解 説

アルミニウムの塗装

石井 透*

Coating on aluminum

Toru ISHII

1. はじめに

アルミニウム材は、周知のように通常の大気中では酸化による光沢低下は生ずるものの、耐食性に優れるため鋼材などとは異なり表面処理を行わないからと言って材料強度が大きく損われることはほとんどない¹⁾。したがって表面処理が行われるのは、美粧、新規の表面機能性あるいは高度の耐食性が必要とされる分野に適用する場合である。表面処理としては、以下に述べる塗装のほかには陽極酸化、めっきあるいは最近では乾式法などによる方法がある。それぞれ特徴があるが、塗装について見ると多色化要求への対応が容易、コーティングの選定により広範な環境への適応が可能、あるいは塗装したものの加工ができる等の点で他の処理にない利点を有する。ただし、反面、塗膜が有機物であるところから特殊な例を除いて耐熱、耐酸化あるいは耐擦過性が主たる要求性能とされる用途への適用は難しい。現在、主として適用されている分野は建材（サッシ、カーテンウォール、カラーアルミ、エクステリア類など）、箱、飲料缶、アルミホイールあるいは熱交換器関連である。

2. アルミニウムの塗装

我々は金属材料の腐食に関しては、合金成分はもちろんのこと、不純物、調質あるいは加工履歴の影響に至るまで事細かに議論する。しかしながら塗装によって素地が覆われてしまうと、後述するように、その膜が実のところ素地の金属を腐食させるに十分な量の水（および酸素）を透過させる性質があるにもかかわらず、あたかも金属が外界から遮断されているかの如き錯覚に陥込み、結果として塗装物の性能に及ぼす素地の影響を過少評価してしまう傾向がある。それゆえ、塗装材について考える場合には塗膜の透過性という点を考慮に入れた上で①

塗膜層の性質、②塗膜と下地との界面の状態、および③素地金属の性質等の要素との関連で見直してみる必要がある。

一方、塗装材を使用する立場からの塗膜に求める点は(a)外観の変退色がない、あるいは実用上、無視できる範囲にある、(b)塗膜が素地金属によく付着している（…素地の金属が腐食しないことと同義）の2点である。ここで(a)は前述の①と、また(b)は①～③との関連が深い。このように、塗装材の性能に対し塗膜の密着性は極めて重要な役割を果す。密着性の評価方法として、塗装材を温水中に一定期間浸漬された後、ごはん目テープはく離法により調べることがあるが、これは内容的に見れば①～③の要因を一括して調べるというように解釈され促進試験としては興味は深い。以下に①～③で挙げた項目について順次触れる。

2.1 塗料・塗膜

塗装を行う場合に、どのような系統の塗料をどの位塗布すれば耐久性があり、かつ経済的かという点が問題になる。まず使用される塗料であるが、用途が同じなら原則的には鉄に用いられているものはアルミニウム材にも適用可能である。ただし、ある特定の金属を対象とする防錆顔料を含む塗料、たとえば鉄鋼で良く用いられるジンクリッチペイントのようなものはアルミニウムに適用しても目的とする効果は期待できない。

塗料系および用途は次の通りである。なお塗膜厚としては5～30 μm の範囲が多い。

建材、汎用：アクリル、ポリエステル、ウレタン、
エポキシ（主としてプライマー）

耐熱、耐候性の用途：シリコンポリエステル、ふっ
素

飲料缶：ビニル、エポキシ

これら塗料の化学構造、架橋形成などについては成書

* (株)日軽技研（静岡県蒲原町）。Nikkei Techno-Research Co., Ltd. (Shizuoka).

受理日：昭和61年12月12日

たとえば「塗料用合成樹脂入門²⁾」などを参照されたい。

以下に塗膜による金属の防食および塗膜の劣化という点についての考え方を文献からいくつか紹介する。

〈塗膜の耐食性〉

塗装が素地の金属の防食に対し、極めて有効な手段であることは疑いなく、少なくともある時間、腐食は完全に抑えられる。では何年かすると程度の差こそあれ、なぜ腐食が始まるのか？この場合、腐食が起こるためには金属表面に対し、カソード反応（主反応： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 、副反応 $H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$ ）に必要な水、酸素の供給のあることが不可欠である。ある人は、造膜時にできるピンホール状の欠陥に原因があるとし、重ね塗りの重要性を説いている。これとは別に J. Mayne は塗膜にはもともと透過性があるのだという角度から塗装材の腐食について説明している³⁾。彼は工業大気中での鋼材の腐食量（70 mg/cm²/year）から腐食に使われた水および酸素の量を計算する一方で、100 μm の厚さの単離塗膜（油性タイプ）中を拡散、透過するこれら両物質の透過量を求め塗膜は実質的な意味でバリアーとなっていないことを示した（表 1）。

これに対し、S. Guruviah⁴⁾はアルキド、エポキシ、塩化ゴム等の塗料について同様の測定を行い、水に対しては 390～1,800 mg/cm²/year、また酸素に対しては 1.5～6.2 mg/cm²/year という値を報告し、塗膜の酸素透過性が塗装材の腐食現象と密接に関係するとしている。

近年、W. Funke⁵⁾は、塗膜による防食で重要なのは金属に対する塗膜の密着性であるとし、従来の水、酸素の透過性に加え、透過水による塗膜の密着性の低下を現わす尺度として“クロスオーバータイム”（塗装板を湿潤雰囲気においてから、透過水が塗膜と素地との間に入り

込むまでの時間）という概念を導入⁶⁾、これら要因により塗料系の異なる 7 種の塗装材間での耐食性の差を表 2 のように説明している。

たとえば、塗料 7、3 は湿潤下での密着性は中程度であるが、水の透過性が低いいため腐食が始まるまでに時間がかかり、仮に腐食が起こっても酸素透過性が低いため腐食は緩やかである。他方、塗料 6 は湿潤下での密着力の低下が少ないため、透水性が比較的高く、酸素がほとんど透過しても耐食性の低下は少ないと解釈している。彼は塗装材に腐食が発生するまでの一連のメカニズムを図 1 に模式的に示している。

(A) 水および酸素の透過

酸素に比べ、水は格段に塗膜を透過しやすい。

(B) 塗膜の密着性の低下

塗膜と素地の界面が透過水によって劣化し、密着力が低下する。界面に吸湿性の塩などがあると、浸透圧によって水の層の形成が助長される。（なお、Funke はこの段階での腐食については特にコメントしていないが図 2⁷⁾から明らかなように、透過水の pH が中性～酸性なら、素地金属は水と接するだけで、必ずしも酸素がなくとも腐食は起こりうると考えられる。）

(C) 塗膜下での腐食の進行

酸素が拡散して来ると、腐食は $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow$

図 1 塗膜下腐食の発生メカニズム

表 1 塗膜中の水、酸素の拡散・挙動

	水	酸 素
鋼板の腐食量より計算した値	34	30
単離塗膜(100 μm)中の透過速度	100～1,500	4～60
単位 mg/cm ² /year		

表 2

測 定 項 目	塗 料
耐食性（塩水噴霧法）	3≒6≒7>1>4>2≒5
水の透過速度	7<3<4<5≒6<1<2
酸素透過速度	3<7<6<5<4<1<2
クロスオーバータイム	6≒1>2≒7>3>4≒5

図2 腐食電流の pH 依存度

4OH^- なる式によって示されるカソード反応に基づいて進み、 O_2 の拡散速度が遅い場合には、腐食は酸素の透過速度によって律速されることになる。

以上述べたことから防食の面から見た場合には、塗膜は水、酸素に対しできる限りバリアー能を有し、かつ湿潤状態に置かれても密着性低下の生じないことが要求される。

この他、Z. W. Wicks⁸⁾ によればカソード反応により界面の pH はアルカリ性になるところから、塗膜としては水および OH^- イオンによって密着性低下の生じないことが肝要だとしている。

〈塗膜の劣化〉

自然環境での塗膜の劣化は、温度、湿度（特に絶対湿度⁹⁾）あるいは汚染物質などによっても引き起こされるが、最大の要因は何と言っても太陽光、特に波長域 $300 \sim 400 \text{ m}\mu$ の紫外線の影響が大きい。

高分子材料に光が当たると、反射、透過、吸収が生ずるが吸収された励起光のエネルギー（たとえば $300 \text{ m}\mu$ の波長の光では 95 kcal/mol. ）が対象高分子の結合エネルギーよりも大きければ、分子は崩壊することになる。これは外観的には光沢の低下として現われる。ふっ素樹脂 (PTFE) は極めて耐候性に優れているが、この原因は樹脂中の C-F 結合の距離が短かく、結合解離エネルギーが 119 kcal/mol と極めて高い点にあるとされている。種々の化合物の結合エネルギーについては M. Szwarc¹⁰⁾ の報告がある。

実際の塗料においては、耐候性を向上させるため、モノマー組成、架橋剤の選定はもちろん、紫外線吸収剤等の添加剤の使用が行われている。この他、エナメル塗料では着色に用いている顔料が、多かれ少なかれ紫外線を吸収し、高分子体に対する紫外線の影響を軽減していることが知られている。

なお今まで述べてきたことと趣意を異にするが、いざある目的のために塗料の選定を行う場合に、塗膜の耐食性、耐候性（耐チョーキング、耐エロージョン性等）あ

るいは加工性など、と言った塗料物性だけでなく経済性も当然問題になる。塗料コスト面で見ると、大体次の順と言われ、最も低廉なアルキドはふっ素樹脂の概略10分の1であるという。

アルキド < アクリル < ポリエステル < エポキシ < ウレタン < シリコンポリエステル < ふっ素の順に高価になる。

2.2 塗装の前処理

前章で述べたごとく、湿潤下での塗膜の密着性の低下を抑制することが、塗装材の耐食性を高めることに通じる。

この点、前処理としての脱脂は金属と塗料とのぬれ性を向上させることにより、また下地処理は塗膜の密着性自体を高め、あるいは素地表面を不活性化させることにより、塗料本来の持っている特性を最大限引き出すという意味で重要である。

脱脂法としては、トリクレン洗浄、弱アルカリ（酸）脱脂が普及している。トリクレン法は、湿式での脱脂に比べ、廃水の出ない点は有利であるが洗浄力は概して低い。弱アルカリ浴には、リン酸塩系、けい酸塩系のものが有る。アルカリには油脂分子をケン化除去する能力があることも有り広範に用いられている。酸性脱脂浴は硫酸をベースとするが、主として缶用材料の脱脂に用いられている。脱脂後、下地処理をせず直接塗装を行う例も多い。ただし、塗料・塗膜厚によっては、初期の密着性が良好でも、湿潤雰囲気放置されると密着性の著しく低下するものが有るので注意が必要である。

下地処理としては、化成処理と陽極酸化処理のいずれかが用いられることが多い。北米では、板、形成の塗装下地にはほとんどの場合、化成処理が用いられるが、日本ではアルミニウム合金製サッシのクリアー塗装の下地に陽極皮膜を用いることが JIS で規定されていることもあり、板、飲料缶などの塗装下地以外には陽極酸化の使われる例も多い。なお下地処理が塗膜の密着性に及ぼす影響については、軽金属学会「研究部会報告書 No. 8¹¹⁾」に詳細な報告がなされているので参照されたい。これによると、陽極皮膜では皮膜の微細孔中に塗料が入り込むこと、並びに細孔による接着面の比表面積の増大が密着性の向上に寄与するとしている。一方、化成皮膜（りん酸クロメート皮膜）の場合には、処理によって密着力が高くなる。皮膜 Cr 量としては 20 mg/m^2 以上にした方が脱脂条件とうの影響を受け難くなる、等々のことが報告されている。塗装下地としての陽極皮膜についての解説は多く見受けられる¹²⁾ためここでは割愛し、以下では化成処理について述べる。

処理には、クロム酸クロメート、りん酸クロメートおよびノンクロメート (Zr, Ti 系) の3種がある。クロ

ム酸クロメート皮膜は6価クロム化合物、ふっ化物および反応促進剤（必要に応じて添加）から成る浴で処理することにより得られる。皮膜は皮膜重量（ $\sim 2 \text{ gr/m}^2$ ）に応じ無色～暗黄金色を呈する。下地として用いるときの皮膜重量は $200 \sim 450 \text{ mg/m}^2$ である場合が多い。この皮膜は物性に優れるが、皮膜中に6価のクロムが含まれるため食品関係の用途には使えない。

一方、りん酸クロメート処理は6価クロム化合物、ふっ化物、りん酸を主成分とする浴を用いる。この皮膜は皮膜重量が増え、グリーンになることから別名グリーンクロメートとも呼ばれる。この皮膜中には6価クロムが含まれないため缶エンド材の塗装の下地には、ほぼ独占的に使用されている、この時の皮膜Cr量は $3 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ が一応の目安である。

押出材の塗装の下地には、前記両タイプの処理剤が適用できるが、クロム酸クロメートに限ってはあらかじめ脱酸化膜処理の工程を入れないと、皮膜が不均一になる場合のあることが報告されている。北米では、押出材の塗装にりん酸クロメート処理を行う場合には、皮膜Cr量で 70 mg/m^2 以上の皮膜を形成させることが薦められている。

ノンクロメート系は、飲料缶の内外面の塗装下地用として実用されてから久しい。このタイプの皮膜は、クロメート系のものとは異なり、皮膜自体の耐食性にはほとんど期待できないが、下地としての一般的な性能はりん酸クロメート皮膜との比較でみた場合、皮膜Cr量で $20 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ に相当するということが、処理剤メーカーのカタログではうたわれている。ノンクロメート系の処理を行う場合には、前工程としての脱脂、水洗の管理が重要である。

いずれの方法で化成を行うにせよ、化成処理後は表面に可溶性物質が残留しないよう、十分水洗することが重要である。可溶性の塩が、塗膜～素地界面に存在する

と、浸透圧により塗膜を界して水が浸入し、“ふくれ”等の塗膜欠陥の原因となる。

以上、塗装前処理に関し、一般的なことを述べた。ところで実際の前処理では、これに加え素材に固有の問題について配慮せねばならないケースが出てくる。この点、マグネシウムを添加元素としている材料の場合には、特に注意が必要である。以下、筆者らの行った実験¹³⁾について若干触れる。

図3は5052-O材の脱脂から化成処理に至る各段階での板の表面のマグネシウム濃度の変化をAES分析に基づき図示したものである。()内の数値は、各表面に対するビニルオルガノゾル系塗料の密着性を“ハゼ折り”テストにより調べた結果である。

特徴として挙げられる点は、①元板の表面には35-40原子%のMgの偏析（バルク中の値は3原子%）層があること、②脱脂工程では、一部溶解が起こるものの、依然として高濃度のMg層が存在し、この上に塗装を行っても密着性が良くないこと、③エッチング（エッチング量は $50 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ と少なく、無論、肉眼ではスマットの発生は検知できない量）の挙動は、酸系とアルカリ系とで異なる。酸では表面の偏析度が除去され、塗膜密着性も向上するのに対し、アルカリではMg含有層の厚みは、むしろ増大し、塗膜密着性が低下する傾向を示す。これはMgがアルカリに溶解し難いため、恐らくはMg(OH)₂の形でアルミニウム水和物と共に、表面に再沈着したためと推定される。④化成処理を行うと、仮にエッチング工程で高濃度Mg層が形成されてたとしても、化成浴（pH 2～4）に中和溶解される形で、大部分は除去されてしまうが、極端な場合にはマグネシウムを含有する形のクロメート皮膜ができ、密着性が多少低下する場合のあることが認められる。

素材表面にMgの偏析層があると、塗膜の密着性、特に加工密着性が悪くなる。この原因については、今のと

図3 表層のマグネシウムの分布と塗膜密着性
()内は“ハゼ折り”による密着性評価結果

ころ究明できていないが、現実的対応としては、クロメート処理の前に酸洗工程を入れるのも一法である。

以上、アルミニウム材の塗装に関し、塗料およびその前処理という観点からまとめたつもりであるが、改めて見直してみると、塗膜の耐食性については Funke の説に肩入れし過ぎている感が否めない。この点に関しては御容赦たまわりたい。

参 考 文 献

- 1) アルミニウム合金板の耐候性, 20年間大気ばく露試験結果, 軽金属協会大気ばく露試験委員会編.
- 2) 塗料用合成樹脂入門, 北岡著 高分子刊行会.
- 3) J. E. O. Mayne: Official Digest, Feb. (1952), 127.
- 4) S. Guruviah: J.O.C.C.A, **53** (1970), 669.
- 5) W. Funke: Corrosion Control by Coatings, *Science Press*, (1979), 35.
- 6) W. Funke: *Farbe u. Lack*, **84** (1978), 584.
- 7) K. J. Vetter: Electrochemical Kinetics, Academic Press, (1967), 737.
- 8) Z. W. Wicks: Corrosion control by Coatings, *Science Press*, (1979), 29.
- 9) 外川, 松下ら: 色材協会, 研究発表会要旨, (1986), 114.
- 10) M. Szwarc: Chem. Reviews, **47** (1950), 75.
- 11) 軽金属学会: 研究委員会「アルミニウム及びアルミニウム合金と塗膜の密着性について (第2報)」1983.1.
- 12) 田島ら: 塗装技術, **7** (1978), 55.
- 13) 羽生, 石井: 軽金属学会第68回春期大会にて発表.