塩害環境における加工硬化 SUS304 ステンレス鋼の すきま腐食割れ挙動

梶川 俊二¹ 磯部 保明¹ 興戸 正純²

¹株式会社デンソー

²名古屋大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 5 (2009), pp. 362-367

© 2009 The Japan Institute of Metals

Crevice Corrosion and Cracking Behavior of Cold Rolled Type 304 Stainless Steel in Chloride Environment

Shunji Kajikawa¹, Yasuaki Isobe¹ and Masazumi Okido²

¹DENSO CORPORATION, Kariya 448-8661

²Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

To study the corrosion property of high strength type304 stainless steel for automotive applications in a chloride environment, cold rolled type304 stainless steel pipe with shot peening were used. The corrosion property of a sample, a pipe with a crevice between the outside and an O-ring and in which a press fitting part was inserted to create a tensile stress, was evaluated in an automotive field test in Okinawa. Cracking from a corrosion pit was observed in the crevice. It was thought that pitting corrosion was caused by chloride (from sea salt) concentrated in the crevice. The crack occurred in the residual compressive stress layer created by shot peening. A crack generated at a corrosion pit was reproduced in a wet/dry cyclic corrosion test after one flash of artificial seawater. To investigate the crack generating mechanism, a corrosion pit was generated on the sample by cyclic corrosion test, after which a cathodic charge test in artificial sea water was done. Similar cracking from a corrosion pit was observed on the sample after this test. Therefore, the cracking is presumed to be Hydrogen Embrittlement-Stress Corrosion Cracking (HE-SCC).

(Received November 21, 2008; Accepted February 6, 2009)

Keywords: cold rolled, type304 stainless steel, crevice corrosion, hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking

1. 緒 言

自動車の腐食環境は冬期の融雪剤散布や沿岸地域の高塩粒子飛来¹⁾など塩害の影響が大きく、加えて路上水からの跳ね水等による湿潤雰囲気と走行時の熱負荷による乾燥雰囲気の繰り返しの影響があり、極めて過酷なものと言える。

一方、耐食性向上の要求から近年、自動車部品へのステンレス鋼の使用量が増しており、特に耐食性や加工性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼を加工硬化して用いる研究が活発化している²⁾。しかしながら塩害環境の腐食性に関しては、融雪剤散布地域での車体用表面処理鋼板や橋梁用耐候性鋼などの研究例³⁻⁶⁾は多いものの、加工硬化されたステンレス鋼の腐食特性は十分に把握されていない。

今回、冷間加工により高強度化した SUS304 製パイプ材を自動車に取り付けて市場走行試験を行ったところ、高強度化されていない SUS304 材では見られない特異的な腐食現象を見出した。本現象に対し詳細解析を行うと共に、人工海水を用いてベンチ腐食試験での再現を試みた。加えて陰極チャージ試験を行い、本現象を考察した。

2. 実 験 方 法

供試材には Table 1 に示す組成の SUS304 板材を用い、深絞り及びしごき加工により強い予歪を与え、円筒状パイプ (t1.5) にした。パイプ内部にはオリフィスを形成するために、円筒状のステンレス鋼部材を圧入した。一般に強加工した鋼材製品には耐疲労性や耐 SCC 性を改善する目的でショットピーニング加工が施されるが⁷⁾、本品にも同処理により表面に圧縮応力を付与した。Fig. 1 に加工後のパイプ板厚方向の硬度分布を示す。硬度は HV450 程度であり、ショットピーニング加工を施した表面部と中心部付近で明確な差は認められなかった。ステンレス鋼に発生する腐食現象の多くは

Table 1 Chemical composition of type 304 stainless steel used for tests (mass%).

C	Si	Mn	P	S
0.029	0.20	0.43	0.007	0.002
Ni	Cr	Al	N	Fe
8.44	17.88	0.005	0.015	BAL

すきま部に生じることが知られているため⁸⁾，パイプ外周部に O リング(材質：HNBR)を取り付け，すきま部を形成して腐食評価サンプルとした(Fig. 2)。

本サンプルを自動車のエンジン近傍に取り付けて市場走行試験に供した。走行地域は高温多湿であり，飛来する海塩量も多く短期間で腐食発生が期待できる沖縄県⁹⁻¹⁰⁾で，走行期間は春季から夏季にかけての4ヶ月間とした。

試験ベンチにて自動車塩害環境を想定した腐食促進試験を行った。沿岸地域の市場実環境が主として海洋性雰囲気下での湿潤と乾燥の繰り返しになると想定されることから，サンプルに人工海水(八洲薬品特製アクアマリン，主成分はTable 2 参照)を市販の霧吹きで2回噴霧した後，乾湿サイクル試験に供した。春季～夏季の高湿度雰囲気を考慮して湿潤時の湿度を70%RHとする一方，乾燥時は海塩成分を完全に乾燥させるため15%RHとした。湿潤，乾燥のサイクル時間をそれぞれ8h，4hとし，試験温度を50℃一定とした。腐食試験期間中は1回/日の頻度で拡大鏡による外観観察を行い，腐食兆候を調べた。人工海水噴霧後のサンプルを

Fig. 1 Hardness distribution in the thickness direction of a SUS304 pipe with shot peening.

Fig. 2 Schematic illustration of a corrosion test sample.

Table 2 Main chemical composition of artificial sea water used for tests (mass%).

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂
2.45	1.11	0.41	0.15
KCl	NaHCO ₃	KBr	
0.07	0.02	0.01	

イオンクロマトグラフィにより抽出分析したところ，塩化物イオンの付着量は90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。腐食発生部をSEMにて詳細に形態観察すると共に同部の付着物をEPMA (Electron Probe MicroAnalyzer)にて元素分析した。

サンプルのすきま腐食性を把握するため，O リングですきまを構成した SUS304 の人工海水中における腐食すきま再不働化電位(以降， $E_{R, CREV}$)測定を行った。Fig. 3 に測定に供したすきま試験片を示す。すきま構成材には腐食試験に供したサンプルと同材質の O リングを用い，試験面以外はテフロンテープ及びびめっき用マスキング塗料で被覆した。なお，SUS304 供試材にはマスキング境界部でのすきま腐食発生を防止するために事前に50℃，30%硝酸水溶液に1h浸漬し，不働化処理を施した。試験面積は0.84 cm^2 であり，試験面を#1200の耐水エメリー紙で研磨後，人工海水中で測定直前に組み立てた。なお， $E_{R, CREV}$ の測定条件はJIS0592¹¹⁾に従った。電位はすべて飽和 KCl の Ag/AgCl 電極基準で測定した。

割れの原因を究明するため人工海水中で陰極チャージ試験を行った。腐食進行により表面の残留応力層が変化し得ることを考慮して，予めベンチ腐食試験で腐食を発生させたサンプルを供試した。人工海水中で SUS304 の分極測定を行い，水素発生反応が十分に生じると考えられる-1250 mV (電流密度として約1 mA/cm^2)に電位設定した。試験時間は90 min とした。

3. 実験結果

3.1 市場走行試験

市場走行試験終了後のサンプルの表面外観及び SEM 観察結果を Fig. 4(a), (b)に示す。O リングとのすきま部に孔食が発生しており，割れも認められた。腐食生成物を除去し，光学顕微鏡による焦点深度法で孔食深さを測定したところ45 μm であった。一方，すきま部以外の部分には変色は認められるものの明確な孔食は認められず，腐食レベルは極めて軽微であった。割れ破面の SEM 観察結果を Fig. 4(c)に示す。孔食部より放射状に広がる形態から，割れは本孔食が起点になったと考えられる。

Fig. 3 Schematic illustration of a sample for ER. CREV measurement.

Fig. 4 Results of field test: (a) appearance of a pit and a crack on a SUS304 pipe. (b) SEM image of the pit and the crack and (c) SEM image of the fracture surface.

Fig. 5 EPMA analysis of a corrosion pit on a SUS304 pipe after field test.

Fig. 5 に孔食部近傍の EPMA 分析結果を示す。孔食部には Cl の他に、S, Na, Ca, K といった外部環境からの付着成分と考えられる元素が検出され、特に Cl, S, Na の濃化は顕著である。Cl, Na, Ca 及び K は海塩粒子に含まれる NaCl, CaCl_2 及び KCl が想定され、S は排気ガス等の大気中ガス成分である SO_x の他、海塩粒子等に由来する Na_2SO_4 の存在も考えられる。この様に孔食内部に塩化物が濃縮している一方、すきま外部の腐食が極めて軽微であったことを踏まえれば、今回の孔食発生は海塩粒子を中心とする塩化物の影響によるすきま腐食であると考えられる。

本サンプルは冷間加工により高強度化すなわち高硬度化されているが、使用した SUS304 は準安定オーステナイト系ステンレス鋼であるため、高硬度化の主要因はオーステナイ

Fig. 6 Crystal orientation map of SUS304 pipe.

Fig. 7 Residual stress distribution in the thickness direction of a SUS304 pipe.

ト相が加工誘起マルテンサイト変態することによると言える。広束 X 線によりマルテンサイト率を測定したところ、85.5% (5 点平均値: 83.9~86.5%) であり、大部分が加工誘起マルテンサイト変態していたことが確認された。

割れ部の断面組織観察は通常の化学薬品によるエッチング法では不明瞭であったため、SEM-EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) 法で行った。その観察結果を Fig. 6 に示す。結晶粒は強加工の影響により大きく歪んでおり、結晶粒径や粒界が明確でない。この様に本サンプルは強加工に伴い、加工誘起マルテンサイト化及び結晶粒の変形(歪の蓄積)が進んでおり、割れ発生に対する感受性が高まっていたことが考えられる。

割れ発生部の応力状態を把握するため、X 線回折により新品の腐食評価サンプルを用いて表面残留応力を測定した結果、 $-620 \sim -710$ MPa でありショットピーニングによる圧縮残留応力付与が確認できた。次に内部に圧入部品のないサンプルを用いて電解研磨を行い、板厚方向の残留応力を測定した。この測定値に対し、内部部品の圧入により生じる引張り応力の計算値 (+260 MPa) を加えると、Fig. 7 に示す様に表面から深さ 150 μm 程度までは圧縮応力状態である結果が得られた。割れ起点となった孔食の深さは 45 μm であったことから、圧縮応力下で割れが生じたことになる。本点は次章にて考察する。

3.2 ペンチ腐食試験

Fig. 8 に腐食試験 13 日後のサンプルの外観(a)及び腐食生成物除去後の孔食部の SEM 観察結果(b)を示す。O リングとのすきま部に孔食が発生しており、割れ発生が再現した。

Fig. 8 Results of cyclic corrosion test.: (a) appearance of a pit and a crack. (b) SEM image of the pit and the crack after elimination of corrosion products. (c) the fracture surface and (d) magnification observation of the fracture surface around the pit.

光学顕微鏡による焦点深度法で孔食深さを測定したところ、65 μm 程度であった。本腐食試験時には 1 回/日の頻度で外観観察を行っているため、腐食試験 12 日時点では割れ発生していないことを確認している。一方、孔食成長は経時的に進行したと考えられることから、発生した割れは孔食の成長に伴う材料側もしくは環境側の変化により急激に進展したものとみられる。なお、腐食試験サンプルの方が市場走行試験サンプルに比較して腐食生成物の付着量が多く、孔食深さにおいても Fig. 9 に示す様に、腐食試験サンプルでは 70 μm 以下で分布しているのに対し、市場走行試験サンプルでは 50 μm 以下の分布にとどまっており、腐食試験サンプルの方が腐食量の多い結果となっている。これには主に両腐食環境における塩化物付着量の差(ペンチ腐食試験サンプル, 90 μg/cm², 市場走行試験サンプル, 10 μg/cm² 以下,)が影響していると考えられる。

ところで、割れの特徴として表面に生じた 1 点の明確なすきま孔食を起点として発生した一方、塩化物水溶液中での SCC 試験で通常観察される様な分岐^{12,13)}は見られず、破面形態も Fig. 8(c) 及び (d) に示す様に脆性的であることが挙げられる。そこで更に解析を進めるべく本試験に供した別サンプルを用いて割れ部の断面観察を行った。

Fig. 10 に示す様に断面形状においても表面からの観察と同様に割れの分岐は認められず、最大応力方向(パイプの円周方向と推定)に対して垂直に 1 直線で割れに至っていることが示され、この点からも割れは脆性的であるとみられる。Fig. 6 で確認された様に結晶粒は微細であり、しかも強加工

Fig. 9 Corrosion depth distribution of field test and cyclic corrosion test samples.

Fig. 10 Cross sectional observation of a crack in SUS304 pipe after cyclic corrosion test.

の影響により大きく歪んでいることから、本割れが粒界割れか粒内割れかを明確には判断できなかった。この様に本割れには孔食成長に影響されるという応力腐食割れ的な特徴がある一方、脆性的な割れ形態が見られることより、高強度ボルト鋼等で報告されている水素脆性¹⁴⁾の可能性があると考えられる。

3.3 腐食すきま再不動態化電位測定

Fig. 11(a)に $E_{R,CREV}$ の測定結果を示す。140 mV 付近よりすきま腐食発生に伴う電流の急増が確認され、 $E_{R,CREV}$ は-82 mVであった。一方、本材料の人工海水中における自然浸漬電位(E_{corr})変化を測定したところ Fig. 11(b)に示す様にはほぼ-50 mVで安定化した。この様に人工海水環境ではOリングですきま形成したSUS304は $E_{R,CREV}$ が E_{corr} よりも卑となり、すきま腐食を発生し得ることが分る。さらに、自動車環境では海塩粒子飛来に加えて湿潤と乾燥の繰り返しが想定されるので、すきま部では局部的に塩化物の濃度が高くなっていると推定される。 $E_{R,CREV}$ は塩化物イオン濃度の上昇と共に低下する一方、 E_{corr} にはその影響が小さいことが知られているので¹⁵⁾、実環境では更に $E_{R,CREV}$ と E_{corr} の差が拡大し、すきま腐食性が高まっていると推定される。なお、 $E_{R,CREV}$ 測定後の試験面にはすきま形成材としたOリングに沿ったすきま腐食が生じており、その腐食深さは腐食すきま再不動態化電位を判定するに充分なレベル¹⁶⁾となる60~70 μm であったことを確認した。

Fig. 11 Results of electrochemical measurement of SUS304 in artificial sea water at 298 K: (a) Cyclic polarization behavior and (b) Corrosion potential change.

3.4 陰極チャージ試験

Fig. 12にベンチ腐食試験で深さ50~70 μm の孔食を確認したサンプルを用いた陰極チャージ試験後の外観写真を示す。孔食部分より割れが発生していることが認められた。この様に水素発生反応が活発な陰分極状態の保持により市場走行試験やベンチ腐食試験と同様の割れが発生したことは、今回の割れ発生が孔食部でのカソード反応や金属塩化物の加水分解に伴う水素発生によるもの、すなわち水素脆化型のSCCである可能性が高いことを示唆するものと言える。

4. 考 察

海塩による市場塩害環境では、冷間加工により高強度化したSUS304にすきま孔食と同部を起点とする割れが生じる得ることが分った。また本現象は人工海水を用いた乾湿サイクル試験で再現できた。ところで、割れが生じるためには割れ起点部に引張り応力が作用している必要がある。前述の様に今回のサンプルでは深さ150 μm 程度までは圧縮残留応力が作用している結果が得られている。その一方、市場走行試験及びベンチ腐食試験では深さ70 μm 以下の孔食を起点として割れに至っており、圧縮残留応力層内で割れが生じてことになる。Fig. 13は放電加工により人工的に孔食形態を作製した部分のSEM観察である。割れ発生起点となった孔食深さ60 μm の他に、ショットピーニングの効果が無く

Fig. 12 Appearance of a crack after cathodic charge test.

Fig. 13 SEM image of an artificial pit made by electric discharge machining (depth: 180 μm).

なり圧入された部材の影響による引張り応力が作用すると考えられる 120 及び 180 μm の孔も作製した。深さ 60 μm は勿論, 180 μm に至っても人工孔食部からの割れは発生していない。本結果は, 今回のすきま孔食起点の割れが純粋に引張り応力及び孔食形態故の応力集中によるものではなく, 孔食成長過程における孔食内部での変化, すなわち腐食反応時の水素侵入に伴う材料変化が必要であったことを示唆している。水素侵入によりオーステナイト組織に加工誘起マルテンサイト変態が生じることが知られているが^{17,18)}, 同変態は格子定数の変化を伴うため, 水素侵入が極度に進行した際には孔食底で大きな歪が生じ, 局部的に引張り応力が作用する部位に変化したと考える。そのため, マクロ的には圧縮残留応力が存在するはずの孔食底でも割れの起点となったと考えられる。

今回行った板厚方向の残留応力測定では電解研磨面を測定していることから, 実際の孔食底とは表面状態が異なるとみられる。従って, Fig. 7 に示した残留応力分布は孔食成長時の真の残留応力状態と異なる可能性があるが, 最表面で測定された比較的大きな圧縮応力値から推察するに板厚方向に十分な圧縮応力が作用していることは確からしいと考えられる。ショットピーニングにより材料表面に圧縮応力を付与する手法はバネ材をはじめとして広く実用化されているが, 今回の結果は SUS304 の様に加工誘起変態で高強度化した材料を孔食発生の危険性がある環境で使用する際には, 表層の圧縮残留応力層の厚さの他に孔食成長に伴って鋼材への侵入した水素による局所的な応力状態の変化を考慮する必要があることを示唆するものである。

5. 結 言

冷間加工により高強度化した SUS304 材を用いたすきま構造を有するサンプルで塩害を想定した 2 種類の腐食試験(市場走行試験とベンチ腐食試験)を行い, 以下の知見を得た。

(1) 市場走行試験ではすきま部において海塩の影響とみら

れる孔食と, 同部を起点とする割れが確認された。

(2) 同試験での割れ起点の孔食深さはショットピーニング加工による圧縮残留応力層内であった。

(3) 同試験で認められたすきま孔食及び割れは人工海水の付着後に乾湿サイクルを行うベンチ腐食試験にて再現できた。陰極チャージ試験を行った結果, 本割れは孔食を起点とする水素脆化型の SCC と考えられる。

文 献

- 1) JSCE: *Kinzoku no fusyoku bousyoku Q & A*, (Maruzen, Tokyo, 1988) p. 20.
- 2) H. Izumida, N. Kawabe, S. Takamura, H. Morita and T. Murai: SEI Technical Review **166**(2005) 19-23.
- 3) S. Fujita and H. Kajiya: *Zairyo-to-Kankyo* **50**(2001) 115-123.
- 4) S. Fujita, H. Kajiya and M. Yamashita: *Zairyo-to-Kankyo* **50**(2001) 124-130.
- 5) S. Hara, M. Miura, Y. Uchiyumi, T. Fujiwara and M. Yamamoto: *Zairyo-to-Kankyo* **54**(2005) 337-343.
- 6) S. Hara, M. Miura, Y. Uchiyumi, T. Fujiwara and M. Yamamoto: *Zairyo-to-Kankyo* **54** (2005) 344-349.
- 7) Y. Kobayashi: JSMS, Committee on Corrosion and Protection No. 259, vol 46, Part 6, (2007) pp. 16-21.
- 8) JSCE: *Zairyo kankyogaku nyuumon*, (Maruzen, Tokyo, 1993) p. 30.
- 9) JSCE: *Fusyoku-Bousyoku data book*, (Maruzen, Tokyo 1995) p. 442.
- 10) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo: *Zairyo-to-Kankyo* **44** (1995) 218-225.
- 11) Japanese Standards Association: *Method of determining the repassivation potential for crevice corrosion of stainless steels*, JIS G 0592, (2002).
- 12) M. Kowaka and T. Kudo: *Boshoku-Gijutsu* (presently by *Zairyo-to-Kankyo*), **25** (1976) 551-559.
- 13) M. Masuo, Y. Ono and N. Ohashi: *Boshoku-Gijutsu* (presently by *Zairyo-to-Kankyo*), **28** (1979) 577-583.
- 14) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato and T. Kudo: *Tetsu to Hagane*, **82** (1996) 297-302.
- 15) R. Matsubashi, K. Matsuoka and M. Kaneko: *Zairyo-to-Kankyo* **56**(2007) 62-69.
- 16) M. Kaneko: Proc. 129th Symposium, JSCE, (2000) pp. 9-18.
- 17) S. Sakamoto and Katayama: *J. Japan. Inst. Metals* **46**(1982) 805-814.
- 18) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso to Kinzoku*, (Uchidaroukakuho, Tokyo, 1998) p217.