

マイクロインデンテーションによる金属の脱不働態

- 再不働態化挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

省エネルギー・環境保全の観点から、社会基盤を支える金属製品の高経年化が要求されている。金属製品の耐食性はその表面を覆う不働態皮膜の性質と自己修復性に強く依存し、使用環境との化学作用、電気化学作用、あるいは機械的作用による不働態皮膜の損傷(脱不働態化)は腐食発生の要因となる。しかし、皮膜が損傷を受けにくい場合、あるいは速やかに皮膜が修復(再不働態化)する場合、耐食性は長期にわたり維持されるので、金属表面の脱不働態-再不働態化の機構および速度論の定量的解析は重要である。脱不働態-再不働態化挙動の検討は、従来、スクラッチ試験、粒子衝突試験、および引っ張り試験などを組み合わせた電気化学測定により行われ、再不働態化速度やトライボコロージョン反応機構などが断片的に明らかになっている。しかしながら、これらの試験法では皮膜損傷面積の精密制御および皮膜損傷部の特定などに困難があった。本研究では、上述問題を克服する手法として新たにマイクロインデンテーション法を開発し、これを用いて金属の脱不働態-再不働態化挙動を定性的および定量的に検討した。

第1章では、腐食研究の意義を説明し、これまでに得られている不働態化反応機構、速度論、および不働態皮膜の性質などの知見をまとめ、従来法により明らかにされた脱不働態-再不働態化挙動を解説した。次いで、本研究で開発したマイクロインデンテーション法による脱不働態-再不働態化挙動の検討の有効性を説明するとともに、本研究の目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた装置の基本原理、詳細、および共通の実験手順について述べた。

第3章では、荷重制御モードマイクロインデンテーション法による純鉄表面の脱不働態-再不働態化挙動における環境要因の影響を検討した。再不働態化電気量は、既報の裸鉄表面の不働態化挙動と同様、電位および溶液電気伝導度に依存する一方、既報とは異なり溶液pHに依存しないことを見出した。すなわち、マイクロインデンテーションによる金属表面の変形にともない不働態皮膜は損傷するものの、その損傷部の再不働態化反応に表面変形は影響しないことを明らかにした。

第4章では、脱不働態-再不働態化挙動における試料表面の変形形態および変形方法の影

響について純鉄を用いて検討した。不働態皮膜は試料表面の弾性変形にともない破断などの損傷を受けないが、塑性変形にともない損傷すること、その際の塑性変形にともなう増加面積部位の約 20% に相当する不働態皮膜は損傷を受けず展延することを見出した。このことにより、酸化物である鉄不働態皮膜の延性は下地鉄よりも大きいことを結論づけた。

第 5 章では、純鉄表面の脱不働態-再不働態化挙動に及ぼす下地金属組織の影響を検討した。冷間圧延加工した鉄試料の不働態化反応速度および不働態皮膜物性に関わる諸因子が圧延率に依存し、下地鉄表面平均転位密度により整理できることを見出した。この再不働態化挙動について、圧延加工により下地鉄に導入された転位が金属/皮膜界面における鉄酸化反応を促進し、欠陥の多い酸化物皮膜を形成する要因となることを指摘、さらに大量の転位を有する鉄表面の不働態化反応機構を新たに提言した。また、本インデンテーションによる試料表面の塑性変形が等方的であるため、脱不働態化過程に追従する再不働態化反応は下地鉄の結晶面方位依存性を示さないことを説明した。

第 6 章では、ステンレス鋼を用いて鉄基合金の脱不働態-再不働態化挙動における添加元素の影響を検討した。押し込み深さ制御モードで試料表面を塑性変形した際、皮膜損傷面積は試料の硬さに依存するが、単位面積あたりの再不働態化電気量は鋼種に依らないことを示した。他方、ステンレス鋼表面の再不働態化能の環境依存性を検討し、飽和 NaCl 水溶液中、50℃以下において SUS312L 鋼は安定して再不働態化すること、すなわち海浜環境において極めて高い優れた耐食性を発現することを示した。

第 7 章では、鉄基合金に比して顕著に厚い皮膜で覆われたアノード酸化アルミニウム表面を用いて脱不働態-再不働態化挙動を検討した。試料表面の塑性変形にともない圧痕内部では環状の、圧痕周辺には放射状の皮膜破壊に対応するクラックが生じ、環状クラックの膜厚依存性より破壊以外に皮膜が 10% 程度伸びること、放射状クラックは厚い皮膜において顕著な皮膜破壊面積に寄与することを見出した。

第 8 章は本論文の総括である。

以上、マイクロインデンテーション法を用い、環境、下地金属、および不働態皮膜の諸因子の観点から金属表面の脱不働態-再不働態化の機構と速度論を定性的および定量的に検討した。金属の脱不働態化の規模は下地金属および不働態皮膜の機械的性質、および両者の相関関係により決まる一方、再不働態化における電気化学反応は環境因子、下地金属添加元素、および組織などに強く依存することを示し、金属/皮膜/溶液のメカノエレクトロケミカルな特性により脱不働態-再不働態化挙動が決定することを明らかにした。本研究により得られた知見は、金属材料の腐食に関する基礎的知識の蓄積および新規防食材料の設計に大いに寄与するものである。

学位論文審査の要旨

| | | |
|----|-----|------|
| 主査 | 准教授 | 伏見公志 |
| 副査 | 教授 | 安住和久 |
| 副査 | 教授 | 金野英隆 |
| 副査 | 教授 | 幅崎浩樹 |

学位論文題名

マイクロインデンテーションによる金属の脱不働態

－再不働態化挙動に関する研究

本研究は、不働態金属表面のメカノエレクトロケミカル反応を解析するためのマイクロインデンテーション法を開発し、これを用いて金属の脱不働態-再不働態化挙動の検討を行ったものである。

省エネルギー・環境保全の観点から、社会基盤を支える金属製品の高経年化が要求されている。金属製品の耐食性はその表面を覆う不働態皮膜の性質と自己修復性に強く依存し、使用環境との化学作用、電気化学作用、あるいは機械的作用による不働態皮膜の損傷(脱不働態化)は腐食発生の要因となる。しかし、皮膜が損傷を受けにくい場合、あるいは速やかに皮膜が修復(再不働態化)する場合、耐食性は長期にわたり維持されるので、金属表面の脱不働態-再不働態化の機構および速度論の定量的解析は重要である。脱不働態-再不働態化挙動の検討は、従来から機械的試験法を組み合わせた電気化学測定法により行われ、再不働態化速度やトライボコロジー反応機構などが断片的に明らかになっている。しかしながら、従来の試験法では皮膜損傷面積の精密制御および皮膜損傷部の特定などに困難があった。本研究では、上述問題を克服する手法として新たにマイクロインデンテーション法を開発し、これを用いて金属の脱不働態-再不働態化挙動を定性的および定量的に検討したものであり、以下に本論文の各章毎の概要を示す。

第1章は序論であり、腐食研究の意義、不働態化反応および不働態皮膜、これまでの関連研究について解説した上で、本研究による脱不働態-再不働態化挙動の検討の有効性を説明し、本論文の目的と構成を述べた。

第2章では、本研究で用いた装置の基本原理、詳細、および共通の実験手順について述べた。

第3章では、荷重制御モードマイクロインデンテーション法による純鉄表面の脱不働態-再不働態化挙動における環境要因の影響を検討している。再不働態化電気量は、電位および溶液電気伝導度に依存する一方、溶液 pH に依存しないこと、すなわちマイクロインデンテーションによる金属表面の変形にともない不働態皮膜は損傷するものの、その損傷部の再不働態化反応に表面変形は影響しないことを明らかにした。

第4章では、脱不働態-再不働態化挙動における純鉄試料表面の変形形態および変形方法の影響について検討している。不働態皮膜は試料表面の弾性変形にともない損傷を受けないが塑性変形にと

もない損傷すること、試料表面塑性変形にともなう増加面積部位の約 20% に相当する不働態皮膜は損傷を受けず展延することなどを見出し、酸化物である鉄不働態皮膜は弾性変形しながら下地鉄の弾塑性変形に追従できることを結論づけた。

第 5 章では、純鉄表面の脱不働態-再不働態化挙動に及ぼす下地金属組織の影響を検討している。冷間圧延加工した鉄試料の不働態化反応速度および不働態皮膜物性諸因子が圧延率に依存し下地鉄表面平均転位密度により整理できること、圧延加工により下地鉄に導入された転位が金属/皮膜界面における再不働態化のための鉄酸化反応を促進し欠陥の多い酸化物皮膜を形成する要因となることを指摘し、さらに大量の転位を有する鉄表面の不働態化反応機構を新たに提言するなどした。

第 6 章では、ステンレス鋼を用いて鉄基合金の脱不働態-再不働態化挙動における添加元素の影響を検討している。押し込み深さ制御モードで試料表面を塑性変形した際、皮膜損傷面積は試料の硬さに依存するが単位面積あたりの再不働態化電気量は鋼種に依らないことを示す一方、ステンレス鋼表面の再不働態化能の環境依存性を検討し、SUS312L 鋼は海浜環境において極めて高い優れた耐食性を発現することを示した。

第 7 章では、鉄基合金に比して顕著に厚い皮膜で覆われたアノード酸化アルミニウム表面を用いて脱不働態-再不働態化挙動を検討している。試料表面の塑性変形にともない圧痕内部では環状の、圧痕周辺には放射状の皮膜破壊に対応するクラックが生じ、環状クラックの膜厚依存性より破壊以外に皮膜が 10% 程度伸びること、放射状クラックは厚い皮膜において顕著な皮膜破壊面積に寄与することなどを見出した。

第 8 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上要するに、著者はマイクロインデンテーション法を新規に開発し、これを用いて環境、下地金属、および不働態皮膜自身など諸因子の観点から金属表面の脱不働態-再不働態化の機構と速度論を定性的および定量的に検討した。金属の脱不働態化の規模は下地金属および不働態皮膜の機械的性質、および両者の相関関係により決まる一方、再不働態化における電気化学反応は環境因子、下地金属添加元素、および組織などに強く依存することを示し、金属/皮膜/溶液のメカノエレクトロケミカルな特性により脱不働態-再不働態化挙動が決定されることを明らかにした。本研究により得られた知見は、金属材料の腐食に関する基礎的知識の蓄積および新規防食材料の設計に大いに寄与するものである。

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ある者と認められる。