



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属材料の水溶液腐食に及ぼす金属カチオンの影響
Author(s)	大谷, 恭平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13201号
Issue Date	2018-03-22
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13201
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69986
Type	doctoral thesis
File Information	Kyohei_Otani.pdf



学位論文

金属材料の水溶液腐食に及ぼす
金属カチオンの影響

大谷 恭平

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 金属材料の淡水腐食	1
1.2 淡水中の金属材料の腐食機構	1
1.3 金属材料の淡水腐食に及ぼす外部因子	2
1.3.1 溶存酸素濃度の影響	3
1.3.2 塩化物イオン濃度の影響	3
1.3.3 pH の影響	4
1.3.4 温度の影響	4
1.3.5 金属カチオンの影響	5
1.3.6 硬い軟らかい酸塩基 (HSAB) 理論と金属カチオンの硬さ X	5
1.4 腐食抑制剤 (インヒビター)	6
1.4.1 吸着型インヒビター	7
1.4.2 酸化型インヒビター	8
1.4.3 沈殿型インヒビター	8
1.4.4 環境問題によるインヒビターの使用制限	9
1.4.5 日本におけるインヒビターの腐食コスト	9
1.5 本論文の目的	10
参考文献	11
第 2 章 鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響.....	14
2.1 緒言	14
2.2 実験方法	14
2.2.1 試料	14
2.2.2 模擬淡水	15
2.2.3 浸漬腐食試験	15
2.2.4 電気化学測定	15
2.3 結果	16
2.3.1 8 時間浸漬後試料の概観および表面写真	16
2.3.2 8 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析	16
2.3.3 5 日間浸漬後試料の概観および表面写真	18
2.3.4 5 日間浸漬後の試料表面に形成した腐食生成物の XRD 分析	18
2.3.5 5 日間浸漬後試料の表面 SEM 写真	19
2.3.6 模擬淡水中の軟鋼の腐食速度と X の関係	19
2.3.7 浸漬試験前後の模擬淡水の pH	20

2.3.8 電気化学インピーダンス (EIS) 測定	20
2.4 考察	21
2.4.1 淡水中の軟鋼の不動態皮膜の構造と金属カチオンの結合機構	21
2.4.2 表面層の耐食性を示す指標の提案	22
2.4.3 新規腐食指標 金属カチオンの腐食抑制効果 Y	26
2.5 結論	27
参考文献	28

第3章 淡水中の金属カチオンによるグルコン酸の鋼の腐食抑制能に及ぼす影響..... 47

3.1 緒言	47
3.2 実験方法	48
3.2.1 試料	48
3.2.2 模擬淡水	48
3.2.3 浸漬腐食試験	48
3.2.4 電気化学測定	49
3.3 結果	49
3.3.1 浸漬後の溶液の概観と試料表面写真	49
3.3.2 浸漬前後試料の表面 SEM 写真	50
3.3.3 浸漬後試料の表面 XPS 分析	50
3.3.4 浸漬前後の試料の質量変化	52
3.3.5 浸漬前後の模擬淡水の pH 変化	53
3.3.6 電気化学インピーダンス(EIS)分析	53
3.4 考察	55
3.4.1 金属カチオンによるグルコン酸の腐食抑制能の向上機構	55
3.5 結論	56
参考文献	57

第4章 アルミニウム合金の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響..... 68

4.1 緒言	68
4.2 実験方法	68
4.2.1 試料	68
4.2.2 模擬淡水	69
4.2.3 浸漬腐食試験	69
4.2.4 電気化学測定	69

4.3 結果	70
4.3.1 浸漬前の試料写真	70
4.3.2 8 時間浸漬後試料の表面写真	70
4.3.3 8 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析	71
4.3.4 8 時間浸漬後試料の電気化学インピーダンス (EIS) 分析	73
4.3.5 30 日間浸漬後試料の表面写真	74
4.3.6 30 日間浸漬後試料の断面 SEM 写真	76
4.3.7 30 日間浸漬後試料の腐食速度と Y の関係	76
4.4 考察	77
4.4.1 模擬淡水中のアルミニウム合金の腐食機構	77
4.5 結論	79
参考文献	79
 第 5 章 模擬海水中的のグルコン酸による A3003 の腐食抑制効果に及 ぼす亜鉛イオンの影響	100
5.1 緒言	100
5.2 実験方法	101
5.2.1 試料	101
5.2.2 模擬海水	101
5.2.3 浸漬腐食試験	101
5.3 結果	102
5.3.1 浸漬試験前の試料表面・断面 SEM 写真	102
5.3.2 7 日間浸漬後試料の表面写真	102
5.3.3 7 日間浸漬後試料の断面写真	104
5.3.4 1 時間浸漬後試料の表面写真	105
5.3.5 1 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析	106
5.4 考察	107
5.4.1 模擬海水中的のアルミニウム合金の腐食機構	107
5.5 結論	109
参考文献	110
 第 6 章 総括	121
研究業績目録	124

第 1 章 序論

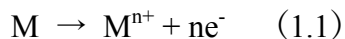
1.1 金属材料の淡水腐食

淡水とは一般に 1 kg の水に 1 g 以下の塩分を含む水と定義され^[1], 人類にとって身近に使用されているが, その成分は多岐に渡ることから腐食因子が多く金属材料の腐食予測は難しい。海水は基本成分が世界中でほとんど同一であるため環境を模擬した試験を容易に行うことが可能で, 日本工業規格 (JIS) や ASTM (米国試験材料協会) 規格において模擬海水の組成は定められている (JIS G-0577, ASTM D-1411 等)。一方, 淡水は成分が多様であるため標準的な淡水組成を容易に決定することができず, 規格は存在しない。

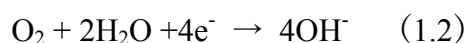
淡水は海水と比較して塩化物イオン濃度が低く, 更に導電率が低いことから, 海水よりも金属の腐食環境としてマイルドであると一般に考えられている。しかし, 鋼の腐食速度は海水と淡水で差がないことや^[2], 淡水でも金属材料に激しい腐食が発生して深刻なトラブルに至った事例も少なからず報告されている^[3,4]。一方, 腐食環境が十分に厳しいといえる淡水腐食には未だ明らかになっていない点は多く, 正確な淡水中の金属材料の腐食予測は難しい。そのため, 金属材料の淡水腐食に関する新規腐食指標が求められている。

1.2 淡水中の金属材料の腐食機構

一般に水溶液中での金属材料 M の淡水腐食はアノード反応とカソード反応を伴う電気化学反応として考えられている。アノード反応は式(1.1)に表される金属の溶解反応で, 電子の授受を伴うためカソード反応と同時に発生する。

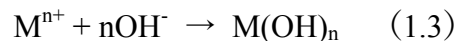


カソード反応は酸素を含む中性溶液である淡水中では式(1.2)に示される O_2 の還元反応で, アノード反応で生成した電子が消費される。

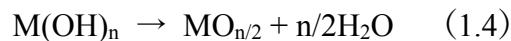


酸素を含む中性溶液中で, 金属の表面では式(1.1)と式(1.2)の反応が同時に発生す

るため、生成した M^{n+} と OH^- は反応して式(1.3)のように水酸化物を形成する。



この水酸化物の生成量が溶解度を超えれば、金属材料表面が水酸化物の沈殿により覆われることになり、更に水酸化物が式(1.4)のような脱水反応を起こすと表面に酸化物が形成すると考えられる。



つまり、淡水中で金属表面は水酸化物や酸化物で覆われているといえる。

金属材料の種類によっては大気中で金属材料に形成する酸化物や溶液中で形成する水酸化物が保護性の高い皮膜になることがある。これは一般に不働態皮膜と呼ばれ、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼の耐食性が高い理由はこの不働態皮膜に起因している。これらの不働態皮膜を持つ金属でも、中性溶液である淡水中でも皮膜を侵食する作用の強い塩化物イオンなどのアニオンが存在すると不働態皮膜が破壊されて欠陥が生じる^[5-7]。欠陥が形成すると、欠陥部以外の大部分の表面で式(1.2)のカソード反応が、金属が露出した欠陥部で式(1.1)のアノード反応が生じるため、溶解反応が欠陥部に局部的に集中することになる。こうして局部的な腐食に至ると孔が金属素地深さ方向へと成長し、配管の破壊などの深刻なトラブルへ発展する。一方、塩化物イオン等の陰イオンが存在していても、その濃度が薄いと不働態皮膜が再生して大きな孔が形成するような激しい腐食へと至らないケースがある。そのため、本論文では腐食性の陰イオンにより不働態皮膜に生じたナノオーダーの欠陥部を「欠陥」と定義し、その欠陥が激しい局部腐食により成長して生じるマイクロオーダーの孔を「孔食」と定義する。

1.3 金属材料の淡水腐食に及ぼす外部因子

鋼の腐食には主に溶存酸素濃度、塩化物イオン等のアニオン濃度、pH、温度が影響していると考えられ多くの研究成果が報告されている。そこで、本論文で使用了鋼およびアルミニウムの淡水腐食に及ぼす外部因子の影響を説明する。

1.3.1 溶存酸素濃度の影響

鋼の場合、中性溶液における鋼の腐食は式 (1.2) のカソード反応支配であると考えられているため^[8]、鋼表面における腐食速度は溶液中の溶存酸素濃度の増加により一般的に増大すると考えられている。厳密には、表面近傍の溶存酸素はカソード反応で消費されるため、カソード反応はバルク溶液中から鋼表面への酸素の拡散速度に律速する。一方、鋼表面に腐食反応により生じる腐食生成物はバルク溶液から金属表面への酸素の拡散速度を低下させるため、腐食速度を低下させる効果がある。そのため、溶存酸素濃度が一定以上になると淡水中の鋼の腐食速度は減少すると報告されている^[9-10]。この過度の酸素による腐食抑制効果に着目し、沸騰水型原子力発電プラントの復水給水系において、溶存酸素濃度を高めることにより鋼管腐食を軽減する手法も検討されてきた^[11]。

アルミニウムの場合、表面の不働態皮膜は中性溶液中で安定であると考えられているが、淡水中の塩化物イオンにより生じた欠陥部で式(1.1)、式(1.2)の腐食反応は進行すると報告されている。石井らの報告では^[12]、0.1 ppm から 22.7 ppm の濃度範囲では溶存酸素濃度の増加に伴ってアルミニウムの腐食速度が増大することを示唆する結果が得られた。後藤らの報告では^[13]、腐食溶液の溶存酸素濃度が約 140 ppm を超えると酸素濃度の増加とともに全面腐食が激しくなり、多孔性の腐食生成物が試料表面に形成した。以上のことから、アルミニウムの腐食速度は溶存酸素濃度と相関があるといえる。

1.3.2 塩化物イオン濃度の影響

鋼の場合、溶液の塩化物イオン濃度を 0.001 M から 1 M まで変化させて腐食試験を実施した研究では^[14]、塩化物イオン濃度の増加に伴って鋼の腐食速度は増大した。また、McCafferty ら^[15]や、Han ら^[16]の研究から、前述した研究の濃度よりも高い塩化物イオンを含む溶液中の腐食速度は濃度の増加に伴って更に増大する事が分かっている。以上の報告から、鋼の腐食速度は塩化物イオン濃度の増加に伴って増大するといえる。

アルミニウムの場合、塩化物イオン濃度を 0.001 M から 10 M まで変化させた腐食溶液を用いた研究で^[17]、塩化物イオンの増加に伴ってアルミニウムでも腐

食速度が増大することを示唆する結果が得られた。以上の報告から、アルミニウムの腐食速度も塩化物イオン濃度の増加に伴って増大するといえる。

1.3.3 pH の影響

鋼の場合、溶存酸素や塩化物イオン濃度は同一で pH のみを変化させた溶液における鋼の腐食速度を調査した Whitman らの報告から^[18]、淡水の pH 範囲である pH 4 から pH 10 の間では室温 295 K で腐食速度は 7.92×10^{-12} m/s (0.25 mm/y) とほぼ一定の値を示した。このことから、室温の淡水では pH 依存性は無いと考えられていた。一方、その後の報告では^[19,20]、中性域の鋼の腐食速度は一定でなく、pH に依存して増大することを示した。このデータは大気中の炭酸ガス溶解を考慮した $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ 系の緩衝溶液を用いて得られたものであり、鋼表面の pH は緩衝作用によりバルクの pH と同一のものであると考えられる。このように現在では例え中性領域であったとしても、鋼の腐食速度には環境の pH も大きく影響していると考えられている。

アルミニウムは両性金属であるため、酸アルカリの両領域においてアルミニウムの溶出が発生するが、電位-pH 図から^[21] pH 4 - 10 の中性領域ではアルミニウムの不動態皮膜が安定で腐食はほとんど発生しないと一般に考えられている。一方、Zaid らの研究から^[17] 中性領域でも溶液の pH 6 の場合に比べて、pH 4 や 8 の場合は電気化学測定で得られたアルミニウム合金表面の腐食抵抗が半減すると報告されている。また、伊藤らの研究から^[22]、pH 5 から 8 の不動態域であったとしても、溶液に存在するアニオンの種類によって腐食速度が大きく異なる事が明らかになっている。これは、腐食因子となる塩化物イオンにより不動態皮膜に欠陥が生じることに起因している。すなわち、淡水は微量ではあるが塩化物イオンを含むため、中性領域でもアルミニウムの腐食速度は環境の pH によって変化するといえる。

1.3.4 温度の影響

反応速度論の観点から考えると、腐食により生じる電気化学反応は式(1.1)および式(1.2)のどちらも温度の上昇に伴って増加すると考えられる。鋼は温度

80℃以下では温度上昇とともに鉄の腐食速度は増大すると報告されており^[23, 24], アルミニウムは 20℃から 40℃にかけて温度が上昇するとともに腐食速度が増大すると報告された^[22]。

一方, 腐食環境は温度変化によって外部因子の濃度も変化するため, 全ての金属材料の腐食反応が温度上昇に伴って増加するとはいえない。例えば, 温度が一定以上になると溶液中の溶存酸素濃度が低くなるため, カソード反応が抑制されて腐食速度が減少する。鋼では温度 80℃以上で腐食速度が減少を始め^[24], アルミニウムでは温度 40℃以上で腐食速度が減少すると報告されている^[22]。

1.3.5 金属カチオンの影響

上述したような外部因子によって金属材料の淡水腐食は変化することを多くの研究者が明らかにした。一方, これらの外部因子を考慮しても淡水の水質によっては予想以上にアルミニウムの腐食速度が早い事例や, 遅い事例が存在した^[25]。その理由を調査した結果から, 著者らはこれまでに研究事例の少ない淡水中に存在する金属カチオンの影響で想定外の腐食が生じたと考えた。数少ない溶液中の金属カチオンに着目した腐食研究では, 加藤ら^[26, 27]や高崎^[28]は亜鉛イオンやアルミニウムイオンは鋼の腐食速度を抑制することを明らかにし, 伊藤ら^[29]はカルシウムイオンがアルミニウム合金の腐食を抑制することを明らかにした。このことから, 金属材料の淡水腐食を解明し, 正確な腐食予測を実現するためには, 腐食速度に及ぼす金属カチオンの影響を明らかにする必要があると考えられる。一方, ある 1 つの金属カチオンについて着目した研究は存在するが, 金属カチオンの金属材料の淡水腐食への影響を定量的に明らかにした研究は存在しない。

1.3.6 硬い軟らかい酸塩基 (HSAB) 理論と金属カチオンの硬さ X

金属カチオンの腐食速度への影響を解明するためには, 淡水中の金属カチオンと金属材料表面との結合し易さを明らかにする必要があると考えられる。そこで著者は HSAB 理論に着目した。HSAB 理論では, ルイス酸・塩基は「硬い」ものと「軟らかい」ものに分類され^[30], 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^[31]。中性溶液中で鋼の不動態皮膜の最表面には硬い塩基である水酸基が存在していると考えられるため、硬い酸（金属カチオン）ほど鋼の不動態皮膜と結合しやすいと考えられる。一方、金属カチオンごとに異なる結合しやすさは HSAB 理論では定量的に整理することはできない。そこで、以前の研究で HSAB 理論に基づく指標である「カチオンの硬さ, X 」という式 (1.5) により導出される指標に着目した^[32]。

$$X = [X_M^0 + (\sum I_n)^{1/2}]^2 / 10 \quad (1.5)$$

ここで X_M^0 は電気陰性度, $\sum I_n$ はイオン化ポテンシャルの総和を表す。 X は大きいほど金属カチオンが硬い酸であることを意味するため、淡水中に存在する X の大きい金属カチオンほど不動態皮膜に結合しやすいと考えられる^[33]。そこで、著者らは塩化物イオン濃度、溶存酸素濃度、温度、pH を同じ値に調整した金属カチオン種のみが異なる模擬淡水を用いてアルミニウム合金の腐食速度を調査し、その腐食速度を金属カチオンの持つ X の値で整理しようと試みた^[34]。その結果、多くの溶液で液中の金属カチオンの持つ X の値に伴って腐食速度が減少する傾向にあったが、マグネシウムイオンを含む溶液で含有金属カチオンの X が大きいにも関わらずアルミニウム合金の腐食速度が速くなるという例外が存在し、 X は腐食指標として不十分であることが示唆された。その理由として、 X は淡水中の金属カチオンの不動態皮膜への結合しやすさに関する指標だが、金属カチオンが不動態皮膜に結合することで形成する層の腐食抑制能は考慮されていないためだと推察できる。そのため、模擬淡水中の金属カチオン種と金属材料の腐食速度の関係を定量的に明らかにするためには、 X に加えて金属カチオン層の腐食抑制能を考慮に入れた新規腐食指標を提案する必要があると考えられる。

1.4 腐食抑制剤（インヒビター）

本論文では、インヒビターを「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」と定義する。インヒビターは実用上大まかに無機系インヒビターと有機系インヒビターと分類されることが多い。また、腐食環境によるインヒビタ

一の分類が Sastri によって提唱されており^[35], 石油井, ガス井, 飲料水, 冷却水, 酸性水溶液, 大気腐食, コンクリート中など様々な環境ごとにインヒビターが分類されている。一方, これらのインヒビターの分類では異なるグループに属するインヒビターでも腐食に対する作用機構が同一であるなど, 実用的では有るが科学的に正しい分類とはいえない。そこで, 本論文では荒牧らの提唱する作用機構に基づいた分類方法^[36]を採用する。この分類法ではインヒビターを吸着型インヒビター, 酸化型インヒビター, 沈殿型インヒビターの 3 種類に分けることができる。

1.4.1 吸着型インヒビター

吸着型インヒビターは分子またはイオンの末端に極性基を持ち, 溶液中で腐食により露出する素地金属に結合し, 分子層を形成して腐食を抑制する。インヒビターの分子またはイオンが吸着するためには, 分子中に反応のための電子対を持つ原子やイオン中のチャージのある部分が必要で, その箇所は電子的もしくは電気的に偏りがあるため極性基と呼ばれる。

吸着型インヒビターには有機化合物が多く, 一般に極性基以外の炭素や水素原子から構成されている箇所は非極性基と呼ばれる。したがって, 吸着型インヒビターが素地金属と吸着すると金属側に極性基が, 溶液側に非極性基のようにインヒビター分子またはイオンが配向する^[37]。吸着したインヒビターは下記の 2 つの理由から金属の腐食を抑制する。1 つは, 本来露出した金属面は反応性が高いが, インヒビターの極性基が活性な露出した金属面と結合することにより, 露出面は安定化して腐食反応が抑制される。もう一つは, 溶液側に位置する非極性基はファンデルワールス力により密な構造を形成するため, 塩化物イオンなどの腐食性物質が金属素地に移動するのを妨げる。

極性基の吸着方法は静電吸着および化学吸着に分類される。静電吸着は正負の電荷間の静電気力による吸着である。化学吸着は電荷の移動または電子の共有によってインヒビターと金属が結合する一種の配位結合となるため強い吸着である^[38]。

1.4.2 酸化型インヒビター

実環境中で用いられる多くの金属は中性溶液中で表面に緻密な不働態皮膜を形成する。これまでに、中性溶液中で鋼の最表面には Fe_2O_3 が^[39]、アルミニウムの表面には Al_2O_3 が存在すると報告されている^[40]。これらの被膜は腐食を抑制する能力を持つが、溶液中の腐食性物質により破壊されるため、これらの不働態皮膜だけによる金属の防食は難しい。酸化型インヒビターは、金属材料上に添加したインヒビターが更に不働態皮膜を形成して、腐食性物質に十分耐えるような層を形成することで、金属材料の腐食を抑制する。

鋼のアノード反応を抑制する酸化型インヒビターの代表的な例としてクロム酸塩がある^[41]。溶液に添加したクロム酸塩から電離したクロム酸イオンは、鋼表面に内層に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、外層に Cr_2O_3 、外層の溶液界面に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ から成る被膜を形成する^[35]。以前の研究で測定されたクロム酸を含む腐食溶液における鋼の分極曲線から、クロム酸はアノード反応を抑制するがカソード反応は抑制しないと報告されている^[42]。

上述した酸化型インヒビター以外にも、アノード反応およびカソード反応の両方を抑制する酸化型インヒビターの代表例として、モリブデン酸塩が挙げられる^[43]。モリブデン酸塩の腐食抑制機構は明確には解明されていないが、モリブデン酸塩を含む溶液中に浸漬した鋼の表面には MoO_3 と結合した FeOOH が存在していると報告されている^[44]。

1.4.3 沈殿型インヒビター

沈殿型インヒビターは、溶液中に存在するインヒビターが金属表面に化学反応により沈殿被膜を形成することで、腐食溶液と金属表面を遮断して金属材料の腐食を抑制する。金属表面に緻密な沈殿による被膜が形成し、水素イオンや酸素の拡散や移動が妨げられればカソード反応が抑制され、溶出した金属イオンの沖合への移動が妨げられれば濃度勾配が生じないためアノード反応が抑制されることになる。つまり、十分に緻密な被膜が形成されれば、アノード反応およびカソード反応の両方を抑制可能な沈殿型インヒビターとなる。アノード反応によって溶出した金属イオンと反応して表面に沈殿被膜を形成するインヒビタ

一の例として錯化剤（キレート剤）が挙げられる。金属イオンとインヒビターが錯体を形成することで、無電荷になれば沈殿が生じる^[45, 46]。淡水などの中性溶液における鋼に対する沈殿型インヒビターとして、オクチルチオプロピオン酸ナトリウム（NaOTP）があり、このインヒビターは溶液中で解離して陰イオンOTP⁻となって、鋼から溶出した鉄イオンと反応して鋼表面に沈殿被膜を形成する^[47, 48]。この沈殿被膜は鋼表面の不働態皮膜の欠陥部に集中的に沈殿し、高い腐食抑制効果を示すことが明らかになっている^[48]。

1.4.4 環境問題によるインヒビターの使用制限

インヒビターは前述したとおり多様な種類、機構の物質が存在しているが、金属材料の腐食を抑制する性能が高ければ良いというわけではない。インヒビターによる防食は表面処理と違い、腐食環境に恒常的に化学物質を添加し続ける防食方法であるため、排水が及ぼす環境への影響を考慮する必要がある。以下にこれまでに採用されてきたインヒビターと環境や人体への影響が原因で使用が禁止されてきた例を示す^[49]。1960年代には循環冷却系の循環水にはインヒビターとして腐食抑制能の高いクロム酸塩が広く使用されていたが、6価クロムの化合物は毒性及び発がん性があるため^[50]、1970年台以降使用が禁止された。その後、代替のインヒビターとしてポリリン酸塩が使用されるようになったが、これも河川に放出することで海水の富栄養化による赤潮の原因になるため使用が禁止された。更なる代替インヒビターとしてメチレンホスホン酸塩が使用されたが、微生物により自然浄化されにくいことから河川・海洋汚染につながるとされ使用されなくなった。そのため、近年では自然由来のグリーンインヒビターや人体や環境に影響に低いインヒビターの研究が数多く行われているが^[51-53]、金属材料の腐食抑制能力は上述した使用の禁止されたインヒビターに比べると腐食抑制能力は低く、添加量の増大から防食コストが増大している。そのため、環境に配慮した腐食抑制能の高いインヒビターが求められている。

1.4.5 日本におけるインヒビターの腐食コスト

2001年に推定された日本における腐食コストより^[54-55]、インヒビターの腐食

コストは 449 億円で、防食対策として使用された費用の 1.1 % であった。これは、1975 年に推定された腐食コスト 161 億円 (0.6%) と比較すると大幅に増加していた^[56]。インヒビターの腐食コストの中で特に費用が増額しているものが冷却水処理で、これは工業が内陸部へと進出したことと、ビルの空調の増加に関連して、冷却水の増加が大幅に増加したためであると考えられる。このように、インヒビターによる腐食コストは膨大であるため、インヒビターの腐食抑制能の向上による使用量削減が求められている。

1.5 本論文の目的

本論文は、金属カチオンに着目した金属材料の淡水腐食の新規腐食指標の提案およびインヒビターの性能向上を目的としている。第 1 章においては、淡水中の金属材料の腐食機構や腐食に及ぼす外部因子の影響、金属材料の腐食を抑制するインヒビターについて説明した。この際に淡水腐食に及ぼす外部因子のうち金属カチオンの影響は未だに定量的に明らかになっておらず、既存の指標は定量的な腐食指標としては不十分であることがわかった。更に、インヒビターは環境負荷の低減およびコスト低減の両立が必要とされていることがわかった。

第 2 章においては、第 1 章で示唆された金属カチオンの硬さ X に代わる新規腐食指標を提案するため、鋼を用いて含有する金属カチオンの異なる模擬淡水による浸漬腐食試験および電気化学測定を行った。実験結果から、金属カチオンに着目した新規腐食指標を提案し、金属カチオンによる腐食機構の違いを考察した。

第 3 章においては、インヒビターの鋼の淡水腐食への防食効果に及ぼす金属カチオンの影響を第 2 章で提案した新規腐食指標により定量的に解明することを試み、インヒビターと金属カチオンの相乗効果による腐食抑制能の向上効果およびその機構を明らかにした。

第 4 章においては、アルミニウム合金の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響を調べるために、含有する金属カチオンの異なる模擬淡水をもちいた表面観察及び分析を伴う浸漬腐食試験と電気化学測定により腐食機構の解明を試みた。得られた結果を元に、第 2 章で提案した指標を用いてアルミニウム合金の腐食

速度も整理可能であることを明らかにした。

第5章においては、第4章でアルミニウム合金の腐食を抑制する効果の高かった亜鉛イオンに着目し、海水環境におけるアルミニウム合金の腐食への影響およびインヒビターの腐食抑制能力への影響を浸漬腐食試験により調査した。得られた結果を元に、亜鉛イオンやインヒビターの有無における模擬海水中のアルミニウム合金の腐食機構を考察した。

第6章においては、本論文を総括した。

参考文献

- [1] 小玉俊明；日本金属学会会報, **21**, 666 (1982)
- [2] L. L. Shreier; Corrosion, Newsnes-Buterworths (1976)
- [3] 腐食防食部門委員会編；腐食・損傷事例と解析技術, 日本材料学会 (1987)
- [4] R. W. Revie; Uhlig's Corrosion Hand Book 3rd Edition, Jhon Wiley & Sons (2011)
- [5] V. Jovancicevic, J. O'M, Bockris, J. I. Cabajal, P. Zelenay, T. Mizuno; J. Electrochem. Soc., **133**, 2219 (1986)
- [6] H. Bohni; Langmuir, **3**, 924 (1987)
- [7] P. M. Natishan, W. E. O'Grady; J. Electrochem. Soc., **161**, C421 (2014)
- [8] R. W. Revie, H. H. Uhlig; Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering 4th Edition, Jhon Wiley & Sons (2008)
- [9] P. Sarin, V. L. Snoeyink, J. Bebee, K. K. Jim, M. A. Beckett, W. M. Kriven, J. A. Clement; Water Research, **38**, 1259 (2004)
- [10] H. H. Uhlig, D. Triadis, M. Stern; J. Electrochem. Soc., **102**, 59 (1955)
- [11] 石川寿重；原子力工業, **22**, 70 (1976)
- [12] 石井勝也, 尾崎良太, 金子賢治, 増田正孝；日本金属学会誌, **70**, 845 (2006)
- [13] 後藤健次郎, 伊藤伍郎, 清水義彦；軽金属, **20**, 88 (1970)
- [14] M. F. Hurley, J. R. Scully; Corrosion, **62**, 892 (2006)
- [15] E. McCafferty, N. Hackerman; J. Electrochem. Soc., **119**, 999 (1972)
- [16] J. Han, J. W. Carey, J. Zhang; J. Appl. Electrochem., **41**, 741 (2011)
- [17] B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Handji; Corros. Sci., **50**, 1841 (2008)
- [18] G. W. Whitman, R. P. Russell, J. Altieri; Ind. Eng. Chem, **16**, 665 (1924)
- [19] R. V. Skold, T. E. Larson; Corrosion, **13**, 139 (1957)
- [20] R. A. Pisigan, J. E. Singley; J. Am. Water Works Assoc., **79**, 62 (1987)

- [21] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions 2nd English Edition, NACE (1974)
- [22] 伊藤伍郎；軽金属, **31**, 683 (1981)
- [23] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee; J. Appl. Electrochem., **31**, 41 (2001)
- [24] G. V. Akimov; Corrosion, **15**, 23 (1959)
- [25] 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)
- [26] M. Kato, M. Koiwai, J. Kuwano; Corros. Sci., **19**, 937 (1979)
- [27] 加藤正義；防食技術, **29**, 89 (1980)
- [28] 高崎新一；材料と環境, **64**, 114 (2015)
- [29] 伊藤伍郎, 石田四郎, 加藤正夫, 中山孝廉, 三島良績；軽金属, **18**, 530 (1968)
- [30] G. N. Lewis; Valence and the Structure of Atoms and Molecules, The chemical Catalog Co. (1923)
- [31] R. G. Pearson; J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963)
- [32] M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda; J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2658 (1967)
- [33] S. Zhang, T. Shibata, T Haruna; Corros. Sci., **47**, 1049 (2005)
- [34] K. Otani, M. Sakairia, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki; J. Solid State Electrochem., **18**, 325 (2014)
- [35] V. S. Sastri; Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, John Wiley & Sons (1998)
- [36] 荒牧國次；防錆管理, **20**, 9 (1976)
- [37] 荒牧國次；防錆管理, **48**, 108 (2004)
- [38] N. Hackerman; Corrosion, **18**, 332t (1962)
- [39] N. Sato, Corros. Sci., **31**, 1 (1990)
- [40] R. S. Alwitt, J. Electrochem. Soc., **121**, 1322 (1974)
- [41] I. L. Rosenfeld; Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill Inc. (1981)
- [42] 荒牧國次；防錆管理, **48**, 151 (2004)
- [43] V. S. Sastri, R. H. Packwood, J. R. Brown, J. S. Bednar, L. E. Galbraith, V. E. Moore; Crit. Corros. J., **24**, 30 (1989)
- [44] E. Fujioka, H. Nishihara, K. Aramaki, Corros. Sci., **38**, 1915 (1996)
- [45] 早川保昌, 加藤紘子, 河合重征；電気化学, **37**, 804 (1969)
- [46] 荒牧國次, 小池好智；防食技術, **33**, 583 (1984)
- [47] 荒牧國次, 山本昭；防食技術, **33**, 683 (1984)
- [48] Y. Yamamoto, H Nishihara, K. Aramaki; Corrosion, **48**, 641 (1992)

- [49] 荒牧國次；防錆管理, **48**, 23 (2004)
- [50] N. I. Sax, R. J. Lewis; *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 7th Edition, Van Nostrand Reinhold (1989)
- [51] P. Mourya, S. Banerjee, M. M. Singh; *Corros. Sci.*, **85**, 352 (2014)
- [52] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion; *Corros. Sci.*, **46**, 387 (2004)
- [53] F. S. de Souza, A. Spinelli; *Corros. Sci.*, **51**, 642 (2009)
- [54] 腐食コスト調査委員会；わが国における腐食コスト（調査報告書），腐食防食協会，日本防錆技術協会（2001）
- [55] 腐食コスト調査委員会；材料と環境, **50**, 490（2001）
- [56] 腐食損失調査委員会；防食技術, **26**, 401（1977）

第2章 鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響

2.1 緒言

淡水中の鋼の腐食は冷却配管や水供給システム，貯水タンクなどにおいて問題となっている。第1章で示した通り，鋼の淡水腐食を正確に予測するためには金属カチオンの影響を考慮にいれる必要があることが明らかになった。しかし，これまでに金属カチオンと鋼の腐食速度を定量的に明らかにした研究はない。第1章より，著者らは金属カチオンの硬さ X という指標に着目した研究を行い，模擬淡水に含まれる金属カチオンの硬さ X とアルミニウム合金の腐食速度の間にはある程度の相関が有るが， X は腐食指標として不十分であることが明らかになった^[1]。そのため，金属カチオンに着目した鋼の腐食速度に関する新規腐食指標を提案する必要がある。

本章では，鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響を電気化学試験および表面観察・分析を伴う浸漬腐食試験により解明し，金属カチオンと鋼の腐食速度の関係を示す新規腐食指標を提案することを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

厚さ 0.7 mm の鋼を試料として使用した。鋼の化学組成は Table 2-1 に示す。浸漬腐食試験および電気化学試験に用いた試料の作製手順を Fig. 2-1 に示す。鋼板は 7 x 7 mm に切断し，電気化学測定用試料には鉛フリーはんだ線を接続した。各試料はエポキシ樹脂に埋めた後，露出した試料表面を耐水研磨紙で #400 - #4000 まで機械研磨し，コロイダルシリカで鏡面研磨を施した。浸漬試験後の試料はエポキシ樹脂から取り出して使用した。全ての試料は試験前にエタノールおよび高純度水中で超音波洗浄を行った。

2.2.2 模擬淡水

1 mM NaCl (Na_{sol}), 0.5 mM MgCl_2 (Mg_{sol}), 0.5 mM ZnCl_2 (Zn_{sol}), 0.33 mM AlCl_3 (Al_{sol}), and 0.5 mM ZrCl_2O (Zr_{sol})の5種類の溶液を模擬水道水として用いた。電気化学測定には支持電解質として 0.5 M H_3BO_3 - 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borate)を添加し、ボレートは多量の Na イオンを含有するため、本研究では Na_{sol} を標準溶液と考えた。全ての溶液は酸素飽和で、塩化物イオン濃度は実際の淡水と同程度の 1 mM に調整した。薬品は関東化学の特級を用いた。新規腐食指標を提案するにあたって参考に用いたカチオンの硬さ X の値は式 (1.5) を用いて計算した。

2.2.3 浸漬腐食試験

試料は 28.8 ks (8 時間) もしくは 432 ks (5 日間), 298 K に保持した模擬淡水 20 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。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。浸漬前後の試料表面およびガラス容器概観の撮影はデジタルカメラ (Sony Corporation, NEX-C3) で行い、試料表面の高倍率観察を走査型顕微鏡 (SEM, JEOL Ltd., JSL6510-LA) を用いて行った。溶液に 8 h 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 Mg K α 線源を用い、X 線ビーム径は直径 1 mm、深さ分析のためのエッチングはアルゴンイオン銃を用いて行った。アルゴンイオン銃を用いたスパッタリング時間は SiO_2 換算で深さに変換した。5 日間浸漬後の試料に形成した腐食生成物は X 線散乱 (XRD, Rigaku co. Ltd., RINT2200) により分析した。XRD の線源には Cu K α を用いた。試験前後の模擬淡水の pH の測定には pH メーター (Eutech Instruments Pte. Ltd., CyberScan 6000) を用いた。

2.2.4 電気化学測定

電気化学測定は三電極セルによるポテンショスタット (IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat) を用いて行った。試験前に試料極を各模擬淡水に 298 K において 1.8 ks (30 分間) 浸漬した後、電位が安定した状態で測定を行った。対極には 18 cm^2 の白金板を参照電極には飽和 KCl Ag/AgCl 電極を用いた。電気

化学インピーダンス測定は周波数範囲 10 mHz – 10 kHz, 振幅 10 mV で実施した。測定は各溶液につき 3 回行い, 再現性の高いデータが得られた。

2.3 結果

2.3.1 8 時間浸漬後試料の概観および表面写真

Figure 2-2 (a)に各溶液に 8 時間浸漬した試料の入った瓶の概観写真を示す。8 時間の浸漬ではどの溶液も変色や腐食生成物の形成は確認できない。Fig. 2-2 (b)に各溶液に 8 時間浸漬した試料の表面写真を示す。全ての試料表面に褐色の腐食生成物は確認できないが, Al_{sol} や Zr_{sol} に浸漬した表面には白色の箇所が観察できる。これらの結果より, 模擬淡水に 8 時間浸漬しただけでは電気化学反応を伴う激しい腐食には至らなかったと考えられる。

2.3.2 8 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析

8 時間浸漬後の試料表面写真から激しい腐食の発生は確認できなかったが, 一部の試料表面からは白色の箇所が確認できるため, 表面には各模擬淡水への浸漬による変化が起こっていると考えられる。以前の研究から, 表面には模擬淡水に存在していた金属カチオンが表面に層を形成したと予想できるため, XPS による分析を行い試料表面の構造を調査した。Fig. 2-3 (a)に各模擬淡水に 8 時間浸漬した試料の表面 XPS ワイドスペクトル (Binding Energy: 1100 – 0 eV) を示す。全ての模擬淡水に浸漬した試料のスペクトルから Fe, O, C のピークが確認できる^[2]。また, Na を除いて各模擬淡水に含有していた金属カチオンのピークが確認できるため^[2], Na_{sol} 以外の模擬淡水に浸漬後の試料表面には模擬淡水中の金属カチオンを含む表面層が形成していると言える。Fe のピーク強度を比較するため, Fig. 2-3 (a)のスペクトルの 540 – 740 eV の範囲を拡大したスペクトルを Fig. 2-3 (b)に示す。この範囲のピークは全て Fe 由来のピークである^[2]。スペクトルから確認できるピークのうち Fe 2p_{1/2} のピークに着目すると, Na_{sol} のピークは Zr_{sol} , Mg_{sol} , Zn_{sol} , Al_{sol} の順で小さくなっていることがわかる。特に Al_{sol} に浸漬した試料のスペクトルからほとんど鉄のピークが確認できない。このことから, Na_{sol}

と比較すると Al_{sol} に浸漬した試料の表面には Fe はほとんど存在していないと考えられる。

表面 XPS ワイドスペクトルより、模擬淡水に浸漬した試料表面には Na を除いて試料表面に金属カチオンが結合していることが明らかになった。そこで、鋼の不動態皮膜に単分子層のように金属カチオンは結合したのか、それとも一定の厚さをもった金属カチオン層が形成していたのかを調査するため、Ar イオンガンによるエッチングを用いた深さ方向の XPS 分析を行った。Fig. 2-4 は各溶液に 8 時間浸漬した試料の異なる深さにおける各溶液に含まれていた金属カチオンの XPS ナロウスペクトルを示す。 Na_{sol} に浸漬した試料表面には Na 1s のピークはなく、溶液中の Na イオンは鋼の不動態皮膜に結合できないことが分かる (Fig. 2-4 (a))。 Mg_{sol} に浸漬した試料からは表面から 15 nm の深さまで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (49.5 eV) ^[3] に対応したピークが確認でき 10-100 nm の深さから Fe (52.4 eV) ^[4, 5] に対応したピークが確認できる (Fig. 2-4 (b))。 Zn_{sol} , Al_{sol} および Zr_{sol} に浸漬した試料では全ての深さから $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (1021.8 eV) ^[6], $\text{Al}(\text{OH})_3$ (74.3 eV) ^[7] および $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (185.3 eV(3d3/2) ^[8], 182.8 eV(3d5/2) ^[9] に対応するピークが確認できる (Fig. 2-4 (c), (d), (e))。以上の金属カチオンに関する各深さの XPS 分析の結果から、Na イオン以外の比較的 X の値が大きい金属カチオンは模擬淡水に 8 時間の浸漬することで厚さ 10 nm 以上の金属カチオンの水酸化物層を鋼上に形成したことが分かる。

Figure 5 に模擬淡水に 8 時間浸漬した試料の組成の XPS デプスプロファイルを示す。XPS デプスプロファイルを測定することで、金属カチオン層の形成した鋼の断面構造が明らかになると考えられる。Fe のピークと O のピークが入れ替わる点の深さでおおよそその表面層の厚さを推定できると考えると、Fig. 2-5 (a) より Na_{sol} に浸漬した試料表面には約 6 nm の表面層が形成し、模擬淡水中に含まれていた Na イオンは表面層に存在していないことが分かる。Fig. 2-5 (b) より Mg_{sol} に浸漬した試料表面には約 20 nm の表面層が形成し、表面層は模擬淡水に含まれていた Mg イオンを含有していることがわかる。最表面では Mg の割合が Fe より大きいことから Fe の不動態皮膜上に Mg の層が形成していると考えられる。Fig. 2-5 (c) より Zn_{sol} に浸漬した試料表面には約 4 nm の表面層が形成し、表面層は模擬淡水中に含まれていた Zn イオンを含有していることがわかる。 Zn_{sol}

でも最表面では Zn の割合が Fe に比べて大きいため Fe の不働態皮膜上に Zn の酸化物が形成していると考えられる。Fig. 2-5 (d)より、 Al_{sol} に浸漬した試料では 50 nm までの深さで Fe と O の割合に逆転は見えない。そこで、更に深い領域まで測定した所、 Al_{sol} に浸漬した試料には主成分が Al で厚さ約 80 nm の金属カチオン層が形成していることがわかった。Fig. 2-5 (e)より Zr_{sol} に浸漬した試料には厚さ約 43 nm の表面層が形成し、表面層は Zr を含んでいることがわかる。表面層の最表面は Zr の割合が大きいことから Fe の不働態皮膜上に Zr の層が形成していると考えられる。以上の結果から、模擬淡水中の Na イオン以外の金属カチオンは Fe の不働態皮膜上に金属カチオン層を形成していることがわかる。

2.3.3 5 日間浸漬後試料の概観および表面写真

Figure 2-6 (a)に模擬淡水に 5 日間浸漬した試料の入ったガラス瓶の概観を示す。 Na_{sol} や Mg_{sol} に 5 日間試料を浸漬した容器内には多量の褐色の腐食生成物が確認でき、 Zr_{sol} 、 Al_{sol} 、 Zr_{sol} にも同様に腐食生成物のようなものは確認できるが Na_{sol} や Mg_{sol} に比べるとその量は少ない。Fig. 2-6 (b)に模擬淡水に 5 日間浸漬した試料表面の写真を示す。 Na_{sol} や Mg_{sol} に浸漬した試料には黒色の腐食生成物が確認できる。浸漬した状態のガラス瓶の写真で確認できた褐色の腐食生成物は非常に脆く、容器から試料を取り出す過程で取り除かれた。 Zn_{sol} 、 Al_{sol} や Zr_{sol} に浸漬した試料の表面には褐色の腐食生成物が観察できる。全ての溶液に 5 日間浸漬した試料上に形成していた腐食生成物は高純度水を用いた超音波洗浄により完全に剥離したため密着性は弱かった。すべての模擬淡水に浸漬した試料から電気化学反応を伴う腐食が発生していたことを示唆する腐食生成物が確認できたため、浸漬期間が 5 日間に及ぶと試料表面の不働態皮膜は破壊され、激しい腐食が発生していたと考えられる。

2.3.4 5 日間浸漬後の試料表面に形成した腐食生成物の XRD 分析

各模擬淡水に 5 日間浸漬した試料表面から確認できた腐食生成物に対する溶液中の金属カチオンの影響を解明するために XRD 分析を行った。Fig. 2-7 は模擬淡水に 5 日間浸漬した試料に形成した腐食生成物の XRD 分析結果を表す。全

ての溶液に浸漬した腐食生成物からは Fe_3O_4 由来のピークが確認でき (Na_{sol} : JCPDS 00-003-0863, Mg_{sol} : JCPDS 01-075-1610, Zn_{sol} : JCPDS 01-086-1353, Al_{sol} : JCPDS 01-075-0033, and Zr_{sol} : JCPDS 00-026-1136), 金属カチオン由来のピークは確認できなかった。また, フェライトおよび Fe_3C に対応するピークも確認でき, これらは鋼の素地由来のピークであると考えられる。このことから, 酸化還元反応を伴う激しい腐食により鋼上に形成した腐食生成物は, 溶液中の金属カチオン種の違いによりほとんど変化しないといえる。すなわち, 鋼の腐食速度には激しい腐食が起こる前に不動態皮膜上に形成した金属カチオン層が影響したと考えられる。

2.3.5 5日間浸漬後試料の表面 SEM 写真

Figure 2-8 に浸漬前および各溶液に 5 日間浸漬した後の試料表面 SEM 写真を示す。Fig. 2-6 で確認した試料表面の腐食生成物は SEM 観察前に高純度水およびエタノール中での超音波洗浄により完全に除去した。Fig. 2-8 (a)より浸漬前の試料表面は平滑だった。 Na_{sol} , Mg_{sol} , Zr_{sol} に浸漬した試料表面には明確な粒界が確認でき, 粒界が溶け残り SEM 像として確認できるほど激しい腐食が全面的に生じていたことが分かる (Fig. 2-8 (b), (c), (f))。一方, Zn_{sol} に浸漬した試料表面には Na_{sol} などに比べると明確な粒界が無く, 多数の孔が観察できる (Fig. 2-8 (d))。 Al_{sol} では粒界は全く無く, 少数の孔だけが観察される (Fig. 2-8 (e))。 Zn_{sol} や Al_{sol} に浸漬した試料表面に粒界がほとんど無く孔が形成されていたことから, XPS 分析で確認したこれらの模擬淡水中で形成した金属カチオン層は, 全面的な腐食に至るのを防ぎ鋼の溶出を抑制していたと考えられる。また, XPS 分析から Mg_{sol} や Zr_{sol} でも試料表面に Mg や Zr を含んだ金属カチオン層は確認できたが, 表面 SEM 観察の結果からこれらの層は腐食を抑制する効果が低いといえる。

2.3.6 模擬淡水中の鋼の腐食速度と X の関係

Figure 2-9 に 5 日間の浸漬腐食試験前後の試験の質量変化から計算した腐食速度と模擬淡水に含まれる金属カチオンの X の関係を示す。腐食速度は X が増大するに従って減少しているように見えるが, Mg^{2+} および Zr^{4+} を含む溶液では X

が大きいにも関わらず腐食速度は大きく、相関係数も-0.34 と相関が弱いことが示唆される。このことから、緒言で予想されたように鋼の場合でも X に変わる新規腐食指標が必要であることがわかる。また、腐食速度が大きかった Na_{sol} , Mg_{sol} や Zr_{sol} には SEM からは明確な粒界が観察されていた。このことから、明確な粒界が確認されるケースは鉄の溶出を伴う激しい腐食が発生し、Fig. 2-6 で確認したような褐色の腐食生成物は腐食抑制効果をほとんど持たないといえる。

2.3.7 浸漬試験前後の模擬淡水の pH

Table 2-3 に浸漬前および試料を 5 日間浸漬した後の模擬淡水の pH を示す。全ての溶液で 5 日間の浸漬により pH は増加しており、これは鉄の溶出反応に対応して酸素の還元反応により生じる OH^- によるものであると考えられる。ここで、浸漬前の pH は Al_{sol} で最も低いのにに対して、鋼の Al_{sol} 中での腐食速度は Fig. 2-4 より最も小さいことが分かっている。この結果は、腐食速度が pH よりも表面に形成する金属カチオンの水酸化物層の影響を強く受けていることを示唆している。

2.3.8 電気化学インピーダンス (EIS) 測定

EIS 測定は浸漬初期における鋼の腐食挙動および耐食性に及ぼす金属カチオンの影響を解明するために実施した。Fig. 2-10 に試料極を 30 分間模擬淡水に浸漬した後に実施した EIS 測定により得られた(a) Nyquist プロット, (b) Bode プロットのインピーダンスおよび(c) Bode プロットの位相差を示す。Nyquist プロットと Bode プロットより、インピーダンスの値および位相差は溶液に含まれる金属カチオンの種類によって異なることが分かる。図中に描かれている線は Fig. 2-11 に示す Randle の等価回路^[10-12]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。この等価回路は溶液抵抗 (R_{sol}), 電極表面の電荷移動抵抗 (R_{ct}), 電気二重層のコンスタントフェイズエレメント (Q_{dl}) から構成される。

Figure 2-12 に R_{ct} および Q_{dl} と指標 X の関係を示す。 R_{ct} は Mg イオンおよび Zr イオンを含む溶液を除いて X に従って増加し (Fig. 2-12 (a)), Q_{dl} は Mg イオン

および Zr イオンを除いて X に従って減少する (Fig. 2-12 (b))。 R_{ct} の値は大きいほど試料表面は電荷移動が起きにくい耐食性が高い状態である事を意味し、 CPE_{dl} の値は小さいほど電気二重層容量が小さく表面層の欠陥が少ないことを意味する。

Figure 2-9 の浸漬腐食試験の結果から、腐食速度は Mg イオンと Zr イオンを含む溶液を除いて X に従って減少し、 Fig. 2-12 の EIS 測定の結果から電極表面の電荷移動抵抗も Mg イオンと Zr イオンを含む溶液を除いて X に従って増大している。加えて、浸漬腐食試験から得られた腐食速度と X の相関係数は-0.34、 EIS 測定から得られた R_{ct} と X の相関係数は 0.41、 Q_{dl} と X では-0.41 と、これらの値と X の間に相関が有るとみなすには小さすぎる。すなわち、金属カチオンの硬さ X という指標は鋼の淡水腐食を金属カチオンによって整理するためには適さない指標であることがわかる。このことから、模擬淡水に含まれる金属カチオン種で鋼の腐食速度を整理するための新規腐食指標を提案する必要があることが明確になった。

2.4 考察

2.4.1 淡水中の鋼の不働態皮膜の構造と金属カチオンの結合機構

XPS 分析結果から Na イオンを除いて金属カチオンは鋼の不働態皮膜に結合して水酸化物を形成することが分かり、質量変化および EIS 測定から金属カチオンの層の種類によって鋼の腐食挙動および腐食速度は変化することが示唆された。一方、金属カチオンの鋼の不働態皮膜への結合しやすさのみを示すカチオンの硬さ X という指標は、腐食速度を整理するためには適さないことがわかったため、金属カチオンに関する新規腐食指標を提案する必要がある。そこで、新規腐食指標を提案するために、まず淡水環境で鋼に形成する不働態皮膜の構造を説明する。これまでに酸素飽和の中性溶媒中での鋼に形成する不働態皮膜の構造は数多く報告されてきた。飯竹らは^[13]電子回折を用いて中性溶液で鋼の不働態皮膜は Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の二層から構成されることを明らかにし、Cohen は^[14]X 線回折により中性の亜硝酸ナトリウム溶液中で鋼に形成した不働態皮膜

の最表面は Fe_2O_3 であることを解明した。また、佐藤^[15]や Mayne らは^[16, 17]中性溶液なら様々な種類の溶液で鋼の最表面は Fe_2O_3 であることを解明した。したがって、本研究では Fe_2O_3 上に金属カチオン層が形成していたと考えられる。

次に Fe_2O_3 と形成した金属カチオン層の結合について岡本ら^[18]や, Zhang ら^[19]の報告に基づいて説明する。岡本らの提案したモデルでは、Fig. 2-13 (a)のように水溶液中の鋼の不動態皮膜は水との界面には吸着した水や水酸基があると報告されている^[18]。ここで、 H_2O や OH 基は硬い塩基に分類されるため、溶液中に存在する硬い酸に該当する X の大きい金属カチオンは Fig. 2-13 (b)のように脱プロトン化を伴いながら H_2O や OH 基に結合すると考えられる^[19]。その後、更に結合を繰り返すことにより金属カチオン層が Fe_2O_3 上に結合したと推察する。すなわち、本論文においては、金属材料の腐食速度に影響を与える金属カチオン層は化学結合により不動態皮膜上に形成したと考える。腐食が生じる前の試料表面の XPS 分析(Fig. 2-4)では金属カチオンが表面層から検出されたのに対して、腐食により生じた錆層の XRD 分析(Fig. 2-7)では金属カチオンが検出されなかったことから、錆が生じる前の不動態皮膜に金属カチオンが結合して腐食速度に影響を与えていたといえる。

2.4.2 表面層の耐食性を示す指標 ΔV の提案

前述した通り Fe_2O_3 と金属カチオン層は錆のように沈殿するのではなく、化学的に結合していると考えられる。一方、たとえ金属カチオン層が形成してもその種類により腐食速度に差があるため、金属カチオンごとの耐食性を示す腐食指標が必要だと考えられる。そこで、著者は Fe_2O_3 と金属カチオン層の界面で生じる応力に着目した。 Fe_2O_3 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るためである。 Fe_2O_3 と金属カチオン層の界面で生じる応力と耐食性に関係があるという考えは、材料の高温酸化耐性を評価する指標としてよく知られている Pilling-Bedworth ratio (PB 比)^[20]の考えに基づいている。PB 比とは式(2.1)で表される指標で、

$$\phi = \frac{\text{Volume of a mole of } A_xO_y}{\text{Volume of } x \text{ mole of } A} \quad (2.1)$$

金属材料に形成する酸化物皮膜 A_xO_y と素地材料 A の間の体積比を同一原子数で比較し、界面で生じる応力を評価するものである。ここで ϕ は PB 比を表す。 $\phi > 1$ のとき素地金属より酸化物皮膜の体積の方が大きく、 $\phi < 1$ のとき素地金属より酸化物皮膜の体積の方が小さいことを意味し、 ϕ が 1 から離れた値になるほど界面で大きな応力が生じて表面層に破壊が生じ、高温酸化耐性が低くなると考えられている。更に、Xu ら^[21]は金属 A、金属 B の 2 種類の金属で構成される合金に形成する 2 層構造の酸化物皮膜間の PB 比、 ϕ_{alloy} を式(2.2)のように表し、

$$\phi_{\text{alloy}} = \frac{\text{Volume of y mole of B-oxide}}{\text{Volume of x mole of A-oxide}} \quad (2.2)$$

金属 A と金属 B の界面の両金属原子の割合が分かれば、2 層構造の酸化物皮膜の PB 比を計算可能であると報告している。すなわち、本研究でも金属カチオン層と Fe_2O_3 は化学的に結合していることから、結合の界面における金属カチオンと Fe 原子の割合が分かれば PB 比に基づいて Fe_2O_3 と金属カチオンから成る表面層の耐食性を評価できると考えられる。

耐食性を評価する指標を提案するためには Fe_2O_3 と金属カチオン層の結合の界面における原子の割合が必要となるが、Fig. 2-13 の岡本^[18]や Zhang^[19]の報告では模式的に表しているだけに過ぎず、その結合の原子割合については言及されていない。一方、田村^[22]は、亜鉛と鉄の水酸化物は界面でスピネル (ZnFe_2O_4) を形成することで結合すると報告しており、その他の論文でも MgFe_2O_4 や AlFe_2O_4 のように本章の実験で用いた金属カチオンと鉄は 1 対 2 の割合でスピネルを形成すると報告されている^[23, 24]。すなわち、本研究の条件における Fe_2O_3 と金属カチオンの水酸化物層の界面は、 Fe_2O_3 2 原子に対して金属カチオン水酸化物の 1 原子がスピネルを形成して結合していると考えられる。そのため、金属カチオンの水酸化物と Fe_2O_3 はスピネルを介して Fig. 2-14 (a)に示す模式図のような原子の割合で結合していると考えられる。すなわち、金属カチオン層と Fe_2O_3 の PB 比は式(2.3)のように表すことができる。

$$\phi_{\text{cation}} = \frac{\text{Volume of a mole of metal cation layer}}{\text{Volume of a mole of Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.3)$$

金属カチオン層と Fe_2O_3 の PB 比 ϕ_{cation} を 1 モルずつの体積で比較している理由

は、本研究で Fe_2O_3 上に形成した金属カチオン層は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や $\text{Zn}(\text{OH})_2$ など化学式内に金属原子が 1 原子なのに対して、 Fe_2O_3 は化学式内に Fe が 2 原子含まれているため、1 モルずつで比較することで上述した 1 対 2 の割合に対応するためである。

以上のようにして金属カチオン層と Fe_2O_3 の PB 比, ϕ_{cation} を導出できたが, PB 比は応力と線形の関係は無いため腐食指標には直接導入できない。そこで, German の報告^[25]に基づいて ϕ_{cation} から界面の単層に生じる応力に関する指標を導出する方法を説明する。German は 1 原子あたりの体積が異なる金属素地と酸化物の単層同士が結合している場合に曲げが生じると考え, 金属素地の原子 1 個あたりの半径と酸化物の原子 1 個あたりの半径から湾曲した界面の曲率半径と PB 比の関係を導出した^[25]。本研究では, 金属カチオン水酸化物の原子 1 個に対して Fe_2O_3 の原子 2 個の割合で金属カチオン水酸化物と Fe_2O_3 が結合していると考えられるため, 湾曲した界面の模式図を Fig. 2-14 (b)のように示す。ここで, Fig. 2-14 (b)の r_{cat} を金属カチオン水酸化物の原子 1 つあたりの見かけ半径, $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を Fe_2O_3 の原子 1 つあたりの見かけ半径, R を曲率半径とすると, 曲率半径 R は各半径と式(2.4), 式(2.5)ような関係をもち,

$$R \sin(\theta/2) \simeq 4r_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.4)$$

$$(R+r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}+r_{\text{cat}})\sin(\theta/2) \simeq 2r_{\text{cat}} \quad (2.5)$$

式(2.4), 式(2.5)を変形すると, 式(2.6)のような関係が導かれる。

$$R \simeq \frac{4r_{\text{Fe}}^2}{r_{\text{cat}}-2r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (2.6)$$

German はこのようにして導出した R と PB 比 ϕ の間には式(2.7)のような関係があると報告している^[25]。

$$1/R \simeq K|\phi-1| \quad (2.7)$$

K は定数とする。ここで, 曲率半径から Fe_2O_3 単層にかかる応力を導出する式はフックの法則から式(2.8)のように導出される。

$$\sigma \simeq \frac{Eh}{R} \quad (2.8)$$

σ は応力(Pa), E は弾性係数(Pa), h は Fe_2O_3 単層の厚さを示す。式(2.8)に式(2.7)を代入すると, 式(2.9)として表すことができる。

$$\sigma \simeq EhK|\phi -1| = K'|\phi -1| \quad (2.9)$$

K'は定数とする。式(2.9)より応力は PB 比 ϕ の関数として表せることがわかる。ここで、 ϕ を構成している金属カチオン層のモル体積を V_{cat} 、 Fe_2O_3 のモル体積を V_{Fe2O3} とすると、式(2.9)および式(2.3)から式(2.10)が導かれる。

$$\sigma \simeq K'|\phi_{cation}-1| = K' \frac{|V_{cat}-V_{Fe2O3}|}{V_{Fe2O3}} \quad (2.10)$$

すなわち、金属カチオン層と Fe_2O_3 のモル体積の値がわかれば、形成した金属カチオン層ごと異なる Fe_2O_3 単層に発生する応力および耐食性を評価できると考えられる。

式(2.10)より計算した値は応力の程度を表してはいるが、表面層に生じる応力により Fe_2O_3 単層に破壊が生じているのかは不明である。そこで、実際に生じる応力の値を式(2.6)および式(2.8)から各パラメータに既存の数値を代入して計算する。 Fe_2O_3 の弾性係数 E については Samsonov^[26]が報告する値では 214 GPa から 350GPa である。しかし、これは乾燥した結晶の場合であり溶液中では水を含んでおり更に結晶状態は不明なため更に低い値だと考えられる。そこで、Ouglova ら^[27]は水を含んだ実際の条件に近い酸化物を実験的に作成して弾性係数を測定し、その値は最小で 1.26 GPa であると報告している。本論文の条件で Fe_2O_3 は溶液と接しており、多量の水を含んでいると考えられることから、本論文では Ouglova らの報告する値を計算に用いる。計算により導出した Fe_2O_3 にかかる応力は、最も金属カチオン層と Fe_2O_3 のモル体積差の大きい Zr 水酸化物層の場合で 384 MPa, 最も体積差の小さい Al 水酸化物層の場合で 48 MPa となる。Adam ら^[28]は Fe_2O_3 の降伏強さは 45 MPa であると報告し、Chang ら^[29]は Fe_2O_3 の引張強さは 250 MPa であると報告していることから、金属カチオン層と Fe_2O_3 のモル体積差が大きい場合では破壊が生じ、体積差が小さい場合では破壊が生じないといえる。不動態皮膜はナノクラックや微小欠陥と呼ばれるナノレベルの欠陥を有していると考えられているため、仮に界面の単層で破壊が生じると金属カチオン層と Fe_2O_3 層に含まれる微小欠陥同士を結ぶ経路が増えてしまい、表面層全体の耐食性が低下すると考えられる。すなわち、式(2.10)から導かれる応力の程度を示す値から耐食性を評価できると考えられる。

以上のようにして、界面で生じる応力は金属カチオン層と Fe_2O_3 のモル体積か

ら計算可能であることがわかり、各層のモル体積差が大きいと表面層全体の耐食性が低くなることが示唆された。これを指標として用いる場合、値同士の比較をすれば良いため、式(2.10)から定数を省いた金属カチオン層の耐食性を示す新規指標である体積差、 ΔV を式(2.11)に提案する。

$$\Delta V = \frac{|V_{cat} - V_{Fe_2O_3}|}{V_{Fe_2O_3}} \quad (2.11)$$

以上より、新規腐食指標には金属カチオン層が結合した表面層の耐食性を示す体積差 ΔV を導入する必要があると考えられる。

2.4.3 新規腐食指標 金属カチオンの腐食抑制効果 Y

これまでの結果から金属カチオンの硬さ X は淡水中の鋼の腐食速度と金属カチオンの関係を整理する指標としては不十分であることがわかり、新規指標には鋼上に形成する金属カチオン層の耐食性を示す指標 ΔV を導入する必要があることが示唆された。そこで、式(2.12)で表される新規腐食指標である金属カチオンの腐食抑制効果 Y を提案する。

$$Y = X \times \Delta V^{-1}/10 \quad (2.12)$$

ΔV を逆数として用いた理由は、 ΔV は大きいほど耐食性が低くなるため、逆数の ΔV^{-1} が大きくなるほど表面層の耐食性が高くなると考えられるためである。また、カチオンの硬さ X は指標を扱いやすくするために物理的意味はないが $1/10$ にされていたため^[30]、 ΔV^{-1} もそれに合わせる形で $1/10$ にしている。 X は大きいほど金属カチオンは鋼の不動態皮膜に結合しやすいことを意味するため、 Y の大きい金属カチオンほど鋼の不動態皮膜に結合して金属カチオン層を形成しやすく、高い耐食性を示すと考えられる。

提案した指標 Y と鋼の腐食速度、 R_{ct} 、 CPE_{dl} の関係を Fig. 2-15 に示す。Fig. 2-15 (a) および (b) の腐食速度および R_{ct} のグラフから、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が増大するに従って腐食速度は減少・腐食抵抗は増大するため、試料の表面は耐食性の高い状態になっていることがわかる。また、Fig. 2-15 (c) より、 CPE_{dl} は溶液に含まれる金属カチオンの Y が増大するに従って減少している。図よりどのパラメータも Y との相関係数が -0.95, 0.93, -0.94 と非常に高い値であるため、 Y と腐食速度の相関は高いと考えられる。

XPS から鋼の不働態皮膜への結合が確認された金属カチオンのうち、 Y が大きかった Zn イオンおよび Al イオンを含む淡水中での鋼の腐食機構を説明する。XPS の結果から、これらの金属カチオンは Fig. 2-16 (a)のように鋼の Fe_2O_3 上に結合した後、Fig. 2-16 (b)のように金属カチオン層を形成すると考えられる。ここで、これらの Y の大きい金属カチオンは ΔV が小さく耐食性の高い表面層を形成すると考えられるため、Fig. 2-16 (c)のように塩化物イオンの浸透や酸素の還元反応を抑制すると考えられる。このような機構で Zn_{sol} や Al_{sol} のような Y の大きい金属カチオンを含む溶液で鋼の腐食は抑制されたと考えられる。

XPS から鋼の不働態皮膜への結合が確認された金属カチオンのうち、 Y が小さかった Mg イオンおよび Zr イオンを含む淡水中での鋼の腐食機構を説明する。XPS の結果から、これらの金属カチオンは Fig. 2-16 (a)のように鋼の Fe_2O_3 上に結合するが、Mg および Zr の水酸化物は ΔV が大きいため Fig. 2-16 (d)のような耐食性の低い表面層が形成されると考えられる。その結果、Fig. 2-16 (e)のように鋼表面では酸化還元反応を伴う激しい腐食が発生したと考えられる。このような理由から、 Mg_{sol} や Zr_{sol} のような溶液では腐食速度が速かったと考えられる。

2.5 結論

鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響を電気化学試験および表面観察・分析を伴う浸漬腐食試験により調査した結果、以下のような結論が得られた。

1. 淡水中の鋼の腐食速度に及ぼす金属カチオンの影響は金属カチオンの硬さ X では整理できない。
2. X の大きい金属カチオンは鋼の不働態皮膜に結合し、金属カチオンの水酸化物層を形成する。
3. 淡水中の鋼の腐食速度は溶液に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少する。

本章は”*Effects of metal cations on corrosion of mild steel in model fresh water*; K. Otani, M. Sakairi, Corros. Sci., 111, 302 (2016)”に基づいて執筆された。

参考文献

- [1] K. Otani, M. Sakairia, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki; *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 325 (2014)
- [2] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Nimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL (1991)
- [3] D. E. Haycock, M. Kasrai, C. J. Nicholls, D. S. Urch; *J. Chem. Soc.*, **0**, 1791 (1978)
- [4] D. R. Huntley, S. H. Overbury, D. M. Zehner, J. D. Budai, W. E. Brower; *Appl. Surf. Sci.*, **27**, 180 (1986)
- [5] C. S. Kuivila, J. B. Butt, P. C. Stair; *Appl. Surf. Sci.*, **32**, 99 (1988)
- [6] G. Deroubaix, P. Marcus; *Surf. Interface Anal.* **18**, 39 (1992)
- [7] J. A. Taylor; *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 751 (1982)
- [8] S. Sinha, S. Badrinarayanan, A. P. B. Sinha; *J. Less-Common. Met.*, **125**, 85 (1986)
- [9] R. Breniera, J. Mugnierb, E. Miricac; *Appl. Surf. Sci.*, **143**, 85 (1999)
- [10] I. Martinez, C. Andrade; *Corros. Sci.*, **50**, 2948 (2008)
- [11] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev; *Corros. Sci.*, **49**, 3290 (2007)
- [12] D. A. Lopez, S. N. Simison, S. R. de Sanchez; *Corros. Sci.*, **47**, 735 (2005)
- [13] I. Iitaka, S. Miyake, T. Iimori; *Nature*, **139**, 156 (1937)
- [14] M. Cohen; *J. Phys. Chem.*, **56**, 451 (1952)
- [15] N. Sato, *Corros. Sci.*, **31**, 1 (1990)
- [16] J. E. O. Mayne, J. W. Menter; *J. Chem. Soc.*, **98**, 103 (1954)
- [17] J. E. O. Mayne, M. J. Pryor; *J. Chem. Soc.*, **0**, 1831 (1949)
- [18] G. Okamoto, T. Shibata; *Corros. Sci.*, **10**, 371 (1970)
- [19] S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna, *Corros. Sci.*, **47**, 1049 (2005)
- [20] N. B. Pilling, R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, **29**, 529 (1923)
- [21] C. Xu, W. Gao, *Mat. Res. Innovat.*, **3**, 231 (2000)
- [22] H. Tamura; *Corros. Sci.*, **50**, 1872 (2008)
- [23] 木山雅雄 ; 粉体及び粉末冶金, **23**, 77 (1976)
- [24] A. Akbar, S. Zafar, S. Riaz, S. Naseem; *The 2013 World Congress on Advances in Nano, Biomechanics, Robotics, and Energy Research*, 862 (2013)
- [25] R. M. German, Z. A. Munir, *Oxidation of Metals*, **8**, 123 (1974)
- [26] G. V. Samsonov; *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum (1973)
- [27] A. Ouglova, Y. Berthaud, M. Francois, F. Foct; *Corros. Sci.*, **48**, 3988 (2006)
- [28] F. Adam, B. Dupre, C. Gleitzer; *Reactivity of Solids*, **5**, 101 (1988)
- [29] W. D. Chang, T. S. Chin, H. S. Wu, S. W. Chou, J. H. Jou; *J. Appl. Phys.*, **77**, 1184 (1995)

[30] M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda; J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2658 (1967)

Table 2-1 Chemical composition of steel (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.02	0.01	0.18	0.015	<0.01	bal.

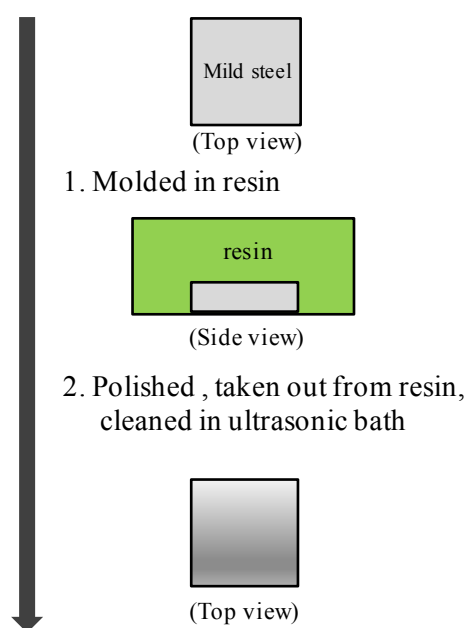
Table 2-2 pH values of solutions used before immersion of specimens (pH_{int}) and 5 d after immersion of specimens (pH_{corr}).

Solutions	pH_{int}	pH_{corr}
Na_{sol}	6.0	6.2
Mg_{sol}	5.7	6.2
Zn_{sol}	6.2	6.3
Al_{sol}	4.6	5.3
Zr_{sol}	3.9	4.6

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

	NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	Fe_2O_3
Molar volume, $V(\text{cm}^3/\text{mol})$	18.78	24.71	32.60	32.23	49.01	30.48
Molar volume ratio, ΔV	0.38	0.19	0.07	0.06	0.61	-
	Na^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Zr^{4+}	-
Hardness of metal cations, X	1.01	3.54	4.64	7.94	10.22	-
Corrosion inhibitory effect of cations, Y	0.26	1.87	6.65	13.79	1.68	-

(a) For immersion tests



(b) For electrochemical tests

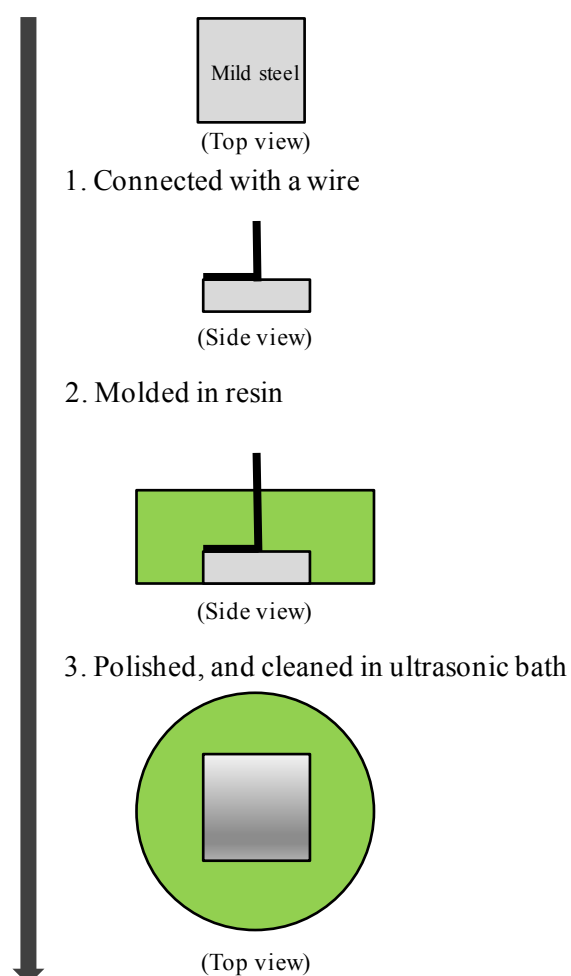


Fig. 2-1 Schematic images of methods used to prepare the specimens for immersion tests and EIS. This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

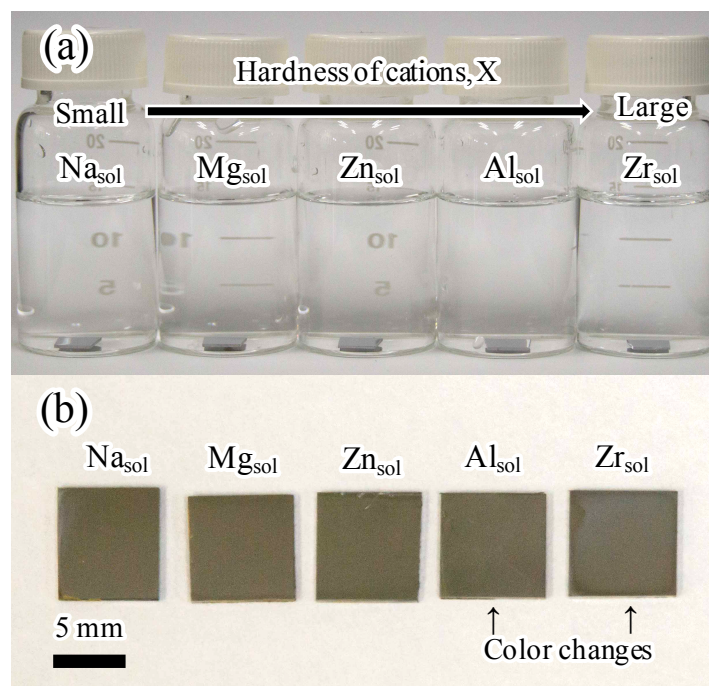


Fig. 2-2 (a) Appearance of specimens after immersion in model fresh water for 8 h. (b) Surface images of specimens after immersion in model fresh water for 5 h.

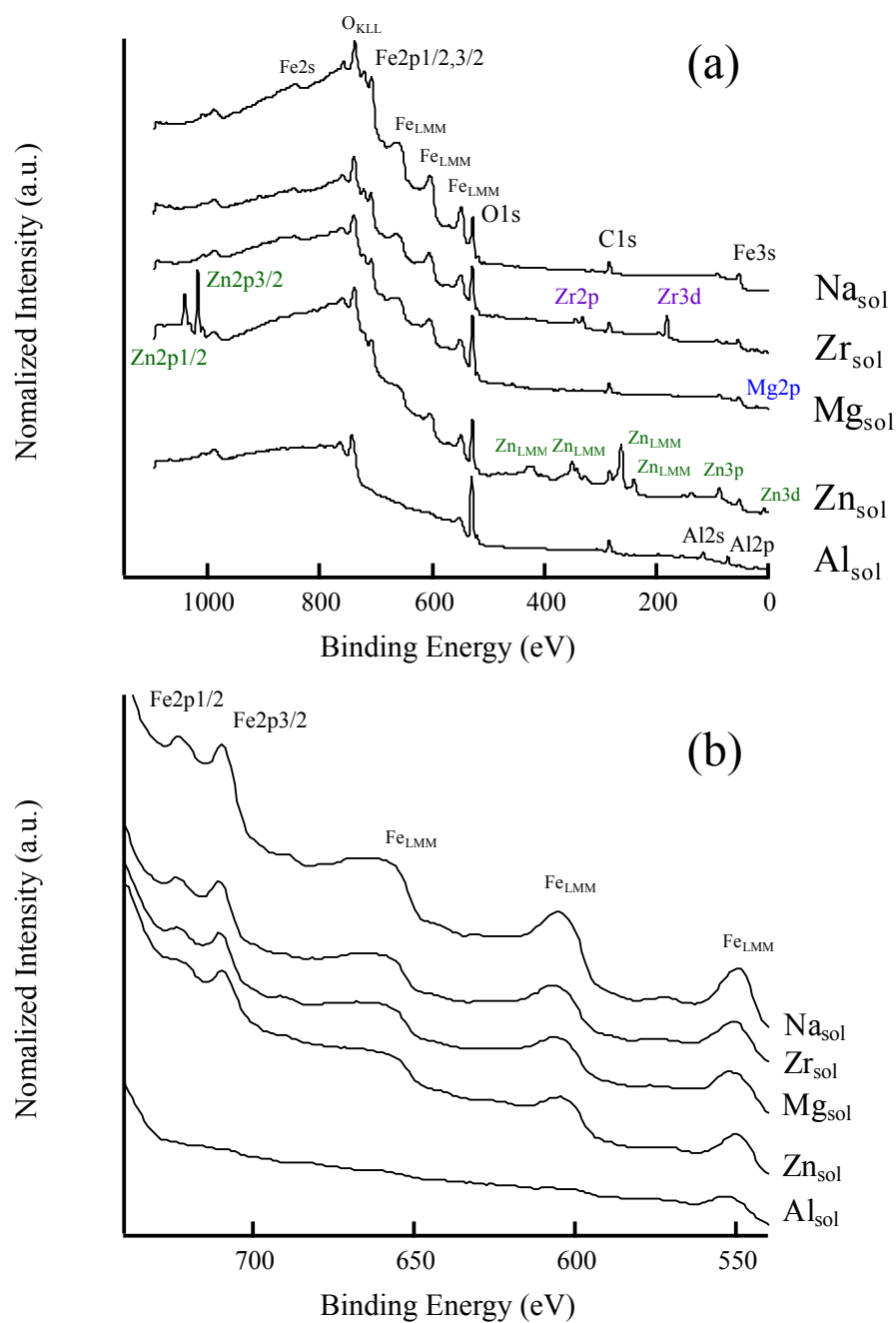


Fig. 2-3 XPS wide spectra of specimens after immersion for 8 h in model fresh water (a) 0-1100 eV and (b) 540-740 eV.

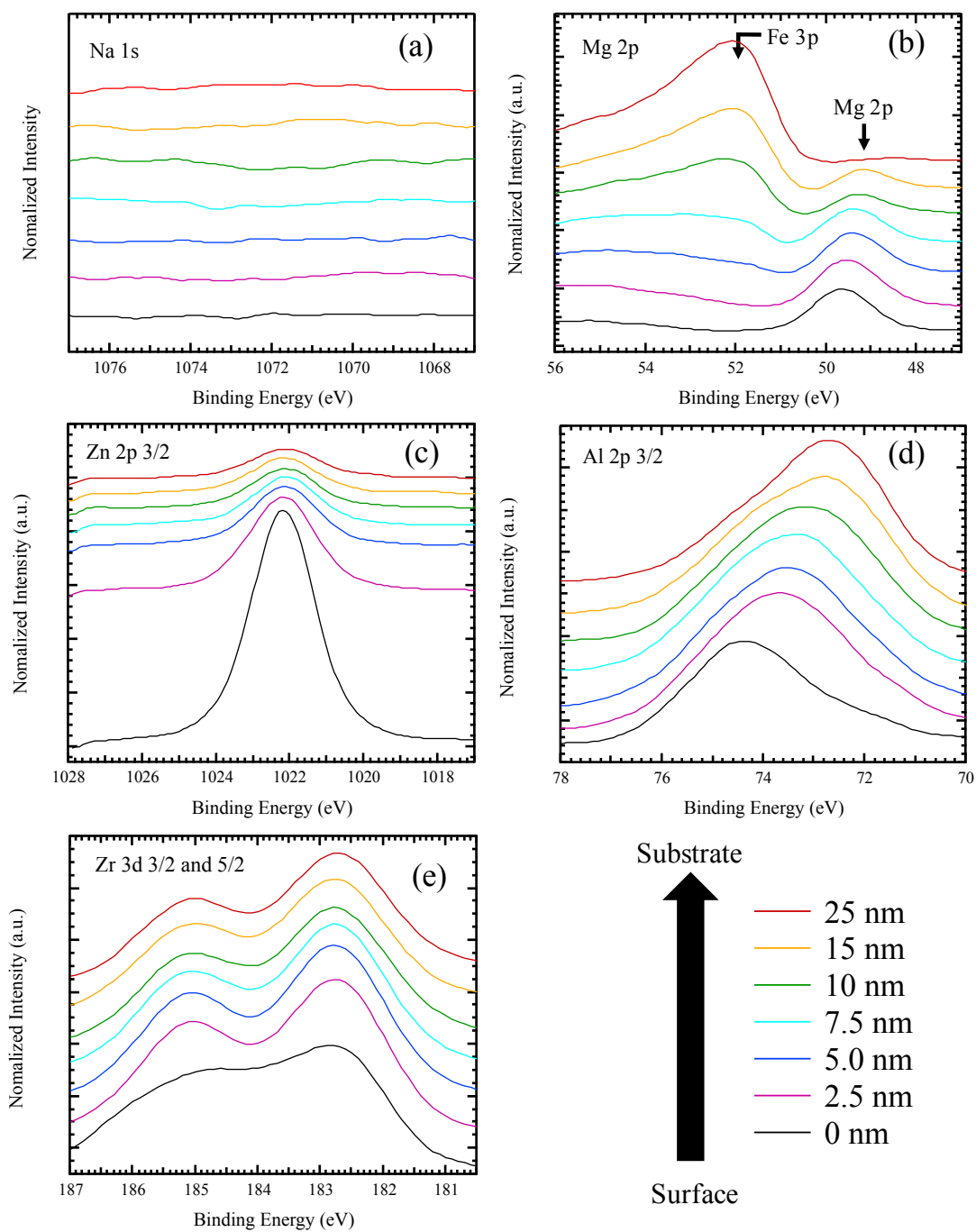


Fig. 2-4 XPS narrow spectra at different depths of metal cations in specimens after immersion for 8 h in (a) Na_{sol}, (b) Mg_{sol}, (c) Zn_{sol}, (d) Al_{sol}, and (e) Zr_{sol}.

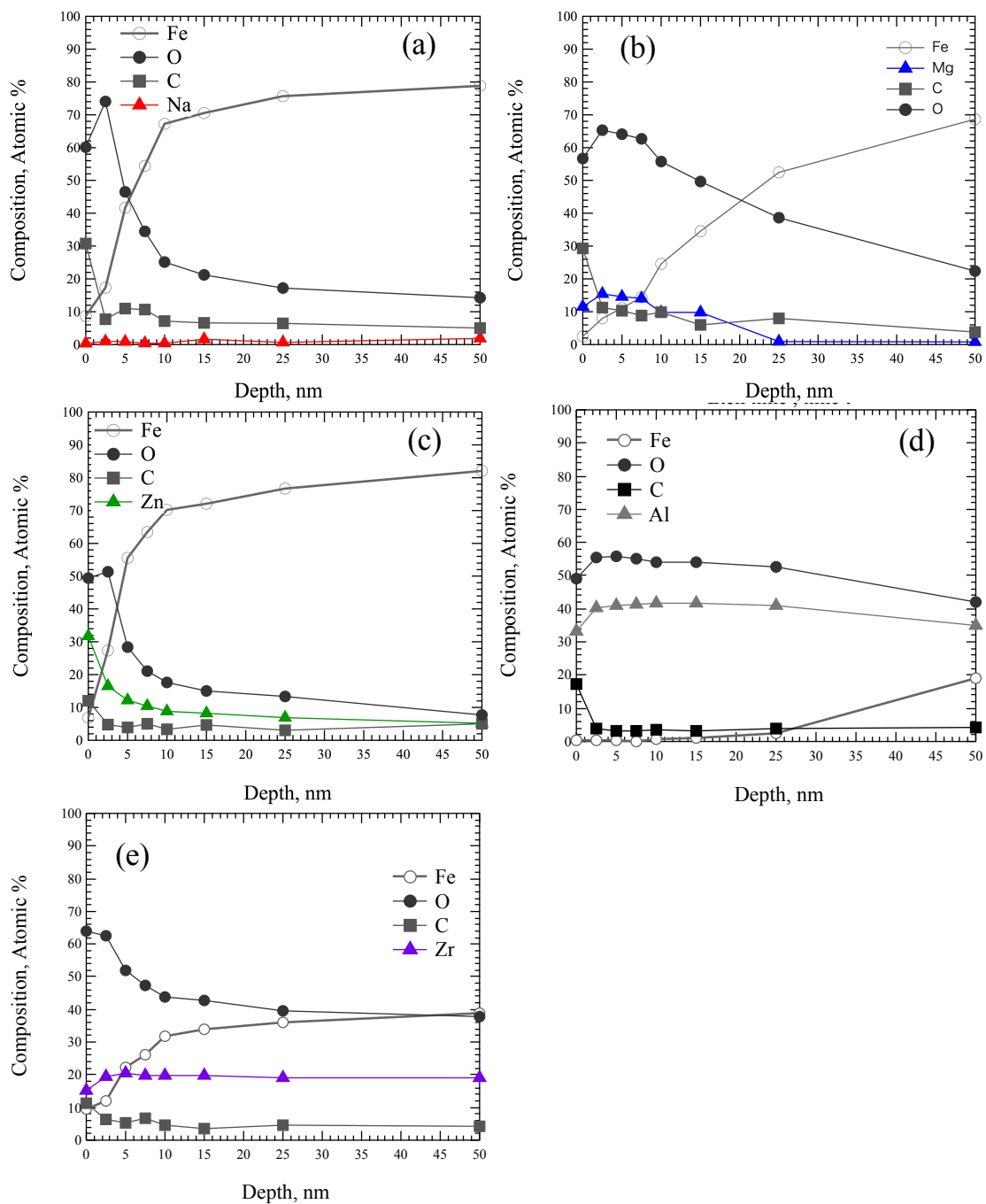


Fig. 2-5 XPS depth profiles of specimens after immersion for 8 h in (a) Na_{sol} , (b) Mg_{sol} , (c) Zn_{sol} , (d) Al_{sol} , and (e) Zr_{sol} .

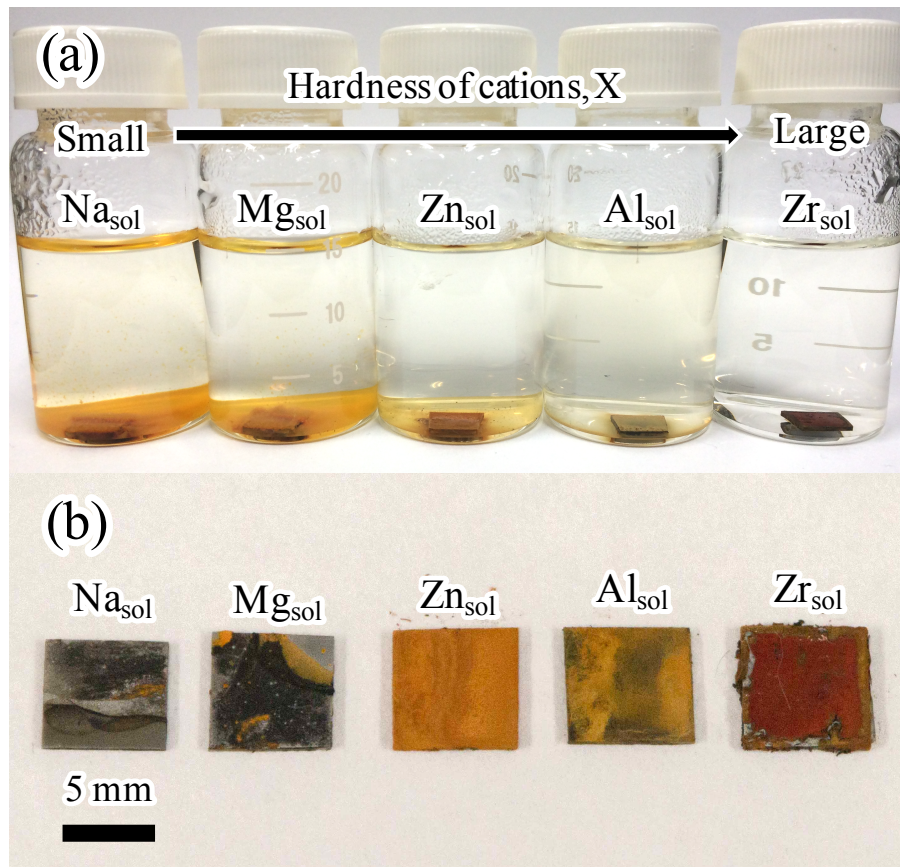


Fig. 2-6 (a) Appearance of specimens after immersion in model fresh water for 5 d. (b) Surface images of specimens after immersion in model fresh water for 5 d. This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

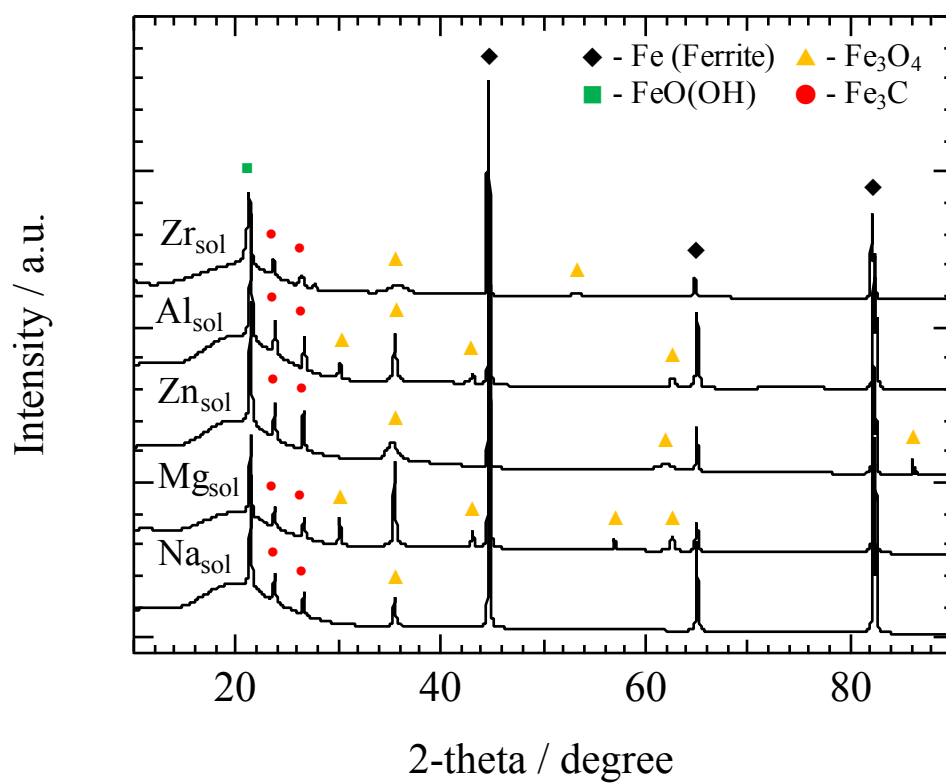


Fig. 2-7 XRD patterns of the rust formed on specimens after immersion for 5 d. This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

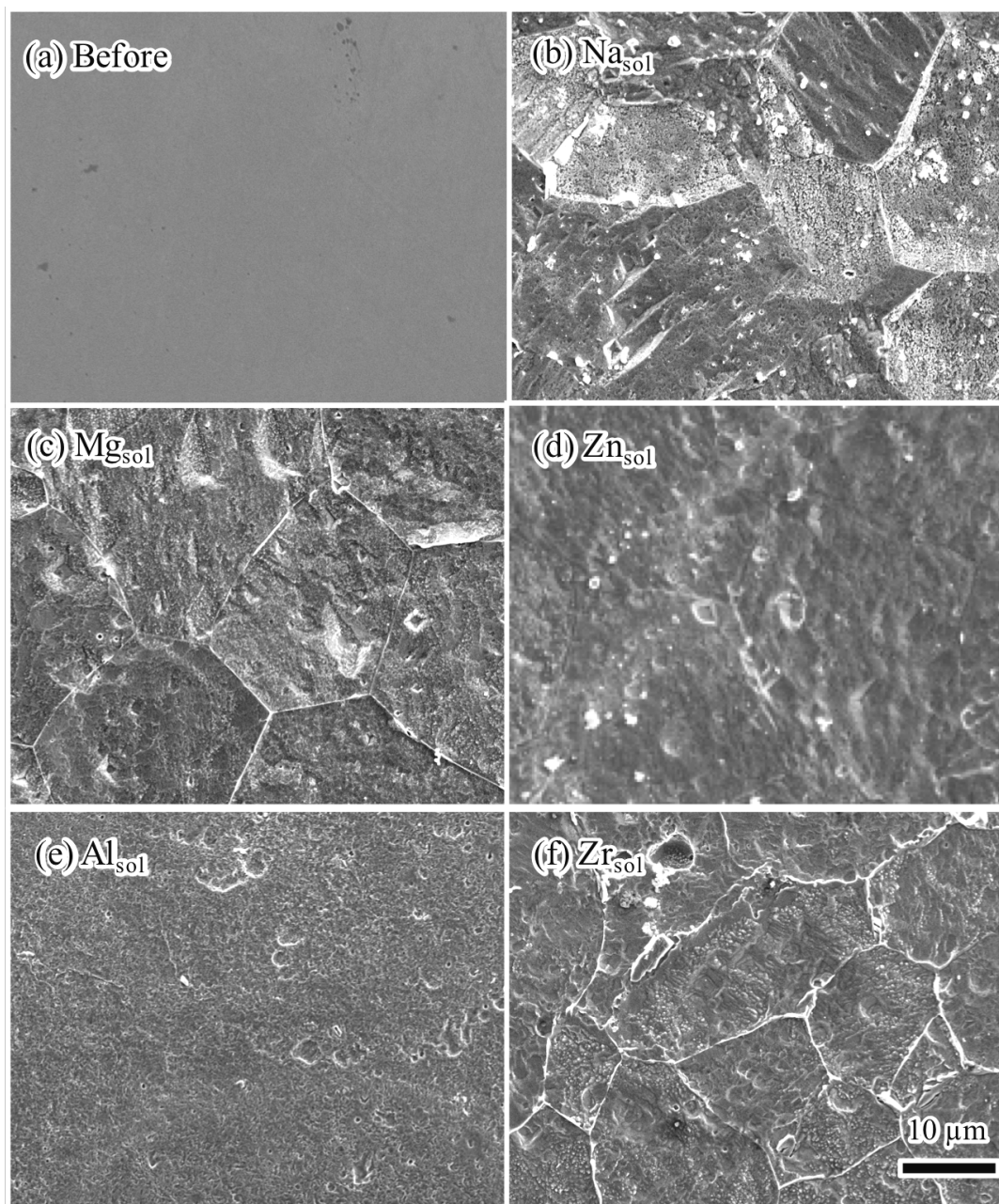


Fig. 2-8 Surface SEM images of specimens before immersion (a) and after immersion for 5 d in (b) Na_{sol}, (c) Mg_{sol}, (d) Zn_{sol}, (e) Al_{sol}, and (f) Zr_{sol}. This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

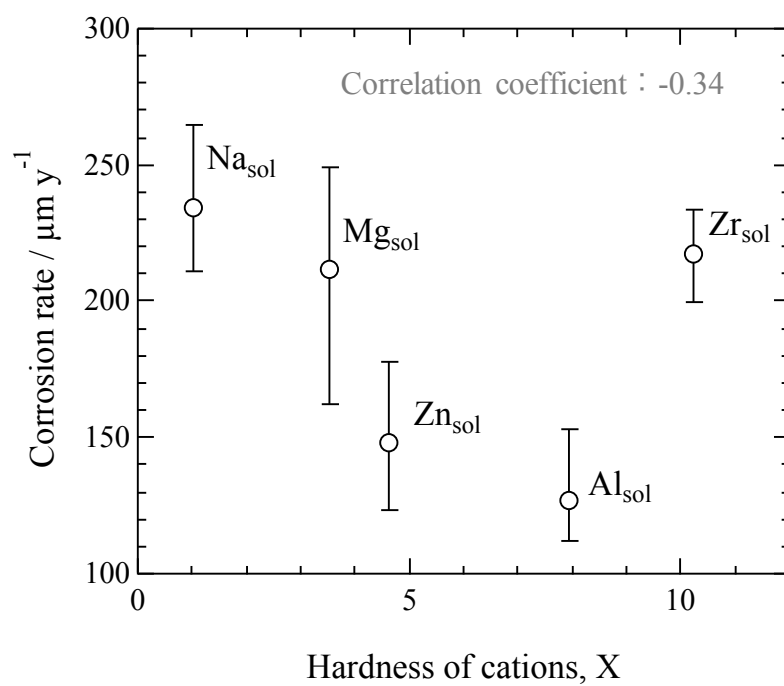


Fig. 2-9 Corrosion rate of the specimen in model fresh water as a function of X . This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

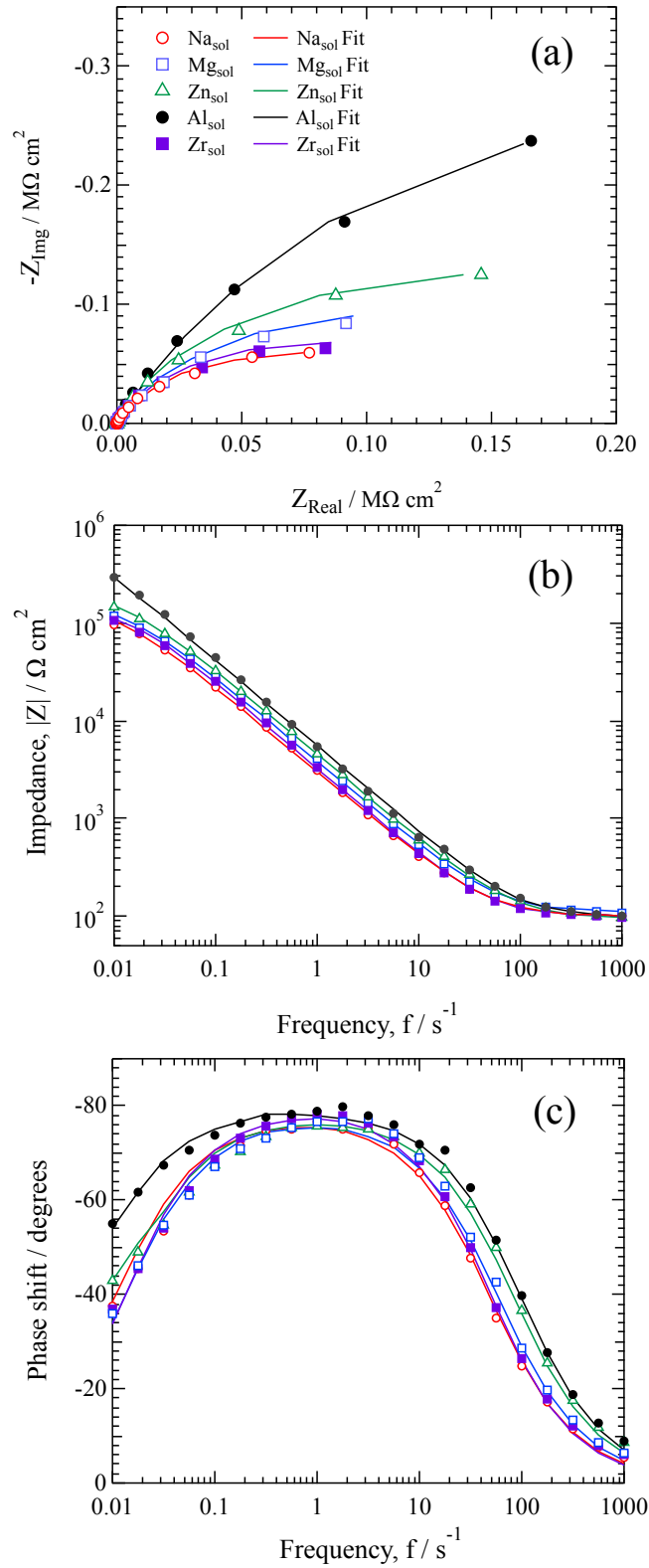


Fig. 2-10 Results of EIS in the solutions. (a) Nyquist plots. (b) Bode plots. (c) Nyquist and (d) Bode fitted lines correspond to the plots of experimental values.

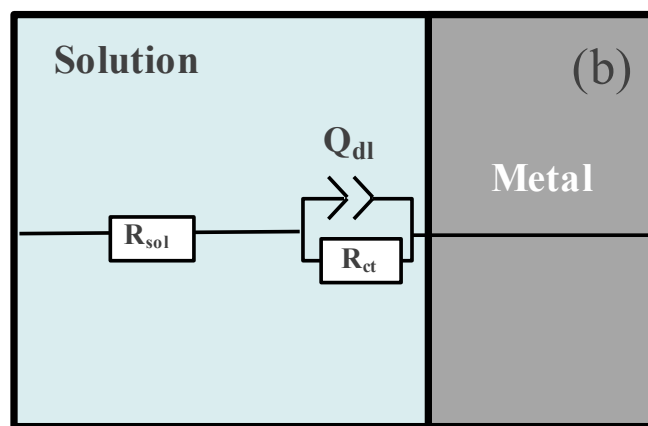


Fig. 2-11 Equivalent circuit model used to fit EIS results.

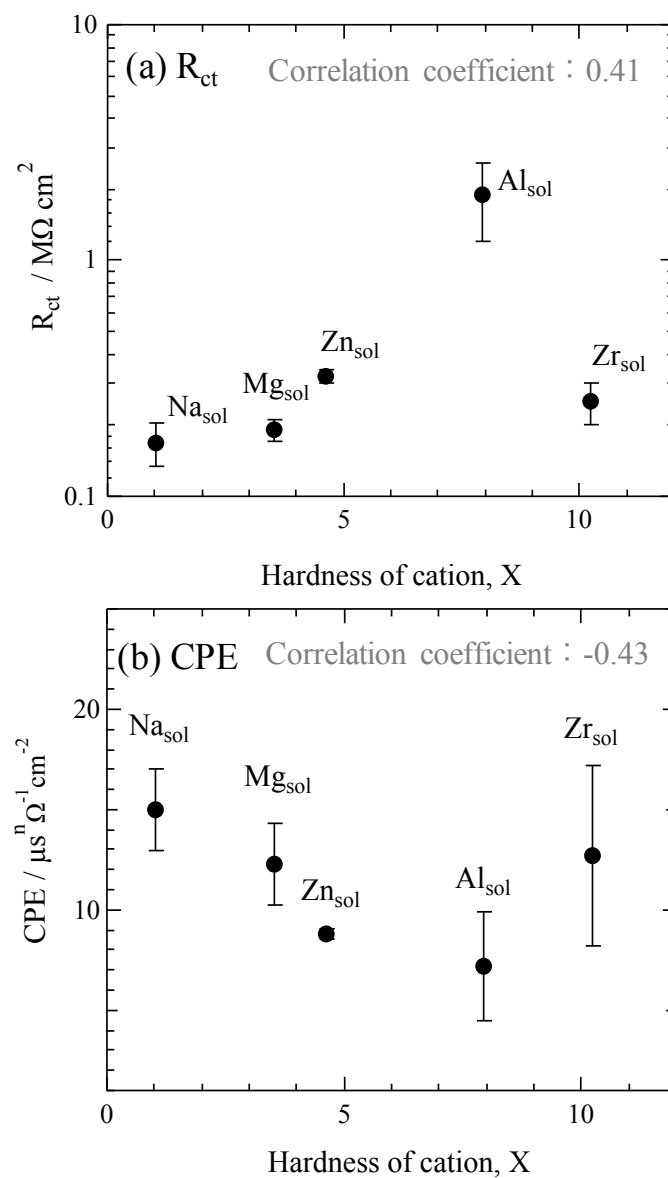


Fig. 2-12 Values of (a) R_{sol} , (b) R_{ct} , and (c) CPE as a function of X . This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

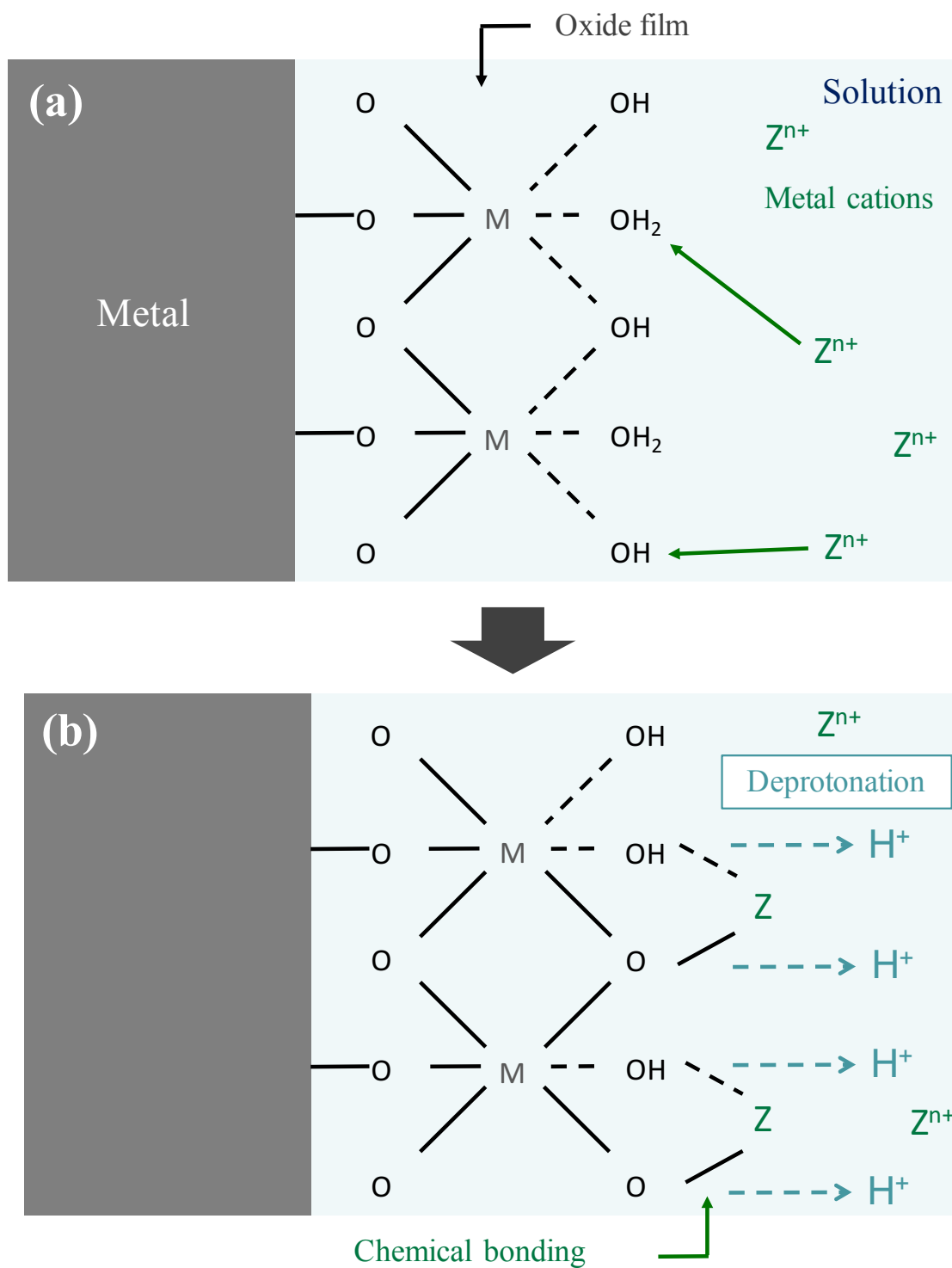
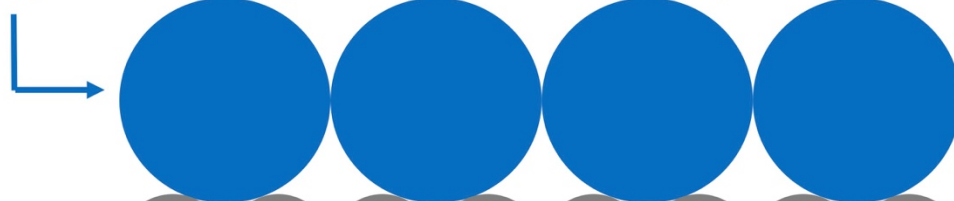


Fig. 2-13 Schematic models of the passive film influenced by metal cation.

(a)

Apparent volume per-atom of metal cation hydroxide



Apparent volume per-atom of Fe_2O_3

(b)

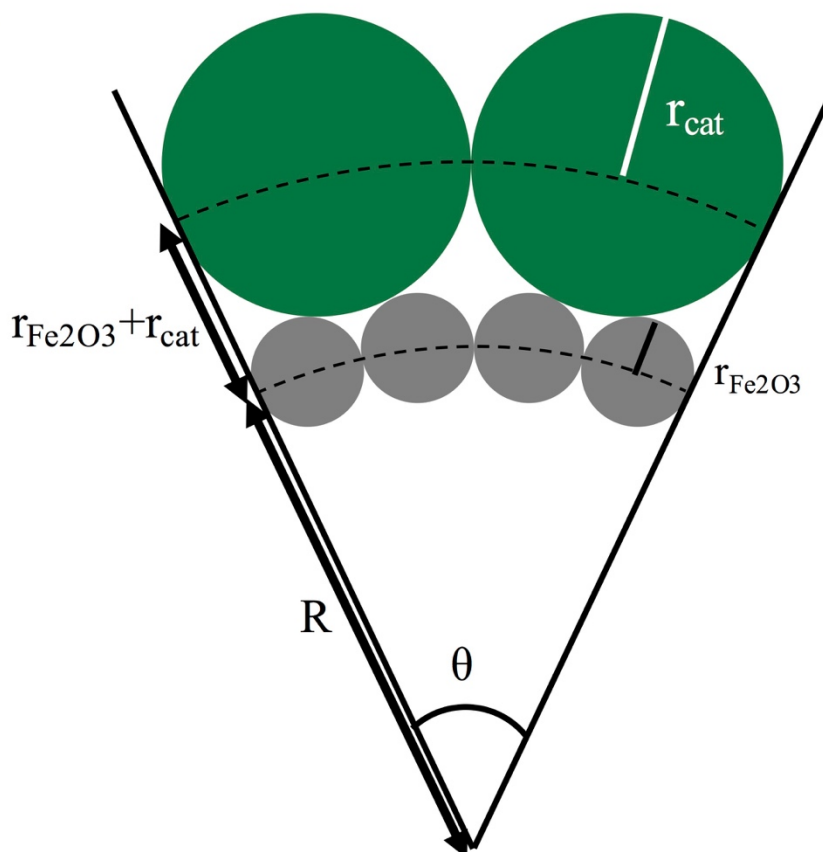


Fig. 2-14 Schematic models of interface between metal cation hydroxide and Fe_2O_3 .

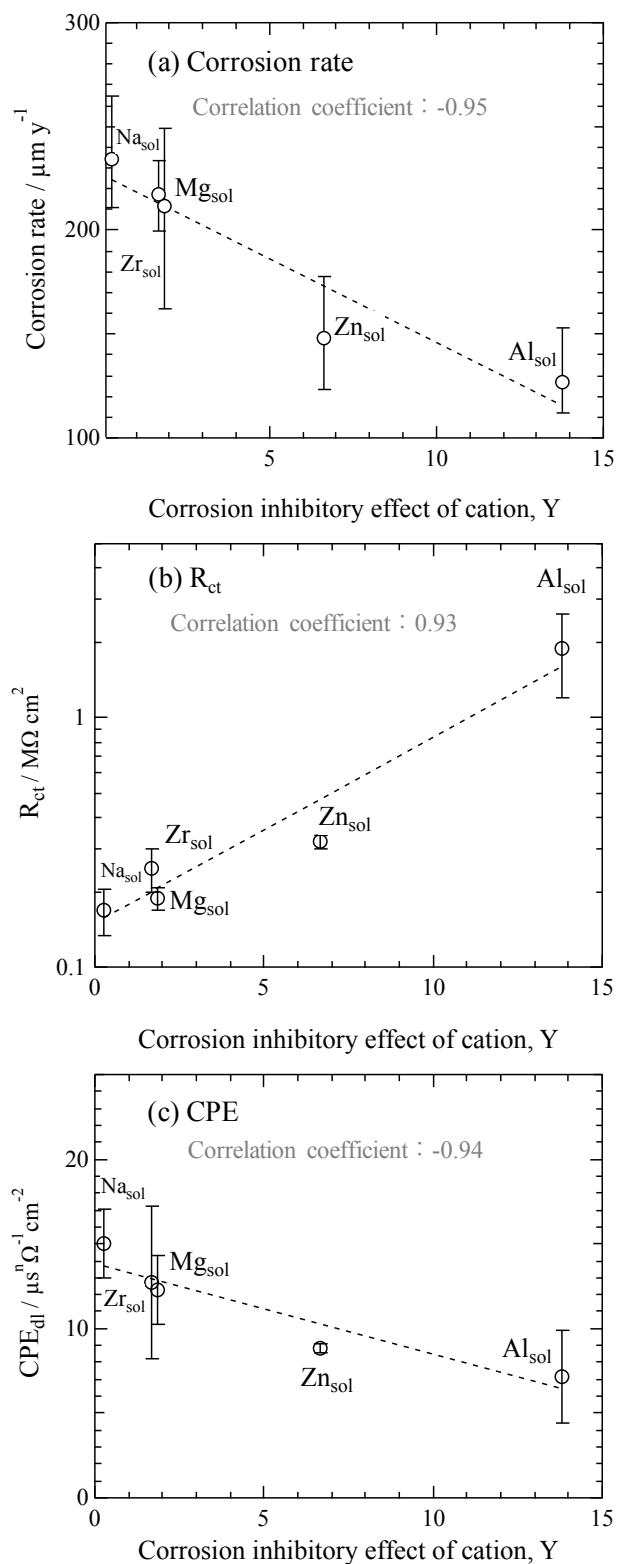


Fig. 2-15 Values of (a) Corrosion rate, (b) R_{ct} , and (c) CPE as a function of Y . This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

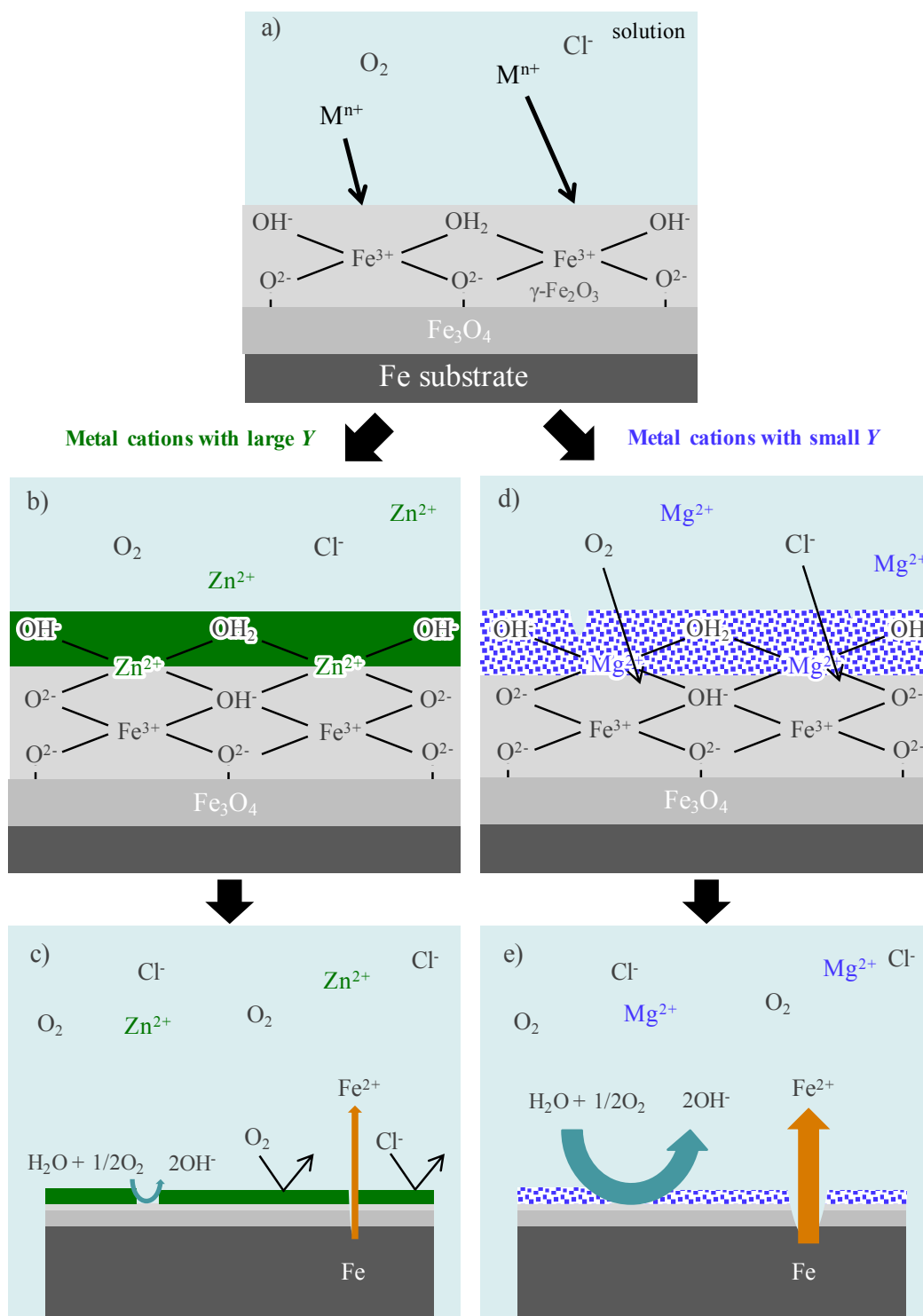


Fig. 2-16 Corrosion mechanism of the passive film in model fresh water containing (b), (c) metal cations with large Y and (d), (e) metal cations with small Y . This figure is reproduced with permission from Corros. Sci., 111, 302-312 (2016) Copyright 2016, Elsevier.

第3章 淡水中の金属カチオンによるグルコン酸の鋼の腐食抑制能に及ぼす影響

3.1 緒言

腐食抑制剤（インヒビター）の利用は塩化物イオンによる淡水中の鋼の腐食速度を減少させる方法の一つとして広く研究されている。腐食性溶液に添加して用いられるインヒビターのうち、グルコン酸塩は淡水中の鋼の腐食抑制に効果的で毒性の低いインヒビターであると多数報告されていている^[1-5]。Touir らはグルコン酸イオンの鋼表面への吸着により保護被膜を形成して鋼の腐食を抑制すると報告しているため^[5]、第1章より吸着型インヒビターに分類されると考えられる。鋼の淡水腐食に及ぼすグルコン酸塩の腐食抑制能力の向上は、グルコン酸塩の使用量減少につながるため必要とされている。

第2章において、鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響に着目した研究を行い、淡水中の鋼の腐食速度は溶液に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少することを見出した。言い換えると、 Y の大きい金属カチオンが淡水に存在すると淡水中の鋼の腐食速度は減少するといえる。淡水中の Y の大きい金属カチオンによる鋼の腐食を抑制する機構は、鋼の不働態皮膜への金属カチオンの結合による金属カチオン層の形成であると考えられた。そのため、鋼表面に吸着して腐食を抑制するグルコン酸イオンと Y の大きい金属カチオンは相乗的に腐食を抑制し、単独添加で腐食を抑制するのに必要な添加量より少ない添加でも十分に鋼の淡水腐食を防ぐことができると予想した。

本章では、金属カチオンの異なるグルコン酸塩を添加して作製した模擬淡水を用いてグルコン酸の鋼の腐食抑制効果に及ぼす金属カチオンの影響を浸漬腐食試験および電気化学試験によって明らかにした。本章の到達点は、グルコン酸の持つ淡水腐食の抑制能力に及ぼす金属カチオンの影響を前章で定義した Y を用いて定量的に解明し、金属カチオンおよびグルコン酸の鋼の腐食抑制への相乗効果およびその機構を明らかにすることである。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

厚さ 0.7 mm の鋼を試料に使用した。鋼の化学組成は Table 2-1 に示す。試料は Fig. 2-1 と同様に作製した。鋼板は 7 x 7 mm に切断し、電気化学測定用試料には鉛フリーはんだ線を接続した。各試料はエポキシ樹脂に埋めた後、露出した試料表面を耐水研磨紙で #400 - #4000 まで機械研磨し、コロイダルシリカで鏡面研磨を施した。浸漬試験後の試料はエポキシ樹脂から取り出して使用した。全ての試料は試験前にエタノールおよび高純度水中で超音波洗浄を行った。

3.2.2 模擬淡水

1 mM NaCl (NaA), 1 mM NaCl + 1 mM グルコン酸ナトリウム (NaG), 1 mM NaCl + 0.5 mM グルコン酸カルシウム (CaG), 1 mM NaCl + 0.5 mM グルコン酸亜鉛 (ZnG) の 4 種類の溶液を模擬淡水として用いた。試験前における全ての溶液は無色透明だった。グルコン酸塩の化学式を以下に示す。グルコン酸ナトリウム : $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, グルコン酸カルシウム : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14}$, グルコン酸亜鉛 : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$ 。

3.2.3 浸漬腐食試験

試料は 298 K の模擬淡水 20 ml 中に 0.6 Ms (7 日間) 保持した。試験前後の質量変化を測定し、質量変化を得た。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。浸漬前後の試料表面およびガラス容器概観の撮影はデジタルカメラ (Sony Corporation, NEX-C3) で行い、試料表面の高倍率観察を走査型顕微鏡 (SEM, JEOL Ltd., JSL6510-LA) を用いて行った。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 分析には線源としてモノクロ Al K α X 線源 (1486.6 eV) を用い、分析領域は 7.07 mm² (直径 3mm) であった。試験前後の模擬淡水の pH は pH メーター (Eutech Instruments Pte. Ltd., CyberScan 6000) を用いて測定した。

3.2.4 電気化学測定

電気化学インピーダンス (EIS) 測定には、三電極セルとポテンシostat (IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)を用いた。EIS 測定前に試料は 298 K の各模擬淡水に 7 日間浸漬し、浸漬腐食試験と同じ浸漬期間における鋼の表面状態を評価した。EIS 測定は電位が安定するまで模擬淡水中に保持した後、自然浸漬電位で行った。対極には 18 cm² の白金板を参照電極には飽和 KCl Ag/AgCl 電極を用いた。EIS 測定は周波数範囲 10 mHz – 10 kHz, 振幅 10 mV で実施した。測定は各溶液につき 3 回行い、再現性を確認した。

3.3 結果

3.3.1 浸漬後の溶液の概観と試料表面写真

Figure 3-1 (a) に 7 日間浸漬後の瓶内の模擬淡水と試料の外観写真を示す。NaA の瓶内には褐色の腐食生成物が多く観察できるため、グルコン酸無しの模擬淡水中で試料には電気化学反応を伴う激しい腐食が起こっていたことがわかる。一方、NaG, CaG, ZnG のグルコン酸を含む模擬淡水中には腐食生成物は観察できず、NaG と CaG は無色から薄い黄色へと変化していた。この色調変化は試料である鋼表面から Fe³⁺が溶出したことを意味する。ZnG の色は試験前後でほとんど変化していなかったため、本研究で ZnG は鋼の腐食を抑制するのに最も効果的な模擬淡水であると考えられる。

Figure 3-1 (b)に各模擬淡水に 7 日間浸漬した試料表面写真を示す。NaA に浸漬した試料表面からも Fig. 3-1 (a)で NaA 中から確認できた褐色の腐食生成物が観察できる。この腐食生成物は水流による洗浄で容易に表面から剥離する非常に脆い物質であった。NaA に浸漬した試料表面の一部の領域から金属光沢が観察できることから、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は、それぞれ異なる領域に分かれていたと考えられる。グルコン酸を含む模擬淡水である NaG, CaG, ZnG に浸漬した試料表面には腐食生成物は無く、金属光沢を持つことが分かる。NaG と CaG に浸漬した試料表面

は様々な色を持っているが、これは試料表面に形成した透明な被膜による光の干渉によるものと考えられる。ZnG に浸漬した試料表面は、浸漬前と比較してほとんど変化していなかったため、亜鉛イオンとグルコン酸を含む模擬淡水は鋼の腐食に対して高いレベルの腐食抑制能を持つといえる。

3.3.2 浸漬前後試料の表面 SEM 写真

外観観察から浸漬試験に用いたグルコン酸を含む模擬淡水に含まれる金属カチオンの種類によって鋼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、浸漬試験前後の試料表面 SEM 写真を Fig. 3-2 に示す。SEM 観察前の試料は高純度水中で超音波洗浄を行い、NaA で試料表面に形成していた脆い腐食生成物を完全に除去した。Fig. 3-2 (a)より、浸漬前の試料は平滑な表面を持ち、介在物等はほとんど無いことがわかる。Fig. 3-2 (b)は NaA に浸漬した試料表面の Fig. 3-1 (b)でアノード溶解の確認された箇所の SEM 写真で、明確な粒界が存在している。本実験で用いた鋼の表面から浸漬試験後に観察された明確な粒界は、全面腐食による激しい鉄の溶出が発生していたことを意味する^[6]。Fig. 3-2 (c)より、NaG に浸漬した試料表面には粒界は観察できず小さな孔が多数観察できる。Fig. 3-2 (d)より、CaG に浸漬した試料表面には大きな孔が一つだけ撮影領域から観察でき、試料全体を観察したところ CaG 中で試料に形成した大きな孔は 5 個以下でほとんどの領域は平滑であった。鋼上に少数の大きな孔が形成する腐食形態は、鋼表面に耐食性の高い保護層を持つ鋼の特徴であることが多く報告されているため^[7-9]、CaG では NaG と比べて高い耐食性を持つ保護層が鋼上に形成していたと考えられる。Fig. 3-2 (e)より、ZnG 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 観察からも同様に亜鉛イオンとグルコン酸イオンを含む模擬淡水は鋼の淡水腐食に対して高い腐食抑制能を示すことがわかる。

3.3.3 浸漬後試料の表面 XPS 分析

これまでの表面観察から模擬淡水中の金属カチオンの違いでグルコン酸による鋼の腐食抑制効果は変化することがわかったため、鋼の不動態皮膜にはグル

コン酸および金属カチオンが結合して保護性の被膜を形成していると考えられる。そこで、保護性被膜の有無を決定するために、グルコン酸を含む模擬淡水に浸漬した試料表面の XPS 分析を行った。Fig. 3-3 に NaG, CaG および ZnG に 7 日間浸漬した試料の XPS ワイドスペクトルを示す。XPS 分析は Fig. 3-1 で同一試料で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。全てのスペクトルから C, O および Fe のピークが確認できる^[10]。全ての溶液に含まれる Na イオン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 イオン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。一方、CaG と ZnG に浸漬した試料のスペクトルからは、Ca および Zn の明確なピークが確認できる^[10]。CaG に浸漬した試料を分析して得られた Ca 2p のナロウススペクトルのピーク位置 Ca 2p_{1/2} (351.2 eV)^[11], Ca 2p_{3/2} (347.7 eV)^[11]から、試料表面には CaCO₃ が形成していたことがわかる。同様に、ZnG に浸漬した試料では Zn 2p_{3/2} スペクトルのピーク位置 Zn 2p_{3/2} (1021.8 eV)^[12]から試料表面には Zn(OH)₂ が形成していたことがわかる。XPS 分析より、試料表面に形成した金属カチオン化合物の化学組成を決定できた。以降用いる指標 Y の値は XPS で決定した化合物のモル体積を用いて第 2 章で提案した式(2.12)より導出した。

Figure 3-4 に模擬淡水中のグルコン酸イオンの試料表面への結合の有無を決定するために行ったグルコン酸を含む模擬淡水に 7 日間浸漬した試料の C 1s の XPS ナロウススペクトルを示す。全ての模擬淡水に浸漬した試料のスペクトルは 3 つのピーク(285.0 eV, 287.0 eV, 288.5 eV)に分離することができる。最も大きな 285.0 eV のピークは C-C 結合および C=C 結合に由来するピークで、287.0 eV のピークは C-O 結合に由来することが分かっている^[13]。一方で、288.5 eV のピークがどの結合に由来するかは現時点で不明であるが、他に模擬淡水に存在していた C を含む物質であるグルコン酸に由来するものと推定できる。そこで、グルコン酸ナトリウムの粉末をこれまでの XPS で用いたものと同じ装置で分析した。Fig. 3-5 はグルコン酸ナトリウム粉末の C 1s の XPS ナロウススペクトルで、グルコン酸ナトリウムの粉末も同様に 288.5 eV にピークを持つことが分かる。以上のことから、Fig. 3-4 で確認した 288.5 eV のピークはグルコン酸由来のピーク

クであり、全てのグルコン酸を含む模擬淡水中でグルコン酸イオンは鋼の表面に吸着して被膜を形成することがわかる。

グルコン酸を含む模擬淡水に 7 日間浸漬した試料の XPS 分析の結果から計算された表面の化学組成比(at%)を Table 3-2 に示す。組成は各元素の主軌道(Fe 2p_{3/2}, C 1s, O 1s, Na 1s, Ca 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2})のピーク高さから光イオン化断面積を考慮して計算された。Fe の割合は NaG>CaG>ZnG の順で大きく、この割合が大きいほどグルコン酸による保護被膜は欠陥が多く素地鋼が露出している割合が大きいことを示唆していると考えられる。更に、C の割合は ZnG>CaG>NaG の順で大きく、この割合が大きいほど鋼はグルコン酸により覆われており欠陥の少ない保護被膜が形成していることを示唆していると考えられる。これらの推定は Fig. 2 の試料表面 SEM 写真から得られた孔の露出面積の大小と良い相関があるといえる。

3.3.4 浸漬前後の試料の質量変化

模擬淡水における鋼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。Fig. 3-6 に模擬淡水に 7 日間浸漬した試料の質量変化から計算した質量変化速度と、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の関係を示す。グルコン酸を含まない NaA の質量変化速度をコントロールデータとして Fig. 3-6 に併記する。全てのグルコン酸を含む模擬淡水に浸漬した鋼の質量変化速度はグルコン酸を含まない NaA に比べて小さく、鋼の淡水腐食は模擬淡水中のグルコン酸によって抑制されることがわかる。また、グルコン酸を含む溶液に浸漬した試料の質量変化速度は溶液に含まれる金属カチオンの Y の増大に伴って減少していることが分かる。Fig. 3-6 に示す線形回帰によって得られた相関係数と回帰直線より、相関係数は-0.99 と絶対値が 1 に近い大きな値をもつことから、質量変化速度と模擬淡水中の金属カチオンの Y の値の間には強い相関があることがわかった。この結果は、模擬淡水中のグルコン酸の鋼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す。

3.3.5 浸漬前後の模擬淡水の pH 変化

Table 3-3 に 7 日間の浸漬試験前後の溶液の pH 測定結果を示す。ここで、 pH_{int} は浸漬前の pH を pH_{corr} は浸漬後の pH を表す。浸漬前の pH_{int} は全ての溶液で pH 5.8 と同程度とわかる。浸漬後の pH_{corr} はどの模擬淡水でも浸漬前と比較すると pH の上昇が見られ、更に模擬淡水にグルコン酸が含まれている場合は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の増加に伴って pH_{corr} は低下していることがわかる。Mahdavian^[4]らは浸漬試験後の pH の上昇は、腐食による Fe^{2+} のアノード溶出に伴う OH^- の発生によるものであると報告している、また、溶出した Fe^{2+} は酸素飽和の溶液中で Fe^{3+} へと容易に酸化される。以上の理由から、最も pH_{corr} の高かった NaA ではもっとも激しい腐食が起こり、グルコン酸を含む模擬淡水は Y の増加に伴って pH_{corr} が低下するため腐食速度は Y の値に伴って減少すると考えられる。

3.3.6 電気化学インピーダンス(EIS)分析

浸漬腐食試験より、模擬淡水に含まれる Y の大きい金属カチオンはグルコン酸による鋼の淡水腐食抑制効果を向上させることが明らかになったが、金属カチオンによる腐食抑制効果の向上機構は不明である。そこで、その機構を推定するために EIS 分析で得られた結果を用いて等価回路による Curve fitting を行った。7日間浸漬後の EIS 測定前の各模擬淡水中の試料極の電位は NaA: -620 mV , NaG: -443 mV, CaG: -302 mV, ZnG: -119 mV (vs Ag/AgCl 飽和 KCl 電極)であった。Fig. 3-7 に模擬淡水に 7 日間浸漬後の試料に対する EIS 測定で得られた Bode 線図の(a)インピーダンスおよび(b)位相差を示す。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グルコン酸と金属カチオンによる保護被膜の腐食抑制能を表しているといえる。低周波領域のインピーダンスの値を比較すると、ZnG 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、ZnG 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。

Figure 3-7 (a)および(b)には Fig. 3-7 (c)の等価回路を用いて計算した値を線とし

て併記しており、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^[14]。等価回路の各要素は、 R_{sol} ：溶液抵抗、 R_d ：保護被膜の欠陥内部の抵抗、 R_{ct} ：保護被膜の欠陥内部の金属/溶液界面における電荷移動抵抗、 Q_{dl} ：保護被膜の欠陥内部の金属/溶液界面の電気二重層のコンスタントフェイズエレメント(CPE)、 Q_f ：保護被膜の CPE を表す。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おり、更に Fig. 3-2 の SEM 写真からグルコン酸を含む溶液に浸漬した試料には鋼が露出している箇所があったことから、欠陥を含む保護被膜を持つ電極を模擬した等価回路は本研究において最適なモデルであると考えられる。一方、グルコン酸を含まない NaA でも実測値と計算値がよく一致しているが、これは Fig. 3-1 (b)で観察されたように NaA に 7 日間浸漬した試料には腐食生成物が形成していたことから、この腐食生成物が保護被膜のような役割を担ったため、欠陥を含む保護被膜を持つ電極を模擬した等価回路で Curve fitting ができたと考えられる。

Table 3-4 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 と腐食抑制効率 η は下記の式で計算され、

$$R_c = R_d + R_{ct} \quad (3.1)$$

$$\eta\% = (R_{c_inh} - R_{c_non}) / R_{c_inh} \times 100 \quad (3.2)$$

R_{c_inh} はインヒビターを含む模擬淡水の腐食抵抗、 R_{c_non} はインヒビターを含まない模擬淡水 (NaA) の腐食抵抗を表す。Table 3-4 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 3-4 の R_c および η の値は $ZnG > CaG > NaG$ の順で大きいことから、この順で模擬淡水中の鋼の耐食性は高いと考えられる。特に R_c を構成している保護被膜の欠陥内部の電荷移動抵抗 R_{ct} の値は、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の値の増大にともなって増大している。加えて、保護被膜の欠陥内部の電気二重層の CPE, Q_{dl} は、CaG と ZnG の値が NaG と NaA の値に比べて減少していることがわかる。Mahdavian^[4]らの報告によると、この等価回路における Q_{dl} の値はグルコン酸の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、 Q_{dl} 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。以上のグルコン酸を含む模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の増大に伴った R_c 、 η 、 R_{ct} の増加および Q_{dl} 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、グルコン酸被膜の腐食抑制能を向上したと推察する。

Figure 3-8 に Table 3-4 の腐食抵抗 R_c と模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の関係を示し、コントロールデータとしてグルコン酸を含まない NaA で得られた R_c の値も併記する。グルコン酸を含む模擬淡水に浸漬した試料の腐食抵抗 R_c の値は、金属カチオンの Y の値に伴って増大していることがわかる。更に、線形回帰法によって得られた相関係数は 0.97 と 1 に近い値であったことから、腐食抵抗と Y の間には強い相関が有ることがわかる。EIS の結果からも、大きい Y を持つ金属カチオンはグルコン酸の及ぼす鋼の腐食抑制効果を向上させることが明らかになった。

3.4 考察

3.4.1 金属カチオンによるグルコン酸の腐食抑制能の向上機構

これまでの結果に基づいて金属カチオンによるグルコン酸の鋼の腐食抑制向上機構を示す。Fig. 3-9 は模擬淡水中のグルコン酸が鋼の腐食を抑制するプロセスの模式図で、Fig. 3-9 (a)と(b)は Y の小さい Na イオンを含む場合の、Fig. 3-9 (c)と(d)は Y の大きい Zn イオンを含む場合の模式図を示す。本研究の XPS 分析結果と以前の研究^[5, 15]に基いて考えると、模擬淡水中でグルコン酸は鋼上に保護被膜を形成し、その保護被膜は欠陥を持つといえる。したがって、保護被膜の欠陥の箇所では鋼の不動態皮膜が模擬淡水に露出していると考えられる。これまでに鋼の中性溶液における不動態皮膜は最外層が Fe_2O_3 で、内層が Fe_3O_4 の多層構造であると多数報告されているため^[16, 17]、保護被膜の欠陥により露出している箇所は鋼の不動態皮膜の最外殻である Fe_2O_3 であるといえる。

Y の小さい Na イオンとグルコン酸を含む模擬淡水の腐食メカニズムを説明する。浸漬直後の鋼表面には、溶液中のグルコン酸によって欠陥を含む保護被膜が形成すると考えられる。更に浸漬を続けると模擬淡水中に含まれる塩化物イオン(Cl^-)によってグルコン酸の保護被膜の欠陥部で鋼の不動態皮膜が破壊され (Fig. 3-9 (a)) , そこを起点として素地鋼の溶出に伴う電気化学反応が発生して

局部腐食が進行し(Fig. 3-9 (b)), 長期間の浸漬後には局部主食は Fig. 3-2 (c)で観察されたような孔食へと進展すると考えられる。このように, 本研究で用いた濃度のグルコン酸だけでは鋼の腐食を抑制するのに不十分であることがわかる。

Y の大きい Zn イオンとグルコン酸を含む模擬淡水の腐食メカニズムを説明する。 Zn イオンの Y の値は本研究で用いた金属カチオン中で最も大きい, X および ΔV^1 も同様に最も大きいことが Table 3-1 よりわかる。これまでに大きい X を持つ金属カチオンは鋼の不働態皮膜上の OH^- やグルコン酸を構成している OH^- と容易に結合すると報告されているため^[6, 18, 19], X の大きい Zn イオンはグルコン酸保護被膜欠陥部の不働態皮膜やグルコン酸の保護被膜上に結合すると考えられる(Fig. 3-9 (d))。その後, 亜鉛イオンは保護被膜欠陥部の不働態皮膜上やグルコン酸保護被膜上に金属カチオン層を Fig. 3-9 (d)のように形成すると考えられる。これまでに大きな ΔV^1 を持つ金属カチオンが形成する金属カチオン層は欠陥が少なく高い耐食性を持つと報告されているため, すなわち, Zn イオンの金属カチオン層は模擬淡水中の Cl^- による攻撃に対して高い保護能力を持つといえる。以上の機構で, 大きい Y を持つ亜鉛イオンはグルコン酸の鋼の淡水腐食に及ぼす抑制効果の向上に貢献すると考えられる。

3.5 結論

グルコン酸による鋼の淡水腐食抑制効果への金属カチオンの影響を浸漬試験および電気化学試験によって調査した結果, 以下の知見が得られた。

1. 模擬淡水中に存在する Y の大きい金属カチオンはグルコン酸による鋼の腐食抑制効果を向上させる。
2. グルコン酸は鋼の不働態皮膜に吸着し, Y の大きい金属カチオンはグルコン酸の保護層や鋼の不働態皮膜に結合する。
3. 模擬淡水中に存在する Y の大きい金属カチオンは鋼に形成したグルコン酸保護被膜の欠陥を減らすことを示唆する結果が得られた。

本章は”*Inhibition Ability of Gluconates for Fresh Water Corrosion of Mild Steel Enhanced by Metal Cations*; K. Otani, Md. S. Islam, M. Sakairi, *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017)”に基づいて執筆された。

参考文献

- [1] J. Telegdi, E. Kalman, and F. H. Karman; *Corros. Sci.*, **33**, 1099 (1992)
- [2] O. Lahodny-Sarc, F. Kapor, and R. Halle; *Mater. Corros.*, **51**, 147 (2000)
- [3] M. Saremi, N. Parsi Benekohal, C. Dehghanian, and H. R. Zebardast; *Corrosion*, **65**, 778 (2009)
- [4] M. Mahdavian and R. Naderi; *Corros. Sci.*, **53**, 1194 (2011)
- [5] R. Tourir, M. Cenoui, M. E. Bakri, and M. E. Touhami; *Corros. Sci.*, **50**, 1530 (2008)
- [6] K. Otani and M. Sakairi; *Corros. Sci.*, **111**, 302 (2016)
- [7] S.A.M. Refaey; *Appl. surf. Sci.*, **157**, 199 (2000)
- [8] S.S.A. El-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saleh, and R.A. Ahmed; *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 429 (2001)
- [9] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, and S.J. Hashemi; *Corros. Sci.*, **51**, 1935 (2009)
- [10] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Nimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL (1991)
- [11] S. L. Stipp and M. F. Hochella Jr.; *Geochim. cosmochim. acta.*, **55**, 1723 (1991)
- [12] G. Deroubaix and P. Marcus; *Surf. Interface Anal.*, **18**, 39 (1992)
- [13] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, and A. Elango; *Corros. Sci.*, **60**, 193 (2012)
- [14] A. Królikowski and J. Kuziak; *Electrochim. Acta*, **56**, 7845 (2011)
- [15] J. Li, B. Zhao, J. Hu, H. Zhang, S. Dong, R. Du, and C. Lin; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 956 (2015)
- [16] I. Iitaka, S. Miyake, and T. Iimori; *Nature*, **139**, 156 (1937)
- [17] M. Cohen; *J. Phys. Chem.*, **56**, 451 (1952)
- [18] M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, and Y. Yoneda; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2658 (1967)
- [19] S. Zhang, T. Shibata, and T Haruna; *Corros. Sci.*, **47**, 1049 (2005)

Table 3-1 Corrosion inhibitory effect of cation, Y , hardness of metal cation, X , and molar volume ratio, ΔV of used metal cations.

Metal cation	Na ⁺	Ca ²⁺	Zn ²⁺
Corrosion inhibitory effect of cation, Y	0.26	2.59	6.65
Hardness of metal cation, X	1.01	2.59	4.64
Molar volume ratio, ΔV	0.38	0.1	0.07

Table 3-2 Surface composition obtained by XPS of specimens after immersion in model fresh water containing gluconates for 7 d.

Element (at%)	Fe	C	O	Na	Ca	Zn
NaG	9.2	25.6	65.1	-	-	-
CaG	4.7	45.7	45.4	-	4.2	-
ZnG	2.7	66.3	26.5	-	-	4.5

Table 3-3 The pH of the solution used in immersion tests, before immersion of specimens (pH_{int}), and after immersion of specimens (pH_{corr}).

Solutions	pH_{int}	pH_{corr}
NaA	5.9	7.7
NaG	5.6	7.3
CaG	5.8	6.9
ZnG	5.8	6.4

Table 3-4 Calculated values of electrochemical impedance parameters of mild steel after immersion in model fresh water for 7 d.

Solutions	R^{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q^{dl} ($\mu\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)	n^{dl}	R^{d} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q^{f} ($\mu\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)	n^{f}	R^{c} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	η (%)
NaA	3	56	0.90	7	60.0	0.61	10	-
NaG	6	35	0.88	12	161.7	0.67	18	42
CaG	90	8	0.89	9	11.3	0.76	99	90
ZnG	618	11	0.94	21	28.0	0.76	639	98

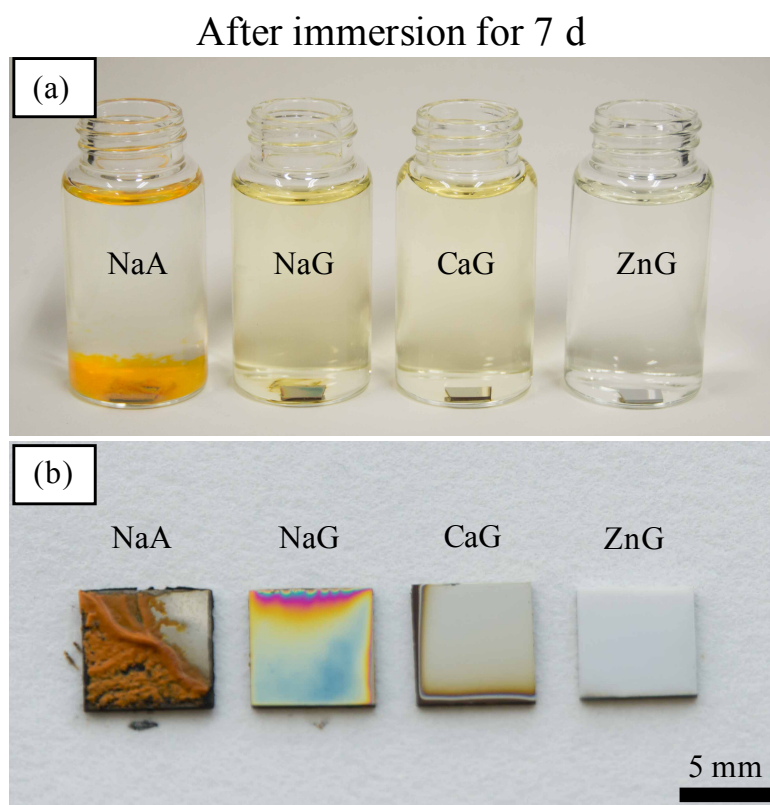


Fig. 3-1 (a) Appearance of bottled specimens after immersion for 7 d in model fresh water, and (b) surface images of specimens after immersion for 7 d in the solutions. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

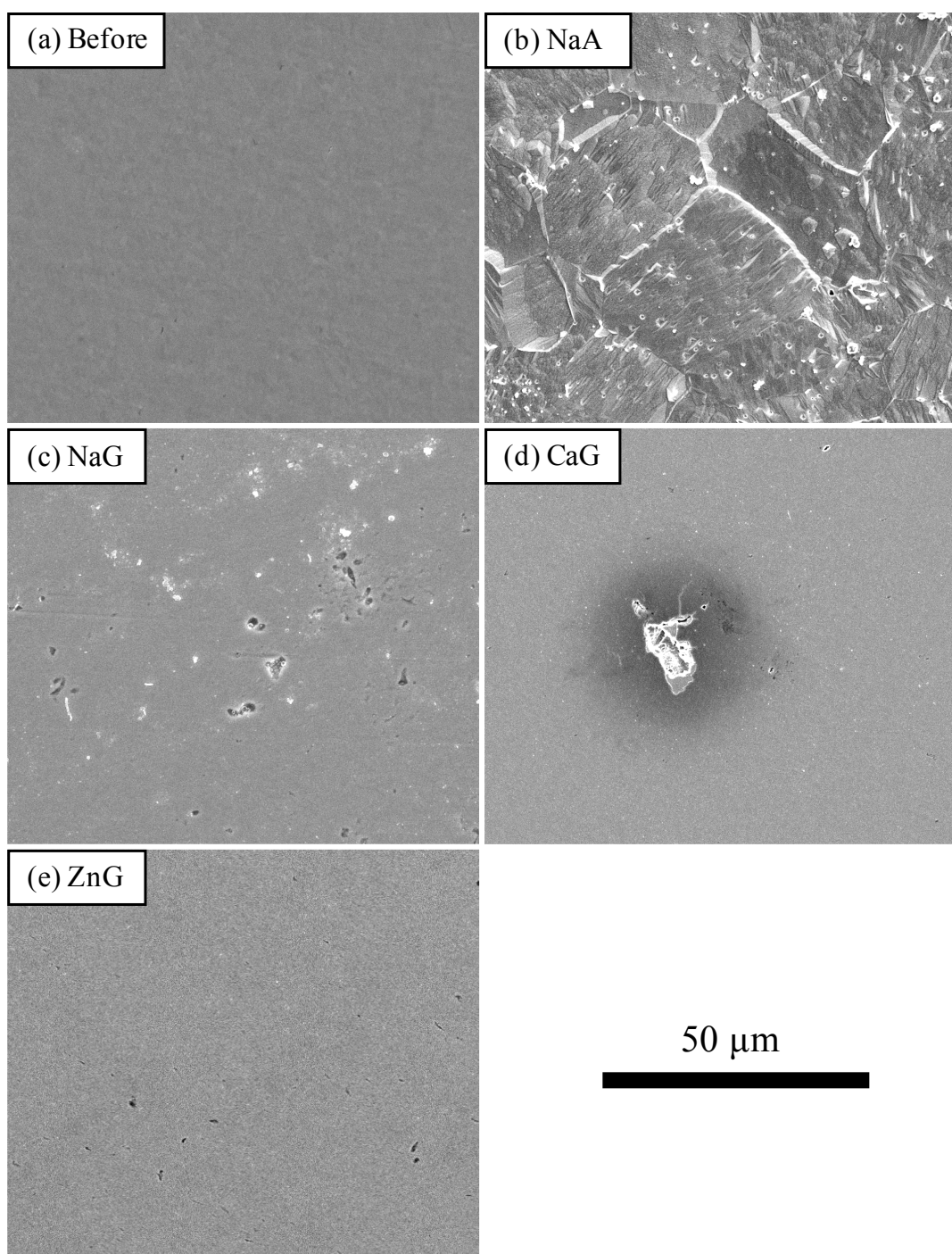


Fig. 3-2 SEM images of the specimen surface (a) before immersion and after immersion for 7 d in (b) NaA, (c) NaG, (d) CaG, and (d) ZnG solutions. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

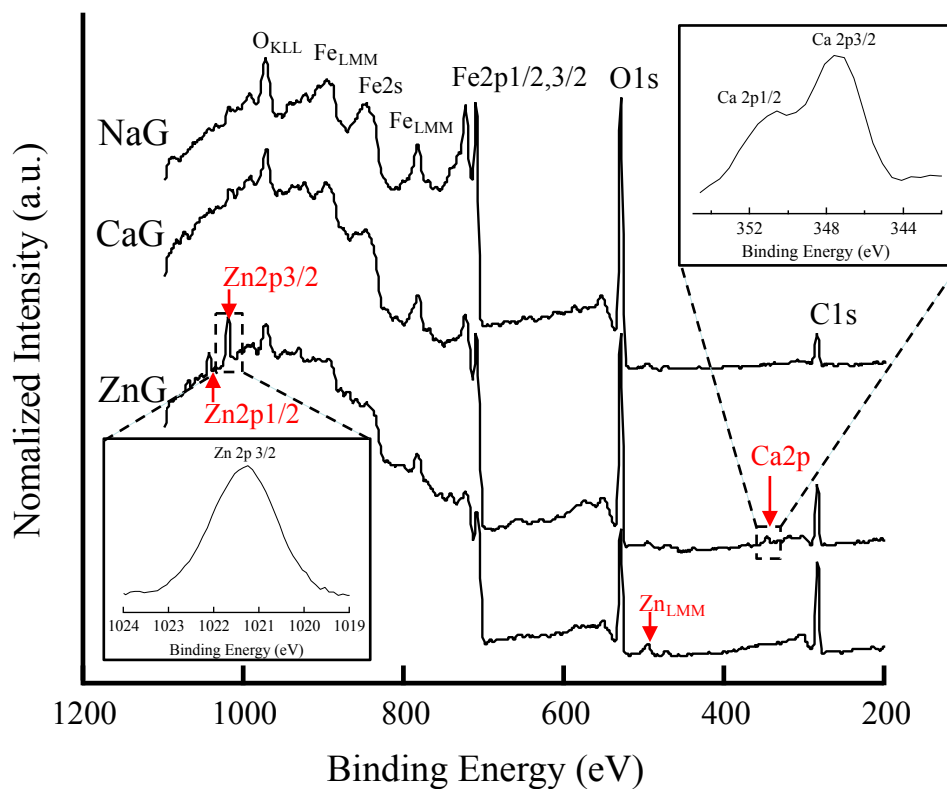


Fig. 3-3 XPS wide and narrow spectra of metal cations on specimens after immersion for 7 d in model fresh water containing gluconates. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

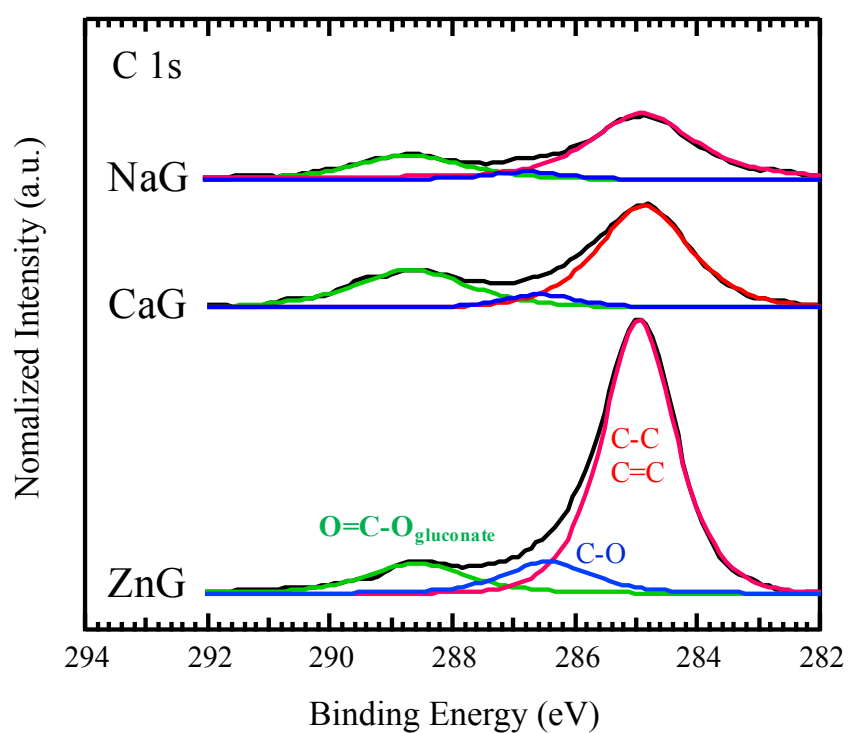


Fig. 3-4 XPS narrow spectra of C 1s on specimens after immersion for 7 d in model fresh water containing gluconates. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

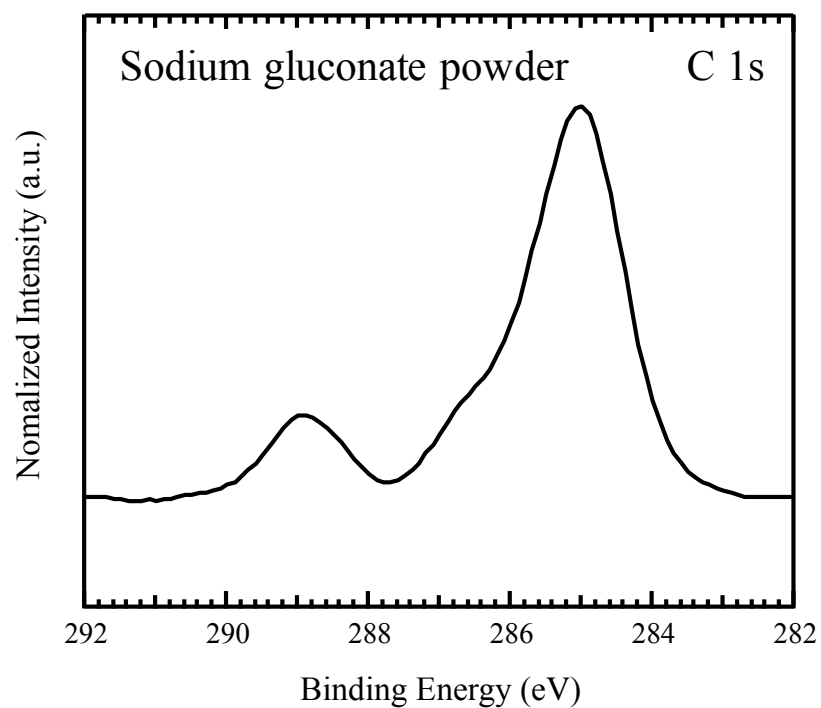


Fig. 3-5 XPS narrow spectrum of C 1s on sodium gluconate powder. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

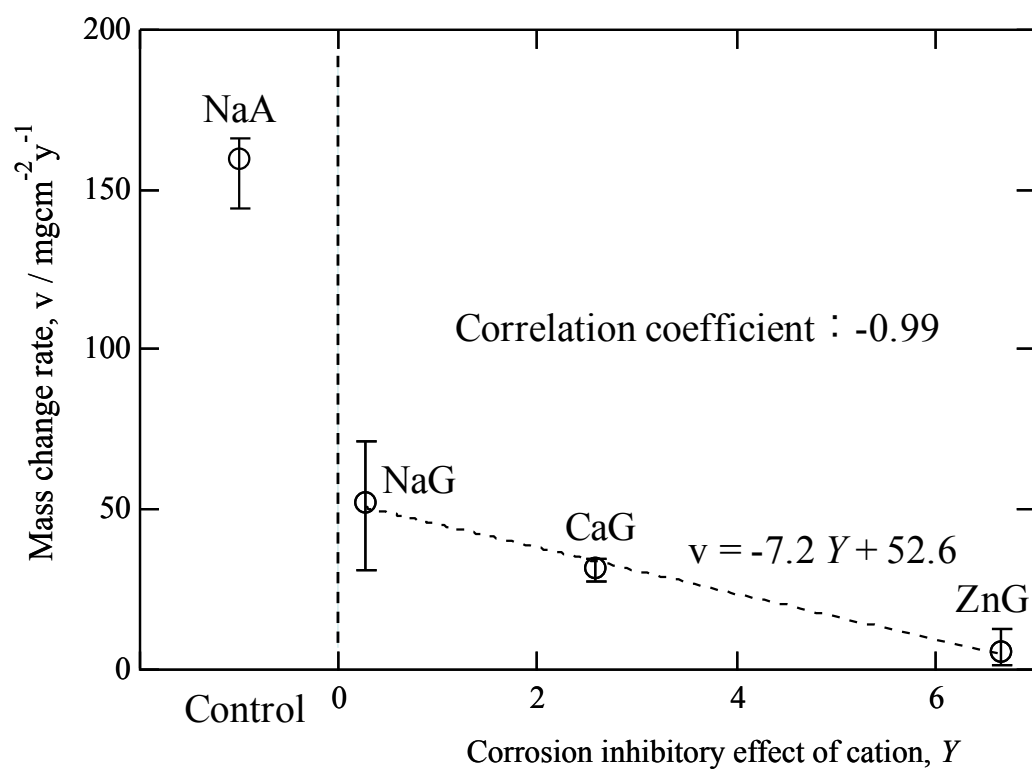


Fig. 3-6 Mass change rate as a function of Y . The mass change rate of NaA is a control data. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

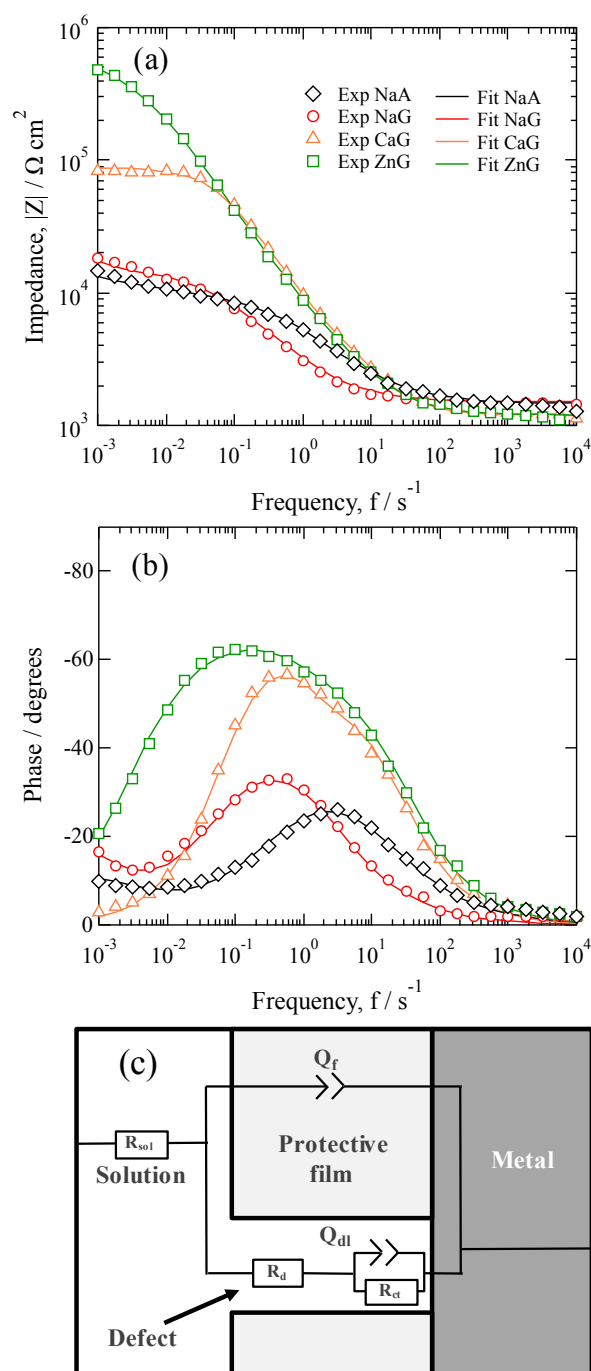


Fig. 3-7 Bode diagram of (a) Impedance and (b) phase shift after immersion for 7 d in the solutions and fitted lines calculated by an equivalent circuit. (c) Equivalent circuit with a schematic diagram of a mild steel electrode with a protective film having a defect. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

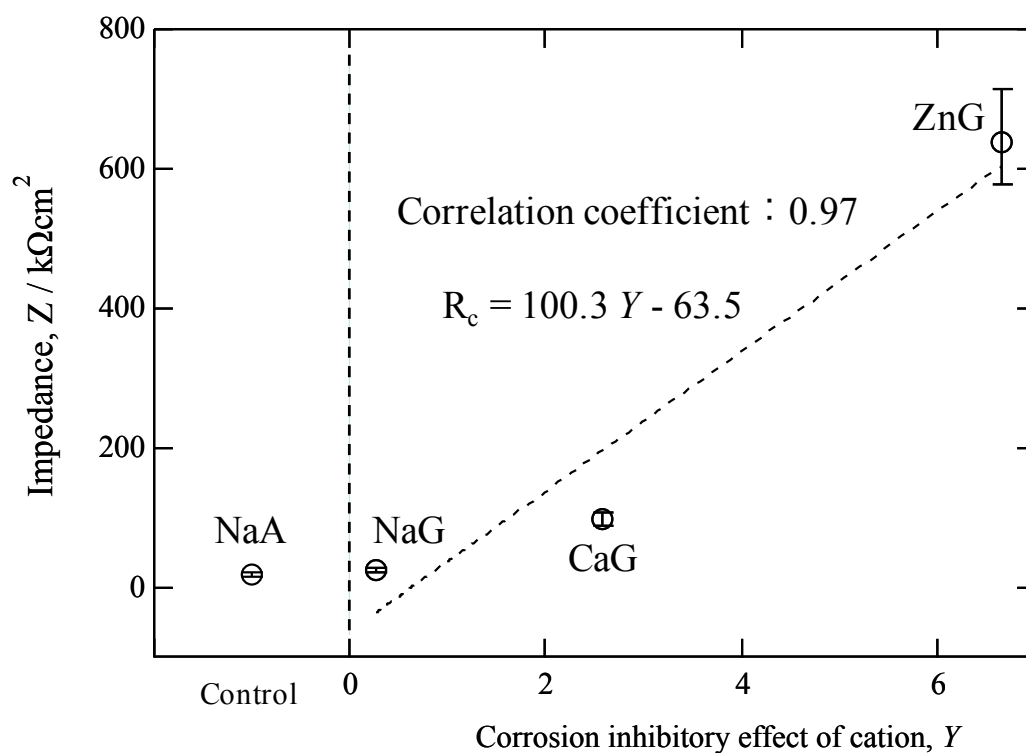


Fig. 3-8 Corrosion resistance, R_c , as a function of Y . The R_c of NaA is a control data. This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

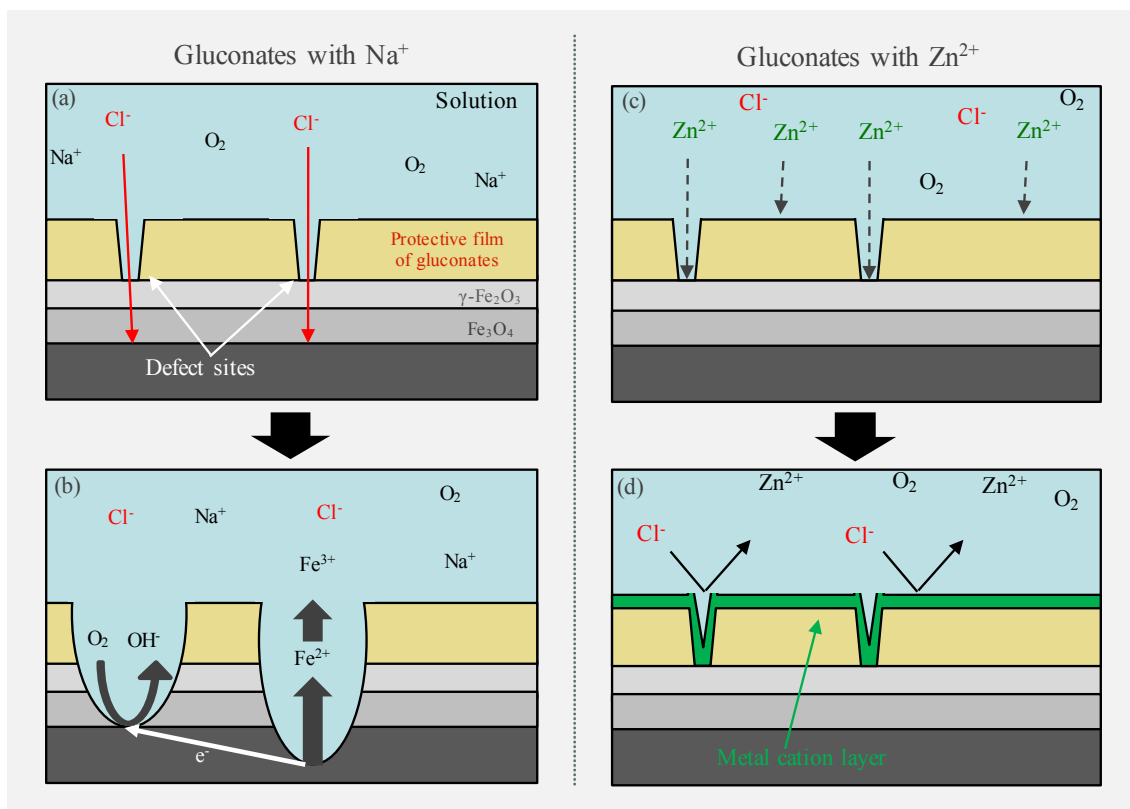


Fig. 3-9 Schematic images of the process by which a gluconate inhibits corrosion of mild steel in model fresh water containing gluconates with Na^+ ((a) and (b)) and containing gluconates with Zn^{2+} ((c) and (d)). This figure is reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 164, C498-C504 (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

第4章 アルミニウム合金の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響

4.1 緒言

アルミニウム合金は表面の不働態皮膜により高い耐食性を示すことから広く使用されている。第1章で示した通り、アルミニウム合金の腐食はこれまでに着目されてきた塩化物イオンや溶存酸素などの外部因子だけでは説明できないケースが存在し、正確な腐食予測のために金属カチオンの影響を考慮に入れる必要があることが明らかになった。しかし、金属カチオンとアルミニウム合金の腐食速度の関係を定量的に明らかにした研究はない。

以前の研究から、模擬淡水に含まれる金属カチオンの硬さ X という指標とアルミニウム合金の腐食速度の間にはある程度の相関が有るが、 X は金属カチオンに着目した腐食指標として不完全であることがわかっている^[1]。第2章では、淡水中に含まれる金属カチオンの新規腐食指標 Y の値と鋼の腐食速度には強い相関が有ることを明らかにした^[2]。そのため、アルミニウム合金の腐食速度も指標 Y を用いることで整理可能であると考えられる。

そこで、本章ではアルミニウム合金を電気化学測定および表面観察および分析を伴う浸漬腐食試験によりアルミニウム合金の腐食機構を明らかにし、 Y を用いて腐食速度を整理することを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

試料には厚さ 1 mm の A3003-H24 アルミニウム合金 (A3003) 板を用い、組成を Table 4-1 に示す。試料は Fig. 2-1 と同様に作製した。A3003 板は $7 \times 7 \text{ mm}^2$ に切断して試料とした。電気化学測定用の試料には鉛フリーはんだを溶着した。試料はエポキシ樹脂に埋めた後、露出面を #600 から #4000 までシリコンカーバイド紙で研磨し、バフおよびダイヤモンドパウダーにより鏡面まで研磨した。浸漬試験用の試料は研磨後に樹脂から取り出して使用し、電気化学測定用の試料は

樹脂から取り出さずに試料極として用いた。試料にはエタノールおよび高純度水中で超音波洗浄を行った。

4.2.2 模擬淡水

試験には、1 mM NaCl (Na_{sol}), 0.5 mM CaCl_2 (Ca_{ol}), 0.5 mM MgCl_2 (Mg_{sol}), 0.5 mM ZnCl_2 (Zn_{sol}), 0.5 mM ZrCl_2O (Zr_{sol})の5種類の模擬淡水を用いた。各溶液ともに塩化物イオン濃度は1 mMで、pHは6から6.5に調整した。全ての溶液は酸素飽和の条件で実験に用いた。全ての試薬は関東化学の特級を用いた。カチオンの硬さ X の値は Table 4-2 に示す通りで、値の大きさは Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{2+} の順である。

4.2.3 浸漬腐食試験

試料は298 Kに保持した各溶液に8時間および30日間浸漬した。試料瓶は浸漬中蓋をせず大気開放の状態を保持した。浸漬前後の試料は質量を測定した。浸漬試験後の試料表面はデジタルカメラ(Sony Corporation, NEX-C3), 光学顕微鏡(WRAYMER INC., BM-3400TTRL), 共焦点レーザー顕微鏡(LSCM, Lasertec Ltd., 1LM21D), 走査型レーザー顕微鏡(SEM, JEOL Ltd., JSL6510-LA)により観察した。クロスセクションポリッシャー(CP, JEOL Ltd., SM-09010)は断面観察用試料を作製するために使用した。浸漬後試料の表面分析はSEM付属のエネルギー分散型X線分析(EDS)およびX線光電子分光分析(XPS, JEOL Ltd., JPS-9200)を用いて行った。XPS分析はMg K α X線源(1253.6 eV)を用いて行い、X線のビーム径は1×1 mmで、アルゴンイオン銃エッチングによる深さ方向分析を行った。スパッタリング時間と実際の削った深さの関係はSiO₂で換算した。

4.2.4 電気化学測定

電気化学インピーダンス(EIS)測定は三電極セルを用いたポテンショスタット(IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)により実施した。測定前に、各試料は298 Kの溶液に8時間浸漬した。対極には18 cm²のPt板を参照電極には飽和KCl Ag/AgClを用いた。EIS測定は周波数範囲10 kHzから10 mHzの範囲で行い、電

位振幅は 10 mV で行った。測定は各溶液 3 回ずつ行い、再現性を確認した。

4.3 結果

4.3.1 浸漬前の試料写真

Figure 4-1 は浸漬前試料の表面写真で、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分かる。写真からは確認しにくい金属光沢を持っていた。

4.3.2 8 時間浸漬後試料の表面写真

第 2 章より、激しい腐食に至る前に不働態皮膜上に形成した金属カチオンの層が腐食速度に影響することがわかったため、アルミニウム合金の場合も同様に激しい腐食に至る前の試料の表面組成を分析して、指標 Y の値を導出した。

Figure 4-2 に模擬淡水に 8 時間浸漬後の試料表面写真を示す。試料表面写真より、 Na_{sol} , Mg_{sol} , Zr_{sol} に浸漬した試料には一部に色調変化が見られたが、 Ca_{sol} および Zn_{sol} に浸漬した試料は浸漬腐食試験前と比べて変化は見られなかった。写真からは確認しにくい、どの試料も浸漬前同様に金属光沢を持っていることが確認できた。

Figure 4-3 に浸漬前および模擬淡水に 8 時間浸漬後の試料表面 SEM 写真を示す。Fig. 4-3 (a)より、浸漬前の試料は平滑で、黒色および白色の金属間化合物が観察できる。この金属間化合物に関する EDS 分析結果である Table 4-3 より、白色の金属間化合物は Al-Si 系で黒色の金属間化合物は Al-Si-Mn-Fe 系であることがわかる。Fig. 4-3 (b)より、 Na_{sol} に浸漬した試料表面には腐食により生じたと推定できる腐食生成物のような箇所と浸漬前と同様の金属間化合物を含む平滑な領域が確認でき、低倍率の観察では腐食生成物のような箇所は試料の至る所に存在していた。Fig. 4-3 (c)より、 Mg_{sol} に浸漬した試料表面にも中央に腐食生成物のような箇所と平滑な領域が確認できるが、この写真より低倍率の観察では腐食生成物のような箇所の頻度は Na_{sol} の場合に比べて減少していた。Fig. 4-3 (d)より、 Zr_{sol} に浸漬した試料には白色の析出物と金属間化合物は観察できるが浸漬前とは異なる形状に変化した領域が確認できる。Fig. 4-3 (e)より、 Ca_{sol} に浸漬

した試料の中央に一部孔のような箇所と平滑な領域が確認できる。この写真より低倍率の観察では、孔のような箇所の頻度は Na_{sol} や Mg_{sol} で観察した腐食生成物のような箇所の頻度より少なかった。 Zn_{sol} に浸漬した試料には腐食生成物や孔のような箇所は確認できず、全面が浸漬試験前と同様の平滑な領域を保持していた。

以上の表面観察結果より、どの模擬淡水に浸漬した試料表面でも浸漬前と同様の金属光沢や金属間化合物を含む平滑な表面が確認できた。そのため、8時間の浸漬ではアルミニウム合金表面の不働態皮膜はほとんど破壊されず、電気化学反応により生じるような μm オーダーの厚い腐食生成物層は形成していないと考えられる。すなわち、8時間の浸漬時間は模擬淡水中の金属カチオンのアルミニウム合金の不働態皮膜への結合を XPS により分析するのに適した条件であるといえる。

4.3.3 8 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析

XPS 分析は浸漬後試料表面への金属カチオンの結合の有無を調べるために行い、深さ方向の分析も併せて実施することで形成した腐食生成物の厚さや化学状態を分析した。

Figure 4-4 に 8 時間浸漬した試料表面の XPS ワイドスペクトルを示す。全ての模擬淡水に浸漬した試料のスペクトルから Al, O, C のピークが確認できる^[3]。 Zr_{sol} および Zn_{sol} に浸漬した試料のスペクトルからは、模擬淡水に含まれていた金属カチオンのピークが確認できるが^[3]、 Ca_{sol} や Mg_{sol} に浸漬した試料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は確認できない。

模擬淡水に 8 時間浸漬した試料の異なる深さにおける模擬淡水に含まれる金属カチオンに関する XPS ナロウスペクトルを Fig. 4-5 に示す。 Na_{sol} に浸漬した試料表面の各深さにおける Na 1s ナロウスペクトルより、模擬淡水中の Na イオンは試料表面に結合しないことがわかる(Fig. 4-5 (a))。 Mg_{sol} に浸漬した試料の各深さにおける Mg 2p ナロウスペクトルより、全ての深さから Mg イオンの試料表面への結合が確認され、そのピーク位置から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (49.5 eV)^[4]が形成していることがわかる(Fig. 4-5 (b))。 Mg_{sol} に浸漬した試料の各深さにおける Zr 2d3/2

ナロウスペクトルより、全ての深さから Zr イオンの試料表面への結合が確認され、そのピーク位置から Zr(OH)_4 (49.5 eV)^[5, 6] が形成していることがわかった(Fig. 4-5 (c))。Ca_{sol} に浸漬した試料の各深さにおける Ca 2p_{3/2} ナロウスペクトルより、表面から 10 nm の位置まで Ca のピークが確認でき、ピーク位置から CaCO_3 (349.0 eV)^[7] が形成していたことがわかった(Fig. 4-5 (d))。Zn_{sol} に浸漬した試料の各深さにおける Zn 2p_{3/2} ナロウスペクトルより、表面から 7.5 nm の位置まで Zn のピークが確認でき、ピーク位置から Zn(OH)_2 (1023.5 eV)^[8] が形成していたことがわかった(Fig. 4-5 (e))。以上より、ワイドスペクトルからはピークが確認できなかった Mg および Ca のピークがナロウスペクトルから確認できたため、模擬淡水に含まれる Na イオン以外の金属カチオンはアルミニウム合金の不働態皮膜表面に金属カチオン層を形成することがわかった。

XPS 分析から、試料表面に形成していた金属カチオン層の化学状態が決定できた。この決定により、アルミニウム合金の不働態皮膜表面に形成した金属カチオン層のモル体積が既知のものとなったため、指標 Y の値が計算可能となる。第2章で提案した式(2.12)を用いて導出した各金属カチオンの持つ Y の値を Table 4-2 に示す。 Y の計算に必要な X および ΔV は式 (1.5) および式 (2.11) を用いて計算した。また、模擬淡水中の金属カチオンは Al_2O_3 と結合したと考え計算を行った。その理由は、Alwitt らは塩化物イオンを含む中性溶液中においてアルミニウム合金の不働態皮膜は Al_2O_3 と報告しているためである^[9, 10]。1 原子あたりの見かけ体積は、モル体積を既知の密度およびモル質量から計算し、アボガドロ定数で除して導出した^[11]。

Mg_{sol} に 8 時間浸漬した試料の各深さにおける Al 2p_{3/2} ナロウスペクトルを Fig. 4-6 (a) に示す。スペクトルから深さによってピーク位置が異なることが分かり、75.8 eV のピークが Al_2O_3 で^[12]、72.7 eV のピークが Al^[13] であることが報告されている。スペクトルより、表面から 10 nm の深さまで Al_2O_3 のピークが確認でき、5 nm から 50 nm の深さに Al のピークが確認できる。XPS は深さ 6 nm 以内の情報を検出することから、Mg_{sol} 上には厚さ 10 nm の Al_2O_3 の層が形成していることが分かる。Fig. 4-6 (a) で確認できた 2 つのピークを正確に分離して組成分析を行うことにより、 Al_2O_3 と Al の組成が逆転する点から表面層の厚さを推

定することが出来る。そこで、更に Fig. 4-6 (a)と同様の試料の 25 nm の深さの Al 2p 3/2 スペクトルを例に波形分離を行った結果を Fig. 4-6 (b)に示す。

Figure 4-7 に模擬淡水に 8 時間浸漬した試料の XPS 深さプロファイルを示す。Al₂O₃ と Al の波形分離は Fig. 4-6 (b)で示したように行い組成比を算出した。Na_{sol} に浸漬した試料の深さプロファイルより、Al₂O₃ と Al の組成は約 25 nm の位置で逆転することからその程度の厚さであることが分かる(Fig. 8 (a))。一方、Mg_{sol}, Zr_{sol}, Ca_{sol}, および Zn_{sol} に浸漬した試料の深さプロファイルより、Al₂O₃ と Al の組成は約 10 nm の位置で逆転していることが分かる(Fig. 4-7 (b), (c), (d), (e))。このことから、アルミニウム合金の不働態皮膜に結合する Y の比較的大きい金属カチオンは Al₂O₃ 層の成長を抑制する効果があることが示唆された。

4.3.4 8 時間浸漬後試料の電気化学インピーダンス (EIS) 分析

XPS 分析の結果から Na イオン以外の金属カチオンはアルミニウム合金の不働態皮膜に結合して金属カチオン層を形成することがわかった。そこで、金属カチオン層が形成した試料表面の腐食抵抗や腐食形態を推定するために、XPS 分析と同じ時間試料を模擬淡水に浸漬した後の EIS 測定を実施した。Fig. 4-8 に EIS により得られた Bode 線図を示す。図中のプロットは実測値、線は等価回路から計算して得られた値である。EIS の結果より試料表面に形成した金属カチオン層の違いにより結果に差が生じていることがわかる。特に低周波領域のインピーダンスは試料表面の腐食抵抗を意味しているため、Y の大きい金属カチオンを含む Ca_{sol} および Zn_{sol} に浸漬した試料の表面は腐食抵抗が大きいといえる。

Figure 4-8 中の線の計算には、Fig. 4-9 に示す等価回路を用いた。この等価回路は欠陥を不働態皮膜がアルミニウム合金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})、不働態皮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)、素地アルミニウム合金露出部の電荷移動抵抗(R_{ct})、素地アルミニウム合金露出部の電気二重層のコンスタントフェイズエレメント(Q_{dl})を示す。Fig.4-8 よりこの等価回路を用いた Curve fitting により得られた線は実測値のプロットよく一致していることから、この等価回路は実際の系をよく模擬していると考えられる。

Figure 4-9 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腐食抵抗 R_c 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 Fig. 4-10 に示す。腐食抵抗 R_c は 3 章の式 (3.1) と同様にして導出した R_d と R_{ct} の和である。 R_c は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の増大に伴って増加しており、相関係数は 0.79 と強い正の相関を示している (Fig. 4-10 (a))。すなわち、各模擬淡水に 8 時間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 Y の値が増大するにともなって減少する傾向にあり、相関係数からも中程度の負の相関があることがわかる。Fig. 4-9 の等価回路より Q_{dl} は欠陥部の電気二重層のコンスタントフェイズエレメント容量を示しているため、 Q_{dl} の値が大きいほど不動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、Fig. 4-10 (b) より模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が大きいほど、8 時間浸漬後のアルミニウム合金の不動態皮膜に形成した欠陥部は少ないと考えられる。

4.3.5 30 日間浸漬後試料の表面写真

これまでの 8 時間浸漬後試料の浸漬試験および EIS 分析結果から、 Y の大きい金属カチオンほど試料表面に金属カチオン層を形成してアルミニウム合金の腐食を抑制することが明らかになった。しかし、アルミニウム合金でも初期に形成した金属カチオン層が長期間の浸漬後も効果を示すのかは不明である。そこで、30 日間試料を模擬淡水に浸漬した結果を示す。

Figure 4-11 に模擬淡水に 8 時間浸漬後の試料表面写真を示す。試料表面写真より、 Na_{sol} , Mg_{sol} , Zr_{sol} に浸漬した試料には全体に色調の変化が見られ、全面的に腐食生成物が形成していると考えられる。 Na_{sol} , Mg_{sol} , Zr_{sol} に浸漬した試料表面には浸漬前や 8 時間浸漬後の試料表面から確認できた金属光沢は失われていた。 Ca_{sol} および Zn_{sol} に浸漬した試料表面には白色に変化した箇所と浸漬前と同様の箇所が確認できる。写真からは確認しにくいですが、 Ca_{sol} と Zn_{sol} に浸漬した試料には白色の箇所にも浸漬前と同様の箇所からも金属光沢が確認できた。

Figure 4-12 に各模擬淡水に浸漬前および 30 日間試料を浸漬した後の試料表面

の共焦点レーザー顕微鏡 (LSCM) 写真を示す。Fig. 4-12 (a)の浸漬前試料より、平滑で孔の無い表面が浸漬前の試料から観察でき、更に灰色と黒色の小さな点が多く観察できる。この点は金属間化合物由来であると考えられる。 Na_{sol} および Mg_{sol} に浸漬した試料表面からは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな孔が多く観察できる (Fig. 4-12 (b), (c))。 Zr_{sol} に浸漬した試料表面には表面の至る所に黒色の孔のような箇所が確認でき、 Na_{sol} や Mg_{sol} に浸漬した試料に比べると孔の径は小さい (Fig. 4-12 (d))。 Ca_{sol} に浸漬した試料表面から観察できる孔の数および径は Na_{sol} や Mg_{sol} に浸漬した試料に比べて減少している (Fig. 4-12 (e))。 Zn_{sol} に浸漬した試料表面には孔は観察できない (Fig. 4-12 (f))。

Figure 4-13 に浸漬前および 30 日間試料を浸漬した後の試料表面の SEM 写真を示す。浸漬前の試料は平滑で、黒色および白色の金属間化合物が観察できる (Fig. 4-13 (a))。 Na_{sol} 、 Mg_{sol} 、 Zr_{sol} に浸漬した試料には孔が観察できず、ひび割れや粗れの多い表面が観察できる (Fig. 4-13 (b), (c), (d))。この SEM 写真の結果は Fig. 4-12 (b), (c), (d) の LSCM 写真の結果とは異なっているが、これは LSCM ではレーザー光が反射した箇所の像を撮像しているのに対して、SEM では電子ビームが反射した箇所の像を撮像している違いによるものであると考えられる。つまり、LSCM では表面に透明な腐食生成物が形成していても、腐食生成物層を透過して下部の孔を撮像したのに対して、SEM では腐食生成物層を透過せずに最表面を撮像したと予想できる。また、SEM 写真で確認できた腐食生成物のひび割れは、腐食生成物が多量の水を含んでいたため SEM チャンバーの高真空環境中で乾燥したことで生じたと考えられる。 Ca_{sol} に浸漬した試料表面には LSCM 写真と同様にいくつかの大きな孔と、浸漬前のように金属間化合物を含む平滑な表面が観察できる (Fig. 4-13 (e))。 Zn_{sol} に浸漬した試料の表面には LSCM 写真と同様に孔は見られず、多くの特徴的な形状を持った腐食生成物が観察できる (Fig. 4-13 (f))。このことから Zn_{sol} 中で試料表面に形成した腐食生成物は Na_{sol} 、 Mg_{sol} 、 Zr_{sol} とは違って光を透過しない性質があると考えられる。

SEM で確認した腐食生成物層の下部に LSCM で確認したような孔が形成していたかどうかを確かめるために、Fig. 4-14 に Na_{sol} に 30 日間浸漬した試料の腐食生成物を剥離した箇所の表面 SEM 写真を示す。写真から全面的に孔が多く形成

している Area 1 とひび割れた腐食生成物の Area 2 がそれぞれ観察でき、このことから Fig. 4-13 で予想した通り Na_{sol} 、 Mg_{sol} および Zr_{sol} に浸漬した試料表面には腐食生成物が形成し、その下部には多数の孔が成長していたことが示唆された。また EDS による分析から、Area 2 の腐食生成物は酸化アルミニウムもしくは水酸化アルミニウムであることが分かった。

4.3.6 30 日間浸漬後試料の断面 SEM 写真

LSCM および SEM 写真から得られた浸漬後試料の表面形態が異なっている理由および各模擬淡水におけるアルミニウム合金の腐食機構を明らかにするために、断面観察を行った。Fig. 4-15 に浸漬前および各溶液に 30 日間浸漬した試料の断面 SEM 写真を示す。浸漬前の断面 SEM 写真より、鏡面まで研磨した試料は非常に平滑であることがわかる(Fig. 4-15 (a))。 Na_{sol} に浸漬した試料の断面写真から、試料には 5 - 7 μm の腐食生成物が形成しており、その下部に孔が形成していることがわかる(Fig. 4-15 (b))。 Mg_{sol} に浸漬した試料の断面写真から、試料には Na_{sol} に浸漬した試料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分かる(Fig. 4-15 (c))。 Zr_{sol} に浸漬した試料の断面写真から、亀裂をもつ腐食生成物とその下部に孔が形成していることがわかる(Fig. 4-15 (d))。 Ca_{sol} に浸漬した試料の断面写真から、大きな孔と平滑な箇所非常に薄い腐食生成物が形成していることがわかる(Fig. 4-15 (e))。 Zn_{sol} に浸漬した試料の断面写真から、試料には特徴的な形状を有した腐食生成物が形成していたことがわかり、孔の形成は確認できない(Fig. 4-16 (f))。このことから、 Zn_{sol} 中で最も Al 合金は腐食しにくいと考えられ、 Zn_{sol} 中でアルミニウム合金の不動態皮膜表面に形成した金属カチオンの層は 30 日浸漬後でも孔食の発生を抑制していたことが分かる。

4.3.7 30 日間浸漬後試料の腐食速度と Y の関係

Figure 4-16 に 30 日間模擬淡水に浸漬した試料の試験前後の質量変化から計算した腐食速度と、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の関係を示す。グラフから 30 日間浸漬した場合の腐食速度は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y に

従って減少しており、相関係数は 0.77 と強い正の相関を示す。この結果は模擬淡水に 8 時間浸漬後の試料の EIS 分析から得られた腐食抵抗と Y の関係とよく一致していることから、アルミニウム合金の場合も浸漬初期の腐食速度の大きさは長期的な腐食速度と一定の相関があると考えられる。

4.4 考察

4.4.1 模擬淡水中のアルミニウム合金の腐食機構

これまでの短期間および長期間の腐食試験の結果から、模擬淡水中のアルミニウム合金の腐食速度は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少する傾向にあることが明らかになった。そこで、 Y の大小で変化するアルミニウム合金の腐食機構について模式図を用いて説明する。

Figure 4-17 において Na_{sol} のようにアルミニウム合金の不動態皮膜に結合する金属カチオンが模擬淡水に存在しない場合のアルミニウム合金の腐食機構について説明する。Fig. 4-5 (a) の XPS 分析結果より、 Na_{sol} に浸漬した試料の最表面には Na イオンの結合はないことが分かった。また、Alwitt の研究から^[9, 10]、アルミニウム合金の不動態皮膜は模擬淡水中で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されている。Galvele の研究から水酸化物の層は電気陰性度の大きい塩化物イオンは容易に移動できると報告されており^[14]、AES による分析から塩化物イオンを含む溶液に浸漬したアルミニウムの最表面から塩化物イオンが検出された。以上を踏まえて腐食機構を説明すると、まず模擬淡水の塩化物イオンは Fig. 4-17 (a) のようにアルミニウム合金の不動態皮膜最表面に結合すると考えられる。この結合により Fig. 4-17 (b) のように AlCl_3 が皮膜中に形成すると考えられ、 AlCl_3 は高い溶解度を持つことから Fig. 4-17 (c) のように模擬淡水中に溶解するといえる。この AlCl_3 の溶解はアルミニウム合金の不動態皮膜に欠陥を生じさせる要因と考えることができ、孔食の形成へと繋がると考えられる。

Figure 4-18 において X が大きい Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ca^{2+} や Zn^{2+} などの不動態皮膜に結合する金属カチオンが模擬淡水に存在する場合のアルミニウム合金の腐食機

構について説明する。これらの X の大きい金属カチオンは硬い酸であるため、HSAB 理論に基づいて考えると金属カチオンは Fig. 4-18 (a)のようにアルミニウム合金の不動態皮膜の最表面に存在している OH^- (硬い塩基) と安定な結合を形成すると考えられる。XPS 分析結果から、結合した金属カチオンは Fig. 4-18 (b) や Fig. 4-18 (d)のように金属カチオン層を形成すると考えられる。一方、本章の結果から、金属カチオン層が形成していたとしても Y の小さい金属カチオンの層はアルミニウム合金の腐食を抑制せず、 Y の大きい金属カチオンの層は腐食を抑制したことが分かっている。そこで、 Y の大きい金属カチオンが模擬淡水に含まれていた場合と、 Y の小さい金属カチオンが模擬淡水に含まれていた場合に分けて腐食機構を説明する。

Figure 4-18 (b)および(c)に Y の大きい金属カチオンである Zn^{2+} を含む模擬淡水を例にアルミニウム合金の腐食機構を説明する。前述した通り Fig. 4-18 (b)のように X も大きい Zn^{2+} はアルミニウム合金の不動態皮膜表面に金属カチオン層を形成する。XPS 分析の結果から、 Zn^{2+} は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成することが分かっている。Table 4-2 より $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は ΔV が小さいため、 Zn-OH/Al-OH 界面の耐食性が高くなり、腐食因子による攻撃を妨げる効果を持つと考えられる(Fig. 4-18 (c))。電気化学測定から、 Y の大きなカチオンが模擬淡水に存在するほど Q_{dl} の値が小さくなるという皮膜の欠陥部 (アルミニウム合金素地の露出面積) が減少していることを示唆する結果が得られたが、これは Y が大きいほど密な金属カチオン層が表面を覆っていたことでアルミニウム素地の露出面積が減少したこと起因していると考えられる。このようにして Y の大きい金属カチオンはアルミニウム合金表面に保護性の高い被膜を形成するため腐食速度を減少させたと考えられる。

Figure 4-18 (d)および(e)に金属カチオン層は形成するが Y の小さい金属カチオンである Mg^{2+} を含む模擬淡水を例にアルミニウム合金の腐食機構を説明する。 Mg^{2+} は X の値は Zn^{2+} と遜色ない程度の大きさを持っているため、同様に Fig. 17 (d)のようにアルミニウム合金の不動態皮膜表面に金属カチオン層を形成する。XPS 分析の結果から、 Mg^{2+} は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を形成することが分かっている。Table 2 より $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の ΔV は大きいため Fig. 4-18 (d)に示す Mg-OH/Al-OH 層の耐食性

は低くなると考えられる。そのため、金属カチオンの層を形成したにも関わらず、表面層はアルミニウム合金の腐食速度を抑制する効果が低かったと考えられる。

4.5 結論

異なる種類の金属カチオンを含む模擬淡水を用いた浸漬試験および電気化学測定により、A3003 の腐食速度および腐食機構に及ぼす金属カチオンの影響を調査した結果を以下に示す。

1. 模擬淡水中の A3003 の腐食速度は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少する。
2. 模擬淡水中の Na イオン以外の金属カチオンは A3003 の表面に金属カチオン層を形成する。
3. Y の大きい金属カチオンはアルミニウム合金の不働態皮膜の欠陥を減少させ、アルミニウム合金素地の露出面積を減少させると考えられる。

本章は”*Effect of a Kind of Metal Cation on Corrosion Mechanism of A3003 Aluminum Alloy in Tap Water*; K. Otani, M. Sakairi, A. Kaneko, Materials Trans., 57, 1539-1546 (2016)”に基づいて執筆された。

参考文献

- [1] K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki; J. Solid State Electrochem., **18**, 325 (2014)
- [2] K. Otani, M. Sakairi; Corros. Sci., **111**, 302 (2016)
- [3] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Nimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, JEOL (1991)
- [4] D. E. Haycock, M. Kasrai, C. J. Nicholls and D. S. Urch; J. Chem. Soc., **12**, 1791 (1978)
- [5] S. Sinha, S. Badrinarayanan, A. P. B. Sinha; J. Less-Common. Met., **125**, 85 (1986)
- [6] R. Breniera, J. Mugnierb, E. Miricac; Appl. Surf. Sci., **143**, 85 (1999)
- [7] W. Gua, D. W. Bousfieldb, C. P. Tripp; J. Mater. Chem., **16**, 3312 (2006)
- [8] G. Ballerini, K. Ogle1, M.-G. Barthés-Labrousse; Appl. Surf. Sci., **16**, 6860 (2007)

- [9] R. S. Alwitt; J. Electrochem. Soc., **121**, 1322 (1974)
- [10] R. S. Alwitt; Oxides and Oxide Films, Marcel Dekker (1976)
- [11] 日本化学会；化学便覧 改訂 5 版, 丸善 (2004)
- [12] Olefjord I., Mathieu H.J., Marcus P.; Surf. Interface Anal., **15**, 681 (1990)
- [13] Y. Baba, T. A. Sasaki, I. Takano; J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2945 (1988)
- [14] J. R. Galvele; Proc. of 4th Int. Symp. Passivity, The Electrochemical Society (1978)

Table 4-1 Chemical composition of A3003 aluminum alloy (mass%).

Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
0.11	0.36	0.55	1.08	<0.01	0.01	0.03	bal.

Table 4-2 Hardness of cations, X , corrosion inhibitory effect of cations, Y , and molar volume ratio, ΔV .

	Na^+	Mg^{2+}	Zr^{4+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}
Hardness of cations, X	1.01	3.54	10.22	2.59	4.64
Corrosion inhibitory effect of cations, Y	0.12	0.76	0.98	3.24	20.21
Molar volume ratio, ΔV	0.84	0.46	1.04	0.08	0.02

Table 4-3 Chemical composition of intermetallic compounds in A3003 aluminum alloy.

Elements	White compound	Black compound
Al	74.2	86.0
Si	25.4	3.7
Mn	0.3	6.3
Fe	0.1	4.0

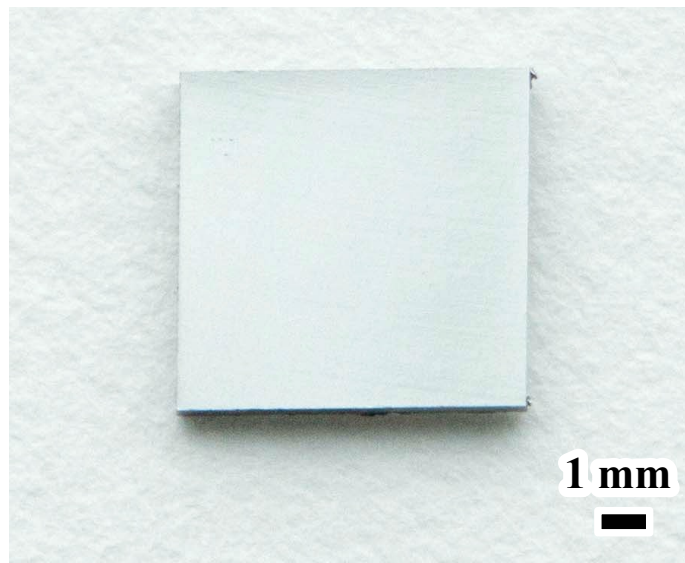


Fig. 4-1 Surface optical microscope images of the specimens before immersion.

After immersion for 8 h

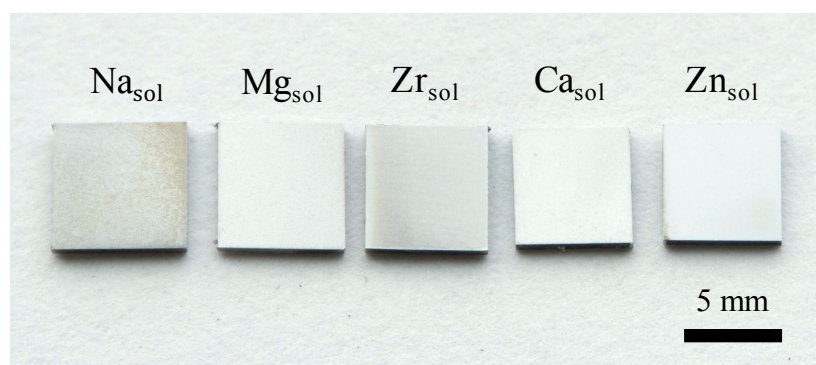


Fig. 4-2 Surface optical microscope images of the specimens after immersion for 8 h in the model fresh water.

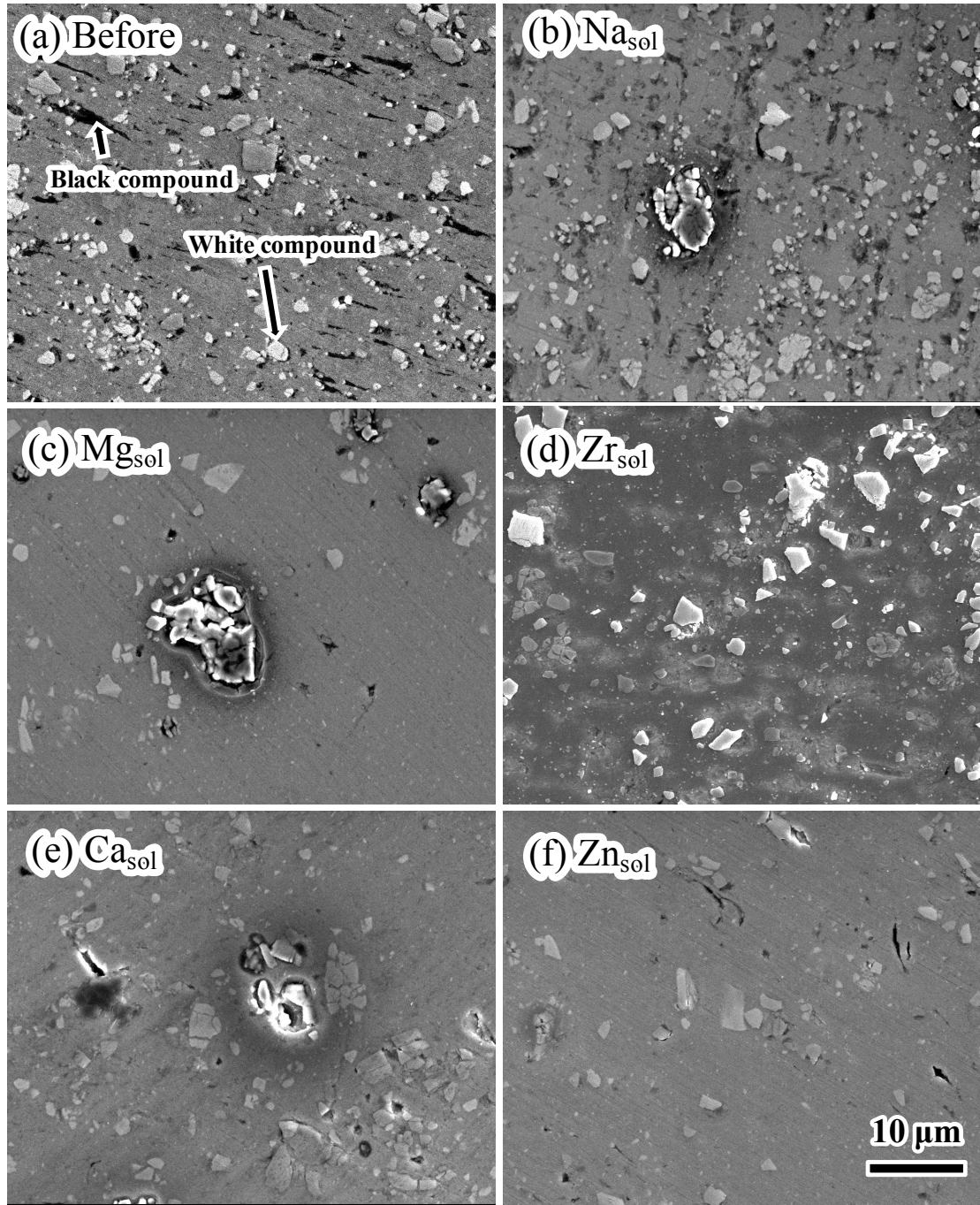


Fig. 4-3 Surface SEM images of the specimens (a) before immersion and after immersion for 8 h in (b) Na_{sol} , (c) Mg_{sol} , (d) Zr_{sol} , (e) Ca_{sol} , and (f) Zn_{sol} .

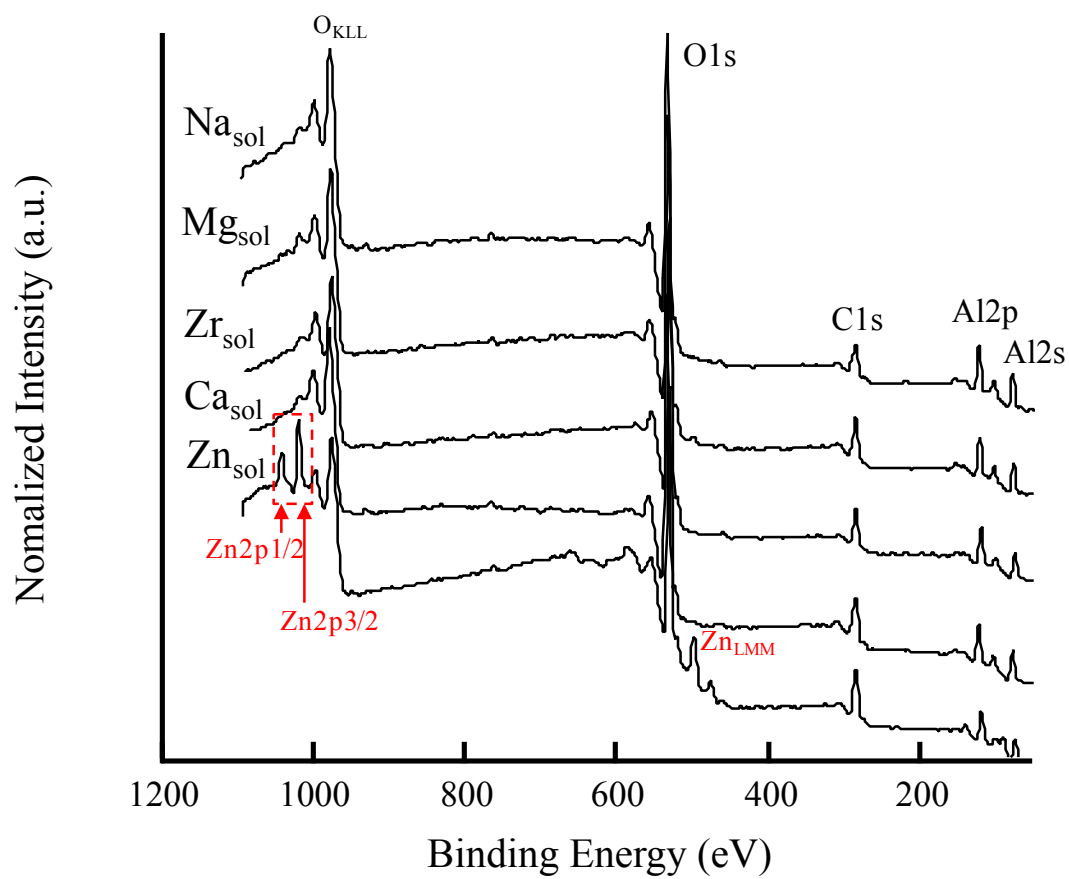


Fig. 4-4 XPS wide spectra of specimens after immersion for 8 h in the model fresh water.

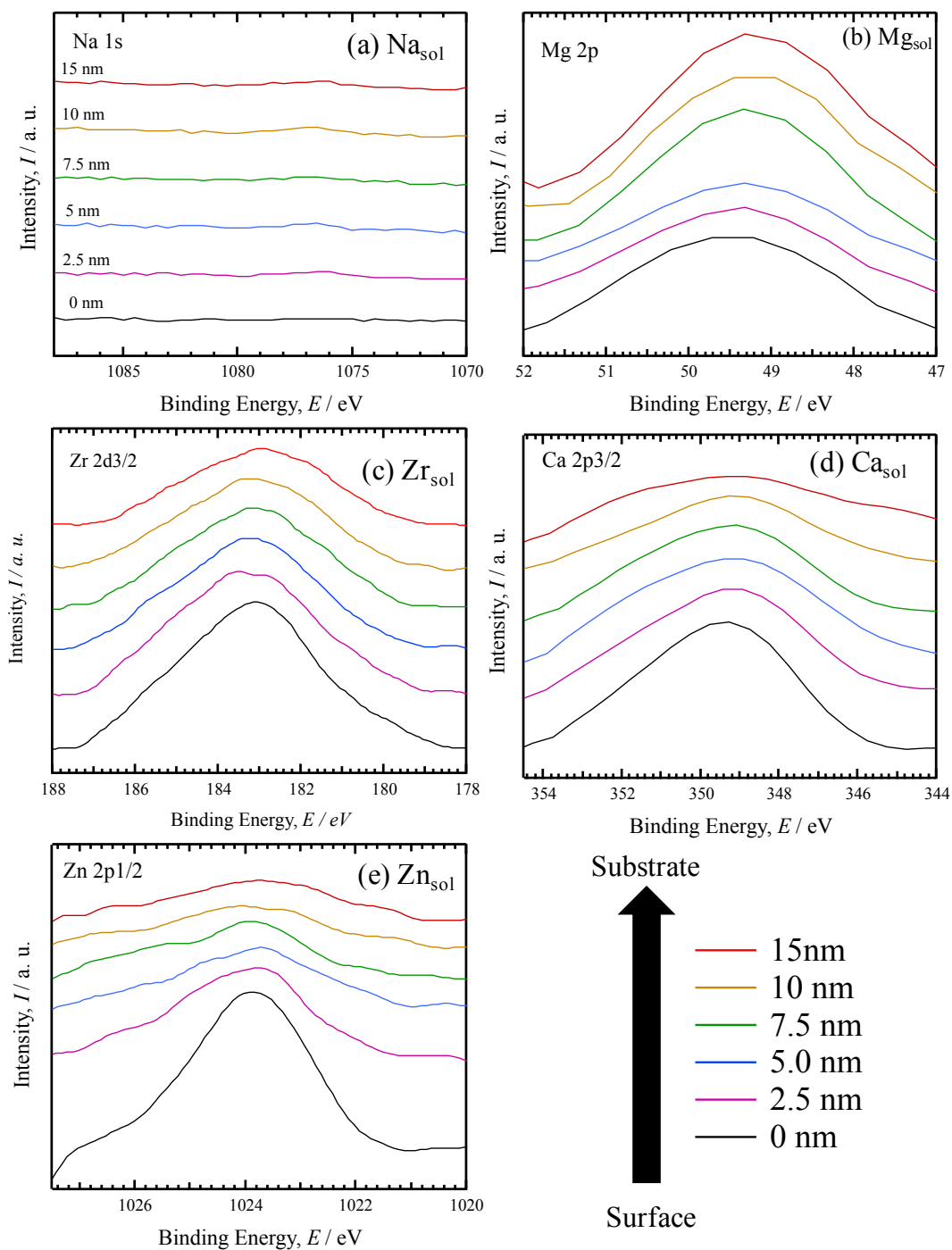


Fig. 4-5 XPS narrow spectra of metal cations at each depth of the surface layer of the specimens after immersion for 8 h in (a) Na_{sol} , (b) Mg_{sol} , (c) Zr_{sol} , (d) Ca_{sol} , and (e) Zn_{sol} .

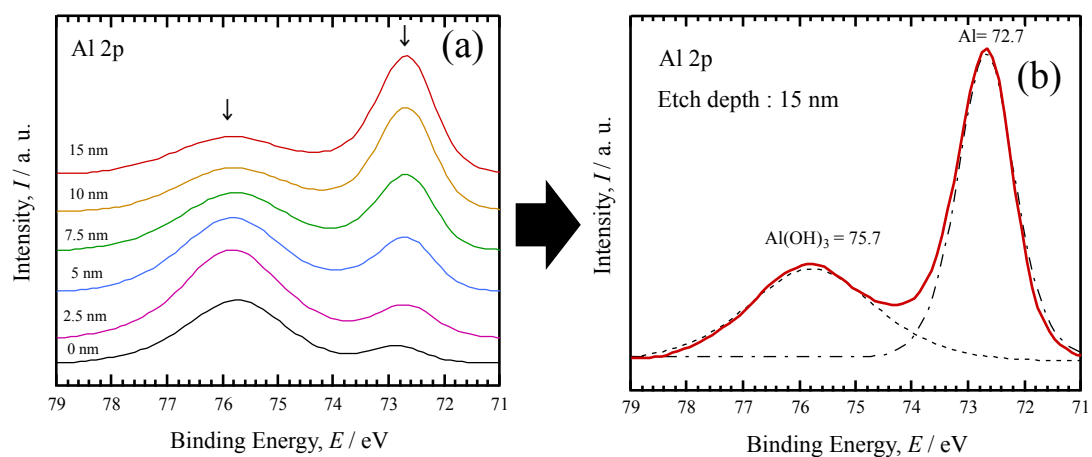


Fig. 4-6 Al 2p_{3/2} narrow spectra at each depth of the specimen after immersion in Mg_{sol} for 8 h. This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

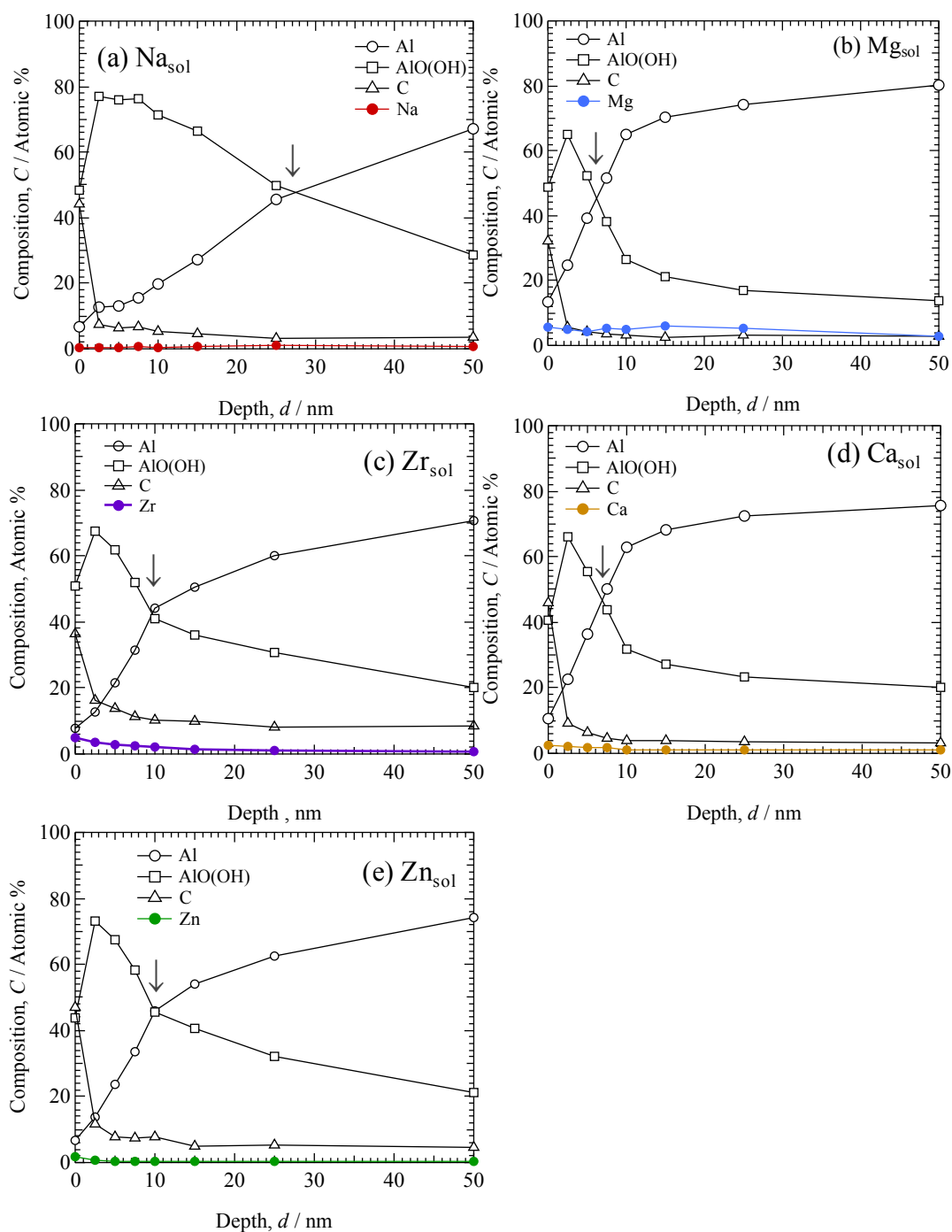


Fig. 4-7 XPS depth profiles in composition of surface layer of the specimens after immersion for 8 h in in (a) Na_{sol} , (b) Mg_{sol} , (c) Zr_{sol} , (d) Ca_{sol} , and (e) Zn_{sol} . This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

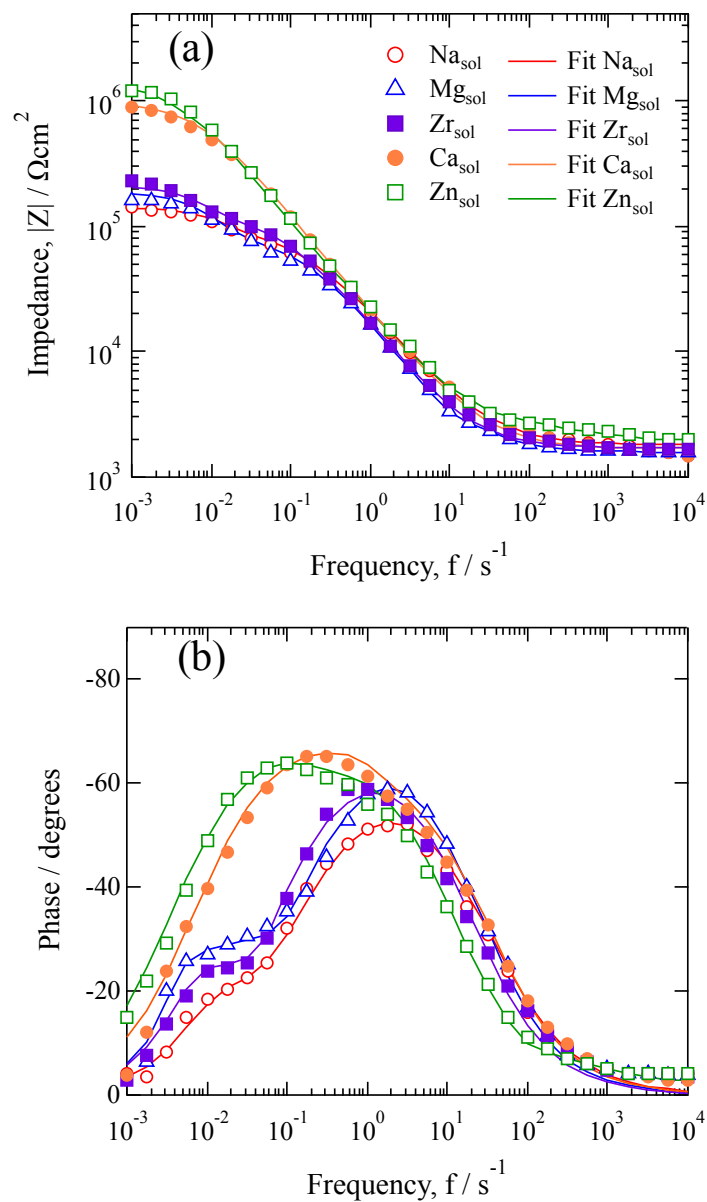


Fig. 4-8 Results of EIS for the specimen immersed in the solutions for 1 h. Bode plots of (a) impedance and (b) phase shift with fitted lines corresponding to the plots of experimental values.

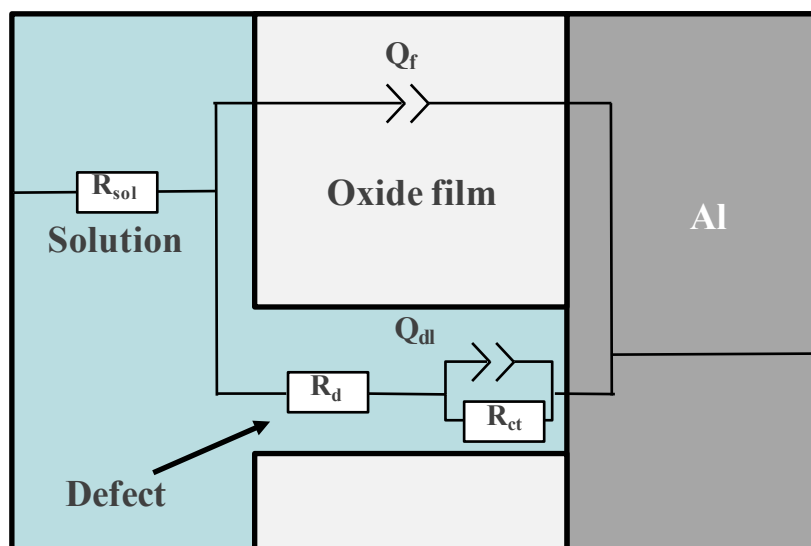


Fig. 4-9 Equivalent circuit model used to fit EIS results.

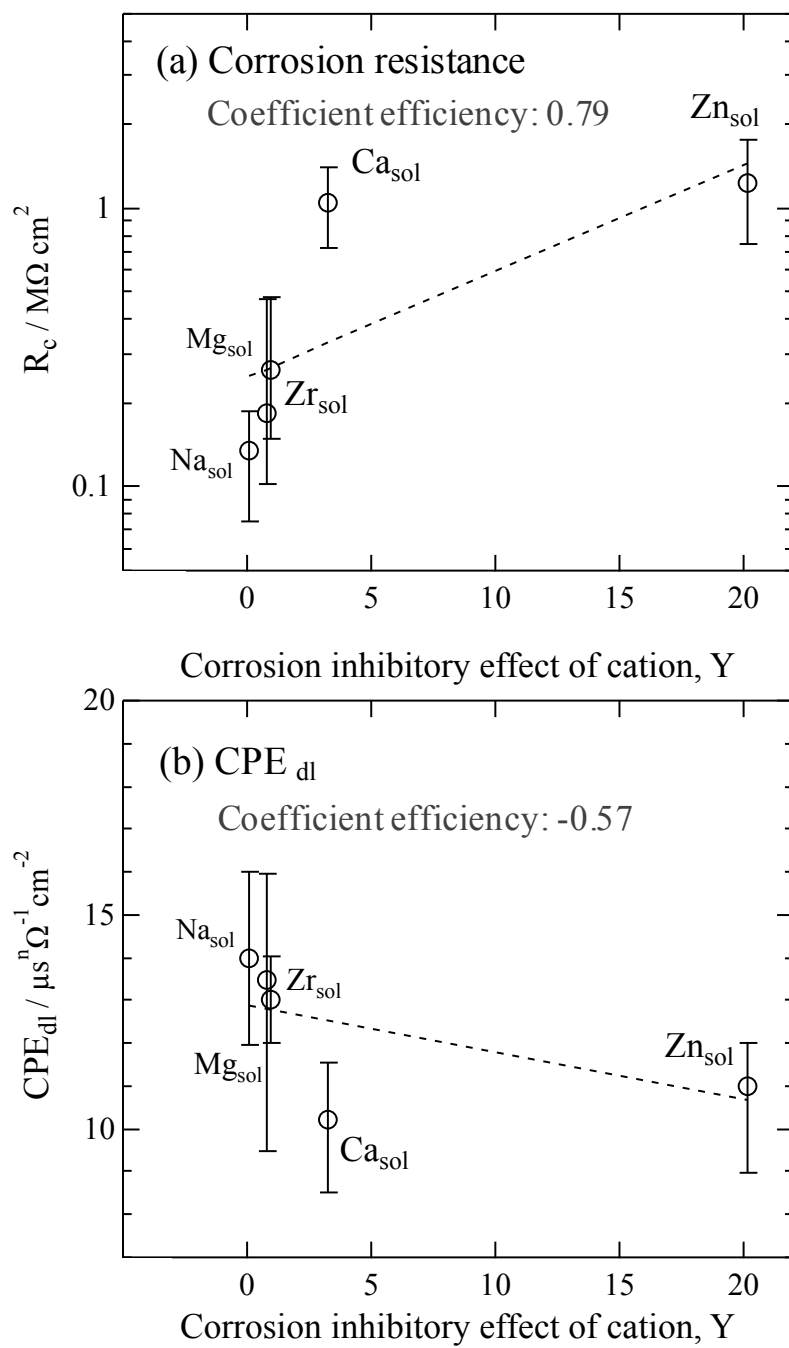


Fig. 4-10 Values of (a) R_{ct} , and (b) Q_{dl} as a function of Y.

After immersion for 30 d

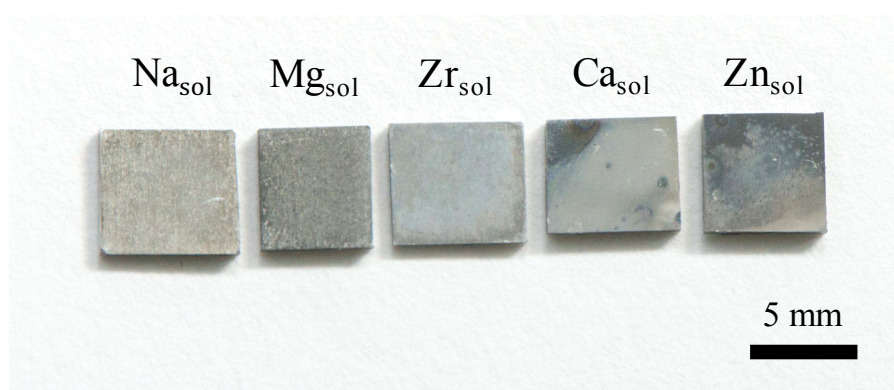


Fig. 4-11 Surface optical microscope images of the specimens after immersion for 30 d in the model fresh water.

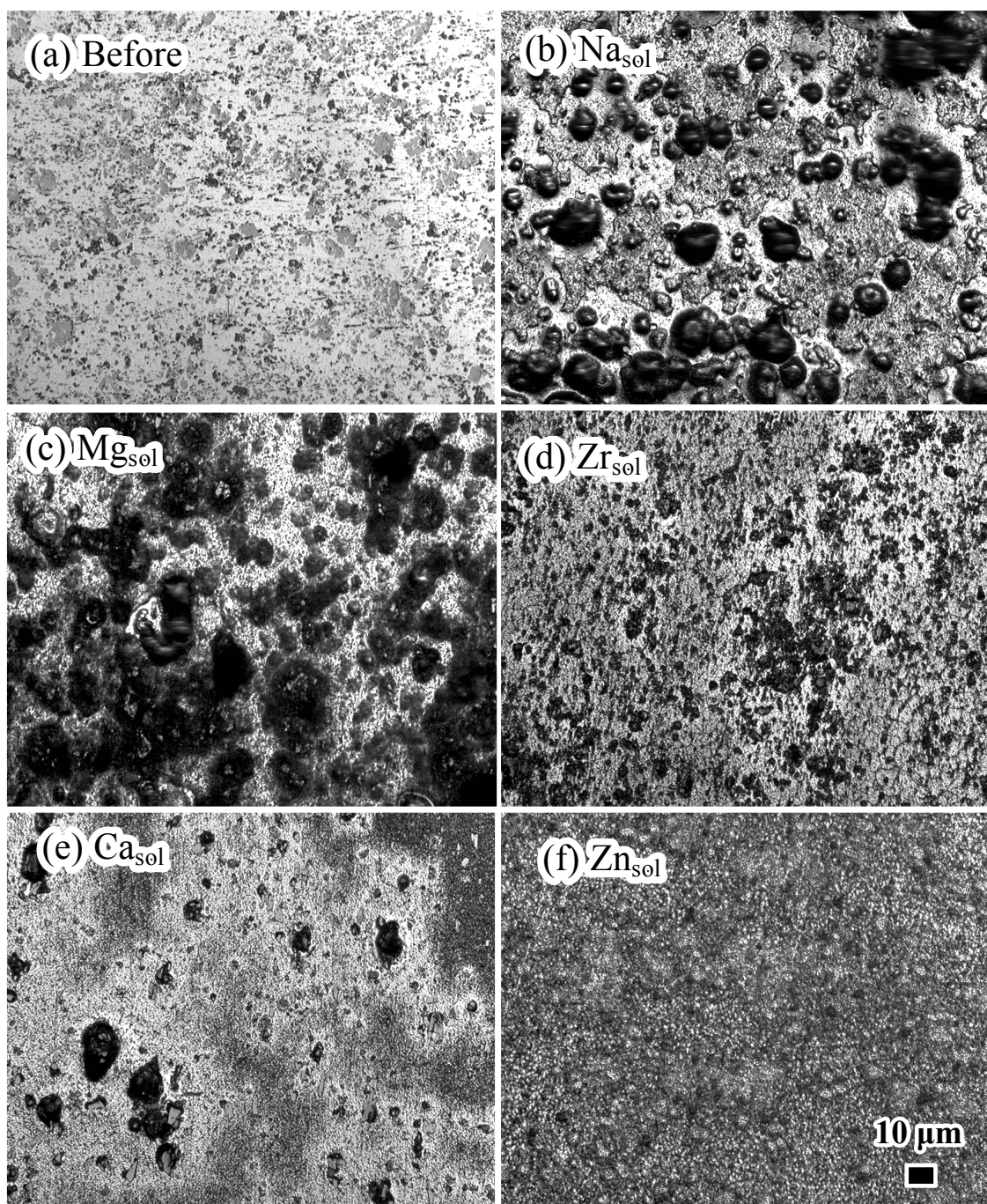


Fig. 4-12 Surface LSCM images of the specimens (a) before immersion and after immersion for 30 d in (b) Na_{sol} , (c) Mg_{sol} , (d) Zr_{sol} , (e) Ca_{sol} , and (f) Zn_{sol} .

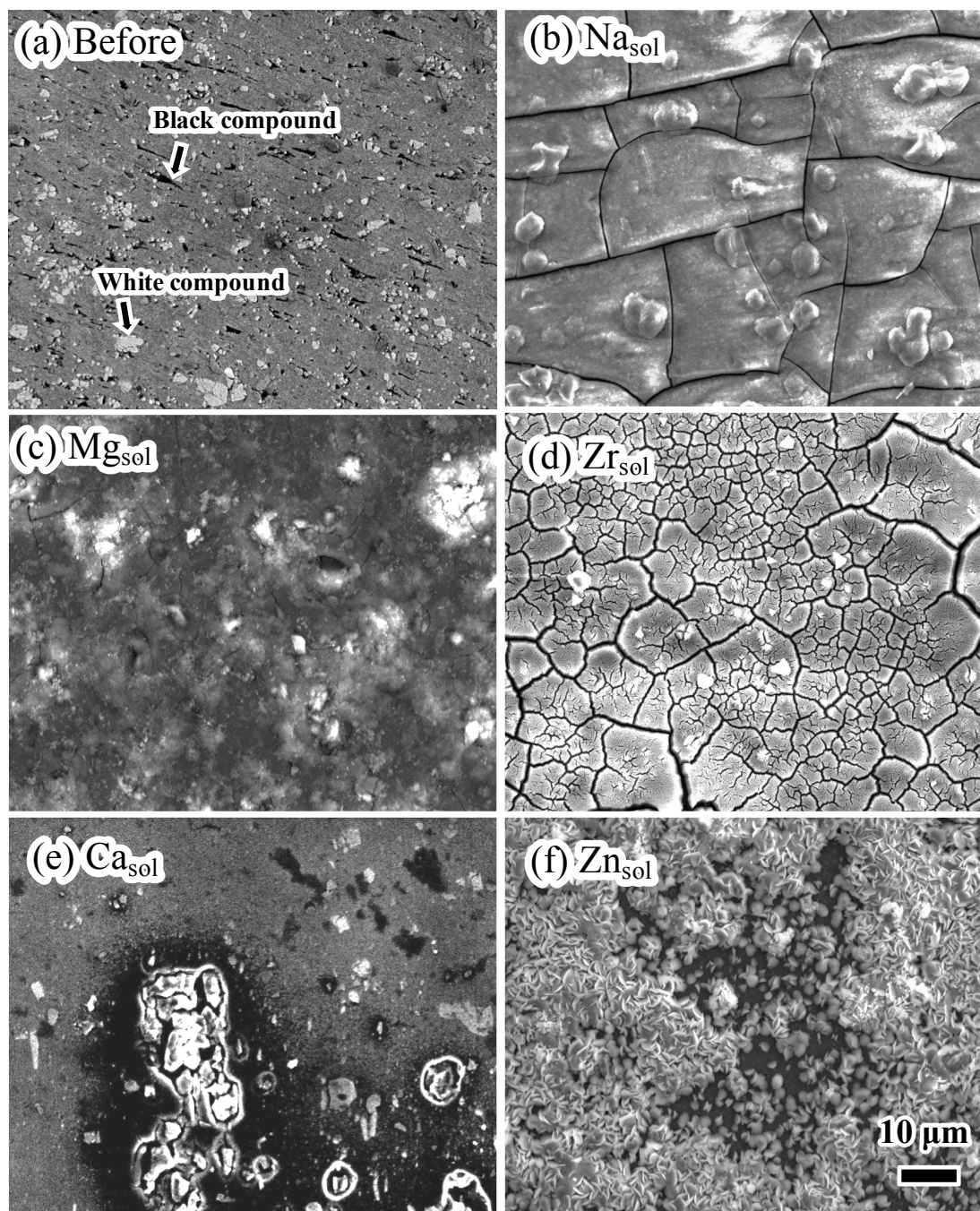


Fig. 4-13 Surface SEM images of the specimens (a) before immersion and after immersion for 30 d in (b) Na_{sol} , (c) Mg_{sol} , (d) Zr_{sol} , (e) Ca_{sol} , and (f) Zn_{sol} . This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

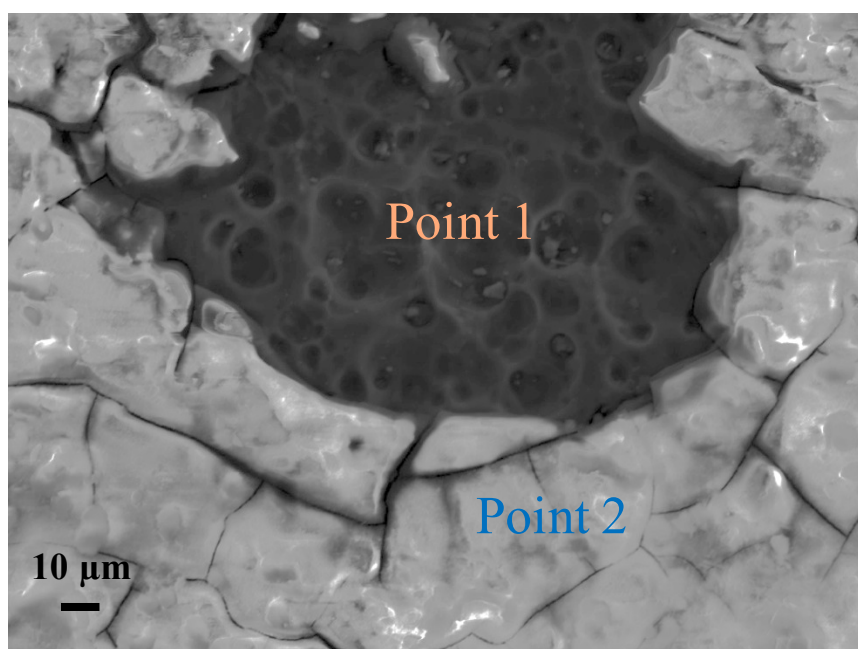


Fig. 4-14 SEM image around the area of corrosion product that was peeled off from the specimen after immersion in Na_{sol} . This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

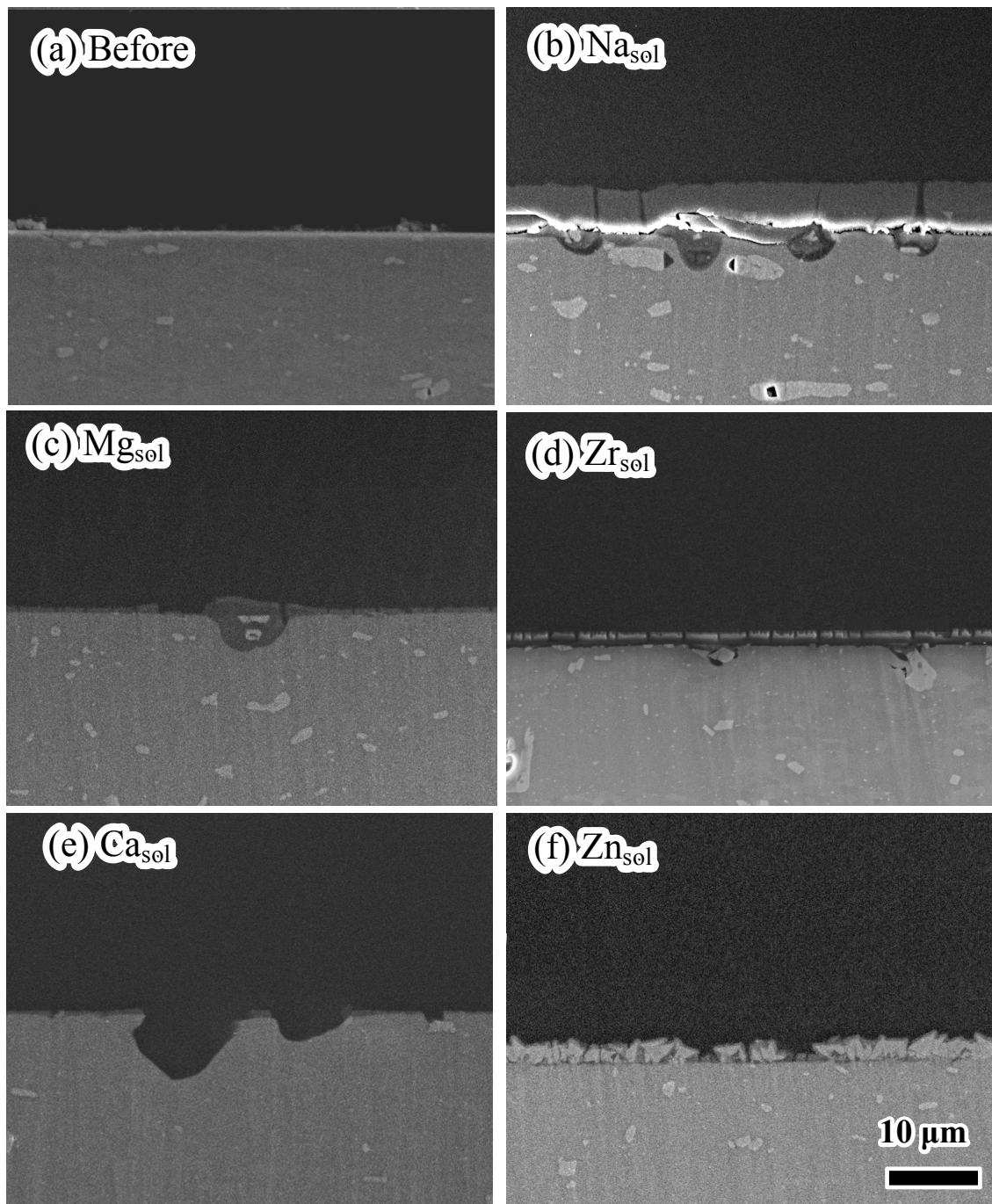


Fig. 4-15 Cross-sectional SEM images of the specimens (a) before immersion and after immersion for 30 d in (b) Na_{sol}, (c) Mg_{sol}, (d) Zr_{sol}, (e) Ca_{sol}, and (f) Zn_{sol}. This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

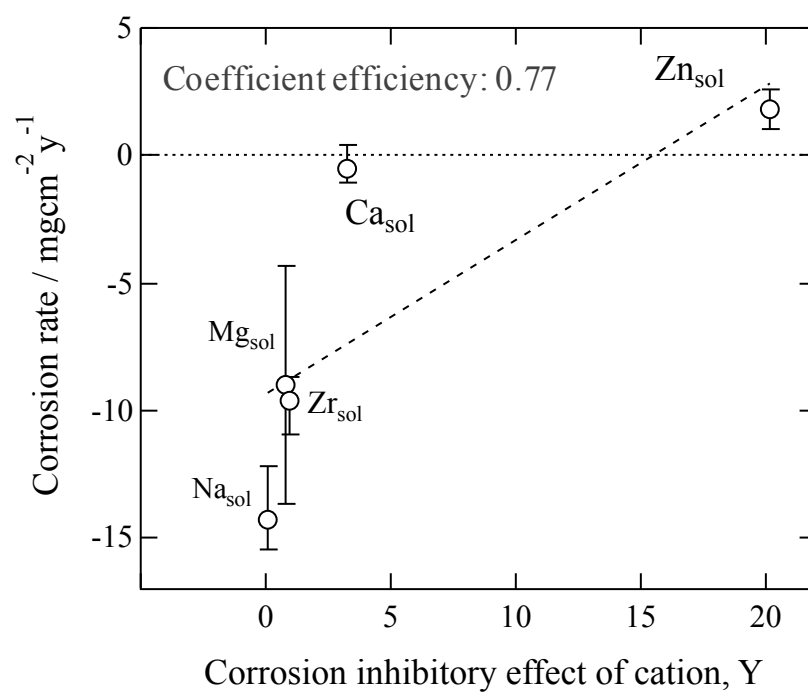


Fig. 4-16 Values of (a) Mass change rate as a function of Y.

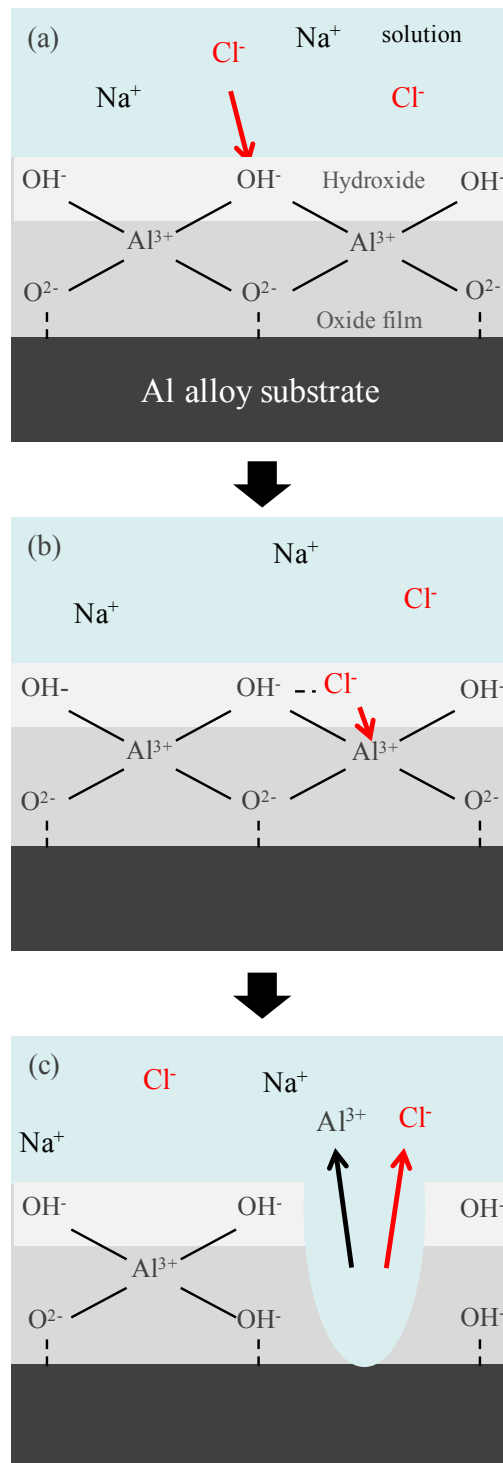


Fig. 4-17 Corrosion mechanism of the aluminum alloy in the solutions containing metal cations with Na^+ . This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

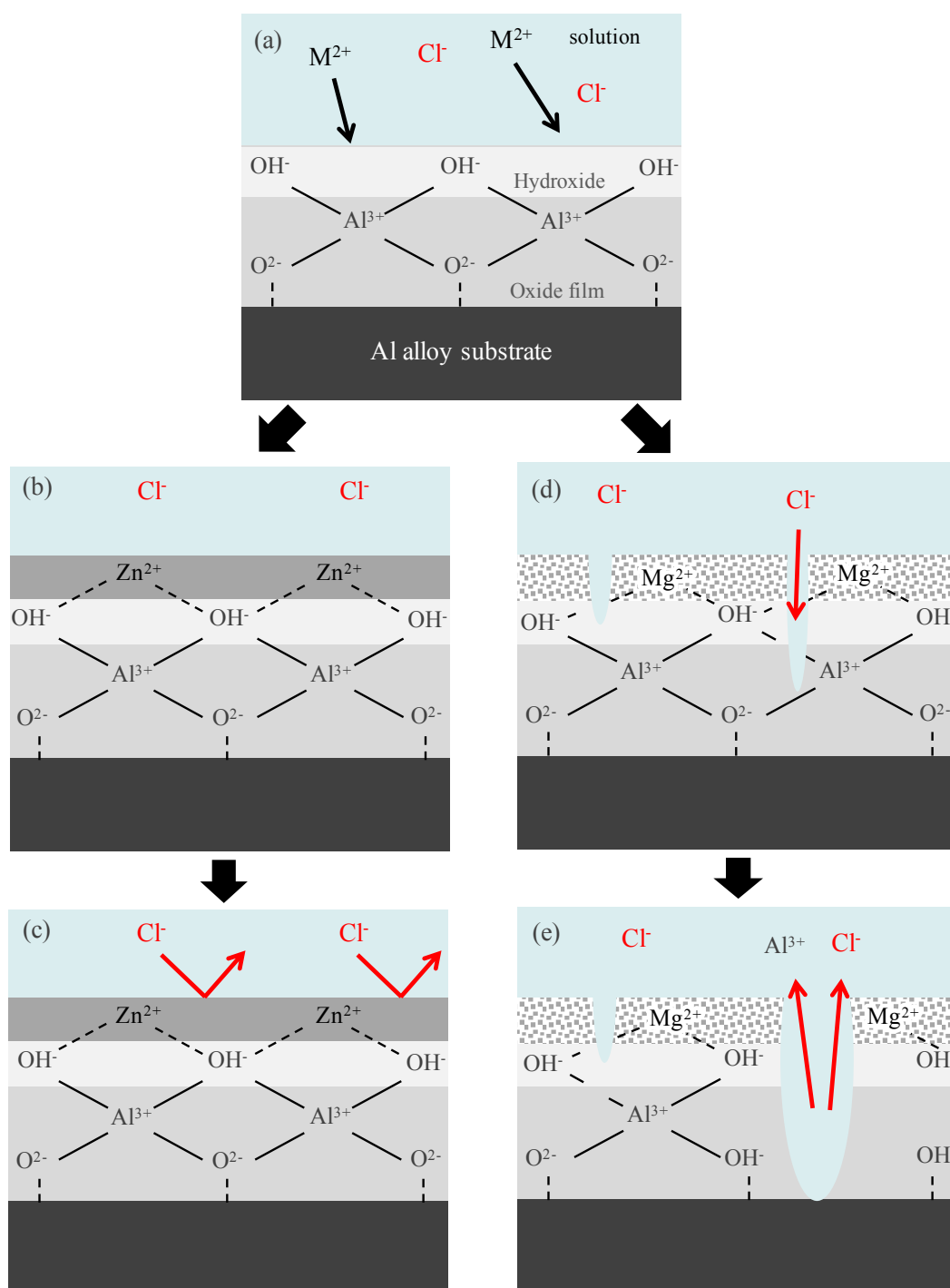


Fig. 4-18 Corrosion mechanism of the passive film in model fresh water containing (b), (c) metal cations with large Y and (d), (e) metal cations with small Y . This figure is reproduced with permission from Materials. Trans., 57, 1539-1546 (2016) Copyright 2016, The Japan Institute of Metals and Materials.

第5章 模擬海水中的のグルコン酸による A3003 の腐食抑制効果に及ぼす亜鉛イオンの影響

5.1 緒言

第4章において、アルミニウム合金の腐食速度に及ぼす溶液中の金属カチオンの影響に着目した研究を行った。塩化物イオン濃度、pH、溶存酸素濃度が同一でも、溶液に含まれる金属カチオンの指標 Y の値に伴ってアルミニウム合金の腐食速度は減少することを明らかにし、亜鉛イオンはアルミニウム合金の腐食速度を最も抑制する事がわかった。

アルミニウム合金の腐食を抑制する腐食抑制剤（インヒビター）は多くの環境で使用されている。中でも、有機系の吸着型インヒビターは、アルミニウム合金の不働態皮膜への吸着によって保護層を形成して塩化物イオンによる不働態皮膜の破壊を防ぐことで腐食を抑制するため、工業的に広く用いられている^[1]。一方、インヒビターは循環水等に直接添加するため、環境負荷や保全費用の観点から使用量の低減および性能の向上が求められている。第3章の結果から、亜鉛イオンはアルミニウム合金の腐食を抑制する効果を持つことがわかっている。このことは、インヒビターと共に添加した亜鉛イオンはインヒビターの持つアルミニウム合金への腐食抑制能を相乗的に向上する可能性があることを示唆している。

本章では、グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水における A3003 アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構を表面・断面の観察、分析を伴う浸漬腐食試験により解明することを目的とした。短期間浸漬後の試料表面の XPS 分析から模擬海水ごとに異なるアルミニウム合金の不働態皮膜への欠陥の発生しやすさの違い（不働態皮膜の安定性）を解明し、長期間浸漬後の試料断面観察から孔食のサイズを比較することで模擬海水ごとに異なる孔食進展速度の違いを明らかにした。塩化物イオン濃度の高い模擬海水を用いた理由は、溶液中のインヒビターや亜鉛イオンの有無による腐食形態変化を明確にするためである。インヒビターとして用いたグルコン酸ナトリウムは、性能は低いが人体や環境へ

の害が少ないアルミニウム合金の吸着型インヒビターとして一部で報告されている^[2]。すなわち、アルミニウム合金への腐食抑制効果が特段高くないグルコン酸ナトリウムは、亜鉛イオンの有無による腐食形態の差を明確にするには適すると判断し、本研究で採用した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

A3003 アルミニウム合金板（厚さ：0.7 mm, 組成(mass%)：Cu, 0.11; Si, 0.36; Fe, 0.55; Mn, 1.08; Mg, <0.01; Zn, 0.01; Ti, 0.03, and Al: bal）を $7 \times 7 \text{ mm}^2$ に切り出した後、樹脂に埋め込み SiC 研磨紙で #4000 まで機械研磨を行い、ダイヤモンドパウダーおよびバフを用いて鏡面研磨を行った。研磨後の試料は、樹脂から取り出した後、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。

5.2.2 模擬海水

0.6 M NaCl (NaA), 0.598 M NaCl + 1 mM ZnCl_2 (ZnA), 0.6 M NaCl + 10 mM グルコン酸 Na (NaG), 0.598 M NaCl + 10 mM グルコン酸 Na + 1 mM ZnCl_2 (ZnG) の 4 種類の模擬海水を用いた。本研究で用いた模擬海水の塩化物イオン濃度は全て 0.6 M で、pH は 5.6 から 6.0 程度であった。

5.2.3 浸漬腐食試験

試料を 298 K に保持した 20 cm^3 の模擬海水に 7 日間もしくは 1 時間浸漬した。模擬海水に 7 日間浸漬した試料の表面および断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子株式会社, JSL6510-LA) を用いて 10 kV の加速電圧で観察した。また、模擬海水に 7 日間浸漬した試料断面を SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて 20 kV の加速電圧で分析した。1 時間浸漬後の試料表面を X 線光電子分光分析装置 (XPS) で分析した。X 線源としてモノクロ Al K α (1486.6 eV) を使用し、分析領域は 7.07 mm^2 (直径 3 mm) で実施した。

5.3 結果

5.3.1 浸漬試験前の試料表面・断面 SEM 写真

Figure 5-1 に浸漬試験前試料の(a)表面 LSCM および(b)表面 SEM 写真と (c)断面 SEM 写真を示す。Fig.5-1 (a)の表面 LSCM 写真より、試料表面には白色、黒色と灰色の 3 種類の領域が確認できる。Fig.5-1 (b)の表面 SEM でも、試料表面には白色、黒色と灰色の 3 種類の領域が確認できるが、SEM では撮像する機構が LSCM と異なるため領域ごとの色は Fig. 5-1 (a)とは異なっている。第 4 章で実施した EDS 分析より、SEM 写真で白色の部分は Al-Si 系の金属間化合物で、黒色の部分は Al-Si-Mn-Fe 系の金属間化合物、灰色の部分はアルミニウムの母相である。Fig. 5-1 (c)の試料断面写真より、試料の表面は平滑であることがわかる。なお本実験では試料断面観察のために Ag 粒子を含んだ導電性樹脂を用いているため、Fig. 5-1 (c)の上部のように断面 SEM 写真には黒色の樹脂部と白色の Ag 粒子が存在する。

5.3.2 7 日間浸漬後試料の表面写真

Figure 5-2 に 7 日間浸漬後試料の表面写真を示す。浸漬前はどの試料でも観察できた金属光沢は、ZnG に浸漬した試料でのみ確認できた。NaA や ZnA に浸漬した試料の表面は色調も変化しているため、表面に腐食生成物が形成していたと考えられる。NaG に浸漬した試料の色調は変化していなかったものの金属光沢は無いため、表面には肉眼では見えない凹凸が全面的に形成していると予想できる。ZnG に浸漬した試料は金属光沢を持つが、光の干渉に由来すると考えられる色調が変化している箇所も確認できる。このことから、表面には光の干渉を引き起こす透明な皮膜が形成していると考えられる。

Figure 5-3 に模擬海水に 7 日間浸漬後の試料表面 LSCM 写真を示す。Fig. 5-3 (a)の NaA に浸漬した試料には表面に浸漬前には無かった黒色の大きな孔が多数確認できる。Fig. 5-3 (b)の ZnA に浸漬した試料には白色と黒色の箇所が確認できる。LSCM で得られた試料の高さ情報から、黒色の部分は孔ではなく凸になっていることがわかっている。Fig. 5-3 (c)の NaG に浸漬した試料には至る所に大

小様々な孔が形成していることがわかる。Fig. 5-3 (d)の ZnG に浸漬した試料は、浸漬前の試料写真と同様に金属間化合物と平滑な Al 母相が確認できる。浸漬前に比べると金属間化合物周辺などに孔のような箇所が確認できるため、他の溶液に比べると規模は小さい腐食が発生していると考えられる。LSCM 観察より、浸漬前と似た表面形態を保持していたのは ZnG に浸漬した試料のみであったため、この平滑な表面が Fig. 5-2 で ZnG でのみ金属光沢を有していたことに繋がったと考えられる。

Figure 5-4 に模擬海水に 7 日間浸漬後の試料表面 SEM 写真を示し、NaA および ZnA に浸漬した試料の EDS 点分析結果も併せて表に示す。Fig. 5-4 (a)より、NaCl のみを含む NaA に浸漬した試料表面には、灰色の平滑な領域と特徴的な形状をした白色の部分が観察でき、浸漬前のような金属間化合物は確認できない。表に示す EDS 分析結果より、白色の箇所（点 A）と平滑な領域（点 B）とで定量分析の組成に差は生じているが、これは腐食生成物の厚さによる違いだと考えられる。そのため、どちらの領域でも表面に Al 主体の腐食生成物が形成しているといえる。Fig. 5-3 (a)の NaA に浸漬した試料の LSCM では多数の孔が確認できたにも関わらず、同じ試料の SEM 写真では孔は確認できない。このことは LSCM はレーザー光が反射した箇所の像を撮像しているのに対して、SEM では電子ビームが反射した箇所の像を撮像している違いが起因していると考えられる。つまり、LSCM では表面に透明な腐食生成物が形成していても、腐食生成物層を透過して下部の孔を撮像したのに対して、SEM では腐食生成物層を透過せずに最表面を撮像したと予想できる。Fig. 5-4 (b)より、NaCl と ZnCl_2 を含む ZnA に浸漬した試料表面は Fig. 5-4 (a)同様に金属間化合物は確認できないが、NaA とは異なる形状の腐食生成物が観察できる。表に示す EDS 分析結果より、全面的に Al 主体で Zn を含んだ腐食生成物が形成していることが分かる。ZnA に浸漬した試料の場合は、LSCM でも SEM でも色調の違いはあるものの撮像された表面形態は同一であるため、ZnA で形成した腐食生成物は光を透過しないと考えられる。Fig. 5-4 (c)より、NaCl とグルコン酸ナトリウムを含む NaG に浸漬した試料表面には全面から多数の孔食が確認でき、その内部に金属間化合物が確認できる。このことから、NaG 中ではアルミニウム合金の全面で孔食発生に伴う

溶解反応が生じていたにも関わらず、腐食生成物は形成していなかったことがわかる。Fig. 5-4 (d)より、NaCl と ZnCl_2 とグルコン酸ナトリウムを含む ZnG に浸漬した試料表面は、浸漬前試料と比べてわずかに粗れているが、浸漬前のような金属間化合物と母相が観察できる。

5.3.3 7 日間浸漬後試料の断面写真

Figure 5-5 に模擬海水に 7 日間浸漬後の試料断面 SEM 写真を示す。Fig.5-5 (a) の NaA に浸漬した試料断面写真より、Fig. 5-4 (a)で確認した平滑に見える腐食生成物は 1-2 μm の厚さを持ち下部に孔食が形成していたことがわかる。腐食生成物層には大きな亀裂が多数見られるが、これは水を多く含んだ腐食生成物が乾燥したことで生じ、溶液中で腐食生成物はアルミニウム合金全面を覆っていたと考えられる。NaA で形成した腐食生成物は水を多く含んでいたと考えられることから、塩化物イオンは腐食生成物中を容易に泳動できたことが示唆される。Fig. 5-5 (b)の ZnA に浸漬した試料断面写真より、Fig. 5-4 (b)で確認した腐食生成物はおおよそ 1 μm の厚さであったことがわかり、更に拡大した写真から腐食生成物は針のような形状を有していたことを確認した。亜鉛の析出物はこの針のような腐食生成物に良く似た形状を有していると報告されているため^[3, 4], ZnA の表面には模擬海水中の亜鉛イオンを含んだ腐食生成物が形成したと考えられる。また、腐食生成物の下部には NaA で観察されたものより小さな孔食が観察できる。このことは、NaA 中に比べて ZnA 中で形成した腐食生成物の方が塩化物イオンの泳動を抑制したことを示唆している。Fig. 5-5 (c)の NaG に浸漬した試料断面写真より、Fig. 5-4 (c)で観察したとおり表面には腐食生成物が形成せず孔食が至る所で発生・成長していることがわかる。NaA や ZnA のように腐食生成物が形成しなかった理由は、溶解したアルミニウムイオンはグルコン酸ナトリウムのキレート作用により模擬海水中で錯体を形成し、表面に腐食生成物として析出できなかったことが考えられる。Fig. 5-5 (d)の ZnG に浸漬した試料断面写真には、ほとんど孔食や腐食生成物が観察できないため、ZnG は 4 種類の模擬海水の中でアルミニウム合金が最も腐食しにくい溶液といえる。孔食の大きさを比較すると、グルコン酸添加無しの条件では亜鉛イオンを含む ZnA

に浸漬した試料の孔食は NaA に浸漬した試料の孔食に比べて小さいことがわかる。更に、グルコン酸添加有りの条件でも亜鉛イオンを含む ZnG に浸漬した試料の孔食は NaG に浸漬した試料の孔食に比べて小さい。このことは、亜鉛イオンはグルコン酸の添加の有無に関わらず模擬海水中のアルミニウム合金の孔食進展速度を減少させる効果があることを示唆している。

Figure 5-5 (e)に NaA で形成した腐食生成物（点 A）、Fig. 5-5 (f)に ZnA で形成した腐食生成物（点 B）の EDS による点分析結果を示す。Fig. 3(e)より、NaA で形成した腐食生成物からは C, O, Al, Cl, Ag のピークが確認できる。加速電圧 20 kV における EDS の点分析では点の中心から半径約 2 μm の領域からの情報が検出されることから^[5, 6]、C と Ag のピークは腐食生成物の近くに存在する導電性樹脂由来のものと推察する。すなわち、NaA でアルミニウム合金上に形成した腐食生成物はアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物である。Fig. 5-5 (f)より、ZnA でアルミニウム合金上に形成した腐食生成物からは C, O, Zn, Al, Ag のピークが確認できる。Fig. 3 (e)と同様に C と Ag は周辺の導電性樹脂由来のものであると考え、ZnA で形成した腐食生成物はアルミニウムと亜鉛の酸化物もしくは水酸化物である。断面 SEM 写真および EDS 分析から、亜鉛を含有するアルミニウムの腐食生成物は塩化物イオンの泳動を抑制する効果を持つことがわかった。

5.3.4.1 時間浸漬後試料の表面写真

7 日間浸漬後試料の表面観察から、塩化物イオン濃度が同一でも含有する金属カチオンの違いにより腐食形態や腐食生成物の組成は異なること、グルコン酸ナトリウムの腐食抑制能力は模擬海水中の亜鉛イオンにより向上することが明らかになった。一方、これらの知見は 7 日間の浸漬試験結果から得られたため、浸漬初期のアルミニウム合金の不働態皮膜の安定性や欠陥の発生機構は不明である。そこで、アルミニウム合金に観察可能な孔食が生じるより短い期間（1 時間）試料を模擬海水に浸漬し、表面を分析した。

Figure 5-6 に模擬淡水に 1 時間浸漬後の試料表面写真を示す。試料表面写真より、NaA に浸漬した試料には一部もしくは全体に色調の変化が見られたが、NaG,

ZnA, ZnG に浸漬した試料は浸漬腐食試験前と比べて変化は見られなかった。写真からは確認しにくいですが、どの試料も浸漬前同様に金属光沢を持っていることが確認できた。このように試料には激しい腐食が発生して厚い腐食生成物は形成していないことが確認できたため、この試料を表面分析に用いた。

5.3.5 1 時間浸漬後試料の表面 XPS 分析

Figure 5-7 に模擬海水に 1 時間浸漬した試料表面の XPS ワイドスペクトルを示す。全ての模擬海水に浸漬した試料表面から O, C, Al のピークが確認でき^[7], 亜鉛を含む ZnA および ZnG に浸漬した試料最表面からは Zn のピークも確認できる^[7]。グルコン酸ナトリウムを含まない NaA と ZnA のワイドスペクトルには Cl のピークが確認できる^[7]。更に, Fig. 5-8 に Ar イオンガンを用いて異なる深さの Cl に関する XPS 分析結果を示すと, NaA と ZnA に浸漬した試料の各深さから Cl が検出された^[7]。このことから, NaA および ZnA に短期間浸漬後でも塩化物イオンは表面に存在していると考えることが出来るため, 不動態皮膜には欠陥が生じているといえる。一方, グルコン酸ナトリウムを含む NaG と ZnG に浸漬した試料表面からは Cl のピークは確認できない。この結果は, 模擬海水中のグルコン酸イオンはアルミニウム合金の不動態皮膜に吸着して保護層を形成して塩化物イオンによる欠陥の発生を抑制したことがわかる。

そこで, グルコン酸イオンの吸着による保護層の形成を確認するため, Fig. 5-9 に模擬海水に 1 時間浸漬した試料表面の C 1s XPS ナロウスペクトルを示す。全ての模擬海水に浸漬した試料から C-C 結合に由来する 285.0 eV 付近のピークが確認できる。一方, グルコン酸ナトリウムを含む NaG および ZnG に浸漬した試料のみから 288.5 eV 付近にピークが確認できる。このピーク位置は粉末のグルコン酸ナトリウムで得られたピーク位置と一致している^[8]。このことから, 模擬海水中のグルコン酸イオンはアルミニウム合金の不動態皮膜に吸着することがわかる。これまでに陰イオン透過性の鉄の不動態皮膜は表面に吸着型インヒビターを吸着させることにより陽イオン透過性の性質に変化して陰イオンの透過を抑制したという報告がある^[9]。すなわち, 本研究のグルコン酸を吸着したアルミニウム合金の不動態皮膜でも同様の変化が生じて, 塩化物イオンによる不

働態皮膜の破壊を抑制したと推察する。

模擬海水に 1 時間浸漬した試料の XPS 分析結果より、NaG 中で溶液中のグルコン酸イオンは試料表面に保護層を形成して塩化物イオンによる働態皮膜の破壊を抑制したと考えられる。一方、模擬海水に 7 日間浸漬した試料の SEM 写真からは、NaG 中では試料の至る所で局部腐食が発生したという 1 時間浸漬した試料の場合とは反対の結果が得られた。このことは、アルミニウム合金の腐食機構が NaG に短期間浸漬した場合と長期間浸漬した場合で大きく異なることを意味している。

5.4 考察

5.4.1 模擬海水中のアルミニウム合金の腐食機構

これまでの結果から考えられる各模擬海水におけるアルミニウム合金の腐食機構を Fig. 5-10 に示す。上段の図(Fig. 5-10 (a), (c), (e), (g))は試料を模擬海水に短期間（1 時間）浸漬した際の腐食機構で、下段の図(Fig. 5-10 (b), (d), (f), (h))は試料を模擬海水に長期間（7 日間）浸漬した際の腐食機構である。上段の図の働態皮膜は厚さ数 nm、下段の図の腐食生成物は厚さ数 μm のスケールと考える。

NaA にアルミニウム合金を浸漬した場合、Fig. 5-10 (a)のように短期間の浸漬で塩化物イオンにより働態皮膜が局所的に破壊され欠陥が生じ、そこを起点としてアノード反応とカソード反応が発生し、溶出したアルミニウムイオンと水酸化物イオンが結合して腐食生成物が形成する。Fig. 5-5 (a)の断面 SEM 写真より、長期間浸漬後には Fig. 5-10 (b)のようにアルミニウム合金に数 μm の腐食生成物層が形成し、腐食生成物層下部の金属間化合物周辺に孔食が形成したと考えられる。金属間化合物周辺の母材で優先的に欠陥が孔食へと至った理由は、金属間化合物と母材が局部電池を形成して母材の腐食を促進したためと考えられる。腐食によりアルミニウムイオンが生じるため、電気的中性条件を満たす必要性から塩化物イオンが沖合から泳動して孔内部に濃縮し、腐食生成物の下部で孔食が成長を続けたと考えられる。

ZnA にアルミニウム合金を浸漬した場合、短期間の浸漬で Fig. 5-10 (a)のよう

に塩化物イオンにより不動態皮膜が破壊されて欠陥が生じた後、Fig. 5-10 (c)のように欠陥から溶出した Al イオンと模擬海水中の Zn イオンは亜鉛を含むアルミニウム主体の腐食生成物層を形成すると考えられる。その後、長期間の浸漬により、Fig. 5-10 (d)のように μm オーダーまで成長し、欠陥は孔食へと進展すると考えられる。この層は EDS 分析の結果から塩化物イオンの含有量が NaA で形成した腐食生成物層に比べて少なく、断面観察の結果からこの腐食生成物層の下部に形成した孔食は小さいことがわかった。すなわち、ZnA で形成した腐食生成物層は NaA に比べて塩化物イオンによる攻撃を抑制して、形成以降の泳動による塩化物イオンの濃縮と孔食の成長を妨げる効果を持つと考えられる。

NaG にアルミニウム合金を浸漬した場合は、Fig. 5-10 (e)のように短期間の浸漬後に模擬海水中のグルコン酸イオンがアルミニウム合金の不動態皮膜の表面に保護層を形成するため、塩化物イオンによる不動態皮膜への欠陥の発生は抑制されると考えられる。これまでの研究から、グルコン酸により形成する保護層は一部に欠陥を含むことが報告されている^[10, 11]。そのため、浸漬初期ではグルコン酸の保護層と不動態皮膜により塩化物イオンがアルミニウム合金素地まで到達することは妨げられるが、グルコン酸の保護層の欠陥部からアルミニウム合金の不動態皮膜に到達した塩化物イオンにより不動態皮膜に欠陥が生じ、長期間の浸漬後には全ての保護層が消滅して Fig. 5-10 (f)のように至る所に孔食が生じたと考えられる。Fig. 5-4 (c)の表面 SEM 写真では、孔内部に存在する白色の金属間化合物の周囲に特に大きな孔が形成していた。これは金属間化合物と母材の間で局部電池を形成して母材部分の腐食が促進されたために生じたと考えられる。本研究の結果は、0.6 M の塩化物イオンに対して 10 mM のグルコン酸ナトリウムの添加だけではアルミニウム合金の腐食を抑制できないことを意味する。

ZnG にアルミニウム合金を浸漬した場合は、Fig. 5-10 (g)のように短期間の浸漬後にグルコン酸および亜鉛から成る保護層が表面に形成する。以前の研究から溶液中の亜鉛イオンはグルコン酸の保護層に存在する欠陥部を埋めるように金属の不動態皮膜に結合することで、保護層の欠陥を減少させる効果があると報告されている^[8]。更に水酸化亜鉛と酸化アルミニウムは体積差が小さいことが

報告されており^[12]、酸化アルミニウム上に形成した水酸化亜鉛は高い耐食性を有すると考えられる。本研究および以前の報告から、NaG 中ではグルコン酸の保護層の欠陥から塩化物イオンがアルミニウムの不働態皮膜を破壊して局部腐食に至るが、ZnG 中ではグルコン酸の保護層の欠陥には水酸化亜鉛が結合するため、Fig. 5-10 (h)のようにアルミニウム合金の不働態皮膜に塩化物イオンが到達できず欠陥の形成および孔食への成長に至らなかったと考えられる。以上のような機構で亜鉛イオンとグルコン酸イオンは相乗的にアルミニウム合金の腐食を抑制したと考えられる。

ZnG に含まれる亜鉛イオンとグルコン酸イオンは溶液中でキレート結合しなかった理由は、グルコン酸のキレート作用が pH に強く依存することに起因している。グルコン酸イオンは塩基性の溶液中でアルミニウムイオンや亜鉛イオンと強い親和力を有するが、本研究で用いた中性から弱酸性の溶液中では親和力は低下すると報告されている^[13]。この理由により、ZnG 中で亜鉛イオンとグルコン酸はキレート結合をせず、アルミニウム合金の不働態皮膜上にそれぞれが結合できたと考えられる。

5.5 結論

模擬海水中 ($[Cl^-] = 0.6 \text{ M}$) に含まれるグルコン酸ナトリウムおよび亜鉛イオンの影響により変化するアルミニウム合金の腐食形態を浸漬腐食試験により調査した結果を以下に記す。

1. NaCl のみを含む模擬海水では、アルミニウム合金上にアルミニウムの腐食生成物とその下部に孔食が形成する。アルミニウムの腐食生成物は塩化物イオンの泳動を抑制しないため、腐食生成物の下部で孔食は持続的に進展すると考えられる。
2. NaCl と 1 mM の亜鉛イオンを含む模擬海水では、アルミニウム合金上にアルミニウムと亜鉛から構成される腐食生成物と下部に小さな孔食が形成する。アルミニウムと亜鉛の腐食生成物はアルミニウムのみの腐食生成物よりも塩化物イオンの泳動を抑制すると考えられる。

3. NaCl と 10 mM のグルコン酸ナトリウムを含む模擬海水では、腐食生成物はグルコン酸のキレート作用により析出せず、アルミニウム合金上の至る所に孔食が形成する。0.6 M の塩化物イオンに対して 10 mM のグルコン酸ナトリウムの添加だけではアルミニウム合金の腐食を抑制できない。

4. NaCl と 1mM の亜鉛イオン、10mM のグルコン酸ナトリウムを含む模擬海水では、アルミニウム合金表面はほとんど腐食しない。模擬海水に含まれる微量の亜鉛イオンによりグルコン酸ナトリウムによるアルミニウム合金の腐食抑制能力は向上する。

本章は、“グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水における A3003 アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構；大谷恭平，坂入正敏，兼子彬，長澤大介，軽金属，68（2018）”に基づいて執筆された。

参考文献

- [1] A. H. Roebuck, T. R. Pritchett; Mater. Prot., **5**, 16 (1966)
- [2] K. R. Smith, M. E. Besse, M. Bartelme, M. M. Lawrence; US 7709434 B2, (2010)
- [3] S. Peulon, D. Linco; J. Electrochem. Soc., **145**, 864 (1998)
- [4] J. D. Yoo, K. Ogle and P. Bolovitch; Corros. Sci., **81**, 11 (2014)
- [5] D. B. Holt, E. Napchan; J. Scanning Microscopies, **16**, 78 (1994)
- [6] J. J. Chen, L. Sorelli, M. Vandamme, F. Ulm, G. Chanvillard; J. Am. Ceram. Soc., **93**, 1484 (2010)
- [7] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Nimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, JEOL (1991)
- [8] K. Otani, Md. S. Islam, M. Sakairi; J. Electrochem. Soc., **164**, C498 (2017)
- [9] 坂下雅雄，佐藤教男；防食技術，**28**，**450**（1979）9
- [10] R. Tourir, M. Cenoui, M. E. Bakri, M. E. Touhami; Corros. Sci., **50**, 1530 (2008)
- [11] J. Li, B. Zhao, J. Hu, H. Zhang, S. Dong, R. Du, C. Lin; Int. J. Electrochem. Sci., **10**, 956 (2015)
- [12] K. Otani, M. Sakairi, A. Kaneko; Mater. Trans., **57**, 1539 (2016)
- [13] 刈米和夫；近畿アルミニウム表面処理研究会会誌，**77**，1（1979）

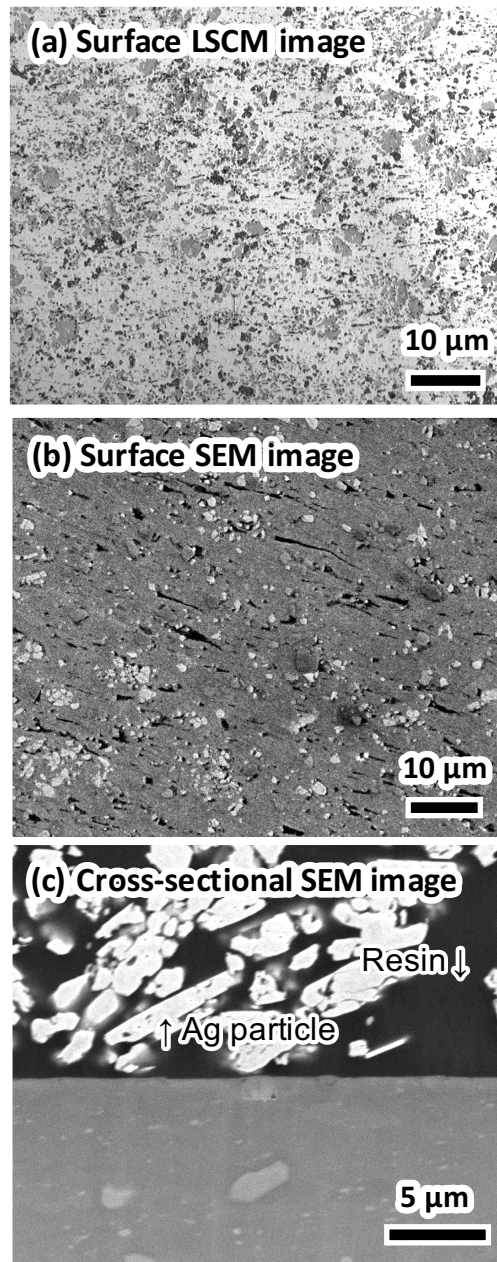


Fig. 5-1 (a) Surface LSCM, (b) surface SEM, and (c) cross-sectional SEM images of the specimen before immersion. This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

After immersion for 7 d

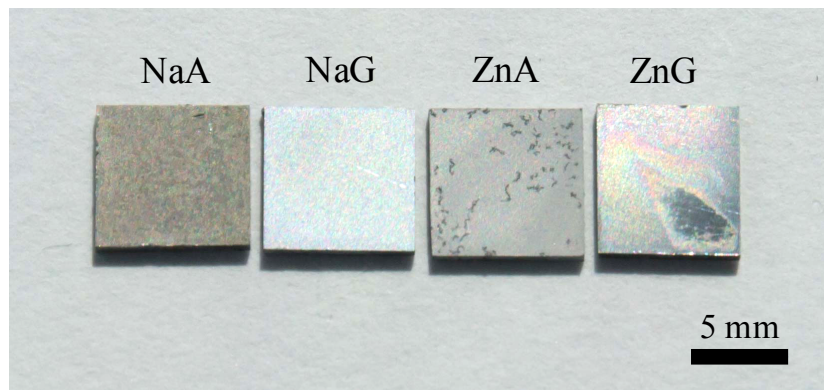


Fig. 5-2 Surface optical microscope images of the specimens after immersion for 7 h in the model sea water.

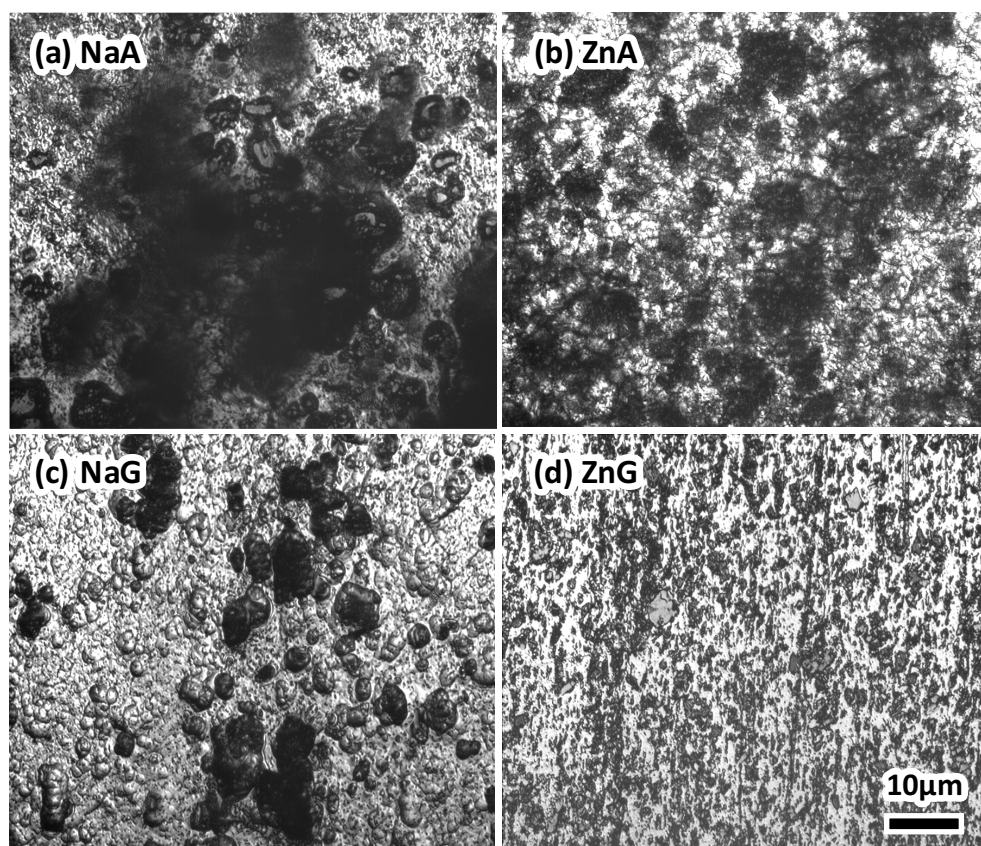
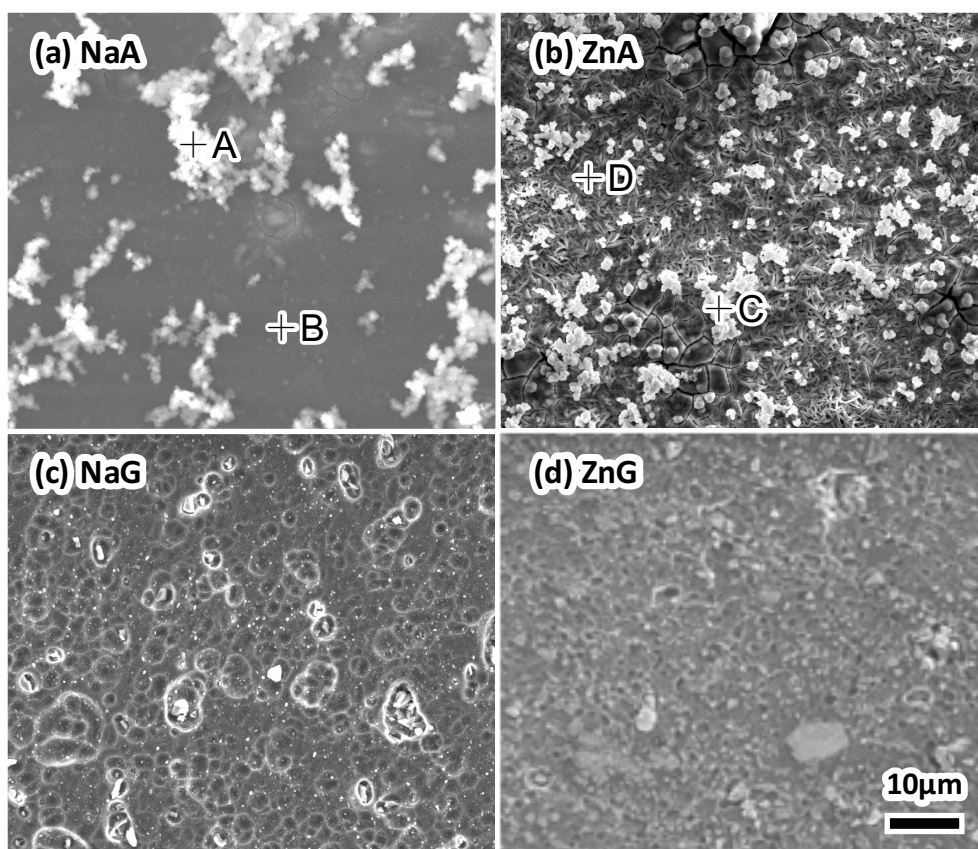


Fig. 5-3 Surface LSCM images of specimens after immersion for 7 d in (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, and (d) ZnG.



Elements	Point A	Point B	Point C	Point D
O	56.8	33.8	77.2	31.4
Al	42.6	65.9	18.8	60.2
Cl	0.6	0.3	1.7	1.9
Zn	0.0	0.0	2.3	6.5

Fig. 5-4 Surface SEM images of specimens after immersion for 7 d in (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, and (d) ZnG. Chemical compositions of the specimen immersed in NaA and ZnA. This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

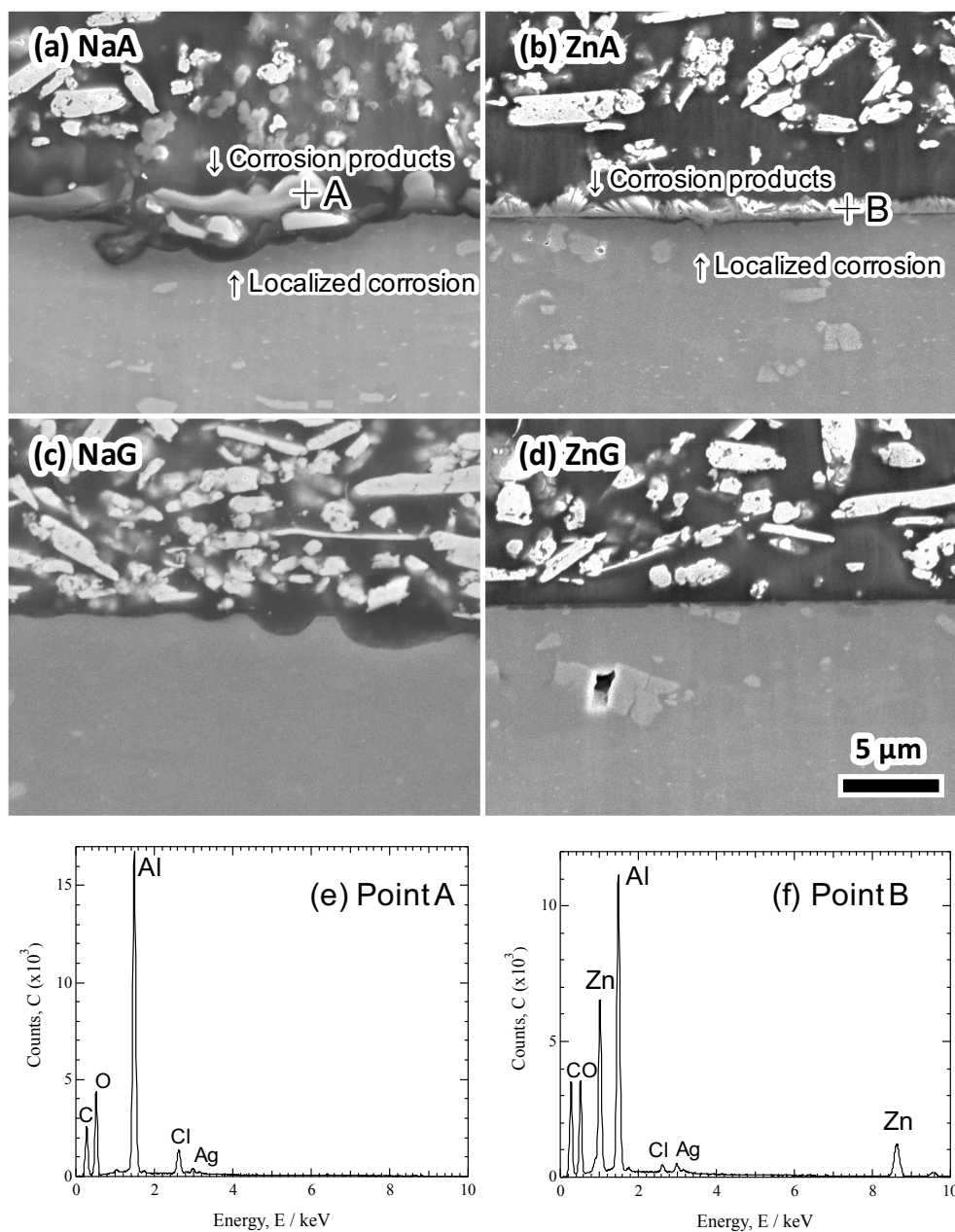


Fig. 5-5 Cross-sectional SEM images of specimens after immersion for 7 d in the solutions of (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, and (d) ZnG. EDS spectra of corrosion products formed in (e) NaA and (f) ZnA. This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

After immersion for 1 h

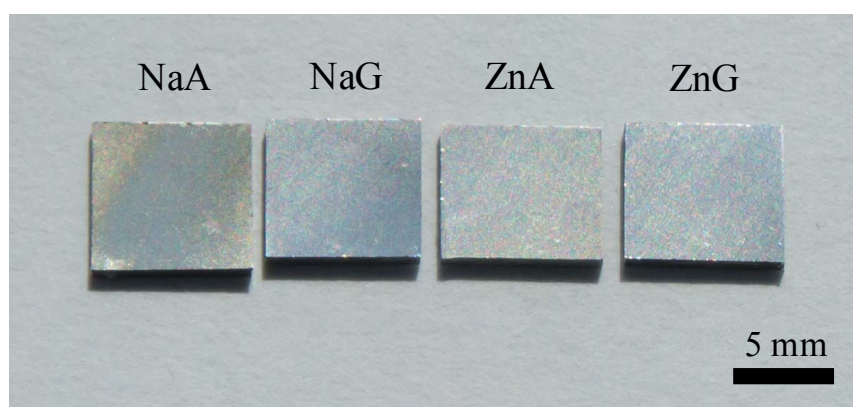


Fig. 5-6 Surface optical microscope images of the specimens after immersion for 1 h in the model sea water.

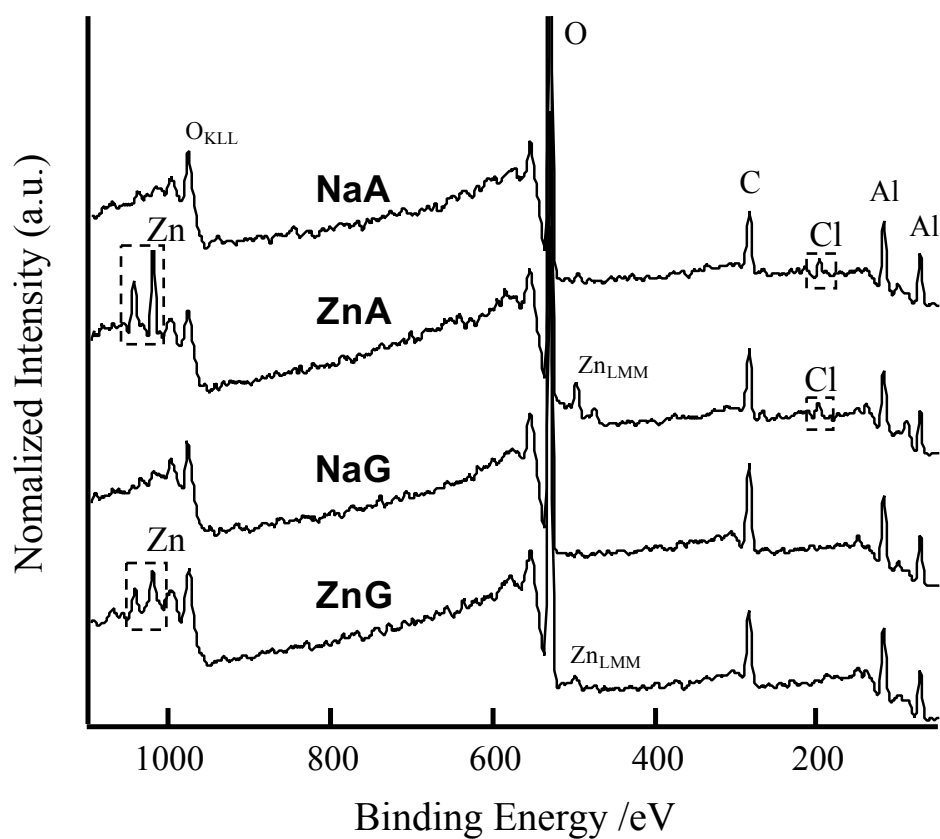


Fig. 5-7 XPS wide spectra of specimens after immersion for 1 h in the model sea water. This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

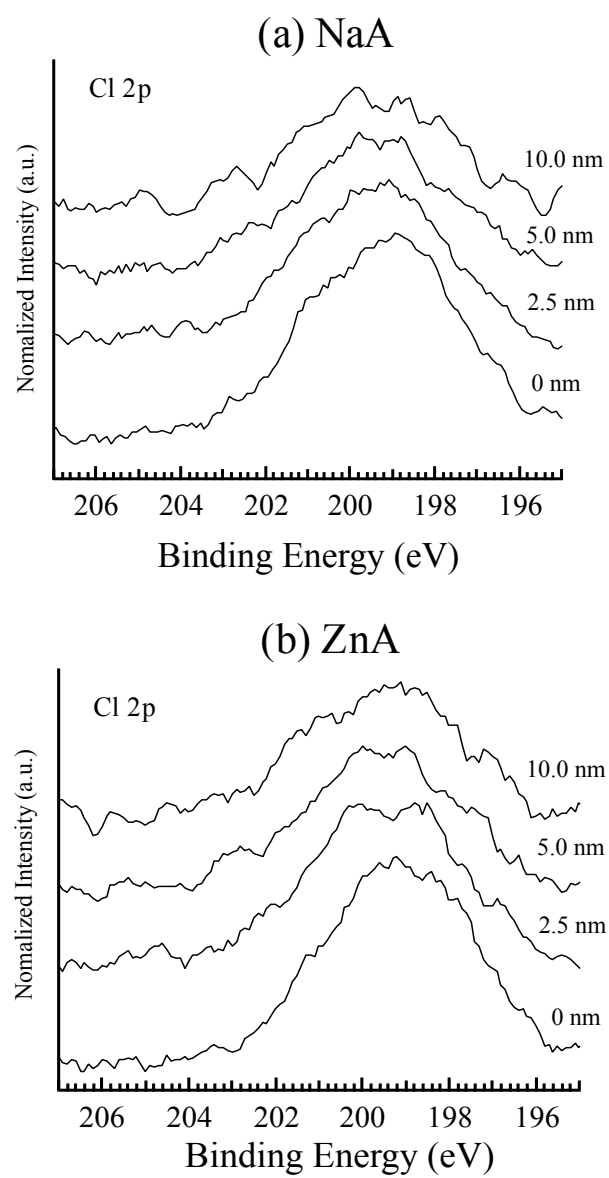


Fig. 5-8 XPS narrow spectra of Cl 2p at each depth of the surface layer of the specimens after immersion for 1 h in (a) NaA and (b) ZnA.

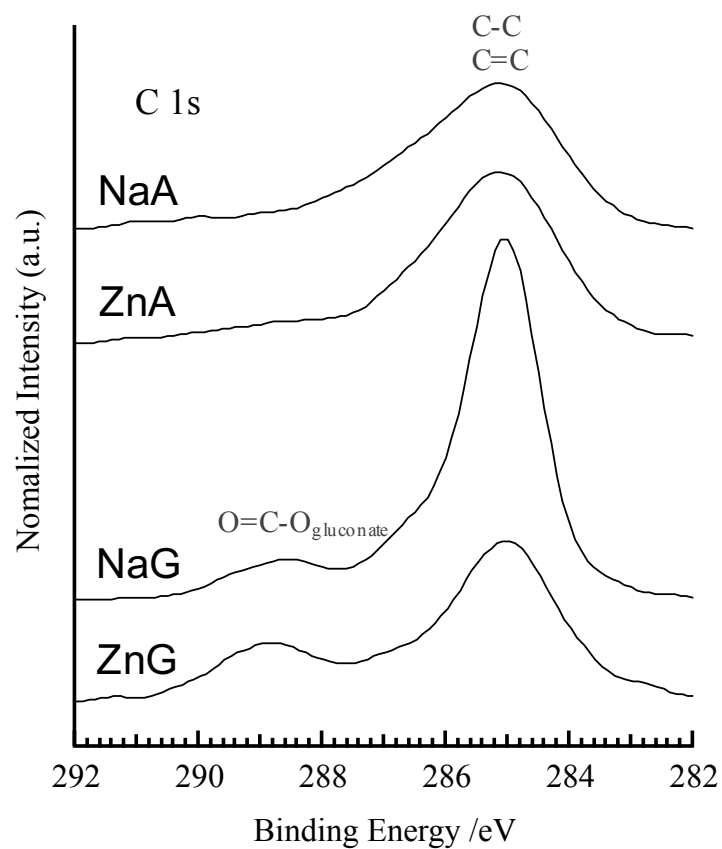


Fig. 5-9 XPS narrow spectra of C 1s on the specimens after immersion for 1 h in the solutions. This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

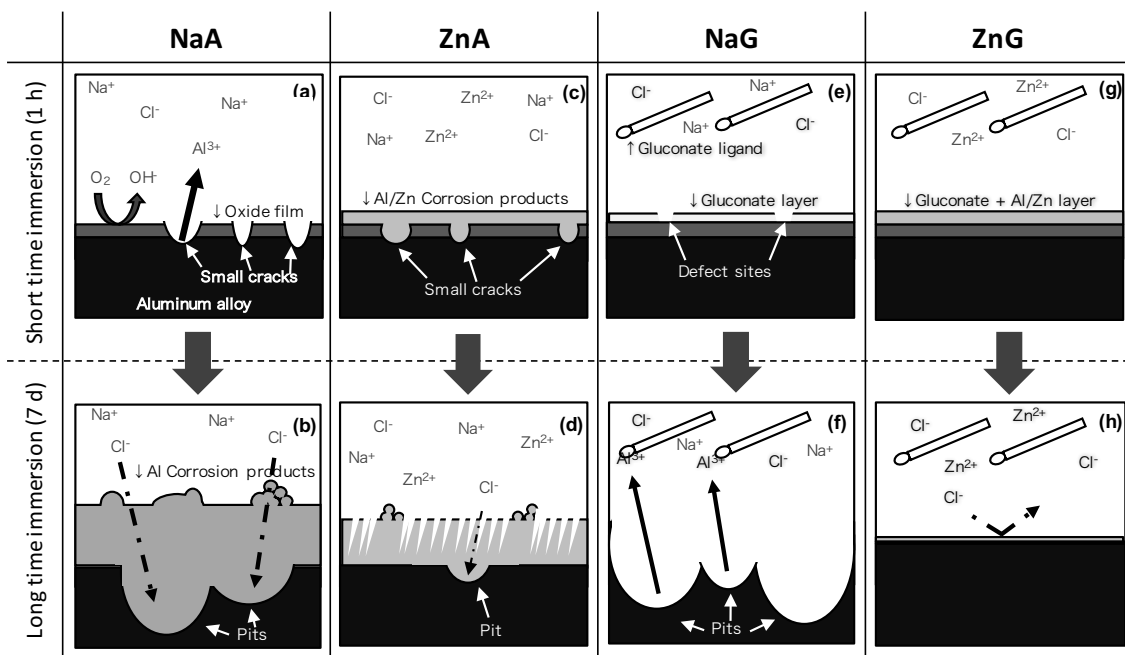


Fig. 5-10 Schematic images of the corrosion processes of aluminum alloy in the solutions after short time immersion ((a), (c), (e), and (g)) and after long time immersion ((b), (d), (f) and (h)). This figure is reproduced with permission from J. Japan Institute Light Metals, 68, (2018) Copyright 2018, The Japan Institute of Light Metals.

第 6 章 総括

淡水中の金属材料の腐食は一般的にマイルドな腐食環境と考えられているが、淡水中でも海水と比較して劣らないほどの激しい腐食が発生して深刻なトラブルに至るケースも報告されている。また、金属材料の腐食により深刻なトラブルに至るのを防止するために、腐食抑制剤（インヒビター）が使用されているケースも存在する。一方、淡水は成分が多岐にわたるため、模擬淡水の規格は存在せず、正確な淡水中の金属材料の腐食予測は難しい。そのため、金属材料の正確な腐食予測方法が求められている。これまでに、金属材料の腐食に影響する外部因子として溶存酸素濃度、塩化物イオン濃度、pH、温度の影響に関しては多数の報告があり、その影響は明らかになっている。しかし、上述した外部因子だけでは金属材料の腐食速度の違いを説明できないケースも存在し、その違いは淡水中に存在する金属カチオンの影響で生じたと考えた。著者は先行研究で、既存の指標である金属カチオンの硬さ X を用いた腐食速度と淡水中の金属カチオンの関係の定量化を試みたが、既存の指標だけで金属材料の腐食速度を整理するには不十分で、金属カチオンに関する新規腐食指標の提案が必要であると示唆された。また、インヒビターは淡水、海水環境で金属材料の腐食を抑制するために広く用いられているが、環境負荷の低減や腐食コストの低減を両立した環境に優しく腐食抑制能の高いインヒビターが求められている。

本論文においては、金属カチオンに着目した淡水中の金属材料の新規腐食指標の開発およびインヒビターの性能向上を目的としている。

本論文は、6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及びその腐食速度に及ぼす外部因子とインヒビターについて概説し、淡水中の金属材料の腐食に関する既存の腐食指標およびインヒビター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、鋼の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響を金属カチオンの異なる模擬淡水を用いた電気化学試験および表面観察・分析を伴う浸漬腐食試験により調査し、金属カチオンと鋼の腐食速度の関係を示す新規腐食指標

を提案した。浸漬腐食試験および電気化学試験から、模擬淡水中の鋼の腐食速度に及ぼす金属カチオンの影響は既存の腐食指標である金属カチオンの硬さ X では整理できないことがわかったが、模擬淡水に含まれる X の大きい金属カチオンは鋼の表面に金属カチオン層を形成することを見出した。既存の腐食指標 X に形成した金属カチオン層のち密さを意味するモル体積差の逆数 ΔV^{-1} をかけ合わせた新規腐食指標 Y を提案し、模擬淡水中の鋼の腐食速度は溶液に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少することを見出した。

第 3 章においては、既存のインヒビターであるグルコン酸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、金属カチオンの異なるグルコン酸塩を添加して作製した模擬淡水を用いて鋼の腐食速度を電気化学試験および表面観察・分析を伴う浸漬腐食試験により調査した。浸漬腐食試験および電気化学試験から、模擬淡水中に存在する Y の大きい金属カチオンはグルコン酸の鋼の腐食抑制効果を向上させることを見出し、グルコン酸と Y の大きい金属カチオンは試料の最表面に吸着・結合していることがわかった。電気化学測定から、模擬淡水中に存在する Y の大きい金属カチオンは軟鋼に形成したグルコン酸保護被膜の欠陥を減らすことで腐食抑制効果を向上させた事を示唆する結果が得られた。

第 4 章においては、A3003 アルミニウム合金の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響を金属カチオンの異なる模擬淡水を用いた電気化学試験および表面観察・分析を伴う浸漬腐食試験により調査し、アルミニウム合金の腐食速度と第 2 章で提案した新規腐食指標 Y の関係を明らかにすることを試みた。電気化学測定および浸漬腐食試験から、擬淡水中の A3003 の腐食速度は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少することを見出し、 Y の大きい金属カチオンは試料表面に結合して金属カチオン層を形成していることがわかった。電気化学測定の結果から、 Y の大きい金属カチオンはアルミニウム合金に形成する不動態皮膜の欠陥を減少させ、アルミニウム合金素地の露出面積を減少させることにより腐食速度を低下させると考えられた。

第 5 章においては、第 4 章でアルミニウム合金の腐食を抑制する Y の大きい金属カチオンであった亜鉛イオンの及ぼすアルミニウム合金への影響の詳細を

明らかにするため、グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水における A3003 の腐食による形態変化とその機構を表面・断面の観察、分析を伴う浸漬腐食試験により解明すること試みた。亜鉛イオンを含む模擬海水では、アルミニウム合金上にアルミニウムと亜鉛から構成される腐食生成物によりアルミニウムのみの腐食生成物と比較して孔食の成長は抑制された。亜鉛イオンとグルコン酸ナトリウムを含む模擬海水では、アルミニウム合金表面はほとんど腐食しなかった。亜鉛イオンのみ、グルコン酸ナトリウムのみを含む模擬海水では A3003 に腐食が発生していたため、模擬海水に含まれる微量の亜鉛イオンとグルコン酸イオンの相乗効果により高濃度塩化物イオン環境でもアルミニウム合金の腐食抑制能力は向上すると考えられた。

第 6 章において、本論文を総括した。

上述の通り、本論文は、模擬淡水中の金属材料の腐食速度は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y の値に伴って減少することを明らかにするとともに、吸着型インヒビターであるグルコン酸の腐食抑制効果は Y の大きい金属カチオンとの相乗効果により向上することを見出した。新規に提案した腐食指標 Y を用いることでより正確な淡水中の腐食予測が可能となり、グルコン酸塩の腐食抑制効果は Y の大きい金属カチオンにより向上することがわかった。一方、新規腐食指標 Y は単独添加した金属カチオン関する指標であるため、実際の環境のように金属カチオンが複合した条件における腐食指標の提案により更に実環境で有用な指標を提案できると考えられる。また、本論文ではインヒビターはグルコン酸のみに着目しているが、本研究で得られた知見からはその他の吸着型、酸化型、沈殿型インヒビターとも金属カチオンは相乗効果を持つと推測できる。

研究業績目録

【原著論文（博士論文関連）】

- [1] Effects of metal cations on corrosion of mild steel in model fresh water; K. Otani, M. Sakairi, Corros. Sci., **111**, 302-312 (2016)
- [2] Effect of a Kind of Metal Cation on Corrosion Mechanism of A3003 Aluminum Alloy in Tap Water; K. Otani, M. Sakairi, A. Kaneko, Materials Trans., **57**, 1539-1546 (2016)
- [3] Inhibition Ability of Gluconates for Fresh Water Corrosion of Mild Steel Enhanced by Metal Cations; K. Otani, I. Md. Saiful, M. Sakairi, J. Electrochem. Soc., **164**, C498-C504 (2017)
- [4] グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水における A3003 アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構；大谷恭平，坂入正敏，兼子彬，長澤大介，軽金属，**68**，16-21（2018）

【原著論文（その他）】

- [1] Effect of Cations on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy in Model Tap Water; K. Otani, M. Sakairi, T. Kikuchi, A. Kaneko, Zairyo-to-Kankyo, **59**, 330-331 (2010)
- [2] Analysis of chemical compositions and morphology of surface films formed on 3003 aluminum alloy by immersion in different cation containing model tap waters; M. Sakairi, K. Otani, A. Kaneko, Y. Seki, D. Nagasawa, Surface and Interface Anal., **45**, 1517-1521 (2013)
- [3] Effect of metal cations on corrosion behavior and surface film structure off the A3003 aluminum alloy in model tap waters; K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki, D. Nagasawa, J. Solid State Electrochem., **18**, 325-332 (2014)
- [4] Electrochemical Noise Evaluation of Metal Cation Effects on Galvanic Corrosion of Aluminum Alloys in Low Concentration of Chloride Ion Containing Solutions; M. Sakairi, K. Otani, R. Sasaki, Procedia Eng., **86**, 589-596 (2014)
- [5] Influence of metal cations on inhibitor performance of gluconates in the corrosion of mild steel in fresh water; K. Otani, M. Sakairi, I. Md. Saiful, Corrosion Reviews, accepted (2017)
- [6] Effects of metal cations on mild steel corrosion in 10 mM Cl⁻ aqueous solution; I. Md. Saiful, K. Otani, M. Sakairi, Corros. Sci., accepted (2017)

【解説，総説】

[1] アルミニウムの腐食・防食（その2）金属カチオン種によるアルミニウムの模擬水道水における腐食挙動変化；坂入正敏・大谷恭平・兼子彬・関雄輔・長澤大介，防錆管理，**57**，147-153（2013）

【国際会議プロシーディングス】

- [1] Effect of magnesium ions on the corrosion behavior of A3003 in simulated tap water; M. Sakairi, K. Otani, Y. Kaneko, Y. Seki, D. Nagasawa, Proc. of EUROCORR 2011, Stockholm Sweden, 4701-4705 (2011)
- [2] Influence of cations on corrosion behaviour of aluminium alloys in drinkable water and model tap water; M. Sakairi, Y. Kaneko, K. Otani, Y. Seki and D. Nagasawa, Proc. of 18th International Corrosion Congress, Perth Australia, 533-543 (2011)
- [3] Analysis of surface film and morphology of 3003 aluminum alloy after immersion in different cation contained model tap waters; M. Sakairi, K. Otani, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, Proc. of ASST2012, Leiden Netherlands, 83 (2012)
- [4] Evaluation of cations effect on corrosion of Al in model tap water by HSAB theory; M. Sakairi, K. Otani, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, Eurocorr2012, Istanbul Turkey, 1390-1395 (2012)
- [5] Effect of the metal cations in model tap water on corrosion behaviour and passive film structure of Al; M. Sakairi, K. Otani, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, Proc of Eurocorr2013, Lisbon Portugal, 1082 (2013)
- [6] Evaluation of metal cation effects on galvanic corrosion of aluminum alloys in low chloride ion containing solutions with electrochemical noise; M. Sakairi, K. Otani, R. Sasaki, Proc. of First International Conference on Structural Integrity, Kalpakkam India, 4-7 (2014)
- [7] Surface analysis of passive films formed on Aluminum alloys in different metal cation containing solutions; M. Sakairi, R. Sasaki, K. Otani, and K. Suzuki, Proc. of Eurocorr 2015, Graz Austria, 492 (2015)
- [8] Effect of metal cations in solutions on surface film structure of aluminum alloys; M. Sakairi, R. Sasaki, K. Otani, and A. Kaneko, Proc. of The 8th Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion and Control, Sapporo Japan, O-12 (2016)
- [9] Effect of Metal Cations in Fresh Water on Surface Film Structure and Initial Corrosion of Mild Steel; K. Otani, M. Sakairi, ECS Trans., **75**, 59-64 (2017)

【口頭発表（著者発表）】

- [1] カチオン種による模擬水道水中におけるアルミニウム合金の腐食挙動変化；

大谷恭平, 坂入正敏, 材料と環境 2010 (東京, 2010 年 5 月)

[2] 模擬水道水温度による A3003 の腐食挙動変化; 大谷恭平, 坂入正敏, 第 57 回材料と環境討論会 (沖縄自治会館, 2010 年 10 月)

[3] 模擬水道水中における Na^+ および Mg^{2+} による A3003 の腐食挙動変化; 大谷恭平, 坂入正敏, 平成 22 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会 (室蘭工業大学, 2011 年 1 月)

[4] 模擬水道水中における A30003 に及ぼすカチオン種の影響; 大谷恭平, 坂入正敏, 材料と環境 2011 (早稲田大学, 2011 年 5 月)

[5] 各種カチオン水溶液中でアルミニウム合金上に形成する皮膜の構造とその耐食性; 大谷恭平, 坂入正敏, 日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会 (室蘭工業大学, 2011 年 7 月)

[6] 模擬水道水中における A3003 の酸化物皮膜の構造と腐食に及ぼすカチオン種の影響; 大谷恭平, 坂入正敏, 兼子彬, 関雄輔, 長澤大介, 化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会 (北海道大学, 2012 年 1 月)

[7] 模擬水道水中におけるアルミニウム合金の電気化学挙動に及ぼす溶液組成の影響; 大谷恭平, 佐々木遼, 坂入正敏, 兼子彬, 平成 27 年度日本鑄造工学会軽金属学会両支部合同公演大会 (千歳アルカディアプラザ, 2015 年 4 月)

[8] 各種カチオンを含む模擬水道水中で Al 合金に形成する酸化物皮膜の構造解析; 大谷恭平, 佐々木遼, 坂入正敏, 兼子彬, 日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会 (北海道教育大学函館分校, 2015 年 7 月)

[9] アルミニウム表面皮膜の電気化学インピーダンス挙動変化に及ぼす溶液中カチオンの影響; 大谷恭平, 佐々木遼, 坂入正敏, 兼子彬, 2015 年電気化学会秋季大会 (埼玉工業大学, 2015 年 9 月)

[10] 水道水環境中の亜鉛イオンによる金属表面の腐食形態変化; 大谷恭平, 坂入正敏, 兼子彬, 第 62 回材料と環境討論会 (福岡工業大学, 2015 年 11 月)

[11] カチオン種による Al 合金表面に形成する腐食生成物の構造変化; 大谷恭平, 坂入正敏, 兼子彬, 軽金属学会 第 129 会秋季大会 (日本大学津田沼キャンパス, 2015 年 11 月)

- [12] 水道水中のカチオン種によりAl合金表面に形成する腐食生成物の構造変化；大谷恭平，坂入正敏，軽金属学会北海道支部若手研究交流会（北海道立総合研究機構工業試験場，2015年11月）
- [13] 水道水環境中の亜鉛イオンによる炭素鋼表面の腐食形態変化；大谷恭平・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（北海道大学，2015年12月）
- [14] 淡水中の金属カチオンによる鋼の耐食性変化；大谷恭平・坂入正敏，材料と環境2016（つくば国際会議場，2016年5月）
- [15] 金属カチオンとグルコン酸による鋼の淡水腐食抑制への相乗効果；大谷恭平・坂入正敏，日本化学会北海道支部 2016年 夏季研究発表会（室蘭工業大学，2016年7月）
- [16] Effect of Metal Cations in Fresh Water on Surface Film Structure and Initial Corrosion of Mild Steel; K. Otani, M Sakairi, PRiME 2016/230th ECS Meeting (Hawaii convention center, 2016.10)
- [17] グルコン酸による鋼の淡水腐食抑制効果に及ぼす金属カチオンの影響；大谷恭平・坂入正敏，第63回材料と環境討論会（大阪国際会議場，2016年10月）
- [18] 淡水中でAl合金に形成する表面皮膜形態に及ぼす亜鉛イオン濃度の影響；大谷恭平，坂入正敏，兼子彬，軽金属学会 第131回秋期大会（茨城大学水戸キャンパス，2016年11月）
- [19] グルコン酸によるアルミニウム合金の腐食抑制効果に及ぼす金属カチオンの影響；大谷恭平，坂入正敏，兼子彬，軽金属学会 第132回春期大会（名古屋大学東山キャンパス，2017年5月）
- [20] 新規腐食指標による複数の金属カチオンを含む淡水中における鋼の腐食予測；大谷恭平，Md. Islam Saiful，坂入正敏，材料と環境2017（日本科学未来館，2017年5月）
- [21] 溶液中で金属表面に形成した異なる耐食性を示す酸化物皮膜の表面分析；大谷恭平，Md. Islam Saiful，坂入正敏，日本化学会北海道支部2017夏季研究発表会（旭川高等専門学校，2017年7月）

[22] Enhancing effects of metal cations on corrosion inhibition ability of sodium gluconate for mild steel; K. Otani, M. Sakairi, EUROCORR 2017 (Prague Congress Centre, 2017.9)

[23] Influence of metal cations on corrosion of steel in fresh water; K. Otani, M. Sakairi, Fukushima Research Conference on “Corrosion Prediction and Mitigation for Key Components of Fukushima Daiichi NPS” (Tomioka Town Art & Media Center “Manabi-no-mori”, 2017.11)

【口頭発表（共同研究者発表）】

[1] 3000系アルミニウム合金の希薄塩化物イオン水溶液腐食へのカチオンの効果；坂入正敏，大谷恭平，軽金属学会 第120回春期大会（名古屋大学，2011年5月）

[2] 各種カチオンを含む模擬水道水中に浸漬したA3003の表面分析；坂入正敏，大谷恭平，軽金属学会 第121回秋期大会（早稲田大学，2011年11月）

[3] 飲料水環境における高純度アルミニウムの腐食に及ぼすカチオン種の影響；坂入正敏，大谷恭平，兼子彬，関雄輔，長澤大介，金属学会 2012年春季大会（横浜国立大学，2012年3月）

[4] カチオン種による模擬水道水中に浸漬したアルミニウム合金の腐食挙動変化；坂入正敏，大谷恭平，軽金属学会 第122回春期大会（九州大学，2012年5月）

[5] 模擬水道水環境でAl表面に形成される酸化物皮膜構造への金属カチオンの影響；坂入正敏，大谷恭平，佐々木遼，兼子彬，関雄輔，長澤大介，日本金属学会 2013年春季大会（東京理科大学，2013年3月）

[6] アルミニウム合金の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響；坂入正敏，大谷恭平，佐々木遼，兼子彬，平成 26 年度(公社)日本鑄造工学会・(一社)軽金属学会 両支部合同講演大会（札幌，2014 年 4 月）

[7] 金属カチオン種によるアルミニウムの水道水腐食で発生する電気化学ノイズ変化；坂入正敏，大谷恭平，佐々木遼，兼子彬，電気化学2014年秋季講演大会（北海道大学，2014年9月）

[8] 金属カチオンによる Al 合金の不働態皮膜構造の変化；坂入正敏，佐々木遼，大谷恭平，兼子彬，軽金属学会 第 129 会秋季大会（日本大学津田沼キャンパス，2015 年 11 月）

- [9] 金属の淡水腐食に及ぼす金属カチオンの影響；坂入正敏，大谷恭平，日本金属学会 2016 年春期大会（東京理科大学，2016 年 3 月）
- [10] カチオンによるアルミニウムの淡水腐食予測の新指標；坂入正敏，大谷恭平，兼子彬，軽金属学会 第130回春期講演大会（大阪大学，2016年5月）
- [11] 異なる金属カチオンの存在する淡水中でアルミニウム合金に形成した表面皮膜の AES 分析；坂入正敏，大谷恭平，兼子彬，軽金属学会 第 131 回秋期大会（茨城大学，2016 年 11 月）
- [12] 溶液組成による鉄の淡水腐食挙動変化；坂入正敏，大谷恭平，Md. Islam Saiful，日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会（室蘭工業大学，2016 年 12 月）
- [13] カチオンによる金属材料の耐食性変化；坂入正敏，大谷恭平，Md. Islam Saiful，日本金属学会 第 160 回講演大会（首都大学東京，2017 年 3 月）
- [14] Influence of metal cations on corrosion of mild steel in 10 mM Cl⁻ aqueous solution ; Md. Islam Saiful, K. Otani, M. Sakairi, 材料と環境2017（日本科学未来館，2017 年5月）
- [15] 亜鉛イオン濃度による塩化物水溶液中における金属の腐食挙動変化；坂入正敏，大谷恭平，兼子彬，日本金属学会 第 161 回秋期講演大会（北海道大学，2017 年 9 月）
- [16] 異なる耐食性を示す溶液中で金属上に形成する酸化物皮膜の分析；坂入正敏，大谷恭平，Md. Saiful Islam，電気化学 2017 年秋季大会（長崎大学，2017 年 9 月）
- [17] 異なる濃度の亜鉛イオンを含有する模擬淡水中でアルミニウム合金に形成した表面皮膜の AES 分析；坂入正敏，大谷恭平，兼子彬，軽金属学会第 133 回秋期大会（宇都宮大学，2017 年 11 月）
- [18] Corrosion Behavior of Type-304 Stainless Steel Influenced by Metal Cations in 0.5 M Cl⁻ Aqueous Solution ; Md. Saiful Islam, K. Otani, M. Sakairi, 第 64 回材料と環境討論会（沖縄自治会館，2017 年 11 月）
- [19] Effects of Metal Cations on Stainless Steel Corrosion in High Concentration of Cl⁻ Aqueous Solution ; Md. Islam Saiful, K. Otani, M. Sakairi, コロージョンドリーム（大阪大学，2017 年 11 月）

【ポスター発表】

- [1] 水道水を模擬した希薄塩化物イオン溶液中におけるアルミニウムの腐食挙動変化; 大谷恭平, 坂入正敏, 第 27 回 ARS 鎌倉コンファレンス (KKR 江ノ島ニュー向洋, 2010 年 11 月)
- [2] Effect to Kind of Cations to corrosion Behavior of A3003-H24 in Model Tap Water; K. Otani, M. Sakairi, A. Kaneko, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Toki Messe, 2011.9)
- [3] Effects of metal cations on corrosion of metals in salt water; K. Otani, M. Sakairi, 8th JCSMCC (Hokkaido University, 2016, 6)
- [4] Influence of metal cations on corrosion of steel in fresh water; K. Otani, M. Sakairi, FRC-CORR2017 (Tomioka Town Art & Media Center “Manabi-no-mori”, 2017, 11)

謝辞

本論文を作製するにあたり、指導教員としてご指導とご助言をくださった北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 坂入正敏 准教授に深く感謝申し上げます。坂入先生には学部4年時から計6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、その教えは私の人生の根幹を成すものの一つとなりました。また、これまで楽しみながら研究を遂行できたのは、自由に研究環境を与えて下さった坂入先生のおかげだと思っています。

学位論文審査において、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 松浦清隆 教授ならびに三浦誠司 教授、北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門 安住和久 教授ならびに伏見公志 准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、Nguyen Mai 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。

研究室生活を送る上で塚本宏樹 学術研究員には研究室内の設備の維持管理など大変お世話になりました。頂いた支援のおかげで研究に専念できました。深く感謝申し上げます。また、本研究を遂行するにあたっては、当研究室の多くの方々から有益なご助言やご支援を賜りました。本当にありがとうございました。

研究を進めるにあたり、ご支援、ご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことができなかった多くの方々に感謝申し上げます。

最後に、本研究を遂行するための機会と支援をくれた妻 由希に心から感謝します。