HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Degradation of Passive Film Formed on Stainless Steels by Anion-generating System [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 俊燮
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12333号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61893
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Jun_Seob_Lee_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　李 俊燮

審査担当者

主査	教授	安住 和久
副査	教授	長谷川 靖哉
副査	教授	村越 敬
副査	准教授	伏見 公志

学 位 論 文 題 名

Study on Degradation of Passive Film Formed on Stainless Steels by Anion-generating System
（アニオン発生システムによるステンレス鋼不働態皮膜の劣化に関する研究）

ステンレス鋼は、塩化物イオンを含む水溶液環境下、局部腐食を引き起こしやすい。局部腐食は、ステンレス鋼表面の不働態皮膜を攻撃する塩化物イオンの濃度および不働態皮膜の局部劣化過程に強く影響することが知られる。また、MnS などの鋼中介在物の表面露出部が局部腐食の発生起点となることが知られており、介在物から発生した S 種が介在物近傍の不働態皮膜を局部的に劣化させることによると考えられている。ステンレス鋼の局部腐食発生過程は、その過程順に i) 不働態皮膜の不安定化、ii) 不働態皮膜の局部破壊、iii) 局部腐食の進展に大別されるが、最初の不働態皮膜不安定化が局部腐食発生を決める最も重要な過程である。溶液 pH や塩化物イオン濃度、ステンレス鋼素地の表面形態などに依存するとして比較的深い解明が為されている進展過程に対して、介在物由来の S 種攻撃性アニオンである硫化水素イオンが不働態皮膜の不安定化に与える影響は詳しく明らかにされていない。一方で、腐食反応は電気化学現象であるため、電気化学的手法が局部腐食の検討にも有効であるものと考えられる。しかし、局部腐食の発生する部位を特定することやその発生位置での発生現象を追跡・記録することは著しく困難であり、画期的な測定手段の開発とその応用による局部腐食反応における攻撃性アニオンの役割の解明が期待されていた。

本論文では、2 種類の攻撃性アニオン発生システム（液中イオン銃、LPIG）を開発し、ステンレス鋼不働態皮膜の劣化過程の研究に適用している。開発したシステムはステンレス鋼表面近傍で最大 10^{-2} mol dm^{-3} の硫化物イオンあるいは塩化物イオンを発生することのできるものであり、この LPIG を利用して不働態皮膜の不安定化、局部腐食の誘起と進展、およびステンレス鋼の局部腐食耐性を検討している。

第 1 章では、ステンレス鋼、不働態とその破壊現象についてこれまでに得られている知見を紹介した後、本論文の目的を述べた。

第 2 章では、本論文研究で開発あるいは使用した実験装置について解説した。

第 3 章では、硫化物イオンを発生する LPIG を微小電極の応用により開発し、pH8.4 ホウ酸塩緩衝溶液中、銀表面を試料電極として局所的硫化反応の誘導実験に適用した。Ag_2S で覆われた LPIG 微小電極のカソード分極により、HS^- の局所発生に成功した。HS^- の発生は同量の OH^- の局所発生を伴うこと、HS^- および OH^- 両アニオンの発生は、溶液への拡散現象に強く依存することを指摘した。本法において取り扱う硫化物イオンは規制基準を遵守

する極微量に限定されるため、試料表面局所に対する硫化物イオン発生法として効果的であることを示した。
第 4 章では、硫化物イオン発生 LPIG システムを、pH8.4 ホウ酸塩緩衝溶液中、316L ステンレス鋼表面の劣化挙動の検討に適用した。LPIG 微小電極の定電流カソード分極により、HS^- および OH^- を同時に局所発生した際、不働態領域に定電位分極したステンレス鋼試料を流れるアノード電流の増加を誘導した。電気化学インピーダンス分光法、Mott-Schottky 解析、走査型電気化学顕微鏡を用いたその場観察結果より、HS^- を含む溶液に曝された試料表面上には電子的欠陥を比較的多く含む不働態皮膜が形成することを示した。また、AES および XPS 分析により、僅かながらも溶液由来の硫化物イオンが皮膜に取り込まれることを確認した。これらより、分極率の高い HS^- が皮膜表面に吸着し、皮膜の形成とともに取り込まれ、皮膜内の不純物・欠陥準位を生じる原因となることを指摘した。さらに、皮膜内欠陥形成による不働態皮膜の不安定化は、塩化物イオンを含む溶液中でのステンレス鋼表面の耐食性劣化を誘導する発端となることを予想した。
第 5 章では、塩化物イオン発生 LPIG システムを、硫酸イオンを含む水溶液中、430、304、443 ステンレス鋼表面の局部腐食耐性評価の検討に適用した。AgCl で覆われた LPIG 微小電極を定電位カソード分極することにより Cl^- を局部発生させた際、不働態領域に定電位分極したステンレス鋼試料に流れるアノード電流の急激な増加、すなわち不働態皮膜の局部破壊を確認した。この局部的に濃化させた塩化物イオン雰囲気による不働態皮膜局部破壊の発現挙動は、ステンレス鋼試料の化学組成により異なり、添加合金元素濃度から導き出される孔食耐性指数（PRE）の増加とともに局部発生誘導期間および誘導までに要した塩化物イオン発生電気量が増加することを明らかにした。443 ステンレス鋼は他 2 種のステンレス鋼よりも長い誘導時間および皮膜破壊まで大きな電気量を要したことから、これら 3 種の中では最も局部腐食耐性に優れることを見出した。言い換えると、LPIG 実験より得られるこれらのパラメーター（局部腐食発生誘導期間および塩化物イオン発生電気量）が、局部腐食発生過程に影響する重要因子に関わることを示した。なお、443 ステンレス鋼の高耐食性は、不働態皮膜／鋼素地界面に濃縮する Cu に起因することを AES および TEM-EDS より示唆した。
第 6 章では、本論文を総括した。液中イオン銃は硫化水素イオンによって誘発する不働態皮膜の劣化の初期状態と皮膜の局部破壊および局部腐食進展過程を精度良く区別・評価する感度を有していた。また、塩化物イオン発生液中イオン銃によってステンレス鋼の局部腐食耐性を評価することが可能であることを示した。本論文により明らかになった不働態皮膜の劣化における硫化物イオンあるいは塩化物イオンの役割は、ステンレス鋼の高耐食性に関する基礎的知見および局部腐食発生機構の詳細を解明するものとして期待した。

これを要するに、著者は安全に硫化水素イオンを局所発生する、あるいは大量の塩化物イオンを局所発生することのできる攻撃性イオン発生装置を新規に開発し、これらを用いて耐食性ステンレス鋼表面上に形成する不働態皮膜の局部劣化・破壊現象の解明に初めて適用した。本論文で得られた知見は、金属材料の耐食性評価法を飛躍的に発展させたのみならず、耐食性金属材料の設計に重大な指針を与えるものであり、金属材料開発および腐食防食科学の分野の発展に貢献するところ大である。
よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格のある者と認める。