



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Function of Alloying Elements for Passivity and Corrosion of Steel by In-situ Electrode Analysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	藤村, 諒大
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15878号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92417
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	FUJIMURA_Akihiro_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 藤村 諒大

	主査	教授	忠永 清治
	副査	教授	幅崎 浩樹
審査担当者	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	村越 敬
	副査	准教授	伏見 公志

学 位 論 文 題 名

Study on Function of Alloying Elements for Passivity and Corrosion of Steel by In-situ
Electrode Analysis

（その場電極解析による鉄鋼材料の不働態および腐食反応に及ぼす合金元素の機能に関する研究）

社会インフラに幅広く利用されている鉄鋼材料は自発的に腐食劣化する欠点を持つ。腐食反応と耐食性を担う不働態皮膜の形成・成長・劣化過程を化学的に明らかにすることは、材料の長寿命化や省資源化の実現に大きく貢献する。これまで腐食反応の解析や不働態皮膜の物性評価には、様々な表面分析法が適用されてきた。腐食反応（活性溶解反応）が物質輸送律速過程となり電極表面に形成した塩被膜が準安定化すると不働態に転じるとされるが、不働態皮膜の形成過程を体系的に説明する電極反応モデルは完成していない。これは電極界面を構成する溶液/鋼材、あるいは溶液/皮膜/鋼材の各相の化学因子の過渡変化を把握していないためである。複雑な界面における化学因子の分布や過渡応答をその場測定する分析技術を向上することは、耐食性材料の開発指針を与えるため有用である。

本研究は、不働態化に関係する水溶液/鋼材界面の構造変化に及ぼす溶液および鋼材合金元素の化学的役割を明確にすることを目的とし、界面構造の可視化と元素分析を実現するその場分析法を開発した。開発した分析法を Fe-Cr, Fe-Cr-Al, Fe-Cr-Si 合金の活性溶解、不働態化（活性溶解-不働態遷移）、不働態のその場観察・解析に適用し、電極反応モデルを構築した。

第 1 章では、本研究の背景、従来の知見、および本研究で用いた測定法の基本原理や適用例を説明した。その上で、本論文の研究目的を提示した。

第 2 章では、電気化学偏光反射顕微鏡にチャンネルフローマルチ電極法を組み合わせることにより電極表面の観察と同時に溶液分析を実現する複合その場測定法を開発した。Fe-6Cr 合金表面が層流条件の硫酸ナトリウム水溶液中で活性溶解-不働態遷移する際の溶液の光学情報の時間応答を解析した。活性溶解により生じた Fe(II) 種と Cr(III) 種からなる塩濃厚層が界面に形成・成長し、消滅に転じる際に不働態化することを明示した。またこの不働態化は合金の結晶粒に依存することを示した。さらに塩濃厚層の構造を流体力学的に制御することで不働態化が促進され、塩化物イオンを含有する水溶液中で不働態皮膜の孔食耐性が向上することを示した。

第 3 章では、フロー型電気化学測定で使用した水溶液を逐次元素分析に供する際の流路条件を流体力学計算および電気化学実験から検討した。検討結果をもとに検出の遅れ時間を世界最小とするオンライン誘導結合プラズマ発光分光分析法 (online ICP-OES) を開発した。不働態化しない Cu が塩酸溶液中で引き起こす腐食反応の解析に開発した online ICP-OES を適用し、測定法としての時間分解能を実験的に検証した。さらに腐食抑制剤であるベンゾトリアゾールは塩化物イオン環境下では Cu(I) 種と吸着体あるいは錯体を形成することで Cu の腐食反応を抑制する反応機構を示した。

第 4 章では、第 3 章で開発した online ICP-OES を用いて硫酸水溶液中で Fe-Cr 合金を動電位アノード分極する際の不働態化過程における Fe 種および Cr 種の役割を検討した。活性態、活性溶解-不働態遷移、不働態の各電位域において溶液中に溶解した Fe(II) 種と Cr(III) 種の検出量と電気化

学反応量の収支から界面に存在する塩濃厚層を構成する Fe(II) 種および Cr(III) 種の物質量を求めた。塩濃厚層で覆われた界面において Fe(II) および Cr(III) のアクア錯体、ヒドロキシ錯体、水酸化物、硫酸塩が存在することで自由 H₂O 分子の濃度が大幅に減少し、アクア錯体の脱水反応などにより Cr(III) 水酸化物/酸化物を主成分とする不働態皮膜が形成する不働態化過程を提案した。

第 5 章では、第 4 章に引き続き、希少元素である Cr を代替する元素として Al あるいは Si を部分添加した Fe-Cr 合金を試料に用い、硫酸水溶液中で動電位アノード分極する際の不働態化過程に及ぼす添加元素の効果を検討した。Fe-11Cr-2Al および Fe-11Cr-2Si はともに Fe-13Cr には及ばないものの、Fe-11Cr と比較して Fe-11Cr-2Al は低い不働態保持電流を流し、Fe-11Cr-2Si は遷移域において Cr の溶出を抑制する機能をそれぞれ示した。これらの良好な耐食性に対する合金添加元素の効果は Fe-11Cr-X 合金の活性溶解過程において Al(III) 種の水酸化物を含有する Cr(III) 濃厚層あるいは SiO₂ 生成物を含有する Cr(III) 濃厚層が Fe(II) 種に先んじて生成することに由来しており、界面の Cr(III) 酸化物層の効率的な形成によって引き起こされると説明した。

第 6 章では、第 5 章に引き続き、酸性 NaCl 水溶液中にて Al あるいは Si を添加した Fe-Cr 合金を動電位アノード分極する際の不働態化過程における添加元素の効果について検討した。塩化物イオン環境において Fe-11Cr-2Si は Fe-13Cr に劣るものの、Fe-11Cr と比べて低い不働態保持電流密度および耐食性を示した。一方 Fe-11Cr-2Al の不働態および耐食性は Fe-11Cr のそれらと同等であることを示した。Fe-11Cr-2Al の耐食性が劣る挙動は Al(III) 水酸化物の形成に関与する Al(III) ヒドロキシ錯体の生成よりも Al(III) クロロ錯体の生成が優先するためと説明した。

第 7 章では、上述の実験と解析から得られた知見を取りまとめて本論文を総括した。本研究は、電極界面構造のその場解析法を考案して塩被膜により覆われた活性態の電極界面にて不働態皮膜が形成する不働態化の反応機構を説明した。また電極界面を構成する溶液と鋼材の合金元素に依存して不働態化が決定されることを明らかにした。

これを要するに、本研究で得られた不働態化機構は鉄鋼材料の設計開発や維持管理の指針を与える。また申請者が考案した界面解析法は広範囲の電極反応解析にも適用可能であり、金属材料の腐食解析のみならず工学全般の分野に対して新しい発見や従来知見の深化・発展に寄与するものである。よって、申請者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格のある者と判断される。