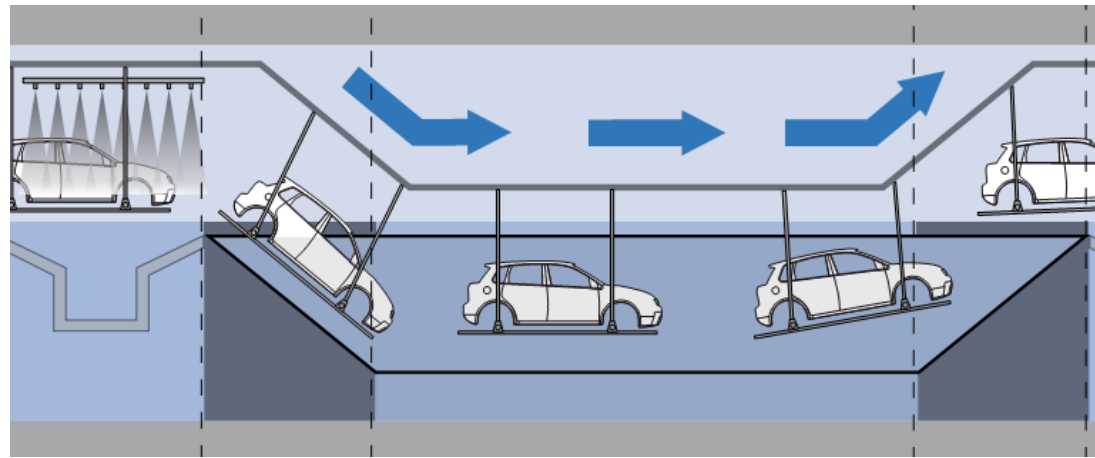
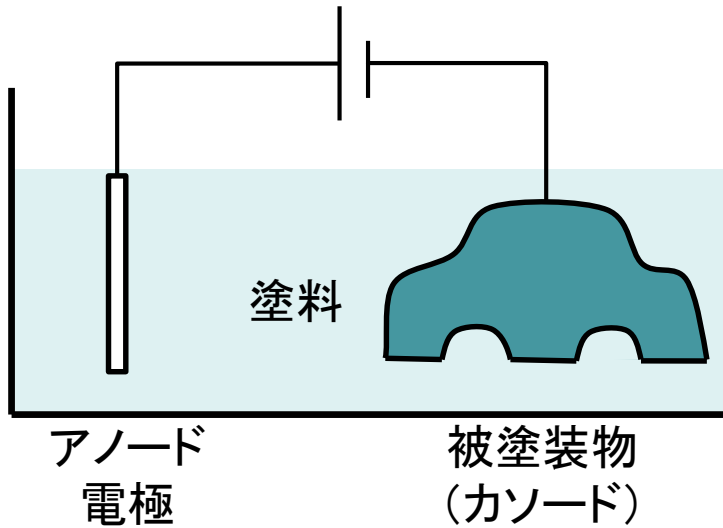


塗膜析出前の濁りと履歴依存性を考慮した 自動車ボディ電着塗装の 高精度シミュレーション

東京工業大学 大西 有希
志村 彩夏
天谷 賢治



電着塗装とは？



(<http://www.rodip.com.br/> より)

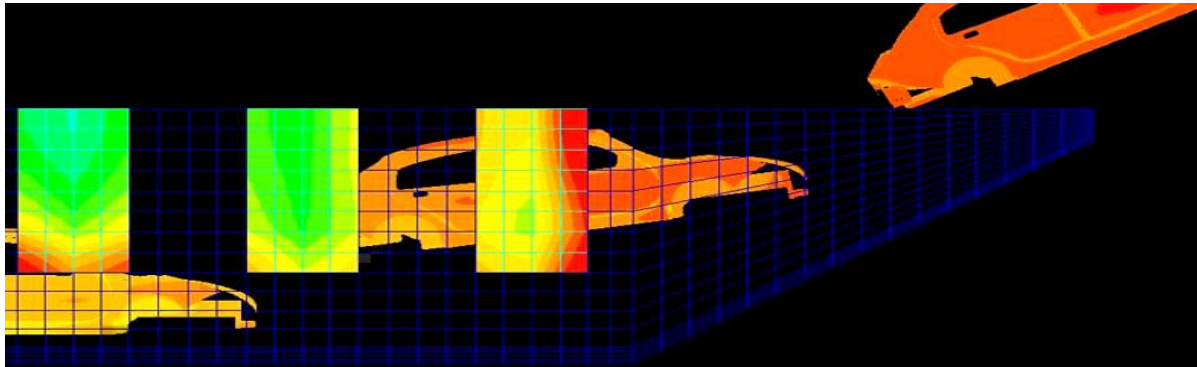
- 電着塗装とは**通電**することで塗膜を析出させる塗装法。
自動車ボディの防錆用下塗りに用いられている。
- 析出した塗膜は大きな**電気抵抗**を持つ。
∴被塗装物を比較的均一に塗装することが可能。
- 袋状の部材では膜厚の**均一性**が保たれない。
∴電極の位置、電圧、電着時間などの最適化が必要。



電着塗装シミュレーション

実車試験での最適化には時間とコストがかかる。

⇒ **数値シミュレーション**が有用。

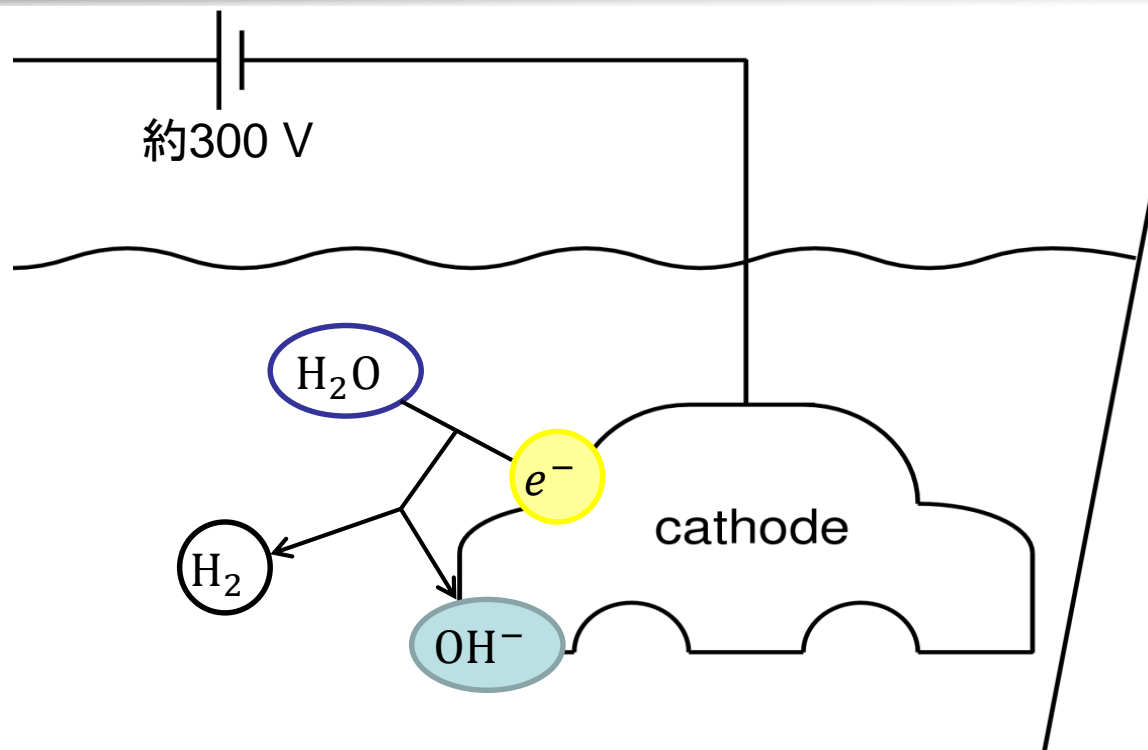


株式会社ディライトwebページより

ただし、現在の商用電着シミュレータは未だ膜厚予測精度が十分でなく、合わせ込みなしに満足できる解析結果が得られていないのが現状。

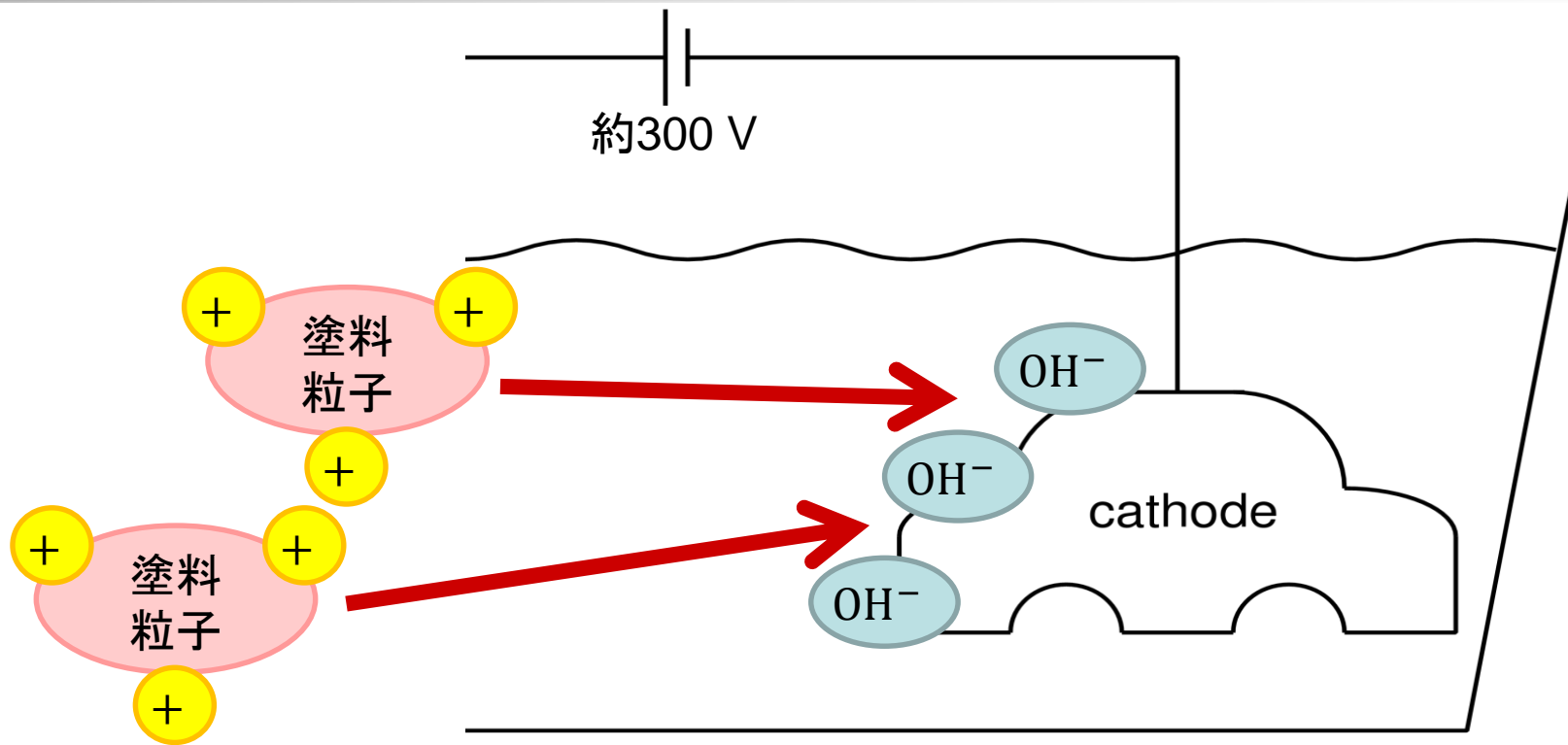
大目的: 電着実験に基づいた数理モデルの提案よりシミュレーションの精度向上を目指す。

電着メカニズムの概要



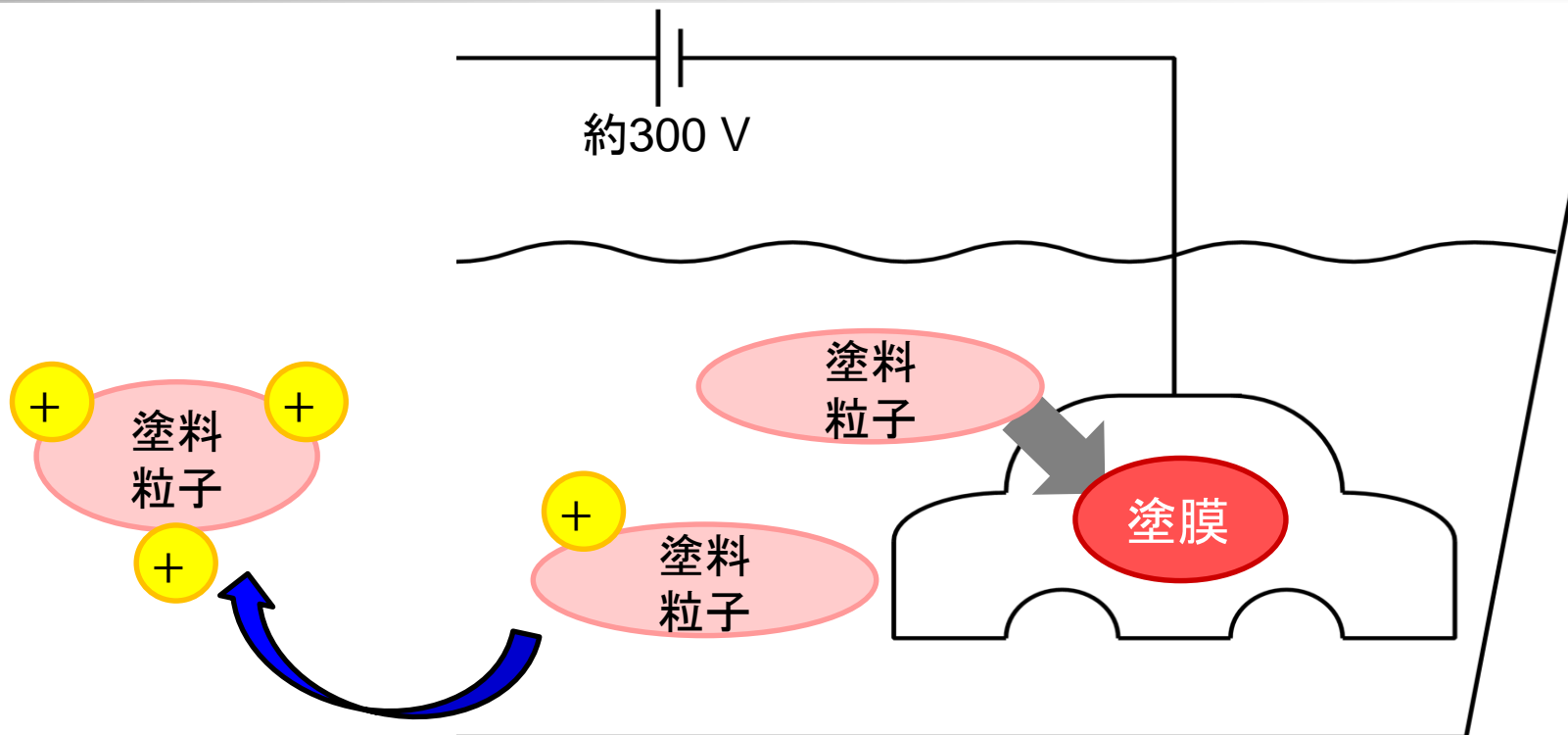
- ① 通電により水の電気分解が起こり、カソード表面に OH^- と H_2 が生成される。

電着メカニズムの概要



- ② 正電化を持つ塗料粒子イオンがカソード表面のOH⁻に引き付けられる.

電着メカニズムの概要



- ③ 一定量凝集した塗料粒子はカソード面に付着し、**塗膜**となる。
- ④ 塗料粒子の一部は付着せずに拡散し、**再溶解**する。

電着挙動のモデル化における2つの複雑さ

1. 塗膜の電気抵抗は膜厚に比例しない!!

$$R \neq \alpha h$$

濁り(後述)などが原因.

R : 抵抗, α : 定数, h : 膜厚

2. 塗膜の成長速度は電流の大きさに比例しない!!

$$\dot{h} \neq \beta j$$

再溶解による拡散電流および履歴依存である塗膜表面状態(後述)などが原因.

\dot{h} : 膜厚成長速度, β : 定数, j : 電流密度

1. 塗膜抵抗モデル

塗膜の電気抵抗を決定

2. 塗膜成長モデル

塗膜の析出速度を決定

これら電着の主要数理モデルは非線形のモデル化が必要。(材料力学の塑性解析と同様,)



研究目的(小目的)

「**濁り**」を考慮した新たな**塗膜抵抗モデル**
および

「**履歴依存性**」を考慮した新たな**塗膜成長モデル**

を提案し、電着塗装シミュレーションの高精度化を図る。

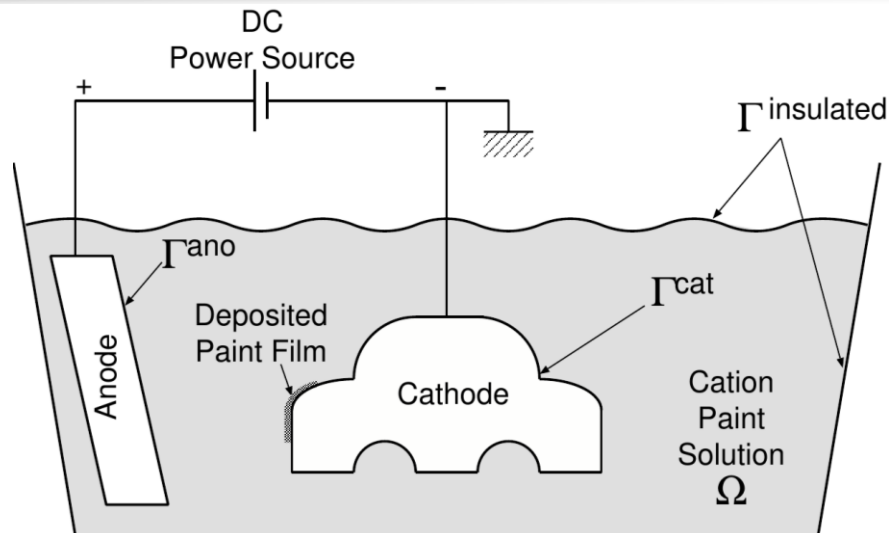
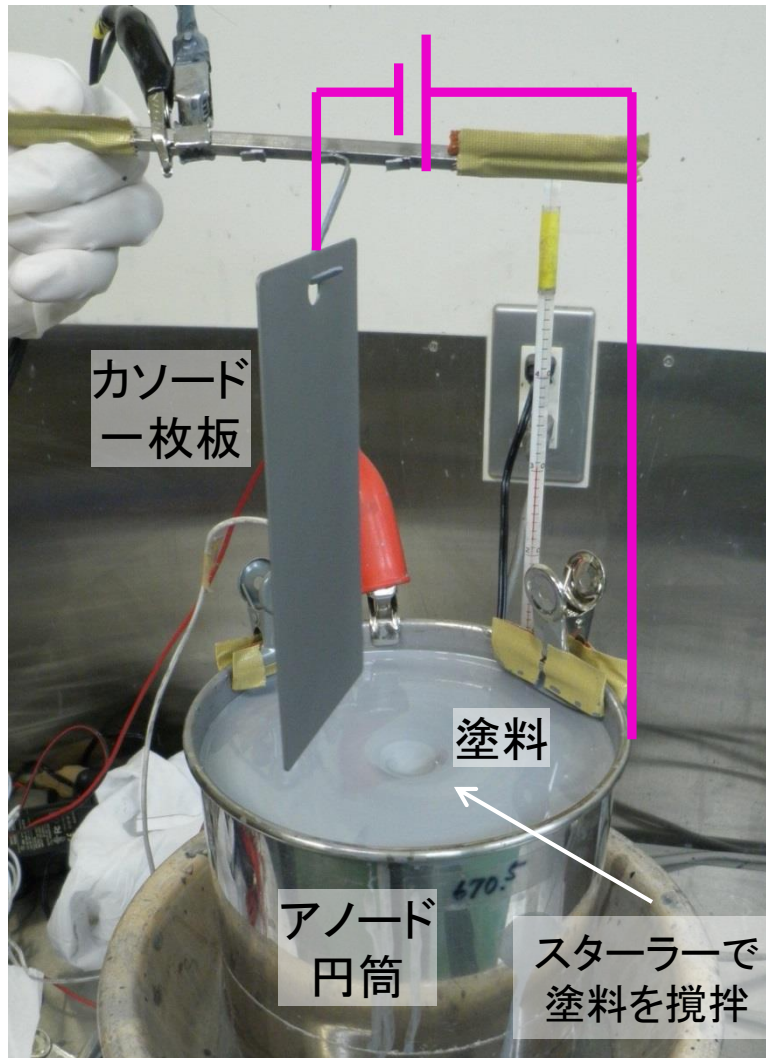
本発表の流れ

- 実験 ～濁りと履歴依存に関する調査～
- 手法 ～提案する塗膜抵抗および成長モデル～
- 検証
- まとめ

実験

～濁りと履歴依存に関する調査～

一枚板電着実験の概要



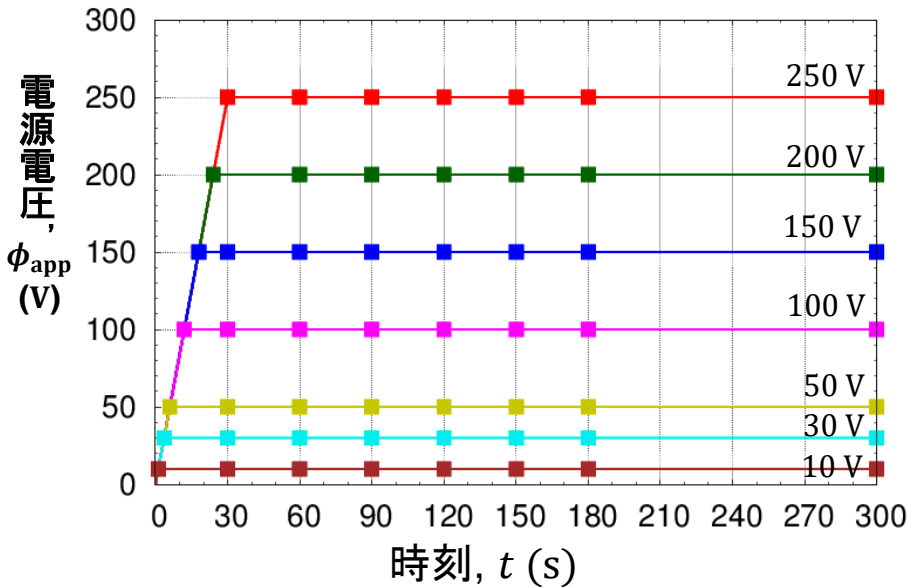
- 自動車ボディの代わりに長方形の鋼板をカソードに使用.
- 塗料容器とアノード電極としてステンレスの円筒容器を使用.
- 鋼板を塗料に全没して電着.
- 電着中の電流, 電源電圧を計測.
- 実験終了時に膜厚を計測.
- 一般的な自動車電着用塗料を使用.

一枚板電着実験の概要

■ 定電圧実験

電源の電圧が一定となるよう制御.

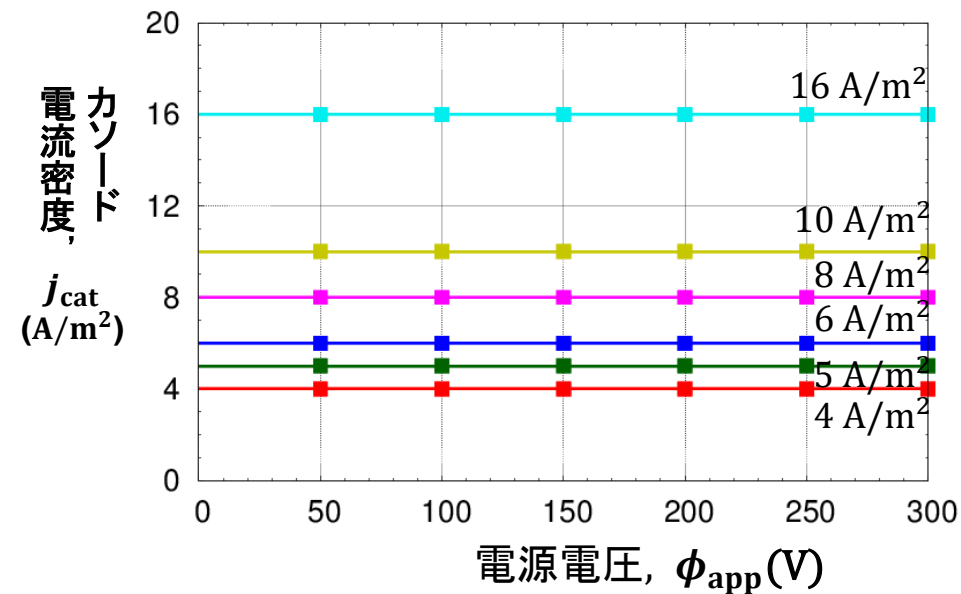
設定した入力電圧 (55ケース)



■ 定電流実験

電源の電流が一定となるよう制御.

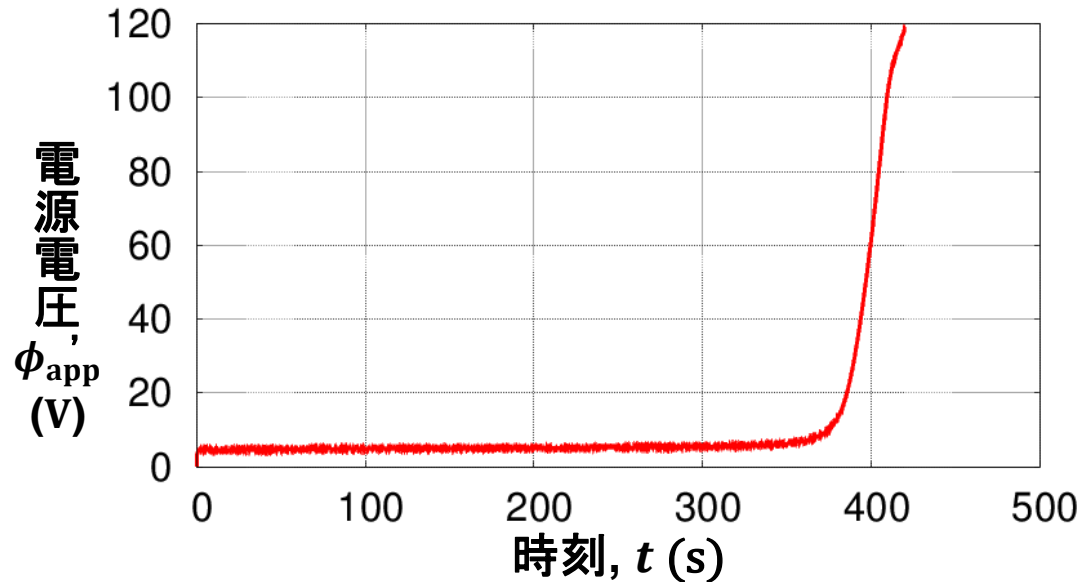
設定した入力電流 (36ケース)



塗膜析出に伴い電圧は上昇する.

弱い電流での定電流実験結果

カソード
電流密度
 $j_{\text{cat}} = 4 \text{ A/m}^2$



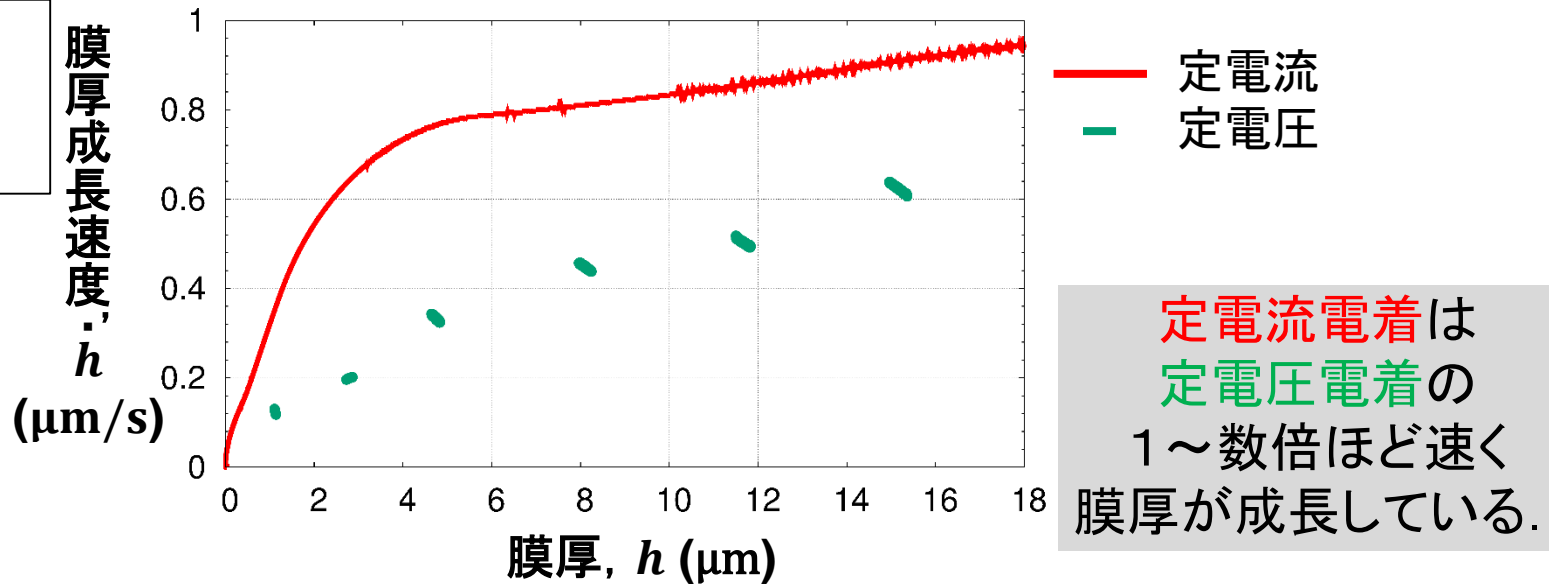
- 長時間電着を続けると電源電圧が上昇した。
∴ 電着終了時点で大きなカソード電圧降下があった。
- 電着終了後の水洗時に塗膜はすべて流れ去った。
∴ 塗料粒子は凝集しただけで鋼板には付着しておらず、「濁り」として鋼板近傍を漂っていた。

➡ 膜厚はゼロだが「濁り」が電気抵抗を持っている。 知見1

濁りを含めた膜厚として仮想膜厚 \bar{h} を導入すれば良さそう。

定電圧／定電流での膜厚成長速度の比較

定電圧および定電流の各条件において、同じ電流密度 j_{cat} の時の膜厚成長速度 \dot{h} を比べる。



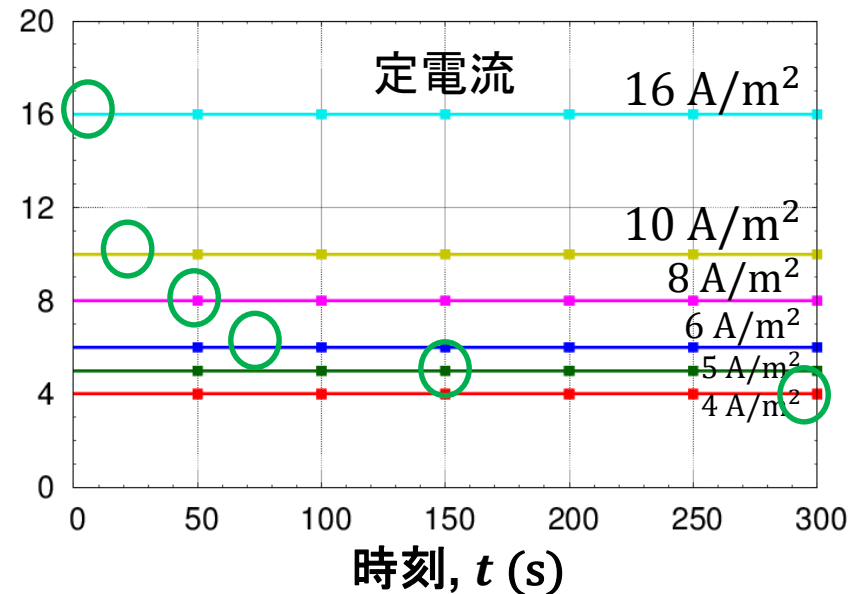
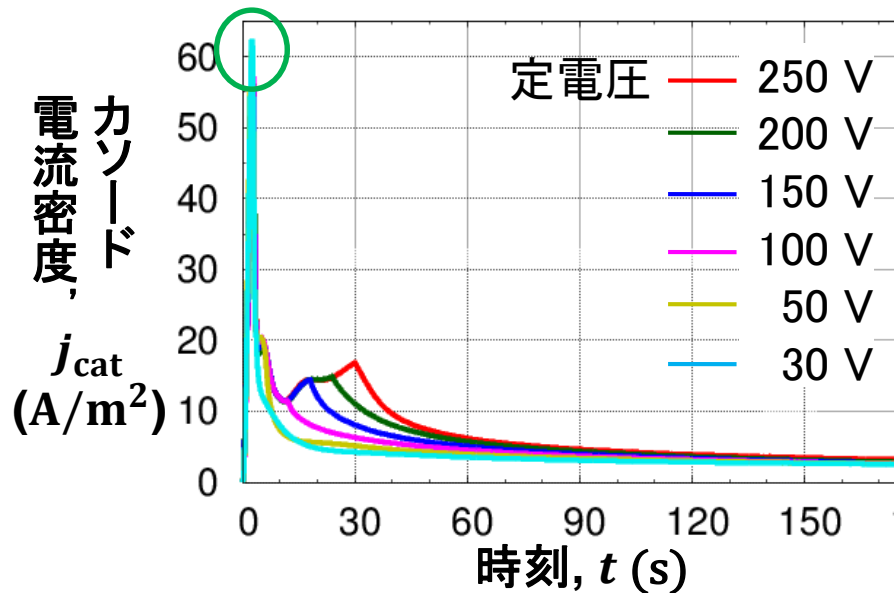
同じ電流密度かつ同じ膜厚でも、膜厚成長速度が異なる。
しかし、電流密度と膜厚以外にカソードの基本的な状態量は見当たらない。

析出効率が何らかの「履歴依存性」を持っている。

知見2

履歴依存性が生じる要因

本研究では析出開始時のカソード電流密度 (j_{catini}) に着目.



定電圧実験は $j_{catini} =$ 約 60 A/m² で常に一定. (10 Vを除く)

定電流実験の j_{catini} は各実験の設定値で全て異なる.

析出開始時の j_{catini} が塗膜の肌質を決定し、その後の析出効率に履歴依存性を与えていると考えれば良さそう.

実際、塗膜の成長は塗膜の表面ではなく奥で起こるため肌質は塗膜成長により変化しないという実験的事実があり、このモデル化はこの事実と符合している.

手法

～提案する塗膜抵抗および成長モデル～

提案する塗膜抵抗モデル

モデル式

カソード電流密度 j_{cat} を下記2変数の関数で表す.

- ◆ 塗膜の電圧降下 $\Delta\phi_{\text{cat}}$,
- ◆ 仮想膜厚 \bar{h} .

$$j_{\text{cat}}(\Delta\phi_{\text{cat}}, \bar{h}) = c_1 \{ \exp(c_2 \Delta\phi_{\text{cat}}) - \exp(-c_2 \Delta\phi_{\text{cat}}) \}$$

ただし, パラメータ $c_1(\bar{h}), c_2(\bar{h})$ は \bar{h} の関数.

- 分極曲線を表す代表的な式(バトラー・ボルマー式)を基に提案.
- 従来モデルの水洗・焼付後の膜厚 h を濁りを含めた仮想膜厚 \bar{h} に変更した. (仮想膜厚 \bar{h} の詳細な定義は後述.)

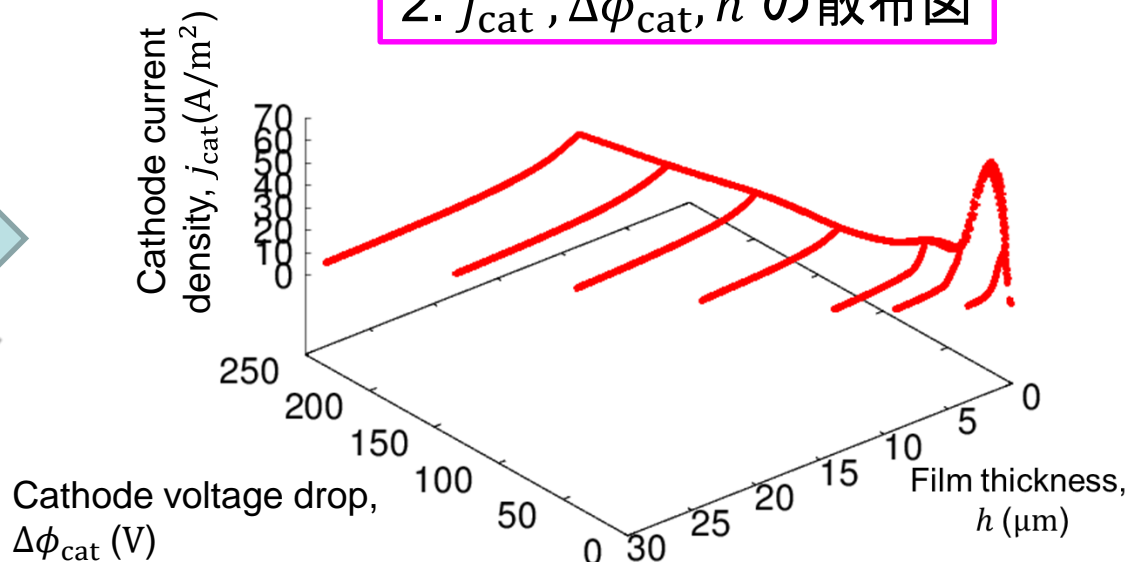
塗膜抵抗モデルのパラメーター同定手順

1. 一枚板実験

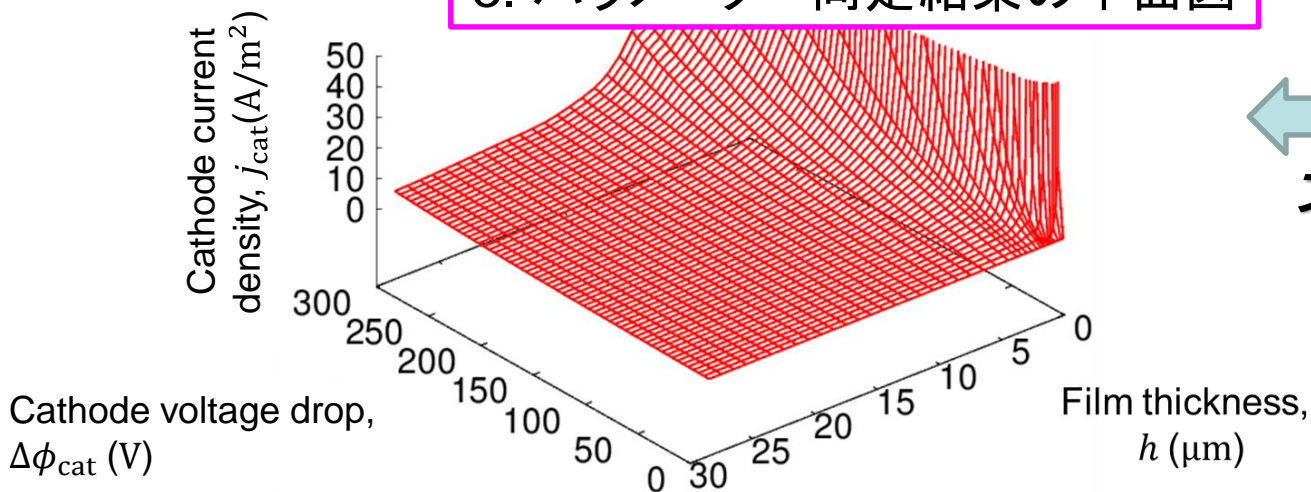


プロット

2. $j_{\text{cat}}, \Delta\phi_{\text{cat}}, h$ の散布図



3. パラメーター同定結果の平面図



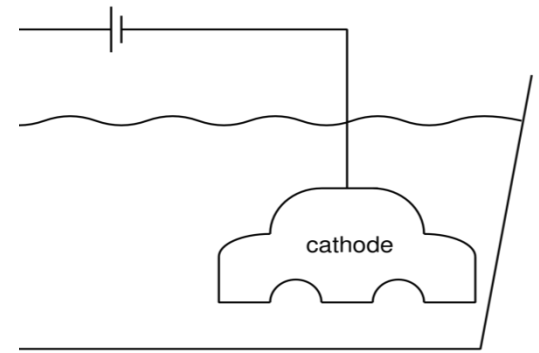
フィッティング



提案する塗膜成長モデル

電流を水の流りに例えたモデル図

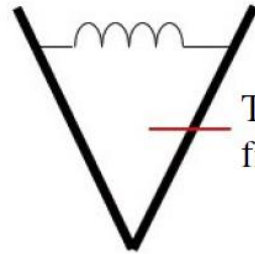
塗膜析出メカニズムを水の流りの収支で説明.



カソード電流密度 j_{cat}



j_{dif}



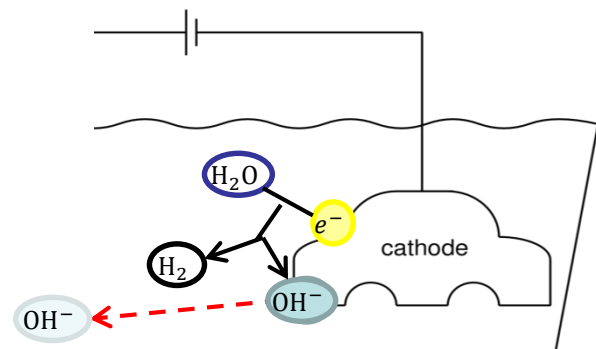
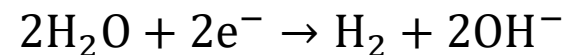
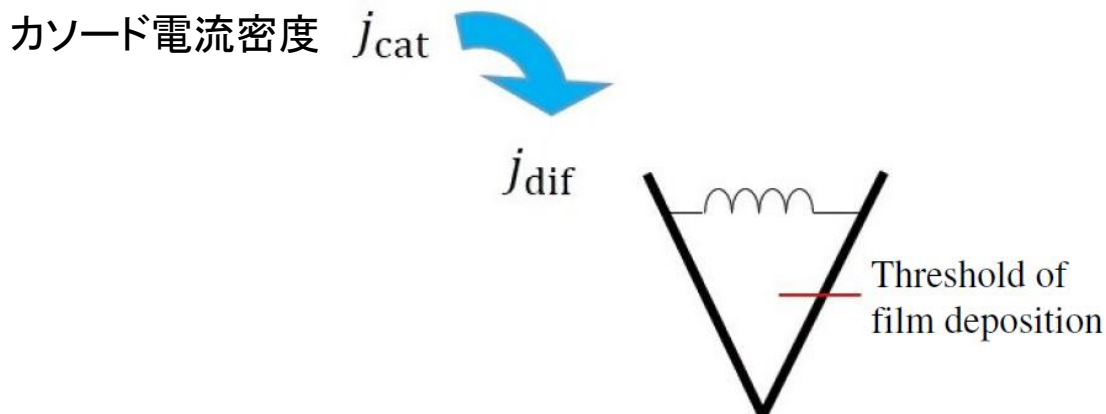
Threshold of
film deposition

- カソードに流れる電流を水の流りに見立てている.
- コップはカソード境界層を表す.
- 水が溜まるとコップの口が開き、水の漏れが少なくなる。
∴ 塗膜が厚いと電流の漏れが少ないことを表現している.
- コップのバネは口の開きやすさ(析出のしやすさ)を表現している.

提案する塗膜成長モデル

電流を水の流りに例えたモデル図

i j_{cat} が析出最低電流密度 j_0 以下の場合



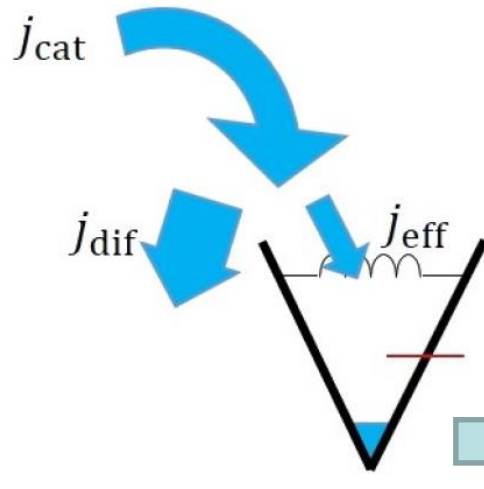
電流が小さいうちは塗膜析出に使われず、
拡散消費電流密度 j_{dif} としてすべて捨てられる。

j_{cat} のうち OH^- や塗料粒子の拡散のため
塗膜の析出に寄与しないもの。

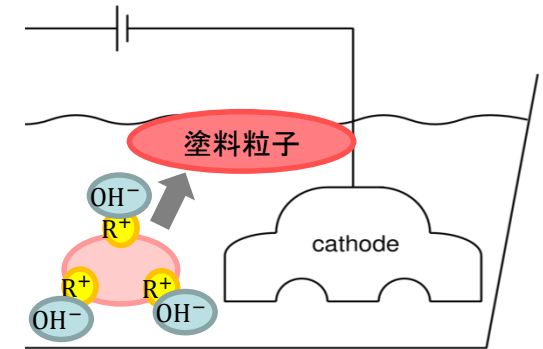
提案する塗膜成長モデル

電流を水の流りに例えたモデル図

ii j_{cat} が析出最低電流密度 j_0 を超えた場合



仮想膜厚 \bar{h} として析出

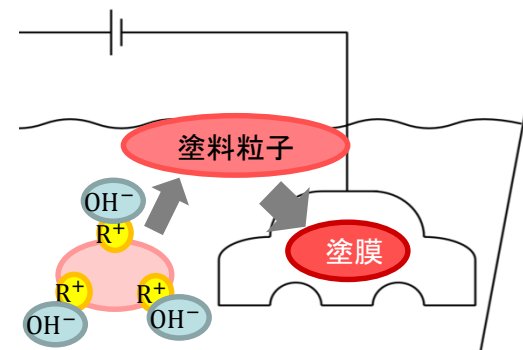
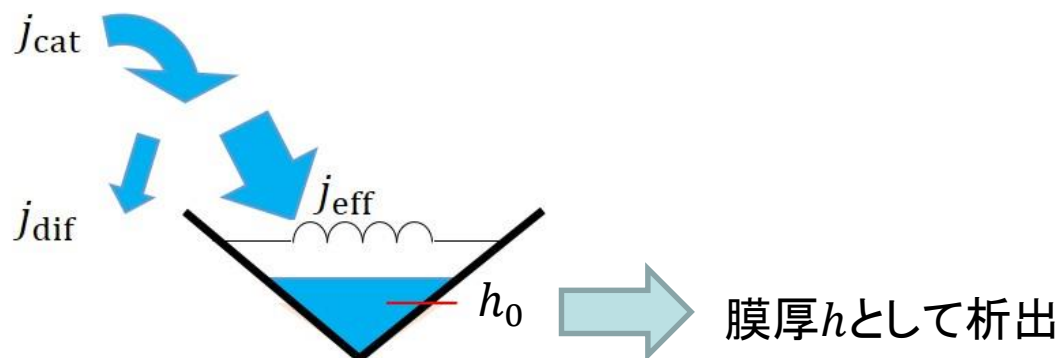


- ある程度電流が大きくなると、一部はコップに入り溜まる。
- コップに入った水が濁りとしてカソード近傍に析出。
- その水かさを水洗前の濁りを含んだ仮想膜厚 \bar{h} として計算。

提案する塗膜成長モデル

電流を水の流りに例えたモデル図

iii \bar{h} が塗膜析出基準 h_0 を超えた場合



- 膜厚 h が $h = \bar{h}$ として析出.
- 析出開始時のカソード電流密度 (j_{catini})によりコップのバネの硬さが決定する.
- コップに入った水の量に応じてコップの口が開く.
∴ 析出が進むほど析出しやすくなる.
- 以降は j_{cat} が析出最低電流密度 j_0 を下回っても析出可能.

提案する塗膜成長モデル

モデル式

拡散消費電流密度 j_{dif} を下記3変数の関数で表す.

- ◆カソード電流密度 j_{cat} ,
- ◆仮想膜厚 \bar{h} ,
- ◆析出開始時のカソード電流密度 j_{catini} .

$$j_{\text{dif}}(j_{\text{cat}}, \bar{h}; j_{\text{catini}}) = j_{\text{cat}} - \left\{ (j_{\text{cat}}^{d_2} + d_1)^{\frac{1}{d_2}} - d_1^{\frac{1}{d_2}} \right\}$$

ただし, パラメータ $d_1(\bar{h}, j_{\text{catini}}), d_2(\bar{h}, j_{\text{catini}})$ は \bar{h} と j_{catini} の関数.

なお, 上式は多数回の実験から定めた実験式.

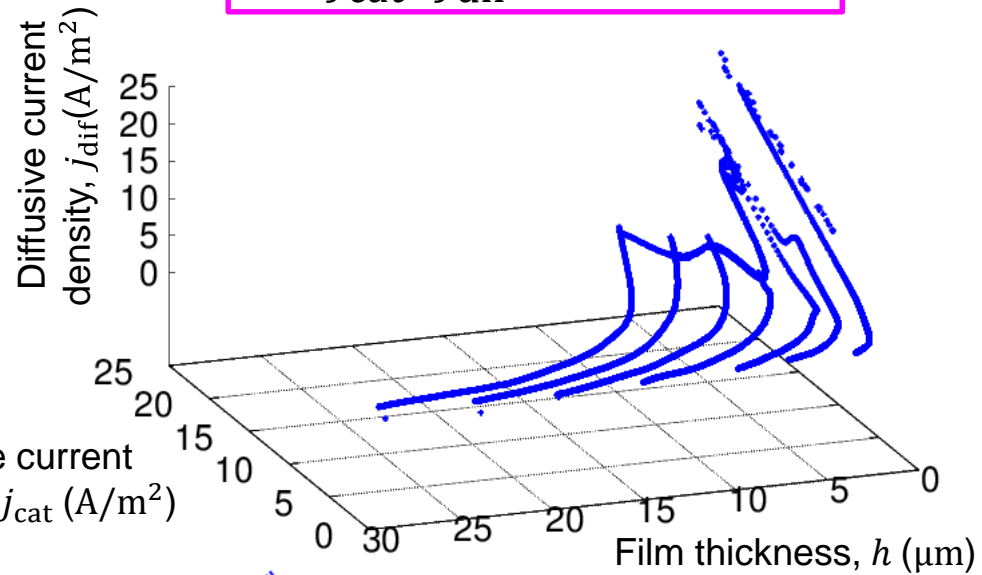
塗膜成長モデルのパラメーター同定手順

1. 一枚板実験

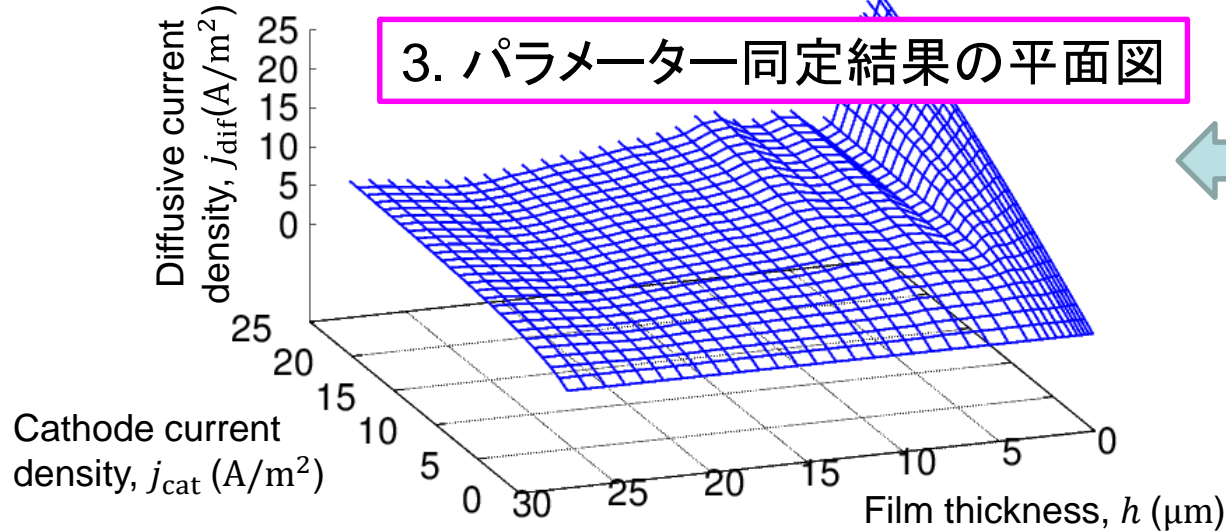


プロット

2. j_{cat} , j_{dif} , h の散布図



3. パラメーター同定結果の平面図



フィッティング

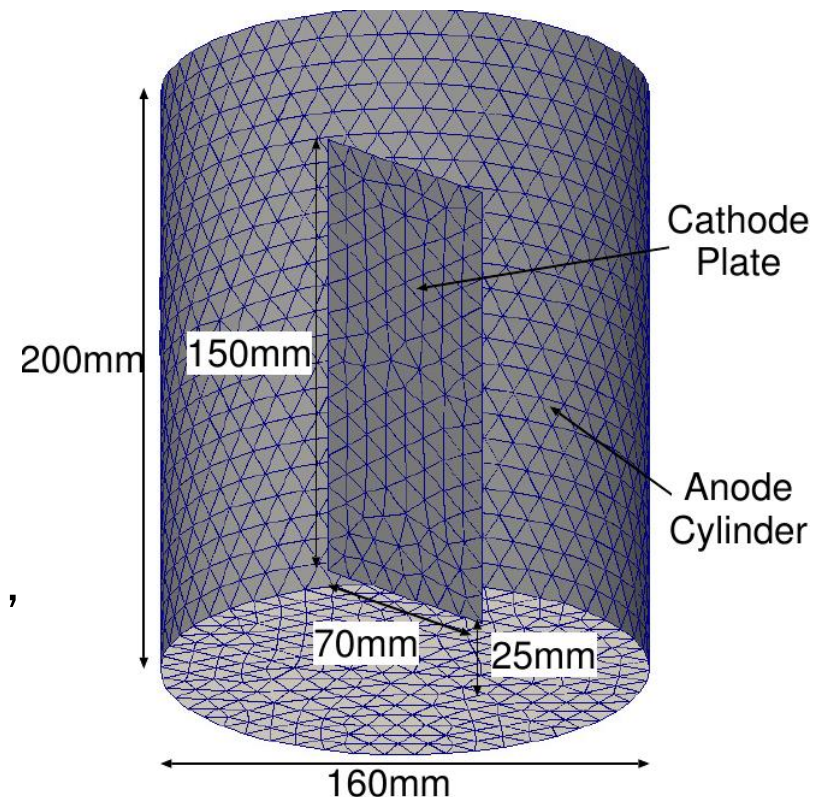
j_{catini} 毎に用意

検証

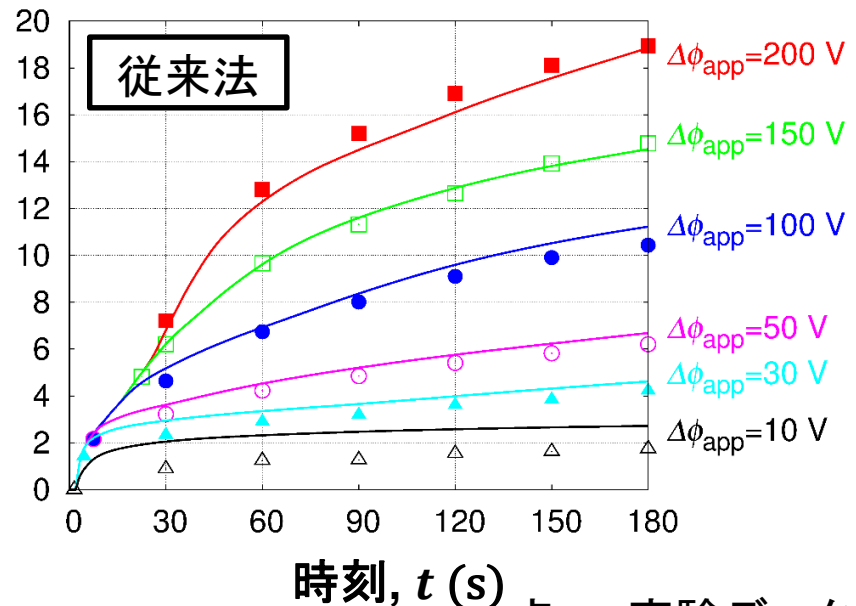
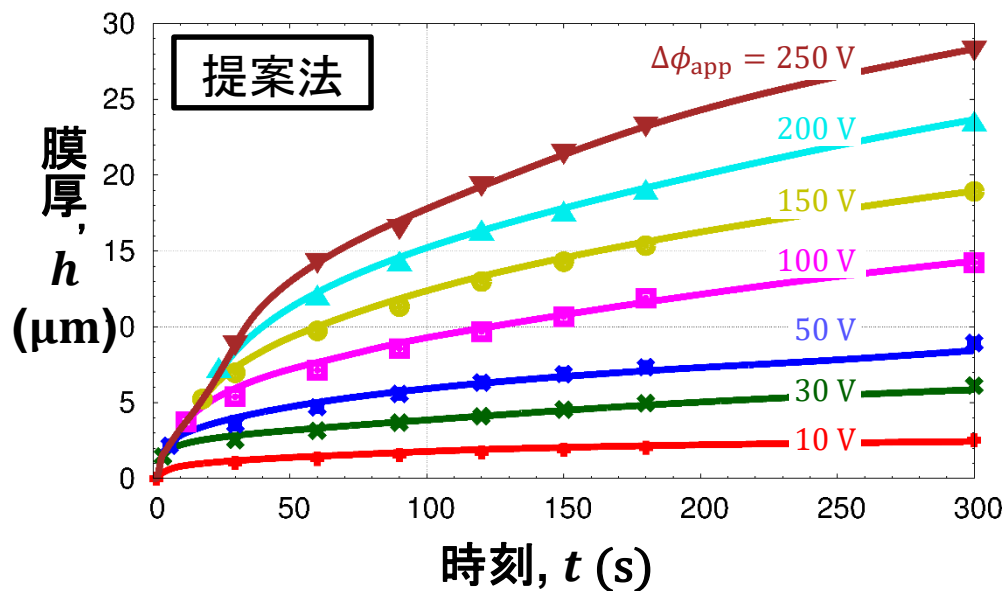
検証(概要)

- 提案したモデルを有限要素法のシミュレータに組み込み, 実験で行った一枚板電着を解析.
- 解析結果を実験結果および従来手法と比較検証する.
- 検証は定電圧/定電流の両方を行う.

ただし, 実験の都合上,
先行研究と異なる塗料を用いたため,
従来法と直接の比較はできない.



定電圧実験の膜厚時刻暦



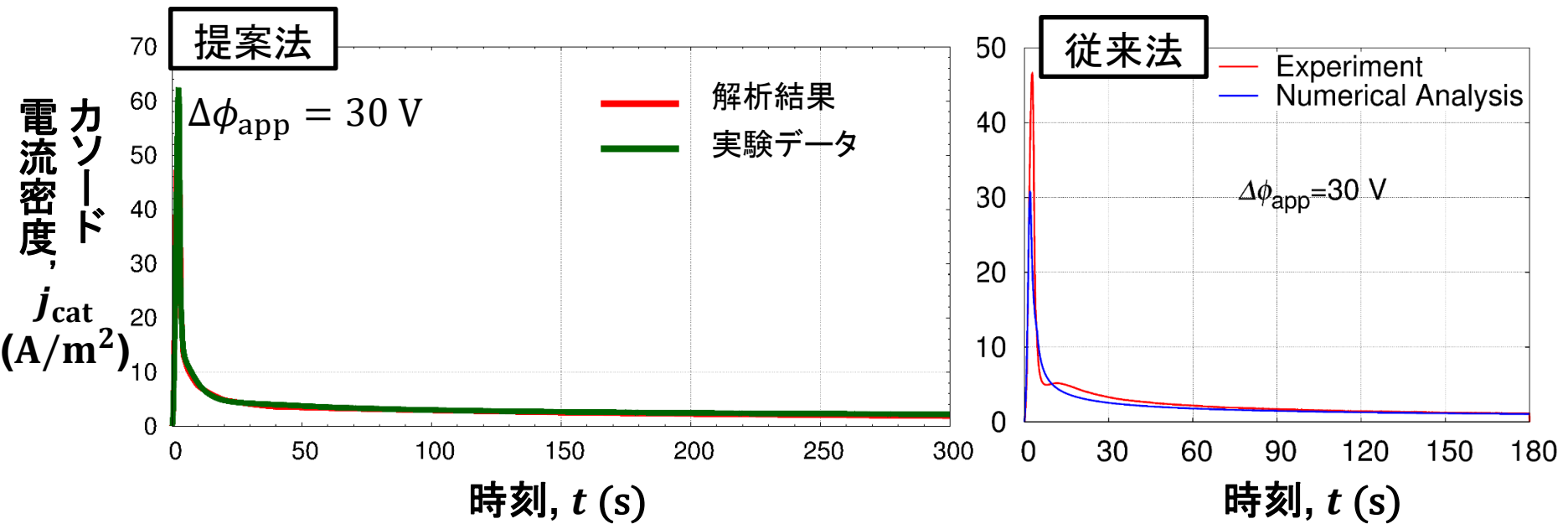
点 : 実験データ
実線 : 解析結果

■ 膜厚時刻暦:

- 低い電圧においても解析結果と実験が一致した。
- 従来法よりも高精度に予測できている。



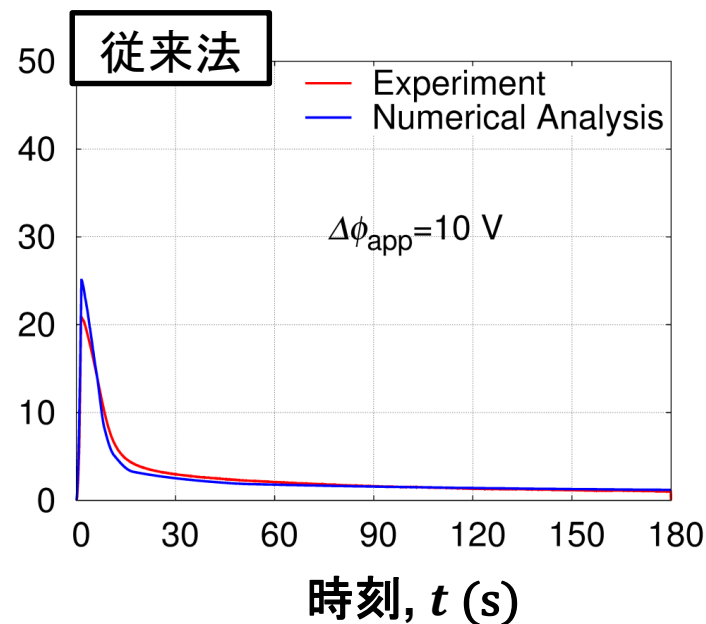
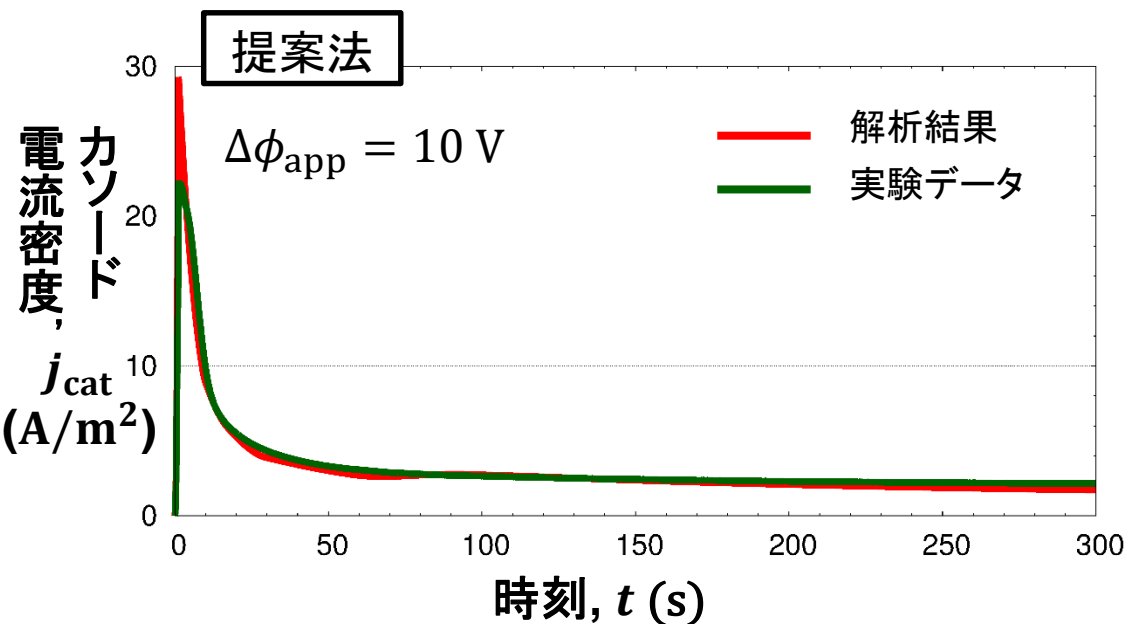
定電圧実験のカソード電流密度時刻暦



■ カソード電流密度時刻暦:

- $\Delta\phi_{\text{app}} = 30 \text{ V}$ 以上は解析と実験のグラフがほぼ一致した.

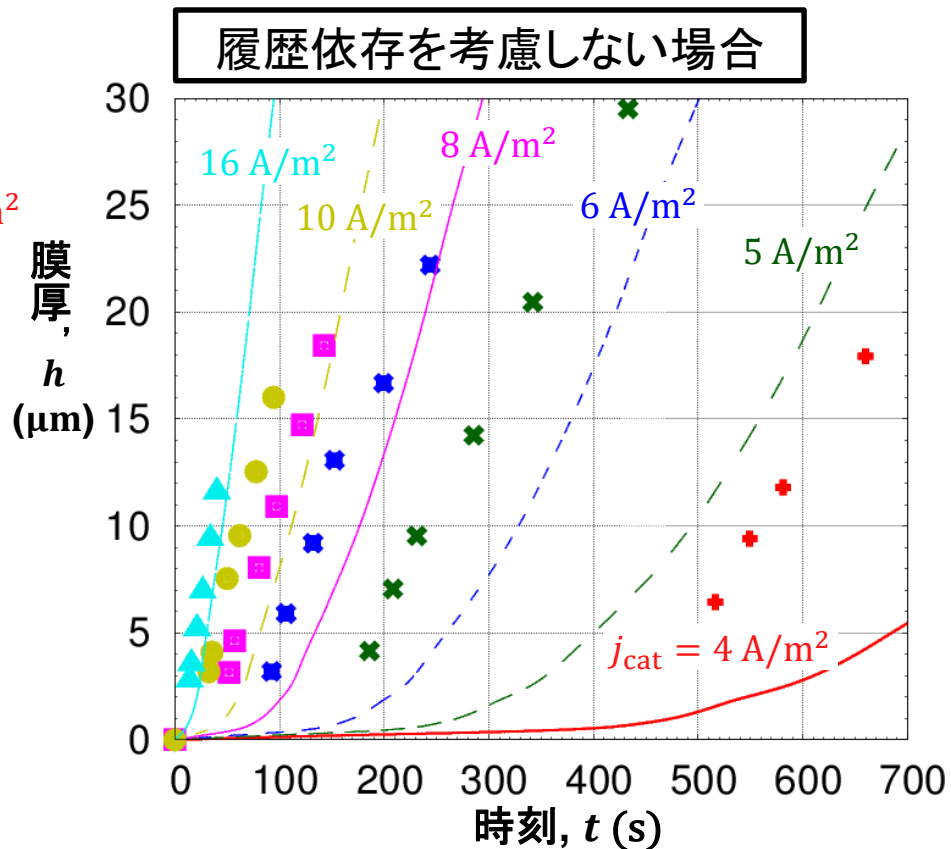
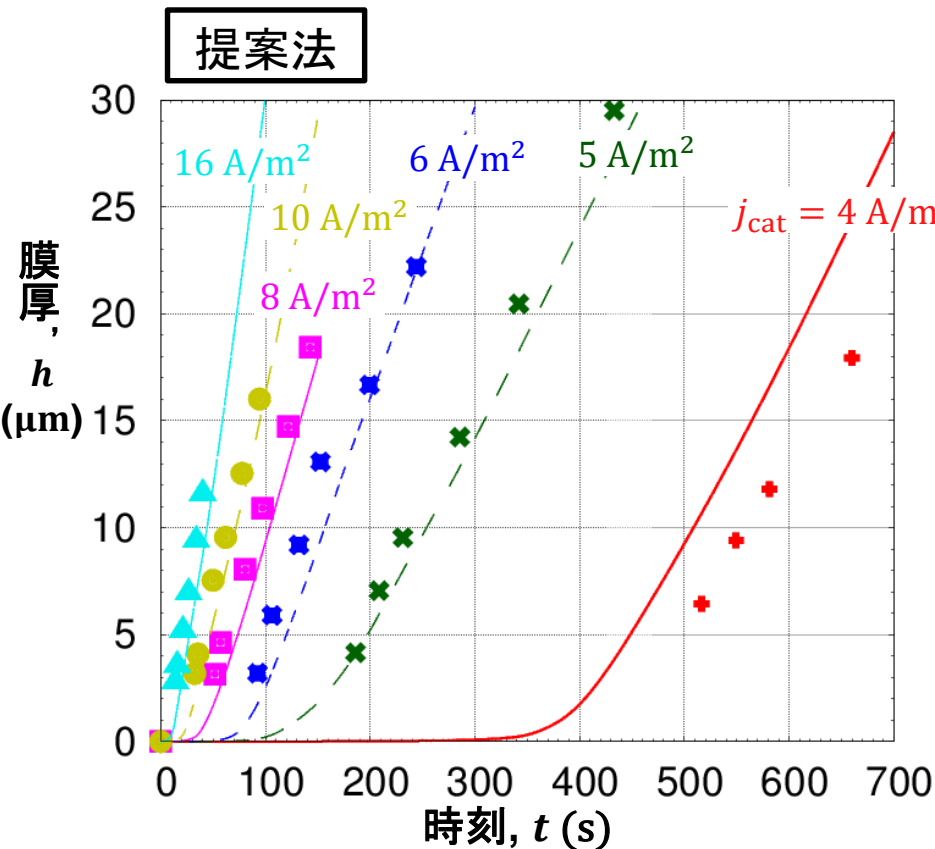
定電圧実験のカソード電流密度時刻暦



■ カソード電流密度時刻暦:

- $\Delta\phi_{\text{app}} = 30 \text{ V}$ 以上は解析と実験のグラフがほぼ一致した.
- $\Delta\phi_{\text{app}} = 10 \text{ V}$ においてピーク値に多少の差はあるものの、ほとんど再現できている.

定電流実験の膜厚時刻暦



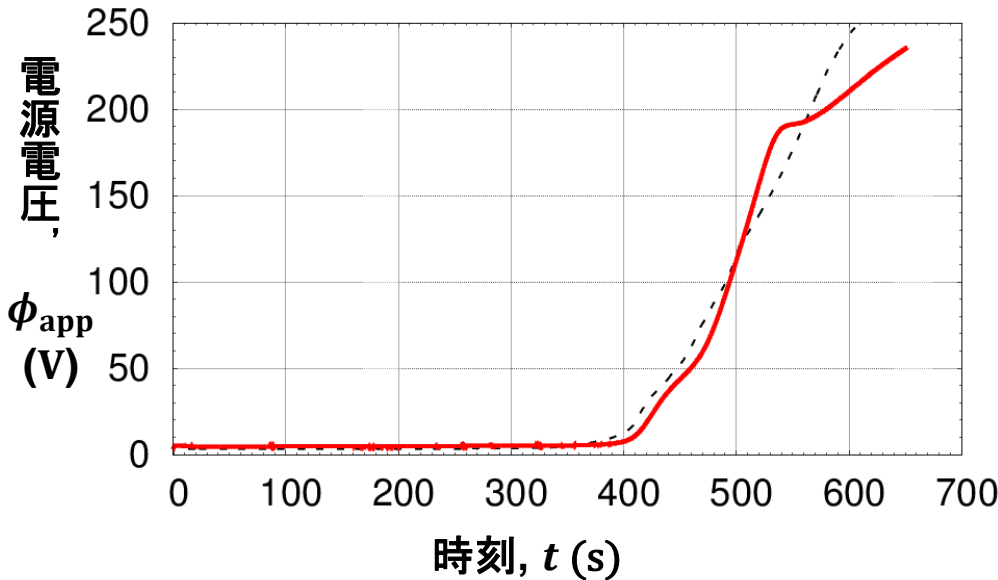
■ 膜厚時刻暦

- 析出の開始のタイミングが実験とほぼ一致.
- 析出後の傾きもほぼ一致した.

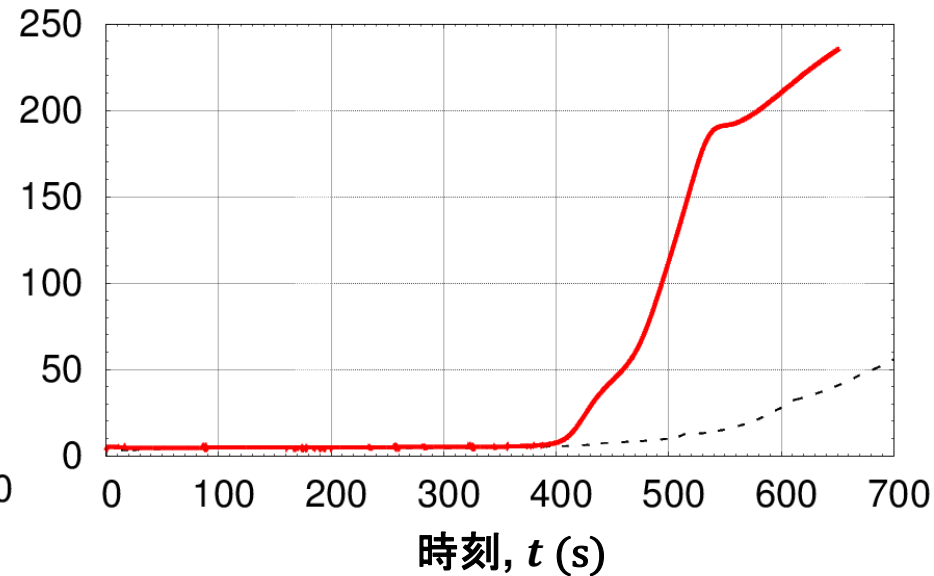
点 : 実験データ
線 : 解析結果

$j_{\text{cat}} = 4 \text{ A/m}^2$ の電源電圧時刻歴

提案法



履歴依存を考慮しない場合



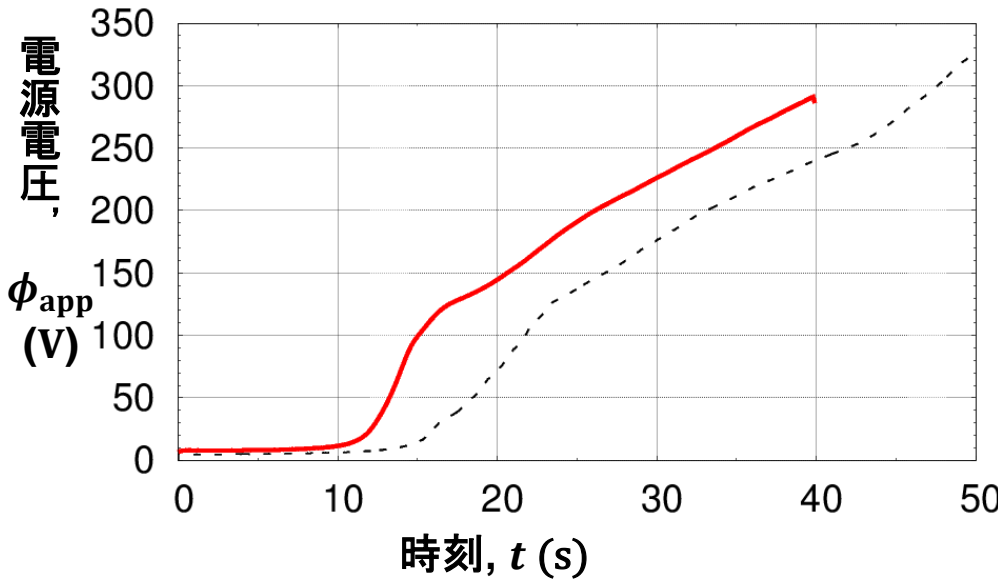
--- 解析結果
— 実験データ

■ 電源電圧時刻歴 (弱い電流密度の時)

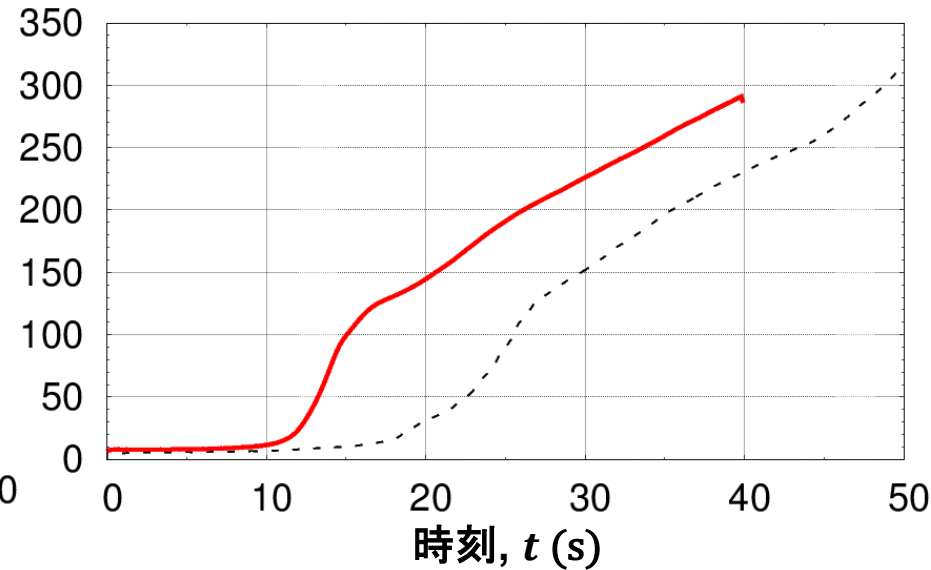
- 電源電圧の立ち上がり時刻がほぼ一致.
- 立ち上がり後の昇圧速度 (グラフの勾配) もほぼ一致.

$j_{\text{cat}} = 16 \text{ A/m}^2$ の電源電圧時刻歴

提案法



履歴依存を考慮しない場合



--- 解析結果
— 実験データ

■ 電源電圧時刻歴 (強い電流密度の時)

- 電源電圧の立ち上がり時刻がほぼ一致.
- 立ち上がり後の昇圧速度 (グラフの勾配) もほぼ一致.

まとめ

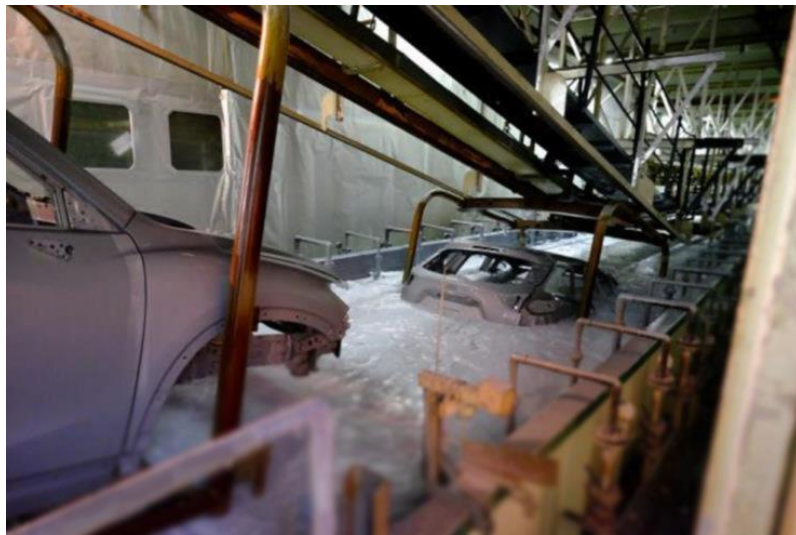
まとめ

- 析出開始前に現れる濁りが電気抵抗をもつことを考慮した新たな塗膜抵抗モデルを提案した.
- 析出開始時のカソード電流密度が析出効率に履歴依存性を与えることを考慮した新たな塗膜成長モデルも提案した.
- 上記の提案モデルにより,
 - ・定電圧実験の低い電圧での膜厚とカソード電流密度, および
 - ・定電流実験の膜厚と電源電圧の時刻歴が従来法より高精度に予測できることを示した.
- 今後の予定
本モデルを実装したシミュレータの産学連携共同開発.

付録



実際の電着ラインの工程



1. 塗料に浸けて電着する.



2. 水で洗う.



3. 焼付けを行う.

(http://blog.mazda.com/archive/20160413_01.html) より

