

Title	実用金属材料の金属カチオンによる腐食抑制機序の解明と耐食性表面の創製					
Author(s)	李, 礼					
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15353号					
Issue Date	2023-03-23					
DOI	10.14943/doctoral.k15353					
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91448					
Туре	theses (doctoral)					
File Information	Li_Li.pdf					



学位論文

実用金属材料の金属カチオンによる腐食抑 制機序の解明と耐食性表面の創製

李 礼

要旨

金属材料は、日常生活や産業界において幅広い使用されている材料であり、 大きな役割を担っている。その使用に際して腐食が問題になるため、腐食と防 食に関する多数の研究が行われている。適切に防食することで、防食コストは 15% ~ 35%と大幅に削減することができる。防食方法として被覆防食と腐 食抑制剤が主に使用されている。環境保護と防食コストに考慮することから、 使用環境により環境負荷と価格の低い防食方法が望まれている。淡水環境は、 中性溶液で塩化物イオン濃度が低い環境である。一般的に淡水中の金属材料は 腐食しにくいと考えられるが、鋼の腐食速度は海水と淡水で差がないことが報 告されている。先行研究から、既存の腐食因子以外、淡水中に存在する金属カ チオンは金属材料の腐食挙動に影響を与えることが報告されている。金属カチ オンの硬さ、X、により提案した腐食抑制指標、Y、を用いて淡水溶液における 金属材料の腐食速度が整理できる。しかし、淡水における実用構造材料の金属 カチオンによる腐食抑制機序は未解明である。

一方,先行研究から,淡水環境における微量存在する金属カチオンは金属材料の腐食に及ぼす優れた腐食抑制効果があることから,環境負荷と防食コストの低減を両立して積極的に淡水環境へ金属カチオンを供給した耐食性表面を 創製することは新たな防食法となり得る。

本論文においては、淡水環境における,実用金属材料の金属カチオンによる 腐食抑制機序の解明とその機序に基づく耐食性表面の創製を目的としている。 本論文は、5つの章から構成されている。

第1章は序論であり,金属材料の淡水腐食機構及び外部腐食因子について概 説し,既存の腐食指標及び金属カチオンの影響を説明した。また,金属材料の防 食方法を紹介し,淡水中の金属材料の腐食に関する金属カチオンの影響および 被覆防食に関する問題点を提起するとともに,本研究の目的について述べた。

第2章においては、10 mM 塩化物イオン模擬淡水における実用炭素鋼 SM490Y の腐食に及ぼす金属カチオンの影響を用いた電気化学測定および表 面観察分析を伴う浸漬腐食試験により調査し、腐食抑制指標 Y を用いて各種

金属カチオンと炭素鋼の腐食速度の関係を整理した。浸漬腐食試験および電気 化学試験から、Yの大きい金属カチオンは炭素鋼の腐食抑制効果が高いことを 見出した。電気化学試験から、亜鉛イオンは炭素鋼に吸着し、不働態皮膜の欠 陥を減らすことで、実用炭素鋼においても耐食性を向上する防食機構を明らか にした。

第3章においては、腐食を発生しやすいアルミニウム合金 2024-T3 の腐食抑 制効果に及ぼす金属カチオンの影響を明らかにするため、微量金属カチオンを 含む1 mM と 10 mM 塩化物イオン模擬淡水におけるアルミニウム合金 2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響を電気化学測定および浸漬腐食試 験により調査した。腐食抑制指標 Y を用いて各種金属カチオンとアルミニウ ム合金の腐食速度の関係を整理した。浸漬試験から、溶液中の塩化物イオンの 濃度に関わらず、Yの大きい金属カチオンはアルミニウム合金の腐食速度を抑 えることが明らかなり、Yの有効性を確認した。表面・断面の分析結果から、亜 鉛イオンを含む模擬淡水中で生成する腐食生成物のみ亜鉛の存在が観察でき、 腐食生成物の厚さは他の金属カチオンを含む溶液で形成したそれより薄くな ることが分かった。更に、亜鉛イオンな含む溶液で形成したそれより薄くな ることを明らかにした。電気化学試験から、初期腐食において亜鉛イオンは アルミニウム合金に形成する不働態皮膜の欠陥を減少させ、腐食抵抗を向上さ せる腐食抑制機構を提案した。

第4章においては, 亜鉛イオンの腐食抑制機序に基づく耐食性表面の創製を 目指した。電気めっきと低温熱処理により亜鉛供給層を炭素鋼上に形成し, そ の防食効果を浸漬腐食試験および電気化学測定により調査した。定電流分極で 膜厚を高精度に制御して炭素鋼表面に亜鉛めっき層を形成した後, 低温短時間 (400 ℃, 30 min)の熱処理で Fe-Zn 合金層を作製することに成功した。浸漬試験 から, 熱処理試料の Fe-Zn 合金層は Zn 層より溶解速度が遅くなり, 試料の局 部腐食を抑制することを明らかにした。表面と断面の観察・分析から試料上に 緻密な亜鉛腐食生成物で覆われることであることを明らかにした。電気化学試 験から, 熱処理により作製した Fe-Zn 合金層の腐食抵抗は電気めっきままの亜 鉛層より高くなることを明らかにした。これらの結果から金属カチオンの腐食

ii

抑制機序を用いる耐食性界面を創製する目的を達成できる。

第5章において,本論文を総括した。

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 水溶液中の金属材料の腐食機序	1
1.3 淡水に金属腐食の影響因子	3
1.3.1 溶存酸素濃度の影響	3
1.3.2 温度の影響	3
1.3.3 pHの影響	5
1.3.4 アニオンの 影響	6
1.3.5 金属カチオンの影響	7
1.4 金属材料の防食方法	
1.4.1 被覆防食	
1.4.2 電気防食	9
1.4.3 腐食抑制剤	
1.5 本論文の目的と構成	11
参考文献	
第2章 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	17
2.2.1 試料	17
2.2.2 模擬淡水	
2.2.3 浸漬腐食試験	
2.2.4 電気化学試験	
2.2.5 表面観察と分析	19
2.3 結果	19
2.3.1 浸漬試験	19
2.3.1 電気化学試験	
2.4 考察	24
2.5 結論	
参考文献	
第3章 模擬淡水における AA2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響	45
3.1 緒言	
3.2 実験方法	
3.2.1 試料	
3.2.2 模擬淡水	
3.2.3 浸漬腐食試験	
3.2.3 電気化学試験	
3.3 結果	
3.3.11 mM 塩化物イオン含有溶液に浸漬前後の試料写真	
3.3.2 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬後試料の表面写真	
3.3.3 浸漬前後の質量変化	49
3.3.4 浸漬後試料表面の XPS 分析	49

3.3.5 浸漬後の試料断面分析	50
3.3.6 浸漬後試料の断面 AES 分析	51
3.3.7 電気化学試験	52
3.4 考察	53
3.5 結論	55
参考文献	56
第4章 亜鉛イオンの腐食抑制機序に基づく新たな防食処理法の開発	78
4.1 緒言	78
4.2 実験方法	78
4.2.1 電気 Zn めっきと熱処理による耐食性表面の形成	78
4.2.3 浸漬腐食試験	79
4.2.3 電気化学試験	80
4.3 結果	80
4.3.1 電気 Zn めっき層の作製及び熱処理の影響	80
4.3.1 浸漬後の溶液の概観と試料の表面写真	81
4.3.11日間浸漬前後試料の表面 SEM 写真	82
4.3.21日間浸漬後試料の表面 XPS 分析	82
4.3.3 3 日間浸漬後試料の表面 SEM 写真	83
4.3.3 3 日間浸漬後試料の表面 XPS 分析	83
4.3.3 浸漬前後の試料の質量変化	83
4.3.2 電気化学測定	84
4.3.2.1 開回路電位(OCP)測定	84
4.3.2.2 電気化学インピーダンス(EIS)測定	84
4.4 考察	85
4.5 結論	86
参考文献	87
第5章 総括	104
研究業績目録	106
謝辞	108

第1章 序論

1.1 研究背景

金属材料は、日常生活や産業界において幅広い使用されている材料であり、 大きな役割を担っている¹⁻⁵。しかし、2014年の世界腐食学会(WCO)の報告か ら、金属腐食による年間平均損失額は2.4兆米ドルで、世界の国民総生産額の 3%に相当し、米国に代表される先進国は約4%を占める⁶。腐食による損失額 は、既存の防食方法を適切に利用すると、15%(\$3,750億)から35%(\$8,750億) に削減することができる。

金や銀,白金などの一部の貴金属を除き,ほとんどの金属元素は化学的に不 安定であり,周囲の環境中の酸素や水と自発的に反応し,金属酸化物が生成す る。そのため,貴金属以外の金属は5-10 nm 程度の薄い金属酸化物層が形成 する傾向がある。この金属酸化物層は,バリアとして周囲の環境を遮断し,通 常不働態皮膜と呼ばれる⁷⁾。不働態皮膜の安定性は,金属組成と環境条件に依 存する。一般的に金属材料は乾燥環境において腐食しないが,水溶液に浸漬す ると塩化物イオンなどの腐食性アニオンの攻撃を受けて不働態皮膜が容易に 破壊し,腐食が発生する。金属腐食に及ぼす外部因子として,溶存酸素,温度, pH 及び溶存塩類との関連性が長い間研究されてきた^{8,9)}。しかし,上記の腐食 因子を考慮した場合でも,淡水中の金属腐食に有意な差を生じることがある¹⁰⁾。 したがって,腐食の予測や防食のため,金属材料の淡水腐食における,他の腐 食因子を考慮する必要がある。

1.2 水溶液中の金属材料の腐食機序

水溶液中での金属材料の腐食挙動は、金属や合金の種類によって異なる。鋼の場合では、アノード領域で鉄が酸化反応を起こし、鉄(II)イオン(Fe²⁺)を 形成し、電子を放出する¹¹⁾。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} (\mathcal{T} / - ド反応)$$
 1-1

カソード反応は酸素を含む中性溶液である淡水中では式(1.2)で示される O2

の還元反応で、アノード反応で生成した電子が消費される。

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-($$
カソード反応) 1-2

酸素を含む中性溶液中で,金属の表面では式(1.1)と式(1.2)の反応が同時に発生するため,アノード領域で生成した鉄イオンとカソード領域で生成した水酸化物イオンと反応して,式1-3と1-4のように鉄の水酸化物を生成する^{11,12}。

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe (OH)_2$$
 1-3

水溶液中でのアルミニウムの腐食により, pH に依存していくつかの化学種 を形成する。NaCl 水溶液中における, アノード領域でアルミニウム基材はア ルミニウムイオンに急速に変化する(10⁻⁵秒以下)^{13,14}。

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$
 (アノード反応) 1-4

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-($$
カソード反応) 1-5

一般的に,アルミニウムイオンはマイクロ秒程度で水和反応を起こし,六配 位錯体を形成する。水和したアルミニウムイオンは急速に加水分解され,加水 分解物を得る^{13,14)}。

$$A1^{3+} + H_2O \rightleftharpoons A1 (OH)^{2+} + H^+$$
 1-6

生成した水酸化物は溶液中の溶解度を超えれば,沈殿して金属を覆うことなり,更に水酸化物が脱水反応を起こすと酸化物を形成すると考えられる。金属 上に形成した酸化物または水酸化物皮膜は不動態皮膜と呼ばれる。

水溶液中における金属材料の耐食性は,主に大気中で形成する酸化物皮膜と 水溶液中で形成する水酸化物皮膜に依存する。塩化物イオンは,鋼上に水溶液 中で生成する Fe (OH)₂ と容易に反応して,溶解性の高い腐食生成物を生成す るため,鋼の保護膜を破壊する。ステンレス鋼,アルミニウム,チタンのよう な金属材料に生成した不働態皮膜は,緻密であると同時に,素地と強い結合し て,高い耐食性を示す。しかし,塩化物イオンを含む水溶液中において金属材 料表面の不働態皮膜が塩化物イオンの攻撃により局部的に溶解して微小な欠 陥が形成する。電荷の中性条件を実現するために,塩化物イオンが欠陥に凝縮 し,欠陥部分の塩化物イオン濃度が高くなり,pH が低くなるため,激しいい 局部腐食が起こり,欠陥がより大きな孔と成長する。最後は不働態皮膜が破壊 され,金属素地の溶解が始まる。

1.3 淡水に金属腐食の影響因子

1.3.1 溶存酸素濃度の影響

水や溶液に含まれる溶存酸素は金属の腐食過程において重要で複雑な役割 を果たす。その理由は、溶存酸素は中性、アルカリ性および酸性溶液中でのカ ソード反応に関与するためである¹⁵⁾。

鋼の場合,溶液中の溶存酸素濃度の増加により,鋼材腐食速度が増加することが多い¹⁵⁾。カソード反応は,バルク溶液から鋼への酸素の拡散速度によって制限され,このときの電流を酸素拡散限界電流と呼ぶ。一方,鋼の腐食反応により生成される腐食生成物層は,バルク溶液から金属表面への酸素拡散速度を低下させる。FOROULIS ら¹⁶⁾の結果から,低濃度の場合,溶存酸素が鉄と腐食生成物界面で還元されことで腐食が進行する。高濃度の場合,拡散してくる酸素により Fe (OH)² 膜の酸化が部分的にすすみゲル状の水酸化鉄膜となる。酸素濃度が上昇すると,鉄の腐食も速くなる。しかし,このような環境では保護性のある腐食生成物も形成する。そのため,腐食速度と酸素濃度もしくは酸素の供給速度は直線関係にならない。

アルミニウムのような不働態化能力の高い金属は,使用中に不働態皮膜に欠陥が生じても水溶液中に存在する溶存酸素で容易に不働態皮膜が修復されるため,多くの環境中で高い耐食性を示す。世利らは¹⁷⁾,0.1 M NaCl 脱気又は通気溶液中でのAl-Fe 合金の腐食を調査した。窒素による脱気水溶液における質量損失は通気より2倍になることを報告した。石井らは¹⁸⁾,高純度水におけるアルミニウムの腐食に及ぼす溶存酸素の影響を調査し,溶存酸素濃度が存在しない場合,カソード領域で水素発生反応を確認したが,溶存酸素の濃度が高くなると,水素の発生量が低下することを報告した。

1.3.2 温度の影響

反応速度論の観点から考えると,腐食は電気化学反応であるため,その速度 は温度の上昇に伴って速くなると考えられる。Rizzoらは¹⁹⁾,1 mass% NaCl 溶 液における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす温度の影響を調査し,温度が腐食速度と FeCO₃の生成の両方に影響を与えることを報告した。40 ℃と 80 ℃において炭 素鋼の腐食速度を調べた結果から,80℃における炭素鋼の腐食速度が40℃と 比べて10倍低下することを明らかにした。これは,80℃で生成するFeCO₃の 生成速度が速くなり,より緻密な構造を持ち,保護性が高かったことが理由で ある。Souzaらは²⁰⁾,X65炭素鋼の腐食挙動に及ぼす温度の影響を調査し,電 気化学試験の結果から,温度は腐食反応と腐食機序に影響する主な要因である ことを報告した。Benamorらは²¹⁾,油田の生産水における炭素鋼の腐食挙動を 明らかにするため,回転電極を使用して流速と温度の影響を調査した。腐食速 度の結果から,温度と試料の回転速度が上昇すると,腐食速度が増加する。さ らに,試料表面の孔食と割れが温度と試料の回転速度の上昇と伴い増加するこ とを明らかにすした。

アルミニウムの場合,水道水における 20°C から 40°C に上昇すると腐食が 速くなり,それ以上の温度では逆に減少することが報告された²²⁾。石井らは²³⁾, 20°C から 40°C の溶存酸素濃度が 0.1 ppm 以下の高純度水で A3003 の腐食試 験を行った。温度を上昇すると,試料上に堆積した腐食生成物の量が増加した。 しかし,腐食生成物の堆積量がある厚さになると腐食は停止することも明らか した。Chen らは²⁴⁾,エチレングリコール-水溶液中で 3003 アルミニウム合金 の腐食挙動に及ぼす温度の影響を動電位分極測定と電気化学インピーダンス を用いた,その結果,アノードのアルミニウム溶解とカソードの酸素還元反応 が温度の上昇によって促進されることが示された。しかし、温度が 60°Cを超 えると、酸素の溶解度と濃度が低下し、カソード反応が阻害された。Cao らは ²⁵⁾,模擬海洋大気環境における 2A02 アルミニウム合金の腐食挙動に及ぼす 温度の影響を調査した。高温(>60 °C)の場合,溶存酸素の溶解度が低下し、液 膜中の酸素拡散性を高めるだけでなく、イオン(CI など)の輸送を促進し、アル ミニウム腐食生成物の生成を加速することが明らかにした。AlO(OH)の生成は 不働態皮膜の内層をより緻密になり,腐食を妨げる可能性がある。

金属の腐食に及ぼす温度の影響は複雑であり,溶液環境の温度は腐食速度を 決定しているカソードとアノード反応速度を加速し,金属上への腐食生成物の 付着や,腐食生成物の厚さと保護性に影響を与える。環境の温度分布が不均一 な場合,材料の腐食過程にも大きな影響を与える。

1.3.3 pH の影響

水溶液の pH 変化による影響は、金属の種類によって異なる。pH が上昇す ると金属の不働態皮膜が緻密になり、腐食は抑制されるが、ある値以上になる と金属の溶解が加速する。pH が低下すると、水素の発生が促進されるため、 金属の腐食も速くなる。また、金属に不働態皮膜がある場合、水溶液の pH が 変化すると、不働態皮膜の溶解に影響を与えるため、腐食にも影響を与える可 能性がある。Prawoto らは²⁶⁾、二相鋼の腐食速度が溶液の pH の上昇に伴って 低下することを報告した。pH は、腐食の分野だけでなく、多くの化学処理に おいて最も重要な制御因子である。Rhee らは²⁷⁾、炭素鋼の腐食挙動に及ぼす pH の影響を調査した。炭素鋼の腐食速度は pH の上昇とともに低下すること を明らかにした。これは、鉄の酸化物の溶解度が高く、不安定であることと関 連している。また、金属腐食に及ぼす一部の不溶性または難溶性の沈殿物は、 保護的な役割を果たすことを報告した。

淡水腐食の例としてボイラーについて述べる。ボイラー水の pH は炭酸の生成を避けるために 9.0 以上に制御されている²⁸⁾。さらに、ボイラーの腐食防止の観点からは、8.5 から 9.5 の間に維持する必要がある²⁹⁾。Bonner らは³⁰⁾、ボ イラー水の pH を 8.5 以上に維持することでボイラーの腐食を最小限に抑えられると報告している。純水の場合、大気に接触すると二酸化炭素(CO₂)を吸収し、炭酸を生成する。炭酸は金属の腐食を促進する酸性物質であり、炭酸塩と平衡状態にある重炭酸塩に解離する³¹⁾。Matsunami らは³²⁾、25~90°Cの温度の硫化物やアンモニウムを含む溶液中における炭素鋼の腐食速度が pH の上昇とともに徐々に減少すること報告している。

アルミニウムの場合, 金属の腐食はその電位と密接に関係しており, 金属の 電位は pH に大きく依存する³³⁾。このことから, pH が金属の腐食に重要な役 割を担っていることは明らである。Zaid らは³⁴⁾, 電気化学測定により, アルミ ニウム合金表面の耐食性は, 中性領域では他の pH 領域と比較して半減するこ とを報告した Huang らは³⁵⁾, アルミニウム合金の不均一腐食が pH の上昇に 伴って減少し, 高温条件における, アルミニウム合金の腐食が pH に依存しな いとことを報告した。

1.3.4 アニオンの影響

<u>塩化物イオン</u>: CFは金属表面に容易に吸着し,不働態皮膜を破壊して腐食を 開始させる。この過程では、CFは反応に寄与するだけでなく,触媒的な役割も 果たす。そのため、微量の CFでも金属材料の腐食に大きく寄与する^{36,37)}。金 属材料の腐食機序,腐食生成物の組成および錆層の保護特性に及ぼす CFの影 響についていくつかの研究がある。Nishimura らは³⁸⁾,鉄の腐食生成物中の β-FeOOH 量が CF濃度の増加とともに増加することを報告した。分析結果から, β-FeOOH は乾湿繰り返しにおいて緑錆から変換すること、緑錆の生成量は CF 濃度に依存することを確認した。β-FeOOH の生成により、CFが錆層を透過し て鋼材に到達し、腐食を促進する。Kamimura らは³⁹⁾、CF濃度の異なる雰囲気 に暴露した耐候性鋼が生成する腐食生成物を調査した。CF濃度は低い工業・農 村の場合、腐食生成物として α-FeOOH と γ-FeOOH のみ検出した。CF濃度が高 い海浜地域の場合、CFにより β-FeOOH と Fe₃O₄ の形成が促進されることを報 告した。

Zaid らは³³⁾, 0.003 wt%~5.5 wt% NaCl 溶液における AA6061 の孔食感受性 を調査した。Cl-濃度の増加により孔食電位,腐食電位ともにわずかに活性値に 移行した。Cicolin らは⁴⁰⁾,酸性溶液において Cl-濃度が高くなると,アルミニ ウム合金 6082-T6 の腐食速度に影響を与えないことを報告した。これは,酸性 溶液におけるアルミナの溶解度が高いため,初期の不動態化が妨害されている ことによる。アルカリ性溶液中では,塩化物イオン濃度の増加とともに孔食に よる電流は著しく増加した。

<u>硫酸イオン</u>:大気中の SO₂分子は水に溶けやすく,不安定な亜硫酸塩を形成 し,水溶液中で HSO³⁻, H⁺, SO₃²⁻を生成する。溶液中に溶存酸素が存在すると HSO³⁻ はさらに酸化されて安定な SO₄²⁻となり, 錆層に吸着する。その結果, 溶解性の腐食生成物が多くなり腐食を加速する⁴¹。Allam らの結果から⁴², 錆 層に硫酸鉄を形成すると,硫酸鉄の溶解により SO₄²⁻が生成して, 錆層と金属 の界面で硫酸鉄が継続的に形成する。

<u>炭酸イオン</u>:大気中の CO₂は水溶液に溶解して,鋼材表面の pH が低下になり,鋼材や腐食生成物皮膜の溶解が促進するため,触媒として反応初期に腐食

が促進する⁴³⁾。炭酸鉄は溶解度が低いため,鋼材の表面に沈殿して保護被膜を 形成し,鋼材の腐食をある程度抑制することができる⁴⁴⁾。そのため,炭酸鉄の 量が増えると,腐食速度が低下する。

1.3.5 金属カチオンの影響

水溶液中の金属腐食に及ぼす金属カチオンの影響を明らかにするためには, 表面酸化膜に金属カチオンを取り込ませることが重要である。そこで,このよ うな金属カチオンの影響を解明するために,Lewisは⁴⁵⁾,Hard and Soft Acid and Bath (HSAB)理論を導入して,ルイス酸・塩基をそれぞれ「硬い」と「柔らか い」に分類している。硬い酸と硬い塩基は安定なイオン結合を形成し,軟らか い酸と軟らかい塩基は安定な共有結合を形成する⁴⁶⁾。しかし,HSAB 概念は定 性的な概念であるため,結合力の定量値を示すことはできない。金属カチオン の硬度は,HSAB 理論に基づいて,金属カチオンの硬さは*X*を用いて,以下の ように表す⁴⁷⁾。

$$X = [X_{\rm M}^0 + (\sum I_n)^{1/2}]^2 / 10$$
 1-7

X⁰_Mは金属の電気陰性度, ΣI_nは中性金属原子から所定の酸化状態までのイオ ン化の総和を表す。金属カチオンの硬度X(式1-15)は、結合力を示す定量的 な指標である。Zhang らは⁴⁸⁾,304ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす、異なる 硬さ、X、を持つ金属カチオンの影響を研究し、カチオンの硬さが硬くなると 抑制効果が高くなることを報告している。Otani⁴⁹⁾らや Saiful⁵⁰⁾らは、CIを含む 水溶液中での金属の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響に着目し、金属カチ オンが不働態皮膜上に保護膜を形成することで、塩化物イオンの攻撃を防ぐこ とを報告している。Saiful らは⁵¹⁾,高温模擬淡水における軟鋼の腐食に及ぼす 微量添加した金属カチオンの影響を調査し、Zn²⁺の腐食抑制効果が一番高いこ とを報告している。しかし、淡水環境における炭素鋼の腐食に及ぼす金属カチ オンの影響は、直線的な関係を示さないことが報告した⁵⁰⁾。大谷らは、Fe₂O₃ と金属カチオン層でそれぞれの体積の差により結合界面に応力が生じ、破壊が 生じるほどその応力が大きい場合は表面層の耐食性が低下すると考えられて、 式 1-8 のようにモル体積差ΔVを用いて、式 1-16 新規腐食抑制指標 Y を提案し た 52)。

$$\Delta V = \frac{|V_{cal} - V_{Fe2O3}|}{V_{Fe2O3}}$$
 1-8

 $Y = X \times \Delta V^{-1} / 10$ 1-9

Yを用いて整理した模擬淡水水中での炭素鋼とアルミニウム合金の腐食速 度と腐食インピーダンスは、1に近い相関関係を有することがわかる。このこ とから、Yは炭素鋼とアルミニウム合金の淡水腐食に対する金属カチオンの腐 食効果の指標となることが実証された。

1.4 金属材料の防食方法

1.4.1 被覆防食

被覆防食には無機・有機・複合の皮膜で覆い,腐食環境から遮断する防食方 法である。金属亜鉛は無機皮膜に最も使用する防食材料である。亜鉛被覆は優 れた耐食性,接着性及び被覆性を持つ。また,犠牲陽極として電気化学的保護 作用がある⁵³⁾。亜鉛被覆には,電気亜鉛めっき,熱拡散亜鉛めっき,溶射亜鉛 めっき,溶融亜鉛めっきが主に使用されている^{53,54)}。

<u>電気亜鉛めっき</u>:電気亜鉛めっきは,電解液中のZn²⁺が電界の作用により試料表面に電着し,その表面で結晶化して金属亜鉛を形成する。電気亜鉛めっき層の表面が平らで緻密であり,不働態化後に色が変わり,金属材料の耐食性,耐摩耗性を向上する。しかし,電気亜鉛めっき層は薄いため,高い耐食性が要求される使用環境において使わず,主に腐食性の低い環境(屋内環境など)で使用する⁵⁵⁾。

熱拡散亜鉛めっき:熱拡散を使用して亜鉛めっきを行う方法である。粉体熱 拡散亜鉛めっきと機械的熱拡散亜鉛めっきに分けられる。粉末熱拡散亜鉛めっ きは,洗浄した試料を粉末亜鉛で充填し,ゆっくり回転して炉内で加熱する。 浸透処理または拡散処理によって耐食性が良い均一な亜鉛の層を形成する。 機械的熱拡散亜鉛めっきでは,鋼鉄部品を水と衝撃媒体(ガラス玉など)と共 に専用の圧延バレルに入れ,室温で撹拌しながら亜鉛粉末と活性剤を連続的に 添加し,鋼鉄表面に亜鉛めっき層を形成する。機械的亜鉛めっきは,連続生産 性が高く,低コストで環境汚染が少なく,返品の必要がない高強度の部品の要

求を満たすことができる 56,57)。

<u>溶射亜鉛めっき</u>: 亜鉛溶射めっきは,高温溶射技術を用いて亜鉛または亜鉛 合金を溶融状態に加熱し,圧縮空気で生成した高速空気流を用いて亜鉛溶融物 を鋼鉄表面に吹き付けて固体亜鉛または亜鉛合金層を形成する方法である。溶 射めっきでは,皮膜形成速度が高く,溶射加工寸法に制限なし及び現場施工が 可能など利点を持ち,屋外の大型鋼構造物,特に橋梁,橋脚,鉄骨,水上バイ ク,都市交通機器,建物などの古い鋼構造物の模様替えや腐食保護に適用する ⁵⁸⁾。

<u>溶融亜鉛めっき</u>:鋼鉄材料を溶融亜鉛液に浸漬した後取り出して,材料表面 に付着した亜鉛または亜鉛合金の皮膜を生成するプロセスである⁵⁹⁾。溶融亜 鉛めっきは,1742年にはフランスで開発され,1836年にフランスで最初の特 許が発行された,最も古い亜鉛めっき方法である。溶融亜鉛めっきは操作がや すく,便利で生産性が高く,コストも低く,皮膜の厚さを制御しやすいので, 耐食性を高めることができる。

1.4.2 電気防食

金属の腐食原理に基づく,金属材料は長時間海水に浸漬するとき,金属材料 表面の電子が不均一な分布し,いくつかの小さいカソードおよびアノード領域 が生成する。金属表面のアノード領域が腐食を起こし,電子を失う。カソード 領域には周囲の媒体に電流が流れるので,カソード領域の金属の腐食速度は低 下するか,あるいは腐食しない。したがって,電気防食の最も基本的な原理は, 保護された金属素地に電子を補足して,金属素地の全体状態が電子の過剰を示 すようにし,金属の腐食速度を低下し,あるいは止めることができる⁶⁰。金属 材料の電気防食は、2つの方法がある。

<u>犠牲陽極保護法</u>⁶¹: 犠牲陽極保護法は,同じ電解質における,保護された金 属材料と活性金属と接続することである。アノードとして活性金属は電子を失 って腐食し,カソードとして保護された金属材料は電子を獲得して電子余剰状 態になる。保護された金属材料は表面のどの位置でも同じ負電位なので,電子 を失うことなく金属を保護している。最も使用される活性金属は,電気化学的 に活性なマグネシウム,アルミニウム, 亜鉛およびそれらの合金である。

<u>外部電流保護法</u>^{62,63}:保護される金属を外部電源に接続してカソードとし, 金属をカソード的に分極する。外部電流保護法と犠牲陽極保護法は,いずれも 金属が電子を失ってイオン状態にならないようにするものでありが,外部電流 保護法は外部電源を通じて電子を供給し,保護される金属の電位を変化させる ことで,保護される金属の表面に電子が集まり,全体として低電位状態になる。 ある程度まで金属表面の電子蓄積,腐食電流がゼロになると,元の一次電池の 効果を抑制するために,この方法を用いて,同じ負の電位状態の全体の金属マ トリックス,金属腐食の発生を減らすか,あるいは防ぐことができる。外部電 流保護方式は,コストが高く,外部電源が必要だが,保護効果は高い。

1.4.3 腐食抑制剂

腐食抑制剤は,環境に少量添加することで金属材料の腐食を抑制する物質と 定義されている 64-67)。実用上大まかに無機系腐食抑制剤と有機系腐食抑制剤と 分類されることが多い。無機系腐食抑制剤は亜鉛塩,ケイ酸塩,リン酸塩,ク ロム酸塩及びモリブデン酸塩などが多い。無機腐食抑制剤は一般的に金属表面 を酸化させ,不動態化膜を生成するか,金属表面のカソード領域に沈殿膜を形 成して腐食を抑制する目的を達成する。無機系カソード抑制剤の例として、マ グネシウム, 亜鉛, ニッケルのイオンが溶液中の水酸基と反応し, Mg (OH)2, Zn (OH)2, Ni (OH)2 という不溶性の水酸化物を形成して、金属表面のカソード 領域に沈殿して、表面のカソード反応を抑制する⁶⁸⁾。有機腐食抑制剤には多く の種類があり、一般的に孤立電子を持つヘテロ原子や π 電子を持つ物質であ る。分子中の親水基が材料表面に結合し、金属の二重電気層構造を変化させ、 絶縁皮膜を生成する。疎水基を材料表面に結合し、疎水膜を形成することで、 腐食性溶液を遮断する。アミン系腐食防止剤は、広く使用されている腐食抑制 剤の一つである。短鎖の脂肪族アミンは水に溶けやすく, C5以上の脂肪族アミ ンの水溶性は徐々に低下する。脂肪族アミンの孤立電子と金属の活性吸着中心 が吸着層を形成し、炭素の数の増加に伴い、別のコアセルベートの層が形成す ることがある⁶⁹⁾。Fouda らの研究から⁷⁰⁾,電気化学的試験により,脂肪族アミ ンがカソード腐食防止剤であることを得た。C1-C4の脂肪族アミンをヨウ化物 イオンと化合させ、H₂SO₄媒体中での炭素鋼の腐食防止効果を検討した。Cの

数が多いほど,腐食抑制性能は高い。Alsabagh らの研究から⁷¹,濃度の異なる ポリエステル脂肪族アミンの炭素鋼に対する腐食抑制性能を研究した。分子内 に長鎖と複数の吸着中心があるため,表面を覆う面積が大きく,腐食抑制効果 は添加量の増加とともに良好になる。脂肪族アミンの腐食抑制性能は,分子鎖 の長さと関係がある。分子鎖の長さは,より多くの吸着中心を意味し,材料表 面に緻密で安定した保護膜を生成することができ,腐食抑制性能はそれに応じ て増加する。

1.5 本論文の目的と構成

本論文では,塩化物イオン濃度の低い模擬淡水における実用炭素鋼とアルミ ニウム合金の腐食に及ぼす金属カチオンの腐食抑制機序の解明を目的として いる。金属カチオンの影響を明らかにするため,腐食抑制指標 Yを用いた。更 に,Zn²⁺の腐食抑制機序に基づく新たな防錆法の開発を目指し,電気めっきと 低温熱処理により Zn 供給層を炭素鋼上に形成し,その防食効果を調査した

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章は序論であり,金属材料の淡水腐食機序及び外部腐食因子について概 説し,既存の腐食指標及び金属カチオンの影響を説明した。また,金属材料の 防食方法を紹介し,淡水中の金属材料の腐食に関する金属カチオンの影響およ び被覆防食に関する問題点を提起するとともに,本研究の目的について述べた。

第2章においては、模擬淡水における炭素鋼 SM490Y の腐食挙動を用いた 浸漬腐食試験および電気化学測定による考察した。第1章で示唆された金属カ チオンの硬さ X による腐食抑制指標 Y を用いて、金属カチオンの腐食抑制効 果を明らかにした。

第3章においては,浸漬試験および電気化学的試験により,アルミニウム合金 2024-T3 の淡水腐食への防食効果に及ぼす微量金属カチオンの影響を明らかにした。また,異なる金属カチオンによる腐食機序を明らかにした。

第4章においては、Zn²⁺の腐食抑制機序に基づく新たな防錆処理法の開発を 目指し、電気めっきと低温熱処理によりZn供給層を炭素鋼上に形成し、その 防食効果を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。

第5章においては、本論文を総括した。

参考文献

1) I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. pellice, I. Milosev and S. Cere; Surf. Coat. Technol., 265 (2015) 106.

2) S. Khara, S. Choudhary, S. Sangal and K. Mondal, Surf. Coat. Technol., 296 (2016)203.

3) M. A. Amin and M. M. Ibrahim; Coross. Sci., 53 (2011) 873.

4) E. Tada and H. Kaneko; ISIJ Int., 51 (2011) 1882.

5) N. R. Baddoo; J. Constr. Steel. Res., 64 (2008) 1199.

6) R. Bender, D. Féron, D. Mills, S. Ritter, R. Bäßler, D. Bettge and M. Zheludkevich;Corros. Mater., (2022)

7). Gullman J; Laborativ Arkeologi, 5 (1991) 189.

8) L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso; J. Phys. Chem. C., 119 (2015) 16004.

 9) C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, I. B. Obot; J. Phys. Chem. C., 120 (2016) 11598.

- 10) 日本アルミニウム協会編集;アルミニウムハンドブック第七版,日本アル ミニウム協会(2007).
- 11) D. W. King, H. A. Lounsbury, F. J. Millero Environ. Sci. Techno., 29 (1995) 818.
- 12) W. Li, K. Nobe, A. J. Pearlstein; Corros. Sci., 31 (1990) 615.
- 13) D. Zhu, W. J. Ooij; Corros. Sci., 45 (2003) 2163.
- 14) S. M. Moon, S. I. Pyun; Corros. Sci., 39 (1997) 399.
- 15) R. W. Revie; Jhon Wiley & Sons, (2008).
- 16) Z. A. Foroulis; Corrosion, 35 (1979) 340.
- 17) 世利修美,田頭孝介;軽金属,37(1987)103.
- 18) 石井勝也, 尾崎良太, 金子賢治, 増田正孝; 日本金属学会誌, , 70 (2006) 845.
- 19) R. Rizzo, S. Baier, M. Rogowska and R. Ambat; Corros. Sci., 166 (2020) 108471.
- 20) R. C. Souza, B. A. Santos, M. C. Gonçalves, E. M. Júnior, T. A. Simões, J. R.

Oliveira and A. H. Bueno; J. Pet. Sci. Eng., 180 (2019) 78.

21) A. Benamor, A. G. Talkhan, M. Nasser, I. Hussein and P. C. Okonkwo; J. Electroanal. Chem., 808 (2018) 218.

22) 伊藤伍郎; 軽金属, 31, 683 (1981).

23) 石井勝也,尾崎良太,金子賢治,増田正孝;日本金属学会誌,,71 (2007)1080.

24) X. Chen, , W. Tian, , S. Li, , M. Yu and J. Liu; Chinese J. Aeronaut., 29 (2016) 1142.
25) M. Cao, L. Liu, L. Fan, Z. Yu, Y. Li, E. E. Oguzie and F. Wang; Materials, 11 (2018), 235.

26) Y. Prawoto, K. Ibrahim and W. B. Wan Nik, Arab. J. Sci. Eng., 34 (2009) 115.

27) I. H. Rhee, H, Jung, D. Cho; Nucl. Eng. Technol., 46 (2014) 431.

28) S. Basu, Boiler chemistry control and treatment of feed water, Elsevier SciTech Connect, (2015).

29) Handbook of Industrial Water Treatment, General Electric Company, (2012).

30) E. J. Bonner; Prime Conference Proc. Instn. Mech. Engrs., 181 (1967)24.

31) I. G. Wenten, F. Arfianto; Desalination, 314 (2013) 109.

32) K. Matsunami, T. Kato and K. Sugimoto; Int. J. Press. Vessel. Pip., 45 (1991) 179.

33) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions 2nded.,
 English, NACE, (1974).

34) B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid and S. Handji; Corros. Sci., 50 (2008) 1841.

35) I. W. Huang, B. L. Hurley, F. Yang and R. G. Buchheit; Electrochim. Acta, 199 (2016) 242.

36) T. E. Graedel and R. P. Frankenthal; J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2385.

37) F. Corvo, N. Betancourt, A. Mendoza; Corros. Sci., 37 (1995) 1889.

38) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama; Corrosion, 56 (2000) 935.

39) T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita and H. Uchida; Corros. Sci., 48(2006) 2799.

40) D. Cicolin, M. Trueba, S. P. Trasatti; Electrochim. Acta, 124 (2014) 27.

41) R. W. Revie; John Wiley & Sons, (2008).

42) I. M. Allam, J. S. Arlow, H. Saricimen; Corros. Sci., 32 (1991) 417.

43) F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nesic and H. Castaneda; Corros. Sci., 52 (2010)

509.

- 44) C. De Waard, D. E. Milliams; Corrosion, 31 (1975) 177.
- 45) G. N. Lewis; Chemical Catalog Company, Incorporated, (1923).
- 46) R. G. Pearson; J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- 47) M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito and Y. Yoneda, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2658.
- 48) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna: Corros. Sci., 47(2005), 1049.
- 49) K. Otani, M. Sakairi and T. Kikuchi: Zairyo-to-Kankyo, 59 (2010), 330.
- 50) M.S. Islam, K. Otani and M. Sakairi: Corros. Sci., 140 (2018) 8.
- 51) M.S. Islam, K. Otani and M. Sakairi: zairyou-to-kannkyo, 67 (2018) 457.
- 52) K. Otani and M. Sakairi: Corros. Sci., 111 (2016) 302.
- 53) A. R. Marder; Prog. Mater. Sci., 45 (2000) 191.
- 54) X. F. Cai, Y. Z. Huang, Y. G. Li and L. N. Zhao; Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd., 488 (2014) 61.
- 55) 中野博昭; 表面技術, 2019, 70 (2019) 374.
- 56) D. Wortelen, R. Frieling, H. Bracht, W. Graf and F. Natrup; Surf. Coat. Technol., 263 (2015) 66.
- 57) X. Zhang, L. Guo, W. Wang, C. Hou and K. Zhang; Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 1798 (2021) 012041.
- 58) 上野和夫; 材料, 70 (2021) 64.
- 59) Z. Yu, J. Hu, H. Meng; Front. Mater. Sci., 7 (2020) 74.
- 60) L. De Rosa, T. Monetta, F. Bellucci, D. B. Mitton, A. Atienza and C. Sinagra; Prog. Org. Coat., 44 (2002) 153.
- 61) D. T. Chin, G. M. Sabde; Corrosion, 56 (2000) 783.
- 62) C. Christodoulou, G. Glass, J. Webb, S. Austin and C. Goodier; Corros Sci., 52 (2010) 2671.
- 63) P. Pedeferri; Constr. Build Mater., 10 (1996) 391.
- 64) J. H Nordlien, S. Ono, N. Masuko and K. Nisancioglu; Corros Sci., 39 (1997) 1397.
- 65) S. Rossi, P. L. Bonora, R. Pasinett, L. Benedetti, M. Draghetti and E. Sacco; Mater. Perform., 35 (1996).

- 66) Y. Murakami and H. Matsunaga; Int. J. Fatigue, 28 (2006) 1509.
- 67) M. Zunita, D. Wahyuningrum, B. B. Buchari and B. Bundjali; Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3274.
- 68) V. Gentil, Corrosão, 4thed., Rio de Janeiro: LTC, (2003).
- 69) E. V. Stenina, L. N. Sviridova, B. B. Damaskin, S. I. Nefedkin and N. V. Frolova; Russ. J. Electrochem., 43 (2007) 1229.
- 70) A. S. Fouda, H. A. Mostafa, F. El-Taib and G. Y. Elewady; Corros. Sci., 47 (2005) 1988.
- 71. A. M. Alsabagh, M. A. Migahed and H. S. Awad; Corros. Sci., 48 (2006) 813.

第2章 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カ チオンの影響

2.1 緒言

炭素鋼は優れた機械性能を有し,低価格のため幅広い分野において使用され ている。しかし,パイプライン,貯水設備および橋梁などの構造物において炭 素鋼が激しく腐食することが報告されている¹⁻⁴)。炭素鋼の耐食性は表面に生 成された不働態皮膜の安定性によって影響を受ける。この不働態皮膜は,塩化 物イオンを含む溶液中で容易に破壊され⁵⁻⁷),腐食する。炭素鋼の腐食速度と 溶液中の塩化物イオン濃度に相関があることが報告されている^{7,8})。このこと から,塩化物イオン濃度が同じなら炭素鋼の腐食速度に大きな差はないと考え られるが,塩化物イオン濃度が同じでも実際の環境において有意な差があるこ とが報告されている^{9,10}。

実環境には、塩化物イオンなどのアニオン以外に様々な金属カチオンが存在 している。その影響により腐食速度に差が生じたと推測できる。Kako¹¹⁾らは、 希薄 NaCl 水溶液中に微量に存在する Al³⁺が炭素鋼の腐食を抑制することを報 告している。Collazo¹²⁾らは, Mg²⁺が塩化物イオンを含む環境中で AA2024-T3 の腐食を抑制することを報告している。Prabakaran¹³⁾らは、水溶液中に存在す る遊離 Zn²⁺が炭素鋼の腐食挙動を制御することを報告している。近年,HSAB の概念¹⁴⁾から導かれる金属カチオンの硬さ¹⁵⁾, X, に基づいて, 異なる金属カ チオンの腐食への影響に関する研究がある。Zhang¹⁰らは, 304 ステンレス鋼の 腐食挙動に及ぼす,異なる硬さ,X,を持つ金属カチオンの影響を研究し,カ チオンの硬さが硬くなると抑制効果が高くなることを報告している。Otani¹⁷⁾ らや Saiful¹⁸らは、塩化物イオンを含む水溶液中での金属の腐食挙動に及ぼす 金属カチオンの影響に着目し,金属カチオンが不働態皮膜上に保護膜を形成す ることで、塩化物イオンの攻撃を防ぐことを報告している。Saiful らは¹⁹⁾、高 温模擬淡水における軟鋼の腐食に及ぼす微量添加した金属カチオンの影響を 調査し、Zn²⁺の腐食抑制効果が一番高いことを報告している。鋼の腐食におけ る金属カチオンの腐食抑制効果を明らかにするために, Islam ら¹⁸⁻²⁰⁾は,硬軟

酸塩基(HSAB)の概念に基づく金属カチオンの硬さを利用した。彼らは、Zn²⁺や Al³⁺などの硬い金属カチオンは、鋼上に存在する OH と結合し、金属カチオン 層を形成して、CI・の攻撃から鋼母材を保護することを明らかにした。しかし、 Otani ら²¹⁻²³⁾は、模擬淡水における金属カチオンの硬さは炭素鋼の腐食速度を 完全に説明できないと報告した。彼らは、金属カチオンの保護作用を説明する ために、硬さ、X、金属カチオンの水酸化物とγ-Fe₂O₃ とのモル体積比を組み合 わせて、腐食抑制効果指標 Y という新しい指標を提案した²¹⁾。各種金属カチ オンの Y は、式 2-1²¹⁾ から計算した。

$$Y = X \times \Delta V^{-1} / 10 \tag{2-1}$$

ここで、X は金属カチオンの硬さ、 ΔV は式 2-2 から計算したモル体積比である。

$$\Delta V = |V_{\text{cat}} - V_{\text{sub}}| / V_{\text{sub}}$$
 2-2

ここで、*V*_{cat}は金属カチオンのモル体積、*V*_{sub}は金属含有酸化物のモル体積を表 す²⁴⁾。Table 2-2 は本研究における用いた金属カチオンの硬さ、*X*、及び式 2-1 と 2-2 から計算した金属カチオンの *Y* を示す。*Y* の増加に伴う金属カチオン の炭素鋼の腐食抑制効果は確認されているが²⁵⁾、常温の淡水環境における構 造用鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響は解明されていない。

本研究の目的は,異なる金属カチオンを含む模擬淡水(塩化物イオン濃度 10 mM)における炭素鋼の腐食挙動を解明することである。そのために,浸漬試験と各種電気化学測定を実施し,走査型電子顕微鏡(SEM-EDS),X線光電子分光装置(XPS)とオージェ電子分光装置(AES)による観察および分析を実施した。 さらに,金属カチオンの硬さ,X,から導かれるOtaniら²¹⁾が提案した腐食抑制因子,Y,に基づく腐食抑制機構を提案する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

炭素鋼 SM490Y 板を 1×1×0.1 cm に切り出して用いた。組成を Table 2-1 に 示す。浸漬試験の試料に対して露出面以外の表面をシリコーン樹脂により被覆 した。その後,研磨を容易にするため,一度エポキシ樹脂に埋め込み SiC 研磨 紙で#240 から#4000 まで機械研磨とコロイダルシリカによる鏡面研磨を行った。研磨後の試料は樹脂から取り出して使用した。電気化学試験の試料は, 導線を接続した後,エポキシ樹脂に埋め込み,SiC研磨紙で#240 から#1200 まで研磨を行った。全ての試料は,試験前にエタノールおよび高純度水中で各 300 s 超音波洗浄を行った。

2.2.2 模擬淡水

淡水の塩化物イオン濃度を模擬するため、塩化物イオン濃度 10 mM の 10 mM NaCl (Na-S)、5 mM MgCl₂ (Mg-S)、5 mM ZnCl₂ (Zn-S)の3 種類の金属カチ オンを含む溶液を用いた。本研究で用いた水は全て高純度水であり、使用した 溶液の pH は6 程度であった。薬品はすべて高純度のものを使用した。腐食指 標を提案するにあって参考に用いて金属カチオンの硬さ X の値を用いて計算 した、計算した結果を Table 2-2 に示した。

2.2.3 浸漬腐食試験

浸漬腐食試験は,試料を298 K,大気解放の15 cm³の溶液中に259.2 ks (三 日間)浸漬した。模擬淡水及び試料を保持するのにガラス容器を用い,試験中 のガラス容器は蓋で密封せず大気開放の状態だった。浸漬前後の試料の質量変 化を分析天秤で計測し,式2-3 から計算した。ここで,M₁は浸漬前の質量(mg), M₂は浸漬後に超音波洗浄,乾燥した試料の質量(mg),Sは試料の表面積(cm²) である。

Mass Change (mg/cm²) =
$$\frac{M_1 - M_2}{S}$$
 2-3

2.2.4 電気化学試験

電気化学測定には、コンピュータ制御のポテンショスタットと三電極セル (IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)を用いた。対極に Pt 板、参照極に飽和 KCI の Ag/AgCl 電極(SSE)を用いた。試料を溶液に浸漬した後、3600 s 浸漬電 位(OCP)を測定した。その後、動電位分極測定および電気化学インピーダンス (EIS)測定を行った。動電位分極測定は、走査速度 1 mV/s で OCP±50 mV から、 アノード方向とカソード方向、別々に行った。EIS 測定は、浸漬電位において 周波数範囲 10 kHz~10 mHz, 交流振幅 10 mV で行い,得られたデータの解析 には,ポテンショスタットに付属のソフトを用いた。再現性を確認するため, 全ての測定は3回以上実施した。

2.2.5 表面観察と分析

溶液に浸漬前後の試料表面及びガラス容器概観の撮影はデジタルカメラ (Canon, 70D)で行い,試料表面の高倍率観察を走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL Ltd., JSL6510-La)により観察した。SEM 観察の加速電圧は10kVとした。元素 分析を20kVの加速電圧でSEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を用 いて行った。腐食生成物の化学状態を分析するため、3 d 浸漬後の試料表面を X 線光電子分光分析装置(XPS,加速電圧10kV,電流10mA,Al-Kα線)で分析 した。試料断面は、断面研磨機(CP, JEOL Ltd., SM-09010)を用いて作製した。断 面写真および元素分析はSEM およびオージュ電子分光分析装置(AES, JEOL Ltd., JAMP-9500 F)で行った。なお、真空装置による観察と分析の前には、高純 度水とエタノール中で超音波洗浄し、十分に乾燥した。

2.3 結果

2.3.1 浸漬試験

浸漬試験開始直後の試料の写真を Figure 2-1 (a)に, Na-S, Mg-S および Zn-S に 3 日間浸漬した後の Figure 2-1 (b)に示す。Figure 2-1 (b)から,溶液の種類に 関わらず,浸漬した試料表面に赤色の腐食生成物が観察され, Na-S と Mg-S で 生成された腐食生成物の量が Zn-S と比べて多いことがわかる。Figure 2-1 (c) に超音波洗浄前後試料の表面写真を示す。Figure 2-1 (b)と(c)の洗浄前の写真よ り, Na-S と Mg-S 中で生成した腐食生成物の密着性が悪く,溶液から取り出す だけで容易に脱落することが分かる。一方, Zn-S 中で生成した腐食生成物は 大部分が残っている。超音波洗浄後, Na-S と Mg-S の表面に変化はなく, Zn-S の表面に残っていた腐食生成物は殆ど除去されている。このことから, Zn-S 中では比較的密着性の高い腐食生成物が試料上に形成すると言える。これらの 結果から溶液中に微量存在する金属カチオンは,腐食量のみではなく腐食生成

物と不働態皮膜との結合力にも影響することが示唆される。

Figure 2-2 に浸漬試験より得られた試料の腐食速度と腐食抑制因子との関係 を示す。腐食抑制因子が大きくなるに従って,腐食速度は減少することが分か る。言いかえると, Na-S と Mg-S に比べて Zn-S に浸漬した試料の耐食性が高 いことを示している。

2.3.1 電気化学試験

2.3.2.1 OCPと動電位分極

Figure 2-3 に各溶液に 3600 s 浸漬した試料の OCP を示す。3000 s 浸漬後に全 ての試料で OCP はほぼ一定値を示すようになる。Zn-S の OCP が最も貴であ ることがわかる。この理由を調査するために,動電位分極測定を実施した。

Figure 2-4 (a)に各溶液に 3600 s 浸漬後に測定された試料の分極曲線を示す。 溶液の種類に関わらず,-0.7 V ~ -0.9 V に酸素の拡散限界電流が観察できる。 Zn-S のカソードとアノードの分極曲線は、測定した溶液中で最も小さい電流 を示す,一方, Na-S と Mg-S の分極曲線はほぼ同じである。このことは、Saiful ら ²⁰⁾が報告したように、Zn-S に浸漬した試料のカソード反応とアノード反応 の両方が抑制され、腐食が抑制することを示唆した。Figure 2-4 (b)に Figure 2-4 (a)のカソード分極曲線から求めた酸素の拡散限界電流を示す。Na-S と Mg-S はほぼ同じであるが、Zn-S は最も小さいことがわかる。以上のことから、Zn-S に浸漬した試料の OCP が最も貴な電位を示した理由は、酸素の還元反応と 溶解反応の双方が抑制されたためと言える。

Figure 2-5 に各溶液に動電位分極測定した試料の表面写真を示す。Figure 2-5 (a), (b)と(c)はアノード方向測定した試料が, Figure 2-5 (d), (e)と(f)はカソード 方向測定した試料である。Na-S と Mg-S に浸漬した試料の写真から, 黄褐色の 腐食生成物が多量に生成し, 表面には多くの孔食が確認できる。しかし, Zn-S の写真は, Na-S や Mg-S に比べて白色や黄褐色の腐食生成物が少量に存在し, 孔食の数も少なかった。この結果から, Zn²⁺を含む溶液に浸漬した試料は, 腐 食抑制できる保護膜が生成されたことと推測される。

2.3.2.2 電気化学インピーダンス

炭素鋼の初期腐食挙動と表面酸化皮膜に及ぼす金属カチオンの影響を調査 するために, 電気化学インピーダンス測定を行った。Figure 2-6 に各溶液に 3600 s 浸漬した試料の(a)インピーダンスと(b)位相を示す。Figure 2-6 (c)の等価回路 から求めた線を Figure 2-6 (a)と(b)にあわせて示す。ここで用いた等価回路は, 欠陥を有する保護膜で覆われた電極に適用されているものである 20。等価回 路中, R_{sol}は溶液抵抗, R_dは保護膜に存在する欠陥中の溶液抵抗, R_{ct}は保護膜 に存在する欠陥中の金属/溶液界面の電荷移動抵抗,Qdlは保護膜に存在する欠 陥における金属/溶液界面の二重層の容量,Qfは保護膜の容量である。なお, 実験結果から理想的なキャパシタンスとは言えないため, 容量成分としてコン スタント・フェイズ・エレメントを採用した。図に示すように、この等価回路 から求めた線は、実験結果と良く一致している。Figure 2-6(a)と(b)より Zn-S は 他の溶液と比べて最も大きなインピーダンスと位相変化を示すことがわかる。 低周波領域のインピーダンスの値を比較することで浸漬する模擬淡水ごとに 異なる電極の表面抵抗を比較できるため,低周波領域のインピーダンスの大き さは鋼上に形成した金属カチオンによる保護被膜の腐食抑制効果を表してい るといえる^{19,20)}。低周波領域のインピーダンスの値を比較すると,Zn-Sに浸 漬した試料のインピーダンスの値が最も大きいことから、Zn-S 中で形成した 表面被膜は腐食抑制能が最も高いと考えられる。

異なる金属カチオン溶液中に浸漬した試料の電気化学インピーダンスの解 析より得られた各種パラメタを Table 2-3 にまとめて示す。Table 2-3 に示され た値は全て 3 回の測定で得られた実験値に対する Curve fitting で得られた値の 平均値である。Table 2-3 の R_{et}の値は Zn-S > Mg-S > Na-S の順で大きいことか ら, Saiful らが報告しているように ²⁰),溶液中に存在する Zn²⁺により炭素鋼表 面に Zn 層が形成し,その層が電荷移動を阻害している可能性を示唆している。 この順で模擬淡水中の炭素鋼の耐食性は高いと考えられる。加えて,保護被膜 の欠陥内部の電気二重層の Q_{dl} は,Zn-S の値が Na-S と Mg-S の値に比べて減 少していることがわかる。Mahdavian²⁷⁾らの報告によると,この等価回路にお ける Q_{dl}の値は保護被膜中の欠陥による鋼の露出部の総面積に依存すると報告 している。そのため、Qdlの減少は保護被膜に存在する鋼の露出部の減少を意味すると考えられる。以上の模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の増大に伴った Rct の増加および Qdlの減少より、Y の大きい金属カチオンは鋼の露出部に結合することで、被膜の腐食抑制能を向上したと推察する。

Figure 2-7 に Table 2-3 の (a) $R_{et} \ge Y \ge 0$ 関係を, (b)に $Q_{dl} \ge Y \ge 0$ 関係を示 す。Figure 2-7 (a)から, Zn-S の R_{et} は各溶液中に最も高いことがわかる。また, Zn-S で得られる Q_{dl} は,他の溶液と比較して小さい。このことは、鋼の表面に 存在する保護膜中の欠陥が減少することを示唆している。EIS 測定で得られた 結果と浸漬試験の結果とは良い一致を示している。

Figure 2.2 の浸漬腐食試験の結果から,質量損失は Yに従って減少し, Figure 2-7 (a)の EIS 測定結果から電極表面の電荷移動抵抗も Y に従って増加している。加えて,浸漬腐食試験から得られた質量損失と Yの相関係数は-0.93, EIS 測定から得られた電荷移動抵抗 R_{et} と Yの相関係数は-0.93, Q_{dl} と Yの相関係数は-0.90, これらの値と Yの間に相関が有することを示唆する。

2.3.3 表面観察と分析

浸漬試験の結果より、3日間浸漬した試料の腐食速度と表面形態は溶液により異なることが分かった。より詳細に表面形態を調査するため、試料表面をSEMにより観察した。Figure 2-8 に浸漬前後の試料表面のSEM 写真を示す。 Figure 2-1 で確認した試料表面の腐食生成物はSEM 観察前に高純度水及びエタノール中で超音波洗浄した。Na-S に浸漬した試料表面には、灰色の領域と 白色の針状の形態を有する領域が観察できる。Mg-S に浸漬した試料表面は、 大きな腐食生成物で覆われている。Zn-S に浸漬した試料表面は、数 µm の円状の腐食生成物で覆われている。

Figure 2-9 に各溶液に浸漬した試料表面の EDS による元素のマッピング結果 を示す。図中,強度の高い部分は各色ともに明るくなっている。Na-S に浸漬 した試料表面は均一な酸素と鉄の化合物で覆われる。灰色の領域と白色の針状 領域の組成は。Mg-S に浸漬した試料表面は一部酸強度が高く,この部分の鉄 の強度は低かった。Na-S と Mg-S に浸漬した試料表面からは,Na と Mg 元素

は検出されなかった。Zn-S に浸漬した試料表面は酸素が一面に存在している ことから浸漬した試料表面は腐食生成物で覆われることがわかる。Figure 2-9 より Zn は試料全体に分布しているが、特に小さい丸状の腐食生成物の部分の 強度が高く、Zn が多く存在している部分では Fe の強度は低くなっている。こ れらの結果から、表面は酸化物または水酸化物で覆われていることがわかる。

EDSでは最表面のみを分析できないことから,浸漬試験後の試料表面を XPS で分析した。Figure 2-10 に各溶液に 3 日間浸漬した試料表面の XPS ワイドス ペクトル(Binding Energy: 1300 – 0 eV)を示す。XPS 分析は Figure 2-1 で同一試 料表面の色が異なる場合は複数箇所の分析を行い,色が異なる箇所ごとに XPS スペクトルに違いが無いことを確認した。3 種類の溶液に浸漬した試料表面か ら O, C, Fe のピークが確認できる。Na-S と Mg-S 溶液に含まれる Na⁺と Mg²⁺ に由来するピークはスペクトルから確認できなかったことから,溶液中の Na⁺ と Mg²⁺は鋼の不働態皮膜に結合して化合物を形成できないと考えられる。

Figure 2-11 (a), (c)と(e) は, Na-S, Mg-S, Zn-S に浸漬した試料の O1s スペ クトルを示したものである。529.2-529.4 eV, 531.0-531.6 eV 付近に酸化物や水 酸化物に関連する 2 つのピークが観測された^{28),29)}。Figure 2-11 (b), (d) は各金 属カチオン含有溶液に浸漬した試料の Na 1s および Mg 2p スペクトルであり, Na 1s および Mg 2p のピークが観測されなかったことが確認された。Figure 2-11 (f) は Zn-S に浸漬した試料の Zn 2p3/2 スペクトルであり, 1022.2eV に Zn (OH)2 に関連する明確なピークが観測される¹⁹⁾。この結果は, Zn²⁺が水酸化物 として表面に存在し, さらに脱水素化プロセスによって不働態皮膜と化学結合 を形成し,溶液中の炭素鋼上に金属カチオン層が形成されたことを示唆してい る。この金属カチオン層は, Cl の侵入に対して優れた保護能力を持ち, 炭素鋼 の溶解を抑制することができると考えられる。

Figure 2-8 の SEM 写真から, Zn-S に浸漬した試料の表面は, Na-S と Mg-S に浸漬した試料と異なる円状腐食生成物が観察した, その組成をさらに調べるため, AES を用いて Zn-S 試料の表面を分析した。Figure 2-12 (a)に Zn-S に 3 日間浸漬した後の試料の表面 AES 点分析位置を示した(+)。Fig 2-12 (b)に表面 AES 点分析の結果を示す。分析結果から, 白い円状領域と灰色領域は酸素, 鉄と亜

鉛のピークを検出した。特に,白い円状領域は他の場所と比べて,亜鉛の強度 が高かった。これらの結果から,溶液中の亜鉛イオンが試料表面に均一に析出 していないことを意味する。

浸漬試験後,試料の断面構造を明らかにするために,断面観察および分析を 行った。Figure 2-13 に, (a) Na-S, (b) Mg-S と(c) Zn-S に浸漬した試料の断面 SEM 写真を示す。Na-S に浸漬した試料表面に大きな穴が観察され,穴上に生 成した腐食生成物層の厚さは平坦部よりも厚いことがわかる。Mg-S に浸漬し た試料表面に生成した腐食生成物の厚さは 2~3 µm である。Zn-S に浸漬した 試料は,腐食生成物と炭素鋼母材との平らな界面が観察でき,腐食生成物層の 厚さは 7~8 µm である。Figure 2-13 (d)は Figure 2-13 (c)の黒色部分の拡大 SEM 画像である。Zn-S に生成した腐食生成物は他の模擬淡水に生成した腐食生成 物と比べて,スポンジ状の形態を持っている。先行研究から¹⁷⁾,Zn-S に浸漬 した試料の質量変化は他の模擬淡水より小さくなる(Figure 2-2)。これより Zn-S に浸漬した試料の耐腐食性は Na-S や Mg-S より高いことが示唆した。Na-S や Mg-S に生成した腐食生成物は,付着力が弱いので,容易に脱落する。こ のことから,Zn-S 中で生成した腐食生成物層の厚さが,Na-S や Mg-S 中で生 成した腐食生成物層の厚さより厚い理由であると考えられる。

Zn-Sに3日間浸漬した試料表面の腐食生成物の組成を調べるため,AES点分析を用いた。Figure 2-14 (a)に分析位置を示し(+),Figure 2-14 (b)は分析の結果である。炭素鋼表面からの距離に関わらず,C,O,Feのピークが検出され,Feの酸化物または水酸化物が試料上に形成されていることがわかる。Cのピークは超音波洗浄後のコンタミネーションによると考えられる。Figure 2-14 (b)から,汚染物の影響により,外層(+1,+2と+3)のFeとZnのピークが弱くなっている。しかし,Fe/Zn強度比から,すべての分析点にFeとZnが存在することを確認でき,Zn-Sに浸漬後,Znを含む腐食生成物層が生成したことが分かる。先行研究から¹⁷⁾,Znを含有する腐食生成物層は鋼上の不働態皮膜の欠陥を覆い,鋼材の腐食を抑制できる。

2.4 考察

これまでの結果から、炭素鋼の腐食挙動は溶液中の金属カチオンに影響され

ることが示された。分極測定の結果により、アノード反応とカソード反応とも に抑制され、その結果、炭素鋼の腐食速度が低下したことが分かる。

各模擬淡水における炭素鋼の金属カチオンによる腐食機構を Figure 2-15 に 示す。中性溶液における炭素鋼に形成される不働態皮膜は, Fe₃O₄ と γ-Fe₂O₃ か ら構成されていることが報告されている³⁰⁾。Gaillard³¹⁾らは,その酸化物表面 が水酸基の層で覆われていることを報告している。Na と Mg は, XPS の結果 より表面に存在しないことから,炭素鋼表面の皮膜が塩化物イオンの攻撃を受 けて破壊し,その部分から腐食が容易に進行すると考えられる(Figure 2-15 (a, b))。

一方, EDS および XPS 分析の結果から,溶液中に存在していた Zn²⁺は試料 上に酸化物もしくは水和酸化物被膜として存在していることが分かった。ここ で,Yの大きな金属カチオンは,金属の不働態皮膜の OH と容易に結合し,金 属カチオンの酸化物もしくは水酸化物の層を形成することが報告されている ¹⁹⁾。本研究において,表面分析から Zn²⁺が存在しているため,溶液中に存在す る Zn²⁺は,炭素鋼の不働態皮膜最表面の OH と直接結合し,溶液と不働態皮膜 の界面に保護性のある金属カチオン層を形成すると考えられる(Figure 2-15 (c))。 その結果として,耐食性が向上する。しかし,長時間浸漬することで,塩化物 イオンにより局部的に破壊され,その部分から鋼が溶解する(アノード反応)。 本実験で使用した溶液は淡水に近いため,皮膜が破壊された近傍で溶存酸素が 還元 (カソード反応) され,OH を生成する。その結果,カソード領域のpH が 上昇し,Zn の水酸化物が析出する³²⁾。このように析出した水酸化物は,試料 表面の欠陥を覆うことで不働態皮膜中の欠陥が少なくなり,皮膜の保護性を向 上させる(Figure 2-15 (d))。

2.5 結論

異なる金属カチオンを含む模擬淡水における炭素鋼 SM490Y の腐食挙動を 調査した結果,以下の結論を得た。

(1) 模擬淡水における炭素鋼 SM490Y の腐食挙動は金属カチオンによって変化し,浸漬後の表面形態も変化した。

(2) 本研究で用いた 3 種類の模擬淡水において、Zn²⁺が存在する溶液中の炭素

鋼 SM490Y の腐食速度は最も小さかった。

 (3) 本研究で用いた 3 種類の金属カチオンのうち、Zn²⁺を含む Zn-S 溶液に浸 漬試験した試料表面でのみ溶液由来の Zn²⁺が検出された。

(4) Zn²⁺は炭素鋼の不働態皮膜と保護層を形成して,塩化物イオンの攻撃を防 ぎ,炭素鋼の腐食速度を低下させる腐食抑制機構を提案した。

本章は"李礼,坂入正敏. 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カ チオンの影響[J]. 鉄と鋼, 2021, 107(12): 1066-1073."と"Li L, Sakairi M. Effects of Metal Cations on Corrosion Morphology of Carbon Steel in Model Fresh Water[J]. Zairyo-to-Kankyo, 2022, 71(7): 208-212."に基づいて執筆された。

参考文献

- 1) R. Melchers and R. Jeffrey; Corrosion, 60 (2004) 84.
- 2) R. Melchers; Corros. Sci., 48 (2006) 4174.
- 3) M. Deyab: Electrochi Acta, 202 (2016) 262.
- 4) G.S. Vasyliev: Corros. Sci., 98 (2015) 33.
- 5) M. Abdallah, E. Helal and A. Fouda: Corros. Sci., 48 (2006) 1639.
- 6) T. Balusamy and T. Nishimura: Electrochi Acta, 199 (2016) 305.
- 7) R. Foley: Corrosion, 26 (1970) 58.
- 8) S. Zhang, L. Hou, H. Du, H. Wei, B. Liu and Y. Wei: Corros. Sci., 167 (2020) 10853.
- 9) R. Lindström, J.-E. Svensson and L.G. Johansson: J. Electrochem. Soc., 149 (2002)57.
- 10) T. Prosek, D. Thierry, C. Taxén and J. Maixner: Corros. Sci., 49 (2007) 2676.
- 11) M. Kato, M. Koiwai and J. Kuwano: Corros. Eng. Sci., 31 (1982) 27.
- 12) A. Collazo, X. Nóvoa and C. Pérez: Electrochi Acta, 124 (2014) 17.
- 13) M. Prabakaran, M. Venkatesh, S. Ramesh and V. Periasamy: Appl. Surf. Sci., 276 (2013) 592.
- 14) Pearson and Ralph G: J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- 15) M. Misono, E. I. Ochiai, Y. Saito and Y. Yoneda: J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2658.
- 16) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna: Corros. Sci., 47 (2005) 1049.
- 17) K. Otani, M. Sakairi and T. Kikuchi: Zairyo-to-Kankyo, 59 (2010) 330.
- 18) M.S. Islam, K. Otani and M. Sakairi: Corros. Sci., 140 (2018) 8.
- 19) M.S. Islam, K. Otani and M. Sakairi: zairyou-to-kannkyo, 67 (2018) 457.
- 20) Md. S. Islam and M. Sakairi, Corros. Sci., 153 (2019) 100.
- 21) K. Otani and M. Sakairi: Corros. Sci., 111 (2016) 302.
- 22) K. Otani, M. Sakairi, and A. Kaneko: Mater. Trans., 57 (2016) 1539.
- 23) K. Otani and M. Sakairi: Mater. Trans., 62 (2021) 815.
- 24) J. E. O. Mayne and J. W. Menter: J. Chem. Soc., 103 (1954).

- 25) K. Otani, Md. S. Islam, and M. Sakairi: J. Electrochem. Soc., 164 (2017) C498.
- 26) F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gergaud and O. Thomas: Thin Solid Films, 359 (2000) 221.

27) M. Mahdavian and R. Naderi; Corros. Sci., 53(2011) 1194.

28) S. Ningshen, M. Sakairi, K. Suzuki, and S. Ukai, Corros. Sci., 78 (2014) 322.

29) L. Li and M. Sakairi, tetsu-to-Hagane, 107 (2021) 1066.

30) M. Cohen: J. Phys. Chem. A, 56 (1952) 451.

31) F. Gaillard, E. Peillex, M. Romand, D. Verchere and H. Hocquau: Surf Interface Anal., 23 (1995) 307.

32) M. Pourbaix: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, National Association of Corrosion Engineers, Huston Texas (1972) 307.

Table 2-1 Chemical composition of used material (mass %).

С	Si	Mn	Р	S	Fe
0.16	0.28	1.41	0.014	0.002	Bal.

Table 2-2 Molar volume, V, molar volume ratio, ΔV , and Corrosion inhibitory effect of cations, Y.

	NaOH	Mg(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Fe ₂ O ₃
Molar volume, $V (\text{cm}^3 / \text{mol})^{21}$	18.78	24.71	32.60	30.48
Molar volume ratio, ΔV	0.38	0.19	0.07	-
	Na ⁺	Mg^{2+}	Zn^{2+}	-
Hardness of metal cations, X	1.01	3.54	4.64	-
Corrosion inhibitory effect of cation, Y^{21}	0.26	1.87	6.65	-

Table 2-3 Calculated electrochemical impedance parameters of carbon steel after immersion in the solutions.

Solution	R_d (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	$\begin{array}{c} Q_{f} \\ (\mu s^{n} \Omega^{-1} \\ cm^{-2}) \end{array}$	$\begin{array}{c} Q_{dl} \\ (ms^n\Omega^{-1} \\ cm^{-2}) \end{array}$	n _f	n _{dl}
Na-S	88.5	448.1	0.303	2.97	0.874	0.73
Mg-S	78.9	622.3	0.356	2.82	0.944	0.726
Zn-S	101.3	1206	0.163	1.08	0.954	0.708


Figure 2-1 Appearance of specimens after immersion in the solution with metal cations (a) at staring time, (b) at immersion for 259.2 ks (3 d), and (c) surface images of immersed samples before and after ultrasonic cleaning.



Figure 2-2 Mass changes as a function of Corrosion inhibitory effect of cations, *Y*.



Figure 2-3 Open circuit potential obtained in solutions with different metal cations.



Figure 2-4 (a) Polarization curves and (b) oxygen diffusion limiting currents of specimens immersed in solutions with different metal cations.



Figure 2-5 (a), (c) and (e) appearance of specimens immersed after anodic polarization, and (b), (d) and (f) appearance of specimens after cathodic polarization.



Figure 2-6 EIS results after immersion for 3.6 ks in the solutions with metal cations, Bode diagram of (a) impedance and (b) phase shift, (c) equivalent circuit model used to fit the EIS data.



Figure 2-7 (a) R_{ct} and (b) Q_{dl} as a function of corrosion inhibitory effect of cation, Y.



5 µm

Figure 2-8 Surface SEM images of specimen after immersion in the solutions for 3 d at 25°C.



Figure 2-9 EDS mapping image of analysis area after immersion in the Na-S, Mg-S and Zn-S.



Figure 2-10 XPS wide spectra of carbon steel surface after 3d immersion in the solution with metal cations.



Figure 2-11 XPS narrow spectra (a) O 1s and (b) Na 1s of specimen immersed in Na-S, (c) O 1s and (d) Mg 2p of specimen immersed in Mg-S, (e) O 1s and (f) Zn 2p3/2 of specimen immersed in Zn-S.



Figure 2-12 Results of the AES analysis of specimens after immersion in the Zn-S for 3 d.



Figure 2-13 Cross-sectional SEM images of the specimen after immersion for 3 d in (a) Na-S, (b) Mg-S, (c) Zn-S and (d) magnified image of black area in (c).



Figure 2-14 (a) Cross-sectional SEM image and (b) cross-sectional AES point analysis of specimen after immersion in Zn-S.



Figure 2-15 Possible corrosion and inhibition mechanism of metal cations, (a), (b); $(Mn^+ = Na^+, Mg^{2+})$ with the passive film of carbon steel in 10 mM Cl⁻ aqueous solution. (c) and (d) : Zn²⁺ with the passive film of carbon steel in 10 mM Cl⁻ aqueous solution.

第3章 模擬淡水における AA2024-T3 の腐食挙動に及ぼす 金属カチオンの影響

3.1 緒言

アルミニウム合金 2024-T3 は軽量で優れた機械性能を有し、航空宇宙分野 における広く使用されている¹⁻³。これは、アルミニウム中に合金元素が添加 されているためである⁴⁻⁷。しかし、アルミニウム合金中の金属間化合物粒子 の存在により、アルミニウム合金母材と局部電気化学セルを形成し、合金元素 の添加により局部腐食可能性が高くなる。水溶液環境における、アルミニウム 合金の腐食は広く研究され、溶存酸素と塩化物イオン濃度が重要な因子である ことが明らかにした⁸⁻¹⁰。不働態膜が塩化物イオンによって破壊され、アルミ ニウム合金の腐食が始まる。AA2024-T3 中に存在する金属間化合物の粒子は、 主にS相と呼ぶ Al₂CuMg である。S相中の Mg と Al は、腐食性の強い塩化物 イオン溶液におけると優先的に溶解し、Cu が濃縮され¹¹⁻¹³、残留した Cu によ って局部腐食速度が加速されることになる。不動態皮膜の破壊速度は溶液中の 塩化物イオン濃度の上昇に伴い増加する¹⁴⁻¹⁶。

アルミニウム合金の防食方法として、コーティング^{17,18)} やインヒビター^{19,20)} などがあるが,防食コストが高く、環境への有害影響も増大している。環境に 無害および廉価で、取り扱いが簡単なインビビターの開発が望まれている。金 属カチオンが水溶液中の金属の腐食を抑制することは多くの研究者が報告し た²¹⁻²⁷⁾。Khedr らは^{27,28)}、中性および酸性の塩化物イオンを含む環境において 低濃度のカソード反応の電子をトラップすることにより、遷移金属および重金 属カチオンはアルミニウムの腐食を抑制する可能性があると観察している。加 藤らは²⁹⁾, 0.14 mM NaCl 溶液中の微量の Al³⁺が Al (OH)₃-xH₂O の組成を持つ 保護層を形成し、炭素鋼の腐食を抑制することを報告した。Collazo らは³⁰⁾、 Mg²⁺が S 相粒子の溶解速度を低下させ、Al の腐食を抑制することを報告した。 Islam らは³¹⁾、NaCl 溶液中の Zn²⁺の濃度が高くなると、溶液中の炭素鋼の腐食 速度が低下することを報告した。しかし、塩化物イオン含有する水溶液におけ る AA2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響は解明されていない。

45

本章では、異なる金属カチオンを含む模擬淡水(塩化物イオン濃度1mMと 10mM)における AA2024-T3 の腐食機構を解明するため、電気化学測定及び 表面/断面観察と分析を伴う浸漬試験を行った。また、腐食抑制指標 Y を用い て、金属カチオンの種類により AA2024-T3 の腐食速度を整理した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

試料はアルミニウム合金 2024-T3 を用い,その組成を Table 3-1 に示す。 AA2024-T3 板は7×7 mm に切断して試料とした。電気化学試験の試料は,電 気的接触をとるため鉛フリーはんだを溶着した。試料はエポキシ樹脂(ストル アス社製,エポフィックス)に片面を露出させた状態で埋め込んだ。浸漬試験 と電気化学試験の試料は,SiC 研磨紙を用いて# 240 から# 4000 まで研磨し, バフ及びダイヤモンドパウダーにより鏡面まで研磨した。浸漬試験の試料は, 樹脂から取り出し,試験溶液に浸漬した。電気化学試験の試料は,樹脂から取 り出さず,試験電極として用いた。試料はエタノール及び高純度 2 回蒸留水で 超音波洗浄した。

3.2.2 模擬淡水

試験には, 次の 6 種類の模擬淡水を用いた。1 mM NaCl (Na-S₁), 0.5 mM MgCl₂ (Mg-S₁), 0.5 mM ZnCl₂ (Zn-S₁), 10 mM NaCl (Na-S₁₀), 0.5 mM MgCl₂ + 9 mM NaCl (Mg-S₁₀), 0.5 mM ZnCl₂ + 9 mM NaCl (Zn-S₁₀)。全ての模擬淡水は酸素飽 和の条件で試験に用いた。模擬淡水の作製のため使用した水は, 2 回蒸留した 後, 浄水器(MILIPORE, Simplicity UV)で精製した高純度水である。全ての試薬 は関東化学の特級を用いた。金属カチオンの硬さ, *X*, と腐食抑制指標, *Y*, の 値を Table 3-2 に示す。

3.2.3 浸漬腐食試験

試料を異なる模擬淡水における,298Kに保持した大気開放条件下で7及び 14,21日間浸漬した。浸漬試験前後試料は、マイクロ天秤を用い質量を測定し

46

た

浸漬試験前後の質量変化は、式 3-1 により試料の腐食速度を計算した。

Corrosion rate
$$(\mu m/y) = \frac{M_1 - M_2}{D \times S \times t} \times 3650$$
 3-1

M₁とM₂は浸漬実験前後試料の質量(mg),Dは試料の密度(g/cm³),Sは試料の露出面積(cm²),tは浸漬試験の時間(日間)である。

浸漬前後の試料の表面は、デジタルカメラ(Canon, 70D)と走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOLLtd., JSL6510-LA)により観察した。断面研磨機(CP, JEOLLtd., SM-09010)を断面観察用の試料作製に用いた。浸漬後試料の表面と断面の分析は SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS), X 線光電子分光分析(XPS, JEOL Ltd., JPS-9200)及びオージュ電子分光分析装置(AES, JEOL Ltd., JAMP-9500 F)を 用いて行った。XPS 分析は Al KaX 線源(1486.6 eV)を用いて行い, X 線のビー ム径は 3 × 3 mm とした。なお、真空装置による観察と分析の前に高純度水と エタノール中で超音波洗浄し、十分に乾燥した。

3.2.3 電気化学試験

電気化学試験は、模擬淡水においてコンピュータ制御したポテンショスタッ ト(IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)と標準的な3 電極セルを用いて行っ た。対電極には18 cm²のPt 板を、参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl (SSE)を 用いた。電気化学試験に使用した試料の露出表面積は0.49 cm²であった。測定 前に試料を298 K に保持した各溶液に3.6 ks (1 h) 浸漬し、開回路電位(OCP)を 測定した。耐食性を評価するために動電位分極測定を浸漬電位からそれぞれカ ソード方向とアノード方向に、1mV/s の走査速度で行った。電気化学インピー ダンス分光法(EIS)は、浸漬電位において、周波数範囲 10⁴ Hz から 10⁻² Hz まで、 交流振幅 10 mV で実施した。電気化学試験の結果は IVIUM Software によって 解析した。各測定は3 回ずつ行い、再現性を確認した。

3.3 結果

3.3.11 mM 塩化物イオン含有溶液に浸漬前後の試料写真

Figure 3-1 に浸漬前試料の表面写真を示す。鏡面研磨がされているため試料

表面は平滑であることがわかる。写真からは確認しにくいが金属光沢を持っていた。

Figure 3-2 に 1 mM 塩化物イオン溶液における 7, 14, 21 日間浸漬後の試料 表面写真を示す。試料表面写真から, Na-S₁, Mg-S₁ と Zn-S₁に 7 日間浸漬した 試料表面に銀灰色の腐食生成物が生成している。Na-S₁ と Mg-S₁に浸漬した試 料表面は,浸漬後に金属光沢が失われている。一方,Zn-S₁に浸漬した試料は 局部的に浸漬前同様に金属光沢を持っていることが確認できる。浸漬時間と伴 う,Na-S₁ と Mg-S₁に浸漬した試料表面は完全に銀灰色の腐食生成物で覆われ が,Zn-S₁に浸漬した試料表面には大きな欠陥が観察できる。

外観観察から浸漬試験に用いた 1 mM 塩化物イオン溶液に含まれる金属カ チオンの種類によって AA2024-T3 の腐食挙動は異なることが明らかになった。 詳細な腐食形態を明らかにするため、7、14 と 21 日間浸漬した試料表面 SEM 写真を Figure 3-3 に示す。7 日間浸漬した Na-S1 の表面は数十 μm の孔のよう な箇所が確認でき、粗大な腐食生成物で覆われている。Mg-S1 の表面には Na-S1 と比べて小さい孔のような箇所が観察でき、粗大な腐食生成物が存在してな い。Zn-S1 の表面は粗大な腐食生成物が確認でき、研磨の跡も観察できる。14 日間浸漬した Na-S1 の表面は粗大な腐食生成物と孔食を確認でき、激しい腐食 が全面的に生じていたことがわかる。Mg-S1 の表面は腐食生成物で覆われたこ とが確認でき、特徴を有する腐食生成物のサイズが大きくなる。Zn-S1 の表面 は異なる形態を有する腐食生成物を確認でき、ひび割れの箇所が観察できる。 21 日間浸漬した Na-S1 と Mg-S1 の表面は粗大な腐食生成物で覆われたが、Zn-S1 に浸漬した試料表面は平滑で小さな孔もほとんど観察できないことから、 SEM 観察からも同様に Zn²⁺を含む模擬淡水は AA2024-T3 の淡水腐食に対して 高い腐食抑制効果を示すことがわかる。

3.3.2 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬後試料の表面写真

Figure 3-4 に 10 mM 塩化物イオン溶液における 7,14 と 21 日間浸漬した試料 の表面写真を示す。7 日間浸漬した後, Zn-S に浸漬した試料表面は白色と灰色 の腐食生成物に覆われている。Na-S₁₀ と Mg-S₁₀ に浸漬した試料は銀灰色の腐 食生成物で覆われている。浸漬時間とともに, Na-S₁₀ と Mg-S₁₀ は徐々に灰色 の腐食生成物で覆われ、21 日間浸漬した試料表面が完全に灰色の腐食生成物 で覆われることがわかる。しかし、Zn-S₁₀に浸漬した試料表面は部分的に灰色 腐食生成物に覆われている。

Figure 3-5 に異なる 10 mM 塩化物イオン溶液に 7, 14 と 21 日間浸漬した試料の表面 SEM 写真を示す。7 日間浸漬後, Na-S₁₀ と Mg-S₁₀に浸漬した試料に 孔食, ひび割れのような形態が観察できる。Zn-S₁₀には粗大な腐食生成物は観 察できない。また, Na-S₁₀ と Mg-S₁₀の表面は大きな孔が観察できる。浸漬時 間と伴う, Na-S₁₀ と Mg-S₁₀ の表面は粗大な腐食生成物で徐々に覆われ, 21 日 間浸漬後, 完全に覆われているが, Zn-S₁₀の表面は殆ど変化していない。

3.3.3 浸漬前後の質量変化

模擬淡水における AA2024-T3 の腐食速度を定量的に評価するため,試験前 後の試料の質量変化を測定した。Figure 3-6 (a)に時間を変えて1 mM 塩化物イ オン溶液に, Figure 3-6 (b)に 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬した質量変化を示 す。溶液中の塩化物イオンの濃度に関わらず, Na⁺と Mg²⁺を含む溶液に浸漬し た試料の質量損失は浸漬時間と共に増加し, Zn²⁺を含む溶液に浸漬した試料の 質量損失は,浸漬時間と共に僅かに増加することがわかる。1 mM 塩化物イオ ンの溶液に浸漬した試料は10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬した試料と比べて, 質量損失は少ない。この結果は,塩化物イオン濃度低い淡水においても、金属 カチオンは AA2024-T3 の腐食に大きな影響を与えることを示唆している。

Figure 3-7 は異なる模擬淡水における 21 日間浸漬後試料の腐食速度と Y の関係を示す。この結果から、 Zn^{2+} が AA2024-T3 に対して最も優れた腐食抑制 効果を有することがわかる。Figure 3-7 (a)と(b)の相関係数は 0.98 と 0.93 と 1 に近いことから、腐食速度と模擬淡水中の金属カチオンの Y の間に強い正の 相関があることがわかる。この結果は、模擬淡水中の AA2024-T3 に及ぼす腐 食抑制効果は、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が大きいほど向上する ことを示している。

3.3.4 浸漬後試料表面の XPS 分析

XPS 分析は浸漬後試料表面への金属カチオンの影響を調べるために行い,

形成した腐食生成物の化学状態を分析した。Figure 3-8 に 10 mM 塩化物イオ ン溶液における 7 日間浸漬した試料の XPS ワイドスペクトルを示す。全ての 溶液に浸漬した試料のスペクトルから Al, O, C と Cu のピークが確認できる。 Zn-S₁₀ に浸漬した試料には、Zn 2p1/2 および Zn 2p3/2 のピークが存在する。Na-S₁₀ と Mg-S₁₀に浸漬した試料から浸漬溶液に含まれていたカチオンのピークは ワイドスペクトルから確認できない。この結果から、Zn-S₁₀に浸漬した試料表 面に Zn 化合物が存在することが示唆される。この Zn 化合物の化学状態を調 べるため、O 1s, Al 2p3/2 と Zn 2p3/2 のナロウスペクトルの測定と分析を行っ た(Figure 3-9)。O 1s のナロウスペクトルから、金属酸化物(530.5 eV)と水酸化 物(532.0 eV) ³⁴⁾のに分離できる。Al 2p3/2 のナロウスペクトルからは、Al₂O₃ (73.7 eV)と Al-OH (74.6 eV) ^{35,36)}に分離できる。Zn 2p3/2 のナロウスペクトル を波形分離することで Zn-OH (1022.7 eV)と Zn-O (1021.6 eV) ^{34,37)}のピークが確 認できる。これらの結果から、AA2024-T3 は Zn²⁺を含む腐食生成物層によっ て塩化物イオン攻撃から保護され、腐食が抑制されている可能性が示唆される。

3.3.5 浸漬後の試料断面分析

Figure 3-10 に、各溶液に 21 日間浸漬した試料の断面 SEM 写真および Zn-S10 に浸漬した試料の EDS 分析結果を示す。Na-S10 に浸漬した試料の断面写真か ら、試料には 10~20 μm の腐食生成物層が形成している。AI 母材と腐食生成 物界面は他の溶液に比べて粗くなっており、その下部の AI 母材が激しく腐食 していることがわかる(Figure 3-10 (a))。Mg-S10 に浸漬した試料の断面写真から、 Na-S10 と比べると薄い腐食生成物の層とその下部に孔が形成していることが わかる(Figure 3-10 (b))。Zn-S10 に浸漬した試料の断面写真から、最も平滑で薄 い腐食生成物層が観察できる(Figure 3-10 (c))。Figure 3-10 (d)から、上部の樹脂 と下部のアルミニウム母材との間に Zn を多く含む腐食生成物層が存在してい ることがわかる。しかし、点線の箇所で示した中央部は他の部分より暗く、こ れは Zn がほとんどいないことを意味する。Figure 3-11 (c)の断面 SEM 画像か ら、点線の箇所が激しく腐食していることがわかる。また、Zn-S10 の孔食数は Na-S10 や Mg-S10 よりも少ないことから、Zn²⁺は AA2024-T3 上の不働態皮膜に 吸着され、金属カチオン層が形成したことが示唆される。その結果、AA2024T3 表面の金属カチオン層は初期の塩化物イオンの攻撃から保護され、腐食を 抑制することができる。

3.3.6 浸漬後試料の断面 AES 分析

Na-S10に7日間浸漬した試料の断面 SEM 画像(Figure 3-12 (a))を示す。図の (+)で表示した4箇所をAES により点分析した。その結果を Figure 3-12 (b)に示 す。試料上に形成した腐食生成物の AES スペクトルに O と Al のピークみら れる。この結果から、アルミニウムの炭酸塩または水酸化物が試料上に形成す ることが示唆される。また、4の位置、Al 母材と腐食生成物境界、のスペクト ルから Cu に対応するピークが見られるため、Cu 金属間化合物の存在が確認 できる。

Mg-S10に7日間浸漬した試料の断面 SEM 画像(Figure 3-13 (a))における(+)の 5箇所を AES で点分析した結果を Figure 3-13 (b)に示す。Na-S10に7日間浸漬 した試料と同様に,全ての測定箇所から O と AI のピークが観察でき,AI 母材 と腐食生成物の間に Cu を含む金属間化合物が確認できる。AI 母材中に存在す る金属間化合物 (+5の位置) から Mg のピーク観察できる。緒言で説明したよ うに,AA2024-T3 中に Al2CuMg 金属間化合物粒子が多く存在する。塩化物イ オンを含む溶液において,Al2CuMg 相中の Mg と AI が優先溶解し,Cu が残留 する。この残留した Cu の平衡電位は周りの AI より貴な電位であるため,Cu がカソード反応箇所としなる。その結果,周りの AI 母材の腐食を加速するこ とになり,金属間化合物粒子の周りに孔食が観察できたと考えられる。

Zn-S₁₀に7日間浸漬した試料の断面 SEM 画像(Figure 3-13 (a))に(+)で表示した6箇所をAESで点分析した結果をFigure 3-13 (b)に示す。すべての分析箇所からOとAIのピークが検出され,AIの酸化物または水酸化物が生成していることが示唆される。Znのピークは腐食生成物層の中央部(+3,+4)のみで検出されている。Figure 3-14に Zn-S₁₀に浸漬した試料のAES 断面マッピング分析結果を示す。試料表面の腐食生成物はO,AIとZnが検出されている。C は検出されていないことから、腐食生成物は,AIとZnの酸化物または水酸化物であると考えられる。図からZn は腐食生成物の中間部に多く存在すし、それ以外の場所では殆ど存在していないことがわかる。これは溶液中のZn²⁺が浸漬時間

と共に, Zn の腐食生成物として析出し。しかし,長時間浸漬により,溶液中 のZn²⁺はすべでZnの腐食生成物に変換し,その後生成した腐食生成物が全て Al の腐食生成物となる。このことから,長期間浸漬することで多層構造を持 つ腐食生成物(Al-rich layer / Zn-rich layer / Al-rich layer)が形成することが示唆さ れる。

3.3.7 電気化学試験

3 種類の 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬際に測定された OCP を Figure 3-15 に示す。各試料の OCP に有意な差がないことがわかる。

Figure 3-16 に各溶液における AA2024-T3 の動電位分極曲線を示す。一般的 に、腐食生成物が電極表面に析出し、カソード領域への酸素拡散が制限される と、限界電流は減少する³⁸⁾。Zn-S₁₀に浸漬した試料は、-0.55V から-1.0V の間 で高いカソード電流密度を示す。これは、二つの理由から考えられる。塩化物 イオン溶液における限界電流の領域に Zn²⁺また腐食生成物の還元が起こす及 び腐食生成物の生成に伴う酸素の還元様式も変化する³⁹⁾。また、カソード分極 曲線に酸素拡散限界電流が観測できる。これは酸素の拡散がカソード反応を制 御することを意味する³³⁾。アノード分極の結果から、アノード電流密度は OCP より正方向に電位を走査すると、急激に増加するが、アノード分極挙動に溶液 中に存在する金属カチオンによる有意な差はみられない。

AA2024-T3 の初期腐食に及ぼす金属カチオンによる影響の解明及び AA2024-T3 と模擬淡水との界面構造を調査するために,EIS 測定を行った。異 なる金属カチオンを含む 10 mM 塩化物イオン溶液に 1 h 浸漬した試料を EIS で測定した際に得られた Bode diagram を Figure 3-17 に示す。(a)はインピーダ ンス, |Z|, で,(b)は位相差である。低周波領域の |Z|値を比較することで 浸漬する模擬淡水ごとに異なる電極の腐食抵抗を比較できる。言い換えると低 周波領域のインピーダンスの大きさはアルミニウム合金上に形成した金属カ チオンによる保護被膜の腐食抑制効果を表している。低周波領域のインピーダ ンスの値を比較すると,Zn-S₁₀>Mg-S₁₀>Na-S₁₀の順になる。これは,Zn-S₁₀中 で形成した表面被膜は腐食抑制効果が最も高いと考えられる。この結果は,位 相差(Figure 3-17 (b))からも確認できる。Zn-S₁₀の位相差が最も大きく,Zn-S₁₀ 中で形成した保護膜が他の模擬淡水中で形成した保護膜より優れていること を意味する。

Figure 3-17 (a)と(b)には (c)の等価回路を用いて計算した結果を実線で併記 している。なお,計算に用いた等価回路は電極表面に欠陥を含む保護被膜が形 成した系を模擬している²⁴⁾。等価回路の各要素は, R_{sol}は溶液抵抗, Rd は保護 膜に存在する欠陥中の溶液抵抗, R_{ct}は保護膜に存在する欠陥中の金属/溶液界 面の電荷移動抵抗, Q_{dl}は保護膜に存在する欠陥における金属/溶液界面の二重 層の容量, Q_fは保護膜の容量である。この等価回路を用いて計算された線は, 実測値であるプロットとよく一致している。

Figure 3-17 (c)の等価回路を用いて Curve fitting により計算した各要素から求 めた R_{et}および Q_{dl} と溶液に含まれる金属カチオンの Yの関係を Figure 3-18 に 示す。R_{et}は 10 mM 塩化物イオンに含まれる金属カチオンの Yの増大に伴って 増加しており,相関係数は 0.662 と中程度の正の相関を示している(Figure 3-18 (a))。すなわち,各 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬後の試料表面は模擬淡水に 含まれる金属カチオンの Y の増大に伴って耐食性が向上していると考えられ る。Q_{dl} は金属カチオンの Y の増大に伴って耐食性が向上していると考えられ る。Q_{dl} は金属カチオンの Yの増大に伴って減少しており,相関係数は 0.99 と 強い負の相関があることがわかる。Q_{dl} の値が大きいほど不働態皮膜の欠陥に よる素地アルミニウム合金の露出面積が大きく,値が小さいほど露出面積が小 さいと考えられる。そのため,模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が大きい ほど,浸漬後のアルミニウム合金の不働態皮膜に形成した欠陥部は少ないと考 えられる

3.4 考察

これまでの結果から,使用した金属カチオンの中で Zn²⁺が最も優れた腐食抑 制効果を示す。そこで,異なる金属カチオンを含む模擬淡水に浸漬した AA2024-T3 の腐食機構について模式図を用いて説明する。

Figure 3-18 (a), (c)に, Na⁺, Mg²⁺などの Y の小さい金属カチオンを含む溶液 における AA2024-T3 の腐食機構を示す。Figure 3-8 に示した XPS の結果から, Na⁺はアルミニウム合金上の不働態膜と化合物を形成して結合していない。 Alwitt は ³⁷, 模擬淡水においるアルミニウム合金表面の不働態皮膜が多層構造 をしており,外側は水酸化物で内側は酸化物であると報告している。HSAB 理論に基づくと,Mg²⁺が硬い酸,OH⁻が硬い塩基に分類される。そのため,Mg²⁺は不働態皮膜外層のOH⁻と結合し,金属カチオン層を形成すると考えられる。しかし,Mg(OH)₂とAl₂O₃のモル体積比が大きすぎるため,保護性のある金属カチオン層が形成できないため,Mg²⁺は塩化物イオンの攻撃を抑制できないと言える。

一方, Zn²⁺のような Y の大きな金属カチオンを含む溶液中でのアルミニウム合金の腐食機構を Figure 3-19(b)と(d) に示す。アルミニウム合金中に存在する第二相と元素偏析により電位差が生じ, 欠陥において金属の酸化(式 3-2)とそれ以外の領域で酸素還元(式 3-3)の電気化学反応が起こる。

$$A1 = A1^{3+} + 3e^{-}$$
 3-2

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$$
 3-3

既に述べたように, X の大きい金属カチオンは不働態皮膜に吸着しやすく, OHと結合して AA2024-T3 上に金属カチオン層を形成するものと考えられる。 浸漬試験から, Zn-S₁₀に短時間浸漬した試料の腐食速度は, Na-S₁₀や Mg-S₁₀に 浸漬した際と同等である。これは、AA2024-T3 上に存在する Al2O3 の酸化皮膜 が塩化物イオンの攻撃を防ぐためと考えられる。電気化学測定の結果から、Y の大きなカチオンが模擬淡水に存在するほどOuの値が小さくなるという皮膜 の欠陥部が減少していることを示唆する結果が得られた。これは Y が大きい ほどち密な金属カチオン層が形成することで、アルミニウム素地の露出面積が 減少したことに起因していると考えられる。また、AES 断面分析で Zn は、腐 食生成物と AA2024-T3 との界面付近には観察できなかった。Pourbaix diagram より⁴⁰, 今回の濃度において Zn²⁺は pH=6 付近で水酸化物として析出する。用 いた模擬淡水の初期 pH は 5.5 程度であったため、腐食の初期段階における、 Zn²⁺は析出できず, AES での検出に必要な濃度ではなかったと考えられる。し かし,先行研究から薄い Zn²⁺を含むカチオン層が不働態皮膜最外層に形成さ れるため、この保護作用により、AA2024-T3の孔食を抑制したと考えられる。 Figure 3-13 と Figure 3-14 に示すように、腐食生成物の中央部に Zn が存在する ことから、アルミニウムの腐食過程で酸素の還元(式 3-3)反応により溶液のpH が上昇し, pH が 6 より高くなるとアルミニウム合金上に ZnO または Zn (OH)₂ が析出する。長時間の浸漬で腐食生成物中に形成する緻密な金属カチオン層が, 長時間の浸漬時に塩化物イオンの攻撃と AA2024-T3 の溶解を抑制していたこ とを示唆している。

3.5 結論

10 mM 塩化物イオン模擬淡水中における AA2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金 属カチオンの影響を,表面分析および電気化学的測定により検討した。その結 果,以下のような結論が得られた。

1. AA2024-T3の腐食速度は、短時間浸漬を除いて、模擬淡水中の指示指標 Y の増加とともに減少する。

2. 異なる金属カチオンを含む溶液に浸漬した後, SEM により異なる表面形態 が観察する。

3. 浸漬および電気化学的な結果から, Zn-S₁₀に浸漬した試料は最も高い腐食 抑制効果を示し, アルミニウム合金を塩化物イオン攻撃から保護することがわ かる。

4. Zn²⁺を含む模擬淡水に浸漬した試料は, AA2024-T3 に Zn-rich 層と Al-rich 層を含む保護的な多層腐食生成物を形成する.

5. Zn-rich 層は塩化物イオンの侵入を防ぐバリアを形成し, AA2024-T3 の腐 食を抑制する。

本章は" Li L and Sakairi M. Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2024-T3 in Model Freshwater[J]. Material Transaction. accepted"に 基づいて執筆された。

参考文献

- 1) Z. Huda, N. I. Taib, and T. Zaharinie; Mater. Chem. Phys., 113 (2009) 515.
- 2) S. Sun, Q. Zheng, D. Li, S. Hu, and J. Wen; Corros. Sci., 53 (2011) 2527.
- 3) X. Zhang, T. Hashimoto, J. Lindsay, and X. Zhou; Corros. Sci., 103 (2016) 85.
- 4) T. Suter and R. C. Alkire; J. Electrochem. Soc., 148 (2001) B36.
- 5) C. Blanc, B. Lavelle, and G. Mankowski; Corros. Sci., 39 (1997) 495.
- 6) W. Qafsaoui, M. W. Kendig, H. Perrot, and H. Takenouti; Corros. Sci., 92 (2015)245.
- 7) S. Sun, Q. Zheng, D. Li, S. Hu, and J. Wen; Corros. Sci., 53 (2011) 2527.
- 8) D. Cicolin, M. Trueba, and S. P. Trasatti; Electrochim. Acta., 124 (2014) 27.
- 9) S. C. Dexter; Corrosion. 36 (1980) 423.
- 10) W. T. Tsai, J. B. Duh, J. J. Yeh, J. T. Lee, and Y. C. Chang; Corrosion. 46 (1990), 444.
- 11) H. Shi, Z. Tian, T. Hu, F. Liu, E. H. Han, M. Taryba, and S. V. Lamaka; Corros Sci., 88 (2014) 178.
- 12) C. Blanc, A. Freulon, M. C. Lafont, Y. Kihn, and G. Mankowski; Corros. Sci., 48 (2006) 3838.
- 13) L. Lacroix, C. Blanc, N. Pébère, G. E. Thompson, B. Tribollet, and V. Vivier; Corros.Sci., 64 (2012) 213.
- 14) T. H. Nguyen, and R. T. Foley; J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2563.
- 15) S. T. Pride, J. R. Scully, and J. L. Hudson; J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3028.
- 16) B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, and S. Hadji; Corros. Sci., 50 (2008) 1841.
- 17) R. L. Twite, and G. P. Bierwagen; Prog. Org. Coat., 33 (1998) 91.
- 18) G. O. Ilevbare, J. R. Scully, J. Yuan, and R. G. Kelly; Corrosion, 56 (2000) 227.
- 19) M. Iannuzzi, T. Young, and G. S. Frankel; J. Electrochem. Soc., 153 (2006) B533.
- 20) A. K. Mishra and R. Balasubramaniam; Corros. Sci., 49 (2007) 1027.
- 21) K. Otani and M. Sakairi; Corros. Sci., 111 (2016) 302.
- 22) K. Otani, M. Sakairi, and A. Kaneko; Mater. Trans., 57 (2016) 1539.

- 23) K. Otani, Md. S. Islam, and M. Sakairi; J. Electrochem. Soc., 164 (2017) C498.
- 24) Md. S. Islam, K. Otani, and M. Sakairi; Corros. Sci., 131 (2018) 17.
- 25) Md. S. Islam, K. Otani, and M. Sakairi: Corros. Sci., 140 (2018) 8.
- 26) Md. S. Islam, K. Otani, and M. Sakairi; Zairyo-to-Kankyo. 67 (2018) 457.
- 27) M. G. A. Khedr and A. M. S. Lashien; Corros. Sci., 33 (1992) 137.
- 28) M. G. A. Khedr and A. M. S. Lashien; J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 968.
- 29) M. Kato, M. Koiwai, and J. Kuwano; Corros. Eng., 31 (1982) 27.
- 30) A. Collazo, X. R. Nóvoa, and C. Pérez; Electrochim. Acta., 124 (2014) 17.
- 31) Md. S. Islam and M. Sakairi; J. Electrochem. Soc., 166 (2019) C83.
- 32) Md. S. Islam and M. Sakairi; Corros. Sci., 153 (2019) 100.
- 33) J. Winiarski, W. Tylus, K. Winiarska, I. Szczygieł, and B. Szczygieł; J. Spectroscopy 2018 (2018).
- 34) J. F. Moulder and J. Chastain: Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., (1992) 259.
- 35) S. Wannaparhun, S. Seal, and V. Desai; Appl. Surf. Sci., 185 (2002) 183.
- 36) N. Mintcheva, A. A. Aljulaih, W. Wunderlich, S. A. Kulinich, and S. Iwamori; Materials, 11(2018) 1127.
- 37) R. S. Alwitt; J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1322.
- 38) I. Suzuki; Corros sci., 25 (1985) 1029.
- 39) A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru; J. Electroanal. Chem., 585 (2005) 142.
- 40) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in-Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Huston Texas, (1972) 307.

Table 3-1 Chemical composition of used material (mass %).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.5	0.5	4.9	0.9	1.8	0.1	0.25	0.15	Bal.

Table 3-2 Hardness of metal cations, X, molar volume, V, molar volume ratio, ΔV , and corrosion inhibitory effect of cations, Y.

	NaOH	Mg(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Al_2O_3
Molar volume, V (cm ³ / mol)	18.78	24.71	32.60	32.23
Molar volume ratio, ΔV	0.84	0.46	0.02	-
	Na^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	-
Hardness of metal cations, X	1.01	3.54	4.64	-
Corrosion inhibitory effect of cation, Y ²¹	0.12	0.76	20.21	-

Table 3-3 Calculated electrochemical impedance parameters of AA2024-T3 after immersion in the solutions at 298 K.

Solution	R_s (Ω cm ²)	R_d (Ω cm ²)	$\begin{array}{c} R_{ct} \\ (k\Omega\ cm^2) \end{array}$	$Q_{\rm f} \ (\mu s^{\rm n} \Omega^{-1} \ cm^{-2})$	$Q_{dl} \ (\mu s^n \Omega^{-1} \ cm^{-2})$	n _f	n _{dl}
Na-S	66.7	398	11.41	0.34	6.5	0.84	0.79
Mg-S	60.0	386	22.24	0.187	5.8	0.89	0.75
Zn-S	60.9	512	29.19	1.63	2.0	0.91	0.88



Figure 3-1 Surface digital camera image of the specimens before immersion



Figure 3-2 The appearance of specimens after immersed from 7 to 21 d in 1 mM chloride ions solutions.



Figure 3-3 SEM surface morphologies of specimens after immersion in different model freshwater for 7, 14, and 21 d at 298K.



Figure 3-4 The appearance of specimens after immersed from 7 to 21 d in 10 mM chloride ions solutions.



Figure 3-5 Surface morphologies of specimen after immersion in different model freshwater for 7, 14, and 21 d at 298K.



Figure 3-6 Mass changes as a function of immersion time, (a) immersed in 1 mM chloride ions solutions, and (b) immersed in 10 mM chloride ions solutions



Figure 3-7 Corrosion rate after immersion for 21 d as a function of corrosion inhibitory effect of cation, Y. (a) immersed in 1 mM chloride ions solutions, and (b) immersed in 10 mM chloride ions solutions


Figure 3-8 XPS (a) wide spectra of specimen surface after immersed in different model freshwaters for 7 d $\,$



Figure 3-9 XPS narrow spectra of (a) O 1s, (b) Al 2p3/2, and (c) Zn 2p3/2 immersed in Zn-S₁₀. The red lines are experimental results.



Figure 3-10 Cross-sectional morphologies of the specimens after immersed for 21 d at 298 K in (a) Na-S₁₀, (b) Mg-S₁₀, (c) Zn-S₁₀, and (d) EDS elemental mapping of Zn obtained from specimen after immersed for 21 d in Zn-S₁₀.



Figure 3-11 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Na- S_{10} for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.





Figure 3-12 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Mg- S_{10} for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.



(a)



Figure 3-13 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Zn- S_{10} for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.



Figure 3-14 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Zn- S_{10} for 21 d, and (b) AES mapping analysis results.



Figure 3-15 Open-circuit potential during the immersion tests in different solutions.



Figure 3-16 Potentiodynamic polarization curves of specimen after immersion for 1 h at 298 K.



Figure 3-17 EIS results of specimen after immersion in the solutions for 1 h, Bode diagram of (a) impedance plots and (b) phase shift plots, and (c) equivalent circuit used to fit the EIS data.



Figure 3-18 (a) R_{ct} and (b) Q_{dl} as a function of corrosion inhibitory effect of cation, *Y*.



Figure 3-19 Corrosion mechanism of AA2024-T3 in model freshwater containing metal cations with (a), (c) small *Y*, and (b), (d) large *Y*.

第4章 亜鉛イオンの腐食抑制機序に基づく新たな防食処理 法の開発

4.1 緒言

炭素鋼の腐食を抑制するめっき処理と腐食抑制剤は多くの環境で使用されている。中でも、亜鉛は優れた耐腐食性、高い密着性、低融点及び犠牲陽極として電気化学的な保護作用があるなど利点を有するので、最も使用されているめっき材料である¹⁻⁴。第2章と第3章から、亜鉛イオンも金属材料の腐食速度を抑制することとその抑制機序を解明した。

ここで、水質汚濁防止法⁵)による、亜鉛の排出基準は2mg/L (≈0.015 mM)であ る。また、実環境で金属カチオンによる腐食抑制効果を維持するには、亜鉛イ オンの持続的な添加が必要である。環境に配慮すると亜鉛イオン濃度を本実験 の濃度より1桁以上低下させる必要がある。報告されているように濃度が低下 すると、腐食抑制性能は低下する⁶。そのため、環境に配慮して、十分な腐食 抑制性能を得るのは難しいことになる^{7,8}。これまでの研究を参考に亜鉛イオ ンを腐食抑制剤として使用する場合、亜鉛イオンを水溶液に防食効果に必要な 濃度になるように直接添加する必要がある。しかし、排水基準を考慮すると亜 鉛イオンの濃度はごく低濃度に制限されるので、防食効果は低下する。言い換 えると、別の方法で溶液と材料界面に亜鉛イオンを添加する必要がある。1つ の方法として材料から積極的に供給する方法が考えられる。例えば、試料上に 亜鉛供給層の厚さを制御して形成し、亜鉛供給層を溶解させることで亜鉛イオ ンを環境中に供給できれば、溶液と金属界面近傍に亜鉛イオン濃度が高い層を 形成できると考えられる。また、熱処理により亜鉛供給層の溶解速度が低下す れば長時間効果が継続することや亜鉛の使用量削減も期待できる。

本章の目的は,電気めっきと熱処理により実用鋼上に耐食性表面を形成することと,淡水環境における耐食性表面の腐食抑制機序を解明することである。

4.2 実験方法

4.2.1 電気 Zn めっきと熱処理による耐食性表面の形成

めっき液組成は、1 L の溶液中に 100 g ZnSO₄・7H₂O と 20 g H₃BO₃ である。 用いためっき液は、全て高純度水で作製し、めっき液の pH は 1.5 程度であった。

厚さ 0.1 mm の炭素鋼(SPCC)板を 1×1 cm に切り出し, エポキシ樹脂に埋め 込み, SiC 研磨紙で#240 から#4000 まで機械研磨とコロイダルシリカによる 鏡面研磨を行った。研磨後の試料は樹脂から取り出して陰極とした。電気めっ き前にエタノールおよび高純度水中で洗浄した。陽極は 18 cm² の Pt 板を用い, 陰極から約 5 cm 離して配置した。陰極付近の物質輸送条件を同じにするため, 電気めっき中は溶液を撹拌した。液温度 25±2℃, 電流密度 20 mA/cm², めっ き時間 70 s または 300 s で電気めっきを行った。前者は各測定に,後者は電流 効率の測定に用いた。

電流効率(FE)は、式 4-1 から計算した。

$$FE = \frac{\text{measured mass gain}}{\text{theoretical mass gain}} \times 100\% = \frac{W}{\frac{W_e \times I \times t}{F}} \times 100\%$$
 4-1

W は測定した析出物の質量(g), W_eはめっき金属の原子量(g equiv⁻¹), t は析 出時間(s), I は印加電流(A), F はファラデー定数(96485 C mol⁻¹)である。なお, 測定した平均めっき量は 0.63 mg, 厚さは 1 μm であった。

電気めっきした試料は、400 ℃ の大気開放のマッフル炉(Yamata, FP31)で熱 処理を行った後、電気炉から取り出して大気中で冷却した。以後、電気めっき と熱処理していない試料を CSo と電気めっき試料を CSE と電気めっきと熱処 理した試料を CS_{E+H} と呼ぶ。熱処理により生成した相を明らかにするために、 洗浄した試料は X 線回折(XRD, Rigaku co. Ltd., RINT2200) により分析した。 XRD の線源には Cu Ka を用いた。断面写真は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL Ltd., JSL6510-La)により観察した。SEM 観察の加速電圧は 10 kV とした。元素 分析を 20 kV の加速電圧で SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)およ びオージュ電子分光分析装置(AES, JEOL Ltd., JAMP-9500 F)で行った。なお, 試料断面は、断面研磨機(CP, JEOL Ltd., SM-09010)を用いて作製し、観察と分 析の前に高純度水とエタノール中で超音波洗浄し、十分に乾燥した。

4.2.3 浸漬腐食試験

試料を 86.4 ks (1 日間), 172.8 ks (2 日間) と 259.2 ks (3 日間), 298 K に保持 した模擬淡水 50 mL 中に浸漬した。試験前後の試料の質量を測定し, 質量変化 を得た。浸漬腐食試験には, ガラス容器を用い, 試験中のガラス容器は蓋で密 封せず大気開放の状態とした。浸漬前後の試料表面およびガラス容器の概観は デジタルカメラ(Canon Corporation, 70D)で撮影し, SEM を用いて試料表面を観 察した。溶液に浸漬後の試料表面は光電子分光分析装置(XPS, JEOL Ltd., JPS-9200)を用いて行った。XPS の分析には Al Kα 線源を用い, X 線のビーム径は 直径 3 mm とした。

4.2.3 電気化学試験

模擬淡水における電気化学試験は、コンピュータで制御したポテンショスタット(IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)と標準的な3電極セルを用いて行った。対電極には18 cm²のPt板を、参照電極には飽和KClのAg/AgCl(SSE)を用いた。電気化学試験に使用した試料の露出表面積は1 cm²とした。298 K に保持した10 mM NaCl 溶液に0h,24h,48h及び72h浸漬し、その間の開 回路電位(OCP)を測定した。耐食性を評価するために、電気化学インピーダン ス分光法(EIS)によりインピーダンスを測定した。測定は、浸漬電位において、 周波数範囲 10⁴ Hz から 10⁻² Hz、交流振幅 10 mV で実施した。電気化学試験の 結果は IVIUM Software によって解析した。

4.3 結果

4.3.1 電気 Zn めっき層の作製及び熱処理の影響

異なる熱処理時間によりめっき層の組成の変化を調べるため,熱処理をして いない試料と400℃で30min,60min,120min,180min保持した試料をXRD で分析した。その結果はFigure 4-1 に示す。熱処理をしていない試料からは, Zn 相とα-Fe 相に対応するピークが観察できる。素地に対応するα-Fe 相のピ ークが観察できる。30min熱処理した試料からZn 相のピークが完全になくな り,Fe 含有量の最も多いFe-Zn 合金相である Fe4Zn9 相に対応するピークが検 出されている。熱処理時間に伴って,表面層の組成は変化しないことがわかる。 そこで,熱処理コストと表面の酸化を考慮して,熱処理時間は30minとした。

熱処理しためっき層の構造と組成を調査するため、AES を用いた。Figure 4-2 に CS_{E+H} 試料の(a)表面 SEM 写真と(b)断面 SEM 写真と AES 面分析の結果を示す。熱処理後の Zn 層の表面は、焼結したような形状をしており、多数の欠陥が観察できる。CS_{E+H} 試料の断面 SEM 画像から、70s 電気めっき及び 30 min 熱処理することで、1 μ m の均一なめっき層が形成し、めっき層と Fe 素地の界面に欠陥が観察できないことがわかる。また、めっき層に Zn、Fe が検出される。

より詳細に Fe-Zn 合金層の組成変化を調べるため,AES による点分析を行った。Figure 4-3 (a)に CS_{E+H}試料の断面 SEM 像を示す。図中の(+)で表示した 12 箇所を AES により点分析した。その結果を Figure 4-3 (b)に示す。めっき層 外側の+1 点から中心部の+7 点までの AES 点分析の結果から,O,Fe,Zn のピ ークが存在確認できる。また,+4 点以降に C のピークが観察できる。このこ とは,Fe が素地から Zn めっき層に拡散し,Fe-Zn 合金層を生成したことを示 唆している。これらの結果から,1 μ m の電気 Zn めっき層を比較的低温で熱処 理することにより Fe-Zn 合金層に変化できることが明らかとなった。そのた め,以降において 10 mM NaCl 模擬淡水中での CSo, CS_E及び CS_{E+H}試料の腐 食挙動を調査とめっき層の溶解により溶液中に供給された Zn²⁺による鋼の腐 食抑制能力について検討する。

4.3.1 浸漬後の溶液の概観と試料の表面写真

Figure 4-4 (a)に浸漬前 CS_E 試料と CS_{E+H} 試料の外観を示す。CS_E 試料表面は 青白色でありが、CS_{E+H} 試料表面は灰色を呈している。このような外観の変化 は、これまでの分析結果で明らかにした、電気めっき Zn 層に Fe が拡散するこ とで Fe-Zn 合金層が形成したことによると考えられる。Figure 4-4 (b)と(c)に浸 漬1日間と3日間後、溶液と試料の概観を示す。1日間浸漬した試料近傍に褐 色の腐食生成物が観察できる。この腐食生成物は流水による洗浄で容易に表面 から剥離してしまう、非常に密着性の低い物質であった。CS_E 試料上に局部的 に腐食した領域と金属光沢を持つ領域が観察できる。これは、鉄の溶出反応で あるアノード反応と酸素の還元反応であるカソード反応の発生箇所と考えら れる。CS_{E+H}試料上に金属光沢と腐食した領域は観察できない。これらの結果 から、CS_{E+H}はCS_Eと比べてZn供給層の溶解速度は低下すると考えられる。3 日間浸漬した試料の写真から、大量の褐色の腐食生成物が観察できる。CS_E試 料上に腐食した領域は拡大している。CS_{E+H}試料も3日浸漬すると金属光沢が なくなり、局部的に腐食起こっている。これらの結果から、CS_{E+H}試料は短時 間浸漬において、局部腐食の抑制効果が高いことがわかる。

4.3.11日間浸漬前後試料の表面 SEM 写真

Figure 4-5 に1日間浸漬した異なる試料表面 SEM 写真を示す。SEM 観察前の試料は高純度水中で超音波洗浄を行い,試料表面に形成していた密着性の低い腐食生成物を完全に除去した。CSo 試料表面に多数の孔食が観察され,腐食生成物が残っていないことがわかる。このことは、模擬淡水において生成した腐食生成物は剥がれやすく、環境遮断性がほとんど無いことを示唆している。 CS_E 試料表面に密着性の高い腐食生成物が存在している。しかし、腐食生成物 の一部が剥がれ、その部分に孔食は観察できない。また、腐食生成物が剥がれた箇所は平滑であり、欠陥は発生していないことが確認できる。CS_{E+H} 試料表面はクラスターようなの腐食生成物で覆われており、より密着性の高い腐食生成物の層が形成する。

4.3.21日間浸漬後試料の表面 XPS 分析

EDS 分析は試料表面から深さ数 μ m の領域を検出するため,腐食生成物の厚 さが薄くなれば,Fe 素地も分析することになる。そこで,XPS 分析により浸 漬後試料表面への Zn²⁺の影響と,形成した腐食生成物の化学状態を調査した。 Figure 4-6 に 10 mM NaCl 溶液における 1 日間浸漬した CS_E 試料と CS_{E+H} 試料 の写真(上)と写真中の赤い点線で示した枠内を XPS で分析して得られたワイ ドスペクトルを示す。金属光沢を持つ領域と腐食した領域の分析結果から,金 属光沢を持つ領域に Zn 2p1/2,Zn 2p3/2 と Zn LMM のピークが観察できる。腐 食した領域に Zn に関するピークは観察できず,Fe,OとCのピークが観察で きる。CS_{E+H} 試料の XPS 結果から,全ての分析箇所に Zn のピークが観察でき る。

82

Zn 化合物の化学状態を調べるため, +1, +3 と+4 において, O1s と Zn 2p3/2 のナロウスペクトルの測定と分析を行った(Figure 4-7)。全ての試料の O1s ナ ロウスペクトルは Fe-O と Zn-O に分離できる ^{9,10}。Zn 2p3/2 のナロウスペクト ルから Zn-O に対応するピークが確認できる。特に CS_{E+H} 試料に見られる白色 の腐食生成物領域は Zn-O の割合が高かったことがわかる。

4.3.33日間浸漬後試料の表面 SEM 写真

Figure 4-8 に 3 日間浸漬した異なる試料表面の SEM 写真を示す。CSo 試料 は、浸漬時間が長くなると、さらに腐食が進んでいる。CS_E 試料の表面には腐 食生成物が僅かに存在する。腐食生成物で覆われていない部分に孔食により欠 陥が見られず、浸漬時間が長くなると、密着性の高い腐食生成物はほとんど観 察できない。腐食生成物のない部分は、腐食が進んでいる。CS_{E+H} 試料は、3 日 間浸漬後でも密着性の高い腐食生成物の層が存在することがわかる。こちらの 結果から、CS_E 試料と CS_{E+H} 試料表面に生成した腐食生成物は試料表面を保護 できると考えられる。

4.3.33日間浸漬後試料の表面 XPS 分析

Figure 4-9 に 10 mM NaCl 溶液に 3 日間浸漬しためっき試料と CS_{E+H} 試料の XPS ワイドスペクトルを示す。写真の赤点線で表示した箇所を XPS で分析し た。XPS の分析結果から, +1 領域に Zn に関連するピークが検出される。これ は,カソード反応である酸素還元反応で発生した OH が溶液中の Zn²⁺と結合し て Zn の酸化物また水酸化物を形成したことを示す。他の領域から Zn は検出 されない。CS_{E+H} 試料の+1 領域と+2 領域から Zn 関連するピークが検出され る。CS_{E+H} 試料の同じ灰色と白色領域を分析した結果,この 2 つの領域では Zn のピークは検出できていない。アノード反応領域では,Zn を含む腐食生成物 が形成されないこと考えられる。

4.3.3 浸漬前後の試料の質量変化

模擬淡水における異なる試料の腐食速度を定量的に評価するため,試験前後の試料の質量変化を測定した。Figure 4-10 に 10 mM NaCl 模擬淡水に 1-3 日

間浸漬した試料の質量変化を示す。実験方法で述べましたように、Zn 層の質量は 0.62 mg であるから、浸漬1日後の CS_E 試料の質量変化は、Zn 層の質量 とほぼ同じである。言い換えると、Zn 層はほぼ溶解されていることを意味し ている。一方、質量変化からは、CS_{E+H} 試料表面の Fe-Zn 層は完全に溶解され ないことがわかる。また、浸漬試験による CS_{E+H} 試料の質量損失は、CSE より 小さいこともわかる。これらの結果から、熱処理することで Zn の溶解速度が 低下したと言える。

4.3.2 電気化学測定

4.3.2.1 開回路電位(OCP)測定

Figure 4-11 に 10 mM NaCl 模擬淡水に 0 h から 72 h 浸漬した試料の 1 h の OCP 測定結果を示す。CSo 試料(Figure 4-11 (a))の結果から, 浸漬時間 0 h の OCP は-0.34 V から-0.6 V まで減少し, 浸漬開始 3000 s からほぼ一定の浸漬電位に なっている。24-72 h 浸漬を続けると, CSo 試料の浸漬電位ほぼ同じになるこ とがわかる。これは, 表面に生成した腐食生成物が腐食過程に及ぼす影響さな いためと考えられる。Figure 4-11 (b)に CS_E 試料の浸漬電位変化を示す。浸漬初 期において, CS_E 試料の浸漬電位はほぼ-0.89 V である。この時, 試料に形成 した Zn 層が溶解すること考えられる。24 h 浸漬すると, 浸漬電位は約-0.55 V まで上昇し, 試料表面の Zn 層が完全に溶解していることがわかる。その後, CS_E 試料の浸漬電位は, いずれも-0.6 V を示し, 有意な差は見られない。Figure 4-11 (c)に CS_{E+H} 試料の腐食電位変化を示す。Fe-Zn 合金層は純 Zn 層より腐食 電位が高く, Fe 素地との電位差は小さくなることがわかる。

4.3.2.2 電気化学インピーダンス(EIS)測定

Figure 4-12 に 10 mM NaCl 模擬淡水に浸漬した異なる試料に対する EIS 測定 で得られた Bode 線図のインピーダンス(左)と位相差(右)で, (a)と(b)は CSo 試 料, (c)と(d)は CS_E 試料, (e)と(f)は CS_{E+H} 試料である。図中に描かれている実 線は Fig. 4-13 に示す等価回路によるフィッティングにより得られた値を示し ており,実測値を示すプロットとよく一致していることがわかる。この等価回 路は欠陥を保護膜が炭素鋼上にある系を模擬している。等価回路の各要素は溶 液抵抗(R_{sol}),保護膜のコンスタントフェイズエレメント(Q_f),欠陥の内部抵抗 (R_d),素地炭素鋼露出部の電荷移動抵抗(R_{ct}),素地炭素鋼露出部の電気二重層 のコンスタトフェイズエレメント(Q_d)から構成される。浸漬時間0hから72h までCSo 試料のインピーダンス線図ほぼ同じである。CS_E 試料における,浸漬 0hのインピーダンス線図は、浸漬24-72h後に得られるインピーダンスより 溶液抵抗が高いことがわかる。これは、Zn層の溶解によって溶液中のイオン 濃度が高くなり,溶液抵抗を減少しためと考えられる。CS_{E+H} 試料おいてもCS_E 試料と同様に、最初の溶液抵抗が高い。その後、浸漬時間が長くなっても、イ ンピーダンスと位相に変化が見られない。

Table 4-1 に等価回路による Curve fitting により得られた等価回路の各パラメ ータの値を示す。腐食抵抗, R_c は式 4-2 で計算した。

$$R_{c} = R_{d} + R_{ct}$$
 4-2

Figure 4-14 に異なる浸漬時間における試料の腐食抵抗を示す。この結果から、 CSo 試料は一番小さい腐食抵抗を示す。CSE 試料と CSE+H 試料の腐食抵抗は、 短時間浸漬でほぼ同じ値を示すが、浸漬時間が長くなるに伴い, CSE+H 試料 は CSE 試料より高い腐食抵抗を示す。このとからも、CSE+H 試料の耐食性が長 時間維持していたことが確認できる。

4.4 考察

これまでの結果から考えられる 10 mM NaCl 模擬淡水における CS_E 試料と CS_{E+H} 試料の腐食機序を Figure 4-15 に示す。

CS_E 試料は Zn めっき層で覆われているため,塩化物イオンの攻撃から防が れる。短時間浸漬すると塩化物イオンの攻撃により,Zn めっき層に局部的な 損傷を生じる。Zn の平衡電位は Fe のそれより負であるため,ガルバニック腐 食が起こり,急速に Zn の溶解が進む。しかし,Zn めっき層が完全に溶解する まで鋼は腐食しない。また,Zn めっき層の溶解により生成したZn²⁺は鋼上に Zn を含む保護膜を形成すると考えられる。保護膜に欠陥が存在すと,このよ うに塩化物イオンの攻撃を受け,不動態皮膜が破壊され,局部的に腐食速度が 速くなると考えられる。その結果,この部分に厚い腐食生成物が形成されるこ とになる。

一方, CSE+H 試料は, Fe-Zn 合金層で覆われているため,素地は亜鉛めっき と同様に塩化物イオンの攻撃から防がれる。しかし,腐食試験の結果から,模 擬淡水における Fe-Zn 合金層の溶解速度は Zn 層より遅く,より長時間保護効 果が維持されると考えられる。その後, Fe-Zn 合金層の溶解により生成した Zn²⁺ は試料に吸着し, Zn を含む保護膜を形成して素地を保護する。CS_{E+H} 試料はよ り Zn の溶解速度が遅いため,長時間亜鉛イオンが界面に存在するためこの保 護効果が長時間持続する。その結果,CS_E 試料と比べて腐食が遅くなるとが考 えられる。

4.5 結論

本章は電気めっき及び熱処理を用いて、炭素鋼表面に厚さ1µm 電気 Zn めっき層と Fe-Zn 合金層を創製した。10 mM NaCl 模擬淡水中に電気 Zn めっき 層と Fe-Zn 合金層により炭素鋼の腐食挙動を調査した結果を以下に記す。

1. XRD の結果から, 試料表面の Zn 相は 30 min 熱処理することで Fe₄Zn₉相 に変化する。

2. 熱処理による Zn 供給層の溶解速度が低下し, 長時間腐食抑制効果が継続 する。

3. 亜鉛供給層による生成した亜鉛イオンは,試料上に金属カチオン層と亜 鉛を含む腐食生成物層を形成し,試料の腐食抵抗を向上させる。

参考文献

- 1) 梅田昭三; 実務表面技術, 26 (1979) 257.
- 2) P. R. Munroe, B. Gleeson; Mater. Sci. Eng. A, 264 (1999) 201.
- 3) A. R. Marder; Prog. Mater. Sci., 45 (2000) 191.
- 4) C. N. Panagopoulos, E. P. Georgiou, P. E. Agathocleous and K. I. Giannakopoulos; Mater. des., 30 (2009) 4267.
- 5) 河原崎海;日本農薬学会誌,40(2015)223.
- 6) M. S. Islam, M. Sakairi; J. Electrochem. Soc., 166 (2019), C83
- 7) I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi and S. A. Umoren; Corros. Sci., 51 (2009) 1868.
- 8) P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, Mc Graw Hill Handbook, New York, (1999).
- 9) W. Lu, X. Qin, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi and X. Sun; J. Nanopart. Res., 15 (2013)
 1.
- 10) S. Bernhardt, J. Düring, S. Haschke, M. K. Barr, L. Stiegler, P. Schühle, F. Gröhn; Adv. Mater. Interfaces., 8 (2021) 2002130.

Speci	Time	R _d	R _{ct}	R _c	Q_{f}	n_{f}	Q _{dl}	n _{dl}
men	(h)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	$(s^n\Omega^{-1})$		$(s^n\Omega^{-1})$	
					cm ⁻²)		cm ⁻²)	
Co	1	133	1780	1913	1.33×10 ⁻⁷	0.918	4.40×10 ⁻⁴	0.722
	24	146	1400	1546	2.10×10 ⁻⁷	0.892	8.94×10 ⁻⁴	0.700
	48	137	1900	1837	3.61×10^{-4}	0.7	2.54×10 ⁻⁴	0.791
	72	139	1640	1779	7.55×10^{-4}	0.7	2.87×10^{-4}	0.730
C _E	1	280	2193	2473	1.56×10 ⁻⁸	0.952	2.75×10 ⁻⁵	0.967
	24	87	2396	2483	1.25×10^{-4}	0.700	2.44×10^{-4}	0.797
	48	83	1890	1973	1.66×10 ⁻⁴	0.700	3.20×10 ⁻⁴	0.772
	72	150	1760	1910	2.15×10^{-4}	0.700	3.21×10 ⁻⁴	0.794
C _{E+H}	1	1243	1180	2423	2.20×10^{-4}	0.724	5.40×10 ⁻⁴	0.810
	24	61	2485	2546	2.49×10^{-4}	0.700	2.14×10^{-4}	0.801
	48	72	2466	2538	8.27×10^{-7}	0.812	2.29×10 ⁻⁴	0.812
	72	69	2730	2799	7.15×10^{-7}	0.819	2.09×10^{-4}	0.795

Table 4-1 Calculated electrochemical impedance parameters of carbon steel after immersion in the solutions.



Figure 4-1 XRD patterns of CS_E specimens after heat treatment for 0-180 min.



Figure 4-2 (a) surface and (b) Cross-section SEM images of $\mathrm{CS}_{E^{+}\!H}$ specimens.



Figure 4-3 (a) Cross-sectional SEM image and (b) cross-sectional AES point analysis of specimen.



Figure 4-4 Appearance of specimens (a) before immersion, (b) after 1d immersion, and (c) after 3d immersion.



Figure 4-5 Surface SEM images of (a) CS_O , (b) CS_E and (c) CS_{E+H} specimen after immersion in the solutions for 1 d at 25°C.



Figure 4-6 XPS analysis area and wide analysis results of (a), (c) CS_E and (b), (d) CS_{E+H} after 1 d immersion.



Figure 4-7 XPS narrow spectra (a) O 1s and (b) Zn 2p3/2 1s of +1 area, (c) O 1s and (d) Zn 2p3/2 of +3 area, (e) O 1s and (f) Zn 2p3/2 of +4 area.



Figure 4-8 Surface SEM images of (a) CS_0 , (b) CS_E and (c) CS_{E+H} specimen after immersion in the solutions for 3 d at 25°C.



Figure 4-9 Figure 4-6 XPS analysis area and wide analysis results of (a), (c) CS_E and (b), (d) CS_{E+H} after 3d immersion.



Figure 4-10 Mass change of specimens with CS_E and CS_{E+H} after immersion test.



Figure 4-11 Open circuit potential of (a) CS_O , (b) CS_E and (c) CS_{E+H} after 0-72 h immersed in model freshwater.



Figure 4-12 EIS results after 0-72 h immersion in model freshwater, Impedance diagram of (a) CS_O , (c) CS_E , (e) CS_{E+H} and phase shift (b) CS_O , (d) CS_E , (f) CS_{E+H}



Figure 4-13 Equivalent circuit model used to fit the EIS data.


Figure 4-14 Corrosion resistance R_c of specimens after 1-3 d immersion.



Figure 4-14 Possible corrosion and inhibition mechanism of carbon steel with (a), (c), (e) CS_E and (b), (d), (f) CS_{E^+H} in model freshwater.

第5章 総括

本研究では、塩化物イオン濃度の低い模擬淡水における実用炭素鋼とアルミ ニウム合金の腐食に及ぼす金属カチオンの影響を調査し、腐食抑制指標 Y を 用いて、各種金属カチオンの腐食抑制効果を整理した。更に、Zn²⁺の腐食抑制 機序に基づく新たな防錆処理法の開発を目指し、電気めっきと低温熱処理によ りZn供給層を炭素鋼上に形成し、その防食効果を調査した。

本論文は、5つの章から構成されている。

第1章は序論であり,金属材料の淡水腐食機構及び外部腐食因子について概 説し,既存の腐食指標及び金属カチオンの影響を説明した。また,金属材料の 防食方法を紹介し,淡水中の金属材料の腐食に関する金属カチオンの影響およ び被覆防食に関する問題点を提起するとともに,本研究の目的について述べた。

第2章においては、10 mM 塩化物イオン模擬淡水における実用炭素鋼 SM490Y の腐食に及ぼす金属カチオンの影響を用いた電気化学測定および表 面観察分析を伴う浸漬腐食試験により調査し、腐食抑制指標 Y を用いて各種 金属カチオンと炭素鋼の腐食速度の関係を整理した。浸漬腐食試験および電気 化学試験から、Yの大きい金属カチオンは炭素鋼の腐食抑制効果を向上させる ことを見出した。電気化学試験から、Zn²⁺は炭素鋼に吸着し、不働態皮膜の欠 陥を減らすことで、実用炭素鋼においても耐食性を向上することを明らかにし た。

第3章においては、微量金属カチオンを含む1mMと10mM塩化物イオン 模擬淡水におけるアルミニウム合金2024-T3の腐食挙動に及ぼす金属カチオ ンの影響を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。腐食抑制指標Y を用いて各種金属カチオンとアルミニウム合金の腐食速度の関係を整理した。 浸漬試験から、溶液中の塩化物イオンの濃度に関わらず、Yの大きい金属カチ オンはアルミニウム合金の腐食速度を抑えることを明らかにするとともにY 有効生を確認した。表面・断面の分析結果から、Zn²⁺を含む模擬淡水中で生成 する腐食生成物からのみZn存在が観察でき、腐食生成物の厚さは他の金属カ チオンを含む溶液で形成したそれより薄くなることが分かった。更に、Zn²⁺は アルミニウム合金の孔食の発生も抑制することを明らかにした。電気化学試験から,初期腐食において Zn²⁺はアルミニウム合金に形成する不働態皮膜の欠陥を減少させ,腐食抵抗を向上させる腐食抑制機構を提案した。

第4章においては、Zn²⁺の腐食抑制機序に基づく新たな防錆処理法の開発を 目指し、電気めっきと低温熱処理によりZn供給層を炭素鋼上に形成し、その 防食効果を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。定電流で膜厚を 高精度に制御して炭素鋼表面にZnめっき層を形成した後、低温短時間(400 ℃ 30 min)の熱処理でFe4Zn9合金層を作製することに成功した。浸漬試験から、 熱処理試料のFe-Zn合金層はZn層より溶解速度が遅くなり、試料の局部腐食 を抑制することを明らかにした。表面と断面の観察・分析から試料上に緻密な Zn腐食生成物で覆われることであることを明らかにした。電気化学試験から、 Fe-Zn合金層の腐食抵抗はZn層より高くなり、Fe素地との電位差も小さくな るとこも明らかにした。

第5章において、本論文を総括した。

研究業績目録

【原著論文】

1. Li L and Sakairi M. Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2024-T3 in Model Freshwater[J]. Material Transaction. accepted

 Li L and Sakairi M. Effects of Metal Cations on Corrosion Morphology of Carbon Steel in Model Fresh Water[J]. Zairyo-to-Kankyo, 2022, 71(7): 208-212.

3. 李礼, 坂入正敏. 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響[J]. 鉄 と鋼, 2021, 107(12): 1066-1073.

4. Li L and Sakairi M. Effects of sacrificial Zinc thin coating on corrosion behavior of carbon steel in model freshwater. To be submit

【口頭発表(著者発表)】

淡水における2024アルミニウム合金の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響;李礼,坂入正敏,第67回材料と環境討論会(Online, 2020年10月)

淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響;李礼,坂入正敏,日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演 大会(Online, 2021 年1月)

3. 模擬淡水における炭素鋼の腐食に及ぼす金属カチオンの抑制効果;李礼,坂 入正敏,材料と環境 2021(Online, 2021 年 5 月)

各種金属カチオンを含む模擬淡水中で金属上に形成する酸化物皮膜の分析;
李礼,坂入正敏,日本化学会北海道支部 2021 年 夏季研究発表会(Online, 2021 年 7月)

Effects of Zn²⁺ on corrosion behavior of aluminum alloy and carbon steel in NaCl aqueous solutions; Li Li, Masatoshi Sakairi, 72nd Annual Meeting of the ISE (Online, 2021.08)

6. 模擬淡水環境中の金属カチオンによる炭素鋼表面の腐食形態変化;李礼,坂 入正敏,第68回材料と環境討論会(Online, 2021年10月)

7. 異なる金属カチオンを含む模擬淡水中で金属上に形成した被膜の表面分析;

106

李礼, 坂入正敏, 材料と環境 2022(Online, 2022 年 5 月)

8. Corrosion behavior of 2024-T3 aluminum alloy influenced by metal cations in 10mM Cl⁻ model freshwater; Li Li, Masatoshi Sakairi, EMCR 2022 (France, 2022.09)

【口頭発表(共同研究者発表)】

 異なる金属カチオンを含む水溶液におけるアルミニウム合金の 腐食挙動 解析;坂入正敏,李礼,軽金属学会 第139回秋期大会(Online,2020年8月)
各種金属カチオンを含む溶液に浸漬したアルミニウム合金に形成する腐食 生成物の分析;坂入正敏,李礼,軽金属学会 第140回春期大会(Online,2021 年3月)

謝辞

本論文を遂行し学位論文をまとめるにあたり,終始あたたかいご指導と激励 を賜りました指導教官である北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 坂入正敏准教授に深く感謝しております。坂入先生には研究生から計4年間に わたって,研究や発表,論文執筆など研究者,社会人として必要なことを基礎 からご教授頂きました。

学院論文審査において,有益なご助言と適切なご指導を賜りました北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 上田幹人教授ならびに林重成教授に 深く感謝申し上げます。

研究室のゼミなどを通じて研究に関する貴重なご意見やご指導を賜りました北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 米澤徹教授ならびに石田 洋平助教, NguyenMai Thanh 助教には深く感謝申し上げます。

本論文の研究のための観察・分析装置を用いる上で,技術指導から数多くの 有益なご助言を賜りました北海道大学 大学院工学研究院 光電子分光分析 研究室 鈴木啓太 技術職員に深く感謝申し上げます。

研究室の研究員の方々,諸先輩方,同期,後輩の方々のおかげで有意義な研 究室生活を過ごすことができました。同期の刘浩然君,韓小楽君,Yuen Ting Rachel Chau 君,朱明蓓君は,雑談や遊びに付き合ってもらい精神的に大変助 かられました。後輩の刘鑫鑫君,沈童君,薛智心には,色々な雑談や食事につ きあってもられました。他にも,塚本広樹様,村田倫子様,加藤雅貴君,野口 息吹君,石井碩生君,高館詩得君をはじめ研究室の方々にもたくさんお世話に なりました。深く感謝申し上げます。

最後になりましたが長い間,学生を続けさせてくれた両親に深く感謝し,お 礼申し上げます。