HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Function of Alloying Elements for Passivity and Corrosion of Steel by In-situ Electrode Analysis [an abstract of entire text]
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/2115/94208
Type	doctoral thesis
File Information	FUJIMURA_Akihiro_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　藤村　諒大

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層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，界面構造の可視化技術と溶液分析技術を複合化させた分析法を開発した。さらに発光分光装置による溶液分析技術を高度化させることで幅広い合金元素の腐食反応に対して高い時間/検出感度の分析を実現した。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（活性態-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，本研究の背景として鉄および鉄-クロム(Fe-Cr)合金の不働態に関する歴史と腐食研究における位置づけを紹介した。また希少元素である Cr を代替可能な鋼材元素として Al と Si が検討されていることを示した。鉄鋼材料表面に不働態皮膜が形成する活性態-不働態遷移と不働態皮膜の形成機構，皮膜の局部破壊機構に関する従来知見を紹介し，その場電極解析手法による溶液/鋼材界面に関する物理化学的な知見が不働態皮膜の形成過程を説明するのに有用なことを示した。さらに本研究で用いたその場電極解析手法である電気化学エリプソ顕微鏡，チャンネルフローマルチ電極法を含む対流ボルタンメトリーおよびオンライン誘導結合プラズマ発光分光分析法（online ICP-OES）の基本原理と既往研究での適用例を説明した。その上で鉄鋼材料の不働態皮膜の形成過程と腐食反応に対する合金元素の機能を検討した本論文が将来の鉄鋼材料の省資源化と耐食設計指針に貢献するという本研究の意義と目的を提示した。

第 2 章では，電気化学エリプソ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反応生成物の溶液分析が可能な複合その場測定法を開発した(図 1)。硫酸ナトリウム水溶液中で Fe-6Cr 合金表面が活性態-不働態遷移する際の酸化生成物に由来する界面溶液および不働態皮膜の光学情報の時間応答を明暗像として観察した。これより合金の活性溶解で生じた Fe(II)種と Cr(III)種の酸化生成物が界面に塩層を形成・成長させること，消滅に転じる際に不働態化することを明示した。またこの不働態化の過程は表面に露

出する結晶方位に依存することを示した。さらに塩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て不働態皮膜の Cr 分率が増加することを明らかにし，これにより塩化物イオンを含有する水溶液中で不働態皮膜の局部破壊耐性が向上することを示した。

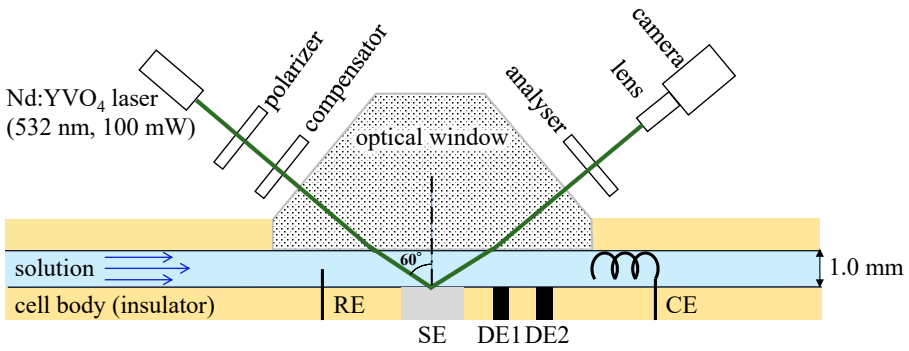

図 1.　チャンネルフローマルチ電極法と組み合わせた電気化学エリプソ顕微鏡セルの断面模式図

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。電極表面の反応生成物が溶液対流により拡散・輸送される有限要素モデルを組み，反応生成物の検出時間と流路の幅・高さ・長さ等の流路構造のパラメータとの相関を調査した。不働態をつくらない Cu を塩酸溶液中で電気化学的に酸化して，Cu(I)種の検出時間および検出効率の測定値を有限要素計算の結果と比較した。流路長の短縮等の流路構造を最適化することで検出の遅れ時間を世界最小 (2.6 s) とする online ICP-OES 測定系を開発した (図 2)。本測定系を腐食抑制剤であるベンゾトリアゾール (BTA)を含む塩酸水溶液中の Cu の腐食反応解析に適用した。BTA を含まない塩酸水溶液から BTA を 10 mM 含む塩酸水溶液に試験水溶液を切り替えると Cu の酸化電流は減少して Cu(I)種の検出効率が低下した。これより BTA が Cu(I)種と吸着体あるいは複合錯体を形成することで Cu に対する腐食抑制剤として作用する反応機構を提案し，電極反応の過渡応答測定法としての online ICP-OES の有用性を示した。

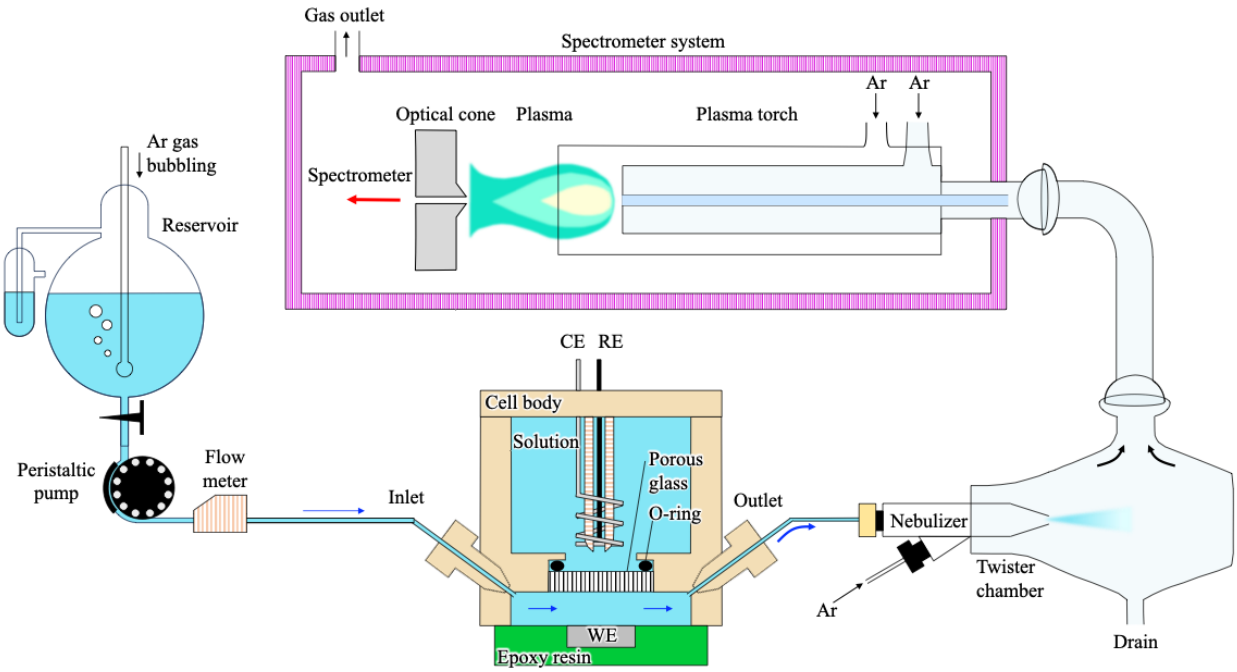

図 2.　Online ICP-OES 装置の断面模式図

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，活性態-不働態遷移，不働態の各電位域において水溶液中に溶け出した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層を構成するFe(II)種およびCr(III)種の物質量を導出して，不働態化直前のFe-Cr合金表面には酸化生成物が拡散層よりも厚く堆積して塩層を形成することを示した。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H_2O分子の濃度が大幅に減少してアクア錯体の脱水反応が進行すること，および塩層内における酸化生成物の活量がバルク水溶液中と比較して大きく変化することで塩層を前駆体としてCr(III)水酸化物/酸化物を主成分とする不働態皮膜の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。活性態，活性態-不働態遷移，不働態の各電位にて電気化学エリプソ顕微鏡を用いて合金表面の酸化物の形成挙動をその場観察した。またonline ICP-OESにより溶出する合金元素を定量することで，添加元素の溶解効率を導出した。Fe-11Cr-2AlはFe-13Crには及ばないものの，Fe-11Crと比較して優れた不働態特性を示す。活性域においてはAlの溶解効率は1よりも小さくなることを示した。Fe-11Cr-2SiもFe-13Crに準じる不働態特性を示すが，活性態-不働態遷移においてCrの溶解効率は0.85を示した。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)の水酸化物あるいはSiO_2生成物を多く含有するCr(III)塩層が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を部分添加した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を検討した。アノード分極により得られる電流とonline ICP-OES測定から得られる各元素の溶解量との関係からパラメータ(溶解指数)を新たに導出し，合金表面における電極反応を説明した。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と比べて優れた不働態および耐食性を示した。またFe-11Cr-2SiのFeとCr成分の溶解指数は活性態では高い値を示したが，活性態-不働態遷移域ではFe-13Crと同等の値を示した。これよりFe-11Cr-2Siの優れた不働態特性は塩化物イオン環境においてSiO_2生成物がCr(III)の塩層を効率的に形成させるためと説明した。一方Fe-11Cr-2Alの不働態および耐食性はFe-11Crのそれらと同等となる。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。本研究では鋼材電極界面構造のその場解析法を考案して，塩層により覆われた電極表面が活性態から不働態に転じ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。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と期待している。また考案した界面解析法は金属材料の腐食解析のみならず広範囲の電極・触媒反応解析にも適用可能であり，工学全般の分野に対して新しい発見や従来知見の深化・発展に寄与すると考えている。