

氏 名	吉 岡 英 明
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 2 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 52 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	スパッター法で作成した高耐食アルミニウム基 アモルファス合金に関する研究
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

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

アモルファス合金に関する研究は、1970年以降飛躍的な発展を遂げ、数々の優れた特性を持つ合金が発表されてきた。このうち、高耐食アモルファス合金に関する研究は、鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属を主元素とする合金を中心に合金開発および耐食機構の解明の両面から勢力的に行われ、数々の成果を上げてきた。一方、アルミニウムを主元素とする高耐食アモルファス合金に関する研究はほとんど進展を見せなかった。これは、耐食性を担う元素、特に金属-金属系アモルファス合金の生成が期待できるタンタル、ニオブなどの高融点バルブメタルやモリブデン、タングステンの融点がアルミニウムの沸点より高く、アモルファス合金の作製法として最も一般的に用いられてきた液体急冷法では、アモルファス化はおろか合金化さえ困難だったことによる。

これに対し、スパッター法は合金形成課程に溶融を伴わないという大きな特徴を持つ。

本研究は、この特徴に着目し、スパッター法を用いて、低融点金属であるアルミニウムと耐食性に有効な高融点金属との組合せからなる新しいタイプの高耐食アルミニウム基アモルファス合金を得ることを目的として行い、これに初めて成功したことをまとめたものである。

本研究では、さらに、得られたアモルファス合金の耐食性に関して、その特徴を明らかにすることを試みた。すなわち、従来の実用アルミニウム合金では考慮の対象外であった腐食環境である 1 M HCl 溶液中の腐食挙動、ならびに比較的穏やかな環境である塩素イオンを含む中性溶液中におけるアノード分極挙動を検討し、高耐食性の原因、合金元素による違いおよび耐食性を担う不働

態皮膜の役割について検討した。さらに、得られたアモルファス合金の耐食性を実用耐食合金と比較することにより、これらの合金を耐食合金として使用する基準を得た。

第2章 実験方法

本章では、本研究に用いたスパッター装置の特徴を述べるとともに、電気化学的測定法および不動態皮膜の解析に用いたX線光電子分光法について詳述した。

第3章 アルミニウム基アモルファス合金の耐食特性

本章では、スパッター法で作製した各合金のアモルファス形成範囲を明らかにするとともに、腐食溶液中におけるこれら合金の基本的な耐食特性を把握し、合金元素による耐食性の違いを明らかにすることを試みた。その結果、アルミニウムとチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデンおよびタングステンからなる合金は、広い組成範囲でアモルファス化することが明らかになった。最もアモルファス形成範囲が狭いAl-Ti合金でも、アモルファス化する組成範囲は30at%Tiから60at%Tiであり、最も広いAl-Zr合金では、その組成範囲は17at%Zrから72at%Zr以上に及ぶ。さらに、いずれの合金もAl-rich側でアモルファス構造を形成しやすいことが明らかになった。

Al-Ti合金を除き、これらのアルミニウム基アモルファス合金は、従来の実用アルミニウム合金では考えられなかった激しい腐食環境である1M HCl溶液中でも優れた耐食性を示す。特にAl-Ta合金やAl-Nb合金では、腐食量が検出できないほど優れた耐食性を持つアモルファス合金を得ることができた。これは本研究の大きな成果である。また、合金元素による違いも明らかにされ、耐食性にはタンタルの添加が一番有効であり、ついでニオブ、ジルコニウム、モリブデン、タングステンの順であった。しかも、添加の効果の最も少ないAl-Mo合金やAl-W合金でさえ、金属アルミニウムに比べ10倍から100倍の耐食性を示すことが明らかになった。

合金化する元素の違いは、アノード分極挙動にも現れる。チタンを除く高融点バルブメタル(Ta, Nb, Zr)を含む合金は、1M HCl溶液中でも自己不動態化し、アノード分極を行っても低い電流密度を維持する。また、これらの合金は、アノード分極によって孔食を起こすが、孔食電位も金属アルミニウムに比べ著しく高く、たとえば、Al-32Ta合金の孔食電位は金属アルミニウムの孔食電位より1.7V以上高い。このように、高融点バルブメタルを含む合金は耐孔食性にも優れた合金であることがあきらかとなった。一方、モリブデンやタングステンを含む合金のアノード分極挙動は、アルミニウム-高融点バルブメタル合金とは大きく異なる。Al-Mo合金、Al-W合金とも、自然浸漬状態では自己不動態化し高耐食性を発揮するが、Al-Mo合金はアノード分極により、モリブデンが過不動態溶解するため電流が著しく上昇する。これに対し、Al-W合金はアノード分極を行ってもAl-Mo合金のように急激な電流の上昇は認められず、また孔食も起こさない。

一般に、アルミニウム合金が使用される環境は、大気中もしくは中性溶液中である。しかし、環境中に塩素イオンが存在すると容易に孔食を起こすことが大きな欠点であった。本研究で得られたアルミニウム基アモルファス合金は、塩素イオンを含む環境でも優れた耐孔食性を発揮する。すなわち、1M HCl溶液中では、合金化の効果がみとめられなかったAl-Ti合金でも、塩素イオンを

含む中性溶液中では金属アルミニウムに比べ著しく高い孔食電位を示す。また、Al-Ti合金の孔食電位は、同一組成のAl-Zr合金の孔食電位よりも高いことから、中性溶液中ではジルコニウムよりチタンとの合金化が有効であることが明らかになった。

さらに本章では、アモルファスAl-Ti合金およびAl-Zr合金の耐食性を結晶質合金と比較することにより、アモルファス化の効果についても検討を行った。結晶質合金は、生成した金属間化合物の水素過電圧が小さいため、カソード反応が促進され、低い電位でアノード溶解しやすい相の選択溶解を引き起す。これに対し、アモルファス合金の生成は、水素過電圧を下げずに不動態化能を向上させるため、合金を自己不動態させて高耐食性を保証するだけでなく、耐孔食性も向上させる。

第4章 高融点バルブメタルを含む合金の高耐食性の原因

本章は、高融点バルブメタルを含む合金の高耐食性の原因および合金元素の効果を明らかにすることを目的に、合金上に形成された不動態皮膜をX線光電子分光法を用いて解析した結果である。1 M HCl 溶液中では、金属アルミニウムは大気中で生じた皮膜が容易に溶解し、活性溶解をする。これに対し、高融点バルブメタルを含む合金は、合金組成に応じた高融点バルブメタルイオン(Ta^{5+} , Nb^{5+} , Zr^{4+})を含む複合オキシ水酸化皮膜を形成することにより自己不動態化し、高耐食性を発揮する。しかし、皮膜中の陽イオンの割合だけが耐食性に影響を及ぼすものではなく、皮膜中に含まれるOH⁻基の存在によっても耐食性は大きく左右され、OH⁻基の少ない皮膜ほど優れた保護能力を発揮する。例えば、同一組成のAl-22Ta合金とAl-22Nb合金を比較すると、大気酸化皮膜はどちらもオキシ水酸化アルミニウムであるにもかかわらず、1 M HCl 溶液中に浸透すると、Al-22Ta合金はOH⁻基の少ない緻密な皮膜を形成する。これに対し、Al-22Nb合金では、皮膜中のNb⁵⁺の割合が高いにもかかわらずOH⁻基の割合が多く、しかも疎な皮膜を形成するため厚くなる。このように、合金元素の効果は、合金元素それ自体の耐食性ばかりではなく、不動態皮膜を形成する際の酸素種や皮膜の緻密性にも影響を与え、より耐食性の優れた合金ほどOH⁻基の少ない緻密な皮膜を形成することが明らかになった。一方、アルミニウム-高融点バルブメタル合金は、高い電位でアノード分極を行うと、孔食を起こす。これは、主として不動態皮膜中に孔食を受けやすいアルミニウムイオンが存在するためであり、同時に皮膜中にOH⁻基が存在することも孔食を発生しやすくしている。しかし、皮膜中に高融点バルブメタルイオンを含むことにより、耐孔食性は著しく向上する。以上述べてきたように、アルミニウム-高融点バルブメタル合金の高耐食性は、不動態皮膜中に合金組成に応じたバルブメタルイオンが存在し、しかも比較的OH⁻基の少ない皮膜を形成することで発揮されることが明らかになった。

第5章 モリブデンおよびタングステンを含む合金の耐食性

本章は、モリブデンおよびタングステンを含む合金の耐食機構を検討した結果である。モリブデンやタングステンを含むアモルファス合金の耐食性は、高融点バルブメタルを含む合金とは異なり、皮膜中に存在するモリブデンイオンならびにタングステニオンの酸化状態に大きく影響を受ける。自然浸漬状態では、これらのイオンは、アルミニウムイオンとともに、いずれも溶液中で安

定な Mo^{4+} あるいは W^{4+} として存在することによって、自己不動態化し、耐食性を担っている。しかし、Al-Mo合金の場合、アノード分極により皮膜中の Mo^{4+} は Mo^{6+} に酸化され、酸性溶液中では過不動態溶解を起こすため、皮膜の保護性が失われ全面溶解を起こし、電流が急激に上昇する。一方、Al-W合金は、アノード分極によって、皮膜中の W^{4+} が W^{6+} に酸化されるのはAl-Mo合金と同じであるが、高電位側ではアルミニウムイオンを含まない WO_3 だけの皮膜を形成する。したがって、孔食を起こさない。また、 WO_3 は1 M HCl 溶液には迅速に溶解しないため、Al-Mo合金に比べて高電位側における皮膜の安定性が高く、比較的高い電流密度ではあるが、Al-Mo合金のような急激な電流の上昇は認められない。以上述べてきたように、本章では、腐食挙動に及ぼすモリブデンならびにタングステンの役割について明らかにした。

第6章 耐食機構に関する考察ならびに合金選定指針

本章は、第5章まで得られた結果を総括的に考察し、本研究の工学的意義を明らかにしたものである。すなわち、第4章および第5章で明らかになった耐食機構に基づき、酸性環境ばかりではなく、中性環境、さらにはアルカリ性環境におけるアルミニウム基アモルファス合金の耐食性について考察し、いずれの環境でも十分な耐食性を発揮する可能性を示した。とくに、これらのアモルファス合金の耐食性は、酸性あるいは中性溶液中において、合金元素の種類や組成により広い範囲に渡り連続的に変化し、しかもステンレス鋼やニッケル基合金などの実用耐食合金の耐食性に匹敵するか、あるいはそれ以上であることを明らかにした。これらのことにより、本研究が、アルミニウム合金の適応できる環境の範囲を広げたばかりではなく、酸性から中性の種々の腐食性環境に応じて高耐食アルミニウム基アモルファス合金の合金元素や組成を選定する指針として十分に意義のあるものであることを示した。

第7章 総括

本章は、本論文で得られた結果を総括したものである。

審査結果の要旨

本論文は、高耐食 Al 基合金を得る目的で、融点が Al の沸点より高い耐食金属と Al との合金化およびアモルファス化をスパッター法を用いて試み、これに成功すると共に、高耐食性の原因を電気化学的方法、表面分析法などを用いて、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、融点が Al の沸点より高い Nb, Ta, Mo, W と Al からなるアモルファス合金のほか、Ti-Zr と Al とのアモルファス合金を、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、これらの合金は、Al が容易に侵される 1 モル塩酸や Cl^- を含む中性溶液中でも、きわめて高い耐食性を示し、含まれる合金元素の種類と量に応じて、耐食性が変化することを見いだしている。

第 4 章では、Ti, Zr, Nb, Ta を添加したアモルファス Al 基合金の高耐食性の原因を調べ、Al が容易に溶解する溶液中であっても、合金元素のイオンと Al^{3+} イオンを合金組成にほぼ等しい割合で含む皮膜を生じて、自己不働態化することによって、これらの合金は高耐食性を発揮していることを見いだしている。また、これらの添加元素は、その表面酸化皮膜が酸化電位に応じて厚さを増す元素であるため、これらの元素との合金は、酸化性環境でも高耐食性を備えていることを明らかにしている。

第 5 章では、環境の酸化力に応じてイオン価が変わる Mo および W を含む合金について、耐食性の原因を調べている。これらの合金は Mo^{4+} イオンあるいは W^{4+} イオンと Al^{3+} イオンを含む表面皮膜を生じて高い耐食性を示すため、Mo および W がさらに高次イオンに酸化されない低い酸化性環境で、高耐食性を示す合金であることを明らかにしている。

第 6 章では、これらの合金の耐食性が、添加元素の種類と濃度に応じて連続的に変化し、実用耐食合金の耐食性に匹敵するかあるいはそれ以上であることを示し、使用環境に応じた材料選定が可能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ルミニウム基アモルファス合金を創製し、耐食材料として実用化するための基礎資料を提供すると共に、高耐食性の原因を明ら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。