

接 触 角 と 金 属 の 防 蝕

後 藤 健 一

1. 緒 論

この研究の目的は、金属表面上の有機物質と腐蝕—すなわち錆に関する諸現象を接触角という特性値を用いて研究することにある。錆は雰囲気中の水分、酸素、腐蝕性物質などが金属表面に接触するときに生じる。従って防蝕作用は金属面と雰囲気とを遮断するか、または金属表面を不活性状態にすればよく、このために防錆油を使用したり、特殊な表面処理を施したりする。前者には油を本来の目的に対して効果的に使用し、必要な防錆力を第二義的に付与したタービン油、作動油、のようなものや、防錆力を主とし薄膜状態で使用するペイント類、防錆油、防錆グリースなどがある。このうち接触角による防蝕研究の直接対象になるのは、防錆添加剤の場合である。

金属—油膜—雰囲気間の界面現象、すなわち金属表面構造と仕上状況、清浄度、油膜の存在およびその変化、油膜中の有極性分子の有無および吸着状況、雰囲気中の湿度、油膜および添加剤の leaching、水の透過性、有極性分子の性質、油膜の機械的条件による破壊や消失、雰囲気中の腐蝕性物質の有無等々の諸要因は腐蝕や錆の発生に関与するが、これらの要因は金属—油滴系および金属—油膜—水滴系に構成される dynamic system における液滴のぬれひろがり、すなわち接触角 θ に関与し、変動を与える要因となるので、接触角 θ は各界面間の平衡関係や防錆力を示す特性値として利用できるわけである。

例えば、防錆油試験法の一方法に、鉄試験片を供試防錆油に漬し、規定の draining と leaching の後、その油膜上に水滴をつけ、水滴の接触角の小さいものを優良とするものがある。これは、それらの接触角と湿潤試験の発錆結果とが、ある範囲内で相関係が成立するからで、一般に接触角が小さい場合、すなわち水滴が油膜面上にひろがる傾向にあるときは、湿潤試験の発錆をみるまでの時間、すなわち寿命が長いのである。G. P. Pils および F. F. Farley の報告によれば、一般の精製鉱油々膜に対する水滴の附着後 3 分間経過後の接触角は $70\sim 80^\circ$ で高く、これを鉄片に塗装して湿潤試験を行った場合の寿命は 24 時間以下である、この油膜中に弱極性物質、清浄剤、酸化防止剤等が加わると θ はやや変化し、寿命も 100 時間以内に延びるが、強力な有極性添加剤を加えると、接触角は 35° 以下に低下し、寿命も 200 時間以上

に延びる。そして接触角と寿命の相関係は、接触角 $55\sim 50^\circ$ のとき寿命約 100 時間、 $35\sim 15^\circ$ のとき寿命約 200 時間、 $10\sim 5^\circ$ のとき約 400 時間程度である。ただし、油膜中に水溶性添加剤の存在するとき、その leaching 以前の低い接触角では寿命を過大評価し誤るので、この場合は相関係が成立しない。また一般に基油の粘度が高いと湿潤試験の寿命は長く、この場合の接触角による寿命の判定は、寿命を過少評価することになる。その他、酸化生成物の影響、接触角の測定範囲や測定位置の影響、高濃度添加量など、いろいろの因子の介入による相関係の乱れが起りうる。しかし、接触角と湿潤試験との相関係の簡便なために防錆油方面への利用は広く、油膜の leaching の状況判定や長時間を要する湿潤試験に対する試料の選別など、また現場における防錆剤、防錆油の品質管理に役立つものと考えられる。以上は接触角と金属の防蝕研究の意義および目的の概略であるが、筆者がこれまで行い得た研究は、ごくその基礎的な一部分で、上述のような腐蝕試験との相関係を追求するのはむしろ今後に属する。それ故主として接触角の測定方法に限定して解説を行い、同方面の研究者の参考に供し、以て叱正と批判を乞わんとするものである。

2. 接触角とその測定法について

接触角測定の研究は、昔から幾多の研究が行われてきたが、その方法や装置などに特にすぐれた決定的なものがなく、いずれも一長一短がある。これは接触角が、理論的にも技術的にも、取扱いにくい特性値であり、特に金属表面における液滴の接触角は、その表面や界面の状況が複雑なので測定値に影響する要因が多く再現性が失われやすいためと考えられる。そこで筆者はなすうる範囲の設備と費用で、まず測定方法と装置の考案から始め、実験はすべて予め立てた実験計画に従い、実験法の誤差と採り上げた要因の効果とを統計的に対決せしめ、測定の標準方式を確立し、測定値の再現性を高めるように努力してきた。

接触角の測定に当って特に注意せねばならぬことは、第一に表面の問題で、対象とする表面の規定と管理ができなければ、その接触角が如何なる面に対する値で、如何なる確率を以て再現性を論じうるかということが断言できず、実験は何等価値もなく、無意味になってしまう

例えば、ガラスに対する水の接触角は 0° といわれるが、実際にそのような清浄度のガラス表面をうることは容易ではない、まして金属においてをやである。

また固体面に液体が接するときには、一種のヒステリシスがあって、そのために一定の接触角を与えない、これが前進接触角と後退接触角の問題で、従って測定する接触角がいずれであるか規定せねばならない、これに関する定説はないようである。²⁾ ところで従来の測定方法を列挙してみると、

- a, 液滴法 (直接撮影, 投影など行う.)³⁾
 - b, 小滴法-(Spheroidal segment method)⁴⁾
 - c, Sessile drop method⁵⁾
 - d, 傾斜法 (Tilting plate method)⁶⁾
 - e, 粉末法 (Pressure displacement method)⁷⁾
- 等であるが、これに対し筆者が考案し目下使用しているものは次のようなものである、

- A, h - r 測定法 (h は液滴の高さ, r は接触半径)⁸⁾
- B, r - V 測定法 (r は同上, V は液滴の体積)⁹⁾
- C, ゴニオメーター法 (測角器で直接読取る)

ここに h - r 測定法とは、コンパレータと直角二等辺三角形型プリズム表面鏡とを組合せて小液滴の高さ h と接触円半径 r を測定して接触角を求める方法で、前述の a と b の折衷方法である。⁸⁾ r - V 測定法とは、G. L. Mack の小滴法の改良案で、小滴の体積 V を測るのにダイヤルゲージ型マイクロピュレットを使用して1万分の $1ml$ まで V を測定できるようにしたものである。⁹⁾ ゴニオメーター法とは、顕微鏡接眼部の2枚の接眼レンズの間にあるしぼりの位置に 180° の角度を目盛つた固定スケ-

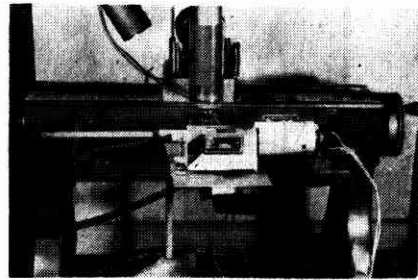


写真 1.3 コンパレータとキューベット部分

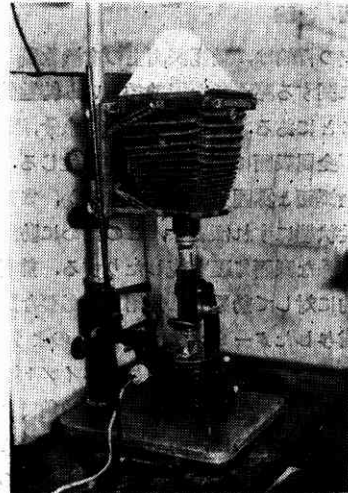


写真 1.4 プリズム型表面鏡を応用して直接撮影、投影を行う時の装置。(接眼レンズをとらないで行っているところに注意)

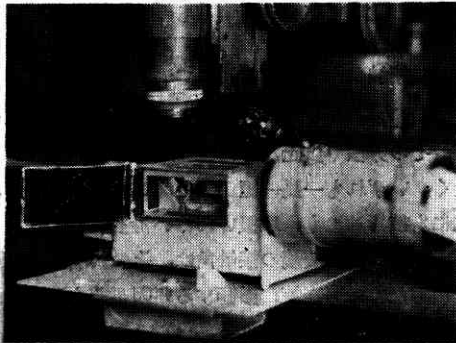


写真 1.1 接触角測定器キューベット部分接写図

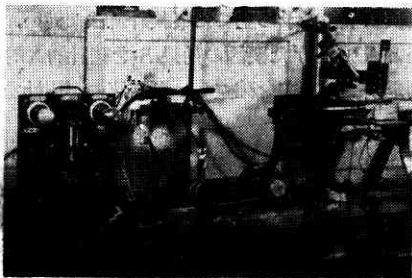


写真 1.2 装置の全景

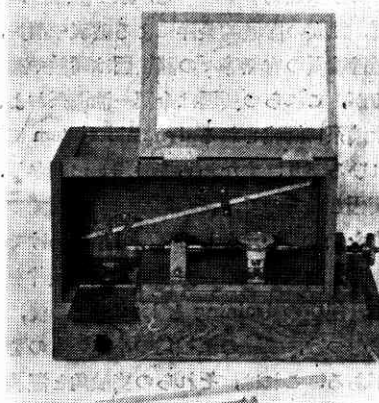
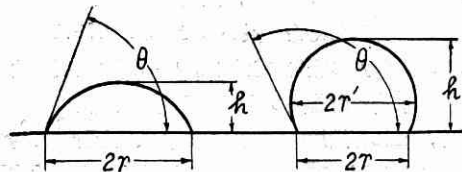


写真 2 接触角用ダイヤルゲージ型マイクロピュレット及びマイクロピュレット等



第 1 図 液滴の像

ルとこれに密着しつつ動かさしうる角度指示線のはいつたスケールとから成り、小液滴の接触角を直接読めるよう

に設計したもので、目下試作し実験中である。写真 1, 2 にそれぞれ A, B の方法に用いる装置を示す。

理想的に考えて液滴が完全に平滑で水平な固体の表面に接触するとき、それは無限に広がるか、あるいは一定限度まで広がって液体面と固体面との間に一定の角度を保って平衡に到達するかのいずれかであろう。多くの場合、実際には後者が実現されるのであるが、このとき液体と固体の接触点において第 1 図のように液面に切線を引きこれと固体面とのなす角が接触角となる。この平衡状態が形成されたとして、これを図のような幾何学的表示にすると、接触角 θ は、液滴が充分小さく重力による影響を無視できる範囲では、次式で示される。

$$\tan(\theta/2) = h/r \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに h は液滴の高さ、 r は接触円半径である。 θ が鈍角の場合には、 r の代りに球部の半径 r' を測ることによって、次式により θ を求めることができる。

$$\theta = 90^\circ + \alpha, \quad \sin \alpha = h/r' - 1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

以上が A の $h \cdot r$ 測定法の概要であるが、⁸⁾これに対して B の $r \cdot V$ 測定法は、高さ h の代りに液滴の体積 V を測り、接触円半径 r との間に次式の成立つことから、 V と r を測って V/r^3 を知り、次に h/r を計算するのである。この(3)式と、(1)式とを解いて θ を算出する。

$$\frac{\pi}{6} \left(\frac{h}{r} \right)^3 + \frac{\pi}{2} \left(\frac{h}{r} \right) = \frac{V}{r^3} \quad \dots\dots\dots(3)$$

この場合、 $\theta < 90^\circ$ に限られる。G. L. Mack はこの理論で一つの面に十滴以上数十滴の液滴を落とし、その平均体積と平均半径とを用いているが、⁴⁾多数の滴を使う長所と共に欠点もあるので、それを改良し 1 万分の 1 ml まで体積を測れるマイクロビュレットを試作して小滴の体積を簡単に求めるようにしたのである。⁹⁾これに対し C のゴニオメーター法は、視野に現れる第 1 図のような滴影に対しその液滴と固体面の接触点において引いた切線の位置にスケールを合せるので、直ちに視野の分度器から角度がよめるのである。特に蒸発しやすい液滴には便利でありしかも液滴附着後から測定終了までの時間を比較的正確に計時できるようになっている。ただ現在まで最も多く使用していたのはこのうちの $h \cdot r$ 測定法であるので、ここでは $h \cdot r$ 法について少しく詳細に説明する。

この場合、測定値に変動を与える多くの要因のうち、測定技術上問題になる変動の原因は次に述べるような項目であつて、すなわち

i) 装置の器械誤差, 個人誤差

これは、測微計の精度、バララックス、熟練度などが主で、それを総括したバラツキは標準偏差で表わして大体 0.006mm ~ 0.014mm 程度で、従って百分の一ミリメートルまで計れるコンパレーターで充分である。

ii) 液滴の形状および大きさ

前述の (1) ~ (3) 式の成立つのは、小滴に限られるが、

G. L. Mack は $r < 0.6mm$ といっている。筆者の方法では、水や油のときは $r > 1mm$ までととっても $h \cdot r$ の相関々係は線型となることがわかっている。⁸⁾ただ形状として特に不規則な形をしたり、楕円形になったものは除くことにしたが、一般に研磨直後の面は接触円形がくずれやすい傾向がみられる。比重の大きな水銀滴の場合は、 $r < 0.3mm$ 程度にしないと、 h と r の関係は線型にならない。一般に水滴や油滴の場合、その大きさは接触半径にして 1mm 以下の小滴であれば、この範囲内で r の変動の効果は誤差項に入れてもよいと考えられる。

iii) 液滴の性質

液滴に使用した物質の性質については、常に条件の一つとして詳しく述べられねばならない。油滴の場合、精度の効果は著しく影響するし、水滴の場合、蒸溜水とアルカリ液とでは接触角は大きな差がある。

iv) 液滴附着時の温度および雰囲気

水滴の温度、室温、恒温箱の温度、サンプル面の温度などの間に差があると、誤差項が大きくなりバラツキがひどくなる。筆者は実験室の夏季の状態を基準にして、年間 25°C で測定しているが、冬季と夏季とでは保温に注意しないと温度差が有意となって現われる。水滴の場合は湿度も影響するが、恒温恒湿の部屋がないので、湿度の効果はランダムイズして誤差項に入れている。

v) 測定時間の影響

液滴が附着後直ちに平衡状態になり、第 1 図に示すような形状を保持して経時変化がなければ、 $h \cdot r$ 法において h の読みとりから r の読みとりを終えるまで時間がかかっても、そのために接触角がひどくバラツクことはないが、蒸発やひろがりおよびその交互作用などが加わり経時変形を生じると、バラツキが大きくなる。常温常圧ではほとんど蒸発による変形を無視できる鉱油などの場合はひろがりのみを問題にし、水滴の場合はひろがり蒸発とを問題にせねばならないが、金属面—特に研磨後の新鮮面は経時変化が急激なので、 θ はその影響も受けるから、一般にこれらの要因は交絡して、その効果を分離するのは容易でない。筆者の観察では、安定化した金属表面—例えばアルミニウム上の流動パラフィン滴は 2 ~ 3 日にたっても形状変化がみとめられなかったが、水滴のような場合一般に蒸発により接触角 θ が減少してゆくので、厳密には平衡値という意味は成り立たず、水滴を附着した瞬間から一定時間後の前進接触角として θ を測るので、比較値であるから測定条件が異ると意味がなくなってしまう。Pilz および Farley¹⁾ は、鉄片に鉱油を塗装した油膜上の水滴附着後の経過時間(秒)と接触角の減少を高速度撮影で観察し、その結果、下地に基油のみを塗装した場合水滴は附着後 1 秒後に準安定状態となり接触角のひろがりによる変化よりも主として蒸発のみにより毎分約 1° の割合で減少してゆくこと、また下地が

有極性防錆添加剤を含有する基油の場合でも 6~7 秒後で安定状態に達し以後やはり毎分 1° の割合で θ が減少してゆくということを発表している。筆者がストップウォッチによって計った結果も類似の値になった。所で金属研磨面に対する油滴の場合は安定化までにやや長く 10 秒~30 秒かかる。故に比較値として筆者の $h-r$ 法で接触角を測るとき、油膜上の水滴の場合は附着後 1 分間経過の前進接触角を測り、金属面上の油滴の場合は附着後 3 分間経過の前進接触角を測った。 $h-r$ の読取り所要時間は機械の構造により異なるが、筆者の場合約 20 秒でこの間の形状は準安定状態で問題になる変化はほとんど生じない。

vi) 表面の状態

最初に述べたように、接触角測定のような界面物理化学実験では、対象になる表面状態が規定され管理されていないと測定値の再現性は望まうべくもない。表面というものが物質本来の表面であるか否かを考えると、甚だ懐疑的になる。例えば乾燥した固体表面を一旦乾燥器から室内にとり出せば湿気の影響を除くことはできない。また真空中で実験を行わない限り表面に必ず気体を吸着しているであろう。金属の研磨は内部とちがって非結晶質の Beilby 層を生じる。更に金属表面の酸化膜を除き、純粋な金属面について実験を行うことは特別な場合の外は望めない。新しい結晶の劈開面を利用するなどといっても実際には行い難い。ある程度ゆずっても、同一サンプル、同一条件、同一状態を繰り返すものではない。従って普通の金属表面を使う場合には表面の状態を規定することが最も重要な課題となる。筆者は同一材質金属の数多くの面を扱えるように、試験片の小型化を考え、同一表面処理による面のバラツキを誤差項にとれるように考慮し、大きさ $10 \times 10 \times 3$ mm 程度のものを一材質当たり 80~100 個そろえ、この母集団からランダムにサンプリングして使用している。表面仕上げは、サンプルの片面だけをエメリー紙で 0~00000 番まで研磨し、その後を酸化クロム研磨盤仕上と脱脂 (10% NaOH 浴電解洗浄、吹付湯洗、スプレー乾燥) または、正磷酸浴電解研磨 (田島法) (吹付湯洗、スプレー乾燥) のいずれかで

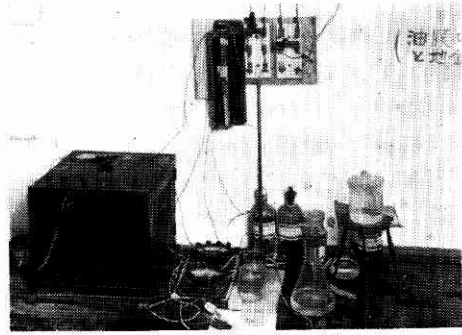


写真 4 電解研磨工程

行っている。写真 3, 4 にその一部を示す。要するにどのような仕上げでもあれ、仕上げた表面がある範囲内でバラツキ、常に再現性のある面であればよい。ただ金属面の経時変化は材質によって異なるが、仕上げ直後のわずかな差が経時変化を拡大しバラツキが大きくなって接触角に著しい効果を与え、要因の交絡を起し、因子の効果の意味を疑わしいものにするおそれがある。表面の規定と管理とは i) ~vi) のうち最も重要な問題である、ii) ~vi) については、 $h-r$ 法以外の測定法の場合にも当然考慮しなければならない。

3. 金属表面上の有機物質と接触角⁹⁾¹⁰⁾

$h-r$ 法により過去の文献値を検討してみた。mp56°C の精製パラフィン⁹⁾を溶かして清浄ガラス面に塗った面で蒸留水水滴の接触角を測ったら、平均 105° を示し、実験の精度は θ の母平均が 95% 信頼度で $\pm 3^\circ$ であった。水銀のガラス面に対する接触角は、 $r < 0.3$ mm の範囲で平均 138° である。

次に金属面に対する油滴および水滴の接触角を測定することによって、同一面上の接触角のバラツキ、数個の表面間のバラツキ、新鮮面と経時変化の有意差、仕上げの相異なる有意差、油滴や水滴にふくまれる添加剤の効果、脱脂効果の判定などを研究し、次のような結論をえた。すなわち、

i) 金属表面上の油滴として流動パラフィン⁹⁾をとり、その接触角を測定したが、 $h-r$ 法による測定実験の精度は θ の母平均の信頼度 95% の場合 $\pm 2.7 \sim 3.0^\circ$ である。

ii) 一般に研磨直後の新鮮面では、流動パラフィン⁹⁾のような油性のない物質は接触角を呈せず、ぬれ広がってしまう。

iii) 経時面の流動パラフィン⁹⁾の θ は大で、同一面内のバラツキに対して、サンプル間の表面の θ のバラツキはひどく、高度に有意となり、例えば同一経過時間に対して $8 \sim 20^\circ$ の差を生じる。しかし長期間放置したサンプルの間では表面のスケールの安定化のため θ は一定値に落ち着く。従ってその中間の経時面は θ の対象となしえない。もし新鮮面上で、流動パラフィン⁹⁾の θ が大きくなっ



写真 3 エメリー紙研磨工程。サンプル、エメリー紙及びエメリー紙用回転研磨盤、平圧器等

たら、その表面に汚損が残っていると考えて間違いない。

iv) 金属材質により仕上げ法の差が流動パラフィンの θ に現れる。アルミニウムの場合、流動パラフィンの θ が 0° になるのは電解研磨後の新鮮面のような場合で、他の酸化被膜の厚く残るような仕上げ法では 0° にならない。

v) 金属-油滴系で、流動パラフィン中にソルビットエステル型防錆剤を 10% まで溶解したものの金属面に対する接触角の変動を調べてみたが、濃度の効果は認められなかつた。

vi) 脱脂効果は水滴の接触角でよく判定できる。新鮮研磨面が大豆油で汚損した場合、水の接触角は 70° 、スピンドル油で汚損したときは 85° であるが、汚損されぬ面では 15° 以上にはならない。所が経時面は油脂による汚損がなくても酸化被膜のため $40\sim 80^\circ$ の範囲にバラツクので、経時面は脱脂効果の対象となしえない。

また金属-油膜-水滴系の水滴の接触角を測定して、塗装法の一様性の検定、油膜中の有極性添加剤の濃度と水滴の θ との関係、有極性添加剤の種類とそれらの濃度と θ との関係、有極性添加剤の濃度と地金金属材料種類の θ に及ぼす効果、添加剤濃度と金属材料と塗装法の効果、添加剤種類と塗装法と液滴の性質の効果、添加剤種類と濃度および累積膜による配向と金属材料の効果および鉄試験片の湿润試験による発錆結果との対照——等について研究したが。

vii) 基油として流動パラフィンをとり、ソルビットエステル型防錆剤を加えた場合、濃度の上昇と共に水滴の θ は急激に減少するが、 $0.03\sim 0.1\%$ の間に極大点がある。オレイン酸添加の場合も極大点が低濃度で存在するが 1% 以上で θ は一定になる。ステアリン酸添加の場合は添加濃度と共に上昇し 1% をこえると一定値になるが極大点はない。添加剤の種類と濃度による θ の変化は特徴ある曲線を描く。

viii) ソルビットエステル型防錆剤を添加した場合低濃度では下地金属材料の効果をうけ、濃度 $>$ 材質の順で θ は高度に有意差を生じる。

ix) 塗装法の一様性の検定では、スプレイ法を用いたが、よく管理限界内にはいていた。濃度と材質と塗装法の三因子の効果をラテン方格で組んで実験したが、試料の大きさが小さく三因子の効果の有意差はつかめなかつた。しかし塗装法の相異は油膜の厚さと関係するので、低濃度の添加剤量の場合は問題になると考えられる。

x) 添加剤と塗装法と液滴の性質の三因子の実験で、蒸留水とアルカリ液との相異は θ に高度に有意とでたがラテン方格で試料の大きさが小さく残りの因子の効果は有意差の判定がつかない。

xi) 流動パラフィンに添加剤としてソルビットエステル型防錆剤或いはステアリン酸を加え、濃度水準として

0.06% 、 1% 、累積膜のみ (101 回累積した Y 膜)、および累積膜 (同左) 上に流動パラフィンを塗装した面の 4 水準をとり、更に金属材料水準を鉄と真鍮の 2 水準にとり、 $2\times 4\times 2$ にくり返し 3 回を入れた総計 48 個、48 回の実験順をランダム化して得た実験結果から分散分析した所が、 R を添加剤、 A を濃度、 M を材質の効果とすると

$$R > A > R \times A > M > A \times M > R \times M \times A$$

の順で水滴の θ に高度に有意差ありという結果を得た。この技術的解釈は、vii)~viii) と関連性を持ち特にvii)の曲線の交叉から交互作用の有意は予想されて興味深いのである。またこのときの鉄試験片の発錆試験の結果では、防錆剤だけでも、流動パラフィンだけでも、発錆試験の結果は不良で皆錆が出る。防錆剤 1% 添加のサンプルも僅ながら発錆したが、累積膜上あらためて基油を塗装した場合は、1 月後も発錆しない。一方ステアリン酸の場合、その鉄面への吸着配向した表面は基油に対して疎油性で、基油をはじくので防錆効果はすべて不良であつた。この研究から基油と添加剤の性質および配向が如何に防錆効果の判定に必要なかを感じ、今後単分子膜の累積数の効果を検討することを考慮中である。なお累積膜に使用した手製のLangmuirの装置を写真5に示す。¹¹⁾

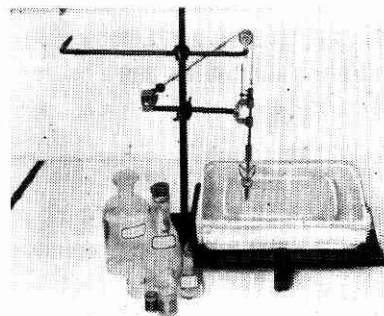


写真5 累積膜の装置

4. 結 語

以上、極くあらましの解説に終るが、今後この方面の研究を展開するには、単分子膜-累積膜と基油との効果を発錆試験および電子廻析の裏付けを得て行う必要があると考える。更により良き表面処理法とその管理法の研究が必要と思う。これらの研究を行うに際し、一方ならぬ御指導、御鞭撻をうけた恩師浅原助教ならびに種々援助をうけた研究室員各位に対し深く感謝し、筆をおく。(1954.6.21)

文 献

- 1) G. P. Pilz & F. Farley; I. E. C. 38 (1946) 601
- 2) Bartell, Hatch; J. Phys. Chem. 39 (1935) 11, J. A. C. S. 55 (1933) 3518; Adam; The Phys. & Chem. of Surface.
- 3) 赤松秀雄 化学実験学第一部 物理化学II.
- 4) G. L. Mack; J. Phys. Chem. 40 (1936) 159.
- 5) G. L. Mack, Lee; J. Phys. Chem. 40 (1936) 169
- 6) Adam, Jessap; J. Chem. Soc. (1925) 1365.
- 7) Bartell, Osterhof; Z; Physik. Chem. 130 (1927) 715, I. E. C. 19 (1927) 1277.
- 8) 浅原、後藤; 金属表面技術協会誌, 4 (1953) 148 (第1報)
- 9) 浅原、後藤; 日化; 昭和28年11月25日関東支部常会講演、工化誌技研中 (第2報)
- 10) 浅原、後藤; 日化; 昭和29年4月第7年会講演 (第3報)
- 11) Blodgett, J. A. C. S. 56 (1935) 1007, Langmuir; J. A. C. S. 59 (1937) 2400, Barnum, Larsen & Wachter; Corrosion 4 (1948) 423