

	Li Xiang Yang
氏名	李 向 陽
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4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	耐食クロム-バルブ金属合金の研究
指導教官	東北大学教授 橋本 功二
論文審査委員	主査 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 井上 明久

論 文 内 容 要 旨

第1章 結論

耐食アモルファス合金は新素材の一つとして基礎と応用の両面から注目されている。スパッター法で作製したクロム-バルブ金属合金は広い組成範囲にわたってアモルファス単相となり、また、濃塩酸中で自己不働態化し、合金構成元素であるクロムおよびバルブ金属のいずれよりも高耐食性を備えることが知られている。

本研究の目的の第一は、スパッター法で作製したCr-Ti, Cr-Zr, Cr-NbおよびCr-Ta合金の濃塩酸中における高耐食性の原因を明らかにすることである。特に、今まで検討されていないものとして、これらの合金を濃塩酸中に自然浸漬して生じる不働態皮膜組成の合金組成依存性とその経時変化および皮膜の深さ方向の組成変化を詳細に検討することにより、クロム-バルブ金属二元合金の高耐食性の原因を解明する。

スパッター法で作製したクロム-バルブ金属二元合金は高耐食性を示したが、実用耐食合金としての応用には、種々の問題がある。その一つは大きな高純度クロムターゲットを作製することが非常に困難であり、しかも不経済であることである。クロムのソースとしては、高純度クロムターゲットのかわりに市販のオーステナイト系Type 304ステンレス鋼が最適な選択の一つと考えられる。したがって、市販のType 304ステンレス鋼に、バルブ金属の中で最も耐食性の高いタンタルあるいはニオブを載せたターゲットを用い、スパッター法でアモルファスFe-Cr-Ni-TaとFe-Cr-Ni-Nb合金を作製することが、本研究の第二の目的である。また、クロム-バルブ金属二元合金と同様に、Fe-Cr-Ni-バルブ金属合金の濃塩酸中における不働態皮膜組成とその経時変化および深さ方向の組成変化を調べ、これら合金の高耐食性の原因を明らかにすることを本研究のもう一つの目的とした。

第2章 実験方法

合金試料はDCマグネトロンスパッター法により、ガラス基板上に作製した。試料の構造はX線回折により確認し、組成はEPMAで決定した。全ての合金は大気開放下の30℃の6Mあるいは12M塩酸中で腐食試験および動電位分極測定等を行った。シクロヘキサン中で機械研磨後および濃塩酸中で一定時間に自然浸漬後の試料表面の分析をX線光電子分光法(XPS)により行った。また、角度分解X線光電子分光法により、深さ方向の組成変化を分析した。

第3章 クロム-バルブ金属合金とFe-Cr-Ni-バルブ金属合金の構造および濃塩酸中における腐食挙動

本章では、クロム-バルブ金属二元合金の濃塩酸中における自然浸漬電位の経時変化および動電位分極挙動を調べ、耐食性を電気化学的に評価した。また、実用化の高い耐食合金を作製するため、市販のType 304ステンレス鋼にニオブあるいはタンタルを載せたターゲットを用い、DCマグネトロンスパッター法でアモルファスFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金を作製し、合金の構造および濃塩酸中での耐食性についてクロム-バルブ金属二元合金と比較した。ただし、Type 304ステンレス鋼をクロム源とした場合には合金中のクロム量はかなり少なくなっている。そこで、合金中のクロム量を増やすために、タンタルあるいはニオブだけでなく、クロムも載せたType 304ステンレス鋼ターゲットを用いて作製したFe-Cr-Ni-TaおよびFe-Cr-Ni-Nb合金の濃塩酸中における耐食性についても検討した。

その結果、スパッター法で作製したクロム-バルブ金属二元合金において、Cr-65Ti合金およびニオブを52 at%以上含むCr-Nb合金の自然浸漬電位がクロムの活性態域の電位にあることを除き、作製した他の全ての合金の自然浸漬電位がクロムの不働態域の電位にある。また、合金中のクロム濃度が高いほど、自然浸漬電位が上昇する。これは、合金中のクロム量が高いほど、濃塩酸中における腐食速度が低下することと一致している。

Type 304ステンレス鋼とニオブあるいはタンタルのターゲットを用いてスパッター法で作製したFe-Cr-Ni-バルブ金属合金では、ニオブを9~68 at%含むFe-Cr-Ni-Nbおよびタンタルを7~75 at%含むFe-Cr-Ni-Ta合金は、アモルファス単相となり、Cr-NbおよびCr-Ta二元合金よりもさらに広い組成範囲でアモルファス化する。Type 304ステンレス鋼とニオブのみのターゲットを用いて作製したアモルファスFe-Cr-Ni-Nb合金は6M塩酸中での腐食速度はType 304ステンレス鋼より4桁以上低く、純ニオブとほぼ同じである。また、同様にして作製したアモルファスFe-Cr-Ni-Ta合金の12M塩酸中での腐食速度が純タンタルよりも低い。さらに、タンタルあるいはニオブの他にクロムも載せたType 304ステンレス鋼ターゲットを用いて作製したクロム量の高いアモルファスFe-Cr-Ni-Ta合金およびFe-Cr-Ni-Nb合金は、濃塩酸中で同じクロム量のCr-TaおよびCr-Nb二元合金と同じきわめて高い耐食性を示す。

スパッター法で作製したFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金はクロム-バルブ金属二元合金と同様に、濃塩酸中で自己不働態化し、不働態電流密度は非常に低いことがわかった。

第4章 クロム-バルブ金属合金に濃塩酸中で生じる不働態皮膜の組成と構造

XPSおよび角度分解XPSを用い、クロム-バルブ金属二元合金を機械研磨した後の大気酸化皮膜および濃塩酸中に自然浸漬して生じた不働態皮膜組成とその経時変化および深さ方向の組成分布について詳細に調べ、これと耐食性の関連性ならびにこれらの合金の高耐食の原因を検討した。

XPSの測定により、スパッター法で作製したクロム-バルブ金属二元合金の大気酸化皮膜および不働態皮膜を構成している陽イオンは Cr^{3+} イオンとそれぞれのバルブ金属イオンの Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} および Ta^{5+} イオンであり、陰イオンは O^{2-} イオンおよび OH^- イオンである。Cr-Ti合金およびCr-Zr合金では、機械研磨後の大気酸化皮膜中にバルブ金属イオンのチタンおよびジルコニウムイオンが濃縮しており、下地合金表面にクロムが濃縮している。角度分解XPSの測定により、両合金の大気酸化皮膜には、深さ方向に各陽イオンの濃度勾配はなく、均一な酸化皮膜が形成している。皮膜直下の下地合金表面にチタンおよびジルコニウムが特に欠乏しており、チタンおよびジルコニウムの優先酸化がおこったことを示している。Cr-Ti合金に6M塩酸中で生じた定常的な不働態皮膜は、深さ方向に組成変化がない均一な皮膜であることが明らかになった。Cr-Zr合金では、浸漬初期の不働態皮膜組成はほぼ大気酸化皮膜に一致し、ジルコニウムがわずかに濃縮している。浸漬時間の経過と共に皮膜表面にあるジルコニウムイオンがじょじょに溶解するが、溶解速度が小さいために、長時間浸漬後においても皮膜の外層でクロムイオンが高濃度となるのみである。皮膜の外層のクロムイオンは浸漬時間が増加するにつれてさらに高くなる。これは合金中のクロム濃度が高いほど、濃塩酸中における耐食性が高くなることと一致し、クロム濃度の高い皮膜ほど安定であると考えられる。

クロム濃度の高いCr-Nb合金では、クロムがわずかに濃縮した安定な大気酸化皮膜が生成し、その皮膜は濃塩酸中に浸漬しても変化しない。また、深さ方向に組成変化がない均一な不働態皮膜である。一方、ニオブ濃度の高いCr-Nb合金では、浸漬中に皮膜表面にあるクロムがじょじょに溶解するため、ニオブが濃縮する。

Cr-Ta合金では、機械研磨後の大気酸化皮膜が、濃塩酸中においても非常に高い安定性や保護性を備えている。長時間浸漬により皮膜表面にあるクロムがわずかに溶解するため、タンタルが濃縮する。168時間以上自然浸漬した後には、組成の時間変化がない定常な、しかも非常に安定な不働態皮膜が形成することが明らかになった。

第5章 Fe-Cr-Ni-バルブ金属合金に濃塩酸中で生じる不働態皮膜の組成と構造

本章では、クロム-バルブ金属二元合金の不働態皮膜の解析と同様に、XPSおよび角度分解XPSを用い、Type 304ステンレス鋼とバルブ金属のみをターゲットとして、スパッター法で作製した高耐食Fe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金を機械研磨した後の大気酸化皮膜と濃塩酸中に自然浸漬して生じた不働態皮膜の組成およびその深さ方向の組成分布を調べ、これらの合金の高耐食性の原因を明らかにした。また、クロム-バルブ金属二元合金との耐食性の相違点および各合金構成元素の役割等についても検討した。

スパッター法で作製したFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金の大気酸化皮膜には、皮膜の外層に鉄が濃縮し、内層にクロム、ニオブおよびタンタルが濃縮している。ニッケルは酸化されにくいので、大気酸化皮膜にはほぼ存在せず、下地合金表面にわずかに濃縮している。

アモルファスFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金を濃塩酸中に自然浸漬して生じた不働態皮膜は、大気酸化皮膜の外層にある鉄イオンが溶液中に溶解するため、鉄が欠乏しており、クロム、ニオブおよびタンタルが著しく濃縮している。ニッケルは不働態皮膜中にもほとんど存在していない。

Fe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金を濃塩酸中に異なる時間で自然浸漬した試料には、いずれも深さ方向に組成変化がない均一な不働態皮膜が生じることが明らかになった。

これらの合金表面に生成した不働態皮膜は、クロム、ニオブあるいはタンタルイオンが濃縮し、さらに鉄イオンも含む均一な複オキシ水酸化物という新しい物質であり、この生成がアモルファスFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金の高耐食性の原因であると推定される。

第6章 結論

本章では、本論文の結論として前章までの結果を総括した。本研究では、スパッター法で作製したクロム-バルブ金属二元合金およびFe-Cr-Ni-バルブ金属合金の濃塩酸中における耐食性、不働態皮膜組成、その経時変化および深さ方向の組成分布を調べることにより、これらの合金の高耐食性を備える原因を明らかにした。この研究成果は実用性の高い耐食合金の研究に有用な新しい知見を与える。特に、アモルファスFe-Cr-Ni-TaおよびFe-Cr-Ni-Nb合金は作製が容易であるので、高耐食表面保護被覆として広い実用化が期待される。

審査結果の要旨

本論文は、DCマグネトロン・スパッター法で作製でき、最も高い耐食性を示すアモルファス・クロム-バルブ金属合金の耐食機構を検討し、これら合金の簡便な作製法を指向して、オーステナイト・ステンレス鋼をクロム源とするターゲットを用い、超耐食コーティングの作製に成功した内容をまとめたものであって、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、実験方法を述べている。

第3章では、非磁性のオーステナイト・ステンレス鋼板にニオブあるいはタンタル片を載せたターゲットを用い、マグネトロン・スパッター法により超耐食アモルファスFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金の作製に成功し、特に、クロムを補足するためクロム片も載せたターゲットで作製したクロムを十分に含む合金は、濃塩酸中において、同じクロム濃度のCr-NbあるいはCr-Ta合金と同様の耐食性を示すことを明かにしている。

第4章では、濃塩酸中でも自己不動態化し、合金構成元素より高い耐食性を示すクロム-バルブ金属2元合金の耐食機構を検討し、これらの合金に生じるクロムとバルブ金属イオンからなる複オキシ水酸化物不動態皮膜は、濃塩酸中で組成に経時変化がなく、また皮膜の外層から内層にかけても組成に変化がない化学的に安定な皮膜が生じることが高耐食性の原因であることを明かにしている。

第5章では、304ステンレス鋼板にニオブあるいはタンタル片を載せたターゲットを用いて作製したアモルファスFe-Cr-Ni-NbおよびFe-Cr-Ni-Ta合金の高耐食性の原因を検討し、4元合金であっても、濃塩酸中で自己不動態化して生じる不動態皮膜は、主としてクロムとバルブ金属イオンからなり、わずかに鉄イオンを含み、バルブ金属イオンとクロムイオンとの間には電子的相互作用があるような複オキシ水酸化物からなり、これが化学的にきわめて安定であることが高耐食性の原因であることを明かにしている。

第6章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、クロムとバルブ金属イオンを主体とする不動態皮膜を生成するアモルファス合金を安価なオーステナイト・ステンレス鋼板とバルブ金属片をターゲットとして容易に作製することに成功し、これら合金の高耐食性の原因を明かにしたものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

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。