

水溶液腐食に関する課題と展望

武藤 泉* 菅原 優** 原 信義*

1. はじめに

金属材料の環境劣化の一つである水溶液腐食の研究は、安全で安心な社会を形成するために不可欠である。また、耐食材料は、社会・産業インフラを支える重要な構成要素となっており、我々の豊かな社会生活を支えている基盤である⁽¹⁾⁽²⁾。本稿では、最近の水溶液腐食の研究手法と腐食現象の理解の進展について、鋼の孔食とすき間腐食を中心に概説する。そのうえで、今後の水溶液腐食の研究と耐食材料開発を展望する。

2. 腐食現象解析技術の進歩と研究課題

水溶液腐食の研究は、現在、マクロ的な現象解析からミクロ・ナノレベルでの反応機構解析へと、視点が急速に変化しつつある⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。従来は、1 cm × 1 cm 程度の試験面に対して、溶解速度や腐食生成物の性状などを計測してきた。しかし、近年、解析対象のサイズが桁違いに小さくなってきている。以下に、具体例を示す。

(1) 原子オーダーでの構造解析と組成分析

約30年ほど前に、電気化学走査型トンネル顕微鏡(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope, EC-STM)⁽⁶⁾⁽⁷⁾が開発され、水溶液中での金属表面をナノレベルで *in situ* 解析できるようになった。Cu, Ni, Ag, Co, Pd などの溶解挙動が原子・分子レベルで観察されており、溶解時のステップやテラスの役割が解明されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし、EC-STMにより原子オーダーで溶解挙動を観察するには、原子レベルで平坦な表面を作り、そこを出発点とする必要がある。このため、腐食と呼べるような反応速度が大きな溶解現象を観察することは事実上不可能である。そこで、*ex situ* 解析ではあ

るが、高い解像度と組成分析ができる点が評価され、収差補正型走査型透過電子顕微鏡(Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾やアトムプローブ電界イオン顕微鏡(Atom Probe Field Ion Microscope, AP-FIM)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾による解析が着目されている。

図1および2は、SUS304 ステンレス鋼(Fe-18Cr-8Ni)の大気中で生成した不動態皮膜の断面(格子像)とエネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)の結果である⁽¹⁰⁾。図2から、不動態皮膜はFeが濃化した外層と、Crが濃化した内層から構成されることが分かる。そのうえで図1の格子像に着目すると、外層の格子は乱れていることから、H₂O分子などとの反応により生成した腐食生成物のようなものではないかと推察される。一方、内層と下地金属との間に格子整合性があるようにも見える。大気中生成皮膜の場合、内層は腐食生成物というよりも、酸化皮膜と捉えるべきものかも知れない。これに対し、水溶液中で不動態皮膜を生成させた場合には、内層も完全にアモルファス的な構造になるとの報告がある⁽¹²⁾。さらに、NやNiはステンレス鋼の不動態皮膜中には存在しないことも報告されている⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。点欠陥の輸送や塩化物イオンの侵入など、不動態皮膜の局部破壊に関する理論⁽¹⁶⁾には数種類のものが提唱されているが、図1のような原子の直接観察から再検証すべき時代に到達していると思われる。

AP-FIMに関しても、普通鋼やステンレス鋼の粒界偏析起因の腐食現象の解析に活用されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。これら原子レベルでの解析手法は、材料表面の代表的な部分を解析していることが前提であり、試験片作製には注意が必要である。しかし、不動態皮膜などの原子配列を想像で描くしかなかった時代に比べると隔世の感がある。

(2) 局部電気化学現象の解析

実用材料表面には非金属介在物や結晶粒界など、不均一な

* 東北大学大学院工学研究科；教授 ** 東北大学大学院工学研究科；助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Challenges and Prospects in Corrosion Science and Technology; Izumi Muto, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: corrosion, pitting, crevice corrosion, passive film, micro-electrochemistry, chemical imaging, corrosion resistant steel
2016年3月30日受理[doi:10.2320/materia.56.175]

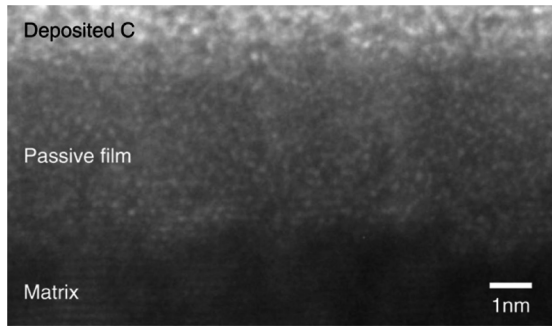


図1 SUS304 ステンレス鋼表面層部の高解像度 STEM 像⁽¹⁰⁾.

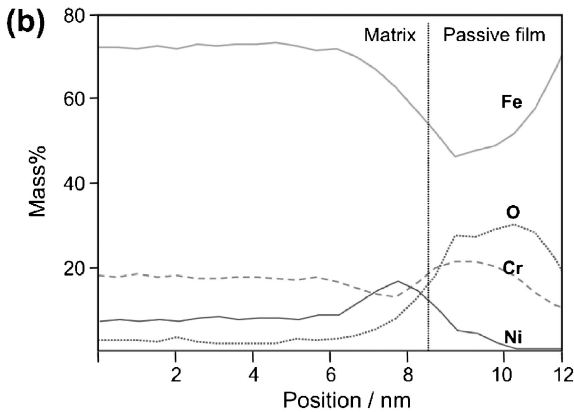
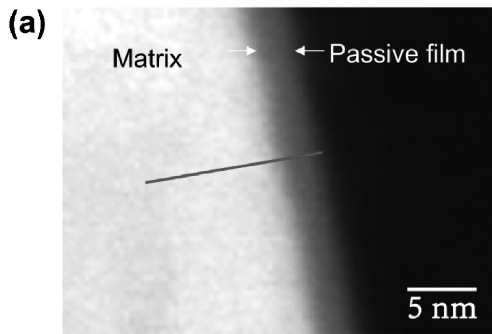


図2 SUS304 ステンレス鋼表面の断面 STEM 像と EDS 組成分析結果⁽¹⁰⁾.

要因が多数存在している。このため、これら個々の反応サイトの電気化学特性を把握することが、腐食現象の理解には不可欠である。近年、直径 $100\ \mu\text{m}$ ほどの微小領域の電気化学計測を行い、腐食の起点と思われる部分の耐食性を解析する手法が一般化しつつある。この技術は、非金属介在物を起点とする孔食発生機構の解析に特に有効である。Suter らは、内径 $2\sim 200\ \mu\text{m}$ ほどのガラス細管に水溶液を満たし、これを試料表面に密着させ、MnS 系介在物が存在するステンレス鋼の微小領域のアノード分極曲線を計測した⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。これにより、MnS がステンレス鋼の不動態域でアノード溶解することが、孔食発生のトリガーであることを見出した。Chiba らは、光学顕微鏡観察とマイクロ電気化学計測を同時に行うことを発案し、 $100\ \mu\text{m}\times 150\ \mu\text{m}$ ほどの領域を残し試料表面を絶縁性樹脂で被覆し、水浸対物レンズ(倍率: $\times 100$)を用いて30フレーム/sで動画を撮影するシステムを開発している⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾。図3は、微量S添加型 SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) 鋼の $0.1\ \text{M NaCl}$ 水溶液中におけるアノード分極

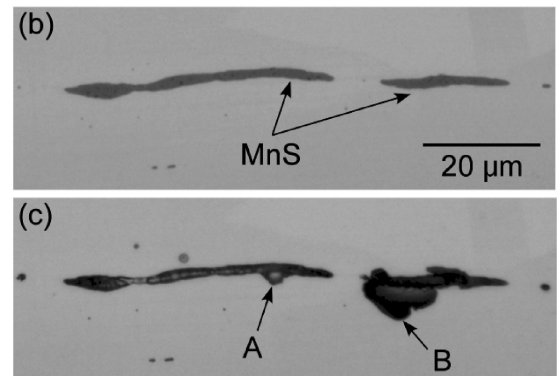
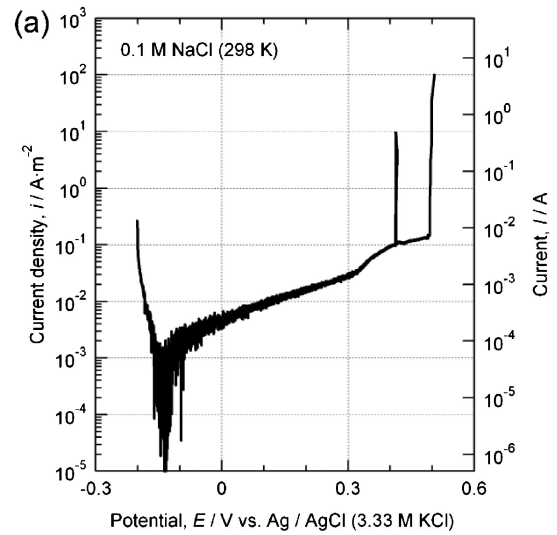


図3 (a) SUS304 ステンレス鋼の $0.1\ \text{M NaCl}$ 水溶液中における MnS 系介在物を含む微小領域のアノード分極曲線 (298 K), (b) 分極前および (c) 分極後の MnS 周辺の光学顕微鏡写真⁽²¹⁾.

曲線と、分極前後の電極面の光学顕微鏡写真である ($M: \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 以下同様)⁽⁴⁾⁽²¹⁾。分極曲線には、 $0.33\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl, $3.33\ \text{M KCl}$, 以下同様) よりも高い電位に緩やかな電流増加が観察される。ここが MnS のアノード溶解域である。この溶解域で電流の急上昇が二回生じている。電流の急上昇はピット(孔食)の発生によるものである。図中 A は $0.41\ \text{V}$ で発生し、その後自発的に成長を停止した再不動態化性ピットであり、図中 B は $0.51\ \text{V}$ で発生し、その後大きく成長した成長性ピットである。図4に、*in situ* リアルタイム観察の結果の一部を示す⁽⁴⁾⁽²¹⁾。MnS 系介在物の周囲に見られる多数の球状のものは気泡である。これらは、MnS の溶解に伴い生じるが組成は不明である。再不動態化性と成長性のピットは、いずれも MnS/鋼境界から発生している。詳細に見ると、再不動態化性ピットでは、発生直後の $0.5\ \text{s}$ は半球状であるが、電流値が低下した $1\ \text{s}$ 後には、多角形(方位性ピット)になる。成長性ピットも発生直後の $0.5\ \text{s}$ は半球状(矢印)である。その後、発生点の外側に新たな凹みが見れ ($5\ \text{s}$, 矢印)、これが大きく成長し MnS をえぐるように大きな侵食になる。成長性ピットの場合、 $0.5\ \text{s}$ から $5\ \text{s}$ の間、表面的には侵食形態は変化しない。しかし、この間もアノード電流が継続して計測されていることから、ステンレス鋼内部で溶解が継続していることが分かる。このため、 $5\ \text{s}$ 以降、鋼表面が陥没するように凹み状の侵食が見れる。この

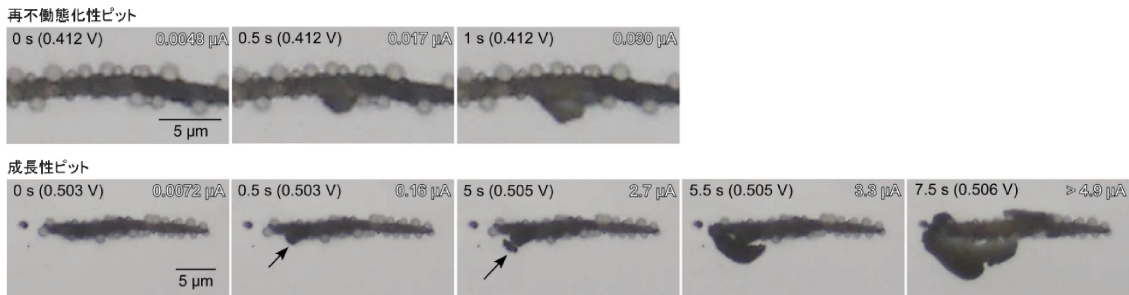


図4 MnS系介在物を起点とする孔食発生過程の *in situ* リアルタイム観察. 図中の数字は経過時間および電位と電流⁽²¹⁾.

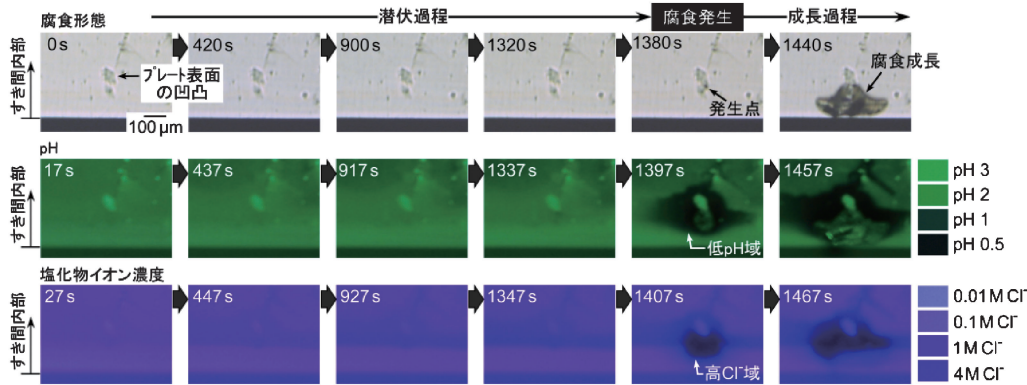


図5 ステンレス鋼のすき間腐食発生過程における pH と塩化物イオン濃度の蛍光イメージング⁽²⁴⁾.

凹みがさらに大きく成長し、鋼板を貫通し液漏れなどを引き起こす腐食損傷となる。ピットが MnS/鋼境界から発生する原因や、それが再不働態化性ピットになるのか、それとも成長性ピットになるのかの解析が行われ、現在では MnS 系介在物を起点とする孔食発生機構の全容がほぼ解明されている⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾。

マイクロ電気化学システムを用いた *in situ* リアルタイム観察の最大の利点は、電極面全体を観察できる点にある。このため、電流や電位といった電気化学信号が、電極面内のどの部分の溶解反応を反映したものであるかを、画像から比較的高い精度で推定できる。このため、金属組織と腐食反応との関係を定量的に解析することができる。

(3) ミクロ液性変化の可視化

ミクロ・ナノレベルでの腐食発生に関連した液性変化を検出するために、化学イメージング (Chemical imaging) の技術が利用されている。化学イメージングとは、化学種の空間的な分布を計測する技術であり、化学マッピング (Chemical mapping) とも呼ばれる。ラマン分光法、可視・紫外分光法、赤外分光法、蛍光分光法などにより、化学種を特定し、その濃度分布を映像化する手法である。

Nishimoto らは、pH と塩化物イオン濃度を同時に可視化できる蛍光物質を見出し、これを石英板に塗布したイメージングプレートを開発している⁽²⁴⁾。図5および図6は、ステンレス鋼のすき間腐食発生時の腐食状況と pH および塩化物イオン濃度の経時変化を示したものである。蛍光イメージングプレートをすき間形成材として、pH 3.0 に調整した 0.01 M NaCl 水溶液中における Fe-18Cr-10Ni-5.5Mn ステンレス鋼のすき間腐食発生過程を解析したものである。腐食の発生に先立ち、すき間内では低 pH 化と塩化物イオンの濃縮が徐々

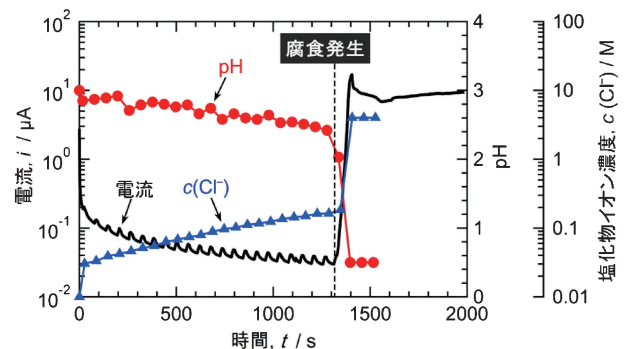


図6 すき間腐食発生点の pH と塩化物イオン濃度の変化⁽²⁴⁾.

に進行する。図6より、低 pH 化と塩化物イオンの濃縮は、同時に進行していることが分かる。そして、突然、局所的な点状の溶解領域が出現し、これと共に急激な強酸性化と塩化物イオンの高濃度化が起こり、すき間内溶液は 4 M を超える濃 HCl に相当する組成に変化する。従来、このような急激な変化は想定されていなかった。pH と塩化物イオン濃度は急激に変化することはなく、NaCl 水溶液から濃 HCl へ、ゆっくりと組成変化が進行するものと漠然と考えられていた。しかし、化学イメージングを適用することで、すき間腐食の発生には、臨界 pH と臨界塩化物イオン濃度が存在する可能性が示されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。ステンレス鋼のすき間腐食の発生はピット発生によるものもある。ピットは不働態溶解により弱酸性化したすき間内で微量の塩化物イオンの濃縮により発生する。そして、ピット発生により短時間に多量の金属イオンが局所的に放出されるため、大きな pH 低下と多量の塩化物イオンの濃縮がもたらされる。その結果、脱不働態化 pH を下回る強酸性の領域がピット周辺部へと広がり、すき間腐食の成長が開始するという考え方が提案されてい

る⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。すき間腐食に対する材料選定や寿命予測においては、脱不動態化 pH が最も重要なパラメータであるとされてきた。しかし、その妥当性については、議論の余地が残されている。

なお、金属から溶出したイオン種の分布を計測する手法として、走査型電気化学顕微鏡 (Scanning electro-chemical microscopy, SECM) も有用である。これは、溶出イオンに加え、金属表面の電気伝導性なども可視化できる技術である。高速なマッピング技術の開発など、今後の技術革新が望まれる。

3. 耐食材料の進歩と研究課題

腐食研究の視点が、マクロからミクロ・ナノレベルへ移行したことに伴い、耐食材料の開発研究においても課題や疑問が浮き彫りにされつつある。以下、代表的な耐食材料について、最近の研究と今後の課題について述べる。

(1) 高耐食めっき鋼板

溶融 Zn-Al めっき鋼板は耐食性に優れるため建築分野を中心に広く利用されてきたが、近年、さらに耐食性の高い Zn-Al-Mg 系めっき鋼板が開発され用途が拡大している。Zn-6Al-3Mg⁽²⁶⁾ と Zn-11Al-3Mg⁽²⁷⁾ が代表的なめっき組成である。これらのめっき層は単相ではない。直径 5 μm ほどの粒状の Al リッチな初晶と、その間を埋める Zn/Al/MgZn₂ の三元共晶組織から構成されている。三元共晶組織は、各相のサイズが 1 μm 以下であり、非常に微細な構造を有している。犠牲防食の観点からは、Al は 6 mass% 以上、Mg は 3 mass% 程度が好適であると言われているが、Mg の添加量を変化させると、金属組織も変化する。この場合、腐食・溶解特性と金属組織とは密接に関連しているのではないかと推定される⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。Mg の添加効果としては、Mg を含む腐食生成物が鋼表面でのカソード反応を阻害する作用を発揮していることが重要であると考えられているが、めっき層の溶解挙動を含め防食機構の全貌解明が望まれる。

(2) 高耐食ステンレス鋼

ステンレス鋼が発明されて約100年が経過したが、高耐食化に向けた技術開発は今も継続中である。ステンレス鋼の優れた耐局部腐食性は、Cr 成分が濃縮した不動態皮膜に起因している。したがって、Cr 添加量を増やすことが高耐食化の基本である。しかし、Cr はステンレス鋼の製造性を著しく低下させる。このため、Cr 量増加による高耐食化は、省資源・環境負荷軽減という現代社会の要請に逆行するものである。そこで、Cr 以外の元素で耐食性を補う新しい高耐食ステンレス鋼が開発され実用化されている。高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼⁽³⁰⁾や、Sn 添加フェライト系ステンレス鋼⁽³¹⁾が、その代表例である。

ところで、マイクロ電気化学計測によれば、たとえ普通のステンレス鋼であっても、介在物や偏析などが存在しない微小領域であれば、海水を上回る高濃度の NaCl 水溶液中でも、孔食が生じないことが示されている。図 7 は、SUS304 ステンレス鋼の MnS 系介在物を含まない微小領域の NaCl

水溶液中でのアノード分極曲線である⁽²²⁾。先の図 1 とは異なり、3 M NaCl 水溶液中でも孔食は発生しない。文献値⁽³²⁾との比較によると、介在物が存在しない領域の耐孔食性は、SUS316 ステンレス鋼 (Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo) を大きく上回るものである。上述した高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼や、Sn 添加フェライト系ステンレス鋼における N や Sn が、どのようなメカニズムで耐孔食性を向上させているのか興味深い研究対象である。それら添加元素が、不動態皮膜を強化しているのか、それとも介在物などを起点として発生する局部腐食の反応に影響しているのか、今後の研究成果に期待したい。また、従来はステンレス鋼の耐食性を低下させると考えられていた C についても、低温浸炭により固溶状態で C を添加すると耐孔食性が向上することが分かっている⁽³³⁾⁽³⁴⁾。常識にとらわれずに、高耐食化の原理を見直す必要がある。今後は、局部腐食を引き起こす金属組織学的な要因解明を進めつつ、高耐食化に有効な新たな添加元素を見出すことが重要であると思われる。

(3) 超高耐食材料

古くから、アモルファス合金と超高純度金属は、きわめて高い耐食性を示すことが知られている⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。いずれも、夢の超高耐食材料である。用途はまだ限定的ではあるが、着実に実用化が進みつつある。アモルファス合金は、熱的に準安定なため、腐食環境中で不動態化に不要な金属の溶解が促進され、しかも不動態皮膜中に耐食金属イオン種が残存・濃縮することで高い耐食性を示すとされている⁽³⁵⁾。超高純度金属は、緻密で安定な不動態皮膜が形成されるため高い耐食性を示すとされている⁽³⁷⁾。しかし、いずれも最新のミクロ・ナノレベル解析法を利用し、高耐食化の機構をさらに深く掘り下げてみる価値がある。超微結晶合金⁽³⁸⁾も含め、次世代を担う超高耐食材料として、継続的な基盤研究の推進が重要である。これらの材料には、我々が解き明かすべき耐食機能の本質が隠されていると思う。

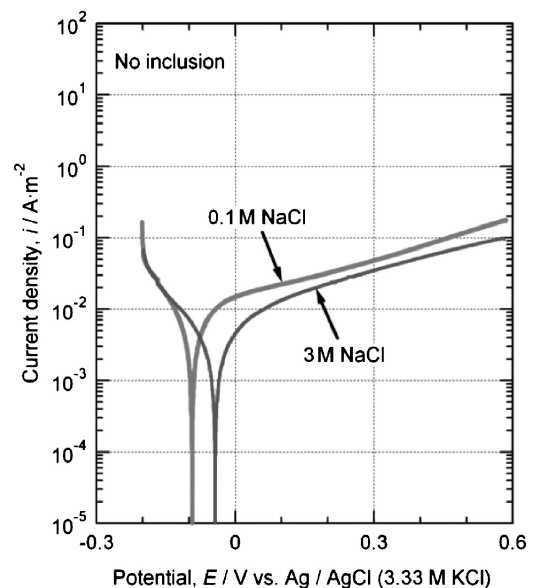


図 7 SUS304 ステンレス鋼の MnS 系介在物を含まない微小領域の NaCl 水溶液中でのアノード分極曲線 (298 K)⁽²²⁾。

