アスコルビン酸水溶液中でのオーステナイトステンレス鋼 の耐食性に及ぼす介在物及び酸洗の影響*

滝沢貴久男**, 志水康彦**, 古賀紘司**, 田村今男***

**三洋電機株式会社自動販売機事業部

***京都大学工学部

Effects of Inclusions and Pickling on the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels in Ascorbic Acid Solution*

Kikuo Takizawa**, Yasuhiko Shimizu**, Koji Koga**
and Imao Tamura***

**Vending Machine Division, Sanyo Electric Co., Ltd.

***Faculty of Engineering, Kyoto University

In regard to the austenitic stainless steels, the interrelations among the corrosion resistance, pickling and nonmetallic inclusions such as MnS have been investigated metallographically in solution of L-ascorbic acid ($C_6H_8O_6$) as a food additive by an electrochemical method. In case of SUS 304 and SUS 316 stainless steels containing just a small quantity of MnS, the corrosion potential, E_{corr} , and the critical current density for passivation, i_{crit} , of each specimen were resulted in further noble value and smaller than those of the steels of the same kind containing a large quantity of MnS by pickling in the solution of 12% HNO_3 +1% NH_4F , respectively. That is to say, the pickling inhibits the anodic dissolution reaction in the active region. On the other hand, as for SUS 303 and SUS 304 containing a large quantity of MnS, MnSe or Ca, E_{corr} and i_{crit} were resulted in the value of the most noble and smaller by pickling in 12% HNO_3 solution, respectively. In all of the specimens pickled in the solution of 12% HNO_3 or 12% HNO_3 +1% NH_4F , the pitting potentials, $V_{c'100}$, came to further noble value than those of the specimens pickled in 30% HNO_3 solution, because the surface inclusions such as MnS that act as the starting point of pitting were dissolved by the pickling in the solutions of the two varieties of the former.

1. 緒 言

食品工業用材料として接液部に使用したステンレス鋼が、溶液の環境や材質的要因によって全面腐食、孔食、すきま腐食など種々の形態の腐食を生じ、これらが重金属イオンの溶出や食品の変質の原因となる場合が少なくない。このような腐食に対する環境側要因としては、食品添加物としての酸味料の影響が、また材質側要因としては鋼中介在物組成、主として MnS 組成の影響が大き

いことが明らかになっている^{1)~5)}。さらに、ステンレス鋼は溶接や熱処理などによる熱的加工を受けた場合、あるいは切削、研磨など機械的加工を受けた場合、それぞれ鋼表面に酸化物スケールや研磨粉などいわゆる異物を生じ、このままでは工業製品としての性能を満足しない場合が多い。したがって、このような二次加工を受けたステンレス鋼には、鋼表面の清浄化を目的とした酸洗処理が施されるが、酸洗は、同時に不働態化処理の目的をも有し、耐食性付与の面からも重要な処理である。しかし、酸洗処理後の耐食性は鋼中介在物の存在によっても大きく影響されることが経験的に知られており、両者間の関連性を把握しておくことは実用性の面からみて大切である。

そこで、本研究においては食品酸味料の一つである L-

* 金属表面技術協会第 60 回学術講演大会で発表(愛知県産業貿易館)

** 〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂 160-1 (160-1, Maesuna, Fukiage-cho, Kitaadachi-gun, Saitama, 369-01 Japan)

*** 〒606 京都市左京区吉田本町 (Yoshida-hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan)

アスコルビン酸（ビタミンC、 $C_6H_8O_6$ ）溶液中³⁾でのオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性が酸洗前処理によってどのような影響を受けるかを鋼中介在物に着目して検討した。

2. 供試材及び実験方法

本実験用試料には Table 1 に示した化学成分をもつ市販の SUS 304, SUS 304 Ca, SUS 303, SUS 303 Se, 及び SUS 316 の棒材を用いた。なお, SUS 303, SUS 304 及び SUS 316 には MnS 系介在物, SUS 303 Se には MnSe 系介在物, SUS 304 Ca には Ca を含む酸化物系介在物がそれぞれ存在していることをX線マイクロアナライザ解析によりあらかじめ確認しておいた。これらの棒材から $\phi 16\text{ mm} \times t 5\text{ mm}$ の円板状試料を削り出し, それぞれの試料表面を #0/5 のエメリー紙で研磨した後, 前報³⁾ で示した溶体化処理, 表面仕上げ及び洗浄を行って耐食性試験に供した。さらに, 酸洗処理を施す場合には, このようにして作製した試料を 60°C の 12% HNO_3 , 30% HNO_3 あるいは 12% $\text{HNO}_3 + 1\%$ NH_4F 溶液に 30 min 間浸漬した。なお, HNO_3 については vol%, NH_4F については wt% でそれぞれ濃度を調整した。そして, 処理中は酸洗液を約 3 min 間隔で攪拌

し, 試料表面に発生, 吸着する気泡を除去して均一な酸洗が行えるようにした。これらの試料は, 水洗, 湯洗さらにアセトン中で洗浄して耐食性試験に供した。

試料の耐食性は, 前報⁴⁾ で述べた 30°C の 1% $C_6H_8O_6 + 10\%$ NaCl 水溶液 (pH 2.3, 以後 $C_6H_8O_6$ 溶液と略す) 中における重金属イオン溶出量の測定, アノード分極曲線の測定及び光学顕微鏡による組織観察により評価した。重金属イオン (Fe, Cr, Mn) の溶出量は試料を 100 ml の $C_6H_8O_6$ 溶液に 1 個浸漬し, 15 h 及び 90 h 後に原子吸光分光分析装置を用いて測定した。また, アノード分極曲線の測定は前報³⁾ で示した方法に準じて行った。なお, 酸洗処理過程における自然電位 (E_{corr}) の経時変化の測定は, あらかじめ 60°C の処理温度に保持してあるそれぞれの酸洗溶液中に, 分極曲線測定用と同様に作った試料電極を浸漬し, その後の E_{corr} の変化を連続記録することにより行った。この場合の測定は大気開放下で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 金属イオン溶出量

Table 2 に未酸洗 (研磨のまま) 及び各種の酸洗処理をした SUS 304 系の試料 1, 2 及び SUS 303 の試料

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

No.	Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu or Ca	Se
1	SUS304	0.06	0.62	1.26	0.030	0.003	8.75	18.26	—	—	—
2		0.08	0.53	0.98	0.034	0.022	8.23	18.54	—	—	—
3	SUS304Ca	0.07	0.84	1.41	0.016	0.013	8.42	18.39	—	0.01Ca	—
4	SUS303	0.10	0.32	1.29	0.035	0.166	8.13	17.35	0.45	0.22Cu	—
5	SUS303Se	0.07	0.35	0.96	0.029	0.099	8.98	18.15	0.38	0.17Cu	0.25
6	SUS316	0.06	0.37	0.49	0.031	0.018	10.34	16.89	2.03	—	—

Table 2 Effect of pickling on the dissolution of Fe, Cr and Mn after immersion in the solution of 1% $C_6H_8O_6 + 10\%$ NaCl at 30°C .

Alloys	Ion (ppm)	15hr immersed				90hr immersed			
		As Polished	12% HNO_3	30% HNO_3	12% $\text{HNO}_3 + 1\%$ NH_4F	As Polished	12% HNO_3	30% HNO_3	12% $\text{HNO}_3 + 1\%$ NH_4F
304 (No. 1)	Fe	1.20	1.05	1.10	1.00	1.35	1.15	1.35	1.10
	Cr	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
	Mn	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
304 (No. 2)	Fe	6.50	1.20	2.75	5.90	19.85	10.60	17.80	20.50
	Cr	1.80	<0.25	0.70	1.25	5.10	2.80	4.30	5.30
	Mn	0.30	<0.15	0.18	0.25	0.70	0.45	0.65	0.70
303 (No. 4)	Fe	17.50	4.00	9.00	16.50	65.00	42.00	64.00	83.00
	Cr	5.60	1.40	3.30	6.80	27.50	17.20	21.50	35.80
	Mn	1.50	0.30	0.85	0.95	5.00	1.80	3.50	4.40

4 を 30°C の $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ 溶液に 15 h 及び 90 h 浸漬した場合の Fe, Cr, Mn イオンの溶出量を示す。試料 1 の場合、溶出量は他の試料に比べて少ないが、12% HNO_3 及び 12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理すると一層少なくなる傾向にある。一方、試料 2 及び試料 4 においては、12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理した場合の溶出量が未酸洗の場合よりも 90 h 浸漬後に逆に多くなる傾向にある。

3.2 電気化学的特性

未酸洗 (研磨のまま) 及び各種の酸洗処理をした試料について、 30°C の $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ 溶液中で測定したアノード分極曲線の分極特性値を Fig. 1~Fig. 4 に示す。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ 溶液中におけるステンレス鋼のアノード分極曲線は、前報^{3),4)}に示したように明瞭な活性態電位域、不動態電位域及び孔食電位域から成立っている。Fig. 1 に示すように E_{corr} は酸洗によって貴となるが、試料 1 及び試料 6 の場合は 12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理で、その他の試料においては 12% HNO_3 処理で最も貴となる傾向にある。不動態化限界電流密度 (i_{crit}) は Fig. 2 に示すように試料 1 及び試料 6 の場合、12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理で最小となるが、その他の試料では 12% HNO_3 処理で最小となる。なお、試料 4 及び試料 5 は 12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理すると i_{crit} が大きくなり、未酸洗の試料のそれとほぼ同じ値を示すようになる。試料 3 の i_{crit} は未酸洗で最も大きい値を示しているにもかかわらず、酸洗すると試料 4 及び試料 5 のそれらの値よりも小さくなる。不動態保持電流密度 (i_p) について Fig. 3 に示す。 i_p はいずれの試料においても酸洗処理すると小さくなるが、特に 12% HNO_3 処理の場合に最も小さくなる。アノード電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した時の孔食

Fig. 1 Effect of pickling on the corrosion potential, E_{corr} , of the specimens in the solution of 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 + 10\% \text{NaCl}$ at 30°C .

Fig. 2 Effect of pickling on the critical current density for passivation, i_{crit} , of the specimens in the solution of 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 + 10\% \text{NaCl}$ at 30°C .

Fig. 3 Effect of pickling on the passive holding current density, I_p , of the specimens in the solution of 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 + 10\% \text{NaCl}$ at 30°C .

電位 ($V_{\text{e}}'_{100}$) について Fig. 4 に示す。 $V_{\text{e}}'_{100}$ はいずれの試料においても、12% HNO_3 あるいは 12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理した場合に最も貴となり、このような酸洗処理を施すことによって不動態電位域が広がる。

Fig. 4 Effect of pickling on the pitting potential, $V_{c'100}$ of the specimens in the solution of $1\% \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 10\% \text{NaCl}$ at 30°C .

以上に述べたように、S 量の少ない試料あるいは M_0 のような耐食性元素を含んだ試料は、 $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理によって E_{corr} が貴となり、また i_{erit} が小さくなり活性態溶解が抑制される。一方、S 量の多い試料あるいは Se, Ca などを含んだ介在物の多い試料は、 $12\% \text{HNO}_3$ 処理で i_{erit} は最小を示すが、 $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理でその値は再び大きくなり活性態溶解が促進される。これらの傾向は Table 2 に示した金属イオン溶出量とも良い対応がみられる。介在物の多い鋼種は $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ 溶液のように表面攻撃性の強い酸洗によって介在物及びその周辺の局部的溶解が促進され深い腐食孔を生じ、これが酸洗処理後の耐食性に悪影響を及ぼすものと考えられる。また、 $V_{c'100}$ は $12\% \text{HNO}_3$ あるいは $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理によって最も貴となるが、 $30\% \text{HNO}_3$ 処理の場合は効果が少ない。柴田⁹⁾は、不動態皮膜中の Cr 濃縮量が増加するとともに孔食電位は貴となることを報告している。そして、この皮膜中の Cr 濃縮量は酸洗処理によって変化するが、オージェ分析の結果、 HF-HNO_3 処理よりも HNO_3 処理において、また $30\% \text{HNO}_3$ 処理よりも $10\% \text{HNO}_3$ 処理において多くなり、それに対応して孔食電位も貴の値をとっている⁹⁾ことから、本実験における $12\% \text{HNO}_3$ 処理の有効性は同様の理由によって説明できる。なお、 $30\% \text{HNO}_3$ 処理では処理中の浸漬電位は貴の値を示し、研磨表面に生じた Cr 欠乏がそのまま保たれて不動態皮膜が形成されるが、 $10\% \text{HNO}_3$ 処理では浸漬電位が卑で、Fe の溶解すなわち Cr の濃縮を生じるものと

推定されている⁷⁾。しかし、本実験に示したように $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理の孔食電位が最も貴となる場合があるように、酸洗処理効果が鋼種によって異なること、及び $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ のような酸性溶液中で一度活性態溶解域を通過した後の孔食電位で、すでに酸洗による表面皮膜は破壊した状態にあるにもかかわらず $12\% \text{HNO}_3$ 処理あるいは $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理の孔食電位が貴となる理由を考えれば、不動態皮膜中の Cr 濃縮量のみによって酸洗処理後の耐食性を論ずることはむずかしい。後述するように、MnS 系介在物は酸化性の強い $30\% \text{HNO}_3$ 処理では残存し、未酸洗の場合と同様に孔食の活性点^{8)~10)}として作用する。しかし、 $12\% \text{HNO}_3$ あるいは $12\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理では孔食の活性点としての MnS が溶解消失するために孔食電位が貴となる。このことは、ステンレス鋼の蝕食性を高める大きな理由の一つであると考えられる。なお、酸洗処理はすきま腐食再不動態化電位にも影響を及ぼすことが今井¹¹⁾によって報告されている。

次に、それぞれの酸洗溶液中における E_{corr} の経時変化を試料 1, 2 及び試料 4 について測定した結果を Fig. 5~Fig. 7 に示す。Fig. 5 は 60°C , $30\% \text{HNO}_3$ 溶液中での結果で、試料 1 及び試料 2 の場合、 E_{corr} は浸漬直後に一時的に卑となるが、直ちに貴側に移行して約 0.7V で安定化する。試料 4 の E_{corr} は、浸漬直後に変動をともなった後貴側に移行して約 0.55V で安定化する。同様に 60°C , $12\% \text{HNO}_3$ 溶液中での測定結果を Fig. 6 に示す。試料 1 の場合、 E_{corr} は浸漬直後に約 -0.15V

Fig. 5 Change in the corrosion potential of the specimens in $30\% \text{HNO}_3$ solution at 60°C .

Fig. 6 Change in the corrosion potential of the specimens in 12% HNO_3 solution at 60°C.

Fig. 7 Change in the corrosion potential of the specimens in the solution of 12% HNO_3 +1% NH_4F at 60°C.

に落ち込んだ後徐々に貴側に移行し、20 min 後には約 0.5 V となる。一方、試料 2 及び試料 4 の E_{corr} は、浸漬後約 $-0.4 \text{ V} \sim +0.2 \text{ V}$ 間で大きく変動した後徐々に貴側に移行し、20 min 後に試料 2 では約 0.5 V、試料 4 では約 0.4 V となる。Fig. 7 に 60°C、12% HNO_3 +

1% NH_4F 溶液中での測定結果を示す。 E_{corr} は試料 1 の場合、約 -0.2 V で安定化しているが、試料 2 及び試料 4 では約 $-0.3 \text{ V} \sim +0.3 \text{ V}$ 間で著しい変動をくり返す。この電位変動現象は規則的で、試料 4 は試料 2 に比べて変動周期が短い。

3.3 組織観察

試料 1、2 及び試料 4 を 60°C の 30% HNO_3 、12% HNO_3 及び 12% HNO_3 +1% NH_4F 溶液に浸漬し、 E_{corr} を測定した後の表面組織を Fig. 8 (a)~(i) に示す。試料 1 の場合、30% HNO_3 及び 12% HNO_3 溶液中 (Fig. 8 (a), (b)) では溶解した形跡はほとんど認められないが、 E_{corr} が約 -0.2 V を示す 12% HNO_3 +1% NH_4F 溶液中 (Fig. 8 (c)) では全面溶解した組織を呈している。前述したように、このような電位条件と溶解組織から、12% HNO_3 +1% NH_4F 処理した試料 1 の表面には Cr が濃縮していることが考えられる。一方、試料 2 の場合、30% HNO_3 溶液中 (Fig. 8 (d)) では溶解した形跡は認められないが、 E_{corr} の変動をとまなう 12% HNO_3 溶液中 (Fig. 8 (e)) では小さい腐食孔が、さらに、大きな電位変動をとまなう 12% HNO_3 +1% NH_4F 溶液中 (Fig. 8 (f)) では成長した腐食孔が認められ、また、母相の全面溶解も顕著となる。試料 4 の場合においても、30% HNO_3 溶液中 (Fig. 8 (g)) では多少の腐食孔が認められる程度で母相の溶解は明瞭でないが、12% HNO_3 溶液中 (Fig. 8 (h)) では小さな腐食孔と母相の全面溶解が、さらに、12% HNO_3 +1% NH_4F 溶液中 (Fig. 8 (i)) では成長した多数の腐食孔と著しい母相の全面溶解が認められる。すなわち、S 量の少ない試料はいずれの溶液中においても腐食孔は認められないが、S 量の多い試料では 12% HNO_3 +1% NH_4F 溶液中で大きな腐食孔を生じるようになる。12% HNO_3 溶液中では腐食孔を生じていてもそれはほとんど成長しない。なお、腐食孔は MnS の溶解に起因したものであり、また、腐食孔を生じる場合には Fig. 6 あるいは Fig. 7 に示したように E_{corr} の著しい変動を伴う。

以上の結果から判断して、S 量が少なく MnS の少ない試料は表面攻撃性の強い 12% HNO_3 +1% NH_4F 処理によって試料表面の清浄化——微量 MnS の溶解は腐食孔の原因とならず、またそれによって腐食の活性点が消失する——と不働態の強化が促進されるために活性態溶解抵抗と耐孔食性が高くなるものと考えられる。しかし、S 量が多く多量の MnS を含有している試料は、MnS の溶解に起因した腐食孔が母相中へも深く成長していくために不働態化が不十分となり、さらに、これらの腐食孔が酸洗処理後の耐食性にすぎま腐食的な働き——腐食孔内の塩素イオン濃縮や pH の低下——をするために活性態溶解抵抗及び耐孔食性が低下するものと考えら

Fig. 8 Microstructures of the specimens surface (No. 1, 2 and 4) after pickling in the solutions of 30% HNO_3 , 12% HNO_3 and 12% HNO_3 +1% NH_4F at 60°C for 30 min.

れる。したがって、S 量の多い試料に対しては、12% HNO_3 処理のように腐食の起点となる MnS の溶解と母相の若干の溶解——前述したように、鉄の溶解はクロムの濃縮を生じて耐食性を増す——のみを生じるような酸洗処理を施すことが必要で、これによって S 量の多い試料の耐食性を向上させることができる。Se 含有鋼についても同様のことがいえる。

4. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼を食品機器の接液部に使用することに着目し、それらの鋼成分の組成変動、主として非金属介在物が酸洗処理後の耐食性に及ぼす影響をアスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 溶液中で検討した結果次のことが明らかになった。

1) MnS 量の少ない SUS 304 あるいは SUS 316 は、

12% HNO_3 +1% NH_4F 処理によって自然電位 (E_{corr}) が貴となり、また不働態化限界電流密度 (i_{crit}) が小さくなり活性態溶解が抑制される。一方、SUS 304 であっても MnS 量が多い場合、あるいは Se, Ca などを含んだ介在物の多い鋼の場合は 12% HNO_3 処理によって E_{corr} が最も貴となり、また i_{crit} が小さくなり活性態溶解が抑制されるが、 NH_4F を添加した溶液で処理することによって再び腐食が促進される。このような傾向は重金属イオン溶出量の測定結果からもいえる。

2) 同一規格鋼種であっても介在物の多い鋼種は、 HNO_3 + NH_4F のように表面攻撃性の強い酸洗液で処理すると、介在物及びその周辺の局部的溶解が促進されて深い腐食孔を生じ、不働態化が不十分となり、さらにこの腐食孔が酸洗処理後の耐食性にすぎま腐食的作用をして耐食性に悪影響を及ぼすものと考えられる。

3) 12% HNO_3 あるいは 12% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{NH}_4\text{F}$ 処理は孔食電位 ($V_{0.100}$) を最も貴とし耐孔食性を増すが、30% HNO_3 処理ではその効果が少ない。これは、前二者の場合 MnS などの表面介在物が酸洗によって溶解し、孔食の活性点が消失するためである。

4) 介在物の少ない鋼種には $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ のような表面攻撃性の強い酸で酸洗処理を施し、鋼表面の清浄化と不働態の強化をはかることによって、一方、介在物の多い鋼種には 12% HNO_3 処理のように介在物の溶解と母相の若干の溶解のみを生じるような酸洗処理を施すことによってそれぞれの耐食性を向上させることができる。

(Received July 24, 1986)

文 献

- 1) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司才止, 田村今男: 金属表面技術, **29**, 77 (1978).
- 2) K. Takizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji

and I. Tamura: Proceedings of 10th World Congress on Metal Finishing, 453 (1980).

- 3) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 金属表面技術, **35**, 349 (1984).
- 4) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 金属表面技術, **35**, 392 (1984).
- 5) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 金属表面技術, **36**, 265 (1985).
- 6) 柴田俊夫, 竹山太郎: 腐食防食協会第 19 回腐食防食シンポジウム資料, “ステンレス鋼の前処理”, 23 (1978).
- 7) 柴田俊夫, 岡本 剛: 防食技術, **21**, 263 (1972).
- 8) B. E. Wilde and J. S. Armijo: *Corrosion*, **23**, 208 (1967).
- 9) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer: *Corros. Sci.*, **9**, 123 (1969).
- 10) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 鉄と鋼, **70**, 741 (1984).
- 11) 今井八郎, 福元一郎, 増子 昇: 防食技術, **33**, 635 (1984).