塗装前における鉄鋼の化学的表面処理について*

Chemical Surface Preparation of Steel Prior to Painting

H. E. Patterson**

Corrosion, Vol. 13, No. 1, 61t~68t (1957) Jan.

序 説

塗装の方法は常により美しく、容易に、また耐食性の良い皮膜が得られるよう努力がなされてきている。しかしどんな塗装法でもそれを塗るところの金属の表面について注意を払わないと完全に応用することはできない。

一般に塗料の寿命を最大に保つために塗装前に取除いておかなければならない表面の汚れには三つの型があって、これら汚れが完全に除かれているか否かは直ちに塗料の保護力と金属表面の美観に影響するのである。

これら三つの型の汚れとは (1) 油脂および成形、押し出し、加工等における汚れ、(2) 錆とスケール、(3) 顕在的および潜在的な錆を誘発するものとがある。

塗料を金属に密着させるためには、その表面が十分ぬれることが必要である。油脂やその他の汚れの存在は塗料の湿潤作用を減少させ、塗膜が金属に密着するのを妨害する。それゆえ油のある表面に塗装すると密着不良で多くの場合皮をむくように塗膜ははげる。

金属表面に付く油脂には2種ある。すなわち鉱物性油および動植物性の油である。鉱物性油はアルカリ、酸に不溶で鹼化されない。この鉱物性油の除去は多くの場合直接溶媒に溶すかまたは乳化する方法による。一方動植物性油は酸、アルカリには同じく不溶であるが、アルカリ洗浄液によって鹼化され除去できる。またこれは容易に通常の溶媒に溶け、乳化して除くことができる。

スケールで包まれた鉄鋼もまた塗装においては問題がある。このスケールは自身下にある鉄鋼をある程度保護しているが、これが塗装に際していつもトラブルを起し、失敗の原因となる。これはスケールが船積み、工作、建造中に割れを生ずるため、ここから下の金属に腐食が進行するためである。塗装せる鋼の品物を露出し、外気にさらしておくとスケールの部分が大きな斑点となってゆるくなり、あるいは浮上って塗膜は破壊し、はがれて錆は進行し、残った塗膜は下からえぐられる。

錆はスケールと同じ表面の汚れに分類されるだろう。錆の部分的除去は塗膜の寿命を短める。

3番目に属する塗膜の寿命を損う表面の汚れは潜在的な錆を誘発する物質である。これらの物質はごく少量でその濃度以上に鋼の錆を早める。硫酸、塩酸および人体

の汗に含まれるある種の有機酸の塩類は多くこの種類に数えられ、これら潜在的な錆の誘発物は磷酸系の洗浄液により錆とりと同時に効果的に中和することができる。

洗浄の種類

“化学的表面洗浄”なる語には金属の洗浄とその方法について広い意味をもっている。処理する汚れの種類および度合により表面処理は溶媒でふく場合もありまた蒸気脱脂アルカリあるいは水蒸気洗浄により完了し、あるいは錆またはスケール除きの前に油脂その他の汚れを乳化洗浄しなければならない場合もある。磷酸洗浄は軽い錆取り、特にワイヤブラシまたはサンドブラスト後に行うのに適している。スケールは硫酸または塩酸によるピッキングによらねばならない。

1 溶媒洗浄

溶媒でふくことは化学的洗浄法の中で最も効果は少ないが今日なお広く使用せられている。この洗浄には非常に多くの種類の溶媒が使用せられ、金属表面より機械的に汚れ、ごみ、油脂等を除く。溶媒としては鉱物油、ナフサ、コールタール溶媒、アルコール、エーテル、アルコールとエーテルの化合物の混合物、石油精製物、ハロゲン化炭化水素等多くの物質が使用されている。普通ベンゾール、ガソリン、四塩化炭素は有毒でかつ可燃性が強いので用いられない。また溶媒洗浄は洗浄作用を効果的に行うため厚い汚れはあらかじめなんらかの方法で除いておく。溶媒洗浄法は蒸気脱脂法を除きすべての場合間もなく溶媒は除去した汚れ、油等で汚くなりその後は単にこれらの物質が除去した表面に再沈着するにすぎない。それゆえ効果的に洗浄を行うためには常にきれいな溶媒を用いる必要があり、それがため大量の溶媒を必要とする。

溶媒洗浄法は次のいずれかに分類される。(1) ふき洗い、(2) 浸漬洗い、(3) 吹付け法、(4) 蒸気脱脂。

ふき洗い

ぼろ布、スポンジ、ブラシ等を溶媒に浸し金属の表面をこする。過剰の溶媒および溶けてうすまった油は表面の汚れを除いて滴り落ちなければならない。もし溶媒が金属の表面で乾燥すると油脂は表面に薄い膜となって全面に広がってしまうゆえ二度目にきれいな溶媒で洗浄する。そうしないと残存する油脂の薄膜が塗料と金属との間の密着性を妨害する。

* 訳者 東京都立大学工学部工業化学科田島研究室 馬場宣良

** American Chemical Paint Co. Ambler, Pennsylvania.

浸漬洗い

これは品物を溶媒の入った槽に浸漬して油脂を除去するもので溶媒は間もなく汚れてきて溶媒とともに油脂が品物の表面に付くようになる。通常二つあるいはそれ以上の槽に分けて使用し、汚れた溶媒は予備洗浄に使用する。

吹付け法

溶媒を圧力を加えて品物の上に吹付ける。溶媒が品物に激突して脱脂が行われ溶媒は滴り落ちてタンク、貯蔵槽にたまり再び吹付けに使われる。一度汚れた溶媒を使用するときには清潔な表面が保たれるよう注意が必要である。

蒸気脱脂

第四番の脱脂が蒸気脱脂法である。品物は鉤、棚あるいは籠等に入れられて溶媒の入っているタンクに吊される。溶媒は熱せられ、その蒸気が冷い金属の表面に凝縮して純粋な溶媒となり油脂、その他の汚れを洗い去る。この漸新的で最も理想的な蒸気脱脂法は装置の中の蒸気層に品物が入ると品物のあらゆる面で溶媒蒸気が凝縮し洗浄が行われるばかりでなく、蒸気の温度で熱せられ蒸気層を出るときは速に乾燥されてしまう。

蒸気脱脂装置には通常溶媒の蒸留装置が付属しておりそこで汚れた溶媒は精製され再び使用される。溶媒洗浄法の利点は次のとおりである。

(1) 溶媒が速かに油脂を除くこと。(2) 容易に用いられること。(3) 装置の床面積が小さくて済むこと。

欠点としては (1) 溶媒およびその装置は間もなく油脂で汚されて脱脂能力は減退し、単に油脂を広げるのみになること。(2) もし汚された溶媒を捨てるとコストが高くなること。(3) 蒸気脱脂法を除いて火災の危険があること。(4) 油脂のみが除去せられ、錆、発錆性物質、石鹼類は除けない。(5) 発生する蒸気は多くの場合有毒である。(6) ある種のクロールを含む溶媒は水や金属と接触して加熱されると容易に分解して塩酸を生ずる。しかし大部分の蒸気脱脂用溶媒はいかなる酸が生じても中和し安定化される。溶媒洗浄法は普通きわめて費用のかかる操作であり、清潔な表面を得るには高価な溶媒を大量に使用しなければならない。「溶媒洗浄法のコスト」は溶媒の種類と作業の形態によって違うがおおよそ 100 ft² 当り 20 セント～1 ドルの間にある。

2 アルカリ脱脂

アルカリ脱脂は溶媒法より効果的でコストも低く毒性も少ない。この方法には槽に浸すもの、圧力を加えて吹付けるもの、あるいは電解による脱脂法がある。アルカリ洗浄剤は水に溶して用い高温で作業する。これらは油脂を鹼化し、界面活性を示す成分がその他の汚れを洗い去るものである。汚れは溶解作用よりむしろ液の清浄作

用あるいは鹼化作用で除かれ、溶媒で直接洗われるのではなく汚れと溶液が置き換って除かれるのである。アルカリ洗浄剤として今日用いられているものはアルカリ性物質の混合物で洗浄剤、湿潤剤、鹼化剤、乳化剤等を含む。洗浄剤としては第三磷酸ソーダ、ピロ磷酸ソーダ、ソーダ灰、苛性ソーダ、メタ珪酸ソーダおよびオルソ珪酸ソーダ等がある。

槽浸漬法

この方式は品物を温いアルカリ溶液に浸漬するのであって、このとき溶液を攪拌することが大切である。普通は溶液を沸騰させて目的を達することができるが、またしばしば空気攪拌をも併用する必要がある。この攪拌によって摩擦が起きて汚れは洗い去られる。溶液濃度は普通 4 から 8 オンス /gallon, 温度 180°F から沸点まで用いられ高温でほど能率が良い。

吹付け法

これは汚れた品物にアルカリ洗浄液を機械的方法により吹付ける。温められた槽より熱溶液をポンプで吸いノズルから吹出して品物に当て、洗浄の終わった液は再び回収される。溶液濃度は浸漬法に比してきわめて低く 0.1 から 2 オンス /gallon であり 160～200°F で作業する。

電解洗浄

本法は浸漬法とほぼ同じである。ここでは電解により発生する多量のガスが汚れた表面を機械的に攪拌して効果を発する。そのため溶液の電導度が高い必要があり、これがため電解脱脂には通常過剰の苛性ソーダが含まれており、高濃度、高温で作業する。濃度としては 6～14 オンス/gallon, 温度は 180～210°F が良く用いられる。

アルカリ洗浄を行った金属を塗装するときは完全な水洗が大切である。もしアルカリが残存すると塗膜と反応して石鹼を生じ密着性を悪くする。できれば処理した品物は最後に酸性の液で洗うべきである。この酸洗いには希薄なクロム酸、またはこれと磷酸との混合液が用いられ、これで表面のアルカリは完全に中和されてのちにクロム酸の薄い皮膜が残るすぐれた腐食抑制作用を示す。このように酸洗いは塗膜の寿命をきわめて長くするのである。

アルカリ洗浄の特徴はその作用が急速に現われ非常に能率良く油脂を除くことができても経済的であり、かつ無毒である。これらのコストは洗浄剤の種類、洗浄法、あるいは表面の汚れの度合によって異なるが 100ft² 当りおおよそ 1/2～10 セント位の範囲である。

アルカリ洗浄の大きな欠点は表面にアルカリが残存すると塗料がはげ易くなることであるが、これは希酸で処理することにより完全に防止できる。

3 乳化溶剤洗浄

乳化溶媒法は厚い油脂、防錆剤、蠟等の除去に最も有効である。溶剤は油を溶かし、油と溶剤はともにすすぎ洗いで除去する。乳化溶剤は 4~10 倍のケロシン、鉱油あるいは他の石油系溶剤でうすめ、洗浄する品物は普通 1~5min この中に浸し、この間に溶媒は表面の汚れを浮上らせ溶解しているので、その後圧力をかけたスプレーで洗浄する。この洗浄で浮上った汚れが効果的に除去され洗浄が達成される。この方法の最大の利点は厚く付着した油脂が能率良く除けることである。欠点は一つは用いる溶媒の中には引火点が低く火災の危険が多いことである。しかし最近では引火点の高い溶媒が研究されて火災の危険も少なくなった。もう一つの欠点はコストである。コストは使用する溶媒と使用法にもよるが、大体 100 ft² 当り 1/2 セント~1 ドルの範囲である。

4 水蒸気洗浄

水蒸気洗浄法は大きさ、形、位置等により品物を浸漬したりスプレーすることが不可能なときに用いられる。水蒸気洗浄は蒸気と水だけでは行えず、種々の洗浄剤が蒸気と水の中に混てはじめて効果的に塗装すべき表面を清浄にする。水蒸気洗浄法のコストは 100 ft² 当り 20 セント~1 ドルの範囲である。

5 酸洗浄

酸洗浄はここ数年来完全に試験された新しい金属洗浄法である。主要な成分は磷酸であって、これに溶媒、湿潤剤または洗浄剤を加えて汚れの除去を助ける。この酸洗浄は能率良く油脂および汚れを除き得てまた、潜在的な錆を誘発する物質をも除去しあるいは中和する。またアルカリ洗浄と違って薄い錆から厚い錆に至るまで除去して金属表面を細かくエッチし、塗料の密着を良くする。この酸洗浄法の効力は次の二つの主要な化学反応のためである。(1) 表面の汚れの除去 (2) 金属表面に残存する磷酸が不溶性の磷酸鉄皮膜を生ずることである。この薄い皮膜がその後の塗装の良好な下地となり、さらに塗膜の下で広がる内部腐食を防止する。

酸洗浄にはブラシ、浸漬、スプレー法のいずれも適用できる。基本の洗浄剤は使用法によって磷酸の濃度、溶媒および湿潤剤の選択を異にする。ブラシで洗う方法には 2 種あって洗い落し法と拭い落し法とある。洗い落し法はその名の通り金属の表面をブラシでこすり、その後ホースの水で洗う。拭い落し法はブラシあるいはばらで金属の表面をふいてから次にぬれた清潔な布でふく。この布はたびたびきれいな水で洗って良くしぼり清潔に保っておく。

酸の濃度は錆の程度によって定める。たとえば軽度の錆は 1 容の酸に 5 容の水を混合するが厚い錆は 1 容の酸に 1 あるいは 2 容の水を加える。うすめた洗浄剤は金属の表面にたっぷりと含ませ、十分にブラシでこする。必

要あれば錆がとれるまで何度も繰返す。次に表面をホースの水で完全に洗うか、清潔な湿った布でふき取り、表面が乾いたらできるだけ早く塗装することが必要である。

酸洗浄法としては浸漬法が最も広く用いられる。品物ははじめ温いあるいは冷い溶液に浸漬され、次に水洗されてのち温いあるいは熱いクロム酸溶液に浸されて乾燥後塗装される。酸洗浄浴は室温から 180°F まで使用され濃度は 20~50% 容量濃度のものが使用される。普通濃度と温度は浸漬時間が 10min あるいはそれ以下になるように調整されるが、もし錆あるいはスケールが高濃度、高温の浴を用いて 10~20min 以上かかっても除かれないときは塩酸あるいは硫酸を使用した方がよい。もし塩酸あるいは硫酸を用いた場合水洗が必要であり、次に品物は磷酸洗浄液に浸漬して後に述べる腐食を誘発する硫酸塩および塩化物を除去し清潔な不働態の金属表面を得る。酸洗浄の利点は次の 3 種の汚れをすべて除き得ることである。

(1) 油脂、ごみ等 (2) 錆とスケール (3) 顕在的および潜在的発錆性物質

さらに酸洗浄剤の残存は塗料の密着性を助け有益である。欠点は浸漬槽あるいは吹付け装置が耐酸性の必要があることと成果が作業の熟練さと注意深さに直接影響を受けることである。酸洗浄のコストは作業方法と表面の汚れにより非常に異なるが、ブラシでこする法は作業中の不可避なロスがあるため 100ft² 当り 40~80 セントであり浸漬法は同じく 1~50 セント位である。

ピッキング

塗装前に完全な表面を得るにはあらゆる錆とスケールを除くことが大切である。これはピッキングにより達成できる。金属工業界では酸溶液に浸漬して除去している。この酸には種々のものが使用されているが硫酸、塩酸、磷酸、硝酸、弗酸あるいは上記の混合物が使用される。一般に硫酸が最も安価で沸点が高く能率も良いので広く使用されている。ピッキングは普通浴に品物を沈めるのであるが、あるものは吹付けたりあるいは品物の上に流したりまた鋼の帯のようなものは浴の中を連続的に動かして作業する。ロール、線引き、焼鈍等の工程の前では鉄またはその合金は開放された炉で熱せられて酸化し、冷却するとこの酸化物は固くてもろいスケールとなって付着する。このスケールはもろくて鉄より膨脹係数が小さいので冷却するとひびが入る。

スケールの組成はまた均一でなく層によって酸素の含有量を異にする 4 層よりなり、最外部は通常最も酸素に富みはば Fe₂O₃ の分子式に相当する 30% の酸素を含む。その下は嵩が多くスケールの大部分を占め Fe₃O₄ に相当する 28% の酸素を含む。次の層はほぼ FeO なる式

に相当する 22% の酸素を含有し、最下の層は酸化物と金属との混合物で酸素の含有量はさらに低い。

最外部の層は酸素含有量が高くピッキングの溶液にはほとんど溶けない。それゆえしばしばスケールの割れ目から内部に酸が侵入して、スケールの内部や金属を侵すことがある。鉄の含有量が高く酸素の少ない層は最外層より酸に溶け易く反応が速いので内部層は早く溶け去って、スケールの外観は破片状になってくずれ去る。金属も酸と反応して水素を発生しスケールはふくれ上るようになる。

もしスケールが皆同時にとれて金属は直ぐにピッキング槽から引上げられるなら抑制剤の必要はないのであるが、一部のスケールがまだ固く固着しているのに他の部分は既にゆるくなりあるいはとれてしまうとこの部分の地金が侵される。こうして酸が金属面を侵すとピットとなり、全面のスケールが取れるまで酸と金属とが浪費される。この浪費を防ぐのが後述の抑制剤である。

酸はまた他の付着物、石灰、錆、およびメッキ層等も除去するのに用いられる。表面の汚れのなかでは錆が最も容易に酸によって除去し得る。錆は金属の酸化物の水和物であって、硫酸、塩酸、磷酸にはスケールより容易に溶けるゆえ、これらは酸で浮上というよりむしろ完全に溶解するのである。

錆はスケールと異なり常に成長する。これを除去した生成する原因を化学的に防止しなければ錆は塗料、油、または蠟があってもその下で限りなく進行する。

ピッキングは次のような段階に分かれる。

(1) 金属の洗浄処理 (2) ピッキング (3) 後処理
まず(1)と(3)の段階につき詳述する。

洗 淨

洗浄の目的は金属表面に固着して酸と金属の接触を妨げる汚れを完全に除くにある。油脂類の汚れが最も普通であって前に述べた各種の方法が応用できるが、通常アルカリ浸漬が比較的安価で行い易いのでよく用いられる。

処理後は完全に水洗を行いアルカリが残留して酸を中和し浪費しないようにする。

ピッキングした金属の後処理

ピッキングした後、品物は冷水で十分洗浄し酸や酸と金属との反応生成物が薄い膜となって付着しないよう注意が必要である。磷酸以外の酸および塩類は錆を促進するので乾燥する前に十分除いておかなければならない。水洗は敏速に行うべきで特に酸の温度が高いときには注意を要する。これは酸の塩類が乾燥すると水洗が難かしくそれ以後の操作に支障をきたすからである。

ピッキングに用いた酸あるいは塩が除かれると金属は適宜次のような処理が行われる。最初は錆の防止と塗

装の準備である。冷水洗浄後炭酸ソーダまたは第三磷酸ソーダ 1/4~1/2 オンス /gallon の弱アルカリ溶液で沸騰し錆を防止する。アルカリ性になった金属の表面は錆は速かには発生しないが長期間空中に放置するときは表面に油を塗しておくべきである。こうした処理をしたものは塗装はできなくなる。アルカリ性の表面に塗装すると湿気のある大気中では良く密着せずはがれ易い。これは残存するアルカリと湿気が電解液となって皮膜の下で腐食が起るためである。塗装された表面はわずかに酸性であるのが理想的で pH 3~5 のあたりが良い。磷酸またはクロム酸は塗装に適する酸性洗浄液である。この二つの酸は表面を保護し不働態にするが硫酸あるいは塩酸は残留すると錆を誘発するので用いられない。最近塗装法が発達してきて表面が中性あるいは弱アルカリ性のとき最良の結果が得られるようになったことは注目に値する。

使用する酸

前に述べたごとくピッキングには塩酸、硫酸、硝酸、磷酸および弗酸等が用いられるが中でも塩酸と硫酸がコスト、取扱い法、容易さおよび速度の点から費用される。濃硫酸は鋼を侵食しないばかりかスケールをも除かない。

普通うすめて使う。硫酸は等量の水でうすめられるまでは軟鋼を著しく侵さない。一定温度における硫酸の侵食速度は酸濃度が39%容量濃度までは急速に増加する。それからは酸濃度の増加とともに漸減し 50% 位で酸の作用は停止して鋼を侵さなくなる。ゆえに硫酸は 1~39% の範囲で使用せられ、2~20% が最も普通である。これは作業時間が適当になるよう選定する。

塩酸は硫酸と違って侵食速度は市販の濃塩酸 20°Bé に至るまで単調に増加する。酸溶液の活性は通常のピッキングでは酸の濃度に比例し、また温度に著しく影響を受ける。140°F の硫酸溶液は 100°F の溶液より約40倍も強力で 180°F では 1300倍、225°F では 4000 倍にもなる。

硫酸によるピッキングにおいては酸は金属およびスケールと反応して硫酸第一鉄を生成する。この硫酸第一鉄の存在はピッキングに多大の影響を与えるのであって硫酸第一鉄が増加すると浴の作用は緩慢になりスケールを除くためには長い時間が必要になる。硫酸第一鉄が増すと酸の活性は著しく減少するがこれを回復するために新に硫酸を追加することは経済的ではない。約 2.5 lb/gallon の硫酸第一鉄が存在したならば酸の追加をとめて温度を上げ同じ浸漬時間を保つがよい。徐々に温度を上げることにより同じピッキングの時間が保持できて新しい酸が節約されコストの低減になる。もう一つピッキングに大きな影響を与えるものは攪拌である。一

定濃度と温度では浴の侵食力は攪拌すると強くなる。金属の表面にある酸は金属を溶解して硫酸第一鉄に富み酸の活性が弱くなるのでスケールの除去が遅くなるが、攪拌すると常に新しい酸が金属の表面に運ばれて硫酸第一鉄に富む液は拡散しその結果スケールの脱離が早くなる。攪拌は普通浴を加熱している水蒸気を利用する。蒸気は底部にある鉛管の孔またはインジェクター型ノズルより吹出す。

濃度、温度、硫酸第一鉄および攪拌の影響を考えると、最も妥当な作業条件が存在する。新しい浴は硫酸第一鉄が存在しないので比較的低温度で濃度も 2~20% で所定の時間にピッキングを行うことができる。硫酸第一鉄が増加してくるとピッキングの速度が遅くなるので酸の濃度を増すかまたは温度を上げるかして反応速度を増さなければならない。両方法とも用いられているが、普通は装置の温度を上げるために蒸気を用いるので浴の攪拌も増加する。最良の方法は酸濃度を一定にしておいて硫酸第一鉄による侵食速度の減退を温度によって調節することである。浴中に硫酸第一鉄が 2.5lb/gallon 以上溶解するとスケールの除去作用が非常に弱くなることが知られているのでこの点で酸の追加を中止し、残った浴はできるだけ使って最後に捨てる。酸が弱くなって硫酸第一鉄が増した浴は浴温を徐々に上げて速度を調節しながら最後には沸点までもっていきピッキングを行う。そうしてあとは捨てる。このようにすれば酸の濃度が非常に減るまで利用できて消費する酸を節約できる。

ピッキングの抑制剤

抑制剤のないピッキング浴は損失が多い。スケールを除くためには酸はある程度下の地金を溶かさなければならないが、抑制剤のない浴はスケールが除かれたのちも金属を溶かし、全部のスケールがとれたときには鋼は過度に侵されている。しかも金属が浪費されるのみならず酸もむだに使われるのでこの二つの損失を抑制剤によって防止する。抑制剤はピッキングにおける酸の作用を局限し下地金属が過度に侵されないようにする。一定面積当りの金属が抑制剤を加えた浴で侵される割合を無添加の浴と比較すると次のようである。無添加の浴の一例では 5 min に 102lb および 15min で 390lb であった。一方抑制剤を加えた浴では 5min で 1/2lb, 15min で 2lb および 30min で 5lb であった。上記の資料はすべて 10% 硫酸で温度 200°F で実験したものである。

金属が酸に溶けるときは一定量の水素が発生する。発生した水素ガスは単原子よりなり、これは速かに二分子結合して分子状あるいは気体水素となる。ピッキング溶液中で金属の表面に発生した水素はきわめて軽く、抑制剤のない浴では多数の気泡が発生する。これが水面に

達すると破裂して酸を激しく空中にまき散し、窒息性のヒュームが空中に浮遊して作業者を害し、作業場の金属や建物の石積みを急速に腐食する。昔の作業者達にとってはこの泡立ちが「浴は働いている」という目安になっていた。抑制剤は水素の発生を少なくしてこのヒュームを最小にとどめる。また抑制剤の発泡性は酸スプレイの場合を除いて浴の表面を覆い熱が放散するのを最も少なくする。抑制剤を用いることによって酸も金属も節約になるということはしばしば見逃されている間接的な利益の一つであるが、直接の利益としては (1) 浴の寿命が長くなり浴を作り換える手数が省ける。(2) 同じ量の酸で多量の金属がピッキングできる。(3) 酸のヒュームが最小になる。(4) 建物と装置の腐食が少なくなる。ある場合には硫酸によるピッキングより燐酸によった方がよいことがある。槽の数は硫酸ピッキングの場合水洗を完全にするため多数必要となる。燐酸は普通の状態では硫酸ほど腐食性がなく設備費が安く保守が容易である。作業者に嫌われる不快なヒュームや腐食性のヒュームも発生しない。昔は燐酸が硫酸に比して高価だったのであまり用いられなかったが、しかし最近の新しい方法では燐酸によるピッキングが良いといわれておりコストの点も他の酸と同じ位になりつつある。燐酸ピッキングは残留物が錆を誘発せず、容易に洗い流すことができるので燐酸皮膜処理の前処理に適している。またこの場合燐酸と硫酸とを併用することも推奨されている。硫酸は錆とスケールを除き、燐酸は硫酸を洗い流して錆を誘発する物質を中和する。燐酸はまた金属の上に薄い燐酸皮膜を残して塗装の良い下地となる。

総 括

金属表面についている油脂、蠟およびスケールのごとき汚れと顕在的および潜在的な錆を誘発する物質についての完全なる除去法につき述べた。ピッキングによって金属面は粗くエッチされ、塗装に際し機械的接着を助けている。このような接着法は使用条件が穏かで塗膜の寿命もあまり長くなくても良いときに有用である。

燐 酸 皮 膜

もし大気条件が苛酷で塗膜の寿命も長いことが要求されるときは、塗装する表面を化学処理して塗膜と化学結合するような処理をする。このような処理をして塗膜の寿命を何倍かに延すには多くの処理段階が必要である。鉄鋼に行う基本的な過程は表面を不溶性燐酸塩に変えることである。この燐酸皮膜法は次の四つの理由によって塗膜の寿命を非常に長くする。(1) 塗料の密着性を改善する (2) 非伝導性の結晶性不活性皮膜が塗膜と金属とを絶縁して電気化学的腐食を防止する。(3) 塗膜のきずから腐食の侵入が少ないこと。(4) 少量の塗料で長い寿命が得られること。これらの皮膜は厚い、肉眼的な結

晶性のものから平滑で硬く微結晶性のものまである。磷酸皮膜は基体金属とは良く密着しており、熱膨脹や機械的変形に対しては十分なる強度と柔軟性を持っている。

磷酸皮膜には二つの基本形がある。すなわち鉄の磷酸塩と亜鉛の磷酸塩である。二つのうち亜鉛の磷酸皮膜は一般に広く使用せられて良い結果を示している。亜鉛の磷酸塩は比較的厚く $60 \sim 4000 \text{ mg/ft}^2$ の範囲にわたって結晶性の皮膜が得られる。塗装の前処理としては 150 から 400 mg/ft^2 の皮膜が適当である。もつと厚い皮膜はもろく、塗装すると耐衝撃性および機械的強度が劣化する。厚い皮膜はまた結晶構造が粗くなり多くの塗料を吸収する。磷酸鉄の皮膜は前者より薄くて硬く微結晶性構造である。これは $40 \sim 90 \text{ mg/ft}^2$ の薄い層なので塗料の吸収が少なく少量の塗料で光沢ある仕上げができる。

亜鉛の磷酸皮膜は亜鉛の磷酸塩を飽和または過飽和させた磷酸溶液で処理する。遊離の磷酸は金属表面で反応するので少量は消費される。この金属表面において酸が消費されると溶液の磷酸亜鉛の溶解度は低下して金属の表面に析出する。硫酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、過酸化物のような促進剤は添加すると皮膜の生成速度を早める。それらはまた別の大切な作用があり、溶液に第一鉄塩が生じないようにする働きをもつ。遊離の磷酸が金属と反応すると、ある量の鉄は溶けて磷酸第一鉄となり入り込む。このためピッキングの液と同様、鉄は徐々に皮膜の生成速度が低下し、同時にできた皮膜の性質が劣化する。こうなったら液を捨てて入れ換える必要がある。しかし促進剤の添加により第一鉄の生成を防止し浴の寿命を高め得る。過剰の鉄は第二鉄塩として沈殿し、これは白色の泥となってタンクの底に沈む。工程は普通次の5から7段階である。

- (1) 洗浄：適当な洗浄法により金属の表面から油脂を除く。
- (2) 水洗：表面に残存する洗浄液を洗い流すこと。
- (3) ピッキング：錆とスケールを除くこと。
- (4) 水洗：次の工程に移る前に十分水洗し微量の酸も残存せぬこと。

(3) および(4)の工程は品物の表面に錆またはスケールがなければ省略するが洗浄後二度の水洗が望ましい。

(5) 磷酸皮膜処理

(6) 水洗：過剰の磷酸処理液を洗い落とす。

(7) 酸性水洗：クロム酸、あるいはクロム酸と磷酸混合液で処理して皮膜の表面を不動態化し水洗で残存するアルカリ塩を中和する。この水洗により表面は微酸性に保たれ、塗膜の寿命が最大になる。

(8) 乾燥してできるだけ速かに塗装。

1. 浸漬法

浸漬法は最も古くから用いられ、また広く用いられている方法である。品物は $3 \sim 10\%$ 容量濃度の溶液を

$160 \sim 210^\circ \text{F}$ に保った中に浸漬される。塗料が固着する皮膜の重量は $150 \sim 400 \text{ mg/ft}^2$ の範囲であって、 $2 \sim 5 \text{ min}$ で生成される。

2. 吹付け法

吹付け法は最近発達したもので、広く工業的に成功している方法である。溶液は貯蔵槽から吸い上げられノズルから品物に吹付けられて再び貯蔵槽に戻る。溶液の濃度は一般に浸漬法より低く普通 2% 位であって $110 \sim 160^\circ \text{F}$ で用いられる。吹付け法は塗料が固着する皮膜の重量が $150 \sim 400 \text{ mg/ft}^2$ 位のと時のみ用いられる。

3. ブラシ法

ブラシ法は大きさ、設置場所また部品の数等の関係で浸漬または吹付け法が経済的でないときに用いられ、磷酸処理の薬品は1から4倍の水に溶かし室温で使用する。希釈の比率は温度と時間によって調節される。普通1から10minの時間で $60 \sim 150 \text{ mg/ft}^2$ の皮膜が得られる。

液はブラシ、スポンジ、ぼろ布、あるいはスプレイガンを用いたり他の可搬性の装置を使用して塗布する。

以上述べたことは主として鉄鋼に対する処理法である。しかし他の金属、亜鉛、メッキした鉄、アルミニウムのようなものについても基本的には同じ方法でよい。ただ亜鉛とアルミニウムのピッキングには特別な処理が必要なのでこれについてはここではふれない。今日金属加工業界において重要なものになった磷酸皮膜の特徴について繰返してあげれば、特徴としては、(1) 塗膜の密着性を良くする。(2) 不活性な結晶性皮膜ができて皮膜と金属の間を絶縁し、電気化学的腐食を防止する。(3) 塗膜のきずから侵入する腐食がきわめて少ないこと。(4) 少量の塗料で長い寿命が保てること。

上記の特徴は磷酸皮膜の密着性が良く、不活性で電気絶縁性があるためである。皮膜は鉄鋼表面の必須の部分形成し、実際には鉄鋼の表面の一部が皮膜に変化するのである。

欠点は(1) 装置を多く必要とする。(2) 処理段階が多くなるため他の化学処理よりコストが高くなることである。磷酸法のコストは吹付け法では通常 $3.5 \sim 8$ セント/ 100 ft^2 であり、浸漬法では $5 \sim 15$ セント/ ft^2 である。ブラシ法のコストは 50 セントから1ドルの範囲であるがこれは一度使った薬品は回収して再び使用することが不可能なためである。

塗装前に良好で完全な前処理を行うことにより、工業界では年に数百万ドルの利益となる。ときにははじめはコストが高くても終りにはかえって安くなることがあり、これは単に塗料の寿命が延びたことによるだけでなく保守費や維持費が減少することによるのである。

本文に対する質疑は1957年6月の本誌に掲載の予定である。