

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05550

研究課題名(和文) 触媒活性を制御する鉄鋼材料の新しい高耐食化原理の創出

研究課題名(英文) Improvement of Corrosion Resistance of Steels by controlling catalytic activity

研究代表者

菅原 優 (SUGAWARA, YU)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：40599057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸素還元反応活性や水素発生反応活性、表面近傍の液性を制御することで、鋼の局部腐食を停止させる試みを行った。Fe-18Cr合金の酸素還元反応や水素発生反応活性に及ぼす添加元素(Al、Ni等)の効果を調査したが、その効果は少ないことが分かった。また、純Fe表面にプラズマ窒素処理を行い窒素化合物層を表面に形成すると、水素発生反応が抑制される可能性があることが分かった。酸性環境において、硫酸イオンを溶液中に添加することで鋼の活性溶解が抑制され、このことを利用して、発生したすきま腐食の成長を抑制させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We tried to stop the growth of localized corrosions for steels by controlling the oxygen reduction reaction, the hydrogen evolution reaction, and the solution chemistry on the steel surface. No effect of the additive elements such as Al and Ni on the oxygen reduction reaction and the hydrogen evolution reaction for Fe-18Cr alloy was shown. A nitrogen compound layer formed on a surface of iron specimen was possible to inhibit the hydrogen evolution reaction. In acidic solutions, sulfate ions suppressed the anodic dissolution of steel matrix for Type 316L stainless steel. Based on the result, we succeeded the inhibition of the growth of crevice corrosion for Type 316L stainless steel by the addition of sulfate ion.

研究分野：材料電子化学

キーワード：ステンレス鋼 酸素還元反応 水素発生反応 活性溶解 不動態皮膜

1. 研究開始当初の背景

持続可能な人間社会が実現するためには、建造物やデバイスの長寿命化が不可欠であり、その長寿命化を支えるのはステンレス鋼に代表される耐食鋼である。耐食鋼の多くは、表面に形成される不働態皮膜によって高い耐食性を発揮しているが、塩化物イオンが存在する環境では、孔食やすき間腐食といった局部腐食が発生する。従来は、この局部腐食の発生を防止するため、耐食性元素である Cr や Ni、Mo 等の添加量を増加し耐食性を向上させるが、資源消費量やコストが増大するため、省資源・省エネルギー化に逆行することになる。

そこで本研究では、鋼の触媒活性を制御することで鋼の局部腐食の成長を抑制する、新しい高耐食化のアプローチの創成に取り組んだ。すなわち、鋼の表面組成や表面近傍の溶液環境を制御することにより、鋼の溶解反応速度の低減に挑戦した。具体的には、以下の3つの試みを実施した。

(1) 鋼表面における酸素還元反応の抑制

腐食現象は酸化反応だけでなく、還元反応も同時に進行する局部電池プロセスであるため、還元反応を抑制することで、酸化反応つまり鋼の溶解反応を抑制できる可能性がある。そのため、ステンレス鋼をベースに、鋼表面での酸素還元反応 (ORR) の活性に与える添加元素の影響を調査した。

(2) 鋼の水素発生反応活性の低減

ORR と同様に水素発生反応 (HER) も、腐食現象における還元反応として重要である。HER 活性に与える組織の影響、特に窒化組織の影響について検討した。

(3) 鋼の溶解反応に与えるアニオンの影響

局部腐食が進展する際には、鋼表面において、低い pH と高い塩化物イオン濃度を満たす塩酸環境が形成されている。溶解した金属イオンの加水分解による pH の低下は抑制することが困難であるが、他のアニオン種を添加することで、鋼の溶解反応を促進させる塩化物イオンの濃度を低減できる可能性がある。そこで、局部腐食の成長時に硫酸イオンを添加し、表面の液性を変えることで、溶解反応を抑制するアプローチを行った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、酸素還元反応活性や水素発生反応活性、表面近傍の液性を制御することで、鋼の溶解反応速度を低減し、局部腐食を停止させるための指針を得ることである。

3. 研究の方法

(1) 鋼表面における酸素還元反応の抑制

ORR 活性の低減に向けた指針を得るため、ORR の代表的な触媒である Pt 電極を用いて、表面の電子構造と電気化学特性の関係性に関する検討を行った。試料には Pt と Pt-Co 合金を用いた。表面の電子構造は、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した。電気化

学特性は、0.5 M H₂SO₄ 中でサイクリックボルタンメトリー (CV) することで評価した。電位走査速度は 10 mVs⁻¹ とした。溶液は窒素で脱気し、測定は 25 °C で行った。

鋼の ORR 活性を調べるため、Fe-18Cr 合金をアーク溶解法で作製した。また添加元素の影響を調べるため、Al および Ni を、1 もしくは 5 mass% となるように添加した合金も作製した。Fe-Cr 合金の ORR 活性は、回転ディスク電極を用いて 500 rpm に回転させながら、カソード分極曲線を測定することで評価した。電位走査速度は 23 mVmin⁻¹ とした。溶液には、0.1 M NaCl と 0.1 M NaCl を含むクエン酸緩衝溶液を用いた。どちらも pH は 5.4 である。溶液は酸素飽和雰囲気とし、測定は 25 °C で行った。なお、カソード分極開始前には、不働態域である 0.3 V(vs. Ag/AgCl (3.33 M KCl))、以下本基準で電位を示す) で 1 時間保持し、不働態を形成させてから測定を開始した。

(2) 鋼の水素発生反応活性の低減

(1) の ORR の検討と同様の試料を用いて、HER 活性の検討も行った。溶液には、十分に窒素脱気した 0.1 M NaCl と 0.1 M NaCl を含むクエン酸緩衝溶液を用いた。(1) と同様に、回転ディスク電極を用いたカソード分極測定で、HER 活性を評価した。

また、HER 活性に与える表面組織の影響として窒化組織に着目し、窒化処理を施した純 Fe の HER も評価した。純 Fe には 99.99% の市販材を用い、プラズマ窒化処理によって表面に窒化層を形成させた。窒素脱気したホウ酸緩衝溶液 (pH 8.45) を用いたカソード分極曲線で、HER を評価した。電位走査速度は 23 mVmin⁻¹ とし、測定は 25 °C で行った。

(3) 鋼の溶解反応に与える硫酸イオンの影響

試料には、市販の SUS316L ステンレス鋼 (Fe-17.4Cr-12Ni-2Mo-0.0012C) を用いた。鋼の溶解に与えるアニオン種の影響を調べるため、アノード分極曲線の測定を行った。溶液は 1 M NaCl、0.88 M Na₂SO₄、およびその混合溶液とした。局部負極の成長を模擬し、pH は 0.4 とした。電位走査速度は 23 mVmin⁻¹ とした。溶液は窒素で脱気し、測定は 25 °C で行った。この試験結果を基に、塩化物イオン環境下で SUS316L ステンレス鋼のすき間腐食試験を行い、硫酸イオンの添加で腐食が停止するのかが検討した。

4. 研究成果

(1) 鋼表面における酸素還元反応の抑制

鋼における ORR 活性の制御に向けた指針を得るために、ORR の代表的な触媒である Pt 電極を用いて、Pt の電気化学特性に及ぼす添加元素の影響を調べた。添加元素として Co を選択し、モル比 1:1 の Pt-Co 合金をアーク溶解法で作製した。なお、Pt-Co 合金電極は規則構造となるように、800 °C で熱処理を行った。この Pt-Co 合金電極を 0.5 M H₂SO₄ 中で脱合金処理すると、表面に 2 原子

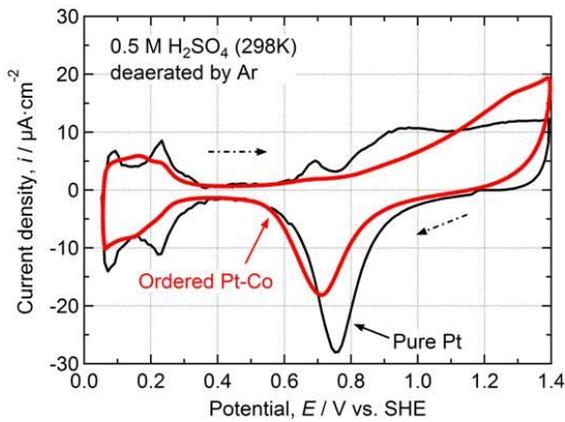


図1 0.5 M H₂SO₄中におけるPtとPt-CoのCV (N₂脱気環境)

層程度のPt濃縮層が形成された。この脱合金処理を施したPt-Co電極のCVを図1に示す。0.6 Vよりも高い電位で見られる酸化電流と還元電流は、Ptの酸化物の形成と還元に対応しており、Pt-Co電極はバルクPt電極に比べて、酸化物形成反応が抑制されることが分かった。XPSの分析から、このPt濃縮層はバルクPt電極とは異なるフェルミ準位を有することが示唆され、Coの添加による電子構造の変化が、表面の電気化学特性の変化に影響することが分かった。このPt-Co電極は、酸化物形成が抑制されているため、高いORR活性を示すと思われる。

このPt電極を用いた検討から、表面の電子構造を添加元素によって制御することで、酸化物の形成反応の速度やORR活性が変化する可能性があることが分かった。Fe-Cr合金でも形成する数原子層の不動態皮膜中の組成を変えれば、ORR活性を制御できる可能性がある。そこで、Fe-18Cr合金に添加元素としてAl、Niを加えた合金電極を作製し、ORR活性を評価した。

ORRを評価するにあたり、Fe-18Cr電極のカソード分極挙動に与える溶液の影響を調べた。腐食試験によく用いられる電解質であるNaCl溶液と、pHと塩化物イオン濃度が同じになるように調整したクエン酸緩衝溶液中における、Fe-18Cr電極のカソード分極曲線を図2に示す。この分極曲線は、酸素飽和雰囲気、回転ディスク電極を用いて500 rpmに回転させて測定を行ったものである。自然浸漬電位よりもカソード側において、NaCl溶液中では直線的にカソード電流が増加し、-0.6 Vより低い電位においてORRの限界電流値となった。一方で、クエン酸緩衝溶液中では、-0.2 V付近までは同様の挙動であるが、その後の電流値の増加が500 mV程度卑側にシフトしていることが分かる。ORRは、水酸化物イオンを形成するため、表面のpHを変化させると考えられる。そのため、pH緩衝作用の有無が、カソード分極挙動に影響を与えた可能性がある。Fe-Cr合金では、表面にFeとCrの酸化物および水酸化物で構成される不動態が形成されるが、pH 5.4が維

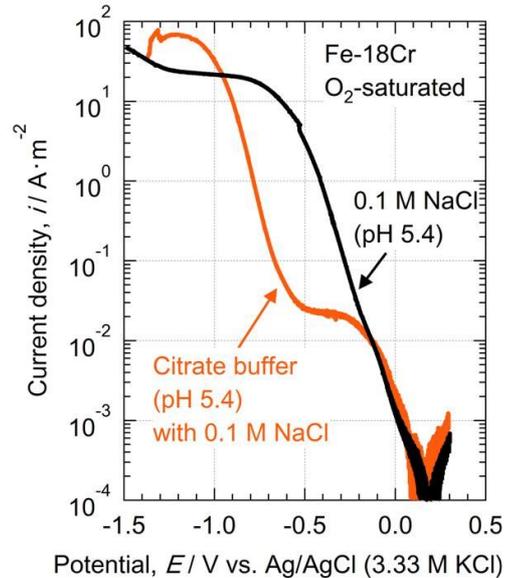


図2 0.1 M NaClおよび0.1 M NaClを含むクエン酸緩衝溶液中でのFe-18Crのカソード分極曲線 (酸素飽和、500 rpm)

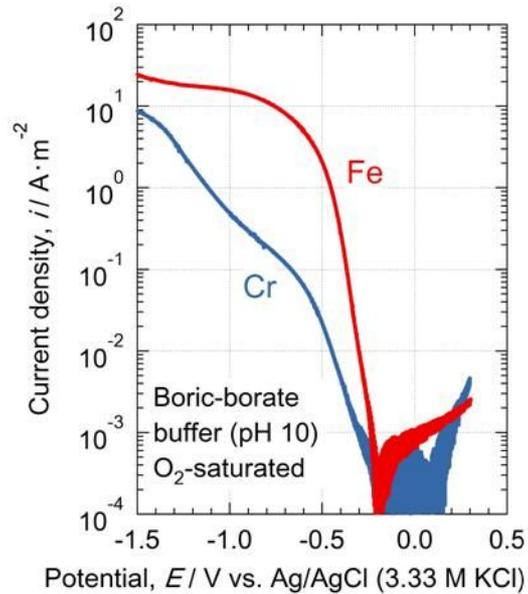


図3 ホウ酸緩衝溶液中でのFeとCrのカソード分極曲線 (酸素飽和、500 rpm)

持されればCrリッチの皮膜が形成し、ORRによりpHが上昇したならばFeリッチの皮膜に変化すると推測される。そこで、FeとCrのカソード分極曲線をホウ酸緩衝溶液(pH 10)中で測定し、不動態皮膜の組成の変化がカソード分極挙動に与える影響を検証した。図3に示すように、Feの方が明らかにカソード反応活性が高くなっており、NaCl溶液中では表面のpHが上昇し、Feリッチの不動態に変化していると考えられる。これまでの不動態に関する研究から、Feリッチの不動態はn型半導体、Crリッチの不動態はp型半導体であると考えられるため、カソード反応を生じないp型半導体的性質を持つ皮膜を形成することが重要だと考えられる。

図2および3の検討から、ORRによる表面組成変化の影響が少ない、クエン酸緩衝溶

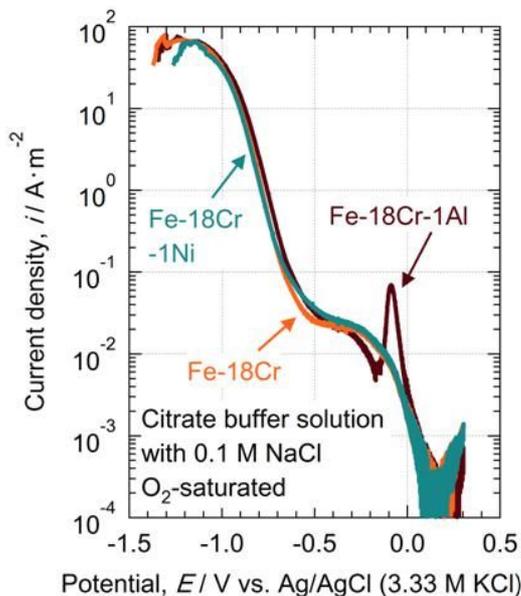


図 4 クエン酸緩衝溶液中での Fe-18Cr、Fe-18Cr-1Al、Fe-18Cr-1Ni のカソード分極曲線（酸素飽和、500 rpm）

液を用いて、ORR 活性に与える添加元素の影響を調査した。Fe-18Cr に Al および Ni を 1% 加えた合金のカソード分極曲線を、図 4 に示す。添加元素の影響は観察されず、3 つの分極曲線は同じ挙動を示した。Al および Ni を 5% 添加した合金でも同様の結果を示したため、Al と Ni に関しては ORR 活性に与える影響は少ないと考えられる。他の元素についても調査を行っているが、Fe-18Cr 合金の ORR 活性に影響を与える元素を今のところ見出させていない。

(2) 鋼の水素発生反応活性の低減

Fe-18Cr 合金の ORR 活性に与える添加元素の影響が少ないことから、研究のターゲットを HER 活性に与える影響に変更した。しかし、Fe-18Cr の HER 活性に与える添加元素の影響を調査したが、影響を与える元素を見出すことはできなかった。

そこで、添加元素ではなく表面の組織に着目し、鋼の組織が HER 活性に与える影響について検討を行った。その一例を報告する。純 Fe を用いて、プラズマ窒化処理を行い表面に窒化層を形成させた試料を作製した。窒化処理を行った純 Fe 試料の断面組織を、図 5 に示す。エッチングが全くされていない層が表面近傍に 3 μm 程度の厚さで観察され、この層が窒化層だと思われる。X 線回折パターンより、この窒化層は Fe_{2,3}N(ε) 相と Fe₄N(γ') 相で構成されることが分かった。この窒化層の、ホウ酸緩衝溶液 (pH 8.45) 中におけるカソード分極曲線を図 6 に示す。窒化していない試料と比較して、窒化した試料では電流の立ち上がりが卑側にシフトしており、HER 活性が低下していることが分かる。この結果より、窒化処理は鋼の HER 活性を低減させる効果を有する可能性がある。

(3) 鋼の溶解反応に与える硫酸イオンの影響

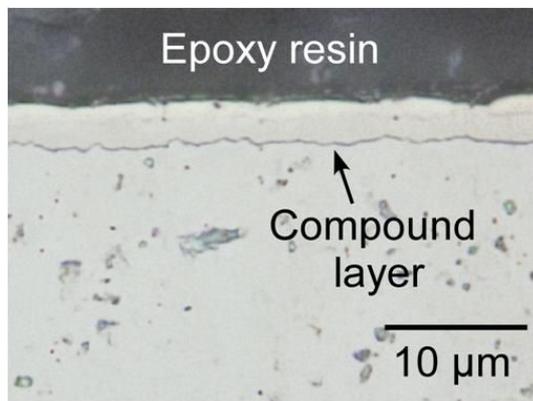


図 5 窒化処理後の純 Fe 試料の断面組織

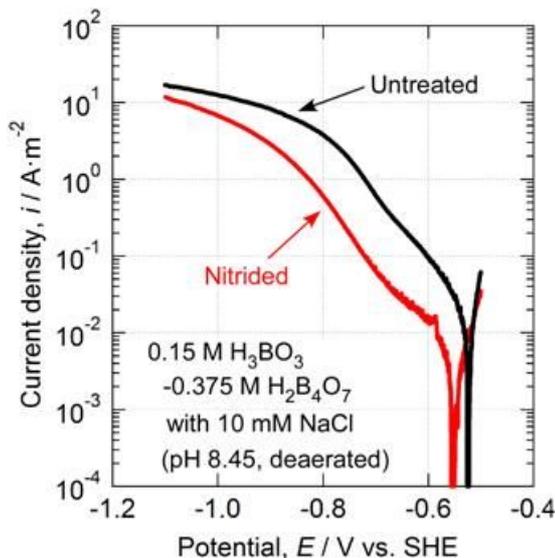


図 6 ホウ酸緩衝溶液中でのカソード分極曲線に及ぼす窒化処理の影響（酸素飽和、500 rpm）

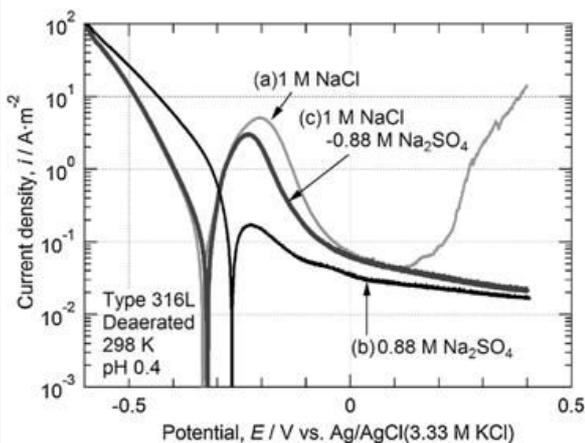


図 7 (a) 1 M NaCl、(b) 0.88 M Na₂SO₄、および (c) その混合溶液（すべて pH は 0.4 に調整）における SUS316L ステンレス鋼のアノード分極曲線

これまで、腐食現象におけるカソード反応に着目してきたが、アノード反応である鋼の溶解反応の活性を低減させることも重要である。特に、局部腐食が進展する低 pH 環境での溶解反応を抑制することは、腐食の成長を停止させることに繋がるため、高合金化

以外の対策が求められる。そこで、鋼の溶解反応を促進させる塩化物イオンの低減を目的に、鋼の溶解反応に与えるアニオンの影響を調査した。その一例として、硫酸イオンの影響を報告する。

SUS316L ステンレス鋼を試料に用い、1 M NaCl、0.88 M Na₂SO₄、およびその混合溶液（すべて pH は 0.4 に調整）においてアノード分極曲線を測定した結果を、図 7 に示す。どの溶液中でも -0.2 V 付近に活性溶解ピークが観察されるが、そのピーク電流値は異なっており、硫酸イオンを添加することで、活性溶解反応が抑制できることが分かった。そこで、硫酸イオンによって鋼の溶解反応の活性が低減できることを利用し、SUS316L ステンレス鋼で発生するすき間腐食を停止させる試みを行った。すき間腐食を発生させ、その成長段階で溶液を硫酸イオンを含む溶液に変更すると、すき間腐食の成長速度が大幅に抑制されることが分かった。また、硫酸イオンのみを含む溶液に変更すると、すき間腐食が完全に停止することも明らかとなった。このように、表面の液性を変化させることで、鋼の活性溶解反応を抑制することができれば、すき間腐食の成長を停止できる可能性があることを見出した。

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 3 件)

Yu Sugawara, Michiko Konno, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Formation of Pt Skin Layer on Ordered and Disordered Pt-Co Alloys and Corrosion Resistance in Sulfuric Acid, Electrocatalysis, 査読有, 印刷中, 2018 年.
DOI:10.1007/s12678-017-0448-9

Takahito, Aoyama, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, In situ monitoring of crevice corrosion morphology of Type 316L stainless steel and repassivation behavior induced by sulfate ions, Corrosion Science, 査読有, Vol. 127, 2017 年, pp. 131-140.
DOI: 10.1016/j.corsci.2017.08.005

Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Hydrogen Entry into Pure Iron Treated by Plasma Nitriding, ECS Transactions, 査読有, Vol. 75, No. 29, 2017 年, pp. 43-50.
DOI:10.1149/07529.0043ecst

〔学会発表〕(計 5 件)

Yu Sugawara, Tomohiro Kudo, Izumi

Muto, and Nobuyoshi Hara, Inhibition of Hydrogen Permeation through Pure Iron by Plasma Nitriding, EUROCORR 2018, 2018 年 9 月 9 日~13 日, Cracow, Poland.

Takahito Aoyama, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Effect of Nitrate ions on Repassivation Behavior of Crevice Corrosion on Type 316L stainless steel, 232th ECS Meeting, 2017 年 10 月 1 日~5 日, National Harbor, Maryland, USA.

菅原優、工藤知央、武藤泉、原信義、プラズマ窒化処理による硫酸中での純鉄への水素侵入の抑制、2017 年電気化学秋季大会、2017 年 9 月 10 日~11 日、長崎（長崎大学）

菅原優、工藤知央、武藤泉、原信義、硫酸中におけるプラズマ窒化処理を施した純鉄への水素侵入挙動、材料と環境 2017、2017 年 5 月 24 日~26 日、東京（日本科学未来館）

青山高士、武藤泉、菅原優、原信義、ステンレス鋼のすき間腐食停止に及ぼす硝酸イオンの影響、材料と環境 2017、2017 年 5 月 24 日~26 日、東京（日本科学未来館）

〔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

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

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
古田 将寛 (FURUTA, Masahiro)
青山 高士 (AOYAMA, Takahito)
工藤 知央 (KUDO, Tomohiro)