

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14443

研究課題名（和文）環境中の金属イオンがもたらすステンレス鋼の耐食性低下機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the Mechanism of Decrease in Corrosion Resistance of Stainless Steel Due to Metal Ions in the Environment

研究代表者

青山 高士（Aoyama, Takahito）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：60752623

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：316EHPステンレス鋼は含有する不純物量を極限まで低減することによって耐食性を高めた超高純度ステンレス鋼である。孔食電位測定によりNaCl溶液中では孔食が発生しないことが確認された。これは316EHPが塩化物環境中で孔食起点となるMnSを含まないためであると考えられる。一方で、Cu<sup>2+</sup>を含む環境ではCu<sup>2+</sup>の表面への堆積や沈着により孔食発生起点を生じ、耐孔食性が低下すると考えられる。本研究によりCu<sup>2+</sup>を含む0.1 M NaCl溶液中ではCu<sup>2+</sup>濃度によらず316EHPの耐孔食性が低下することと、濃度と孔食発生電位の低下量には相関がないことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合金設計や組織制御によってステンレス鋼の耐孔食性向上が進められてきた。本研究によって耐孔食性を従来よりも高めた高耐食ステンレス鋼においても、銅イオン（Cu<sup>2+</sup>）が存在する塩化物環境では耐孔食性が低下し、その低下量はCu<sup>2+</sup>濃度によらないことが明らかとなった。環境中に存在するCu<sup>2+</sup>の吸着、堆積によりステンレス鋼表面に腐食起点が生成することがその原因であると考えられる。一方で、合金組成と溶液中のCu<sup>2+</sup>濃度によっては耐孔食性が向上することも確認された。本研究により合金組成や介在物の違いと溶液組成による耐孔食性の変化が明らかとなったことは今後のステンレス鋼開発に有意義な成果であるといえる。

研究成果の概要（英文）：316EHP stainless steel is an ultra-high purity stainless steel with high corrosion resistance by reducing the amount of impurities contained to the extreme limit. Pitting corrosion potential measurements confirmed that pitting corrosion does not occur in NaCl solutions. This is considered to be due to the fact that 316EHP does not contain MnS, which is a pitting corrosion initiation site in a chloride environment. On the other hand, in an environment containing Cu<sup>2+</sup>, the absorption and deposition of Cu<sup>2+</sup> on the surface of 316EHP would cause pitting corrosion initiation points, which would reduce the pitting corrosion resistance. This study revealed that the pitting corrosion resistance of 316EHP in 0.1 M NaCl solution containing Cu<sup>2+</sup> decreases regardless of the Cu<sup>2+</sup> concentration, and that there is no correlation between the concentration and the amount of decrease in the pitting corrosion initiation potential.

研究分野：腐食工学

キーワード：局部腐食 ステンレス鋼 金属カチオン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

塩化物環境における耐孔食性の向上はステンレス鋼開発の上で大きな課題であり、合金設計や組織制御による高耐食ステンレス鋼の開発が進められてきた。これまでの研究によって、塩化物環境中での耐孔食性を従来よりも高めた高耐食ステンレス鋼においても、銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) が存在する塩化物環境では耐孔食性が低下することが明らかとなった<sup>1</sup>。環境中に存在する  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着、堆積によりステンレス鋼表面に腐食起点が生成することがその原因であると予想されている。しかし、溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  濃度やステンレス鋼の合金組成などがどのように影響するのかが明らかになっていない。本研究では、異なる組成のステンレス鋼を用意し、溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  濃度を变化させた際にステンレス鋼の耐孔食性がどのように変化するかを調査した。

### 2. 研究の目的

本研究では、溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  濃度の変化及びステンレス鋼の組成が  $\text{Cu}^{2+}$  を含む NaCl 溶液中でのステンレス鋼の孔食発生電位に及ぼす影響を明らかにすることを旨とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料と溶液

316EHP ステンレス鋼<sup>2</sup> (以降、316EHP と記載) 及び組成 (主に S 量) の異なる 2 種類の SUS 316L ステンレス鋼を用いた。これは、ステンレス鋼の孔食起点として知られる MnS 介在物の含有量を変化させるためである。以降、S 量の少ない (MnS を含まない) SUS 316L ステンレス鋼を L1、S 量の多い (MnS を含む) ものを L2 と記載する。表 1 にそれぞれの化学組成を示す。

表 1 試験片の化学組成 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
316EHP	0.001	$8.6 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-4}$	13.5	17.2	2.45	$6.8 \times 10^{-4}$
316L (L1)	0.011	0.42	0.85	0.024	$5.0 \times 10^{-4}$	12.5	17.8	2.14	0.30
316L (L2)	0.002	0.1	1.01	<0.001	0.032	13.7	16.3	2.6	0.001

試験溶液には 0.1 M NaCl 及び  $\text{CuCl}_2$  を含む 0.1 M NaCl (0.1 M NaCl-0.1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、0.1 M NaCl-1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、及び 0.1 M NaCl-10 mM  $\text{CuCl}_2$ ) を用いた。溶液温度は 25 に保ち、脱気して実験を行った。

#### (2) $\text{Cu}^{2+}$ がステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼす影響の解析

試料を幅約 15 mm、長さ約 25 mm に切断し、 $1 \text{ cm}^2$  の電極面のみが露出するようにエポキシ樹脂とパラフィンで被覆したものを試験片として動電位分極法による孔食電位測定を行った。分極時の掃引速度は  $20 \text{ mV} / \text{min}$  とした。測定は三電極式を用い、照合電極には飽和 KCl 溶液 (sat. KCl) を内部液とする Ag/AgCl 電極を用い、対極には Pt 電極を用いた。本報告書の電位表記は Ag/AgCl (sat. KCl) を基準とする。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{Cu}^{2+}$ 濃度の変化が 316EHP の孔食発生に及ぼす影響

先行研究により、316EHP は微量の  $\text{Cu}^{2+}$  を含む 0.1 M NaCl 溶液中で耐孔食性が低下することが知られている<sup>1</sup>。本研究では  $\text{Cu}^{2+}$ 濃度の変化が 316EHP の NaCl 溶液中での孔食電位に及ぼす影響を調査するため、0.1 M NaCl、0.1 M NaCl-0.1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、0.1 M NaCl-1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、及び 0.1 M NaCl-10 mM  $\text{CuCl}_2$  中で 316EHP の孔食電位を測定した。各試験溶液中で測定された 316EHP の動電位アノード分極曲線を図 1 に示す。0.1 M NaCl 溶液中では孔食発生による電流値の上昇は見られず、1.0 V 付近から酸素発生に伴う電流値の上昇が確認された。0.1 M NaCl、0.1 M NaCl-0.1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、0.1 M NaCl-1 mM  $\text{CuCl}_2$ 、及び 0.1 M NaCl-10 mM  $\text{CuCl}_2$  中ではそれぞれ、約 0.70 V、0.58 V 及び 0.86 V で孔食発生に伴う急激な電流上昇が確認された。このことから、 $\text{Cu}^{2+}$ を含む 0.1 M NaCl 溶液中では  $\text{Cu}^{2+}$ 濃度によらず 316EHP の耐孔食性が低下すること、濃度と孔食発生電位の低下量には相関がないことが明らかとなった。316EHP は含有する不純物量を極限まで低減することによって耐食性を高めたステンレス鋼である。そのため、塩化物環境中で孔食起点となる MnS を含まず、本研究においても 0.1 M NaCl 中では孔食が発生しないことが確認された。一方で、 $\text{Cu}^{2+}$ を含む環境では  $\text{Cu}^{2+}$ の表面への堆積や沈着により孔食発生起点を生じ、耐孔食性が低下すると考えられる。

##### (2)異なる組成のステンレス鋼に $\text{Cu}^{2+}$ が及ぼす影響

本研究では 316EHP と同様に MnS 介在物を含まない 316L(L1) と MnS 介在物を含む 316L(L2) の  $\text{Cu}^{2+}$ 含有 NaCl 溶液中での耐孔食性を調査することで溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$ による耐孔食性低下機構を明らかにすることを試みた。図 2 に L1 の 0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-10 mM  $\text{CuCl}_2$  中でのアノード分極曲線を示す。0.1 M NaCl 中では約 0.80 V で孔食が発生したのに対し、0.1 M NaCl-10 mM  $\text{CuCl}_2$  中では約 0.55 V で孔食が発生し、316EHP と同様に  $\text{Cu}^{2+}$ 含有 NaCl 中での耐孔食性

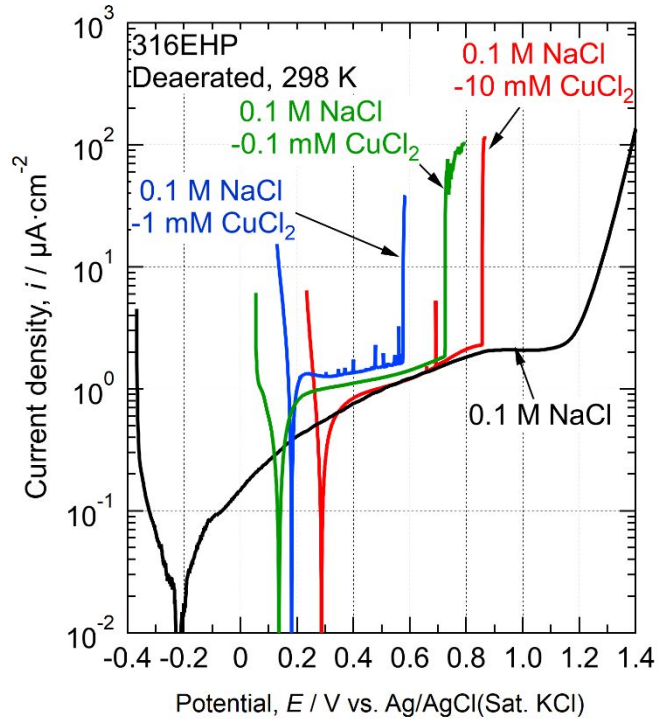


図 1 316EHP のアノード分極曲線

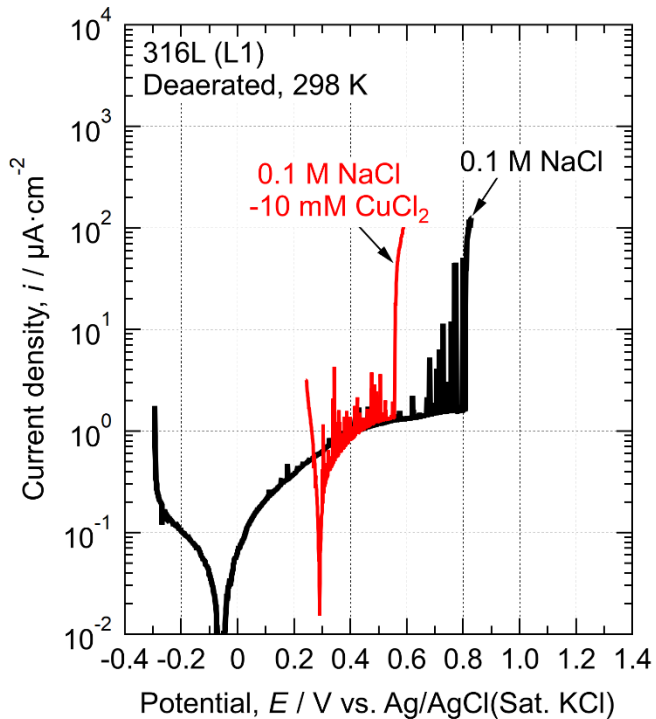


図 2 SUS316L (L1)のアノード分極曲線

の低下が確認された。一方で、図3に示す通り、MnS 介在物を含む 316L(L2) は 0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-10 mM CuCl<sub>2</sub> 中で孔食発生電位が低下せず、共に約 0.40 V で孔食が発生した。Cu<sup>2+</sup>濃度を変化させたところ、0.1 M NaCl-0.1 mM CuCl<sub>2</sub> 及び 0.1 M NaCl-1 mM CuCl<sub>2</sub> 中では孔食発生電位が上昇した。この孔食発生電位の上昇は Cu<sup>2+</sup>による耐孔食性向上を示唆するものである。Cu<sup>2+</sup>が存在している環境では MnS 表面に CuS の保護皮膜が形成され、ステンレス鋼の耐孔食性が向上する場合があると報告されている<sup>3</sup>。そのため、本研究においても 0.1 M NaCl-0.1 mM CuCl<sub>2</sub> 及び 0.1 M NaCl-1 mM CuCl<sub>2</sub> 中では Cu<sup>2+</sup>により保護皮膜が形成され耐孔食性が向上したと予想される。一方で、0.1

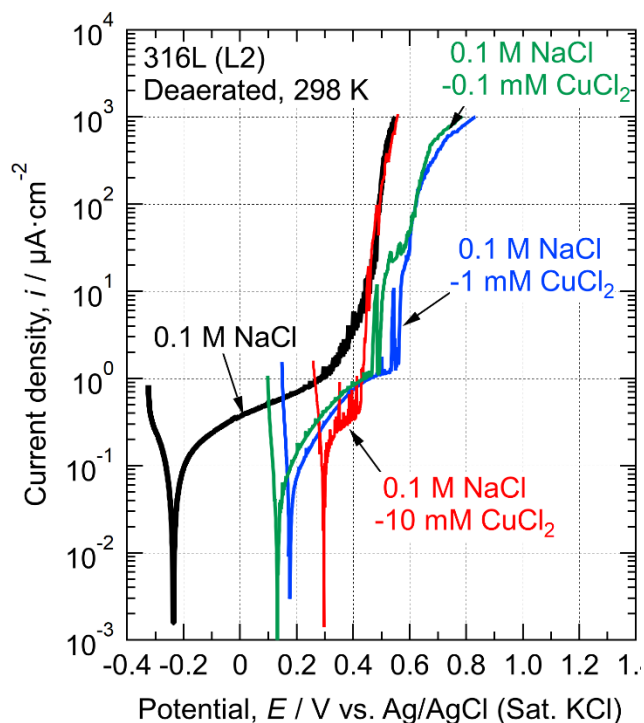


図3 316L (L2) のアノード分極曲線

M NaCl-10 mM CuCl<sub>2</sub> 中での孔食発生電位は 0.1 M NaCl 中と同様であったことから、Cu<sup>2+</sup>による MnS への保護皮膜形成作用は Cu<sup>2+</sup>濃度によって変化する可能性がある。

以上のことから、0.1 M NaCl 中の Cu<sup>2+</sup>は MnS 介在物を含まないステンレス鋼の耐孔食性を低下させるのに対し、MnS 介在物を含むステンレス鋼の耐孔食性は低下させず、Cu<sup>2+</sup>濃度によっては耐孔食性を向上させる可能性があるということが明らかとなった。

#### <引用文献>

1. T. Aoyama, H. Ogawa, C. Kato, and F. Ueno, *Metals*, **11** (2021) 511.
2. J. Nakayama, and K. Kikuchi, *MRS Proc.*, **1298** (2011) 27-33.
3. S. Mehrazi, A. J. Moran, J. L. Arnold, R. G. Buchheit, and R. S. Lillard, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018) C860-C868.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------