

論文提出者氏名 黄 建順

n型酸化物半導体である $\text{TiO}_2$ は、光照射時には非照射時と比較して低い浸漬電位を示す。また化学的にも安定であることから、これをステンレス鋼や銅など比較的耐食性の良い金属に被覆し、これら金属を非犠牲的にカソード防食することが検討されてきた。本論文は、ゾルーゲル法によって作製した $\text{TiO}_2$ 膜を中心に、大気環境における炭素鋼に対して本防食法の適用を図ったもので、7章からなる。

第1章は緒言であり、 $\text{TiO}_2$ 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、本防食法の炭素鋼への適用可能性について検討するため、鉄が不動態化するアルカリ性環境下(pH11)において光電気化学的調査を行った。 $\text{TiO}_2$ を研磨したままの炭素鋼に被覆しただけでは、焼成の際にFeが $\text{TiO}_2$ 層へ侵入してしまい、光効果はあってもわずかで、30mV程度の電位卑化にとどまった。これに対して、化成処理法(アルカリ黒色酸化処理)と熱処理により、最表層にn型酸化物半導体である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成させると光電位が大きく卑化することを見出し、炭素鋼に対しても本防食法が適用可能であるとされた。

ステンレス鋼においては、 $\text{TiO}_2$ とFe添加 $\text{TiO}_2(\text{Fe-TiO}_2)$ からなる2層構造 $\text{TiO}_2$ 被覆( $\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$ /ステンレス鋼基板)を用いることによって、光照射後の電位貴化遅延特性が発現し、夜間においても本防食法が適用可能であることが見い出されている。第3章では、この手法の炭素鋼への適用を第2章と同様のアルカリ性環境で検討し、 $\{\text{TiO}_2(200^\circ\text{C焼成})/\text{TiO}_2(400^\circ\text{C焼成})/\text{Fe-TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{炭素鋼基板}\}$ という多層構造を採用することによって、炭素鋼にも電位貴化遅延特性を付与できることを確認した。ここで、電位貴化遅延特性については $\text{Fe-TiO}_2$ 中の $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の酸化還元反応に伴い発現すると考察し、最外層の $\text{TiO}_2(200^\circ\text{C焼成})$ はカソード反応を小さくして $\text{Fe(II)}$ の酸化に伴う電位貴化を抑制させるために必要であるとしている。

第4章では、種々の $\text{TiO}_2$ 被覆を施した炭素鋼に絶縁層およびFeを層状に重ねた $\text{TiO}_2$ 被覆鋼/絶縁層/裸Fe-対センサ( $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 対センサ)を作製し、大気環境中の炭素鋼に対する本防食法の可能性について検討するとともに、防食性能-裸Fe電極へのカソード電流-におよぼす海塩付着量(Ws)および相対湿度(RH)の影響につ

いて調査した。併せて、非接触で大気中での電位測定が行なえるKelvinプローブによる検討も行い、Wsが $0.1 \text{ g/m}^2$ 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。ここでは、めっき層のZnの溶解を防ぐため、ゾル液が中性である $\text{SrTiO}_3$ および $\text{Fe-SrTiO}_3$ を被覆している。亜鉛めっき鋼板においてもこの表面にn型酸化物半導体であるZnOを生成させ、 $\{\text{SrTiO}_3/\text{Fe-SrTiO}_3/\text{ZnO}/\text{Znめっき層}\}$ という多層構造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、Znが耐食性を示すpH9.2の水溶液中で確認した。また、 $\text{SrTiO}_3$ -Fe対センサを用いた大気環境中での検討により、4章で示した炭素鋼に対する $\text{TiO}_2$ 被覆の防食域においては $\text{SrTiO}_3$ 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、ことを見い出した。

第6章では、第4および5章で最適化された $\text{TiO}_2$ 被覆炭素鋼および $\text{SrTiO}_2$ 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。 $\text{TiO}_2$ 被覆炭素鋼では雨が直接かからない低Ws環境において、また $\text{SrTiO}_3$ 被覆亜鉛めっき鋼板ではいずれの環境下においても、さびは発生せず、本非犠牲カソード防食法が実際の大气環境中における炭素鋼の防食に適用可能であることを確認した。また、雨が直接かかる環境下での $\text{TiO}_2$ 被覆炭素鋼であっても、外電法カソード防食と組み合わせることにより防食可能であることも見い出している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来比較的耐食性の良い金属材料に対して検討されてきた $\text{TiO}_2$ の光電気化学的特性を利用した非犠牲カソード防食法を、大気環境中における炭素鋼に適用させることに成功したものである。これらは金属表面工学への貢献が大きく、金属防食法の発展への大きな寄与が期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。