気化性防錆材の現状

藤 田 敏 雄*

*キレスト株式会社商品開発研究所

The Present Situation of a Volatile Corrosion Inhibiting Material

Toshio Fujita*

*R&D Research Laboratory, Chelest Corporation

In general, a volatile corrosion inhibitor is the liquid or the solid reagent as the compound or the several mixture which is vaporized (sublimated) slowly at the normal temperature.

The resulting vaporized gas has the corrosion inhibiting reaction by the chemical or physical adsorption on metal surface.

In Japan, the material with this volatile corrosion inhibitor which is coated on the material, or impregnated into, or extruded into paper or film, is referred to as the "volatile corrosion inhibiting paper" or the "volatile corrosion inhibiting film" respectively, and in which this one is dissolved referred to as the "volatile corrosion inhibiting oil".

We give a general name to above inhibitors referred to as the "volatile corrosion inhibiting material".

This report comments on the summary of kind, standard, nature, property, use and application method and the future trend of these materials.

Key words : vapor pressure, initial effect, immediate effectiveness, slow effectiveness, volatile corrosion inhibitor

1. は し が き

JIS-Z-0103 (さび止め用語)によれば、気化性防錆剤とは、「固体・液体の区別なく、常温で気化性を有する金属腐食抑制剤をいう」と規定されている。気化性防錆剤については、一般に英語で VCI (Volatile Corrosion Inhibitor) といわれており、現在、わが国では、気化性防錆剤のことを VCI ということが一般に通用されている。また以前は VPI (Vapour Phase Inhibitor) という用語もよく用いられたが、これはシエル社の商標で、今日ではあまり使われていない。なお、**気化性防錆材という用語は**、気化性防錆剤、気化性防錆紙、気化性防錆油、気化性防錆フィルム、等の気化性防錆材料のすべてを示す場合に用いられている。

わが国で VCI が使用されるようになったのは、1951 年頃に DICHAN (ダイカン) が輸入されてからであり、

一般産業用として本格的に使用されるようになったのは、気化性防錆紙 (以下 VCI 紙という) が製造されるようになった 1954 年頃からである。また油性 VCI を鉱物油に溶解してなる気化性防錆油 (以下 VCI オイルという) は、1963 年に米国から輸入されたが、翌年の 1964 年に国産品の開発に成功している。また気化性防錆フィルム (以下 VCI フィルムという) は、1982 年頃から製造販売されるようになった比較的新しい包装材料で、今日では 10 社以上のメーカーがあり、VCI 紙と競合関係にある。1962 年頃に銅および銅合金に優れた変色腐食防止効果のあるベンゾトリアゾールが紹介され、それが気化性防錆性を有することが発見されてから銅用の気化性防錆剤として防錆紙やその他の防錆材料に広く利用されるようになった。本稿では、気化性防錆材 (VCI 粉末、VCI 紙、VCI オイル、VCI フィルム) それぞれの種類、規格、性状、特徴、用途、適用法、防食機構、防錆効果評価法等の概要について解説する。

* 〒532 大阪市淀川区野中北 1-2-49 (1-2-49, Kita, Nonaka Yodogawa-Ku, Osaka, 532 Japan)

表1 VCI の分類

表2 VCIの略称

- DICHAN (ダイカン) :
Dicyclohexyl ammonium nitrite.
- DIPAN (ダイパン) :
Diisopropyl ammonium nitrite.
- CHC : Cyclo hexyl amine Carbamate
- BTA : Benzo triazole
- TTA : Tolyl triazole (Methyl benzo triazol).

2. VCI (粉末)

2.1 品 種

表1に示すように、鉄鋼用VCIと非鉄金属用VCIに大別される。また、これらのVCIの化学物質名を日常用語として呼ぶ場合、非常に長くて呼び難いので、表2に示すような略称を一般に用いられている。

表1に示した鉄鋼用の代表的なVCI以外としては、アミンのカルボン酸塩が知られている。また亜鉛用のVCIとして、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾールがある。

2.2 規 格

1959年に気化性防錆剤の規格として、JIS-Z 1519が制定されたが、この時は、適用範囲が亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウム(DICHANのこと)を主成分とする気化性さび止め剤について規定するとなっており、DICHANに限定されたものであったが、1973年に根本的な改定があり、その後1986年に再び改定され、1991

表3 気化性さび止め剤の種類 (JIS)

種 類		さび発生防止の効果を発揮する迄の時間による区分(1)	使用範囲による区分
1 種	H 形	速効性	鉄鋼と非鉄金属(2)が組み合わされて存在する場合に使用可能なもの
	L 形	遅効性	
2 種	H 形	速効性	鉄鋼に限り使用可能なもの
	L 形	遅効性	

- (註1) 気化性さび止め剤試験における冷水注入迄の時間で区分。速効性は1時間、遅効性は20時間。
- (註2) 銅及びアルミニウムに限る。

年に3度目の改定が行われた。最も新しいJIS規格による気化性さび止め剤の種類については表3に示す。

また、VCIの品質・性能は、①ポリエチレン加工紙との共存性、②非鉄金属との共存性、③気化性さび止め性、④暴露後の気化性さび止め性、⑤接触腐食性の5項目の試験により評価される。現行の規格は、鉄鋼用VCIに関するもので、非鉄金属用の規格はなく、現在、銅および銅合金用VCIの規格原案を作成中である。

2.3 鉄鋼用 VCI

2.3.1 性 状

(a) : DICHAN (表4)

VCIといえば、DICHANといわれるほど有名であり、わが国で最も古くから多量に使用されており、JIS規格の分類では、非鉄金属と共存使用可能なものが1種に属し、またL形(遅効性)であるため、初期効果は若干劣るが、長年の使用実績に裏づけされて、防錆性については抜群の信頼性がある。白色の微粉末でほとんど臭気はなく、水には常温で3.9%溶解する。気化ガスの到達範囲は常温で30cm四方である。標準的使用量は空間容積1m³につき30gである。1gが全部気化すれば560m³を飽和するという。

(b) DIPAN

DIPANは白色または微黄白色の結晶性粉末で、わず

表4 代表的 VCI の性状

項 目	DICHAN	DIPAN	CHC	BTA	TTA	ピラゾール**
外 観	白色結晶	白色結晶	白色結晶	白色結晶	淡黄色顆粒	白色結晶
臭 気	無 臭	僅かに有り	アミン臭	僅かに有り	焦 臭	無 臭
化 学 式	(C ₆ H ₁₁) ₂ NH・HNO ₂	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH・HNO ₂	C ₆ H ₁₁ NH ₂ (CH ₃) [*] OOCNHC ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅ N ₃	C ₆ H ₄ (CH ₃) ・N ₃	C ₄ H ₅ N ₂ O
分 子 量	228.3	148.2	242	119.1	133.2	98.1
融 点(℃)	176	129~130	85~87	98~99	不明確	215.0
pH(0.1%)	6.5~8.5	6.5~7.0	9.0~10.0	5.5~6.5	6.0~7.0	5.6~5.7

* CHCの化学式は(C₆H₁₁)NH₂・1/2H₂CO₃ではない。

** 3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール。

表5 VCIの蒸気圧 (mmHg)

種類 温度(℃)	DICHAN ($\times 10^{-3}$)	DIPAN ($\times 10^{-3}$)	CHC
-1.1	0.007	—	—
10.0	0.03	—	—
21.1	0.1	—	—
25.0	—	5.0	0.40
30.0	—	—	0.74
32.2	0.4	—	—
35.0	—	—	1.38
40.0	—	—	2.24
43.3	1.4	—	—
45.0	—	—	3.28
50.0	—	—	4.61
54.4	3.8	—	7.58
60.0	—	—	13.12
65.6	12.0	—	—

かに臭気があり、水には易溶性で若干の潮解性がある。蒸気圧が DICHAN の約 30 倍程度高く、JIS 規格の分類では、1 種、H 形に属する。気化ガスは 2 m 四方の広範囲に到達し、気化防錆力は DICHAN より優れているが、気化損失が若干、大きいことと、熱安定性は、DICHAN より劣り、潮解性のあることなどが欠点といえる。単品で使用されるケースは少なく、DICHAN の初期効果を改善するために併用される場合が多い。

(c) CHC

一般に CHC は、1 mol の炭酸イオンに 2 mol のモノシクロヘキシルアミンが結合したものである。白色の粉末でアミン臭が若干強くまた水溶液はアルカリ性を示し水に対しては高濃度に溶ける。VCI として実用化されている有機系 VCI の中で最も蒸気圧が高く、DICHAN の約 2000 倍である。従って気化ガスは 2 m 四方以上の広範囲に到達する。CHC は単品で用いられることは少なく、遅効性の DICHAN に混合して初期効果を改善したものや、銅用 VCI の BTA と配合して、銅鉄共用タイプの VCI として利用される。また TTA と併用して、鉄・亜鉛用²⁾として実用化されているケースがある。DICHAN は気相では鋳鉄に全く効果はないが、CHC は鋼は勿論のこと鋳鉄に優れた効果のあることが大きな特徴である。臭気の強いことは大きな欠点といえるが、これを改善する方法³⁾として、炭酸塩(カルシウムや、マグネシウム等)を配合することにより臭気が軽減できるということである。

2.3.2 蒸気圧(表5)

VCI の基本的特性である蒸気圧が高すぎると VCI の消耗が大きく不経済であるばかりではなく、薬剤の毒性や取り扱い上にも種々の問題が生じる。またその逆の蒸気圧が低く過ぎる場合は、初期効果に乏しく、包装容器

等の密閉性が悪いとほとんど効果を発揮しない恐れがある。旧ソ連の Rosenfeld⁴⁾氏によれば、VCI の蒸気圧は、最低蒸気圧 $\geq 2.67 \sim 6.67 \times 10^{-2}$ Pa ($2 \sim 5 \times 10^{-4}$ mmHg)、最高蒸気圧 ≥ 1.33 Pa (10^{-2} mmHg) といっている。一般的な VCI であるアミン塩の蒸気圧の順位は、炭酸塩>脂肪酸塩>亜硝酸塩>安息香酸塩である。

2.3.3 VCI の溶解性

各種有機溶剤に対する溶解性は、極性溶剤であるアルコール類には比較的易溶性であるが、非極性溶剤である各種の炭化水素類にはわずかに溶解しない特性がある。

2.3.4 鉄に対する防錆性

DICHAN の液相、気相ともに有効な水中濃度は 2 % であるが、CHC は 0.2 % の低濃度でも効果がある。ASTM の合成腐食水中では、DICHAN は 0.5 % で鋼に対して効果があるが、DIPAN はその 1/5 の 0.1 % で効果を発揮する。DICHAN、DIPAN のようなアミンナイトライトは、鋳鉄に対して気相では全く効果はないが、CHC は、水中濃度 1 % で液相・気相共に効果を有する。気相で鋳鉄に対して効果を発揮する VCI は、有機系では CHC、無機系では炭酸アンモニウムである。

2.3.5 非鉄金属に対する防食性

DICHAN、DIPAN の場合、効果のある金属としては、ニッケル、クロム、錫であるが、悪影響の少ない金属は、銅及び銅合金、アルミニウム及び同合金であるが、しかし高湿度の環境下で結露を繰り返すと、変色、腐食することがある。悪影響のある金属は、鉛、亜鉛、マグネシウム、カドミウム、およびこれらの金属を 15 % 以上含有する合金である。また CHC は、ニッケル、クロム、はんだ、亜鉛クロメートには効果があるが、錫、亜鉛、鉛、カドミウムには悪影響が認められている。銅および黄銅などには、気化ガスの比較的薄い環境では効果が認められ、濃い環境では若干の変色が生じるが、DICHAN などより遙かに少ない。アルミニウム合金は、水中、気相共に効果はなく、むしろ悪影響の方である。

2.3.6 初期効果と使用量

初期効果とは、VCI が気化して効果を発揮するまでの時間のことで、VCI の蒸気圧や、VCI の水中での有効限界濃度と環境の温度および包装容器等の密閉度などに影響される。20℃の温度でガラス瓶を用いて測定した実験データによると、DICHAN は 4 時間、DIPAN は 30 分、CHC は 15 分で蒸気圧の大きい程、初期効果に優れていることがわかる。また最低必要量は、20℃ 20 時間後の防錆力の判定結果では、DICHAN、DIPAN、CHC ではほとんど差がなく、包装系内の気密性がよければ、5 g/m³ 程度で効果がある。しかし実際の適用時

は、包装の気密性、温度、湿度、保存期間などを考慮して使用量を定める。**JIS-Z-0303**（さび止め包装方法通則）には $30\text{g}/\text{m}^3$ 、必要とすると規定している。なお、輸出時などの場合は、通常の2～3倍量を用いるのが一般的である。

2.3.7 用途および適用法

（a）散布する方法

VCI 粉末を散布機などで対象物に散布、または吹き込む方法で、例えば、水圧テスト後の各種タンク、ボイラ内燃機関、化学プラント、鋼管などがある。使用量は、空間 1m^3 当り 30g か、または金属表面積 1m^2 当り 10g 程度用いられ、粉末が一箇所に偏在しないように散布しできるだけ密閉状態にすることが肝要である。

（b）小袋に入れて使用する方法

工作機械などの輸出梱包では、**JIS Z0303**(方法F-4) 浮かしバリアー方式を採用するのが一般的であり、このような場合、VCI 粉末を通気性のよい小袋（不織布、穴あきポリ袋、布など）に適量入れたものを吊り下げて使用する。自動車の KD 部品をコンテナに入れて輸出する場合にも用いられている。釘やボルト・ナットその他の小物のダンボール箱などを包装容器とする場合にも、VCI の小袋詰が利用されている。

（c）錠剤にして用いる方法

例えば、**DICHAN** と **DIPAN**、または、**BTA** と **CHC** などの混合品を打錠してタブレットにすることで、効果の持続性の改善や、銅、鉄共用タイプの VCI として応用範囲の広いものができる。測定工具、電気通信機器類、精密部品など粉末の付着を嫌うものに適する

（d）溶液にして使用する方法

各種タンクや、ボイラー、化学プラントなどの水圧テスト時や、満水保管時には、VCI を $0.1\sim 2.0\%$ 水に溶解して使用されている。**DICHAN** 水溶液は長期間腐敗しない利点がある。またアルコールに、 $1\sim 20\%$ 溶解したものを、指紋除去や、VCI 紙の包装の前洗浄として用いられている。

2.4 非鉄金属用 VCI

2.4.1 銅用 VCI

BTA および **TTA** は、銅系金属の変色腐食防止剤として優れた効果が認められている。適度の気化性があるので VCI として用いられている。

（a）性状

BTA は白色針状結晶の精製品（純度 99% 以上）と淡黄色粉末状の工業品（純度 98% 以上）がある。また、**TTA** は通常、4-methyl と 5-methyl Benzotriazole の 4 対 6 の混合物で、工業品グレードは淡黄色顆粒状で若干の特臭がある。精製品はほとんど白色の粉末で、工業品より若干、臭気が少ない。含量はいずれも 99% 以上

である。

（b）溶解性

BTA は 25°C の水に 2% 、 60°C では、 7.4% 溶解するが **TTA** は 25°C で 0.55% 、 60°C では 1.8% で、**BTA** より水に対する溶解性は低い。しかし有機溶剤に対する溶解性については、両者の差はほとんどなく、アルコール類には易溶性である。

（c）蒸気圧

筆者らが調査した旧ソ連の文献⁷⁾によれば、 $22\pm 5^\circ\text{C}$ の飽和蒸気圧は $1.33\times 10^{-3}\text{Pa}$ ($1\times 10^{-5}\text{mm}/\text{Hg}$) で **DICHAN** より一桁低い値であるが、アメリカの **BTA** メーカーである **PMC** 社のカタログには、 30°C で 5.33Pa ($0.04\text{mm}/\text{Hg}$) また、**TTA** は 50°C で 4.00Pa ($0.03\text{mm}/\text{Hg}$) の記載がある。測定法の違いによると思われるが、かなりの開きがあり、どちらが正しいのかよくわからないが、筆者の経験では、常温では高い蒸気圧があるとは思えない。

（d）防錆特性

BTA、**TTA** 共に水中濃度、 10ppm 程度の低い濃度で銅イオンの溶出を防止する作用がある。筆者らは **TTA** から、4-メチルおよび5-メチルベンゾトリアゾールを分離して精製した高純度品を用いて、各種金属の防食性を水中浸せき試験により評価⁵⁾した。同時に **BTA** および **TTA** についても比較した。その試験結果を要約すると、**BTA** と 4-メチルの防食性は、ほぼ同じ傾向を示し、また **TTA** と 5-メチルがほぼ同じ傾向であった。金属の外観に変化がなく効果があると認められたのは、**BTA** と 4-メチルの場合、銅、黄銅、亜鉛クロメート、クロムめっき、ニッケルめっき (**BTA** のみ) で他の金属（亜鉛、錫、鋼、アルミ合金）はすべて腐食生成物により変色した。また **TTA** と 5-メチルの場合は、銅、黄銅、亜鉛、ニッケルめっき、クロムめっき、鋼には腐食は認められず効果があったが、アルミ合金、錫、亜鉛クロメートは変色があり防食効果は認められなかった。従来から **TTA** は、鋼、亜鉛に効果のあることは認められていたが、それが、5-メチルベンゾトリアゾールの防食特性によるものであることが明白になった。

（e）適用法

BTA および **TTA** を気化性防錆剤として使用する場合、最も需要の多いのは、中性紙に含浸した銅用 VCI 紙や、合成樹脂フィルムに塗工または練り込んだ VCI フィルムである。粉末を不織布製の小袋詰にして銅製品と一緒に包装する場合もある。また **BTA** のアミン塩と **DICHAN** の混合物を打錠してタブレットを造り、発泡ウレタン樹脂内に入れたものを、主にスイッチ・ボックス鉄道信号器箱、交通信号制御盤、魚群探知器、燈台用機器、無線機、自動販売機などに利用されている。

表 6 気化性さび止め紙の種類と等級（JIS）

種類	使用範囲による区分		
1 種	鉄鋼と非鉄金属(1)が組み合わされて存在する場合に使用可能なもの		
2 種	鉄鋼に限り使用可能なもの		
等級	さび発生防止の効果を発揮する迄の時間による区分(2)		気化性さび止め効果の持続性による区分(3)
1 級	H形	速効性（1 h）	大（120 h）
	L形	遅効性（20 h）	
2 級	H形	速効性（1 h）	中（48 h）
	L形	遅効性（20 h）	
3 級	H形	速効性（1 h）	小（24 h）
	L形	遅効性（20 h）	

(E1) 鋼及びアルミニウムに限る。
(E2) 気化性さび止め性試験における冷水注入迄の時間。
(E3) 曝露後の気化性さび止め性試験における曝露時間による。

2.4.2 亜鉛用 VCI

亜鉛めっき鋼板が自動車に使用されるようになってから亜鉛用 VCI の要求が高まり、鉄鋼メーカーや防錆剤メーカーの研究開発が積極的に行われた。その成果として 3-メチル 5-ヒドロキシピラゾール（別名 3-メチルピラズロン）が、亜鉛用 VCI として優れた効果を有することがわかり、紙に含浸して亜鉛用 VCI 紙として実用化されている。しかし特許の関係上、一般に広く使用されるには至っていないのが現状である。これ以外としては、CHC と TTA の混合品は、鋼、銅に有効であるばかりではなく、亜鉛にも優れた防食性のあることが認められて、自動車 KD 部品の輸出時の気相防錆用として小袋詰にして用いられ、亜鉛めっき鋼板製部品の腐食防止に大変に役立っている。

3. VCI 紙

3.1 品 種

鉄鋼用 VCI 紙と非鉄金属用 VCI 紙に大別される。非鉄金属用には、銅系金属専用タイプと、銅・鉄共用タイプがあり、また、亜鉛・銅共用タイプ、アルミ合金用、銀用など種々のものがある。

3.2 規 格

1973 年に JIS-Z-1535(気化性さび止め紙)制定され、1986 年に改定された。その後、1991 年に 2 度目の改定がなされている。JIS 規格による VCI 紙の種類および等級については表 6 に示す。また品質・性能は VCI（粉末）と同様の 5 項目の試験により評価される。また、非

鉄金属用 VCI 紙の規格はなく、現在、銅および銅合金用の規格原案を、VCI（粉末）と併行して作成中である。

3.3 鉄鋼用 VCI 紙

塗工タイプと含浸タイプがあり、前者は、DICHAN をバインダーを用いて中性紙に塗布したもので、普通品は、10g/m² の量の VCI を使用している。紙の表面は、DICHAN の微結晶が付着しているため白色を呈している。VCI としての DICHAN は遅効性であるため、塗工紙も初期効果に乏しいが、その反面、長期にわたって安定した防錆力を発揮するので、現在でも VCI 紙としての信頼性は高い。欠点としては、VCI の白い粉が包装した対象物に付着すること、初期効果の悪いことである。この 2 つの問題点を改善したのが、含浸タイプの VCI 紙で、1962 年に、神崎製紙（現・新王子製紙）がアメリカの Daubert Chemical 社と技術提携して製造したことにはじまり、現在では、DICHAN 塗工紙より遙かに多量が生産され市販されている。含浸紙に用いられている VCI の一例を示すと、水に易溶性の安息香酸アミン塩と尿素および亜硝酸ソーダの混合溶液が用いられている。VCI の含浸量は 10～15g/m² が一般的である。含浸紙の特徴は、速効性と遅効性の VCI を共存させることで、塗工紙の欠点を解消しているが、保存時や取り扱い上で、注意しないと蒸気圧の高い VCI が早く損失する場合がおこる。VCI 紙は、普通、クラフト紙が多く用いられているが、ポリエチレンラミネート加工したものや、糸入クレープ紙や、P.P のヘッシャンクロスを貼り合わせた重量物専用タイプなど用途に応じた各種のものがある。通常 1 m 幅 100 m 巻が最低の取引の単位である。

3.4 銅用 VCI 紙

銅系金属用 VCI として優れた効果のある BTA または TTA を、アルコールと水の混合溶剤に溶解した液を中性紙に含浸させて製造している。BTA 等の含浸量は 2～5 g/m² 程度で、BTA と TTA の混合品を用いているものもあり、単品のものより効果がよいといわれている。また TTA の方が銅を赤くしにくいようである。銅・銅共用タイプには、BTA と安息香酸塩または脂肪酸アミン塩などの混合 VCI が用いられている。

3.5 亜鉛用 VCI 紙

一般に亜鉛めっき鋼板に用いられるケースが多いので、鋼にも有効なものが必要である。前述の 3-メチルピラズロンを主成分として含浸したものが特定のユーザー向けに市販されている。これ以外には、パラターシャリーブチル安息香酸、TTA、ジメチルアミノエタノールの混合水溶液を中性紙に含浸させた亜鉛・銅共用 VCI 紙が日本特許公報⁶⁾で開示されている。また 5-メ

チルベンゾトリアゾールを含浸加工した VCI 紙が市販されており、銅、亜鉛に効果がある上、無臭であることも特徴の一つであるが、若干コストが高くつくのが問題点である。

3.6 VCI 紙の適用法と注意事項

(1) 防錆紙の適用前に、対象品に付着している油類、ゴミ、埃、指紋などの汚れを除去しておく必要がある。洗浄には石油溶剤、指紋除去には、DICHAN 1%含有するイソプロパノールを用いるとよい、なお、トリクロルエタンのような塩素系溶剤の使用は不可。

(2) 普通、低粘度の防錆油である NP-8 または 9 タイプのものを塗布したものを包装する場合が多いが VCI 紙による影響を事前にチェックしておかないと、オイルステインの発生や防錆力の低下など思わぬトラブルを起こすことがある。

(3) VCI 紙の塗布面を内側にして対象物に接触させるか、できるだけ近づけて包装し、開口部は必ずガムテープなどで完全にシールする。VCI 紙と対象物の間に介在物を置かないこと。

(4) 長期間、あるいは高温、多湿下での保管、輸送が予想される場合は、ポリエチレンラミネートタイプの防錆紙を使用し、除湿剤の併用が好ましい。

(5) 非鉄金属類や非金属類などが混在する場合は、防錆紙メーカーに問い合わせ、問題があるかどうかを事前に確認してから使用するようにすることをおすすめする。

4. VCI オイル

4.1 品 種

鉄鋼のみに有効なタイプと、非鉄金属にも有効なタイプの 2 種類があり、ベースオイルは、通常、低粘度の鉱物油であるが、石油系溶剤で希釈したタイプもある。

4.2 規 格

わが国では 1974 年に JIS-Z-1806 (気化性さび止め油) が制定されたが、現在は、1806 は廃止され、JIS-K-2246 (さび止め油) の中に包含されている。この JIS 規格は米軍規格の MIL-L-46002-1961 (接触使用の気化性防錆潤滑油) およびその 1 年後にできた米軍規格の MIL-I-23310-1962 (油状気化性防錆剤) を参考にして作られたものである。また、非鉄金属用 VCI オイルの規格は、無いようである。

4.3 鉄鋼用 VCI オイル

VCI オイルは、通常の防錆油に油溶性 VCI を添加溶解したものである。JIS 規格では、低粘度 (1 号スピンドル・クラス) と比較的高粘度 (SEA 30 番モータオイル) の 2 種類があるが、一般に使用されているのは、主に低粘度タイプである。1986 年 6 月号の潤滑通信⁸⁾の記

事によれば、VCI オイルの年間生産量は 508 kl になっている。

4.4 非鉄金属用 VCI オイル

近年、わが国で開発されたもので、主に亜鉛めっき鋼板用の防錆に優れた効果を有しているが、銅系金属、錫、はんだ、アルミニウム合金等にも効果が認められている。主な用途は、自動車用の亜鉛めっき鋼板製の部品の輸出時の防錆に用いられている。空間容積 1 m^3 当り VCI オイルを 100ml 噴霧による塗油方式であるため、工場内の床などが油で汚染される問題が解消されたとのことである。

4.5 油溶性 VCI

VCI オイルの主成分である油溶性 VCI は、通常、有機アミンの脂肪酸塩で、常温で液体のものと固体のものがあるが、いずれも鉱物油には安定に溶解する。代表的なものとして次のようなものがある。

- ① ジシクロヘキシルアミン・カプリレート
- ② シクロヘキシルアミン・ラウレート
- ③ n-トリブチルアミン・カプリレート
- ④ モルホリン・カプリレート
- ⑤ モルホリン・オレート

① ② ③ は、比較的遅効性であるが、④ ⑤ は速効性がある。通常の添加量は 5% 程度で充分効果がある。なお、JIS 規格の規定を満足させるためには、色々な防錆添加剤の配合が必要である。また非鉄金属用の油溶性 VCI の成分組成は明らかにされていないが、TTA が使用されているようである。

4.6 用途および適用法

VCI オイルは、普通の防錆油と異なり、油の接触部は勿論のこと、塗油されていない部分にも防錆効果を発揮することが大きな特徴である。従って VCI オイルは密閉装置内の防錆を主な目的として用いられる。例えばエンジン内部、トランスミッション、ギヤボックス、燃料タンク、油圧装置内部、鋼管内部などの防錆に利用されている。使用量は 1 m^3 当り 100~500ml でスプレー方法で塗油している。また鋼板コイルの防錆として、通常の油の半分以下の使用量で輸出防錆に成功している事例がある。鋳めっき用原板の輸出防錆用として、特に脱脂性の優れたノンオイルタイプの VCI オイルは、鋼板 1 m^2 につき、わずか 50~100mg の塗油量で十分な効果があり実用化されている。

5. VCI フィルム

5.1 品 種

VCI フィルムは、主にポリオレフィン系合成樹脂 (ポリエチレン、エチレン酢ビなど) のフィルム (厚さ 60~100 μm) に DICHAN または DIPAN との混合物

を微粒子として、特殊なバインダーを用いてフィルム表面に塗布接着した塗工タイプと、ポリエチレンなどの樹脂に熱安定性の優れた VCI を練り込んで、均等に分散させた後にフィルム状に加工した練り込みタイプがある。これには、単層タイプと内層が VCI 含有フィルムで、外層がバリア性のよいフィルムを用いた二重構造のものがある。この外、エアークッション性のある緩衝作用を有するポリエチレンフィルムと防錆フィルムを貼り合わせたタイプも市販されている。全く別のタイプのものとしては、シュリンクフィルムに VCI 加工したものも開発されている。鉄鋼用が主流であるが、VCI 紙と同様に、非鉄金属用も生産されている。

5.2 規 格

JIS 規格はまだ制定されていないが、米軍規格は、1964 年に MIL-B-22019B (透明な VCI フィルム) および MIL-B-22020 (透明な VCI フィルム・バック) が制定されている。関係各位から規格の早期の制定が要望されている。

5.3 VCI フィルム用 VCI

5.3.1 塗工タイプ

塗工タイプ用 VCI は、鉄鋼用として VCI 紙と同様に DICHAN を主体としたものと、DICHAN と DIPAN の混合品が用いられている。塗工タイプの特徴は防錆紙の JIS 規格の気相防錆力試験に合格すること、透明性が若干劣ること、およびヒートシール面が熱で変色しやすいことなどがあげられる。非鉄金属用の VCI はこれも VCI 紙と同様に、BTA や TTA をバインダーと溶剤で塗料化して塗布接着してつくられている。塗布量は、鉄鋼用では 1 m^2 当り $3\sim 5\text{ g}$ また非鉄金属用の場合は、 $1\sim 3\text{ g/m}^2$ 程度で効果が充分認められている。

5.3.2 練り込みタイプ

練り込み加工は、温度が $130\sim 160^\circ\text{C}$ 程度の高温になるので温度に対して安定な VCI が要求される。ジシクロヘキシルアミン・ベンゾエートは融点が約 220°C であり、またモノシクロヘキシルアミン・ベンゾエートは約 180°C の融点であるので練り込み用 VCI として広く用いられている。これらの VCI は白色粉末で臭気はほとんどなく、蒸気圧は低い方に属し、JIS 規格の気化性防錆力の試験には合格し難い欠点があるが、防錆フィルムの防錆性は実用上問題はないとされている。樹脂に対する添加量は、樹脂の重量に対して $3\sim 5\%$ 程度用いられている。このほかに、脂肪酸アミン塩系の VCI も用いられているのが、融点は樹脂の軟化点より低いので樹脂との相溶性などの関係で多量に混練させることは困難で、通常は $1\sim 2\%$ 程度である。特徴としては、透明性に優れ、防錆効果もよいが、若干の臭気のあるものが多い。また、この脂肪酸アミン塩と BTA や TTA をブレ

ンドして銅にも効果を持つものも開発されている。

5.4 用途および適用法

シートタイプのものは幅 $50\sim 900\text{ mm}$ 、厚さ $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ のものがあり、主な用途は、大型機械、工作機械、大型部品の防錆カバー用などに使用されている。また袋タイプには、平袋、角袋があり、各種サイズのことをユーザの要望により製袋して供給している。主に比較的小さい部品の保管用や、金属製品の最終包装用として採用されている。内部が透けて見えることが最大の特徴の一つであり、また自動包装機を用いて小形のパーツなどを短時間で多量に包装できるようになった。このような包装作業の合理化によるコストダウンや、ヒートシールによる確実な気密性は長期の防錆保管を可能にした。自動車部品などは長期に保管されるので、VCI フィルムによる防錆包装が普及し大きな需要を生みだしている。従来、VCI 紙とポリ袋で包装していたのが、VCI フィルムのみですべて OK となったことは大きなメリットである。

6. VCI の防錆性能評価法¹⁾

VCI の防錆性能を評価するため、種々の方法があるが、その代表的な方法や特徴を紹介する。

6.1 気化性防錆力 (Vapour Inhibitor Ability … VIA)

VCI として最も重要な試験として VIA 試験がある。この試験法には、実験室的な試験法と実用的な試験法があり、両方の試験により VCI としての性能を評価することが肝要である。

6.1.1 実験室的試験法

この試験法は、種々提案されているが、JIS 規格に規定されている VIA 試験法が最も信頼性があり、VCI (粉末)、防錆紙、VCI オイルの 3 者共に共通する方法で短時間で評価できることと、再現性もわるくないので、新規な VCI の研究開発などに必ず用いられている便利な試験法である。この試験方法は、今回は省略するが、この方法を応用すれば、VCI の初期効果や有効最低必要量などは容易に調べることができる。

6.1.2 実用的試験法

この方法は、VCI が実際の使用目的に適しているかどうかを確認するために、大きめの密閉容器を用いて行う促進試験法である。その一例を紹介する。

1) 図 1 に示すような透明アクリル製の箱を用い、試験片 ($80\times 60\times 1.2\text{ mm}$ の冷延鋼板) は 10 cm 間隔で吊り下げる。VCI は不織布製の小袋に入れ箱の片面に貼付する。使用量は、試験の目的により異なるが、 $0.03\sim 0.1\text{ g/l}$ 程度である。通常湿度は RH 90% で行うが、RH 100% で行う場合もある。

図1 VCI（粉末）の気相防食性試験装置

温度サイクルテストの条件は、温度 10°C で 5 時間、50°C で 7 時間を 1 サイクルとし、通常 20 サイクル行う。この試験で VCI の必要量や、有効範囲が測定できる。

2) 某自動車メーカーでは、KD 用部品のコンテナ輸送の際の VCI による気相防錆の効果確認のための促進試験として、高さ 1 m、幅 1.5 m、長さ 2 m の木箱を用いて前述と同条件のサイクルテストにより VCI（粉末）または、VCI 紙の防錆性能を評価している。この試験に合格すれば、実際の輸出で問題なく使用できるとのことである。

6.1.3 その他の方法

1) 浸漬腐食試験

VCI（粉末）の 1% 程度の水溶液に各種金属の試験片に浸漬し、一定時間後の腐食減量を測定し、同時に行ったブランクと比較して、防食率や、mdd を算出して VCI の金属に対する影響を調べる方法として一般によく行われている。VCI を溶解する希釈水として、蒸留水または、ASTM の合成腐食水が用いられている。筆者は、VCI の性能を評価する場合、蒸留水を希釈水とし腐食量よりも外観変化を重要視する。その理由は、外観変化があると、ほとんどの場合、気相においても効果がよくないからである。

2) 温度サイクル試験

VCI 紙の接触さび止め性を調べるための促進試験法として最新の JIS 規格に採用された方法を紹介する。

① 試験体は、冷延鋼板 (60×80×2.3mm) を VCI 紙でキャラメル包装し、開口部はガムテープでシールする。

② プラスチック製角形デシケータ 2 個を用意し、RH 95% にするために 23% グリセリン水を底に入れる。

③ 温度 50±2°C に保持したデシケータの中蓋の上に試験体のシール側を下にして置き、16 時間保存する。次いで

④ 温度 5±2°C に保持したデシケータ内に試験体を 1 分以内に移動させて 8 時間保存する。これを 1 サイクルとする温度サイクルテストにより評価する。

⑤ 通常の VCI 紙は 2 サイクル行い、50g/(m²・24h) 以下の透湿度を有するものは 4 サイクル行う。

⑥ 3 個の試験体 (上側) にさびが無ければ合格、1 枚にさびがあればやり直し、再びある場合は不合格とする。

3) 湿潤試験

防錆フィルムの場合は、わが国の規格がないので、各社各様の方法で性能評価を行っているが、最も信頼性のある方法として、10×10cm のフィルムの袋に、清浄な試験片 (60×80×1.2mm) を 1 枚入れてヒートシールし、JIS-K-2246 (さび止め油) に規定されている湿潤箱内に吊り下げて、RH95% 以上、温度 49±1°C の条件で、30 日間放置し、さびの有無をしらべる。この方法でさびの発生が全く生じない VCI フィルムは、実用性に問題はないとされているようである。

7. VCI の防錆機構

7.1 鉄鋼用 VCI⁹⁾

DICHAN の場合、Rosenfeld 氏によれば、分子状錯体の状態で気化し、金属面に吸着された後、水分と反応して分解し防錆成分を分離するという。

上式のように DICHAN は、有機アミン、ヒドロキシイオン、亜硝酸イオンに解離し、有機アミンはポジティブ（陽）の電荷を持っており、ネガティブ（負）の電荷の金属面に吸着されやすく、またヒドロキシイオンは鉄の表面を酸化する作用があり、亜硝酸イオンのもつ不動態化作用を助長するものと考えられる。また CHC の場合は、気相ではシクロヘキシルアミンと炭酸ガスに解離して、別々に金属面に吸着される。シクロヘキシルアミンは陽極的に炭酸イオンは陰極的に作用し、両性インヒビターとして働くため、優れた防錆効果を発揮するゆえんであるという。解離については、Henriksen 氏は分析により確認している。

7.2 銅用 VCI¹⁰⁾

銅および銅合金用の BTA や TTA の腐食、変色抑制機構は、単なる吸着や錯化合物皮膜の形成によるものではないことが明らかであり、次のように反応して BTA・銅塩 (Cu・BTA) の皮膜形成によるものと思われる。

Cotton は、Cu^I・BTA はポリマー状化合物皮膜であると提案したが、Poling によれば Cu・BTA 皮膜は、Cu^I・BTA であり、その一部は、皮膜の安定化のため Cu^{II}・BTA に酸化することを見出したという。また

図2 Cu^{II}・BTAの三次的構造

Roberts は、Cu^{II}・BTA 皮膜の構造は、三次元的構造のポリマー状の保護皮膜であるといっている（図2）。このような BTA は、水不溶性のベンゾトリアゾール第2銅を形成し種々の腐食環境を遮断することにより腐食や変色を防止するわけである。

8. おわりに

DICHAN を代表とする VCI による気相防錆法という画期的な方法が普及して 40 年が経過し、種々発展し今日に至っている。おわりに当り、VCI の問題点や、今後の動向について申し述べる。

1) VCI は、主に有機アミンの無機酸塩または有機酸塩で構成されており、このアミンは亜硝酸塩との接触により発がん性物質であるニトロソアミンに変化する恐れがあるため、ノンアミンタイプの VCI の開発がアメリカなどから要望されているという。VCI の成分組成を根本的に見直す時期にきているように考えられる。

2) 使用済の VCI 紙や VCI フィルムの安全な処理方法や再利用法の開発の要請もでているが、これも世の中

の考え方が、環境汚染や資源の節約、安全衛生面などを重要視するようになってきたからであろう。

3) 防錆油による金属の一時防錆法は、次工程で除去する必要があり、その方法として脱脂が簡便な有機溶剤洗浄が広く行われているが、近年、フロンやトリクロロエタンのような有機溶剤はオゾン層を破壊するとの理由で使用できなくなる方向にあるため、いわゆるフロン対策が重要な問題となっている。この対策の一つとして油を塗布しなくても防錆のできる VCI の適用による気相防錆法がクローズアップされている。近年、某自動車会社は KD 部品の防錆用として使用していた防錆油を全面的に取り止め、VCI 紙を中心とした気相防錆方式の採用で輸出防錆に成功した事例があるように、防錆方法の再検討により、気相防錆法が見直される傾向になってきているので、今後の発展が期待できるが、多様化するユーザのニーズに応じた VCI 製品の開発が重要であると考ええる。

参 考 文 献

- 1) 田中 忠, 谷川啓一, 幸村精三, 河崎 隆: 特許公報, 昭 53-47775.
- 2) 栗原成美, 岡本秀一: 特開公, 平 2 -54432
- 3) 大河内敏博, 岡本秀一, 池村城司: 特開公; 平 4 -165089.
- 4) I. L. Rosenfeld: *Corrosion*, **20**, July (1964).
- 5) 藤田敏雄: 防錆管理, **37** [2] 1 (1993).
- 6) 原, 藤岡敏雄: 特許公報, 昭 61-227186.
- 7) Handbook of Chemistry, 2nd. Ed (in Russian) Vol. 1 Khimiya Moscow-Leningrad, p. 694 (1962).
- 8) 藤田敏雄: 潤滑経済, No299, 7 月号, p.57 (1991).
- 9) 堀 正: 「気化性防錆材の実際」, 日本防錆技術協会 (1982).
- 10) 能登谷武紀: 「ベンゾトリアゾールと誘導体」, 日本防錆技術協会.
- 11) 藤田敏雄: 防錆管理, **35** [10] 19 (1991).