

ステンレス鋼の不働態と局部腐食研究の進歩*

原 信 義**

1. はじめに

20世紀の初頭に欧米の科学者たちによってステンレス鋼が開発されてから100年が経過した。開発当初の刃物類への応用に始まり、現在では輸送機器分野を中心に、家庭用・業務用機器、産業機器、建材・建設、電気機器など広範な分野で使用されており、ステンレス鋼は社会基盤を支える耐食材料として欠かせぬ存在となっている。このようなステンレス鋼の発展は、一世紀の間の絶え間ぬ生産技術の開発・改良による品質とコストの改善、ならびに新たなニーズに対応した新鋼種の開発によるところが大きい。材料科学的な基礎研究も重要な役割を果たしてきたと考えられる。

ステンレス鋼の優れた耐食性は表面に形成される不働態皮膜によるものである。この不働態皮膜が何らかの原因で局部的に破壊されると、孔食、すき間腐食、応力腐食割れなどの局部腐食が発生する。したがって、不働態皮膜の性質や状態を明らかにすることはステンレス鋼の耐食性を理解し、さらなる高耐食化を図る上で不可欠である。そのためモデル実験を含む多面的な研究が行われ、不働態皮膜の本質的理解が深まった⁽¹⁾。また、局部電気化学計測技術の進歩によって局部腐食発生機構に関する理解も飛躍的に進展した⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。その結果、省資源・省エネルギーの次世代ステンレス鋼(グリーンステンレス鋼⁽¹⁾)の開発に繋がる高耐食化の新原理が見いだされつつある。本稿ではこれらの進歩について紹介する。

2. 不働態研究の進歩

(1) 実不働態皮膜の性状

1970年代からのX線光電子分光法(XPS)、Auger電子分光法(AES)、二次イオン質量分析法(SIMS)、イオン散乱分光法(ISS)などの高感度表面分析法の発達・普及に伴い、ステンレス鋼の不働態皮膜の厚さや化学組成が詳細に調べられるようになった⁽⁵⁾。可視紫外光を利用したエリプソメトリーおよび電位変調反射分光法(PMRS)による膜厚および化学組成の*in-situ*解析も行われた⁽⁶⁾。その結果、不働態皮膜の厚さは合金組成や環境条件(溶液の組成、pH、電位)に依存するが最大でも3 nm程度と、極めて薄いことが分かった⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。皮膜の化学組成に関しては、構成元素の種類、酸化状態、化学結合状態および深さ方向分布などについて非常に多くの知見が得られた⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Moの存在量については異論が多いが、CrはCr³⁺として存在し、鋼素地に近い皮膜内部(内層)には常に濃縮していることが確かである。皮膜内部は主に酸化物から成ると考えられている。

図1に、Fe-Cr合金の不働態皮膜のCr³⁺カチオン分率 X_{Cr} と合金のCr含有量の関係を示す。この図はYangら⁽⁷⁾による収録値にAsamiら⁽⁸⁾によるXPS分析データと著者ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾のPMRS分析の結果(pH6, Na₂SO₄溶液)を加えて作成したものである。特に断りのないデータは0.5~1.0 kmol·m⁻³ H₂SO₄(pH 0)中で不働態化した皮膜をXPSで分析したものである。図1から、合金のCr含有量を増すと共に X_{Cr} は急激に増加して、ステンレス鋼の最少Cr含有量である10.5%を超えると $X_{Cr} > 0.5$ となり、30%では $X_{Cr} > 0.7$ となることが分かる。このようにCr酸化物が濃縮した不働態皮

* 2016年3月23日、東京理科大学葛飾キャンパスにおける本会第158回春期講演大会において講演

** 東北大学理事(大学院工学研究科教授)(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

Recent Advances in Studies on Passivity and Localized Corrosion of Stainless Steels; Nobuyoshi Hara (Tohoku University, Sendai)

Keywords: stainless steel, passive film, localized corrosion, artificial passive film, dissolution rate, sputter deposited stainless steel film, micro-electrochemical technique, pit initiation mechanism

2015年12月4日受理[doi:10.2320/materia.55.207]

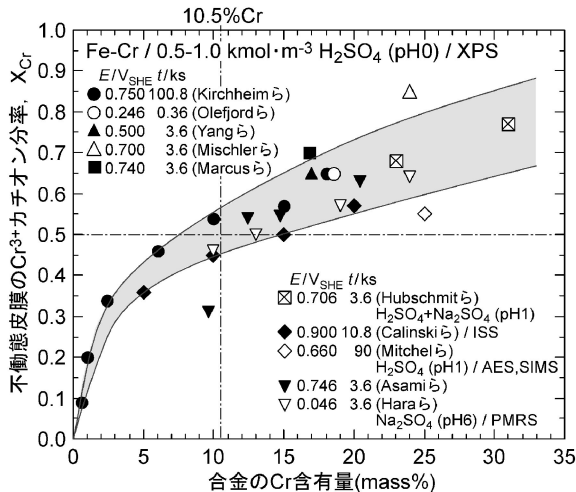


図1 Fe-Cr合金の不動態皮膜のCr³⁺カチオン分率と合金のCr含有量の関係 (Asamiら⁽⁸⁾およびHaraら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾のデータ以外はYangら⁽⁷⁾の収録値による)。

膜が何故優れた防食機能を発揮するのか、その理由を解明するために半導体的性質やイオン輸送特性なども調べられているが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、著者は以下に述べるように酸中の溶解特性が重要であると考えている。

(2) 人工不動態皮膜の耐食性

海水などの中性塩化物環境において局部腐食を生じるとき、不動態が局部的に破壊される場所の液性は低pH、高Cl⁻濃度になっている。したがって、不動態皮膜の防食特性を理解するためには、HClのような酸性塩化物溶液中における皮膜の溶解速度を知ることが必要である。しかし、多くの汎用ステンレス鋼はHCl中では不動態化しないので、実不動態皮膜において皮膜組成と耐食性の関係を知ることは困難である。そこで著者らは、化学気相析出法(CVD)およびイオンビームスパッタ析出法(IBSD)で作製したFe₂O₃-Cr₂O₃複合酸化物薄膜(人工不動態皮膜)を用いて、酸中における溶解速度に及ぼす合金元素の影響を定量的に評価した⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。

図2に、5 kmol・m⁻³ HCl中のCVD-Fe₂O₃-Cr₂O₃薄膜の膜厚減少速度(以下、溶解速度とする)とCr³⁺カチオン分率X_{Cr}の関係を示す⁽¹¹⁾。溶解速度はX_{Cr}に対して指数関数的に減少し、X_{Cr}=0.5(10.5%Cr鋼の実不動態皮膜に相当)では約1/100まで低下する。図中に破線で示したように、溶解速度が単純な加成則に従うと仮定すると、X_{Cr}=0.5では1/2にしかならないから、複合化の効果は極めて大きいことが分かる。X_{Cr}=0.5の皮膜の溶解速度5×10⁻⁵ nm/sは、この皮膜1 nmを5 kmol・m⁻³ HCl(濃塩酸の約1/2濃度の溶液)中で全て溶解するのに約5.5時間必要であることを意味しており、Cr濃縮した複合酸化物はHClに対する耐食性が極めて高いと言える。

Fe₂O₃-Cr₂O₃複合酸化物は半導体的性質を有するため⁽¹⁶⁾、電気化学的な溶解反応を生ずる。図3に、1 kmol・

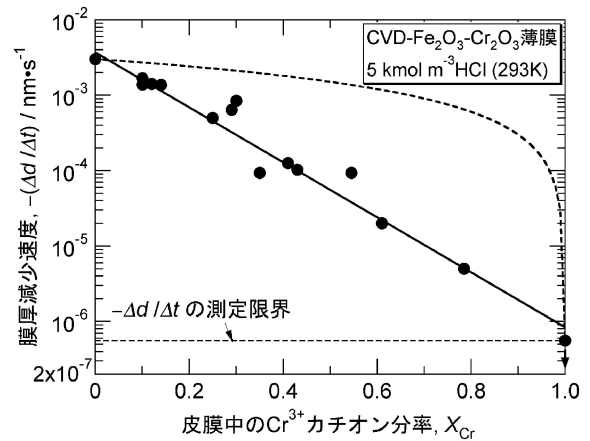


図2 5 kmol・m⁻³ HCl中におけるCVD-Fe₂O₃-Cr₂O₃薄膜の膜厚減少速度と皮膜のCr³⁺カチオン分率との関係⁽¹¹⁾(破線は単純加成則による推定曲線を示す)。

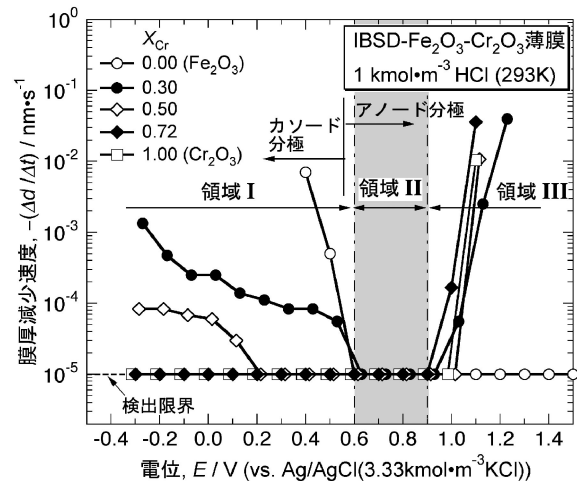


図3 1 kmol・m⁻³ HCl中におけるIBSD-Fe₂O₃-Cr₂O₃薄膜の膜厚減少速度の電位による変化⁽¹⁴⁾。

m⁻³ HCl中におけるIBSD-Fe₂O₃-Cr₂O₃皮膜の溶解速度と電位の関係を示す⁽¹⁴⁾。0.6 Vよりも低い電位領域IではFe₂O₃成分が還元溶解し、0.9 Vよりも高い電位領域IIIではCr₂O₃成分が酸化溶解する。還元溶解の速度は電位が低いほど、すなわちFe-Cr合金の活性溶解域に近づくほど大きくなるが、X_{Cr}を増すと低下し、X_{Cr}>0.7で検出限界(図3の実験では1×10⁻⁵ nm/s)以下になる。ステンレス鋼の不動態域の高電位側に相当する0.6 V~0.9 Vの電位領域IIでは、皮膜のX_{Cr}によらず溶解速度は極めて低い。これらのことから、Cr濃縮した不動態皮膜の防食機能が特に有効に発揮されるは不動態域の低電位側であることが分かる。Fe₂O₃成分の還元溶解の抑制にはMoO₂も有効であることが確認されている⁽¹⁵⁾。

(3) 理想的清浄ステンレス鋼の耐食性

不動態皮膜を構成する酸化物の耐食性は非常に高いにも関

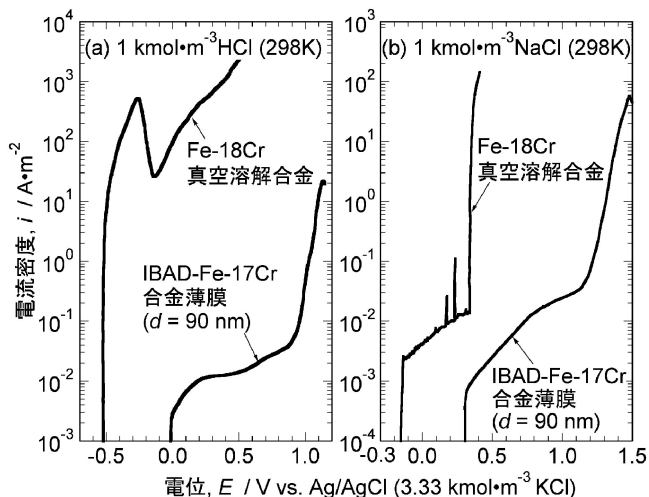


図4 1 kmol·m⁻³ HCl および 1 kmol·m⁻³ NaCl 中における IBED-Fe-17Cr 合金薄膜と真空溶解 Fe-18Cr 合金バルクのアノード分極曲線⁽¹⁸⁾.

ならず、実用ステンレス鋼の多くは HCl 中で不動態を維持することができない。その理由の一つは、鋼中に結晶粒界や異相界面などの面欠陥、析出物や第二相などの体積欠陥が存在するためであると考えられる。このことを確かめるために、高品質の金属薄膜を形成できる IBSD やイオンビームエンハンスド堆積法 (IBED) を用いて、実用ステンレス鋼と同程度の 13~24 mass% Cr を含む Fe-Cr 合金薄膜を作製し、耐食性を評価した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この合金薄膜は BCC 構造を有し、平均結晶粒径は約 30 nm、表面の rms 粗さは 0.4~0.5 nm である。光学顕微鏡や SEM で観察できるサイズの析出物や第二相は存在しないので、一種の理想的清浄ステンレス鋼であると見なすことができる。

図4 (a) および (b) に、1 kmol·m⁻³ HCl および 1 kmol·m⁻³ NaCl 中における IBED-Fe-17Cr 合金薄膜と、研究室で高周波真空溶解法により作製した Fe-18Cr 合金バルクのアノード分極曲線を示す⁽¹⁸⁾。IBED 合金薄膜は、1 kmol·m⁻³ HCl 中に自然浸漬した状態で不動態化しており、0.9 V 以上で過不動態溶解を生じるまで不動態状態が安定に維持される。また、1 kmol·m⁻³ NaCl 中では孔食感受性を示さない。これらのことから、材料中に析出物や第二相などのマイクロ欠陥がなければ、Cr 濃縮した複合酸化物本来の高耐食性が生かされ、高濃度 HCl に耐え、また耐孔食性も高くなることが明らかである。

図5 は、図4(b) のような測定結果に基づいて、真空溶解 Fe-Cr 合金バルクとスパッタ析出 Fe-Cr 合金薄膜の孔食電位を耐孔食性指数 PRE (= Cr + 3.3Mo) に対してプロットしたものである。図中には Type 304 鋼のスパッタ膜のデータ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、ならびに Type 304 および 316L 鋼の市販材と高純度材 (メーカーで作製) のデータ⁽²¹⁾⁽²²⁾ も合わせて示してある。図5 から、真空溶解 Fe-Cr 合金と市販の Type 304 および 316L 鋼の孔食電位と PRE との間には直線関係があり、耐孔食性の改善には Cr や Mo を多量に添加する方法 (高合

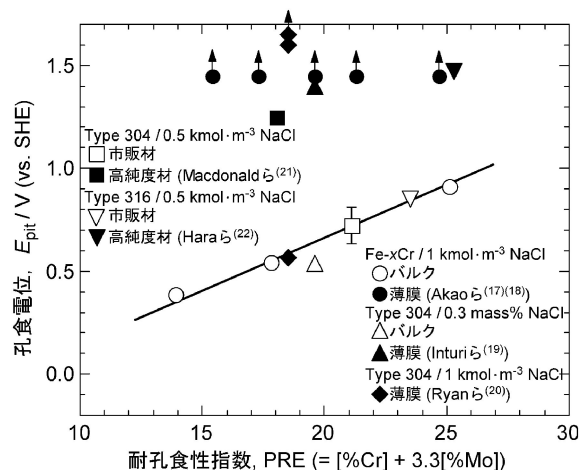


図5 NaCl 中におけるステンレス鋼の孔食電位と耐孔食性指数の関係。

合金化) が有効であることを示している。図1を参照すると、孔食電位と不動態皮膜組成との間には相関関係があるように見える。しかし、スパッタ合金薄膜と高純度 Type 304, 316L 鋼はこの直線関係には従わないことから、これらの材料では孔食電位は不動態皮膜組成とは無関係であることになる。すなわち、中性塩化物溶液中の孔食の発生に限れば、その起点となる材料欠陥の有無が支配的因子である。そのような材料欠陥を特定し、孔食発生の機構を明らかにすることができれば、高合金化以外の手法によって耐食性を飛躍的に改善できる可能性がある。

3. 局部腐食研究の進歩

孔食やすき間腐食などの局部腐食は、発生と成長の2つの過程に分けられる⁽²³⁾。後者の過程については溶液化学と電気化学の両面から良く研究されており、ピットやすき間内では金属の溶解によって pH 低下と塩化物イオン濃縮が起こるため、自己触媒的に成長を続けることが分かっている。一方、局部腐食の発生過程に関しては未解明の点が多い。局部腐食は一旦発生すると止めることが難しいため、発生機構を解明し、それに基づいて発生そのものを抑制することが重要である。

(1) 孔食発生機構

孔食は不動態皮膜の局部的破壊によるものと考えられ、その原因として塩化物イオンの浸透、塩化物イオン吸着による皮膜溶解速度の増加、電気ひずみや表面張力などによる破壊モデルが提案されてきた⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾。これらの破壊の起点は nm サイズであると考えられるが、ステンレス鋼においては μm サイズの欠陥である介在物、特に MnS が孔食の起点になることが知られている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾。MnS 電極の電気化学的測定結果⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ および電位-pH 図⁽²⁷⁾ に基づいて、MnS が電気化学的にアノード溶解することが示され、その溶解生成物とし

て元素状イオウ(S)⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾とチオ硫酸イオン(S₂O₃²⁻)⁽²⁸⁾が検出されている。これらの結果に基づいて、硫化物介在物が溶解して露出した鋼が溶解する⁽²⁶⁾、MnS/鋼界面のMnSが溝状に溶解してピットが発生する⁽²⁷⁾、チオ硫酸イオンが脱不動態化の原因である⁽²⁸⁾、などの諸説が提案された。しかし、これらの研究では孔食発生過程の全容を解明するには至らなかった。

最近、電極表面上の微小領域の *in situ* (その場) 観察および電気化学計測の手法が発達し、局部腐食の発生機構を解明するための研究が大きく進展した⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。特に1990年代半ばに、電解液を満したガラスキャピラリー(マイクロ電気化学プローブ)を材料表面に密着させて分極測定を行う手法が Suter ら⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾によって開発され、従来不可能であった介在物や結晶粒界などの微小領域の電気化学的特性の解析に利用されるようになった。著者らはマイクロ電気化学プローブを用いてステンレス鋼中の各種硫化物介在物の電気化学的性質を調べた⁽³¹⁾⁻⁽³⁴⁾。

電極面の直径が180 μmのマイクロ電気化学プローブを用いて測定した分極曲線の一例を図6(a)に示す⁽³²⁾。試料は微量のSを添加したType 304鋼(0.0265% S)の溶体化材であり、電解液は3 kmol・m⁻³ NaCl, 3 kmol・m⁻³ MgCl₂ および8 kmol・m⁻³ LiCl 溶液である。SEM-EDS 分析により、介在物は少量のCrを含む(Mn, Cr)Sであることが確かめられた(以下ではMnSと略記する)。3 kmol・m⁻³ NaCl 中では、0.3 V~0.5 Vの電位範囲にMnSのアノード溶解による電流増加が見られる。電極面積が10 mm×10 mm程度の通常のマクロ電気化学測定では、MnSのアノード溶解電流を分離

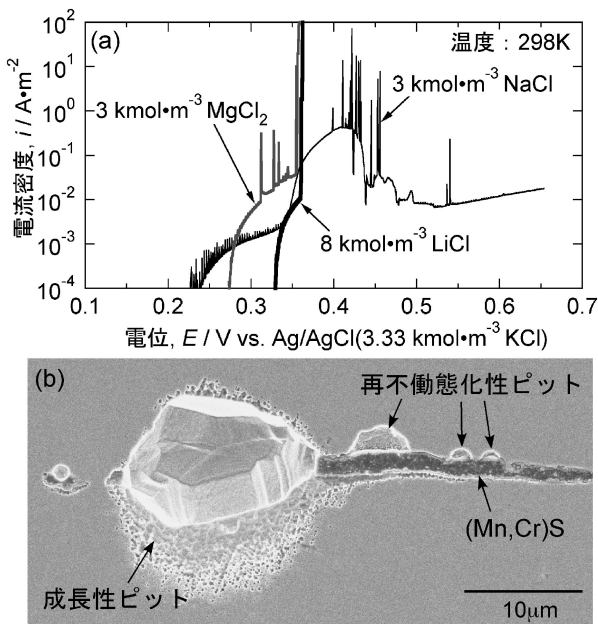


図6 キャピラリー型マイクロ電気化学プローブを用いて測定した(Mn, Cr)Sを含むType 304鋼マイクロ電極(直径: 約180 μm, 面積: 2.5×10⁻⁸ m²)のアノード分極曲線(a)と3 kmol・m⁻³ MgCl₂ 中で測定終了した後の表面のSEM写真(b)⁽³²⁾。

検出することはできない。MnSのアノード溶解電位域で見られる電流スパイクは再不動態化性ピット発生によるものである。

3 kmol・m⁻³ MgCl₂ 中では0.3 V付近からの再不動態化性ピットの発生に続いて0.35 Vで成長性ピットが発生し、電流が急激に上昇した。この直後に測定を中断して電極面をSEM観察した結果を図6(b)に示す。細長く伸びたMnSと鋼素地との界面に複数の再不動態化性ピットが発生しており、10 μm以上に成長したピットが見られる。ただし、成長性ピットは溶解が広範囲に拡がっているために発生点を特定することはできない。このようにマイクロ電気化学プローブの発達によって、介在物自体の電気化学的性質を調べることができ、ピット発生と関連づけた考察が可能になった。しかし、プローブ法では実験中の電極面の様子を観察できないために、電流の変化を個々のピットの発生・成長に対応付けることはできない。

この問題を解決するため、図7(a)に示すように、一辺が数十~数百 μmの電極面を被覆法によって形成し、この電極と水浸対物レンズによる顕微鏡観察を組み合わせることで、*in situ* リアルタイム観察が可能なマイクロ電気化学システムを開発した⁽³⁵⁾。その概略を図7(b)に示す。この計測システムを用いて、微量S添加Type 304ステンレス鋼(0.0265% S)を0.1 kmol・m⁻³ NaCl中で動電位アノード分極しながら、電極面のビデオ観察を行った。図8(a)に動電位アノード分極曲線を、図8(b), (c)に実験前後の電極面の光学顕微鏡写真を示す⁽³⁵⁾。電極面積は約150 μm×約300 μmである(図7(a)参照)。0.3 V付近からMnSのアノード溶解による電流上昇が起り、0.41 Vで再不動態化性ピットの発生による電流スパイク(A)が現れ、0.51 Vで成長性ピットの発生による電流の急上昇(B)が現れた。

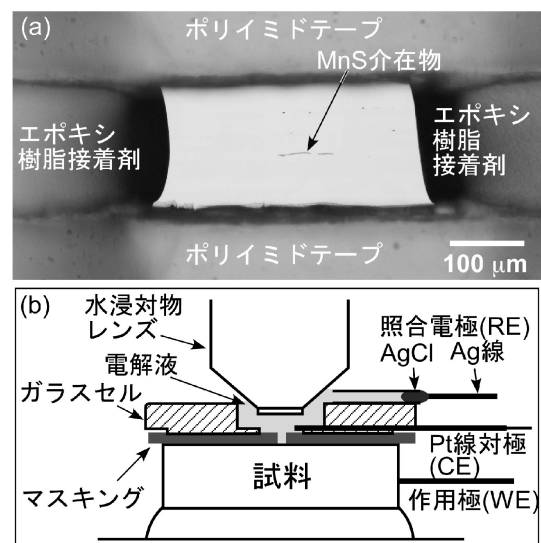


図7 被覆法で作製したマイクロ電極面(約150 μm×約300 μm)の外観(a)と、電極面の *in-situ* 観察が可能なマイクロ電気化学計測システムの概略図(b)⁽³⁵⁾。

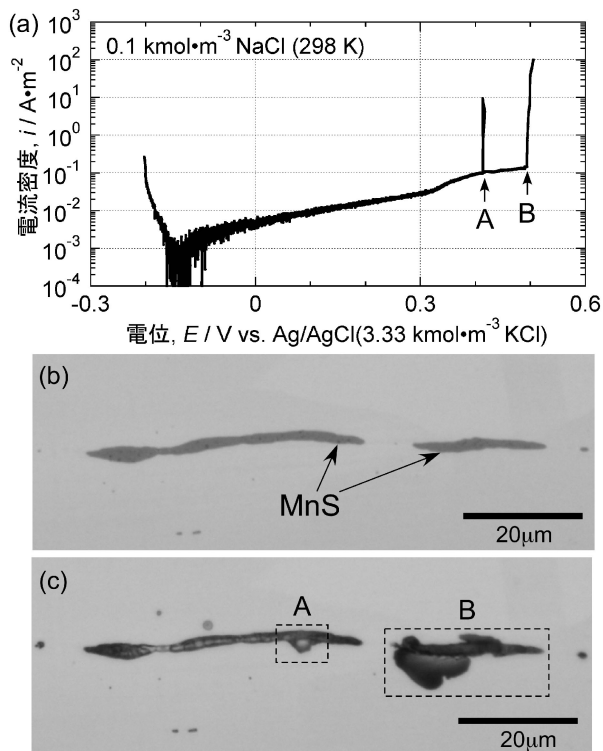


図8 MnSを含むType 304鋼マイクロ電極(面積: 約 $4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2$)の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 中におけるアノード分極曲線(a)と分極測定前後の光学顕微鏡写真(b), (c) ⁽³⁵⁾.

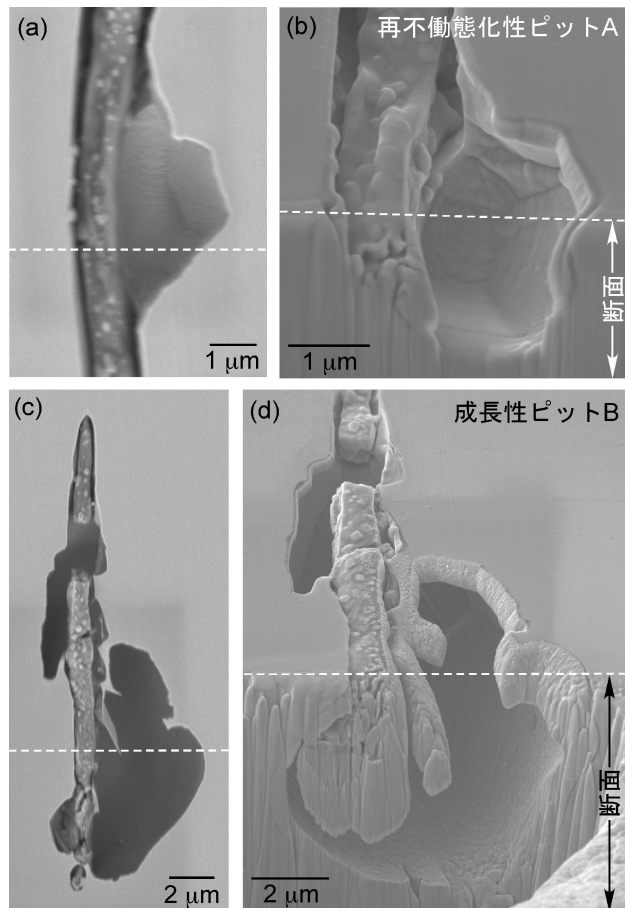


図10 再不動態化性ピット(図8のA)および成長性ピット(図8のB)の表面(a), (c)と断面(b), (d)のSEM写真 ⁽³⁵⁾.

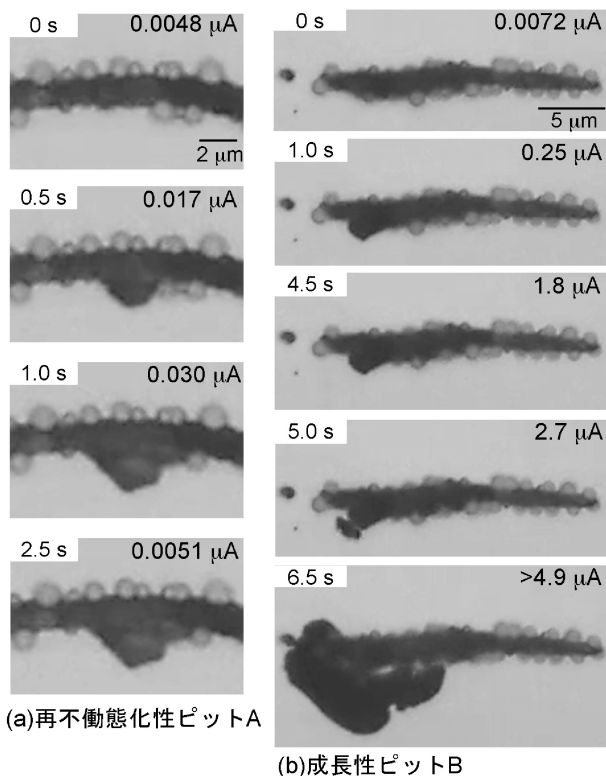


図9 再不動態化性ピット(図8のA)および成長性ピット(図8のB)発生時の電極面の変化 ⁽³⁵⁾.

図9(a)に、ビデオから抽出した再不動態化性ピット(A)発生時の光学顕微鏡像の変化を示す ⁽³⁵⁾. 最大 $0.5 \mu\text{A}$ の溶解電流が2 s間流れ、2.5 s後に再不動態化した. ピットは発生初期には半球状であり、次第に多角形に変化して再不動態化した. 成長性ピット(B)について同様の解析を行った結果を図9(b)に示す. 1.0 sまでの初期のピットの形態変化は再不動態化性ピットに類似していた. 1.0~4.5 sの間は電流は流れ続けているにもかかわらず、外観上はほとんど変化が見られなかった. そして、6.5 s後に、表面が陥没するようにして大きな穴が開いた. このことから、1.0~4.5 sの間は試料内部で溶解が進行していたことが明らかである.

実験終了後の試料をFIBで加工し、表面と断面のSEM観察を行った結果を図10に示す ⁽³⁵⁾. 再不動態化性ピットは口径と深さが同程度で浅いものに対して、成長性ピットは試料内部まで深く溶解が進展している. また、MnSと鋼の界面に溝が形成されていることが注目される. *In-situ* 顕微ラマン分光法による分析の結果、MnS/境界部の溝の所には元素状硫黄(S)が存在することが分かった ⁽³⁶⁾. この元素状SはMnSのアノード溶解生成物である $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ イオンから不均化反応によって生じるものと考えられる. 元素状Sを含むNaCl溶液中でアノード分極曲線を測定した結果、元素状S

が存在すると、 Cl^- イオンとの相乗作用によって pH 3.5 程度の溶液であっても Type 304 鋼は活性溶解し、不働態化しないことが分かった⁽³⁶⁾。

これらの結果に基づき、図11に示すような孔食発生機構を提案した⁽³⁶⁾。S と Cl^- イオンの相乗作用によって MnS / 鋼界面のステンレス鋼の溝状溶解が進行し、溝内部での局所溶解によってピットが発生する。浅い溝の中で発生する場合にはオープンピットとなり、再不働態化する。一方、深い溝の中では低 pH、高 Cl^- 濃度の条件が維持され、かつ IR ドロップによる電位低下が起こるため、一端発生したピットは成長し続けるものと考えられる。図11の発生機構は、S 含有量が少なく、MnS のサイズが小さい市販 Type 304 鋼においても成り立つことが確かめられている⁽³⁷⁾。

(2) すき間腐食発生機構

すき間腐食の発生に関する良く知られたモデルは、すき間内における pH 低下と Cl^- イオン濃縮による脱不働態化である。これらのすき間内液性の変化に加えて、IR ドロップによる電位低下や微小ピットの形成が腐食発生のトリガーになることが提案されている。しかしながら、すき間内での液性変化と局部溶解発生との関係を直接捕らえた研究はなかった。pH イメージングセンサの開発により pH の場所的变化を可視化することは可能になったが、 Cl^- イオン濃度のイメージングができなかったためである⁽³⁾。

最近、著者らは、 Cl^- イオン感受性を持つ蛍光色素を用いて Cl^- イオンセンシングプレートを作製することに成功し、これと pH センシングプレートを併用することで 18Cr-10Ni-5Mn 鋼のすき間腐食発生過程の解析を行った⁽³⁸⁾。その結果、すき間内の pH が 2 以下に低下した領域において直径 2~3 μm の微小ピットが発生し、その直後に周囲の pH は 0.5 以下、 Cl^- イオン濃度は $4 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上となり、腐食が拡大進展することが分かった。すき間腐食は微小ピットの発生がトリガーとなって始まることが確認され、またピット発生とその後の腐食の進展を駆動する溶液化学的条件が明らかになりつつある。

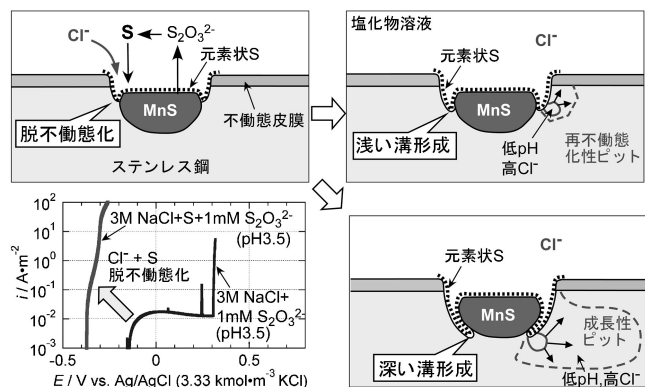


図11 ステンレス鋼における MnS 起点の孔食発生機構⁽³⁶⁾。

(3) 塩化物応力腐食割れ発生機構

ステンレス鋼における応力腐食割れ (SCC) のクラックは、孔食、すき間腐食あるいは粒界腐食による脱不働態化と、高応力場および腐食性環境の組み合わせ作用が臨界状態に達した時に発生する。塩化物環境での SCC では、割れの開始に至る脱不働態化現象は孔食である可能性が高い。前述したように、ステンレス鋼の孔食の起点は MnS 介在物であるから、応力が MnS 介在物に及ぼす影響を知ることは重要である。そこで Suter ら⁽³⁹⁾ および著者ら⁽⁴⁰⁾ は MnS 介在物に及ぼす応力の影響をマイクロ電気化学セルを用いて研究した。いずれの研究においても、応力を付加した場合に、MnS 中にクラックが発生することが観察された。このクラックが鋼素地まで貫通することによって孔食が発生するものと考えられる。クラックは (Mn, Cr)S 介在物がアノード溶解によって CrS リッチに変化する過程で発生することが推察されている⁽⁴⁰⁾。

4. グリーンステンレス鋼の開発指針

図5に示した孔食電位と PRE の関係から明らかのように、ステンレス鋼の局部腐食に対する耐食性改善には高純度化と高合金化が有効である。大規模な工業生産において、超高純度化 (極低 S 化) や MnS フリー化は莫大なエネルギーと時間を要するため非現実的である。そのため、これまでには主に高合金化による耐食性改善が図られてきた。しかし、図11に示した孔食発生機構に基づくと、高純度化や高合金化以外にも、以下のような方法で耐食性を向上させることが可能である。

(1) 硫化物の組成制御：硫化物がアノード溶解しなければ、孔食発生の起点にはならない。ステンレス鋼における各種介在物の電気化学的特性を系統的に研究した結果、図12に示すように CrS⁽³³⁾、TiS⁽³⁴⁾ および $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ⁽³⁴⁾ は不働態域で

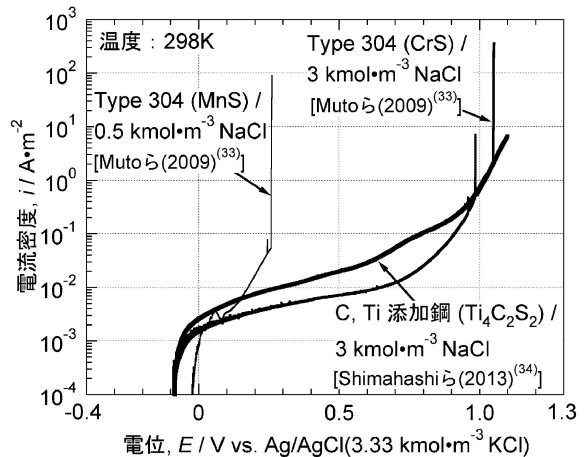


図12 MnS, CrS および $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物を含むステンレス鋼マイクロ電極 (面積: $2.1\sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2$) の NaCl 中におけるアノード分極曲線。

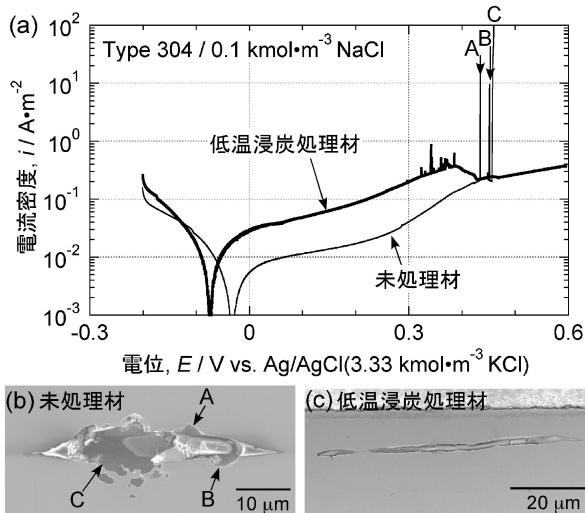


図13 低温浸炭処理した Type 304鋼マイクロ電極(面積: $1.5 \sim 6.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2$)の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 中におけるアノード分極曲線(a)と、測定終了後の表面のSEM写真(b), (c)⁽⁴²⁾.

はアノード溶解せず、孔食の発生起点にならないことが分かった。従来、ステンレス鋼に快削性を付与するために PbS や MnS が用いられてきたが、これらを $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ に変えることで、快削性と耐食性を両立したステンレス鋼が開発されている⁽⁴¹⁾。この他に、MnS 中の S を O で置換するとアノード溶解しにくくなることも分かっており⁽³²⁾、介在物の組成制御は孔食発生抑制のための非常に有効な手段になる。

(2) 鋼素地の高耐食化：従来の高合金化による高耐食化は、MnS/鋼界面での脱不動態と溝状溶解の抑制効果によるものと考えられる。最近、低温プラズマ浸炭処理によって表面に過飽和炭素が固溶した浸炭層を形成すると、図13に示すように鋼の溝状溶解が抑制され、孔食は発生しなくなることが分かった⁽⁴²⁾。炭素固溶層では、元素状 S を含む酸性塩化物溶液中における活性溶解が大幅に抑制されることが確認されている⁽⁴²⁾。このように、高合金化以外の手法でも MnS/鋼界面の高耐食化が可能である。

(3) 表面の硫化物の除去：化学的あるいは電気化学的な処理によって鋼表面に露出している MnS を除去すると耐孔食性は改善される。図14に、弱酸性 Na_2SO_4 溶液中で定電位分極することにより MnS を溶解除去した Type 316L 鋼の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 中におけるアノード分極曲線を示す⁽²²⁾。 HNO_3 不動態化処理した試料および高純度 Type 316L 鋼と同様に、再不動態化性ピットの発生が抑制され、孔食電位が大幅に上昇することが分かる。従来、 HNO_3 処理などの化学的不動態化処理による耐食性改善効果は Cr 濃縮した不動態皮膜の形成によるとされてきたが、孔食の発生に関する限り、MnS の溶解除去によるところが大きいと考えられる。

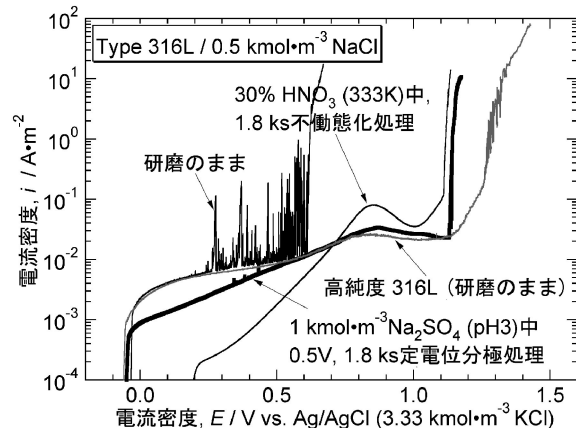


図14 種々の処理を行った Type 316L 鋼の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 中におけるアノード分極曲線⁽²²⁾.

5. おわりに

ステンレス鋼の耐食性は Cr, Mo などのレアメタルを大量に添加することで向上させることができる。そのようなステンレス鋼は高度の安全性と信頼性が要求される用途には不可欠である。一方で、持続可能な社会の実現のためには、資源節約が可能な合金設計や環境負荷を低減した製造プロセスも必要である。著者は次世代ステンレス鋼の理想の一つは「低 Cr 鋼の耐食性を極限まで高めること」であると考えており、そのような鋼を「グリーンステンレス鋼」と名付けた。理想の実現のためには、高純度化や高合金化に頼らない高耐食化の新原理が必要である。その手掛かりは、不動態や局部腐食発生機構に関する研究の成果の中に見出すことができる。今後もこれらの基礎的研究を継続・発展させることで、各種の次世代ステンレス鋼が開発されることを期待している。

文 献

- (1) 原 信義：材料と環境, **59**(2010), 212-218.
- (2) 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義：Electrochemistry, **79**(2011), 954-958.
- (3) 原 信義：材料と環境, **63**(2014), 132-137.
- (4) 千葉亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義：表面科学, **36**(2015), 18-23.
- (5) 杉本克久：鉄と鋼, **70**(1984), 637-649.
- (6) 杉本克久：材料と環境, **57**(2008), 375-384.
- (7) W. P. Yang, D. Costa and P. Marcus: J. Electrochem. Soc., **141**(1994), 2669-2676.
- (8) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corros. Sci., **18**(1978), 151-160.
- (9) N. Hara and K. Sugimoto: Corros. Sci., **31**(1990), 197-206.
- (10) N. Hara, S. Matsuda and K. Sugimoto: ISIJ Int., **31**(1991), 154-161.
- (11) K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 1586-1592.
- (12) S. Tanaka, N. Hara and K. Sugimoto: Mater. Sci. Eng. A, **198**(1995), 63-69.
- (13) H. Kim, N. Hara and K. Sugimoto: J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 3679-3685.
- (14) K. Sugimoto, M. Son, N. Akao and N. Hara: Pits and Pores II,

ECS Proc. Vol. 2000-5, ECS, (2000), 155-161.

(15) M. Son, N. Akao, N. Hara and K. Sugimoto: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), B43-B50.

(16) 原 信義, 山田 朗, 杉本克久: 日本金属学会誌, **49**(1985), 640-649.

(17) 岩本直樹, 中條宏紀, 赤尾 昇, 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **62**(1998), 877-886.

(18) N. Akao, H. Chujo, N. Hara and K. Sugimoto: Passivity of Metals and Semiconductors, Ed. by M. B. Ives et al., ECS Proc. Vol. 99-42, ECS, (2001), 828-833.

(19) R. B. Inturi and Z. Szklarska-Smialowska: Corrosion, **48**(1992), 398-403.

(20) M. P. Ryan, N. J. Laycock, H. S. Isaacs and R. C. Newman: J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 91-97.

(21) D. D. Macdonald and D. F. Heaney: Corros. Sci., **42**(2000), 1779-1799.

(22) N. Hara, K. Hirabayashi, Y. Sugawara and I. Muto: Int. J. Corros., **2012**(2012), ID482730.

(23) G. S. Frankel: J. Electrochem. Soc., **145**(1998), 2186-2198.

(24) N. Sato: J. Electrochem. Soc., **129**(1982), 255-260.

(25) D. D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 3434-3449.

(26) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer: Corros. Sci., **9**(1969), 123-125.

(27) G. S. Eklund: J. Electrochem. Soc., **121**(1974), 467-473.

(28) S. E. Lott and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 973-979.

(29) T. Suter, T. Peter and H. Böhni: Mater. Sci. Forum, **192-194**(1995), 25-40.

(30) T. Suter and H. Böhni: Electrochim. Acta, **43**(1995), 2843-2849.

(31) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **154**(2007), C439-C444.

(32) I. Muto, D. Ito and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **156**(2009),

C55-C61.

(33) I. Muto, S. Kurokawa and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **156**(2009), C395-C399.

(34) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **160**(2013), C262-C269.

(35) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **159**(2012), C341-C350.

(36) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **160**(2013), C511-C520.

(37) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Mater. Trans., **55**(2014), 857-860.

(38) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **159**(2012), C289-C297.

(39) T. Suter, E. G. Webb, H. Böhni and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), B174-B185.

(40) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **161**(2014), C494-C500.

(41) Y. Sugawara, T. Naruse, T. Ebata, I. Muto and N. Hara: Mater. Trans., **56**(2015), 1814-1820.

(42) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **162**(2015), C270-C278.



原 信義

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1977年 3月 東北大学大学院金属工学専攻 博士課程
前期2年の課程修了

1989年 工学博士(取得 東北大学)

1977年 4月 東北大学工学部助手に採用

1990年12月 東北大学工学部助教授に昇任

2003年 4月 東北大学大学院工学研究科教授に昇任

2009年 4月 東北大学大学院工学研究科副研究科長

2012年 4月 東北大学理事 大学院工学研究科教授
(現在に至る)

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★