

酸化皮膜を用いた環境対応型一次防錆技術の開発

上村彰宏* 嶋田一裕**

鉄系部材の一次防錆技術として、黒染めやリン酸亜鉛処理が知られているが、これらはアルカリ、リンを用いるため、排水など環境負荷に課題がある。本研究では、この課題を解消し、環境に配慮した酸化皮膜による防錆技術の開発を行った。焼入れしたS45C材に対して、クエン酸水溶液浸漬処理後、熱処理を施して酸化皮膜を形成し、X線回折評価、断面観察、密着性試験、電気化学試験、耐久性試験を行った。X線回折から皮膜は Fe_3O_4 であることが明らかとなった。試験片を断面観察したところ400℃で熱処理した試験片の膜厚は2μm程度であることが明らかとなった。密着性、腐食電位、耐久性とも、クエン酸水溶液浸漬を行った後、400℃で熱処理した試験片が、もっとも高い耐久性を有していることが示された。

キーワード：環境負荷，酸化皮膜，耐久性

Development of an Environment-adaptive Primary Rust Prevention Technology Using Oxide Film

Akihiro UEMURA and Kazuhiro SHIMADA

Black dyeing and zinc phosphate treatment are known as primary anti-corrosion techniques, however they pose challenges in terms of environmental impact, such as wastewater. In this study, we developed an environmentally friendly anti-corrosion technique using an oxide film to address this issue. We applied heat treatment after immersing S45C subjected to quenching in a citric acid solution to form an oxide film. X-ray diffraction, cross-section observation, adhesion testing, electrochemical testing and durability testing were performed. X-ray diffraction revealed that the film was composed of Fe_3O_4 . Cross-section observation of the test pieces showed that the film thickness of the specimens treated at 400℃ was about 2μm. Adhesion, corrosion potential and durability testing demonstrated that the test pieces subjected to citric acid solution immersion and heat treatment at 400℃ exhibited the highest durability.

Keywords : environmental load, oxide films, corrosion durability

1. 緒 言

一次防錆とは、最終防錆であるめっきや塗装を行う前の、「作業工程、保管、輸送などといった製造工程の短期間での腐食を防止する技術」のことである。塗装などの複雑な処理を用いずに皮膜を形成する代表的な一次防錆技術に、黒染め^{1),2)}、リン酸亜鉛処理³⁾⁻⁵⁾が存在する。これらは簡便に処理が行える一方で廃液としてアルカリ、リンといった環境負荷物質を排出する。現在、排水処理コストの低減や水環境への環境負荷物質を削減し、環境への悪影響を最小限に留めることが求められている。そこで本研究では、クエン酸を使用し、アルカリやリンを用いないことで環境負荷物質の排出を低減しつつ、かつ省エネルギーの観点から、環

境保全に配慮した一次防錆処理技術の開発を行った。

2. 実 験

2. 1 一次防錆皮膜の評価指針

耐食性評価にあたって事前に現行技術の黒染め試料(130~150℃に保持した35~45%水酸化ナトリウム水溶液に反応促進剤を加えた処理液へ浸漬処理したもの)に対し耐久性試験を行った。試験条件はJIS Z 2371:2015「塩水噴霧試験方法」に従い、50℃、湿度95%RHの環境で24時間保持とし、塩水噴霧サイクル試験機(CYP-90・スガ試験機(株))にて行った。なお、供試体には県内企業より提供された鉄材を用いた。その結果、6時間までは腐食がみられなかったが、8時間以降は腐食がみられたことから、耐食性評価の指針として50℃、湿度95%RHの環境で現行技術と同等の6時間

*化学食品部 **石川県商工労働部

経過後も腐食が発生しないこととした。

2. 2 皮膜の作製と評価

各種実験にはφ30 mmのS45C焼入れ材を用いた。厚さ3 mm程度に切断し、断面を600番まで耐水研磨紙(FUJISTAR DCCS・三共理化学(株))で研磨を行い試験片とした。事前に試験片に対して30%の過酸化水素水(鹿特級, 関東化学(株))とクエン酸(鹿特級, 関東化学(株))各1 gを各100 mLの蒸留水で溶解させ滴下したところ、過酸化水素水では赤サビが生じ、クエン酸では黒サビが生じた。黒サビの生成に関しては、用いたクエン酸が金属イオンを安定化させるキレートの効果であるのか、弱酸としての効果であるのかは不明であるため、再現にあたってはキレート剤であるEDTAなどや弱酸である酢酸などで今後検証する必要がある。次に、クエン酸水溶液を濃度0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%で滴下試験を行った結果、表面が黒色を呈し始める最低濃度で環境負荷の小さい0.2%水溶液を試験液とした。なおクエン酸水溶液による処理のみの場合、大気中で2時間程度保持したところ赤サビが生じたため、より酸化皮膜を強化する目的で熱処理を行った⁶⁾。またFe-Oの状態図から560℃以下で最表層部に四酸化三鉄(Fe₃O₄)が形成されることが知られているため⁷⁾、その前後である200℃, 400℃, 600℃, 800℃を熱処理温度として選定した。熱処理時間は、TTT線図⁸⁾からパーライトの生じない1時間とした。以上の結果から皮膜の作製条件を以下の通りとした。まず試験片を100℃の0.2%クエン酸水溶液に5分間浸漬した後に蒸留水で洗浄後にマッフル炉(FO300・ヤマト科学(株))で、200℃, 400℃, 600℃, 800℃で1時間熱処理を行い、評価用の試験片を作製した。

作製した試験片に対し、結晶構造評価、密着性評価、断面観察、電気化学試験、耐久性試験を行った。結晶構造はX線回折装置(D2PHASER・ブルカー・ジャパン(株))で、Cu管球、30 kV、10 mA、2θ角10°~80°の条件で評価した。密着性はJIS H 8504を参考にメンディングテープ(810-1-18・スリーエム・ジャパン(株))を試験片に貼付け、引き剥がしたテープの観察により行った。断面観察は試験片をクロスセクションポリッシャー(IB-19520CCP・日本電子(株))で断面作製を行い、走査型電子顕微鏡(JSM-6510LA・日本電子(株))でSEM観察を行った。電気化学試験はポテンショスタット(HZ-5000・北斗電工(株))で1 cm²の表面積に対し、皮膜の腐

食電位を測定した。耐久性試験は試験片に対し、塩水噴霧サイクル試験機で50℃, 湿度95%RHの環境で6時間保持試験を行った。

3. 結果

3. 1 皮膜の結晶構造

図1にX線回折の評価結果を示す。この結果から200℃, 400℃, 600℃の温度で熱処理を行った皮膜は素地のプロファイル以外にはFe₃O₄(311)の生成が同定できた。600℃, 800℃処理ではFe₃O₄以外の生成が観察された。560℃以上ではFeOが形成されることが示されており⁶⁾、その温度が上昇するごとにFeOの割合が増加すること、およびFe-C状態図⁸⁾から母材そのものの組織も変態したと考えられる。

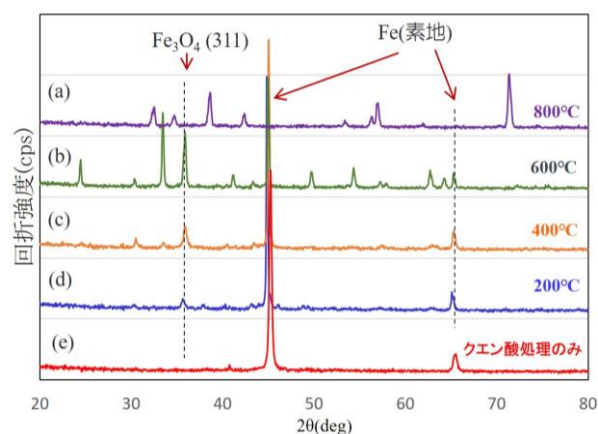


図1 皮膜のX線回折パターン

3. 2 皮膜の密着性

図2に引き剥がし試験後の観察像を示す。引き剥がし試験の結果、200℃, 600℃, 800℃で熱処理を行った試験片では皮膜の剥離がみられたものの、400℃で熱処理を行った試験片では剥離がみられなかった。原因として、600℃, 800℃では皮膜が過剰に成長し、皮膜に内部応力が生じるとともに母材の組織が変態し、母材との剥離および皮膜の破壊が起こった可能性がある。

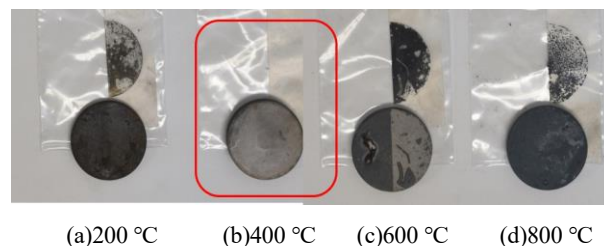


図2 皮膜の密着性試験結果

3. 3 皮膜の断面観察

皮膜の断面観察像を図3に示す。200℃で処理した皮膜は1μm程度の膜厚であり、一部に未成長部分があること、一方400℃で処理した皮膜は2μm程度の緻密な皮膜が形成されていることが確認できた。なお、600℃、800℃で熱処理した試験片は断面を作製する段階で皮膜が剥離したため、断面観察は行っていない。

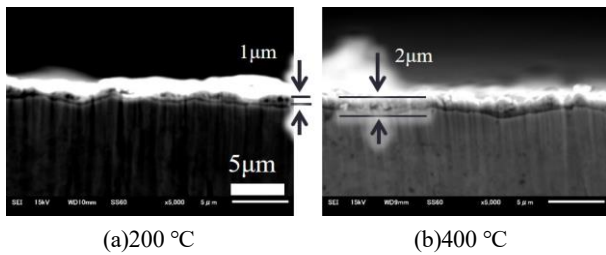


図3 皮膜の断面観察結果

3. 4 皮膜の電気化学測定

腐食電位の測定結果を表1に示す。400℃処理、600℃処理の腐食電位が-269 mVであるのに対し、他の処理は-500 mV程度であり、ほぼ母材の電位と同じであるため、皮膜が破断していることが示唆されるとともに、電気化学的には400℃処理、600℃処理がもっとも腐食しにくいことが確認できた。この結果から400℃、600℃で熱処理した皮膜は電気化学特性が良好であることが示唆された。

表1 皮膜の腐食電位測定結果

皮膜	腐食電位(mV)
母材	-511
クエン酸処理のみ	-504
200℃	-508
400℃	-269
600℃	-269
800℃	-445

3. 5 皮膜の耐久性評価

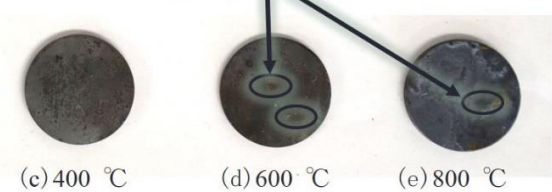
耐久性試験の結果を図4に示す。クエン酸処理のみ、200℃、600℃、800℃で熱処理した試験片は明らかな赤サビがみられたが、400℃で熱処理した試験片にはほぼ赤サビがみられなかった。第3.3節に示すように、200℃で熱処理を行った試験片は皮膜の成長が不十分であることが原因と考えられる。一方600℃、800℃の熱処理品の赤サビは皮膜上で発生していた。560℃以下で最表層部にFe₃O₄が形成されることが知られており、これが400℃処理品では腐食が起こらなかった

全面腐食



(a)クエン酸処理のみ (b)200℃

赤サビ



(c)400℃ (d)600℃ (e)800℃

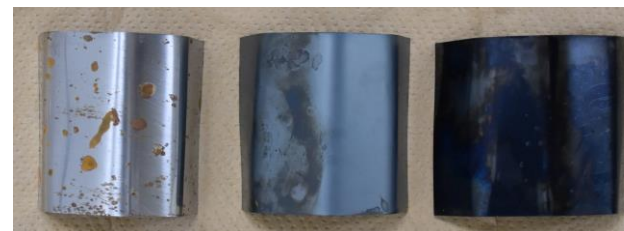
図4 耐久性試験結果1



(a)250℃ (b)300℃ (c)400℃

図5 耐久性試験結果2

要因であると考えられる。一方560℃以上で熱処理する場合、最表部ではFeO由来のFeとFe₃O₄が混合して形成されることが知られており、このFeが腐食することによって、赤サビが生じたことが示唆された。省エネルギーの点では400℃処理がより良い条件と考える。なお、更なる省エネルギーの観点から250℃、300℃、350℃でも耐久性試験を行ったが、処理温度を下げることにより、赤サビの生成が多くなった(図5)。また、実物による耐久性を検証すべく、未処理品、開発した手法による皮膜、従来手法(黒染め)による皮膜に対し同様に耐久性試験を行った。試験後の外観を図6に示



(a)未処理品 (b)開発した手法 (c)従来手法(黒染め)

図6 実物耐久性試験結果

す。その結果、今回開発した技術や、従来技術を施した試料には腐食がみられず、従来から流通している一次防錆皮膜と同等の耐久性であることが確認できた。

4. 結 言

一次防錆を目的として試作した酸化皮膜について評価したところ、以下の知見が得られた。

- (1)皮膜に対しX線回折を行った結果、皮膜は Fe_3O_4 で形成されていることが明らかとなった。
- (2)密着性試験の結果、400 °Cで熱処理した皮膜は剥離しなかった。
- (3)皮膜の断面観察を行った結果、200 °Cで熱処理した皮膜は1 μm 程度、400 °Cで熱処理した試験片は2 μm 程度の膜厚であることが明らかとなった。
- (4)電気化学試験、および耐久性試験の結果、400 °Cで熱処理した試験片は高い耐久性を持ち、従来手法と同等の耐久性があることが確認できた。

これらの結果により、アルカリ、リンを使用せず環境負荷の小さいクエン酸を用いた酸化皮膜を形成できることが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、黒染め加工品を提供頂いた(有)野村工業所(現 吉田メッキ工業(株)野村工場)代表取締役野村忠氏に感謝します。

参考文献

- 1) 田島栄. 防食表面処理. 工業化学雑誌. 1958, no.61, p. 285-286.
- 2) 長野博夫, 松村昌信. 最新さびの基本と仕組み. 2010, p. 136-137.
- 3) 表面技術協会. 表面技術. 日刊工業新聞社. 1998, p. 667-677.
- 4) 田島栄. 表面処理ハンドブック. 産業図書. 1955, p. 545.
- 5) JIS K 3151:1996. 塗装下地用りん酸塩化成処理剤.
- 6) 壽山滯奈, 佐藤浩一郎, 寺内文雄. 錆による経年変化に着目した耐候性鋼のテクスチャ表現. 日本デザイン学会 第68回春季研究発表大会予稿集.
- 7) 多根井寛志, 近藤泰光. 酸化スケールの相変態挙動とその制御. 新日鉄住金技報. No. 101, p. 91-95.
- 8) 打越二爾. 図解金属材料. 東京電機大学出版局. 1996, p. 69-90.