

鉄鋼製品に錆を生じさせない防食技術の開発（第3報）

大川 香織、細野 幸太

Development of corrosion prevention technology on steel products (III)

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 nm 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。

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、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長期的に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。

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)}。さらに、鉄表面を緻密な有機皮膜で覆うことで、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⁵⁾。現在、処理にはテトラヒドロフラン（THF）を用いているが、空気中の酸素と反応して徐々に過酸化物を生成するため、工場など現場作業では扱い

づらい。さらに、製品形状にあわせた浸漬法以外の処理方法も求められている。

本研究は、従来の浸漬法に代わる鉄鋼材に対する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

鉄（ニラコ株式会社、純度 99.84%）を基板として用いた。表面の有機汚染層を除去するために、ヘキサソールで超音波洗浄し、さらにアセトン、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）または 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）。

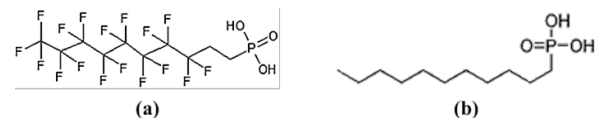


図 1 (a) PFDPA、(b) UDPA の構造式

2.2 基材へのホスホン酸皮膜の形成

ホスホン酸濃度が 1.0mM になるようテトラヒドロラン（THF）、アセトン、メタノールおよびエタノールに PFDPA および UDPA を溶解し調整した。基板を各ホスホン酸溶液に浸漬、または溶液をスプレー容器に入れて噴霧し、風乾後、100°C で 1 時間加熱処理した。反応はすべて室温（25°C）で行った。反応後、溶媒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および撥油性の評

価

ステンレスまたはテフロンコーティングした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 で基板表面に純水または n-ヘキサデカンを 1μl または 2 μl 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. 4 基板の耐食性評価

2. 4. 1 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°C における相対湿度 97%RH になるように調整した。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 接触角測定による各種溶媒処理基板の撥水性および撥油性の評価

未処理およびホスホン酸各溶液処理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 および図 3 に示す。さらに、表 1 および表 2 に PFDPA 処理および UDPA 処理した基板の純水に対する接触角測定の結果と、参考に PTFE の接触角⁶⁻⁷⁾を示す。

表 1 PFDPA 基板の純水に対する接触角

| | | 純水 (°) |
|-------|-------|---------|
| PFDPA | 未処理 | 66.4 |
| | THF | 102.3 |
| | アセトン | 116.4 |
| | メタノール | 114.0 |
| | エタノール | 111.3 |
| PTFE | | 104~114 |

表 2 UDPA 基板の純水に対する接触角

| | | 純水 (°) |
|------|-------|---------|
| UDPA | 未処理 | 66.4 |
| | THF | 121.0 |
| | アセトン | 106.1 |
| | メタノール | 99.7 |
| | エタノール | 108.1 |
| PTFE | | 104~114 |

未処理鉄基板の接触角は、66.4°であった。鉄表面は親水性であると考えられているが、表面汚染により接触角が高く出ているものと思われる⁸⁾。図 2 および図 3 より、PFDPA 処理基板および UDPA 処理基板のいずれも水をよくはじいていることがわかる。表 1 より、PFDPA 処理基板は、どの溶媒でも PTFE に匹敵する 100°以上の接触角を示した。さらに表 2 より、UDPA 処理基板も同様に 100° 前後の接触角であった。金属の表面は化学吸

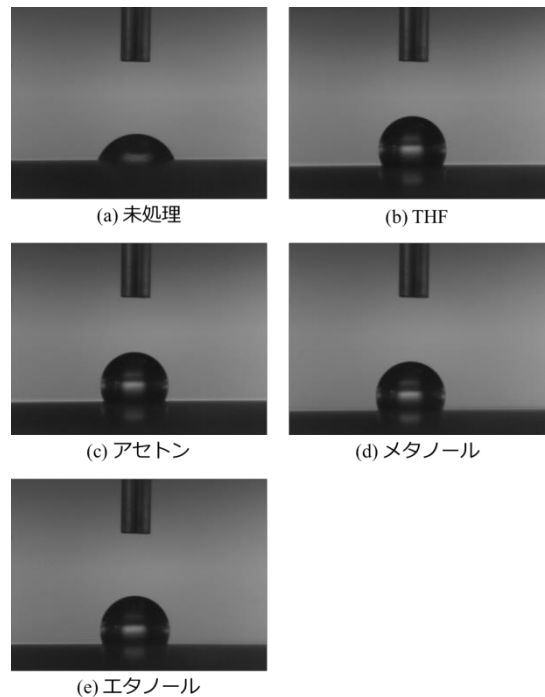


図 2 未処理鉄基板、PFDPA 処理鉄基板の純水に対する接触角測定 (a)未処理、(b)THF 溶液、(c)アセトン溶液、(d)メタノール溶液、(e)エタノール溶液

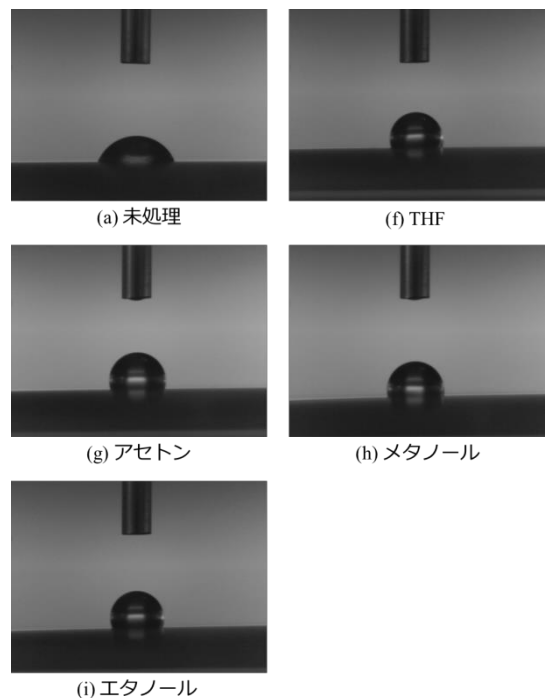


図 3 未処理鉄基板および UDPA 処理鉄基板の純水に対する接触角測定 (a)未処理、(f)THF 溶液、(g)アセトン溶液、(h)メタノール溶液、(i)エタノール溶液

着および物理吸着した水で覆われている。金属に防錆処理を行う場合、金属表面に存在する水が邪魔をして、防

錆剤が吸着しにくい⁹⁾。この場合、金属表面の水の H と反応しやすいアルコールやエーテルを用いると、表面の水が置換され、防錆剤が吸着しやすくなることが知られている⁹⁾。今回の結果も同様に、表面に存在する水と置換しやすい溶媒を用いたため、ホスホン酸誘導体が鉄表面に吸着しやすくなったものと考えられる。

以上の結果から、噴霧法に用いる溶媒として、スプレー等の素材への耐薬品性に影響の少ないエタノールを選定した。

3. 2. 噴霧法による PFDPA エタノール溶液処理の基板の撥水性および撥油性の評価

図4に1.0mM PFDPA エタノール溶液を鉄基板に1回噴霧して表面処理した接触角測定時の画像と、表3に接触角測定の結果を示す。未処理基板の純水に対する接触角は74.2°であるが、これは前述のように、表面汚染により接触角が高くでている。n-ヘキサデカンに対する未処理基板の接触角は5°と非常に低い。一方、PFDPA 処理基板は、純水に対する接触角が121.0°、n-ヘキサデカンに対する接触角が66.4°と非常に高い撥水・撥油性を示した。噴霧法でも問題なく表面処理ができることが確認された。

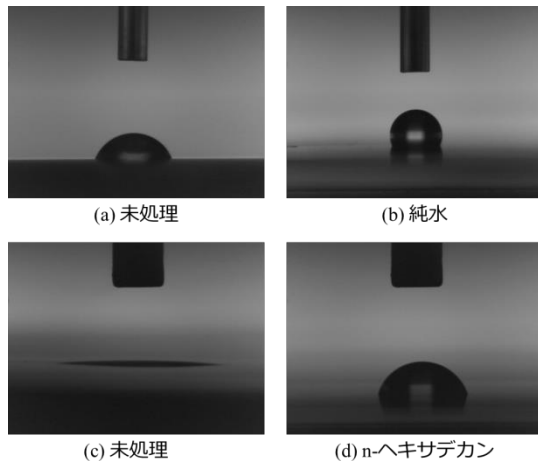


図4 未処理鉄基板および噴霧法による PFDPA 処理鉄基板の接触角測定

(a)未処理、(b)純水、(c)未処理、(d)n-ヘキサデカン

表3 未処理鉄基板および噴霧法による PFDPA 処理鉄基板の接触角

| | 純水 (°) | n-ヘキサデカン (°) |
|----------|--------|--------------|
| 未処理 | 74.2 | 5.0 |
| PFDPA 処理 | 121.0 | 66.4 |

3. 3. 恒温恒湿下における耐食性評価

約1年間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基板表面に広がっている。一方、PFDPA 処理基

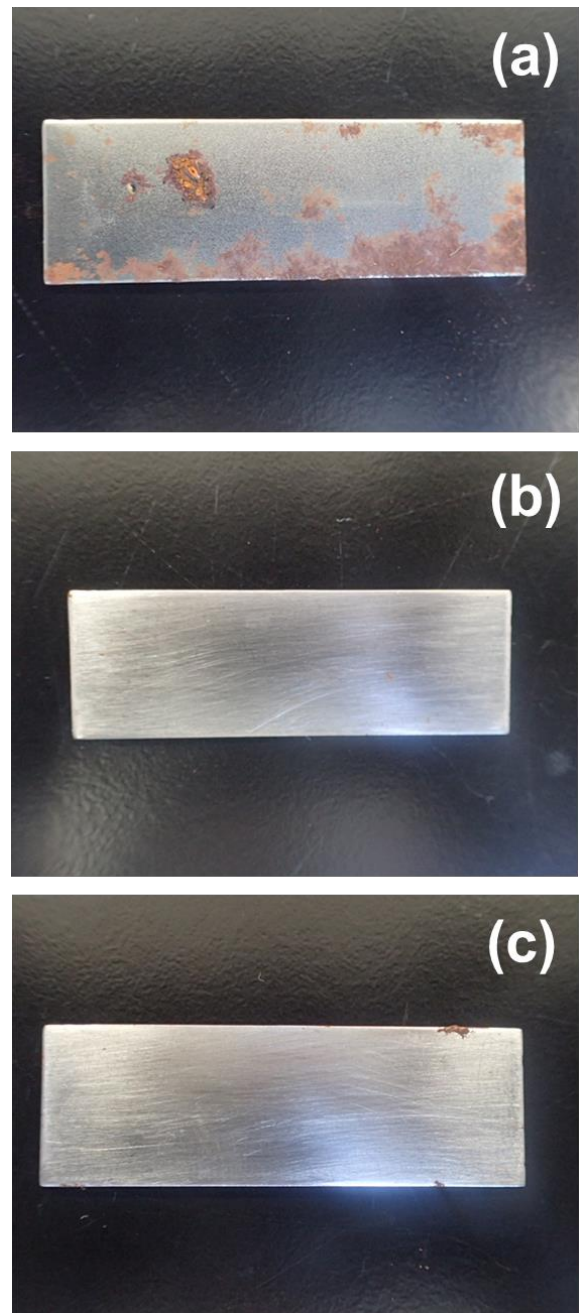
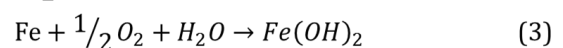
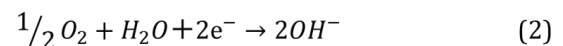
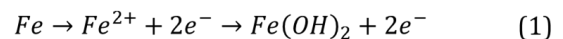


図5 各基板の外観画像

(a) 未処理、(b)PFDPA 処理、(c)UDPA 処理



板(図5(b))およびUDPA 処理基板(図5(c))においては、図5(c)の縁に若干認められるものの、ほとんどさびは生じていない。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¹⁰⁻¹¹⁾。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¹²⁾。

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、基板表面では式(2)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⁹⁾。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の相対湿度が 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¹³⁾。以上のことから、未処理基板では、赤さびの発生が進行しやすいものと考えられる。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、表面には水が吸着しづらく、鉄がイオン化されにくい。さらに、ホスホン酸処理基板上のホスホン酸は長期的にも分解することなく存在しており、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ることが考えられる。また、フッ素系ホスホン酸誘導体を用いなくても、アルキルホスホン酸誘導体で高い防錆効果が示されており、アルキル鎖を長くすれば、ホスホン酸皮膜の膜厚を厚くできるので、鉄表面への水の接触がさらに抑制され、さらなる防錆効果が期待できる。

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の赤さび発生を長期的に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、浸漬法だけでなく、噴霧法による処理も有効であることがわかった。防食性については、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長期的に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。

【参考文献】

- 1) 杉村博之ら, 表面技術, 62(2), pp98-103, 2011
- 2) 高井治ら, 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) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.5, pp - , 2017
- 6) 藤田英二, ダイキン工業 テクニカル資料
- 7) 小林秀樹, 色材, 68(12), pp735-740, 1995
- 8) 角田光雄, オレオサイエンス, 1(5), pp525-531, 2001
- 9) 村川亨男, 実務表面技術, 25(6), pp258-262, 1978
- 10) 原信義, J. Vac. Soc. Jpn., 44(10), pp860-865, 2001
- 11) 笛木和雄, 色材, 39(6), pp286-296, 1966
- 12) 井上博之, ソルトサイエンスシンポジウム, pp1-4, 2012
- 13) 石川雄一ら, 材料と環境, 40, pp540-544, 1991