速 報

過熱水蒸気処理によるマグネシウム合金 塗装付着物の除去

古屋 伸 茂樹^{1*}・山本 剛義¹・木村 正人²・吉田 一雅²・齋藤 陽²

Removal of Paint Impurities from Magnesium Alloy Scraps by Super-heated Steam Treatment

Shigeki KOYANAKA¹, Takeyoshi YAMAMOTO¹, Masato KIMURA², Kazumasa YOSHIDA²
and Akira SAITOH²

¹Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki 305-8569, Japan

²Tanabe Cooperation, Tokyo 103-0016, Japan

Abstract

Demand for magnesium alloy parts is expected to increase because of its low density and high specific strength. However, recycling technique for post-consumer magnesium alloy scraps has not been established yet. In particular, low-cost processing for the removal of organic impurities used for painting is needed. In this study, super-heated steam (SHS) treatment was examined as a new technique to remove paint impurities from post-consumer magnesium alloy scraps. As the result, it was found that most of the impurities were easily removed after SHS treatment of 400–410°C and simple mechanical friction.

Key words: Magnesium alloy, Recycling, Super-heated steam, Impurity removal, Paint

1. 緒 言

マグネシウム合金は優れた軽量性と強度特性，プラスチック素材にはない質感を兼ね備えた次世代の構造材料として需要拡大が期待されている素材である。すでに自動車では高級車を中心としてステアリングコラムやシートフレームなどへの採用例があり，家電では携帯電話やノートパソコンなどの筐体部材として採用例がある。しかし，2010年の統計によると，マグネシウムの国内需要37,941 tのうちの大半が合金添加剤などで利用されており，構造材料としての利用は22%と少ないのが現状である¹。マグネシウム合金の構造材としての需要拡大を図るには，他の軽量化材料に対して価格優位性のある合金地金が安定的に供給されること，ならびに循環型素材としてのメリットを発揮することが不可欠であり，そのため

には国内で発生・蓄積しているスクラップのリサイクルを推進することが求められる。

素性が明らかな鑄造くずや加工くずなど，工場内で発生するマグネシウム合金スクラップについては，その大半が工程内でリサイクルされている。しかし，市中スクラップから二次地金を再生するリサイクルはほとんど行われていないのが現状である。その理由としては，市中スクラップの発生量自体がまだ少なく事業として成立し難いことが大きい，不純物の混入によって二次地金の品質低下が懸念されることも市中回収品のリサイクルを難しくしている一因である。マグネシウム合金の二次製錬では酸化物や金属間化合物などを比較的多く含有するスクラップを処理できるが，油剤や塗料などが付着したスクラップをそのまま溶解すると，有害ガスの発生や歩留まりの低下に繋がるため，このような付着物は溶解前に除去しなければならない²。アルミニウムや銅などのスクラップでは焼却処理によってこうした付着物を除くのが一般的であるが，マグネシウム合金の場合は，合金自体が燃焼する可能性があるために焼却処理は適用できない。また，微粉化すると粉塵爆発の危険性があるのでサンドブラスト処理の適用も困難である。このため，過去にマグネシウム合金製ノート PC 筐体を対象に溶液処理

キーワード：マグネシウム合金，リサイクル，過熱水蒸気，不純物除去，塗装

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門

² 株式会社タナベ

平成 24 年 12 月 19 日受理

*e-mail: s-koyanaka@aist.go.jp

による塗装剥離技術³が開発されているが、薬剤や廃水処理に要するコストが問題となる。

著者らはマグネシウム合金の切削加工時に発生する油剤が混入した切削粉スクラップを対象に、過熱水蒸気(以下 SHS と表記)を利用した油分除去技術を開発している⁴⁻⁶。SHS が充満することで装置内の酸素濃度が極めて低く維持されるために、発火の危険性がなく安全であること、薬剤や廃水処理を必要としない乾式処理であるのでコストメリットが大きいことなどから、SHS 処理はマグネシウム合金スクラップの前処理技術として適した方法であると考えられる。そこで本研究では、市中スクラップの前処理における塗装付着物除去技術として、SHS 処理の有効性について実験的に検討した。

2. 試料及び実験方法

マグネシウム合金ダイカストメーカの協力を得て材質と塗装の仕様が明確な模擬試験片を作成し実験用試料とした。その詳細を Table 1 に示す。地金はチクソモールド成型した AZ91D マグネシウム合金(質量 6.5 g, 寸法 17×45×4 mm)であり、表面酸化処理による防錆加工を施したものである。塗装の種類(下塗り/上塗り)については、現在市場に出ている最終製品の用途の違いに応じて、「A: エポキシ/アクリル系焼付塗装」、「B: 二液性ポリウレタン焼付塗装(1 回塗り)」、「C: エポキシ(厚膜)/メラミン系焼付塗装」、「D: エポキシ(薄膜)/メラミン系焼付塗装」の 4 種を選定した。このうち A, C, D については、さらにそれぞれ 2 種の塗色を選定し、計 7 通りの模擬試料を作成した。この他に使用済み携帯電話、ノート PC、ビデオカメラなどの AZ91D 合金製筐体を試料として用いた。AZ91D 合金の元素組成 (ASTM 規格値) は、Al: 8.3~9.7 wt%, Zn: 0.4~1.0 wt%, Mn: 0.2~0.4 wt%, Si ≤ 0.1 wt%, Cu: ≤ 0.03 wt%, Fe: ≤ 0.005 wt%, Mg: 残部である。

塗装付着物除去実験に使用した SHS 処理装置の模式図を Fig. 1 に示す。本装置はボイラ(大阪電気工業(株) OSG-90S)で発生させた水蒸気を SHS 発生器(第一高周波工業(株) IH ボイラ用 5kW 高周波電源)において加熱することで SHS を発生させ、実験用試料を収めたバッチボックス(75×75×135 mm)内に噴霧する機構を有しており、Fig. 1 に示した各部に熱電対、圧力計、流量計を配置することで、SHS の温度、圧力、流量を計測可能である。熱電対 2 で計測した温度値に基づいて SHS 発生器の出力を制御することで SHS 温度を制御し、流量計の計測値に基づいてバルブ 1 を閉閉することで、SHS 発生量を制御する。ロータリーキルンは、切削粉スクラップの油分除去処理を行う際に使用するものであるが、排気

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus.

ラインの一部として通電せずにそのまま配置している。なお、本装置は解放系のシステムであり常圧下で操作される。

実験ではバッチボックス内の網状のトレイに1回の試験につき1枚の試料片を静置した後、バルブ1を開放してバッチボックス内にSHSを噴霧した。最適操作条件の探索においては、SHS 温度を 350~420°C の範囲で 10°C 刻みに、SHS 発生量を本装置で設定可能な 8.0~12.0 kg/h の範囲で 1.0 kg/h 刻みに、SHS 暴露時間を 10~60 分の範囲で 10 分刻みにそれぞれ変化させ、処理後の塗装付着物の状況を比較した。本装置の特性上、SHS の噴霧開始後、バッチボックス内が 350°C 以上の温度域に達するまでに約 20 分の加熱時間を要し、噴霧停止後に試料取り出しが可能となるまでに約 30 分の冷却時間を要する。この過程で試料片は設定温度以下の条件に曝されることになるが、本報告ではこの時間は暴露時間に含めない。すなわち、バッチボックス内の SHS の温度が設定値で一定に保持されていた時間を暴露時間とした。

SHS 処理前と処理後の試験片の表面を SEM-EDS により観察するとともに、ハンドヘルド式 XRF 分析装置 (Olympus Innov-X) を用いて試料表面の元素組成を測定し、塗装付着物除去の効果を評価した。

3. 実験結果及び考察

SHS 処理後の模擬試験片の状態の一例を Fig. 2 に示す。最適な条件下で処理された試験片は、処理後に塗膜の一部が合金の表面から浮き上がっており、バッチボックスから取り出す際に指で触れるだけで浮き上がった部分の塗装片が剥離する。さらに、回転ブラシによって表面を軽く摩擦すると塗装片の大部分を容易に除去できる。著者らが過去に検討したマグネシウム切削粉の洗浄プロセスでは、350°C 前後の SHS 雰囲気下において切削油が蒸発して除去されたが、塗装付着物の場合は合金表面での塗膜の付着力が低下し剥離することで除去される。この

Fig. 2 Photograph of the mock sample just after SHS treatment. (Sample size: 17 × 45 × 4 mm)

とき SHS 温度を 400℃ 以上にする必要があり、それ以下の温度では塗膜はほとんど剥離しなかった。これは今回の実験において、すべての試料について共通して見られた現象である。

7種の模擬試料片について、SHS 処理前後の状態を比較した結果を Table 2 に示す。XRF 分析において、処理前には塗色の違いに応じて Ti, Fe, Al などが主成分として検出されたのに対し、処理後には AZ91D 合金の主成分である Mg と Al が検出されたことから、SHS 処理と表面摩擦によって塗装付着物が除去可能であることが分る。上述の AZ91D 合金の成分値との比較から塗装付着物は完全には除去されていないと考えられるが、スクラップの溶解時にかかる負荷は大幅に低減されるものと予想される。また、SEM-EDS 分析の結果において、いずれの

Table 1 Properties of paint and mock samples used.

Paint (Undercoat/Overcoat)		Mock Samples Alloy type: AZ91D, Mass : 6.5 g, Size: 17 × 45 × 4 mm	
A	Epoxy/Acrylic baking finish		Undercoat: Epoxy primer [NIPPONPAINT, Power bind]
	General painting method used for camera and audio-video equipment, etc. Because the compatibility of epoxy resin to magnesium alloy is good and the acrylic resin has relatively high hardness, this combination is widely used for electrical home appliance. Total thickness: 25–35 μm, Hardness: 2H, Uses : Electrical home appliances etc.	A-1	Overcoat: Acrylic resin coating [TOHPE, Dr topmad stain] Color: Metallic gray
		A-2	Undercoat: Epoxy primer [NIPPONPAINT, Power bind] Overcoat: Acrylic resin coating [CHIYODA TORYO KOGYO, Chiyoda acrilight#100] Color: Red
B	Two-component polyurethane baking finish (single coat)		
	Although normal polyurethane resin coating doesn't show high hardness, this single coat paint enables to simplify the painting process of mass-produced appliance by developing the two-component paint of high performance. Expensive paint. Total thickness: 25–35 μm, Hardness: 2H, Uses : Small domestic appliances etc.	B-1	Undercoat: None Overcoat: Polyurethane resin coating [TOHPE, Dalto#1000] Color: White
C	Epoxy (thick film)/Melamine baking finish		Undercoat: Epoxy primer (thick film) [NIPPONPAINT, Uniground930]
	Although melamine resin coating is easy to generate "white powder" in outdoor use, this combination is used in outdoor by increasing film thickness of epoxy primer and improving anti-rust property. Total thickness: 50–60 μm, Hardness: H, Uses: Traffic signal etc.	C-1	Overcoat: Melamine resin coating [DAINIPPON TORYO, Olive drab] Color: Olive
		C-2	Undercoat: Epoxy primer (thick film) [NIPPONPAINT, Uniground930] Overcoat: Melamine resin coating [FUJI KAGAKU TORYO, Placoat] Color: Blue
D	Epoxy (thin film)/Melamine baking finish		Undercoat: Single-component epoxy primer (thin film) [TEROSON CORP., Micchakuron]
	This combination is simple painting method which uses low-cost melamine resin coating and thin epoxy primer film to attain high productive efficiency. This is mainly used for indoor equipment. Total thickness: 25–35 μm, Hardness: H, Uses: Medical equipment, Measurement hardware etc.	D-1	Overcoat: Melamine resin coating [FUJI KAGAKU TORYO, Placoat] Color: Gray
		D-2	Undercoat: Single-component epoxy primer (thin film) [TEROSON CORP., Micchakuron] Overcoat: Melamine resin coating [FUJI KAGAKU TORYO, Placoat] Color: Cream

Before

Detected elements:
Ti 59.7%, Zn 27.8%, Mn 5.5%,
Al 3.4%, Si 2.8%

After

Detected elements:
Mg 83.9%, Al 13.8%, Zn 1.7%,
Mn 0.6%

Fig. 3 Photographs of a casing part of cellular phone before and after SHS treatment.

試料表面にも O が比較的弱い感度で一様に検出されているが、これは合金表面の防錆処理の際に形成させた酸化被膜によるものであり、SHS 処理時には合金表面はほとんど酸化していないことを示唆している。こうした塗膜の剥離に必要な SHS 温度、発生量、暴露時間については模擬試料片によって若干異なる結果となった。試料 A, C, D については、SHS 温度 400°C で十分な効果があったが、試料 B は塗膜が残留する傾向が他よりも明らかに強く、410°C の SHS を用いないと十分に剥離しなかった。このことから下塗り塗料の有無が塗膜の剥離性に影響す

るものと考えられる。また、試料 A, C, D の中でも A-2, C-2, D-2 の剥離性がやや劣っており、SHS 発生量を 12.0 kg/h、暴露時間を 50 分として、A-1, C-1, D-1 の場合よりも多少増加させる必要があった。この理由は定かではないが、上塗り塗料の種別や塗色の違いが影響したものと思われる。なお、一般に SHS の製造にはかなりのエネルギーを必要とするが、装置から排出される高温水蒸気を循環・再使用することで、システムの消費電力を相当量低減することが可能である。また、予熱工程を設けた場合や熱容量が小さな試料を対象とする場合には、処理に要する時間は短縮されると考えられる。

実際のマグネシウム合金スクラップを対象にした実験結果の一例として、携帯電話筐体の処理前後の状態を Fig. 3 に示す。温度 400°C、発生量 12 kg/h、暴露時間 20 分の条件で SHS 処理後、表面摩擦を加えることで塗装付着物の大部分が除去され、下地の AZ91D 合金が露出することが確認された。本稿には示さないが、この他にもノート PC 筐体やビデオカメラ筐体についても同様の効果を確認している。なお、これらのスクラップについては、手作業で切り出した小片を実験用試料としているので、切断面を通じて塗膜と合金の界面に SHS が浸透し、塗膜の剥離性が向上している可能性がある。処理対象物の形態と塗膜剥離性の関係については今後さらに検討が必要である。

4. 結 言

マグネシウム合金市中スクラップのリサイクルにおいて問題となる塗装付着物を簡易に除去する技術として SHS 処理を検討した結果、塗装仕様が異なる 7 種類の模擬試料について、温度 400 ~ 410°C、発生量 10.0 ~ 12.0 kg/h、暴露時間 40 ~ 50 分の条件で SHS 処理後、表面を軽く摩擦することで、塗装付着物の大部分を除去可能であることが分かった。マグネシウム合金製の携帯電話筐体などの実スクラップについても模擬試料と同様に塗装付着物を除去可能であった。今後さらに処理対象物の形態と塗装剥離性の関係や SHS 処理後の摩擦工程の自動化などについて検討する必要がある。

謝 辞

模擬試料を作成するにあたり、株式会社サンキャスト 石川祐夫様からマグネシウム合金製品に用いられる塗装仕様について詳細な情報をご提供いただいた。ここに記して謝意を表す。

Table 2 Results of elemental analysis of the mock samples.

Sample No.	Before SHS		After SHS and mechanical friction					Operating conditions
	Photo	XRF(%)	Photo	XRF(%)	SEM-EDS			
A-1		Al 46.9		Mg 79.2				Temp. : 400℃ Amount : 10.0kg/h Duration : 40min.
		Ti 28.9		Al 15.9				
		Si 9.2		Zn 2.2				
		V 6.1		Si 1.1				
		Zn 4.8		S 0.4				
A-2		Ti 46.8		Mg 82.6				Temp. : 400℃ Amount : 12.0kg/h Duration : 50min.
		Ba 16.0		Al 12.3				
		Si 15.8		Zn 2.7				
		S 7.6		Si 0.7				
		Zn 7.0		Mn 0.6				
B-1		Ti 76.5		Mg 84.1				Temp. : 410℃ Amount : 12.0kg/h Duration : 50min.
		Zn 13.8		Al 12.4				
		Mn 5.5		Zn 1.8				
		Al 3.4		Si 0.6				
		Si 2.8		Mn 0.5				
C-1		Fe 37.0		Mg 70.8				Temp. : 400℃ Amount : 10.0kg/h Duration : 40min.
		Ti 31.8		Al 14.6				
		Si 17.8		P 5.2				
		Zn 9.7		Si 3.4				
		S 4.3		S 1.9				
C-2		Ti 46.2		Mg 81.7				Temp. : 400℃ Amount : 12.0kg/h Duration : 50min
		Ca 26.1		Al 13.6				
		Si 13.1		Zn 2.4				
		Al 5.3		Si 0.7				
		Zn 5.0		Mn 0.6				
D-1		Ti 85.1		Mg 79.9				Temp. : 400℃ Amount : 10.0kg/h Duration : 40min.
		Zn 5.6		Al 17.3				
		Al 4.0		Mn 0.5				
		Fe 2.8		Si 0.3				
		Si 1.9		S 0.1				
D-2		Ti 89.5		Mg 80.8				Temp. : 400℃ Amount : 12.0kg/h Duration : 50min
		Zn 2.6		Al 15.0				
		Si 2.6		Zn 2.0				
		Al 1.8		Si 0.7				
		Fe 1.6		S 0.6				

References

1. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: *Koubutsushigen Material Flow 2011*, pp. 71–74 (2012)
2. S. Kamato, H. Ohara, A. Kojima: *Magnesiumgoukin no Seikeikakougijyutu no Saizensen*, CMCsyuppan (Osaka), pp. 225–236 (2005)
3. K. Kimura, Y. Horiguchi, N. Baba: *FUJITSU*, **54**, 6, pp. 458–464 (2003)
4. S. Koyanaka, Y. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Ohya, M. Kimura, K. Yoshida: *Proceedings of the 2008 Autumn Meeting of The Society of Powder Technology, Japan*, pp. 73–74 (2008)
5. H. Ohya, S. Koyanaka, M. Kobayashi, M. Kimura, K. Yoshida: *Proceedings of the 19th Annual Conference of The Japan Society of Waste Management Experts*, pp. 385–387 (2008)
6. Y. Miyazawa, H. Ohya, Y. Komori, S. Hashiguchi, M. Kimura, A. Saitoh: *Resources Processing*, **58**, 4, pp. 131–134 (2011)