

凍結融解腐食環境下にある SUS304 溶接材の 孔食進展に及ぼす腐食因子の影響*

石塚 和則^{*1}, 高橋 剛^{*1}, 柴野 純一^{*2}
三浦 節男^{*2}, 小林 道明^{*3}, 岩渕 義孝^{*1}

Effect of Corrosive Factors on Progression of Pitting Corrosion of Welded SUS304 Steel under Freezing and Thawing Corrosive Environment

Kazunori ISHITSUKA^{*1}, Tsuyoshi TAKAHASHI, Jun-ichi SHIBANO,
Setsuo MIURA, Michiaki KOBAYASHI and Yoshitaka IWABUCHI

^{*1} Kushiro National College of Technology,
2-32-1 Otanoshike-Nishi, Kushiro-City, Hokkaido 084-0916 Japan

It has been reported that pitting corrosion occurs in stainless steel under the specific conditions which a corrosion factor superimposes. In cold and snowy area, welded structures on the outdoors are exposed to combinational environment of the salt damage and the freezing damage, in which the corrosive solution containing Cl⁻ chlorine ions from the sea breeze and snow melting agents undergo freezing-thawing cycles during the winter. The cause of pitting corrosion phenomenon which occurs in the welded stainless steel under such a combinational environment has not yet been clarified. In the previous report, accelerated pitting corrosion is confirmed to have occurred as a result of concentration cell corrosion due to a local concentration of Cl⁻ chlorine ion around a weld bead during freezing and thawing of the solution. In the present study, it is investigated that the effect of corrosive factors on the progression of pitting corrosion in welded austenitic stainless steel under freezing and thawing corrosive environment. Austenitic stainless steel SUS 304 plates with bead-on-plate welding are used as specimens. The specimens are fully immersed in FeCl₃ solution. The freezing-thawing environment is created by temperature cycling from 20 °C to -20 °C. One cycle of freezing-thawing is 12 hours and 24 hours. As a result, in the austenitic stainless steels under a freezing and thawing corrosive environment, it became evident that sensitive metallographic structures influences an occurrence of large scale pitting corrosion, and a stress level influences an accelerated progression of the pitting corrosion.

Key Words : Austenitic Stainless Steel, Pitting Corrosion, Freeze-Thawing, Residual Stress, Welding, Sensitization

1. 結 言

水産分野においては、食品の安心・安全の観点から一般的に耐腐食性に優れたステンレス鋼製の機械・装置が広く用いられている。これらの多くは溶接施工により製作され、塩化物系の腐食環境で使用する頻度が高い。耐食性に優れるステンレス鋼においても腐食要因が重畳して作用する特定の条件下では孔食が発生することが報告されている⁽¹⁾。腐食要因には環境、応力、材料鋭敏化の3つが知られている。環境要因としては塩化物イオンが挙げられ、電気化学的な測定による評価がおこなわれてきた⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。応力要因については、溶接施工された材料の場合、溶接部近傍の高い引張残留応力の影響がある⁽⁶⁾。材料組織要因については、ステンレスの耐食性を保つCrの影響が挙げられる⁽⁷⁾。ステンレス製溶接構造物は溶接入熱によって再加熱される際にクロム炭化物が生じ溶接部近傍に鋭敏化領域が存在する⁽⁸⁾。そのため、このようなステンレス製溶接構造物の腐食要因の一つである鋭敏化に関する研究⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾は数多く行われてきた。一方で溶体化熱処理を施したステンレス鋼は、たとえ腐食環境に晒されたとしても孔食の発生はある程度抑制される⁽¹³⁾ことも明らかになっている。また、塩化物イオンが存在する環境下にあるステンレス鋼の孔食の発生における力学的影響度合いを検討した報告^{(14), (15)}はあるものの、

* 原稿受付 2012年2月22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 2-32-1)

^{*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



溶接近傍の孔食の発生については、溶接残留応力による力学的影響と溶接入熱による鋭敏化の影響が複雑に絡み合うため、未だ不明な点が多い。さらに、北海道沿岸部のような積雪寒冷地の冬期間、屋外に設置された溶接構造物は、融雪剤や海水などの塩化物イオンを含む腐食性溶液が凍結融解を繰り返すという塩害と凍害の複合環境下にさらされ、より一層過酷で特殊な環境条件となる。このような複合環境下で生じる孔食の進展現象について詳細に検討した報告は見当たらない。

著者らは前報⁽¹⁶⁾において、使用環境が溶接材に発生する孔食に与える影響を明らかにすることに重点を置き、温度一定（ -20°C 及び $+20^{\circ}\text{C}$ ）の恒温環境下と凍結融解サイクル（ $-20^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ ）の孔食状況を比較した。その結果、恒温環境下よりも、凍結融解サイクル環境下の方が著しく腐食することが明らかとなった。その原因として、凍結融解による腐食性溶液の濃化および固液混相状態下での局所的な濃度の差異による濃淡電池腐食の可能性を明らかにした。その際、現象を加速するため1サイクル 12 時間で実験を行った。実際に設備・機器を冬季に利用する場合、凍結融解が起こるのは 24 時間サイクルであり、その影響については検証できていない。さらに、凍結融解環境下における、一般に指摘されている腐食要因の応力および材料鋭敏化による影響の確証を得るには至っていない。

そこで本論文では、凍結融解腐食環境下における溶接材の孔食進展に対する3つの腐食要因の影響を明らかにするため、以下について検討した。環境要因については実際に起きる凍結融解現象を模擬し1サイクル 24 時間の実験を行い、1サイクル 12 時間の結果と比較した。応力要因については溶接により発生する残留応力の詳細な分布および孔食発生位置と応力分布の関係確認、材料組織要因については溶接材および3種類の熱処理材（溶体化処理、鋭敏化処理、溶接熱履歴を模擬した熱処理）による孔食様相とマイクロ組織の比較から熱履歴の影響を検討した。応力要因と材料組織要因については数値シミュレーションを行い、溶接ビード近傍の応力値や熱履歴を求めることで実験結果の妥当性を確認した。これらにより、凍結融解腐食環境下における溶接材の孔食進展メカニズムを検討した。

2. 実験方法

2・1 試験片および熱処理条件

市販のオーステナイト系ステンレスSUS304 冷間圧延材から図1に示すMIG溶接用試験片（ $4\text{mm}\times 75\text{mm}\times 75\text{mm}$ 、板重量 176g）を作製した。化学成分を表1に、常温における機械特性を表2に示す⁽¹⁶⁾。試験片の中心線にビードオンプレート自動溶接した。溶接条件は、電流 156A、電圧 21.8V、溶接速度 325mm/minで行い、溶接材は 1.2mm径の（株）神戸製鋼所製DW308（JIS Z3323 YF308C相当）を用いた。ビードオンプレート溶接材（以下溶接材）には溶接入熱と残留応力の両方の影響が存在する。そこで、溶接入熱のみの影響を明らかにするため、未溶接材料に対して以下に示す3種類の熱処理を施した。溶体化処理は、JISに基づき電気炉を用いての実験に 1100°C （1373K）で 30 分（1.8ks）保持した後、水冷した。鋭敏化処理は、溶体化処理の後、 650°C （923K）で 2 時間（7.2ks）保持し、その後空冷した。溶接熱履歴処理は、3.2 節の溶接シミュレーションにより求めた熱履歴とほぼ同じ熱履歴を与えた。具体的には、電気炉により 1100°C （1373K）の雰囲気中で 3 分間（180s）加熱し、その後で強制対流により空冷した。また、加熱中の電気炉内に 2L/minの流量でアルゴンガスを封入し、雰囲気の不活性化を図った。なお試験片は、溶接前にエメリー紙 # 1000 で研磨し、また溶接後および熱処理後はナイロン製ブラシとエタノールで洗浄し、表面状態を統一した。

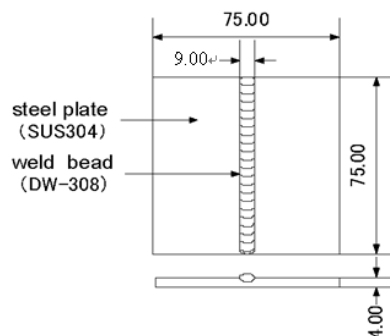


Fig. 1 SUS304 specimen with bead on plate welding

Table 1 Chemical composition of SUS304 steel and welding rod (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304 steel	0.07	0.58	1.56	0.030	0.008	8.26	18.32
Welding rod	0.05	0.57	1.52	0.020	0.009	9.68	19.72

Table 2 Mechanical properties of as-received SUS304 steel

Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Hardness (HRC)
897	33	31

2・2 凍結融解腐食試験

凍結融解腐食試験⁽¹⁶⁾は、塩化物イオンを含む環境を想定し、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%FeCl₃水溶液（以下、腐食液と呼ぶ）の中に、板厚 4mm の SUS304 材を浸漬した。CDF法（RILEM：国際材料構造試験研究機構連合）に準拠して -20℃～+20℃ の台形型温度変動⁽¹⁶⁾を、実際の凍結融解環境を模擬して 1 サイクル 24 時間で与えた。具体的には、+20℃ を 2 時間保持した後、8 時間かけて -20℃ まで低下させ、6 時間保持した後、また 8 時間で +20℃ に上昇後、再び 2 時間 +20℃ を保持するサイクルである。なお、応力要因や材料組織要因の確認は前報⁽¹⁶⁾で行った 1 サイクル 12 時間で行った。また、比較のため +20℃ を維持した恒温環境でも行った。腐食液は 168 時間（1 週間）毎に交換した。

図 2 は試験片を入れた腐食液容器の模式図である。厚み 1.5mm のポリプロピレン製の容器内に試験片を水平に置き、腐食液 140ml (0.0112 ml /mm²) で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。凍結融解試験は、塩害試験装置（田尻機械工業株式会社、型式：TFR-1103M）の中に図 2 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方法をとった。そのため、腐食液の温度は、目標である冷媒温度よりも若干時間が遅れて変動する⁽¹⁶⁾ことになる。凍結融解試験条件を表 3 に示す。

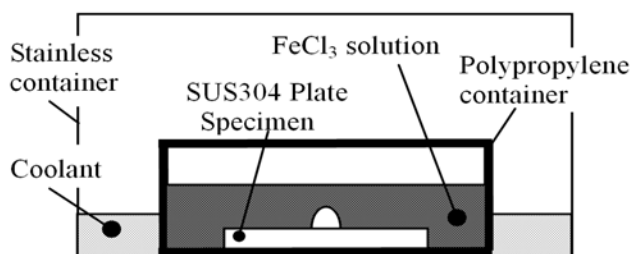


Fig. 2 Schematic diagram of the pitting corrosion test under freezing and thawing corrosive environment

Table 3 Corrosion test conditions

No.	Temperature condition of corrosive solution	Cycle time(hr)	Welding procedure	Heat treatment
1	Freezing and Thawing	12	Bead on plate welding	—
2	Freezing and Thawing	24	Bead on plate welding	—
3	Freezing and Thawing	12	—	Solution*1)
4	Freezing and Thawing	12	—	Sensitization*2)
5	Freezing and Thawing	12	—	Similar temperature history in welding*3)
6	+20℃ isothermal	—	Bead on plate welding	—

Solution concentrations are 6%FeCl₃ for all conditions

*1) 1373K×1.8ks ⇒ W.Q.

*2) Solution heat treatment ⇒ 923K×7.2ks ⇒ A.C.

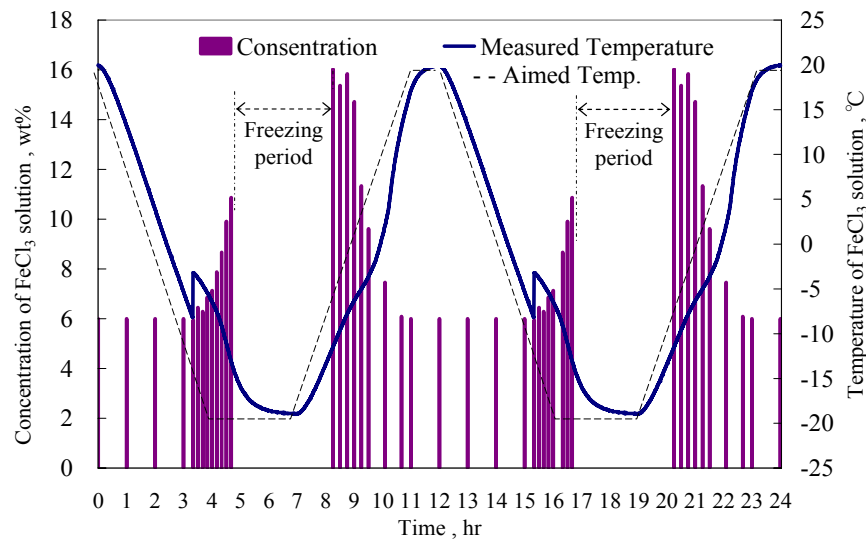
*3) 1373K×180s ⇒ A.C. ; Refer to Fig.9

3. 結果および考察

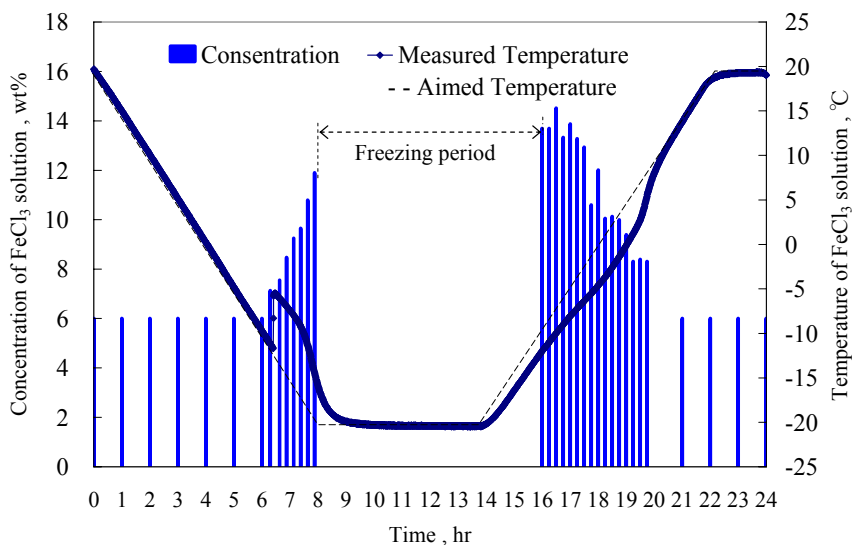
3・1 24 時間凍結融解サイクルにおける腐食液濃化挙動

凍結融解 1 サイクル時間を自然現象と同一の 24 時間として凍結融解試験を行い、イオンメーターを用いて試験中の濃度変化を測定した。図 3(b)は腐食液の溶接ビード近傍における腐食液温度と腐食液濃度の時間的变化を示したものである。参考に前報⁽¹⁶⁾で示した 1 サイクル 12 時間の場合も図 3(a)に示す。図中の棒グラフは腐食液 (FeCl_3 塩化第二鉄水溶液) 濃度であり、試験片のビード部付近の 5 箇所から採取した腐食液に含まれる Cl^- 濃度の平均値を、“ FeCl_3 濃度- Cl^- 濃度の関係曲線” に適用して FeCl_3 濃度を算定した。濃度測定間隔は、液が完全凍結する時間帯 (1 サイクル 12 時間の場合は約 4 時間, 24 時間の場合は約 8 時間) の腐食反応は無視できるほど小さいことが前報⁽¹⁶⁾で明らかとなっているため除外し、その前後 2~3 時間の急激な濃度変化が起きている期間は約 15 分毎、それ以外の全体が液体となっている期間は 1 時間毎とした。

図 3(a),(b)中の実線は凍結融解温度サイクル中の腐食液の温度変化を、破線は 2.2 節で述べた冷媒液の温度変化である。破線で示した冷媒温度と曲線で示した腐食液温度を比較すると、両サイクル時間とも腐食液の温度は目標となる冷媒液の温度に追従できず、温度の時間遅れがある。この遅れは、温度変動速度の遅い 24 時間の方が 12 時間よりも少ない。更に、過冷温度を比較すると、温度変動速度の遅い 1 サイクル 24 時間が -11.7°C であるのに対し、1 サイクル 12 時間は -8.2°C であり、1 サイクル 24 時間の方は凝固開始時期が遅れることになる。



(a) 12hr/cycle test



(b) 24hr/cycle test

Fig. 3 Change in concentration and temperature of 6% FeCl_3 solution for one cycle under freezing and thawing environment

1 サイクル 12 時間と 24 時間も腐食液濃度の変動期間においては、凝固開始後液相から固相へと相変態する固液共存の過程で、溶質は液相に濃縮され、固相内および液相内で共に濃度勾配が生じる。このとき、液相内では拡散と対流が生じ、固相では拡散が生じるが、完全に凍結してしまうと拡散はほぼ停止する。そして、融解が始まると特に高濃度の箇所は孔食を進行させつつ、次第に濃度は均質化されていく。

1 サイクル 12 時間と 24 時間の濃度変化を比べた場合、12 時間の方が 24 時間よりも凍結開始および融解開始期間でのピーク濃度は高く、完全凍結期間を除いた 1 サイクル平均濃度も若干高い。つまり、1 サイクル 12 時間の方が短時間で濃化と均質化が進行しているため、時間的な濃度変動幅が大きい。

一方、局所的な濃度の偏りを定量的に評価するために、試験片上面全体を網羅するように計測した 5 点のデータに対し、画像処理による間接的濃度測定方法⁽¹⁶⁾により、濃度の局所的偏りの大きさを表す標準偏差値を求めたところ 1 サイクル 12 時間の場合 2.4、24 時間では 1.3 となり、12 時間の方が局所的濃度の偏りが大きかった。以上のことから、1 サイクル 24 時間では 1 サイクル 12 時間に比べ濃度の時間的変動および局所的偏りが小さいことが分かった。

凍結融解サイクル環境下の腐食液の濃化の挙動は、相変態を伴う液相および固相の溶質濃度を表現する Scheil⁽¹⁷⁾の式が用いるのが一般的である。液相濃度を例にとれば式 (1) で算出される。

$$C_L = C_0 \cdot f_L^{k_0 - 1} \quad (1)$$

ここで、 C_L は液相濃度、 C_0 は溶質濃度、 f_L は液相率、 k_0 は平衡分配係数である。

凍結融解環境のような腐食液が通常の凝固速度で成長している固液界面では、液相および固相の溶質濃度は、平均分配係数 k_0 にしたがって分配されるため、凝固中の固相と液相との溶質濃度に差が生じ、 k_0 が 1 より小さい場合、凝固の進行とともに液相中の溶質濃度は高くなる。例えば、 $k_0 = 0.5$ で算出すると、固相率 80%で 2.2 倍、固相率 85%では 2.6 倍まで溶質は濃化する。なお、要素内の固相中の溶質の拡散は液相中の拡散に比べて遅いので、これを無視した。

図 4 は、図 3(a),(b) の結果を基に横軸に温度を取り、書き直したもので、1 サイクル 12 時間と 24 時間のそれぞれの腐食液濃度と温度の関係を表したものである。図 4 より、腐食液は前述の過冷温度以下に冷却され固液混相状態となり、凝固の進行とともに液相中の Cl^- 濃度が高くなり、1 サイクル 12 時間の場合は初期濃度に対して最大約 2.7 倍、24 時間の場合は最大約 2.5 倍に達することが予想される。このことは、上述した Scheil の式 (1) による推計値ともほぼ一致する。前報⁽¹⁶⁾において FeCl_3 濃度と孔食の加速的な進展との関係には高い相関があることがわかっている。したがって、凍結融解腐食環境のような固液混相状態においては、液相中の FeCl_3 が濃縮され 2 倍以上の濃度になることも、腐食度合いを高める原因の一つと考えられる。

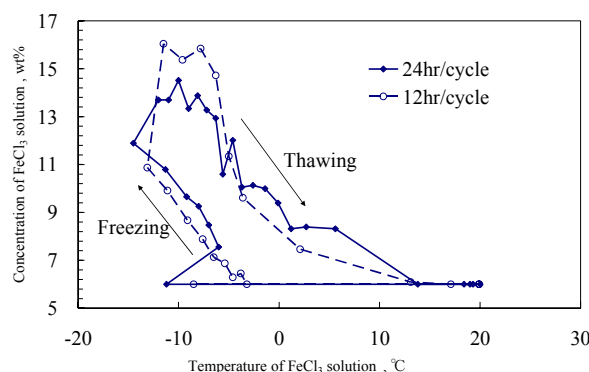


Fig. 4 Change in content of Cl^- in 6% FeCl_3 solution and temperature for one cycle of Freezing and Thawing

3・2 24 時間凍結融解サイクルにおける孔食進展

図 5 に、24 時間凍結融解サイクルの浸漬 14 日目の孔食様相を示す。比較のため+20°C恒温および 1 サイクル 12 時間の 14 日目の孔食様相も示す。いずれも溶接ビード近傍に顕著な孔食が生じている。図 5(a)に示す恒温試験よりも、図 5(b),(c)の二種類の凍結融解試験の方が孔食は著しい。これは、前報⁽¹⁶⁾で明らかになったように凍結融解に伴う腐食液の濃化および濃淡電池腐食による可能性が高い。さらに、図 5(b) 1 サイクル 12 時間と図

5(c)24 時間を比較すると、24 時間の方が 12 時間の孔食面積よりも大きい。孔食を定量的に比較するため、図 5(a)~(c)の白丸で示した溶接ビード近傍の最も大きな孔食面積⁽¹⁶⁾を求め、その面積比較を図 6 に示す。図 6 から、同じく 1 サイクル 24 時間が 12 時間よりも孔食が著しいことが確認できる。3.1 節で述べたように濃淡電池腐食の程度を示す濃度標準偏差値や濃化の程度を表す図 4 と、これまでの知見⁽¹⁶⁾を踏まえて推測すると 1 サイクル 12 時間の方が 24 時間よりも孔食が大きくなると予想された。しかしながら、図 5 と図 6 に示す実験結果は、予測に反して 1 サイクル 24 時間の方が 12 時間よりも著しく孔食するという逆の結果となった。つまり、上述したように濃化に比例すると思われた孔食面積の増加がみられなかった。この結果をもたらす要因として考えられるのは、局所的濃度の偏りを含んだ高濃度腐食反応の時間的継続性である。すなわち、腐食液中では不動態被膜が破壊されるが、1 サイクル 12 時間の場合は、1 回あたりの高濃化に伴う腐食反応時間が短い、つまり高濃度状態の継続時間が短いため、不動態被膜を破壊した後の孔食を加速する時間が短い。これに対し、1 サイクル 24 時間の場合は 1 回あたりの高濃度状態の継続時間が 12 時間よりも長く、その分、不動態被膜を破壊した後の孔食を加速する時間が長いため、結果的に孔食が加速して進行したと推測される。

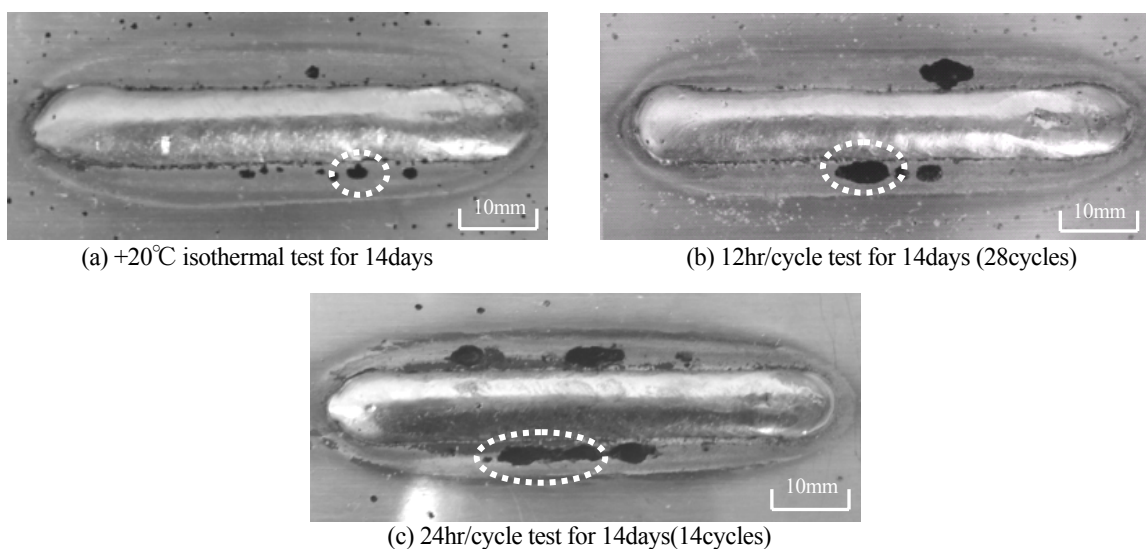


Fig.5 Occurrence of pitting corrosion of MIG welding specimen in 6% FeCl₃ solution for 14 days

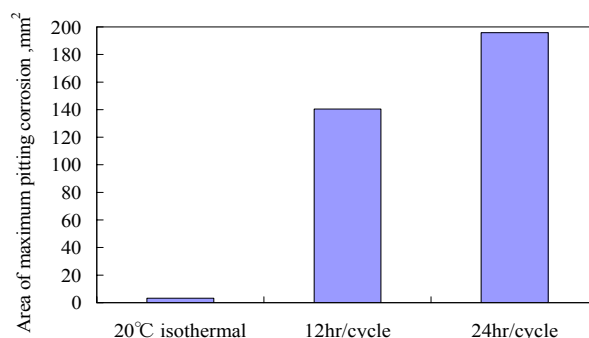


Fig.6 Area of maximum pitting corrosion near weld bead of MIG specimen in 6% FeCl₃ solution for 14 days

3・3 応力要因による孔食進展挙動の検証

前報⁽¹⁶⁾ではX線残留応力測定により溶接時の残留応力を測定し孔食位置との関係を考察した。本報告では、X線残留応力の実測データを補完し、詳細な残留応力分布および溶接部近傍の溶接熱履歴を予測することを目的に溶接シミュレーションを実施した。このシミュレーションは有限要素法に基づくものであり、溶接解析専用コード⁽¹⁸⁾、⁽¹⁹⁾を用いた。材料の機械的特性値は温度依存の真応力-真ひずみを用いている。試験片モデルは板厚 4mm、溶接条件は 2.1 節に記述した条件を熱境界条件として適用し、溶接線に沿って熱源を移動させる方法を用いている。このときの溶接熱量は、溶接条件の電流×電圧値に熱効率を乗じて熱流束として与え、試験片表面

は同じ熱伝達率にした。なお、解析形状には対称条件を適用し、溶接中心線を境界に試験片を半分だけモデル化した。

図 7 に、溶接中心線から 12mm の位置における非定常熱伝導解析結果と実測結果との温度比較を示す。図の縦軸には温度、横軸には時間をとり、図中の赤■マークは解析値を、青◆マークは測温値を表す。溶接熱源は移動するため、熱源が温度測定点に近づくにつれて温度は急激に上昇し、熱源通過後は空気冷却されて下降している様子が分かる。測温値と解析値を比較すると、全体にわたって非常によく一致しており解析精度として十分であるため、溶接熱流束および熱伝達率などの熱境界条件は妥当と判断できる。

求められた非定常温度場を用いて溶接残留応力分布を解析した結果が図 8 であり、図 8(a)は溶接線方向応力、(b)は溶接線直角方向応力である。試験片中央 (37.5mm) を示す白線上の応力分布をピンク色折れ線で図示している。なお、図の横軸は残留応力の急激な変化を見やすくするため縮尺を 2 倍にしている。図 8(a)より、溶接時に圧縮側で塑性変形したビードには周囲の拘束から引張り応力が生じ、逆にビードの周辺はビード収縮により圧縮されていることが分かる。いわゆる固有ひずみによる典型的な応力分布状態を示している。図中の白丸は前報の X 線残留応力測定値⁽¹⁶⁾をプロットしたものである。溶接ビード近傍は溶接線方向、溶接線直交方向ともに大きな引張り応力が分布している。溶接方向応力においては、溶接ビード近傍で解析値よりも X 線測定値が低くなっている。

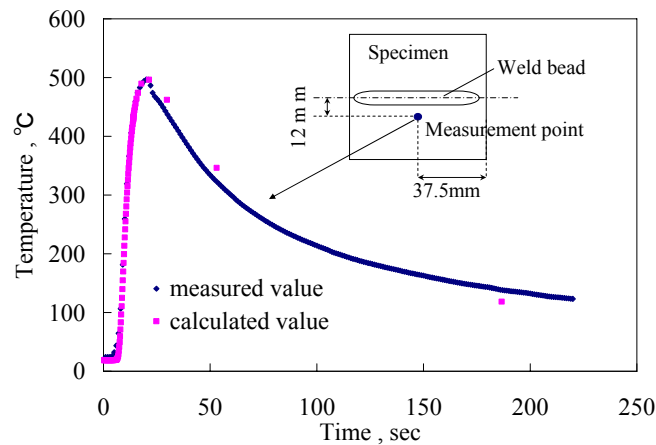


Fig. 7 Temperature history (Experiment and simulation)

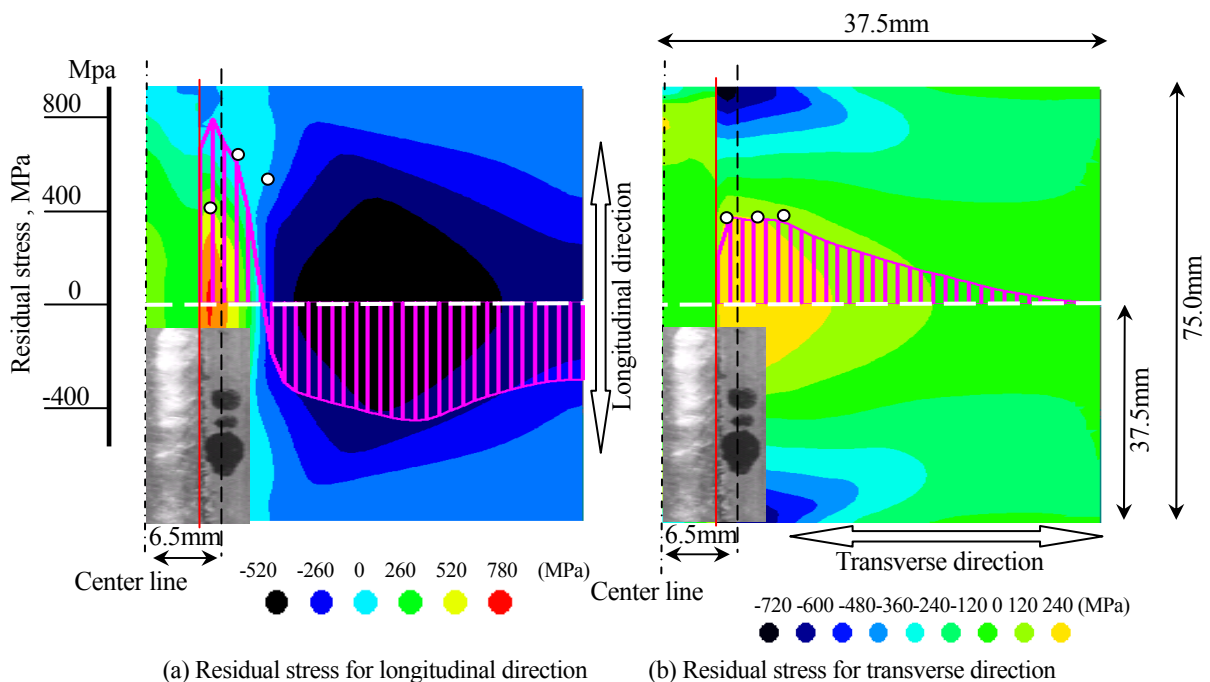


Fig. 8 Residual stress distribution along transverse direction

図 8 には、併せて図 5(b)に示した腐食試験後の溶接ビード近傍大規模孔食の写真も同じスケールで載せている。孔食の中心は溶接中心線から 6.5mm を中心に分布している。大規模孔食の中心位置は、強い引張応力の分布と一致していることが分かる。孔食は鋭敏化温度域の影響も受けるので、単純に応力ピーク位置のみで判断することはできないが、凍結融解環境下に発生する孔食の要因として、溶接による発生する応力が影響を及ぼしていることが確認できた。

3・4 材料組織要因が孔食進展に及ぼす影響

ここでは、材料が受ける溶接熱履歴が図 5(b)に示す溶接部近傍の大規模孔食に及ぼす影響を検討する。図 9 は、上述した非定常熱伝導解析結果の中から、注目している大規模孔食中心点位置の溶接時温度履歴を抽出したものである。解析による温度履歴の妥当性を検証するため、実際に赤外線サーモグラフィを用いて溶接中の温度場を測定した。図 10 は、溶接開始 11 秒後の試験片の溶接ビード近傍を斜め上方向から撮影した温度分布画像である。図中の白線は試験片外形線である。溶接開始 11 秒後は、図 9 に示す大規模孔食位置付近の A 点がピーク温度に達する時刻である。同じく B 点は図 7 に示した熱電対による測温度位置付近である。A 点から B 点にかけて急激な温度勾配を呈するため、温度を正確に特定することが難しいものの、大規模孔食が生じる溶接ビード近傍から熱影響部の範囲の温度は 1090~550℃であることが分かる。この結果から、図 7,9 の解析結果が実測値に概ね一致していることを確認できた。

図 9 中に、表 1 に示した炭素量に応じた鋭敏化温度域 (600~950℃) を青点線で併せて示している。図 9 より大規模孔食位置 (6.5mm) の最高温度は図 7 の測温度位置 (12mm) に比べ、430℃ほど高い約 930℃であり、最高温度から鋭敏化最低温度 600℃までの通過時間は 18 秒であると推察できる。SUS304 における TTS 線図⁽²⁰⁾ (Time Temperature Sensitization diagram) から、図 9 の温度履歴で鋭敏化が発生することを確認できた。

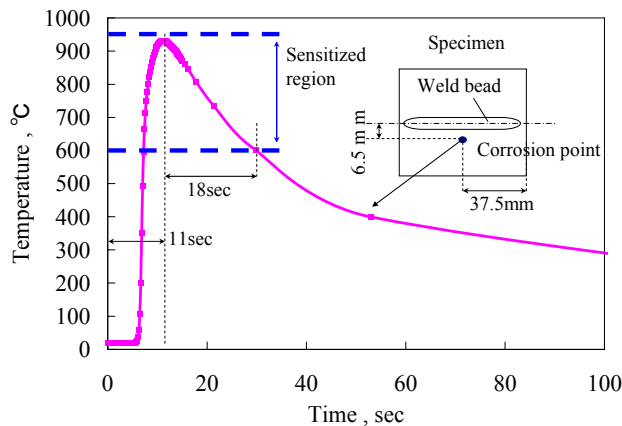


Fig. 9 Temperature history at corrosion point by simulation

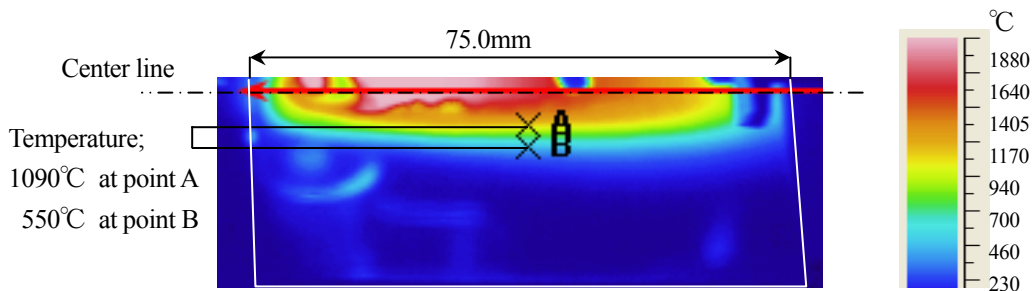


Fig. 10 Temperature distribution on surface of SUS304 specimen measured by infrared thermography at 11 seconds after welding start

図 11(a)~(d)は 1 サイクル 12 時間の凍結融解腐食試験 14 日間後の孔食様相である。図 11(a)は、前述した図 5 (b)の溶接試験片全体を示したものであり、溶接部近傍に顕著な孔食が発生し、熱影響部以外の領域には小さいサイズの孔食しかみられない。図 11(b)は未溶接受け入れ材、図 11(c)は受け入れ材に対して図 9 のピーク温度 930℃から 600℃までの経過時間が 18 秒となるように温度履歴を調整した熱処理材である。具体的には表 3 に示

すように電気炉により 1100°C の雰囲気中で 3 分間加熱したのち、強制対流により空冷した。これにより溶接と同じ熱履歴を受けているが、残留応力はない試験片ができる。なお図 11(b), (c), (d) には孔食状況が判別し易いように白色のカルシウム粉末を塗布した。図 11(b) は小さな孔食がランダムに試験片全体にわたって散在し、図 11(a) 溶接材の熱影響部を除いた領域に見られる孔食と小さな孔食が散在している点で様相が類似している。これに対して、図 11(c) では、孔食の数が減るとともに分布が不均一になり、特定の孔食が大きく進展する明らかな局所化が見られ、図 11(a) 溶接材のビード近傍で孔食が局所化して大きくなる孔食様相と類似している。しかし、写真からは判別できないが、図 11(a) の孔食は図 11(c) の孔食に比べ内部により深く進展していた。この孔食様相の違いは、残留応力の大きさに起因すると推察される。なお、図 10 に示したように、溶接ビード近傍は温度勾配が急激なため、僅かな測定位置の違いでも温度は大きく異なる。この測温誤差を考慮して、図 9 とは異なる温度履歴として、850°C から 600°C までの経過時間を 25 秒とする溶接擬似熱処理を施した。その試験片の孔食様相を示した写真が図 11(d) である。図 11(c) と図 11(d) の孔食様相はほぼ類似しているため、溶接擬似温度履歴が異なっても大きな影響はないと判断できる。

これらの結果から、凍結融解腐食環境下にあっても、孔食の局所化を誘起する原因は材料鋭敏化であり、孔食をさらに深く進展させるのは引張り応力であると推察された。

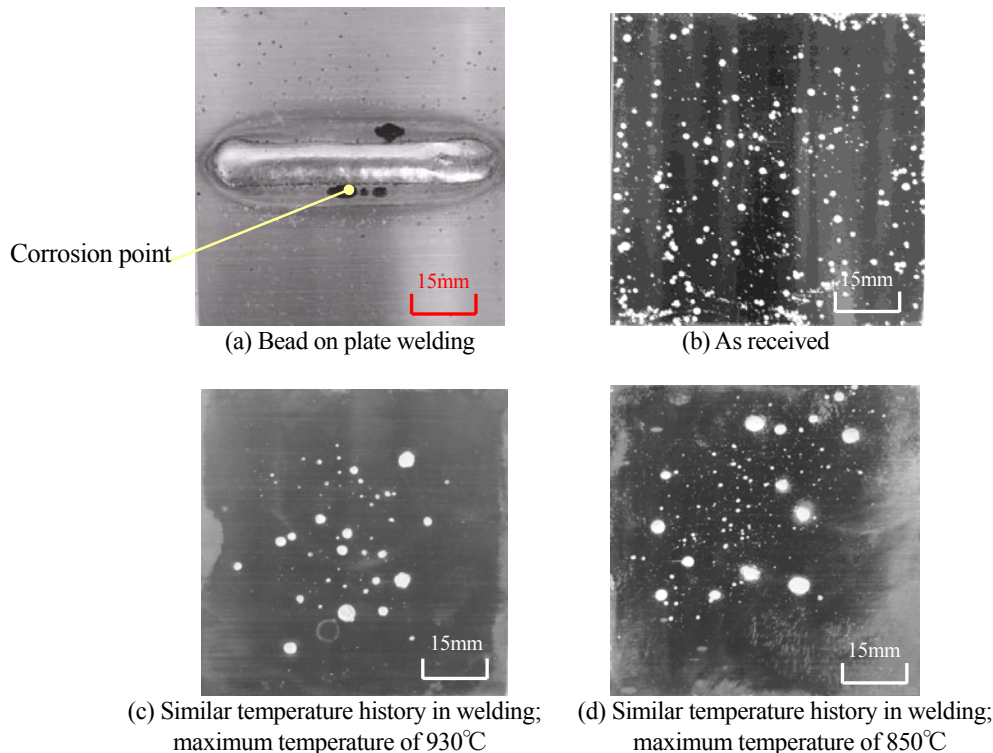


Fig. 11 Occurrence of pitting corrosion of specimens in 6% FeCl₃ solution for 14 days

3・5 凍結融解腐食環境下において孔食を進展させる支配的因子

図 12 は熱履歴が異なる 3 種類の材料のマイクロ組織写真である。図 12(a) は未溶接材に対する溶体化処理、図 12(b) は溶体化に続き鋭敏化処理、図 12(c) は溶接熱影響部内の孔食位置付近の組織である。組織観察は JISG0571 「ステンレス鋼のしゅう酸エッチング試験方法」に従って行った。図 12(b) の鋭敏化処理材の粒界は、みぞ状を呈している。一方、図 12(a) の溶体化処理材のそれは、段状を呈している。これに対して孔食位置である図 12(c) の粒界は、図 12(b) ほど顕著ではないが、みぞ状の様相と見なして良く、溶接部近傍の孔食位置は鋭敏化領域の中にあると判断できる。

確認のため、図 12(a) 未溶接の溶体化処理材と図 12(b) 溶体化後鋭敏化処理材に対して浸漬 14 日間の凍結融解試験を行った。試験後の孔食様相を図 13 に示す。図 13(a) は溶体化熱処理材、図 13(b) は溶体化熱処理に続き鋭敏化処理材の孔食様相を示したものである。クロム炭化物の析出によるみぞ状の様相がみられない図 12(a) のミ

クロ組織のとおり，図 13(a)の溶体化処理材は全く孔食を生じてない．このことから，溶体化処理によって未溶解炭化物を固溶することが凍結融解環境下の孔食に対しても有効であることが確認できる．一方，溶体化処理後に鋭敏化処理した図 13(b)には，小さな孔食が多数認められる．これらの小さな孔食は鋭敏化によって生じたものである．

ところで，図 8 に示したように溶接部近傍の孔食位置には高い引張応力が生じており，かつ図 12(c)より鋭敏化領域にもあることが確認できた．そこで，いずれの因子が腐食挙動に強く影響を及ぼしているか明らかにするため，上述した図 13(a)溶体化処理材と図 13(b)溶体化処理後鋭敏化処理材に対して，アノード分極測定試験法を用いて孔食電位を測定した．ボルタンメリー電気化学的試験は，北斗電工社製の分極電位試験装置を用い，JISG0577「ステンレス鋼の孔食電位測定方法」に従って 1kmol NaCl 水溶液を用いて 30°C 恒温環境下で測定を行った．図 14 に試験装置の模式図を示す．参照電極に銀・塩化銀電極を，対極には白金を用い，20mV/min の電位掃引速度で測定を行った．試験片には 12mm×75mm，板厚 4mm を用い，エメリー紙 #600 番まで研磨後，アセトン中で 10 分間超音波洗浄した．試験条件を表 4 に示す．鋭敏化領域における引張応力レベルの影響を検討するため，鋭敏化材に対してのみ，溶接引張残留応力を模した応力を図 15 に示す鋼材製 4 点曲げ治具を用いて生じさせた．なお，溶体化処理材については，図 13 の孔食様相を考察するため応力ゼロの場合のみ孔食電位測定を行った．試験片に負荷した曲げ応力の値は，室温での冷間圧延材の弾性限度であり，図 8 の大規模孔食位置近傍応力にも近い 600MPa とその半分の 300MPa とした．図 16 は横軸に曲げ応力を，縦軸に孔食電位 (Vc100) をとったものである．鋭敏化処理材に応力を負荷した場合，孔食電位に及ぼす応力負荷の影響が明らかで，負荷応力が高くなるほど孔食電位が低下するため，腐食性劣化を示す”卑”の方向に動く傾向がわかる．一方，曲げ応力ゼロにおける溶体化処理材と鋭敏化処理材の孔食電位の差は小さいが，この差が図 13(a), (b)の凍結融解環境下における孔食様相の差と見なすことができる．

これらの結果と 3.4 節の溶接擬似熱処理材の孔食様相から，凍結融解腐食環境下にあるオーステナイト系ステンレス鋼の大規模孔食のきっかけとして材料組織鋭敏化は大きく影響し，発生した孔食の加速的な進展には応力レベルが大きく影響するものと推測される．

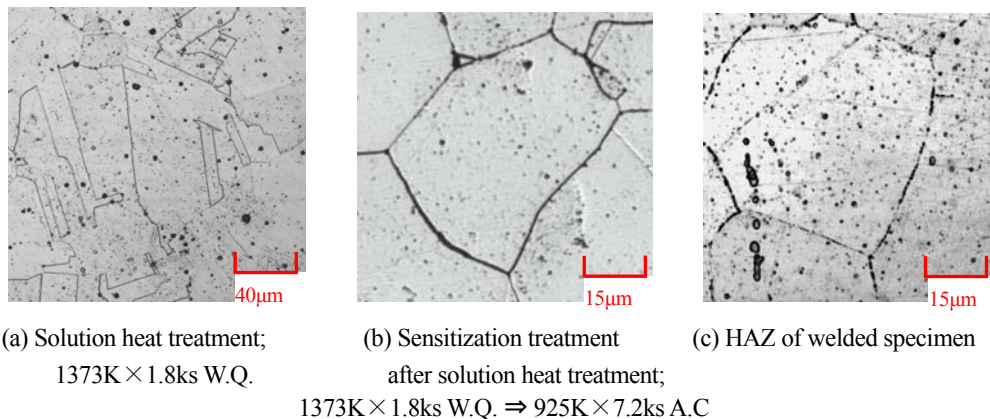


Fig.12 Microstructure of specimens subjected to different thermal history

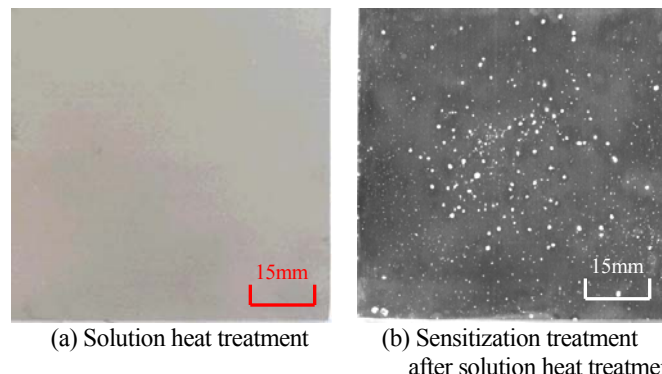


Fig.13 Surface of specimen immersed in 6% FeCl₃ solution for 14days

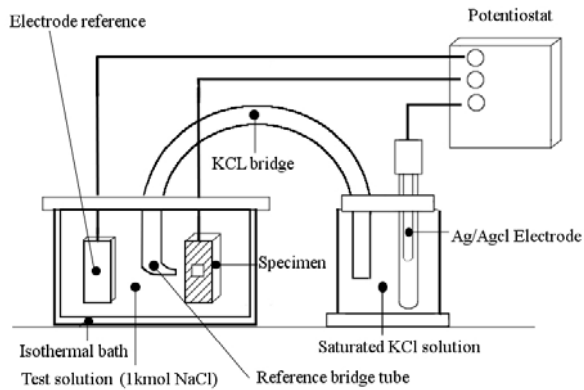


Fig. 14 Device for measuring the anodic polarization

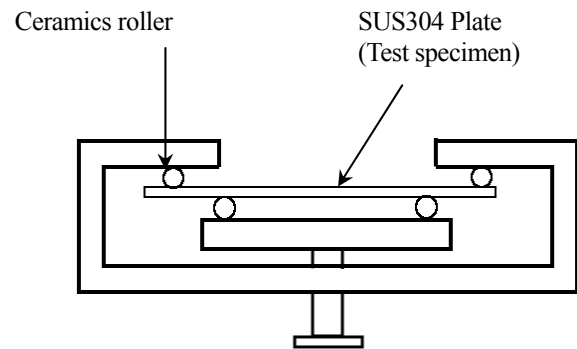


Fig. 15 4 point-bending to apply tensile stress to specimen

Table 4 Voltammetry test conditions

Heat treatment	Tensile stress by bending (MPa)
Solution heat treatment	0
Sensitization treatment	0, 300, 600

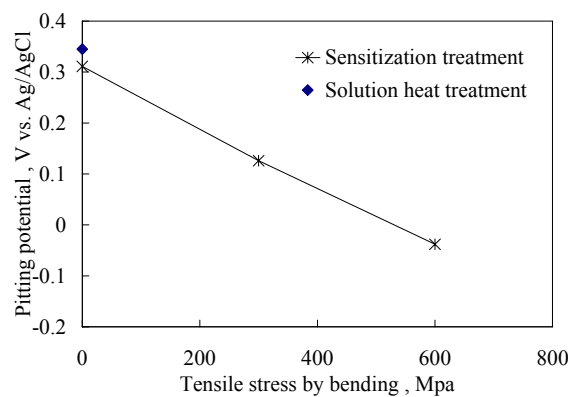


Fig. 16 Relationship between pitting potential and tensile stress by bending

4. 結言

凍結融解環境における SUS304 ステンレス鋼溶接部近傍の孔食を進展させる諸因子について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 1 サイクル 24 時間の凍結融解腐食環境下では、1 サイクル 12 時間よりも溶接ビード近傍の孔食が著しい。原因として凍結融解時に現れる局所的濃度の偏りを含んだ高濃度溶液状態の継続時間が長いため、孔食進展を加速させるような影響を及ぼすものと推測された。
- 2) 凍結融解過程における腐食液濃度は約 2.5 倍以上に濃縮することが分かり、固液混相状態における Scheil の式による推計値ともほぼ一致することを確認した。
- 3) 凍結融解試験によって大規模孔食する位置の溶接時の温度履歴を推定し、これと同じ温度履歴を未溶接材に対して与え凍結融解腐食試験を行うと溶接材に類似した孔食様相を呈した。このことから、凍結融解腐食環境下においても材料鋭敏化が孔食の局所化を誘起することが分かった。
- 4) 孔食電位測定により、孔食の進展には鋭敏化よりも応力の影響が大きいことが分かった。

本研究は、平成 21 年度科学研究費補助金奨励研究 (21919003) により実施されたものである。

文 献

- (1) 丹野和夫, 八代仁, “高塩化物水溶液中における SUS304 ステンレス鋼の孔食”, 防食技術, Vol.37 (1988), pp. 81-87.
- (2) 加藤剛志, 河野富夫, 清水孝純, “ステンレス鋼の孔食電位測定法と孔食電位に影響を及ぼす二,三の環境因子の検討”, 電気製鋼, Vol. 45, No.2 (1974), pp.112-119.
- (3) 桑野三郎, 安間守, 沖猛雄, “オーステナイトステンレス鋼溶接部の 42%沸騰塩化マグネシウム溶液における分極挙動”, 材料, Vol.29, No.319 (1980), pp.406-412.
- (4) 半田隆夫, 宮田恵守, 高沢壽佳, “ステンレス合金における孔食発生過程の電流振動解析”, 防食技術, Vol.38 (1989), pp. 529-533.
- (5) 山崎修, “中性 NaCl 水溶液中における SUS304 鋼の孔食に及ぼす F⁻の影響”, 材料と環境, Vol.43 (1994), pp. 265-271.
- (6) 寺崎俊夫, 秋山哲也, 衛藤雅俊, 松尾靖文, 楠原正治, “腐食疲労き裂進展挙動に及ぼす溶接諸因子の影響”, 防食技術, Vol.36 (1987), pp. 774-780.
- (7) 大串徹太郎, “SUS304 鋼における Cr 欠乏層による耐食性の劣化”, 防食技術, Vol.34 (1985), pp. 487-491.
- (8) 向井喜彦, 村田雅人, 玉置尚弘, 風岡博己, “高温水中における SUS304 鋭敏化鋼の SCC 感受性とそれにおよぼす溶接再現熱サイクルの影響”, 溶接学会論文集, Vol.3, No.2 (1985), pp. 186-192.
- (9) 中山元, 明石正恒, “鋭敏化ステンレス鋼/中性塩化物環境系における粒界応力腐食割れ寿命予測モデル”, 材料と環境, Vol.48 (1999), pp. 162-168.
- (10) 陳家福, 相馬才晃, 松田史郎, 杉本克久, “高温水溶液中における鋭敏化 SUS304 鋼の表面皮膜の性状と応力腐食割れ感受性への影響”, 防食技術, Vol.38 (1989), pp. 203-210.
- (11) 菊池英二, 大中紀之, 泉谷雅清, “皮膜破壊モデルによる鋭敏化 SUS304 鋼のき裂進展速度の検討”, 防食技術, Vol.39 (1990), pp. 529-537.
- (12) 大串徹太郎, “鋭敏化 SUS430 の大気暴露下での粒界腐食挙動の検討”, 防食技術, Vol.35 (1986), pp. 443-447.
- (13) 滝沢貴久雄, 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”, 防食技術, Vol.38 (1989), pp. 370-377.
- (14) 岩永弘之, 沖猛雄, “ステンレス鋼のアノード分極特性における作用応力の影響と孔食”, 材料, Vol.30, No.331 (1981), pp.72-78.
- (15) 岩永弘之, 沖猛雄, “定電位のもとで孔食を起しつつあるステンレス鋼のクリープ挙動”, 材料, Vol.31, No.342 (1982), pp.86-92.
- (16) 石塚和則, 高橋剛, 柴野純一, 三浦節男, 小林道明, “凍結融解腐食環境下にある SUS304 溶接材の孔食促進”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.77, No.776 (2011), pp.660-669.
- (17) Scheil E., Z. Metallk., “Bemerkungen zur Schichtkristallbildung”, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol.34, No.3(1942), pp. 70-72.
- (18) 西泰彦, 岩田真治, 清島祥一, “多層盛溶接時の冷却速度に及ぼす継手形式の影響: 鉄骨溶接シミュレーションに関する研究 (第1報)”, 溶接学会全国大会講演概要, Vol.69 (2001), pp.506-507.
- (19) 奥本泰久, 清島祥一, 梶野慎一郎, 小林崇志, “線状加熱による組立鋼のねじれ変形シミュレーション”, 日本機械学会第41期中国四国支部講演論文集, No.035-1 (2003), pp.371-372.
- (20) ステンレス鋼の鋭敏化曲線評価分科会, “ステンレス鋼の鋭敏化曲線の収集と解析”, 防食技術, Vol.39 (1990), pp. 641-652.