OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Electrochemical Characterization of Passive Films Formed on Ni Based Alloys
Author(s)	金, 輝星
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/54006
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　金　輝星　）	
論文題名	Electrochemical Characterization of Passive Films Formed on Ni Based Alloys (Ni基合金に生成する不働態皮膜の電気化学評価)

論文内容の要旨

Ni基合金に生成する不働態皮膜はその組成や構造については明らかになりつつあるが、耐食性と密接に関係すると考えられている半導体的性質は明らかにされていない。本研究ではNi基合金に生成する不働態皮膜の半導体的性質を光電気化学応答により調査した。特に合金組成、基板への加工や皮膜の生成する環境が半導体的性質におよぼす影響について検討した。

第1章では、本研究の背景及び目的を述べた。

第2章では、酸性及び中性水溶液中にて純NiおよびNi-Cr合金上に生成する不働態皮膜を光電気化学応答により解析し、純NiおよびNi-Cr合金の不働態皮膜の半導体的特性におよぼすpH及び合金中のCr量の影響を調べ、純NiおよびNi-Cr合金の不働態皮膜は2層構造であり、不働態皮膜の形成する溶液にpHによらずバンドギャップエネルギーが3.5 eVとなる内層酸化物層はp型、バンドギャップエネルギーが2.3 eVとなる外層水酸化物層はn型半導体的に振る舞うことを明らにした。

第3章では、光電気化学応答を用いて、硫酸及びホウ酸緩衝溶液にてAlloy600, All690に生成する不働態皮膜の半導体的特性を検討し、不働態皮膜はバンドキャップエネルギーが2.3eVの外層水酸化物とバンドキャップエネルギーが3.5eVの内層酸化物から構成された2層構造であることが分かった。硫酸溶液のような酸性溶液ではインコネル合金に含まれるFeは皮膜形成時に選択溶解し、不働態皮膜中にFeは含まれないため、得られる光応答はNi-Cr合金に生成する不働態皮膜のものと同様であったが、ホウ酸緩衝溶液のような中性水溶液中ではFeの選択溶解はほとんど起こらないためインコネル合金の不働態皮膜に対して得られた光応答はNi-Cr合金不働態皮膜とは異なっていた。なわち、Ni-Cr合金不働態皮膜へのFeイオンのドーピングにより光応答が変化することを明らかにした。

第4章では、高温高圧水環境にてインコネル合金上に生成する不働態皮膜の半導体的特性に及ぼす溶存水素と冷間加工の影響を調べ、高温高圧水環境で生成した不働態皮膜は室温環境で生成した不働態皮膜と同様にバンドキャップエネルギーが2.3eVの外層水酸化物とバンドキャップエネルギーが3.5eVの内層酸化物から構成された2層構造であることが分かった。また、バンドギャップエネルギーは試料の種類、加工度や溶存水素によらないことが明らかとなった。インコネル600合金および690合金に生成する不働態皮膜の組成は溶存水素濃度により大きく変化し、溶存水素が多いほど不働態皮膜中のCr量は増加し、溶存水素が少ないほどNi量が増加する。しかしながら、NiとCrの酸化物のバンドギャップエネルギーならびにおよび水酸化物のバンドギャップエネルギーは同程度であるため、溶存水素量が変化し不働態皮膜の組成が変化してもバンドギャップエネルギーは変化しなかったと考えた。一方、冷間加工の影響についてはAll690に生成する不働態皮膜の光応答は冷間加工の影響をほとんど受けないが、Alloy600の場合では冷間加工により光応答は大きくなった。冷間加工を施すことによりインコネル600合金では加工度の増加のともない合金中のひずみ量が増加したため、その表面に生成する不働態皮膜は多くの欠陥を含み、その結果、光応答が変化したと考えられる。以上のように、冷間加工，溶存水素および基板性状が不働態皮膜の組成、構造や特性に影響しうることを明らかにした。

第5章では、高温高圧水環境にてAlloy600, All690 に生成する不働態皮膜を放射光をX線源とする光電子分光法により解析した。通常のX線光電子分光と比べて放射光をX線源とする光電子分光法では厚い皮膜が測定可能で，高温水中で生成する30nmに達する不働態皮膜を非破壊で解析できた。酸化層は主に外層Ni水酸化物とCrとNiの内層酸化物から構成され，さらに針状の酸化物が最表面に分散していることを明らかにした。一方，酸化皮膜直下の合金最表面ではCrが欠乏していた。さらに，360℃よりも320℃のときに生成した酸化物層の方が保護性に乏しいことも明らかとなった。これらの事象がNi-Cr合金の高温水中での腐食損傷に及ぼす影響を検討した。

第6章では、本研究で得られた成果を総括した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　金　輝星　）

	(職)	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	藤本　愼司
副 査	教授	田中　敏宏
副 査	教授	宇都宮　裕
副 査	准教授	土谷　博昭

論文審査の結果の要旨

本論文は、Ni 基合金に高い耐食性をもたらす不働態皮膜について、その構造および電気化学的性質のひとつである半導体特性を X 線光電子分光法、光電気化学応答法を用いて検討しており、以下の６章から構成されている。

第１章では、耐食性金属材料表面に生成する不働態皮膜について概説するとともに、不働態皮膜の構造・化学組成解析法および半導体特性の評価法とそれらを用いて得られた従来の知見を，主に Ni 基合金について詳細にまとめている。さらに、本論文の目的および意義を述べている。

第２章では、硫酸水溶液およびホウ酸緩衝溶液中にて純 Ni および Ni-8Cr, Ni-18Cr(mass%)合金上に生成する不働態皮膜を光電気化学応答法および X 線光電子分光法を用いて解析した結果を述べ、Ni および Ni-8Cr, Ni-18Cr 合金の不働態皮膜が、バンドギャップエネルギーが約 2.3 eV のｎ型半導体特性を有する水酸化物層とバンドギャップエネルギーが約 3.5 eV の p 型半導体酸化物層の２層から構成されることを示すとともに、Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜の半導体特性との相違について議論している。

第３章では、Alloy 600(基本組成:Ni-16Cr-7Fe(mass%))および Alloy 690(基本組成:Ni-30Cr-10Fe(mass%))に生成する不働態皮膜の光電気化学応答は硫酸水溶液中ではそれぞれ Ni-18Cr(mass%)合金、Ni-30Cr(mass%)合金の不働態皮膜と同様の挙動を示すが、ホウ酸緩衝溶液中では Alloy 600 および Alloy 690 と Ni-18Cr, Ni-30Cr 合金では光電流の大きさが異なり、不働態皮膜の半導体特性は環境により変化することを明らかにしている。X 線光電子分光法より得られたスペクトルを解析した結果、Alloy 600 および Alloy 690 に生成する不働態皮膜の化学組成は，硫酸水溶液中では Fe の選択溶解が起こるため Ni-Cr 合金と同様であるが、ホウ酸緩衝溶液中では Fe は選択溶解せず不働態皮膜に取り込まれることを明らかにするとともに、不働態皮膜の半導体特性は皮膜組成に応じて変化することを示している。

第４章では、高温高圧水環境にて Alloy 600 および Alloy 690 に生成する不働態皮膜について検討し、水溶液中の溶存水素量に対応して不働態皮膜の組成が変化すること、冷間加工により合金中へ導入されたひずみが不働態皮膜中に欠陥を導入し、その結果、半導体特性を変化させることを明らかにしている。

第５章では、高温高圧水環境で Alloy 600 および Alloy 690 に生成する不働態皮膜の組成、構造および膜厚を硬 X 線光電子分光法および走査型電子顕微鏡により検討し、不働態皮膜は最表面から針状スピネル酸化物、水酸化物層および酸化物層から構成されること、および各層の組成や厚さが皮膜生成環境の温度や溶存水素量により変化することを明らかにしている。

第６章では、本論文で得られた知見を総括している。

以上のように本論文は、Ni 基合金表面に生成する不働態皮膜の組成、構造及び半導体特性が溶液の pH、温度、溶存水素量などの環境因子だけでなく、合金組成および加工ひずみなどの材料因子によっても大きく変化することを包括的に示している。これらの成果は Ni 基合金の高耐食機能を解明し、不働態皮膜の本質に関する理解を深めるとともに高耐食性金属材料開発への展開も期待され、材料学の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。