

溶射技術

THERMAL SPRAYING TECHNOLOGY

Vol.29
NO.1

- 特集 ● 溶射プロセスの動向と基礎知識
- 溶射皮膜の品質評価
 - 技術解説 / ガストネルプラズマ溶射の金属ガラスへの応用
 - 連載講座 / プラストの基礎知識



High Pressure/HVOF
Model JP-5000
超高速フレーム溶射装置

日本ユテック株式会社  PRAXAIR  TAF

無溶剤 1 液型無機系封孔剤

山口達夫・小原修一
(株) ディ・アンド・ディ 事業開発部

1 はじめに

1910年にDr. Schoopにより発明された溶射は、その後、溶射材料、溶射装置および溶射加工方法の開発が進み、溶射加工技術は防食に対する鉄鋼構造物などの基材保護を目的とした溶射と、各種工業分野における耐磨耗、気密、耐熱、断熱、電気絶縁などに機能的に使用されており、現時点においてその事業規模は400億円/年を超えているものと思われる。

しかしながら、溶射皮膜には、その形成メカニズム上、必然的に多くの気孔、間隙、亀裂が存在しており、これら気孔をいかに少なくし、緻密な皮膜を形成させるかの溶射技術の開発も進んでいるものの、気孔をゼロにすることは難しく、封孔剤を浸透させて気孔を塞ぐことで皮膜の物理的および化学的性質を改善する封孔処理が実施されている。

この封孔剤としては、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂等の主材にアルミニウム等の顔料を分散し、これらをアルコール、芳香族炭化水素等の溶剤により固形分を10～15wt%に希釈した有機系封孔剤、耐熱性を要求される場合には主材をケイ酸塩ナトリウム系²⁾、シリケート系³⁾等とした無機系封孔剤が使用されてきている。

しかしながら、これら封孔剤は気孔に浸透し固化して気孔を塞ぐ主材・顔料の濃度（固形分濃度）が低いため、1回の塗布では気孔の充填が不十分となり塗布回数を増やす必要があるとともに、溶剤として使われるアルコール、芳香族炭化水素等の逸散が環境によくないことも問題視されている。

さらに、鉄鋼構造物などの基材保護を目的とした防食溶射において、その意匠性を要求される場合は、従来の封孔剤では封孔処理後、再度、塗装を行わなくてはならないことより、封孔と塗装が同時にできる着色封孔剤も

要望されてきた。

当社が開発上市している無溶剤 1 液型無機系封孔剤パーミエイトは、従来の封孔剤が持つ欠点である低固形分濃度、低耐熱性および封孔・塗装の同時施工不可を解消できしており、その需要も多岐に渡り、6年を経過した大型防食溶射工事における成果も確定したことにより、本報において無溶剤 1 液型無機系封孔剤パーミエイトについて報告させて頂く。

2 無溶剤 1 液型無機系封孔剤

ミクロンオーダーの気孔へ液が浸透するためには、低粘度、低表面張力が必須であり、表1に示すとおり浸透性潤滑剤、トルエンはその性能を持っているが硬化できないため封孔剤としては不適である。一方、溶剤が蒸発することで固形分が固化する一般塗料は高粘度ゆえに封孔剤として使用するにはアルコール等溶剤で固形分濃度を10～15wt%となるように希釈せざるを得ない状況にある。

パーミエイトはアルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物（オリゴマー）と硬化触媒から構成されており、粘度、表面張力共に低いため気孔へ浸透しやすく、その浸透過程において空気中の水分を吸収し、図1に示すように徐々にこの水と反応して無機系ポリマーを形成し硬化することで気孔を塞ぐ特性を持っている⁴⁾。

この硬化反応は、図2に示すように約半年間にわたり

表1 各種液体の粘度・表面張力

物質名	粘度 mPa・s	表面張力 mN/m
パーミエイト HS-100	16	26
浸透性潤滑剤	2	22
トルエン	0.6	26
水	1	73
一般塗料	100～500	27～40

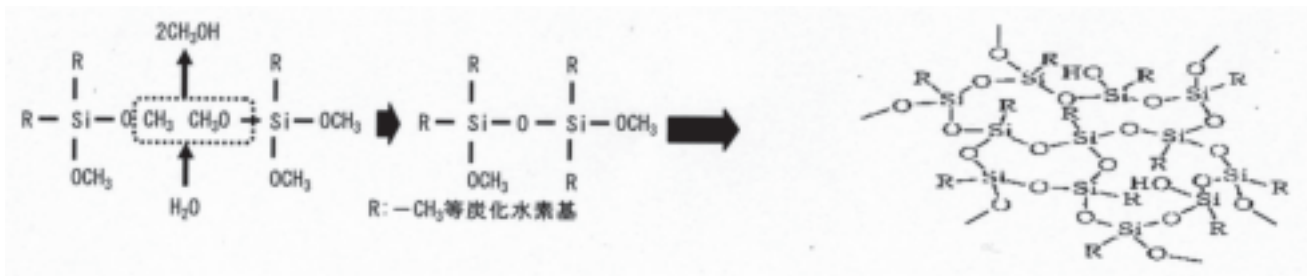


図1 パーミエイトの硬化メカニズム

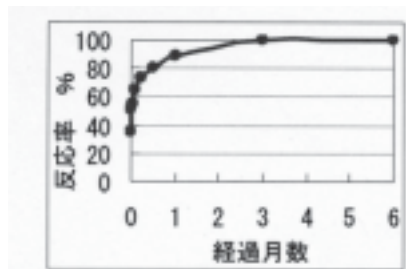


図2 パーミエイトHS-100クリアーの硬化反応

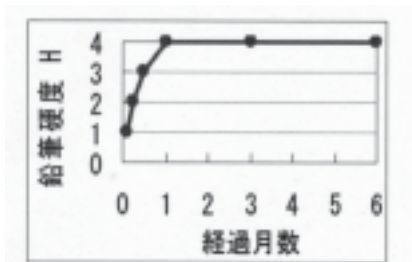


図3 パーミエイトHS-100クリアーの硬度変化

継続し、その初期硬化速度は硬化触媒の種類・量、温度、湿度により影響されるが、HS-100クリアー標準品は室温保持において24時間後、指で撫でも跡が残らない程度まで硬化させるべく硬化触媒の量を調整している。

よって従来の塗料の希釈型封孔剤に比べると、常温においては、最終的な硬度を得るには図3に示すように1、2ヶ月かかることとなる。

当然ながら、封孔剤塗布後加熱することにより初期硬化速度は大幅に早くできることにより、次の作業に必要な塗膜硬度に数十分で到達させることも可能である。

この無機系封孔剤パーミエイトの特長は、1)無溶剤1液型、2)硬化反応により形成されるポリマーは無機系ポリマー、3)着色封孔剤も可能(封孔・塗装の同時施工が可能)、4)高付着性であり、以下少し詳細に述べる。

2.1 無溶剤1液型

図4に塗料の溶剤希釈型封孔剤、図5にパーミエイト

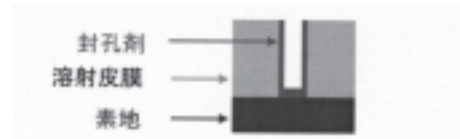


図4 塗料の溶剤希釈型封孔剤による気孔封孔

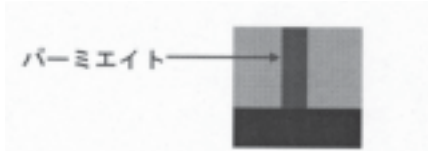


図5 パーミエイトによる気孔封孔

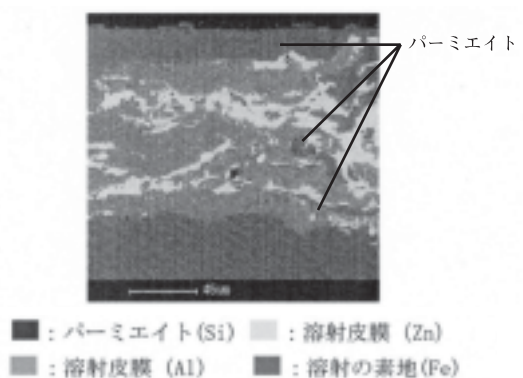
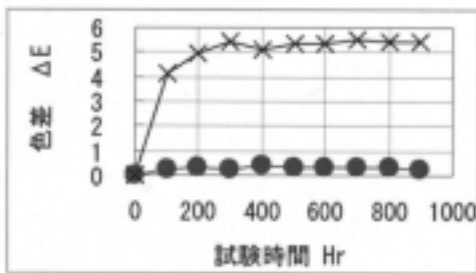
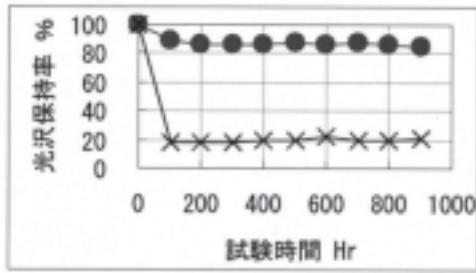


図6 Zn-Alアーク溶射皮膜の封孔後のEPMA

による封孔のモデルを示している。

塗料の溶剤希釈型封孔剤は、封孔剤が浸透後、大量の溶剤が蒸発することで気孔の内面、底部を固形分が覆った形となっており、気孔そのものを塞ぐことはできない。勿論、この形態で要望する性能、例えば防食性等が満足できていれば問題はないが、満足しえない性能、例えば電気絶縁性等もあると思われる。この場合、封孔処理を繰り返すことで気孔充填率を上げることも可能である。

一方、パーミエイトは無溶剤であるので、浸透した成分は硬化反応で発生するアルコール、水を除いて全てポリマーとなり、気孔充填率は非常に高くほぼ100%であるとも言える。また硬化反応時に発生するアルコール、水は分子として逸散するので気孔に孔を残すことはない。



● パーミエイトHS-100 × エポキシ樹脂

図7 UV照射における光沢および色差の経時変化
UV照射：岩崎電気SUV-W151
UV照射量：160mW/cm²、約66Hr照射が新宿の1年間の照射量に相当

この封孔特性については、図6に示すZn-Alアーク溶射皮膜のEPMAによる元素マップ評価において、パーミエイトの成分であるシリカが溶射皮膜の気孔すべてを塞いでいることにより証明できており、かつ、この封孔特性をZn-Alアーク溶射皮膜⁹⁾およびAl-Y-Coのプラズマ溶射皮膜¹⁰⁾において評価研究した論文も発表されている。

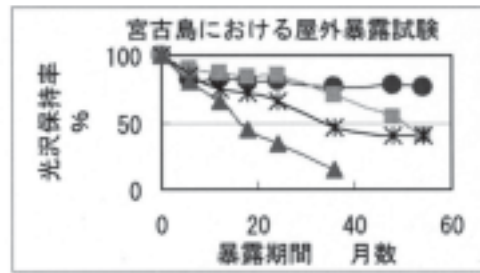
2.2 無機系ポリマー

パーミエイトが形成するポリマーは、図1に示すように、-Si-O-Si-O-を主鎖とした無機系ポリマーであることより、下記のごとき無機物特有の優れた特性が得られる。

①フッ素樹脂を超える耐候性

エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の有機ポリマーの主鎖である-C-C-C結合は、地球に到達している350nm波長の紫外線により励起され結合が切断されることで劣化してチョーキングを起こすが、パーミエイトが形成する無機系ポリマーの主鎖-Si-O-Si-O-の励起紫外線は270nm波長であり、地球に到達していないことにより結合は切断され難くチョーキングは起こさない。

その結果、図7に示すように塗膜の光沢および色差ともに約15年間相当の紫外線照射後も大きな変化は見られず、図8⁷⁾に示すように屋外暴露試験においてもフッ素樹脂および有機無機ハイブリッドを凌駕する結果が得ら



● パーミエイト * アクリルシリコン樹脂
■ フッ素樹脂 ▲ アクリルウレタン樹脂

図8 屋外暴露試験⁷⁾

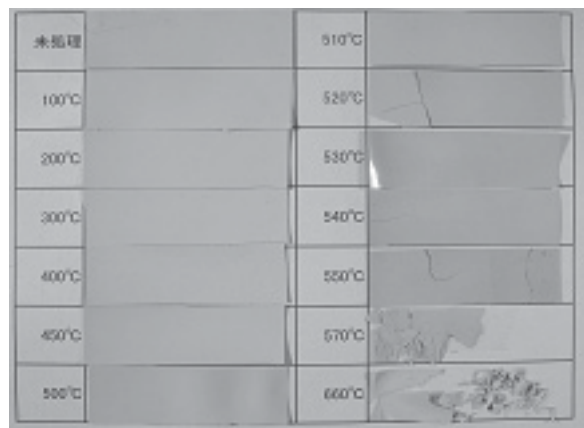


写真1 パーミエイトHS-100単独塗膜の電気炉加熱

れる。

②耐熱性

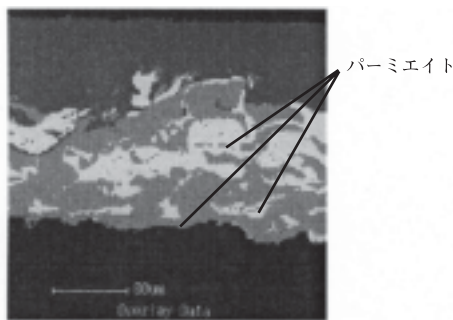
写真1に示すようにパーミエイトの単独塗膜を電気炉で加熱した場合、昇温による塗膜の縮小化はあるものの550°Cまで塗膜破壊は起こっておらず、570°Cにて塗膜は破壊されている。さらに、DSC分析においては550°Cにて急激な重量減少が起こっていることより、パーミエイトHS-100から形成される無機系ポリマーは500°C程度の耐熱性があると判断できる。

③電気絶縁性

当社では電気絶縁性の評価を行っていないが、同様の化学構造を持つシリコン樹脂は電気絶縁性に優れており、かつパーミエイトによる封孔は前述している通りほぼ100%近い気孔充填率が達成できるので、従来の塗料希釈型封孔剤に比べ、高い電気絶縁性が得られるものと考えられ、一部ユーザーにおいてパーミエイト封孔によりセラミック溶射皮膜の電気絶縁性を飛躍的に向上された事例もある。

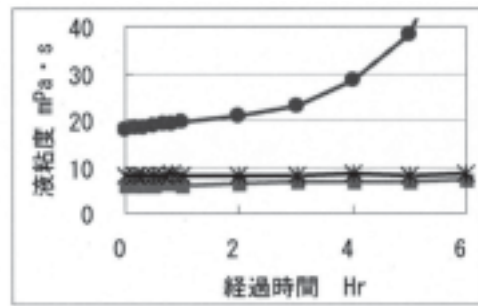
2.3 着色封孔剤

鉄鋼構造物の防食溶射においては意匠性を要求される



■ : 顔料 (Ti) ■ : パーミエイト (Si)
 ■ : 溶射皮膜 (Zn) ■ : 溶射皮膜 (Al)

図9 Zn-Alアーク溶射皮膜の着色封孔後のEPMA



● HS-100 ■ HS-80
 * 変性球状樹脂塗料のシナー希釈 (固形分10wt')

図10 封孔剤液粘度の経時変化

ことも多く、従来の塗料希釈型封孔剤では固形分濃度が低いため着色して塗装を兼ねた封孔を行うことは非常に難しかった。一方、パーミエイトは無溶剤であることより、これに顔料等を分散させることにより着色封孔剤とし、塗装と封孔を1工程で行える特性を持っている。

一方、着色封孔剤を作り上げるためには、着色塗料に要求される塗膜の耐久性、顔料等の安定分散による色別れ防止、隠蔽性、流動性等を満足させる塗料化技術が必要となるが、当社はパーミエイトHS-200シリーズとして無機質塗料を上市販売しており、この塗料化技術を活用することで無機系封孔剤HS-100の塗料化は大きな障壁とはならず着色化を達成できている。

次に顔料を分散した場合、その顔料が気孔の開口部等でパーミエイトの浸透を妨げないかとの問題が残るが、図9に示すとおり、顔料は溶射皮膜表面および大きな気孔に残存し、その間隙をぬって浸透したパーミエイトが溶射皮膜気孔全てを塞いでいることが実証されている。

この着色封孔剤を採用頂いた鉄鋼構造物の防食溶射封孔は6年経過後も、無機ポリマーであるがゆえ全く塗膜の景観変化もなく好評を得ている。

2.4 付着力

溶射皮膜と封孔剤との付着力が問題視されるのは主として、溶射皮膜表面に塗膜を形成させる系となるが、パーミエイト着色封孔剤は図6,図9に見られる通り気孔の封孔と塗膜が一体化して根付き塗膜となっているので溶射皮膜から剥離することはなく、プルオフ法による付着性試験においては溶射皮膜の凝集破壊もしくは溶射皮膜の基材からの剥離となっている。

さらには、パーミエイトの主成分であるアルコキシランが硬化反応時、亜鉛、鉄等と化学結合している³⁾ことから強い付着力が得られている。

3 封孔しうる気孔の径および浸透深さ

Zn-Al溶射皮膜のEPMA分析、Zn-Alアーク溶射皮膜⁵⁾およびAl-Y-Coのプラズマ溶射皮膜⁶⁾の研究論文において、パーミエイトHS-100の浸透深さは約100 μm程度となっており浸透深さに制約があるものと考えられる。

浸透には液粘度が小さいことが必須であるに係わらず、パーミエイトは塗布、浸透開始と同時に加水縮合反応を進めるので図10に示すように液粘度が徐々に上昇し、ある時点で浸透が停止してしまうことが、パーミエイトHS-100標準品において浸透深さが約100 μm程度に制約されている要因となっている。

一方、従来の塗料希釈型封孔剤はより深く浸透すると言われていますが、これは図10に示すように溶剤の種類によるものの、液粘度上昇が非常に遅いため、より深く浸透しているものだと考えられる。

よって、塗料希釈型封孔剤と同程度の浸透深さを達成する無機系封孔剤として、図10に示すように、より初期液粘度が低く、かつ硬化速度を低下させたパーミエイトHS-80を上市販売している。ただし、HS-80は形成される塗膜のクラック感受性が強いいため溶射皮膜表面に塗膜の形成を要求される系には不適であり、封孔のみの系に適している。

パーミエイトHS-80,100が封孔できている最小気孔径は、特殊な封孔処理技術を用いて40nm径を封孔したユーザー情報もありますが、通常の封孔処理(刷毛塗り-自由浸透)においては、水銀圧入ポロシメーターによる測定等により100nm程度以上との結果を得ている。

4 施工実績

鉄鋼構造物の防食溶射皮膜に対するパーミエイトHS-



写真2 空港侵入灯橋梁



写真3 高速道路橋梁

100着色封孔剤による封孔・塗装の大型施工は、2003年空港進入灯橋梁工事（写真2）を始めとして、高速道路橋梁（写真3）、道路構築物等があるが、いずれも現時点において塗膜の景観変化も見られず、無機系ポリマーの高耐久性を実証できている。

一方、プラズマ、HVOF等の溶射皮膜、クロムめっき、鋳物等塗膜を形成させない封孔については、皮膜の気孔率がごく小さいため顧客当たりの需要量は少ないものの徐々にその封孔性能を認知して頂き、需要が拡大しておりますが、その使用状況については秘密保持上提示できないことをお詫びする。

5 おわりに

当社が開発上市している無溶剤1液型無機系封孔剤パーミエイトについて、その技術および施工実績等を報告させて頂きました。

当社は、この溶射封孔技術を活かし、コンクリート、木材、石、タイル等気孔がある基材に対し、基材の特性

および求められる性能に対応した封孔剤を開発し上市販売しておりますので、それらの技術を活かし、皆様のご協力、ご指導のもとさらに高性能の溶射封孔剤の開発を取り進める所存です。

参考文献

- 1) 馬込正勝：“防食溶射の変遷と現況および今後の問題点について”，（社）日本防錆技術協会支部総会講演会資料(2001)
- 2) 蓮井淳：“新版溶射工学”，1996
- 3) 松村真佐男：“金属溶射皮膜の無機系封孔剤「セラテクトGSシール」”，塗料の研究，No.139，Nov.，2002
- 4) 日本国特許第3816354号”封孔剤”
- 5) H.Kanematsu,Dana M.Barry, Paul McGrath, A.Ohmori：“Corrosion Protection of Metal Spray Coating By Using An Inorganic Sealing Agent For Its Micro-pores”，International Thermal Spray Conference & Exposition, Osaka, Japan,May 10-12 (2004)
- 6) Y.Kato, D.C.Van Aken：“Salt Fog Corrosion Testing of Al-Y-Co based Nano-crystalline and Amorphous Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spray”，The ASM international Surface Engineering Congress and Exposition Orland (FL2004)
- 7) 阪上俊規：“ゾルーゲル法による有機-無機ハイブリッドコート材”，「無機系塗料・コーティング材の開発動向」講習会（2001）