H_2SO_4 -NaCl 水溶液中における304鋼の 粒界腐食速度に及ぼす予ひずみの影響†

上 出 英 彦 持 田 剛††

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 12 (1995), pp. 1253-1258

Effect of Prestraining on Intergranular Corrosion Rate in Type 304 Stainless Steel in H_2SO_4 -NaCl Solution

Hidehiko Kamide and Tsuyoshi Mochida

Department of Mechanical Systems Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran

The effect of prestraining on intergranular corrosion rate was studied to clarify the relationship between the preferential dissolution of grain boundary and the dislocation density for 423 K prestrained 304 stainless steel in H_2SO_4 -NaCl solution.

The intergranular corrosion was not observed on solution treated specimen but was observed on prestrained specimens in 1.0 kmol/m³ H_2SO_4 -0.2 kmol/m³ NaCl solution at -330 mV (vs S.C.E.). Localized intergranular corrosion was especially observed in 2.5% prestrained specimen. The amount of strain in the grain interior was 10.1% determined by an image analysis computer for 6.8% prestrained specimen. The intergranular corrosion rate and the dissolution rate for austenite were determined from the slopes of curves plotting the depth of intergranular corrosion or dissolution as a function of time. These rates were found to increase with increasing prestrain, that is, the dislocation density in the specimen. The dislocation density in the grain boundary for the prestrained specimen was predicted from the relationship between the dissolution rate of austenite and the dislocation density by using the intergranular corrosion rate for the grain interior. The dislocation density in the grain boundary was increased with increasing the amount of strain and was indicated higher values than the dislocation density in the grain interior. These changes of dislocation density in the grain boundary and the grain interior for the amount of strain were corresponded to the reported result of the dislocation density which was determined by using transmission electron microscopy.

It is considered that the intergranular corrosion is induced by the preferential dissolution due to the dislocation pile-ups to the grain boundary in this material.

(Received July 17, 1995)

Keywords: intergranular corrosion, 304 stainless steel, H_2SO_4 -NaCl solution, prestrain, dislocation density, dissolution rate

I. 結 言

H_2SO_4 -NaCl 水溶液中における304鋼の応力腐食形態が高NaCl濃度側で粒内割れを示し、低NaCl濃度側では粒界腐食であることを浅輪⁽¹⁾は初めて示した。一方、小倉ら⁽²⁾は粒界腐食に及ぼす合金元素の影響について検討した結果、粒界腐食の発生にはあるC濃度が必要であると同時にMoは粒界腐食深さを増加し、Cuはその深さを減少させることを示した。そして、これらの実験にはいずれの場合もU字曲げ試料、言い換えれば予ひずみ材が用いられた。

著者ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾はこの溶液-合金系の応力腐食割れに及ぼす予ひずみの影響について検討した結果、き裂の発生および進展は予

ひずみ過程で導入された加工誘起マルテンサイトの優先溶解によって促進されることを指摘した。さらに、液体窒素中にサブゼロ処理することにより形成された α' マルテンサイトの溶解速度がオーステナイトの溶解速度と転位密度との関係の延長線上に存在することから、加工誘起マルテンサイトの優先溶解は転位密度の高さに起因しているものと考えに至った⁽⁶⁾。この観点からすれば予ひずみ過程で局部的に高い転位密度の領域が形成される場合にはこの部分における局部溶解の発生が促進されるものと推察される。

以上の観点から、本実験は H_2SO_4 -NaCl溶液中における304鋼の粒界腐食に及ぼす予ひずみの影響および粒界腐食速度と粒内の溶解速度との比較についての検討を行った。

† 1994年4月日本金属学会春期大会において発表

†† 室蘭工業大学大学院生、現在：新王子製紙(株)

II. 実験方法

1. 供試材

供試材は厚さ 1 mm の市販の 304 鋼であり、その化学組成は 18.18 mass%Cr, 8.23%Ni, 0.06%C, 1.18%Mn, 0.39%Si, 0.032%P, 0.009%S および 0.24%Mo である。供試材は U 字曲げ試料として、両端に $\phi 5$ mm の穴を開けた 40 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm の板材に、また、予ひずみの影響を検討するための試料として 150 mm $\times$ 8 mm $\times$ 1 mm の板材に機械加工を行った。各試料は温度 1323 K および時間 1.8 ks の条件で溶体化処理を行い、続いてエメリー研磨、水洗およびアセトン脱脂を行い、実験に供した。

2. U 字曲げ試験

溶体化処理後の試料は治具を用いて、室温で U 字曲げを行い、両端の間隔が一定になるようにポリカーボネートのボルト、ナットを用いて応力を負荷した。U 字曲げされた試料は H_2SO_4 濃度を 0.5~2.0 kmol/m³ まで変化させ、それぞれの H_2SO_4 濃度について NaCl 濃度を 0.1~0.4 kmol/m³ まで変化させた溶液中にて 345.6 ks の浸漬試験を行った。浸漬試験後の試料はリード線をスポット溶接後、樹脂に埋め込み、研磨、洗浄および脱脂を行い、続いて 10% シュウ酸溶液中で粒界を明確にするための定電位エッチングを行った後、応力腐食形態を観察した。

3. 粒界腐食試験

粒界腐食試験用試料は加熱用ガラスセルとともに引張試験機に装着後、Md 点以上の温度である 423 K で 0~15% のひずみ(伸び)を与えた。これらの予ひずみ材は長さ 15 mm に切断後、表面をエメリー研磨、電解研磨(H_2SO_4 : H_3PO_4 =2:3)、洗浄および脱脂を行い、続いてリード線をスポット溶接し、その溶接部をシリコン樹脂で被覆、乾燥後、浸漬試験に供した。各予ひずみ材の浸漬試験は U 字曲げ試験の結果を基に決定し

た溶液中にて、試験温度 298 $\pm$ 1 K および応力無負荷の条件で 72~259.2 ks 行った。浸漬試験後の試料は研磨と粒界のエッチングを行った後、硬度計付属のマイクロメーターを用いて粒界腐食深さを表面からの直線距離により求めた。粒界腐食深さは 10 箇所について測定し、その平均値を用いることにした。

III. 実験結果および考察

1. U 字曲げ試験結果

Fig. 1 は各 H_2SO_4 -NaCl 溶液中で浸漬試験を行った U 字曲げ試料の引張側における顕微鏡写真である。Fig. 1(a) で示す 0.5 kmol/m³ H_2SO_4 -0.2 kmol/m³ NaCl 濃度では粒内に非常に浅い溶解溝(DG)が観察される。これに対して、Fig. 1(b) に示すように H_2SO_4 濃度が 1.0 kmol/m³ に増加すると深い粒内割れ(TC)と粒界腐食(IG)とが観察されるようになる。この傾向は Fig. 1(c) に示すように H_2SO_4 濃度が増加すると一層、顕著となる。Table 1 は H_2SO_4 濃度と NaCl 濃度を変化させた場合の応力腐食形態をまとめたものである。(1~2) kmol/m³ H_2SO_4 濃度の 0.2 kmol/m³ NaCl 濃度近傍では粒界腐食が観察されるが NaCl 濃度が 0.4 kmol/m³ と増加するにつれて粒内割れが支配的となり、浅輪⁽¹⁾の観察結果と一致している。以上

Table 1 Stress corrosion morphologies of U-bent specimens after test in H_2SO_4 -NaCl solution for 345.6 ks at room temperature.

H \ N	0.1 kmol/m ³	0.2 kmol/m ³	0.3 kmol/m ³	0.4 kmol/m ³
0.5 kmol/m ³		DG	DG	DG
1.0 kmol/m ³	G	IG, TC	IG, TC	TC
1.5 kmol/m ³	G	IG, TC	IG, TC	TC
2.0 kmol/m ³	G	IG, TC	IG, TC	TC

N : NaCl concentration DG : Dissolution groove
 H : H_2SO_4 concentration IG : Intergranular corrosion
 G : General corrosion TC : Transgranular cracking

Fig. 1 Optical micrographs of U-bent specimens after stress corrosion test in (0.5~2.0) kmol/m³ H_2SO_4 -0.2 kmol/m³ NaCl solution for 345.6 ks; (a) 0.5 kmol/m³ H_2SO_4 , (b) 1.0 kmol/m³ H_2SO_4 , (c) 2.0 kmol/m³ H_2SO_4 .

の観察結果を基に以後の実験には粒内割れの発生が少ない $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液を用いることにした。

2. 粒界腐食に及ぼす予ひずみの影響

Fig. 2 は粒内割れ形成の原因と考えられる加工誘起マルテンサイトの形成を抑制するために 423 K の温度で単軸引張により予ひずみを与えた試料について応力無負荷状態で $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中に 259.2 ks の浸漬試験を行った試料の顕微鏡写真である。粒界腐食は溶体化処理材には全く観察されないのに対して、 2.5% 予ひずみ材では局部的に発生しているのが観察され、 5% 以上のひずみ材では全粒界で発生しているのが観察される。また、粒内には平行な溶解溝が観察されるが、これは加工双晶あるいは焼鈍双晶の溶解によるものと考えられる。従来、粒界腐食は鋭敏化熱処理に伴う Cr 欠乏域の優先溶解によることが指摘⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾されている。本実験では溶体化処理に際して試料を直接水冷すると試料が変形してひずみが導入されるため、片側を封じた石英管の中に試料を入れ、片側をロータリーポンプで真空中に保ちながら 1323 K に保持後、石英管ごと水冷した。このため、試料の冷却速度は水冷の場合よりも遅く、Cr 欠乏域は形成されるが粒界腐食の発生には十分ではないため、溶体化処理材ではその発生に時間を要することも考えられる。**Fig. 3** は溶体化処理後の試料について、 973 K で時間を変化させて鋭敏化熱処理後、 423 K で

Fig. 2 Optical micrographs of 423 K prestrained specimens after immersion test in $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution for 259.2 ks at 298 K under unloaded condition; (a) 0% prestrain, (b) 2.5% prestrain, (c) 5% prestrain, (d) 15% prestrain.

各予ひずみを与え、続いて **Fig. 2** と同じ条件で浸漬試験を行った後の粒界腐食深さと鋭敏化時間との関係である。粒界腐食は予ひずみ材で発生し、鋭敏化熱処理の影響を受けないことがわかる。**Fig. 4** は **Fig. 2** で用いた試料および室温予ひずみ材について同様の浸漬試験を行い、得られた粒界腐食深さと予ひ

Fig. 3 Effect of the sensitizing time at 973 K on the depth of intergranular corrosion in $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution for 259.2 ks at 298 K .

Fig. 4 Effect of the prestraining temperature on the depth of intergranular corrosion in $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution for 259.2 ks at 298 K .

ずみ量との関係である。粒界腐食深さは423 K予ひずみ材の方が室温予ひずみ材よりも大きな値を示し、いずれも予ひずみ量の増加とともに増加する傾向を示した。この場合、259.2 ksの浸漬試験では溶体化処理材に粒界腐食が観察されないため、さらに1814.4 ksの同様の実験を行ったが粒界腐食は認められなかった。したがって、本溶液系の粒界腐食の発生は予ひずみによって誘起されるものと考えられる。

3. 粒界腐食速度と粒内の溶解速度との関係

前項までの粒界腐食挙動は自然浸漬下におけるそれである。本項では粒界腐食速度と粒内の溶解速度を比較検討することを目的としていることから定量位下の試験を試みた。溶体化処理材をFig. 4で用いた溶液中で -20 A/m^2 で0.6 ksのカソード還元後、自然浸漬電位を測定すると電位は0.4 ks後に -396 mV (vs S.C.E.)近傍を示した後、貴側に移行し、6 ks後に -296 mV 近傍、7.8 ks後に -335 mV 近傍を示し、その後にこれらの電位近傍を変動した。このため、15%予ひずみ材について -350 mV 、 -330 mV および -310 mV の各電位で144 ksの浸漬試験を行った結果、 -330 mV の電位で最も深い粒界腐食が観察された。このため、以後の実験には -330 mV の電位を用いることにした。

Fig. 5は423 K予ひずみ材について $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中、 -330 mV の条件で粒界腐食試験を行い、得られた粒界腐食深さと時間との関係である。両者の直線関係の勾配より粒界腐食速度を求めた。次に粒内の溶解速度を調べるため、423 K予ひずみ材の表面積 $1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ を露出させた試料について、上記の溶液組成および電位条件で溶

解試験を行い、その露出部分の溶解深さを顕微鏡の焦点深度差により求めた。Fig. 6は得られた溶解深さと時間との関係である。それぞれの直線の勾配より粒内の溶解速度を求めた。

一般に材料の変形抵抗応力と転位密度の平方根との間には次式⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾の成立することが知られている。

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha \mu b \rho^{1/2} \quad (1)$$

ここで σ : 変形抵抗応力、 σ_0 : 降伏応力における摩擦応力、 α : 係数、 μ : 剛性率、 b : バーガースベクトル、 ρ : 転位密度である。この式を用いて、Fig. 5およびFig. 6の各予ひずみ材の転位密度を求めた。なお、それぞれの値は前報⁽⁶⁾で採用した値を用いた。Fig. 7は粒界腐食速度および粒内の溶解速度を転位密度との関係で整理した結果である。粒界腐食速度は粒内の溶解速度に比べて約1桁大きな値を示すとともに両速度は転位密度の増加とともに増加する。

ところで、結晶粒界は予ひずみ過程で導入される転位の堆積場所となる。表面と粒界腐食内部とでは Cl^- イオン濃度、金属イオン濃度およびpH等の異なることが予想されるが粒内の溶解速度から粒界腐食速度を説明するためにはどの程度の転位密度が必要かを算出してみた。粒内の溶解速度と転位密度の直線関係を式化し、これに各粒界腐食速度を代入して、それぞれの転位密度を求めた。得られた結果をTable 2に示す。粒界腐食速度を粒内の溶解速度の観点から説明するためには高い転位密度が必要であることがわかる。MurrとWang⁽¹²⁾は透過型電子顕微鏡を用いて粒界と粒内の転位密度を実測した。この結果、粒界および粒内の転位密度はひずみ量2.5%まではひずみ量の増加とともに増加し、その増加の勾配は粒界の転位密度の方が大きな値を示す。その後、粒界の転位密度はほぼ一定値を示すのに対して粒内の転位密度は緩慢な増加を示し、ひずみ量約11%で両者の転位密度は逆転する。この粒界および粒内に

Fig. 5 Relationship between the depth of intergranular corrosion for 423 K prestrained specimens and the immersion time in $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution at -330 mV (vs S.C.E.) at 298 K under unloaded condition.

Fig. 6 Relationship between the corrosion depth of austenite and the immersion time in $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution at -330 mV .

Fig. 7 Relationships between the intergranular corrosion rate or the dissolution rate of austenite and the dislocation density in 1.0 kmol/m³ H₂SO₄-0.2 kmol/m³ NaCl solution at -330 mV.

Table 2 The dislocation density at grain boundary predicted from the relationship between the dissolution rate of austenite and the dislocation density for the grain interior.

	Average dislocation density of prestrained specimen (n/m ²)	Dislocation density of grain boundary (n/m ²)
2.5% prestrain	1.34×10^{14}	15.5×10^{14}
5.0% prestrain	2.68×10^{14}	19.1×10^{14}
15% prestrain	8.05×10^{14}	22.0×10^{14}

おける転位密度のひずみ量に伴う変化は Fig. 7 の転位密度に対する両溶解速度の変化の傾向と一致しているように思われる。すなわち、粒内の溶解速度は転位密度(予ひずみ量)の増加とともに直線的に増加するのに対して粒界腐食速度は予ひずみ量 5% に相当する転位密度までは急激に増加するがその後の増加は緩慢となる。しかし、本実験と Murr らの結果では以下の点で傾向が異なる。実測の転位密度は約 2.5% 予ひずみ材で粒界と粒内の転位密度の差が最大となり、約 2 倍粒界の転位密度の方が大きな値を示すのに対して、Table 2 の結果は 3~10 倍と大きな値を示す。さらに、Murr らの結果では粒界と粒内の転位密度は約 11% 予ひずみ材で等しくなる。このことは粒界腐食速度を転位密度の観点から説明しようとする場合にはこのひずみ量で粒内の溶解速度と粒界腐食速度が等しくなり粒界腐食は発生しないことを意味している。これに対して、Fig. 7 の粒内の溶解速度を求めるための試料としては最大で 30% の予ひずみ材を用いていることから、両速度が一致するためにはより大きなひずみ量が必要であることを示している。これらの

相違を明らかにすることはできないが Murr らは粒界の転位密度として粒界から片側 1 μm 以内の転位密度を用いているが実際の粒界部は 2 つの結晶が隣接する境界部であり 2 つの結晶粒内で発生した転位は 1 つの粒界に堆積することが考えられ、より高い転位密度を有するのではないかと推察している。さらに、Murr らは室温予ひずみ材を用いていることから、加工誘起マルテンサイトの形成が転位の粒界への移動を抑制することが考えられ、Fig. 4 で室温予ひずみ材の粒界腐食深さが 423 K 予ひずみ材のそれよりも小さな値を示すのはこのことを示唆しているものと考えられる。

次に、2.5% 予ひずみ材の粒界腐食は Fig. 2 に示すように局部的に発生する。この点を検討するために次の実験を行った。溶体化処理後の試料は研磨後 10% シュウ酸溶液中で定電位エッチングを行い、画像解析装置により粒界部の映像濃度を二値化後、プリントアウトし、引張方向に平行に存在する 2 つの粒界三重点間の距離を測定した。続いて 423 K で 6.8% のひずみを与えた後、同様の処理により同じ粒界三重点の距離を測定して、各結晶粒のひずみ量を求めた。Fig. 8 は得られた結晶のひずみ量と結晶粒径との関係である。全点の平均値は 6.7% であるが局部的には 10% を越えるひずみ量を有する結晶が認められる。このため、2.5% 予ひずみ材では局部的に高いひずみを受けた粒界部分で転位の堆積が促進され、局部的な粒界腐食の発生が促進されたものと考えられる。

以上のようにこの系の粒界腐食を転位の堆積に伴う優先溶解によって説明しようとするのであれば粒内応力腐食割れの観察される高 NaCl 濃度側⁽¹³⁾においても粒界腐食が観察されて良いように思われる。前報⁽¹³⁾で α' マルテンサイトの露出面積と深さとの関係についての検討を行った結果、き裂は α' マルテンサイト相の臨界露出面積が加工誘起 α' マルテンサイト相の

Fig. 8 Relationship between the amount of strain in the grain interior and the grain size for the specimen 6.8% prestrained at 423 K.

露出面積程度がそれよりも小さい時に発生し、この臨界露出面積は304鋼の耐食性を改善する NaCl 濃度の増加とともに大きくなることを指摘した。粒界の露出面積については明らかにされていないが、Fig. 1 の粒内割れと粒界腐食の幅が近似して観察されることから粒界の幅と加工誘起マルテンサイトの幅が近似していると仮定すると同一 NaCl 濃度における両者の優先溶解の容易さはその転位密度に依存するものと考えられる。具体的な値に着目すると、15%予ひずみ材で求められた粒界の転位密度 $22.0 \times 10^{14} \text{ n/m}^2$ は α' マルテンサイトの転位密度⁽⁶⁾ $35.4 \times 10^{14} \text{ n/m}^2$ よりも低い値を示す。低い転位密度を有する粒界の優先溶解の発生には高い転位密度⁽⁶⁾を有する加工誘起マルテンサイトの発生の場合よりも304鋼の耐食性を低下させる NaCl 濃度の低下が必要であり、粒界腐食は全面腐食を示す 0 kmol/m^3 よりも耐食性の改善される 0.2 kmol/m^3 NaCl 濃度近傍でのみ観察されるものと考えられる。

以上、 H_2SO_4 -NaCl 溶液中における304鋼の粒界腐食に及ぼす予ひずみの影響について検討した結果、粒界腐食は予ひずみによって誘起され、その速度は転位密度の増加とともに増加した。Murr と Wang⁽¹²⁾によって実測された粒界の転位密度は粒内のそれよりも高い値を示し、いずれも予ひずみ量の増加とともに増加した。これら転位密度の増加の傾向は Fig. 7 で得られた粒界腐食速度および粒内の溶解速度の増加の傾向と類似した。これらの観点から、本溶液系の粒界腐食は転位の粒界への堆積によって促進されるものと考えられる。

IV. 結 言

$1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中、 -330 mV の条件における、304鋼の粒界腐食に及ぼす 423 K 予ひずみの影響について検討した結果、次の結言を得た。

- (1) 本溶液系の粒界腐食は溶体化材には観察されないのに対して2.5%の予ひずみ材では局部的に発生し、5%以上の予ひずみ材では全結晶粒で観察される。
- (2) 本溶液系の粒界腐食は鋭敏化熱処理の影響を受けない。
- (3) 粒界腐食速度は粒内の溶解速度よりも約1桁高い値を示し、両速度とも転位密度の増加とともに増加する。
- (4) 本溶液系の粒界腐食は予ひずみ過程で導入された転位の粒界への堆積に伴う優先溶解に起因しているものと考えられる。

終わりに、本実験を行うにあたりご討論いただいた本学の田中雄一教授に感謝いたします。また、実験に協力いただいた本学学生 下斗米和憲君(東北大日本印刷株式会社)および工藤照君(ダイジェット工業株式会社)に感謝します。

文 献

- (1) 浅輪光男：日本金属学会誌，**34**(1970)，871.
- (2) 小倉伸一，杉本克久，沢田可信：防食技術，**21**(1972)，14.
- (3) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**40**(1976)，646.
- (4) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**40**(1976)，1243.
- (5) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**41**(1977)，528.
- (6) 上出英彦，藤塚健二，田中雄一：日本金属学会誌，**58**(1994)，1414.
- (7) J. S. Armijo: Corrosion, **24**(1968)，24.
- (8) C. S. Tedmon, D. A. Vermilyea and J. H. Rosolowski: J. Electrochem. Soc., **118**(1971)，192.
- (9) 小若正倫：金属の腐食損傷と防食技術，アグネ，(1983)，19.
- (10) J. D. Livingston: Acta. Met., **10**(1962)，229.
- (11) H. M. Otte and J. J. Hren: Exp. Mech., **6**(1966)，177.
- (12) L. E. Murr and S. H. Wang: Res Mechanica, **4**(1982)，237.
- (13) 上出英彦，藤塚健二：日本金属学会誌，**59**(1995)，821.