

学位論文題名

Mechanical Properties of Passive Single-Crystal Iron Surfaces Controlled Electrochemically in Solution

(溶液中、電気化学的に制御された不動態単結晶鉄表面の機械的性質)

学位論文内容の要旨

金属の耐食性は、金属表面に形成される緻密で非常に薄い(数 nm)酸化物皮膜、すなわち、不動態皮膜によるものである。近年、ナノインデンテーション法(極微小押し込み法)およびナノスクラッチ法(極微小引っかかり法)が開発され、ナニュートンからマイクロニュートンオーダーの荷重で、材料表面微小部および極表面層の機械的性質を測定することが可能になった。これらの手法は不動態皮膜で覆われた金属表面の機械的性質の測定に有力であり、これまでも不動態金属表面の機械的性質に関する研究が報告されている。しかし、それらの研究では、金属を水溶液中で不動態化した後、測定を大気中に取り出しておこなっており、測定された機械的性質は水溶液中で“生きた”状態にある不動態金属表面の機械的性質と異なることが予想される。もし、水溶液中、金属を電気化学的に不動態に保持した状態で、“その場”ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングすることができれば“生きた”状態の不動態金属表面の機械的性質を調べることができると考えられる。また、溶液中でのナノインデンテーションおよびナノスクラッチングにより不動態皮膜の破壊と修復が起こり、表面の機械的性質と電気化学的性質の相互関係、すなわち、メカノエレクトロケミカルな性質に関する情報が得られるものと期待される。

本論文では、上述の観点から水溶液中、不動態単結晶鉄表面の“その場”ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングを試み、不動態におかれた単結晶鉄表面の機械的性質を調べるとともに表面のメカノエレクトロケミカルな性質を評価できる可能性について検討した。

本論文は全9章から構成されている。

第1章は序論であり、従来の機械的性質の評価法や解析法を述べた。また、本研究の背景と目的を明らかにした。

第2章では、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングに用いた装置とこれらの特徴を解説した。ナノインデンテーションにより測定される荷重—深さ曲線より表面硬さや弾性率を求める方法や標準試料を用いて圧子の接触投影面積を補正する定量的な解析法について述べた。また、ナノスクラッチングより求められる摩擦係数の一般的な取り扱いについても述べた。

第3章では、正三角錐(先端角 90°)ダイヤモンドチップを用いて3種類のバルク金属酸化物(標準試料としての熔融石英、鉄表面上に形成される不動態皮膜のモデル物質としての単結晶マグネタイト(100)、およびそれらと異なる構造を持つルチル型 TiO_2)をナノインデンテーションした結果について述べた。測定表面深さ 60–120 nm の範囲で測定された熔融石英、単結晶マグネタイトおよびルチル型 TiO_2 表面の硬さはそれぞれ、10、11 および 22 GPa であった。

第4章では、第3章で用いたバルク金属酸化物について、円錐コニカル（先端角 90°）ダイヤモンドチップによるナノスクラッチング結果について述べた。測定された摩擦係数は測定時の垂直荷重の増加とともに増加した。これはダイヤモンドチップの形状によることをつきとめ、形状因子を補正した規格化摩擦係数を新しく定義した。規格化摩擦係数は垂直荷重によらずほぼ一定となり、溶融石英および単結晶マグネタイトでそれぞれ、0.25 および 0.6 の値をとった。

第5章では、単結晶鉄(100)面および(110)面を pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.0 V から 1.0 V (SHE)の電位領域で不動態化し、不動態化した状態で“その場”ナノインデンテーションをおこなった結果について述べた。いずれの電位でも、硬さは(100)面より(110)面の方が 10%程度大きくなった。また、不動態皮膜形成電位が増加すると硬さは増加する傾向を示した。鉄不動態皮膜の厚さは電位とともに直線的に増加することが知られている。電位の増加にともなう硬さの増加は皮膜厚の増加によるものとし、皮膜と下地鉄の圧子の投影面積の線形結合近似より不動態皮膜と下地鉄の硬さの分離を試みた。その結果、不動態皮膜の硬さは(100)面で 7 GPa、(110)面で 9 GPa となりマグネタイトのそれとほぼ一致した。一方、下地鉄の硬さは(100)面で 2.5 GPa、(110)面で 3 GPa となった。

第6章では、クロメート処理を施した後、不動態化した単結晶鉄表面および未処理のまま不動態化した単結晶鉄表面のナノインデンテーションをおこない、硬さに及ぼすクロメート処理の効果を調べた。表面硬さは、クロメート処理により増加する結果が得られた。この硬さの増加は、インデンテーション時に皮膜が破壊され、破壊部で起こる皮膜の補修がクロメート処理により迅速に進み、インデンテーションに対する抵抗が増加するためと考えられる。クロメート処理による鉄鋼材料の耐食性の向上は、表面不動態皮膜にクロム成分が濃縮し、皮膜破壊部の補修を促進するためであることが、この結果からも支持された。

第7章では、クロメート処理による硬さの増加が皮膜破壊部の迅速な修復によることを証拠づけるために、繰り返しナノインデンテーションをおこなった結果を述べた。未処理の試料では、サイクルごとのインデンテーション深さの増加が顕著に認められるのに対して、クロメート処理した試料では、深さの増加が認められないことから第6章の結果を支持する結果を得た。

第8章では、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.0 V から 1.0 V (SHE)の電位領域で不動態化した単結晶鉄表面の“その場”ナノスクラッチングをおこない、表面の規格化摩擦係数を求めた結果について述べた。不動態単結晶鉄表面の規格化摩擦係数は、溶液中で“その場”測定されたものの方が不動態化後大気中に取り出して測定されたものよりも大きくなった。これは、第6章で述べたナノインデンテーションの結果と同様にスクラッチング時に皮膜の破壊と修復が起こり、皮膜破壊部の迅速な修復がスクラッチングに対する抵抗の増加となり、規格化摩擦係数が増加するものと考えられる。すなわち、スクラッチ先端部における不動態皮膜破壊部の修復は大気中よりも溶液中の方が速いことが示唆される。また、大気中で測定された規格化摩擦係数は、不動態皮膜形成電位にほとんど依存しないのに対し“その場”測定された規格化摩擦係数は、電位とともに増加した。このことは、電位の増加にともなう皮膜厚の増加は、規格化摩擦係数に大きな影響を及ぼさないことを意味する。“その場”測定された規格化摩擦係数が電位とともに増加するのは、皮膜破壊部において、下地鉄と溶液界面の電位差が増加することにより再不動態化速度が増加するためである。

第9章は、本論文の総括である。第5～8章における結果より、“その場”ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングにより測定された不動態単結晶鉄表面の機械的性質には、“その場”測定時に生じた皮膜の破壊と修復が密接に関連しており、これらの手法は金属表面のメカノエレクトロケミカルな性質を調べる有力な手法になり得ることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 高 橋 英 明

副 査 教 授 大 塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

Mechanical Properties of Passive Single-Crystal Iron Surfaces Controlled Electrochemically in Solution

(溶液中、電気化学的に制御された不動態単結晶鉄表面の機械的性質)

水溶液中、金属表面に形成される非常に薄い緻密な酸化物皮膜、すなわち不動態皮膜は、金属を水溶液環境から遮断する保護機能を有し、金属材料の耐食性を支えている。近年、ナノインデンテーション法（極微小押し込み法）およびナノスクラッチング法（極微小引っかかり法）が開発され、材料表面層の機械的性質（硬さ、弾性率、摩擦係数等）を測定することが可能となった。これらの手法は、不動態金属表面の機械的性質の測定に有力である。しかし、測定は通常大気中でおこなわれており、大気中で測定された不動態金属表面の機械的性質は、水溶液中、不動態にある金属表面の機械的性質と異なることが予想される。もし、液中、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングが可能であれば、電気化学的に制御された不動態金属表面の機械的性質を調べることができると考えられる。また、液中、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングにより不動態皮膜の破壊と修復が起こり、表面の機械的性質と電気化学的性質の相互関係、すなわち、メカノエレクトロケミカルな性質に関する情報が得られるものと期待される。

本論文は、上述の観点から液中、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングを試み、電気化学的に制御された不動態単結晶鉄表面の機械的性質を調べるとともに、表面のメカノエレクトロケミカルな性質に関する情報を得る可能性について検討したものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

- ① 単結晶鉄(100)面および(110)面を pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.0 V から 1.0 V(SHE)の電位領域で不動態化し、圧子として正三角錐（先端角 90°）ダイヤモンドチップを用いて最大荷重 100～500 μN の範囲で液中、ナノインデンテーションをおこなった。荷重－深さ曲線から得られた表面硬さは、いずれの電位においても(110)面のほうが(100)面より 10%程度大きくなった。また、硬さは不動態皮膜形成電位の増加とともに増加する傾向を示した。鉄不動態皮膜の厚さは電位とともに直線的に増加するこ

とから電位の増加にともなう硬さの増加は皮膜厚の増加によるものとし、皮膜と下地鉄の圧子の投影面積の線形結合近似より不動態皮膜と下地鉄の硬さを分離することに成功した。不動態皮膜自身の硬さは、(100)面で7 GPa、(110)面で9 GPa となり、不動態皮膜と類似の構造を持つ単結晶マグネタイト(100)面の硬さ (10 GPa) とほぼ一致した。一方、下地鉄の硬さは、(100)面で2.5 GPa、(110)面で3 GPa となり、不動態皮膜のほうが下地鉄に比べて硬いことが明らかになった。

- ② クロメート処理を施した後、pH 8.4 ほう酸塩水溶液中、0.25 V(SHE)で不動態化した単結晶鉄表面および未処理のまま不動態化した単結晶鉄表面の液中、ナノインデンテーションをおこない、硬さに及ぼすクロメート処理の効果を調べた。表面の硬さは、クロメート処理により増加する新しい知見が得られた。インデンテーション時に不動態皮膜は破壊されるが、破壊部で起こる皮膜の補修がクロメート処理により迅速に進み、インデンテーションに対する抵抗が増加することでクロメート処理による硬さの増加を説明した。クロメート処理による鉄鋼材料の耐食性の向上は、表面不動態皮膜にクロム成分が濃縮し、皮膜破壊部の補修が促進されることによることがこの結果からも支持された。
- ③ pH 8.4 ほう酸塩水溶液中、0.0 V から 1.0 V(SHE)の電位領域で単結晶鉄を不動態化し、円錐コニカル (先端角 90°) ダイヤモンドチップを用いて、垂直荷重 100~1000 μN の範囲で液中、ナノスクラッチングをおこなった。まず、標準試料として熔融石英を用いて、摩擦係数の垂直荷重依存性がダイヤモンドチップの形状によることをつきとめ、形状因子を補正した規格化摩擦係数を新しく定義した。不動態単結晶鉄表面の規格化摩擦係数は、液中でスクラッチングしたほうが、不動態化後、大気中でスクラッチングしたものより大きく、電位とともに増加する新しい知見を得た。著者は、この結果を、スクラッチング先端部で不動態皮膜の破壊と修復が起り、皮膜破壊部の修復が大気中に比べ溶液中のほうが速いためにスクラッチングにたいする抵抗が増加すること、ならびに皮膜破壊部における下地鉄と溶液界面の電位差が皮膜破壊部の修復 (再不動態化) 速度に大きな影響を及ぼすことを考慮し、メカノエレクトロケミカルな観点より説明することに成功した。

これを要するに、著者は、液中、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングを試み、水溶液中、電気化学的に制御された不動態単結晶鉄表面の機械的性質、特に硬さと摩擦係数の測定に成功するとともに、測定された機械的性質が、不動態皮膜の破壊と修復に密接に関連していること、ならびに、これらの手法は金属表面のメカノエレクトロケミカルな性質を調べる有力な手法になり得ることを明らかにしており、腐食防食工学および表面処理工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。