18-8 ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼすMnS介在物と定電位電解処理の影響

滝沢 貴久男*, 中山 佳 則*

Effects of MnS Inclusion and the Potentiostatic Etching Treatment on Pitting Corrosion Resistance of 18-8 Stainless Steels

Kikuo TAKIZAWA* and Yoshinori NAKAYAMA*

The effects of MnS inclusions and of electrolytic treatment in the active and passive region on the pitting resistance of 18-8 stainless steels have been studied in 3 %NaCl solution mainly by electrochemical means. The pitting resistance of the specimens depended on the electrolytic potential. In the specimens electrolyzed in the active region directly below the passivation potential, pitting potential had a tendency to become noble, and this tendency was pronounced in specimen containing a small quantity of MnS or having a small Mn/S ratio. Cr concentration on the steel surface was increased by the electrolytic treatment, and the concentration had a tendency to increase as electrolytic potential became more noble. Although there appears to be little correlation between Cr concentration and pitting potential, there does appear to be a correlation between the morphology of corrosion and the pitting potential. That is to say, electrolyzing just below the passivation potential at which dissolution of the matrix and MnS occurs, led to greatly improve pitting resistance. This was due to the dissolution of MnS, which acts as the pit initiation site, and to Cr enrichment on the steel surface, which occurs simultaneously.

Key Words : Stainless Steel, Pitting Corrosion, Inclusion, Potentiostatic Etching, Pitting Potential

1. 緒 言

一般に、ステンレス鋼の耐食性は鋼表面の非金属介在物、主として硫化物系介在物(Cr, Feなどを固溶したMnS)の影響を強く受け、全面腐食や局部腐食、例えば孔食などはほとんどMnSを起点として生じることが知られている^{1)~10)}。なお、MnS量が多く、Mn/S組成比の大きい鋼ほど活性態電位域での溶解は容易となり、その電位域におけるアノード溶解電流は大きくなる。そして、MnSはアノード溶解電流のピーク、すなわち不動態化限界電流密度にはほぼ対応した電位よりも貴側の電位域で、また、母相はその電位よりも卑側の電位域でそれぞれ優先的に溶解する傾向にある^{9), 11)}。

従って、MnSの主要成分である鋼中のMnとSの組成比(Mn/S比)を小さくし⁶⁾、あるいは高温溶体化処理を行い¹²⁾、MnS中の固溶Cr量を多くすればMnSの耐溶解性が高くなり、活性態溶解を抑制できることから、ステンレス鋼の難点である被削加工性を犠牲にすることなく耐食性を改善することができることをこれまでの研究で明らかにしてきた^{5)~9), 13), 14)}。また、ステンレス鋼の耐食性は表面の履歴によっても変化する¹⁵⁾。そこで、本研究においてはSUS304系ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼすMnSと表面前処理の影響を、活性態及び不動態域

における電解処理電位と関連づけて検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材はプラズマ誘導炉によりS, Mnの含有量を変えてそれぞれ2ton溶製し、分塊、圧延を行ってφ32mmの棒状にした。試料の化学組成を表1に示す。これらの試料を15×15×t5mmに切削した後、真空炉で1050℃×20min保持、その後水食塩水中で急冷した。溶体化処理した試料は表面を湿式研磨(#1000)し、さらにアセトン中で超音波洗浄して耐食性試験に供した。

定電位電解前処理(以下前処理)は、50℃, 5wt% H₂SO₄水溶液(以下5% H₂SO₄溶液)中で自然電位近傍から0Vの間の各電位で10min間保持することにより行った。前処理後の試料の耐孔食性は30℃, 3%NaCl水溶液中において動電位法(電位掃引速度20mV/min)で測定したアノード分極曲線⁹⁾から評価した。なお、試料電極の測定面は1cm²残してシリコン樹脂で被覆し、また電解液はArで脱気し、照合電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。試料表面の解析には、SEM, EPMA, AESを用い、鋼中介在物の形態、前処理前後における腐食形態及び合金成分の分布状態を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 活性態域でのアノード分極挙動

図1に30℃, 5% H₂SO₄溶液中での活性態域におけるアノード分極曲線をMnS量の多い試料7, 8, 9及

*三洋電機㈱(〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂160-1)
Sanyo Electric Co., Ltd. (160-1, Maesuna, Kitaadachi-gun, Saitama 369-01)

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

び試料10について示す。分極曲線は、不動態化限界電流密度に対応する電位（以下不動態化電位）よりも貴な電位域で優先的に溶解するMnSの溶解電流ピークとそれより卑な電位域で優先的に溶解する母相の溶解電流ピークとが合成^{9), 11)}されたものであり、同水準のS量において比較した場合、Mn/S比の大きい試料ほど、すなわちMnSが溶解しやすい試料⁷⁾ほど活性態域は拡大してくる。一方、Mn/S比の小さい試料においては、MnS及び母相の溶解に対応するピークが抑制されるために活性態域は小さくなる。なお、本実験における前処理は、MnS、母相それぞれの優先溶解電位域あるいはそれらよりも貴な不動態電位域での電解に対応している。

3. 2 孔食電位に及ぼすMn/S比の影響

図2に前処理なしの各試料について、30℃、3%NaCl溶液中でのアノード分極曲線から求めた孔食電位(V_{C100})とMn/S比との関係を示す。(V_{C100})はアノード電流密度が100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した時の電位とした。同水準のS量の場合、Mn/Sが小さくMnS中の固溶Cr量が多い試料⁶⁾ほど、あるいは同じMn/S比であればMnS量が少ない試料ほど V_{C100} は貴となり、耐孔食性が優れている。これらの試料の中からMnS量が少なくMn/S比の小さい試料1、通常のSUS304水準のMnS量を有しMn/S比の小さい試料4及びMn/S比の大きい試料6の3鋼種を選び、各々の試料について耐孔食性と前処理との関連性を検討した。

3. 3 耐孔食性に及ぼす前処理の影響

前処理をした場合としない場合の試料1及び試料6の30℃、3%NaCl溶液中におけるアノード分極曲線を図3に示す。分極曲線の測定は、試料を溶液に浸せきした後-1 $\text{A}/\text{m}^2 \times 1 \text{ min}$ カソード処理し、その後自然電位から分極を開始することにより行った。なお、試料1は-0.3V、試料6は-0.26Vでの前処理で、これらの電解電位はいずれもH₂SO₄溶液中における不動態化電位にほぼ対応している。両試料とも前処理をすると不動態維持電流密度が小さくなり、すなわち不動態皮膜が安定になり、孔食電位は貴となる。特にMnS量の少ない試料

Fig. 1 Effects of Mn/S ratio on the anodic polarization behavior of the specimens in 5 %H₂SO₄ solution at 30°C.

Fig. 2 Effects of Mn/S ratio on the pitting potential, V_{C100} , of the specimens in 3 %NaCl solution at 30°C.

1の孔食電位は著しく貴となる。カソード処理をしないでアノード分極した場合、すなわち前処理で得られた酸化皮膜を還元せずにアノード分極すると、図4に示すように孔食電位は一層貴になる。

図5に30℃、3%NaCl溶液中において測定したアノード分極曲線から求めた V_{C100} と前処理電位との関係を、試料1、4及び試料6について示す。 V_{C100} は試料1及び試料4において貴となるが、いずれの試料においても前処理電位に強く依存する傾向が認められる。例えば、

Fig. 3 Effects of the potentiostatic etching on the anodic polarization behavior after holding for 1 min at -1 A/m^2 in 3% NaCl solution at 30°C.

Fig. 4 Effects of the potentiostatic etching on the anodic polarization behavior of the specimens without cathodic treatment in 3% NaCl solution at 30°C.

Fig. 5 Relation between the etching potential and the pitting potential, V_{C100} , after holding for 1 min at -1 A/m^2 in 3% NaCl solution at 30°C.

活性領域の -0.3V 付近で電解すると V_{C100} が著しく貴となり、耐孔食性は大幅に向上するが、 -0.2V 付近で電解した場合には耐孔食性の向上はそれほど顕著でなく、中でもMnS量が多くMn/S比の大きい試料6においては、電解することによって逆に耐孔食性が低下する。安定した不動態域にある 0V での電解では、 V_{C100} は再び貴となる傾向にあるが、 -0.3V 付近の電解で得られた貴な値は得られない。結果は示していないが、カソード処理をせずアノード分極した場合にも V_{C100} と前処理電位の間には同様の傾向が認められたが、 V_{C100} はカソード処理した場合のそれに比して著しく貴となった（例えば、 -0.3V で前処理した試料1の V_{C100} は約 1.13V となる）。なお、後述するように -0.3V は母相とMnSの溶解電位に、また -0.2V はMnSの優先溶解電位にそれぞれ対応している。

図6に 3°C の3% NaCl溶液中で試料6を 0.2V の不動態域で電流が安定するまで保持した後、 6°C/min の速度で 70°C まで溶液温度を高めた時の電流の変化を示す。 -0.31V で前処理した場合、約 50°C まで不動態が維持され、それ以上の温度になって電流が急増する。前処理なしの場合には約 20°C 以上で電流が急増し、その後はいずれも徐々に電流が増加していく。そして、電流が急増する温度域においては電流密度と温度との間に直線関係が成立し、その傾きから孔食発生のみかけの活性化エネルギーとして、前処理した試料においては約 364Kcal/mol 、前処理なしの試料においては約 53Kcal/mol の値が得られた。なお、定常的成長をしている孔食のみかけ

Fig. 6 Effect of solution temperature on anodic dissolution current of specimens under potentiostatic polarization.

Fig. 7 Relation between the ratio of auger peak and sputtering time of the specimens after potentiostatic etching at -0.28V in 5% H_2SO_4 solution and without etching (as-polished).

の活性化エネルギー及び酸性 ($\text{pH } 1$) の NaCl 溶液中において、活性電位域で求めた溶解のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ約 4.2 , 40Kcal/mol となる⁶⁾。これらの値との比較から、前処理なしの場合における孔食の開始には拡散が関与した活性溶解と類似の機構を考えることができるが、前処理した場合には活性化エネルギーは著しく大きくなり、孔食の開始は拡散律速の活性溶解機構とは異なる別の反応、例えば遷移錯体の形成のようなエネルギー状態の高い反応¹⁶⁾によって律速されているものと推察される。

Fig. 8 Relation between the ratio of auger peak and sputtering time of the specimens after potentiostatic etching at $E_{\text{corr.}}$, -0.38V , -0.30V , -0.28V and 0V in 5% H_2SO_4 solution and without etching (as-polished).

3. 4 前処理した表面の解析

図7に一例として試料4表面におけるFe, Cr, Niの深さ方向に対する濃度変化をAESによって解析した結果を示す。前処理なし(研磨のまま)の試料においては、ダイヤモンドペーストで研磨後、イオン交換水、アセトン中で洗浄し、24h以内にAES装置に取り付けた場合、また、前処理した試料においては前処理なしの場合と同様の研磨、洗浄を行った後、不動電位近傍の -0.28V で電解処理、その後洗浄し、24h以内にAES装置に取り付けた場合の分析結果をそれぞれ示す。前処理すると試料表面近傍のFe濃度が著しく低下する反面、Cr濃度が高くなる。このCr濃縮はFeの選択溶解によって生じたものと考えられる。一方、Niについては変化はほとんど認められない。

次に、試料4の表面におけるCr濃度の深さ方向に対する変化を前処理電位別に示した結果を図8に示す。いずれの電位においてもスパッタ時間2min近傍にCrの濃縮が認められる。また、濃縮の程度は電位に依存し、電位が貴になるにつれて大きくなる傾向にある。一般に、ステンレス鋼は表面のCr濃度が高いほど耐孔食性に優れている^{10), 17)}。しかし、本実験で得られた孔食電位と表面Cr濃度との間には必ずしも相関をみることはできず、図5に示した耐孔食性の前処理電位依存性を表面Cr濃度のみから説明することはできない。

図9は、電解後の腐食形態に及ぼす前処理電位の影響を示す。図9(b)A~Dは図9(a)中のA~Dに対応した電位での電解後の腐食形態を試料4について示している。自然電位近傍の図9(b)Aでは母相の溶解が、また不動電位直下の図9(b)Bでは若干の母相とMnSの溶解が観察される。一方、不動電位より貴な図9(b)CではMnSの優先溶解が起こり、深い腐食孔が観察され

Fig. 9 Relation between the etching potential and corrosion morphology in 5% H_2SO_4 solution.

(a) Relation between etching potential and anodic current density.

(b) Corrosion morphology after potentiostatic etching.

る。安定な不動態電位域に対応する図9 (b) Dにおいては、母相、MnSいずれの溶解も観察されない。図9 (a)に示したように、図9 (b) Bは孔食電位が最も貴となる電位での腐食組織に、また図9 (b) Cは逆に孔食電位が卑となる電位での腐食組織にそれぞれ対応しており、孔食電位と腐食形態との間には相関を見出すことができる。なお、前処理による耐孔食性の改善効果は同じSUS304鋼であっても試料によって大きく異なるが、これはMn/S比の大小に起因したMnSと母相の溶解の難易、あるいは腐食の活性点として作用するMnS量に起因している^{6)~9)}。MnS量の少ない試料においては、前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Cr濃縮による不動態の強化が促進されるために耐孔食性が向上するものと考えられる。しかし、多量のMnSを含有し、Mn/S比の大きい試料においては、広い前処理電位域でMnSの溶解とそれに起因した腐食孔が母相中へ深く成長していくために、前処理によるCr濃縮が起こっても安定した不動態皮膜の形成が困難となり、さらにこれらの成長した腐食孔がすきま腐食の幾何学的条件を作り出すために、腐食孔内の塩素イオン濃縮やpHの低下が起こり、耐孔食性が低下するものと考えられる。従って、多量のMnSを含有する試料の耐孔食性を改善するには、Mn/S比を小さくし、MnSの溶解に起因する腐食孔の母相中への成長を抑制すると同時に、不

動態化電位直下（卑側）での前処理を行い、MnSの溶解とCr濃縮により不動態皮膜を強化することが必要となる。

なお、自然電位近傍あるいは安定な不動態電位域での前処理において、十分な耐孔食性の改善が認められなかった理由は、それらの電位域での電解ではMnSが未溶解のまま残存し、孔食の起点として作用することにある。

4. 結 言

SUS304系ステンレス鋼のNaCl溶液中での耐孔食性に及ぼすMnSと前処理の影響を、活性態及び不動態域における電解処理電位に着目して検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) 耐孔食性は前処理電位に依存する。すなわち、不動態化電位直下（卑側）の活性態域で電解した場合、孔食電位は貴となり耐孔食性が向上する。この傾向はMnS量が少なく、Mn/S比の小さい鋼ほど顕著となる。一方、不動態化電位より貴な活性態域で電解した場合、耐孔食性の改善は顕著でなく、MnS量が多く、Mn/S比の大きい鋼においては逆に孔食電位が卑となり、耐孔食性が低下する。不動態域で電解した場合、孔食電位は再び貴となる傾向にあるが、不動態化電位直下での電解で得られた貴な値は得られない。

2) 孔食開始のみかけの活性化エネルギーは、前処理なしの場合約53Kcal/molとなることから、孔食開始には

拡散が関与した活性溶解と類似の機構を考えることができる。一方、前処理した場合のそれは約364Kcal/molとなり、孔食開始は活性溶解とは異なるものと考えられる。

3) 前処理によって鋼表面のCr濃度が高くなる。Cr濃度は電解電位に依存し、電位が貴になるにつれて高くなる傾向にあるが、Cr濃度と孔食電位との間に相関は認められない。

4) 孔食電位と腐食形態との間には相関が認められる。すなわち、母相とMnSの溶解が起こる不動態化電位直下で前処理した場合、孔食の起点として作用するMnSの溶解とCr濃縮とが同時に起こるために耐孔食性が向上する。一方、MnSの優先溶解に起因した深い腐食孔を生じる前処理条件においては、安定した不動態皮膜の形成が困難となり、耐孔食性が低下する。

(1990-11-1 受理)

文 献

- 1) B. E. Wilde and J. S. Armijo ; *Corrosion*, **23**, 208 (1967)
- 2) M. Smiałowski, Z. Szklarska-Smiałowska, M. Rychcik and A. Szummer , *Corros. Sci.*, **9**, 123 (1969)
- 3) G. Wranglen ; *Corros. Sci.*, **14**, 331 (1974)
- 4) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司戈止, 田村今男 ; *金属表面技術*, **29**, 77 (1978)
- 5) K. Takizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji and I. Tamura ; *Proceeding of 10th World Congress on Metal Finishing*, p.453 (1980)
- 6) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男 ; *鉄と鋼*, **70**, 741 (1984)
- 7) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男 ; *金属表面技術*, **36**, 242 (1985)
- 8) 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)
- 9) 滝沢貴久男, 中山佳則, 志水康彦, 田村今男, *防食技術*, **35**, 551 (1986)
- 10) 滝沢貴久男, 志水康彦, 古賀紘司, 田村今男 ; *防食技術*, **36**, 10 (1987)
- 11) 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)
- 12) 滝沢貴久男, 中山佳則, 黒河圭子, 田村今男 ; *防食技術*, **38**, 370 (1989)
- 13) 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)
- 14) 滝沢貴久男, *防食技術*, **36**, 96 (1987)
- 15) 柴田俊夫, 頓部洋也 ; *金属表面技術*, **39**, 824 (1988)
- 16) 塩原国雄, 森岡 進 ; *日本金属学会誌*, **36**, 471 (1972)
- 17) 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 ”, p.23 (1978)