

鉄鋼製品に錆を生じさせない防食技術の開発 (第2報)

大川 香織、横山 貴広、細野 幸太

Development of corrosion prevention technology on steel products (II)

Kaori OKAWA, Takahiro Yokoyama 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オーダーの酸化皮膜に有機化合物を化学的に結合させることで極表面層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確立を目指す。

1. はじめに

鉄鋼材料は資源量が豊富であり、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、手間がかかるため、コスト増の一因となる。鉄鋼材表面に錆を生じ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 表面をはじめ、鉄鋼材表面 (S55C) への化学結合による撥水・撥油性を有する SAM 膜の形成を試み、基板表面に撥水・撥油性を付与することができた^{3,4)}。しかしながら、塩水中では未処理、処理基板いずれも腐食した。S55C が合金なため、S55C 表面は不均一な酸化膜となっており、ホスホン酸の均一な皮膜が形成されていない可能性が示唆された。

そこで本研究は、純金属である鉄材の表面に存在するナノオーダーの酸化皮膜に有機化合物を化学的に結合させて、鉄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

基板には鉄 (ケニス株式会社、純度 99.84%) を用いた。片側の表面を #400 の SiC 研磨紙で湿式研磨した後、表面の有機汚染層を除去するために、ヘキサン、アセトン、純水の順で超音波洗浄して送風乾燥器で乾燥し、試験に供した。ホスホン酸誘導体は、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)。

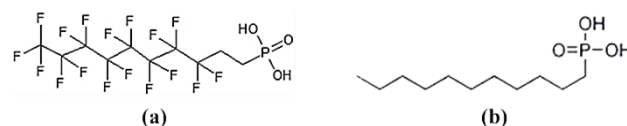


図1 (a) PFDPA、(b) UDPA の構造式

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°C) で行った。反応後、100°C 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誘導体を除去し、風乾して実験に供した。

2.3. 基板表面の評価

2.3.1 接触角測定による撥水性の評価

ステンレス製注射針を取り付けたマイクロシリンジを使用し、室温 20°C で基板表面に純水を 1 μ l または 2 μ l 滴下し、協和界面科学株式会社製接触角計 DMs-200 を用いて接触角を測定した。5回の平均値を接触角 θ とした。

2.3.2 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。

2. 4 基板の耐食性評価

2. 4. 1 塩水噴霧試験による耐食性評価

板橋理化学工業株式会社製 BQ-I 型を使用し、塩水噴霧試験を行った。条件は塩水濃度 50 \pm 1g/L、塩水タンク温度 35 \pm 2 $^{\circ}$ C、空気飽和器温度 47 \pm 2 $^{\circ}$ C、pH6.5 \sim 7.2、噴霧量 1.5 \pm 0.5ml/80cm 2 /h、試験槽内温度 35 \pm 2 $^{\circ}$ C で 4 時間行った。

2. 4. 2 恒温恒湿下における耐食性評価

湿度の調整には湿度定点法を用いた。硫酸カリウム飽和水溶液をデシケーター内に静置し、室温 25 $^{\circ}$ C における相対湿度 97%RH に調整した。ホスホン酸処理基板および未処理基板を静置し、経時変化を外観観察した。

3. 結果及び考察

3. 1 接触角測定による撥水性の評価

洗浄した基板の純水に対する接触角測定時の画像をそれぞれ図 2 に示す。未処理鉄基板の接触角は、77.9 $^{\circ}$ であった。これは未処理基板の場合、表面汚染により接触角が高く出ているものと思われる⁵⁾。ホスホン酸誘導体処理基板の場合、PFDDPA 処理基板の純水に対する接触角は 102.7 $^{\circ}$ 、さらに UDPA 処理基板の純水に対する接触角は 100.2 $^{\circ}$ であった。撥水性を有する材料としてよく知られているポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の 104 \sim 114 $^{\circ}$ よりも若干小さいものの、ホスホン酸誘導体処理基板の表面は、高い撥水性を有していることが明らかとなった。

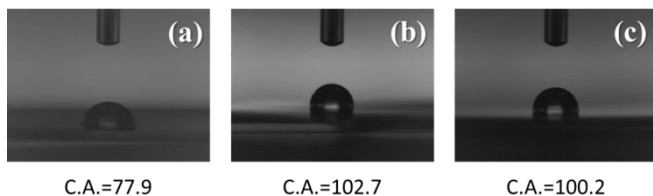


図 2 未処理鉄基板、PFDDPA 処理鉄基板および UDPA 処理鉄基板の純水に対する接触角測定 (a)未処理、(b)PFDDPA 処理、(b)UDPA 処理

3. 2 XPS による基板表面の評価

図 3 に各基板の XPS ワイドスペクトルを示す。図 3(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、PFDDPA 処理基板のワイドスペクトル (図 3(b)) からは、基板由来の鉄、酸素以外に、689eV 付近に PFDDPA 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 3(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ことがわかった。

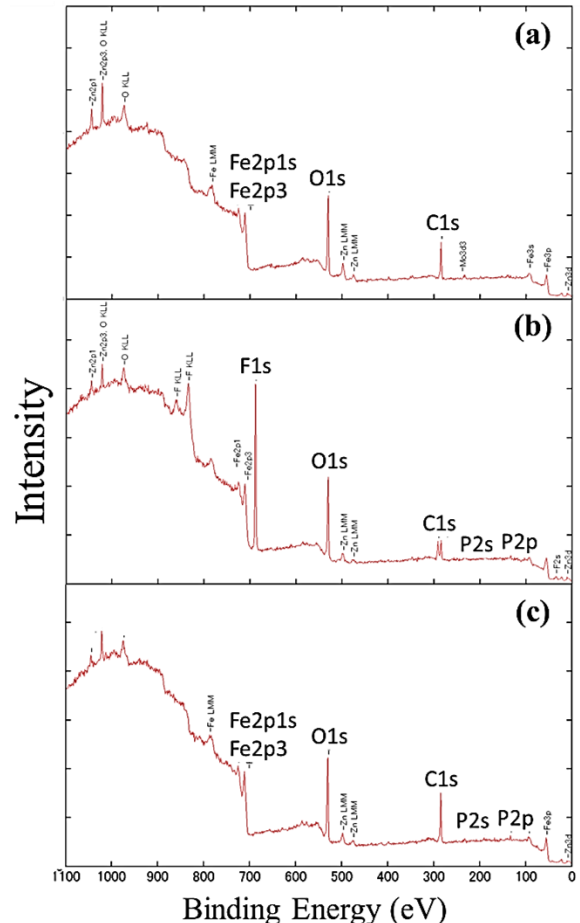


図 3 各基板表面の XPS ワイドスキンスペクトル (a)未処理、(b)PFDDPA 処理、(b)UDPA 処理

3. 2 塩水噴霧試験による耐食性評価

塩水噴霧試験を 4 時間行った各基板の外観画像を図 4 に示す。いずれの基板においても局所的な赤さびの発生が見られ、さびの出方には大きな違いは認められなかった。鉄の表面は非常に薄い保護的な酸化膜で覆われているが、表面には介在物や欠陥が存在しているため、実際には均一に覆われているわけではない。鉄が塩水と接触すると、塩水中の塩化物イオンが欠陥等に吸着して、酸化膜を破壊し、鉄イオンが溶けだしてしまう。試験中の基板表面は常に塩水で濡れた状態にあるため、鉄イオンが溶けだしやすい状態となり、保護性でない赤さびが発生すると考えられる⁶⁾。ホスホン酸処理を行った場合においては、ホスホン酸は鉄基板表面の酸化膜で覆われていない介在物や欠陥部分には結合することができない。そのため、ホスホン酸処理の表面にはホスホン酸で被覆されていない部分が残っており、そこが起点となって、

塩化物イオンの存在下で鉄基板から鉄イオンが溶けだし、赤さびが生じているものと推察される⁶⁾。



図4 塩水噴霧試験における各基板の外観変化
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

3. 3. 恒温恒湿下における耐食性評価

室温 25°C、相対湿度 97%RH に 2 日静置した各基板の外観画像を図 5 に示す。未処理基板 (図 5(a)) には目視ではっきりと確認できる赤さびが数か所発生している。一方、PFDPA 処理基板 (図 5(b)) および UDPA 処理基板 (図 5(c)) には認められない。さらに、12 日間静置した各基板の外観画像を図 6 に示す。未処理基板 (図 6 (a)) には赤さびの数が増え、全面に発生しているが、PFDPA 処理基板 (図 6(b)) および UDPA 処理基板 (図 6(c)) には認められなかった。

鉄が水中で赤さびを生じる反応は式(1)、式(2)および式(3)で示される^{7,8)}。式(3)で生じた $Fe(OH)_2$ は溶存酸素と反応してオキシ水酸化鉄 ($FeOOH$) となり、さらに酸化や脱水反応を繰り返して最終的に Fe_2O_3 となる。これらの反応は基板表面近傍で起こる。鉄の腐食は(2)式の反応が全体を支配する⁷⁾。今回の実験環境下では、湿度が高いので、鉄表面の電気伝導性はあるものの導電率が低いので、イオン伝導が難しい。そのため、基板表面では(2)式の反応が進むことができる領域は対となる式(1)が生じているところに限定され、導電率が高い場合に比べ、腐食速度は低下する⁸⁾。さらに、鉄表面の酸化膜は親水性であり、表面への水の吸着量は雰囲気相対湿度が 80%RH 以上で急増し、吸着した水分子は局所的なクラスターを形成することが示唆されている⁹⁾。以上のことから、未処理基板では、まだらに赤さびが生じているものと考えられる。一方、ホスホン酸処理基板の表面は、ホスホン酸皮膜により疎水性となっており、表面には水分が吸着しづらく、鉄がイオン化されにくい。その結果、電子の移動が起こらず、式(1)、式(2)および式(3)が生じないため、赤さびの発生が抑制されていることが示唆される。

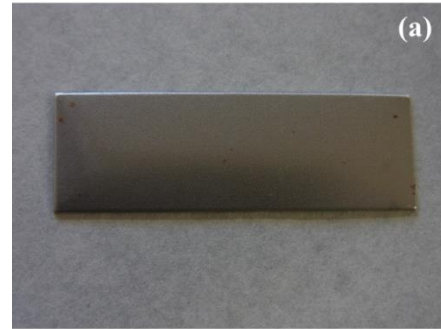
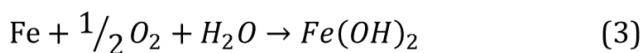
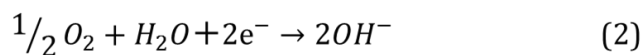
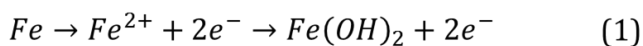


図5 室温 25°C、相対湿度 97%RH に 2 日静置した各基板の外観画像
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

これらの結果から、ホスホン酸誘導体による鉄基板への表面処理は、電気伝導性の低い環境である屋内での赤さび発生を抑制できる可能性が高い。鉄系材料を使用した部品等を屋内保管する際の防錆剤として期待される。

4. まとめ

鉄基板にホスホン酸処理を施し、鉄表面を緻密な有機皮膜で覆うことで、錆発生の原因となる水および酸素を遮断し、鉄系材料に対する簡便な防食法の検討を行った。その結果、屋内環境のような電気伝導性の低い環境での赤さび発生を抑制できることがわかった。ホスホン酸誘導体による表面処理は、鉄系材料を使用した製品を屋内保管する際の防錆剤として期待される。

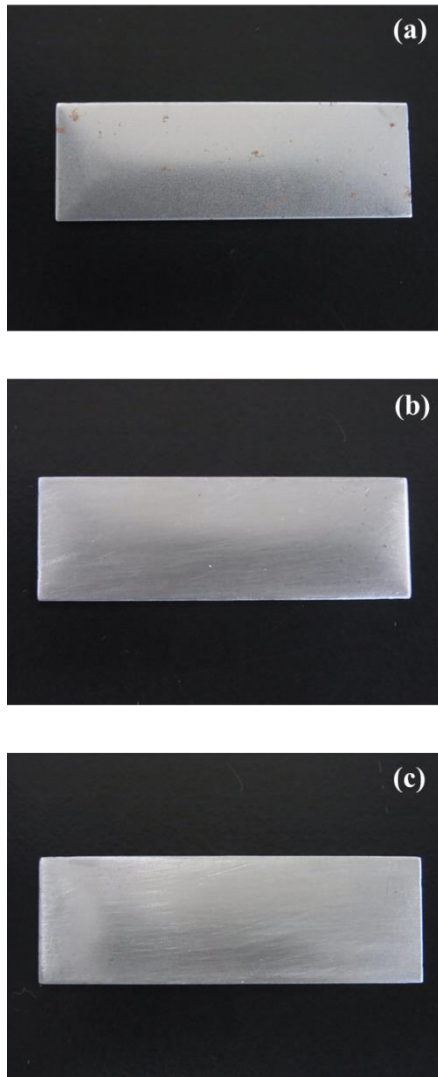


図6 室温 25°C、相対湿度 97%RH に
12日静置した各基板の外観画像
(a)未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理

【参考文献】

- 1) 杉村ら, 表面技術, 62(2), pp98-103, 2011
- 2) 高井ら, 表面技術, 55(12), pp758-763, 2004
- 3) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.3, pp9-11, 2015
- 4) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.4, pp33-36, 2016
- 5) 角田, オレオサイエンス, 1(5), pp525-531, 2001
- 6) 原, J. Vac. Soc. Jpn., 44(10), pp860-865, 2001
- 7) 笛木, 色材, 39(6), pp286-296, 1966
- 8) 井上, ソルトサイエンスシンポジウム, pp1-4, 2012
- 9) 石川ら, 材料と環境, 40, pp540-544, 1991