SUS 304 鋼における Cr 欠乏層による耐食性の劣化

大 串 徹 太 郎*

*日本金属株式会社技術研究所

The Decline of Corrosion Resistance by Cr-depletion Layer in SUS 304 Stainless Steel

Tetsutaro Ogushi*

*Technical Research & Development Laboratories, Nippon Kinzoku Co., Ltd.

When stainless steels are annealed in gas burning furnace to form surface oxide scale enriched in Cr, Cr depletion zone is generated due to the delay of Cr diffusion from matrix to surface. Therefore, insufficient pickling causes a decline of corrosion resistance. In this work, the relation between corrosion resistance and the degree of Cr depletion was studied quantitatively. SUS 304 stainless steel was annealed in siliconit furnace set at 1,150°C, in which exhaust gases generated from the burning of propane were filled up, and immersed in alkaline molten salt (NaOH 80%, NaNO₃ 20%, 450°C, 5 sec), and then immersed in the pickling solution (HF 2%, HNO₃ 7%, 50°C) to etch the Cr-depleted layer for 5, 10, 20, 30, 40 and 50 sec respectively. After pickling, depth-profile of Cr and corrosion resistance against Cl⁻ ion were measured by electrochemical method. Surface Cr concentration and the corrosion resistance increased with increasing pickling time, but etching speed slowed down when it became 16~17%, and the roughness of surface increased to cause the decline of corrosion resistance. Therefore, it is concluded that a pickling time of 35~45 sec is suitable in this work.

1. 緒 言

ステンレス鋼板製造工程では、ガス燃焼炉による焼鈍工程と、その際生じる酸化スケールを酸洗等によって除去する工程とを連続的に行う連続焼鈍酸洗ラインによって、中間焼鈍あるいは最終焼鈍を行う¹⁾。焼鈍工程では鋼表面に Cr の優先酸化した酸化皮膜 (スケール) が生成し、その結果皮膜直下の鋼表面には Cr 欠乏層が生じる。そこでスケール及び Cr 欠乏層を除去するために、一般には NaOH-NaNO₃ 系溶融塩²⁾ による溶融アルカリ塩処理や中性塩電解³⁾、更に硝酸酸などによる酸洗とが行われる。つまりこの工程では、スケールの除去 (脱スケール) のみを行うのでは不十分であり、Cr 欠乏層をも除去して、鋼本来の耐食性あるいは耐酸化性を充分に発揮できるようにすることも極めて重要である。したがって適正な酸洗とは、Cr 欠乏層の除去が完了した時点あるいは耐食性、耐酸化性が充分に回復した時点をもって終了するわけであるが、従来この時点を選定する

速に検出する方法はなかった⁴⁾。また Cr 欠乏層の除去が不完全な時に、耐食性がどの程度劣化するのかを検討した報告も見られない。

そこで本報告では、SUS 304 冷間圧延材を用いて実験室的に焼鈍及び溶融アルカリ塩処理を行い、段階的に酸洗を行って Cr 欠乏層を順次除去し、このときの耐食性の変化を前報^{5), 6)} のごとく極低塩素イオン濃度溶液 (Cl⁻: 10⁻² g·dm⁻³) 中での陽分極曲線によって評価し、また鋼表面の Cr 欠乏状態を、電極電位を過不動態域に固定したときの電流密度 ($I_{t,p}$)-通電量 (Q) 曲線の $I_{t,p}$ を Cr 濃度に、 Q を深さ方向の距離に換算するという方法^{7), 8)} によって測定し、Cr 欠乏層による耐食性の劣化の様子及び適正な酸洗条件について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材及び実験室的焼鈍酸洗処理

供試材は冷間圧延状態の SUS 304 (C: 0.07%, Si: 0.57%, Mn: 1.07%, P: 0.026%, S: 0.006%, Ni: 8.52%, Cr: 18.15%, 厚み 0.5 mm) とし、これを 5

* 〒174 東京都板橋区舟渡 4 丁目 10-1 (10-1, Funato 4-chome, Itabashi-ku, Tokyo, 174 Japan)

×12 cm に押し切り切断して試験片とした。この試験片を、プロパン燃焼廃ガスを吹き込んでいる 1,150°C に設定したマッフルタイプのシリコニット炉に入れて焼鈍を行った。この時の昇温カーブは Fig. 1 のようになり、昇温に約 40 秒を要し、1,150°C 近傍での保持時間を 50 秒とした。炉内の酸素濃度はプロパンガスの燃焼空気比を変化させて 3.5~4.5% とし、オルザット分析器によって随時チェックした。次に 450°C に設定した熔融アルカリ塩 (NaOH 80%, NaNO₃ 20%) 中に焼鈍後の試験片を 5 秒浸漬して熔融アルカリ塩処理を行い、水洗後 50°C に設定した硝酸溶液 (HF 2%, HNO₃ 7%) 中に、5, 10, 20, 30, 40, 50 秒浸漬して段階的に酸洗を行い、順次 Cr 欠乏層の除去を行った。

Fig. 1 Temperature-time curve of specimen (SUS 304, 0.5 mm ϕ) which was put into the siliconit furnace set at 1,150°C, in which exhaust gases generated from the burning of propane were filled up.

2.2 Cr 欠乏層及び耐食性の測定

Cr 欠乏層の測定は、次のような電気化学的方法^{7),8)}によって行った。すなわち、酸洗後の試験片を 1.5×5 cm に押し切り切断し、JIS G 0579 Fig. 3 a に示されているアクリルホルダー内にバイトンパッキング (弗素ゴム板) とともに入れ、裏面からアクリルビスで押えて、接液面積 1.0 cm² の電極とした。これを 10% H₃PO₄ (50°C) 中に浸漬し、電極電位を直ちに +1.40 V (SCE) (過不働態域) に設定して電流密度 $I_{t,p}$ (mA·cm⁻²)-通電量 Q (C·cm⁻²) 曲線を測定し、Fig. 2 に示す検量線から $I_{t,p}$ を Cr 濃度に、また Fig. 4 に示すように Q を深さ方向の距離に換算した。また、耐食性は、極低塩素イオン濃度溶液 (Cl⁻: 10⁻² g·dm⁻³) 中に前述のアクリルホルダー電極を浸漬し、自然電極電位が安定後直ちに電位送り速度 30 min·V⁻¹ で陽分極を開始し、10 μ A·cm⁻² に対応する電位のうち最も貴なものを

Fig. 2 Relation between Cr concentration (wt%) and steady current density ($I_{t,p}$: mA·cm⁻²) at 1.40V (SCE) in the naturally aerated 10% H₃PO₄ solution at 50°C.

V_{10} とし、この電位の卑貴をもって評価した。なお、この V_{10} には、耐さび性と極めて良好な相関のあることが確認されている^{5),6)}。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼鈍材の Cr 欠乏層

焼鈍後の試験片表面のスケールを、母材部を極力研磨しないように注意しながら 1000# エメリー紙による湿式手研磨で除去した後 $I_{t,p}$ - Q 曲線を測定したところ Fig. 3 のようになった。これより求めた深さ方向 Cr 濃度分布の実測値を Fig. 4 にプロットで示す。最表面の Cr 濃度は 13.5% まで減少し、約 2 μ m の Cr 欠乏層

Fig. 3 $I_{t,p}$ - Q curve of Cr-depleted SUS 304 at 1.40V (SCE) in the naturally aerated 10% H₃PO₄ solution at 50°C. Surface Cr was depleted by oxidation in the siliconit furnace at 1,150°C for 50 sec, and the oxide film was removed by careful polishing on wet emery paper (No. 1,000).

Fig. 4 Experimental (points) and theoretical (line) depth-profile of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in the siliconit furnace at 1,150°C for 50 sec. The best fit value of D and α are $9.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $4.1 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively.

が生じていることになる。

この Cr 濃度分布状態を蒸発モデルによって解析した。オーステナイト系鋼では鋼中 Cr の相互拡散が酸化反応の律速段階となることが多く、酸化反応を Cr の蒸発現象に置き換えて考え、次の式によって解析した。

$$C_x/C_b = \text{erf} \{x/(2\sqrt{Dt})\} + \exp \{(\alpha x)/D + (\alpha^2 t)/D\} \times [1 - \text{erf} \{x/(2\sqrt{Dt}) + \alpha\sqrt{t/D}\}] \dots (1)$$

C_x : 深さ x での Cr 濃度 [%]

C_b : 母材部の Cr 濃度 [%]

x : 深さ方向の距離 [cm]

D : 鋼中の相互拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

t : 時間 [s]

α : Cr の境界移動係数 [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

マイコンによるシミュレーションによって、(1) 式と実測プロットとが最もよく一致する D と α を求めたところ、各 $9.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 及び $4.1 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。SUS 304 の D については Stawström ら⁹⁾ によって (2) 式が求められている。

$$D = 0.08 \times \exp(-58,500/RT) \dots (2)$$

(2) 式に $T = 1,150 + 273 \text{ [K]}$ を代入すると $D_{\text{cal}} = 8.27 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となり、マイコンによるシミュレーションから求めた値とほぼ一致した。実測された D は深さ約 $2 \mu\text{m}$ までの表層部での値であり、この値が D_{cal} より大きい傾向にあるのは、鋼表面には内部よりも転位などの格子欠陥が多く、そのため表面近傍の相互拡散係数は母材内部におけるより大きくなることによると考えられる¹⁰⁾。

3.2 段階的酸洗による耐食性の変化

Fig. 4 に示すような Cr 欠乏層の生じた焼鈍材を熔融アルカリ塩 (NaOH 80%, NaNO_3 20%, 450°C) 中に 5 秒浸漬した後水洗し、更に硝酸溶液 (HF 2%, HNO_3 7%, 50°C) 中に 5, 10, 20, 30, 40, 50 秒浸漬して段階的な酸洗を行い、Cr 欠乏層を順次除去した後、これらの試験片の深さ方向 Cr 濃度分布を測定したところ Fig. 5 のようになった。つまり酸洗 5 秒 (曲線 1) では表面の茶褐色皮膜の除去は完了するが、その Cr 濃度分布曲線は Fig. 4 の焼鈍材におけるものと差がなく、Cr 欠乏層の除去はほとんど行われていない。酸洗時間が 10, 20 秒と長くなるにつれて Cr 欠乏層の除去は進行するが、30 秒浸漬して表面 Cr 濃度が 16% 程度になると母材の耐酸性が向上するのでエッチング速度が減少し、50 秒酸洗後にも表面 Cr 濃度は 16.7% であり、 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の Cr 欠乏層が残ると測定された。

Fig. 5 Experimental depth-profile of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304. Surface Cr was depleted by annealing in the siliconit furnace (1,150°C, 50 sec), and the specimens were immersed in the alkaline molten salt (NaOH 80%, NaNO_3 20%, 5 sec), and then immersed in the pickling solution (HF 2%, HNO_3 7%, 50°C) to etch the Cr-depleted surface layer for (1) 5 sec, (2) 10 sec, (3) 20 sec, (4) 30 sec, (5) 40 sec and (6) 50 sec respectively before the measurement.

これらの段階的酸洗を施した試験片を極低塩素イオン濃度溶液 (Cl^- : $10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 50°C, 大気開放) 中に浸漬して陽分極曲線を測定し、耐食性の評価を行った。その代表例を Fig. 6 に示す。5 秒酸洗材では 0.68 V (Ag/AgCl) 付近で電流密度が急激に上昇し、 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ に対応する電位 (V_{10}) は 0.73 V となったが、40 秒酸洗材では 0.82 V になって電流密度が急激に上昇し、 V_{10}

は 0.98 V となり、酸洗時間により陽分極挙動に差が生じた。Fig. 7 には酸浸漬時間による V_{10} の変化の様子を示す。浸漬時間 40 秒まで V_{10} は貴方向へシフトしていくが、30 秒以上ではそのシフト幅は狭く、50 秒ではむしろ卑側にシフトする傾向が見られる。これは、いわゆるオーバーエッチングによって粒界侵食等が進行しすぎて表面の凹凸が激しくなるため、表面 Cr 濃度が 16.3% (40 秒浸漬) から 16.7% (50 秒浸漬) へと若干上昇したにもかかわらず、すき間腐食が起りやすくなったために V_{10} が卑側にシフトしたためと考えられる。すなわち、酸洗においては、浸漬時間が長くなるにつれて Cr 欠乏層の除去が進行し、この点は耐食性向上に寄与するが、粒界侵食による表面の凹凸が激しくなり、この点は耐食性に悪影響を与えるので、酸洗時間には最適な範囲があると考えられ、本実験の酸洗条件では 35~45 秒が最適であることが分かった。

Fig. 6 Anodic polarization curves of Cr-depleted SUS 304 in the naturally aerated 10^{-2} g·dm $^{-3}$ NaCl solution at 50°C, which was pickled for 5 sec and 40 sec in the pickling solution (HF 2%, HNO $_3$ 7%, 50°C).

Fig. 7 Relation between the pickling time and the most positive potential (V_{10}) corresponding to $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ in the naturally aerated 10^{-2} g·dm $^{-3}$ NaCl solution at 50°C.

Fig. 8 には表面 Cr 濃度 ($C_{Cr^{(s)}}$) による V_{10} の変化の様子を示す。 $C_{Cr^{(s)}}$ が 13.6% の時 V_{10} は 0.76 V (平均) であるが、16.3% になると 0.96 V まで上昇する。この V_{10} には、大気暴露試験における耐さび性と良好な相関のあることが確認されており^{5), 6)}、かなりマイルドな環境下での 3 年間の暴露試験で発生したさびを JIS D 0201 法でレーティングしたときには、 $V_{10}=0.76$ V はレーティングナンバー 6.0 に、また $V_{10}=0.96$ V はほぼ 7.0 に対応した。

Fig. 8 Relation between the surface Cr concentration and V_{10} of Cr-depleted SUS 304.

4. まとめ

ステンレス鋼の焼鈍工程では鋼表面に Cr の濃化した酸化スケールが生成して Cr 欠乏層が生じ、酸洗が不十分な時には耐食性の劣化が起こる。そこで本報告では、SUS 304 冷間圧延材に実験室的な焼鈍を施し、段階的な酸洗を行って Cr 欠乏層を順次除去した後、電気化学的に深さ方向 Cr 濃度分布状態及び耐食性の変化を測定し、Cr 欠乏層による耐食性の劣化の様子を明らかにした。結果の要約は以下のとおりである。

1) プロパン燃焼廃ガス (酸素濃度 3.5~4.5%) 中、1,150°C に 50 秒保持した SUS 304 の深さ方向 Cr 濃度分布を電気化学的に測定したところ、最表面の Cr 濃度 ($C_{Cr^{(s)}}$) は 13.5% まで減少し、約 2 μm の Cr 欠乏層が生成していると測定された。この結果を蒸発モデルによって解析し、相互拡散係数 D を求めたところ、妥当な結果が得られた。

2) このような Cr 欠乏層を有する焼鈍材を熔融アルカリ塩 (NaOH 80%, NaNO $_3$ 20%, 450°C) 中に 5 秒浸漬した後水洗し、更に硝酸溶液 (HF 2%, HNO $_3$ 7%, 50°C) 中で段階的な酸洗を行い、Cr 欠乏層を順次除去した後深さ方向 Cr 濃度分布を測定した。その結果、 $C_{Cr^{(s)}}$ が 16% 以上になるとエッチング速度が減少

し、50 秒酸洗後にも $C_{Cr}^{(s)}$ は 16.7% であり、0.7~0.8 μm の Cr 欠乏層が残ると測定された。

3) 段階的に酸洗を施した試験片の耐食性を、極低塩素イオン濃度溶液 ($\text{Cl}^-: 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中での陽分極曲線により評価したところ、酸洗時間に対して耐食性に極大値のあることが分かった。つまり酸洗時間とともに $C_{Cr}^{(s)}$ は増加するが 16~17% 程度で飽和し、鋼表面の凹凸が粒界侵食によって激しくなるため、酸洗時間は、本実験の酸洗条件では、35~45 秒が最適であることが分かった。

(Received October 6, 1984)

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会編：鋼材製造法，p. 149，地人書館

- (1976).
- 2) 日戸 元，内藤浩光：日本金属学会会報，**16**，765 (1977).
- 3) 奉 和 宣，山口輝雄，丹野和夫，古谷保正：日立評論，**58**，695 (1976).
- 4) 小森正祐，井上裕夫，須永寿夫：鉄と鋼，**58**，No. 11，'72-S598 (1972).
- 5) 大串徹太郎：特開 昭 58-103657 (1983).
- 6) 大串徹太郎：防食技術，**34**，437 (1985).
- 7) T. Ogushi: *Boshoku Gijutsu*, **32**, 163 (1983).
- 8) T. Ogushi: *Boshoku Gijutsu*, **33**, 203 (1984).
- 9) C. Stawström & M. Hillert: *JISI*, **207**, 77 (1969).
- 10) A. F. Smith & R. Hales: *Werks. u. korr.*, **28**, 405 (1978).