

粉体塗装における塗装前処理と塗膜性能に関する研究

穴 沢 靖*、丹 野 信 一**

Surface Preparation for Powder Coating and Coating Film Properties

ANAZAWA Yasushi*, TANNO Sinichi**

The use of aqueous cleaner and chemical conversion treatment of non-pollution in surface preparation of magnesium die-casting (AZ-91) has been studied for the improvement of the durability (adhesive property and anti-corrosion property) of coating film by electrostatic powder coating. Coating film properties of magnesium die-casting immersed at 10 minutes in 70 °C with weak alkali cleaner and immersed at 60 seconds in 50 °C with chemical conversion for aluminum (non-chromate) were equal to the coating film properties with chromate treatment by JIS-H-8651-3 seed.

Keyword : Magnesium Die-Casting, Powder Coating, Surface Preparation, Chemical Conversion

1 緒 言

現在、オゾン層の破壊及び水質汚染等の環境問題から、塩素系溶剤やクロム酸等の有害物質に替わる無公害処理方法への転換が迫られてきている。著者らはこれまで鉄やアルミニウム合金に使用されているアルカリ脱脂剤やノンクロム化成皮膜処理剤の利用について、塗膜の耐久性（付着性や防食性）の観点から検討してきた⁽¹⁾。その結果、粉体塗装の前処理として、いろいろな処理剤の組み合わせの中でも、弱アルカリ脱脂剤とアルミニウム用化成皮膜処理剤の組み合わせが、クロム酸化皮膜処理の代替えとして可能性のあることを明らかにした。

本研究では、マグネシウムダイキャスト材の粉体塗装における塗装前処理として使う場合につき、それら処理剤の適正な処理条件を、塗膜の耐久性の観点から評価した。その結果について報告する。

2 研究方法

2-1 供試材料

供試材としては、マグネシウムダイキャスト (AZ-91) 1.5×100×50mmを用いた。また、供試塗料として熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料を用いた。乾燥条件は熱風乾燥炉で180℃×20分である。塗装の前処理に使用した脱脂剤は、市販されている弱アルカリ脱脂剤 (pH9.4)、強アルカリ脱脂剤 (pH12.8) の2種類、

化成皮膜処理剤はJIS-H-8651-3種で定められているクロム酸化皮膜処理剤及び市販されているアルミニウム用ノンクロム化成皮膜処理剤を用いた。表-1にアルカリ脱脂剤の成分を、表-2にアルミニウム用ノンクロム化成皮膜処理剤の成分を示す。

2-2 試験片の作製

マグネシウムダイキャスト材のバリや錆の除去を目的に#360研磨紙で研磨し、アルカリ脱脂剤2種類で脱脂処理を行った。強アルカリ脱脂処理したものは、JIS-H-8651-3種で定められているクロム酸化皮膜処理を、弱アルカリ脱脂処理したものは、アルミニウム用ノンクロム化成皮膜処理を行った後、12時間デシケーターで放置し、塗装前処理とした。

塗装は熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料を静電塗装した。これを熱風乾燥炉において180℃、20分の焼き付け乾燥を行って試験片とした。なお、膜厚は80±5μmに調整した。静電塗装機の機種及び吹き付け条件は前報粉体塗装における塗装前処理と塗膜性能に関する研究 (第2報) と同じである⁽¹⁾。

粉体塗装における塗装前処理と塗膜性能に関する研究 (第2報)

* 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

** (株)共立 盛岡工場 表面処理課 岩手県岩手郡滝沢村菓子10-2

Table.1 Composition of alkali cleaning solution

(a) Strong alkali cleaning solution		Content (ppm)
Sodium	Na	7,000 below
Silicate	SiO ₃	3,500 below
Phosphwolframate	PO ₄	3,500 below
Carbonate	CO ₃	2,000 below
Surface active agent		1,500 below
P H		12.5 ± 0.5

(b) Weak alkali cleaning solution		Content (ppm)
Sodium	Na	3,500 below
Phosphwolframate	PO ₄	5,000 below
Borate	B ₄ O ₉	5,000 below
Surface active agent		2,500 below
P H		9.5 ± 0.5

Table.2 Composition of chemical conversion treatment for aluminum

		Content (ppm)
Organic acid		2,000 below
Fluoride	F	2,000 below
Titanium	Ti	1,000 below
P H		3.8 ± 0.3

2-3 脱脂処理

脱脂処理の清浄度の評価については、接触角法により行った。使用した装置は、エルマ(株)製接触角測定器である。また、脱脂処理後の表面分析及び表面状態の観察を行った。使用した装置は、日本電子(株)製オージェ電子分光分析装置、日本電子(株)製低真空型走査電子顕微鏡である。

試験片は弱アルカリ、強アルカリ脱脂剤でそれぞれ脱脂処理した後、静電粉体塗装を行い、焼き付け乾燥を行った。また、塗膜の中央部にカッターでクロスカットを入れ、24時間の耐湿試験を行った。その後、室温にて2時間放置した試験片のテープ剝離試験を行い、塗膜の付着性について比較を行った。

2-4 化成皮膜処理

弱アルカリ脱脂処理した試験片にアルミニウム用化成皮膜処理剤の処理時間を30秒から90秒まで5段階に変化させて処理を行った後、皮膜重量の測定、電子顕微鏡による表面観察及び塩水噴霧、塩水浸漬試験を24時間行い生成した皮膜の防食性について比較を行った。なお、アルミニウム用化成処理剤の液温は50℃の一定条件で行った。

2-5 塗膜の付着性・防食性

脱脂処理、化成皮膜処理を行った後、塗装した試験片に一次試験として耐湿試験、塩水噴霧・塩水浸漬試

験、ガス腐食試験を行い、二次試験としてごぼん目試験、衝撃試験、テープ剝離試験を行った。なお、塩水噴霧、塩水浸漬試験、ガス腐食試験については、試験片の塗膜の中央部にカッターでクロスカットを入れて試験を行った。

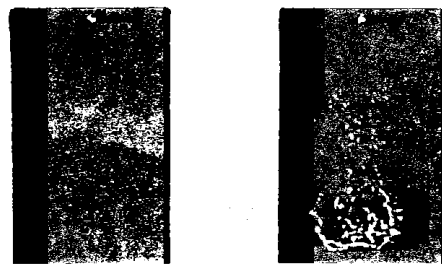
塗膜の防食試験としてはJ I Sに規定されていないが、めっき皮膜、金・金合金めっき、加流ゴムにおいて規定されている試験法である。石炭や石油系燃料の使用拡大にともないSO₂ガスをはじめとする大気汚染による塗膜の腐食は今後重要になっていくものと考えられることから、今回のマグネシウムダイキャスト材の粉体塗膜に対するガス腐食試験を試みた。塗膜の中央部にカッターでクロスカットを入れ、素材の腐食状態の観察を行った。ガス腐食試験に使用した試験機及び試験方法は次のとおりである。すなわち、J I S-H-8051めっき皮膜におけるガス腐食試験に準じ、使用ガスは亜硫酸ガス、ガス濃度は20ppm、槽内温度は50℃、相対湿度は95%とした。試験機は山崎式定流量型ガス腐食試験機(株)山崎精機研究所製を用いた。なお、ガス腐食試験以外は前報⁽¹⁾と同じである。

3 試験結果及び考察

3-1 脱脂処理の結果

剝離試験後の写真を図-1に示す。弱アルカリ脱脂処理した試験片においては塗膜の付着性は問題ないが、強アルカリ脱脂処理した試験片においては、かなりの範囲で塗膜の剝離が生じており、塗膜の付着性があまり良くないことがわかる。

また、弱アルカリ脱脂処理において、塗膜の付着性が良い結果を示したことから、弱アルカリ脱脂剤の温度及び処理時間を変えて脱脂効果の検討を行った。弱アルカリ脱脂処理剤の液温を60℃、70℃、80℃の3段階に、処理時間を1分から10分まで変化させた時の接触角の測定結果を図-2に示す。処理時間3分以内では液温の影響は小さいが、3分以降の液温では、処理時間が長くなると急激に接触角の低下が見られる。



Weak alkail cleaning Strong alkail cleaning

Fig. 1 Phtographs of tape peeling test after humidity cabinet test(condition : temperature ; 50℃, humidity ; 98%)

また、70℃、60℃の液温においても、前者ほど急激な変化は見られないが、処理時間と共に接触角が低下している。すなわち、液温が高いほど、また処理時間が長いほど脱脂効果があることがわかる。発水性だけで脱脂状態を判定することはできないが、弱アルカリ脱脂剤を使用する場合、10分程度の処理時間が必用と言える。

なお、強アルカリ脱脂処理剤においては、処理温度、処理時間に関係なく、10°付近の接触角を示した。

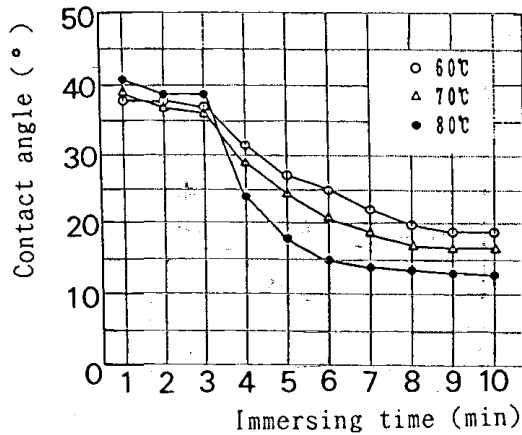


Fig. 2 Change of contact angle of magnesium die-casting treated with weak alkali cleaner (Drop liquid : distilled water)

また、同時に素材の重量の変化についても測定した。液温70℃の測定結果を図-3に示す。強アルカリ脱脂剤で処理した場合、処理時間による重量の変化は見られない。一方、弱アルカリ脱脂剤で処理した場合、処理時間7.5分まではほとんど変化はないが7.5分以降急激に減少し、15分処理では0.5mg/cm²まで減少した。マグネシウムは水溶液中においてpH11.5で不動態になり、不溶であるが、それ以下のpHでは腐食領域となることが知られている。実験に使用した脱脂剤は弱アルカリ脱脂剤がpH9.4、強アルカリ脱脂剤がpH12.8であることから、強アルカリ域においては問題ないが、弱アルカリ域では注意が必要である。しかし、処理時間10分、重量変化0.03mg/cm²程度であれば問題ないと思われる。また、脱脂処理したマグネシウムダイキャストの表面を低真空型走査電子顕微鏡により観察した。図-4にマグネシウムダイキャスト材の素材と弱アルカリ脱脂剤で70℃、10分処理したものの電子顕微鏡写真を示す。強アルカリ脱脂処理の場合および弱アルカリ脱脂処理の場合も液温が60℃ではあまり表面の変化は見られない。しかし、液温を70℃以上にした場合、(b)に見るように明らかに表面がエッチングされており、化成皮膜や塗膜の付着性において良い効果が期待できる。

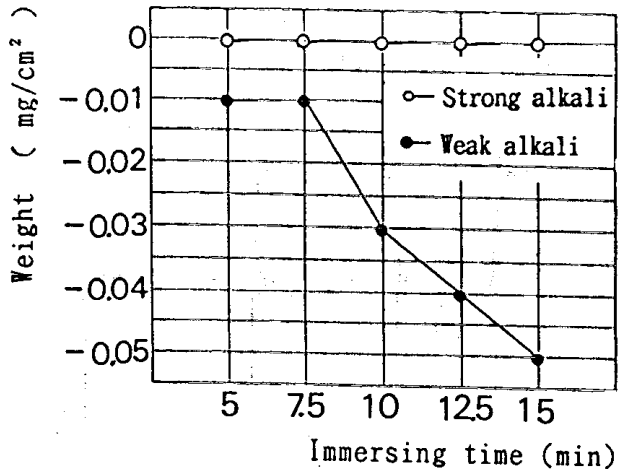


Fig. 3 Change of weight of magnesium die-casting treated with weak alkali cleaner (Treating temperature : 70°C)

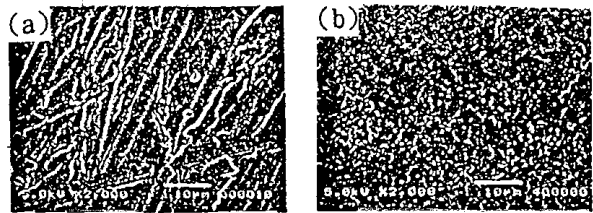


Fig. 4 SEM photographs of magnesium die-casting surface

(a):Immersing time 0min (b):Immersing time 10min

脱脂処理後の表面状態を目視で観察すると、強アルカリ脱脂処理では、ほとんど変化を認めないが、弱アルカリ脱脂処理の場合は、薄い皮膜のようなものが生成していることが確認できる。前報で、報告したように弱アルカリ脱脂だけでも、塗膜の付着性や防食性に効果があったことから、弱アルカリ脱脂処理により、防食皮膜が生成されている可能性もある。そこで、脱脂処理時間を変化させた時のオージェ電子分光分析を行った。

図-5、に未処理試験片と液温70℃の弱アルカリ脱脂処理した試験片のオージェスペクトルを示す。未処理試験片(a)においては、OとMgのピークが顕著でありそのほか不純物も多く見られる。弱アルカリ脱脂処理後の試験片(b)においては、O、Al、Mg、P元素等のピークが見られることから、アルミニウムおよびマグネシウムのリン酸塩が形成されていることが示唆される。図-6に液温70℃、1分の弱アルカリ脱脂処理した試験片(a)と10分の脱脂処理した試験片(b)の深さ方向のオージェ電子分光分析結果を示す。P元素は一定してあらわれるが、微少であり、ほとんど無視できる。どちらにおいても元素的に変化はないが、O元素は(a)ではスパッタ時間10分まで、(b)ではスパッタ時間20分程度まで一定に保持されており、処理時間10分の試験片

(b)において安定したマグネシウム及びアルミニウムの酸化物が形成されていると推定できる。

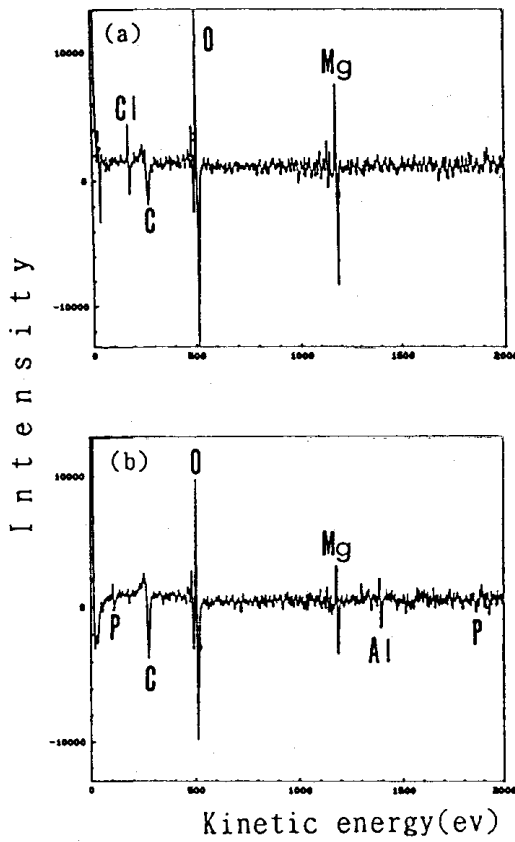


Fig. 5 AES spectra of magnesium die-casting surface treated with weak alkali cleaner
(a):Immersing time 0min (b):Immersing time 10min

3-2 化成皮膜処理の結果

図-7に処理時間と皮膜重量の関係を、図-8に処理時間60秒における表面状態を観察した結果を示す。皮膜重量は処理時間30秒から150秒で $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ から $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ と増加するが、表面状態を観察すると、処理時間75秒以上では皮膜が粉状になっており、塗膜の付着性にあまり良い影響をおよぼさないと考えられる。図-9に塩水浸漬試験における腐食状態の顕微鏡観察した写真を示す。処理時間30秒、45秒では錆の発生する割合が多くなっており皮膜が十分に生成されていないことがうかがえる。処理時間75秒、90秒では、微小な錆が発生しており、肌の荒れも見られる。処理時間60秒で処理した試験片において錆の発生がもっとも少ない結果となったことから、60秒処理で最も安定した皮膜が生成されていることがわかる。塩水噴霧試験の結果も同様な傾向を示した。

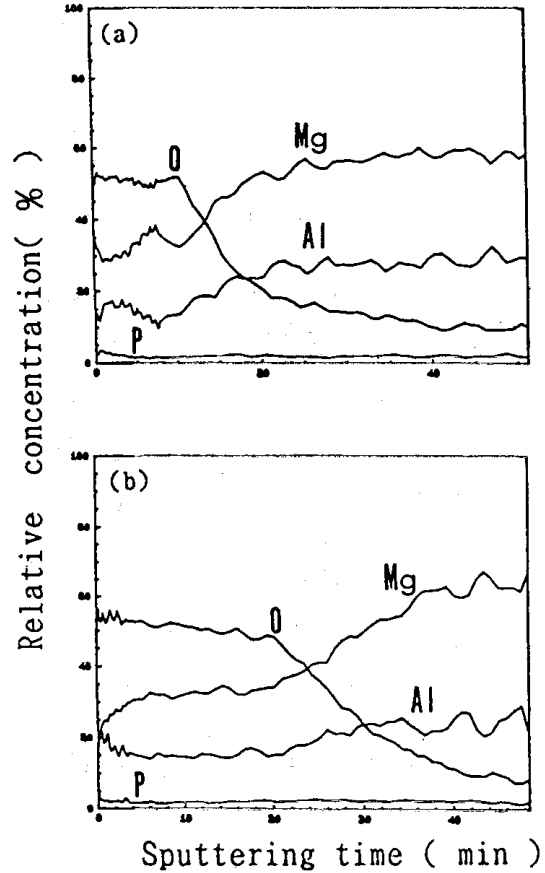


Fig. 6 AES sputtering spectra of magnesium die-casting surface treated with weak alkali cleaner
(a):Immersing time 1min (b):Immersing time 10min

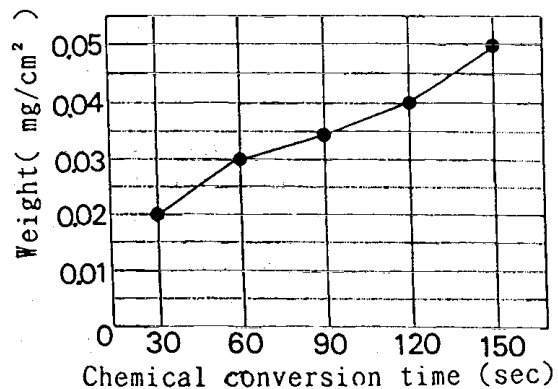


Fig. 7 Relation between immersing time and weight of chemical conversion coatings for aluminum (Treating temperature : 50°C)

3-3 塗膜の防食性 (ガス腐食試験) の結果

図-10に試験時間300時間における試験片の腐食状態の顕微鏡写真を示す。クロスカット部の腐食状態を比較すると、クロム酸処理した試験片においては、

腐食面積が広く、素材の盛り上がり、塗膜の膨れが見られる。一方、アルミニウム用化成処理した試験片においては、腐食面積は少なく、小さな塗膜の膨れ、一部素材の盛り上がり見られる程度である。すなわち、亜硫酸ガス雰囲気における防食性については、アルミニウム用化成皮膜処理した試験片の方がクロム酸処理した試験片よりも良い結果が得られた。

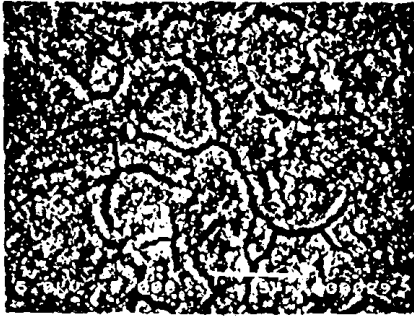


Fig. 8 SEM photographs of magnesium die-casting surface treated with chemical conversion for aluminum (Treating temperature : 50°C)

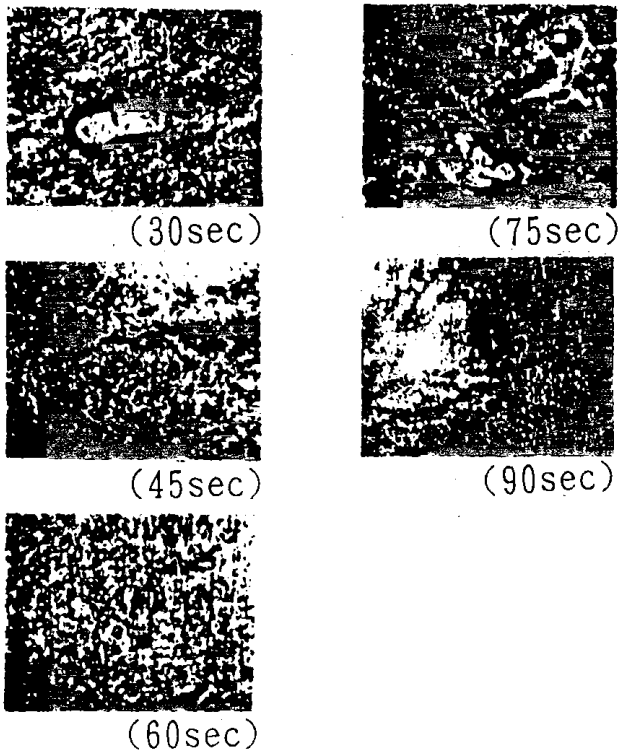
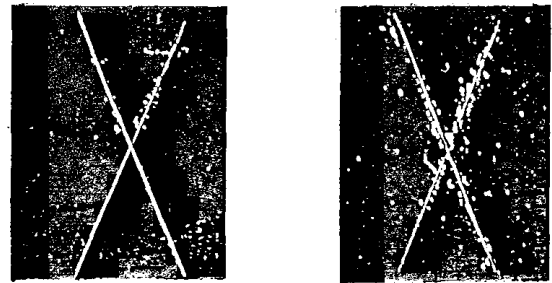


Fig. 9 Photographs of corrosion of magnesium die-casting surface treated with chemical conversion treatment for aluminum (Salt dip test condition; temperature: 30°C, concentration: 3W/V %.)

3-4 塗膜の防食性 (塩水噴霧及び塩水浸漬試験) の結果

マグネシウムダイキャストの場合、他の金属の腐食とは異なり、深さ方向に腐食が進行するため、従来の塗膜のクロスカット試験におけるクロスカット部周辺の腐食幅や目視による比較が困難である。試験片のエッジ部からの腐食の影響を避けるために、ストリップパブルペイントでマスキングを行い、試験に供した。塩水噴霧試験及び塩水浸漬試験の結果を図-11に示す。また、塩水浸漬試験後のテープ剝離試験結果の写真を図-12に示す。比較した試験片は前項と同様である。塩水噴霧試験及び塩水浸漬試験におけるテープ剝離試験の結果を試験時間で比較した場合、どちらの試験片においても、塩水噴霧試験 (Spray) で塗膜の剝離が早く生じる結果となっている。これは、塩水の濃度が2%ほど高いことと空気中の酸素の影響によるものと考えられる。クロム酸処理した試験片においては、噴霧試験では650時間、浸漬試験では800時間で塗膜の剝離が生じた。弱アルカリ脱脂処理後、アルミニウム用化成処理した試験片においては、噴霧試験750時間、浸漬試験で950時間で塗膜の剝離が生じた。



Non-chromate treatment Chromate treatment
Fig. 10 Photographs of gas corrosion test at 300 hours

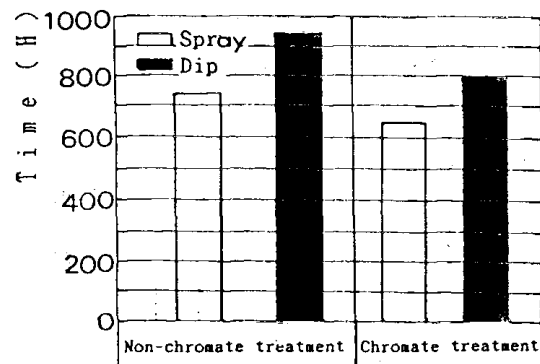
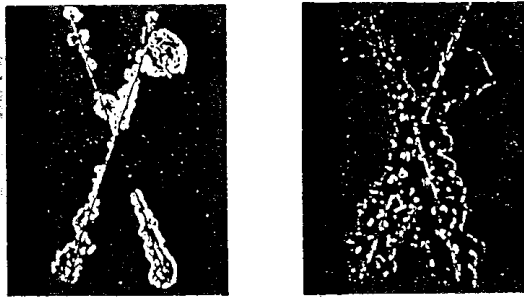


Fig. 11 Results of tape peeling test (Salt spray test condition; temperature: 35°C, concentration: 5 W/V %. Salt dip test condition; temperature: 30°C, concentration: 3 W/V %.)

3-5 塗膜の付着性

塗膜の付着性に対して雰囲気中の水分が大きな影響を及ぼすため、耐水試験あるいは耐湿試験により塗膜の付着性が著しく低下することが知られている。そこで、耐湿試験後、二次試験としてゴバン目試験、衝撃試験を行い、それぞれ処理した試験片の塗膜の付着性について比較を行った。ゴバン目試験及び衝撃試験の結果を図-13に、試験後の試験片の顕微鏡写真を図-14、図-15に示す。なお、ゴバン目試験における試験時間は、評価点数で4点以下の結果が得られた試験時間数を示した。アルミニウム用化成処理した試験片においては650時間、クロム酸処理した試験片においては550時間で評価点数4点となる結果が得られた。衝撃試験における塗膜の付着性には、瞬間応力による塗膜の破壊伸びに支配され、ゴバン目試験と同様に塗膜の下地の影響をかなり受ける。なお、衝撃試験における試験時間は、衝撃により塗膜に割れが発生し、塗膜の剝離が生じた時間数を示した。アルミニウム用化成処理した試験片においては250時間、クロム酸処理した試験片においては200時間で塗膜の剝離が生じた。



Non-chromate treatment Chromate treatment
Fig. 12 Photographs of tape peeling test after salt dip test (condition; temperature: 30°C, concentration: 3 W/V % .)

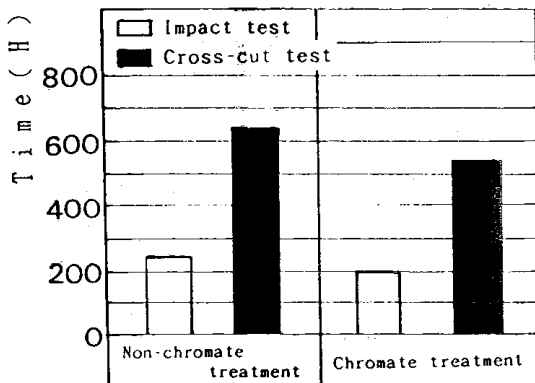
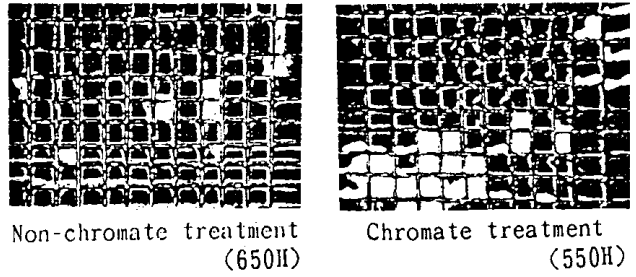
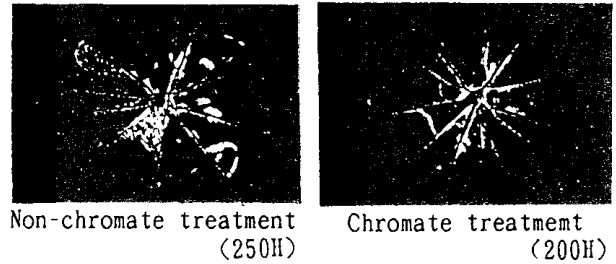


Fig. 13 Result of cross-cut test and impact test after humidity cabinet test (condition; temperature: 50°C, humidity: 98% .)



Non-chromate treatment (650H) Chromate treatment (550H)
Fig. 14 Photographs of cross cut test after humidity cabinet test (condition; temperature: 50°C, humidity: 98% .)



Non-chromate treatment (250H) Chromate treatment (200H)
Fig. 15 Photographs of impact test after humidity cabinet test (condition; temperature: 50°C, humidity: 98% .)

4 結 言

本研究の結果、マグネシウムダイキャスト材 (A Z91) の静電粉体塗装における塗装前処理として、弱アルカリ脱脂処理後、アルミニウム用化成皮膜処理することにより、J I S - H - 8651 - 3 種に規定されているクロム酸化皮膜処理以上の塗膜の耐久性 (付着性や防食性) が得られることが明らかとなった。弱アルカリ脱脂処理剤による最適処理条件は、液温70°C、処理時間10分であり、アルミニウム用化成皮膜処理の最適条件は、液温50°C、処理時間60秒であった。

なお、本研究は平成6年度技術パイオニア事業として実施したものである。

キーワード: マグネシウムダイキャスト 粉体塗装
塗装前処理

参考文献

- (1) 穴沢 靖, 浪崎 安治, 丹野 信一: 岩手県工業技術センター研究報告, No. 1 (1995)
- (2) 穴沢 靖, 浪崎 安治, 丹野 信一: 岩手県工業試験場報告, No. 35 (1993)
- (3) マグネシウムマニュアル, 日本マグネシウム協会, (1992)
- (4) マグネシウム便覧, 軽金属協会