金属溶射皮膜の耐食性とシーリング処理について

栄 幸 雄*・原 田 良 夫*

On the Durability of Sprayed Metal Coatings and Sealing Treatment

Yukio SAKAE* and Yoshio HARADA*

We made experiments on the durability of various sprayed metal coatings and on the effect of several sealing materials in order to make up for the poor durability of coatings due to their porosity.

Sprayed metals and sealing materials used for this experiment were as follows:

- (1) Sprayed metals :
Zinc, aluminum, copper, brass, tin, lead, and 18-8 stainless steel.
- (2) Sealing materials :
Phenol resin paint, and epoxy resin paint (heat curing type)
Polyvinylchloride paint, and chlorinated rubber paint (air drying type)

As a result of the experiments zinc and aluminum were suitable for preventing steel from corrosion, while other metals had no rust-preventive effect because of their porosity of coatings.

Though zinc and aluminum were excellent in that effect, sufficient effect could not be expected from them without suitable sealing materials because of the high dissolubility of coatings.

Heat curing paints were the best sealing materials. If only complete coating was obtained, even air drying paints would form ideal rust-preventive layers with their sealing effect and the characteristics of sprayed coatings.

The coatings treated by silicate treatment, when compared with non-treated coatings, showed considerable sealing effect. The practical application of this treatment, however, will be limited, since the treated coating are essentially inferior to paint films.

1. 緒 言

最近金属溶射法の有する軽便な作業性とその皮膜の特色ある耐食性について各方面から注目されるにしたがって、均質な皮膜を得るための作業方法の改良をはじめ適切な作業条件の検討が活発に行なわれるようになってきた。その結果、欧米における溶射法の応用例に比較するときわめて微々たるものに過ぎなかったわが国の溶射法の利用範囲も近時鉄構造物のサビ止をはじめ、石油、製糖製塩各プラントなどの装置類の表面処理にも適用される気運にある。

しかし現段階では溶射皮膜の単独使用は長期にわたる稼動に耐えがたい場合もしばしば経験されているので、この際各種金属による溶射皮膜の耐食性を調査するとともに塗装を併用することによって溶射皮膜の多孔性に起因する欠点を是正し、有能な溶射処理膜の特性を失わないで、これに塗料のすぐれた諸性質を加味したシーリング処理溶射皮膜の耐食性について実験を行なったものである。

2. 実 験 方 法

現在、もっとも広く使用されている溶射方法は、電気溶線式、ガス溶線式ならびに粉末式による3方法で、それぞれの特徴、性能に応じて随時用いられているが、今回の実験にはすべて電気溶線式による溶射法によって試験片の製作に当たった。

2-1 供試溶射金属

今回の実験に供した溶射金属の種類はスズ、亜鉛、銅、黄銅、アルミニウム、鉛などの非鉄金属をはじめ18-8ステンレス鋼の7種類で、それぞれ厚サ 2mm×幅 50mm×長さ100mm の軟鋼板の両面に約 0.3mm の厚サになるように溶射した。

2-2 溶射条件

金属溶射皮膜の諸性質は溶射方法の種類、溶射条件、および溶射技術などによって相当影響されることが知られているが、今回の溶射試験片の製作条件は第1表に示すようなものを基準とした。

なお、溶射前処理としての必要なサンドブラスタングには 60~80 メッシュの川砂を用いて空気圧力 4~5 kg/cm²、時間 30~60 sec、距離 100 mm²で処理した。

また、溶射厚みはシーリング処理を施すものには 0.1

* 新三菱重工業(株)神戸造船所(神戸市兵庫区和田崎町3丁目) Kobe Shipyard and Engine Works, Shin-Mitsubishi Jūkogyo K.K.

第1表 溶射試験片作製条件

溶射条件		溶射金属	スズ	亜鉛	銅	黄銅	アルミニウム	鉛	18-8 ステンレス鋼
線の送り速度	m/min		4.5	2.2	4.0	1.9	3.5	4.0	2.0
電流	A		70~75	40~45	50~55	30~40	55~60	60~65	60~80
電圧	V		16	16	18	18	16	16	18
溶射角度	θ°		90	90	90	90	90	90	90
溶射距離	mm		100	100	100	100	100	100	100
空気圧力	kg/cm ²		5.0~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0
線の直径	mm		1.3	1.1	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1

第2表 シーリング処理要領

塗料	処理条件	塗数回数	焼付温度	焼付時間	塗装色	備考
フェノール樹脂系		3	150℃	1hr/回	カッ色	各試験片に処理
エトキシリン樹脂系		3	180℃	1.5hr/回	透明	同上
ビニル樹脂系		2	—	—	銀色	亜鉛皮膜のみ処理
塩化ゴム系		2	—	—	淡青色	同上

mm, 溶射皮膜単独で試験するものは 0.3 mm とした。

2-3 シーリング処理の種類

多孔質な皮膜をシールするために用いた塗料の種類と塗装要領を示すと第2表のとおりであるが、これと併行して一部の工場ですでに実施し使用条件によってはかなりの効果を有していると言われている有機ケイ酸塩によるシーリング処理を検討した。この処理液の主成分はケイ酸四エチルエステルで、これが蒸発した際に残留するSiO₂を利用して皮膜の多孔質を改善しようとするものであり、便宜上この処理法をシリケート処理と呼ぶことにした。

以上のような処理を施工した各種試験片について屋外暴露、海水中浸セキ、0.1 N カセイソーダ水溶液中浸セキ、0.1 N 硫酸水溶液中浸セキ各試験を行ない、溶射、およびシーリング処理面の外観変化を記録するとともに重量測定を実施して腐食量を測定し、また海水による浸セキ試験では飽和甘コウ電極を基準として自然電極電位を測定し、溶射皮膜の腐食挙動について観察した。

3. 実験結果

3-1 屋外暴露試験

暴露場所は海岸より約 80m の距離にある4階建ビルの屋上に暴露台を南に面して置いて実施したので強風時には塩分を含んだ風に当たり、また煙突などよりかなりの量のバイ煙が降下するような環境である。約8カ月間試験を実施した結果は第1図のようであり無処理の溶射試験片は亜鉛、アルミニウムを除いてはすべてサビの発生あるいは強度に変色して長期間の試験に耐えがたいことを示している。

これに比べシーリング処理試験片は溶射金属の種類に関係なく概して良好であり、シーリングの効果は十分に認められた。

ただしシリケート処理は処理膜の本質上、塗膜ほど強固なシールを施工することが不可能なためにシーリング効果も若干低下するようであり、スズ、18-8ステンレス鋼溶射試験片などではうすいサビの発生が見られた。この傾向は重量測定結果にも現われ、サビの発生した試験片はもとより、外観的にはほとんど変化していない亜鉛、アルミニウム試験片でもシールを施工していないと、降下するバイ煙や飛来するジンアイを多孔質な皮膜中に蓄積する結果大きく重量増加を示した。この点シーリング処理試験片にはこの憂いがないので安定した状態が計測されている。なお鉛、スズなどの試験片が若干のサビの発生をみせながらも、重量的に大して変化しなかったのは、これらの金属自体が安定しておりそのうえ融点が低いため溶射皮膜を形成するとき金属粒子相互の融着がよく溶射皮膜としては比較的平滑な状態を示した結果ジンアイなど異物の付着が少なかったためと思われる。

3-2 海水中浸セキ試験

約6カ月間海水中に試験片を浸セキした結果を総括的に見れば、前記暴露試験による試験片の腐食状態がさらに激しく進行した状況を示しており、それだけにシーリングの効果をもっとも明確に現われている。この試験によっても塗料によりシールした試験片はほとんど変化せ

第1図 屋外暴露試験による重量変化

ず、きわめて良好であったが無処理の溶射試験片は二三の金属皮膜を除いては少なからずサビを発生して腐食している状況が見られた。

たとえばスズ、銅、黄銅、鉛、18-8ステンレス鋼などの溶射試験片はいずれも素地鋼板にいちじるしくサビが発生するか、皮膜自体にもフクレやキレツを生じてハク落しやすくなる傾向が明らかに認められ、亜鉛、アルミニウムなどの溶射試験片などにおいても素地鋼板のサビを発生しないまでも、皮膜自体が多くの水酸化物を生成して消耗しつつあることがわかる。

これらの状況を皮膜の自然電極電位測定結果から見れば第2図のように、亜鉛、アルミニウムなどの鉄鋼に対して卑な金属皮膜は水酸化物の生成によって若干電位の変動が認められるが依然として防食力を維持しており、これと全く反対の電位を示す鉛、銅、黄銅、18-8ステンレス鋼の皮膜に比して有能な防食効果を發揮していることがうかがえる。

一方、合成樹脂系の塗料でシールした試験片はいずれも全く変化がなく良好であったが、シリケート処理を施した亜鉛、アルミニウム以外の金属を溶射した試験片は少なからず素地鋼板のサビを発生しておりシーリング効果は認められない。

また塩化ゴム系の塗料によりシールした試験片も試験後3カ月を経る頃からシーリング面にフクレを生じはじめる傾向があり他の塗料に比較すると性能的に若干劣るようである。

3-3 希硫酸中浸セキ試験

試験期間が短い(1週間)にもかかわらずこの試験においてはシーリング処理膜の優劣が比較的明瞭に現われた。すなわち、フェノール、エトキシリン樹脂系塗料でシールした試験片は処理面が非常に硬くその上、0.1N程度の酸にはよく耐えるため異常は認められなかった。しかし、一部の塩化ゴムや塩化ビニル系塗料による処理面は塗装回数差にもよるが、膜面に存在するピンホールを通して酸が浸透して溶射金属と反応し水素ガスを発生するため、これが原因してシール面がフクレだし以後急速に腐食が進行するのが見られた。

第2図 海水中における表面電位の変化(飽和甘コウ電極照合)

シリケート処理試験片は無処理の皮膜よりもいくぶん腐食量が少ないが前記各塗料によるシール面に比較すれば一層多孔性に富んでいるため酸による皮膜の溶解がはやく、この

第3表 希硫酸、希カセイソーダによる皮膜の腐食量
(浸セキ期間1週間) (g/dm²)

溶射金属	試験 処理法	希硫酸中浸セキ		希カセイソーダ 中浸セキ	
		無処理	シリケート 処理	無処理	シリケート 処理
亜鉛		5.430	3.594	0.230	0.200
アルミニウム		0.700	0.220	6.900	1.000
銅		1.230	0.840	0.099	0.140
黄銅		2.345	1.400	0.050	0.115
スズ		0.150	1.065	0.275	0.275
鉛		+0.435	0.005	0.260	0.340
18-8ステンレス鋼		2.390	1.550	+0.010	0.240

程度の腐食性環境ではシーリング効果は期待できない。

なお、溶射金属自体の耐酸性としては鉛、スズなどが溶射性皮膜上にそれぞれの硫酸塩を生成してこれが一種のシーリング効果を現わして良好な結果を示した。

3-4 希アルカリ中浸セキ試験

0.1N カセイソーダ水溶液中に1週間浸セキした結果は概して希硫酸中浸セキ試験結果と同じような傾向を示しているが、塩化ゴムによってシールした試験片は耐アルカリ性に富んでおり、シール面にピンホール、キズなどの欠陥がないかぎりかなりの耐食性が期待されるのではないと思われる。

溶射金属としては鉛、スズなどの耐酸金属がアルカリ中ではかえって溶出する量が多くなり、銅、18-8ステンレス鋼の溶射皮膜に比べて安定性に乏しいようである。

第3表に、希硫酸および希アルカリ中に1週間浸セキした場合の試験結果を示した。

4. 考 察

4-1 溶射皮膜の耐食性とその改善方法

以上の試験結果を総括すると、金属溶射皮膜の利用に当ってはよく皮膜の諸性質を知り、使用条件を完全に把握してのち、適用することが望ましい。

これは溶射皮膜が他の表面処理膜に比較して、①多孔質、②溶射中の酸化物の混在など、特異な性状を有しているためであり、純金属に比較すれば溶射皮膜の耐食性はかなり低下することが認められた。たとえば、鉛、スズ、銅、黄銅、18-8ステンレス鋼など金属自体の耐食性がすぐれていてもこれを鉄鋼上に溶射した場合は、素地の点食を助長し、防食に逆効果をきたすことが海水中に浸セキした試験結果においても明確に見られた。このように鉄鋼に対して電気化学的に貴な材料の溶射による鉄鋼のサビ止は全く期待しえないが、逆に電位の低い亜鉛、アルミニウムなどでは有効に防食作用を営むので鉄鋼防食の見地からはすこぶる有用な方法と考えられる。

ただ海水などの電気伝導性のよい溶液中において使用される場合には、やはり皮膜の多孔性と酸化物の混入によって亜鉛、アルミニウム皮膜の消耗がむやみに促進される結果溶射皮膜の寿命が短縮される傾向があるので、長期にわたる防食効果を高度に維持するためにはなんらかの後処理を必要とするわけである。米国などでは早くからこの点に着目し Self fluxing alloy と称する合金を溶射後加熱溶融して多孔質性を改善するとともに、皮膜中に存在する酸化物を Flux の作用で球状にして影響を少なくし、そのうえ素地鋼板と皮膜を完全に密着させ、画期的な方法が講ぜられていると言われるが、わが国の実情から考えればまだ実用の段階ではなく、とくに大構造物に溶射処理を適用する場合には、塗料の併用が簡便かつ効果的な方法であることが今回の実験結果からでも実証されたわけである。この場合溶射皮膜の多孔質な性質が逆に塗装下地として有益に働き、あたかもサンド・ブラスチングを施工した面に塗装するような状況を呈するので塗膜と溶射膜の密着はきわめてよく、したがってシーリングの目的は完全に達せられる。

4-2 塗装によるシーリング処理の効果

溶射皮膜のシーリング処理に用いられる塗料は、一般に合成樹脂系の展色料を有するものが推奨されており、American Welding Society の溶射作業規格¹⁾や、昨年、大阪府の総合科学技術委員会溶射専門委員会が制定された作業規格²⁾などにおいても塩化ビニル系の塗料を海浜地帯や、重工業地帯で使用される鉄鋼サビ止用溶射膜のシーリングに用いるように規定している。

一方、J. C. Hudson³⁾らは英国の重工業地帯である Sheffield において、各種の亜鉛処理法による耐食性の比較実験を行ない、溶射法によってえられる防食皮膜も他法（溶融メッキ、電気メッキ拡散浸透法）に比しなんら見劣りなく、被覆した亜鉛量に比例して耐食年数が増加することを報告している。したがってこの結果から考えれば溶射皮膜の単独使用でも、かなりの耐食性が期待されるので、シーリング処理は必ずしも必要ではないが第1図に示したように、大気中に暴露した場合溶射皮膜が多孔質かつ表面がアライで、空气中に浮遊するホコリの付着が多く、また降雨時には雨水をよく透過するなど、他法による亜鉛皮膜よりも多量の亜鉛を消耗させるような環境下におかれるので長期にわたる鉄鋼の防食にはシーリング処理の施工は不可欠のものと考えられる。

このような場合のシーリングには、さきに述べた塩化ビニル系の塗料がもっとも一般的に使用されるものと思われるが、水しぶきの飛来が考えられるような条件下では塩化ゴム系の塗料が推奨されていると聞いたのでこの両者について実験を行なったもので、いずれも無処理の溶射皮膜と比較すると格段の耐食性を示した。しかし、

常に海水などに浸っているような環境において使用する場合にはシーリング面にピンホールやキズのないことが必要であり、もし不完全なシーリングのときには、海水がこれらの欠陥部を透して溶射皮膜をおかす現象が認められたので、シーリングはていねいに行ない、できればシーリングの回数を増やすことが望ましい。

焼付型の塗料によるシーリング効果は、耐海水、耐酸、耐アルカリ、耐候の各試験を通じてもっとも安定した成績を示し、外観的には全くといってよいほど変化が見られなかった。これは焼付を行なった膜面が相当強じんであるため、水分はもとより希薄な酸やアルカリなどでもシーリング面を透過することができないので、溶射皮膜は完全に防食されたものと考えられる。

したがって今回の実験では溶射金属の種類にかかわらずエポキシ樹脂ならびにフェノール樹脂系の焼付塗料でシーリングした試験は全く完全であった。

4-3 シリケート処理の効果

この処理方法は前述したようにケイ酸四エチルエステルの揮発後に残留する SiO_2 （含水物）を溶射皮膜中に充テンして耐食性の向上を計る方法であるので、いかに慎重に処理を行なっても塗膜に比較すると水分の透過がきわめて容易であるため、シーリング処理としては完全なものではない。たとえば海水中に浸セキした試験片を観察しても銅、スズなど鉄鋼より貴なる金属の溶射皮膜をシリケート処理を施した場合、試験開始後数日間はほとんど変化しないが、日時の経過にしたがって点々と赤サビの発生が見られるようになる。これは明らかに海水がシリケート処理膜を浸透して素地鋼板に達し、腐食作用を営んだものと考えられる。したがって今回の実験結果からみても、 SiO_2 自体は常温において化学的に安定した物質であるが、塗料によるシーリングに比し防食能力に劣り、かような腐食条件下での使用には耐えられないことが推察される。

ただし、用途によっては無処理の溶射皮膜よりは安定性があり、とくに大気中にて使用する場合には鉄粉やホコリの付着物が無処理のものに比し、はるかに少ないので、溶射皮膜の消耗も少なくなるものと考えられる。第4図においてシリケート処理試験片のみが重量減少をきたしているのはシリケート（ SiO_2 ）のハク落によるもので溶射金属の腐食によるのではない。

第3～4図は鉄鋼の防食に常用されている亜鉛溶射皮膜に対する各シーリング処理の効果について、暴露と海水中浸セキ試験結果の場合を例にとり取りまとめたものである。

また、第4表に今回の試験結果の大略を総括して示した。

第3図 海水浸せき試験における
シーリング処理の効果
(亜鉛溶射上)

第4図 屋外暴露試験における
シーリング処理の効果
(亜鉛溶射上)

5. 結 言

鉄鋼の防食に金属溶射法を適用する場合には、溶射皮膜の性質上スズ、銅、黄銅などの金属溶射は避けることが望ましく、亜鉛、アルミニウムなど鉄鋼より電極電位の低い金属のみがこの目的の対象となる。しかしこのような場合でも溶射皮膜のみでは長期にわたる使用に耐えが

たいので、塗料によって皮膜の多孔質な面をシールすることがもっとも適当、かつ効果的な方法であることを確認した。この場合、溶射皮膜の多孔性と表面の適度なアラサは塗装下地としてもすぐれており、密着性のよい塗膜が得られるので、塗料の性能も十分に活用することができる。すなわち、塗膜が耐水、耐酸、耐アルカリ、耐候などの性質を有するならば、これに溶射金属の特性が加味され、その利用範囲は大いに拡大されるものと考えられる。

なお、シリケート処理による方法は無処理のものに比較すれば使用条件によってはかなりのシーリング効果が認められるが、その処理膜が本質的に塗膜に劣るため、本処理法の活用は多くの制約を受けることが予想される。

終りに本実験を行なうに当り、溶射試験片製作に協力いただいた大阪メタリコン工業(株)に謝意を表する次第である。(1959. 2. 9 受理)

文 献

- (1) American Welding Society (1954)
- (2) 大阪府総科委, 溶射専門委員会, 溶射作業規格
- (3) J.C.Hudson and J.F.Stanners, J. of Iron and Steel Inst., 175, 381 (1953)

第4表 総 合 結 果

試験 シー リング	屋 外 暴 露						海 水 浸 セ キ						希 酸 浸 セ キ						希アルカリ浸セキ					
	N	S	V	G	P	E	N	S	V	G	P	E	N	S	V	G	P	E	N	S	V	G	P	E
溶射金属																								
亜鉛	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	—	—	○	○	○	○	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○
銅	△	△	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	×	△	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○
黄銅	△	△	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	×	△	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○
スズ	△	△	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○
鉛	△	△	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○	△	△	—	—	○	○
18-8ステンレス鋼	×	×	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	×	×	—	—	○	○	○	○	—	—	○	○

[注] (1) ○…良好 △…皮膜の変色ならびにわずかに鉄サビが発生する程度 ×…鉄サビの発生大、皮膜の溶解変化大
 (2) N…無処理 S…シリケート処理 V…ビニル樹脂系塗料 G…塩化ゴム系塗料 P…フェノール樹脂系塗料 E…エトキシ樹脂系塗料