

鉄鋼材料のノンクロメート処理を目指した導電性高分子皮膜の創製

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 助手 上田幹人

1. 緒言

鉄鋼材料の高耐食性を付与するために防錆用処理が施されており、その最たる処理としてクロメート処理が多年にわたり実用されてきた。しかしクロメート処理皮膜内から溶出する6価クロムは生態系への影響の点で懸念されてきており、近年、クロメート処理に代わる新しい防錆処理方法が模索されている。その一候補として、導電性高分子被覆処理が提案されている。

導電性高分子は、電解重合で容易に電極上へ電着することが可能である。最近では、有機溶媒中で純アルミニウム板、純チタン板、純鉄板および真鍮板などの反応性電極上でポリピロール被覆することが可能である事が報告された。¹⁾ さらに、鉄のような活性な金属への場合でも、水溶液中で電解重合が可能である事が報告されている。^{2,3)}

導電性高分子被覆による金属の防食は、DeBerryやWesslingを始めとする多くの研究者によって研究されてきた。^{4,5)} Wesslingによれば、導電性高分子上での高い酸素還元能により、腐食電位が著しく貴になり、皮膜下に極めて安定な不働態化皮膜が形成される。もし被覆が壊れ、下地が一部露出した場合でも、導電性高分子上での速い酸素還元反応のため、露出部分は不働態化状態を維持し、防食されるという原理である。

本研究は、ポリピロール膜を基本として無機系のイオンを膜中にドーピングすることで高耐食性皮膜を創製することを目的としている。ドーピングイオン種に関しては、より鋼材を不働態化しやすくするモリブデン系のポリモリブデン酸イオンを選択し、それをドーピングしたポリピロール膜の電解重合方法を確立し、さらに鋼材に重合したポリピロール膜の防食効果について検討した。

2. 実験方法

30 × 10 × 1 mmの軟鋼板(Feの他に含有元素として、C:0.032、Si:0.013、Mn:0.15、P:0.012、S:0.008、Al:0.018wt%)をエメリー紙 #800 まで研磨し、作用極とした。電極面積を3 cm² とするため、シリコン樹脂で試片の一部を被覆した。電気化学測定は三電極式で行い、対極にPt板を、参照極には市販の銀・塩化銀電極(Ag/AgCl/sat. KCl)を用いた。用いる溶液および電解セル内を1h高純度窒素(99.999%)により脱気した。鋼材上へのPPy・PMo膜の作製は以下のように行った。最初に下地の不働態化処理を行い、その直後にピロールモノマー(Py:C₄H₄NH, 0.05 M)を含むポリモリブデン酸(PMo:H₃Mo₇O₂₄³⁻ - pH 2.0)溶液中で+5.0 mA cm⁻²の定電流電解重合により軟鋼板を被覆した。被覆後の鋼材試料は、蒸留水洗浄後、1h自然乾燥した。

腐食試験は3.0 C cm⁻²で作製したPPy・PMo膜被覆軟鋼および裸の軟鋼を用い、中性(pH 5.6)および酸性(pH 1.8)の3.5 wt% NaCl水溶液中で48hの浸漬した。酸性溶液は

HCl により pH 調整した。腐食試験には同時に浸漬電位を測定した。

3. 実験結果

0.3 M Na_2MoO_4 水溶液を H 型陽イオン交換樹脂に通す事で、pH 2 の透明なポリモリブデン酸 (PMo) 水溶液が得られる。

電解重合において電流通電直後には、電位は上下し約 20 s 後から +0.7 V に安定した。生成した PPy・PMo 膜は黒色で柔軟な膜になっており均一に下地軟鋼に密着していた。

図 1 に定電流重合の時間を変えて製膜した PPy・PMo 膜の膜厚および膜重量を示す。膜厚および膜重量は共に電気量に対して比例して増加した。この膜厚と膜重量との関係から膜の密度は $\rho = 2.5 \text{ g cm}^{-3}$ と概算された。

ポリピロール重合膜の XPS スペクトルから Mo が検出されたことより、膜重合時にポリモリブデン酸がドーブされていることが確認された。膜内にドーブされた Mo 量を定量するために、被覆後の電極を 1M NaOH 水溶液で溶解し Mo イオン量を ICP-AES で定量した。Mo イオンとして電解重合電気量当たり、 0.31 mg C^{-1} の割合でドーブされていることが判明した。ドーパントであるポリモリブデン酸イオン $\text{PMo} (\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-})$ に換算すると、PMo は 0.49 mg C^{-1} 含まれることになる。

PPy・PMo 膜被覆軟鋼ならびに裸の軟鋼の中性 NaCl 水溶液中における Fe 溶出速度の時間変化を図 2 に示す。この図より、裸の軟鋼での溶出量は 1h 当たり平均 $14.7 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$ に対し、PPy・PMo 被覆では、初期に Fe の比較的多量の溶出があるが、18h 以降、 $7.1 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$ となり半分以下

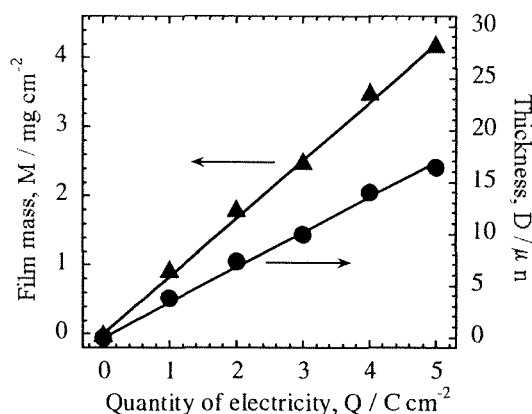


図 1 膜重量、膜厚と印加電気量との関係

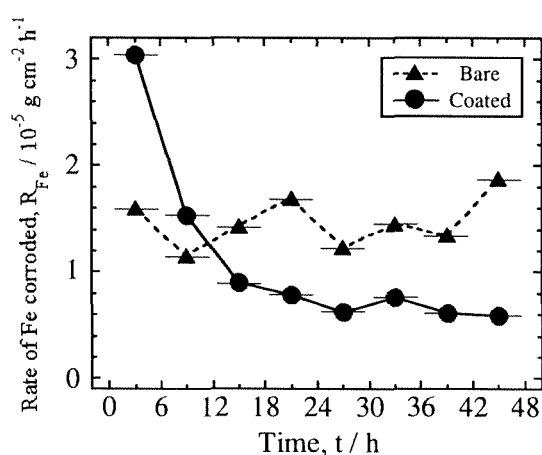


図 2 PPy・PMo 膜被覆軟鋼および軟鋼の中性 NaCl 溶液中における鉄溶出速度の時間変化

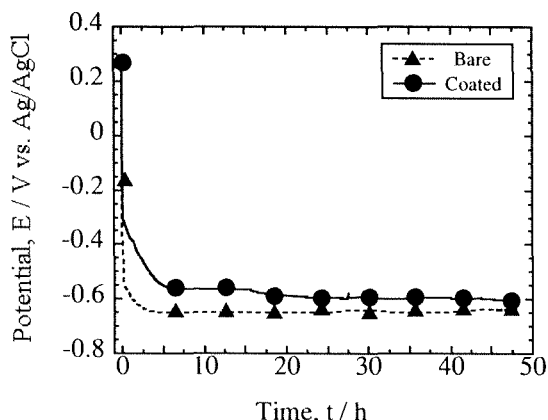


図 3 PPy・PMo 膜被覆軟鋼および軟鋼の中性 NaCl 溶液中における電位の経時変化

であった。平均腐食電流密度に換算すると、裸の軟鋼で $14 \mu\text{A cm}^{-2}$ であるのに対し、PPy・PMo 被覆軟鋼では、18h 以降の後半では、 $6.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ であった。腐食液中の Mo 成分の分析結果より、中性溶液中では、浸漬初期の 6h までに、膜内の全 Mo 量の 50 wt% が溶解することがわかった。被覆軟鋼を浸漬すると、浸漬直後から PMo の溶解が起こることの他に、同時に電位降下がすることが観察された。この結果より、PPy の還元とアニオン (PMo) の脱ドーブが起きていると考察された。PMo は中性水溶液中では不安定であり、 MoO_4^{2-} となって溶解したものと考えられる。

腐食試験の結果、最終的に膜内の 92% の PMo が溶出していたが、下地からの腐食生成物が膜の外に出ていないことから、浸漬長時間後も腐食抑制膜として作用しているものと思われる。したがって PPy・PMo 膜の被覆は、不動態化処理した軟鋼に比較しても僅かながら防食効果が認められると考えられる。

pH 1.8 の酸性 NaCl 水溶液中における、PPy・PMo 膜被覆軟鋼ならびに裸の軟鋼の Fe 溶出速度の時間変化を図 4 に示す。この図より、裸の軟鋼での平均溶解量は 1h 当たりになると $23.1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ に対し、PPy・PMo 被覆軟鋼では 1/4 の $5.97 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ に抑えられた。平均腐食電流密度に換算すると、裸の軟鋼では $221 \mu\text{A cm}^{-2}$ であったのに対し、被覆した軟鋼では $57 \mu\text{A cm}^{-2}$ であった。浸漬直後から 6h までに、腐食試験前における膜内の全 Mo 量の 4.7 wt% が溶解するが、それ以降の Mo の溶出は無かった。48h の腐食試験後において、膜内に残留していた Mo 量は膜内の全 Mo 量の 95 wt% であった。

図 5 に浸漬電位の経時変化を示す。浸漬直後における浸漬電位について、裸の軟鋼では -0.59 V であったのに対し、被覆した軟鋼では $+0.32 \text{ V}$ であった。PPy・PMo 被覆軟鋼では、初期電位の $+0.32 \text{ V}$ から 3h 浸漬することで、徐々に電位が低下し、以降 -0.6 V の一定値を示した。

浸漬後の電位降下と PMo の溶出が見られないことから、電位の低下は PPy の還元に対応

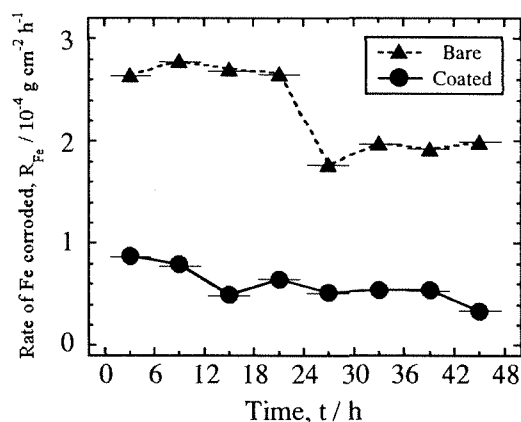


図 4 PPy・PMo 膜被覆軟鋼および軟鋼の酸性 NaCl 溶液中における鉄溶出速度の時間変化

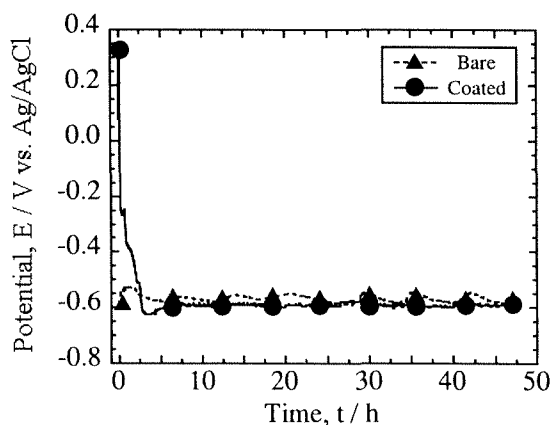


図 5 PPy・PMo 膜被覆軟鋼および軟鋼の酸性 NaCl 溶液中における電位の経時変化

するが、モリブデン酸イオンの脱ドーブは起きていないと考えられる。したがって、PPy膜の還元反応に対応する膜内の反応としては、 H^+ もしくは Na^+ のようなカチオンの膜内への浸入が考えられる。PPy・PMo膜が中性の腐食液に比較して、酸性腐食環境において有効であったのは、ドーブイオンである PMo の膜内におけるイオン種の形態が関与しているものと思われる。PMo は pH に依存して、形態を変える⁶⁾。PMo は、酸性腐食溶液に相当する pH 1.8 において $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ であるが、中性腐食溶液に相当する pH 5.6 において MoO_4^{2-} となる。膜内でのアニオンの大きさが大きいほど、脱ドーブが起こりにくいと考えられるため、酸性環境において膜が安定に存在できたものと考えられる。

これらの結果から、中性腐食溶液中において、膜は浸漬から長時間後に絶縁性皮膜として変化し、PMo の溶出のため、あまり腐食抑制膜としては機能しないが、酸性溶液中では、被覆膜中のドーブイオンである PMo が酸性水溶液中で比較的安定して存在するため、酸性環境において有効性を示したと考えられる。

まとめ

モリブデン酸イオンをドーブしたポリピロール膜を電解重合により軟鋼上へ被覆する技術を確立することができた。これらの膜で被覆された軟鋼の食塩水中における腐食試験の結果、被覆していない軟鋼よりも防食効果が認められ、中性のよりも酸性の食塩水中において鉄の腐食を抑制した。

謝辞

本研究に対しご援助いただきました(財)JFE21世紀財団関係者各位に心より厚く感謝いたします。

参考文献

- 1) K. M. Cheung, D. Bloor, G. C. Stevens, *Polymer*, **29**, 1709 (1988).
- 2) F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, *Electrochimica Acta*, **39**, 229 (1994).
- 3) Wencheng Su, Jude O. Iroh, *Electrochimica Acta*, **42**, 2685 (1997).
- 4) D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022 (1985).
- 5) B. Wessling, *Adv. Mater.*, **6**, 226 (1994).
- 6) B. Farbe, G. Bidan and M. Lapkowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1509 (1994).

本研究に関する発表論文

1. ポリピロール・ポリモリブデン酸コンポジット膜被覆による軟鋼の防食; 道明誉裕, 上田幹人, 大塚俊明, *材料と環境*, **52**, 421-427 (2003).