

論文の内容の要旨

論文題目 **PROTECTION OF STEEL FROM ATMOSPHERIC CORROSION BY TiO₂ COATING**
(TiO₂被膜による炭素鋼の大気腐食の防食)

氏 名 黄 建順 (Jianshun Huang)

金属材料の耐食性の向上を目的として、ゾルーゲル法による表面の TiO₂ 被覆が試みられている。TiO₂ はn型酸化物半導体としての性質を持ち、光照射時には非照射時と比較して低い浸漬電位を示す。したがって、光照射時に TiO₂ 被覆した金属材料の電位を、不感域まで卑下して全面腐食を防ぐ、あるいは局部腐食の臨界電位より卑にしてこれを防ぐ、というカソード防食ができる可能性がある。本論文ではゾルーゲル法によって作製した TiO₂ 膜を中心に、大気環境における炭素鋼の非犠牲カソード防食の可能性について調査した。

第1章は緒言であり、TiO₂ をはじめとする酸化物半導体の光電気化学的特性およびこれらによる非犠牲カソード防食の原理について解説するとともに、本論文の構成について述べている。

第2章では、アルカリ性環境(pH11)で不動態化している鉄への本防食法の適用可能性について検討した。

TiO₂ を研磨まま炭素鋼に被覆した場合、光効果はあってもわずかで、焼成温度を 400 あるいは 500°C まで上げても 30mV 程度の電位卑化にとどまった。化成処理法(アルカリ黒色酸化処理)と熱処理により、炭素鋼の上に Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃ および α -Fe₂O₃ を生成させた後、ゾルーゲル法により TiO₂ を被覆しその暗・光電位を調べた結果、最表層が Fe₃O₄ あるいは γ -Fe₂O₃ である 450°C 以下では、光電位は卑化しなかった。これに対し、 α -Fe₂O₃ が生成する温度域では処理温度の上昇とともに光電位が卑化した。Fe 酸化物のうち FeO、Fe₃O₄ および γ -Fe₂O₃ は p 型半導体、 α -Fe₂O₃ は n 型半導体、とされる。以上のように、炭素鋼上にゾルーゲル法により被覆した TiO₂ の n 型半導体電極としての特性は、 α -Fe₂O₃ に起因していると考えられ、これを生成させる前処理が必要であることがわかった。

実環境下で材料に照射される光としては太陽光が最も一般的であろう。ステンレス鋼においては、TiO₂ と

Fe 添加 $\text{TiO}_2(\text{Fe-TiO}_2)$ からなる 2 層構造 TiO_2 被覆 ($\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$) を用いることによって、光照射後の電位貴化遅延特性を発現させられることがわかっている。第 3 章では、この手法の炭素鋼の防食への可能性を、第 2 章と同様のアルカリ性環境で検討し、 $\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ という多層構造を採用することにより、Fe にも電位貴化遅延特性を付与できることが確認した。また、こうした特性については、水溶液中の H^+ が皮膜内に侵入し、 Fe-TiO_2 中の Fe(III) が Fe(II) へと還元されるため、と考察している。

以上のように、アルカリ性水溶液環境中の炭素鋼に対して、光照射下(昼間)のみならず夜間を含めた本防食法の可能性が示された。

第 4 章では、大気環境における本防食法の可能性について検討した。

まず、種々の TiO_2 被覆を施した炭素鋼に絶縁層および Fe を層状に重ねた TiO_2 被覆鋼(幅 5mm)／絶縁層(厚さ 0.1mm)／裸 Fe(幅 1mm)-対センサ ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 対センサ)を作製した。これに種々の量の海塩を付着させた後に恒湿槽中に入れ、光照射下あるいは非照射下でのセンサ出力(I)を、種々の相対湿度(RH)条件下で測定した。光照射下では RH=30%という低湿度においても裸 Fe 電極がカソードとなり、大気環境においても本防食法が適用可能であることがわかった。また、夜間を想定した RH=90%の暗状態へ移した後 3000min(50h)においても裸 Fe 電極がカソードとなっており、電位貴化遅延特性も付与できることが確認できた。また、非接触で大気中での電位測定が行なえる電位 Kelvin プローブによる検討も行い、海塩付着量 (Ws)が 0.1 g/m^2 以下の場合には、RH=85-95%以上を除いて本手法の防食域となることを確認した。

第 5 章では、亜鉛めっき鋼板について本防食法を適用し、第 4 章までの課題であった高 Ws 域・高 RH 域での防食の可能性について検討した。従来の TiO_2 被覆用ゾル液は酸性であるため、デイツコーティング法による皮膜作製の間に、めっき層の Zn は溶解してしまう。そこで、 TiO_2 および Fe-TiO_2 にかわる酸化皮膜に SrTiO_3 および Fe-SrTiO_3 を採用した。これらのゾル液は中性である。亜鉛めっき鋼板においてもこの表面に n 型半導体としての特性を有する ZnO を生成させ、 $\text{SrTiO}_3/\text{Fe-SrTiO}_3/\text{ZnO}$ という多層を採用することにより、かなり卑な光電位と電位貴化遅延特性を付与できることを、pH9.2 の水溶液中で確認した。また、 $\text{SrTiO}_3\text{-Fe}$ 対センサでの検討により、炭素鋼に対する TiO_2 被覆の防食域(第 4 章)においては、 SrTiO_3 によりめっき層の Zn および炭素鋼が防食され、高 Ws 域・高 RH 域では Zn により炭素鋼が防食される、ことを見出した。

第 6 章では、第 4 および 5 章で最適化された TiO_2 被覆炭素鋼および SrTiO_3 被覆亜鉛めっき鋼板の防食効果を確認するために、種々の条件下での暴露試験を行った。 TiO_2 被覆炭素鋼では、雨が直接かからない低 Ws 環これに対して、 SrTiO_3 被覆亜鉛めっき鋼板では、いずれの環境下でもさびは発生せず、本防食法の効果が確認できた。なお、雨が直接かかる環境下での TiO_2 被覆炭素鋼であっても、電気防食を組み合わせると、低 Ws 環境下であれば $1 \mu\text{A/cm}^2$ 以上、また、高 Ws (10g/m^2)環境下でも $5 \mu\text{A/cm}^2$ 以上、のカソード電を流せば炭素鋼を防食できることを見出した。

このように、 TiO_2 あるいは SrTiO_3 の n 型半導体としての光電気化学的特性を利用した本非犠牲カソード防食法は、亜鉛めっき鋼板の Zn や電気防食と組み合わせることにより、大気環境中での炭素鋼の防食に適用可能であることを確認した。

第 7 章は結言であり、各章の成果と関連についてまとめている。