研 究

焼結 SUS304 鋼, SUS316 鋼の耐食性に及ぼすショットピーニングの影響

砂田 聡^{☆1}, 真島 一彦^{☆1}, 石田 修一^{☆1}, 菅野 光輝^{☆2}, 武田 義信^{☆2}^{☆1} 富山大学工学部物質生命システム工学科, 〒930-8555 富山市五福 3190.^{☆2} ヘガネスジャパン(株)テクニカルサポート部, 〒107-0052 港区赤坂 4-2-19.

Influence of Shot Peening on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 and SUS316 Stainless Steel

Satoshi Sunada^{☆1}, Kazuhiko Majima^{☆1}, Syuichi Ishida^{☆1}, Koki Kanno^{☆2} and Yoshinobu Takeda^{☆2}^{☆1}Dept. Mater. Sys. Eng. and Life Sci., Fac. Eng., Toyama University, Toyama 930-8555.^{☆2}Technical Support Dept., Höganäs Japan K.K., 4-2-19 Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052.

Received March 11, 2005

SYNOPSIS

The conventional die (C/C) and warm die compaction (W/C) were applied to prepare the green powder compacts of SUS304 and SUS316 stainless steels. These green compacts were sintered at 1393 K, 1473 K and 1523 K in three kinds of atmospheres, i.e. N₂ gas, Ar gas and vacuum, and some of the sintered compacts thus obtained were subjected to shot peening treatment. Both mass losses of the SUS304 and SUS316 sintered specimens prepared by W/C process decreased almost linearly with an increase in sintered density ratio. The data points, however, fell on two different straight lines, and it was recognized that the corrosion resistance of SUS316 sintered specimen was better than that of SUS304 sintered specimen. The reactivation ratios of the SUS304 sintered specimens prepared by C/C process were about 30% and about 58% respectively for without shot peening and with shot peening treatment, which indicates that the corrosion resistance could not be improved by the shot peening treatment. And it was also confirmed that this reactivation ratio could not be improved by shot peening process on both the SUS304 and SUS316 sintered specimens prepared through the W/C process.

KEY WORDS

sintered SUS304 stainless steel, sintered SUS316 stainless steel, conventional compaction, warm compaction, reactivation ratio

1 緒 言

一般溶製法によるステンレス鋼の歴史は古く¹⁾, 耐食性材料として広い用途で使用されている。なかでもオーステナイト系ステンレス鋼を代表する SUS304 鋼が耐食性, 延性, 韌性に優れ²⁾, 頻繁に使用されている。近年では, 溶製ステンレス鋼の耐食性を継承し, 複雑形状を有する機械構造用小型部品の作製に焼結法が取り入れられている^{3,4)}。耐食性が必要とされる箇所に焼結 SUS304 ステンレス鋼が使用されるようになり, その応用範囲を拡大している。しかしながら焼結材料中に残留する気孔(pore)と腐食挙動との関連を含め焼結ステンレス鋼の腐食特性を調べ, 電気化学的観点から基礎的に考察した例⁵⁾はほとんど報告されていないのが現状である。著者らは先の報告⁶⁾で焼結 SUS304 ステンレス鋼の活性態領域における腐食挙動を 5% H₂SO₄ 沸騰試験により, また不動態領域における腐食挙動を再活性化率を測定することにより調

査し, 耐食性に及ぼす製造因子の影響を明らかにした。本報告は, これに続き SUS304 鋼では, 耐食性が不十分であるときに用いられる上位に位置する SUS316 ステンレス鋼焼結材の腐食挙動を焼結 SUS304 ステンレス鋼の場合との比較をもとに調査し, さらに機械的性質の向上に有効な表面冷間加工のショットピーニング処理⁷⁾が耐食性に及ぼす影響について検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

本実験には, 水アトマイズ法で製造されたヘガネス社製の SUS304 および SUS316 ステンレス鋼粉を用いた。その化学成分は, 焼結 SUS304 鋼の試料の場合, C: 0.02, Si: 0.81, Mn: 1.43, P: 0.034, S: 0.015, Ni: 12.72, Cr: 18.82, Mo: 0.20 質量%である。また, SUS316 鋼の試料の場合, C: 0.19, Si: 0.85, Mn: 1.41, P:

0.040, S: 0.020, Ni: 14.04, Cr: 17.22, Mo: 1.98 質量%である。これらステンレス鋼粉の圧縮成形には下記の2種類の手法を採用した。その1は、通常成形法(以降C/Cと記す。), すなわち約303 Kの室温で圧縮成形する手法であり, その2は温間成形すなわち393–403 Kに加熱して圧縮成形する手法(以降W/Cと記す。)である。各圧縮成形方法により成形された圧粉体を純窒素ガス中, アルゴンガス中および 7.5×10^{-4} Paの真空中で焼結した。焼結温度は, 特にことわらない限り1473 Kとしたが, 焼結温度の影響を調べる場合には, 純窒素ガス中で焼結する試料に対し1473 K以外に新たに1393 Kおよび1523 Kの焼結温度を設定した。

2.2 ショットピーニング

焼結ステンレス鋼の溶解挙動に及ぼすショットピーニングの影響を調べるため, 試料にショットピーニングを施した試料を作製した。その方法はKannoら⁷⁾の方法と同様である。すなわち, 毎分12回回転させた試料にエアノズルから空気圧力0.3 MPaで直径 3×10^{-4} mの鋼球を 15×10^{-2} mの距離から15 s間突出させ, 試料と衝突させる処理を施した。

2.3 焼結密度の測定

焼結後にJIS Z2505に基づく方法で試料の密度を測定した。溶製材の密度をもとに各焼結材試料の測定した密度から密度比を算出した。

2.4 電気化学的測定

焼結ステンレス鋼の溶解挙動に及ぼす製造因子の影響を定量的に考察するために, 電気化学的な測定のひとつである動電位法による分極曲線を測定した。その方法は前報⁹⁾と同様である。

2.4.1 分極曲線の測定

焼結ステンレス鋼のカソード領域, アノード領域の腐食特性を調べるために, $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を303 Kに保持しながら純窒素ガスを通して十分に脱酸素した試験溶液に電極を浸漬し, 約1.8 ks間保持した後, ポテンシオスタットで -0.8 V から 1.2 V まで掃引速度 $5 \times 10^{-4} \text{ V/s}$ で掃引し, 電流密度の対数値を自動記録した。

2.4.2 電気化学的再活性化率測定

前報⁹⁾で報告したように, JIS G 0580に準ずる方法で電気化学的再活性化率を測定し, 焼結ステンレス鋼の不動態被膜の溶解特性を調べた。すなわち, $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ KSCN}$ 混合溶液を303 Kに保ちながら, 純窒素ガスを通して十分に脱酸素した試験溶液に電極を浸漬した。自然電位が定常状態になった後, 初期電位の -0.4 V から掃引速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ V/s}$ で順次電位を貴方向に 0.3 V まで上昇させた。その後, 直ちに電位を逆方向に -0.4 V まで掃引することにより往復アノード分極曲線を測定した。双方分極曲線上の最大アノード電流密度の比率から電気化学的再活性化率を求めた。この際, カソード電流およびアノード電流を別々に測定できるクーロンメータを回路内に装着し, 通電量をモニタリングしながら三往復の分極曲線を測定し, 一往復毎に電気化学的再活性化率を求めた。続いて, -0.05 V の定電位で50クーロンの定

電位電解試験を行い, 再び三往復のアノード分極曲線を測定し, 一往復毎に電気化学的再活性化率を求めた。その結果をもとに電気化学的再活性化率と通電量との関係を調べた。

2.5 5% 硫酸沸騰試験

活性領域の腐食特性を調べるために, JIS G 0591に基づく5%硫酸沸騰試験を行った。本試験に用いた試料にも上記と同様の研磨処理を施し, アセトン超音波洗浄を0.3 ks間行い, 真空デシケータ内で十分乾燥後, 精密天秤で質量を測定した。水蒸気の蒸発を防ぐための冷却管付きの $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 三角フラスコに5質量%の硫酸水溶液を入れ, 0.6 ks間十分沸騰させて脱酸素をした。その後試料を硫酸水溶液の中央に細いテフロン糸で吊し7.2 ks間浸漬させた。試験後純水で十分水洗し, さらに超音波洗浄を0.3 ks間行い, 試験前と同様の方法で真空デシケータの中で十分乾燥させた。試験前後による試料の質量減少を0.1 mg精度の電子天秤で秤量して求めた。

3 実験結果および考察

3.1 分極曲線の測定結果

焼結ステンレス鋼に電気化学測定法を用い, カソード領域, アノード領域の分極挙動を明らかにするため, カソード領域を含めた分極曲線を測定した。

Fig.1に通常成形法により成形し純窒素雰囲気温度1473 Kで焼結したSUS316ステンレス鋼とそれにショットピーニングを施したものおよびそれと比較するために溶製SUS316ステンレス鋼の分極曲線を併せて示した。3種の試料ともにアノード領域はステンレス鋼の特有の活性態, 不動態および過不動態領域を示している。

焼結ステンレス鋼の腐食電位は, 溶製ステンレス鋼のそれより, 0.11 V 低い値を示した。腐食電位が低いことは, カソード電流密度の抑制あるいはアノード電流密度の促進およびそれら双方が考えられるが, 後述する焼結ステンレス鋼の質量

Fig.1 Polarization curves of SUS316 stainless steel specimens.
(1) I/M specimen.
(2) P/M specimen sintered at 1473 K for 3.6 ks in N_2 gas: with shot peening treatment.
(3) P/M specimen sintered at 1473 K for 3.6 ks in N_2 gas: without shot peening treatment.

減少量が多いことより, 焼結ステンレス鋼の方がアノード電流密度の促進により腐食電位が低い値と示すものと考えられる。またショットピーニングを施した焼結 SUS316 鋼の腐食電位は, 施さない焼結 SUS316 鋼の腐食電位とほぼ同じ値になるとみなされる。従ってショットピーニングを施した場合と施さない場合では, 電気化学的なカソード反応およびアノード反応の抑制や促進はほとんどないものと考えられる。

一方, 焼結 SUS316 鋼の活性態領域におけるアノード電流密度の最大値 I_{crit} は溶製ステンレス鋼のそれより約 990 倍大きい。このことにより, 焼結ステンレス鋼は, 溶製ステンレス鋼に比べ電位が -0.2 V 程度の弱い酸化力のもとでは特に溶解速度が大きいことが示唆される。さらにショットピーニングを施した場合は施さない場合と比較して I_{crit} は 0.37 倍程度となり, ショットピーニングを施した場合は, 活性態領域における耐食性が少し増す傾向が見られた。

他方, 3 種類の SUS316 ステンレス鋼の不動態領域と判定される電位 -0.1 V から 0.93 V の領域では焼結 SUS316 鋼のアノード電流密度は溶製ステンレス鋼およびショットピーニングを施した試料のそれとほぼ等間隔で推移していると考えられるため, 電位を 0.40 V の電流密度を代表して述べても問題ではないと考えられる。ショットピーニングを施さない焼結ステンレス鋼の不動態領域の電流密度は溶製ステンレス鋼と比較して 76 倍大きい。焼結ステンレス鋼の不動態領域での耐食性は溶製材と比較して劣るものと考えられる。また, ショットピーニングを施した場合は, 施さない場合よりもアノード電流密度は小さく約 0.28 倍である。不動態領域において, ショットピーニングを施した試料の耐食性は向上するものと考えられるが, 焼結材の耐食性には, 空隙が関与するものと考えられるため, 後述する再活性化率との測定結果と考え合わせて検討する必要があると考えられる。

3.2 5% 硫酸沸騰試験結果

焼結ステンレス鋼の活性態領域における耐食性を調べるため, 溶製ステンレス鋼の試験方法を適応し, 酸素を除去した沸騰 H_2SO_4 中に試料を浸漬させ質量減少量を測定することにより腐食減少量を求めた。Fig. 2 に通常成形法による焼結 SUS304 鋼各試料に関しショットピーニングを施さない場合と施した場合の腐食減少量を示した。窒素雰囲気中, 1393 K, 1473 K および 1523 K の各温度で焼結した試料に関しては, 焼結温度が低い試料ほど質量減少量が多い傾向を示した。また, 焼結雰囲気が Ar の試料は, 窒素雰囲気下での焼結を施したいずれの試料より質量減少量が小さい。さらに, 真空中で焼結した試料は, 窒素雰囲気中の同温度で焼結した試料より質量減少量が多い結果となった。この要因として真空焼結過程で生じる Cr 蒸発による Cr 欠乏帯の形成に起因するものと考えられる。ショットピーニングを施さない試料に対し施した試料の結果を比較すると, ショットピーニングを施した試料の質量減少量はすべての試料でショットピーニングを施さない試料よりも 1.1 から 1.9 倍大きい結果となった。

ショットピーニングによる冷間加工は, 活性態領域におけ

る耐食性を劣化させるものと考えられる。この結果は, 溶製 SUS304 鋼の腐食挙動に及ぼす圧延による影響^{8,9)}と類似しており, とともに冷間加工による加工組織に起因していると考えられる。

ショットピーニングによる冷間加工は, 表面密度を機械的に増加させ, さらに表面に圧縮の残留応力を付加することで機械的強度を増加させると考えられているが, 活性態領域の耐食性については, 有効な改善手段とはならないことが明らかになった。

3.3 5% 硫酸沸騰試験による質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響

上述したことにより, 質量減少量に及ぼすショットピーニングに起因する影響よりも製造工程による影響が大きいので, 焼結材の製造工程による基礎的因子である焼結材密度について検討した。

Fig. 3 に通常成形法 (以降 C/C と略記する) および温間成形法 (以降 W/C と略記する) により作製した各焼結 SUS304 鋼に関し, ショットピーニングを施さない場合および施した場合の双方の質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響を示した。

まず, ショットピーニングを施さない試料について述べると, C/C の試料は, 焼結密度比が 86.8% から 90.1% までの範囲になり, W/C の試料は, 焼結密度が 91.5% から 93.7% までの範囲である。質量減少量と焼結密度比の関係は, C/C による試料と W/C による試料ともに焼結密度比が大きくなると質量減少量が小さくなる直線関係にあることが認められる。しかしながらそれらは焼結密度比に対して一本の直線には載らず, Fig. 3 に示すようにそれぞれ別々の直線関係になることが確かめられた。前報⁹⁾にも報告したように質量減少量は焼結密度比だけでは一義的に決定されることはなく, C/C および W/C がそれぞれ独立して焼結密度比の影響を受けるものと考えられる。なお, 質量減少量に影響を及ぼす因子として, 上記の焼結密度以外のものも存在すると考えられるが, これに関しては, 今後の課題として, さらに詳しく検討したい。

Fig. 2 Influence of shot peening treatment on mass losses of P/M SUS304 specimens prepared by various processes. Sintered temperature: 1393 K, 1473 K, 1523 K. Sintered atmosphere: N₂ gas, Ar gas and Vacuum. Conventional die compaction was used.

Fig.3 Influence of density ratio on mass losses of P/M SUS304 specimens prepared by various processes. Conventional die compaction (C/C), C/C+shot peening, warm die compaction (W/C), and W/C+shot peening were used.

Fig.4 Influence of density ratio on mass losses of P/M SUS316 specimens prepared by various processes. Warm die compaction (W/C), and W/C+shot peening were used.

続いてショットピーニングを施した試料について述べると、Fig.3に示すすべての試料は、ショットピーニングを施すことにより、見かけの焼結密度比が1.0%から1.2%増加した。ショットピーニングを施した試料は、施さない試料と比較して、その腐食減少量は、C/Cの場合1.2倍から2.2倍、W/Cの場合1.1倍から1.7倍である。また、焼結SUS304鋼の各試料にショットピーニングを施した場合の腐食減少量は、ショットピーニングを施さない場合と同様に焼結密度比が増加すると腐食減少量が直線的に減少し、その勾配は、ショットピーニングを施さない試料と類似した傾向を示した。このことからショットピーニングを施した試料は、ショットピーニングを施さない試料の腐食減少量の傾向をほぼ継承する結果となることが確かめられた。

Fig.4には、W/Cによる成形方法を使用して作製した焼結SUS316鋼に対し、ショットピーニングを施さないものおよび施したものの双方試料に関し、質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響を検討した結果を示す。

まず、ショットピーニングを施さない場合では、窒素雰囲気中で焼結した試料は、焼結温度が低いものから順に焼結密度比が90.3%, 91.3%, 91.6%を示し、腐食減少量は順に緩やかに減少した。焼結密度比が92.2%の試料は、Ar雰囲気中で焼結した場合であるが、焼結密度比が窒素雰囲気中で焼結した試料よりも大きいにもかかわらず腐食減少量は、 $3.74 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、焼結密度比が91.6%の場合より少し大きい値を示した。一方、真空中で焼結した場合は、腐食減少量は、 $0.49 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を示し、焼結SUS316鋼の試料の中では、もっとも小さい腐食減少量を示した。焼結SUS316鋼の質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響は、焼結密度比が90.3%から92.2%間では焼結密度比の増加にともない緩やかに減少するが92.2%から92.6%間では急激に減少した。この傾向は、焼結SUS304鋼の場合にはほぼ直線的に減少するのに対し異なる現象を示した。この理由は、焼結SUS316鋼中の焼結SUS304鋼とは異なる合金元素が関与すると考えられるが、試料中に存在する元素の場所、種類および量を詳細に調べる必要があるため今後の課題として残したい。

一方、焼結SUS316鋼にショットピーニングを施した場合は、焼結密度が1.1%から1.2%増加した。このように焼結密度が増加することに関しては、ショットピーニング処理による組成変形に起因して空隙が減少するためであると考えられる。ショットピーニングを施した試料の腐食減少量はショットピーニングを施さない試料に対し、1.05倍から2.19倍の腐食減少量を示した。また、腐食減少量に及ぼす焼結密度比の影響は、ショットピーニングを施さない試料と類似した挙動を示した。このことから、焼結SUS316鋼は、焼結SUS304鋼と同様、ショットピーニングを施した場合の腐食減少量は、ショットピーニングを施さない試料の腐食減少量を継承する結果となることが確かめられた。

以上のことにより、ショットピーニングを施した場合、腐食減少量が増加することが判明した。疲労強度などの機械的性質の向上を目的にはショットピーニングは有効な手段⁷⁾の1つであるが、耐食性の観点からは、腐食減少量が増大するため、腐食環境中使用する時には特に注意が必要であることが確かめられた。

3.4 電気化学的再活性化率の測定結果

5% 硫酸沸騰試験は、酸素を遮断した強い酸性水溶液中での腐食試験であるため、不動態皮膜がない状態での腐食特性を調べていることになる。それに対し、電気化学的再活性化率測定では、不動態皮膜の生成および溶解挙動を調べることで不動態領域における焼結ステンレス鋼の耐食性を評価できる。

Fig.5に温度1473 Kの窒素雰囲気中で焼結した焼結SUS304ステンレス鋼の電気化学的再活性化率に及ぼす通電量の影響を示した。

まず、ショットピーニングを施さない場合を考察すると、焼結SUS304鋼C/Cの場合、実験開始から3往復の分極曲線までは約20クーロンの電流量が流れる。最初の3往復の分極

Fig. 5 Influence of electricity on reactivation ratios for P/M SUS304 specimens sintered at 1473 K for 3.6 ks in N_2 gas. Conventional die compaction (C/C), C/C+shot peening, warm die compaction, and (W/C)+shot peening were used.

曲線で得られた再活性化率は、それぞれ82.6%, 85.1%, 84.0%であった。50クーロンの通電後に再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率はそれぞれ21.7%, 32.2%, 36.8%となった。再活性化率の50クーロン通電前後の平均値の変化は、83.9%から30.2%と大きく低下する傾向を示した。同様に焼結SUS304鋼W/Cの場合、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率は、それぞれ89.8%, 91.3%, 91.3%を示し、50クーロンの通電後は、再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率は、それぞれ25.7%, 31.2%, 32.9%を示した。50クーロン通電前後の平均値の変化は、91.3%から29.9%と大きく低下した。ショットピーニングを施していないC/CおよびW/Cの双方の場合とも再活性化率が大きく低下する傾向を示した。これは、焼結体表面に存在する不純物層が50クーロン通電により溶解し、それにより焼結ステンレス鋼本来の耐食性を呈するものと考えられる。また、C/CおよびW/Cの双方が同一ステンレス鋼粉を使用しているため、50クーロン通電後の再活性化率は、ほぼ同じ値を示すものと考えられる。

次にショットピーニングを施した場合を考察すると、焼結SUS304鋼C/Cの場合、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率は、それぞれ74.9%, 62.7%, 60.4%であった。50クーロンの通電後に再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率はそれぞれ51.3%, 64.4%, 57.9%を示した。50クーロン通電前後の平均値の変化は、66.0%から57.9%とわずかに低下した。同様にW/Cを使用して作製した焼結SUS304鋼の場合、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率は、それぞれ96.1%, 74.9%, 83.7%を示し、50クーロンの通電後は、再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率は、それぞれ71.1%, 66.6%, 61.4%を示した。50クーロン通電前後の平均値の変化は、84.9%から66.7%と少し低下した。

ショットピーニングを施さない場合の焼結SUS304鋼のC/CとW/Cとの再活性化率を比較すると通電量が68クーロンまではW/Cの方がC/Cより再活性化率が5%から10%大き

Fig. 6 Influence of electricity on reactivation ratios for P/M SUS316 specimens sintered at 1473 K for 3.6 ks in N_2 gas. Conventional die compaction (C/C), C/C+shot peening, warm die compaction, and (W/C)+shot peening were used.

い傾向を示した。74クーロン以上通電すれば、C/CとW/Cは、再活性化率はほぼ同時値を示すようになった。また、ショットピーニングを施した場合の焼結SUS304鋼のC/CとW/Cとの再活性化率を比較すると68クーロンまでは、W/Cの方がC/Cより再活性化率が約20%大きい傾向を示した。74クーロン以上通電すれば、C/CとW/Cは、再活性化率はほぼ同時値を示すようになった。W/Cの方がC/Cより再活性化率が大きくなることに対しては、W/Cの方が製造工程中不純物を多く混入する可能性があることに起因するものと考えられる。

一方、ショットピーニングを施さない場合と施した場合の再活性化率を比較すると、50クーロン通電前後の変化では、施さない場合は大きく低下するが、施した場合は少ししか低下しない。この要因については、下記のように考察される。

ショットピーニングを施さない場合は試料表面層に存在する酸化皮膜等が通電量の増加にともない除去され、新生面には不動態皮膜が生成されるため、再活性化率の低下となり、耐腐食性が増加する。一方、ショットピーニングを施した場合には、試料表面に塑性変形による残留ひずみを伴う加工層が生成される。この加工層は、今回の50クーロンの電気量を通電しても十分には除去できないため、試料表面に新生面が現れず、不動態皮膜が形成されにくくなるため、耐腐食性の改善に至らないものと考えられる。

Fig. 6に温度1473 Kの窒素雰囲気中で焼結した焼結SUS316ステンレス鋼の電気化学的再活性化率に及ぼす通電量の影響を示した。焼結SUS316ステンレス鋼の場合もFig. 5で示した焼結SUS304ステンレス鋼とほぼ同様の傾向が得られた。

まず、ショットピーニングを施さない場合を考察すると、焼結SUS316鋼C/Cの場合、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率の平均は、85.0%であった。50クーロンの通電後に再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率の平均は、36.4%となった。焼結SUS316鋼W/Cの場合は同様に、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率の平均は、

94.5%であり、50クーロンの通電後には、再活性化率の平均は31.7%になった。50クーロンの通電前の再活性化率は、C/Cの場合がW/Cの場合より小さい値を示すことは、焼結SUS304鋼と傾向が類似している。また、50クーロンの通電後の再活性化率は、C/Cの場合がW/Cの場合より約5%大きな値を示したがその差は小さいと考えられる。50クーロン通電後の再活性化率も、焼結SUS304鋼と傾向が類似している。このようにC/CプロセスよりW/Cプロセスの方が耐腐食性が悪くなることが興味ある現象であるが、この問題については、さらに詳しく検討したい。

次にショットピーニングを施した場合を考察すると、焼結SUS316鋼C/Cの場合、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率の平均は、89.5%であった。50クーロンの通電後に再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率の平均は76.9%を示した。焼結SUS316鋼W/Cの場合は同様に、最初の3往復の分極曲線で得られた再活性化率の平均は、85.3%であった。50クーロンの通電後に再び3往復の分極曲線を測定すると、再活性化率は大きく変動した値を示し、その再活性化率の平均は87.1%を示した。

このことより、焼結SUS316鋼は、焼結SUS304鋼同様に、ショットピーニングを施した場合には、施さない場合と比較して、50クーロン通電後も再活性化率の低下が少ない。特に焼結SUS316鋼W/Cの場合は、50クーロン通電後の再活性化率の平均値は、通電前のそれよりむしろ大きい値を示した。このことからショットピーニングを施すことにより、試料表面に局部的な冷間加工を受け、それにより不純物層が母材と機械的に混ざり合い、それらが試験溶液と接触することで再活性化率の低下が鈍くなるものと考えられる。

ショットピーニングを施すことにより、50クーロン通電後の再活性化率が低下しないことは、残念ながら不動態領域の耐食性が劣化していることに起因しているものと考えられる。

ショットピーニングによる疲労強度、靱性等の機械的性質の向上は、大きな長所であるが、耐食性の観点からは必ずしも有効でないことが確認された。

4 ま と め

焼結体SUS304鋼および焼結体SUS316鋼のC/C法およびW/C法による各試料に対して、耐食性に及ぼすショットピーニングの影響を調べた。活性態領域の耐食性を5%硫酸沸騰試験で評価した。不動態領域の耐食性を往復分極曲線と定電位腐食試験を組み合わせた電気化学的再活性化率測定で評価した。耐食性とショットピーニングとの関連性を明確にできた。その結果次のような結論が得られた。

- (1) 分極曲線の測定結果から、焼結体SUS316鋼は、溶製SUS316鋼と比較すると活性態領域においても不動態領域においても電流密度が大きく、耐食性が低くなることが認められた。
- (2) 5%硫酸沸騰試験結果から、ショットピーニングを施さない試料をもとに施した試料の結果を比較すると、ショッ

トピーニングを施した試料の質量減少量はすべての試料でショットピーニングを施さない試料よりも1.1から1.9倍大きい。活性態領域の耐食性は、ショットピーニングを施すことにより劣化することが明らかになった。

- (3) 焼結SUS304鋼の質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響からC/CおよびW/Cがそれぞれ独立して焼結密度比の影響を受け、焼結密度比の増加にともない直線的に質量減少量は減少する。ショットピーニングを施すと、見かけの焼結密度比は、1.0%から1.2%増加し、腐食減少量は、1.1倍から2.2倍になる。すなわち、ショットピーニングを施すと耐食性が劣化し、その特性は、ショットピーニングを施さない場合の特性を継承することが確かめられた。
- (4) 焼結SUS316鋼W/Cの質量減少量に及ぼす焼結密度比の影響は、焼結密度比が90.3%から92.2%間では焼結密度比の増加にともない緩やかに減少するが92.2%から92.6%間では急激に減少した。ショットピーニングを施した試料は、焼結密度が1.1%から1.2%増加した。腐食減少量はショットピーニングを施さない試料に対し、1.05倍から2.19倍の腐食減少量を示した。すなわち、ショットピーニングを施すと耐食性が劣化し、その特性は、ショットピーニングを施さない場合の特性を継承することが確かめられた。
- (5) 電気化学的再活性化率の測定より、焼結SUS304鋼および焼結SUS316鋼のC/CおよびW/Cにおいて、ショットピーニングを施さない場合は、50クーロンの通電後には、大きく再活性化率が低下した。ショットピーニングを施した場合は、50クーロンの通電後には、再活性化率の低下が少なくなった。すなわち、ショットピーニングを施した場合は、不動態領域での耐食性が劣化することが明らかになった。

文 献

- 1) Y.Aoyama: "Outlining of Stainless steel Refining", The Iron and Steel Institute of Japan, 63(1977)561-573.
- 2) Stainless Kyokai: Stainless Binran, Nikkan Kogyo shinbunshya, (1995)160-189.
- 3) T.Harikoh, Y.Itoh, K.Satoh and H.Miura: "Joining of Stainless Steels (SUS316L) and Hard Materials by Insert Injection Molding", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004) 31-36.
- 4) M.Otsu, T.Fukunaga and H.Miura: "Densification of Stainless Steel Powder Compacts Made by Selective Laser Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004)447-450.
- 5) S.Sunada, K.Majima, Y.Miyazaki and T.Hasegawa: "Evaluation of Pitting Corrosion Behavior of Sintered Stainless Steel in $MgCl_2$ Solution", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004)451-457.
- 6) 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", to be publish in J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.

- 7) K.Kanno, Y.Takeda, B.Lindqvist and Y.Ueda: "Influence of Shot-peening and Carburizing on Fatigue Strength of High Temperature Sintered Steel", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)764-773.

- 8) A.Cigada, B.Mazza, Pedferri, G.Salvago, D.Sinigaglia and G.Zanini: "Stress Corrosion Cracking of Cold-Worked Austenitic Stainless Steels", Corrosion Science, 22(1982)559-578.

- 9) S.Sunada, N.Nakamura, H.Kawase, H.Notoya, S.Sanuki and K.Arai: "Effect of Deformation-Induced Martensite on the General Corrosion of SUS304 Stainless Steel in H_2SO_4 -NaCl Solution", J. Japan Inst. Metals, 55(1991)660-666.