

アルミニウム陽極酸化皮膜への塗装方法について

— 電着塗装 —

坂下 嘉宏 ※1)

1. はじめに

アルミニウムおよびその合金の使用される分野は、多種多様で有り、その使用される分野によっては、アルミニウム製品に求められる役割や機能が異なります。本稿では、初級者を対象としたアルミニウム建材への塗装について解説致します。

アルミニウムに塗装する場合は、アルミニウムと塗装に用いられる塗料との密着性向上と耐食性向上の目的で、塗装下地処理が必要です。建材のように裏面も含めた耐久性・耐食性を要求する場合は、一般的に素材のアルミニウムを保護する目的で、塗装下地として陽極酸化皮膜処理が施されます。

陽極酸化皮膜に塗装を施す目的は、アルミニウム建材を保護するだけではなく、周辺環境への色彩効果も大きく、色彩調和のとれた街づくりにも貢献しています。

アルミニウム建材への塗装方法としては、エアスプレー、静電塗装、浸漬塗装、電着塗装等がありますが、1963年に、アメリカのFord社が、自動車の品質の向上・大量生産化および塗装作業の省力化等や自動車車体の防食性を向上させる目的から、下地塗装が積極的に開発されました。その方法として電着塗装技術が採用されるようになったのが電着塗装のはじまりです。

ここでは、電着塗装の基礎的内容について解説します。

2. 電着塗装の種類

電着塗装は、図1に示すように、アニオン型とカチオン型に大別できます。以下でそれぞれについて説明致します。

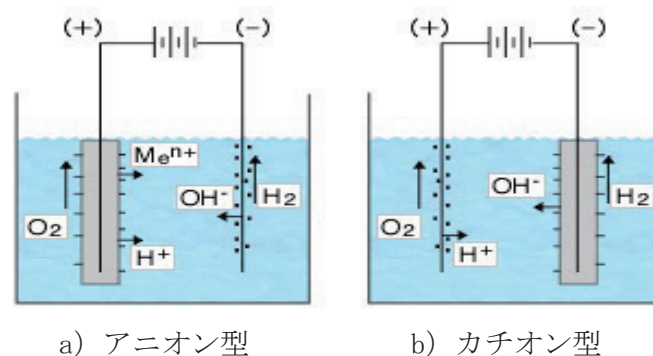


図1 電着塗装の種類

2.1 カチオン型電着塗装とは

アミノアクリル樹脂系水性塗料溶液中に浸漬し、被塗物（自動車車体等）を陰極（-）、対極^{注1)}を陽極（+）として、この間に直流電流（定電圧制御：100～300V位）を流すと、被塗物

※1) 本会副会長・(株)日本電気化学工業所

表面に不溶性の膜が析出します。その後、焼付けを行う事で、防食性の有る塗膜が形成されます。電気を流すことによって、陽イオンに帯電した塗膜成分（塗料）が、陰極（自動車車体等）表面へ泳動^{注2)}してくるので、この方式をカチオン型電着塗装とされています。このカチオン型電着塗装は、現在でも、金属製家具、大型家電製品や自動車等に施されており、防食性向上に貢献しています。

注1) 表1の設備・電極の欄を参照

注2) 陽極には陰イオンが、陰極には陽イオンが電氣的に引き寄せられ、移動すること。

2.2 アニオン型電着塗装とは

1965年に、ハニー化成株式会社（本社：兵庫県神戸市長田区）が、アルミニウム建材を保護する目的で、陽極酸化皮膜処理が施された絶縁体への電着塗装技術を開発しました¹⁾。

アクリル樹脂系水溶性樹脂溶液中に、被塗物（陽極酸化皮膜処理が施されたアルミニウム建材）を陽極(+)とし、対極を負極^{注1)}(-)として浸漬し、この間に直流電流(定電圧制御:150～250V位)を流すと、被塗物表面に不溶性の膜が析出します。その後、焼付けを行う事で、防食性の有る、仕上り外観の良好な塗膜が形成されます。電気を流すことによって、陰イオンに帯電した塗膜成分が、陽極（陽極酸化皮膜処理が施されたアルミニウム建材）表面へ塗料が泳動してくるので、この方式をアニオン型電着塗装とされています。このアニオン型電着塗装は、アルミニウム陽極酸化処理工程のライン内に取り入れる事が出来る事から、塗装工程の短縮化及び作業環境の改善を図りながらアルミニウム建材の耐久性及び美観の向上に貢献しています。

3. アニオン型およびカチオン型電着塗装の比較

カチオン型電着塗装は、被塗物を陰極(-)にするので、素地金属の酸化、溶解、変色等は起こりませんが、アニオン型電着塗装では、素地金属表面に上記異常が発生する為、使用することは出来ません。しかし、陽極酸化皮膜を施したアルミニウム建材では上記のような異常が発生することなく電着塗装が可能になり、均一な塗膜を効率よく塗装出来る事から、アルミニウム建材に幅広く活用されるようになりました。アニオン型とカチオン型電着塗装の比較を表1に示します。

表1 アニオン型電着塗装とカチオン型電着塗装の比較

項目		アニオン型電着塗装	カチオン型電着塗装
樹脂		カルボキシル基をもつ樹脂	アミノ基、オニウム塩基をもつ樹脂
電着塗料液の pH		弱アルカリ性 (pH 7.5～8.5)	弱酸性 (pH=5.5～6.9)
電荷	塗料	塗料は負 (-)	塗料は正 (+)
	被塗物	被塗物は正 (+)	被塗物は負 (-)
設備	電着槽	ステンレスに FRP ライニング	ライニングによって絶縁し、金属の溶出を防ぐ
	電極	ステンレスまたはアルミニウム	ステンレスまたは炭素板

以降は、アルミニウム建材として、陽極酸化皮膜処理工程に引き続き、陽極酸化皮膜の上に、均一で、美観に優れた平滑な塗装が施せるアニオン型電着塗装について、基礎的な解説をします。

4. アニオン型電着塗装の原理

4.1 アニオン型電着塗料の構成

アニオン型電着塗料は、水溶性アクリル-メラミン樹脂とされています。

その塗料を構成する成分とその役割を表2に示します。

表2 電着塗料成分の役割

主な成分	構造(代表例)	使用目的
① 水溶性アクリル樹脂	アクリル系 メタクリル系) $-\text{COOH}$	塗膜の透明性が優れ、強じて硬く、耐候性に優れている。
② メラミン系樹脂	アルコキシメチルメラミン etc. $\begin{array}{c} \text{C-NH}\cdot\text{CH}_2\text{OR} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad // \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	熱によって変形せず、強い溶剤にも侵されない超高分子(分子量:100万以上)にする為の架橋剤として使用されている。
③ 有機アミン類	トリエチルアミン etc. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	親水化にする為の中和剤として使用されている。

これらの塗料成分が、塗料化された溶液中での塗料成分の構成をモデル化した状態を図2に示します。

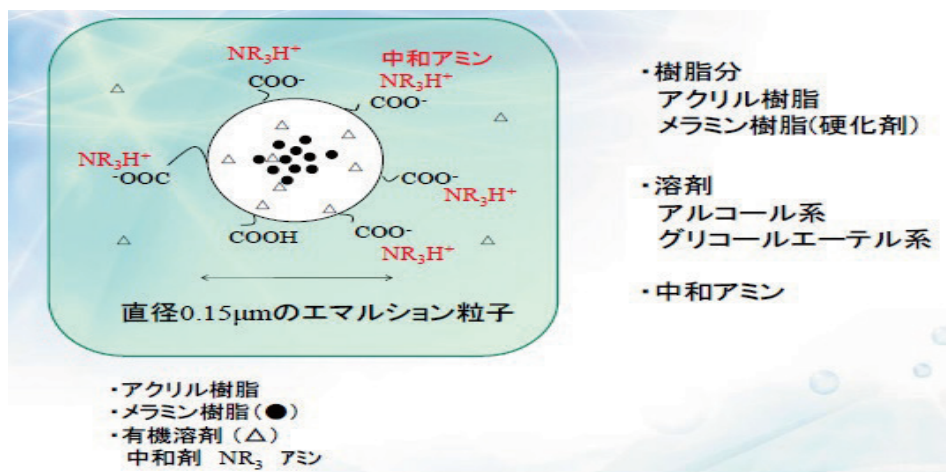


図2 アニオン型電着塗料の構成図¹⁾

4.2 電着塗膜としての形成

図1の a) に示したアニオン型電着塗料を用いて電気泳動処理をすると、陽極側に析出した樹脂分(アクリル樹脂/メラミン樹脂共存)は、まだ低分子の状態である為、170℃~210℃に加熱します。熱を加える事によって、アクリルとメラミンの架橋反応が進み、超高分子化して、強靱な塗膜が得られます。

この状態をモデル的に図3に示しました。

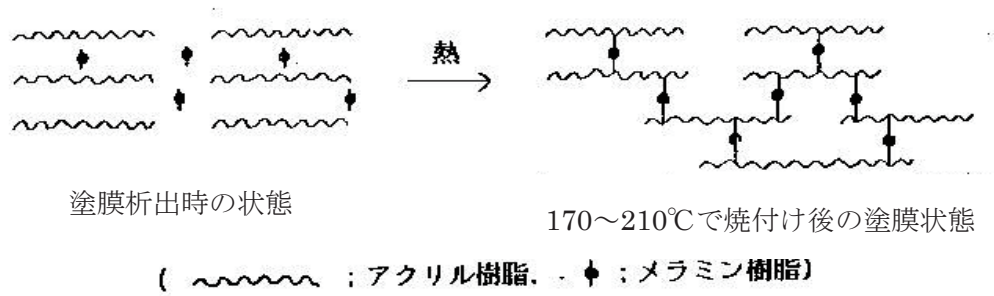


図3 電着塗膜の超高分子化モデル図

5. アニオン型電着塗料での塗膜析出機構

アニオン型電着塗料溶液中では、直流の電気を流している間、図4のようなイオンが泳動しています。

直流の電気を流すと、溶液中の物質がイオン解離します。例えば、水溶化してあるアクリル樹脂は、 $R-COONH_4 \rightarrow R-COO^- + NH_4^+$ にイオン解離し、 $R-COO^-$ が陽極へ引きつけられます。

陽極近傍では水の電気分解で H^+ が多量に存在します。そこへ、 $R-COO^-$ が近づくことによって、 $R-COO^- + H^+ \rightarrow R-COOH$ の反応が起こり不溶性のアクリル樹脂となって、塗膜として析出します。

通電中の電流—時間曲線の一例を図5に示します。

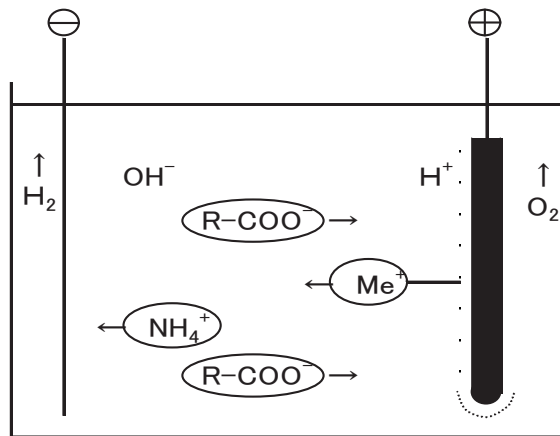


図4 電着処理時の電着液中のイオン化とイオンの移動

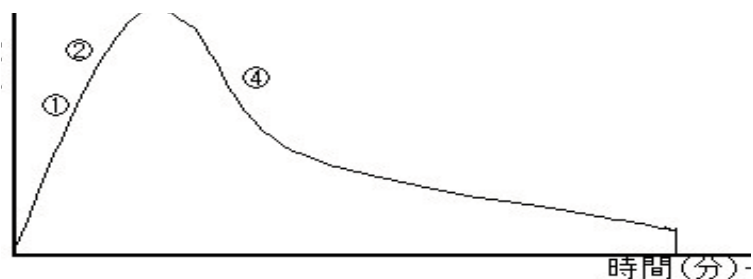


図5 電着塗装時の電流—時間曲線

電着塗装時の電源制御は定電圧法を採用しています。

電着用整流器の電流容量を最大限に活用する為に、初期はソフトスタートさせる必要が有ります。その為に、電着用整流器のスイッチをONにしてから、少しずつ電圧を増加させます。その後、所定の設定電圧に達した頃から析出した塗膜の抵抗が増してくる為に、電流値が低下してきます。すなわち、図5に示した電流 — 時間曲線が得られる間、電着塗料溶液中のアルミ製品表面では、段階的な電気化学反応が進んでいます。段階的な電気化学反応を図6に示します。

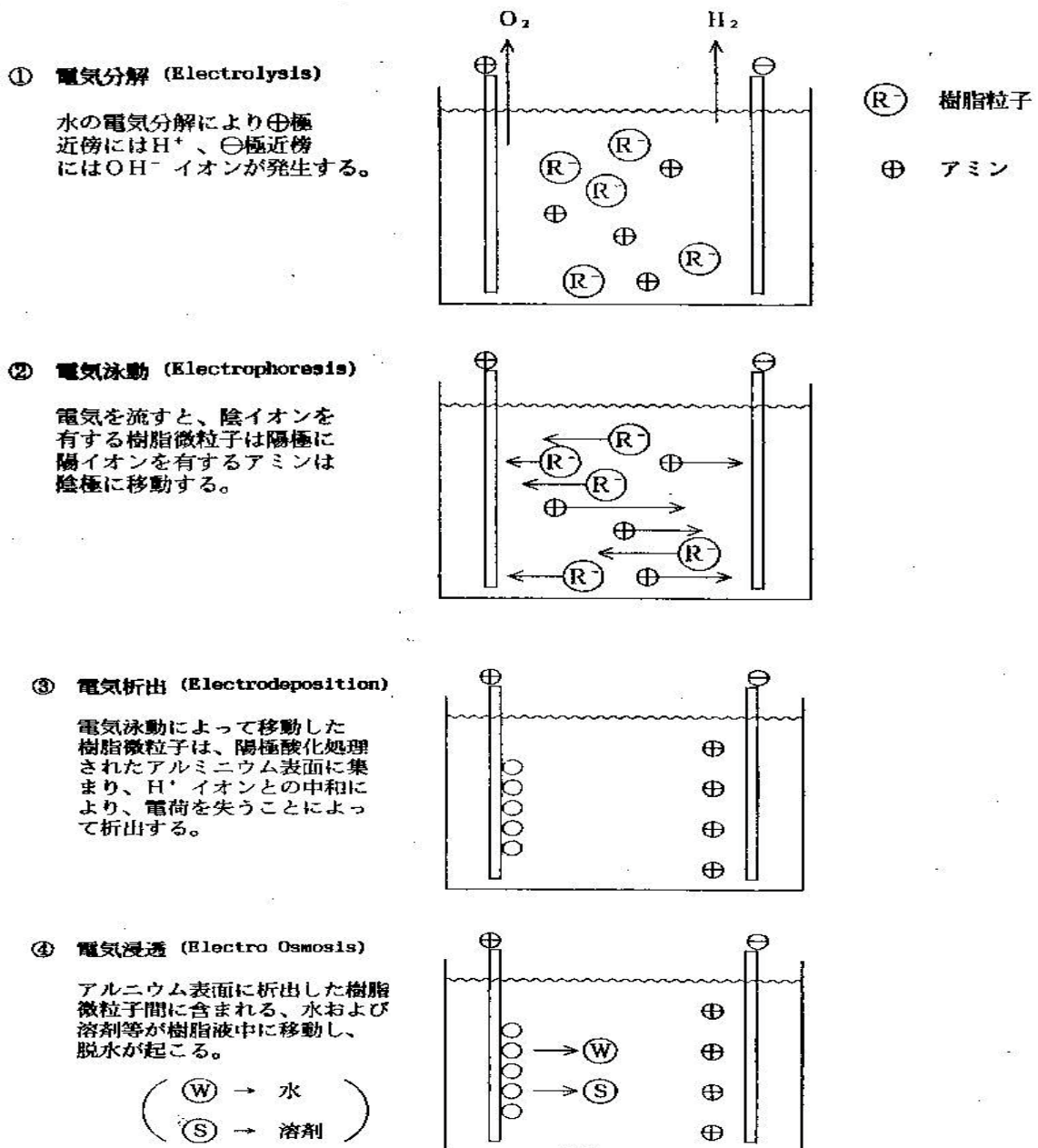


図6 アニオン型電着塗膜の段階的析出機構

図6の①→④へと進行する時に、この①～④の現象が、いつ起こっているかは図5に示した①～④の時間経過によるタイミングで、それぞれの電気化学的反応が進行していると考えられています。

6. 電着塗膜析出挙動の特性におよぼす要因とその影響

電着塗膜析出挙動の特性に影響を与える要因と、その影響度合を表3に示します。

表3 電着塗装特性におよぼす要因と影響度合

要因とその変化		膜厚	クーロン収量	つきまわり性
電圧	↗	↑	↗	↘
液温	↗	↑	↗	↘
ED時間	↗	↗	→	↗
pH	↗	↘	↘	↗
比抵抗	↗	→	(↗)	↗
固形分	↗	↗	→	(↗)
メラミン樹脂	↗	↗	→	→
ブチルセロソルブ	↗	↗	→	(↗)
インプロパノール	↗	→	→	→

影響の度合い
 ↑(大) ; 増加・向上
 ↗(小) ; 少し増加・向上
 ↘ ; 少し減少・低下
 → ; 変化しない

但し、固形分とブチルセロソルブを向上させた時、電着電圧が下がれば、つきまわり性は向上する。

備考)① 膜厚とは、電着塗膜厚さのことを言う。

② クーロン収量とは、電着塗装時の塗装効率を示し、電荷量1クーロンが流れた場合に析出する塗膜重量を示した数値のことを言う。

③ つきまわり性 (=Throwing Power) とは、塗膜厚を均一にさせる性質の事を言う。

④ ED 時間は電着時間。

7. アニオン型電着塗装工程の基本構成

陽極酸化皮膜処理工場における公害防止に関連した問題は多数有ります。

電着塗装ラインにおいても、水洗水の排水に問題が有り、水質汚濁防止対応として、UF（限外ろ過 Ultra Filter の略）や RO（逆浸透：Reverse Osmosis の略）を導入して、水洗水中の電着塗料分を回収し、出来るだけ排水されないシステムを採用しています。UF/RO クローズシステムを用いた電着塗装基本工程図を図7に示します。

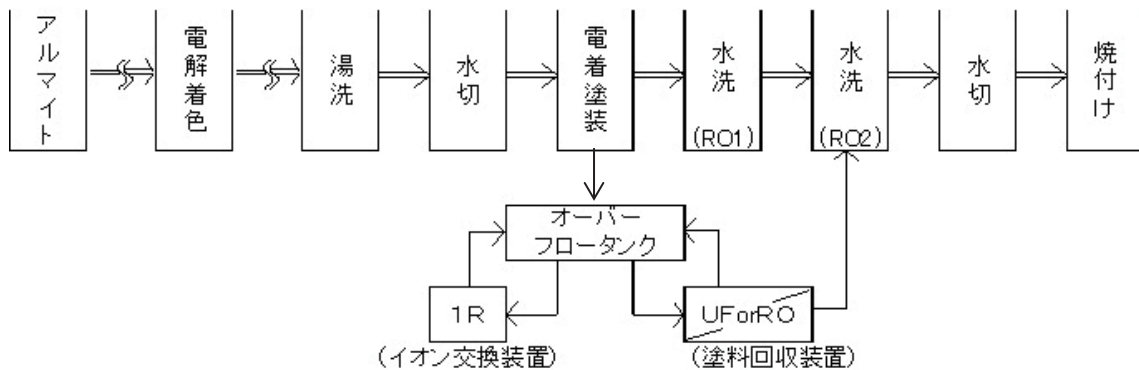


図7 UF/RO クローズシステムを用いた電着塗装基本工程図

8. アニオン型電着塗料溶液の管理

電着塗料溶液を使用している実ラインでは、毎日、表4に示す項目については、液分析を行い、管理範囲から外れておれば、直ちに、液補正対応を行う必要が有ります。日常管理する項目と異常時の対応方法について表4に示します。管理項目の管理範囲は、基本的には、電着塗料メーカーから示された標準仕様書と実ラインでのライン特性を参考にして決める必要が有ります。

表4 日常管理項目と異常時の対応方法

管理項目	検査方法	検査頻度	異常時の対応方法
① 液温 (°C)	温度計	3回/日	温度調整
② 固形分 (wt%)	固形分測定	1回/日	原液補給
③ 液 pH (20°C)	pH計	1回/日	イオン交換樹脂処理
④ 比抵抗 (Ωcm ⁻¹ /20°C)	電導度計	1回/日	イオン交換樹脂処理

備考) 固形分とは、塗膜に寄与する電着塗料樹脂分のことを言う。

9. 電着塗料溶液の分析方法

9.1 固形分 (= 電着塗料樹脂分) の測定

- ① 固形分測定用容器として、約 100mm 角のアルミ箔を作り、デシケーター中に保存しておく。
- ② 250 ~ 300ml のビーカーあるいはポリ容器の底を用いてアルミ箔で固形分測定用容器を作成する。
- ③ 化学天秤で、固形分測定用容器の重量を測定する (A g)。
- ④ 重量の測定されたアルミ箔容器に、電着塗料溶液を約 5g 採取し、すばやく重量を、mg 単位まで読みとる (B g)。
注) 電着塗料溶液を採取後、すばやく読み取らないと、溶剤等の蒸発で減量するため、正しい固形分測定が出来ない。
- ⑤ 電気熱風循環式乾燥器を用い、110°C 雰囲気中で 60 分間乾燥する。
- ⑥ 乾燥器から出すと同時に、乾燥した固形分面が、空気に触れないように、アルミ箔容器を内側へ折りたたみ、デシケーター中に保存する。
- ⑦ 乾燥後のアルミ箔が室温まで低下したことを確認後、化学天秤で重量を、mg 単位まで読み取る (C g)。
- ⑧ 固形分は、下記式で算出する。

$$\text{固形分 (wt\%)} = \frac{Cg - Ag}{Bg - Ag} \times 100$$

9.2 pH 測定

測定したい電着塗料溶液を 20°C に調整して、pH メーターで pH 値を読み取る。

- 注) 1. pH 測定前に、pH7 と pH9 の標準液を用いて、調整を毎日行うことが必要である。
2. 酸性の強い液は、別の pH 電極を使用する事が必要である。
3. pH 電極は常に洗浄し、純水中に保存しておく事が必要である。

9.3 比抵抗測定

測定したい電着塗料溶液を 20℃に調整して、電導度計で電導度を読み取り、下記式で比抵抗値^{注)}を算出します。

$$\text{比抵抗}(\Omega\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\text{電導度}(\mu\text{S}/\text{cm})} \times 10^6$$

- 注) 1. 比抵抗値は、アミン量・液温・固形分・メラミン樹脂量等によって変化するが、日常の変化は、主として、アミン量の増減によって変化する。
2. 電導度計電極の白金黒表面に、電着塗料等が付着し、汚れないよう常に洗浄し、純水中に保存する事が必要である。

9.4 定期的に分析を必要とする管理項目の目的と異常時の対応について

定期的に電着液の現状を把握する為に、分析をする必要のある項目と分析値に異常があった場合の対応方法について以下にまとめました。

(1) アミン価

アミン価とは、電着塗料液のアミン量を示している。

アミン価は、電着処理量に応じて増加するので、カチオンイオン交換処理をする事によって低下させるよう管理する。

(2) 酸価

酸価は、主にアクリル樹脂とメラミン樹脂の比率によって変化するが、低分子酸や硫酸根(SO₄²⁻)等が、混入蓄積した場合にも少し変化する。

比抵抗の場合と同じように、定期的なイオン交換処理により、適正な範囲に維持管理する。

(3) アミンモル比

アミン価と酸価の割合をアミンモル比と言う。

アミンモル比の変化は、pH や比抵抗の変化として現れるので、日常は pH・比抵抗の管理に準ずるが、イオン交換処理の時期・方法は、アミンモル比を基準にして行う。

(4) メラミン樹脂量^{注)}

メラミン樹脂は、アクリル樹脂と架橋反応させる事によって、塗膜の性能を向上させる目的で使用されている。

日常のメラミン樹脂量の変化は非常に小さいが、異常があった場合は補給原液の変更で対応が必要になる為、電着塗料メーカーとの打合せが重要である。

注) メラミン樹脂量は、管理値にあっても、アクリル樹脂との共進性やメラミン樹脂中の親水性分と疎水性分との比率等によっても、電着特性・塗膜性能に影響が出てくる。

(5) 溶剤がなぜ必要か、

有機溶剤は、樹脂の溶解を助ける溶解助剤として使用されているが、光沢および外観異常等に影響するので、一定の範囲に管理する必要がある。

溶剤が減少した場合は、添加して適性範囲に調整する。

(6) 不純物イオン

不純物イオンには、硫酸イオン、塩素イオン、炭酸イオン等のアニオンと、ニッケルイオン、スズイオン、アルミニウムイオン、ナトリウムイオン等のカチオンが有り、それぞれ電着に悪影響を与える。

特に、硫酸イオンは、アルマイト後の水洗で取りきれずに、処理製品や治具に付着して電着液に持込まれる。持込まれた液が、pH3以下であれば、電着塗料は凝集ゲル化する。pH4以上では凝集ゲル化は起こらないが、処理製品の外観異常の原因となる。

これら不純物イオンは、定期的なイオン交換処理で除去する必要がある。

以上で、電着塗装に関する基礎知識の一部としてご理解頂き、更に、詳細にご検討される場合は使用する塗料メーカーと塗装される作業環境を明確にして、詳細な塗装設計を確立し、進めていかれる事をお勧めいたします。

【引用文献】

- 1) ハニー化成株式会社：ライトメタル表面技術部会・第318回例会（2017.11.16）発表資料