

鉄鋼製品に錆を生じさせない防食技術の開発（第1報）

大川 香織、細野 幸太

Development of corrosion prevention technology on steel products (I)

Kaori Okawa and Kota Hosono

鉄鋼材料を劣化させる主な原因に腐食（錆）がある。製品に錆が発生すると、品質や性能・寿命を大きく損なう。鉄鋼材料は、水と酸素の存在下では錆が発生しやすく、いったん錆が生じると鉄の内部へ深く進行していくため、効果的な防食法が求められている。本研究では、鉄鋼材の表面に存在するナノ（nm）オーダーの皮膜を利用して、鉄鋼材表面に有機化合物を化学的に結合させることで緻密な有機皮膜で覆い、錆発生の原因となる水および酸素を遮断することで、鉄鋼材に対する簡便な防食法の確立を目指す。

1. はじめに

鉄鋼材料は、安価で加工特性に優れており、また様々な熱処理ができることから、世界で最も使われている材料の一つである。しかしながら、鉄は湿度と温度の影響を受けて、錆が非常に発生しやすい材料である。錆を防ぐには、金属表面をいかに水および酸素から遮断するかにかかっている。鉄鋼材を用いた製品は保管時に錆が発生しないよう防錆油を塗布し、防錆剤中の界面活性剤が鉄鋼材の表面に吸着して錆を防いでいる。しかしながら、鉄鋼材と界面活性剤は物理的に接触しているだけで、鉄鋼材表面と油の間には、時間の経過とともに水や酸素が浸入しやすくなる。その結果、防錆効果は持続的ではなく、長期保管時には定期的な塗り直しが必要で、かつ、使用前に脱脂工程が必須であり、手間がかかり、コスト増の一因となる。鉄鋼材表面に錆を発生させない簡単な防食法の開発は、製造業界にとって大きなメリットがある。

金属表面へ有機分子を直接合成することは困難だが、ある特定の有機化合物が化学吸着し、緻密な有機皮膜を形成することが知られている^{1,2)}。これらの有機皮膜は自発的かつ規則的に集積されることから自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer、以下 SAM と略）と呼ばれ、基材表面と強固な化学結合により固定化される。この反応を利用して、A. Raman らはオーステナイト系ステンレスである SUS316L 表面への SAM 膜の形成を報告している³⁾。これまでに当所において、カミソリ刃やメスに用いられているマルテンサイト系ステンレスである SUS420J2 表面へ化学結合による撥水・撥油性を有する SAM 膜の形成を試み、撥水・撥油性を付与することができた⁴⁾。

本研究では、鉄鋼材の表面に存在するナノ（nm）オーダーの皮膜に有機化合物を化学的に結合させて、鉄鋼材の表面を緻密な有機皮膜で覆い、錆発生の原因となる水および酸素を遮断することで、定期的な塗り直しが不要で簡便な防食法の可能性について検討した。

2. 実験

2. 1 基板および試薬

プラスチック金型用高炭素鋼鋼板として使用されている S55C（厚み：3mm）を基板として用いた。板材

を 10mm×10mm または 20mm×20mm に切り出し、片側の表面を #500、#800、#1200、#2400 の SiC 研磨紙で順番に湿式研磨した。研磨後、試料表面の有機汚染層を除去するために、メタノールで 30 分洗浄後、さらにアセトンで 30 分間超音波洗浄して送風乾燥器で乾燥し、試験に供した。ホスホン誘導体は、1H,1H,2H,2H-Perfluoro-n-decylphosphonic acid ($C_{10}H_6F_{17}O_3P$)（以下 PFDPA と略）（東京化成工業）と Undecylphosphonic Acid ($C_{11}H_{25}O_3P$)（以下と UDPA と略）（東京化成工業）を用いた（図 1）。

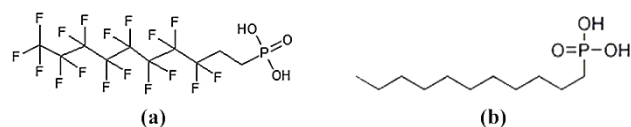


図 1 (a)PFDPA、(b) UDPA の構造式

2. 2 基材へのホスホン酸皮膜の形成

1.0mM ホスホン酸 THF 溶液を調整し、基板を所定の時間、大気雰囲気下で浸漬した。反応はすべて室温（25℃）で行った。反応後、100℃で 1 時間加熱処理をした後、THF で洗浄して未反応のホスホン酸を除去し、風乾して実験に供した。

2. 3 基材への皮膜および耐食性評価

ホスホン酸処理基板および未処理基板を 25℃で純水中に浸漬し、経時変化を外観観察した。表面の腐食生成物は、顕微ラマン分光装置（レニショー社製 inVia）で測定することにより評価した。使用した波長は 532nm、対物レンズは 20 倍で観察した。

2. 4 X 線光電子分光分析（X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)）による表面分析

アルバック・ファイ株式会社製 PHI 5000 Versa Probe II を使用し、処理基板および未処理基板の表面に存在する元素の同定および化学状態分析を行った。励起 X 線源は AlK α (hv=1486.6eV)を使用した。

3. 結果及び考察

3. 1 基板表面の評価

図 2 に各基板の XPS ワイドスペクトルを示す。図 2 (a)より、未処理基板の表面からは、724 eV および 712 eV に鉄の 2p 電子(Fe2p)、530 eV に酸素の 1s 電

子(O1s)、285 eV に炭素の 1s 電子(C1s)の結合エネルギーを示すピークがそれぞれ確認された。一方、PFDPA 処理基板のワイドスペクトル (図 2 (b)) からは、基板由来の鉄や酸素以外に、689eV 付近に PFDPA に由来するフッ素の 1s 電子(F1s) と 190 eV と 133 eV 付近にリンの 2s 電子(P2s)と 2p 電子(P2p)の結合エネルギーを示すピークが明確に認められた。また、UDPA 処理基板のワイドスペクトル (図 2 (c)) には C-C 結合に由来する 285eV に強いピークと 190 eV と 133 eV 付近にリンの 2s 電子(P2s)と 2p 電子(P2p)の結合エネルギーを示すピークが確認された。これらの結果から、ホスホン酸誘導体は基板表面に存在していると考えられる。

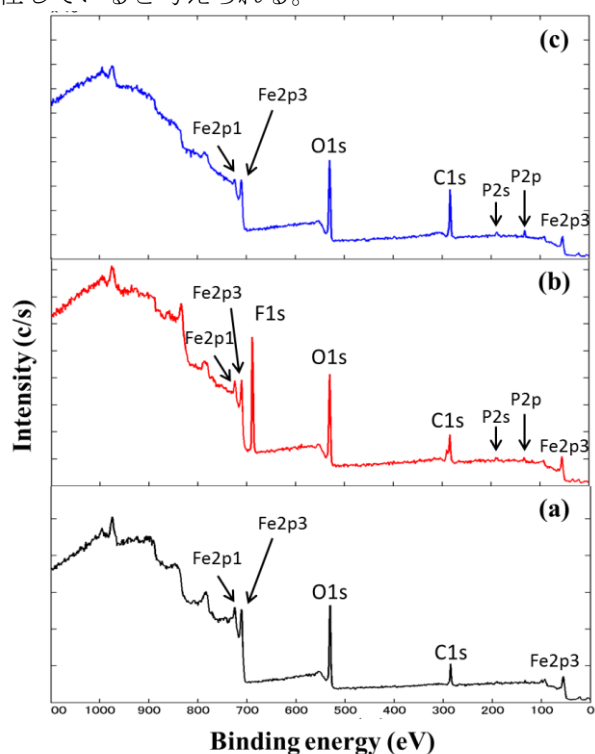


図2 基材表面のXPSワイドスキャンスペクトル
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

3. 2 皮膜および耐食性評価

ホスホン酸処理基板および未処理基板を 25℃で純水中に1時間、6時間および24時間浸漬した後の外観写真をそれぞれ図3～図5に示す。図3より、水中で1時間浸漬した未処理基板(a)には、赤褐色の腐食生成物が認められ、ホスホン酸処理基板(b)および(c)上には黄緑から赤褐色の腐食生成物が認められた。腐食はいずれの基板でも点状に分散しており、局所的な腐食であることがわかる。いずれの基板上でも表面に酸素の濃淡が生じることで電位差が発生して局所的な腐食が起こっていることが示唆される。さらに、6時間浸漬した各基板には赤褐色の腐食生成物が認められた(図4)。24時間浸漬した基板は、未処理が局所的に赤褐色の腐食生成物が生じているが、ホスホン酸処理基板(b)および(c)の表面は全面的に腐食が進み、一部には黒色物が生じていた(図5)。

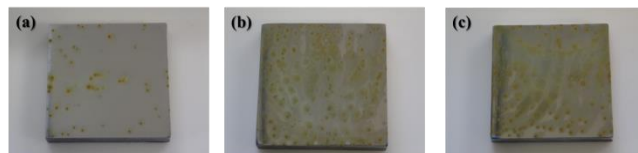


図3 1時間水中に浸漬した基板の外観写真
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

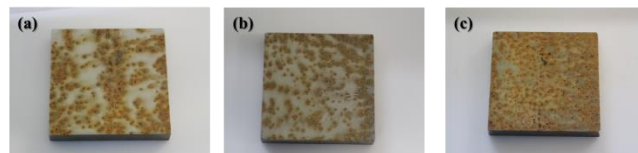


図4 6時間水中に浸漬した基板の外観写真
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

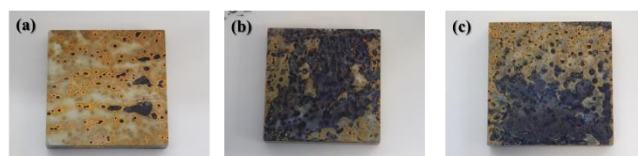


図5 24時間水中に浸漬した基板の外観写真
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

鉄を水に浸漬すると、まず、鉄が Fe^{2+} イオンとして溶出する。その際に生じた電子が水中の酸素を還元し、水酸化物イオンを生成させる。水中の鉄イオンと水酸化物イオンが反応することで鉄の水酸化物が形成される(図6)。このようにして生じた鉄の化合物がさびとなる。

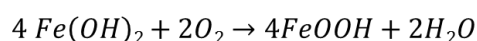
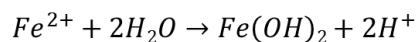
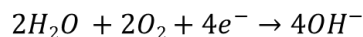
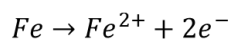


図6 水中での鉄の腐食反応

そこで、腐食生成物である鉄の水酸化物を定性するため、24時間水中浸漬後の基板表面のラマンスペクトル測定を行った一例を図7に示す。それぞれの基板上には水中下での典型的な鉄さびであるオキシ水酸化鉄のゲーサイト (α -FeOOH (図7 (a))) およびレピドクロサイト (γ -FeOOH (図7 (b)))、さらに、マグネタイト (Fe_3O_4) (図7 (c)) が存在していることがわかった。次に、腐食生成物を定量的に評価するために基板の一部である $1000\mu m \times 1000\mu m$ のエリアをラマンマッピング測定し、オキシ水酸化鉄 ($FeOOH$) の特徴的な 1300 cm^{-1} のピークに基づいたラマンイメージとマグネタイトの特徴的な 662 cm^{-1} のピークに基づいたラマンイメージを図8および図9に示す。図8 (a)より、未処理基板の表面には $FeOOH$ が多く存在しているのに対し、処理板(b)および(c)の表面には $FeOOH$ は少ない。一方、マグネタイトに対するラマ

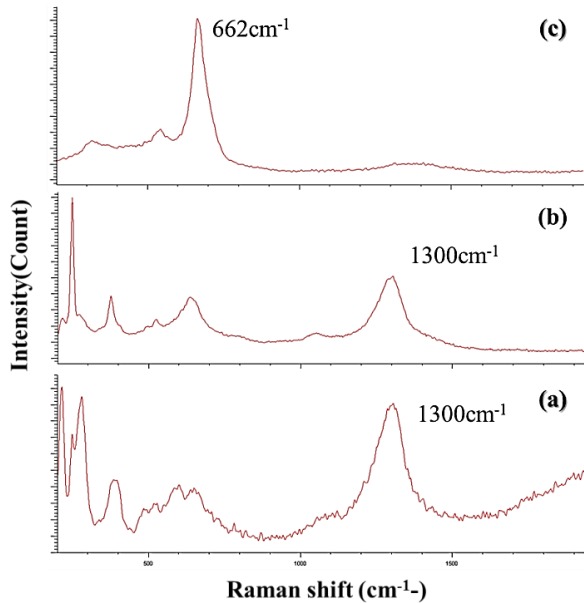


図7 腐食生成物のラマンスペクトル
(a) α -FeOOH、(b) γ -FeOOH、(c) マグネタイト

ンイメーである図9より未処理基板に比べ、ホスホン酸処理基板2種(b)および(c)は、表面がまんべんなくマグネタイトで覆われていることがわかった。

炭素鋼は炭素量が0.8%より少ないと、フェライト(α -Fe)とパーライトが混ざった組織となっており、パーライトは炭素量が増大するとフェライトが減少し、パーライトが増加することが知られている。S55Cの炭素量は0.55%であり、表面にはパーライトが多くなった状態である。パーライトはフェライトとセメンタイト(Fe_3C)の層状集合体である。フェライト表面にはホスホン酸誘導体が結合できる水酸基が存在しており、フェライト部分はホスホン誘導体で被覆されているが、セメンタイトは酸化されにくく水酸基が存在しないため、ホスホン酸誘導体が結合できない。その結果、S55Cの表面はホスホン酸誘導体が不均一に被覆されており、セメンタイト部分が露出している状態の可能性が高い。

これらの試料を水中に浸漬した場合、未処理基板は水中の酸素が供給されてフェライト部分が腐食されてFeOOHが生成する。FeOOHは一般に赤錆と言われる Fe_2O_3 へと進行していく可能性が高い。セメンタイト部分は組織内に炭素が存在することで、腐食速度が抑制される。一方、ホスホン酸処理を行った基板の水中での挙動は、フェライト部分はFeOOHが形成されるものの、ホスホン酸皮膜があるため酸素の供給が抑制されて、生じたFeOOHは Fe_3O_4 となっていることが示唆された。セメンタイト部分は表面に露出しているが、組織内に炭素が存在することで、腐食速度が抑制される。ホスホン酸処理した基板において、局部的に腐食している部分が見られるが、ホスホン酸はフェライト部分のみ被覆されているので、結晶粒界は被覆されておらず、この部分は局部的に腐食が進んでいるものと考えられる。

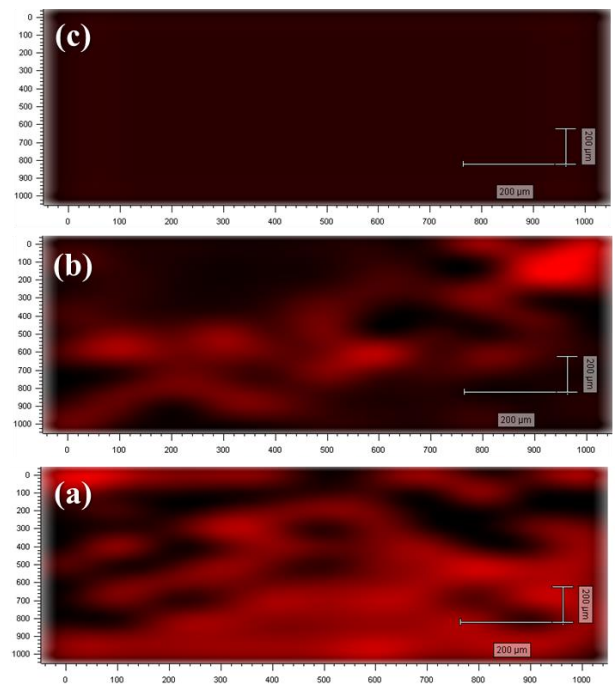


図8 オキシ水酸化鉄(FeOOH)に対するラマンイメー
(a) α -FeOOH、(b) γ -FeOOH、(c) マグネタイト

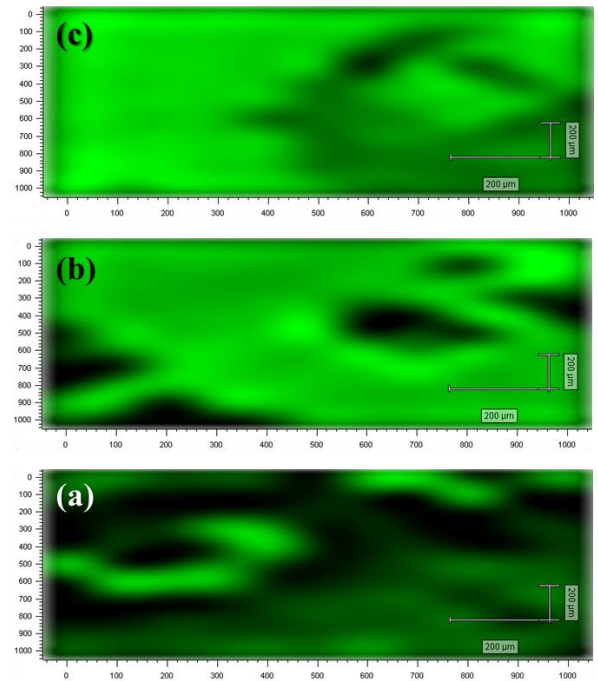


図9 マグネタイト(Fe_3O_4)に対するラマンイメー
(a) α -FeOOH、(b) γ -FeOOH、(c) マグネタイト

これらの結果から、S55C表面にはホスホン酸誘導体で処理することで均一な皮膜は形成されてはいないものの、酸化反応を抑制しているものと考えられる。今後は、均一な皮膜を形成させる手法を検討する。

4. まとめ

機械構造用炭素鋼鋼材である S55C にホスホン酸処理を施し、S55C 表面を緻密な有機皮膜で覆い、錆発生の原因となる水および酸素を遮断することで、鉄鋼材に対する簡便な防食法の検討を行った。その結果、S55C 表面にはホスホン酸の均一な皮膜は形成されてはいないものの、表面の酸化反応は抑制されることがわかった。今後は、均一なホスホン酸皮膜を形成させる手法ならびに炭素鋼中の炭素量がホスホン酸誘導体との反応性に及ぼす影響について検討する。

【謝 辞】

基板を御提供頂いた株式会社岐阜多田精機に深謝します。

【参考文献】

- 1) 杉村博之 他, 表面技術, 62(2), pp98-103, 2011
- 2) 高井治 他, 表面技術, 55(12), pp758-763, 2004
- 3) A. Raman, et.al, Langmuir, 22(15), pp6469-6472, 2006
- 4) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.3, pp9-11, 2015