

応力下でのステンレス鋼の局部腐食発生

徳田 慎平*

1. はじめに

ステンレス鋼は我々の社会を支える重要な耐食材料である。ステンレス鋼の用途は、台所のシンクや調理器具のような我々に身近なものから、油井管や液化天然ガスの貯蔵タンク、原子力発電設備など多岐にわたる。ステンレス鋼は、その表面にCrを含有する酸化皮膜が生成することで優れた耐食性を示す。しかし、塩化物イオンを含む環境では、局部腐食が生じる場合があり、防食措置等の保守・維持管理には、年間約3600億円を要するとの試算もある⁽¹⁾。そのため、ステンレス鋼の耐局部腐食性を向上させ、構造物の長寿命化やメンテナンスコストの削減を実現することは、非常に重要な研究課題である。

ところで、応力は一般に腐食を促進する⁽²⁾。応力下では、局部腐食の一種である応力腐食割れが生じる場合がある。応力腐食割れは、特定の材料と環境の組合せで生じることが知られ、特に塩化物イオンを含む環境とオーステナイト系ステンレス鋼の組合せは、その典型例のひとつである。応力腐食割れは、材料・環境・応力の三因子が複雑に絡む現象であるため、その発生メカニズムに関しては未だ不明な点もあり、全容解明には至っていない。しかし、中性の塩化物環境では、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れは孔食(孔状の溶解であるピットを伴う腐食現象)を起点に生じる場合が多いことは広く認識されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。そのため、負荷応力下での耐孔食性の向上は、引いては耐応力腐食割れ性向上につながると予想される。

ステンレス鋼の孔食発生メカニズムに関しては長年精力的に研究されており、MnSに代表される硫化物系介在物はステンレス鋼の孔食発生起点になりやすいと広く認識されている⁽⁷⁾⁻⁽²³⁾。Alkireらは、MnSなどの硫化物系介在物が溶解

(アノード溶解)することで、 $S_2O_3^{2-}$ などの硫黄系の化学種が生成し、その濃度が臨界に達すると Cl^- との相乗作用により、鋼が脱不働態化、ピットが発生すると提唱している⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾。また、Chibaらは、SUS304を用いて微小な電極面を作製し3 MNaCl中で0.6 Vまで動電位分極を行ったところ、中性の塩化物環境において、MnS介在物を含まない電極面では孔食が発生しないことを報告している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。このように、中性の塩化物環境においては、介在物の溶解速度やその有無がステンレス鋼の耐孔食性を決定する主要な要因であるといえる。介在物の溶解速度はその組成に強く依存する⁽²⁴⁾。したがって、介在物の組成を制御し、中性の塩化物環境における介在物の溶解速度を小さくすることができれば、ステンレス鋼の耐孔食性を飛躍的に向上させることができると考えられる。

ステンレス鋼の孔食発生では、介在物の溶解速度に加えて、応力も重要な因子である。先行研究より、負荷応力下では、成長性ピットの発生が促進されることが報告されている⁽²⁵⁾⁻⁽²⁸⁾。応力下でのステンレス鋼の孔食発生に関する先行研究は、次章で紹介する。現在も応力下での腐食挙動に関する研究が数多く行われているが⁽²⁵⁾⁻⁽³⁷⁾、応力の影響に関する統一的なメカニズムは定まっていないように思われる。応力は金属表面の酸化皮膜を機械的に破壊することが知られているが、孔食発生過程における応力の役割は未解明な点があり、また負荷応力下での耐孔食性に優れた硫化物系介在物についても、これまであまり検討されていない。

本稿では、応力腐食割れ自体には言及しない。代わりに、著者らの研究を中心に⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、中性の塩化物環境におけるステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす応力の影響に関して、先行研究を概観する。それを踏まえ、負荷応力下においても耐孔食性に優れたステンレス鋼に関する研究を紹介する。

* 日本製鉄株式会社 技術開発本部鉄鋼研究所(〒293-8511 富津市新富20-1)
Pitting Corrosion of Stainless Steels under Applied Stress; Shimpei Tokuda (Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba)
Keywords: *pitting corrosion, stainless steels, applied stress, inclusion, spark plasma sintering, Titanium Carbosulfide*
2022年3月30日受理[doi:10.2320/materia.61.399]

2. ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす応力の影響

負荷応力下ではステンレス鋼の耐孔食性が低下することが報告されている^{(25)–(28)}。特に Suter らや Shimahashi らは、応力下での MnS 介在物の溶解挙動に着目し、孔食発生に及ぼす応力の影響を検討した⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。Suter らは、直径約 200 μm の微小領域における電気化学特性を測定するシステムを開発し、MnS 介在物を含むステンレス鋼に対して、無応力下および負荷応力下で動電位分極を行った⁽²⁵⁾。MnS 介在物の溶解形態に着目し、無応力下と比較して、応力下では MnS 介在物とステンレス鋼母相との境界に深い溝が生じ、溝内部では、pH の弱酸性化と Cl^- の濃縮が起こることを提唱している⁽²⁵⁾。Shimahashi らは、応力下で動電位分極を行ったところ、MnS 介在物自体にも微小なき裂が生じ、孔食電位が低下すると報告している⁽²⁶⁾。また、著者は、自然浸漬試験に着目し、孔食発生頻度に及ぼす応力の影響を定量的に評価した。図 1 に、無応力下および負荷応力下における鋭敏化 SUS304 の各露出面積での孔食発生頻度を示す⁽²⁹⁾。図 1 において、横軸は試料の露出面積、縦軸は 4 M MgCl_2 中に浸漬してから 24 h 以内に成長性ピットが発生したか否

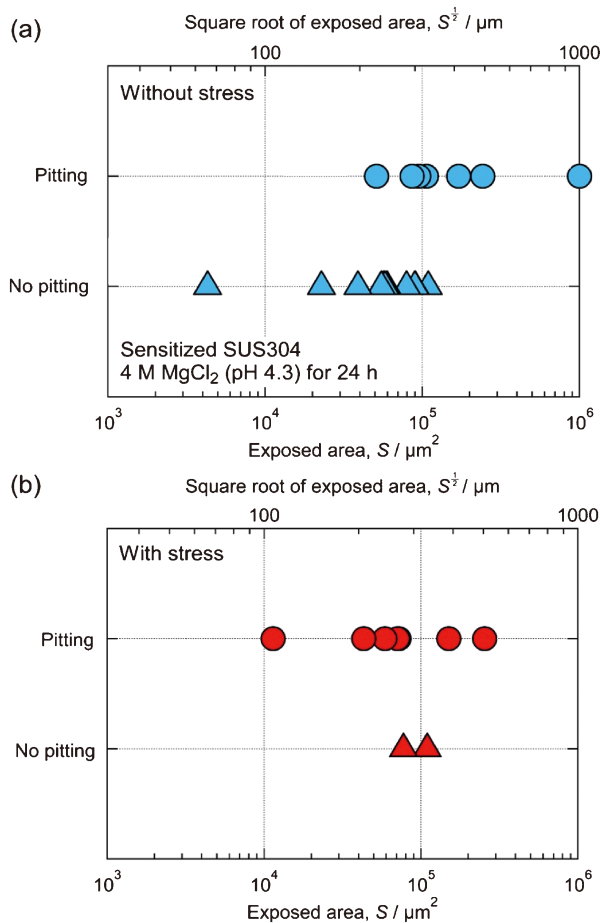


図 1 4 M MgCl_2 中での鋭敏化 SUS304 の孔食発生に及ぼす露出面積の影響：(a)無応力下、(b)応力下 (180 MPa)⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

かを示している。試料には鋭敏化処理を施した SUS304 を用いており、微小な硫化物系介在物が多数存在する。試料の露出面積を被覆により 100 μm 四方から 1 mm 四方と変化させることで、露出面内に存在する硫化物系介在物の数を変化させた。応力の負荷には、小型の引張試験片と水平式の小型引張機を使用した。負荷応力は引張応力とし、試料の 0.2% 耐力の 75% 程度の 180 MPa (弾性域) を大気中で負荷した。被覆した試料表面のゲージ部に小型のアクリルセルを固定し、4 M MgCl_2 溶液をセル内に導入し、応力を負荷した状態で実験を行った。図 1 に示すように、無応力下では、露出面積が小さくなると、孔食発生頻度が減少する。露出面積が 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ よりも大きいときには孔食が発生するが、それよりも小さい場合には、孔食発生は見られない。このように孔食が発生する臨界面積が存在し、無応力下では、臨界面積は 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ であった。ここで、試料表面には孔食起点が多数存在している。露出面内に孔食起点が内在する場合は孔食が発生しやすく、露出面積が十分に小さく、孔食起点を含まない場合には、孔食は発生しにくいと考えられる。したがって、孔食が発生する臨界面積は、孔食起点の一つだけを含んでおり、孔食起点の分布密度を反映した値であるといえる。この孔食発生の臨界面積 (226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$) は、試料の粒径 (88 μm) や介在物の分布密度 (面積 27 $\mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$ 当たり 1 個の介在物) よりも大きい。孔食発生の臨界面積 (226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$) よりも小さい露出面積にも鋭敏化粒界や介在物は確かに含まれることになるが、孔食は発生していない。したがって、すべての鋭敏化粒界や介在物が孔食起点になるわけではないと考えられる。

一方、応力を負荷した際には、無応力下で見られたような孔食発生の臨界面積は存在せず、露出面積が 107 $\mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ でも孔食が発生していることがわかる。孔食が発生する臨界面積は、孔食起点の分布密度を反映した値であることを考えると、無応力下と比較して、負荷応力下では孔食起点の分布密度が増加すると考えられる。無応力下では孔食が発生しにくい、負荷応力下では活性化し、孔食起点として働くものが存在すると示唆される。

孔食起点を把握するため、自然浸漬試験後の孔食の形態を観察すると、応力の有無に関わらず、孔食起点は鋭敏化粒界上の (Mn, Cr, Fe)S 介在物であると推定された。ステンレス鋼中の MnS 介在物では、Cr や Fe が固溶している場合が多く、ここでは (Mn, Cr, Fe)S 介在物と表記する。そこで、孔食起点となる粒界上の介在物の分布密度を解析し、図 1 の孔食発生の臨界面積と比較することで、応力の影響を定量評価した。試料の観察から、粒径は 88 μm 、介在物の分布密度は面積 27 $\mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$ 当たり 1 個であった。結晶粒を正六角形、粒界および介在物の大きさを 1 μm と仮定し、結晶粒と介在物を模式的に描画した。粒界と介在物が重なったものを粒界上の介在物とカウントすると、粒界上の介在物の分布密度は、面積 86 $\mu\text{m} \times 86 \mu\text{m}$ 当たり 1 個だと算出された。図 1 において、無応力下での孔食発生の臨界面積は 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ であるが、粒界上の硫

化物系介在物の分布密度(面積 $86 \mu\text{m} \times 86 \mu\text{m}$ 当たり)に介在物が1個)の値を用いると、約7個の粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含む計算になる。したがって、無応力下では、粒界上の介在物が孔食起点となる確率は1/7であり、全ての鋭敏化粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になるわけではないと考えられる。一方の負荷応力下では、試料の露出面積が約 $107 \mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ でも孔食が発生したが、露出面積が約 $107 \mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ 内には、粒界上の介在物が1.5個のみを含む計算になる。したがって、負荷応力下では、ほぼ全ての粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になると考えられる。無応力下と比較して、負荷応力下では粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になる確率が約4.7倍高くなり、孔食発生が促進されると結論付けられる。

3. 応力下での硫化物系介在物の溶解挙動

先述したとおり、中性の塩化物環境におけるステンレス鋼の孔食発生では、MnSなどの硫化物系介在物の溶解を発端とし、鋼の脱不働態化、ピットが発生する。したがって、粒界上の硫化物系介在物が孔食起点になる確率が応力下で高くなる要因として、硫化物系介在物もしくはステンレス鋼母相の溶解速度が応力下で上昇した可能性がある。

先行研究より、負荷応力下では、ステンレス鋼母相の溶解が促進されるとの報告がある⁽³²⁾⁻⁽³⁶⁾。Wuらは、SUS304に対して異なるレベルの弾性引張応力を与え、その塩化物環境中での腐食挙動を調査した⁽³⁶⁾。その結果、ピット近傍の応力集中によりステンレス鋼表面の不働態皮膜が局所的に破壊され、ピットの再不働態化が阻害されることで、応力により耐孔食性が低下すると提唱している。

硫化物系介在物の溶解も応力により加速されるとの報告もある。著者らは、応力下での硫化物系介在物の溶解挙動を解析するため、大型の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含むS添加ステンレス鋼に対して動電位分極を行った。図2(a)に、単一の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含む微小な電極面(約 $100 \mu\text{m}$ 四方)における $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中でのアノード分極曲線を示す⁽²⁹⁾。図2(a)において、約 0.2 V から 0.5 V (電位の表記はAg/AgCl, 3.33 M KCl 電極基準, 以下同様)の電位範囲で、(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解によるブロードな電流ピークが見られる⁽²⁰⁾⁽²⁵⁾。図2(b)に、無応力下および応力下における(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解の電気量を示す。溶解の電気量は、約 0.2 V から 0.5 V の電位範囲の電流ピークの電気量を算出した。図2(b)に示すように、無応力下と負荷応力下での(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解の電気量は、それぞれ $1.06, 2.52 \text{ C cm}^{-2}$ であり、負荷応力下で(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解量が増加すると考えられる。

また、図2(a)において腐食電位近傍のアノード域に着目すると、腐食電位の低下および電流値の上昇が確認される。従来は 0.2 V 付近が(Mn, Cr, Fe)Sの溶解の開始電位と考えられていたが、負荷応力下では、より低い電位でも(Mn, Cr, Fe)Sが溶解することを示唆している。腐食電位近傍で

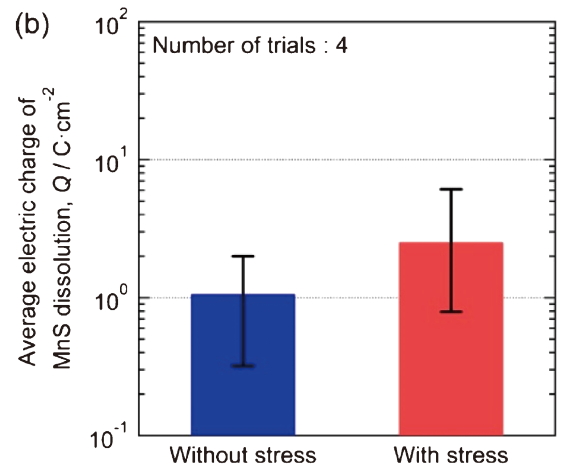
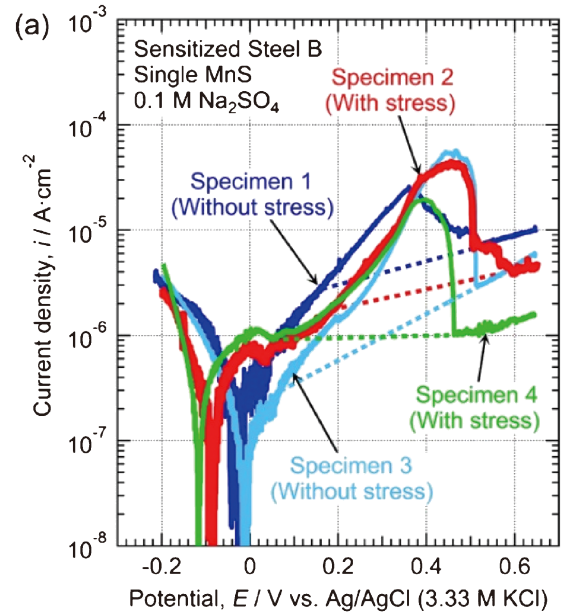


図2 (a)単一のMnSを含む電極面($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$)における $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中でのアノード分極曲線 (b)無応力下および応力下における(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解電気量⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

(Mn, Cr, Fe)Sの溶解が応力下で加速されたことは、図1の浸漬試験において粒界上の硫化物系介在物が孔食起点になる確率が応力下で高くなることと密接に関連していると考えられる。すなわち、応力下で(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解電位が卑化し、かつ溶解量が増加することで、ステンレス鋼が脱不働態化する環境が整いやすくなり、孔食発生が促進されたと考えられる。

4. 負荷応力下において耐食性に優れた硫化物系介在物の探索

硫化物系介在物の電気化学特性は、介在物の組成に強く依存する⁽²⁴⁾。硫化物系介在物の中でもCaSやMnSは、水溶液に溶解しやすく、ステンレス鋼の孔食起点になりやすいことが知られている⁽²⁴⁾。それに対して、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ やCrSなど

の表面に安定な酸化皮膜が生成する硫化物系介在物は、CaS や MnS 介在物よりも溶解が抑制され、孔食起点になりにくいと報告されている⁽²⁴⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。しかし、Ti₄C₂S₂ や CrS 介在物が、応力下でどのような溶解挙動を示すかは不明である。応力が負荷されると、機械的に表面酸化皮膜が破壊される可能性が考えられ、水溶液中で酸化皮膜が破壊され硫化物の新生面が露出すれば、活性溶解もしくは再不働態化することが予想される。そのどちらの挙動を示すかは、水溶液中での酸化皮膜の電気化学特性に依存するが、Ti₄C₂S₂ や CrS 介在物は、Ti や Cr の酸化物が水溶液中で安定なため、表面酸化皮膜が再生し、応力下においても耐食性に優れると予想される。本章では、酸化皮膜の安定性に焦点を当て、負荷応力下においても耐孔食性に優れた硫化物系介在物について解説する。

著者らは、粉末のボールミリングによるメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせることで、ステンレス鋼中の介在物を模擬した(Mn, Cr, Fe)S, Cr₂S₃, Ti₄C₂S₂の焼結体を作製し、応力下での溶解挙動を調査した。本稿では、これらの焼結体をバルク介在物と呼称する。放電プラズマ焼結は、パルス電流により粉末間にスパークやプラズマを発生させ、加圧焼結を行うもので、材料科学の多くの分野で利用

される有用な技術である^{(40)–(44)}。図3に、無応力下および応力下におけるバルク(Mn, Cr, Fe)S, Cr₂S₃, Ti₄C₂S₂の0.1 M MgCl₂中でのアノード分極曲線を示す⁽³⁰⁾。併せて図4に、Mn-S-MnS-H₂O系, Cr-S-CrS-H₂O系, およびTi-S-C-Ti₄C₂S₂-H₂O系の電位-pH図(可溶性化学種濃度: 1×10⁻³ mol/kg, 298 K)を示す⁽³⁰⁾。電位-pH図は、各固体やイオンが水溶液中でどの電位やpHの範囲で安定かを示す指標である。図3(a)に示すように、バルクの(Mn, Cr, Fe)S試料では、無応力下、応力下ともに腐食電位はおおよそ-0.5 Vであり、腐食電位から電流値が急激に上昇している。図4(a)に示すように、腐食電位である-0.5 Vは、電位-pH図上では腐食域であるMn²⁺の安定域に位置している。そのため、バルク(Mn, Cr, Fe)Sの表面の酸化皮膜は容易に溶解し、(Mn, Cr, Fe)Sの活性溶解が生じていると考えられる。応力の有無で比較すると、応力下で、腐食域である-0.3 Vから0 Vで電流値が増加しているのがわかる。応力下で表面酸化皮膜が破壊され硫化物の新生面が露出した際、電位が腐食域に位置しているため、酸化皮膜が再生せず、さらに応力により活性溶解速度が大きくなった可能性がある。

図3(b)のバルクCr₂S₃では、(Mn, Cr, Fe)Sよりも電流値が二桁程度小さい。バルクCr₂S₃の腐食電位はおおよそ

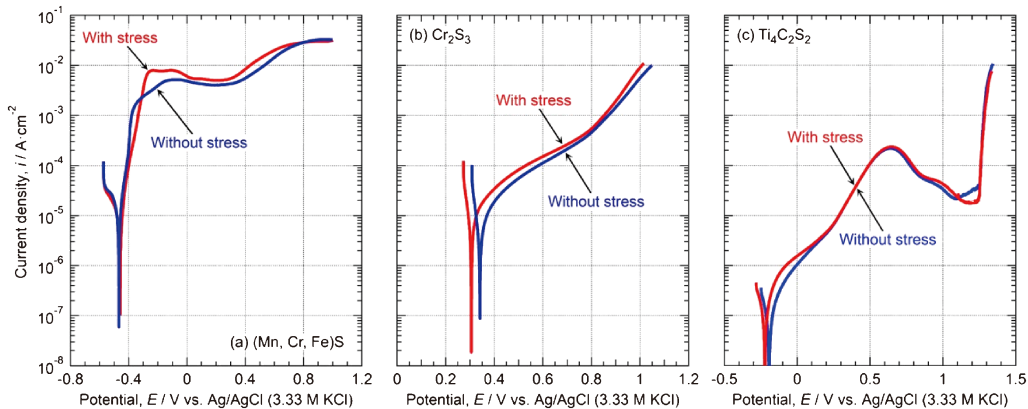


図3 無応力下および応力下における放電プラズマ焼結により作製した(a) (Mn, Cr, Fe)S, (b) Cr₂S₃, (c) Ti₄C₂S₂の0.1 M MgCl₂中でのアノード分極曲線⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

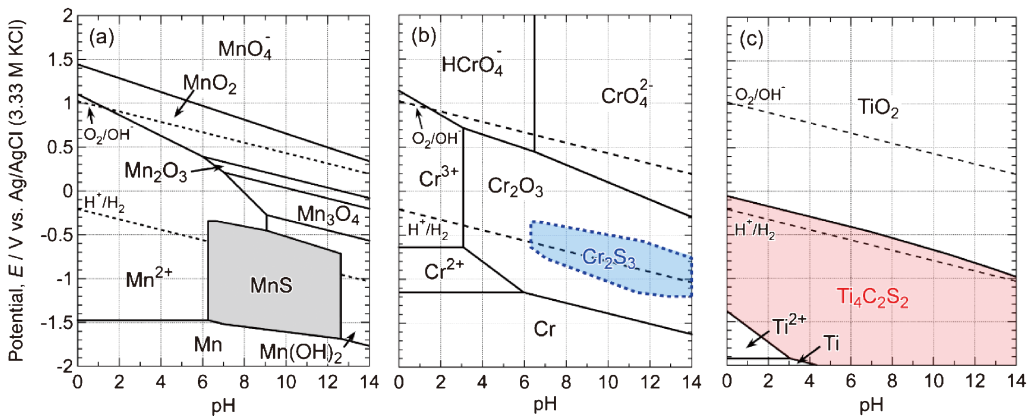


図4 (a) Mn-S-MnS-H₂O系, (b) Cr-S-Cr₂S₃-H₂O系, および (c) Ti-S-C-Ti₄C₂S₂-H₂O系の電位-pH図(可溶性化学種濃度: 1×10⁻³ mol/kg, 298 K)⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

0.3 V であり、 Cr_2O_3 の安定域に位置している。無応力下と比較して、負荷応力下では腐食電位が低下し、腐食電位付近の電流がわずかに増加しているが、電位の上昇とともに、応力による差も小さくなっている。腐食電位近傍では、応力により介在物表面の酸化皮膜が局部的に破壊され、硫化物が露出したことで電流値が増加したと推察される。しかし、電位が Cr_2O_3 の安定域に位置しているため、電位の上昇とともに露出した硫化物の新生面に酸化皮膜が形成され、応力による影響が小さくなったと考えられる。その後、0.7 V 付近で電流値の増加の傾きが大きくなり、応力により溶解がわずかに加速されている。図 4(b) の電位-pH 図では、0.7 V よりも高い電位は腐食域であり、0.7 V 以降の電位では酸化皮膜が溶解し過不動態溶解が起こっていると予想される。したがって、酸化物が溶液と接する不動態域では、応力の影響は小さく、硫化物が溶液と接触する過不動態域では、応力により溶解が加速されると考えられる。

バルクの $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ では、図 3(c) に示すように、腐食電位付近の電流がわずかに増加しているが、応力の有無で大きな違いは見られない。0.3 V からブロードな電流ピークが見られ、その後 1.2 V 付近で局部溶解による電流値の急激な上昇が見られる。分極曲線の電位範囲はすべて、図 4(c) の電位-pH 図上の TiO_2 の安定域に位置しており、0.3 V 付近からのブロードな電流ピークは、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の表面に TiO_2 皮膜が形成される反応の電流値を捉えていると考えられる。そのため、応力下においても硫化物表面が TiO_2 により保護され、溶解が抑制されたと考えられる。

以上より、バルク介在物の結果を整理すると、応力は 2 つの作用があると考えられる。作用 1：応力(弾性域)は皮膜を破壊し下地を露出させる効果と作用 2：応力は活性溶解を促進する効果である。作用 1 に関して、図 3(b), 3(c) に示すように、腐食電位近傍でわずかに応力により電流値が増加する。これは、応力により介在物表面の酸化皮膜が局部的に破壊され、硫化物が露出したことで電流値が増加したと推察される。また作用 2 に関して、図 3(a) のバルク (Mn, Cr, Fe) S において -0.3 V から 0 V の腐食域で電流値が増加し、また図 3(b) のバルク Cr_2S_3 では、0.7 V 以降の過不動態域で溶解が促進される。したがって、応力下では、酸化皮膜が破壊され硫化物が露出した際、試料の電位が腐食域に位置している場合は、活性溶解が起こり応力下で溶解が加速されると考えられる。一方、試料の電位が不動態域に位置している場合は、再不動態化するため、図 3(c) のバルク $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ のように応力の影響は小さいと考えられる。そのため、酸化物が熱力学的に安定な Cr_2S_3 や $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は、負荷応力下においても不動態化しやすく、応力の影響は小さいと考えられる。同様のことがステンレス鋼中の介在物でも考えられ、 Cr_2S_3 や $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物を含むステンレス鋼は負荷応力下においても耐孔食性が低下しにくく、負荷応力下での耐孔食性に優れると示唆される。

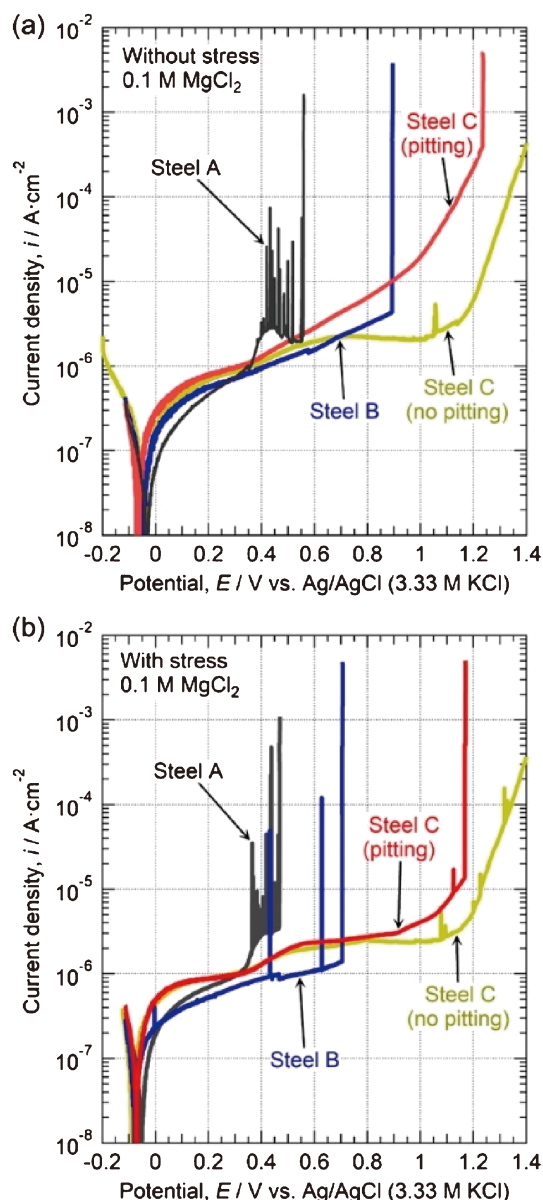


図 5 (Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物を含む SUS304 の 0.1 M MgCl_2 中でのアノード分極曲線 (a) 無応力下、(b) 応力下 (180 MPa)⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

5. 負荷応力下での耐孔食性に優れたステンレス鋼

そこで、実際に (Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物をそれぞれ含む三種類の SUS304 を作製し、耐孔食性を評価した。図 5 に、(Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物をそれぞれ含む SUS304 (S 濃度：約 0.02~0.03 mass %) の 0.1 M MgCl_2 中でのアノード分極曲線を示す。Steel A は Mn を 1.5% 程度含有し、(Mn, Cr, Fe)S が形成しており、Steel B は、Mn を添加せず、CrS が生成するように成分を調整している。また、Steel C は Ti を添加することで、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物が生成している。Steel A ((Mn, Cr, Fe)S 介在物) および Steel B (CrS 介在物) の場合、どの測定においても成長性ピットが生成した。一方、Steel C ($\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物) では、応力

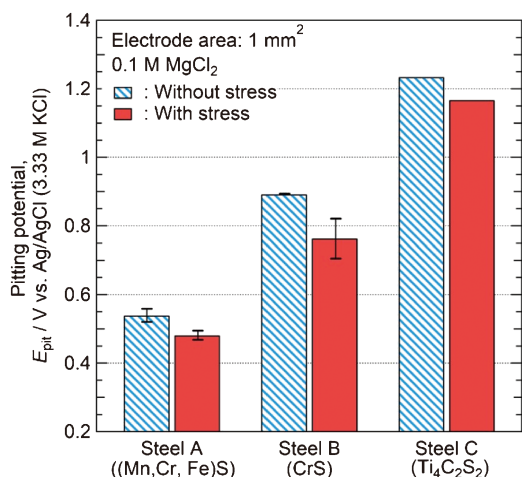


図6 無応力下および応力下における (Mn, Cr, Fe)S, CrS, Ti₄C₂S₂ 介在物を含む SUS304 の 0.1 M MgCl₂ 中での平均の孔食電位⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

の有無に関わらず、全3回の測定うち2回は、成長性ピットは発生せず、1回のみ成長性ピットが発生した。そのため、図5(a)および5(b)には、Steel Cの成長性ピットが発生した場合と発生しなかった場合の分極曲線をそれぞれ示している。図5に示すように、いずれの試料においても腐食電位は-0.1 V付近であり、不働態域を経る。その後、成長性ピットの生成に伴う電流値の上昇が見られる。この電流値が急激に上昇し、成長性ピットが生成する電位を孔食電位とし、各介在物の応力の有無での孔食電位を比較した。図6に、無応力下および応力下における Steel A~Cの平均の孔食電位を示す⁽³⁰⁾。エラーバーは、孔食電位のばらつきを示しており、Steel Cにおいては全測定のうち孔食が発生したのは1回のみであったため、エラーバーは付記していない。図6からわかるように、応力の有無に関わらず、孔食電位は(高)Steel C(Ti₄C₂S₂) > Steel B(CrS) > Steel A((Mn, Cr, Fe)S) (低)の順である。したがって、硫化物系介在物における耐孔食性は、応力の有無にかかわらず、(高)Ti₄C₂S₂ > CrS > (Mn, Cr, Fe)S (低)の順であることがわかる。無応力下、応力下ともに、溶解速度の低いCrSやTi₄C₂S₂は耐孔食性に優れていると結論付けられる。特にTi₄C₂S₂介在物を含むSteel Cは、応力下でも孔食電位が約1.2 Vと非常に高い電位であり、負荷応力下においても非常に優れた耐孔食性を示すことが確認できる。

ステンレス鋼の硫化物系介在物起点の孔食における応力の役割を解析するため、各試料の無応力下および負荷応力下のアノード分極挙動を比較した。(Mn, Cr, Fe)Sを含むSteel Aでは、0.3 V付近から介在物の溶解に伴う電流ピークが見られた後、成長性ピットが発生しており、負荷応力下では孔食電位が低下する。電位-pH図を見ると、Mn²⁺の安定域を経由して孔食が発生しており、図3(a)に示すように応力下で(Mn, Cr, Fe)Sの溶解が加速された結果、孔食電位が低下したと考えられる。Steel B(CrS介在物)では、Steel A

((Mn, Cr, Fe)S介在物)の場合とは異なり、介在物の溶解に伴う明確な電流ピークは見られない。孔食電位は無応力下では0.89 V、負荷応力下では0.76 Vと、負荷応力下で孔食電位の低下が見られる。図3のバルク介在物の結果から、0.7 V付近でCr₂O₃の過不働態溶解が開始するが、CrS介在物を起点とする孔食は、介在物表面の酸化皮膜が不安定である過不働態域で発生している。図3(b)に示すように、応力によりCr₂O₃の過不働態溶解が加速された結果、孔食発生が促進されたと考えられる。Steel C(Ti₄C₂S₂介在物)では、無応力下および負荷応力下のそれぞれ3回測定を行ったが、孔食発生は一度しか確認されなかった。そのため、Ti₄C₂S₂介在物を含むステンレス鋼は、負荷応力下でも耐孔食性が低下しにくいことがわかる。図5の分極範囲はすべてTiO₂安定域に位置しており、応力下においても介在物表面がTiO₂により保護され、優れた耐孔食性を有していると考えられる。したがって、介在物の酸化皮膜の熱力学的安定性を向上させることで、負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性を飛躍的に向上させることができると結論付けられる。同様に、ステンレス鋼中の硫化物系介在物を酸硫化物に改質することで、負荷応力下においても耐孔食性が向上することが報告されている⁽³¹⁾。負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性を向上させるうえで、介在物の酸化皮膜の安定性に着目することは、非常に有望な研究手法であるといえる。

6. おわりに

ステンレス鋼の孔食発生においては、鋼中の介在物の溶解速度が耐孔食性に大きく影響する。本稿では、著者らの研究を中心に、負荷応力下でのステンレス鋼の孔食発生頻度の定量評価に関する取組みや負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性向上に関するシーズについて概観した。金属材料の腐食挙動に及ぼす応力の影響を詳細に解析することは、材料の長寿命化や構造材の寿命予測の高精度化を実現する上で欠かすことはできず、学術的にも工学的にも非常に重要な研究課題である。腐食現象は電気化学反応であり、負荷応力下での腐食挙動解析には、電気化学測定が必要不可欠であるが、腐食挙動に及ぼす応力の影響を電気化学シグナルとして捉えることは困難な場合もある。最近では、腐食防食学の分野においても、第一原理計算などの計算科学的なアプローチを用いて、金属材料の腐食メカニズム解明を試みる研究が精力的に行われている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。将来的には実験と計算科学の両面から、腐食に及ぼす応力の影響解明に取組むことが必要であり、今後の新規高耐食材料の開発に向けた研究の発展が期待される。

文 献

- (1) 腐食コスト調査委員会: Zairyo-to-Kankyo, **69**(2020), 281-326.
- (2) A.J. Sedriks: Corrosion of Stainless Steels, Second edition,

- John Wiley & Sons, New York, (1996).
- (3) M. Shiwa, H. Masuda, H. Yamawaki, K. Ito and M. Enoki: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 285–289.
 - (4) H. Masuda: *Corros. Sci.*, **49**(2007), 120–129.
 - (5) A. Turnbull, D.A. Horner and B.J. Connolly: *Eng. Fract. Mech.*, **76**(2009), 633–640.
 - (6) M. Cerit, K. Genel and S. Eksi: *Eng. Fail. Anal.*, **16**(2009), 2467–2472.
 - (7) C. Garcia, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin and F. Martin: *Corros. Sci.*, **50**(2008), 2390–2397.
 - (8) C.-Q. Cheng, L.-I. Klinkenberg, Y. Ise, J. Zhao, E. Tada and A. Nishikata: *Corros. Sci.*, **118**(2017), 217–226.
 - (9) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer: *Corros. Sci.*, **9**(1969), 123–125.
 - (10) G.S. Eklund: *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 467–473.
 - (11) G. Wranglen: *Corros. Sci.*, **14**(1974), 331–349.
 - (12) C.S. Brossia and R.G. Kelly: *Corros. Sci.*, **40**(1998), 1851–1871.
 - (13) R.S. Lillard, M.A. Kashfipour and W. Niu: *J. Electrochem. Soc.*, **163**(2016), C440–C451.
 - (14) I. Muto, Y. Izumiya and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2007), C439–C444.
 - (15) J.O. Park, M. Verhoff and R.C. Alkire: *Electrochim. Acta*, **42**(1997), 3281–3291.
 - (16) S.E. Lott and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989), 973–979.
 - (17) E.G. Webb, T. Suter and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001), B186–B195.
 - (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) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2012), C341–C350.
 - (21) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2013), C511–C520.
 - (22) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 857–860.
 - (23) A. Ooi, Y. Ise, E. Tada and A. Nishikata: *Mater. Trans.*, (2021), C-M2020869.
 - (24) P. Marcus: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edit, CRC press, Boca Raton, (2012).
 - (25) T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001), B174–B185.
 - (26) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **161**(2014), C494–C500.
 - (27) F.A. Almuaili, S.A. McDonald, P.J. Withers, A.B. Cook and D.L. Engelberg: *Corros. Sci.*, **125**(2017), 12–19.
 - (28) L. Guan, B. Zhang, J. Wang, E.-H. Han and W. Ke: *Corros. Sci.*, **93**(2015), 80–89.
 - (29) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **167**(2020), 108506.
 - (30) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **183**(2021), 109312.
 - (31) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Mater. Trans.*, **63**(2022), 265–268.
 - (32) N. F. Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson and D. Thierry: *J. Electrochem. Soc.*, **162**(2015), C465–C472.
 - (33) A. Nazarov, V. Vivier, D. Thierry, F. Vucko and B. Tribollet: *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2017), C66–C74.
 - (34) M. Breimesser, S. Ritter, H. Seifert, S. Virtanen and T. Suter: *Corros. Sci.*, **55**(2012), 126–132.
 - (35) M. Breimesser, S. Ritter, H. Seifert, T. Suter and S. Virtanen: *Corros. Sci.*, **63**(2012), 129–139.
 - (36) G. Wu and P.M. Singh: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), C209–C216.
 - (37) K. Wu, F. Briffod, K. Ito, I. Shinozaki, P. Chivavibul and M. Enoki: *Mater. Trans.*, **60**(2019), 2151–2159.
 - (38) I. Muto, S. Kurokawa and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **156**(2009), C395–C399.
 - (39) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2013), C262–C269.
 - (40) C. Bourgès, T. Barbier, G. Guélou, P. Vaqueiro, A.V. Powell, O.I. Lebedev, N. Barrier, Y. Kinemuchi and E. Guilmeau: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**(2016), 1183–1189.
 - (41) Y.Q. Yu, B.P. Zhang, Z.H. Ge, P.P. Shang and Y.X. Chen: *Mater. Chem. Phys.*, **131**(2011), 216–222.
 - (42) M. Omori: *Mater. Sci. Eng. A.*, **287**(2000), 183–188.
 - (43) M. Nishimoto, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 196–198.
 - (44) H. Saito, I. Muto and Y. Sugawara: *Mater. Trans.*, **61**(2020), 2248–2251.
 - (45) M. Kadowaki, A. Saengdeejingb, I. Muto, Y. Chen, H. Masuda, H. Katayama, T. Doi, K. Kawano, H. Miura, Yu. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **163**(2020), 108251.
 - (46) M. Liu, Y. Jin, C. Leygraf and J. Pan: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), C3124–C3130.



徳田慎平

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2021年3月 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：材料工学，腐食防食学
 ◎現在は Zn 系めっき鋼板の耐食性向上に関する研究に
 従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★