

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360345
 研究課題名（和文） 金属腐食反応のミクロ液性変化可視化による高耐食化原理の導出
 研究課題名（英文） Visualization of change in solution chemistry during corrosion process and its application to improve corrosion resistance of metallic materials
 研究代表者
 武藤 泉 (MUTO IZUMI)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20400278

研究成果の概要：

(1) 蛍光イメージングプレートの開発

水素イオンあるいは塩化物イオン濃度により蛍光強度が変化する蛍光試薬を、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (テトラエチルオルソシリケート)+エタノール+ H_2SO_4 を用いたゾル-ゲル法によりガラス板の片面に固定した水素イオン濃度あるいは塩化物イオン濃度を検知可能な蛍光イメージングプレートを開発した。計測可能な水素イオン濃度は $\text{pH}=0.5\sim 3$ であり、塩化物イオン濃度は、 pH の妨害を受けることなく 0.01 から 4 M まで計測可能である。

(2) すき間腐食発生過程の液性変化その場解析

蛍光イメージングプレートをすき間形成材として、SUS304 ステンレス鋼に腐食が発生する際の液性変化を計測した。その結果、すき間腐食は水素イオンが高い部分に生じる傾向があることが確認された。一方、塩化物イオン濃度も腐食が発生する位置に濃縮している傾向が見られた。また、腐食発生の発生に伴い塩化物イオン濃度の分布が大きく変化する傾向も観察された。これは、すき間内の電流分布変化の影響を受けた現象によるものと思われる。

(3) 介在物組成制御による高耐食化原理の導出

内径 $180\ \mu\text{m}$ のマイクロ電気化学プローブを用いて、 MnS と CrS の電気化学的な特性を比較した結果、耐食が良好な CrS 系介在物の表面にはアノード分極に伴い保護性の表面皮膜が形成されることが分かった。介在物に酸化物形成元素を積極的に固溶させることで、ステンレス鋼の高耐食化を達成できるという新しい高耐食化原理の導出に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2007年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：材料電子化学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

ステンレス鋼などの耐食金属材料の局部腐食は、腐食発生と進展の過程に区分される。ここで、実用上重要なのは「発生」であると考えられる。実環境においては、腐食発生までの潜伏期間において材料を使用しているケースが多いと考えられるためである。したがって、腐食発生までの潜伏期間内に、材料表面でどのような現象が生じているのかを解明することが、高耐食材料を開発する上で重要となる。

実用材料にとって重要な腐食損傷は「すき間腐食」と「孔食」である。前者は、すき間内部での溶存酸素の枯渇、すき間内外でのアノード・カソード反応サイトの分離と低 pH 化という一連の過程が潜伏期間内に進行すると考えられている。しかし、pH だけではなく塩化物イオンの濃縮も腐食発生のトリガーになるものと推察される。しかし、すき間内の塩化物イオン濃度分布を可視化する手法は未だ開発されていない。

ステンレス鋼において、孔食の発生起点は介在物である。特に、MnS などの硫化物系介在物は、有害であるとされているが、孔食発生に関する詳細な反応機構は不明である。すなわち、ピットが安定成長を開始する前に、介在物の表面でどのような反応が起こっているのかは解明されていない。

2. 研究の目的

すき間腐食と孔食に関し、腐食が発生する前の潜伏期間に起こっている反応を解明し、腐食起点となる介在物などの性状を微量元素添加により改善する原理を見出し、「腐食起点制御型の高耐食ステンレス鋼の開発」の基盤技術を構築することを目指す。これは化石燃料や鉱物資源を多量に消費する、今までの高合金化や高純度化とは本質的に異なる耐食材料設計の新概念である。

そこで、腐食の潜伏期間に生じている現象を解明するため、すき間腐食に関しては金属腐食反応に伴う液性分布変化を可視化する技術の開発を目指す。また、介在物を起点とする孔食発生に関しては、ガラス細管を電気化学的セルとして用いるマイクロ電気化学セルを作製し、介在物の電気化学的な特性を解析することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 蛍光スペクトルの測定

蛍光試薬として、fluorescein, 2, ' 7' -difluorofluorescein, eosinY, esculin, SPQ,

MEQ, rhodamine6G などを用いた。蛍光スペクトル測定においては、mM オーダーの濃度で作製した溶液を、さらに希釈して所定の濃度とした。fluorescein, 2, ' 7' -difluorofluorescein, esculin, に関しては、水に難溶解性であるために、mM 濃度の溶液を作製する際には、 Na_2HPO_4 もしくは H_2SO_4 水溶液に溶解した。溶液の pH 調整には、リン酸緩衝液を用い、低 pH 側では H_2SO_4 を使用した。また、塩化物イオンの影響を確認するために NaCl 水溶液を用いた。この溶液は、 μM 濃度の蛍光溶液を希釈する際に、所定量の NaCl を溶かして作製した。

蛍光スペクトルの測定には日本分光製の分光蛍光光度計 FP-6200 を使用した。試験溶液は四面透過型の石英ガラスセル(10×10×50mm)に入れた。励起光を照射して、走査速度 250 nm/min で蛍光強度を測定した。得られたスペクトルから蛍光強度をもとに pH 検量線を作成、もしくは塩化物イオンの影響を確認した。

(2) 蛍光イメージングプレートの作製

ゾル-ゲル法を使用して蛍光物質を塗布したガラスプレートを作製した。Tetraethoxysilane (純度:min.99.0%, Fluka 製)2.6ml、エタノール(min.99.5%, 関東化学株式会社製)0.85mL、100mL の精製水に硫酸(min.96.0%, 関東化学株式会社製)0.1683mL を入れることによって作った pH1.2 の希硫酸 1.55mL に、蛍光性物質であるローダミン系試薬(min.95.0%, Sigma-Aldrich 社製) 2.8mg またはキノリン系試薬 10.2mg を攪拌しながら加え、さらに 30~60 分間攪拌ゾルを作製した。このゾルをガラスプレート(18×24mm)に片面塗布し、常温で乾燥させた。そのようにして作製したガラスプレートは、精製水に数時間漬けものを試験に使用した。

(3) すき間腐食試験用セル

ステンレス鋼(Fe-18%Cr-10%Ni-5.5Mn)を試験片とし、図 1 に示したすき間腐食セルを作製した。ステンレス鋼試験片は(5mm×5mm)を試験面とするように加工した。これは側面も含め 1 μm のダイヤモンドペースト研磨を行った後、樹脂に埋め込んだ。蛍光イメージングプレートをステンレス鋼の表面にのせ、ポリイミド粘着テープで固定し、すき間とした。試験液には 0.01M NaCl(非脱気)を用いた。このセルを蛍光顕微鏡のステージにのせて電気化学計測を行いながら蛍光画像を記録した。

(4) マイクロ電気化学セル

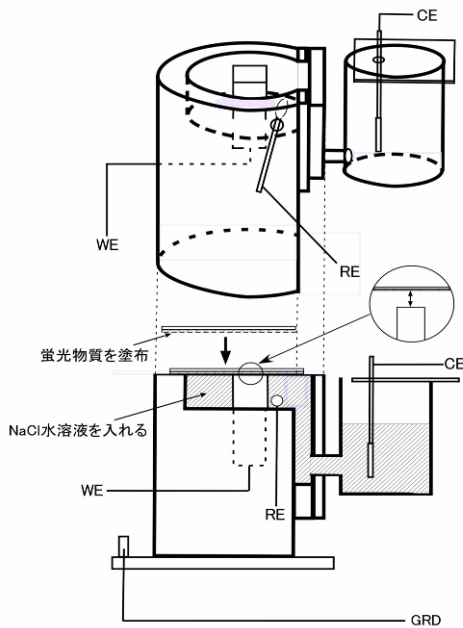


図1 すき間腐食セル

真空溶解により Mn 量を変化させた SUS304 ステンレス鋼(表 2)を溶製し、鑄造(8 kg インゴット)、熱間圧延(圧下率 87 %)により厚さ 2.8 mm の板材とした。試験片の化学組成を表 1 に示す。尚、介在物の個数を通常のステンレス鋼よりも多くするため、これらの鋼には JIS 規格範囲内(0.030%以下)で S を添加した。試験片には、溶体化処理(1353 K, 1.8 ks, 水冷)を施した。試験面は、圧延方向に平行な面とし、1 μ m ダイヤモンドペースト研磨による鏡面仕上げとした。

表 2 試験片の化学組成(mass%)

鋼	Mn	S	Ni	Cr	O
A	0.01	0.0294	8.48	17.83	0.0108
B	0.76	0.0294	8.50	17.91	0.0126
C	1.67	0.0291	8.47	17.73	0.0104

図 2 に構造を示す電極面積 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ($\phi 180 \mu\text{m}$) のマイクロ電気化学セルを作製した。電解液には 0.1M NaCl(非脱気)を使用し、照合電極としては、この電解液を内部液とする Ag/AgCl 電極を用いた。但し、本文中の電位は全て Ag/AgCl (3.33M KCl) に換算し表記した。このマイクロ電気化学セルを光学顕微鏡の対物レンズの位置に取り付け、顕微鏡で特定した部分の電気化学計測が行えるように工夫した。電位走査速度を $3.8 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ($23 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) とし、298K にて、動電位アノード分極曲線を計測した。尚、比較のため通常の電気化学セル(マクロ電気化学セル)を用

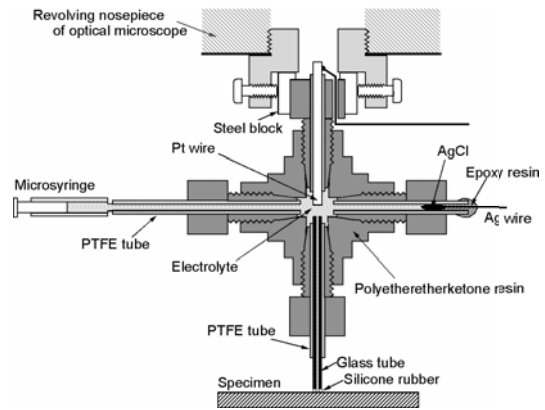


図 2 マイクロ電気化学セル

い、電極面積約 1 cm^2 の条件でもアノード分極曲線を計測した。電位走査速度と試験温度はマイクロ電気化学測定と同一条件とした。

介在物組成は EPMA (Shimadzu EPMA-8705) にて分析した。また、介在物上の表面皮膜を AES (JEOL JAMP-7100) により分析した。一次電子線加速電圧を 10 kV、電流を $0.5 \mu\text{A}$ とし、ビーム径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度となるようにした。深さ方向の組成分析を行うため Ar イオンスパッタリングを併用した。加速電圧は 3.0 kV、エミッション電流は 10 mA とし、 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の範囲をラスタスキャンした。

4. 研究成果

(1) 蛍光試薬の探索

① 水素イオン濃度検出

まずはじめに、代表的な pH 感応蛍光試薬である Fluorescein の蛍光スペクトルを測定した。励起波長 493nm で最大の蛍光強度が得られ、その蛍光波長は約 510nm であった。また、蛍光強度には pH 依存性が確認された。pH が低下するにしたがって蛍光強度は低下していく傾向があり、図 3 に示すような S 字型の検量線が得られた。

同様に、2, ' 7' -difluorofluorescein, eosinY, esculin, ローダミン系試薬について計測を行った。いずれも pH が低下するほど蛍光強度も低下することが分かった。図 4 に各蛍光試薬で pH を検出可能と判断される pH 領域を図示した。ステンレス鋼のすき間腐食は pH2 付近で起こる現象であるため、esculin と ローダミン系試薬が好適である。しかし、pH 計測に対する塩化物イオンの妨害の程度を調べたところ、ローダミン系試薬の方が、塩化物イオンの妨害が格段に小さいことが分かった。

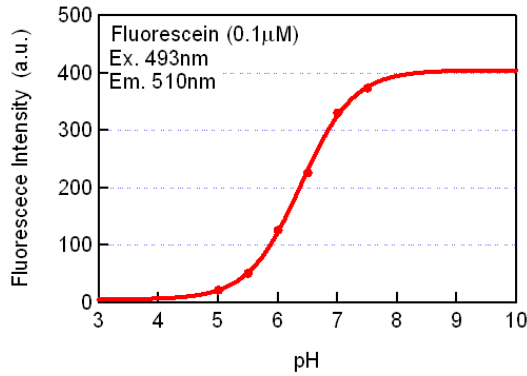


図3 Fluoresceinの蛍光強度のpH依存性

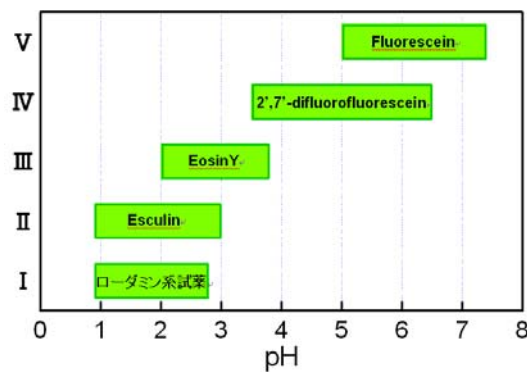


図4 各蛍光試薬で検出可能なpH範囲

②塩化物イオン濃度検出

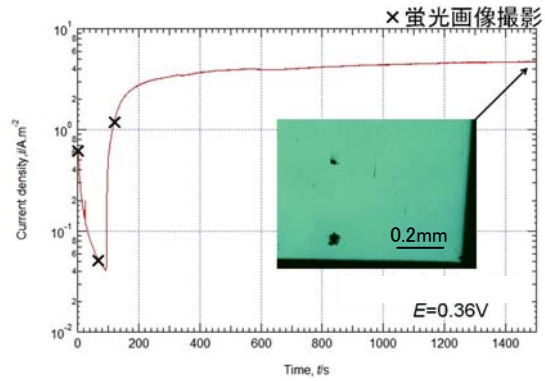
SPQ, MEQなど塩化物イオン濃度に感応する蛍光試薬を系統的に調査した結果、キノリン系試薬の中にpHに依存せずに、塩化物イオン濃度に感応する試薬を見出した。塩化物イオン濃度は、pHの妨害を受けることなく0.01から4 Mまで計測可能である。

(2)すき間腐発生機構の解明

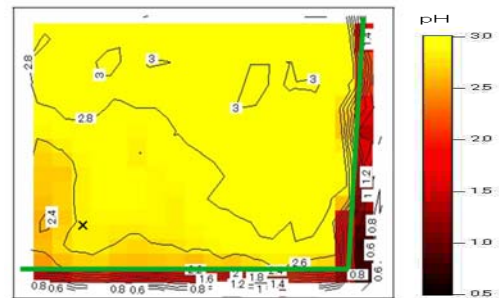
蛍光イメージングプレートを用いて、すき間腐食発生までの潜伏期間および発生初期の液性をin-situ計測した。尚、検量線としては、鏡面研磨したPt板とイメージングプレートとの間に、pHと塩化物イオン濃度の異なる水溶液を入れたすき間を形成し、蛍光顕微鏡を用いて蛍光強度を計測したものをを用いた。

図5に、0.64V (Ag/AgCl, 3.33M KCl、以下同様)に定電位分極した際の電流密度の経時変化と蛍光画像から求めたpH分布を示す。電流密度の経時変化から、120秒ですき間腐食が発生したことが分かる。この場合、すき間腐食は(b)~(d)中に記載した×印の部分に発生した。この部分は、すき間腐食の潜伏期間においても、図5(b, c)に示すように、pHが特に低い部分に概ね対応している。このように、すき間腐食はすき間内でも特にpHの低いところに発生する傾向があることが確認された。

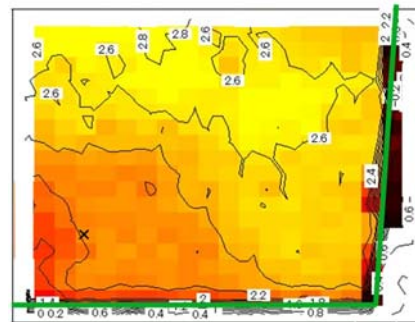
図6に、同じく0.64Vにおいて塩化物イオン



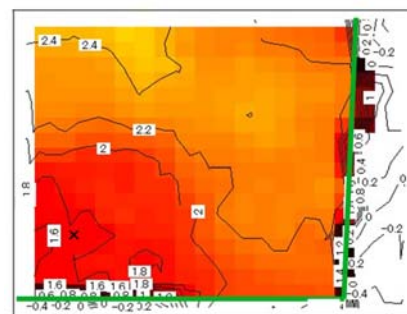
(a)電流密度の経時変化



(b)pH分布、試験開始直後



(c)pH分布、60秒(潜伏期間)



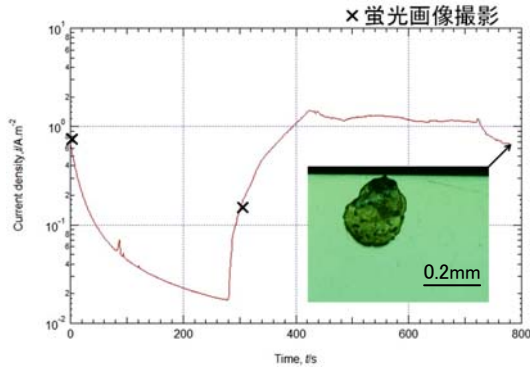
(d)pH分布、120秒(腐食発生直後)

図5 すき間腐食発生過程のpH変化

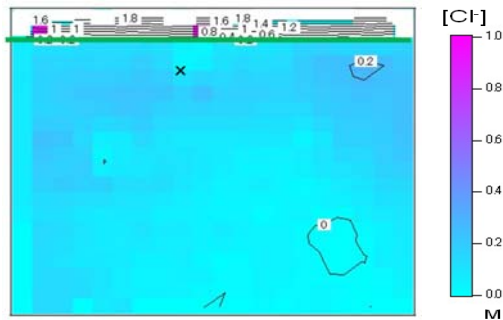
ン濃度の分布を計測結果を示す。塩化物イオンは、すき間の外から泳動で侵入してくるため、腐食発生までの期間は、図6(b)のように、すき間の縁から内部に向かって濃度勾配が生じている。しかし、腐食が発生すると、こ

の塩化物イオン濃度の分布が大きく変化する例があることが観察された。これは、すき間内の電流分布変化の影響を受けた現象によるものと思われる。

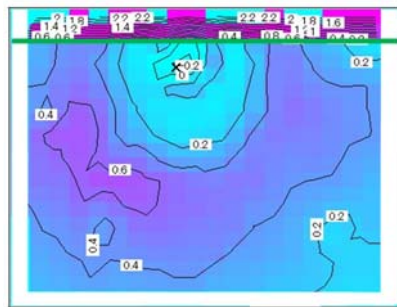
以上のように、本研究により、今まで不可能であった、すき間内部の液性変化を可視化できる技術の開発に先駆けて成功した。



(a) 電流密度の経時変化



(b) pH 分布、試験開始直後



(c) 塩化物イオン濃度分布、300 秒

図 6 すき間腐食発生過程の塩化物イオン濃度

(3) 介在物高耐食化原理

EPMA による介在物分析の結果、A では CrS、B、C 鋼では約 10at%Cr の (Mn, Cr)S が形成されていることが分かった。便宜上、これ以降、A 鋼の介在物を CrS 系、B、C 鋼のものを MnS 系介在物と呼称する。

① 孔食発生電位：介在物組成と耐食性との関係を把握するため、電極面積が約 1 cm² の通常の電気化学計測法により、孔食電位を計測した。電解液は 0.1 M NaCl とした。孔食電位は、鋼 C < B < A の順に高くなることが分か

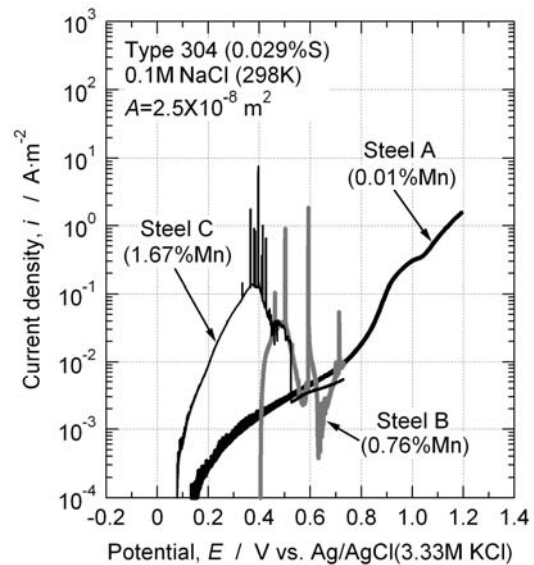


図 7 介在物を含む微小領域のアノード分極曲線

った。すなわち、CrS 系介在物を含む材料は、MnS 系介在物を含む材料よりも、耐孔食性に優れることが分かった。尚、各鋼種 3 回ずつ計測した孔食電位の平均値は、A 鋼が 0.61 V、B 鋼が 0.36 V、C 鋼では 0.33 V であった。

② 介在物のアノード分極挙動：図 7 にマイクロ電気化学セルを用いて計測した介在物を含む微小領域のアノード分極曲線を示す。この図に示すように、B、C 鋼の MnS 系介在物では、0.2~0.5 V の電位範囲に介在物のアノード溶解に起因する電流ピークが観察される。これに対し、A 鋼の CrS 系介在物では、この電位域に電流ピークは観察されなかった。すなわち、CrS 系介在物の溶解電位域は、ステンレス鋼の不動態域に存在しないことが分かった。これが、A 鋼の優れた耐孔食性の理由ではないかと考えられる。

③ CrS 系介在物の溶解電位域：CrS 系介在物の溶解電位域を見出すため、アノード分極曲線の計測を 0.6、0.8、1.0 V で中断し、介在物の状態を観察した。電解液には、0.1 M NaCl を用いた。その結果、CrS 系介在物は 1.0 V の分極で溶解することが分かった。

ところで、0.8V まで分極した場合、介在物のみが濃青色に変色する現象が見られた。その色調から干渉色と推定されたため、AES により介在物上の表面皮膜の分析を行った。図 8 に示すように、0.8 V まで分極した場合、CrS 系介在物の表面には Cr 酸化物を主成分とする極めて厚い皮膜が生成していることが分かった。図 8(c) は同じく 0.8V まで分極した際の金属母地上の不動態皮膜の分析結果であるが、スパッタリング時間の対比から、図 8(b) の CrS 系介在物上の皮膜は、この不動態皮膜の約 10 倍の厚さがあると考えられる。

以上より、MnS 系介在物とは異なり、CrS

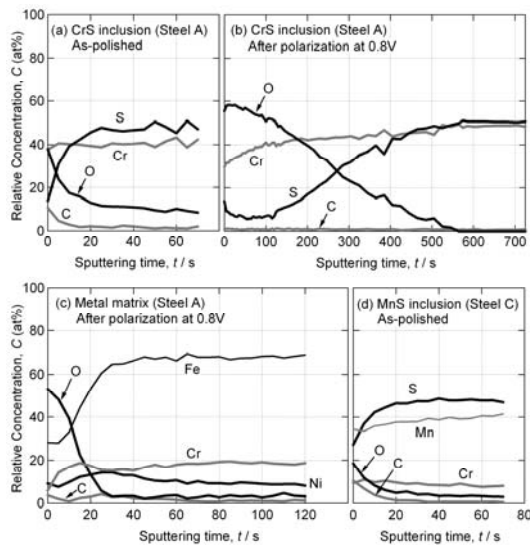


図8 介在物上の表面皮膜のAES深さ分析

系介在物が0.5V程度の低い電位域で溶解しない理由は、介在物表面に存在するCr酸化物を主成分とする皮膜が、溶解を防止しているためであると考えられる。以上より、CrS系介在物は、MnS系とは異なり、ステンレス鋼の不働状態に溶解域は存在しない。これは、Cr酸化物を主成分とする介在物上の皮膜が溶解を防止するためと考えられる。このように、介在物に酸化物形成元素を積極的に固溶させることで、ステンレス鋼の高耐食化を達成できるという新しい高耐食化原理の導出に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Izumi Muto, Daiki Ito, Nobuyoshi Hara : 「Microelectrochemical Investigation on Pit Initiation at Sulfide and Oxide Inclusions in Type304 Stainless Steel」、J. Electrochemical. Soc., 156巻、C55-C61頁、2009年、査読有

〔学会発表〕(計3件)

- ① Izumi Muto, Shimpei Kurokawa, Nobuyoshi Hara : 「Microelectrochemistry on CrS and MnS Inclusions and Its Relation with Pitting Potentials of Stainless Steels」、214th Meeting of ECS(PRIME 2008)、2008年10月15日、ホノルル(米国)
- ② 堰合俊也, 武藤 泉, 原 信義 : 「蛍光試薬を用いる腐食液性可視化技術によるステンレス鋼のすき間腐食の研究」、日本金属学会2008年春期講演大会、2008年3月28日、武蔵工業大学(東京)
- ③ 堰合俊也, 武藤 泉, 原 信義 : 「腐食液性in-situ分析用蛍光イメージング法の開発

とすき間腐食研究への応用」、日本金属学会2007年秋期講演大会、2007年9月21日、岐阜大学(岐阜市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 泉 (MUTO IZUMI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20400278

(2) 研究分担者

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

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

(3) 連携研究者

なし