異なった周波数の超音波を印加した NaCl 水溶液中 における SUS304 ステンレス鋼の孔食成長挙動*

王 榮 光**

** 広島工業大学 工学部 機械システム工学科

Growth Behavior of Pitting Corrosion of SUS304 Stainless Steel in NaCl Aqueous Solution when Applying Ultrasound with Different Frequencies*

Rongguang Wang**

** Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology

キーワード ステンレス鋼, 孔食, 超音波, 周波数, 印加距離

Key words : stainless steel, pitting corrosion, ultrasound, frequency, distance

1. 緒 言

ステンレス鋼は表面に不働態皮膜があり一般に耐食性に優れるが, Cl^- を含む水溶液中では孔食やすき間腐食がよく生じる. 腐食発生部に生成物が堆積され, 加水分解反応に伴って Cl^- や H^+ が濃縮し, 腐食が加速されることが知られている¹⁾. ところで, 著者らは, SUS304 ステンレス鋼に生成した腐食ピットやすき間腐食の局所に超音波を溶液中から印加すると, 腐食速度が大幅に抑制できること^{2, 3)} を明らかにした. これは, 超音波印加によって腐食生成物が除去され, ピットやすき間中の溶液に濃縮された Cl^- や H^+ 濃度が攪拌によって大幅に減少したためと考えられる. また, 超音波振動子から試験片までの印加距離が一定に設定された場合では, 振動子の出力が大きいほど孔食成長への抑制効果は顕著になり, 同じ出力では印加距離が違くと孔食成長への抑制効果は異なる結果が得られた⁴⁾. しかし, 超音波振動子の発振周波数の変化がステンレス鋼の孔食抑制にどのように影響を及ぼすかについては, 今のところまだ不明である. そこで本研究では, 超音波の振動周波数を数種類に変化させ, さらに種々の印加距離で孔食の成長挙動を調べ, 孔食の成長抑制に最適な超音波印加条件およびそのメカニズムについて検討を行った.

2. 実験方法

厚さ 2 mm の JIS SUS304 ステンレス鋼板材 (溶体化処理) を 20×20 mm の試験片に切り出して実験に供した. 試験片の片側を #600 のエメリー紙で研磨し, 研磨面の中心部分の 10×10 mm を除き全体をシリコンシーラントでマスキングした. 腐食試験には, Fig. 1 に示すようにポテンシostat (北斗電工(株)製, HAB-151) および超音波振動子 (カイジョー(株)製; 周波数 $f_1 = 19.5$

kHz, $f_2 = 50$ kHz または $f_3 = 420$ kHz) を用い, $T = 303 \pm 2$ K の 3.5 mass% NaCl 水溶液中 (空気飽和) で 3 電極方式によって動電位分極測定を行った. 分極は -600 mV (SCE) から開始し, 0.33 mV/s の一定掃引速度で電位を増加させ, 試験片表面の電流密度が孔食成長域での値 $i_h = 20$ A/m² に達したとき, 電位を一定に保ち, さらに 600 s 間の超音波を同時に印加した. $i_h = 20$ A/m² に達したときの電位は試験片ごとに多少ばらつきはあるものの, 電位保持を開始後には, 超音波を印加しない場合の各試験片とも電流密度に大きな差は認められない. 超音波振動子への出力は, 超音波発生装置 (カイジョー(株)製 TA-4021) を用いて $P = 8$ (160 W 相当) に固定して, 振動子から試験片までの印加距離を種々調整した. また, 振動子から水面までの距離を, 各振動子から発せられる超音波の水溶液中での波長 ($\lambda_1 = 75.9$ mm, $\lambda_2 = 29.6$ mm, $\lambda_3 = 3.5$ mm) を基準としてそれぞれ $1.5 \lambda_1$, $3 \lambda_2$ または $27.5 \lambda_3$ になるように設定した. 分極試験を終えた後, 各試験片の表面を観察し, 腐食発生部の面積および深さを調べた. これに基づき, 孔食の成長を抑制できる最適な超音波の印加条件を検討した.

Fig. 1 Apparatus for corrosion test with applying ultrasound.

* 第 57 回材料と環境討論会 (沖縄, 2010 年) で発表

** 〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1 (2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima, 731-5193 Japan)

3. 結果および考察

Fig. 2 に、周波数 19.5, 50 および 420 kHz をもつ 3 種類の振動子をそれぞれ用いて試験片までの超音波印加距離を種々変化させた場合、得られた電位保持・超音波印加期間 (600 s) の電気量(a), 腐食ピットの面積率(b), ピットの平均深さ(c)および超音波によって誘起されたキャビテーション強度(d)を示す。ここに示す電気量は、電位保持期間 (または超音波印加期間) 中におけるピットの成長に伴う腐食量に対応するものである。その電気量の変化(a)によると、振動子への出力が同じく $P=8$ であっても、振動周波数が異なると孔食への抑制効果がそれぞれ違うことがわかる。また、おのおのの周波数においては、印加距離が違えば腐食抑制への効果も大きく変わる。すなわち、19.5 kHz の場合では $3\lambda_1/4$ に相当する印加距離、50 kHz の場合では λ_2 に相当する印加距離、420 kHz の場合では $5\lambda_3$ に相当する印加距離で、それぞれ顕著な腐食抑制効果が得られた。これは、水溶液中での定在波の形成⁵⁾ および音波の伝ば途中に生じたエネルギーの減衰の両方からとられたバランスによるものと考えられる。その詳細は、今後の研究で検討すべきである。また、19.5 kHz の場合で得られた腐食抑制効果は 50 kHz および 420 kHz の場合より明らかに大きい。これは、後述のようにキャビテーションの強度が周波数の違いによ

ってそれぞれ異なるためである。

腐食後の表面観察より得られたピット面積率(b)は、いずれの周波数においても、印加距離が違えば電気量(a)とほぼ同じ傾向で変化している。これによると、電位保持期間 (または超音波印加期間) 中の電気量を用いて孔食の腐食量を評価できると考えられる。また、超音波を印加しない場合に比べて、いずれの超音波印加条件においても生成した腐食ピットは浅い(c)。しかし、超音波印加条件では、ピットの深さは超音波の印加距離や周波数の変化に及ぼす影響はピット面積率ほど大きくない(c)。これは、ピットの深さは光学顕微鏡およびマイクロダイヤルゲージ (最小目盛: 0.01 mm) を併用して焦点示差法によって測定したものであり、ピットの多くには“金属カーバー”がまだ残っており、最も深い所まで測定できなかったためと思われる。

こうした結果は、水溶液中に超音波を印加したとき、孔食発生部での腐食生成物が除去され、さらにピット中の溶液を攪拌し、そこでの Cl^- や H^+ 濃度が大幅に減少したためと考えられる。これは、超音波から発するキャビテーションの強度に直接に関係している。そこで個々の超音波印加条件 (周波数, 印加距離) において、 $\phi 12$ mm の試験管に少量の水 (5 mL) を入れ、その温度変化を測定し、熱エネルギーの変化から得られたキャビテーション強度⁴⁾ を Fig. 2(d) に示す。19.5 kHz の場合では、腐食抑制効果の高い印加距離 ($3/4 \lambda_1$ に相当) において

Fig. 2 Electric charge during potential holding and ultrasound applying (a), pit area rate (b), pit depth (c) after polarization and cavitation power (d) during ultrasound applying.

最も強いキャビテーション強度が得られた。これは、腐食生成物の除去やピット中の溶液攪拌がよく行われたことに対応している⁴⁾。こうした場合では、超音波保持間の電流密度は不動態電流密度に相当する値まで下がっており、再不動態化が起こったことがわかる。一方、50 kHz の場合では、19.5 kHz の場合の 10 倍程度のキャビテーション強度が得られたにもかかわらず、小さい腐食抑制効果しか現れなかった。これは、キャビテーションが強すぎると、腐食生成物の除去や溶液攪拌がよく行われて腐食抑制への効果があるが、ステンレス鋼表面の不動態皮膜にダメージが生じ腐食促進効果も現れたためと考えられる。別途の追加実験で 50 kHz の振動子への出力を $P=2$ (40 W 相当) に下げて調べた結果、 $P=8$ (160 W) の場合より大きい腐食抑制効果が得られた。これは、不動態皮膜へのダメージを減らしたためと考えられる。また、出力 $P=8$ の超音波を 60 s 間印加したところ、水溶液の局所での温度は 16 K 以上も増えた。こうした温度上昇も腐食の進行を促進したと思われる。超音波の周波数が増えると、形成された共振気泡の寸法は一般に小さくなるが、50 kHz において 19.5 kHz より強いキャビテーションが現れたことは、周波数の増加による気泡の破裂回数が増えたためと考えられる。また、420 kHz では共振気泡の大きさが大きく減り、その破裂によるキャビテーションは最も弱い。したがって、腐食生成物の除去や溶液攪拌に不十分であり、腐食抑制への効果が少ない。結局、その抑制効果は、キャビテーションの強い 50 kHz の場合とほぼ同じ程度であった。表面観察によると、19.5 kHz および 50 kHz の場合ではキャビテーションが

強いため、腐食ピットに付いている“金属カーバー”の一部は超音波によって除去され、得られたピットの深さは 420 kHz の場合よりやや深い。

4. 結 言

(1) 周波数 19.5, 50 および 420 kHz の超音波を印加することによって、ステンレス鋼の孔食成長を抑制できた。振動子から試験片までの印加距離に依存して腐食抑制効果は異なり、それぞれに最適な印加距離がある。また、腐食抑制効果は、19.5 kHz の場合では最も大きく、50 kHz および 420 kHz ではほぼ同程度に小さい。

(2) 試験片表面近傍のキャビテーション強度が大きいほど、ステンレス鋼の孔食成長への抑制効果も大きい。しかし、50 kHz のようにキャビテーション強度が大きすぎると、不動態皮膜に破壊も起こり始め孔食抑制に不利である。また、高周波数 (420 kHz) をもつ超音波の腐食抑制への効果は小さい。

参 考 文 献

- 1) G. Wranglen: "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals", Chapman and Hall, p.95 (1985).
- 2) R. Wang, *Corros. Sci.*, **50**, 325 (2008).
- 3) R. Wang and M. Kido, *Mater. Trans.*, **49**, 1806 (2008).
- 4) R. Wang, M. Kido, *Corros. Sci.*, **51**, 1604 (2009).
- 5) Chouonpa Binran Henshu Iinkai: "Hand Book of Ultrasonic Wave", Maruzen, pp.671-673 (1999).

(Manuscript received November 12, 2010;
in final form December 10, 2010)