

## 大気圧プラズマを応用した製塩プラントにおける樹脂ライニング技術の研究

小林 弘明, 片岡 泰弘

あいち産業科学技術総合センター産業技術センター

**概要** 製塩プラントでは高濃度の塩化物溶液が常に存在しており、金属材料にとって極めて過酷な腐食環境にある。製塩プラントの効率的な運用を実現するためには、配管や支柱をはじめとした各種金属部材の防食が重要となる。製塩プラントに用いられる金属材料の防食方法のひとつとして、樹脂ライニングがある。従来、樹脂ライニングの代表的な前処理として、エアブラスト処理が行われる。この前処理によって、金属材料を粗面化及び清浄化することで、樹脂ライニングの付着力が向上する。近年、金属材料の清浄化方法として大気圧プラズマ処理が注目されており、多くの研究報告がある。しかしながら、大気圧プラズマ処理を金属材料の防食に応用した研究報告はほとんどない。そこで本研究では、製塩プラントにおける耐食性に優れた樹脂ライニング技術の開発を目的として、樹脂ライニングの前処理におけるエアブラスト処理と大気圧プラズマ処理の効果について調査、検討した。

本研究では、エアブラスト処理における微粒子投射条件の調査、金属表面改質状態の調査、各処理条件における防食性能試験を行った。エアブラスト処理の投射材として、ガラス、炭化ケイ素及びアルミナを用いた。結果、いずれの投射材でも、金属材料表面に投射材の成分が付着した。エアブラスト処理によって投射材が金属材料表面に衝突することで、投射材の粉碎、金属材料表面への圧入が生じたと考えられる。金属表面改質状態を静的接触角によって評価した。結果、投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した後、大気圧プラズマ処理した場合において、静的接触角は最小値を示した。この結果は、冷間圧延鋼板、ステンレス鋼板及び黄銅板でも同様であった。この要因は、面粗度の増大と、微細なアルミナが金属材料表面に残留したことで、大気圧プラズマ処理による官能基吸着効率が増加したためであると考えられる。各処理条件における防食性能試験を行った。本研究ではCRゴムを接着した各供試材の付着力試験を、劣化促進試験前後に行った。結果、投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した場合、大気圧プラズマ処理の有無にかかわらずCRゴム自体の破壊が生じた。この結果は、劣化促進試験の実施後でも同様であった。本研究で検討したエアブラスト処理と大気圧プラズマ処理の組み合わせによる付着力を定量的に評価するためには、劣化促進試験方法の再検討が必要である。しかしながら、エアブラスト処理と大気圧プラズマ処理の組み合わせによって、金属材料表面の濡れ性は大幅に改善できたことから、極めて高い付着力が発現している可能性が示唆された。

### 1. 研究目的

製塩プラントは極めて過酷な腐食環境にあるため、配管等の金属材料の腐食が深刻な問題となっている<sup>(1-3)</sup>。製塩プラントの効率的な運用のためには、金属材料に対する優れた防食方法の開発が課題である。製塩プラントに用いられる金属材料の防食方法のひとつとして、樹脂ライニングがある。樹脂ライニングの代表的な前処理としては、エアブラスト処理が挙げられる。エアブラスト処理とは、

圧縮空気によって投射材を金属表面に衝突させることで、物理的に金属材料表面を研削する処理である。これによって、金属材料表面の粗面化及び清浄化が可能となる。最近、金属材料の清浄化方法として大気圧プラズマ処理が注目されている。大気圧プラズマ処理は、金属表面に照射された紫外線等によって、金属材料表面に付着している有機物を分解することで、金属材料表面を清浄化する。また、大気圧プラズマ処理では、OH 基等の官能基が

金属表面に吸着することで金属表面の濡れ性が向上すると言われている<sup>(4)</sup>。大気圧プラズマ処理の応用としては、異種材料の接合強度向上に対して有効であるとの報告がある<sup>(5)</sup>。しかしながら、大気圧プラズマ処理を金属材料の防食に応用した研究報告はほとんどない。そこで本研究では、製塩プラントにおける耐食性に優れた樹脂ライニング技術の開発を目的として、樹脂ライニングの前処理におけるエアブラスト処理と大気圧プラズマ処理の効果について調査、検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 供試材

金属材料として、冷間圧延鋼板 (SPCC-DL), ステンレス鋼板 (SUS316L), 黄銅板 (C2801) を用いた。各金属材料の大きさは、 $50 \times 50 \times 1$  mm とした。Table 1 に各金属材料の表面処理を示す。各金属材料について、機械研磨なし、研磨紙 (#180, SiC) 研磨処理、エアブラスト処理したものを作製した。エアブラスト処理における投射圧力は 0.8 MPa, 投射距離は 100 mm, 投射時間は 20 s, 投射材はガラス, 炭化ケイ素, アルミナを用いた。なお、各投射材の粒径はいずれも 100  $\mu$ m 以下である。Table 1 に示した各供試材に対して、大気圧プラズマ処理が及ぼす影響についても各種評価を行った。大気圧プラズマ処理におけるガス種は  $N_2$  (99.5%) + Air (0.5%), 照射距離は 3 mm, ガス流量は 5 L/min, 走査速度は 1 mm/s とした。

### 2.2 エアブラスト処理における微粒子投射条件の調査

エアブラスト処理後の表面状態を、EDX (日本電子 (株) JSM-6510A) により分析した。各供試材の表面粗さは、光干渉三次元粗さ計 (Bruker WykoNT9100) により測定した。

### 2.3 金属表面改質状態の調査

各供試材の濡れ性を、静的接触角計 ((株) ニック LSE-B100) を用いて評価した。各供試材に対して蒸留水を 1  $\mu$ L 滴下後、2 s 経過したときの静的接触角を測定した。静的接触角の繰り返し測定回数は  $n=10$  として、平均値を求めた。

また、XPS (X 線光電子分光法, X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて金属表面改質状態を調査した。XPS (ULVAC-PHI PHI5000 Versa Probe) 測定結果から

Table 1. Sample conditions

No.	Mechanical polishing
1	Untreated
2	Emery paper (# 180, SiC)
3	Material: Glass
4	Air blasting
5	Material: $Al_2O_3$

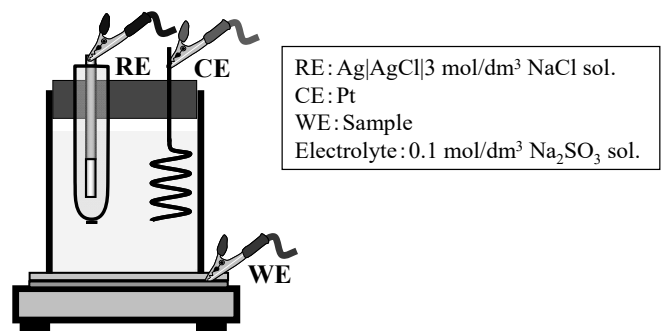


Fig.1. Schematic illustration of test cell for electrochemical measurements

C1s (284.6 eV) と O1s (531.0 eV) の強度比 C1s/O1s を算出した。

さらに、電気化学測定システム (Solartron SI1280B) によってナイキスト線図を測定した。Fig.1 に測定系模式図を示す。参照極は 3 mol/dm<sup>3</sup> NaCl 水溶液中の銀塩化銀電極、対極は白金電極を用いた。電解液は 0.1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液を用いた。印加電圧は 50 mV, 走査周波数範囲は 20 kHz~10mHz として、ナイキスト線図を測定した。

### 2.4 各処理条件における防食性能試験

樹脂ライニングを模擬するために、CR ゴム (50×50×2 mm) を表面処理条件の異なる冷間圧延鋼板に接着した。接着剤は 2 液エポキシ樹脂接着剤 (ハンツマン・アドバンス・マテリアルズ アラルダイト スタンダード) を使用した。

劣化促進試験は、次の 2 条件とした。

劣化促進試験 1 (恒温浸漬試験)

浸漬温度: 50°C

浸漬溶液: 30% 塩化物溶液

浸漬時間: 1206 h

劣化促進試験 2 (温度サイクル試験)

浸漬温度:50℃及び 70℃(Fig.2 にサイクル条件を示す。)

浸漬溶液:30%塩化物溶液

浸漬時間:78 サイクル(1 サイクル=24 h)

30%塩化物溶液の組成は、NaCl 12%, CaCl<sub>2</sub> 3%, MgCl<sub>2</sub> 9.0%, KCl 6%とした。各試験前後で付着力試験器(DeFelsko Posi test AT-A)を用いてCR ゴムの付着力を評価した。接着子はφ10 mmのアルミニウム円筒、接着剤は2液エポキシ樹脂接着剤(DeFelsko Posi test AT-A 付属品)、接着子の引張り速度は1 MPa/sとした。付着力試験の繰り返し測定回数はn=5として、その平均値を求めた。なお、CR ゴムと金属材料の界面で剥離した場合のみを付着力の評価対象とした。

### 3. 研究結果

#### 3.1 エアーブラスト処理における微粒子投射条件

Table 2 にエアーブラスト処理した冷間圧延鋼板のEDX-MAPを示す。投射材としてガラス(No.3)、炭化ケイ素(No.4)及びアルミナ(No.5)を用いたところ、いずれの投射材を用いてエアーブラスト処理した場合についても冷間圧延鋼板表面に各投射材が残留している。これは、エアーブラスト処理によって投射材が冷間圧延鋼板に衝突することで、投射材の粉碎、冷間圧延鋼板表面への圧入が生じたと考えられる。この現象は、ステンレス鋼板、黄銅板でも同様であった。また、投射圧力を0.2 MPa及び0.5 MPa、投射距離を10 mm及び50 mmと変化させた場合でも、各金属材料表層に投射材の残留が生じた。

Table 3 に各供試材の光干渉三次元粗さ計による表面形状測定結果を示す。研磨紙研磨やエアーブラスト処理における表面形状に方向性はない。また、各金属材料における表面形状の差異はほとんどない。一方、エアーブラスト処理に用いる投射材によって、金属材料表面形状は

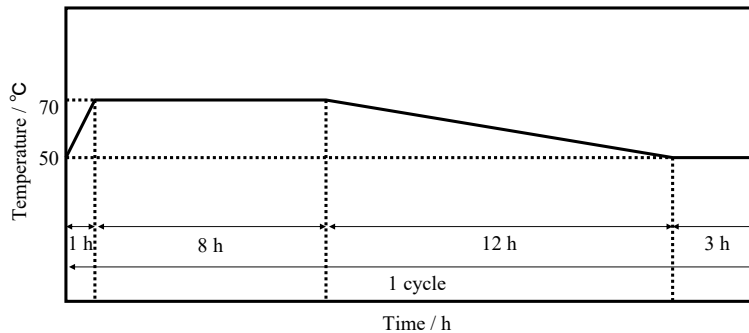


Fig.2. Conditions for accelerated corrosion test 2

Table 2. EDX images of sample conditions No.3 ~No.5 (SPCC-DL).

No.	EDX-MAP		
3			
4			
5			

Table 3. 3D surface topographies of sample conditions No.1~No.5.

No.	SPCC-DL	SUS316L	C2801
1			
2			
3			
4			
5			

大きく異なる。すなわち、炭化ケイ素 (No.4) やアルミナ (No.5) を用いた場合、ガラス (No.3) と比較して、各供試材表面に細かな凹凸が形成される。

近年、表面粗さ測定において、測定表面における三次元的性質に着目した評価が重要であると言われている<sup>(6)</sup>。そこで、本研究では、算術平均粗さ Ra, 最大高さ Rz を単位面積に拡張した Sa 及び Sz を測定した。Fig.3 に各供試材の Sa を示す。また、Fig.4 に各供試材の Sz を示す。エアブラスト処理の Sa, Sz は、研磨紙研磨処理のそれよりも大きい。エアブラスト処理の投射材としてガラス (No.3) を用いた場合、Sa, Sz が最も大きくなる傾向にある。

### 3.2 金属表面改質状態

Fig.5 に大気圧プラズマ処理前の各供試材における静的接触角測定結果を示す。冷間圧延鋼板とステンレス鋼板では、機械研磨することで静的接触角は低下する傾向にあり、その値は 90°以下となる (No.2~No.5)。特に投射材として炭化ケイ素を用いてエアブラスト処理した場合 (No.4) に、静的接触角が小さくなる。一方、黄銅板の場合は、投射材としてガラスを用いてエアブラスト処理した場合 (No.3) に、静的接触角が小さくなる。また、黄銅板では、投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した場

合 (No.5) に、最も静的接触角が大きくなる。

Fig.6 に大気圧プラズマ処理した各供試材の静的接触角測定結果を示す。大気圧プラズマ処理によって、静的接触角は大幅に低下しており、いずれの供試材についても、その値は 30°以下を示した。機械研磨と比較すると、投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した場合 (No.5) に、最も静的接触角が小さい。この値は、金属材料によらず約 10°となった。

Fig.7 に XPS 測定例として大気圧プラズマ処理前後の冷間圧延鋼板における C1s スペクトルを示す。大気圧プラズマ処理前後で C1s スペクトル強度を比較すると、大気圧プラズマ処理することによって冷間圧延鋼板表面の C1s スペクトル強度が低下している。これより、大気圧プラズマ処理によって冷間圧延鋼板表面に存在していた有機物が分解されたものと推察できる。

一般に、XPS 測定結果を詳細に解析することで元素の結合状態を判別できることが知られている<sup>(7)</sup>。しかしながら、本研究で得られた測定結果は、スペクトル強度の変化以外は不明瞭であった。このため、スペクトル強度のみに着目して C1s (284.6 eV) と O1s (531.0 eV) の C1s/O1s 強度比を算出した。

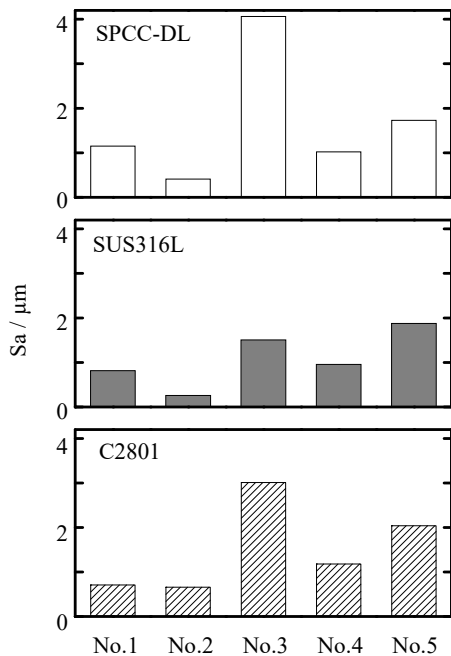


Fig.3. Sa of sample conditions No.1~No.5

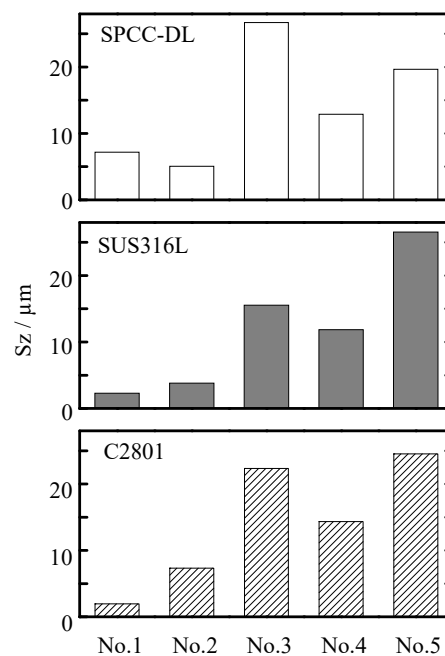
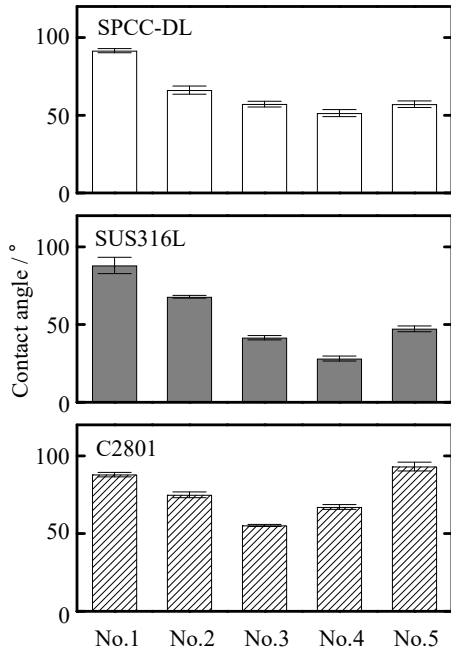
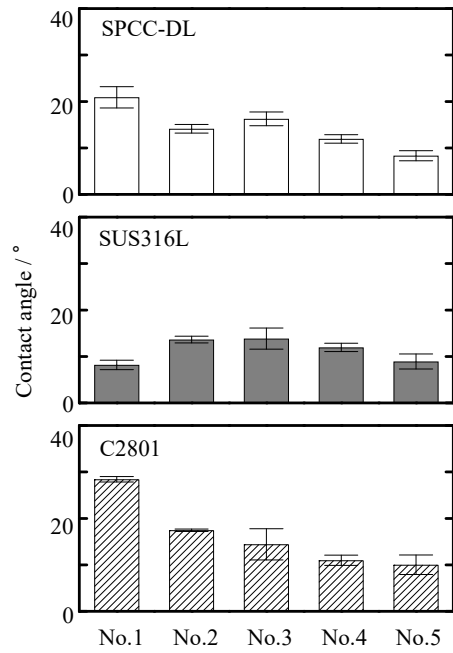


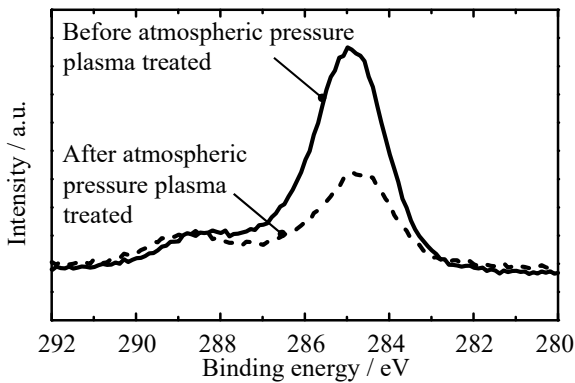
Fig.4. Sz of sample conditions No.1~No.5



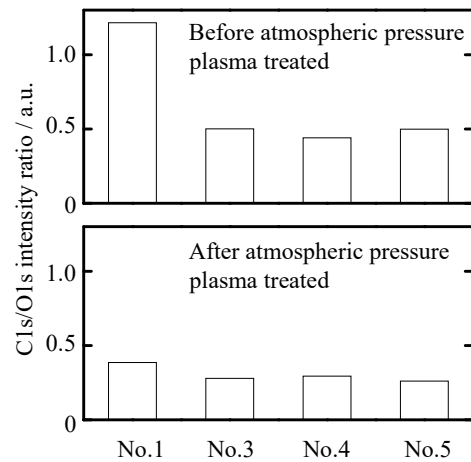
**Fig.5.** Contact angle of sample conditions No.1 ~ No.5 before atmospheric pressure plasma treated



**Fig.6.** Contact angle of sample conditions No.1 ~ No.5 after atmospheric pressure plasma treated



**Fig.7.** C1s XPS spectra of the untreated and treated spcc-dl surfaces



**Fig.8.** C1s/O1s intensity ratio of the untreated and treated spcc-dl surfaces

**Fig.8** に冷間圧延鋼板の C1s/O1s 強度比を示す。大気圧プラズマ処理しない場合の C1s/O1s 強度比に着目すると、エアブラスト処理 (No.3~No.5) の C1s/O1s 強度比は、機械研磨なし (No.1) のそれと比較して 1/2 以下となる。したがって、エアブラスト処理単独でも、金属材料表面の有機物を除去できると考えられる。大気圧プラズマ処理後の C1s/O1s 強度比に着目すると、各供試材の C1s/O1s 強度比は 0.5 以下である。エアブラスト処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせることで、この値はさらに低下する。特に投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理し

た後、大気圧プラズマ処理した場合、この値は最も小さな値を示し、0.26 となった。

**Fig.9** に大気圧処理前後の電気化学測定により求めたナイキスト線図を示す。大気圧プラズマ処理前のナイキスト線図から次のことがわかる。投射材として炭化ケイ素及びアルミナを用いてエアブラスト処理した場合 (No.4, No.5) のナイキスト線図が描く円弧は、機械研磨なし (No.1), 研磨紙研磨 (No.2) 及び投射材としてガラスを用

いてエアブラスト処理した場合 (No.3)と比較して大きい傾向にある。大気圧プラズマ処理後のナイキスト線図から次のことがわかる。機械研磨なし (No.1), 研磨紙研磨 (No.2) 及び投射材として炭化ケイ素を用いてエアブラスト処理した場合 (No.4) の円弧は, 投射材としてガラス及びアルミナを用いてエアブラスト処理した場合 (No.3, No.5)と比較して大きい傾向にある。ナイキスト線図が描く円弧が大きい場合, 材料表面における電荷移動反応が生じにくいことを示していると考えられる<sup>(8)</sup>。大気圧プラズマ処理前後で, ナイキスト線図の円弧は大きく異なっていたことから, 大気圧プラズマ処理によって供試材表面が改質されているものと推察する。

### 3.3 各処理条件における防食性能試験

防食性能試験に用いた金属材料は冷間圧延鋼板とし, 表面処理は機械研磨なし (No.1), 研磨紙研磨 (No.2), 投射材としてアルミナを用いたエアブラスト処理 (No.5)したものを用いた。付着力試験では, CR ゴム破壊率と, CR ゴムと冷間圧延鋼板の界面における付着力を求めた。このため, CR ゴム自体が破壊した場合の付着力は表記していない。Fig.10 に劣化促進試験前の付着力試験結果を示す。アルミナを用いたエアブラスト処理 (No.5) では, CR ゴム破壊率が 100%となった。このため CR ゴムと冷間圧延鋼板の界面における付着力は計測できなかった。機械研磨なし (No.1) の付着力は約 5MPa, 研磨紙研磨の付着力は大気圧プラズマ処理の有無によらず約 6MPa である。

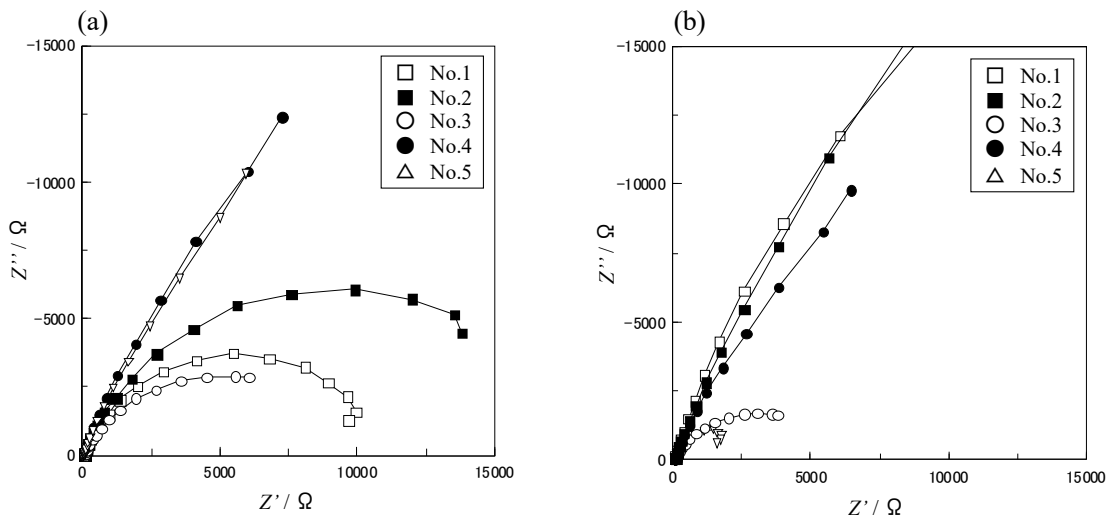


Fig.9. Impedance diagrams of sample No.1~No.5 in 0.1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution. (a)Before atmospheric pressure plasma treated. (b)After atmospheric pressure plasma treated

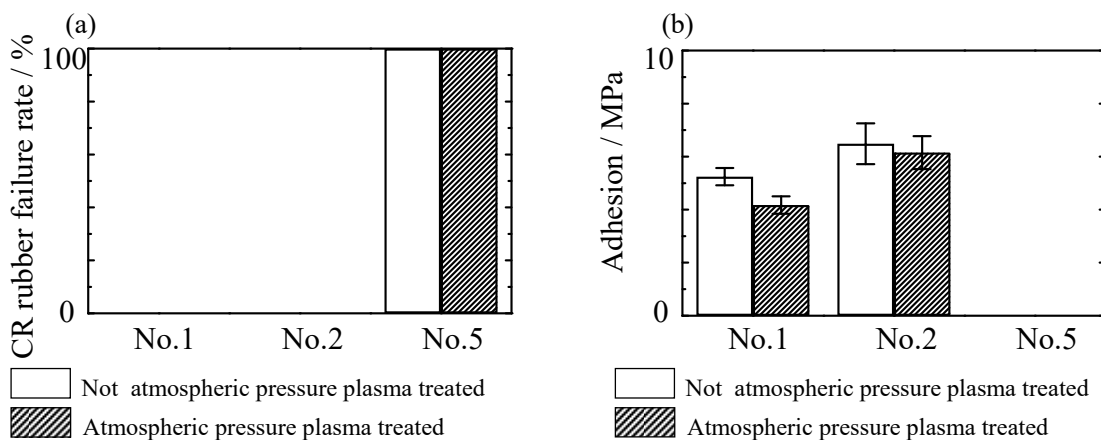


Fig.10. Adhesion test of sample conditions No.1, No.2 and No.5 before accelerated corrosion test. (a)CR rubber failure rate (b)Adhesion

Fig.11 に劣化促進試験 1 を 1206 h 実施後の付着力試験結果を示す。機械研磨なし (No.1) 及び研磨紙研磨 (No.2) では、劣化促進試験 1 実施前と比較して CR ゴム破壊率が上昇した。機械研磨なし (No.1)、研磨紙研磨 (No.2) の付着力は大気圧プラズマ処理の有無によらず約 4 MPa である。

Fig.12 劣化促進試験 2 を 78 サイクル (1 サイクル=24 h) 実施後の付着力測定結果を示す。研磨紙研磨 (No.2) では、劣化促進試験 2 実施前と比較して CR ゴム破壊率が

上昇した。機械研磨なし (No.1) の付着力は大気圧プラズマ処理の有無によらず約 2 MPa である。

劣化促進試験実施前後で CR ゴム破壊率を比較すると、劣化促進試験後のそれは劣化促進試験前よりも上昇する傾向にある。この原因は、劣化促進試験を実施することで、CR ゴムと冷間圧延鋼板界面の付着力よりも、CR ゴムの劣化によって CR ゴムそのものの強度が低下したためであると推察する。

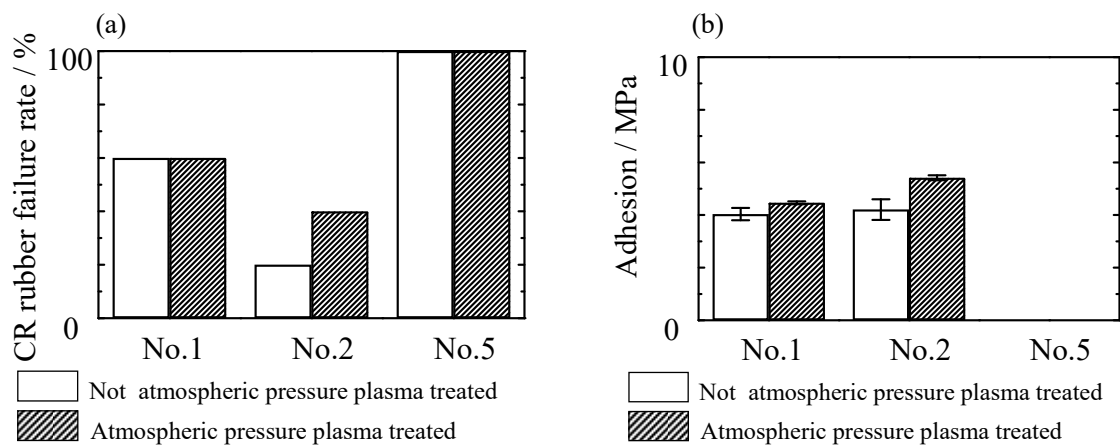


Fig.11. Adhesion test of sample conditions No.1, No.2 and No.5 after accelerated corrosion test 1. (a)CR rubber failure rate (b)Adhesion

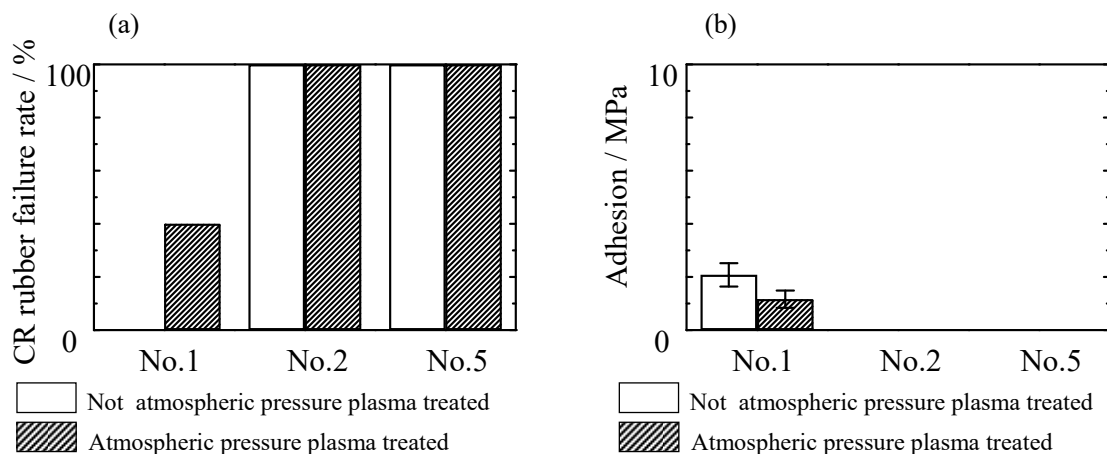


Fig.12. Adhesion test of sample conditions No.1, No.2 and No.5 after accelerated corrosion test 2. (a)CR rubber failure rate (b)Adhesion

#### 4. 考 察

本研究では、エアースラスト処理と大気圧プラズマ処理の組み合わせによって、金属材料の濡れ性を向上できる条件を見出した。すなわち、投射材としてアルミナを用いてエアースラスト処理した後、大気圧プラズマ処理することで、静的接触角は最も小さな値である約 10°を示した。この値は、冷間圧延鋼板、ステンレス鋼板及び黄銅板でも同様であった。

この要因は、エアースラスト処理による金属材料表面の粗さが増大したことと、投射材として用いたアルミナが金属材料表面に残留していることが影響していると考えられる。つまり、金属材料表面における面粗度の増加によって、大気圧プラズマ処理によって金属材料表面に吸着する官能基が増加したためであると推察する。さらに、微細なアルミナが金属材料表面に残留していたことで、官能基の吸着効率が増加したものと考える。

また、XPS 測定結果から求めた C1s/O1s 強度比についても、投射材としてアルミナを用いてエアースラスト処理した後、大気圧プラズマ処理することで、最も小さな値である 0.26 を示した。このことから、投射材としてアルミナを用いたエアースラスト処理と大気圧プラズマ処理の組み合わせによって、金属材料表面の清浄化を実現できると考えられる。

#### 5. 今後の課題

製塩プラントにおける耐食性に優れる樹脂ライニング技術の開発を目的として、樹脂ライニングの前処理としてのエアースラスト処理と大気圧プラズマ処理の組み合わせ

に着目して調査、検討した。結果、投射材としてアルミナを用いてエアースラスト処理した後、大気圧プラズマ処理することで、金属材料表面の清浄化に伴う濡れ性の向上を実現できることを明らかにした。

今後の課題としては、本研究で得られたエアースラスト処理と大気圧プラズマ処理における付着力を定量的に評価する必要がある。本研究では樹脂ライニングを模擬するために CR ゴムを各金属材料に接着した後、付着力試験を実施した。しかしながら、CR ゴム自体が劣化したために、付着力を定量的に評価することが困難であった。このため、劣化促進試験方法についての再検討が必要であると考えられる。

#### 6. 文 献

- 1) 川端武夫:日本海水学会誌, **61**(3), 149(2007).
- 2) 栄 幸雄:防蝕技術, **6**(6), 311(1957).
- 3) 藤田武志:日本海水学会誌, **42**(1), 33(1988).
- 4) 中島 章:固体表面の濡れ性—超親水性から超撥水性まで, P.71(2014), 日本化学会
- 5) 鈴木正史, 村上英司, 河田圭一, 石川和昌, 小林弘明, 杉本貴紀, 福岡 修, 加藤正樹:あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38(2013).
- 6) 石川量大:防錆管理, **55**(4), 145(2011).
- 7) 日本表面科学会:X線光電子分光法, P.129(2011), 丸善
- 8) 電気化学会:電気化学測定マニュアル基礎編, P.99(2008), 丸善



## Study of Resin Lining Method in Salt Manufacturing Plants Utilizing Atmospheric Pressure Plasma Processing

Hiroaki Kobayashi, Yasuhiro Kataoka

Industrial Research Center, Aichi Center for Industry and Science Technology

### Summary

Corrosion-proofing all metallic materials including piping and support rods is crucial to achieving efficient operation at salt manufacturing plants. Accordingly, this study investigated and examined the effects of air-blasting and atmospheric pressure plasma treatment in pre-treating resin lining with the aim of developing resin lining technology with superior corrosion resistance in salt manufacturing plants.

This study conducted investigations on particle projectile conditions in air-blasting treatment, surface reformation conditions of metallic materials, and tests on corrosion resistance performance under the conditions of the treatments. Glass, silicon carbide, and alumina were used as the projectile materials for the air-blasting treatment. The results indicated that elements of the projectile material adhered to the surface of the metallic materials regardless of the projectile.

The surface reformation conditions of the metal were evaluated using static contact angles. As a result, static contact angles were at a minimum when treating with atmospheric pressure plasma following air-blasting treatment using alumina as the projectile.

Anti-corrosion performance tests were conducted under the conditions of each treatment. In this study, adhesion tests of each test material bonded with CR rubber were conducted both before and after degradation tests. The results indicated destruction in the CR rubber itself regardless of whether or not atmospheric pressure plasma treatments had been administered when air-blasting treatment was conducted using alumina as the projectile. In order to quantitatively evaluate the adhesive power produced by the combination of air-blasting and atmospheric pressure plasma examined in this study, the degradation testing methodology needs to be reassessed. Regardless, the significant improvement in the impermeability of the metallic surfaces through the combination of air-blasting and atmospheric pressure plasma treatment suggests the possibility of extremely high adhesive power manifestation.