CORROSION PREVENTION OF STEEL BY CONDUCTIVE POLYPYRROLE FILMS

(導電性ポリピロール皮膜による鉄鋼の防食)

学位論文内容の要旨

鉄鋼材料の使用において、Life Cycle Cost を下げるために、材料の防食表面処理は必須である。本研究は、従来使われてきているクロメート処理の代替として、導電性高分子であるポリピロール (PPy) の皮被覆膜による新しい防食表面処理法の開発を目指したものである。

第1章では、従来の研究をレビューし、今までの問題点と本研究での課題を述べた。今日まで、金属のアノード防食としてクロメート処理が使われてきているが、昨今、クロメートの発ガン性からその使用は大幅に制限されてきている。それ故、本研究ではクロメートの代替として、クロメートと同様に酸化性を持つアノードドーパ型の導電性高分子被覆による防食技術を開発していくことを目的とした。クロメート処理が持つ自己修復作用を、導電性高分子被覆に加えるための方法を考察した。

第2章では、内層としてリンモリブデン酸イオン ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) をドーパした PPy 膜を、外層として比較的大きな有機酸イオンをドーパした PPy 膜からなる2層構造皮膜を防食皮膜として提案した。内層にドーパしたリンモリブデン酸イオンは、鉄鋼材の不働態化腐食抑制剤である。このリンモリブデン酸イオンをドーパすることで、PPy 膜の下の鉄鋼表面での不働態皮膜が安定化させることを狙ったものである。一方、リンモリブデン酸イオンは、水との反応(加水分解反応)で、より小さなモリブデン酸イオン (MoO_2^{2-}) とリン酸イオン (PO_4^{3-}) に徐々に分解していく。小さなこれらのイオンは相対的に PPy 膜から脱ドーパし易くなる。この加水分解を抑制するために、外層に、比較的大きな分子量である有機酸イオンをドーパした PPy 膜を導入した。外層の PPy 膜の被覆により、内層にあるリンモリブデン酸イオンの加水分解-脱ドーパを抑制することが可能となった。この2層構造 PPy 膜で被覆した軟鋼の腐食試験を 3.5 パーセント NaCl 水溶液中で行った。2層構造にすることで、リンモリブデン酸ドーパの1層から PPy 膜に比べて、NaCl 水溶液中での耐食性が向上することが見いだされた。

第3章では、外層として PPy にドーパした4つの有機酸イオンの効果を調べた: Dodecylsulfate (DoS)、dihydroxynaphthalenedisulfonate (DHNDS)、naphthalenedisulfate (NDS)、antraquinonedisulfonate (AnqDS)。皮膜の元素分布をグロー放電光学発光分光 (GD-OES)

で、皮膜の電気伝導度を交流法で、表面形態を SEM ならびに共焦点走査型レーザー顕微鏡で測定した。皮膜厚さと膜重量から PPy 膜の密度を求めた。内層にリンモリブデン酸イオンをドーブした PPy 膜、外層に上記の 4 つの有機酸イオンをドーブした PPy 膜を被覆した軟鋼の腐食試験を NaCl 水溶液中で行った。これらの膜の中で、DoS をドーブした PPy 外層を持つ 2 層膜が最も高い防食能を示した。この耐食能の高い要因としては、DoS ドーブ PPy 膜の高い酸化状態と非常に密な構造によるものと考察された。

第 4 章では、PPy 膜の電気化学法による製膜時の、超音波照射の影響を調べた。超音波照射化で生成した PPy 膜は、それを照射しない膜に比べて高い防食能を示した。超音波の照射は、Keggin 構造を持つ、大きなイオンであるリンモリブデン酸イオンの PPy 膜のドーブ割合を増加させる同時に、より密な膜を作った。比較的分子量が大きいリンモリブデン酸イオンの拡散速度が超音波照射により大きく加速されるために、ドーブ割合が高まったと推定された。また、超音波照射は、膜生成時の核成長を大きく作用がある。高い核成長速度の結果、微小な粒子からなる PPy 膜が緻密に生成したと予想される。超音波照射下で製膜した PPy 膜を被覆した軟鋼の腐食試験を NaCl 水溶液中で行った。不動態化を維持する時間が大幅に延び、超音波照射が、緻密で防食作用が高い被覆膜をつくるのに有効であることがわかった。

第 5 章は本研究のまとめである。

本研究の結果で、酸化力を持つ、アノードドーブ型の伝導性高分子被覆は鋼材に関する十分な耐食表面処理技術として使用可能であることを実証した。最高の耐食性を示す PPy 膜としては、内層にリンモリブデン酸イオンをドーブした PPy 膜 (2 μ m 厚さ) を、また外層に DoS をドーブした PPy 膜 (2 μ m 厚さ) を、超音波照射下で製膜したものである。この膜で被覆した軟鋼板は、NaCl 水溶液中で、1 週間を越えて不動態化状態にあり、その間、顕著な腐食は見られない。この膜は、高い酸化性を示し、かつ、非常に緻密な構造を示すものである。

以上の結果から、クロメート代替としての導電性高分子被覆による耐食表面処理法の基本的な知見を得ることができ、金属材料の新しいアノード防食法を提案・実証することができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 鈴 木 亮 輔
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 准教授 上 田 幹 人

学 位 論 文 題 名

CORROSION PREVENTION OF STEEL BY CONDUCTIVE POLYPYRROLE FILMS

(導電性ポリピロール皮膜による鉄鋼の防食)

鉄鋼材料の使用において、Life Cycle Cost を下げるために、材料の防食表面処理は必須である。本研究は、従来使われてきているクロメート処理の代替として、導電性高分子であるポリピロール (PPy) の被覆膜による新しい防食表面処理法の開発を目指して行われたものである。

第 1 章では、従来の研究をレビューし、本研究での課題が述べられている。最近まで、鉄鋼などの金属材料のアノード防食としてクロメート処理が使われてきているが、クロメートの発ガン性が指摘されてから、その使用は大幅に制限されてきている。本研究ではクロメートの代替として、クロメートと同様に強い酸化性を持つアノードドーブ型の導電性高分子被覆による防食技術を開発していくことを目的としている。

第 2 章では、内層としてリンモリブデン酸イオン ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) をドーブした PPy 膜を、外層として比較的大きな有機酸イオンをドーブした PPy 膜からなる 2 層構造皮膜を鉄鋼材の防食皮膜として提案している。これらの PPy 膜は電気化学的アノード重合で製膜されている。内層にドーブしたリンモリブデン酸イオンは、鉄鋼材の不働態化腐食抑制剤として働く。このリンモリブデン酸イオンをドーブすることで、PPy 膜の下の鉄鋼表面での不働態皮膜が安定化させることを狙ったものである。一方、リンモリブデン酸イオンは、水との反応 (加水分解反応) で、より小さなモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) とリン酸イオン (PO_4^{3-}) に徐々に分解していく。小さなこれらのイオンはリンモリブデン酸イオンに比較すると PPy 膜から脱ドーブし易くなる。PPy にドーブされたリンモリブデン酸イオンの加水分解を抑制するために、外層に、比較的大きな分子量である有機酸イオンをドーブした PPy 膜を導入した。この 2 層構造 PPy 膜で被覆した軟鋼の腐食試験を NaCl 水溶液中で行った。2 層構造にすることで、リンモリブデン酸ドーブの 1 層からなる PPy 膜に比べて、NaCl 水溶液中での不働態下保持時間が大きく延びる。この不働態化状態で鉄さびの生成がほとんど認められないことから、耐食性が向上していることが分かる。

第 3 章では、外層として PPy にドーブした以下の 4 つの有機酸イオンの効果を調べている: Dodecylsulfate (DoS)、dihydroxynaphthalenedisulfonate (DHNDS)、naphthalenedisulfate (NDS)、antraquinonedisulfonate (AnqDS)。皮膜の元素分布をグロー放電光学発光分光 (GD-OES) で、皮膜

の電気伝導度を交流法で、表面形態を SEM ならびに共焦点走査型レーザー顕微鏡で測定している。内層にリンモリブデン酸イオンをドーブした PPy 膜、外層に上記の 4 つの有機酸イオンをドーブした PPy 膜を被覆した軟鋼の腐食試験を NaCl 水溶液中で行っている。これらの膜の中で、DoS をドーブした PPy 外層を持つ 2 層膜が最も高い防食能を持つことが見いだされた。この耐食能の高い要因としては、DoS ドーブ PPy 膜の高い酸化状態と非常に密な構造によるものと考察されている。

第 4 章では、PPy 膜の電気化学法による製膜時の、超音波照射の影響を調べている。超音波照射下で生成した PPy 膜は、それを照射しない膜に比べて高い防食能を示した。超音波の照射は、Keggin 構造を持つ、大きなイオンであるリンモリブデン酸イオンの PPy 膜のドーブ割合を増加させると同時に、より密な膜を作る。比較的分子量が大きいリンモリブデン酸イオンの拡散速度が超音波照射により大きく加速されるために、ドーブ割合が高まったと推定されている。また、超音波照射は、膜生成時の核生成を加速する。高い核生成速度の結果、微小な粒子からなる PPy 膜が緻密に生成したと考察している。超音波照射下で製膜した PPy 膜を被覆した軟鋼の腐食試験を NaCl 水溶液中で行った。不動態化を維持する時間が大幅に伸び、超音波照射が、緻密で防食作用が高い被覆膜を作るのに有効であることを見いだした。

第 5 章は本研究のまとめである。

本研究の結果から、酸化力を持つ、アノードドーブ型の伝導性高分子被覆は、鋼材に対して十分な耐食能を持つ表面処理技術として使用可能であることが確立された。本研究の範囲で最高の耐食性を示す PPy 膜としては、内層にリンモリブデン酸イオンをドーブした PPy 膜 (2 μ m 厚さ) を、また外層に DoS をドーブした PPy 膜 (2 μ m 厚さ) を、超音波照射下で製膜したものである。この膜で被覆した軟鋼板は、3.5 パーセント NaCl 水溶液中で、1 週間を越えて不動態化状態にあり、その間、顕著な腐食は見られない。以上の結果から、著者はクロメート代替としての導電性高分子被覆による耐食表面処理法が効果的であると結論している。

これを要するに、著者は、導電性高分子の 1 つであるポリピロールを用いた鉄鋼材料の新しい防食法に関する新知見を得たものであり、金属材料の腐食防食科学に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。