

チタニアによる鉄鋼材料の光ガルバニ防食の基礎的研究

研究代表者 秋田大学工学資源学部 教授 原 基

1. はじめに

TiO₂ (チタニア) を水溶液中に浸漬し、TiO₂ 表面に光照射すると、TiO₂ の自然浸漬電位は卑方向に変化する。このような TiO₂ の自然浸漬電位が鉄鋼材料の自然浸漬電位よりも低くなった場合、両電極を接触させると鉄鋼材料がカソード、TiO₂ がアノードとなるガルバニ電池が形成され、カソードとなる鉄鋼材料が防食される。本研究は、このような TiO₂ による鉄鋼材料の光ガルバニ防食の挙動を調査するものである。一般に、普通鋼は亜鉛をめっきすることにより防食される。この場合、亜鉛が鋼板よりも自然浸漬電位が低く、鉄素地に達する傷が発生しても亜鉛と鉄の間にガルバニ電池が形成され、亜鉛がアノードとなって鉄素地を防食する。しかし、この防食法では防食過程において亜鉛が溶解することになり、省資源あるいは環境保全の観点から良い方法とは言えない。一方、TiO₂ による光ガルバニ防食では、アノードとなる TiO₂ は自ら溶解反応を起こさず、環境の H₂O を酸化するのみである。したがって、省資源、環境保全の両面から優れた防食法になることが期待される。

上述したように、TiO₂ による鉄鋼材料の光ガルバニ防食を可能にするためには、光照射下での TiO₂ の自然浸漬電位が Fe の自然浸漬電位よりも低くなる必要がある。したがって、本研究ではまず、光照射に伴う TiO₂ の自然浸漬電位の低下が材料側因子である TiO₂ 中の酸素欠損量および環境側因子である水溶液中の水素イオン濃度 (pH) によりどのように影響されるかを調べた。

次いで、光照射下での自然浸漬電位が最も低くなった TiO₂ を試料とし、光照射下での TiO₂ の自然浸漬電位が Fe の自然浸漬電位よりも低くなった高 pH 溶液を用いて、光照射した TiO₂ と Fe 電極のガルバニ挙動および Fe 電極に対する防食効果を調べた。とくに、これらの挙動に及ぼす水溶液の pH および TiO₂ と Fe の表面積比の影響を検討した。

2. 実験方法

TiO₂ は金属 Ti の高温酸化により作製した。高温酸化は O₂ 中、1173 K で 72 ks 加熱することにより行った。これにより厚さ約 200 μm、ルチル型 TiO₂ 膜が作製された。TiO₂ 中への酸素欠損の導入は水素還元により行った。水素還元処理は 3 vol.% H₂-Ar 混合ガス中、873・1173 K の各温度で 3.6 ks 加熱することにより行っ

た。還元処理後の TiO_2 は還元温度に依存することなくルチル型の結晶構造を維持していた。試験溶液には pH を 5.5・13 に調整した酸素飽和の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液（液温：303 K）を使用した。光電気化学測定における光源には 400 W の Xe ランプの白色光を使用した。まず、 TiO_2 電極の自然浸漬電位の光照射に伴う低下が水素還元温度および溶液の水素イオン濃度によりどのように変化するかを調べた。光照射した TiO_2 と Fe 対のガルバニ挙動は、 TiO_2 電極と Fe 電極を溶液中に浸漬し、 TiO_2 電極に光照射した後、両電極を外部導線でつなぎ、両電極の電位と両電極間に流れる電流を測定することにより調べた。この際、両電極の面積比は 1:1 とした。また、ガルバニ電池形成時における Fe の質量減少を測定した。さらには、光ガルバニ挙動を解析するために TiO_2 電極の光アノード分極曲線および Fe 電極のカソード分極曲線を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 光照射に伴う自然浸漬電位の低下の水素還元による効果

図 1 に、pH 11 の 0.1 M Na_2SO_4 溶液中における水素還元を施していない TiO_2 ならびに 1173 K で水素還元を施した TiO_2 の光の照射と遮断に伴う自然浸漬電位の変化を示す。光照射に伴う自然浸漬電位の低下は、水素還元していない TiO_2 で小

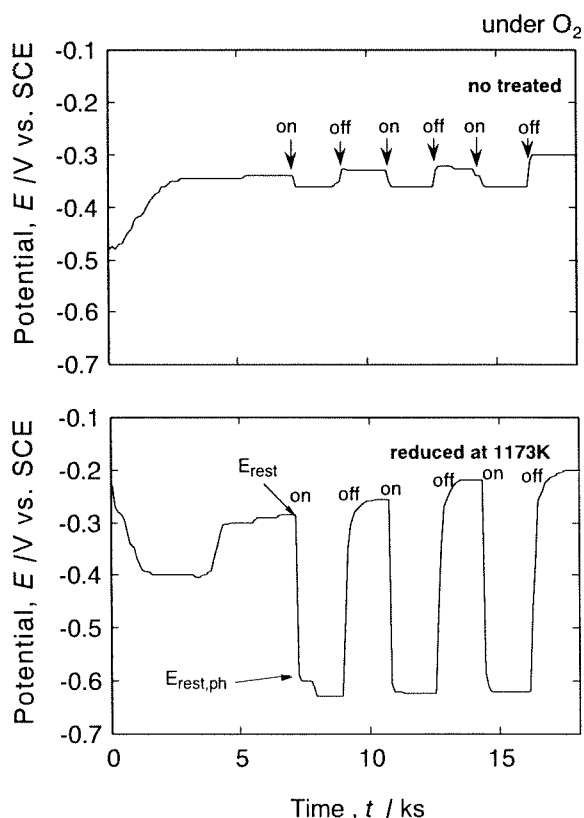


図 1 未処理および水素還元した TiO_2 の光の照射と遮断による自然浸漬電位の変化

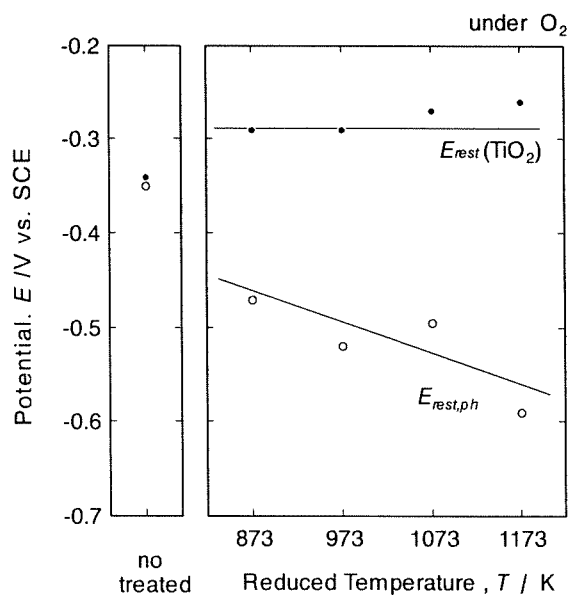


図 2 TiO_2 の暗所下および光照射下での自然浸漬電位に及ぼす水素還元温度の影響

さく、水素還元した TiO_2 で大きいことがわかる。

光照射しないときの自然浸漬電位を E_{rest} 、光照射したときの自然浸漬電位を $E_{\text{rest, ph}}$ として、これらを水素還元時の温度に対してプロットしたものを図 2 に示す。この図には比較のために、水素還元を施していない TiO_2 の結果も合わせて示す。光照射しないときの自然浸漬電位は水素還元の有無、還元温度により変化しないことがわかる。これに対し、光照射したときの自然浸漬電位は水素還元により低下し、さらに水素還元温度の上昇により低下する。このような水素還元に伴う光照射下での自然浸漬電位の低下は、水素還元による TiO_2 中における酸素欠損量の増大に伴う TiO_2 上での光アノード反応の活性化¹⁾ が関与していると考えられる。

3. 2 光照射下での自然浸漬電位の溶液 pH による変化

光照射下での自然浸漬電位が最も低くなった 1173 K で水素還元した TiO_2 を試料とし、水溶液中の水素イオン濃度、pH により光照射下での自然浸漬電位がどのように変化するか調べた。図 3 に、pH 5.5 から 13 に調整した水溶液中における光照射しないときの自然浸漬電位 E_{rest} 、光照射したときの自然浸漬電位 $E_{\text{rest, ph}}$ を溶液 pH に対して示す。光照射しないときの自然浸漬電位は pH により変化しないが、光照射したときの自然浸漬電位は pH が 10 以上になると pH の増加とともに低下した。半導体電極のフラットバンド電位が pH の増加とともに低下する²⁾ ことが知られており、pH 10 以上の溶液中で光照射したときの自然浸漬電位が pH の増加とともに低下したのは、光照射下での自然浸漬電位がフラットバンド電位に相当することを示している³⁾。

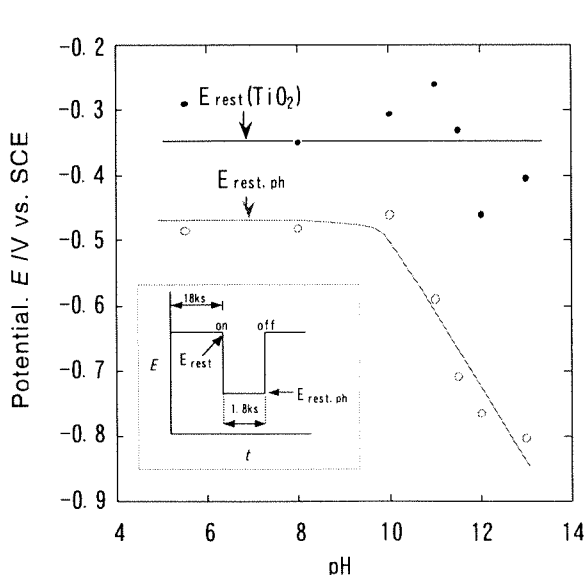


図 3 TiO_2 の暗所下および光照射下での自然浸漬電位の pH 依存性

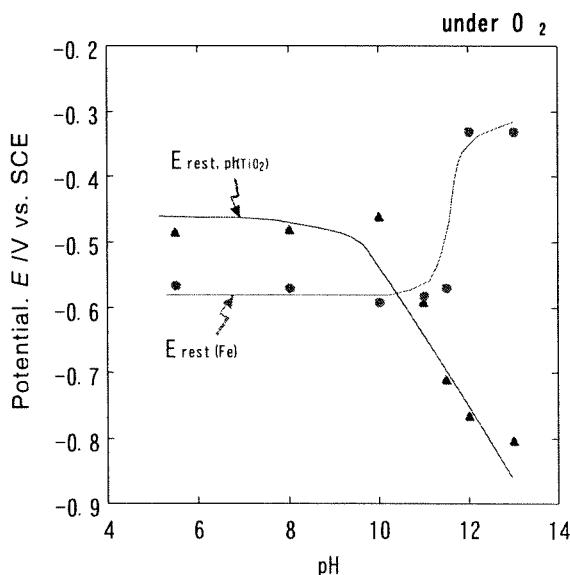


図 4 Fe と光照射下での TiO_2 の自然浸漬電位の pH 依存性

図4に、このような光照射下でのTiO₂の自然浸漬電位の溶液pH依存性とFeの自然浸漬電位の溶液pH依存性を比較して示す。pH 5.5から10まではFeの電位よりもTiO₂の電位の方が高いが、pH 10以上の溶液では逆にFeの電位よりもTiO₂の電位の方が低くなった。この結果は、pH 10以上の溶液中では、両電極を接触させたときにFeの電位が低下し、Feがカソード防食されることを示唆している。したがって、pHが10から12の溶液中において光照射下でのTiO₂とFe対のガルバニ挙動を調べた。

3. 3 光照射下でのTiO₂とFe対のガルバニ挙動

1173 Kで水素還元したTiO₂を試料とし、pHが10から12の溶液中において光照射下でのTiO₂とFe対のガルバニ挙動を調べた。図5に、pH 10, 10.5 および11の溶液中、両電極をつなぎ閉回路にする前後の両電極の電位を示す。各溶液中とも、開回路状態で、TiO₂に光照射しない状態ではFeの電位よりもTiO₂の電位が高いが、TiO₂に光照射するとTiO₂の電位が大きく低下し、Feの電位よりも低くなった。この状態で両電極をつなぎ閉回路にすると、TiO₂の電位は上昇し、Feの電位は低下して両電極は同じ電位になった。すなわち、閉回路状態ではTiO₂はアノード分極され、Feはカソード分極されることがわかった。

図6 (a)に、pH 10から12の溶液中、光照射下でのTiO₂とFeをつないで閉回路状態にしたときの両電極極間に流れる電流密度を時間に対して示す。各pHの溶液中とも、閉回路にした直後には、*i_c*で示す電流、すなわち外部回路をFeからTiO₂に流れる電流が観察された。この電流は、Fe電極においてはカソード電流に対応する。この電流が流れる下ではFe電極は防食作用を受けることになる。このカソード電流は溶液pHが高いほど大きくなった。これらのカソード電流は時

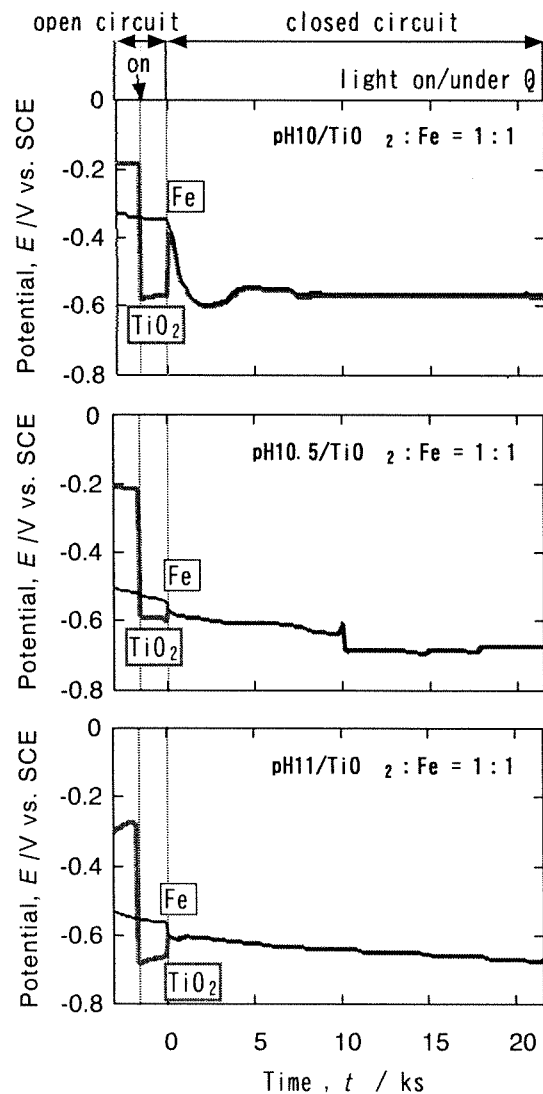


図5 TiO₂とFeの接触前後での電極電位の変化

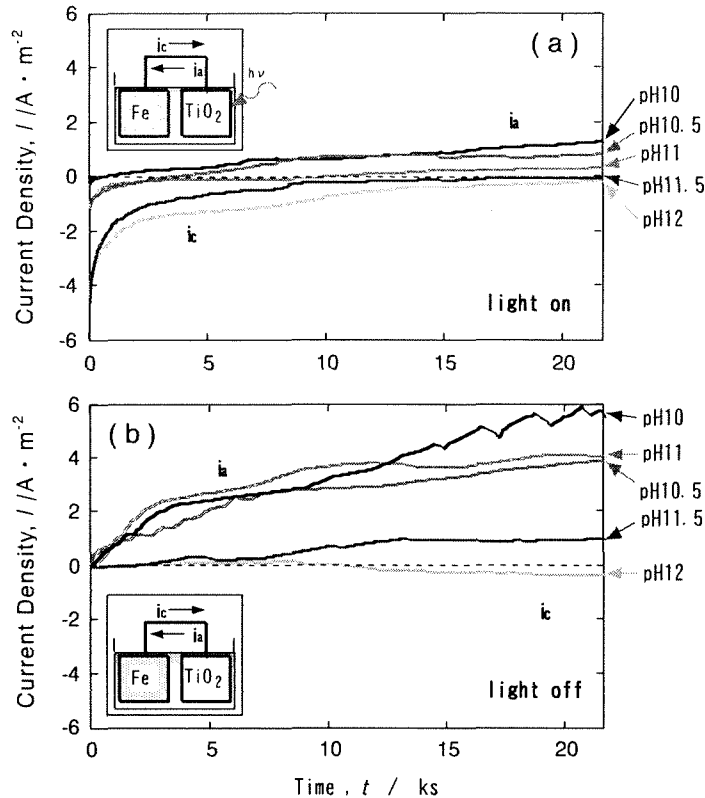


図6 各pHの溶液中、(a) 照射下および (b) 暗所下におけるTiO₂とFe間に流れる電流密度の経時変化

間の経過とともに徐々に減少し、pH 10 から 11 の溶液では途中からアノード電流に変化した。しかし、pH 11.5 および 12 の溶液では試験終了時までカソード電流が流れた。図 6 (b) は、TiO₂ に光照射しない場合の両電極に流れる電流密度の経時変化を示す。PH 12 の溶液を除いて、Fe 電極においてはアノード電流が流れた。これは Fe 電極が溶解することを示している。これより、ガルバニ電池の形成による Fe の防食効果は TiO₂ に光照射した場合においてのみ現れることがわかった。

3. 4 TiO₂の光アノード分極曲線と Fe のカソード分極曲線

前節で述べたように、光照射下での TiO₂ と Fe のガルバニ電池において、Fe 電極に流れるカソード電流は溶液 pH の増加により大きくなった。この現象を説明するために、光照射下での TiO₂ のアノード分極曲線と Fe のカソード分極曲線を測定した。図 7 にその結果を示す。TiO₂ を光照射下でアノード分極した場合、pH の増加によりアノード電流の立ち上がりが大きくなり、両電極を接触したときの電位である -0.6 から -0.7 V におけるアノード電流値が pH とともに増加することがわかる。一方、Fe をカソード分極したときには、-0.6 から -0.7 V の電位域ではカソード電流値に pH による大きな違いは認められなかった。したがって、光照射

下での TiO_2 と Fe のガルバニ電池において、Fe 電極における pH の増加に伴うカソード電流の増大は、pH の増加に伴う TiO_2 電極での光アノード電流の増加に起因することがわかった。

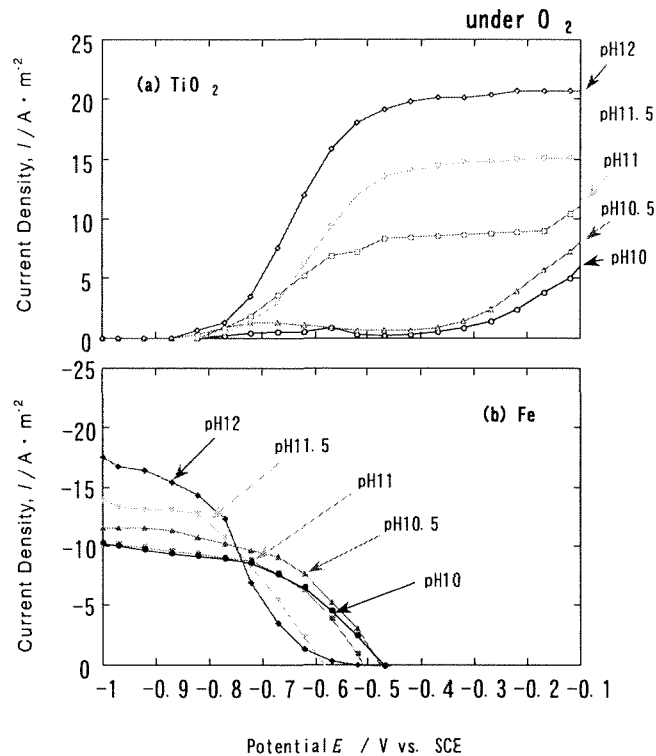


図7 TiO_2 の光アノード分極曲線とFeのカソード分極曲線

3. 5 光照射 TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食量

図8に、光照射した TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食減量を溶液 pH に対して示す (light on)。比較のために、光照射しない TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食減量 (light off) と Fe を単独で浸漬したときの腐食減量 (rest) を合わせて示す。光照射した TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食減量は、光照射しない TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食減量および単独で浸漬した Fe の腐食減量に比べ小さくなることがわかった。これは、図6 (a) で示したように、光照射した TiO_2

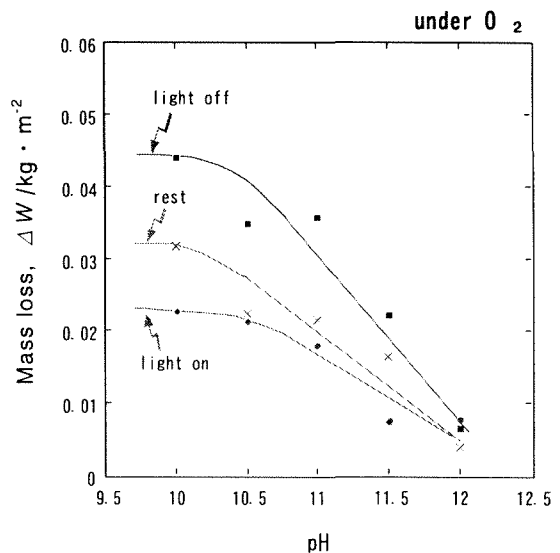


図8 TiO_2 -Feガルバニ電池の光照射下および暗所下におけるFe電極の腐食減量とpHの関係

と Fe のガルバニ電池における Fe 電極においてはカソード電流が流れることに起因する。

3. 6 光照射 TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe の腐食量に及ぼす TiO_2 と Fe の表面積比の効果

これまで光照射下での TiO_2 と Fe 対のガルバニ挙動および Fe の腐食減量について述べてきたが、これらの結果は TiO_2 電極と Fe 電極の表面積比が 1 : 1 の条件下で得られたものである。本節では、 TiO_2 電極の表面積を Fe の表面積よりも大きくした場合のガルバニ挙動の変化とこれによる Fe の腐食減量の変化について調べた結果を述べる。図 9 (a) ~ (d) に、 TiO_2 と Fe の表面積比を 1 : 1 から 4 : 1 まで変化させた場合の、光照射した TiO_2 と Fe 電極間に流れる電流密度の経時変化をそれぞれ示す。pH10.5 の溶液中に注目すると、Fe に対する TiO_2 の表面積が大きくなるほど、Fe 電極におけるカソード電流値が大きくなることがわかる。この結果は、 TiO_2 表面積の増加によって Fe に対する防食効果が大きくなることを示している。

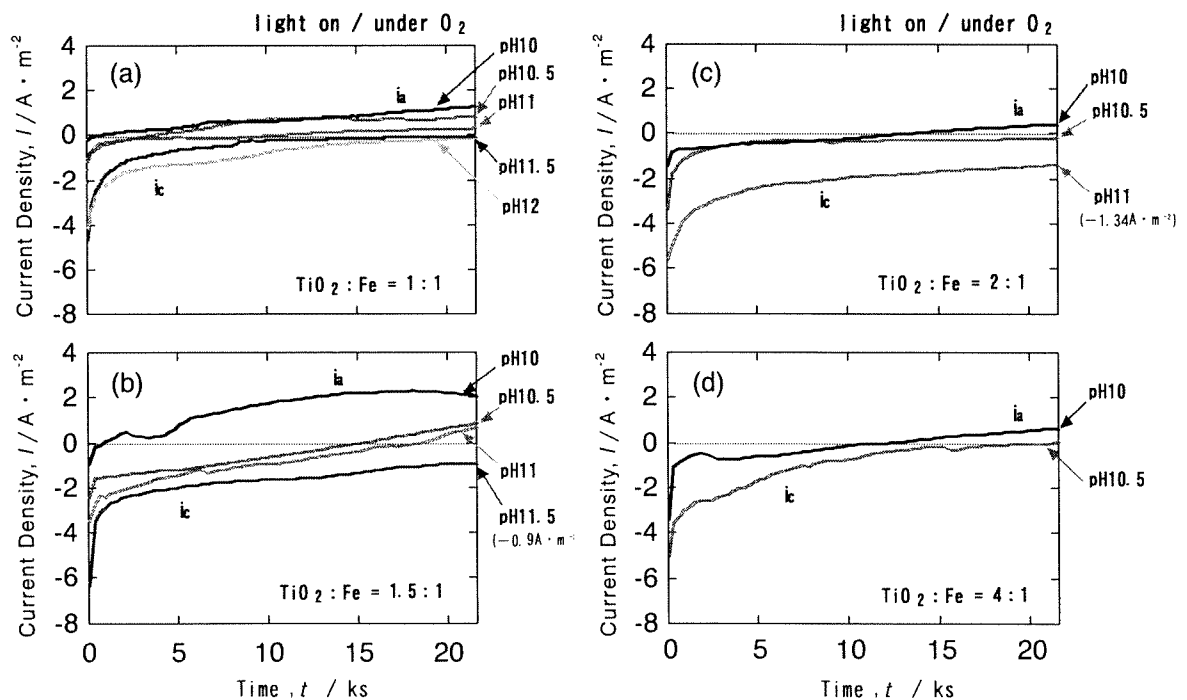


図 9 TiO_2 と Fe の表面積比を変化させた TiO_2 -Fe 対の両電極間に流れる電流密度の経時変化

図 10 に、光照射した TiO_2 と Fe のガルバニ電池において両電極の表面積の比を変化させた場合の Fe の腐食減量を溶液 pH に対して示す。比較のために、Fe を単独浸漬したときの腐食減量 (rest) も合わせて示す。 TiO_2 の表面積の増加とともに

Fe の腐食減量が低下することがわかる。PH 11.5 の溶液では TiO_2 と Fe の表面積比が 1.5 : 1 で Fe の腐食減量はゼロになり、pH 11 の溶液ではこの比が 2 : 1 で Fe の腐食減量はゼロとなった。図中には、Fe の腐食減量がゼロになったこれらの条件での Fe 電極に流れた試験終了時のカソード電流密度（図 9 参照）を示した。これより、Fe 電極に流れるカソード電流密度が約 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上になると Fe の腐食減量がゼロになることが推察される。

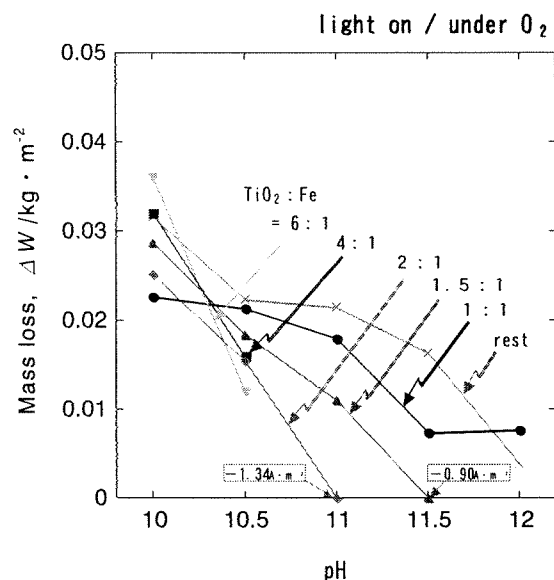


図 10 光照射した TiO_2 -Fe 対において両電極の表面積比を変化させた場合の Fe 電極の腐食減量と pH の関係

4. まとめ

水素還元することにより酸素欠損を導入した TiO_2 に光照射し、Fe とガルバニ電池を形成し、これらのガルバニ挙動および Fe 電極に対する防食効果を調べた。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 光照射に伴う TiO_2 の自然浸漬電位の低下は、水素還元処理により大きくなった。また、この電位低下は水素還元温度の上昇により大きくなった。
- (2) 光照射下での TiO_2 の自然浸漬電位は pH が 10 以上になると pH の増加とともに低下した。この結果、pH 10 以上の溶液では Fe の自然浸漬電位よりも TiO_2 の自然浸漬電位の方が低くなった。
- (3) pH 10 から 12 の溶液中、光照射下での TiO_2 と Fe をつないで閉回路状態にすると、Fe 電極においてはカソード電流が流れ、この電流は溶液 pH が高いほど大きくなった。このような pH の増加に伴うカソード電流の増大は、pH の増加に伴う TiO_2 電極での光アノード電流の増加に起因することがわかった。
- (4) 光照射した TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe 電極の腐食減量は、光照射しない TiO_2 と Fe のガルバニ電池における Fe 電極および単独で浸漬した Fe の腐食減量に比べ小さくなった。
- (5) 光照射した TiO_2 と Fe のガルバニ電池において Fe に対する TiO_2 の表面積が大きくなるほど、Fe 電極におけるカソード電流値が大きくなった。これにより、Fe 電極の腐食減量は小さくなった。

文献

- 1) 原 基, 中川時子, 佐藤芳幸, 山口邦彦, 品田 豊, 日本金属学会誌, 59, 935 (1995).
- 2) 佐藤教男, 半導体の化学, 金属表面物性工学, 日本金属学会, p. 89 (1990).
- 3) 原 基, 日本金属学会誌, 62, 1123 (1998).