超薄二次元重合膜被覆と不動態化補修処理による 0.5 M NaCl 中における 鉄の不動態皮膜破壊と腐食の防止

志村 正^{1)*}, 荒牧國次²⁾

¹⁾ 慶應義塾大学 日吉化学教室

²⁾ 慶應義塾大学 名誉教授

Protection of Passive Film Breakdown and Corrosion of Iron in 0.5 M NaCl
by Coverage with an Ultrathin Two-Dimensional Polymer
Coating and Healing Treatment of Passive Film

Tadashi Shimura^{1)*} and Kunitsugu Aramaki²⁾

¹⁾ Chemical Laboratory, Keio University at Hiyoshi

²⁾ Keio University, Professor Emeritus

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 223-8521 横浜市港北区日吉 4-1-1 (4-1-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8521, Japan)
E-mail: shimura@a3.keio.jp

The time required for passive film breakdown, t_{bd} and the protective efficiency, P of an ultrathin two-dimensional polymer protective coating prepared by chemical modification of a carboxylate ion self-assembled monolayer adsorbed on a passivated Fe were measured in aerated 0.5 M NaCl. The value of t_{bd} was short, 1.7 h. The t_{bd} value of the passivated Fe electrode covered with the polymer coating and further, healed in 0.1 M NaNO₃ was 4.1 h. The P values of these coatings were extremely high, around 99.9% before t_{bd} , indicating perfect protection of Fe against corrosion in both solutions, unless the passive film was broken down. The P values of protective coatings prepared by chemical modification of three self-assembled monolayers adsorbed on metals and oxidized metals were compared with one another in short and long ranges of the immersion time in oxygenated 0.5 M neutral solutions.

Key words : passivated iron, carboxylate ion self-assembled monolayer, two-dimensional polymer coating, healing treatment, passive film breakdown, corrosion protection efficiency

1. 緒 言

今までに金属(Cu, Fe)または酸化された金属(不動態化 Fe, 水和 Ce₂O₃ で覆った Zn)表面上に吸着した 3 種類の自己組織化膜を作り, 化学修飾によって nm オーダーの厚さの二次元重合体保護皮膜を作製した. 大気開放中性水溶液中における腐食防止効果を測定し, 高い腐食防止能力を認めた¹⁾. Cu 上に化学吸着したアルカンチオール C_nH_{2n+1}SH 自己組織化膜から作製した二次元重合膜は大気開放 0.5 M (mol dm⁻³) Na₂SO₄ 中, 浸漬時間 $t=1$ h において非常に高い腐食防止率 $P=99.3\%$ を示した²⁾. P は

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

ただし, i_{cor}^0 , i_{cor} はそれぞれ裸の電極と皮膜で覆った電極の腐食電流密度である. しかし, $t=15$ h までは 95% レベルの P を維持したが, 20 h になると P は 75% に低下した³⁾.

Fe と共有結合によって吸着したベンゼン誘導体 C₆H₄X 自己組織化膜⁴⁾ から作製した重合体保護皮膜は 0.5 M NaCl 中 $t=10$ h の浸漬で $P=92.2\%$ であったが, Fe-C の共有結合が強いために長時間の浸漬においても高い P を保った⁵⁾. 水和した酸化セリウム Ce₂O₃ で覆った Zn 上に化学吸着したカルボン酸イオン C_{n-1}H_{2n-1}CO₂⁻

の自己組織化膜から作製した二次元重合膜は 0.5 M NaCl 中, 短時間では $P=96.5\%$ とやや高い防止効果を示した⁶⁾. Ce₂O₃ 皮膜が約 50 nm と厚いために, 長時間でも高い防止効果が期待された. 以上の自己組織化膜の化学修飾により作製した保護皮膜の腐食防止効果の評価は 0.5 M Na₂SO₄ または 0.5 M NaCl 中で行われた.

一方, 不動態化した Fe 電極上に化学吸着したカルボン酸イオン自己組織化膜から作製した二次元重合膜の評価は, 0.1 M の中性水溶液中で行われた⁷⁾. これは Fe 電極上の不動態皮膜が高濃度の陰イオンによって破壊されやすいため, 二次元重合膜の被覆によって不動態皮膜破壊が抑制され, 破壊が起こらなければ非常に高い P (約 99.9%) が得られた⁷⁾. また, 不動態皮膜の欠陥部を補修処理すると, さらに長時間破壊が防止され, その間腐食が完全に防止された. Fe 不動態皮膜を破壊しやすい 0.1 M NaCl 中における不動態皮膜破壊までの時間 t_{bd} は 24.8 h で, t_{bd} 以後は局部腐食が進行するために P は低下した⁸⁾. このように 0.1 M 溶液中では長時間高い P を維持できる保護皮膜であるが, 0.5 M 溶液中では不動態皮膜が破壊されやすく, t_{bd} が低下すると予想される. 本報では, 0.5 M NaCl 中におけるこの皮膜の t_{bd} と P を測定し, 二次元重合膜の不動態皮膜破壊に対する防止効果を調べるとともに, 不動態皮膜と二次元重合膜の協同保護作用による P を測定する. それらの値をほかの自己組織化膜から作製した二次元重合膜の P と比較する.

2. 実 験

2.1 材料

16-ヒドロキシヘキサデカン酸ナトリウム $\text{NaHO}-(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2$ ($\text{NaHOC}_{16}\text{A}$) を 16-ヒドロキシヘキサデカン酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$ から合成し、再結晶により精製した。1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (BTESE) とオクタデシルトリエトキシシラン $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (C_{18}TES) は特級試薬をそのまま用いた。メタノール、エタノール、アセトンおよびアセトニトリルはそれぞれの特級試薬を溶媒として用いた。pH 8.49 のホウ酸塩緩衝溶液は 0.150 M H_3BO_3 と 0.0357 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の特級試薬を超純水に溶解して作製した。特級 NaNO_3 試薬を超純水に溶解して 0.1 M NaNO_3 を調製した。腐食試験溶液として特級 NaCl を超純水に溶解して 0.5 M NaCl とした。

99.99% Fe 丸棒 (Johnson Matthey 社製、直径 5 mm) をテフロンに埋め込み、円形の断面を電極として用いた。エメリー研磨、湿ったフェルト上で 1.0 および 0.3 μm アルミナ研磨、水中とエタノール中で超音波洗浄し直ちに用いた。

2.2 Fe 電極の不動態化

Fe 電極を大気開放ホウ酸塩緩衝溶液 (pH 8.49) 中 30°C において 0.5 V vs. SCE (飽和カロメル電極、以下電位はすべて SCE 基準) で定電位電解して不動態化した。不動態化は電流密度が 0.50 μAcm^{-2} 以下になるまで続けた。水洗後、真空乾燥し、 N_2 雰囲気中で保存した。

2.3 自己組織化膜の作製

不動態化した Fe 電極表面 $[\text{FeO}]\text{OH}$ を 1×10^{-4} M $\text{NaHOC}_{16}\text{A}$ のメタノール-水溶液 (体積比 1:2) 中に 30°C で 44 h 浸漬し、16-ヒドロキシヘキサデカン酸イオン $\text{HO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2^-$ ($\text{HOC}_{16}\text{A}^-$) の自己組織化膜を作製した。主な吸着反応式を次に示す。

表面を十分に水で洗浄し、真空乾燥した。

2.4 二次元重合膜の作製

$\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ 自己組織化膜で覆った不動態化 Fe 電極を 5×10^{-2} M BTESE のアセトン溶液中 40°C で 2 h 反応させた後、 1×10^{-2} M H_2O のアセトン溶液中 40°C で 1.5 h 浸漬して加水分解し、アセトニトリルで洗浄し、真空乾燥した。次に、 5×10^{-4} M C_{18}TES のアセトン溶液中 40°C で 93 h 浸漬し、 H_2O のアセトン溶液中 40°C で 10 min 処理、アセトニトリルで洗浄し、真空乾燥した。反応式を次に示す。

2.5 不動態皮膜の補修処理

二次元重合膜で覆った不動態化 Fe 電極を大気開放 0.1 M NaNO_3 中 30°C で 48 h 浸漬して、不動態皮膜を補修処理した。水洗後真空乾燥し、 N_2 雰囲気中で保存した。

2.6 皮膜で覆った Fe 電極の電気化学測定

二次元重合膜で被覆した、あるいはさらに補修処理した不動態化 Fe 電極の自然浸漬電位 E_{oc} を大気開放 0.5 M NaCl 中 30°C において追跡し、急激な電位降下で示される不動態皮膜破壊までの時間 t_{bd} を測定した。同時に繰り返し動電位分極測定によって分極曲線を求めた。分極測定は浸漬時間 $t=1.5, 4.0, 10$ および 24 h 後に行い、 E_{oc} からそれぞれ負および正方向へ 20 および 10 mVmin^{-1} の速度で走査した。カソード、アノードターフェル線の交点から腐食電流密度を求めた。大きくアノード分極した場合には、不動態皮膜が破壊される可能性があるため、アノード分極曲線を測定せず、カソードターフェル線を E_{oc} まで延長して近似的に腐食電流密度を求め、腐食防止率 P を得た。

3. 結果と考察

3.1 0.5 M NaCl 中における二次元重合膜被覆および補修処理した不動態化 Fe 電極の t_{bd} と P

表面と平行な方向に重合した超薄 (厚さ 5.4 nm) 重合体皮膜で覆った不動態化 Fe 電極の、大気開放 0.5 M NaCl 中 30°C における E_{oc} と P の浸漬時間 t による変化を Fig. 1 に示す。初期の E_{oc} は -0.152 V と高く、不動態皮膜で覆われていることを裏付けている。その後、下向きの小さい電位ピークを示しながら -0.13 ~ -0.15 V を保った後に $t_{bd}=1.7$ h において急激な電位降下が起こり、不動態皮膜が破壊され、ピットが発生する。この t_{bd} は 0.1 M NaCl 中における同じ皮膜の $t_{bd}=8.5$ h よりもはるかに短い⁷⁾。その後、 E_{oc} は徐々に低下し、 $t=24$ h において -0.61 V となり、全面腐食が起こっている。 $t=1.5$ h における分極測定の結果はアノード反応が大きく抑制さ

Fig. 1 Open-circuit potential, E_{oc} and protective efficiency, P of a passivated Fe electrode covered with an ultrathin two-dimensional polymer coating in aerated 0.5 M NaCl as a function of the immersion time, t .

れ、 P は99.9%以上である。この時点では不動態皮膜は破壊されていないので、局部腐食が発生せず、完全に腐食は防止されている。この高い P は二次元重合膜と不動態皮膜の協同防止作用によるもので、二次元重合膜が Cl^- の膜中の拡散を物理的に妨害して抑制するのに対して、不動態皮膜は膜中における Cl^- の透過、欠陥部への集中、皮膜の溶解⁹⁾、準安定ピット内のFe溶解¹⁰⁾など陰イオン独自の作用に対して抑制している¹¹⁾。後者の作用が完遂されない限り、不動態皮膜は破壊されないでFe表面の腐食は完全に防止される。Fig. 1に示すように、 t_{bd} 以後は局部腐食によって P は低下し、 $t=4.0$ hにおいては $P=92.2\%$ 、 $t=24$ hにおいては $P=76.1\%$ である。

二次元重合膜作製過程には40°Cのアセトン溶液中に93 h浸漬するような不動態皮膜にとって好ましくない条件が存在するので、不動態皮膜が劣化し欠陥部を生じる可能性がある。欠陥部を補修処理するために、0.1 M NaNO_3 中30°Cにおいて48 h浸漬した。この場合の E_{oc} と P の t による変化をFig. 2に示す。最初の E_{oc} は-0.092 Vで不動態皮膜の存在を示し、その後も-0.050 V付近を維持している。多数の下向きの電位ピークが現れた後、 $t_{\text{bd}}=4.1$ hにおいて E_{oc} が急激に低下し、不動態皮膜が破壊されている。補修処理した電極の $t_{\text{bd}}=4.1$ hは0.1 M NaCl 中の $t_{\text{bd}}=24.8$ h⁸⁾よりもはるかに低く、0.5 M NaCl 中では不動態皮膜が破壊されやすい。補修処理によって0.1 M NaCl 中では t_{bd} が2.9倍増加するの、0.5 M NaCl 中では2.4倍しか増加しない。NaCl濃度の増加が二次元重合膜中の Cl^- の透過を高め、補修処理しても不動態皮膜の破壊を容易にしたためと思われる。Fig. 2のように、 $t=4.0$ hまでの P はいずれも約99.9%で、完全に腐食を防止している。しかし、 $t_{\text{bd}}=4.1$ hにおいて不動態皮膜が破壊されると、局部腐食によって P は低下し、 $t=10$ hにおいて $P=90.8\%$ 、 $t=24$ hにおいて $P=78.3\%$ である。

3.2 大気開放 0.5 M 中性水溶液中における金属および酸化された金属表面の超薄重合体保護皮膜の腐食防止効果の比較

前報¹⁾において、3種類の自己組織化膜を化学修飾して作製した超薄二次元重合体保護皮膜の腐食防止効果

Fig. 2 Values of E_{oc} and P for a passivated Fe electrode covered with the polymer coating and healed in 0.1 M NaNO_3 immersed in 0.5 M NaCl as a function of t .

を、溶液中に短時間と長時間浸漬したときに分けて比較した。Cu 表面 [Cu] 上に化学吸着したアルカンチオール自己組織化膜から作製した二次元重合膜(前報¹⁾では Coating I と呼んだ)の化学式と皮膜の厚さ d を Fig. 3 に示す。0.5 M Na_2SO_4 中 $t=1$ h における Cu 電極の P は 99.3% と高かったが、 $t=20$ h において $P=75\%$ と低下した。

Coating II は Fe 表面に作製した Coating I と同じ構造の皮膜であるが、皮膜作製中、一部に Fe^{2+} が生成するため、大気解放 0.5 M NaCl 中における 1.5 h 後の P は 98.1% と、Cu 上に作製した二次元重合膜の P に及ばなかった。また、長時間の浸漬でも Cu 上の Coating I に劣っていた¹⁾。長時間の浸漬に耐えられる吸着方法として、Fe-C の強い共有結合で Fe 表面 [Fe] 上に吸着したベンゼン誘導体の自己組織化膜を調製し、化学修飾して二次元重合膜 (Coating III) を作製したが、かさ高いベンゼン環が Fe と直接結合しているために、隣接吸着分子のアルキル基間にすき間ができること、ベンゼン環と平行な方向に重合しにくいこと、および皮膜が薄いことによって、 $P=71.4\%$ であった。これをほかの二次元重合膜に匹敵する厚さに改良したものが Coating IV である。本報では各自組織化膜から作製した二次元重合膜の中で最も P の高い皮膜を比較するので、Coating II と III は対象としていない。

Coating IV は 0.5 M NaCl 中 $t=10$ h において $P=92.2\%$ とあまり高くなかったが、 $t=240$ h において $P=85.5\%$ で、金属表面に吸着した保護皮膜としては長時間の浸漬で最も高い P であった。これは Fe 表面に強い共有結合によって吸着した自己組織化膜が長時間の酸化環境中の浸漬においても維持できるためである。

一方、不動態化した Fe 表面 [FeO] 上に作製した二次元重合膜 (Fig. 3, Coating V) は 0.1 M NaCl 、0.1 M Na_2SO_4 、0.1 M NaClO_4 中において、 t_{bd} 以前には P が約 99.9% で、Fe 腐食が完全に防止された。しかし、0.5 M NaCl 中における本報での結果は、補修処理した不動態化 Fe 電極上に作製したカルボン酸イオン自己組織化膜から作製した二次元重合膜 (Coating V) でも $t_{\text{bd}}=4.1$ h と低く、長時間の浸漬によって不動態皮膜が破壊され、局部腐食が進行するために P は低下している。

Fig. 3 Chemical structures of three polymer coatings and their thicknesses, d ¹⁾.

Fig. 4 Values of P for Coating I in aerated 0.5 M Na_2SO_4 and Coating IV and Coating V in 0.5 M NaCl as a function of t .

Fig. 4 は大気開放 0.5 M NaCl または 0.5 M Na_2SO_4 中における各皮膜の P と t の関係である。0.5 M NaCl 中の結果は明らかに Coating IV が Coating V よりも長時間の保護性に優れていることを示している。これは強い共有結合による吸着が皮膜の耐久性を高めているためである。しかし、腐食の形態が全面腐食であるために NaCl 濃度が低下しても P が大きく低下する可能性は低い。この点、不動態化 Fe 電極上に作製した Coating V は Cl^- のような侵食性陰イオン濃度が低くなれば、不動態皮膜破壊の防止効果が著しく向上するので、長時間の保護効果を維持できる利点がある^{12),13)}。

4. 結 論

従来からの実験で、不動態化した Fe 表面のカルボン酸イオン自己組織化膜を化学修飾して作製した超薄二次元重合膜の腐食防止能力を大気開放 0.1 M NaCl などの溶液中で調べた。一方、そのほかの金属 (Cu , Fe) 表面に作製した二次元重合膜の場合には 0.5 M Na_2SO_4 や 0.5 M NaCl 中で腐食防止能力を評価した。溶液濃度を一致させるために、0.5 M NaCl 中における不動態化 Fe 電極上の二次元重合膜の腐食防止能力を調べ、ほかの二次元重合膜と比較した。不動態皮膜破壊までの時間 t_{bd} は 1.7 h であり、それ以前の腐食防止率 P は 99.9% 以上で完全に腐食を防止したが、0.1 M NaCl 中での t_{bd} は 8.5 h よりも

短くなった。また、二次元重合膜作製中に不動態皮膜に欠陥部ができる可能性があるため、0.1 M NaNO_3 中で不動態化補修処理をすると、 $t_{\text{bd}} = 4.1$ h に延長され、破壊が起こらなければ完全に腐食が防止された。しかし、0.1 M NaCl 中の $t_{\text{bd}} = 24.8$ h よりもはるかに短かった。 NaCl 濃度の増加が二次元重合膜を透過する Cl^- を増加し、不動態皮膜破壊を容易にするためである。

今までに研究してきた 3 種類の自己組織化膜を化学修飾して作製した超薄二次元重合膜保護皮膜について 0.5 M NaCl または 0.5 M Na_2SO_4 中における腐食防止能力と長時間浸漬に対する耐久性を比較した。 Cu 上に化学吸着したアルカンチオール自己組織化膜から作製した二次元重合膜は短時間の浸漬では非常に高い防止能力を示したが、長時間の浸漬により脱着が起こり、防止効果は低下した。強い共有結合によって吸着したベンゼン誘導体自己組織化膜から作製した二次元重合膜は皮膜の構造に欠陥があるために短時間の浸漬では高い防止効果が得られなかったが、長時間において高い耐久性を示した。不動態化した Fe 表面に化学吸着したカルボン酸イオン自己組織化膜から作製した二次元重合膜は短時間において不動態皮膜が破壊される以前に非常に高い防止効果を示したが、不動態皮膜が破壊されると局部腐食が進行し、高い防止効果を維持できなかった。不動態皮膜が破壊されない陰イオンの種類や濃度を選択すれば、長時間の浸漬にも十分耐えうる皮膜であることが結論された。

参 考 文 献

- 1) K. Aramaki and T. Shimura, *Zairyo-to-Kankyo*, **64**, p.95 (2016).
- 2) R. Haneda, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, p.1215 (1997).
- 3) R. Haneda and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, p.1856 (1998).
- 4) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, p.1378 (2007).
- 5) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, p.292 (2008).
- 6) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **94**, p.1963 (2007).
- 7) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, p.2901 (2005).
- 8) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, p.1464 (2010).
- 9) V. Jovancevic, J. O'M. Bockris, J. I. Carbajal, P. Zelenay and T. Mizuno, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, p.2219 (1986).
- 10) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, p.12 (2014).
- 11) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, p.501 (2013).
- 12) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, p.2766 (2010).
- 13) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **65**, p.420 (2016).

(Manuscript received August 29, 2016;
in final form November 28, 2016)

要 旨

不動態化 Fe 上に吸着したカルボン酸イオン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保護皮膜の、不動態皮膜破壊までの時間 t_{bd} と腐食防止率 P を大気開放 0.5 M NaCl 中で測定した。 t_{bd} の値は 1.7 h と短く、この高分子皮膜で覆いさらに 0.1 M NaNO_3 中で補修処理した不動態化 Fe 電極の t_{bd} 値は 4.1 h であった。これらの皮膜の P は t_{bd} 以前においては約 99.9% と非常に高く、不動態皮膜が破壊されない限り Fe 腐食を完全に防止することを示した。金属および酸化された金属上に吸着した 3 種類の自己組織化膜の化学修飾で作製した保護皮膜の P について、酸素を含む 0.5 M 中性溶液中の浸漬短時間と長時間において互いに比較した。

キーワード 不動態化鉄、カルボン酸イオン自己組織化膜、二次元重合膜、補修処理、不動態皮膜破壊、腐食防止率