スーパー二相ステンレス鋼の 孔食発生挙動に及ぼす Ta 添加の影響 — 介在物改質による高耐食二相ステンレス鋼の開発(1) — *

河盛 誠**, 衣笠潤一郎**, 米永洋介**, 福田祐子**, 島本正樹**,
杉村朋子**, 佐藤俊樹**, 西澤夏来***, 長尾 護***

** 株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所

*** 神鋼特殊鋼管株式会社 鋼管技術部

Effect of Tantalum Addition on Pitting Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steels — Development of High Corrosion Resistant Duplex Stainless Steels by Inclusion Control (1) — *

Makoto Kawamori**, Junichiro Kinugasa**, Yosuke Yonenaga**, Yuko Fukuta**, Masaki Shimamoto**,
Tomoko Sugimura**, Toshiki Sato**, Natsuki Nishizawa*** and Mamoru Nagao***

** *Materials Research Laboratory, Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd.*

*** *Products Marketing & Technical Service Department, Kobe Special Tube Co., Ltd.*

To improve the corrosion resistance of the duplex stainless steels, great efforts have been made to clarify the pitting initiation in order to suppress the pitting corrosion which is one of the most hazardous forms of the stainless steels' failure. In general, manganese sulfide (MnS) is known to act as the pitting initiation in environments containing chloride ions. Thus, the inclusion control is essential for the development of duplex stainless steels with high corrosion resistance.

In this study, the effects of the inclusion control by Ta addition on the pitting corrosion resistance of the duplex stainless steels were investigated. The Ta-bearing duplex stainless steels exhibited the remarkably high pitting corrosion resistance compared to that of the duplex stainless steels without Ta. The Ta-bearing duplex stainless steel contains no MnS inclusion but (Ta, Mn)-oxysulfide. This indicates that sulfur is stabilized as (Ta, Mn)-oxysulfide instead of MnS which is the typical pitting initiation. Ta addition to the super duplex stainless steel improved the pitting corrosion resistance because MnS, which acts as a pitting initiation, was modified to the electrochemically-stable Ta-containing inclusions.

Key words : duplex stainless steel, pitting corrosion, pitting potential, inclusion control, manganese sulfide, tantalum

1. 緒 言

二相ステンレス鋼は、高耐食性と高強度を兼ね備えていることから、化学工業や石油関連用途への適用が進んでおり、局部腐食、特に孔食の抑制が製品安全性の観点で重要となる。代表的な孔食起点として MnS が挙げられ¹⁾、近年では MnS 以外の介在物 ((Mg, Al, Ca)-oxide, MnCr₂O₄ などの酸化物) も孔食発生に大きく影響することが報告されている^{2), 3)}。そのため、耐孔食性に優れる二相ステンレス鋼の開発には、硫化物、酸化物などの介在物制御が重要である。そこで今回、元素添加による介在物改質に着目し、代表的な孔食起点である MnS を例に、耐孔食性向上技術の探索を行った。その結果、Ta を添加した二相ステンレス鋼は優れた耐孔食性を示すことが見出された。本研究では、不動態皮膜の安定性が高く、不動態皮膜破壊からの孔食を起こしにくいスーパー

二相ステンレス鋼(UNS S32750)を題材として取り上げ、MnS 改質効果を理解するために、MnS 析出が想定される 20 ppm 程度の S を含む二相ステンレス鋼を供試材とした。Ta 添加による介在物改質および耐孔食性向上メカニズムを調査した結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

Table 1 に記載の鋼材 50 kg を真空誘導加熱炉で溶製した後、熱間鍛造を行い、長さ 600×幅 120×厚さ 60 mm の鍛鋼品に仕上げた。この鍛鋼品の中央部を、長さ 100×幅 120×厚さ 60 mm のブロック状に切り分け、1373 K×1800 s の固溶化熱処理を施した。その後、圧延方向に平行な断面から、長さ 30×幅 20×厚さ 2 mm の試験片を切り出し、供試材とした。

2.2 孔食電位測定

JIS G0577 を参考にし、供試材の孔食電位測定を行った。試料表面をエメリー紙 #600 番まで湿式研磨後、水洗、アセトン脱脂を行い乾燥させた。試験面が 10×10 mm になるようエポキシ樹脂で被覆した後は特別な表面処理を行わず、脱気を行っていない 353 K に保持した 20

* 第 61 回材料と環境討論会(米子, 2014 年)で発表

** 〒 651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5(1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, 651-2271 Japan)

*** 〒 752-0952 下関市長府港町 13-1(13-1, ChofuMinato-Machi, Shimonoseki, 752-0952 Japan)

Table 1 Chemical compositions of the UNS S32750 alloys (mass%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	O	N	Ta	Fe
Base	0.019	0.36	0.51	0.022	0.0023	6.96	24.96	4.03	0.001	0.013	0.28	—	Bal.
Ta	0.019	0.34	0.50	0.022	0.0021	6.94	24.94	4.01	0.002	0.016	0.29	0.06	Bal.

% NaCl 水溶液中に試料を 600 s 浸漬した。その後、掃引速度 20 mV min^{-1} でアノード分極を行い、電流密度が $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ を超えた時点の電位を孔食電位 (V_{C100}) とした。孔食電位測定は各鋼種に対し 3 回以上の試験を行った。なお、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用い、以下の電位は SCE 基準の値を指すものとする。

2.3 介在物観察

FE-SEM (日本電子製；電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-6500F または日立製作所製；SU-70) を使用し、反射電子像にて介在物の形態や、孔食起点の観察を行った。また、FE-EPMA (日本電子製；電界放出形電子プローブマイクロアナライザ JXA-8500F) および EDX (OXFORD 社製；エネルギー分散型 X 線分析装置 INCA Energy⁺) を用いて、介在物の組成分析を行った。

3. 結 果

3.1 孔食電位測定

20% NaCl 水溶液中における、両鋼種のアノード分極曲線の代表例を Fig. 1 に示す。Ta を含有しないベース鋼では、不動態域における電流値の振動が顕著に観察された (Fig. 1a)。これは微小ピット生成および再不動態化によるアノード電流増加および減少に対応すると考えられる。0.30 V 程度で電流の急激な立ち上がりが見られ、ベース鋼の孔食電位は 0.30 V と見積もられた。一方、Ta 添加鋼では不動態域における電流の振動がほとんど確認されず、孔食が起きにくいことが示唆された (Fig. 1b)。0.6–0.9 V に確認されたピークの詳細は明らかでないが、表面酸化皮膜のわずかな溶解に由来するものと考えられる。また、Ta 添加鋼の孔食電位は 0.96 V と、ベース鋼と比べて高い耐孔食性を有することが確認された。

Fig. 1 Anodic polarization curves of (a) base and (b) Ta alloys in 20 mass% NaCl aqueous solution at 353 K.

3.2 介在物観察

上述したように、孔食は介在物を起点として発生することが多数報告されている^{1)–4)}。そこで、FE-SEM および EPMA を用いて、両鋼種の介在物の観察および元素分析を行った結果を Fig. 2 に示す。Ta を含有しないベース鋼では、Mn, Cr を含有する酸化物 (Mn–Cr–O) に隣接して、硫化物が確認された。酸化物から硫化物に向かう分析方向に対し、S 強度の立ち上がりに伴い Cr および O の強度は減少することから、これらは Mn–Cr–O に由来するものと考えられる。一方、硫化物から母材に向かう分析方向に対し、Mn 強度は S 強度と同様の減少傾向を示すことから、硫化物は Mn を含有していると考えられる。ベース鋼に含まれる介在物の FE-SEM 像の一例および EDX による元素分析結果を Fig. 3 と Table 2 に示す。Mn, Cr を含有する酸化物 (Mn–Cr–O) の原子比率はおよ

Fig. 2 SEM images and EPMA line profiles of inclusions in (a) base and (b) Ta alloys.

Fig. 3 SEM image of inclusion in base alloy.

Table 2 Relative compositions of points 1 and 2 in Fig. 3 (atom%).

Point no.	Mn	S	Fe	Cr	Ni	Mo	Ta	O
1	11.3	—	0.8	23.6	—	—	—	64.3
2	17.5	10.2	7.2	19.8	0.7	1.2	—	43.4

そ $\text{Mn}:\text{Cr}:\text{O}=1:2:6$ と見積もられた (Point 1). 一方, Mn を含む硫化物を分析したところ (Point 2), Mn, S のほかに Fe, Cr, Ni, Mo, O が検出されたが, これらは隣接する母材および Mn-Cr-O に由来するものと考えられる. 同様に Mn についても, 硫化物に加えて, 隣接する Mn-Cr-O の寄与があると考えられる. Mn-Cr-O の原子比率が $\text{Mn}:\text{Cr}:\text{O}=1:2:6$ であること, Mn-Cr-O に由来する O が 43.4 atom% であることを考慮し, 検出された Mn (17.5 atom%) から Mn-Cr-O 由来の Mn (7.2 atom%) を差し引くと, 硫化物由来の Mn は 10.3 atom% 程度と算出される. これは, S (10.2 atom%) と同等の値であり, この硫化物は原子比率 $\text{Mn}:\text{S}=1:1$ の MnS と推察される. 正確な硫化物の原子比率同定には, より詳細な分析が必要であり, この点については今後の検討課題であると考えている. 一方, Ta 添加鋼では Fig. 2(b) に示すように, ベース鋼で確認された Mn-Cr-O に加え, Ta, Mn, Cr を含む酸化物 (Ta-Mn-Cr-O) を内層として, Ta, Mn を含有する酸硫化物 (Ta-Mn-S-O) が外層に形成されており, ベース鋼に見られたような MnS は確認されなかった.

以上の結果から, Ta 添加鋼において, S は MnS ではなく Ta-Mn-S-O として固定化されていることが確認され, Ta は MnS の改質に有効な元素であることが明らかになった.

4. 考 察

今回確認された Ta 添加による耐孔食性向上メカニズムを把握するために, 孔食起点の調査を行った. 孔食の萌芽を観察するための方法として, Gao らが報告している Potentiostatic pulse technique を参考にした⁵⁾. 具体的には, 353 K に保持した 20% NaCl 水溶液中にて, ベース鋼および Ta 添加鋼に対し, $0.50 \text{ V} \times 3 \text{ s}$ と $0 \text{ V} \times 1 \text{ s}$ とで構成されるパルス電位を 500 回印加した. その後, 試料表面の水洗および乾燥を行い, 試料表面の FE-SEM 観察を行った. ここで, 電気化学試験後の FE-SEM 観察では, FE-SEM 観察に伴う試料表面へのコンタミネーションの付着を懸念し, 電気化学試験前に FE-SEM 観察を行っていない介在物を選択し観察した. Fig. 4 に示すように, ベース鋼では電気化学試験前に Mn-Cr-O に隣接し

Fig. 4 SEM images of inclusions in base and Ta alloys (a) before and (b) after the electrochemical test.

Fig. 5 Schematic illustration of the pitting corrosion process of (a) base and (b) Ta alloys in the voltage range from the immersion potential to 0.96 V.

て MnS の形成が確認されたが, 電気化学試験後には, MnS の溶解に起因するピット形成が確認された. Fig. 1 (a) の分極挙動から推察されるベース鋼の再不働態化性の微小ピット生成および成長性の孔食発生は, MnS の溶解に起因することが示唆された. 一方, Ta 添加鋼に対しても, ベース鋼と同様の電気化学試験を行ったところ, 介在物に変化は見られず, ピット発生は確認されなかった. これは, Ta を含む酸化物 (Ta-Mn-Cr-O) および Ta を含む酸硫化物 (Ta-Mn-S-O) が電気化学的に安定であることを示している.

以上の結果から提案される, Ta 添加による耐孔食性向上メカニズムの模式図を Fig. 5 に示す. ここでは特に, 孔食起点になると考えられる硫化物系介在物に注目し, 孔食発生機構を示した. ベース鋼では MnS が存在し, アノード分極により容易に溶解する. これにより母材の新生面が露出し, ピットの形成および安定的な孔食の成長が進行する (Fig. 5a)¹⁾. 一方, Ta 添加鋼では, 孔食起点となる MnS が Ta を含む酸硫化物 (Ta-Mn-S-O) に改質されており, これは電気化学的に安定である. そのため, 0.96 V までの高い電位域においても介在物が安定に存在し, 孔食が発生しにくい (Fig. 5b). これが Ta 添加による耐孔食性向上メカニズムの要因と考えられる.

5. 結 論

MnS が析出すると想定される水準の S 量を有するスーパー二相ステンレス鋼において, 孔食発生挙動に及ぼす Ta 添加の影響を調査し, 以下の知見が得られた.

- 1) Ta を含有しないベース鋼の孔食電位は 0.30 V であるのに対し, Ta を添加したスーパー二相ステンレス鋼の孔食電位は 0.96 V であり, Ta 添加により耐孔食性は向上することが明らかになった.
- 2) ベース鋼では MnS の形成が確認されたのに対し, Ta 添加鋼では MnS は確認されず, S は Ta-Mn-S-O として固定化されていることがわかった.
- 3) ベース鋼では MnS が孔食起点になっているのに対し, Ta 添加鋼に見られる Ta-Mn-S-O は電気化学的に安定であることがわかった.
- 4) Ta 添加による耐孔食性向上メカニズムは, 孔食起点となる MnS が, 電気化学的に安定な Ta-Mn-S-O に改質されたことに起因すると推察された.

参 考 文 献

- 1) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C395 (2009).
- 2) S. Zheng, C. Li, Y. Qi, L. Chen and C. Chen, *Corros. Sci.*, **67**, 20 (2013).
- 3) S. J. Zheng, Y. J. Wong, B. Zhang, Y. L. Zhu, C. Liu, P. Hu and X. L. Ma, *Acta Mater.*, **58**, 5070 (2010).
- 4) S. H. Jeon, S. T. Kim, M. S. Choi, J. S. Kim, K. T. Kim and Y. S. Park, *Corros. Sci.*, **75**, 367 (2013).
- 5) J. Gao, Y. Jiang, B. Deng, Z. Ge and J. Li, *Electrochim. Acta*, **55**, 4837 (2010).

(Manuscript received December 25, 2014;
in final form March 25, 2015)

要 旨

耐孔食性に優れる二相ステンレス鋼の開発には、孔食の起点となる介在物の制御が重要である。本研究では、元素添加による介在物改質に着目し、代表的な孔食起点である MnS を例に、耐孔食性向上技術の探索を行った。その結果、Ta を添加した二相ステンレス鋼は優れた耐孔食性を示すことが見出された。Ta 添加による耐孔食性向上メカニズムは、孔食起点となる MnS が電気化学的に安定な Ta-Mn-S-O に改質されたことに起因すると推察された。

キーワード 二相ステンレス鋼, 孔食, 孔食電位, 介在物改質, マンガン硫化物, タンタル