

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246118

研究課題名(和文) ステンレス鋼におけるMnS介在物起点の孔食発生機構の解明と高耐食化の新原理の創出

研究課題名(英文) Development of pit initiation mechanism from MnS inclusions in stainless steel and new principles for improving pitting resistance

研究代表者

原 信義 (HARA, NOBUYOSHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40111257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,900,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレス鋼の耐孔食性を改善するために、非金属介在物起点の孔食発生機構を解明し、高耐食化の新原理を創出した。MnSの溶解により生ずるチオ硫酸イオンが不均化反応により元素状イオウとなって鋼表面に析出し、このイオウと塩化物イオンの相乗作用によってMnS/鋼界面での脱不働態化と溝状溶解が起こり、深くなった溝内部でピットが発生すると、再不働態化せずに成長性孔食になることが判明した。この機構に基づき、高耐食化の新原理として、1%以下の微量のSn添加により、MnS/鋼界面の脱不働態化を抑制する方法などを考案した。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the pitting corrosion resistance of stainless steels without the addition of a large amount of rare metals such as Cr and Mo, the mechanism of pit initiation at MnS inclusions has been examined and a new method for improving pitting resistance has been developed. While the inclusions dissolve under anodic polarization, elemental sulfur is deposited at the boundaries between the inclusions and steel matrix. The synergistic effect of the elemental sulfur and chloride ions causes the breakdown of passivity at the boundaries to form trenches, in which pit is initiated when pH and potential satisfy a critical condition of pit growth. Based on this pit initiation mechanism, the inhibition of the active dissolution of steel matrix in acidic chloride solutions seems to be beneficial. By using the combinatorial approach, it was proposed that the addition of a small amount of Sn (<1%) was effective to improve pitting resistance.

研究分野：材料電子化学

キーワード：ステンレス鋼 孔食発生機構 硫化物介在物 耐孔食性 コンビナトリアルアプローチ 低温浸炭処理

1. 研究開始当初の背景

耐食材料は、装置・デバイス・システムの長寿命化を通じて環境負荷の低減に貢献すると共に、安心・安全な社会の実現にも貢献している。その代表格は SUS304 および 430 などのステンレス鋼であるが、これらの汎用鋼は非常に厳しい環境（高濃度塩化物水溶液や強酸性溶液）には耐えないため、Cr, Ni, Mo などの合金元素添加量を増したスーパーステンレス鋼が開発されている。しかし、これが省資源・省エネルギーの時代の要請に逆行していることは明らかである。そこで申請者らは、省資源・省エネルギーのグリーンステンレス鋼の概念を提案し、一連の研究を行った結果、MnS 介在物の除去・不活性化によって高耐食化できることを明らかにした。また、硫化物介在物の電気化学的性質と孔食発生の対応関係を系統的に研究し、MnS の電気化学的溶解により MnS/母地界面からピットが発生・成長することを突き止めた。しかし、孔食発生機構の全容が未解明のため、グリーンステンレス鋼実現のために必要な高耐食化の新原理を導くには至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、少ない合金元素量でも高耐食性を発揮するグリーンステンレス鋼を創製するために、以下のことを目的とする。

(1) 非金属介在物起点の孔食発生機構の解明

(2) 高耐食化の新原理の創出

ここで(2)では、微小な腐食起点の溶解特性制御による高耐食化、すなわち従来の化石燃料や鉱物資源を多量に消費する高合金化や高純度化による全面的な高耐食化とは根本的に異なる、高耐食化の新概念の提案を目指す。

3. 研究の方法

試料としては、18Cr-8Ni ベースで、S 含有量の異なる 4 種類のステンレス鋼を実験の目的に応じて使い分けた。

・低 S の SUS304 鋼 A (0.0002% S)

・低 S の SUS304 鋼 B (0.004% S)

・S 添加 SUS304 鋼 C (0.0265% S)

・快削用 SUS303 鋼 (0.337% S)

(1) マイク分極曲線測定による MnS/素地界面近傍のアノード溶解挙動の解析

図 1 (a) に示すようにマスキング法によって、 $100 \times 100 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度の微小電極を作製し、その領域のマикроアノード分極曲線を図 1 (b) の電気化学システムで測定した。溶液には 25 の 3M NaCl、0.1M NaCl および 0.1M Na_2SO_4 溶液を用いた。分極中は水深対物レンズを有する光学顕微鏡を用いて電極面を real time 観察した。分極終了後の表面を FE-SEM (JEOL JEM-ARM200F) で観察し、MnS/素地界面の深さ方向の溶解形態は FIB 加工を行った後、FE-SEM で観察した。

(2) マイクロラマン分光法による MnS 溶解機構の解析

快削 SUS303 鋼のマикро電極を用いて 25 の 3M NaCl 溶液中でアノード分極測定を

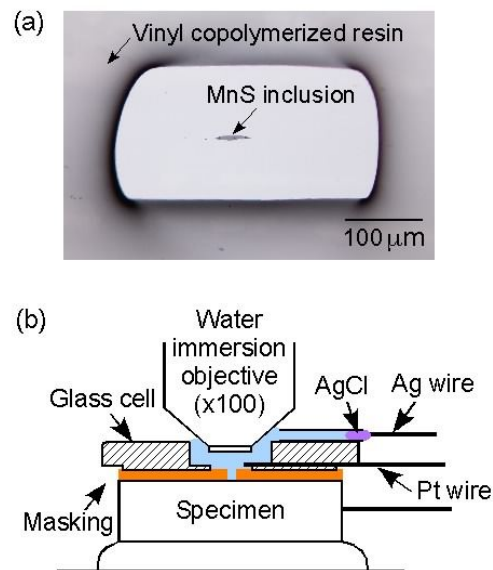


図1 試料電極の外観写真(a)とマイクロ電気化学測定システム(b)

行い、成長性の孔食が発生した直後に分極を切断し、水深対物レンズを用いた顕微ラマン分光装置 (JASCO NRS-300) を用いて、ピット周辺の微小領域 (直径約 $1 \mu\text{m}$) のラマンスペクトルを溶液中で in-situ 測定した。

(3) MnS 溶解生成物による孔食発生機構の解析

マイクロラマン分光分析によって明らかになったピット発生環境を模擬し、マクロ分極測定を行った。電解液には 3M NaCl あるいは 0.1M NaCl に 1mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を添加した溶液を用いた。実験後の表面の溶解生成物はマイクロラマン分光法で分析した。

(4) 微量合金元素による耐孔食性改善のためのコンビナトリアルアプローチ

ピットの溶解抑制効果を持つ合金元素をコンビナトリアルアプローチによって探索するために、マグネトロンスパッタリング装置を用いた 2 元スパッタリングによって傾斜組成合金薄膜を作製した。ターゲットには 14Cr 鋼と純 Sn を用いた。放電条件とカソードと基板の設置位置関係を検討し、Sn 濃度を 0~5% の範囲内で連続的に変化させた Fe-Cr-Sn 合金薄膜を作製した。これを試料に用いてマクロ分極測定を行い、Sn 濃度によるアノード溶解特性の変化を調べた。溶液には硫酸酸性 1M Na_2SO_4 溶液 (pH1 および pH2) を用いた。

4. 研究成果

(1) マイク分極曲線測定による MnS/素地界面近傍のアノード溶解挙動の解析

図 2 に 3M NaCl および 0.1M Na_2SO_4 溶液中における SUS304 鋼 A のマクロ分極曲線 (a) と分極終了後の電極表面および断面の SEM 像 (b-e) を示す。分極曲線に複数の電流スパイクと電流の急上昇 ($>0.44\text{V}$) が見られた 3M NaCl 溶液では、MnS と素地の界面に不働態化

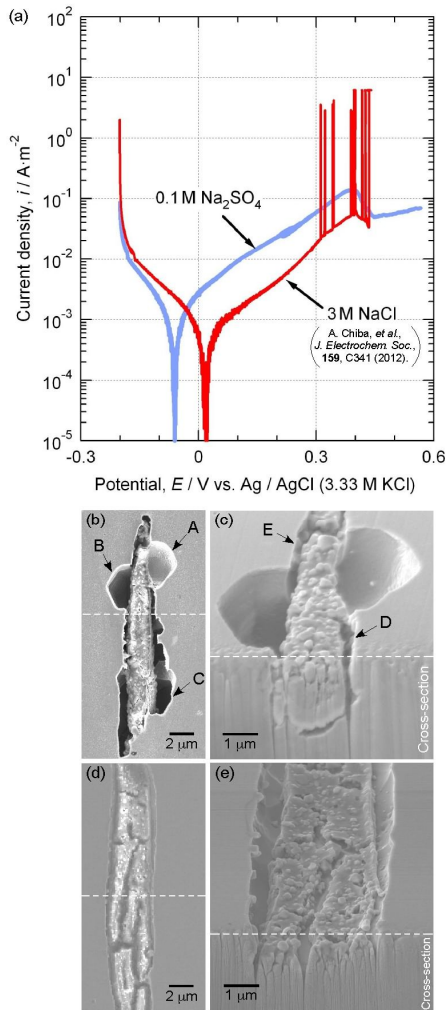


図2 3M NaClおよび0.1M Na₂SO₄溶液中におけるマイクロアノード分極曲線と測定後のSEM像

性ピット(A,B)と成長性ピット(C)が観察された。MnS は大部分が解け残っているが、界面の鋼が侵食されて深い溝ができています。これに対して、0.1M Na₂SO₄ 溶液の場合には、MnS の表面に溶解の痕跡が認められるのみであった。

(2) マイクロラマン分光法による MnS 溶解機構の解析

大きな MnS を有する SUS303 鋼電極面を 3M NaCl 中でアノード分極し、0.37V で成長性ピットが発生した直後に分極を終了した。図 3 に、分極終了直後に溶液中で観察した電極面の光学顕微鏡写真(a)と Raman スペクトル(b)を示す。MnS と鋼素地の界面である Point 1 の Raman スペクトルには元素状 S に由来するピークが現れた。一方、MnS/素地の界面から 5 μm 離れた Point 2 の Raman スペクトルでは何も検出されない。水洗すると元素状 S のピークは消失し、代わって FeS のピークが現れた。

これらの結果より、MnS のアノード溶解によって元素状の S が MnS/鋼界面近傍の鋼上に

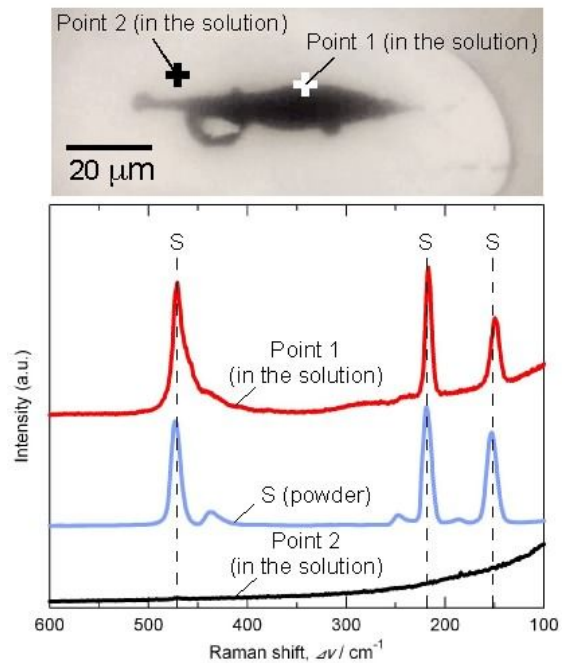


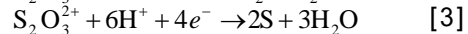
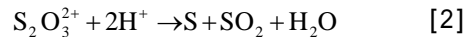
図3 SUS303鋼電極面の分極前の光学顕微鏡写真(a)、3M NaCl中のアノード分極曲線(b)、分極直後の溶液中の光学顕微鏡写真(c)とRamanスペクトル(d)、水洗乾燥後の光学顕微鏡写真(e)とRamanスペクトル(f)。

析出し、S と Cl⁻ イオンの相乗作用によって鋼が脱不動態化し、活性溶解による溝形成が起こるものと推察される。

(3) MnS 溶解生成物による孔食発生機構の解析

MnS のアノード溶解により S₂O₃²⁻ イオンが生成する。

$2\text{MnS} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ [1]
同時に生成する H⁺ イオンにより pH が低下するので、酸中の不均化反応あるいは還元反応によって元素状 S が生成する。



3M NaCl+1mM Na₂S₂O₃ 溶液の pH を 3.5 まで下げると、式[2]による S 生成が起り、固体の S の懸濁が生じた。図 4 に、固体の S が懸濁した状態の溶液と、濾過して S を除去した溶液中における SUS304 鋼 A のアノード分極曲線を示す。S 懸濁溶液中では全面活性溶解が起こり、不動態化しないが、S を除去した溶液中では不動態化が起こることが分かる。このことから、MnS の溶解生成物である S₂O₃²⁻ イオンから元素状 S が析出し、この S と Cl⁻ イオンの相乗作用によって鋼素地表面のアノード溶解が誘起されることが分かった。

これらの結果に基づくと、MnS 起点の孔食発生機構は図 5 のように考えられる。MnS の溶解により生ずる S₂O₃²⁻ イオンは pH3.5 以下になると不均化反応により元素状 S となり、鋼表面に析出し、この S と Cl⁻ イオンの相乗作用によって鋼の脱不動態化が起こる。その結果、界面の鋼素地側で溝状溶解が進行し、溝内部で

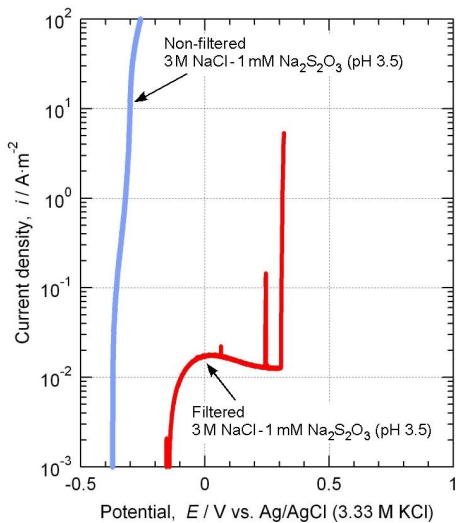


図4 固体のSが懸濁した3M NaCl+1mM Na₂S₂O₃溶液 (pH3.5) とSを除去した溶液中の SUS304鋼Aのアノード分極曲線

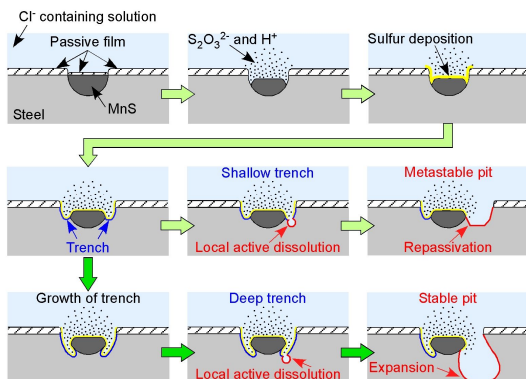


図5 ステンレス鋼におけるMnS起点の孔食発生機構。

の局所溶解によってピットが発生する。浅い溝の中で発生する場合にはオープンピットとなり、再不働態化する。一方、深い溝の中は閉塞しているため、低 pH, 高 Cl⁻ の条件が維持されやすく、かつ IR ドロップによる電位低下が起こるため、一端発生したピットは成長し続ける。この機構は S 含有量の少ない汎用 SUS304 鋼 B でも適用できることを確認した。

(4) 微量合金元素による耐孔食性改善のためのコンビナトリアルアプローチ

図 6 に示すように、2 元スパッタリングにより, Sn 含有量が場所的に連続的に変化した Fe-12Cr-xSn 合金を作製することができた。

この傾斜組成膜を用いることで測定した pH 1 の 1M-Na₂SO₄ 溶液中の SUS304 鋼 A のアノード分極曲線を図 7 に、分極曲線から求めた活性状態域の -0.45V および -0.36V における溶解電流と Sn 含有量の間を関係を図 8 に示す。Sn を添加すると、-0.4V 以下の活性状態域の低電位側での溶解が抑制されることが分かる。このように微量の Sn 添加は酸中の活性溶解を効果的に抑制する。したがって、微量の Sn 添加によって MnS 起点の孔食を抑制できるものと

考えられる。

この他に、低温浸炭処理によってステンレス鋼表面に多量の炭素を固溶させると、酸中の鋼素地の活性溶解速度が減少し、孔食発生が抑制されることを見出し、高耐食化の新原理を提案することができた。

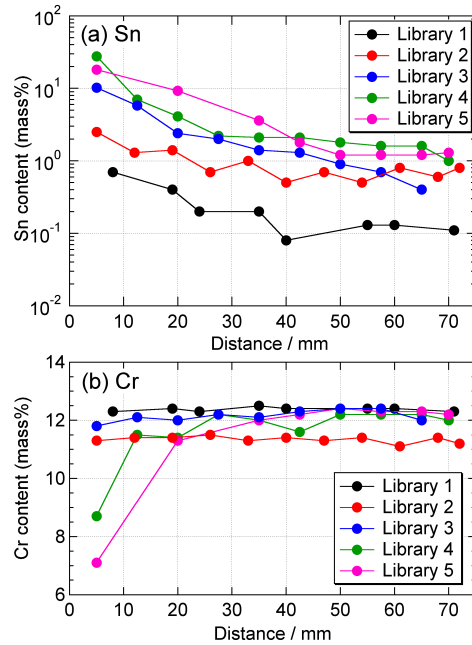


図6 2 元スパッタリングで作製した傾斜組成 Fe-12Cr-xSn 合金ライブラリー。

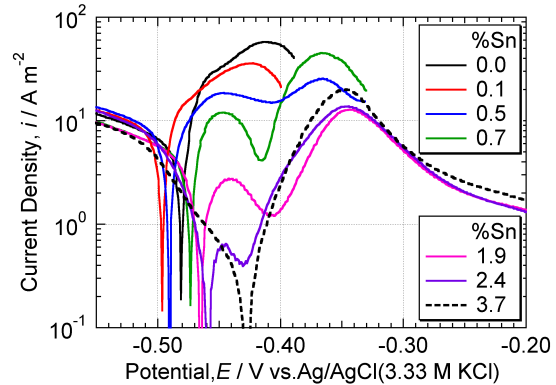


図7 pH 1 の 1M-Na₂SO₄ 溶液中における Fe-12Cr-xSn 合金のアノード分極曲線。

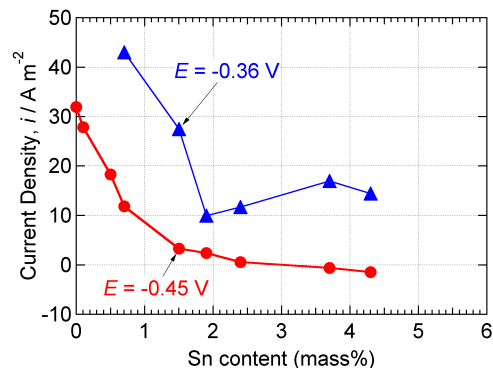


図8 H 1 の 1M-Na₂SO₄ 溶液中の活性状態域における溶解電流と合金の Sn 含有量の間を関係。

5. 主な発表論文等
(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 16件)

Aya Chiba, Shuhei Shibukawa, Izumi Muto, Takashi Doi, Kaori Kawano, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Aspects of Interstitial Carbon in Type 304 Stainless Steel: Improving Pitting Resistance at MnS Inclusion, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, Vol.162, No. 6, 2015, C270-C278.

doi:10.1149/2.0851506jes

千葉 亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, 硫化物系介在物のマイクロ電気化学特性とステンレス鋼の孔食発生機構, 表面科学, 査読有, Vol. 36, No. 1, 2015, 18-23

doi: 10.1380/jsssj.36.18

Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, Effects of Corrosion and Cracking of Sulfide Inclusions on Pit Initiation in Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, Vol. 161, No.10, 2014, C494-C500

doi:10.1149/2.0831410jes

Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara, Direct Observation of Pit Initiation Process on Type 304 Stainless Steel, Materials Transactions, 査読有, Vol. 55, No. 5, 2014, 856-860

doi: 10.2320/matertrans.M2014.4028

原 信義, 局部腐食研究の進歩と将来, 材料と環境, 査読有, Vol.63, No. 4, 2014, 132-137.

doi:10.3323/jcorr.63.132

Masayuki Tohjoh, Izumi Muto, Aya Chiba, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, Compositional Characterization of Inclusion/Matrix Boundaries and Relation to Pit Initiation at MnS in Stainless Steel, ECS Transactions, 査読有, Vol. 58, No. 32, 2014, 39-45

doi:10.1149/05838.0039ecst

Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, Effect of Applied Stress on Dissolution Morphology and Pit Initiation Behavior of MnS Inclusion in Stainless Steel, ECS Transactions, 査読有, Vol. 58, No. 31, 2014, 13-22

doi:10.1149/05831.0013ecst

Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, The Role of Oxide Films on TiS and Ti₄C₂S₂ Inclusions in the Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steel, Journal of the

Electrochemical Society, 査読有, Vol. 160, No.10, 2013, C511-C520.

doi: 10.1149/2.081310jes

Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, The Role of Oxide Films on TiS and Ti₄C₂S₂ Inclusions in the Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, Vol. 160, No.6, 2013, C262-C269.

doi: 10.1149/2.089306jes

Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Investigation of Pit Initiation and Selective Dissolution between MnS and Stainless Steel, ECS Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 47, 2013,15-23.

doi: 10.1149/05047.0015ecst

Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, Microscopic Polarization Behavior and Thermodynamic Stability of TiS and Ti₄C₂S₂ Inclusions in Stainless Steels, ECS Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 47, 2013, 3-14

doi: 10.1149/05047.0003ecst

Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, Development of a New Microelectrochemical Measurement System for *In-situ* Optical Microscopic Observation of Pit Initiation Processes, ECS Transactions, 査読有, Vol. 41, No. 25, 2012, 237-245.

doi: 10.1149/1.3697593

武藤 泉, 千葉亜耶, 菅原 優, 原 信義, 孔食, 介在物による腐食, ふえらむ, 査読有, Vol. 17, No. 7, 2012, 31-36.

<https://www.isij.or.jp/journal/ferrum/>

原 信義, 孔食, 介在物による腐食, ふえらむ, 査読有, Vol. 17, No. 6, 2012, 22-27.

<https://www.isij.or.jp/journal/ferrum/>

Nobuyoshi Hara, Koichi Hirabayashi, Yu Sugawara, and Izumi Muto, Improvement of Pitting Corrosion Resistance of Type 316L Stainless Steel by Potentiostatic Removal of Surface MnS Inclusion, International Journal of Corrosion, 査読有, Vol. 2012, 2012, 482730.

doi: 10.1155/2012/482730

Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, and Nobuyoshi Hara, A Microelectrochemical System for *In Situ* High-resolution Optical Microscopy: Morphological Characteristics of Pitting at MnS Inclusion in Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, Vol. 159, No. 8, 2012, C341-C350.

doi: 10.1149/2.054208jes

〔学会発表〕(計 15 件)

千葉 亜耶: “低温浸炭処理によるMnS介在物起点のステンレス鋼の耐孔食性改善”, 日本鉄鋼協会第169回春季講演大会, 2015年3月18日~3月20日, 東京大学, 東京

千葉 亜耶: “ステンレス鋼中のMnS介在物のマイクロ電気化学特性に及ぼす大気暴露の影響”, 日本鉄鋼協会第169回春季講演大会, 2015年3月18日~3月20日, 東京大学, 東京

千葉 亜耶: “ステンレス鋼中のMnS 介在物起点の孔食発生に及ぼす固溶炭素の影響”, 第61回材料と環境討論会, 2014年11月26日~11月28日, 米子コンベンションセンター, 米子

Aya Chiba,: “Effect of Inclusion Size on Pit Initiation at MnS in Stainless Steel”, 226th ECS Meeting, 2014年10月8日~10月9日, Cancun, Mexico

武藤 泉: “鋼/介在物へテロ界面のマイクロ電気化学特性解明と界面ナノ構造制御による高耐食化原理の導出”, 日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会, 2014年9月24日~9月26日, 名古屋大学, 名古屋

Aya Chiba: “The Role of Elemental Sulfur and Chloride Ions on Pit Initiation at MnS Inclusion in Stainless Steel”, 224th ECS Meeting, 2013年10月27日~11月1日, San Francisco, USA

Masayuki Tohjoh: “Compositional Characterization of Inclusion/Matrix Boundaries and Relation to Pit Initiation At Mns in Stainless Steel”, 224th ECS Meeting, 2013年10月27日~11月1日, San Francisco, USA

千葉亜耶: “ステンレス鋼におけるMnS介在物起点の孔食発生機構の解明”, 第59回材料と環境討論会, 2013年9月24日~9月26日, コラッセ福島, 福島

東城 雅之: “微量S添加SUS304L中のMn S 介在物のマイクロ電気化学特性”, 材料と環境2013, 2013年5月13日~5月15日, 東京電機大学, 東京

武藤 泉: “マイクロ電気化学セルによるMn S 介在物を起点とするステンレス鋼の孔食発生に及ぼす応力の影響解明”, 材料と環境 2013, 2013年5月13日~5月15日, 東京電機大学, 東京

Aya Chiba: “Microelectrochemical Investigation of Pit Initiation and Selective Dissolution between MnS and Stainless Steel”, PRiME 2012, 2012年10月7日~2012年10月12日, Honolulu, USA

Izumi Muto: “Microscopic Polarization Behavior and Thermodynamic Stability of TiS and Ti₄C₂S₂ Inclusions in Stainless Steels”, PRiME 2012, 2012年10月7日~2012年10月12日, Honolulu, USA

Nobuyoshi Hara: “The Role of MnS Inclusions and Passive Films in the Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels”, PRiME 2012(招待講演), 2012年10月7日~2012年10月12日, Honolulu, USA

千葉亜耶: “マイクロ電気化学計測法によるステンレス鋼の孔食発生初期におけるMnS 介在物/鋼境界部の溶解機構解析”, 第59回材料と環境討論会, 2012年9月24日~9月26日, 旭川市大雪クリスタルホール, 旭川

東城雅之: “MnS介在物/鋼へテロ界面のマイクロ電気化学特性”, 日本鉄鋼協会 第164回秋季講演大会, 2012年9月17日~9月19日, 愛媛大学, 松山

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 信義 (HARA, Nobuyoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40111257

(2) 研究分担者

武藤 泉 (MUTO, Izumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20400278

菅原 優 (SUGAWARA, Yu)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40599057

赤尾 昇 (AKAO, Noboru)

東北大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号: 80222503