炭素鋼のミクロ組織の電気化学特性解明と 組織制御による高耐食化

門脇万里子^{*} 武 藤 \hat{R}_{1}^{**} 菅 原 \mathcal{R}_{2}^{**} 原 信 \hat{R}_{3}^{**}

1. はじめに

炭素鋼は,産業・社会を支える重要な基盤材料であるが, 耐食性が比較的低く,克服すべき課題の一つである.腐食に よる鋼材の劣化は,構造物の大規模な破壊を引き起こす場合 もある.腐食機構を正しく理解し,高耐食化の技術を確立す ることは,安全性・信頼性を確保する上で重要である.自動 車や橋梁,構造物など,炭素鋼は,塩化物イオン(Cl⁻)を含 む海浜大気環境において使用される場合が多い.そのような Cl⁻を含む環境での炭素鋼の腐食形態は,主に孔食⁽¹⁾⁽²⁾であ る.孔食とは,材料表面に孔(ピット)状の侵食が生じ,その 孔が起点となり局部的に腐食が進行する現象である.炭素鋼 は,孔食の発生を防ぐため,Zn めっきなどの表面処理を施 して用いられることが多い.しかし,切断端面やめっき欠陥 部においては下地鋼が露出する.そのため,炭素鋼の孔食発 生と成長メカニズムの解明は重要な研究対象となっている.

炭素鋼は鉄(Fe)と炭素(C)の合金であり,熱処理により, フェライト,パーライト,ベイナイト,マルテンサイトなど の多様な金属組織を得ることができる.そして,そのような 多様な金属組織を使い分けることで,用途に応じた機械的特 性が確保されている.さらに,金属組織は,耐食性にも大き な影響を及ぼすことが知られている⁽³⁾⁻⁽⁸⁾.例えば,酸性環 境での炭素鋼の耐食性はフェライトとパーライトで異なり, 金属組織中のセメンタイト(Fe₃C)の量が多いパーライトの 方が全面溶解の腐食速度が高い⁽⁴⁾.これは,Fe₃Cが水素イ オンの還元反応を促進し,その結果,腐食反応が活発になる ためである. ところで,近年,マイクロ電気化学計測システム⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾や 第一原理計算⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾などの比較的新しい研究手法により, 従来にはない新しい知見が得られている.例えば,酸性環境 では鋼の耐食性を低下させる Fe₃C も,pH が中性付近の塩 化物水溶液中では,孔食の抑制に寄与することが明らかにさ れている⁽¹⁴⁾.本稿では,著者らの研究を中心に,炭素鋼に おける金属組織と耐孔食性との関係に関する最近の研究を概 観するとともに,今後を展望したい.

2. 炭素鋼の金属組織と耐孔食性との関係性

(1) マイクロ電気化学計測

炭素鋼の金属組織と孔食との関係を解析する際に、マイク 口電気化学計測システムは有効である(15)-(26). 従来の一般 的な電気化学計測手法が10mm四方ほどの電極面を使用す るのに対し、マイクロ電気化学計測では約100 µm 四方の電 極面を使用する.腐食は金属が溶解するアノード反応と水溶 液中の化学種によるカソード反応の複合電極反応であり、材 料の耐食性を評価する上で、電気化学計測は不可欠である. 特に、電位と電流密度の関係を分極曲線として計測すること は有効である.炭素鋼の金属組織は多くの場合,最大でも 100 µm オーダー程度であるのに対して、一般的な電気化学 計測での電極面はそれよりも格段に大きい. そのため, 電気 化学計測では、電流が金属組織のどの部分の溶解に対応して いるのか不明確である.しかも, 複相鋼や複合組織鋼の場 合, 電極面には複数の相や組織が存在することとなり, 個々 の組織の耐食性を知ることはできない、また、炭素鋼などの 鉄鋼材料では MnS などの非金属介在物が孔食の起点となり

^{*} 国立研究開発法人物質・材料研究機構;研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

^{**} 東北大学 1)教授 2)准教授 3)参与,名誉教授

Electrochemical Properties of Microstructures of Carbon Steels and Metallurgical Approaches for Improving Corrosion Resistance; Mariko Kadowaki*, Izumi Muto**, Yu Sugawara**, Nobuyoshi Hara**(*National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Tohoku University, Sendai)

Keywords: corrosion, carbon steel, microstructure, martensite, interstitial carbon, interstitial nitrogen, micro-scale polarization, first-principles calculation

²⁰²¹年8月30日受理[doi:10.2320/materia.60.784]

やすいが⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾, その影響を排除して, 金属組織そのもの の耐食性を評価することも不可能である. さらに, 異なる組 織の境界部も特異な腐食挙動を示す⁽²⁷⁾といわれているが, 大きな試験面では相境界などに対する計測感度も不十分であ る. 一方, マイクロ電気化学計測では電極面が微小なため, 単一の組織のみから構成される電極面の作製が可能である. さらに, 電極面の作製方法を工夫することで, MnS など特 定の腐食起点を狙った電極面を作製することも可能であり, 耐食性に及ぼす MnS や金属組織境界部の影響も解析するこ とができる.

マイクロ電気化学計測システムの代表的なものとしては, Suter らが1990年代に開発したキャピラリー型マイクロ電気 化学セルが挙げられる(15)(16). これは、先端部を内径100 µm 程まで細く引き伸ばしたガラスキャピラリーを用いる手 法である.キャピラリー先端部を試料表面に押し付けること で微小な電極面を作製し、キャピラリー内部を溶液で満たし た状態で電気化学計測を行う. このキャピラリー型マイクロ 電気化学セルの開発により、従来と比較して非常に微小な領 域を対象とした電気化学計測を実施することが可能となり, MnSを起点とする孔食発生機構が解明された.その後, Chiba らによって、その場観察機能付きマイクロ電気化学計 測システムが開発された⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾.これは、試料表面のう ち,電極面としたい領域を残し,それ以外の部分を樹脂によ り被覆することで微小電極面を作製する手法である. この手 法では、高分解能光学顕微鏡と水浸対物レンズを併用し、電 気化学測定中の電極面をその場観察することが可能で、電位 や電流などの電気化学データと腐食による侵食形態を一対一 で結びつけて解析することができる.

(2) 代表的な炭素鋼組織の耐孔食性の比較

上述の Chiba らが開発したマイクロ電気化学計測技術を 利用して,機械構造用炭素鋼S45C(規格値:0.45 mass%) C)の代表的な金属組織の耐食性の比較が行われてい る⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾.図1は、熱処理条件を変化させることで初析フ ェライト-パーライト組織とマルテンサイト組織を作製し, 介在物が存在しない 100 µm 四方の領域を電極面として計測 した動電位アノード分極曲線である⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾.この際は,23 mV min⁻¹で電位を貴な方向に掃引している. 初析フェライ トーパーライト組織の場合には、初析フェライトのみを含む 電極面とパーライトのみを含む電極面を作製し、測定を実施 している. 溶液には 100 mM または 500 mM の NaCl を含 むホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)を使用している(M は mol/L を示す,以下同様).鉄鋼材料では MnS などの非金 属介在物が孔食の起点となりやすいが(23)-(26)、図1に示す 分極測定では金属組織由来の耐孔食性の違いを解析するた め、介在物の存在しない微小領域を電極面としている(28)(29).

図1(a)のNaCl濃度が100mMの場合,パーライトでは 0V(電位基準:Ag/AgCl, 3.33MKCl,以下同様)で急峻な 電流密度の上昇がみられる.これは孔食が発生したことを示 している.Fe₃Cとフェライトのラメラ構造から構成される



図1 炭素鋼 S45C(規格値:0.45 mass% C)の代表的な金属 組織の NaCl 含有ホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)中で の動電位マイクロアノード分極曲線.NaCl 濃度:(a) 100 mM および(b) 500 mM⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾.

パーライトでは、ラメラ構造の境界部にSやPなどが偏析 しやすく、それらの偏析が起点となって孔食が発生したもの と考えられている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾.一方、初析フェライトとマルテン サイトにおいては、孔食が発生しない.これらの試料では1 V付近で電流密度が大きく増加しているが、これは水の電 気分解に起因するものであり、孔食の発生によるものではな い.図1(b)に示す NaCl 濃度が 500 mM の場合は、初析フ ェライトでは0.2 V付近で孔食が発生するが、マルテンサイ トでは孔食は発生しない.このように、炭素鋼の耐孔食性は その金属組織に大きく依存することが近年の研究で解明され ている.代表的な金属組織の中でも、特にマルテンサイトは 他の組織と比較して耐孔食性に優れており、工業的にも着目 される研究成果となっている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾.

3. マルテンサイト中の固溶 C と耐孔食性との関係性

(1) マルテンサイトの耐溶解性

マルテンサイトは、鋼をオーステナイト域から急冷(焼入 れ)した際に得られる金属組織であり、Cなどの侵入型元素 がFe格子中に過飽和固溶体として存在しているのが特徴で ある.焼入れ後に焼戻しを行うと、炭素鋼の場合には炭化物 (Fe₃Cなど)が析出し固溶C濃度が低下する.図2は、炭素 鋼S45Cを1523Kから焼入れすることで作製した焼入れま まマルテンサイト試料と、これを923Kで20時間保持した 焼戻しマルテンサイト試料の1mMNaCl含有ホウ酸-ホウ 酸塩緩衝液(pH 8.0)での動電位アノード分極曲線であ



 図2 焼入れままおよび焼戻しマルテンサイトの1mM NaCl 含有ホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)中での動電位アノ ード分極曲線⁽²⁹⁾.

る⁽²⁹⁾. この際は, 23 mV min⁻¹ で電位を貴な方向に掃引し ている. 焼入れままマルテンサイトと焼戻しマルテンサイト のいずれも、-0.6V付近に活性溶解にともなう電流密度の 上昇がみられる.しかし、二つの試料では、電流密度のピー クの値に違いがみられる.固溶C濃度の高い焼入れままマル テンサイトの方が,固溶C濃度の低い焼戻しマルテンサイ トよりも電流密度が低い. この結果などから, 固溶 C はマ ルテンサイトの活性溶解を抑制する作用があると考察されて いる⁽²⁹⁾. -0.6 V より貴な電位域では,電位の掃引に伴って 電流密度が低下し、不働熊化がみられるが、0Vより貴な電 位域では電流密度の振動や緩やかな電流密度の増加が観察さ れる.これは、溶液に添加された NaCl の影響で孔食が発生 したことに起因している. 固溶 C 濃度の高い焼入れままマ ルテンサイトでは,焼戻しマルテンサイトと比較して,電流 密度の振動が軽微であり、0.7 Vよりも高い電位での電流密 度の上昇も抑制されている. 孔食は不働態皮膜が Cl- によ り局所的に破壊されることで生じるが、その後は鋼素地の活 性溶解により成長する.固溶C濃度の高い焼入れままマル テンサイトでは、活性溶解が抑制されることで、孔食の成長 が抑制されたものと考えられる(29). このように、近年の研 究により、マルテンサイト組織は優れた耐孔食性を有し、そ れは固溶Cによるものであることが明らかとなってき た(30)(32)(33). ところで、焼入れままマルテンサイトは靭性 が低く、実用鋼は多くの場合焼戻し処理を行った後に使用さ れる. 焼戻しにより、炭化物の析出が起こり固溶 C 濃度は 低下する.このため,耐孔食性と靱性はトレードオフの関係 にあり,耐孔食性を確保するために必要な固溶C濃度の把 握が重要となるが、これに関しては後述する.なお、炭素鋼 だけではなく, Type 304 ステンレス鋼などオーステナイト 組織を有する鋼においても固溶Cが活性溶解を抑制し,耐 孔食性を向上させることが報告されている⁽³⁴⁾⁻⁽⁴¹⁾.

(2) 第一原理計算によるマルテンサイトの電子構造解析

固溶Cによる鋼の活性溶解抑制機構を解明するため、第



図3 マルテンサイト中の固溶Cを含む格子面での電荷密度 分布⁽³³⁾.

ー原理計算を用いたマルテンサイト鋼の電子構造解析が行われている⁽³²⁾⁽³³⁾. 図3は,第一原理計算として密度凡関数理論に基づき,Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)を用いて行われた解析例である⁽³²⁾⁽³³⁾. マルテンサイトと同じbct型のFe結晶構造(バルク相)から構成されるモデルを使用し,固溶Cを含有する格子面での電荷密度分布を解析した結果である.この研究では,固溶Cの影響を明確にするため,固溶C濃度はS45Cよりも高い5.88 at%(1.33 mass%)としている.

図3では、固溶Cとそれに隣接するFe原子との間に、 Fe原子-Fe原子間と比較して電荷密度の高い領域が存在し ていることがわかる(図中に矢印で示した領域).これは、固 溶Cの存在により、Fe原子の周りの電子密度に変化が生じ ることを意味している.第一原理計算に基づき、各原子の価 電子数が算出されており、図3のC原子の価電子数は5.6で、 Cに最近接しているFe原子の価電子数は7.8であることが示 されている⁽³²⁾⁽³³⁾.これに対して、純Feおよび純Cの価電 子数は8.0および4.0である.これらのことより、固溶C周辺 ではFe原子からC原子に価電子が移行し、その結果、Fe 原子の価電子数が減少していることが明らかになった.

Feの活性溶解など金属の電気化学反応(酸化・還元反応) には、電子伝導を担うフェルミ準位近傍の価電子が関与して いる⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁴⁾.Feの価電子数が減少するということは、Feの 電気化学反応を担う電子の数が減少するということであり、 反応速度定数が小さくなることに相当している⁽⁴²⁾.電荷密 度分布に加え、Feの電子状態密度⁽³²⁾や仕事関数⁽⁴⁵⁾など、 鋼の電子構造に由来する様々な表面特性も固溶Cの存在に より変化することが報告されている.このような固溶Cに よるFeの電子構造の変化が、マルテンサイトの活性溶解を 抑制し、優れた耐孔食性をもたらす要因の一つであると考え られている.Cなどの軽元素は、遷移金属であるFeとは、 電気陰性度に大きな差異がある.しかも、侵入型の元素であ るため、置換型の元素に比べFe原子により近接できる.そ の結果、比較的少ない添加量でもFeの電子構造を大きく変 えることが可能で,うまく利用することで,耐食性を大きく 向上させることも可能であると思われる.

4. マルテンサイト鋼の耐食性と靱性の両立

(1) 焼戻しにともなう耐孔食性の変化

前節までに示したマルテンサイト鋼のように, Fe への固 溶Cの添加は、耐孔食性を向上する有効な手段の一つであ ることがわかってきた.しかし、固溶C濃度が過度に高い と靱性が低下する. そのため靱性と耐食性の両立は, 工学的 には重要な研究課題である.このような理由から,焼戻し処 理にともなう固溶C濃度の変化と、耐孔食性および靱性の 関係が系統的に解析されている⁽³⁰⁾.図4は、炭素鋼S45C を1123 K から水焼き入れした焼入れままマルテンサイト と、それを873Kで焼戻した焼戻しマルテンサイトについ て, NaCl を含有するホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)中で動 電位アノード分極曲線を測定した結果である(30).この際は, 23 mV min⁻¹で電位を貴な方向に掃引している. この図か ら,耐孔食性に及ぼす焼戻し時間の影響を把握することがで きる.鉄鋼材料では MnS などの介在物が起点となり孔食が 発生することが知られている⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾. このため,図4では, MnSを含有しない微小領域と MnSを含有する微小領域に ついて測定を実施し,孔食発生挙動を解析している.

図 4(a)は MnS を含有しない約 100 μm 四方の領域を電極 面として,500 mM NaCl を含有するホウ酸-ホウ酸塩緩衝 液中で測定した分極曲線である⁽³⁰⁾.ここでは,焼入れまま



 図4 焼入れままおよび焼戻しマルテンサイトの NaCl 含有ホ ウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)中での動電位マイクロア ノード分極曲線.(a) MnS を含有しない電極面を使用, NaCl 濃度:500 mM.(b) 一つの MnS を含有する電極 面を使用, NaCl 濃度:1 mM⁽³⁰⁾. マルテンサイト試料と1時間,10時間および15時間の焼戻 しを行った試料が比較されている.15時間焼戻し試料では, 0.05 V で孔食の発生による電流密度の上昇がみられる.こ れに対して,焼戻し時間が10時間以内の場合と焼入れまま の場合では,孔食発生に伴う電流密度の上昇はみられない. 1 V より貴な電位での電流密度の上昇は酸素発生によるもの である.この結果から,焼戻し時間が短い試料は,焼戻し時 間が長い試料と比較して耐孔食性に優れることがわかる.

図4(b)は長さ約15µmのMnSを一個のみ含む約100µm 四方の領域を電極面として、1mM NaClを含有するホウ酸-ホウ酸塩緩衝液中で測定した分極曲線である⁽³⁰⁾. MnS が存 在する場合は、比較的容易に孔食が発生するため、図4(a) よりも NaCl 濃度が低い溶液が使用されている. 試料として 焼入れままマルテンサイトと、0.1時間、1時間および10時 間の焼戻し処理を行ったものが用いられている. 10時間お よび1時間焼戻し試料では孔食発生にともなう電流密度の 上昇がみられ,孔食電位はそれぞれ-0.04 V および 0.42 V である.1時間焼戻し試料の方が10時間焼戻し試料より孔食 電位が貴であることから, MnS 起点での孔食の場合も, 短 時間の焼戻し処理が高耐食化には有効である.なお、いずれ の場合も、孔食は MnS を起点として発生したことが確認さ れている(30).興味深い点としては、焼戻し時間が短時間で ある0.1時間の場合には、MnSを含む電極面であっても孔食 が発生していないことである. さらに, 焼入れままの試料で も,孔食は発生していない.

図5は、図4(b)の分極曲線測定終了後に、0.1時間の焼戻



図 5 図 4(b)の0.1時間焼戻したマルテンサイト試料に含まれる MnS 介在物の,分極測定後の SEM 観察画像⁽³⁰⁾.

しを行った試料の MnS を SEM で観察した結果である⁽³⁰⁾. 拡大画像である図 5(b)の矢印の位置に, MnS/母相境界部が 溶解して形成された溝が存在している.鉄鋼材料の孔食は, 介在物/母相の境界部に形成した溝が起点となって生じ,母 相の活性溶解により成長することが知られている⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾. しかしながら,固溶 C 濃度が比較的高い0.1時間の焼戻し材 では,鋼の活性溶解の速度が低く,MnS の一部が溶解した としても,鋼母相の溶解は実質的に起こらず,孔食にはなら なかったものと考えられる.図4(b)に示した焼入れままマ ルテンサイト試料でも SEM 観察が実施されており,MnS/ 母相境界部には溝が形成されているが,孔食発生には至らな かったことが確認されている⁽³⁰⁾.

(2) 靱性と耐食性を両立する焼戻し条件

上述の実験結果に基づき, 靱性と耐孔食性を両立するため の熱処理の指針が提案されている⁽³⁰⁾. 図6は, 図4および 図5の解析に用いた炭素鋼 S45Cのマルテンサイト組織につ いて, 874 K で焼戻した際のビッカース硬さと孔食電位を整 理したものである⁽³⁰⁾. 孔食電位としては, MnS を含まない 微小領域(図4(a))と, 長さ約15 µm の MnS を一個のみ含 む領域(図4(b))での分極測定で得られた値を示している.

図6において、ビッカース硬さは0.1時間の焼戻し処理を 行うことで、630 Hv から 300 Hv まで大きく低下してい る.その後は焼戻しの時間と共に、硬さは緩やかに低下する. 10時間の焼戻しで、硬さが約 200 Hv となり、それよりも長 時間では、ほとんど変化しない、鉄鋼材料において、ビッカ ース硬さは靱性や引張強さなどの機械的特性と線形的な関係 にあることが知られており⁽⁴⁶⁾、図6 での硬さの低下はマル テンサイトの靱性が向上したことを意味している⁽³⁰⁾.ま た、マルテンサイト中の固溶 C 濃度も、ビッカース硬さと 線形な関係にあることが知られている⁽⁴⁶⁾.したがって、硬 さから固溶 C 濃度を推定することが可能であり、図6には 硬さから推定した固溶 C 濃度も示してある⁽³⁰⁾. 図6において, 孔食電位は, 焼戻し処理の時間に伴い低 下しており, 焼戻しによる固溶 C 濃度の低下は耐孔食性を 低下させることが理解される.しかし, 硬さが0.1時間の焼 戻しで大きく低下しているのに対し, 孔食電位が低下するの は,より長時間の焼戻しである.0.1時間の焼戻し試料は靱 性に優れ,しかも, MnS を含む領域においても優れた耐孔 食性を有していると判断される.0.1時間程度の短時間の焼 戻しにより, 耐孔食性と靱性を両立した炭素鋼を得ることが できるものと結論付けられる.硬さから推定した固溶 C の 濃度から,おおむね 0.1 mass%の固溶 C が確保されていれ ば,靱性を確保しつつ,介在物起点の孔食発生も抑制できる 可能性がある.このような短時間焼戻しが,ハイテン鋼など の実用鋼において,靱性と耐食性を両立する有効な手法の一 つであると考えられる.

5. C 以外の固溶元素に着目した鋼の高耐食化

(1) 固溶 N による耐食性の向上

固溶 C 以外の侵入型元素についても, 鋼の耐食性に対す る作用が研究されている.特に, 固溶 N は, 鉄鋼材料の高 耐食化に非常に効果的であることが明らかとなってい る⁽³³⁾⁽⁴⁷⁾.N は C と同様に侵入型として Fe 格子に固溶する 元素であり,マルテンサイト組織中に過飽和に存在すること が可能である.以下に, 固溶 N を添加した鉄鋼材料の腐食 挙動に着目した研究例を紹介する.

CまたはNを0.3 mass%添加したマルテンサイト鋼を用いて,固溶Cと固溶Nが腐食挙動におよぼす影響を比較した研究が実施されている⁽³³⁾.図7はCまたはNを0.3 mass%添加したマルテンサイト鋼と,CおよびNを含有しない鋼(図中では"C・N無添加"と記載)について,ホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH8.0)中での動電位アノード分極曲線を測定した結果である⁽³³⁾.この際は,23 mV min⁻¹で電位を貴な方向に掃引している.CおよびN添加鋼については,金属組織中に炭化物や窒化物は存在せず,添加されたCとN



図6 マルテンサイトの焼戻し時間に対するビッカース硬さ および孔食電位の変化⁽³⁰⁾.



 図7 0.3 mass%固溶C添加鋼, 0.3 mass%固溶N添加鋼, およびC・N無添加鋼のホウ酸-ホウ酸塩緩衝液(pH 8.0)中での動電位アノード分極曲線⁽³³⁾.

はすべて固溶Cおよび固溶Nとして鋼中に存在しているこ とが確認されている(33). すべての試料で, -0.8 Vから -0.3 V での電位域にて活性溶解にともなう電流密度の上昇 がみられる.この際の電流密度の最大値を比較すると、N および C 添加鋼は、C・N 無添加鋼と比較しておよそ一桁低 い. これは、固溶Cおよび固溶Nが鋼の活性溶解を抑制す ることを意味している. 0.3 V より貴な電位域では活性態-不働態遷移がみられる.不働態維持電流密度に着目すると, (低)N 添加鋼<C 添加鋼<N・C 無添加鋼(高)の順である. この結果から、固溶Cおよび固溶Nは、どちらも活性態域 だけでなく不働熊域においても鋼の耐食性を向上させる効果 があることがわかる.特に不働態域での耐食性向上に関して は、固溶Nの方が固溶Cよりも効果的である.このような 固溶Nによる高耐食化には、1)N添加にともなうFeの電 子構造の変化と、2)Nの溶解イオン種による腐食抑制の二 つの作用が寄与していると推定される(33).次節では、上記 の二つの観点それぞれについて関連する研究事例を紹介する.

ところで、CとNに加え、BもFe格子中に侵入型に固溶 する可能性のある元素である⁽⁴⁸⁾.しかしながら、BはCや Nと比較してFeへの固溶度が低く、Bの添加は局部腐食の 起点となるホウ化物(Fe₂Bなど)の形成を引き起こすことか ら、耐食性を低下させる場合があることが報告されてい る⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾.

(2) 固溶 N による鋼の電子構造の変化

固溶 N の添加にともなう鋼の高耐食化には、N による Fe の電子構造の変化が関連していると考えられており、第一原 理計算に基づく N 添加マルテンサイト鋼の電子構造の解析 が実施されている⁽³³⁾.図8はマルテンサイトと同じ bct 型 の Fe バルク相を模擬したモデルを用い、固溶 N を含む格子 面での電荷密度分布を解析した結果である⁽³³⁾.図3に記載 の固溶 C 含有マルテンサイトの場合と同様の計算条件が用 いられており、固溶 N 濃度は 5.88 at%(1.54 mass%)である.

図8より、固溶Nを含有するマルテンサイトにおいて も、固溶N原子とそれに隣接するFe原子との間に、電荷密

Fe

度が比較的高い領域が存在することがわかる.これは,図3 に示した固溶Cを含有するマルテンサイトの場合と同じ傾 向である.さらに,図8中のN原子の価電子数は通常のN の価電子数である5.0より1.6大きい6.6である.また,Nに 最近接しているFe原子の価電子数は純Feの価電子数であ る8.0より0.2小さい7.8であると算出されている⁽³³⁾.固溶C の場合と同様に,固溶Nを添加した場合もFeからNに価 電子が移行することで,電気化学反応を担うFeの価電子数 が減少する.このように,固溶Nにおいても,Feの電子構 造の変化が,N添加鋼の優れた耐食性をもたらす要因の一 つであることが最近の研究により解明されている.

(3) N の溶解イオン種の影響

固溶N添加にともなう鋼の耐食性の向上には、Nの溶解 イオン種も影響をおよぼしていると考えられている(33)(47). 図9はN-H₂O系について計算された電位-pH図であ る⁽³³⁾.図中に斜線で示した中性付近の pH 領域では,電位 によって NH[‡], NO⁵, および NO⁵ の異なるイオンが安定 であることがわかる. すなわち, 固溶Nが腐食反応にとも なって水溶液中に溶け出した場合、電位に応じてこれら三種 類のイオンのいずれかが生成すると考えられる. 鋼中のN が溶液中に溶け出すことで、NH[‡], NO₂, および NO₃ とい ったイオン種が形成されることは広く知られており、溶液の ラマン分光分析⁽⁵¹⁾や吸光光度分析⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾により、それらの イオン種の存在が確認されている.馬場らは、固溶Nを0.7 mass%含むオーステナイト系ステンレス鋼について, NaCl 含有溶液中にて72時間定電位分極を実施し、その後の溶液 中の NH_4^+ , NO_2^- , および NO_3^- 量を吸光光度法により定量化 している(53).その結果,鋼の溶解に伴って上記三種類のイ オンが溶液中に形成し、分極電位が卑であるほどNH4の生 成量が、分極電位が貴であるほど NO3 の生成量が多くなる ことを報告している(53).

図10は、NH4, NO₂ および NO₃ について, 鋼の耐食性 におよぼす影響を解析した結果である⁽³³⁾. この図は, 純 Fe 試料について定電位分極測定を行った結果である⁽³³⁾. 測定

図8 N添加鋼中の固溶Nを含む格子面での電荷密度分布⁽³³⁾.



図 9 N-H₂O 系の電位-pH 図(溶解イオン種の濃度を 1 mol/kg として計算)⁽³³⁾.

Fe



図10 Fe 試料を 100 mM NaNO₃ 添加ホウ酸-ホウ酸塩緩衝液 (pH 8.0)中で定電位分極した際のアノード電流密度の 経時変化.分極電位:(a) 0.5 V,(b) 0.0 V,および(c) -0.5 V⁽³³⁾.

には 100 mM NaNO₃ を添加したホウ酸-ホウ酸塩緩衝液お よび NaNO₃ 無添加のホウ酸-ホウ酸塩緩衝液の二種類の溶 液を使用している.それらの溶液中で純 Fe を 0.5 V, 0.0 V および – 0.5 V に定電位分極した際のアノード電流密度の経 時変化を解析している.図9に示す N-H₂O 系の電位-pH 図 において、0.5 V, 0.0 V および – 0.5 V は、それぞれ NO₃ 、NO₂ および NH⁴ の安定域である.すなわち、溶液に添加 した NaNO₃ は、0.5 V では NO₃ として、0.0 V では NO₂ として、-0.5 V では NH⁴ として電極面直上の溶液中に存 在することになる.

図10(a)は、0.5 V に定電位分極した際のアノード電流密 度の経時変化である. NaNO₃ 無添加溶液では電流密度が時 間経過とともに低下するのに対して、NO₃ が存在すると、 分極開始からおよそ 4×10³秒経過した後に孔食発生に伴う 電流密度の上昇がみられる. このように、NO₃ は鉄鋼材料 において孔食の発生を誘発する場合があり⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾、耐食性を 低下させると考えられる. 一方で、図10(b)の 0.0 V に分極 した場合には、NaNO₃ 添加溶液中では NO₂ が形成してい ると考えられる. そして、アノード電流密度は NaNO₃ 添加

溶液の方が無添加溶液中よりも低い. この際の分極前後の試 料表面観察も実施されており、NaNO3 添加溶液中で分極し た試料表面では NaNO3 無添加溶液で分極した試料表面に比 較して腐食の発生が抑制されることが報告されている(33). 試料表面での腐食の発生が抑制されていたことからも, NO₂は Fe のアノード反応を抑制すると判断される.図10 (c)の-0.5 V に分極した場合には、NaNO₃ 添加溶液中では NH4 が形成していると考えられる. そして, アノード電流 密度は NaNO₃ 添加溶液中の方が無添加溶液中よりも低い. すなわち,NH⁴ もまた Fe のアノード反応を抑制すると判 断される.このように、Nの溶解イオン種のうちNH₄と NO₂ は鋼の耐食性の向上に効果的である⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾. Mustafa らや Ali らは、pH が4.5よりアルカリ側の環境にて、NO₂ は炭素鋼の腐食を抑制する作用を有すると報告してい る⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾. また, Aoyama らは, 1 M NaCl 溶液中で Type 316L ステンレス鋼の活性溶解が NH4 により抑制されるこ とを明らかにしている⁽⁵⁸⁾.以上のように、N 添加鋼の優れ た耐食性には、NH[‡] あるいは NO⁵ の防食作用も深く関与 していると考えられる.このように、NやCなどの軽元素 は、鋼中から水溶液中に溶解した際に、H2O分子と反応し、 NH⁺ や CO³⁻ などのイオン種になる. したがって, これら イオンが鋼表面で生成する際に、溶液中にあらかじめ添加し ておいたインヒビター(腐食抑制)と反応させ,さらに高い防 食効果を発揮させるなどの新技術の開発も考えられる. 溶液 反応や界面反応の観点から、軽元素の役割に着目することも 興味深い研究である.

6. 鋼への固溶元素添加に向けた表面処理

以上のように鉄鋼材料中に固溶 C や固溶 N を添加するこ とで,耐食性を向上できることが明らかとなってきており, このような固溶 C や固溶 N を鋼に効果的に添加するための 表面処理技術にも注目が集まっている.

固溶Cに関しては、ガス浸炭を行うことで鋼表面へ過飽 和に添加できることが知られている⁽³⁴⁾⁻⁽³⁹⁾. Martinらは "Low-Temperature Colossal Supersaturation(LTCSS)"と 呼ばれる低温浸炭処理により、Type 316Lステンレス鋼表 面へ固溶Cを添加することに成功し、この処理を行うこと で 0.6 M NaCl中での孔食電位が未処理材のものよりも貴に 移行することを報告している⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾. さらに、Heuer らは Type 316Lステンレス鋼にガス浸炭を施すことで、0.6 M NaCl中での耐摩耗性および耐食性が向上することを報告し ている⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾.

また、固溶 N についても、プラズマ窒化などの表面処理 技術を利用することで鋼表面へ効果的に添加することが可能 である⁽⁴⁷⁾. Chiba らは、603 K で12時間、 $50 \text{ vol} \% \text{ N}_2$ - $50 \text{ vol} \% \text{ H}_2$ 環境下で SM490 炭素鋼表面にプラズマ窒化処理を 行うことで、鋼表面に N 固溶層を作製することに成功して いる⁽⁴⁷⁾. 図11はプラズマ窒化後の炭素鋼断面の光学顕微鏡 画像である⁽⁴⁷⁾. この事例では、プラズマ窒化を行うことで



図11 プラズマ窒化後の炭素鋼断面の光学顕微鏡画像(47).



Potential, E / V vs. Ag/AgCl (3.33 M KCl)

図12 プラズマ窒化後の炭素鋼およびプラズマ窒化していない炭素鋼の0.1 M Na₂SO₄ 中での動電位アノード分極曲線⁽⁴⁷⁾.

最表層に窒素化合物層(Fe₄N と Fe₁₆N₂ から構成される層) が形成され,その下に厚さ約 15 µm ほどの N 固溶層が形成 されている. N 固溶層中の N 濃度はおよそ 0.1 mass%であ る.図12はプラズマ窒化した炭素鋼とプラズマ窒化していな い炭素鋼に対して,pH を8.0に調節した 0.1 M Na₂SO₄ 中で 計測した動電位アノード分極曲線である⁽⁴⁷⁾.この際は,24 mV min⁻¹で電位を貴な方向に掃引している.プラズマ窒化 した炭素鋼では窒素化合物層と N 固溶層の分極曲線が別々 に測定されている.プラズマ窒化していない炭素鋼では電流 密度が一様に上昇する活性溶解の挙動がみられる.これに対 して,N 固溶層は不働態化しており,プラズマ窒化してい ない炭素鋼より格段に耐食性に優れることが明らかである. このように、ガス浸炭やプラズマ表面処理などの技術を用いることで、固溶元素を利用した鉄鋼材料の高耐食化を実現することが可能になってきている.今後のさらなる発展が期待される技術である.

7. おわりに

炭素鋼の金属組織は,機械的特性や耐食性など,鋼の様々 な特性と密接に結びついている.本稿では著者らの研究を中 心に,特に C や N などの固溶元素を含有するマルテンサイ トに焦点を当てながら,金属組織と腐食挙動との関係に関す る研究を概観した.一般的に,鉄鋼材料を高耐食化するため に Cr, Mo などのレアメタルを用いた高合金化や,鋼の高 純度化などの手法が用いられる場合が多い.しかし,それら の高耐食化技術には資源の消費や製造コストの面で課題があ るのが現状である.一方,C や N などは資源量の豊富ない わゆるユビキタス元素である.これらの元素を利用して鋼の 高耐食化を実現することができれば,省資源で低コストな耐 食鋼の開発も可能であると考えられる.

また、CやNに限らず鉄鋼材料へ添加することのできる 固溶元素の種類や組み合わせは無数に存在する.今後は高耐 食化に有効な新たな固溶元素や相乗効果を見出すことも重要 であると考えられる.本稿で紹介したように、第一原理計算 などの計算科学の手法を用いれば、実験に基づく材料作製と 比較して短時間かつ効率的に、添加元素が鋼の電子物性や耐 食性におよぼす影響を解析できる.さらに、それらの計算科 学の手法では、現在は存在しない未知な合金系も候補に入れ た幅広い解析を行うことも可能である.将来的には、そのよ うな計算科学を腐食科学に効果的に取り入れた、新規高耐食 鋼開発に向けた研究展開が期待される.

文 献

- (1) G. S. Frankel: J. Electrochem. Soc., 145(1998), 2186–2198.
- (2) H. H. Strehblow: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice (2nd. Ed., Revised and Expanded), ed. by P. Marcus, Marcel Dekker, New York, (2002), 243.
- (3) Z. A. Foroulis and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 522–528.
- (4) N. D. Tomashov: Theory of Corrosion and Protection of Metals, Macmil-lan, New York, (1966), 515.
- (5) H. J. Cleary and N. D. Greene: Corros. Sci., 9(1969), 3–13.
- (6) J. Sanchez, J. Fullea, C. Andrade, J. J. Gaitero and A. Porro: Corros. Sci., **50**(2008), 1820–1824
- (7) X. Hao, J. Dong, I.-I. N. Etim, J. Wei and W. Ke: Corros. Sci., 110(2016), 296–304.
- (8) S. Xiang, Y. He, W. Shi, X. Ji, Y. Tan, J. Liu and R. G. Ballinger: Corros. Sci., 141 (2018), 221–229.
- (9) P. Guo, E. C. La Plante, B. Wang, X. Chen, M. Balonis, M. Bauchy and G. Sant: Sci. Rep., 8(2018), 7990.
- (10) M. A. Hafeez, A. Inam, M. Ul Hassan, M. A. Umer, M. Usman and A. Hanif: Crystals, 10(2020), 265.
- (11) V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina and H. Berns: Acta Mater., 56 (2008), 5071–5082.
- (12) W. Lv, W. Jin, L. Yan, X. Pang, H. Yang and K. Gao: Appl. Surf. Sci., 471(2019), 425–434.

- (13) H. Ma, L. Wu, C. Liu, M. Liu, C. Wang, D. Li, X.-Q. Chen, J. Dong and W. Ke: Acta Mater., 183(2020), 377-389.
- (14) M. Kadowaki, I. Muto, K. Takahashi, T. Doi, H. Masuda, H. Katayama, K. Kawano, Y. Sugawara, and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 166 (2019), C345-C351.
- (15) T. Suter and H. Böhni: Electrochim. Acta, 42(1997), 3275-3280.
- (16) T. Suter, E. G. Webb, H. Böhni and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., 148(2001), B174-B185.
- (17) E. G. Webb and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., 149(2002), B272-B279.
- (18) E. G. Webb and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **149**(2002), B280-B285.
- (19) E. G. Webb and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., 149(2002), B286-B295.
- (20) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C439-C444.
- (21) I. Muto, D. Ito and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 156(2009), C55-C61.
- (22) J. Shinozaki, I. Muto, T. Omura, M. Numata and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 158(2011), C302-C309.
- (23) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 159(2012), C341-C350.
- (24) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 160(2013), C511-C520.
- (25) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Mater. Trans., 55 (2014), 857-860.
- (26) 武藤 泉,千葉亜耶,東城雅之,菅原 優,原 信義:鉄と 鋼, **105**(2019), 207-214.
- (27) M. Kadowaki, I. Muto, H. Katayama, H. Masuda, Y. Sugawara and N. Hara: Corros. Sci., 154(2019), 159-177.
- (28) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, K. Kawano and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 164(2017), C261-C268.
- (29) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, K. Kawano and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 164 (2017), C962-C972.
- (30) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, K. Kawano and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 165 (2018), C711-C721.
- (31) 門脇万里子,武藤泉,菅原優,原 信義:材料と環境, **67**(2018), 497–501.
- (32) M. Kadowaki, A. Saengdeejing, I. Muto, Y. Chen, H. Masuda, H. Katayama, T. Doi, K. Kawano, H. Miura, Y. Sugawara and N. Hara: Corros. Sci., 163(2020), 108251.
- (33) M. Kadowaki, A. Saengdeejing, I. Muto, Y.Chen, G. S. Frankel, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 167 (2020), 081503.
- (34) F. J. Martin, E. J. Lemieux, T. M. Newbauer, R. A. Bayles, P. M. Natishan, H. Kahn, G. M. Michal, F. Ernst and A. H. Heuer: Electrochem. Solid State Lett., 10(2007), C76-C78.
- (35) F. J. Martin, P. M. Natishan, E. J. Lemieux, T. M. Newbauer, R. J. Rayne, R. A. Bayles, H. Kahn, G. M. Michal, F. Ernst and A. H. Heuer: Metall. Mater. Trans. A, 40(2009), 1805–1810.
- (36) Y. Sun: Surf. Coat. Technol., 204(2010), 2789–2796.
- (37) Y. Sun: Corros. Sci., 52 (2010), 2661-2670.
- (38) A. H. Heuer, H. Kahn, L. J. O'Donell, F. Ernst, G. M. Michal, R. J. Rayne, F. J. Martin and P. M. Natishan: Electrochem. Solid-State Lett., 13(2010), C37-C39.
- (39) A. H. Heuer, H. Kahn, F. Ernst, G. M. Michal, D. B. Hovis, R. J. Rayne, F. J. Martin and P. M. Natishan: Acta Mater., 60 (2012), 716-725.
- (40) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 162(2015), C270-C278.
- (41) Y. Sugawara, W. Inoue, I. Muto and N. Hara: J. Electrochem.

Soc., 165(2018), C441-C449.

- (42) A. J. Bard and L. R. Faulkner: Electrochemical Method, Fundamentals and Applications Second Edition, John Wiley & Sons, New York, (2001), 124-130.
- (43) P. C. Searson, P. V. Nagarkar and R. M. Latanision: Int. J. Hydrog. Energy, **14**(1989), 131–136.
- (44) L. M. C. Pinto, P. Quaino, E.Santos and W. Schmickler: Chem-PhysChem, 15 (2014), 132–138.
- (45) A. Chiba, M. Koyama, E. Akiyama and T. Nishimura: J. Electrochem. Soc., 165 (2018), C19-C26.
- (46) B. Liščić, H. M. Tensi and W. Luty: Theory and Technology of Quenching, Springer-Verlag, Berlin (1992), 4-29.
- (47) A. Chiba, A. Nagataki and T. Nishimura: J. Electrochem. Soc., 164(2017), C17-C26.
- (48) M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter and H. Numakura: Comput. Mater. Sci., 124(2016), 249-258.
- (49) T. Y. Chen and Z. Szklarska-Smialowska: Corros. Sci., 28 (1988), 97-107.
- (50) T. Takei, M. Yabe, A. Ooi, E. Tada and A. Nishikata: J. Electrochem. Soc., 166(2019), C375-C381.
- (51) 大野平祐,田辺博義,酒井 彰,三澤俊平:材料と環境,47 (1998), 584-590.
- (52) 馬場晴雄,小玉俊明,字野秀樹,片田康行:材料と環境,50 (2001), 570-576.
- (53) 馬場晴雄, 片田康行, 木村秀夫:日本金属学会誌, 71(2007), 570 - 577
- (54) J. W. Congdon: Mater. Performance, 27 (1988), 34-38.
- (55) J. Leifer, P. E. Zapp and J. I. Mickalonis: Corrosion, 55(1999), 31-37.
- (56) C. M. Mustafa and S. M. Shahinoor Islam Dulal: Corrosion, 52 (1996), 16-22
- (57) M. R. Ali, C. M. Mustafa and M. Habib: J. Sci. Res., 1(2009), 82-91.
- (58) T. Aoyama, Y. Sugawara, I. Muto and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 166 (2019), C250-C260.

***** 門脇万里子

2021年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了 2021年4月- 現職

専門分野:腐食·防食学

◎鉄鋼材料など金属材料の水溶液腐食と高耐食化に関する研究に従事. ******



門脇万里子



菅原 優

原 信義