



鉄の歴史

戦後復興・発展期における我が国鉄鋼製造技術史—学術編 耐食鋼の進歩とそれを支えた科学

岡田秀彌

日本パーカライジング(株) 顧問

Hideya Okada

How Corrosion Resistant Steels Have Been Developed
with Advancements in Corrosion Science

1 はじめに

耐食鋼の進歩、発展について基礎的事象と開発の関連に注目しながら、その大要を述べる。耐食鋼の範囲としては、低合金鋼とステンレス鋼を考える。ステンレス鋼については最近Material Performance¹⁾に基礎的観点より局部腐食をいかに防ぐかについて述べたので、それを参照して載きたい。広い意味では耐食鋼の中に表面処理鋼板も入るが、本来の耐食鋼の意味とは少し異なるので、今回は省く。また低合金鋼の水素脆性割れの問題もきっかけが腐食反応であるという意味で耐食鋼の一部に含まれるが、水素脆性自体膨大な学問体系を有しているので、別途検討すべきである。

また副題の“耐食鋼の進歩を支えた科学”についてであるが、元来耐食というのは腐食反応をいかに材料自身で抑えるかという事であり、腐食反応そのものは化学反応、狭義には電気化学反応であるので、支えた科学の中心は電気化学である。その点、他の材料分野とは多少趣きを異にしている。外界・環境と材料との関係において問題を捉え、それをいかに抑えるかに解決の鍵があり、勢い材料の表面をいかにコントロールするかが最重要の課題になる。従って、電気化学に次いで重要なのは表面分析の分野である。Auger、ESCAをはじめとする分析法は近時急速に発展し、単に材料の表面のみでなく、粒界問題等を含む界面現象にも多くの貢献を行ってきた。この表面分析法は電気化学と双璧をなし、耐食鋼の進歩発展を支えてきたものと思う。

2 低合金耐食鋼の進歩

低合金耐食鋼の大略をいえば、耐候性鋼(大気腐食に対して抵抗性のある鋼)、耐海水鋼(海水に対して抵抗性のある鋼)、耐硫酸露点腐食鋼(硫酸の露点腐食に対して強い鋼)、

耐構状腐食電溶鋼管(溶接部における構状腐食に抵抗性のある鋼)であるが²⁾、耐候性鋼以外はその進歩について簡単に触れるにとどめる。

2.1 耐海水鋼

米国で開発されたマリーナSteel³⁾が有力な材料として使用され、Cu(0.5)-Ni(0.5)-P(0.1)系で護岸用鋼矢板として成果を上げてきた。しかし0.1%もPを含むため溶接用として適さず、溶接用耐海水鋼の要望が高く、特にスプラッシュゾーン及び干満帯の腐食を防ぐ溶接用鋼が各社で検討された。

結論から先にいうと、要望された鋼は完成されたとは思えず、その間研究された数々の知見の一部が他の部門に活用された程度である。耐候性鋼³⁾が無塗装でメンテナンスフリーで半永久的に安定に存在しうるので、溶接用耐海水鋼は海岸及び海中で同様の事を望んでいた。しかしその計画は概ね挫折し、塗装は欠くべからざるものとなり、またスプラッシュゾーンにたいしてはTiその他の金属を被覆するという方法がとられている。何故耐候性鋼のような緻密な非晶質層(これについては後でのべる)が出来ないか、これが一番の問題点であるが、Cl⁻環境下では例えCuが入っていても、Fe(III)OOHが還元される時、非晶質を生成せず、結晶性マグネタイトを生成する。この事が海洋雰囲気では耐候性鋼のような成功をかちとれない一番の原因ではないかと思う。

2.2 耐硫酸露点腐食鋼、耐構状腐食鋼

耐硫酸露点腐食鋼については、鉄鋼各社でそれぞれ特徴ある鋼を提供している。この辺の事情については前記松島の本⁴⁾に詳しい。共通していえることはいずれもCuを含むことであり、Sとの関係は多少意見の違いが見られるが、Pは鋼全体の水素過電圧を下げるので、低い方が望ましい。

総じていえば、Cuの効果が重要で、何故という点では必ずしも明確になっていない。

耐腐蝕腐食鋼は電鍍管の溶接部が腐蝕する現象をいかに防ぐかという問題である。この原因は必ずしも明確ではないが、溶接部のSに帰因している事は多くの研究者で一致している。再析出するときのMnSの状態が原因になっていると思われ、Sulfide Formerの添加が有効といわれている。材料メーカーそれぞれに対策材を提供している。基本的にはMnSの状態をさらに詳細に検討する要ありと思う。

2.3 耐候性鋼

衆知のようにUS Steel社(現在は名前が変わっている)のコルテン鋼がその頂点にある。歴史的にみれば、銅を含む鋼を屋外に暴露すると、鋼の上に出来るさび層が腐食を抑え、年と共に腐食速度が減少する(図1参照)。これが耐候性鋼のはじまりと思われるが、多くの人に刮目されたのは、1960年国際金属腐食会議で発表されたUS SteelのUnpainted Steelのデータである³⁾。

Larabeeの永年にわたる地味で忍耐の要る仕事が実を結び、Cu、Pの添加を主とする低合金鋼は、4～5年経つと腐食速度がほとんどゼロに近くなるデータが発表された(図1参照)。腐食速度が殆どゼロになれば、さび層が落ちない限りペイントは不要な訳で、Unpainted Steelと名付けられた。この腐食速度がほとんどゼロに近いというのは、完全にゼロという意味ではなく、腐食は極く僅かながら進んでいるが、その場所ではまた新たな保護性さびが生成する事を意味している。即ち自己補修性を持つ鋼という事が出来る。外界のさびの要因を完全に遮断する保護さびではなく、少しの弱点部があってもそこに新たな保護性さびが出来るという性質のものと思う。

この腐食速度がほぼゼロに近くなる年月は環境によって少しずつ変わってくるが、山奥等でさびがほとんど進行しないという極端な条件を除き、3～5年である。

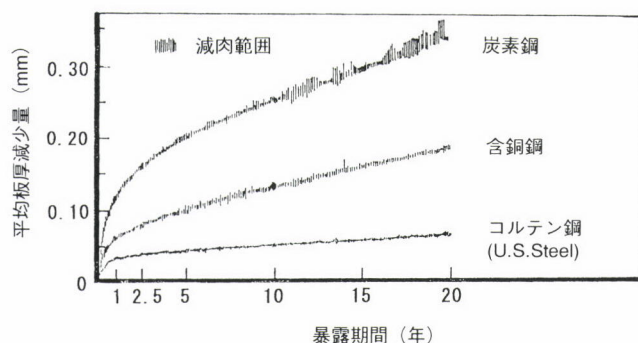


図1 各種鋼の工業地区における大気暴露試験結果の比較³⁾

このさびが安定するまでに、さびが周囲へ飛散することが狭隘な日本では特に問題になり、飛散を抑えるための表面処理がリン酸処理を中心に各種提案されてきた。米国ではそれほど問題視されていなかったが、近年多少表面処理に関心を持ち始めたと聞いている。また米国では橋梁への適用が活発で、最近視察に行った鉄鋼各社のグループの方々も様に日本との違いに驚いていたと聞いている。日本では鋼の橋自体がいまだそれほど多くない。この事はち密なさび層が出来ているか否かの判定が十分出来ていない事に起因していると思う。この判定法については、フェロキシル試験法等色々にあるが、インピーダンス測定によりイオン透過性を測る方法が非破壊法として提案されている³³⁾。

この数年間でさびは飛散しないようになり、外見は安定する訳であるが、この安定したさび層の特徴はどこにあるのか、特に腐食を抑えているさび層は何か、その解析に興味を持ち検討を行った。中々その特徴を把む事は難しく、他研究室からのヒントもあり、偏光顕微鏡を用いると、耐候性鋼のさび層と普通鋼のそれとは著しく異なり、耐候性鋼の場合は地鉄に接して消光層(偏光しないさび層)が一樣に存在し、地鉄全体を連続して覆っているのに反し、(図2参照)、普通鋼の場合は消光層の中に偏光しているさびが随所に点在しているのが分かった。さらに耐候性鋼の消光層を調べると、耐候性鋼の特徴であるCu、Pがそこに濃縮しているのが分かり、耐候性鋼の特徴は連続した消光層を生成する事にあり、それはCu、Pの影響で生成するであろうと推察した(図3にそれらの事を模式的に示した)⁵⁾。耐候性鋼のさびは、 γ 、 α -FeOOHと非晶質さびからなり、普通鋼の場合はそれらの他にマグネタイトを含んでいる。耐候性

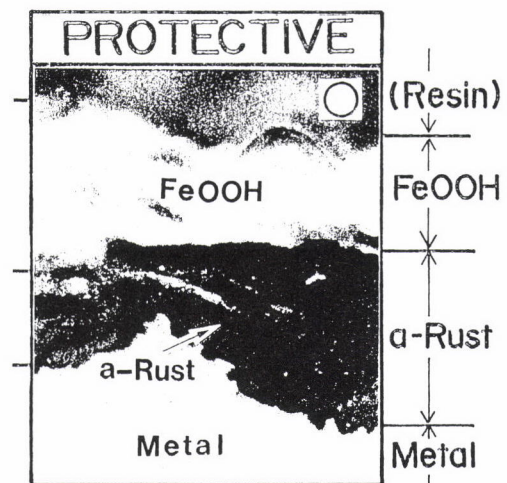


図2 耐候性鋼の10数年暴露後の断面偏光顕微鏡写真
α-Rust：非晶質消光層(新日鐵(株)紀平氏提供)

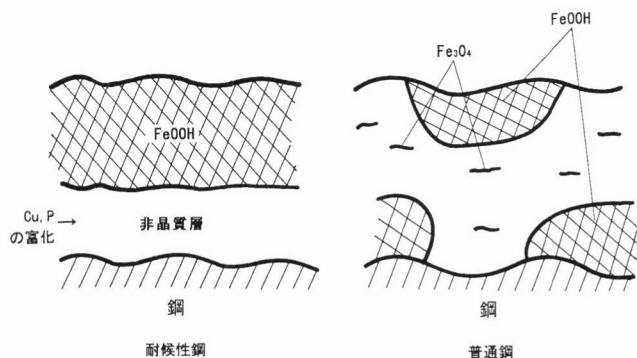


図3 長期大気暴露後に生成する2鋼種の錆層の模式図⁵⁾

鋼の特徴である消光層は非晶質物質であると考えられるが、これを電解還元法で解析すると、マグネタイト類似の物質であると推定された。この電解還元法(後出)⁶⁾はM. Cohenのグループが詳細に磨き上げた手法で、金属の表面皮膜の解析について多大の貢献を行ってきた。

このように耐候性鋼のさび層の特徴、どの層が真にさびを抑制し、かつ補修を行っているのか、我々は消光層にその秘密があると思ってきたが、反論がない訳ではない。

最近三沢ら⁷⁾は20数年暴露後の耐候性鋼のさびをレーザーラマン法で主に解析し、 α -FeOOH層の多い事を指摘し、非晶質消光層に変わって α -FeOOH層がさびの進行を抑えているのではないかとの見解を発表している。 α -FeOOHは γ -FeOOHが変化したのか、非晶質層が酸化されたのかいずれかであるが、3価のさび層と鋼の間には必ず低原子価層が存在すると思われるし、5～10年暴露し腐食速度がほぼ安定した材料の腐食抑制の本質が下層の非晶質層にあり、20数年暴露材も腐食速度はほぼ同じである事を考えると、その抑制の本質は変化ないと考えるのが妥当と思う。弱点部に新たな腐食が発生しても、そこでまたち密な非晶質が生成し、次なる腐食を抑制すると思われる。20年後一部さび層が α -FeOOHに変化する事はあり得るとしても、その層が耐候性の腐食抑制の本質であるとはいえない。

耐候性鋼における一番の問題点は海洋雰囲気とその威力を発揮しない事である。我々は十分安定化したさび層を持つ耐候性鋼を人工海水中に約2週間浸漬し、断面観察したが、非晶質層の下にピンホールが発生するのを認めた⁸⁾。この事は海岸耐候性鋼を作るには Cl^- がさび層を通過しないようにする工夫が必要であり、非晶質層とFeOOH層の間に Cl^- を通過しにくい層を生成させる事が出来れば有力であると考えた。紀平⁹⁾によればリン酸皮膜がその可能性があるごとくであり、一つの参考になるとと思われる。この皮膜のイオン選択性については後で触れるが、一様に形成させる事が出来れば将来に期待がもてる。

3 ステンレス鋼の進歩

ステンレス鋼にとって宿命的な課題は孔食・隙間腐食と応力腐食である。何れも不動態皮膜の破壊が原因で、孔食は化学的、応力腐食は化学的と機械的破壊の混合したものである。

3.1 耐孔食ステンレス鋼

材料の耐孔食性は一般に孔食電位(後出)の比較によってされるが、一例としてMaurer¹⁰⁾が示した孔食電位とインゴットコストの関係を図4に示す。些か時代は古いが、概ねどんな鋼が孔食に強いかわかる事が出来る。304鋼をスタンダードに考えると、316鋼はそれより耐孔食性がすぐれ、比較的近年Climax-Mo社により開発された18Cr-2Mo鋼は耐孔食性は316鋼と略同等、インゴットコストは304並という使いやすい鋼である。

我々は1960年代の後半耐孔食ステンレス鋼を開発すべく研究に着手したが、当時偶然にも待望久しきAuger電子分光装置が開発されており、ステンレス鋼の表面皮膜にクロムがどの位濃縮されているのか、各種クロム濃度の鋼について表面クロム濃度を測定し、図5の結果を得た¹¹⁾。

注目されたのは表面クロム濃度が母材より著しく高く、かつ電位によって変化するという事実であった。0.4Vまでは急速に表面クロム濃度は上昇し、0.4Vをすぎると比較的なだらかな上昇曲線を描く。0.4Vという値は岡本教授が皮膜中の結合水と関連して一つの変曲点であるといわれていたが¹²⁾、その後柴田も別の観点より検討され、皮膜の質的な違いが0.4Vを境にして生ずる事を指摘している。この電位の秘密を今後明らかにすれば、耐孔食性の向上に資する事があると思われる。

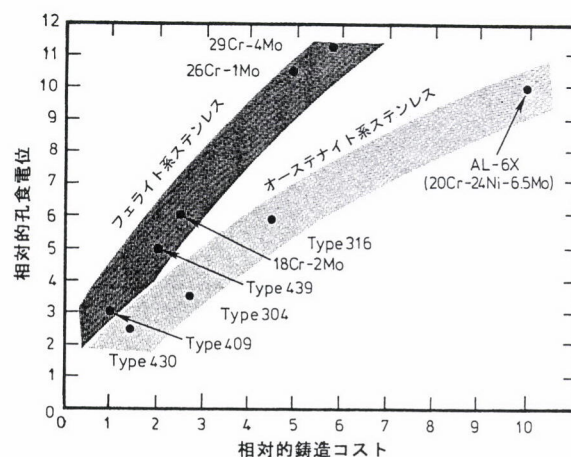


図4 各種ステンレス鋼の相対的製造コストと孔食電位の関係¹⁰⁾

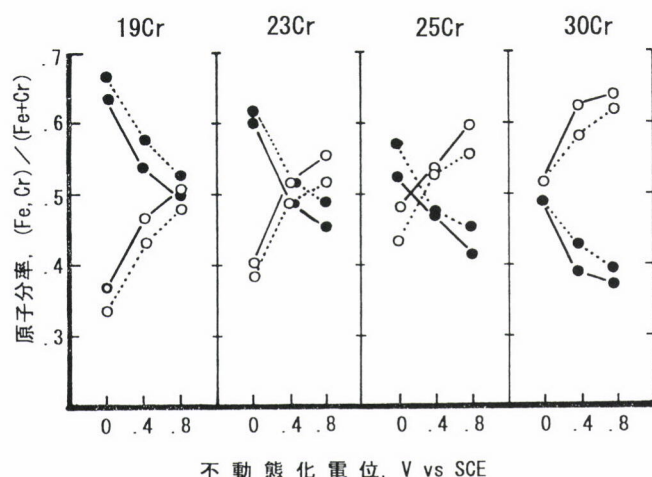


図5 5% H_2SO_4 溶液中で各種フェライト系ステンレス鋼を不動態化した表面層のFe(●)およびCr(○)濃度と不動態化電位と不動態化時間の関係¹¹⁾

.....: 不動態化時間 5分
 ———: 不動態化時間 30分

一方我々は併行して各種腐食試験を行い、何%のCr量で十分なのか、製造面より考えると比較的低い方が望ましいと考えていたが、ほぼ23%でよいという結果を得、実際には安全を見越して25%にしたが、この腐食試験の結果と前述のAugerの結果を照らしてみると、Crの表面濃度が50%に達すると、耐孔食性が安定するごとくである。ステンレス鋼の表面皮膜についてより精細に分かっていれば、耐孔食性の意味もよりよく理解でき適格な材料開発を行えたのではないかと思う。

開発の方は25Cr鋼を中心に検討したが、どの位Moを添加すればどの位の環境に適合するか、またもう一つの大きな問題は製造が容易かという点であった。種々の耐食試験からMoを3%に決定し、主成分は25Cr-3Moという事で開発を始めた¹³⁾。製造時には多くの問題点があり、特に水素による置割れの問題が発生し、現場サイドの多大の労苦によりそれを乗り越え、材料として完成するに至った。しかし需要とコストの関係でその当時必ずしも世に出るには至らなかったが、後年略類似の成分が世に出るようになった。このような事は材料開発の一つの宿命のように思える。

顧みると、Maurerの図(図4)の上方にある25Cr以上+Mo系鋼の開発はその後各社がそれぞれの用途に応じて開発して行った。いずれにしてもコストが高いので、広範囲に使われるというより用途に応じて少量づつ使われてきた。

当時上記フェライト系鋼の他に、25Crクラスの鋼として2相鋼(329鋼)と、フェライト鋼ではあるが電子ビームを使って製錬する特殊な鋼としてE-briteが市場に出回っていた。2相鋼は耐孔食性が316鋼より優れ、また応力腐食の面では限界応力値が高いという利点を生かして使用され、

E-briteは電子ビームにより不純物が除去されているので、コスト面の問題はあったが耐孔食性鋼として一部に使用された。またオーステナイト系では25Crクラスに高Ni+Moと言う鋼が出たが、それより窒素入りが注目された。N入りのため孔食内で NH_4^+ を生成し、アルカリ性にする点に特徴があると言われている。耐孔食鋼として使用されている。

いずれにしてもステンレス鋼の表面皮膜には著しくクロムが濃縮しているの、それを利用して耐孔食鋼が開発されている。

3.2 耐応力腐食鋼

応力腐食の中水素脆性に関する部分を除いても、たとえばCl⁻-SCC(Stress Corrosion Cracking)だけについてもその機構を含め基礎研究に関し数多くの研究がなされ、かなりの理解のレベルに達している¹⁴⁾。しかし耐応力腐食鋼の進歩という観点よりすると、この数多くの基礎研究が必ずしもよく機能していないように見える。一つの最もシビアと信じられていた試験法³²⁾が実は実際使用に通用しないという事に気付いたのは開発研究がほぼ終了してからであった。

水素脆性以外にもアルカリ、ポリチオン酸、高温高压水等による応力腐食があるが¹⁴⁾、ここでは最も多くの人に関心を持ち、かつ開発を行ってきたCl⁻-SCCについて述べる。

塩化物応力腐食に対する新材料を開発するのに最も势力的であったのは、その当時多分US Steel社であったと思う。小生が最初に訪問した当時の腐食研究室のheadはPhelps博士(故人)で、全研究室を案内してくれたが、応力腐食の研究について最も詳しく説明してくれた。膨大な設備で添加の可能なすべての元素をチェックし、周期律表に結果を記していた¹⁵⁾。結論としては、Ni(これについて既にCopsonも述べている)¹⁶⁾、Siが有効で、Mo、Pが有害という事で、完成した鋼は18Cr-18Ni-2Siであった。通常のP含有量のものより低いP含有量(<0.007)のものと2種類発表した。

我々が大きなショックを受けたのは、その塩化物応力腐食割れには絶対とも思われた18Cr-18Ni-2Siが実際使用に当たってもろくも崩れてしまい、大げさにいえばその噂は瞬時に世界に広がった。もう少し詳しくいうと、この鋼は45%の塩化マグネシウム沸騰液では全く割れの素振りも見せないのに、化学工場での試用試験では芳しい結果を得なかったという事である。日本でもいくつかのSi入りのステンレス鋼が開発されたが、結局広く試用されるには至らなかった様である。

何故このような結果になったのか、実際に割れが生じた環境はシャイル液に比較して遙かにマイルドであったのに。この問題は後でも述べるが、環境と割れの問題を勢力

的に扱ったのは小若・工藤の仕事と思う¹⁷⁾。

各種濃度の $MgCl_2$ 溶液と電位と割れモードの関係を詳細に検討し、 $MgCl_2$ 試験への反省に対して有力な示唆を与えている。さらに応力腐食に抵抗性のある合金元素について表1に示すごとく高濃度と低濃度とでは著しく異なる事を示し、高濃度ではSiが有効で、Moが有害であるに反し、低濃度ではその効果がそれぞれ逆になる事を示している。低濃度では有害であったMoが耐孔食性という意味で有効になったのではないか。これについてはまた後で論ずる。このように高濃度塩化マグネシウム試験は実際現場に合わない環境であることは理解されたが、実際環境で生じる割れの再現をするにはどうしたらよいのか。

この点について明快に答えたのは辻川の論文である¹⁸⁾。(社)腐食防食協会の第1回岡本剛記念講演でそのことを指摘されたが、隙間をつけた腐食試験片でSCCの試験を行う方法を用いると非常に低濃度の Cl^- でもSCCを発生させる事が出来る。ある環境でSCC事例が生じた時、当該液で試験を行い、新材料を開発または選定する事が可能になった。

この様な事情でSi入りステンレス鋼は単に米国のみでなく、日本においても野望空しく挫折したが、実際にはそれに変わるきめの細かい対応が行われており、一つは329鋼を主体とする高クロムの2相鋼を、限界応力が高いという意味で、またMoを含むため孔食を起点とするSCCに対応するという2つの意味で使用する、また前にも述べた如く18Cr-2Mo(444鋼)(図4参照)がフェライト鋼は Cl^- -SCCに対して感受性が低いという点と耐孔食を含めた意味で、最近に至って徐々に広範囲に使われはじめています。実際に使用している場合を図6に示す。

日揮(株)の御好意により写真を提供して戴いたが、現在までなんのトラブルもなく使用されていると聞く。

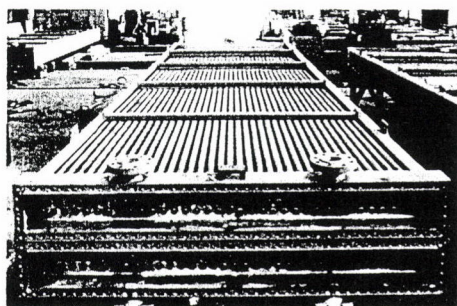
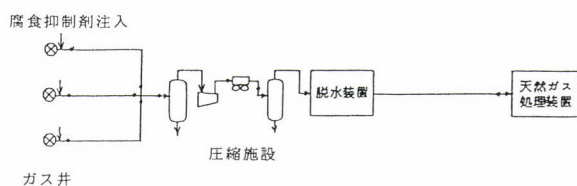


図6 天然ガス集合設備でSUS444が適用されている例 [日揮(株)提供。]

4 耐食鋼の進歩を支えた科学

電気化学と腐食の交わりは、U. R. Evans¹⁹⁾のGalvanic Cellから始まり、さらにWagner&Traud²⁰⁾の混成電位の概念が披瀝されると、腐食現象が科学的に理解されるようになり、さらにM. PourbaixがいわゆるPourbaix Diagram²¹⁾を提案するに及び腐食と電気化学・熱力学の結びつきは確固たるものになってきた。その土台の上に立って今日の腐食科学がある訳で、これらの相互の関係については読者のつとに御存知の事と思う。ここでは耐食鋼の発展のバックグラウンドとして有力ないくつかの論文を個人的見解をもって摘出し、本項の役目を終わりたいと思う。

先ず第一に耐食鋼にとって重要なのは不動態被膜の存在であり、この薄い皮膜に覆われている間はその金属は外界に対して安定的に存在することが出来る。以下、不動態被膜を中心に耐食鋼開発のバックグラウンドとしての基礎的事象について述べる。

4.1 不動態被膜の特性

不動態被膜は薄い酸化被膜である事は周知の事実であるが、金属を不動態化状態にあらしめているものは、酸化被膜そのものが外界を遮断しているのか、または吸着によって反応が抑制されているのか、未だ判然としない部分もあるが、被膜が存在する事は事実である。

日本においては不動態被膜に関し、北大岡本教授の研究室を中心に多くの研究が行われてきたが、教授は被膜の構造そのものというより、その動作特性というか、腐食環境で材料が呼吸しているときの状態の研究を重要と考えられていた節があり、その種の研究が行われている。その一つを挙げる。

ステンレス鋼を不動態状態に置き、その上で各種酸化物の還元反応を行わせ、図7、8の結果を得ている²²⁾。 O_2 系はほとんど還元されにくいのに反し、 MnO_4^- 系は用意に還元される。さらに春山は同様の実験を行いステンレス鋼のクロム濃度によって O_2 の還元電流が異なる事を示した²³⁾。これは皮膜上での電子授受反応が酸化剤の種類により異なるためと思われるが、被膜の特徴を考える上で有力な示唆を与えている。

このように被膜が外界と接し、呼吸している時にいわゆる構造解析では被膜の特徴が捕らえられなく、皮膜状での化学反応により動作特性を推定しようとする試みは斬新で、その後多くの人の関心をよんだ。この事実は直接耐食鋼を開発するのに寄与したわけではないが、ステンレス鋼の耐食性を考える上で念頭に置いておかねばならない事になる。

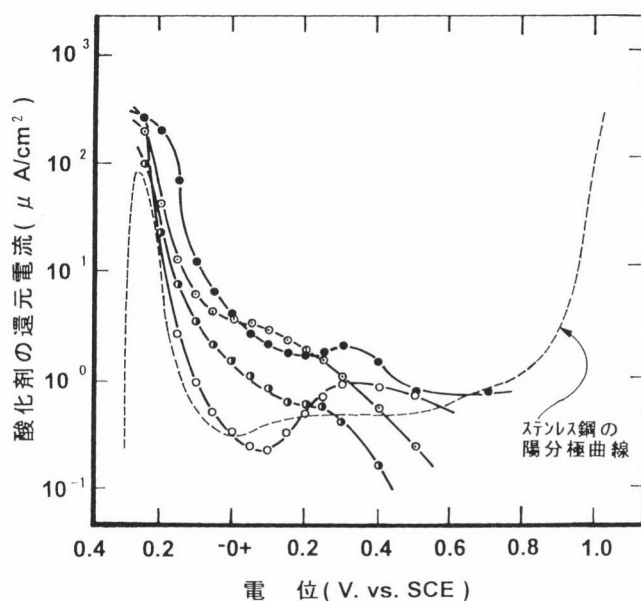


図7 5% H_2SO_4 (N_2 飽和、60°C、静止)におけるステンレス鋼 (SUS304) 上の各種酸化剤の還元電流の電位依存性²²⁾

[酸化剤濃度]=3mN

- : O_2
- : IO_4^{2-}
- ⊙ : H_2O_2
- : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

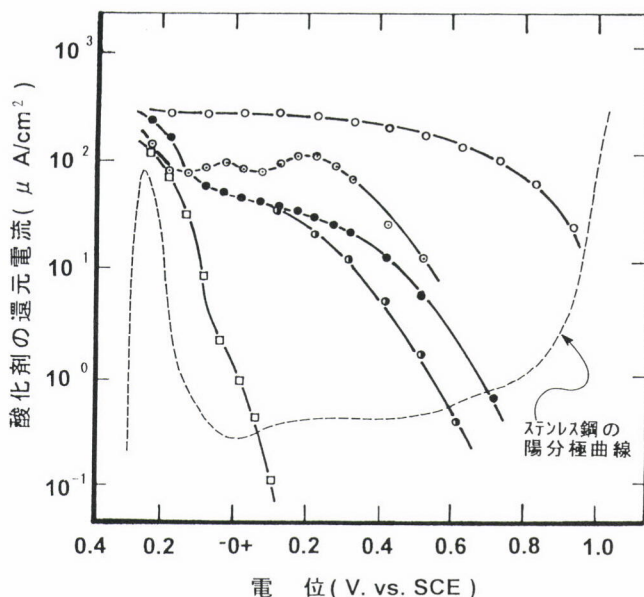


図8 5% H_2SO_4 (N_2 飽和、60°C、静止)におけるステンレス鋼 (SUS304) 上の各種酸化剤の還元電流の電位依存性²²⁾

[酸化剤濃度]=3mN

- : MnO_4^-
- ⊙ : Fe(CN)_6^{2-}
- : VO_3^-
- : HCrO_4^-
- : MoO_4^{2-}

4.2 不動態被膜の構造

これについては非常に多くの論文があると思うが、小生の頭に明快に残っているのは、永山、Cohenの論文⁶⁾である。結論は不動態被膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 の2層構造である事を示しているが、そこまでに到る解析手法が真に精細で、電解還元法と化学分析法を駆使し、我々にとって非常に理解しやすい明快なイメージを与えている。鉄の上のさび、不動態被膜を考える上で非常に有効なモデルと思う。耐候性鋼のさび層を考える上でも、この2層構造の考え方、上層に3価のさび層、下層に低原子価のさび層という考え方はかくべからざるものと思われる。ステンレス鋼の不動態被膜は鉄に比べてはるかに複雑で単純なイメージを画きにくい。前記被膜上での還元反応、前述の0.4Vを境にした被膜の変化¹²⁾の事を頭においておく事が重要と思われる。

4.3 不動態被膜のイオン選択性

これに関しては坂下、佐藤²⁴⁾の仕事が注目される。不動態被膜を擬似的に人工沈澱被膜に置き換え、そのイオン透過性を調べ、選択性のあることを見出した。低合金、ステンレス鋼を問わず Cl^- をいかに素地に近付けないかという事が永遠の課題であり、それに到達するには Cl^- を通さない、または通しにくい被膜を作成するのが最も良いと考えられる。紀平⁹⁾らはリン酸被膜の付いている耐候性鋼のさび層について、長期暴露後もリン酸被膜が残存し、それが Cl^- の透過を阻害していると述べている。

4.4 人工さびによるアプローチ

不動態被膜そのものではないが、保護性のさびに関する有力な情報が増子、久松²⁵⁾によって提供されており、その着想が非凡であると同時に、極めて示唆に富んでいるのでそれに触れたい。耐候性鋼の保護性さびにおけるCuの効果を念頭に置き、直感的に理解しやすい見事な結果を示した。試験管の中で人工さびを造る方法で、濃厚なアルカリ溶液の上に静かに鉄塩溶液(Fe^{3+} , Fe^{2+} を含む)を注ぎ、界面に出来る人工さび被膜の性質を検討した。Cu²⁺を添加した鉄塩溶液の場合は人工さび被膜が著しく緻密になり、 OH^- を通しにくく図9に示すような結果を得ている。Cuの効果はこのさびを緻密にすることにあったのかと思うが、さらに詳しくいえば、人工さび中に結晶性マグネタイトが生成する事をCuが阻害している事が指摘されている。かなりCuの効果としてはすっきりして来た。Cuの効果は鉄の腐食現象にとって重要である。この基礎的事象を踏まえて新たな発展が期待される。

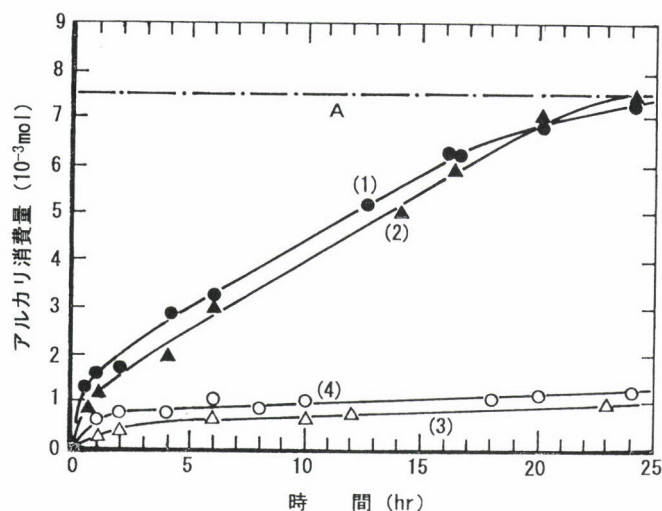


図9 NaOH消費量の時間変化(鎖線A: NaOH反応当量)²⁵⁾
 1—●: 0.75M FeCl₂
 2—▲: 0.75M CuCl₂
 3—△: 0.50M FeCl₂ + 0.25M CuCl₂
 4—○: 0.75M FeCl₂ 5mlを加えた後、0.75M CuCl₂ 2mlを加える

4.5 ステンレス鋼の孔食発生電位・再不動態化電位・隙間腐食電位

孔食発生電位に関係する事柄は被膜の破壊修復等に関する基礎的問題を数多く含んでいるので、以下それについて述べる。

孔食発生電位は不動態被膜をBreak Downさせる電位と考える意見もあったが、久松ら²⁶⁾は試験片に一つのピットを作成する実験法を確立し、それによりピットの生き死にを正確に観測し、以下のことを述べている。孔食発生電位より卑な電位では、ピットの生き死にが繰り返されており、発生電位に近付くとその生死が烈しく繰り返され、電流は烈しく振動するようになる。電位をより貴にすると、やがて孔食電位になり、ピットは再び死ぬ事はなく、恒久的ピットになる。この恒久的ピットを発生する電位が孔食発生電位である。この認識は耐孔食ステンレス鋼を考える上で重要である。

このようにして孔食発生電位が認められるが、その値はピット内の液の組成、対流等々種々の原因に支配されるので当然その値はばらつく。これを確率論的に扱ったのが柴田²⁷⁾の仕事で、そのばらつきについて見事に整理された。

以上のごとく孔食発生電位は中々再現しがたい電位であるが、それでも鋼種の比較をするには充分な値である。図4のMaurerの図もその意味で充分役立つものと思う。しかし孔食電位を厳密な意味でその電位より卑であれば、材料は孔食に対して安全であるという訳には行かない。自由表面での議論であれば、孔食電位より卑領域は安全であるが、実際には外界からの異物、鋼中非金属介在物等々隙間腐食

の原因になるものは数多くあるので、隙間腐食発生の可能性はある。一旦発生してしまうと、この範囲の電位では停止させる事は出来ず、図10にあるごとく孔食電位より遙かに卑な電位である再不動態化電位以下の電位に戻さなければ、生じた隙間腐食を停止させる事は出来ない。この値より卑な電位に材料が置かれていれば、孔食・隙間腐食に対して安全であるという事が出来、その材料の孔食・隙間腐食に対する一つの指標となる。一方、別の観点より隙間腐食を見ると、隙間内のpHが下がっていても不動態化していれば安全な訳で、材料のDepassivation pHの値が隙間腐食にとって有力な指標となる。Depassivation pHが低い程、その材料は隙間腐食に対して抵抗性がある訳で、因みに304鋼のDep. pHは約2、25Cr+3Mo鋼の場合は約0.25である。

4.6 応力腐食の基礎的事象

R. Staehle²⁸⁾は応力腐食の発生と電位の関係を図11のごとく指摘している。不動態被膜が不安定な三つの電位域で応力腐食は生じ易いと述べている。この電位と割れの関係図はほとんど全ての応力腐食の事例を含んでおり、また予想外の事例が生じても3つの電位域のどこで生じたかを考えれば、対策を考えやすく、非常に有用な図である。

前述の応力腐食の項で、耐応力腐食鋼の進歩にとって最も障害になったのは、試験法の適用のミステイクにある事を指摘したが、Staehleの図11に照らしてこの問題を考えてみよう。MgCl₂溶液の濃度と温度とpHの関係を示したのが図12である。これによると当時使用していたシャイル液³²⁾のpHは1以下と考えられる。45%MgCl₂溶液の沸騰状態における分極曲線は正確には分からないが、明確な不動態化状態を意味する電流の停滞は示さず、全域に渡って活性状態に近い状態にあると思われる。シャイル液におけるSCCはこの様な状態で生じるので、図11の中では多分Iの電位

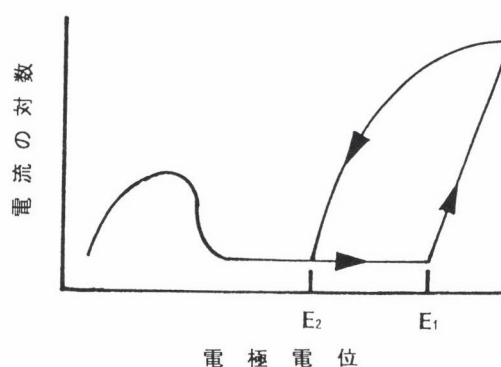


図10 動電位法による往復分極曲線(模式図)
 E₁: 孔食電位、E₂: 再不動態化電位

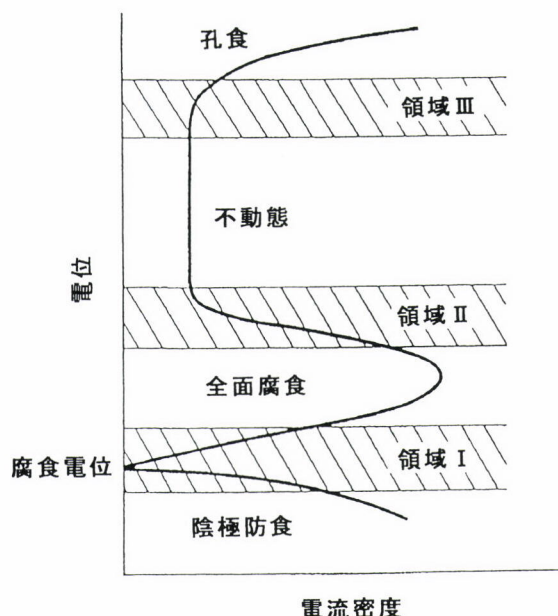


図11 分極曲線上からSCC感受性の各電位域 I、II および III の位置関係を示す模式図²⁸⁾

電位域 I : 活性態
電位域 II : 活性態-不動態遷移域
電位域 III : 孔食域

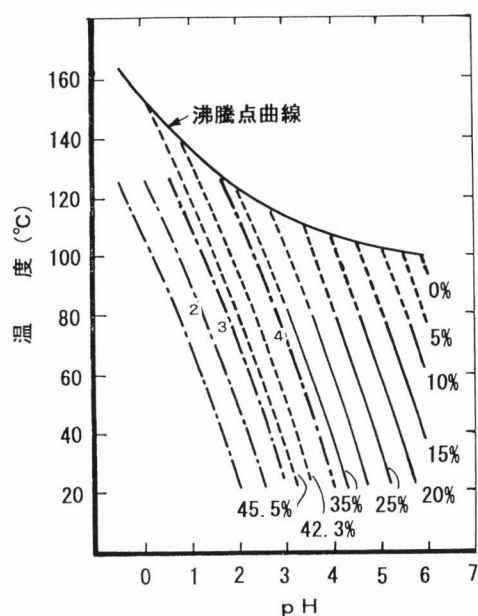


図12 MgCl₂濃度-温度-pH関係図²⁹⁾

域で生じていると思われ、実環境とは著しく遠いものと推定される。Si添加鋼はこの活性状態に近い状態でのSCCに対して有効なのであって、よりマイルドな実環境では効果が薄いのではないかと。実環境は食孔経由型割れが多いといわれており、添加元素の効果も変わってきて(表1参照)、割れの電位域もIIIに相当するのではないかと。思う。

表1 高濃度(A)及び低濃度(B)MgCl₂におけるオーステナイト系ステンレス鋼のSCCに与える各種合金元素の影響¹⁷⁾

合金元素	A	B
	沸騰 45%MgCl ₂ 溶液	沸騰 35%MgCl ₂ 溶液
C	○	○
Si	○	□
Cr	×	□
Mo	×	○
Cu	×	○
P	×	×
N	×	×
Ni	○	○

○ ; 有効, □ ; 不確定, × ; 有害

4.7 表面分析の効果

ステンレス鋼の表面を観ると、著しくCrが濃縮しているのが認められ(図5参照)、通常の304鋼でも30~40%のCr濃度を示すので、最初は果たして得られたデータについて半信半疑であったが、繰り返し検討しても結果は変わらずほぼ間違いないものと考えられるようになった。既に述べたごとく、25%前後のCr濃度のステンレス鋼の表面は略50%のCr表面濃度を示し、それを基準に耐孔食ステンレス鋼を開発して行った。橋本等³⁰⁾は耐食非晶質合金の不動態被膜を様々な角度から表面分析し、耐食に有効な元素の濃縮が耐食性を支えている一因であると説いており、高耐食には表面不動態被膜への有効元素の濃縮が欠くべからざるものように思える。

上記の内容とは多少異なり、表面処理鋼板において表面分析を行いその事が直接開発の鍵になったケースがあるので、それを記す。

TFS(Tin Free Steel)の表面をESCA分析法で観測し、次の結果を得た³¹⁾。表面がCrのオール化合物かオキシ化合物かに注目し、塗料の一時密着性についてはオール化合物で形成されている方がよく、反対に二次密着性についてはオキシ化合物で覆われている方が好ましい結果を得ている。この異なる表面を得るには電解法と添加剤をうまく組み合わせる事によって目的が達成出来る。ステンレス鋼等にもこの様な活用の仕方が出来れば面白いと思っている。

5 おわりに

個々の問題については、低合金耐食鋼の分野では海岸耐候性鋼がどの程度まで成功するのか注目される。ステンレス鋼では夫々の環境に応じて有用な鋼をいかに選択するかが大きな鍵になっているが、最近ではかなりSystem化されてきたのではないかと。塩マグ試験にまつわる大きな過ちは二度とおかしてはならないと思っている。

書き終わって気になっているのは、“支えた科学”の部分である。あれもこれも欠くべきであったとの気持ちが未だに残っており、どうもすっきりしない。例えば去る友人が支えた科学そのものではないが、ポテシオスタットの腐食研究に対する効用は真に大きく、是非触れて貰いたいといわれたが、本文で触れる事は出来なかった。ほとんどすべての電気化学の仕事はポテシオスタットを使用しているので、あらためてその貢献の大きさを感じる。

耐食鋼開発の場合、科学と実用を結びつけるのはかなり広範囲の知識にまたがる仕事であり、それぞれ開発しておられる方々の頭脳の中でそれが有機的に結びつけられている。本稿は小生の経験を踏まえて書かせて戴いたので、勢い私の個人的色彩が強くなってしまった。老人の戯言として聞き流していただきたい。

終わりに当たり、現役を離れてから既に久しく、忘れた部分も多いので、多くの方々に不躰な質問を直接してしまった。にも拘わらず快く御返事戴いた事は感謝の極みです。改めて誌面をかりて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Okada : Mechanistic Understanding and Prevention of Localized Corrosion, *Material Performance*, 37 (1998), 54.
- 2) 松島 巖 : 低合金耐食鋼, 地人書館, (1995) 低合金耐食鋼全般について詳しい。
- 3) C. P. Larabee & S. K. Coburn : *Proc. of 1st ICMC*, London, U. K., (1962), 276.
- 4) 文献 2, 139
- 5) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光 : 鉄と鋼, 55 (1969), 355.
- 6) M. Nagayama & M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962), 781 : *Ibid.*, 110 (1963), 670.
- 7) 三沢俊平, 山下正人, 松田孝司, 幸 英昭, 長野博夫 : 鉄と鋼, 79 (1993), 69.
- 8) 岡田秀弥, 細井祐三, 内藤浩光 : 鉄と鋼, 56 (1970), 277.
- 9) H. Kihira, S. Ito and T. Murata : *Corrosion Science*, 31 (1990), 383.
H. Kihira : *Colloidal Aspects of Rusting of Weathering Steel, Electrical Phenomena at Interfaces*, Marcel Dekker Inc., (1998), 429.
- 10) J. R. Maurer : *Advanced Stainless Steels for Sea-water Applications*, *Proc. of Symp.*, University of Piacenza, (1980)
- 11) H. Ogawa, H. Omata and H. Okada : *Corrosion*, 34 (1978), 52.
- 12) G. Okamoto : *Corrosion Science*, 13 (1973), 471.
G. Okamoto and T. Shibata : *Proc. 4th. Symp. Passivity*, (1978), 646.
- 13) 小川洋之 : 耐孔食フェライト系高クロムステンレス鋼の研究, 東京大学学位論文, (1982)
- 14) 小若正倫 : 金属の腐食損傷と防食技術, アグネ承風社, (1983) ステンレス鋼の腐食全般について詳しい。
- 15) A. W. Loginow and Y. E. Bates : *Corrosion*, 25 (1969), 15.
- 16) H. R. Copson : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking Fracture*, Interscience, (1959), 247.
- 17) 小若正倫, 工藤赳夫 : 鉄と鋼, 62 (1976), 390, 住友金属, 29 (1977), 72.
- 18) 辻川茂男 : 第 1 回岡本剛記念講演, 材料と環境, 47 (1998), 2.
- 19) U. R. Evans, *J. Franklin Inst.*, 52 (1929), 208.
- 20) C. Wagner and W. Traud : *Z. Elektrochem.*, 44 (1938), 391.
- 21) M. Pourbaix : *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, with Applications to Electrochemistry and Corrosion*, Arnold, London, (1950)
- 22) T. Ishikawa and G. Okamoto : *Proceedings of the 1st ICMC*, London, U. K., (1962), 104.
- 23) S. Haruyama, H. Fukayama and K. Nagasaki : 電気化学, 40 (1972), 637.
- 24) 坂下雅雄, 佐藤教男 : 防食技術, 28 (1979), 450.
- 25) 増子 昇, 久松敬弘 : 防食技術, 17 (1968), 464, 539.
- 26) Y. Hisamatsu : *Passivity and its Breakdown on Iron-Based Alloys*, (1976), 99.
- 27) 柴田俊夫, 防食技術, 26 (1977), 25.
柴田俊夫, 竹山太郎, 同上, 27 (1978), 71.
- 28) R. W. Staehle : *SCC and HE of Iron Base Alloys*, *NACE-5*, (1977), 180.
- 29) 木島 茂 : 鉄と鋼, 60 (1974), A139.
- 30) 橋本功二 : 防食技術, 37 (1988), 294.
- 31) S. Maeda et al, *Proc. of Interfinish 80*, (1980), 432.
- 32) M. A. Scheil : *Symp. on SCC of Metals*, *ASTM-AIME*, (1945), 395.
- 33) H. Kihira, S. Ito and T. Murata : *Corrosion*, 45 (1989), 347.

(1999年 1 月21日 受付)