

.....
 原 著 論 文

トリポリリン酸カルシウム皮膜の電気化学的生成過程

梶 田 勉

名古屋市工業研究所 〒456 名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号

(1990 年 8 月 18 日 受理)

The Electrochemical Formation Process of Calcium Tripolyphosphate Films

Tsutomu KAJITA

Nagoya Municipal Industrial Research Institute

3-4-41 Rokubanchō, Atsuta-ku, Nagoya 456

(Received August 18, 1990)

The formation process of calcium tripolyphosphate films on stainless steel electrodes from aqueous solutions containing $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ has been studied by the use of galvanostatic method. It is shown that pH of aqueous solutions containing $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ increases with increasing temperature. The increase in pH is due to the change in the stability constant of $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ with temperature and due to its hydrolysis.

The rate of film formation depends on the degree of supersaturation of calcium tripolyphosphate in solutions. The rate of the film formation increases with an increase in pH, since the degree of supersaturation increases with increasing pH. Too much increase in pH, however, causes a decrease in the film formation rate because of the suppressing effect of a precipitation on the supersaturation.

The films can be formed even at a very low current density when pH is adjusted to appropriate values.

1. 緒 言

化合物の皮膜生成法は気相法が主流であるが塩類の皮膜のように気相法では生成できない皮膜もあり、広い面積の均一皮膜を生成できる点で、水溶液からの電着方法は有用な方法である。水溶液からの電着方法は、飽和度の低い水溶液からの方法である。この場合、電流密度が高く、副反応あるいはガス発生量の増大から、均一な、欠陥が少ない皮膜の生成が困難である。過飽和溶液からの皮膜生成はこれらの欠点を克服し、シュウ酸イオン電極のようなイオン選択性電極¹⁾の作成も可能である。この方法は、皮膜生成速度が過飽和度により大きな影響を受けるため、高い過飽和度を維持することで低い電流密度による皮膜生成が可能である。従って、高い過飽和度を維持する機構の検討が重要である。

トリポリリン酸ナトリウム (STP) と硝酸カルシウムを含有した水溶液をトリポリリン酸カルシウムが沈澱す

る近傍の pH に調整すると、長時間、溶液は沈澱生成を継続する。その間、溶液はトリポリリン酸カルシウムの過飽和状態に維持される。既に、著者は、この溶液中で軟鋼をカソード分極する方法で表面にトリポリリン酸カルシウム皮膜を生成することができることを報告²⁾した。

沈澱生成の理由は確認できなかったが皮膜生成速度は溶液の pH に大きく影響される。この点は溶液が過飽和状態に維持される機構が pH と関連することを示す。そこで、生成機構を解明する目的で皮膜生成速度と溶液の pH 変化の関係を検討した。また、皮膜と沈澱の X 線回折による分析も実施した。

2. 実験方法

1) 皮膜生成溶液の調製方法

STP と酢酸カルシウムあるいは硝酸カルシウムをそれぞれ純水に溶解し、反応開始直前に混合した。硝酸で

pH を調整した後、直ちに、皮膜生成溶液を入れた容器を恒温水槽に設置した。容器を恒温水槽に設置した時間を反応開始時間とした。温度上昇による STP 溶液の pH 変化を測定する場合も STP 溶液を入れた容器を恒温水槽に設置した時間を反応開始時間とした。

2) 皮膜生成方法

皮膜生成溶液を恒温水槽に設置後、直ちに、溶液中に試験片を浸せし、皮膜生成中、試験片を微小電流でカソード分極した。皮膜生成中、ガルバノスタットを使用し、白金を対極として試験片を一定電流密度に保持した。

3) 試験片及び皮膜生成量

試験片 (皮膜生成中、溶出防止のため SUS 304 の板とした。厚さ 0.4 mm) はアセトンで脱脂洗浄後使用した。皮膜生成量は皮膜生成処理前後の試験片の重量差から算出した。その他の方法は前報と同様である。

3. 結果及び検討

3.1 温度上昇による STP 溶液の pH 変化

Fig. 1 に示すように、STP 溶液の pH は時間の経過に従って、上昇する。pH の上昇度合いは反応開始から 15 分まで大きく、その後、緩やかである。この点は pH 上昇の原因を二つに分けることができることを示す。反応開始から 15 分までの pH 上昇は温度変化による安定度定数の変化のためであると推定される。従って、反応開始後、溶液の温度が上昇するに従って、pH も急激に上昇する。これは安定度定数が温度により変化するためであると推定される。

この溶液の場合、Fig. 2 に示すように、反応開始から 15 分後の各温度の pH は温度の上昇に従い増大する。

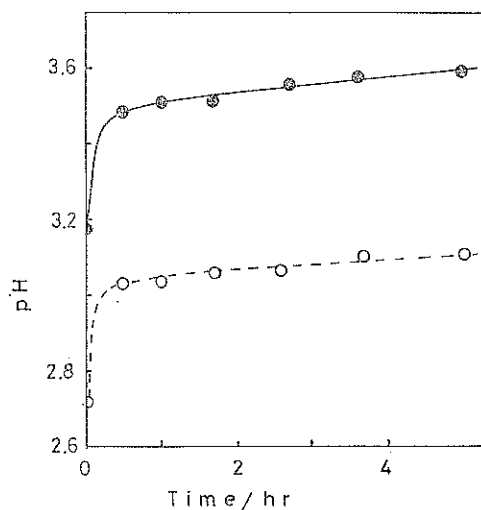


Fig. 1 Change in pH with time for solutions containing 5.4×10^{-2} M STP at 70°C .

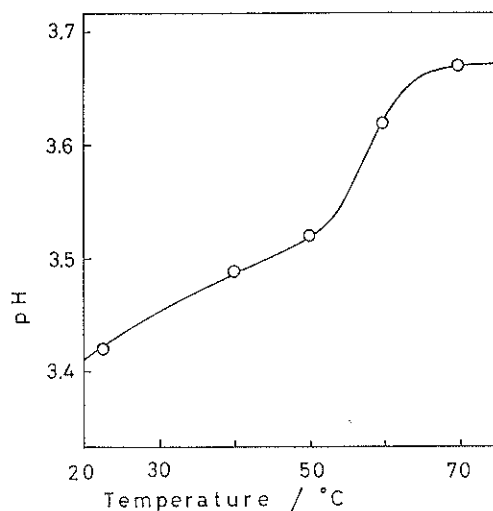
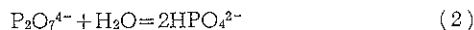
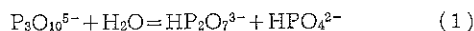


Fig. 2 Change in pH with temperature for solutions containing 5.4×10^{-2} M STP. The measurements were carried out after a 15 minute reaction.

この点からも温度の上昇に従い、トリポリリン酸の安定度定数が変化する結果、pH が上昇するとみられる。

3.2 加水分解反応による STP 溶液の pH 変化



式(1)、(2)に示すように、重合リン酸イオンは水溶液中で徐々に加水分解して、トリポリリン酸イオンはピロリン酸イオンとオルトリン酸イオン、ピロリン酸イオンはオルトリン酸イオンをそれぞれ生成することが知られている。従って、時間の経過に従って、STP は加水分解し、ピロリン酸イオンとオルトリン酸イオン、ピロリン酸イオンはさらにオルトリン酸イオンをそれぞれ生成する。従って、時間の経過に従って、トリポリリン酸の濃度が減少し、その分解生成物の濃度が増大する。これらの加水分解生成物の安定度定数はトリポリリン酸の安定度定数とは相違する。その結果、溶液の pH が上昇すると推定される。反応開始から 15 分以後の緩やかな pH 上昇はトリポリリン酸の加水分解反応のためである。従って、加水分解反応が継続する間、この緩やかな pH 上昇は継続する。

前報²⁾で述べたように、STP と硝酸カルシウムを含有した水溶液はトリポリリン酸カルシウムが沈殿する近傍の pH に調整すると、長時間、沈殿生成を継続する。また、オルトリン酸の場合、溶液は沈殿を生成しないことを報告した。この点も溶液の pH を上昇させる 2 種類の効果により説明できる。この 2 種類の pH の上昇効果で過飽和度と皮膜生成状況の関係を説明できるので以下に

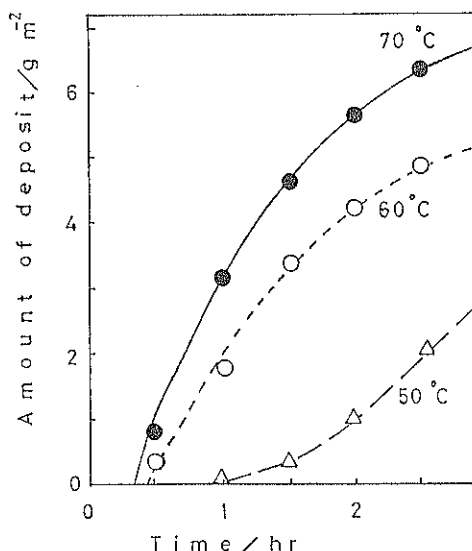


Fig. 3 Amount of deposit as a function of time for solutions containing $1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ STP and $2.4 \times 10^{-2} \text{M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at various temperatures at 40 mA cm^{-2} .

述べる。

3.3 皮膜生成速度の温度による影響

過飽和溶液からの皮膜生成の場合、皮膜生成速度は溶液中の皮膜成分の過飽和度とカソード反応によるカソード表面の pH 上昇の大きさにより決まる。従って、表面の pH 上昇が小さい程、皮膜生成速度への過飽和度の影響は大きい。そこで、 40 mA cm^{-2} の微小電流密度で温度と皮膜生成速度の関係を検討した。

Fig. 3 に示すように、温度が上昇するに従って、皮膜生成は反応開始から短時間で生ずる。これは反応開始初期の安定度定数の温度変化による、pH 上昇度合いの差である。温度が高い程、反応開始初期の pH 上昇は大きく、過飽和に短時間で達する。従って、反応開始後、30 分では皮膜生成速度は 60°C より 70°C の方が大きく、 50°C では皮膜生成しない。これは 50°C の場合、安定度定数の温度変化による pH 上昇が小さく、過飽和に達しないことを示す。従って、その後の加水分解反応による pH 上昇により過飽和に達し、60 分後皮膜生成を開始する。皮膜生成開始後はいずれの温度でも加水分解反応により過飽和度が増大し、皮膜生成を継続する。

Fig. 4 に示すように、pH 変化がこの点を示す。温度が上昇するに従って、反応開始初期の pH 上昇は大きく、その後の pH の低下も早い。この点は以下のように推定される。溶液は pH 上昇により過飽和に達し、沈澱を生成する。沈澱生成により pH が低下する。 50°C の場合、反応初期の pH 上昇により沈澱生成できる過飽和

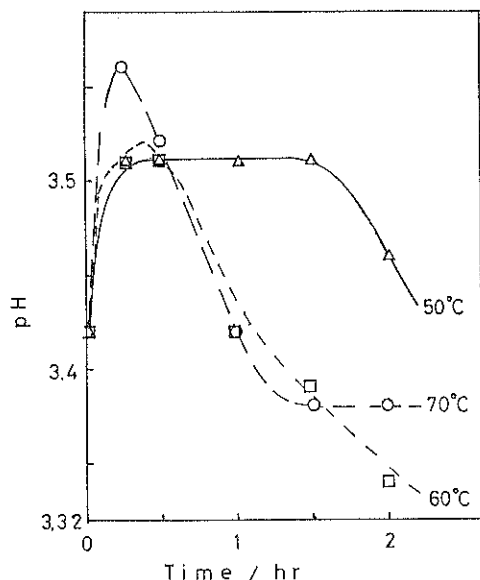


Fig. 4 Change in pH with time, corresponding to the curves in Fig. 3.

度まで過飽和度は上昇せず、その後の加水分解反応により、沈澱を生成する過飽和度に達する。

これらの点からも、皮膜生成機構を pH 上昇の相違により二つに分けることができる。この点は皮膜生成速度と溶液調製時点の pH との関係を検討すると明確になる。

3.4 皮膜生成速度と pH

Fig. 5 に示すように、溶液調製時点の pH の上昇に

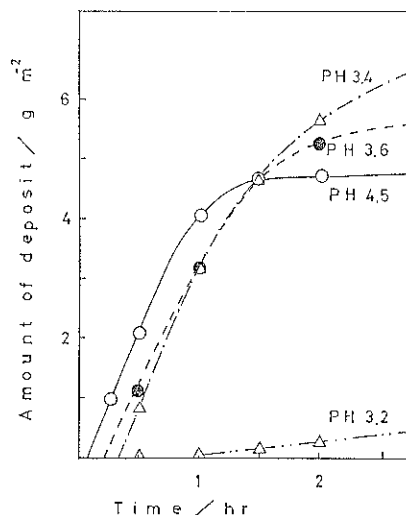
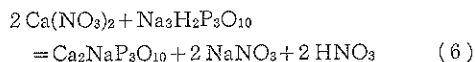
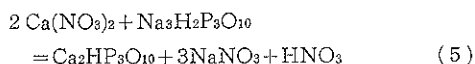
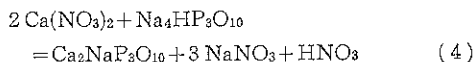
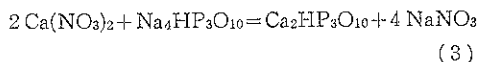


Fig. 5 Change in amount of deposit with time for solutions containing $1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ STP and $1.8 \times 10^{-2} \text{M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at several values of pH at 40 mA cm^{-2} at 70°C .

従って、皮膜生成は反応開始から短時間で生ずる。調製時点の pH が高い程、過飽和に達する pH に近い。従って、調製時点の pH が上昇する程、安定度定数の温度変化による pH 上昇により、溶液は過飽和に短時間で達する。このため、皮膜生成開始は早く、反応開始後 30 分の皮膜生成量は pH=3.4 以上では pH の上昇に従って増大する。pH=3.2 では皮膜を生成しない。pH=3.2 の溶液の pH は過飽和に達する pH から離れているので、初期の pH 上昇では過飽和に達しない。pH=3.2 の溶液はその後の加水分解反応による pH 上昇により過飽和に達し、60 分後に皮膜生成を開始する。

皮膜生成開始後はいずれの pH でも加水分解反応により過飽和度が増大し、皮膜生成量は増大する。pH=3.2 の場合、皮膜生成速度は小さいが、pH が 3.4 になると急激に増大する。しかし、それ以上の pH の上昇による皮膜生成速度の増大は小さい。この点について、反応開始初期の pH 上昇に従って、pH=3.4 以上では過飽和に達するが、過飽和に達した溶液はそれ以上に pH が上昇すると沈澱を生成する。沈澱は過飽和度を低下させるため、過飽和度の増大は小さいと推定される。この沈澱生成による過飽和度の低下は皮膜生成速度を低下させる。従って、時間が経過すると、皮膜生成速度の低下は大きくなり、調製時点の pH が上昇するに従って、低下の度合いは大きくなる。この点は pH と皮膜生成速度の時間変化を比較すると明確になる。

Fig. 7 に示すように、pH が 3.4 及び 3.2 の場合、それぞれ反応開始後 15 分と 60 分まで、pH は上昇し、その後低下する。pH=3.4 の場合、反応開始から温度の上昇に従って、pH は上昇し、溶液は過飽和に達するが、pH=3.2 では温度の上昇だけでは過飽和に達せず、加水分解による pH 上昇で過飽和に達する。過飽和に達した後、加水分解反応により、さらに pH が上昇すると、以下の反応 (3)~(6)



に従って溶液は沈澱を生成し、硝酸を副生するため pH は低下を開始すると推定される。その後、加水分解反応は継続していると推定されるが、pH は低下を継続する。これは沈澱を生成していることを示す。沈澱生成している間、溶液は高い過飽和度に維持されていることを

示す。

pH が 4.5 及び 3.6 の場合、反応開始後、pH は上昇しない。この点は溶液調製時点の pH が高い程、短時間で高い過飽和度になることを示す。pH=4.5 の場合には反応開始直後から、pH=3.6 の場合には約 10 分後から pH は低下を開始する。その後、時間の経過に従って pH は低下するが、時間の経過に従って、pH の低下速度は減少する。この点は沈澱を生成しながら高い過飽和度に維持されるが沈澱量が多いため溶液中の皮膜成分の消費が大きく、また、pH 低下により溶解度が増大するため沈澱生成速度が減少することを示す。従って、pH 低下速度の減少は過飽和度が低下することを示す。いずれの pH でも、時間の経過に従って、皮膜生成速度は減少するが、減少の度合いは溶液調製時点の pH の上昇に従って大きくなる。特に、pH=4.5 の場合は 90 分経過後の減少の度合いは大きい。

pH 変化と皮膜生成速度を比較すると、pH 低下の開始時間と皮膜生成の開始時間は一致し、pH の低下速度が大きい程、皮膜生成速度は大きい。従って、この皮膜生成速度の変化は過飽和度の変化を示す。

溶液中の皮膜成分の濃度減少と溶解度の増大により過飽和度が減少するため、皮膜生成速度が減少すると推定した。しかし、pH 低下によりカソード表面の pH 上昇度合いが減少するため、皮膜生成速度が減少する可能性もある。この結果と高濃度溶液からの皮膜生成状況を比較すればこの点も明確になる。

3.5 高濃度からの皮膜生成

Fig. 6 に示すように、低濃度の場合に比べ、皮膜生成

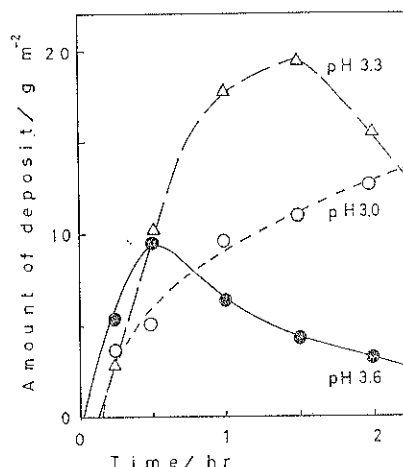


Fig. 6 Change in amount of deposit with time for solutions containing $5.4 \times 10^{-2} \text{M}$ STP and $7.3 \times 10^{-2} \text{M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at several values of pH at 40 mA cm^{-2} at 70°C .

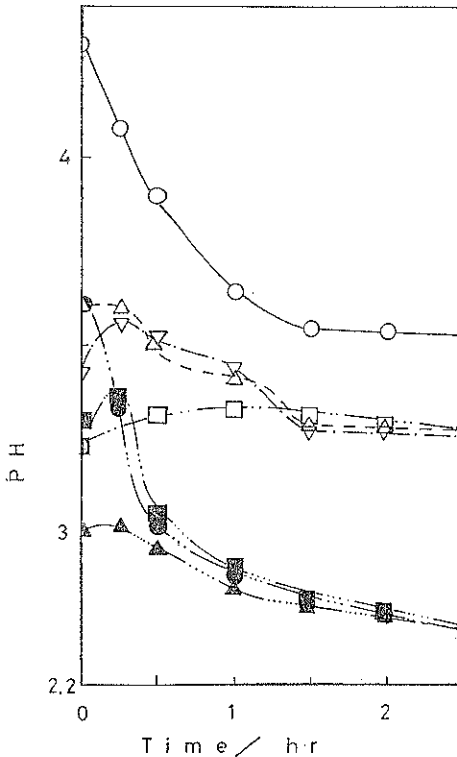


Fig. 7 Change in pH with time, corresponding to the curves in Fig. 5 and Fig. 6; ○, △, ▽, □: Fig. 5; ●, ▲, ■: Fig. 6.

速度は大きく、溶液調製時点の pH が高い程、皮膜生成速度は増大するが、いずれの pH でも時間の経過に従って、皮膜生成速度は減少し、減少の度合いも低濃度の場合より大きい。

Fig. 6 と Fig. 5 の pH を比較すると、Fig. 7 に示すように、いずれの場合も、pH が高いにもかかわらず、Fig. 5 の方が皮膜生成速度は小さい。この点は pH が低い程、溶液中からカソード表面への水素イオンの拡散速度は大きく、金属表面の pH 上昇は Fig. 5 の方が大きいと推定される点を考慮すると、皮膜生成速度が表面の pH の上昇度合いより過飽和度による影響が大きいことを示す。

Fig. 6 の場合、調整時点の pH=3.6 では 30 分後、pH=3.3 では 90 分後から皮膜生成量が減少する。しかし、それらの時間の pH は調整時点の pH=3.0 の場合に比べて高い。pH=3.0 の場合、皮膜生成量は減少しない。従って、皮膜生成量の減少は過飽和度の減少により、皮膜が溶解したと推定される。これらの結果から、時間が経過した場合の皮膜生成速度の減少が、表面の pH 上昇度合いの減少ではなく、過飽和度の減少である点が確認できた。この点はシュウ酸カルシウム皮膜生成

機構^{3,4)}で示した点と一致する。

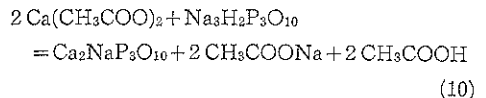
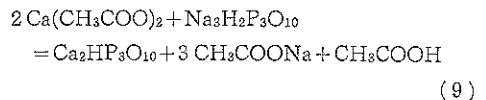
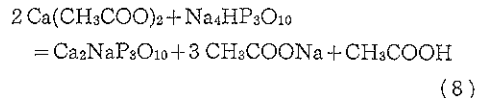
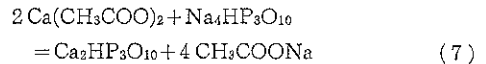
また、試薬濃度が高い溶液からの皮膜生成では、pH が高いと良好な皮膜は生成されないが、pH=3.0 の低い pH の溶液からは沈澱生成により皮膜成分の濃度が減少しても、大きな速度で良好な皮膜生成が可能である。

3.6 酢酸カルシウムによる皮膜生成

これまで皮膜生成機構について以下のように推定した。皮膜生成速度は過飽和度に依存する。溶液の温度上昇によるトリポリリン酸の安定度定数の変化と STP の加水分解反応により、溶液の pH が上昇する。その結果、溶液の過飽和度が上昇する。沈澱反応による pH の低下と皮膜成分濃度の減少のため、過飽和度が低下する。

緩衝作用を示す溶液では、トリポリリン酸の安定度定数の変化による pH 上昇と沈澱反応による pH の低下が抑制される結果、過飽和度の上昇と低下が抑制される。従って、硝酸カルシウムの場合に比べ、15 分までの pH 上昇は小さく、その後の pH 低下もわずかである。その結果、皮膜生成開始時間は遅く、初期の皮膜生成速度も小さくなり、時間が経過しても生成速度の減少はわずかなものになると推定される。

カルシウムイオンを酢酸カルシウムで添加した場合、酢酸カルシウムは緩衝作用があり、沈澱反応は(7)~(10)



の反応が推定される。(7)~(10)の反応では酢酸が副生する。硝酸が副生する硝酸カルシウムを添加した場合に比べ、沈澱反応による pH の低下が小さいと推定される。

Fig. 8 に示すように、結果は推定と同じである。酢酸の緩衝作用により初期 pH の上昇が抑制され、皮膜生成開始時間は遅く、初期の皮膜生成速度も小さくなる。この点は初期の過飽和度の上昇が安定度定数の温度による変化であることが確認できた。酢酸カルシウムの場合でも皮膜成分の濃度減少により皮膜生成速度は減少するが、減少の度合いは小さく、硝酸カルシウムの場合のように、60 分以後も、皮膜生成量は減少しない。

Table 1 Relative composition of a film formed by cathodic deposition.

Component	Ca ²⁺	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺ /P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ ratio (mol)
Relative weight	%	%	%	%	mol ratio
	20	66	12	0.2	1.91

a) Determined by the atomic absorption spectroscopy.

b) Determined by the ion chromatography.

c) Determined by the thermal analysis.

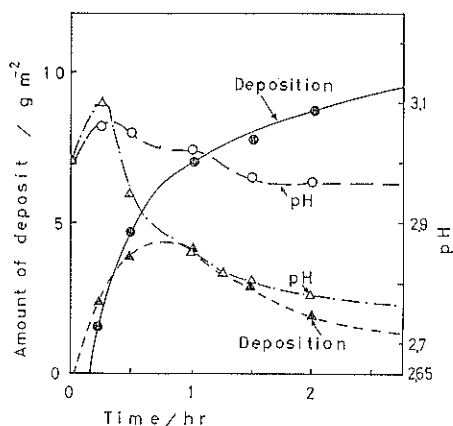


Fig. 8 Change in amount of deposit and pH with time for solutions containing 5.4×10^{-2} M STP and 9.7×10^{-2} M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or 1.0×10^{-1} M $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ at 40 mA m^{-2} at 70°C ; $\circ, \bullet$: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\triangle, \blacktriangle$: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

3.7 X線回折分析

皮膜と沈澱は同一の回折パターンを示すが、比較データがないため同定できなかった。そこで **Fig. 9** に示すように、皮膜および沈澱を酸性水溶液に溶解し、キレート交換樹脂によりカルシウムイオンとナトリウムイオンを交換し、水酸化ナトリウムでアルカリ性に調整した溶液にエタノールを添加した場合に生じる沈澱と、STPを純水に溶解し、エタノールを添加した場合に生じる沈澱とを比較した結果、両方の沈澱は同一の回折パターンを示すが、ピロリン酸ナトリウムから同様な方法で調製した沈澱とは相違する。この沈澱は $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ と推定される。この点と **Table 1** に示す皮膜の分析の結果から、皮膜は水和水を持ったトリポリリン酸カルシウムであると推定される。ナトリウムも少量含有しているがこれは吸着しているか、皮膜の洗浄中にナトリウムイオンが水素イオンと交換したか明確でない。

4. ま と め

トリポリリン酸カルシウムの過飽和溶液中でステンレス鋼を微小電流でカソード分極するとトリポリリン酸カ

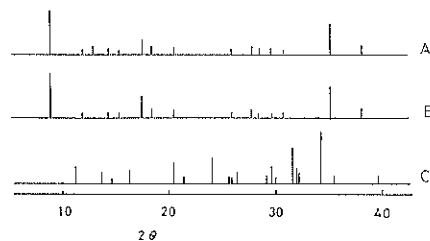


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of precipitate prepared from the film; A: prepared from the film; B: prepared from STP; C: prepared from $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ルシウム皮膜生成ができる。その生成機構を検討した。

STP 溶液について pH の時間の変化を測定した結果、溶液の温度上昇によるトリポリリン酸の安定度定数の変化と STP の加水分解反応により、溶液の pH が上昇する。その結果、STP と硝酸カルシウムを含有した水溶液の過飽和度が上昇する。皮膜生成速度と溶液の pH 変化の測定から、沈澱反応により硝酸が副生するため、pH が低下し、溶解度が増大するためと皮膜成分濃度が減少する結果、過飽和度が低下する。

微小電流密度の場合、表面の pH 上昇は小さく、過飽和度により皮膜生成速度は決まる。従って、高い過飽和度になる試薬濃度、pH、温度を選択すれば極めて小さな電流密度で皮膜生成できる。従って、トリポリリン酸イオン選択性電極の作成も可能である。

皮膜と沈澱の X 線回折分析と成分分析の結果、皮膜は水和水を持ったトリポリリン酸カルシウムと推定される。トリポリリン酸塩は腐食抑制剤として使用されており、この方法でステンレス鋼に対しても付着性の良い皮膜が生成できる。従って、この方法は金属表面処理への適用が可能である。

文 献

- 梶田 勉: 表面科学 **10**, 588 (1989).
- 梶田 勉: 表面科学 **11**, 426 (1990).
- 梶田 勉: 表面科学 **10**, 181 (1989).
- 梶田 勉: 表面科学 **10**, 470 (1989).