

平成 30 年 4 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18269

研究課題名(和文) 微生物を利用した鉄鋼材料のための新規防食剤の開発

研究課題名(英文) Study on corrosion inhibitors for steels

研究代表者

千葉 亜耶 (Chiba, Aya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・研究員

研究者番号：70762954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭素鋼はアルカリ性環境中で不働態皮膜を形成し腐食を抑制(不働態化)するため、当初は微生物の代謝を利用して環境をアルカリ化することを考えた。しかし、その効果は期待していたものよりも小さかったため、環境をアルカリ化させるものとして固溶窒素に着目した。また、窒素と同様に侵入型でFe合金中に固溶する炭素にも着目し、鉄鋼材料の耐食性に及ぼす固溶窒素・固溶炭素の影響に関して研究を行った。その結果、固溶窒素・固溶炭素ともに、Crを含まないFe合金の溶解速度を抑制し耐食性を向上させることを明らかにした。さらに、Fe合金の溶解速度に及ぼすこれら固溶元素の影響について、材料側と環境側に着目して解析を行った。

研究成果の概要(英文)：The effects of interstitial nitrogen and interstitial carbon on the corrosion behavior of steels were investigated in this study. Interstitial nitrogen and interstitial carbon have been reported to successfully improve the corrosion resistance of austenitic stainless steels (steels with chromium). However, it has yet to be clarified whether the interstitial nitrogen and interstitial carbon improve the corrosion resistance of steels in general, such as steels without chromium. It was demonstrated that both interstitial nitrogen and interstitial carbon inhibit the dissolution current density and improve the corrosion resistance of steels without chromium. The mechanism of the corrosion inhibition by interstitial nitrogen and interstitial carbon was analyzed focusing on both the aqueous environment, by dissolution products, as well as the solid solution metal itself.

研究分野：腐食防食

キーワード：炭素鋼 Fe-Mn-C合金 耐食性 固溶窒素 固溶炭素

1. 研究開始当初の背景

- (1) 使用環境側へアプローチし、炭素鋼表面に不動態皮膜を形成させることで、炭素鋼の耐食性を向上させる研究に取り組んでいる。炭素鋼はアルカリ性環境中で不動態皮膜を形成し腐食を抑制(不動態化)するため、当初は微生物の代謝を利用して環境をアルカリ化することを考えた。しかし、その効果が期待していたものよりも小さく、炭素鋼を不動態化させる程ではないと判断されたため、環境をアルカリ化させるものとして固溶窒素に着目した。
- (2) Cr を合金元素として含むステンレス鋼については、窒素を固溶させることで耐食性が向上することが知られている。ステンレス鋼を用いた研究では、固溶窒素が水溶液環境中へ溶け出した際に副生成物として OH⁻イオンを生成し、環境の pH を上昇(アルカリ化)させる可能性があることが報告されている。¹⁾炭素鋼中に窒素を固溶させることで、炭素鋼表面の水溶液環境の pH を上昇させることができれば、炭素鋼表面に不動態皮膜が形成され耐食性が向上するものと考えられる。
- (3) 窒素は Fe 合金中に侵入型で固溶する。これと同様に炭素も侵入型で Fe 合金中に固溶し、固溶炭素もステンレス鋼(Cr を含む Fe 合金)の耐食性を向上させることで知られている。²⁻⁴⁾ステンレス鋼の耐食性に及ぼす固溶炭素の影響としては、ステンレス鋼表面に形成される Cr₂O₃ 不動態皮膜をより安定にすることが報告されている。⁵⁾しかし、Cr を含まない Fe 合金の耐食性に及ぼす固溶炭素の影響に関しては十分に理解されていない。Cr を含まない Fe 合金の耐食性に及ぼす固溶炭素の影響を明らかにすることができれば、固溶元素の活用範囲が広がるものと考えられる。

2. 研究の目的

- (1) 炭素鋼の表面に窒素を固溶させた層(窒素固溶層)を形成し、炭素鋼の耐食性に及ぼす固溶窒素の影響を解析する。
- (2) 固溶炭素量を変化させた Cr を含まない Fe 合金である Fe-33Mn-C 合金(C: 0、0.3、0.6、0.8、1.1 mass%) を作製し、この合金の溶解速度に及ぼす固溶炭素の影響を解析する。

3. 研究の方法

- (1) 固溶窒素
試料には市販の炭素鋼(SM490)を用いた。真空中にて熱処理(焼きなまし: 1173K、0.5h、炉冷)を行った後(この状態を未処理材と表記する)、窒素を固溶させるためプラズマ窒素処理(N₂:H₂=1:1、603K、12h)を行った。窒

化物の形成を表層に留めるため、低温で窒素処理を行った。圧延面に平行な面を試験面とし、鏡面研磨(ダイヤモンドペースト 1μm まで)を行い、エタノール中で超音波洗浄することで脱脂した。

炭素鋼にプラズマ窒素処理を施すと、表面に窒素化合物層が形成され、その下に窒素が拡散固溶した層(窒素固溶層)が形成される。本研究では、窒素固溶層を使用する。そこで、除去すべき窒素化合物層の厚さ、窒素固溶層中の窒素濃度分布、および窒素固溶層への窒化物の形成の有無を明らかにするため、3%ナイトール液による断面エッチング、グロー放電発光分析(GD-OES) および X 線回折(XRD)による分析を行った。

炭素鋼の耐食性に及ぼす固溶窒素の影響を明らかにするため、アノード分極曲線を測定した。溶液には 0.1 M Na₂SO₄ (pH4~11、298K、非脱気)水溶液を用い、pH の調整には H₂SO₄ または NaOH を用いた。電極面積は 1cm×1cm とし、電位掃引速度は 0.4mV/s とした。

固溶窒素の溶解により生じるイオン種の影響を明らかにするため、作用極を 200rpm で回転させ、0.1M Na₂SO₄(pH6)水溶液中でアノード分極曲線を測定した。固溶窒素が溶解すると、NH₄⁺イオンおよび NO₃⁻イオンが生成すると考えられる。⁶⁾そこで、NH₄⁺イオンの生成に伴う金属表面近傍のアルカリ化および NO₃⁻イオンの影響を明らかにするため、0.1M Na₂SO₄ - 0.125M CH₃COONa - 0.0062M CH₃COOH (pH6、酢酸緩衝液)、0.1M Na₂SO₄ - 0.15M H₃BO₃ - 0.0375M Na₂B₄O₇ (pH 8.45、ほう酸緩衝液)および 0.1M NaNO₃ - 0.1M Na₂SO₄ - 0.15M H₃BO₃ - 0.0375M Na₂B₄O₇ (pH8.45、ほう酸緩衝液)を用いてアノード分極曲線を測定した。また、仕事関数を測定するため、大気中光電子収量分光分析を行った。

(2) 固溶炭素

炭素量を 0、0.3、0.6、0.9、1.2 mass% の 5 水準に変化させた Fe-33Mn-C 合金を高周波真空溶解炉により 20kg 鋼塊で溶製し、1273K で 1h 加熱した後、熱間鍛造および熱間圧延により厚さ 20mm の鋼板に加工した。溶体化処理(1273K、1h、水冷)を行った後、圧延面に平行な面を試験面として鏡面研磨し(ダイヤモンドペースト 1μm まで)、エタノール中で超音波洗浄することで脱脂した。

作製した Fe-33Mn-C 合金の生成相の同定を、X 線回折法(XRD)により行った。Fe-33Mn-C 合金の仕事関数および Fe、Mn の化学結合状態に及ぼす固溶炭素の影響を解析するため、大気中光電子収量分光分析(PYS)および X 線光電子分光分析(XPS)を行った。

Fe-33Mn-C合金の溶解速度に及ぼす固溶炭素の影響を明らかにするため、アノード分極曲線を測定した。溶液には 0.1 M Na_2SO_4 水溶液 (pH11.0~13.0, 298 K, 非脱気)、0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ -0.1 M Na_2SO_4 緩衝液 (pH10.0, 298 K, 非脱気) および $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ -0.1 M Na_2SO_4 緩衝液 (pH10.0, 298 K, 非脱気) を用いた。電極面積は $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ とし、電位掃引速度は 0.4 mV/s とした。

4. 研究成果

(1) 固溶窒素

断面エッチングの結果から、プラズマ窒素処理を施した炭素鋼表面には最大厚さ $7\mu\text{m}$ 程度の窒素化合物層が形成されていることがわかった。表面から $7\mu\text{m}$ 程度を研磨によって除去することにより、窒素固溶層を露出させることができる。

GD-OES による窒素濃度分布の分析結果から、表面から $7\mu\text{m}$ 以上の領域 (窒素固溶層) の窒素濃度は $0.1\sim 0.05\text{ mass}\%$ であることがわかった。窒素化合物層、窒素固溶層および未処理材の X 線回折パターンから、窒素固溶層に窒化物の形成は見られなかった (図 1)。未処理材および窒素固溶層の $\alpha(110)$ 面の回折ピーク (2θ) はそれぞれ 44.84° および 44.56° であり、窒素を固溶させることにより格子定数が 2.86 \AA から 2.88 \AA と 0.7% 増加した。

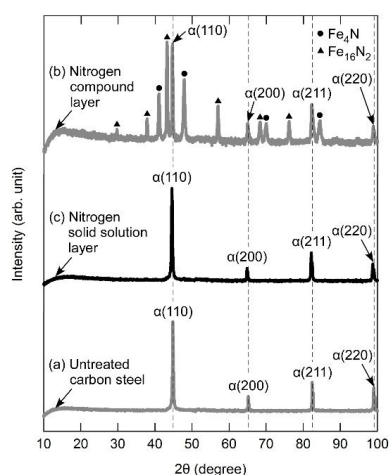


図 1 X 線回折パターン、(a)未処理材、(b)窒素化合物層、(c)窒素固溶層

未処理材および窒素固溶層のアノード分極曲線 ($0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 11, 6) を図 2 に示す。未処理材は pH 11 以上で不動態化し、pH 10 以下で活性溶解した。一方で、窒素固溶層は pH 6 以上で不動態化し、pH 5 以下で活性溶解した。不動態化した窒素固溶層の表面は、金属光沢を保っていた。窒素を固溶させることにより、中性環境中でも炭素鋼が不動態化することを明らかにした。

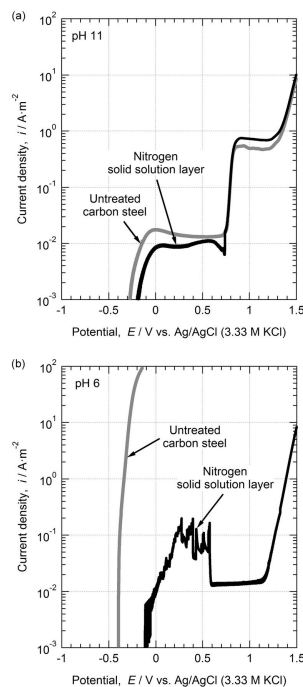


図 2 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での未処理材および窒素固溶層のアノード分極曲線、(a) pH 11、(b) pH 6

作用極を回転させ (200 rpm) アノード分極曲線を測定すると、窒素固溶層は不動態化しなかった。窒素固溶層の不動態化 (図 2b) には、固溶窒素の溶解により生成されるイオン種が影響しているものと考えられる。緩衝作用のある酢酸緩衝液中 (pH 6) で測定した窒素固溶層のアノード分極曲線は活性溶解を示した。この結果から、固溶窒素の溶解により、金属表面近傍がアルカリ化するものと考えられる。

固溶窒素が溶解すると NO_3^- イオンが生成すると考えられる。この影響を検証するため、ほう酸緩衝液 (pH 8.45, $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 添加) 中と NO_3^- イオン添加ほう酸緩衝液 (pH 8.45, $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 添加) 中で未処理材と窒素固溶層のアノード分極曲線を測定した。未処理材の不動態域における電流密度は窒素固溶層の 10 倍以上も大きい。 NO_3^- イオンを加えると窒素固溶層と同様の分極挙動となった。炭素鋼は NO_3^- イオン存在下で不動態化しやすくなることが明らかであり、 NO_3^- イオンの生成によって窒素固溶層は中性環境中でも不動態化した (図 2b) ものと考えられる。

未処理材、窒素固溶層および窒素化合物層の各励起エネルギーにおける光電子放出強度を図 3 に示す。この結果から、未処理材、窒素固溶層および窒素化合物層の仕事関数はそれぞれ 5.02 、 5.10 、 5.28 eV であった。窒素固溶層の仕事関数は、未処理材のものよりも大きいことがわかる。窒素を固溶させると電子 1 つを取り出すエネルギー (仕事関数) が大きく

なるため、材料自体を溶けにくくする可能性があると考えられる。

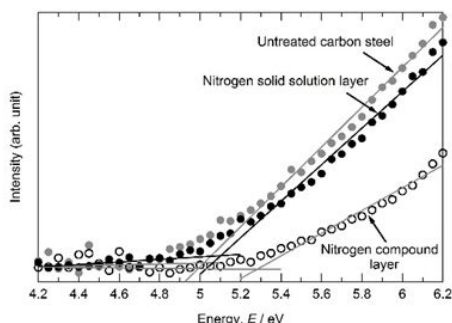


図 3 未処理材、窒素固溶層および窒素化合物層の各励起エネルギーにおける光電子放出強度

(2) 固溶炭素

PANDAT を用いて作成した Fe-33Mn-C 合金の平衡状態図より、Fe-33Mn-C 合金 (C: 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 mass%) を 1273 K で溶体化処理するとオーステナイト単相組織が得られ、添加した炭素は鋼中に固溶するものと考えられる。X 線回折パターンの結果では、5 種類すべての試料でオーステナイト相のピークが計測され、炭化物のピークは見られなかった。Fe-33Mn-0C 合金表面では、研磨により誘起されたと考えられる マルテンサイト (hcp) のピークも観察された。炭素量が多いほど、 $\gamma(111)$ 面の回折ピーク (2 θ) から得られる格子定数の値が増加していたため、添加した炭素は固溶しているものと判断できる。作製した Fe-33Mn-C 合金 (C: 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 mass%) は、固溶炭素量を変化させたオーステナイト単相の鋼であることが確認できた。

0.1 M Na_2SO_4 水溶液中 (pH 11.0~13.0) でアノード分極曲線を測定すると、固溶炭素量の少ない Fe-33Mn-xC (x=0, 0.3) 合金は pH 12.0 以下の水溶液中で活性溶解したが、固溶炭素量の多い Fe-33Mn-xC (x=0.6, 0.9, 1.2) 合金は pH 12.0 以上の水溶液中で不動態化した(図 4)。また、0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH-0.1 M Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液 (pH 10.0) 中で測定したアノード分極曲線では、Fe-33Mn-0C 合金を除いた Fe-33Mn-xC (x=0.3, 0.6, 0.9, 1.2) 合金を比較すると、固溶炭素量が多いほど溶解速度が抑制されることが明らかである(図 5)。0.3 V vs. Ag/AgCl (3.33 M KCl)における Fe-33Mn-1.2C 合金の溶解速度は Fe-33Mn-0.3C 合金の 100 分の 1 程度であった。

固溶炭素は水溶液中に溶解すると、炭酸イオン (CO_3^{2-}) を生成すると考えられる。Fe-33Mn-C 合金の溶解速度に及ぼす CO_3^{2-} イオンの影響を明らかにするため、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-0.1 M Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液 (pH 10.0) 中で Fe-33Mn-xC (x=0, 0.3,

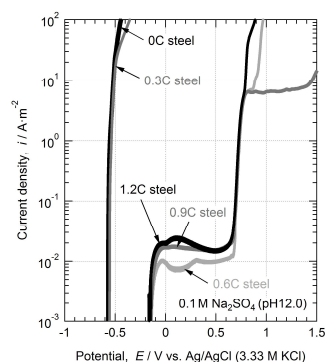


図 4 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中 (pH 12.0) でのアノード分極曲線

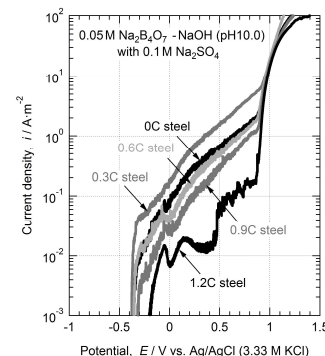


図 5 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH-0.1 M Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液 (pH 10.0) 中でのアノード分極曲線

0.6, 0.9, 1.2) 合金のアノード分極曲線を測定した。 CO_3^{2-} イオンを含む緩衝液 (pH 10.0) 中では、 CO_3^{2-} イオンを含まない緩衝液 (pH 10.0) 中(図 5)と比較して、5 種類すべての試料で大きな電流密度が計測された。固溶炭素量が多いほど Fe-33Mn-C 合金の溶解速度が抑制された(図 4, 5)のは、 CO_3^{2-} イオンの生成によるものではないと考えられる。

大気中光電子収量分光分析により、Fe-33Mn-C 合金 (C: 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 mass%) の仕事関数を測定した。Fe-33Mn-xC (x=0.3, 0.6, 0.9, 1.2) 合金の仕事関数は Fe-33Mn-0C 合金と比較して 0.1 eV 程度小さくなり、炭素を固溶させると Fe-33Mn-C 合金から電子 1 個を取り出す際に必要とするエネルギー (仕事関数) は小さくなるものと考えられる。Fe-33Mn-C 合金の溶解速度に及ぼす固溶炭素の影響を解析するため、Fe, Mn の化学結合状態に着目した。図 6 に Fe-33Mn-xC (x=0, 1.2) 合金の Fe $2p_{3/2}$ および Mn $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。事前に Ar^+ イオンで 120s スパッタリングを行い、O 1s スペクトルが消失したことを確認して測定を行った。Fe-33Mn-1.2C 合金の Fe と Mn の内殻準位 (Fe $2p_{3/2}$, Mn $2p_{3/2}$) は Fe-33Mn-0C 合金と比較して、高い結合エネルギーを有することが分かる。物質の価電子状態 (化学結合状態) は、内殻準位の結合エネルギーに反映されることが知られている。Fe-33Mn-1.2C

合金の Fe および Mn の内殻準位の結合エネルギーが高エネルギー側に化学シフトした理由は、Fe および Mn の価電子の一部が固溶炭素と共有結合に近い結合状態を有し、内殻準位の電子がより強く原子核の正電荷に束縛されたためだと考えられる。固溶炭素量が多いほど Fe-33Mn-C 合金の溶解速度が抑制された (図 4、5) 理由の一つとして、金属結合だけではなく固溶炭素との間に共有結合的な結合が生じることが考えられる。

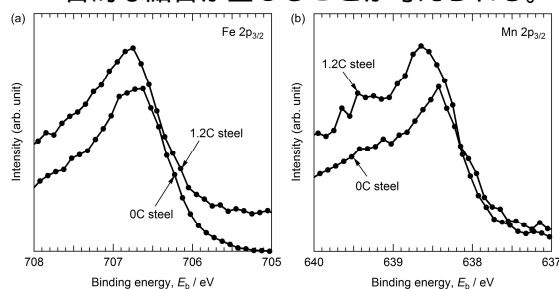


図 6 Fe-33Mn-xC (x=0, 1.2) 合金の(a) Fe 2p_{3/2}、(b) Mn 2p_{3/2} スペクトル

< 引用文献 >

- 1) H. Baba, T. Kodama, H. Uno, and Y. Katada, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 570 (2001).
- 2) Y. Sun, *Corros. Sci.*, **52**, 2661 (2010).
- 3) Y. Sun, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 2789 (2010).
- 4) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, C270 (2015).
- 5) A. H. Heuer, H. Kahn, F. Ernst, G. M. Michal, D. B. Hovis, R. J. Rayne, F. J. Martin, and P. M. Natishan, *Acta Mater.*, **60**, 716 (2012).
- 6) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p. 493, NACE, Houston, TX (1974).

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2件)

Aya Chiba, Motomichi Koyama, Eiji Akiyama, Toshiyasu Nishimura, Interstitial Carbon Enhanced Corrosion Resistance of Fe-33Mn-xC Austenitic Steels: Inhibition of Anodic Dissolution, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 165, 2018, C19-C26

DOI: 10.1149/2.0661802jes

Aya Chiba, Atsuko Nagataki, Toshiyasu Nishimura, Electrochemical Aspects of Interstitial Nitrogen in Carbon Steel: Passivation in Neutral Environments, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 164, 2017, C17-C26

DOI: 10.1149/2.0541702jes

[学会発表](計3件)

千葉亜耶、小山元道、秋山英二、西村俊弥、Fe-33Mn-C 合金の溶解速度に及ぼす固溶炭素の影響、第 64 回材料と環境討論会(腐食防食学会)、2017 年 11 月 8 日~10 日、沖縄県市町村自治会館

Aya Chiba, Atsuko Nagataki, Toshiyasu Nishimura, Improving Corrosion Resistance of Carbon Steel with Nitrogen Solid Solution Layer, 232nd ECS Meeting (The Electrochemical Society), October 1-6, 2017, Gaylord National Resort and Convention Center.

千葉亜耶、長瀧篤子、西村俊弥、炭素鋼のアノード分極特性に及ぼす固溶炭素の影響、第 63 回材料と環境討論会(腐食防食学会)、2016 年 10 月 17 日~19 日、大阪国際会議場

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: 非ステンレス鋼材料、その製造方法およびその用途

発明者: 千葉亜耶、小山元道、秋山英二、西村俊弥

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2017-41409

出願年月日: 平成 29 年 3 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: 耐食性鉄鋼材料

発明者: 千葉亜耶、長瀧篤子、西村俊弥

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2016-180336

出願年月日: 平成 28 年 9 月 15 日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

千葉 亜耶 (CHIBA, Aya)

国立研究開発法人物質材料研究機構・構造材料研究拠点・研究員

研究者番号: 70762954

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者