The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fe-Cr合金上に生成する不働態皮膜の電子構造に関する研究
Author(s)	土谷, 博昭
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44890
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名　土谷博昭（つちや ひろあき）

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　第　18695　号

学位授与年月日　平成16年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

工学研究科マテリアル応用工学専攻

学位論文名　**Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜の電子構造に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教授　藤本　慎司

（副査）
教授　原　茂太　教授　藤原　康文

論文内容の要旨

本論文は、硫酸及びホウ酸緩衝溶液中において純 Cr 及び Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜の電子構造を明らかにし、不働態皮膜の成長や耐食機構を皮膜の電子構造の観点から議論するとともに、その電子構造に及ぼす合金作製法や添加元素の影響を議論している。

第1章では、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、光電気化学応答法、電気化学インピーダンス法など本研究で用いた解析手法の原理、実験装置等の詳細を述べている。

第3章では、硫酸水溶液中にて純 Cr 及び Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜の半導体的挙動を光電気化学応答と電気化学インピーダンス法によって比較検討した結果を述べ、不働態皮膜が内層酸化物と外層水酸化物との2層構造となっており、それぞれ p 型、n 型半導体としての特性を持っていることを明らかにしている。さらに、光電気化学応答と電気化学インピーダンス法の結果が見かけ上一致しないことについて、p-n 接合を形成する2層半導体モデルによって一貫して説明できることを示している。

第4章では、ホウ酸緩衝溶液中にて Fe-18Cr 合金に生成する不働態皮膜が、硫酸水溶液中で生成する不働態皮膜と同様に2層構造となっているが、内層酸化物と外層酸化物がともに n 型半導体であることを明らにしている。さらに、半導体特性と皮膜成長や耐食性について、硫酸水溶液中で生成した不働態皮膜の挙動と比較して考察している。

第5章では、イオンビームスパッタリング法により作製した Fe-18Cr 合金上にホウ酸緩衝溶液中にて生成する不働態皮膜の半導体物性を調べ、第4章で述べた溶製材に生成する不働態皮膜の特性と比較している。得られた結果から、溶製材と合金薄膜の構造の差異を比較し、さらに腐食挙動との対応を検討している。

第6章では、ホウ酸緩衝溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不働態皮膜の半導体的性質に及ぼす Ni、Mo、Al、Cu、W、Ti、Zr、Co および Nb 添加の影響を調査し、不働態皮膜のバンドギャップは 5 at%以内の添加では元素の種類や量によらず一定となることを明らかにし、さらに各添加元素が不働態皮膜の電子構造に及ぼす効果を考察している。

第7章では、本研究で得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

ステンレス鋼に代表される高耐食性金属合金表面には、耐食機能をもたらす不働態皮膜と呼ばれる酸化物系超薄膜が生成しており、その構造・機能に関する研究は多数ある。特に、電子構造については様々な報告があるが、測定法によって異なる結果が現れることもあって、それらを一貫して説明できなかった。本研究では Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜の半導体挙動を光電気化学応答とインピーダンス法により解析して不働態皮膜の電子構造モデルを提案し、本研究で得られた実験結果を矛盾無く説明している。その成果を要約すると以下のとおりである。

(1) 硫酸水溶液中にて純 Cr 及び Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜はバンドギャップエネルギーが約 2.5 eV の外層 n 型水酸化物層と約 3.6 eV の内層 p 型酸化物層から構成されることを明らかにしている。この内層 p 型、外層 n 型半導体が p-n 接合を形成した 2 層半導体モデルにより、光電気化学応答とインピーダンス法との間に見られる矛盾した測定結果を理論的に一貫して説明している。

(2) ホウ酸緩衝溶液中にて Fe-18Cr 合金に生成する不働態皮膜は硫酸水溶液中と同様に約 2.4 eV の外層水酸化物層と 3.4－3.5 eV の内層酸化物層との 2 層から構成されるが、硫酸水溶液中とは異なり両層とも n 型半導体であることを明らかにしている。

(3) ホウ酸緩衝溶液中にて生成する Fe-18Cr 合金不働態皮膜は内層、外層ともに n 型半導体の欠乏層状態で、皮膜内のエネルギーバンドは溶液側に向かって上昇する構造となる。従って、イオン種や電子の移動は容易であるため、皮膜は成長し続ける。一方、酸性水溶液中で生成する不働態皮膜では内層 p 型半導体のバンドが溶液界面に向かって降下する構造となるため、電場による皮膜成長は困難であると考察している。

(4) イオンビームスパッタリング法によって作成した Fe-18Cr 合金薄膜にホウ酸緩衝液中にて生成する不働態皮膜は、溶製材に生成する不働態皮膜と同様に、内層酸化物と外層水酸化物との 2 層から構成され、いずれも n 型半導体的性質を示すが、ドナー密度はスパッタ薄膜の方が小さいことを明らかにしている。すなわち、スパッタ薄膜に生成する不働態皮膜の方が欠陥が少なく、そのために従来から知られているようにスパッタ薄膜が溶製材と比べて優れた耐食製を示すと考察している。

(5) ホウ酸緩衝溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不働態皮膜の半導体的性質に及ぼす微量添加元素の影響を検討し、内外層のバンドギャップエネルギーは合金元素の添加によらずそれぞれ約 3.4 eV および 2.4 eV となり一定であることを明らかにしている。さらに、不働態皮膜のドナー密度は合金添加により変化し、Ni、Al 添加では単調に増加し、Cu、Co を極微量添加すると減少し、ある添加量を超えると増加する。また Nb、Mo 及び W の微量添加はドナー密度を減少させることを明らかにしている。さらに、Ti や Zr 添加では皮膜のドナー密度は変化しないことを明らかにしている。

以上のように、本論文は Fe-18Cr 系合金に生成する不働態皮膜の半導体的性質を詳細に明らかにし、さらに電子構造と腐食挙動との対応を明らかにしており、ステンレス鋼などの耐食性材料の耐環境性を理解するうえで重要な知見をもたらすとともに、新材料開発への示唆も与えており、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。