

アルミニウム粉顔料の物性と使用適性

塗料原料研究所 アルミペースト研究室

石嶋 静夫

〔要 旨〕

アルミニウム粉顔料は、ほかの非金属顔料とは本質的に異なる多くの性質をもっている。粒子の形状がりん片状であり、りん片表面にステアリン酸が吸着し塗膜表層に平行配列するリーフィング現象は、重要な性質の一つとなっている。この性質によりアルミニウム粉顔料は塗膜にすぐれた隠ぺい力、被覆力、反射特性、および防錆力などの特性を与え、橋梁、タンク、鉄鋼構造物などのアルミニウム錆止め塗料に広く用いられている。

また、アルミニウム粉顔料を含むメタリック塗膜は、キラキラと輝いた、いわゆるスパークリング効果を伴う独特な仕上り外観を呈するため、主に乗用車、ワゴン、電気機器および精密機器などの塗膜として用いられ、高級感につながる商品の機能外品質を高める重要な役目を果している。

本文では、アルミニウム粉顔料の物性と使用適性について、とくに、(1)アルミニウム粉の形状、(2)リーフィング特性、(3)リーフィング機構、(4)遮蔽特性、および(5)光学的特性について概説した。

1. はじめに

アルミニウム粉顔料は古くから知られており、その技術のもとすでに古代エジプト時代に芽生えている。古代エジプト人は、金を薄く延ばしこれを記念碑や芸術品などの装飾に用いていた。しかし顔料として金がいれたのはずっと後になってのことで、それは紀元前4～3世紀に遡ることになる。

ヨーロッパにおける金粉およびアルミニウム粉の技術は、金銀を打つ職人のギルドから生れたものであり、その職人たちの故郷は、中部フランケンで、特にニュルンベルグ・フルト・シュバーバッハである。そこに定住していた職人は、金を0.1 μ まで、銀を0.2 μ まで打って箔にする技術をもっていた。

1705年フルトの金打ち職人でかつ練金術師であるものが、銅と亜鉛を共融して合金を作り、これを冷却し金打ちハンマーを用いて薄い金属箔にした。このためドイツでフルトは、ブロンズ粉顔料の発祥の地となっている。

1760年頃、フルトのアルベルト・フーバーは、この合金箔を代理石や手うすで粉碎し、得られた粉末を利用することを思いつき、今日のスタンプ法の原型となった。

近代的なブロンズ粉の技術は、イギリスのヘンリー・ベッセマー卿が、機械的なスタンプ法を開発した19世紀の中頃に生まれた。彼は秘法としてブロンズ粉を製造し、そのため莫大な利益を得たと言われている。¹⁾

アルミニウム粉は、アルミニウムが商業的に有用となったとき初めてブロンズ粉と同じスタンプ法で製造が行われた。そのため、アルミニウム粉のことを最近までアルミニウムブロンズ粉と称していた。

1910年初めに、アルコアはアメリカにおいて最初のスタンプ・ミル法によるアルミニウム粉の工場を建設し、生産を開始したが、この方法は爆発の危険性が大きかった。1930年に不活性ガス気流中ボール・ミルで粉碎する乾式ボール・ミル法 (Hametag 法) がドイツで発明された。

一方、アメリカでは、1935年にホール法による湿式ボール・ミル法が発明され、空気中でも安全にアルミニウムの粉碎ができるようになった。

わが国でも、アルミニウム粉の製造は大正末期から始まったが、それは主に花火、火薬の原料としてであり、塗料用顔料としての需要は低調であった。その需要が大きくなったのは、防食および装飾などに大量に用いられるようになった戦後であり、建築、弱電、機械設備および自動車各方面の需要の伸長による塗料業界の発展と、それに相前後して1957年に湿式ボール・ミル法によるアルミニウム粉顔料が国産化されるようになってからである。²⁾

アルミニウム粉顔料はほかの非金属顔料とは本質的に異なる多くの性質をもっている。粒子の形状がりん片状であり、りん片表面にステアリン酸が吸着し塗膜表層に平行配列するリーフィング現象は、重要な性質の一つとなっている。この性質によりアルミニウム粉顔料は塗膜にすぐれた隠ぺい力、被覆力、反射特性、および防錆力などの特性を与え、橋梁、タンク、鉄鋼構造物などのアルミニウム錆止め塗料に広く用いられている。

また、アルミニウム粉顔料を含むメタリック塗膜は、キラキラと輝いた、いわゆるスパークリング効果を伴う独特な仕上り外観を呈するため、主に乗用車、ワゴン、電気機器および精密機器などの塗膜として用いられ、高級感につながる商品の機能外品質を高める重要な役目を果している。

2. 物性および使用適性

2.1 アルミニウム粉の形状³⁾

アルミニウム粉は、次の3種類の形状に大別することができる。図1の片状粉 (りん片状粉とよぶ) の場合は、短径を1 μ とすると長径は50 μ となるが、一般に用いられているアルミニウム粉顔料は、これらの5分の1程度が普通である。すなわち、長径 (平均粒子径) を10 μ と

すると短径（平均粒子厚み）は 0.2μ となる。



図1. 金属粉の種類と形状

りん片状アルミニウム粉の製法には、前述した通りスタンプ・ミル法、乾式ボール・ミル法、および湿式ボール・ミル法があるが、現在、アルミニウム粉顔料（アルミニウム・ペースト）は世界的にも湿式ボール・ミル法により製造されている。湿式ボール・ミル法は、乾式ボール・ミル法が不活性ガスを使用する不便さを改良し、さらに粉碎と研磨を同時に行なうもので、他の製品に比べて、アルミニウムはよりりん片状に砕砕され、品質面はもちろん、取り扱いも安全かつ衛生的で最適・最良のペースト状アルミニウム粉顔料を製造する方法であるといえる。

2.2 リーフィング特性

J. D. Edwardsによってアルミニウム粉顔料のリーフィング現象が明らかにされ、リーフィング価の定量的測定法としていわゆる「スパチュラ法」が提案された。

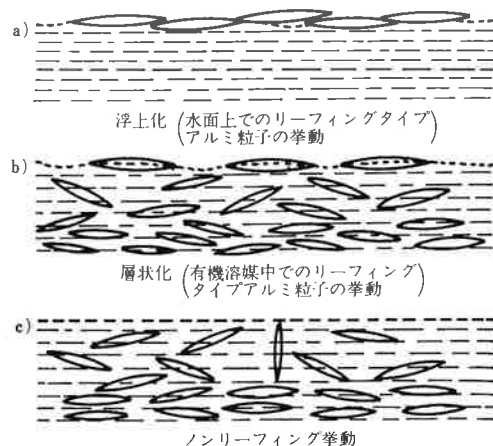


図2. 物理的状態の模型図

J. D. Edwardsによれば、「リーフィング」の定義は、図2のa)のように「ビヒクルの表層に形成されたりん片状粒子の薄い配向層」に用いられているが、実際は、図3のように、ほかのりん片状粒子は堆積した落葉と全く同じように塗膜中に配向しているので、「リーフィング」の定義は時がたつにつれて「塗膜中におけるすべてのりん片状アルミニウム粒子の配向状態」を指すようになってきた。



図3. リーフィングタイプ・アルミニウム粉顔料の塗膜断面写真



図4. ノンリーフィングタイプ・アルミニウム粉顔料の塗膜断面写真

2.3 リーフィング機構⁴⁾

前者の定義によるリーフィング現象の生成機構を考えてみたい。リーフィング現象は、りん片表面に吸着されたステアリン酸被膜によるもので、これが疎水性であるとともに、疎油性膜として働き、表面張力の関係でリーフィングするものである。

リーフィング現象は、次の2つの段階に分けて考えることができる。

（第1段階）アルミニウムりん片が塗膜表面に浮上する。

（第2段階）アルミニウムりん片がビヒクル表面に沈むことなく、そこにとどまる。

第1段階は、ビヒクル中の溶剤の蒸発によって生ずる対流に乗って起こるもので、その力はビヒクルの比重が相対的に大きく、アルミニウム粒子が細かいほど、また、溶剤は揮発速度のはやいものほど浮上させやすい。

第2段階は、表面張力によるもので、吸着したステアリン酸被膜がりん片状の表面張力を小さくし、図5のように気、液、固体の界面で接触角ができ、上向きの力が働く。

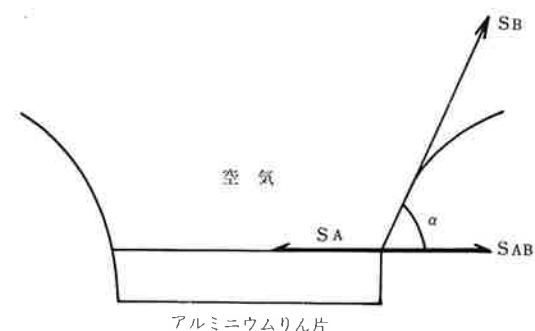


図5. リーフィングの機構

図5において

S_A : アルミニウムりん片の表面張力

S_B : ビヒクルの表面張力

S_{AB} : りん片とビヒクル間の界面張力

とし、いまアルミニウムのりん片をビヒクルにおとし、図5のごとく平衡状態であるとすれば、

$$S_A = S_{AB} + S_B \cos \alpha \quad (1)$$

が成り立ち、 S_B は一定のビヒクルについては一定である。

$S_A > S_{AB} + S_B$ なるときは $\alpha = 0$

$S_A < S_{AB} + S_B$ なるときは $\alpha = 0 \sim 180^\circ$ となる。

一般に、リーフィングタイプのアルミニウム粉顔料は、1分子以上の厚さのステアリン酸吸着層が形成されているので、

$$S_A < S_{AB} + S_B$$

となり、接触角 α ができる。したがって、アルミニウムのりん片は溶剤の揮発する流れのによって、塗膜表面に浮上したときその表面でとどまることができる。

しかし、実際は(1)式の α を直接測定することはむずかしいので、アルミニウムりん片とビヒクルとの相互作用を深く考察することができない。そこで図5における接触角 α のかわりに、図6に示すように、ステアリン酸の単分子膜表面におけるビヒクル液滴の接触角 θ を測定した。

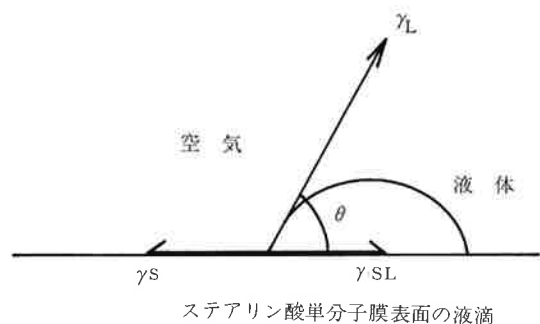


図6. ステアリン酸単分子膜表面の液滴

これはT. Youngの式に基づくもので(2)式で表わされる。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

ここで、

γ_S : 固体の表面張力

γ_{SL} : 液体/固体の界面張力

γ_L : 液体の表面張力

θ : 接触角

(1)式と(2)式はステアリン酸吸着被膜に対するビヒクルの濡れの現象を考えるとよく一致し、接触角 θ を測定することによって、ビヒクル中でのアルミニウムりん片のリーフィング現象を定量的に理解できる。

各種溶剤中でのアルミニウム粉顔料のリーフィング価とステアリン酸単分子膜表面における各種溶剤の接触角との関係を図7に示す。

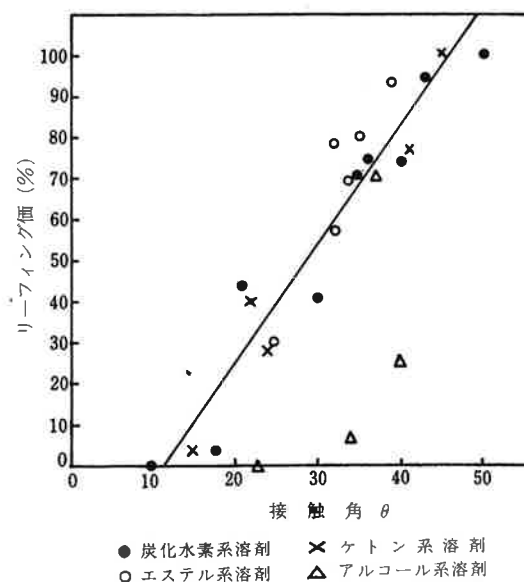


図7. リーフィング値と接触角との関係

図7から、各種溶剤中でのリーフィング特性は、その溶剤のステアリン酸被膜に対する接触角から一義的に決定することができる。

本実験の範囲内では、リーフィング値が0～100%に対応する接触角は約10°～50°であることがわかった。アルコール系溶剤については、誘電率が一般に大きいことによる極性効果とも考えられるが、ケトン系溶剤には同じ挙動が認められないのでこの説明では不十分である。これはアルミニウム表面においてステアリン酸と交換吸着が行われているものと推定される。

2.4 遮蔽特性

アルミニウム粉顔料の粒子の大きさと形状は、塗膜の保護効果の点で重要な役割を果たしている。ほとんどすべての粒子径は、顕微鏡法、ふるい分析法、沈降法、およびコールター・カウンター法などによって十分知ることができるが、りん片状の顔料の場合は、もう一つのパラメーターである粒子の厚みについて考慮する必要がある。粒子の平均厚みは一般に0.5μ以下であるが、

この粒子の平均厚みは、りん片の単位重量当りの表面積を測定することによって、間接的に算出することができる。その一つとして水面被覆面積 (Water Covering Area) の測定がある。これは可動枠で区切った水面上に一定量のアルミニウム粉をふりまき、これを枠の移動によって水面にひろげ、すきまやしわのない単層の金属膜をつくり、その面積を測定するものである。この水面被覆面積 (cm²/g) の値をもとにして、粒子の平均厚み (μ) は、次式で与えられる。

$$\text{粒子の平均厚み}(\mu) = \frac{10,000}{\text{顔料の比重} \times \text{水面被覆面積}}$$

代表的なアルミニウム粉顔料の5～50μの粒子径に対する粒子の厚みの関係を図8に示す。このような関係は、銅、しんちゅう、および亜鉛などのりん片状顔料にも認められる。

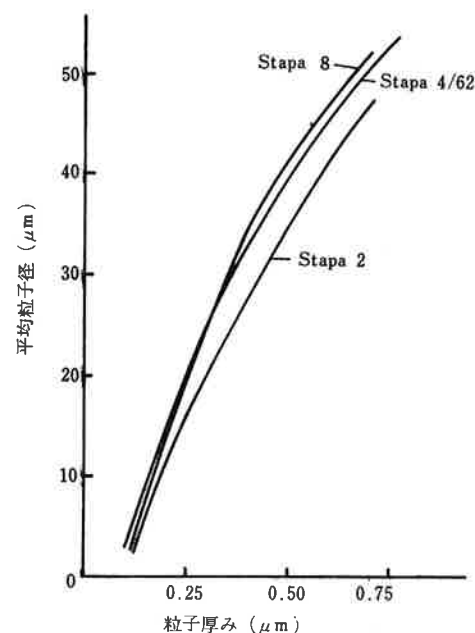


図8. 粒子径に対する粒子厚みの関係¹⁾

そこで、アルミニウム粉顔料の粒子の大きさおよび形状とアルミニウム・ペイント塗膜の耐候性との関係に特に興味をもたれる。V. J. Hillは、図9のように粒子形状の差異による塗膜の拡散行程を模式図で示し、最密充填されたりん片状顔料を含む塗膜断面の拡散迂回行程は、粒状顔料の場合に比較して長いことを説明している。また、同様にりん片状顔料の場合、粒子の厚みが薄くなればなるほど、単位重量当りの粒子の数がますます多くなり、拡散工程もますます長くなるが、しかし、粒子の厚みが極端に薄くなると、りん片状粒子の断面積が小さくなり、拡散工程も短くなるとしている。塗膜の耐候性に対する粒子の大きさの影響については、R. I. Wrayが実用面から検討を行ない、その結果、水面被覆面積が約18,000～19,000cm²/gのとき、最も塗膜の耐候性がよかったとしている。⁶⁾

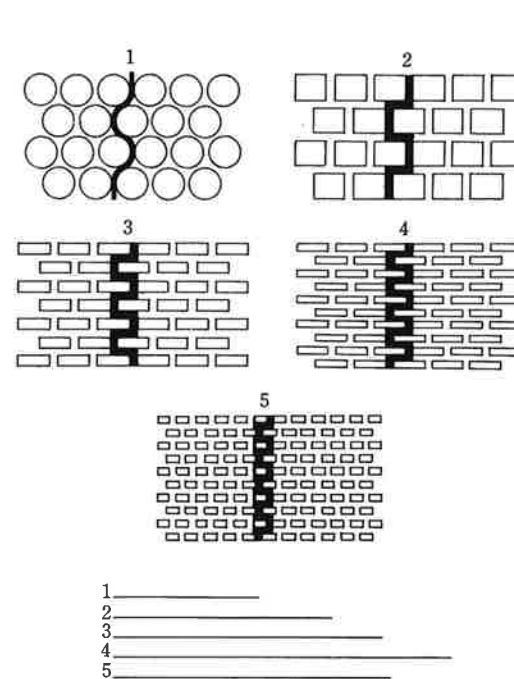


図9. 粒子形状の差異による塗膜の拡散行程模式図⁵⁾

2.5 光学的特性

アルミニウム粉顔料を含む塗膜の光学的特性は、用いられるアルミニウム粉顔料の粒子形状、大きさ、および粒度分布などのほかに、顔料の表面処理剤の影響も受ける。この表面処理剤については、ステアリン酸を主体とするリーフィングタイプとオレイン酸を主体とするノンリーフィングタイプの場合がある。

リーフィングタイプの場合は、塗膜表層にりん片が配向し、ほとんどの光は、塗膜表面で反射するため、アルミニウム金属特有の銀白色の光沢を示す。スタンダードタイプおよびクロム効果用ファインタイプを用いた塗膜のゴニオフォトメーターによる光線反射特性を図10、11に示す。

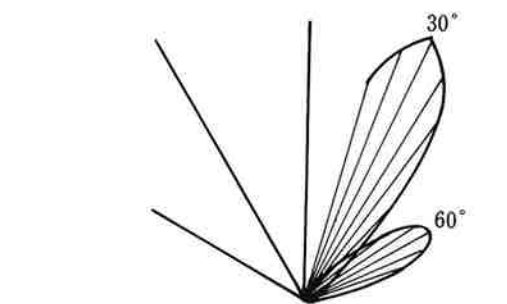


図10. スタンダードタイプの光線反射特性¹⁾

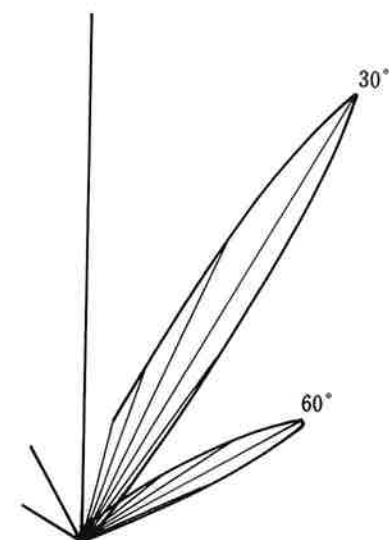


図11. クロム効果用ファインタイプの光線反射特性¹⁾

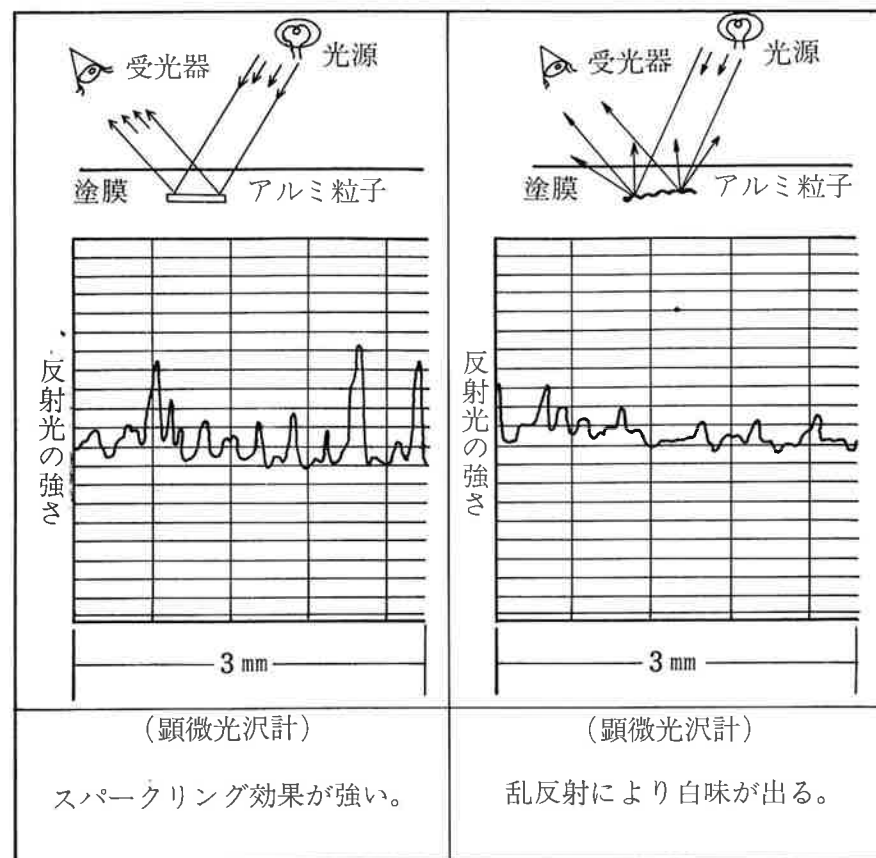


図12. スパークリング効果のモデル

ノンリーフィングタイプの場合は、メタリック塗膜として広く用いられており、スパークリング効果(図12参照)やフロップ効果(Two Tone or Flop)に代表されるりん片状顔料特有の光学的挙動を示す。

見る角度によって明るさや色が変わり、いわゆる多色性を与えるフロップ効果は、りん片状のアルミニウム粒子が被塗物に対し平行配列し、塗膜全体に均一な層を形成しているために起こる現象である。フロップ効果は、アルミニウム粒子の比表面積と対応があるとされている。(図13参照)

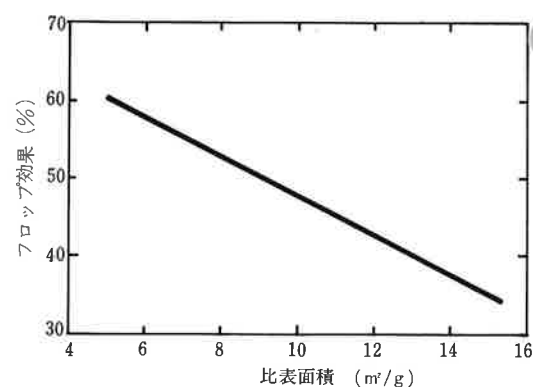


図13. ノンリーフィングタイプ・アルミペーストのフロップ効果と比表面積の関係⁷⁾

3. おわりに

本文では、アルミニウム粉顔料の物性と使用適性について、とくに(1)アルミニウム粉の形状、(2)リーフィング特性、(3)リーフィング機構、(4)遮蔽特性、および(5)光学的特性について概説した。本文でも述べた通り、アルミニウム粉顔料

の物性については、まだわからない点も多く、さらに検討を進めることが必要と考える。

本文が、いささかでも皆様の御参考になれば幸いである。(昭和54年2月27日顔料物性講座(第4回)にて講演)

4. 参考文献

- 1) T. Rehner; defazet-aktuell, 27 (3) 113-127 (1973)
- 2) 本田; 色材, 39 (10) 504-509 (1966)
- 3) 石嶋; 硝化綿時報, 134 16-21 (1971), 135 15-22 (1971)
- 4) 石嶋, 林; 硝化綿時報, 144 26-33 (1975)
- 5) V. J. Hill; Metallurgia, 57 (340) 75-78 (1958)
- 6) R. I. Wray; American Paint Journal, 30 28-32 (1946)
- 7) R. Rolles, K. E. Luyk; J. Paint Tech., 40 (517) 85-92 (1968)