

氏 名	Kim	Jin	Han
	金	辰	漢
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成5年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学位論文題目	スパッター法で作製した高融点金属を含む 高耐食アモルファス合金の研究		
指導教官	東北大学教授 橋本 功二		
論文審査委員	東北大学教授 橋本 功二	東北大学教授 増本 健	
	東北大学教授 杉本 克久	東北大学助教授 浅見 勝彦	

論 文 内 容 要 旨

本研究においては、液体急冷法に比べ、より実用性が高いスパッター法を用い、高耐食アルミニウム基アモルファス合金を作製することを第一の目的とした。アルミニウムは両性金属であり、酸性あるいはアルカリ性いずれのpH領域でも水素発生を伴いながら容易に溶解する。また、大気中や中性溶液中では緻密な酸化皮膜が形成され比較的良好な耐食性を示すが、環境中に塩素イオンが存在すると孔食を起こす。合金化による耐食性改善を図っても、平衡状態では他の元素の固溶限が著しく狭く、金属間化合物を形成し、化学的不均一性が生じるため、耐食性の大きな改善は期待できない。このようなアルミニウムに耐食性を担う元素を添加し、しかもアモルファス化できれば優れた耐食性が期待できる。スパッター法で作製したアルミニウム基アモルファス合金の研究としては、吉岡らのアルミニウムと不動態化能が高いバルブメタルであるタンタル、ニオブ、ジルコニウム、チタンとの合金についての研究があり、また高融点金属であるモリブデン、タングステンとの合金も見出されている。これらの合金はアルミニウムが活性溶解する1 M HCl 中でも、ステンレス鋼はもとより耐食ニッケル基合金より優れた耐食性を示すことが報告されている。本研究では、バルブメタルと別な高耐食性元素であり、耐食性改善の目的で最も良く添加される合金元素であるクロムに着目した。アルミニウムにクロムを添加しアモルファス化すれば、アルミニウムの耐食性を大きく改善できることが期待され、Al-Cr アモルファス合金の作製を試み、その耐食性を調べた。

また、Shimamura らのアモルファス Cu-Ta 合金に関する予備実験結果を基礎に、種々の高耐食性銅合金を得ることを目的として、Cu-Ta 合金を始め種々の銅合金を作製し、アモルファス化可能

な組成範囲および耐食性について詳細に調べることが本論文の第二の目的とした。

さらに、アルミニウム基および銅基合金の研究を基礎に、第三の目的として耐食金属を主成分とする耐食金属同士からなる理想的な超耐食アモルファス合金を作製することを試みた。クロムは非酸化性雰囲気中で最高の耐食性を示しており、多くの耐食合金に添加されている。一方、バルブメタルであるチタン、ジルコニウム、ニオブやタンタルは酸化性雰囲気中で高い耐食性を示す。したがって、クロムとバルブメタルとの合金を作製することができ、さらにアモルファス化することができれば、きわめて不動態化能が高く、非酸化性の強酸環境や高酸化性の環境においても高い耐食性を備えた理想的な耐食材料となり得ることが期待できる。そこで、このような耐食金属同士からなる新しいタイプのアモルファス合金の作製を試みた。

さらに、このようにして得られた合金について主として濃塩酸中における腐食挙動および耐食機構を詳細に検討し、耐食合金設計の指針を得ることを本研究の最終目的とした。

本論文はこれらの結果を全7章にわたってまとめたもので、各章は以下のものである。

第1章は緒言であり、本研究の背景と従来の検討状況を概観し、本研究の目的と概要について述べた。

第2章は実験方法である。

第3章では、スパッター法を用いることにより、Al-Cr合金、液体急冷法では作製不可能である銅と高融点金属との合金およびCr-バルブメタル合金を作製し、これらの合金のアモルファス生成範囲を明らかにするとともに、これらの合金の耐食性について述べた。Al-Cr合金は、スパッター法で作製することにより、液体急冷法で作製した場合に比較し、広い組成範囲でアモルファス化した。これらのアモルファス合金の1M HCl溶液中における腐食速度は、クロム含有量の増加とともに減少し、金属アルミニウムより低く、クロムより高い。アルミニウムについて広く使われている金属である銅に耐食元素を添加することにより高耐食アモルファス銅合金を得ることを試みた。スパッター法で作製したCu-Ta-(Mo, W)およびCu-Ti-Cr合金は、1M HCl溶液中でCu-Ti合金に比べて優れた耐食性を示した。アモルファスCu-Ta-(Mo, W)合金は12M HCl溶液中で自己不動態化し、タンタルと同程度の高耐食性を示した。液体急冷法では作製不可能であるCr-バルブメタル(チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル)二元アモルファス合金をスパッター法を用いることにより広い組成範囲でアモルファス化することができた。アモルファス相の生成範囲は、Cr-Zr合金が一番広かった。また本方法を用いれば、周期律表で隣あった族の元素間(V族のタンタル、ニオブとVI族のクロム)でもアモルファス合金を作製できることが明らかになった。

アモルファスCr-Ti, Cr-Zr, Cr-NbおよびCr-Ta合金は、濃塩酸中で合金を構成する金属元素単体よりも低い腐食速度を示した。これらの合金の耐食性は、合金化する元素の種類により異なり、その効果はタンタルが一番優れており、タンタル>ニオブ>ジルコニウム>チタンの順となる。特に、アモルファスCr-Ta合金は12M HClという激しい環境でもほとんど腐食せず、従来のいかなる金属材料より高い耐食性を示すことを見出した。

第4章では、アモルファスAl-Cr合金の1M HCl溶液中での腐食挙動を電気化学的手法とX線光電子分光法(XPS)を用いて詳細に検討した。アモルファスAl-Cr合金の自然浸漬電位は、アルミ

ニウムより高く、クロム含有量の増加とともに上昇し、アノード電流密度は低くなる。また、孔食電位はアルミニウムより高い。

XPSを用いた表面解析によれば、Al-Cr合金表面には、アルミニウム濃度が高いアルミニウム-クロム複合オキシ水酸化物皮膜が生成する。このアルミニウム-クロム複合オキシ水酸化物の安定性はアルミニウムのオキシ水酸化物より高いため、Al-Cr合金はアルミニウムより高い耐食性を示すことが明らかとなった。

第5章では、アモルファスCu-Ta合金の高耐食性の原因を電気化学的手法とX線光電子法(XPS)を用いて詳細に検討した。また、アモルファス合金に微細な結晶相が混在しているときの腐食挙動を透過電子顕微鏡を用いて検討した。Cu-Ta合金には、大気酸化によって酸化銅皮膜が生じる。これらの合金を12MHC1に浸漬すると、初期には大気酸化皮膜が溶解し、腐食速度が大きい。しかし、初期を除いて、これら合金の定常状態での腐食速度は金属タンタルのそれとほとんど同じである。一方、タンタル濃度の低い合金ではタンタル濃度が21at%までは、タンタルが過飽和に固溶したfcc単層合金となる。さらにタンタル濃度が高いCu-36Ta合金はアモルファス母相にタンタル濃度の低いfcc結晶相が分散しており、アモルファス単相とはならないが定常腐食速度は低い。これは、タンタル濃度が低いfcc相が初期に溶解することにより、タンタル濃度が高いアモルファス単相が表面に残り、溶液と合金の界面に存在するので非常に低い腐食速度を示すようになったためと考えられる。したがって、たとえば、12MHC1にCu-44Ta合金を1時間浸漬すると、形成された表面皮膜中の陽イオンの2/3がTa⁵⁺イオンとなり、また皮膜はオキシ水酸化物と銅塩化物からなっていた。しかし、この合金を長時間12MHC1に浸漬すると、銅イオンを含まないTa₂O₅皮膜に変わる。したがって、アモルファスCu-Ta合金に生じる定常状態の不動態皮膜は100%酸化タンタルであるため高耐食性を示すと考えられる。

第6章では、アモルファスCr-Ti, Cr-Zr, Cr-Nb, Cr-Ta合金の腐食挙動を電気化学的手法とX線光電子分光法(XPS)を用いて詳細に検討した。これらの合金の分極挙動を調べると、アモルファスCr-Ti, Cr-Zr合金は、6MHC1溶液中で合金元素より高い自然浸漬電位を示し、クロム含有量の増加とともに不動態保持電流密度も低くなる。また、アモルファスCr-Ta, Cr-Nb合金は、12MHC1溶液中で合金元素より高い自然浸漬電位を示し、クロム含有量の増加とともに不動態保持電流密度も低くなる。

また、XPS分析結果では、クロム-バルブメタル(チタン, ジルコニウム, ニオブ, タンタル)合金の大気酸化皮膜と不動態皮膜はクロムイオンとバルブメタル(チタン, ジルコニウム, ニオブ, タンタル)イオンをともに含むオキシ水酸化物であることが判明した。また、電子の結合エネルギーから、これらオキシ水酸化物中では、クロムイオンからバルブメタルイオンに電荷移動がおこっていることも明らかになった。したがって、これら合金に生じる表面皮膜は、オキシ水酸化物の単純な混合物ではなく陽イオン間に電子的相互作用のあるほど陽イオンが原子的に分散した複合オキシ水酸化物からなっていることが明らかになった。一般に、チタン, ジルコニウム, ニオブ, タンタルなどのバルブメタルは金属過剰型酸化物を生成し、クロムは金属不足型酸化物を生じる。この耐食アモルファス合金のように、不動態皮膜中の欠陥を通してイオンが拡散することによって溶解が

起こるような均一な不働態皮膜が生じる合金系においては、金属イオン間の電子的相互作用は、皮膜の欠陥密度を下げる可能性があり、これらの合金は合金を構成する単体金属自体より、さらに優れた耐食性をもつようになるものと推論された。

また、このように、合金構成元素それぞれが不働態皮膜を形成して優れた耐食性を示す場合には、それぞれの金属に生じる皮膜のイオン欠陥の性質と濃度を考慮して、適切な元素を組み合わせることが、アモルファス合金のような均一固溶体の耐食合金の設計に有効であろうと考えられる。

第7章は本論文の結言として第6章まで得られた結果を総括した。

以上、述べたように、本研究の結果、スパッター法を用いることにより、高耐食 Al-Cr, Cu-Ta, Cr-バルブメタル合金を作製することができ、特に12MHClというきわめて激しい環境でもほとんど腐食しない理想的な超耐食アモルファス Cr-Ta 合金を作製することに成功した。また、これらの合金の高耐食性の原因、ならびに耐食機構について明らかにすることができた。スパッター法を用いた高耐食性アモルファス合金被覆の研究は少なく、まだ十分解明されていないことも多い。今後、本研究で得られた耐食合金設計の指針を基礎として、さらに研究を進めれば、これらの点も明らかにすることができ、実用化に向けてさらに発展することが期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、高耐食アモルファス合金を得る目的で、クロム-高融点金属を始め耐食金属を含むアモルファス合金の作製を試み、これに成功すると共に、高耐食性の原因を、詳細に調べた研究を纏めたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景や目的について述べている。

第2章では、この研究に用いた種々の実験方法を述べている。

第3章では、従来アモルファス合金が生じることが認められていなかったCr-Ta, Cr-Nb, Cr-Zr, Cr-Ti合金を、アモルファス単相の合金として広い組成範囲にわたって作製することに成功したことを述べている。さらに、アモルファスAl-Cr合金の作製にも成功したほか、Cu-Ta-Mo, Cu-Ta-W合金のように、低沸点の銅と高融点金属との合金の作製にも成功し、これらの合金がアモルファス化する組成範囲を決定している。これらの合金は、いずれも高耐食性を示し、特に、アモルファスCr-Ta合金は、これまで知られている合金中で、最高の耐食性を備えていることを見いだしている。

第4章では、アモルファスAl-Cr合金の耐食性の原因を調べ、アルミニウムが容易に溶解する溶液中であっても、 Al^{3+} イオンと Cr^{3+} イオンを含む皮膜を生じて、自己不動態化することによって、この合金は優れた耐食性を示すことを見いだしている。

第5章では、Cu-Ta合金の耐食性が、合金組成および構造とどの様に関係するかを詳細に調べている。この合金では、タンタルのみが耐食金属であって、タンタル添加量が十分でなく、タンタル濃度が低いfcc相とタンタル濃度が高いアモルファス相の2相が生じる場合には、腐食の初期に、fcc相が溶解しアモルファス相のみが残るので、その後はタンタルに匹敵する高耐食性を示すことを、電顕観察、EDX分析などによって明らかにしている。

第6章では、クロム-高融点金属合金の高耐食性の原因を、電気化学的方法およびXPSを用いて詳細に検討している。これらの合金に生じる不動態皮膜は、高融点金属イオンとクロムイオンを共に含むオキシ水酸化物から成り、これらのイオンの間に電荷移動が起こっていることが確認できるほど、これらのイオンが均一に分散した皮膜が生じていることが、単体金属より高い耐食性を示す原因であることを明らかにしている。

第7章は総括であり、本研究の主要な成果を要約している。

以上要するに本論文は、高耐食性を備えた新しいアモルファス合金を創製し、高耐食性の原因を検討したものであって、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。