

定電位分極下のオーステナイト系ステンレス鋼の 応力腐食割れ (第2報)*

—電気化学的挙動におよぼす塑性変形の影響—

清水 達次**・大崎 修平***・関 弘也****

Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels under
Potentiostatic Polarization

—The effect of the plastic deformation on the
electrochemical behavior (2nd report)—

Tatsuji SHIMIZU, Shuhei ÔSAKI and Hiroya SEKI

Abstract

The results of stress corrosion cracking test for SUS 27 and SUS 33 under potentiostatic polarization in hot magnesium chloride solution were reported in the previous paper. The effects of the stress or strain and strain rate on the electrochemical behavior were investigated in relation to stress corrosion cracking.

The polarized specimen without plastic deformation under the potential range for S. C. C to occur shows originally the passivation property, while the once plastically deformed specimen becomes remarkably activated for anodic dissolution. The activation behavior by plastic deformation is associated with local break down of passivity at slip steps and then selective dissolution at the rougher slip steps. Thus, it is considered that localized anodic path leading to the stress corrosion crack is brought by the continuous forming of slip steps under the condition of relatively unstable passivity. The folding point on stress vs time to failure curve is a critical stress whether the effective slip step as active site can be formed immediately after stressing.

1. 緒 言

18Cr-8Ni 型オーステナイト系ステンレス鋼は沸騰42% MgCl₂ 溶液中にてきわめて大きな応力腐食割れ感受性を示すが、さらに外部からの陽分極によって割れが著しく促進される事実からも割れ過程にアノード溶解が主要な役割りを占めていることは疑いない。しかし、割れが電気化学的な局部溶解によってのみ進行するものとすれば、応力下の電極に局部的なアノード径路が連続的に形成され、かつその部分の選択的な

活性溶解が維持されなければならない。このような応力腐食割れにつながると考えられるアノード径路に関しては、既に種々の見解が提出されているが、1)~4) 粒内割れの場合降伏に伴う新生すべりステップでの活性溶解が重要な働きをなし、しかもステンレス鋼のごとくなんらかの表面皮膜を有する電極が塑性変形を受けた場合は、すべりステップでの皮膜の破壊⁵⁾とその後の補修過程⁶⁾が「局部溶解」特性に決定的な効果を与えると考えられる。

本研究では、前報⁷⁾に引き続きSUS 27 (改正 SUS 304) および SUS 33 (改正 SUS 316 L) の両鋼種につき高温塩化マグネシウム溶液中において無ひずみ状

* 昭和46年12月3日 日本機械学会北陸信越支部講演大会にて講演

** 機械工学科

*** 工業短期大学部機械工学科

**** 大学院, 現在: 住友金属工業(株)

態の鋼の電気化学的分極特性を調べるとともに、定電位分極下の試料の引張試験を行ない、腐食液中で新たに塑性変形を受けた鋼がいかなる電気化学的特性を示すかを調べた。そして溶解の活性、不活性化挙動におよぼす応力、ないしひずみおよびひずみ速度の影響を明らかにし、応力腐食割れとの関連性を検討した。

2. 実験方法

供試材は SUS 27 および SUS 33 の市販鋼板を用い圧延方向に平行に板どりして引張試験片を成形した。試験片の形状、寸法および前処理は前報⁷⁾と同一である。腐食媒は35% MgCl₂ 100°C 水溶液を用いた。分極下の引張試験装置の概略図をFig. 1に示す。

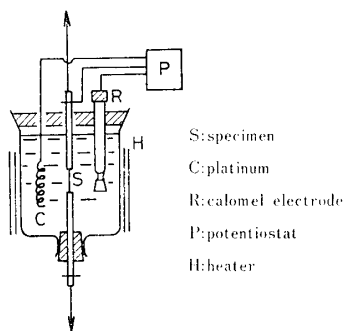


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ポテンショスタットにより、試験片を各設定電位に分極し30分経過後定速引張試験を開始し、荷重、伸びに対応して溶解電流を破断まで測定した。引張速度の設定はクロスヘッドの移動をダイヤルゲージで検出することによって行なった。引張強さの低下、腐食溶解挙動、破壊形態におよぼす分極電位およびひずみ速度の影響を調べる一方、無負荷試験についても定電位で定時間分極試験を行ない表面の顕微鏡観察により、塑性変形の有無による腐食形態の差異を比較検討した。

分極試験における陰極には白金電極、比較電極としては高温用の甘汞電極(3.3N, KCl 内部溶液)を使用した。

3. 結果および考察

3.1 無ひずみ試料の電気化学的分極特性

Fig. 2に SUS 27および SUS 33の無ひずみ試料に

Vol.24 No.1 (1973)

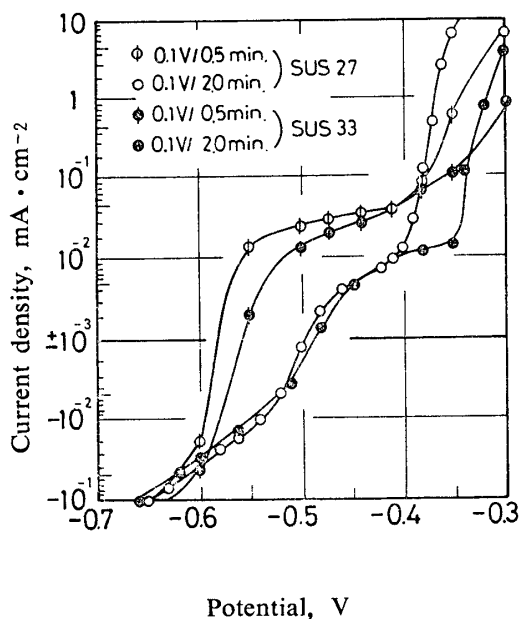


Fig. 2 Polarization curves (35% MgCl₂, 100°C)

ついて、35% MgCl₂, 100°C 溶液中での分極特性曲線を示す。いずれも自然電極電位から直ちにアノード電流が流れるが、SUS 27で電位約 $E = -0.41V$, SUS 33で $E = -0.37V$ までは比較的低い電流を伴う不働態類似の局部溶解特性を示すのに対し、これより貴電位域では著しく電流は増大し活性な全面溶解特性を呈する。前報において、35% MgCl₂, 100°C 溶液中でアノード分極下の応力腐食割れ試験を行なった結果、破断寿命～電位曲線においてそれぞれ寿命の臨界電位が存在することを明らかにしたが、これらは分極特性曲線に現われる溶解の活性—不活性の遷移電位近傍に相当していることがわかる。電位の掃引速度の大小によって、この遷移電位より貴側の活性溶解域における電流にはあまり変化がないのに対し、卑電位側ではかなり異なった分極過程をたどる。すなわち、掃引速度が遅くなるほど自然電位は貴側に移動し、アノード電流もかなり低下するが、これは分極時間が長くなるとともにその間に容易に不活性化が進行することを意味するものである。電気化学的にみて応力腐食割れを起こすか否かの臨界条件の具体的内容に関連して、このような不活性化挙動をさらに詳しく調べる必要がある。そこで試料を各電位に設定分極し、アノード電流の時間的変化を測定した。Fig. 3に SUS 27の無ひずみ試料について90分までの溶解電流密度の変化を示す。 $E = -0.34V$ より貴電位の場合、分極開始から電流密度は、ほとんど変化なくむしろ次第に増大する傾向を示し、溶解の時間的な抑制効果は全く認められる

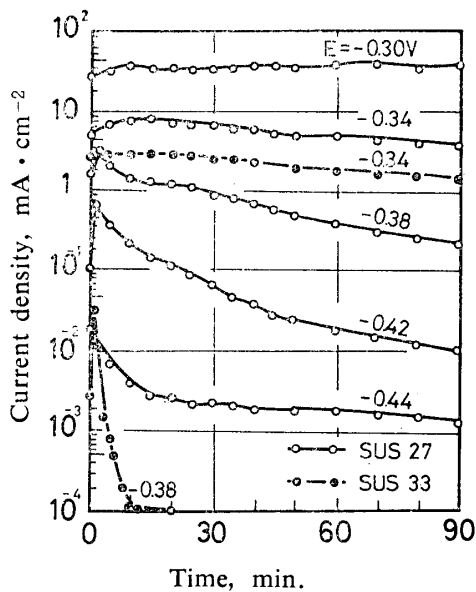


Fig. 3 Current density vs time curves (applied stress $\sigma = 0$, 35% MgCl_2 , 100°C)

ことなく表面ははげしく全面腐食される。これに対し、より卑電位な $E = -0.38\text{V}$ では、分極初期数分間で電流密度は最大値に達し、その後時間の経過とともに漸次減少し始め90分後には初期値の1/10以下の値となった。このときの試料表面の顕微鏡観察によれば、初期の電流増加期間に、すでに多数の微小ピットが発生し、次いで電流の低下過程ではこれらピットが深さおよび巾方向にも成長して行くが、孔食以外の広い表面部分は健全で安定に不動態化している。 $E = -0.42\text{V}$ となるとさらに電流の降下は早期に始まり、かつ著しくなるが、このような溶解の不活性化過程は孔食部に対して、はるかに広い表面部分での不動態化が進行することに対応するものと言える。SUS 33については、 $E = -0.34\text{V}$ および -0.38V の場合の電流変化を同図に併記したが、先きの分極曲線において溶解の活性-不活性遷移が比較的明瞭に現われたごとく、約 $E = -0.37\text{V}$ より卑電位側で不活性化の速度が極端に大きくなるのがわかる。

Fig. 4 は、各電位での不活性化の度合を知るため、分極時間一定としたときの電流密度の変化率を示したものである。前図における分極初期の最大電流密度を i_0 、任意時間経過後の電流密度を i として、その比 (i/i_0) の対数をとって表わした。SUS 27 の場合、 $E = -0.35\text{V}$ より卑電位側で $\log(i/i_0) < 0$ 、すなわちなんらかの不活性化をきたすが、卑電位になるにつれてこの傾向は著しい。しかし分極時間が長くなると $E = -0.42\text{V}$ より卑電位側ではむしろ不活性化率は減

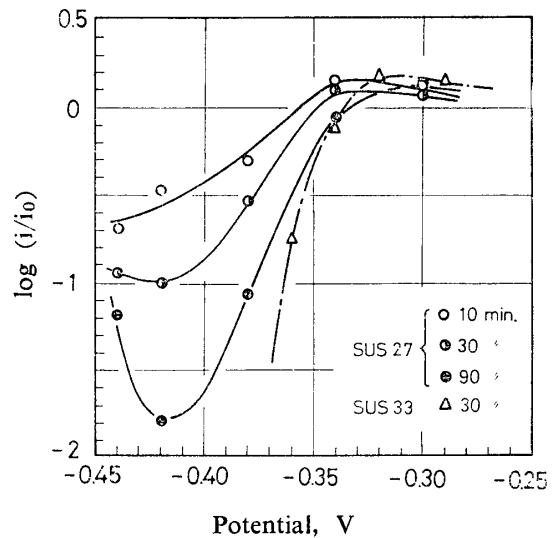


Fig. 4 $\log(i/i_0)$ vs potential curves (35% MgCl_2 , 100°C)

少し、したがって -0.42V 近傍で最も不活性化の進行が著しいことがわかる。この電位は、前報で明らかにしたごとく応力腐食割れの臨界電位にほぼ相当しており、これより卑電位側では割れを起こしがたい。不活性化が急速に進行し不動態もしくは類似の保護性皮膜が安定に存在する場合には、後続のアノード反応が停滞することになる。典型的な応力腐食割れは $E = -0.41 \sim -0.35\text{V}$ の電位域で生じたが、この範囲の電位条件下にあってはFig. 4に明らかなように比較的ゆるやかに、しかもある程度不活性化の進行が必ず認められ、不安定な不動態の存在が考えられる。このような場合に、表面がなんらかの原因で活性化されと局部腐食が最も都合良く進行することになる。

3.2 アノード溶解におよぼす応力およびひずみの影響

Fig. 5 は SUS 27 について、電位を貴方向に $0.1\text{V}/10\text{min}$ なる比較的ゆるやかな速度で掃引し、その途上 $E = -0.46\text{V}$ に達したとき試験片に急速に引張力 ($\sigma = 30\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$) を加えた場合の分極曲線である。負荷前はアノード電流も小さく不活性溶解状を呈していたものが、応力の作用と同時に電流は約10倍も急増し著しく活性溶解状となる。しかし負荷後の変形を停止した場合、電流はすみやかにほぼもとの値に復し、再び不活性態を呈した。このことはこの電位条件下では、塑性変形を受けて表面が著しく活性化されると同時に、また、すみやかに再不動態もしうることを端的に示している。

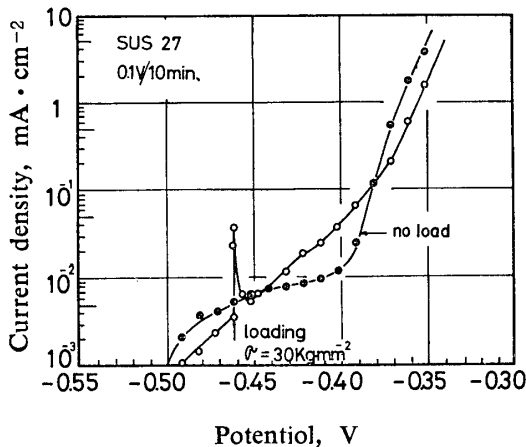


Fig. 5 Polarization curve (stress $\sigma = 30 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ was applied during scanning potential. 35% MgCl_2 , 100°C)

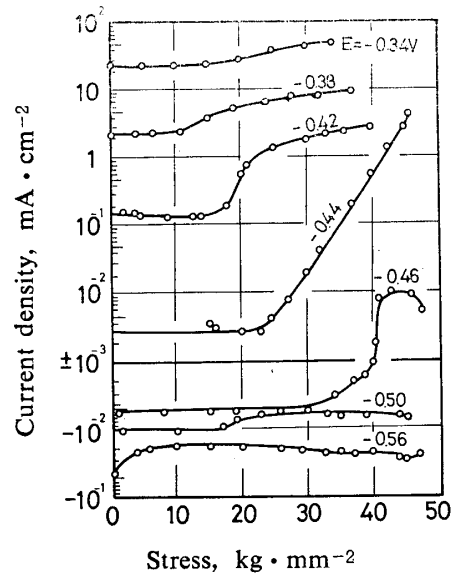


Fig. 7 Current density vs stress curves for SUS 27 (tensile rate $0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 35% MgCl_2 , 100°C)

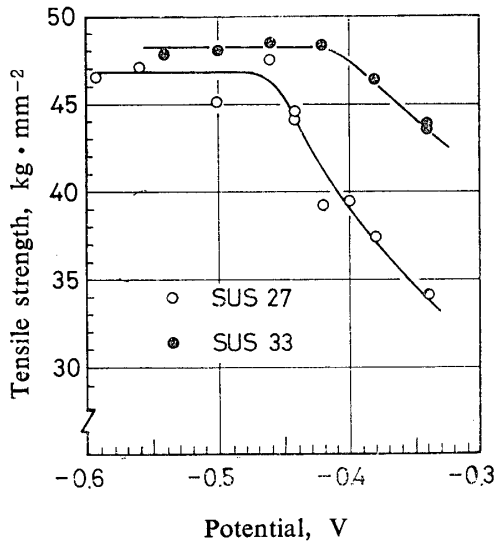


Fig. 6 Relation between tensile strength and potential (tensile rate $0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 35% MgCl_2 , 100°C)

塑性変形による活性化挙動に関連して、試験片を種々の電位に分極し変形速度一定 (0.1 mm/min) の引張試験を行ない、応力~ひずみ線図および変形過程での電流変化を測定した。Fig. 6に引張強さ (σ_B) と分極電位の関係を示す。SUS 27について、 -0.46 V より卑電位域では $\sigma_B = 47 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 一定で強度におよぼす分極効果は顕著に認められなかったが、これより貴電位になるにつれてかなりの強度変化を生じた。Fig. 7は、各電位における引張変形中の電流を応力に対して示したものである。 -0.34 V 以上の高貴電位下では、引張強さはかなり低下するが、これは変形中常に大きなアノード電流を伴って、全面腐食を起し主

として試験片の厚さが減少するため、むしろ延性的破断を生ずる。しかし $-0.44 \sim -0.38 \text{ V}$ の中間の電位領域では、比較的短時間の引張試験であるにもかかわらず、割れが発生し、脆性的な破壊形態を呈した。このような場合のアノード電流の変化を見ると、いずれも作用応力が弾性範囲内にあるときには、電流に顕著な変化は無くほぼ一定値を示すが、降伏点以上のある応力値に達すると明瞭な電流の立ちあがりを生じ破断まで連続的に増大した。ことに $E = -0.44 \text{ V}$ の場合、約 $\sigma = 20 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ から急増し始め破断直前での値は初期電流値の 10^3 倍以上に達した。このように、前節で述べたごとく本来無ひずみ状態では、不働態の条件下にあり不活性溶解を呈するものでも引張応力の作用によって十分な塑性変形が生ずると表面は著しく活性化されることがわかる。 -0.46 V の場合のように、最初はカソード側に分極されていたものでも高応力の作用についてはアノード溶解を受けるようにさえなる。またアノード電流の立ち上がり現象は、分極電位が卑になるほど高応力側で起きる傾向が認められたが、卑電位域ではより安定な不働態が存在するためにそれが破壊されるには、さらに大きな塑性変形の寄与がなければならぬと考えられる。Fig. 7において、未変形状態 (作用応力 $\sigma = 0$) のアノード電流値を i_0 、任意の作用応力下での値を i とするとき、一定応力での活性化率の尺度として $\log(i/i_0)$ をとり、分極電位に対して示したものがFig. 8である。活性化全面腐食を生ずる -0.35 V より、貴電位領域では高応力の作用に

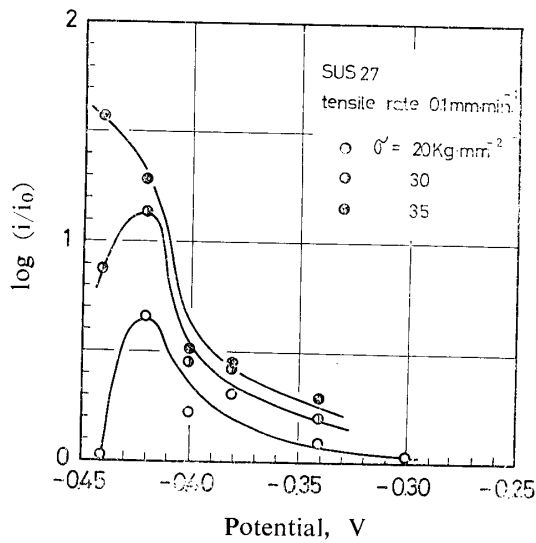


Fig. 8 $\log(i/i_0)$ vs potential curves
(35% $MgCl_2$, 100°C)

よっても溶解は、それほど活性化されないが、これより卑電位域で活性化率は次第に大きくなり $-0.42V$ 近傍で極大となる傾向がみられる。 $-0.44V$ とさらに卑なる場合でもより大きな応力 ($\sigma=35kg \cdot mm^{-2}$) が作用すれば十分活性化される。このような活性化率の分極電位による変化は、Fig. 4 に示した無ひずみ試料についての不活性化率の電位傾向ときわめてよく類似対応している。すなわち活性化および不活性化の傾向は共に $E=-0.42V$ 近傍で極大となり、 $E=-0.41 \sim -0.35V$ の範囲にあっては両特性が中程度に存在し、不活性化が著しいときほど応力による活性化率も大きくあたかも表裏一体のごとき関係にあることがわかる。

応力腐食割れは非常に局所化した腐食反応に関連した現象と見ることができ、以上のような特性が存在するとき材料表面に変形の不均一が生ずるならば、それはそのまま溶解の活性-不活性の差異となって現われ、腐食反応はより活性な局部に集中することになる。Fig. 9 (b)および(c)は SUS 27の $E=-0.44V$ 下の引張試験後の表面例である。(a)は42% $MgCl_2$ 145°C 溶液中での引張試験で見られたものであるが、(b)および(c)の前段階的な腐食痕と見なすことができる。すなわち高応力の作用で表面に生じた粗大なすべりステップは微小ピットが連続した形で活性溶解を受ける。次いで腐食溝が形成されるとその底部では優先的にすべりを生じやすく、したがって活性溶解は再び底部に集中し(b)のごとき鋭い腐食溝を生ずる。しかも、このような粗大すべり部以外の表面は不活性態のままか、あるいは、すみやかに再不動態化するために

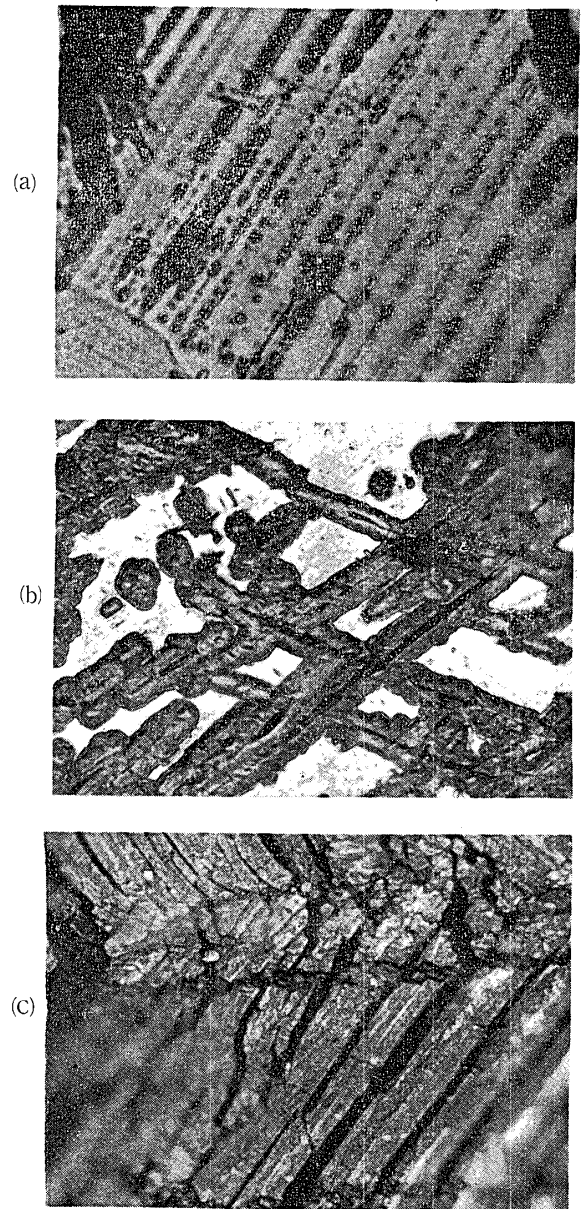


Fig. 9 Attack and crack along slip steps

(a) 42% $MgCl_2$, 145°C, without polarization
($\times 1600 \times 2/3$)

(b) and (c) 35% $MgCl_2$, 100°C, applied potential $E=-0.44V$ ($\times 640 \times 2/3$)

アノード反応の局所性が実現される結果となり、連続的なひずみ過程においてさえ(c)のごとくすべり線に沿う脆性割れの形態が進展する。不動態が安定であるか再不動態化がきわめて短時間で起きる場合⁶⁾(分極電位がきわめて卑なるとき)、あるいは全面溶解を生じて再不動態化が期待されない場合⁸⁾($E=-0.35V$ より貴電位域)にはいずれもすべりステップの連続的集中的溶解が起きがたく、したがって割れは生じにくいと考えられる。

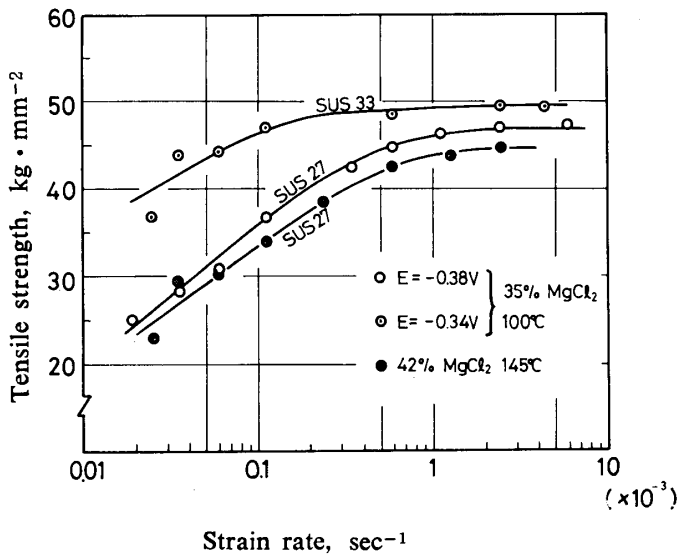


Fig. 10 Relation between tensile strength and strain rate under a polarized potential

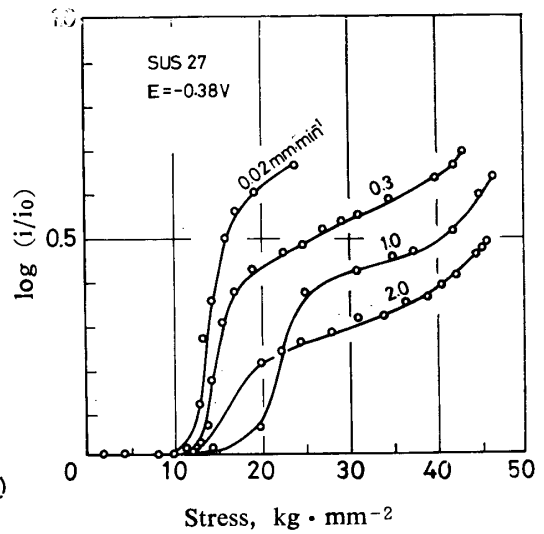


Fig. 11 $\log (i/i_0)$ vs Stress curves for SUS 27 at various tensile rates (35% $MgCl_2$, $100^\circ C$)

3.3 ひずみ速度の影響

Fig. 10は SUS 27および SUS 33について、それぞれ脆性割れを生ずるような分極電位下でひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) を種々変えて引張試験を行ない、引張強さ $\sim \dot{\epsilon}$ の関係を示したものである。 $\dot{\epsilon}$ が小さくなるにつれて引張強さは減少している。SUS 27は SUS 33にくらべてより高 $\dot{\epsilon}$ 側で強度劣化をきたし、しかもその低下は著しい。SUS 27について、42% $MgCl_2$ $145^\circ C$ の典型的な応力腐食割れ環境下での引張試験結果を併記したが、35% $MgCl_2$ $100^\circ C$ でもアノード分極 ($E = -0.38V$) すれば前者にほぼ匹敵する苛酷な環境となり、同様な応力腐食割れを生ずる。

Fig. 11および12は、両鋼種につき引張試験過程での溶解電流の変化を $\log (i/i_0)$ として応力に対して示したものである。これによると、SUS 27で $\sigma \approx 12 kg \cdot mm^{-2}$ 、SUS 33で $\sigma \approx 17 kg \cdot mm^{-2}$ 以下では変形速度の大小にかかわらず電流になんら変化なく、電極反応に及ぼす弾性ひずみの寄与は殆んど無いと言える。ところが、これら各々の降伏点に相当する応力以上に達すると電流は著しく増大し溶解が活発になるが、これは活性なすべりステップの発生に対応した現象であることがわかる。このような表面の活性化開始応力は、前報で求めた応力-破断寿命曲線の折点応力にそれぞれよく一致しており、折点上下で割れ核の形成過程が異なるものと考えたが、高応力の場合には、最初から表面に有効なすべりステップが、誘起されるため直ちに活性な局部溶解が進行して早期に応力腐食

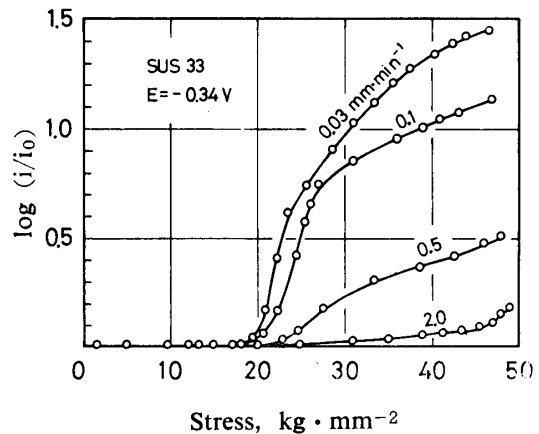


Fig. 12. $\log (i/i_0)$ vs stress curves for SUS 33 at various tensile rates (35% $MgCl_2$, $100^\circ C$)

割れ破断を招く。しかし弾性範囲内にあるような低い作用応力の場合には、孔食のごときなんらかの Stress raiser の発達を待たなければならないことが容易に考えられる。

また塑性域におけるアノード電流の増加は変形速度が遅いほど著しく、変形速度による依存性が認められる。表面になんらかの皮膜が存在する場合には、すべりステップ部での皮膜の破壊にもとづく活性溶解と、その補修による再不動態化が関与するから交換電流は、当然ひずみ速度あるいは、すべりステップの生成速度に依存することが考えられる。Hoar 等は沸騰 $MgCl_2$ 中で、18-8 ステンレス鋼線を高ひずみ速度で引張ったとき著しい大電流を観察したが、本実験の範囲ではそのような傾向は認められず、むしろ逆なひ

ずみ速度依存性が得られた。これは変形速度が大であると腐食速度がすべりステップの生成速度に十分追従しえないことを物語っている。

4. 結 言

前報にひきつづきオーステナイト系ステンレス鋼の SUS 27および SUS 33につき、高温塩化マグネシウム溶液中における応力腐食割れに関連していくつかの電気化学的実験を行ない、溶解挙動におよぼす応力ないしひずみおよびひずみ速度の影響について検討した。応力腐食割れを生ずる分極条件下にあっては、ひずみの有無によって活性、不活性の相反する特性を共有しており、局部腐食の進行に最も都合よい、溶解の活性化は表面における有効なすべりステップによってもたらされ、選択的腐食を受ける。応力腐食割れにつながるアノード径路はこのようなすべりステップの連続的形成によるものと考えられる。したがって応力～寿命

曲線に現われる折点は、すべりステップの生成いかんに直接的に関係するものである。

最後に実験に協力された当時の学生荒木重光、松根寿、山口裕二の各君に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) T. P. Hoar and J. C. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956)
- 2) H. W. Pickering and P. R. Swann: *Corrosion*, **19**, 373 (1963)
- 3) T. J. Smith and R. W. Staehle: *Corrosion*, **23**, 117 (1967)
- 4) 高野, 下平: *Trans. JIM*, **7**, 193 (1966)
- 5) H. L. Logan: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **48**, 99 (1952)
- 6) J. C. Scully: *Corros. Sci.*, **7**, 197 (1967)
- 7) 清水, 大崎: 山口大学工学部研究報告, **22**, 101 (1971)
- 8) 伊東, 吉野, 関口: 日本金属学会講演 (仙台) (1968)

(昭和47年4月23日受理)