

日本鋼管(株)中央研究所 ○余村吉則 高野 宏  
安谷屋武志 原 富啓

1. 緒言 表面処理鋼板の耐食性を検討する際、表面の化学処理被膜のイオン透過特性は重要な因子であると考えられる。缶用素材においては、素材コスト切下げに伴うめっき金属の使用量削減により、化学処理被膜および塗膜の特性が素材の耐食性に及ぼす効果は一層重要になってきている。化学処理被膜が酸化物層である場合、一般に正あるいは負の固定電荷を有しており、その密度が高いものほどイオンの被膜内透過に対して強い選択性を有することになる。<sup>1)2)</sup> 素材の腐食が進行する際、電極反応に伴うイオンの流れの多くはこれらの被膜を通して行なわれると考えられ、この積層被膜の電荷構造が腐食を進めるイオンの透過に対し高い抵抗をもつならば耐食性向上が期待される。本報告では、エポキシ系塗膜/化学処理被膜の選択的イオン透過性と、それを決定している有効固定電荷の符号と密度、およびその反転性を明らかにし、耐食性に有効な構造を考察する。

2. 実験方法 錫めっき鋼板上に電析により化学処理被膜を形成させ、その上層にエポキシ系塗料を塗布し、焼付けを行なったのち水銀を用いてこの積層被膜を鋼板から剥離して試料とした。また、化学処理被膜にスズ酸塩等を作用させて固定電荷の変化を調べた。実験は、膜電位測定、分極測定を中心に行ない、その際、溶液(I)/膜/溶液(II)の電位差  $\Delta\phi = \phi_I - \phi_{II}$  を膜電位とした。

3. 結果 固定電荷をもつ膜と塩化ナトリウム水溶液の界面でドナン平衡が成り立つ場合、溶液濃度  $C_I, C_{II}$  と膜電位  $\Delta\phi$  との関係は次式で表わされる。

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} (\bar{t}_{Na^+} - \bar{t}_{Cl^-}) \ln \frac{C_{II}}{C_I} \quad \bar{t}_{Na^+}, \bar{t}_{Cl^-} : \text{膜を透過する際の } Na^+, Cl^- \text{ の輸率}$$

なお、 $\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} = 1$

Fig.1の実線は塗膜/クロム酸化物の積層膜について  $C_{II}/C_I$  を一定(0.1)とし実測した膜電位  $\Delta\phi$  から輸率を求めた結果である。溶液濃度が比較的低い場合には、陰イオン ( $Cl^-$ ) の輸率が高く、陰イオン選択性を示している。これは、イオンの透過するパスに固定されている正電荷がイオン透過に対し有効に作用しているためである。溶液濃度が比較的高くなると  $Cl^-$  の輸率が低下するが、これは溶液濃度が有効固定電荷密度を上回ることによりイオン選択性が弱まるためと推定される。イオン透過を支配する有効固定電荷密度を計算<sup>2)</sup>した結果をTable 1の上段に示す。

被膜の構造をイオン選択性を考慮して設計するならば、有効固定電荷を処理にて変化させ得ることが望まれる。Fig.1の破線はクロム酸化物層をスズ酸イオンを含む溶液中で処理した積層膜について輸率を求めた結果である。こうしたイオン選択性の逆転現象は、積層膜の有効固定電荷の符号が正から負へと反転したため生じたものである。Table1の下段に有効固定電荷密度の値を示す。

文献1) Teorell, T., Proc. Soc. Exptl. Biol., **33**, 282 (1935)

2) Meyer, K.H. & Sievers, J.F., Helv. Chim. Acta, **19**, 649, 665 (1936)

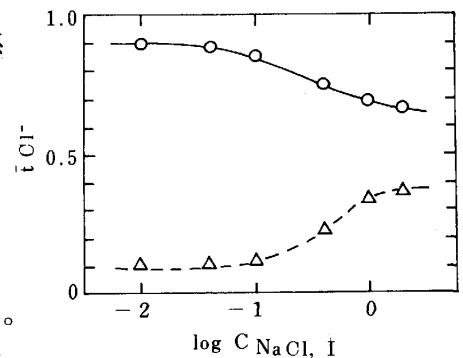


Fig.1 Effect of the post chemical treatment in a stannate solution of the electrodeposited Cr(III) film attached with a paint on the transport numbers of chloride ion (○) as electrodeposited, Cr(III)-film (△) post-treated

Table 1 Effective fixed charge densities  $\bar{X}$  and mobility ratios of cations and anions  $u_+/u_-$  of the electrodeposited Cr(III) film attached with a paint treated and not in the stannate solution

	$\bar{X}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$u_+/u_-$
non-treated film	+ $3 \times 10^{-2}$	0.4
treated film	- $1 \times 10^{-1}$	1.4