

学 位 論 文 題 名

非酸化性酸溶液中における遷移金属系窒化物の  
腐食特性に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、化学工業における耐食性材料としては、チタンやステンレス鋼がその主流を占めている。これらの材料が優れた耐食性を発揮するのは、その表面に不動態被膜を形成し、その被膜が自己修復機能を有することに起因する。従って、硝酸やクロム酸などの酸化性酸類に対してはきわめて安定であり、中性ならびに腐食抑制剤を含有する還元性環境においても優れた特性を示す。しかしながら、不動態被膜を生成し得ない環境、例えば、酸化剤を含まない非酸化性酸類中においては、激しい溶解を引き起こすことがある。このような腐食を防止するには、一般に、酸素の吹き込みや酸化性イオンの添加により、溶液に酸化力を付与する方法がとられているが、環境側因子を変えることができない場合も多く、不動態被膜に代替できる表面被膜の開発が強く望まれている。

かかる背景から、著者は、チタンが非酸化性酸類に対して容易に溶解する問題に取り組み、このような環境下において耐食性を改善する方法として、材料表面を窒化物層に改質することを提案した。これまで、材料表面を窒化物層に改質した例としては、窒化チタンを海洋構造物や医療材料の保護被膜として利用することを中心にいくつかの報告がなされているが、硫酸や塩酸などの非酸化性酸類に対する耐食性はほとんど知られていない。しかも、その多くは化学量論組成 TiN に近い被膜を対象にしていると考えられ、組成と耐食性の関係を直接的に言及した例は見あたらない。本研究では、窒化チタンおよびもう一つの有望な遷移金属系窒化物である窒化クロムの非酸化性酸類に対する耐食性材料としての有用性を検討することを目的とし、高温窒化法によりチタンならびにクロムの表面を窒化物層に改質し、硫酸あるいは酢酸溶液中での腐食特性を調査検討した。また、低温での被膜形成と得られる窒化物の組成的均一性を考慮して、反応性イオンプレーティング法による表面改質を実施した。加えて、窒化チタンを試料とし、光電気化学的手法による実験をおこない、窒化物の半導体特性と溶解反応機構について論及した。本論文は

これらの成果を全6章にまとめたものであり、以下にその概要を示す。

第1章は緒論である。この章では、チタンやステンレス鋼などの耐食性材料が酸化剤を含有しない非酸化性酸類において激しく侵食されることを示し、そのような環境下での耐食性を改善する方法として、材料表面を窒化物層に改質することを提案した。

第2章では、非酸化性酸類に対する窒化チタンの耐食性材料としての有用性を検討する目的で、高温窒化および反応性イオンプレーティングにより試料を作製し、硫酸溶解における腐食特性を調査した。初めに、チタンの窒化挙動ならびに反応性イオンプレーティングによる成膜について検討をおこなった。次いで、作製した窒化チタンに対し、アノード分極測定および373K、沸騰  $1\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  硫酸腐食試験を実施した。その結果、873および973Kで窒化したチタンは容易に侵食されるが、1173K以上の高温では、チタン溶出量が未窒化のチタンに比して3オーダー低い値に抑制できることが判明した。また、反応性イオンプレーティングにより作製したTiN被膜 ( $\text{TiN}_{0.891}$ ) の耐食性は、高温窒化により生成したこれらの窒化チタンには劣るものの、チタン溶出速度から判断して、溶存酸素により不動態化したチタンに匹敵すると結論できた。

第3章においては、第2章の結果をふまえ、窒化チタンの耐食性の及ぼす組成ならびに酸濃度の影響について検討した。ここでは、水素化チタンを出発材料として各種組成窒化チタン粉末を合成し、窒化チタンの組成と組織の関係を綿密に調査した。また、合成試料による373K、沸騰硫酸腐食試験をおこない、40at%以上のTiN単相では、硫酸濃度の高低にかかわらず、腐食がほとんど進行しないことを明らかにした。一方、 $\text{Ti}_2\text{N}$ とTiNの混合組織においては、低次の窒化物である $\text{Ti}_2\text{N}$ についての選択的腐食が起こることを実証した。さらに、これらの腐食特性は有機酸である蔞酸についても調査され、耐食性の臨界組成が硫酸の場合と比較して、低窒素側のシフトすることを見いだした。

また、第4章では、窒化チタンと同様、耐食性材料としての使用が期待される窒化クロムについて硫酸溶液における腐食特性を調査した。クロムは窒化により自己不動態化能力を失うものの、1073~1273Kで生成する窒化クロムにおいて著しい耐食性の改善が認められた。これは生成した $\text{Cr}_2\text{N}$ とCrNの混合組織が耐食性を有するためと結論された。また、反応性イオンプレーティングでは、蒸発クロムと窒素プラズマの反応割合を高めることで、高温窒化では生成し得ないCrN単相被膜を作製でき、この物質がさらに優れた化学的安定性を有することを確認した。加えて、サイクリックボルタンメトリーによる溶出イオン種の固定をおこない、低次のクロム窒化物の溶解が2価で進行することを明らかにした。

さらに、第5章では、窒化物の溶解反応機構について議論すべく、窒化チタンを試料として、

光電分極法による半導体特性の評価と定電位溶解試験を実施した。その結果、窒化チタンの半導体特性はいずれもn型であることが判明した。しかしながら、キャリアー密度は作製条件により大きく異なり、873K57.6ks 窒化チタンの最表層は多数の窒素イオン空孔を有する  $\text{TiN}_{0.5}$  に近い組成の化合物であると推定された。一方、1173K57.6ks 窒化チタンでは、TiN に近い組成の化合物が最表層に生成していると判断できた。また、前者は3価で容易に溶解するのに対し、後者ならびに反応性イオンプレーティングにより作製した TiN 被膜では、1価で溶解反応が起こり、その速度はきわめて遅いと結論された。

以上の総括として、第6章においては、耐食性材料としての窒化チタンならびに窒化クロムの有用性を議論した。

## 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 川 達 雄

副 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 瀬 尾 真 浩

化学工業など多くの苛酷な使用環境のもとで、チタンあるいはステンレス鋼がその優れた耐食性を発揮するのは、その表面に自己補修機能を有する不動態被膜が形成されるからである。従って、硝酸あるいはクロム酸など、酸化性の酸性溶液においては、極めて優れた耐食性を示す。しかし、不動態被膜を形成し得ない環境、例えば、酸化剤を含まない非酸化性の酸溶液においては、激しい活性態溶解が進行する場合も認められる。このような腐食を回避するには、一般に、溶存酸素あるいは酸化性イオンを添加して、環境に酸化力を付与する方法が採られている。しかし、このように環境側因子を変えることができない場合が多く、不動態被膜に代替できる耐食性表面被膜の開発が強く望まれているのである。

このような背景に着目して、著者は、まず、チタンが非酸化性酸溶液において容易に溶解する問題に取り組み、耐食性改善の方法として、材料表面を窒化物層に改質することを提案した。従来、材料表面を窒化物層に改質しようとする試みは、特殊な海洋構造物あるいは医療材料の保護被膜としての窒化チタンに認められ、若干の報告があるけれども、硫酸、塩酸あるいは有機酸など、非酸化性酸溶液における耐食性の研究は極めて少ない。また、取り上げた窒化チタンは、化

学量論組成 TiN に近い被膜に限られており、化学組成と耐食性との関係に注目した研究例は見当たらない。

本研究においては、窒化チタンおよび他の有望な遷移金属系窒化物である窒化クロムの非酸化性酸溶液における耐食性を評価するため、まず、高温窒化法によるチタン並びにクロムの表面改質を種々の温度条件で行い、これらの試料に対し、アノード分極曲線の測定ならびに沸騰 1 kmol・m<sup>-3</sup> 硫酸中の腐食特性の検討を広範に行っている。また、低温で窒化物被膜を形成できる点、得られる窒化物が組成的に均一である点などを考慮して、反応性イオンプレーティング法による表面改質を試み、これらについても耐食性の詳細な検討を行っている。加えて、窒化チタンを対象に光電気化学的手法による実験的研究を行い、その半導体的特性と溶解反応機構との関連について考察している。本論文は、これらの研究成果を全 6 章にまとめたものであって、その研究経過ならびに研究成果を以下に述べる。

i) チタンの高温窒化挙動の詳細な検討結果をもとに、種々の条件で被膜形成したチタン試片の耐食性を検討した結果、600℃および700℃で窒化したチタンの耐食性は不充分であるけれども、900℃以上の高温で窒化させたチタンの溶出量は、未処理のチタンに比して 3 オーダー低く抑制できることを明らかにした。ii) 反応性イオンプレーティング法による被膜特性の検討結果をもとに、チタン上に作成した (TiN<sub>0.991</sub>) 被膜の耐食性は、前記高温窒化により生成した被膜のそれに比べ若干劣るけれども、溶存酸素により不動態化したチタンの耐食性とほぼ同程度であると結論できた。iii) 窒化チタンの耐食性に及ぼす窒化物組成ならびに硫酸、蔭酸濃度の影響を明らかにするため、水素化チタンから合成した各種組成の窒化チタン粉末につき、化学組成と組織ならびに溶出特性との関係を綿密に調査した結果、TiN 単相組織、Ti<sub>2</sub>N との混合組織いずれにおいても、高次窒化物は極めて優れた耐食性を有すること、一方、酸濃度を適切に選択することにより、低次窒化物だけを溶出分離できることを明らかにした。iv) チタンと同様、非酸化性酸溶液中で耐食性を失うクロムについても、高温窒化法ならびに反応性イオンプレーティング法によって表面改質を試み、沸騰硫酸中での耐食性を調べた結果、低次窒化物混合組織でも著しい耐食性の改善が認められ、特にイオンプレーティングの条件を選択することにより、高次窒化物単相被膜を形成させると、極めて優れた化学的安定性を付与できることを明らかにした。v) 窒化物被膜の溶解反応機構を明確にするため、光電分極法により窒化チタンの半導体的特性を評価するとともに、定電位溶解試験を行い、いずれも n 型特性を示すこと、キャリアー密度の大小が耐酸性を支配することなどを明らかにして、溶解反応機構を論考している。

以上、本論文の内容には、不動態被膜を生成できない環境における耐食性材料の開発に有用な

多くの新知見が含まれ、腐食科学ならびに防食工学に寄与するところ大なるものがある。よって、著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。