研 究

PSH-MIM 法によって作製された多孔質ステンレス鋼の電気化学的特性

砂田 聡^{☆1}, 山田 拓生^{☆2}, 田中 茂雄^{☆3}, 布村 紀男^{☆4}, 真島 一彦^{☆1}^{☆1} 富山大学大学院理工学研究部 ナノ・新機能材料学域 ナノマテリアル・システムデザイン学系, 〒930-8555 富山市五福 3190.^{☆2} 富山大学大学院理工学研究科大学院生, [(現)日本金属工業(株), 〒163-0470 新宿区西新宿 2-1-1].^{☆3} 太盛工業(株), 〒572-0073 寝屋川市池田北町 26-1.^{☆4} 富山大学総合情報基盤センター, 〒930-8555 富山市五福 3190.

Electrochemical Characteristics of Dissolution for Stainless Steel Produced by PSH-MIM Process

Satoshi Sunada^{☆1}, Takuo Yamada^{☆2}, Shigeo Tanaka^{☆3}, Norio Nunomura^{☆4} and Kazuhiko Majima^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆2} Graduate Student, University of Toyama, [Present Address: Nippon Metal Industry CO., LTD., 2-1-1 Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-0470, Japan].^{☆3} Taisei Kogyo CO., LTD., 26-1 Ikeda-kitamachi, Neyagawa 572-0073, Japan.^{☆4} Information Technology Center, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

Received January 19, 2009

SYNOPSIS

Metal injection molding (MIM), one of the powder metallurgy processes, has attracted considerable interest because of the advantage of better formability to fabricate complex shape products without machining and welding. In this experiment, the specimens prepared by the conventional MIM process and the powder space holder-metal injection molding process (PSH-MIM process) were used, and their corrosion behaviors were investigated through the electrochemical procedures such as potentiodynamic polarization curve measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the coulostat method. The porous specimen prepared by PSH-MIM process was corroded more easily than the one prepared by the conventional MIM process. This is because the PSH-MIM specimen has the greater surface area than the conventional specimen. The EIS and the coulostat measurement methods were confirmed to be quite effective for the measurement of corrosion behavior of the porous materials.

KEY WORDS

Stainless steel, powder space holder-metal injection molding, electrochemical impedance spectroscopy, coulostat method

1 緒 言

一般溶製 (Ingot Material, 以下 I/M と略記する) 法にて製造されるステンレス鋼は大半が板材, 線材, 管材で製造されているため, 複雑な形状をしている自動車部品にそのまま用いることが困難である。そこで複雑形状に適合するために I/M 材に代わり粉末冶金法を利用して部品を製造する方法が普及している。焼結体の製造方法としては常温で金型に入れた粉末を上下パンチ棒で圧縮成型し, 型から外して焼結させる通常成型 (Powder Metallurgy, 以下 P/M と略記する) 法, 粉末をスラリー状にして圧力をかけて型に射出成形し, 型から外して焼結する MIM 法 (Metal Injection Molding) などさまざまである。この中で特に MIM 法で製造された焼結体は機械的な性質が I/M 材に非常に近いことが報告されている^{1,2)}。また著者

ら³⁻⁶⁾は過去に P/M や MIM 法により作製されたステンレス鋼の耐食性に関する報告をしてきた。これらの結果より MIM 法により作製されたステンレス鋼の耐食性は I/M 材に近いことが明らかとなった。

一方, 近年では既存の金属材料を多孔質化することにより, 付加価値の高い機能性材料を開発する研究が盛んに行われるようになり, 新たな材料として注目されている。パウダースペースホルダー MIM (Powder Space Holder MIM, 以下 PSH-MIM と略記する) 法は, 従来の MIM 法を応用し, 金属粉末とバインダーから構成される MIM 原料に気孔形成材を添加し, 成形・脱脂・焼結により金属製多孔質材料の作製を可能にした技術である。この技術によって作製された多孔質構造を有するポーラス金属は, 軽量で, 大きい比強度・断熱性・防音・

防振特性を持つために建材用断熱・防音材や金属フィルター、衝撃吸収材料、熱交換材料への利用が期待されている。しかし製造されてから歴史は浅く、多孔質材の耐食性に関する研究は少ないのが現状である。

そこで本研究では、平均気孔径・気孔率の異なるPSH-MIM法で作製されたSUS316L鋼および気孔を有さないMIM法で作製されたSUS316L鋼を使用し、 H_2SO_4 水溶液中における腐食特性を電気化学的な方法を用いて測定し、多孔質ステンレス鋼の基本的な腐食挙動を明らかにすることを目的にした。

2 実験方法

2.1 試料の作製

PSH-MIM法によって作製された試料の基本的な腐食挙動を調べるために本実験で使用した試料は、気孔径・気孔率の異なる2種の多孔質SUS316L鋼である。各試料の平均気孔径および気孔率をTable 1に示した。ここで本実験に使用した試料は、球状の気孔が連続している気孔構造であるために、Fig.1に示すように気孔同士のつなぎ目の径を気孔径として定義し、その値を測定した。これらの試料は以後、気孔径の大きいほうからSample A, Sample Bと記す。また比較材料としてMIM法で作製されたSUS316L鋼を用意した。試料は、いずれも厚さ3 mmの板状で10 mm×15 mmの形状である。

これらの試料に関し前処理として、気孔を有さないMIM材は試料表面を#80番から#2000番までの耐水エメリー紙を用いて湿式研磨し、アルコール洗浄後、アセトン中で300 s間超音波洗浄を行った。その後、試料をホルダーに装着し、反応面積(1×10^{-4}) m^2 を残してシリコンラバーを塗布し、絶縁した。一方多孔質な構造を持つPSH-MIM材は、湿式研磨せず

に超音波洗浄を行った後、MIM材と同様な形状のシール方法で試料面を残し、シリコンゴムで絶縁した。これらの試料を電気化学的測定に用いた。

2.2 分極曲線測定

PSH-MIM法により作製されたSUS316L鋼のカソード反応およびアノード反応の基本的な腐食特性を調べるために分極曲線を測定した。用いた試験装置図をFig.2に示した。本測定システムは恒温槽中にアノード室とカソード室からなる $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のH型電解槽、中間槽、 Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) 照合電極をブリッジ、塩橋でつなぐことによって構成されている。試料電極、白金電極、および照合電極はポテンシostatに接続し、さらにポテンシostatをパーソナルコンピュータに接続することで実験結果を自動記録するようにした。なお、本論文の電位は全て Ag/AgCl 照合電極を基準に示した。

試験水溶液には $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。試験前にあらかじめ298 Kに保持しながら純窒素ガスで十分に脱酸素した。この電極を試験溶液に1.8 ks間浸漬した後、ポテンシostatおよび付属のコンピュータで -0.8 V から 1.2 V まで掃引速度 $0.5 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で掃引し電流密度を記録した。

2.3 試料表面の組織観察

分極曲線測定終了後、試料の腐食形態を調べるために走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microanalysis: 以降SEMと略記する)を用いて腐食表面の観察を行った。分極曲線測定終了後、試料を純水、アセトンを用いて超音波洗浄し、真空デシケータ内で乾燥させ、SEMを用いて腐食表面の金属組織観察を行った。また腐食前の試料も同様に処理を行い観察し、腐食前後で比較を行った。

2.4 電気化学インピーダンス測定

電極界面の等価回路をシミュレートし、律速過程の解析や腐食のメカニズム等の解析に電気化学インピーダンス分光法(Electrochemical Impedance Spectroscopy: 以降EIS法と略記する)がしばしば用いられている⁷⁾。この方法により電極界面における諸現象を電氣的な等価回路にシミュレートし、等価回路を構成するパラメータの値を決定することができる。

Table 1 Pore size and porosity of specimens used in this experiment.

	Specimen	pore size	porosity
Sample A	Porous-SUS316L	12 μm	64%
Sample B	Porous-SUS316L	1.5 μm	50%

Fig.1 Schematic microstructure of Type 316 stainless steels produced by PSH-MIM process.

Fig.2 Schematic diagram of apparatus for the measurement of the potentiodynamic polarization curve.

Fig.3 Schematic diagram of apparatus for the measurement of the Coulostat.

試験溶液には $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。試験溶液は、上述した同様の方法で脱酸素を施し、温度を 298 K に保った。試験開始前に予め電極を 1.8 ks 間保持した後、自然浸漬電位を測定した。このときの自然浸漬電位で電位を規制し、振幅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ V}$ の交流電圧を重ねた。交流電圧の周波数を 100 kHz から 1 mHz まで、周波数が 0.1 倍変化する間に 5 点インピーダンスを測定した。得られたインピーダンスの実部ならびに虚部の値を複素平面上に描いた。この場合、虚部のマイナスが第1象限と第2象限になるように描いた。測定値として描かれた複素平面上のインピーダンス軌跡を後述する解析法により解析し、電極界面の情報を示すパラメータをコンピュータでシミュレートし、決定した。

2.5 クーロスタット法による測定

クーロスタット法は、Sato ら⁸⁾ によってその有効性が示され、電気化学インピーダンス測定法と同時に、電気二重層容量、電荷移動抵抗、時定数を求めることができる方法の1つである。電極溶液界面の電気二重層容量に充電し、その電極界面反応による放電特性から、分極抵抗、電気二重層容量および時定数を求めた。Fig.3はその装置模式図である。装置に設けたコンデンサに貯えた電荷を試料金属に瞬時に移動させ、その電位を平衡状態から高電位側に 30 から 50 mV 変化させる。その後、与えられた電荷は電極面で進行する腐食反応によって消費され、それに伴って高電位側に移行していた電位は元の電位に戻る。この過程を電位-時間曲線として測定し、

その減衰特性から、分極抵抗、電気二重層容量および時定数を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 分極曲線測定

PSH-MIM法により作製されたSUS316L鋼のカソード領域およびアノード領域の基本的な腐食特性を調べるために分極曲線を測定した。Fig.4には本報の基準にしている気孔を有さないMIM法で作製されたSUS316L鋼の分極曲線測定の結果および多孔質な構造を持つPSH-MIM法により作製された気孔径・気孔率の異なる2種のSUS316L鋼の分極曲線の結果を一括して示した。縦軸はAg/AgCl (3.33 kmol・m⁻³ KCl) 電極基準の電位を示しており、横軸は各電位における電流密度を対数で示している。

本実験で用いた全ての試料において-0.80 Vから-0.30 Vまでカソード領域、-0.30 Vから-0.25 Vまで活性領域、-0.25 Vから1.00 Vまで不動態領域、1.00 Vから1.20 Vまで過不動態領域のある典型的なステンレス鋼の分極曲線を示した。各試料の電流方向が逆転する腐食電位は、MIM法で作製された

Fig.4 Polarization curves of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process in the solution of 0.5 kmol・m⁻³ H₂SO₄ at 298 K.

Fig.5 Corrosion current density and Passivation current density of Type 316 stainless steel in the solution of 0.5 kmol・m⁻³ H₂SO₄ at 298 K.

試料では-0.285 V, Sample A では-0.305 V, Sample B では-0.305 Vであり、気孔径・気孔率により腐食電位が高低する傾向は見られず、-0.285 Vから-0.305 Vの狭い電位範囲にその値を示した。また全ての試料でカソード領域の電位-0.400 Vから-0.500 Vまでの電位範囲において、水素発生型の還元反応を示す典型的なターフェル勾配を示した。各試料のターフェル勾配は、MIM法で作製された試料では-0.060 V/decade, Sample A では-0.070 V/decade, Sample B では-0.060 V/decadeであり、3種の試料ともにほぼ同じ勾配を示した。これらのターフェル勾配がほぼ等しいことから反応機構がほぼ同一と考えられ⁹⁾、カソード領域ではいずれの試料においても、H₂発生型のカソード反応が同じ反応機構で起こっているものと考えられる。一方、ターフェル外挿法¹⁰⁾を用いて自然浸漬時の腐食速度を表すパラメータである腐食電流密度 i_{corr} および不動態領域の+0.40 Vにおける腐食速度を表すパラメータである不動態維持電流密度 i_p を算出したところ、気孔径・気孔率の違いによって大きな差が生じた。そこでFig.5には各試料の腐食電流密度 i_{corr} および各試料の不動態維持電流密度 i_p を棒グラフにして示した。自然浸漬時の腐食速度を表すパラメータである腐食電流密度 i_{corr} は、MIM法で作製された試料では0.195 A・m⁻², Sample A では14.1 A・m⁻², Sample B では19.8 A・m⁻²であった。この結果からMIM材を基準に多孔質材を比較したところ、Sample A では72倍に増加し、Sample B では102倍に増加した。一方、不動態領域の+0.40 Vにおける不動態電流密度 i_p は、MIM法で作製された試料では0.0288 A・m⁻², Sample A では1.14 A・m⁻², Sample B では11.2 A・m⁻²であった。この結果からも同様にMIM材を基準に多孔質材を比較したところ、Sample A では40倍に増加し、Sample B では388倍に増加した。以上のように気孔径・気孔率の異なる試料における、腐食電流密度 i_{corr} と不動態維持電流密度 i_p の大きな差は、MIM材に対して見かけ上(1×10⁻⁴) m²に面積を規制した多孔質材での実表面積の差が大きく関係しているものと考えられる。

3.2 試料表面の組織観察

多孔質材の表面積の大きさが、腐食電流密度 i_{corr} と不動態維持電流密度 i_p を決定していると考えられるため、試料表面を SEM で観察をした。

Fig.6には各試料の分極曲線測定前後における試料表面の組織写真を示した。Fig.6の左側に示した腐食前の MIM 材は気孔を有さないのに対し、多孔質材は特有の網目状の組織が観察される。また気孔径の違いによっても組織が大きく異なることを示している。一方Fig.6の右側に示した腐食後は、MIM 材はわずかに空隙が腐食するのに対し、多孔質材は網目状の組織が全体的に細くなっている。これは溶液が試料内部まで染み渡り、試料全体で腐食が進行しているためだと考えられる。この結果からも、PSH-MIM 材は MIM 材に対し組織が多孔質であり、溶液が試料内部まで浸透し全体的に腐食が進行するものと考えられる。

3.3 電気化学インピーダンス測定

分極曲線で求まる腐食電流密度 i_{corr} をさらに詳細に検討するため、EIS 法による測定を行った。この EIS 法による測定は電極界面の現象を電氣的な等価回路にシミュレートし、律速過程の解析や腐食のメカニズム等の解析にしばしば用いられている¹¹⁾。本実験では EIS 法を利用して電極界面の情報を電氣的等価回路に置き換え、その等価回路を構成するパラメータの値を求めた。

Fig.7には本実験で用いた試料の自然浸漬電位 E_{corr} におけるインピーダンス線図を示した。3つの試料ともに 100 kHz を含む高周波数領域にて電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_{dl} から構成される容量性半円を示した後、低周波領域にて第二の容量性半円を示した。この第二の容量性半円は、拡散過程を表す軌跡¹²⁾の一部あるいは皮膜形成に関する軌跡と報告されている。そこでこれらのどちらかを確かめるために、拡

Fig.6 SEM micrographs of the surfaces section for the specimens before and after the potentiodynamic polarization curve measurement in the solution of $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K.

Fig.7 Impedance diagrams of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process under natural electrode potential.

Fig.8 Impedance diagrams of Type 316 stainless steels produced by PSH-MIM process under natural electrode potential, (a) quiescent solution and (b) stirred solution.

散過程に影響を及ぼす攪拌溶液中でのEIS法による測定を行った。Fig.8にはSample Bの自然浸漬電位 E_{corr} におけるインピーダンス線図を示した。Fig.8(a)が静止溶液中のインピーダンス線図を、Fig.8(b)が攪拌溶液中のインピーダンス線図を示している。これらの結果から攪拌の有無によらず低周波領域での第二の容量性半円は実験誤差範囲内で差異はほとんど見られなかった。従って低周波領域での第二の容量性半円は皮膜形成に関するインピーダンス軌跡であると考えられる。

Fig.7に示したような電荷移動過程における中間吸着体反応

を伴うインピーダンス軌跡は杉本ら^{11,13,14)}Epelboin¹⁵⁻¹⁷⁾らArmstrongら¹⁸⁻²⁰⁾、Keddamら²¹⁻²³⁾、原ら²⁴⁾、板垣ら²⁵⁾によって導出されている。著者らはこれらを参考にしてすでに理論式である(1)式を導出している⁷⁾。そこで、この(1)式のインピーダンスと測定で得られるインピーダンス軌跡が一致するように各々のパラメータの値を試行錯誤法により決定した。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + (j\omega\tau_0)^\gamma}{R_{ct}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i(1 + j\omega\tau_i)} \quad (1)$$

ここで Z は電極インピーダンス, R_{ct} は電荷移動抵抗, C_{dl} は電気二重層容量, j は虚数単位, ω は規制電位に重畳する交流成分の角周波数, γ は $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内で変化する電極面の粗さ²⁴⁾に起因する補正パラメータ, τ_0 は時定数であり, R_{ct} と C_{dl} の積で算出される. また, R_i および τ_i は, 高周波数領域にて電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_{dl} から構成される容量性半円より低い周波数で示される複数の緩和過程を示す抵抗および時定数パラメータである⁷⁾. 上記の方法で各時点における電極インピーダンス軌跡からパラメータ R_{ct} を決定した.

Fig.9には(1)式を用いて算出した各試料の電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_{dl} を示した. 各試料の R_{ct} はMIM材では $526 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, Sample Aでは $10.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, Sample Bでは $4.75 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ であった. この結果からも同様にMIM材を基準に多孔質材を比較したところ, Sample Aでは1/49倍

に減少し, Sample Bでは1/111倍に減少した. 一方, 各試料の C_{dl} はMIM材では $120 \mu F \cdot m^{-2}$, Sample Aでは $372 \mu F \cdot m^{-2}$, Sample Bでは $13330 \mu F \cdot m^{-2}$ を示した. この結果からも同様にMIM材を基準に多孔質材を比較したところ, Sample Aでは31倍に増加し, Sample Bでは111倍に増加した. 必ずしも厳密ではないが, Sample AおよびSample Bともに R_{ct} の減少分が C_{dl} の増加分となっている. このことより, Sample AおよびSample Bともに反応面積の増加により, R_{ct} の減少と C_{dl} の増加にほぼ定量的に対応しているものと考えられる.

そこで, 電極インピーダンス測定より得られた R_{ct} の逆数の値 R_{ct}^{-1} とFig.4で得られた I_{corr} の値を比較しFig.10に示した. これまでと同様にMIM材を基準に多孔質材を比較した結果, Sample Aでは分極曲線の場合が72倍であるのに対し, 電極インピーダンス測定の場合は49倍であった. 一方, Sample B

Fig.9 Charge transfer resistance R_{ct} and Electric double layer capacitance C_{dl} of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

Fig.10 Corrosion current density I_{corr} and Reciprocal of charge transfer resistance R_{ct}^{-1} of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

では分極曲線の場合が102倍であるのに対し、インピーダンス測定の場合が110倍であった。以上の結果から分極曲線の結果とインピーダンス測定の結果はほぼ類似した傾向を示し、反応面積の増加による腐食速度の増加が考えられる。

次に Sample A および Sample B が面積の増加による腐食速度の増加を確認するため、Fig.11に各試料の τ_0 の値を示した。 τ_0 は、上述のように電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_{dl} の積であり、面積の大きさに依存しないパラメータである。MIM材では0.0634 s, Sample A では0.0400 s, Sample B では0.0633 sを示した。従ってMIM材と多孔質材では、ほぼ同等の値が得られた。以上のことから活性態領域において、電極インピーダンス測定で得られた電荷移動抵抗 R_{ct} は表面積の違いにのみ依存していると考えられる。

3.4 クーロスタット法による測定

これまでの結果を検討するために、電極インピーダンスに

Fig.11 Time constant τ_0 of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

相当する方法としてクーロスタット法⁸⁾を用い、比較を行った。Fig.12には、この測定より得られるパラメータである分極抵抗 R_p および電気二重層容量 C_d を求めるための模式図を示した。水中で平衡状態にある試料金属に、その電位が正または負に微小(<10 mV)変化する程度、瞬時に任意の電荷を与えると、一旦生じた過電圧は指数関数的に減衰する。この減衰曲線の接線と(2)式、(3)式からパラメータである分極抵抗 R_p および電気二重層容量 C_d の導出を行った。

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - t/2.303 C_d R_p \quad (2)$$

$$Q = C_d \eta_0 \quad (3)$$

ここで η_t は過電圧、 η_0 は電荷を与えた直後の過電圧、 t は測定時間、 Q は試料電極に与えた電荷量である。

Fig.13には上記の方法を用いて算出した各試料の分極抵抗 R_p および電気二重層容量 C_d を示す。各試料の R_p はMIM材では $1722 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, Sample A では $44.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, Sample B では $23.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ を示した。この結果からも同様にMIM材を基準に多孔質材を比較したところ、Sample Aでは1/39倍に減少し、Sample Bでは1/74倍に減少している。一方、各試料

Fig.12 Schematic diagram of the measurement of the Coulostat.

Fig.13 Polarization resistance R_p and Electric double layer capacitance C_d of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

の C_{dl} は MIM 材の場合 $63.3 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample A では $1685 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample B では $4153 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した. この結果からも同様に MIM 材を基準に多孔質材を比較したところ, Sample A では 27 倍に増加し, Sample B では 66 倍に増加した. これら各パラメータの結果は, Fig.9 に示した電極インピーダンスの結果と類似した傾向を示している. このことから MIM 材と多孔質材では, クーロスタット法においても電極インピーダンスと類似した結果を確認できた.

そこで, Fig.14 には Fig.9 に示した電極インピーダンス測定より求めた電荷移動抵抗 R_{ct} と, クーロスタット法による測定より求めた分極抵抗 R_p を示した. これまでと同様に MIM 材を基準に多孔質材を比較した結果, Sample A については, インピーダンス測定の結果が 1/49 倍であるのに対し, クーロスタットによる測定の結果が 1/39 倍であった. 一方 Sample B ではインピーダンス測定の結果が 1/111 倍であるのに対し,

クーロスタットによる測定の結果が 1/74 倍であった. 以上の結果からインピーダンス測定の結果とクーロスタット法による測定の結果は, 測定法が異なるため値は若干異なるものの, ほぼ類似した傾向を示していた.

Fig.15 には Fig.9 に示したインピーダンス測定より求めた電気二重層容量 C_{dl} と Fig.13 で得られたクーロスタット法による測定より求めた電気二重層容量 C_d を示した. これまでと同様に MIM 材を基準に多孔質材を比較した結果, Sample A では, 電極インピーダンス測定の結果が 31 倍を示すのに対し, クーロスタットによる測定の結果が 27 倍を示した. 一方 Sample B では電極インピーダンス測定の結果が 111 倍示すのに対し, クーロスタットによる測定の結果が 66 倍を示した. 以上の結果から電極インピーダンス測定の結果とクーロスタット法による測定の結果は, 電気二重層容量についても値は若干異なるものの, ほぼ類似した傾向を示している.

Fig.14 Charge transfer resistance R_{ct} and Polarization resistance R_p of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

Fig.15 Electric double layer capacitance C_{dl} and Electric double layer capacitance C_d of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

Fig.16 Time constant τ_0 of Type 316 stainless steels produced by MIM and PSH-MIM process.

同様に電極インピーダンス測定とクーロスタット法による測定から得られた時定数 τ_0 の結果を Fig.16 に示した。 τ_0 においても測定法の違いにより各試料の値は異なるものの、同じ測定法では各試料で傾向が一致した。以上のことより、クーロスタット法の結果からも R_a は表面積の大きさに依存していることが考えられる。

4 ま と め

本報の主要な結果を要約すると次の通りである。

- (1) ポーラス金属は、組織が多孔質であり、反応面積が大きいため、溶液は試料内部まで浸透し、全体的に腐食が進行する。
- (2) 分極曲線測定、EIS測定、クーロスタット法による測定の結果から、PSH-MIM材はMIM材に比べ見かけの腐食速度が大きい、これは表面積に強く依存している。
- (3) EIS測定およびクーロスタット法の電気化学的測定は、PSH-MIM材の腐食速度を測定する有効な手段である。

文 献

- 1) M. Matsuda and H. Miura: "Application of Heterogeneous Microstructure to Ultrahigh Strengthening Sintered Low Alloy Steels", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000)20-23.
- 2) H. Miura: "Fabrication of High Performance Sintered Materials through PIM", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000)315-319.
- 3) S. Sunada, K. Majima, Y. Miyazaki, and T. Hasegawa: "Evaluation of Pitting Corrosion Behavior of Sintered SUS444 Stainless Steel in MgCl_2 Solution", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004)451-457.
- 4) S. Sunada, K. Majima, and T. Matsuda: "Dissolution Behavior of SUS304 Stainless Steel due to General Corrosion in H_2SO_4 -NaCl Aqueous Solution", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)530-536.
- 5) S. Sunada, K. Majima, S. Ishida, K. Kanno, and Y. Takeda: "Influence of the Manufacturing Process on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 Stainless Steel as Mechanical Structural Material", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)537-543.
- 6) S. Sunada, K. Majima, S. Ishida, K. Kanno, and Y. Takeda: "Influence of Shot Peening on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 and SUS316 Stainless Steel", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)544-550.
- 7) S. Sunada, T. Yamamoto, K. Majima, and N. Nunomura: "Comparison of Corrosion Behavior among I/M, P/M and MIM SUS304 Stainless Steels by Electrochemical Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)551-561.
- 8) K. Kanno, M. Suzuki, and Y. Sato: "An Application of Coulostatic Method for Rapid Evaluation of Metal Corrosion Rate in Solution", J. Electrochem. Soc., 125(1978)1389-1393.
- 9) K. Sugimoto: "Electron Transfer Chemistry of Materials", The Japan Institute of Metals, (2003)123-127.
- 10) E. McCafferty: "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method", Corrosion Science, 47(2005)3202-3215.
- 11) K. Sugimoto and M. Yuki: "Electrochemical Impedance Diagrams of Alloy 600 at Active-Passive Transition Potentials", J. Japan Inst. Metals, 46(1982)1156-1163.
- 12) A. Nishikata, Li zhong Le, and T. Tsuru: "Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy", Japan Society of Corrosion Engineering, (2004)1-10.
- 13) K. Sugimoto: "Fundamental Aspects of Localized Corrosion", J. the Surface Finishing Society of Japan, 32(1981)355-365.

- 14) K. Sugimoto: "Electron Transfer Chemistry of Materials", The Japan Institute of Metals, (2003)134-138.
- 15) I. Epelboin, M. Keddam, and J. C. Lestrade: "Faradaic Impedances and Intermediates in Electrochemical Reactions", Faraday Disc. Chem. Soc., **56**(1974)264-275.
- 16) I. Epelboin and M. Keddam: "Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance", J. Electrochem. Soc., **117**(1970)1052-1056.
- 17) I. Epelboin, M. Keddam, and H. Takenouti: "A Model of the Anodic Behavior of Iron in Sulphuric Acid Medium", Electrochimica Acta, **20**(1975)913-916.
- 18) R.D. Armstrong: "Relaxation Times for Adsorption Coupled with A Homogeneous Reaction in Solution", J. Electroanal. Chem., **22**(1969)49-53.
- 19) R.D. Armstrong and M. Henderson: "Impedance Plane Display of a Reaction with an Adsorbed Intermediate", J. Electroanal. Chem., **39**(1972)81-90.
- 20) R.D. Armstrong and R.E. Firman: "Impedance Plane Display of a Reaction with a Solution Soluble Intermediate", J. Electroanal. Chem., **45**(1973)3-10.
- 21) M. Keddam, O.R. Mattos, and H. Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance I. Experimental Results and Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)257-266.
- 22) M. Keddam, O.R. Mattos, and H. Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance II. Determination of the Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)266-274.
- 23) M. Keddam, J.-F. Lizée, C. Pallotta, and H. Takenouti: "Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium I. Impedance Approach", J. Electrochem. Soc., **131**(1984)2016-2024.
- 24) Y. Hara: "Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy", Japan Society of Corrosion Engineering, (2004) 19-28.
- 25) M. Itagaki and K. Watanabe: "Relation between Adsorption and Electrochemical Impedance in Anodic Dissolution of Metal", DENKI KAGAKU, **65**(1997)758-764.