研 究

アスコルビン酸水溶液中における オーステナイト系ステンレス鋼の腐食挙動

滝沢貴久男*, 志水康彦*, 樋口義弘*, 田村今男**

Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in L-Ascorbic Acid Solution

Kikuo TAKIZAWA*, Yasuhiko SHIMIZU*, Yoshihiro HIGUCHI*, and Imao TAMURA**

The effect of S and Mn content on the corrosion behavior of commercially available austenitic stainless steels have been studied electrochemically and metallographically in L-ascorbic acid solutions containing NaCl. According to the results of measurements of the anodic polarization curves, the critical current density for passivation of the specimens decreased for low Mn content even if a large amount of S were present, and decreased for low S content even if a large amount of Mn were present, that is, active dissolution was retarded. Furthermore, pitting potentials of those specimens had a tendency to become noble. For specimens with S contents of not more than about 0.003%, the solutions used, in spite of the immersing of the specimen containing a large amount of Mn, did not degenerate and no smell of H_2S was produced. For specimens containing a large amount of Mn, however, the surface became blackened with only a small increasing in S. For specimens with Mn contents of not more than about 0.5%, on the other hand, no surface blackening occurred even if a large amount of S was present, but the smell of H_2S became pronounced at S contents above about 0.025%. For specimens for which Mn/S ratio was high, MnS inclusions were unstable and easily dissolved, and active dissolution was accelerated by the presence of H_2S which was generated by the dissolving reaction of those inclusions. Corrosion resistance was changed markedly by slight variations in S and Mn content even if the specimens conformed to a single specification, such as SUS 304 or SUS 316.

1. 緒 言

近年食品衛生法の改定が行なわれ、食品設備用材料として耐食性に優れたステンレス鋼を使用する傾向が一段と強まってきている。しかし、食品添加物の中には様々な酸味料などステンレス鋼の耐食性を損なう成分が含まれていることも多く、それらの成分が関与した環境中でのステンレス鋼の腐食挙動を把握しておくことは実用上重要である。また、食品にはそれぞれ固有の香り、風味があり、微かな変化がその特色を損うことがよくあり、接触材料の吟味は重要な課題である。そして、このような腐食挙動に対しては鋼表面の MnS 介在物が大きな影響を及ぼしており、特に飲料用機器の接液部に使用するステンレス鋼は極力低 S にすることが望ましいことをこ

れまでの研究で明らかにしてきた^{1),2)}。さらに、本研究においては市販されている種々なオーステナイト系ステンレス鋼について成分の組成変動、特に S および Mn 量が耐食性に及ぼす影響を酸味料の一つである L-アスコルビン酸（ビタミン C, $C_6H_8O_6$ ）水溶液中において主に電気化学的および金属組織的な面から検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は主に鋼成分の S および Mn に着目した市販の SUS303, SUS304, SUS316 系棒材でこれらの化学成分を表 1 に示す。これらの試料は $\phi 16\text{mm} \times t 5\text{mm}$ に切削した後、前報³⁾に示した溶体化熱処理、表面仕上げ、洗浄を行って腐食試験に供した。

耐食性の評価方法として、 30°C 、 $1\%C_6H_8O_6 + 10\%NaCl$ 水溶液（pH2.3 以後 $C_6H_8O_6$ 溶液とする）中における各試料のアノード分極曲線の測定、食品の変質に直結する発臭の難易とそれに起因した表面変色の観察並びに光学顕微鏡による組織観察を行った。アノード分極曲線の測定は前報³⁾に示した方法に従い、また発臭試験および表面変色の観察は試料を溶液中に最長 93h まで浸せし、その時の発臭の強弱を臭覚、さらにその原因となる H_2S の検出を酢酸鉛試験紙によって、また表面変色を目

*東京三洋電機(株)自動販売機事業部 (〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂160-1)
Vending Machine Div., Tokyo Sanyo Electric Co., Ltd. (160-1 Maesuna, Fukiage-cho, Kita-adachi-gun, Saitama 396-01)

**京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)
Fac. of Eng., Kyoto Univ. (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, kyoto-shi, Kyoto 606)

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

No	Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu or Ca	Se
1	SUS303	0.10	0.32	1.29	0.035	0.166	8.13	17.35	0.45	0.22Cu	—
2	SUS304	0.06	0.59	0.85	0.030	0.003	8.82	18.02	—	—	—
3		0.06	0.62	1.26	0.030	0.003	8.75	18.26	—	—	—
4		0.07	0.61	1.23	0.030	0.004	8.68	18.14	—	—	—
5		0.06	0.55	1.25	0.031	0.006	8.75	18.21	—	—	—
6		0.07	0.52	1.30	0.030	0.010	8.77	18.37	—	—	—
7		0.07	0.45	0.52	0.034	0.013	8.73	18.86	—	—	—
8		0.08	0.35	0.54	0.034	0.018	8.63	18.39	—	—	—
9		0.08	0.51	1.17	0.035	0.020	8.53	18.41	—	—	—
10		0.08	0.37	1.26	0.036	0.021	8.22	18.16	—	—	—
11		0.07	0.45	0.50	0.035	0.022	8.25	18.63	—	—	—
12	SUS304	0.06	0.42	0.51	0.037	0.022	8.24	18.34	—	—	—
13		0.08	0.53	0.98	0.034	0.022	8.23	18.54	—	—	—
14		0.07	0.38	0.58	0.034	0.023	8.66	18.58	—	—	—
15		0.05	0.29	0.75	0.030	0.024	8.12	18.42	—	—	—
16		0.07	0.40	0.51	0.033	0.025	8.07	18.50	—	—	—
17		0.05	0.30	0.82	0.033	0.025	8.10	18.15	—	—	—
18		0.05	0.46	0.51	0.034	0.029	8.18	18.10	—	—	—
19	304Ca	0.07	0.84	1.41	0.016	0.013	8.42	18.39	—	0.01Ca	—
20	SUS316	0.05	0.51	1.51	0.023	0.003	12.14	16.26	2.35	—	—
21		0.04	0.60	1.71	0.031	0.004	11.44	17.18	2.49	—	—
22		0.06	0.37	0.49	0.031	0.018	10.34	16.89	2.03	—	—
23		0.06	0.35	0.51	0.034	0.025	10.27	17.15	2.10	—	—
24	99S	0.07	0.35	0.96	0.029	0.099	8.98	18.15	0.38	0.17Cu	0.25

視観察によってそれぞれ判断した。

3. 実験結果および考察

3-1 アノード分極挙動に及ぼす鋼種の影響

図 1 に $C_6H_5O_6$ 溶液中で測定した代表的鋼種のアノード分極曲線を示す。SUS304 タイプの試料 3 は同タイプの試料 13 と比べて自然電位 (E_{corr}) が貴で、不働態化限界電流密度 (i_{crit}) が小さく活性態域が小さい。また、不働態保持電流密度 (i_p) が小さく、孔食電位 (V_e) も貴側にあり不働態域が広い。このように、同じ SUS304 タイプであってもアノード分極曲線から予測される耐食性には明瞭な相違が認められ、S 量の少ない試料 3 の耐食性は S 量の多い試料 13 より優れており、試料 22 (SUS316) のそれにほぼ匹敵する。S 量の最も多い試料 1 (SUS303) は Mo, Cu を含有しているにもかかわらず i_{crit} , i_p が大

きく、また E_{corr} , V_e が卑となり、試料 13 より耐食性が劣っている。Ca を含有すると試料 19 のように i_{crit} はさらに大きくなる。なお、試料 24 のように Se を含有すると i_{crit} は小さくなる傾向にあるが V_e は他試料より卑となる。

次に、 $C_6H_5O_6$ 溶液中で測定した種々な SUS304 のアノード分極曲線から求めた i_{crit} と各試料の S 量との関係を整理した結果を図 2 に示す。 i_{crit} は S 量が 0.003% (試料 2) の場合約 $40\mu A/cm^2$ であるが、0.02% S (試料 9) 付近になると約 $400\mu A/cm^2$ となり、S 含有量の多い試料ほど大きくなる傾向にある。しかし、0.01% S (試料 6) のように比較的低 S にもかかわらず i_{crit} は約 $550\mu A/cm^2$ にも達する試料もあれば、逆に 0.029% S (試料 18) のように高 S であっても i_{crit} は約 $190\mu A/cm^2$ とかなり小さい試料もあり、S 量の多い試料は必ず i_{crit}

Fig. 1 Effect of the specimens on the anodic polarization behavior in $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

Fig. 3 Change in the current density of the specimens with potential held at $-0.35V$ in $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

が大きいとは限らない。そこで、これらの試料について S 以外の鋼成分に着目すると、試料によって Mn 含有量にかなりの違いがあることがわかる。すなわち、S 量が多くても Mn 量が少なければ、あるいは Mn 量が多くても S 量が少なければ、その試料の i_{crit} は小さくなり活性態溶解が抑制される傾向にある。例えば、図 3 は S 量はほぼ同じで Mn 量の異なる試料 10, 12 を $C_6H_8O_6$ 溶液中でそれらの活性態ピーク電位近傍の $-0.35V$ に定電位保持し、その場合の電流値から活性態溶解に及ぼす Mn 量の影響を検討した結果を示す。Mn 量の多い試料 10 はその少ない試料 12 に比べて電流値が 1 桁以上大きく、活性溶解抵抗が著しく小さいことがわかる。次に、 E_{corr} 、不働態化電位 (E_p) および V'_{e100} (アノード電流が $100\mu A/cm^2$ に達した時の孔食電位) に及ぼす S 量の影響を SUS 304 タイプについて整理した結果を図 4 に示す。いずれの電位も S 量が増すにつれて卑側に移行する傾向があるが、中でも V'_{e100} および E_{corr} は E_p に比べてその傾向が大きい。すなわち、S 量が増すと活性態域が拡大し、不働態域が狭くなる。なお、それぞれの電位と S 量との間

Fig. 2 Effect of S contents on the critical current density for passivation (i_{crit}) in $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

Fig. 4 Effect of S contents on corrosion, passivation and pitting potential, E_{corr} , E_p , and V'_{e100} , in $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

にはデータに変動 (特に V'_{e100}) が認められるが、これは前述した i_{crit} の場合と同様に S, Mn 量の組成バランスに起因して生じたものと考えられる⁴⁾。

3-2 不働態の安定性

一般に不働態の安定度は耐食性の尺度となり、活性溶解する環境にさらされても活性化に長時間を要するほど不働態が安定で耐食性が優れているとみなせる⁵⁾。そこで、試料 2, 6, 10, 12, 16 について $C_6H_8O_6$ 溶液中での電位減衰曲線 (E_{corr} が不働態域から活性態域に移行するまでの電位-時間曲線) から不働態安定度を測定した結果を図 5 に示す。電位減衰曲線の測定は、分極曲線測定用と同様に作った試料をさらに $60^\circ C \times 30h$ 乾燥した後 Ar 脱気した $30^\circ C$ の $C_6H_8O_6$ 溶液に浸せきし、 E_{corr} の経時変化を測定する方法により行った。 E_{corr} が不働態域から活性態域に移行するまでの時間は、(長)試料 2 $> 16 \geq 12 > 6 > 10$ (短) の順となり、S, Mn 量の少ない試料 2 が最も長く、逆にそれらの多い試料 10 が最も短い。す

Fig. 5 Potential decay curves of the specimens in $C_6H_8O_6$ solutions at $30^\circ C$.

Fig. 6 Microstructures of the specimens after immersion in $C_6H_8O_6$ solution at $30^\circ C$ for 30 min.

なわち、不動態の安定度は試料2が高く試料10は低いことがわかる。また、S量が比較的少なくてもMn量の多い試料6あるいはS量が多くてもMn量の少ない試料12, 16では試料2および10の中間にある。なお、結果は示していないが $-0.2V$ （不動態電位域）で定電位保持した後、電位を開放し測定した電位減衰挙動に対してもS, Mnは同様の影響を及ぼした。

3-3 発臭、表面変色と鋼種の関係並びに組織観察

表2に各試料を $C_6H_8O_6$ 溶液に浸せきした場合の溶液からの発臭および試料表面の変色の程度を示す。なお、発臭および表面変色の原因はそれぞれMnS系介在物の分解に起因した H_2S および無定形のC, Sにあることを報告¹⁾してある。快削鋼でS量の多い試料1, 24は5hの浸せきで発臭、変色する。一方、S量が比較的少ない試料19は図1に示したようにicritが大きいかかわらず発臭、変色は試料1, 24に比べると少ない。SUS304およびSUS316タイプの試料2, 3, 20, 21, 22は発臭、変色のいずれもない。すなわち、S量が約0.003%以下であればMn量が多くても発臭、変色はない。これは発臭および変色の原因となるMnSの総量が少ないことにある。しかし、Mn量が多いと試料5で明らかなようにS量の若干の増加で表面が変色するようになる。逆にMn量が約0.5%以下であればS量が多くても変色しない。発臭の程度は試料18, 23で明らかなようにS量が約0.025

Table 2 Change in the surface appearance of specimens and smell of the solution after immersion in $C_6H_8O_6$ solution at $30^\circ C$.

Immersion time (hr)	Alloys No.	SUS 303	SUS304						304Ca	SUS316				99S
		1	2	3	5	13	18	19	20	21	22	23	24	
5	Degree of smell	S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	W
	Surface Change	W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	W
20	Degree of Smell	VS	—	—	—	—	S	VW	—	—	—	—	S	W
	Surface Change	VS	—	—	VW	VW	—	W	—	—	—	—	—	S
93	Degree of Smell	VS	—	—	—	—	W	VW	—	—	—	—	W	S
	Surface Change	VS	—	—	VW	VW	—	W	—	—	—	—	—	VS

W : Weak VW : Very Weak
S : Strong VS : Very Strong
— : Not Detect

Fig. 7 Correlative effect of Mn and S contents on the stability of MnS inclusion in SUS 304 immersed in $C_6H_8O_6$ solution at $30^\circ C$.

%以上になるとMn量が約0.5%まで減少しても強い。従って、発臭を防ぐにはS量を極力低減するかあるいはMn量を一段と低減する必要がある。

このように、一般市販材は同一規格鋼種、例えばSUS 304であってもS, Mn量のわずかな違いによって $C_6H_8O_6$ 溶液中での耐食性に顕著な相違が現われてくる。この原因の一つとしてS, Mnの組成比(Mn/S)に依存した鋼表面のMnS介在物の溶解安定性の問題を上げることができる。図6は $C_6H_8O_6$ 溶液中に30min間浸せきした試料10, 12の光学顕微鏡組織写真を示す。試料10の場合MnSは溶解消失しており、さらに母相の溶解も観察されるが、試料12ではMnSおよび母相のいずれにおいてもそれらの溶解は明瞭でない。そして、試料10を浸せきした溶液からは H_2S が検出されたが、試料12の浸せき溶液からはそれは検出されなかった。すなわち、Mnは H_2SO_4 溶液中の場合と同様^{6), 7)}に $C_6H_8O_6$ 溶液中での活性溶解を促進することは明らかであるが、MnSの溶解しやすい試料10ではMnSの溶解の結果生じた H_2S によ

って腐食が一段と促進されているものと考えられる。このことは、同じS量レベルではMn/S比が大きい試料ほどMnS中のCr固溶量が少なく、MnSの溶解抵抗が小さくなり^{4),8)-10)}、また、H₂Sの存在は鋼の活性溶解を著しく促進するという報告^{7),11)}からも理解できる。なお試料10のMn/S比は60、試料12のそれは約23となる。図7にC₆H₈O₆溶液中でのMnSの安定性に及ぼすS、Mn量の影響をSUS304タイプについて整理した結果を示す。浸せきは最高70hまで行った。MnSはS量が増してもMn量が少なければ溶解せず安定である。そして、このようなMnSの安定性と前述した種々の電気化学的特性および浸せき試験での発臭、変色の状況とは良い対応を示している。すなわち、MnSの安定な試料は活性態および孔食電位域での溶解抵抗が大きく、またMnSの分解に起因した発臭および表面変色を生じにくいことがわかる。

4. 結 言

一般に市販されているオーステナイト系ステンレス鋼を飲料用機器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、特にSおよびMn量が耐食性に及ぼす影響をC₆H₈O₆+NaCl溶液中で検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) アノード分極測定の結果、S量が多くてもMn量が少なければ(Mn/S比が小さければ)、あるいはMn量が多くてもS量が少なければ(MnS量が少なければ) i_{crit} は小さくなり、活性溶解が抑制される。また、 V'_e が貴となり耐孔食性が向上する。なお、Caは i_{crit} を大きくし、Seは V'_e を卑とする働きが大きい。

(2) $S \leq 0.003\%$ の場合、Mn量が多くても発臭および表面変色はない。これはそれらの原因となるMnS量が少ないことにある。しかし、Mn量が多いとS量の若干の増加で表面が変色する。一方、 $Mn \leq 0.5\%$ の場合S量が多くても変色はしないが発臭は $S \geq 0.025\%$ になると

顕著となる。

(3) Mn/S比の大きい試料はMnSが不安定で溶解しやすく、またその結果生じたH₂Sによって活性溶解が促進されるものと考えられる。同一規格鋼種、例えばSUS304、SUS316であってもSおよびMn量のわずかな変動によって耐食性は大きく変化する。活性態および孔食電位域での溶解抵抗が大きく、また発臭、表面変色を阻止するためにはMnS量が極力少ないか、あるいはMn/S比が小さくMnSの安定な鋼種を選択する必要がある。

(昭和54年11月、本協会第60回学術講演大会にて一部発表)
(1983-12-27 受理)

文 献

- 1) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司才止, 田村今男; 金表誌, **29**, 77 (1978)
- 2) K. Takizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji and I. Tamura; Proceedings of 10th World Congress on Metal Finishing, p. 453 (1980)
- 3) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男; 金表誌, **35**, 349 (1984)
- 4) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男; 鉄と鋼, **70**, 741 (1984)
- 5) E.A. Lizlovs; *Corrosion*, **22**, 297 (1966)
- 6) B.E. Wilde and J.S. Armijo; *Corrosion*, **24**, 393 (1968)
- 7) N.D. Green and B.E. Wilde; *ibid.*, **26**, 533 (1970)
- 8) 小野清雄, 河野富夫; 電気製鋼, **51**, 122 (1980)
- 9) 高橋市郎, 栄豊幸, 青木正紘, 小滝孝雄; 日本ステンレス技報, **16**, 47 (1981)
- 10) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男; 鉄と鋼, **67**, S1225 (1981)
- 11) 増尾 誠, 谷川登志子, 小野 寛, 大橋延夫; 防食技術, **27**, 565 (1978)