

凍結融解腐食環境下にある SUS304 溶接材の孔食促進*

石塚 和則^{*1}, 高橋 剛^{*1}, 柴野 純一^{*2}
三浦 節男^{*2}, 小林 道明^{*3}Accelerated Pitting Corrosion of Welded SUS304 under Freezing
and Thawing Corrosive EnvironmentKazunori ISHITSUKA^{*1}, Tsuyoshi TAKAHASHI, Jun-ichi SHIBANO,
Setsuo MIURA and Michiaki KOBAYASHI^{*1} Kushiro National College of Technology,
Otanoshike-Nishi 2-32-1, Kushiro-City, Hokkaido, 084-0916 Japan

Welded structures in coast regions in Hokkaido prefecture are exposed to the severe environment such as a freeze-thawing of a liquid included with a chlorine ion Cl^- that is brought by a sea breeze and a snow melting agent during a winter season. On the other hand, it is well-known that Cl^- solution produces a pitting corrosion in an austenitic stainless steel. However, the relationship between the pitting corrosion occurred in the welded austenitic stainless steel and the freeze-thawing environment have not been clarified yet. In this work, the influence of freeze-thawing environment on a pitting corrosion occurred in the welded austenitic stainless steel in Cl^- solutions was investigated using SUS304 specimen with bead-on-plate welding. The specimen was fully immersed in FeCl_3 solution. The freeze-thawing environment was recreated by a temperature cycling from 20°C to -20°C . As a result, large-scale pitting corrosions was induced mostly in the area of a high tensile residual stress and a sensitive metallographic structure near weld line under the freeze-thawing environment. It is confirmed that the accelerated pitting corrosion phenomenon was introduced by a concentration cell corrosion due to a local concentration of chlorine ion Cl^- around weld line during freezing and thawing of the solution.

Key Words : Corrosion, Freeze-Thawing, Residual Stress, Welding, Concentration Cell Corrosion

1. 結 言

積雪寒冷地である北海道東部沿岸地域において溶接構造物の塩害や凍害による被害が問題となっている。塩害は、融雪剤として散布される塩化カルシウム等の塩化物を多く含んだ凍結防止剤、あるいは沿岸地域では強風によって運ばれる潮によって生じる⁽¹⁾。また凍害は、雪氷により構造物に接した水分が、冬期の昼夜間の寒暖の差により凍結融解を繰り返すことによって生じる。このような環境下の事例として、道内の温泉施設における SUS304 製タンクの溶接部近傍の腐食や耐候性鋼材を用いた道路橋の腐食が報告されている。

SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の腐食については、溶接部近傍の応力腐食割れ、粒界腐食、孔食に代表される局部腐食に関する研究⁽²⁾が古くから行われており、電気化学的解析から様々な腐食モデルが提案⁽³⁾されている。腐食をもたらす要因は応力、材料、環境であり、これらの要因が重畳した特定の条件で著しく進行する。これら三要因の一つである環境因子として、水環境における酸化還元電位、pH、 Cl^- イオン等有害イオン種の影響⁽⁴⁾が挙げられており、 Cl^- 濃度⁽⁵⁾や腐食環境温度^{(6)~(8)}に着目し、オーステナイトステンレス鋼の局部腐食^{(9)~}

* 原稿受付 2010 年 4 月 28 日

^{*1} 正員, 釧路工業高等専門学校 (〒084-0916 北海道釧路市大楽毛西 2 丁目 32-1)^{*2} 正員, 北見工業大学機械工学科 (〒090-8507 北海道北見市公園町 165)^{*3} 正員, フェロー, 北見工業大学機械工学科 (〒090-8507 北海道北見市公園町 165)

E-mail: ishituka@mech.kushiro-ct.ac.jp



(11)や局部腐食の評価(12)~(14)に関する研究が行われている。但し、これらの腐食を発生させる臨界温度やCl⁻イオン濃度と腐食度の関係に言及した報告は、室温や高温水中に限られており、先に述べたような塩害と凍害の複合環境下で使用されたときの孔食の様相は未だ十分に解明されていない。

また、環境以外の要因としては、溶接施工による残留応力と材料組織変化が腐食を誘起する。これは溶接により、溶接部近傍で降伏点に相当する大きな残留応力(15)が生じる。同時に溶接熱サイクルによりCr炭化物が析出し、Cr欠乏層の粒界腐食感受性が增大する(16)(17)という組織変化が生じる。溶接材に特有の腐食要因は、溶接熱サイクルにより鋭敏化組織を生じる材料上の要因があり、それと腐食環境との相互作用により生じることが指摘されている。対策として、低炭素材の活用、溶接残留応力を減少させる溶接工法の開発が行われ、溶接材の腐食に着目した研究(18)~(20)が多くなされている。しかしながら、凍結融解環境と溶接材の残留応力の関係、あるいは凍結融解環境と材料組織との関係などについては明らかにされておらず、未解決な問題も多く残されている。

そこで本研究では、塩化第二鉄を用いた塩害・凍害複合環境下におかれたオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)の溶接板材に発生する孔食メカニズムを明らかにする。試験要因は腐食液温度、腐食液濃度そして溶接による残留応力と初期組織の影響である。これらのことから凍結融解という特殊環境で誘発されるSUS304の腐食現象について多角的に検討すると共に恒温環境下との現象の違いについて考察する。

2. 実験方法

2・1 溶接試験片

オーステナイト系ステンレス SUS304 冷間圧延材(4mm×75mm×75mm, 板重量 175.95g)を用い、図1のように板幅中心線上にビードオンプレート溶接した。溶接にはMIGを用い、溶接条件は電流156A、電圧21.8Vとし、溶接品質を安定するため溶接台車を用いて溶接速度325mm/minで自動溶接した。溶接材はステンレス鋼用フラックス入りワイヤ神戸製鋼DW-308-φ1.2(JIS Z3323 YF308C相当)を用い、ビード幅は9mmとなった。試験片の化学成分および機械的特性を表1および表2に示す。なお、溶接による初期組織の変化と溶接残留応力の影響を排除するために未溶接試験片を用意した。

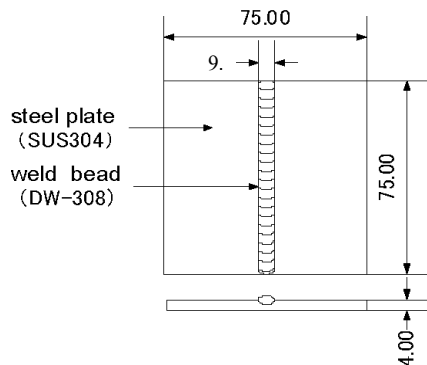


Fig.1 Welding test specimen (bead on plate)

Table 1 Chemical composition of steel and welding rod(%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.58	1.56	0.030	0.008	8.26	18.32

Table 2 Mechanical properties

Tensile strength [MPa]	Elongation[%]	Hardness[HRC]
897	33	31

2・2 腐食液

ステンレスの腐食をもたらす有害イオン種のなかで、塩害凍害の実環境で最も影響するのはCl⁻イオンである。Cl⁻イオンを含む腐食液には様々あるが、本研究ではJISG0578「ステンレス鋼の塩化第二鉄腐食試験方法」に規定されている6%塩化第二鉄(FeCl₃)水溶液(以下、腐食液と呼ぶ)を用いた。この腐食液は、沿岸における塩害要因とされる海風による塩化ナトリウムNaClや融雪剤として用いられる塩化カルシウムCaCl₂とは異なるものの腐食挙動は同じと考えられる。凍結融解環境下でのCl⁻イオンがもたらす孔食現象を促進させ、短期間で解明するために利用した。

2・3 試験容器と試験装置

図2に試験片板材を腐食液に浸漬させるための容器を横から見た模式図を示す。厚み1.5mmのポリプロピレン製の容器内に試験板材を水平に置き、腐食液140ml (0.0112 ml/mm²)で溶接材が完全没水するように浸漬した。このときの液位は20mmであった。温度条件の詳細は後述するが、腐食液を凍結融解させる場合は塩害試験装置(田尻機械工業株式会社, 型式:TFR-1103M)の中にこの容器を入れ、容器の外側を循環する温冷媒液により容器内の腐食液を温度変動させる。一方、腐食液を一定温度に保つ恒温試験の場合は、当該容器を恒温室内に設置する。これらは何れも一週間に一度、新しい腐食液と交換する。

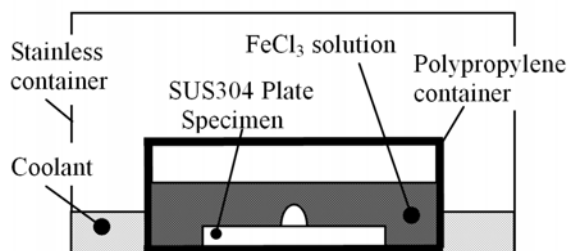


Fig.2 Schematic diagram of accelerated pitting corrosion test under freezing and thawing corrosive environment.

2・4 腐食液の温度条件

凍結融解試験はCDF法(RILEM:国際材料構造試験研究機構連合)に準拠した温度変動を与える。温度サイクルは、最高温度+20℃を1時間、最低温度-20℃を3時間それぞれ保持し、その間を4時間で直線的に加熱または冷却する1サイクル12時間の台形型温度プロファイルである。これは、コンクリートにおける塩害凍害性能評価に用いられる温度サイクルと同等であり、相変化を伴う凍結と融解を繰り返す北海道の実環境を模したものである。

2・5 腐食試験条件

環境因子としては、腐食液の温度と濃度、更には未溶接板材も行うことで溶接熱による残留応力および初期組織の影響を比較することができる。試験条件1)～3)を以下に列挙する。

- 1) 腐食液 (FeCl₃水溶液) 温度
 - ①凍結融解 (+20℃～-20℃)
 - ②+20℃恒温, ③-20℃恒温
- 2) 腐食液 (FeCl₃水溶液) 濃度
 - (a) 6%, (b) 10%, (c) 14%
- 3) 未溶接試験片条件: 1) ①かつ2) (a)

2・6 腐食液濃度の測定方法

2・6・1 イオンメーターによる直接的濃度測定

凍結融解試験中、腐食液が完全凍結によって液が採取できない期間を除き、主に相変化が起きる凍結および融解期間を約15分間隔で、溶接ビード付近の腐食液濃度を測定した。測定器具としてマイクロピペットを用い、腐食液を1000μl程度採取し、イオンメーター(TermoFisher製ORION-5STAR1119000)により、その中に含まれるCl⁻濃度を測定した。そして、この濃度を予め用意しておいたCl⁻濃度とFeCl₃濃度の関係曲線を使ってFeCl₃濃度を算定した。

2・6・2 画像処理による間接的濃度推定

イオンメーターは直接的に精度良く濃度測定できるが、完全に凍結している期間が測定不能であること、更には測定点数も限られる。そこで、全体の濃度分布状態を知る補完的手段として、凍結した腐食液の外観を撮影し、画像処理により各部濃度を推定する方法も採用した。具体的には、予備実験として、平均濃度の

異なる腐食液のみを透明なポリ容器に入れ、二種類（3mm, 20mm）の液位で完全凍結したときの腐食液の外観を同一の照明条件や撮影方法により撮影する。撮影したカラー画像を 256 階調のグレースケール画像に変換にする。これにより画像の明度は 256 の分解能で表示できる。各条件につき後述の図 14 に示すように広域の測定となるよう、中央部と四隅の合計 5 箇所て明度を求めた。図 3 はその結果であり、縦軸の色の濃さ（明度と呼ぶ）は 5 箇所ての値の平均値である。併せてデータのバラツキの大きさも示している。この結果から液位が異なっても勾配はほぼ同じであり、なおかつデータのバラツキの大きさも液位に依存せずほぼ同じであることから、明度と濃度には強い相関性があることが確認できた。したがって、本試験においても予備試験と全く同じ照明や撮影方法を用いれば、明度から任意の局部濃度を推定することは可能と判断した。

3. 実験結果および考察

3・1 凍結融解サイクル中の腐食液温度および濃度の時間的変化

凍結融解サイクル中に見られる諸現象を明らかにするため、図 4 に平均濃度 6% で完全凍結したときの容器の外観を横方向から撮影したグレースケール写真を示す。この写真を見ると各部の腐食液の明度のバラツキ、すなわち濃淡の差が強く、腐食液濃度の局部的偏りが大きいことが分かる。特に溶接ビードがある板の上面付近の明度が暗くなっていることから、この周辺の腐食液濃度は高いと推察される。

次に、図 4 に示した平均濃度 6% の腐食液の溶接ビード付近における温度変化と濃度変化を図 5 に示す。図 5 の一点鎖線は 2・4 節で述べた凍結融解温度サイクルであり、太い実線は腐食液の温度変化を、細い実線の棒グラフは濃度変化を示す。熱電対による測温結果を見ると、まず凍結過程で、過冷却により液体のまま -8.2°C まで下降したのち、瞬間的に凝固点 -3.2°C まで上昇し腐食液の一部が凍結し始める。一方、腐食液の融解過程においては -3°C 付近を境に急激に温度上昇しており、この時点で腐食液の大部分は融解し、液化したものと推測される。併せて、2・4 で述べた冷媒の温度プロファイルを図 5 の一点鎖線で示す。ポリ容器を介して腐食液を冷熱することによる温度遅れと上述した相変化に伴う吸発熱により、必ずしも冷媒温度変化に追従できていないことが分かる。しかし、本研究では過冷却の制御は行わず、この温度プロファイルで実験を行う。

同様に図 5 の棒線は、前述したように平均濃度 6% のときの凍結と融解中の Cl^- 濃度から FeCl_3 濃度を算出したものである。腐食液が明らかに液体である約 3 時間までは濃度に変化はないが、凝固が進むにつれて濃度は高くなっている。これは凝固の進行によって液体の量は次第に少なくなり、 FeCl_3 が残った液体に集積されていく凍結濃縮によるものである。先の図 4 の写真で試験片板材付近の腐食液が濃く写っているのは、比重の重い未凝固の FeCl_3 が容器の下の方に溜まってくるためである。結果的に完全凍結する直前の濃度は、平均濃度の約 1.7 倍に当たる約 10% まで上昇し、同様に腐食液の融解が始まる 8~9 時間の濃度は最大で約 2.7 倍に当たる約 16% にも達している。なお、約 5~8 時間までは腐食液が固化しており測定不能であった。以上のことから、凍結融解温度サイクル中に液体から固体への凍結が完了するまで、および固体から液体への融解が完了するまでの腐食液の局部的濃縮が、孔食の発生とその促進に影響を及ぼす可能性が大きいと予想される。

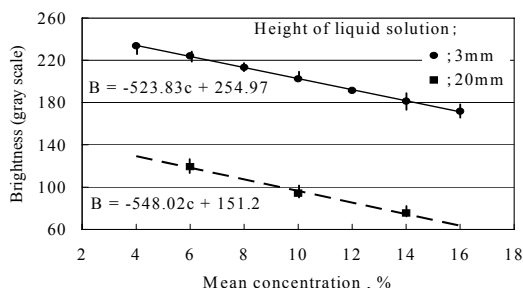


Fig.3 Relation between brightness and mean concentration (frozen solutions)

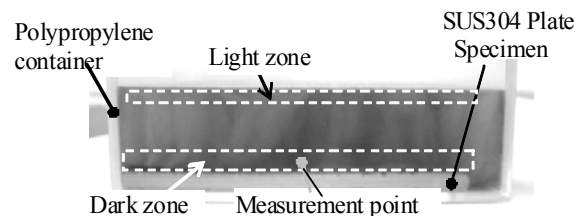


Fig.4 Side view of 6% FeCl_3 frozen solution

3・2 孔食に及ぼす腐食液温度および溶接有無の影響

3・2・1 孔食様相の違い

図6は、腐食液の平均濃度6%で腐食開始後14日目の試験片の外観写真を比較したものである。図6(a)~(c)は温度条件が異なる場合であり、図6(d)は未溶接試験片である。図6(a),(d)は凍結融解条件(平均温度-3.3°C)であり、図6(b)は+20°C恒温、図6(c)は-20°C恒温の場合である。これら図6(a)~(c)の結果を比較すると、異なる温度条件に対する孔食様相について次の2つの特徴が挙げられる。

- 1) 腐食液が常に凍結状態にある-20°Cの図6(c)は、溶接線近傍のみならず、表面全域に渡りほとんど孔食がみられない。この点は図6(a),(b)と大きく異なる点である。
- 2) 凍結融解の図6(a)と+20°C恒温の図6(b)は共に溶接ビード近傍に大きめの孔食が確認できるが、凍結融解の方が数は少ないが、平均的サイズは大きいことが分かる。特に図6(a)中の○印で示す最も大きな孔食は、板厚4mmの材料のほぼ中心にまで達した状態にある。この孔食サイズについては3.2.3節で論ずる。

次に図6(d)の未溶接板材の場合はほぼ同じサイズの小さい孔食が全面に渡って点在し、溶接材に見られるような大規模孔食は発生しない。すなわち、溶接熱サイクルによる金属組織における腐食への影響は非常に大きいと言える。

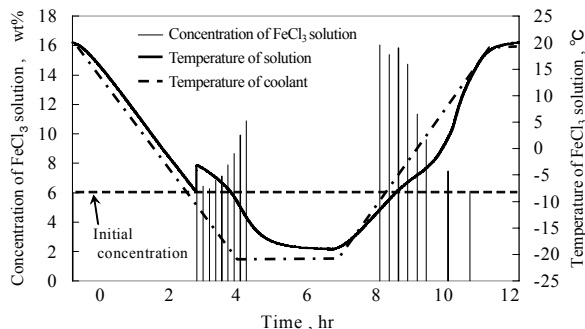


Fig.5 Change of content of Cl^- in 6% FeCl_3 solution for one cycle of Freezing and Thawing

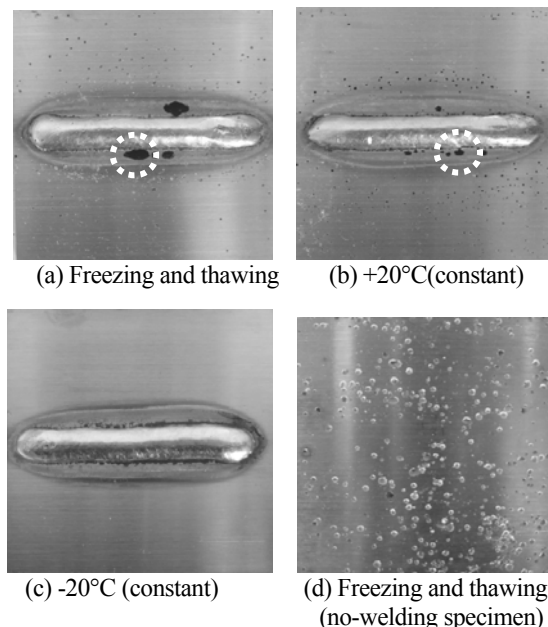


Fig.6 Aspect of the surface of MIG welding specimen in 6% FeCl_3 solution for 14days

3・2・2 腐食液温度の違いによる試験片重量損失

図7は35日目の試験片板全体の損失重量を用いて、腐食度を比較したものである。この場合の損失重量とは、腐食試験前後での重量差のことを指し、この値が大きいほど試験片全体の腐食が進行していると判断できる。この図7より-20°C恒温の場合は重量損失が無視できるほど小さい。つまり、凍結状態においては腐食に必要な酸化還元反応が起きないことが確認できた。さらに、凍結融解と+20°C恒温を比べると、凍結融解が平均温度-3.3°Cであるにもかかわらず重量損失はほぼ等しい。この2つの結果は、温度が低いほど腐食反応は停滞するという単純な現象ではないことを示している。

また、図7の溶接材と未溶接材を比較すると、腐食による重量損失がほぼ等しい。このことから、図6(a),(d)に示したように、溶接熱による残留応力および初期組織の変化は孔食様相の違いをもたらすものの、試験片全体の重量損失に対しては影響を及ぼしていないことが分かる。

3・2・3 温度の違いによる溶接線近傍の最大孔食面積

構造物の強度を考えた場合、大きな孔食が一つでもあれば、そこを起点に亀裂が一挙に進展すると考えられる。したがって、試験開始まもなく溶接線近傍に発生する孔食の幾つかに注目し、その中から最もサイズの大きい孔食について面積を比較した。上述した図 6(a)の凍結融解、図 6(b)の+20°C恒温の各図中の○印が最大面積の孔食である。なお図 6(c)の-20°C恒温については目視できる孔食が見られない。図 8はこの孔食面積をだ円に近似して求め、成長過程を比較したものである。図に示すように凍結融解と+20°C恒温の最大孔食の面積を比較すると、凍結融解の方が顕著に大きい。平均濃度が同じ6%でありながら、腐食温度の高い+20°C恒温よりも平均温度が低い凍結融解の場合は、明らかに溶接線近傍の孔食進行が著しいことが分かった。この主原因を、図 5に示したように腐食液が液体から固体及び固体から液体に相変化するときの凍結濃縮であると考えた。

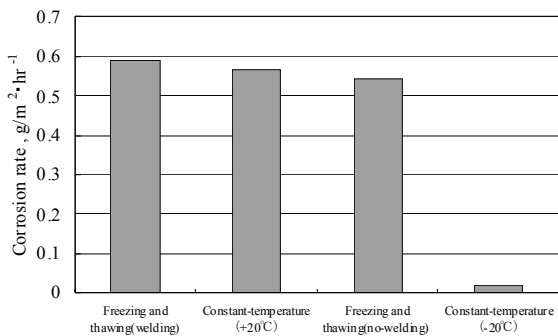


Fig. 7 Corrosion rate of MIG welding specimen in 6% FeCl₃ solution for 35 days

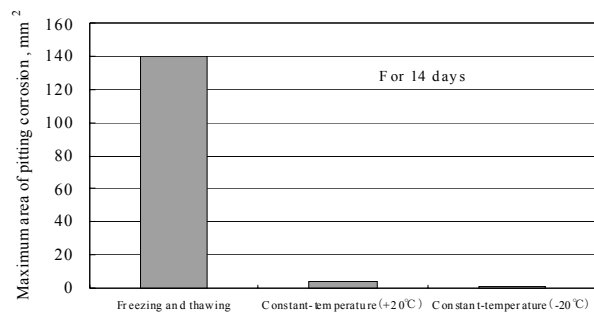


Fig. 8 Maximum Area of the Pitting Corrosion near the weld line of MIG specimen in 6% FeCl₃ solution for 14 days

3.3 最大孔食位置と残留応力及び鋭敏化領域

3.3.1 残留応力分布との関係

図 6 (a) ,(b)に見られる大規模孔食は、溶接ビード中央から 6.5mm の位置を中心に幅方向 4.5~8.5mm の範囲内に集中している。その理由を明らかにするため、Cr-kβ 線を用いた X 線回折法により腐食前の残留応力を測定した。その分布結果を図 9 に示す。測定点は溶接ビード長の中点を通る幅方向線上に 5 点あり、各点の残留応力は溶接線方向応力(σ_L)と溶接線直角方向(σ_T)である。なお、図の温度はその位置における溶接入熱の最大値である。腐食後の孔食位置との関係を分かり易くするため図 6(a)の写真を重ねて表示している。応力測定点間隔が大きいため、溶接線方向応力のピークをとらえていない可能性もあるが、大規模孔食位置は溶接線方向応力最大位置にほぼ一致していると思なして良い。

3.3.2 孔食と鋭敏化組織との関係

大規模孔食を生む要因は残留応力の他に熱影響部の鋭敏化がある。図 10 に JIS G0571 ステンレス鋼のしゅう酸エッチング試験方法により観察したマイクロ組織を示す。観察位置は図 9 の図中の(a)~(d)で示し、()内に中心線からの距離も示している。熱影響部の図 10(c)の結晶粒界に着目すると、侵食が著しく、典型的なみぞ状組織を呈している。これは、粒界で Cr が欠乏したことでエッチングが進んだと考えられる。熱影響を受けていない図 10(d)の結晶粒界のそれと比べるとその差は明らかである。このことから、大規模孔食の位置は鋭敏化領域とも完全に一致していることが確認できた。

3.4 腐食液の平均濃度の影響

3.4.1 平均濃度による孔食様相の違い

図 11 は平均濃度 14%の温度条件、凍結融解および+20°C恒温における 14 日目の外観写真である。図 6(a)に示した平均濃度 6%と比べると、濃度は 2 倍以上あるため腐食現象がより進んでいる。特に凍結融解条件の場合は、溶接ビードに沿って溝ができるほど孔食が激しい。一方、+20°C恒温は、小さな孔食が試験片全域に渡って広が

っているが、凍結融解に見られるような溶接ビード付近の大規模孔食は見られず、両条件による孔食状況の違いは平均濃度 6%のそれよりも顕著であるように見える。

3・4・2 平均濃度の違いによる試験片重量損失

図 12 は腐食液濃度の違い (6,10,14%) による 35 日目の試験片全体の腐食度を棒グラフで示したものである。温度条件として凍結融解と+20°Cを比較している。凍結融解も+20°C恒温も平均濃度が高いほど重量損失量が大きく、両者に強い相関性がある。但し、+20°Cは凍結融解ほど濃度に対して敏感ではなく、腐食液濃度の違いによる損失重量の変化は小さい。

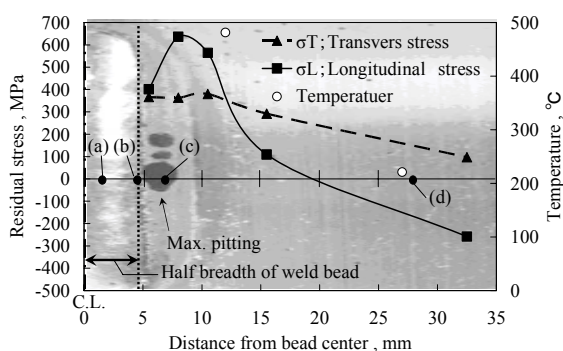


Fig.9 Residual stress distribution and Temperature along transverse direction

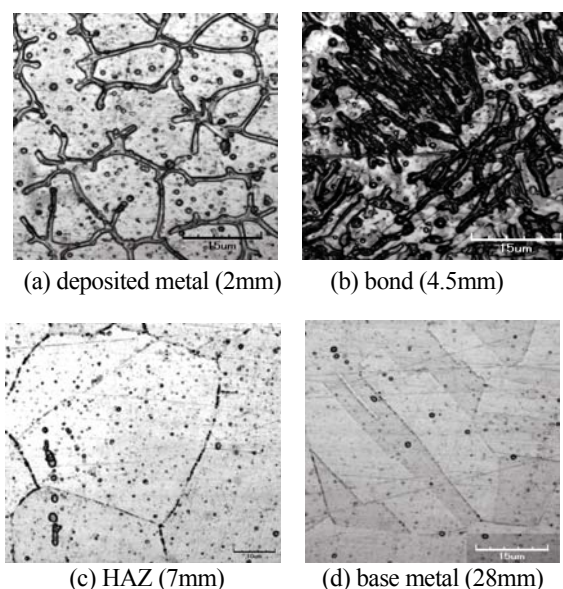


Fig.10 Microstructure at each location of the weldment () ; Distance from bead center

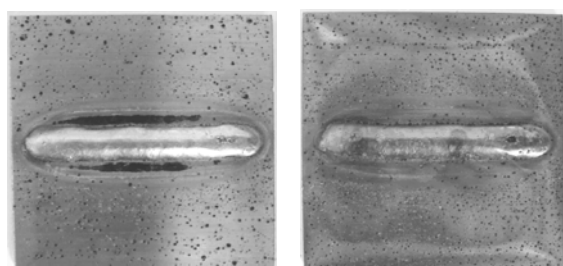


Fig.11 Aspect of the surface of MIG welding specimen in 14% FeCl₃ solution for 14days

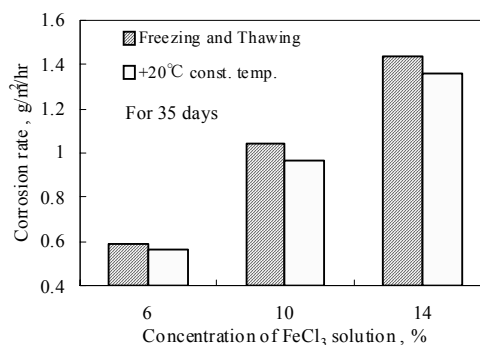


Fig.12 Effect of solution concentration in corrosion rate for 35days, MIG

3・4・3 平均濃度の違いによる溶接線近傍の最大孔食面積

図 13 は腐食試験 14 日目の腐食液の平均濃度の違いに対する最大孔食面積の比較を示している。図 12 と同様に平均濃度が高いほど最大孔食面積が大きくなることに変わりはないが、図 13 に示すように+20°Cの最大孔食面積の違いが小さい。更に注目すべきは、平均濃度 14%の+20°C恒温よりも平均濃度 6%の凍結融解の方が最大孔食面積は大きいことである。凍結融解の場合、図 5 に示したように融解開始直後は平均濃度の約 2.3 倍にあたる約 14%に達するが、その状態の保持時間は+20°C恒温よりもはるかに短い。それにもかかわらず、損失重量および最大

孔食面積は+20℃恒温のそれよりも明らかに大きい。このことから強度的弱点となりうる最大孔食面積は、単に濃度だけに左右されるものではないことが分かる。

3・4・4 凍結融解時の濃度の局部的偏りと濃淡電池腐食

図 14 は、液位 20mm の腐食液の凍結時に容器を下から撮影した写真である。溶接ビード付近の腐食液濃度分布に注目しているため、試験片と同じサイズの透明アクリル板に取り換えて撮影した。したがってこの写真はまさに図 6 同様、溶接ビードがある試験片上面、すなわち腐食液上面より 16mm 下方付近の腐食液の様子を写している。これを見ると、同一平面内にあっても局部的な明度差が大きいことがわかる。

そこで、図 14 から濃淡の差が大きいと思われる図中 1) ~5) の 5 点を選び、各点の明度を図 15 中に示す以下の関係式 (1) を用いて濃度に変換した。

$$\text{Brightness} = -542.3 \cdot \text{concentration} + 175.6 \quad (1)$$

この関係式は、図 3 に示した液位 3mm と 20mm の直線近似式からラグランジュの補間公式を用いた液位 16mm の推定式である。

これら 5 点のデータより平均値と標準偏差値を求めた結果を表 3 に示す。ここでの標準偏差値は、局部的濃度差の大きさを表すと考えて良い。なお、写真は割愛するが、同様な方法で算出した+20℃恒温の場合の数値も併せて示す。+20℃恒温は液体で濃度が均一であるため、標準偏差値はほぼゼロと見なしてよい。すなわち、凍結融解条件での腐食液には相変化によって局部的な濃度差を伴うが、恒温条件にはこの現象を伴わない。

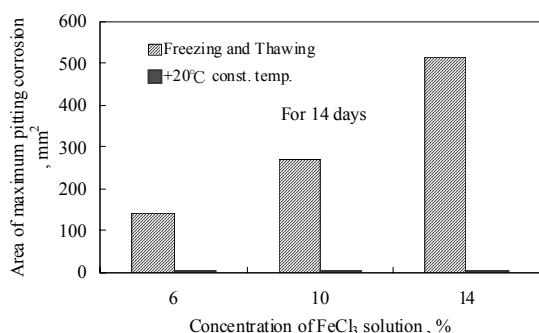


Fig.13 Maximum area of the pitting corrosion in 6% FeCl₃ solution for 14days, MIG

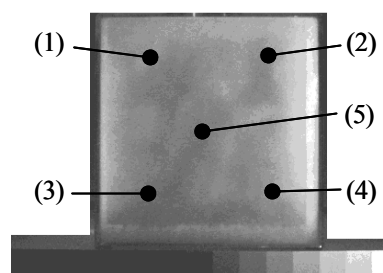


Fig.14 Bottom view of 6% FeCl₃ Frozen solution

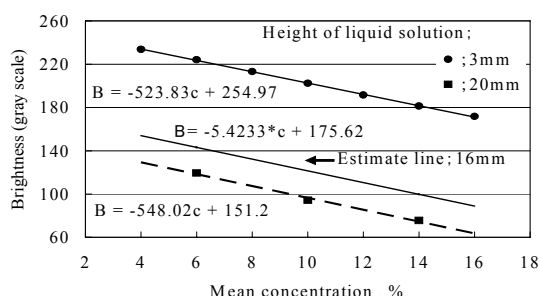


Fig.15 Relation between brightness and mean concentration of frozen solutions

Table 3 Deviation of the concentration distribution on the bottom plane of 6% FeCl₃ Frozen solution by gray scale brightness

	Ave. of brightness (RGB)	Standard deviation
Frozen solution in the bottom plane	121	2.4
(Liquid solution)	----	(0)

このような電気化学反応に関与する化学種の局部的濃度差によって生じる電位差に起因する腐食として知られているのが濃淡電池腐食である。これは、すきま腐食とも呼ばれ、電解質中電極系を構成する金属表面に接する溶液中のイオンや溶存酸素の濃度が局部的に異なるために生じる局部電池作用による腐食である。本腐食試験結果からも、凍結融解環境下では腐食液の相変化による濃度差に基づく局部電池の形成によって、局所的孔食が促進される結果、大きな孔食成長が観察されたと推測できる。一方、図 13 の結果から、20°C 恒温環境下では濃度差に基づく局部電池が形成されないため、孔食は面全体で形成され、大きな孔食成長とならなかったことが推測できる。これらのことから、溶接施工されたオーステナイト系ステンレス鋼は塩害・凍害複合環境下において、腐食液の濃縮による局部的濃度上昇とともに、局部的濃度差による一種の濃淡電池の形成により、孔食が促進される可能性が明らかとなった。

4. 結 論

SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼溶接材を、凍結融解環境下で腐食液に浸漬することで生じた孔食の結果から、以下の結果を得た。

- (1) 腐食液中に浸漬した溶接試験片の重量損失は-20°C 恒温、+20°C 恒温、凍結融解（平均温度-3.3°C）の各環境順に大きくなる。但し、腐食液が常に凍結している-20°C 恒温は、ほとんど孔食が生じない。
- (2) 腐食液中の溶接材に生じる大規模孔食は、溶接ビート近傍に集中した。この領域は、溶接熱による引張残留応力が高く、且つ熱影響による鋭敏化領域であることを実測結果から確認した。
- (3) +20°C 恒温環境よりも凍結融解環境の方が孔食は進行する。この原因は腐食液が相変化する凝固と融解中の腐食液の局部濃縮による濃度上昇と局部的濃度差に起因する濃淡電池腐食に因るものと推察できる。

以上の理由から、凍結融解を伴う使用環境下にあるステンレス系溶接構造物は予想以上の材料腐食が生じる可能性が高い。

なお本研究は、平成 20 年度科学研究費補助金奨励研究（20919005）により実施されたものである。

文 献

- (1) 武藤泉, 佐藤栄次, 伊藤叡, “海浜環境におけるステンレス鋼の孔食進展挙動と耐穴あき性評価法”, 材料と環境, Vol. 42, No. 11 (1993), pp. 714-720.
- (2) 下平三郎, “ステンレス鋼の応力腐食割れ”, 鉄と鋼, Vol. 7, (1969), pp. 604-627.
- (3) 柴田俊夫, “応力腐食割れの電気化学説の発展”, 材料, Vol. 55, No. 11 (2006), pp. 979-985.
- (4) 竹本幹男, 篠原孝順, 白井博, “オーステナイト系ステンレス鋼の低温外面応力腐食割れと有害イオン種”, 防食技術, Vol. 36, No. 4 (1987), pp. 210-218.
- (5) 西村六郎, 工藤清勝, “酸性塩化物溶液における SUS304 及び SUS316 オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす Cl⁻ 濃度および pH の影響”, 防食技術, Vol. 36, No. 4 (1987), pp. 292-298.
- (6) J-H. Wang, C. C. Su, and Z. Szklarska-Smialowska, “Effects of Cl⁻ Concentration and Temperature on Pitting of AISI 304 Stainless Steel”, *National Association of Corrosion Engineers*, Vol. 44, No. 10 (1988), pp. 732-737.
- (7) 八代仁, 丹野和夫, “水素発生をカソード反応とする高温での SUS304 ステンレス鋼の孔食”, 材料と環境, Vol. 43, No. 7 (1994), pp. 371-377.
- (8) 篠原正, 新谷嘉弘, 辻川茂男, “溶解・割れ両速度の競合概念に基づく 304 鋼塩化物応力腐食割れ臨界温度の解釈”, 材料と環境, Vol. 46, No. 11 (1997), pp. 695-701.
- (9) 八代仁, 野呂瓦, 丹野和夫, “FeCl₃ 溶液中における SUS304 ステンレス鋼の孔食深さ分布の時系列変化”, 材料と環境, Vol. 43, No. 8 (1994), pp. 422-427.
- (10) 武藤泉, 紀平寛, “塩化物イオンを含む液滴下でのステンレス鋼の孔食成長機構”, 材料と環境, Vol. 44, No. 9 (1995), pp. 505-512.
- (11) 保田昌樹, 多賀健文, 尾形幸生, 飯田貴也, 日根文男, “伝熱を伴うステンレス鋼の食塩水溶液中における孔食挙動”, 材料, Vol. 35, No. 396 (1986), pp. 111-116.

- (12) 永井崇昭, 蔵屋英介, 朝倉祝治, “極値統計の適用性評価における留意点および局部腐食深さデータの活用”, 材料と環境, Vol. 48, No. 2 (1999), pp. 96-103.
 - (13) 小向茂, 笠原晃明, “極値統計による給湯用同管上の最大孔食深さ推定における単位測定区画の大きさと数とに関する検討”, 材料と環境, Vol. 43, No. 5 (1987), pp. 258-264.
 - (14) 柴田俊夫, “局部腐食の確率統計的性質とその評価”, 材料と環境, Vol. 47, No. 12 (1988), pp. 742-749.
 - (15) 林健太郎, 鈴木裕晶, 竹本幹男, “溶解塩化物腐食中における引張り残留応力をもつ SUS304 鋼の粒界脆性破壊”, 材料と環境, Vol. 46, No. 1 (1987), pp. 30-36.
 - (16) 滝沢貴久男, 中山佳則, 黒河圭子, 田村今男, “SUS303 および SUS304 ステンレス鋼の耐食性に及ぼす溶体化処理温度の影響”, 材料と環境, Vol. 38, No. 7 (1989), pp. 370-377.
 - (17) 渡辺健彦, 穎娃一夫, 中村治方, “オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属組織と孔食の発生”, 溶接学会論文集, Vol. 3, No. 1 (1985), pp. 55-60.
 - (18) 村田雅人, 向井喜彦, “オーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手部における低温鋭敏化と応力腐食割れ感受性評価 (第一報)”, 材料と環境, Vol. 41, No. 4 (1992), pp. 231-237.
 - (19) 渡辺孝仁, 小向茂, “温水中のオーステナイト系ステンレス鋼管溶接部の耐食性に及ぼす残留塩素の影響”, 材料と環境, Vol. 46, No. 12 (1997), pp. 783-788.
 - (20) 東茂樹, 幸英昭, 村山順, 工藤赳夫, “ステンレス鋼の耐食性に及ぼす溶接スケールの影響”, 防食技術, Vol. 39, No. 11 (1990), pp. 603-609.
-