

R5 年度 博士論文

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

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

主査 : 荻 崇 教授
副査 : 木原 伸一 准教授
副査 : 駒口 健治 准教授
副査 : 平野 知之 助教授

令和 5 年 6 月 19 日

広島大学大学院先進理工系科学研究科

化学工学プログラム

川見 和嘉

目次

第1章 緒言

1.1 プラント構造物の腐食とその対策	5
1.1.1 プラント構造物の現状と腐食課題について	5
1.1.2 プラント構造物の腐食対策について	6
1.2 水素エネルギーの利活用について	8
1.2.1 水素エネルギー利活用の現状と課題	8
1.2.2 高圧ガス保安法について	10
1.2.3 水素脆化について	11
1.2.4 水素ガス配管など接続方法における課題	12
1.2.5 水素インフラ技術基準（鋼種拡大）の開発動向	14
1.3 これまでの研究成果	18
1.4 本研究の目的	22
1.5 参考文献	25

第2章 電解研磨処理と化学酸化・陰極電解処理の併用により不動態

皮膜を被覆形成した SUS304 ステンレス鋼の耐食性

2.1 はじめに	27
2.2 実験方法	28
2.2.1 供試材について	28
2.2.2 電解研磨処理について	28
2.2.3 電解研磨処理後の表面粗さの評価について	28
2.2.4 化学酸化・陰極電解・養生処理について	29
2.2.5 皮膜の構造解析について	31
2.2.6 皮膜の耐食性評価について	31
2.3 結果および考察	32
2.3.1 電解液の粘性が電解研磨処理の平滑化に及ぼす影響	32
2.3.2 形成された皮膜の構造	36
2.3.3 形成した皮膜が耐食性に及ぼす影響	39
2.3.4 不動態皮膜の形成モデル	41
2.4 まとめ	43
2.5 参考文献	44

第3章 SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼に被覆したクロム酸化物 による皮膜の水素バリア性評価

3.1	はじめに	45
3.2	実験方法	46
3.2.1	供試材	46
3.2.2	試験片の処理方法について	47
3.2.3	高圧水素環境における SSRT 試験および皮膜の SEM 解析	47
3.2.4	水素ガス透過試験	48
3.2.5	TEM による皮膜の構造解析	48
3.2.6	ナノインデンテーションによる機械的特性評価	49
3.3	結果および考察	50
3.3.1	高圧水素環境における皮膜の耐水素脆性について	50
3.3.2	形成された皮膜の水素透過率	58
3.3.3	形成された皮膜の構造	58
3.3.4	形成した皮膜が機械的特性に及ぼす影響	59
3.4	まとめ	60
3.5	参考文献	61

第4章 溶接した SUS304 への INCO 法を主体とするクロム酸化物の皮膜 形成による水素透過性に及ぼす影響

4.1	はじめに	62
4.2	実験方法	62
4.2.1	供試材	62
4.2.2	電解研磨処理	63
4.2.3	皮膜形成処理	64
4.2.4	水素透過率の測定	64
4.2.5	皮膜の構造解析	65
4.3	結果および考察	66
4.3.1	電解研磨処理による溶接試験片の平滑化	66
4.3.2	SUS304 に被覆した皮膜における水素透過メカニズム	66
4.4	まとめ	73
4.5	参考文献	74

第 5 章 結言 75

謝辞 78

第1章 緒言

1.1 プラント構造物の腐食とその対策

1.1.1 プラント構造物の現状と腐食課題について

ステンレス鋼は表面に自然形成される Cr 酸化物からなるナノメートルオーダーの不動態皮膜によって被覆され、優れた耐食性を発現する¹⁻³⁾。化学プラントにおける主要な装置材料として、配管や容器部材として多用されてきた。石油化学コンビナートをはじめ発電所等に代表されるエネルギー関連プラント設備は海浜地区に建設されることが多く、海塩粒子の付着による孔食やすき間腐食を生じやすい。そして、これら腐食の進行に伴う強度低下に対する安全対策が重要な課題となっている⁴⁻⁷⁾。

その背景として化学工場などのプラント構造物において 1970 年代における世界的な腐食損失調査への関心の高まりがあった。我が国においても腐食防食協会および日本防錆技術協会を中心として 1976~77 年に腐食損失調査委員会が設けられ、防食方法に着目して生産・製造面から推定する方法(Uhlig 方式)および個別の使用分野からみる方法(Hoar 方式)によって腐食損失が推定された⁸⁾。各国における腐食による経済的損失⁹⁾は、GNP(Gross National Product:国民総生産)の 3~4 %にも及ぶ莫大なものであった。日本における腐食損失調査は直接経費のみの推定であったが、それでも GNP の 1.8% (約 5 兆円強) にも達する巨額な損失が生じていることが明らかとなった。このような調査を契機として、国民経済上から、また省資源、省エネルギーの観点から腐食防食に関する知識の啓蒙と研究開発の重要性が認識されることとなった。図 1-1 に 2004 年にまとめられた、ある化学工場のプラント腐食事例の腐食形態別による比率を示す。

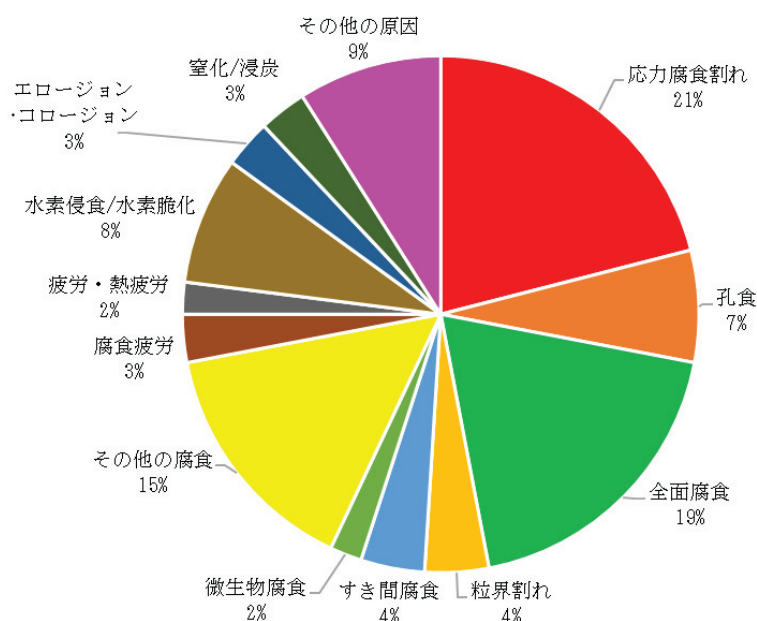


Fig.1-1 化学プラントの腐食事例比率 (2004) ¹⁰⁾

この場合、全面腐食（19%）、水素浸食/水素脆化（8%）、孔食（7%）、すき間腐食（4%）、というように、ステンレス鋼特有の腐食要因が約40%を占める重大な事例となっていることから、あらためてその課題への対応が急がれる。

1.1.2 プラント構造物の腐食対策について

プラント構造物の腐食対策の一般的な方法として、ステンレス鋼の使用の他、塗装、めっき、化成処理といった電氣的・化学的の表面技術による腐食防止などがある。特に耐腐食性や耐熱性が求められる場合、ステンレス鋼の使用頻度が高まっている。現状で汎用かつ代表的な材料を以下の表 1-1 にまとめる。

Table 1-1 プラント構造物に使用される汎用的なステンレス材料とその特徴

種類	特徴
SUS304	一般的に使用されるステンレス鋼の中で最も一般的な材料である。耐食性、耐熱性、強度があり、比較的低価格で調達できるため、構造物や配管、容器などに幅広く使用される。
SUS316	SUS304 よりもクロムとニッケルの含有量が多く、耐食性が高い特徴がある。塩水や酸性の液体に対して優れた耐性を持ち、海水や化学薬品を扱う設備、配管、タンクなどに使用される。
SUS310S	高温での耐熱性に優れたステンレス鋼で、高温炉や熱交換器、炉の内部構造物などに使用される。また、耐酸性にも優れており、酸性液体を扱う設備にも使用されます。
SCS13	炭素鋼に比べて耐食性が優れており、食品、医薬品などの加工に使用される。また、低温や高温の環境でも性能を発揮するため、冷蔵庫や熱交換器の内部構造物などに使用される。

これらのステンレス鋼の種類は、対象とする設備の種類や使用環境に応じ適切に選ぶことが重要であるが、現状腐食の進行による経年劣化において十分な対応策とはなっていない。そのため、さらに耐久性向上を図ることを目的に Ni, Mo, N 等の有効元素を高濃度に配合したステンレス合金の開発¹¹⁻¹⁴⁾が行われ、現在多くの種類の製品が上市されている。しかし、汎用ステンレス鋼の SUS304 などと比べ、高合金化に伴い総じてコスト高となるため、経済的な実用材料とは言いがたい（表 1-2 に高合金化にて上市されている代表的なステンレス鋼を示す）。

Table 1-2 高合金化にて上市されているステンレス鋼

種類	代表成分	メーカー
フェライト系	25 %Cr-3 %Mo 以上を含む	川崎製鉄 昭和電工 山陽特殊製鋼など
オーステナイト系	20 %Cr-24 %Ni-5 %Mo 以上を含む	Allegheny 住友金属工業 山陽特殊鋼など
高 N オーステナイト系	20 %Cr-17 %Ni-4 %-3 %Mo-0.1 %N 以上を含む	NKK 川崎製鉄 神戸製鋼所など
2 相系	25 %Cr-6 %Ni-3 %Mo-0.1 %N 以上を含む	神戸製鋼所 山陽特殊鋼 日本ステンレスなど

また SUS304 などの汎用性のある材料に対して耐食性を向上させるために、不動態皮膜の性能向上を目的とした硝酸処理に代表される種々の浸漬処理法も検討されている¹⁵⁻¹⁷⁾。湿式処理法はプラント構造物のような複雑形状にも対応しやすく、高合金化されたステンレス鋼より安価な製造コストが見込めるため、より効果的な表面処理技術の開発が望まれている。

1.2 水素エネルギーの利活用について

1.2.1 水素エネルギー利活用の現状と課題

燃料電池，航空宇宙，原子力，エネルギー輸送などの水素エネルギー利用分野におけるわが国の産業競争力強化，エネルギー安定供給，環境問題の解決のため，様々な水素利用技術開発がなされ，水素の輸送・貯蔵などの分野で圧縮水素ガスや液体水素に関わる製品部材が供給されている。水素・燃料電池関連の市場規模としては国のエネルギー基本計画の中では，我が国だけでも2030年に1兆円程度，2050年に8兆円程度に拡大するとの試算がある。その詳細を図1-2に示す。

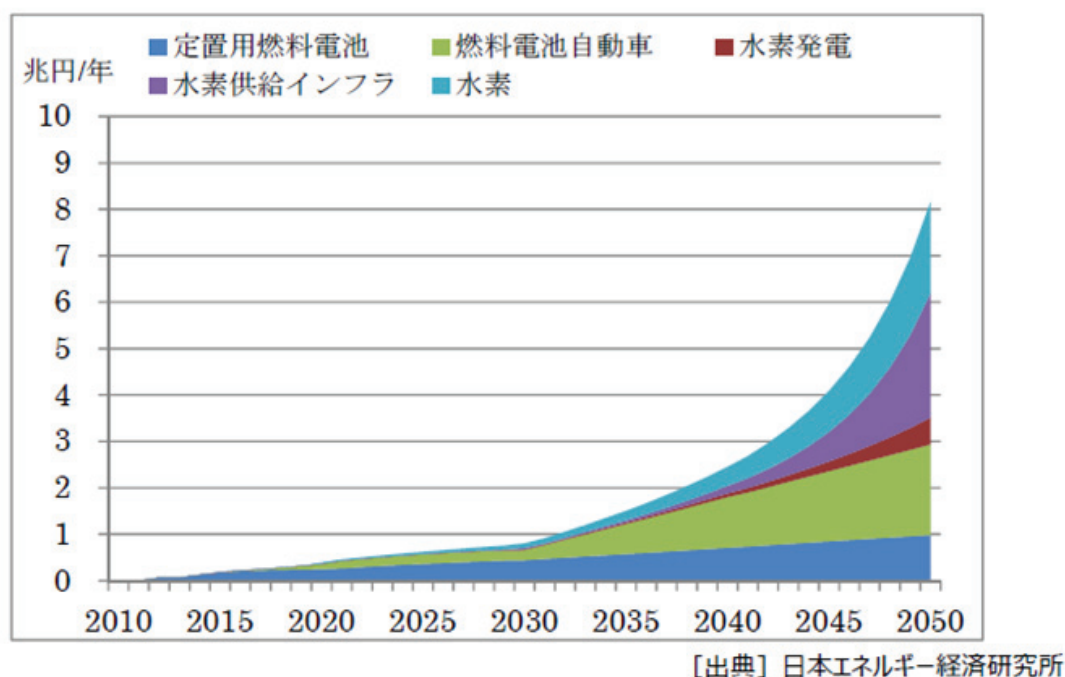


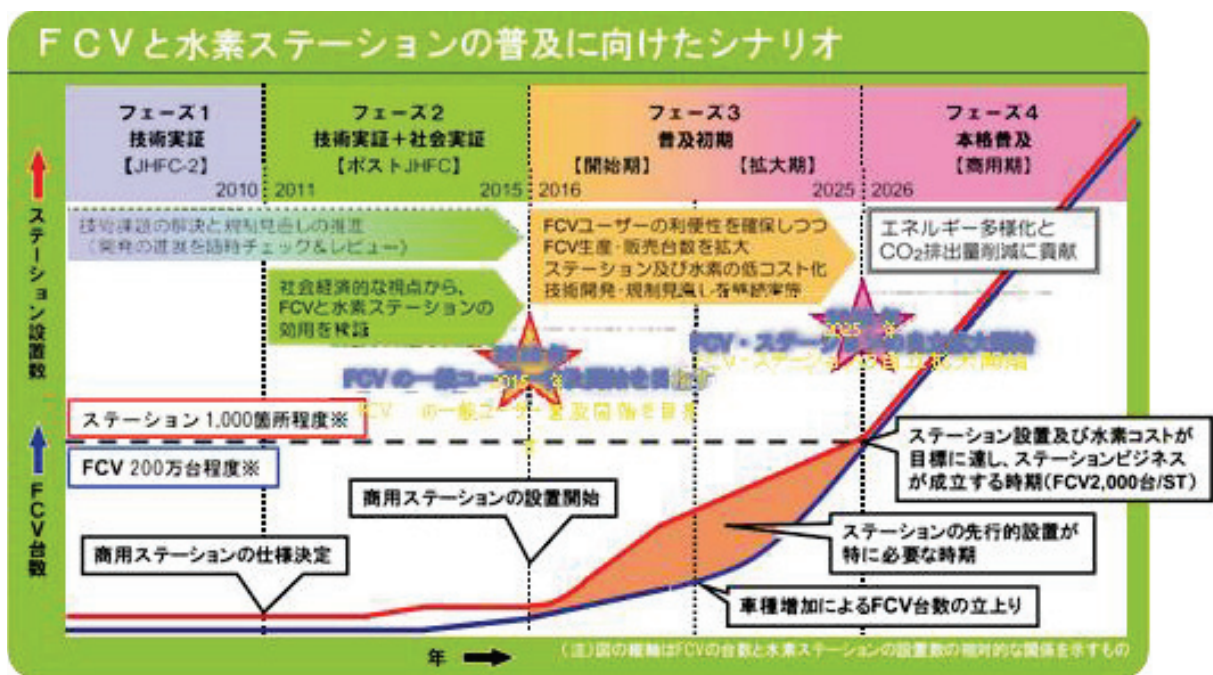
Fig.1-2 我が国における水素・燃料電池関連の市場規模予測

個別に見ると，定置用燃料電池についてはエネルギー基本計画（2014年3月閣議決定）や日本再興戦略改訂2015（2015年6月閣議決定）においても確認されたとおり，2020年に140万台，2030年に530万台の導入を引き続き目標として掲げる。価格も2009年の市場投入当初は300万円程度であったユーザー負担額（設置工事費込み）は，現在，PEFC型で概ね140万円程度と半減以下の水準まで到達している。補機関係は全体の費用の内20%を占めている状況である。政府の定めたエネルギー基本計画（2014年4月11日閣議決定）では，水素の優れた特徴を踏まえて，水素社会を目指した取り組みを加速するため，水素の安定的な供給に向けた貯蔵・輸送技術の開発の推進が示されている。例えば，水素エネルギーを大量に陸上で輸送する手段としてパイプラインが挙げられている。我が国でも既にコンビナート内に低圧の水素パイ

ラインが敷設され、欧米においては大規模・長距離の水素パイプラインや高圧のパイプラインが敷設されている。

経済産業省の「水素利用社会システム構築実証事業」の一環として北九州市に整備された「水素タウン」では1.2kmの鋼管(SGP製)パイプラインで耐久性評価が進められている(NEDO水素エネルギー白書(2015年2月))。そこでは、効率的に水素を供給・利用する実証試験を行い、将来につながる水素タウンを検証するとともに、実証データの収集や技術的課題、運用面での課題抽出を行っている。公道に敷設した水素パイプラインにより、集合住宅や業務用施設などに設置する燃料電池などに水素を効率的に供給する実証試験を行い、経年使用によるパイプラインなどの耐久性をモニタリング評価している。

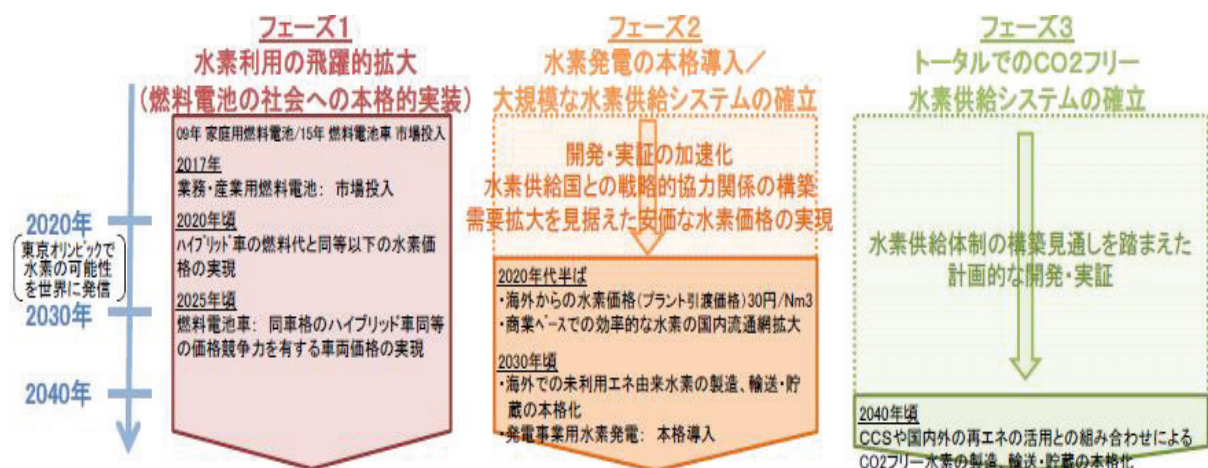
全国の各自治体において、次世代自動車FCVの普及促進や水素エネルギーの供給インフラ整備を柱とする政策ビジョンが展開されており、地域における水素社会の構築を目指している。また、水素・燃料電池戦略協議会策定(平成28年3月22日改訂)の「水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会の実現に向けた取組の加速～」によれば、水素利活用技術には、技術面、コスト面、制度面、インフラ面で未だ多くの課題が存在しており、社会に広く受容されるか否かは、まさにこれからの取組にかかっている(図1-3)。



出典：水素・燃料電池実用化推進協議会

Fig.1-3 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) のシナリオ

具体的には、燃料電池の耐久性や信頼性等の技術面の課題、現状では一般の許容額を超過するコスト面の課題、水素を日常生活や産業活動でエネルギー源として使用することを前提とした制度整備等の制度面の課題、水素ステーション整備といった水素供給体制等のインフラ面の課題であり、これらの課題を一体的に解決できるかが今後の鍵となるものと考えられている¹⁸⁻¹⁹⁾。そのためには、社会構造の変化を伴うような大規模な仕組みと長期の継続的な取り組みが求められる。また、様々な局面で、水素の需要側と供給側の双方の事業者の立場の違いを乗り越えつつ、水素の活用に向けて産学官で協力して積極的に取り組んでいくことが必要であり、下記図 1-4 のとおりステップ・バイ・ステップで、水素社会の実現を目指すこととしている。



出典：水素・燃料電池実用化推進協議会

Fig.1-4 ステップ・バイ・ステップによる水素社会実現に向けた取り組み

1.2.2 高压ガス保安法について

高压ガス保安法は高压ガスによる災害を防止するため、これらの製造、貯蔵、販売、輸入、移動、消費、廃棄などを規制するとともに、民間事業者および高压ガス保安協会に関する自主的な活動を促進し、公共の安全を確保することを目的とする法律である。高压ガスを取り扱う事業者などが守るべき安全基準や手順、設置基準などが定められており、これらの基準を遵守することが求められ、高压ガス保安法に基づく許可や届出などが必要となる。

高压ガス保安法第2条では、「常用の温度において圧力が1メガパスカル (MPa) 以上となる圧縮ガスであって現にその圧力が1 MPa 以上であるもの又は35℃において圧力が1 MPa 以上となる圧縮ガス」と高压ガスを定義しており、高压水素ガスについても適用される。

金属材料は水素脆化する事が古くから知られ、高圧水素ガス関連に許容される材料や使用条件は限定されている。平成 24 年までの法規制（高圧ガス保安法一般則例示基準 9.2）では、常用温度が -45°C までで使用する圧力 82 MPa の蓄圧機の材料に適用されるものとして、Ni 当量 28.5 % 以上、(大気中の) 絞り 75 %以上、相対絞り (RRA : Relative Reduction of Area) 0.8 以上を満足するオーステナイト系ステンレス鋼種が指定されていた。特に、高圧水素環境下において水素脆化の起こしにくい SUS316L などの使用が推奨されていた²⁰⁾。また、表面処理を施した金属材料に対する適用基準は定められていない状況にある。

1.2.3 水素脆化について

将来的に水素は脱炭素化社会に向けて期待されるエネルギーであるものの、金属材料の破損後、漏れによる引火で過去に世界中でいくつかの爆発事故を起こした経験がある。従って水素関連機器は特に高圧水素環境下での強度特性において、安全性や信頼性への保証が不安視されている。従来から、材料中に侵入した水素が引張特性や疲労特性などを低下させる、いわゆる水素脆化が問題視されており、これら金属材料への破壊に対する主要な原因についてその概要を述べる。

水素は 1 個の陽子と電子から構成される最も小さい元素であって、大きさは Bohr の半径 ($5.291 \times 10^{-11} \text{ m}$) と想定されており、鉄の金属結晶の大きさ、格子定数 ($2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$) に比較しても非常に小さい。水素分子は金属と接触すると原子状あるいはイオン状になり、大きさは極めて小さく、容易に金属の内部に侵入し、金属の物理的、化学的性質に影響を与える。

水素脆化は、このように金属内部に侵入した水素によって引き起こされるもので、金属中に水素が存在すると、引張特性や疲労特性を著しく低下させる現象である。



Fig.1-5 SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼の水素環境脆化の外観²¹⁾
(左 : 70MPa アルゴン中破断, 右 : 70MPa 水素中破断)

例として図 1-5 にステンレス鋼 SUS316 の水素ガスによる脆性外観を示す。丸棒試験片を水素ガス中で破断させたもの（水素脆化した材料）と，アルゴンガス中で破断させたもの（健全な材料）である。破断した試験片の片側を示す。破断はいずれも試験片のほぼ中央部で起こり，健全な材料では，伸びて，くびれて破断し，延性を示している。一方，水素中では伸びず，くびれず破断し，延性は全くみられない。このように，水素ガスの侵入により，金属材料が本来予想される強度より小さな応力で破断したり，わずかな変形やキズで破断を起こすことになる（水素脆化現象のイメージを図 1-6 に示す）。

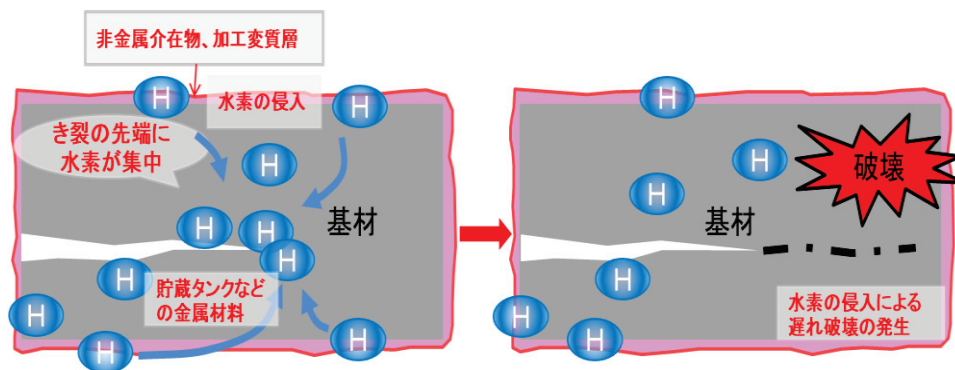
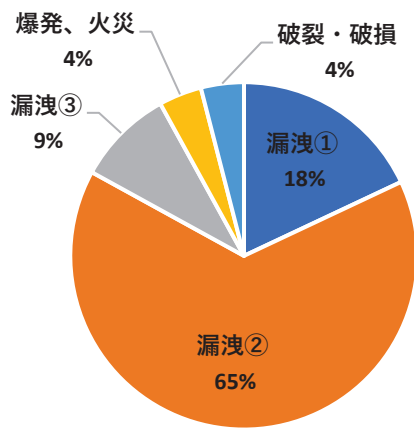


Fig.1-6 水素脆化現象のイメージ

1.2.4 水素ガス配管など接続方法における課題

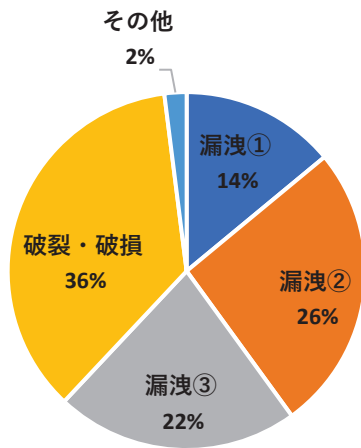
水素インフラ整備においてコスト面・安全面で課題とされているのが，高圧水素ガス配管の接続方法である。例えば既設の水素ステーションでは，高圧水素ガス配管の接続にコーンアンドスレッドと呼ばれる機械継手が主に使用される。水素ステーション1基に約500個をも使用されるコーンアンドスレッド継手には，ガス漏洩防止の観点から，厳密な施工管理とトルクチェックなどの定期的な保守点検が運用上で必須となる。これは，水素ステーションの建設費や保守管理維持費を押し上げる一つの要因とされている。

さらに，図 1-7 で示される 2013 年までの水素ステーションにおける事故事例²²⁾のうち，継手部などからのガス漏えい事故は 65% を占める。同様の事故事例は，液化石油ガス（LPG：Liquefied petroleum gas）ステーションで 22%，圧縮天然ガス（CNG：Compressed natural gas）ステーションで 17% と，比較的低い割合に留まっている。LPG ステーションや CNG ステーションにおける配管接続は，水素ステーションと異なり，主に溶接継手や冷間加工材曲げ加工を使用している。それ故に，LPG ステーションや CNG ステーションでの使用実績を踏まえて，水素ステーションの配管接続に溶接継手などを使用することは，ガス漏洩の防止による安全性向上の観点から強く望まれている。



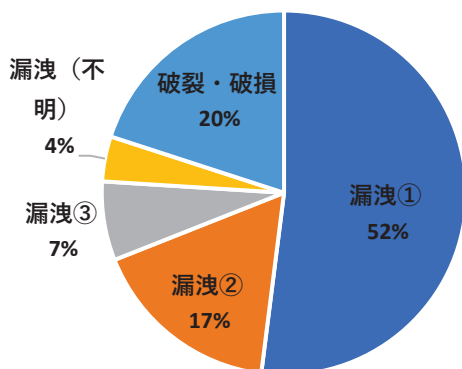
水素スタンド

漏洩①：機器，配管などの本体からの噴出・漏洩
 漏洩②：締結部，開閉部または可動シール部からの噴出・漏洩
 漏洩③：自身及び誤開閉による締結部からの漏洩



LPGスタンド

漏洩①：機器，配管などの本体からの噴出・漏洩
 漏洩②：締結部，開閉部または可動シール部からの噴出・漏洩
 漏洩③：自身及び誤開閉による締結部からの漏洩



CNGスタンド

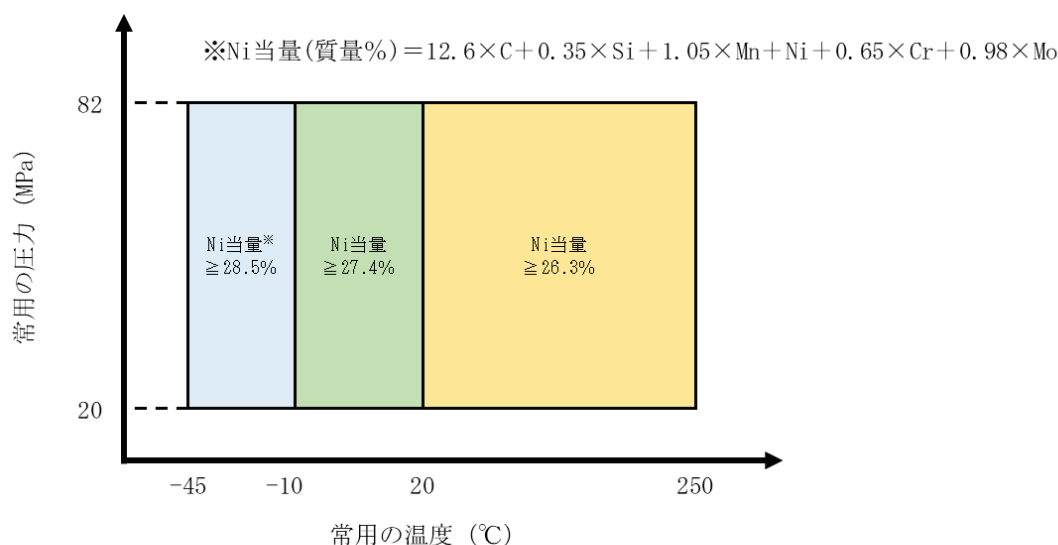
漏洩①：機器，配管などの本体からの噴出・漏洩
 漏洩②：締結部，開閉部または可動シール部からの噴出・漏洩
 漏洩③：自身及び誤開閉による締結部からの漏洩

Fig.1-7 高圧ガスを使用したスタンドの事故の事象について²²⁾

1.2.5 水素インフラ技術基準（鋼種拡大）の開発動向

水素ステーションでは、FCV への燃料補給をガソリン車と同じような時間で行うことを要求されている。70 MPa 級商用水素ステーションは、5 kg 程度の水素（いわゆる満タンまで）を数分で充填できる能力を有する。ここで、水素ステーションでは充填する水素を-40 °C程度にあらかじめ冷却しておくことにより、急激な圧力上昇による車両の水素タンク温度の過剰な温度上昇を防いでいる。ところが水素は金属に対し、一般的には脆化と呼ばれる悪影響を引き起こし、低温ではさらに助長される性質を持つ。従って水素ステーション用の高圧設備においては上記のような低温・高圧でも水素の影響に耐える材料を使用しなければならない。一般則例示基準 9.2 にはそのような環境でも使用可能な材料が例示されている。これに記載されている範囲の材料であれば一般的な申請での使用が可能であり手続きも比較的簡易である。

例として、従来のステンレス鋼の場合について図 1-8 に示す。使用温度の範囲に応じて、材料成分から計算される Ni 当量値が所定の数値であること、材料の絞り値が 75 %以上であることが条件であった。水素ステーションの場合は水素温度が-40°C となるため、Ni 当量が 28.5 %以上でかつ絞りが 75 %以上である SUS316 系ステンレス鋼を使用する必要があった。また、この基準に適合している SUS316 系ステンレス鋼を用いる場合であっても、これを冷間加工して用いることや溶接することは例示基準には記載されていない。



- 条件①：上図のNi当量を満たしていること。
 条件②：規格材料の引張試験またはミルシートにおける絞りが75%以上であること。

Fig.1-8 高圧水素中で使用可能な SUS316/SUS316L ステンレス鋼の条件（NEDO 事業開始時点）²³⁾

水素ステーションの普及拡大に向け経済産業省発表の水素・燃料電池ロードマップでは 2020 年度までに 160 か所、2025 年度までに 320 か所の整備目標、2020 年代後半

には水素ステーション事業の自立化が掲げられている。水素ステーション事業の自立化には整備費・運営費の各種コスト低減が必須であり、汎用材をより広範囲、簡便に利用できる環境づくりも必要である。

そこで、NEDO 研究事業「超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業／国内規制適正化に関わる技術開発／新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発」において、汎用ステンレス鋼・低合金鋼の高压水素中での挙動に関する研究を行っており、規制緩和につながる技術的な成果を期待されている。JPEC，高压ガス保安協会，九州大学，一般財団法人金属系材料研究開発センター，日本製鉄，愛知製鋼株式会社，株式会社日本製鋼所が参加し，技術面，各規制との整合，事業者ニーズ等，様々な視点から研究に取り組んでおり，以下にその概要を述べる。

高压水素設備に使用できる SUS316 系ステンレス鋼は絞り値を指標とした Ni 当量と絞り値によって規定された。これに適合する鋼材は高い耐水素性を有するものの，市場で流通する SUS316 系ステンレス鋼の Ni 当量とは全くかけ離れた特殊な材料となっているため（図 1-9），製造・流通量も少なく調達コストも高い。水素ステーションの構築の低コスト化を目指すには材料の使用範囲を拡大し，市場で流通するレベルの汎用ステンレス鋼でも使用できることが切望される。そこで，現行の絞り基準に代わる新たな水素特性判断基準について検討され，十分な安全を担保しつつ規制の緩和につながる材料範囲の拡大に向けた取組みが行われている。

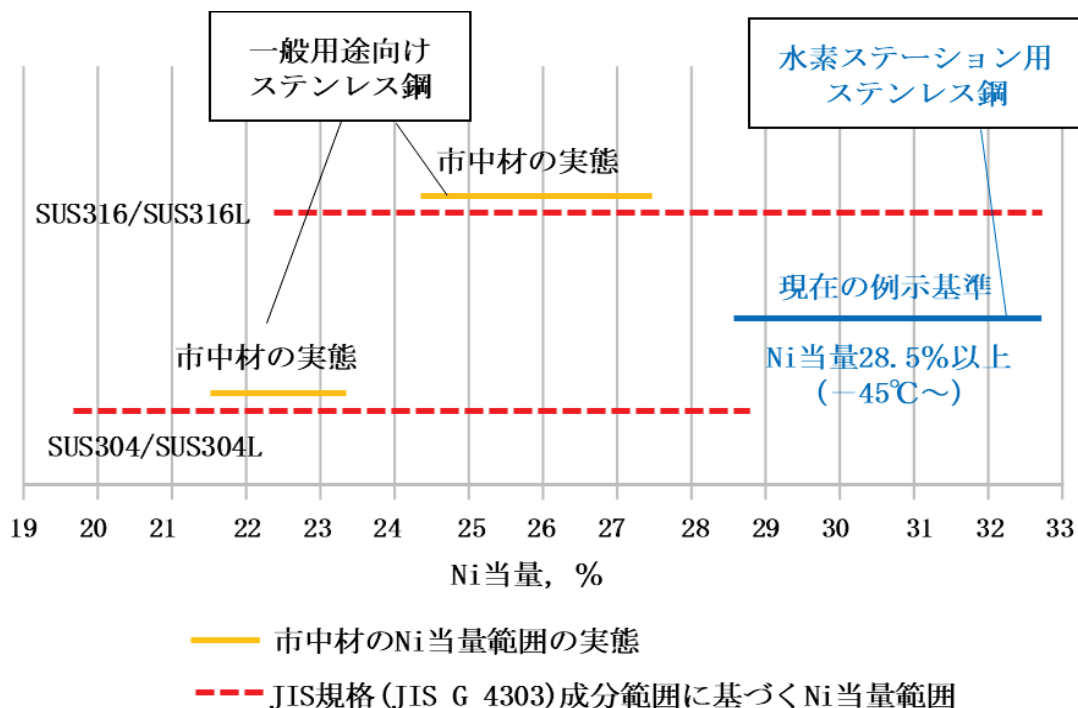


Fig.1-9 一般的に使用される SUS304 系/SUS316 系ステンレス鋼の Ni 当量 (JPEC 調べ)²³⁾

冷間加工は材料強度の向上，寸法調整のための成形，配管では曲げといった用途に

用いられる。冷間加工材の使用によって部品の小型・軽量化が可能となる他、部品製造時の加工ロスの低減や継手の省略等のメリットが見込まれるものの、加工に伴う金属組織の変化が水素適合性に与える影響が深く検討されておらず、一般則例示基準では規定されていない。そのため、配管自体は曲げ加工されずに使用され、向きを変えるためにはエルボー継手を用いることも行われている。また、冷間加工材には許容引張応力が設定されていない。冷間加工材の使用、加工により高められた材料強度を適用するには事前評価申請を行う必要があり、加工後の状態での SSRT による水素適合性の評価も必要である。そこで加工に伴う各種影響や加工後の許容引張応力設定について検討がなされ、簡便に冷間加工材を使用できるよう基準化に向けた取組みを行っている。特に切削性に優れる SUS305 を適度に冷間加工すると 900 MPa 以上の強度が得られるため、良好な水素適合性が確保され許容引張応力を設定できれば高価な SUH660 の代替材料となり得る。また汎用ステンレス鋼を用いた溶接についても主に水素適合性を検討し、水素ステーションで汎用ステンレス鋼溶接材を用いる際の技術指針を作成するための検討が行われている。

汎用ステンレス鋼の検討では水素適合性の判断基準を高圧水素中での延性と強度が確保できることとし、延性の判断基準には絞りではなく伸びが適用できること、伸びについては水素による影響を許容する代わりに裕度を要求すること、水素中では引張強さが低下しないことを新たな水素適合性の判断基準として確立し、また-45℃水素中における SUS316L 鋼の疲労特性についても実際に確認することによって、一般則例示基準 9.2 を改正している。この改正により、-45℃高圧水素中においても Ni 当量 26.9% の SUS316 系ステンレス鋼の使用が可能となり、Ni 当量の点では汎用の SUS316L の領域まで材料範囲を拡大させることができている。さらに、伸びを基準とすることで、従来の材料に課されていた絞り 75% 以上の規制を撤廃している（図 1-10）。

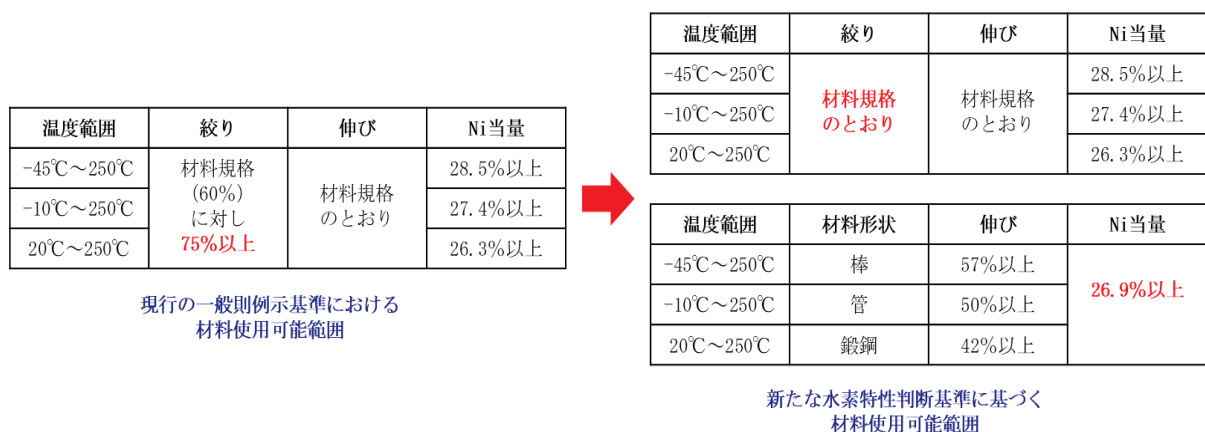


Fig.1-10 一般則例示基準 9.2 の改正における SUS316 系材料の使用可能範囲の新旧比較²³⁾

(左：旧基準 右：新基準 2020 年 11 月に改正)

今後、汎用ステンレス鋼の検討では使用環境に合わせた適材適所の材料範囲の拡大、冷間加工の検討では例示基準化された汎用ステンレス鋼を加工したものについての基準化や、SUS305 冷間加工材の許容引張応力設定を中心に検討が進められ、例示基準化を視野に入れた基準案を作成し、高圧水素設備における将来の規制緩和に資する研究が進められる予定である。また、冷間加工材の水素適合性には、汎用ステンレス鋼の検討で構築した伸びを指標とする考え方を採り入れられる方針となっている。溶接については溶接後熱処理不要で使用できることを前提とした検討が進められ、低温（-45 °C）の高圧水素中で使用できる母材・溶接材料の組合せを明確化し高圧水素中での使用に必要な水素適合性の基準等と共に技術指針としてまとめる予定となっている²³⁾。

1.3 これまでの研究成果

ステンレス鋼の耐食性は、表面に自然形成される主にクロム酸化物からなる不動態皮膜に由来する。その厚さは0.3ナノメートル程度と極めて薄く、粒子付着等により一旦皮膜が破壊されると、塩素イオン等のアニオンが共存により、孔食等の局部腐食が急速に進行することが知られている。このため、ステンレス製品の最終製造工程では、無機酸系の処理液に浸漬する不動態化処理などが通常行われるが、その皮膜厚さは2~3ナノメートル程度である。被処理物に正電位を印加し強制的に表面の酸化物層を厚くさせる電解法による不動態化処理があり、近年フッ素やホウ素等を配合した電解液を用いて、孔食や応力腐食割れを抑制する技術が開発されたが²⁴⁾、その膜厚は10ナノメートル程度であり、水素等の腐食性ガスを完全に遮断するには不十分と考える。

水素ガスなどの腐食因子を遮断するバリア型皮膜として有効に機能させるには、化学的に不活性な酸化物や窒化物等の緻密な膜構造で、基材に達する貫通孔等の皮膜欠陥が無いことが条件であり、最低100ナノメートル以上が望ましいことが報告されている。しかも、ステンレス鋼表面に高い密着性を有する緻密な皮膜形成方法は、従来PVD法（物理蒸着）やCVD法（化学蒸着）などのドライプロセス以外に困難とされてきた²⁵⁻²⁹⁾。半導体製造工程で使用するような高真空の成膜装置が必要であり、しかもバッチ処理のため量産性や処理コスト・設備コストの面で課題を抱えている。配管・容器等の内面や大面積部品、またバルブなどの複雑形状品に対し現状では適用が困難といえる。

また、熱影響により著しく低下するステンレス鋼溶接部の耐食性を回復させる手段も防食塗装などに限られており、溶接部に適用する表面処理装置として、電解液を containment させたスポンジ状の電極を溶接個所に接触させ、被処理物を回転させながらメッキ処理を施す装置が近年上市されているが、長尺ものや複雑形状品に適用することができない。特に、化学プラントメーカーをはじめ、電力ガス等のエネルギー関連事業者、水素エネルギー関連製品を手掛ける川下事業者から、コスト高となるSUS316L等の高クロム・高ニッケルの上級鋼種からSUS304に代表される低価格鋼種への切り替えを可能にするプロセス技術の開発が囑望されている。そこでこれらの経緯を踏まえ、以下の研究を実施してきた。

ステンレス加工製品にはキズや残量応力に起因する加工変質層が付随する。この加工変質層が酸化皮膜の不均一性をもたらし色ムラの原因となっていた。複雑形状品に対して、加工変質層を効率的に除去し平滑面を得ることが可能な電解砥粒研磨の有効性を検証した。電解砥粒研磨後にINCO法を基に発色処理³⁰⁾したステンレス鋼板SUS304（オーステナイト系）、SUS410S（マルテンサイト系）板について、電子顕微鏡（SEM）による表面・断面観察とEDX分析、反射率の分光測定を行った。

電解砥粒研磨により10nmオーダーの平坦化、SUS基材と発色層の間に明瞭な界面形成がなされていることが分かった。EDX分析の結果、発色層はクロム酸化物で形成

されており、色ムラは酸化層の膜厚変化であると同定され、反射率の波形に差を生じていた。電解砥粒研磨時の工具滞在時間の差や、SUS410S で顕著に認められた発色処理中の基材エッチングによっても膜厚に影響を及ぼしていた。研磨条件と発色処理の条件最適化で酸化皮膜の均一による色ムラのないステンレス発色の実現につながることを確認した（図 1-11，図 1-12）³¹⁾。

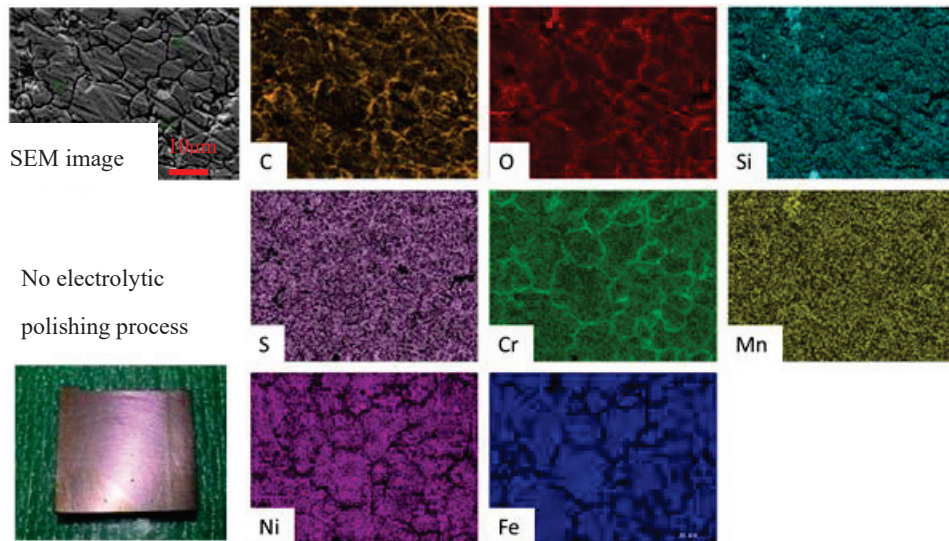


Fig.1-11 Surface SEM-EDX analysis results of colored stainless steel (SUS304)
(Without electrolytic abrasive polishing)

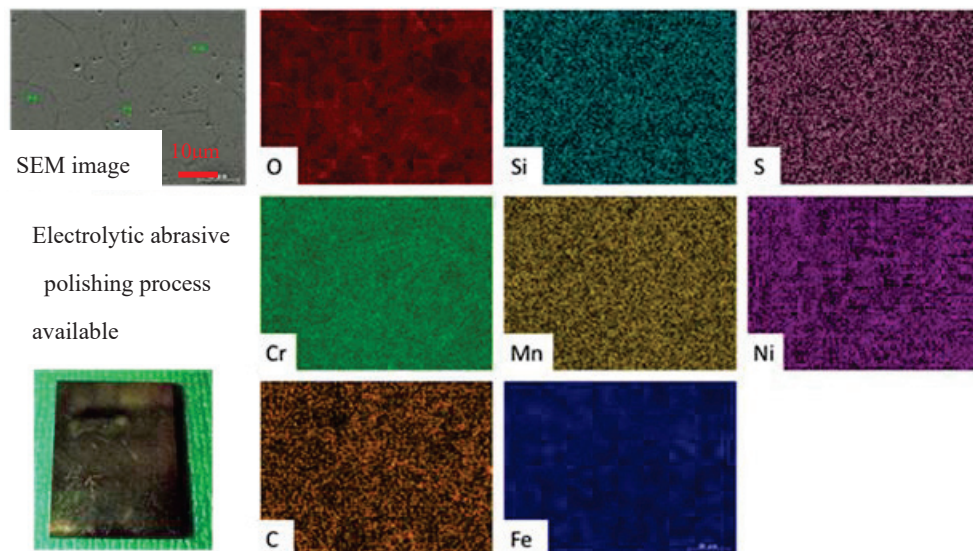


Fig.1-12 Surface SEM-EDX analysis results of colored stainless steel (SUS304)
(With electrolytic abrasive polishing)

従来、耐水素脆性向上に関する研究はバルク金属の特性向上が主であった。水素脆化は表面から侵入拡散する水素がマイクロラック先端に滞留し誘起マルテンサイト変態を生じ、局所的硬化によって急速な破壊を招くことが原因とされている。このため、水素の侵入を遮断する緻密な酸化物・窒化物のバリア皮膜形成が有効と考えられるが、これまで基材の伸びに追従する表面改質皮膜が見当たらなかった。

電解研磨と酸化発色・封孔・不動態化からなる一連の皮膜形成法により、常温低圧水素環境下における耐水素脆性に有効なウェットプロセス処理を見出した。耐水素脆性に及ぼす電解研磨改質層と不動態酸化皮膜の有効性を検証し、抑制メカニズムを考察した。実用的観点から SUS304 ステンレス配管・容器に新規開発プロセスを具現化した。

具体的には電解研磨（従来から使用される硫酸とリン酸主体の溶液）と化学酸化処理からなる湿式プロセスにより、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 表面に被覆形成した水素バリア膜について透過電子顕微鏡による解析を行い、それら被覆試料の低ひずみ速度引張試験（SSRT）を水素雰囲気および窒素雰囲気、圧力 1.1 MPa、室温の条件で行った。形成された水素バリア膜は膜厚 200～300 nm の組成変調したクロム酸化物の緻密層であった事を確認した。SSRT 試験の結果、窒素雰囲気と比べて水素雰囲気の無被覆試料は破断伸び、くびれ共に低下するが、被覆試料は窒素雰囲気と同様の破断伸びとくびれを生じる。SSRT 試験後の試料断面について、水素雰囲気の無被覆試料は脆性破壊特有の擬劈開破面を呈するが、被覆試料は延性破壊特有のディンプル破面のみが認められ、SUS304 鋼の水素脆化抑制に対する本皮膜の有効性を示していた（図 1-13）³²⁾。

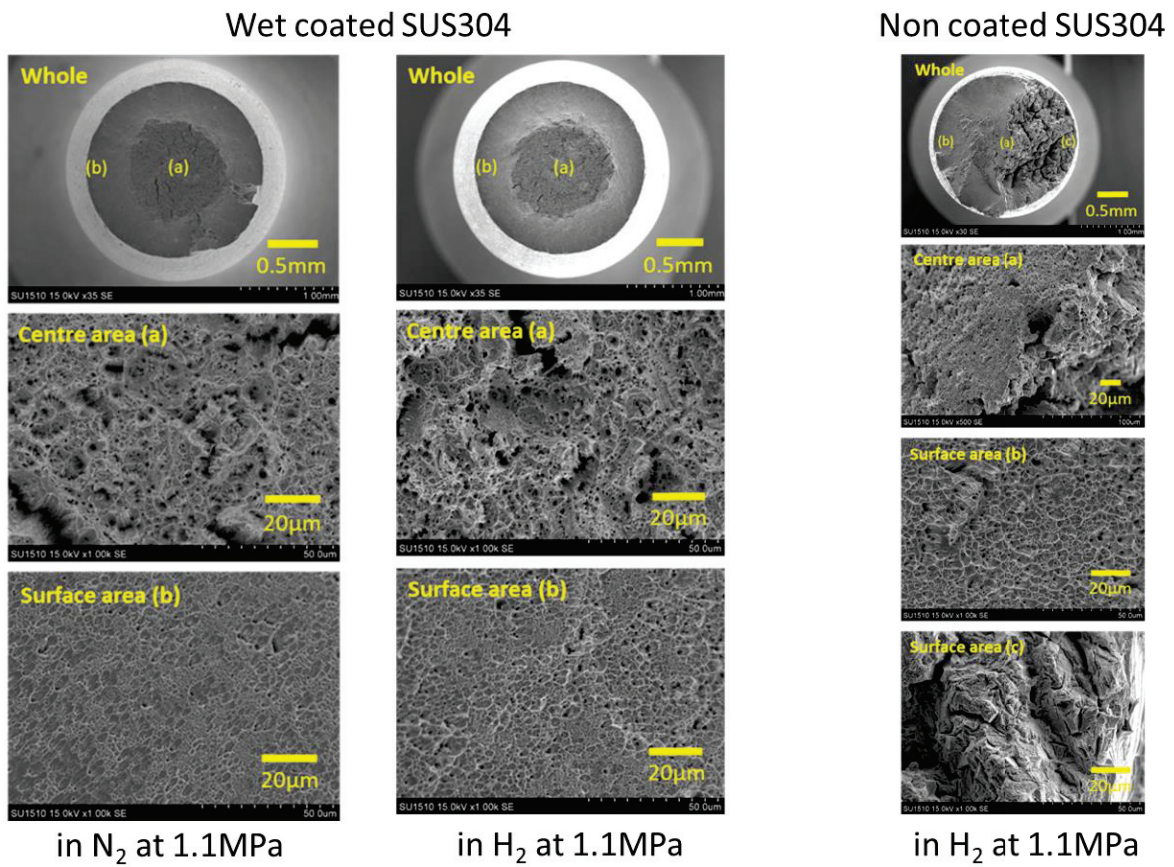


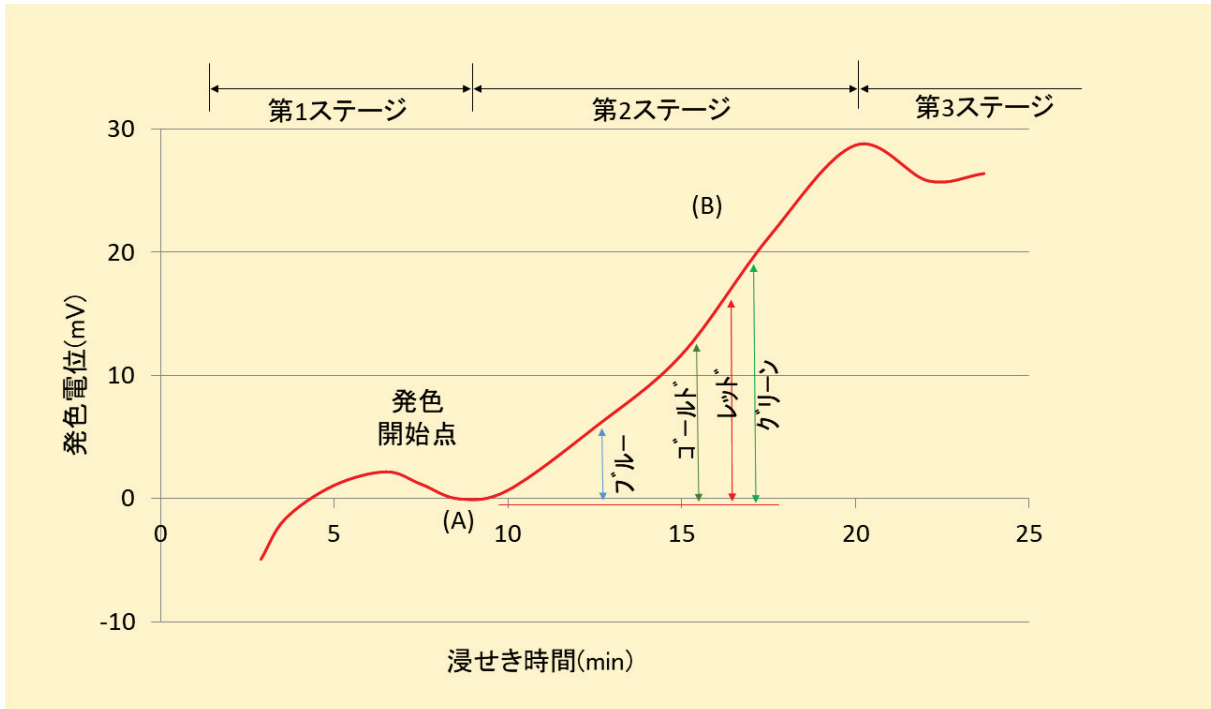
Fig. 1-13 SEM image of fracture surface after SSRT test with wet coating film.

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、現在広く市場に出回る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の湿式処理（ウェットプロセス）を主体とする表面処理に関する新たな指針を提示することである。

本研究に先行して、「表面処理品の高付加価値化」をテーマに、従来の塗装技術とは異なりステンレス鋼そのものを発色させるウェットプロセス技術の開発に取り組んできた。古くは重クロム酸ナトリウム水溶液に浸漬する「クロム酸化法」、その後は「INCO 法」と呼ばれるクロム酸－硫酸水溶液に浸漬し、ステンレス鋼表面に酸化皮膜を形成する。無色の酸化皮膜は、浸漬時間の経過に伴いその厚さは増大し、最大 300 ナノメートルまで達する。酸化皮膜の膜厚を制御することで、「光の干渉効果」により、青、ゴールド、赤、緑の順で所望の色調に発色させる技術である³⁰⁾ (図 1-14)。

本プロセスは大気開放系のため装置構造が単純となり、大面積品や複雑形状品への低コスト製造が期待できる。本研究では、具体的に以下の 3 項目を検討事項とした。



発色液浸せき時間と発色電位の関係

ステンレス鋼の発色は、ステンレス鋼表層の『光の干渉現象』によるもの
 反射面を異にする二つの光の光路差と波長の関係により、強められた波長の色がそのステンレスの色調となる

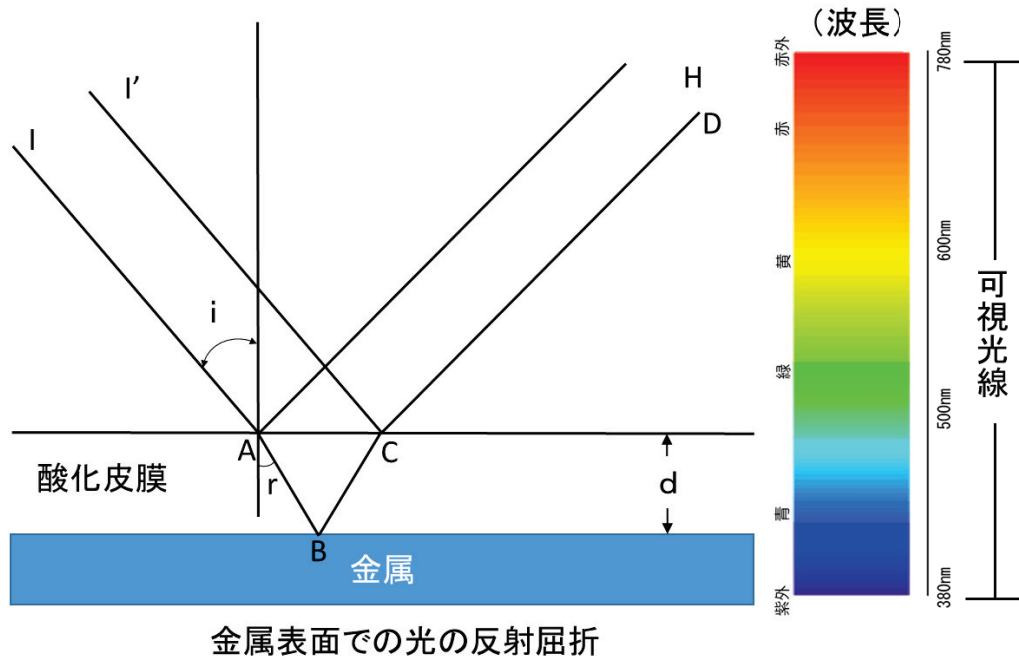


Fig. 1-14 INCO 法によるステンレス鋼発色技術の概要³⁰⁾

(1) プラント構造物等に用いられる被処理物の表面は加工時に形成された凹凸が不均一に残存しているため、耐食性に寄与できる不動態皮膜の均一な形成が阻害されると予想される。また、INCO 法により被覆形成された後の酸化物皮膜は安定性を欠く可能性もあり、設備用耐食性材料として実用化するには改良の余地が残されている。そこで、新規ウェットプロセスとしてメタンスルホン酸を主体とした電解研磨を前処理として適用し、INCO 法の課題である酸化皮膜の不均一性の解消および耐食性の向上について系統的に検討する。

(2) 高圧ガス水素環境下を想定した新規ウェットプロセスの水素脆性材料への応用について検討する。不動態皮膜を厚膜化により形成した SUS304 について、高温 (300 ~ 500 °C) での水素透過試験、常温・高圧水素中 (110 MPa) での低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test : SSRT) を実施し、耐水素脆性に及ぼす電解研磨改質層と厚膜化した不動態皮膜の有効性を検証し、抑制メカニズムを考察する。

(3) 水素脆性応用材料への適用の一つとして汎用材である SUS304 鋼種を用い溶接技術等の適用拡大を図る検討を実施する。溶接された SUS304 表面に新規ウェットプロセスにより、形成される厚膜化した不動態皮膜の水素透過試験を実施する。厚膜化した不動態皮膜の性状を同定し、水素透過抑制のメカニズムを交えバリア性向上に有効なことを検証する。

1.5 参考文献

- 1) S. Fujimoto, T. Shibata; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 47, (12), 1019 (1996).
- 2) S. Fujimoto, T. Shibata; *Hyomen Kagaku*, 19, (12), 812 (1998).
- 3) K. Sugimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 57, (9), 375 (2008).
- 4) H. Kajimura; *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 60, (9), 862 (2011).
- 5) Committee on Cost of Corrosion in Japan; *Zairyo-to-Kankyo*, 69, (11), 283 (2020).
- 6) T. Nakamura; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 46, (6), 498 (1995).
- 7) T. Sunaba, T. Shinohara, Y. Miyata, S. Asakura, T. Yakou, Y. Tomoe; *Zairyo-to-Kankyo*, 63, (8), 468 (2014).
- 8) 腐食損失調査委員会:わが国における腐食損失調査報告書,防食技術[*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 26 (7)401 (1977).
- 9) J. Kruger: *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- 10) 村上晃一, “失敗知識データベース整備事業”, 化学工学会委員会, 科学技術振興機構(2004).
- 11) O. Takahashi, M. Yabe, Y. Shibui, Y. Tomota; *Tetsu-to-Hagane*, 100, (9), 1150 (2014).
- 12) H. Abo, S. Noguchi, N. Hayashi, M. Ueda; *Boshoku-Gijutsu*, 23, (6), 303 (1974).
- 13) T. Ujio; *Zairyo-to-Kankyo*, 41, (5), 329 (1992).
- 14) K. Miura, N. Hayashi, M. Nakagawa, H. Okada, K. Nakatsuyama; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, 79, (7), 376 (2015).
- 15) T. Shibata, O. Yamazaki, S. Fujimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 48, (1), 41 (1999).
- 16) T. Shibata, O. Yamazaki, S. Fujimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 48, (3), 155 (1999).
- 17) T. Shibata; *Zairyo-to-Kankyo*, 59, (12), 464 (2010).
- 18) “NEDO 水素エネルギー白書 2014”, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2014).
- 19) “水素・燃料電池戦略ロードマップ”, 水素・燃料電池戦略協議会 (2014).
- 20) “高圧ガス保安法令関係 例示基準資料集 (第7次改訂版)”, 高圧ガス保安協会 (2015).
- 21) T. Takehana, 水素エネルギーシステム Vol.33, No.4 (2008).
- 22) “最近の水素スタンドにおける事故状況について”, 経済産業省 (2015).
- 23) “高圧水素中で使用するための鋼材に関する NEDO 事業解説”, 一般財団法人石油エネルギー技術センター 水素エネルギー部 水素利用推進室 (2021).
- 24) M. Yamamoto, R. Wang, I. Tsuchitori, N. Sato, M. Nakai; *Bulletin of the Japan Institute of Metals Mater. Japan*, 58, (1), 38 (2019).
- 25) M. Tamura, M. Noma, M. Yamashita, *Surface and Coatings Technology (Elsevier)*, 260, 148 (2014).
- 26) M. Tamura, T. Eguchi, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A33/4, 1 (2015).

- 27) M. Tamura, *Journal of Materials Science and Engineering*, A 5 (5-6), 197 (2015).
- 28) M. Tamura, T. Kumagai, *Journal of Vacuum Science & Technol.* A 35/4, Jul/Aug 04D101, 1 (2017).
- 29) M. Tamura, *Journal of Materials Science and Engineering*, B 6 (11-12), 635 (2017).
- 30) T. E. Evans; *Corros. Sci.*, 17, (2), 105 (1977).
- 31) K. Kawami, M. Imaoka, S. Hirose; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 93, (2), 42 (2020).
- 32) K. Kawami, B. An, T. Iijima, S. Fukuyama, M. Imaoka, H. Tamai, M. Tamura, A. Kinoshita, T. Tanaka; *Proc. ASME Pressure Vessels Piping Conf.*, p. 93260 (Am. Soc. Mech. Eng., 2019).

第2章 電解研磨処理と化学酸化・陰極電解処理の併用により不動態皮膜を被覆形成した SUS304 ステンレス鋼の耐食性

2.1 はじめに

ステンレス鋼は表面に自然形成される Cr 酸化物からなるナノメートルオーダーの不動態皮膜によって被覆され、優れた耐食性を発現する¹⁻³⁾。このため、化学プラントにおける主要な装置材料として、配管や容器部材として多用されてきた。しかし、石油化学コンビナートをはじめ発電所等に代表されるエネルギー関連プラント設備は海浜地区に建設されることが多く、海塩粒子の付着による孔食やすき間腐食を生じやすい。そして、これら腐食の進行に伴う強度低下に対する安全対策が重要な課題となっている⁴⁻⁷⁾。このため、使用環境に応じて耐久性向上を図ることを目的に、Ni, Mo, N 等の有効元素を高濃度に配合したステンレス合金の開発⁸⁻¹¹⁾が行われ、現在多種類の製品が上市されている。しかし、汎用ステンレス鋼の SUS304 と比べ、高合金化に伴い総じてコスト高となるため、経済的な実用材料とは言いがたい。SUS304 の耐食性を向上させるためには不動態皮膜の性能向上が重要であるため、硝酸処理に代表される種々の表面処理法が検討されている¹²⁻¹⁴⁾。

一方、ステンレス鋼の表面処理の一種として、一般的な不動態皮膜より一桁大きいオーダーで酸化物皮膜の膜厚を制御し、光の干渉効果によって被処理物を任意の色調に発色させる技術である「INCO 法」が開発されている¹⁵⁻¹⁶⁾。筆者らはこの方法を応用すれば、材料への元素の配合と比べコスト的に優位な湿式表面処理により、環境遮断性に優れた酸化物からなる不動態皮膜の SUS304 への被覆が可能になると考え、電解研磨による素地の前処理方法について検討している¹⁷⁾。

ここで、化学プラント設備や配管容器等の大型構造物に用いられる実用の被処理物の表面は加工時に形成された凹凸が不均一に残存しているため、耐食性に寄与できる厚さの皮膜の均一形成が阻害されると予想される。また、INCO 法により被覆形成された後の酸化物皮膜は安定性を欠くと指摘もあり¹⁸⁾、設備用耐食性材料として実用化するには改良の余地が残されている。

そこで本章では、INCO 法で生成する皮膜を不動態として積極的に利用し、SUS304 の耐食性を向上させることを目的に次の検討を実施した。まず、INCO 法の前処理工程である電解研磨の電解液にステンレス鋼には事例のないメタンスルホン酸を適用し、平滑化の促進を図った。得られた表面の粗さをマイクロメートルからナノメートルのオーダーで解析し、電解液の粘性が平滑化に及ぼす影響を考察した。また、INCO 法の後段に最終工程として皮膜を緻密化させる養生処理を組み入れて更なる耐食性向上を図った。皮膜断面の微構造と元素の分布から膜の構造を推定するとともに、塩水中でのアノード分極曲線から各処理段階における耐食性を調べ

た。さらに、皮膜の形成モデルについても考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材について

本章において表面処理等の試験に供した材料は表 2-1 に示す化学成分の市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 2B 仕上げ材である。厚さ 2 mm×長さ 80 mm×幅 60 mm の寸法の試験片を用いた。アルカリ脱脂とアセトン洗浄を行い、室温で乾燥させた後、次の処理に使用した。

Table 2-1 Chemical compositions of the test piece used (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Test piece	0.053	0.40	1.04	0.029	0.004	8.05	18.11

2.2.2 電解研磨処理について

試験片の電解研磨を表 2-2 に示す処理条件で行った。電解液にはリン酸 (H_3PO_4 : 純度 85 mass%), 硫酸 (H_2SO_4 : 純度 95 mass%) およびメタンスルホン酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: 純度 98 mass%) を所定量配合した液を使用した (配合比を表 2 に記載)。その配合比は, $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 50:50:0$ (vol%) を電解液 E1, 同様に 50:25:25 を E2, 50:0:50 を E3 とした。これらの電解液の粘度は振動式粘度計 (エー・アンド・デイ製 SV-10) で測定した。試験片をこれらの電解液に 343 K で浸せきし, 同時に直流 20 A/dm² で 3 min 陽極電解することで電解研磨した。

Table 2-2 Compositions of electrolytic polishing solutions (vol%) and polishing conditions

No.	Acid electrolyte composition (vol%)			Viscosity (298K) mPa·s	Current density (A/dm ²)	Treatment	
	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CH ₃ SO ₃ H			time (min)	Temperature (K)
E1	50	50	0	29.8			
E2	50	25	25	38.4	20	3	343
E3	50	0	50	50.1			

2.2.3 電解研磨処理後の表面粗さの評価について

電解研磨後の試験片について、外観目視により金属光沢と曇りの有無を確認した後、研磨面の粗さを測った。接触式表面粗さ測定器 (小坂研究所製 Surfcoeder SE800) を用いて研磨面上の二次元の輪郭曲線を測定し、マイクロメートルオーダーの表面粗さ R_a (μm) を算出した。送り速さ 0.2 mm/s, トレース長 4.8 mm, カットオフ値 λ_c 0.8 mm² の条件下で 5 回測定を行い, 最大値と最小値を除いた 3 回の数値の平均値を採用した。また, 走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所製 SFT-4500 : SPM)

を用いて研磨面の微小領域 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) における三次元の輪郭曲面を測定し、ナノメートルオーダーの表面粗さ S_a (nm) を算出した。

2.2.4 化学酸化・陰極電解・養生処理について

電解研磨も含めた本章の一連の逐次処理の条件を表 2-3 に、処理工程のフローを図 2-1 に示す。電解液 E3 を用いて電解研磨処理した試験片を、 $250\ \text{g}/\text{dm}^3$ の CrO_3 と $500\ \text{g}/\text{dm}^3$ の H_2SO_4 との混合溶液に $338\ \text{K}$ で $30\ \text{min}$ 浸せきし化学酸化処理とした。次に、この試験片を $250\ \text{g}/\text{dm}^3$ の CrO_3 と $2.5\ \text{g}/\text{dm}^3$ の H_3PO_4 との混合溶液に $298\ \text{K}$ で浸せきし、同時に直流 $1\ \text{A}/\text{dm}^2$ で $10\ \text{min}$ 陰極電解した。最後に、この試験片を $25\ \text{vol}\%$ の HNO_3 と $2.5\ \text{mass}\%$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ との混合溶液に $298\ \text{K}$ で $15\ \text{min}$ 浸せきした後、 $50\ \text{mass}\%$ の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に $333\ \text{K}$ で $360\ \text{min}$ 浸せきし養生処理とした。表 3 および図 1 に示すように、処理を施していない状態を T1、電解研磨後を T2、化学酸化および陰極電解後を T3 並びに養生処理後を T4 とした。

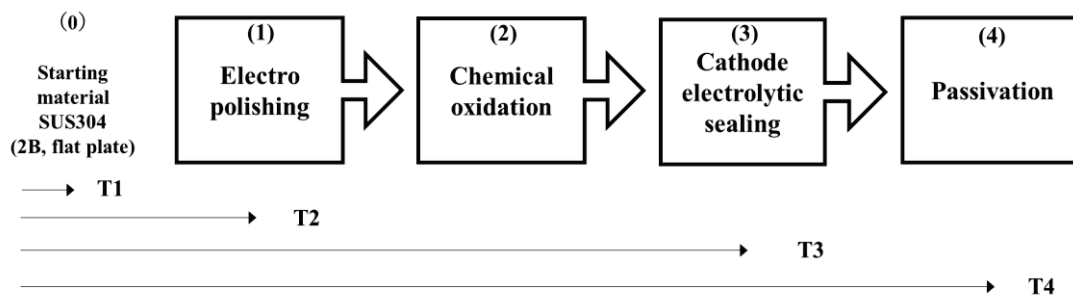


Fig.2-1 Flowchart for preparation of the specimen.

Table 2-3 Each treatment condition of preparing the specimen

Sample	Conditions
T1	(0)Non-Treatment
T2	(1)Electro polishing Composition H_3PO_4 50 vol%, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 50 vol% Temperature 343 K Time 3 min Current density 20 A/dm ²
T3	*Treatment(1)is the same as above the conditions. (2) Chemical Oxidation Composition CrO_3 250 g/dm ³ , H_2SO_4 500g/dm ³ Temperature 338 K Time 30 min (3) Cathode electrolytic sealing treatment Composition CrO_3 250 g/dm ³ , H_3PO_4 2.5g/dm ³ Temperature 298 K Time 10 min Current density 1 A/dm ²
T4	*Treatment(1),(2)and(3) are the same as above the conditions. (4) Curing Composition HNO_3 25 vol%, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.5 mass% Temperature 298 K Time 15 min ↓ Composition $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 50 mass% Temperature 333 K Time 360 min

2.2.5 皮膜の構造解析について

処理 T4 後の試験片を皮膜面に対して垂直の方向に薄く切り出し、切断面を集束イオンビーム法で薄膜化した。この薄膜試料について、エネルギー分散形 X 線検出器を組み付けた透過電子顕微鏡（日本電子製 JEM-2100F：TEM）を用い、加速電圧 200 kV で皮膜断面のナノメートルオーダーの微構造を観察し、同時に元素分布を分析した。また、T2～T4 の各処理後の試験片について、X 線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ社製 Quanterra SXM：XPS）を用い、皮膜最表面および深さ方向の元素の原子数割合並びに Cr の価数を評価した。XPS の測定条件は、励起 X 線が単色 Al-K α 線、線径が 200 μ m、光電子検出角度が 45 $^\circ$ 、イオンエッチングが 4 kV の Ar イオンおよびラスターサイズが 2 \times 2 mm である。

2.2.6 皮膜の耐食性評価について

処理 T1～T4 の各工程における耐食性変化を調べるため、塩水中でアノード分極曲線を測定した。各試験片の片面について、シリコンゴム製のオーリングで周囲と遮断し、1 cm 2 領域のみを暴露した測定面を、事前に窒素ガスでバブリングし 293 K の NaCl 3.5 mass% 水溶液に浸せきした。対極に Pt 板を配置し、飽和甘こう電極（SCE）を照合電極とした。Bio-Logic 社製の分極装置 VMP3 を用いて、電位を 100 mV/min の一定速度で浸せき時の自然電位からプラス方向に走査し、収集した電位－電流密度曲線について 0.1 mA/cm 2 に対する電位のうち、最もプラス側の電位を V_c とし各処理後の試験片の耐食性を比較した。

2.3 結果および考察

2.3.1 電解液の粘性が電解研磨処理の平滑化に及ぼす影響

電解研磨処理前後の試験片の外観を図 2 に示す。未処理の T1, 従来組成の電解液 E1 および従来組成の硫酸の体積の半量をメタンスルホン酸に置き換えた E2 は一様な金属光沢が得られなかった一方で, 硫酸の全量をメタンスルホン酸に置き換えた E3 は全面に一様な金属光沢が認められた。マイクロメートルオーダーの表面粗さ R_a の測定結果を図 3 に示す。未処理の T1, 電解液 E1, E2 および E3 で処理後の試験片の R_a はそれぞれ T1 が 0.19, E1 が 0.16, E2 が 0.11 および E3 が 0.10 μm であった。各電解液で処理前後の SPM 像およびナノメートルオーダーの表面粗さ S_a の測定結果を図 4 に示す。SPM 像より, T1, E1, E2 および E3 の順に段階的に粗さが低減しているように観察される。特に E3 は結晶粒界の境界線が明瞭に認められた。 S_a はそれぞれ T1 が 7.5 nm, E1 が 1.8 nm, E2 が 0.6 nm および E3 が 0.5 nm であった。以上より, 本研究の電解研磨によってナノメートルオーダーでの平滑化が可能であり, 電解液の組成を硫酸からメタンスルホン酸に置き換えるほどに平滑化が促進されることがわかった。これは, 次に述べるように液の粘度 (表 2 に記載) が影響しているためと考えている。

Jacquet が提唱する電解研磨理論¹⁹⁾を前提とした SUS304 表面の電解研磨の模式図を図 5 に示す。SUS304 被研磨面が溶解して電解液と反応することにより金属酸化物からなる溶解生成物を生じ, 被研磨面は厚さ 10 μm 程度の粘度の高い粘液層によって覆われる (図 5 (a))。電解液は攪拌されるため, この粘液層と電解研磨液との界面は被研磨面よりも凹凸が少なくなる。この結果, 被研磨面の凸部とこの界面との距離は短く凹部では長くなる。粘液層と電解研磨液の界面は等電位であるため, 陽極電流は凸部に集中し選択的に溶解される。すなわち, 電解研磨時に被研磨面上に十分な厚みの粘液層が存在することが平滑化に寄与すると考えられる。従って, 電解液の粘度は, 被処理面の平滑性に影響する因子と考えている。従来硫酸主体の電解液を用いた場合, 相対的に低粘度 (29.8 mPa·s) であるため粘液層が薄く不均一となり, 被研磨面上を被覆できていない部分から溶出することに起因し, 相対的に粗さの残る表面になったと考えられる。一方, メタンスルホン酸を配合した場合, 電解液が高粘度化 (50.1 mPa·s) され, 十分な厚みの粘液層で被研磨面が覆われたと考えられる。この場合には, 凸部の電流密度が高まるため優先的に溶解し, 平滑性が向上したと推測される (図 5 (b))²⁰⁾。

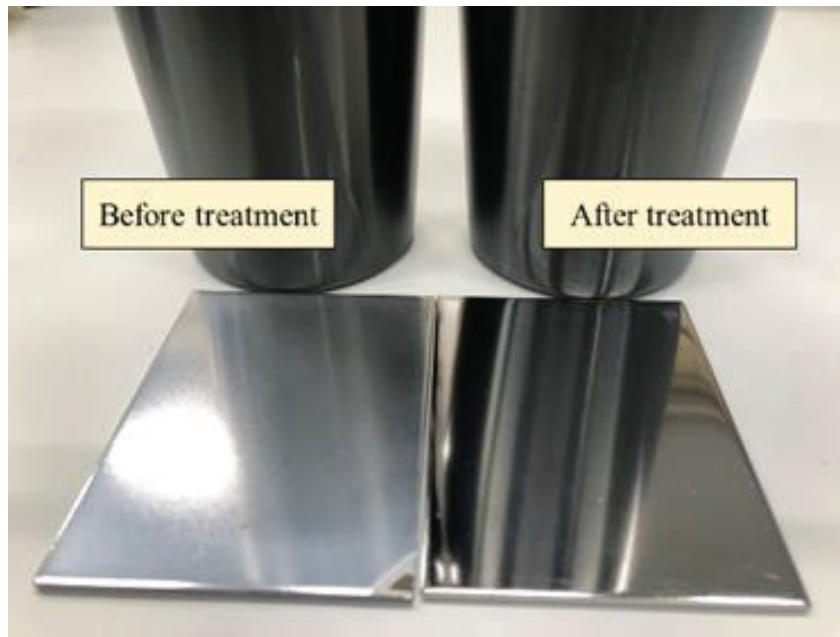


Fig.2-2 Appearance of the specimens before(T1) and after electro-polishing treatment (E3) .

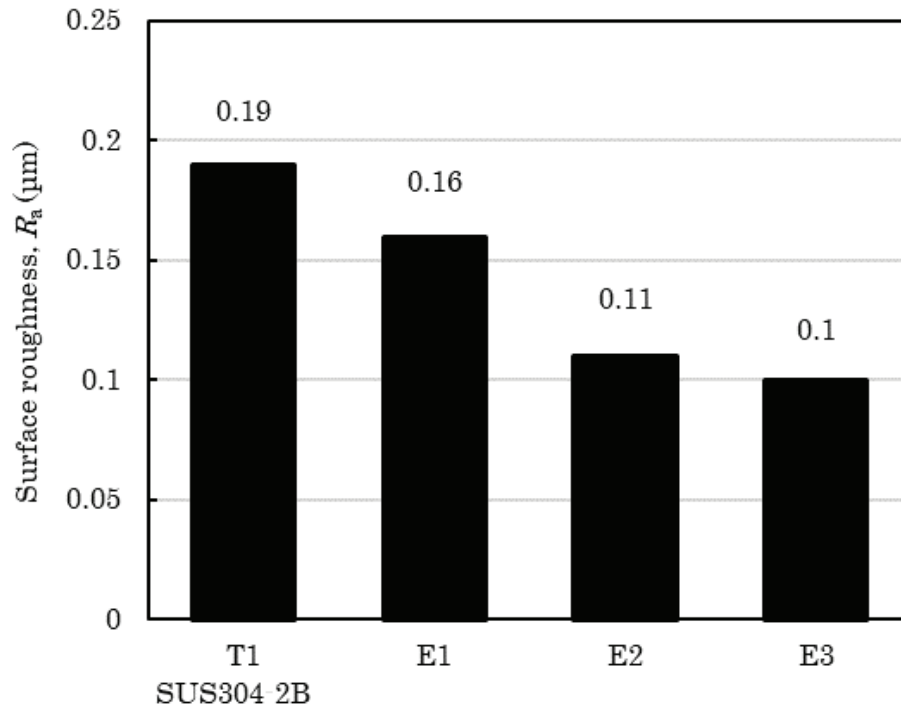


Fig.2-3 Surface roughness (R_a) measurement results.

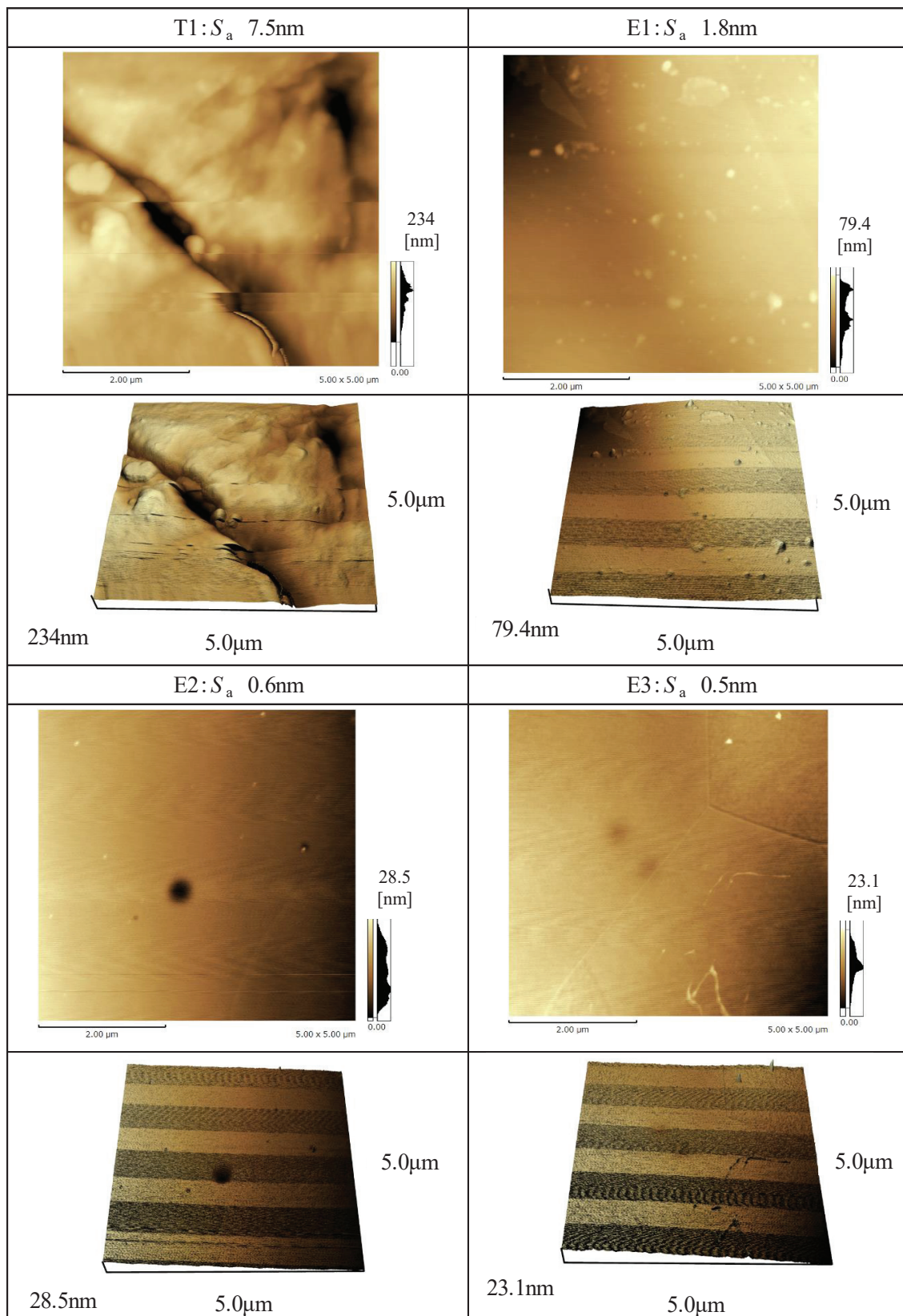


Fig.2-4 Surface images (T1,E1,E2,E3) by scanning probe microscopy (Upper: 2D image, lower: 3D image, Scanning range $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$).

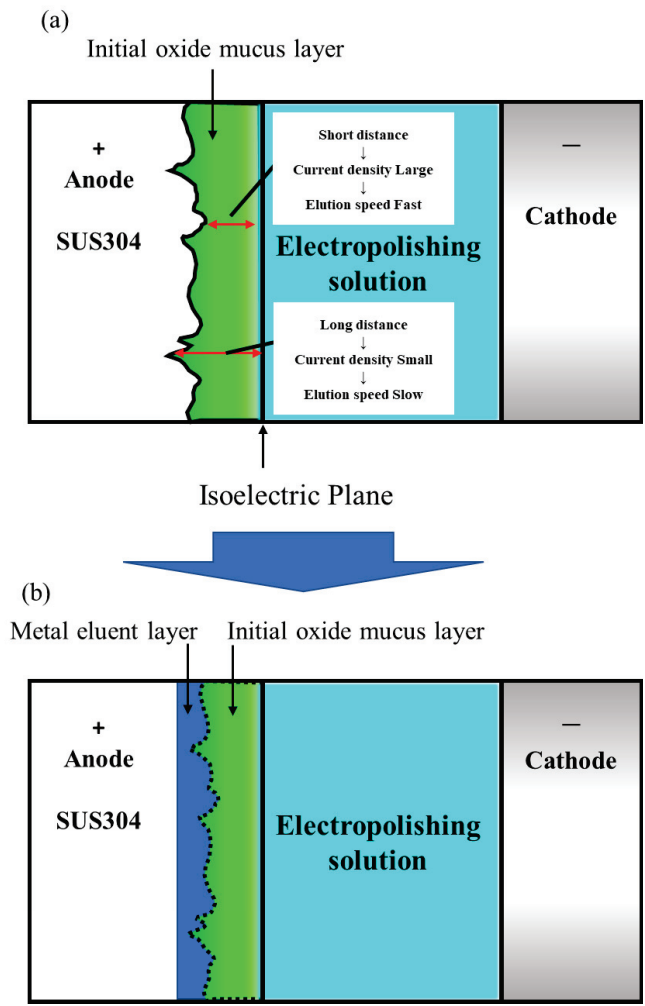


Fig.2-5 A schematic diagram of electro-polishing mechanism.¹⁸⁾

2.3.2 形成された皮膜の構造

処理 T4 後の試験片の断面 TEM 像と元素マッピングを図 2-6 に示す。界面に多少の凹凸は存在するものの、素地と皮膜の間に介在物や剥離は認められなかった。皮膜の厚さは 250~300 nm 程度である。元素マッピングの結果、皮膜組成は主に Cr と O で構成されていた。皮膜と素地の密着性は良好と考えられるが、皮膜中の孔がすべて充填されておらず、独立したボイドとして一部残存していた。ボイドであることは、TEM 観察中にフォーカスをわずかにずらした場合に空孔界面が移動することから確認できている。

各処理後試験片の XPS ワイドスキャンプロファイルを図 2-7 (a) ~ (c) に、デプスプロファイルを図 2-7 (d) ~ (f) に示す。なお、デプスプロファイルにて、O の濃度が半減するまでの時間と断面 TEM で測定した皮膜の厚さからそのエッチングレートを求め、各デプスプロファイルで O の濃度が半減するまでの時間から各皮膜の厚

さを見積もっている。電解研磨処理後の T2 (図 2-7 (a) および (d)) では、残存する C の他、O のピークが認められ、皮膜の厚さは約 3 nm であった。陰極電解処理後の T3 (図 2-7 (b) および (e)) の場合、素地と比べて皮膜中に Fe, Ni は少なく、Cr 主体の化合物で構成されていることがわかった。また、その膜厚は 250~300 nm であった。養生処理後の T4 (図 2-7 (c) および (f)) では、残存する C が若干多いものの、膜厚は同じ 250~300 nm であった。また、皮膜の成分組成は T3 と同様であることから養生処理によって皮膜の組成変化は起こらないことがわかった。

処理 T4 後の XPS ナローズキャンプロファイル (565~580 eV) を図 2-8 に示す。紙面の奥側が皮膜最表面で、エッチングの進行に伴いプロファイルは手前側に移行する。SUS304 素地中のプロファイルでは金属 Cr に帰属される Cr 2p のピークが 574 および 583 eV に検出されたのに対し、皮膜中のプロファイルではピーク位置が 577 および 587 eV であった。これらの値は三価の Cr 化合物の値と一致しており、かつ、六価の Cr 化合物に相当するピークは認められない²¹⁻²⁴⁾。さらに、これらの値は SUS304 ステンレス鋼表面に自然形成される不動態膜の CrO(OH)構造に由来する値とも一致していることから²⁵⁾、本研究の皮膜中の Cr は SUS304 の不動態と同じ三価の酸化物として存在していると考えられる。

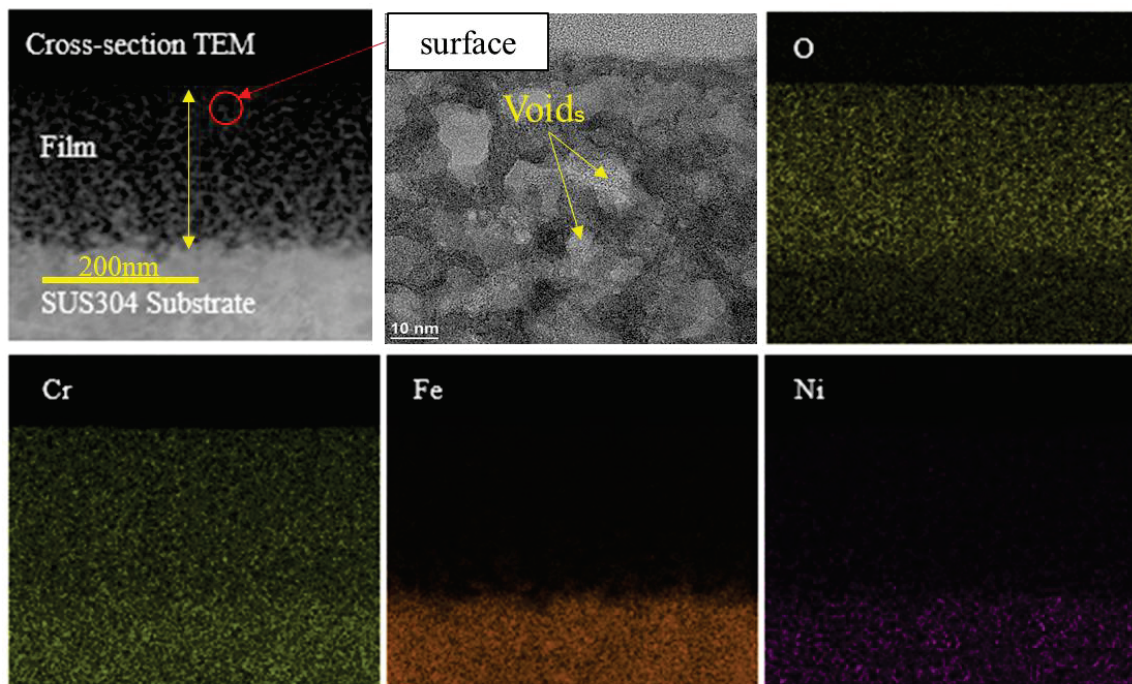


Fig.2-6 Cross-sectional TEM image and elemental maps by using energy dispersive X-ray spectroscopy after T4.

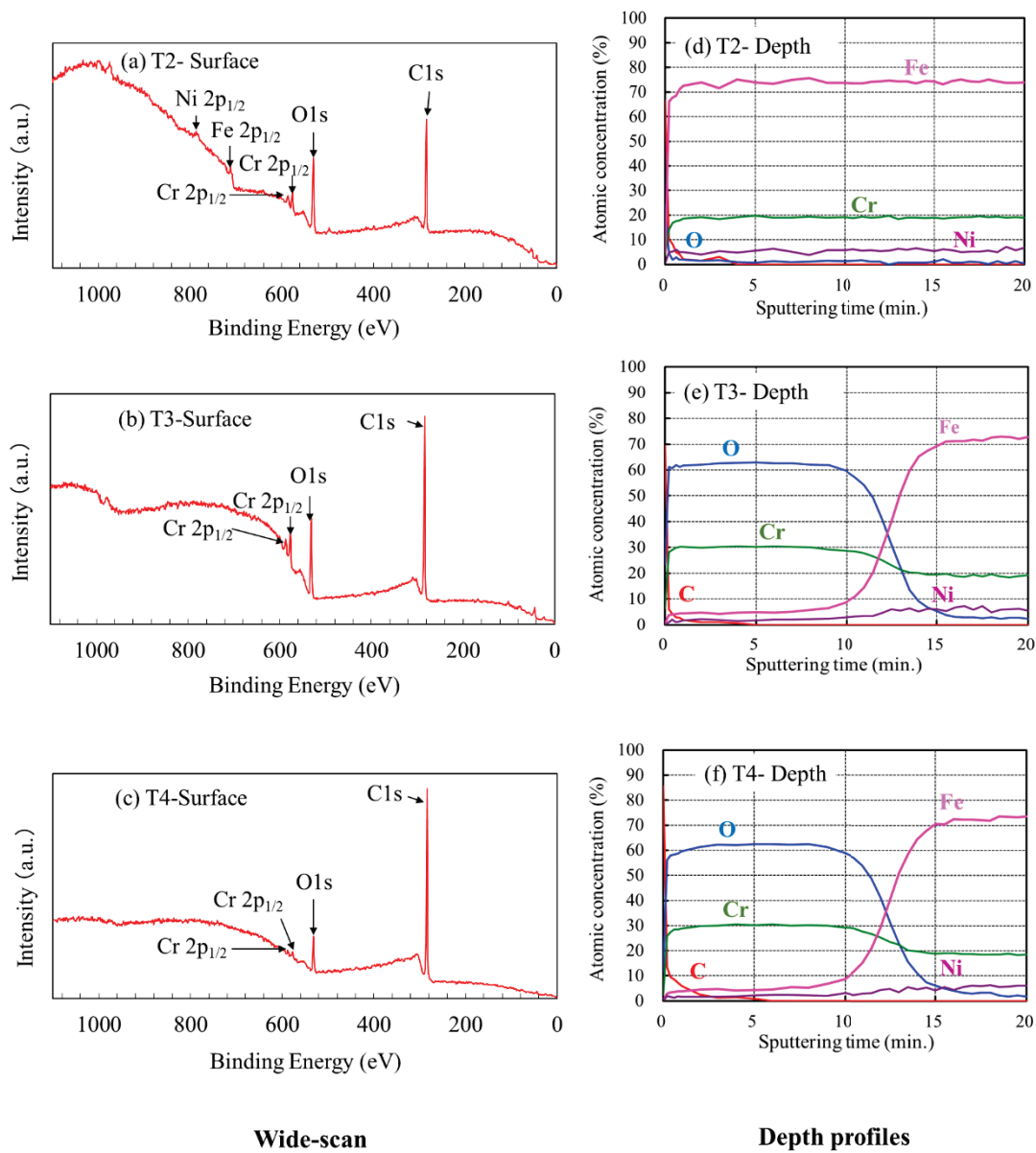


Fig.2-7 XPS profiles of the specimen surfaces for electro-polishing (a) T2-Surface and depth profiles of (d) T2-Depth, chemical oxidation and cathode electrolytic treatment (b) T3-Surface and depth profiles of (e) T3-Depth and passivation treatment (c) T4-Surface and depth profiles of (f) T4-Depth, respectively.

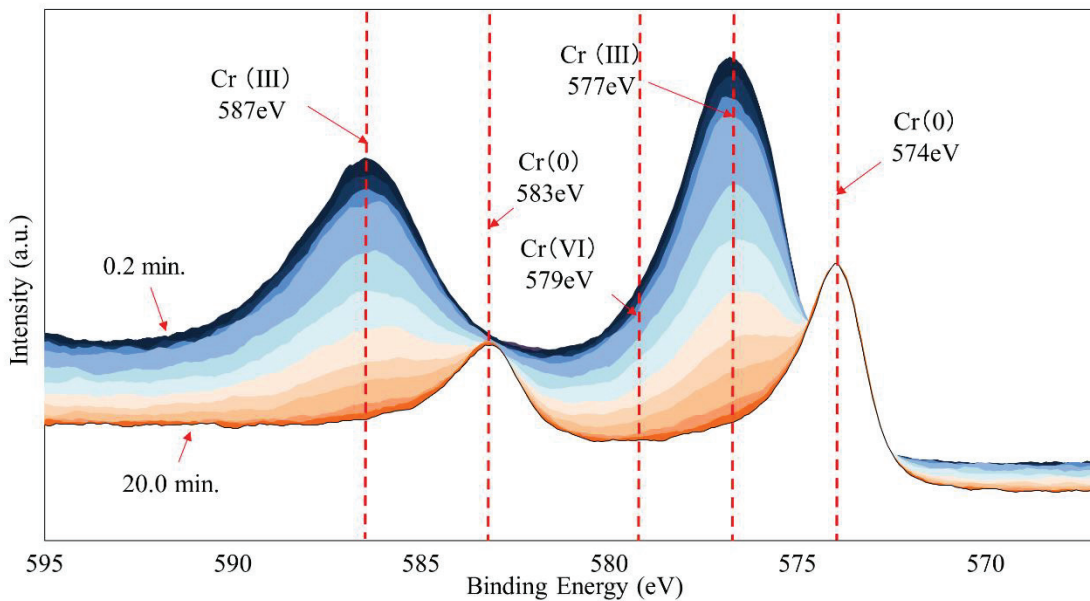


Fig.2-8 XPS profiles scanning narrow ranges (567-595 eV) of the T4 specimen surface. The far side of the paper is the topmost surface of the film (Etching time: 0.2 min). As etching progresses, the profile shifts to the front side (Etching time: 20.0 min).

2. 3. 3 形成した皮膜が耐食性に及ぼす影響

3.5 mass%の NaCl 水溶液中で測定された各試験片のアノード分極曲線を図 2-9 に示す。未処理の T1 およびその電解研磨処理品 T2 では、走査電位の増大に伴い 0.3 V および 0.4 V 付近に電流密度の急峻な立ち上がりが認められる。これらは SUS304 の典型的な孔食挙動である。一方、皮膜を形成した T3 および T4 の場合、T1 および T2 と比べて分極曲線の形状が異なっている。0 V から 0.45 V 付近にかけて電流密度は増加せず、横ばいあるいは減少した後、緩やかな増加に転じている。これらの挙動は、急激な孔食から皮膜の影響で緩やかな全面腐食に変化したためと推察される。

図 2-10 に電流密度が 0.1 mA/cm^2 に達した時の電位で定義される孔食電位 V_c について、それぞれ 2 回測定した値の平均値を示している。未処理の T1 の孔食電位が 0.34 V であるのに対して、電解研磨処理後の T2 は 0.44 V、陰極電解処理後の T3 は 0.71 V および不動態化処理後の T4 は 0.86 V であった。これらの結果から、処理を進めるほどに孔食電位がプラス側にシフトしており、耐食性が向上していることがわかった。

一般的なステンレス鋼の不動態皮膜が耐食性に及ぼす影響について、ステンレス鋼表面の介在物などに起因する加工キズやバリあるいはマイクロクラックなどは孔食を誘発することが知られている。従って、本章のように耐食性が向上しているの

は、これらの孔食を誘発する要因を防げているためと考えられる。皮膜構造の観察結果と合わせて考えて、①まず電解研磨によって介在物や異物が除去されるとともに約 3 nm の酸化皮膜が形成され、②次に化学酸化および陰極電解を経て 250~300 nm の厚い皮膜が形成され、③最後に養生処理によっておそらく膜が緻密化したことが影響しているためと考える。特に、電解研磨処理と化学酸化・陰極電解処理との間で孔食電位の差が大きく、アノード分極曲線が全面腐食の様相に転じていたことから、②の厚膜化の影響が耐食性向上に大きく寄与していると推測される。

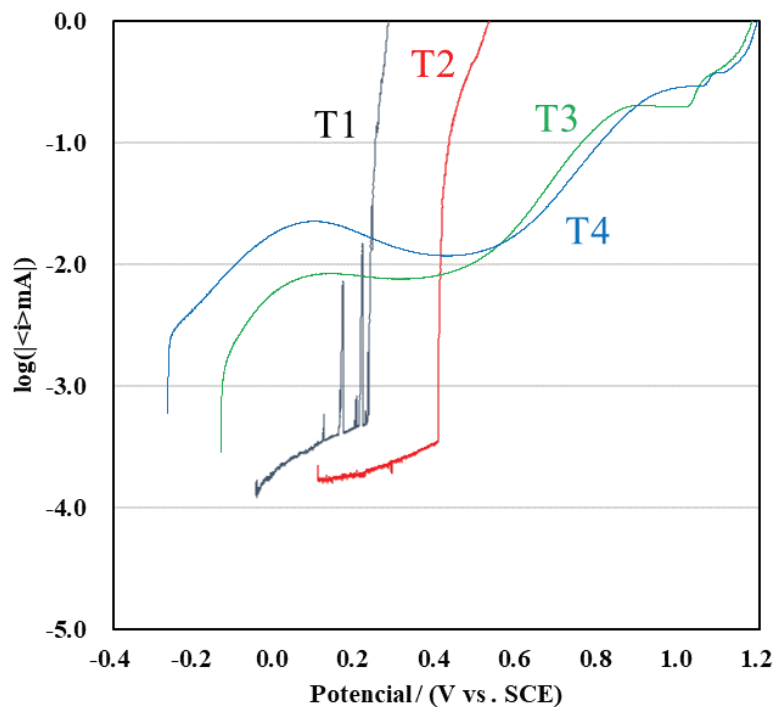


Fig.2-9 Anodic polarization curve of SUS304 -2B before (T1) and after electro-polishing (T2), chemical oxidation and cathode electrolytic treatment (T3) and passivation treatment (T4), respectively, in 3.5 mass% NaCl aqueous solution at room temperature.

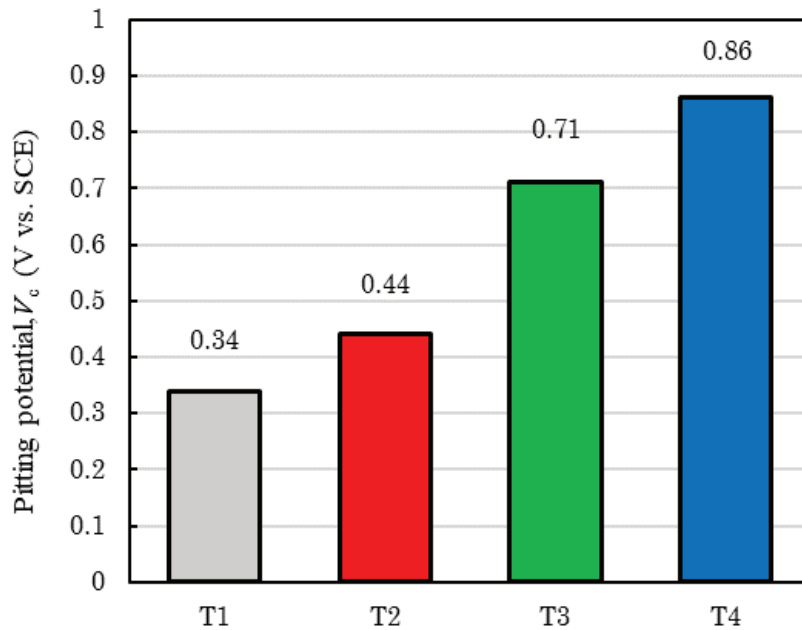


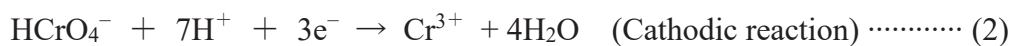
Fig.2-10 Pitting corrosion potentials of SUS304 -2B before (T1) and after electro-polishing (T2), chemical oxidation and cathode electrolytic treatment (T3) and passivation treatment (T4), respectively, in 3.5 mass% NaCl aqueous solution at room temperature.

2.3.4 不動態皮膜の形成モデル

Evans が提唱した INCO 法における皮膜形成の理論を前提として¹⁶⁾、本章の不動態皮膜形成のモデルを次のように推測する。まず、化学酸化による酸化膜の形成および成長過程の模式図を図 2-11 (a) に示す。処理 T3 (2) の CrO₃-H₂SO₄ 浴に浸せきした際の初期の反応では、SUS304 素地の粒界腐食を起点とする局部電池の形成により²⁶⁾、式 (1) 素地の溶解 (アノード反応) と式 (2) HCrO₄⁻ の還元および式 (3) Cr₂O₇²⁻ の還元 (いずれもカソード反応) が進行する。還元された Cr³⁺ と素地からの溶出成分とが反応し、式 (4) Cr, Fe および Ni からなる水和酸化物が析出する¹⁸⁾。初期の皮膜形成後も局部電池は維持され、式 (2) および (3) の反応は析出した水和酸化物皮膜と溶液界面との間でも起こり、多孔質構造の皮膜が成長するものと考えられる。



(M : Cr, Fe または Ni, n : イオンの価数)

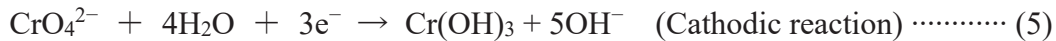




$$(3x + ny = 8)$$

(x : 係数, y : 係数, z : 係数)

次に、処理条件 (2) の陰極電解による封孔過程の模式図を図 2-11 (b) に示す。成長した皮膜間の孔内において、式 (5) のように、電解で与えられた電子によって溶液中の CrO_4^{2-} が還元され (カソード反応), Cr を主体とした水酸化物が析出する。この水酸化物は式 (6) のように化学量論的に Cr の水和酸化物と同様のものであり、クロム酸溶液の電解還元で生成する化合物は $\text{CrO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ のような水和酸化物構造であると考えられている²⁷⁾。



最後に、本章では処理 T4 により、この前段まででは十分に埋められていなかった多孔質構造のすき間に溶液が侵入し、式 (1) ~ (4) と同様の局部電池の作用で水和酸化物を析出させてすき間を埋め、皮膜全体を緻密化させたものと推測している。溶液から供給される六価の Cr はここまでの過程で還元されるため、皮膜内において Cr は三価で存在する。また、この過程で皮膜内に結合水を十分に取り込んだ結果、不動態の自己補修能力が強化されるため²⁸⁾、孔食電位が向上したものと考えられる。一方、TEM で観察されたボイドはこの段階で液が侵入できずに取り残された場所が閉気孔化したものと推察している。

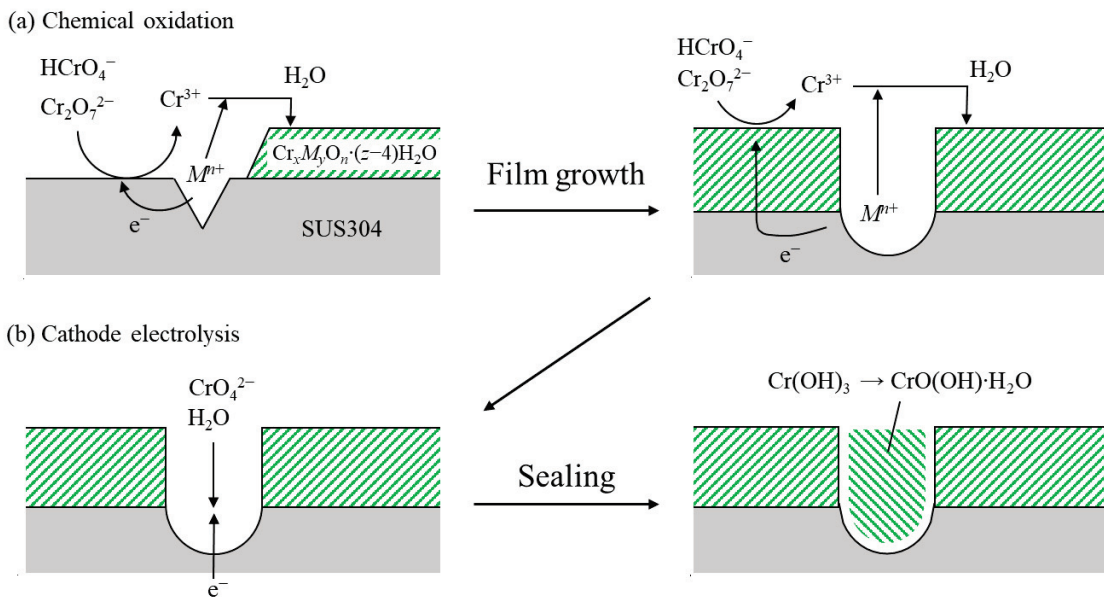


Fig.2-11 Schematic of formation and growth process of oxide film by chemical oxidation (M : Cr, Fe or Ni; n : valence of ion; x , y and z : coefficient of the elements or water molecule).^{16),18),27)}

2.4 まとめ

本章では、電解研磨、化学酸化・陰極電解などの一連の逐次処理により被覆形成された不動態皮膜の構造、耐食性および形成メカニズムを検討した。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した。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た。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し、逐次処理を進めるほどに耐食性が向上していた。

2.5 参考文献

- 1) S. Fujimoto, T. Shibata; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 47, (12), 1019 (1996).
- 2) S. Fujimoto, T. Shibata; *Hyomen Kagaku*, 19, (12), 812 (1998).
- 3) K. Sugimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 57, (9), 375 (2008).
- 4) H. Kajimura; *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 60, (9), 862 (2011).
- 5) Committee on Cost of Corrosion in Japan; *Zairyo-to-Kankyo*, 69, (11), 283 (2020).
- 6) T. Nakamura; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 46, (6), 498 (1995).
- 7) T. Sunaba, T. Shinohara, Y. Miyata, S. Asakura, T. Yakou, Y. Tomoe; *Zairyo-to-Kankyo*, 63, (8), 468 (2014).
- 8) O. Takahashi, M. Yabe, Y. Shibui, Y. Tomota; *Tetsu-to-Hagane*, 100, (9), 1150 (2014).
- 9) H. Abo, S. Noguchi, N. Hayashi, M. Ueda; *Boshoku-Gijutsu*, 23, (6), 303 (1974).
- 10) T. Ujiro; *Zairyo-to-Kankyo*, 41, (5), 329 (1992).
- 11) K. Miura, N. Hayashi, M. Nakagawa, H. Okada, K. Nakatsuyama; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, 79, (7), 376 (2015).
- 12) T. Shibata, O. Yamazaki, S. Fujimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 48, (1), 41 (1999).
- 13) T. Shibata, O. Yamazaki, S. Fujimoto; *Zairyo-to-Kankyo*, 48, (3), 155 (1999).
- 14) T. Shibata; *Zairyo-to-Kankyo*, 59, (12), 464 (2010).
- 15) J. H. Wang, J. G. Duh, H. C. Shih; *Surf. Coat. Technol.*, 78, (1), 248 (1996).
- 16) T. E. Evans; *Corros. Sci.*, 17, (2), 105 (1977).
- 17) K. Kawami, M. Imaoka, S. Hirose; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 93, (2), 42 (2020).
- 18) T. Takeuchi; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, 33, (11), 440 (1986).
- 19) P. A. Jacquet; *Metal Finishing*, 47, (5), 48 (1949).
- 20) M. Minami, T. Mifune; *Reports of the Fukuoka Industrial Technology Center*, 26, 25 (2016).
- 21) T. Morikawa, M. Yokoi, S. Eguchi; *Reports of Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute*, 5, 22 (1992).
- 22) K. Tachibana, M.-a. Mizushiro, Y. Kumagai; *Zairyo-to-Kankyo*, 42, (12), 762 (1993).
- 23) A. Minoura, M. Kumagai, S. Ikemoto, Y. Kitahara, W. Kimura, S. Hashimoto, T. Komori, H. Yashiro; *Zairyo-to-Kankyo*, 70, (10), 318 (2021).
- 24) H. Morohashi, T. Mizunuma; *Report of the Industrial Research Institute of Niigata Prefecture 2021*, 51, 61 (2022).
- 25) S. Shimizu, S. Ito, H. Asai, T. Miyakawa, M. Muto, S. Kajikawa; *Hyomen Kagaku*, 37, (9), 422 (2016).
- 26) Y. Nakamura, S. Hirayama, Y. Maegama; *Tetsu-to-Hagane*, 72, (14), 1958 (1986).
- 27) Y. Kondo, H. Matsubayashi; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 28, (4), 223 (1977).
- 28) N. Sato; *J. Jpn. Inst. Met.*, 7, (10), 617 (1968).

第3章 SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼に被覆したクロム酸化物による皮膜の水素バリア性評価

3.1 はじめに

ここまで化学プラント構造物などの耐食性を向上させる目的にメタンスルホン酸を主体とした電解研磨および INCO 法で生成する皮膜を不動態として積極的に利用し、検討を行った。本章では、化学プラント構造物の中でも特に水素ステーションや容器などの高圧ガス水素の各種設備の候補材料である SUS304 の水素侵入を防止するため、不動態皮膜を活用し、ガス透過試験と低歪速度引張 (SSRT) 試験により水素バリア性を検討した。

脱炭素社会の実現に向け、水素は非常に重要な役割を担っている。製造、輸送、貯蔵からなる水素のサプライチェーンには、耐久性、信頼性に優れた金属材料が必要である。水素ステーションの容器や配管など、高圧ガス水素を扱う様々な設備には、ASME Type 304 SS に類似した日本工業規格 (JIS) SUS304 をはじめとするオーステナイト系ステンレス鋼が候補に挙げられている。しかし、SUS304 や SUS316 などの準安定オーステナイト系ステンレス鋼は、多くの金属の結晶構造中に水素が拡散することによって生じる水素脆化の問題があることが知られている¹⁾。

そのため、オーステナイト系ステンレス鋼への水素の侵入を防止する表面処理技術の開発が重要な課題として認識されてきた。水素バリア皮膜の概念は、鋼の水素脆化に関する懸念から生まれ²⁻³⁾、核融合発電の概念設計におけるトリチウムの低透過率の要求から発展した⁴⁻⁵⁾。田村らは、物理蒸着法 (PVD) や化学蒸着法 (CVD) のドライプロセスで金属材料表面に形成された緻密な酸化膜や窒化膜が、優れた水素バリア性を持つことを報告している⁶⁻¹⁰⁾。しかし、これらの方法は真空装置を必要とする閉鎖系プロセスであるため、製造コストや生産効率に問題があった。そこで、本章では、水素バリア膜を形成するための湿式処理を検討した。これにより、大型で複雑な形状の部品を低コストで量産できるようになり、水素エネルギー関連製品への適用拡大が期待される。

SUS304 への水素侵入を防止するために、酸化クロムを主成分とする不動態皮膜を開発した。SUS304 の水素脆化対策として、INCO 社のステンレス鋼着色法¹¹⁻¹²⁾に基づく電解研磨と化学酸化処理などを施した新しい方法を採用した。これまでの研究成果において、これらの膜厚が 200~300 nm の SUS304 は、SSRT (Strain Rate Tensile test) により、室温で 1.1 MPa の水素中で耐水素脆性を示した¹³⁾。しかし、この現象が、特に実用上必要とされる 70 MPa 以上の高圧水素中で起こるかどうかは不明である。

本章では、なぜこのような効果が生じたのか、そのメカニズムを詳細に解明することを目的としている。熱間圧延 SUS304 の表面に形成した最大膜厚 300 nm の不動態

皮膜について，110 MPa の水素ガスおよび窒素ガス中での SSRT およびガス透過試験を用いて，水素バリア性を検討した。その結果を，断面透過型電子顕微鏡（TEM）およびナノインデンテーション試験機による機械的特性の解析により考察する。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

実験に使用した試験片は，熱間圧延した SUS304 オーステナイト鋼は 877 K で 3.6 ks の熱処理を施した焼入れ焼戻し鋼である。試験片の化学組成と機械的性質を表 3-1 に示す。Ni 当量 = $12.6[C] + 0.35[Si] + 1.05[Mn] + [Ni] + 0.65[Cr] + 0.98[Mo]$ の式で算出した試験片の Ni 当量は 22.4 である。

熱間圧延 SUS304 試験片は，ゲージ長 20 mm，直径 4 mm の円柱状の平滑引張試験片に加工し，試験片の引張方向は材料の圧延方向と平行にした。

Table 3-1 Chemical compositions and mechanical properties of the SUS304 specimens

Chemical composition (mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ni equivalent
0.05	0.25	1.43	0.039	0.027	8.26	18.30	22.4
Mechanical property							
$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_B MPa	Elongation	Aperture	Brinell Hardness	Heat treatment WQt		
458	668	54	74	187	877K		

3.2.2 試験片の処理方法について

試験片の処理は、(1)電解研磨、(2)化学酸化、(3)陰極電解、(4)不動態化 (P1, P2 二段浸漬) の順で実施した。各処理条件を表 3-2 に示す。

Table 3-2 Each treatment condition of preparing the specimen.

(1) Electro polishing		
Composition	H ₃ PO ₄	50 vol%
	CH ₃ SO ₃ H	50 vol%
Temperature	343 K	
Time	3 min	
Current density	20A/dm ²	
(2) Chemical Oxidation		
Composition	CrO ₃	250 g/L
	H ₂ SO ₄	500 g/L
Temperature	338K	
Time	30min	
(3) Cathode electrolytic		
Composition	CrO ₃	250g/L
	H ₃ PO ₄	2.5g/L
Temperature	298K	
Time	10min	
Current density	1A/dm ²	
(4) Passivation		
P1 Composition	HNO ₃	25 vol%
	Na ₂ Cr ₂ O ₇	2.5 mass%
Temperature	298 K	
Time	15 min	
P2 Composition	Mg(NO ₃) ₂	50 mass%
Temperature	333 K	
Time	360 min	

3.2.3 高圧水素環境における SSRT 試験および皮膜の SEM 解析

SSRT 試験の試験片と材料試験装置の概略をそれぞれ図 3-1, 図 3-2 に示す。ひずみ速度 $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の SSRT 試験は、市販のガスボンベの圧力に応じて 110 MPa に規定された水素と窒素の中で、当社独自開発の装置を用いて室温で実施した¹⁴⁾。歪速度 ϵ は、L をゲージ長 (mm), L₀ を初期ゲージ長 (mm), t を試験時間 (s) とすると、 $\epsilon = (L-L_0) / (L_0 \times t)$ の次式で定義される。ここでは、ステインゲージを使用せず、クロスヘッド分離速度から歪み速度を推定している。試験用ガスの純度は、ガスボンベ内の水素が 99.9999 %, 窒素が 99.999 %であった。試験後、皮膜の耐水素脆性を評価するため、それぞれの破断面及びその側面の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron

Microscope, SEM)観察を行った。観察に用いた SEM は、Hitachi S-3400N である。

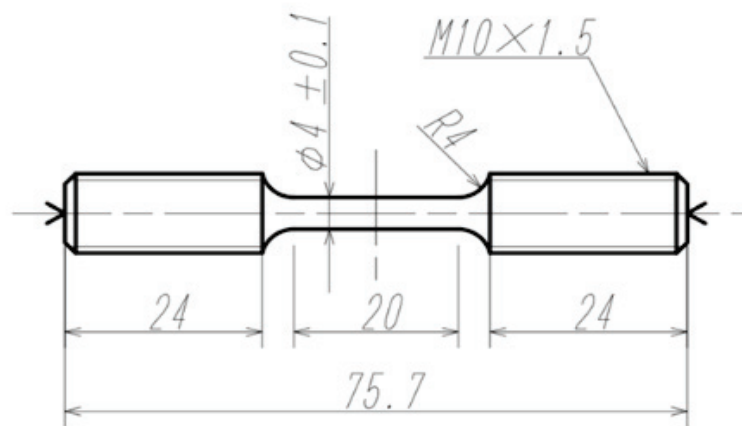


Fig.3-1 Schematic of a SSRT specimen. (Unit: mm)

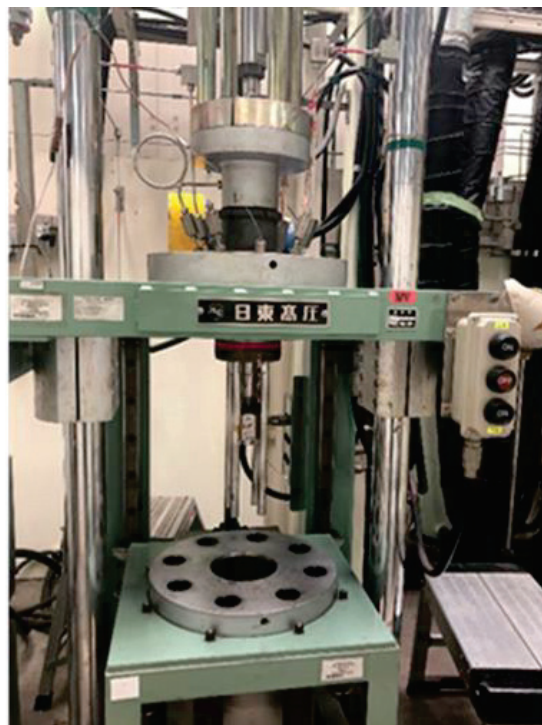


Fig.3-2 Material testing equipment in high-pressure hydrogen at room temperature.

3.2.4 水素ガス透過試験

水素ガス透過試験は、水素ガス圧 400 kPa で、573 K, 673 K, 773 K で実施した。試験片の水素透過量測定の様式図を図 3-3 に示す。試験片の基板として、直径 35 mm, 厚さ 0.1 mm の SUS304 試験片の円板を使用した。試験片を透過した水素の量をガスクロマトグラフィーで定量的に測定した。試験片を試験温度に維持した後、水素の透

過を開始した。3 時間後に水素の透過量が一定になり，この測定値を水素透過量とした。

水素透過率は Φ ，水素透過量 J ，試験片の厚さ ($d_{\text{film}} + d_{\text{substrate}}$)，水素透過面積 A ，水素差圧 ($P^{1/2}, H_{2\text{in}} - P^{1/2}, H_{2\text{out}}$) から次式で算出することができる。

$$J = \Phi A (P^{1/2}_{, H_{2\text{in}}} - P^{1/2}_{, H_{2\text{out}}}) / (d_{\text{film}} + d_{\text{substrate}})$$

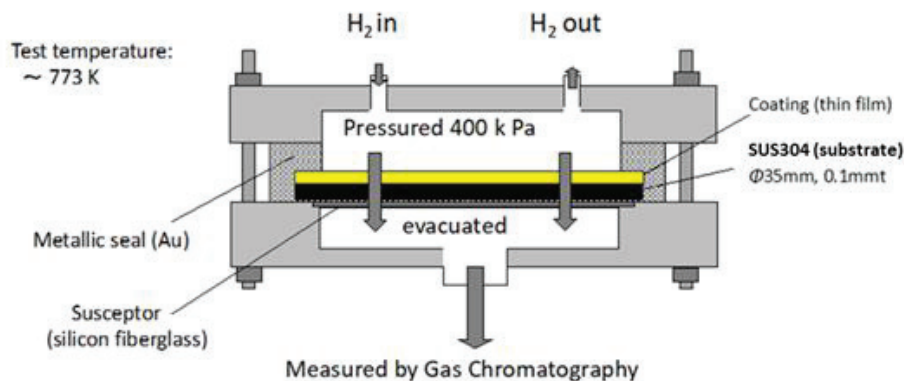


Fig.3-3 Schematic of a hydrogen permeation measurement of the specimens.

3.2.5 TEM による皮膜の構造解析

SUS304 試験片上の不動態皮膜の断面微細構造を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察し，解析した。処理後の試験片を皮膜面に対して垂直の方向に薄く切り出し，切断面を集束イオンビーム法で薄膜化した。この薄膜試料について，エネルギー分散形 X 線検出器を組み付けた透過電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-2100F : TEM) を用い，加速電圧 200 kV で皮膜断面のナノメートルオーダーの微構造を観察した。

3.2.6 ナノインデンテーションによる機械的特性評価

ナノインデンテーションによって皮膜の機械的特性を評価した。ナノインデンテーションテスター (エリオニクス製 ENT-1100a) により負荷荷重 0.03mN の下で変位-荷重曲線を測定し，皮膜の表面近傍のマルテンズ硬さを導出した。

3.3 結果および考察

3.3.1 高圧水素環境における皮膜の耐水素脆性について

熱間圧延 SUS304 を 110 MPa の水素と 10 MPa の窒素中で行った SSRT 試験の応力-歪み曲線図を図 3-4 に示す。試験結果から得られた機械的特性を表 3-3 に示す。未処理試験片 (1b) の 0.2 %耐力 $\sigma_{0.2}$ は、10 MPa 窒素中での SSRT 試験結果を含めて 335 MPa、引張強度 σ_B は 699 MPa であった。不動態化処理した試験片 (3b) では、0.2 %耐力 $\sigma_{0.2}$ が 330 MPa、引張強度 σ_B が 693 MPa と、ほとんど変化がないことがわかる。一方、未処理試験片の平均伸び率は、110 MPa 水素中では 71.4 % (1a) であったのに対し、10 MPa 窒素中では 81.4 % (1b) と 10 %近い差があり、電解研磨した試験片では 77.3 % (2a) と 83.8 % (2b) と 8.5 %の差があり、不動態化処理した試験片では 82.2 % と 84.1 %と 2%の差があった。また、10 MPa の窒素中での SSRT 試験では、81.4 %と 84.1 %の間に大きな差はなかったが、110 MPa の水素中では、未処理試験片の 71.4 %から不動態化処理した試験片の 82.2 %と差が拡大した。

また、水素中での面積減少率を窒素中での面積減少率で割った相対絞り (RRA) でも同様の傾向が見られた。未処理試験片の RRA は約 0.6、電解研磨した試験片の RRA は約 0.7 であるのに対し、不動態化処理した試験片の RRA は 0.8 以上であった。このことから、今回開発した不動態皮膜は、優れた水素バリア性能を有することがわかった。

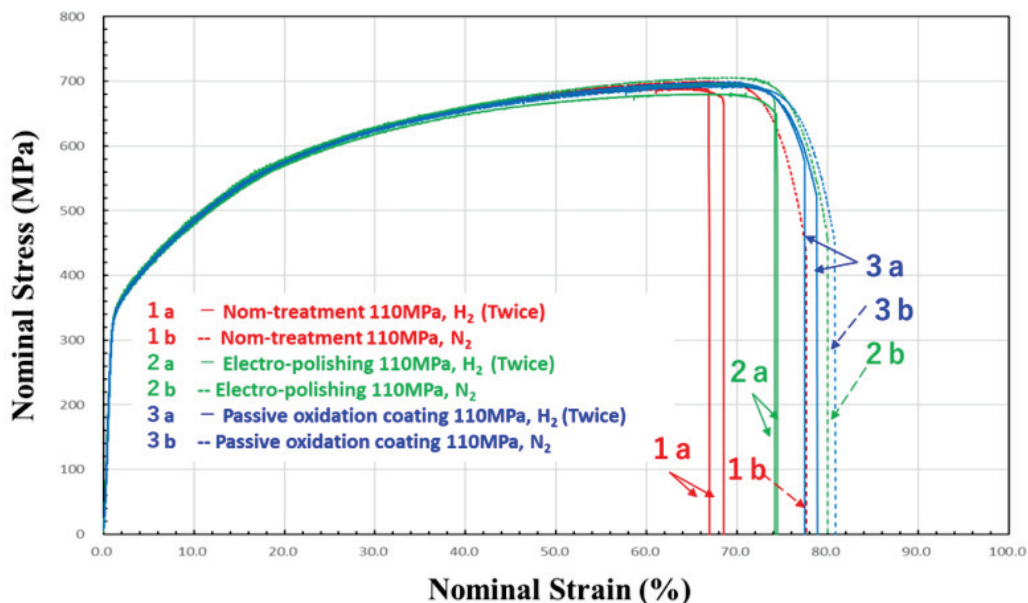


Fig.3-4 Nominal Stress-Strain curves of SSRT tests.

Table 3-3 Mechanical properties of the specimens obtained from SSRT tests.

No.	$\sigma_{0.2}$	σ_B	Elongation	Aperture	RRA
1a	334	690	71.4	49.8	0.61
1b	335	699	81.4	81.8	-
2a	336	688	77.3	57.8	0.71
2b	333	705	83.8	81.2	-
3a	333	697	82.2	72.6	0.88
3b	330	693	84.1	82.1	-

1a	unfinished specimen tested in 110MPa hydrogen				
1b	unfinished specimen tested in 10MPa nitrogen				
2a	electro-polished specimen tested in 110MPa hydrogen				
2b	electro-polished specimen tested in 10MPa nitrogen				
3a	passivation-treated specimen tested in 110MPa hydrogen				
3b	passivation-treated specimen tested in 10MPa nitrogen				

不動態皮膜の水素バリア性を評価するために、各破断面およびその側面の SEM 観察を行った。図 3-5 に、110 MPa の水素中で SSRT を行った未完成試験片の破断面とその側面の SEM 画像を示す。未処理試験片の破断面は、剪断破壊と準開裂破壊の典型的な水素脆化であり、側面には多数の二次クラックが観察された。また、延性破壊を示すディンプルが破壊面のごく一部で観察された。図 3-6 に、10 MPa の窒素中で SSRT した未処理試験片の破断面とその側面の SEM 画像を示す。破断面には典型的な延性のようなディンプルが見られ、側面図には二次クラックがほとんど観察されない。図 3-7 と図 3-8 は、それぞれ 110 MPa の水素と 10 MPa の窒素中で SSRT した後の電解研磨試験片の破断面とその側面の SEM 画像である。電解研磨した試験片の破断面は、延性破壊の面積が増加し、二次クラックの数が減少していることがわかる。

しかし、表 3-3 に示すように、110 MPa 水素中での SSRT の結果から得られた伸びと開口部の値が、未処理試験片と電解研磨試験片の間で明らかに異なるのは、電解研磨試験片の方が破壊面の起点となりうる凹凸や加工傷が少なかったためと考えられる。図 3-9 は 110 MPa 水素中、図 3-10 は 10 MPa 窒素中での SSRT 後の不動態化処理試験片の破断面およびその側面の SEM 画像である。剪断破壊と準開裂破壊の面積が減少し、延性破壊が全面に広がっており、さらに図 3-9 に示す側面には図 3-10 と同様に二次クラックがほとんど観察されなかった。また、不動態化処理した皮膜の剥離は確認されなかった。このことから、不動態皮膜は密着性が高く、水素脆性に影響を与えないことがわかる。

未処理品では、機械加工時に発生したひずみ誘起マルテンサイト組織が、表面加工を行っても十分に除去されていない可能性がある。そのため、窒素環境下(1b)の未処

理品では、一部の領域で脆性破壊が発生した。しかし、電解研磨した試験片とその後の不動態化処理した試験片は、電解研磨によって表面に残っていた歪み誘起マルテンサイト組織が除去されているようである。そのため、(2a)と(3a)の比較では、伸びや開口部が延性を示しているにもかかわらず、破断面にはより延性の高い特徴があるように思われた。

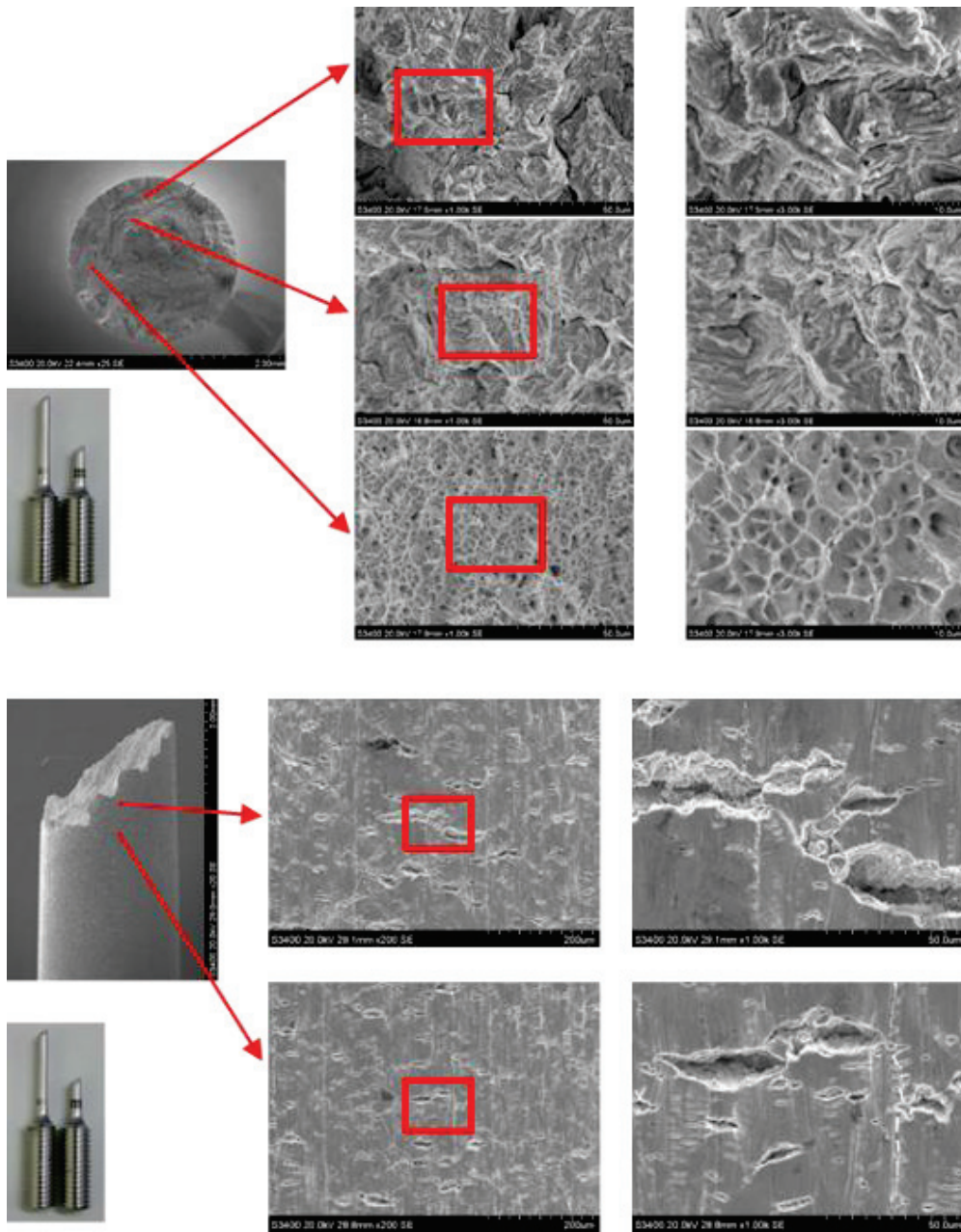


Fig.3-5 SEM images of the fracture surface and its side of the unfinished specimen after SSRT in 110 MPa hydrogen (1a).

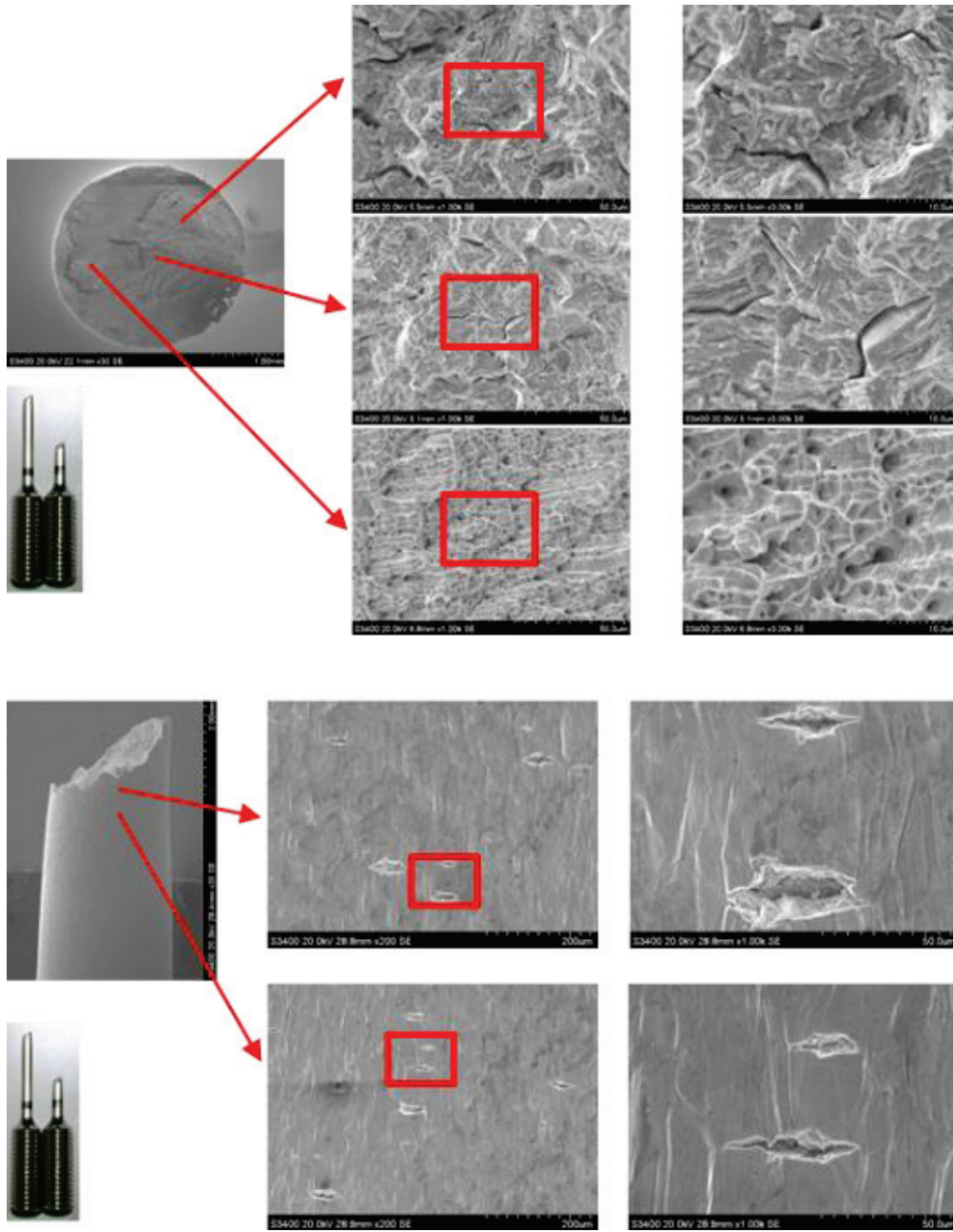


Fig.3-6 SEM images of the fracture surface and its side of the unfinished specimen after SSRT in 10 MPa nitrogen (1b).

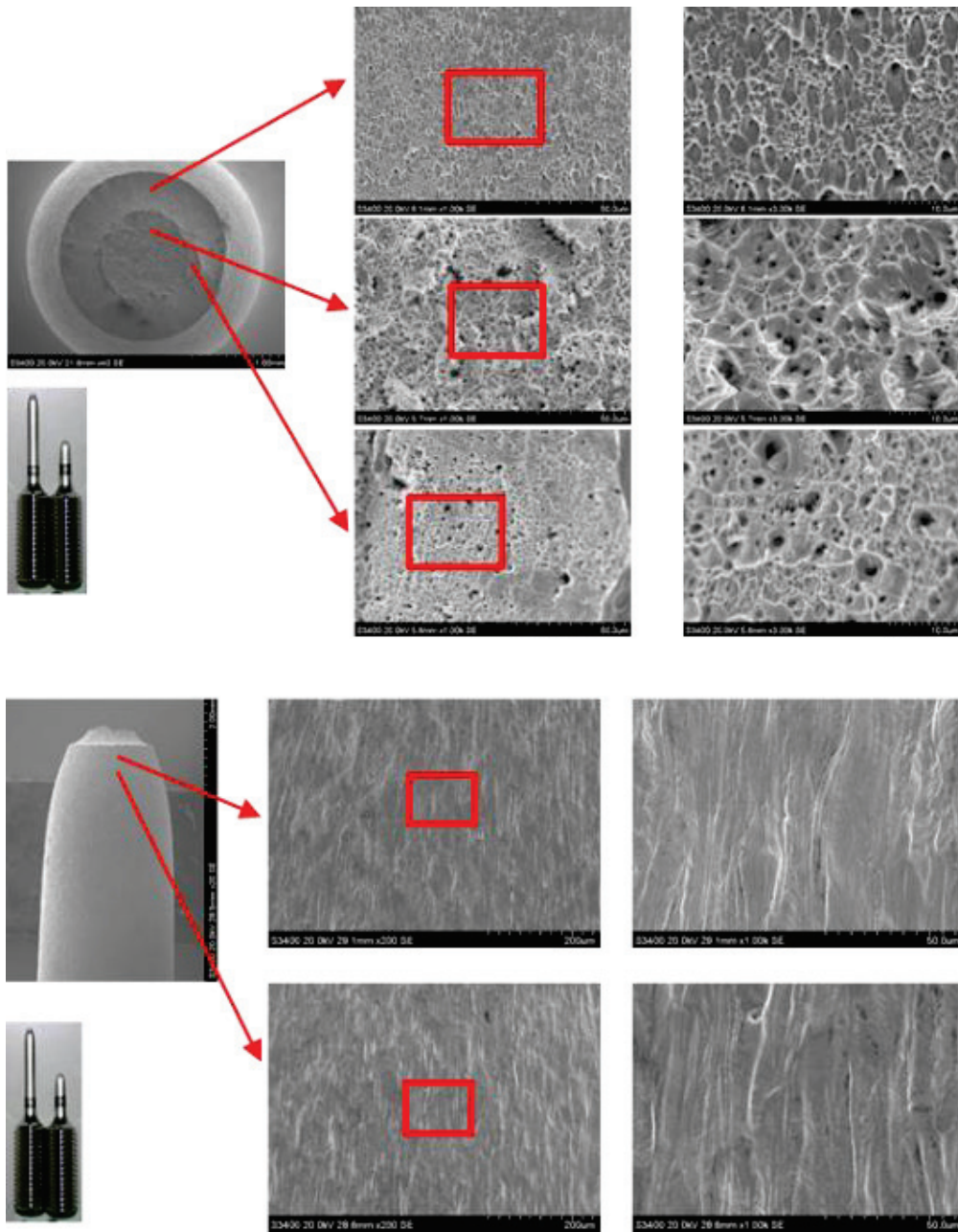


Fig.3-7 SEM images of the fracture surface and its side of the electro-polished specimen after SSRT in 110 MPa hydrogen (2a).

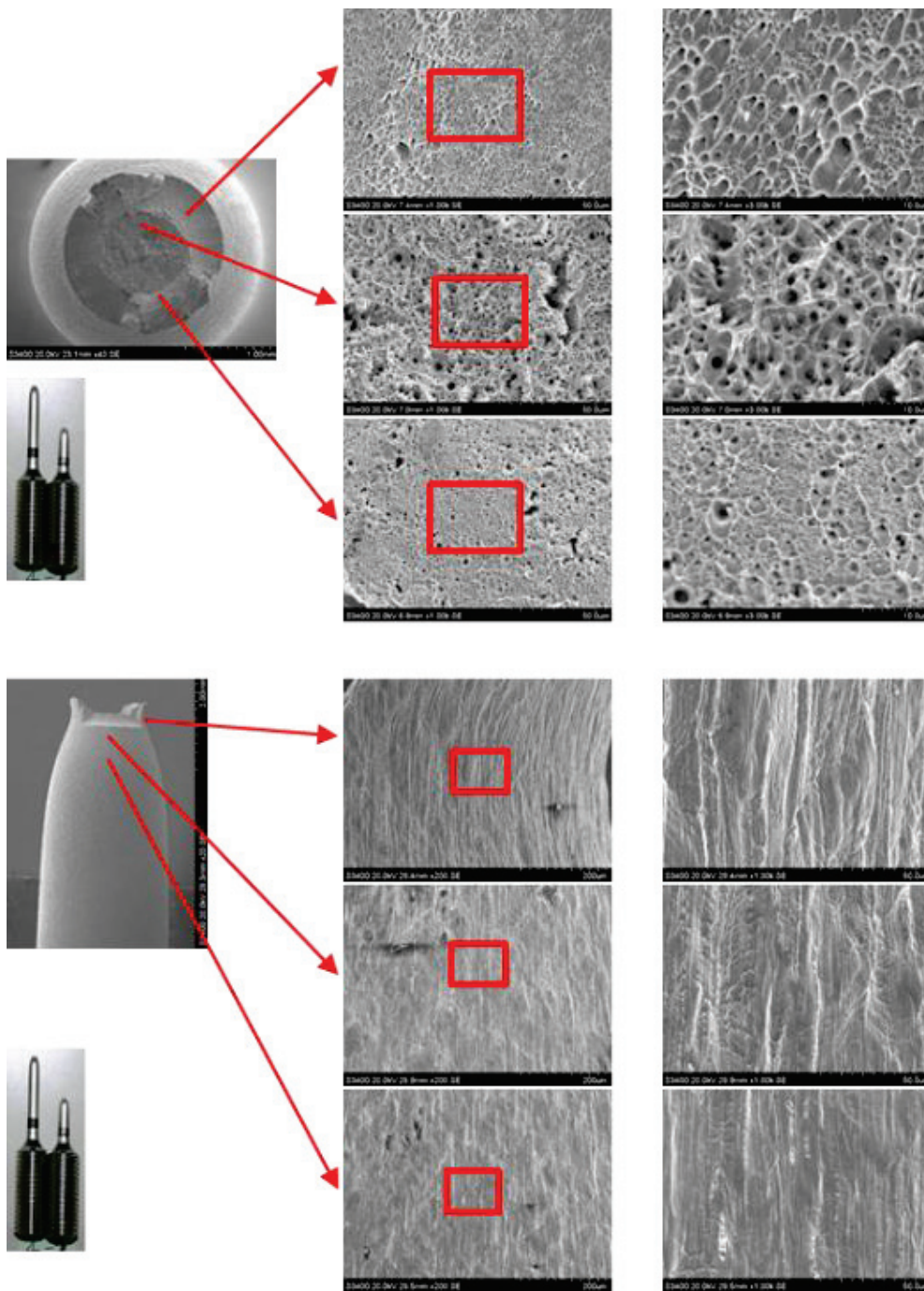


Fig.3-8 SEM images of the fracture surface and its side of the electro-polished specimen after SSRT in 10 MPa nitrogen (2b).

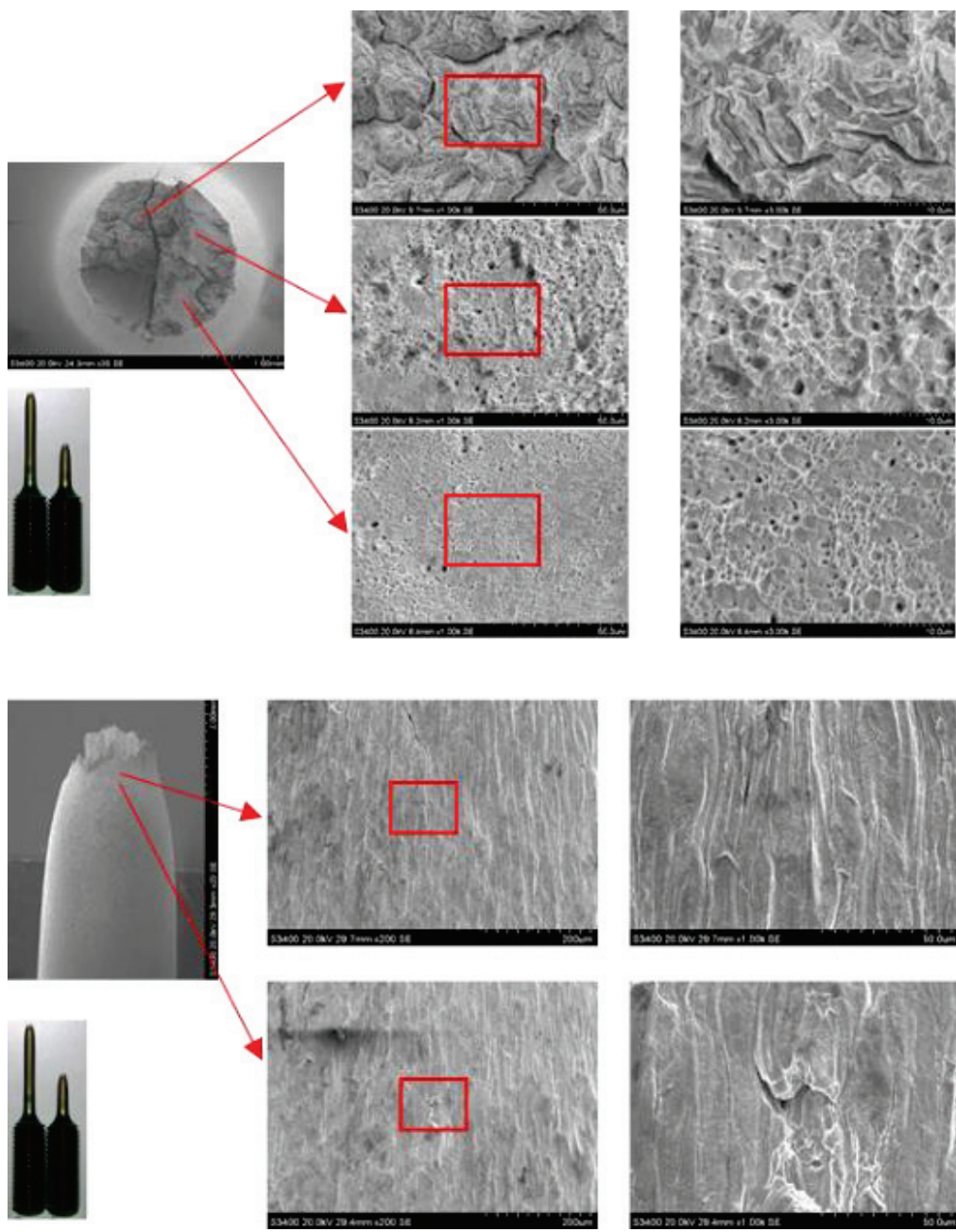


Fig.3-9 SEM images of the fracture surface and its side of the passivation-treated specimen after SSRT in 110 MPa hydrogen (3a).

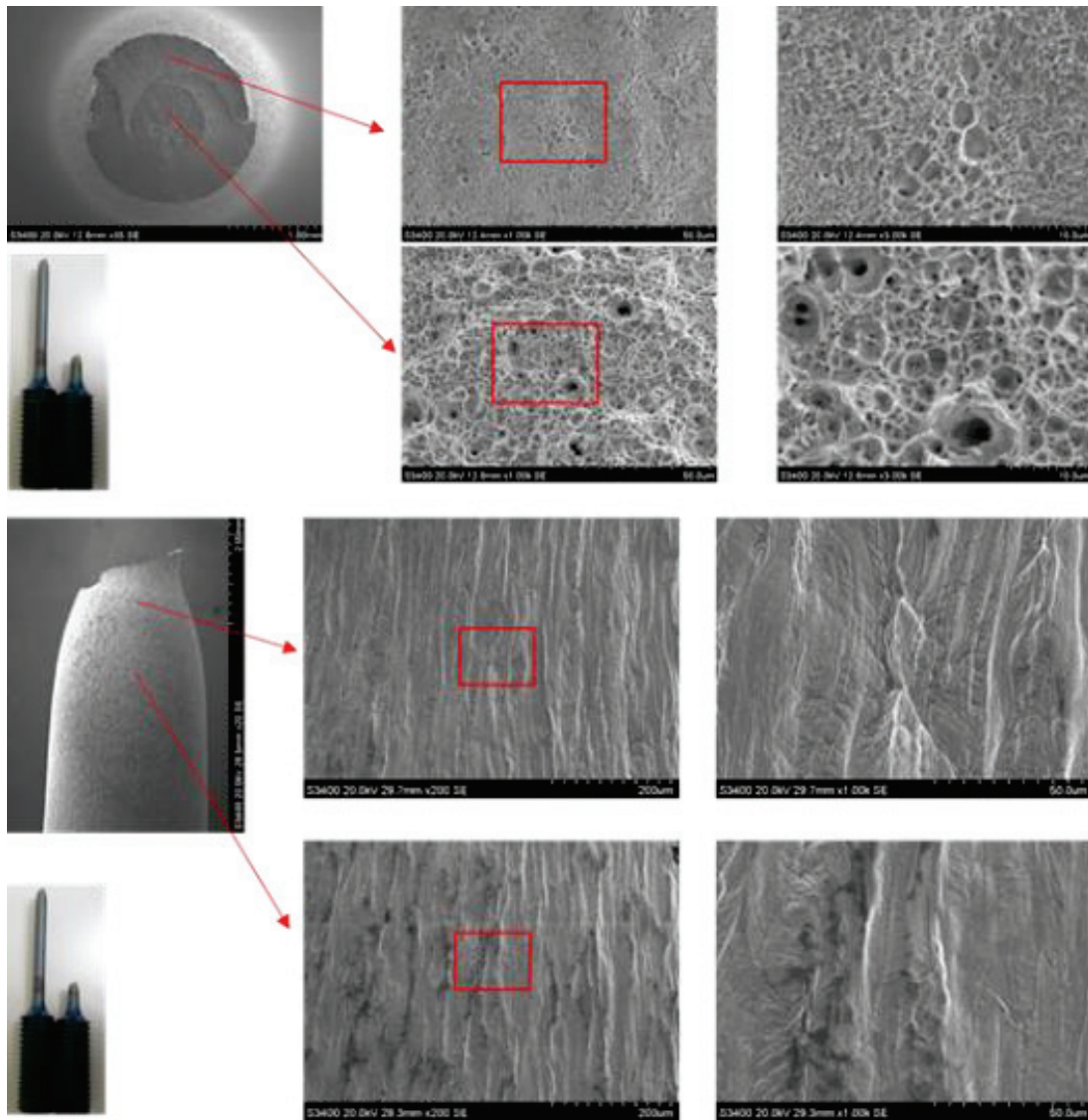


Fig.3-10 SEM images of the fracture surface and its side of the passivation-treated specimen after SSRT in 10 MPa nitrogen (3b).

3.3.2 形成された皮膜の水素透過率

図 3-11 は、未処理の試験片と電解研磨処理された試験片および不働態化処理された試験片の水素透過率を温度の関数として示したものである。水素透過試験は、ISO 15105-1¹⁵⁾-16)に規定された差圧法により実施した。これらの処理を行ったすべての試験片の水素透過率は、未処理の場合と比べて低下しており、不動態皮膜の水素バリアとしての有効性が確認された。773 K での水素透過率は、SUS304 未処理試験片では $2.2 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 、処理試験片では $2.8 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ となり、1/100 以下となる。

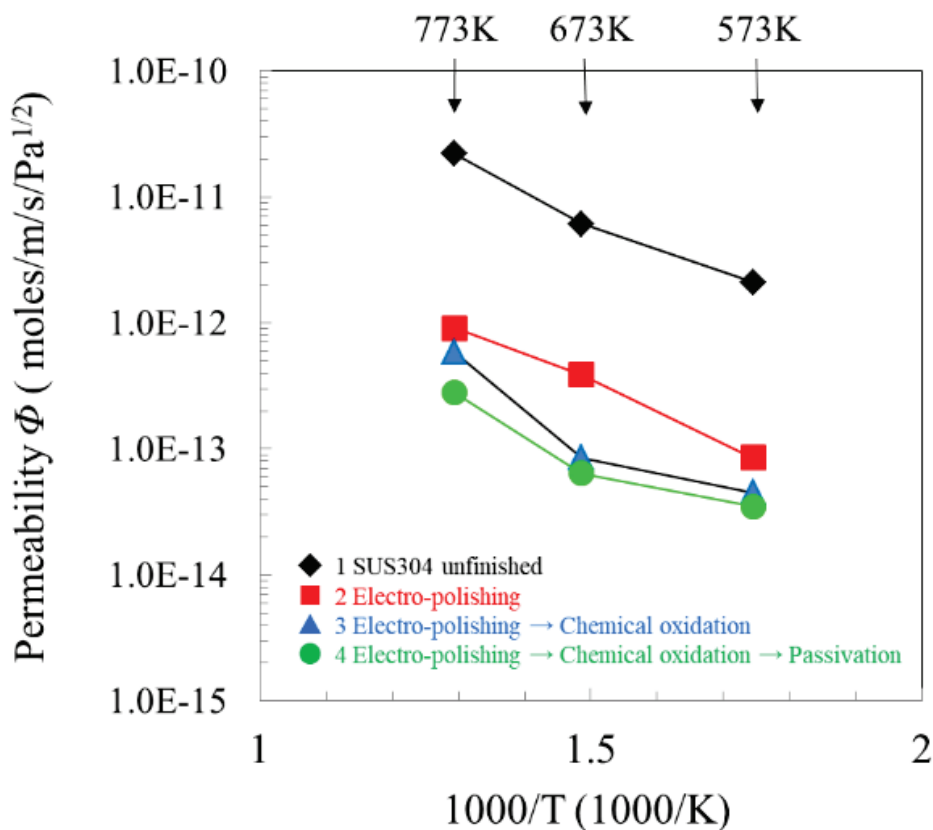


Fig.3-11 Hydrogen permeability of coated samples as a function of temperature.

3.3.3 形成された皮膜の構造

SUS304 試験片上に被覆した不動態皮膜の断面の TEM 画像を図 3-12 に示す。膜厚は 220~280 nm であった。TEM 像のコントラストは膜の原子密度を反映しており、皮膜中に 10~20 nm の独立したボイドが多数存在することがわかる。皮膜表面付近のコントラストは、ボイドのコントラストよりも濃く、化学酸化後のカソード処理とその後の不動態化処理により、連結したクロム酸化物層が形成されていることがわかる。また、試験片上の皮膜の界面には、顕微鏡レベルで 50 nm 程度の凹凸が見られ、インターロック効果が生じており、皮膜の密着強度は良好であることがわかる。

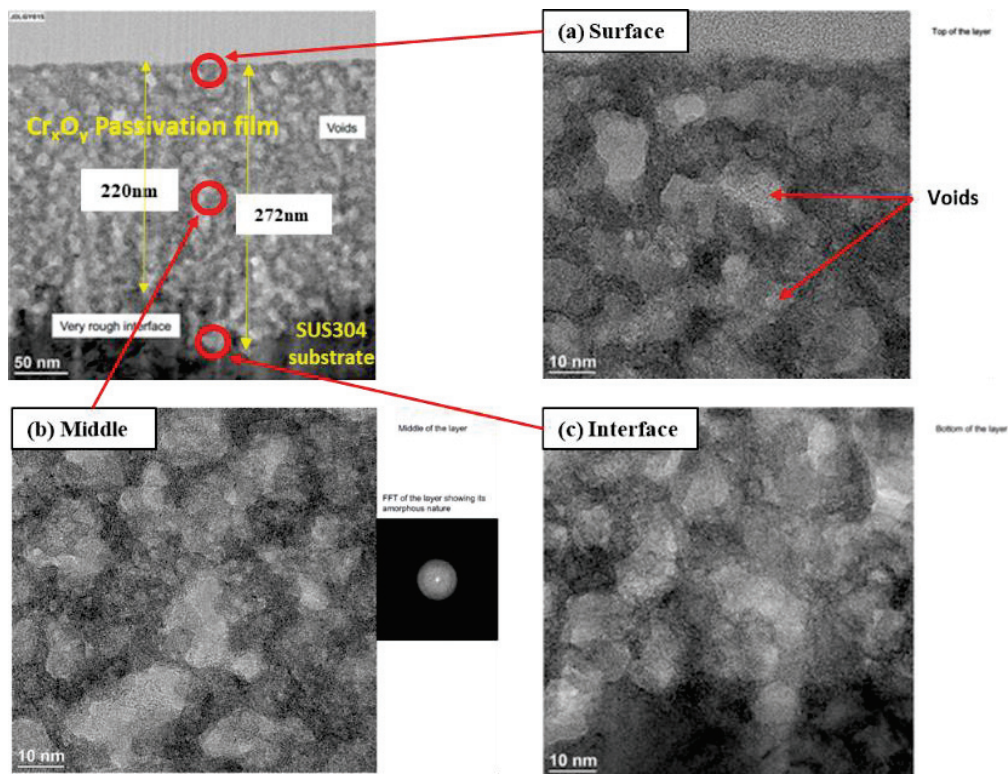


Fig.3-12 Cross section TEM images of a passivation film deposited on a SUS304 substrate.
 (a) upper, (b) middle and (c) interface part of the passivation film, respectively.

3.3.4 形成した皮膜が機械的特性に及ぼす影響

図 3-13 に示すように、ナノインデンテーション荷重-変位曲線における接線の傾きが弾性率を、インデンテーション面積で割った値がマルテンス硬度を示し、各試験片の表面（深さ 0~30 nm）付近の機械特性を反映することがわかる。各試験片の圧痕硬度は、それぞれ 1, SUS304 未処理試験片 1680 MPa, 2, 電解研磨処理した試験片 1080 MPa, 3, 化学酸化処理した試験片 2260 MPa, 4, 不動態化処理した試験片 810 MPa であった。電解研磨は、残留応力や加工変質層を除去し、SUS304 試験片の表面を軟化させる。次に化学酸化処理したクロム酸化膜の形成により硬くなるが、最後の不動態化処理により硬度が低下する。表面付近の膜の構造が緩むことで、皮膜に韌性を持たせていると考えられる。

また、不動態皮膜の界面に存在する多数の空孔が、水素原子が皮膜中を拡散・移動する際の障壁となり、高压水素ガス中での SUS304 の水素脆化に対して一定の抑制効果を与えている。固体材料には、粒界や空隙などの欠陥があり、これが水素の拡散のトラップサイトになることがある。本章ではこの実験結果を理解するための一つの可能性を示した。今後、重要な課題である。

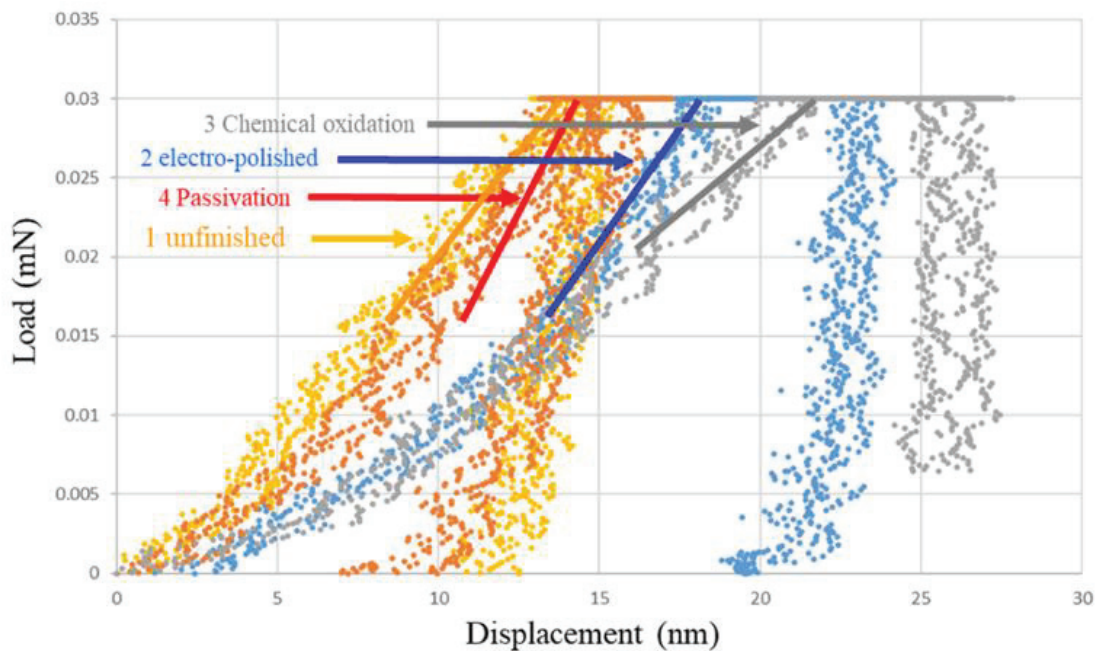


Fig.3-13 Load-displacement curves by nano-indentation.

1 SUS304 unfinished, 2 electro-polished, 3 chemical oxidation and 4 passivation.

4. まとめ

SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼に成膜した不動態化膜の効果を調べるため、処理条件の異なる試験片に対して 110 MPa の高压水素中で SSRT 試験を実施した。SUS304 熱間圧延試験片の SSRT 試験の結果、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ および引張強度 σ_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。不動態化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、不動態皮膜が剥離しなかったことから、不動態皮膜と 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, 573 K, 673 K, 773 K で行った。不動態皮膜を形成した SUS304 試験片の水素透過率は、773 K で $2.8 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 、未処理試験片は、773 K で $2.2 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ であった。水素透過性試験の結果、SUS304 試験片上に形成した不動態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、不動態皮膜は 10~20 nm のボ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、不動態皮膜は SUS304 の水素バリアとして有効であることがわかった。

参考文献

- 1) S. Fukuyama, M. Imade, Z. Lin and K. Yokogawa, Proc. ASME PVP2005, Denver Colorado, (2005), ASME PVP2005-71628.
- 2) Edit. R. Gibala and R.F. Hehemann, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking: a Troiano Festschrift, (ASM: Metals Park, OH. 1984), p.324.
- 3) R. J. Walter and W. T. Chandler, Hydrogen embrittlement testing, ASTM, STEP543, 170 (1974).
- 4) Forcey, K.S., et al., Journal of Nuclear Materials, 160, 117 (1988).
- 5) Hollenberg, G.W., et al., Fusion Engineering and Design, 28, 190 (1995).
- 6) M. Tamura, M. Noma, M. Yamashita, Surface and Coatings Technology (Elsevier), 260, 148 (2014).
- 7) M. Tamura, T. Eguchi, Journal of Vacuum Science & Technology, A33/4, 1 (2015).
- 8) M. Tamura, Journal of Materials Science and Engineering, A 5 (5-6), 197 (2015).
- 9) M. Tamura, T. Kumagai, Journal of Vacuum Science & Technol. A 35/4, Jul/Aug 04D101, 1 (2017).
- 10) M. Tamura, Journal of Materials Science and Engineering B 6 (11-12), 635 (2017).
- 11) T. E. Evans, A. C. Hart, H. James and V.A. Smith, Trans. Inst. Metal Finishing, 50, 70 (1972).
- 12) R. Blower, T. E. Evans, Sheet Metal Ind., 51, 230 (1974).
- 13) K. Kawami, B. An, T. Iijima, S. Fukuyama, M. Imaoka, H. Tamai, M. Tamura, A. Kinoshita and T. Tanaka, Proc. ASME PVP2019, San Antonio, Texas, (2019), ASME PVP2019-93260.
- 14) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa, Rev Sci Instrum, 68, 4232 (1997).
- 15) JIS K7126-2:2006 (Japanese Industrial Standards Committee).
- 16) ISO15105-1:2007 (International Organization for Standardization).

第4章 溶接した SUS304 への INCO 法を主体とするクロム酸化物の皮膜 形成による水素透過性に及ぼす影響

4.1 はじめに

化石燃料の代替エネルギーとして期待されているのが水素である。水素は金属の表面より侵入して脆化させるため、その防止技術が重要である¹⁻²⁾。市場拡大が期待される水素燃料電池自動車や水素ステーション等の高圧水素容器や液化水素タンク、付随するパイプやバルブ等の金属製品について、現行法規制では SUS316L 鋼種等の脆化を生じにくい金属材料に限定されコスト高になっているという課題がある。そのことから第3章では、汎用材である SUS304 鋼種のウェットプロセスによる水素バリア性の付与によって、水素脆化の抑制効果が高いことを示し、本研究における表面処理技術の適用可能性を示すことができた³⁻⁴⁾。しかし水素インフラ整備においてコスト面・安全面で問題視されているさらなる課題がある。それは高圧水素ガス配管の接続方法についてである。例えば既設の水素ステーションでは、高圧水素ガス配管の接続にコーンアンドスレッドと呼ばれる機械継手が主に使用されている。従って、それら製品の溶接技術等の適用拡大を図る検討が強く望まれている。

第3章までの検討では圧延された一般的な SUS304 表面に対してなされたものである。一方、化学プラント設備や配管容器等の大型構造物の環境遮断性を高める皮膜として適用する場合には、腐食ガス等の反応に対して影響を受けやすいと推測される溶接個所への水素バリア性効果の検証も重要であることから本章では、一連のプロセスによって被覆形成された皮膜による SUS304 の溶接個所の水素透過性について調査し、水素透過抑制のメカニズム等の考察を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

本章において表面処理等の試験に供した材料は表 4-1 に示す化学成分の市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 2B 仕上げ材である。厚さ 0.5 mm、40 mm×60 mm の試験片を TIG 溶接し 80 mm×60 mm とした。溶接条件は、直流 TIG 溶接機にて、タングステン電極径 ϕ 1.6 mm、アルゴンガス流量 5 L/min の条件で溶接電流 120 A のパルス無しとした。厚さ 0.1 mm まで平面研磨及びバフ研磨を行った後、 ϕ 30 mm の円形状に加工した。図 4-1 に加工方法および加工前の溶接外観を示す。アルカリ脱脂（中央化学製 LS 330、脱脂濃度 55 g/L、温度 333 K を用いた）とアセトン洗浄を行い、室温で乾燥させた後、実験に使用した。

Table 4-1 Chemical compositions of the test piece used (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Test piece	0.053	0.40	1.04	0.029	0.004	8.05	18.11

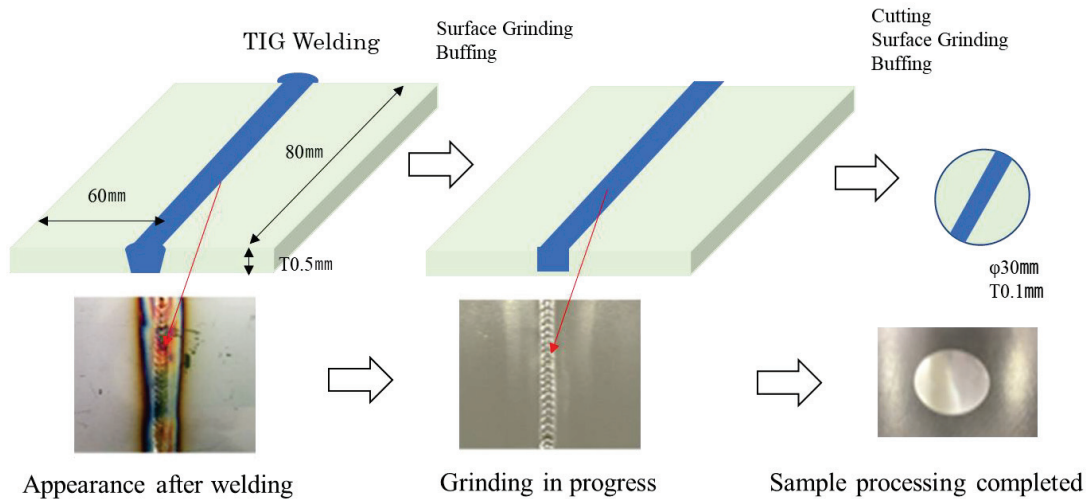


Fig.4-1 Welding substrate fabrication

4.2.2 電解研磨処理

溶接試験片の電解研磨処理を表 4-2 に示す処理条件で行った。電解液にはリン酸 (H_3PO_4 : 純度 85 mass%), 硫酸 (H_2SO_4 : 純度 95 mass%) およびメタンスルホン酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: 純度 98 mass%) を所定量配合した液を使用した (配合比を表 4-2 に記載)。その配合比は, $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 50:50:0$ (vol%) を電解液 E1, 同様に 50:25:25 を E2, 50:0:50 を E3 とした。これらの電解液の粘度は振動式粘度計 (エー・アンド・デイ製 SV-10) で測定した。試験片をこれらの電解液に 343 K で浸せきし, 同時に直流 $20 \text{ A}/\text{dm}^2$ で 3 min 陽極電解することで電解研磨した。外観目視により金属光沢と曇りの有無を確認した後, 走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所製 SFT-4500) を使用し ISO25178-6 に準拠し微小領域 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) の算術平均高さ S_a (nm) を測定した。

Table 4-2 Compositions of electrolytic polishing solutions (vol%) and polishing conditions

Sample No.	Acid electrolyte composition (vol%)			Viscosity (mPa·s (298K))	Current density (A/dm ²)	Treatment time (min)	Temp. (K)	Sa (nm)
	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CH ₃ SO ₃ H					
T1	-	-	-	-	-	-	-	19.0
E1	50	50	0	29.8	20	3	343	12.5
E2	50	25	25	38.4	20	3	343	5.7
E3	50	0	50	50.1	20	3	343	1.5

4.2.3 皮膜形成処理

本章での一連の処理工程のフローを図 4-2 に示す。電解液 E3 を用いて電解研磨処理した (図 4-2 (a)) 各溶接試験片を、250 g/dm³ の CrO₃ と 500 g/dm³ の H₂SO₄ との混合溶液に 338 K で 30 min 浸せきした (図 4-2 (b))。次に、この試験片を 250 g/dm³ の CrO₃ と 2.5 g/dm³ の H₃PO₄ との混合溶液に 298 K で浸せきし、同時に直流 1 A/dm² で 10 min 陰極電解した (図 4-2 (c))⁵⁻⁷⁾。最後に、この試験片を 25 vol% の HNO₃ と 2.5 mass% の Na₂Cr₂O₇ との混合溶液に 298 K で 15 min 浸せきした後、50 mass% の Mg(NO₃)₂ 水溶液に 333 K で 360 min 浸せきした (図 4-2 (d))。

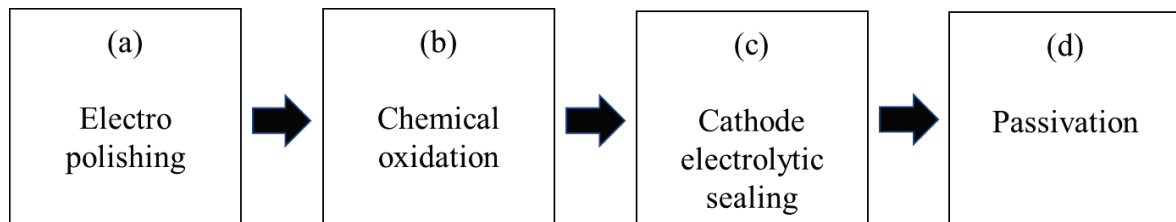


Fig.4-2 Film formation process flow

4.2.4 水素透過率の測定

適用したのは、皮膜を被覆された材料の差圧法によるガス透過度試験方法であり、JIS K 7126-1 及び ISO 15105-1 に規定されている。測定装置に、金のパッキンを装着した試験片を設置した外観および模式図を図 4-3 に示す。本試験においては、溶接しない SUS304 試験片および溶接した SUS304 試験片を使用した。SUS304 ステンレス試験片 (φ 30 mm, 厚さ 0.1 mm) に表面処理して、試験片の表面処理面を 400 kPa の水素ガス雰囲気にし、反対側をポンプで減圧状態とした。試験片の表面処理面から反対側へ透過した水素ガスをガスクロマトグラフで測定した。溶接組織の高温による変化を避けるため、測定時の試料温度は 300 °C とした。この試験方法により、皮膜の水素透過率 ϕ が次式で示すとおり比較評価できる⁸⁻¹³⁾。

$$\Phi = (J \cdot d) / (A \cdot \Delta P^{0.5})$$

ここで d は材料の厚さ、 J は面積 A の材料の両面間に分圧勾配 ΔP がある時に材料を透過する水素ガスの単位時間あたりの体積（透過度）である。なお、分圧勾配 ΔP の指数が 0.5 となっているのは、水素透過の律速段階が材料内の拡散律速である場合、ジーベルトの法則（Sievert's law）に従って材料中に存在する水素原子の量が水素ガス分圧の平方根に比例するためである¹⁴⁻¹⁵。

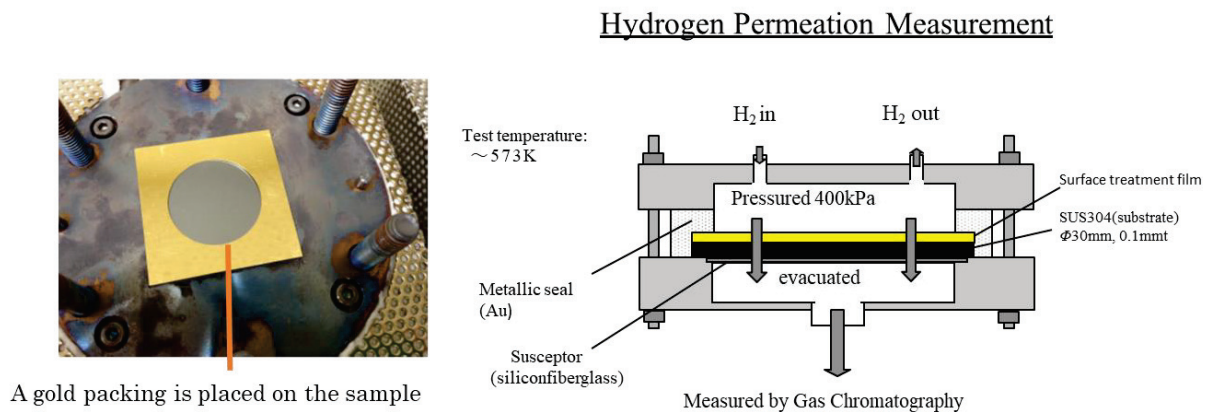


Fig.4-3 Equipment appearance

4.2.5 皮膜の構造解析

電解研磨改質層および一連の処理によって形成した皮膜の評価について、X線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ社製 Quanterra SXM : XPS）により、深さ方向の元素分布、化合物の結合状態を評価した。XPSの測定条件は、励起X線が単色 Al-K α 線、線径が 200 μ m、光電子検出角度が 45 $^\circ$ 、イオンエッチングが 4 kV の Ar イオンおよびラスタサイズが 2 \times 2 mm である。エッチングレートは 23.7 nm/min（SiO₂ 換算値）で行った。

皮膜の評価において、断面微細構造を高分解能の透過電子顕微鏡（TEM）によって観察・解析した。処理後の試験片を皮膜面に対して垂直の方向に薄く切り出し、切断面を集束イオンビーム法で薄膜化した。この薄膜試料について、エネルギー分散形 X 線検出器を組み付けた透過電子顕微鏡（日本電子製 JEM-2100F : TEM）を用い、加速電圧 200 kV で皮膜断面のナノメートルオーダーの微構造を観察し、同時に元素分布を分析した。

4.3 結果および考察

4.3.1 電解研磨処理による溶接試験片の平滑化

従来の電解研磨液は無機酸（硫酸，りん酸）が主体であるが，有機酸（メタンスルホン酸）を配合した新規電解液の検討を行った。SUS304（2B）未処理品 T1 と従来組成の電解液で処理した E1，メタンスルホン酸を配合した E2，E3 の微小領域の算術平均高さ S_a (nm) はそれぞれ 19.0 nm，12.5 nm，5.7 nm および 1.5 nm であった。そこで，E3（ H_3PO_4 50 vol%， CH_3SO_3H 50 vol%）の電解液を選定し，皮膜形成処理に適用した。

本章で検討した電解液では，硫酸に代わってメタンスルホン酸の含有率を増加させるほど，被処理物の表面粗さは低下し平滑性が向上していた（表 4-2）。これは，電解液の粘性が増加（E1：29.8 mPa·s，E2：38.4 mPa·s，E3：50.1 mPa·s）することにより電解研磨の効率が向上したためと考えている。このメカニズムに関する詳細な考察は第 2 章で説明したとおりである。

4.3.2 SUS304 に被覆した皮膜における水素透過メカニズム

溶接有り，無しの電解研磨および一連の処理によって皮膜を被覆していない試験片と，溶接有り，無しの皮膜を被覆した試験片の 300℃での水素透過率を測定した結果を図 4-4 に示す。皮膜を被覆していない試験片の溶接無しおよび有りの水素透過率は 2.10×10^{-12} および $2.51 \times 10^{-12} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ であり，水素透過率が増加していた。一方，皮膜を被覆した試験片の溶接無しおよび有りの水素透過率は 3.50×10^{-14} および $2.02 \times 10^{-14} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ であり，水素透過率が減少していた。また，溶接無しおよび有りの試験片の皮膜の被覆有無で比べた場合，いずれも水素透過率が約 1/100 に低減した。以上より，本章の皮膜を被覆することで，水素バリア性を発揮することが確認できた。

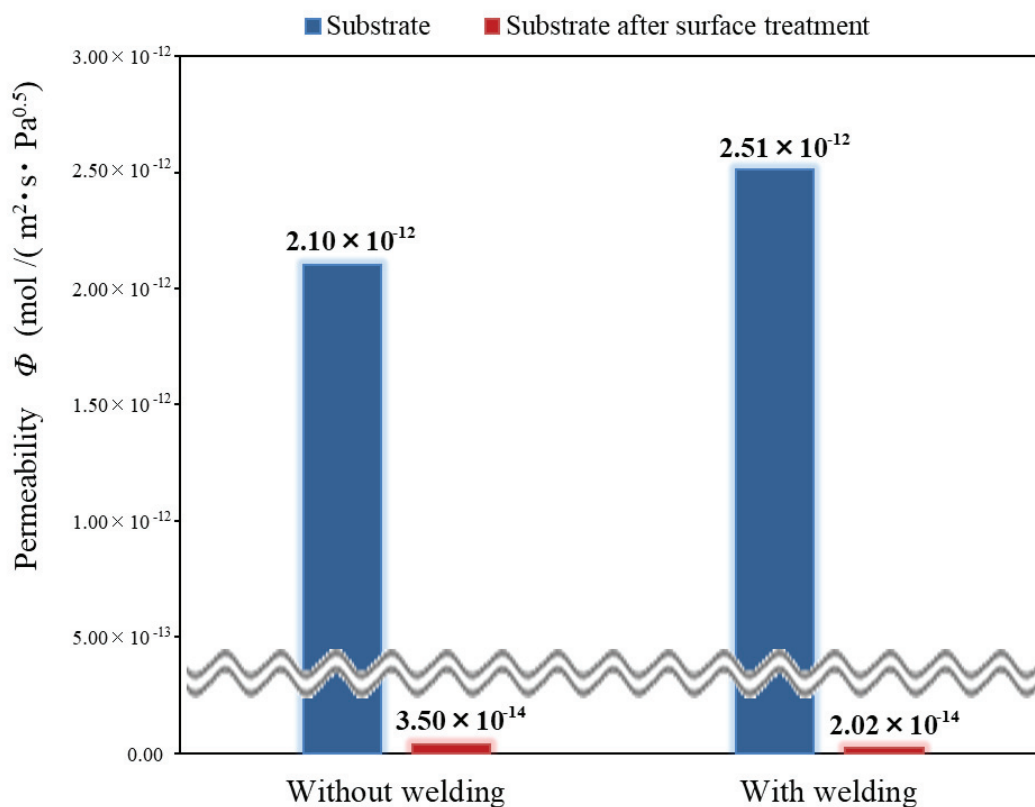
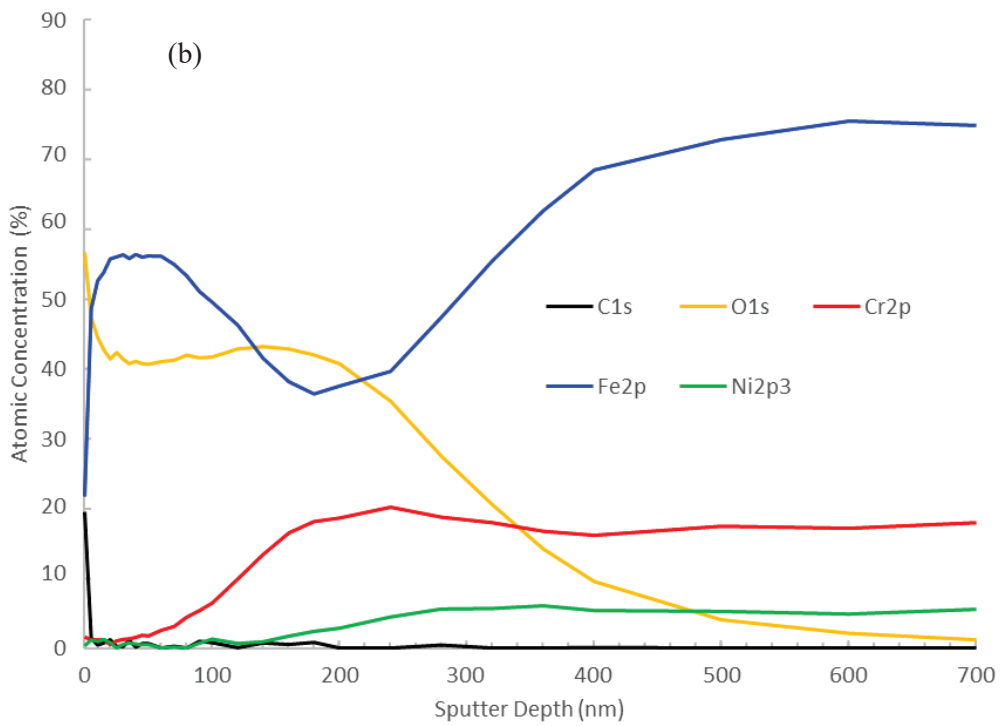
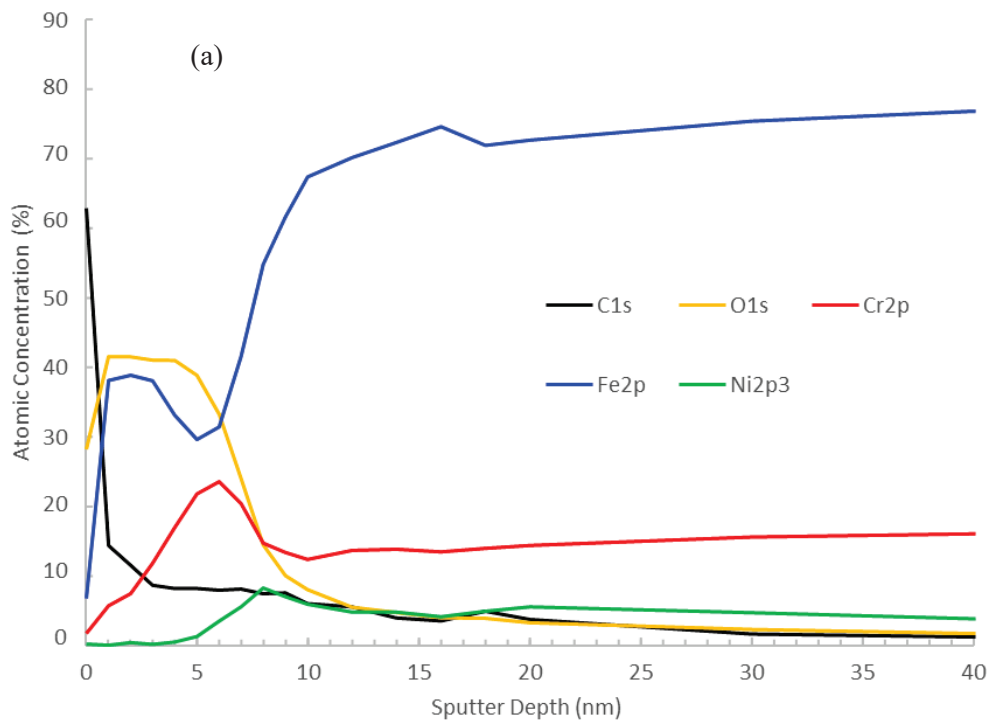


Fig.4-4 Hydrogen permeability measurement

溶接有りの試験片において、非溶接個所と溶接個所の電解研磨および一連の処理による皮膜被覆前、被覆後の XPS デプスプロファイルを図 4-5 に示す。皮膜被覆前の非溶接個所 (図 4-5 (a)) と溶接個所 (図 4-5 (b)) を比較した場合、溶接個所の Fe および O の濃度が高い領域が拡大しており、バフ研磨による物理研磨後も溶接による酸化スケールの残存が認められた。一方被覆前と対照的に、皮膜被覆後の試験片は、非溶接個所 (図 4-5 (c)) および溶接個所 (図 4-5 (d)) とともに表層近傍の Cr 濃度が内奥部分に比べて 10 at%程度高く、O 濃度も高いことから、クロムの酸化物層で覆われていると考えられる。またそれらの膜厚は 290 nm であった。また、皮膜被覆後試験片の非溶接個所および溶接個所の XPS ワイドスキャンプロファイルを図 4-6 に示す。非溶接個所と溶接個所に皮膜組成に大きな違いは認められなかった。以上より、本章での処理によって、溶接の有無に関わらず SUS304 の表面に Cr 酸化物が被覆できていることがわかった。



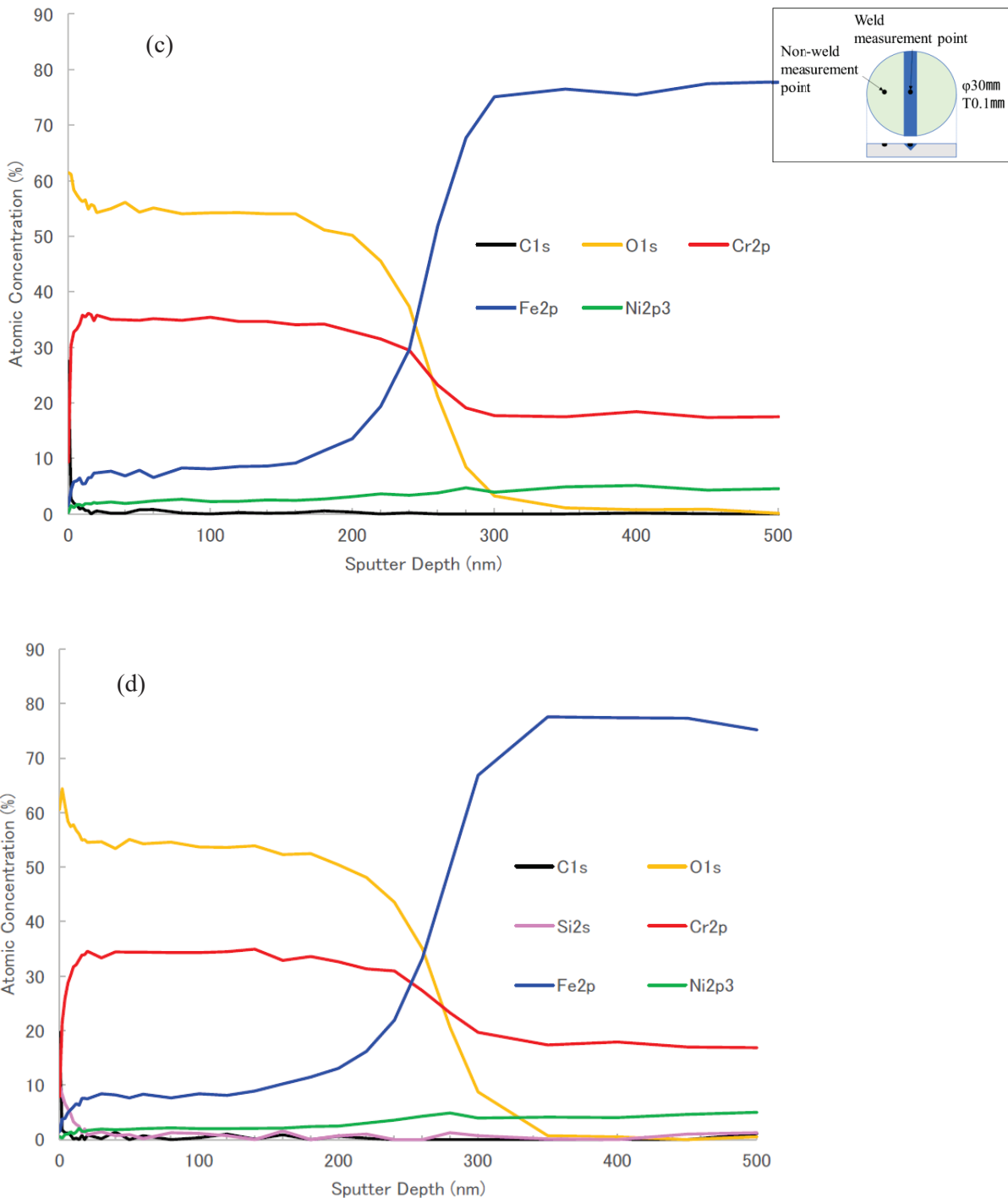


Fig.4-5 XPS profile of SUS304 sample surface (a) non-welded point before surface treatment, (b) welded point before surface treatment, (c) non-welded point after surface treatment and (d) welded point after surface treatment, respectively.

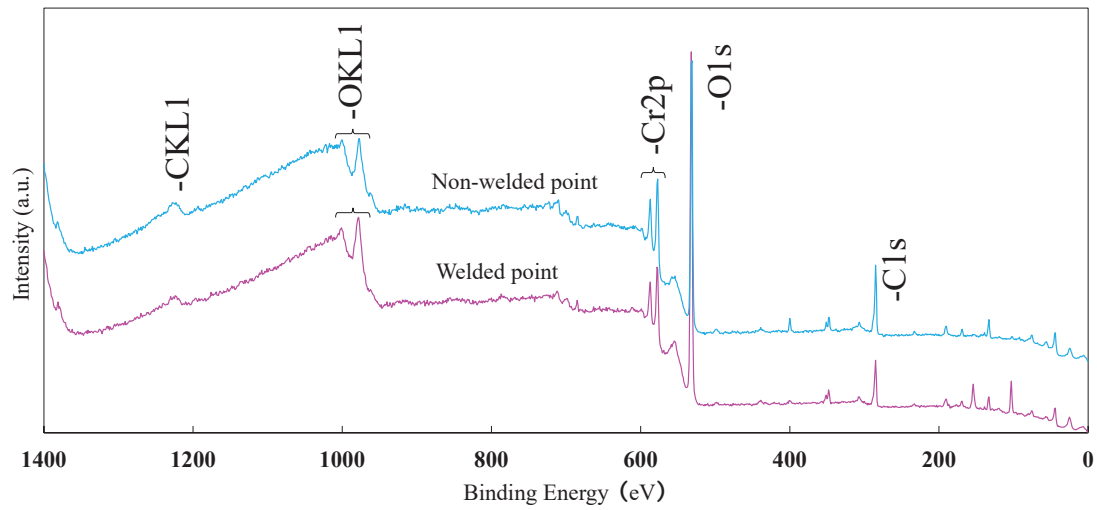


Fig. 4-6 XPS profile of SUS304 welded substrate after surface treatment

溶接有りの試験片において、非溶接箇所と溶接箇所の皮膜被覆試験片の断面 TEM-EDS による微細構造解析を行った。界面、中間および表面の TEM による観察像を図 4-7 に、断面の元素マッピングを図 4-8 に示す。溶接箇所に生じる酸化スケールは界面には認められなかった。溶接箇所における皮膜と基材の界面に多少の凹凸は存在するものの、XPS での評価と同様に非溶接箇所と溶接箇所に皮膜組成や膜厚に大きな違いは認められなかった。また皮膜の厚さは、220~300 nm であった。さらに、非溶接箇所と溶接箇所のどちらの皮膜中にも 10 nm 程度のボイドが存在するものの連結していなかった。

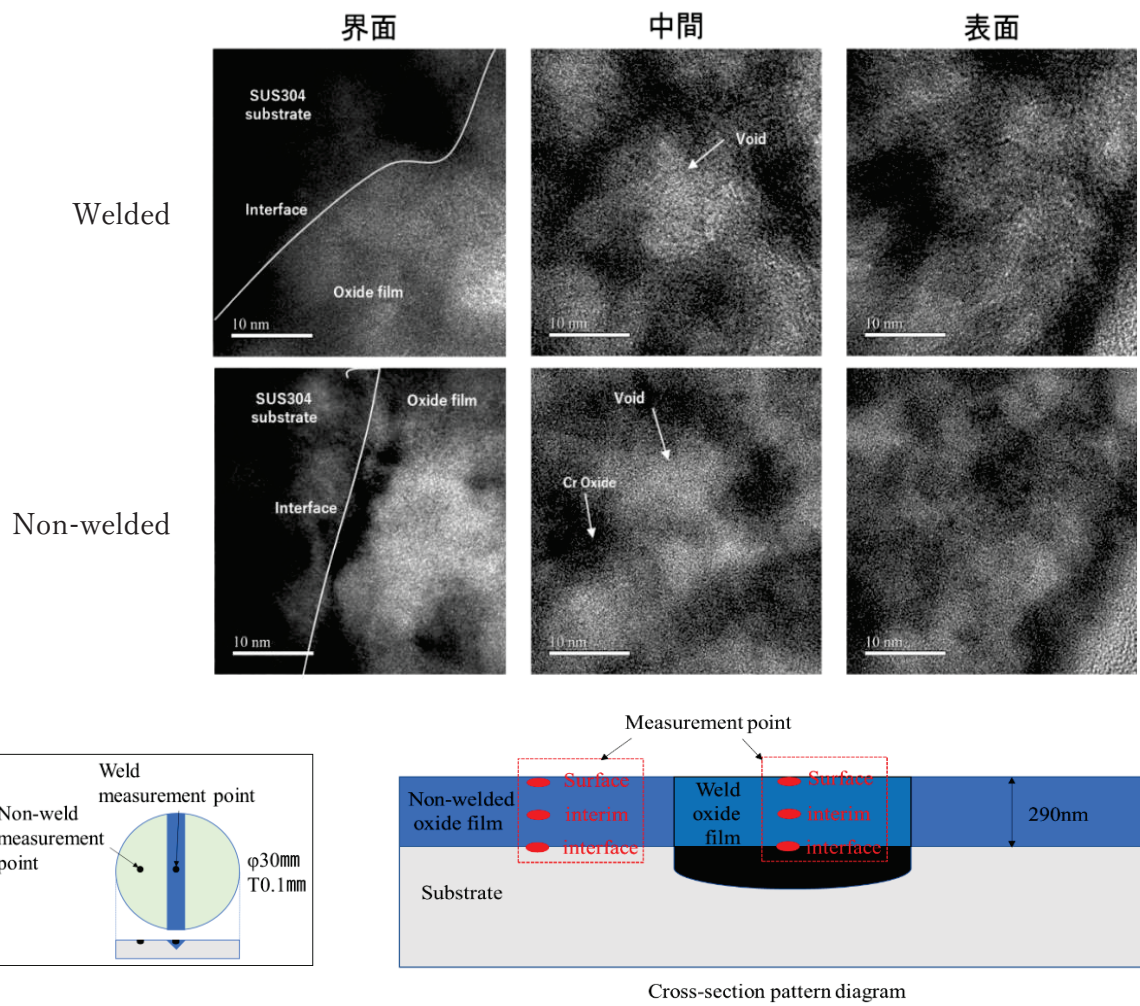


Fig.4-7 Cross-sectional TEM of SUS304 welded substrate with film

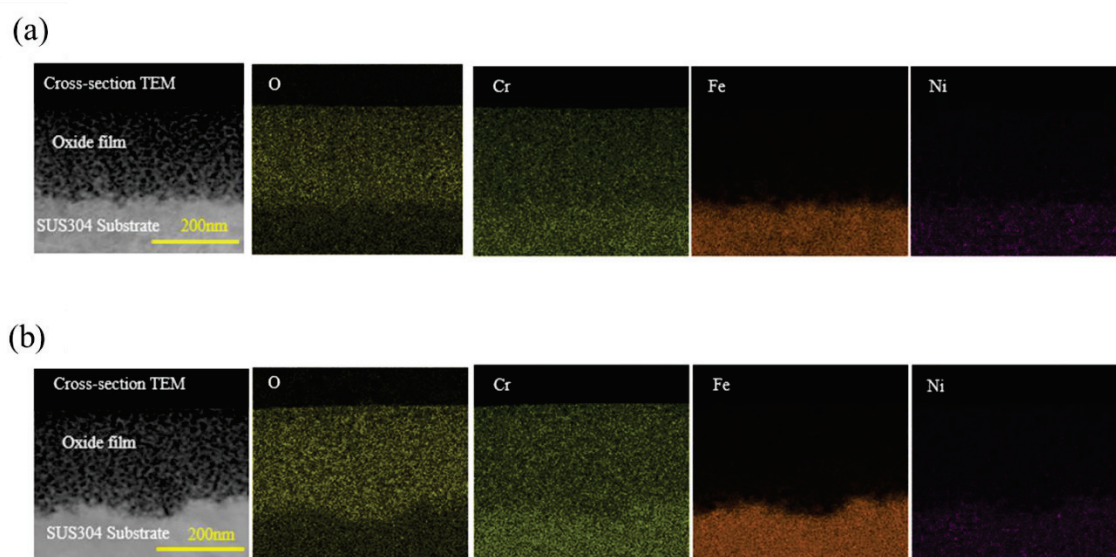


Fig.4-8 Elemental mapping of film coated SUS304 welded substrate (a) non-welded point and (b) welded point

本章における水素ガスの材料中への透過は以下のような過程であると推察している。図 4-9 に示すように、水素ガス分子が材料表面に吸着し、ここで水素原子に解離される。解離された水素原子は、材料中に拡散する。拡散した水素原子が低水素ガス分圧側の表面で再結合し、水素ガス分子として空間に放出されるという一連の化学反応、物理反応が統合されたものと考えられる。ここで、材料中の水素原子の拡散を妨げるのは、材料中にある様々なトラップサイトであり、材料が結晶質の場合は格子欠陥、転移、結晶粒界など⁹⁻¹²⁾、また非晶質の場合は構造中の空孔などがトラップサイトとして働くと考えられている¹³⁾。一方、筆者らは本研究と同様の皮膜に対して電子線回折を行い、皮膜が非晶質であることを報告している³⁻⁴⁾。本研究の場合、皮膜中に多くの空孔界面があることで、界面での原子の移動や拡散に一定の抑制効果をもたらされると推測される。

さらに、水素透過率の試験において、皮膜の形成処理によって溶接の有無に関わらず二桁のオーダーで水素透過率が低減したということは、試験片の表面には水素ガスが SUS304 に直接侵入できるピンホールのような欠点を有しておらず、水素バリア性のある皮膜が全面に均一に被覆できていることを示唆している。一般に溶接個所では著しい酸化スケールが生じるため、INCO 法によって機能性の皮膜を均一に被覆するのは困難であると予想される。しかし、本研究で実施した電解研磨を用いて前処理することで酸化スケールが除去され、平滑性が高められることにより、続く処理での均一な被覆が達成されたものと考えられる。この結果、溶接個所においても非溶接個所と遜色ない水準まで水素透過率が低減され、同等の水素バリア性を発揮したものと推測している。

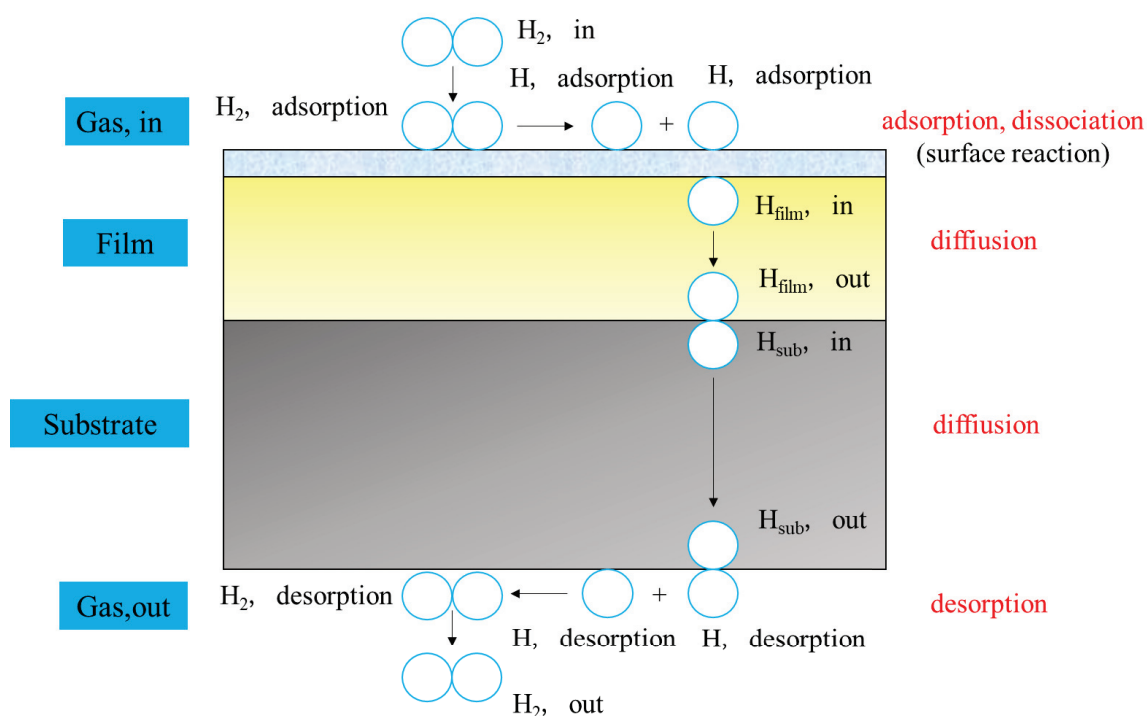


Fig.4-9 Hydrogen permeation mechanism in the film of this report.

4.4 まとめ

SUS304 溶接ステンレス鋼の INCO 法を主体とする皮膜の被覆形成による水素透過抑制のメカニズムについて検討した。前処理工程に電解研磨処理を、最終工程に不動態化処理を組み入れた処理法について、水素透過試験と評価、被覆形成された皮膜について X 線光電子分光分析 (XPS) による解析、断面 TEM 観察と解析を行った。

電解研磨液の粘性を増加させることで被処理物表面の平滑化が向上した。リン酸にメタンスルホン酸を 50 vol%配合した電解液の使用により、表面粗さ S_a は未処理品の 19 nm に対し 1.5 nm に低下した。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、300 °C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た。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。

4.5 参考文献

- 1) K. Yokogawa, S. Fukuyama; *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, **22**, (2), 18 (1997).
- 2) T. Omura; *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, (4), 130 (2009).
- 3) K. Kawami, B. An, T. Iijima, S. Fukuyama, M. Imaoka, H. Tamai, M. Tamura, A. Kinoshita, T. Tanaka; Proc. ASME Pressure Vessels Piping Conf., p. 93260 (Am. Soc. Mech. Eng., 2019).
- 4) K. Kawami, A. Kinoshita, H. Yamanaka, Y. Fukuda, H. Enoki, T. Iijima, S. Fukuyama, R. Tsukane, T. Tanaka, T. Fukutani, Y. Suzuki, H. Tamai, T. Ogi, M. Tamura; Proc. ASME Pressure Vessels Piping Conf., p. 80128 (Am. Soc. Mech. Eng., 2022).
- 5) T. E. Evans; *Corros. Sci.*, **17**, (2), 105 (1977).
- 6) T. Takeuchi; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **33**, (11), 440 (1986).
- 7) K. Kawami, M. Imaoka, S. Hirose; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **93**, (2), 42 (2020).
- 8) M. Tamura, M. Noma, M. Yamashita; *Surf. Coat. Technol.*, **260**, 148 (2014).
- 9) M. Tamura; *J. Mater. Sci. Eng. A*, **5**, (5-6), 204 (2015).
- 10) M. Tamura, T. Eguchi; *J. Vac. Sci. Technol., A*, **33**, (4), 041503 (2015).
- 11) M. Tamura; *J. Mater. Sci. Eng. B*, **6**, (11-12), 297 (2016).
- 12) M. Tamura, H. Takizawa; *J. Mater. Sci. Eng. A*, **9**, (1-2), 1 (2019).
- 13) M. Tamura, T. Kumagai; *J. Vac. Sci. Technol., A*, **35**, (4), 04D101 (2017).
- 14) T. Chikada, A. Suzuki, C. Adelhelm, T. Terai, T. Muroga; *Nucl. Fusion*, **51**, (6), 063023 (2011).
- 15) G. W. Hollenberg, E. P. Simonen, G. Kalinin, A. Terlain; *Fusion Eng. Des.*, **28**, 190 (1995).

第5章 結言

本研究論文では、現在広く市場に出回る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の湿式の表面処理（ウェットプロセス）において、メタンスルホン酸を用いた電解研磨処理、INCO 法を主体とする化学酸化処理および不動態化処理による一連の新たなプロセスの開発により検討した結果、以下のような知見が得られた。

(1) 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。

(2) 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。

(3) 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。

(4) 不動態皮膜の形成モデルは次のように推察される。局部電池による作用で水和酸化物の多孔質な膜が生成・成長し、電解還元による作用で孔内に水和酸化物が析出することにより封孔される。さらに再度、局部電池による作用で皮膜のすき間に水和酸化物が充填される過程を経て緻密化される。

(5) 不動態化した皮膜の効果を調べるため、処理条件の異なる試験片に対して 110 MPa の高圧水素中で SSRT 試験を実施した。SUS304 熱間圧延試験片の SSRT 試験の結果、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ および引張強度 σ_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。不動態化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、不動態皮膜が剥離しなかったことから、不動態皮膜と SUS304 表面との密着性は良好と思われる。

(6) 水素ガス透過率試験は、水素ガス圧 400 kPa, 573 K, 673 K, 773 K で行った。不動態皮膜を形成した SUS304 試験片の水素透過率は、773 K で $2.8 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 、未処理試験片は、773 K で $2.2 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ であった。水素透過性試験の結果、SUS304 試験片上に形成した不動態皮膜は水素透過率が低いことがわかつ

た。また、断面 TEM 像から、不動態皮膜は 10~20 nm のボ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、不動態皮膜は SUS304 の水素バリアとして有効であることがわかった。

(7) 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、300 °C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。

(8) 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。

(9) 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。

以降、これまでに得られた研究成果から、今後の展望や課題について述べる。化学プラント構造物などは本研究開発での表面処理により飛躍的な耐食性向上が得られること、法規制などの縛りもないという点から、ステンレス鋼表面にウエットプロセスを用いて酸化皮膜を被覆形成した汎用性材料が、近い将来設備用耐食性材料として実用化できる可能性が十分期待されるものとなったと考える。

また、水素ステーションや容器など高压ガス水素関連の設備機器への適用性については、従来から水素適合性として「絞り」指標が採用されており、高压ガス保安法一般則例示基準で示されていた相対絞り (RRA) 0.8 以上 (現行では一部改正されている) をはるかに上回る結果が得られた。またそれらを評価した解析結果からも高压水素ガス環境下に適応可能な多くの根拠データを示すことができた。従ってステンレス鋼の汎用性材料 SUS304 に対し、強度特性への影響が小さく耐水素脆性の効果の高い表面処理技術として、一つの指針を示すことができた。ただし、現行の法規制では表面処理を施した金属材料に対する適用基準は定められていない状況にあることから、表面処理を含めた使用範囲を拡大するためのハードルはまだ高いと考えられる。

これらのハードルを取り除くためには現行指定材料の SUS316L と同様にこれまで行われた検討方法の試験や評価に基づく根拠データが必要になると考えられる。例

えば高圧ガス環境下における使用想定温度範囲（-50℃～300℃）での SSRT 特性であつたり，その他疲労特性，疲労き裂伝搬特性なども使用条件ごとのデータが必要であると考えられる。そのためには高圧ガス保安協会や現在進行中の NEDO プロジェクト事業など，各連携機関および川下企業を交えた国家プロジェクト体制における取り組みが望まれると考える。

謝辞

本研究の機会を与えて頂き、かつ本研究に終始貴重なご指導とご支援を頂きました、広島大学大学院 先進理工系科学研究科 荻教授，広島大学 学術・社会連携室 産学連携推進部 柳下前教授に心より感謝申し上げます。

また研究を進めるにあたって、試験・評価検証など多くのご協力やご助言を頂きました電気通信大学 産学連携センター長 学長補佐 田村前教授，産業技術総合研究所 飯島研究員ならびに榎研究員，イーセップ（株）広島大学連携室 福山室長，岩谷産業（株）中央研究所 井上部長，鳥取県産業技術センター 玉井所長，福谷研究員ならびに田中研究員に対しても深く感謝申し上げます。

さらに、本研究に多大なご支援とご配慮をいただきました株式会社アサヒメッキ 木下淳之 代表取締役社長をはじめ、本研究に関わって頂いた社員の皆様に深く感謝いたします。

最後に会社員として働きながら、博士号取得に挑戦することを、応援してくれた家族に感謝いたします。

本研究は、以上の多くの方々の温かいご支援により成し遂げることができたものであることをここに記し、今一度、心から厚くお礼申し上げます。

2023年9月
(株)アサヒメッキ，広島大学大学院
川見和嘉

以上