

ダイカスト製品の電着下塗りによる VOC 低減化*

佐々木 麗**、穴沢 靖**、内舘 真澄***、亀山 勝****、細川 壽博****

アルミニウムダイカスト及びマグネシウムダイカスト製品における塗装前処理での脱クロム、溶剤型塗装仕様での VOC の低減化を図ることを目的に、前処理にノンクロメート処理しその上に電着塗装で下塗り、溶剤塗装で上塗りした塗膜の付着性、耐候性、耐食性等の塗膜性能について検討を行った。その結果、アルミニウムダイカストでは、従来の溶剤型塗装仕様よりも耐食性が向上し、脱クロム、VOC の低減化を図ることが可能であることがわかった。しかし、マグネシウムダイカストでは、溶剤型塗装仕様よりも耐食性が低下し、課題が多いことがわかった。

キーワード : VOC、電着塗装、アルミニウムダイカスト、マグネシウムダイカスト

Reduction of Volatile Organic Compounds by applying Electrodeposited Undercoating on Die-Cast Products

**Rei Sasaki, Yasushi Anazawa, Masumi Uchidate,
Masaru Kameyama and Toshihiro Hosokawa**

In an effort to develop a painting technique that complies with environmental regulations, we examine pretreatment methods for aluminum die-cast and magnesium die-cast products, with the goal being to suppress emissions of volatile organic compounds. We compare the performance (adhesion, weather resistance, corrosion resistance) of the film coatings with that of the conventional solvent-type coating. The results indicate that the performance of the film coating improves for aluminum die-cast products, but that the corrosion resistance of the film coating decreases for magnesium die-cast products.

key words : VOC, electrodeposition coating, aluminum die-cast, magnesium die-cast

1 結 言

2004 年に改正された大気汚染防止法の揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制規制により、塗装工場からの VOC 排出削減が急務となっている。一方、水性塗料を用いた電着塗装設備を保有する企業では稼働率の向上が求められている。そこで、筆者らは、県内の工業塗装製品として多く利用されている鋼材 (SPCC) の溶剤型塗装仕様からの VOC 低減化を目的として、下塗りに電着塗料を利用した塗装仕様について検討を行い、VOC の低減化と、耐食性能や塗膜物性の向上について前報¹⁾で報告した。

県内の工業塗装製品として利用されている金属には、鋼材の他に、建築部材等として耐食性に優れ、軽量である²⁾アルミニウムのダイカスト製品、また、農機具、携帯電話やパソコンのハウジングとして、比強度が強く、実用金属中最も軽量で加工性に優れ、リサイクル可能な³⁾マグネシウムのダイカスト製品がある。従来、長期の防食性が要求される製品に

は塗装前処理としてはクロメート処理等が行われ、その後、溶剤型塗装や粉体塗装が行われている。しかしながら、欧州連合 (EU) 環境規制によりクロメート皮膜に含まれる 6 価クロムは使用禁止となる。

そこで、本研究では、鋼材と同様に、アルミニウムダイカスト及びマグネシウムダイカストの製品での脱クロム及び溶剤型塗料を減らして VOC 量の低減化を図ることを目的に、ノンクロム化成処理方法と、電着塗料を用いた塗装仕様方法について検討し、その付着性や耐食性等の評価を行ったので以下に報告する。

2 実 験

2-1 供試材料

2-1-1 アルミニウムダイカスト板

塗装素材として、試験片形状 2.0×70×150 mm のアルミニウムダイカスト板 ADC12 (以下 ADC12 と記載) を用いた。

* 平成 24 年度 公募型共同研究事業

** ものづくり基盤技術第 1 部 (現 機能表面技術部)

*** 東北日東工業株式会社 **** 株式会社やまびこ盛岡事業所

表1 アルミニウムダイカスト表面処理仕様

処理名	脱脂処理			化成皮膜処理				記号
	時間(分)	温度(°C)	pH	時間(分)	温度(°C)	pH	主成分	
6価クロメート	3	70	9.0	2	40	3.0	6価クロム	Cr ⁶
ノンクロメート	3	40	3.0	3	40	3.0	無機有機	IO
3価クロメート	3	70	9.0	1	40	4.5	3価クロム	Cr ³

表2 マグネシウムダイカスト表面処理仕様

処理名	脱脂処理			化成皮膜処理				記号
	時間(分)	温度(°C)	pH	時間(分)	温度(°C)	pH	主成分	
6価クロメート	2	65	9.4	1	50	3.0	6価クロム	Cr ⁶
ノンクロメート	2	65	9.4	2	42	4.2	リン酸マンガ	PMn

2-1-2 マグネシウムダイカスト板

塗装素材として、試験片形状 2.0×70×75 mmのマグネシウムダイカスト板 AZ91D (以下 AZ91D と記載) を用いた。

2-2 試験片の前処理方法

2-2-1 アルミニウムダイカスト

塗装前処理として脱脂処理した後、6価クロメート、ノンクロメート(有機・無機複合被膜系)、3価クロメートの化成皮膜処理を行った。それぞれの処理条件及び記号を表1に示す。

2-2-2 マグネシウムダイカスト

塗装前処理として脱脂処理した後、6価クロメート、ノンクロメート(リン酸マンガ被膜系)の化成皮膜処理を行った。それぞれの処理条件及び記号を表2に示す。

2-3 供試塗料

供試塗料として、下塗り電着塗料、溶剤型下塗り塗料、溶剤型上塗り塗料を用いた。表3にアルミニウムダイカスト、表4にマグネシウムダイカストに使用した塗料名及び樹脂名を示す。なお、それぞれの塗装仕様については、前処理-下塗り塗料-上塗り塗料の組み合わせで示し(例えば Cr⁶-ED-PU)、以下、記号で略記する。

2-4 試験片の塗装方法

試験片の塗装は ADC12、AZ91D とともに、電着塗装は浸漬通電処理により、また、その他溶剤型塗装は、下塗り、上塗りともにエアスプレー塗装で行い、塗料ごとの乾燥条件に従い焼き付け乾燥を行った。表5に塗装条件を示す。

2-5 膜厚測定

JIS-K-5600 (1999) 塗料一般試験方法-第1部: 通則-第7節: 膜厚-11. 方法 No. 6 磁気法、及び、12. 方法 No. 7 渦電流法により行った。なお、測定値はそれぞれの試験片中央部 3ヶ所で行い、その平均値を求めた。なお、膜厚計は、膜厚計 SWT-8000 II (株サンコウ電子研究所) を用いた。

また、クロスカット部の塗膜剥がれの評価は、カ

表3 アルミニウムダイカスト用塗料の種類

塗料名	樹脂名	記号
電着塗装	エポキシアクリル樹脂	ED
溶剤型下塗り塗料	エポキシ樹脂	EA
溶剤型上塗り塗料	ポリウレタン樹脂	PU

表4 マグネシウムダイカスト用塗料の種類

塗料名	樹脂名	記号
電着塗装	エポキシアクリル樹脂	ED
溶剤型下塗り塗料	エポキシ樹脂	EM
溶剤型上塗り塗料	アクリル樹脂	AC

表5 塗装条件・方法及び乾燥条件

塗料名	塗装条件・方法	乾燥条件
ED	200V×2分	160°C×20分
EA	エアスプレー塗装	90°C×15分
EM	エアスプレー塗装	150°C×20分
PU	エアスプレー塗装	120°C×25分
AC	エアスプレー塗装	150°C×20分

ラーマイクロスコープを用いて表面観察した。

2-6 促進耐候性試験

JIS-K-5600 (1999) 塗料一般試験方法、第7部: 塗膜の長期耐久性、第7節: 促進耐候性(キセノンランプ法)に準じて行い、試験時間1000時間後の付着性の評価を行った。表6に試験条件を示す。また、試験機はスーパーキセノンウェザーメーター SX2D-75 (スガ試験機株) を用いた。

表6 促進耐候性試験の試験条件

項目	試験条件
試験サイクル	照射+水噴霧(120分中18分間)
試料面放射照度	180W/m ² (300~400nm)
ブラックパネル温度	63±3°C
相対湿度	50±3%R. H.

2-7 耐食性能試験

2-7-1 CASS 試験

ADC12 の耐食性能の評価は、JIS-A-1541-1 (2006) 建築金物一鍵一第 1 部：試験方法 7.3 耐食性試験に準じて行った。試験時間は 48 時間で、試験片中央部へカッターでクロスカットを入れ、カット方向に対して垂直に発生した最大膨れ幅について評価した。表 7 に試験条件を示す。

表 7 CASS 試験条件

項目	試験条件
塩化ナトリウム溶液濃度	50g/L
塩化第二銅溶液濃度	0.205±0.015g/L
pH	3.0
圧縮空気圧力	98kPa
噴霧量	1.5ml/80cm ² /h
試験槽温度	50±2℃

2-7-2 塩水噴霧試験

AZ91D の耐食性能の評価は、JIS-K-5600 (1999) 塗料一般試験方法一第 7 部：塗膜の長期耐久性一第 1 節耐中性塩水噴霧性に準じて行った。なお、試験片中央部へカッターでクロスカットを入れ、カット部からの塗膜膨れが発生した試験時間について評価した。表 8 に試験条件を示す。

表 8 塩水噴霧試験条件

項目	試験条件
塩化ナトリウム溶液濃度	50g/L
pH	6.5
圧縮空気圧力	98kPa
噴霧量	1.5ml/80cm ² /h
試験槽温度	35±2℃

2-8 表面観察

AZ91D の化成皮膜処理の表面観察を、卓上走査電子顕微鏡 JCM-6000 (日本電子株) を用いて行った。

3 実験結果及び考察

3-1 膜厚測定結果

表 9 に ADC12 のそれぞれの塗装仕様における試験片の膜厚測定結果を示す。溶剤型塗装仕様の Cr⁶、I0、Cr³ 処理における EA は 18~20 μm で、EA-PU が 38~41 μm であった。また、Cr⁶、I0、Cr³ 処理における ED は全て 20 μm で、前処理に関係なく、通電効果により均一な膜厚となっていた。ED-PU は 40~42 μm で、ED を用いても溶剤型塗装仕様とほぼ同じく ±3 μm 以内の膜厚となった。

表 10 に AZ91D のそれぞれの塗装仕様における試験片の膜厚測定結果を示す。溶剤型塗装仕様の Cr⁶、PMn 処理における EM は 18 μm で、EM-AC は 41~43 μm で

あった。また、Cr⁶、PMn 処理における ED は全て 20 μm となっており、EM よりわずかに厚膜となった。ED-AC は 39~40 μm と EM-AC より 2~3 μm 薄膜となったが、付着性や耐食性に影響を及ぼす膜厚差ではなかった。

表 9 ADC12 膜厚測定結果

塗装仕様	膜厚 (μm)	塗装仕様	膜厚 (μm)
Cr ⁶ -EA	18	I0-EA-PU	41
Cr ⁶ -ED	20	I0-ED-PU	40
Cr ⁶ -EA-PU	38	Cr ³ -EA	18
Cr ⁶ -ED-PU	40	Cr ³ -ED	20
I0-EA	20	Cr ³ -EA-PU	40
I0-ED	20	Cr ³ -ED-PU	42

表 10 AZ91D 膜厚測定結果

塗装仕様	膜厚 (μm)	塗装仕様	膜厚 (μm)
Cr ⁶ -EM	18	PMn-EM	18
Cr ⁶ -ED	20	PMn-ED	20
Cr ⁶ -EM-AC	41	PMn-EM-AC	43
Cr ⁶ -ED-AC	40	PMn-ED-AC	39

3-2 付着力試験、促進耐候性試験結果

ADC12 の Cr⁶、I0、Cr³ 処理における EA-PU では、カット部の縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれはなく分類 0 であった。また、ED-PU も分類 0 で、一次付着性ではいずれの塗装仕様も安定した付着性を示した。

図 1 に促進耐候性試験後のカット部をカラーマイクروسコープで観察した結果を示す。一次付着性と同様にいずれの塗装仕様も分類 0 と安定した二次付着性を示した。

また、AZ91D の Cr⁶、PMn 処理における EM-AC、ED-AC の一次付着性も ADC12 と同様に分類 0 で安定した付着性を示した。図 2 に促進耐候性試験後のカット部をカラーマイクروسコープで観察した結果を示す。どちらの塗装仕様も分類 0 と安定した二次付着性を示した。このことから、どちらの素材でも前処理の影響を受けず、EA、EM に替え ED を用いても、素材からの剥離や層間剥離は発生せず、安定した耐候性を示すことがわかった。

3-3 耐食性能試験結果

3-3-1 CASS 試験結果

図 3 に ADC12 の各種塗装仕様における CASS 試験 48 時間の結果を示す。Cr⁶-EA-PU はクロスカット部からの膨れ幅が 0.5mm 以内となったが、Cr⁶-ED-PU はカット部からの膨れの発生はなく、Cr⁶-EA-PU よりも安定した耐食性を示した。また、Cr³-EA-PU、I0-EA-PU では膨れ幅がともに 1.5mm となり、Cr⁶ 処理よりも耐食性が低下したが、Cr³-ED-PU、I0-ED-PU ではカット部からの膨れ幅は 1.0mm 以内となり、EA よりも ED の付

着性や耐水性が優れていた。

これらのことから、Cr⁶、Cr³、IO 処理のいずれの処理においても、溶剤型塗装仕様の下塗りに、電着塗装を用いた塗膜は、耐食性が向上することがわかった。

3-3-2 塩水噴霧試験結果

図4にAZ91Dの各種塗装仕様における塩水噴霧試験結果を示す。Cr⁶-EM-ACは400時間経過後、クロスカット部から塗膜の膨れが発生したが、Cr⁶-ED-ACは600時間経過後に塗膜の膨れが発生し、EMよりEDの付着性や耐水性がすぐれていた。また、PMn-EM-ACは100時間経過後、クロスカット部から塗膜の膨れが発生したが、PMn-ED-ACは48時間経過後に塗膜の膨れが発生し、EDを用いることで明らかに耐食性が劣っていた。

図5にPMn処理皮膜の塩水噴霧試験結果を示す。試験時間は24時間で、皮膜全体の色味は濃くなったが錆の発生はなく、48時間でわずかに黒点錆が発生した。しかし、白錆の発生はなく皮膜単独でも安定した耐食性を示した。

このことから、EDがPMn処理皮膜の耐食性に影響を及ぼしていることが考えられる。

3-4 表面観察結果

図6にAZ91Dの素材及びCr⁶、PMn処理後の表面観察結果を示す。素材表面はダイカスト特有の湯ジワや巣穴が点在し、起伏が大きい表面状態となっている。脱脂処理後のCr⁶、PMn処理の表面では、この起伏が少なくなりなだらかな皮膜であった。

AZ91DはpH12以下で腐食領域⁴⁾であり、脱脂処理はpH9.4の弱アルカリ脱脂剤を使用していることから、脱脂処理により表面がエッチングされ、なだらかな表面形状となった上に皮膜が生成されているものと思われる。Cr⁶処理面は素材の巣穴は残っているが、均一に表面を覆って皮膜を生成していることが確認できる。また、PMn処理面は連続した皮膜を生成しておらず、島状に皮膜を生成しており、素材が露出していることが確認できる。図4のPMn-ED-ACの塩水噴霧試験で耐食性が低下した理由として、EDはpH6.4の水溶性塗料であり、通電効果もあり塗料中に含まれる水分で露出した素材部のエッチングが促進され、PMn皮膜の脱落等の現象が生じ、耐食性が低下したものと考えられる。

また、図7にPMn-ED-ACの塩水噴霧試験後のクロスカット部からの塗膜膨れ部の断面観察した結果を示す。1mm程度の膨れ部の塗膜下では、錆の発生その他素材の孔食が発生していた。一方0.3mm程度の膨れ部では錆の発生はなく、塩水の浸透のみの膨れだけであった。しかし、まだ膨れの発生していない平面塗膜下でも、塩水の浸透によるED-AC塗膜の浮き上がりが確認できた。化成皮膜処理の効果として、耐食性向上の他に、素材と下塗り塗膜との付着性向上

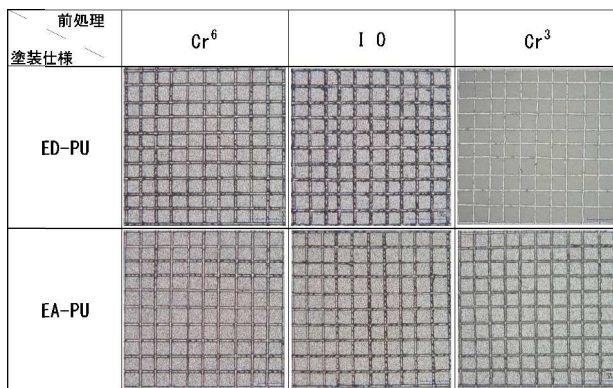


図1 ADC12の促進耐候性試験におけるごばん目試験結果

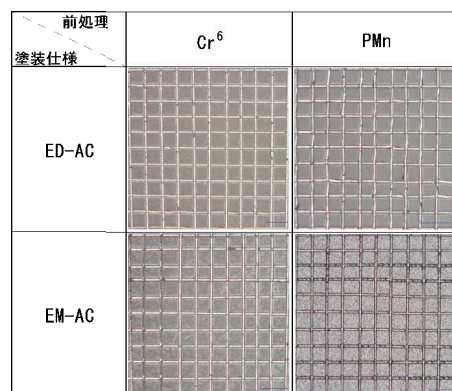


図2 AZ91Dの促進耐候性試験におけるごばん目試験結果

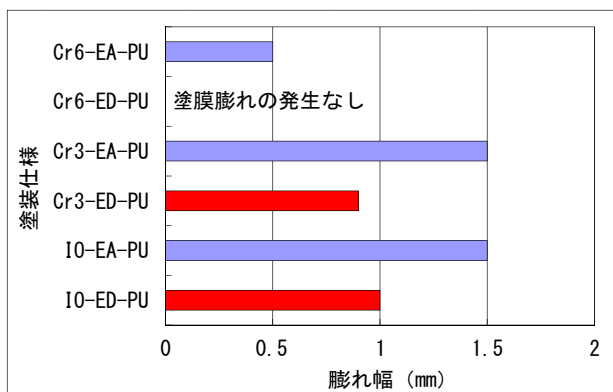


図3 ADC12の各種塗装仕様におけるCASS試験結果

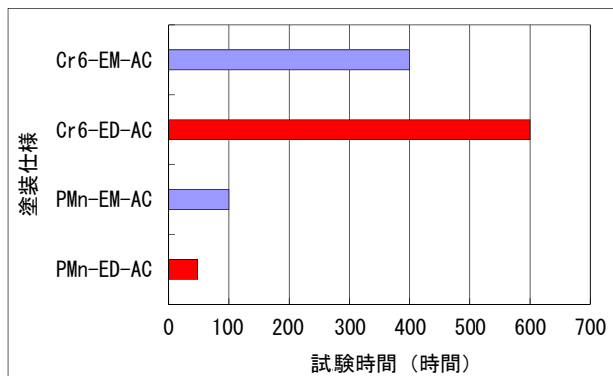


図4 AZ91Dの各種塗装仕様における塩水噴霧試験結果

があげられるが、PMn-ED-AC では PMn 処理の効果が発揮されてなかった。

これらの結果から、PMn 処理した AZ91D への ED の利用については課題が多いことがわかった。

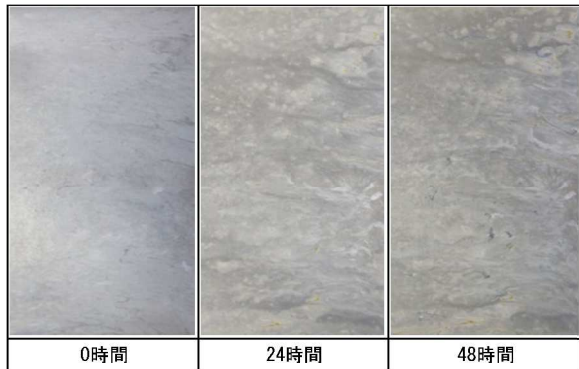


図5 AZ91DにおけるPMn処理皮膜の塩水噴霧試験結果

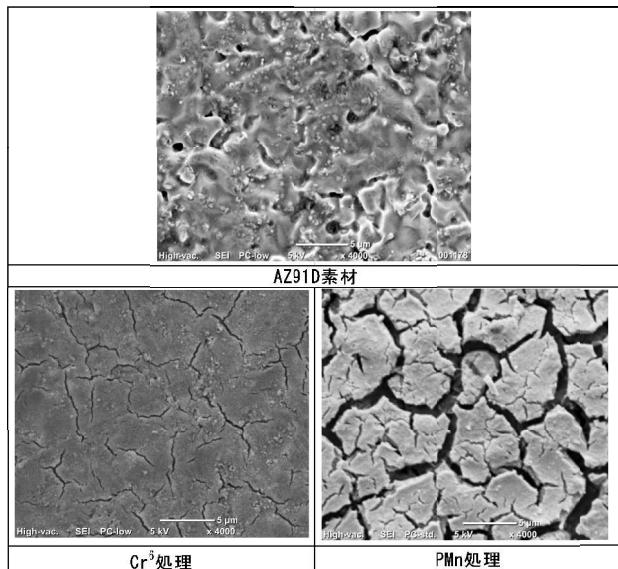


図6 AZ91D素材及び化成皮膜の表面観察結果

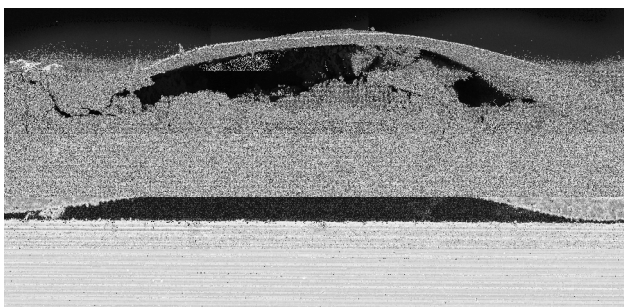


図7 PMn-ED-ACの塗膜膨れ部の断面観察結果
(上-1mm膨れ部、下-0.3mm膨れ部)

4 結 言

本研究では、アルミニウムダイカスト及びマグネシウムダイカスト製品における塗装前処理の脱クロム、溶剤型塗装仕様での VOC の低減化を図ることを目的に、ノンクロメート前処理した後に、下塗りに電着塗膜に対する溶剤型塗料の付着性、耐候性、耐食性等の塗膜性能について検討を行った。

その結果、アルミニウムダイカスト、マグネシウムダイカストへノンクロメート処理及び、下塗に電着塗装を用いた塗装仕様は、紫外線劣化等の影響による付着性の低下は認められず安定した耐候性能が得られた。また、アルミニウムダイカストでは、溶剤型塗装仕様よりも耐食性が向上する結果が得られ、脱クロム、VOC の低減化が可能であることがわかった。

しかし、マグネシウムダイカストでは、溶剤型塗装仕様よりも耐食性が低下する結果が得られ、課題が多いことがわかった。今後、6価クロメート処理と同等の性能を発揮することができるノンクロメート処理方法の検討や、粉体塗装の下塗りとして電着塗装を用いる等の検討が必要である。

謝 辞

本研究の一部はスガウエザリング技術振興財団平成24年度第31回研究助成を受けて行われたものです。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐々木麗、穴沢靖、内館真澄、佐藤博、大町怜、浅沼和彦: 下塗りに電着塗装を利用する VOC 低減化法、地方独立行政法人岩手県工業技術センター研究報告、第18号 (2015)
- 2) 財団法人素形材センター: 軽合金鋳物ダイカストの生産技術、p3-5 (2000)
- 3) 軽金属協会: マグネシウム便覧 p179 (1975)
- 4) 高谷松文: 軽金属、第50巻 第11号、p567-576 (2000)