

アルミニウム合金の塗装について

A.U.R.C. 塗装委員会

1. ま え が き

アルミニウム合金は船舶、車輛、建造物ばかりでなく、化学工業上にも多方面の用途を開拓してきた。アルミニウム合金は元來他の合金に比較して耐蝕性の大きい金属であるが、粒間腐蝕や點蝕を受ける傾向はまぬかれない。ことに航空機、汽車、汽船等の構造材料として使用される場合材料の疲労破壊、または海水、潮風による腐蝕等を考慮せねばならぬ。耐蝕性を與える目的で行われるアルミニウム合金に対する表面処理法としては種々な化学的、電気化学的方法が考案されてきたが、構造物については最後の仕上げとして防蝕塗装するのが普通である。しかしどんな塗装材料でもアルミニウム合金に用いて効果があるわけではなく、少くとも塗膜と合金素地間で反応が起つて塗膜の固着をさまたげるようなものはかえつてよくない。

またアルミニウム合金は鋼の約2倍の熱膨脹率を有しているため、塗膜には適當な弾性が要求されてくる。このようにアルミニウム合金の塗装に關しては種々の因子がからみ合うため、塗装材料、金属材料の立場から総合的研究が要求されることとなる。當生産技術研究所では特に A.U.R.C. 塗装委員会を設け、故増野實教授を中心として、淺原照三助教授、黒岩茂隆、伊原隆の諸氏が有機材料部門より、加藤正夫助教授、中村康治技官の諸氏が金属材料部門より、廣瀬誠一、兒玉正雄、鹽田良一、蜂谷久雄の諸氏が關西ベイント株式會社より参加し昭和25年度初頭から研究に着手した。一應の成果をあげたのでここに報告する次第である。

2. 塗装の下地処理および塗料

アルミニウム合金に塗料を塗布するには、まず豫備処理として合金表面の油脂類を除去しなければならない。このためには10~20%の水酸化ナトリウム溶液中に材料を浸漬するが、処理温度が5~60°Cの場合には2~3分でも十分である。ただしアルカリに浸漬した合金表面はアルミニウムが多少溶解し、合金中の鐵、銅、珪素等が表面に残留するため灰色となるが、2:1硝酸溶液で処理すると灰色ものがきれいになる。水酸化ナトリウム溶液によつて処理する時、合金材料が局部的な點蝕を受けわずかな凹凸を生ずることがあるが、この際は浸漬液中に少量の水ガラスを添加してこれを防止する。油脂の除去法としては加温したトリクロールエチレンに浸漬するか、またはその蒸氣で除去してもよい。實際の場合には表面を処理液または洗滌液で洗い流すような方法がよいので、まずベンゼンを溶ませた脱脂綿で合金表面を

よく拭い、次に石鹼液、稀鹽酸溶液で洗滌後、流水で十分に洗い流し、乾燥して試料を作成した。

さらに塗料の附着性をよくするために金属表面に特別な処理をほどこすのが普通である。この目的で従來行われてきた方法に砂吹付、金属ブラシ等によるいわゆる表面「あらし」法があるが、これらの機械的方法はいずれもマクロスコピックな領域をでないものであり、塗料の下地処理法としては大した期待は持てない。特に金属ブラシを使用する時は合金表面にブラシの破片が折れ込み異種金属間の接觸腐蝕の原因となる。そこで種々な化学的乃至電気化学的処理による被膜が塗料下地として有望になる。元來アルミニウム合金表面は薄い酸化被膜で被われているが、これが化学的または電気化学的に強化されて不働態化すると共に効果的な附着面が新生し、このため塗料がよく密着すると共に耐蝕性もいちじるしく向上するのである。アルミニウム合金の下地処理法としては次のようなものがある。

(1) B.V. 法：無水炭酸ナトリウム 30g、クロム酸ナトリウム 2g を 1 l の水に溶解し、60°C 以上で約 10 分間浸漬する。

(2) M.B.V. 法：無水炭酸ナトリウムとクロム酸ナトリウムとを 10:3 の重量比に混合したもの 60g を 1 l の水に溶解し、沸騰點において 10~40 分間浸漬する。含マグネシウム合金の場合はこれに約 1~1.5% の水酸化ナトリウムを添加する。

(3) 炭酸ナトリウム法：無水炭酸ナトリウム 5% 溶液に 3~10 分間浸漬し煮沸する。

(4) アルボンド法：珪弗化ナトリウム、弗化亜鉛よりなるいわゆるアルボンド粉末 3% の溶液中で 15 分煮沸する。

(5) アルロック法：炭酸ナトリウムおよび重クロム酸カリウムをそれぞれ 2, 0.1% 含有する溶液で 190°F で 10~20 分間処理する。

(6) 磷酸アルコール法：オルト磷酸(比重 1.76)とメタノールまたはエタノール 1:3 (重量比)の混合液中に約 20 分間浸漬する。

(7) アルマイト法：硫酸 2~6% の溶液中で D.C. 40 V を通じ 30 分間陽極酸化する。電流密度は 15~25 amp/cm²。

以上の下地処理後下塗塗料、上塗塗料を塗布するわけだが、これらの塗料にも次のような条件が必要である。

すなわちアルミニウム合金用下塗塗料として、その塗膜主要素としては油變態フタル酸樹脂、フェノール變態

のタル酸樹脂、ベンジルセルローズ、加工乾性油等がよく、顔料としては酸化型のものとしてクロム酸亜鉛、クロム酸バリウムカリウム、金属粉型のものとして亜鉛末弱鹽基型のものとして酸化亜鉛、磷酸鐵アンモニウム等

第1表

1. ベンジルセルローズ系塗料

	下塗 (重量%)	上塗 (重量%)
ベンジルセルローズ系樹脂	10	10
炭酸鉛	10	4
炭酸バリウム	5	5
炭酸亜鉛	58	66.5
炭酸銅	—	9
炭酸鉄	—	0.4
炭酸錳	—	6
炭酸ニッケル	17	—
計	100	100

2. クロム酸亜鉛系塗料

	下塗 (重量%)	上塗 (重量%)
フタル酸樹脂	20	35
ベンジルセルローズ	25	33
炭酸鉛	30	—
炭酸亜鉛	—	0.3
炭酸銅	5	10
炭酸鉄	—	10
炭酸錳	9	8.7
炭酸ニッケル	1	1
計	100	100

が適當である。鉛顔料、炭素質顔料、酸性顔料等は塗膜の剝離、素地の腐蝕等の原因となり使用すべきでない。上塗塗料としてはフタル酸樹脂塗料、フタル酸樹脂態メラミン樹脂塗料、ハイソリッドラッカー、ベンジルセルローズ系塗料、アルミニウムペイント等が適當である。下記の實驗にもしばしば使用するので、以上の條件を考慮した上塗、下塗塗

料の一例は第1表のようになる。

3. 下地処理法の決定

第2表に示すような4種類の合金 2S, 61S, 52S および 56S に對して種々の下地処理をほどこし、上記ジソクロメート・フタル酸樹脂系塗料、およびベンジルセルローズ系塗料を塗布し、屈曲、描畫、エリキセン、着盤目、接着、引掻、耐鹽水、耐油、疵付耐蝕、耐摩耗、射水等の各試験を行つた結果を集計し優、良、可、不可

第2表 アルミニウム合金の種類とその成分

	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Cr	Al
2S	—	+	—	—	+	—	>99.3
61S	—	—	—	—	0.7	1.25	殘
52S	—	—	2.5	—	—	0.25	殘
56S	<0.10	<0.30	4.5~5.6	0.05~2	<0.30	0.05~2	殘

の四つに區別すると第3表のようになる。また第4表に示すような3種類のアルミニウム鑄物に對して、ジソクロメートフタル酸樹脂系塗料、ベンジルセルローズ系塗料、メラミン樹脂塗料(焼付)、ビニル・アクリル共

第3表 下地処理法と塗裝効果

合金	下地処理	無處理	B.V. 法	M.B.V. 法	炭酸ナトリウム法	アルボンド法	磷酸アルコール法	アルマイト法	砂吹付法
2S	不可	不可	不可	不可	良	良	良	優	良
61S	不可	不可	不可	不可	良	良	良	優	良
52S	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	優	良
56S	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	優	良

第 表 アルミニウム合金鑄物の種類と成分

	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
5%ヒドロナリウム	4.0~7.0	0.1~0.5	<0.10	<0.40	<0.50	—	<0.10	殘
10% "	9.5~11.0	—	<0.10	<0.35	<0.35	<0.20	<0.10	殘
シルミン	—	—	<0.10	11.0~14.0	<0.8	—	—	殘

重合塗料(焼付)を塗布し、描畫試験を行つた結果は第5表に示すようになる。陽極酸化被膜(アルマイト)は元來耐蝕性、耐摩耗性がすぐれているが、塗料下地としてすぐれていることも第3、第5表を見ても明かである。そ

第5表 アルミニウム合金鑄物についての描畫試験結果

合金	ジソクロメート・フタル酸樹脂系塗料	ベンジルセルローズ系塗料	メラミン樹脂塗料	ビニル・アクリル共重合塗料
10% ヒドロナリウム	サンドペーパー	可	可	可
	磷酸アルコール法	優	優	優
	B.V. 法	良	良	良
5% ヒドロナリウム	サンドペーパー	可	可	可
	磷酸アルコール法	優	優	優
	B.V. 法	良	良	良
シルミン	サンドペーパー	優	良	優
	磷酸アルコール法	優	優	優
	B.V. 法	優	優	優
アルマイト法	アルマイト法	優	優	優

れは、酸化膜層の厚いこと(最大 15 ミクロンに達する)および多孔質な表面を有することから考えても當然である。陽極酸化被膜の硬度は地金の種類により異なり、純アルミニウムに近い程硬く、銅または亜鉛のような重金属および珪素を多く含有するものはやや軟く耐摩耗性は幾分劣るが、逆に屈撓性は良好となる。炭酸ナトリウム法、アルボンド法、磷酸アルコール法は化學的な塗料下地処理法として、アルマイト法に次いですぐれていることは第3表の通りであるが、この中で磷酸アルコール法は加熱の要もなく、ばなはだ實用的である。磷酸アルコール法の下地処理法としての効果を檢討するため、上記4種のアリミニウム合金に對し磷酸アルコール處理をほどこし、その表面を電子顯微鏡および電子廻折によつて調査した。電子顯微鏡で見ると、磷酸處理をほどこしても特にミクロスコピックな孔は發達していなかつた。電子廻折法で見ると 2S, 61S のような合金では酸化膜の發達認められ、52S, 56S のようにマグネシウムの含有量の多いものは酸化膜にまじつて磷酸被膜の發達も觀察された。すなわち磷酸アルコール法の効果はアルミニウム表面に酸化膜および磷酸被膜の形成を促進し、これによつて塗料を構成する有機化合物との間の親和力を増大することによる。

以上の結果を綜括すると、アルミニウム合金下地処理法としてはアルマイト法、磷酸アルコール法が特にすぐれているが、実施上種々の難問題に遭遇する。船舶、車輛、橋梁等の構造材料として規模の大きなものに利用する場合、アルマイト法は經費の點および技術上の問題でもなかなか困難であり、比較的實用可能な磷酸アルコール法すら、これが浸漬、洗滌操作等を考慮する時大規模なものへの應用は幾多の困難をとまなう。これらの缺點を補うため、Etch-Primer または Wash-Primer のような特殊下塗塗料が出現したわけである。

4. エッチプライマー

最近の外國雜誌および塗料型録において紹介されているエッチ・プライマーはその中に含有されている適當な藥品によつてアルミニウム合金と化學反應を起すと同時に、表面を保護塗膜で被うように工夫した特殊のプライマーである。これによつて下地處理をほどこした場合と同程度以上の効果をあげることができた。プライマー中の活性成分は塗膜の附着性に効果を有し、しかも不反應性の被膜を合金表面に附與するものでなければならぬ。前項の研究により活性成分として磷酸または酸化劑と磷酸との組合せのようなものが豫想されるが、型録に例示されているものも大體この範圍にふくまれるものである。

われわれはこのようなエッチ・プライマーに關する基礎實驗として磷酸アルコールを含有するポリ酢酸ビニルおよび酢酸ビニル・メタクリル酸メチル共重合系特殊下塗塗料の塗裝試驗を前項に準じて行つた。アルミニウム合金は表面を清淨にした後ただちにエッチ・プライマーを塗布した。この實驗ではヴィヒクルとして使用した二種類のビニル樹脂の適、不適を検討することとした。磷酸添加量は最初できるだけ控目にとり、その百分率が0.12%、0.16%、0.2% になるように添加した。磷酸を含有した二種類のヴィヒクルに適當な稀釋劑を加え、最初のヴィヒクルの量が20% になるように稀釋したが、この時の粘稠度はエッチ・プライマーを刷毛塗で使用するのに適當である。合金2S、61S、52S、53S および99.5% Al に5~10 g/m² の塗布量で刷毛塗し、室温で48~72時間乾燥後、ジソクロメート・フタル酸樹脂系塗料を下塗2回、上塗1回塗裝し、屈曲、描畫、エリキセンおよび耐蝕試驗を行つた結果は第6表のようになる。酢酸ビニルをヴィヒクルに使用した場合、一般的な傾向としては、2S および61S の場合は磷酸の添加量が0.12 から0.16% に増加すると良好な傾向を示す。この際は明かにエッチ・プライマーの塗布効果が認められる。これに對し52S、56S の場合は屈曲試験の結果にこの傾向が認められる外は、一般に磷酸の0.12% と0.16% の差が認められない。しかし同一の磷酸含有量について比較すると、52S、56S の場合の方が2S、61S に比較して良

好な傾向を示す。52S、56S のように Mg の多い合金では0.12% 程度でも或程度エッチ・プライマーの効果が表れているものと考えられる。

酢酸ビニル・メタクリル酸共重合系ヴィヒクルの場合には、上記ポリ酢酸ビニルの場合と異なり磷酸アルコールを添加すると白濁する。これはヴィヒクルが磷酸の添加によつて鹽析を生じた結果であろう。第6表におけるVM₂₋₃ とV₁₋₃ を比較すると前者ははるかに悪い傾向を示している。

第6表

合金	記號	磷酸 %	屈曲	描畫	エリキセン	耐鹽水
2S	V ₁	0.12	可	可	良	可
	V ₂	0.16	可	可	優	良
	VM ₂	0.16	可	可	可	可
61S	V ₁	0.12	良	可	可	可
	V ₂	0.16	優	優	良	良
	VM ₂	0.16	可	可	可	可
52S	V ₁	0.12	良	良	良	良
	V ₂	0.16	良	良	良	可
	VM ₂	0.15	可	良	可	可
56S	V ₁	0.12	可	良	優	良
	V ₂	0.16	優	良	優	良
	VM ₂	0.16	可	可	良	良
99.5Al	V ₃	0.2	可	優	可	良
	VM ₃	0.2	可	良	可	可

註1: V および VM はそれぞれポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル・メタクリル酸共重合體を示す。

註2: 耐鹽水試験は5% 食鹽水中で3ヶ月間行つた結果である。

以上の簡単な實驗よりヴィヒクルとしては、酢酸ビニル・メタクリル酸メチル共重合物系のもは不適當であることが明かになつた。次にポリ酢酸ビニル系ヴィヒクルだけを用い、磷酸(市販品、比重1.76)の含有量を1~7% まで變更させた時の影響を検討した。合金52S に磷酸含有量約1~7% のエッチ・プライマーを塗布しこれにジソクロメート・フタル酸樹脂系塗料を塗り、描畫試験およびエリキセン試験を行つた結果は第7表に示す通りである。この實驗においてはエッチ・プライマーの調整に當り、磷酸アルコールを直接ヴィヒクルに加えると鹽析をおこすので、まずヴィヒクルを適度に稀釋し、これに磷酸アルコールを添加し、最後にアルコールと稀釋劑との混合液(1:3)で初めのヴィヒクル

第7表

實驗番號	磷酸 %	描畫試験	エリキセン試験
2	1.38	可	良
4	2.75	不可	可
6	4.13	可	可
8	5.50	優	不可
10	6.88	優	不可

に稀釋し、これに磷酸アルコールを添加し、最後にアルコールと稀釋劑との混合液(1:3)で初めのヴィヒクル

の量が20%になるように希釈した。ヴィシクルとして用いたポリ酢酸ビニルの重合度は約800であり、アルコールとしてはブタノールを使用した。磷酸含有量がこの範囲のものでは、描畫試験に對しては磷酸が増加する程良好な傾向を示し、比較的塗膜の展伸性が要求されるエリキセン試験では磷酸の増加はかえつて悪影響をおよぼした。

市販の磷酸はすでに幾分の水分を含有しているが、ポ

第 8 表

磷酸 %	水 %	描畫試験	エリキセン試験
0.5	0.00	—	—
	0.05	不可	—
	0.10	"	—
	0.15	"	—
1.5	0.00	良	可
	0.15	優	良
	0.30	優	良
	0.45	良	優
3.0	0.00	良	良
	0.30	良	良
	0.60	良	—
	0.90	良	良
4.0	0.00	可	良
	0.40	可	良
	0.80	良	可
	1.21	良	良

第 9 表

實驗番号	エッチプライマー	描畫試験	エリキセン試験
1	ナシ	7	△
5	磷酸 0%	3	△
7	1%	7	△
8	2%	8	◎
9	3%	8	◎
10	4%	8	○

註 1: 描畫試験は 10 點を滿點とす。
註 2: エリキセン試験は ×, △, ○, ◎ の順に良好の程度を表わす。

描畫およびエリキセン試験の結果は第 8 表に示すようになる。描畫

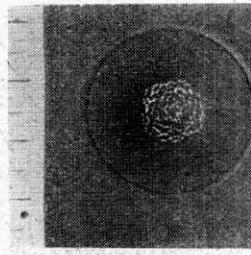
リ酢酸ビニル系ヴィシクルに磷酸を添加すると同時に水をも加え、磷酸のイオン化の増加がアルミニウム合金の塗装にどんな影響を興えるかを検討した。種々の磷酸の含有量に對して同時に水の含有量をも變化させ、上と同様な塗装試験を行った。この場合アルコールとしてはメタノールを使用した。

試験の場合磷酸含有量 1~4% の範囲では水の影響がかなりよく認められ、特に磷酸 2~3% の附近で効果的である。さらに磷酸の含有量の適否を決定するため、ポリビニルブチラール樹脂をヴィシクルに使用し磷酸量を 0~4% にしてエッチ・プライマーを作成し、合金 56S に塗布後下塗、上塗塗装を施し、塗装面を 18 ヶ月野天に曝露しておいた。この曝露した塗装面に對し描畫試験およびエリキセン試験を行った。その結果は第 9 表および第 1 圖のようになる。この結果から明かなように磷酸の量は 2~3% が最適であることが判明した。ヴィシクルに使用する合成樹脂としてポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール樹脂を對稱として研究を行った結果、短時日使用した場合、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールは共に好結果を興え大した差が認められなかつた。これら二種類の樹脂よりなるヴィシクルに磷酸を添加して作成されたエッチ・

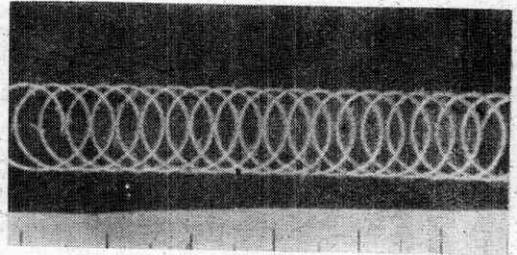
第 10 表

實驗番号	エッチプライマー用	衝撃	描畫	エリキセン
24	ポリビニルブチラール	○	10	◎
26	ポリ酢酸ビニル	×	0	△

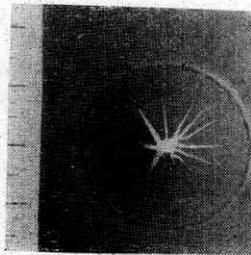
注 1. 衝撃試験は 10 點を滿點とす。
注 2. 衝撃、描畫試験は ×, △, ○, ◎ の順に良好の程度を表わす。



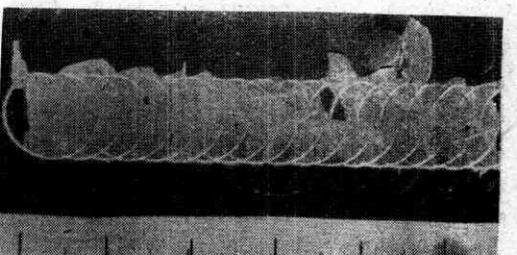
No. 24 エリキセン結果



No. 24 描畫試験

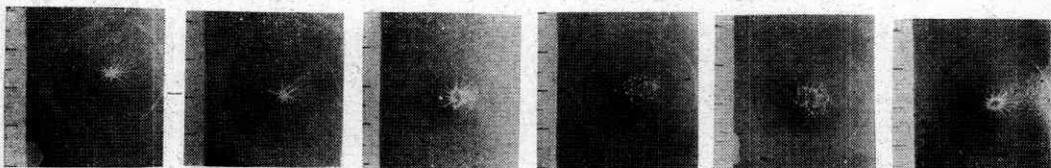


No. 26 エリキセン結果



No. 26 描畫試験

第 2 圖



No. 1 No. 5 No. 7 No. 8 No. 9 No. 10

第 1 圖 エリキセン試験結果

トロセルローズを主成分とするハイソリッド・ラッカー)を1回塗装した面を屋外に18ヶ月曝露し、これに衝撃試験、描畫試験、エリキセン試験を行つた結果は第10表および第2圖である。この結果によると、ポリ酢酸ビニルを使用したものは長期間の曝露の結果塗膜が脆化し、密着性が極端に劣化するのに反し、ポリビニルブチラール系のもは長期間の使用にも耐えることが判明した。

以上の實驗結果からエッチ・プライマーとしてわれわれが採用した配合例を示すと次のようである。

E.P. No. 1 透明塗料	{ <ul style="list-style-type: none"> ポリビニルブチラール 5 ブチルアルコール 17 變性エチルアルコール 58 }		
		{ <ul style="list-style-type: none"> 活性稀釋劑 (磷酸 (85%)) 3 ブタノール 17 }	

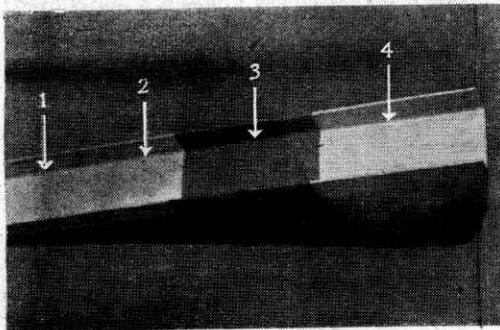
使用直前、透明塗料および活性稀釋劑を混合す。

E.P. No. 2	クロム酸	0.5
	水	1
	磷酸 (85%)	1
	アセトン	10
	ポリビニルブチラール樹脂	10
	變性アルコール	63
	ブチルアルコール	14.5

第2例は一液として使用するものである。

5. アルミニウム合金用塗料の活用

前項までの研究によりアルミニウム合金の特殊下塗塗料としてのエッチ・プライマー、およびジंकクロメート系塗料の卓越した性状が判明したので、目下船舶、橋梁、車輛、建築物のアルミニウム合金使用部分に活用され、多大の成果をあげている。第3圖は飯桁架換機に使

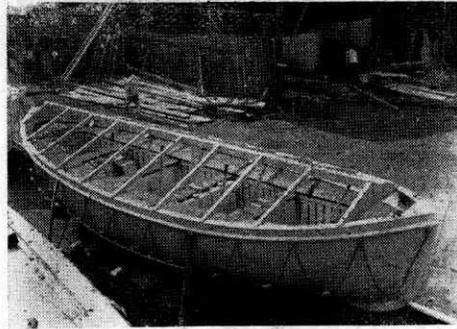


1. アルミニウム合金の地肌面
2. エッチ・プライマー塗装面
3. ジंकクロメート・フタル酸系塗装面
4. アルミニウム・ペイント塗装面

第 3 圖

用した 200 mm チャンネル材 (材質 14S-T6) にエッチプライマー、ジंकクロメート・プライマー、アルミニウムペイントの三段塗装をほどしたものであり、第4圖はアルミニウム製ライフボート (信貴造船所製作) にエッチプライマーおよびジंकクロム・フタル酸系上塗塗装をほどしたものでいづれも密着性および耐蝕性の

はだ優秀なことが認められている。



第 4 圖

これらの塗料はアルミニウム合金の塗装研究の成果として得られたものであるが、單にアルミニウム合金の領域に止まらず、鐵板、眞鍮板、亜鉛メッキ鋼板の塗装にも活用され、この領域においてもその卓越性が立證された。(第11表)

第 11 表

材 質	第一層	第二層	第三層	衝撃試験	エリキセン	描畫
鐵	—	Z.C.P.	Amilac	4	6	2
	E.P.	"	"	4	8	8
"	—	"	F.T. enamel	2	8	6
	E.P.	"	"	2	10	8
亞鉛メッキ鋼板	—	F.T. primer	Amilac	8	4	0
	E.P. No. 2	"	"	10	10	8
サンドプラスト	E.P. No. 1	"	"	10	10	6
	E.P. No. 2	"	"	10	10	10
眞 鍮	—	Z.C.P.	ラッカー	10	2	4
	—	—	ラッカー	10	2	0
鋼 板	E.P. No. 1	Z.C.P.	"	10	5	10
	E.P. No. 1	—	"	10	8	10
	E.P. No. 2	Z.C.P.	"	10	4	10
	E.P. No. 2	—	"	10	9	10

註 1. E.P. No. 1, E.P. No. 2 は前述の二種のエッチプライマー。

註 2. Z.C.P.: ジंकクロメート系下塗塗料。

F.T. primer: フタル酸樹脂系下塗塗料。

Amilac: メラミン樹脂系塗料。

註 3. 衝撃, エリキセン, 描畫試験はいずれも 10 點を滿點とす。

この結果から明かなようにアルミニウム合金以外の金属の表面塗装を行う場合にも、エッチプライマーおよびジंकクロメート系塗料は有効であることがわかる。眞鍮の場合には他と異なつた塗装系—エッチプライマーを塗布し、すぐその上から上塗塗料をかける—が最もよい結果を示したが、アルミニウム以外の金属に對して塗装を行う場合、このような變化は當然豫期し得る。

6. あとがき

われわれの研究によりアルミニウム合金の塗装には 1. エッチプライマー、2. ジंकクロメート・フタル酸樹脂系塗料、3. アルミニウムペイント (またはメラミン系塗料) の三段塗装が最も効果的であり、わが國でも實用段階に入つたことは関係者一同として喜びに耐えない。他金属への應用もさることながら、さらにわれわれの得た塗装系の改善に盡力する次第である。終りにこの研究は文部省科學試驗研究費によつて行つたことを附記する。