OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	ELECTROCHEMICAL AND SURFACE ANALYSIS OF ANODIC OXIDE FILM ON TITANIUM AND STOCHASTIC ANALYSIS OF PIT GENERATION PROCESSES ON ANODIZED TITANIUM
Author(s)	朱, 耀燦
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39134
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【10】

氏名	朱耀灿（しゅ　よう　せん）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第　11856　号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科冶金工学専攻
学位論文名	ELECTROCHEMICAL AND SURFACE ANALYSIS OF ANODIC OXIDE FILM ON TITANIUM AND STOCHASTIC ANALYSIS OF PIT GENERATION PROCESSES ON ANODIZED TITANIUM **（チタンのアノード酸化皮膜の電気化学的解析ならびに表面解析と孔食発生の確率過程論的研究）**
論文審査委員	（主査） 教授　柴田　俊夫 教授　山本　雅彦　　教授　原　茂太

論文内容の要旨

本論文は，電気化学的手法および表面分析を用いてチタンのアノード酸化皮膜を解析し，またチタンの孔食発生プロセスを確率過程論に基づいて解析することによって，表面酸化皮膜の耐孔食性に及ぼす影響を明らかにするとともに，チタンの孔食発生のメカニズムを検討した結果を述べたものであって，本文8章より構成されている。

第1章は，序論であって，本研究の背景および目的を述べている。

第2章は，アノード酸化皮膜の光電子分光分析（ＸＰＳ）結果を述べている。酸化皮膜が最外層と内層に分けられ，最外層の主な組成はTiO_2であり，内層皮膜はTiO_2，Ti_2O_3およびTiOから構成されることを明らかにしている。また，ＸＰＳにより推定されたアノード酸化皮膜の厚さはエリプソメトリーあるいは電気量から求められた結果とよく一致していることを確認している。皮膜厚さは皮膜形成電位6Ｖまで線形的に増大するが，6Ｖ以上の電位では大きく増大すること，また皮膜形成温度333K近傍においても大きく増大することを見出している。

第3章では，電気化学分析方法を用いて，成長初期のアノード酸化皮膜成長速度が対数速度則に従い，皮膜成長速度は温度の上昇とともに増大することを明らかにしている。また電気化学測定によって推定された酸化皮膜の比誘電率は皮膜形成温度の上昇とともに増大し，333Ｋではanataseの値に接近することを見出している。

第4章では，透過電子顕微鏡法（ＴＥＭ）およびラマン分光法を用いてアノード酸化皮膜を解析し，常温，6Ｖ以下の電位で形成されたアノード酸化皮膜はアモルファスであるが，この電位以上では酸化皮膜の結晶化が生じること，および皮膜形成温度333Ｋでは結晶化が進行し，353Ｋで形成された酸化皮膜はanataseとrutile型の酸化物から構成されることを明らかにしている。また，ＸＰＳ解析により酸化皮膜中の結合水量は皮膜形成電位の増大とともに減少するが，温度の上昇につれて増大し，特に353Ｋから大きく増加することを見出している。

第5章と第6章では，種々の電位および温度でアノード酸化皮膜を形成させたチタンの孔食発生を確率過程論的手法により解析している。チタンの孔食電位は皮膜形成電位6Ｖまで増大するが，6Ｖ以上の電位では減少し，9Ｖから再び増大すること，また孔食電位が皮膜形成温度343Ｋまで減少する傾向があるが，353Ｋから急激に増大することを明らかにしている。さらにチタンの孔食発生は並列出生死滅確率過程に従い，酸化皮膜の厚さ，緻密度および皮膜中の結合水量の増大は孔食発生の抑制と孔食修復の促進によりチタンの耐孔食性を向上させるが，皮膜の結晶化による欠陥形成はチタンの耐孔食性を低下させることを明らかにしている。

第7章では，チタンの孔食発生に対する溶液流速の影響を確率過程論的手法を用いて解析し，孔食電位が流速の増

大につれて増大し，バルク溶液の流速増大は孔食内におけるH^+イオンおよび腐食性イオンのバルク溶液への移動を加速することにより，孔食死滅速度を増大させ，孔食発生を抑制することを明らかにしている。

第8章において，本論文の総括を行うとともに，結論について述べている。

論文審査の結果の要旨

チタンは耐食性および比強度に優れ，化学，原子力プラントから航空機，宇宙機器，あるいは生体材料などの幅広い分野で使用されている。その優れた耐食性は種々の環境において表面に生成する安定な酸化皮膜によるものである。本論文はチタンの耐孔食性に及ぼすアノード酸化皮膜の組成，構造と性質の影響を解明することを目的として行われたものであって，主な成果は次のとおりである。

(1) ＸＰＳ解析によって，アノード酸化皮膜は最外層と内層に分けられ，最外層の主な組成はTiO_2であり，内層皮膜はTiO_2，Ti_2O_3およびTiOから構成されることを明らかにしている。また，ＸＰＳ解析や電気測量定によりアノード酸化皮膜の厚さを推定し，皮膜の厚さは皮膜形成電位６Ｖまで線形的に増大するが，６Ｖ以上電位では大きく増大すること，また，皮膜形成温度333K近傍においても大きく増大することを見出している。

(2) アノード酸化皮膜の初期成長は対数速度則に従い，温度の上昇とともに増大すること，さらに酸化皮膜の比誘電率は皮膜形成温度の上昇とともに増大し，333Ｋではanataseの値に接近することを見出している。ＴＥＭおよびラマン分光法を用いることによって，常温，６Ｖ以下の電位で形成されたアノード酸化皮膜はアモルファスであるが，この電位以上では酸化皮膜の結晶化が生じること，および皮膜形成温度333Ｋでは結晶化が進行し，353Ｋで形成された酸化皮膜はanataseとrutile型の酸化物から構成されることを明らかにしている。さらにＸＰＳ解析により，酸化皮膜中の結合水量は皮膜形成電位の増大とともに減少するが，温度の上昇につれて増大し，特に353Ｋから大きく増えることを見出している。

(3) アノード酸化皮膜を形成させたチタンの孔食発生を確率過程論的手法により解析し，チタンの孔食電位は皮膜形成電位６Ｖまで増大するが，６Ｖ以上の電位では減少し，９Ｖから再び増大すること，また皮膜形成温度343Ｋまで減少する傾向があるが，353Ｋから急激に増大することを明らかにしている。さらにチタンの孔食発生は出生死滅並列確率過程に従い，酸化皮膜の厚さ，緻密度および皮膜中の結合水量の増大は孔食発生の抑制と孔食修復の促進によりチタンの耐孔食性を向上させるが，皮膜の結晶化による欠陥形成はチタンの耐孔食性を低下させること，また溶液流速の増大は孔食修復を増大させることによって耐孔食性を増大させることを明らかにしている。

以上のように，本論文は，チタンのアノード酸化皮膜の膜厚，構造，組成，誘電率などを解析し，アノード酸化皮膜を形成させたチタンの孔食発生を確率過程論に基づいて解析している。これらはチタンの孔食発生メカニズムの解明ならびに耐孔食性向上にとって重要な基礎的知見を与えており，環境材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。