

当社の金属表面処理剤の製品紹介

三新化学工業（株）研究所

山本 良成

[1]はじめに

当社は、昭和24年（1949年）に創立し現在、柳井、平生の2工場において、有機ゴム薬品の製造を中心とした化学薬品を製造しております。

平成4年7月には、研究所を新設し、ここでは、これまで培ってきた技術を応用して、主に新しい有機硫黄化合物の合成、分析、用途開発を行っております。

有機硫黄化合物は、加硫促進剤、加硫剤等のゴム用薬品の他、防錆剤、医薬用中間原料、酸洗インヒビター、重合調整剤、化学研磨剤、殺菌剤、めっき用添加剤等多岐の用途に多用されておりますが、本稿では当社の金属表面処理剤である防錆剤、化学研磨剤についてご紹介いたします。

銅、銅合金用防錆剤として使われている**2-メルカプトベンゾチアゾール（略名：MBT）**^{1)、2)}は、ゴム用薬品としても使われております。当社のMBTは、自動車用冷却水の不凍液（LLC）にも使用されており、この方面での製品は、国内唯一のメーカーであります。従いまして、ほとんどの不凍液メーカーに**サンビットN-G**または**N-40（MBTのナトリウム塩）**という商品名で納入しています。

研究所では、このMBTを基に、その誘導体を合成し、各金属に対する評価試験を実施し、銅、銅合金以外の鉄、ニッケル、アルミ等に対しても、広範囲な防食効果を発揮する新規な防錆剤**サンビットPBT（3[2-（ベンゾチアゾリル）チオ]プロピオン酸）**の開発に至り^{3)、4)、5)、6)、7)}、現在、不凍液⁸⁾、切削油剤分野等にも徐々に使用され始めております。

ここでは、この研究をさらに押し進めて機械加工・金属加工用一時防錆剤及び塗料、切削油剤等の防錆添加剤の分野で好評な、鉄系用水溶性防錆剤**サンビットPMTシリーズ**について紹介します。⁹⁾

また、防錆剤の研究の過程で、金属腐食抑制効果とは正反対の腐食促進効果を有する、顕著な有機硫黄化合物を見つけ、これを応用して従来の化学研磨液では難しいとされていた、オーステナイト系ステンレス鋼の全鋼種を化学的に研磨できる**化学研磨剤サンビット507**を開発し、製品化しました^{1)、11)}。

現在、機械的研磨及び電解研磨では不可能な、小型で複雑な形状のステンレス鋼製品や電子材料用部品等に使用されています。特に、微細な表面加工（バリ取り、平滑化、光沢性付与等）には威力を発揮し好んで使用されております。

[2] 金属表面処理剤の製品

2-1. 水溶性防錆剤 サンビットPMTシリーズ

現在、水溶性防錆剤は、その性状からみて次の4種類に分類されます。

ワックスエマルジョンタイプ

油状型エマルジョンタイプ

ケミカルソリューションタイプ

気化性タイプ

当社の水溶性防錆剤サンビットPMTシリーズは、ケミカルソリューションタイプといわれる防錆剤に使用され、金属加工工程間の一時防錆剤、鋳鉄、鉄鋼製品の防錆に最も多く利用されております。

さらに、上記の工程間在庫・出荷時の防錆処理も含め、油性防錆剤においてもベタツキ、油汚れ、火災危険性またはコスト高などの問題が生じる場合などには、防錆油の代わりに使用されております。

この水溶性防錆剤の特長は、金属加工時に防錆皮膜を除去することなしに、塗装や組み立て工程も可能で、工程の短縮化ができることにあります。

従来のケミカルソリューションタイプですと、防錆効果が1～2週間以内と短く、また季節的な要因、例えば梅雨期などの湿度の高い環境下では、短時間で効果を失うため、使用環境を考慮しながらその範囲が限定されておりました。

当社の水溶性防錆剤サンビットPMTシリーズは、特異な有機カルボン酸誘導体を主成分としており、従来の水溶性防錆剤に比較して、長期間の防錆効果が持続する強力な新しいケミカルソリューションタイプを実現しました。

これにより加工工程間の合理化、省資源、作業環境等の改善がさらに促進されております。

また、サンビットPMTシリーズで防錆処理した金属表面上の防食皮膜は、水や温水で洗浄することにより、除去することが可能であるということも特長のひとつになっております。

(1) 特長

サンビットPMTシリーズを使用（水で希釈）することにより、次のような特長が期待できます。

1. 鉄鋼・鋳鉄等の鉄系用に対する高い長期的な防錆が可能になります。
2. 溶剤が水ですので、防錆コストの大幅なダウンが出来ます。
3. 油性防錆油に比べ塗布表面にベタツキが無く、また工場の美化に貢献します。
4. 面倒な脱脂工程の簡略化が出来ます。
5. 弱アルカリ性タイプ（pH8～9）で、安全性が高く取り扱いが容易です。
6. 人体への有害性基準に分類される化合物は含有していません。
7. 水質汚濁防止法で定められた化合物は含有されていません。
8. 原液及び水で希釈した液は引火性がありませんので、火災の危険性が有りません。
9. 工場内の油汚れが激減し、作業環境の向上に有効です。

(2) 主な用途

1. 金属加工工程間の一時防錆（非鉄は含まず）。
2. 気密・圧力試験・磁気探傷試験水などの水に添加して防錆。
3. 塗装前の一時防錆。
4. 金属表面処理後の一時防錆。
5. 水溶性切削剤・研削剤・圧延剤等の金属加工液及び塗料等への防錆添加剤。
6. 酸洗浄・脱脂後の一時防錆。
7. 短期油性防錆剤など油剤から、PMTシリーズに代替。

(3) 品目別の性状及び特徴

種類	品目	外観	比重 (20℃)	pH (25℃)	特長	防錆期間 (10倍水希釈)	対象 金属
標準 タイプ	サンビット PMT	黄褐色 透明液体	1.14~1.16	8.0~9.0	塗料の密着性良好。 金属加工液、塗料等への添 加剤の添加剤として有効。 屋内の長期防錆力を発揮。	屋内 1~2 か月	鉄鋼 鋳鉄
油膜 浸透 タイプ	サンビット PMT-2	黄褐色 透明液体	1.14~1.16	8.0~9.0	油膜浸透性付与タイプ。 洗浄効果あり。 屋内で長期の防錆力を発揮。	屋内 1~2 か月	鉄鋼 鋳鉄

表-1. サンビットPMTシリーズの品目別性状及び特徴

(4) 防錆効果について

下記に屋内放置試験、湿潤試験及び使用時における水希釈倍率に対する防錆効果を示す。

1. 屋内放置試験

表-2. は、当社の水溶性防錆剤の代表的な製品であるサンビットPMTを使用した屋内放置試験の結果である。他社の有機アミン系 A 及びカルボン酸系水溶性防錆剤 B と比較して、鋳鉄部品に対する防錆効果が優れている。また、鋼部品（SPPC-B）、一般構造用圧延鋼材（SS-400）についても同試験を行った結果は、他社品 2 種類は 10~45 日以内で錆の発生が認められたが、サンビットPMTは 60 日間防錆効果を維持した。

試料	防錆効果評価日数(日)						
	1	10	15	30	45	60	90
サンビットPMT	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
他社品 A	◎	◎	○	△	×	×	×
他社品 B	◎	◎	◎	◎	○	△	×
ブランク	◎	△	×	×	×	×	×

表-2.サンビットPMTの屋内放置試験

(注意)

- 試験期間：平成6年10月～12月（90日間）
- 希釈濃度：各試料は水10倍希釈水
- 試験方法：鑄鉄試験片（FC-20）を320番研磨紙で研磨し、脱脂乾燥後に各試料の10倍希釈水に浸漬処理する。次に試料液から取り出し、自然乾燥させて屋内放置で錆の発生を目視観察して評価した。
- 目視判定基準
◎；錆なし ○；数点の錆 △；10～50%の錆発生 ×；50%以上の錆発生

2. 湿潤試験 (BBT)

サンビットPMTシリーズの4種類と他社水溶性防錆剤、短期型他社防錆油を鑄鉄（FC-20）の試験片で、40℃、80%RH条件下において湿潤試験を実施した。

図-1の結果で判るように、サンビットPMTシリーズは従来の他社水溶性防錆剤と比較して、防錆効果が優れており、サンビットPMT-2は短期型他社防錆油と比較しても同等な効果を発揮する。

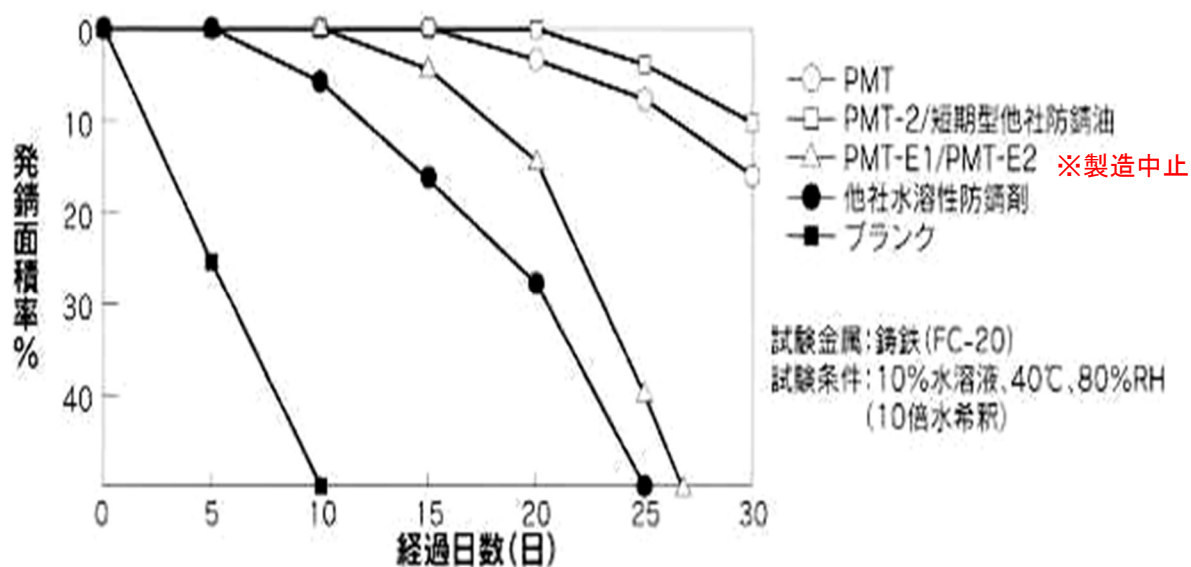


図-1.サンビットPMTシリーズの湿潤試験

3. 水希釈倍率と防錆効果

表-3. は、サンビットPMTシリーズを水で5～20倍希釈して、鋳鉄の試験片を使用し40℃、80%RH条件下で湿潤試験を行った結果である。水の希釈率によって防錆期間のコントロールが可能で、使用環境によって希釈率を変えて使用できる。

希釈 倍率 (倍)	経過日数 (日)	経過日数									
		3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
PMT	5	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
	10	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△
	20	○	○	○	△	△	△	△	△	X	X
製造中止											
PMT -2	5	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	10	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
	20	○	○	○	△	△	△	△	X	X	X
製造中止											

試験金属: 鋳鉄(FC-20)
試験条件: 40℃、80%RH

○: 発錆面積率0%
△: 発錆面積率1～25%
X: 発錆面積率26～100%

表-3. サンビットPMTシリーズの水希釈倍率と防錆効果

2-2. オーステナイト系ステンレス鋼用の化学研磨剤サンビット507

ステンレス製品の研磨は、機械的研磨（バフ研磨、バレル研磨等）や電解研磨によって行われていますが、被研磨材の形状が複雑な部品や小さな薄板、特殊な形状、線、薄板などに対しては研磨が適用し難く、局所的な光輝ムラを生じるため、多大の労力と時間を要し、経済的に劣るなどの難点があります。このような製品に関しては化学研磨法が使用されている。

化学研磨とは、化学的に金属を均一に腐食させることにより金属表面に光沢を付与し、かつ平滑にする方法であり、金属製品を適当な化学薬品溶液中に浸漬するという簡単な操作によって、美しい耐食性に富んだ金属表面を得ることができるのです。

化学研磨は、操作が簡易であるばかりでなく、機械的又は電氣的作業が不必要で、ただ化学薬品溶液の中に短時間（一般的に30秒～10分）浸すだけで、複雑な形状を有する部材にも光沢性を与え、しかも平滑な金属表面が得られます。

今までオーステナイト系ステンレス鋼は、SUS301から317Lまで耐食鋼材としての種類が多く、化学研磨する上で、満足な表面状態を得る為には、数種類の化学研磨剤を使い分ける必要がありました。

特に、異なるグレードの鋼種の組み立て部品の場合、全ての鋼種を均一な光沢で仕上げ、かつ平滑化を一度に多量処理することは、工業的に難しい状況であったわけです。

しかし、当社の化学研磨剤サンビット507は、これらの難点を解消し、オーステナイト系ステンレス鋼の全鋼種に対して化学研磨を可能にした適用範囲の広い化学研磨剤です。

この新しいタイプの化学研磨剤は、当社の特長ある硫黄化合物を利用することにより、オーステナイト系ステンレス鋼の全鋼種に適用出来るようになりました。しかも**従来の化学研磨剤に比べて、化学研磨処理の高速化が可能になり、光沢付与及び金属表面の平滑化作用をさらに向上させた新しいタイプの化学研磨剤**です。

また、サンビット507は、作業環境と安全性を考慮してフッ酸を含まず、建浴時の酸濃度（塩酸と硝酸の混酸）も5%前後である。

このため、公害性が少なく廃水処理も容易となり、排ガスや臭気の発生も少なく、作業環境の改善や安全性も高まり、廃水・排ガス処理費等の低減にもつながっています。

以下、サンビット507について、通常品のSUS304、316専用品であるサンビット505と比較しながら、その概要を説明します。

(1) サンビット507の化学研磨処理工程

図-2. は、サンビット507・505の化学研磨処理工程の概要と処理前後のステンレス部品の状見本である。

化学研磨処理工程中の中和処理は、十分な水洗浄が可能な場合は除くことができ、光沢性及び耐食性をさらに向上させるためには、サンビット507処理後、十分な水洗をして硝酸（2：3）による不動態処理（常温で30分浸漬後、水洗浄）を行う場合もあります。

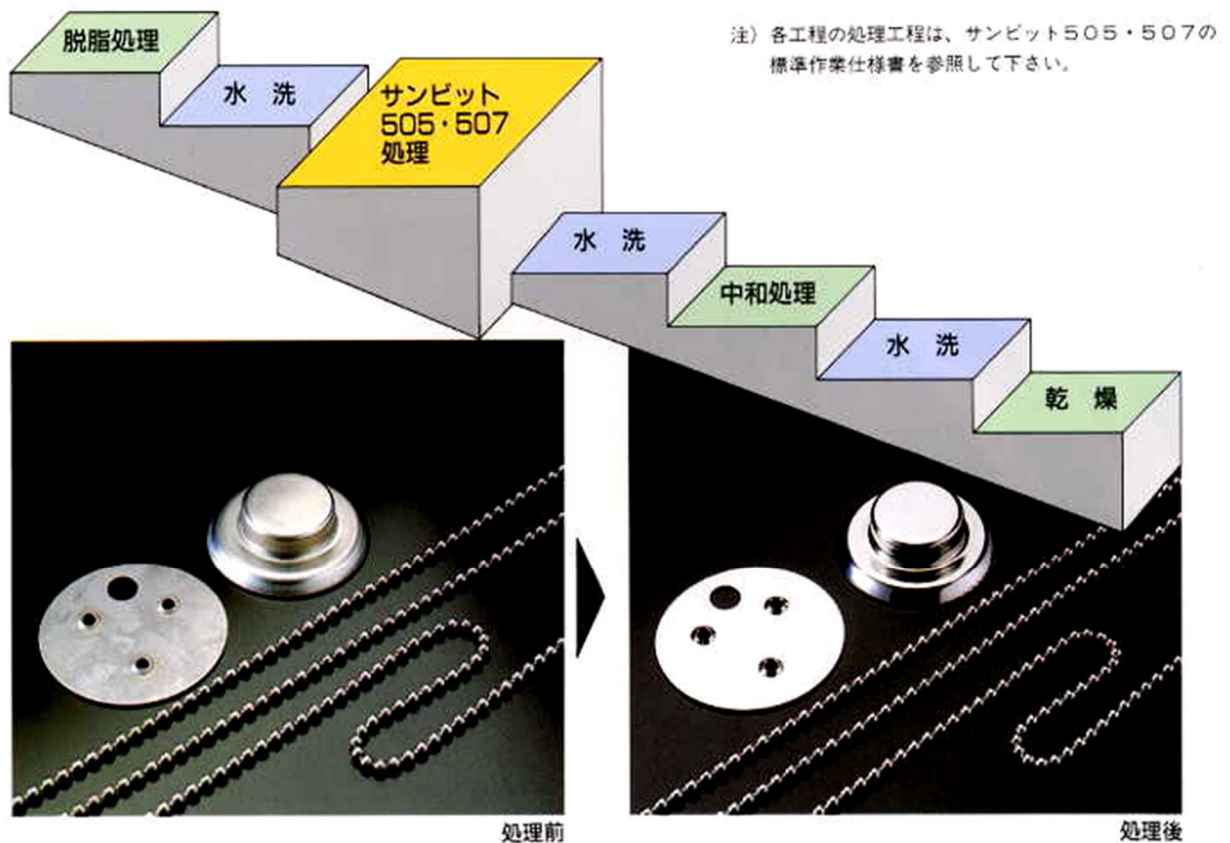


図-2. サンビット505・507の化学研磨処理工程と処理前後のステンレス部品

化学研磨の研磨機構について

化学研磨は、被研磨金属の表面に必然的に発生する局所的な電位差を利用するもので、被研磨面の金相学的、結晶学的及び幾何学的な不均一性に基づく局所的な溶解速度の差異が抑制されなければなりません。研磨時に被研磨面と研磨液面との間に表面層が生成し、この表面層（拡散層）の生成によって、溶解速度の調整が行われます。

このような表面層には、粘液層と固体皮膜層があり、粘液層は平滑化（マクロ研磨）に、固体皮膜層は光沢化（マイクロ研磨）に寄与しています^{12)、13)、14)}。

オーステナイト系ステンレス鋼の化学研磨剤であるサンビット507A剤は、塩酸と硝酸からなる混酸を基本溶解成分とし、これに当社の特殊な有機硫黄化合物等によって溶解速度をコントロールさせ、金属表面の凸部を凹部より優先的に溶解させることで光沢付与させる。しかも平滑化も従来品に比べ向上させることが可能になりました。

(2) 特長

1. 複雑な形状、溝部や内面の光沢付与とバリ取りができます。
2. 処理表面は、平滑化が優れたため、耐久性に富み、金属光沢性が持続します。
3. 異物等の付着がない清浄な金属表面が得られます。
4. 金属加工変質層を発生させません。
5. 処理の作業が、極めて簡単で熟練を要しません。
6. 小物類の均一な大量同時処理ができます。
7. 機械的研磨及び電解研磨に比べて研磨処理が短縮でき、作業能率が向上します。
8. 美観が向上します。
9. 廃液処理が容易です。
10. 特別な機械、電気設備が要りません。

(3) 用途

1. 電気・電子・自動車等の精密プレス部品のバリ取り処理（30ミクロン以下）と平滑化に。
2. 医療機器類などの複雑な形状の内面研磨に。
3. 築用部品・家庭用部品の美観、耐食性の向上に。
4. めっき、エッチング処理の表面前処理剤に。
5. 電子材料部品等の表面平滑化、清浄表面処理に。

(4) サンビット507・505の種類と性状について

品名	種類	外観	比重（20℃）	pH（25℃）
サンビット507	A剤（光沢剤）	淡黄色～淡黄褐色の若干粘性がある透明液体	1.00～1.05	2.5～4.0
	B剤（基本液）塩酸・硝酸系	無色～淡黄色透明液体	1.08～1.23	1～2 (1%水溶液)
サンビット505	光沢剤	濃褐色油状物と淡黄褐色の透明液体（二層系）	1.00～1.02	5～7
	基本液塩酸・硝酸系	無色～淡黄色透明液体	1.08～1.23	1～2 (1%水溶液)

表-4. サンビット507・505の種類と性状

(注意) サンビット507の建浴液の調製方法：

水（75%）にB剤（17.5%）を投入して混合した液にA剤（7.5%）を加えて均一溶解させる。

(5) サンビット507化学研磨の効果について

1. オーステナイト系ステンレス鋼の鋼種別適用範囲

表-5. に示すように、従来品のサンビット505に比較して、サンビット507はすべてオーステナイト系ステンレス鋼種に適用できます。しかも、フェライト系、マルテンサイト系にも光沢性付与は難しいが、平滑性作用は付与可能です。

品名	材質							
	オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS)							
	304	304L	305	309S	310S	316	316L	317L
サンビット507	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
サンビット505	◎	×	○	△	△	○	△	△

表-5. サンビット507・505のオーステナイト系ステンレス鋼種に対する化学研磨効果

- (注意) 1. 光沢性の基準 (目視判定): ◎; 光沢性良好 ○; 光沢性有り △; 多少の光沢 ×; 変化
2. 505は7分処理、507は5分処理

2. 化学研磨処理効果 (サンビット507・505の7分処理例)

SUS304より耐食鋼であるSUS316Lに対しサンビット507は、表-6. で示すように通常品のサンビット505で、SUS304を化学研磨処理した表面光沢付与率とその溶解量を比較しても、サンビット507は共に高い化学研磨効果の向上を示しています。

品名	素材鋼種寸法 (mm)	光沢度 (相対反射率) (%)		片面の減厚 (μm)	溶解量 (mg/cm^2)	重量減量 (%)
		処理前	処理後			
サンビット507	SUS316L No.2B仕上げ板 50×20×1	30	76	11.1	8.6	2.4
サンビット505	SUS304 No.2B仕上げ板 50×20×1	17	65	5.0	4.0	1.1

表-6. サンビット507・505の化学研磨処理効果

- (注意) 光沢度 (相対反射率): アルミニウム鏡面板を標準とした場合の波長800nm光における対比光沢度であり、島津製作所UV-265fs型自動分光光度計を用いて測定する

3. 化学研磨の処理表面積

表-7. は、化学研磨の処理表面積においてサンビット507が、通常品のサンビット505に比べSUS304の処理能力で50%程度の向上があることを示します。

品名	鋼種	処理時間 (分)	処理表面積 (dm ² /10L)
サンビット507	SUS304	5	160
	SUS316L	7	130
サンビット505	SUS304	7	107

表-7. サンビット507・505の化学研磨処理能力

4. 他社の化学研磨剤との研磨効果比較について

未処理SUS304試験片(50×20×1mm) No.2仕上げ板(粗度; Ra 0.111, Rmax; 0.72、光沢度(800nm); 14.3%)を使用して化学研磨時間3分、7分処理で、サンビット507、505と他社の化学研磨剤との研磨効果を比較しました。サンビット507の処理は、表-8. で判るようにサンビット505及び他社の化学研磨剤と総合的に比較して、金属光沢性及び平滑性(粗度)が優れます。

メーカー名	品名	用途	化学研磨 処理温度 (°C)	結果										備考
				重量減率 (%)		光沢性 (目視判定)		光沢度		粗度(μm)				
										Ra		Rmax		
				3分	7分	3分	7分	3分	7分	3分	7分	3分	7分	
当社	507	301~317L	96~100	0.5	1.2	△	◎	62	70	0.10	0.08	0.68	0.46	
当社	505	304、316	96~100	0.3	0.9	△	◎	37	66	0.10	0.09	0.76	0.70	
R社	A	304、305	97~99	0.1	0.1	×	×	19	21	0.12	0.12	1.32	1.58	
N社	B	16~14SUS、 304、コパール	85~90	4.3	10.1	△	△	59	63	0.22	0.17	1.66	1.14	刺激臭有り
	C	304系	90~99	0.2	0.7	△	○	47	69	0.09	0.09	1.18	0.82	
	D	301~304	92~95	0.4	1.1	○	◎	56	54	0.13	0.22	2.34	3.86	
S社	E	304系	90~95	1.1	3.7	○	○	53	71	0.09	0.09	1.10	0.72	
D社	F	304	90~95	3.7	8.5	◎	○	73	70	0.14	0.16	0.88	1.44	光沢性にバラツキ有り 電解研磨と同等の光沢性

表-8. サンビット507・505と他社の化学研磨剤との研磨効果

(注意)

1. 光沢度(相対反射率); アルミニウム鏡面板を標準とした場合の波長800nm光における対比光沢度であり、島津製作所UV-265fs型自動分光光度計を用いて測定する。
2. 粗度; JIS B 0601(1982)に準じ小坂研究所製SE-30K型三次元表面粗さ測定機で測定する。

[3] 今後の商品開発

21世紀を迎え、益々、地球的な規模で資源の節約と安全性を配慮する時代になってまいりました。

また、PRTR法（化学物質管理促進法）の施行、労働安全衛生法の法改正によって、化学物質の生産者、取り扱う業者および使用者は、今まで取り扱っていた化学物質についても、その基本的な性状、性能、安全性等を認識して、安全性の高い化学薬品を生産又は使用して行かなければならない状況となってまいりました^{15)、16)}。

金属表面処理剤の商品化については、今まで以上に地球環境を考慮し、また使用環境へ対応した商品開発が必要となります。

今後、自動車の軽量化に伴うアルミ等非鉄金属類の使用量の増加が着実に進み、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛及びそれら合金用水溶性防錆剤の要望が増えつつあります。

表面処理分野においても、この需要が大きくなると推察されます。

これらに対応して、本稿で紹介したサンビットPBTシリーズを発展させて、**マルチタイプ型の低濃度で防食効果を発揮する水溶性防錆剤**に改良する研究開発に取り組んでおります。

また、現在、金属表面処理の前処理剤または最終製品の研磨処理剤として使用されるステンレス鋼用化学研磨剤は、研磨の処理温度条件が鉄鋼用及び銅・銅合金用化学研磨剤（過酸化水素/硫酸系、処理温度は20～65℃）に比較すると70～90℃以上と高く、しかもオーステナイト系以外のマルテンサイト系、フェライト系ステンレス鋼、鉄-ニッケル系合金及び鉄-ニッケル-コバルト系合金等の幅広い鋼種への使用ができないため、使用分野が限定されます。

このことから1. **適用鋼種の拡大** 2. めっきの完全自動化と排ガス対策用としての**研磨処理温度の低温下**（60℃以下） 3. **低公害性**（低COD、BOD、低又は脱窒素化） 4. **処理速度・平滑光沢性の向上** 5. **長寿命化**（処理能力の向上）等の要望に対応可能な**鉄系合金用化学研磨剤**の開発が最大の目標となります。

[参考文献]

- 1) 特許公告：昭 45-31552、さび止め下塗塗料の製造方法 (1970)
- 2) 特許公開：平成 12-273092、2-メルカプトベンゾチアゾール塩水溶液組成物 (2000)
- 3) 特許公告：平成 1-28108、防錆剤 (1989)
- 4) 特許公開：平成 2-311599、金属加工用水溶性油剤及び金属加工法 (1990)
- 5) 赤司 澄夫、堀 正：防錆管理、35、No.12、ベンゾチアゾール誘導体塩類の防食効果 (1991)
- 6) 特許公告：平成 5-35227、アルミニウムおよびアルミニウム合金の腐食抑制剤 (1993)
- 7) 特許公開：平成 8-217767、3-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ]プロピオン酸の製造方法 (1996)
- 8) 特許公開：平成 9-227425、エチレングリコールの安定化方法 (1997)
- 9) 特許公開：平成 12-2398868、金属用防錆組成物 (2000)
- 10) 特許公開：平成 8-225966、金属用化学研磨液及び化学研磨方法 (1996)
- 11) 特許：3017369、オーステナイト系ステンレス鋼の化学研磨浴 (1999)
- 12) 金属表面技術協会編：金属表面技術便覧(改定新版)、113-114、(1987)
- 13) 呂 戊辰：新版金属表面加工概論、180-185 (1985)
- 14) 間宮 富士夫、山口 裕、渡辺 與七：化学研磨と電解研磨、3-14 (1997)
- 15) 富田 進：金属加工現場を取り巻く環境問題、潤滑経済、'00. 11月号 2-6 (2000)
- 16) 環境白書のあらまし：官報資料版 (第 2954 号付録)、'00. 9月 13日 (2000)

