腐食科学における一つのナノテクノロジー (その5)

—不動態化した鉄上の超薄二次元重合膜被覆による不動態皮膜破壊と鉄腐食の防止—

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学 名誉教授

A Nanotechnology in Corrosion Science (Part 5)

—Protection of Passive Film against Breakdown and Substrate Iron against Corrosion by Coverage of Passivated Iron with an Ultrathin Two-dimensional Polymer Coating—

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

An ultrathin, two-dimensional polymer coating of carboxylate ion self-assembled monolayer adsorbed on a passivated iron electrode is prepared by chemical modification with alkyltriethoxysilanes. Passive film breakdown in 0.1 M NaCl, 0.1 M Na₂SO₄, and 0.1 M KClO₄ with and without Cl⁻ is markedly prevented by coverage with the polymer coating and healing treatment in 0.1 M NaNO₃. Complete protection of the iron electrode against corrosion in these solutions is accomplished by covering the electrode with the healed passive film and polymer coating unless the passive film is broken down.

Key words : iron, passivation, carboxylate ion self-assembled monolayer, alkyltriethoxysilane, ultrathin two-dimensional polymer coating, healing treatment, protection, aggressive anion, passive film breakdown, corrosion, zinc, hydrated cerium oxide layer

1. は じ め に

この解説シリーズ「腐食科学における一つのナノテクノロジー (その1~その4)」^{1)~4)}の基本的な考え方は、多くの腐食現象や腐食防止作用がマクロな現象としてとらえられているのに対して、原子や分子レベルのミクロな現象としてとらえ、nm (10⁻⁹ m) オーダーの皮膜によって腐食を防止するものである。電子部品や精密機器が微小化する方向の中で、その腐食や腐食防止もそれに対応した見方や対策が必要であると思っている。

すでに、(その3)³⁾で述べたが、pH 8.49のホウ酸塩緩衝溶液中で不動態化したFe電極を0.1 MのCl⁻を含む同じホウ酸塩緩衝溶液中でアノード分極すると、孔食電位 E_{pit} で不動態皮膜が破壊され、急激な電流密度の増加が見られる。この不動態皮膜表面にカルボン酸イオンの自己組織化膜(配列の規則正しい、ち密な吸着単分子膜)を作り、さらに化学修飾によって吸着分子を伸長させ、また分子間に架橋構造を作ることによって、表面にち密な二次元重合体の皮膜を作製する。0.1 MのCl⁻を含む溶液中でこの皮膜で覆った不動態化電極のアノード分極曲線を測定すると、不動態および過不動態領域において E_{pit} が全く現れず、不動態皮膜の破壊が完全に防止される^{5)~7)}。

ホウ酸塩緩衝溶液中のホウ酸イオンは酸化(型)インヒビターであるので、ホウ酸イオンを含まない0.1 M NaCl中で不動態皮膜破壊に対する二次元重合膜の防止効果を検討する。0.1 M NaCl中30℃において、不動態皮膜が5 min以内に破壊されるのに対して、二次元重合膜

で覆った不動態皮膜は8.5 h破壊されず、不動態皮膜破壊以前における腐食防止率 P (%) [(6)式参照]は99.9%で、Fe腐食を完全に防止する^{3), 8)} [(その3)6章参照]。このように、Fe不動態皮膜上に作製された二次元重合膜は不動態皮膜の破壊を防止すると共に、破壊以前には地金Feの腐食を完全に防止し、保護皮膜として非常に有効である。

2. Fe 不動態皮膜上における二次元重合膜の作製

この解説で用いる二次元重合膜の作製方法については(その3)3章と5章に記されているので³⁾、ここでは簡単に記す。鏡面研磨した99.99%Fe電極をpH 8.49のホウ酸塩緩衝溶液(30℃)中において0.50 V vs. SCEで定電位アノード電解して不動態皮膜を作製する。X線光電子分光法(XPS)によると、この不動態皮膜は主にFe₂O₃(内部にFe₃O₄が生成しているが判別できない)で、表面にFeOOHが存在し、厚さ約5.5 nmである⁹⁾。次に、不動態皮膜表面[FeO]OHを1×10⁻⁴ Mの16-ヒドロキシヘキサデカン酸イオンHO(CH₂)₁₅CO₂⁻(略号HOC₁₆A⁻)のナトリウム塩のメタノール-水混合溶液中に30℃で44 h浸漬してイオンを吸着させ、自己組織化膜を作製する¹⁰⁾。

不動態皮膜上に吸着させる物質にカルボン酸イオンを用いたのは、硬いおよび軟らかい酸塩基の法則(HSAB則)に従って、硬い酸であるFe³⁺に硬い塩基であるカルボン酸イオンが安定な吸着結合を作るためである^{11)~13)}。

次に、この自己組織化膜を1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃(BTESE)と反応させた後、水で加水分解し、次いでオクタデシルト

* 〒158-0083 東京都世田谷区奥沢2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagayaku, Tokyo, 158-0083 Japan)

リエトキシシラン $C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$ ($C_{18}TES$) と反応させ、二次元重合体の皮膜を不動態皮膜上に作製する⁶⁾⁻⁸⁾。

不動態皮膜を覆ったこの二次元重合膜の模式図を Fig. 1 に示す。不動態皮膜最表面の Fe^{3+} に CO_2^- 基が吸着し、 $HOC_{16}A^-$ 、BTESE および $C_{18}TES$ が順次結合する。伸長したアルキル鎖は表面の垂直に対して約 35° 傾いていて、吸着分子間を狭めている。A, B の横二方向に $SiOSi$ 結合によって架橋し、ち密な二次元重合膜となっている。厚さ約 5.4 nm の超薄膜である¹⁴⁾。

この二次元重合膜の特徴は架橋構造を表面と平行方向のみに限り、表面に垂直な方向には重合反応をさせないことにある。これは自己組織化膜の規則性を守るため、垂直方向の反応は使用する試薬によって限定され、nm オーダーの厚さを持つように設計されている。

Fig. 1 A schematic diagram of two-dimensional polymer coating prepared by modification of the $HOC_{16}A^-$ self-assembled monolayer on a passivated iron electrode with BTESE and $C_{18}TES$ ¹⁴⁾. The directions of Si-O-Si bridges are indicated with A and B.

3. 0.1 M $KClO_4$ 中における鉄不動態皮膜破壊と鉄腐食の防止¹⁵⁾

Cl^- のような強い侵食性の陰イオンでない ClO_4^- を含む溶液中における Fe 不動態皮膜破壊と Fe 腐食の防止を検討する。 ClO_4^- は条件によって不動態皮膜破壊を促進あるいは抑制することが知られている^{16), 17)}。裸の Fe 電極、不動態化電極および二次元重合膜で覆った不動態化電極の 3 電極を用意し、0.1 M $KClO_4$ 中 $30^\circ C$ における自然浸漬電位 E_{oc} (以後、電位はすべて SCE 基準で示す) の浸漬時間 t による変化を追跡し、またその間に繰り返し分極測定する。

Fig. 2 は t による 3 電極の典型的な E_{oc} の変化である。裸の Fe 電極の E_{oc} は浸漬初期に -0.27 V で、大気中で酸化された表面を示す。その後、 E_{oc} は急速に低下し、1 h 後には -0.6 V となって全面腐食が発生する。不動態化した電極の初期の E_{oc} は 0.02 V で、不動態皮膜の存在を示唆している。 E_{oc} の急激な低下と復元 (これを電位スパイクと呼ぶ) を繰り返した後に約 -0.2 V を保ったが、不動態皮膜破壊に要する時間 $t_{bd} = 10.2$ h において突然 E_{oc} は急速に低下し、再び戻って来ない。表面に局部腐食が発生するので、 t_{bd} において不動態皮膜が破壊されると判断できる。0.1 M $NaCl$ 中における $t_{bd} < 5$ min よりもはるかに大きい値であるから、 ClO_4^- は非常に弱い侵食性陰イオンである。二次元重合膜で覆った不動態化 Fe 電極の初期の E_{oc} は -0.02 V で、不動態皮膜の存在を示し、小さい電位スパイクの発生後 E_{oc} は安定し -0.04 V を保つ。 $t_{bd} = 45.2$ h において不動態皮膜は破壊され、 E_{oc} は急速に低下する。こうして二次元重合膜が不動態皮膜破壊を大きく防止する。

Fig. 3 は $t = 1.5$ および 24 h におけるこれらの電極の分極曲線である。二次元重合膜で覆った電極については $t = 48$ h における曲線も示してある。ここで主に起こるアノード反応は Fe の溶解反応、

カソード反応は酸素の還元反応である。

Fig. 2 The open-circuit potential, E_{oc} for bare (a), passivated (b) and passivated, polymer-coated electrodes (c) in 0.1 M $KClO_4$ as a function of t ¹⁵⁾. The time required for passive film breakdown is indicated with t_{bd} .

Fig. 3 Polarization curves (the potential, E and the current density, i) of the iron electrodes bare (a, b), passivated (c, d) and passivated, polymer-coated (e, f, g) in 0.1 M KClO_4 at $t = 1.5$ and 24 h, respectively¹⁵⁾. Curve (g) of the polymer-coated electrode was measured at 48 h. E_{oc}^e and E_{oc}^f represent the E_{oc} values of the polymer-coated electrode at 1.5 and 24 h, respectively.

不動態皮膜破壊が起こる前の分極曲線は著しいアノード反応の抑制を示すが、カソード反応の抑制はあまり顕著ではない。

分極曲線のアノード、カソードターフェル線の延長の交点から腐食電流密度 i_{cor} を求める。アノード分極によって不動態皮膜が破壊される可能性があるために、不動態皮膜が破壊される以前の電極のアノード分極曲線を測定せず、カソード分極曲線のターフェル線を E_{oc} まで延長して近似的に i_{cor} を求める。腐食電流密度から腐食防止率 P (%) を次式により求める。

$$P(\%) = 100(1 - i_{cor}/i_{cor}^0) \quad (6)$$

ただし、 i_{cor}^0 , i_{cor} はそれぞれ裸と皮膜で覆った電極の腐食電流密度である。

不動態化電極と重合膜で覆った電極の P と t の関係を Fig. 4 に示す。各電極の t_{bd} を併せて示してある。 t_{bd} 以前における不動態化電極の P は 97.6~98.5% で、不動態皮膜の高い保護性を示しているが、破壊が起こると局部腐食によって P は急速に低下する。また、二次元重合膜で覆った電極の P は不動態皮膜が破壊されない限り 99.9% 前後あるいはそれ以上で、表面に局部腐食は見られず、完全に腐食を防止する。この高い防止率は不動態皮膜と二次元重合膜の高い腐食防止作用の協同効果によって示されたものと考えられる。しかし、 $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ の自己組織化膜を化学修飾して作製した二次元重合膜は硬い酸-硬い塩基の吸着結合によって安定化しているために^{12), 13)}、不動態皮膜表面でしか重合膜の防止効果を評価できない。

2つの皮膜が独立して腐食を防止するときには、両皮膜の協同的作用による腐食防止率 P_{1+2} (%) は各々の腐食防止率 P_1 (%), P_2 (%) によって、

$$P_{1+2} = P_1 + P_2 - P_1 P_2 / 100 \quad (7)$$

のように、示される。 P_1 を不動態皮膜、 P_2 を二次元重合膜、 P_{1+2} を二次元重合膜で覆った不動態皮膜の防止率とすれば、 P_{1+2} と P_1 から P_2 を求めることができる。 P_{1+2} と

Fig. 4 The protective efficiency, P (%) of the passive film (Δ) and the two-dimensional polymer coating on passivated iron ($\circ$) in 0.1 M KClO_4 as a function of t ¹⁵⁾.

P_1 のデータがそろっている $t = 1.5 \sim 10$ h における (7) 式で求めた P_2 の値は 96.4~98.3% で、不動態皮膜の P と同レベルである。Fe 表面に吸着したアルカンチオール自己組織化膜を BTESE と C_{18}TES で化学修飾して作製した二次元重合膜 (同程度の皮膜厚さ) の P は 98.1% であるので¹⁹⁾、これらの値は妥当といえよう。したがって、不動態皮膜と二次元重合膜両者の P (約 98%) の協同防止効果によって 99.9% 以上の高い P が得られると結論される¹⁴⁾。

0.1 M KClO_4 中に 24 h 浸漬した後の二次元重合膜で覆った不動態化 Fe 表面を電子線プローブ微小分析法 (EPMA) によって分析する。電子顕微鏡によって電極表面全面を走査しても、局部腐食は見当たらない。Fig. 5 は一部の表面の電子顕微鏡写真と AB 間の組成 Fe, Si,

Fig. 5 A photomicrograph and line analyses of Fe, Si and Cl between A and B for the iron surface passivated and covered with the two-dimensional polymer coating after immersion in 0.1 M KClO_4 for 24 h¹⁵⁾.

Clの線分析の結果である。FeのX線強度はほぼ一定で、一様な不動態皮膜の存在を示し、SiのX線強度は弱い全面に存在していて、二次元重合膜が健全であることを示している。Clの存在が認められるが、局部的な蓄積は見られない。このClは二次元重合膜に侵入した ClO_4^- が検知されたものと思われる。このように、表面に腐食は全く見られず、不動態皮膜と二次元重合膜の協同作用によって完全にFe腐食が防止される¹⁵⁾。

4. 少量の Cl^- を含む0.1 M KClO_4 中における鉄不動態皮膜の破壊と鉄腐食の防止¹⁵⁾

0.1 M KClO_4 中に Cl^- を 1×10^{-4} および 1×10^{-3} M 添加した場合における t_{bd} と P を不動態化電極と二次元重合膜で覆った不動態化電極について同様に測定する。Fig. 6 (a, b) に 1×10^{-4} M Cl^- を含む0.1 M KClO_4 中における t による P の変化を示す。不動態化電極の t_{bd} は1.7 h, 二次元重合膜で覆った不動態化電極の t_{bd} は20.7 hであり、 t_{bd} 以前における前者の P は98.0%, 後者の P は99.9%以上で全く腐食の発生が見られない。また、 1×10^{-3} M Cl^- を含む0.1 M KClO_4 中における不動態化電極と重合膜被覆不動態化電極の P と t の関係をFig. 6 (c, d) に示す。前者の E_{oc} は最初0.05 Vと高いが、 $t_{bd}=17$ minにおいて不動態皮膜は破壊される。重合膜で覆った電極の $t_{bd}=7.4$ hであり、 t_{bd} 以前の P はいずれも99.9%以上で腐食を完全に防止する。

ここで、不動態化電極と重合膜被覆不動態化電極の t_{bd} を Cl^- の濃度 c_{Cl^-} についてまとめてみる。重合膜被覆電極と不動態化電極の t_{bd} をそれぞれ t_{bd}^1, t_{bd}^2 とし、 t_{bd}^1/t_{bd}^2 を求める。 c_{Cl^-} の増加と共に t_{bd}^1/t_{bd}^2 も増加し、 Cl^- による不動態皮膜破壊に対する二次元重合膜の防止効果が c_{Cl^-} の高い、破壊が激しいときにより有効であることを示している。二次元重合膜の存在が Cl^- の不動態皮膜への吸着と侵入、欠陥部への蓄積そして破壊へとつながる過程を強く抑制していることがうかがえる¹⁵⁾。

5. 0.1 M NaNO_3 中における鉄不動態皮膜の破壊と鉄腐食の防止¹⁸⁾

局部腐食に及ぼす陰イオンの効果について、条件によって3つのグループに分類される^{16), 17)}。

- ① 局部腐食の原因となる陰イオン、たとえば、 Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 。
- ② 侵食性陰イオンが起こした局部腐食を促進するが、自分では局部腐食を起こさないもの、たとえば、 NO_3^- , SO_4^{2-} 。
- ③ 局部腐食を抑制し、孔食電位を増加させるもの、 NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , OH^- など。

NO_3^- は3つの分類のいずれにも属するため、条件を設定して確かめる必要がある。筆者らの研究では、0.05 Mの Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液 (pH 8.49) 中における不動態化Fe電極の孔食発生を少し、また孔食成長をかなり抑制することが認められている²⁰⁾。しかし、ホウ酸塩は酸化(型)インヒビターとして作用するために、 NO_3^- 単独の抑制効果を示しているとは言えない。ここでは0.1 M NaNO_3 中における不動態化Fe電極と二次元重合

Fig. 6 Relationships between P and t for the passivated electrode (a, b) and passivated, polymer-coated electrode (c, d) in 0.1 M KClO_4 containing 1×10^{-4} and 1×10^{-3} M of Cl^- , respectively¹⁵⁾.

Fig. 7 The values of E_{oc} for the bare (a), passivated (b) and passivated, polymer-coated electrodes (c) in 0.1 M NaNO_3 as a function of t ¹⁸⁾.

体皮膜で覆った不動態化電極についての不動態皮膜破壊とFe腐食の防止効果を調べることにする。

Fe電極の不動態化と二次元重合膜の作製方法は前と全く同じである。裸、不動態化および重合膜で覆った不動態化Fe電極を用意し、0.1 M NaNO_3 中30℃において72 h浸漬し、その間の自然浸漬電位 E_{oc} のモニターと繰り返し分極測定を行う。Fig. 7に3つの電極についての E_{oc} と t の関係を示す。この溶液中で裸の電極の E_{oc} は初期の段階では他の溶液中よりも高く、また i_{cor}^0 も全般に小さく、 NO_3^- による腐食の抑制を示すが、 $t=24$ hにおいては全面腐食が起こる。 NO_3^- がインヒビターとして作用すると、

のように、カソード反応を促進し、(4)式によって生成した Fe^{2+} , Fe^{3+} と反応して水酸化物の沈殿を表面に作り、さらに酸化物へと変化する。

不動態化Fe電極の初期の E_{oc} は非常に高く、不動態皮膜の存在を示すが、時間とともに E_{oc} は減少し、 $t=72$ h

Fig. 8 A relationship between P and E_{oc} for the passivated iron electrode in 0.1 M NaNO_3 ¹⁸⁾.

Fig. 9 The values of E_{oc} (Δ) and P ($\circ$) for the passivated iron electrode covered with the two-dimensional coating as a function of t ¹⁸⁾.

後には裸の電極と同じレベルになる。 $t=24$ h 後の表面には局部腐食が起こっているが、Fig. 2 に示されるような t_{bd} で始まる 0.1~0.2 V の急激な E_{oc} の低下は見られない。

分極曲線から求めた P と E_{oc} の関係を Fig. 8 に示す。 -0.2 と -0.35 V の間に t_{bd} が存在すると予想されるので、さらに測定点を増やすと -0.2 V 以上のプロットは $P=97\sim98\%$ にあり、不動態皮膜破壊以前の値である。一方、不動態皮膜破壊後は激しい局部腐食が起こるために、 P は急速に低下する。不動態皮膜破壊前後における P と E_{oc} の関係を内挿して交点を求めると、不動態皮膜破壊の発生する E_{oc} が求められる。この E_{oc} は -0.29 V で、Fig. 7 の関係から $t_{bd}=18.1$ h となる。この値は 0.1 M NaCl 中の $t_{bd}<5$ min や 0.1 M KClO_4 中の $t_{bd}=10.2$ h よりも大きく、 NO_3^- が Cl^- や ClO_4^- よりも弱い侵食性陰イオンあるいは抑制性を併せ持った陰イオンであることを示している。

二次元重合膜で覆った不動態化電極の E_{oc} は 0.1 M NaNO_3 中で初期値 -0.05 V から少し低下し、電位スパイクを繰り返しながら $t=72$ h において -0.10 V 付近を保つ。表面には局部腐食が全く見られず、不動態皮膜破壊は起こっていないので、さらに $t=480$ h まで測定を延長する。Fig. 9 は重合膜で覆った電極についての E_{oc} および P と t の関係である。 $t>72$ h における E_{oc} は徐々に増加

Fig. 10 The values of E_{oc} for bare (a), passivated (b), and passivated and polymer-coated electrodes (c) and the values of P for the passivated (d) and passivated, polymer-coated electrodes (e) in 0.1 M Na_2SO_4 as a function of t ¹⁴⁾.

し、電位スパイクが全く現れず、安定な不動態皮膜の状態を示す。 $t=480$ h では E_{oc} は -0.05 V で、局部腐食が認められない。表面の EPMA の結果はピットの発生がなく、不動態皮膜、二次元重合膜共に健全である。 P は $t>72$ h において低下し、 $t=120\sim480$ h では $P=98.3\sim98.8\%$ である。 $t>72$ h において不動態皮膜に欠陥部を生じ、その補修のためにアノード反応(4)式とカソード反応(8)(9)式が起こるので、 i_{cor} が増加する。これは不動態保持電流に対応し、 P が少し低下すると考えれば納得できる数値である¹⁸⁾。

6. 0.1 M Na_2SO_4 中における不動態皮膜の破壊と腐食の防止¹⁴⁾

pH 8.49 のホウ酸塩緩衝溶液における Fe の孔食電位から判断した陰イオンの分類では SO_4^{2-} は非侵食性陰イオンに分類される²¹⁾。これはホウ酸イオンのインヒビターとしての作用が SO_4^{2-} の侵食性陰イオンとしての作用を上回ったためで、一般に SO_4^{2-} はかなり強い侵食性陰イオンとして作用する。Fig. 10 に 0.1 M Na_2SO_4 中における不動態化 Fe 電極と二次元重合膜で覆った不動態化電極の E_{oc} と P の t による変化を示す。不動態化電極の初期の E_{oc} は 0.13 V と高いが、その後 E_{oc} は急速に低下する。この変化から t_{bd} を求めることはできないが、前述の P と E_{oc} の関係から求めた t_{bd} は 0.63 h であり、 SO_4^{2-} はかなり強い侵食性陰イオンである。一方、二次元重合膜で覆った不動態化電極では、初期の数時間 t の増加と共に E_{oc} は徐々に低下した後 -0.2 V 付近を保ち、 $t_{bd}=12.7$ h において不動態皮膜は破壊される。不動態化電極の t_{bd} と比べて約 20 倍の時間不動態皮膜が維持され、明らかに不動態皮膜破壊の防止に二次元重合膜が寄与する。二次元重合膜被覆電極の P は 1.5~10 h の間すべて 99.9% 以上で、不動態皮膜が破壊されない限り完全に Fe 腐食を防止する。

前章で 0.1 M NaNO_3 中において二次元重合膜で覆った不動態皮膜が 480 h 破壊されないことから¹⁸⁾、重合膜被覆電極を 0.1 M NaNO_3 中に 48 h 浸漬して不動態皮膜を補修することで、破壊に対する防止効果を強化する。重

Fig. 11 The values of E_{oc} ($\triangle$) and P ($\circ$) for the passivated, polymer-coated and healed electrode in 0.1 M Na_2SO_4 as a function of t ¹⁴⁾.

合膜作製中に不動態皮膜が変質し、欠陥部を生じる可能性があるためである。Fig. 11 は 0.1 M Na_2SO_4 における補修処理した重合膜被覆電極の E_{oc} と P の t による変化である。 E_{oc} は 0 V 以上を保ち、240 h 不動態皮膜破壊は起こらない。補修処理によって二次元重合膜が不完全な場所の不動態皮膜に欠陥がなくなり、破壊につながる SO_4^{2-} の侵入を防止するためである。さらに、この間の P は 99.87~99.97% で、表面に腐食が全く起こらない。0.1 M Na_2SO_4 中においてこの時間範囲内では Fe 腐食が完全に防止される¹⁴⁾。

7. 0.1 M NaCl 中における補修処理した二次元重合膜被覆不動態化電極の不動態皮膜破壊と Fe 腐食の防止²²⁾

0.1 M NaNO_3 中で 48 h 補修処理した不動態化電極と二次元重合膜で覆い補修処理した不動態化電極について、0.1 M NaCl 中 30℃ における E_{oc} の変化から t_{bd} を求め、繰り返し分極測定によって P を求める。0.1 M NaCl 中におけるこれらの電極の E_{oc} と P の t による変化を Fig. 12 に示す。補修処理不動態化電極の E_{oc} 変化は明確な t_{bd} を示さないで、前述の P と E_{oc} の関係から $t_{bd}=0.58$ h が得られる。一方、二次元重合膜で覆い補修処理した不動態化電極の t_{bd} は 24.8 h である。明らかに二次元重合膜の被覆によって破壊が防止される。また、二次元重合膜で覆った不動態化電極の $t_{bd}=8.5$ h と比べて大きいことから、補修処理によっても破壊が防止される。

t_{bd} 以前における二次元重合膜被覆電極の P はいずれも 99.9% 以上で、腐食は全く起こらない。このように、補修処理した不動態皮膜と二次元重合膜の高い防止作用の相乗効果によって、不動態皮膜が破壊されない限り完全に Fe の腐食を防止できる。

重合膜で覆い 0.1 M NaNO_3 中で補修処理した不動態化電極表面の XPS スペクトルは少量の Fe_2O_3 の増加を示すが、 NO_3^- や NO_2^- の存在は明確ではない。このスペクトルから求めた不動態皮膜の厚さは 5.2 nm で、同じ方法で作製した不動態皮膜の厚さ 5.5 nm よりも少し小さい。二次元重合膜作製時に、アセトン溶液中に長時間浸漬するために皮膜が変質し、生成した欠陥部が Fe_2O_3 によって補修されたものと考えている。また、0.1 M NaCl 浸漬中

Fig. 12 The values of E_{oc} for the bare (a), passivated, healed (b), and passivated, polymer-coated and healed electrodes (c) and the values of P for passivated, healed (d) and passivated, polymer-coated and healed electrodes (e) in 0.1 M NaCl as a function of t ²²⁾.

に電位スパイクが生じて、自己補修によって不動態皮膜の欠陥部に Cl^- の蓄積を起こさないことが EPMA によって示されている²²⁾。その後、1.0 M NaNO_3 中で補修処理した不動態化電極表面から NO_3^- の存在が確認され、 NO_3^- による不動態皮膜の自己補修性が明らかになった²³⁾。

8. Cl^- を含む 0.1 M KClO_4 中における補修処理した二次元重合膜被覆不動態化電極の不動態皮膜破壊と腐食の防止²⁴⁾

3 章で補修処理をしていない重合膜被覆不動態化電極を種々の濃度の Cl^- を含む 0.1 M KClO_4 中に浸漬したときの t_{bd} と P について述べた。この電極をさらに 0.1 M NaNO_3 中で 48 h 処理することで不動態皮膜の欠陥部を補修し、破壊に対する防止効果の向上を計る。その結果、0.1 M KClO_4 に 1×10^{-2} , 1×10^{-3} および 1×10^{-4} M の Cl^- を添加したときの t_{bd} はそれぞれ 96.2, 291 および >360 h で、0.1 M NaCl 中における $t_{bd}=24.8$ h よりも大きな値である。また、 Cl^- を含まない 0.1 M KClO_4 中における t_{bd} は >360 h である。 t_{bd} 以前の P はほとんどが 99.9% 以上で、不動態皮膜破壊が起こらなければ地金 Fe の腐食は完全に防止される²⁴⁾。

これらの溶液中における不動態皮膜破壊の過程は二次元重合膜を透過した Cl^- の不動態皮膜への吸着、侵入および欠陥部への蓄積による局所的な不動態皮膜の溶解、溶解が地金金属に到達してピットの発生およびピットの成長によって進行する^{25), 26)}。この一連の破壊過程の速度論的な考察から、 $\log t_{bd}$ が $-\log c_{\text{Cl}^-}$ と相関関係があることが示唆されている (Fig. 13)。この関係から求めた 1×10^{-4} M の Cl^- を含む溶液中における t_{bd} は約 1000 h であり、0.1 M KClO_4 中ではさらに長いことになる²⁴⁾。このように、二次元重合膜で覆い補修処理した不動態化 Fe

Fig. 13 A relationship between $\log t_{bd}$ and $-\log c_{Cl^-}$ for the passivated, polymer-coated and healed electrode in 0.1 M $KClO_4$ containing various concentrations of Cl^- , c_{Cl^-} ²⁴⁾.

電極の t_{bd} は侵食性陰イオンの種類と濃度、二次元重合膜被覆による侵食性陰イオンの移動の抑制および補修処理による抑制性陰イオンの自己補修作用によって影響され、 t_{bd} 以前の地金Feの腐食は完全に防止される。今後発展が期待される微小金属部品の腐食防止方法としてこの手法が有用となる可能性がある。

9. その他の超薄保護皮膜による金属腐食防止の試み

不動態化Fe電極上の超薄二次元重合膜はその保護作用を最大限発揮できるように、作製に十分時間をかけ完成度の高い皮膜の作製を心掛けている。そのため全皮膜作製時間 Σt は長く、たとえば192 hを要する。これを短縮することによる t_{bd} の変化は実用上重要であろう。まず $C_{18}TES$ で化学修飾する(93 h)のを C_8TES (2 h)に替える。この皮膜で覆い0.1 M $NaNO_3$ 中で補修処理した不動態化電極の t_{bd} は0.1 M $NaCl$ 中で9.0 h、0.1 M Na_2SO_4 中で19.2 h、0.1 M $KClO_4$ 中で57.4 hである。皮膜が薄くなるので t_{bd} の減少はやむを得ないが、 Σt は約100 hに半減する²⁷⁾。

さらに、0.1 M $NaNO_3$ 中で48 h補修処理するのを1.0 M $NaNO_3$ 中で4 h補修処理することで Σt は57 hに短縮され、 t_{bd} はそれぞれ9.5, 22.2, >240 hとなる²³⁾。 $HOC_{16}A^-$ 自己組織化膜の作製時間の短縮は難しく²⁸⁾、 $HOC_{16}A^-$ のナトリウム塩の 1×10^{-2} M溶液(エタノール水1:1溶液)中0.5 V vs. SCEで4 hアノード分極して自己組織化膜を作製すると、 t_{bd} はそれぞれ8.7, 18.4, 71.4 hとなり、 Σt は17.3 hまで短縮できる。 t_{bd} 以前の P はいずれも99.9%以上で、腐食は完全に防止される²⁹⁾。

Zn電極を 1×10^{-3} Mの硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3$ 溶液中30℃で30 min処理すると、Zn表面に厚さ約50 nmの水和酸化セリウム Ce_2O_3 の層が生成する³⁰⁾。この酸化皮膜上に $HOC_{16}A^-$ の自己組織化膜を作り³¹⁾、BTESEと $C_{18}TES$ で化学修飾して二次元重合体の皮膜を作製する。0.5 M $NaCl$ 中における水和酸化セリウム層の P は浸漬4 h後に93.1%であり³⁰⁾、この層上に二次元重合膜で覆ったときの P は96.5%で、増加するが100%に近い P は得られない³²⁾。 $CeOCe$ の結合距離が0.39 nmと $SiOSi$ 結合距離の0.29 nmよりも大きいので、吸着分子間の架橋がしにくく、欠陥部の多い重合膜となるためである。Fe不動態皮膜の場合には、 $FeOFe$ の結合距離が0.33 nmと

$SiOSi$ 距離に近いために、フレキシブルな構造の $HOC_{16}A^-$ 自己組織化膜によってこの距離の差を緩和し、欠陥部の少ない二次元重合膜になる。酸化物表面上の二次元重合膜の作製には吸着点の距離が重合膜の構造、性質に影響することを配慮する必要がある。なお、0.5 M $NaCl$ 中における水和酸化セリウム層で覆ったZn表面の腐食防止は、二次元重合膜ではなく、カルボン酸イオンの自己組織化膜によって $t=4$ hにおいて99.7%の P が得られ³³⁾、また、酸化セリウム層を 1×10^{-2} M H_2O_2 で10 min処理すると $t=720$ hにおいて94%以上の P が得られている³⁴⁾。

10. おわりに

解説「腐食科学における一つのナノテクノロジー」シリーズにおいて、3種類の自己組織化膜の化学修飾による厚さ6 nm以下のち密で規則正しい配列の二次元重合膜による金属の腐食防止について述べた。これらの皮膜が用いられる可能性の高い電子部品のような超微細構造部品では10~100 nmサイズの局部腐食が起こると部品全体の破損となるために、常に P が100%に近い完全な腐食防止と長時間の持続性が求められる。従来からの大型装置における表面処理やインヒビターの抑制効果のように、ある程度の腐食が起こっても装置の寿命が延ばればよいという考え方と全く異なる発想が必要とされる。

銅や鉄表面に配位結合により化学吸着するアルカンチオール自己組織化膜を化学修飾して作った二次元重合膜では、水溶液あるいは室内大気中で高い防止効果が得られるが、水溶液中での持続性が十分でない^{2), 35)}。共有結合で鉄表面に吸着するベンゼン誘導体の自己組織化膜を化学修飾した重合体皮膜は、強い吸着結合によって保護作用に持続性を持つが、構造上の欠陥のために100%に近い P は得られない^{4), 36)}。

鉄不動態皮膜上にイオン性の配位結合で吸着するカルボン酸イオン自己組織化膜の二次元重合膜は0.1 M Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中では不動態皮膜の破壊を完全に防止できるが^{3), 7)}、0.1 M $NaCl$ 中では0.1 M $NaNO_3$ 中で補修処理しても24.8 hしか防止を持続できない²²⁾。しかし、0.1 M Na_2SO_4 中で240 h以上、0.1 M $NaNO_3$ 中で480 h以上、0.1 M $KClO_4$ 中で1000 h以上不動態皮膜の破壊を防止し、不動態皮膜が破壊されない限り完全に腐食を防止できる。このように、自己組織化膜の化学修飾による二次元重合膜の防止効果にはすべてに完全なものはないが、腐食環境と金属の条件を考慮すればかなり適用可能な腐食防止方法であろう。何よりも、自己組織化膜の作製によって金属や酸化された金属表面の不純物、たとえば水や酸素、 CO_2 、 SO_2 、塩類などを除去できるので、腐食発生の発端が除去され、ナノレベルの腐食を考えた場合に非常に有利である。この利点を生かすには、自己組織化膜の作製や化学修飾に微細構造に対応できる精密な手法が不可欠である。今後の発展を期待したい。

参考文献

- 1) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 2) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 332 (2003).
- 3) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 224 (2006).

- 4) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 3 (2009).
- 5) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 1582 (2005).
- 6) K. Aramaki and T. Shimura, Proceedings 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol.1, p.63, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 7) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **48**, 209 (2006).
- 8) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 2901 (2005).
- 9) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **45**, 2639 (2003).
- 10) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **46**, 313 (2004).
- 11) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 674 (1996).
- 12) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 342 (1997).
- 13) K. Aramaki, Actions and Applications of Corrosion Inhibitors (腐食抑制剤の作用と応用), p. 67, Japan Association of Corrosion Control, Tokyo (2008).
- 14) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 1 (2010).
- 15) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **50**, 3542 (2008).
- 16) J. Toušek, Theoretical Aspects of the Localized Corrosion of Metals, p.151, Trans Tech Publications, Switzerland (1985).
- 17) V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.567, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 18) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **51**, 1887 (2009).
- 19) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **41**, 57 (1999).
- 20) K. Aramaki and E. Fujioka, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 460 (1998).
- 21) K. Aramaki, M. Mizoguchi and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 394 (1991).
- 22) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 1464 (2010).
- 23) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **53**, 4152 (2011).
- 24) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 2766 (2010).
- 25) V. Jovancicevic, J. O' M. Bockris, J. L. Carbajal, P. Zelenay and T. Mizuno, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2219 (1986).
- 26) H. Böhm, *Langmuir*, **3**, 924 (1987).
- 27) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, in press.
- 28) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, to be submitted.
- 29) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, to be submitted.
- 30) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 2201 (2001).
- 31) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 4303 (2006).
- 32) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 1963 (2007).
- 33) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 3298 (2006).
- 34) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 766 (2006).
- 35) R. Haneda and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1856 (1998).
- 36) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 2407 (2008).

(2011 年 11 月 5 日受理)

要 旨

不動態化 Fe 電極上に吸着したカルボン酸イオン自己組織化膜の二次元重合体皮膜をアルキルトリエトキシシランで化学修飾して作製する。0.1 M NaCl, 0.1 M Na₂SO₄ および Cl⁻ を無添加, 添加した 0.1 M KClO₄ 中における不動態皮膜破壊はこの重合体皮膜の被覆と 0.1 M NaNO₃ 中における補修処理によって著しく防止される。不動態皮膜が破壊されない限り, これらの溶液中における Fe 電極の完全な腐食防止が重合体皮膜の被覆と補修処理によって行われる。

キーワード 鉄, 不動態化, カルボン酸イオン自己組織化膜, 化学修飾, アルキルトリエトキシシラン, 超薄二次元重合体被覆, 補修処理, 保護皮膜, 侵食性陰イオン, 不動態皮膜破壊, 腐食, 亜鉛, 水和酸化セリウム層