3種類の自己組織化膜の化学修飾によって 作製した超薄二次元重合膜による 金属および酸化された金属の腐食防止*

荒牧國次**, 志村 正***

** 慶應義塾大学 名誉教授

*** 慶應義塾大学 日吉化学教室

Corrosion Protection of Metals and Oxidized Metals by Ultrathin Two-Dimensional Polymer Coatings Prepared by Chemical Modification of Three Types of Self-Assembled Monolayers*

Kunitsugu Aramaki** and Tadashi Shimura***

** Professor Emeritus, Keio University

*** Chemical Laboratory, Keio University at Hiyoshi

Three types of self-assembled monolayers (SAMs) were prepared on metals and oxidized metals. They are an alkanethiol SAM chemically adsorbed on Cu and Fe, a benzene derivative SAM adsorbed on Fe by the formation of an Fe-C covalent bond and a carboxylate ion SAM chemisorbed on the surfaces of passivated Fe and hydrated Ce_2O_3 layer-coated Zn. Ultrathin (nm order thickness), ordered (self-assembly) and interconnected (two-dimensional polymer) protective coatings were synthesized by chemical modification of the SAMs adsorbed on metals and oxidized metals with silane coupling agents. The protective effects of these coatings on corrosion of substrate metals and passive film breakdown in oxygenated neutral solutions are summarized in this paper. The protective efficiency of the polymer coating on Cu in aerated 0.5 M Na_2SO_4 was extremely high, 99.3% at 1 h of the immersion time but decreased markedly after 20 h. The polymer coating of the benzene derivative SAM protected Fe from corrosion in the long range of the immersion time. Complete protection against corrosion of Fe was accomplished by coverage of a passivated Fe electrode with the two-dimensional polymer coating in the solutions, unless the passive film was broken down.

Key words : self-assembled monolayers, alkanethiol, benzene derivative, carboxylate ion, metals, oxidized metals, two-dimensional polymer coatings, corrosion protection, passive film breakdown.

1. 緒 言

1.1 自己組織化膜の作製

今までに3種類の規則正しく密に配列した吸着単分子膜(自己組織化膜)を金属あるいは酸化された金属表面に作製した¹⁾。それらは、

- (1) Cu あるいは Fe 表面上に化学吸着したアルカンチオール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ 自己組織化膜²⁾⁻⁸⁾
- (2) Fe 上に共有結合によって吸着したベンゼン誘導体 $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ 自己組織化膜⁹⁾⁻¹²⁾ および
- (3) 不動態化 Fe 表面上または水和酸化セリウム Ce_2O_3 で覆った Zn 上に化学吸着したカルボン酸イオン $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2^-$ 自己組織化膜¹³⁾⁻¹⁵⁾

である。

硬いおよび軟らかい酸塩基の法則から見れば¹⁶⁾⁻²⁰⁾,

(1)の自己組織化膜は裸の金属表面(軟らかい酸)上に吸

着したアルカンチオール(軟らかい塩基)で、軟らかい酸-軟らかい塩基の間の安定な吸着結合(共有結合性の配位結合)により吸着している。(2)の自己組織化膜は金属表面の特殊な反応により生成した強い Fe-C 共有結合によって吸着したものである。(3)は酸化物中の多価の金属イオン Fe^{3+} , Ce^{3+} (硬い酸)に吸着したカルボン酸イオン(硬い塩基)で、硬い酸-硬い塩基の間の安定な吸着結合(イオン結合性の配位結合)により吸着している。いずれも下地と吸着物質間の結合が安定なため、強い吸着である。

自己組織化膜を活用することは大きな利点がある¹⁾。一般に大気中に存在する金属や酸化物で覆われた金属表面には水や酸素,あるいは塩類のような腐食と関連する不純物が吸着している。自己組織化膜は下地と吸着物質の間に強い吸着をするような組み合わせによって作製されるので、吸着した不純物は表面から排除される。したがって、腐食性のある不純物を排除した表面に保護皮膜を作製できる利点がある。小さな腐食でも大きなダメージが起こる微小部品の腐食防止には不純物の排除は非常に大きい利点となる。

1.2 この研究の目的

厚さ nm オーダーの保護皮膜によって 10 nm オーダー

* 材料と環境 2014(東京, 2014 年), 第 61 回材料と環境討論会(米子, 2014 年), 材料と環境 2015(東京, 2015 年)で発表

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

*** 〒223-8521 横浜市港北区日吉 4-1-1 (4-1-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8521 Japan)

の微小金属部品の腐食を防止することがこの研究の目的であって、ナノテクノロジーに属する研究である。一般に小さい腐食といえば不動態皮膜上に生成したピットであるが、 μm の大きさがある。このような腐食が微小部品に生成すれば、部品は破壊されてしまう。少なくとも2桁以上腐食を小さくしなければならない。腐食防止率 $P/\%$ でいえば99%以上が必要とされる。 P は

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

で示される。ただし、 i_{cor}^0 、 i_{cor} はそれぞれ裸と皮膜で覆ったときの腐食電流密度である。nm オーダーの超薄膜によってこの高い防止率を得ることは常識的に考えればかなり困難であると予想される。時間と労力をいとわず、正確で密な操作によって欠陥のない皮膜を作製することで、この困難を乗り越えなければならない。そのためには、常に皮膜の構造を表面分析によって解析し、欠陥のない皮膜の作製に心掛けた。

腐食環境としては酸素を含む中性水溶液中 30°C を選び、腐食試験によって評価した。また、保護皮膜であるので、長時間の持続性(耐久性)も評価に加えた。一部の皮膜については、実用上の腐食防止効果を考慮して、長時間の室内大気曝露後の金属の酸化状態を表面分析によって評価した²¹⁾。

1.3 保護皮膜の構造

ち密で規則正しい配列の単分子吸着膜であり、膜中の酸素の透過を効果的に抑制する自己組織化膜²²⁾をできるだけ活用する。この吸着単分子膜を化学反応によって二次元重合体とする²³⁾⁻²⁶⁾。重合によって吸着分子は架橋構造で横につながるの、吸着単分子よりも強固になり、表面から脱着しにくくなる。また、架橋構造が腐食性物質の拡散を妨害するので防止効果が向上する²⁵⁾。この二次元重合膜構造は表面と平行な方向のみで、表面に対して垂直な方向には重合させない。これは三次元重合膜にとって不規則構造が安定構造であるので、欠陥の多い、孔だらけの皮膜となるため、腐食防止上好ましくないからである。最表面には長鎖のアルキル基を結合させた。これによって、皮膜の表面は撥水性となり²³⁾、水や水和した腐食性物質の侵入を妨害する。表面と垂直方向に結合した試薬の種類とアルキル鎖の傾斜によって皮膜の厚さが決定される²⁶⁾。アルキル鎖の傾斜は皮膜を薄くするが、隣接分子との間隔を縮めて分子間力を高め、また隣接分子との架橋構造を作るための距離を調節できるので悪いことではない。

2. 二次元重合膜の作製

2.1 末端に OH 基を持つ化合物の自己組織化膜の作製

一つの自己組織化膜から複数の二次元重合膜を作製したが、ここでは腐食防止効果の最も高いものについて述べることにする。二次元重合膜を作製するために、吸着基から最も遠い位置に OH 基を持つ化合物の自己組織化膜を作製した。(1)の場合には11-メルカプト-1-ウンデカノール $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ (略号 MUO) の自己組織化膜を作製した²⁾。たとえば Cu 表面[Cu]の場合、

Fe 表面[Fe]の場合も同様である²⁷⁾。

これらの自己組織化膜の作製は表面を酸化させないように注意しながら、金属をエタノール溶液中に 30 min 浸漬すれば容易に作製できる。

(2)の共有結合によって Fe 表面に吸着したベンゼン誘導体の場合には、*p*-ヒドロキシメチルベンゼン $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ (HOMB) のジアゾニウムイオン $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ を無水アセトニトリル中 10°C 以下で Fe 電極を用いてカソード還元することによって、HOMB の自己組織化膜が生成する²⁸⁾。

[Fe]-C が共有結合である。この反応は重合反応を起こしやすい。重合体になると欠陥の多い構造の皮膜になるので、単分子皮膜で反応を止める必要がある²⁹⁾。また、無水アセトニトリル中で反応させるために、ジアゾニウムイオンをテトラフルオロホウ酸塩 $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ として単離する合成上の困難さがある²⁸⁾。

(3)の場合には、16-ヒドロキシヘキサデカン酸イオン $\text{HO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2^-$ ($\text{HOC}_{16}\text{A}^-$) を不動態化した Fe 表面[FeO]-OH に吸着させる¹³⁾。

また、Zn 上に作製した水和酸化セリウム表面[CeO]OH₂の場合には¹⁴⁾、

$\text{HO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2^-$ を吸着させる場合、 CO_2^- と OH 基の両方が硬い塩基であるために両方で吸着する可能性がある³¹⁾。吸着した OH 基は次の化学修飾によって反応に使われるので、脱着した跡が欠陥部となり、皮膜の保護性を悪くする。このため、できるだけ CO_2^- 基のみで吸着した自己組織化膜を作製しなければならない。いずれの場合にも、自己組織化膜の最表面には OH 基が配列し、次に示すような Si 化合物を使って二次元重合膜にする。

2.2 MUO 自己組織化膜の化学修飾による二次元重合膜の作製²³⁾⁻²⁶⁾

Cu 表面上に吸着した MUO 自己組織化膜を 1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ (BTCSE) と反応させ、水で加水分解した後、オクタデシルトリクロロシラン $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$ (C_{18}TCS) と反応させる。

反応は段階的に行われ、この反応によって Cu 表面上に二次元重合体の皮膜が生成する。具体的な皮膜作製方法の詳細は文献に記載されている²³⁾⁻²⁶⁾。

二次元重合膜の作製上特記すべきことは、 C_{18}TCS のような長鎖のアルキル鎖を持つ化合物で化学修飾するときには、できるだけ希薄な溶液から長時間かけて反応さ

せる必要があることである。濃い溶液中では長鎖のアルキル鎖が互いに絡み合っていて、そのまま表面に反応させるとアルキル鎖が絡み合ったまま表面に皮膜を作る。これを解きほぐし平行に並べることは困難である。希薄溶液から時間をかけて反応させることで、アルキル鎖が整然と配列した皮膜が作製できる。実験では 5×10^{-4} M の $C_{18}TCS$ のヘキサデカン-四塩化炭素-クロロホルム溶液中、室温で 100 h 反応させ、アルキル鎖が整然と配列した二次元重合膜を作製した。Table 1 に示すように、この皮膜の水滴を用いた接触角 θ は 131° で高い撥水性を示した。Fig. 1 にこの皮膜と構造が類似の皮膜、BTCSE とオクチトリクロロシラン $C_8H_{17}SiCl_3$ (C_8TCS) を用いて化学修飾した MUO 自己組織化膜で覆った Cu 表面の水滴の写真を示す。この皮膜の θ は 137° で、この一連の実験によって作製された皮膜で最も高い値であった。表面上の水滴がほとんど球形に見え、少し傾けると転落する。これは皮膜の最表面のアルキル鎖がち密で整然と配列していることを示している。

Fig. 2 にこの皮膜で覆った Cu 表面の模式図を示す。Cu 表面に MUO の S で化学吸着し、BTCSE および $C_{18}TCS$ が連なっている。延伸したアルキル鎖は表面の垂直に対して約 11° 傾いている。A, B 二つの横方向に SiOSiO 結合の架橋によって生成した二次元重合膜である。この架橋構造の方向は表面と平行であって、自己組織化膜のち密さと規則性をそのまま保っている。表面と垂直方向の長さ(皮膜の厚さ d)は 5.6 nm である (Table 1 参照)。この数値はエリブソメトリーによって求めたが、

Table 1 Properties of two-dimensional polymer coatings prepared on metals and oxidized metals, the contact angle of the polymer-coated surface with a drop of water, θ , the approximate thickness of polymer coating, d and the thickness of oxide layer, d_{ox} .

Metals	Coatings	$\theta / ^\circ$	d / nm	d_{ox} / nm
Cu	I	131	5.6	
Fe	II	112	5.6	
Fe	III	73	3.6	
Fe	IV	78	5.8	
Passivated Fe	V	72	5.4	5.5
Passivated and healed Fe	V	70	5.4	5.2
Ce_2O_3 layer-coated Zn	V	82	5.4	ca. 50

Fig. 1 Photograph of a water drop on the Cu surface covered with the film of BTCSE+ C_8TCS -modified MUO self-assembled monolayer²³⁾.

Fig. 2 Schematic diagram of coating I adsorbed on Cu.

計算値とよく一致した²⁵⁾。この皮膜を BTCSE + $C_{18}TCS$ -化学修飾 MUO 自己組織化膜と呼ぶことにする。

Fe 表面上に化学吸着した MUO 自己組織化膜を同じ試薬によって化学修飾したところ、副生する HCl のために Fe 表面で腐食反応が起こり、良好な二次元重合膜が得られなかった。そこで、腐食性のない C_2H_5OH を副生する試薬として 1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン (C_2H_5O)₃Si(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃ (BTESE) とオクタデシルトリエトキシシラン $C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$ ($C_{18}TES$) を用いることにした²⁷⁾。

これらの化学修飾はアセトン中 40°C で行われ、 5×10^{-4} M $C_{18}TES$ のアセトン溶液中 40°C で 90~100 h 浸漬して長い C_{18} のアルキル鎖が平行に配列した皮膜を作製した。この皮膜の構造は Cu 上に作製された Fig. 2 の模式図と同様であるが、X 線光電子分光法 (XPS) によると、化学修飾の過程で使われる H_2O のために一部に Fe^{2+} の水酸化物や酸化物が生成していた。このため、皮膜に欠陥部が生成し、Table 1 に示すように、水滴を用いた θ は 112° に低下した。撥水性はなお高いが、一部に欠陥部ができていたことを示した²⁸⁾。

2.3 HOMB 自己組織化膜の化学修飾による二次元重合膜の作製^{29), 30), 32)}

Fe 表面に共有結合によって吸着した HOMB 自己組織化膜を BTESE と $C_{18}TES$ を用いて化学修飾した。

生成した皮膜の θ は 73° で撥水性に乏しく、皮膜の最表面が整然と配列した構造ではないことを暗示した。これは横幅の広いベンゼン環がFe表面に直接結合しているために、それに続くアルキル基の部分で隣接吸着分子との間にすき間の多い構造になっていることとベンゼン環と平行方向にSiOSi架橋構造を作りにくいために、水が皮膜中に侵入しやすく、 θ が低下したものと考えた。また、この皮膜の d (計算値)は 3.6 nm と小さい。これはHOMB部分がMUO分子と比べて小さいため、構造上の欠点である。ベンゼン環につながるアルキル基を長くするなどの改良が必要である。

2.4 HOMB 自己組織化膜を繰り返し化学修飾して厚さを増加した重合膜の作製^{33),34)}

二次元重合膜の厚さをMUO自己組織化膜から作製されたものと匹敵するものにするために、Fe上のHOMB自己組織化膜をテトラエトキシシラン $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (TES)とオクタンジオール $\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ (C_8DO)を用いて2回繰り返し化学修飾した後にBTESEと C_{18}TES で化学修飾した。

この皮膜を $2(\text{TES} + \text{C}_8\text{DO}) + \text{BTESE} + \text{C}_{18}\text{TES}$ 化学修飾HOMB自己組織化膜と呼ぶことにする。この皮膜の厚さ(計算値)は $d = 5.8\text{ nm}$ で、MUO自己組織化膜から作製した二次元重合膜の $d = 5.6\text{ nm}$ に匹敵した。しかし、この皮膜にはかさ高いベンゼン環(横幅 0.67 nm)のためにそれに続くアルキル鎖が細く、隣接分子との間にすき間ができ、またベンゼン環と平行方向にはSiOSi架橋(結合距離 0.29 nm)ができないなど、ち密な重合皮膜を作りにくいために、 $\theta = 78^\circ$ と低かった。

2.5 Fe 不動態皮膜上に吸着した $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 自己組織化膜の化学修飾による二次元重合膜の作製³⁵⁾⁻³⁸⁾

pH 8.49のホウ酸塩緩衝溶液中 30°C で 0.50 V vs. SCEにおいてアノード分極して不動態化したFe電極上に吸着した $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 自己組織化膜をBTESEと反応させ、水で加水分解し、 C_{18}TES で化学修飾した。

不動態皮膜最表面の Fe^{3+} と CO_2^- が二つのOによって結合し、 $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 、BTESE、 C_{18}TES が連なっている。延伸したアルキル鎖は表面と垂直方向に対して約 35° 傾いている。計算によって求めた皮膜厚さ d は 5.4 nm と少し低くなったが、傾くことで隣接分子との間を接近させ、分子間力と架橋構造を容易にしている。XPSによって求めた不動態皮膜の厚さ $d_{\text{ox}} = 5.5\text{ nm}$ で¹³⁾、合計しても約 11 nm の超薄膜である。 $\theta = 72^\circ$ とやや低いのは重合膜作製中に欠陥部ができ、二次元重合膜中に H_2O が侵入しているのかもしれない。

二次元重合膜の作製では 40°C のアセトン溶液中に長時間浸漬するので、不動態皮膜が変質し、欠陥部を生成する可能性がある。そこで、重合膜で覆った不動態化Fe電極を 0.1 M NaNO_3 中に 30°C で 48 h 浸漬し、不動態皮膜を補修処理した。この処理によって二次元重合膜内に水や微量の NO_3^- が侵入するために θ は 70° と低くなった。

2.6 水和 Ce_2O_3 で覆ったZn電極上に吸着した $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 自己組織化膜の化学修飾による二次元重合膜の作製³⁹⁾

不動態化Fe電極上と同様な方法で、Zn電極を覆った Ce_2O_3 上に二次元重合膜を作製した。

$\text{Ce}^{3+}\text{OCe}^{3+}$ の結合距離が 0.39 nm と大きいためにSiOSi結合(結合距離 0.29 nm)を作りにくく、アルキル鎖間にすき間の多い構造となるので $\theta = 82^\circ$ とやや低かった。二次元重合膜の d は計算値で 5.4 nm と超薄皮膜であるが、 Ce_2O_3 皮膜の厚さ d_{ox} は約 50 nm と厚く⁴⁰⁾、超薄膜ではない。

作製された二次元重合膜は次の通りである。

- 皮膜I: BTCSE + C_{18}TCS -化学修飾MUO自己組織化膜(Cu上)
- 皮膜II: BTESE + C_{18}TES -化学修飾MUO自己組織化膜(Fe上)
- 皮膜III: BTESE + C_{18}TES -化学修飾HOMB自己組織化膜(Fe上)
- 皮膜IV: $2(\text{TES} + \text{C}_8\text{DO}) + \text{BTESE} + \text{C}_{18}\text{TES}$ -化学修飾HOMB自己組織化膜(Fe上)
- 皮膜V: BTESE + C_{18}TES -化学修飾 $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 自己組織化膜(不動態化Fe上、さらに補修処理した場合および Ce_2O_3 で覆ったZn上)

3. 超薄二次元重合体保護皮膜の腐食防止効果

保護皮膜の腐食防止能力を大気開放中性水溶液中 30°C における電極の分極測定とインピーダンス測定から求めた腐食防止率 $P/\%$ によって評価した。インピーダンス測定の際は腐食電位におけるファラデーコンダクタンス(電荷移動抵抗の逆数)を用いて求めた。一部の二次元重合膜で覆った金属(CuおよびFe)については、長時間室内大気曝露後の表面の酸化状態をX線光電子分光法

(XPS)とオージェ電子分光法(AES)によって調べた。

不動態化したFe表面を二次元重合膜で覆った場合、種々の溶液中における不動態皮膜破壊までの時間(不動態皮膜破壊の誘導期間) t_{bd} によって破壊に対する重合膜の防止効果を評価した。二次元重合膜が不動態皮膜破壊を防ぐとともに、破壊以前には二次元重合膜と不動態皮膜両者の協同的な腐食抑制作用によって、 P が約99.9%の高い腐食防止効果が得られた。不動態皮膜が破壊されない限り局部腐食が起こらないので、地金Feの腐食は完全に防止できた。Fe腐食が起こらない時間が t_{bd} によって示されるので、両皮膜の防止能力の持続性を示す数値として t_{bd} が重要である。Table 2に地金金属あるいは酸化された金属、二次元重合膜、補修処理、腐食溶液、浸漬時間 t における腐食防止率 P および不動態化Fe電極の t_{bd} を示す。皮膜作製条件や腐食試験時間によって多数の数値が得られている。 P と t_{bd} は表中の二次元重合膜の中で最も高い値を選んだ。

3.1 Cu表面上に作製した皮膜Ⅰの腐食防止効果²⁵⁾

Cu表面上に化学吸着したMUO自己組織化膜を化学修飾して作製した皮膜Ⅰは表面と平行な2方向に架橋構造を持つ二次元重合膜で、最表面に撥水性の C_{18} アルキル基を持つ。 $\theta = 131^\circ$ と非常に高いことから、非常に緻密に配列した自己組織化膜の構造を保っている。

大気開放0.5 M Na_2SO_4 中におけるこの皮膜で覆ったCu電極の P は $t = 1.0$ hにおいて99.3%で、目標とする99%以上に達した。分極測定の結果は、カソード反応、

とアノード反応、

共に良く抑制する²⁵⁾。しかし、この皮膜は長時間高い P を保てず、 $t = 15$ hまでは約95%を保っていたが、20 hでは75%に低下した²⁶⁾。インピーダンス測定によって得られた電気二重層容量から求めた表面被覆率 θ は $t =$

15 hまでは1.0に近いが、20 hで0.91に低下し、表面の皮膜が部分的に脱離することを示した。これはアノード反応によってCuが Cu^{2+} に変わると、軟らかい酸から中位に硬い酸に変わるため、軟らかい塩基のSが脱着するためである。それでも架橋構造によって隣接分子と結合しているために $t = 15$ hまでは脱着しないが、20 hではポリマーとして離脱するためである²⁶⁾。このように、軟らかい酸-軟らかい塩基の結合によって化学吸着した自己組織化膜は耐久性に乏しく、高い P を長時間持続させることができない。これはこの化学吸着の宿命的な欠点である。

一方、水溶液中よりも緩やかな腐食環境である室内大気中300 dの長時間曝露では、高い防止能力を示した。裸のCu表面では多量の Cu^{2+} が生成したのに対して、二次元重合膜で覆ったCu表面では皮膜内部に微量の Cu^+ を生成したのみで、非常に高い防止効果が得られた。この結果はCu微小部品の腐食防止のために、この皮膜が実用上有用であることを示している²⁶⁾。

3.2 Fe表面上に作製した皮膜Ⅱの腐食防止効果^{41), 42)}

Fe表面上のMUO自己組織化膜をBTESEと C_{18} TESで化学修飾した皮膜Ⅱは構造上皮膜Ⅰと同じはずであるのに、0.5 M $NaCl$ 中 $t = 1.5$ hにおける P は98.1%とCu上に作製した皮膜Ⅰよりも少し低かった。XPSによると、重合膜作製に使われる H_2O によって表面に微量の水酸化物や酸化物が生成し、欠陥部ができたために P が低下したものである。 H_2O との接触でアノード反応を起こしやすい金属のときには、欠陥のない二次元重合膜の作製はこの方法では困難かもしれない。後述の不動態化電極上に作製した二次元重合膜のほうが高い防止効果が得やすい。60 dの室内大気曝露に対しても、Cu上の二次元重合膜のような高い防止効果が得られなかった⁴²⁾。

3.3 Fe上に作製した皮膜Ⅲの腐食防止効果³²⁾

化学吸着よりも強い共有結合によってFe表面に吸着したHOMB自己組織化膜を皮膜Ⅱと同じように化学修飾した皮膜Ⅲについて0.5 M $NaCl$ 中 $t = 4$ hにおける P は71.4%と低かった。この低い P は皮膜が薄いために腐食性物質の侵入が容易であること、かき高いベンゼン環が直接Fe表面に結合しているために、それに連なるアルキル鎖間にすき間を生じやすいことおよびベンゼン環と平行方向にSiOSi架橋構造を作りにくいことが原因である。しかし、 $t = 48$ hにおいてもほとんど P は低下せず、持続性があった。これはFe-C結合が強い共有結合(σ 結合と $d-\pi^*$ 逆供与 π 結合による二重結合)に起因していると考えている³⁴⁾。

3.4 Fe上に作製した皮膜Ⅳの腐食防止効果^{33), 34)}

皮膜が薄い皮膜Ⅲでは高い P が得られなかったもので、皮膜を皮膜Ⅰや皮膜Ⅱと対等な厚さにするように皮膜Ⅳが作製され、 $d = 5.8$ nmと皮膜Ⅰ、Ⅱ($d = 5.6$ nm)に匹敵する厚さになった。0.5 M $NaCl$ 中におけるこの皮膜の P は $t = 10$ hにおいて92.2%で、皮膜Ⅲよりは向上したが目標値>99%にははるかに及ばなかった。これは隣接分子のアルキル鎖との間にすき間が多い構造であることとSiOSi架橋構造の数を増したが多方面に架橋した密な

Table 2 The protective efficiency, P / % of the two-dimensional polymer coatings on metals and oxidized metals in oxygenated neutral solutions at the immersion time, t and the time for passive film breakdown, t_{bd} .

Metals	Coatings	Solutions	P / %	t / h	t_{bd} / h
Cu	I	0.5 M Na_2SO_4	99.3	1.0	
Fe	II	0.5 M $NaCl$	98.1	1.5	
Fe	III	0.5 M $NaCl$	71.4	4.0	
Fe	IV	0.5 M $NaCl$	92.2	10	
Passivated Fe					
	V	0.1 M $NaCl$	99.9	4.0	8.5
		0.1 M Na_2SO_4	>99.9	4.0	12.7
		0.1 M $KClO_4$	>99.9	4.0	45.2
Passivated and healed Fe					
	V	0.1 M $NaCl$	>99.9	24	24.8
		0.1 M Na_2SO_4	>99.9	24	>240
		0.1 M $KClO_4$	>99.9	24	>360
					(>1000 ^a)
Ce_2O_3 layer-coated Zn					
	V	0.5 M $NaCl$	96.5	4.0	

^a Estimated value⁵²⁾.

重合膜であることが確認できないなど、十分な防止効果を持つち密で配列の規則正しい皮膜になっていないためである。しかし、強い共有結合によって吸着しているために、240 h 後の P は 85.5% と高い値を維持した。金属表面に吸着する自己組織化膜としてこの長時間浸漬に対する耐久性は価値がある。

HOMB 部分のアルキル基を長くすることで、皮膜を厚くすることが可能である。たとえば、 ω -ヒドロキシアルキルベンゼン $C_6H_4(CH_2)_nOH$ ($n=12\sim14$) の自己組織化膜を金属表面上に作製すれば、MUO 自己組織化膜と匹敵する d となろう。また、アルキル鎖間のすき間を埋めるにはオクチルトリエトキシシラン $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$ を使った化学修飾を繰り返すのも P を増加させる方法である⁴³⁾。複雑な化学修飾工程を繰り返すことは皮膜の規則性を乱す原因を増すので、適切な化合物によって少ない工程で二次元重合膜を作るほうが良い結果につながることが多い⁴⁴⁾。

3.5 不動態化 Fe 表面上に作製した皮膜 V の腐食防止効果^{37), 45)~49)}

Fe 表面上に作った MUO 自己組織化膜が化学修飾中に一部酸化されて二次元重合膜に欠陥部を生成することを 3.2 で述べたが、金属表面をあらかじめ酸化して不動態皮膜とすることで酸化物生成による不利を逆に防止効果の高い皮膜にすることが可能である。pH 8.49 のホウ酸塩緩衝溶液中でアノード分極によって不動態化した Fe 電極上に $HOC_{16}A^-$ の自己組織化膜を作製し、BTESE と $C_{18}TES$ によって二次元重合膜(皮膜 V)とした。この皮膜の θ は 72° で、ち密な規則正しい配列のアルキル鎖を持つとは言えないが、不動態皮膜と二次元重合膜の相乗的抑制効果によって、不動態皮膜が破壊されなければ P = 約 99.9% の非常に高い防止効果が得られた。このため、 t_{bd} 以前においては完全に腐食が防止され、 t_{bd} は皮膜全体による腐食防止の維持のために重要な数値となる。 t_{bd} は主に腐食性水溶液中の陰イオンの種類と濃度によって影響されるので^{50), 51)}、破壊が起こらない溶液中では完全な腐食防止が長時間持続された。大気開放 0.1 M NaCl³⁷⁾、0.1 M Na_2SO_4 ⁴⁷⁾ および 0.1 M $KClO_4$ ⁴⁵⁾ 中における t_{bd} はそれぞれ 8.5, 12.7, 45.2 h であり、それ以前における P はすべて約 99.9% と完全に腐食を防止した。

二次元重合膜の作製には、たとえば、 $C_{18}TES$ アセトン溶液中に $40^\circ C$ で 90 ~ 100 h 浸漬するような、不動態維持のために好ましくない操作が存在する。そのため、不動態皮膜は変質し、皮膜中に欠陥部が生成する可能性がある。そこで、二次元重合膜が完成した後に 0.1 M $NaNO_3$ 中 $30^\circ C$ で 48 h 補修処理して、不動態皮膜をより完全なものにした。その結果、上記溶液中における t_{bd} はそれぞれ 24.8, >240, >360 h に向上し、その間の P はすべて約 99.9% であって、全く腐食が起こらなかった⁴⁸⁾。0.1 M $KClO_4$ 中における t_{bd} は >1000 h と推定されている⁵²⁾。また、1 M $NaNO_3$ 中で補修処理すると、短時間の処理で t_{bd} はさらに向上する⁵³⁾。

陰イオン濃度の減少によって t_{bd} は増加する^{50), 52)}。0.1 M NaCl 中における二次元重合膜で覆い補修処理した不動態化 Fe 電極の t_{bd} は 24.8 h であるが、 1×10^{-2} M NaCl 中では 92.6 h、 1×10^{-3} M NaCl 中では 291 h であっ

た。Cl⁻ 濃度の減少によって不動態皮膜は破壊されにくくなり、破壊が起こらない限り Fe 腐食は完全に防止された。

3.6 水和 Ce_2O_3 で覆った Zn 表面上に作製した皮膜 V の腐食防止効果³⁹⁾

酸化皮膜として水和した Ce_2O_3 で覆った Zn 表面上に作製した皮膜 V の P は $t=4$ h において 96.5% であった。これは OH 基の吸着によって自己組織化膜が完全でないことと CeO/Ce の結合距離が大きいために二次元重合膜に欠陥ができたことが原因である。重合膜は完全な構造ではないが、 Ce_2O_3 皮膜が約 50 nm と厚いために長時間の浸漬においても高い P を持続できる。酸化物表面に自己組織化膜を作製する場合、吸着点間の距離が大きいと架橋構造を作りにくくなり、すき間の多い構造になるので、高い防止効果が得にくい。酸化物表面における自己組織化膜作製上の留意点である³⁹⁾。

4. 二次元重合膜の腐食防止効果の比較⁵⁴⁾

金属あるいは酸化された金属表面上に作製された二次元重合膜の腐食防止能力は浸漬時間によって影響される。防止効果に持続性のあるものもあれば、持続性のないものもある。また、持続性は腐食環境によって変化する。全体を比較するために、短時間と長時間に分け、腐食防止能力を大きくランク分けして比較ことにした。ランク分けは、この研究の目標値である $P > 99\%$ をランク A、かなり良い皮膜と位置付けた $P > 85\%$ をランク B、あまり良くない皮膜として $P > 70\%$ をランク C、そして $P < 70\%$ の皮膜をランク D とした。実測値はないが確実に推定できるランクをカッコで示す。浸漬時間は $t < 10$ h を短時間、 $t > 24$ h を長時間に分類した。これらのランクを Table 3 に示す。

最も評価の高いのは補修処理した Fe 不動態皮膜上に作製した皮膜 V で、0.1 M の各溶液中で短時間も長時間もすべてランク A であった。中には数 100 h に及ぶものもあった。しかし、 t_{bd} において不動態皮膜が破壊されると、局部腐食が起こるために、 P は急速に低下した。補修処理しない場合には短時間でランク A、長時間では一部低下した。 t_{bd} は溶液中の陰イオンの種類と濃度に影響され、 $Cl^- < SO_4^{2-} < ClO_4^- < NO_3^-$ の順であった。また、Cl⁻ 濃度の減少によって t_{bd} は大きく増大した。

Ce_2O_3 で覆った Zn 上に作製した二次元重合膜は吸着点 Ce^{3+} 間の距離が大きいために自己組織化膜にち密さを欠き、架橋構造を作りにくいので、ランク B であった。しかし、 Ce_2O_3 層が厚く持続性がある皮膜のために耐久性があるはずである。

金属表面上に作製した二次元重合膜について最も高い防止効果は Cu 上に吸着した皮膜 I で、短時間ではランク A であったが、長時間ではランク C に低下した。腐食のアノード反応が起こると Cu^{2+} が生成し重合膜が脱着するために耐久性がない。アノード反応は皮膜や Cu 表面が不規則な狭い部分で起こり、皮膜中における O_2 や H_2O の透過を必要とするカソード反応はそのほかの広い部分で起こると考えている。これは金属表面に化学吸着した自己組織化膜の欠点である。しかし、長時間の

Table 3 Ranks of P for substrate metals against corrosion in the short and long ranges of immersion time, t .
Rank A: $P > 99\%$, Rank B: $P > 85\%$, Rank C: $P > 70\%$ and Rank D: $P < 70\%$.
Short range: $t < 10$ h and long range: $t > 24$ h.

Metals	Coatings	Solutions	Ranks of P		Remarks
			Short range	Long range	
Cu	I	0.5 M Na ₂ SO ₄	A	C ^a	A or B ^b
Fe	II	0.5 M NaCl	B	(D)	C ^c
Fe	III	0.5 M NaCl	C	C ^d	
Fe	IV	0.5 M NaCl	B	B ^e	
Passivated Fe					
	V	0.1 M NaCl	A	C	
		0.1 M Na ₂ SO ₄	A	D	
		0.1 M KClO ₄	A	A	D after t_{bd}
Passivated and healed Fe					
	V	0.1 M NaCl	A	A	B after t_{bd}
		0.1 M Na ₂ SO ₄	A	A ^f	
		0.1 M KClO ₄	A	A ^g	
Ce ₂ O ₃ layer-coated Zn					
	V	0.5 M NaCl	B	(B)	

^a $t = 20$ h, ^b Indoor atmospheric corrosion for 300 d,

^c Indoor atmospheric corrosion for 60 d, ^d $t = 48$ h, ^e $t = 240$ h, ^f $t > 240$ h, ^g $t > 360$ h.

室内大気腐食に対しては非常に高い(ランク A に近い)防止効果が認められた。

酸化されやすい Fe 上に吸着した皮膜 II は Cu 上よりもすべて 1 ランク下回った。これは二次元重合膜作製中に微量の水酸化物、酸化物を皮膜内に生成するため、酸化されやすい金属の場合には不動態化した金属表面に作製した二次元重合膜のほうが優れている。

Fe 表面に共有結合によって吸着した HOMB 自己組織化膜の重合膜(皮膜 IV)は皮膜厚さをほかの二次元重合膜に匹敵させてもランク B であった。アルキル鎖部分にすき間が多く、架橋構造を作りにくいことが原因であった。しかし、強い共有結合による吸着のために、金属上に吸着した重合膜として長時間における防止効果は最も高かった。

HOMB 自己組織化膜を化学修飾した皮膜 III は欠点の多い皮膜のためにランク C と最も低い評価であった。自己組織化膜の構造を改良することによって皮膜を厚くすれば、皮膜 IV に勝る P が得られる可能性がある。

5. 結 論

金属または酸化された金属表面上に 3 種類の自己組織化膜を作り、表面と平行に架橋した nm オーダーの厚さの二次元重合体の保護皮膜を作製した。これらの皮膜の腐食防止能力を大気開放中性水溶液中において評価し、また室内大気腐食に対する防止効果を金属の酸化状態から評価した。

最も高い腐食防止率約 99.9%を示した補修処理した不動態化 Fe 電極上に作製した二次元重合膜(皮膜 V)でも、0.1 M NaCl 中では 24.8 h しか維持できないが、0.1 M Na₂SO₄ 中では 240 h 以上も維持できる。0.5M Na₂SO₄ 中

に浸漬 1 h 後において 99.3%の防止率を示した Cu 表面に化学吸着した二次元重合膜(皮膜 I)は 15 h までしか高い防止率を維持できなかったが、300 d の室内大気腐食に対しては非常に優れた防止効果があった。Fe 表面上に共有結合で吸着した二次元重合膜(皮膜 IV)は 0.5 M NaCl 中 10 h において 92.2%の防止率であったが、240 h 後でも 85.5%を保ち、金属表面上の保護皮膜として最も持続性があった。

これらの二次元重合体保護皮膜はすべての腐食環境で完全な防止能力を持つものは現時点ではない。腐食環境に適した保護皮膜の選択をすれば、高い防止効果を発揮できるものと考えている。結論として、10 nm オーダーの微小部品の腐食防止に nm オーダーの厚さの皮膜によって腐食を長時間防止することが可能である。

参 考 文 献

- 1) K. Aramaki, Actions and Applications of Corrosion Inhibitors, Japan Association of Corrosion Control, p. 94, Tokyo (2008).
- 2) Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 436 (1993).
- 3) G. M. Whitesides and P. E. Laibinis, *Langmuir*, **6**, 87 (1990).
- 4) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1990 (1992).
- 5) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 6) M. Volmer-Uebing, B. Reynders and M. Stratmann, *Werkst. Korros.*, **42**, 19 (1991).
- 7) K. Nozawa, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **39**, 1625 (1997).
- 8) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 332 (2003).
- 9) A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4541 (2001).
- 10) A. Chaussé, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **14**, 392 (2002).
- 11) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 3984 (2006).
- 12) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 3 (2009).
- 13) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **45**, 2634 (2003).
- 14) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 3298 (2006).
- 15) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 224 (2006).
- 16) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 17) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968); **45**, 643 (1968).
- 18) K. Aramaki, Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, vol. 1, p. 267, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1980).
- 19) K. Aramaki and H. Nishihara, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, vol. 1, p. 67, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1985).
- 20) K. Aramaki, Boshoku-Gijutsu (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 445 (1987).
- 21) M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1839 (1995).
- 22) H. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *Electrochim. Acta*, **41**, 241 (1996).
- 23) M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3696 (1995).
- 24) K. Aramaki, M. Itoh and H. Nishihara, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, vol. 1, p. 77, University of Ferrara, Ferrara (1995).
- 25) R. Haneda, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1215 (1997).
- 26) R. Haneda and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1856 (1998).
- 27) K. Nozawa, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **39**, 1625 (1997).
- 28) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **41**, 1715 (1999).
- 29) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 1378 (2007).
- 30) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 3742 (2007).
- 31) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **46**, 313 (2004); K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 4303 (2006).

- 32) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 292 (2008).
- 33) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 1397 (2008).
- 34) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 2407 (2008).
- 35) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 1582 (2005).
- 36) K. Aramaki and T. Shimura, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 1, p. 63, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 37) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 2901 (2005).
- 38) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **48**, 209 (2006).
- 39) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 1963 (2007).
- 40) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 2201 (2001).
- 41) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **41**, 1715 (1999).
- 42) K. Aramaki, N. Tsuji, K. Nozawa and T. Shimura, Proc. 14th International Corrosion Congress, Paper No. 13.2, Cape Town, South Africa (1999).
- 43) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 596 (2008).
- 44) R. Haneda and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2786 (1998).
- 45) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **50**, 3542 (2008).
- 46) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **51**, 1887 (2009).
- 47) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 1 (2010).
- 48) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 1464 (2010).
- 49) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 136 (2012).
- 50) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 501 (2013).
- 51) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, 12 (2014).
- 52) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 2766 (2010).
- 53) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **53**, 4152 (2011).
- 54) K. Aramaki and T. Shimura, Proc. JSCE Materials and Environments 2015, p. 265, JSCE (2015).

(Manuscript received July 14, 2015;
in final form November 17, 2015)

要 旨

3種類の自己組織化膜 (SAM) を金属および酸化された金属上に作製した。それらは Cu や Fe 上に化学吸着したアルカンチオール SAM, Fe-C 共有結合の生成によって Fe 上に吸着したベンゼン誘導体 SAM および不動態化 Fe や水和した Ce_2O_3 層で覆った Zn 上に化学吸着したカルボン酸イオン SAM である。超薄 (厚さ nm オーダー), 配列が規則正しい (自己組織化) そして分子間結合した (二次元重合膜) 保護皮膜を金属および酸化された金属上に吸着したこれらの SAM をシランカップリング剤によって化学修飾して作製した。本報では, 酸素を含む中性水溶液中における下地金属の腐食と不動態皮膜破壊に及ぼすこれらの皮膜の保護効果をまとめる。大気開放 0.5 M Na_2SO_4 中における Cu 腐食に対するアルカンチオール SAM から作製した二次元重合膜の防止率は浸漬時間 1 h において 99.3% と非常に高かったが, 20 h 後には著しく低下した。Fe 上のベンゼン誘導体 SAM から作られた重合体皮膜は長時間の浸漬後も Fe 腐食を防止した。不動態皮膜が破壊されない限り, 不動態化 Fe 電極上のカルボン酸イオン SAM の二次元重合膜は完全に Fe 腐食を防止した。

キーワード 自己組織化膜, アルカンチオール, ベンゼン誘導体, カルボン酸イオン, 金属, 酸化された金属, 二次元重合体皮膜, 腐食防止, 不動態皮膜破壊