腐食抑制剤の一つの応用

—クロムフリー自己補修性保護皮膜作製の試み—

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学名誉教授

An Application of Corrosion Inhibitors

—Attempts to Prepare Chromium-Free, Self-Healing Protective Films—

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

Self-healing protective films were prepared on iron and zinc electrodes by treatment with environmentally acceptable corrosion inhibitors. The electrodes coated with the films were scratched with a knife-edge crosswise and immersed in an aerated 0.1 or 0.5 M NaCl solution for many hours. The protective and self-healing abilities of the films were examined by polarization measurement and observation of pit formation within the scratches. X-ray photoelectron spectroscopy and electron-probe microanalysis of the surfaces scratched and immersed in the NaCl solution revealed the protective and self-healing activities of the films against corrosion of iron and zinc.

Key words : environmentally acceptable corrosion inhibitors, iron, zinc, surface modification, self-healing protective films, scratched electrode, polarization, XPS, EPMA

1. は じ め に

腐食抑制剤（インヒビター）の分野で環境問題が取り上げられてからすでに 30 年以上たつ。たとえば、開放系の冷却水に使われて来たクロム酸塩や亜硝酸塩がそれらの毒性や発ガン性からポリリン酸塩に代えられたのが 1970 年頃からである^{1), 2)}。一方、表面処理（化成処理）の分野では、たとえば航空機の Al 合金や自動車や家電製品の Zn めっき鋼板の処理剤にクロム酸塩が現在でも使われている³⁾。これは処理剤が表面にあっても環境へ放出される量が極めて少ないので、環境への影響が小さいためと思われる。しかし、有害な処理剤を取り扱うときに危険が伴うという工業的な理由と製品が廃棄されたときにそこに残留する有害物質によって土壌や地下水が汚染されるという環境上の理由によって、クロム酸塩に代わる処理剤の開発が強く求められている。

確かにクロム酸塩、たとえば Na_2CrO_4 （ここでは塩はすべてナトリウム塩で示す。）は腐食防止の上からは優れている。 CrO_4^{2-} 中の Cr^{6+} が強い酸化剤として作用し、金属表面に地金金属酸化物の皮膜を生成し、酸化剤に使われた後に生成する Cr^{3+} の水酸化物や酸化物と共に緻密な不働態皮膜を作り、腐食反応のアノード反応を中心に抑制する。Al 合金の場合には、合金成分の Cu の金属間化合物上で起こるカソード反応の酸素還元反応を抑制する⁴⁾。特に、「表面に傷がついて地金金属が露出したときに、新しい処理なしに表面処理皮膜が自動的に傷部分を補修する 自己補修性」において優れている。表面処理皮膜中の CrO_4^{2-} が傷部分へ移動して、傷部分を自動的に補

修する⁵⁾。このように優れたクロム酸塩であるが、強い毒性（鼻腔の隔壁に穴があく。）と発ガン性⁶⁾ のために最も好ましくない抑制剤とされている。

2000 年にスペインで開催された第 15 回国際腐食会議においてクロム酸塩に代わる環境に優しい化成処理がとりあげられ、基調講演として Ferreira らはアルカリおよびアルカリ土金属の化合物、稀土類 (Ce, La)、還元可能な多価の遷移金属 (Mo, V, Mn などの水溶液中で酸素酸を作るもの)、遷移金属の酸化物 (Zr, Hf, Ta, Ti などの酸化物) および共有結合した酸化物 (Si, Ge, P, Te などの酸化物) を調べたが、水溶液中のクロム酸塩と Cr^{3+} の酸化物に勝る処理剤はなかったとしている⁷⁾。この講演の中で、トピックスとして 1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (BTSE、筆者は以前からこの化合物を金属の表面改質に使っている^{8), 9)}) をあげた。このような重合性のシランカップリング剤を使って表面に強く結合した重合体皮膜（後述）を作製すると、傷がついても剥離しにくい¹⁰⁾。しかし、傷部分を積極的に補修して地金金属の腐食を防止する機能はないので、抑制剤になるような N や S を含む化合物を含ませることが考えられている。

皮膜から抑制剤が溶解して傷部分の腐食を抑制するという考え方に立てば、酸素を含む中性水溶液中で有効な酸化型や沈殿型の抑制剤を皮膜中に存在させ、傷部分で起こりやすいアノード反応を抑制剤が抑制し、それ以外の大部分の表面で起こりやすいカソード反応を皮膜が抑制することができれば、自己補修性の皮膜を作製することが可能である。このような考え方で家電用の表面処理鋼板が開発された¹¹⁾。以下にこのような考え方にに基づいて、筆者が作製を試みた環境に優しい抑制剤を含む自己補修性保護皮膜について述べることにする。

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

2. 不動態化した Fe 表面上におけるモリブデン酸イオンを含む高分子皮膜の作製^{(12), (13)}

モリブデン酸塩 Na_2MoO_4 はクロム酸塩の代替として考えられる酸化型抑制剤で、毒性は低いが酸化力が弱いので溶存酸素を必要とする。中性水溶液中の Fe 表面上に微量のモリブデン化合物を含む酸化鉄の皮膜を作り、主にアノード反応を抑制する⁽¹²⁾。また、 Cl^- による不動態皮膜破壊に対する抑制作用がある⁽¹⁴⁾。

図 1 A は大気開放 0.1 M NaCl 中、30℃における Fe 電極の分極曲線、B は 0.1 M Na_2MoO_4 を添加したときの分極曲線である。この電極の腐食反応は、アノード反応

とカソード反応

によって起こる。両反応のターフェル線の延長の交点から求めた腐食電位 E_{cor} はプランク (A) の -0.62 V vs. SCE (飽和カロメル電極) から Na_2MoO_4 添加 (B) によって約 -0.3 V vs. SCE へと変化し、腐食電流密度 i_{cor} は大きく減少した。腐食抑制率 $I(\%)$ を (3) 式から求めた。

$$I(\%) = 100(1 - i_{\text{cor}}^0 / i_{\text{cor}}) \quad (3)$$

ただし、 i_{cor}^0 , i_{cor} はそれぞれプランクおよび抑制剤添加時の腐食電流密度である。 I は 90.7 % で、図 1 から明らかなように、アノード反応が大きく抑制され、表面に不動態皮膜の生成が示唆された。

図 2 に種々の濃度の Na_2MoO_4 を添加した大気開放 0.1 M NaCl 中における Fe 電極の $\log i_{\text{cor}}$ と E_{cor} の関係を示す。濃度の増加と共に E_{cor} が正方向に移動し、 i_{cor} が低下した。この抑制剤は Cl^- を含む溶液中で高い I を得るには高い濃度を必要とし、0.1 M は抑制剤濃度としては高すぎるが、表面処理剤として使うので、Fe 表面に不動態

図 1 大気開放 0.1 M NaCl 中における Fe 電極 (プランク, A) と 0.1 M Na_2MoO_4 を添加したとき (B) および AHM を含む BTSE 高分子皮膜 [皮膜 4 (C) と皮膜 6 (D), 図 3 参照] で覆った不動態化した Fe 電極に傷をつけ、0.1 M NaCl 中に浸漬したときの分極曲線 (電位 E , 電流密度 i)。

図 2 種々の濃度の Na_2MoO_4 を添加した大気開放 0.1 M NaCl 中における Fe 電極と皮膜 1~12 (図 3 参照) で覆った不動態化した Fe 電極に傷をつけ、0.1 M NaCl 中に浸漬したときの $\log i_{\text{cor}}$ と E_{cor} の関係。

皮膜をこの濃度で作製することにした。

Fe 上の MoO_4^{2-} を含む自己補修性保護皮膜の作製には数多くの方法が試行された⁽¹²⁾。ここでは、この研究で最終的に得られた効果のある方法を整理して述べる。Fe 電極をエメリー紙とアルミナ研磨材で鏡面研磨し、0.1 M Na_2MoO_4 水溶液中 30℃において 0.5 V vs. SCE で 1 h 定電位電解して表面を不動態化した。X 線光電子分光法 (XPS) によると、この不動態皮膜は大部分が Fe_2O_3 で、最表面に FeOOH が存在し、表面の近くに少量の Mo 化合物が含まれ、厚さは約 5.9 nm であった⁽¹³⁾。この不動態皮膜上に抑制剤として七モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHM) を含む BTSE の重合皮膜を作った。AHM は七モリブデン酸イオン $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ が加水分解されて MoO_4^{2-} となった後に作用する。

不動態皮膜上の FeOOH ($[\text{FeO}]\text{OH}$) と BTSE が反応し、さらに水と反応して重合反応が起こる。

この皮膜中に抑制剤 AHM の塊が存在するとき、塊と接する部分は重合反応ができないので SiOC_2H_5 の構造のまま残っている。金属表面に傷がつくと高分子皮膜も破れ、傷から入って来た水溶液に AHM が溶解して、皮膜中から傷部分へと移動して行く。このとき入って来た水と未反応の SiOC_2H_5 部分が反応し、

となって重合反応が進行して、AHM の抜けた後の高分子を補修するので剥離しにくい。具体的には、乾燥した不動態皮膜の上に 31.6 mg/cm² の BTSE と 4.1 mg/cm² の AHM の微粉末を加え、混合してから 60℃の湿った空气中で 20 h 熟成して重合反応を完結させた。BTSE は重

合によって質量が大幅に減少し、厚さは約 0.25 mm であった。

皮膜で覆った電極表面をナイフで十字に傷をつけ（傷の幅：80～100 μm ），大気開放 0.1 M NaCl (30℃) に浸漬し自然浸漬電位 E_{oc} がほぼ安定してから（約 4 h 後）分極測定した。図 1 C と D に皮膜 4 と皮膜 6 で覆われた電極の分極曲線を示す。皮膜の番号は図 2 と図 3 に共通で、図 3 に AHM と BTSE の添加量を示す。皮膜 4 は腐食防止効果が低い皮膜、皮膜 6 は効果の高い皮膜である。Na₂MoO₄ による不動態化と AHM の添加によってブランクの分極曲線に比べてアノード反応の抑制が著しかった。その結果、 E_{cor} は正方向に移動し、 i_{cor} は減少した。

図 2 に 0.1 M NaCl 中における皮膜 1～12 で覆い、傷つけた電極の $\log i_{cor}$ と E_{cor} の関係を示す。 E_{cor} の正方向の移動と共に i_{cor} が減少し、不動態皮膜生成によるアノード反応の抑制が大きいほど保護性が高いことを示した。これは最初傷部分で腐食反応が進行するが、皮膜中の AHM が傷口から溶け出し、(4) 式によって生成した MoO₄²⁻ が傷に到達すると O₂ と共に作用し、傷部分に不動態皮膜を作ることで腐食を抑制したことを暗示した。なお、図中の Na₂MoO₄ を溶液に添加したときよりも皮膜に添加した方が同じ E_{cor} で $\log i_{cor}$ が小さいのは、高分子皮膜によるカソード反応の抑制が加わったためである。

皮膜の防止効果を表すために、防止率 P （％、この値は前述の I と同じであるが、抑制剤が皮膜中にあるので溶液中にないのでこの名称で区別する。）を求めた。

$$P(\%) = 100(1 - i_{cor}/i_{cor}^0) \quad (7)$$

i_{cor} は皮膜で覆った電極の腐食電流密度である。図 3 に P と AHM 添加量 m_{AHM} および BTSE 添加量 m_{BTSE} の関係を示す。 m_{AHM} の増加によって P は増加し、 $m_{AHM} \geq 4.0$ mg/cm² で一定値となった。 $m_{AHM} = 4.0$ mg/cm², $m_{BTSE} = 31.6$ mg/cm² のときが皮膜 6 に対応し、この皮膜で覆った Fe 電極の E_{cor} は -0.227 V vs. SCE, P は 99.0% で、傷部分に腐食は全く現れなかった。この皮膜で覆った Fe 電極に傷をつけ、0.1 M NaCl 中に 30℃ で 4 h 浸漬した後の表面を電子線プローブ微小分析法 (EPMA) と XPS によって分析した。傷部分に少量の MoO₄²⁻ と Cl⁻ を含む

図 3 種々の AHM 添加量 m_{AHM} および BTSE 添加量 m_{BTSE} (= 31.6 $\circ$, 47.4 mg/cm² $\triangle$) において作製した AHM を含む BTSE 高分子皮膜 (皮膜 1～12) で覆った不動態化 Fe 電極に傷をつけ、0.1 M NaCl に浸漬したときの P と m_{AHM} の関係。

Fe₂O₃ が存在し、特に、Cl⁻ が集まっている局部腐食が起こり始めた場所に Mo 化合物が多く存在し、ピットの発生を抑制していた。このように、高分子皮膜の傷口から溶け出した AHM が MoO₄²⁻ となって傷部分に到達し、O₂ と共に傷部分の不動態皮膜を生成し、MoO₄²⁻ がその皮膜の欠陥部で起こる局部腐食を集中的に抑制してピットの発生を防いだことから、この皮膜の自己補修性を確認した。しかし、MoO₄²⁻ の抑制剤としての効果が高濃度を必要とするために添加量を多くせざるを得ず、皮膜は厚くなった。

3. Fe 表面におけるオクチルチオプロピオン酸ナトリウムを含む高分子皮膜¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

より薄い自己補修性皮膜を作るために、環境に優しく低濃度で抑制効果があるオクチルチオプロピオン酸ナトリウム NaC₈H₁₇S(CH₂)₂CO₂(NaOTP) を含む高分子皮膜を作製し、皮膜の保護性と自己補修性を調べた。この抑制剤は Na⁺ と OTP⁻ に解離し、大気開放中性水溶液中で Fe³⁺ と OTP⁻ が錯体 [Fe(OTP)₃] の沈殿を作り、Fe 表面に酸化鉄と錯体の緻密な沈殿皮膜を生成し腐食を抑制する^{18), 19)}。また、Cl⁻ による Fe の不動態皮膜破壊の抑制に有効で、発生初期のピット部分に集中的に沈殿し、孔食発生を抑制する²⁰⁾⁻²⁴⁾。この抑制剤は 0.1 M NaCl 中における Fe 腐食に対して Na₂MoO₄ よりも低濃度で有効で、 5×10^{-3} M の添加によって E_{cor} は -0.34 V vs. SCE と正方向に移動し、 $I = 95.6\%$ と高い値を示した。図 4 に 0.1 M NaCl 中に添加した NaOTP による $\log i_{cor}$ と E_{cor} の関係を示す。図 2 と比較して、明らかに低濃度で有効であった。

皮膜作製の一例を述べよう。研磨した Fe 電極を 0.1 M Na₂MoO₄ 中において 30℃, 0.5 V vs. SCE で 1 h 定電位電

図 4 大気開放 0.1 M NaCl 中に種々の濃度の NaOTP を添加したときの Fe 電極 ($\square$) と 0.1 M ($\circ$) および 0.5 M NaCl ($\triangle$) 中における NaOTP を含む BTSE 高分子皮膜で覆った不動態化電極に傷をつけ 0.1 M NaCl に浸漬したときの $\log i_{cor}$ と E_{cor} の関係。

図5 P と NaOTP 添加量 m_{NaOTP} の関係.

解して表面に不働態皮膜を作った。水洗、乾燥後、表面に 3.9 mg/cm^2 の BTSE と 0.51 mg/cm^2 の NaOTP 微粉末を加え混合し、 60°C の湿潤大気中で 20 h 熟成して重合させた。この皮膜の厚さは約 $25 \mu\text{m}$ であった¹⁷⁾。

皮膜で覆われた Fe 電極をナイフで十字に傷をつけ (傷の幅: $80 \sim 100 \mu\text{m}$)、直ちに大気開放 0.1 M または 0.5 M NaCl 中に 30°C で 4 h 以上浸漬して、電位が安定してから分極測定を行った。分極曲線から E_{cor} と i_{cor} を求め、 P を求めた。図 4 に種々の添加量の NaOTP (m_{NaOTP}) と BTSE (m_{BTSE}) により作製した皮膜で覆った不働態化 Fe 電極についての 0.1 M および 0.5 M NaCl 中における $\log i_{\text{cor}}$ と E_{cor} の関係を示す。この皮膜によって主にアノード反応が抑制され、 E_{cor} が正方向に移動すると共に $\log i_{\text{cor}}$ が低下した。すなわち、傷部分で起こりやすいアノード反応を皮膜の傷口から溶け出した OTP^- が傷部分で錯体の沈殿を作ることによって腐食を抑制する自己補修性を示唆した。なお、 0.1 M NaCl と 0.5 M NaCl 中では結果はほとんど変わりがなかった。

m_{NaOTP} と m_{BTSE} の最適値を P から決定した。図 5 は P と m_{NaOTP} の関係である。 m_{NaOTP} の増加と共に P は増加し、 m_{NaOTP} が 0.4 mg/cm^2 において 97% 以上、 1.5 mg/cm^2 においては 99.8% に達した。同様に、 P と m_{BTSE} の関係においては、 m_{BTSE} が 3.9 mg/cm^2 以上において P は一定値になった。これらの結果から、 $m_{\text{NaOTP}} = 0.51 \text{ mg/cm}^2$ 、 $m_{\text{BTSE}} = 3.9 \text{ mg/cm}^2$ が最適値と判断した。

この皮膜の自己補修性を調べるために、皮膜で覆った不働態化 Fe 電極に傷をつけ、大気開放 0.1 M NaCl 中に 30°C で 4.5 h 浸漬し、高分子皮膜を剥離した後の Fe 表面を EPMA により分析した。図 6 は傷部分付近の表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真と傷を横切る AB 間の Fe, S および Cl の線分析の結果である。NaCl 中の浸漬によって傷部分に腐食は認められなかった。傷の中央部で Cl の X 線強度が増加したので、傷の内部に Cl^- が蓄積しアノード反応の促進が予想された。一方、 OTP^- に含まれる S の X 線強度は傷の中心部で増加しており、 OTP^- が高分子皮膜から傷部分へ拡散し、傷部分の表面に錯体の沈殿を作ったことを示した。傷部分に局部腐食が起らなかったことから、この皮膜に優れた自己補修性があることが確認された。

図6 NaOTP を含む BTSE 高分子皮膜で覆った不働態化 Fe 電極に傷をつけ 0.1 M NaCl 中に 4.5 h 浸漬した後の電極表面の SEM 写真と傷を横切る AB 間の Fe, S および Cl の線分析.

4. 硝酸セリウム (III) で処理した亜鉛表面上におけるケイ酸ナトリウムを含む高分子皮膜^{25), 26)}

Zn や Zn めっき銅板に傷がつくと傷部分で腐食が起こり、いわゆる白さびが発生して外観を損なう。特に Cl^- が存在すると局部腐食によってピットを生じ、製品にダメージを与える。傷部分の腐食を防ぐためにクロム酸処理が使われるが、環境に優しい腐食抑制剤による代替の開発が必要である。中性水溶液中で Zn はアノード反応

とカソード反応 (2) 式によって進行し、Zn 表面には

のように、水酸化物や酸化物の沈殿、すなわち不働態皮膜で覆われる²⁷⁾。溶液中に Cl^- が存在すると、

のような錯体を生じて溶解し²⁸⁾、不働態皮膜が破壊されてピットが生成する²⁹⁾。局部腐食によるピットの発生を抑制するには、皮膜の欠陥部に酸化物や錯体などの安定な沈殿を作って補修する酸化型か沈殿型の抑制剤を使えばよい。

Zn の腐食に対する抑制剤効果の総合的な比較はあまり行われていないので、大気開放 0.5 M NaCl 中における Zn に対する抑制効果を種々の抑制剤について調べた。酸化型抑制剤としてケイ酸ナトリウム (水ガラス、混合物であるが、ここでは $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で示す)、リン酸ナトリウム Na_3PO_4 ³⁰⁾、沈殿型抑制剤として塩化または硝酸セリウム (III) CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ³¹⁾、また NaOTP、ベンゾトリアゾール $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ および 8-キノリノール $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ が有効であ

図7 裸の Zn 電極 (A) と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ で処理し $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を加えた BTSE 高分子皮膜で覆った Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に 4 (B), 24 (C) および 72 h (D) 浸漬したときの分極曲線。

った³³⁾。セリウム(III)イオン Ce^{3+} 溶液中で Zn 電極を処理すると、短時間で保護性の高い水和した酸化セリウム Ce_2O_3 の薄膜が生成した³²⁾。また、 Ce^{3+} と $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ³⁴⁾、 PO_4^{3-} ³⁵⁾ あるいは NaOTP ³⁶⁾ が共存すると相乗的な抑制効果が得られたが、混合すると溶液中で沈殿しやすく濃度を高めることができなかった。あらかじめ Ce^{3+} 溶液中で Zn 電極を処理した後、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 PO_4^{3-} あるいは OTP^- を含む腐食溶液中に浸漬すると極めて高い I が得られた。これらの情報に基づいて、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中で処理した Zn 電極表面に $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を含む高分子皮膜を作製し、その自己補修性を調べることにした。

皮膜作製の手順を示す。表面研磨した Zn 電極を 1×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中 30℃ で 30 min 処理して表面に水和した Ce_2O_3 の薄膜 (厚さ約 50 nm) を作り水洗した。この電極上に 0.015 mg/cm^2 の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と 1.6 mg/cm^2 の $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の水溶液を加え混合した。この電極を 90℃ で 1 h 乾燥した後、 1.3 mg/cm^2 の BTSE を加えて沈殿物とよく混ぜ、湿った空気中 90℃ で 22 h 熟成して重合反応を完成した。XPS で調べた結果、この皮膜は Zn 表面に水和した Ce_2O_3 の薄膜の下層と $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と少量の $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ の沈殿を含む BTSE 高分子皮膜の上層から成る二層構造で、高分子皮膜の厚さは約 $10 \mu\text{m}$ であった²⁶⁾。

皮膜で覆われた Zn 電極をナイフで十字に傷をつけ (傷の幅: $20 \sim 40 \mu\text{m}$)、大気開放 0.5 M NaCl 中に 30℃ で長時間浸漬した後 (浸漬時間 $t_i = 4 \sim 72 \text{ h}$)、分極測定を行った。図 7 は皮膜なし (ブランク) とこの皮膜で覆った Zn 電極の種々の t_i における分極曲線である。皮膜で覆うことでアノード反応、カソード反応共に大きく抑制した。ターフェル線の延長の交点から求めた E_{cor} はブランクよりも正方向に数 10 mV 程度移動しただけであった。 i_{cor} から求めた P は $t_i = 4 \text{ h}$ において 96.9%, $t_i = 24 \sim 72 \text{ h}$ で 94% 前後と高い値であった。分極測定後に傷部分を 25

図8 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ で処理し、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を添加した BTSE 高分子皮膜で覆った Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に 24 h 浸漬した後の SEM 写真と AB 間の Zn, Cl, Si および Ce の線分析。

倍の拡大鏡を用いて観察し、ピットの発生状況から皮膜の自己補修性を評価した。この皮膜で覆った電極の傷部分には $t_i = 72 \text{ h}$ においても局部腐食の発生は全く認められず、この皮膜が優れた保護性と自己補修性があると結論した。なお、皮膜作製時の各成分の添加量は分極測定と傷部分の観察から最適値を求めたものである²⁵⁾。

この皮膜の自己補修性を実証するために、皮膜で覆った電極に傷をつけ、0.5 M NaCl 中に 24 h 浸漬した後に、高分子皮膜を剥離した表面を XPS と EPMA によって分析した。XPS の結果から、表面に近い部分に ZnSi_2O_5 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と少量の $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ 、内部に Ce_2O_3 が存在した。図 8 は傷部分を含む表面の SEM 写真と傷を横切る AB 間の Zn, Cl, Si および Ce の線分析を EPMA によって測定したもので、傷の一部に Cl の X 線強度の増加が観測され、そこでは Si の X 線強度も増加した。傷の一部で Cl^- の蓄積によって不働態皮膜の破壊が起こりつつあったが、そこに ZnSi_2O_5 の沈殿が集中的に生成し、局部腐食の発生を抑制した。 Ce_2O_3 薄膜は主にカソード反応の抑制に用いられ、 Ce^{3+} の移動はわずかであった。このように、高分子皮膜の傷口から溶解した $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ が傷部分へ移動し、アノード反応によって生成した Zn^{2+} と反応して傷の内部に ZnSi_2O_5 の沈殿を生成し、傷部分での局部腐食を防止したもので、自己補修性を示したものである²⁶⁾。

5. 硝酸セリウム(III)で処理した Zn 電極表面をリン酸ナトリウムと硝酸亜鉛で改質した皮膜^{(35), (37)~(40)}

今まで述べて来た自己補修性保護皮膜は傷部分の腐食を抑制する環境に優しい抑制剤を含む高分子皮膜であった。高分子皮膜を用いたのは、抑制剤が腐食溶液中に直接溶解して傷部分へ移動しない可能性があるため、自己補修性を効率的に作用させる目的があった。しかし、高分子皮膜の傷口からしか溶け出さないため、抑制剤の添加量を多くする必要があり、皮膜が厚くなる欠点があった。表面と親和性の強い抑制剤が表面を拡散して傷部分に到達すれば自己補修性をもつことが可能であるため、高分子を用いない表面改質をリン酸ナトリウム Na_3PO_4 を用いて行った。

研磨した Zn 電極を $1 \times 10^{-3} \text{ M Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中 30°C で 30 min 処理して表面に水和した Ce_2O_3 の薄膜を作製した。この表面に $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を添加し、 90°C で 23 h 乾燥、熱成して皮膜を作製した。この電極にナイフで十字に傷をつけ、大気開放 0.5 M NaCl 中に 30°C で長時間浸漬した ($t_i = 4 \sim 72 \text{ h}$) 後、分極測定を行った。得られた分極曲線は Na_3PO_4 添加量の増加とともに E_{cor} が正方向に数 10 mV 移動し、 i_{cor} は大きく低下した。 i_{cor} から P を求め、また傷部分の観察からピット状アノード溶解部(局部アノード溶解によって腐食が発生したが、まだピットにまで成長していない部分, plf)と噴火口状のピットの発生を評価した。図 9 は種々の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 添加量 $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ における皮膜の P と t_i の関係で、図中の*印は傷部分におけるピット発生程度を示し、*は plf, **は少数のピットそして***

図 9 種々の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 添加量 $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ の皮膜で覆った $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ で処理した Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に浸漬したときの P と浸漬時間 t_i の関係。*印は傷中のピット発生程度を示し、*は plf, **は少数のピット, ***は多数のピット発生を示す。○: $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0$, △: 37, □: 55, ▽: 370, ◇: $1100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

*は多数のピットが発生したものである。

図 9 の $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ は水和した Ce_2O_3 皮膜のみで覆ったときで、この皮膜には自己補修性がなく⁽³²⁾, $t_i = 4 \text{ h}$ のときの P は 74% で、 t_i の増加と共に P は減少し、72 h では 48% であった。傷内部に $t_i = 4 \text{ h}$ で plf を生じ、24 h 以降は多数のピットが観察された。多量の Na_3PO_4 を添加した $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 1100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときに最も効果があり、 $t_i = 24 \text{ h}$ において P は 96.7%, 72 h で 95.5% と高い保護性を示し、傷中に plf もピットも生成せず自己補修性も高かった。最も効果的な添加量は $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、 $t_i = 24 \text{ h}$ における P は 95.4%, 72 h では 95.3% で、 $t_i = 48 \text{ h}$ において一つの plf が観察されたが、72 h でもピットに成長しなかった。薄い皮膜の作製が一つの目的であるため、 $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ を最適値とし、さらに皮膜の改質によって保護性と自己補修性を高めることにした⁽³⁵⁾。また皮膜作製に用いた熱成温度と時間は最も高い P が得られた 90°C , 23 h を採用した。この皮膜に BTSE を添加して高分子皮膜で覆うと、 P は低下し傷部分にピットが発生した⁽³⁵⁾。

皮膜の保護性と自己補修性を、皮膜で覆った電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に浸漬した後の表面の XPS と EPMA によって検討した。 NaCl 中に 72 h 浸漬したときの表面には、傷部分に $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ および少量の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と ZnO の沈殿が生成し、傷以外の大部分には少量の Ce^{4+} (O_2 のカソード反応の中間段階で生成した H_2O_2 と Ce^{3+} が反応して生成する。)を含む Ce_2O_3 の薄膜があり、 PO_4^{3-} が吸着していた。 $t_i = 4 \text{ h}$ 後の EPMA では少量ながら傷部分全面に PO_4^{3-} の存在が確認された。これは傷以外の表面から拡散した PO_4^{3-} がアノード反応によって生成した Zn^{2+} と傷部分で反応して $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の緻密な沈殿を作り、浸漬 4 h 後にすでに傷部分全面を覆ったことから自己補修性が確認された。傷部分での被覆によってアノード反応が抑制され、傷以外の大部分の表面では Ce_2O_3 皮膜によってカソード反応が抑制されることで高い保護作用が得られた⁽³⁸⁾。

この皮膜で覆った電極は $t_i = 48 \text{ h}$ で傷部分に一つの plf を生じ、72 h においても plf のままであったが、120 h 後にはピットになった。短時間の浸漬では PO_4^{3-} による自己補修性を示したが、長時間の浸漬では傷部分へ移動できる PO_4^{3-} が不足するために自己補修性を維持できなかった。さらなる改質のために、一部の Na_3PO_4 を難溶性の $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ とすることで PO_4^{3-} の傷部分への供給を持続させることを試みた⁽³⁹⁾。

$1 \times 10^{-3} \text{ M Ce}(\text{NO}_3)_3$ で処理して水和した Ce_2O_3 薄膜を Zn 電極上に作製し、その上に $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と種々の添加量の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$) 水溶液を加え、混合して表面に $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿させた後、 90°C で 23 h 熱成して皮膜を完成した。電極表面をナイフで十字に傷をつけ、 0.5 M NaCl 中に 30°C で長時間浸漬した後の分極測定から P を求め、傷部分の観察からピットの発生状況を調べた。図 10 は種々の $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ における皮膜についての P と t_i の関係で、傷部分の plf やピットの発生状況を図 9 と同様に*印で示す。 $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 10$ または $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときに最も効果があり、 $t_i = 24, 72, 120$ および 360 h における P はそれぞれ 95.5, 96.3, 96.8 および 96.8% であった。 $t_i = 120 \text{ h}$ においても plf が認めら

図10 種々の添加量の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ と $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ で改質した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 処理 Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に浸漬したときの P と t_i の関係. *印は傷中のピット発生程度を示す(図9参照). ○: $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}=0$, △: 10, □: 20, ▽: 32, ◇: $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

れず, 168 h で一つの plf が現れたが 360 h までピットに成長しなかった. このように, この皮膜は非常に優れた保護性と自己補修性があると結論した. $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}=10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときの皮膜は最大 $4 \mu\text{m}$ の高さの島状の $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶粒子が散在し, 全体を厚さ約 $0.6 \mu\text{m}$ の Na_3PO_4 の層が覆っていた.

図11は $m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}=20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときの皮膜で覆った Zn 表面の X 線光電子スペクトル (Zn 2p, O 1s, Ce 3d および P 2p) である. 深さ方向の組成変化をスパッタ時間 t_s で示し, $t_s=0$ s が皮膜の最表面, t_s の増加と共に内部の組成を表す. Zn 2p_{3/2} スペクトルにおいて, $t_s=10\sim 100$ s に Zn^{2+} (水酸化物やリン酸塩) のピークが, $t_s=250$ s 以上に金属 Zn のピークが現れた. O 1s スペクトルでは $t_s \leq 10$ s に Na_3PO_4 , $t_s=50\sim 250$ s に $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ と OH^- ,

図11 $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で改質した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 処理 Zn 電極表面の X 線光電子スペクトル (Zn 2p, O 1s, Ce 3d および P 2p). 深さ方向の組成変化をスパッタ時間 t_s で示す.

H_2O の重なったピークが, また $t_s=50\sim 250$ s に O^{2-} のピークが現れた. P 2p スペクトルでは $t_s \leq 10$ s に Na_3PO_4 のピークが, $t_s=50\sim 100$ s に $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ のピークが観測された. Ce 3d スペクトルには多数のピークが $t_s=50\sim 250$ s に現れ, 917 eV の小さいピークは Ce^{4+} を示した. この表面は外側から Na_3PO_4 層, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶, 水和した Ce_2O_3 層そして金属 Zn の順に構成されていた⁴⁰⁾. この表面に傷をつけ, 0.5 M NaCl 中に 4 h 浸漬した後の表面の XPS によると, Na_3PO_4 のピークが消滅して最表面に $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿が存在し, Zn^{2+} のピーク強度が増加した. 傷部分で起こったアノード反応によって生成した Zn^{2+} と皮膜から傷部分へ移動した PO_4^{3-} によって $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿が傷部分に生成したことを示唆したが, Ce_2O_3 の層には変化がなかった⁴⁰⁾.

この皮膜で覆った Zn 表面に傷をつけたものと, 傷をつけた後に 0.5 M NaCl 中に浸漬したものについて, EPMA によって組成の変化から自己補修性を検討した. 傷をつけて直ちに EPMA 測定した傷を横切る線分析の結果, 傷の底部には PO_4^{3-} も Ce^{3+} も存在しなかった. 同様な Zn 表面を傷をつけた後, 0.5 M NaCl 中に 4 h 浸漬したときの EPMA の結果が図12である. Cl^- は表面に存在したが, まだ傷部分に蓄積されていなかった. P の X 線強度は弱いけれども傷中全体に存在し, PO_4^{3-} が 4 h の浸漬ですでに傷部分へ移動し, アノード反応で生成した Zn^{2+} と反応して $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿生成により傷部分の腐食を抑制した. 一方 Ce の強度は傷中でほとんど 0 cps で, Ce_2O_3 の薄膜からは移動しなかった. この表面を 0.5 M

図12 $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で改質した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 処理 Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に 4 h 浸漬した表面の電子顕微鏡写真と傷を横切る AB 間の Zn, Cl, Ce および P の線分析.

図 13 $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と種々の陽イオン硝酸塩で改質した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 処理 Zn 電極に傷をつけ 0.5 M NaCl 中に浸漬した後の P と t_i の関係. *印は傷中のピット発生程度を示す (図 9 参照). O: Na^+ , Δ : Ca^{2+} , $\square$: Mg^{2+} , $\diamond$: Zn^{2+} , ∇ : Ce^{3+} .

NaCl 中に 24 h 浸漬すると、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿は多くなり傷の外側の表面と同じ程度になったが、 Ce^{3+} はほとんど移動していなかった。こうして、 PO_4^{3-} の移動によって傷部分を $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿で覆うことで腐食を抑制する自己補修性が実証された。さらにこの表面を 240 h 浸漬して傷部分に plf を生じた場合、plf の部分には Cl^- の蓄積が著しく、可溶性の Zn 錯体生成が示唆されたが、その部分には PO_4^{3-} が多量に存在し局部腐食を抑制する様子が見られた⁴⁰⁾。

6. 硝酸セリウム(III)で処理した Zn 電極表面を Na_3PO_4 と種々の陽イオンの硝酸塩で改質した皮膜^{41), 42)}

水和した Ce_2O_3 で覆った Zn 電極を $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と種々の添加量の硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によって改質し、十字に傷をつけ、大気開放 0.5 M NaCl 中に 30℃ で長時間浸漬した後、分極測定から P を求め、傷部分の観察からピットの発生状況を調べた。図 13 は各皮膜について最も P が高く、ピット発生が少なかった皮膜の P と t_i の関係を示すもので、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ のみの場合 (Na^+ を添加したもの) および $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で改質した場合の関係を併せて示す。リン酸塩の溶解度は

$$\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ce}^{3+} \quad (10)$$

である。初期の段階で最も効果があったのは Ca^{2+} を添加した場合で、XPS と EPMA の結果から、傷部分に $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む沈殿が存在した⁴¹⁾。 Na^+ 添加の場合は水に溶解性がよいので PO_4^{3-} の移動は容易であるが、 Zn^{2+} が生成しないと沈殿を生じないので、短時間では効果が低かった。 Mg^{2+} の添加は傷部分での沈殿が少なく、保護性の高い沈殿を作りにくかった⁴¹⁾。 Ce^{3+} 添加の場合は溶解性が低いので初期の段階では効果が少なかった⁴²⁾。時間の経過と共にアノード反応で Zn^{2+} が傷中に生成するので P は高くなるが、その値は各々のイオンと Zn^{2+} を含むリン酸塩の保護性によって異なった。これは単に沈殿しやすさだけでなく、沈殿皮膜の緻密さや地金金属との密

着性などが関係すると思われる。長時間の浸漬では、溶解性の低い Zn^{2+} や Ce^{3+} で改質したときが効果が高く、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} では低かった。自己補修性は Zn^{2+} で改質した場合が最も高く、360 h の浸漬でも plf のみでピットは発生しなかった。 Ce^{3+} 添加では初期の段階でピットを生じたが、その後ピットの数が増加しなかったことから、長時間浸漬時の自己補修性があると判断した。 Ca^{2+} は短時間であれば自己補修性があった。これらの結果から、溶解性がある程度あって移動の容易な Ca^{2+} が短時間の浸漬において保護性、自己補修性に効果があり、 Zn^{2+} と Ce^{3+} は長時間の浸漬で保護性、自己補修性があると結論した⁴²⁾。このほかに、薄層生成の迅速さを利用して、水和 Ce_2O_3 で覆った Zn 電極を $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ で改質した保護皮膜が、0.5 M NaCl 中 $t_i = 72$ h の浸漬において優れた保護性と自己補修性があることを認めた⁴³⁾。

7. おわりに

環境に優しいインヒビターを含む自己補修性保護皮膜の作製を Fe と Zn について試み、高い保護性と自己補修性が得られた。これらの研究は単に自己補修性保護皮膜を開発するだけでなく、その作用機構の検討を併せて行った。これは次の開発を効率的にするので有用である。

この解説の副題の中で「クロメートフリー」とせずに「クロムフリー」としたのは、有毒で発ガン性のクロム酸塩に含まれる Cr^{6+} よりも弱い、 Cr^{3+} 化合物に毒性があったり、発ガン性が疑わしい物質があるので⁴⁴⁾、廃棄物中に含まれるのは好ましくないと考えたからである。化学の知識から言えば、金属 Cr を含めた Cr イオン種の中で最も安定なものは希ガス Ar と同じ電子配置をもつ Cr^{6+} である。非常に長い時間スパンで考えると Cr^{6+} の生成を否定することができないので、将来の環境の安全性を考えれば、廃棄物中にクロム種をできるだけ少なくする必要があるのでないだろうか⁴⁵⁾。

参考文献

- 1) W. W. Frenier, Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Vol. 1, p. 1, University of Ferrara, Ferrara (2000).

- 2) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 348 (2004).
- 3) Corrosion Handbook (Jpn.), p. 437, Maruzen, Tokyo (2000).
- 4) G. S. Frankel and R. L. McCreery, *Interface*, **10**, No.4, 34 (2001).
- 5) A. Suda and M. Asari, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 95 (1997).
- 6) N. I. Sax and R. J. Lewis, Sr., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 7th Edition, Vol. II, p. 912, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- 7) R. Duarte, A. M. Cabral, M. F. Montemor, J. C. S. Fernandes and M. G. S. Ferreira, Proc. 15th International Corrosion Congress, Session 12C, Conversion Coatings, Keynote Lecture, Granada, Spain (2002).
- 8) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 9) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 332 (2003).
- 10) V. Subramanian and V. J. van Ooij, *Corrosion*, **54**, 204 (1998).
- 11) N. Yoshimi, A. Masuzaki and M. Yamashita, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 632 (2003).
- 12) K. Aramaki, *Corrosion*, **55**, 1020 (1999).
- 13) K. Aramaki, *Corrosion*, **56**, 901 (2000).
- 14) E. Fujioka, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 1915 (1996).
- 15) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **42**, 1975 (2000).
- 16) K. Aramaki and T. Shimura, Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Vol. 1, p.387, University of Ferrara, Ferrara (2000).
- 17) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **42**, 2023 (2000).
- 18) K. Aramaki and A. Yamamoto, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **33**, 683 (1984).
- 19) Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corrosion*, **48**, 641 (1992).
- 20) M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **36**, 241 (1994).
- 21) E. Fujioka, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 1669 (1996).
- 22) K. Aramaki, E. Fujioka, M. Yamaguchi and H. Nishihara, Proc. 13th International Corrosion Congress, Vol. IV, Paper 353, ACA Inc., Clayton (1996).
- 23) K. Aramaki, E. Fujioka and H. Nishihara, in *Passivity and Its Breakdown*, P. M. Natishan, H. S. Isaacs, M. Janik-Czackor, V. A. Mocangno, P. Marcus and M. Seo, Eds., PV97-26, p.485, Electrochemical Society, Pennington (1998).
- 24) K. Aramaki and E. Fujioka, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 460 (1998).
- 25) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **44**, 1375 (2002).
- 26) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **44**, 1621 (2002).
- 27) C. V. D'Alkaine and M. N. Boucherit, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3331 (1997).
- 28) S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864 (1998).
- 29) R. Guo, F. Weinberg and D. Tromans, *Corrosion*, **51**, 356 (1995).
- 30) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 591 (2001).
- 31) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 1573 (2001).
- 32) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 2201 (2001).
- 33) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43**, 1985 (2001).
- 34) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **44**, 871 (2002).
- 35) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **44**, 2621 (2002).
- 36) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **44**, 1361 (2002).
- 37) K. Aramaki, Proc. 15th International Corrosion Congress, Paper No. 245, National Center for Metallurgical Research, Spain (2002).
- 38) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **45**, 199 (2003).
- 39) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **45**, 451 (2003).
- 40) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **45**, 1085 (2003).
- 41) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **45**, 2361 (2003).
- 42) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **46**, 1565 (2004).
- 43) K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **47**, 1285 (2005).
- 44) N. I. Sax and R. J. Lewis, Sr., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 7th Edition, Vol. II, p. 909~912, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- 45) K. Aramaki, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **48**, 274 (2004).

(2005年2月2日受理)

要 旨

自己補修性保護皮膜を環境に優しい腐食抑制剤の処理によって鉄および亜鉛電極上に作製することを試みた。皮膜で覆った電極に傷をつけ、NaCl水溶液中に長時間浸漬した後、分極測定と傷部分の観察から皮膜の保護性と自己補修性を評価した。傷をつけ浸漬した表面のX線光電子分光法と電子線プローブ微小分析法から鉄や亜鉛の腐食に対する皮膜の保護性と自己補修性が示された。

キーワード 環境に優しい腐食抑制剤, 鉄, 亜鉛, 表面改質, 自己補修性保護皮膜, 傷をつけた電極, 分極測定, XPS, EPMA