

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月8日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656447

研究課題名（和文）耐食鋼の省資源化を可能とする多成分系非金属介在物の電気化学的高耐食化原理の導出

研究課題名（英文）A resource-saving technology for high corrosion-resistant steels by improving electrochemical property of non-metallic inclusions

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（和文）：ミクロン・オーダーの視点から金属材料の腐食機構を解析するため、その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システムを開発した。これをステンレス鋼のMnS介在物起点の孔食に適用したところ、孔食は介在物/鋼境界部の形成される溝状の溶解をきっかけとして生じることを明らかにした。さらに、介在物表面は、それを構成する金属の酸化皮膜で覆われており、その皮膜の耐食性向上が、金属材料の耐食性向上のポイントであることが分かった。

研究成果の概要（英文）：To analyze microscopic corrosion mechanisms of metals, a microelectrochemical system for *in situ* high-resolution optical microscopy was developed and applied to the real-time observation of pit initiation at MnS inclusion in stainless steels. It was directly observed that pits were initiated at the MnS/steel boundaries, and that deep trenches were generated at these boundaries during anodic polarization. The metal-oxide enriched surface layer on inclusions was found to be the predominant factor affecting the electrochemical properties and the corrosion protection ability of the inclusions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

(1) 省資源化のためにも汎用ステンレス鋼の高耐食が求められている。多くの場合、孔食の起点は、材料表面に存在する非金属介在物であるが、それを起点とする孔食発生機構は不明であった。その最大の原因は、ミクロン・オーダーの分解能で金属材料の腐食機構を *in situ* (その場) 解析する技術が開発されていないためである。そこで、本研究では、光学顕微鏡によるその場観察機能を備えたマイクロ電気化学システムを開発することを試みた。それをうい、MnS 介在物を起点とする MnS を起点とする孔食発生過程の解析を行

うこととした。

(2) 一般に、介在物は多成分系であるが、その電気化学的な特性を支配している要因は不明である。このため、多成分系非金属介在物の電気化学的特性を制御して、汎用鋼を高耐食化する原理などは導かれていない。

2. 研究の目的

(1) その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システムの開発。

(2) MnS を起点とする孔食発生過程の解析。

(3) 多成分系介在物の電気化学特性の支配因子の解明。

3. 研究の方法

(1) 光学顕微鏡観察とポテンショスタットを用いた動電位分極曲線計測のシステムを改良し融合させ、ミクロン・オーダーの視点から金属材料の腐食現象を電気化学な計測を行いながら、その場観察するシステムを開発し(詳細は後述)、Fe-18Cr-8Ni ステンレス鋼(微量 S 添加棒鋼、熱間圧延材)の NaCl 水溶液中での孔食発生挙動を解析した。試験片は、1080°C×30min、水冷の熱処理を行い、その後、表面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。電解液は非脱気状態で、25°Cで実験を行った。実験後の介在物の外観は、SEM/EDSで解析と分析を行った。必要に応じてFIB(集束イオンビーム)で断面を作製した。

(2) 多成分系介在物の電気化学特性の支配要因を解明するため、実験室にて Fe-18Cr-0.07Ti および Fe-18Cr-8Ni-0.5Ti-0.05C ステンレス鋼を真空溶解し、それぞれ $Ti_2O_3 \cdot TiS$ 複合介在物と炭硫化物 $Ti_4C_2S_2$ を生成させた。前者は 900°Cで、後者は 1100°Cで熱処理を行った。いずれも表面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。電解液には、NaCl 水溶液を使用し、非脱気状態で、25°Cで実験を行った。

4. 研究成果

(1) その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システムの開発

図1と2に、本研究で開発したその場観察機能を有するマイクロ電気化学システムの概要を示す。まず、試験片の表面をポリイミドテープと樹脂で被覆し、約100 μ m×約200 μ m程の領域を電極面として露出させる。この作業を顕微鏡下(観察倍率：×100~200)で行うことで、任意の狙った場所を電極面とすることが可能である。図1は、ステンレス鋼内に

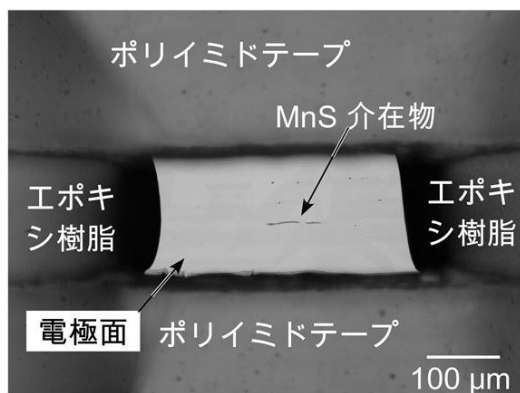


図 1 その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システムでの試験面(電極)の作製方法

存在するMnS介在物を狙った場合の例である。図2が、マイクロ電気化学システムの構成である。図1のような被覆を行った試験片の上に、ガラス板で作製した電気化学セルを配置する。これには、照合電極とPt対極が設置されている。そして、水浸対物レンズを使用して、電極面を観察するというものである。電極面が微小なため、計測される電流もピコアンペアのオーダーとなるため、微小電流用のポテンショスタットを自作した。ハイビジョン動画撮影用カメラを使用し、1秒間に30フレームの画像を撮影した。

(2) MnSを起点とする孔食発生過程の解析

開発したシステムを用い、MnS介在物を起点とするステンレス鋼の孔食発生過程を解析した。図3に計測対象としたMnS介在物と、0.1 M NaCl(非脱気、25°C)水溶液中でのアノード分極曲線を示す。-0.2 Vから分極を開始したところ、はじめはカソード電流が流れたが、約-0.15 V以上ではアノード電流が流れた。-0.15~0.3 Vの間はステンレス鋼の不動態に対応する。0.3 V付近からのわずかな電流上昇は、MnSのアノード溶解によるものである。そして、0.42 V付近で非成長性のピット(再不動態化性ピット)の発生により、急激

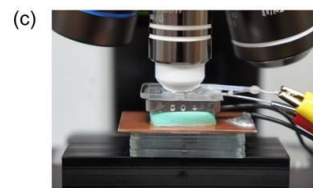
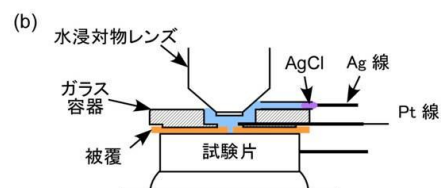
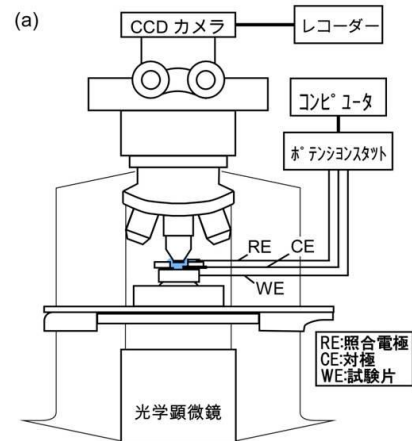


図 2 その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システム

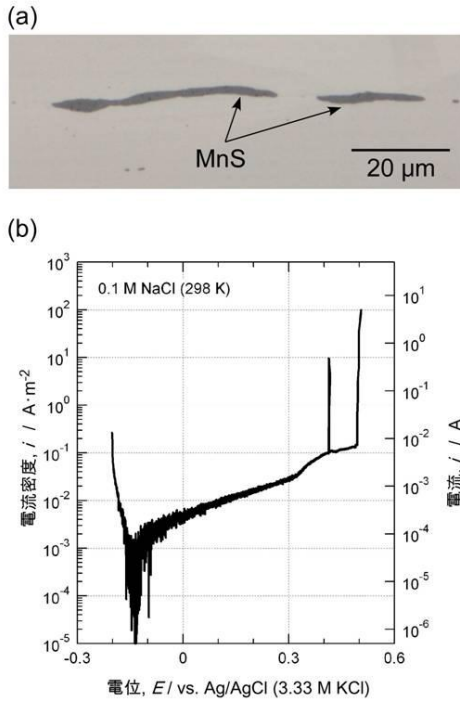


図 3 計測対象とした MnS 介在物を含む微小領域と、0.1 M NaCl (非脱気、25°C) 水溶液中でのアノード分極曲線

な電流上昇が起こったが、その後、電流は低下した。そして、0.48 V付近で成長性ピットの発生により再び電流が急激に上昇した。この際には、電流が自然に低下する傾向が見られなかったため、ここで計測を終了した。

図4に、この分極時のMnS介在物の外観変化を示す。自然電位から分極を開始すると、MnS介在物の表面がやや黒色に変化することが分かった。その後、MnSと鋼との境界部に気泡が形成されることが明らかになった。図5は、図4中の破線内の拡大図であるが、丸い小さなものが透明な気体(泡)であることが分かる。その後、再不働態化性ピット(A)と成長性ピット(B)が生じた。いずれも、MnS/鋼境界部に発生することが分かった。

(3) MnS起点の再不働態化性ピット発生

図6と7に、MnS起点の再不働態化性ピットの発生と停止の挙動を示す。ピットがMnSと鋼との境界部分から発生し、はじめは円形(球形)で、その後、三角形に変化することが分かる。この三角形を構成している面は、再不働態化しやすいと言われている最密面ではないかと思われる。すなわち、ピットはMnSと鋼界面を起点として、最初は非常に大きな速度(電流密度)で溶解するため、等方的に丸く成長する。しかし、サイズが大きくなると成長速度(電流密度)が低下するため、ピットの内部液が沖合の水溶液と混ざり合い希釈されるため、ピット内面が再不働態化するものと考えられる。その際には、結晶方位ごとに

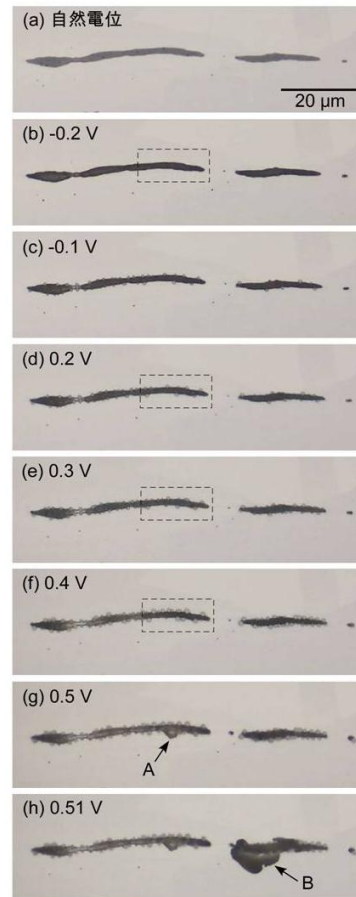


図 4 図 3 の分極時の MnS 表面の形態変化

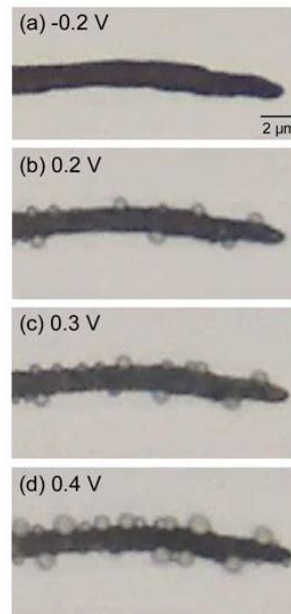


図 5 図 4 枠内の拡大図

再不働態化の起こりやすさが異なるため、方位性ピットになるものと考えられる。従来、方位性ピット(エッチピット)と、ステンレス鋼の孔食との関連性は不明瞭であったが、本研究により、その関連性が明確になった。

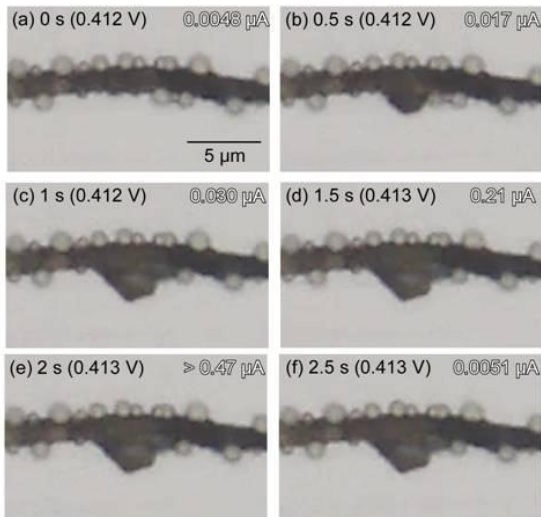


図6 MnS起点の再不働態化性ピット(図中には0.412 Vを0 sとした際の時間経過、電流値を記載)

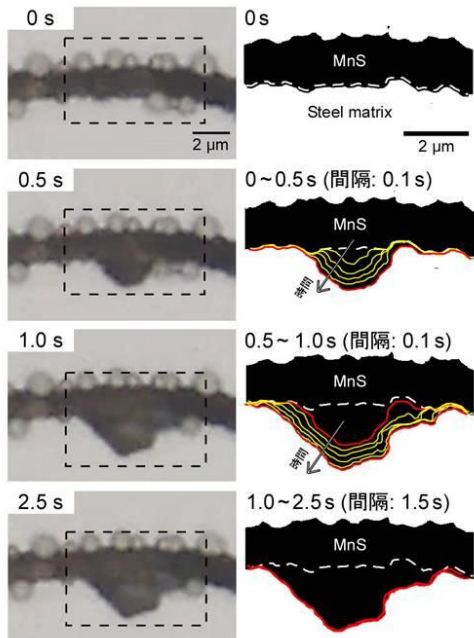


図7 再不働態化性ピットの成長(破線内を2値化し界面位置の時間経過を表示)

(4) MnS起点の成長性ピット発生

成長性ピットの発生も再不働態化性ピットと同様であることが分かった。しかし、図8に示すように(矢印部、図8b)、ピットの形状が三角形に変わった後も、ピット内部での溶解電流が計測された。そして、約4.5 s後(図8k)に、試験片表面に内部が陥没するように侵食部が現れることが分かった。すなわち、成長性ピット発生は、MnS/鋼境界部から発生した後、表面上は成長が停止するものの、鋼内部で溶解が継続していることが分かった。鋼内部での溶解継続の可否が、成長性と非成長性を分けている要因であることが解明さ

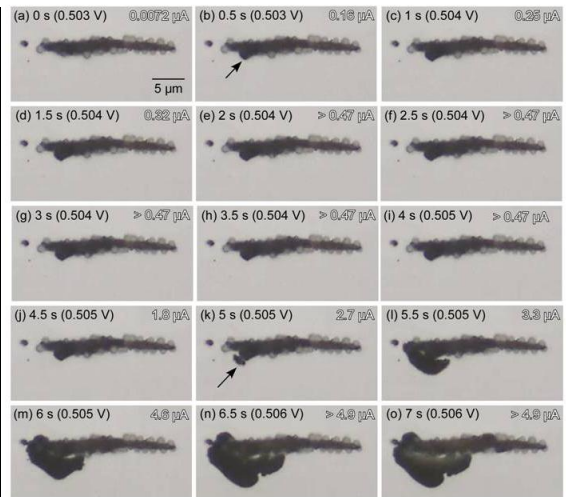


図8 成長性ピットの発生と成長挙動

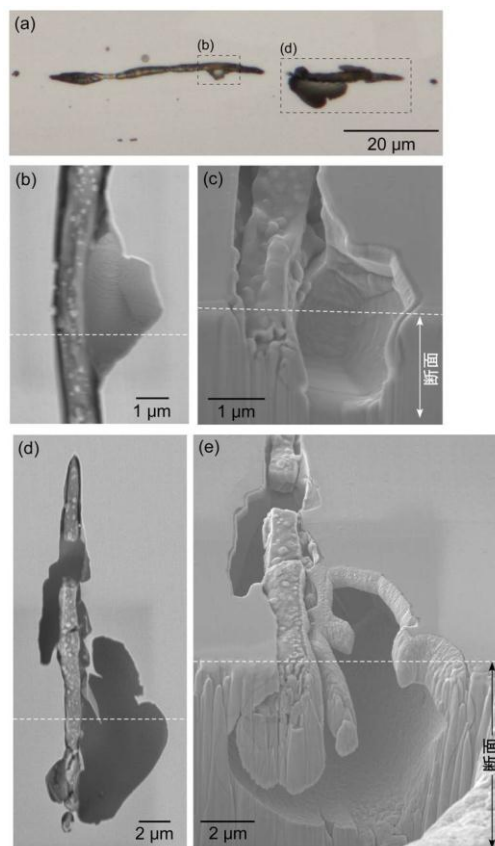


図9 再不働態化性と成長性ピットの断面(FIBで作製)

れた。

(5) MnS/鋼溶解部の侵食形態

図9に、図3のアノード分極後のMnSをSEM観察した結果を示す。特徴的なことは、MnS/鋼境界が選択的に溶解しており、溝状の侵食が生じていることである。すなわち、ピットは、この溝の内部で生じるものと思われる。溝が浅い場合、そこで生じたピットは沖合の溶液で希釈されやすく、再不働態化を起こす非成長性ピットとなる。これに対して、溝が深い

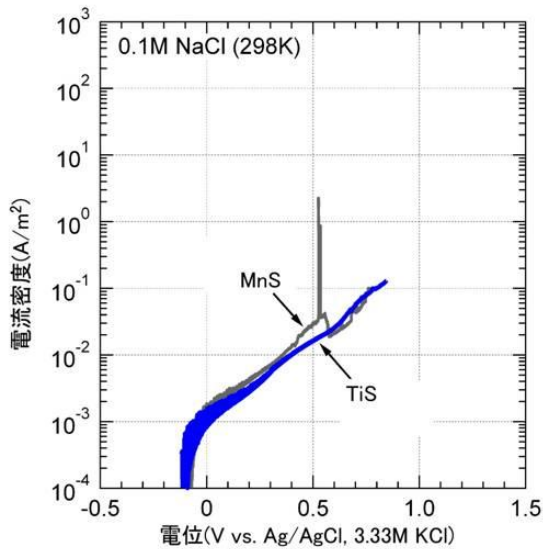


図10 TiSを含む微小領域の分極挙動(比較材: MnS含有フェライト系ステンレス鋼)

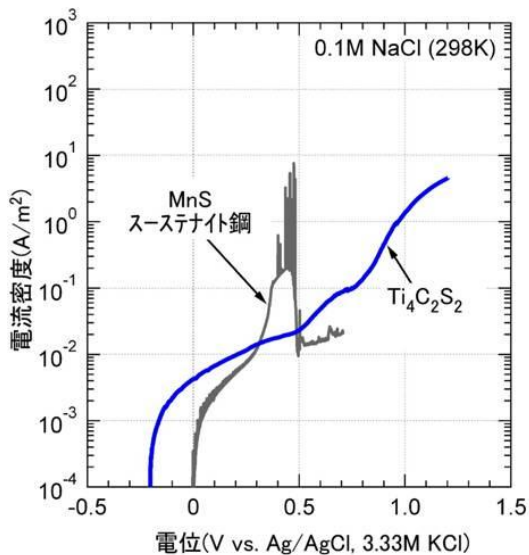


図11 Ti₄C₂S₂を含む微小領域の分極挙動(比較材: MnS含有オーステナイト系ステンレス鋼)

場合には、溶液の希釈が起りにくく、成長性ピットになるものと考えられる。

以上のように、本研究で開発した「その場観察機能を備えたマイクロ電気化学システム」により、いままで不明であったMnS起点の孔食発生機構を解明することができた。

(6) Ti含有介在物の電気化学特性の解明と多成分系モデル介在物作製の試み

多成分系介在物の電気化学特性の支配要因を解明するため、実験室にてFe-18Cr-0.07TiおよびFe-18Cr-8Ni-0.5Ti-0.05Cステンレス鋼を真空溶解し、それぞれTi₂O₃・TiS複合介在物と炭硫化物Ti₄C₂S₂を生成させた。マイクロ電気化学システムを用いて、これらの電気化学的特性を調べたところ、MnSとは異なり0.1 M NaCl水溶液中で孔食が起らない

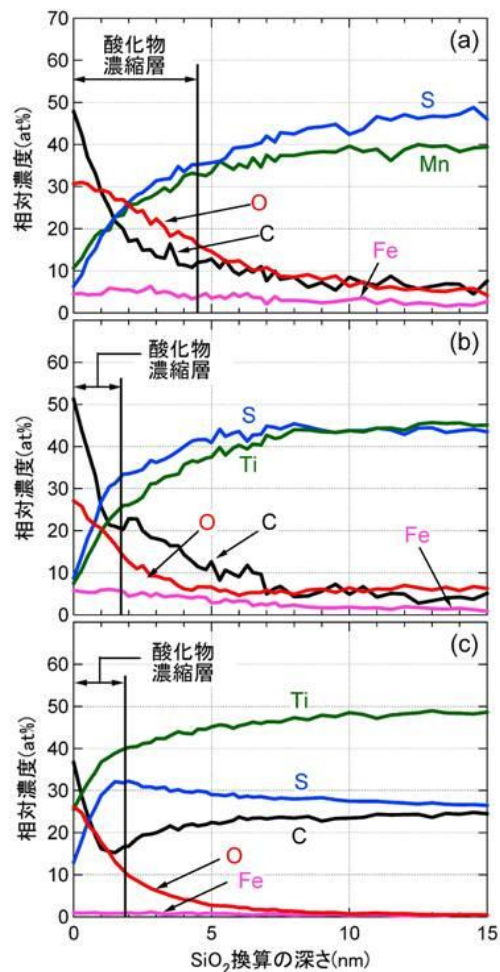


図12 AESによる介在物表面(研磨まま)の組成分析、(a)MnS、(b)TiS、(c)Ti₄C₂S₂

ことが分かった(図10、11)。

その原因を解析するためTiSおよびTi₄C₂S₂の電位pH図を作成し検討したところ、Tiを含む介在物の場合、その表面(水溶液との界面)には、Tiを含む酸化皮膜が形成されている可能性が高いことが分かった。そこで、AES(オージェ電子分光法)を用いて、研磨状態における介在物表面を分析した。その結果、図12に示すように、TiSおよびTi₄C₂S₂の表面に、厚さ2nmほどのTi酸化物を主成分とする皮膜が存在することが分かった。このように、介在物表面は、それを構成する金属の酸化皮膜で覆われており、その特性が介在物の電気化学的な性質を支配しているものと思われる。

以上の結果を踏まえ、多成分系介在物の組成と、電気化学特性との関係を実験的に求めるため、モデル介在物の作製を試みた。Fe-18Cr-8Ni鋼にφ1mm程の穴をあけ、その内部にS量の異なるAl₂O₃-SiO₂-CaO混合粉末を充填し加圧した。その後、1250℃で2時間の熱処理を行った。そして、試験片を湿式研磨し、混合粉末の部分を出させ、この部分を含む微小領域の電気化学特性を計測した。そ

の結果、モデル介在物を有する微小領域では、ステンレス鋼母地とは異なった電位-電流特性になることが分かった。この手法により、介在物組成と溶解特性との関係を把握できるものと思われる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “The Role of Oxide Films on TiS and $Ti_4C_2S_2$ Inclusions in the Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steels”, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 第 160 巻, 2013 年, pp. C262-C269.
DOI:10.1149/2.089306jes

② Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “A Microelectrochemical System for *In Situ* High-Resolution Optical Microscopy: Morphological Characteristics of Pitting at MnS Inclusion in Stainless Steel”, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 第 159 巻, 2012 年, pp. C341-C350.
DOI: 10.1149/2.054208jes

③ Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “Development of a New Microelectrochemical Measurement System for *In Situ* Optical Microscopic Observation of Pit Initiation Processes” *ECS Transactions*, 査読有, 第 41 巻 (25 号), 2012 年, pp. 237-245.
DOI:10.1149/1.3697593

[学会発表] (計 6 件)

① 武藤 泉、“マイクロ電気化学プローブによる介在物/鋼境界領域の溶解特性解明と局部腐食防止技術の開発”、学振 176 委員会 (加工プロセスによる材料新機能発現委員会) 第 21 回研究会、2012 年 07 月 05 日、東京 (東京理科大学、森戸会館)

② Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “Microscopic Polarization Behavior and Thermodynamic Stability of TiS and $Ti_4C_2S_2$ Inclusions in Stainless Steels”, 222nd Meeting of ECS (The Electrochemical Society), 2012 年 10 月 11 日, USA (Honolulu, Hawaii Convention Center)

③ Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “Microelectrochemical Investigation of Pit Initiation and Selective Dissolution between MnS and Stainless Steel” 222nd Meeting of ECS (The Electrochemical Society), 2012 年 10 月 11 日, USA (Honolulu, Hawaii

Convention Center)

④ 島橋直也、武藤 泉、菅原 優、原 信義、“マイクロ電気化学プローブによるステンレス鋼の MnS 介在物を起点とする孔食発生に及ぼす応力の影響解明”、日本金属学会 2013 年 春期講演大会 (第 152 回)、2013 年 3 月 27 日、東京 (東京理科大学、神楽坂キャンパス)

⑤ 千葉亜耶、武藤 泉、菅原 優、原 信義、“*In situ* 光学顕微鏡観察機能を備えたマイクロ電気化学計測システムによる MnS 介在物を起点とした孔食発生機構の形態的解析”、日本鉄鋼協会 第 165 回春季講演大会、2013 年 3 月 28 日、東京 (東京電機大学 東京千住キャンパス)

⑥ 島橋直也、武藤 泉、菅原 優、原 信義、“マイクロ電気化学プローブによる TiS 系介在物のアノード分極特性の解析”、第 58 回材料と環境討論会 (腐食防食境界)、2011 年 9 月 28 日、名古屋市 (名古屋大学、東山キャンパス)

[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]

特になし

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

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

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