化成処理分野における洗浄技術

小 嶋 隆 司*

(受理1999年12月20日, 掲載決定2000年4月1日)

Precleaning before Chemical Conversion Coating

Ryuji KOJIMA

(Central Research Laboratories Nihon Parkerizing Co., Ltd. 2784 Ohgami Hiratsuka, 254-0012 Kanagawa)

(Received December 20, 1999, Accepted April 1, 2000)

1. はじめに

化成処理とは金属表面を化学的に処理して, その表面に不溶性化合物の皮膜を生成させる方法である。化成処理の最大の特徴はコストがほかの表面処理皮膜に比較して安価であり, かつ塗装下地, 潤滑, 防錆などの目的に使用されているように機能的な特性を有している。このため歴史は古いが現在でも多用されている。広く用いられている塗装下地としての化成処理は, 1)耐食性, 2)素地金属との付着性, 3)中程度の耐熱性, 4)塗膜との付着性の諸特性が要求される。化成処理の効果を上げるためには, 化学的あるいは物理的処理により, 対象金属表面の汚れ, 油脂分, 錆(酸化膜)などを除去し, 清浄化する。一般的な化成処理工程は, 洗浄(脱脂)→水洗→(酸洗→水洗)→(表面調整)→化成処理→水洗→脱イオン水洗→乾燥, であり, 被処理物はスプレーもしくは浸漬によって接液する。その中で洗浄工程は化成処理皮膜の性能に影響を及ぼす重要な工程である。本報は化成処理前処理としての洗浄の影響, 効果について解説した。

2. 化成処理および洗浄剤の種類

表1に化成処理(chemical conversion coating)の種類を示した。広義にはアルマイト(Electro-chemical conversion coating)が含まれるが, 本報では割愛した。大

表1 化成処理の種類

種 類	分 類	対象金属
りん酸塩	りん酸亜鉛系	鉄鋼
	りん酸亜鉛-カルシウム系	亜鉛めっき
	りん酸マンガン系	アルミニウム
	りん酸鉄系	鉄鋼
クロメート	反応型	クロム酸クロム りん酸クロム
	塗布型	塗布型クロム酸クロム
ノンクロメート	反応型	有機酸-金属塩 (Zr, Ti)
	塗布型	塗布型有機酸-金属塩
		塗布型シリカ-有機樹脂
	複合酸化皮膜	
シュウ酸塩		ステンレス, 鉄鋼

きくはりん酸塩, クロメート及びノンクロメートに大別され, 反応形態では反応型と塗布型に大別される。

水系洗浄剤の種類は無機ビルダー(無機物で界面活性剤と同じような作用を示すもの)のpHにより, 強アルカリ, 中アルカリ, 弱アルカリ, 酸系に大別され, さらにアルカリ系洗浄剤は無機ビルダーのシリケートの有無によりシリケート型, ノンシリケート型などに分類さ

* 日本パーカライジング株式会社総合技術研究所 (〒254-0012 平塚市大神2784)

図1 洗浄剤の影響¹⁾

れる。アルカリ洗浄剤は、1)比較的安価、2)処理液コントロールが容易、3)比較的低温で洗浄が可能、4)フッ素を含まない、5)装置腐食がない、などの特徴を有し、大量に利用されている。

アルミニウムを対象とするアルカリ洗浄剤は、1)酸化物(水酸化物)が厚くなる 2)合金成分等の偏析物の除去が困難、の短所がある。この短所を補うためアルカリ洗浄後通常は表面調整剤が使用される。酸系洗浄剤は表面調整を兼ねたものが多い。酸系洗浄剤は、硫酸-6価クロム系洗浄剤→硫酸-フッ酸系洗浄剤→硫酸-鉄系洗浄剤→硫酸-鉄系ノンスラッジ型洗浄剤、と変遷している。

化成処理における洗浄は単に金属表面の油脂などの汚れや酸化物を除去するのみでなく化成処理にふさわしい表面を提供する、すなわち表面調整の役割も担っている。

3. 洗浄剤と化成処理

3.1 化成処理における洗浄剤の影響

化成処理、接液方法が同じ条件であっても、化成処理に先立った洗浄剤の種類や方法によって、化成処理は影響を受け、得られる皮膜は異なる。図1は自動車用鋼板(JIS-G-3141 SPCC-D 鋼板)を酸、強アルカリ、弱アルカリおよび溶剤の各種洗浄剤により脱脂、水洗後、りん酸塩化成処理を施し、化成処理時間-皮膜重量曲線を示した例で、皮膜重量曲線は洗浄剤の種類により異なっている。皮膜重量が早く飽和する方が造膜速度が速く、結晶粒度が小さく、結晶核の数も多い。このように洗浄剤により化成皮膜の特性が異なるので、使用目的によって洗浄剤を選定しなければならない。また必要によっては洗浄後に表面調整を行う場合も多々ある。

3.2 付着油分の化成処理に及ぼす影響

中田ら²⁾はりん酸クロメート処理前の洗浄の有無によるアルミニウム表面に残存した油分がいかに塗工性や塗

図2 表面エネルギーの洗浄時間と乾燥温度の影響²⁾

図3 表面エネルギーと残油分の関係²⁾

膜密着性に悪影響を及ぼすか検討した。固体表面の濡れ性および塗料との密着性は表面エネルギーが高い方が優れていることが知られている³⁾。図2にりん酸クロメート皮膜の表面エネルギーとアルカリ系洗浄剤の洗浄時間との関係を示した。図3の洗浄後のアルミニウム表面の油分に起因する残留カーボン量と表面エネルギーの関係より、洗浄時間が長い方が残留カーボン量が減少し、表面エネルギーが高くなる。洗浄時間が長い場合および皮膜乾燥温度が低い場合は表面エネルギーは高い値を示す。図2中■および▲は塗料の焼き付けを想定し、りん酸クロメート皮膜の乾燥温度の影響を示したもので、脱脂が完全になされない乾燥後の表面エネルギーが低下し、脱脂が十分な場合は乾燥後の表面エネルギーの変化はほとんど認められない。塗工性については表面エネルギーが高い方が良好で、脱脂が十分行われた場合は塗料はじきは生ぜず、脱脂が不十分であると、乾燥温度が高いとはじきを生ずる。低くても塗布直後にはじきを生じないが、その後の焼き付け工程ではじきを生じる可能性がある。図4はアルミニウム-マグネシウム合金板を用い、アルカリ洗浄-りん酸クロメート化成で処理した際

図4 Tピール剥離強度の測定結果²⁾

図5 表面状態に及ぼす洗浄剤の影響 (Al)⁴⁾

図6 表面状態に及ぼす洗浄剤の影響 (Mg)⁴⁾

表2 洗浄剤の種類と効果⁵⁾

洗浄剤の種類 (pH)	エッチング量 (g/m ²)	化成処理無		化成処理有	
		密着性	耐食性	密着性	耐食性
強アルカリ (13)	0	80	全面フクレ	100	3.5
中アルカリ (11)	0.2	100	全面フクレ	100	3.5
弱アルカリ (9)	0.8	100	10	100	3.5
酸系 (2)	3.0	100	8	100	3.5

の洗浄時間と塗料密着性 (Tピール試験) の関係を示した。洗浄時間が短い方が密着性が劣っている。このように化成処理前に残留している油分は、その後の塗装性能に大きく影響し、塗料の水系化が進んでいる現在、塗工不良が発生しやすくなる。

3.3 酸化膜、偏析物の除去

アルミニウム表面は酸化膜に覆われており、化成処理反応を阻害する。このため、洗浄剤により酸化膜を除去または表面調整を行う。アルミニウムは両性金属であるために酸系、アルカリ系洗浄剤が用いられている。いずれも表面をエッチングしながら洗浄を行うが、洗浄後の表面状態は異なる⁴⁾。図5、6は酸系、アルカリ系で洗浄した後の表面状態をXPSスペクトルを示した。図5は5000系アルミニウム合金、図6はアルミニウム-マグネシウム合金 (JIS-5182) を用いた。アルカリ系洗浄剤の場合は溶解したアルミニウムが再び水酸化アルミニウムとして析出するために酸化皮膜が厚く、また偏析物である酸化マグネシウムが除去しにくい。一方、酸洗浄 (硫酸+フッ酸) では酸化皮膜が薄く、偏析物も除去されているので化成処理に好ましい表面状態となっていることがわかる。

1998年家電リサイクル法の制定により、携帯電話、

TV、ノート型パソコン等のハウジングにプラスチックに代わりにリサイクルしやすいマグネシウム合金が使用されるようになった。マグネシウム合金はアルミニウム合金に比較し2/3軽量で比較的強度が優れており、振動吸収、非磁性等の特徴を有するので家電製品に使用されるようになった。マグネシウムは実用金属中、最も卑な電位であるため合金中にFe、Ni、Cu等の重金属類が混入し耐食性が劣るため数年前まではあまり使用されなかった。マグネシウム製造技術も一段と向上し異種金属が極めて少ない高純度合金を製造することができ、コスト低減もはかられ今日では大量に使用されるようになった。マグネシウム合金 (例えばAZ916D) のpHが異なる各種洗浄剤による洗浄試験の結果、エッチング量はpHに影響され、表2に示すようにpHが低い方がエッチング量が多く、密着性、耐食性とも良好である。これはマグネシウム表面近傍に酸化膜、離型剤のほかにも巣穴に残留している離型剤があり、これらを洗浄剤や表面調整剤 (表3) によりエッチング除去することにより耐食性や密着性が向上する。

3.4 洗浄剤成分

3.4.1 一液型液体洗浄剤

作業環境の観点から液体タイプの洗浄剤の要望も強

表3 表面調整剤の種類と効果⁵⁾

表面調整剤 種類	エッチング量 (g/m ²)	化成処理無		化成処理有	
		密着性	耐食性	密着性	耐食性
A	8.8	100	5.0	100	1.5
B	5.5	100	5.0	100	1.5
C	0.2	100	6.0	100	3.5
D	3.1	100	5.5	100	2.5

い。アルカリ洗浄剤の組成成分は主にアルカリビルダーの他にキレート剤、界面活性剤、消泡剤からなる。これらの洗浄剤は界面活性剤が高濃度アルカリ水溶液中で塩析を起こし分離するため、アルカリビルダーの粉末もしくは液体と界面活性剤溶液の2液タイプが多い。粉末は取り扱い時の作業環境の問題や、いちいち溶解して補給しなければならないし、自動補給には不適である。2液タイプは両者のバランスを常に考えて補給しなければならない欠点がある。これらの問題点を解決するために界面活性剤を高濃度アルカリビルダーに溶解させる可溶化剤が出現した。初期の可溶化剤としては2-エチル酪酸、オクテルコハク酸があげられるが、これらの可溶化剤を用いた一液型洗浄剤はノニオン界面活性剤（主にアルキルフェノールにポリエチレングリコールを付加したもの）の疎水基や親水基の構造により左右されるため、ある特定のノニオン系界面活性剤しか適用できず、しかもアルカリビルダーの溶解度の関係で保温保管をしなければならない欠点がある。これらは可溶化剤の代わりに分散剤として水溶性ポリマーを使用することにより解決した。これは溶解というよりむしろ洗浄剤成分を均一に分散させることにより一液型としたものである。この分散型の特徴は界面活性剤の種類によらず一液化が可能となったことである。図7に分散型と従来の溶解型洗浄剤の洗浄性の比較例を示した。新規建溶液、老化液ともに水濡れ性、鋼板表面カーボンおよび鉄粉残留付着量ともに分散型の一液型洗浄剤の方が良好である。これにより、空袋、作業環境が改善され、さらに自動補給も可能となった。

3.4.2 界面活性剤分解抑制剤

アルミニウム缶用洗浄剤は、硫酸-フッ化水素酸系またはこれに装置腐食防止のため少量の6価クロムが配合されていたものが使用されてきたが、環境への配慮からフッ素、6価クロムを含まない洗浄剤が求められ、硫酸-鉄系の洗浄剤が考案された。第二鉄イオンはアルミニウムのエッチング剤として作用し、エッチングによって

図7 一液型洗浄剤の脱脂性⁶⁾

還元された第一鉄は過酸化水素により酸化している。しかしながら、過酸化水素の共存はフェントン反応を引き起こし、洗浄剤中の界面活性剤の分解を促進してしまう。このためヒドロキシラジカルを捕捉できる抑制剤の添加により、界面活性剤の分解を防いでいる。図8に分解抑制剤有無の洗浄剤を用い、ジルコニウム系化成処理を行った後の耐黒変性から脱脂性を評価した結果を示した。分解抑制剤の無添加脱脂液は、2時間の連続加工で界面活性剤の残存率が50%以下に減少し、耐黒変性が劣化している。分解抑制剤を添加したものは界面活性剤の残存率は90%で、耐黒変性も良好である。

3.4.3 環境対応型洗浄剤

最近の動向として、地球環境にやさしい水系洗浄剤が強く望まれている。水系洗浄剤にはりん酸塩ビルダーが用いられているケースや酸化防止剤として亜硝酸塩が含有されるケースもあり、かつ難分解性のノニオン系界面活性剤が多く使用されている。昨今のりん、窒素規制に伴い窒素、りんフリーでかつ生分解性の環境対応型洗浄剤が開発された。ビルダーを無りん化し、酸化防止剤としてはほう素を含まない緩衝剤や生分解性のキレート剤を配合し表面変化を防止し、かつ生分解性の界面活性剤を使用することによりその目的は達せられた。図9は環境対応型洗浄剤の水濡れ性による脱脂性能を示した。現行のりん酸塩ビルダー含有洗浄剤と比較すると耐久性があり、かつ塗装下地用りん酸塩化成処理皮膜の皮膜重量、結晶サイズ、塗装後の耐食性などの性能も同等以上である。水洗浄や一時廃液処理時に発生する汚泥量も大幅に削減できる長所もあった。

4. 洗浄工程における環境対応技術

洗浄工程にて膜分離の適用例を図10に示した。洗浄槽

図8 分解抑制剤の効果⁷⁾

図9 環境対応型洗浄剤の脱脂性能⁸⁾

図10 UF利用油水分離フロー⁹⁾

図11 洗浄槽クローズドシステムの考え方

中の油分は加熱油水分離が多く利用されている。この場合洗浄液中の油分濃度は低くても5 g/L程度で管理しなければならないが、さらに低濃度で油分を管理するには限外ろ過膜(UF)が有効である。UF膜によると油分濃度は1 g/L以下で管理できるが、膜の耐熱、耐アルカリ性、寿命および微細なSSが問題となり、適用範囲が限定される。UF膜を含めたMF(マイクロフィルタ)、NF(ナノフィルタ)、RO(逆浸透膜)などの膜分離を適材適所に配置すれば洗浄後水洗水の再利用も可能となってくる。

ゼロエミッションが叫ばれている今日、化成処理分野を含めた表面処理分野においては排水、廃棄物を一切系外にださないクローズドシステムの構築が必須条件である。図11は洗浄工程におけるクローズドシステムフローを示した。洗浄槽においては油分離液は洗浄槽に戻し、水洗槽(通常は多段水洗)のオーバーフロー水は油水分離後洗浄液濃度に濃縮され、洗浄槽に送る。濃縮時の分離液は精製後再生水として再び洗浄水に使用する。油分離は油水分離器やUFが用いられ、濃縮はROや加熱濃縮、精製はROやイオン交換がふさわしいものと考えられるが、このシステムにおいても廃油や廃棄物が発生し、これらの再利用を考慮しなければ完全クローズド

システムは成り立たない。さらに、洗浄中に蓄積する成分(エッチング成分やアルカリ洗浄における炭酸イオン)を除去する方法がないとある一定時期で廃棄更新しなければ性能を維持できない懸念が大きい。このように完全クローズドシステム化はかなりハードルが高い。これらの問題点は単に洗浄剤メーカーのみでなく、使用ユーザーを含めた関係部署が協力して行って解決できるものと信じている。

5. おわりに

以上、化成処理前の洗浄技術の有用性について解説した。環境基準をはじめPRTR法、リサイクル法、環境庁設置などの最近の環境関連法案の状況からも21世紀は環境の時代ともいわれる。環境ISOの取得も大幅に増加し、性能主より環境主に変わりつつある。表面処理分野は多くの産業分野と関わりがあり、循環型経済社会の構築を目指して、単に業界のみでなく総合的な見地から見直していかなければならない。

〔文 献〕

- 1) 小嶋隆司：防食技術，30 (1981) 581.
- 2) 中田和也，林 洋樹，和田泰幸，青木智幸：日本パーカライジング技報，7 (1994) 38.
- 3) W. A. Zisman: Contact angle, "Wettability and Adhesion", Advance in Chemistry Series 43, Am. Chem. Soc. (1964), 1.
- 4) T. Aoki, Y. Iino and M. Yosihda：日本パーカライジング技報，4 (1991) 48.
- 5) 本澤正博：防錆防食技術発表大会講演予稿集，13 (1993) 41.
- 6) 小宮山忍，林禎浩，堀 亮介，内藤和久：日本パーカライジング技報，11 (1999) 46.
- 7) 飯野恭朗，清水秋雄：日本パーカライジング技報，10 (1998) 27.
- 8) 日本パーカライジング株式会社技術資料 (1999).
- 9) 日東電工株式会社技術資料 (1996).