2020年11月1日　第69巻第6号（通巻711号）　年6回奇数月1日発行　ISSN 0495-7644

特殊鋼

2020
Vol.69 No.6
11

The Special Steel

特集／やさしく知る腐食・防食

一般社団法人　特殊鋼倶楽部

特殊鋼

11

目　次

2020

【編 集 委 員】
委 員 長　井上幸一郎（大同特殊鋼）
副委員長　渡辺　豊文（中川特殊鋼）
委　　員　宇田川毅志（愛知製鋼）
〃　福岡　義晃（神戸製鋼所）
〃　西森　　博（山陽特殊製鋼）
〃　小川　道治（大同特殊鋼）
〃　浜田　貴成（日本製鉄）
〃　正能　久晴（日本金属）
〃　殿村　剛志（日本高周波鋼業）
〃　及川　　誠（日本冶金工業）
〃　北園　大輔（日立金属）
〃　蓑口　光樹（三菱製鋼）
〃　阿部　　泰（青山特殊鋼）
〃　高橋　秀幸（伊藤忠丸紅特殊鋼）
〃　岡崎誠一郎（UEX）
〃　池田　祐司（三興鋼材）
〃　関谷　　篤（竹内ハガネ商行）
〃　平井　義人（平井）

【特集／やさしく知る腐食・防食】

Ⅰ．**総論　腐食防食の基礎**
1．腐食の形態…… 北海道大学　大塚　俊明　2
2．腐食の電気化学…… 東京工業大学　多田　英司　9

Ⅱ．**環境の腐食作用**
1．大気
… 元 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　篠原　　正　16
2．海水…… 元 新日鐵住金㈱　幸　　英昭　19
3．淡水…… 元 ㈲コロージョン・テック　藤井　哲雄　22
4．温水…… 日鉄ステンレス㈱　斎田　知明　26
5．微生物…… 日鉄テクノロジー㈱　伊藤　公夫　29
6．酸・アルカリ…… 三菱ケミカル㈱　大津　孝夫　33

Ⅲ．**耐食材料**
1．耐候性鋼…… JFEスチール㈱　三浦　進一　36
2．表面処理鋼板…… 日本製鉄㈱　辻村太佳夫　39
3．フェライト系ステンレス鋼
…… JFEスチール㈱　石井　知洋　43
4．オーステナイト系ステンレス鋼
…… 日本冶金工業㈱　小林　　裕　47
5．マルテンサイト系ステンレス鋼
…… 大同特殊鋼㈱　髙橋　伸幸　50
6．二相ステンレス鋼…… 日鉄ステンレス㈱　田所　　裕　53

Ⅳ．**会員メーカーの特徴ある耐食材料**
MAT21の半導体製造装置材料としての展開
…… 日立金属㈱　菅原　克生　57

“特集”編集後記 …… 日鉄ステンレス㈱　平出　信彦　69

●一人一題：「太陽の塔が教えてくれること」
…… 大同特殊鋼㈱　温品　昌泰　1

■業界のうごき …… 58
▲特殊鋼統計資料 …… 61
★倶楽部だより（2020年８月１日～９月30日）…… 65
◇お知らせ　例年通り、高機能金属展に特殊鋼倶楽部として出展…… 67
☆一般社団法人特殊鋼倶楽部　会員会社一覧 …… 68

特集／「やさしく知る腐食・防食」編集小委員会構成メンバー

役　名	氏　名	会　社　名	役　職　名
小委員長	平出　信彦	日鉄ステンレス㈱	研究センター ソリューション開発室 室長 工学博士
〃	浜田　貴成	日本製鉄㈱	棒線事業部 棒線技術部 棒線技術室 室長
委　員	宇田川毅志	愛知製鋼㈱	品質保証部 お客様品質・技術室 主任職
〃	福岡　義晃	㈱神戸製鋼所	鉄鋼アルミ事業部門 線材条鋼ユニット 線材条鋼商品技術部 次長
〃	西森　博	山陽特殊製鋼㈱	東京支社部長 市場開拓・CS
〃	小川　道治	大同特殊鋼㈱	技術開発研究所 ソリューション支援室 副主席部員
〃	殿村　剛志	日本高周波鋼業㈱	富山製造所商品技術部（東京駐在） 担当次長
〃	及川　誠	日本冶金工業㈱	ソリューション営業部 部長
〃	北園　大輔	日立金属㈱	金属材料事業本部 技術部長
〃	蓑口　光樹	三菱製鋼㈱	技術開発センター 主任研究員
〃	高橋　秀幸	伊藤忠丸紅特殊鋼㈱	特殊鋼本部 前橋支店 支店長
〃	渡辺　豊文	中川特殊鋼㈱	鉄鋼事業部 技術部長
〃	関谷　篤	㈱竹内ハガネ商行	技術部長

一人一題

「太陽の塔が教えてくれること」

大同特殊鋼㈱　執行役員 大阪支店長
ステンレス･軸受産機ビジネスユニット長　温品（ぬくしな）昌泰（まさやす）

「ふぅ、暑い！」EXPO'70パビリオン（旧鉄鋼館）を見学した後、額から吹き出す汗を拭いながら、いま私は「太陽の塔」の前に立っている。今から50年前の1970年３月13日。高度経済成長を果たした一方、日米安保改定を前に学生らによる反対運動も熱を帯びる中で、1964年の東京オリンピック以来の国家イベント「日本万国博覧会（大阪万博）」は幕を開けた。現代社会で普及している「動く歩道」「携帯電話」「電気自動車」のほか「リニアモーターカー」やアポロ計画の「月の石」、普及に至らなかった「人間洗濯機」などが展示され、当時延べ6,400万人もの来場者皆が、この地で未来の暮らしに想いを馳せ、心を躍らせたに違いない。

ここでふと「博報堂生活総合研究所」がインターネット上で開設している「未来年表」というサイトのことが思い浮かぶ。未来に起きる出来事を想定し、医療、宇宙、環境、技術、経済、交通、資源、社会などのカテゴリーに分類、暦年毎に検索できるようにしたものだ。30年後の2050年を例にとってみると、

・世界の60歳以上人口が約24億人に達し、医療需要が増大
・宇宙関連産業の世界市場が200兆円規模に到達（2016年約37兆円）
・自動運転車の実用化で都市の構造が一変
・地球温暖化対策と高まるエネルギー需要を両立させるため世界全体で大型原発1,000基（10億キロワット）が必要に
・世界で10億人が水不足に直面
・暮らしのなかのITが家庭のCO2排出量を50～60％削減

決して起きてほしくないことや「ホンマかいな？」と首を傾げたくなることも含まれているが、実に1,600件以上の出来事が想定されている。「人を取り巻く環境や産業構造が変容していく中で、きっと特殊鋼の出番がたくさんあるし、将来に亘って特殊鋼が人の暮らしを支える存在であり続けて欲しい」との思いが頭をよぎる。

さて、2025年４月13日。「いのち輝く未来社会のデザイン」をテーマに「2025年日本国際博覧会（大阪・関西万博）」が夢洲（ゆめしま）で開幕する。ポストコロナの人の暮らしが果たして５年後にどんな風に定着しているのか？経済、産業、そして会社はどう変わり、何より日本人は、平穏な日々を送ることができているのか？ほんの５年先ですら予想がつかないが、夢洲の万博は世界中の人々に、一体どんな未来を見せてくれるだろうか。きっと私も、孫の京太朗を連れて見に行こう！

ところで、50年前の大阪万博で「松下館」に展示されていたタイムカプセルがあり、当時の各種物品を詰めて２つ同じものが大阪城公園に埋められていると聞く。その内１つは5,000年後（6970年）に、もう１つは状態確認のため100年おきに開封される（次は2100年）らしい。そうだ！「太陽の塔」には「未来」「過去」「現在」の象徴として３つの顔がデザインされている。夢洲に行った後には、ここにも京太朗を連れてきて、「未来を想うこと、過去を振り返ること、そして現在（いま）を考えること、どれを忘れてもアカンのやで。」と話してやろう。

［大阪支部長］

やさしく知る 腐食・防食

特集

Ⅰ．総論　腐食防食の基礎

1．腐食の形態

北海道大学コロージョンリサーチグループ
名誉教授　大塚俊明（おおつか としあき）

まえがき

金属の腐食は金属材料と環境との相互作用であり、両者の性質で大きく影響を受ける。腐食の種類により表面の形態は変化するので、その形態から腐食が分類されてきている。また、腐食反応との相乗効果で、機械的な割れが大きく加速されることが多い。ここでは、形態と腐食反応との関連を述べ、その腐食が起きている原因、プロセス、ならびに機械的作用との相乗効果を紹介する。

◇　腐食の種類

1．腐食の分類：湿食と乾食

腐食は金属／環境界面での電子移動とイオン移動が起こる電気化学反応であり、金属の酸化反応と環境物質の還元反応からなる。腐食は大きく分けて、環境が溶液相かガス相かにより、湿食（Wet Corrosion）と乾食（Dry Corrosion）に大別できる。

2．湿食

環境として水溶液を考えた時の湿食のプロセスは、**図1**に示すように以下の４つのプロセスを組み合わせである：（ⅰ）金属の酸化反応、（ⅱ）環境物質の還元反応、（ⅲ）２つの反応の場所の繋ぐ金属内の電子移動、ならびに（ⅳ）２つの反応場所を繋ぐ溶液内のイオン移動。

金属の酸化反応としては、溶解あるいは酸化物生成がある。

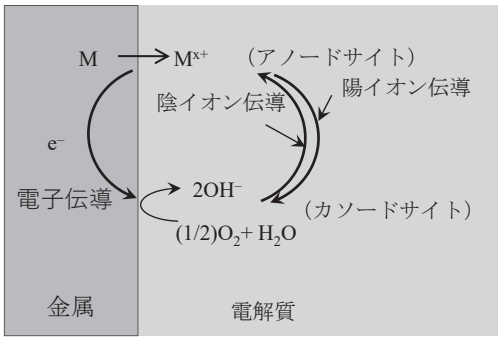


図　1　金属の腐食反応における４つのプロセス：アノードサイトでの酸化反応、カソードサイトでの還元反応、ならびに両者のサイトを繋ぐ電子とイオンの伝導

$$(2/x)M(m,A)) \rightarrow (2/x)M^{x+}(s,A)) + 2e^-(m,A) \quad (1a)$$

$$(2/x)M(m,A) + H_2O(s,A) \rightarrow M_{2/x}O(m/s,A) + 2H^+(s,A) + 2e^-(m,A) \quad (1b)$$

水溶液内に酸化還元系が溶質として溶けていない場合には、酸性pH水溶液中での水素イオンの還元反応、あるいは中性、アルカリ性pH水溶液中での溶存酸素の還元反応が起こる。

$$2H^+(s,C) + 2e^-(m,C) \rightarrow H_2(s,C) \quad (2a)$$

$$(1/2)O_2(s,C) + H_2O(s,C) + 2e^-(m,C) \rightarrow 2OH^-(s,C) \quad (2b)$$

ここで、（m）ならびに（s）は、金属相ならびに水溶液相を示し、相の後ろに付いている（A）ならびに（C）は、酸化反応（アノード反応）の起こる場所（アノードサイト）ならびに還元反応

（カソード反応）の起こる場所（カソードサイト）を示す。

Evansらが提案した局部電池モデル（Local Cell Model）[1] に基づくと、腐食反応では酸化反応（アノード反応）ならび還元反応（カソード反応）は金属表面上別々の場所で起きると考えられている。相の電気的中性を保つために、カソードサイトからアノードサイトへの金属内での電子移行が起こる。

$$e^-(m,C) \rightarrow e^-(m,A) \quad (3)$$

さらに、水溶液中ではカソードサイトとアノードサイト間の陽イオン（K^{m+}）ならびに陰イオン（A^{n-}）のイオン移動が起こる必要がある。

$$A^{n-}(s,C) \rightarrow A^{n-}(s,A) \quad (4a)$$

$$K^{m+}(s,A) \rightarrow K^{m+}(s,C) \quad (4b)$$

腐食反応が進展するためには、（ｉ）－（iv）のプロセスが同時に起こる必要があり、もし１つでも欠けると腐食は止まる。例えば、絶縁性セラミックでは（３）の電子移動がゼロに近いでの金属と同様な腐食は起きない。また、純水中では（4a）、（4b）のイオン移動速度（イオン伝導）が極めて小さいので腐食反応は大きく制限される。

３．乾食

乾食の通常のものは空気中での反応であるので、還元反応の物質として気体の酸素（O_2）をここでは考える。金属と酸素との反応で、その金属の酸化物層が両者の界面に生成していく。湿食と同様に、金属の酸化と環境中の酸素の還元が起こる。

$$(2/x)M(m) \rightarrow (2/x)M^{x+}(m/o) + 2e^-(m/o) \quad (5)$$

$$(1/2)O_2(g) + 2e^-(o/g) \rightarrow O^{2-}(o/g) \quad (6)$$

ここで、（o）ならびには（g）は酸化物層（相）ならびにガス相、（m/o）ならびに（o/g）は、金属相と酸化物相との界面および酸化物相とガス相の界面である。電気的中性を保つために反応サイトである２つの界面の間で、酸化物内での電子移動とイオン移動が起こる必要がある。

$$e^-(m/o) \rightarrow e^-(o/g) \quad (7)$$

$$(2/x)M^{x+}(m/o) \rightarrow (2/x)M^{x+}(o,R) \quad (8)$$

$$O^{2-}(o/g) \rightarrow O^{2-}(o,R) \quad (8')$$

ここで、（o,R）は酸化物中でのM^{x+}とO^{2-}との反応サイトである。

$$(2/x)M^{x+}(o,R) + O^{2-}(o,R) \rightarrow M_{2/x}O(o,R) \quad (9)$$

反応サイトは、酸化物内の金属イオンと酸化物イオンの輸率により決まる。乾食時のイオン移動を考慮すると、室温では酸化物中のイオン移動が極めて小さいので、酸化物が成長していくとイオン移動速度は小さくなり腐食が止まってしまう。それ故、乾食は高温状態でのみ検討対象となる。

室温の大気中でも湿度が高い環境では、金属表面に凝集水膜層が生成し、この水膜が電解質水溶液の働きを行うので、湿食と分類される。一般には大気腐食と呼ばれている。以後の本章での紹介は、湿食、特に水溶液環境での腐食に限定して述べていく。

４．均一腐食と不均一腐食

水溶液中での金属腐食は、その形態から**図２**に示すように均一腐食（全面腐食、General Corrosion）と不均一腐食（局部腐食、Localized Corrosion）に大別される。均一腐食では、ミクロ的に視れば表面は凹凸になっているが、マクロ的に視れば、全表面で腐食損傷を受けている。不均一腐食では、大部分の表面では腐食損傷がほとんど見られないが、ある箇所が局部的に腐食を受けており、その箇所だけが大きくえぐれている。不均一腐食と均一腐食の違いは、アノードサイトが固定されているかどうかである。

金属表面には、種々の不均一が存在する。C、P、Sなどと金属が結合した非金属析出物、それらの多くが析出している粒界、デイスロケーションが表面に現れた線状の欠陥などである。さらにミ

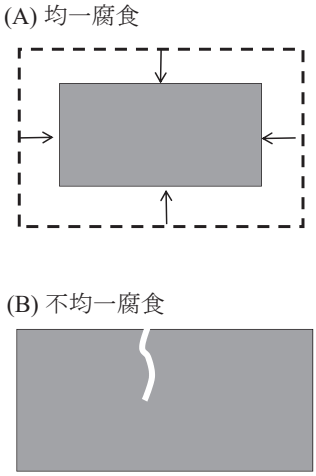


図　２　均一腐食と不均一腐食

クロ的には原子サイズのステップやキンクが存在する。これらの不均一サイトの電気化学ポテンシャルは通常の表面のそれとは異なるので、これらのサイトを中心にしてアノードサイトならびにカソードサイトが生ずる。アノードサイトの場合、溶解によりその欠陥が徐々に消失するので、時間とともにそのアノードサイトは消失し、別の箇所にアノードサイトが現れる。均一腐食は不働態酸化物皮膜で覆われていない金属表面で起こる。一方、微細な不均一で生じたアノードサイトが固定して腐食溶解が１箇所に固定される場合がある。腐食溶解する箇所が固定され局部的な腐食損傷に続くことになる。

腐食によるダメージとしては、均一腐食では腐食による損傷の予測は比較的容易であり、材料の寿命予測も概ね可能である。一方、不均一腐食は、個々の腐食はばらつきが大きな統計的現象である。例えば、孔食腐食のピット深さなどは統計的な揺らぎも大きいので、不均一腐食時の材料の寿命予測の幅も大きくなる。

◇　均一腐食の例

１．鉄鋼材の水溶液腐食

鉄鋼材の水溶液腐食は、典型的な均一腐食の例である。**図３**に鉄の腐食速度のpH依存性を示す[2)~4)]。鉄鋼材として炭素鋼を考えると、炭素鋼には各種の非金属介在物、特に鉄カーバイトなどの炭素化合物が析出している。酸性水溶液中では、金属カーバイトは一般的にカソードサイトと働き、カソード反応として水素発生反応（2a）が起きている。一方、カーバイト近傍ではアノード溶解が起こる。アノード溶解に続くと、カーバイトが浮き上がり脱離してカソードサイトが消失する。溶解に伴い表面が後退していくと、内側のカーバイトが現れ、新たなカソードサイトとして機能する。このようなプロセスの結果、ミクロ的には凹凸な表面であるが、マクロ的には均一に表面が後退していく。

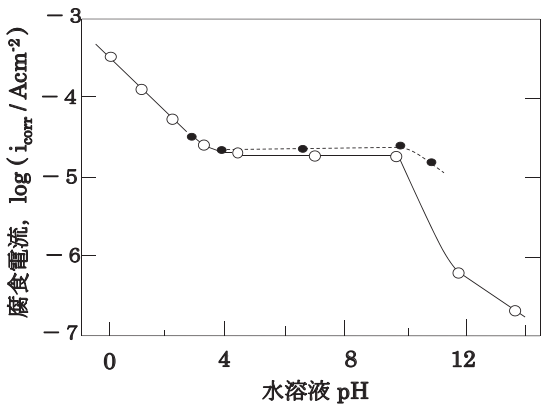


図　３　大気開放下の水溶液中での鉄の腐食速度。0.5Mの硫酸イオンを含む水溶液中で、(○)分極抵抗測定からの推定値[3)]、および（●）酸素消費量からの推定値[4)]

図３において、pH3以下の水溶液中ではカソード反応は水素発生反応（2a）であるが、pH3以上の中性に近い水溶液中では、酸素還元反応（2b）が優勢になり、溶存酸素の水溶液拡散が律速になる。また、pH3以下の水溶液中では溶解したFe^{2+}イオンは安定であるが、pH3以上では溶存酸素による酸化を受けてFe^{3+}に変わる。Fe^{3+}イオンは溶解度積がFe^{2+}イオンよりはるかに小さいので、鉄水酸化物（$Fe(OH)_3$）、オキシ水酸化物（FeOOH）、あるいはマグネタイト（Fe_3O_4）が沈殿する。このため、表面はこれらの鉄化合物、つまり赤さび、黒さびで覆われるようになる。さび層による保護ならびに溶存酸素の一定の拡散速度により、中性水溶液内での腐食速度はpHに依らずほぼ一定になる。

pH10以上の水溶液中では、溶存酸素により鉄鋼材の不働態化が起こり、腐食速度は大幅に減少していく。

２．ガルバニック腐食（異種金属接触腐食）

イオン化傾向が大きく異なる２つの金属を機械的・電気的に接触させて水溶液内に入れると、イオン化傾向が高い（酸化還元電位が低い）金属の腐食が促進し、逆にイオン化傾向が低い（酸化還元電位が高い）金属の腐食が大幅に抑制される。例えば、亜鉛と鋼を接触させると、イオン化傾向の高い亜鉛の溶解が大きく増え、低い鋼の溶解はほとんど起こらなくなる。亜鉛にとってはガルバクック腐食を受けたことになるが、鋼にとってはカソード防食を受けたことになる。亜鉛メッキ鋼板での鋼の防食に利用されており、自動車にはこの原理に基づき広く亜鉛メッキ鋼板が利用されてきている。

腐食による脱合金化反応は、ガルバニック腐食の変形である。例えば、銅―亜鉛合金である黄銅を酸水溶液中に入れると、表面に亜鉛が抜けた銅

のスポンジ状の表層が現れる。見た目には、亜鉛が溶解して銅が溶け残ったように見えるが、実際には、最初、腐食反応で合金が一度溶け出す。

$$Cu_a bZn_b \rightarrow aCu^{+}(\text{or } Cu^{2+}) + bZn^{2+} + (a+2b)e^{-} \quad [\text{or}(2a+2b)e^{-}] \qquad (10)$$

$$(a+2b)H^{+}[\text{or}(2a+2b)H^{+}] + (a+2b)e^{-} \quad [\text{or}(2a+2b)e^{-}] \rightarrow \quad [(a/2)+b]H_2[\text{or}(a+b)H_2] \qquad (11)$$

その後、腐食のカソード反応として、溶存したCu^{+}あるいはCu^{2+}イオンがめっき反応で金属状銅として析出する。

$$Cu^{+}(\text{or } Cu^{2+}) + e^{-}(\text{or } 2e^{-}) \rightarrow Cu \qquad (12)$$

つまり、銅亜鉛合金の腐食電位が純銅のめっき反応（12）の電位より負側にあるためである。銅亜鉛合金の腐食電位が、純銅ならびに純亜鉛のそれとは異なっていることに起因する。

◇　不均一腐食の例

1．孔食（Pitting Corrosion）

鉄、ニッケル、ステンレス鋼などの不働態化状態にある金属が、塩化物イオンや臭化物イオンの存在下で局部的にμmサイズでの小さな穴（pit）が深く生成して侵食される。この孔食の過程は**図4**に示すように初期のピット発生過程と後期のピット成長過程に分けられる。両過程とも塩化物（あるいは臭化物）イオンの濃度に大きく影響される。

ピット発生は塩化物イオンによる不働態酸化物皮膜の破壊による。破壊の機構に関して、酸化物皮膜への塩化物イオンの吸着あるいは塩化物イオンと酸化物イオンとの交換による皮膜の部分的溶解で起こることが考えられている（**図4**（A））。孔食は主に粒界や介在物との境界で発生することが多い。このような箇所での酸化物皮膜は不安定であるためとされている。塩化物イオンによる影響は多くの場所で起こるが、多くの場合は酸化物皮膜が自己修復して不働態皮膜破壊ならびに孔食には発展しない。粒界上あるいは介在物との境界などの酸化物が比較的不安定であるので、不働態皮膜の破壊が起こり易いと考えられる。酸化物皮膜が破壊され、下地金属が直接溶液に接するようになると、アノード反応は破壊箇所に固定して起こるようになる（**図4**（B））。不働態皮膜で覆われている他の表面上では酸素還元反応（2b）が起き、カソードサイトとして働くが、破壊箇所だけがアノードサイトと働き、アノード溶解反応（1a）が集中する。

孔食の深さ方向へのさらなる成長は、孔食内の水溶液の液性の変化によるためである（**図4**（C））。ピット内部では、溶存酸素の拡散が遅く、酸素濃度が非常に低くなる。また、ピット内部では酸化物が表面になく、金属下地が直接水溶液に接しているので、下地金属のアノード溶解が起こる。

$$M(m,P)) \rightarrow M^{x+}(s,P)) + xe^{-}(m,P) \qquad (13)$$

ここで、Pはピット内を示す。つまり、ピット内部は固定されたアノードサイトになり、残りの不働態皮膜で覆われた表面がカソードサイトになる。深さ距離がピットの径に比べて大きいので、イオン移動が制限されている。金属の溶解が続くと、イオン移動が遅いのでピット内の溶液には金属イオンが濃縮されていく。金属イオンの濃縮に

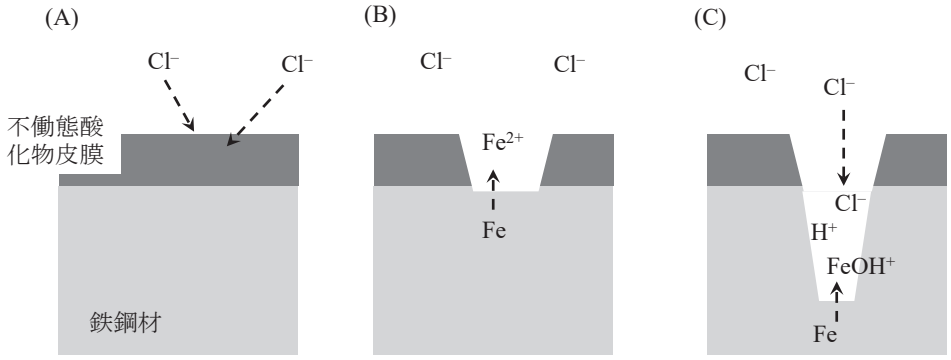


図　4　鋼材での孔食の発生と成長。（A）塩化物イオンの不働態酸化物皮膜への吸着／吸収、（B）不働態酸化物皮膜の破壊と下地からの溶解、（C）ピット内での酸性化と塩化物イオンの泳動によるピットの成長

合わせて以下の２つのプロセスが起こる:ピット内の電気的中性条件を保つために塩化物イオンの水溶液（s）のバルク（B）からピット内部（P）への泳動、

$$Cl^-(s,B) \rightarrow Cl^-(s,P) \quad (14)$$

ならびに、ピット内の高い金属イオン濃度による金属イオンの加水分解反応。

$$M^{x+}(s,P) + zH_2O(s,P) \rightarrow M(OH)_z^{(x-z)+}(s,P) + zH^+(s,P) \quad (15)$$

通常は、zは１、２であり、加水分解反応とともに水素イオンが生成されていく。ピット内は、H^+、Cl^-、を含む高濃度の$M(OH)_z^{(x-z)+}$の水溶液となる。つまり、塩酸を含む低pHの酸性濃厚水溶液に変わる。ピット内のpHは金属イオン濃度と金属イオンの加水分解定数に依存するが、鉄イオンではpH3程度、クロムイオンではさらにpHが下がると言われている。ピット内の塩酸酸性水溶液により、金属の溶解反応が加速されるので、ピットの深さ方向への成長が時間とともに速くなっていく。

２．すき間腐食（Crevice Corrosion）

ナットとボルトのすき間、合わせ材のすき間など、構造物には溶接以外で２枚の鋼材を固定することが多々ある。このすき間で腐食が進展することが見られる。すき間腐食は、孔食で同様に塩化物イオン、臭化物イオンを含む水溶液系で起こる。

鋼材の微細幅のすき間内では、溶存酸素の拡散が非常に小さく、酸素還元によるカソード反応速度が小さいので、アノードサイトとして働く。すき間の外側の表面は酸素還元が起こるカソードサイトとして働く。アノードサイトであるすき間内では金属のアノード溶解反応が初期は小さいが継続して起きる。微細幅のすき間ではイオン移動も大きく制限されているため、溶解した金属イオン濃度が時間とともに高くなっていく。その後、孔食のピット成長で同様に、外部からすき間部への塩化物イオンの泳動ならびに金属イオンの加水分解反応による水素イオンの生成のために、すき間内の水溶液は塩化物イオンを含む酸性の濃厚水溶液に変わっていく。最終的にはすき間内では金属のアノード溶解反応が継続して続くようになる。なお、金属が鉄鋼材の場合には、すき間部から漏れ出た鉄イオンが、外部の高いpHの水溶液と反応してさび（水酸化物あるいはオキシ水酸化物）が生成し、すき間部がさびで覆われることとなる。覆われたさびにより、さらにイオン移動が制限されるため、すき間内の水溶液の金属イオン濃度がさらに増加していくので、すき間部での腐食は加速される。

３．粒界腐食（Intergranular Corrosion）

粒界は、周りの結晶粒子に比べて、格子不整が多く、また多くの不純物、介在物などの析出物を含んでいるので、不安定であり、固定されたアノードサイトになり易い。このため、粒界に沿った腐食損傷を起こる可能性が高い。

ステンレス鋼のように、Crの含む鋼材の耐食性はCr濃度に大きく依存する。Crを含む鋼材上には不働態酸化物皮膜が生成しており、その酸化物皮膜の耐食性がCr濃度に大きく影響されているためである。鋼材の溶接などの加熱により、鋼材のCrと不純物であるCが反応して粒界にCrカーバイトが析出する。粒界でのカーバイト析出とともに、粒界近傍ではCr濃度が減少しているCr欠乏層が現れる。このCr欠乏層の耐食性が低いため、例えば、酸性水溶液中では、この欠乏領域での不働態皮膜が消失し、欠乏層のみで下地鋼材のアノード溶解が起こるようになる。つまり、粒界に沿ったCr欠乏層にアノードサイトが固定されて、腐食が進展していく。塩化物イオン環境では、粒界に沿う腐食から孔食に発展していくこともある。ステンレス鋼の粒界腐食を防ぐためには、加熱後にさらに高温での熱処理が行い、Crの拡散を十分行わせ、Cr欠乏層を消失させる必要がある。

４．水素脆化と遅れ破壊（Hydrogen Embrittlement and Delayed Failure）

金属腐食と同時に、カソード反応として、反応（2a）の水素還元反応が起こる。水素還元反応は、**図５**に示すように、中間体として吸着水素原子

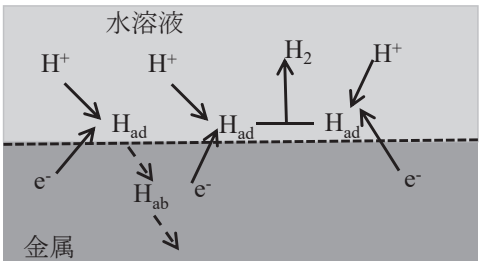


図　５　腐食に伴う水素発生と水素吸収

(H_{ad}）が生成する。H_{ad}の大部分は、他のH_{ad}と反応してH_2を作り気泡として放出されていく。しかし、一部のH_{ad}は金属内に吸収され、格子間に入る吸収水素原子（H_{ab}）を生成する。

$$H_{ad} \rightarrow H_{ab} \quad (16)$$

金属格子間に水素が吸収されると、金属の機械的性質に影響を与え、金属の靭性が失われ、脆性になっていく。脆性の程度は吸収されたH_{ab}の量が増えるほど強くなる。例えば、高張力鋼で作られたボルト、ナットに腐食が起きれば、ボルト、ナットに係る機械的応力のため、H_{ab}の量が限界を越えれば破壊が起こる。H_{ab}の量が限界を超えるには長い時間で必要であり、腐食が起き始めてからかなり後で破壊が起こるので、後れ破壊と言われている。時代とともに、鋼材の引張強度を上げて、なるべく薄い鋼材を構造材として使用する傾向があるが、引張強度を上げるほど引張り応力下での水素脆性破壊が起こり易くなる。高張力鋼の強度を上げるほど、小さな腐食で遅れ破壊が起こるようになるので、厳重な腐食管理が必要となる。

◇　機械的作用と腐食との相乗作用

腐食は化学反応であるが、金属材料に加わる機械的な外力により腐食反応が加速したり、あるいは両者の相乗効果で局部的な破壊が加速されることがある。**図６**に代表的な例を示す。応力腐食割れ（Stress Corrosion cracking、SCC）、腐食疲労（Corrosion Fatigue）は応力負荷による割れが腐食反応で加速される例であり、以下に概略する。エロージョン腐食ならびにキャビテーション腐食は、各々、固体微粒子ならびに気泡を含む水溶液の流動（混相流）に伴う腐食であり、個体微粒子少の衝突ならびに気泡の消滅に伴う急激な圧力変化により表面酸化物皮膜の剥離が起き、裸の金属表面からの溶解が起きるためである。エロージョン腐食では、個体微粒子を含まない水溶液でも、流れが乱流になると腐食が加速される。トライボ腐食（Tribo-Corrosion、Fretting Corrosion）は、接している２つ固体材料の周期的微小摺動により、金属表面の酸化物が破壊され、同様に裸の金属表面の溶解が加速されるためである。後半の３つの腐食現象の詳細はここではこれ以上触れない。

１．応力腐食割れ

応力腐食割れ（SCC）は、材料の降伏応力あるいはそれ以下の引張応力で材料に局部的な亀裂が発生する現象である。亀裂発生箇所以外には腐食

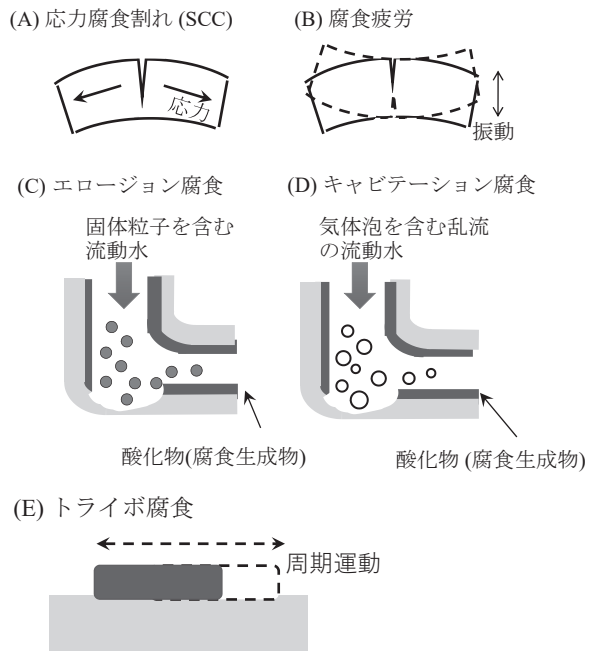


図　６　機械的作用と腐食との相乗効果により促進される腐食現象

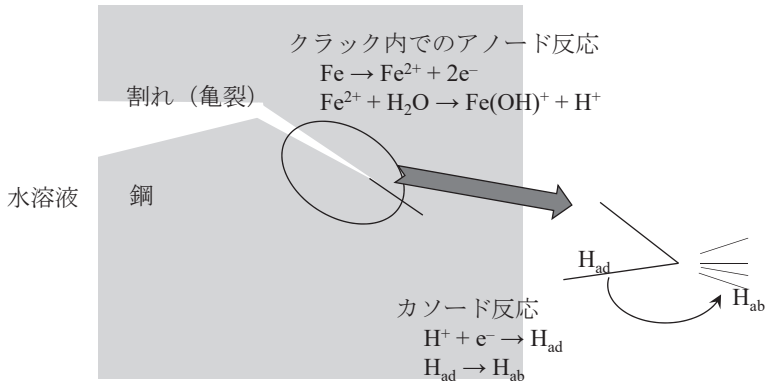


図　7　HE機構による鋼のSCC進展の概念図

は認められないことが多い。SCCの機構として、変色皮膜破壊（TR）機構、活性経路腐食割れ（APC）機構、ならびに水素脆化（HE）機構が提案されている。このうち、TR機構は高温酸化の乾食で見られることが多いので、詳細は割愛する。

APC機構では、塩化物イオンを含む水溶液環境で見られることが多い。塩化物イオンによる不働態皮膜の破壊箇所が起点になり、破壊箇所への引張応力の集中により亀裂が発生する。亀裂先端は微小部であるため、孔食と同様に、亀裂先端では金属イオンの濃縮と金属イオンの加水分解、ならびに泳動による塩化物イオンの侵入が起きるので、先端部での金属の溶解が起こる。亀裂箇所での溶解と応力集中の相乗により、局部的な割れが進展していく。

HE機構では、電位が不働態領域よりも低いことが多い。割れ先端では、**図7**で示すように、金属のすべりで生成した新生面での腐食でアノード溶解とカソード水素発生が起こる。水素発生の過程で一部の吸着水素原子が金属内に吸収され、割れ先端部の応力集中部に濃縮され、水素脆化のために割れが促進されていく。APC機構の割れではカソード防食で割れ成長が抑えられるが、HE機構の割れでは逆に促進されるので、注意が必要である。

2．腐食疲労

微小幅の振動を多数回繰り返していくうちに、割れが起こることは機械的に金属疲労と知られている。この疲労に環境の水溶液による腐食が相乗されると、通常の疲労よりはるかに少ない振動数で割れが起こる。一般的には、SCCで述べた機構と同様なことが予測されるが、環境によりその機構は変化するであろう。

むすび

金属が腐食を受けるときに、環境により腐食の形態が変わる。このため、腐食の形態により腐食の分類分けがされている。また、化学反応である腐食作用が加わることで、金属材料への機械的作用による割れや損傷が大きく加速されることがある。腐食は電気化学反応であるので、電気化学の理解は必要である。アノード（酸化）反応ならびにカソード（還元）反応は単独で起きることはない。必ず、両反応は電子ならびにイオン移動により繋がっており、相の電気的中性が保たれる必要がある。なお、最近の腐食に関する成書を参考として挙げておきます[5)~8)]。

参考文献

1）U. R. Evans、Metallic Corrosion、Passivation and Protection. Edward Arnold & Co.、London（1946）
2）大塚俊明、表面技術、64（2013）99
3）大塚俊明、佐藤教男、防食技術、31（1982）336
4）G. W. Whiteman、R. P. Russel、and V. J. Altieri、Ind. Eng. Chem.、16（1924）665
5）材料環境学入門、腐食防食協会編、丸善（1993）
6）E. McCafferty、Introduction to Corrosion Science、Springer、New York Dordrecht Heidelberg London（2009）
7）水流徹、腐食の電気化学と測定法、丸善、東京（2017）
8）T. Ohtsuka、A. Nishikata、M. Sakairi、and K. Fushimi、Electrochemistry for Corrosion Fundamentals、Springer、Singapore（2018）

2．腐食の電気化学

東京工業大学（ただえいじ）
物質理工学院・材料系　准教授　多田英司

まえがき

金属の腐食現象を議論するには、電気化学平衡論および電気化学反応の速度論の基礎知識を習得することが重要である。特に、電極電位の概念と電気化学反応の駆動力と反応速度の関係である分極曲線（電流－電位曲線）について理解しなければならない。

本稿では、金属の腐食反応の駆動力から腐食反応の速度まで、電気化学的取り扱いの基礎的事項について簡単に紹介する。限られた紙面であること、また腐食電気化学を専門とされない方にも概略をご理解いただくことを目標に、「やさしく知る腐食・防食」の企画の主旨に沿って、説明は基礎的な事項に限ることをお許しいただきたい。金属の腐食現象は、材料、環境、その他の影響によってより変化する複雑な現象であるため、より詳細な「腐食の電気化学」については、優れた成書や解説が沢山出版されているので、それらをご覧いただきたい[1)~6)]。

◇　腐食反応の電気化学的取り扱い

1．腐食反応のアノード、カソード反応

金属の腐食反応は、金属のアノード溶解反応（酸化反応）と環境中の酸化剤のカソード反応（還元反応）とが対となって進行する酸化還元反応である。アノード、カソードとは、それぞれイオン伝導体と電子伝導体が接触した電極のことで、正の電流が電極から電解質に向かって流れる電極をアノード、溶液から電極に向かって流れる電極をカソードという。

図1は、非酸化性の酸性水溶液中（例えば塩酸HCl中）におけるFeの腐食反応に対する局部電池モデルである。１原子のFeがHCl中において溶解し、Fe^{2+}イオンが１つ溶液中に移動する。この反応により生じる２個の電子e^-が、HCl中に存在する酸化剤であるH^+イオンに授受され、還元されてH_2が発生する。すなわち、腐食反応は、

$$\text{アノード反応：}\ Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (1)$$

$$\text{カソード反応：}\ 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad (2)$$

$$\text{全反応：}\ Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \qquad (3)$$

となる。

2．腐食反応の駆動力と電極電位

図1（a）では、HCl中におけるFeの腐食反応について模式的に示したが、このような腐食反応は、局部電池モデル（**図1**（b））に置き換えて考えると理解しやすい。すなわち、図に示すように、腐食反応が進行しているときは、アノード反応で生じた電子が、外部回路を通ってカソードに流れ、カソードで還元反応が生じる電池として考える。このとき、アノードからカソードへと電子移動を生じさせる駆動力、すなわち腐食反応の駆動力の

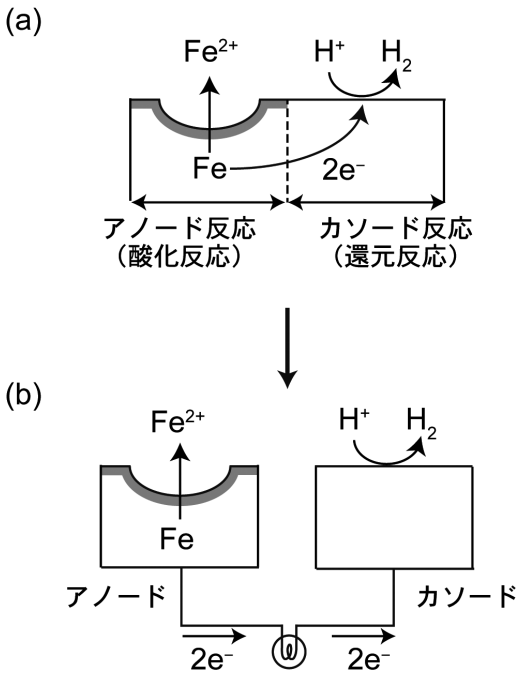


図　1　Feの酸中における腐食反応の局部電池モデル

源がこの電池の起電力である。

電池の起電力は、アノードとカソードにおける電極反応の電位差である。起電力は、両極間で電子の移動がない状態、すなわちアノード、カソードそれぞれの電極反応が平衡状態にあるときの電位差から求められる。

ところで、電気化学反応は、電子伝導体（たとえば金属相）とイオン伝導体（たとえば電解質相）との界面で生じる。ここで、Feの溶解・析出反応（式（1）の正逆反応）を考える。金属FeがFe^{2+}イオンが溶けていない水に接触したとき、Fe相からFe^{2+}イオンが水中に溶け出す。このとき、Fe表面に近い水中にはFe^{2+}イオンが、一方、Fe表面には電子が蓄積する。よって、このFeと水の界面には、Fe側が負に、水側が正に帯電した電気二重層と呼ばれる境界層が生じる。Fe^{2+}イオンの溶解速度は、この電気二重層の電位差が障壁となってしだいに遅くなる。その一方、溶出したFe^{2+}イオンはFe上の電子と反応して析出し、析出速度が徐々に速くなる。最終的には、Feの水中への溶解と電位差による抑制とが釣り合って、Feの溶解・析出反応の速度が等しい平衡状態となる。

ところで、電気二重層に生じる電位差は、水中に存在するその他のイオンの吸着や電極表面で配向した水分子にも影響される。電気二重層の厚さは電解質濃度に依存するが、おおよそnmオーダーであり、この界面層に10^7V/cm程度の極めて大きな電場が生じ、電気化学反応の速度に影響する。

電気化学反応が生じているとき、電気二重層に生じる電位差を電極電位（絶対電極電位）という。電極電位は、金属相／電解質相間、すなわち異相間の電位差であり、実測はできない。そのため、着目している電極系（電極と電解質界面からなる系）の電極電位は、基準となる別の電極系の電極電位に対する相対値（相対電極電位）として測定される。具体的には、式（2）に示した水素電極反応の標準状態における電位差を基準（標準水素電極基準、SHE）として測定される。

ところで、Feの溶解・析出反応が平衡状態にあるとき、すなわち、溶解反応（右向きの反応）と析出反応（左向きの反応）が同じ速度で進むとき、この電極系の電極電位（平衡電極電位）は、SHEに対して式（4）に示すNernstの式によって表される。

$$E_{eq}(Fe^{2+}/Fe) = E^{O} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}} \qquad (4)$$

ここで、E_{eq}は平衡電極電位（SHE基準）、E^{O}は標準電極電位、Rはガス定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数（96485C/mol）、$a_{Fe^{2+}}$はFe^{2+}イオンの活量である。なお、E^{O}は、Fe^{2+}イオンが仮想的に1mol/L溶けている水溶液にFeが浸漬されたときに示す平衡電極電位であり、いわいるイオン化傾向を定量的に表現した物理量である。

さて、電池の起電力に話を戻そう。電池の起電力は、電子移動を生じさせる駆動力となる。この駆動力は、電子が1つ移動する場合、アノード、カソード間の平衡電極電位差とファラデー定数のFの積で与えられる。電極電位が負で、その絶対値が大きいほど、電子を送り出す能力が高く、いわゆるイオン傾向が大きい。電子を送り出す能力を水槽の水位で表すと、電極電位が負で絶対値が大きい場合、水位が高い状態として表すことができる。**図2**（a）の電池を、2つの水槽が閉じた弁により分離された水位モデルで表す（**図2**（b））と、弁が閉じている状態では水の移動はない、す

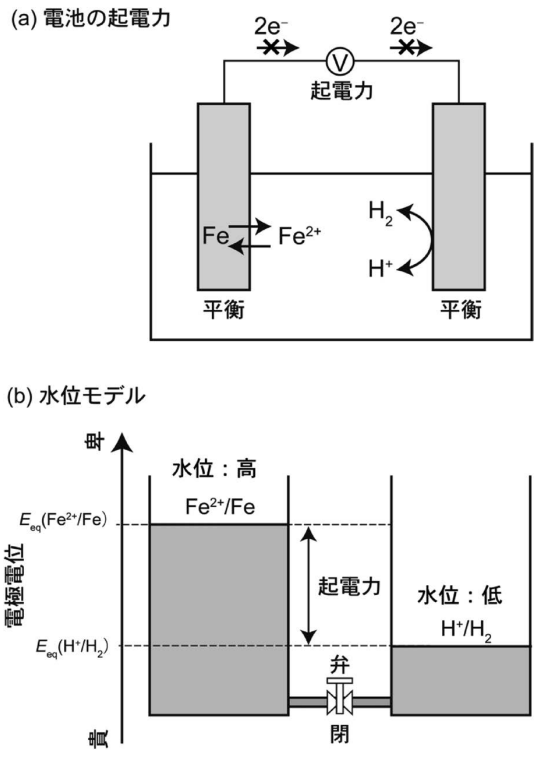


図　2　電池の起電力（a）と平衡系の水位モデル（b）

なわち電子の移動はなく、それぞれの電極系が平衡状態にあることを示す。この水位差で表される平衡電極電位の差が腐食反応の駆動力に対応する。

ところで、金属が水中でイオン化したときには、pHに応じて酸化物や水酸化物を形成する。よって、金属イオンおよびこれらの生成物が熱力学的に安定に存在する電位およびpHを考察することができる。これが、電位－pH図（Pourbaixダイヤグラム）である。**図３**は、25℃におけるFe-H_2O系の電位－pH図[7]である。図をみると、様々なFeの化学種の安定領域が電極電位とpHに対して示されている。同図中には、水素電極反応（図中B線）と酸素電極反応（図中A線）の平衡電極電位とpHとの関係も示されている。

この図中で**図２**（a）の電池の起電力を考えてみる。今pHが２とすれば、式（１）および式（２）の平衡電極電位は、それぞれ図中の$E_{eq}(Fe^{2+}/Fe)$および$E_{eq}(H^+/H_2)$となる。よって、それらの電位差が駆動力に対応する。同じpH2の溶液中であって、溶存酸素が存在する場合は、腐食反応の駆動力は増加すると考えられるが、その駆動力が高くなっても、酸素の溶解度のために速度論的に不利となり、pH4程度以下であれば、水素発生反応が腐食反応の主なカソード反応となる。また、３で説明するように、中性の水溶液中では、Feのアノード溶解反応と酸素還元反応によって腐食反応が進行することになる。

３．電極反応の速度とButler-Volmerの式

腐食反応の駆動力の次に、その反応速度について考える。腐食反応では、少なくとも２つの電気化学反応（アノード反応とカソード反応）が生じる。腐食反応の速度は、アノード、カソード反応のうち遅い速度で決定される（アノード律速、カソード律速）か、もしくはそれらが同程度であれば、両反応の速度に依存する（混合律速）。ここではアノードもしくはカソード反応の速度について、Feの溶解・析出反応を例に考える。

平衡状態であれば、金属Fe中と溶液中のFe^{2+}の電気化学ポテンシャルが等しい。この状態を**図４**（a）の細い実線のポテンシャル曲線で示した。ポテンシャル曲線において、２つの安定状態があって、１つの安定状態から別の安定状態に移るとき、エネルギー的に高い不安定な状態である活性錯体の状態を経由する。

ここで、平衡状態から金属Fe側に正の電圧η（過電圧）を印加した状態を考える。この状態では、金属Fe相内のFe^{2+}の電気化学ポテンシャルは、平衡時から静電エネルギー$2F\eta$分だけ高くなる。活性錯体の電気化学ポテンシャルはどう考えればよいであろうか？反応座標における活性錯体の位置（電気化学ポテンシャル曲線の頂点）を、金属Fe中のFe^{2+}と溶液相のFe^{2+}の位置に対して、

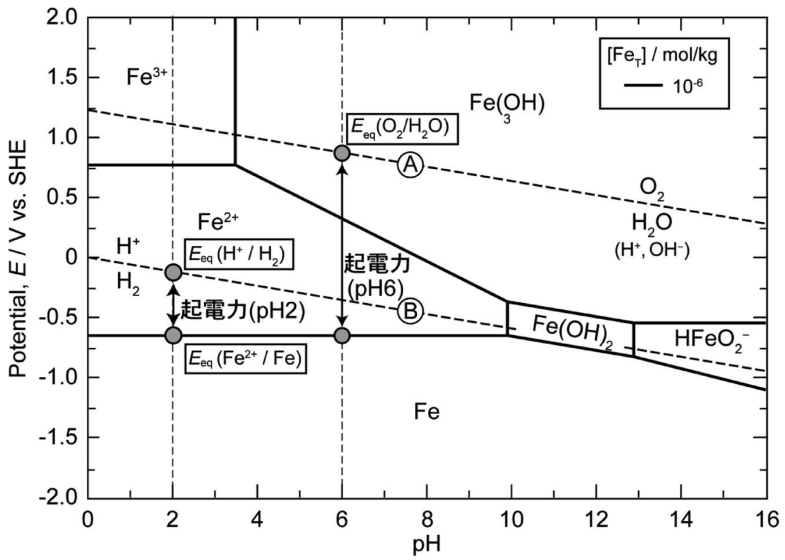


図　３　Fe-H_2O系の電位－pH図（25℃、$[Fe_T]=10^{-6}$mol/kg）

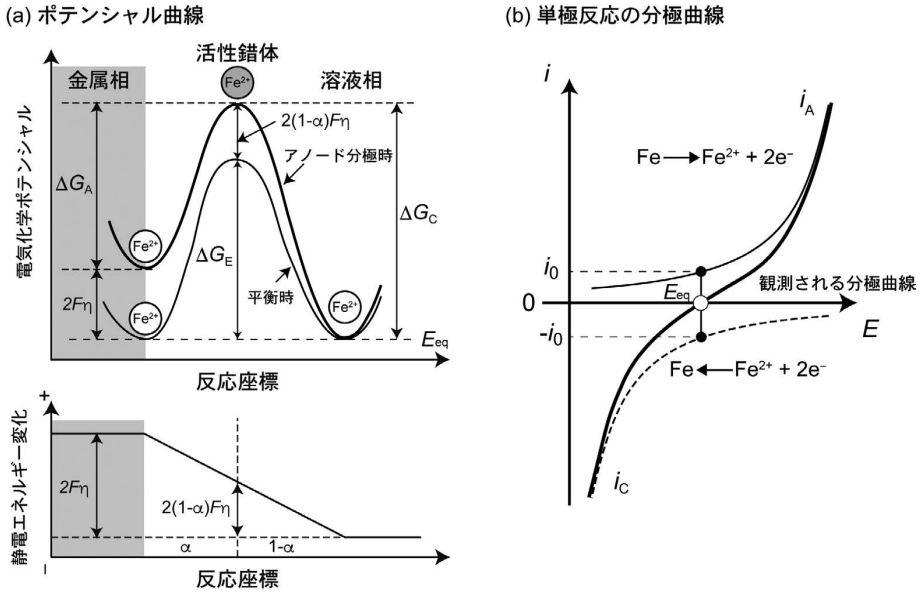


図　4　単極反応のポテンシャル曲線（a）と分極曲線（b）

割合α（対称因子、$0<\alpha<1$）のところにあるとする。このとき、活性錯体における電気化学ポテンシャルエネルギーの増分を比例配分すると、$2(1-\alpha)F\eta$だけ増加することとなる。よって、溶解（酸化）方向の活性化エネルギーΔG_Aは、平衡時の活性化エネルギーをΔG_Eとすると、

$$\Delta G_A = \Delta G_E - 2\alpha F\eta \qquad (5)$$

となり、平衡時に比べて、$2\alpha F\eta$分だけ活性化エネルギーが減少する。

ところで、金属相中から溶液相中へのFe^{2+}の移行速度（溶解速度）は、Arrheniusの式を使って式（6）で表される。

$$v_f = k_f = A_f \exp(-\Delta G_A) \qquad (6)$$

ここで、k_fは溶解反応の速度定数、A_fは反応物が単位時間に活性錯体に移行する頻度を示す定数である。式（5）を式（6）に代入し、さらに反応速度を電流に変換すると、アノード溶解反応速度i_Aは、

$$i_A = 2FA_f \exp(-\Delta G_E / RT)\exp(2\alpha F\eta / RT) \qquad (7)$$

となる。さらに、平衡時、すなわち$\eta = 0$のとき、反応速度はi_0（交換電流密度）であることを考慮すると、

$$i_A = i_0 \exp(2\alpha F\eta / RT) \qquad (8)$$

となる。同様に、カソード反応速度は、

$$i_C = i_0 \exp(-2(1-\alpha)F\eta / RT) \qquad (9)$$

で表される。よって、観測される電流iは、$i = i_A - i_C$であるから、

$$i = i_0[\exp(2\alpha F\eta / RT) - \exp(-2(1-\alpha)F\eta / RT)] \qquad (10)$$

となる。この式はButler-Volmerの式と呼ばれるもので、単極反応速度と過電圧との関係を示す電流－電位曲線（分極曲線）である。**図4**（b）は、i、i_A、i_Cの関係を示したものである。i_A、i_Cは、電位（または過電圧）に対して指数関数的に増加することがわかる。さらに、式（8）の両辺の対数をとると、

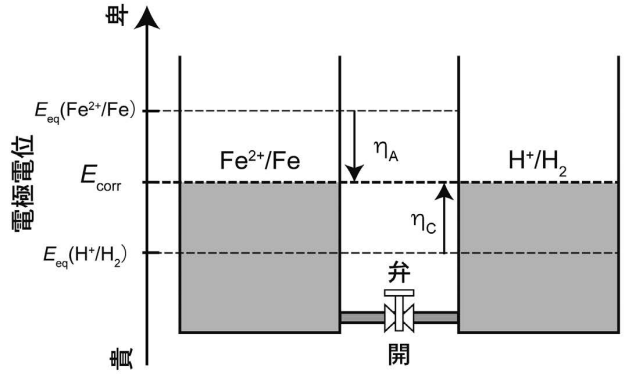
$$\ln i_A = \ln i_0 + (2\alpha F / RT)\eta \qquad (11)$$

となり、過電圧ηは電流の対数に比例する。この関係をTafelの式という。

4．腐食反応の速度

図2において、腐食反応の駆動力を水位モデルで表現した。ここでは、腐食反応が進行している場合を考える（**図5**（a））。この場合、弁が開いた状態に対応するため、水位が高い方から低い方に向かって水が移動し、両槽で水位が同じになる。

(a) 水位モデル



(b) 腐食系の分極曲線

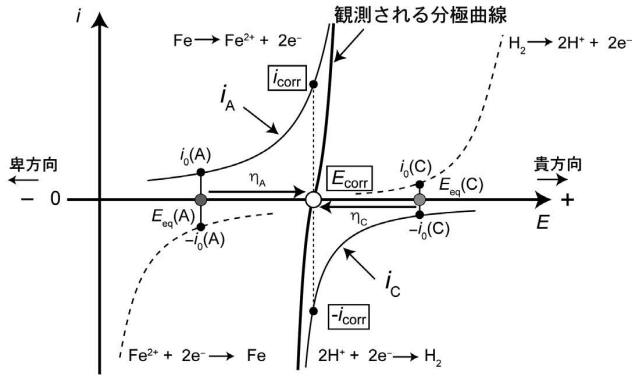


図　5　腐食系に対する水位モデル図（a）と分極曲線（b）

このときの水線の高さが腐食電位E_{corr}に対応する。また、アノード側では、水位が低くなる方向、すなわち平衡電極電位からプラス方向（貴な方向）に変化し、一方、カソード側では、水位が高くなる方向、すなわち平衡電極電位からマイナス方向（卑な方向）に変化する。これらの変化量がアノード分極η_A、カソード分極η_Cである。

腐食反応では、アノード反応とカソード反応、すくなくとも２つ以上の電気化学反応が関与する。**図１**（b）で示したように、アノード側とカソード側に対する電流－電位関係がある。アノード側については、その平衡電極電位E_{eq}（A）において反応速度は交換電流密度i_0（A）である。同様にカソード側で平衡状態においてE_{eq}（C）においてi_0（C）となる。**図５**（a）に示したように、腐食反応が進行している場合、アノード側、カソード側では、E_{eq}（A）、E_{eq}（C）からそれぞれ分極され、腐食電位E_{corr}となる。E_{corr}では、アノードおよびカソード反応の速度が同じになり、これが腐食速度i_{corr}である。式（10）を参考に、**図５**（b）の細い実線の電流－電位関係を考えると、観測電流iは、

$$i = i_A - i_C = i_0(A)\exp\left(\frac{2\alpha_A F}{RT}\eta_A\right) - i_0(C)\exp\left(\frac{-2(1-\alpha_C)F}{RT}\eta_C\right) \quad (12)$$

となる。ここで、アノード反応、カソード反応に対して、その対反応（**図５**（b）中の点線）の寄与は無視している。

さらに、この式を変形して、E_{corr}からの分極ηで表すと、

$$i = i_{corr}\left[\exp\left(\frac{2\alpha_A F}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{-2(1-\alpha_C)F}{RT}\eta\right)\right] \quad (13)$$

ここで、対称因子の値は、アノード反応、カソード反応それぞれで異なることにご注意頂きたい。測定でされる電流－電位関係は、**図５**（b）中の太線である。先のButler-Volmer式（式（10））を腐食系に拡張した形となっている。

◇　中性環境におけるFeの腐食速度

中性環境中ではH^+イオン濃度が低いので、Feの腐食反応における酸化剤は水中に溶け込んだO_2である。よって、中性環境中におけるFeの腐食反応は、

腐食反応：

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \quad (14)$$

カソード反応：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad (15)$$

となる。**図３**の電位－pH図からわかるように、この腐食反応の起電力は、カソード反応が水素発生反応の場合と比べて、電位差が1.23V違いがある（たとえば、**図３**のpH6）。もし、O_2の還元反応がTafelの式にしたがって生じるとすれば、Feのアノード溶解反応とカップルする腐食電位では、大きくカソード分極された状態となるので、腐食速度が非常に大きくなると予想される。しかし、実際には、例えば海水中（中性でO_2が溶解している）での鉄鋼材料の腐食速度は0.1mm/y[1]であり、それほど大きな値ではない。これは、O_2の還元反応速度に物質輸送過程が関わっているためである。

Fe上でO_2が還元されるには、O_2がFe表面に供給されなければならない。ところで、25℃の水中におけるO_2の溶解度は、約8ppm（2.5×10^{-4}mol/L）であり、比較的小さな値である。また、Fe表面に移動してきたO_2は、Feのアノード反応とカップルしたときに、大きくカソード分極されているので直ちに還元消費される。そのため腐食反応が継続して進行するには、Fe表面にO_2が連続的に供給（拡散）されなければならない。O_2の拡散速度は、フィックの第一法則からわかるように、O_2の濃度勾配に比例するが、静止溶液中では数百μm程度の厚さの自然対流層が存在するため、一定のO_2濃度勾配が形成している。よって、O_2還元のカソード分極曲線は、電位に依存せず、限界電流となる（後で示す**図６**を参照）。すなわち、O_2を含む中性溶液中の腐食反応は、Feのアノード分極曲線が、O_2還元の拡散限界電流域で交差するので、腐食速度はO_2の供給速度に支配される（カソード律速）。よって、pHが４～10程度の中性水溶液中におけるFeの腐食速度はpHによらずほぼ一定となる。

◇　金属の不動態化

金属のアノード溶解反応では、金属のイオン化による溶液への移動反応が、活性化過程により進行する。このとき、**図４**や**図５**で説明したように、アノード電流が電極電位に対して指数関数的に増加する。一方、ある金属では、アノード分極を大きくしていくと、いったん電流は増加するが、そのまま電流が大きくならずに、急激に減少する場合がある。これは、表面にアノード溶解反応を抑制する表面生成物が形成したことによるものである。その最たる例が不動態化である。Fe をH_2SO_4中でアノード分極した場合やステンレス鋼などでもこのようなことがおこる。

図６の太線は、不動態化する金属のアノード分極曲線を示したものである。図に示すように、その電流挙動から活性態域、不動態域、過不動態域と区別される。活性態域では、アノード電流がピーク（i_{crit}）を迎え、さらにアノード分極すると不動態化電位（E_p）より高い電位で電流が不動態保持電流（i_{pass}）となって、アノード溶解速度が非常に小さくなっている。

図６には、種々の腐食環境における酸化剤のカソード反応の分極挙動も記載した。非酸化性の酸性の水溶液環境では、水素発生反応がカソード反応になり、アノード分極曲線との交点である腐食電位、腐食速度はそれぞれE_{corr}(H）およびi_{corr}(H）の位置となる。また、大気環境などのように中性の水溶液環境では、式（15）に示す酸素還元反応がカソード反応となる。このカソード反応（**図６**中の（1））は、O_2の物質輸送（拡散）律速状態となり、カソード反応速度（電流）は電極電位に依存せず一定値（拡散限界電流）を示す。

たとえば、i_{crit}が大きい不動態化しにくい金属では、O_2の拡散限界電流がi_{crit}より低くなるので、腐食電位、腐食電流はそれぞれE_{corr}(1）およびi_{corr}(1）となり、活性態域に位置し、不動態化できない。また、M. Faradayの有名な実験にあるように、非

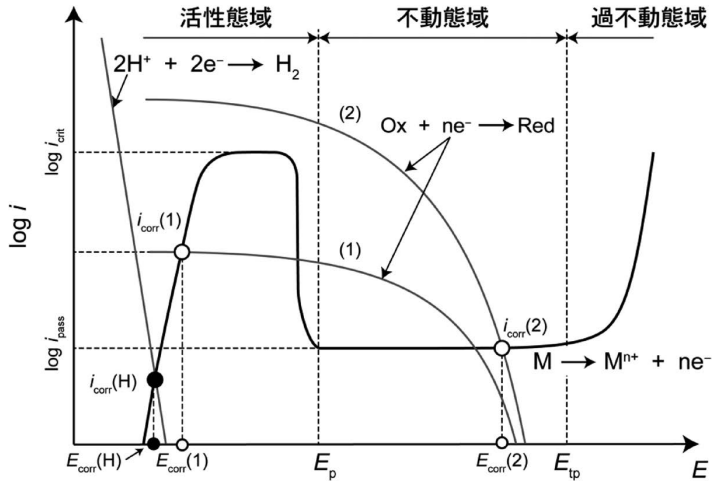


図　6　不動態化金属のアノード分極曲線とカソード分極曲線の模式図

常に酸化力が大きい濃HNO_3中では、NO_3^-イオンの還元によるカソード反応速度がi_{crit}よりも大きい。よって、腐食電位は不動態域に位置（$E_{corr}(2)$）し、腐食速度（$i_{corr}(2)$）は不動態保持電流（i_{pass}）となって、非常に小さくなる。

このように、金属材料の種類や環境によって、活性溶解ピーク（i_{crit}）の高さ、不動態化電位（E_p）の貴卑、不動態保持電流（i_{pass}）の大きさ、カソード反応速度が異なり、金属の耐食性に違いが生じる。

不動態皮膜は、金属酸化物や含水金属酸化物、水酸化物から形成されており、その耐食性（溶解速度）は、金属材料の種類や環境条件によって大きく異なる。13%以上のCrを含むFe-Cr合金であるステンレス鋼は、Crの酸化物を主体とする不動態皮膜を形成するため、Feに比べ、i_{crit}やi_{pass}が小さい。不動態皮膜の構造の詳細、皮膜の溶解機構、耐食性などの詳細については、本稿の守備範囲を大幅に超えるため、興味がある方はこの企画「やさしく知る腐食・防食」のステンレス鋼に関する記事やその他の文献[1)~6)]をご参照頂きたい。

むすび

本稿では、金属の腐食現象を理解するための電気化学の基礎について概説した。本企画の主旨に沿って説明できているか疑問であり、また「特殊鋼」誌の読者に有益な情報を含むものであったかは残念ながら不明である。また、厳密性を欠く表現、説明もあったかと思う。詳細は参考文献をご覧いただくことでお許しいただきたい。金属の腐食劣化は、インフラ構造物をはじめとする金属材料の長寿命化や人々の生活の安全安心を支えるためには、材料技術・研究者が避けて通られない、極めて重要な解決、対応すべき課題である。人間も生まれてから老いていく中で、時に病を発症し、治療が必要になったりするように、金属材料にも使用環境で腐食劣化が生じることがあるため、永く生きながらえさせるには、しっかりとしたメインテナンスが必要となる。その一助として、腐食現象について基礎を理解することが肝要である。本稿が、腐食の初学者や若い技術者の方に役に立つことを期待したい。

参考文献

1）腐食防食協会編、「腐食防食ハンドブック」、丸善、東京、(2000)
2）D. A. Jones: “Principles and prevention of corrosion”、2nd ed.、Prentice Hall、NJ、1996
3）春山志郎、「表面技術者のための電気化学」、丸善、東京、(2001)
4）水流　徹、「腐食の電気化学と測定法」、丸善、東京、(2017)
5）杉本克久、「金属化学入門シリーズ　第4巻、材料電子化学」、日本金属学会編、丸善、東京、(2003)
6）佐藤教男：日本金属学会会報、12、661（1973）
7）M. Pourbaix: “Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions”、NACE、Texas、(1974)

Ⅱ．環境の腐食作用

1．大　気

元　国立研究開発法人　物質・材料研究機構　篠原（しのはら）　正（ただし）

まえがき

ビル、橋梁などの社会資本に使われる構造材料や電気・電子材料の多くは大気環境中で使われる。こうした大気環境中での腐食形態は「大気腐食」と呼ばれる。大気環境中であっても腐食の発生・進展には液体としての“水”が必要であることには変わりなく、大気腐食は、降雨時や高湿度下での結露時などのぬれ期間に発生・成長し、乾き期間には停止する。このため、種々の大気環境条件（温度、湿度、付着物の種類や量、腐食性ガス濃度、など）やその環境下での腐食挙動を把握することが必要となる。しかしながら、大気中においては、電流経路を確保することが難しく、従来のような電気化学的手法の適用が困難であるとされてきた。近年、これを克服するため、ACM型腐食センサ、インピーダンス法、QCM、Kelvinプローブなど、多くの測定手法が提案され、腐食挙動の解析あるいはモニタリングに適用されるようになってきた[1)]。

本稿では、そうした環境腐食性のモニタリング・評価手法によって明らかにされてきた水や付着物の役割を中心に、大気腐食の特徴について解説する。また、炭素鋼と比較したステンレス鋼の大気腐食の特性についても述べる。

◇　大気の腐食環境

1．大気状態の分類

乾燥した雰囲気にある清浄な金属表面であっても、すでにnmオーダー厚さの空気酸化皮膜が生成している。Tomashov[2)]は、非常に薄い水膜から肉眼視できるような厚い水膜までの厚さ（d）を、以下のように分類している（Tomashovモデル[2)]）。

領域I（d＜10nm）は数分子層の水が吸着している場合で、まだ電解質溶液の特性が現れる連続した液膜ではなく、“乾き大気腐食”に相当し、酸化皮膜形成の腐食速度を示す。領域II（10nm＜d＜1μm）は10～100分子層の水の吸着による腐食で“湿り大気腐食”に相当する。液膜が厚くなって電解質溶液として機能するようになると、腐食が電気化学反応によって進行しやすくなり、腐食速度が急激に増大する。領域III（1μm＜d＜1mm）はさらに液膜が厚くなった場合で、溶存酸素の金属表面への補給が遅れるため腐食速度が低下する。これよりさらに液膜が厚くなる領域IV（1mm＜d）は、金属表面に液滴が凝集した状態、すなわち肉眼で見える液膜が表面に存在するようになった状態で、“ぬれ大気腐食”に相当する。

2．水膜の形成

付着物を強電解質とし、所定の相対湿度（*RH*）と平衡する水膜の組成や厚さ（*d*）を、熱力学的データをもとに計算できるようになった[3)、4)]。臨界湿度（飽和水溶液と平衡するRHで、これ以上のRHで塩が吸湿し水膜を作る）が低い塩ほど、より低い湿度から水膜が形成され、腐食性は厳しくなる。

海塩をNaCl-$MgCl_2$系とした場合、これが吸湿してできる水膜における各イオンの濃度（*m*）および水膜厚さ（*d*）におよぼす*RH*の影響を**図1**[5)]に示す。海塩中のNaClが析出する低湿度側では*d*は0.3～0.7μmに留まる。これに対して、NaClが溶解する75%*RH*以上になると、*d*は急激に上昇し3～30μmに達する。海塩付着量が10^{-4}g/m^2の時には、付着物なしと差はないが、それ以上のWsでは、Wsが多いほど同じRHでの吸着水量が多くなる。このように、Ws≦10^{-4}g/m^2の場合にWsの影響が見られないという挙動は、ACM型腐食センサによる測定[4)]とも一致する。

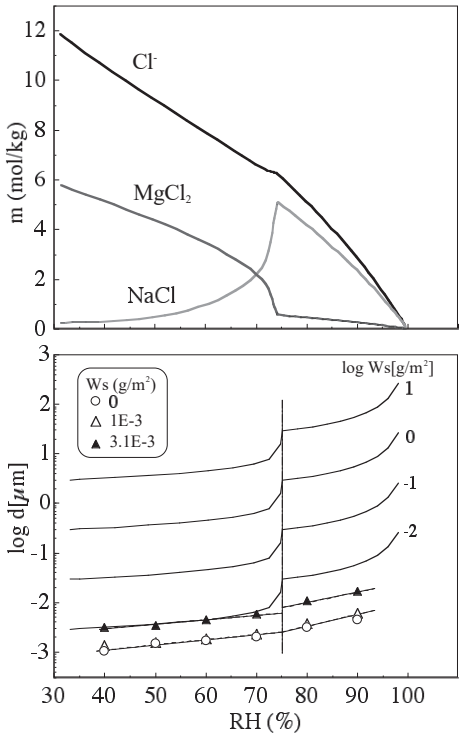


図　1　海塩が吸湿してできる水膜における各イオンの濃度（*m*）と水膜厚さ（*d*）におよぼす*RH*の影響

実験室的大気腐食試験において、腐食促進物質としてNaClが使われることが多いが、NaClの臨界湿度は76％と比較的高い。一方、日本のように海に囲まれた地域での付着物としては海塩が主体であり、この中に含まれる$MgCl_2$の臨界湿度は33％とかなり低く、結露が問題となる通常の大気腐食においてはむしろNaCl以上の腐食促進物質であるといえる。

◇　鉄の腐食速度（*CR*）と水膜厚さ（*d*）の関係

細矢ら[4]は、炭素鋼あるいは鉄を蒸着させたQCMに種々の量の海塩を付着させ、鉄の腐食速度（*CR*）におよぼす水膜の組成あるいは厚さの影響を検討した（**図２**）。このときの水膜の組成および*d*は、熱力学的手法[3)、4)]（前項２. 参照）により推定した。*CR*は、*d*＝56μmまでは*d*が大きくなるにつれて大きくなり、*d*＝56μmで最大（*CR*＝0.28mm/y）となったのち、*d*≧170μmでは*d*によらず*CR*≒0.16mm/yとなった。この値は、水溶液中での鉄

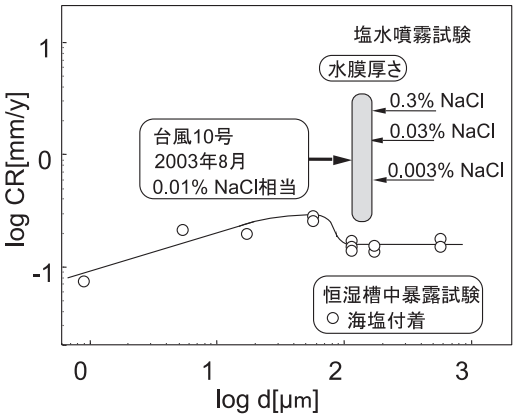


図　2　鉄の腐食速度（*CR*）におよぼす水膜厚さ（d）の影響

の腐食速度にほぼ等しい。なお、*CR*が*d*＝数十～100μmで最大になることは他の研究者[6)、7)]によっても報告されている。

以上のように、*CR*が最大となる水膜厚さ（*d*）は*d*＝10～100μmとする場合が多く、Tomashovモデル[2)]（前項１.）での*d*≒1μmに比べて、かなり大きい。

種々の濃度のNaCl水溶液を用いた塩水噴霧試験（Salt Spray Test: SST）において、Pt/Pt対電極のインピーダンス測定から水膜の液抵抗を測定し、これと噴霧液の導電率とから水膜厚さを推定したところ、百数十μm程度であった。また、SSTでのCRは塩水の濃度に依存する[8)]ので、このCRと水膜厚さの範囲を**図２**中に示した。SSTでのCRは、結露下での腐食速度よりかなり大きく、沖縄における台風環境下での腐食速度（**図２**中に「台風10号」と示した矢印）に相当する[8)]。

◇　ステンレス鋼の大気腐食の特徴

鉄の大気腐食については、前項で述べたように、相対湿度（*RH*）が高いほど水膜厚さが増し、腐食性が厳しくなる。これに対して、ステンレス鋼においては、RHが30～50％で孔食が発生し、RH≧70％ではむしろ孔食が発生しない[9)]。これは、低湿度ほど水膜が薄くなって、Cl^-濃度が上昇するためと考えられる。

ACMセンサを用いて検討した、各種ステンレス鋼の海塩付着量（Ws）とRHに関する発錆域を**図３**[10)]に示す。鋼種によらず、RH＝40～50％が発

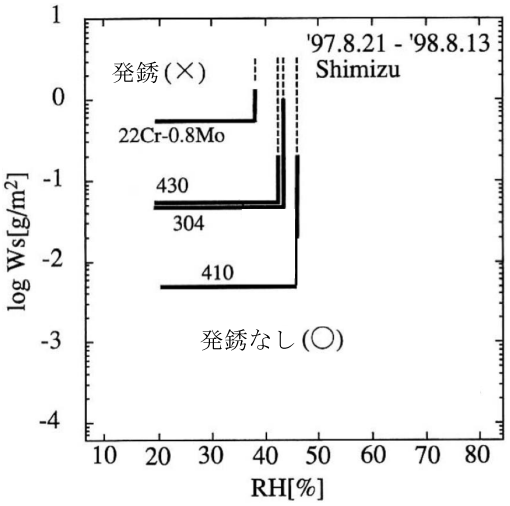


図　3　各種ステンレス鋼の発錆域

錆域のRHの上限となっている。ステンレス鋼への付着塩としてNaClを考えた場合、その臨界湿度は76％と発錆域の上限RHより高いことから、ステンレス鋼は発錆しない[9]。ステンレス鋼が発錆するためには、発錆域の上限RHが40～50％より低い$MgCl_2$もしくはこれを含む海塩が必要となる。**図3**によれば、鋼種ごとに付着海塩量の下限界値があり、耐食性の高い鋼ほど下限値が高い。したがって、海塩の多い環境ほどその下限界値の高い鋼種を用いればよい。また、海塩の多くなった時点でステンレス鋼を洗浄し、付着海塩量を下限界値以下にしてやれば、より低級な鋼種でも発錆を免れる。

むすび

水や付着物の役割を中心に、大気腐食の特徴について解説するとともに、炭素鋼と比較したステンレス鋼の大気腐食の特性について述べた。

大気環境の腐食性は、主として付着海塩量と相対湿度（RH）で決まる。鉄については、付着海塩量が多いほど、また*RH*が高いほど水膜厚さが増し、腐食性が厳しくなる。これに対して、ステンレス鋼においては、ある程度以上の付着海塩量で比較的低いRH（RH＜40～50％）で発錆し、RH≧70％ではむしろ発錆も孔食も発生しない。これは、低湿度ほど水膜が薄くなって、Cl^-濃度が上昇するためと考えられる。

参考文献

1）篠原　正、材料と環境、64、26（2015）
2）N.D.Tomashov: “Atmospheric Corrosion of Metals”、MacMillan、p. 367（1966）
3）押川　渡、篠原　正、元田慎一、材料と環境、52、293（2003）
4）細矢雄司、篠原　正、押川　渡、元田慎一、材料と環境、54、391（2005）
5）篠原　正、ふぇらむ、17、296（2005）
6）山本正弘、片山英樹、小玉俊明、金属学会誌、65、465（2001）
7）A. Nishikata、I. Ichihara、Y. Hayashi and T. Tsuru: J. Electrochem. Soc.、144、1244（1997）
8）中野　敦、押川　渡：材料と環境、60、135（2011）
9）押川　渡、糸村昌祐、篠原　正、辻川茂男、材料と環境、49、690（2000）
10）元田慎一、篠原　正、鈴木揚之助、辻川茂男、材料と環境、50、162（2001）

2．海　水

元新日鐵住金㈱　鉄鋼研究所　幸（みゆき）　英昭（ひで あき）

金属材料にとって海水は淡水よりもかなり厳しい腐食環境であることはよく知られている。本稿では腐食環境としての海水の特徴と炭素鋼の腐食に及ぼす影響について概説する。

◇　腐食環境としての海水の特性

地球の表面積の約70％は海水で覆われ、存在する水の98％は海水である。海水は多量の塩類を含む電解質溶液であり、陽イオンはNa^+、Mg^{2+}およびCa^{2+}の合計で全体の99％、陰イオンはCl^-およびSO_4^{2-}で99％を占める。腐食に大きく影響する塩化物イオン（Cl^-）濃度は淡水の数百～数千倍と著しく高い。日本近海の塩化物イオン濃度は約19,000ppm程度であり地域差は小さいが、中近東付近の三方が陸地で囲まれた低緯度海域では数割ほど高い傾向にある。炭素鋼の食塩水中における腐食に及ぼすその濃度の影響に関し、３％食塩水で腐食速度は最大となる。３％食塩水の塩化物イオン濃度は18,000ppmであり、海水での濃度と偶然に一致する。何の因果かは知らないが海水はたまたま最も腐食性が高い組成であるといえる。その濃度増大はカソード反応を担う溶存酸素濃度を低下させ、一方で鋼のアノード溶解を促進する。これら両者の相反する影響のバランスで、ある一定の塩化物イオン濃度で腐食速度が最大となる。

海水のpHは炭酸塩とホウ酸塩の平衡で支配され8.0～8.3の範囲にあり、通常は8.1程度の中性である。淡水のpHは炭酸塩の平衡で支配され５～９の範囲にある。また、海水の代用として用いられる３％食塩水では5.5～6.0程度である。また、溶液のpH緩衝能は海水の方が食塩水よりも良好であり、微量の酸、アルカリ溶液の添加によるpHの変動が比較的小さい。比重は1.023である。電気伝導性については海水の比抵抗は27Ω・cmであり淡水の1/100程度と小さく、海水中を電流が流れやすい。

海水の溶存酸素濃度は５～7ppmの範囲にあり通常は6ppm程度であり、淡水よりも若干低い。さらに、温度上昇と共に低下し沸騰下で０となる。また、ヘンリーの法則により溶存酸素濃度は酸素分圧に比例する。なお、海水のイオン強度（イオン濃度によって決まる値）は約0.7mol/Lと高く、イオンの活量係数が１より小さいので難溶性塩の溶解度は淡水よりもかなり増大する。

◇　腐食への影響の基本

海水や淡水のような大気開放中性溶液中での炭素鋼の腐食はカソード反応律速であり、次式①に示すカソード反応を担う酸素の鋼表面への拡散量に支配される。

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

・・・・反応①（酸素還元反応）

溶存酸素濃度は温度と共に減少し、反応速度は温度上昇と共に加速され、相反する両者のバランスから腐食速度は50～80℃の範囲で最大となる。この範囲のばらつきは用いた試験容器の形状に大きく依存する。温度が高くなると共に液表面直上の水蒸気分圧が無視できなくなり、水蒸気が逸散されにくい条件では水蒸気分圧が大きくなる。トータル圧は１気圧と一定であり、その分その位置の酸素分圧が低下するので、その温度での溶存酸素濃度も減少せざるをえない。より水蒸気が逸散しやすい条件ほど最大腐食温度は80℃に近接する。

海水は淡水よりも溶液のpH緩衝能が高いため、マクロセル腐食の場合のようにアノードとカソードとが場所的に分離・固定するような場合、アノードでは溶解金属イオンの加水分解によるpHの低下、カソードでは反応①の進行によりpHが上昇するが、海水では食塩水よりもその傾向が弱いといえる。

海水の電気抵抗が比較的低いことは異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）を加速する。ガルバニック腐食とは腐食電位の異なる金属材料あるいは電子電導体が電気的に接触した状態（例えば貴な電位のステンレス鋼あるいは炭素繊維等と卑な

電位の炭素鋼の組み合わせ）で海水中に浸されると、卑な金属側の腐食が加速する現象である。この場合アノードとなる卑な鋼表面から海水中を通って貴側へと電流が流れる。海水の抵抗が低いのでオーム損が小さく、電流は比較的遠くまで流れる。すなわちカソード面積が大となる。従って、小アノード、大カソードの組合わせとなりガルバニック腐食は淡水よりも海水の場合激しい。ガルバニック作用の及ぶ距離は海水では１～数m程度、淡水では数cm～10cm程度である。なお、ガルバニック腐食は全面腐食が普通ではあるが、アノードがアルミ合金の場合は孔食となる。

逆に、海水中は電流が流れやすいという特徴を生かしガルバニック腐食現象を利用した防食方法に、卑な電位のアルミあるいは亜鉛合金製の犠牲陽極を使用した鋼材のカソード防食がある。淡水中ではさらに電位の卑なマグネシウム製陽極を使用しても、液抵抗大故かなり近接した部位しか防食出来ない。

カソード防食を海水中で行う場合のさらなるメリットが、例えば海水中で使用される鋼杭のような港湾構造物の場合に見られる。臨界電位－0.77Vvs.SCEより卑な電位に保持された鋼表面では上述の反応①のカソード反応が進行する。水酸基イオン（OH^-）の生成によりカソードである鋼表面近傍のpHは上昇し10～12程度のアルカリ性となるため炭酸カルシウムが表面に析出する。カソード防食電流密度の大小にもよるが水酸化マグネシウムもあわせて沈殿し、両者の混合物からなる沈殿被膜に覆われる。この被膜はカソード反応①に対し酸素拡散の障壁として作用し、沈殿物の欠陥部を通じてしか電流が流れないので必要な防食電流密度は継時的に低下する。この炭酸カルシウム被膜生成による防食方法は古くから知られエレクトロコーティングと呼ばれている。

◇　炭素鋼の腐食

海水および淡水中に浸漬した炭素鋼の腐食速度はどちらも0.1mm/y程度でほぼ等しい。これは両者で溶存酸素濃度に大差がないためである。ところが乾湿繰り返し条件下では、淡水に比し海水では腐食がかなり著しい。これは乾燥過程で淡水では完全に乾燥し水分が消失するのに対し、海水の

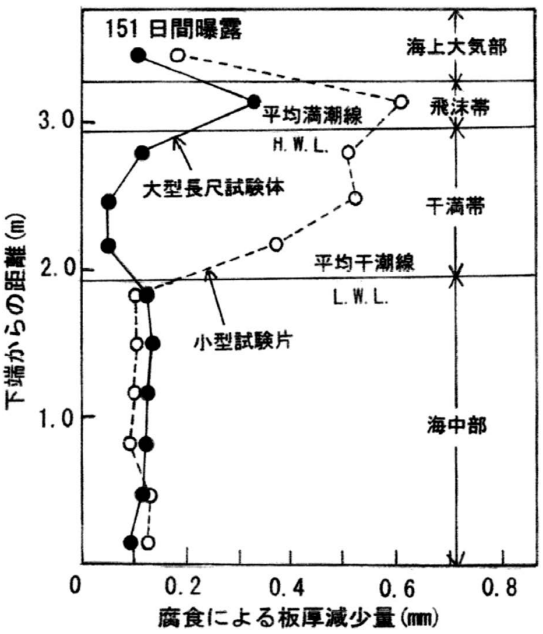


図　1　海洋環境の各部位における鋼材の腐食量
（H. Uhligらのデーターからの一部抜粋）

場合は相対湿度30％以上の条件では塩化マグネシウムが濃厚溶液のままで残存し完全乾燥せず腐食が継続するためである。日常よく目にする潮解現象である。海洋環境における各部位での炭素鋼の腐食量の例を**図１**に示す。飛沫帯が最も腐食が厳しく速度は通例0.3～0.6mm/yに達する。干満帯における小試験片では腐食は海水中と比較して大幅に増加し飛沫帯に次ぐ大きな腐食速度となる。一方、海底から海洋大気までの連続した大型長尺試験体では、干満帯の腐食は海水中よりもかなりの程度に減少し、逆に平均干潮線下1.5mまでの部位の腐食が大きくなる。小型試験片と連続した長尺試験体とで、このように各部位の腐食速度が大幅に異なる現象に対し、電気化学的なマクロセル腐食モデルの観点から説明できる。すなわち、小型試験片の結果は各部位での腐食性を示し、腐食量は酸素の鋼表面への拡散量で決定されるので腐食の激しさは酸素供給量に支配される。干潮時には干満帯部は薄膜水状態となり酸素拡散層が没水時よりも薄くなるので酸素供給量が増大し腐食速度も増大する。飛沫帯では薄膜水状態が連続して継続されるので腐食は最も激しい。飛沫帯および干潮時の干満帯では溶解した２価鉄イオンが容易に

空気酸化され３価鉄イオンとなりオキシ水酸化鉄（FeOOH、鉄さび成分）が生成する。連続した大型長尺試験体では、このFeOOHが満潮時に酸化剤として働き鋼のアノード溶解の対反応であるカソード反応（次の反応②）を担う。

$Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O$

・・・・反応②（腐食生成物の還元反応）

したがって、カソード反応を担う酸化剤は酸素と鉄さびの２種類となる。薄膜水環境下で鋼の腐食電位は没水中よりも大幅に数100mV程度貴化する。この貴電位の干満帯部位が満潮時に水没すると、平均干潮線下の電位の卑な部位がアノード、その上部の貴な部位がカソードとなるマクロセルが形成され、アノードの腐食が加速される。アノード部位が水深が浅い等の条件で小さくなる場合は、小アノードとなり腐食がそこに集中するので異常に大きな腐食となる。港湾施設の鋼杭ではこの現象は集中腐食として知られ、座屈の発生を伴うことがあり防災上問題となる。なお、反応②で生成したFe_3O_4は干潮時に空気で再酸化されFeOOHとなるので、サイクリックに反応②が進行するといえる。

最後に、腐食に及ぼす液流速の影響について述べる。**図２**に示すように水道水では流速の増大と共に腐食速度も増大し0.5～1.0m/sで極大となり、それ以上では静止下よりも若干高い腐食速度となりほぼ一定となる。一方、３％食塩水では低流速域において水道水とほぼ同じ腐食速度を示すが、それ以上の高流域においても単調増加する。このような挙動の差は表面生成さび層の保護性・安定性に塩化物イオンが悪影響を与えていることを物語っている。なお、流速の増大は酸素の拡散層厚さを薄くさせ、酸素供給量の増大につながっている。

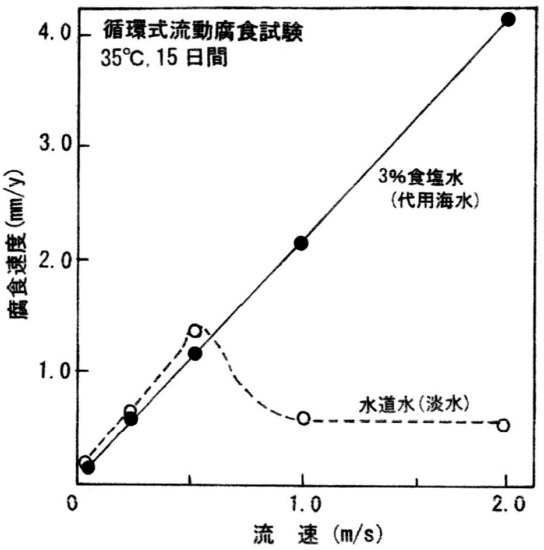


図　２　水道水と比較した３％食塩水による炭素鋼の腐食に及ぼす流速の影響
（長野らのデーターに基づき作図）

3．淡　水

元　㈲コロージョン・テック　藤井哲雄（ふじいてつお）

まえがき

淡水とは塩分濃度の低い水のことで、河川水、湖沼水、地下水などが含まれる。塩分濃度が極めて高い海水（塩化物イオン19,000mg/L）とは対極に位置付けられる。海水は金属に対する腐食性も強い。淡水は水道水、飲料水、冷却水、温水、高温水、純水など日常、様々な用途に広く使われている。淡水はまた溶存塩類の少ない軟水とカルシウムやマグネシウムなどの塩類を多く含む硬水に分類できる。日本は地政学的に急峻な山地で、降った雨は山を駆け下り、短時間に河川を経て海に注ぐ。そのため河川水の溶存塩類の濃度は大陸地帯に比べて低く、日本の淡水は概ね軟水に属する。一方、大陸地帯では溶解塩類のカルシウムやマグネシウムなどの濃度は高い硬水が多い。日本はモンスーン地帯に位置し降水量は多く、豊富な淡水に恵まれている。日本は水資源に恵まれているものの、かつての高度経済成長期には、水質汚濁が進み、1980年代には水質汚濁は極限に達した。そのため工業用水、地下水の利用、回収再利用、水処理技術の開発が進み、その後水質も改善された。2000年代に入ると水質汚染指標であるアンモニア性窒素および陰イオン界面活性剤の濃度も著しく改善されるようになった。今日、日本の淡水資源は量的および水質の面においても安定している。

◇　淡水中の鉄鋼材料の腐食

淡水中の鉄の腐食について考える。ガラスビーカーに水道水を汲み取り、鉄片（Fe）を浸漬した場合の腐食について考える。水中には空気すなわち酸素（O_2）が溶け込んでいる。そのため、鉄／水界面において次のような腐食反応が起こる。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$1/2O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^- \quad (2)$$

（1）式は鉄原子が鉄イオンとなって水中に移動し、鉄原子には電子（$2e^-$）が遊離することを表す。一方、（2）式は水中の酸素（溶存酸素）が鉄／水界面において電子（$2e^-$）を受け取り、水酸化物イオン（$2OH^-$）を生成する。その結果、（1）式のFe^{2+}イオンと$2OH^-$イオンは結合し水酸化鉄（II）$Fe(OH)_2$となる。これが腐食生成物であり、水中でさらに酸化されて水酸化鉄（III）$Fe(OH)_3$またはオキシ水酸化鉄FeOOHとなり、赤錆と呼ばれる。（1）式はアノード反応と呼び、酸化反応であり、（2）式はカソード反応と呼び、還元反応である。つまり鉄の腐食は酸化・還元反応が同時に起こる。これは電気化学反応または電池作用と呼ばれる。この関係を**図 1** の模式図に示す。塩化物イオンCl^-は酸化還元反応に関与せず、酸化膜を破壊する作用がある。酸性の水の場合、カソード反応は次式（3）のように、水素イオン（H^+）が還元され、水素ガスH_2を発生する。（1）式のアノード反応との電池作用により腐食反応が進行する。

$$H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2 \quad (3)$$

鉄以外の金属の腐食反応は（1）式と同様に銅の場合は$Cu \rightarrow Cu^{2+}$、亜鉛であれば$Zn \rightarrow Zn^{2+}$と書ける。金属の腐食について考えるとき、（1）式、

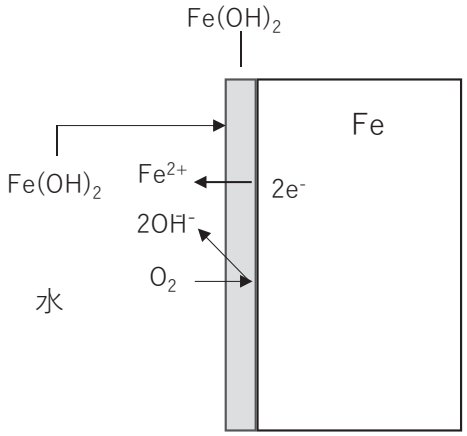


図　1　淡水中における炭素鋼の腐食機構図

（2）式のように記述した上で、鉄の腐食を防止するためには（1）式または（2）式のいずれかの反応を阻止できればよい。例えば水中の酸素を除去すれば（2）式は起こらない。もし（1）式のイオン化を阻止する方法があれば、たとえ水中に酸素が存在しても腐食は阻止できる。保護皮膜を生成して鉄のイオン化を阻止する方法が考えられる。一方、（2）式の反応を阻止できれば、鉄の腐食を防止できる。すなわち、水中に窒素ガスまたはアルゴンガスのような不活性ガスを送って水中の酸素を除去すれば、（2）式の反応は起こらないので、必然的に（1）式の反応は起こらず全体として鉄は腐食しない。

鉄または炭素鋼を例に説明したが、Fe-Mn系の特殊鋼の場合はどうであろうか。（1）式に対して次のように合金組成の割合に応じてFeとMnのアノード反応が同時に起こると考えればよい。

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ （1）

$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$ （1'）

しかし、Fe-Cr系合金は単純ではない。Fe-10Cr系のように高Cr系のステンレス鋼では不動態皮膜（Cr_2O_3）と呼ぶ極めて薄いが耐食性に優れた酸化膜を形成するので、次式（4）のアノード反応が阻止され腐食しにくくなる。

$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$ （4）

◇　淡水の水質と腐食性

塩分を多量に含む海水（塩分濃度3.5％）は金属に対する腐食性が強い。金属の腐食試験を行う場合、しばしば３％食塩水が用いられる。しかし、淡水の腐食性は塩分だけでは決まらない。河川水や水道水に含まれる塩化物イオン（Cl^-）濃度は（20mg/L）程度にすぎない。淡水の種類によって様々な成分が含まれ、腐食に影響を及ぼす。**表１**は東京都水の水質分析結果の経年変化の一例を示す[1)]。同表から過去における原水の水質汚染が浄水に与える影響を読み取ることができる。

pH：水素イオン濃度を表す尺度で$pH = -\log[H^+]$と表される。腐食生成物の溶解度を左右する重要な因子。天然水はほぼpH5～９の範囲にあり、鉄の腐食速度は溶存酸素の拡散速度に支配され、pHに依存しない。

塩化物イオンCl^-と次亜塩素酸HClO：塩化物イオンは塩素イオンとも言い、酸化力はないが、溶存酸素と共存すると酸化膜を破壊する能力がある。水道水中には殺菌を目的として次亜塩素酸（HClO）は0.1mg/L以上含まれていなければならない。結合塩素を含め残留塩素と呼ぶ。低濃度では酸化力

表　1　金町浄水場（東京）水質表（年度平均）

水　質		浄　水			
項目	単位	1970	1980	1992	2017
水温	℃	15.1	16.2	16.8	17.1
濁度		0.1	0.1	0.0	0.0
pH		6.8	6.8	6.9	7.5
アルカリ度	mg/L	25.5	24.5	31.5	33.7
酸度	mg/L	4.0	4.5	6.0	1.9
電気伝導率	μS/cm	231	240	251	240
蒸発残留物	mg/L	175	155	170	14
$KMnO_4$消費量	mg/L	2.9	2.2	2.1	1.1
NH_4-N	mg/L	0.00	0.00	0.00	0.00
$N0_3$-N	mg/L	1.1	2.0	2.2	1.8
総硬度	mg/L as $CaCO_3$	68	67	74.0	69.2
塩化物イオン	mg/L	24.7	24.9	29.7	20.9
硫酸イオン	mg/L	35	42	35	33
溶性ケイ酸	mg/L as SiO_2	21	20	23	21
残留塩素	mg/L as R-CI	1.6	1.2	1.0	0.6

は強いが腐食速度に与える影響は小さい。

遊離炭酸（CO_{2aq}）：二酸化炭素は水中に溶解して炭酸となり、解離して水素イオンが供給されるので低pHを維持する。地下水や伏流水は微生物の影響によって遊離炭酸を多く含む。水質分析では酸度で表される。

溶存酸素（DO）：天然水中には大気圧に平衡ないし過飽和に酸素が含まれる。溶存酸素（DO）と呼び、生物にとっては生存に必須であり、通常、DO＝8.84mg/L（20℃）含まれる。水道水では溶存酸素と次亜塩素酸を含めて酸化剤と呼び、いずれも腐食反応式（２）におけるカソード反応として振る舞う。

総硬度とカルシウム硬度：カルシウム濃度（Ca^{2+}）及びマグネシウム濃度（Mg^{2+}）を炭酸カルシウム$CaCO_3$濃度に換算して表し、総硬度と呼ぶ。一方、カルシウムイオン濃度を$CaCO_3$濃度で表したものをカルシウム硬度と呼ぶ。総硬度からカルシウム硬度を差し引いた値はマグネシウム硬度に相当する。欧米や中国など大陸地帯の淡水は硬水が一般的でCa^{2+}やMg^{2+}などの成分を多く含む。そのため給水配管内面には炭酸カルシウム$CaCO_3$や水酸化マグネシウム$Mg(OH)_2$などのスケールを析出することがある。著しい場合は管を閉塞させる。

アルカリ度：炭酸水素イオンHCO_3^-濃度のことを表し、中和滴定によって求められ、酸を中和する能力を意味する。局部腐食の結果生成する酸を中和する能力とも考えることができるので腐食反応に対して抑制効果が期待できる。

◇　淡水による金属腐食の特徴

炭素鋼および低合金鋼の腐食と淡水のpH：**図２**は淡水中の炭素鋼の腐食とpHの関係を示す。同図はWhitmanら[2)]が行った実験結果に基づいて模式的に描いた図である。この場合のpHはHClとNaOH試薬によって各pHに調整している。同図からpH5～９の中性域ではpHに関係なくほぼ一定の腐食速度を示し、この領域では溶存酸素の拡散速度に支配され、腐食速度は概ね0.1mm/yであるが流速や水温に依存する。pH10以上になると、アルカリの影響を受けて腐食生成物の溶解度が減少し、不動態化が進むために腐食速度は減じる。一方、pH5以下に低下すると腐食生成物の溶解度が増大し、腐食抑制効果が減ずる。さらにpH4以下になると水素イオン濃度が増大し、水素発生型の腐食が次第に活発になリ、腐食速度は急増する。このように人工的にpHを調整しても、腐食の進行とともに鉄／水界面のpHは変化し、$Fe(OH)_2$に覆われた界面のpHは9.5に収束すると言われている。天然の水は遊離炭酸とアルカリ度の存在比率によって緩衝作用によりそれぞれのpHに保たれている。

ステンレス鋼：代表的なSUS304ステンレス鋼（18Cr-8Ni）は不動態皮膜によって優れた耐食性を保持し、淡水中ではほとんど腐食しない。しかし、

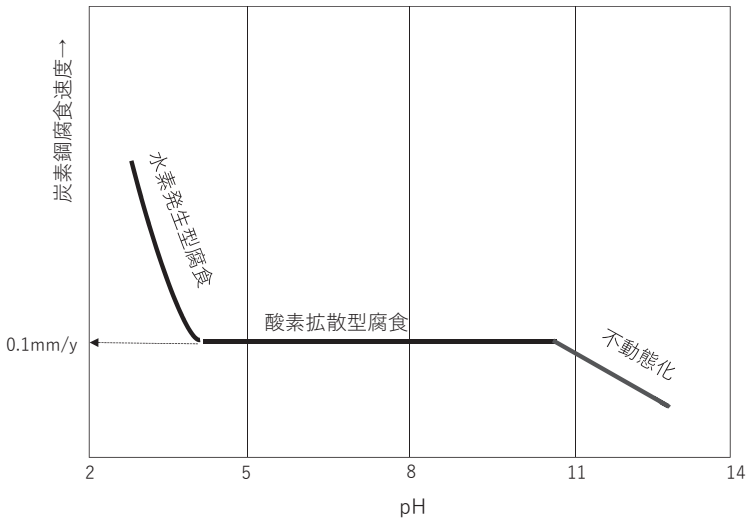


図　２　淡水中における炭素鋼の腐食とpHの関係（模式図）

水中の塩化物濃度が高い場合には孔食を生じ、すき間構造の場合はすき間腐食、溶接構造物の場合は応力腐食割れ（SCC）などの局部腐食を引き起こす場合がある。特に淡水を利用するステンレス鋼製熱交換器の応力腐食割れは溶接時の材料鋭敏化現象、残留応力、環境の塩化物イオン濃度と溶存酸素などの酸化剤が共存すると発生しやすい。

銅および銅合金：銅管は淡水を利用する給水・給湯配管や熱交換器などに広く用いられている。淡水中では水質条件によって孔食やエロージョン・コロージョン（潰食）を生じることがある。黄銅や青銅は継手やバルブなどの配管材料として用いられている。バルブ弁棒に使われる二相黄銅は水質条件によって脱亜鉛腐食を生じることがあったが現在では耐脱亜鉛黄銅が開発され改善されている。

むすび

日本の淡水は概ね軟水で、大陸地帯の硬水とは異なり一般にカルシウムスケールの問題はない。軟水はスケールの保護作用は期待できないので世界的には腐食性の水に分類される。

給水・給湯配管にはステンレス鋼管、樹脂管、樹脂ライニング鋼管が用いられている。かつては水質汚濁に悩まされたが、現在は改善され、腐食トラブルは減少し、質的にも量的にも安定している。

参考文献

1）東京都水道局：水道年報（昭和45年、55年、平成４年、平成22年度）

2）Whitman、R. Russell、V. Altieri、Ind. Eng. Chem.、16、665（1924）

4．温　水

日鉄ステンレス㈱　研究センター
ソリューション開発室　主幹　斎田知明（さいだともあき）

まえがき

現代の生活環境では、蛇口やシャワーから簡単に熱湯（温水）が得られる快適さが当然のものとなっている。水道水を加温しただけの温水は、海水のようにイオンを多く含まず水蒸気ほど高温ではないものの、多くの金属にとって腐食性を有する環境であることが認知されるとともに、耐食性に優れるステンレス鋼が温水機器や配管などの材料として広く採用されてきた。

◇　温水環境の腐食作用

温水は水道水を加温したものであり、この水道水中に含まれる塩化物イオン（Cl^-）と残留塩素（ClO^-）はステンレス鋼の腐食発生に大きく影響する重要因子である。塩化物イオンは飲料水の水質基準として200ppm以下に規制されており、様々な処理を受ける水道水においても大部分は20ppm以下である。残留塩素は滅菌のため1.0ppm以下目標で添加され、蛇口（末端給水栓）で0.1ppm以上保持されることが求められている。塩化物イオンを‘塩素イオン’、残留塩素を単に‘塩素’と慣用的に呼ぶこともあるが、化学的性質が全く異なるものであるため、両者は厳密に区別しなければならない。

塩化物イオン自体は酸化力を有していないが、溶存酸素や残留塩素などの酸化剤と共存する条件では、ステンレス鋼をはじめとする不働態金属に対して、不働態皮膜を破壊する作用があり、孔食、すきま腐食、応力腐食割れ（SCC）などの局部腐食を引き起こす。いずれの腐食も温水中に含まれるイオン濃度が高いほど、また使用温度が高いほど発生しやすい。

水道水の水質はその水源も様々であり地域差があるため、使用される水質によっては、さらに腐食の危険性が増大する。材料側や施工に目立った欠点がなくても水質条件によっては局部腐食を生じる場合があったことから、ステンレス鋼を適用できる限界を明らかにして欲しいとのユーザー側の強い要望を受け、給湯配管のような建築設備用ステンレス配管に使用するための水質指針がステンレス協会により暫定的に示された（1998年）[1]。さらに、配管システムとして腐食発生の可能性が高い継手部は、溶接継手とメカニカル継手に区別されるので、これを考慮した水質指針の見直しが行われた（2011年）[2]。水質指針は、腐食に影響する因子として、①塩化物イオン濃度（$[Cl^-]$）、②塩化物イオン／硫酸イオン濃度比（$[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$）、③Mアルカリ度（pH4.8までの酸消費量）、を取り上げたものであり、対象鋼種SUS304（18Cr-8Ni）およびSUS316（17Cr-10Ni-2Mo）の使用温度20℃および60℃における適用可能水質が示されている。**図1**に給湯配管（60℃）のメカニカル継手における水質指針を示す[2]。硫酸イオンが塩化物イオン

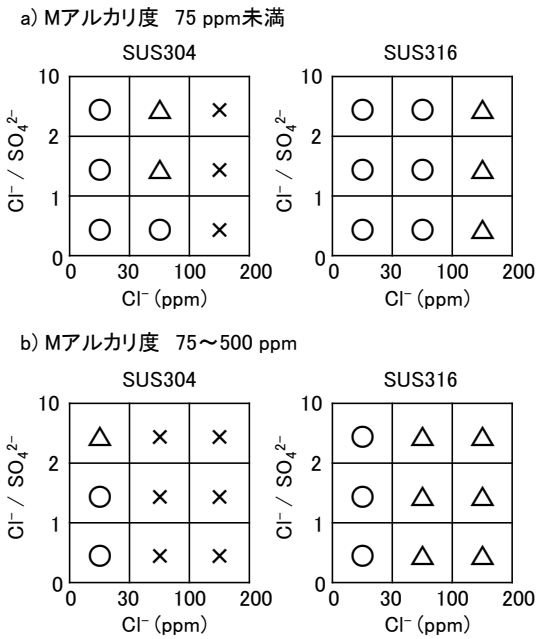


図　1　給湯・空調用配管の水質指針[2]
○：腐食可能性小、×：腐食可能性大、△：○または×

に対して多いと腐食発生は抑制される傾向にあり、塩化物イオン30ppm以上、濃度比（[Cl^-]／[SO_4^{2-}]）が１以上の条件で腐食発生の可能性が高まる。Mアルカリ度は、水道水のような中性領域では炭酸水素イオン（HCO_3^-）に対応する指標とされ、炭酸水素イオンはその濃度によっては腐食を促進することが報告されており[3)]、水質指針も75ppmを境界として設定されている。一方、溶接継手を対象とした水質指針では、残留塩素も腐食要因として考慮されており、残留塩素濃度が高い場合にはステンレス鋼を適用できる条件範囲が狭まることが示されている[2)]。

◇　温水機器における腐食発生要因

温水環境で使用されるステンレス鋼の要求特性としては、残留塩素を含む高温の塩化物環境における耐孔食性、耐すきま腐食性に加えて、特にSCCに免疫的であることが要求される。このため、電気温水器などの缶体には、SCCを起こさない高純度フェライト系ステンレス鋼が主に使用されてきた。

ステンレス鋼の溶接部の耐食性は一般に母材部に比べて劣る。フェライト系で最も問題になるのは溶接部のすきま腐食である。**図２**に電気温水器缶体の構造上の溶接すきま部における腐食発生要因を示す[4)]。缶体の胴と鏡の接合部は缶体外面から溶接され、缶体内部に溶接すきまが形成される構造である。このすきま内では溶接熱影響部（HAZ）に酸化スケールが生じており、素材に比べて耐食性が低下することがある。このようなすきま内の耐食性低下部位で腐食が発生すると、すきま内の液性変化（塩化物イオンの濃縮とpH低下）が生じる。これにより腐食は継続して進行しやすくなるが、この進行度合は液性だけでなく、HAZや溶接金属部の耐食性にも依存する。したがって、バックシールドの管理は重要であり、溶接時の窒素巻き込みに起因する粒界腐食を防止する上でも留意する必要がある。すきま間隔も影響があり、これを広げることもすきま腐食の成長抑制に有効である。すきま間隔40μmの位置までのすきま深さが2mm以下に浅くなるよう開度を大きく設計することにより、すきま腐食を抑制できるとされている[5)]。

◇　対策鋼の開発と適用

温水環境は昔からステンレス鋼にとって厳しい腐食環境であったことは確かであり、ステンレス専業メーカー３社による水環境での腐食事例135件の解析結果[6)]では、使用温度の判明している45件中39件（87％）が40℃以上の温度で使用されたものであった。腐食形態の大多数は溶接部におけるSCCと報告されている。SUS304のような汎用鋼を適用せざるを得なかったことも原因であり、結果的に材質に負荷がかかり数多くの局部腐食事例を経験してきた。

ステンレス鋼メーカーは、SCCへの対策として

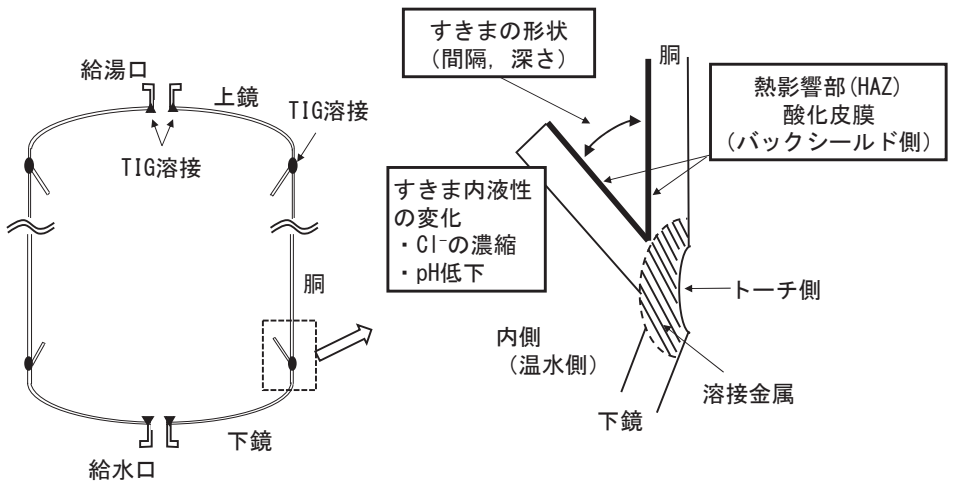


図　２　温水缶体の構造例とすきま腐食の発生要因[4)]

1970年代に高純度フェライト系ステンレス鋼を、1980年代には耐SCCオーステナイト系ステンレス鋼をそれぞれ開発し、これら対策鋼の出現が新たな商品開発に寄与したといえる。

温水機器の種類によって適用される材料の考え方に違いがある。電気温水器などの缶体は、比較的簡単な構造で強加工が少なく、製造時に管理された溶接が可能であることから、耐SCC性を重視した高純度フェライト系ステンレス鋼SUS444（19Cr-2Mo-Ti, Nb-Low C, N）の適用が主流であった。環境課題（CO_2削減）への対応のために普及が進んだ自然冷媒ヒートポンプ給湯機の缶体についても同様である。近年、原料価格変動の大きいMoの使用量を抑えたSUS445J1（22Cr-1Mo-Ti, Nb-LowC, N）[4]も温水器缶体に用いられるようになってきた。高価なMoを低減するかわりにCr量を高めることにより耐食性を確保したものである。さらに、よりコストを意識した鋼種（19Cr-1Mo-Ti, Nb-LowC, N）も開発されており[7]、前述のようにすきまが開いた構造となるよう設計すれば腐食発生を回避でき、80℃の温水環境でも適用可能と考えられる。

石油小型給湯器の缶体は、上記の電気温水器のそれと比べて、熱効率向上のため複数の煙管や蛇管が溶接により組み合わされた複雑な缶体構造となっている。そのため、加工性および溶接性に優れ、かつ温水環境中での耐SCC性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼の開発が必要とされた。**図３**[8]のように、スポット溶接試験片によるSCC発生の限界温度の評価から合金元素の効果を検討し成分設計した結果、SiおよびCuを高め、Moを適正量添加することが耐SCC性向上に有効であることが明らかとなった。SUS315J1（18Cr-10Ni-1.5Si-1Mo-3Cu）[9),10)]やSUS315J2（18Cr-12Ni-3Si-0.8Mo-2Cu）[8]が開発、実用化され、既に30年以上の実績を有している。

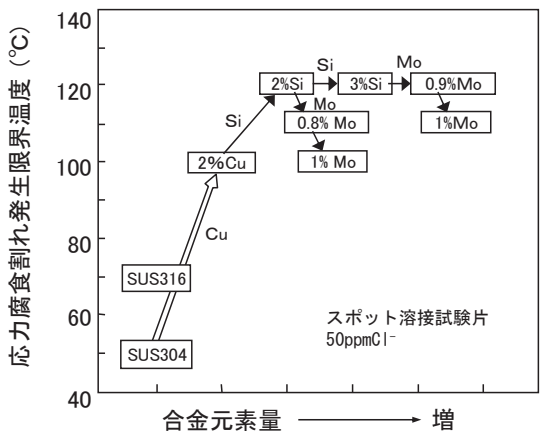


図　３　SCC発生限界温度に及ぼす合金元素の影響[8]（開発鋼の成分設計の模式図）

◇　おわりに

温水環境の腐食作用および腐食発生要因に加えて、これまでの対策鋼の開発状況について紹介した。温水機器での適切な材料選択、設計、施工を行えば腐食問題を回避でき、さらなるステンレス鋼用途拡大および長寿命化を図ることができると思われるが、経済的な面など諸事情により困難な場合も多い。今後も、よりコストパフォーマンスに優れる材料を提供できるよう努めるとともに、各種ソリューション技術の提案を続けていきたい。

参 考 文 献

1）ステンレス協会 配管システム普及専門委員会：ステンレス、42［12］、8（1998）
2）ステンレス協会：改訂版 建築用ステンレス配管マニュアル、p.202-213（2011）
3）西川光昭、原田和加大、足立俊郎、名越敏郎：日新製鋼技報、77、25（1998）
4）足立俊郎、西川光昭、林 公爾、杉本育弘：日新製鋼技報、66、118（1992）
5）松橋 透：防錆管理、49［2］、53（2005）
6）金子 智、佐藤義和、鋸屋正喜、宇野秀樹、根本力男、藤原最仁：第37回腐食防食討論会講演集、p.57、JSCE（1990）
7）松橋 透、松橋 亮、石丸詠一朗、高橋明彦：日本製鉄技報、416、52（2020）
8）足立俊郎、西川光昭、吉井紹泰：日新製鋼技報、60、56（1989）
9）都竹克二、佐藤義和、井上浩孝、金子 智：まてりあ、34、468（1995）
10）斎田知明、佐藤克明、黒田健介、興戸正純：材料と環境、62、224（2013）

5．微生物

日鉄テクノロジー㈱
富津事業所　主幹　伊藤公夫（いとう きみお）

本特集ではさまざまな腐食メカニズムが紹介されているが、微生物によって鉄が腐食するとする本稿は奇異に思われるかもしれない。微生物の範疇から外れるが、植物や藻類（微細藻類は微生物に含まれる）は光合成により酸素を発生する。Nernstの式で計算されるpH7、25℃での平衡電位E'は、$Fe^{2+}+2e^{-}\rightleftarrows Fe$は$-0.62V_{SHE}$と低く、$O_2+2H_2O+4e^{-}\rightleftarrows 4OH^{-}$は$+0.81V_{SHE}$と高い。両反応の平衡電位の電位差は1.43Vもある。鉄腐食のアノード反応：$Fe\rightarrow Fe^{2+}+2e^{-}$と酸素還元によるカソード反応：$O_2+2H_2O+4e^{-}\rightarrow 4OH^{-}$が同時にすすむことで腐食がすすむ。自然界の酸素のほとんどが光合成により供給されることを考えると鉄腐食と生物反応は関係があることがおわかりいただけるだろう。さて、微生物が発生する腐食原因物質について少し考えてみよう。酸素が十分に存在しない環境では酸素還元に代わって水素発生：$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2$がカソード反応となる。$2H^{+}+2e^{-}\rightleftarrows H_2$のpH7、25℃での平衡電位E'は$-0.41V_{SHE}$である。$Fe^{2+}+2e^{-}\rightleftarrows Fe$の平衡電位E'が$-0.62V_{SHE}$なので両反応の平衡電位の電位差は0.21Vである。酸素が十分にない環境で水素発生反応がカソード反応になると説明したが、酸素の存在下でも低pH条件であれば大量の水素イオンが存在するため、水素発生反応が主要なカソード反応になる。硫酸を発生する硫黄酸化細菌、酢酸を発生する酢酸菌など酸を発生する微生物は鉄の腐食原因となる。

鉄の腐食はpHと電位に依存する。pHに関してはpH4以下で鉄は顕著に腐食する。高pHでも鉄は錯イオンを形成して腐食することがあるが、高pH環境では微生物が棲息できないため、微生物による腐食を心配する必要はないと考えられる。電位に関しては高い電位ほど鉄は腐食しやすくなる。電位は酸化剤の作用により上がるため、酸化剤を発生する微生物は腐食原因となる。鉄酸化細菌はFe^{2+}を酸化してFe^{3+}を発生する。Fe^{3+}は強力な酸化剤なので鉄の電位を上げる腐食原因物質である。ただし、pH4以上では$Fe^{3+}+3H_2O\rightarrow Fe(OH)_3+3H^{+}$のように不溶化する。

鉄腐食の原因で最もよく知られている微生物は硫酸塩還元細菌であろう。硫酸塩還元細菌は硫酸イオンを還元して硫化水素を発生する。硫化水素は金属鉄（Fe）と容易に反応して硫化鉄（FeS）となる。硫化水素は腐卵臭があり、硫化鉄も黒色で見分けがつきやすいことから硫酸塩還元細菌による鉄腐食はわかりやすい。

腐食原因物質の発生以外にも微生物は腐食に関与する。むしろ実際の腐食への寄与は、こちらの方が重要かもしれない。以下、（1）自然水環境に浸漬したステンレス鋼の電位貴化と腐食、（2）細胞外電子伝達を行う微生物による鉄腐食について説明する。

◇　自然環境の海水や河川湖沼水に浸漬したステンレス鋼の電位貴化と腐食

自然環境の海水や河川湖沼水にステンレス鋼を浸漬すると電位が貴化する[1)~5)]。電位貴化は微生物がステンレス鋼の表面に付着することで起こる[2)、3)]。付着した微生物が発生する何らかの酸化剤の作用により電位貴化が起こると考えられ、好気性微生物の酸素呼吸に伴い発生する過酸化水素[2)、3)]やマンガン酸化細菌が発生するマンガン酸化物[5)]などが電位貴化の原因物質として報告されている。ステンレス鋼の表面は主に三酸化クロム（Cr_2O_3）からなる不働態被膜で覆われている。三酸化クロム（Cr_2O_3）純物質の電気抵抗率は$10^{12}\Omega$cmと高く絶縁体である。不働態被膜の厚さは1～3nm程度と非常に薄い。付着微生物の作用によってステンレス鋼の電位が貴化すると、不働態被膜を挟んでステンレス鋼側から外部へ向かって強い電界がかかることになる。この強い電界に耐え切れず不働態被膜が破壊されるとステンレス鋼内部からFe^{2+}やCr^{3+}が溶出して腐食が発生する。

このような付着微生物による電位貴化と腐食発

生、続いて起こる腐食進展の過程を動的すきま観察した結果を説明する。**図１**は、海水に浸漬したSUS304の表面に円柱状の石英ガラスロッドの平面部を押し充ててすき間を形成させ、すき間部に発生する腐食のようすを石英ガラスロッドの反対側に設置したカメラでインターバル撮影した結果である。SUS304の電位も同時測定している。海水浸漬後、SUS304の電位は付着微生物の作用により約＋600mV$_{SHE}$まで貴化したのち一定となった。試験開始後331.5hrの時点で腐食が発生した（破線円の位置）。腐食発生後、電位は急降下し、＋100mV$_{SHE}$程度の電位で腐食が進展する様子が観察された[4]。

ステンレス鋼では溶接部で腐食が起こりやすいことも知られている[6]。そして溶接部につぼ状の腐食が起こりやすいともいわれている。溶接部で腐食が起こりやすい理由として以下に示す４つの理由が考えられる。

①溶接金属の溶融、凝固に伴って$Cr_{23}C_6$が析出し、その周囲でクロムの欠乏が起こる。クロム欠乏により不働態被膜の形成、再不働態化が抑制される。

②溶接の後処理が悪く平滑化されておらず、腐食原因となる微生物が付着しやすくなる。

③溶接の後処理が悪く平滑化されておらず、すき間構造ができてすき間腐食が起こる。

④腐食していない大面積の母材表面がカソード電流の供給源となり、腐食した溶接部でアノード電流が集中して流れる。

上記②、③に関しては、ビード余盛を研削、研磨してスケールを除くことで腐食を抑制することが期待できる。

◇　細胞外電子伝達を行う微生物による鉄腐食

鉄の腐食では、これまで酸素還元反応や水素発生反応がカソード反応を担うと考えられてきた（**図２**）。

生体膜で電子伝達が起こることは、ミトコンドリア内膜や葉緑体のチラコイド膜で知られている。最近、微生物の細胞外膜などに類似の電子伝達機能が存在することが明らかになってきた。微生物菌体と外部の固体の間で起こる電子移動を細胞外電子伝達と呼ぶ。

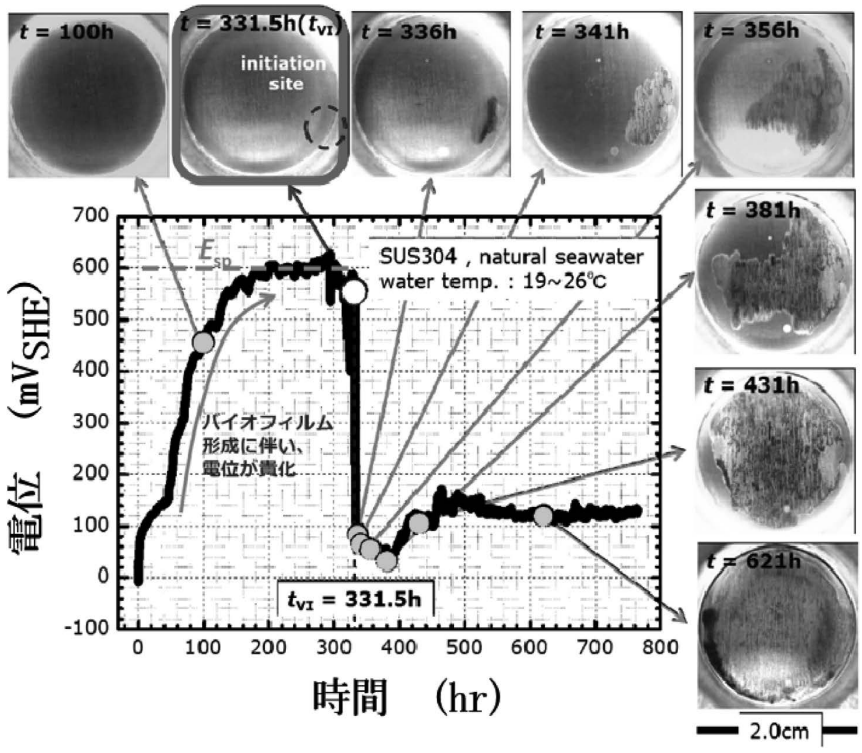
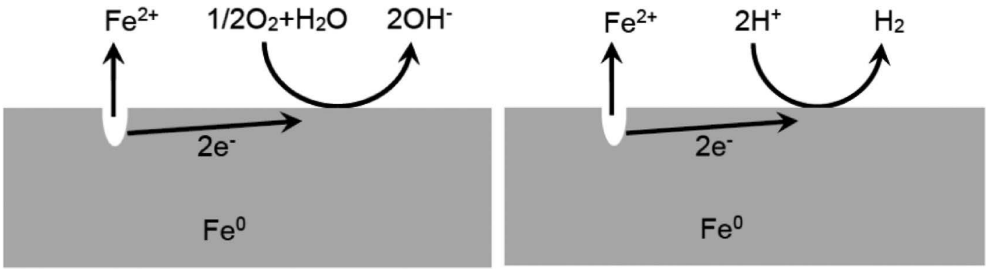


図　1　海水浸漬したSUS304の電位とすき間腐食[4]

細胞外電子伝達を行うことができる微生物として*Shewanella*（シェワネラ）属細菌、*Geobacter*（ジオバクター）属細菌が報告されているが、他にもいろいろな種類の微生物が細胞外電子伝達の機能を有すると考えられる。先述のように、Nernstの式で計算されるpH7、25℃での平衡電位E'は、$Fe^{2+}+2e^- \rightleftarrows Fe$が$-0.62V_{SHE}$、$2H^++2e^- \rightleftarrows H_2$が$-0.41V_{SHE}$、$O_2+2H_2O+4e^- \rightleftarrows 4OH^-$が$+0.81V_{SHE}$である。酸素が利用できない嫌気性環境に棲息する微生物を培養する場合、多くのケースで水素H_2が電子供与体として用いられてきた。しかし、微生物が金属鉄から直接電子を受け取ることができれば、硝酸イオン、Fe^{3+}、硫酸イオン、炭酸イオンなどの電子受容体に電子を渡すことによってより大きな電位差を利用してエネルギーを獲得できる。金属鉄を電子供与体（電子を与える物質）とする条件で培養可能な微生物が調べられ、鉄腐食性硝酸塩還元細菌[7]、鉄腐食性硫酸塩還元細菌[8]、鉄腐食性メタン生成古細菌[8),9)]などが報告されている。

これら金属鉄を電子供与体として利用可能な微生物の多くは細胞外電子伝達のメカニズムが未解明である。*Shewanella oneidensis MR-1*株について、細胞外膜に存在する外膜シトクロムや微生物から分泌されるリボフラビン、フラビンモノヌクレオチドが電子移動に関わっていることが解明されている[10),11)]。*Shewanella*属細菌については、鉄やステンレス鋼の腐食への関与が報告されている[12)~14)]。

以上説明したように、従来から知られている酸素還元や水素発生によるカソード反応ではなく、微生物の細胞外電子伝達による新たなカソード反応が考えられる（**図３**）。



（a）酸素還元反応　　（b）水素発生反応

図　２　鉄腐食のカソード反応

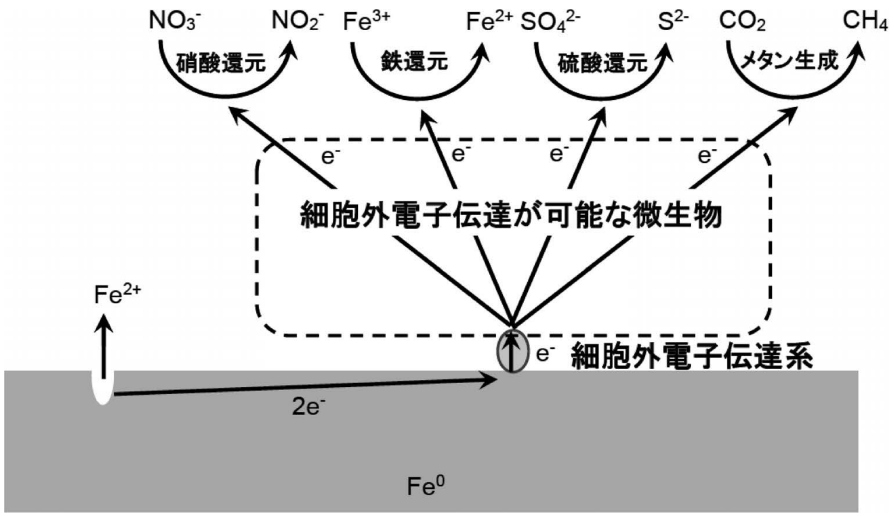


図　３　鉄腐食の新たなカソード反応（細胞外電子伝達によるカソード反応）

むすび

微生物は鉄を腐食させようとしているのではなく、鉄から電子を得ることで生きるためのエネルギーを得ようとしている。我々が有機物を食べて電子を得て酸素に渡してエネルギーを得ているのと同じである。微生物による鉄腐食について少しでも理解が深まれば幸いである。

参考文献

1）S. Motoda、Y. Suzuki、T. Shinohara and S. Tsujikawa: Corrosion Science、31（1980）、p 515
2）天谷尚、幸英昭：金属学会誌、58（1994）、p 775
3）伊藤公夫、松橋亮、加藤敏朗、三木理、紀平寛：Zairyo-to-Kankyo、50（2001）、p 285
4）野瀬清美、松橋亮、松岡知巳、梶村治彦、伊藤公夫：第185回腐食防食シンポジウム資料（2016）、p 11
5）W. H. Dickinson、F. Carcavo、Jr.、B. Olesen and Z. Lewandowski: Appl. Environ. Microbiol. 63（1997）、p 2502
6）天谷尚：第176回腐食防食シンポジウム資料（2012）、p 73
7）T. Iino、K. Ito、S. Wakai、H. Tsurumaru、M. Ohkuma and S. Harayama: Appl. Environ. Microbiol. 81（2015）、p 1839
8）H. T. Dinh、J. Kuever、M. Mussmann、A. W. Haseel、M. Stratmann and F. Widdel: Nature 427（2004）、p 829
9）T. Uchiyama、K. Ito、K. Mori、H. Tsurumaru and S. Harayama: Appl. Environ. Microbiol. 76（2010）、p 1783
10）A. R. Rowe、P. Rajeev、A. Jain、S. Pirbadian、A. Okamoto、J. A. Gralnick、M. Y. El-Naggar and K. H. Nealson: mBio 9（2018）e02203-17
11）A. Okamoto、S. Kalathil、X. Deng、K. Hashimoto、R. Nakamura and K. H. Nealson: Scientific Reports（2014）: https://doi.org/10.1038/srep05628
12）J. Philips、N. Van den Driessche、K. De Paepe、A. Prevoteau、J. A. Gralnick、J. B. A. Arends and K. Rabaey: Appl. Environ. Microbiol. 84（2018）、e01154-18
13）P. Kalnaowakul、D. Xu and A. Rodchanarowan: Appl. Bio Mater. 3（2020）、p 2185
14）Y. Jin、Z. Li、E. Zhou、Y. Lekbach、D. Xu、S. Jiang and F. Wang: Electrochimica Acta 316（2019）、p 93

6．酸・アルカリ

三菱ケミカル㈱
設備技術部SSMT　大津孝夫（おおつたかお）

まえがき

水溶液中で金属材料が腐食するためには、総論で解説された電気化学反応（腐食反応）において、金属の酸化反応（電子の放出）と溶液中の還元反応（電子の受容）により金属表面（もしくは表面の酸化皮膜）が溶解する必要がある。また、金属の腐食現象はインフラ設備、装置産業など多くの分野において重要な問題である。

腐食現象は多くの発生要因が関与するが、環境側因子で見た場合に基本的に重要なものとして電位やpHが挙げられる。

本稿では、環境の腐食作用として、水溶液中の酸およびアルカリ環境下での腐食について取り上げるが、酸やアルカリ（塩基）の様々な化学種と様々な金属材料の組合せにおいて、腐食発生の範囲（温度や濃度）、腐食形態（全面腐食、孔食、割れなど）は、多岐に及ぶため、ここでは、ステンレス鋼を中心に解説する。

まず、酸、アルカリの腐食作用を解説する前に、酸性、中性、アルカリ性の指標となるpH[1)~3)]について概説する。酸・アルカリの概念は古くから認識、発展してきた化学の基本概念の一つであり、水溶液中で最初に認識されたこの概念が非水溶媒系や一般の化学反応系に拡張されている。ここでは詳細に解説せず、簡便に説明する。

酸とは水中で水素イオン（H^+）を生じる化合物であり、アルカリ（塩基）とは、水中で水酸化物イオン（OH^-）を生じる化合物である。即ち、酸性では$[H^+]>[OH^-]$であり、アルカリ性では$[H^+]<[OH^-]$であり、酸とアルカリの水溶液を混合すると以下の中和反応が起こる。

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

（H^+は、H_3O^+（ヒドロニウムイオン）の形で存在するが、簡単のためにH^+として記述する。）中性では、$[H^+]=[OH^-]=\sqrt{K_w}=1.0\times10^{-7}$(mol/L)である。$K_w$は「水のイオン積」と呼ばれ、１気圧、25℃では、$[H^+][OH^-]=K_w=10^{-14}$ $(mol/L)^2$で一定に保たれる。この数値は、温度と圧力が変わるとそれに応じて大きく変化する。pHは水素イオン濃度によって次の式で定義されている。

$$pH=-\log[H^+]$$

（現在では、以下の式で定義されている）

$$pH=-\log a^{H+}$$

$$a^{H+}=\gamma\cdot[H^+]$$

a^{H+}は、水素イオン活量、γは、活量係数を示す。

図１に示すようにpHが01から７が酸性、７から14がアルカリ性となる。

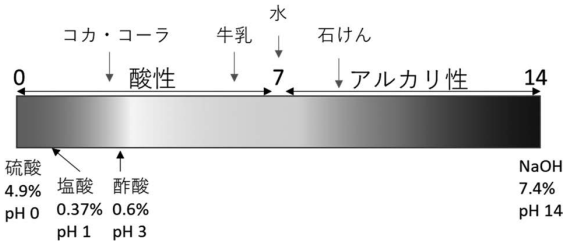


図　1　日用品や代表的な酸・アルカリのpH

◇　酸（酸性）

酸として代表的な、無機酸（硫酸、塩酸）について、その性質と金属への腐食性について解説する。

硫酸[4)、5)]

硫酸は、無色、毒性、油性液体であり浸漬酸として知られている。濃硫酸と水を混合すると大量の熱を生じるため、飛散や沸騰しないように十分に攪拌しながら、常に酸を水に加えなければいけない。

硫酸は強い吸水性を有しており、水和物を形成する。この水の親和性により、硫酸は、水素、酸素、窒素、二酸化炭素などのガスの効率的な乾燥剤になるが、炭素、水素、酸素を含む有機化合物（セルロース、砂糖、紙など）は、濃硫酸で炭化してしまう。

硫酸には２種類の酸化反応があり、１つは、水

素イオンの酸化力による強酸としての反応で、たとえば希硫酸と金属との反応で水素を生成する。硫酸は、強電解質であり、電気めっき浴、酸洗や鉄鋼の生産工程において使用されている。２つ目の酸化反応は、分子の硫酸塩部分が反応して酸性硫酸塩、硫酸水素塩、通常の硫酸塩を形成するもので、この反応は、肥料、有機顔料、爆薬、レーヨン、フィルムの製造に使用される。

また硫酸は低揮発性で、塩酸、硝酸、フッ化水素などの揮発性酸の製造にも利用されている。硫酸の各種材質に対する腐食性は、その濃度と温度によって大きく変化する。低濃度の硫酸（希硫酸）では、強酸としての性質を持ち、高濃度（濃硫酸）になると強い酸化性を示すようになる。高濃度では酸化力が大きくなるために炭素鋼でも不働態皮膜を形成し、耐食性を示すようになる。**図２a**は、酸素雰囲気中のオーステナイト系ステンレス鋼の硫酸濃度と温度における腐食マッピング（等腐食線図）を示す。SUSU304やSUS316は、低濃度と高濃度領域の比較的低温ではよい耐食性を示すが、中間濃度領域では、常温（25℃）付近までしか使用できない。高温になると全濃度領域で腐食が発生する。

塩酸[5)、6)]

塩酸は、ほとんどの金属と反応して爆発性の水素ガスを形成し、重度の火傷や目や粘膜の刺激を引き起こす有毒で腐食性のある危険な液体である。塩酸は、水に塩化水素を吸収させて製造している。ほとんどは塩素化と呼ばれる反応の副産物として生成されたものである。高純度の塩酸は、塩素と水素を燃焼させることによって生成される。

塩酸は、工業用、食品添加用、試薬用といった等級が存在する。多くの場合、商業用では溶解した鉄分のためにわずかに黄色に着色している。通常約37.1％の塩酸を含む試薬用は、無色透明である。塩酸は、鋼の酸洗、油井の酸処理、化学洗浄や化学処理、鉱石の還元、多数の塩化物製造、食品加工など、硫酸同様に多くの用途を持つ重要な無機酸である。

濃塩酸は、ゴムライニングされたタンクや貯槽で輸送、保管される。配管は通常、プラスチックでライニングされた炭素鋼である。希塩酸を含むプロセスは、グラスライニング鋼製設備が一般的に使用されるなど、ほとんどの金属に対してこの強い酸の腐食作用のため、非金属材料が通常適用される。塩酸を取り扱うために金属材料を使用する場合には、不純物のない塩酸に曝されたときの腐食速度が0.5mm/y未満が選定される。**図２b**には、温度、濃度の範囲で採用される金属材料のマッピングを示す。実際には、不純物が含有していることが多いため、候補となる金属の選定は、広範囲にわたる腐食試験、またはできれば現場での実績に基づいて、入手可能な等級の塩酸を使用して行う必要がある。

SUS304や316などの一般的に使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は、どのような濃度や温度でも塩酸に耐食性を持たない。常温以上では、腐食速度が大きくなる。ニッケル、モリブデン、銅成分は、希塩酸に対してある程度の耐食

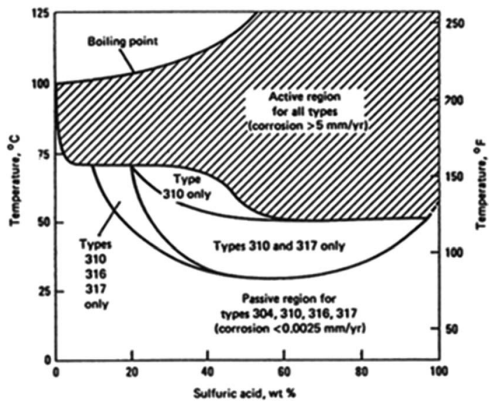


図　２a　ステンレス鋼の硫酸濃度と温度における腐食マッピング

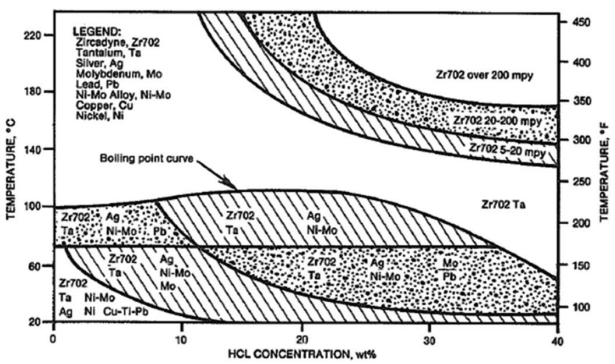


図　２b　各種金属の塩酸濃度と温度における腐食マッピング

性を示すが、孔食、局部腐食、および応力腐食割れが発生する可能性がある。常温以下では腐食速度は小さいが、応力腐食割れが発生する。SUS316は、0℃において５％塩酸中で割れることが知られている。腐食速度（>0.25mm/y）が大きいと、応力腐食割れは起こりにくい。ただし、腐食生成物、特にFeCl3は亀裂を引き起こす。塩化物は、ステンレス鋼の耐食性を保持する不働態皮膜（酸化皮膜）に侵入して破壊する可能性があり、塩化物を含む環境においてステンレス鋼を使用する場合には、かなりの注意が必要である。

◇　アルカリ（塩基性）

アルカリとして代表的な水酸化ナトリウム（苛性ソーダ、NaOH）における腐食性について解説する。

水酸化ナトリウム[5)、7)]

水酸化ナトリウムは、水、アルコールおよびグリセロール（グリセリン）に可溶な白色の潮解性結晶性固体である。318℃が融点で、強アルカリとして最も広く使用され、工業的に非常に重要な化学物質である。粉体、48％または25％濃度の溶液として出荷されており、使用の際には低濃度に希釈して使用される場合が多い。

水酸化ナトリウムに対する全面腐食の耐食性は、**図３a**に示すようにほぼNi含有量に比例する。すべてのステンレス鋼は、約65℃までのすべての濃度範囲で一般的に耐食性を示す。SUS304やSUS316は、沸騰水酸化ナトリウムでほぼ20％までの濃度で低い腐食速度を示す。しかしながら、ステンレス鋼は、ある濃度、温度においてSCC感受性が高くなる（**図３b**）。

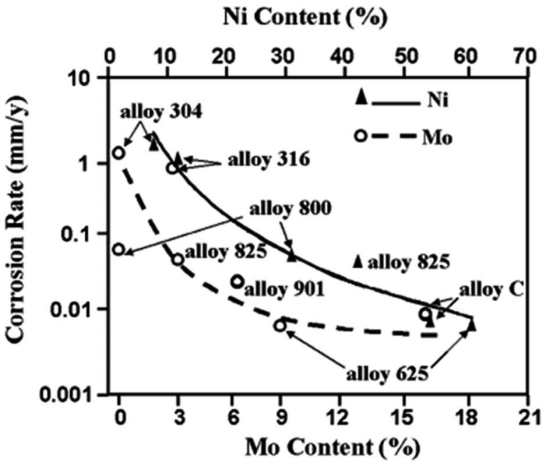


図　３a　NaOH溶液でのMoおよびNiの影響

むすび

酸・アルカリにおける代表的な物質の性質と腐食作用について解説したが、本稿の解説は、一部分のみであり、環境（温度や濃度）と材料の組合せが変わると、腐食作用や耐食性が大きく変わる。pH、酸・アルカリの詳細は、参考文献等で確認いただきたい。

参考文献

1）内藤奎爾、野村真三、電気化学および工業物理化学、第35巻４号、p 319-330（1967）
2）笛木和雄、電気化学および工業物理化学、第35巻５号、p 382-389（1967）
3）神崎亮、分析化学、vol 64、No. 3、p 189-196（2015）
4）Material Selection for Sulfuric Acid、MTI
5）Handbook of Corrosion Data 2nd、ASM international
6）Material Selector for Hazardous Chemicals、vol.3: Hydrochloric Acid、Hydrogen Chloride and Chlorine、MTI
7）Material Selector for Hazardous Chemicals、MS-6: Ammonia and Caustic soda、MTI

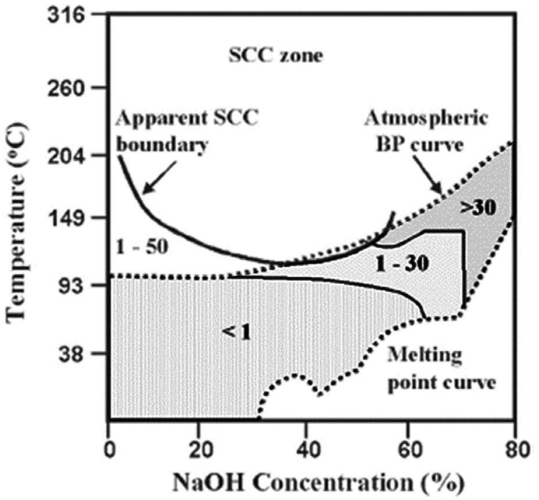


図　３b　NaOHにおけるSUS304、SUS316の等腐食線図とSCC限界線

Ⅲ．耐食材料

1．耐候性鋼

JFEスチール㈱ スチール研究所鋼材研究部 副課長 三浦進一（みうらしんいち）

まえがき

通常、耐食性が求められる鋼構造物では、塗装などの防食対策を施すか、あるいは使用される環境に適した耐食材料が用いられる。大気環境で使用される橋梁などの鋼構造物では、耐食材料として耐候性鋼が用いられる場合がある。耐候性鋼は大気環境中で表面に緻密な保護性のさびを形成し、腐食を抑制するため、無塗装で使用することが可能である。本稿では、耐候性鋼の特徴、防食機構、新しい技術について紹介する。

◇ 耐候性鋼の特徴

耐候性鋼の開発の歴史は古く、1933年にU. S. Steel社がはじめてCOR-TENを製造販売した。日本では、1950年代頃に鉄鋼各社がそれぞれ耐候性鋼の製造、販売を開始した[1)]。販売当初は建築分野や貨車への適用が主であったが、徐々に橋梁への適用量が増えていった。**図1**に耐候性鋼橋の建設量の推移[2)]を示す。鋼橋全体の鋼重に占める耐候性鋼の適用比率は、近年では20%程度である。

耐候性鋼（JIS SMA、JIS G 3114）は、炭素鋼にCuやCr、Niなどの合金成分を適量添加することにより、適切な環境中で保護性の高いさび層を形成し、実用上の問題が無い程度まで腐食速度を低減させる材料である。しかしながら、飛来塩分量が多いなどの厳しい腐食環境では、保護性の高いさび層は形成しづらい。そこで、建設省土木研究所、日本鉄鋼連盟および日本橋梁建設協会[3)]によって長期の共同暴露試験が実施され、適用可能な環境について検討がなされた。その結果、飛来塩分量を測定して0.05mdd（mg/dm^2/day）以下の環境では無塗装で使用可能であることが示された。さらに飛来塩分量の測定を省略して無塗装で使用してよい地域が海岸からの距離によって示された。これらの適用基準は、今日の耐候性鋼の適用に活用されている。

このように、耐候性鋼は適切な環境下では無塗装で使用することができるため、塗装の大幅な省略によってライフサイクルコストの低減が可能となる。

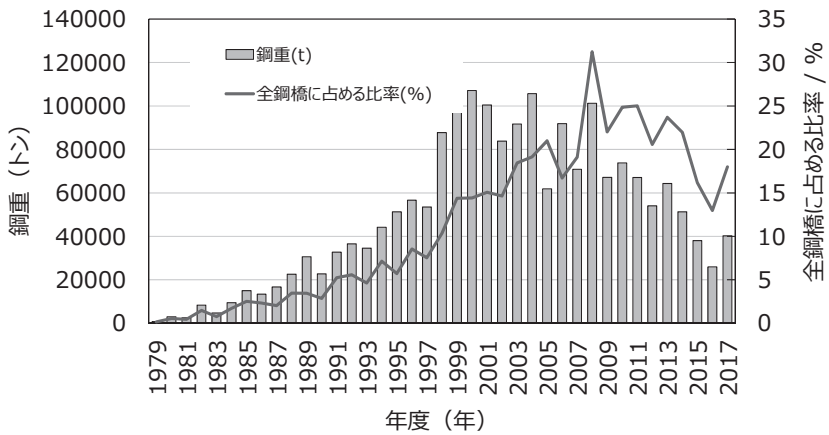


図 1 年度毎の耐候性鋼橋梁の建設数の推移

◇　耐候性鋼の防食機構

耐候性鋼の防食機構を明らかにするため、さび層の保護性について多くの検討がなされてきた[4)、5)]。**図２**にさび層の構造の模式図[4)]を示す。耐候性鋼に形成するさび層は外層と内層の２層構造である。さび内層は地鉄表面に連続的に形成したクラックの少ない構造であり、Cu、Crなどが濃縮したX線的に非晶質なさび[4)]あるいは微細なα-FeOOH[5)]である。さび内層が水や酸素などの腐食因子の地鉄表面への透過を抑制することで、腐食速度を低減する。一方、普通鋼は耐候性鋼のように地鉄表面に緻密なさび層が連続的に生成しないため、十分な腐食速度の低減が認められない。なお、飛来塩分量が著しく多い、あるいは濡れ時間が著しく長いなどの耐候性鋼にとって厳しい腐食環境では、保護性の高いさび層が形成されず、異常さびといわれるさび層が形成する場合がある。このような異常さびはクラックが多数存在し、水や酸素などの腐食因子がクラックを通って容易に地鉄表面に到達してしまうため、十分な腐食速度の低減効果が得られない。

◇　耐候性鋼の新しい技術

日本は海岸線が多く、飛来塩分の影響が少なくないため、耐候性鋼を無塗装で適用可能な範囲が限定される。そこで、高飛来塩分環境下において無塗装で使用可能な鋼材として、１～３％のNiを含有し、さらにCu、Mo、Tiなどを添加し、耐食性を高めたニッケル系高耐候性鋼が開発、実用化された[6)~9)]。ニッケル系高耐候性鋼は、従来の耐候性鋼（JIS SMA）と同等の機械的特性を有し、かつJIS SMAが使用できないとされていた飛来塩分量が0.05mdd越えの環境無塗装で使用可能であるため、ライフサイクルコストの低減が可能であり、経済性に優れた鋼材といえる。さらに、最近では、よりコストパフォーマンスに優れた新しい高耐候性鋼も開発されている[10)]。

耐候性鋼を無塗装で使用すると、供用初期のさびが十分に生成していない段階で、外観の色むらや流れさびによる周囲の構造物の汚染が問題になることがある。そのため、さび安定化補助処理と呼ばれる耐候性鋼用の表面処理が適用される場合がある。さび安定化補助処理は、適度に水や酸素を透過する被膜構造を有し、耐候性鋼表面に保護性の高いさびが生成することを助長するとともに、腐食初期の色むら防止や流れさびによる周囲の汚れ防止を目的とした表面処理方法であり、各種の表面処理剤が開発、販売されている[11)]。さらに、早期に保護性のさびを形成させる機能を持たせたさび安定化補助処理剤も開発されている[11)]。これらのさび安定化補助処理剤は、長い時間をかけて風化、消失し、被膜下で生成したさびが表面に現れる。被膜がすべて風化、消失し、さびと置き換わるまでに、不均一にさびが発生し、被膜とさびが共存する期間が存在するため、さび安定化補助処理の使用に際しては留意する必要がある。いずれのさび安定化補助処理でも、耐候性鋼の適用可能な環境で使用することが基本である[12)]。

耐候性鋼の適用可否を判断する手法として、暴露試験により腐食量を評価する方法、飛来塩分量を判定基準とする方法[3)]が挙げられるが、それらに加えて、環境因子データに基づく腐食減耗量予測技術を用いた方法が確立された[13)、14)]。これらの腐食減耗予測技術は、架設予定地における飛来塩分量、年間濡れ時間、気温などの環境因子と材料因子から長期の腐食量を求める技術である。これらの予測技術はソフトウェア化され、予測が簡易化されているため、構造物の架設環境に応じた最適な耐候性鋼材を迅速に選択することが可能であ

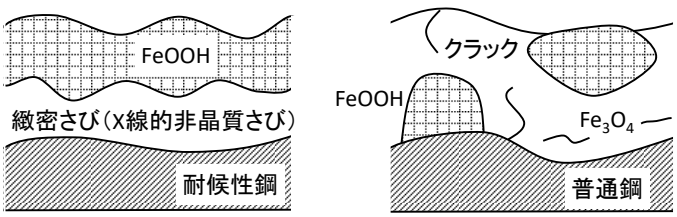


図　２　さび構造の模式図

る。一方、例えば橋梁では、橋梁の部位ごとの腐食特性は架設地点の環境だけでなく、部位の形状などに影響を受けることが知られている。最近では、部位別の腐食特性を環境因子から推定する手法の検討が進められている[15]。今後、本法のような部位別の腐食予測による新たな防食法の発展が期待される。

むすび

耐候性鋼は、さびによって錆を制する、特徴的な特性を有している。耐候性鋼が広く適用され、このような特性を活かすことで、多くの鋼構造物のライフサイクルコストが低減されることが期待される。

参考文献

1）松島　巌・低合金耐食鋼－開発、発展、そして研究、地人書館（1995）
2）日本橋梁建設協会、耐候性鋼橋梁実績資料集、第24版、(2019)
3）建設省土木研究所、鋼材倶楽部、日本橋梁建設協会、耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書（XX）、－無塗装耐候性鋼橋梁の設計・施工要領（改定案）－（1993）
4）岡田秀弥、細井祐三、湯川憲一、内藤浩光、耐候性鋼のさび層の構造、鉄と鋼、Vol. 55、No. 5、pp. 355-365（1969）
5）三沢俊平、山下　正人、松田　恭司、幸　英昭、長野　博夫、四半世紀暴露した耐候性鋼の安定さび層、鉄と鋼、Vol. 79、No. 1、pp. 69-75（1993）
6）紀平　寛、伊藤　叡、溝口　茂、村田朋美、宇佐見明、田辺康児、海浜耐候性鋼の成分設計コンセプト創出、材料と環境、Vol. 49、No. 1、pp. 30-40（2000）
7）竹村誠洋、田中賢逸、鈴木伸一、森田健治、藤田　栄、海浜海岸耐候性鋼の開発、まてりあ、Vol. 40、No. 3、pp. 289-291（2001）
8）塩谷和彦、川端文丸、天野虔一、溶接性に優れた極低炭素ベイナイト型新耐候性鋼、川崎製鉄技報、Vol. 33、No. 2、pp. 39-43（2001）
9）川野晴弥、岡野重雄、堺　雅彦、中山武典、湯瀬文雄、長谷薫、海浜・海岸耐候性鋼板と溶接材料、神戸製鋼技報、Vol. 52、No. 1、pp. 25-28（2002）
10）三浦進一、鹿毛　勇、羽鳥　聡、海浜環境等高塩分環境向け新高耐候性鋼（LALAC®-HS）の開発、JFE技報、Vol. 46、pp. 44-49（2020）
11）日本鋼構造協会、耐候性鋼橋梁の可能性と新しい技術、JSSCテクニカルレポート　No. 73（2006）
12）日本道路協会、鋼道路橋防食便覧　(2014)
13）紀平　寛、田辺康児、楠　隆、竹澤　博、安波博道、田中睦人、松岡和巳、原田佳幸、耐候性鋼の腐食減耗予測モデルに関する研究、土木学会論文集、No. 780、pp. 71-86（2005）
14）鹿毛　勇、塩谷和彦、竹村誠洋、小森　務、古田彰彦、京野一章、実暴露試験に基づくニッケル系高耐候性鋼の長期腐食量予測、材料と環境、Vol. 55、No. 4、pp. 152-158（2006）
15）岩崎英治、鹿毛　勇、加藤真志、中西克佳、丹羽秀聡、耐候性鋼橋梁の断面部位別の腐食特性とその評価に関する一考察、土木学会論文集A、Vol. 66、No. 2、pp. 297-311（2010）

2．表面処理鋼板

日本製鉄㈱　技術開発本部　鉄鋼研究所　辻村　太佳夫
表面処理研究部（堺駐在）堺表面処理Gr.

まえがき

鉄鋼材料は、強度に優れるだけでなく、加工性に富み、比較的安価であるなど、素材として優れた点を有していることから、多くの産業・用途分野で使用され、社会の発展に大きく貢献してきた。しかしその一方で、一般の自然環境中において容易に腐食しやすいという弱点も持ち合わせている。そこで、その外観や性能を長期にわたって維持させることを目的に、耐食性を有する素材で鋼材表面を被覆した、さまざまな表面処理鋼板が生み出されてきた。特に本稿では、薄板鋼帯に対して連続的に表面被覆層を施す製造プロセスが確立され、工業製品として広く社会に供されている表面処理鋼板を取り上げる。２章では表面処理鋼板を製造プロセスの側面から分類し、それぞれの概要を紹介する。３章では、溶融めっき鋼板中心に、各種の製品の特徴と用途について述べる。

◇　表面処理鋼板の製造プロセス

１．被覆層の形成方法による分類

被覆層（めっき層）が金属である表面処理鋼板は「めっき（鍍金）鋼板」と呼ばれ、製造プロセスの違いにより、「溶融めっき鋼板」と「電気めっき鋼板」に分類される。また、被覆層が有機樹脂の場合は、「塗覆装鋼板（あるいは単に塗装鋼板）」と呼ばれる。以下に、溶融めっき、電気めっき、および塗覆装について、その概要を述べる。

２．溶融めっき

溶融めっきは、溶融させた金属（めっき浴）に鋼板を浸せきして引き上げ、鋼板表面に溶融金属を薄く均一に付着させたのちに冷却凝固させてめっき層を形成する方法である。 **図１**に連続式溶融めっき設備の一例を示す。冷間圧延後の鋼板表面には、酸化物や圧延油分が残存しているため、そのまま浸せきしても、部分的にめっき層が付着しなかったりめっき層と鋼板との密着性が得られず、めっき剥離が発生したりする。そこで、前処理および焼鈍炉において表面の清浄化（脱脂および還元）を行ってから、溶融金属ポットへ導入される。ポットから垂直に引き上げられた鋼帯の表面に付着しためっき層の厚さは気体絞り装置により一定量の付着厚さに制御されてから、めっき層の凝固温度以下まで冷却される。めっき層の付着

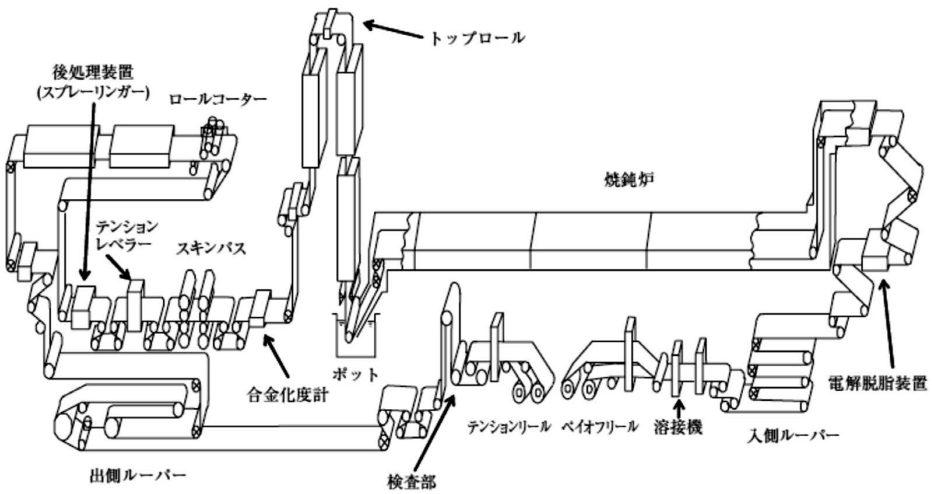


図　1　連続式溶融めっき設備の一例

量（付着厚さ）は、例えば溶融Znめっき鋼板の場合、少ないものでは片面当たり40g/m2程度から、高耐食性が求められる土木用途などでは500g/m2を超えるものまで、製品として要求される品質特性（おもに耐食性レベル）に応じて調整される。

3．電気めっき

電気めっきは、Znなどの金属イオンを含む水溶液（電解液）に浸せきさせた鋼板表面に電気化学反応で金属を析出（電析）させることで金属皮膜を形成させる方法である。連続式電気めっき設備においては、鋼帯は前処理（脱脂、酸洗）で表面の清浄化を行った後、電気めっきセルを通過する間に金属を電析させる。めっき付着量は、主に電析に必要な電流量と使用するめっきセルの数で制御される。めっき付着量の増大が、直接的に使用電力の増加やめっきセル数の増加（設備大型化）に繋がることから、上述の溶融めっきと比較して、付着量の少ないめっき（一般的には厚さ数μm～10μm程度）に適した製造プロセスである。また、付着厚さの均一性を得やすく表面外観が平滑で美麗である特徴を有する。

電気めっきで被覆可能な金属には、先に述べたZnの他、Sn、Ni、Cu等があり、いずれも電気めっき鋼板として製品化されている。電気Znめっき鋼板は比較的安価に美麗な外観と耐食性を付与することができるため、家電から自動車まで幅広い用途に使用されている。電気Snめっき鋼板は食缶等の容器向けに多用されている。Cuめっき鋼板にはCuの自己ロウ付け性を生かした用途として二重巻管（自動車用ブレーキチューブ）がある。また、電気Niめっき鋼板と電気Cuめっき鋼板は、金属光沢と美麗な外観を有することから、意匠性が必要な装飾用部材に用いられる。

4．塗覆装（塗装、ラミネート）

塗覆装鋼板の被覆層は有機樹脂であり、その製造プロセスの違いにより、塗装鋼板とラミネート被覆鋼板に分けられる。

塗装鋼板は、カラー鋼板、あるいは（加工後の塗装（ポストコート）との対比で）プレコート鋼板とも呼ばれる。塗装鋼板の製造には、［前処理（脱脂、化成処理）→塗装→乾燥→塗装→乾燥］の各工程を備えた連続式塗装設備が用いられる。前処理工程では、鋼板と塗膜の密着性の確保と耐食性の付与を目的に脱脂処理および化成処理が行われる。塗装工程では、有機溶剤等で液状化した有機樹脂をロールコーター設備を用いて鋼板に塗布し、直後の乾燥工程の高温下で溶剤を蒸発させるとともに塗膜を焼き付ける。１回目の［塗装→乾燥］工程で下塗り塗膜（プライマーコート）を、２回目の工程で上塗り塗膜（トップコート）を形成する。

塗装鋼板は高い意匠性（見栄え）と耐食性を有することで、外装・内装建材に使用されることが多かったが、現在では、塗膜の密着性や加工性の向上により、厳しい加工と高い意匠性が要求される家電の外装用途にも使用されるに至っている。

ラミネート被覆鋼板は、鋼板と樹脂フィルムを接着剤で貼り合わせた鋼板である。塗装では製造が困難な数十ミクロンから数百ミクロンレベルのバリア層を樹脂フィルムとして形成する。鋼板が水分等から保護されるという特徴を生かし、容器缶用途やユニットバス壁面材等に用いられている。

◇　溶融めっき鋼板の主な製品の特徴と用途

1．溶融Znめっき鋼板

融点が鉄よりも低いこと、自然環境中の耐食性が鋼材よりも優れること、地金コストが比較的安価であること、などの理由から、溶融めっき製造プロセスに適しためっき層としてZn、Al、Sn、Pb、あるいはこれらを主成分とした溶融めっき鋼板が挙げられる。なかでも、めっき層が純Znからなる溶融Znめっき鋼板は、1930年代に連続式溶融めっき設備を用いた製造が開始されて以来、最もポピュラーな表面処理鋼板の位置づけにある、非常に歴史の長い製品である。

Znめっき鋼板の防食作用の特徴として、犠牲防食作用が挙げられる。例えば切断端面部やめっき層表面の傷付き部など、鋼材の一部がめっき層に被覆されずに露出した場合でも、Feよりも電位的に卑なZnが優先的に腐食することで、Znに隣接するFeの腐食（赤錆の発生）を抑制する作用のことである。溶融Znめっき鋼板は、比較的製造コストも安価な上に、切断端面等も含めて鋼板の耐食性を維持できることから、現在でも自動車、家電、建材などの様々な用途分野で幅広く使用され続けている。

２．合金化溶融Znめっき鋼板

合金化溶融Znめっき鋼板は、めっき層がZn-10%Fe合金からなるめっき鋼板である。溶融Znめっき鋼板の製造プロセスにおいて、気体絞り装置で付着量を制御した後、約500度に加熱することにより鋼板のFeとめっき層のZnを反応させ、Zn-10%Fe合金を形成する。なお、この加熱処理を合金化処理と呼んでいる。

合金化溶融Znめっき鋼板は、溶融Znめっき鋼板に比べて、塗装後耐食性が良好であり、電気抵抗溶接性にも優れることから、現在では国内自動車メーカーのほとんどが車体用の防錆鋼板として合金化溶融Znめっき鋼板を採用している。その他の主な用途としては、鉄系プレハブ住宅の構造材が挙げられる。

３．溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板、溶融Zn-55%Al合金めっき鋼板

溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板は、Znめっき層に添加するAl量の増加に従ってめっき層自体の耐食性は向上していく、という知見を基に製品化されためっき鋼板である。めっき層の曲げ加工性にも優れ、主に住宅用構造部材に使用されていたが、後述する溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板への代替化が進み、現在の生産量は減少傾向にある。

一方、Alは屋外環境下で鋼材に対する犠牲防食作用を持たないため、Al添加量が多くなればなるほど、犠牲防食作用は低下し、切断端面部の赤錆発生は目立つようになる。そこで、溶融Zn-55%Al合金めっき鋼板の55%というAl添加量は、屋外環境下の耐食性と犠牲防食作用能を高度に両立させた品質を狙って決定された。その耐食性の高さに加え、「スパングル模様」と呼ばれる独特の表面外観により、非塗装でも見栄えを有することから、工場・倉庫等の屋根・壁用途に対し、コストパフォーマンスの高い製品として多用されている。

４．溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板

近年、住宅用構造部材等のさらなる高耐食化のニーズに応える製品として、めっき層中に%オーダーのMgを添加した溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板が新たに開発された。国内では、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siと、Zn-6%Al-3%Mgの２種類が製品化されている。**図２**に溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板のめっき層断面組織の一例を示す。鉄系プレハブ住宅の構造用部材を始め、土木用資

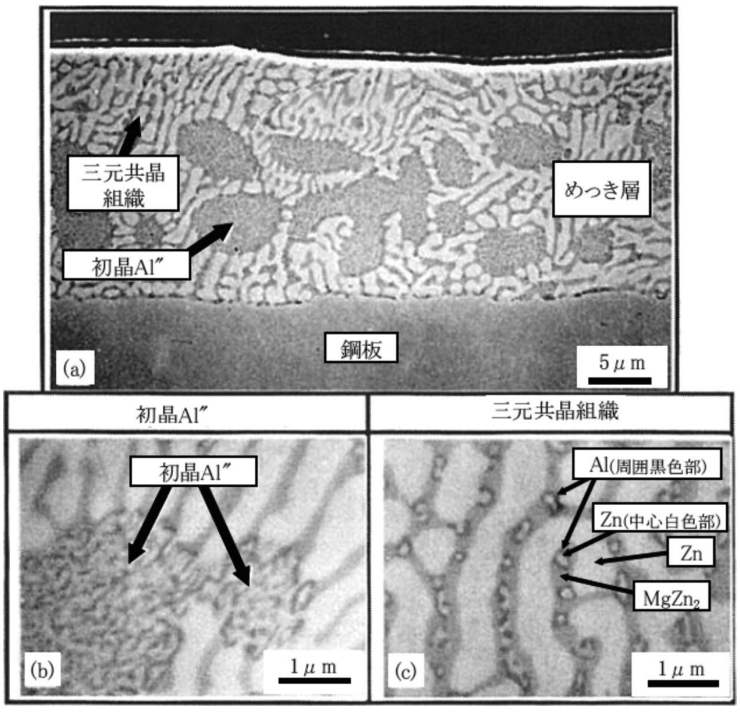


図　２　溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板のめっき層断面組織の一例

材、家電、車載用部品など、多くの用途に使用されており、またその使用量も拡大傾向にある。

また、近年、溶融Zn-55％Al合金めっき鋼板のさらなる耐食性向上を目的に、めっき層にMgを添加した製品（溶融Zn-55％Al-2％Mg合金めっき鋼板）も開発され、屋根・壁用途として生産されている。

５．溶融Alめっき鋼板

溶融Alめっき鋼板のめっき層は、純Al、もしくはAl-Siに大別できる。但し、純Alは、製造時にめっき層と鋼板の界面でFe-Al系の金属間化合物が厚く成長し、加工後のめっき密着性が劣るため、日本国内で製造されている溶融Alめっき鋼板はすべて、Al-Siである。上述した溶融Zn-55％Al合金めっき鋼板と同様に、従来から、建材、特に非住宅の屋根・壁用途への利用が多かった。一方、近年では、溶融Alめっき鋼板の新しい用途として、ホットスタンプ工程用に適した素材としての使用量が増加している。自動車用高強度鋼材の成型法の一つであるホットスタンプでは高温時に発生する酸化スケールをショットブラスト等の後工程で除去する必要があるが、原板に溶融Alめっき鋼板を用いるとスケールの生成が抑えられ、塗装後耐食性も良好となる。

◇　終わりに

表面処理鋼板は現在工業製品として生産されているものに限っても非常に種類が多く、紙面の都合上、詳しく紹介しきれなかったが、これまで表面処理鋼板というものに馴染みの無かった方々に対し、まず前半は全体感を把握していただけるように製造プロセス含めて記載し、後半は生産量の多い溶融めっき鋼板を軸に、開発の経緯も踏まえて特徴や用途を述べた。諸兄の知識欲を多少なりともくすぐることができたならば望外の喜びである。

さらに表面処理鋼板について興味を持っていただいた方には、文末に挙げた参考文献をご参照いただきたい。（総説的な記述とともに、技術的な掘り下げもあり、参考文献リストも充実している。）

参 考 文 献

1）池松陽一：第223・224回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会（2015）、１、自動車用表面処理鋼板の開発動向
2）吉見直人：（同上）、23、家電用表面処理鋼板の進歩
3）奥　学：（同上）、51、建材用表面処理鋼板の開発動向
4）田屋慎一：（同上）、91、容器用表面処理鋼板の最近の進歩

3．フェライト系ステンレス鋼

JFEスチール㈱　スチール研究所　いし　い　とも　ひろ
ステンレス鋼研究部　主任研究員　**石　井　知　洋**

まえがき

ステンレス鋼といえば、18-8の通称で知られるオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304（18Cr-8Ni）が広く世間一般に認知されている。一方で、ISOに定められたステンレス鋼の定義[1]は‘炭素含有量1.2mass％以下、Cr含有量10.5mass％以上の鋼’であり、この定義に従って、低炭素、高Crの成分設計とした鋼がフェライト系ステンレス鋼である。つまりは、混じりけの少ない純粋なステンレス鋼がフェライト系ステンレス鋼であり、ステンレス鋼らしい優れた耐食性を有している[2)、3)]。しかしながら、磁石につくステンレスは低グレード品というような誤解を招く俗説がいまだに耳にされるなど、フェライト系ステンレス鋼に対する認知度は十分とは言えない。本稿では、そのフェライト系ステンレス鋼について、主に耐食性の観点からご説明する。

◇　フェライト系ステンレス鋼の特徴

フェライト系ステンレス鋼は、常温において金属組織がフェライト単相となるステンレス鋼の総称である。錆が比較的気にならない部位などで有効に使用されるSUH409L（11Cr-Ti）から、飛来塩分の多い海岸付近でもほとんど腐食が発生しないSUS447J1（30Cr-2Mo）まで、その耐食性のレンジは幅広い。耐高温酸化性にも優れ、自動車の排気系部材など高温酸化が問題となる環境にもよく適用されている。

成分的特徴は、Crを10.5％以上含有する鉄基の合金であり、それ以外のCやMn、Niといった不純物元素は比較的低い含有量に抑えられている。鋼種によっては、主に耐食性の向上を目的にMo、Cu、Ti、Nbなどの元素が添加される。使用される合金元素が少ないため、同等の耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼に対して比較的安価な場合が多い。

SUS304などのオーステナイト系ステンレス鋼との比較では、金属組織の違いにより、磁性がある、熱膨張係数が小さい、熱伝導率が大きい、密度が小さいという特徴がある。特に磁性の有無は磁石を近づけることで容易に判別可能な特徴であるため、フェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の選別によく利用される。

◇　フェライト系ステンレス鋼の耐食性

1．耐孔食性

ステンレス鋼の腐食は、表面に形成された不動態皮膜の破壊によって起こる。不動態皮膜の破壊には、主として塩化物イオンによる破壊と酸による破壊の二つのパターンがある。

通常の大気環境における腐食は塩化物イオンによる腐食であり、その形態は孔食となる。塩化物イオンによる孔食の起こりにくさはJIS G 0577に規定される孔食電位によって測られ、孔食電位が高い鋼種ほど、塩化物による腐食が発生しにくい。**図1**に示す高純度Fe-Cr合金はフェライト系ステンレス鋼であるが、その孔食電位は孔食指数PI（＝Cr＋3.3Mo）に対して良好な比例関係がある[4)]。したがって、フェライト系ステンレス鋼において

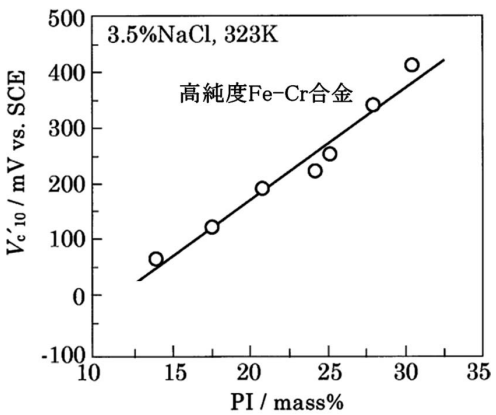


図　1　高純度Fe-Cr合金の孔食電位（V'_{c10}）と孔食指数（Pl＝Cr＋3.3Mo）との関係[4)]

は、CrとMoの含有量がわかれば、塩化物イオンに対する耐食性がおおよそ判断できる。そのほかの元素ではCuの添加[5)~7)]やSの低減[8)]が耐孔食性を向上させるとの報告がある。

大気環境におけるステンレス鋼の孔食深さについては、$D=aT^n$（D：孔食深さ、T：時間、a、n：定数）で整理できる。指数aの値はCrやMoなどの含有量により変化するが、指数nの値はフェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼によらず一定である[9)、10)]。

腐食の発生点数については、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼と比較してMn、Sの含有量が少なく、腐食起点となるMnSの生成が少ない。そのため、大気環境における腐食では、同等の孔食電位のオーステナイト系ステンレス鋼と比較すると腐食点が少なくなる[11)]。

2．耐酸性

ステンレス鋼の耐酸性は脱不動態化pHが一つの指標となる。脱不動態化pHより低いpHでは不動態皮膜が維持できずに急速に溶解が進行する。フェライト系ステンレス鋼においては、脱不動態化pHはCrとMoの影響が大きく、Niの影響は小さい[12)]。また、Cuの添加により脱不動態化pHが低下することが報告されている[7)]。SUS444（19Cr-2Mo）など、高CrでMoの添加されたフェライト系ステンレス鋼ではSUS304よりも脱不動態化pHが低くなるため[13)]、より低いpHまで不動態状態の維持が可能である。一方で、脱不動態化pH以下の環境における腐食の進展速度はNiの影響が大きく、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼よりも数段速い速度で溶解が進行する[14)]。

3．鋭敏化、溶接部の耐食性

ステンレス鋼では、溶接後の冷却時など熱履歴に応じ、結晶粒界にCrの炭窒化物が生成するとともに、炭窒化物の周囲にCr欠乏層が生じて、著しく耐食性が低下する鋭敏化と呼ばれる現象が起こるが、その挙動はフェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼で大きく異なる。

フェライト相における炭素、窒素の固溶限はオーステナイト相より小さく[15)]、Crの拡散速度は大きい[16)]。そのため、フェライト系ステンレス鋼では炭化物、窒化物が形成されやすく、**図2**に示した計算TTS（Time-Temperature-Sensitization）曲線[15)]からわかるように、その生成速度は極めて速い。溶接後、水冷程度の冷却速度ではCr炭窒化物の生成を抑止できないため、Cr炭窒化物の生成後に、600℃付近で均熱処理を行って鋭敏化を回復（Cr欠乏層を消失）するか、あるいは、TiやNbなどのCrよりも炭化物、窒化物を形成しやすい元素を添加して、Cr炭窒化物の生成を防止するか、どちらかの対策が取られている。

Ti、Nbが添加された鋼種については溶接を行っても、多くの場合、鋭敏化は発生しない。一方で、Ti、Nbが添加されていない鋼種については、溶接によりCr炭窒化物が溶解し、冷却過程で再析出すると鋭敏化による耐食性低下が発生する[17)]。その

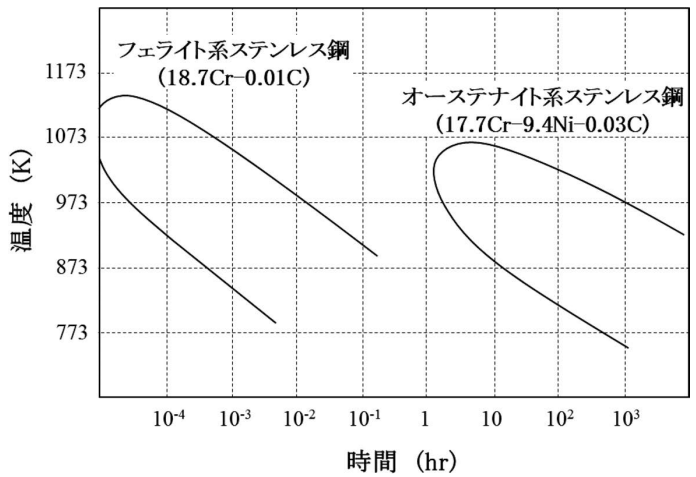


図　2　フェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の計算TTS曲線[15)]

ため、SUS430などのTi、Nbが添加されていない鋼種については溶接を行わないことが重要である。また、TiやNbが添加されていても、炭素量の多い鋼材と溶接する場合には鋭敏化が起こることがあり注意が必要である[18]。

4．耐応力腐食割れ性

フェライト系ステンレス鋼では、オーステナイト系ステンレス鋼でしばしば問題となる応力腐食割れがほとんど発生しない[19]。その原因については明らかとなっていないが、Niの添加による応力腐食割れの発生が報告[20]されており、化学組成が影響しているものと推定されている。

◇ フェライト系ステンレス鋼の種類と主な用途

JIS G 4304、JIS G 4305およびJIS G 4312にはあわせて19鋼種のフェライト系ステンレス鋼が登録されており、そのほか、鉄鋼メーカー各社に独自の規格が存在する。ここでは、**表1**に示したフェライト系ステンレス鋼の主要な鋼種についてご紹介する。

SUH409L（11Cr-Ti）はJISでは耐熱鋼に分類されているが、ステンレス鋼の定義に合致するので、一般的にはステンレス鋼の範疇で語られることが多い。普通鋼と比較して耐酸化性に優れるため、主に、マフラーなどの自動車の排気系の部品やガスバーナーの部品として使用される。

SUS410L（12Cr）はCrの含有量が少ない低グレードのステンレス鋼であるため、ステンレス鋼の中では錆びやすい鋼種である。そのため、それほど耐食性が必要とされない低級洋食器や器物に使用される。

SUS430（16Cr）は汎用品として最も普及しているフェライト系ステンレス鋼である。SUS304と比較すると耐食性に劣るが、飛来塩の少ない屋内環境においては十分な耐食性を有する。そのため、電機機器や事務用機器に多く使用される。

SUS430LX（18Cr-Ti、Nb）とSUS436L（18Cr-1Mo-Ti、Nb）はいずれも自動車排気系部品として広く普及している鋼種である。自動車の排気系部品は内部での排ガスの凝縮水による腐食、および、外部での高温酸化と飛来塩による腐食が組み合わさった劣化現象が起こる環境であるため、適用部位によってはこれらの鋼種のように比較的高い耐食性が必要とされる。

SUS430J1L（19Cr-0.5Cu-Ti、Nb）とSUS443J1（21Cr-0.4Cu-Ti、Nb）はいずれも大気環境における優れた耐食性を有する鋼種である。特にSUS443J1は大気腐食環境においてSUS304と同等以上の耐食性を発揮するとされている[10]。SUS430J1Lは外装部品や自動車部品、SUS443J1は建築部材や厨房設備に多く使用されている。

SUS444（19Cr-2Mo-Ti、Nb）とSUS445J1（22Cr-1Mo-Ti、Nb）は温水環境においても優れた耐食性を発揮する鋼種である。貯湯・貯水槽や電気温水器、給湯機器に使用されている。このクラスの鋼種になるとSUS304よりも優れた耐食性を有している。

SUS447J1（30Cr-2Mo）はフェライト系ステンレス鋼の最上位鋼種であり、大気環境においてはほとんど腐食しないレベルの優れた耐食性を有し

表　1　代表的なフェライト系ステンレス鋼の主要成分と主な用途

鋼種名	主要成分（mass%）	孔食指数	主な用途
SUH409L	11Cr-Ti	11	自動車排気系部品、ガスバーナー
SUS410L	12Cr	12	低級洋食器、器物、コンテナ
SUS430	16Cr	16	電気機器、厨房設備、事務用機器、建築金物
SUS430LX	18Cr-Ti、Nb	18	自動車排気系部品、ガス器具
SUS436L	18Cr-1Mo-Ti、Nb	21.3	自動車排気系部品
SUS430J1L	19Cr-0.5Cu-Ti、Nb	19	外装部品、自動車部品、自転車部品
SUS443J1	21Cr-0.4Cu-Ti、Nb	21	建築部材、厨房設備、自動車部品、配電設備、ダクト
SUS444	19Cr-2Mo-TI、Nb	25.6	貯湯・貯水槽、給湯器具、熱交換器
SUS445J1	22Cr-1Mo-Ti、Nb	25.3	電気温水器、給湯器具、屋根
SUS447J1	30Cr-2Mo	36.6	屋根、苛性ソーダプラント

ている。海岸付近の大型建造物の屋根や苛性ソーダプラントに使用されている。

むすび

このようにフェライト系ステンレス鋼は幅広い耐食性を有する鋼種群であるが、その腐食挙動については、一般的なステンレス鋼であるSUS304と比較して、腐食の起こりにくさや進展速度の点において異なる場合も多い。一方で、高価な添加元素であるNiをほぼ含まないことから、環境に応じた適切な耐食性の鋼種を比較的安価に入手することができる。フェライト系ステンレス鋼の適用にあたっては、その腐食挙動を十分に理解し、使用する腐食環境に対応した適切な鋼種を選定することが重要である。

参考文献

1）ISO 15510: 2014
2）小若正倫：材料、23（1974）924
3）細井祐三：材料と環境、56（2007）429
4）藤澤光幸、佐藤進：高純度Fe-Cr合金の諸性質、日本鉄鋼協会、p. 112、1995
5）山本章夫、芦浦武夫、神坂栄治：防食技術、35（1986）448
6）T. Ujiro、S. Satoh、R. W. Staehle and W. H. Smyrl: Corroion Science、43（2001）2185
7）石井知洋、宇城工、濱田悦男、石川伸、加藤康：鉄と鋼、97（2011）441
8）小野山征生、辻正宣、安保秀雄、小川洋之：製鉄研究、46（1977）292
9）武藤泉、佐藤栄次、伊藤叡：材料と環境、42（1993）714
10）石井知洋、石井和秀、太田裕樹、上力：鉄と鋼、100（2014）984
11）矢沢好弘、宇城工、佐藤進、吉岡啓一：材料と環境、44（1995）654
12）岡山伸、辻川茂男、菊池一浩：防食技術、36（1987）702
13）小野山征生、辻正宣、志谷健才：防食技術、28（1979）532
14）松橋亮：資源と素材、113（1997）799
15）新井宏、竹田誠一：鉄と鋼、72、（1986）831
16）及川洪：鉄と鋼、68（1982）1489
17）大串徹太郎：防食技術、35（1986）443
18）濱田純一、中田潮雄、井上裕滋、池上修：材料と環境、50（2001）273
19）増尾誠、小野寛、大橋延夫：防食技術、28（1979）577
20）A. P. Bond and H. J. Dundas: Corrosion、24（1968）344

4．オーステナイト系ステンレス鋼

日本冶金工業㈱　こばやし　ゆたか
ソリューション営業部　部長　小林　裕

まえがき

オーステナイト系ステンレス鋼はJISではSUS300系（一部SUS800系）に属し、18-8ステンレス鋼（18%Crと８%Niを含有）と呼ばれるSUS304が代表的である。固溶化熱処理状態では磁性を有さず、一般的に他のステンレス鋼に比べ耐食性や加工性が良好である。種々の腐食に対する抵抗性を改善させるために多くの鋼種が開発され、現在JISではステンレス鋼の中で最も多い約50の鋼種が規格化されている。なお、Niの一部をMnに置き換えた低コストのSUS200系ステンレス鋼もオーステナイト系ステンレス鋼に属するが、本項ではSUS300系とSUS800系ステンレス鋼の耐食性について解説する。

◇　耐酸性・耐アルカリ性（耐全面腐食性）

ステンレス鋼は炭素鋼に比べて優れた耐酸性および耐アルカリ性（耐全面腐食性）を有している。その基となるのはステンレス鋼中に含有されているCr、Ni、Mo、Cuなどの各種合金元素であり、特にNiは有効な元素であるため、ステンレス鋼の中ではオーステナイト系ステンレス鋼の耐全面腐食性は優れている。しかしながら硫酸や塩酸水溶液などの強酸や高温高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対してはSUS304の耐食性は限定的である。一例として**図１**[1)]に各種ステンレス鋼およびNi合金の硫酸水溶液に対する等腐食速度線図を示す。図中の各線はそれぞれのステンレス鋼の耐食性の目安となる腐食速度0.1mm/yearを示しており、この線より下側の硫酸濃度・温度で耐食的である。SUS304は比較的低濃度・低温、または高濃度（90%以上）の硫酸水溶液に対し耐食的であるが、中間濃度の硫酸水溶液には全く耐食性を有さない。一方、耐酸性の向上に有効なMoを含有しNi含有量も高いSUS316L（17Cr-12Ni-2Mo-低C）はSUS304よりも耐食性範囲が広く、またスーパーオーステナイト系ステンレス鋼と称されるSUS836L（23Cr-25Ni-5.5Mo-0.2N）、更に耐酸性を向上させるCuを含有したSUS890L（20Cr-24Ni-4Mo-1.5Cu）はSUS316Lや二相ステンレス鋼SUS329J4L（25Cr-6Ni-3Mo-0.15N）よりも硫酸に対する耐食性に優れている。アルカリに対する耐食性に有効な元素はNiであり、Ni含有量が高くなるほど一般的にアルカリによる耐全面腐食性は高くなる。

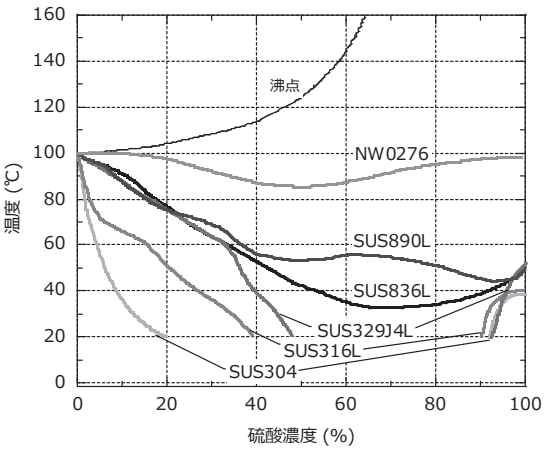


図　1　各種ステンレス鋼およびNi合金の硫酸水溶液に対する等腐食速度線図（0.1mm/year）[1)]

◇　耐孔食性・耐すきま腐食性

ステンレス鋼の表面には環境との障壁になり耐食性を向上させる不動態皮膜が存在するため、炭素鋼に比べさび難いのが特徴である。さびは局部腐食の一つである孔食であるが、不動態皮膜を破壊する塩化物イオンなどのハロゲン化物イオン濃度が高くなり、また温度が上昇すると孔食やすきま腐食などの局部腐食が生じ易くなる。オーステナイト系ステンレス鋼において耐孔食性や耐すきま腐食性に有効な元素はCr、Mo、Nであり、一般的に耐食性の指標としてCr、Mo、Nの含有量から計算される孔食指数PRE（Pitting Resistance Equivalent: PRE＝%Cr＋3.3×%Mo＋16×%N）が用いられる。**図２**[1)]にアメリカの規格である

ASTM G48 Method Cに準拠した孔食試験（６％$FeCl_3$＋１％HCl水溶液中、72時間試験）における各種ステンレス鋼およびNi合金の臨界孔食発生温度CPT（Critical Pitting corrosion Temperature）とPREの関係を示す。SUS304のCPTは10℃であるが、Moを２％含有するSUS316Lは15℃、またスーパーオーステナイト系ステンレス鋼のSUS312L（20Cr-18Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N）やSUS836Lはそれぞれ70℃、80℃であり、PREが高い、つまりCrやMo、N含有量が高いほどCPTも高くなり耐孔食性は向上する。SUS304N1（18Cr-8Ni-0.13N）やSUS304N2（18Cr-8Ni-0.22N-Nb）はNの固溶強化によりSUS304よりも強度が高く、耐摩耗性が必要な水門等に使用されるオーステナイト系ステンレス鋼であるが、

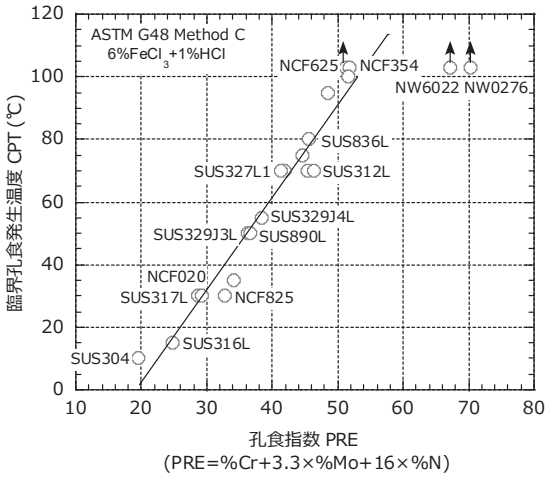


図　２　各種ステンレス鋼およびNi合金の孔食試験結果（ASTM G48 Method C）[1)]

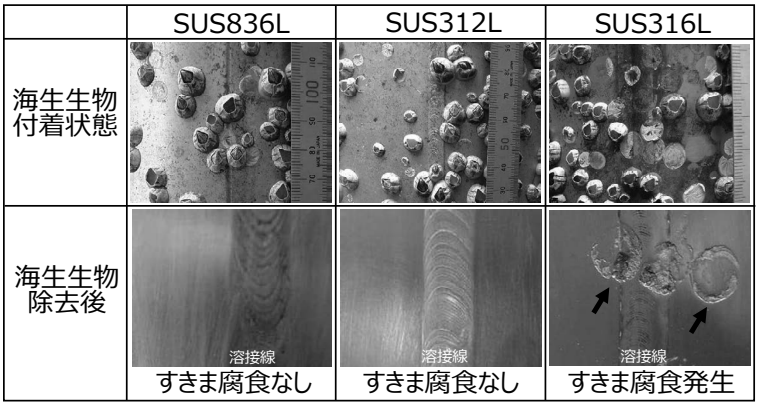
Nの効果により耐食性（耐孔食性）もSUS304より優れている。なお、耐すきま腐食性についてもPREが高いほど向上するが、すきま腐食の発生温度は孔食よりも低いことに注意が必要である。

スーパーオーステナイト系ステンレス鋼は耐海水性ステンレス鋼とも呼ばれており、常温海水に対し優れた耐食性を有する。**写真１**[1)]に実海水に１年間浸漬したステンレス鋼被覆鋼管の外観を示す。何れもフジツボ等の海生生物の付着が見られるが、SUS316Lで被覆した鋼管はフジツボの下ですきま腐食が発生した。一方、スーパーオーステナイト系ステンレス鋼SUS312LやSUS836Lで被覆した鋼管にはすきま腐食は認められなかった。

ステンレス鋼、特に切削性を低下させるNiを含有するオーステナイト系ステンレス鋼は切削し難いが、これを改善した快削ステンレス鋼としてS含有量を高めたSUS303（18Cr-8Ni-0.15S）がある。これは切削性を高める非金属介在物MnS（硫化マンガン）を意図的に多量に析出させたステンレス鋼である。但しMnSは腐食の起点となり易く、SUS303の耐食性はSUS304よりも劣るため、その耐食性を改善するために微量のMo（0.60％以下）が添加されているのが一般的である。

◇　耐応力腐食割れ性

オーステナイト系ステンレス鋼はフェライト系や二相ステンレス鋼に比べて応力腐食割れが発生し易い。特にSUS304は水道水レベルの塩化物イオン濃度（水質基準における塩化物イオン濃度の上限は200mg/L）であっても、およそ70℃以上の温



写 真 １　実海水に１年間浸漬したステンレス鋼被覆鋼管の外観[1)]

水になると溶接部などの残留応力が存在する箇所で孔食やすきま腐食を起点とした応力腐食割れが発生し易い。Niはオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性を改善する元素であり、Ni含有量が高いほど応力腐食割れが発生し難くなる。またSiやCu、およびMoも孔食やすきま腐食を起点とした応力腐食割れの低減に有効な元素であり、特に温水器での使用を目的として開発されたSUS315J1（18Cr-10Ni-1Si-1Mo-2Cu）やSUS315J2（18Cr％12Ni-3Si-1Mo-2Cu）などが高温希薄塩化物水溶液環境において有効である。

◇　オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす組織変化の影響

ステンレス鋼は溶接などによって高温に晒されて析出物が生じたり、あるいは加工を受けて組織変化が生じたりすると耐食性の低下が生じることがある。

SUS304やSUS316はC含有量が比較的高いため（0.08％以下）、高温での操業や溶接などにより450～850℃の温度範囲（特に600～800℃付近）に晒されると耐食性に有効なCrが炭化物として結晶粒界に析出し（これを鋭敏化と言う）、Cr欠乏域が生じた結晶粒界の耐食性が低下して粒界腐食が生じ易くなる。これを避けるためにL材と呼ばれる低炭素のSUS304LやSUS316L（何れもCは0.030％以下）や、Cとの親和性が強く炭化物を形成し易いTiやNbを安定化元素として添加したSUS321（18Cr-8Ni-Ti）やSUS347（18Cr-8Ni-Nb）が使用される。溶接により鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼は、溶接金属近傍の熱影響部（HAZ）で外面から粒界型の応力腐食割れが生じることがある。特に海岸付近に設置された配管や塔槽類の溶接部において、海からの飛来塩分が付着する環境で発生し易い（これを外面応力腐食割れ、ESCCと言う）[2]。これも低炭素型のL材を使用することである程度回避できる。

耐食性を向上させるためにCrやMoの含有量を高めたスーパーオーステナイト系ステンレス鋼SUS312LやSUS836Lは、高温に長時間晒されるとCrやMoを主体とした金属間化合物（σ相）が析出して耐食性が低下し易いので、これらのステンレス鋼は高温での使用が制限されるとともに、厚板を溶接する際の入熱過多を避ける必要がある。

SUS304やSUS301（17Cr-7Ni）などの比較的Ni含有量の低いオーステナイト系ステンレス鋼はオーステナイト組織が不安定なため、冷間加工により加工誘起マルテンサイト変態が生じ易いが、これにより酸性環境における耐全面腐食性が低下し易いので注意が必要である[3]。

参 考 文 献

1）日本冶金工業㈱技術資料
2）例えば、中原正大、尾崎敏範、材料と環境、Vol. 40、p. 363、1991
3）ステンレス協会編、ステンレス鋼便覧 第３版（日刊工業新聞社）、p. 448、1994

5．マルテンサイト系ステンレス鋼

大同特殊鋼㈱　技術開発研究所
耐食・耐熱材料研究室　髙橋伸幸（たかはし　のぶゆき）

まえがき

マルテンサイト系ステンレス鋼は11.5～18%のCrを含み、オーステナイト相が安定となる高温域から冷却（焼入れ）しマルテンサイト変態させることを特徴とする。マルテンサイト変態をさせるには高温でオーステナイト相が安定である必要があるため、ほとんどの鋼種がオーステナイト安定化元素として一定以上のCを含有している。そのためC量により、低C（SUS403、SUS410など）、中C（SUS420J2など）、高C（SUS440Cなど）と分類されることもある[1)]。Cの含有およびマルテンサイト組織の特性により、フェライト系やオーステナイト系ステンレス鋼に比べ高い強度を持つことから、**表1**に示すように高強度や高硬度を要求される構造部材や刃物類での利用が多い。一方で、Cの含有によりCr系炭化物を形成し、耐食性に寄与する母相中の固溶Cr量が低下するため、耐食性の面ではフェライト系やオーステナイト系ステンレス鋼に比べ劣るものが多い。

本稿では、一般的なマルテンサイト系ステンレス鋼の解説ならびに耐食性に優れるマルテンサイト系ステンレス鋼ついて紹介する。

◇　熱処理

マルテンサイト系ステンレス鋼は、焼入れままでは高い強度を示す反面、靱性は低い。そのため焼入れ後に焼戻しを行い目標強度へ調整して使用する「焼入れ－焼戻し」という熱処理が一般的に行われる。しかし鋼種によっては、焼入れままで全面がマルテンサイト相に変態せず軟質なオーステナイト相が残存（残留オーステナイトと呼ばれる）してしまい、目標とする強度に到達しない場合がある。これは、高温からの冷却時にマルテンサイト変態が完了する温度であるMf点が室温以上となる鋼種でみられる。対策として、残留オーステナイト→マルテンサイトへ変態促進させるために、Mf点以下あるいはMf点により近い氷点下へ冷却するサブゼロ処理を、焼入れ後に実施することもある（「焼入れ－サブゼロ－焼戻し」）。

表　1　代表的なマルテンサイト系ステンレス鋼の成分と用途の一例

鋼種名	成分							用途の一例
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	他	
SUS403[1)]（低C）	≦0.15	≦0.50	≦1.00	(1)	11.50～13.00	–	–	タービンブレード、高応力部品
SUS410[1)]（低C）	≦0.15	≦1.00	≦1.00	(1)	11.50～13.50	–	–	刃物類
SUS420J2[1)]（中C）	0.26～0.40	≦1.00	≦1.00	(1)	12.00～14.00	–	–	刃物、ノズル、弁座、バルブ、直尺
SUS440C[1)]（高C）	0.95～1.12	≦1.00	≦1.00	(1)	16.00～18.00	–	Mo: (2)	ノズル、ベアリング
DSR®40N[2)]（3）	0.4	0.3	0.3	0.15	15.5	–	Mo: 1.8、N: 0.17	耐食軸受、直線軸受、マイクロシャフト、刃物類
SUS630[1)]（4）	＜0.07	＜1.00	＜1.00	3.00～5.00	15.00～17.50	3.00～5.00	Nb＋Ta: 0.15～0.45	ボルト、シャフト、航空機用部材

注(1)　Niは0.60%以下を含有してもよい。
注(2)　Moは0.75%以下を添加することができる。
注(3)　DSRは大同特殊鋼株式会社の登録商標である。
注(4)　SUS630はマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼である。

また、マルテンサイト系ステンレス鋼は、加工を容易にするため球状化焼鈍で軟化することが可能であり、球状化焼鈍後に冷間鍛造や切削などの加工を実施し、その後「焼入れ－焼戻し」により目標強度に調整して使用する場合が多い。

◇　強度と耐食性

代表的なステンレス鋼の強度と耐食性の位置付けを**図1**に示す。マルテンサイト系ステンレス鋼は、フェライト系やオーステナイト系ステンレス鋼に比べ、高強度であるが耐食性は劣る。なお、Fe基合金の中ではオーステナイト系ステンレス鋼が最も耐食性に優れるが、Ni基合金やTi合金の中にはさらに耐食性に優れるものもあるので、**図1**に位置付けを併記しておく。

強度に関しては、C含有量が高いほど高強度となるが、これはCの固溶強化、炭化物の粒子分散強化が強度に大きく寄与するためである。また、マルテンサイト組織は、微細下部組織による結晶粒微細化強化、およびマルテンサイト変態時に導入された高密度の転位による転位強化により、フェライト組織やオーステナイト組織より強度が高くなる。Cの含有およびマルテンサイト組織に起因した高強度化は、冷間加工などを必要とせず、比較的簡便な熱処理のみで達成できるうえ、焼戻し条件次第で狙いの強度へ調整することができる。

耐食性については、ステンレス鋼の場合は一般的に耐孔食指数（PRE: Pitting Resistance Equivalent number、PRE＝Cr％＋3.3Mo％＋16N％）で整理されるため、概してCr量で耐食性を判断されることが多い。しかしマルテンサイト系ステンレス鋼の場合、焼戻し時に析出するCr系炭化物の形成に伴い母相中の固溶Cr量が低下するため、構成成分上で同等のPREと算出されるフェライト系やオーステナイト系ステンレス鋼と比較すると耐食性は劣る。焼入れままもしくは低温焼戻し後であれば、高温焼戻し後と比べてCr系炭化物の析出を抑制することができるため耐食性の低下は小さい。このため、高い耐食性が要求される場合は焼入れままもしくは低温焼戻しでの使用が推奨されるが、一方で靱性は低くなるため注意が必要である。

課題である耐食性を向上したマルテンサイト系ステンレス鋼について、次に紹介する。

◇　N添加による耐食性の向上

耐孔食指数（PRE）においてPRE＝Cr％＋3.3Mo％＋16N％で示されるように、固溶したNは耐食性を向上する元素として一般的に知られている。またN添加には固溶強化や窒化物による粒子分散強化による高強度化も期待できるうえ、原料であるNはコスト面でのメリットもある。マルテンサイト系ステンレス鋼ではオーステナイト系ス

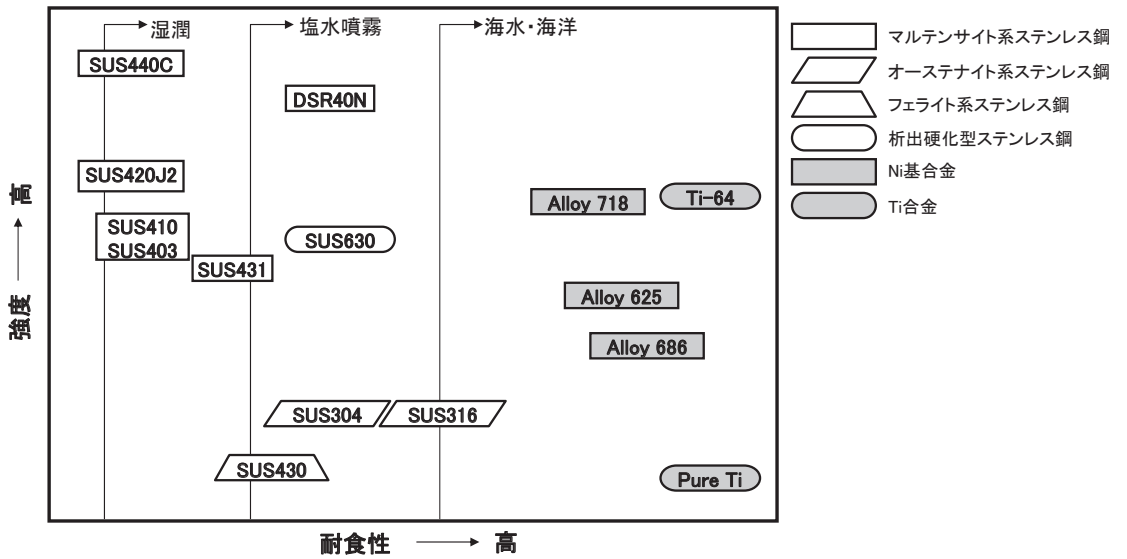


図　1　各鋼種の強度と耐食性の位置付け

テンレス鋼に比べ固溶N量は少ないものの、Nを0.1～0.2％程度添加したDSR40N[2]やYUS550[3]などの鋼種が実用化されている。例えばDSR40Nは、大気圧での溶解でNを添加し、高い強度に加えて従来のマルテンサイト系ステンレス鋼より優れた耐食性を有するため、強度と耐食性が要求される厳しい環境で実用化されている。このように、耐食性と高強度を両立する目的においては、Nの添加は非常に有効な手段といえる。ただし過剰なN添加は溶解・凝固時にブローホール欠陥を招くため、大気圧溶解でのN添加量には上限がある[4]。大気圧溶解以上にNを添加する方法として、N_2雰囲気中での熱処理により鋼材表層からNを添加する固相窒素吸収法[5]や、溶解時の雰囲気をN_2で加圧する加圧誘導溶解法[4]および加圧ESR（Electro Slag Remelting）法などが挙げられる。

◇　Cの低減による耐食性の向上

Cの低減による耐食性向上の一例として、マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼であるSUS630について紹介する。SUS630はJISによるステンレス鋼の分類上は「析出硬化型ステンレス鋼」として取り扱われるが、マルテンサイト組織を呈するため、ここで取り上げる。SUS630は、固溶化熱処理にてマルテンサイト組織としたのち、時効熱処理で微細なCu-rich相が析出することで高強度が得られ、C含有のマルテンサイト系ステンレス鋼と比べ強度見合いでの靱性に優れる。成分に関しては、微細Cu-rich相の析出による高強度化を狙い３～５％のCuを添加している点、およびオーステナイト安定化元素であるCを＜0.07％と低減しその代替としてNiを３～５％程度添加している点の、２点が特徴的である。Cの低減により、鋼中のCr系炭化物の形成が抑制されるため、母相の固溶Cr量が低下せず、SUS304同等レベルの優れた耐食性を有する。加えてNiとCuを含むため、耐酸腐食性にも優れる。

このように、マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼SUS630は、一般的なマルテンサイト系ステンレス鋼と比べてCを低減することで優れた耐食性を有し、加えて高い強度と靱性を備えている。

むすび

本稿では一般的なマルテンサイト系ステンレス鋼の特徴および耐食性を向上させたN添加鋼、マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼について述べた。ただし紹介した材料はごく一部で、特殊鋼メーカー各社は他にも多数の独自材料ラインナップを揃えており、新規材料開発も盛んに行われている。数多くの材料の中から適切なものを選定するには、目的の部材に要求される強度および靭性などの機械的特性をはじめとして、使用環境、加工性、ひいては材料コストなど、多角的な視点を持つことが必要である。また同一材料でも熱処理条件により耐食性や強度などの特性が異なる点も、十分に留意すべきである。

参考文献

1）ステンレス鋼便覧 第３版、ステンレス協会編、日刊工業新聞社
2）草深佑介、成田修二、高林宏之：電気製鋼、第87巻２号 2016年
3）高野光司ら：新日鉄技報、第361号 1996年、43
4）成田修二、濱野修次、清水哲也：電気製鋼、第77巻２号 2006年
5）土山聡宏、高木節雄：電気製鋼、第77巻２号 2006年５月

6．二相ステンレス鋼

日鉄ステンレス㈱　研究センター　ソリューション開発室　主幹　田所（たどころ）　裕（ゆたか）

まえがき

二相（系）ステンレス鋼は、オーステナイト相とフェライト相がおよそ１：１の体積で混合した金属組織のステンレス鋼で、オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼とも称される。Cr量は21～28%、Ni量２～7.5%、その他Mo、N、Cu、Mn等を含んでいる。古くは1930年代の半ばにスウェーデンのパルプ工場で二相ステンレス鋼の走りともいうべき高Cr－低Ni－Mo鋼が使われていた[1]ことや1930年代にフランスとアメリカで鋳鋼が開発され、1950年代に硝酸やりん酸に優れた耐食性を示した[2]ことが二相ステンレス鋼の始まりとされている。現在多く使われる成分系の二相ステンレス鋼は、1960年代以降に開発され、海水熱交換器や油井管へ適用された。その後Mo、Cu、N添加、高合金化による耐食性の改善が進められた。近年はNi、Moの省資源化で耐食性を保持したリーン二相ステンレス鋼（後述）が開発され、適用分野も広がっている。二相ステンレス鋼は、概ね、オーステナイト系に比べ強度が高いこと、Cr量が多いので耐食性に優れること、耐応力腐食割れ性に優れることや、フェライト系より溶接性および加工性に優れており、オーステナイト系とフェライト系の長所を併せ持っていることが特徴である。

ステンレス鋼の耐食性は、酸やアルカリなどのpHが極端に低いあるいは高い環境、酸化スケールが生成するような高温環境を除いて、基本的には、表面に自然に形成される不動態皮膜をもって保持される。この不動態皮膜の腐食環境に対する強さは、化学成分量や金属組織に依存する。不動態皮膜が一部破壊された場合に生じる腐食が局部腐食であり、その主な腐食形態には孔食・すきま腐食、応力腐食割れがある。本報では、これらの局部腐食に対する二相ステンレス鋼の耐食性の特徴について概略を述べる。

◇　二相ステンレス鋼の耐食性の特徴

二相ステンレス鋼は、その耐食性のバリエーションごとに三つに区分される。リーン二相ステンレス鋼（Lean Duplex Stainless Steel）は、Ni含有量が少なくMoを殆ど含まないが、一般オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304、SUS316L）と同等の耐食性を有している。汎用二相ステンレス鋼（Standard Duplex Stainless Steel）は、NiとともにMoが添加されている標準的な二相ステンレス鋼である。スーパー二相ステンレス鋼（Super Duplex Stainless Steel）は、汎用二相ステンレス鋼にNがさらに添加されることによって耐食性が改善され、スーパーオーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する耐食性を有している。

二相ステンレス鋼の特性の位置付けを、オーステナイト系ステンレス鋼とともに**図１**に示す[2)、3)]。横軸は、耐孔食性として、塩化第二鉄溶液中での浸漬試験によって決まる孔食発生臨界温度CPT（Critical Pitting Temperature）[4]を示しており、この臨界温度が高いほど耐孔食性が高い。また、縦軸は、強度として0.2%耐力を示す。同等のCPTを示すオーステナイト系ステンレス鋼に対して二相ステンレス鋼の強度は高い値（リーン二相ステンレス鋼では約２倍）を示している。

耐孔食性・耐すきま腐食性を向上させるためには合金元素としてCr、Mo、Nが利用され、これらの元素の寄与は下記の形の式によって表されることが多い。

$$PREN = (\%Cr) + 3.3(\%Mo) + 16(\%N) \cdots (1)$$

PRENはPitting Resistance Equivalent Numberの頭文字を取ったもので、元素の含有量に対して（１）以外にも異なる係数の式が提案されている[4]。二相ステンレス鋼にしばしば添加されるWの効果はMoの1/2とされ、Mnを含むと耐食性が劣化する場合があるので、高Mn組成では－（%Mn）を加え、下記の式とする場合もある。

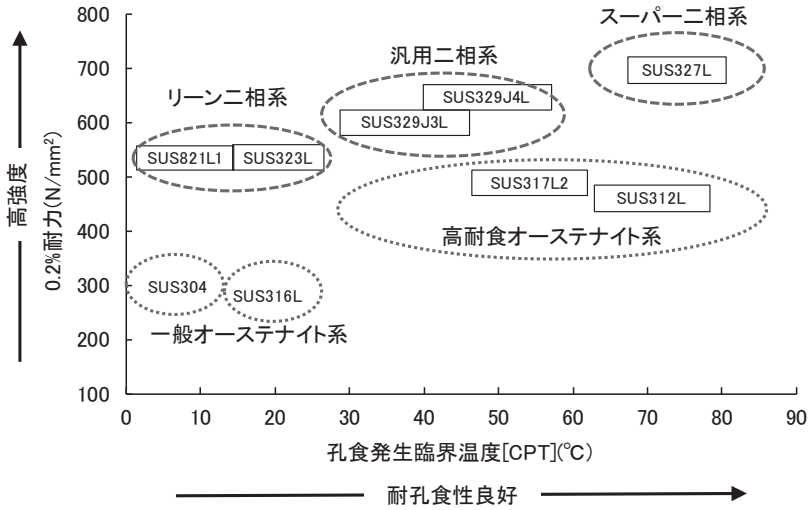


図　1　二相ステンレス鋼の強度と耐孔食性

$$PREN = (\%Cr) + 3.3\{(\%Mo) + 1/2(\%W)\} + 16(\%N) - (\%Mn) \quad \cdots(2)$$

オーステナイト（γ）相には、NiおよびNがフェライト相中よりも濃縮しており、一方フェライト（α）相においてはCr、Moが平均組成よりも濃縮する。これら元素の分配量は、二相ステンレス鋼の相比によって異なるので、相比により各相の耐食性に寄与する元素の量が異なってくる。フェライト相にはNは殆ど固溶しないので、Nの効果はオーステナイト相において認められる。二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす合金元素の影響についての考え方を以下に示す[5),6)]。**図2**にオーステナイト相比を変えたときの各相における耐孔食性に寄与するCr＋3.3Mo＋16Nの変化を模式的に示す。オーステナイト相比が増すと、フェライト相中のCr＋3.3Mo量は増大し（図中の①の線）、一方オーステナイト単相側からオーステナイト比を減らしていくと、オーステナイト相中のCr＋3.3Mo量は減り（②の線）N量は増す（③の線）ので、オーステナイト相中のCr＋3.3Mo＋16N量は、曲線④（＝②の線＋③の線）のように変化する。①と④の交わる相比のとき両相の耐食性は一致し、二相組織の鋼材として耐孔食性が最大となる。交点より左側ではフェライト相が鋼材の耐孔食性を決定し、一方右側ではオーステナイト相が耐孔食性を決定することとなる。

実際の耐孔食性については、上記の相比の最適

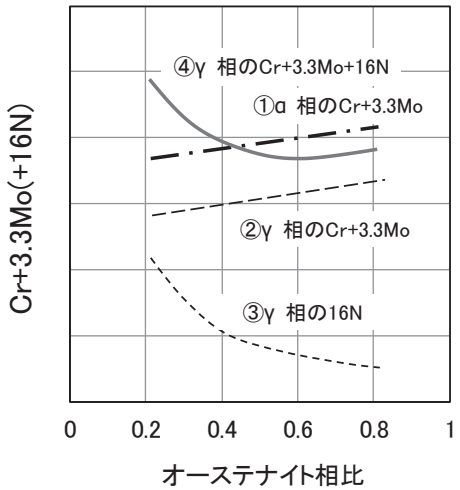


図　2　二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす相比の影響（模式図）

化に加えて、窒化物の析出による耐孔食性の低下を抑制する必要がある。例えば、Ni、Cu、N含有量を調節して高温加熱後の冷却過程における窒化物の析出を抑制し、S32101の溶接性を改善してサブマージアーク溶接のような大入熱溶接後も溶接部が耐孔食性や靭性に優れるS82122（SUS821L1）が開発された[7)]。

応力腐食割れに対しては二相系が比較的優れていることは早くから注目され、耐応力腐食割れステンレス鋼として、スウェーデンにおいては1968年に18Cr-5Ni-2Si-2.5Mo鋼が開発され、日本でも

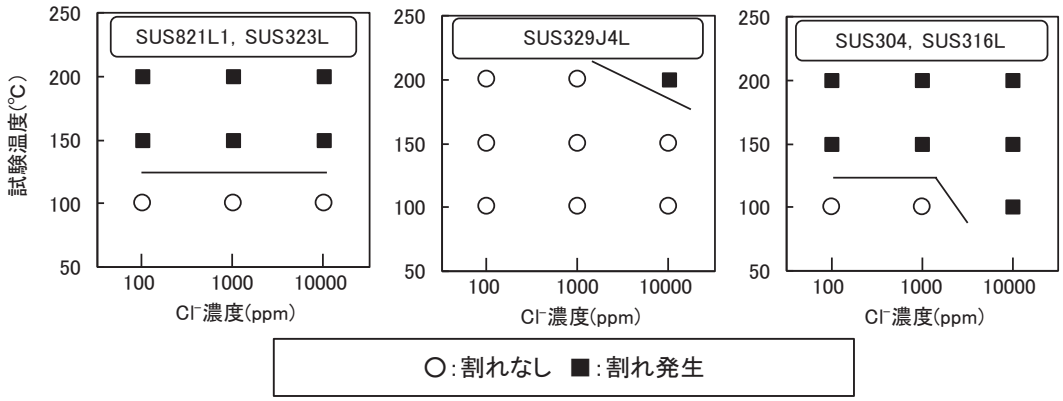


図　3　二相ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性（500時間ダブルUベンド試験結果）

1965年に24Cr-5Ni-1.5Mo鋼が開発された[8)、9)]。現在ではさらにMo、Nが添加され耐孔食性にも優れた二相ステンレス鋼が利用されている。**図3**にダブルUベンド試験片を用いた応力腐食割れ試験結果を示す[3)]。中性の塩化物イオン主体の腐食環境では二相ステンレス鋼は優れた耐食性を示す。

二相ステンレス鋼が耐応力腐食割れ性に優れている理由としては、PRENが高いため割れの起点となる孔食・すきま腐食が発生し難いこと、0.2%耐力が高く、割れが発生する応力の下限値が高いこと、フェライト相とオーステナイト相の電気化学的な作用や結晶構造の相違によって割れの進展速度が低くなる等が考えられている[10)、11)]。応力腐食割れは、材料・環境・応力の特定の条件によって発生する現象であるため、同じ材料でも環境や応力によって発生・進展の状況は異なることに注意が必要である。

また、二相ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼よりフェライト相を多く含むので、硫化水素の多いいわゆるサワー環境、カソード防食時の過防食などでは水素脆化が問題となる場合がある。

溶接においては、溶接金属部の元素分配、相比、熱影響部の炭窒化物や金属間化合物の析出を制御することによって耐食性を確保することが必要であるため、各鋼種に対して適切な溶接材料や溶接条件によって施工することが極めて重要である[12)、13)]。

また、酸中においてはpHが低くなるため不動態皮膜が形成されない場合があり、全面腐食（減肉）を生じ、腐食速度が問題となる。酸の種類や濃度、温度にもよるが、概ねCrやMo等の量が多い二相ステンレス鋼の場合は、酸中においても腐食速度が十分小さく適用できる場合がある。

pHの高いアルカリ溶液環境でもステンレス鋼の不動態皮膜は保持されるが、高温高濃度アルカリ中では腐食が発生する場合があり、二相ステンレス鋼のようにオーステナイト系ステンレス鋼に比べNi量が少ない場合には適用に際し注意を要する[14)]。

◇　二相ステンレス鋼の用途例

最後に、二相ステンレス鋼の用途例を示す。リーン二相ステンレス鋼は、SUS304並あるいはそれ以上の耐食性とより高い強度を有するので、サイロ、タンク（やし油、ワイン）、タンクローリー等の他、コスト的に有利なので、比較的腐食環境の緩やかな海水淡水化装置、水門、貯水槽等への各種用途が広がりつつある。汎用二相ステンレス鋼のSUS329J3L相当鋼は、ケミカルタンカーや石油・ガス基地で、またSUS329J4Lは、化学プラントの他、受水槽や配水池の天井部分に多く利用されている。スーパー二相ステンレス鋼は、耐海水性に優れるために海水を扱う機器（海水ポンプ、逆浸透膜を利用する海水淡水化装置、海水熱交換器、深海の石油井戸と海上プラットホームを結ぶケーブル鋼管（アンビリカル））や、排煙脱硫装置等に利用されている。さらに、二相ステンレス鋼は、建築物としても、橋梁の主塔上部、コンクリート中鉄筋、湾岸歩道橋、世界最大規模面積の空港屋根などに利用されており[15)]、再生可能エネルギー分野（バイオ燃料、地熱・太陽光・風力発電等）での適用も進められている。

参 考 文 献

1）鈴木隆志：ステンレス鋼発明史、アグネ技術センター（2000）、139
2）柘植信二：JSSC、OCTOBER 11（2012）、36
3）加賀祐司：JSSC、AUTUMN 19（2014）、5
4）ASTM G48 E
5）遅沢浩一郎：Zairyo-to-Kankyo、47（1998）、567
6）遅沢浩一郎：配管技術、1（2011）、49
7）及川雄介、柘植信二、江目文則、本村洋、井上裕滋：まてりあ、55、2（2016）、71
8）水野誠、矢ヶ崎汎：化学工学、33、11（1969）、1095
9）水野誠：防食技術、27（1978）、291
10）小若正倫、長野博夫、工藤赳夫、山中一夫：防食技術、30（1981）、218
11）岡田修幸、田所裕、福元成雄：CAMP-ISIJ、29（2016）、310
12）小川和博：溶接構造シンポジウム講演論文集（2014）、534
13）小川和博：溶接技術、5（2020）、92
14）日本材料学会腐食防食部門委員会：二相ステンレス鋼の上手な使い方（1999）
15）IMOA：二相ステンレス鋼加工マニュアル（2009）

Ⅳ．会員メーカーの特徴ある耐食材料

日立金属㈱

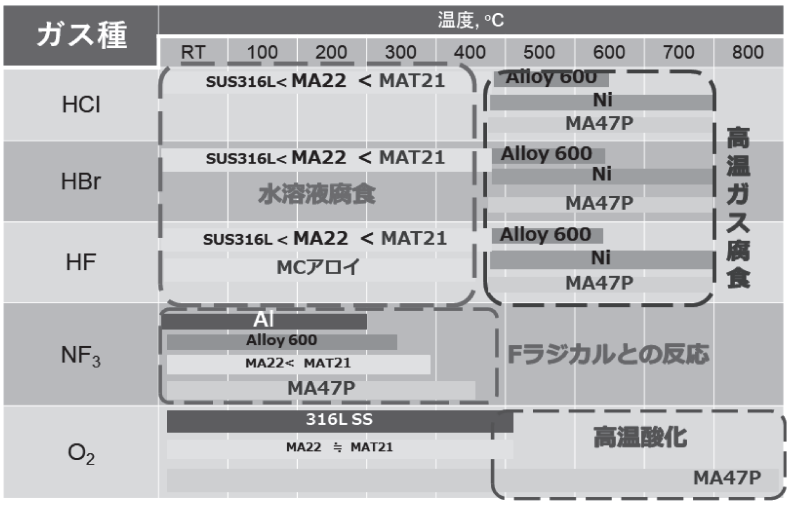
MAT21の半導体製造装置材料としての展開

近年、半導体の微細化は著しく進んでおり、デザインルールの限界と言われる数nmレベルまで到達しつつある。また、積層化も進んでおり、100層を越える。微細化・積層化に応じて、腐食性の高いハロゲン系プロセスガスの適用や高温化が進んでいる。装置材料がプロセスガスとの接触により腐食すると、それに起因したパーティクルが発生しシリコンウエハーを汚染することで、製品歩留を大きく低下させる原因となる。配線幅の微細化・積層化が進むほど、パーティクルに対する許容限が厳しくなる。このため、更なる耐食性向上が装置材料に求められ、従来のステンレス鋼SUS316Lから、より高耐食なNi基耐食合金MA22（Ni-22Cr-13Mo-3W-4Fe、wt%）の採用が拡大している。塩酸ガスは代表的なプロセスガスの一つである。耐食性の目安として沸騰２%塩酸中での腐食速度を比べると、SUS316Lが100mm/yearを越えるのに対して、MA22は、1.72mm/yearである。このようにMA22はSUS316Lに比べて格段に優れた耐食性を発揮する。しかし、現在、MA22の耐食性でも必ずしも十分に満足されず、更なる耐食性が求められる状況にある。その有力候補として注目されている合金が、MAT21（Ni-19Cr-19Mo-1.8Ta、wt%）である。沸騰２%塩酸中でのMAT21の腐食速度は、0.05mm/yearを示す。半導体プロセスガス環境を模擬する実験装置を用いて、400℃に保持した塩素ガス中に１時間暴露したMA22、MAT21およびSUS316Lの耐食性をXPS分析により評価した結果、SUS316Lの深さ方向への塩素の侵入を基準にして、MA22はその1/4と軽微な侵入に留まっていた。MAT21はさらに小さく1/11であった。このようにMAT21はMA22よりも優れることが認められ、装置材料に採用されつつある。**図１**は、プロセスガス－温度－対応合金の模式図を示す。MAT21は、特にガス中に含まれる水分（微量）に起因した、「水溶液腐食」領域でその耐食性を発揮する。

半導体製造装置用材料には、耐食性のみならず、合金中に含まれる酸化物等の不純物ができるだけ低く抑えることや高い均質性も要求されている。不純物や不均質もパーティクル発生を招く要因と懸念されているからである。MAT21は、大気または真空溶解を実施した後にESR溶解をすることにより、インゴットの非常に高い清浄度（UHPグレード相当）を実現している。

MAT21は、国産のNi基耐食合金としては初めてASTM/ASME規格にUNS No. N06210として登録された。JIS規格には、NW6210として登録された。

日立金属㈱　桶川工場　技術部
エネルギー環境機能材料グループ　グループ長　菅原（すがはら）　克生（かつお）



MA22 : Ni-22Cr-13Mo-3W-4Fe,　MAT21: Ni-19Cr-19Mo-1.8Ta,
MCアロイ: Ni-44Cr-1Mo,　MA 47P: Ni-2Cr-4Al-1.5Si-0.5Mn,
Alloy 600: Ni-15.5Cr-9Fe, wt%

図　1　プロセスガス－温度－対応合金の模式図

業界のうごき

佐藤商事　22年度売上高2,200億円へ　新中計　海外比率20％以上目標

佐藤商事は、2020年度を起点とする３カ年の第二次中期経営計画を始動した。新たなニーズの取り込みによる全社拡販活動を推進し、国内および海外拠点の整備や拡大投資などを実行することで、最終年度の22年度に連結ベースで売上高2,200億円、営業利益40億円、ROIC（投下資本利益率）4.0％以上、海外売上高比率20％以上を目指す。連結配当性向は30％以上。

新中計は、「Challenge & Sustainable Growth 20－22」を掲げ、変化を見据えた挑戦を推進しながら、安定した収益基盤を強化する。同時に持続的な成長に向けて、着実に収益力を高める。

このビジョンを実現するため、３年間合計で80億円の投融資枠を設定し、設備投資やM＆Aなどを視野。前期14.8％の連結海外売上高比率を20％に引き上げるため、鉄鋼部門は中国やASEAN地域で拡販を図り、インドやインドネシアで投資を検討する。（９月11日）

住友商事、鋳造試作部品に出資　木村鋳造所米子会社に

住友商事は、3Dプリンターを活用した鋳造試作部品製造事業を手掛ける木村鋳造所の米国子会社、キムラ・ファウンドリ・アメリカ（KFA、インディアナ州）に35％出資する。木村鋳造所が持つ砂型積層3Dプリンターは砂型鋳造の砂型の製造期間、製品納期を短縮する。今回の出資で住商グループ内の自動車部品製造事業とシナジーを発揮し、鋳造品事業の拡大を図る。

住商は木村鋳造所が製造する鋳造品を長年にわたって海外に販売してきた。住商グループの海外顧客ネットワークを活用し、建設機械や農業機械、産業機械などで顧客を開拓する。

同3Dプリンターは、入力したデータに基づき、薄い砂の層に樹脂を一層ずつ塗布して積層し、砂型を１日で成形する。１回のプロセスで数十個以上の砂型の同時成形が可能。溶解温度が1400℃を超える鉄系材料でも砂の膨張を抑え、製品形状に悪影響を与えない。（８月26日）

豊田通商　システム構築を加速　仮想発電所実証事業開始

豊田通商は、電動車の蓄電池を活用した「仮想発電所（VPP）V2Gアグリゲーター実証事業」を開始した。需給調整市場を見据え、参画要件を充足するシステムの構築を加速させる。

V2G（ビークル・ツー・グリッド）はプラグインハイブリッド車や電気自動車などの電動車の車載蓄電池を活用し、充電に加えて、蓄電した電力を電力系統に供給する技術。

前年までに、同社の出資する米国ヌービー社のV2G制御システムを使用し、外部からの需給調整指令に基づき、電動車の充放電を管理することで、周波数制御・需給バランス調整に必要となる調整力を提供できることを検証した。

本年度は、需給調整試験サーバーに加えて、トヨタ自動車の工場内に設置予定のエネルギーマネジメントシステムをV2G制御システムへ接続。

要求されるセキュリティ要件などを充足したシステムを構築し、電動車を管理する法人向けに需給調整市場へ低コストで参画できる仕組みづくりに取り組む。（８月12日）

ノボル鋼鉄、藤枝出張所を再編　静岡支店に統合しシナジー追求

ノボル鋼鉄は、2019年に事業承継した普通鋼厚板部門の拠点、藤枝出張所（静岡県藤枝市）を静岡支店（静岡市）に統合した。拠点の再編で業務を効率化し、シナジー効果を追求する。

藤枝出張所は以前、金属リサイクルなどを手掛けるヤマイチシステムプロデュースの厚板販売事業部門の拠点で、SS400などの厚板の在庫・販売をしていた。19年10月に金融機関の仲介でノボル鋼鉄が事業承継し、「ノボル鋼鉄藤枝出張所」として、人員と設備をそのまま引き継いだ。

効率化を図るため、20年４月から藤枝出張所の社員４人が静岡支店に異動し、９月末までに鋼材を静岡支店に移管した。10月から静岡支店は工具鋼などの特殊鋼から普通鋼厚板まで在庫販売する拠点となった。藤枝出張所は静岡支店から近いため、統合後のデリバリーへの影響は軽微。（９月７日）

日立金属工具鋼、関東の拠点再編　物流・加工拠点集約移転

日立金属工具鋼は、東日本地区の物流倉庫と加工拠点を集約移転する。投資額は約30億円。国内最大級の金型用工具鋼物流加工拠点「東日本物流加工センター」を埼玉県加須市に開設し、電子商取引の刷新とあわせ、納入までのリードタイム短縮を目指す。

東日本物流加工センターは、工具鋼の切断、在庫機能とプレート加工、一次加工、形状加工の機能をもつ拠点。敷地面積は１万平方メートル。立体自動倉庫とガンドリルマシンを新たに導入。埼玉県と栃木県内にある物流センターとプレート加工工場、一次加工と形状加工機能の５つの工場を集約した。今後はプレート加工の自動一貫ラインを段階的に構築するなど納入体制の強化とサービス向上を図る。

電子商取引のプレート向けシステム「IPOS（アイポス）」とプレート以外のシステム「HAGANET（ハガネット）」は入口の統合や見積もり回答機能の強化などで、受注率向上

を目指す。（9月10日）

丸紅　環境・循環型で新規事業 新技術・素材軸とし具体化へ

丸紅の金属本部は環境・循環型、新技術・新素材を軸に新規事業を具体化する方針。太陽光パネルのリサイクル、虹彩認証技術のほか、循環型のマグネシウム地金事業などを既に具体化している。リチウムイオン電池のリユース、リサイクルなど新たな取り組みを専門技術やノウハウを持ったパートナーとともに事業化したい考え。現状は資源投資の比重が高い本部だが、新規で事業を育成、トレードとの相乗効果も引き出し、将来の収益基盤を作る。

環境・循環型で将来性のある素材事業として、カナダのアライアンス・マグネシウムに３月に出資した。水力発電を使ったクリーン電力を活用し、クリソタイル廃鉱山の残渣に含まれるマグネシウムを回収、製錬する工場を建設し、来年央に生産に入る。スクラップを原料とする二次製錬も来年初から開始、当初年間計１万8,000トンを生産する。将来の拡張も視野に北米向けに販路を確保する。（8月17日）

愛知製鋼・知多工場 「保安センター」竣工、使用開始

愛知製鋼は、本社知多工場正門（愛知県東海市）に建設していた「保安センター」が完成、使用を開始した。2018年３月に竣工した本館、19年10月に竣工した厚生会館Ai－Terraceに続き、正門周辺の景観向上や機能強化、巨大地震、自然災害に備えた事業継続体制の強化などを目的に建設した。

完成した保安センターは、２階建て延べ床面積377平方メートル。緊急時の非常用電源、効率的に集約された保安設備などを備える。本館や厚生会館と同色の統一感あるデザインを採用し、安全・安心・快適性を追求。保安の基本機能を重視しつつ、関係設備を強化・拡張することで、将来にわたり保安員が働きやすく、より効率的な保安業務が行える環境を整えた。（8月４日）

神戸製鋼　AIで高炉の炉熱予測 加古川製鉄所第２高炉で運用開始

神戸製鋼所は、「AI（人工知能）による高炉の炉熱予測システム」を開発した。操業条件によって変化し、これまで熟練技能者に頼っていた高炉内の溶銑温度変化を５時間先まで予測可能としたもので、８月から加古川製鉄所の第２高炉で運用を開始し、本年度内には第３高炉にも展開する。今回の「炉熱予測」に続き、「通気予測」のシステム開発に着手しており、５－６年後をめどに高炉の状態を自律的なアクションとして制御できる「AI操炉」を目指す。

神鋼はコークスを外部依存していることもあり、高コストであるコークス使用量を低減した上で、高炉の安定操業を実現する狙いで、約２年前から今回の開発に着手。高炉操業が安定するには「溶銑の温度を一定に保つための炉熱予測」と「炉内の通気性を確保するための通期予測」の２つをポイントとみており、まず「炉熱予測」を実現した。（9月18日）

山陽特殊製鋼　銅合金粉を商品化 3D造形　純銅準ずる導電・熱伝導

山陽特殊製鋼は、高密度で複雑な3D造形が可能で、純銅に準ずる導電性・熱伝導性を持つ銅合金粉末を開発、商品化し、一部ユーザー向け納入を開始した。

3D造形に最適な合金元素と配合量を見いだした結果、高いレーザー吸収率を持ち、造形後の熱処理で純銅に準ずる優れた導電性・熱伝導性と純銅以上の強度を引き出せる銅合金粉末を開発。

導電性・熱伝導性を重視するタイプと、高密度・高強度を重視するタイプの２種類の商品を軸に、用途に応じた最適な粉末を提供。レーザー方式の3Dプリンターで高密度造形ができ、それら造形体は高導電性タイプで鋳造品の純銅の約９割という高い導電性と熱伝導性を、高密度・高強度タイプでは純銅の1.5倍超の高強度を持つ。

鋳造や延伸で困難だった複雑な形状にも対応、電子・電気機器や熱交換器などの部品形状の最適化、新市場創出が期待される。（8月25日）

JFE　福山第４高炉が通常操業に データサイエンス活用で前倒し

JFEスチールは、８月26日に送風を再開してバンキングを解除した西日本製鉄所・福山地区の第４高炉（炉容積5,000立方メートル）が通常操業が可能な状態になった。今後、需要動向を見極めながら出銑比を段階的に引き上げる計画で、10月下旬に予定していた通常操業時期を約１カ月前倒しした格好だ。

自動車を中心にした需要の回復で、JFEでは粗鋼生産を上期の1,000万トンに対し、下期は1,200万トンに増加するとみており、鉄源確保が必要と判断、福山第４高炉のバンキング解除に踏み切っていた。

６月20日のバンキング実施、８月26日の解除、９月17日の通常操業可能と短期間での大型高炉再開は、事前準備やデータサイエンス技術の活用などで成し遂げたもので、炉容積5,000立方メートル以上の大型高炉を空炉法によって再開させたのは国内初。データサイエンス技術は、炉内の鉄皮の損傷を防ぐため、昇温に向け羽口開孔のタイミングを最適化することなどに利用した。（9月18日）

業界のうごき

大同特殊鋼・知多　小型圧延工場 57年５カ月で累計圧延3,000万トン

大同特殊鋼は、知多工場（愛知県東海市）の小型圧延工場が７月29日に累計圧延量3,000万トンを達成した。1963年３月の稼働開始以来、57年５カ月での到達。

小型圧延工場は、主に自動車や産業機械などに使用される棒鋼を製造し、89年８月に累計圧延量1,000万トン、2005年７月に2,000万トンに達している。圧延可能範囲内であれば、0.1ミリ単位で圧延サイズをフリーで設定できる上、±0.1ミリの高い寸法精度を誇る。また、多サイクル圧延（一つの製品サイズを圧延する機会を月間に最大４回確保）などの技術を駆使し、ユーザーに、高品質の棒鋼製品を供給している。　（８月18日）

日鉄ステンレス　「NSSC2351」厚板 鉄鋼関連生産設備向けで初受注

日鉄ステンレスは独自開発し、耐応力腐食割れ性と強度に優れる二相ステンレス鋼「NSSC2351」の厚板が、日本製鉄グループの東海鋼材工業・知多工場（愛知県知多市）の溶融亜鉛めっきライン新フラックス槽向けに採用された。厚板（板厚10－16ミリ）の受注量は25トンで、このうち溶接H形鋼用は10トン。鉄鋼関連の生産設備用としては初受注。

東海鋼材工業は槽の部材としてSUS316Lをこれまで使用してきたが、経年劣化に伴う槽の更新にあたって、長寿命化や耐震性向上などを図るため、槽本体の厚板と、補強部材の溶接H形鋼に「NSSC2351」を採用した。

新フラックス槽は瞳スチールワークス（本社＝愛媛県新居浜市）で手掛け、補強部材用H形鋼はアロイ（本社＝東京都港区）が製作。日鉄ステンレス八幡製造所で製造した幅３メートル超、長さ14メートル超の広幅厚板を使用することで、溶接工数や溶接歪みの削減、工期短縮など素材提供から加工に至る一貫ソリューション提供を実現した。　（９月４日）

日本金属　成長製品市場投入へ 海外営業強化　新規需要家開拓

日本金属は、第11次経営計画「NIPPON KINZOKU 2030」でステンレス製品と特殊鋼製品、加工製品の新アイテムを投入し、大きく変化する市場ニーズを捕捉する。成長が期待できるエネルギーや次世代電池、医療や計測関連、独自技術を生かせる分野で販売を拡大。海外営業体制も強化し、インドや中国、欧州中心に新規需要家を開拓する。

「圧延技術と加工技術を極め、圧倒的な差別化を実現する商品を開発し、事業化を進める」方針。新製品開発でステンレス製品は光モール材で培った表面処理技術を進化させ、高い意匠や機能を付加した新意匠ステンレス製品の早期市場投入を計画。マグネシウムは産業技術総合研究所などと共同で冷間成形可能な新合金を開発した。

19年に日本金属マレーシアで日本人スタッフを１人採用し、インド国内営業を強化。中国は日旌鋼鉄貿易上海で営業人員を１人増員し２人体制に。欧州は自動車用モール材でアルミからステンレスへの置換を進める。　（９月18日）

日本精線　ステンレス鋼線10契 Ni系２万円上げ　Cr系は据え置き

日本精線は、ステンレス鋼線の10月契約価格をニッケル系（基本鋼種SUS304）についてトン当たり２万円引き上げた。ロッドメーカーによる９月契約からのステンレス線材価格改定に伴うもので、クロム系（基本鋼種SUS430）は据え置く。ニッケルなどのアロイ含有量に応じた鋼種エキストラは、SUSXM7が同３万円、SUS303が２万円、SUS316が２万5,000円、SUS310Sが５万円それぞれ上げた。

ステンレス鋼線の需要動向は、新型コロナウイルスの感染拡大で厳しい状態が続いているものの、全体的に底を打った感があり、一部分野では活動再開で回復が見受けられる。自動車関連は中国向けが堅調推移、国内も需要回復が見られ、急回復による材料確保が困難となる懸念があるほか、建築や住設関連は低位横ばいが続き、下期以降の回復が期待される。　（９月25日）

日本製鉄　二次加工エキストラ改定 軸受線材　10－15%引き上げへ

日本製鉄は軸受線材の二次加工エキストラを改定する。2020年度内の決着を目指す。ワイヤーや磨棒鋼など軸受二次加工製品は値上げとなる。値上げ幅は需要家や製品の仕様内容で異なり、太径と細径を含めた最終製品価格の平均でおおむね10－15%の引き上げとなる。軸受線材二次加工エキストラ体系の本格的な改定は同社にとって初めて。

日本製鉄は室蘭製鉄所や九州製鉄所をはじめ、日鉄鋼線やタイ・NSSPTなど国内外グループ企業に軸受線材二次加工設備を多く保有し、二次加工後の製品を主体にベアリングメーカーなどに納入しており、このサプライチェーンを維持・発展させるためには軸受線材二次加工製品の採算改善が急務だ。

二次加工コストを精査して価格エキストラ体系を整理し、需要家に提示・要請。とくに直径２－４ミリ台の細径製品（ワイヤー、磨棒鋼製品）は複数回で焼鈍や伸線が必要となる複雑な加工プロセスや、生産性の実態を的確に販売価格に反映させる。　（８月７日）

文責：（株）産業新聞社

特 殊 鋼 統 計 資 料

特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別生産の推移

鋼 種 別

（単位：ｔ）

年 月	工具鋼	構造用鋼			特殊用途鋼							合 計
		機械構造用炭素鋼	構造用合金鋼	計	ばね鋼	軸受鋼	ステンレス鋼	快削鋼	高抗張力鋼	その他	計	
’18 暦 年	265,850	5,232,401	4,055,787	9,288,188	428,588	1,029,788	2,954,588	651,312	5,616,124	552,701	11,233,101	20,787,139
’19 暦 年	220,798	4,696,002	3,849,414	8,545,416	397,465	939,803	2,667,128	570,971	5,335,063	506,642	10,417,072	19,183,286
’18 年 度	254,113	5,231,860	4,054,690	9,286,550	430,796	1,032,732	2,881,369	648,216	5,498,472	564,665	11,056,250	20,596,913
’19 年 度	208,719	4,424,471	3,684,277	8,108,748	371,016	858,786	2,648,575	548,062	5,236,485	483,150	10,146,074	18,463,541
’19. 7-9月	50,278	1,114,002	921,737	2,035,739	90,686	205,660	645,485	134,225	1,348,062	136,324	2,560,442	4,646,459
10-12月	51,780	1,081,657	908,954	1,990,611	91,364	219,030	667,193	129,102	1,313,859	98,224	2,518,772	4,561,163
’20. 1-3月	47,054	1,013,820	849,930	1,863,750	82,571	176,140	673,671	133,117	1,249,122	119,663	2,434,284	4,345,088
4-6月	38,716	634,069	547,545	1,181,614	55,850	133,035	486,844	78,179	799,176	76,124	1,629,208	2,849,538
’19年 7月	20,072	410,278	333,648	743,926	31,001	68,405	223,023	49,985	468,266	48,818	889,498	1,653,496
8月	15,421	353,393	289,877	643,270	27,841	65,863	204,477	41,776	459,321	43,043	842,321	1,501,012
9月	14,785	350,331	298,212	648,543	31,844	71,392	217,985	42,464	420,475	44,463	828,623	1,491,951
10月	16,576	371,057	318,789	689,846	29,293	76,101	221,915	45,273	432,550	36,549	841,681	1,548,103
11月	19,290	374,968	315,272	690,240	32,384	74,985	218,159	42,006	437,449	33,759	838,742	1,548,272
12月	15,914	335,632	274,893	610,525	29,687	67,944	227,119	41,823	443,860	27,916	838,349	1,464,788
’20年 1月	13,363	330,582	275,829	606,411	24,844	56,694	220,519	38,409	436,453	38,423	815,342	1,435,116
2月	16,793	333,166	290,703	623,869	27,987	57,385	227,566	45,370	409,818	37,993	806,119	1,446,781
3月	16,898	350,072	283,398	633,470	29,740	62,061	225,586	49,338	402,851	43,247	812,823	1,463,191
4月	15,670	267,876	220,510	488,386	24,788	55,965	172,201	30,273	311,152	36,720	631,099	1,135,155
5月	12,532	195,199	166,504	361,703	12,185	44,349	170,977	26,008	242,975	18,400	514,894	889,129
6月	10,514	170,994	160,531	331,525	18,877	32,721	143,666	21,898	245,049	21,004	483,215	825,254
7月	8,719	203,852	186,060	389,912	17,074	36,501	146,824	20,920	245,162	25,915	492,396	891,027
8月	10,525	236,816	203,918	440,734	22,146	39,616	143,755	25,808	340,111	22,508	593,944	1,045,203
前 月 比	120.7	116.2	109.6	113.0	129.7	108.5	97.9	123.4	138.7	86.9	120.6	117.3
前年同月比	68.3	67.0	70.3	68.5	79.5	60.1	70.3	61.8	74.0	52.3	70.5	69.6

出所：経済産業省『鉄鋼生産内訳月報』から作成。

形 状 別

（単位：ｔ）

年 月	形 鋼	棒 鋼	管 材	線 材	鋼 板	鋼 帯	合 計
’18 暦 年	374,683	6,452,802	1,188,873	4,261,952	1,647,479	6,868,340	20,794,129
’19 暦 年	327,633	5,859,800	1,229,819	3,910,932	1,310,485	6,550,016	19,188,685
’18 年 度	383,020	6,439,522	1,203,698	4,292,348	1,495,812	6,788,499	20,602,899
’19 年 度	293,237	5,497,480	1,202,218	3,709,327	1,333,238	6,433,580	18,469,080
’19. 7- 9月	81,867	1,376,572	298,841	940,262	354,394	1,595,937	4,647,873
10-12月	73,569	1,331,340	317,912	899,060	321,818	1,618,568	4,562,267
’20. 1- 3月	62,203	1,226,254	289,689	869,361	345,757	1,553,297	4,346,561
4- 6月	60,177	771,677	220,453	536,404	264,727	997,763	2,851,201
’19年 7月	29,571	480,049	106,271	348,559	118,268	571,126	1,653,844
8月	25,128	431,139	97,429	298,588	127,327	522,140	1,501,751
9月	27,168	465,384	95,141	293,115	108,799	502,671	1,492,278
10月	23,692	468,339	111,905	305,014	110,233	529,333	1,548,516
11月	23,142	465,065	108,670	308,188	106,924	536,650	1,548,639
12月	26,735	397,936	97,337	285,858	104,661	552,585	1,465,112
’20年 1月	24,198	391,670	95,270	277,185	109,583	537,703	1,435,609
2月	17,837	412,341	98,659	286,062	105,492	526,858	1,447,249
3月	20,168	422,243	95,760	306,114	130,682	488,736	1,463,703
4月	19,558	314,292	90,566	230,476	106,283	374,493	1,135,668
5月	20,843	227,442	69,200	163,329	83,012	325,713	889,539
6月	19,776	229,943	60,687	142,599	75,432	297,557	825,994
7月	14,200	271,118	51,873	175,454	70,754	308,091	891,490
8月	19,901	294,972	56,740	209,847	90,605	373,878	1,045,943
前 月 比	140.1	108.8	109.4	119.6	128.1	121.4	117.3
前年同月比	79.2	68.4	58.2	70.3	71.2	71.6	69.6

出所：『経済産業省生産動態統計』から作成。

特殊鋼鋼材の鋼種別販売（商社＋問屋）の推移　（同業者＋消費者向け）

（単位：t）

年月	工具鋼	構造用鋼			特殊用途鋼							合計
		機械構造用炭素鋼	構造用合金鋼	計	ばね鋼	軸受鋼	ステンレス鋼	快削鋼	高抗張力鋼	その他	計	
’18暦年	330,317	3,525,290	2,049,316	5,574,606	122,660	581,255	1,703,148	181,436	95,234	49,039	2,732,772	8,637,695
’19暦年	273,872	2,970,829	1,631,511	4,602,340	62,907	376,372	1,488,018	141,142	89,625	82,507	2,240,571	7,116,783
’18年度	322,765	3,543,660	2,028,274	5,571,934	119,549	546,004	1,681,386	179,074	95,026	47,294	2,668,333	8,563,032
’19年度	259,702	2,759,143	1,499,742	4,258,885	52,877	356,356	1,413,730	132,161	90,062	96,935	2,142,121	6,660,708
’19年 12月	20,267	218,509	117,010	335,519	3,863	27,468	113,562	10,167	7,077	7,835	169,972	525,758
’20年 1月	19,439	210,769	115,133	325,902	3,543	26,310	113,334	10,695	7,182	8,190	169,254	514,595
2月	19,705	211,477	113,424	324,901	4,415	28,316	111,776	11,005	8,860	7,844	172,216	516,822
3月	20,710	206,708	107,773	314,481	6,832	30,577	105,632	10,545	8,090	8,904	170,580	505,771
4月	16,015	195,961	94,730	290,691	6,156	30,602	114,762	8,126	6,519	6,954	173,119	479,825
5月	11,052	106,148	56,564	162,712	3,749	16,304	101,837	4,594	3,338	4,442	134,264	308,028
6月	13,412	124,631	69,708	194,339	4,112	19,464	67,881	6,542	4,159	5,056	107,214	314,965
7月	15,554	145,054	84,354	229,408	6,187	21,850	95,918	8,079	3,986	6,048	142,068	387,030
8月	14,036	148,067	82,830	230,897	5,764	22,220	88,643	7,597	3,246	5,682	133,152	378,085
前月比	90.2	102.1	98.2	100.6	93.2	101.7	92.4	94.0	81.4	93.9	93.7	97.7
前年同月比	73.6	69.2	69.4	69.3	181.8	81.6	84.6	87.6	45.7	67.9	83.6	73.9

出所：一般社団法人特殊鋼倶楽部『特殊鋼鋼材需給月報調査』から作成。

（注）2018年3月より経済産業省『鉄鋼需給動態統計調査』から特殊鋼倶楽部業界自主統計化へ変更した。

特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別メーカー在庫の推移

（単位：t）

年月	工具鋼	構造用鋼			特殊用途鋼							合計
		機械構造用炭素鋼	構造用合金鋼	計	ばね鋼	軸受鋼	ステンレス鋼	快削鋼	高抗張力鋼	その他	計	
’18暦年	9,022	265,513	163,666	429,179	30,989	37,438	132,754	28,173	163,433	19,784	412,571	850,772
’19暦年	10,060	251,976	163,330	415,306	24,572	30,691	129,191	26,275	186,987	18,501	416,217	841,583
’18年度	8,276	237,787	154,530	392,317	29,638	33,728	122,372	25,391	162,107	28,897	402,133	802,726
’19年度	10,477	244,436	157,976	402,412	22,405	31,778	132,154	28,139	140,036	25,484	379,996	792,885
’19年 12月	10,060	251,976	163,330	415,306	24,572	30,691	129,191	26,275	186,987	18,501	416,217	841,583
’20年 1月	9,233	258,760	171,897	430,657	20,456	30,217	134,564	27,267	196,168	24,370	433,042	872,932
2月	9,462	252,222	164,866	417,088	19,932	29,051	133,687	30,923	160,507	24,003	398,103	824,653
3月	10,477	244,436	157,976	402,412	22,405	31,778	132,154	28,139	140,036	25,484	379,996	792,885
4月	10,249	236,787	145,309	382,096	21,575	27,309	131,446	27,476	138,469	26,256	372,531	764,876
5月	11,406	227,322	137,756	365,078	17,481	29,475	122,552	26,843	132,083	21,374	349,808	726,292
6月	10,577	215,267	132,338	347,605	20,266	25,703	128,651	22,304	129,105	20,956	346,985	705,167
7月	8,607	212,608	130,884	343,492	18,211	23,817	129,457	24,278	117,564	23,635	336,962	689,061
8月	9,583	210,890	130,165	341,055	20,347	25,894	126,687	25,949	152,155	20,799	371,831	722,469
前月比	111.3	99.2	99.5	99.3	111.7	108.7	97.9	106.9	129.4	88.0	110.3	104.8
前年同月比	110.3	79.2	73.4	76.9	89.2	78.7	89.8	82.1	68.3	69.4	77.3	77.4

出所：経済産業省『鉄鋼生産内訳月報』から作成。

特殊鋼鋼材の流通在庫の推移　（商社＋問屋）

（単位：t）

年月	工具鋼	構造用鋼			特殊用途鋼							合計
		機械構造用炭素鋼	構造用合金鋼	計	ばね鋼	軸受鋼	ステンレス鋼	快削鋼	高抗張力鋼	その他	計	
’18暦年	65,783	207,930	157,295	365,225	13,020	47,754	170,896	9,657	10,264	2,925	254,516	685,524
’19暦年	78,181	249,537	186,489	436,026	12,273	59,071	178,758	14,078	10,161	9,526	283,867	798,074
’18年度	71,065	243,896	179,491	423,387	12,518	51,977	183,062	13,627	10,935	3,646	275,765	770,217
’19年度	78,320	240,274	184,120	424,394	12,436	52,625	178,599	14,953	9,126	9,668	277,407	780,121
’19年 12月	78,181	249,537	186,489	436,026	12,273	59,071	178,758	14,078	10,161	9,526	283,867	798,074
’20年 1月	78,978	241,257	184,276	425,533	12,055	56,417	178,710	11,476	10,037	9,051	277,746	782,257
2月	77,774	238,190	185,915	424,105	12,456	54,001	180,592	13,186	10,011	9,461	279,707	781,586
3月	78,320	240,274	184,120	424,394	12,436	52,625	178,599	14,953	9,126	9,668	277,407	780,121
4月	77,550	253,095	179,660	432,755	12,149	54,528	183,441	15,093	10,157	10,062	285,430	795,735
5月	78,237	263,270	190,150	453,420	12,421	59,464	189,492	16,610	10,268	10,606	298,861	830,518
6月	79,070	259,246	189,532	448,778	12,674	57,333	194,662	17,213	10,455	10,478	302,815	830,663
7月	76,962	246,749	176,454	423,203	12,180	53,006	193,692	14,255	10,683	9,467	293,283	793,448
8月	75,141	250,970	172,131	423,101	12,522	52,200	194,218	13,730	11,399	8,839	292,908	791,150
前月比	97.6	101.7	97.6	100.0	102.8	98.5	100.3	96.3	106.7	93.4	99.9	99.7
前年同月比	96.3	102.2	91.7	97.7	97.2	95.6	109.9	102.2	107.5	70.1	104.3	99.9

出所：一般社団法人特殊鋼倶楽部『特殊鋼鋼材需給月報調査』から作成。

（注）2018年3月より経済産業省『鉄鋼需給動態統計調査』から特殊鋼倶楽部業界自主統計化へ変更した。

特殊鋼鋼材の輸出入推移

輸　出

（単位：ｔ）

年　月	工具鋼	構造用鋼			特殊用途鋼					その他の鋼			特殊鋼鋼材合計
		機械構造用炭素鋼	構造用合金鋼	計	ばね鋼	ステンレス鋼	快削鋼	ピアノ線材	計	高炭素鋼	合金鋼	計	
’18 暦 年	42,373	471,715	598,677	1,070,392	189,872	975,751	118,025	92,901	1,376,549	3,582	5,507,686	5,511,269	8,000,583
’19 暦 年	37,039	373,118	549,771	922,888	187,541	912,981	96,189	78,476	1,100,522	3,982	4,847,994	4,851,976	7,087,091
’18 年 度	40,883	457,288	586,191	1,043,479	189,839	943,017	119,463	92,202	1,344,521	3,295	5,260,314	5,263,608	7,692,492
’19 年 度	35,063	353,608	527,588	881,195	174,665	925,925	95,132	74,822	1,270,544	3,858	5,014,950	5,018,808	7,205,611
’19年 11月	2,946	32,813	47,057	79,870	12,843	75,424	6,638	436	95,340	325	406,535	406,860	585,015
12月	2,593	29,796	42,592	72,388	15,349	85,655	10,016	2,850	113,871	228	403,485	403,713	592,565
’20年 1月	1,922	23,812	29,142	52,954	12,280	64,736	5,105	3,290	85,411	259	400,973	401,232	541,518
2月	2,603	27,827	46,831	74,657	10,510	74,081	5,765	5,105	95,460	261	473,355	473,616	646,336
3月	2,711	31,955	44,113	76,068	12,055	88,833	12,642	9,794	123,324	224	445,322	445,547	647,650
4月	3,209	21,425	29,992	51,418	12,335	76,452	8,075	8,665	105,526	354	348,716	349,070	509,223
5月	2,478	18,282	25,783	44,065	11,189	60,025	6,754	2,550	80,518	258	295,258	295,516	422,576
6月	2,783	18,042	28,687	46,729	5,625	67,647	6,897	2,253	82,423	167	242,750	242,917	374,851
7月	2,836	14,098	19,665	33,763	8,221	56,127	1,796	4,334	70,478	305	249,855	250,159	357,237
8月	1,983	13,484	23,285	36,769	6,245	57,535	4,926	3,441	72,147	142	277,626	277,769	388,668
前 月 比	69.9	95.6	118.4	108.9	76.0	102.5	274.3	79.4	102.4	46.8	111.1	111.0	108.8
前年同月比	66.8	47.0	56.9	52.8	39.5	76.6	50.0	29.3	64.1	59.4	66.2	66.2	64.2

出所：財務省関税局『貿易統計』から作成。

輸　入

（単位：ｔ）

年　月	工具鋼	ばね鋼	ステンレス鋼						快削鋼	その他の鋼			特殊鋼鋼材合計
			形鋼	棒鋼	線材	鋼板類	鋼管	計		高炭素鋼	合金鋼	計	
’18 暦 年	3,821	4,446	1,079	11,731	9,183	222,159	16,704	260,857	297	5,724	444,746	450,470	719,892
’19 暦 年	3,901	7,382	557	15,075	8,603	193,072	15,995	233,301	306	8,622	536,308	544,930	789,819
’18 年 度	3,789	4,813	901	12,809	9,392	214,008	17,217	254,327	379	6,282	524,362	530,643	793,952
’19 年 度	4,566	8,270	575	14,214	7,762	198,515	15,501	236,568	283	8,259	476,144	484,403	734,090
’19年 11月	303	708	49	1,117	430	14,096	1,272	16,964	39	767	63,127	63,894	81,908
12月	313	498	54	1,416	580	19,802	1,195	23,047	28	1,428	46,444	47,871	71,758
’20年 1月	383	986	60	1,215	396	17,680	1,302	20,654	・	233	45,646	45,878	67,901
2月	868	770	31	689	367	17,336	1,229	19,652	51	1,055	30,849	31,904	53,245
3月	292	446	33	944	758	19,064	1,508	22,306	17	104	28,122	28,226	51,288
4月	535	677	36	1,128	540	18,507	1,615	21,826	25	2,091	25,641	27,732	50,795
5月	464	380	38	781	567	16,967	1,242	19,596	8	294	54,074	54,368	74,816
6月	415	1,169	35	1,232	406	12,729	1,332	15,734	15	236	16,845	17,081	34,414
7月	384	831	40	1,095	863	12,791	1,345	16,135	12	51	27,006	27,058	44,418
p 8月	228	437	38	817	796	12,051	1,223	14,925	－	101	28,064	28,164	43,755
前 月 比	59.3	52.6	94.6	74.6	92.2	94.2	90.9	92.5	－	196.2	103.9	104.1	98.5
前年同月比	49.4	57.8	46.7	59.6	171.4	86.3	107.4	87.7	－	12.6	84.8	83.1	83.9

出所：財務省関税局『貿易統計』から作成。　　（注）p:速報値

関連産業指標推移

（単位：台）　　（単位：億円）

年　月	四輪自動車生産		四輪完成車輸出		新車登録・軽自動車販売		建設機械生産		産業車輌生産		機械受注額	産業機械受注額	工作機械受注額
		うちトラック		うちトラック		うちトラック	ブルドーザ	パワーショベル	フォークリフト	ショベルトラック			
’18 暦 年	9,729,594	1,257,111	4,817,470	350,091	5,272,067	867,205	－	192,131	121,971	12,099	105,091	50,701	18,158
’19 暦 年	9,684,294	1,232,917	4,818,132	324,973	5,195,216	880,539	－	192,203	110,794	10,972	104,323	48,441	12,299
’18 年 度	9,750,021	1,265,838	4,837,553	347,731	5,259,589	882,342	－	197,549	122,145	12,318	104,364	52,276	16,891
’19 年 度	9,489,302	1,196,578	4,714,027	318,555	5,038,727	852,328	－	190,374	111,919	9,935	104,036	47,879	10,995
’19年 11月	804,523	102,272	413,054	26,242	385,858	69,337	－	8,433	5,006	510	9,261	3,829	817
12月	725,296	93,618	399,262	25,657	344,875	59,614	－	11,767	7,679	700	8,157	3,877	901
’20年 1月	762,315	94,008	334,800	20,756	360,103	58,146	－	16,165	9,725	668	8,394	2,374	808
2月	769,161	93,628	393,610	28,047	430,185	66,949	－	15,546	10,037	530	8,585	3,092	772
3月	828,702	101,105	379,956	29,910	581,438	94,067	－	17,985	11,309	544	8,547	9,343	774
4月	438,770	70,985	193,602	17,626	270,393	50,389	－	13,187	10,203	516	7,526	3,754	561
5月	308,061	54,356	119,920	12,834	218,285	43,470	－	9,582	7,774	599	7,650	2,448	512
6月	513,626	72,291	200,080	14,274	r 347,372	62,928	－	14,067	8,868	671	7,066	3,258	672
7月	697,867	87,359	291,171	14,746	396,346	64,869	－	14,058	8,496	694	7,513	2,665	698
8月	－	－	269,953	14,684	326,436	55,538	－	11,140	6,331	570	7,525	4,850	680
前 月 比	－	－	92.7	99.6	82.4	85.6	－	79.2	74.5	82.1	100.2	182.0	97.4
前年同月比	－	－	77.2	60.7	84.0	79.2	－	75.1	75.4	64.2	86.3	103.8	76.8

出所：四輪自動車生産、四輪完成車輸出は(一社)日本自動車工業会『自動車統計月報』、
新車登録は(一社)日本自動車販売協会連合会『新車・月別販売台数(登録車)』、
軽自動車販売は(一社)全国軽自動車協会連合会『軽四輪車新車販売確報』、
建設機械生産、産業車輌生産は『経済産業省生産動態統計』、
機械受注額は内閣府『機械受注統計調査』、産業機械受注額は(一社)日本産業機械工業会『産業機械受注状況』、
工作機械受注額は(一社)日本工作機械工業会『受注実績調査』
（注）r:訂正値

特殊鋼需給統計総括表　　２０２０年８月分

鋼種別	項目＼月別	実数 (t)	前月比 (%)	前年同月比(%)	2015年基準指数(%)
工具鋼	熱間圧延鋼材生産	10,525	120.7	68.3	51.1
	鋼材輸入実績	228	59.3	49.4	73.8
	販売業者 受入計	12,215	90.8	56.1	45.3
	販売業者 販売計	14,036	90.2	73.6	53.4
	販売業者 うち消費者向	11,714	91.7	73.8	61.9
	販売業者 在庫計	75,141	97.6	96.3	127.2
	鋼材輸出船積実績	1,983	69.9	66.8	41.6
	生産者工場在庫	9,583	111.3	110.3	115.6
	総在庫	84,724	99.0	97.7	125.8
構造用鋼	熱間圧延鋼材生産	440,734	113.0	68.5	64.4
	販売業者 受入計	230,795	113.2	70.2	35.3
	販売業者 販売計	230,897	100.6	69.3	35.3
	販売業者 うち消費者向	185,517	101.6	68.7	42.2
	販売業者 在庫計	423,101	100.0	97.7	120.2
	鋼材輸出船積実績	36,769	108.9	52.8	44.7
	生産者工場在庫	341,055	99.3	76.9	97.5
	総在庫	764,156	99.7	87.2	108.9
ばね鋼	熱間圧延鋼材生産	22,146	129.7	79.5	61.6
	鋼材輸入実績	437	52.6	57.8	107.3
	販売業者 受入計	6,106	107.3	185.9	28.8
	販売業者 販売計	5,764	93.2	181.8	27.5
	販売業者 うち消費者向	1,498	71.8	71.1	32.2
	販売業者 在庫計	12,522	102.8	97.2	102.6
	鋼材輸出船積実績	6,245	76.0	39.5	39.7
	生産者工場在庫	20,347	111.7	89.2	78.8
	総在庫	32,869	108.2	92.1	86.4
ステンレス鋼	熱間圧延鋼材生産	143,755	97.9	70.3	62.6
	鋼材輸入実績	14,925	92.5	87.7	103.1
	販売業者 受入計	89,169	93.9	87.7	35.6
	販売業者 販売計	88,643	92.4	84.6	35.3
	販売業者 うち消費者向	46,467	88.4	83.7	83.1
	販売業者 在庫計	194,218	100.3	109.9	142.1
	鋼材輸出船積実績	57,535	102.5	76.6	65.6
	生産者工場在庫	126,687	97.9	89.8	110.0
	総在庫	320,905	99.3	101.0	127.4
快削鋼	熱間圧延鋼材生産	25,808	123.4	61.8	50.3
	販売業者 受入計	7,072	138.1	83.8	50.0
	販売業者 販売計	7,597	94.0	87.6	52.8
	販売業者 うち消費者向	7,021	91.2	83.6	50.4
	販売業者 在庫計	13,730	96.3	102.2	101.4
	鋼材輸出船積実績	4,926	274.3	50.0	51.5
	生産者工場在庫	25,949	106.9	82.1	93.5
	総在庫	39,679	103.0	88.1	96.1
高抗張力鋼	熱間圧延鋼材生産	340,111	138.7	74.0	82.4
	販売業者 受入計	3,962	94.0	58.3	38.5
	販売業者 販売計	3,246	81.4	45.7	31.9
	販売業者 うち消費者向	2,582	82.2	48.4	38.5
	販売業者 在庫計	11,399	106.7	107.5	104.0
	生産者工場在庫	152,155	129.4	68.3	80.2
	総在庫	163,554	127.5	70.1	81.5
その他	熱間圧延鋼材生産	62,124	99.5	57.0	44.9
	販売業者 受入計	31,688	140.5	89.6	78.2
	販売業者 販売計	372,150	1334.0	1044.9	918.0
	販売業者 うち消費者向	392,324	1580.1	1172.9	1067.7
	販売業者 在庫計	62,124	99.4	92.4	116.9
	生産者工場在庫	46,693	98.4	74.3	67.5
	総在庫	108,817	99.0	83.7	89.0
特殊鋼鋼材合計	熱間圧延鋼材生産合計	1,045,203	117.3	69.6	66.4
	鋼材輸入実績計	43,755	98.5	83.9	53.9
	販売業者 受入計	375,787	107.4	74.3	36.9
	販売業者 販売計	378,085	97.7	73.9	37.2
	販売業者 うち消費者向	277,526	97.1	71.1	48.2
	販売業者 在庫計	791,150	99.7	99.9	124.1
	鋼材輸出船積実績計	388,668	108.8	64.2	60.4
	生産者工場在庫	722,469	104.8	77.4	91.9
	総在庫	1,513,619	102.1	87.7	106.4

出所: 鋼材輸入実績及び鋼材輸出船積実績は財務省関税局『貿易統計』、
それ以外は経済産業省『経済産業省生産動態統計』、『鉄鋼生産内訳月報』、但し総在庫は特殊鋼倶楽部で計算。

（注）総在庫とは販売業者在庫に生産者工場在庫を加算したもの。生産者工場在庫は熱間圧延鋼材のみで、冷間圧延鋼材及び鋼管を含まない。また、工場以外の置場にあるものは、生産者所有品であってもこれを含まない。

倶楽部だより

（2020年８月１日～９月30日）

海外委員会

説明会（８月26日）
演　題：2019年度ロシアの特殊鋼需給動向調査報告書解説
講　師：日鉄総研㈱ 経済産業調査部
研究主幹　大内　邦彦　氏
方　式：オンライン配信
申込者：47名

市場開拓調査委員会

説明会（８月20日）
演　題：2019年度建設機械の需要動向調査報告書解説
講　師：神鋼リサーチ㈱ 産業戦略情報本部
調査研究部　本城　貴充　氏
方　式：オンライン同時配信
（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：168名

講演会（８月21日）
演　題：モビリティーカンパニーへの変革と特殊鋼材料への期待
講　師：トヨタ自動車㈱ 第１材料技術部
金属材料室長　嬉野　欣成 氏
方　式：オンライン同時配信
（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：555名

編集委員会

本委員会（８月17日・Web会議）
2021年１月号特集「最近の溶接技術と接合用材料（仮題）」の編集方針、内容の確認

小委員会（９月28日・Web会議）
2021年３月号特集「水素（仮題）」の編集内容の検討

人材確保育成委員会

2020年度特殊鋼教養講座（９月11日）
テーマ：特殊鋼業の未来と求められる人物像
対　象：新人・若手社員向け
講　師：（一社）特殊鋼倶楽部 専務理事
小澤　純夫
方　式：Web研修方式
受講者：28名

［大阪支部］

第１回三団体責任者会議（８月27日）
講演会・賀詞交換会他共催事業の検討

第１回人材確保育成委員会（９月７日）
①新任役員紹介
②同委員会取組概要・組織
③本年度行事の取組状況及び予定の説明
④その他

説明会（８月20日）再掲
演　題：2019年度建設機械の需要動向調査報告書解説
講　師：神鋼リサーチ㈱ 産業戦略情報本部
調査研究部　本城　貴充　氏
方　式：オンライン同時配信
（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：168名

講演会（８月21日）再掲
演　題：モビリティーカンパニーへの変革と特殊鋼材料への期待
講　師：トヨタ自動車㈱ 第１材料技術部
金属材料室長　嬉野　欣成　氏
方　式：オンライン同時配信
（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：555名

［名古屋支部］

説明会（８月20日）再掲
演　題：2019年度建設機械の需要動向調査報告書解説
講　師：神鋼リサーチ㈱ 産業戦略情報本部
調査研究部　本城　貴充　氏
方　式：オンライン同時配信
（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：168名

講演会（８月21日）再掲

演　題：モビリティーカンパニーへの変革と
　　特殊鋼材料への期待
講　師：トヨタ自動車㈱ 第１材料技術部
　　金属材料室長　嬉野　欣成　氏
方　式：オンライン同時配信
　　（東京・名古屋・大阪３地区）
申込者：555名

お知らせ

～例年通り、高機能金属展に特殊鋼倶楽部として出展～

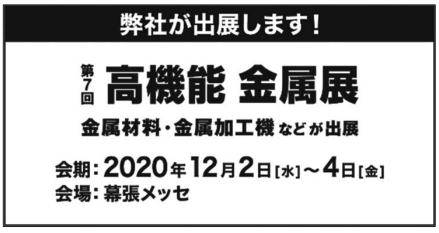
第７回　高機能　金属展　東京展
会期：２０２０年１２月２日(水) ～４日(金)
時間：１０：００～１８：００　4日(金)のみ17：00終了　会場：幕張メッセ
主催：リードエグジビションジャパン㈱　協賛：(一社)特殊鋼倶楽部

特殊鋼倶楽部では、素材産業として「選ばれる特殊鋼」を目指し、特殊鋼の製品・技術などPR強化を図っています。その一環として、市場開拓調査委員会において検討した結果、５年連続して「第７回高機能金属展東京展」に出展することにしました。

会場では、昨年と同様に、特殊鋼倶楽部ブースにて、特殊鋼商品知識の普及及び啓蒙、特殊鋼倶楽部及び会員会社の紹介、会員会社の出展ブース会場案内図、当倶楽部出版物配布、共同出展される会員会社の製品・サービスを展示します。

多数のご来場をお待ちしております。

【特殊鋼倶楽部ブース位置：6－33】



【倶楽部ブース内会員会社展示】

・秋山精鋼株式会社 様
・ヤマト特殊鋼株式会社 様
（上記、50音順）

一般社団法人特殊鋼倶楽部　会員会社一覧

（社名は50音順）

［会　員　数］

（正　会　員）

製造業者	25社
販売業者	101社
合　計	126社

【製造業者会員】

愛知製鋼㈱
秋山精鋼㈱
㈱川口金属加工
高周波熱錬㈱
㈱神戸製鋼所
合同製鐵㈱
山陽特殊製鋼㈱
ＪＦＥスチール㈱
ＪＸ金属㈱
下村特殊精工㈱
大同特殊鋼㈱
高砂鐵工㈱
東北特殊鋼㈱
日鉄ステンレス㈱
日本金属㈱
日本高周波鋼業㈱
日本精線㈱
日本製鉄㈱
日本冶金工業㈱
日立金属㈱
㈱広島メタル＆マシナリー
㈱不二越
三菱製鋼㈱
ヤマシンスチール㈱
理研製鋼㈱

【販売業者会員】

愛鋼㈱
青山特殊鋼㈱
浅井産業㈱
東金属㈱
新井ハガネ㈱
粟井鋼商事㈱
伊藤忠丸紅鉄鋼㈱
伊藤忠丸紅特殊鋼㈱
井上特殊鋼㈱
㈱ＵＥＸ
碓井鋼材㈱
ウメトク㈱
扇鋼材㈱
岡谷鋼機㈱
カネヒラ鉄鋼㈱
兼松㈱
兼松トレーディング㈱
㈱カムス
㈱カワイスチール
川本鋼材㈱
北島鋼材㈱
クマガイ特殊鋼㈱
ケー・アンド・アイ特殊管販売㈱
小山鋼材㈱
佐久間特殊鋼㈱
櫻井鋼鐵㈱
佐藤商事㈱
サハシ特殊鋼㈱
㈱三悦
三協鋼鐵㈱
三京物産㈱
三興鋼材㈱
三和特殊鋼㈱
ＪＦＥ商事㈱
芝本産業㈱
清水金属㈱
清水鋼鐵㈱
神鋼商事㈱
住友商事㈱
住友商事グローバルメタルズ㈱
大同興業㈱
大同DMソリューション㈱
大洋商事㈱
大和特殊鋼㈱
㈱竹内ハガネ商行
孟鋼鉄㈱
辰巳屋興業㈱
千曲鋼材㈱
㈱テクノタジマ
㈱鐵鋼社
デルタスティール㈱
東京貿易マテリアル㈱
㈱東信鋼鉄
㈱トーキン
特殊鋼機㈱
豊田通商㈱
中川特殊鋼㈱
中野ハガネ㈱
永田鋼材㈱
名古屋特殊鋼㈱
ナス物産㈱
南海鋼材㈱
日金スチール㈱
日鉄物産㈱
日鉄物産特殊鋼西日本㈱
日本金型材㈱
ノボル鋼鉄㈱
野村鋼機㈱
白鷺特殊鋼㈱
橋本鋼㈱
㈱長谷川ハガネ店
㈱ハヤカワカンパニー
林田特殊鋼材㈱
阪神特殊鋼㈱
阪和興業㈱
日立金属工具鋼㈱
日立金属商事㈱
㈱日立ハイテク
㈱平井
㈱フクオカ
藤田商事㈱
古池鋼業㈱
㈱プルータス
㈱堀田ハガネ
㈱マクシスコーポレーション
松井鋼材㈱
三沢興産㈱
三井物産㈱
三井物産スチール㈱
㈱メタルワン
㈱メタルワンチューブラー
㈱メタルワン特殊鋼
森寅鋼業㈱
㈱山一ハガネ
山進産業㈱
ヤマト特殊鋼㈱
山野鋼材㈱
陽鋼物産㈱
菱光特殊鋼㈱
リンタツ㈱
渡辺ハガネ㈱

“特集”編集後記

2020年は、新型コロナウイルスの出現により人々の生活に大きな影響を及ぼし、東京オリンピックの開催も見送られるなど、間違いなく後世に語り継がれる１年になると思います。そのような１年の11月号に「やさしく知る腐食・防食」と題した特集を組ませて頂きました。

「特殊鋼」誌で取り扱われる各種材料はさまざまな環境で使用されていますが、材料と環境の組み合わせで生じる「腐食」は材料の損傷形態の一つとして重要です。耐食材料の一つであるステンレス鋼をテーマとした特集はありましたが、「腐食・防食」をキーワードとした特集はこれまでありませんでした。

そこで、腐食のなかでも主要な湿食を対象に、まず第Ⅰ章の総論において、「腐食の形態」および「腐食の電気化学」と題して湿食の基礎について解説を載せました。材料が使用環境で腐食損傷する場合にはどのような形態となるのか、その腐食形態を生み出す基礎となっている電気化学反応を知ることは、腐食の原因と防食対策を立案するうえで重要であり、本章がその一助となれば幸いです。

第Ⅱ章および第Ⅲ章は実用的な内容ということで、腐食環境側と材料側に分けて構成しています。第Ⅱ章は「環境の腐食作用」と題して、「大気」「海水」「淡水」「温水」「微生物」「酸・アルカリ」といった比較的身近な六つの環境を取り上げ、おのおのの腐食環境の特徴について解説して頂きました。

第Ⅲ章においては、「耐候性鋼」「表面処理鋼板」「フェライト系ステンレス鋼」「オーステナイト系ステンレス鋼」「マルテンサイト系ステンレス鋼」「二相ステンレス鋼」という６分野の耐食材料についてそれぞれの腐食特性を解説頂きました。

以上のように本号は、腐食防食、特に湿食に関して基礎から実用までをカバーするような特集になっております。このような特集記事が、会員各位が日々直面する腐食課題の解決に役立つことを願っております。

〔日鉄ステンレス㈱　研究センター　ソリューション開発室　平出（ひらいで）　信彦（のぶひこ）〕

次　号　予　告　1月号

特　集／最近の溶接技術

Ⅰ．総論

Ⅱ．最近の溶接技術

Ⅲ．被溶接材料

Ⅳ．会員メーカーの溶接・被溶接材料

３月号特集予定…水素社会実現に向けての活動と水素環境下で使われる特殊鋼の紹介

特　殊　鋼

第 69 巻　第 6 号
©２０２０　年 11 月
2020年10月25日　印　刷
2020年11月１日　発　行

定　価　1,252円　送　料　200円
１年　国内7,434円（送料共）

発　行　所
一般社団法人　特 殊 鋼 倶 楽 部
Special Steel Association of Japan

〒103-0025　東京都中央区日本橋茅場町３丁目２番10号　鉄鋼会館
電　話　03(3669)2081・2082
ホームページURL　http://www.tokushuko.or.jp

編集発行人　小　澤　純　夫
印 刷 人　増　田　達　朗
印 刷 所　レターブレス株式会社

本誌に掲載されたすべての内容は、一般社団法人 特殊鋼倶楽部の許可なく転載・複写することはできません。

「特殊鋼」誌第69巻索引

2020年１～11月

号・頁

「2020年新年挨拶」……樋口　眞哉　1・1

【年頭所感】
「年頭に寄せて」……髙田　修三　1・3
「年　頭　所　感」……立花　一人　1・5
「年　頭　所　感」……佐久間貞介　1・6
「年　頭　所　感」……宇都宮　悟　1・7
「年　頭　所　感」……山中　敏幸　1・8
「年　頭　所　感」……木本　和彦　1・9
「年　頭　所　感」……須田　　守　1・10
「年　頭　所　感」……山下　匡史　1・11
「年　頭　所　感」……越川　和弘　1・12
「2020年の年頭にあたって」……渡邉　　洋　1・13

【需要部門の動向】
産業機械……片岡　功一　1・14

【一人一題】
「地理から学ぶ」……立花　義隆　3・1
「黄金比？」……桂　　美樹　5・1
「新型コロナウィルス問題に思うこと」
……大前　浩三　7・1
「新しい価値の創造に向けて」……音羽　正利　9・1
「太陽の塔が教えてくれること」……温品　昌泰　11・1

■ 特 集 記 事 ■

☆　夢みる鉄
まえがき……井上幸一郎　1・19
1．若手社員の夢－製造業者
愛知製鋼㈱……1・20
愛知製鋼㈱……1・21
㈱神戸製鋼所……1・22
㈱神戸製鋼所……1・23
山陽特殊製鋼㈱…1・24
山陽特殊製鋼㈱…1・25
JFEスチール㈱…1・26
JFEスチール㈱…1・27
大同特殊鋼㈱……1・28
大同特殊鋼㈱……1・29
日本金属㈱……1・30
日本高周波鋼業㈱…1・31
日本高周波鋼業㈱…1・32
日本製鉄㈱……1・33
日本製鉄㈱……1・34
日本冶金工業㈱…1・35
日本冶金工業㈱…1・36
日立金属㈱……1・37
日立金属㈱……1・38
三菱製鋼室蘭特殊鋼㈱…1・39
三菱製鋼室蘭特殊鋼㈱…1・40
2．若手社員の夢－販売業者
青山特殊鋼㈱……1・41
伊藤忠丸紅特殊鋼㈱…1・42
㈱UEX……1・43
佐久間特殊鋼㈱…1・44
三興鋼材㈱……1・45
㈱竹内ハガネ商行…1・46
中川特殊鋼㈱……1・47
㈱平井……1・48
三井物産スチール㈱…1・49

☆　ボルト・ねじとそれらを支える技術
Ⅰ．総括・展望
2020年ねじ産業の展望……大磯　義和　3・2
Ⅱ．ボルト・ねじの使われ方
1．自動車用……奥村　雅彦　3・7
2．建設機械……下平　貴之　3・11
3．建築・橋梁用……三谷　芳弘　3・15
4．家電・OA機器用……鳥居　慎悟　3・18
5．航空・宇宙……宮下　克己　3・21
Ⅲ．加工技術・工作機械
1．鋼材の製造技術……小幡　晃久　3・24
2．線材二次加工技術……杉田　一良　3・27
3．ボルト・ねじの成形技術……野田　周作／佐尾　英一　3・30
4．ボルト・ねじの製造設備……遠藤　信幸　3・33
5．熱処理設備……中村　豪志　3・36
6．高性能検査選別装置「MISTOL®」のご紹介
……谷村　竜一　3・39
Ⅳ．会員メーカーのボルト・ねじ用材料
……3・42～3・44
大同特殊鋼㈱、日本高周波鋼業㈱、日立金属㈱

☆　ばねの種類と製造方法のやさしい解説
Ⅰ．総論
1．ばね産業を取り巻く事業環境
……中谷　雅彦　5・2
2．ばねを理解するために……斉藤　浩明　5・6
Ⅱ．ばねの種類と製造方法
1．自動車用のばね
（1）自動車用懸架コイルばね
……細身　昭平　5・9
（2）重ね板ばね……菅原　由晴　5・11
（3）トーションバー・スタビライザ
……近田　　哲　5・14
（4）弁ばね（エンジン）……岸原　竜二　5・18
（5）皿ばね（トランスミッション）
……鈴木　博行　5・21
（6）ぜんまいばね（シートベルト）
……四十木拓朗　5・25
（7）薄板ばね（配管締結用ホースクランプ）
……小澤　健彦　5・29
2．その他のばね
（1）大型コイルばね……道端　一久　5・32
（2）レール締結装置用ばね…飯田　政巳　5・35
Ⅲ．ばね材料
1．熱間成形ばね用鋼（線）……竹田　敦彦　5・37
2．熱間成形用ばね鋼（板）……上西　健之　5・39
3．冷間成形用ばね鋼（線）……青野　通匡　5・41
4．冷間圧延ばね用鋼帯……髙橋　志郎　5・44
Ⅳ．会員メーカーのばね材料
……5・47～5・49
日本製鉄㈱、日立金属㈱、三菱製鋼㈱

☆　チタン・チタン合金のやさしい解説
Ⅰ．チタンの基礎知識と需要動向
1．生産量の推移と需要の変化…井田　義和　7・2
2．チタン・チタン合金の基礎知識
……上田　正人　7・5

3．流通からみた最近のチタン需要
……堂本　孝志　7・8
Ⅱ．製造技術
1．スポンジチタン、チタンインゴット
……田中　克巳　7・11
2．鍛造、圧延……木村　欽一　7・14
Ⅲ．用　途
1．火力・原子力発電……爲成　純一　7・17
2．化学プラント～化学プラントに使用される
チタン材料の耐食性～……奈倉　功和　7・20
3．航空機……御手洗容子　7・23
4．建材用品……山口　博幸　7・26
5．自動車・二輪車……川上　　哲　7・29
6．スポーツ・レジャー用品……中村　優樹　7・32
7．医　療……鈴木　昭弘　7・35
Ⅳ．チタン・チタン合金の開発動向
……中野　貴由　7・39
Ⅴ．会員メーカーのばね材料
……7・43～7・44
㈱神戸製鋼所、大同特殊鋼㈱

☆　塑性加工（主に鍛造）のやさしい解説
Ⅰ．総　論
1．塑性加工概論……小坂田宏造　9・2
2．鍛造業界の現状……鈴木　　太　9・8
3．最近の自動車部品の鍛造……小浜　孝行　9・15
Ⅱ．塑性加工方法
1．条鋼の型鍛造
（1）鍛造用条鋼……千葉　政道　9・19
（2）熱間鍛造……加藤　　睦　9・24
（3）冷間鍛造……北村　憲彦　9・28
（4）熱冷複合鍛造……竹村　好正　9・32
2．板材の成形方法
（1）深絞り加工……中田　匡浩　9・36
（2）穴広げ加工……宇田川毅志　9・40
Ⅲ．特殊塑性加工方法
1．インクリメンタルフォーミング
……小山田圭吾　9・42
2．軸肥大加工……桑原　義孝　9・46

☆　やさしく知る腐食・防食
Ⅰ．総論　腐食防食の基礎
1．腐食の形態……大塚　俊明　11・2
2．腐食の電気化学……多田　英司　11・9
Ⅱ．環境の腐食作用
1．大気……篠原　　正　11・16
2．海水……幸　　英昭　11・19
3．淡水……藤井　哲雄　11・22
4．温水……斎田　知明　11・26
5．微生物……伊藤　公夫　11・29
6．酸・アルカリ……大津　孝夫　11・33
Ⅲ．耐食材料
1．耐候性鋼……三浦　進一　11・36
2．表面処理鋼板……辻村太佳夫　11・39
3．フェライト系ステンレス鋼…石井　知洋　11・43
4．オーステナイト系ステンレス鋼
……小林　　裕　11・47
5．マルテンサイト系ステンレス鋼
……髙橋　伸幸　11・50
6．二相ステンレス鋼……田所　　裕　11・53
Ⅳ．会員メーカーの特徴ある耐食材料
……11・57
日立金属㈱

【業界の動き】……毎号掲載

【特殊鋼統計資料】
▲特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別生産の推移……毎号掲載
▲特殊鋼鋼材の鋼種別販売（商社＋問屋）
の推移（同業者＋消費者向け）……毎号掲載
▲特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別メーカー在庫の
推移……毎号掲載
▲特殊鋼鋼材の流通在庫の推移（商社＋問屋）…. 毎号掲載
▲特殊鋼鋼材の輸出入推移……毎号掲載
▲関連産業指標推移……毎号掲載
▲特殊鋼需給統計総括表……毎号掲載

【倶楽部だより】……毎号掲載

【特殊鋼倶楽部の動き】
…… 1・59、3・53、5・68、7・53、9・58

特殊鋼最終消費需要の変遷……5・53

◇お知らせ
お詫びと訂正……7・57
関西高機能金属展に特殊鋼倶楽部として初出展…… 9・59
例年通り、高機能金属展に特殊鋼倶楽部として出展…11・67

【会員会社一覧】……毎号掲載