



Title	ステンレス鋼の耐食性および不働態皮膜生成に及ぼすフッ化物イオンの影響に関する研究
Author(s)	山崎, 修
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42113
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	やま ざき 山 崎 おさむ 修
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 4 3 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学 位 論 文 名	ステンレス鋼の耐食性および不働態皮膜生成に及ぼすフッ化物イオンの影響に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 柴 田 俊 夫 (副査) 教 授 原 茂 太 教 授 永 井 宏 講 師 藤 本 慎 司

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ステンレス鋼の耐食性、とくに局部腐食に及ぼすフッ化物イオンの影響を明らかにし、さらに不働態皮膜の生成に関するフッ化物イオンの作用を検討することによって、ステンレス鋼表面に高耐食性不働態皮膜を生成させる表面処理法について研究したものであって、全6章よりなる。

第1章ではステンレス鋼の腐食挙動および不働態化処理に及ぼすフッ化物の影響を調査するとともに、不明な点を抽出し、研究の目的を明らかにしている。

第2章ではフッ化物イオンが関与したステンレス鋼の腐食事例として、火山性環境である鹿児島(桜島)における大気暴露試験について述べている。火山性環境においてステンレス鋼の耐錆性が劣化する原因は、火山灰の堆積によるすき間の形成と、火山灰からの溶出成分である F^- による耐全面腐食性の劣化であることを明らかにしている。

第3章では SUS304 鋼を用いて、孔食に及ぼす F^- の影響について調べている。NaF 溶液中では孔食は発生せず、全面溶解が生じ、また F^- は Cl^- 起因の孔食を促進しないことを明らかにしている。

第4章では SUS304 鋼のすきま腐食に及ぼす F^- の影響について調べ、NaF 溶液中ではすきま腐食は発生せず、また Cl^- 起因のすきま腐食を抑制することを明らかにしている。すきま内溶液組成を解析することによって、 F^- はすきま内溶液の pH 低下を抑制し、さらに Cl^- の濃縮も抑制することを明らかにしている。この抑制作用が、 F^- と金属イオンの錯形成反応および Cl^- と F^- のクーロン力による反発作用によるものと推論している。

第5章では、フッ化物水溶液を用いた不働態化処理方法について検討し、微量フッ化物含有硝酸不働態化処理では、 $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HNO}_3 + 5 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaF}$ での浸漬処理によって、SUS304 ステンレス鋼の耐孔食性が飛躍的に上昇することを明らかにしている。この耐孔食性の向上は、 F^- が不働態皮膜中に侵入して、皮膜内および母材金属中の Fe と錯体を形成し、優先的に Fe を溶出させ、その結果として皮膜中の Cr 濃度を上昇させ、同時に皮膜厚さを増大させるためであることを明らかにしている。二段硝酸不働態化処理においては、1 段浸漬処理として、 $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HNO}_3 + 5 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaF}$ 溶液、2 段浸漬処理として $7.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HNO}_3$ 溶液の組み合わせによって、孔食電位の最高値が得られることを明らかにしている。1 段浸漬処理での F^- による Cr 濃縮の促進効果を硝酸の高酸化性作用を利用した 2 段浸漬処理によってさらに促進できることを明らかにしている。pH を変化させたフッ化物水溶液中での定電位電解処理では、pH1.8、 -0.4 V において耐硫酸腐食性の優れた不働態皮膜を生成することを見出している。不働態皮膜中の Cr 濃度の上昇によって耐食性が増大することを XPS 解析から明らかにしている。

酸性溶液中ではフッ化物イオンがFeの活性溶解を促進し、不動態皮膜中へのCrの選択濃縮が生じることをアノード分極測定によって明らかにしている。

第6章において以上の結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

ステンレス鋼は、その優れた耐食性や意匠性から、厨房機器、台所食卓用品などの日用品から、さらに自動車、電気、産業機械、建築、原子力関連設備などのさまざまな分野で幅広く使用されている。使用用途の拡大とともに、従来知られていなかった腐食事例が生じるようになってきた。本論文は自動車外装部品であるステンレス鋼製モール部品の火山地域での発錆が、火山降下物中のフッ化物イオンによって生じることを明らかにするとともに、このフッ化物イオンの全面腐食加速効果を応用した高耐食性不動態皮膜生成法を研究したものであって、主な成果は次のとおりである。

- (1) 火山性環境である鹿児島（桜島）においてステンレス鋼が発錆する事例について実地調査を行うとともに、SUS304鋼、430鋼、430M鋼、およびクロムめっき430M鋼を用いて、実地暴露および実験室試験によって原因究明を行い、発錆原因が火山灰の堆積によるすき間の形成と、火山灰からの溶出成分である F^- による耐全面腐食性の劣化であることを明らかにし、さらにクロムめっき430M鋼がすぐれた耐発錆性を有することを明らかにしている。
- (2) SUS304鋼について、孔食に及ぼす F^- の影響について調査し、NaF溶液中では全面溶解が生じて、孔食は発生しないことを明らかにしている。さらにすきま腐食に及ぼす F^- の影響について調べ、NaF溶液中ではすきま腐食は発生せず、また F^- は Cl^- 起因のすきま腐食を抑制することを明らかにしている。すきま内溶液組成を解析することによって、 F^- はすきま内溶液のpH低下を抑制し、さらに Cl^- の濃縮も抑制することを明らかにしている。この抑制作用が F^- と金属イオンの錯形成反応および Cl^- と F^- のクーロン力による反発作用によるものと推論している。
- (3) F^- イオンの全面腐食加速性に着目して、ステンレス鋼の高耐食性不動態皮膜形成法について研究している。すなわち微量フッ化物含有硝酸不動態化处理によって、SUS304ステンレス鋼の耐孔食性が飛躍的に上昇することを明らかにしている。また、最初に微量フッ化物含有硝酸不動態化处理を行い、さらに硝酸不動態化处理を用いる二段階硝酸処理法によって、孔食電位の最高値が得られることを明らかにしている。これらの耐孔食性の向上は、 F^- が優先的にFeを溶出させ、その結果として皮膜中のCr濃度を上昇させ、同時に皮膜厚さを増大させるためであることを明らかにしている。またフッ化物水溶液中で特定電位における定電位電解処理によって耐硫酸腐食性に優れた不動態皮膜が得られることを見出している。

以上のように、本論文は火山地域におけるステンレス鋼の発錆が火山灰の堆積によるすき間形成と火山灰中のフッ化物イオンによる全面腐食の加速によることを明らかにし、さらにフッ化物イオンの全面腐食加速性を応用して、ステンレス鋼表面に高耐食性不動態皮膜を生成させる新たな表面処理法を開発したものであって、材料工学とくに環境材料学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。