

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246106

研究課題名(和文) ミクロおよびナノスケール表面設計・制御によるグリーンステンレス鋼の創製

研究課題名(英文) Development of green stainless steels by micro- and nano-scale surface design and control

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

研究成果の概要(和文)：

ステンレス鋼表面のMnS介在物を除去すると同時にCr(III)カチオン分率 $X_{Cr} > 0.8$ の不動態皮膜を形成できる表面処理法を開発することを目的として、MnS除去に関するマイクロ電気化学的解析と各種キレート溶液を用いMnS除去処理を検討した。その結果、クエン酸系の溶液を用い、処理条件を最適化することより、SUS304鋼表面のMnSを短時間で除去することができ、鋼の耐孔食性を大幅に改善できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：

In order to develop a new passivation method for removing MnS from the surface of stainless steels and forming a Cr enriched passive film on the surface, microelectrochemical electrochemical properties of MnS and chemical dissolution behaviors of MnS in chelate-containing solutions have been examined. It was found that citric acid system solutions are effective to remove MnS and to improve corrosion resistance of stainless steels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,500,000	7,050,000	30,550,000
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
年度			
総計	37,700,000	11,310,000	49,010,000

研究分野：工学

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

持続可能な人間社会の実現のために、低コスト化と高性能化の要求に加えて環境負荷を最小にするような材料の設計と利用法が求められるようになってきた。ステンレス鋼などの耐食材料は、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。ただし、SUS304、316 および 430 鋼などの汎用鋼

は非常に厳しい環境(高濃度塩化物水溶液や強酸性溶液)には耐えないことから、そのような環境では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用いられる。しかし、省資源・省エネルギーの時代の要求に逆行していることは明らかである。21世紀型ステンレス鋼(グリーンステンレス鋼)の理想の姿は「できるだけ低Crの鋼の耐食性を極限まで高めること」である。

ステンレス鋼の耐食性は表面に生成する不動態皮膜(厚さ1~2nm)によるものである。申請者らのこれまでの研究により、不動態皮膜の耐食性を向上させる重要なポイントは次の2点であることが分かった。

(1)皮膜のCr(III)カチオン分率 X_{Cr} を少なくとも $X_{Cr}>0.6$ (18Cr鋼相当),できれば $X_{Cr}>0.8$ (30Cr鋼相当以上)にすること。

(2)皮膜に弱点を形成する最大の要因であるMnS介在物を除去すること。

CrやMoを多量に添加し、皮膜の弱点部分の耐食性を強化したのがスーパーステンレス鋼である。汎用ステンレス鋼であっても、表面処理によってMnSフリーで、かつCrリッチな不動態皮膜を形成できれば、スーパーステンレス鋼並の高耐食性を発揮すると期待される。しかし、このような不動態皮膜を形成できる不動態化処理法はまだない。

2. 研究の目的

本研究では、鋼表面のMnS介在物を除去すると同時にCr(III)カチオン分率 $X_{Cr}>0.8$ の不動態皮膜(Cr含有量30%以上の鋼の不動態皮膜に相当)を形成できる表面処理法を開発することを具体的目標とする。これにより汎用ステンレス鋼が0.5M NaClおよび10% H_2SO_4 中で脱不動態化しないという超高耐食性を実現する。この目的を達成するために、まず第1段階ではMnSの除去法とCr酸化物濃縮法のそれぞれに関して電気化学および溶液化学的観点から検討を加え、第2段階でこれらの結果を総合した不動態化処理法の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) マイクロキャピラリーセルを用いる微小部分電気化学計測

マイクロメータオーダーの大きさのMnS自体の電気化学特性を把握するためにまず、

先端径が数100 μm 程度のマイクロキャピラリーセルを自作し、微小部分の電気化学測定が可能な装置を作製した。これを用いて、微量S添加304ステンレス鋼(S=0~1.7%)上で、顕微鏡に特定した介在物のみを選択的に電気化学計測し、介在物の溶解挙動と組成との関係を調べた。

(2) MnS除去処理の検討

試料としてはSUS303およびSUS304鋼を用いた。SUS303鋼は0.337%Sを含む快削鋼であり、多量のMnS介在物を含んでいる。試験片の表面はダイヤモンドペースト研磨により鏡面に仕上げた。

処理溶液にはキレート剤を含む弱酸性溶液を用いた。表1に溶液組成および処理条件を示す。シュウ酸系溶液(処理法No.1, 略称OxA), 硫酸ヒドロキシルアミン溶液(No.2, HA), エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液(No.3, EDTA), クエン酸水素二アンモニウム溶液(No.4&5, CitA), およびCitAに過酸化水素を添加した溶液(No.6, CitAHP)を用いた。この他に、比較のためにキレート剤を含まないpH4.2の0.25M Na_2SO_4 溶液(No.7&No.8, CONTROL)および30% HNO_3 (No.9, NA-PASS)を用いた。NA-PASS以外の処理では、溶液温度は80°Cに固定し、処理時間は2hを標準とし、一部の実験では0.5hも検討した。処理終了後の試料は純水で洗浄し、 N_2 吹きつけ乾燥した。

(3) 表面観察および分析

表面観察には共焦点走査型レーザー顕微鏡(CLSM)(KEYENCE製, VK-8500)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)

(JEOL製, JSM-6510&JED-2300)を用いた。表面皮膜の化学組成はオージェ電子分光分析装置(AES)(JEOL製, JAMP-7100)を用いて分析した。

(4) 耐食性の評価

表1 処理溶液の組成と処理条件

No.	Name	Solution composition	pH (25°C)	Temp. (°C)	Time (h)
1	OxA	0.01M $C_2H_2O_4$ + 0.24M $(NH_4)_2C_2O_4$	4.8	80	2
2	HA	0.25M $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$	3.6	80	2
3	EDTA	0.25M $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$	4.4	80	2
4	CitA	0.25M $(NH_4)_2C_6H_6O_7$	4.9	80	2
5	CitA_0.5h	0.25M $(NH_4)_2C_6H_6O_7$	4.9	80	0.5
6	CitAHP_0.5h	0.25M $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ + 0.088M H_2O_2	4.9	80	0.5
7	CONTROL	0.25M Na_2SO_4	4.2*	80	2
8	CONTROL_0.5h	0.25M Na_2SO_4	4.2*	80	0.5
9	NA-PASS	30% HNO_3	-0.6	60	0.5

* H_2SO_4 で調整

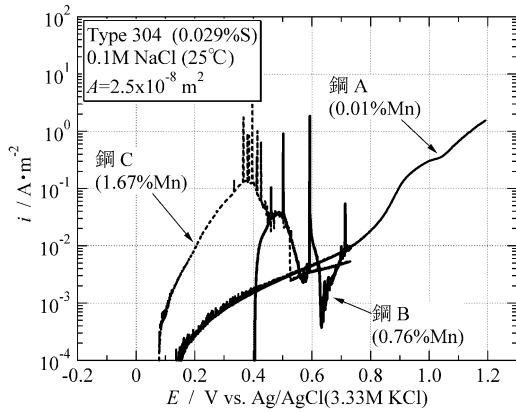


図1 0.1M NaCl中におけるMn量の異なるSUS304鋼のマイクロ分極曲線

耐孔食性を評価するために、0.5M NaCl 溶液 (25°C) 中におけるアノード分極曲線を動電位法によって測定した。分極は自然電極電位よりも 50mV だけ卑な電位から開始し、電位走査速度は $0.38\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。照合電極には Ag/AgCl (3.33M KCl) 電極を用いた。

4. 研究成果

(1) マイクロ電気化学測定による介在物の電気化学的溶解挙動の解析

作製した微小部電気化学測定システムを用いて Mn および Cr 系介在物の電気化学的性質を調べた。結果の一例を図 1 に示す。介在物の組成は鋼 A (0.01%Mn) が CrS, 鋼 B (0.76%Mn), C (1.67%Mn) は MnS である。図 1 から明らかなように、介在物のアノード溶解挙動は組成に強く依存し、MnS は低い電位でアノード溶解するが、Mn 酸化物は溶解しないこと、また CrS は非常に高い電位でのみ溶解することが明らかになり、孔食の起点になるのは MnS のみであることが明らかになった。

(2) SUS303 鋼を用いた MnS 溶解の観察

SUS303 鋼を用いて CLSM 観察を行った結果、どの処理によっても MnS は溶解する

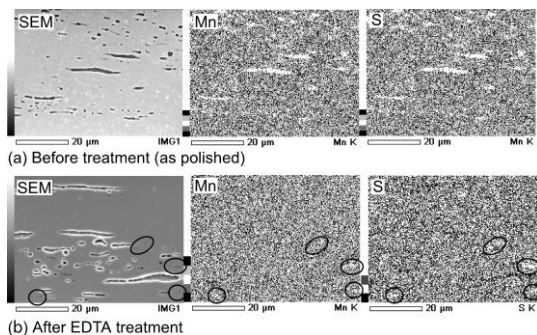


図 2 EDTA 処理前後の SUS303 鋼表面の SEM 像と Mn および S の元素マップ

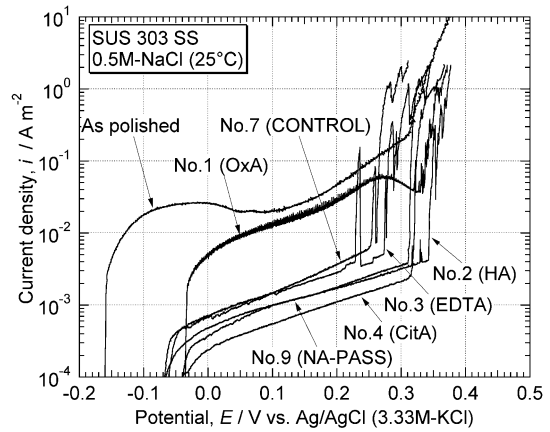


図 3 各溶液中で処理した SUS303 鋼の 0.5M NaCl 中におけるアノード分極曲線

ことが分かった。このことは SEM-EDS 分析によっても確認された。図 2 に、EDTA 処理前後の SUS303 鋼表面の SEM 像と Mn および S の元素マップを示す。図から明らかなように、表面に露出した MnS 介在物はほぼ完全に溶解している。一方、表面直下にある MnS は除去されず残存している (図 2 (b) の黒サークル部分を参照)。

各溶液中で処理した SUS303 鋼の 0.5M NaCl 中におけるアノード分極曲線を図 3 に示す。OxA 以外の処理では、未処理試料に比べて不働態維持電流が約一桁小さくなっている。未処理試料では、不働態維持電流に MnS の溶解電流が重畳していると考えられるので、処理試料の不働態維持電流の低下は MnS の溶解除去とマトリックスの不働態化の両方の寄与によるものと考えられる。

(3) 処理溶液組成の影響

図 4 に、4 種類の MnS 除去処理 (OxA, HA, EDTA, CitA), CONTROL および NA-PASS 処理した SUS304 鋼のアノード分極曲線を示す。どの処理でも不働態維持電流密度は低下するが、SUS303 鋼の場合 (図 3) ほど顕著ではない。CONTROL 試料では未処理試料

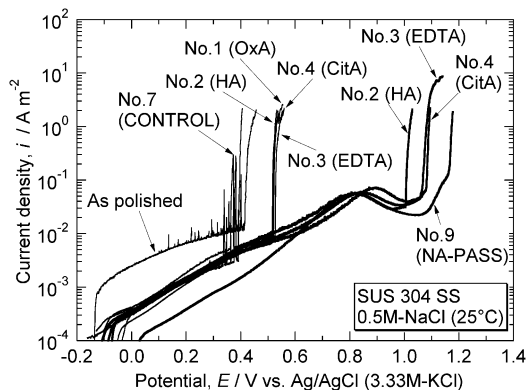


図 4 各溶液中で処理した SUS304 鋼の 0.5M NaCl 中におけるアノード分極曲線

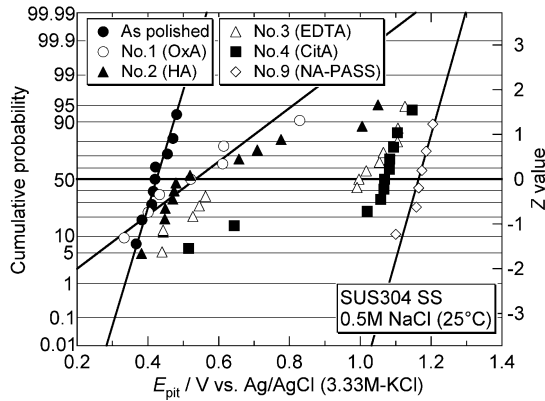


図 5 各溶液中で処理した SUS304 鋼の 0.5M NaCl 中における孔食電位 E_{pit} の正規確率紙にプロット

と同様に再不働態化性ピットによる電流振動が多数見られるが、キレート剤を含む溶液で処理した試料では電流振動は少なく、孔食電位も上昇している。ただし、孔食電位は同一処理であっても測定毎に大きく変化した。そこで、各処理について複数回の測定を行い、得られた孔食電位 E_{pit} を正規確率紙にプロットした結果を図 5 に示す。 E_{pit} が 0.9V 以下にのみ現れる未処理および OxA 処理試料、並びに 0.9V 以上にのみ現れる NA-PASS 処理試料ではほぼ直線関係が認められ、 E_{pit} の分布が正規分布に従うことが分かる。これに対して、HA, EDTA, CitA 処理試料では E_{pit} は 0.4~1.2V の広い電位範囲に分散しており、全データを単一の確率プロットで表すことはできない。0.7V 付近からの電流上昇で特徴づけられる不働態-過不働態遷移を境にして孔食発生機構が変化するものと推察される。なお、0.9V 以上の高電位側で孔食が発生する割合を指標とすると、耐孔食性の序列は以下のようになり、CitA 処理が最も効果的である：CitA (82%) > EDTA (62%) > HA (14%) > OxA (0%)。

図 6 に再不働態化性ピット発生数 N_{msp} の

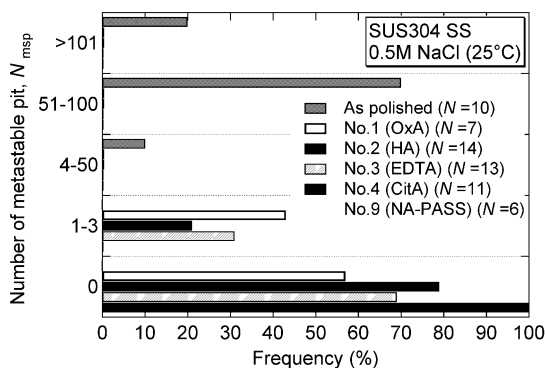


図 6 各溶液中で処理した SUS304 鋼の 0.5M NaCl 中における再不働態化性ピット発生数の分布

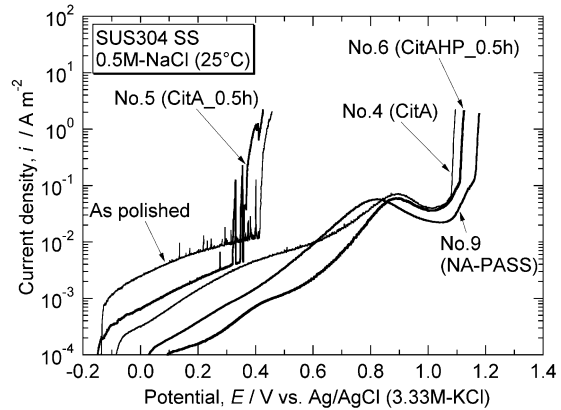


図 7 CitA 処理の効果に対する処理時間および過酸化水素添加の影響

ヒストグラムを示す。未処理試料ではほとんどの場合 $N_{msp} > 51$ であるのに対して、MnS 除去処理した試料では全てが $N_{msp} < 3$ である。OxA, HA, EDTA では 50%以上が $N_{msp} = 0$ であり、CitA は 100% が $N_{msp} = 0$ 、すなわち再不働態化性ピットは全く発生せず、この処理が耐孔食性改善に特に効果的であることが再確認された。

(4) 耐孔食性に及ぼす処理時間および酸化剤添加の影響：

次に CitA 処理について処理時間の影響を検討した。図 7 に示すように、処理時間を 2h から 30min に短縮すると、再不働態化性ピットによる電流振動が現れ、孔食電位も上昇せず、十分な効果は得られなかった (CitA_0.5h)。次に H_2O_2 添加溶液で処理したところ、処理時間 30min でも良好な耐食性改善効果が得られた (CitAHP_0.5h)。不働態維持電流も極めて低いことから、MnS の酸化溶解と同時に不働態化も促進されているものと考えられる。

(5) 不働態皮膜の化学組成：

AES 分析の結果、不働態皮膜の化学組成は処理条件によらずほぼ同じであり、皮膜内部には Cr(III) 化学種がカチオン分率で約 0.5 まで濃縮していることが分かった。皮膜組成は同じであっても不働態状態の溶解速度は処理条件によって異なっている。比較的低い電位で起こる孔食は表面直下に残存する MnS 介在物 (図 2(b) 参照) が起点になる可能性があることから、不働態溶解速度が低いことも耐孔食性の改善には重要である。

(6) まとめ

マイクロ電気化学プローブを用いた介在物の電気化学的性質の解析により、介在物の溶解挙動は化学組成に依存し、MnS は低い電位でアノード溶解するが、Mn 酸化物は溶解しないこと、また CrS は非常に高い電位でのみ溶解することが明らかになった。各種キレート剤を用いる溶液中で MnS の除去とそれによる耐孔食性の変化を調べた結果、クエン

酸系の溶液を用い、処理条件を最適化することにより、SUS304 鋼表面の MnS を短時間で除去すると共に、強固な不働態皮膜を形成することができ、鋼の耐孔食性を大幅に改善できることが分かった。

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 6 件)

1. Izumi Muto, Jun Shinozaki, Tomohiko Omura, Mitsuhiro Numata, and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Investigation of Hydrogen Absorption and Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Carbon Steel, ECS Transactions, 査読有り, 33 巻, 2011 年, 9-20.
2. 原 信義, 実不働態皮膜から人工不働態皮膜へ, そして再び実不働態皮膜へ, 材料と環境, 査読有り, 59巻, 2010年, 212-218.
3. Izumi Muto, Tetsuji Kaneko, Noboru Akao, and Nobuyoshi Hara, A Combinatorial Screening Method for Corrosion Research Using Ion-Beam-Deposited Thin-Film Alloys and Microelectrochemical Measurements, Materials Transactions, 査読有り, 50巻, 2009年, 1894-1897.
4. Izumi Muto, Shimpei Kurokawa and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Investigation of Anodic Polarization Behavior of CrS Inclusions in Stainless Steels, Journal of the Electrochemical Society, 査読有り, 156巻, 2009年, C395-C399.
5. Izumi Muto, Shimpei Kurokawa and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemistry on CrS and MnS Inclusions and Its Relation with Pitting Potentials of Stainless Steels, ECS Transactions, 査読有り, 16巻, 2009年, 269-279.
6. Izumi Muto, Daiki Ito and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Investigation of Pit Initiation at Sulfide and Oxide Inclusions in Type 304 Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 査読有り, 156巻, 2009年, C55-C61.

[学会発表] (計 10 件)

1. Izumi Muto, Jun Shinozaki, Tomohiko Omura, Mitsuhiro Numata, and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemical Investigation of Hydrogen Absorption and Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Carbon Steel, 218th Electrochemical Society

- Meeting, 2010 年 10 月 12 日, ラスベガス.
2. 島橋直也, 武藤 泉, 原 信義, マイクロ電気化学プローブによる TiS 系介在物の電気化学的特性の解析, 日本金属学会 (第 147 回), 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学.
 3. 原 信義, ミクロおよびナノスケール表面設計・制御によるグリーンステンレス鋼の創製, 日本金属学会 (第 147 回), 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学.
 4. 原 信義, 滝沢友暁, 武藤泉, MnS 系介在物の化学的除去処理によるステンレス鋼表面の高耐食化, 材料と環境 2010, 2010 年 5 月 12 日, 早稲田大学.
 5. 原 信義, 相馬才晃, 淡 振華, 荒川基彦, 伊藤 功, 武藤 泉, 電解砥粒減面処理したステンレス鋼の耐食性, 材料と環境 2010, 2010 年 5 月 12 日, 早稲田大学.
 6. 滝沢友暁, 武藤 泉, 原 信義, オーステナイトステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす硫化物系介在物除去処理の効果, 日本金属学会 2009 年秋期 (第145回) 大会, 2009年9月16日, 京都大学.
 7. 榎林光一, 武藤 泉, 原 信義, Fe-10Cr 合金の耐食性に及ぼす Si, Cu, N 添加の効果のコンビナトリアル評価, 日本金属学会 2009 年秋期 (第145回) 大会, 2009年9月16日, 京都大学.
 8. Izumi Muto, Shimpei Kurokawa and Nobuyoshi Hara, Microelectrochemistry on CrS and MnS Inclusions and Its Relation with Pitting Potentials of Stainless Steels, Prime Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2008年10月14日, ホノルル.
 9. 滝沢友暁, 武藤 泉, 原 信義, コンビナトリアルアプローチによる低Cr含有ステンレス合金の探索, 日本金属学会 2008 年秋期 (第143回) 大会, 2008年9月24日, 熊本大学.
 10. 武藤 泉, 黒川慎平, 原 信義, マイクロ電気化学プローブによる Cr 含有硫化物系介在物の電気化学的性質の解析, 材料と環境 2008, 2008年5月13日, 大宮.

[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・准教授
研究者番号：20400278

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

()

研究者番号：