

ステンレス鋼の表面粗さと耐食性の関係について

(ガス窒化反応性とアノード分極特性の相関性)

化学部 ○井上さより, 出雲 茂人
機械金属部 浜石 和人, 清藤 純一

1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼は、固溶しているNiがNの拡散を妨げるだけでなく、表面に安定な不動態皮膜を形成しているためガス窒化が難しい。このため一般には窒化処理を行う前に、活性水素ガスで不動態皮膜を還元除去するか、あるいは酸洗等で不動態皮膜を除去する方法がとられている。しかしこれらの方法は、長時間を要するだけでなく、使用済みの酸廃液の処理や、付着残存する酸液による炉材の損傷、また、作業環境も良くないなどの問題点も多い。このため酸洗等の化学的な処理を必要としないガス窒化処理法の開発が望まれる。これが可能となれば、オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化もさらに広く利用されるようになるものと予想される。

これまで、窒化処理前に種々の機械加工を施して、前処理加工がガス窒化反応にどのように影響するか研究してきた。その結果、表面粗さとオーステナイト系ステンレス鋼にみられる加工誘起マルテンサイトの2因子がガス窒化反応に影響することが明らかになった。しかしこの原因についてはまだ明かにするには至っていない。そこで、試料表面に種々の加工を施すと、表面形状が変化するとともにマルテンサイト変態が誘起されて表面の安定性が変化し、窒化反応性に影響するものと推定し、ステンレス鋼試料表面に種々の加工を施してアノード分極曲線を測定した。アノード分極曲線から得られる自然電極電位、不動態化電位、不動態化電流密度、活性領域、不動態領域と最大表面粗さ及びマルテンサイト量との相関性について調べ、窒化反応性との関連について検討した。

2. 実験方法

直径20mmのJIS規格SUS310、304、316相当材を溶体化処理したものを供試材とした。試料切断機で8mm厚に切断した後、鏡面加工、120、500#のエメリー紙で研磨加工、CBN砥石による研削加工（加工条件、表1）及びショットピーニング加工（加工条件、表2）を施し、最大表面粗さの測定とX線回折による誘起マルテンサイト量を測定した。誘起マルテンサイト量は、検出されたオーステナイトとマルテンサイトの最強ピーク比で求めた。これらの試料を加工後48時間放置し、表3に示す条件でアノード分極曲線を測定した。

表1 CBN砥石研削加工条件

砥石の種類	CBN200砥石
テーブル送り速度 (m/min)	5
砥石回転周速度 (m/min)	1000
切り込み量 (μm)	5

表2 ショットピーニング加工条件

使用ショット材	平均径0.25(mm) ガラスビーズ	
噴射圧力(KPa)	402	
投射量(g)	200	400
投射時間(sec)	22	44
投射距離(mm)	100	

表3 アノード分極測定条件(JIS G 0579 に基づく)

測定装置	北斗電工(株)製 ポテンショガルバナスタット HZ-1A
照合電極	飽和カロメル電極(SCE)
試験溶液	5% H_2SO_4
試験温度	30±0.5 °C
脱酸素条件	N_2 ガス 300ml/min × 60min
掃引速度	20mV/min

3. 実験結果と考察

これまで研究してきた「ステンレス鋼のガス窒化に関する研究」の結果の中から、SUS310とSUS304のガス窒化後の最大表面粗さとCrN量及び表面硬さの相関性について図1, 2に示す^{1) 2)}。図1からSUS310では最大表面粗さ5 μm までは窒化物が全く検出されないが、5 μm を越えると最大表面粗さが増すとともに窒化物量が増加し窒化反応が進んでいることがわかり、最大表面粗さと窒化物量は一次式で表される。表面硬さも最大表面粗さとともに高くなっていることがわかる。

一方、SUS304では最大表面粗さが5 μm を越える領域では、SUS310の場合と同様に、最大表面粗さが増すとともに窒化物の量も増加する傾向を示している。しかし、最大表面粗さが5 μm 以下の領域においても、SUS310では全く窒化物が認められなかったのに対して、SUS304では窒化反応が進行している。このことは、SUS304では最大表面粗さだけでなく、加工誘起マルテンサイトも重要な要因になっていることを示唆している。

SUS316について調べたところ、化学成分の類似したSUS304と同様の傾向が認められた。

以上のことから、このオーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化挙動は窒化処理前の最大表面粗さと、加工誘起マルテンサイトの量に依存すると言える。

このように、試料の表面に種々の加工を施すと、最大表面粗さが増変するとともにマルテンサイト変態が誘起されて表面の安定性が変化し、窒化反応性に影響するものと推定し、表面の安定性に関する情報を得られると予測してアノード分極曲線を測定した。

一例として図3にSUS304の500#エメリー紙研磨試料のアノード分極曲線測定結果を示すが、この曲線から得られる自然電極電位(A)、不動態化電位(B)、不動態化電流密度(B), 活性領域(C-A), 不動態領

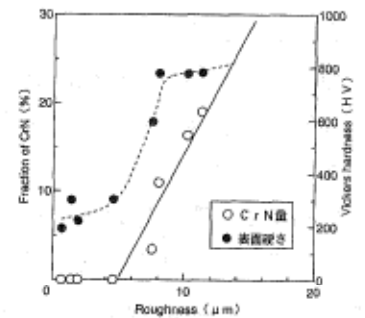


図1 窒化後のSUS310の最大の表面粗さとCrN量及び表面硬さ

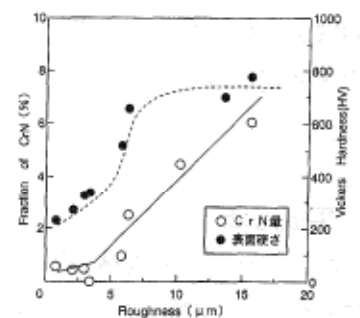


図2 窒化後のSUS304の最大の表面粗さとCrN量及び表面硬さ

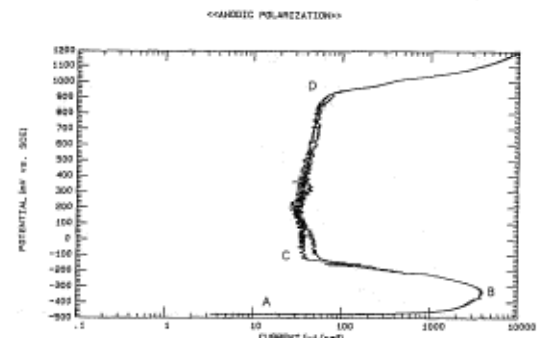


図3 500#エメリー紙研磨SUS304試料のアノード分極曲線

域(D-C)と最大表面粗さ及びマルテンサイト量との相関性について調べた。

図4にSUS310についての最大表面粗さと自然電極電位、不動態化電位を示す。図から明らかなように最大表面粗さが増すほど自然電極電位、不動態化電位ともに低下する傾向が認められた。このことは、最大表面粗さが粗くなるほど表面が低い電位で変化しやすいことを示唆するものと考えられ、先に述べたガス窒化反応性と良い対応を示すと言える。また、最大表面粗さが増すと活性領域は狭まり、不動態領域は広がる傾向が認められた。しかし、120#, 500#エメリー紙による研磨した試料及びCBN 砥石研削加工試料の不動態領域の曲線の傾きは鏡面加工試料及びショットピーニング加工試料に比べ小さくなって完全な不動態を示さず、電位の上昇とともに電流密度も増加していった。これは、表面の加工時に生じる傷の形態や残留応力の影響などが考えられる。

図5にSUS304についての最大表面粗さと自然電極電位、不動態化電位を示す。SUS310と異なり、最大表面粗さが増すとともに自然電極電位、不動態化電位ともわずかに上昇する傾向が認められた。また、最大表面粗さが増すと活性領域は狭まり、不動態領域は広がる傾向が認められた。つまり、これらの結果からは最大表面粗さが増すと表面が安定化することを意味することになる。すなわちSUS304ではCBN 砥石研削加工以外の試料では最大表面粗さが増すほど加工誘起マルテンサイトの発生量も多く、これが影響していることが考えられる。

図6にSUS304のマルテンサイト量と自然電極電位の関係を示す。図からマルテンサイト量30%までは自然電極電位が低下し、これを越えると増加しているのがわかる。溶接、熱影響部、偏析部などに発生するフェライトはその量が40%以下では多くなるほど耐食性を劣化させるが、40%以上になるとその影響は少なくなるとの報告がある³⁾。マルテンサイトも一種のフェライトと考えられることから、マルテンサイト量の増加が表面状態の劣化の歯止めになっているものと考えられる。

図7にSUS316についての最大表面粗さと自然電極電位、不動態化電位を示す。最大表面粗さと自然電極電位間には明瞭な変化は認められなかったが、不動態化電位はSUS310と同じように最大表面粗さが増すと低下する傾向が認められた。これは先にSUS304で述べたマルテンサイト量が増すと自然電極電位が低下する傾向と同様である。なお、SUS316の最大マルテンサイト発生量は35%以下であった。また、活性領域については減少する傾向が認められた。不動態領域については明瞭な相関性は認

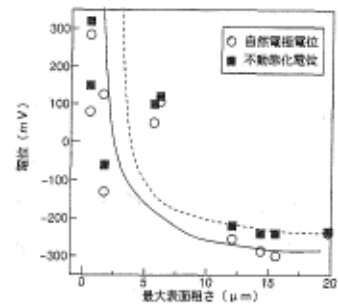


図4 SUS310の最大表面粗さと自然電極電位及び不動態化電位

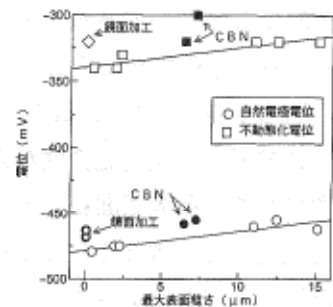


図5 SUS304の最大表面粗さと自然電極電位及び不動態化電位

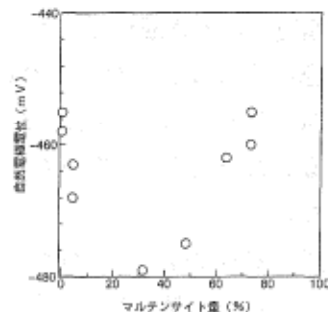


図6 SUS304のマルテンサイト量と自然電極電位

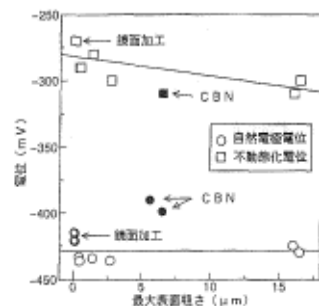


図7 SUS316の最大表面粗さと自然電極電位及び不動態化電位

められなかった。

次に、不動態化電流密度と最大表面粗さについて図8に示す。SUS310については最大表面粗さと不動態化電流密度との間には相関性は認められなかった。SUS304については最大表面粗さが増すとともに不動態化電流密度は明らかに大きくなっている。ただし、マルテンサイト発生量の少ない鏡面仕上げ及びマルテンサイトの全く検出されなかったCBN 砥石研削試料は低い電流密度を示した。SUS316についてもSUS304と同様の傾向が認められた。しかし、鏡面加工仕上げ及びCBN砥石研削加工試料と他の試料における不動態化電流密度に明瞭な違いは認められなかった。これは、誘起マルテンサイト発生量がSUS304に対して比較的少ないためであると思われる。

図9に不動態化電流密度とマルテンサイト量について示す。図から明らかなようにSUS304、316ともマルテンサイト量が増すにつれて不動態化電流密度が大きくなっているのが認められる。すなわち、最大表面粗さとマルテンサイト量が増えると不動態化電流密度が大きくなるということは、試料表面の硫酸液中への溶解反応が促進されることを意味している。

4. おわりに

今回の実験で、マルテンサイトの検出されないSUS310については最大表面粗さが増すにつれて自然電極電位と不動態化電位が減少することが明らかになった。しかし、不動態化電流密度との相関性は認められなかった。これに対して、CBN砥石研削試料を除いてマルテンサイトの検出されたSUS304、316については最大表面粗さ、マルテンサイト量が増すにつれて不動態化電流密度が大きくなることが明らかになった。また、自然電極電位、不動態化電位もいくぶん増加する傾向が認められた。

今回の実験では、得られた結果とガス窒化に関する因果関係を十分に解明するには至っていないので、さらに研究を進め、ステンレス鋼のガス窒化のメカニズムを解明していきたい。

参考文献

- 1) 浜石和人, 清藤純一, 末吉秀一, 中村祐三 日本機械学会講演論文集 No938-3(93'-11-20, 九州支部鹿児島地方講演会) 166-168
- 2) 浜石和人, 清藤純一, 末吉秀一, 中村祐三 第84回日本金属学会, 鉄鋼協会九州支部合同講演会論文集(94' 6-3) (17)
- 3) 日本学術振興会編 「金属防食技術便覧」 日刊工業新聞社(1969)299-300

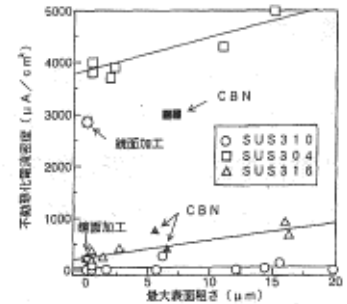


図8 SUS310, 304及び316の最大表面粗さと不動態化電流密度

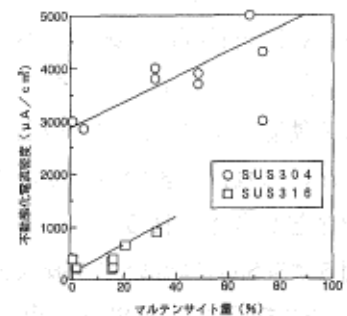


図9 SUS304, 316のマルテンサイト量と不動態化電流密度