

マルテンサイト系ステンレス鋼の耐ギ酸性に及ぼす合金元素の影響

Effect of alloying element to martensitic stainless steel on corrosion resistance to formic acid.

妙瀬田 真理*

Mari MIYOSETA

Synopsis: In order to clarify the effect of alloying element on corrosion resistance to formic acid of martensitic stainless steel, immersion test, measurement of electrochemical corrosion potential and in-situ analysis by Raman spectroscopy in formic acid solution were performed. The main results are summarized as follows. 0.7%C-11%Cr steel was not corrosion resistant to 5% formic acid solution at 25°C and general corrosion occurred. However, formic acid resistance was improved by addition of either Cu or Mo and corrosion loss was decreased with an increase of Cu. As a result of measurement of electrochemical corrosion potential and in-situ analysis by Raman spectroscopy, it is assumed that improvement of corrosion resistance to formic acid by copper addition to martensitic stainless steel is due to formation of copper formate dihydrate as well as ennoblement of corrosion potential.

Key words: formic acid; martensitic stainless steel; corrosion; corrosion potential; Raman spectroscopy; copper

1. 緒言

マルテンサイト系ステンレス鋼は強度と耐食性を併せ持つことから、自動車用部品や耐食ベアリング、構造用材料、刃物、ボルト等に使用されており、自動車分野では特に燃料系や制動系部品に用いられている。近年、温室効果ガス削減や化石資源枯渇問題を背景に、輸送用燃料分野においてはバイオ燃料の利用が進められている。日本におけるガソリン代替のバイオ燃料としては、ガソリンにバイオエタノールを直接混合する方式とバイオエタノールとイソブテンから合成したETBT (Ethyl Tertiary Butyl Ether) をガソリンに混合する方式の2種類が存在する。現在、ガソリンにバイオエタノールを3%混合させたE3や10%混合させたE10およびETBT混合ガソリンが市販されている。石油業界では、2017年におけるバイオ燃料導入目標50万kL達成を目指しバイオ燃料の普及に取り組んでおり¹⁾、今後もバイオ燃料の使用拡大に伴うバイオエタノールの利用増加が予想される²⁾。また、同じくアルコール燃料であるメタノールは安価であることから中国等でガソリンに直接混合して使用される場合がある³⁾。メタノール等のアルコールが大気によって酸化された場合、ギ酸等のカルボン酸が生成することがある。一般的にカルボン酸の炭素数が少ないほど腐食性は高くなり⁴⁾、ギ酸が存在する環境等にマルテンサイト系ステンレス鋼を用いた場合には腐食が生じ部品損傷

の原因となる可能性がある^{5) -8)}。そこで、ギ酸環境中におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食挙動および耐ギ酸性に及ぼす合金元素の影響について調査を行った。

2. 実験方法

2.1. 供試材

Table 1に供試材の化学成分値を示す。まずは耐ギ酸性を向上させる合金元素を見出すため、0.7%C - 11%Cr (mass%) 鋼 (BMと称する) をベースにCr、Cu、Mo、Ni、Ti、V、Al、Ta、Zrの各元素を増量あるいは単独添加した鋼種を溶製した。更に、Cuを0.3%~1.2%まで添加した0.3Cu、0.6Cu、0.9Cu、1.2Cuと、Moを1%、Cuを0.6~1.8%添加した1Mo0.6Cu、1Mo1.2Cu、1Mo1.8Cuの各鋼種を溶製した。これらを1150°Cでφ20mmおよびW60mm×H10mmに鍛伸し、焼なまし後焼入焼戻し処理 (1030°C×30min, 油冷→180°C×1h, 空冷) を行った。以下の調査は焼入焼戻し材に対して実施した。

2.2. 組織観察

光学顕微鏡による組織観察では腐食液はVilella試薬 (2mgピクリン酸+10ml塩酸+200mlエタノールの混合液) を用いた。また、焼入焼戻し状態でのCr欠乏層の有無とCu添加鋼のCuの存在形態を確認することを目的に1Mo1.8Cu

* 研究・開発センター 高合金鋼グループ

Table 1 Chemical composition of the steels (mass%) .

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Other
BM	0.705	0.20	0.22	11.23	0.05	0.05	—
15Cr	0.733	0.20	0.21	14.86	Tr	Tr	—
1.0Cu	0.690	0.24	0.20	11.24	Tr	0.98	—
1.0Mo	0.712	0.22	0.21	11.10	1.02	Tr	—
0.5Ni	0.707	0.22	0.19	11.42	Tr	Tr	Ni:0.50
0.5Ti	0.670	0.22	0.20	11.39	Tr	Tr	Ti:0.54
0.5V	0.723	0.21	0.19	11.48	Tr	Tr	V:0.51
0.5Al	0.726	0.22	0.20	11.23	Tr	Tr	Al:0.50
0.3Ta	0.731	0.23	0.19	11.34	Tr	0.02	Ta:0.30
0.3Zr	0.716	0.22	0.21	11.35	0.02	Tr	Zr:0.30
0.3Cu	0.715	0.20	0.25	11.30	0.08	0.29	—
0.6Cu	0.705	0.20	0.26	11.21	0.08	0.58	—
0.9Cu	0.710	0.20	0.25	11.21	0.08	0.88	—
1.2Cu	0.715	0.20	0.26	11.23	0.08	1.18	—
1Mo0.6Cu	0.680	0.20	0.25	11.24	1.03	0.59	—
1Mo1.2Cu	0.687	0.20	0.22	11.18	1.03	1.20	—
1Mo1.8Cu	0.693	0.20	0.22	11.16	1.02	1.80	—

についてFIBにて薄膜試料を作製し、TEM観察とEDS分析を行った。

2.3. 硝酸浸漬試験

φ20供試材よりφ12×L21mmの棒状腐食試験片を作製し、表面を湿式研磨により#600まで仕上げ、アセトン中で超音波洗浄を行い浸漬試験に供した。浸漬試験は25℃の5%硝酸溶液に試験片を24h浸漬し、腐食試験前後の腐食度を測定し評価を行った。また、Cu添加鋼に対して25~50℃，0.01%~5%の硝酸溶液を用いて24hの浸漬試験を実施し、耐酸性に及ぼす溶液温度および硝酸濃度の影響を調査した。更に、流動環境下でのCu添加鋼の腐食挙動を調査するため、Fig.1に示す装置を用いて攪拌子を一定の速度で回転させながら浸漬試験を実施した。なお、このときの腐食溶液は35℃，0.1%硝酸水溶液を用い、浸漬時間は24hとした。また、腐食形態の確認のため、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨した試料を25℃の5%硝酸水溶液環境で腐食させ、試験片表面のSEM観察を行った。

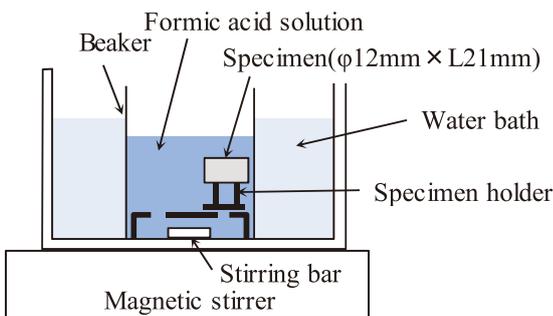


Fig.1 Schematic view of flowing solution immersion test equipment.

2.4. 腐食電位測定

W60mm×H10mm供試材からW20mm×H10mm×L20mmの試験片を切出し、角20mmの面を湿式研磨により#600まで仕上げ、アセトン中で超音波洗浄を行い、その後、試料に導線をはんだ付けし、角10mmの被験面を残すようにエポキシ系樹脂で被覆した。腐食電位測定は25℃の5%硝酸溶液（N₂脱気）中で行い、浸漬から10分経過した際の電位を読み取り腐食電位とした。なお、参照電極には飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode:SCE) を用いた。

2.5. 浸漬試料表面の分析

硝酸浸漬中の試験片表面の状態を確認するため、ラマン分光器を用いた試験片表面のその場分析を行った。Fig.2にラマン分析用セルの模式図を示す。試料はBMと1.2Cuを用い、それぞれ35℃，0.1%硝酸溶液中に120h浸漬させた後に、試験片を大気中に取り出すことなくラマン分析を実施した。ラマン分析用の励起光にはアルゴンイオンレーザー（波長514.5nm）とヘリウムネオンレーザー（波長632.8nm）を用い、レーザーのビーム径は約1μmである。

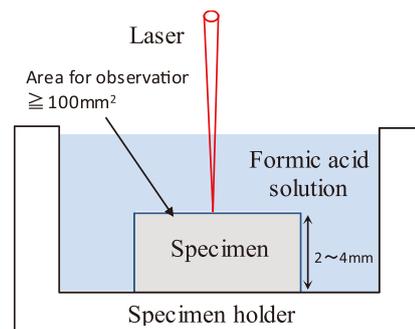


Fig.2 Cell for Raman analysis.

3. 結果

3.1. 組織観察

Fig.3に焼入焼戻材のミクロ組織の一例を示す。供試材はいずれも過共析鋼であり、 $10\mu\text{m}$ 以下の未固溶炭化物が分散したマルテンサイト組織を呈しており、Cu有無による変化は認められなかった。Cu添加鋼のCuの存在形態と、粒界炭化物近傍のCr濃度を確認するため、1Mo1.8CuについてTEMによる観察ならびにEDS分析を行った。Fig.4にTEM像とTable 2に各点の分析結果を示す。マトリックス中のCu濃度が添加量とほぼ等しいことと、析出Cuがみられないことから、Cuはマトリックス中に固溶しているものと考えられる。また、炭化物近傍 (Analysis No.5) と炭化物から十分離れた位置 (Analysis No.1) におけるマトリックスのCr濃度に差がないことから、Cr欠乏層は生じていないことを確認した。なお、粒界付近やマトリックスのCr量が添加量に比べて2%程度低いが、これは炭化物生成のためにマトリックスのCrが減少したものと考えられる。

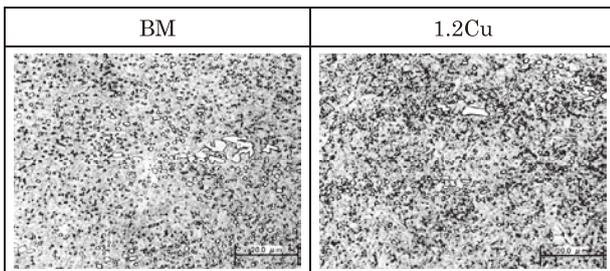


Fig.3 Optical micrographs of BM and 1.2Cu.

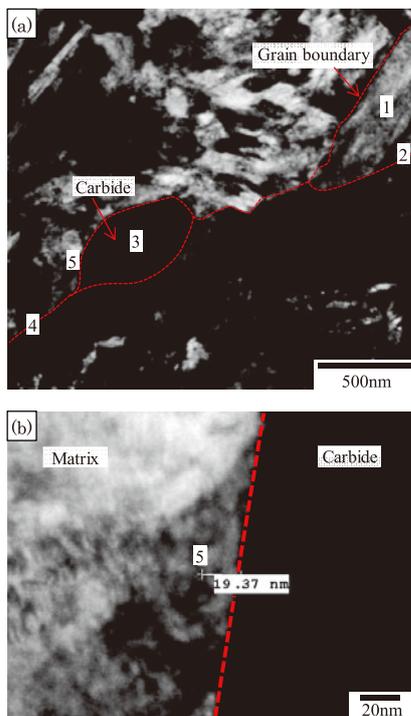


Fig.4 TEM images of 1Mo1.8Cu: (a)Low magnification, (b)High magnification.

Table 2 Results of EDS analysis (mass%) .

Analysis No. in Fig.4	Fe	Cr	Mo	Cu	Remark
1	87.44	9.21	0.82	2.07	Matrix
2	87.41	9.31	0.99	1.99	Grain boundary
3	45.07	46.68	7.09	0.45	Carbide
4	87.51	9.28	0.92	1.88	Grain boundary
5	86.90	9.50	1.28	1.99	Matrix

3.2. 浸漬試験

Fig.5に各種合金元素単独添加鋼の 25°C 、5%ギ酸浸漬試験結果を示す。いずれの鋼種においても腐食が認められたが、CuおよびMoの添加がギ酸による腐食に対して有効であった。そこで、耐酸性に及ぼすCuおよびMo添加の影響について詳細に調査を行うことにした。Fig.6に 25°C 、5%ギ酸溶液24h浸漬後の腐食減量とCu添加量およびMo添加有無の関係を示す。Cu量の増加に伴い腐食度は顕著に低下した。Moの添加はCu無添加の場合には腐食

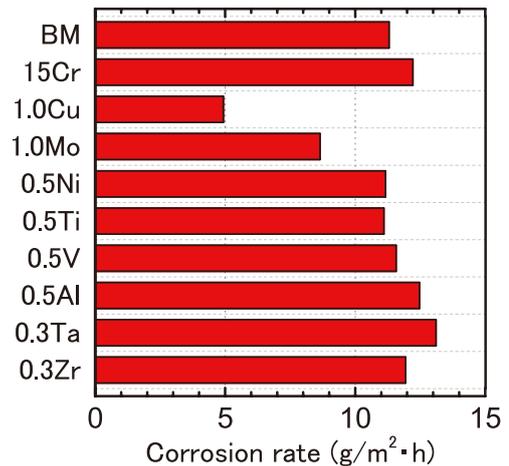


Fig.5 Corrosion rate of steels immersed in 5% formic acid solution at 25°C .

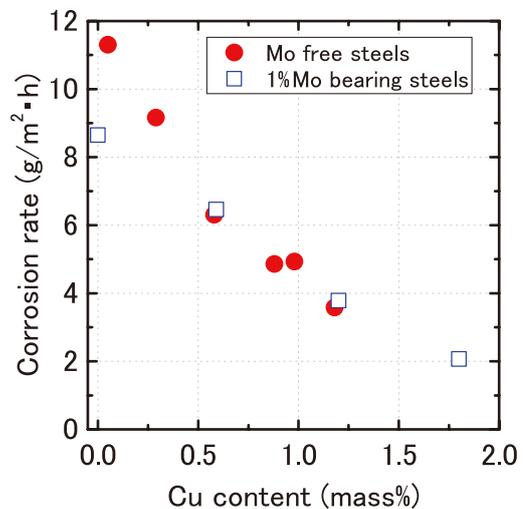


Fig.6 Effect of Cu content and Mo addition on corrosion rate of steels immersed in 5% formic acid solution at 25°C .

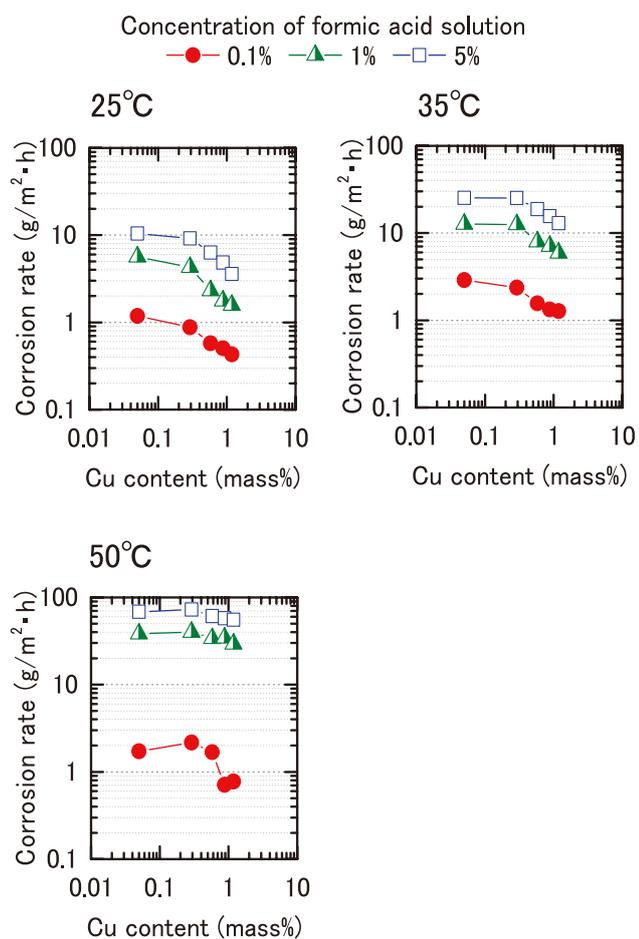


Fig.7 Effects of Cu content, temperature and concentration of formic acid solution on corrosion rate.

度を低下させたが、Cu0.5%以上では効果がみられなかった。以上より、耐酸性の向上にはCu添加が最も有効であり、添加量増加に伴い特性が向上することが分かった。Fig.7に耐酸性に及ぼすCu量、温度およびギ酸濃度の影響を示す。なお、図中に示していないがギ酸濃度0.01%では腐食は認められなかった。ギ酸腐食はCu量の増加に伴って抑制され、ギ酸濃度と温度の上昇に伴って促進される傾向にあった。温度の上昇に伴いCuの効果は低下し、50°Cの環境では0.6%以上のCuを添加した鋼種でのみBM以上の耐酸性を示した。Fig.8に流動環境中における浸漬試験結果を示す。流動環境下ではいずれの鋼種においても静置環境下 비해腐食度の増加がみられた。静置環境下に対する流動環境下の腐食度増加量はBMが1.58g/m²·hであったのに対し、0.6Cuや0.9Cuでは1.97、1.75g/m²·hと増大した。Fig.9に5%ギ酸水溶液と反応させた試料表面のSEI像の一例を示す。マクロ的にはいずれも全面腐食が生じていたがミクロ的にはBMでは特に一次炭化物周辺で、Cuを添加した鋼では特に粒界析出炭化物の近傍で腐食が促進する傾向にあった。

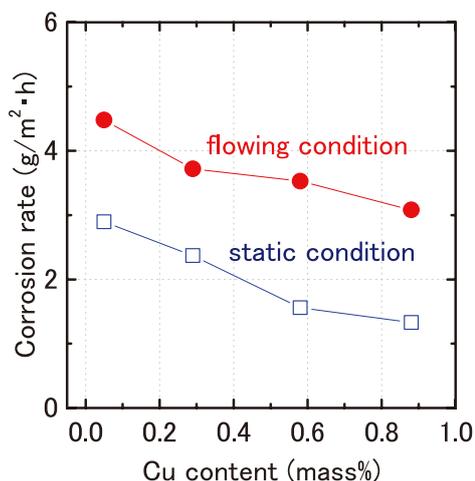


Fig.8 Corrosion rate of Cu bearing steels in 0.1% formic acid solution at 35°C in static and dynamic conditions.

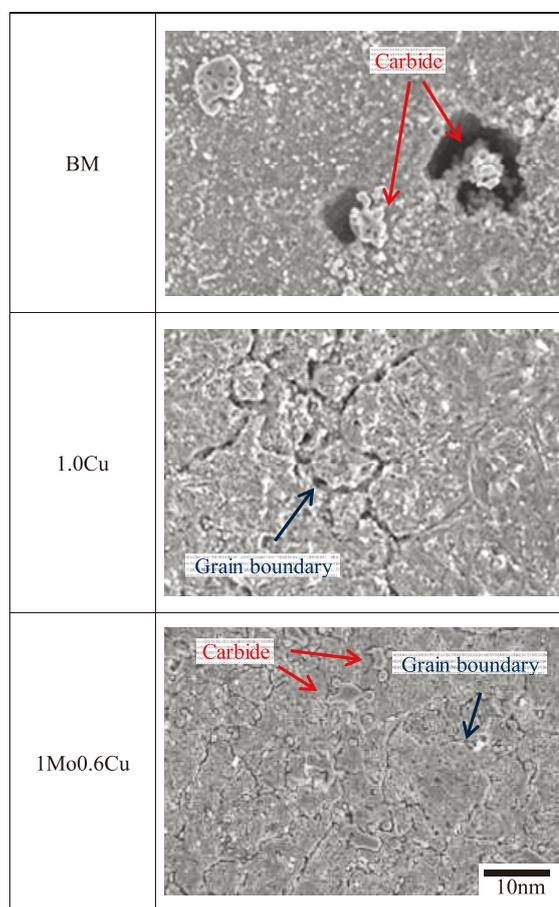


Fig.9 Secondary electron image of specimen surface after immersion in 5% formic acid solution at 25°C.

3.3. 腐食電位測定

Fig.10にCu添加量と5%ギ酸水溶液中における腐食電位の関係を示す。Cuの添加は腐食電位を貴化し、Moを複合添加することで腐食電位は更に貴化した。Cu1.2%以上の添加ではその効果は鈍化した。

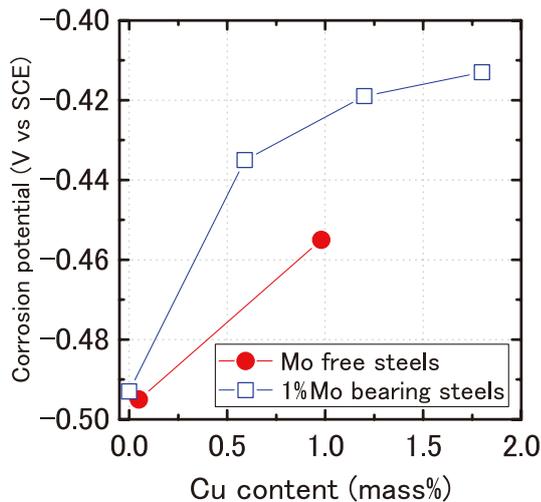


Fig.10 Relationship between Cu, Mo content and corrosion potential in 5% formic acid solution at 25°C.

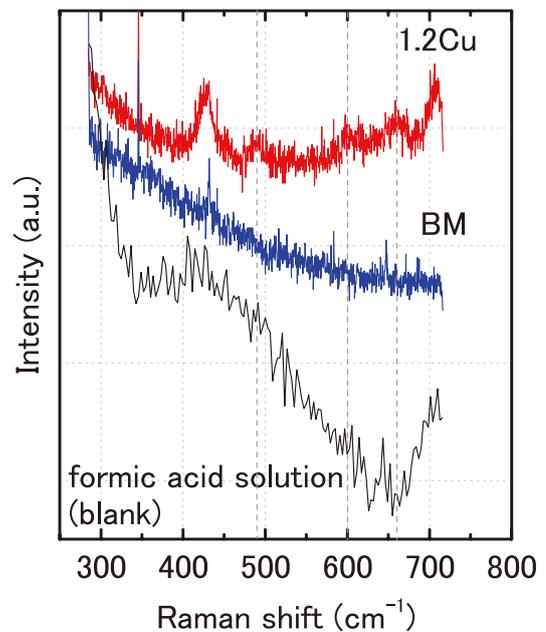


Fig.11 Raman spectrum obtained from specimen surface of 1.2Cu, BM and blank in 0.1% formic acid solution.

3.4. 浸漬試験表面の確認

酸性中における試験片表面の状態を確認するため、ラマン分光器を用いてその場分析を行った。試料はBMと1.2Cuを用い、それぞれ35°C、0.1%酸性溶液中に120h浸漬させた後に、試験片を大気中に取り出すことなくラマン分析を実施した。Fig.11にそれぞれのラマンスペクトルを示す。1.2Cuでは波数約480、600、660cm⁻¹にBMや酸性水溶液にはみられなかったピークが出現していた。なお、BMや1.2Cuの430cm⁻¹付近に現れたピークに関しては、本装置では他の試料（例えばSi結晶）にも表れることから、装置由来のゴーストピークである可能性がある。また、1.2Cuでみられた750cm⁻¹付近のピークは酸性水溶液においても生じていることから、酸性によるものと考えられる。

4. 考察

Cu添加による耐酸性向上メカニズムについて考察を行った。通常、本調査のような全面腐食が生じる環境における腐食度はH⁺+e⁻→1/2H₂のカソード反応速度に律速される。3.3の腐食電位測定でみられたように、Cu添加によって腐食電位の貴化が生じていた。このことから、Fig.12に示すように腐食電位が貴化することでアノード反応(M→Mⁿ⁺+ne)電流とカソード反応(H⁺+e⁻→1/2H₂)電流が等しくなる腐食電流密度が低下し、BMに比べCu添加鋼やCu, Mo複合添加鋼の腐食減量が減少したものと推察される。しかしながら、本調査においては、Cu, Mo複合添加鋼の腐食電位がCu単独添加鋼に比べ貴化したにも関

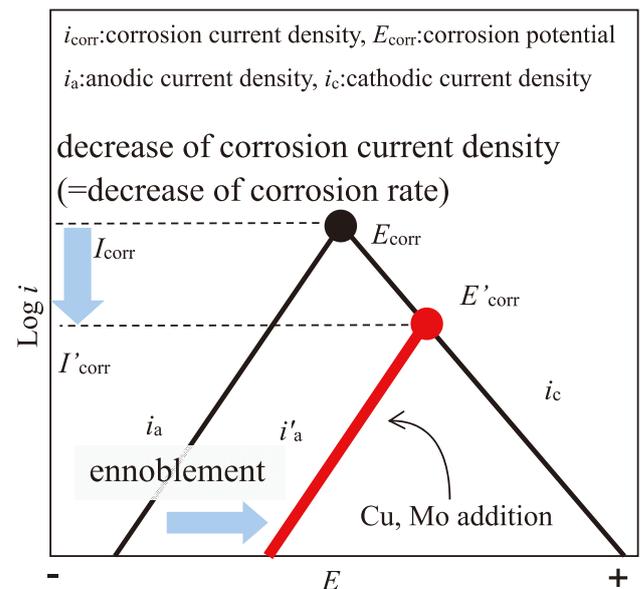


Fig.12 Mechanism of corrosion resistance improvement by corrosion potential ennoblement.

わらず、浸漬試験における腐食度はCu量のみ支配されていた。このことから、Cuの添加は腐食電位を貴化すること以外にも、耐酸性を向上させる作用を持つと考えられた。3.4で実施した1.2Cuのラマン分析では、波数約480、600、660cm⁻¹でBMや酸性水溶液にはみられなかったピークが出現しており、これらはCuに起因する化合物のピークであると推察された。波数約600、660cm⁻¹に生じる物質は不明であるが、Ogataらの研究によると、470cm⁻¹には酸性銅(II)二水和物のCu-O伸縮振動に起

因するピークが現れることが示されており⁹⁾、Cu添加鋼表面近傍ではギ酸銅(Ⅱ)二水和物が生成した可能性がある。このことから、ギ酸銅(Ⅱ)二水和物の生成がCu添加鋼の耐酸性向上に影響を及ぼしたものと推察される。静置環境下では溶出Cuとギ酸との反応により生成したギ酸銅(Ⅱ)二水和物が試験片に吸着することによる試験片とギ酸水溶液の反応面積が減少する、または、ギ酸銅(Ⅱ)二水和物が試験片近傍に存在することで電気二重層の抵抗が増加する等の現象が生じ腐食反応が抑制されたものと推察された。一方、流動環境下で静置環境に比べて耐酸性が低下するのは、生成したギ酸銅(Ⅱ)二水和物が水流によって試験片から除去されるために腐食抑制効果が低減したものと考えられる。

5. まとめ

ギ酸環境中におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食挙動および耐酸性に及ぼす合金元素の影響について調査を行った結果、25℃、5%ギ酸水溶液環境下における0.7% C - 11% Cr 鋼の腐食形態は全面腐食であり、CuおよびMo添加によって腐食形態に大きな変化はないが耐酸性は明らかに向上した。CuおよびMoの添加はギ酸溶液における腐食電位を貴化させることで腐食反応を抑制させ、また、Cuはギ酸溶液浸漬中に試験片表面にCu化合物を形成することで腐食反応面積を減少させる等の機構により耐酸性を向上させると推察された。

参考文献

- 1) JXエネルギー株式会社:石油便覧(<http://www.noe.jx-group.co.jp/binran/index.html>)
- 2) 環境省:輸送用エコ燃料の普及拡大について(https://www.env.go.jp/earth/ondanka/biofuel/materials/rep_h1805/full.pdf)
- 3) 公益社団法人自動車技術会:自動車技術, 68(2015), 8, 23.
- 4) 崎山和孝, 宮本但, 吉田直喜:防蝕技術, 22(1973), 1, 10.
- 5) 関根功, 増子亜樹:防食技術, 36(1978), 12, 759.
- 6) 塩谷仁, 後藤新一, 星野崇, 中沢貢一:自動車技術, 60(2006), 10, 102.
- 7) 水口俊則, 安倍理枝, 吉田誠:材料とプロセス, 6(1993), 5, 1539.
- 8) 布田雅裕, 伊崎輝明:材料とプロセス, 10(1997), 6, 1237.
- 9) Toshiko Ogata, Tooru Taga and Kenji Osaki: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50(1977), 7, 1674.

■ 著者



妙瀬田 真理