

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630328

研究課題名(和文) 不働態皮膜の光誘起バンド間電子遷移に基づく改質と金属材料の耐食性強化

研究課題名(英文) Modification of passive films on metallic materials based on photo-induced excitation and improvement of their corrosion resistance

研究代表者

藤本 慎司 (FUJIMOTO, Shinji)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70199371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、不働態皮膜の半導体特性の調査と光誘起バンド間遷移に基づく不働態皮膜の改質を行った。ステンレス鋼およびニッケル合金表面に水溶液中で生成する不働態皮膜のバンド構造を明らかにし、バンド構造と不働態皮膜の光改質効果には相関があることが分かった。湿潤気相環境下では、ステンレス鋼不働態皮膜の膜厚は増加しCr分率は減少するが、光照射には膜厚の増加およびCr分率の低下を抑制する効果があることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The present work examined semiconductive properties of passive films on metallic substrates and modification of passive films based on photo-induced excitation. We revealed the band structures of passive films formed on stainless steel and nickel-based alloys in aqueous solutions. As a result, it was found that the photo-induced modification behavior of passive films can be attributed to the band structure of passive films. In humid atmospheric environments the thickness of passive film on a stainless steel increased and Cr fraction in the passive film decreased, but it was revealed that photo-irradiation can suppress the thickness increase and the decrease of Cr fraction in the passive film.

研究分野：環境材料学

キーワード：腐食防食 表面改質 半導体 電子構造 ステンレス鋼 ニッケル基合金 インピーダンス 光電気化学

1. 研究開始当初の背景

これからの構造用金属材料には人間の平均寿命をはるかに超える超長期の使用が期待されている。そのため、構造用金属材料には機械的強度のみならず、高耐環境性が必要とされる。水溶液・大気環境で使用される金属材料への耐食性付与には、合金元素添加による不働態皮膜の強化および表面被覆による環境遮断があり、前者は希少元素を必要とすること、さらにプロセスの複雑さゆえ製造コストが高騰しつつあること、後者は被覆材のコストや処理コストなどによりコスト高となるなどが課題とされている。そのため、低コストかつ低環境負荷を兼ね備える新規高耐食表面創製指針の確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、水溶液あるいは湿潤気相環境中で Fe-Cr 合金、ステンレス鋼、ニッケル基合金などの各種金属材料表面に生成する不働態皮膜が半導体として機能することを利用した、紫外光照射による光誘起バンド間電子遷移に基づく不働態皮膜の改質と耐食性強化について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの検討により紫外光照射による不働態皮膜の改質を見出している、水溶液環境については、不働態皮膜の電子構造解析を中心に行った。本研究では、Fe-Cr 合金およびニッケル基合金表面に水溶液環境にて生成する不働態皮膜の電子構造解析に光電気化学応答を用いた。酸性あるいは中性水溶液中で所定の電位に保持することにより生成した不働態皮膜に波長、すなわちエネルギーを制御した光を照射し、その際に生じた分極電流の変化を光電流として計測し、解析を行った。湿潤気相環境にて生成する不働態皮膜については、湿度および雰囲気制御した湿潤気相環境にてステンレス鋼表面に紫外光を照射し、光改質効果を不働態皮膜の組成、膜厚および電子構造の観点から評価した。不働態皮膜の組成評価には X 線光電子分光、膜厚評価にはエリプソメトリー、電子構造には電気化学インピーダンスを用いた。電気化学インピーダンス法は不働態皮膜を生成したのち、交流信号を印加してインピーダンスを測定し Mott-Schottky プロットにより皮膜の欠陥密度を算出することができる手法である。湿潤気相環境で生成した不働態皮膜は水溶液に接している際に変質することが懸念されることから、本研究では通常、用いられる水溶液中での測定を行うとともに、イオン液体中での電気化学インピーダンス測定法の確立を行った。光誘起バンド間電子遷移に基づく不働態皮膜の改質を効果的に行うためには不働態皮膜の電子構造の数値モデル化が必要である。本研究では、その基盤構築の第 1 段階として、皮膜構造が比較的簡単なタン上形成する酸化皮膜の電子構造につ

いて検討した。

4. 研究成果

水溶液環境にて、ステンレス鋼および Ni-Cr 合金表面に生成する不働態皮膜に、波長、すなわちエネルギーを制御した光を照射することにより生じる光電流を測定した。ステンレス鋼、Ni-Cr 合金ともに波長が長く低エネルギーの光を照射した際には光電流は発生せず、約 500 nm 付近より短い波長の光を照射した場合に光電流が発生し、光電流の向き(光電流が正か負か)および大きさは照射光エネルギーにより変化した。得られた光電流スペクトルを解析し、スペクトルは 2 つの異なる成分からなることを明らかにした。X 線光電子分光により明らかにした、不働態皮膜が 2 層構造であることから、光電流スペクトルを 2 つの成分に分離し、不働態皮膜の内層および外層の電子構造を推定した。その結果、ステンレス鋼および Ni-Cr 合金表面に生成する不働態皮膜のバンドギャップエネルギーは内層、外層とも同程度であることが分かった。光電流スペクトルの電位依存性を解析することにより推定した不働態皮膜の半導体の型は Ni-Cr 合金では酸性水溶液、中性水溶液ともに内層が p 型半導体的、外層が n 型半導体的挙動を示し、光電気化学応答では得られる応答は照射光エネルギーにより異なり、内層・外層両層からの場合と、外層のみの応答が得られる場合があることを明らかにした。一方、ステンレス鋼では酸性水溶液では Ni-Cr 合金と同様であったが、中性水溶液中ではバンドギャップエネルギーが異なる 2 つの n 型半導体が接合したような挙動を示した。ステンレス鋼および Ni-Cr 合金不働態皮膜は Cr が濃縮した組成となることが知られ、ステンレス鋼の方が紫外光照射により Cr 濃縮が促進されることが分かっている。これはステンレス鋼と Ni-Cr 合金に生成する不働態皮膜のバンド構造に違いに起因すると考えられる。すなわち、Ni-Cr 合金では、紫外光を照射しバンド勾配が変化しても、内層が p 型半導体であるためバンド勾配がカチオンの移動を促進することができず、Cr 濃縮を促進することが出来ない。一方、ステンレス鋼の場合では、中性水溶液中では内層は n 型半導体として振る舞いバンド勾配はカチオンの移動を促進することができ Cr 濃縮が促進されると考えられる。酸性水溶液中では、内層が p 型半導体であることが光電気化学応答から明らかにしているが、皮膜生成最初期段階においては n 型半導体的挙動を示したことから皮膜生成最初期に紫外光が照射されることによりバンド勾配が変化しカチオンの移動が促進されるとともに鉄イオンは酸性水溶液中では素早く溶解することから Cr 濃縮は中性水溶液中と比較して、さらに促進される。このように光誘起バンド間遷移に基づく不働態皮膜の改質には不働態皮膜の電子構造が重要であるため、効率的な改質を行うため

には不働態皮膜の電子構造をモデル化し最適な照射条件を探索することが必要である。そこで本研究では、皮膜生成条件を様々変えることにより生成したチタン酸化皮膜の電子構造を光電気化学応答およびインピーダンス法により検討した。皮膜生成条件を変えることにより、欠陥密度の変化など電子構造を変化させると、得られる光電流の過渡

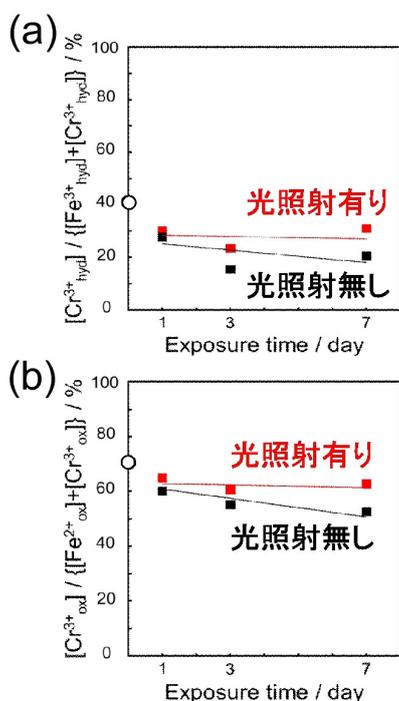


図1 酸素 100%湿度気中で生成する不働態皮膜中の Cr 分率；(a)水酸化物層、(b)酸化物層。

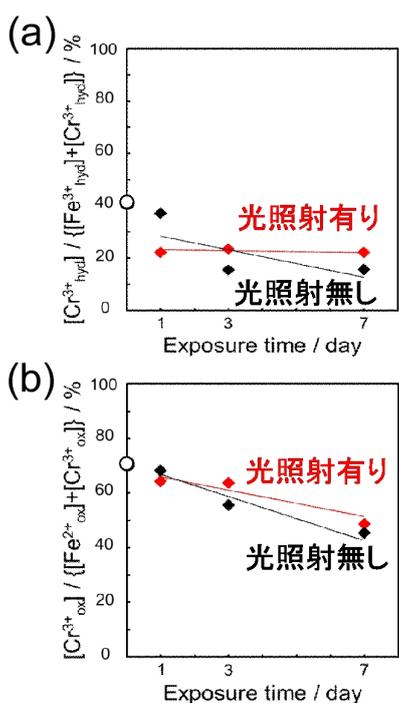


図2 窒素 100%湿度気中で生成する不働態皮膜中の Cr 分率；(a)水酸化物層、(b)酸化物層。

応答遷移が異なることが分かった。その遷移過程を定量的に記述するモデルを構築した。湿潤気相環境下での不働態皮膜の光改質については、雰囲気酸素あるいは窒素 100%とし、相対湿度を 95%一定となるよう制御した環境下でステンレス鋼表面に紫外光を照射することにより検討した。酸素 100%および窒素 100%の環境にて生成した不働態皮膜中の Cr 分率を、X線光電子分光により得られたスペクトルを用いて算出し、それぞれ図 1 および 2 に示す。図から、水酸化物層、酸化物層ともに、湿潤気相環境内への保持時間、すなわち紫外光照射時間の増加によって Cr 分率が減少し、下地金属組成に近づく傾向があることが分かる。紫外光照射によって Cr 分率が増加することも明らかとなった。また、この光効果は照射時間が長いほど大きいことが分かった。図 3 にエリプソメトリーにより見積もった不働態皮膜の膜厚を示す。

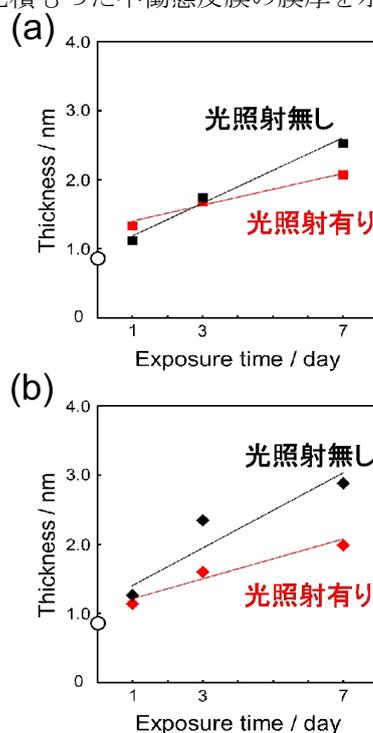


図3 不働態皮膜の膜厚の経時変化；(a)酸素 100%湿度気、(b)窒素 100%湿度気。

不働態皮膜の膜厚は図 3 より保持時間増加とともに増加していることが分かる。また照射により膜厚は減少する傾向が認められた。以上のように、湿潤気相環境における紫外光照射によって、不働態皮膜の組成および膜厚に変化があることが明らかとなった。照射による電子構造変化を解析するために電気化学インピーダンス測定を行い、Mott-Schottky プロットより皮膜の欠陥密度を算出した結果、照射によって欠陥密度が増加することが分かった。ステンレス鋼の不働態皮膜は、下地金属がイオン化し拡散することにより生成・成長する。下地金属の組成が常に一定、すなわち下地金属のイオン化の割合が組成比どおりであると仮定すると、水

溶液中では鉄イオンがクロムイオンより優先的に溶液へと拡散し、クロムが濃縮した不働態皮膜が形成する。ステンレス鋼の不働態皮膜の生成速度は極めて早いため、研磨時の水によってクロムが濃縮した皮膜がまず形成し、その後、湿潤気相環境に保持した場合、ステンレス鋼表面にはごく薄い水膜のみが存在し、金属イオンは水溶液中への拡散が困難である。したがって、下地組成比どおりにイオン化した金属は、そのまま下地組成比どおりに不働態皮膜となり、保持時間の経過とともに不働態皮膜の組成は下地組成へと近づき、Cr 分率が減少したと考えられる。紫外光照射の影響としては、光照射は点欠陥の導入により不働態皮膜内のイオンの移動を容易にし、それが Cr 濃縮を促進したと考察した。湿潤気相環境で生成した不働態皮膜の物性を水溶液中で評価する場合、測定中に不働態皮膜が変質してしまうことが懸念される。そのため、本研究では、イオン液体を用いた電気化学インピーダンス測定手法の確立を行った。まずイオン液体中に一定期間浸漬しても不働態皮膜の組成がほとんど変化しないことを確認した。また1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート中で電気化学インピーダンス測定を行い、イオン液体中での測定が不働態皮膜の電子構造に影響を及ぼさないことも明らかにした。水溶液中での測定によって電子構造がある程度明確になっている様々な水溶液環境で生成した不働態皮膜に対して、イオン液体中で電気化学インピーダンス測定を行い、不働態皮膜を生成した水溶液が異なれば皮膜の電子構造に差異があることを見出した。よって、不働態皮膜の電子構造評価の新しい手法を確立したと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

①W.-S. Kim, H. Tsuchiya, S. Fujimoto
“Electrochemical Characterization of Passive Films on Ni-based Alloys in Acidic and Neutral Solutions”
Materials Transactions、査読有、Vol. 56, No. 4, 2015, pp. 593-599.
10.2320/matertrans.M2014384

[学会発表] (計 4 件)

①K. Doi, S. Miyabe, S. Fujimoto
“The Role of Surface Adhering Organic Substances on Metal Dissolution and Repassivation during Cyclic Deformation of Ti-6Al-4V Alloy”
The Electrochemical Society, 2014年5月11日～16日、Hilton Orlando (Orlando, USA).

②藤本慎司

“不働態皮膜の電子構造と防食機構”
日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部、
2013年8月20日、愛媛大学(松山市・愛媛県).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本 慎司 (FUJIMOTO, Shinji)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70199371

(2) 研究分担者

土谷 博昭 (TSUCHIYA, Hiroaki)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50432513