



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



学位論文

実用金属材料の金属カチオンによる腐食抑制機序の解明と耐食性表面の創製

李 礼

要旨

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

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

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

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

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

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

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

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

抑制機序を用いる耐食性界面を創製する目的を達成できる。

第5章において、本論文を総括した。

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 水溶液中の金属材料の腐食機序	1
1.3 淡水に金属腐食の影響因子	3
1.3.1 溶存酸素濃度の影響	3
1.3.2 温度の影響	3
1.3.3 pHの影響	5
1.3.4 アニオンの影響	6
1.3.5 金属カチオンの影響	7
1.4 金属材料の防食方法	8
1.4.1 被覆防食	8
1.4.2 電気防食	9
1.4.3 腐食抑制剤	10
1.5 本論文の目的と構成	11
参考文献	12
第2章 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	17
2.2.1 試料	17
2.2.2 模擬淡水	18
2.2.3 浸漬腐食試験	18
2.2.4 電気化学試験	18
2.2.5 表面観察と分析	19
2.3 結果	19
2.3.1 浸漬試験	19
2.3.1 電気化学試験	20
2.4 考察	24
2.5 結論	25
参考文献	27
第3章 模擬淡水におけるAA2024-T3の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響	45
3.1 緒言	45
3.2 実験方法	46
3.2.1 試料	46
3.2.2 模擬淡水	46
3.2.3 浸漬腐食試験	46
3.2.3 電気化学試験	47
3.3 結果	47
3.3.1 1 mM 塩化物イオン含有溶液に浸漬前後の試料写真	47
3.3.2 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬後試料の表面写真	48
3.3.3 浸漬前後の質量変化	49
3.3.4 浸漬後試料表面のXPS分析	49

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

第 1 章 序論

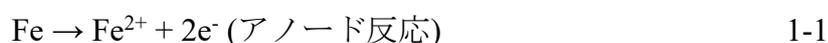
1.1 研究背景

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

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

1.2 水溶液中の金属材料の腐食機序

水溶液中での金属材料の腐食挙動は、金属や合金の種類によって異なる。鋼の場合では、アノード領域で鉄が酸化反応を起こし、鉄(II)イオン(Fe^{2+})を形成し、電子を放出する¹¹⁾。



カソード反応は酸素を含む中性溶液である淡水中では式(1.2)で示される O_2

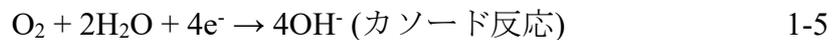
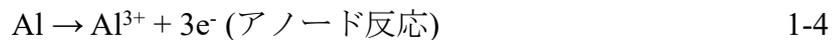
の還元反応で、アノード反応で生成した電子が消費される。



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、アノード領域で生成した鉄イオンとカソード領域で生成した水酸化物イオンと反応して、式 1-3 と 1-4 のように鉄の水酸化物を生成する^{11,12)}。



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



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



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

水溶液中における金属材料の耐食性は、主に大気中で形成する酸化物皮膜と水溶液中で形成する水酸化物皮膜に依存する。塩化物イオンは、鋼上に水溶液中で生成する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と容易に反応して、溶解性の高い腐食生成物を生成するため、鋼の保護膜を破壊する。ステンレス鋼、アルミニウム、チタンのような金属材料に生成した不動態皮膜は、緻密であると同時に、素地と強い結合して、高い耐食性を示す。しかし、塩化物イオンを含む水溶液中において金属材料表面の不動態皮膜が塩化物イオンの攻撃により局部的に溶解して微小な欠陥が形成する。電荷の中性条件を実現するために、塩化物イオンが欠陥に凝縮し、欠陥部分の塩化物イオン濃度が高くなり、pH が低くなるため、激しい局部腐食が起こり、欠陥がより大きな孔と成長する。最後は不動態皮膜が破壊され、金属素地の溶解が始まる。

1.3 淡水に金属腐食の影響因子

1.3.1 溶存酸素濃度の影響

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

鋼の場合、溶液中の溶存酸素濃度の増加により、鋼材腐食速度が増加することが多い¹⁵⁾。カソード反応は、バルク溶液から鋼への酸素の拡散速度によって制限され、このときの電流を酸素拡散限界電流と呼ぶ。一方、鋼の腐食反応により生成される腐食生成物層は、バルク溶液から金属表面への酸素拡散速度を低下させる。FOROULIS ら¹⁶⁾の結果から、低濃度の場合、溶存酸素が鉄と腐食生成物界面で還元されことで腐食が進行する。高濃度の場合、拡散してくる酸素により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜の酸化が部分的にすすみゲル状の水酸化鉄膜となる。酸素濃度が上昇すると、鉄の腐食も速くなる。しかし、このような環境では保護性のある腐食生成物も形成する。そのため、腐食速度と酸素濃度もしくは酸素の供給速度は直線関係にならない。

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

1.3.2 温度の影響

反応速度論の観点から考えると、腐食は電気化学反応であるため、その速度は温度の上昇に伴って速くなると考えられる。Rizzo らは¹⁹⁾、1 mass% NaCl 溶液における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす温度の影響を調査し、温度が腐食速度と FeCO_3 の生成の両方に影響を与えることを報告した。40 °C と 80 °C において炭

素鋼の腐食速度を調べた結果から、80 °Cにおける炭素鋼の腐食速度が40 °Cと比べて10倍低下することを明らかにした。これは、80 °Cで生成する FeCO_3 の生成速度が速くなり、より緻密な構造を持ち、保護性が高かったことが理由である。Souzaらは²⁰⁾、X65炭素鋼の腐食挙動に及ぼす温度の影響を調査し、電気化学試験の結果から、温度は腐食反応と腐食機序に影響する主な要因であることを報告した。Benamorらは²¹⁾、油田の生産水における炭素鋼の腐食挙動を明らかにするため、回転電極を使用して流速と温度の影響を調査した。腐食速度の結果から、温度と試料の回転速度が上昇すると、腐食速度が増加する。さらに、試料表面の孔食と割れが温度と試料の回転速度の上昇に伴い増加することを明らかにした。

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

金属の腐食に及ぼす温度の影響は複雑であり、溶液環境の温度は腐食速度を決定しているカソードとアノード反応速度を加速し、金属上への腐食生成物の付着や、腐食生成物の厚さと保護性に影響を与える。環境の温度分布が不均一な場合、材料の腐食過程にも大きな影響を与える。

1.3.3 pHの影響

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

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

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

1.3.4 アニオンの影響

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

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

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

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

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

1.3.5 金属カチオンの影響

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

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

X_M^0 は金属の電気陰性度、 $\sum I_n$ は中性金属原子から所定の酸化状態までのイオン化の総和を表す。金属カチオンの硬度 X (式 1-15) は、結合力を示す定量的な指標である。Zhang らは⁴⁸⁾、304 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす、異なる硬さ、 X 、を持つ金属カチオンの影響を研究し、カチオンの硬さが硬くなると抑制効果が高くなることを報告している。Otani⁴⁹⁾らや Saiful⁵⁰⁾らは、Cl⁻を含む水溶液中での金属の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響に着目し、金属カチオンが不働態皮膜上に保護膜を形成することで、塩化物イオンの攻撃を防ぐことを報告している。Saiful らは⁵¹⁾、高温模擬淡水における軟鋼の腐食に及ぼす微量添加した金属カチオンの影響を調査し、Zn²⁺の腐食抑制効果が一番高いことを報告している。しかし、淡水環境における炭素鋼の腐食に及ぼす金属カチオンの影響は、直線的な関係を示さないことが報告した⁵⁰⁾。大谷らは、Fe₂O₃と金属カチオン層でそれぞれの体積の差により結合界面に応力が生じ、破壊が生じるほどその応力が大きい場合は表面層の耐食性が低下すると考えられて、式 1-8 のようにモル体積差 ΔV を用いて、式 1-16 新規腐食抑制指標 Y を提案し

た⁵²⁾。

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

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

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

1.4 金属材料の防食方法

1.4.1 被覆防食

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

電気亜鉛めっき：電気亜鉛めっきは、電解液中の Zn^{2+} が電界的作用により試料表面に電着し、その表面で結晶化して金属亜鉛を形成する。電気亜鉛めっき層の表面が平らで緻密であり、不動態化後に色が変わり、金属材料の耐食性、耐摩耗性を向上する。しかし、電気亜鉛めっき層は薄いため、高い耐食性が要求される使用環境において使わず、主に腐食性の低い環境（屋内環境など）で使用する⁵⁵⁾。

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

求を満たすことができる^{56,57)}。

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

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

1.4.2 電気防食

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

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

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

1.4.3 腐食抑制剤

腐食抑制剤は、環境に少量添加することで金属材料の腐食を抑制する物質と定義されている⁶⁴⁻⁶⁷。実用上大まかに無機系腐食抑制剤と有機系腐食抑制剤と分類されることが多い。無機系腐食抑制剤は亜鉛塩、ケイ酸塩、リン酸塩、クロム酸塩及びモリブデン酸塩などが多い。無機腐食抑制剤は一般的に金属表面を酸化させ、不動態化膜を生成するか、金属表面のカソード領域に沈殿膜を形成して腐食を抑制する目的を達成する。無機系カソード抑制剤の例として、マグネシウム、亜鉛、ニッケルのイオンが溶液中の水酸基と反応し、 $Mg(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Ni(OH)_2$ という不溶性の水酸化物を形成して、金属表面のカソード領域に沈殿して、表面のカソード反応を抑制する⁶⁸。有機腐食抑制剤には多くの種類があり、一般的に孤立電子を持つヘテロ原子や π 電子を持つ物質である。分子中の親水基が材料表面に結合し、金属の二重電気層構造を変化させ、絶縁皮膜を生成する。疎水基を材料表面に結合し、疎水膜を形成することで、腐食性溶液を遮断する。アミン系腐食防止剤は、広く使用されている腐食抑制剤の一つである。短鎖の脂肪族アミンは水に溶けやすく、 C_5 以上の脂肪族アミンの水溶性は徐々に低下する。脂肪族アミンの孤立電子と金属の活性吸着中心が吸着層を形成し、炭素の数の増加に伴い、別のコアセルベートの層が形成することがある⁶⁹。Fouda らの研究から⁷⁰、電気化学的試験により、脂肪族アミンがカソード腐食防止剤であることを得た。 C_1 - C_4 の脂肪族アミンをヨウ化物イオンと化合させ、 H_2SO_4 媒体中での炭素鋼の腐食防止効果を検討した。C の

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

1.5 本論文の目的と構成

本論文では、塩化物イオン濃度の低い模擬淡水における実用炭素鋼とアルミニウム合金の腐食に及ぼす金属カチオンの腐食抑制機序の解明を目的としている。金属カチオンの影響を明らかにするため、腐食抑制指標 Y を用いた。更に、 Zn^{2+} の腐食抑制機序に基づく新たな防錆法の開発を目指し、電気めっきと低温熱処理により Zn 供給層を炭素鋼上に形成し、その防食効果を調査した

本論文の構成は以下のとおりである。

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

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

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

第 4 章においては、 Zn^{2+} の腐食抑制機序に基づく新たな防錆処理法の開発を目指し、電気めっきと低温熱処理により Zn 供給層を炭素鋼上に形成し、その防食効果を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。

第 5 章においては、本論文を総括した。

参考文献

- 1) I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. pellice, I. Milosev and S. Cere; Surf. Coat. Technol., 265 (2015) 106.
- 2) S. Khara, S. Choudhary, S. Sangal and K. Mondal, Surf. Coat. Technol., 296 (2016) 203.
- 3) M. A. Amin and M. M. Ibrahim; Corross. Sci., 53 (2011) 873.
- 4) E. Tada and H. Kaneko; ISIJ Int., 51 (2011) 1882.
- 5) N. R. Baddoo; J. Constr. Steel. Res., 64 (2008) 1199.
- 6) R. Bender, D. Féron, D. Mills, S. Ritter, R. Bäßler, D. Bettge and M. Zheludkevich; Corros. Mater., (2022)
- 7) Gullman J; Laborativ Arkeologi, 5 (1991) 189.
- 8) L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso; J. Phys. Chem. C., 119 (2015) 16004.
- 9) C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, I. B. Obot; J. Phys. Chem. C., 120 (2016) 11598.
- 10) 日本アルミニウム協会編集 ; アルミニウムハンドブック第七版, 日本アルミニウム協会 (2007) .
- 11) D. W. King, H. A. Lounsbury, F. J. Millero Environ. Sci. Techno., 29 (1995) 818.
- 12) W. Li, K. Nobe, A. J. Pearlstein; Corros. Sci., 31 (1990) 615.
- 13) D. Zhu, W. J. Ooij; Corros. Sci., 45 (2003) 2163.
- 14) S. M. Moon, S. I. Pyun; Corros. Sci., 39 (1997) 399.
- 15) R. W. Revie; Jhon Wiley & Sons, (2008).
- 16) Z. A. Foroulis; Corrosion, 35 (1979) 340.
- 17) 世利修美, 田頭孝介 ; 軽金属, 37 (1987) 103.
- 18) 石井勝也, 尾崎良太, 金子賢治, 増田正孝 ; 日本金属学会誌, , 70 (2006) 845.
- 19) R. Rizzo, S. Baier, M. Rogowska and R. Ambat; Corros. Sci., 166 (2020) 108471.
- 20) R. C. Souza, B. A. Santos, M. C. Gonçalves, E. M. Júnior, T. A. Simões, J. R. Oliveira and A. H. Bueno; J. Pet. Sci. Eng., 180 (2019) 78.

- 21) A. Benamor, A. G. Talkhan, M. Nasser, I. Hussein and P. C. Okonkwo; *J. Electroanal. Chem.*, 808 (2018) 218.
- 22) 伊藤伍郎 ; 軽金属, 31, 683 (1981) .
- 23) 石井勝也, 尾崎良太, 金子賢治, 増田正孝 ; 日本金属学会誌, , 71 (2007) 1080.
- 24) X. Chen, , W. Tian, , S. Li, , M. Yu and J. Liu; *Chinese J. Aeronaut.*, 29 (2016) 1142.
- 25) M. Cao, L. Liu, L. Fan, Z. Yu, Y. Li, E. E. Oguzie and F. Wang; *Materials*, 11 (2018), 235.
- 26) Y. Prawoto, K. Ibrahim and W. B. Wan Nik, *Arab. J. Sci. Eng.*, 34 (2009) 115.
- 27) I. H. Rhee, H. Jung, D. Cho; *Nucl. Eng. Technol.*, 46 (2014) 431.
- 28) S. Basu, Boiler chemistry control and treatment of feed water, Elsevier SciTech Connect, (2015).
- 29) Handbook of Industrial Water Treatment, General Electric Company, (2012).
- 30) E. J. Bonner; *Prime Conference Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 181 (1967)24.
- 31) I. G. Wenten, F. Arfianto; *Desalination*, 314 (2013) 109.
- 32) K. Matsunami, T. Kato and K. Sugimoto; *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, 45 (1991) 179.
- 33) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions 2nded., English, NACE, (1974).
- 34) B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid and S. Handji; *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1841.
- 35) I. W. Huang, B. L. Hurley, F. Yang and R. G. Buchheit; *Electrochim. Acta*, 199 (2016) 242.
- 36) T. E. Graedel and R. P. Frankenthal; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2385.
- 37) F. Corvo, N. Betancourt, A. Mendoza; *Corros. Sci.*, 37 (1995) 1889.
- 38) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama; *Corrosion*, 56 (2000) 935.
- 39) T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita and H. Uchida; *Corros. Sci.*, 48(2006) 2799.
- 40) D. Cicolin, M. Trueba, S. P. Trasatti; *Electrochim. Acta*, 124 (2014) 27.
- 41) R. W. Revie; John Wiley & Sons, (2008).
- 42) I. M. Allam, J. S. Arlow, H. Saricimen; *Corros. Sci.*, 32 (1991) 417.
- 43) F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nesic and H. Castaneda; *Corros. Sci.*, 52 (2010)

509.

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

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

第2章 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響

2.1 緒言

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

実環境には、塩化物イオンなどのアニオン以外に様々な金属カチオンが存在している。その影響により腐食速度に差が生じたと推測できる。Kako¹¹⁾らは、希薄 NaCl 水溶液中に微量に存在する Al^{3+} が炭素鋼の腐食を抑制することを報告している。Collazo¹²⁾らは、 Mg^{2+} が塩化物イオンを含む環境中で AA2024-T3 の腐食を抑制することを報告している。Prabakaran¹³⁾らは、水溶液中に存在する遊離 Zn^{2+} が炭素鋼の腐食挙動を制御することを報告している。近年、HSAB の概念¹⁴⁾から導かれる金属カチオンの硬さ¹⁵⁾、 X 、に基づいて、異なる金属カチオンの腐食への影響に関する研究がある。Zhang¹⁶⁾らは、304 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす、異なる硬さ、 X 、を持つ金属カチオンの影響を研究し、カチオンの硬さが硬くなると抑制効果が高くなることを報告している。Otani¹⁷⁾らや Saiful¹⁸⁾らは、塩化物イオンを含む水溶液中での金属の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響に着目し、金属カチオンが不働態皮膜上に保護膜を形成することで、塩化物イオンの攻撃を防ぐことを報告している。Saiful らは¹⁹⁾、高温模擬淡水における軟鋼の腐食に及ぼす微量添加した金属カチオンの影響を調査し、 Zn^{2+} の腐食抑制効果が一番高いことを報告している。鋼の腐食における金属カチオンの腐食抑制効果を明らかにするために、Islam ら¹⁸⁻²⁰⁾は、硬軟

酸塩基(HSAB)の概念に基づく金属カチオンの硬さを利用した。彼らは、 Zn^{2+} や Al^{3+} などの硬い金属カチオンは、鋼上に存在する OH^- と結合し、金属カチオン層を形成して、 Cl^- の攻撃から鋼母材を保護することを明らかにした。しかし、Otani ら²¹⁻²³⁾は、模擬淡水における金属カチオンの硬さは炭素鋼の腐食速度を完全に説明できないと報告した。彼らは、金属カチオンの保護作用を説明するために、硬さ、 X 、金属カチオンの水酸化物と $\gamma-Fe_2O_3$ とのモル体積比を組み合わせ、腐食抑制効果指標 Y という新しい指標を提案した²¹⁾。各種金属カチオンの Y は、式 2-1²¹⁾ から計算した。

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

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

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

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

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

2.2 実験方法

2.2.1 試料

炭素鋼 SM490Y 板を $1 \times 1 \times 0.1$ cm に切り出して用いた。組成を Table 2-1 に示す。浸漬試験の試料に対して露出面以外の表面をシリコーン樹脂により被覆した。その後、研磨を容易にするため、一度エポキシ樹脂に埋め込み SiC 研磨

紙で #240 から #4000 まで機械研磨とコロイダルシリカによる鏡面研磨を行った。研磨後の試料は樹脂から取り出して使用した。電気化学試験の試料は、導線を接続した後、エポキシ樹脂に埋め込み、SiC 研磨紙で #240 から #1200 まで研磨を行った。全ての試料は、試験前にエタノールおよび高純度水中で各 300 s 超音波洗浄を行った。

2.2.2 模擬淡水

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

2.2.3 浸漬腐食試験

浸漬腐食試験は、試料を 298 K, 大気解放の 15 cm³ の溶液中に 259.2 ks (三日間)浸漬した。模擬淡水及び試料を保持するのにガラス容器を用い、試験中のガラス容器は蓋で密封せず大気開放の状態だった。浸漬前後の試料の質量変化を分析天秤で計測し、式 2-3 から計算した。ここで、 M_1 は浸漬前の質量(mg), M_2 は浸漬後に超音波洗浄, 乾燥した試料の質量(mg), S は試料の表面積(cm²)である。

$$\text{Mass Change (mg/cm}^2\text{)} = \frac{M_1 - M_2}{S} \quad 2-3$$

2.2.4 電気化学試験

電気化学測定には、コンピュータ制御のポテンショスタットと三電極セル (IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)を用いた。対極に Pt 板, 参照極に飽和 KCl の Ag/AgCl 電極(SSE)を用いた。試料を溶液に浸漬した後, 3600 s 浸漬電位(OCP)を測定した。その後, 動電位分極測定および電気化学インピーダンス (EIS)測定を行った。動電位分極測定は, 走査速度 1 mV/s で OCP \pm 50 mV から, アノード方向とカソード方向, 別々に行った。EIS 測定は, 浸漬電位において

周波数範囲 10 kHz~10 mHz, 交流振幅 10 mV で行い, 得られたデータの解析には, ポテンショスタットに付属のソフトを用いた。再現性を確認するため, 全ての測定は 3 回以上実施した。

2.2.5 表面観察と分析

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

2.3 結果

2.3.1 浸漬試験

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

物と不働態皮膜との結合力にも影響することが示唆される。

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

2.3.1 電気化学試験

2.3.2.1 OCP と動電位分極

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

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

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

2.3.2.2 電気化学インピーダンス

炭素鋼の初期腐食挙動と表面酸化皮膜に及ぼす金属カチオンの影響を調査するために、電気化学インピーダンス測定を行った。Figure 2-6 に各溶液に 3600 s 浸漬した試料の(a)インピーダンスと(b)位相を示す。Figure 2-6 (c)の等価回路から求めた線を Figure 2-6 (a)と(b)にあわせて示す。ここで用いた等価回路は、欠陥を有する保護膜で覆われた電極に適用されているものである²⁶⁾。等価回路中、 R_{sol} は溶液抵抗、 R_d は保護膜に存在する欠陥中の溶液抵抗、 R_{ct} は保護膜に存在する欠陥中の金属/溶液界面の電荷移動抵抗、 Q_{dl} は保護膜に存在する欠陥における金属/溶液界面の二重層の容量、 Q_f は保護膜の容量である。なお、実験結果から理想的なキャパシタンスとは言えないため、容量成分としてコンスタント・フェイズ・エレメントを採用した。図に示すように、この等価回路から求めた線は、実験結果と良く一致している。Figure 2-6 (a)と(b)より Zn-S は他の溶液と比べて最も大きなインピーダンスと位相変化を示すことがわかる。低周波領域のインピーダンスの値を比較することで浸漬する模擬淡水ごとに異なる電極の表面抵抗を比較できるため、低周波領域のインピーダンスの大きさは鋼上に形成した金属カチオンによる保護被膜の腐食抑制効果を表しているといえる^{19, 20)}。低周波領域のインピーダンスの値を比較すると、Zn-S に浸漬した試料のインピーダンスの値が最も大きいことから、Zn-S 中で形成した表面被膜は腐食抑制能が最も高いと考えられる。

異なる金属カチオン溶液中に浸漬した試料の電気化学インピーダンスの解析より得られた各種パラメタを Table 2-3 にまとめて示す。Table 2-3 に示された値は全て 3 回の測定で得られた実験値に対する Curve fitting で得られた値の平均値である。Table 2-3 の R_{ct} の値は Zn-S > Mg-S > Na-S の順で大きいことから、Saiful らが報告しているように²⁰⁾、溶液中に存在する Zn^{2+} により炭素鋼表面に Zn 層が形成し、その層が電荷移動を阻害している可能性を示唆している。この順で模擬淡水中の炭素鋼の耐食性は高いと考えられる。加えて、保護被膜の欠陥内部の電気二重層の Q_{dl} は、Zn-S の値が Na-S と Mg-S の値に比べて減少していることがわかる。Mahdavian²⁷⁾らの報告によると、この等価回路における Q_{dl} の値は保護被膜中の欠陥による鋼の露出部の総面積に依存すると報告

している。そのため、 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_{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、被膜の腐食抑制能を向上したと推察する。

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

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

2.3.3 表面観察と分析

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

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

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

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

Figure 2-11 (a), (c) と (e) は、Na-S, Mg-S, Zn-S に浸漬した試料の O 1s スペクトルを示したものである。529.2-529.4 eV, 531.0-531.6 eV 付近に酸化物や水酸化物に関連する 2 つのピークが観測された^{28),29)}。Figure 2-11 (b), (d) は各金属カチオン含有溶液に浸漬した試料の Na 1s および Mg 2p スペクトルであり、Na 1s および Mg 2p のピークが観測されなかったことが確認された。Figure 2-11 (f) は Zn-S に浸漬した試料の Zn 2p_{3/2} スペクトルであり、1022.2eV に Zn (OH)₂ に関連する明確なピークが観測される¹⁹⁾。この結果は、 Zn^{2+} が水酸化物として表面に存在し、さらに脱水素化プロセスによって不働態皮膜と化学結合を形成し、溶液中の炭素鋼上に金属カチオン層が形成されたことを示唆している。この金属カチオン層は、Cl⁻ の侵入に対して優れた保護能力を持ち、炭素鋼の溶解を抑制することができると考えられる。

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

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

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

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

2.4 考察

これまでの結果から、炭素鋼の腐食挙動は溶液中の金属カチオンに影響され

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

各模擬淡水における炭素鋼の金属カチオンによる腐食機構を Figure 2-15 に示す。中性溶液における炭素鋼に形成される不働態皮膜は、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から構成されていることが報告されている³⁰⁾。Gaillard³¹⁾らは、その酸化物表面が水酸基の層で覆われていることを報告している。Na と Mg は、XPS の結果より表面に存在しないことから、炭素鋼表面の皮膜が塩化物イオンの攻撃を受けて破壊し、その部分から腐食が容易に進行すると考えられる(Figure 2-15 (a, b))。

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

2.5 結論

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

- (1) 模擬淡水における炭素鋼 SM490Y の腐食挙動は金属カチオンによって変化し、浸漬後の表面形態も変化した。
- (2) 本研究で用いた 3 種類の模擬淡水において、 Zn^{2+} が存在する溶液中の炭素

鋼 SM490Y の腐食速度は最も小さかった。

(3) 本研究で用いた 3 種類の金属カチオンのうち、 Zn^{2+} を含む Zn-S 溶液に浸漬試験した試料表面でのみ溶液由来の Zn^{2+} が検出された。

(4) Zn^{2+} は炭素鋼の不働態皮膜と保護層を形成して、塩化物イオンの攻撃を防ぎ、炭素鋼の腐食速度を低下させる腐食抑制機構を提案した。

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

参考文献

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

- 25) K. Otani, Md. S. Islam, and M. Sakairi: *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) C498.
- 26) F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gergaud and O. Thomas: *Thin Solid Films*, 359 (2000) 221.
- 27) M. Mahdavian and R. Naderi; *Corros. Sci.*, 53(2011) 1194.
- 28) S. Ningshen, M. Sakairi, K. Suzuki, and S. Ukai, *Corros. Sci.*, 78 (2014) 322.
- 29) L. Li and M. Sakairi, *tetsu-to-Hagane*, 107 (2021) 1066.
- 30) M. Cohen: *J. Phys. Chem. A*, 56 (1952) 451.
- 31) F. Gaillard, E. Peillex, M. Romand, D. Verchere and H. Hocquau: *Surf Interface Anal.*, 23 (1995) 307.
- 32) M. Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, National Association of Corrosion Engineers, Huston Texas (1972) 307.

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

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.16	0.28	1.41	0.014	0.002	Bal.

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

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

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

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

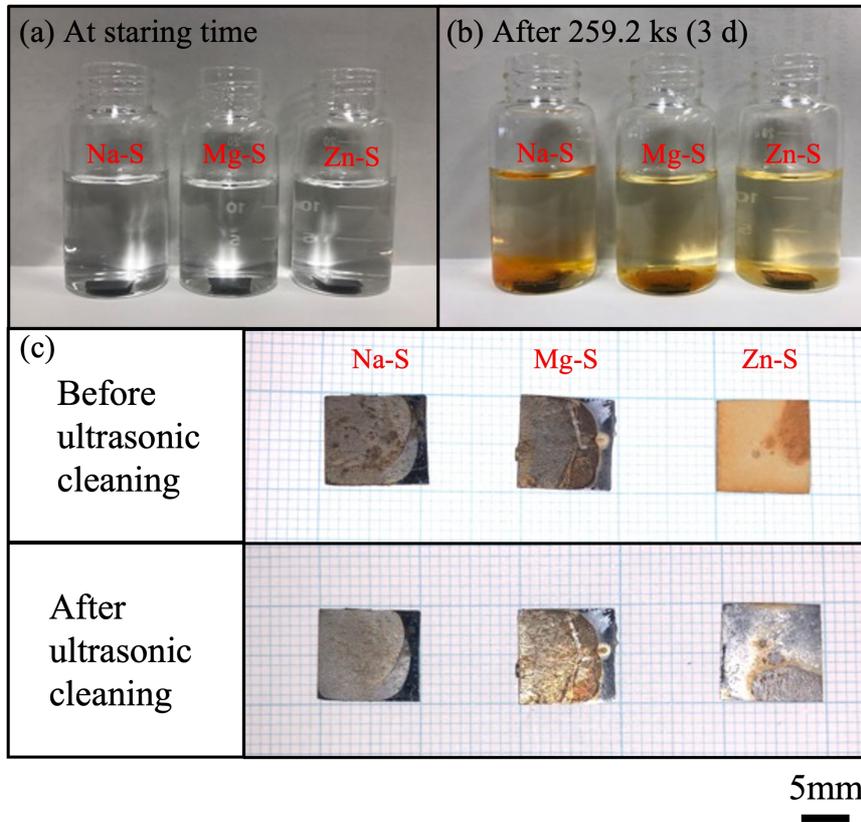


Figure 2-1 Appearance of specimens after immersion in the solution with metal cations (a) at starting time, (b) at immersion for 259.2 ks (3 d), and (c) surface images of immersed samples before and after ultrasonic cleaning.

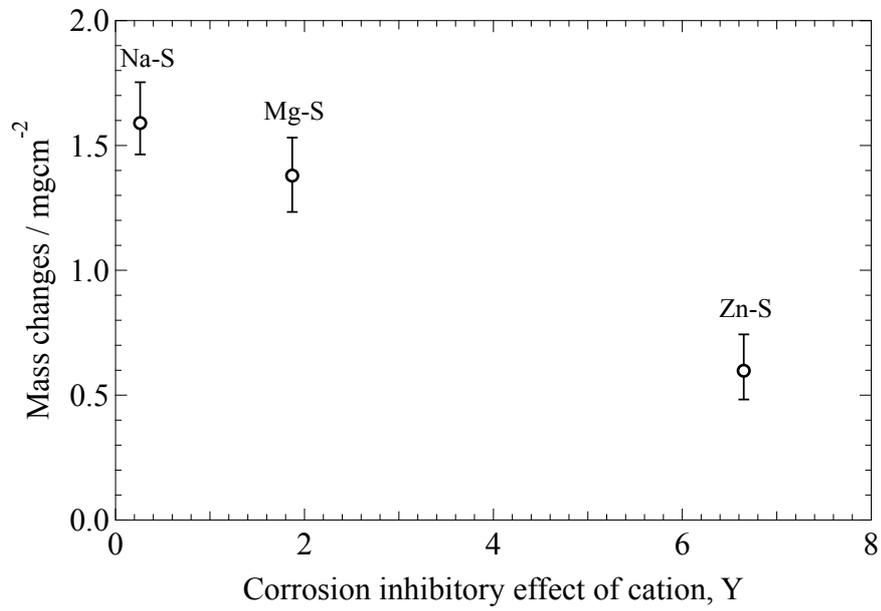


Figure 2-2 Mass changes as a function of Corrosion inhibitory effect of cations, *Y*.

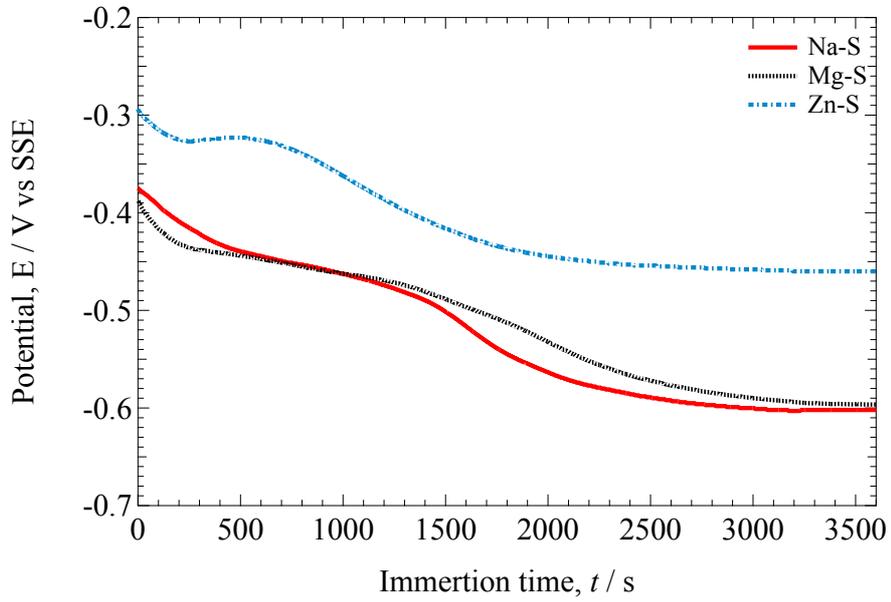


Figure 2-3 Open circuit potential obtained in solutions with different metal cations.

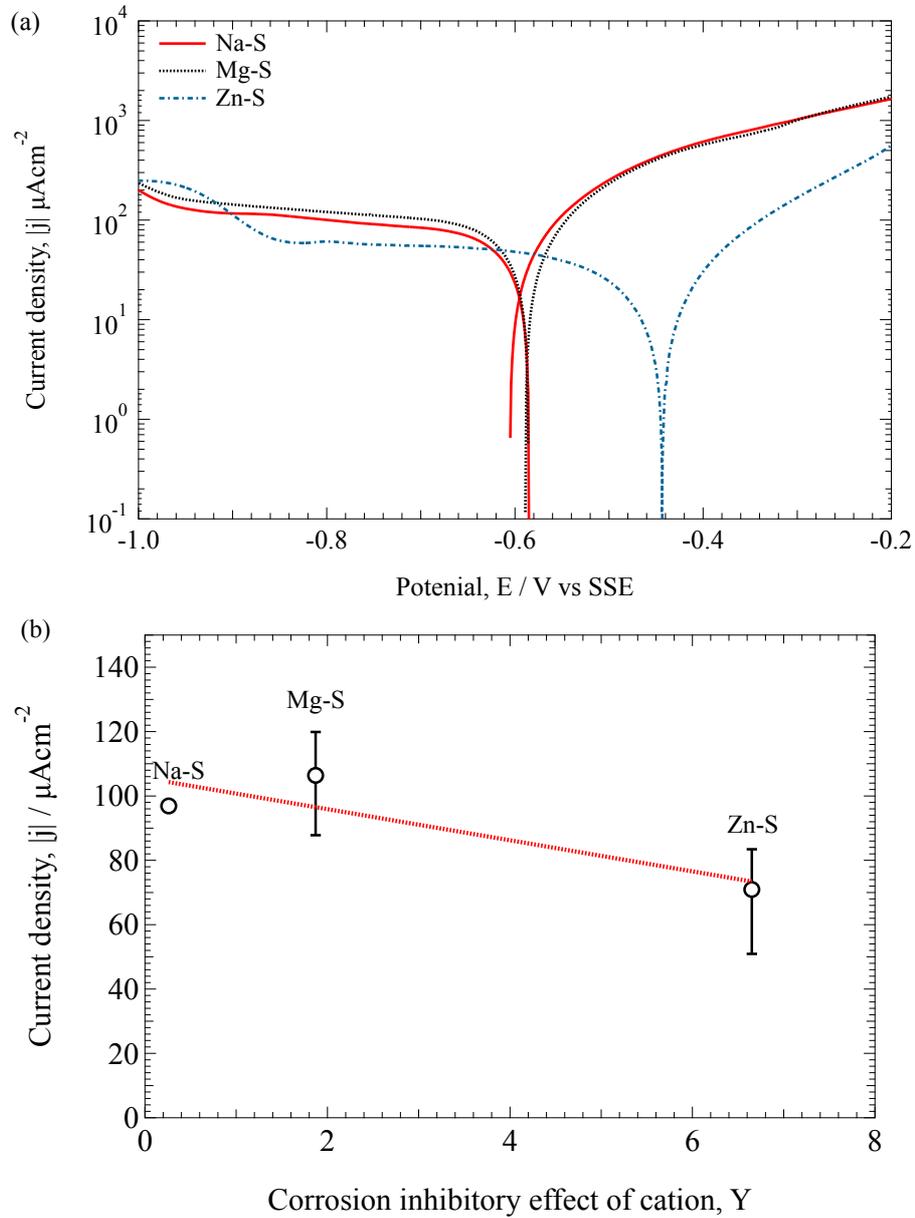


Figure 2-4 (a) Polarization curves and (b) oxygen diffusion limiting currents of specimens immersed in solutions with different metal cations.

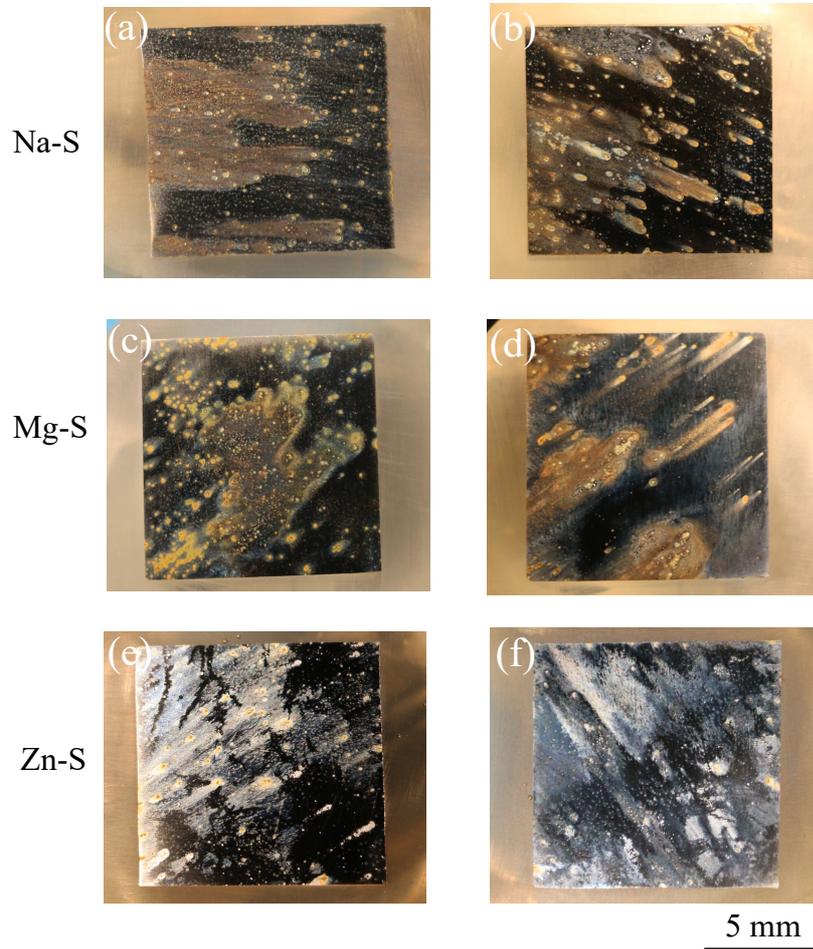


Figure 2-5 (a), (c) and (e) appearance of specimens immersed after anodic polarization, and (b), (d) and (f) appearance of specimens after cathodic polarization.

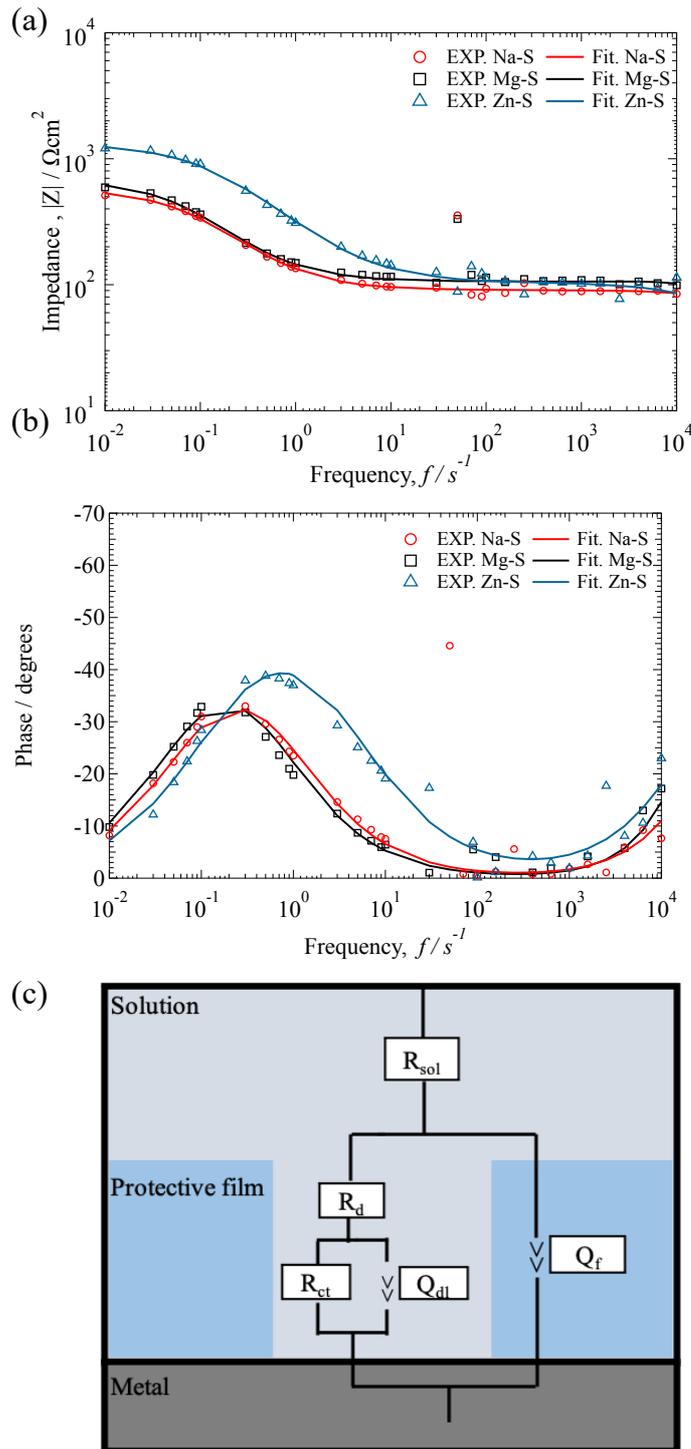


Figure 2-6 EIS results after immersion for 3.6 ks in the solutions with metal cations, Bode diagram of (a) impedance and (b) phase shift, (c) equivalent circuit model used to fit the EIS data.

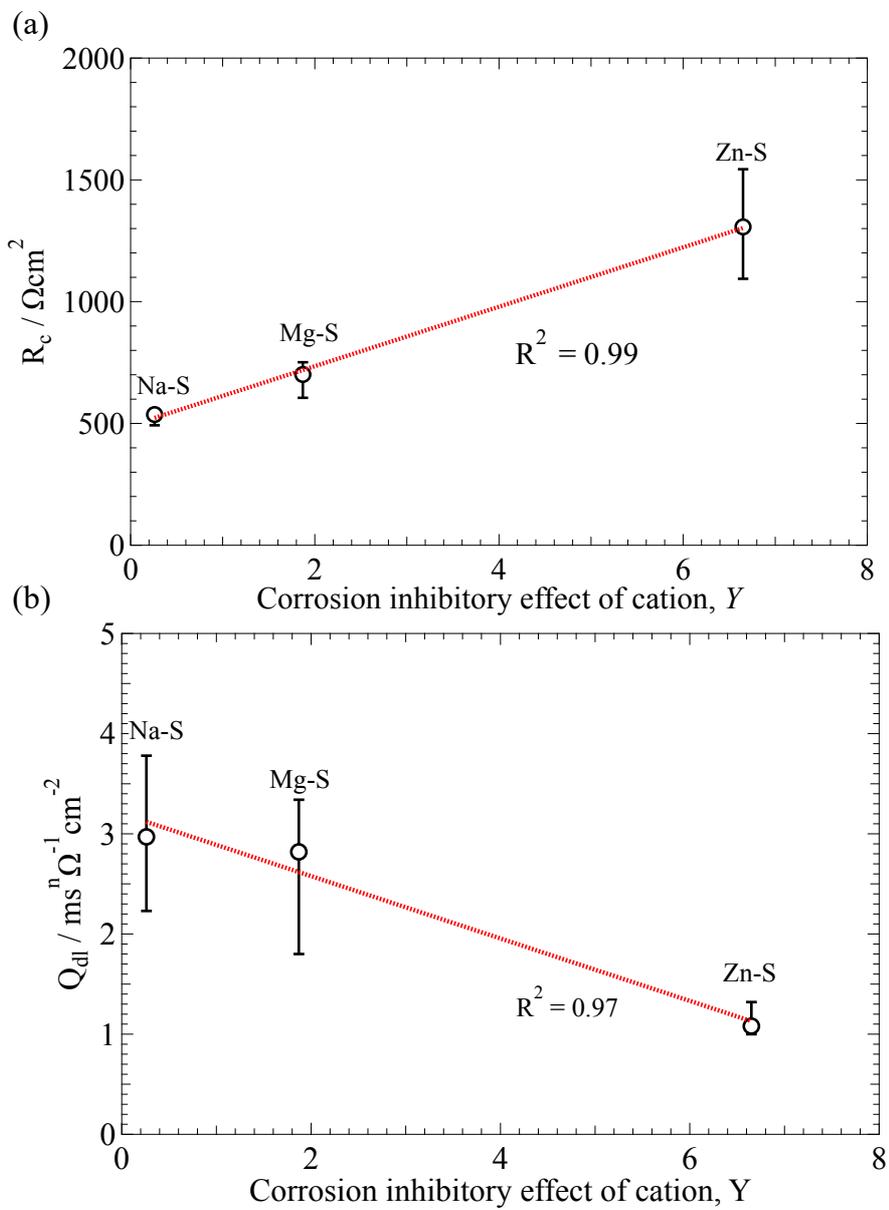


Figure 2-7 (a) R_{ct} and (b) Q_{dl} as a function of corrosion inhibitory effect of cation, Y .

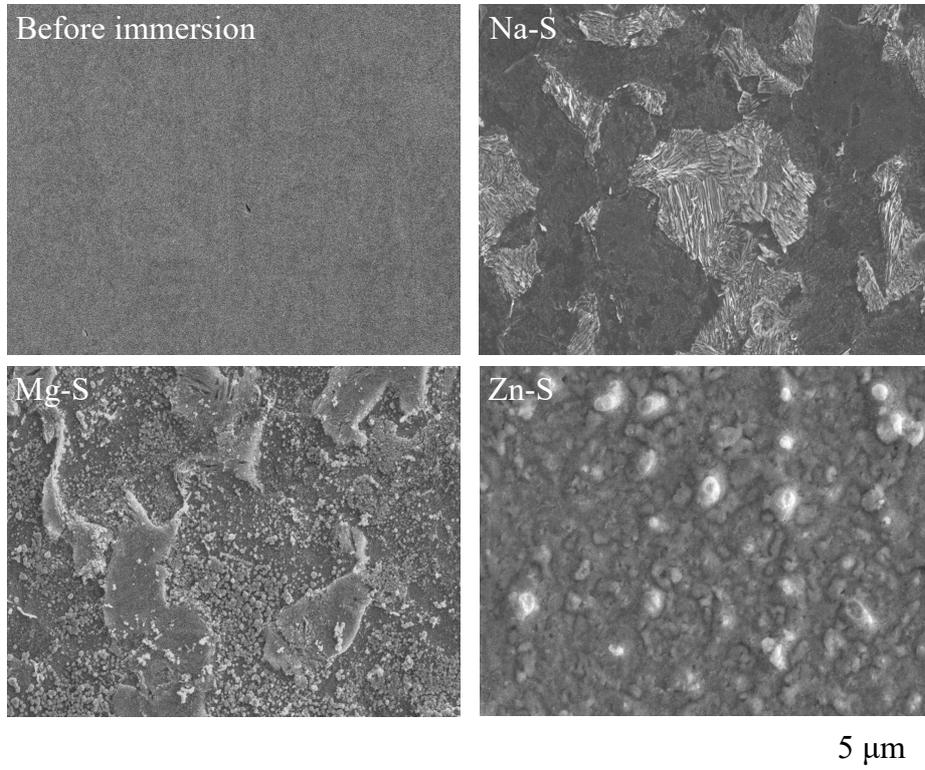


Figure 2-8 Surface SEM images of specimen after immersion in the solutions for 3 d at 25°C.

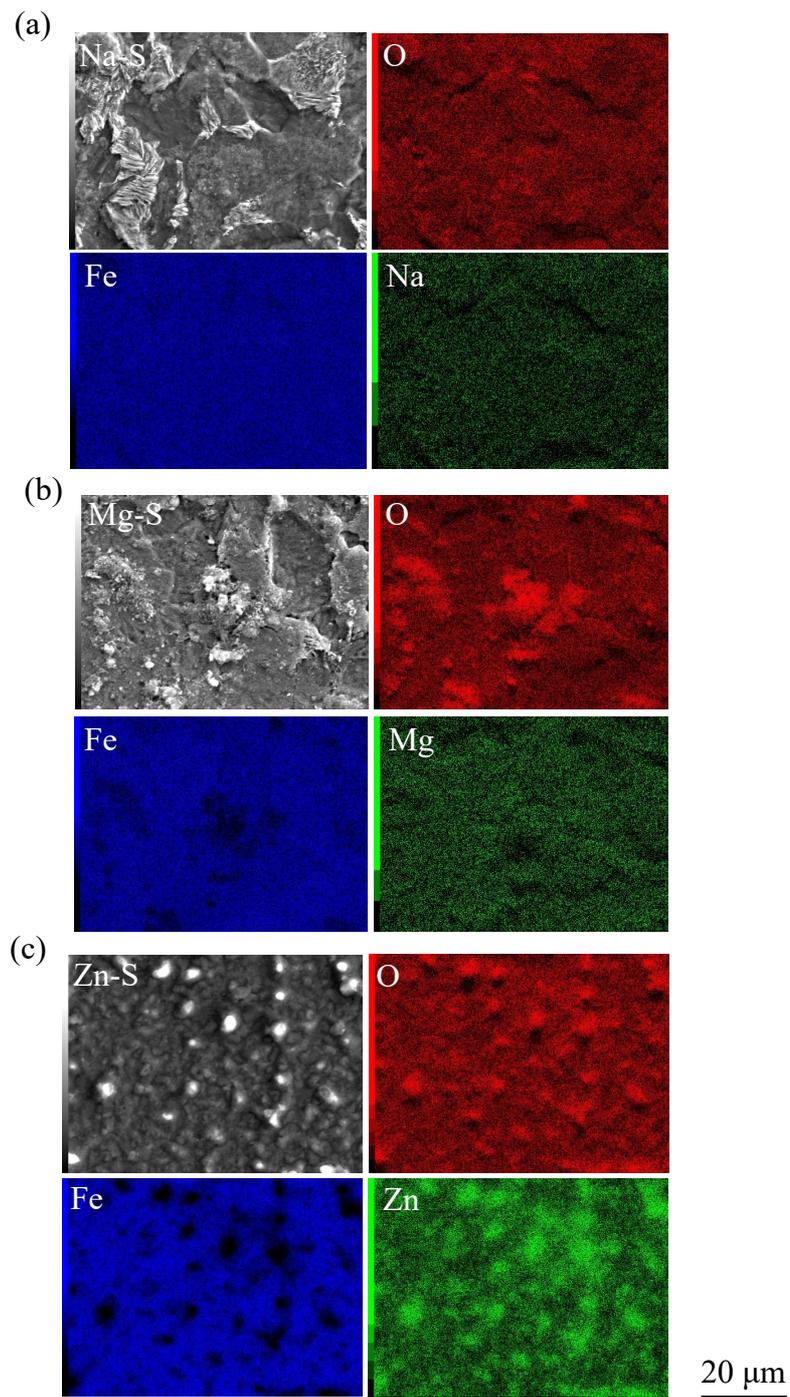


Figure 2-9 EDS mapping image of analysis area after immersion in the Na-S, Mg-S and Zn-S.

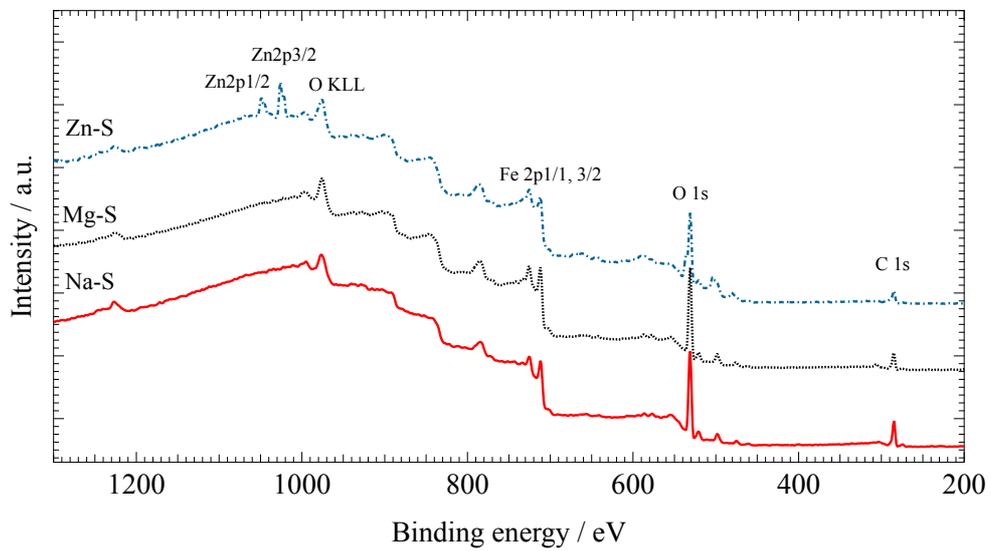


Figure 2-10 XPS wide spectra of carbon steel surface after 3d immersion in the solution with metal cations.

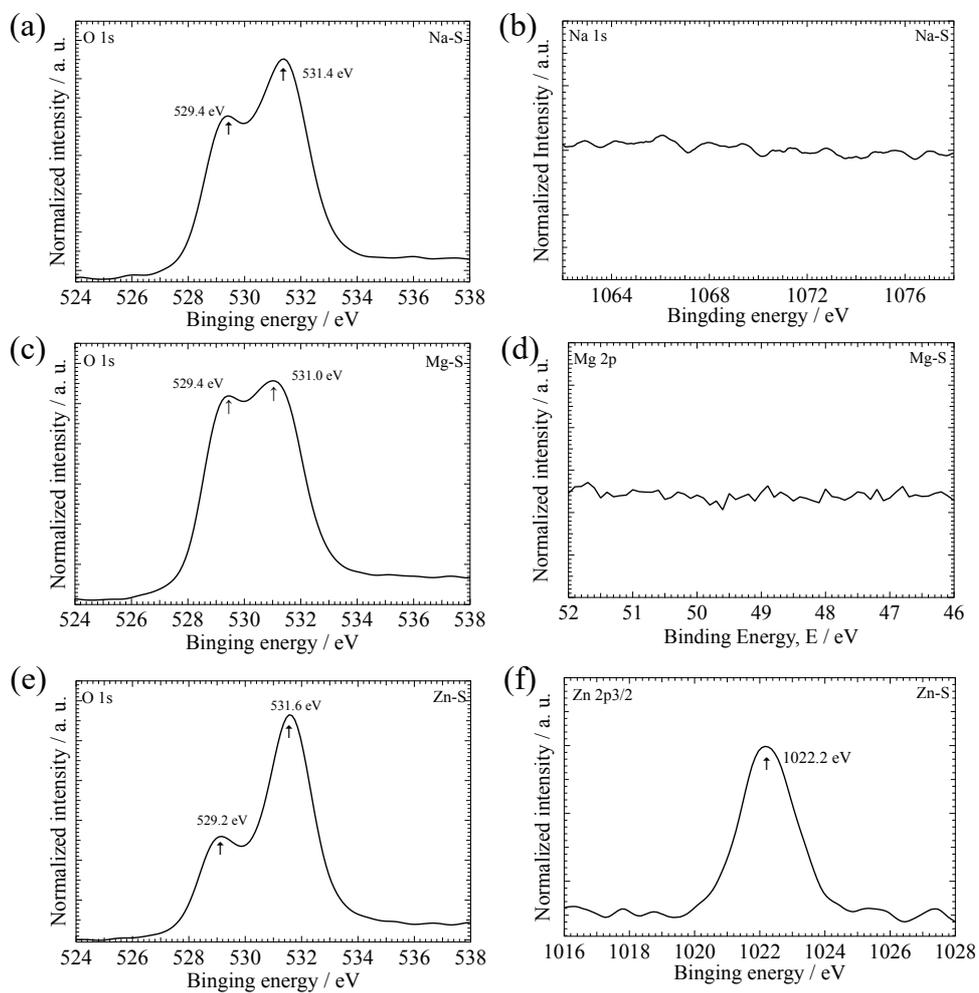


Figure 2-11 XPS narrow spectra (a) O 1s and (b) Na 1s of specimen immersed in Na-S, (c) O 1s and (d) Mg 2p of specimen immersed in Mg-S, (e) O 1s and (f) Zn 2p_{3/2} of specimen immersed in Zn-S.

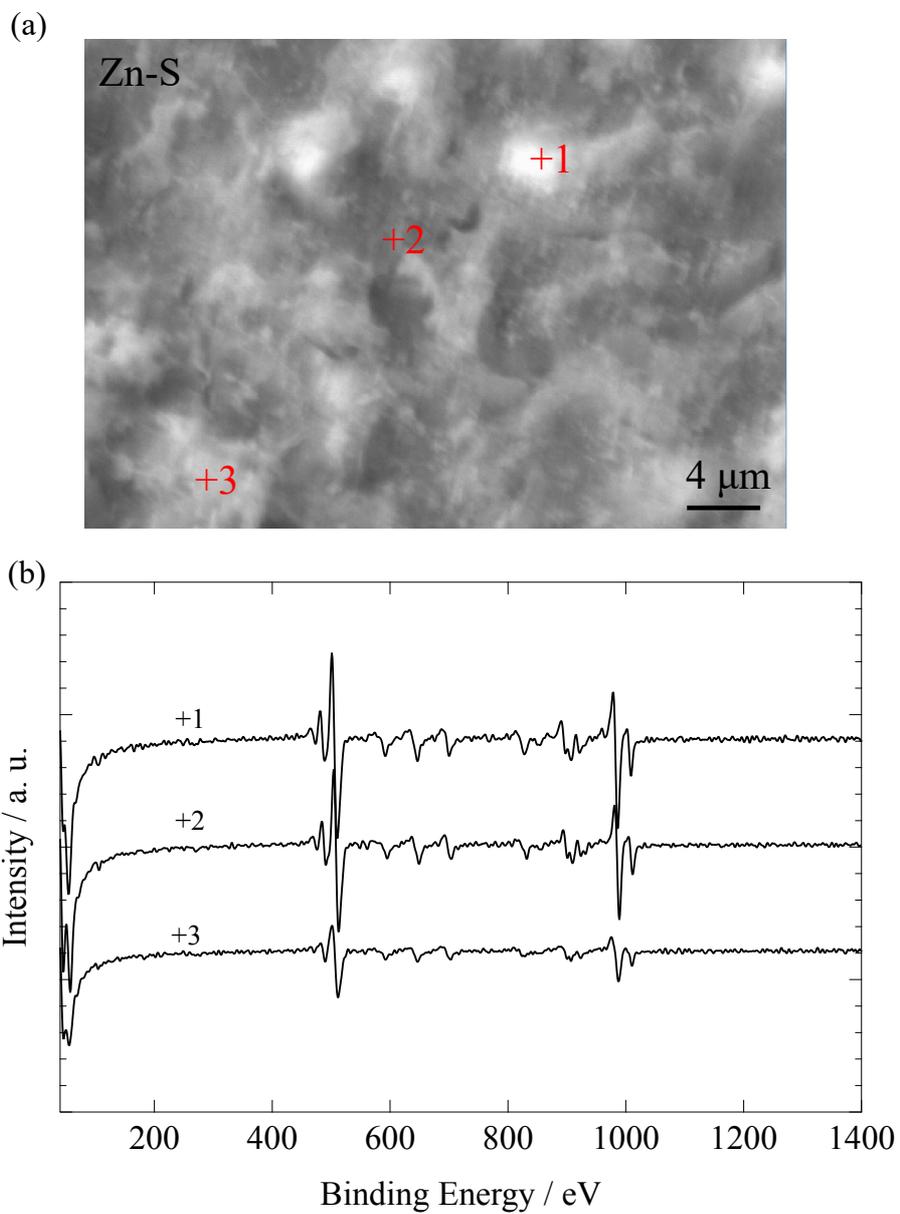


Figure 2-12 Results of the AES analysis of specimens after immersion in the Zn-S for 3 d.

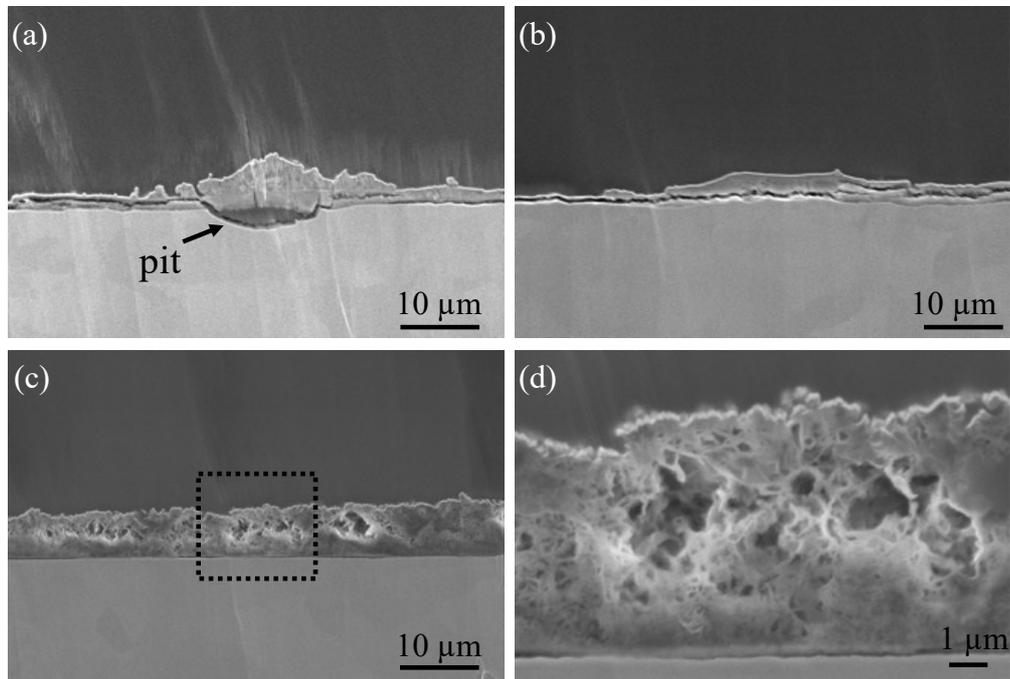
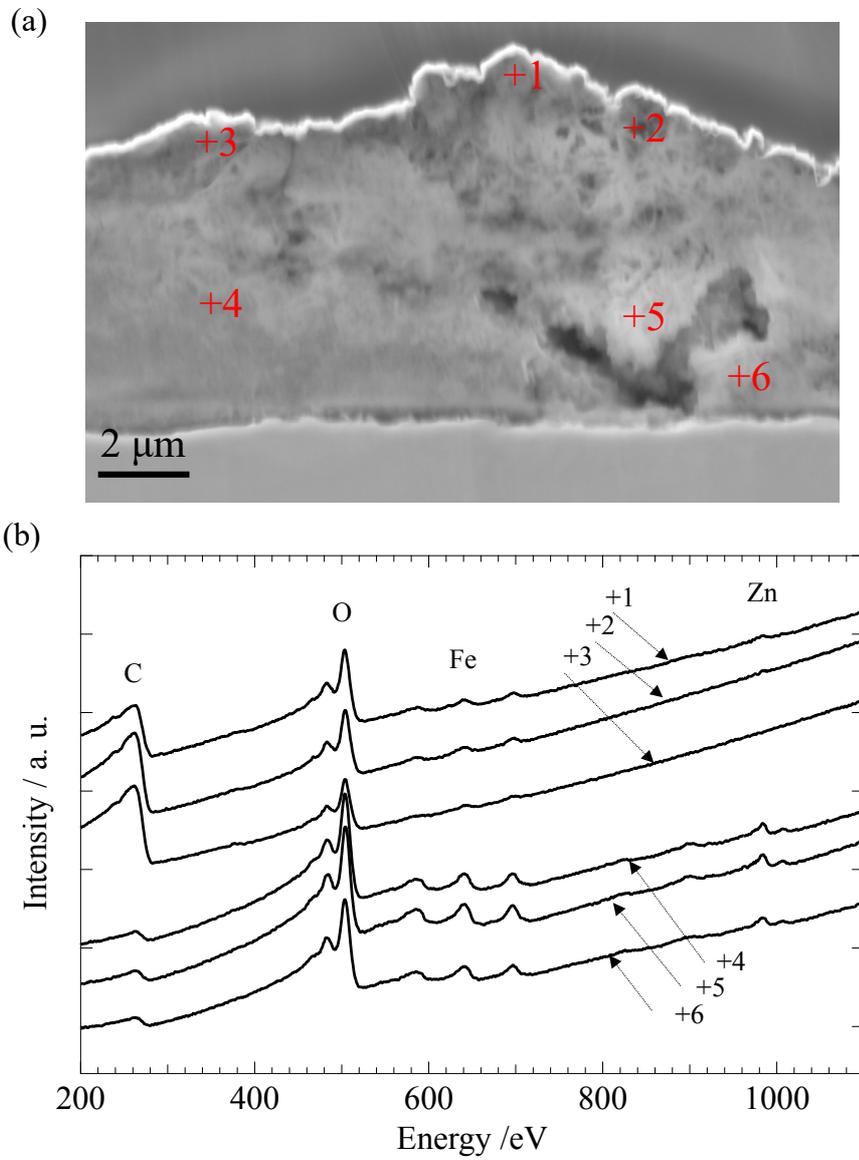


Figure 2-13 Cross-sectional SEM images of the specimen after immersion for 3 d in (a) Na-S, (b) Mg-S, (c) Zn-S and (d) magnified image of black area in (c).



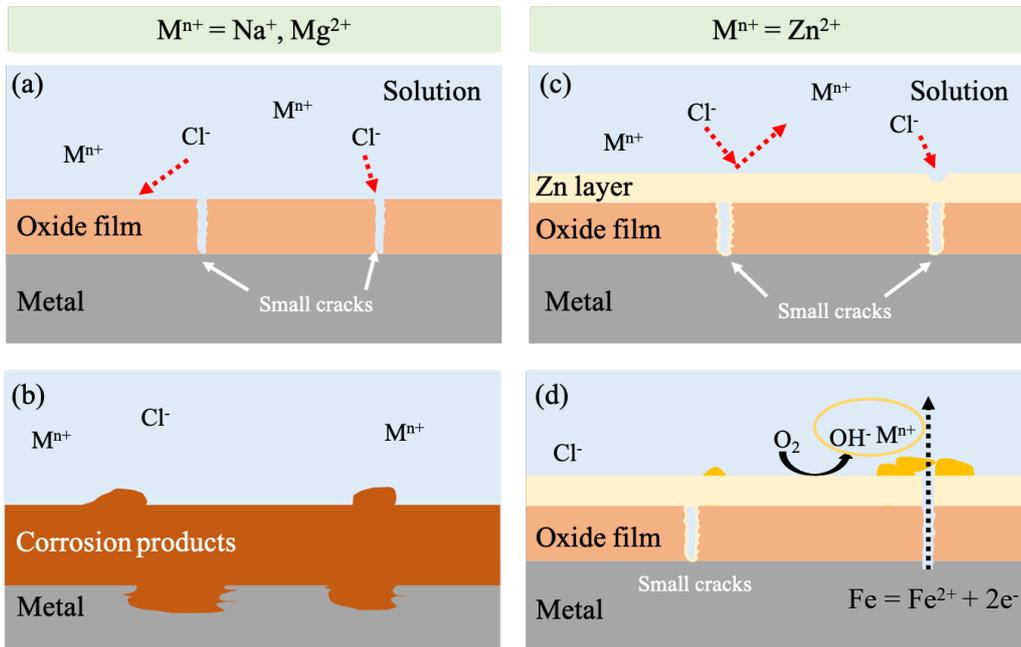


Figure 2-15 Possible corrosion and inhibition mechanism of metal cations, (a), (b); ($M^{n+} = Na^+, Mg^{2+}$) with the passive film of carbon steel in 10 mM Cl^- aqueous solution. (c) and (d) : Zn^{2+} with the passive film of carbon steel in 10 mM Cl^- aqueous solution.

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

3.1 緒言

アルミニウム合金 2024-T3 は軽量で優れた機械性能を有し、航空宇宙分野における広く使用されている¹⁻³⁾。これは、アルミニウム中に合金元素が添加されているためである⁴⁻⁷⁾。しかし、アルミニウム合金中の金属間化合物粒子の存在により、アルミニウム合金母材と局部電気化学セルを形成し、合金元素の添加により局部腐食可能性が高くなる。水溶液環境における、アルミニウム合金の腐食は広く研究され、溶存酸素と塩化物イオン濃度が重要な因子であることが明らかにした⁸⁻¹⁰⁾。不動態膜が塩化物イオンによって破壊され、アルミニウム合金の腐食が始まる。AA2024-T3 中に存在する金属間化合物の粒子は、主に S 相と呼ぶ Al_2CuMg である。S 相中の Mg と Al は、腐食性の強い塩化物イオン溶液におけると優先的に溶解し、Cu が濃縮され¹¹⁻¹³⁾、残留した Cu によって局部腐食速度が加速されることになる。不動態皮膜の破壊速度は溶液中の塩化物イオン濃度の上昇に伴い増加する¹⁴⁻¹⁶⁾。

アルミニウム合金の防食方法として、コーティング^{17,18)} やインヒビター^{19,20)} などがあるが、防食コストが高く、環境への有害影響も増大している。環境に無害および廉価で、取り扱いが簡単なインヒビターの開発が望まれている。金属カチオンが水溶液中の金属の腐食を抑制することは多くの研究者が報告した²¹⁻²⁷⁾。Khedr らは^{27,28)}、中性および酸性の塩化物イオンを含む環境において低濃度のカソード反応の電子をトラップすることにより、遷移金属および重金属カチオンはアルミニウムの腐食を抑制する可能性があるとの観察している。加藤らは²⁹⁾、0.14 mM NaCl 溶液中の微量の Al^{3+} が $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ保護層を形成し、炭素鋼の腐食を抑制することを報告した。Collazo らは³⁰⁾、 Mg^{2+} が S 相粒子の溶解速度を低下させ、Al の腐食を抑制することを報告した。Islam らは³¹⁾、NaCl 溶液中の Zn^{2+} の濃度が高くなると、溶液中の炭素鋼の腐食速度が低下することを報告した。しかし、塩化物イオン含有する水溶液における AA2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響は解明されていない。

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

3.2 実験方法

3.2.1 試料

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

3.2.2 模擬淡水

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

3.2.3 浸漬腐食試験

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

た

浸漬試験前後の質量変化は、式 3-1 により試料の腐食速度を計算した。

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

M_1 と M_2 は浸漬実験前後試料の質量(mg), D は試料の密度(g/cm^3), S は試料の露出面積(cm^2), t は浸漬試験の時間(日間)である。

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

3.2.3 電気化学試験

電気化学試験は、模擬淡水においてコンピュータ制御したポテンショスタット(IVIUM TECHNOLOGIES, Compactstat)と標準的な 3 電極セルを用いて行った。対電極には 18 cm^2 の Pt 板を、参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl (SSE)を用いた。電気化学試験に使用した試料の露出表面積は 0.49 cm^2 であった。測定前に試料を 298 K に保持した各溶液に 3.6 ks (1 h) 浸漬し、開回路電位(OCP)を測定した。耐食性を評価するために動電位分極測定を浸漬電位からそれぞれカソード方向とアノード方向に、 1 mV/s の走査速度で行った。電気化学インピーダンス分光法(EIS)は、浸漬電位において、周波数範囲 10^4 Hz から 10^{-2} Hz まで、交流振幅 10 mV で実施した。電気化学試験の結果は IVIUM Software によって解析した。各測定は 3 回ずつ行い、再現性を確認した。

3.3 結果

3.3.1 1 mM 塩化物イオン含有溶液に浸漬前後の試料写真

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

表面は平滑であることがわかる。写真からは確認しにくい金属光沢を持っていた。

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

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

3.3.2 10 mM 塩化物イオン溶液に浸漬後試料の表面写真

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

の腐食生成物で覆われ、21 日間浸漬した試料表面が完全に灰色の腐食生成物で覆われることがわかる。しかし、Zn-S₁₀に浸漬した試料表面は部分的に灰色腐食生成物に覆われている。

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

3.3.3 浸漬前後の質量変化

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

Figure 3-7 は異なる模擬淡水における 21 日間浸漬後試料の腐食速度と Y の関係を示す。この結果から、Zn²⁺が AA2024-T3 に対して最も優れた腐食抑制効果を有することがわかる。Figure 3-7 (a)と(b)の相関係数は 0.98 と 0.93 と 1 に近いことから、腐食速度と模擬淡水中の金属カチオンの Y の間に強い正の相関があることがわかる。この結果は、模擬淡水中の AA2024-T3 に及ぼす腐食抑制効果は、模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が大きいほど向上することを示している。

3.3.4 浸漬後試料表面の XPS 分析

XPS 分析は浸漬後試料表面への金属カチオンの影響を調べるために行い、

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

3.3.5 浸漬後の試料断面分析

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

T3 表面の金属カチオン層は初期の塩化物イオンの攻撃から保護され、腐食を抑制することができる。

3.3.6 浸漬後試料の断面 AES 分析

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

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

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

と共に、Zn の腐食生成物として析出し。しかし、長時間浸漬により、溶液中の Zn^{2+} はすべて Zn の腐食生成物に変換し、その後生成した腐食生成物が全て Al の腐食生成物となる。このことから、長期間浸漬することで多層構造を持つ腐食生成物(Al-rich layer / Zn-rich layer / Al-rich layer)が形成することが示唆される。

3.3.7 電気化学試験

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

Figure 3-16 に各溶液における AA2024-T3 の動電位分極曲線を示す。一般的に、腐食生成物が電極表面に析出し、カソード領域への酸素拡散が制限されると、限界電流は減少する³⁸⁾。Zn-S₁₀ に浸漬した試料は、-0.55V から-1.0V の間で高いカソード電流密度を示す。これは、二つの理由から考えられる。塩化物イオン溶液における限界電流の領域に Zn^{2+} また腐食生成物の還元が起こす及び腐食生成物の生成に伴う酸素の還元様式も変化する³⁹⁾。また、カソード分極曲線に酸素拡散限界電流が観測できる。これは酸素の拡散がカソード反応を制御することを意味する³³⁾。アノード分極の結果から、アノード電流密度は OCP より正方向に電位を走査すると、急激に増加するが、アノード分極挙動に溶液中に存在する金属カチオンによる有意な差はみられない。

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

中で形成した保護膜が他の模擬淡水中で形成した保護膜より優れていることを意味する。

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

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

3.4 考察

これまでの結果から、使用した金属カチオンの中で Zn^{2+} が最も優れた腐食抑制効果を示す。そこで、異なる金属カチオンを含む模擬淡水に浸漬した AA2024-T3 の腐食機構について模式図を用いて説明する。

Figure 3-18 (a), (c)に、 Na^+ 、 Mg^{2+} などの Y の小さい金属カチオンを含む溶液における AA2024-T3 の腐食機構を示す。Figure 3-8 に示した XPS の結果から、 Na^+ はアルミニウム合金上の不働態膜と化合物を形成して結合していない。Alwitt は³⁷⁾、模擬淡水におけるアルミニウム合金表面の不働態皮膜が多層構造

をしており、外側は水酸化物で内側は酸化物であると報告している。HSAB 理論に基づくと、 Mg^{2+} が硬い酸、 OH^- が硬い塩基に分類される。そのため、 Mg^{2+} は不働態皮膜外層の OH^- と結合し、金属カチオン層を形成すると考えられる。しかし、 $Mg(OH)_2$ と Al_2O_3 のモル体積比が大きすぎるため、保護性のある金属カチオン層が形成できないため、 Mg^{2+} は塩化物イオンの攻撃を抑制できないと言える。

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



既に述べたように、 X の大きい金属カチオンは不働態皮膜に吸着しやすく、 OH^- と結合して AA2024-T3 上に金属カチオン層を形成するものと考えられる。浸漬試験から、 $Zn-S_{10}$ に短時間浸漬した試料の腐食速度は、 $Na-S_{10}$ や $Mg-S_{10}$ に浸漬した際と同等である。これは、AA2024-T3 上に存在する Al_2O_3 の酸化皮膜が塩化物イオンの攻撃を防ぐためと考えられる。電気化学測定の結果から、 Y の大きなカチオンが模擬淡水に存在するほど Q_{dl} の値が小さくなるという皮膜の欠陥部が減少していることを示唆する結果が得られた。これは Y が大きいほど密な金属カチオン層が形成することで、アルミニウム素地の露出面積が減少したことに起因していると考えられる。また、AES 断面分析で Zn は、腐食生成物と AA2024-T3 との界面付近には観察できなかった。Pourbaix diagram より⁴⁰⁾、今回の濃度において Zn^{2+} は pH=6 付近で水酸化物として析出する。用いた模擬淡水の初期 pH は 5.5 程度であったため、腐食の初期段階における、 Zn^{2+} は析出できず、AES での検出に必要な濃度ではなかったと考えられる。しかし、先行研究から薄い Zn^{2+} を含むカチオン層が不働態皮膜最外層に形成されるため、この保護作用により、AA2024-T3 の孔食を抑制したと考えられる。Figure 3-13 と Figure 3-14 に示すように、腐食生成物の中央部に Zn が存在することから、アルミニウムの腐食過程で酸素の還元(式 3-3)反応により溶液の pH

が上昇し、pHが6より高くなるとアルミニウム合金上にZnOまたはZn(OH)₂が析出する。長時間の浸漬で腐食生成物中に形成する緻密な金属カチオン層が、長時間の浸漬時に塩化物イオンの攻撃とAA2024-T3の溶解を抑制していたことを示唆している。

3.5 結論

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

1. AA2024-T3の腐食速度は、短時間浸漬を除いて、模擬淡水中の指示指標*Y*の増加とともに減少する。
2. 異なる金属カチオンを含む溶液に浸漬した後、SEMにより異なる表面形態が観察する。
3. 浸漬および電気化学的な結果から、Zn-S₁₀に浸漬した試料は最も高い腐食抑制効果を示し、アルミニウム合金を塩化物イオン攻撃から保護することがわかる。
4. Zn²⁺を含む模擬淡水に浸漬した試料は、AA2024-T3にZn-rich層とAl-rich層を含む保護的な多層腐食生成物を形成する。
5. Zn-rich層は塩化物イオンの侵入を防ぐバリアを形成し、AA2024-T3の腐食を抑制する。

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

参考文献

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

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

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

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

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

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

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

Solution	R_s (Ω cm ²)	R_d (Ω cm ²)	R_{ct} (k Ω cm ²)	Q_f (μ s ^{n_f} Ω^{-1} cm ⁻²)	Q_{dl} (μ s ^{n_{dl}} Ω^{-1} cm ⁻²)	n_f	n_{dl}
Na-S	66.7	398	11.41	0.34	6.5	0.84	0.79
Mg-S	60.0	386	22.24	0.187	5.8	0.89	0.75
Zn-S	60.9	512	29.19	1.63	2.0	0.91	0.88

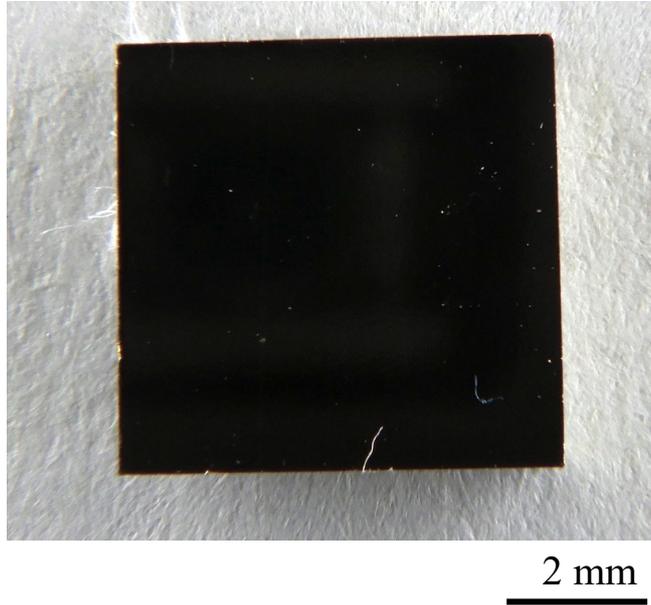


Figure 3-1 Surface digital camera image of the specimens before immersion

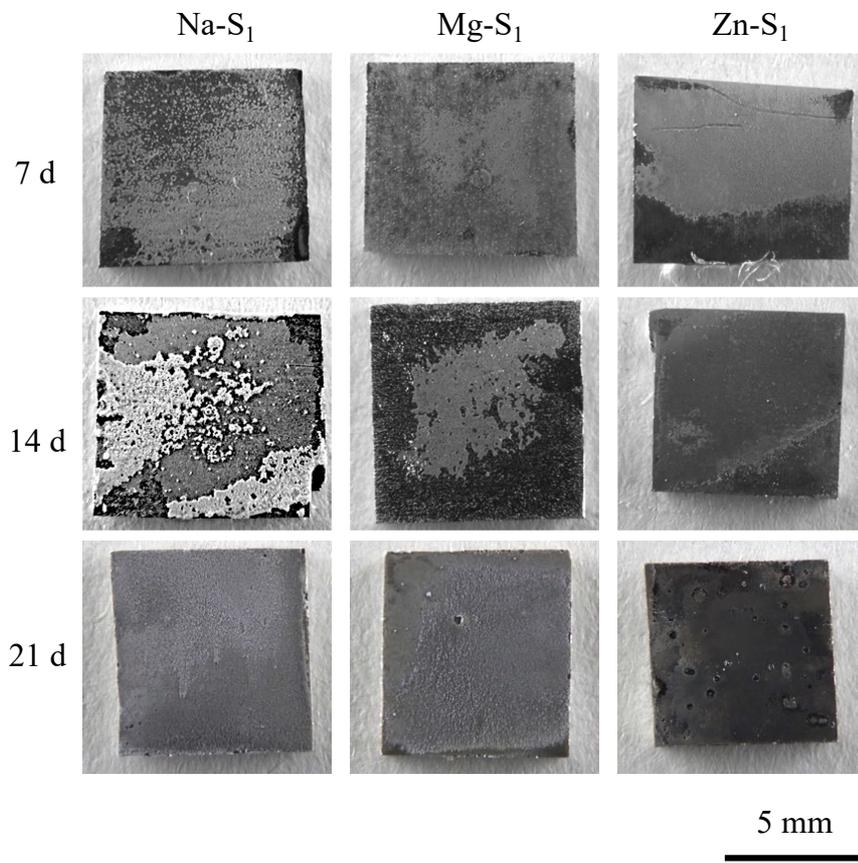


Figure 3-2 The appearance of specimens after immersed from 7 to 21 d in 1 mM chloride ions solutions.

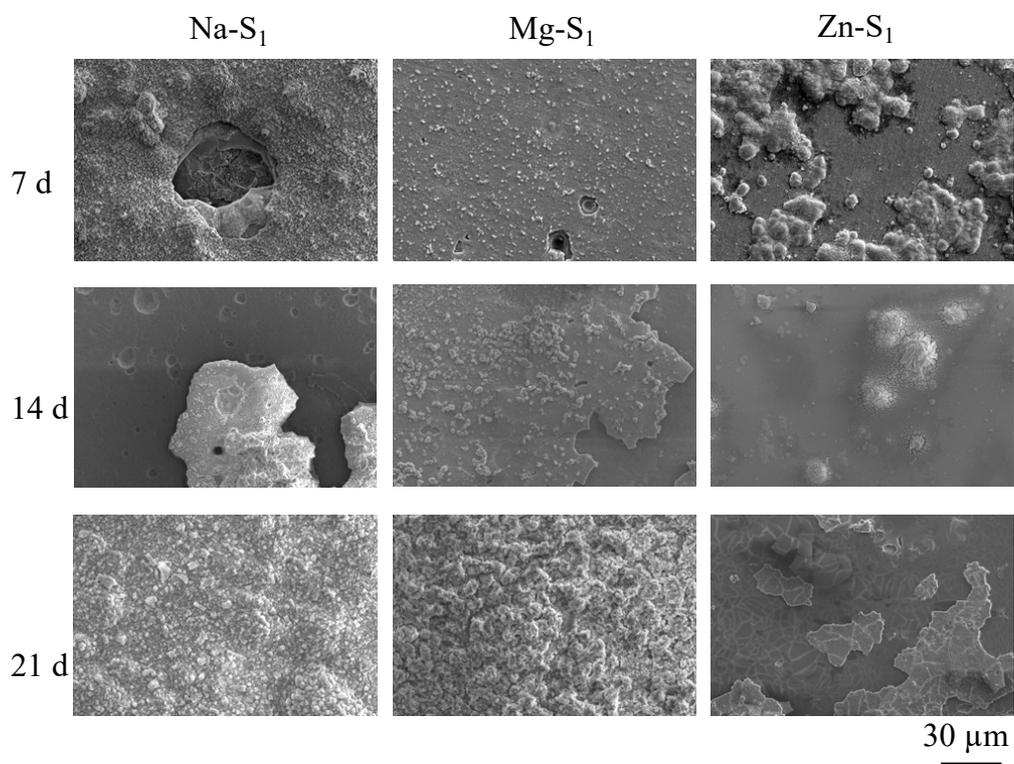


Figure 3-3 SEM surface morphologies of specimens after immersion in different model freshwater for 7, 14, and 21 d at 298K.

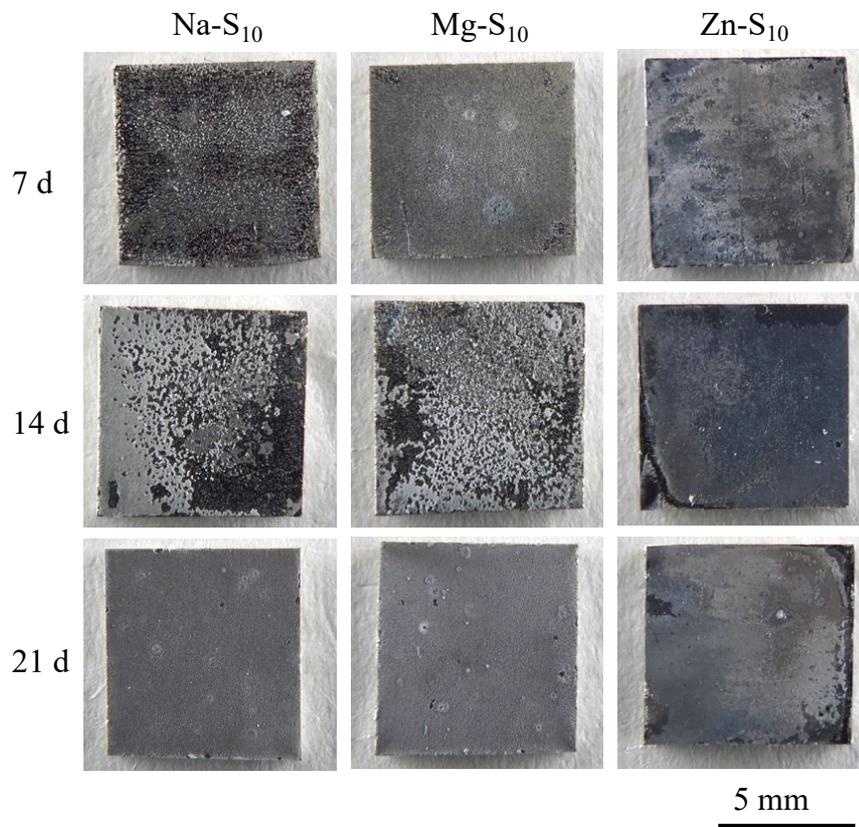


Figure 3-4 The appearance of specimens after immersed from 7 to 21 d in 10 mM chloride ions solutions.

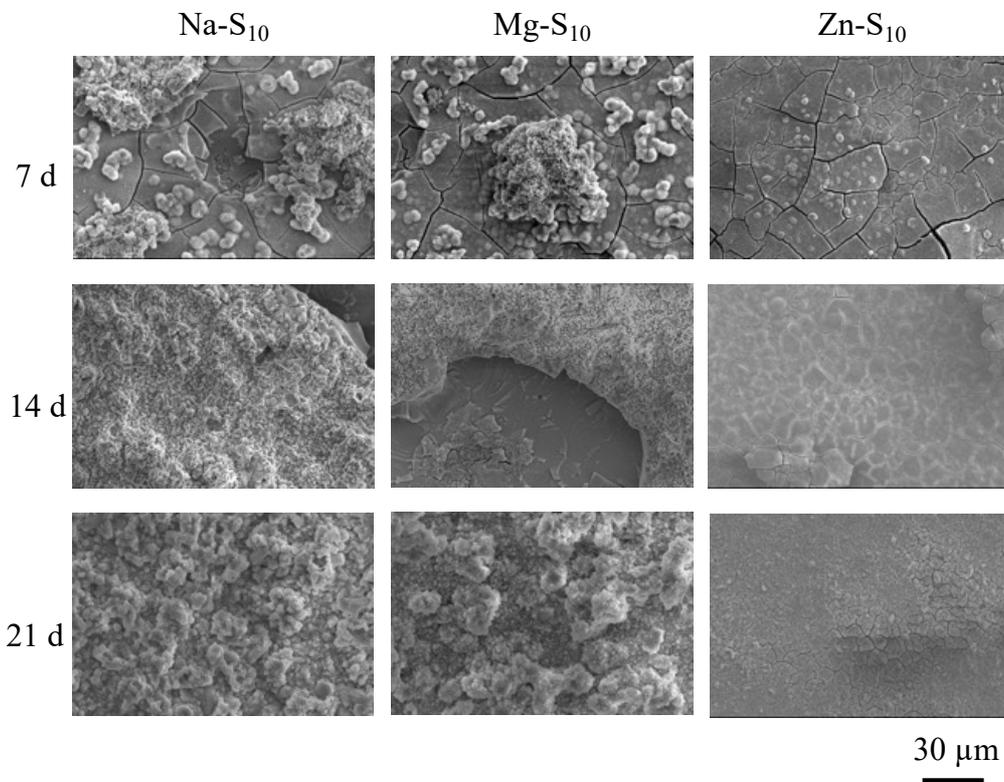


Figure 3-5 Surface morphologies of specimen after immersion in different model freshwater for 7, 14, and 21 d at 298K.

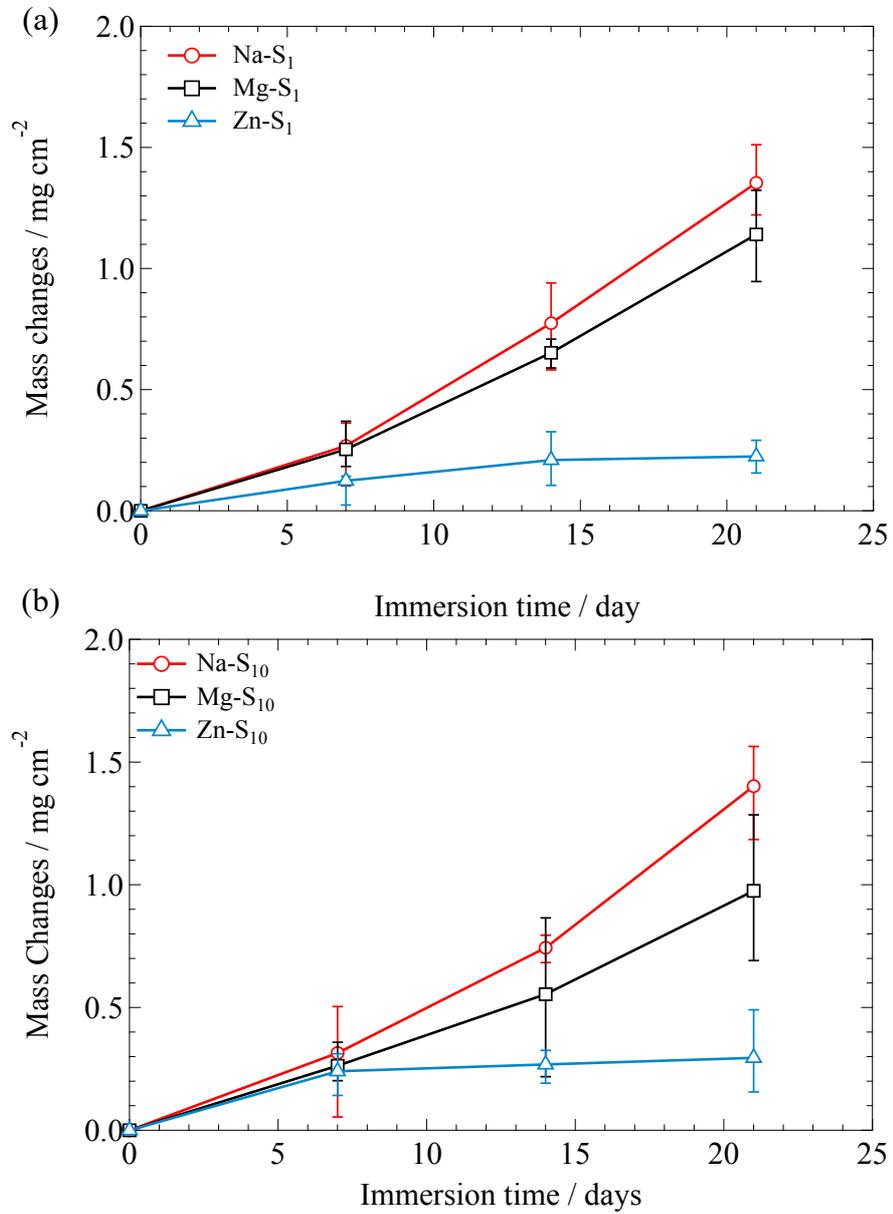


Figure 3-6 Mass changes as a function of immersion time, (a) immersed in 1 mM chloride ions solutions, and (b) immersed in 10 mM chloride ions solutions

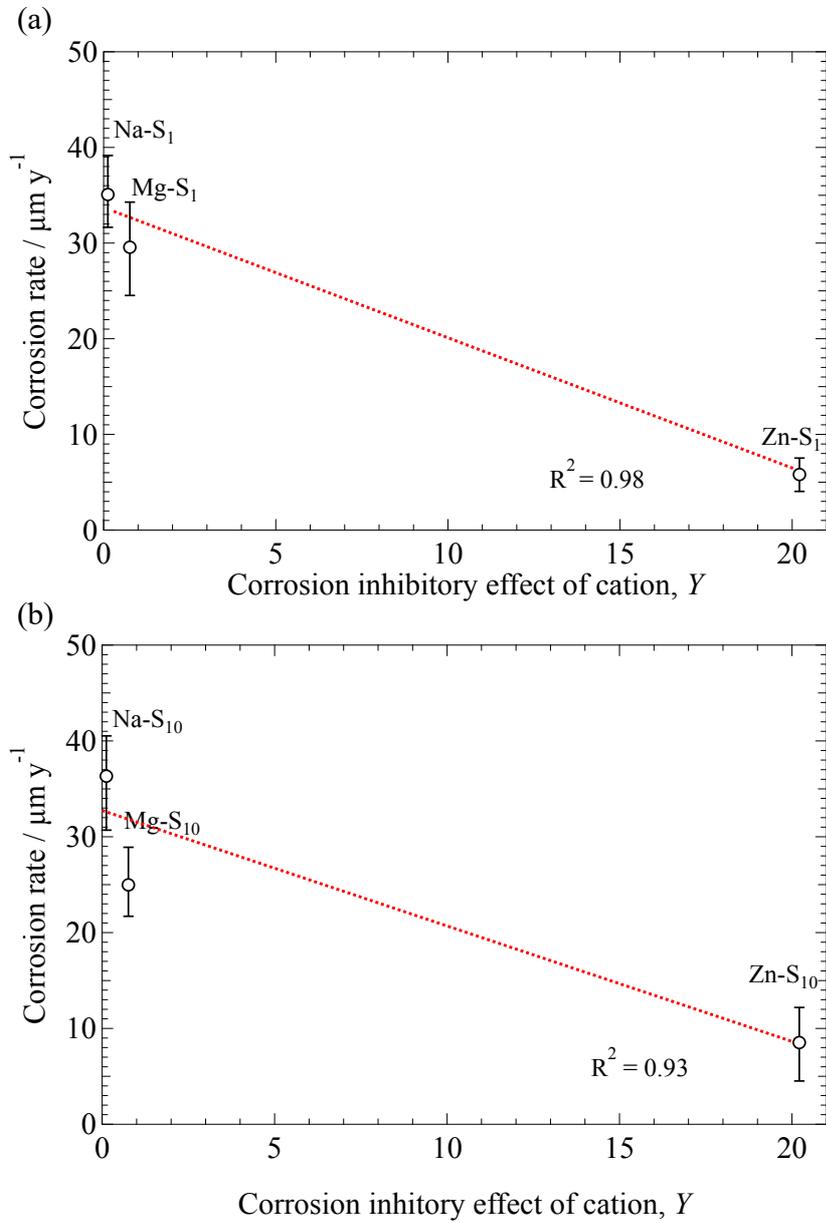


Figure 3-7 Corrosion rate after immersion for 21 d as a function of corrosion inhibitory effect of cation, Y . (a) immersed in 1 mM chloride ions solutions, and (b) immersed in 10 mM chloride ions solutions

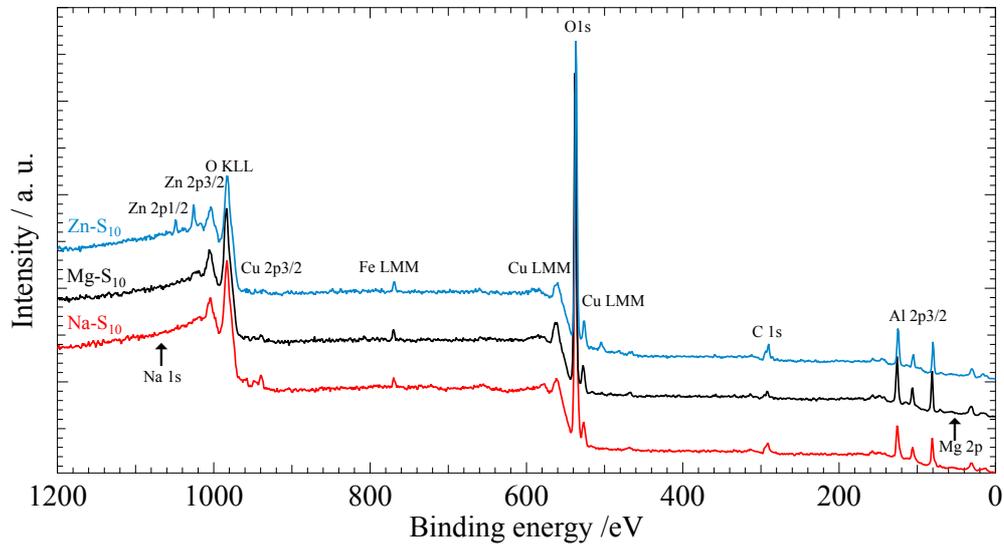


Figure 3-8 XPS (a) wide spectra of specimen surface after immersed in different model freshwaters for 7 d

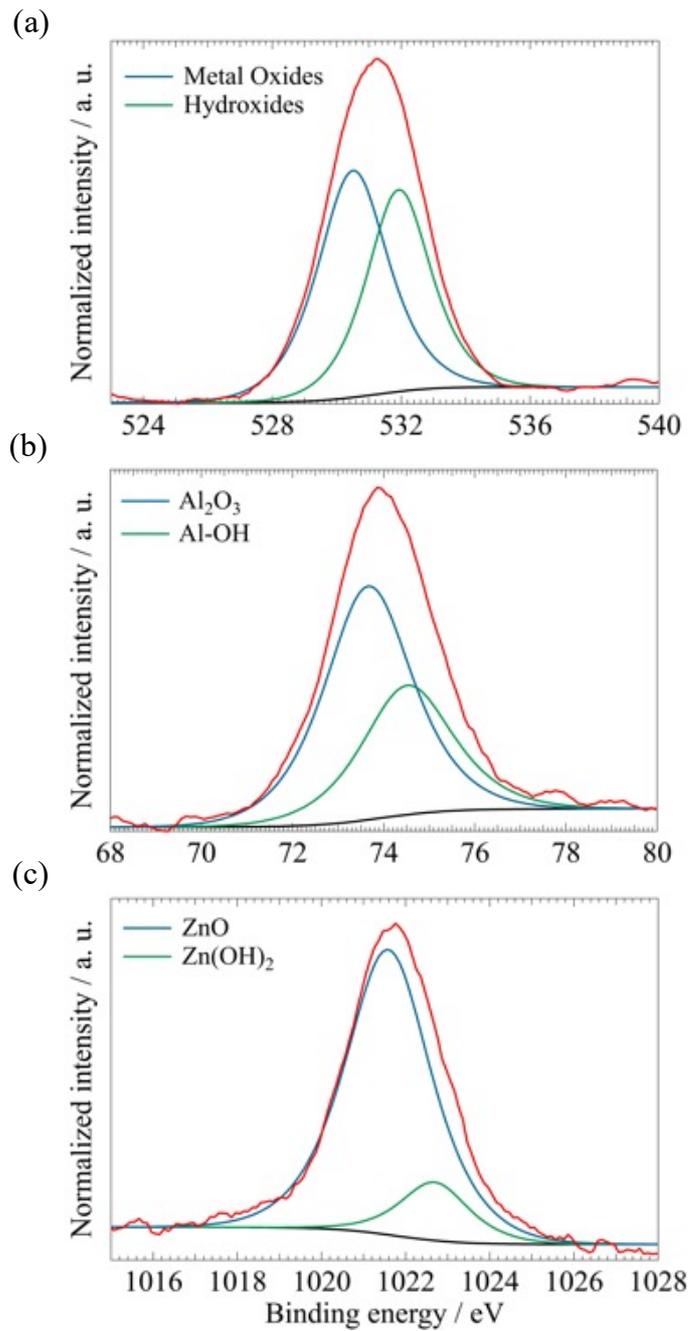


Figure 3-9 XPS narrow spectra of (a) O 1s, (b) Al 2p_{3/2}, and (c) Zn 2p_{3/2} immersed in Zn-S₁₀. The red lines are experimental results.

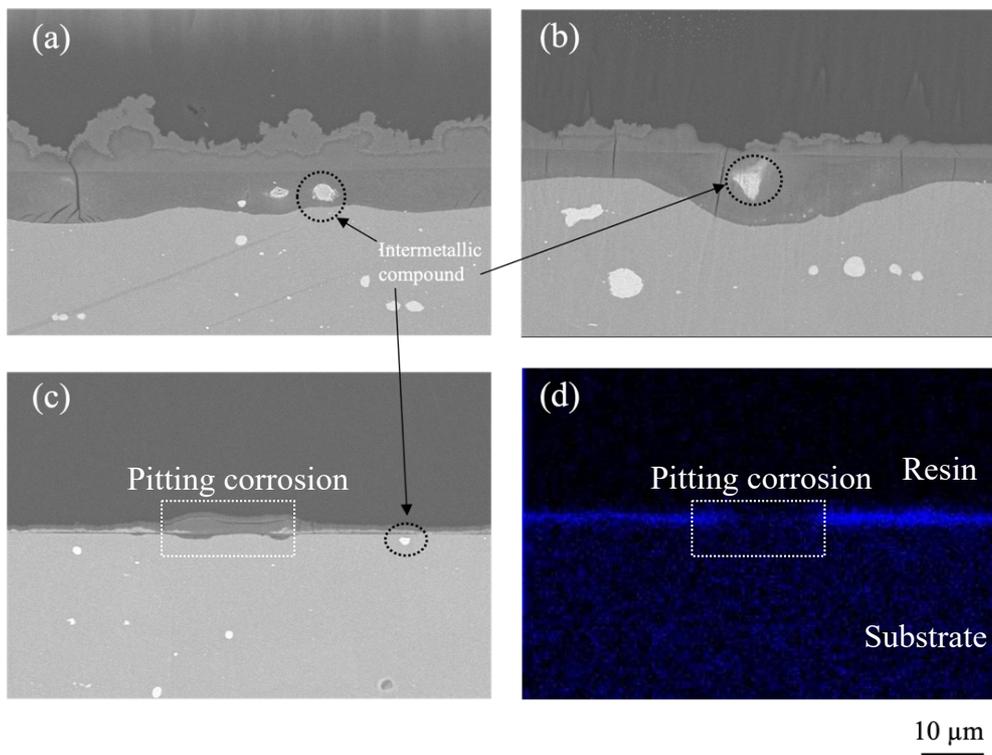


Figure 3-10 Cross-sectional morphologies of the specimens after immersed for 21 d at 298 K in (a) Na-S₁₀, (b) Mg-S₁₀, (c) Zn-S₁₀, and (d) EDS elemental mapping of Zn obtained from specimen after immersed for 21 d in Zn-S₁₀.

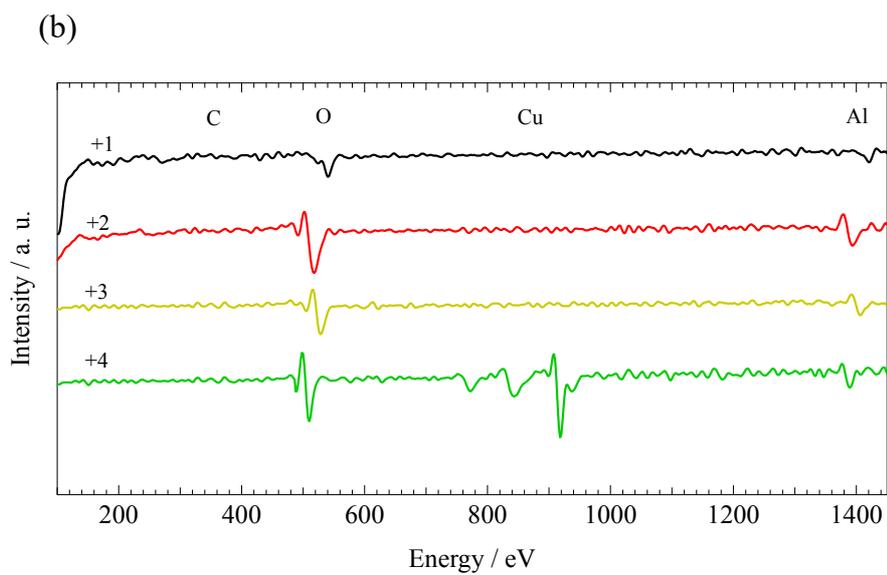
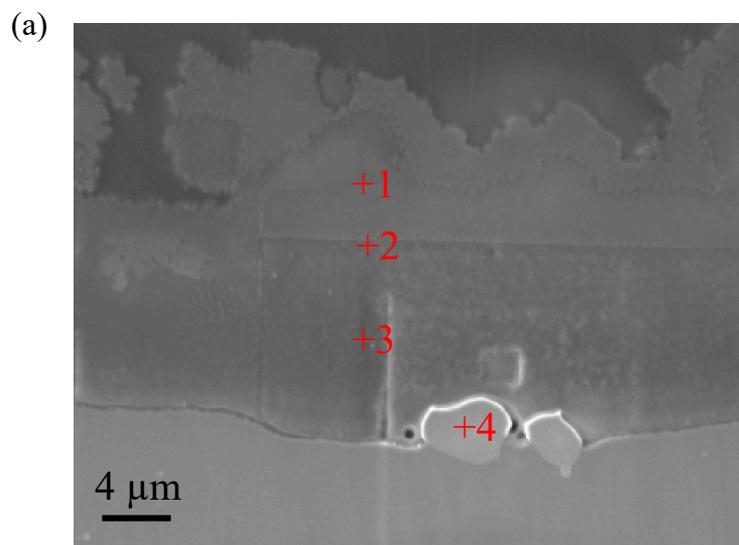


Figure 3-11 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Na-S₁₀ for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.

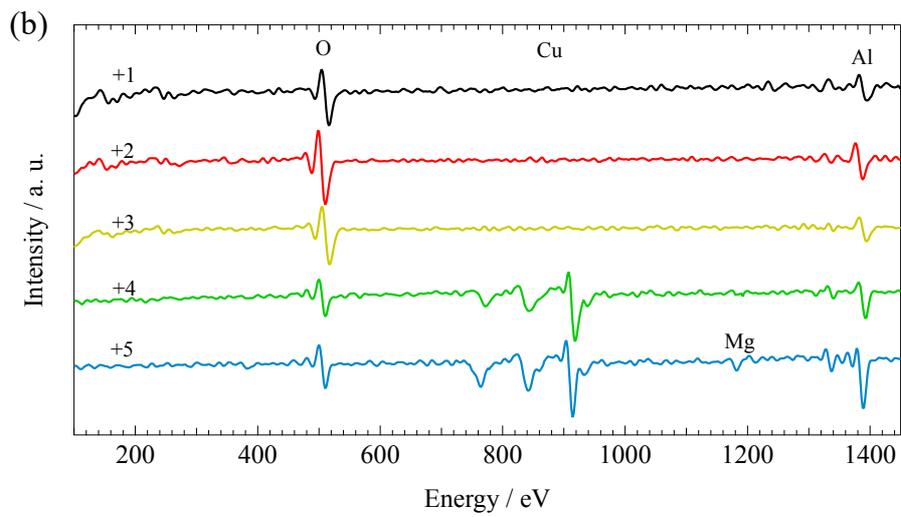
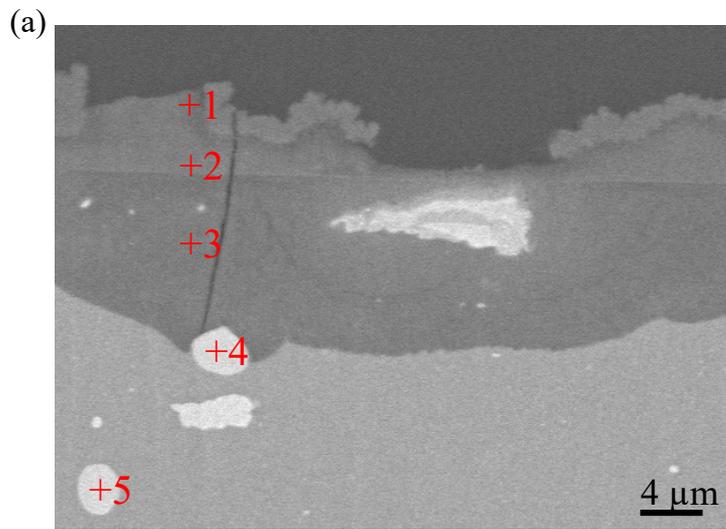
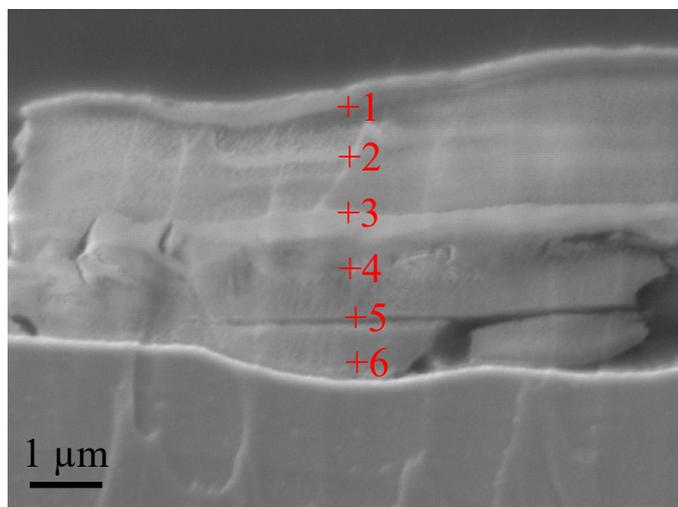


Figure 3-12 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Mg-S₁₀ for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.

(a)



(b)

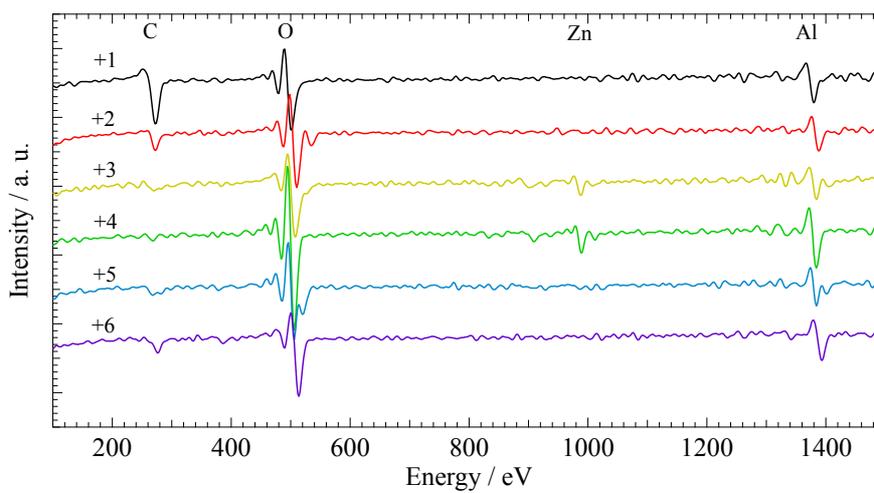


Figure 3-13 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Zn-S₁₀ for 21 d at 298 K, and (b) AES point analysis of corrosion products.

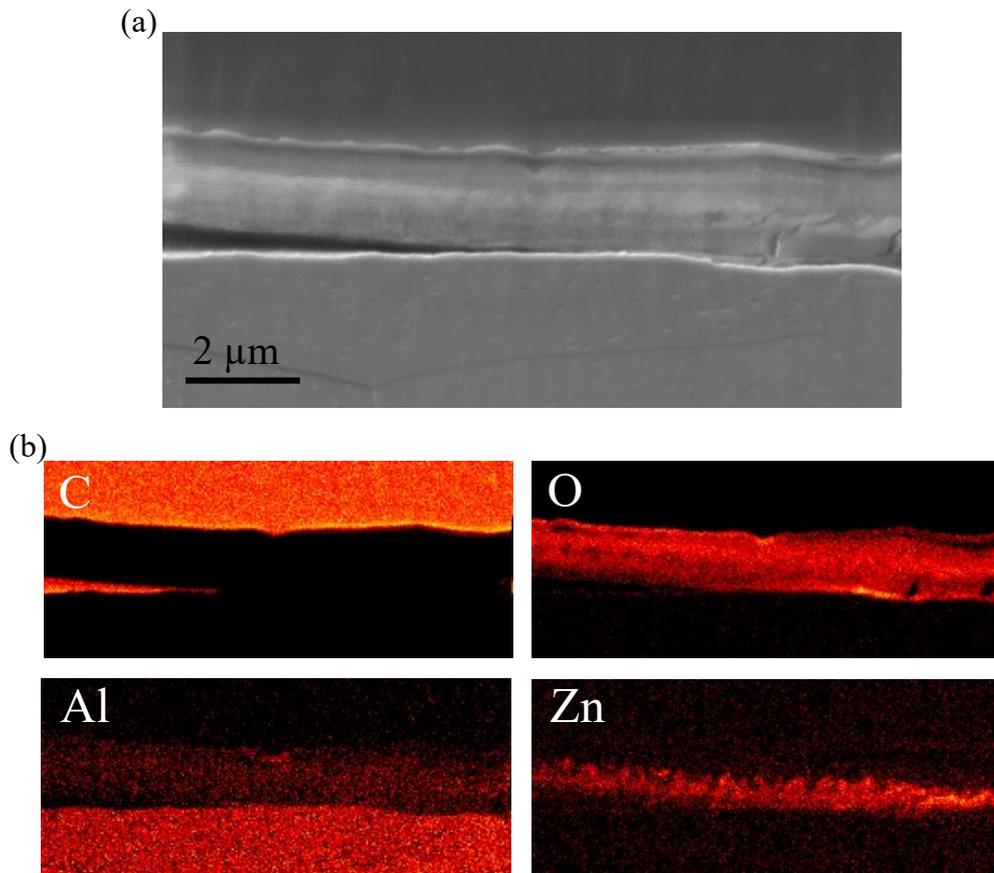


Figure 3-14 (a) Cross-sectional morphologies of specimen immersed in Zn-S₁₀ for 21 d, and (b) AES mapping analysis results.

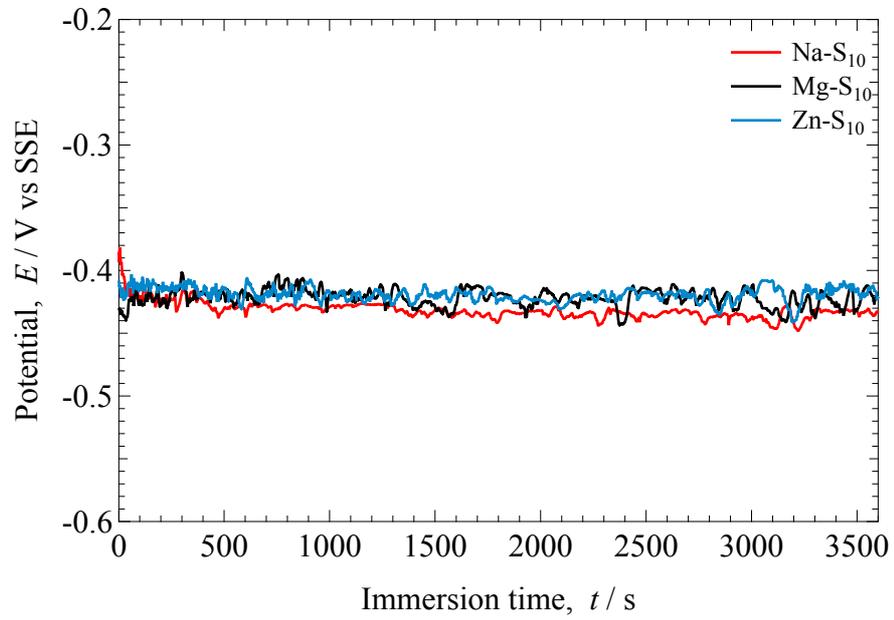


Figure 3-15 Open-circuit potential during the immersion tests in different solutions.

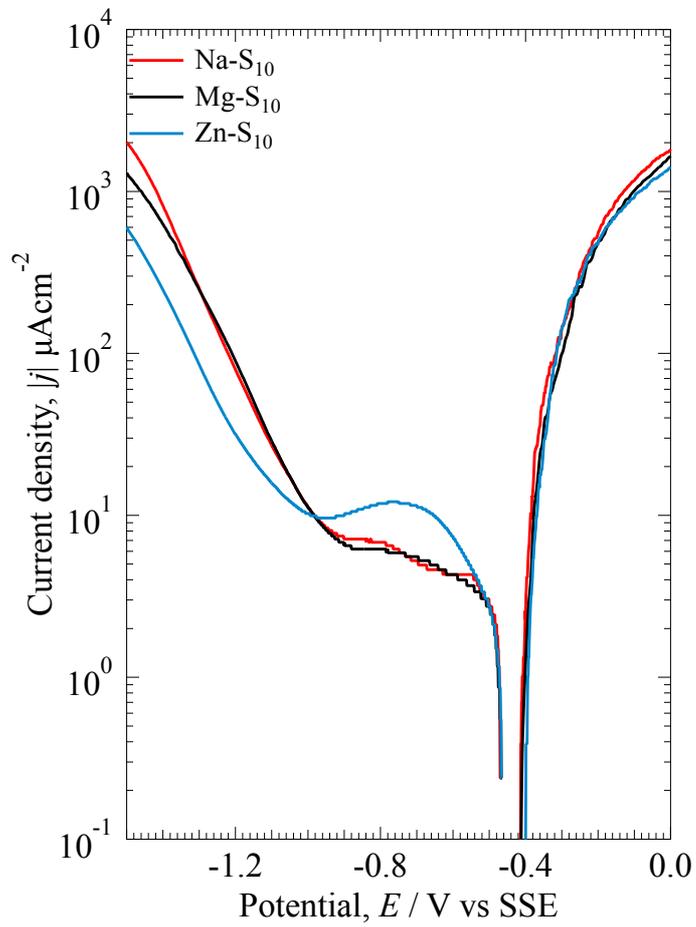


Figure 3-16 Potentiodynamic polarization curves of specimen after immersion for 1 h at 298 K.

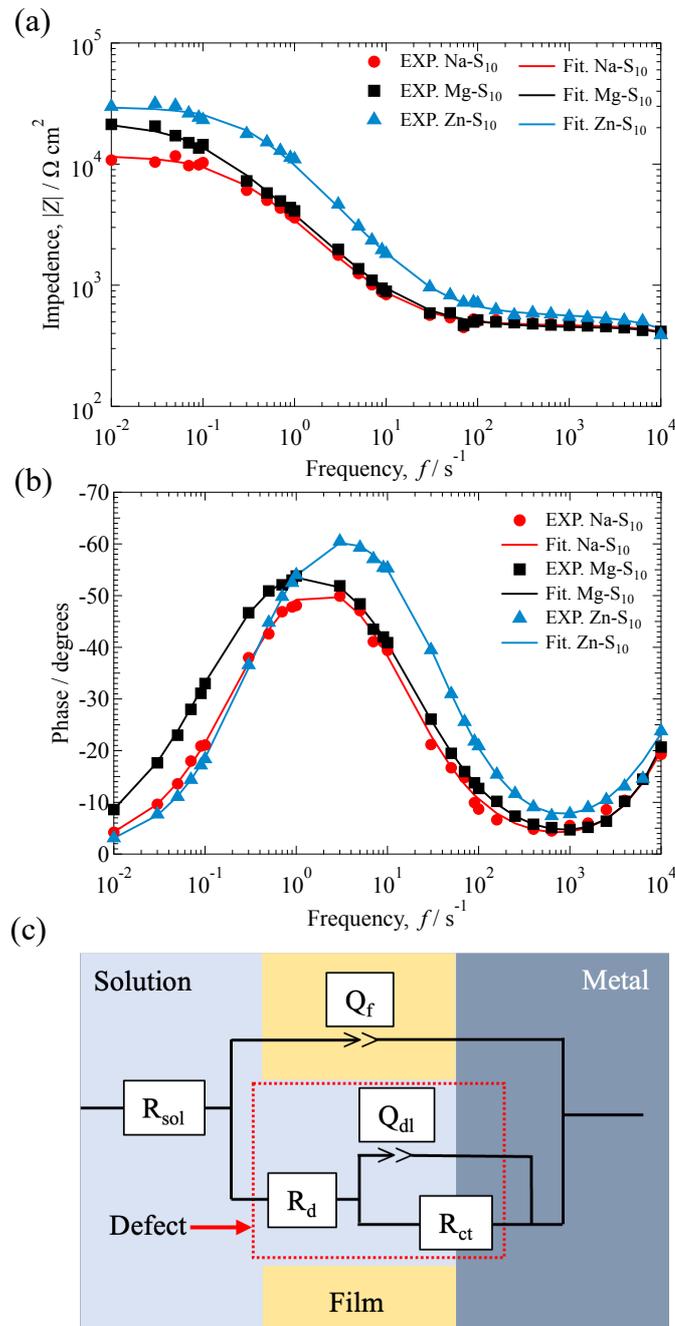


Figure 3-17 EIS results of specimen after immersion in the solutions for 1 h, Bode diagram of (a) impedance plots and (b) phase shift plots, and (c) equivalent circuit used to fit the EIS data.

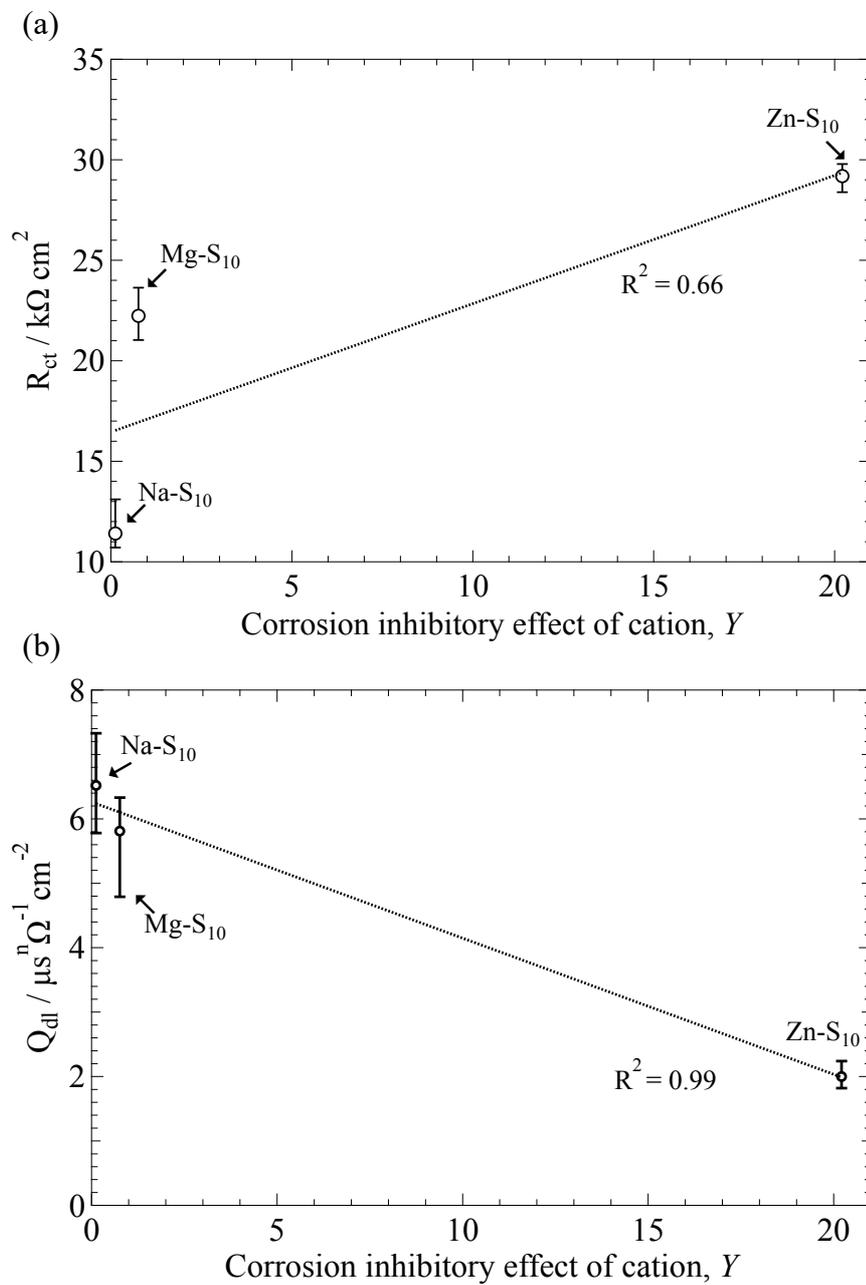


Figure 3-18 (a) R_{ct} and (b) Q_{dl} as a function of corrosion inhibitory effect of cation, Y .

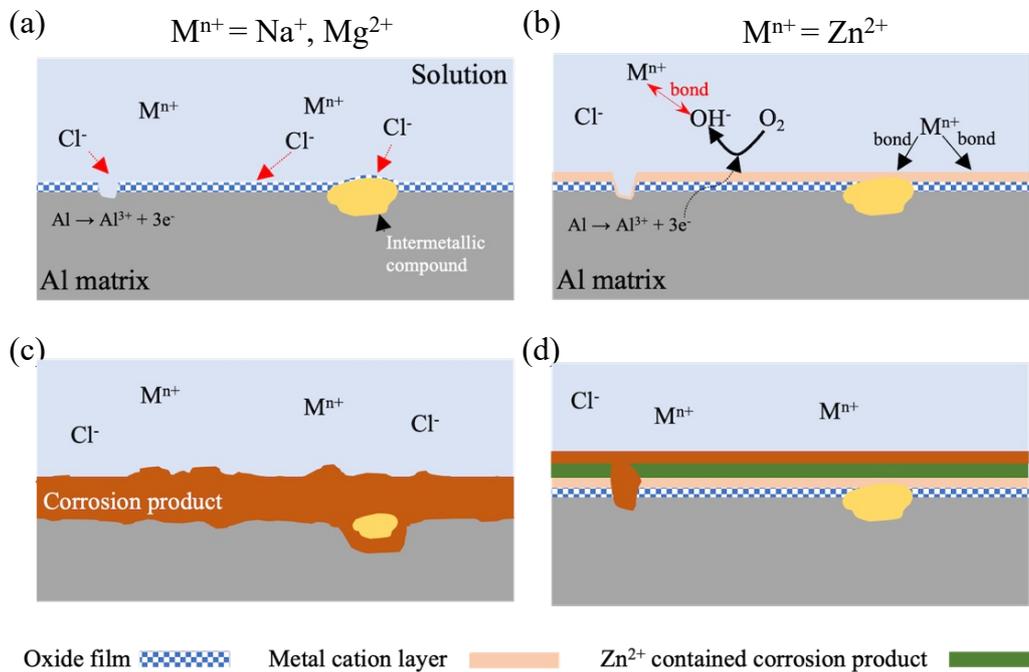


Figure 3-19 Corrosion mechanism of AA2024-T3 in model freshwater containing metal cations with (a), (c) small Y , and (b), (d) large Y .

第4章 亜鉛イオンの腐食抑制機序に基づく新たな防食処理法の開発

4.1 緒言

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

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

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

4.2 実験方法

4.2.1 電気 Zn めっきと熱処理による耐食性表面の形成

めっき液組成は、1 L の溶液中に 100 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と 20 g H_3BO_3 である。用いためっき液は、全て高純度水で作製し、めっき液の pH は 1.5 程度であった。

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

電流効率(FE)は、式 4-1 から計算した。

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

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

電気めっきした試料は、400 °C の大気開放のマッフル炉(Yamata, FP31)で熱処理を行った後、電気炉から取り出して大気中で冷却した。以後、電気めっきと熱処理していない試料を CS₀ と電気めっき試料を CS_E と電気めっきと熱処理した試料を CS_{E+H} と呼ぶ。熱処理により生成した相を明らかにするために、洗浄した試料は X 線回折(XRD, Rigaku co. Ltd., RINT2200) により分析した。XRD の線源には Cu Kα を用いた。断面写真は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL Ltd., JSL6510-La)により観察した。SEM 観察の加速電圧は 10 kV とした。元素分析を 20 kV の加速電圧で SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)およびオーギュ電子分光分析装置(AES, JEOL Ltd., JAMP-9500 F)で行った。なお、試料断面は、断面研磨機(CP, JEOL Ltd., SM-09010)を用いて作製し、観察と分析の前に高純度水とエタノール中で超音波洗浄し、十分に乾燥した。

4.2.3 浸漬腐食試験

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

4.2.3 電気化学試験

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

4.3 結果

4.3.1 電気 Zn めっき層の作製及び熱処理の影響

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

そこで、熱処理コストと表面の酸化を考慮して、熱処理時間は 30 min とした。

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

より詳細に Fe-Zn 合金層の組成変化を調べるため、AES による点分析を行った。Figure 4-3 (a)に CS_{E+H} 試料の断面 SEM 像を示す。図中の(+)で表示した 12 箇所を AES により点分析した。その結果を Figure 4-3 (b)に示す。めっき層外側の+1 点から中心部の+7 点までの AES 点分析の結果から、O, Fe, Zn のピークが存在確認できる。また、+4 点以降に C のピークが観察できる。このことは、Fe が素地から Zn めっき層に拡散し、Fe-Zn 合金層を生成したことを示唆している。これらの結果から、1 μm の電気 Zn めっき層を比較的低温で熱処理することにより Fe-Zn 合金層に変化できることが明らかとなった。そのため、以降において 10 mM NaCl 模擬淡水中での CS_0 , CS_E 及び CS_{E+H} 試料の腐食挙動を調査とめっき層の溶解により溶液中に供給された Zn^{2+} による鋼の腐食抑制能力について検討する。

4.3.1 浸漬後の溶液の概観と試料の表面写真

Figure 4-4 (a)に浸漬前 CS_E 試料と CS_{E+H} 試料の外観を示す。 CS_E 試料表面は青白色でありが、 CS_{E+H} 試料表面は灰色を呈している。このような外観の変化は、これまでの分析結果で明らかにした、電気めっき Zn 層に Fe が拡散することで Fe-Zn 合金層が形成したことによると考えられる。Figure 4-4 (b)と(c)に浸漬 1 日間と 3 日間後、溶液と試料の概観を示す。1 日間浸漬した試料近傍に褐色の腐食生成物が観察できる。この腐食生成物は流水による洗浄で容易に表面から剥離してしまう、非常に密着性の低い物質であった。 CS_E 試料上に局部的に腐食した領域と金属光沢を持つ領域が観察できる。これは、鉄の溶出反応であるアノード反応と酸素の還元反応であるカソード反応の発生箇所と考えら

れる。CS_{E+H} 試料上に金属光沢と腐食した領域は観察できない。これらの結果から、CS_{E+H} は CS_E と比べて Zn 供給層の溶解速度は低下すると考えられる。3 日間浸漬した試料の写真から、大量の褐色の腐食生成物が観察できる。CS_E 試料上に腐食した領域は拡大している。CS_{E+H} 試料も 3 日浸漬すると金属光沢がなくなり、局部的に腐食起きている。これらの結果から、CS_{E+H} 試料は短時間浸漬において、局部腐食の抑制効果が高いことがわかる。

4.3.1 1 日間浸漬前後試料の表面 SEM 写真

Figure 4-5 に 1 日間浸漬した異なる試料表面 SEM 写真を示す。SEM 観察前の試料は高純度水中で超音波洗浄を行い、試料表面に形成していた密着性の低い腐食生成物を完全に除去した。CS₀ 試料表面に多数の孔食が観察され、腐食生成物が残っていないことがわかる。このことは、模擬淡水において生成した腐食生成物は剥がれやすく、環境遮断性がほとんど無いことを示唆している。CS_E 試料表面に密着性の高い腐食生成物が存在している。しかし、腐食生成物の一部が剥がれ、その部分に孔食は観察できない。また、腐食生成物が剥がれた箇所は平滑であり、欠陥は発生していないことが確認できる。CS_{E+H} 試料表面はクラスターのような腐食生成物で覆われており、より密着性の高い腐食生成物の層が形成する。

4.3.2 1 日間浸漬後試料の表面 XPS 分析

EDS 分析は試料表面から深さ数 μm の領域を検出するため、腐食生成物の厚さが薄くなれば、Fe 素地も分析することになる。そこで、XPS 分析により浸漬後試料表面への Zn²⁺の影響と、形成した腐食生成物の化学状態を調査した。Figure 4-6 に 10 mM NaCl 溶液における 1 日間浸漬した CS_E 試料と CS_{E+H} 試料の写真(上)と写真中の赤い点線で示した枠内を XPS で分析して得られたワイドスペクトルを示す。金属光沢を持つ領域と腐食した領域の分析結果から、金属光沢を持つ領域に Zn 2p_{1/2}, Zn 2p_{3/2} と Zn LMM のピークが観察できる。腐食した領域に Zn に関するピークは観察できず、Fe, O と C のピークが観察できる。CS_{E+H} 試料の XPS 結果から、全ての分析箇所に Zn のピークが観察できる。

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

4.3.3 3 日間浸漬後試料の表面 SEM 写真

Figure 4-8 に 3 日間浸漬した異なる試料表面の SEM 写真を示す。CS₀ 試料は、浸漬時間が長くなると、さらに腐食が進んでいる。CS_E 試料の表面には腐食生成物が僅かに存在する。腐食生成物で覆われていない部分に孔食により欠陥が見られず、浸漬時間が長くなると、密着性の高い腐食生成物はほとんど観察できない。腐食生成物のない部分は、腐食が進んでいる。CS_{E+H} 試料は、3 日間浸漬後でも密着性の高い腐食生成物の層が存在することがわかる。これらの結果から、CS_E 試料と CS_{E+H} 試料表面に生成した腐食生成物は試料表面を保護できると考えられる。

4.3.3 3 日間浸漬後試料の表面 XPS 分析

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

4.3.3 浸漬前後の試料の質量変化

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

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

4.3.2 電気化学測定

4.3.2.1 開回路電位(OCP)測定

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

4.3.2.2 電気化学インピーダンス(EIS)測定

Figure 4-12 に 10 mM NaCl 模擬淡水に浸漬した異なる試料に対する EIS 測定で得られた Bode 線図のインピーダンス(左)と位相差(右)で、(a)と(b)は CS_o 試料、(c)と(d)は CS_E 試料、(e)と(f)は CS_{E+H} 試料である。図中に描かれている実線は Fig. 4-13 に示す等価回路によるフィッティングにより得られた値を示しており、実測値を示すプロットとよく一致していることがわかる。この等価回

路は欠陥を保護膜が炭素鋼上にある系を模擬している。等価回路の各要素は溶液抵抗(R_{sol})、保護膜のコンスタントフェイズエレメント(Q_f)、欠陥の内部抵抗(R_d)、素地炭素鋼露出部の電荷移動抵抗(R_{ct})、素地炭素鋼露出部の電気二重層のコンスタントフェイズエレメント(Q_{dl})から構成される。浸漬時間 0 h から 72 h まで CS_0 試料のインピーダンス線図ほぼ同じである。 CS_E 試料における、浸漬 0 h のインピーダンス線図は、浸漬 24-72 h 後に得られるインピーダンスより溶液抵抗が高いことがわかる。これは、Zn 層の溶解によって溶液中のイオン濃度が高くなり、溶液抵抗を減少したためと考えられる。 CS_{E+H} 試料においても CS_E 試料と同様に、最初の溶液抵抗が高い。その後、浸漬時間が長くなっても、インピーダンスと位相に変化が見られない。

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

$$R_c = R_d + R_{ct} \quad 4-2$$

Figure 4-14 に異なる浸漬時間における試料の腐食抵抗を示す。この結果から、 CS_0 試料が一番小さい腐食抵抗を示す。 CS_E 試料と CS_{E+H} 試料の腐食抵抗は、短時間浸漬でほぼ同じ値を示すが、浸漬時間が長くなるに伴い、 CS_{E+H} 試料は CS_E 試料より高い腐食抵抗を示す。このことから、 CS_{E+H} 試料の耐食性が長時間維持していたことが確認できる。

4.4 考察

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

CS_E 試料は Zn めっき層で覆われているため、塩化物イオンの攻撃から防がれる。短時間浸漬すると塩化物イオンの攻撃により、Zn めっき層に局所的な損傷を生じる。Zn の平衡電位は Fe のそれより負であるため、ガルバニック腐食が起これ、急速に Zn の溶解が進む。しかし、Zn めっき層が完全に溶解するまで鋼は腐食しない。また、Zn めっき層の溶解により生成した Zn^{2+} は鋼上に Zn を含む保護膜を形成すると考えられる。保護膜に欠陥が存在すと、このように塩化物イオンの攻撃を受け、不動態皮膜が破壊され、局所的に腐食速度が速くなると考えられる。その結果、この部分に厚い腐食生成物が形成されるこ

とになる。

一方、CSE+H 試料は、Fe-Zn 合金層で覆われているため、素地は亜鉛めっきと同様に塩化物イオンの攻撃から防がれる。しかし、腐食試験の結果から、模擬淡水における Fe-Zn 合金層の溶解速度は Zn 層より遅く、より長時間保護効果が維持されると考えられる。その後、Fe-Zn 合金層の溶解により生成した Zn^{2+} は試料に吸着し、Zn を含む保護膜を形成して素地を保護する。CS_{E+H} 試料はより Zn の溶解速度が遅いため、長時間亜鉛イオンが界面に存在するためこの保護効果が長時間持続する。その結果、CS_E 試料と比べて腐食が遅くなるとが考えられる。

4.5 結論

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

1. XRD の結果から、試料表面の Zn 相は 30 min 熱処理することで Fe_4Zn_9 相に変化する。
2. 熱処理による Zn 供給層の溶解速度が低下し、長時間腐食抑制効果が継続する。
3. 亜鉛供給層による生成した亜鉛イオンは、試料上に金属カチオン層と亜鉛を含む腐食生成物層を形成し、試料の腐食抵抗を向上させる。

参考文献

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

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

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

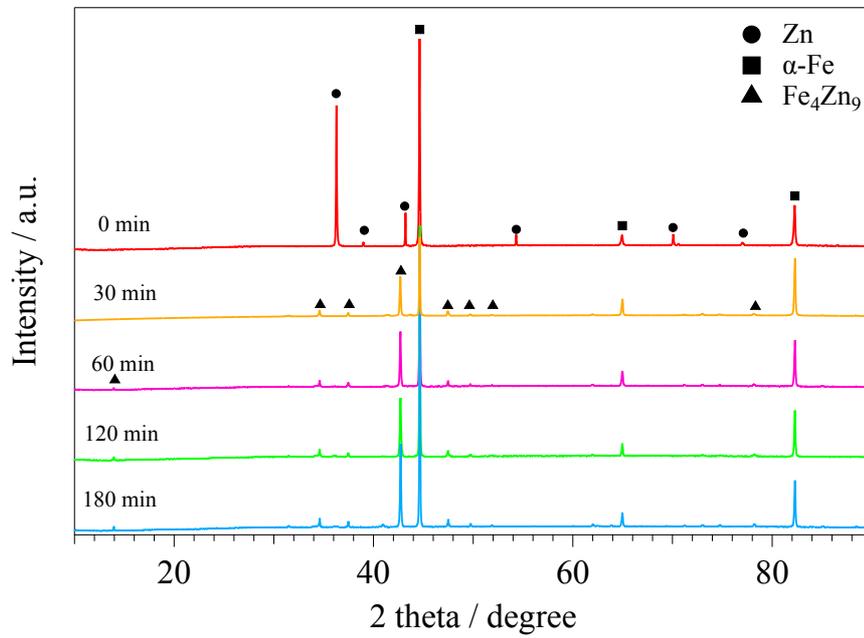


Figure 4-1 XRD patterns of CS_E specimens after heat treatment for 0-180 min.

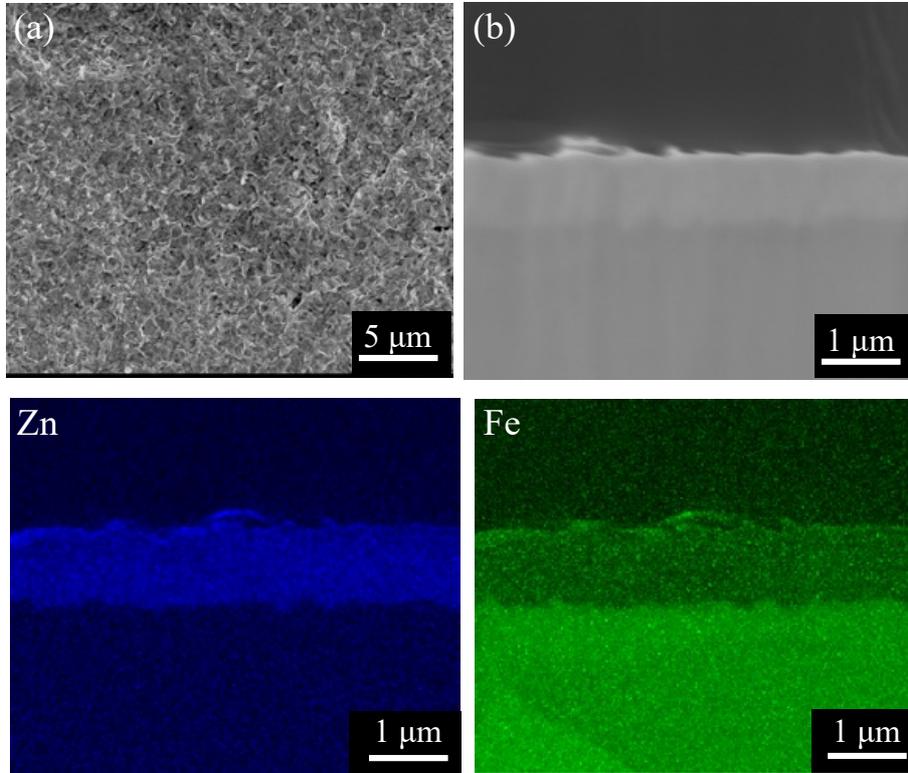
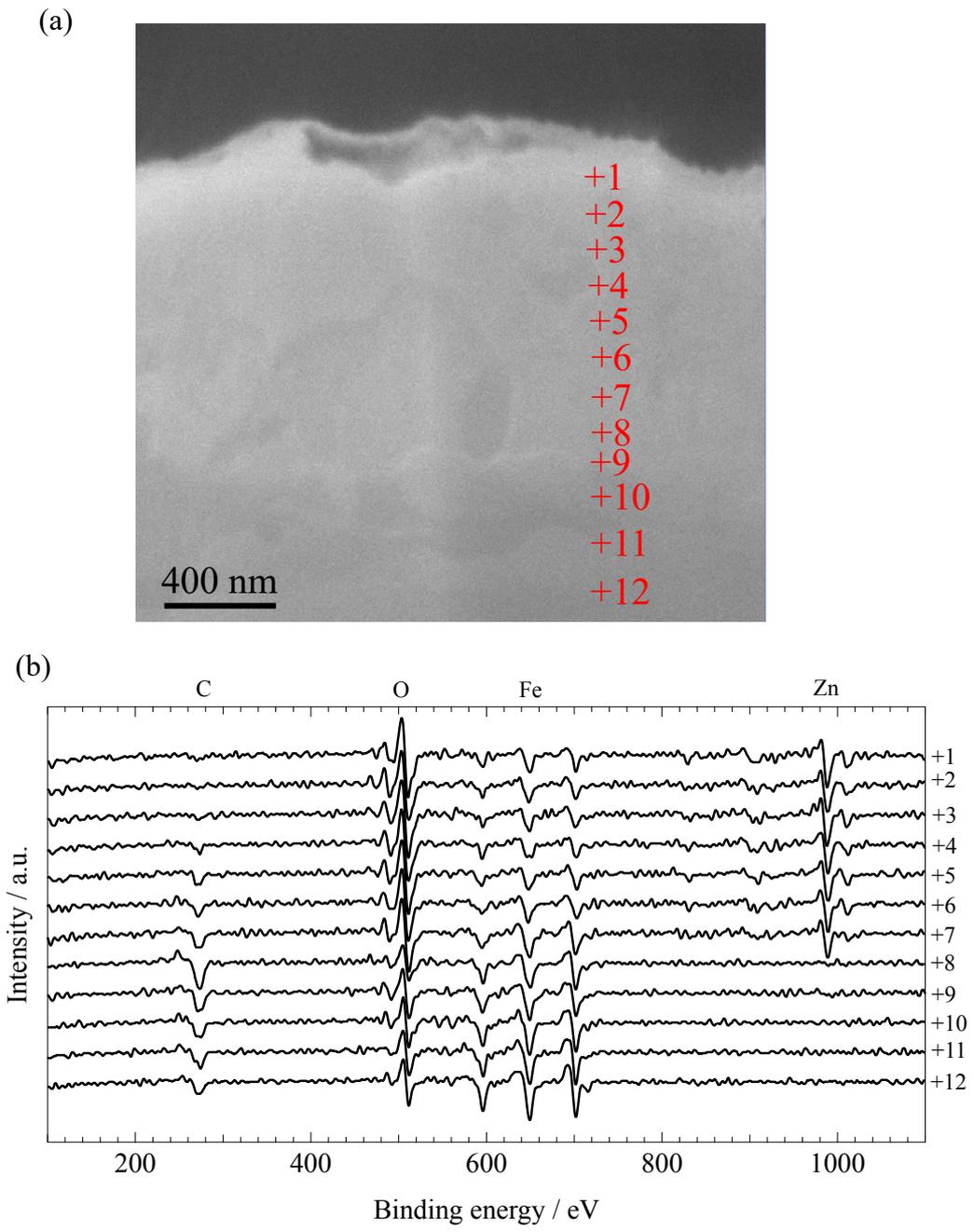


Figure 4-2 (a) surface and (b) Cross-section SEM images of CS_{E+H} specimens.



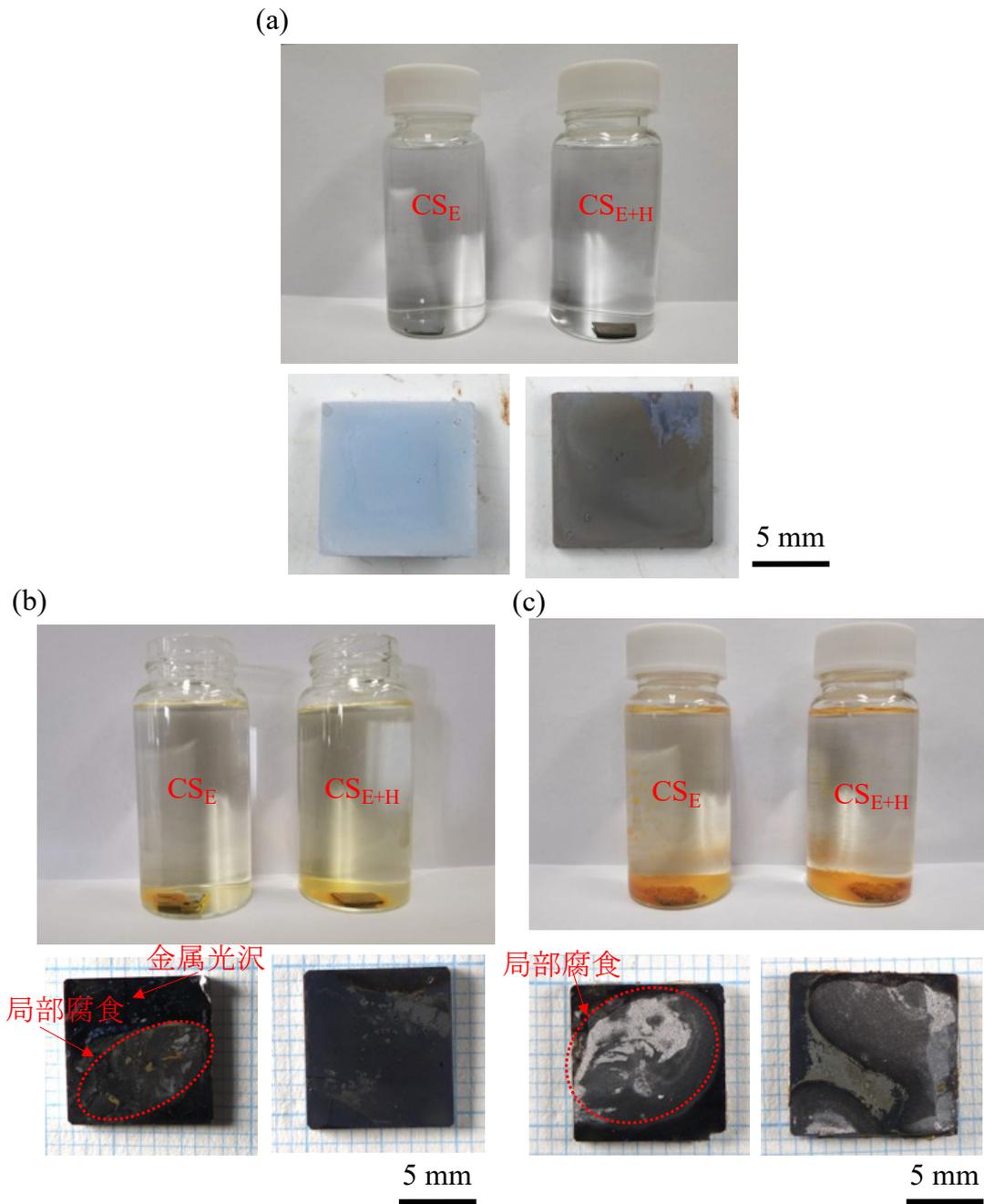


Figure 4-4 Appearance of specimens (a) before immersion, (b) after 1d immersion, and (c) after 3d immersion.

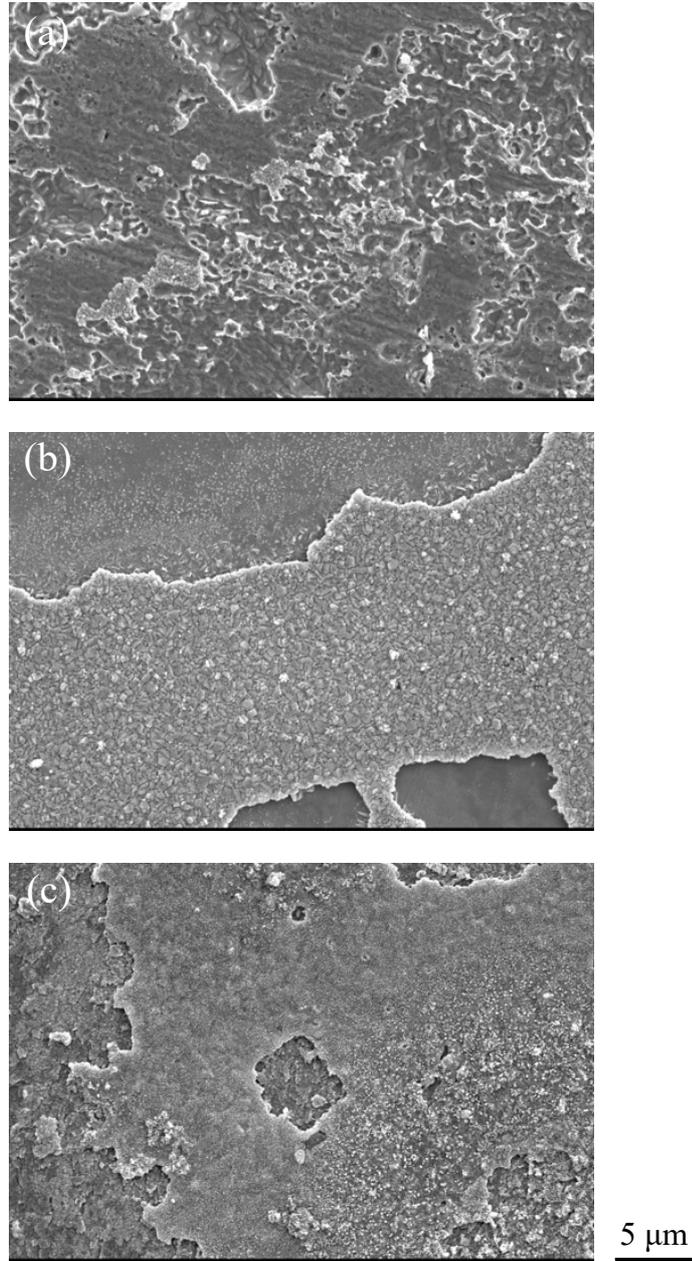


Figure 4-5 Surface SEM images of (a) CS_O , (b) CS_E and (c) CS_{E+H} specimen after immersion in the solutions for 1 d at 25°C.

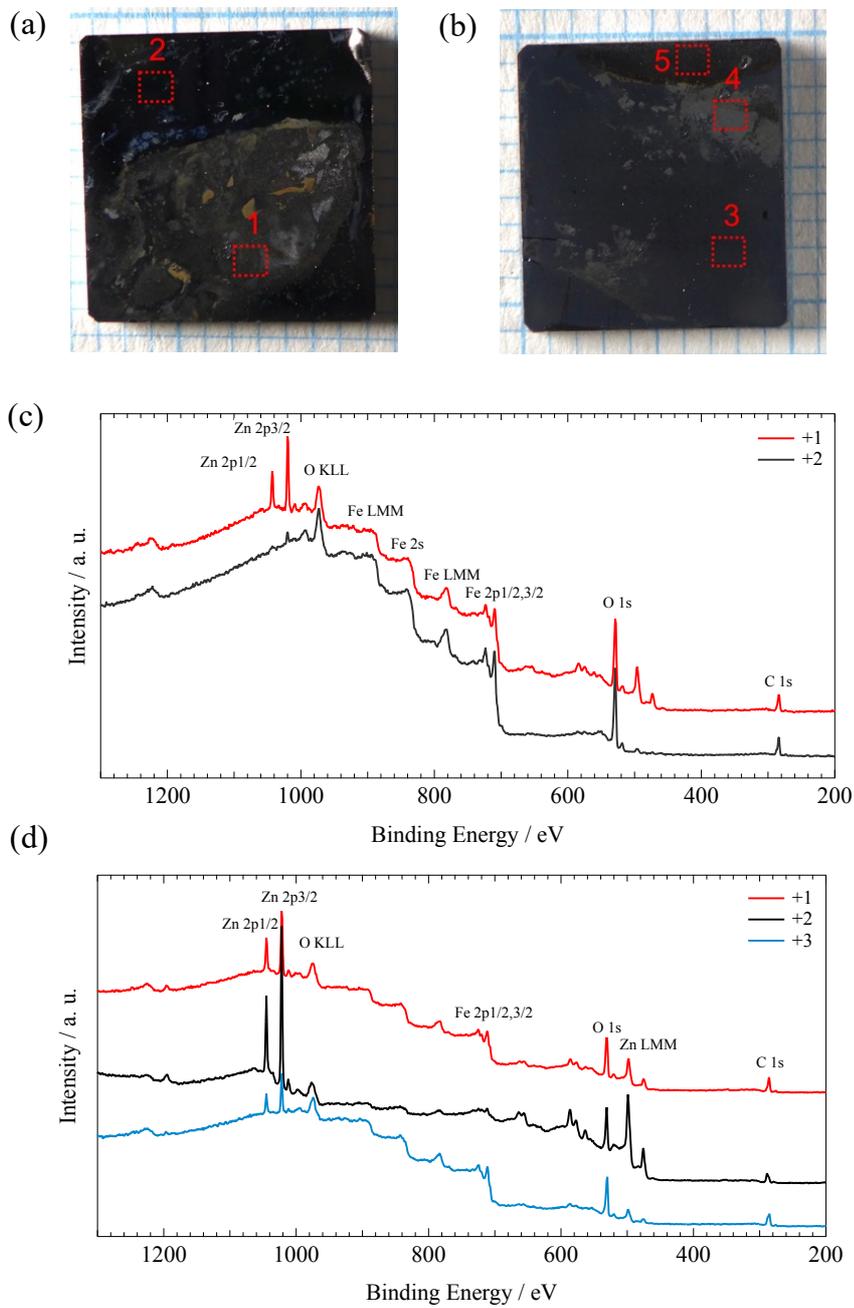


Figure 4-6 XPS analysis area and wide analysis results of (a), (c) CS_E and (b), (d) CS_{E+H} after 1 d immersion.

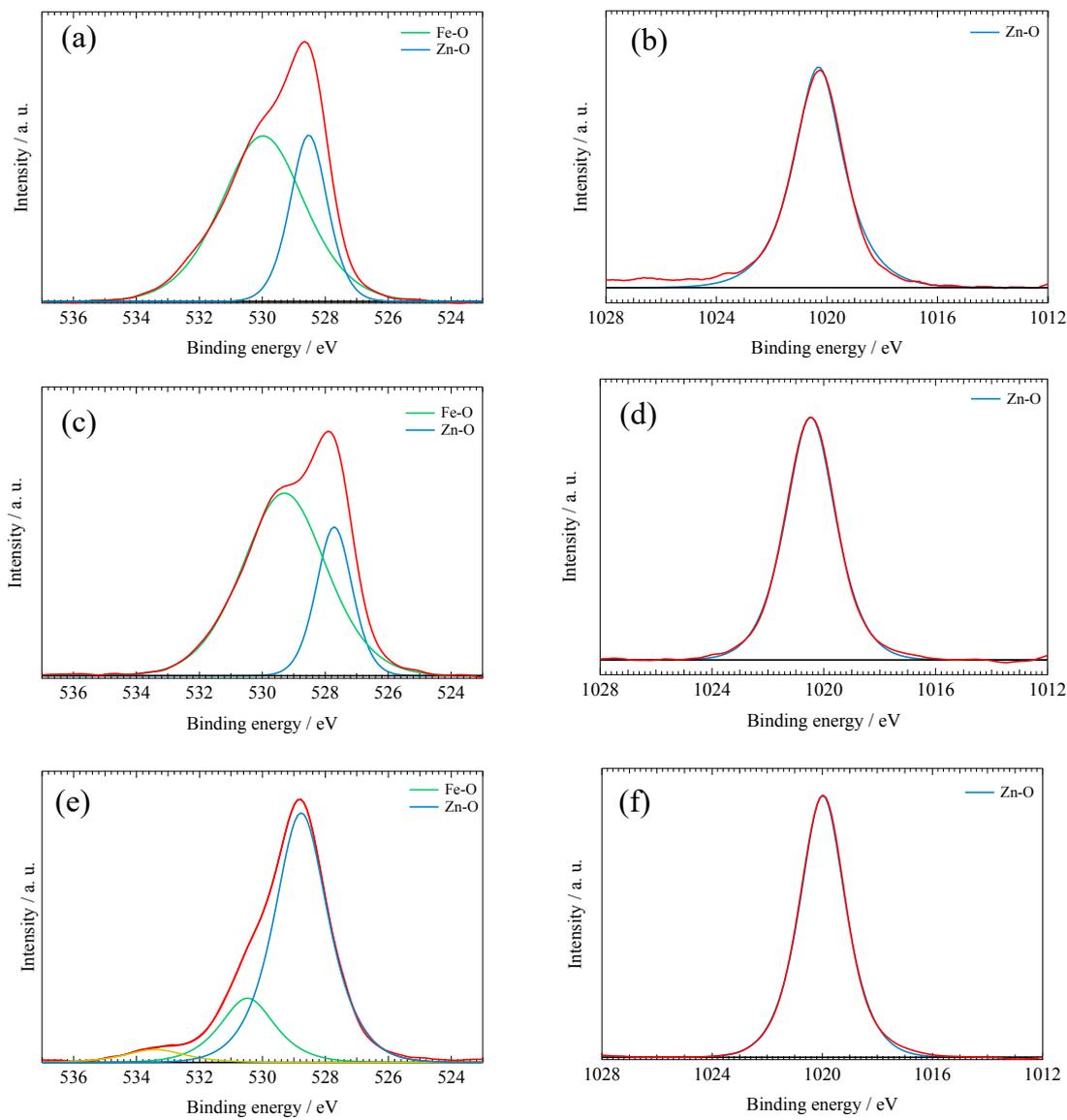


Figure 4-7 XPS narrow spectra (a) O 1s and (b) Zn 2p_{3/2} 1s of +1 area, (c) O 1s and (d) Zn 2p_{3/2} of +3 area, (e) O 1s and (f) Zn 2p_{3/2} of +4 area.

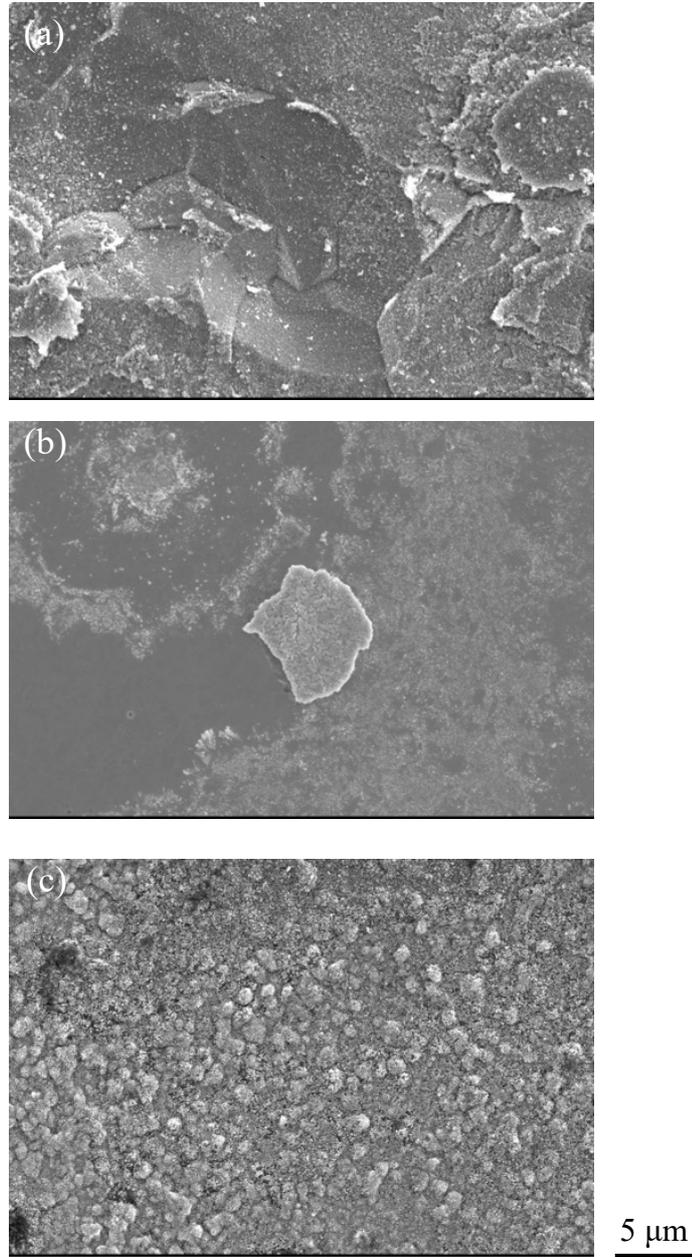


Figure 4-8 Surface SEM images of (a) CS_O , (b) CS_E and (c) CS_{E+H} specimen after immersion in the solutions for 3 d at 25°C.

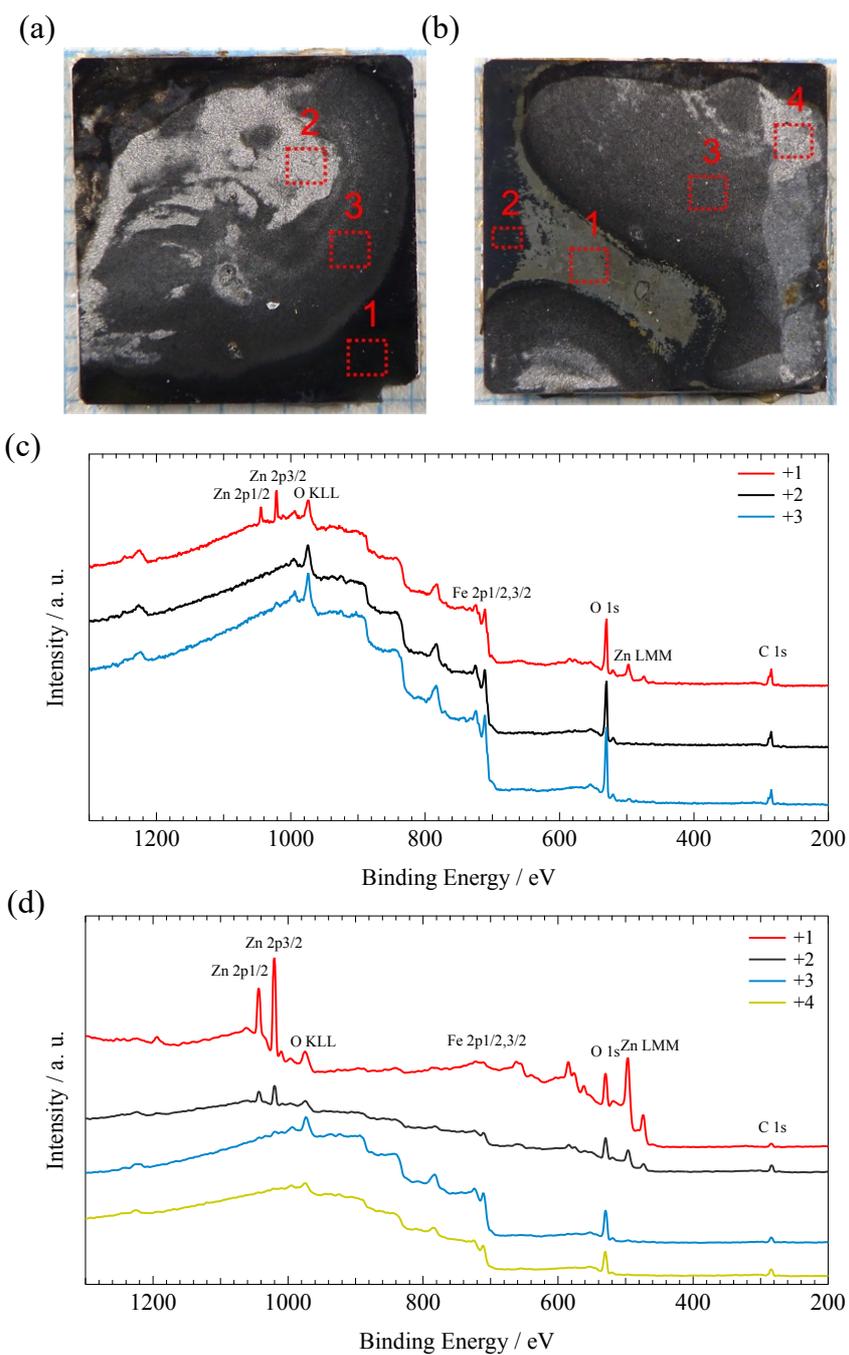


Figure 4-9 Figure 4-6 XPS analysis area and wide analysis results of (a), (c) CS_E and (b), (d) CS_{E+H} after 3d immersion.

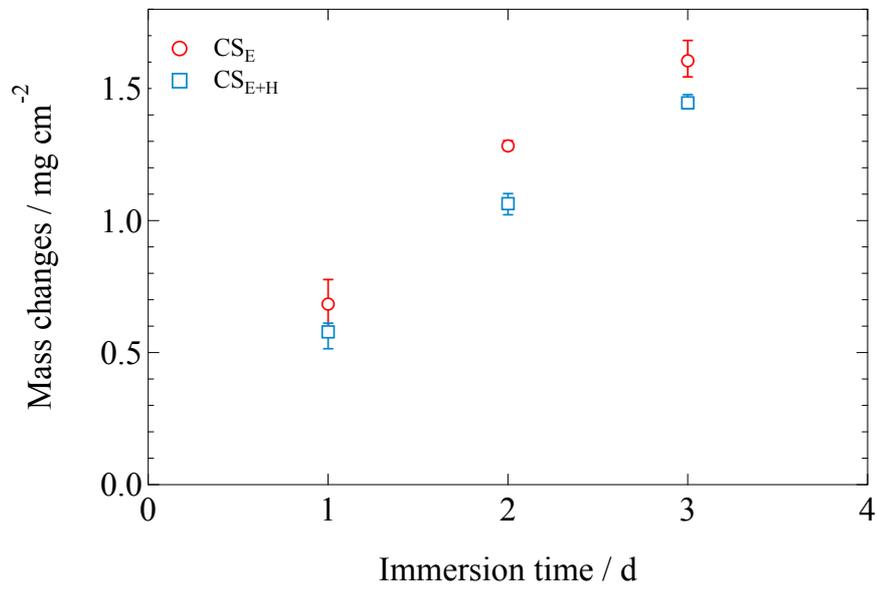


Figure 4-10 Mass change of specimens with CS_E and CS_{E+H} after immersion test.

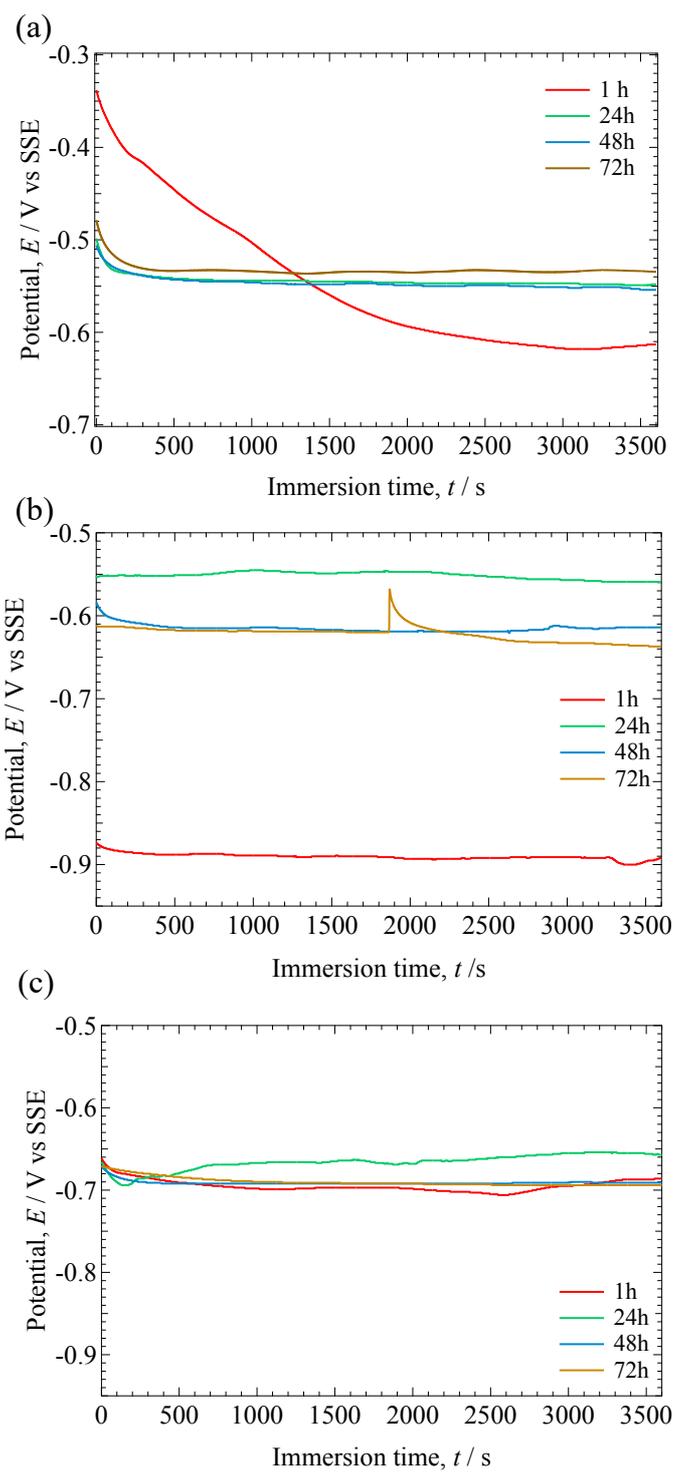


Figure 4-11 Open circuit potential of (a) CS_O, (b) CS_E and (c) CS_{E+H} after 0-72 h immersed in model freshwater.

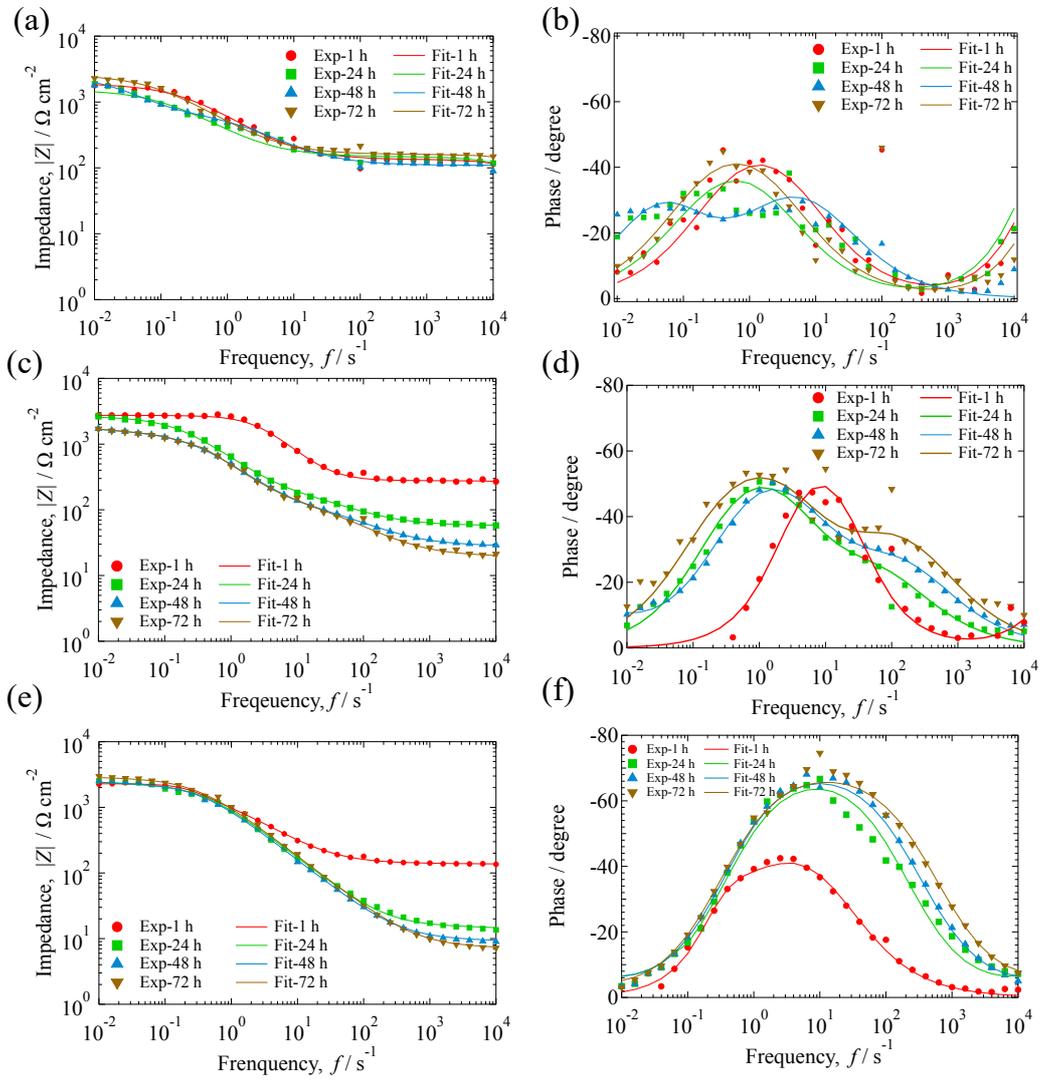


Figure 4-12 EIS results after 0-72 h immersion in model freshwater, Impedance diagram of (a) CS_O , (c) CS_E , (e) CS_{E+H} and phase shift (b) CS_O , (d) CS_E , (f) CS_{E+H}

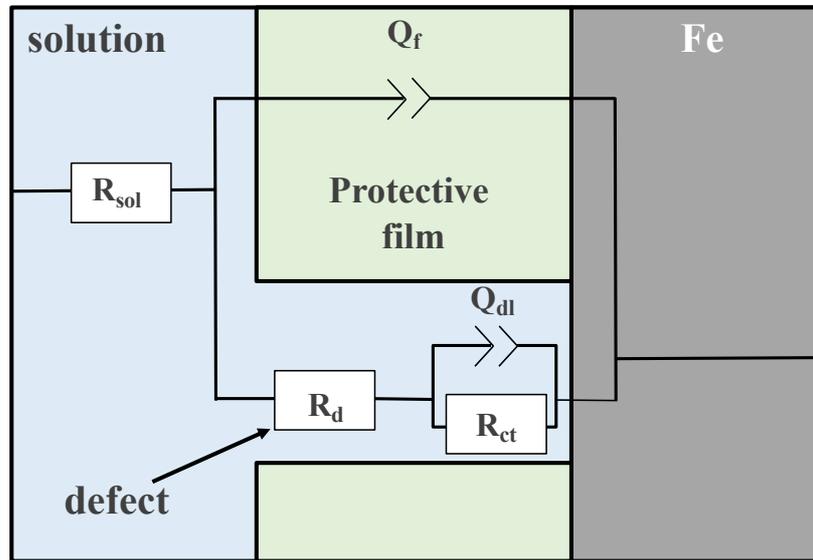


Figure 4-13 Equivalent circuit model used to fit the EIS data.

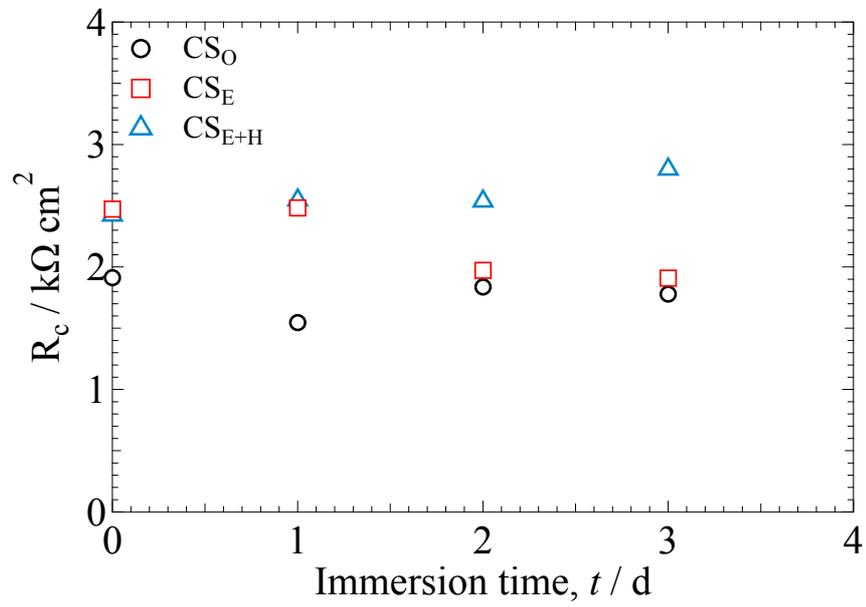


Figure 4-14 Corrosion resistance R_c of specimens after 1-3 d immersion.

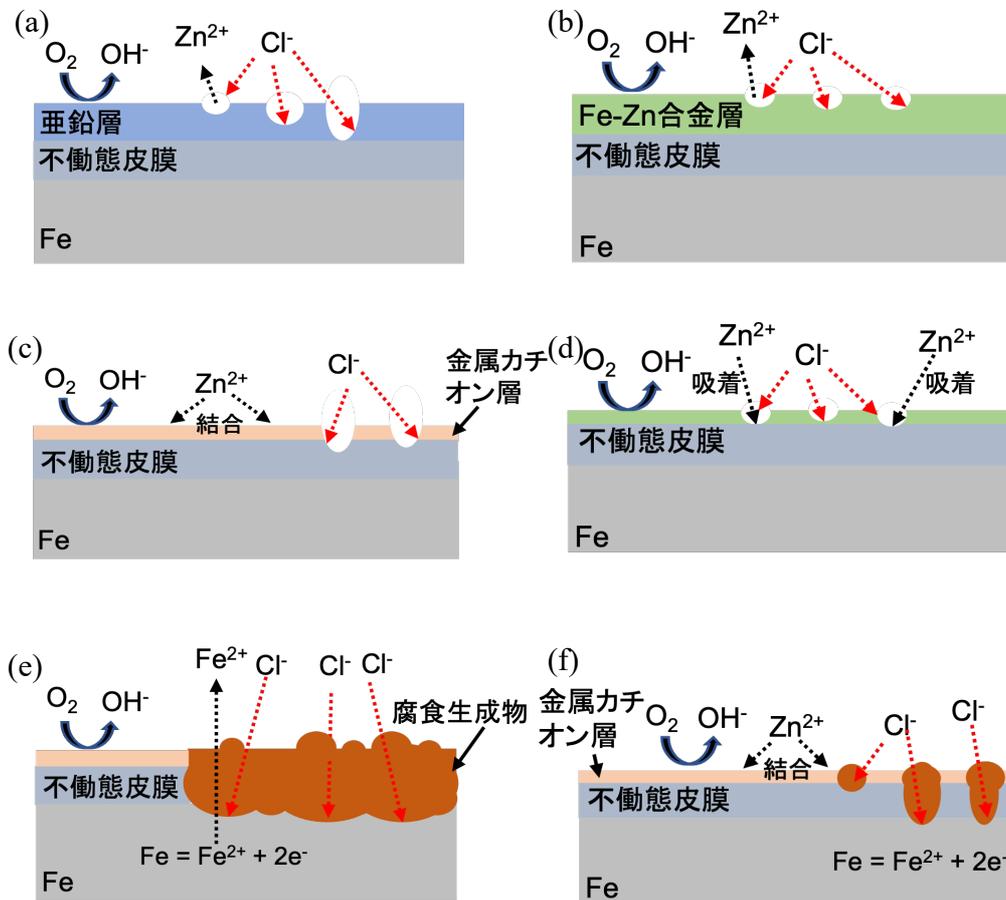


Figure 4-14 Possible corrosion and inhibition mechanism of carbon steel with (a), (c), (e) CS_E and (b), (d), (f) CS_{E+H} in model freshwater.

第 5 章 総括

本研究では、塩化物イオン濃度の低い模擬淡水における実用炭素鋼とアルミニウム合金の腐食に及ぼす金属カチオンの影響を調査し、腐食抑制指標 Y を用いて、各種金属カチオンの腐食抑制効果を整理した。更に、 Zn^{2+} の腐食抑制機序に基づく新たな防錆処理法の開発を目指し、電気めっきと低温熱処理により Zn 供給層を炭素鋼上に形成し、その防食効果を調査した。

本論文は、5つの章から構成されている。

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

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

第3章においては、微量金属カチオンを含む 1 mM と 10 mM 塩化物イオン模擬淡水におけるアルミニウム合金 2024-T3 の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。腐食抑制指標 Y を用いて各種金属カチオンとアルミニウム合金の腐食速度の関係を整理した。浸漬試験から、溶液中の塩化物イオンの濃度に関わらず、 Y の大きい金属カチオンはアルミニウム合金の腐食速度を抑えることを明らかにするとともに Y 有効生を確認した。表面・断面の分析結果から、 Zn^{2+} を含む模擬淡水中で生成する腐食生成物からのみ Zn 存在が観察でき、腐食生成物の厚さは他の金属カチオンを含む溶液で形成したそれより薄くなることが分かった。更に、 Zn^{2+} は

アルミニウム合金の孔食の発生も抑制することを明らかにした。電気化学試験から、初期腐食において Zn^{2+} はアルミニウム合金に形成する不働態皮膜の欠陥を減少させ、腐食抵抗を向上させる腐食抑制機構を提案した。

第4章においては、 Zn^{2+} の腐食抑制機序に基づく新たな防錆処理法の開発を目指し、電気めっきと低温熱処理により Zn 供給層を炭素鋼上に形成し、その防食効果を電気化学測定および浸漬腐食試験により調査した。定電流で膜厚を高精度に制御して炭素鋼表面に Zn めっき層を形成した後、低温短時間(400 °C 30 min)の熱処理で Fe_4Zn_9 合金層を作製することに成功した。浸漬試験から、熱処理試料の Fe-Zn 合金層は Zn 層より溶解速度が遅くなり、試料の局部腐食を抑制することを明らかにした。表面と断面の観察・分析から試料上に緻密な Zn 腐食生成物で覆われることであることを明らかにした。電気化学試験から、Fe-Zn 合金層の腐食抵抗は Zn 層より高くなり、Fe 素地との電位差も小さくなるとも明らかにした。

第5章において、本論文を総括した。

研究業績目録

【原著論文】

1. Li L and Sakairi M. Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2024-T3 in Model Freshwater[J]. Material Transaction. accepted
2. Li L and Sakairi M. Effects of Metal Cations on Corrosion Morphology of Carbon Steel in Model Fresh Water[J]. Zairyo-to-Kankyo, 2022, 71(7): 208-212.
3. 李礼, 坂入正敏. 模擬淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響[J]. 鉄 と鋼, 2021, 107(12): 1066-1073.
4. Li L and Sakairi M. Effects of sacrificial Zinc thin coating on corrosion behavior of carbon steel in model freshwater. To be submit

【口頭発表(著者発表)】

1. 淡水における 2024 アルミニウム合金の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響;李礼, 坂入正敏, 第 67 回材料と環境討論会(Online, 2020 年 10 月)
2. 淡水における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響;李礼, 坂入正敏, 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演 大会(Online, 2021 年 1 月)
3. 模擬淡水における炭素鋼の腐食に及ぼす金属カチオンの抑制効果;李礼, 坂入正敏, 材料と環境 2021(Online, 2021 年 5 月)
4. 各種金属カチオンを含む模擬淡水中で金属上に形成する酸化物皮膜の分析;李礼, 坂入正敏, 日本化学会北海道支部 2021 年 夏季研究発表会(Online, 2021 年 7 月)
5. Effects of Zn^{2+} on corrosion behavior of aluminum alloy and carbon steel in NaCl aqueous solutions; Li Li, Masatoshi Sakairi, 72nd Annual Meeting of the ISE (Online, 2021.08)
6. 模擬淡水環境中の金属カチオンによる炭素鋼表面の腐食形態変化;李礼, 坂入正敏, 第 68 回材料と環境討論会(Online, 2021 年 10 月)
7. 異なる金属カチオンを含む模擬淡水中で金属上に形成した被膜の表面分析;

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

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

【口頭発表(共同研究者発表)】

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

謝辞

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

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

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

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

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

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