

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	亜鉛板の大気腐食の電気化学的研究
Title(English)	ELECTROCHEMICAL STUDY ON ATMOSPHERIC CORROSION OF ZINC
著者(和文)	SomphotchChulaluk
Author(English)	Chulaluk Somphotch
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11611号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,小林 能直,河村 憲一,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11611号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Chulaluk SOMPHOTCH	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	西方 篤	教授	上田 光敏	准教授
	審査員	多田 英司	准教授		
		小林 能直	教授		
		河村 憲一	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Electrochemical Study on Atmospheric Corrosion of Zinc」と題し、6 章からなる。

第 1 章「General Introduction」では、水膜下で進行する大気腐食の研究に電気化学的手法を適用する際の問題点を整理し、一次元伝送線 (Transmission line, TML) 回路解析に基づく電気化学インピーダンス (EIS) 法が薄膜電解液下での腐食研究に有効であると述べ、本研究で用いた TML 回路と EIS 法について説明している。また、金属材料の大気腐食に関する基礎研究について文献調査し、一般的に金属の大気腐食速度は液膜厚さに強く依存すると考えられているが、腐食生成物に覆われた金属については、これまでに議論されていないと指摘している。さらに、鉄鋼材料の防食めっきに幅広く使用されている亜鉛の大気腐食に関する文献調査を行い、イオン化傾向の大きな亜鉛が、大気環境において炭素鋼より高い耐食性を示すこと、亜鉛は、都市、田園、海浜、工業地帯など大気環境が異なると異なる腐食生成物を生成し、その腐食生成物が亜鉛の耐食性に重要な作用を及ぼす可能性があることを指摘し、本論文の目的と意義を述べている。

第 2 章「Corrosion Behavior of Zinc under Thin Solution Films」では、厚さ $5 \mu\text{m} \sim 800 \mu\text{m}$ の 0.2 M NaCl 液膜下で研磨ままの亜鉛の EIS 測定を行い、得られたインピーダンス特性が TML 等価回路で説明できることから、EIS により液膜下での亜鉛の腐食速度を評価できると述べている。さらに、亜鉛の腐食速度は、水膜厚さ (X_f) に強く依存し、その依存性から 3 つの領域に分けることができると述べている。すなわち、領域 I ($X_f \geq 200 \mu\text{m}$) では、液膜は 2 つの層、すなわち拡散層と対流層で構成され、 X_f の減少は対流層の厚さの減少となるため、腐食速度は X_f に依存しないと、領域 II ($X_f: 100 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$) では、液膜は拡散層のみから構成されるため、 X_f の減少とともに液膜を通過する酸素の拡散が促進され腐食速度は増加し、領域 III ($X_f < 25 \mu\text{m}$) では、アノード反応 (亜鉛のイオン化過程) の抑制により、 X_f の減少に伴い腐食速度が減少すると述べている。すなわち、酸化皮膜で覆われていない亜鉛の腐食の律速段階は、数 $10 \mu\text{m}$ の液膜厚さで、カソード律速 (領域 II) からアノード律速 (領域 III) に移行することを明らかにしている。

第 3 章「Formation and Characterization of Native Zinc Oxide Film」では、亜鉛の大気腐食に及ぼす自然酸化亜鉛 (Native zinc oxide, NZO) の影響を調査するために、 25°C と 60°C の異なる温度で、相対湿度 40% (2 時間) と 95% (2 時間) の乾湿繰り返し環境下に 1 週間亜鉛を暴露することにより自然酸化皮膜を形成し、それらの皮膜を 0.6° の X 線入射角の薄膜 X 線回折法 (薄膜 XRD) と X 線光電子分光法を使って皮膜を同定している。その結果、 25°C で形成された亜鉛の酸化皮膜 (a-NZO) は、非晶質の酸化亜鉛 (ZnO) と水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) の混合物で構成され、 60°C の酸化皮膜は (c-NZO) は、結晶性の ZnO と非晶質の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の混合物であることを明らかにしている。また、 0.2 M NaCl 溶液中で両酸化皮膜に覆われた亜鉛電極の EIS 特性を調べた結果、a-NZO 皮膜は c-NZO 皮膜に比べ高い電荷移動抵抗を示すことから、皮膜の結晶性だけでなく、電気化学特性も異なる自然酸化皮膜が形成されたとしている。

第 4 章「Corrosion Behavior of Zinc Covered with Native Oxides Under Thin Solution Films」では、第 3 章で作製した自然酸化皮膜に覆われた亜鉛電極を用い、異なる厚さの 0.2 M NaCl 液膜下で EIS を測定している。その結果、結晶性の c-NZO 皮膜で覆われた亜鉛は、研磨ままの亜鉛とほぼ同様な水膜厚さ依存性を示したのに対し、非晶質の a-NZO 膜に覆われた亜鉛は、液膜厚さには依存せず、腐食が著しく抑制されるとしている。分極曲線の解析から、c-NZO 皮膜上では酸素還元反応 (ORR) は抑制されず拡散律速になり、a-NZO 皮膜上では ORR の電荷移動過程が抑制されるためとしている。

第 5 章「Corrosion Behavior of Zinc Exposed to a Real Marine Atmospheric Environment」では、実際の海浜大気環境 (銚子市日本ウエザリングテストセンター) に最長 12 カ月間暴露した厚い腐食生成物皮膜に覆われた亜鉛電極の 0.2 M NaCl 液膜下での腐食挙動を調べている。腐食生成物を XRD により解析した結果、 ZnO 、塩基性炭酸亜鉛 ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) および塩基性塩化亜鉛 ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が検出されたとしている。また、EIS 解析により、実海浜環境に暴露した亜鉛の腐食は、液膜厚さ依存を示さず、研磨ままの亜鉛に比べて、著しく抑制されるとしている。分極曲線による解析結果により、その腐食の抑制は、亜鉛のアノード溶解とカソード ORR の両反応の抑制によるもので、ORR の抑制は、絶縁体である塩基性塩化亜鉛によるとしている。

第 6 章「Conclusions」では、各章で得られた成果を総括し、それらに基づき、酸化皮膜に覆われた亜鉛の薄膜水下での大気腐食機構を説明し、本論文の結論としている。

以上を要するに、本論文は、水膜厚さと腐食生成物皮膜に着目して、薄膜水下での亜鉛の腐食挙動を世界ではじめて明らかにしたもので、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。