

ノンクロム下地処理の動向

Trends of Non-chrome Pretreatments for Painting

加藤 治
Osamu Kato

概要 環境問題の深刻化とともに軽量性、リサイクル性が強く求められるようになり、アルミニウム製品の適用分野が拡大している。ほとんどのアルミニウム製品には、耐食性や意匠性の向上、各種機能付与の目的から、表面処理が行われており、例えば塗装下地処理としては一般的にはクロメート処理が施される場合が多い。一方でさまざまな環境規制に関する法律や指令が定められ、クロムを始めとする重金属が規制の対象となっており、各方面で塗装下地処理のノンクロム化が検討されている。本解説では、主な環境規制とアルミニウム下地処理方法を概観し、代表的なアルミニウム製品についてノンクロム化の動向を解説する。

Abstract: As environmental problems are becoming serious, lightness and ease of recycling have come to be strongly required, and aluminum products are used in a growing number of fields because they satisfy these requirements. Most aluminum products are subjected to surface treatment for improving design flexibility, corrosion resistance and other various functions. As the pretreatment for painting, for example, they are given chromate conversion in most cases. On the other hand, various laws and ordinances have been established concerning environmental regulations, and heavy metals such as chrome are regulated more tightly in order to avoid the environmental problems, so non-chrome treatments are being investigated in various fields. This article outlines the regulations established to reduce environmental loads and describes the trend towards non-chrome pretreatments for representative aluminum products.

1. はじめに

アルミニウム製品は軽量性、リサイクル性から、環境負荷低減や省エネルギーに対応できる材料として、適用分野が拡大している。これらは素材のまま無処理で使用される場合もあるが、多くの場合、耐食性、意匠性あるいはその他の機能付与を目的として、表面処理を施して使用される。アルミニウムを塗装する場合の下地処理としては、陽極酸化あるいは化成処理が行われるが、後者としては皮膜にクロム化合物を含むクロメート処理が行われることが多い。

一方で環境問題の深刻化にともない、さまざまな環境規制に関する法律や指令が制定され、人類の持続的発展のための努力が世界的に行われている。これらの法律や指令においても、毒性を有する重金属が規制されており、

6価クロムも含まれることから、アルミニウム塗装下地処理においてもノンクロム化が検討されている。

本解説では、現状の環境規制と塗装下地処理を概観し、代表的なアルミニウム製品についてノンクロム化の動向を説明する。

2. 環境規制の動向

ヨーロッパを始めとして、世界各国で毒性のある重金属や有機物質の規制が進められているが、ここでは主なものを概観する。

ヨーロッパでは、家電などの電気電子機器に対して、廃電気電子機器(WEEE)指令および特定有害物質使用禁止(RoHS)指令が制定され、それぞれ2005年8月13日以降、2006年7月1日以降上市する製品に適用される

ことになった。WEEE指令は環境パフォーマンスを改善するために、廃棄物量を低減し、リサイクルなどによって部品等を再生することを目的としている。これを実現するために、製品設計において再利用とリサイクルを考慮することやWEEEの分別回収システムの構築・運営などが規定されている。また、RoHS指令は有害物質の使用制限を目的として、鉛、水銀、カドミウム、6価クロムなどを規制している¹⁾。

自動車に対しては廃自動車(ELV)指令が制定され、2003年7月1日以降、鉛、水銀、カドミウム、六価クロムが条件付きで使用禁止になり、解体前に行うべき環境汚染防止処理、リサイクルするために取り外す部品などが決められている²⁾。

一方、日本では廃棄物処理法、水質汚濁防止法等で、廃棄物や廃水中の6価クロムが規制されている。これに加え、数年前より、大手家電メーカを始めとして、積極的に環境負荷の小さい資材を求め、いわゆるグリーン調達を志向する企業が増えており、グリーン購入法も2001年4月に施行された³⁾。また、米国においては、カリフォルニア州法「プロポジション65」に代表される州法や連邦法などによって有害物質の規制が行われている²⁾。

以上のように、世界的に環境負荷低減を目的として、リサイクル性の向上や毒物減少を目的とした規制が進められており、これらに対応できなければ製造業は成り立たない状況になってきている。これらの規制物質の中に6価クロムが含まれることから、各分野でノンクロム下地処理の検討が進められている。

3. 下地処理の種類

代表的なアルミニウム用塗装下地処理を表1に示す。大きくは化成処理と陽極酸化処理に分けられる。

3.1 化成処理

化成処理には反応型、塗布型の2種類がある。反応型は薬剤をアルミニウム表面と反応させて化成皮膜を形成する。化成処理方式や処理条件が皮膜形成速度や膜質に影響を及ぼすので、良好な皮膜を形成するためには、その選択が重要である。アルミニウムプレコート材の場合は高速処理が可能なスプレー方式が用いられる。また反応型は余剰薬剤の水洗が必要であり、水洗水の廃水処理設備を必要とする。また化成型処理は広幅アルミ材に対しても均一な皮膜を得やすいことや高速処理が可能であるなど大量生産に向いているものの、複数の薬剤処理を混流生産するような場合は化成槽中の浴の入れ替えを必要とするため効率が落ちる等の不具合が懸念される。

一方、塗布型は、化成皮膜成分を含む薬剤を塗布し、オープンで乾燥または焼付することによって皮膜を形成するもので、プライマ塗料の塗装に類似した方法である。皮膜厚さはウエット膜厚で制御でき、板や条の場合はロールコーターを用いれば一定膜厚に管理できる。ただし被処理面に凹凸がある場合は凹部に薬剤が溜まるので、均一な皮膜を形成しづらい場合がある。また、塗布型は薬剤塗布後に水洗する必要がないので、廃水処理設備は不要である。一方、コイル処理が基本で切り板への適用は難しく、また薬剤の粘度によっては塗工しにくいことや適正な脱脂処理等の前処理が施されていない場合はハジキ等の欠陥を生じやすく、高速で処理する場合には乾燥・焼付用に大規模なオープンが必要とするといっ

表1 アルミニウム用塗装下地処理
Table 1 Aluminum pretreatments for painting.

			特 徴	
化成処理	反応型	クロム	リン酸クロメート	皮膜に6価クロムを含まない。プレコート材用として、一般的である。
			クロム酸クロメート	皮膜に6価クロムを含み、無塗装での耐食性にも優れる。現在はポストコート塗装下地、めっき後の防錆処理として用いられる。
		ノンクロム	リン酸亜鉛	基本的に鋼板用の下地処理であるが、自動車ボディのアルミ板・鋼板混合処理用として改良が進められている。
			ジルコニウム系	ノンクロム化成処理として実用化されている。アルミニウム飲料缶ボディ用に用いられる。
			チタン系	ノンクロム化成処理として実用化されている。
	塗布型	クロム	クロメート	廃水処理が不要。アルミフィン、プレコート鋼板に適用例多い。
		ノンクロム	樹脂系	廃水処理が不要。有機樹脂の皮膜であり、耐食性プレコートフィン材に適用例がある。
樹脂/無機複合系			廃水処理が不要。アクリルなどの樹脂とジルコニウム塩の組み合わせで製品化され、プレコートフィン材、キャップ材などに適用例がある。	
陽極酸化			アルミニウム建材の表面処理として一般的であり、着色も可能である。単独で用いられる場合と電着塗装や粉体塗装などの塗装が施される場合がある。	

た欠点も存在する。

代表的なアルミニウム用反応型化成処理としてはリン酸クロメートとクロム酸クロメートがある。リン酸クロメートはアルミニウムプレコート材の前処理として広く用いられている。皮膜には3価クロムが含まれるが、6価クロムは含まれず、安全性が高いことから飲料缶用材料にも使用されている。クロム酸クロメートは3価クロムおよび6価クロムを含んでおり、自己修復作用を有し、単独での耐食性にも優れている⁴⁾。以前はプレコート材の下地処理としても使用されていたが次第に減少しており、現在では、ポストコート塗装の下地処理やめっきの後処理として使用されている。

ノンクロムタイプとしては、ジルコニウム系およびチタン系などが実用化されている。ジルコニウム系処理は飲料缶等に多量に使用されており、リン酸ジルコニウムおよび水和酸化ジルコニウムから成る複合皮膜が広く用いられている。また自動車のボディにはリン酸亜鉛処理が行われており、ボディの成形・組み立て後に浸漬処理することにより皮膜を形成させている。アルミニウム用ノンクロム処理剤については年々改良が加えられており、近年ではクロム処理皮膜と同等の耐食性や塗膜密着性といった表面性能を發揮する皮膜も得られている。

塗布型化成処理にもクロムを含有するものとノンクロムタイプがある。クロム系はクロム化合物を主体とし、樹脂、シリカ粒子、他の金属塩等を含むものもある。主に鋼板に用いられているが、アルミニウムではプレコートフィンに用いられている例がある。アルミニウムの場合は薬液中の6価クロム化合物をアルミニウム表面と反応させ、無害な3価クロム塩の皮膜を形成させる方法が採られている。3価のクロム塩とジルコニウム塩を複合化した皮膜は優れた塗膜密着性や耐食性を發揮する。

ノンクロム処理としては樹脂皮膜、樹脂/無機複合系、シランカップリング剤系等があり³⁾、ボトル缶のキャップ材や内装建材等に適用例がある。炭酸ジルコニウムやフッ化ジルコニウム酸(ジルコンフッ酸)などのジルコニウム塩とアクリル樹脂、アクリルアミド樹脂やウレタン樹脂等の樹脂との複合皮膜タイプが最も多く使われている。

ノンクロムの塗布型化成皮膜を構造解析した例として、炭酸ジルコニウム塩とアクリル樹脂複合タイプ化成皮膜のGDOES深さ方向分析結果を図1に示す。皮膜表面近傍およびアルミニウム素地/皮膜界面近傍にZrが濃化しており、アクリル樹脂は皮膜表面近傍に濃化していることが分かる。また、炭酸ジルコニウム塩とアクリル樹脂に明確な境界はなく、傾斜構造になっていると推定される。

このような複合タイプ皮膜にはクロメート皮膜より優

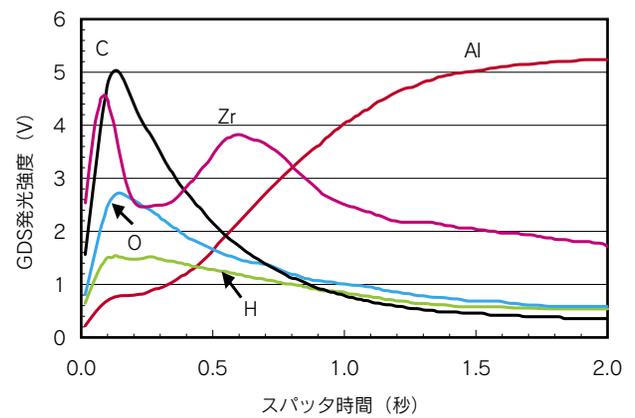


図1 塗布型化成皮膜のGDOESデプスプロファイル
Fig.1 GDOES depth profile of non-rinse type conversion coating.

れた表面特性を示すものも生まれてきた。

3.2 陽極酸化処理

陽極酸化処理としては硫酸浴による硫酸アルマイトが日本では一般的であるが、他にはリン酸浴によるリン酸アルマイト、シュウ酸浴によるシュウ酸アルマイト、アルカリ性浴によるアルカリ交流電解処理⁵⁾なども行われている。

陽極酸化処理皮膜は単独で使用される例も多いが、例えばサッシやスパンドレルといった建材では、硫酸浴による陽極酸化処理後、電着塗装されることが多い。また建材に用いられるような10~15μm程度の陽極酸化皮膜には可撓性がほとんどないので、成形加工した上でポストコートとして処理される。

陽極酸化処理皮膜は美麗、堅牢なため、建材以外にも様々な製品に使われており、器物、アルミニウム配線プリント基盤や筐体の下地処理あるいは表面処理に用いられている。

4. 代表的なアルミニウム製品のノンクロム化動向

アルミニウム製品のノンクロム化動向を図2⁶⁾に示す。この中で主な製品について、以下に説明する。

4.1 飲料容器

飲料容器に用いられるアルミニウム製品としては、アルミニウム飲料缶とボトルキャップが挙げられる。

アルミニウム製飲料缶は、蓋、2ピース缶ボディに分けられ、図3に示すように、それぞれ表面処理される工程が異なる。蓋材は圧延メーカーにて塗装まで行う場合と下地処理のみ行う場合があり、いずれもほとんどの製品において無害な3価のクロム塩からなるリン酸クロメートが用いられてきた。しかし近年はノンクロム系薬剤の開発も進められている。

一方、2ピース缶ボディ材は、初期にはリン酸クロメートが用いられていたものの、1980年台からジルコニウ

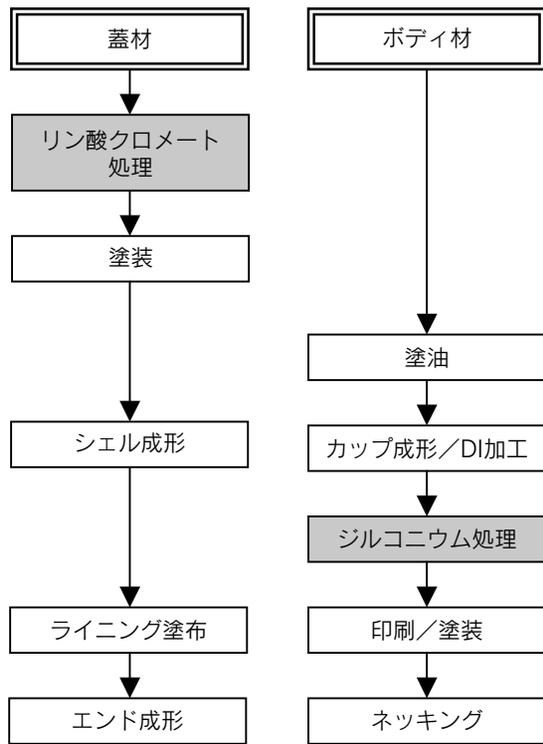


図3 アルミニウム飲料缶部材の製造工程
Fig.3 Manufacturing process of aluminum beverage can parts.

ム系処理への移行が進み、現在ではジルコニウム系処理材が大半を占めている。ジルコニウム系処理としてはリン酸ジルコニウム皮膜を用いるのが一般的であるが、リン酸クロメートに比べて、皮膜厚を狭い範囲で管理しないと本来の性能が得られない、あるいは表面処理中に缶同士あるいは缶と搬送装置等が接触すると接触部のみ正常な皮膜が形成されないなどの不具合を生じる場合がある。これらの問題を解決するため、搬送方法や工程などに工夫が行われている^{7), 8)}。

ボトルキャップは、圧延メーカーにおいて化成処理された板に、キャップメーカーにおいて塗装が施されるが、この用途の化成処理にはFDA認可を受けたジルコニウム塩と樹脂との複合皮膜から成る塗布型ノンクロム処理が用いられている例がある。

現在ではノンクロム処理皮膜の性能はクロメート処理皮膜とほぼ同等の性能を発揮するまでになっているものの、処理コストがやや高い傾向にあり、また既に実用化されているクロメート皮膜が無害な3価クロム塩から成っていることもあり、開発開始時点の予測より進展が若干遅いきらいがある。

業種		'70	'80	'90	'00	'10
飲材	缶胴	リン酸クロメート		ジルコニウム系		
	エンド	リン酸クロメート				ジルコニウム系
自動車	エアコン	クロム酸クロメート			一部クロム(Ⅲ)含有系 ジルコニウム・チタン系	
	ロードホイール	クロム酸クロメート	リン酸クロメート		ジルコニウム・チタン系	
	パネル	クロム酸クロメート		リン酸亜鉛系		
家電	一般	クロム酸クロメート			ジルコニウム・チタン系	
	エアコンフィン	クロム酸クロメート	リン酸クロメート		樹脂系・樹脂・無機系	
建材	内装材	クロム酸クロメート	リン酸クロメート		ジルコニウム・チタン系	
	ブラインド	クロム酸クロメート リン酸クロメート		塗布型ジルコニウム・チタン系		
	カラーアルミ	クロム酸クロメート	リン酸クロメート			塗布型ジルコニウム・チタン系
主要技術開発年代		<ul style="list-style-type: none"> ●フッ化ジルコニウム・ホウ酸・硝酸 (飲料缶) ●樹脂薄膜系 (家電エアコンフィン) <ul style="list-style-type: none"> ●リン酸ジルコニウム・チタン特許 (米:1976) ●ジルコニウム・チタン・有機酸 ●塗布型クロメート ●塗布型・フッ素化合物・アクリル樹脂系 ●アルミニウム・鋼板同時処理 <ul style="list-style-type: none"> ●(リン酸亜鉛系の改良) ●ジルコニウム・チタン系の改良 				

図2 ノンクロメート化への移行状況と主要技術の開発状況
Fig.2 Transition to non-chrome type pretreatments and development of major technologies.

4.2 自動車

従来、自動車にはエアコンの熱交換器、エンジンのラジエータやシリンダブロック、あるいはホイールなどにアルミニウムが使用されているが、二酸化炭素排出量削減、省エネルギー等の要求から、軽量化を目的としたボディ材への適用が拡大している。ここでは、塗装して使用される、ボディ、エアコンエバポレータ、ホイールの下地処理について説明する。

4.2.1 ボディ

初期はスポーツカーの走行性能向上を目的としてアルミニウムが採用され始めたが、現在では省燃費を目的とした軽量化のためにアルミニウム化が進んでいる。初期には鋼板とは別に、アルミニウムに適した下地処理としてクロム酸クロメートが行われた。しかし、アルミニウム使用量増加にともない、既存ライン活用の点からアルミニウムと鋼板を同時処理する要求が高まり、鋼板に用いられているリン酸亜鉛処理の適用が検討された。しかしながら、従来のリン酸亜鉛処理はアルミニウムへの付着性に問題があるとともに、鋼板と同時に処理すると鋼板への付着性が低下するといった問題もあった。リン酸亜鉛処理はアルミニウム表面でのアルミイオン溶出が引き金となって、アルミニウム表面上に存在する結晶核にリン酸亜鉛結晶が析出することによって皮膜形成反応が進むが、浴中のアルミニウムイオン濃度が高くなると皮膜形成が阻害される。近年は浴中のフッ化物濃度調整によるアルミニウムイオン制御や表面調整方法(結晶核種付け処理)の改良などによって付着性が改善されている。また反応の進行により浴中にスラッジが形成されるためスラッジ処理費用が発生する。そこでリン酸亜鉛処理浴の低温化等が進められている。さらに環境対応型の新しい化成処理も検討されている⁹⁾。

4.2.2 エアコン熱交換器

コンデンサとエバポレータよりなるが、コンデンサはフィンの犠牲陽極作用によって防食されるのに対し、エバポレータには表面処理が施されている。これは凝結水によって表面が腐食環境になるとともに、室内に直結しているダクト内に配されることから、表面の臭気や腐食生成物がユーザーに大きな影響を及ぼすためである。また、エアコンの高性能化、小型化にともなってフィンピッチが減少しており、凝結水による熱交換効率低下を抑えるため、親水性の付与も行われている。従来、エバポレータには耐食性を向上させるためにクロメート処理が施されていたが、近年、親水性付与、臭気性改善を目的として、クロメート処理を下地処理として、その上に親水性皮膜が形成されるようになってきている。また、ノンクロム化技術として、チタン系化成処理を用いることによる耐食性低下を、親水性皮膜へのインヒビタ添加

によって補う技術が報告されている¹⁰⁾。

4.2.3 ホイール

アルミホイールは自動車の足回りという過酷な環境において使用されるが、意匠性も重要な商品であり、塗装、めっき、陽極酸化によって、高意匠な重防食処理が施されている。塗装ホイールの場合、下地処理はクロム酸クロメートが一般的であったが、LEV指令などに対応するため、ジルコニウム系あるいはチタン系の化成処理を行っている例もある^{11), 12)}。

4.3 電気・電子機器

電気・電子機器用アルミニウム製品としては、筐体、フレームなどの構造部材としての用途の他、アルミニウムの特性を生かしたメモリーディスク、コピードラム、ポリゴンミラー、エアコンフィンなどがある。最近では、潤滑性、導電性、高反射性などの機能を有する、機能性プレコート材がパソコン用記録媒体用ドライブ筐体、記録媒体用シャッタ、液晶反射板などに適用されている⁵⁾。ここでは、塗装材の代表的な例として、アルミニウム使用量の多いエアコンフィンについて説明する。

エアコンの熱交換器は熱交換効率向上を目的として、フィン形状の複雑化やピッチ狭小化が進んでいるため、凝結水による熱交換効率低下を抑えるために表面に親水性や耐食性を付与することが必要である。そこで、あらかじめアルミニウム板に表面処理を施したプレコートフィンが主流になっている¹³⁾。図4に示すように、プレコートフィン材表面には親水性、耐食性の他にも無臭性、耐汚染性、金型摩耗性といった性能要求があり、顧客の要求にあわせて製品設計がなされるため、塗膜も無機系、有機系、複合系などが使い分けられている。他のプレコート材同様、下地にはリン酸クロメートが用いられることが多いが、樹脂塗膜や、ペーマイトあるいは陽極酸化といった無機皮膜を下地処理とした例もある。²⁾最近では

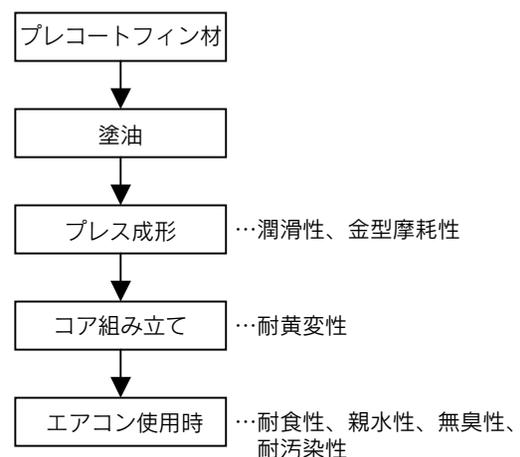


図4 親水性プレコートフィン材表面の要求性能
Fig.4 Required performance of hydrophilic pre-coated fin surface.

ヨーロッパ指令などへの対応から、反応型および塗布型ノンクロメートが検討されている¹⁴⁾。いずれもジルコニウム塩やチタン酸塩を主体とした皮膜が検討の中心となっているが、特に塗布型ノンクロメートの場合は樹脂との複合化を目指した検討が多い。ジルコニウム塩としては炭酸ジルコニウムアンモニウムや炭酸ジルコニウムカリウム、フッ化ジルコニウム酸等が検討されており、チタン酸塩としてはフッ化チタン酸等が、樹脂としてはポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、アクリルアミド、ウレタン等が検討されている。最近ではジルコニウム塩とその他の金属塩との複合化皮膜や耐食性の良いエポキシ樹脂との組み合わせ等も検討されている。

プレコートフィン材には1μm以下の非常に薄い塗膜が用いられることが多く、下地処理性状の影響が塗膜性能に出やすいなどの課題がある。金属塩と樹脂との複合皮膜を下地として用いた場合に影響が出やすく、金属塩及び樹脂の種類のみならず、両者の配合比率、乾燥温度等の乾燥・焼付条件の改良等による性能向上等も検討されている。その結果、クロメート皮膜を上回る特性を示す皮膜も得られてきている。

4.4 建材

アルミニウム建材に行われる表面処理の種類を図5に示す。板材の場合は、ロール成形される屋根材やスパンドレルに用いられるカラーアルミのようにプレコートされたものと、カーテンウォールのように成形後に表面処理(ポストコート)されるものがある。一方、形材は成形加工後に表面処理される。

プレコート材であるカラーアルミはリン酸クロメートが用いられる。ポストコートとして行われる表面処理には、陽極酸化と塗装があり、サッシなどに見られるように陽極酸化処理後に電着塗装するものも多い。ポストコートの塗装下地処理ではクロム酸クロメートが一般的であったが、ブラインドなどの内装建材においては塗布型チタン系化成処理が実用化されている¹⁵⁾。また、外装建材においても、ノンクロム化の動きが始まっており、塗装カーテンウォールの下地に、ジルコニウム系化成処理を用いた例もある¹⁶⁾。

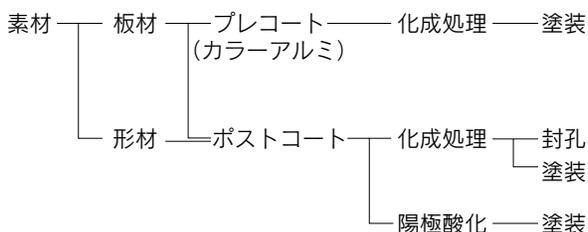


図5 アルミニウム建材表面処理
Fig.5 Aluminum surface treatments for building materials.

5. おわりに

以上、ノンクロム下地処理の動向について説明してきた。従来はクロメート処理に比較して、ノンクロム型のジルコニウム、チタン処理等は塗膜密着性、耐食性が劣るのが通例で、そのためアルミニウム2ピース缶ボディのようにノンクロム化が進んでいる分野は塗装を前提としており、腐食環境が比較的穏やかな場合が多かった。¹⁵⁾しかし近年の検討によりクロメート皮膜と同等あるいは同等以上の性能を有する皮膜も得られてきており、性能面での差は大きく縮まってきた。ただし現状では、ノンクロム型処理の方がよりシビアな浴管理条件を要求される場合が多いことや反応型処理の場合はクロメート処理との混流生産が難しい(浴の入れ替えを必要とするため)こと、またクロメート処理に比べコストがややかさむといった問題点が残っている。

しかしながら、ノンクロム化は世界的規模における社会的要求であり、持続的な発展を前提とする以上、必要不可欠な技術である。当社としても、ノンクロム下地処理を用いた塗装材開発やノンクロム化に対応できる素材開発を通じて、アルミニウム製品のノンクロム化に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 松浦徹也：表面技術54(2003)585
- 2) 星野重夫ほか編：環境対応型表面処理技術(2005)テクノシステム
- 3) 金子秀昭：アルミニウムの化成処理(2003)カロス出版
- 4) 軽部健志ほか：表面技術53(2002)368
- 5) 古河スカイwebサイト
- 6) アルミニウムプレコート材用塗装下地処理とその性能(2000)軽金属学会
- 7) 川崎 功：表面技術55(2004)704
- 8) 岡 祥治：日本材料学会腐食防食部門委員会資料(2000)52
- 9) 岡田栄作ほか：表面技術55(2004)719
- 10) 小林健吾ほか：表面技術協会第100回講演大会要旨集(1999)6
- 11) 丸豊技研工業webサイト
- 12) 日本パーカラライジングwebサイト
- 13) 見原二三男：軽金属学会第69回シンポジウム予稿集(2003)46
- 14) 佐藤隆宏ほか：軽金属学会第108回大会講演概要(2005)275
- 15) 前田重義：腐食センターニュースNo.027(2003)1
- 16) 田村俊輔ほか：DNTコーティング技報No.5(2005)34



加藤 治 (Osamu Kato)
技術研究所