

# 論文の要旨

題 目 : Research on advancement of electropolishing technology and development of uniform and dense chromium oxide film formation technology

(電解研磨技術の高度化と均一で緻密なクロム酸化物による皮膜形成技術の開発に関する研究)

氏名 川見 和嘉

本論文では、代表的な耐食性鋼種である SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼について、耐食性や耐水素脆性を付与するため湿式処理を主体とする表面処理を適用する。本来優れた耐食性を発現するステンレス鋼であるが、使用環境によっては腐食に伴う劣化を生じ、配管・容器の寿命を左右するような看過できない問題を抱えている。特に、海岸地帯や寒冷地など厳しい環境下に長期間暴露される構造物の場合、海水や海塩粒子の付着によりステンレス鋼表面に孔食を生じる。また、屋外敷設のプラント構造物などは現地で溶接されることが多く、ステンレス鋼の溶接箇所では、加熱に伴う酸化スケールの発生によって、耐食性が著しく損なわれる。石油天然ガス等を輸送する鋼管においては、含有する水分や硫化水素によって内面に水素誘起割れを生じることがある。そこで、新規な手法による不動態皮膜の被覆形成を試み、構造物を想定した耐食性向上や水素感受性について検討した。被覆形成された不動態皮膜について、XPS 分析や TEM 解析などによる詳細な構造の解明を行った。本論文の各章の簡単な説明は以下の通りである。

第1章では、プラント構造物などに使用されるステンレスの耐食性や耐水素脆性に関する現在の研究背景を紹介する。また、本章では、これまでの研究におけるステンレスの湿式処理を主体とする表面処理のレビューについても行った。

第2章では、SUS304 ステンレス鋼に対して、新規な手法による不動態皮膜の被覆形成を試み、その耐食性向上について検討した。具体的には、SUS304 ステンレス鋼の表面に均一な皮膜の形成を促進するため硫酸、リン酸、メタンスルホン酸からなる電解液組成による電解研磨と化学酸化・陰極電解・不動態化などの併用による酸化処理を検討した。被覆形成された不動態皮膜について、膜厚および元素の分布の観点から膜の構造を、孔食電位を指標とする耐食性を調べ、さらに皮膜の形成モデルについて考察した。その結果、以下の知見が得られた。電解研磨液の従来組成成分の硫酸をメタンスルホン酸に置き換えることで被処理物の表面粗さが低下する。電解研磨液の粘性を上げることで被処理物表面の平滑化が促進されると推察される。一連の逐次処理の結果、被覆形成された皮膜は厚さ 250~300 nm で、三価の Cr を主体とした酸化物で構成されている。化学酸化および陰極電解処理の結果、急激な孔食から緩やかな全面腐食に変化する。逐次処理を進めるほどに耐食性が向上しており、皮膜は不動態として機能する。一連の処理の中でも特に皮膜を厚膜化する工程が耐食性向上に寄与する。

第3章では、第2章で検討した同様の組成を用い皮膜の厚膜化、均一化および緻密化に適する条件で処理し、SUS304 ステンレス鋼に成膜した皮膜の水素脆化抑制効果を調べるため、処理条件の異なる試験片に対して 110MPa の高圧水素中で SSRT 試験および水素透過試験などを実施した。SUS304 熱延試験片の SSRT 試験の結果、0.2%耐力  $\sigma_{0.2}$  および引張強度  $\sigma_B$  は表面処理によって差がなかったが、伸びと絞りには明確な差があり、未処理、電解研磨、不動態化処理の順に大きくなった。一連の逐次処理を施した試験片の破断面は、典型的な延性のようなディンプル構造を示し、相対絞り (RRA) は 0.88 であった。ま

た、形成した皮膜が剥離しなかったことから、皮膜と SUS304 表面との密着性は良好と思われる。

水素ガス透過率試験は、水素ガス圧 400 kPa の条件下で 573 K、673 K、773 K で行った。皮膜を形成した SUS304 試験片の水素透過率の推定値は、773 K において、 $2.8 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ 、皮膜なしは  $2.2 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$  であった。水素透過性試験の結果、SUS304 試験片上に形成した皮膜は水素透過率が低いことがわかった。また、断面 TEM 像から、皮膜は 10~20 nm のポイドを多く含む緻密な微細構造を有していることがわかった。このことから、一連の逐次処理によって形成された皮膜は SUS304 の水素バリアとして有効であることがわかった。

第 4 章では、プラント構造物を想定し、ステンレス鋼製パイプ/容器の溶接継手において、水素バリア機能を発揮する表面処理技術について検討した。第 2 章で検討した同様の組成を用い皮膜の厚膜化、均一化および緻密化に適する条件で処理した SUS304 鋼の溶接試験片について水素ガス透過抑制を確認した。その結果、以下の知見が得られた。溶接試験片における皮膜の被覆形成による表面処理を施すことで、水素バリア性を発揮することが確認できた。基材の水素透過率は、573 K において、 $2.51 \times 10^{-12} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$  であったが、この基材に表面処理を施すことで、 $2.02 \times 10^{-14} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$  となり、約 1/100 に水素透過率を低減することを確認した。XPS による解析の結果、非溶接個所と溶接個所の被覆形成された酸化皮膜は厚さ 290 nm で、バルク材より 10 at%程度クロムの含有量が増え、表面処理によってクロム酸化物となったと考えられる。断面 TEM 観察及び EDS 分析を行った。非溶接個所と溶接個所の被覆形成された皮膜の厚さは、220~300 nm で、皮膜内には 10 nm 程度の多数の空孔が認められた。この空孔は相互に連結していない。このような空孔が多数あることで、空孔界面が水素トラップサイトの役割を担い、結果として水素拡散抑制につながっているものと推察される。皮膜の化学組成は Cr と O を主体とする。EDS 分析では、皮膜及び基材表面の断面方向の元素分布に偏析は認められなかった。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括し、本研究の今後の課題や展望を詳述する。