

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：52201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12282

研究課題名(和文) ステンレス鋼から六価クロムを含む酸化水酸化物が生成する下限温度の調査

研究課題名(英文) Investigation of the lower temperature limit for the formation of hexavalent chromium-containing oxyhydroxide from stainless steel

研究代表者

渥美 太郎 (Atsumi, Taro)

小山工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40282157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：473-773 KにおけるSUS304ステンレスの表面酸化被膜を乾燥空気と湿潤空気中で調べた。673 Kと773 KではSUS304中のクロムと鉄が酸化し、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>被膜が生成する。湿潤空気中で長時間加熱するとFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>被膜から六価クロムを含むクロム酸化物水酸化物が揮発する。673 K、乾燥空気中と湿潤空気中においてSUS304とSUS310Sステンレス表面には鉄とクロムを含む表面酸化被膜が成長する。湿潤空気中、100時間以降、表面酸化被膜からのクロム酸化物水酸化物が揮発する。SUS316とSUS430表面には鉄酸化物被膜が形成され、クロム酸化物水酸化物の揮発は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ステンレス鋼の使用上限温度は一般的に機械的性質から決定され、酸化被膜からの六価クロムの生成に注意が払われることはない。本研究では、使用上限温度が1000～1200 Kとされるオーステナイトステンレスの代表的鋼種であるSUS304(18Cr-8Ni)を、673 K、低水蒸気圧の空気中で長時間加熱すると、表面酸化被膜から六価クロムを含む酸化水酸化物が生成することを見出した。同様に表面酸化被膜にクロムが含まれるステンレス鋼種では、六価クロム酸化物水酸化物の揮発が見られた。これらステンレス鋼を高湿度環境で長時間使用する場合、環境への影響を考え、使用温度上限は573 K程度が望ましいことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Surface oxide film on SUS304 stainless steel has been examined from 473 to 773 K in dry and humid air. The oxidation of a chromium and an iron at 673 K and 773 K results in the formation of a FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film on the SUS304 steel. A chromium oxyhydroxide containing a hexavalent chromium is volatilized from the FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film to heat in humid air for long time. A surface oxide film containing iron and chromium grows on SUS304 and SUS310S stainless steels at 673 K in dry and humid air. After 100 h in humid air, vaporization of a chromium oxyhydroxide containing hexavalent chromium from this oxide film. The oxide film containing iron is formed on SUS316 and SUS430 surface and is a stable in both dry and humid air at 673 K.

研究分野：固体化学

キーワード：ステンレス 酸化被膜 六価クロム

## 1. 研究開始当初の背景

ステンレスは我々の生活に欠かすことのできない金属材料である。クロムの含有量が 11%以上になると、表面に極薄い酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )被膜が生成され、ステンレスの耐食性が飛躍的に向上する。被膜の耐酸化性が高いため、高温で使用されることも多い。常圧におけるステンレス鋼の使用限界温度はフェライト系ステンレス鋼である SUS410(13 mass% Cr)で 700 °C, SUS430(16 mass% Cr)で 880 °C, SUS446(26 mass% Cr)で 1080 °C, オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 (18 mass% Cr)で 880 °C, SUS309(22 mass% Cr)で 980 °C, SU310(25 mass% Cr)で 1030 °C とされている。通常、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被膜中のクロムは三価で安定であるが、空气中、1000 °C以上に加熱すると被膜から有害な六価クロム酸化物  $\text{CrO}_3$  が発生し、また水蒸気 10~40 vol%を含む雰囲気中では 600~800 °Cで長時間加熱すると六価クロムを含む  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  が生成することが報告されている。したがって、ステンレス鋼を使用上限温度以内で使用したとしても空气中的水蒸気圧によっては六価クロムを含む酸化水酸化物が生成する可能性があり、環境汚染を防止するために、六価クロムを含む物質が生じる下限温度を知り、その温度以下で使用する必要がある。

## 2. 研究の目的

これまでのステンレスの酸化被膜の腐食の研究は、耐久性すなわち経済的な観点から行われている。酸化クロム被膜からの六価クロムを含む酸化物または酸化水酸化物の揮発に関する報告は、1000 °C以上の高温や、600 °C, 高水蒸気存在下などの特殊な条件に限られる。本研究では 100~500 °C, 乾燥空気中と日本の夏季の平均湿度程度の湿潤空気中における各種ステンレス鋼の高温酸化試験を行い、一般的なステンレスの使用において、六価クロムを含む揮発物質の生成する下限温度を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

ステンレス鋼(20 mm×20 mm)板をアセトン中で超音波洗浄し、室温、デシケーター中で数日間乾燥した。はじめに、温度 473, 573, 673, 773 K, 400 時間における各サンプルの表面酸化物被膜形成による質量変化を測定した。雰囲気は乾燥空気中(水蒸気圧 6 hPa 以下)または湿潤空気中(水蒸気圧 30~40 hPa)で行った。次に 673 K の温度一定条件で、各サンプルの質量変化を 400 時間まで、乾燥空気中と湿潤空気中で測定した。質量は各時間で 5 サンプル測定した。ステンレス板表面に生成した酸化物被膜は X 線回折法(XRD)によって同定した。被膜の定性分析と化学結合状態分析は X 線光電子分光法(XPS)を用いて行った。湿潤空気中で熱処理したときに質量減少が見られたサンプルについて、サンプル板とガラス板数枚を電気炉中に設置し、湿潤空気中、673 K, 1000 時間加熱し、ガラス板表面の付着物を XRD と XPS を用いて分析した。

## 4. 研究成果

乾燥空気中、温度 473 から 773 K, 400 時間加熱における SUS304, SUS310S, SUS316, SUS401

の表面酸化による質量変化には、すべてのステンレスで表面酸化被膜の形成による質量増のみが観測された。質量増は耐熱鋼である SUS310S が最も大きい、すなわち厚い被膜が生成している。SUS304, SUS316, SUS401 の質量増は同程度であった。湿潤空気中ではすべてのステンレスで水蒸気存在で表面酸化は加速され、質量増加は乾燥空気中に比べて大きくなった。

温度 673 K における各ステンレスの質量増の経時変化を Fig. 1 に示す。SUS304 と SUS310S の乾燥空気中における質量増加は放物線則に従う。XRD, XPS の結果から、SUS304, SUS310S の酸化被膜は鉄、クロムを含むことがわかった。SUS304 と SUS310S の湿潤空気中における質量は 100 時間までは放物線則に従い増加し、水蒸気存在で加速されたが、100 時間以上加熱すると、質量減少が見られた。湿潤空気中の酸化被膜の XRD, XPS に乾燥空気中との違いは見られなかった。質量減少を引き起こした揮発物質を調べるために、SUS304 を 673 K, 湿潤空気中で加熱し、揮発物質をガラス上に捕集した。400 時間加熱した結果、ガラス上に黄色透明の付着物が得られた。付着物質の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す。付着物の XPS スペクトルは O 1s と Cr 2p<sub>3/2</sub> のみが見られ、鉄は見られなかった。O 1s スペクトルは水酸化物に由来するものが主であり、酸化物に由来するスペクトルはわずかで

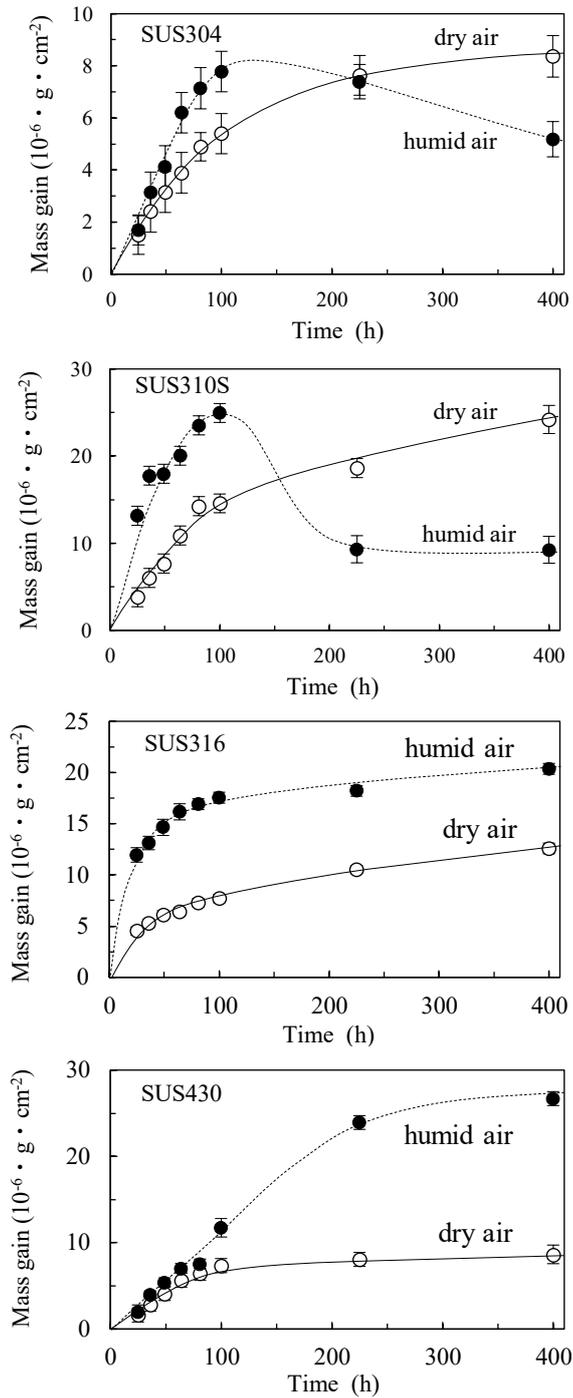


Fig. 1 Mass gain of SUS304, SUS310S, SUS316, and SUS430 at 673 K in dry air and humid air.

あった。Cr 2p<sub>3/2</sub> スペクトルは三価と六価のクロムが存在することを示している。したがって、揮発物質は、六価クロムを含むクロム酸化物水酸化物と考えられる。相対感度因子法により求めたこの物質中の三価クロムと六価クロムの比は、約6:4であった。

SUS316 の温度 673 K、乾燥空気中における質量増は放物線則に従い、400 時間まで反応速度一定である。湿潤空気中の SUS316 の質量増も放物線則に従い、100 時間までの初期酸化速度は乾燥空気中よりも速く、それ以降は被膜形成による反応速度の減少が見られる。SUS430 は、両雰囲気ともに放物線則に従い、100 時間以降は反応速度減少した。100 時間までの初期酸化速度は湿潤空気中の方がやや速い。SUS316 と SUS430 では、湿潤空気中で質量減少が見られない。XRD、XPS の結果から、これらの酸化被膜は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で、被膜にクロムを含まないので、六価クロム酸化物水酸化物の揮発はないと考えられる。

以上の結果から、ステンレス鋼を高温で利用する場合、雰囲気や使用時間によって使用温度上限に注意する必要がある。SUS304 や SUS310S は乾燥空気中では非常に安定な酸化被膜を形成し、耐酸化性に優れている。しかし、湿度が高い空气中で長時間使用するような場合、微量ではあるが六価クロム酸化物水酸化物が揮発し、周囲の環境を汚染する可能性がある。六価クロムの環境への拡散を防ぐためには、使用温度上限は 300 °C 程度が望ましい。SUS430 の表面酸化物被膜は酸化鉄であり、六価クロム酸化物水酸化物の揮発はないので環境には良いが、湿度が高いと 500 °C で表面被膜の剥離が起きるため、使用上限温度は 300~400 °C 程度である。SUS316 は耐酸化性も環境的にも優れたステンレス鋼である。被膜は安定であり、湿度が高くても六価クロム酸化物水酸化物の揮発は起こらない。今後、このメカニズムを詳しく調べ、さらに六価クロム酸化物水酸化物の揮発を抑止することができる被膜を検討する必要がある。

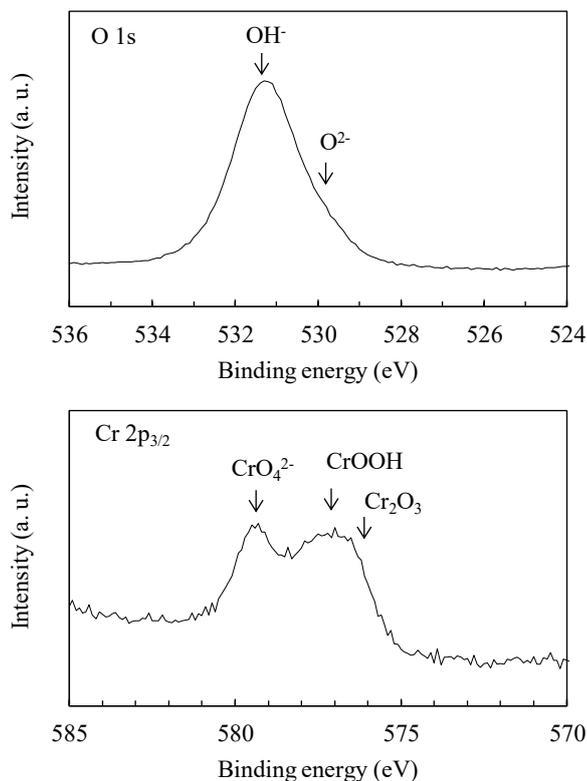


Fig. 2 X-ray photoelectron O 1s and Cr 2p<sub>3/2</sub> spectra of volatile substance from an oxide film on SUS304 heated at 773 K for 400 h in humid air.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 渥美太郎, 三上つき乃	4. 巻 58
2. 論文標題 673 Kにおけるステンレス表面酸化物被膜からの六価クロム化合物の生成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 材料の科学と工業	6. 最初と最後の頁 111-115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------