鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食挙動に対する 応力作用の DSSC 法による検討*

多田 英司**, 仙葉 聡**

** 秋田大学大学院 工学資源学研究科

Study on Localized Corrosion Behavior of Sensitized 304 Stainless Steel with Mechanical Stress by Double-sample Split-cell Technique*

Eiji Tada** and Satoshi Senba**

** Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University

キーワード 応力腐食割れ, 孔食, 短絡電流, 電気化学振動

Key words : SCC, pitting corrosion, galvanic current, electrochemical noise

1. はじめに

金属の応力腐食割れは, 材料, 環境, 力学的作用の相乗効果によって生じる環境劣化現象である. この現象の機構解明には, き裂の発生と進展に腐食反応がどのように関わっているのかを解明する必要がある. そのため, 応力腐食割れにおける局部腐食やき裂の発生・進展過程の調査がこれまで種々の方法によって行われてきた^{1), 2), 3)}. それらの中でも, 電気化学ノイズ法は, 局部腐食やき裂の発生・進展過程によって生じる電気化学反応速度の変化を測定できる極めて有効な手法である^{1), 3)}.

本研究で用いる DSSC 法 (Double-Sample Split-Cell 法) は, インヒビターの作用機構の研究などに用いられるスプリットセル法⁴⁾と電気化学ノイズ法を組み合わせた手法である. すなわち, 同一環境にある 2 本の試験片のうち一方を変形させたときの腐食反応速度差を短絡電流として測定するものである. この方法によって, き裂の発生・進展におよぼす応力の影響を評価することができる. さらにこの方法では, 2 つのセルについて個別に腐食環境を設定できるので, アニオンの濃縮や pH の低下など, き裂内部の特異な腐食環境とき裂内部以外の健全部の腐食環境とをそれぞれ模擬した状況でき裂進展挙動を評価できる. 本研究では, DSSC 法によって同一腐食環境におかれた 304 ステンレス鋼の局部腐食挙動に対する応力作用の影響について検討した.

2. 実験方法

試験片は, 304 ステンレス鋼丸棒を平行部長さ 20 mm, 直径 3 mm に機械加工したものである. これを, Ar 雰囲気中で 700 °C, 90 min 保持した後, 炉冷して鋭敏化させた.

平行部は, 耐水研磨紙とアルミナ懸濁液 (0.05 μm) を浸潤させたバフにより鏡面研磨した. さらに, アセトン中で超音波洗浄した後, 溶液暴露面 (表面積 0.94 cm²) を除いてシリコンコーティング剤で被覆した.

Fig. 1 は DSSC 試験の概略図である. 本実験で用いるスプリットセルは, 同一形状からなる 2 つの亚克力製容器をガラスフィルタによって接続した構造になっている. 両セルには電位測定のためルギン管を設置し, それを参照電極である飽和 KCl/Ag/AgCl 電極 (SSE, $E_{SSE} = +0.197$ V vs. SHE) に接続している. 試験溶液は種々の濃度に調整した MgCl₂ 水溶液である. DSSC 試験では, 両セルに同様の手順で準備した試験片を設置後, 溶液を注入し, 片側の試験片にのみ一定ひずみ速度で引張変形を与えた. ひずみ速度は 5×10^{-6} s⁻¹ とした. 試験片の電位, 短絡電流は 1 s 間隔で測定した. 本研究では, 引張変形を受ける試験片がアノードとなる時短絡電流を正の値として結果を整理した. 実験はすべて室温で行った.

Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup for DSSC tests.

* 材料と環境 2010 (東京) にて発表

** 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1 (1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita, 010-8502 Japan)

Fig. 2 Typical data obtained by DSSC tests: (a) stress, (b) immersion potential and (c) galvanic current between two samples.

3. 結果と考察

3.1 DSSC 試験により得られる結果の典型例

Fig. 2 は、2 M MgCl_2 での DSSC 試験によって得られた (a) 応力、(b) 電位、(c) 短絡電流の経時変化である。両者を短絡し 600 s 待ってから片方の試験片に引張変形を与えていくと、弾性域内では電位が不働態域にあるものの、応力増加とともに徐々に卑方向にシフトした。また、変形開始前には、正、負両方向への電流振動が観察されていたが、弾性域において負方向への電流振動数が減少した。よって、弾性域での電位・電流振動は、孔食萌芽の発生・死滅に加え、母材と MnS などの介在物の力学特性の違いによって生じたすきま部での溶解を反映していると推察された⁵⁾。

一方、降伏後 (500 MPa 付近) では、電位が 50 mV 程度卑方向にシフトし、それと同時に短絡電流およびその振幅が正方向に増加した (Fig. 2 挿入図)。このことは、試験片の表面において、すべり変形による不働態皮膜の破壊とその修復が起こり、アノード反応が加速されたことを示していると推察される。さらに塑性変形が進むと、約 69 ks で大きな電位の卑方向へのシフトと短絡電流の正方向への増加が観察された。このとき観察された電位や電流は、不働態皮膜の破壊、修復時にみられた振動波形ではなく、単調な変化であったことから、塑性変形を受ける試験片に成長性の局部腐食が発生したことを示し

Fig. 3 Potential transients for samples immersed in the solution containing various concentrations of MgCl_2 solutions under stressing at a strain rate of $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

ている。しかし、同様の条件で再現実験を行った結果、成長性の局部腐食が生じるタイミングと応力値 (ひずみ量) との間に相関は確認できなかった。

3.2 局部腐食挙動におよぼす MgCl_2 濃度と応力の影響

局部腐食挙動に対する MgCl_2 濃度と応力の影響を調査するため、1~3 M の MgCl_2 溶液の中で DSSC 試験を行った。Fig. 3 はそのときに得られた電位変化を応力に対して整理した図である。3 M MgCl_2 の場合、浸漬直後から電位が $-0.15 \sim -0.2 \text{ V (SSE)}$ 付近で推移し、無負荷側の試験片に成長性の局部腐食が発生した。各濃度の溶試験液における分極曲線測定結果において、2 M 以上の濃度では、浸漬状態で孔食が発生する可能性があったことから、浸漬直後に無負荷側で局部腐食が偶発したといえる。結局、負荷側には破断まで局部腐食が発生しなかった。これは、無負荷側の試験片で局部腐食が発生してしまうと、負荷側の電位も卑に大きく分極されてしまい、負荷側で局部腐食が起こりにくい状況になったといえる。一方、1 M MgCl_2 溶液中では、降伏後 (500 MPa 付近)、電位が 50 mV 程度低下し、また周期の短い電位振動の数が増加した。これは、Fig. 2 で説明したように、新生面におけるアノード溶解が加速されたためであると推察される。結局、1 M MgCl_2 溶液中では試験片に不均一変形が生じる約 700 MPa まで、局部腐食は発生せず不働態を保持しており、応力印加によって成長性の局部腐食の発生には至らなかった。また、Fig. 3 中の 2 M MgCl_2 溶液の結果では、引張変形を受ける側の試験片に成長性の局部腐食が発生したが、同様の別の実験では無負荷側の試験片側に発生することがあった。以上のことから、応力印加によって、成長性の局部腐食の発生が促進されるとは必ずしもいえず、環境条件 (塩化物イオン濃度など) が大きく影響することが示唆された。

Fig. 4 は、3 M MgCl_2 と 2 M MgCl_2 での実験後に試験片表面を SEM 観察した結果である。3 M MgCl_2 においては、Fig. 4(a) に示すように無負荷側の試験片に激しい粒界腐食を伴う食孔が観察された。一方、2 M MgCl_2 において応力印加された試験片には、Fig. 4(b) に示すよう

Fig. 4 SEM micrographs of localized corrosion after DSSC tests: (a) unstressed sample immersed in 3 M MgCl_2 solution and (b) stressed sample immersed in 2 M MgCl_2 solution.

に、引張軸に垂直な方向に優先的に伸びたき裂状の粒界腐食痕が観察された。これらのことから、引張応力の有無が局部腐食の成長形態に影響をおよぼす場合があることが示唆された。

4. ま と め

本研究では、DSSC 法により鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食挙動におよぼす応力の影響を検討した。その結果、弾性変形域において、応力印加によってわずかな電位の卑化と短絡電流値の増加が観察された。塑性変形域では、不働態皮膜の破壊と修復による電位、電流振動が観察されたが、応力印加によって局部腐食の発生が必ずしも促進されるとはいえず、環境因子の影響が大きい

ことが示唆された。一方、局部腐食の成長形態に対しては応力作用の影響があり、引張応力下ではき裂状の溶解形態を示す場合があることがわかった。

以上のように DSSC 法では、応力作用がき裂の発生、進展に与える影響を電位と短絡電流の変化によって定性的に評価できた。今後、応力状態や腐食環境とき裂発生・進展に関わる腐食損傷量との関係を短絡電流から定量的に評価するためには、き裂発生や進展によって生じるアノード電流の捕捉率を高めるための測定システムの改良が必要であるといえる。

本研究は、科学研究費補助金（基盤研究 (C)、課題番号 20560666）の支援により実施された。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. Inoue, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 444 (2003).
- 2) T. Haruna and T. Shibata, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 267 (1998).
- 3) M. Gomez-Duran and D. D. Macdonald, *Corros. Sci.*, **45**, 1455 (2003).
- 4) M. Iannuzzi, J. Kovac and G. S. Frankel, *Electrochim. Acta*, **52**, 4032 (2007).
- 5) T. Suter, E. G. Webb, H. Bohni and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B174 (2001).

(Manuscript received June 6, 2010;
in final form July 24, 2010)