

© 1984 ISIJ

18-8 ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす鋼中 S および Mn 量の影響

論文

滝沢貴久男*・志水 康彦*・樋口 義弘*・田村 今男*²

Effects of S and Mn Contents on Pitting Resistance of 18-8 Stainless Steel

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

Synopsis:

The effects of S and Mn contents on pitting corrosion behavior of 18-8 stainless steel have been studied by means of anodic polarization and immersion test in chloride media. The main results obtained are summarized as follows:

In 3% NaCl solution at 0 and 30°C, pitting potential ($V'_{c_{100}}$) had tendency to become less noble with the increase in S content. This tendency, however, could not be found for the specimens containing S above about 0.01%. On the other hand, $V'_{c_{100}}$ continuously became less noble with the increase in Mn content. In 3% NaCl solution at 70°C or 3% NaCl acidic (HCl) solution at 30°C, $V'_{c_{100}}$ depended on S and Mn contents, and it became noble with the decrease in those elements. In 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ solution at 25°C, the frequency of occurrence or the density of pits increased with the increase of the quantity of sulfide inclusions. On the other hand, the growth tendency of pits depended on the Mn/S ratio, and anodic reaction of specimen was retarded with decrease of the ratio. In all of the specimens, the pit initiation site, was sulfide inclusion/metal interface in the pitting potential region in NaCl and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ solution, and pit grew preferentially into the metal matrix.

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、例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(Cr, Feなどが固溶した MnS) を起点として生じていることが知られている^{1)~8)}。これは、介在物の存在によってステンレス鋼の耐食性を維持している不働態皮膜が不完全となり、また不安定な MnS が酸性および中性塩水溶液中で最初に溶解するためである。さらに MnS の分解に起因して生じる H_2S はステンレス鋼の活性溶解を促進する²⁾⁹⁾¹⁰⁾。このように、鋼中の MnS はステンレス鋼のもつ優れた耐食性を損なうために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多少犠牲にしても意図的にこれを生成させている¹¹⁾。そこで溶解しにくい安定な MnS を鋼中に生成させることができればステンレス鋼の耐食性と被削性を同時に満足させられることが予測でき、最近これらについていくつかの研究が行われている^{5)6)11)~13)}。その結果

MnS の主要成分である鋼中の S および Mn の組成比 (Mn/S) を低下させ、MnS 中の固溶 Cr 量を多くすることによってステンレス鋼の耐食性を向上できることが明らかになってきたがまだ多くの不明な点が残されている。

そこで、本研究においては主に SUS 304 を基本成分に鋼中の S, Mn 量を変化させた場合、これらが実用上重要であるステンレス鋼の耐孔食性にどのような影響を及ぼすか、また孔食の核生成場所についてそれぞれ塩化物水溶液中で検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は大気中でプラズマ誘導炉により S, Mn の含有量を変えてそれぞれ 2t 溶製し、分塊、圧延を行って $\phi 32$ mm の棒にした。試料成分の分析結果を Table 1 に示す。これらを厚さ 5 mm に切削し、また分極測定用試料についてはさらにこれから 15×15 mm の試片を切り出した後それぞれ真空炉で $1050^\circ C \times 20$ min 保持、その後氷食塩水中で急冷した。さらに浸漬試験用試料は表面をうすく切削 ($\nabla \nabla \nabla$ 仕上げ)、分極測定用試料は #0/5 のエメリー紙研磨および組織観察用試料はダイヤ

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 7 月 28 日受付 (Received July 28, 1983)

* 東京三洋電機(株)自動販売機事業部 (Vending Machine Division, Tokyo Sanyo Electric Co. Ltd., 160-1 Maetzuna Fukiage-cho Kitaadachi-gun Saitama 369-01)

*² 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

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

モンドペースト研磨した後、トリクレン、アセトン中で超音波洗浄してそれぞれの腐食試験に供した。

試料の耐孔食性は主に孔食電位と腐食減少量および発錆の程度によつて評価した。孔食電位を求めるためのアノード分極曲線は 3%NaCl 溶液中で溶液の温度 (0~70 °C) と pH (HCl で 1~6.4 に調整) を変化させて測定した。なお、電気化学的分極測定は試料の測定面を 1 cm² 残してシリコン樹脂で被覆し、電位掃引速度は 60 mV/min、電解溶液は Ar 脱気の状態で行い、照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。腐食減少量および発錆試験は 25°C の 10%FeCl₃·6H₂O、室温の 1,000 ppm NaClO (次亜塩素酸ソーダ、HCl で pH 7 に調整) 溶液中に浸漬することにより行つた。また孔食の起点を同濃度の NaCl, FeCl₃·6H₂O および 10% NaCl+1%C₆H₈O₆ (L-アスコルビン酸) 溶液中で定電位保持あるいは自然浸漬することにより検討した。なお、鋼中非金属介在物の同定にはエネルギー分散型 EPMA (EMX-SM 7, EDAX 9100, 加速電圧 20 kV, 試料電流 0.7 nA) を、また組織観察には光学顕微鏡を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 介在物の組織観察と組成分析

Photo. 1 に試料中の介在物の代表例を示す。S 量が

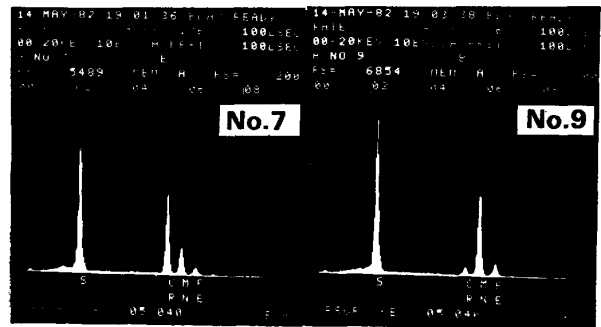
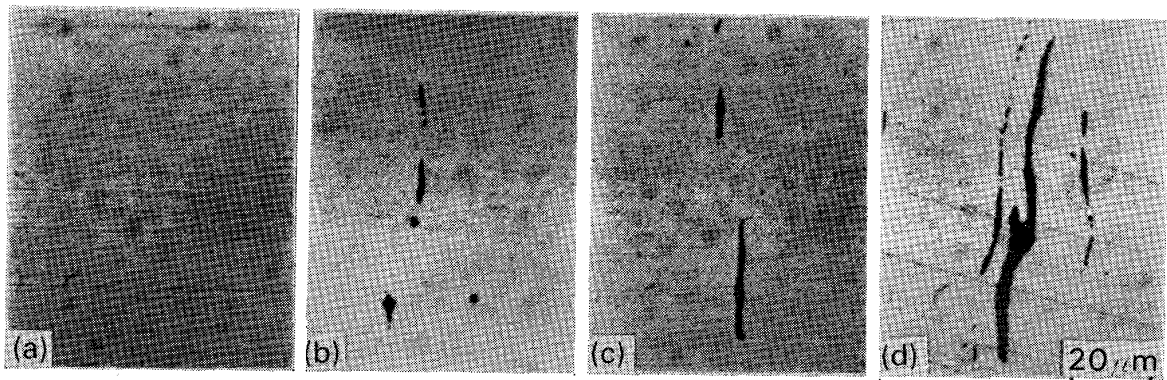


Fig. 1. EDAX of MnS inclusions in specimen No. 7 and No. 9.

増加するにつれて圧延方向に長く伸ばされた介在物が明瞭に観察されるようになる。なお、介在物の生成量によぼす Mn 量の影響は認められなかった。また、これらの介在物の他に角ばつた不規則な形状の介在物も一部観察されている。

Fig. 1 および Table 2 に代表的試料の介在物組成を EPMA により分析した結果を示す。Fig. 1 は試料 7,9 についての EDAX スペクトルで、介在物はいずれも MnS 系である。そして Mn 量の少ない試料 7 の場合、MnS 中の Cr の存在を示すエネルギーピークは高いが Mn のそれは低い。一方、Mn 量の多い試料 9 ではそれらの傾向は逆になる。S 量が異なる他の試料についても



(a) Specimen No. 1 (b) Specimen No. 4 (c) Specimen No. 7 (d) Specimen No. 10

Photo. 1. Typical microstructures of inclusions.

Table 2. Chemical composition of sulfide inclusions. (wt%)

Specimen No.	Mn/S*	S	Mn	Cr	Fe
4	27.5	17.89	14.38	25.97	41.76
6	193.0	18.53	77.64	3.83	—
7	6.3	36.08	13.03	45.53	5.36
9	35.0	17.96	76.10	5.94	—
10	0.9	19.34	9.79	57.07	13.80
SUS 303	7.8	36.40	51.50	12.10	—

* Ratio for steel composition.

同様な傾向を示した。Table 2 に介在物の分析値の代表例を示すが、鋼中の同じ S 量に対して Mn/S 比の小さい試料 4, 7 および 10 は Mn/S 比の大きい試料 6, 9 および参考にした SUS 303 (S : 0.166%, Mn : 1.29%) と比べて MnS 中の Mn 量が少ない反面 Cr を多く固溶している。【また Fe も多く固溶しているが試料 6, 9 および SUS 303 にはそれは検出されない。なお Fig. 1 をみた場合、MnS に Fe を固溶していない試料 9 であつても Fe の存在を示す位置にエネルギーピークが認められ MnS は Fe を固溶しているようにみえるが、これは Mn-K β のピークが現れる位置と Fe-K α のピークが現れる位置とが一致 (共に図中の FE 位置) してしまつたためであり、Fe の存在を示すものではない。このことは MnS に Fe が固溶している試料 7 は試料 9 に比べて Fe-K α ピークが低いにもかかわらず試料 9 には認められない Fe-K β が存在していることからいえる。このように鋼中の Mn/S 比を変えると MnS 中への Cr, Fe の固溶量が変化してくる。そして、Mn/S 比の小さい試料 7 および 10 のように MnS 中の Cr 量が極端に増すと MnS の他に CrS が生成するとの報告¹¹⁾ ¹²⁾もあるが、本研究においては特に介在物の構造解析にはふれず MnS として一律に定義する。なお、MnS の他に一部観察された角ばつた不規則形状の介在物は Al あるいは Si から成る酸化物系介在物であつた。

3.2 食塩水中における分極特性

Fig. 2 に 0°C の 3%NaCl 溶液中でのアノード分極挙動に及ぼす鋼種の影響を示す。いずれの試料も $-100 \mu\text{A} \times 1 \text{ min}$ カソード処理した後自然電位から分極を開始した。試料 1 は電流の変動を示すことなく約 1.3 V 付近まで安定な不働態が維持され孔食は発生しない。さらに電位を貴にすると酸素発生にともなう電流の増大を示す。試料 2 は途中の電位域で孔食の発生と再不働態化のくりかえしによる電流の変動¹⁴⁾を示すが孔食は成長しない。試料 3, 4 は電流が増大し極大を示した後減少し、0.9 V 付近で再不働態化する。すなわち、一度発生、成長した孔食が完全に不働態化する。一方、試料 5~10 は 0.3~0.5 V 付近から電流が増大し再不働態化は認めら

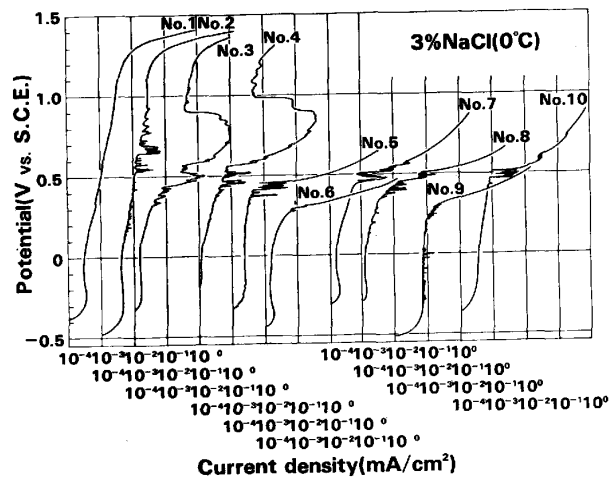


Fig. 2. Anodic polarization curves of specimens in 3% NaCl at 0°C.

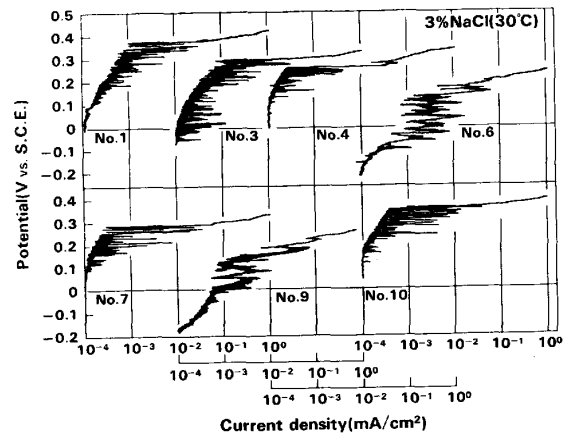


Fig. 3. Anodic polarization curves of specimens in 3% NaCl at 30°C.

れない。

次に、30°C の 3%NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線の測定結果を Fig. 3 に示す。カソード処理は行わずに自然電位から分極を開始した。試料 1, 4, 7, 10 は電位が貴になるにつれて電流の変動が大きくなり、0.3~0.4 V 付近から電流が急増する。一方、試料 3, 6, 9 は 0V 付近から電流の変動が大きくなり、電流が急増する電位も試料 1, 4, 7 に比べると卑側に移行している。

同様に 70°C の 3%NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線の測定結果を Fig. 4 に示す。いずれの試料も活性態域を示す傾向があり、0°C および 30°C の場合より卑な電位で電流の増大を示し、また電流の変動が小さくなる。

Fig. 5 に 3%NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線から求めた孔食電位 (V'_{C100}) に及ぼす S, Mn および溶液温度の影響を示す。 V'_{C100} はアノード電流密度が 100

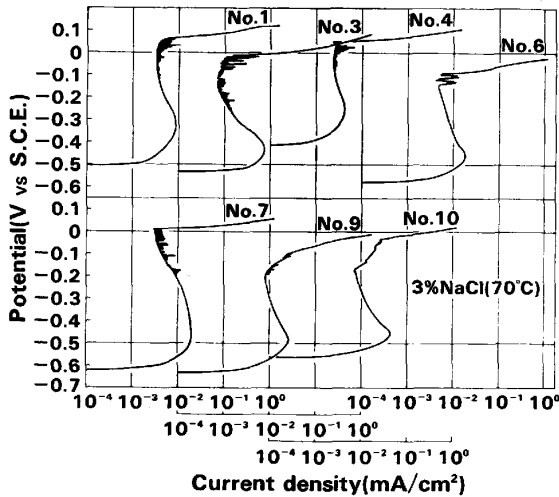


Fig. 4. Anodic polarization curves of specimens in 3% NaCl at 70°C.

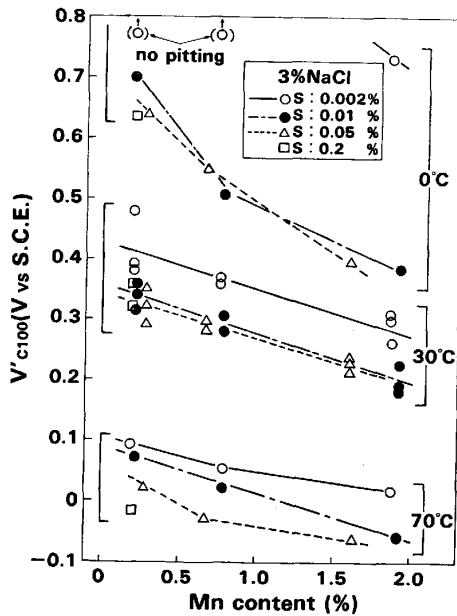


Fig. 5. Effect of S and Mn contents on the pitting potential (V'_{C100}) in 3% NaCl at 0, 30 and 70°C.

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した時の電位とした。なお、アノード分極した後、試料表面を観察すると被覆部界面に孔食が集中あるいは軽微の隙間腐食を発生しているものも一部認められたが、それらは除き孔食が電極面にほぼ均一に分布した試料の分極曲線から V'_{C100} を決定した。 V'_{C100} はいずれの温度においても Mn 量が増加するにつれて卑となる。これは Mn 量が増加すると母相の耐食性が低下するため⁵⁾⁹⁾、後述するように介在物/母相界面で生じた微小孔食が再不働態化しにくくなりそのまま母相中へ成長していくためである。一方、S の影響についてみると $S=0.002\%$ の場合それ以上の S 量の試料と比べて V'_{C100} は貴となり、特に 0°C で Mn 量が少ない場合には孔食

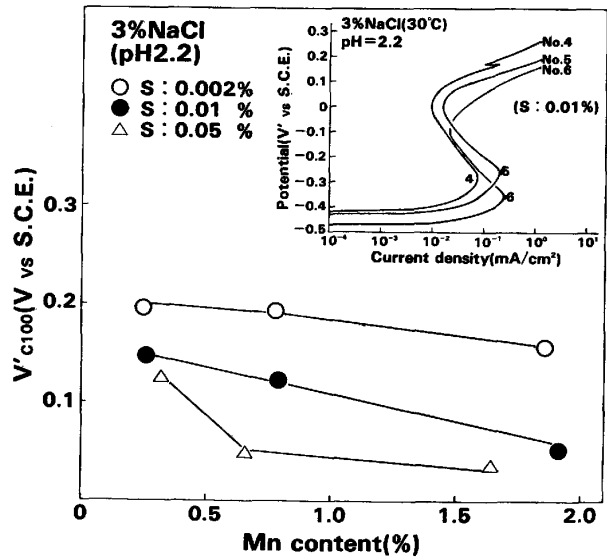


Fig. 6. Effects of S and Mn contents on the pitting potential (V'_{C100}) in 3% NaCl (pH 2.2) 30°C.

は発生しない。これは先の理由の他に、Photo. 1 (a) にも示した S, Mn 量の減少にともなう MnS の減少によつて不働態皮膜の欠陥が少なくなり、 Cl^- の攻撃に対する抵抗が増したためと考えられる。しかし、 $S=0.01\%$ 以上の試料になると 0°C および 30°C における S の影響はほとんど認められなくなる。すなわち、MnS が一定量以上あるとその量に関係なく耐孔食性が低下する。なお同一 S 量で比較した場合には Mn/S 比が小さく MnS 中の固溶 Cr 量が多い試料ほど分極曲線上からみた耐孔食性は優れているといえるが、Mn/S 比の値で S 量の異なる試料と耐孔食性を比較することはできない。DEGERBECK and WOLD¹⁵⁾ も NaCl 溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の孔食電位が Mn および S 量の減少につれて貴となり、またそれは硫化物組成の変化に起因しているであろうということを報告している。

次に、pH 2.2 の 3% NaCl 溶液中での V'_{C100} に及ぼす S, Mn 量の影響を Fig. 6 に示す。図中のアノード分極曲線は代表例として試料 4, 5, 6 について示してある。 V'_{C100} は S, Mn 量の影響を受け、それらの量が増加するにつれて卑となる。なお、結果は示していないが pH を 1~6.4 の範囲で変えた場合および Fig. 5 の結果から、 V'_{C100} に対して S は酸性側および高温でまた Mn は中性付近でそれぞれ強い影響を及ぼし、それらの成分の増加に伴う V'_{C100} の卑側への移行がいつそう明瞭となる。

Fig. 7 に 3°C の 3% NaCl 溶液中で各試料を 0.2 V の不働態域で電流が安定するまで保持した後、6°C/min

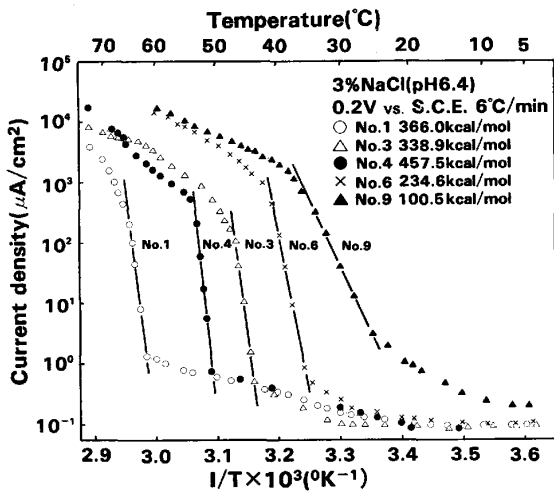


Fig. 7. Effect of temperature on anodic dissolution current of specimens under potentiostatic polarization.

の速度で 60~75°C まで溶液温度を高めた時の電流の変化を示す。孔食電位が最も貴であつた試料 1 は約 65°C まで不動態が維持され、それ以上の温度で電流が急増し、また孔食電位が最も卑であつた試料 9 は約 25°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例えば試料 1 では 366 kcal/mol、試料 9 では約 100 kcal/mol の値が得られる。これらの値はいずれも定常的成長をしている孔食のみかけの活性化エネルギー 4.2 kcal/mol (溶液温度を 60~75°C まで昇温して孔食を成長させた後再び 3°C 付近まで下げた過程で求めた値)、あるいは pH 1 の NaCl 溶液中における活性電位域での溶解のみかけの活性化エネルギー約 9~40 kcal/mol に比べると著しく大きく、孔食の開始は拡散律速の活性溶解機構とは別なものであることを示唆している。なお、塩原、森岡¹⁴⁾は 18-8 ステンレス鋼の NaCl 溶液中における孔食開始のみかけの活性化エネルギーとして約 98.6 kcal/mol の値を得ており、孔食の開始は活性溶解とは異なりエネルギー状態の高い遷移錯体の形成が律速反応であることを報告している。

同様に pH 2.2 の 3%NaCl 溶液中で孔食開始のみかけの活性化エネルギーを試料 1, 3, 4, 6 について求めるとそれぞれ 457.5, 269.1, 338.9, 53.2 kcal/mol の値が得られた。試料 6 の他はいずれも大きい値で、酸性溶液中の場合においても孔食の開始は活性溶解とは異なることを示している。しかし、試料 6 のように S, Mn 量が多くなるとそれは活性溶解と類似の機構になり、拡散によって律速されるものと考えられる。

3.3 塩化物水溶液中における耐孔食性

Fig. 8 は 10%FeCl₃·6H₂O 溶液中での腐食量に及ぼす S, Mn 量の影響を示す。腐食量は S の増加につれて増している。Mn についても S ほどではないが同様な傾向が認められる。そこで、30°C の同溶液中で代表的試料の自然電位の経時変化を測定したところ試料 1, 7, 10 は約 -0.01 V、試料 3, 9 は約 -0.06 V でそれぞれの電位が安定した。すなわち、同一 S 量レベルの試料では Mn/S 比の小さい試料ほど腐食量が小さく、また自然電位も 0.05 V ほど貴であることから Mn/S 比を小さくすることは、この場合アノード反応を抑制することにつながる。なお、腐食孔密度は S 量の増加につれて高くなつたが、Mn 量の影響は明瞭でなかつた。このような傾

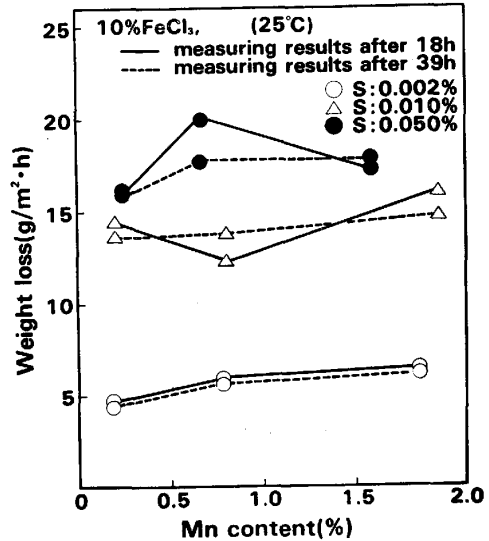
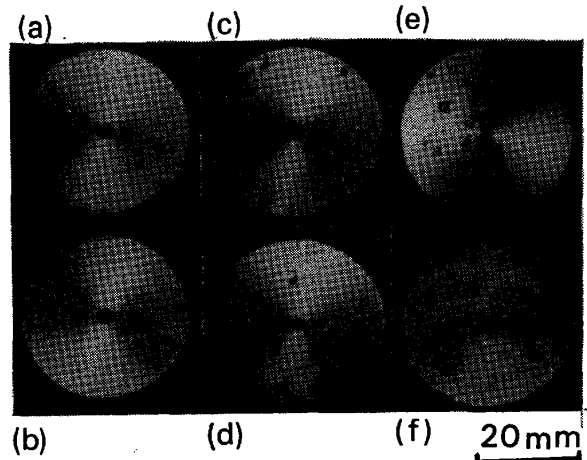
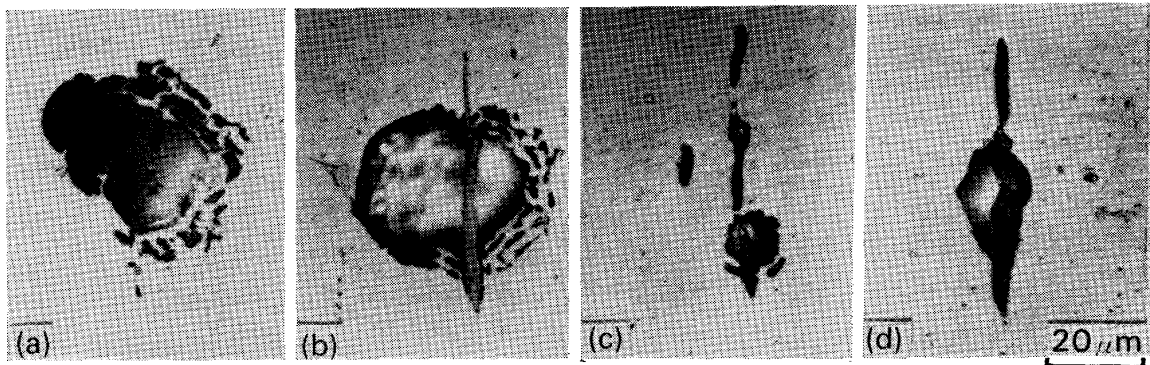


Fig. 8. Effect of S and Mn contents on the weight loss in 10% FeCl₃·6H₂O at 25°C.



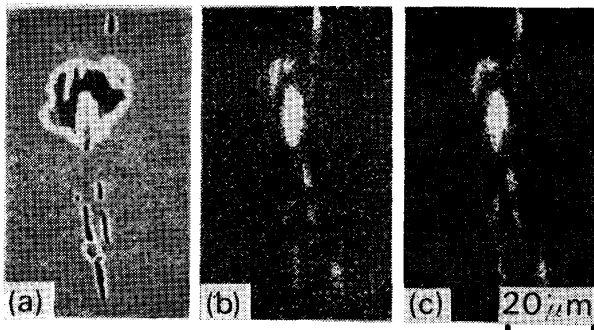
(a) Specimen No. 1 (b) Specimen No. 3
(c) Specimen No. 4 (d) Specimen No. 6
(e) Specimen No. 7 (f) Specimen No. 9

Photo. 2. Surface appearance of specimens immersed in 0.1% NaClO at R.T. for 20h.



(a) Specimen No. 7, 3% NaCl, 0.35V (b) Specimen No. 7, 10% NaCl+1% C₆H₈O₆, 0.1V
(c) Specimen No. 9, 3% NaCl, 0.25V (d) Specimen No. 9, 10% NaCl+1% C₆H₈O₆, 0.05V

Photo. 3. Microstructures of corrosion pits of specimens after potentiostatic polarization in 3% NaCl and 10% NaCl+1% C₆H₈O₆ at 30°C.



(a) Electron image (b) Mn-K α (c) S-K α

Photo. 4. Corrosion pit formed at MnS in specimen No. 9 after potentiostatic polarization at 0.05V in 10%NaCl+1% C₆H₈O₆.

向は試料を 1000 ppm の NaClO 溶液に 20 h 浸漬した後の発錆状態を示す Photo. 2 にも認められる。発錆は試料 1, 3 には観察されないが、試料 4, 6 さらに 7, 9 と S 量が増加するにつれて顕著になり、錆の下には腐食孔を生じている。しかし、Mn 量の影響は明瞭でない。以上の結果から、浸漬による孔食の発生頻度あるいはその密度は S 量すなわち MnS の数量に、また孔食成長の難易は Mn/S 比にそれぞれ強く依存しているものといえる。

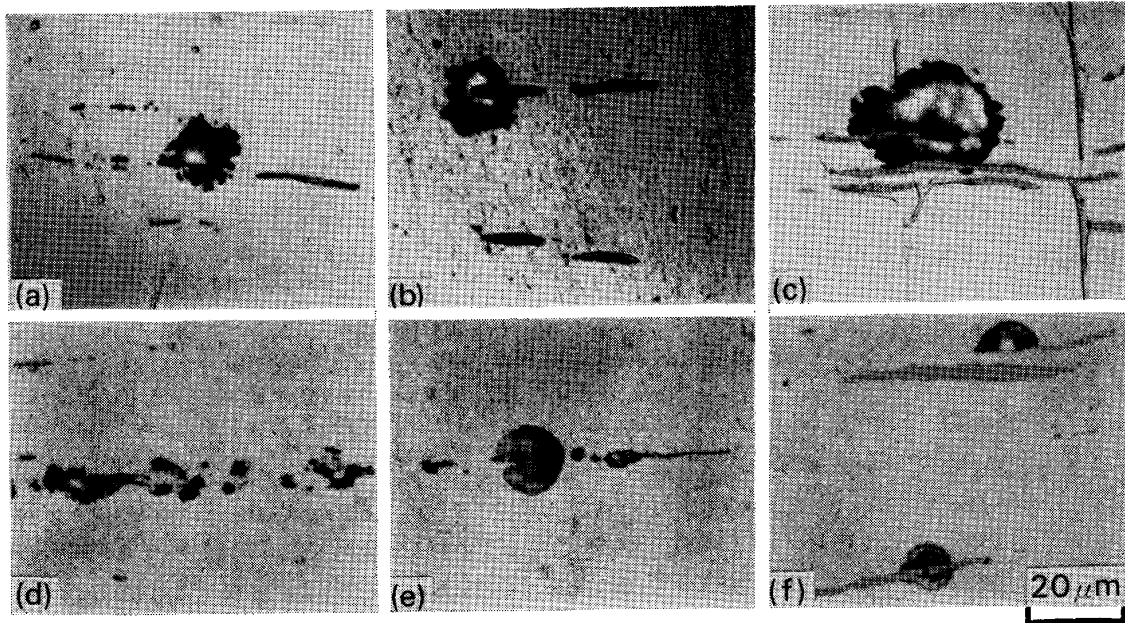
3.4 孔食の組織観察

Photo. 3 に 30°C の 3%NaCl 溶液および 10%NaCl+1% C₆H₈O₆ 溶液 (pH 2.2) 中で試料 7, 9 をそれぞれの孔食電位近傍で電流が 100 μ A/cm² に増加するまで定電位保持することによって生じさせた孔食の顕微鏡組織を示す。試料 7 の場合、介在物を中心に孔食が成長しているが介在物は溶解せず安定に存在している。試料 9 においても孔食は介在物を中心に成長しており、介在物はほとんど未溶解である。また両試料とも孔食は介在物/母相界面で発生し、母相中へ成長していくが、それは (d) から明瞭に観察される。他の試料についても同様

な結果が得られており、組織的にみた場合、孔食電位近傍で生じる孔食の発生、成長挙動は Mn/S 比の影響を受けないことは明らかである。

Photo. 4 に 10%NaCl+1% C₆H₈O₆ 溶液中で耐孔食性の最も小さい試料 9 を孔食電位域で定電位保持し、発生した孔食とその起点となつた介在物を EPMA で観察した結果を示す。孔食の起点となつている介在物は MnS で孔食が成長してもそれは安定に存在している。他の試料についても同様な結果が得られた。このようにほとんどの孔食は MnS を起点としているが、一部 Al 系酸化物を起点とした孔食も観察された。その場合においても孔食は介在物/母相界面から発生し母相中へ成長していく。なお、孔食のこのような発生、成長挙動は介在物の形態によつて孔食電位が変化するというを示唆している。例えば、圧延方向に直角な面は平行な面に比べて酸性溶液中における孔食電位が卑になるが¹⁶⁾、これは孔食が介在物/母相界面で発生するために、生じた孔食が界面に沿つて(後述するように介在物が溶解する条件下ではそれを溶解して)深く成長できる直角面では孔食の修復、いわゆる再不働態化が難しくなることに原因があると考えられる。すなわち、直角面は一種のすきま構造を秘めており、すきま構造下では自由表面より卑な電位で電流が急増する¹⁴⁾。

次に、30°C の 10%FeCl₃·6H₂O 溶液中で試料 7, 9, 10 を浸漬初期の電位 (0.4 V) で電流値が 100 μ A/cm² になるまで保持並びに溶液中に 5~10 min 間自然浸漬して生じさせた孔食の顕微鏡組織を Photo. 5 に示す。定電位保持の場合、孔食はいずれの試料においても MnS/母相界面から発生して母相中へ成長していく。そして、MnS の溶解は試料 9 に若干認められるが、試料 7, 10 では認められない。一方自然浸漬の場合、孔食は試料 7, 10 のように Mn/S 比が小さいと界面から発生



(a) Specimen No. 7, 0.4V (b) Specimen No. 9, 0.4V (c) Specimen No. 10, 0.4V
 (d) Specimen No. 7, Ecorr (e) Specimen No. 9, Ecorr (f) Specimen No. 10, Ecorr

Photo. 5. Microstructures of corrosion pits of specimens after potentiostatic polarization and immersion at corrosion potential in 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 30°C.

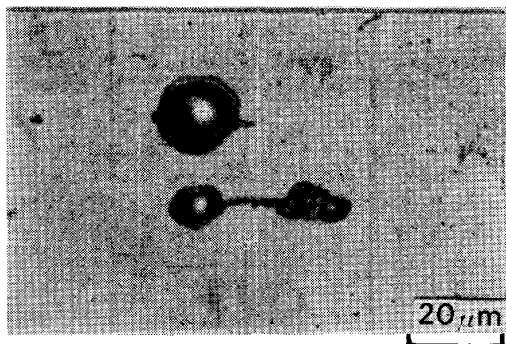


Photo. 6. Microstructure of corrosion pits of specimen No. 7 after potentiostatic polarization at 1.0V in 3% NaCl at 30°C.

して母相中へ成長していくが、試料 9 のように Mn/S 比が大きいと MnS を溶解しながら母相中へ成長していく。小野、河野¹²⁾は 18-8 ステンレス鋼から抽出した MnS のアノード分極曲線を NaCl 溶液中で測定し、MnS 中の Cr 量が多くなるにしたがいそれらの分解電位（電流の急増する電位）は貴となることを報告している。10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中での本実験において、試料 9 の MnS が孔食の成長とともに溶解傾向にある主な理由は、同様に Mn/S 比に起因した MnS 中の Cr 量が少ないことにあるものと推察される。すなわち、MnS の分解電位が試料の保持電位 (0.4V) あるいは浸漬電位より卑側にあるためと考えられる。MnS の同様な溶解挙動は NaCl 溶液中においても予測できる。例えば試料 7, 9 を 30°C の 3%NaCl 溶液中で 0.4V に定

電位保持した場合、0.4V が孔食電位近傍に相当する試料 7 は Photo. 3 と同じ溶解組織を示すが、それが孔食電位よりも約 0.2V 貴に相当する試料 9 では MnS と母相の溶解が同時に進行する。さらに貴な 1.0V で定電位保持すると、いずれの試料においても MnS と母相の溶解が同時に進行するようになる。その一例を試料 7 について Photo. 6 に示す。以上の結果から、MnS の分解電位より卑な電位域で生じる孔食は、MnS/母相界面で発生し母相中へ成長していくが、それより貴な電位域での孔食は MnS を起点とし MnS を溶解しながら母相中へ成長していく。なお、同一 S 量で比較した場合、Mn/S 比が小さく MnS 中の固溶 Cr 量の多い試料ほど MnS は貴な電位域まで溶解せず安定で耐孔食性に優れている。ただし、MnS の安定性だけをみた場合には S 量に関係なく MnS 中の固溶 Cr 量が多いほど MnS は安定で溶解しにくい傾向にあつた。さらに、孔食電位近傍における MnS の溶解抵抗は母相のそれより大きいことは明らかである。

4. 結 言

18-8 ステンレス鋼の孔食挙動に及ぼす鋼中 S, Mn の影響を塩化物水溶液中でアノード分極並びに浸漬試験法により検討し以下の結果を得た。

(1) 鋼中の MnS 組成は Mn/S 比によつて変化し、Mn/S 比の小さい試料ほど MnS 中の固溶 Mn 量が少ない反面、Cr および Fe は多く固溶している。0, 30°C

の 3%NaCl 溶液中において、S 量の増加は試料の孔食電位を卑にするが、約 0.01%S 以上になるとその影響は認められなくなる。一方、Mn の増加は孔食電位を連続的に卑にする。すなわち、MnS が一定量以上あると孔食電位はその量に影響されなくなるが、同一 S 量の場合、Mn/S 比が小さく MnS 中の固溶 Cr 量の多い試料ほど孔食電位は貴となり耐孔食性が優れている。70°C あるいは酸性 3%NaCl 溶液中の場合、孔食電位は S、Mn 量に依存しそれらが少ないほど貴となる。

(2) 孔食開始のみかけの活性化エネルギーは、中性 NaCl 溶液中の場合いずれの試料においても約 100kcal/mol 以上となり、孔食開始は活性溶解とは異なるものと考えられる。一方、酸性 NaCl 溶液中の場合 S、Mn 量が多く MnS が溶解しやすい試料のそれは約 53.2 kcal/mol となり、孔食開始は活性溶解と類似の機構になる。

(3) 25°C の 10%FeCl₃·6H₂O 溶液中に浸漬した場合、腐食量は S、Mn 量に依存しそれらが少ないほど少ない。そして、孔食の発生頻度あるいはその密度は MnS の数量に、また孔食成長の難易は Mn/S 比にそれぞれ強く依存する。なお、Mn/S 比を小さくすることはアノード反応の抑制につながる。

(4) NaCl および FeCl₃·6H₂O 溶液中において、MnS の分解電位より卑な電位域で生じる孔食の起点は MnS/母相界面であり生じた孔食は母相中へ成長していく。一方、それより貴な電位域での孔食は MnS を起点とし、MnS を溶解しながら母相中へ成長していく。なお、Mn/S 比が小さく MnS 中の固溶 Cr 量の多い試料ほど MnS は貴な電位域まで溶解せずに安定で、また孔

食電位域における MnS の溶解抵抗は母相のそれより大きい。

文 献

- 1) B. E. WILDE and J. S. ARMIJO: Corrosion, 23 (1967), p. 208
- 2) G. WRANGLER: Corros. Sci., 14 (1974), p. 331
- 3) G. KARLBERG: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 1, 46
- 4) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司才止, 田村今男: 金属表面技術, 29 (1978), p. 77
- 5) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 田村今男: 金属表面技術協会第 60 回講演概要集 (1979), p. 118
- 6) K. TAKIZAWA, Y. SHIMIZU, E. YONEDA, H. SHOJI, and I. TAMURA: Proceeding of 10th World Congress on Metal Finishing (1980), p. 453
- 7) P. E. MANNING, D. J. DUQUETTE, and W. F. SAVAGE: Corrosion, 35 (1979), p. 151
- 8) P. E. MANNING, D. J. DUQUETTE, and W. F. SAVAGE: Corrosion, 36 (1980), p. 313
- 9) N. D. GREENE and B. E. WILDE: Corrosion, 26 (1970), p. 533
- 10) 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 574
- 11) 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 (1981), p. 47
- 12) 小野清雄, 河野富夫: 電気製鋼, 51 (1980), p. 122
- 13) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 鉄と鋼, 67 (1981), S1225
- 14) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 471
- 15) J. DEGERBECK and E. WOLD: Werks. U. Korr., 25 (1974), p. 172
- 16) 滝沢貴久男, 田村今男: 第 2 回金属表面物性研究会資料 (金属表面技術協会関西支部), (1979 年 11 月)