

(討17)

ステンレス鋼の塑性変形とアノード活性

北海道大学工学部 柴田俊夫, 小林実, 竹山太郎

I 緒言

ステンレス鋼の応力腐食割れにおいては、割れ先端におけるアノード溶解反応の活性化、なすびに割れ側面における皮膜形成などによるアノード溶解抑制によって、アノード溶解の局所集中の条件が達成され、これが割れ進行の基本的条件となるものと考えられる。そこで応力腐食割れ過程を理解するためには、アノード溶解反応のひずみによる活性化の過程、なすびに皮膜形成による不活性化過程の解析が必要と考えられる。われわれはすでに急速変形法を用いることによって、新生面のアノード溶解活性と皮膜形成過程の両者が測定できることを示した。本報告においては、1 N H₂SO₄ 室温、中における、数種のステンレス鋼、なすびに純鉄、純ニッケルのアノード活性に及ぼす塑性変形の影響を、上述の急速変形法を用いて解析した結果について報告する。

II 方法

実験装置²⁾ならびに解析手法¹⁾についてはすでに報告したので、ここでは簡単に急速変形法の特長と、実験手順の要点について述べる。図1は不働態電位域の定電位に保たれたステンレス鋼線状電極に、スプリングによって急速に変形を与えた際の伸びとアノード電流の時間的変化を示したものの一例である。図から明らかたようにアノード電流は伸びの増加とともに増加し、変形が停止されると急速に減衰する。アノード電流の増加は図1下図に示したように、塑性変形中に生じたすべりステップによって不働態皮膜が破壊され、皮膜のない下地面が露出したことによって生ずるものと考えられる。そして変形停止後は皮膜形成が進行し、アノード電流が減衰すると考えられる。

変形中においては上述の新生面の生成と同時に皮膜の形成も進行する。そこで、上述の両者の反応を考慮することによって、変形中のひずみに伴うアノード電流の増加(ΔI)は、

$$\Delta I = i^* r_g \Delta S / (m+1) \quad (1)$$

によって与えられる。(式の誘導は他に述べたので省略する)。ここでmは変形停止後のアノード電流の減衰から求めた、活性面の時間的変化の式 $i^* = S_0 t^{-m}$ における定数である。rはすべり系に依存する幾何学因子、rはその活性因子である。一般にrはひずみ量と、ひずみ速度の函数であるが、微小変形を加えたときには、これを一定とみなすことができ

$$r = (\partial \Delta I / \partial \Delta S) r_g = i^* r_g / (m+1) \quad (2)$$

によって、そのときのアノード電流密度が得られる。ここでΔSはひかひの微小表面積増加(= S₀Δl/S₀)であり、i^{*}は真のアノード電流密度である。(2)式はある程度におけるアノード活性を与える式であり、これを用いて、以下に述べるようにアノード活性のひずみ量、ひずみ速度依存性を検討することができる。

III 結果と考察

り304ステンレス鋼のアノード活性のひずみ量、ひずみ速度依存

図2にアノード電流変化、なすびにひずみ量の変化を模式的に示した。1 N H₂SO₄ 室温、中においてアノード還元後、不働態域の

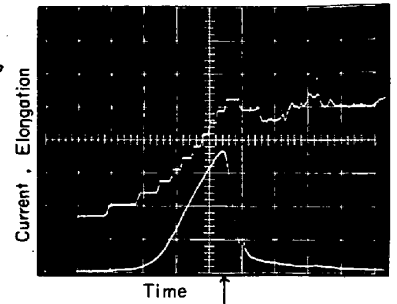


図1 急速変形による電流変化

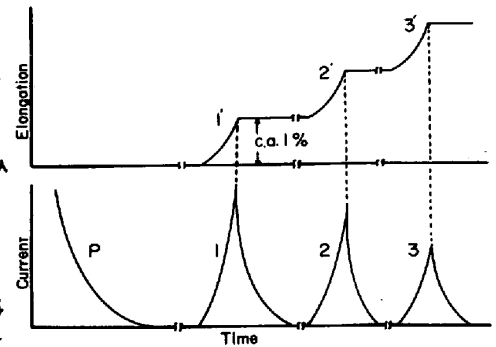


図2 実験操作

定電位(こごは以下すべての実験において0.5V(vs.SCE))に鋼電位を固定すると不働態皮膜の形成に伴って、Pに示すようにアノード電流は減衰する。電流が減衰した1時間後、約1%の急速変形を加えると、再び図1に示したようにひずみ増加に対応してアノード電流増加(ΔI)が観測される。最初のひずみ(1)を加えた後10分たったら、ふたたび才2回目のひずみ(2)を加えると、 ΔI は同様に増加する。1%の試料についても同様の実験を約10回、全ひずみ量にして10%程度変形し、それぞれの ΔI 変化を測定した。304ステンレス鋼の場合には、ひずみ速度が一定にもかかわらず、全ひずみ量の増加とともに観測される ΔI は低下することが認められた。他のひずみ速度についても全く同様な傾向が認められた。

図3は304SSについて、ひずみ量から換算したみかけの微小面積増加(ΔS)に対して、 ΔI の増加をプロットしたものである。どの場合にも ΔI と ΔS の間にはほぼ直線関係が認められ、1%程度の微小ひずみにおいては(2)式が成立していることがわかる。すなわち図3における直線の傾斜は(2)式によって与えられるそのひずみ速度、そのひずみ量におけるアノード活性を与える。図4に種々のひずみ速度において得られたアノード活性のひずみ依存性を示した。アノード活性はひずみ量の増大とともに減少し、ひずみ速度の増大とともに増加する。図5にはアノード活性の5%ひずみにおけるひずみ速度依存性を示した。アノード活性とひずみ速度($\dot{\epsilon}$)の間には、

$$\log i = k \log \dot{\epsilon} + c \quad (3)$$

図4アノード活性の $\epsilon, \dot{\epsilon}$ 依存性 図3 ΔI と ΔS の関係

なる関係が認められる。(3)式のひずみ速度依存性は、(a)異位増殖ならびにすべりステップ形成のひずみ速度依存性、(b)断割変形に基づく表面温度上昇、(c)アノード溶解電流の溶液内拡散に対する流速の影響、等の因子から説明できると考えられるが、現在のところいづれが支配的因子であるか明確ではない。

2) 鋼種の影響

2.1 ニッケルの影響

図6は表1に示した、Fe, Ni, ステンレス鋼についてのアノード活性のひずみ量、ひずみ速度依存性を示したものである。図にみよ、図5アノード活性の $\dot{\epsilon}$ 依存性
あるように、bccであるFeは応力-ひずみ曲線と類似した活性の変化を示す。図4に示した304と、図6のNTK330、および後に示した図のJ4は類似の挙動、すなわちひずみ量とともにアノード活性の低下する挙動を示す。Inconel 600とNiは、ひずみ速度には依存するが、ひずみ量には依存しないアノード活性を示す。

図7はひずみ速度一定($=9.5 \text{ sec}^{-1}$)におけるアノード活性のひずみ量依存性を示したものであり、上述の特徴が明確に示されている。

表1 使用鋼種の組成

	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	others
Fe	99.92	0.021	0.038	0.02	0.015	0.015	-	0.04	Co: 0.04 N: 0.017
304	69.54	18.70	9.79	0.06	0.34	1.45	0.019	0.022	Cu: 0.08
J4	66.33	17.80	13.25	0.07	0.58	1.45	0.013	-	Mo: 0.01
NTK 330	47.39	15.53	34.70	0.12	0.50	1.84	0.016	0.012	-
Inconel 600	7.68	15.22	76.41	0.032	0.17	0.18	-	-	Ti: 2.2 Al: 0.5 B: 0.005
Ni	0.13	-	99.42	<0.001	<0.001	<0.001	-	0.015	Cu: 0.09

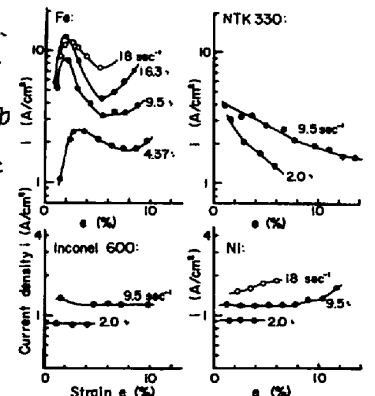
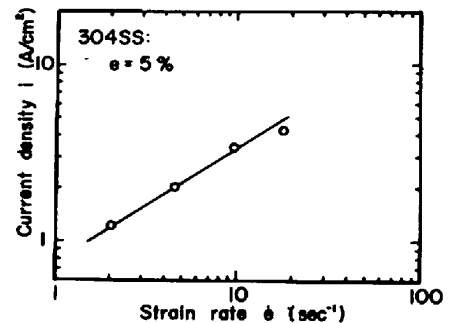
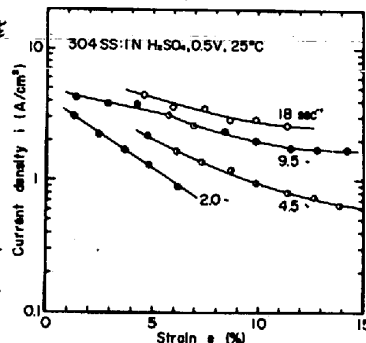
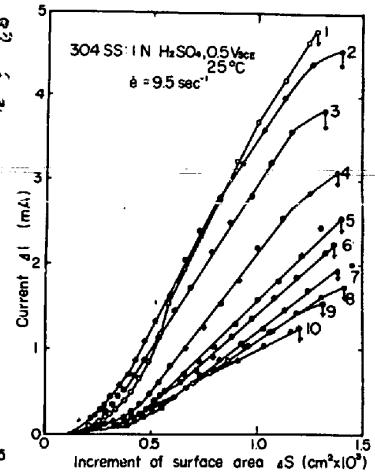
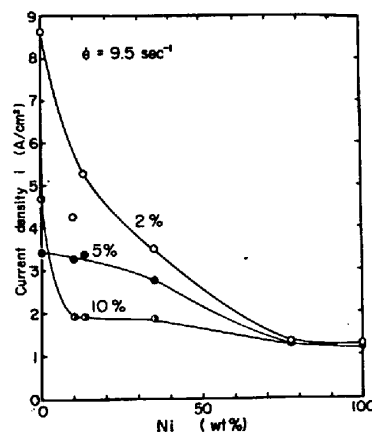
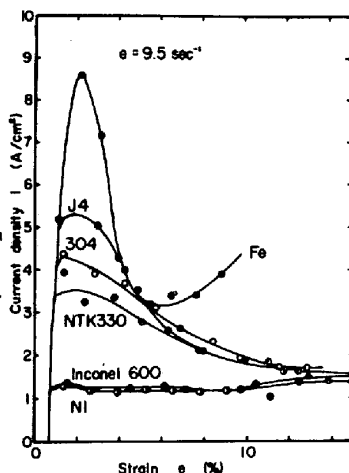


図6 Fe, Ni, ステンレス鋼のアノード活性の $\epsilon, \dot{\epsilon}$ 依存性

図7はまた銅種によるアノード活性の差が、変形初期に大きく、変形量が増くほど小さくなることを示している。これを図8に示した。すなわち2%ひずみにおいては、Ni量の減少とともに活性は減少し、10%ひずみでは活性はNi量にほとんど依存しない。2%ひずみにおけるアノード活性のNi量依存性は、活性態溶解におけるNi量依存性と類似の傾向にある。この事実はここで得られるアノード活性がひずみの小さなときにのみ皮膜のない場合の活性に比例することを示している。



高ひずみ量では表面構造因子(12)式における図7ひずみ速度一定における)の影響が大きくなり、組成の影響(12)式における(12)は不明確となる。

図8 アノード活性のNi量依存性

2.2 モリブデンの影響

応力腐食割れにおいては、Niのような主要成分として割れ感受性に寄与する成分の他に、微量成分として大きく感受性を変える成分がある。これらの成分のうちMoについて検討した結果について述べる。図9に、表2に示したMo量を変えたステンレス鋼についてのアノード活性のひずみ量、ひずみ速度依存性をまとめて示した。ひずみの鋼においてもひずみ量の増加、ならびにひずみ速度の減少に伴ってアノード活性は低下している。図10はひずみ量5%におけるアノード活性のひずみ速度依存性を示した。ひずみの鋼種についても、図5と同じく(13)式が成立つ。またどのひずみ速度においても、アノード活性はMo量の増加とともに低下する。図11はひずみ速度を一定($\dot{\epsilon} = 7.8 \text{ sec}^{-1}$)としたときの、アノード活性のひずみ量依存性である。アノード活性はひずみ量とともに低下するが、図7と同じく鋼種間の差は、低ひずみ量で大きい。この傾向は図12においてより明瞭に認められる。

表2から明らかなように、Moの含量は主要成分であるが、Ni, Crにくらべてはるかに少量である。したがってもしも化学成分のみがアノード活性に影響を与えたとすると、Mo含量によれば活性は

表2 含Moステンレス鋼の組成

	C	S	Mn	P	Ni	Cr	Mo
J4	0.07	0.58	1.45	0.013	13.25	17.80	0.01
PM1	0.06	0.86	1.47	0.012	13.23	16.39	0.65
PM2	0.07	0.75	1.45	0.012	13.48	16.34	1.35
PM3	0.07	0.73	1.47	0.011	13.44	16.40	2.81

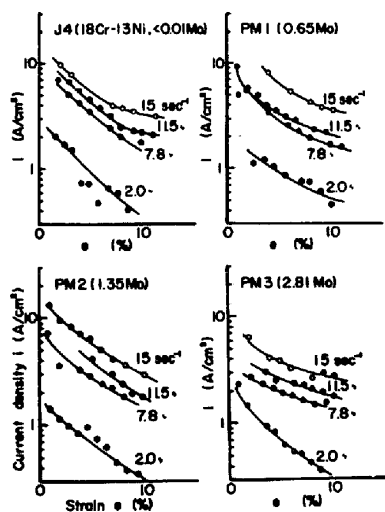


図9 含Mo鋼のアノード活性

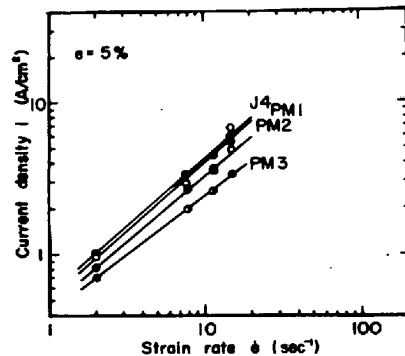


図10 アノード活性のε̇依存性

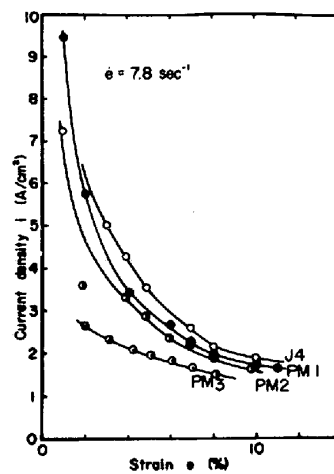


図11 含Mo鋼のアノード活性におよぼすεの影響

ほとんど影響を受けないものと考えられる。しかしながら図12に示したように、Moの添加によってアノード活性が大きく変化する事実は、アノード活性における表面構造因子(γ_s)に、Moが影響を与えていることを示すものと考えられる。

3) 表面構造とアノード活性

すでに指摘したように、³⁾ 塑性変形によるアノード活性の増大に対しては、すべりステップの形態が大きな影響を与えるものと考えられる。すなわち図13に示したように、段層の形成を繰り返す表面にすべりステップが生ずる場合、fineなすべりに対してより粗いすべりにおいて、有効露出表面積が大となるため、後者において測定されるみかけ表面積に於いてのアノード活性は大きくなり得る。

304鋼について、図4に示した種々のひずみ速度で約10%変形した後の表面を、走査電顕を用いて観察し、すべりステップ間隔の測定を試みた。試料鋼線の引張り方向と約45°のすべりステップについてのみ5~10視野を送り、倍率 2×10^4 倍で撮映した。測定された平均のステップ間隔を、図14にひずみ速度に対して示した。図にみられるようにひずみ速度が大きい程、ステップ間隔が大きくなる傾向が認められた。そのときのステップ間隔とアノード活性との関係を見ても、図15に示したように d の大きくなるほど i が大きくなる傾向にあることが認められる。この事実は図13のモデルも支持するものであり、すべり帯の構造がアノード活性を支配していることを示している。しかしながらこのモデルのみでは、(3)式のアノード活性のひずみ速度依存性を定量的に説明することはできず、さらに詳細な検討を要する。

IV 結言

これまで塑性変形はアノード活性を増大させるものと考えられてきた。しかしながら上に述べた実験事実はひずみ量、ひずみ速度に依存して活性化するを示している。また当然のことながらその依存性は金属種によって異なっている。塑性変形に伴う顕著な活性化はbccのFeにおいて認められ、fccのNiにおいてはひずみ量にほとんど依存しない活性を示す。ステンレス鋼はひずみ量とともに活性を低下することが明らかとなった。

したがってステンレス鋼の応力腐食割壊機構を考える場合には、上述の塑性変形の増大に伴う不活性化の因子も考慮に入れる必要がある。

金川鋼試料を提供して下さった住友金属小笠原博士に感謝いたします。

文献：1) 柴田, 竹山: 日本金属学会春期講演概要(1974), 109, 2) 柴田, 竹山: 日本金属学会誌, 32, 124 (1974), 3) T. Shibata, R.W. Staehle: Proc. 5th Int. Congr. Metallic Corrosion, in press

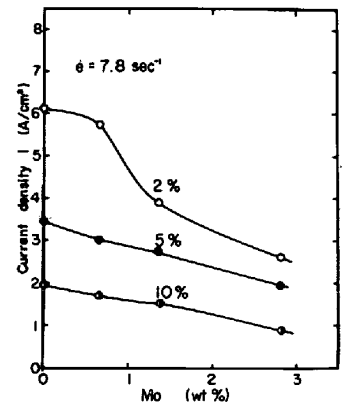


図12 アノード活性に対するMoの影響

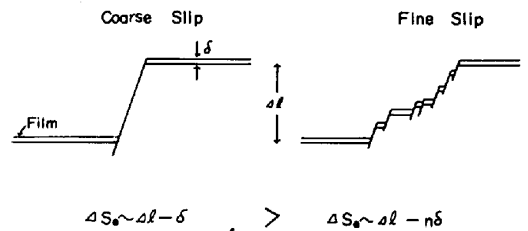


図13 すべりステップの形態と露出有効表面積の関係

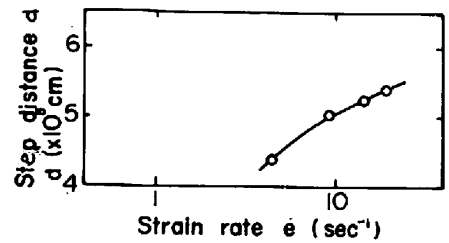


図14 ステップ間隔の $\dot{\epsilon}$ 依存性

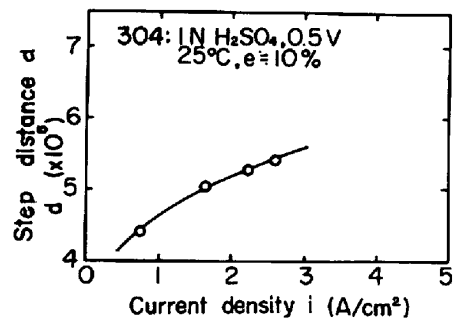


図15 アノード活性とステップ間隔の関係