

ステンレス鋼の耐食性に及ぼす表面加工の影響

Effects of surface conditions on the corrosion resistance of stainless steel 304

松原 敏夫*

Matsubara Toshio

抄 録

ステンレス鋼 SUS304 の耐食性に及ぼす表面粗さ及び熱処理条件の影響について電気化学的手法（孔食電位測定）を用いて評価した。その結果、表面粗さについては小さいほど耐食性が良好となった。また 650°C での熱処理では保持時間が長くなるほど耐食性は著しく悪化した。これらの原因について、組織観察から考察した。

1 はじめに

ステンレス鋼は耐食性に優れるため、県内企業においても食品加工機械や化学プラントなどに多く用いられている。ステンレス鋼の良好な耐食性は Cr-O を主体とする極薄い（数 nm）不動態被膜によって得られるが、その膜厚や均一性などは表面加工や使用環境に大きく影響を受け、結果として耐食性のバラツキ原因となる。

そこで表面粗さや熱処理条件など表面加工状態を表す定量的指標と耐食性の関連を示すことが出来れば、県内企業に対する有益な技術指導情報となる。耐食性の評価方法としては大気暴露試験や塩水噴霧試験などがあるが、数百時間以上要する上に表面状態の微小な変化に対応した定量的な評価は困難である。一方、腐食における酸化/還元反応を電氣的に評価する電気化学的手法は、短時間で定量的に耐食性の評価が可能である¹⁾。

本研究では代表的なステンレス鋼である SUS304 を用いて、その耐食性に及ぼす表面粗さ及び熱処理条件の影響について電気化学的手法を用いて検討した。

2 供試材料及び実験方法

供試材料として表 1 に示す SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) を用いた。試験片寸法は 14mm×14mm×1mm とし、評価面を各種エメリー紙で湿式研磨した後、速やかに図 1 に示すサンプルホルダ（評価面積：100mm²）にセットした。またバフ研磨には 0.04 μm のコロイ

ダルシリカを用いた。表面粗さは粗さ測定機（フォームタリサーフ シリーズ 2 S6C:テラーホブソン(株)）を用いて Ra（算術平均粗さ）及び Rz（最大高さ）を測定した。熱処理は真空雰囲気炉（HIT-2300SG: (株)東京真空）を用いて、真空度 10⁻³Pa 以下で加熱速度 600°C/h で 650°C まで加熱し、保持時間を 1 時間及び 5 時間とし、その後炉冷した。孔食電位の測定は電気化学測定装置（HAG-3001:北斗電工(株)）を用いて JIS G0577(ステンレス鋼の孔食電位測定方法)に準じて行った。試験溶液は 3.5wt%NaCl 水溶液とし、対極には Pt, 照合電極には Ag/AgCl を用い、液絡及び塩橋（KCl 寒天）を介してルギン管と接続した。試験溶液温度は 30°C とし、アルゴンガスによる脱気を 1 時間程度行った後、自然電位から電位掃引速度 20mV/min でアノード電流密度が 10⁻³A/cm² に達するまで実施した。

組織観察及び微小部成分分析には走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (JSM-6010LA 及び JED2300F: 日本電子(株)) を用いた。なお組織現出には王水(硝酸: 塩酸=1:3)を用いた。

表 1 SUS304 の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
-0.15	-1.00	-2.00	-0.045	-0.03	8.00 -10.5	16.00 -18.00	Bal.

* 機械技術担当

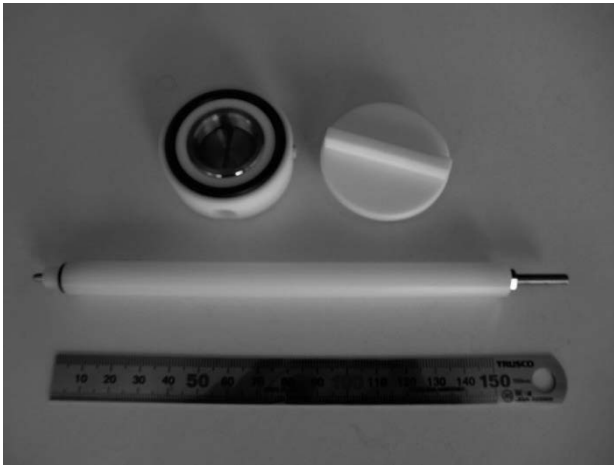
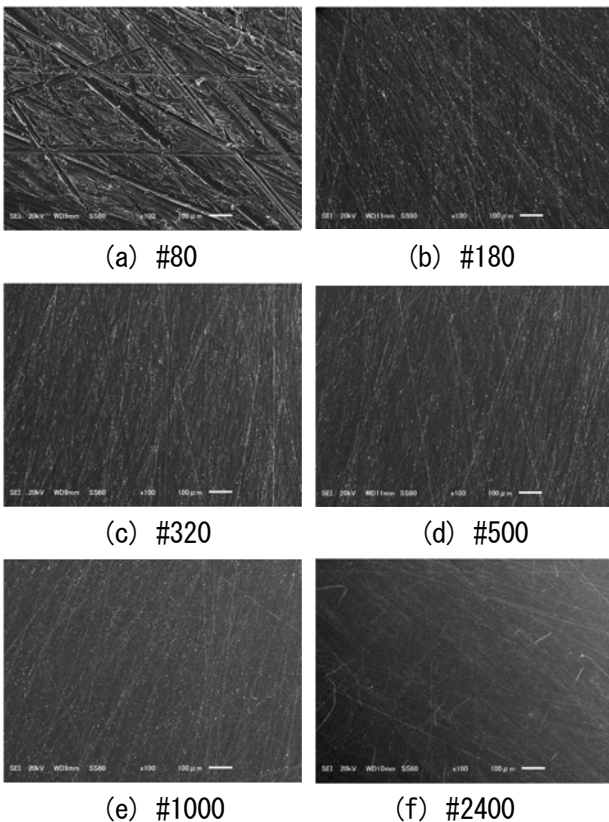


図1 試作したサンプルホルダ

3 実験結果及び考察

図2に各種エメリー紙で研磨後のSEM観察結果を示した。エメリー紙の番手が大きくなると、表面の研磨傷も小さくなることを確認した。また図3に表面粗さの測定結果を示した。SEM観察結果同様、エメリー紙の番手により、Ra及びRzともに減少していくことを確認した。



(a) #80

(b) #180

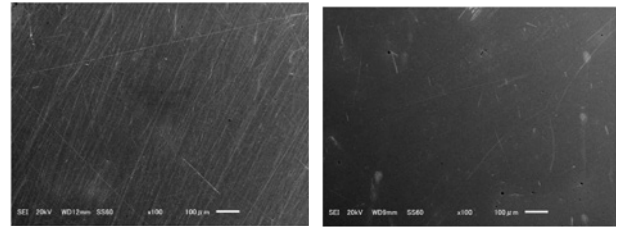
(c) #320

(d) #500

(e) #1000

(f) #2400

図2 研磨後のSEM観察結果
(ミクロンバー：100 μm)



(g) #4000

(h) バフ

図2 続き

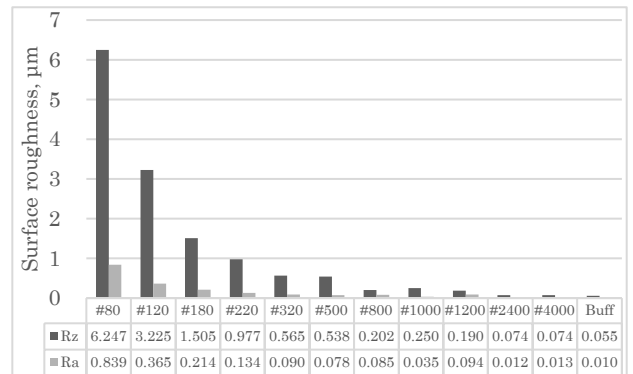


図3 表面粗さ測定結果

図4に#500のエメリー紙で研磨した試料の孔食電位測定結果を示した。卑側（低電圧）から貴側（高電圧）へ電位を走査すると-0.1Vあたりから一定の電流密度 $1.0 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ となり、0.3Vあたりから電流密度の上昇が見られた。この孔食電位曲線の概形については表面粗さによる変化は見られなかった。

図5にエメリー紙番手と 10^{-4}A/cm^2 に対応する電位 (V_c) を示した。これより、本研究の範囲内では表面粗さが小さくなると電位が貴側へ移行する、つまり耐食性が良好になる傾向が見られるが、その程度は小さかった。表面粗さが大きくなると、表面に深い隙間が形成されCl⁻が停滞しやすくなること、また加工による欠陥が増加することから孔食が発生しやすくなると考えられる。

次に熱処理を行った試料の孔食電位を測定した。なおいずれの試料も熱処理前に500番のエメリー紙で研磨した。結果を図6に示した。処理なしのサンプルでは電位を大きくしても電流密度が上昇しない不動態領域の後、0.3V付近から上昇した。鋭敏化処理を1時間行ったサンプルでは、不動態領域が狭くなり、0.15V付近から電流密度が上昇した。また5時間処理のサンプルでは不動態領域はほとんど見られなくなった。

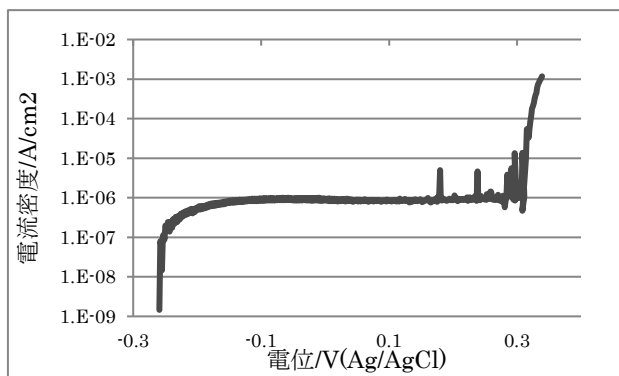


図4 孔食電位測定結果(#500)

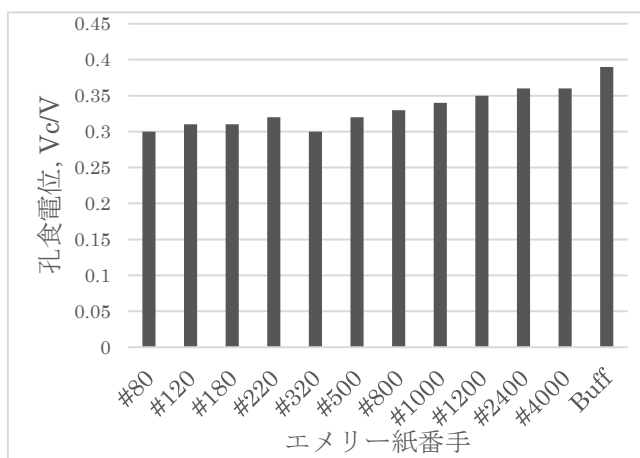


図5 エメリー紙番手と孔食電位 (Vc)

これらの原因を調査するために、試料の組織観察を行った。図7に孔食電位測定後の表面近傍におけるSEM観察結果を示した。これより熱処理を行った試料では粒界が著しく腐食していることがわかる。次に図8に熱処理の有無によるSEM観察結果を示した。熱処理を行った試料では結晶粒界に白色の析出物が観察された。この析出物についてEDX分析を行うと周辺と比較してCr及びCが多く検出されたことから、Crを主体とした炭化物 $M_{23}C_6$ である²⁾と考えられる。つまり結晶粒界近傍にCr主体の炭化物が析出し、良好な耐食性を担うCr濃度が減少する鋭敏化処理により耐食性が悪化したと考えられる。また、保持時間を変化させた鋭敏化度の大小も孔食電位で評価できた。

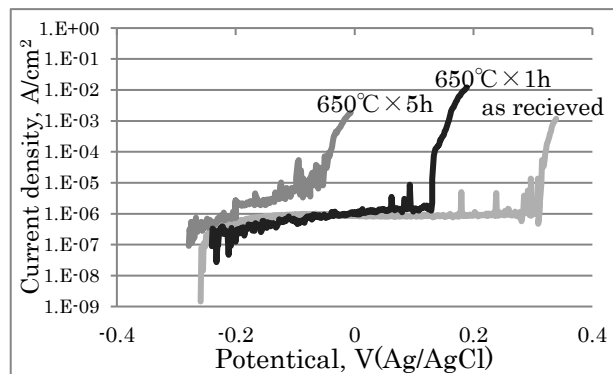
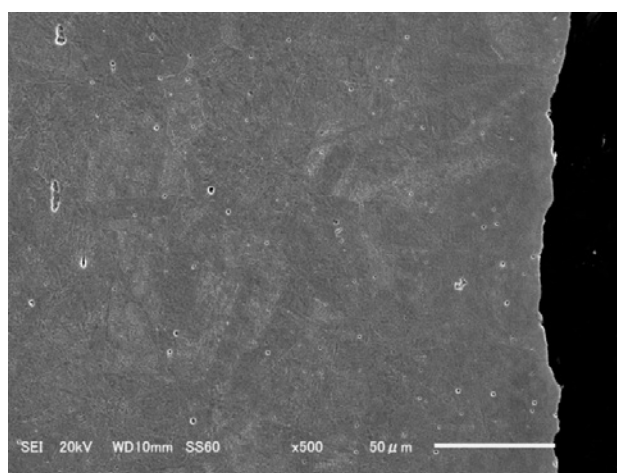
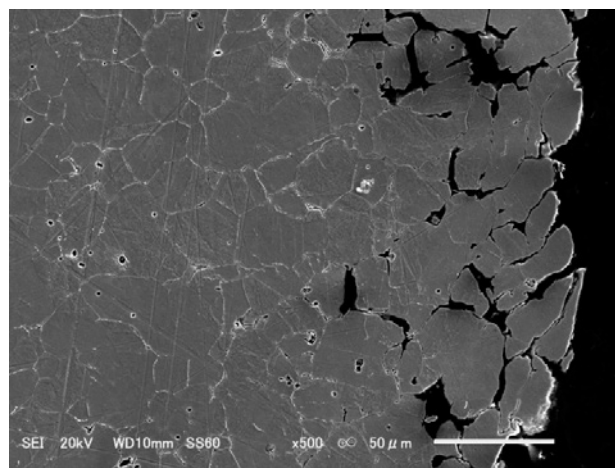


図6 熱処理後の孔食電位測定結果

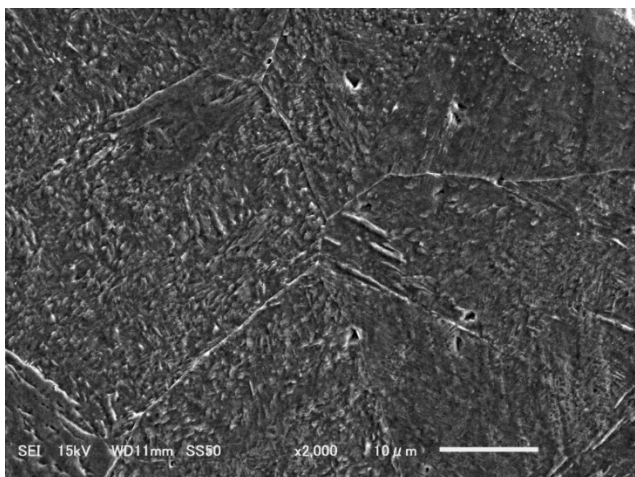


(a) 熱処理無

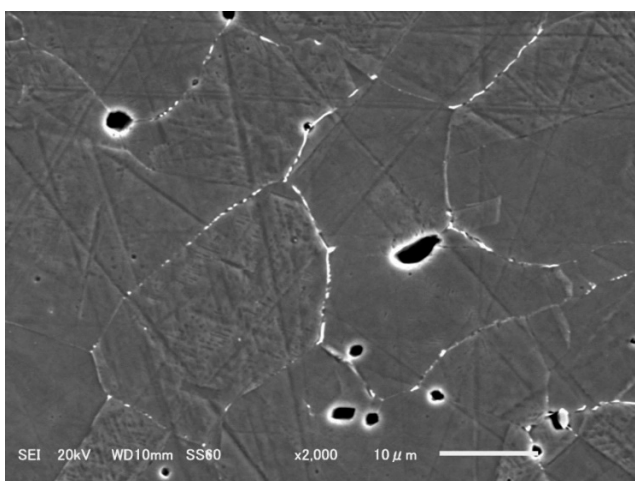


(b) 熱処理有 (650°C × 5h)

図7 孔食電位測定後のSEM観察結果
(ミクロンバー : 50 μm)



(a) 熱処理無



(b) 熱処理有 (650°C × 5h)

図8 熱処理後のSEM観察結果
(ミクロンバー : 10 μm)

4 まとめ

ステンレス鋼 SUS304 の表面粗さ及び熱処理が孔食電位に及ぼす影響について調査した。得られた結論を以下に示した。

- (1) 表面粗さが小さいほど孔食電位は貴側へ移行し、耐食性は良好となった。
- (2) 650°Cでの熱処理時間が長くなるほど孔食電位は著しく卑側へ移行し、耐食性は悪化した。

謝辞

本研究を進めるに当たり電気化学測定について関西大学春名匠教授よりご指導頂いた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 水流 徹 他, 腐食読本, 公益財団法人 JEF21 世紀財団, (2015), 1.
- 2) C.S.Tedmon et.al., J. Electrochemical Science, 118-2(1971), 192-202.