



Title	Study on the Characterization of Passive Films Formed on Austenitic Stainless Steels under Atmospheric Environments
Author(s)	鄭, 楽薫
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59919
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	鄭 楽 薫 (Rock-Hoon Jung)
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 2 0 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 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生産科学専攻
学 位 論 文 名	Study on the Characterization of Passive Films Formed on Austenitic Stainless Steels under Atmospheric Environments (大気環境にてオーステナイト系ステンレス鋼に生成する不働態皮膜に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 藤本 慎司 (副査) 教 授 中谷 亮一 教 授 宇都宮 裕

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、大気環境にてオーステナイト系ステンレス鋼に生成する不働態皮膜の組成や構造について調査するとともに、それらに及ぼす大気環境因子の影響について検討した。

第1章では、本研究の背景及び目的を述べた。

第2章では、大気環境中の湿度および温度の変化がステンレス鋼表面に生成する不働態皮膜の組成・構造に及ぼす影響をX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いて明らかにするとともに、ステンレス鋼表面に生成する水膜に含まれる塩化物イオンが不働態皮膜に及ぼす影響についても検討した。湿潤大気環境にてステンレス鋼に生成する不働態皮膜は水溶液中で生成するものと異なり、Fe酸化物が多いことが分かった。相対湿度30-70%の場合、Feの酸化が湿度の影響により加速され、さらに相対湿度が70%以下では試料表面にFeの選択溶解が生じるための、十分な水膜が形成されないため時間経過とともにCr濃度は減少すると考えられる。一方、相対湿度が90%のときには、下地金属中では約18%であるCr濃度が、不働態皮膜中では40%近くまで濃縮した。これは、相対湿度90%では70%以下の相対湿度と異なり、試料表面に水膜が形成し不働態皮膜のFeは選択溶解し、実験終了後水洗によって系外に排出されることによって生じたと考えられる。水膜中に塩化物イオンが含まれる場合では、塩化物イオンによってFeの選択溶解が加速され、不働態皮膜中のCr分率もさらに増加した。その際、相対湿度が70%以下の場合において、孔食の発生が確認された。これは相対湿度が70%以下では水膜が徐々に乾燥して水膜中の塩化物濃度が増加し、孔食が起こる臨界塩化物濃度を超えたためであると考えられる。

第3章では、乾湿繰り返し環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼不働態皮膜の組成・構造について検討した。乾湿繰り返し環境では不働態皮膜の厚さはほぼ一定であったが、組成は著しく変化した。不働態皮膜の酸化物層中のCr分率は乾湿のサイクルによらず約30%で一定となった。乾湿繰り返し初期にはCrの優先酸化と水膜中のOH⁻によるFeの選択溶解によって不働態皮膜にCrが濃縮した。しかしながら、水膜中に溶解したFe(OH)_{aq}は乾燥時に沈殿するため、不働態皮膜の水酸化物層のFe分率はサイクルの増加とともに増加した。一方、塩化物を含む水膜の場合、乾湿繰り返し環境では酸化物層中のCr分率は約35%、水酸化物層では25%で一定となった。また、Type316ステンレス鋼に生成する不働態皮膜はType304ステンレス鋼より皮膜中のCr濃度が低くなった。Type316ステンレス鋼にはType304ステンレス鋼より安定な不働態皮膜が形成するため、乾漆繰り返し環境において、皮膜中のFe

の溶解が抑制されType304ステンレス鋼よりCr分率が低くなったと考えられる。

第4章では、環境中の酸素濃度変化がステンレス鋼表面の不働態皮膜に及ぼす影響とともに様々な汚染物を含む水膜の影響についても検討した。さらに、生成した不働態皮膜の耐食性についても調査した。本実験の温度で、NaCl、MgCl₂、CaCl₂は平衡相対湿度以上になると飽和塩の水膜が生成し、その厚さは相対湿度が増加するほど増加すると考えられる。従って、それぞれの塩類を含む水膜厚さはCaCl₂ > MgCl₂ > NaClとなる。水膜が薄いほど不働態皮膜の生成速度が速くなるため、不働態皮膜の厚さはNaCl > MgCl₂ > CaCl₂の順となったと考えられる。一方、酸素分圧が高いほうが不働態皮膜は厚くなった。酸素の拡散速度、あるいは飽和酸素濃度も不働態皮膜の成長に影響することが考えられる。Na₂SO₄のSO₄²⁻は安定な不働態皮膜を形成し、NH₃を含む水膜ではpHの上昇によって不働態皮膜は厚くなることが分かった。恒温恒湿環境に暴露した試料などの動電位孔食電位を測定した結果、孔食電位と皮膜中Cr濃度とは概ね対応していることが分かった。しかし、塩化物を含む水溶液を滴下した場合に、正規分布から外れて高い孔食電位を示す場合があり、塩化物イオンが存在する水溶液環境では塩化物イオンのFe錯体形成によるCr濃縮促進がより強固な不働態皮膜を生成していることが示唆された。

第5章では、本研究で得られた知見を結論として総括した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、大気環境にてオーステナイト系ステンレス鋼に生成する不働態皮膜の組成や構造を調査するとともに、ステンレス鋼の耐食性に及ぼす大気環境因子の影響について検討している。

第1章では、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、大気環境に暴露したステンレス鋼表面に生成する不働態皮膜の組成と構造に及ぼす温度、湿度および微量塩化物の影響をX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて検討している。相対湿度30-70%の場合、暴露試験中での不働態皮膜の組成・厚さの変化は少ないが、相対湿度が90%のときにはステンレス鋼表面に水膜が形成して不働態皮膜中のFeが選択溶解する。その結果、Cr濃度は下地鋼中では約18at.%であるのに対し、不働態皮膜中ではカチオン分率が40%近くまで濃縮する。さらに水膜中に塩化物が含まれる場合、塩化物イオンはFeの選択溶解を加速し、不働態皮膜中のCr分率がさらに増加することを明らかにしている。一方、相対湿度が70%以下では、孔食発生を確認している。相対湿度70%以下では水膜が乾燥して塩化物濃度が孔食発生の臨界値を越えたと考察している。

第3章では、乾湿繰り返し環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼不働態皮膜の組成と構造を検討している。不働態皮膜酸化物層中のCr分率は乾湿のサイクルによらず約30%で一定となる。一方、繰り返し初期ではCrの優先酸化と水膜中のOH⁻によるFeの選択溶解によってCrが不働態皮膜に濃縮する。しかしながら、水膜中に溶解したFe(OH)_{aq}は乾燥時に沈殿するため、不働態皮膜水酸化物層中のFe分率は乾湿サイクルとともに増加する。一方、塩化物を含む水膜の場合、乾湿繰り返し環境では酸化物層中のCr分率は約35%、水酸化物層中では約25%で一定となる。また、Type316ステンレス鋼に生成する不働態皮膜はType304ステンレス鋼より皮膜中のCr分率が低い。Type316ステンレス鋼にはType304ステンレス鋼より安定な不働態皮膜が形成するため、乾湿繰り返し環境において、皮膜中のFeの溶解が抑制されてType304ステンレス鋼よりCr分率が低くなったと考察している。

第4章では、環境中の酸素濃度変化と汚染物の影響を検討しているとともに、耐食性についても調査している。NaCl、MgCl₂、CaCl₂は大気に接すると平衡相対湿度以上で飽和塩の水膜を生成し、その厚さは相対湿度が大きいほど増加する。従って、各種塩類を含む水膜厚さはCaCl₂ > MgCl₂ > NaClとなる。水膜が薄いほど酸素の供給が促進され不働態皮膜の生成速度が速くなり、不働態皮膜の厚さはNaCl > MgCl₂ > CaCl₂の順になると考察している。一方、酸素分圧が高いほうが不働態皮膜は厚くなることを確認している。また、SO₄²⁻は安定な不働態皮膜形成を促進することを明らかにしている。さらに、恒温恒湿環境に暴露したステンレス鋼の動電位孔食電位を測定した結果、孔食電位は皮膜中Cr濃度の増加にもない貴に変化することを明らかにしている。一方、塩化物が水膜に含まれる場合、孔食電位は通常見られる正規分布より外れて高い値を示す場合があり、塩化物イオンがFeとの錯体を形成して水膜中への溶解度を増し、Cr濃縮を促進してより強固な不働態皮膜を生成していると結論付けている。

第5章では、本研究で得られた知見を結論として総括している。

以上のように、本論文では大気環境でステンレス鋼に生成する不働態皮膜の厚さと組成が相対湿度や汚染物により変化し、耐食性の変化をもたらすことを明らかにしている。これらの成果は耐食性金属材料の腐食機構の解明や耐環境性に優れた材料の開発に応用できることが期待され、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。