研 究

18-8 ステンレス鋼のすきま腐食挙動に及ぼす MnS 介在物の影響

滝沢貴久男*, 志水康彦*, 樋口義弘*, 田村今男**

The Effect of MnS Inclusions on the Crevice Corrosion Behavior of 18-8 Stainless Steel

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

The relation between the composition of MnS inclusions and crevice corrosion behavior of 18-8 stainless steel has been investigated metallographically in chloride media by an electrochemical method. It was found that in highly corrosive environments the tendency to crevice corrosion depends on the amount of MnS, while in mildly corrosive environments it depends on the amount of MnS and the Mn/S ratio. The tendency to the cessation of crevice corrosion, however, depends on the amount of MnS and the Mn/S ratio, in both environments. The morphology of corrosion near the entrance of crevices in steels in which the Mn/S ratio is large was pitting caused by preferential dissolution of the MnS inclusions. In the inner parts of the crevices, however, the matrix is dissolved preferentially independent of the Mn/S ratio. It was also determined metallographically that the corrosion potential in the inner parts of crevices is less noble than that near the entrances.

1. 緒 言

一般に、ステンレス鋼の耐食性は鋼中の非金属介在物の影響を強く受け、酸性水溶液中における全面腐食や塩化物水溶液中における局部腐食、たとえば孔食などはほとんど非金属介在物、主として硫化物系介在物 (MnS) を起点として生じることが知られている^{1)~7)}。したがって、鋼中の MnS は極力少ないことが望ましいが、一方ではステンレス鋼の難点である被削性改善効果が著しいために快削性が要求される用途には耐食性を犠牲にしても意図的にこれを生成させる必要がある⁸⁾。こうした背景から、鋼中の S および Mn の組成比 (Mn/S) を低下させステンレス鋼の耐食性と被削性とを同時に満足させるための研究が行われている^{7)~11)} が実用化までにはまだ多くの不明な点が残されている。

そこで、本研究においては SUS 304 を基本成分に鋼中の S, Mn 量を変化させた場合、これらがすきま腐食挙動にどのような影響を及ぼすかを、前報の一般腐食¹²⁾および孔食挙動¹¹⁾の場合と同様に電気化学的および金属組織学的見地から MnS に着目して検討した。

2. 供試材および実験方法

2-1 供 試 材

供試材には前報^{11), 12)}と同じ表 1 に示した化学組成を有する試料を用いた。なお、鋼中の MnS 系介在物の組成を分析した結果^{11), 12)}、鋼中の同水準の S 量に対して Mn/S 比の小さい試料 4, 7 および試料 10 は、Mn/S 比の大きい試料 6 および試料 9 に比べて MnS 中の Mn 量が少ない反面 Cr を多く固溶していた。また、Fe も多く固溶しているが、試料 6 および試料 9 にはそれは検出されなかった。これらの試料から $\phi 16$ および 32 mm, t 5 mm の円板状試料を削り出し、重ね合わせすきま腐食試験用試料については中央に $\phi 3$ mm の穴をあけた。これらの試料に前報¹¹⁾と同様の溶体化処理および表面仕上げを施して実験に供した。

2-2 すきまの構成

すきまの構成は、図 1(a) に示すように $\phi 16$ mm と

* 東京三洋電機株式会社自動販売機事業部 (〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂160-1)
Vending Machine Division, Tokyo Sanyo Electric Co., Ltd. (160-1, Maesuna, Fukiage-cho, Kitaadachi-gun, Saitama 369-01)

** 京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)
Faculty of Engineering, Kyoto University. (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt %)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Al
1	0.06	0.50	0.19	0.014	0.002	9.08	18.51	0.01	0.02	0.082	<0.001
2	0.05	0.58	0.77	0.015	0.001	8.41	18.53	0.01	0.02	—	0.008
3	0.05	0.51	1.86	0.011	0.001	8.43	18.44	<0.01	0.01	—	0.001
4	0.05	0.40	0.22	0.010	0.008	8.38	17.53	<0.01	0.01	0.058	0.001
5	0.05	0.29	0.79	0.011	0.010	8.35	17.79	<0.01	0.01	—	0.001
6	0.05	0.35	1.93	0.011	0.010	8.40	17.88	<0.01	0.01	0.022	0.001
7	0.04	0.46	0.29	0.013	0.046	8.43	17.74	<0.01	0.01	0.026	0.004
8	0.04	0.37	0.67	0.018	0.049	8.40	17.45	0.05	0.05	—	0.001
9	0.04	0.46	1.61	0.018	0.046	8.33	17.71	0.05	0.05	0.035	0.001
10	0.04	0.49	0.20	0.013	0.206	8.35	17.51	<0.01	0.01	—	0.003

32 mm の試料 2 枚を重ね合わせて中央穴を通したポリカーボネート製ボルト・ナットで締め付けることにより行った。その後、ボルト・ナット部および電気化学的測定用のリード線結合部をシリコン樹脂で被覆した。模擬すきま腐食試験用にはφ32 mm の試料を用い、これに図 1 (b) に示すようなすきまを近似したφ1.2 mm、深さ 15 mm の小孔をドリルで削孔した。さらに、小孔入口部の 5×5 mm を残してシリコン樹脂で被覆した。なお、重ね合わせすきま表面は #0/5 のエメリー紙で、また、腐食組織観察用試料はすきま表面をダイヤモンドペーストでそれぞれ研磨して用いた。これらの試料はすきま構成前あるいは小孔を削孔後にいずれもトリクロロエチレン中で超音波脱脂を行い、さらにアセトン中で仕上げ洗浄した。

2-3 すきま腐食開始電位および再不動態化電位の測定

図 1 (a) に示したすきま構成試料をそれぞれの溶液に 30 min 間浸せき後、前報¹¹⁾で述べた電気化学的測定法に準じて試料の電位を次のように操作した。通常の場合は自然電位 (E_{corr}) より貴な電位方向へ 20 mV/10 min の速さで段階的に電位を上げていく。そして、試料に流れるアノード電流密度が 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した時の電位をすきま腐食開始電位 ($V'_{crev 10}$) とする。さらに電位を上げていき、電流密度が 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えた電位で 1 h 保持する。その後卑な方向へ同じ速さで電位を下げていき、電流密度が 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に減少した電位から降下速度を 10 mV/30 min に、さらに 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に減少した電位から 5 mV/1 h にして下げていく。このようにして、約 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流が流れ、アノード方向への電流の増大が認められなくなった時の電位を再不動態化電位 (E_R)¹³⁾ とする。浸せき溶液には 0.1, 3

Fig. 1 Schematic illustration of the crevice specimens.

% NaCl 溶液および 3 % NaCl + 1 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (L-アスコルビン酸) 溶液¹⁴⁾を用い、30℃あるいは80℃の 대기開放下で行った。

2-4 模擬すきま内の pH 測定

図 1 (b) に示した模擬すきまを有する試料を Ar 脱気した 3 % NaCl 溶液 (30℃) に浸せきし、0~0.3 V で 1 h 保持することによって定電位電解を行った。なお、電解に先立って小孔内が浸せき液で完全に満たされるように注射針で孔内に液を注入した。電解後直ちに試料を浸せき液から引き上げ、再び注射針で孔内の液を抜き取り、それを pH 試験紙上に滴下させることにより pH を測定した。

2-5 組織観察と介在物の組成分析

すきま腐食形態の組織観察には光学顕微鏡を、また、鋼中介在物の分析にはエネルギー分散型 X線マイクロアナライザ¹¹⁾を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 電気化学的特性

図 2 に 30℃, 3 % NaCl 溶液中における各試料の $V'_{crev 10}$ および E_R 測定結果を示す。試料 1 は 0.1 V 付近まで電流の増大が少なく、すなわち、 $V'_{crev 10}$ が貴

Fig. 2 Variation of anodic current with external potential in 3% NaCl at 30°C.
Specimen: No.1, 3, 4, 6, 7 and No.9

で耐すきま腐食性が優れており、また、すきま腐食を発生しても E_R は -0.275 V と比較的貴側にあり再不働態化しやすい。一方、試料3の $V'_{\text{crev}10}$ および E_R はいずれも試料1のそれらの値よりも卑側にあり、試料3は試料1に比べてすきま腐食を発生しやすく再不働態化しにくいことを示している。試料4、6および試料7、9との比較においても同様の傾向が認められる。

種々の腐食環境下における $V'_{\text{crev}10}$ および E_R がSおよびMn含有量によりどのように変化するかを図3、

図4に示す。図3に示すように、 $V'_{\text{crev}10}$ はいずれの溶液中においてもSおよびMn量が減少するにつれて貴となる。なお、80℃、3% NaCl 溶液中の場合にはMn量よりもS量の影響が大きく、S量が多いと $V'_{\text{crev}10}$ は著しく卑となり、すきま腐食は非常に発生しやすくなる。S量が多くなると $V'_{\text{crev}10}$ が卑となることはRondot¹⁵⁾ によっても報告されている。また、NaCl 濃度および溶液温度が高いほど、さらに $C_6H_8O_6$ を含む溶液中ほど $V'_{\text{crev}10}$ は卑となるが、中でも温度の影響

Fig. 3 Effect of S and Mn contents on the initiation potential of crevice corrosion, V'_{crev} , in various test environments.

Fig. 4 Effect of S and Mn contents on repassivation potential, E_R , in various test environments.

Fig. 5 Microstructures of crevice corrosion of the specimen No. 7 after potentiostatic polarization in 3 % NaCl at 30 °C.

- (a) $-0.05 \text{ V} \times 2 \text{ h}$
 (b) $-0.32 \text{ V} \times 20 \text{ h}$
 (c) $E_{\text{corr}} \times 18 \text{ h}$

が大きい。 E_R は図4に示すようにいずれの溶液中においてもSおよびMn量が減少するにつれて貴となり、また、NaCl溶液中では30℃よりも80℃の方が貴となる傾向にある。なお、 E_R は $V'_{\text{crev}10}$ の場合とは異なり $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 溶液中で最も卑な値を示した。 $V'_{\text{crev}10}$ は、80℃、3% NaCl溶液のように腐食性の厳しい環境下ではS量に大きく依存し、Mn量にはあまり影響されないが、 E_R はいずれの腐食環境においてもSおよびMn量により大きく影響されることがわかる。すなわち、すきま腐食の発生・の難易は、腐食性の弱い環境ではMnS量とMn/S比に、腐食性の強い環境ではMnS量にそれぞれ依存する傾向がある。しかし、再不動態化に伴うすきま腐食の停止に関しては、いずれの腐食環境においてもMnS量およびMn/Sの影響が大きいといえる。

3-2 腐食形態の組織観察と模擬すきまによる解析

図5(a)~(c)にMn/S比が小さくMnS中の固溶Cr量の多い試料7を30℃、3% NaCl溶液中で定電位保持することによって生じさせたすきま腐食部の光学顕微鏡組織を示す。 $-0.05 \text{ V} \times 2 \text{ h}$ (a)、 -0.32 V (E_{corr} より若干貴側) $\times 20 \text{ h}$ (b)および $E_{\text{corr}} \times 18 \text{ h}$ (c)のいずれの場合においても、母相が均一に溶解しているのが観察されるが、MnSは未溶解でほとんど残留している。なお、

Fig. 6 Crevice corrosion of the specimen No. 7 and No. 9 after holding at corrosion potential, E_{corr} , in 3 % NaCl at 30 °C.

- (a) Specimen No. 7 (b) Specimen No. 9

腐食はすきま入口近傍よりもすきま内深部で発生する傾向がある。その一例を図6(a)に示す。このような溶解挙動は試料1、4および試料10においても同様に認められた。次に、Mn/S比が大きくMnS中の固溶Cr量の少ない試料9^{(11),(12)}を30℃、3% NaCl溶液中で定電位保持した場合の結果を図7(a)~(f)に示す。なお、area Aはすきま入口近傍の組織を、またarea Bはすきま内深部における組織を示す。 $-0.05 \text{ V} \times 2 \text{ h}$ (a)(d)、 -0.39 V (E_{corr} より若干貴側) $\times 30 \text{ h}$ (b)(e)および $E_{\text{corr}} \times 16 \text{ h}$ (c)(f)のいずれの場合においても、すきま入口付近ではMnSおよびその界面が優先的に深く溶

Fig. 7 Microstructures of crevice corrosion of the specimen No. 9 after potentiostatic polarization in 3 % NaCl at 30 °C.

area A : near the entrance of crevice.
 area B : inner parts of crevice.

- (a), (d) $-0.05 \text{ V} \times 2 \text{ h}$
 (b), (e) $-0.39 \text{ V} \times 30 \text{ h}$
 (c), (f) $E_{\text{corr}} \times 16 \text{ h}$

解した孔食的形態をとるが、すきま内深部においては試料 7 の場合と同様に母相が優先的に溶解している。そして、腐食は MnS/母相界面で発生して母相中へ進行していくのが観察される(f)。なお、試料 9 における腐食はすきま入口近傍およびすきま内深部のいずれにも発生する傾向がある。その一例を図 6(b)に示す。このような溶解挙動は試料 3 および試料 6 においても同様に認められた。

図 8 に試料 9 のすきま腐食部 ($E_{corr} \times 16$ h 保持) を SEM 観察した結果をそれぞれ示す。すきま入口近傍 (area A) には MnS が一部残留しているのが認められるが、ほとんどは溶解しており、腐食が孔食状に進行しているのが明らかである。一方、すきま内深部 (area B) においては MnS の溶解は認められず、腐食が母相中へ広がっていくのが明瞭に観察される。

以上に述べたように、すきま内深部における腐食は鋼種および外部電位に影響されることなく母相が優先的に溶解し、MnS は溶解しにくい条件下で進行していることは明らかである。すなわち、後述するようにすきま内深部は入口近傍に比べて電位が卑側にあることが予測でき、腐食環境が厳しいと考えられる。このことは、すきまの幾何学的形状に依存した溶存酸素のすきま内部への拡散の難易さによって説明される。一般にいわれているように、すきま内深部ほど外部との溶液の交換が行われにくく溶存酸素の補給は困難となる。そのために、すきま腐食の原理^{16), 17)}に従ってすきま内溶液の pH 低下が起こりやすい。

塩素イオンの存在下で pH がステンレス鋼の不動態破壊 pH に達すると活性態溶解が起こる¹⁶⁾が、本実験において MnS の溶解抵抗の小さい試料 9¹²⁾は、その大きい試料 7¹²⁾よりも高い pH のうちに活性態溶解が開始する。図 9 に模式的に示すように、すきま入口近傍では試料 7 のアノード分極曲線は A、試料 9 のそれは B で示されるような溶液条件が成立していると考えられる。したがって試料 7 の腐食電位はカソード分極曲線との交点 a で示され、不動態域にありこの腐食環境では溶解しない。一方、試料 9 の電位は交点 b で示され活性態域にある。そして、交点 b が活性態ピーク電位より貴側にあれば、前報¹⁴⁾で述べたように MnS の優先溶解が起こり、深い孔食状の溶解組織が得られる。すきま内深部では腐食環境が厳しく、試料 7 および試料 9 のアノード分極曲線はそれぞれ A' および B' のように変化する。それに従って腐食電位も a' および b' へと変化し、いずれも活性態域に入る。そして、a' および b' が活性態ピーク電位より卑側にあれば母相の優先溶解が進行する¹⁴⁾。以上が試料 7 と試料 9 との間のすきま腐食形態に相違が現われた主な理由であると考えられる。

このように、ステンレス鋼のすきま腐食形態はすきま

Fig. 8 Scanning electron micrographs of crevice corrosion and EDAX spectra of inclusion (arrow) in area corroded at corrosion potential, E_{corr} , in 3 % NaCl at 30 °C for 16 h.

Specimen: No. 9

area A: near the entrance of crevice.

area B: inner parts of crevice.

Fig. 9 Schematic illustration of transition of potential in crevice by the change of polarization curves.

内環境条件と MnS の安定性に大きく依存しているが、このことは腐食の組織的形態から腐食が進行している場合のすきま内電位の大略を推定できることを示唆している。図 10 は小川ら¹⁸⁾の方法により細い孔をあけた模擬すきま試験片を、30 °C の 3 % NaCl 溶液中で定電位保持し、1 h 電解を行った場合の孔内溶液の pH と S, Mn 量との関係を示す。pH は S および Mn 量が多いほど、すなわち、Mn/S 比が大きく MnS 量が多くなるにつれて、さらに、電解電位が貴になるにつれて低くなる傾向にあるが最終的には 1.6~2.0 の値で安定となる。なお、すきま内 pH が溶出した金属イオンの加水分解によって低下することはこれまでの研究^{16)~22)}で明らかであり、本実

Fig.10 Effect of S and Mn contents on the pH in the artificial pit after potentiostatic electrolysis (at 0, 0.1 and 0.3 V) in 3 % NaCl at 30°C for 1 h.

験で得られた pH 値もそれらの値に近い。したがって、実際にすきま腐食が進行している場合のすきま内 pH は、すきまの幾何学的形状に起因するすきま内溶液の移動の難易さを考慮すれば多少の変動は考えられるが、S および Mn 量とは無関係にほぼこの付近にあるものと推定される。

そこで、HCl によって予測されるすきま内 pH に調整した NaCl 溶液中で各試料をアノード分極すると模式的に図 11 に示す形状の分極曲線が得られる。そして、活性態ピーク電位より貴な電位域 (area I) では MnS が、また、卑な電位域 (area II) では母相がそれぞれ優先的に溶解した腐食形態を呈する。たとえば、試料 7 を HCl で pH 1 に調整した 30°C, 3 % NaCl 溶液中で活性態ピーク電位より貴な -0.25 V, それより卑な -0.39 V でそれぞれ定電位保持すると、図 11 中の写真 (a) および (b) に示すように貴側では MnS が、卑側では母相が溶解しているのが明瞭に観察され、定電位電解組織と図 5, 図 7 に示したすきま腐食組織との間には対応が認められる。したがって、それぞれの試料のアノード分極曲線をあらかじめ測定しておき、それに対応した電解組織と実際のすきま腐食組織とを対比することによってすきま内電位の大略を推定することが可能となる。

4. 結 言

SUS 304 を基本成分として鋼中の S, Mn 量を変化させた場合、これらがすきま腐食挙動にどのような影響を及ぼすかを塩化物水溶液中で金属組織学的見地から研究した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

Fig.11 Schematic illustration of anodic polarization curve of stainless steel in acidic NaCl solution and microstructures of the specimen No.7 after potentiostatic electrolysis in 3 % NaCl (pH 1) at 30°C.

- (1) S, Mn 量が減少するにつれて V'_{crev} 10 は貴となり、すきま腐食が抑制される。なお、80°C の 3 % NaCl 溶液中では Mn 量よりも S 量の影響が大きく、S が多いと V'_{crev} 10 は著しく卑となり、すきま腐食が非常に発生しやすくなる。S, Mn 量が減少すると E_R は貴となり、活性溶解した後の再不動態化が容易になる。80°C になると E_R は一層貴となる傾向がある。すきま腐食の発生の難易は腐食性の弱い環境条件下では MnS 量と Mn/S 比に、腐食性の厳しい条件下では MnS 量に依存しているといえる。一方、再不動態化に伴うすきま腐食の停止に関しては、いずれの環境条件下においても MnS 量と Mn/S 比の影響が大きい。
 - (2) すきま入口近傍における腐食は、Mn/S 比が大きく MnS 中の固溶 Cr 量が少ない場合、MnS が優先的に溶解した孔食の形態をとるが、すきま内深部では Mn/S 比の大小を問わず母相が優先的に溶解する。そして、すきま腐食開始の起点は MnS/母相界面である。
 - (3) すきま腐食は外部電位に依存せず活性態域で進行するが、すきま内深部は入口近傍と比べて電位が卑側にあると予測できる。腐食形態の組織観察によってすきま内電位の大略を推定できる。
- (昭和58年10月、日本鉄鋼協会第106回講演大会にて発表)

(1984-12-17 受理)

文 献

- 1) B.E. Wilde and J.S. Armijo; *Corrosion*, **23**, 208 (1967)
- 2) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer; *Corros. Sci.*, **9**, 123 (1969)
- 3) G. Wranglen; *ibid.*, **14**, 331 (1974)

- 4) G. Karlberg ; *Scand. J. Met.*, **3**, 46 (1974)
- 5) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司戈止, 田村今男 ;
金表誌, **29**, 77 (1978)
- 6) P.E. Manning, D.J. Duquette and W.F. Savage ; *Corrosion*, **35**, 151 (1979)
- 7) K. Takizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji and I. Tamura ; *Proceeding of 10th World Congress on Metal Finishing*, p.453 (1980)
- 8) 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)
- 9) 小野清雄, 河野富雄 ; 電気製鋼, **51**, 122 (1980)
- 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) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男 ; *ibid.*, **70**, 741 (1984)
- 12) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男 ; 金表誌, **36**, 242 (1985)
- 13) 辻川茂男, 久松敬弘 ; 防食技術, **29**, 37 (1980)
- 14) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男 ; 金表誌, **35**, 349 (1984)
- 15) B. Rondot, M. Da Cunha Bello and J. Montuella ; *Mem. Sci. Rev. Met.*, **69**, 807 (1972)
- 16) 久松敬弘 ; 鉄と鋼, **63**, 574 (1977)
- 17) 鈴木紹夫 ; 防食技術, **28**, 38 (1979)
- 18) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀称 ; 鉄と鋼, **63**, 605 (1977)
- 19) Y.M. Korrovin and I.B. Ulanovskii ; *Corrosion*, **22**, 16 (1966)
- 20) G. Karlberg and G. Wranglen ; *Corros. Sci.*, **11**, 499 (1971)
- 21) M. Marek and R.F. Hochman ; *Corrosion*, **30**, 208 (1974)
- 22) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北杲彦 ; 鉄と鋼, **63**, 614 (1977)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

産学の共同研究について

蒲 田 稔 (東京文化短期大学)

<歴史シリーズ>

フェライトの歴史

武 井 武 (東工大・慶大 名誉教授)

<技術解説>

電気化学工業用電極材料

日 根 文 男 (名古屋工業大学)

<研 究>

塩化物浴およびジシケート浴からのパルス亜鉛めっき

野 口 裕 臣 (愛知県工業技術センター)
ほか1名

WC-Co 系超硬合金の拡散被覆

— チタナイジングに関する二, 三の考察 —

坂 井 徹 郎 (東 海 大 学)

RF イオンプレーティングによる TiN 膜の形成に及ぼす

RF 電力, バイアス電圧の影響

西 田 典 秀 (岡山県工業技術センター)
ほか1名

アルミニウム陽極酸化皮膜の限界膜厚

星 野 重 夫 (武 蔵 工 業 大 学)
ほか2名

六フッ化タングステンよりの

タングステンカーバイドの生成

Yong-bo CHONG (京 都 大 学)
ほか2名