

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 620.192.45 : 537.31.08 : 620.193.4

論 文

18-8 ステンレス鋼から抽出した非金属介在物の
安定性と鋼の耐食性に及ぼす影響*

小 野 清 雄**・河 野 富 夫**

Stability of Inclusions Extracted from 18-8 Stainless Steel and the
Effect of Inclusions on the Corrosion Resistance of the Steel

Kiyoo ONO and Tomio KONO

Synopsis:

Attempts have been made to clarify the chemical and electrochemical properties of inclusions in 18-8 stainless steel. To investigate the electrochemical property of inclusions, a method has been developed for measuring the polarization curve of a few mg weight of inclusions extracted from 18-8 stainless steel. The solubilities in water and 3% NaCl solutions and polarization curves in a 3% NaCl solution of the extracted α -MnS and MnSe containing a few percent of Fe and Cr were investigated.

The sulfides dissolved greatly in aerated hot water and 3% NaCl solutions ($\text{pH} \leq 4$) while the selenides did not dissolve in aerated boiling water and 3% NaCl solution at pH 2. The polarization curves showed that the decomposition potential of the selenides was nobler than that of the sulfides. These results show that the selenides are more stable than the sulfides.

Microscopic observations of 18-8 stainless steels containing sulfides or selenides in a 3% NaCl solution at pH 3 showed that the corrosion resistance of the steel containing stable selenides was superior to that of the steel containing less stable sulfides.

1. 緒 言

ステンレス鋼中の介在物，とくにマンガンサルファイドは孔食および錆の起点となりやすいことが知られており，最近これに関する報告もいくつかある^{1)~6)}。しかし鋼中介在物自身の化学的性質に関するデータはきわめて少なく⁷⁾，腐食挙動の予想，解明を行なうにあつて大きな障害となつてゐる。さらに，腐食現象は電気化学的に説明される現象であり，したがつて介在物自身の電気化学的性質も腐食挙動の解明上重要と考えられるが，これに関する報告はほとんど見当たらない。

そこで本研究では，18-8 ステンレス鋼中のサルファイドおよびセレンaidを取り上げ，鋼中より抽出分離した介在物自身の純水および NaCl 水溶液中における溶解性におよぼす液温度および pH の影響を調査した。

また，介在物の電気化学的性質の一つとして，その分極曲線（電位—電流曲線）について報告された例はなく炭化物について黒鉛粉末加圧成形法や導電性塗料塗布法

など⁸⁾⁹⁾による測定が報告されているにすぎない。しかし，これらの方法は数十から数百 mg の比較的多量の抽出分離残さを必要とし，鋼中介在物への適用は困難である場合が多い。そこで著者等は鋼中より抽出分離した数 mg の介在物の分極曲線を測定する方法について検討した。

ステンレス鋼の耐食性はこれら介在物自身の溶解性および電気化学的性質と密な関係があると考えられるので，サルファイドまたはセレンaidを含む 18-8 ステンレス鋼の腐食挙動を 3% NaCl 水溶液中で浸漬試料により光学顕微鏡で直接観察し，介在物と耐食性の関係を調査した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は 5 kg 真空誘導炉で溶製したが，介在物の大きさを実用鋼塊の介在物の大きさにコントロールするためルツボ内で徐冷凝固させた。それを 15 mm 丸の棒に

* 昭和 50 年 10 月，51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 11 日受付 (Received May 11, 1977)

** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Se
A	0.02	0.88	1.65	0.005	0.183	≤ 0.02	7.36	18.26	—
B	0.01	0.66	1.43	0.005	0.009	≤ 0.02	8.50	18.31	0.21

鍛造し、 $1100^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$ 水冷の溶体化処理をし、 10mm 丸 $\times 15\text{mm}$ 長さの試験片を削り出し、介在物の抽出に供した。それらの化学成分を Table 1 に示す。試料 A は S を、試料 B は Se を添加した材料でそれぞれ数 μ から数十 μ の大きさの介在物を含んでいた。

2.2 実験方法

介在物は田口など¹⁰⁾の開発した有機溶媒を用いる定電位電解法で抽出し、メンブランフィルター（ポアサイズ 0.15μ ）を用いる過捕集した。電解条件は次のようである。

電解液：1%テトラメチルアンモニウムクロライド
-10%アセチルアセトン-メタノール

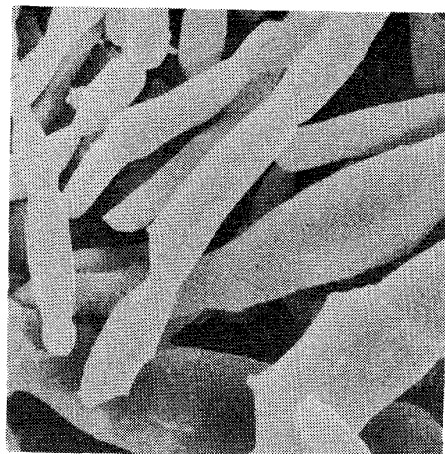
設定電位： $-0.15 \sim -0.10\text{ V vs SCE}$

ステンレス鋼試料採取量：約 1 g

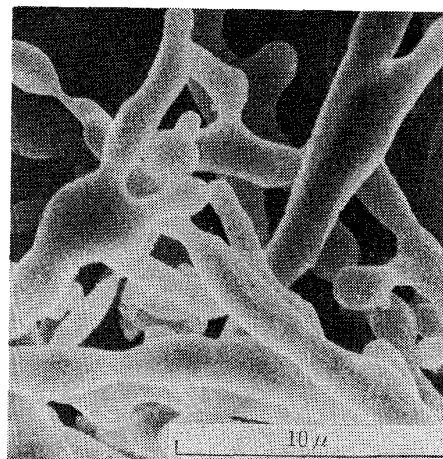
分離した残さはフィルターごと X 線回折、走査電子顕微鏡により結晶構造を含めて形態を調査した。残さ中の S 含有量はフィルターごとと燃焼法により、また Se 含有量はフィルターごとと硝酸、塩酸中で分解し 2-3 ジアミノナフタリン吸光光度法により分析した。さらに、Cr, Fe, Mn, Cu は介在物を酸などで分解後原子吸光光度法により分析した。

介在物自身の溶解性調査は次のように行なつた。抽出分離した介在物をフィルターごとと所定の溶液（ 100ml ）中に浸漬し、介在物を溶液と十分接触させるため超音波を 1 min 間かけ介在物を溶液中に分散させる。そして、フィルターが存在する状態で空気または Ar を吹き込み溶液を 3 h 攪拌する。3 h の浸漬時間終了後、未溶解介在物をフィルターも含めろ過捕集し、S あるいは Se 量を上記分析法で求めた。溶解後の介在物の化学組成が溶解前のそれと同一であるとして求めた S あるいは Se 量より未溶解介在物量を求め、これを溶解試験に供した介在物量（試料採取量と S あるいは Se 含有量より計算で求める）から差し引いた値を溶解介在物量とした。

NaCl 水溶液中におけるステンレス鋼の発錆過程の直接観察は次のように行なつた。すなわち、供試材から、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の縦断面を採取し、バフ研磨したのち、水素イオン濃度を塩酸で pH3 に調整した 3% NaCl 水溶液中に研磨面を上にして浸漬し、一定時間ごとに長焦点対物レンズを用いた光学顕微鏡で直接観察した。



Specimen A



Specimen B

Photo. 1. Scanning electron micrographs of inclusions extracted from specimens A and B.

3. 実験結果と考察

3.1 抽出介在物の形態と化学組成

フィルター上に抽出分離された残さの走査電子顕微鏡による観察結果を Photo. 1 に示す。

Table 2 に鋼中介在物の EPMA 分析結果を、Table 3 には抽出残さの化学分析結果を示す。これより介在物は抽出過程で組成的にもほとんど変化を受けず、その組成は MnS および MnSe とよく一致した。

Photo. 2 の抽出残さの X 線回折の結果より、介在物の結晶構造は α -MnS および MnSe に相当するサルファイド、セレンナイドであることがわかった。残さ中にはそ

Table 2. Results of EPMA analysis of inclusions in specimens (%).

Specimen	Mn	Cr	Fe	S	Se
A	56	5	1	38	—
B	40	4	2	2	52

Table 3. Results of chemical analysis of inclusions extracted from specimens (%).

Specimen	Mn	Cr	Fe	S	Se
A	55	5	3	36	—
B	37	4	2	2	55

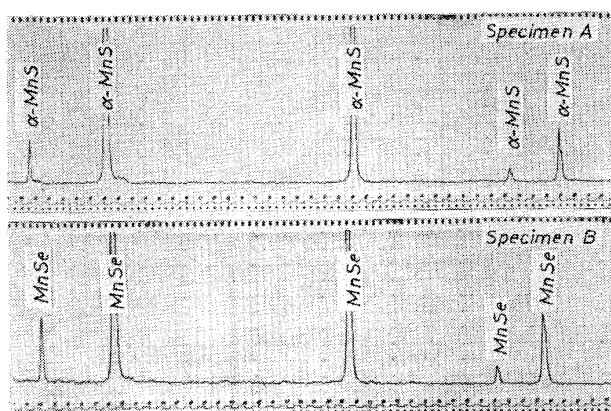


Photo. 2. X-ray diffraction patterns of residues extracted from specimens A and B.

れ以外の炭化物，酸化物などは認められなかった。

以上のように，本電解抽出法で 18-8 ステンレス鋼中のサルファイドおよびセレンaid はまったく変化を受けることなく定量的に分離抽出ができることが明らかとなったので，本法で抽出分離した介在物を用いて，分極曲線の測定，溶解性の調査を行なうことにした。

3.2 介在物の分極曲線の測定方法の検討

従来，サルファイド，セレンaid のような鋼中非金属介在物自身について分極曲線を測定した報告はほとんどない。前述したごとく，炭化物については黒鉛粉末と混ぜたあと，加圧成形し，電極として測定する黒鉛加圧成形法とか，炭化物を白金板上で炭素系導電塗料と混合して塗布する方法などが報告されている。しかし，いずれも比較的多量の炭化物を必要とする方法であり，通常鋼中に存在する量の少ない介在物へ，これらの方法を直接適用することは抽出試薬の量も多くなり困難であった。そこで著者らは少量の介在物で分極曲線を測定する方法について検討した。その結果選定された作用電極の作製法の概略を Fig. 1 に示す。使用した材料は被覆リード線付き 白金ネット (20 mm × 30 mm)，炭素系導電塗料

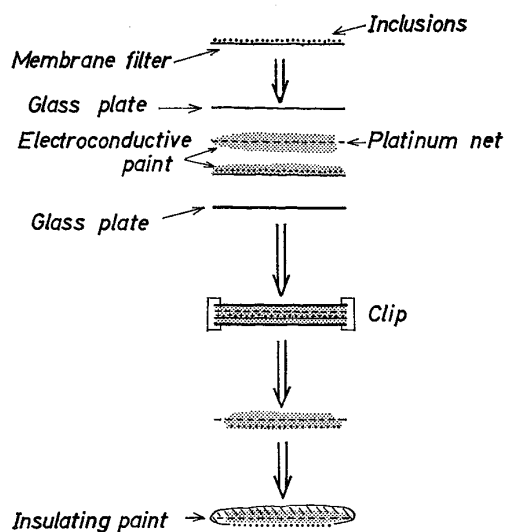


Fig. 1. Procedure for preparation of a working electrode.

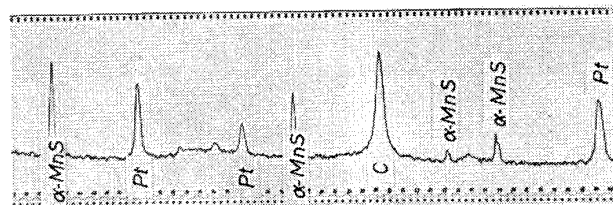


Photo. 3. X-ray diffraction pattern of the working electrode on which MnS inclusions extracted from specimen A were put.

(商品名：ドータイト XC-12) および絶縁塗料(商品名：ワニスラッカー w-10) である。

作用電極の作製は次のように行なつた。すなわちメンブランフィルター上に捕集された介在物の上面に導電塗料を塗り，これをあらかじめ導電塗料を塗つておいた白金ネットにすばやく押し付け，両者を 2 枚のガラス板ではさみクリップで固定し，乾燥させる。乾燥後，ガラス板をはがし，メンブランフィルターを白金ネットよりはがす。介在物の付着した試料面以外はすべて絶縁塗料を塗り乾燥させる。

本方法によりメンブランフィルター上の介在物の約 60 % が作用電極上に移行し固定される。また，Photo. 3 に示す試料 A の抽出残さ (α-MnS) を用いて作つた作用電極の X 線回折結果から明らかなように電極上には，α-MnS，グラファイトおよび白金以外の物質は認められず，α-MnS は変化を受けていないことが確認された。

分極曲線の測定は，作用電極を 3% NaCl 水溶液中に浸漬し，飽和甘こう電極の先端を作用電極の介在物露出面に密着させ，対極に白金線を用い，ポテンシオスタットにより自然電位からアノード分極させることにより行なつた。α-MnS の分極曲線を測定した結果を Fig. 2 に

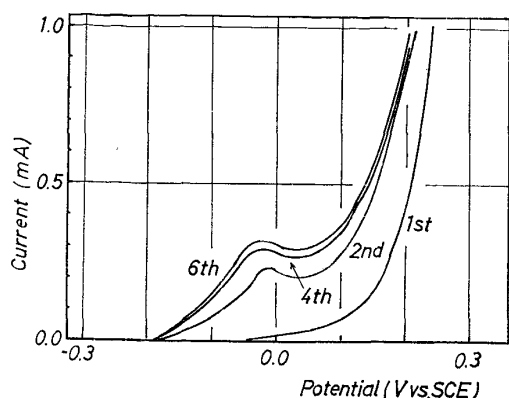


Fig. 2. Polarization curves of α -MnS in 3% NaCl solution at 35°C.

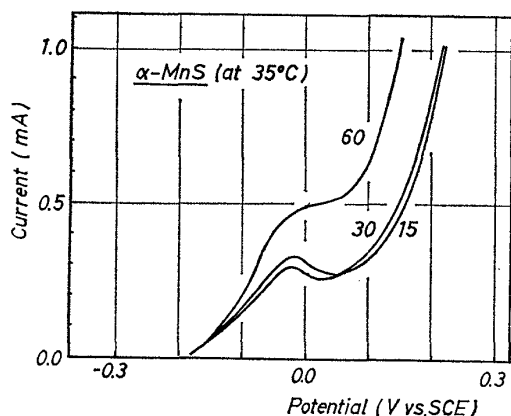


Fig. 3. Effect of potential sweep rate on polarization curves in 3% NaCl solution. The figures of 15, 30 and 60 indicate potential sweep rate (mV/min).

示す。Fig. 2 のように測定は数回繰り返し行なうことができ、二回目以降安定した分極曲線が得られた。一回目が二回目以降と分極曲線の形が異なるのは、介在物表面に付着した塗料あるいは有機溶媒のよごれによるものと推測される。この付着した塗料やよごれは一回目の電解で除去され、二回目以降の測定では、清浄な介在物が露出するため安定した結果が、得られるものと推定される。以後、測定はすべて二回行ない二回目の結果をデータとして採用した。

本方法において電位送り速度の分極曲線におよぼす影響を Fig. 3 に示す。電位送り速度が 60mV/min と速くなると Fig. 2 に見られたピークは顕著でなくなる。しかし、15mV/min と 30mV/min の違いはほとんどないため、本方法における電位送り速度は 30mV/min と定めた。

試料 A より抽出分離した α -MnS により介在物量と分極曲線の関係を調査した。その結果を Fig. 4 に示す。

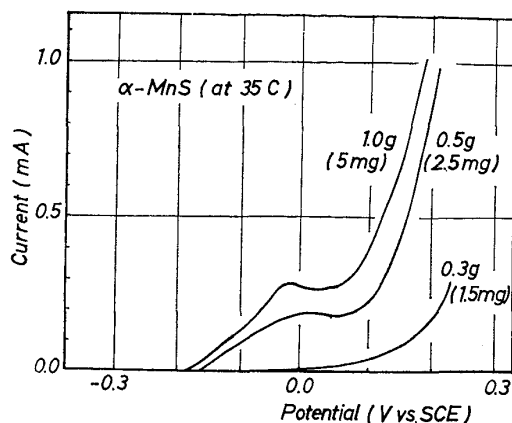


Fig. 4. Effect of weight of inclusions in measuring polarization curves in 3% NaCl solution. The figures of 1.0, 0.5 and 0.3 g indicate the weight of samples of metal tested and the figures of 5, 2.5 and 0.3 mg indicate the weight of inclusions extracted from the above samples respectively.

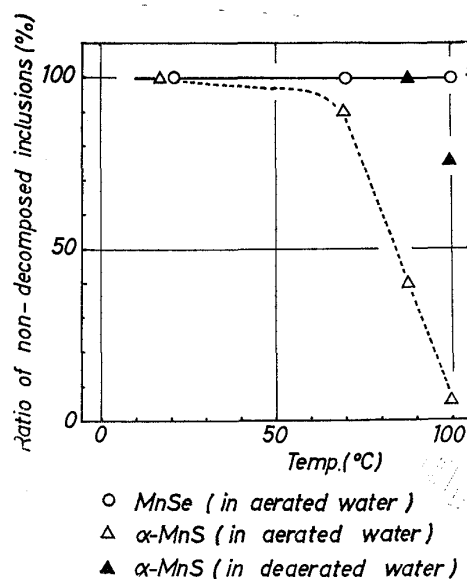


Fig. 5. Effect of temperature on dissolution of extracted inclusions in water.

試料採取量として 0.5 g 程度、抽出分離した α -MnS として約 2.5mg の介在物量があれば十分ピークが確認できる分極曲線が得られた。しかし、介在物量が 1.5mg では電流値は小さくなりピークもはつきりしなくなる。以上のような結果より 2~3 mg の介在物がメンブランフィルター上にろ過捕集できれば、本方法により介在物の分極曲線が測定できることが明らかとなった。

3.3 介在物の溶解性と分極曲線

試料 A, B より抽出分離したサルファイドおよびセレンナイドの純水中における溶解性を Fig. 5 に示す。サルファイドは空気飽和の室温純水中では 3 h 経過後でもほ

とんど溶解せずかなり安定であつた。しかし、温度が上昇するとしだいに不安定になり沸点では 3 h で 90% 以上、88°C では約 60% 溶解した。このようなサルファイドの大きな溶解性も脱気純水中では著しく小さくなり 88°C, 3 h ではほとんど溶解しなかつた。

一方、セレナイドは Fig. 5 より明らかなように純水中では沸点まで、まったく溶解せずきわめて安定であつた。溶解試験後の残さの X 線回折結果もほとんど変化していなかつた。

Fig. 6 には pH を HCl で調整した室温 3% NaCl 水溶液中におけるサルファイドおよびセレナイドの溶解性を示す。サルファイドは pH 4 から溶解を始め、pH 2 では 3 h で約 80% 溶解した。しかし、中性の純水と異なり、pH の低い酸性域では溶存酸素の影響は比較的小さかつた。

セレナイドは pH 2 とかなり酸性である 3% NaCl 水溶液中で 3 h 経過後もほとんど溶解せず安定であつた。そして、pH 1 で約 30%, pH 0 で約 50% のセレナイドが 3 h で溶解した。純水中の場合と同様、酸性域においてもセレナイドはサルファイドに比較し溶解性が小さく安定であつた。

3.2 に記した方法に従つて試料 A, B より抽出したサルファイド、セレナイドについて 3% NaCl 水溶液中で測定した結果を Fig. 7 に示す。サルファイド、セレナイドの自然浸漬電位はそれぞれ -0.194V, -0.190V であり両者に大きな差はなかつたが、電流の立ち上がる電位 (介在物の分解が始まると考えられる電位、以後分野電位と記す) はそれぞれ -0.194V, -0.090V であり

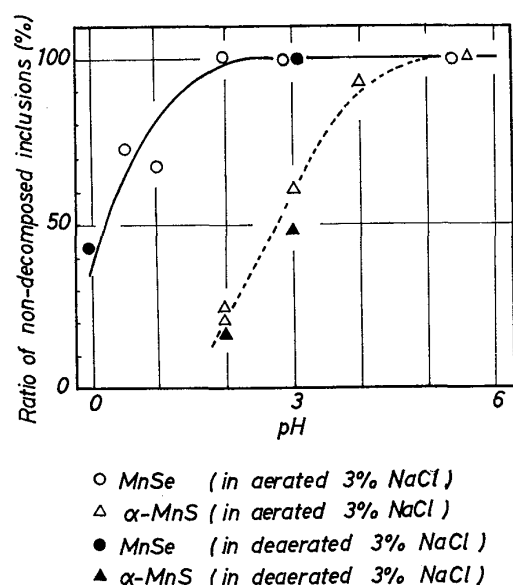
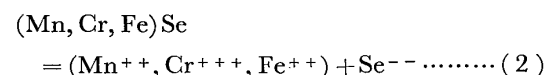
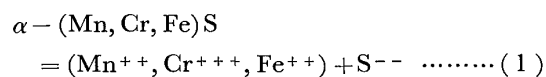


Fig. 6. Effect of pH on dissolution of inclusions in 3% NaCl at room temperature.

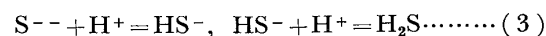
セレナイドの分解電位はサルファイドより約 0.1V 貴であつた。

ここで、介在物の分解電位の意味について試料 A, B を例にとり考えてみる。試料 A, B が 3% NaCl 水溶液中で -0.100V に分極された場合、サルファイドはこの電位で分解するため、試料 A に小さな食孔あるいは隙間を形成し腐食の起点となりやすいが、セレナイドは、-0.100V では分解しないため試料 B には腐食の起点ができてにくい。このように介在物の分解電位は先に述べた介在物の溶解性とともに関与し、介在物の分解電位を貴にし、介在物の溶解性を小さくすることは地鉄の耐食性改善に効果があると考えられる。

上述した中性から酸性水溶液中におけるサルファイドおよびセレナイドの溶解挙動について若干の考察を加える。サルファイドおよびセレナイドは水溶液中で (1) 式 (2) 式のように平衡すると考えられる。



さらに、(3), (4) 式のように水溶液中の S^{--} は HS^- および H_2S と、 Se^{--} は HSe^- および H_2Se と平衡していると考えられる。



(1), (2), (3), (4) 式に関してセレナイド系についての溶解度積および平衡定数は不明であるがサルファイド系については次のような値が得られている¹¹⁾¹²⁾。(濃度単位はモル濃度)

$$[\text{Mn}^{++}] \cdot [\text{S}^{--}] = S_1 = 1.4 \times 10^{-15},$$

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{S}^{--}] = S_2 = 3.7 \times 10^{-19}$$

$$[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{S}] = K_1 = 0.9 \times 10^{-7}$$

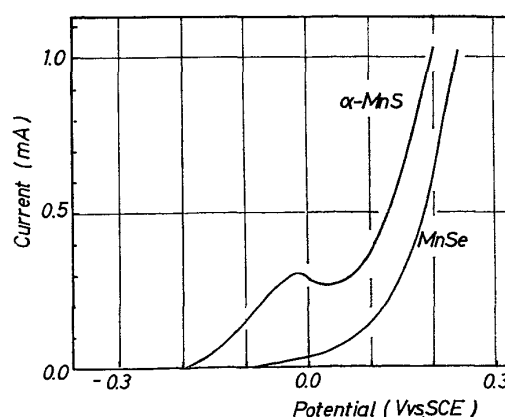


Fig. 7. Polarization curves of α -MnS and MnSe in 3% NaCl solution at 35°C.

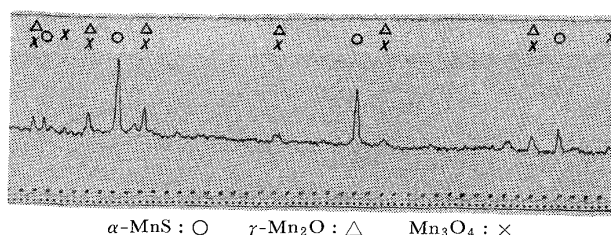


Photo. 4. X-ray diffraction pattern of residues after dissolution test in aerated water at 88°C.

$$|S^{--}| \cdot |H^+| / |HS^-| = K_2 = 2 \times 10^{-15}$$

サルファイド中には Mn の他に少量の Cr, Fe が含まれているが、マンガンサルファイドとして、考察を進める。ここで $S_1 = 10^{-15}$, $K_1 = 10^{-17}$, $K_2 = 10^{-15}$ と近似すれば MnS の溶解度 S_{MnS} は次のようになる。

$$S_{MnS} = \sqrt{10^{-15}} \cdot \sqrt{1 + \frac{|H^+|}{10^{-15}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-22}}} \dots (5)$$

pH 6 の水溶液中における MnS の溶解度は (5) 式より 28.9 mg/100 ml となり、本実験におけるような数 mg の MnS は 100 ml の水溶液にほとんど溶解するはずであるが、Fig. 6 の結果では 3 h でまったく溶解していない。さらに、pH 3 では数 mg の MnS は完全に溶解するはずであるが、実際には 3 h で 50% 程度しか溶解していない。このように 18-8 ステンレス鋼より抽出した MnS の溶解性が岡田らの結果⁷⁾ および上記のように計算された結果より小さいのは Table 2, 3 に示したように MnS 中に 5% 程度の Cr が固溶していることによるものと推測される。MnS 中の Cr 含有量が増大すれば、さらに、サルファイドの溶解性が小さくなることを著者らはすでに明らかにした¹³⁾。この点については別途報告する予定である。



このように水溶液中の MnS は (6) 式のように分解するが、この場合 $Mn(OH)_2$ の溶解度積が 10^{-14} 程度と比較的大きいため Mn^{++} は水酸化物としては沈析しない。水溶液中に酸素が存在すれば Mn^{++} は Mn^{+++} に酸化され、 $Mn(OH)_3$ の溶解度積が 10^{-36} と非常に小さいため Mn^{+++} は水酸化物として沈析する。このため溶存酸素を含む水溶液中で MnS の溶解が促進されるものと考えられる。Fig. 5 の 88°C、空気飽和の純水中における溶解試験後の残さの X 線回折結果 (Photo. 4) は $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$ の存在を示しておりこの推論を裏付けている。

3.4 腐食過程の顕微鏡観察結果

18-8 ステンレス鋼より抽出したサルファイドおよび

セレナイドの溶解性、分極曲線の測定結果より、セレナイドはサルファイドに比較してかなり安定であることがわかった。この介在物の安定性とその介在物を含有する 18-8 ステンレス鋼の耐食性との関係を調査するため、2.2 に示した方法に従って、試料 A, B の腐食過程の顕微鏡観察を行なった。結果を Photo. 5 に示す。不安定なサルファイドを含む試料 A は浸漬 30 min 後にはサルファイドと地鉄の境よりサルファイドが溶解するような形で腐食が始まる。時間の経過とともに食孔の数が増え、食孔が成長していく。6 h 経過後にはこの食孔が多数認められ、24 h 後には小さなサルファイド群を起点とした大きな食孔も現われた。これらの食孔より溶出したサルファイド中の金属イオン、地鉄金属イオンは溶存酸素によりしだいに酸化され、30 h 以降水酸化物として沈析し、褐色の錆を生じ始め、48 h 後には多量の錆を沈析した。一方、本実験で用いた pH 3 の 3% NaCl 水溶液中においては安定に存在しうるセレナイドを含む試料 B は Photo. 5 より明らかなように 48 h の浸漬後でもまったく変化を受けず腐食しなかった。

以上のように、サルファイドまたはセレナイドを含む 18-8 ステンレス鋼を用いて行なった今回の実験結果より、ステンレス鋼の耐食性は含有介在物の性質に大きく依存することが明らかとなった。このことは地鉄の耐食性向上とならんで、含有介在物の安定化を計ればステンレス鋼の耐食性がより、改善されることを示唆している。

4. ま と め

18-8 ステンレス鋼より抽出分離したサルファイドおよびセレナイドについて、その分極曲線の測定方法の検討、溶解性の調査を行なった。同時に、ステンレス鋼の耐食性と介在物の溶解性との関係についても調査した。それらの結果をまとめると次のようになる。

(1) 鋼中より抽出分離した 2~3 mg の介在物の分極曲線の測定方法について検討した。

(2) 本測定法により 3% NaCl 水溶液中でサルファイドおよびセレナイドの分極曲線を測定しセレナイドの電流の立ち上がりはサルファイドに比較し貴であることがわかった。

(3) セレナイドの高温純水および酸性 3% NaCl 水溶液中における溶解性はサルファイドより小さい。

(4) 抽出した数%の Cr を含むサルファイドの水溶液中における溶解性は純 MnS について計算した溶解性より小さい。

(5) 水溶液中で溶解したサルファイド中の Mn は

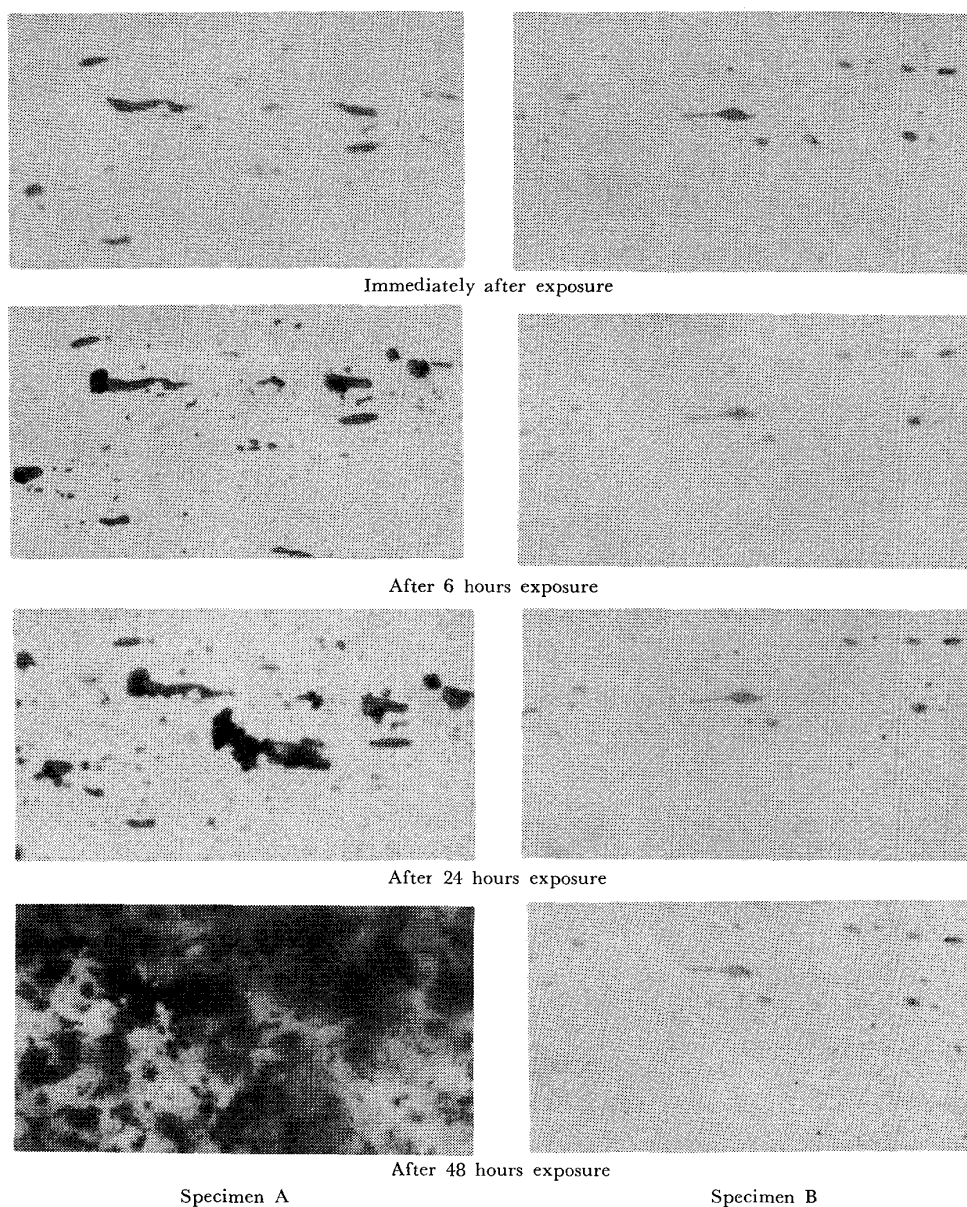


Photo. 5. Microscopic observations specimens A and B in 3% NaCl of pH 3.

Mn^{++} となるが、溶存酸系で酸化され Mn^{+++} となり、 $Mn(OH)_3$ として沈析する。

(6) サルファイドあるいはセレナイドを含む 18-8 ステンレス鋼の耐食性は、介在物自身の溶解性と関係があり、安定なセレナイドを含むステンレス鋼の耐食性はサルファイドを含む鋼より優れていることがわかった。

終りに臨み、本研究の発表を許可された当社取締役研究開発本部長藤原達雄博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) B. W. WILDE and J. S. ARMIJO: Corrosion, 23 (1967), p. 208
- 2) Z. SZKLARSKA, SMIALOSKA, A. SZUMMER and M. JANIK-CZACHOR: Br. Corros. J., 5 (1970), p. 159
- 3) 木下 昇, 大橋延夫, 竹田元彦: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 292
- 4) Z. SZKLARSKA-SMIALOSKA: Corrosion, 28 (1972), p. 388
- 5) G. KARLBERG: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 46
- 6) G. S. EKLUND: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p. 467
- 7) 岡田秀弥, 島田春夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 540
- 8) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭弘: 日本金属学会誌 33 (1969), p. 403
- 9) 今井勇之進, 増本 健: 日本金属学会報, 5 (1966), p. 121
- 10) 田口 勇: 分析化学, 22 (1973), p. 359
- 11) 千谷利三著: 新版, 無機化学, 中巻 (1966), p. 934 [産業図書]
- 12) 日本分析化学編: 分析化学便覧, (1952), p. 35 [丸善]
- 13) 小野清雄, 河野富夫: 鉄と鋼, 62 (1976), S630