



特集記事・12

構造用金属材料の新たな挑戦
ヘテロ構造制御に基づく新指導原理構築

鋼／介在物ヘテロ界面のマイクロ電気化学特性の解明と高耐食化への挑戦

Comprehensive Understanding of Microelectrochemical Heterogeneity of Steel/Inclusion Interfaces and Challenges for Improving Corrosion Resistance

武藤 泉*1、千葉亜耶*2、東城雅之*3、
菅原 優*4、原 信義*5

1 はじめに

金属組織の不均一性（ヘテロ構造）は、機械特性の改善には極めて有効に機能する。ところが、化学的に不均一な材料が腐食しやすいことから類推されるように、ヘテロ組織を積極的に活用した材料は、耐食性が低くなる懸念がある。特に、ヘテロ界面は、孔食（pitting）などの局部腐食の起点になる可能性が高い。したがって、ヘテロ構造を積極的に利用した材料を実用化するためには、たとえヘテロ組織が切断端面などとして腐食環境にさらされても、腐食が生じにくい新技術を開発しておくことが必要である。そこで、著者らは、ヘテロ界面の高耐食化を可能とする電気化学的な界面設計指針を導出することを目的に、「鋼／介在物ヘテロ界面のマイクロ電気化学特性解明と界面ナノ構造制御による高耐食化原理の導出」と題する研究を行っている。本稿では、主にこの研究の背景とアプローチについて紹介する。

2 孔食発生起点としての鋼／MnS介在物ヘテロ界面

実用鉄鋼材料において、耐食性を最も低下させているヘテロ界面は、非金属介在物と鋼との界面である。非金属介在物の中でも、MnSは孔食の起点になることが知られており、ステンレス鋼においては、最も有害な耐食性阻害因子とされている¹⁻³⁾。このため、極低S化や高合金化などが行われている。図1に、MnS介在物の有無とステンレス鋼の耐孔食性との関係を示す。これはマイクロ電気化学システム⁴⁻⁶⁾と呼ばれる装置を使って、MnSを含む微小領域あるいは含ま

ない領域を試験面とした際の0.1M NaCl水溶液中におけるアノード分極曲線である⁷⁾。試験片の電位を少しずつ高くして行き、電位と電流密度の関係を計測したものである。試験面にMnS介在物が存在する場合、0.5V付近で急激に電流密度が上昇する。これは、ステンレス鋼の表面に孔食が発生したことを示している。電流が急激に増加する電位は、孔食発生電位と呼ばれ耐孔食性の指標とされている。孔食発生電位が高い材料ほど、耐孔食性に優れる。図1から分かるように、MnS介在物が存在しない領域では、電流の急激な上昇は観察

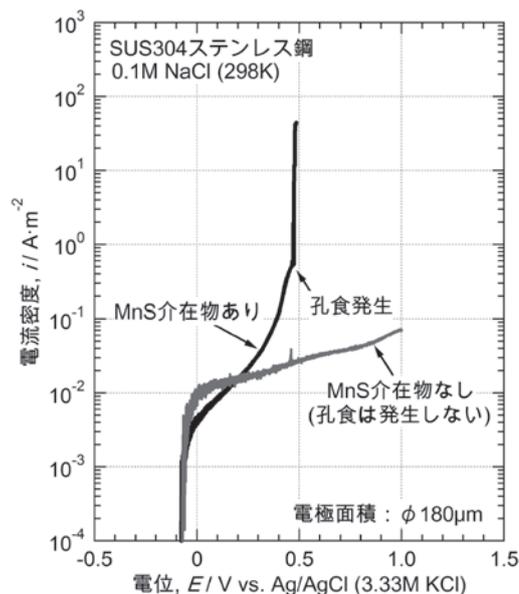


図1 MnS系介在物を含む領域と含まない領域でのSUS304ステンレス鋼のアノード分極挙動 (0.1M NaCl, 25°C)、文献⁷⁾のデータから作図

*1 東北大学 大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻 准教授
*2 同上 日本学術振興会特別研究員 (DC2)
*3 同上 産学官連携研究員

*4 同左 助教
*5 同左 教授

されない。すなわち、孔食電位は1.0V以上であると判断される。この図はSUS304ステンレス鋼 (Fe-18Cr-8Ni) のものであるが、文献値⁸⁾との比較によると、MnS介在物が存在しない領域の耐孔食性は、実用鋼のなかでも高耐食性であるとされているSUS316ステンレス鋼 (Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo) を大きく上回るものである。

従来、MnS介在物が孔食の起点になる理由は、介在物全体が水溶液に溶解し、その部分がピット (pit) になり、これがより深く成長するためであると、漠然と考えられていた (図2左側の×印ルート)。しかし、近年、図2の右側のルートのように、MnSの溶解に伴い、鋼と介在物との界面が溝状に侵食され、この溝の内部を起点としてピットが生じ、これが深く進展することで孔食に成長することが分かってきた⁴⁻⁶⁾。専門的に表現すると、MnS介在物はステンレス鋼の不動態域で電気化学的にわずかにアノード溶解し、MnSと鋼の境界部に溝状の侵食が生じる。そして直径1 μ m程の自然に成長が止まるピット (再不働態化性ピット) が生じ、その後、深く成長するピット (成長性ピット) が発生し孔食となる。図3に、SUS303 (Fe-18Cr-9Ni-0.3S) ステンレス鋼のMnSを含む微量領域 (ϕ 360 μ m) の0.1M NaCl中におけるアノード分極曲線を示す⁵⁾。アノード分極曲線には、成長性のピット発生による電流増加と、再不働態化性ピットの発生と成長停止による電流振動が見られる。特徴的なことは、再不働態化性ピットの発生に先立ち、0.35V付近から緩やかに電流が増加していることである。これがMnSのアノード溶解による電流増加である^{5,6,9-12)}。この電位域でのMnSの溶解が、介在物

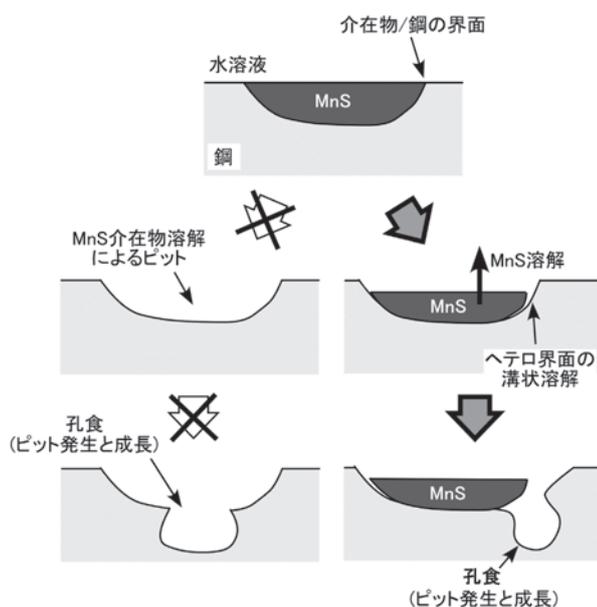


図2 MnS介在物を起点とするステンレス鋼の孔食発生機構の模式図、左：従来考えられていたもの、右：最近の研究により提唱されているメカニズム

と鋼との界面に溝を形成する原因である。

図4に、図3のアノード分極曲線計測後の腐食形態を示す⁵⁾。左右に細長く伸びているものがMnS介在物である。この形態は、介在物が熱間圧延により圧延方向に伸ばされたためである。この介在物の場合、成長性ピットは介在物の左端に発生した。形は円形で、内部はなめらかである。ところで、MnSと鋼の境界部には、太い矢印で示すところに角張った直径1 μ m程のマイクロピット (再不働態化性ピット) が存在している。また、MnSの右半分には鋼との境界部に、溝状の侵食 (マイクロクレビス) が形成されている。

図5は、図4とは別の実験結果であるが、溝状の侵食とピットとの関係を観察したものである⁶⁾。試験片はSUS304ステンレス鋼であり、MnSを含む微小領域 (約150 μ m \times 約300 μ m) を0.1M NaCl中で動電位アノード分極し、孔食が発生した直後に計測を停止したものである。断面は、収束イオンビームにより加工した。図5 (b, d) 内の破線は、集束イオンビームにより加工した断面 (下側) と試験片表面 (上側) の

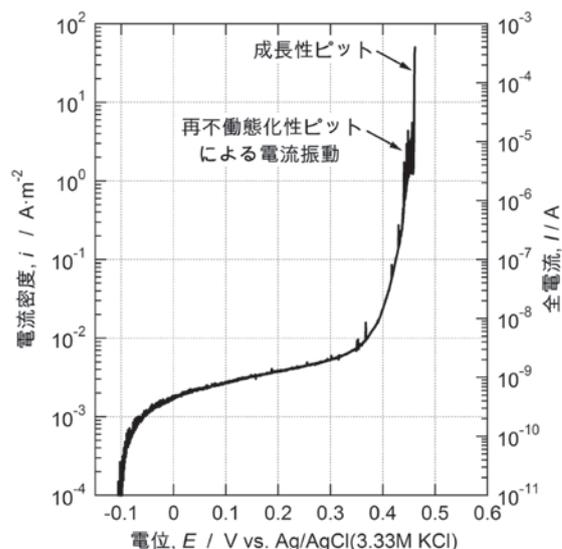


図3 MnS介在物を含む微小領域のアノード分極曲線 (電極径：360 μ m、SUS303ステンレス鋼、0.1M NaCl、25 $^{\circ}$ C)⁵⁾

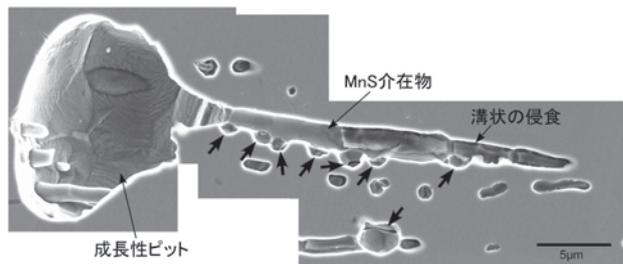


図4 成長性ピット発生後に動電位アノード分極 (図3) を終了した際のMnS介在物とその周囲の状態 (SUS303ステンレス鋼、0.1M NaCl、298K)⁵⁾

境界を示しており、切断部は図5 (a, c) の破線部分である。MnSと鋼との境界部には幅 $1\mu\text{m}$ 以下の溝が形成されており、その部分に再不働態化性ピットと成長性ピットが生じている。再不働態化性ピットは図4と同じく角張った形状をしており、エッチピット（方位性ピット）と呼ばれるものと同じものではないかと考えられる。成長性ピットは、この場合も、内面は比較的なめらかであった。断面観察の結果、この場合の成長性ピットは、MnSの下をえぐるように溶解が生じていることが分かった。

以上のように、介在物を起点として孔食が発生するためには、介在物全体が溶解し大きなピットを形成する必要はない（図2参照）。介在物が耐食性にとって有害であることの本質は、鋼との境界部にピットが生じやすいことである。そして、このピットは、鋼との境界部に溝状の侵食が生じるために発生するものと考えられる⁶⁾。このように、鋼/MnS介在物ヘテロ界面の電気化学特性の解明は、鋼材の耐孔食性改善にとって重要な研究課題である。

3 鋼/MnS介在物界面の組成解析事例

溝状の侵食やピットが発生するMnS介在物と鋼の境界部の組成や構造に関しては、研究例はあまり多くないが、ナノメートルオーダーでの解析が行われつつある。Ryanら¹³⁾は境界部の鋼側に厚さ600nm程のクロム欠乏層が存在することを、Williamsら¹⁴⁾は境界部に耐食性の低い厚さ100nm程のFeSの層が存在していると主張している。ステンレス鋼の耐食性の源であるクロムが欠乏していれば、優先的な侵食が起こることは当然である。しかし、このクロム欠乏層の

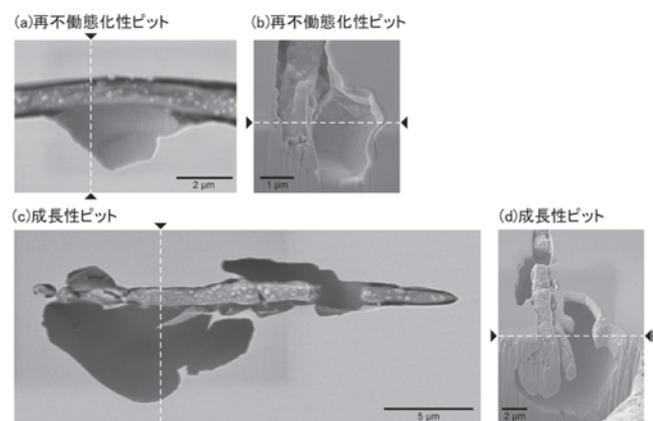


図5 0.1M NaCl中(298K)での動電位アノード分極で発生したSUS304ステンレス鋼中のMnS介在物を起点とするピットの走査型電子顕微鏡写真：(a, b) 再不働態化性ピット、(c, d) 成長性ピット、(a, c) 表面、(b, d) 収束イオンビームによる断面加工後（破線が断面/表面の境界）⁶⁾

存在に関しては、否定的なデータが多く^{15,16)}、追試によりクロム欠乏層を検出したという結果は一例も報告されていない。ステンレス鋼のMnS介在物は10at%程のクロムを固溶しており、純粋なFeSよりも耐食性が高いと考えられている。したがって、鋼/MnS介在物界面にクロムを固溶していないFeSがフィルム状に析出していれば、これも溝状の溶解の原因になるものと思われるが、FeS層の存在に関しても報告例はきわめて限定的である。界面組成に関連する研究として、Zhengら¹⁷⁾は、市販ステンレス鋼のMnS介在物の内部に、 MnCr_2O_4 の微細結晶（直径約100nm）が点在しており、MnS/MnCr₂O₄界面近傍のMnS側が溶解しやすいことを示している。以上のように、鋼/MnS介在物界面の組成に関しては、定説はなく、溝状溶解に関するメカニズムも発展途上にある。

4 マイクロ電気化学システムによるヘテロ界面の溶解機構解明の試み

介在物の耐食性や電気化学特性の研究を実施する上で最も重要なことは、単一の介在物を対象に計測を実施することである。すなわち、MnSなどの介在物は鋼の中に多数存在し、それらは凝固の過程で液相から析出する場合が多い。このため、界面組成や構造が介在物ごとに微妙に異なるものと推定され、それに伴い耐食性も異なると考えられるためである¹¹⁾。したがって、試験面に多数の介在物が存在する状態で得られる計測値（電流）は、介在物の平均情報ということになる⁵⁾。さらに、腐食現象の解明においては、その進行過程を水溶液中で観察することは非常に重要である。そこで、本研究課題の遂行にあたっては、著者らが開発したその場観察機能を有するマイクロ電気化学システム⁶⁾を活用している。図6に、このシステムの概要を示す。まず、実験に際しては、特殊な樹脂を用い、単一介在物を含む微小領域（約 $50\mu\text{m} \times$ 約 $50\mu\text{m}$ ）のみを残し、それ以外を絶縁被覆する。その後、微小な対極と照合電極を備えた板状のガラス容器を試験面に密着させ、容器中央の穴に水溶液を満し、これを電解液として電気化学計測を行う。この際、水浸対物レンズを用い、電極面の様子を30画像/秒でフルカラーハイビジョン撮影する仕組みである。

図7に、このシステムを用いて観察したSUS304ステンレス鋼の動電位アノード分極下におけるMnS介在物を起点とする孔食発生過程を示す⁶⁾。この図では、ピット発生の直前である電位が0.503Vに到達した時点を時間の起点(0s)としている。図7(b)より、ピットはMnSと鋼との境界部に発生することが分かる。ピット発生に伴い、全電流値はステンレス鋼の不働態を示す $0.0072\mu\text{A}$ から、孔食発生を示す $0.16\mu\text{A}$

に上昇する。そして、1s以降、電流値（溶解速度）は高いまま、ピットの外観はほとんど変化しなくなる。これは、光学顕微鏡では上手く見ることができない、鋼／MnS介在物界面の溝の深い部分で溶解が起きていることを示している。そ

して、5sになると、内部で大きく成長したピットの一部分が、試験片表面に現れ、その後ピットの開口部が大きく成長する。

これに対し、再不働態化性ピットは、図7に示した成長性ピットと同じく鋼／MnS介在物界面に発生するものの、1秒ほどで成長が停止し、ほぼ同時に電流値も低下することが示されている⁶⁾。再不働態化性ピットは、鋼／MnS介在物界面の溝が浅い部分に発生するために、ピット内部液が希釈されやすく、発生後すぐに停止するのではないかと考えている⁶⁾。以上のように、現在、単一介在物を対象に電気化学計測を行い、しかもその過程を高い倍率で顕微鏡観察することで、鋼／MnS介在物ヘテロ界面の溶解機構の解明を試みている¹⁸⁾。

5 耐食性に優れる鋼／MnS介在物界面の選別と特性解明

材料科学の多くの分野において、研究アプローチの機軸は、優れた特性を示すものと示さないものとを徹底的に比較し、その原因を解析することである。そこで、著者らもステンレス鋼中に多数存在しているMnS介在物から、耐孔食性に優れるものを選別することを試みている。図8は、この手法のイメージである。NaCl水溶液中で動電位アノード分極を行うと、試験面内に存在する最も耐孔食性の低い介在物を起点としてピットが起こる。この際、耐食性の低い界面は溶解して無くなる。このため、同一試験片で繰り返し、動電位アノード分極を行うことで、孔食発生電位は徐々に上昇するものと思われる。計測回数と孔食発生電位との関係は、そのステンレス鋼の内部に存在する鋼／MnS介在物界面の耐孔食性の分布を反映している。そして、孔食発生電位が高く

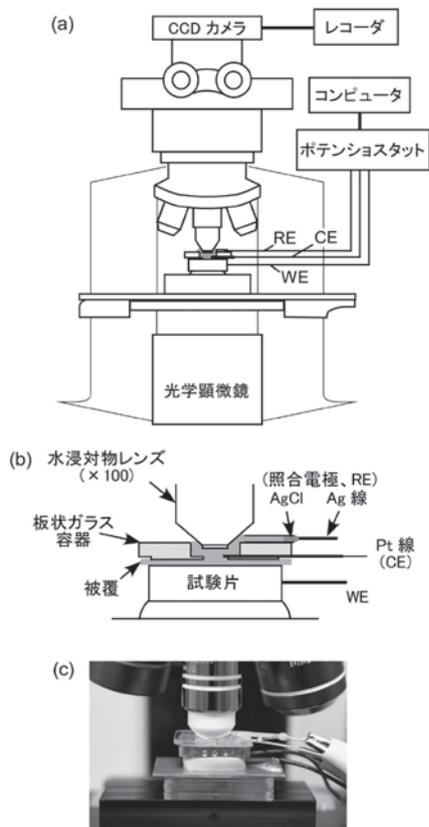


図6 (a) 光学顕微鏡観察機能を備えたマイクロ電気化学システムの模式図、(b, c) 試験片、電気化学セルおよび水浸対物レンズの模式図と外観写真⁶⁾

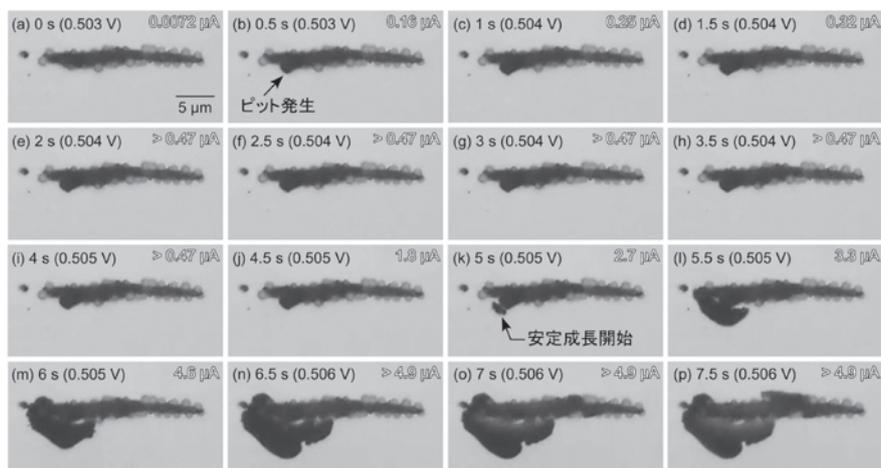


図7 鋼／MnS介在物のヘテロ界面に生じた成長性ピットの成長過程の光学顕微鏡写真 (SUS304 ステンレス鋼、0.1M NaCl、25°C)、図中右上の数字は全電流値、介在物の外周部に存在する透明な球体はMnSの溶解時に生じる気泡、写真中央のMnS介在物もピットと同じく黒く見えるが溶解しているわけではなく物質色（黒色）である⁶⁾

なった際に、試験片表面に残存している介在物を探し、マイクロ電気化学システムで電気化学計測を行い、特性比較を行うことで、耐孔食性に優れた鋼/MnS介在物界面の特性を説明することが可能となる。

また、図9に模式的に示すように、耐食性の悪い鋼/MnS介在物界面に対しては、水溶液中でのその場観察機能を生かし、鋼/MnS介在物界面が僅かに侵食された状態で電気化学計測を停止し、収束イオンビーム加工などを用い断面を作製し、電子顕微鏡による界面組成や構造を詳細に解析する予定である。

6 おわりに -あらゆるヘテロ界面の高耐食化に向けて-

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼のMnS介在物を対象に研究を行っている。しかし、最終成果は、MnSの高耐食化技術の確立ではなく、ヘテロ界面のナノ構造制御による高耐食化原理の導出を目指している。鋼/MnS介在物界面での成果を電気化学的に一般化することで、フェライト系ステンレス鋼の介在物や、アルミニウムやチタンの析出物、さらには高強度高延性などの革新的ヘテロ構造制御鋼材に展開できる形にすることを目指している。

そのため、鋼/MnS介在物ヘテロ界面に対して、図10に

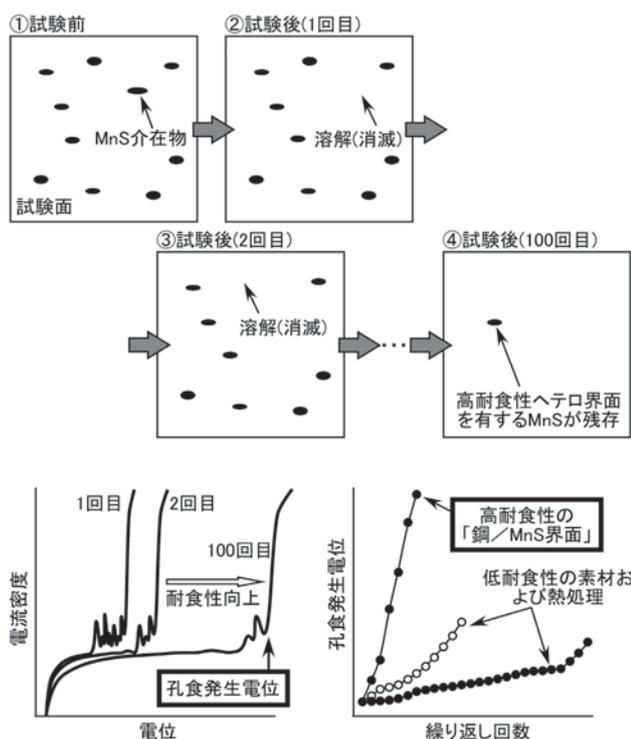


図8 試験片内に多数存在する介在物の中から耐食性の高いものを選ぶ手法と結果のイメージ

示すように、「鋼」、「MnS」、「水溶液」の三相接触部をどのように電流が流れているのかを理論化することを目指している(図10)。そして、この電流経路をどのように制御するとヘテロ界面の耐食性が向上するのか、そのためにヘテロ界面あるいは界面相(その存在が必要であれば)はどのような特性を備えているべきか、という点に関し研究を展開し、高耐食化原理の構築を行う予定である。界面を含む微小領域の電子エネルギー準位構造解析などについても取り組み、計算科学的なアプローチの導入も視野に入れている。

材料特性改善の基本は、材料内部で、その機能を発現させ

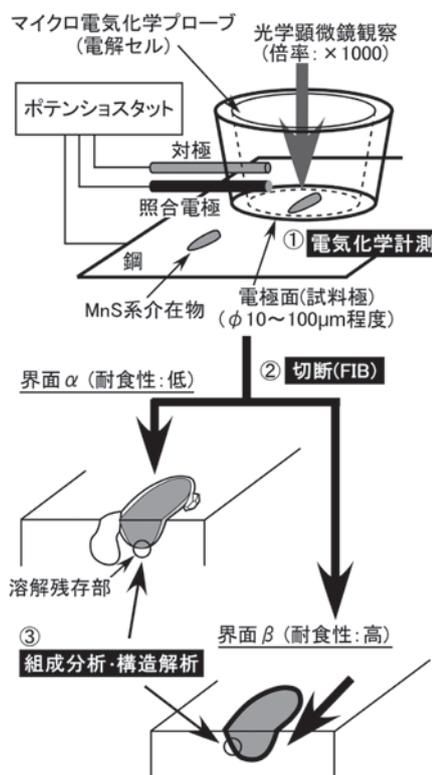


図9 光学顕微鏡観察機能を備えたマイクロ電気化学システムと収束イオン加工を利用した耐食性の高い界面と低い界面の電子顕微鏡解析研究のイメージ

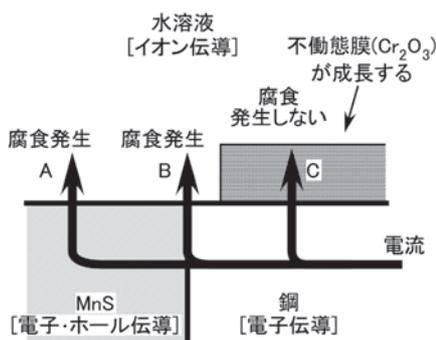


図10 MnS介在物、鋼および水溶液の三相接触部での電流経路と耐食性との関係の想像図

ている最小単位を制御することである。一般に、機械特性の改善は、「結晶粒」や「転位」に着目することが研究の入口となる。耐食性に関しては、その根源は材料表面に形成される「不働態皮膜」であると言われ、今まで多くの研究者がその本質の解明に取り組んできた。しかし、極端な言い方をすれば、ステンレス鋼の場合、合金元素を多量に加え、皮膜中のクロム濃度を高めるという高耐食化原理が導かれたのみである。これは、資源および環境制約という現在の社会的ニーズに答えうるものではない。防食工学の分野においては、不働態皮膜強化とは全く異なる新しい高耐食化の指導原理の出現が待ち望まれている。著者は、その指導原理の糸口が、鋼／MnS 介在物界面にあるものと信じている。

参考文献

- 1) Z.Szklarska-Smialowska : Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston, (1986) , 69.
- 2) 武藤泉, 菅原優, 原信義 : Electrochemistry (電気化学および工業物理化学) , 79 (2011) , 954.
- 3) 武藤泉, 千葉重耶, 菅原優, 原信義 : ふえらむ, 17 (2012) , 487.
- 4) T.Suter and H.Böhni : in Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering ed. by P.Marcus and F.Mansfeld, CRC Press, Boca Raton, FL (2006) , 649.
- 5) I.Muto, Y.Izumiyama and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 154 (2007) , C439.
- 6) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 159 (2012) , C341.
- 7) 伊藤大毅, 武藤泉, 原信義 : 材料と環境2007 (講演予稿集), 腐食防食協会 (2007) , C305.
- 8) 吉井紹泰, 前北泉彦 : 日新製鋼技報, 39 (1978) , 75.
- 9) S.E.Lott and R.C.Alkire : J.Electrochem. Soc., 136, 973 (1989)
- 10) C.S.Brossia and R.G.Kelly : Corros. Sci., 40, 1851 (1998)
- 11) I.Muto, D.Ito and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 156 (2009) , C55.
- 12) I.Muto, S.Kurokawa and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 156 (2009) , C395.
- 13) M.P.Ryan, D.E.Williams, R.J.Chater, B.M.Hutton and D.S.McPhail : Nature, 415 (2002) , 770.
- 14) D.E.Williams, M.R.Kilburn, J.Cliff and G.I.N.Waterhouse : Corros. Sci., 52 (2010) , 3702.
- 15) Q.Meng, G.S.Frankel, H.O.Colijn and S.H.Goss : Nature, 424 (2003) , 389.
- 16) M.P.Ryan, D.E.Williams, R.J.Chater, B.M.Hutton and D.S.McPhail : Nature, 424 (2003) , 390.
- 17) S.J.Zheng, Y.J.Wang, B.Zhang, Y.L.Zhu, C.Liu, P.Hu and X.L.Ma : Acta Mater., 58 (2010) , 5070.
- 18) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : PRiME 2012 (222th ECS Meeting, The Electrochemical Society) , (2012) , abstract #2272.

(2012年9月4日受付)