



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高耐食ステンレス鋼の研究を通じて

Research of High Corrosion Resistance Stainless Steels

武井隆幸

Takayuki Takei

日本冶金工業 (株)

技術研究所

課長代理

1 はじめに

本稿を執筆する機会をいただき感謝申し上げます。筆者は2011年に日本冶金工業株式会社に入社し技術研究部（現：技術研究所）に配属された。入社以来、ステンレス鋼・高耐食ステンレス鋼・高耐食合金の耐食性を研究開発する業務を担当してきた。本稿では、これまでの研究開発活動の中で取り組んだ高耐食材の耐食性に関わる内容について紹介する。

2 高耐食ステンレス鋼の孔食の起点調査

ステンレス鋼はその表面に薄く緻密な不動態皮膜が形成されているため耐食性に優れる。ただし、この皮膜は塩化物イオンの存在等により破壊され、その部分が孔状に腐食する場合がある。このような腐食を孔食と呼び、その発生により構造物寿命に決定的な影響を与える。

孔食の発生原因に関する研究は種々行われてきており、孔食発生にはMnSなどの介在物が関係すると言われている¹⁻⁴⁾。ここで、孔食の起点を明確化するためには評価する試験面積を小さくすることが有効である。なぜなら、孔食が生じる（であろう）場所の材料組織を事前に詳細に観察できるためである。試験面積を小さくする手法は古くから提案されており、電気化学的測定において試験溶液を満たした細径ガラス管を試験片に接触させる、つまり管内径が試験領域となる実験セル（マイクロ電気化学セルと呼ぶ）を導入した実験システムがある⁵⁾。また最近では、サンプルの評価面積が小さくなるようマスキングし（マイクロサンプルと呼ぶ）、水浸対物レンズを組み入れて孔食の発生・成長挙動のその場観察を行った研究事例もある⁶⁾。

一方、当社では耐食性に優れた材料を種々製造しており、その表面特性の詳細調査が重要な業務であった。しかし、室

温で試験する従来のマイクロ電気化学セルでは孔食を生じさせられず、その材料特性の詳細評価が不可能であった。そこで、マイクロ電気化学セルに加熱機構を組み入れることとした。図1は加熱機構を組み入れたマイクロ電気化学セルの模式図である⁷⁾。図中のガラスキャピラリー下端の管内径が試験領域であり、その部分を含むように加熱領域を設計し、温度制御をできるようにした。図2は室温では孔食を生じさせることが難しい高耐食ステンレス鋼SUS312L (20Cr-18Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N鋼) に孔食を生じさせた結果である。介在物を起

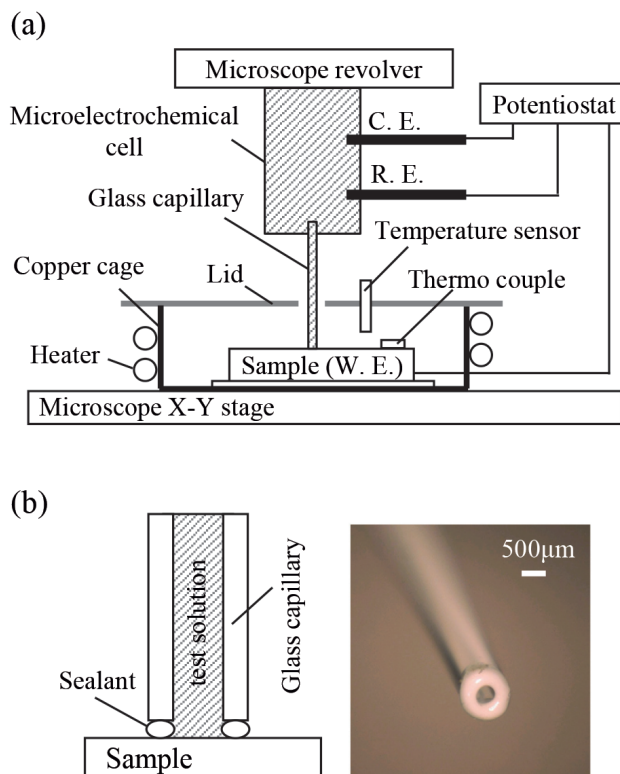


図1 温度制御機構を組み入れたマイクロ電気化学セルの模式図
(a) 全体⁷⁾、(b) キャピラリー下端の拡大図と現品の写真

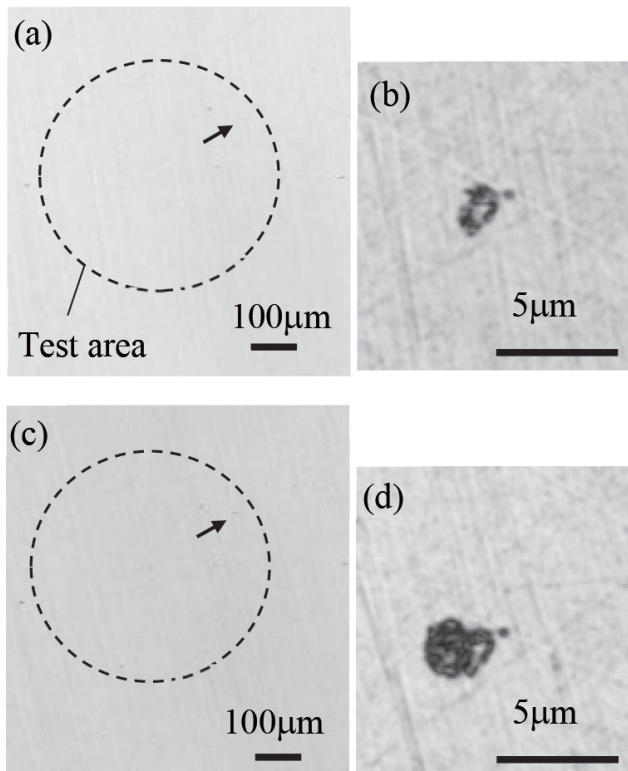


図2 SUS312Lを用いた孔食電位測定⁷⁾
(溶液：20%NaCl、90℃ 自然電位からアノード方向に200mV/minで掃引)
(a)：測定前試験領域、(b)：(a)の介在物部(矢印)を拡大、(c)：測定後試験領域、(d)：(c)の介在物部(矢印)を拡大

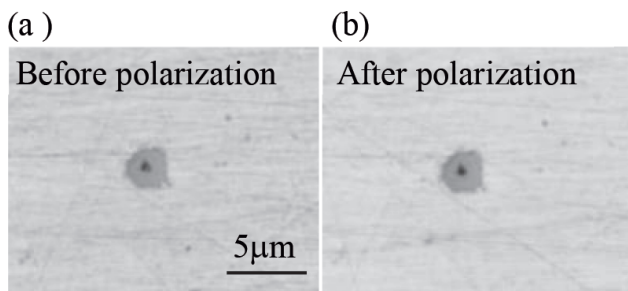


図3 SUS312Lを用いた孔食電位測定⁷⁾
(溶液：20%NaCl、90℃ 自然電位からアノード方向に200mV/minで掃引)
(a)：試験前介在物部拡大、(b)：試験後介在物部拡大

点として孔食が発生したことが良くわかる。また、図3は同試験条件にて別の種類の介在物を含むようにした領域での試験結果であり、図4は光学顕微鏡観察では介在物が認められなかった領域のみを試験領域とした場合の試験結果である。ともに孔食の発生は認められず、高耐食材料においても介在物フリーの材料を製造できれば、もしくは孔食の起点とないうる介在物の改質が可能であれば、素地の成分を変えずとも耐孔食性を向上させられることを示唆する結果が得られた。

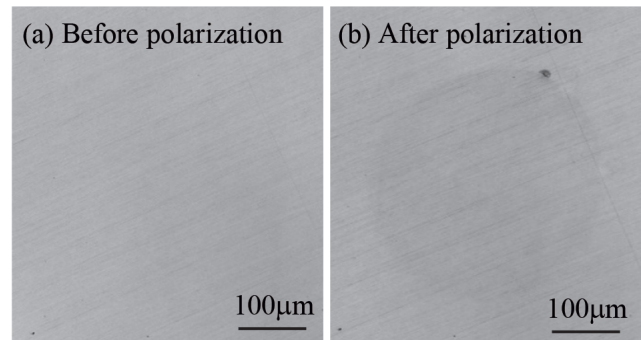


図4 SUS312Lを用いた孔食電位測定
(溶液：20%NaCl、90℃ 自然電位からアノード方向に200mV/minで掃引)。光学顕微鏡上では介在物が認められなかった試験域における、(a)：試験前、(b)：試験後の表面。(b)の右上隅は孔食ではなく、過不動態まで掃引したことによる腐食痕

3 二相ステンレス鋼HAZの耐孔食性劣化メカニズムの解明への取り組み

高耐食ステンレス鋼の一つとして二相ステンレス鋼がある。 α 相(BCC)と γ 相(FCC)の二相から成るステンレス鋼であり、その相比と相中に分配される合金成分は熱処理温度で決定される。すなわち二相ステンレス鋼溶接部を考えた場合は入熱-抜熱過程があるため、有害な析出物が形成しない場合においても、必ず相比が変動し、それと同時に相中の成分が変動することで耐食性が劣化する。溶着金属部は母材より耐食性に優れる溶接材を用いることで耐食性劣化を抑制することができるが、熱影響部(HAZ)はもともと母材であるため、必ず耐食性が劣化する。二相ステンレス鋼のHAZの幅は溶接方法にもよるが数 μ m～数mmであるため、その耐食性劣化メカニズムを明確にするには極限られた領域を詳細に調査する必要がある。この場合においても、(腐食起点と比較すると)広大な試験領域を持つようなサンプルよりは、ある程度試験領域を制限することにより、その耐孔食性劣化の原因が明確にできると考えた。

そこで、二相ステンレス鋼SUS329J4L(25Cr-6Ni-3Mo-0.17N鋼)のTIG溶接材を作製して溶接部の耐孔食性を調査した。図5は、溶接金属-HAZ-母材を含むように材料を切り出し、板面を評価面とし、試験面積を9mm²としたサンプルを複数個用意し、それぞれ孔食電位測定を実施して、孔食発生位置とその発生電位で整理したものである。サンプル面積を小さく制限することと、発生させる孔食のサイズを小さくすることで、孔食の発生電位と発生位置が明確になるとともに、その劣化の定量評価が可能となった。本結果は高温HAZが最も耐孔食性に劣ることを示しているが(大きなサンプルでの孔食試験でも高温HAZに孔食が生じることも確認して

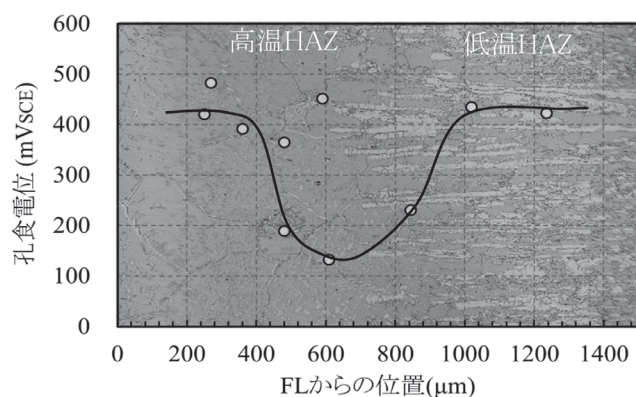


図5 SUS329J4L溶接材の孔食発生位置と孔食電位の関係
(溶液：20%NaCl、70℃。カソード処理を施した後に、自然電位からアノード方向に20mV/minで掃引。) グラフの裏に示した組織写真はグラフの位置関係と対応している

いる)、同じ孔食発生位置つまり素地成分が同じであっても孔食電位に違いがあったり、また、必ずしも高温HAZで孔食が発生するわけではないことがわかる。つまり、素地の脱不働態化だけでなく、孔食の起点のなりやすさがサンプルごとに違いがあることを示唆している。

さらに、マイクロサンプルを用いることで、試験部の試験前情報が獲得できる。図6は分極測定前後の孔食発生部の高温HAZマイクロ組織である。 α 相中に存在する介在物が一部溶解し、その後、 α 相が溶解したことが分かる。すなわち、素地成分のみを議論する場合においては、高温HAZの耐孔食性を決定するのは α 相の耐食性であると言える。入熱量を変更するなどして、高温HAZの α 相に耐孔食性に有効な元素がうまく分配されるような溶接条件を設定することで溶接部耐食性劣化を抑制できる可能性がある。

4 終わりに

孔食の発生には確率的な問題もあるため、試験面積が小さくなった場合に実際の現象を正しく捉えられない場合がある。しかし、近年は光学測定装置の性能が上がってきており、高倍の連続撮影を自動で行い、比較的広範囲の組織写真が得られるようになってきている。今までは、試験前の情報を高倍率で残したいがために試験面積を著しく小さくせざるをえない現状があったが、マシンパワーおよびソフトウェアの能力向上によりその問題は解決しつつあるように思う。

また、先にも紹介させていただいたが、孔食の発生・成長挙動のその場観察は高耐食材の孔食発生メカニズム解明に対

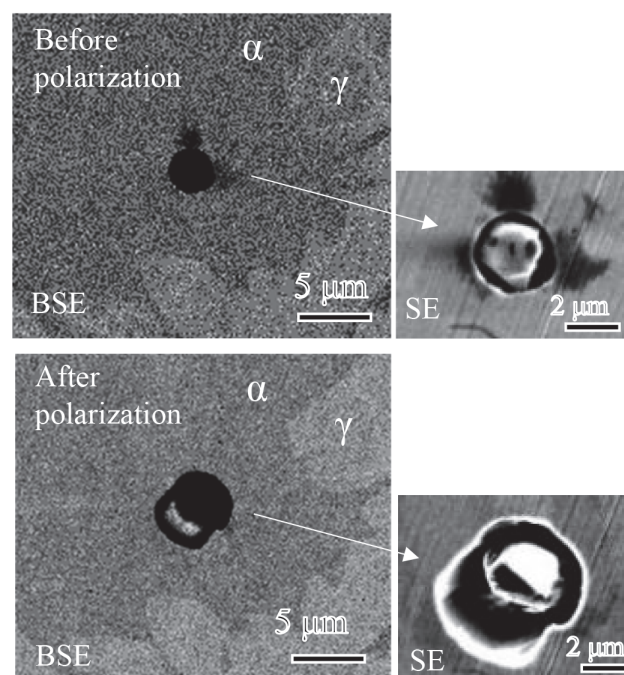


図6 SUS329J4L溶接材の高温HAZにおける分極測定前後のマイクロ組織

しても非常に有用と考える。高耐食材料への適用を考えると溶液高温化が必要であり、そのため試験中の溶液蒸発等の問題が実験システムの構築を困難にするが、さらなる装置改良に取り組み高耐食材料の孔食発生メカニズム解明に取り組みたい。

参考文献

- 1) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer : Corros. Sci., 9 (1969), 123.
- 2) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase and K. Yokota : 防食技術, 24 (1975), 1.
- 3) 遅沢浩一郎, 小野定雄, 根本力男, 峠竹弥, 藤原最仁 : 鉄と鋼, 68 (1982) 5, S607.
- 4) G.S. Frankel : J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 2186.
- 5) H. Böhm, T. Suter and A. Schreyer : Electrochem. Acta, 40 (1995), 1361.
- 6) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : J. Electrochim. Soc., 159 (2012), C341.
- 7) 武井隆幸 : CAMP-ISIJ, 29 (2016), 818, CD-ROM.

(2021年5月12日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

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

武藤 泉

「躍動」という小記事でありながら、Corrosion ScienceやJournal of Electrochemical Societyなどの国際的なトップジャーナルにも、充分に通用する研究成果が示されていることに驚きを感じました。それと同時に、我が国の鉄鋼産業の基盤研究のレベルの高さを、あらためて実感し、素直にうれしくなりました。

マイクロサンプルを用いた電気化学試験により、金属材料の耐食性を評価する研究は、2000年頃に欧州ではじまりました。それから約20年が経過しましたが、マイクロサンプルをうまく使いこなした研究例は、世界的に見ても多くはありません。通常の腐食研究では、10 mm×10 mmほどの試験面を使いますが、マイクロサンプルを用いた電気化学試験では、直径200 μmほどの微小な試料電極面を、試験片上の目的の位置に形成します。そして、電極面に溶液を導入し、電気化学計測を行います。その操作は至難の業です。しかも、今回紹介されている研究は、90℃で行ったものであることに驚きました。世界的に見ても、貴重なデータです。加熱システムは、試験片の下に電熱線を置くなどという素人的な発想とは異なります。著者である武井隆幸さんが自らの手を動かして、苦勞されて取得したデータであることがよく分かります。

ステンレス鋼の最大の弱点は、塩化物イオンにより孔

食（ピット）が発生することです。教科書には、ステンレス鋼の表面に存在する酸化皮膜（不働態皮膜）は、塩化物イオンにより局部的に侵食され、ピットが生じると記載されています。しかし、マイクロサンプルを用いた研究によると、材料表面に存在する「特定の孔食起点」からしか、ピットは発生しません。さらに、そのような孔食起点の数は、それほど多くはないということも、最近分かってきたことです。また、二相ステンレス鋼の耐孔食性劣化メカニズムの解明に対しては、試験面積を9 mm²に制御した実験を行っていますが、この程度まで試験面を小さくするだけで、教科書にはないワンランク上の知見を得ることができることも最近になって知られるようになってきたものです。このような、ミリメートル・オーダーとマイクロメートル・オーダーの電気化学計測を、解析対象に応じて使い分けことが、今後の腐食研究や耐食材料の開発には不可欠であると思われます。

材料メーカーの研究者として、次の時代を切り拓く解析技術を考案し、それに基づき、腐食起点の制御と無害化に取り組んでいる姿勢に頼もしさを感じました。近い将来、革新的な高耐食ステンレス鋼として、成果が結実するものと期待しています。

日鉄ステンレス（株）研究センター 機能創製研究部 上席主幹研究員

松橋 透

武井様とは、2019年度より開始している材料の組織と特性部会「ステンレス鋼の腐食現象のミクロ解析」自主フォーラムで一緒に活動しており、そのご縁でメッセージを書く機会を頂きました。本自主フォーラムでは東北大学の武藤先生を主査として腐食現象をよりミクロな観点で捉え直そうと各社で取り組んでいます。その中でも武井様は本文でお書きのように高耐食二相ステンレス鋼の溶接HAZにおける耐食性劣化現象をマイクロ電気化学試験装置で微小領域に分けて丹念に評価されています。これまで自主フォーラムの場にて武井様とお会いしてきて、温和で真摯な態度が印象的でしたが、そのお人柄が実験の進め方にも出ていていると感じます。

二相含む高耐食ステンレス鋼は当然耐孔食性が高いため、孔食測定自体がJISの測定条件では生じずに担当者は種々条件を改善して取り組んでおりますが、武井様はマイクロ電気化学装置に加熱機構を取り入れるなど新たな取り組みにチャレンジされており、我々も刺激を受けております。本文の「終わりに」に記載されていますが、孔食の発生は確率論的な現象でもあり、その部分が材料研究者からは腐食研究は分かりにくいと思われる点と感

じています。本自主フォーラム主査の武藤先生からよく仰っていただくのは、材料研究はSEM/TEMでその形態を、EPMA等を活用することで組成をミクロ・ナノレベルで丹念に観察することで発展を遂げてきている、腐食研究もマイクロ電気化学などにより腐食現象をよりミクロにその場観察することが重要である、ことです。特に二相ステンレス鋼の溶接HAZ部の組織はご記載のようにα、γ相と多種多彩な析出物が非常に狭い領域で混在し、現状のマイクロ電気化学試験装置でも観察が困難な場合が多いことでしょう。武井様でも更なる装置改良に着手されているとのことですので今後に期待しております。

ステンレス鋼のメーカー数は減少しており、その腐食研究者も年々減ってきております。しかしながら耐食性の研究はステンレス鋼特性の根幹をなすものであると確信しております。今後も本分野の発展に、本自主フォーラム参加メンバーとともに寄与して頂きたい、武井様「躍動」へのエールといたします。またステンレス鋼自主フォーラムでお会いして（まだwebかも知れませんが）議論できることを楽しみにしております。