ステンレス鋼板の表面状態と耐食性

Surface Condition and Corrosion Resistance Rating of the Stainless Steels

福元誠一 Seiichi FUKUMOTO 鈴木一宏 Kazuhiro SUZUKI

現在の通勤車両で幅広く使用されている SUS301L 鋼板は,無塗装でも高耐食で錆びにくい鋼板である.しかし,ステンレス鋼板の一般的な特徴として,塩分が付着するような厳しい環境に長時間さらされると,実用上の問題はないが発錆する場合がある.そこで,SUS301L 鋼板の試験片で腐食促進試験を実施したところ,ステンレス鋼板の表面状態によっては,耐食性がさらに向上することが確認された.また,この結果により,次世代ステンレス鋼製車両「sustina」の付加価値向上に寄与できる可能性を得たので報告する.

はじめに

当社が製造する通勤車両の構体は、一部を除いて、ス テンレス鋼板で構成されている.現在構体で幅広く使用 されているステンレス鋼板は、オーステナイト系ステン レス鋼であるSUS301Lであり、高耐食、高剛性、高強 度であることが特徴である.これによって、ステンレス 鋼製車両は無塗装においても錆びにくく、メンテナンス コストの削減などに寄与している.

ステンレス鋼板の耐食性評価に関する研究報告につい ては、一般的に幅広く使用されているSUS304やSUS 316、SUS430などを対象とした報告はあるものの、SUS 301Lに特化した報告は非常に少ないのが実状である. そこで、本報告では現在の車両に使用しているステンレ ス鋼板であるSUS301Lについて、実使用履歴や表面仕 上げの異なる試験片を準備して、腐食促進試験により耐 食性の差異を評価した.

表1 試験片詳細

	実働年数	表面仕上げ	材質(寸法)
1	未使用	#80BG	
2	未使用	DF	
3	А	#80BG	SUS301L-DLT
4	А	DF	(70×150mm)
5	В	#80BG	
6	В	DF	



[DF仕上げ]

2 試験片

試験片は、表1に示す未使用で表面仕上げの異なるス テンレス鋼板(以下、「未使用鋼板」)2種類(試験片①・ 試験片②)と、実働後に解体されたステンレス車両(以 下、「実働後車両」)「A」、「B」の側外板から採取した、 それぞれ表面仕上げが異なる4種類(試験片③~試験片 ⑥)である.なお、実働年数は「A」より「B」の方が 長い車両である.また、2種類の表面仕上げについて、 様相を図1に、各試験片の化学成分を表2に示す.

表2 試験片の主な化学成分(%)

図1 試験片の表面仕上げ様相

[#80BG仕上げ]

	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Mo
1	0.022	0.46	1.08	0.030	0.001	7.07	17.2	0.14
2	0.023	0.40	1.02	0.027	0.001	7.14	17.5	0.15
3	0.014	0.51	1.44	0.034	0.001	6.68	17.5	0.23
4	0.016	0.51	1.45	0.031	0.001	6.79	17.4	0.16
(5)	0.022	0.49	1.05	0.023	0.001	7.19	17.4	0.12
6	0.019	0.55	1.46	0.026	0.004	6.77	17.3	0.01

3 試験方法および結果

3. 1 腐食促進試験

3. 1. 1 試験方法

腐食促進試験はJIS H 8502 (1999) -8.1 [めっきの耐食 性試験方法] に基づいた複合サイクル試験で行い,耐食 性の差異を評価した.複合サイクル試験で行い,耐食 酸機を使用して,図2に示す条件で,塩水噴霧2時間,乾 燥4時間,湿潤2時間を1サイクル (cyc) として,21 cycを 行った.耐食性の評価は試験片全体を目視により観察し, 発錆の有無を確認した.なお,観察は3 cyc, 6 cyc, 9 cyc, 12 cyc, 21 cycにおいて行った.



図2 複合サイクル試験条件

3.1.2 試験結果

表3および表4に複合サイクル試験の結果を示す.

未使用鋼板から採取した試験片①,試験片②は「3cyc」 で発錆が認められた.特に[#80BG仕上げ]の試験片①は, 発錆後も時間経過ごとに錆の範囲が拡散し,「21cyc」で は試験片全体にまで拡散していた.[DF仕上げ]の試験片 ②は,「3cyc」で発錆が認められたものの,その後の進 展や拡散は軽微であり,「21cyc」においても,発錆は試 験片全体に対してわずかであった.これに対して,試験 片③,試験片④は,「21cyc」では発錆しなかった.また, 試験片⑤,試験片⑥は,「21cyc」でわずかに発錆が認め られた.

未使用鋼板より採取した試験片①と試験片②は,実働 後車両より採取した試験片(③~⑥)よりも早期に発錆 しただけでなく,表面仕上げの違いによる耐食性の差も 認められた.これに対して,実働後車両より採取した試 験片はいずれも耐食性が優れており,表面仕上げの違い による差も認められなかった.このことから,耐食性の 優劣は,実働の有無が大きく影響しており,未使用鋼板 と実働後車両とでは,この不動態皮膜の状態に差があっ た可能性が考えられる.

表3 複合サイクル試験結果*

	3cyc (24h)	6cyc (48h)	9cyc (72h)	12cyc (96h)	21cyc (168h)	拡散具合 (21cyc)
1	発錆	-	→	->	-	全体拡散
2	発錆	+	1	1	+	軽微
3	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	発錆なし
4	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	発錆なし
(5)	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	発錆	軽微
6	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	発錆	軽微

*:結果判定・[○:発錆なし,→:錆進行・拡散]

表4 複合サイクル試験後の試験片外観

	試験前	3cyc 後	21cyc後
1	Θ	۵	
2	٢	0	
3	# 1 + + + + + + + + + + + + + + + + + +	ан 1	③ #** #: 2
4	(9) H ¹⁰ H ¹⁰ H ¹⁰ H ¹	$ \begin{array}{c} \bigoplus_{\substack{\mu \in \mathcal{A} \\ \mu \in \mathcal{A} $	HAR HER HER
5			
6	## ^{1,} ## ¹ ## ^{5,#} ^{5,4} ⑤	st ^{1,} t ¹ , st ^{1,} t ^{1,} st ^{5,t}	ан на н

53

3.2 表面粗さ測定

3. 2. 1 試験方法

表面状態と耐食性については、一般に表面粗さが粗い ほど発錆しやすいとされている. そこで、粗さと発錆時 期の相関の検証として、ステンレス鋼板の表面粗さ測定 による加工目の山の最大高さを測定した. 測定は走査電 子顕微鏡で行った.

3.2.2 試験結果

表5および図3~4に表面粗さ測定による加工目山の最 大高さ測定結果を示す.

[#80BG仕上げ]による加工目の山の最大高さは、試験 片①, 試験片③, 試験片⑤ともに約10.0µmであり, 耐食 性の差に影響するような違いは特に認められなかった.

[DF仕上げ]による加工目の山の最大高さは、試験片② では27.0µm, 試験片④では17.5µm, 試験片⑥では13.5µm であり、未使用品の方が高い傾向であった.しかし、試 験片④および試験片⑥の山形状は崩れていたことから, 洗浄等の繰返しにより、低くなった可能性も考えられ、 耐食性の差に影響するような違いは特定できなかった.

表5 表面粗さ測定結果(µm)

	#80BG仕上げ			DF 仕上げ		
	① (未使用)	(A)	(5)(B)	② (未使用)	(A)	⑥(B)
加工目 山高さ	11.0	10.0	10.0	27.0	17.5	13.5



図4 表面粗さ測定結果 [DF 仕上げ]

3. 3 孔食電位測定

3.3.1 試験方法

孔食電位測定によって得られる電位は、値が高いほど 耐食性に優れる材料であるとされている.ステンレス鋼 板は鉄に11%以上のクロム(Cr)を含有した合金であり、 表面には不動態皮膜と呼ばれるクロム(Cr)と酸素(O)か らなる、厚さ約2~3nmの薄膜状の水和オキシ水酸化ク ロム層が形成されている.ステンレス鋼板の表面は、この 不動態皮膜によって腐食環境から保護されている(図5).

そこで、未使用鋼板と実働後車両の不動態皮膜の状態の比較として、JIS G 0577 (2005) [ステンレス鋼の孔食 電位測定方法]に基づいて各試験片の孔食電位測定を行い、電位値およびアノード分極曲線挙動と発錆の相関に ついて評価した。



図5 ステンレス鋼板表層の模式図

3.3.2 試験結果

表6に孔食電位の測定結果を示す. なお, 試験は腐食 促進試験で腐食度合いの差が顕著であった, [#80BG仕 上げ]の試験片3種類(試験片①, 試験片③, 試験片⑤) を代表して行った.

試験片①と試験片⑤の電位値はほぼ同値であったが, 試験片③の電位値は試験片①や試験片⑤よりも特出して 高い値である.次に,図6~8に孔食電位測定時に得ら れたアノード分極曲線の挙動を示す.各試験片の曲線挙 動を比較すると,試験片①の挙動は,図6に黄囲みで示 したように,孔食電位よりも低い電位においても,電流 密度10µAcm⁻²を超える電位域が認められる.この挙動 は,孔食電位よりも低い電位ではあるが,試験片表面で は不動態皮膜の破壊が起こり始めていることを示してい る.これに対して,試験片③および試験体⑤は孔食電位 に達するまで,電流密度10µAcm⁻²を超える様相は見ら れなかった.

このことから、試験片③と試験片⑤は試験片①に比べ て安定した不動態皮膜が形成された状態であり、孔食、 つまり腐食が起こりにくい表面状態であったということ を示している.したがって、実働後車両より採取した試 験片③および試験片⑤は耐孔食性を高め、不動態を安定 にするための処理が施されていた可能性が考えられる.

表6 孔食電位 V'c, 100 の測定結果

	①(未使用)	(3) (A)	(5) (B)
孔食電位測定 (平均値)	0.232[V]	0.417[V]	0.225[V]
電流密度 の推移*	$0.01 \sim 100$ [$\mu A cm^{-2}$]	$0.01 \sim 1.0$ [µAcm ⁻²]	$0.01 \sim 1.0$ [µAcm ⁻²]

*:アノード分極曲線において,孔食電位値に到達する までの電流密度の推移範囲



[試験片①(未使用)]



図7 孔食電位測定で得られたアノード分極曲線 [試験片③(A)]



3. 4 表面皮膜の構造解析

3.4.1 試験方法

不動態皮膜は一般にクロム (Cr) 量が高いほど安定し, 耐食性が優れるということが知られている.したがって, 表面部のCr量の差について着目し,エックス線光電子分 光法 (XPS) で素材最表層部から板厚 (深さ)方向の成分分 析を行い,Cr量と発錆の相関について評価した.試験は [#80BG仕上げ]の試験片3種類(試験片①,試験片③,試 験片⑤)を代表して行った.なお,ステンレス鋼板そのも ののCr量については,試験片①,試験片③,試験片⑤とも に約17%であり,大きな差がないことは確認済みである.

3. 4. 2 試験結果

表7にXPSによる最表層部のCr量測定結果を示す.また、図9~11にXPSによる深さ方向分析結果を示す.なお、横軸の「Sputter time」は板厚深さ方向へのエッチング時間を示しており、その速度は1nm/minである.したがって、本報告では「Sputter time (min)」 = 「板厚方向深さ (nm)」と換算できる.試験は [#80BG仕上げ]の試験片3種類(試験片①,試験片③,試験片⑤)を代表して行った.なお、ステンレス鋼板そのもののCr量については、試験片①,試験片③,試験片⑤ともに約17%であり、大きな差がないことは確認済みである.

最表層部のCr量は, 試験片①が22%であるのに対して, 試験片③が42%, 試験片⑤が45%であり,約20%の差が 認められる.ステンレス鋼板の表面にはCrを主体とした 不動態皮膜が形成されており,表面のCr量が高くなるこ とが知られている.この皮膜は表面加工等で除去されて もすぐに再生されるが,試験片③と試験片⑤は,試験片 ①と同じ表面仕上げが施されているにも関わらず,最表 層部のCr量が試験片①よりも高く,特異な状態であった. したがって,試験片③と試験片⑤は不動態皮膜を強化す る処理が施されていた可能性が考えられる.

なお、試験片①、試験片③、試験片⑤ともに、深さ約 3nmの位置で、最もCrの濃化が認められ、値は42~50% であった.ステンレス鋼板表面の不動態皮膜の厚さは約 2~3nmであるため、このような傾向となることは妥当 であると考えられる.

表7 XPS による最表層部の Cr 量および最大濃化位置

	①(未使用)	(3)(A)	(B)
最表層部 Cr量	22%	42%	45%
最大 濃化位置	深さ3nm (42%)	深さ3nm (47%)	深さ3nm (50%)



図 9 XPS による深さ方向分析結果 [試験片①(未使用)]



図 10 XPS による深さ方向分析結果 [試験片③(A)]



図 11 XPS による深さ方向分析結果 [試験片⑤(B)]

4 まとめ

未使用ステンレス鋼板から採取した試験片と実働後ス テンレス車両から採取した試験片について,腐食促進試 験および表面状態の評価を行ったところ,以下の結果を 得た.

- ①未使用鋼板試験片と実働後車両試験片とでは,未使用 鋼板の方が早期に発錆した.
- ②未使用鋼板の表面状態において、[#80BG仕上げ] 試 験片と[DF仕上げ] 試験片とでは、[DF仕上げ] 試 験片の方が、錆の拡散具合は軽微であった.このこと から、[DF仕上げ] の方が [#80BG仕上げ] よりも耐 食性に優れることが明らかとなった.
- ③実働後車両においては, [#80BG仕上げ] 試験片と [DF 仕上げ] 試験片とでは,発錆時期や発錆具合に明確な 差は認められなかった.
- ④孔食電位測定およびアノード電極曲線の挙動において、実働後車両試験片は未使用鋼板試験片よりも腐食が起こりにくい、安定した不動態皮膜が形成されていたことが明らかとなった。
- ⑤XPSによる成分分析により、未使用鋼板試験片および 実働後車両試験片ともに、最表層部にはクロム(Cr) の濃化が認められたが、割合は実働後車両試験片が約 20%高かった。

以上のことから、未使用鋼板試験片と実働後車両試験 片との耐食性の差は、不動態皮膜の状態、つまり最表層 部のCr量の差であることが明らかとなった.実働後車両 については、新造時から経年で繰返し洗浄されてきたた め、最表層部のCrが濃化され、不動態皮膜が強化された ことで、耐食性がより高くなっていた可能性が考えられ る.

したがって、最表層部のCr量を人為的に高めること ができれば、より高耐食で高品質な車両が製造でき、次 世代ステンレス鋼製車両「sustina」の優位性をさらに高 めることができると考えられる.このためには、最表層 部のCr量を高める方法を確立し、耐食性向上効果につい て検証した後、車両構体へ実用するための最適条件を構 築していくことが課題である.

参考文献

- (1) 根本力男:「ステンレス鋼の基礎と上手な使い方」,
 6-10・54-55, (2011),日本工業出版(株)
- (2) JIS H 8502:1999 めっきの耐食性試験方法:「JISハンドブック 41金属表面処理」,493-495,(2010),(財)日本規格協会
- (3) JIS G 0577:2005 ステンレス鋼の孔食電位測定方法:
 「JISハンドブック 1鉄鋼 I」, 1080-1085, (2014), (一
 財) 日本規格協会

著者紹介



福元誠一 生産本部

技術部(材料センター) 主任



```
鈴木一宏
生産本部
技術部(材料センター) 課長
```

57