



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 鉄鋼材料の使用環境における耐食性皮膜の状態分析とその性能発現機構の解明   |
| Author(s)    | 土井, 教史  |
| Citation     | 大阪大学, 2012, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/2519">https://hdl.handle.net/11094/2519</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | と い ち かし<br>土 井 教 史                              |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工学)   |
| 学位記番号      | 第 25504 号  |
| 学位授与年月日    | 平成24年3月22日                                       |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科マテリアル生産科学専攻                 |
| 学位論文名      | 鉄鋼材料の使用環境における耐食性皮膜の状態分析とその性能発現機構の<br>解明          |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教 授 藤本 慎司<br>(副査)<br>教 授 山下 弘巳 教 授 荒木 秀樹 |

#### 論 文 内 容 の 要 旨

鉄鋼材料表面には、使用環境と接する界面に反応生成物である腐食生成物層や酸化層が形成される。それら皮膜には、その環境での耐食性、反応性などの情報が集約される。本論文では、測定技術、解析技術の検討を行いながら、使用環境中に生成する耐食性皮膜の機能解明を目指した研究を行った。

第1章では、耐食性皮膜の機能発現機構解明を目指した材料表面、界面の評価方法について述べた。

第2章では、高塩分飛来環境での耐候性向上に及ぼすAl効果を検討するため、生成したさび層に対してラマン散乱分光法、Al K端XAFS法を用いた解析を行い、鋼材添加Alは、使用環境において化学的に安定で微細な $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOH型さびの形成作用を有することを明らかにし、Al作用により高塩分飛来環境で化学的に安定なさびを形成することで、その後の鋼材の腐食進行を抑制した結論した。

第3章では、メタルダスティング腐食が進行するCO成分を含む高温腐食環境下でのNi-Cr-Cu合金におけるCu添加効果検討のため、HAXPES法による非破壊分析を行った。Ni-Cr-Cu合金の酸化層-母材界面でCu偏析を確認し、その界面でのCu偏析がCOの解離性吸着を抑制することで耐食性を向上させるとの考え方の正当性を示した。

第4章では、腐食その場分析技術に関する研究を行った。

1節では、ウスタイト変態過程追跡のため、その場分析技術の検討を行った。鉄鋼材料の製造工程では、酸化層の脱スケール処理が行われる。スケールの下地鋼に対する密着性は、ウスタイト変態進行具合により異なることから、スケール変態過程は詳細に調べられている。しかし、その変態進行は早く、構造変化追跡例は少ない。本節では、放射光X線と大型2次元検出器を用いたX線回折法により、ウスタイトの等温変態挙動を検討した。その結果、本手法がスケール変態研究へ有効であること、Fisherらの変態モデルがスケール変態挙動を最もよく説明することを明らかにした。

第2節では、その場X線回折法によるさびの電気化学的相変化学挙動分析技術を検討した。大気腐食環境下での鋼の腐食は、さびが下地鋼に対する酸化剤として機能するエバンスモデルにより理解されている。しかしながら、このモデルで重要なさびの電気化学的還元挙動には有効なその場分析手法が少なく、詳しく検討されていなかった。新たに電気化学セルを開発し、放射光XRD法で最適な光学条件を検討することでさびの電気化学的相変化学挙動追跡技術を確立した。

第3節では、高温高圧水溶液下腐食その場局所分析技術を検討した。油井管や原子力分野の配管材料は高温高圧の水溶液腐食環境下で使用される。そのような高温高圧水溶液下での材料の腐食挙動を観察、分析できる高温高圧水下局所分光分析技術が必要とされた。高温高圧水に耐える分光分析セルを開発し、顕微ラマン散乱分光法に

よる腐食生成物局所その場分析を実現した。炭酸ガス含有高温高圧水溶液下での鋼材の腐食挙動解析に適用した結果、Cr添加効果を明らかとでき、本手法の有効性を示すことができた。

第5章では、本研究で得られた知見を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、鉄鋼材料の製造中ならびに使用中に生成する耐食性皮膜に対して、様々な測定技術・解析手法を開発し、さらにこれらを用いて耐食性皮膜の機能解明を行なっている。

第1章では、鉄鋼材料の表面や反応界面の評価方法について概説し、解決すべき課題を示している。

第2章では、塩分飛来環境における構造用材料の耐候性に及ぼすAlの効果について述べている。Al添加鋼表面に生成するさび層をラマン散乱分光法、Al K端 XAFS法を用いて解析し、Alが微細な $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ 型さびの形成を促進すること示し、Alの合金添加が塩分飛来環境で鋼材保護性を向上させることを明らかにしている。

第3章では、ガス改質プラントなど、メタルダスティングと呼ばれる激しい腐食が進行するCO成分を含む高温腐食環境下で、Ni基合金に添加されたCuの防食作用を検討している。Cuの詳細な存在状態を検討するため、HAXPES法により非破壊的な分析を実施し、Cuを含んだNi合金の酸化層-母材界面にCu偏析層が存在すること明らかにし、さらに界面でのCu偏析層がCOの解離性吸着を抑制することで耐食性を向上させる反応抑制モデルを提案している。

第4章では、環境中での材料表面の変化を評価するための3種の腐食その場分析技術の開発について述べている。

1節では、鉄鋼材料の製造工程でのウスタイトスケールの変態過程のその場分析技術の確立について述べている。鉄鋼材料の製造工程では高温環境で生成する酸化層が圧延工程での傷や設備の摩耗の原因となるため、脱スケール処理される。スケールの密着性は、ウスタイトの変態により変化すると考えられているが、この変態過程を放射光より得られるX線と大型2次元検出器を用いたX線回折法を用いてその場観察している。この手法により、スケール変態挙動をその場にてリアルタイムの詳細な解析を行なうことが可能であることを明らかにしている。

2節では、その場X線回折法によるさびの電気化学的相変化挙動のその場分析技術を検討している。大気環境での鋼の腐食に対して、さびが下地鋼に対して酸化剤として作用すると考えられている。しかし、さびの電気化学的還元挙動に対する有効な分析手法が少なく、詳細は明らかでない。その場分析用の電気化学セルを開発し、放射光をX線源とするXRD法を採用して、さびの相変化挙動のその場追跡技術を確立し、 $\beta\text{-FeOOH}$ が $\alpha\text{-FeOOH}$ より電気化学的に還元されやすいことを明らかにしている。

3節では、高温高圧水溶液中その場局所分析技術を検討している。油井や原子力発電などのエネルギー分野で用いられる材料は高温高圧水環境で使用されるが、高性能の材料を開発するために、高温高圧水環境での腐食挙動を直接観察・評価できる分析技術が必要とされている。高温高圧水に耐える分光分析セルを設計・作製し、顕微ラマン散乱分光法を用いた腐食生成物局所その場分析を実現している。本手法を炭酸ガス含有高温高圧水中での鋼材の腐食挙動解析に適用し、Crの効果によって腐食極初期より腐食生成物の生成挙動に差異があることを明らかにしている。

第5章は、結論であり、本論文の内容を総括している。

以上のように、本論文は鉄鋼材料の耐食性皮膜の環境中における状態分析方法について検討し、その性能発現機構の解明に応用できることを示しており、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。