



入門講座

鋼の防錆・防食技術-3

鉄と鋼の不働態皮膜

Passive Films on Iron and Steels

原 信義

Nobuyoshi Hara

東北大学 大学院工学研究科
知能デバイス材料学専攻 教授

1 はじめに

よく磨いた鋼を腐食環境に曝したとき、錆びたりエッチングされたりすることなくその輝きがいつまでも保たれるとしたら、それは鋼の表面を覆っている不働態皮膜の保護作用によるものである。不働態の原因を目に見えない薄い酸化皮膜の存在に求める説は19世紀の前半にはFaradayによって提案されていたが、皮膜の実態が明らかにされるようになったのは19世紀に入ってからである¹⁾。電気化学の理論と計測技術の発展および各種の表面解析技術の発達によるものである²⁾。鉄鋼材料の不働態皮膜の研究は、基礎的な観点から純鉄について、また実用上の重要性からステンレス鋼に関して多数行われてきた。その一方で、炭素鋼や低合金鋼に関する研究は比較的少ない。本稿では、純鉄とステンレス鋼を中心にして不働態皮膜の性質や状態に関する従来の知見を概説する。

2 純鉄の不働態皮膜

熱力学データに基づくと、鉄の不働態皮膜は Fe_3O_4 の内層と Fe_2O_3 の外層からなる2層構造になると予想される^{1,2)}。NagayamaとCohen³⁾は中性のホウ酸塩溶液中の不働態皮膜を定電流カソード還元実験法によって分析し、皮膜は Fe_3O_4 と Fe_2O_3 からなる2層構造であり、熱力学的予測と一致することを示した。しかし、その後の佐藤ら^{2,4,5)}によるエリプソメトリー、クーロメトリーおよび化学分析を駆使した研究によって、中性のホウ酸塩溶液中の不働態皮膜は内層が Fe_2O_3 、外層が含水酸化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3$ で $\text{Fe}(\text{OH})_3$)であることが明らかにされた。図1に示すように、内層の厚さは電位の上昇と共に一定の割合 (1.7nm/V) で直線的に増加するが、外層の厚さは 0.1V 以上の電位域ではほとんど電位依存性

を示さない²⁾。これらのことから、内層は 10^6V/cm オーダの高電場を支えることができるバリアー層であり、外層は溶出した鉄イオンの加水分解によってできる沈殿層であると考えられるようになった。

西村ら⁶⁾は、不働態皮膜の組成と層構造に及ぼす溶液組成(ホウ酸塩とリン酸塩)、pH、および皮膜形成方法の影響を系統的に調べ、実験的な電位-pH図を作成した。図2 (a) にホウ酸塩溶液中で一段階酸化した場合、図2 (b) にリン酸塩溶液中で二段階酸化した場合の結果を示す⁶⁾。ここで二段階酸化とは、まず弱アルカリ性の溶液中で予備不働態化処理を行った後、目的の溶液中で不働態化処理する方法である。図中の数字1~3を付した直線は、それぞれ過不働態電位、酸素発生電位、フラード電位*である。また、層構造の模式図において界面を表す直線が2本線の時はFeイオンの欠乏があることを、太線の時はFeイオンの濃縮があることを意味している。皮膜の組成と層構造は溶液の組成とpHによって大きく変化する。 $\text{pH} > 5.5$ のリン酸緩衝液中ではホウ酸緩衝液と

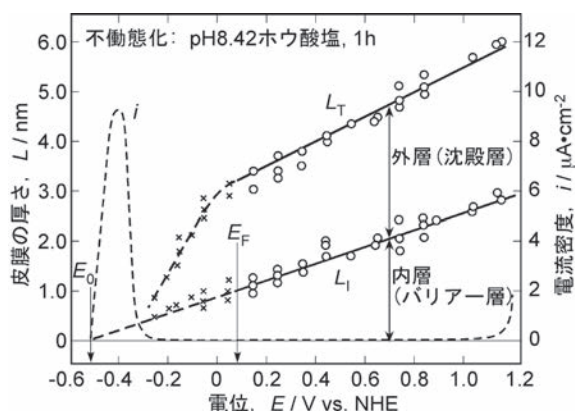


図1 pH8.42のホウ酸塩溶液中における純鉄の不働態皮膜の厚さとアノード電流密度の電位による変化²⁾

* 不働態状態にある金属が活性状態に遷移する臨界電位。電位減衰曲線より求められる。

同様に2層構造皮膜ができるが、内層は Fe_3O_4 である。また、 $\text{pH} 2 \sim 5.5$ のリン酸緩衝液中の皮膜はバリアー層が2層からなり、バリアー内層は Fe_3O_4 、バリアー外層は Fe_2O_3 であり、沈殿層の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を加えて3層構造となる。 $\text{pH} < 2$ のリン酸緩衝液中では沈殿層が消失し、 Fe_3O_4 の内層、 Fe_2O_3 の外層からなる2層構造皮膜ができる。酸性溶液中の皮膜は沈殿層が消失する分だけ薄くなるが、中性およびアルカリ性溶液中の皮膜の厚さは、皮膜形成の過電圧が同じであれば pH によらずほぼ同じであることなども明らかにされている^{2,4,5)}。

不働態域における鉄電極の定常状態のアノード電流密度(不働態維持電流密度)は電位によらず一定である。また、不働態維持電流密度は $\text{pH} > 4$ では pH に依存しないが、 $\text{pH} < 4$ では pH が低いほど指数関数的に増加する。不働態皮膜のバリアー層では 10^6V/cm オーダーの高電場下でイオンの移動が起こり、皮膜が成長する。定常状態では膜厚は一定であるので、皮膜の形成と溶解の速度がバランスしており、このときの不働態維持電流は皮膜内イオン電流に等しい。このように皮膜をイオン伝導体であると見なすと、不働態維持電流密度は電位に依らず一定であるが、 pH が低いほど増加すること、皮膜の厚さは一定の pH では電位に比例し、一定の皮膜形成過電圧の下では pH が低いほど減少することなどを説明することができる⁷⁾。

純鉄電極の電極容量と電位との間にMott-Schottkyの関係が成立することや、定電位分極した純鉄電極に500nm以下の波長の可視・紫外光を照射すると光電流が流れることから、不働態皮膜はn型半導体の性質を持つことが知られてい

る⁷⁾。ただし、キャリア濃度が 10^{18}cm^{-3} のオーダーであり、バルク半導体結晶に比べると極めて高い。

純鉄の不働態皮膜の組成と層構造に関しては、XPSやAESなどによる *ex-situ* 分析も多数報告されている。メスバウアー分光法⁸⁾ およびEXAFS⁹⁾ によって水溶液中で *in-situ* 分析した場合と、水溶液から取り出し *ex-situ* 分析した場合を比較した結果によると、両者の皮膜は明らかに異なっている。したがって、純鉄の不働態皮膜の場合、*ex-situ* 分析の結果の解釈は慎重に行うべきであろう。一方、図1および2の結果の基になっている定電流カソード還元実験に対しては、実験過程での皮膜の変質が起こることを示す結果⁹⁾ もあり、この点に対する検討が十分に行われているかどうかは重要である。

3 炭素鋼の不働態皮膜

炭素鋼はC含有量によって組織が変化することから、純鉄とは異なる不働態化特性を示す。しかし、炭素鋼の不働態皮膜に関する研究は極めて少ない。

図3にpH8.45のホウ酸緩衝液中における純鉄、亜共析鋼(0.12%C)、過共析鋼(1.16%C)、およびセメンタイト(Fe_3C)のアノード分極曲線を示す⁸⁾。亜共析鋼は純鉄と同様に-0.37V付近に活性溶解ピークを示すが、ピーク電流密度は純鉄よりも大きく、また不働態維持電流密度も少し大きい。過共析鋼は-0.37V付近のピークの外に、-0.15Vに第2の電流ピークを示す。不働態維持電流密度は亜共析鋼よりもさらに大きくなる。セメンタイトは-0.37V付近に小さい電流

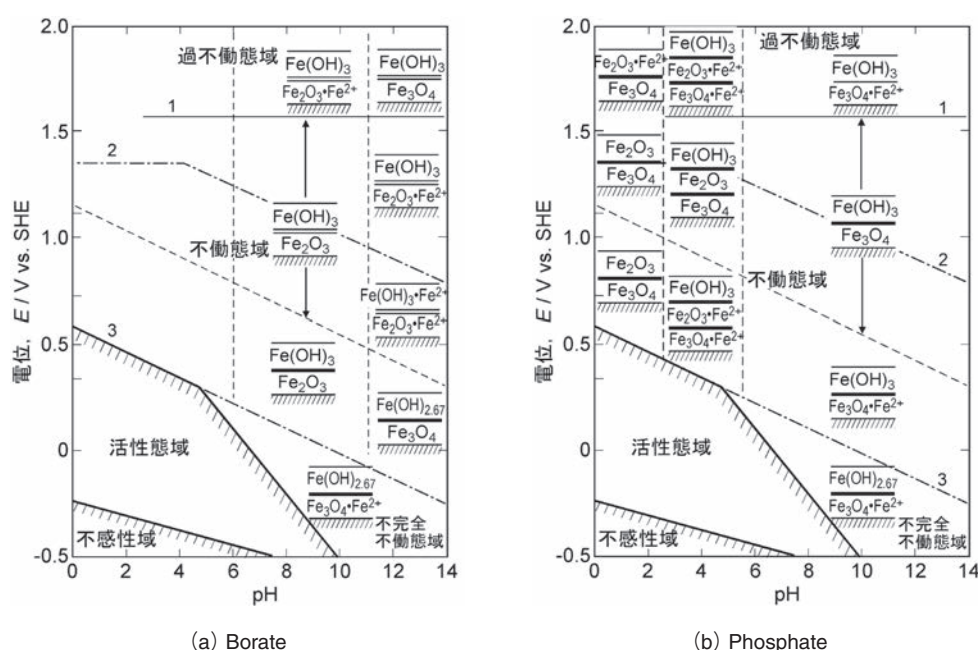


図2 ホウ酸塩溶液 (a) およびリン酸塩溶液 (b) 中における純鉄の不動態皮膜の組成と層構造の電位による変化⁶⁾

ピーク、 -0.15V に大きな電流ピークを示す。不働態維持電流密度は純鉄の2倍ほど大きい。これらのことから、炭素鋼はC含有量の違いによってフェライト ($\alpha\text{-Fe}$) とセメンタイト (Fe_3C) の中間的な活性溶解・不働態化特性を有することがわかる。フェライト上にできる不働態皮膜は純鉄のそれに類似していると見なすことができる。一方、セメンタイト上の皮膜は純鉄とは異なると考えられるが、研究報告が少ない。pH8.45のホウ酸緩衝液中で Fe_3C 電極を不働態化处理した後、pH6.4のホウ酸緩衝液中で定電流カソード還元しながらエリプソメトリー解析した結果によると、 Fe_3C 上の不働態皮膜は純Fe上の皮膜よりも薄く、また皮膜の平均的光学定数の実数部 (屈折率) が大きい。皮膜の組成や構造などが異なるものと推定されている¹¹⁾。

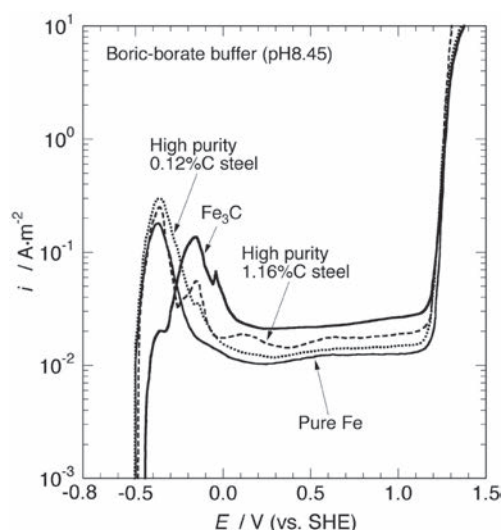


図3 pH8.45のホウ酸塩溶液中における純鉄、亜共析鋼 (0.12%C)、過共析鋼 (1.16%C)、およびセメンタイト (Fe_3C) のアノード分極曲線⁹⁾

Cabrera-Sierraraら¹²⁾は、亜共析鋼SAE1018 (0.15~0.20%C) のパーライト組織上における不働態皮膜の成長を電気化学走査トンネル顕微鏡 (ECSTM) によって調べた。図4に、pH7.8のホウ酸塩溶液中、 -0.12V (vs. NHE) に分極した直後 (a) と30min後 (b) のECSTM像を示す。 $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3C のラメラ組織に対応する起伏が見られ、起伏の高低差は時間と共に大きくなる。Cabrera-Sierraraらは Fe_3O_4 の酸化によって外層に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ができると考えており、この酸化反応が $\alpha\text{-Fe}$ 上で優先的に起こるために、起伏が増大するものと推定している¹²⁾。

以上のように、 $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3C とは不働態化挙動は異なることが明らかであり、炭素鋼の不働態の理解にはマイクロ組織に着目した研究が必要である。

4 ステンレス鋼の不働態皮膜

ステンレス鋼の不働態皮膜の厚さ、化学組成、結晶構造、半導体特性などの性質や状態が調べられているが、ここでは厚さと化学組成について、*in-situ*測定で得られた知見を中心に述べる。皮膜の厚さに及ぼす合金元素、溶液のpHおよび電位の影響は、杉本ら¹³⁾によってエリプソメトリーを用いて系統的に調べられている。図5に、pH2.0および6.0の1M Na_2SO_4 溶液中におけるFe-Cr合金の不働態皮膜の厚さの電位による変化を示す¹⁴⁾。不働態皮膜はいずれのCr含有量、pHにおいても、純鉄 (図1) と同様に電位に比例して厚くなること、過不働態域に入ると一旦薄くなること、電位が同じならばCr含有量を増すほど薄くなること、また電位、Cr含有量が同じなら、pHが低いほど薄くなることなどがわかる。Cr以外の合金元素 (Ni, Mn, Mo, Si) の影響も調べられており¹⁰⁾、また合金純度の影響も検討されている¹⁵⁾。不働態皮膜の化学組成は電位変調反射分光法を用いて*in-situ*分析されて

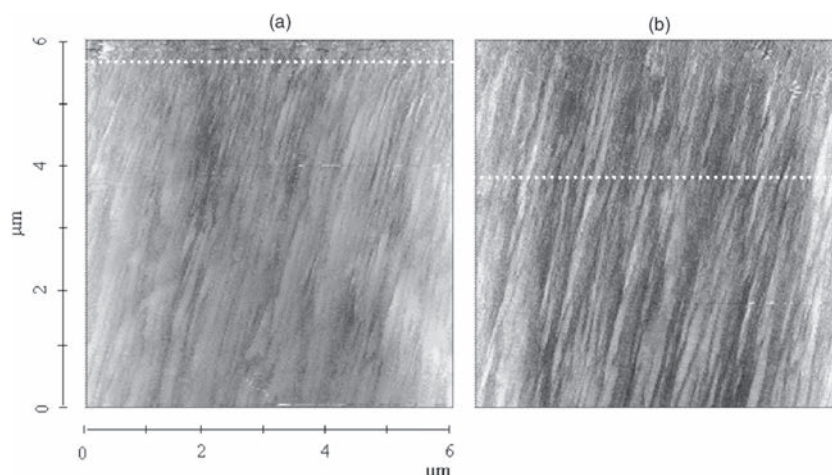


図4 pH7.8のホウ酸塩溶液中、 -0.12V (vs. SHE) で3.3min (a) および33.3min (b) 定電位分極した亜共析鋼 (SAE1018) のパーライト組織上における不働態皮膜のECSTM像⁹⁾

いる。図6は、pH2.0および6.0の1M Na_2SO_4 溶液中におけるFe-19Cr合金の不動態皮膜中の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} と電位の関係を示す¹³⁾。 X_{Cr} 値はpH6.0の溶液中で生成した皮膜よりもpH2.0の溶液中で生成した皮膜の方が大きいことがわかる。また、いずれの溶液の場合にも X_{Cr} は電位の上昇と共に減少し、特に過不動態域に入ると急激に減少してゼロに近づくことがわかる。ただし、変調反射分光法の情報深さは皮膜表層の空間電荷層の厚さ0.5nm程度であるため、図6の X_{Cr} の変化は皮膜の極く表面領域の組成変化を反映したものである。カソード還元法を併用した分析により、皮膜内部 X_{Cr} 値は低い電位の皮膜のそれと同じであり、皮膜の内部には常にCrが濃縮していることが明らかにされている¹⁶⁾。

不動態皮膜の性状の全てをエリプソメトリーや変調反射分光法などの*in-situ*測定法だけで説明することはできないので、*ex-situ*測定法による解析も重要である。皮膜の化学組成

は、X線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS)、グロー放電発光分光法 (GDS) を用いて研究されている¹³⁾。XPSによって皮膜構成元素の酸化状態や化学結合状態を解析した結果によると、ステンレス鋼の不動態皮膜中のFeは Fe^{2+} (ox: 酸化物)、 Fe^{3+} (ox)、Crは Cr^{3+} (hy: 水酸化物)、 Cr^{3+} (ox)、Niは Ni^{2+} (hy)、Moは Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} として、OはM-O、M-OH、 H_2O (M: 金属) の形で存在している。 Cr^{3+} (ox) の存在割合は不動態化時間を増すと共に増加し、また皮膜内部に向かって増加する。したがって、純鉄の場合 (図2) とは異なり、強酸性溶液中の皮膜も溶液に近い部分はオキシ水酸化物であると考えられる。Crと共に重要な合金元素であるNiは僅かしか検出されない。Moの存在量に関しては異論が多い¹⁷⁾。

XPSによる組成の定量分析結果を、皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} と合金のCr含有量の関係としてまとめると図7のよ

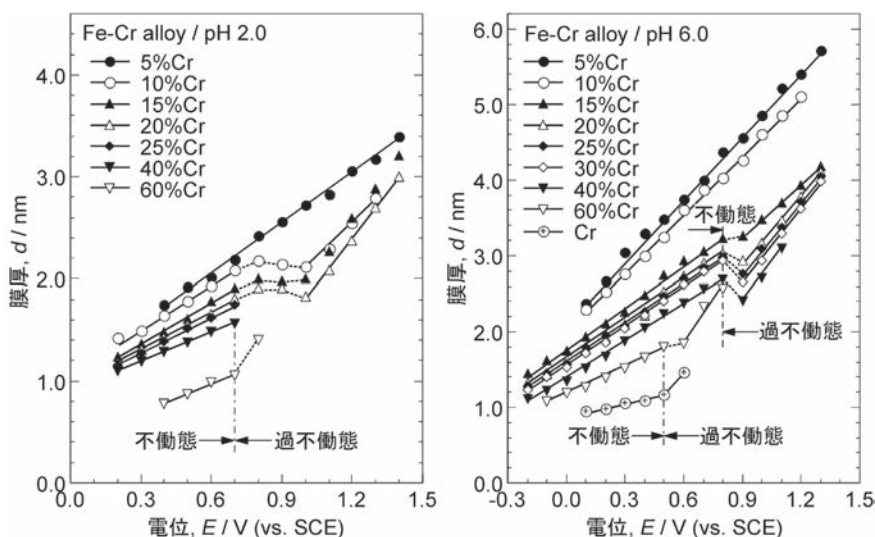


図5 pH2.0および6.0の1M Na_2SO_4 溶液中におけるFe-Cr合金の不動態皮膜の厚さの電位による変化¹¹⁾

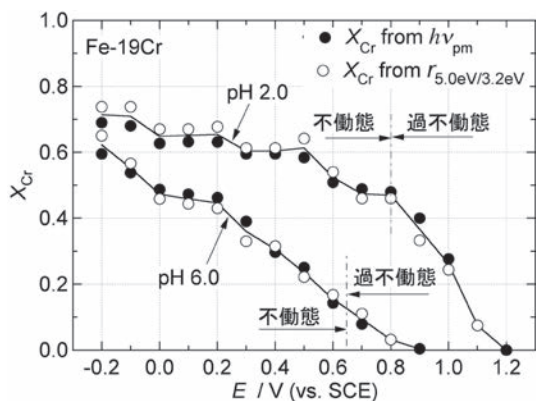


図6 pH2.0および6.0の1M Na_2SO_4 溶液中におけるFe-19Cr合金の不動態皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} と電位の関係¹³⁾

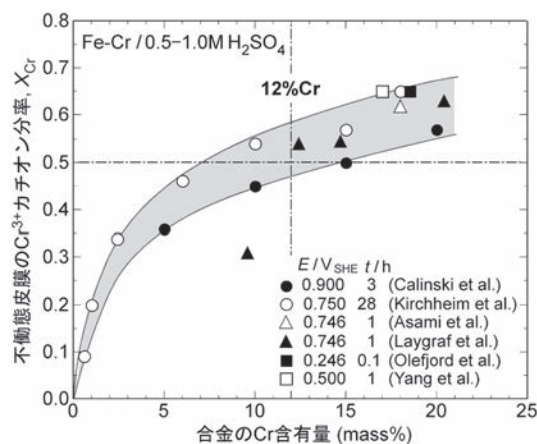


図7 XPSにより求めた硫酸溶液中におけるFe-Cr合金の不動態皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} と合金のCr含有量の関係¹⁴⁾

うになる¹⁷⁾。合金のCr含有量が12%を越えると X_{Cr} は0.5以上になり、図中にデータ点はないが実用合金の最大Cr含有量である30%Crでは $X_{Cr} > 0.7$ となる。したがって、ステンレス鋼として機能するために必要最低限の X_{Cr} 値は約0.5であり、また極めて高耐食性を発揮するために必要な X_{Cr} 値は0.7以上であると推察される。

不働態皮膜の*in-situ*および*ex-situ*解析の結果を総合すると、酸中で耐食性を発揮している状態のステンレス鋼上には、 $X_{Cr} > 0.5$ のCr (III) 酸化物濃縮層（バリアー層）が形成されていることが明らかである¹⁷⁾。しかし、 $X_{Cr} > 0.5$ の皮膜がなぜ高耐食性を示すのかその原因は明らかではない。筆者らは、皮膜中における合金元素の働きなどを定量的に解明するために、実不働態皮膜を模擬して作製した酸化物薄膜（人工不働態皮膜¹⁸⁾）を用いるモデル実験を行った。有機金属科学気相析出法（MOCVD）とイオンビームスパッタ蒸着法（IBSD）を用いて $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 皮膜と、これにさらにNiOや MoO_2 を添加した皮膜を作製し、耐食性と皮膜組成との定量的な関係を調べた。耐食性は皮膜の厚さの減少量をエリプソメトリーで測定することにより評価した。

図8に、MOCVD法で作製した $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 複合酸化物皮膜の5M HCl中における膜厚減少速度と皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} との関係を示す¹⁹⁾。皮膜の溶解速度は X_{Cr} の増加と共に指数関数的に減少し、 $X_{Cr} = 0.5$ で Fe_2O_3 単独皮膜の約1/100になり、また、 $X_{Cr} > 0.75$ では1/1000以下になる。これらの研究により、実不働態皮膜を構成する $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 複合酸化物自体は極めて高い耐食性を示し、 $X_{Cr} > 0.5$ であればHCl中であっても簡単には溶けないことがわかった。しかし、Fe-Cr合金がHCl中で完全に不働態化するためには30%以上のCr添加が必要であり、Fe-30%Cr合金の不働態皮膜は $X_{Cr} > 0.7$ である。したがって、同一の X_{Cr} で比較すると実不

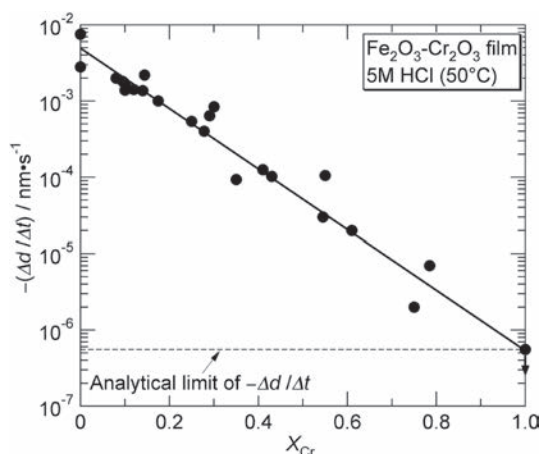


図8 MOCVD- $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 複合酸化物皮膜の5M HCl中における膜厚減少速度と皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} の関係¹⁶⁾

働態皮膜の耐食性は人工不働態皮膜のそれに比べて劣る。この理由の一つは、実不働態皮膜には下地の結晶質合金のマクロおよびマイクロ欠陥に由来する弱点が存在するためであると考えられる。

この推察を確かめるため、著者ら²⁰⁾は高品質の金属薄膜を形成できるイオンビームスパッタ蒸着法（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Crを含むFe-13 ~ 24Cr合金薄膜を作製し、1M HClおよび1M NaCl中におけるアノード分極曲線を測定した。その結果、IBED-Fe-17Cr合金薄膜は、1M HClおよび1M NaClのいずれの溶液中でも過不働態溶解が起こるまで不働態状態が安定に維持され、高耐食性を示すことがわかった。バルク合金では、不働態皮膜中の微小欠陥を起点にした不働態破壊が起こるが、IBED合金薄膜にはそのような欠陥がないものと考えられる。ステンレス鋼の不働態皮膜は、弱点さえ無ければもっと高い耐食性を示すことが明らかである。そのようなマイクロ欠陥の代表はMnS介在物である。このMnS起点の局部腐食の発生に関しては次号の武藤ら²¹⁾の解説を参考にされたい。

5 おわりに

純鉄の不働態皮膜に関する知見は腐食科学の基礎として重要であり、炭素鋼、低合金鋼およびステンレス鋼の不働態皮膜は実用上の観点から重要である。炭素鋼や低合金鋼は多相組織であるため、各組織ごとに皮膜の性状を明らかにすることが重要である。しかし、そのような知見は極めて少ない。ステンレス鋼に関してもフェライト（ α ）あるいはオーステナイト（ γ ）単相合金の不働態皮膜は良く調べられているが、 α / γ 二相合金の不働態皮膜に関する研究は少ない。皮膜全体としての平均的な性状はわかっているが、皮膜の局部的破壊につながるミクロな特性に関しては不明な点が多い。不働態皮膜に関する研究が本格化して半世紀が過ぎようとしているが、まだまだ課題が残されている。省資源型の耐食材料が必要とされる時代を迎え、従来とは異なる高耐食化原理の導出が望まれている。そのためにも不働態に関する十分な理解が必要である。

参考文献

- 1) 岡本剛：表面，13（1975），30.
- 2) 佐藤教男：防食技術，25（1976），35.
- 3) M.Nagayama and M.Cohen：J. Electrochem. Soc., 109（1979），781.
- 4) 野田哲二，工藤清勝，佐藤教男：日本金属学会誌，37（1973），951.

- 5) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌, 37 (1973) , 1088.
- 6) 西村六郎, 佐藤教男: 日本金属学会誌, 47 (1983) , 1086.
- 7) 大塚俊明: 防食技術, 37 (1988) , 228.
- 8) W.E.O' Grady : J. Electrochem. Soc., 127 (1980) , 555.
- 9) G.G.Long, J.Kruger, D.R.Black and M.Kuriyama : J. Electrochem. Soc., 130 (1983) , 240.
- 10) C.T.Chen and B.D.Cahan : J. Electrochem. Soc., 109 (1982) , 17.
- 11) 土屋彰, 原信義, 杉本克久, 本田明, 石川博久: 材料と環境, 45 (1996) , 217.
- 12) R.Cabrera-Sierra, N.Batina and I.Gonzalez : J. Electrochem. Soc., 152 (2005) , B534.
- 13) K.Sugimoto : 鉄と鋼, 70 (1984) , 637.
- 14) K.Sugimoto and S.Matsuda: Mater. Sci. Eng., 42 (1980) , 181.
- 15) N.Hara, S.Matsuda and K.Sugimoto: ISIJ Int., 31 (1991) , 154.
- 16) N.Hara and K.Sugimoto : Corr. Sci., 31 (1990) , 197.
- 17) 原信義: 第104回腐食防食シンポジウム“ 12^{+1-3}Cr 鋼の組織と耐環境性”, 腐食防食協会, (1995) , 28.
- 18) 杉本克久: 材料と環境, 47 (1998) , 616.
- 19) K.Sugimoto, M.Seto, S.Tanaka, and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 140 (1993) , 1586.
- 20) 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.
- 21) 武藤泉, 千葉亜耶, 菅原優, 原信義: ふえらむ, 17 (2012) , 7号掲載予定

(2012年4月4日受付)