

学位論文題名

Corrosion Inhibition of Mg alloy and Zn-Al coated steel
by Conducting Polypyrrole Films

(導電性高分子被膜を用いたMg合金ならびにZn-Al表面処理鋼板の腐食抑制)

学位論文内容の要旨

導電性高分子は、Shirakawa らのノーベル賞受賞以来、多くの分野で使われてきている。金属の腐食防食の分野でも最近多くの適用例が発表されてきている。本論文は、導電性高分子の1つであるポリピロール (PPy) を用い、Mg 合金ならびに Zn-Al 表面処理鋼板の新規な防食膜の研究開発を行ったものである。本研究で用いた PPy は、導電性高分子の中で、水溶液系での電気化学重合が比較的容易に行えるものであり、無毒・無臭で取り扱いも簡単な物質である。

第1章では、電気化学的に重合できる導電性高分子の概要ならびに PPy の電気化学重合過程を概説した。また、導電性高分子を用いた金属材料の防食に関する従来の研究をレビューした。さらに、Mg 合金や Zn 合金などの卑金属上での導電性高分子の電気化学酸化重合の問題点を指摘した。特に、卑金属上では高分子の重合に先立ち、金属自体のアノード酸化 (酸化溶解ならびに酸化物生成) が起こるので、何らかの表面不活性化・不動態化が必要であることを強調した。最後の本研究の目的を記述した。

第2章では、Mg 合金に1つである AZ91D の防食被覆として導電性 PPy 膜を電気化学重合で製膜し、AZ91D の防食の可能性を探った。AZ91D などの Mg 合金は、アノード酸化初期に急激な活性溶解が起こるため、PPy の重合電位まで電位をあげることは困難であったので、最初に同合金上に Zn の電解めっきを施した。PPy の重合・製膜は、亜鉛めっき被覆の AZ91D 合金上で、ピロール (Py) モノマーを加えた酒石酸ナトリウム水溶液中で種々のアノード電流密度で行い、PPy 膜生成の条件を確立した。

第3章では、第2章の酒石酸ナトリウム水溶液中における亜鉛めっき被覆 AZ91D 合金上での PPy 生成過程を詳細に調べた。生成過程における亜鉛めっき表面を赤外光反射分光、ラマン分光、X線光電子分光、走査型電子顕微鏡表面観察などから調べ、ポリピロール生成前の表面構造、ポリピロールの核生成過程、ならびに同成長過程を明らかにした。亜鉛めっき上に、最初に酒石酸亜鉛の塩被膜が生成し、その上で PPy の核発生、3 次元成長が起こることを見いだした。

第4章では、第2章での PPy の製膜方法を改良し、PPy 膜の防食性能を高めるための以下の4つの手法を確立した。1) 酒石酸イオンドープの PPy 膜作成において、PPy 成長時の電流を下げることで、均一な膜が生成し、防食性能が上がる。2) PPy 生成時の水溶液中にモリブデン酸イオンを加えることで、PPy 膜にモリブデン酸イオンをドープイオンとして入れることが可能となり、防食性

能が上がる。3) 酒石酸ならびにモリブデン酸イオンをドーブした PPy 膜の上に, さらにドデシル硫酸イオンをドーブした PPy 膜で被うと, 腐食性イオンである塩化物イオンの膜内への挿入を抑制でき, 防食性能が上がる。4) PPy 膜生成時に超音波を加えると, 析出 PPy がより細かな均一なものとなり, 防食性能が上がる。以上の 4 つの手法を組み合わせで作成した PPy 膜を用いると NaCl 水溶液中での亜鉛めっき被覆 AZ91D の腐食を, 約 220 時間 (約 10 日間) に渡り, 抑制することができた。この間, 電位は高い値に保たれており, 亜鉛めっき層は不働態化状態になっていると思われる。

第 5 章では, Zn-Al 合金被覆鋼 (Zn-Al めっき表面処理鋼板) の導電性 PPy の防食層を開発・作成した。Zn-Al 合金層の上に各種 pH の酒石酸—酒石酸ナトリウム混合液を用いて PPy 膜を作成した。溶液 pH が 4 以上の中性からアルカリ性水溶液では, 表面に絶縁性の酸化物被膜が生成するので, PPy 膜の生成が見られない。pH 2.1 の混合酒石酸塩水溶液が PPy 作成の最適溶液であることが見いだされた。さらに, 防食性能を上げる工夫としてモリブデン酸イオン添加の効果を調べた。モリブデン酸イオンは Zn-Al めっき上の酸化物皮膜を安定化させる効果があり, PPy 膜被覆の防食性能を上げることが分かった。

第 6 章は, 本論文の総括であり, PPy 膜による AZ91D マグネシウム合金ならびに Zn-Al めっき表面処理鋼板の防食被覆に関してのまとめを述べた。

以上, 本論文では, 導電性高分子被覆を使った新規な防食被覆法を開発した。PPy などの電気化学合成の高分子被膜は, その導電性に加えて, 酸化力を有する膜である。被覆の酸化力を使って下地金属が不働態され, その結果, 腐食抑制が起こる。不働態化状態を長く維持するために PPy 膜内のドーバイオンを制御すること, ならびに PPy 膜生成速度や生成環境を調整することで防食性能を上げることが可能となることが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査	特任教授	大 塚 俊 明
副 査	教 授	安 住 和 久
副 査	教 授	鈴 木 亮 輔
副 査	准教授	上 田 幹 人
副 査	准教授	坂 入 正 敏

学 位 論 文 題 名

Corrosion Inhibition of Mg alloy and Zn-Al coated steel by Conducting Polypyrrole Films

(導電性高分子被膜を用いたMg合金ならびにZn-Al表面処理鋼板の腐食抑制)

導電性高分子は,Shirakawa らのノーベル賞受賞以来,多くの分野で使われてきている。金属の腐食防食の分野でも最近多くの適用例が発表されている。本論文は,導電性高分子の1つであるポリピロール (PPy) を用い,Mg 合金ならびに Zn-Al 表面処理鋼板の新規な防食膜の研究開発を行ったものである。本研究で用いた PPy は,導電性高分子の中で,水溶液系での電気化学重合が比較的容易に行えるものであり,無毒・無臭で取り扱いも簡単な物質である。

第1章では,電気化学的に重合できる導電性高分子の概要ならびに PPy の電気化学重合過程を概説した。また,導電性高分子を用いた金属材料の防食に関する従来の研究をレビューした。さらに,Mg 合金や Zn 合金などの卑金属上での導電性高分子の電気化学酸化重合の問題点を指摘した。最後の本研究の目的を記述した。

第2章では,Mg 合金に1つである AZ91D の防食被覆として導電性 PPy 膜を電気化学重合で製膜し,AZ91D の防食の可能性を探った。AZ91D などの Mg 合金は,アノード酸化初期に急激な活性溶解が起こるため,PPy の重合電位まで電位をあげることは困難であったので,最初に同合金上に Zn の電解めっきを施した。活性な金属上で PPy の重合・製膜法を確立したことは高く評価できる。

第3章では,第2章の酒石酸ナトリウム水溶液中における亜鉛めっき被覆 AZ91D 合金上での PPy 生成過程を詳細に調べた。生成過程における亜鉛めっき表面を赤外光反射分光,ラマン分光,X線光電子分光,走査型電子顕微鏡で調べた。亜鉛めっき上に,最初に酒石酸亜鉛の塩被膜が生成し,その上で PPy の核発生,3次元成長が起こることを見いだした。特に,PPy 核生成での過程を詳細に調べた論文は少なく,塩被膜生成,PPy 核生成,さらに PPy 成長へと続くモデルを作ったことは評価される。

第4章では,第2章での PPy の製膜方法を改良し,PPy 膜の防食性能を高めるための以下の4つの手法を確立した。1) 酒石酸イオンドープの PPy 膜作成において,PPy 成長時の電流を下げることで,均一な膜が生成し,防食性能が上がる。2) PPy 生成時の水溶液中にモリブデン酸イオンを加えることで,PPy 膜にモリブデン酸イオンをドープイオンとして入れることが可能となり,防食性能が上がる。3) 酒石酸ならびにモリブデン酸イオンをドープした PPy 膜の上に,さらにドデシル硫酸イオンをドープした PPy 膜で被うと,腐

食性イオンである塩化物イオンの膜内への挿入を抑制でき、防食性能が上がる。4) PPy 膜生成時に超音波を加えると、析出 PPy がより細かな均一なものとなり、防食性能が上がる。以上の 4 つの手法を組み合わせで作成した PPy 膜を用いると NaCl 水溶液中での腐食を、約 220 時間 (約 10 日間) に渡り、抑制することができた。種々な工夫で防食性能が高められることを明らかにしている。

第 5 章では、Zn-Al 合金被覆鋼 (Zn-Al めっき表面処理鋼板) の導電性 PPy の防食層を開発・作成した。Zn-Al 合金層の上に各種 pH の酒石酸—酒石酸ナトリウム混合液を用いて PPy 膜を作成した。pH 2.1 の混合酒石酸塩水溶液が PPy 作成の最適溶液であることが見いだされた。さらに、防食性能を上げる工夫としてモリブデン酸イオン添加の効果を調べた。モリブデン酸イオンは Zn-Al めっき上の酸化物皮膜を安定化させる効果があり、PPy 膜被覆の防食性能を上げることが分かった。Zn-Al めっき鋼板の塗料塗布前の処理として、本手法がクロメート代替として利用できる可能性が指摘されており、工学的に評価できる結果である。

第 6 章は、本論文の総括であり、PPy 膜による AZ91D マグネシウム合金ならびに Zn-Al めっき表面処理鋼板の防食被覆に関してのまとめを述べた。

以上、本論文では、導電性高分子被覆を使った新規な防食被覆法を開発した。PPy などの電気化学合成の高分子被膜は、その導電性に加えて、酸化力を有する膜である。被覆の酸化力を使って下地金属が不働態され、その結果、腐食抑制が起こる。不働態化状態を長く維持するために PPy 膜内のドーパイオンを制御すること、ならびに PPy 膜生成速度や生成環境を調整することで防食性能を上げることが可能となることを明らかにしている。

これを要するに、著者は、導電性高分子被覆による活性金属の防食手法に関する新知見を得たものであり、材料工学での腐食防食工学分野において、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あるものと認める。