

## 硫黄含有樹脂による金属腐食評価技術の検討

綿貫陽介・恩田紘樹・牛木龍二\*・黒崎紘史\*\*

An attempt to evaluation the metal corrosion by sulfur-containing resin

WATANUKI Yosuke, ONDA Koki, USHIKI Ryuji and KUROSAKI Hirofumi

硫黄含有樹脂の成形時に起こる金属腐食を再現するために、流通反応装置を用いてポリ 1,4 フェニレンサルファイド(PPS)を 300℃で加熱した際の揮発成分を金属に接触した後、炭素硫黄分析によって金属上の硫黄量を定量した。その結果、PPS 揮発成分と接触した鉄・コバルト・ニッケルの中では鉄が最も硫黄量が高く、腐食されやすいことが示唆された。さらに、窒化鉄や四酸化三鉄は鉄と比べて PPS 揮発成分と接触した時の硫黄量が少なかったことから、これらの表面処理によって硫黄腐食を抑制できる可能性が考えられた。

キーワード：ポリ 1,4 フェニレンサルファイド、硫黄腐食

In order to reproduce the metal corrosion caused by the sulfur-containing resin molding, the amount of sulfur on Fe, Ni and Co powder was quantitated by carbon and sulfur analysis after contacting with the volatile component of Poly(1,4-phenylene sulfide)(PPS) at 300 °C by using flow reactor. As a result, because Fe had the highest sulfur content, it was suggested that Fe was the most corrodible. In addition, it was conjectured that this sulfur corrosion could be suppressed by nitridization and passivation because the amount of sulfur on FeN and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> after contacting with the volatile component of PPS were less than that of Fe.

Keywords : PPS、sulfur corrosion

### 1 緒言

近年、自動車部品の軽量化による燃費向上を目的として、金属から樹脂への代替が進んでいる。また、自動車部品への代替樹脂のうち、ポリ 1,4 フェニレンサルファイド(PPS)は耐熱性、耐薬品性が優れるため装部品やエンジン室内部品等で使用される<sup>1)</sup>一方、PPS は硫黄含有樹脂であり、成形時に樹脂から発生する硫黄含有ガスが金型を腐食するという報告もある<sup>2)</sup>。

現状の金属部材の硫黄腐食評価方法としては、H<sub>2</sub>S や SO<sub>2</sub> といった硫黄系ガスと金属部材とを接触<sup>3)</sup>、あるいは硫黄粉末と金属部材を恒温槽に設置することで、金属部材の外観を評価する方法が挙げられる。しかしこれらの方法はいずれも目視での評価であり、硫黄腐食の程度を定量的に評価することは困難である。

そこで本研究では、硫黄含有樹脂を加熱した際に発生するアウトガスを金属に接触させる時に発生する含硫黄成分と金属を接触させるための流通系反応装置を構築し、さらに炭素硫黄分析装置を用いて上記含硫黄成分と接触した金属について、硫黄量を定量することで、硫黄腐食の評価を試みた。さらに、酸化被膜や窒化处理といった表面処理による硫黄腐食抑制効果についても検証したので報告する。

### 2 方法

#### 2.1 試料

硫黄含有樹脂として、PPS(シグマアルドリッチ製、25212-74-2)を用いた。金属試料には鉄(Fe)(富士フィルム和光純薬(株)製、平均粒径 150μm)、ニッケル(Ni)(富士フィルム和光純薬(株)製、平均粒径 150μm)およびコバルト(富士フィルム和光純薬(株)製、平均粒径

表1 金属粉末の比表面積

金属種	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
Fe	0.44
Co	0.47
Ni	0.44
FeN	0.41
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.5

180μm)、窒化鉄(FeN)(Alfa Aesar(株)製、平均粒径 44μm)、四酸化三鉄(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)(関東化学(株)製、鹿1級)を使用した。

表1に各試料の比表面積を示す。なお、本研究で用いたFe、Ni、Co、FeNおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の比表面積を相対圧0.1、0.2および0.3の時のKr吸着量からBET法<sup>4)</sup>により求めたところ、それぞれ0.44、0.47、0.44、0.41および4.46 m<sup>2</sup>/gだった。

## 2.2 PPS加熱時の揮発成分採取

PPSを成形温度である300°Cで加熱した際に発生する揮発成分の採取には、図1に示すような流通反応装置を使用した。

配管には外形3.17mm(内径2.17mm)のステンレス配管(ジーエルサイエンス製、SUS316)を用い、N<sub>2</sub>ボンベより供給されるN<sub>2</sub>は調圧弁(ユタカ製GF1-2516-RS1-V)、マスフローコントローラー(MFC)(コフロック製、MODEL8500)により流量を50ml/minに調整した。また、加熱部にはφ12の耐熱ガラス管を用い、PPSを1g充填した。また、加熱部を電気炉を用いて300°Cで2時間加熱し、PPSからの析出物をガラス管の出口側に設置した24mm四方の大きさのカバーガラス(松浪硝子製、角カバーガラス 正方形 No.1)上に捕集した。

## 2.3 PPS揮発成分の金属粉末への接触

PPSを成形温度である300°Cで加熱した際に発生する揮発成分を金属粉末に接触させる場合には図2に示すような中通反応装置を使用した。加熱部のガラス管内にPPSと金属粉末を充填し、石英ウールで金属がPPSに直接接触しないようにした。なお、この時、充填したPPSおよび金属粉末の重量はそれぞれ1gお

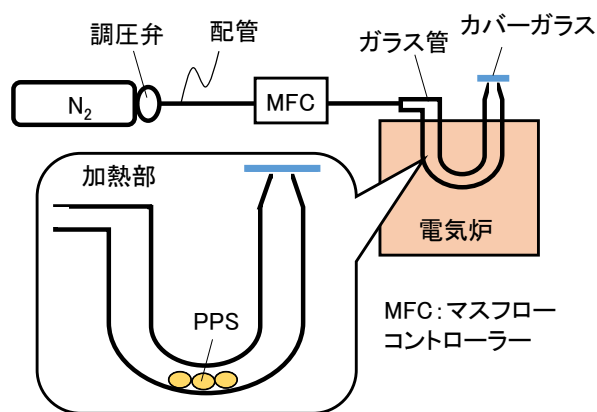


図1 流通反応装置を用いた PPS 揮発成分の採取

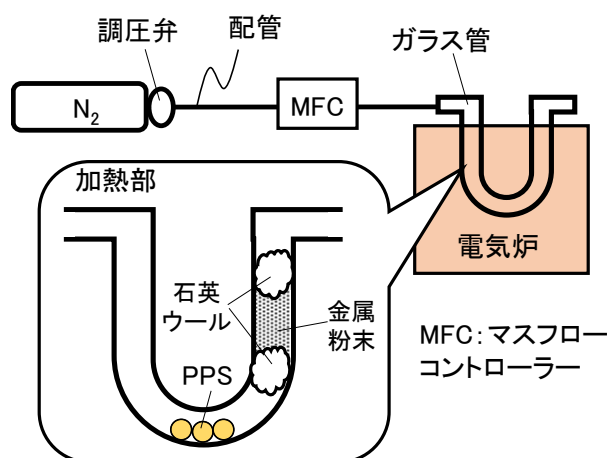


図2 流通反応装置を用いた PPS 揮発成分の金属粉末への接触

び3gとした。

PPSと金属粉末を充填したガラス管を、電気炉を用いて300°Cで1時間加熱し、PPSからの揮発成分を金属粉末に接触させた。なお、加熱時のN<sub>2</sub>流量は50ml/minとした。

## 2.4 分析

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にはガスクロマトグラフ四重極型質量分析計(7890B GC/5977A MSD、アジレントテクノロジー(株)製)及びマルチショット・パイロライザー(EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ(株)製)を用いた。また、分離カラムはUltra-Alloy5(30m×0.25mmID、フロンティア・ラボ(株)製)を使用した。キャリアガスにはHeを用い、パイロライザーにおける加熱温度は300°C、カラムオープン温度は40°Cから320°C(昇温速度20°C/min)、カラム流量は1.0ml/min、スプリット比は50:1で分析を行った。なお、ライブラ

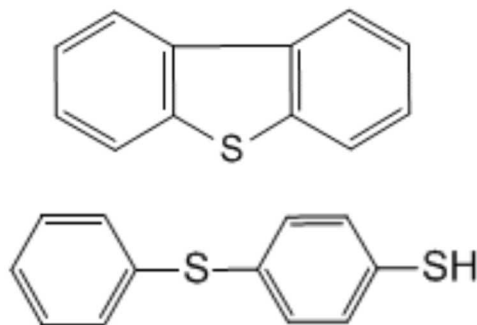


図3 PPS を 300°Cで加熱した時の揮発成分に含まれる含硫黄成分

リー検索には NIST14 を用いた。

金属粉末に含まれる硫黄量の定量は、高周波加熱炉方式による赤外線吸収法炭素硫黄分析装置 (LECO 製、CS844)を用いた。なお、試料量は 0.5g とし、助燃材としてタングステンとスズを 7:3 の割合で混合した助燃剤(LECO 製、Lecocel II)を添加した。

### 3 結果および考察

#### 3. 1 PPS 加熱時の揮発成分に含まれる含硫黄物質

PPS を 300°Cで加熱した際の揮発成分を明らかにするため、2.2 に記載の方法によりカバーガラス上に付着した析出物について熱分解ガスクロマトグラフ質量分析を行ったところ、図3に示すような含硫黄物質が検出され、それ以外の含硫黄物質は検出されなかった。

PPS 製造時の主原料は硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ )とパラジクロロベンゼンであることから、検出された含硫黄物質は PPS の熱分解により生成したと考えられた。また、PPS を 300°Cで加熱しても硫化水素や単体硫黄はほとんど発生しないことが示唆された。以上のことから、硫黄含有樹脂による金型の硫黄腐食はこのような PPS オリゴマーが原因物質と考えられた。

#### 3. 2 実鋼材金属の硫黄量比較

2.3 に記載の方法に準拠して PPS 揮発成分を Fe、Ni および Co 粉末に接触した場合における金属 1mol あたりの硫黄量を図4に示す。

Fe、Ni および Co 1mol あたりの硫黄量はそれぞれ 0.71、0.25 および 0.16 mmol だった。

表1に示した Fe、Ni および Co 粉末の比表

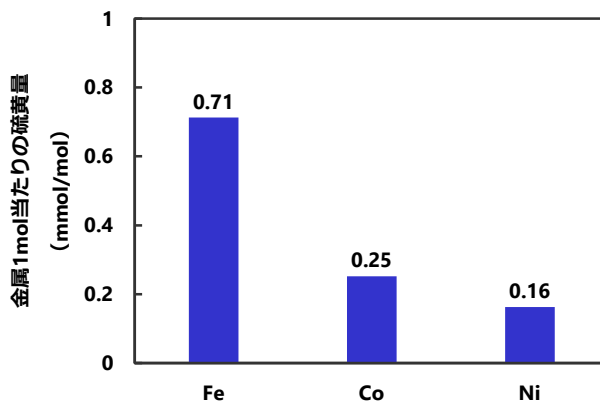


図4 PPS 揮発成分を接触した Fe、Co および Ni 1mol あたりの硫黄量

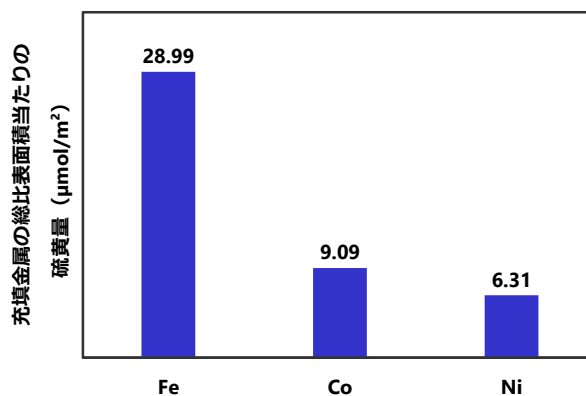


図5 PPS 揮発成分を接触した Fe、Co および Ni 1m<sup>2</sup> あたりの硫黄量

面積と実験に供した金属重量(3g)から、PPS から発生する含硫黄物質に接触した Fe、Ni および Co の総表面積はそれぞれ 1.32、1.41 および 1.32m<sup>2</sup> となる。そこで Fe、Ni および Co 粉末 1m<sup>2</sup> あたりの硫黄量を算出したところ、図5に示すようにそれぞれ 28.99、9.09 および 6.31μmol だった。このように、今回分析した実鋼材金属では、硫黄含有量が多い順に Fe、Co、Ni であり、Fe が最も硫黄腐食しやすいことが示唆された。

また炭素硫黄分析では、金属試料上に存在する硫黄の化学状態を判別することは難しいが、PPS オリゴマーが単に金属試料上に物理吸着しているのであれば、硫黄量は比表面積に依存すると考えられる。しかし実際には金属種間で硫黄量に差がみられたことから、金属試料上の硫黄は金属と化学的に結合していると推測された。

#### 3. 3 表面処理による腐食抑制の検証

前項にて最も硫黄腐食を受けやすいと考え

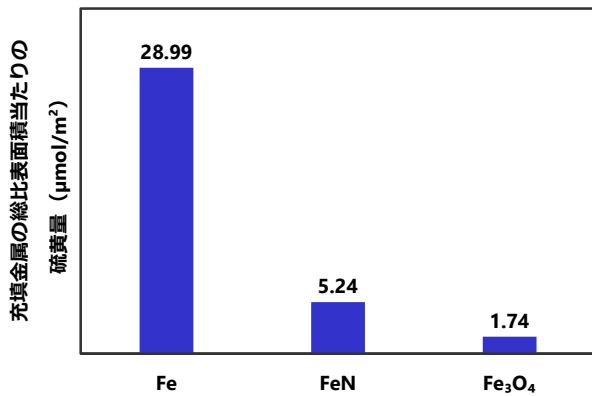


図6 PPS揮発成分を接触したFe、FeNおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>1m<sup>2</sup>あたりの硫黄量

られたFeを用いて、表面処理による硫黄腐食抑制効果を検証するため、2.3に記載の方法に準拠してPPS揮発成分を接触させたFe、FeN、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>1m<sup>2</sup>あたりの硫黄量を測定したところ、図6に示すようにそれぞれ28.99、5.24および1.74 μmolだった。

FeNやFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>1m<sup>2</sup>あたりの硫黄量はFeのそれぞれのそれぞれ1/5.5および1/16.7だった。また、FeNやFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の硫黄量はNiやCoよりも少ないことが示された。このことから、金型表面の窒化や不働態化によりPPS成形時の金型硫黄腐食を抑制でき、特に不働態化がその抑制効果がより顕著なことが示唆された。

#### 4 まとめ

- ・PPSを成形温度である300℃で加熱した時に発生した含硫黄成分はPPSオリゴマー由来であることが示唆された。
- ・PPSより発生した含硫黄成分を接触させたFe、Ni、Coの中ではFeが最も硫黄腐食を受けやすいことが示唆された。
- ・PPSより発生した含硫黄成分を接触させたFeN、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>では硫黄量がFeより減少し、窒化や不働態化によりPPS成形時の金型硫黄腐食を抑制でき、特に不働態化で抑制効果が顕著なことが示唆された。

#### 文 献

1)高野菊雄, 現場の即戦力—これでわかるプラスチック技術, 技術評論社, pp. 92(2011)

- 2)田村庸, 中津英司, 松本正治, 細田康弘, 遠山文夫, プラスチック成型金属材料の実用特性, 日立金属技報, 第20巻, pp. 63-68(2004)
- 3) 腐食防食部門委員会 TG『電子部品』, 電子部品の腐食損傷と解析, 材料, 第40巻, 455号, pp.978-981(1991)
- 4) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, No. 2, pp. 309-319(1938)