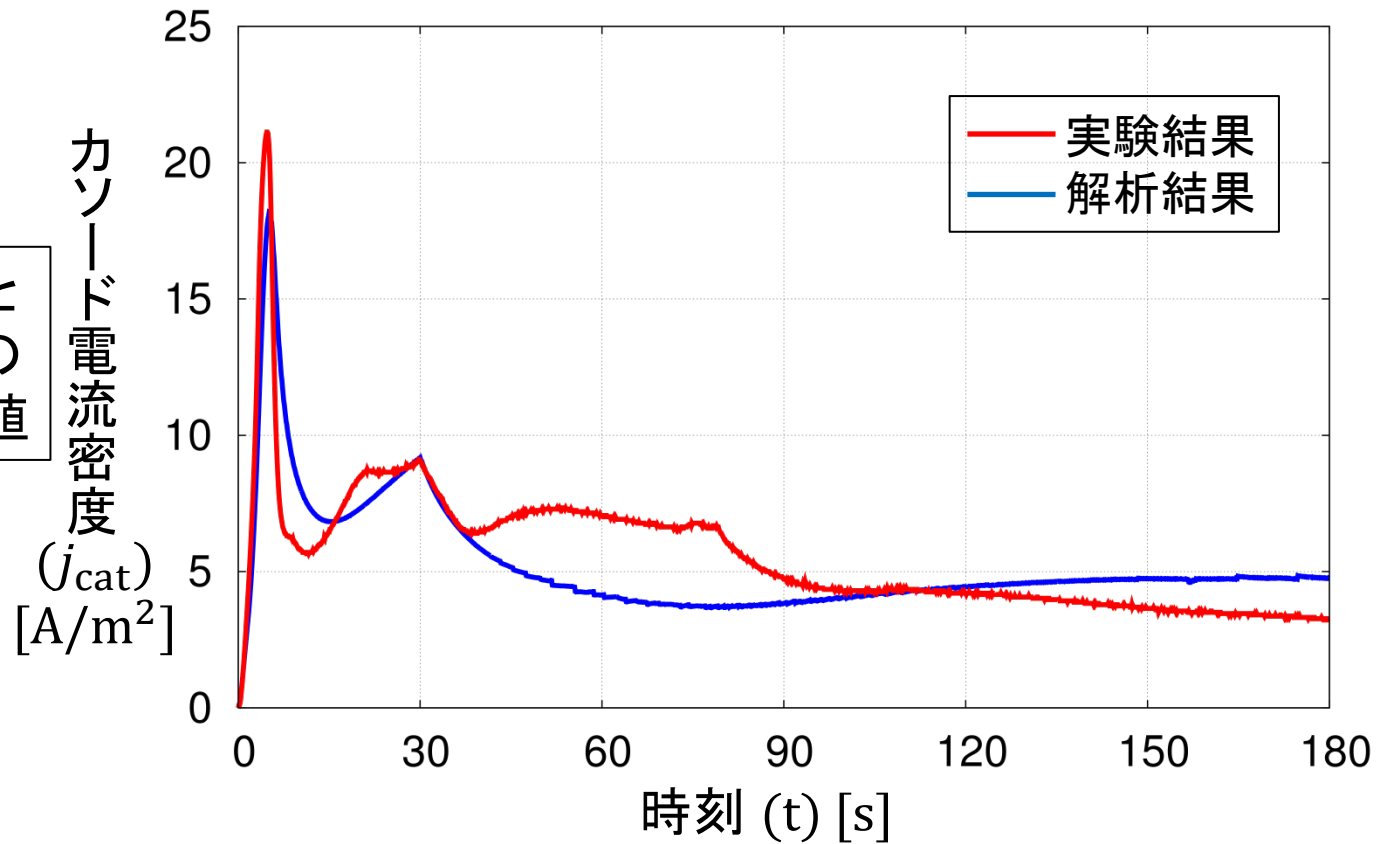
# 4枚BOXの解析結果(電流密度)



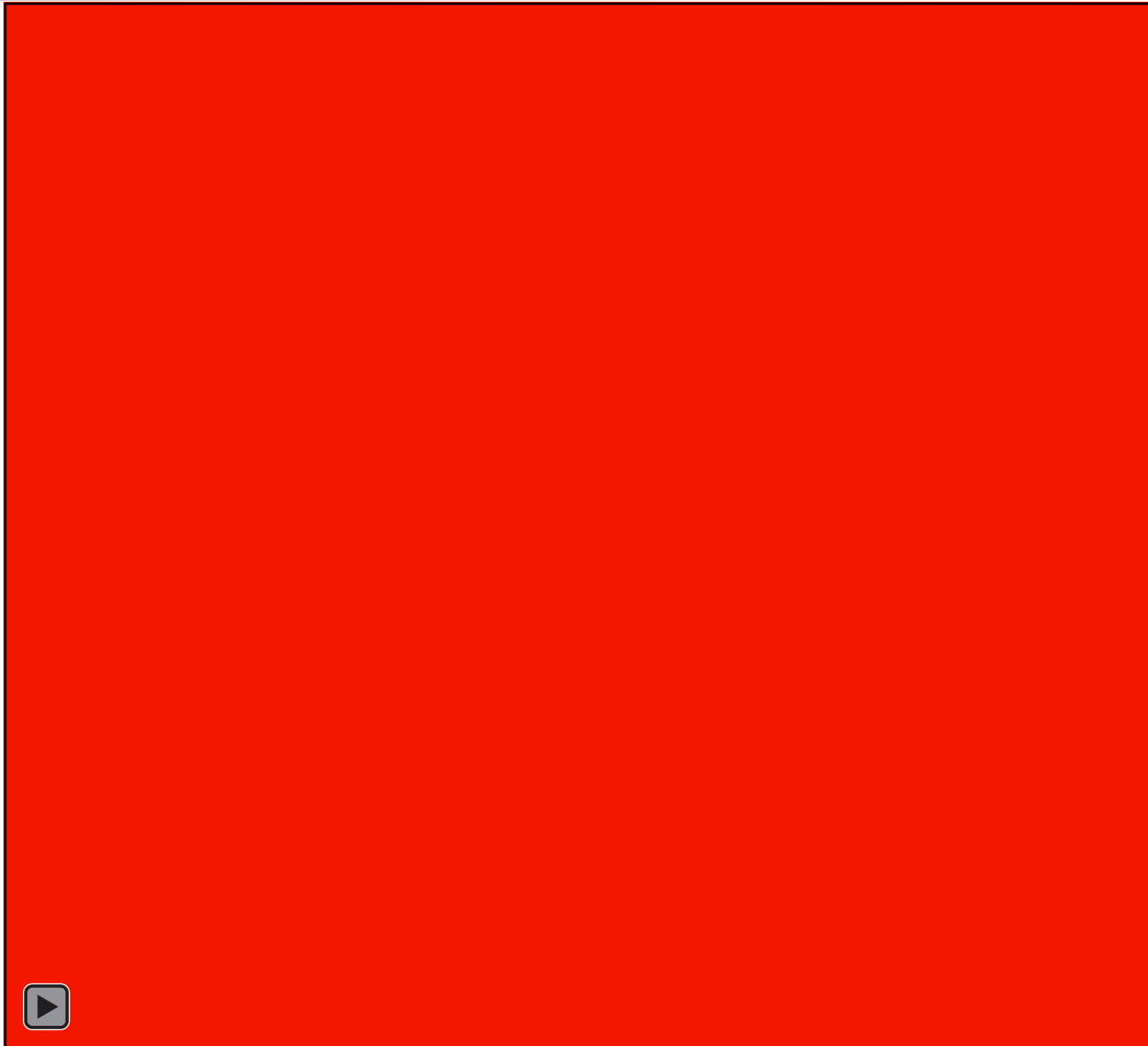
# 4枚BOXの解析結果(電流密度)



# 4枚BOXの解析結果(電流密度)

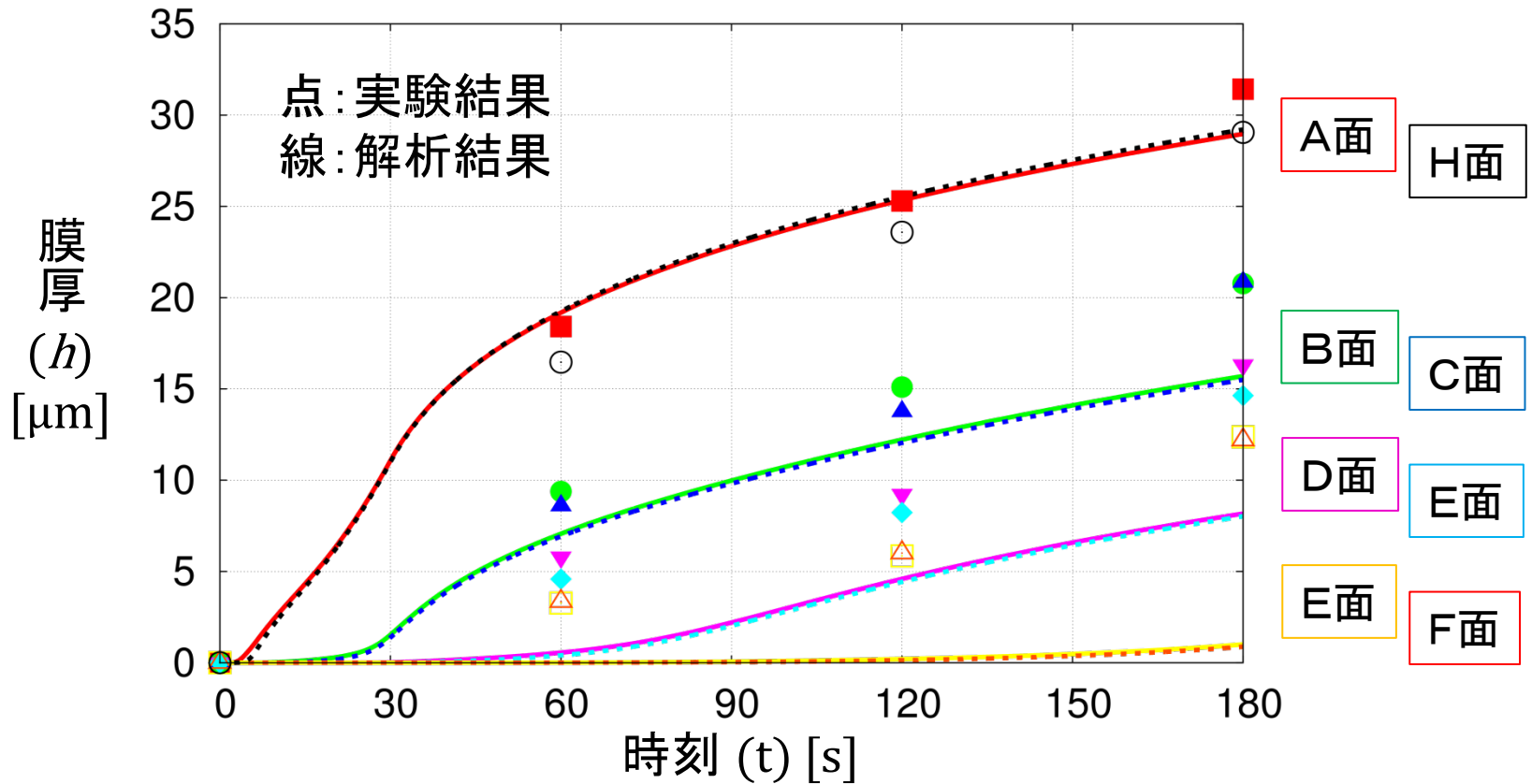


# 膜厚のアニメーション



膜厚  
0 ~ 180 s

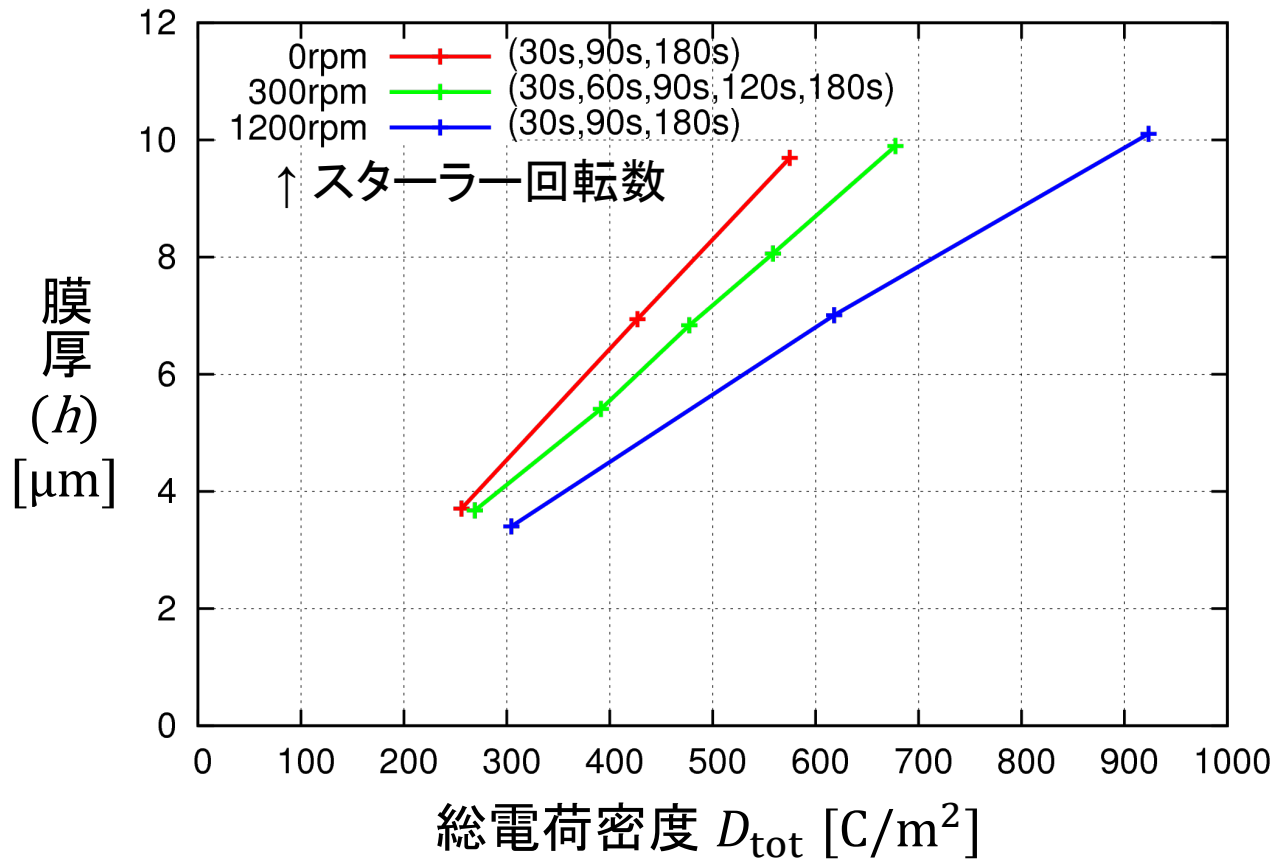
# 4枚BOXの解析結果(膜厚)



箱内部の面で誤差が大きい

誤差要因: 攪拌速度, 温度

# 攪拌速度依存性の検証(析出効率)



攪拌速度が小  $\Rightarrow$  クーロン効率が大きい

箱内部の攪拌速度が小であることが誤差の主因

# まとめ



# まとめ／今後の予定

## ■まとめ

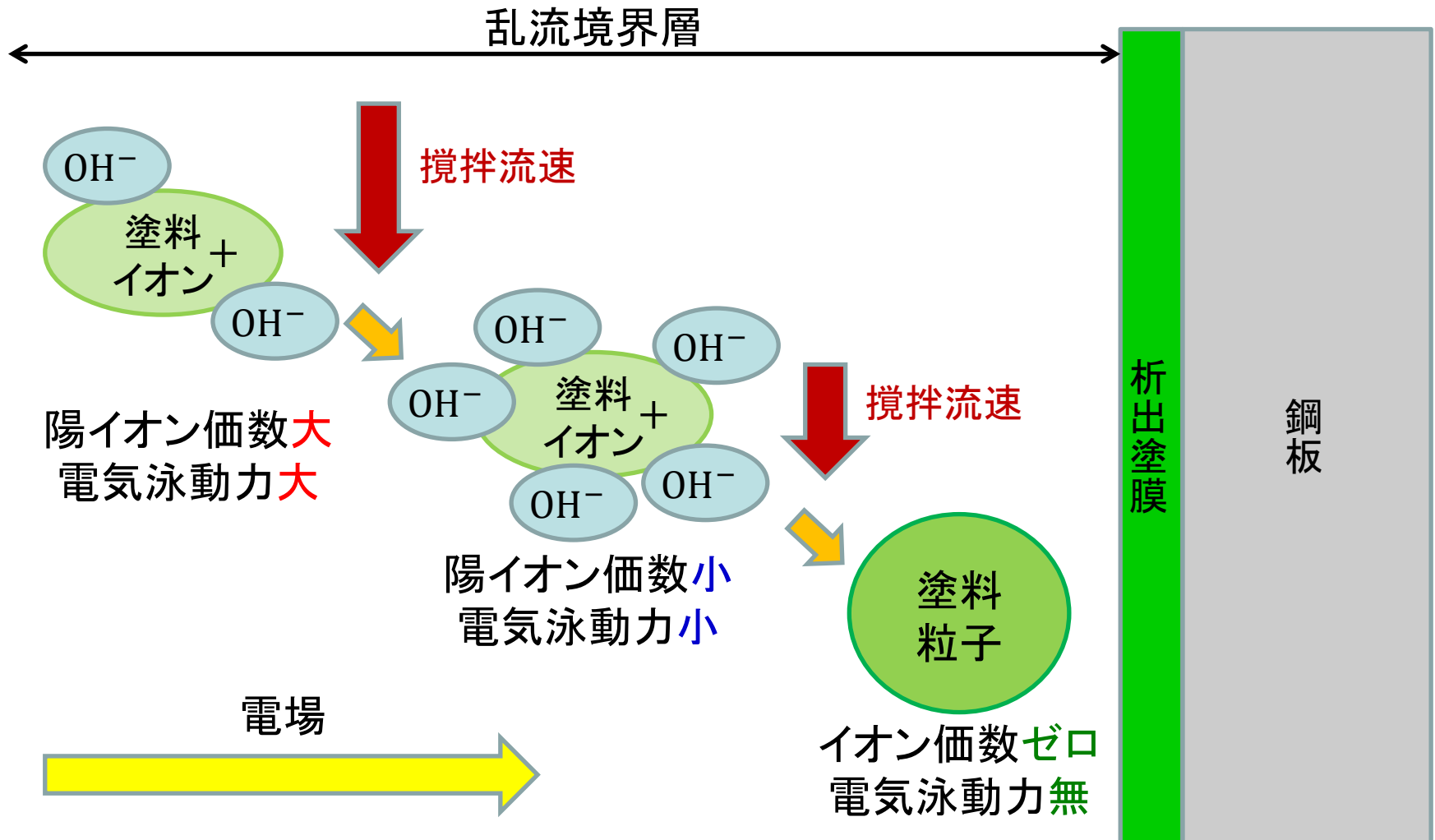
- 電着塗装の各種数理モデルを提案した。
- 提案したモデルのモデル定数決定法を示した。
- 境界要素法に提案したモデルを組み込み、あらゆる実験条件での1枚板電着を精度良く予測できることを示した。
- 電流の2ndピークの再現に成功した。

## ■今後の予定

- 攪拌速度とクーロン効率の関係の詳細検討
- 4枚BOXの内側の面での塗膜精度を改善

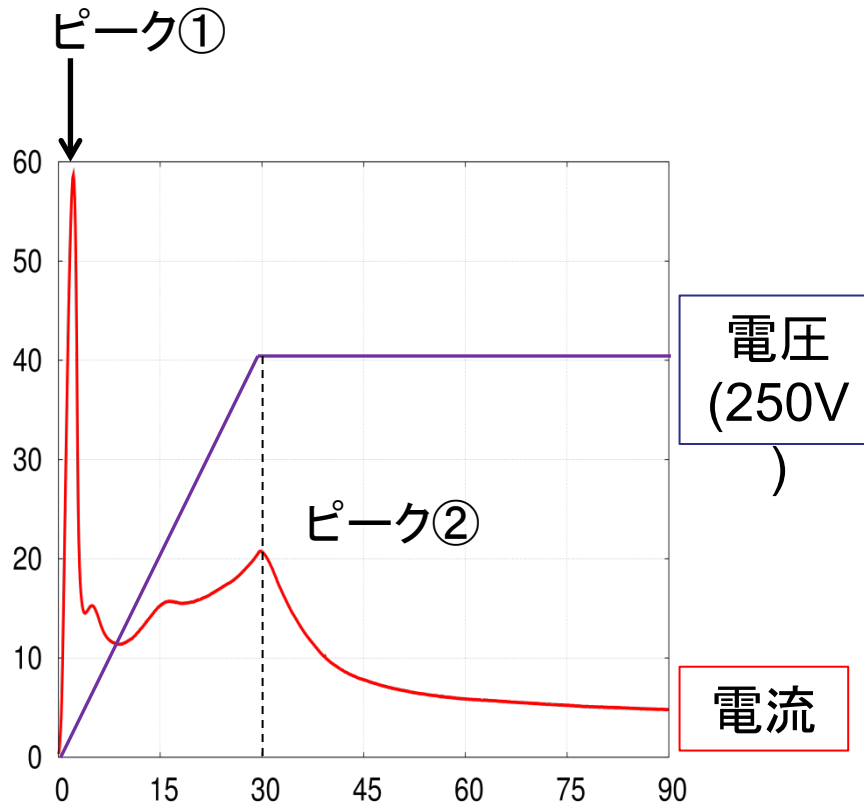
# 付録

# 攪拌速度依存性の原因



攪拌流速が速いと電気泳動よりも対流が卓越し、塗料粒子が飛ばされて拡散・再溶解してしまう。

# 電流密度時刻歴



## 塗膜析出前:

抵抗が小さく電流が一気に上昇

## 塗膜析出開始:

塗膜により一気に抵抗が大きくなる

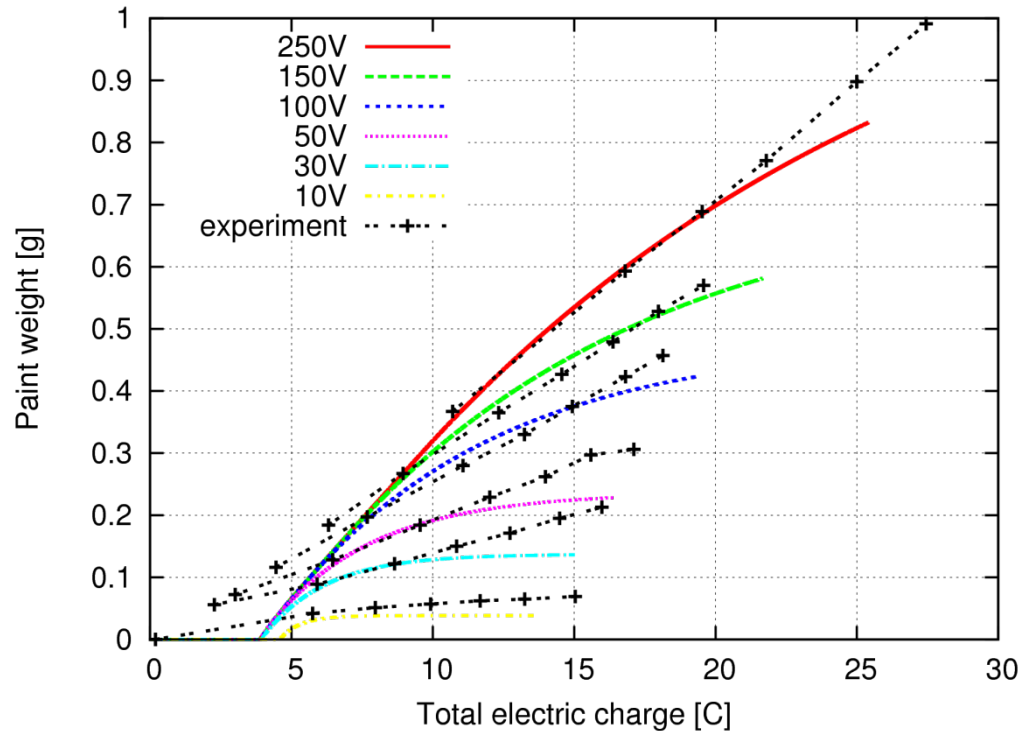
## 再び上昇:

塗膜抵抗の上昇による電流の減少を  
電圧の上昇による電流増加が上回る

## ピーク②後:

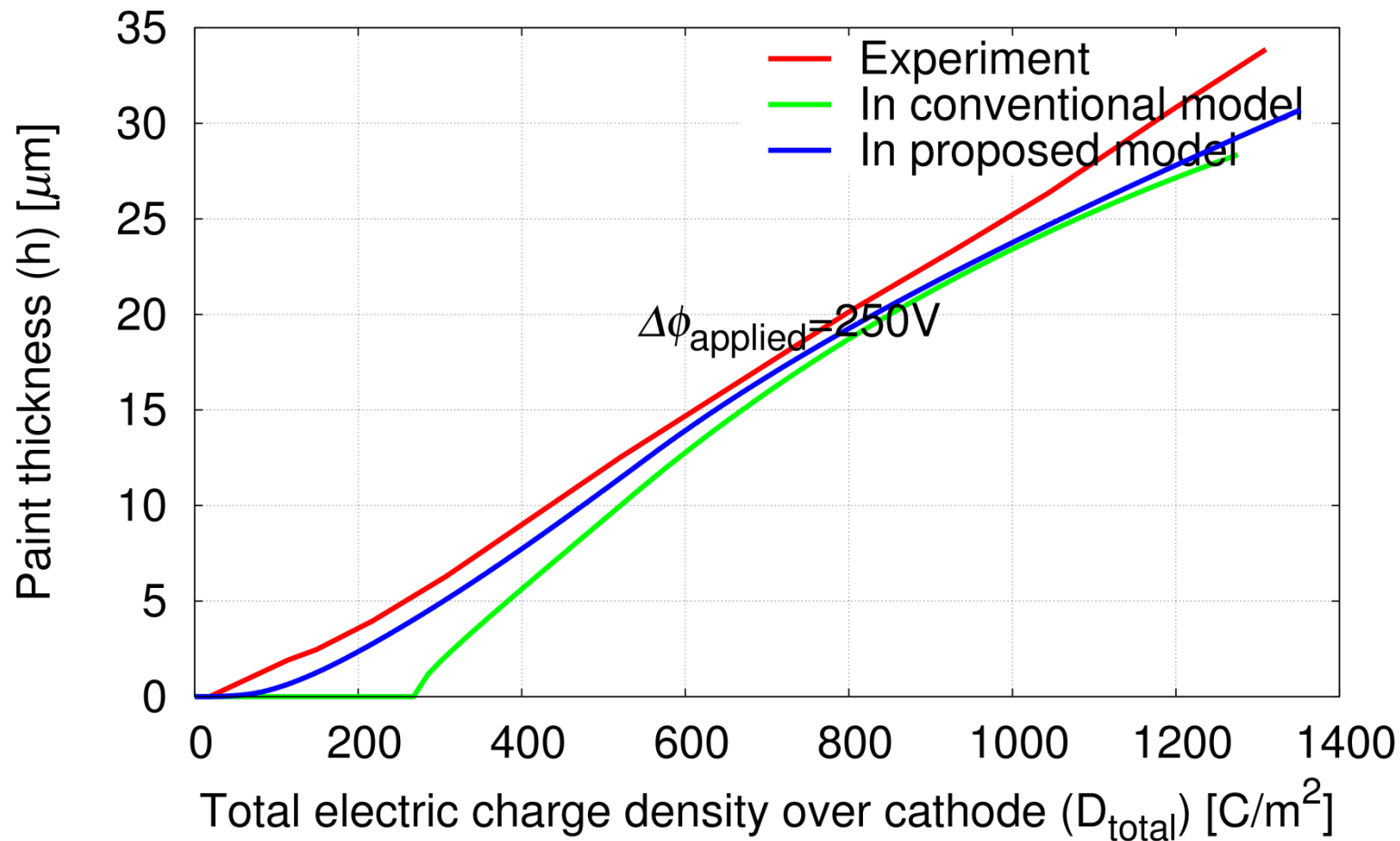
電圧の上昇が終わるが、塗膜析出による抵抗の上昇は続く。

# 参考 - 塗膜析出(従来モデル)

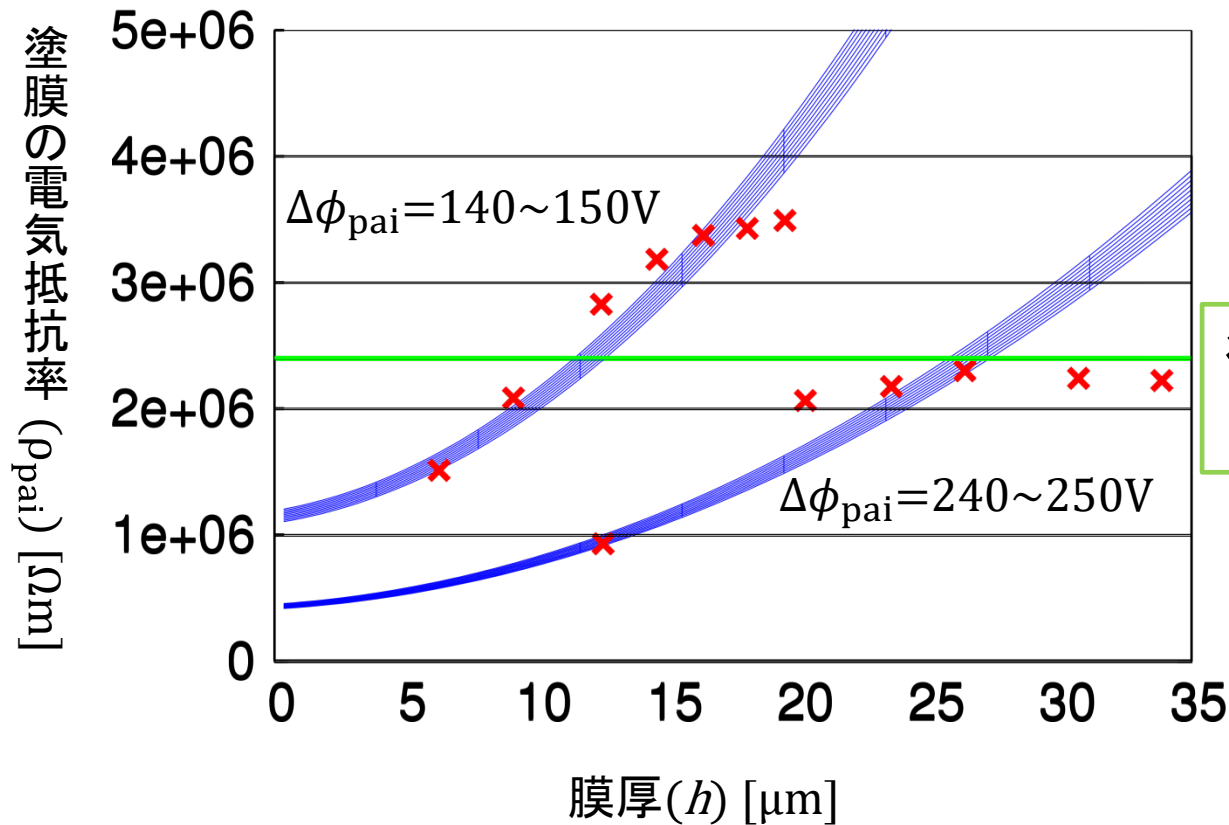


- 析出開始が遅い. . .  $D_0$ を大きく見積もり過ぎ
  - 反る. . .  $j_0$ を大きく見積もり過ぎ
- ⇒ 何らかの要素が足りない

# クーロン効率

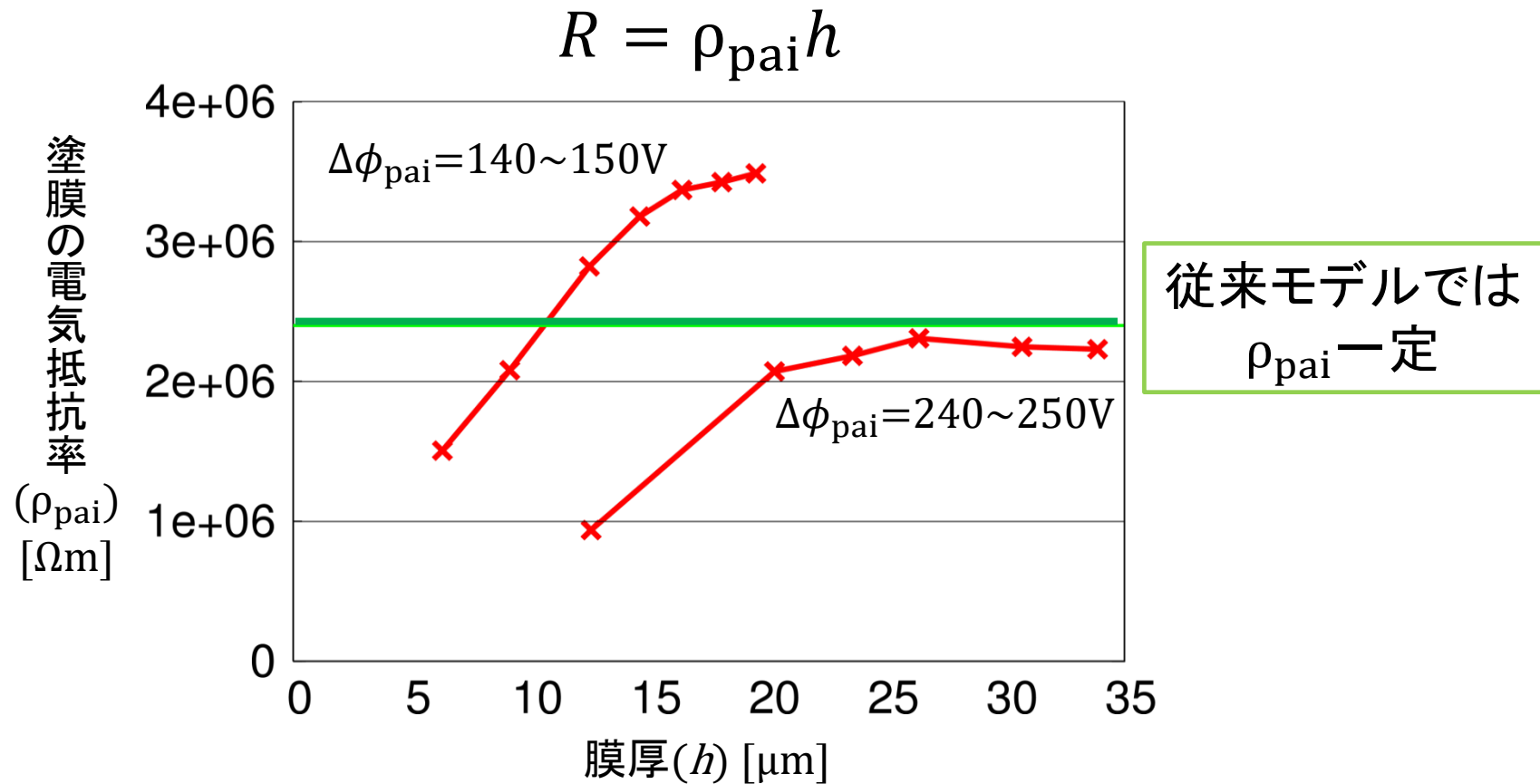


# 実験結果と従来の塗膜抵抗モデル



■ 塗膜抵抗は膜厚と電圧降下に依存する

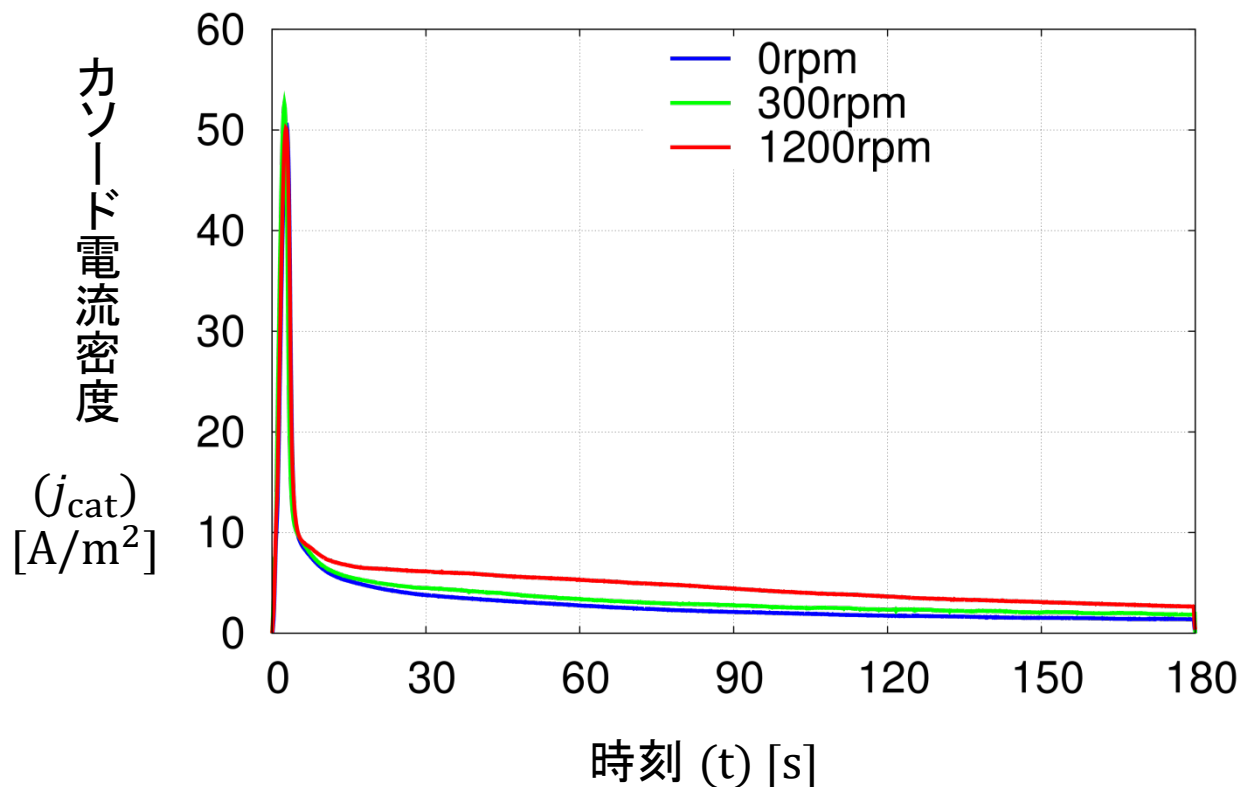
# 実験結果(塗膜の電気抵抗率)



塗膜の電気抵抗率は膜厚と電圧降下に依存する



# 攪拌速度依存性の検証(電流密度)



攪拌速度による差がみられる

