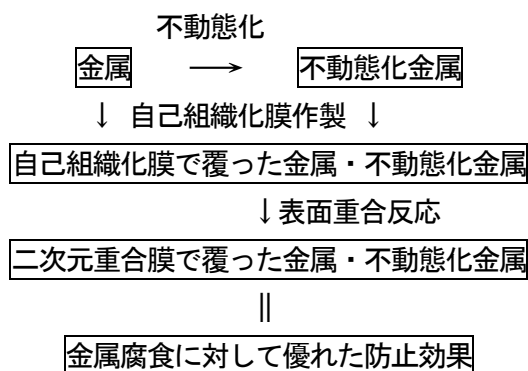


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

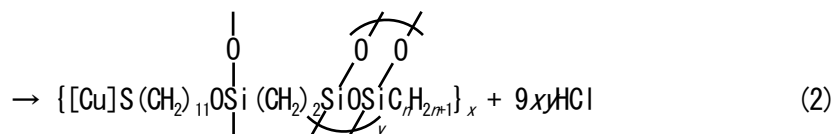
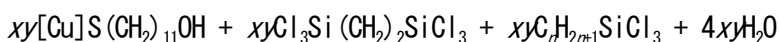
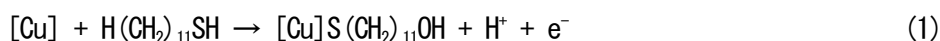
大項目	4. ナノ機能・応用
中項目	4-4. 環境
小項目	4-4-7. 防食

概要（200字以内）	<p>環境にやさしい腐食抑制剤を用い、金属又は酸化された金属（不動態皮膜）表面に自己組織化膜を作製し、表面重合反応により化学修飾して、ち密で規則正しい配列の二次元重合体の超薄（nm オーダー）保護皮膜を作製する。この皮膜は酸素を含む中性水溶液中における腐食、室内大気腐食及び塩化物イオンによる不動態皮膜破壊に対して非常に優れた防止効果を持ち、超微小部品の腐食防止に有用である。</p>
------------	--



現状と最前線

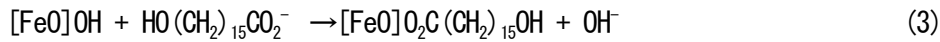
表面[Cu]上に11-メルカプト-1-ウンデカノール HO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SH (MUO)の自己組織化膜(SAM)を作製し、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン Cl<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>を反応させ、加水分解した後、アルキルトリクロロシラン C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SiCl<sub>3</sub> (n=8, 18)を反応させた。



作製した二次元重合体の薄膜（厚さ  $d=5.6$  nm）は大気開放 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中における銅の腐食を抑制し（腐食防止率  $P=99.3\%$ ）、また室内大気腐食にも高い防止効果があった。この皮膜はち密な、規則正しい配列の、高い撥水性を持つ二次元重合体の薄膜であることが明らかにされた<sup>1),2)</sup>。同様に鉄表面に MUO 自己組織化膜を作り、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (BTESE)とアルキルトリエトキシシラン C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>n</sub>TES, n=8, 18)を用いて二次元重合膜を作製したが、処理中に鉄表面が酸化されるために銅表面ほど防止効果が高くなかった<sup>3)</sup>。

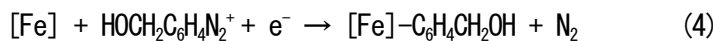
鉄電極をホウ酸塩緩衝溶液(pH8.5)中で定電位アノード分極して、鉄表面を不動態皮膜

( $\delta=5.6\text{nm}$ )で覆った。この表面 $[\text{FeO}]\text{OH}$ に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SAMを作り、

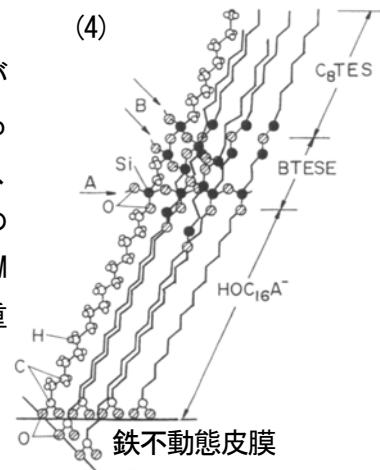


BTESEと $\text{C}_8\text{TES}$ を用いて同様に二次元重合膜を作製した( $\delta=5.4\text{nm}$ )。この皮膜の模式図を示す。0.1M $\text{Cl}^-$ を含むホウ酸塩緩衝溶液中でアノード分極した裸の不動態皮膜は容易に破壊され、局部腐食(孔食)が発生した。一方、この二次元重合膜で覆った不動態化鉄電極においては全く孔食が発生せず、完全に不動態皮膜の破壊が防止された。0.1M $\text{NaCl}$ 中においても不動態皮膜破壊が発生する時間を100倍以上も遅らせる効果があり、破壊が起こらなければ $P=99.9\%$ の防止効果があった<sup>4)</sup>。

金属表面上の $\text{MUO}$ や不動態皮膜上の $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ はいずれも配位結合によって吸着し、SAMを生成する。 $\text{Fe-C}$ 共有結合により吸着したSAMの作製を試みている。4-ヒドロキシメチルベンゼンジアゾニウムイオン $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ を電解質アセトニトリル溶液中( $10^\circ\text{C}$ 以下)で定電位カソード分極し、鉄表面 $[\text{Fe}]$ にSAMを作製する。



このSAMはち密さがやや低く、 $\text{MUO}$ や $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ よりも炭素鎖が短いために、大気開放0.5M $\text{NaCl}$ 中における鉄腐食に対するこの皮膜の $P$ は浸漬1.5h後において31.0%と低い。しかし、24hの浸漬後も $P$ はほとんど低下せず、吸着結合が強いために腐食防止に耐久性を示し、配位結合によって吸着したSAMよりも優れている。今後、BTESEと $\text{C}_8\text{TES}$ を用いて二次元重合膜を作製し、腐食防止効果を評価する予定である。



- 1) 荒牧国次, 表面, 1998, 36, 279.
- 2) 荒牧國次, 材料と環境, 2002, 51, 136.      鉄不動態皮膜上に作製した $\text{HOC}_{16}\text{A}^-$ SAMを
- 3) 荒牧國次, 材料と環境, 2003, 52, 332.      BTESEと $\text{C}_8\text{TES}$ で化学修飾した二次元重合
- 4) 荒牧國次, 材料と環境, 2006, 55, 224.      膜の模式図。(A、B2方向に重合している。)

#### 将来予測と方向性

- ・5年後までに解決・実現が望まれる課題

鉄表面の $\text{Fe-C}$ 共有結合により吸着したSAMのち密さを補うための化学修飾。アルキル鎖を延長する方法の開発。その他の金属・不動態化金属上のSAMの化学修飾。

- ・10年後までに解決・実現が望まれる課題

有害なクロム酸処理に代わるものとして、環境にやさしい腐食抑制剤を利用してこれらの超薄膜に自己補修性をつけること。

#### キーワード

金属、不動態皮膜、自己組織化膜、二次元重合膜、腐食防止

(執筆: 荒牧国次)