

ステンレス鋼のアノード分極特性 における作用応力の影響と孔食

岩永弘之・沖 猛雄

Effect of Applied Stress on Anodic Polarization Behavior and Pitting Corrosion of Stainless Steel

Hiroyuki IWANAGA and Takeo OKI*

The corrosion behavior of metal is closely related with its polarization behavior in a corrosive solution. Stainless steel was adopted as the testing material in this experiment and the anodic polarization curves were measured under various constant loads applied on the specimen in 3% NaCl solution. The results obtained are as follows.

- (1) The pitting initiation potential of SUS 430 was less-noble than SUS 316 and the pitting initiation potential shifted toward the less-noble side with increasing applied stress.
- (2) The passivity maintaining current increased with increasing applied stress.

The pits in SUS 430 grew to deep pits and concentrated on the specified area of specimen surface. On the other hand the pits depth in SUS 316 was shallow and were dispersed over the specimen surface.

1. 緒言

金属の腐食においては電気化学的概念¹⁾が重要な部分を占めており、腐食挙動の解明には腐食性水溶液中での分極挙動と密接な関係がある。そして種々な条件下において供試材の分極挙動を調べることが重要である。特に孔食^{2)~7)}、応力腐食割れ⁸⁾の研究などへの利用にも興味を持たれている。しかしステンレス鋼において引張荷重が作用している状態にある試験片のアノード分極曲線の挙動を報告した研究^{9)~12)}は極めて少ない。そこで本研究においては代表的なステンレス鋼であるオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316) とフェライト系ステンレス鋼 (SUS430) を用い、3% NaCl 水溶液の腐食性水溶液中で試験片を引張負荷状態に置き、アノード分極曲線を測定した。そしてそれから判明する特性域、すなわち完全不働態域、不完全不働態域、孔食域、水素発生域の変化を比較検討することを目的とした。併せて同じ中性水溶液であるが孔食の発生を示さない3% Na₂SO₄水溶液でも同様の実験を行い、3% NaCl 水溶液の場合と比較した。

2. 供試材および実験方法

供試材としては一般に市販されている代表的なオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316) とフェライト系ステン

レス鋼 (SUS430) の2種類を用いて実験を行った。それぞれの化学成分および機械的性質を Table. I, および II に示す。予備実験として、本実験を行う際に必要な規制電位の目安を知るため供試材を合成樹脂中に埋め込み、1 cm×1 cm の表面積を露出させた試験片を用いて静的なアノード分極曲線を求めた。試験片の前処理として、SUS316は1050℃で溶体化処理、SUS430は850℃で焼なましを施した。試験片はエメリー紙2000番まで研磨した後、さらにバフ研磨を施し、実験に供した。腐食性水溶液として予備実験においては窒素ガスで十分に脱気された3% NaCl 水溶液を用いた。pHは6.8、液温は25℃±3℃であった。対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用い、定電位法により実験を行った。最初に陰極処理を10分間行った後、1 V/60分の走査速度で分極曲線を求めた。得られたアノード分極曲線からは水素発生、完全不働態、不完全不働態、孔食発生の各特性域の電位が判明した。よって動的なアノード分極曲線を求める実験に当たり、SUS316に関しては-1.4V から+0.4V、SUS430においては-1.5V から+0.3V を走査範囲とした。また本実験の目的は種々な引張応力が作用している試験片のアノード分極挙動を調べることにある。そこで供試材の正確な応力-ひずみ曲線を求め、弾性域から塑性域までの応力値を選び、実験を行った。設定した応力は SUS316では10kg/mm²、20kg/mm² (弾性域)、

* 名古屋大学金属工学科

Table I. Chemical composition.(wt.%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SUS 316	>0.08	>1.00	>2.00	>0.040	>0.030	16.00~18.00	10.00~14.00	2.00~3.00
SUS 430	>0.12	>0.75	>1.00	>0.040	>0.030	16.00~18.00	>0.60	

Table II. Mechanical properties of specimens.

Material	Yield strength (Kg/mm ²)	Tensile strength (Kg/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (Hv)
SUS316	32.0	64.4	66.9	183
SUS430	32.0	48.4	24.6	169

32kg/mm², (降伏点), 44kg/mm², 52kg/mm², 58kg/mm², (塑性域)の6種類, SUS430においては10kg/mm², 20kg/mm², (弾性域), 32kg/mm², (降伏点), 40kg/mm², 44kg/mm², (塑性域)の5種類である。この動的なアノード分極曲線を求めるため Fig. 1 に示す形状寸法の引

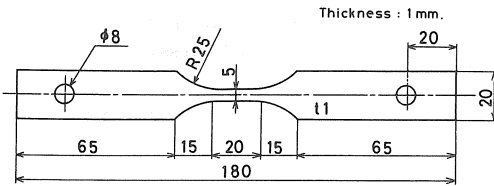


Fig. 1. Dimension of the specimen.

張り用試験片を作製し, 試験片中央の平行部をエメリー紙2000番まで研磨し, さらに面の均一さを確保するため綿密にバフ研磨を施した。そして仕上げ面に約1 cm²の表面積のみを残し, 他の部分は延性のある合成樹脂皮膜で被覆保護した。でき上がった試験片をクリーブ試験機に取りつけたガラス製セル中にセットし, 定電位装置により電位を与え, 電流を記録した。実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。腐食性水溶液は3%と5%のNaCl水溶液を, 比較のため3% Na₂SO₄水溶液の中性水溶液を用いた。水溶液は窒素ガスで充分に脱気した。pHは6.8で実験は液温が25°C±3°Cの状態で行った。その他の条件および実験方法は静的なアノード分極曲線測定の場合と

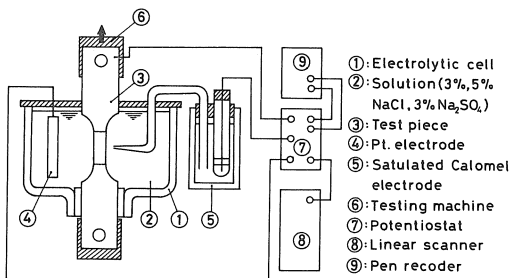


Fig. 2. Experimental apparatus.

同様である。

3. 実験結果および考察

アノード分極曲線には水素発生域から不働態域, 孔食域と現象を異にする領域が存在する。ところが試験片に引張応力が作用している状態で求められるアノード分極曲線はその特性域の性質を多少異にする。以下個々に考察する。

3-1. 孔食発生域

SUS316, SUS430両供試材の測定結果を作用応力により比較して Fig. 3, 4 に示す。このアノード分極曲線の結果から両供試材とも無応力の場合に比べ弾性域, 降伏点, 塑性域の引張応力がそれぞれ作用している場合には孔食開始電位が卑な方向に移行していることがわかる。また無応力の場合と比較して弾性域内の応力が作用しているときには孔食開始電位の変化はわずかである。すなわち SUS316における無応力下での孔食開始電位は約+0.20V, (vs, S. C. E) であり, SUS430では約0.00V (vs, S. C. E) であったが, 20kg/mm², (弾性域)の応力が作

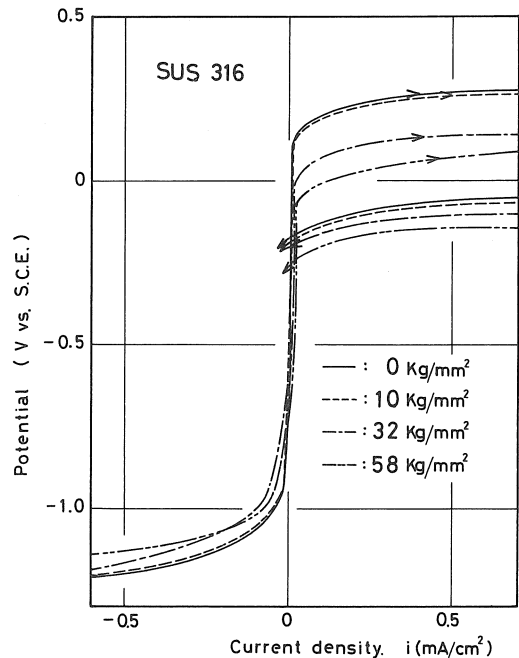


Fig. 3. Anodic polarization curves in 3% NaCl solution.

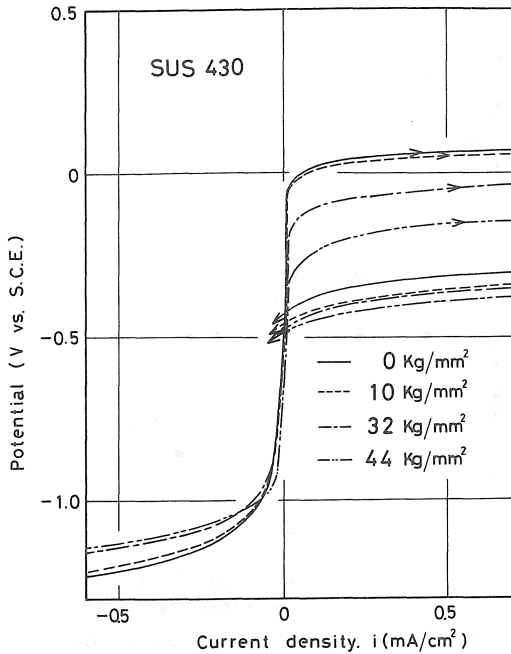


Fig. 4. Anodic polarization curves in 3% NaCl solution.

用すると、SUS316は+0.188V、SUS430では-0.007Vとわずかに変化している。しかし両供試材とも降伏応力32kg/mm²が作用すると孔食開始電位は著しく卑な方向に変化し始めた。そして塑性域の応力が試験片に作用するとSUS316においては-0.0058V、SUS430においては-0.30V近くまで孔食開始電位が卑な方向に移行し続けた。この現象は孔食開始電位を作用応力によってまとめたFig. 5より、より明白に見ることができる。これから弾性域内での負荷による孔食開始電位の変化は塑性域内に比して小さく、塑性域内ではその変化の割合が大きいことを示している。この原因として試験片表面に形成される不動態皮膜の挙動が考えられる。すなわち形成される不動態皮膜は延性に乏しいため試験片に作用している引張応力が降伏域内でも破壊するし、また降伏点以上の大きな応力が作用すると金属の伸びに追従できず、皮膜にき裂を生じ、新生面の露出が起る。そして破壊された皮膜が速やかに再生補修されるときはよいが、補修されないときにはその部分が、または応力を著しく受けた部分が塩素イオンの吸着を受けやすくなって孔食発生を早めるに至ったものと考えられる。さらに試験片に作用する引張応力の増加に伴い、降伏点を境にして試験片表面には、すべり、転位等の欠陥が生ずるようになる。加えて試験片の変形により、数多くの活性面が露出し、形成された不動態皮膜の破壊に伴う再生補修が追いつかなく、遅れるため、塩素イオンの吸着が起りやすくなって

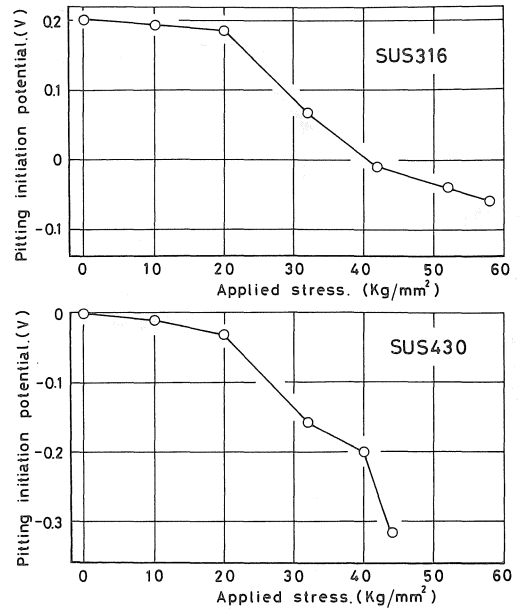


Fig. 5. Effect of applied stress on the pitting initiation potential in 3% NaCl solution.

孔食発生をさらに早める原因になるとも考える。SUS430はSUS316に比して孔食開始電位が低い。このことは形成される不動態皮膜が不安定であることを示していると思われる。これはSUS430がSUS316と比べて材質的に軟らかく、変形しやすいため、同程度の作用応力下においてもSUS316より卑な電位で孔食を発生する傾向にあることから推定する。したがって両供試材とも無応力の場合には完全不動態皮膜が存在し、腐食性環境に対して安全と見なされている電位領域が降伏点以上の応力を受けると孔食発生域に移行し、特に、応力が存在する状態においては孔食からの応力集中により破壊を招く危険性をもつ電位領域に入ることを示している。そしてこの傾向はSUS430の方がSUS316に比して強いと言える。SUS316、SUS430の各作用応力下における分極曲線、Fig. 3、4において分極測定時の電位をリターンさせることによって求められる再不動態化電位の作用応力による変化はわずかである。

つぎに比較のため同じ中性水溶液であり、孔食の発生を示さない3% Na₂SO₄水溶液中で種々な引張応力が作用している状態にある試験片から求められたアノード分極曲線の測定結果をFig. 6、7に、また作用応力によって3% NaCl水溶液中と対比させ、まとめた結果をFig. 8に示す。3% Na₂SO₄水溶液では3% NaCl水溶液の場合とは異り、孔食は発生せず、酸素発生とかCrの溶解などの全面的腐食の形態を取る。そしてこの形態に引張

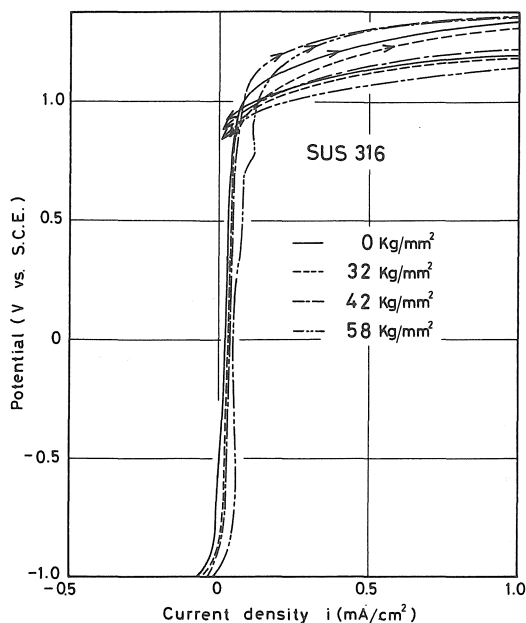


Fig. 6. Anodic polarization curves in 3% Na_2SO_4 solution.

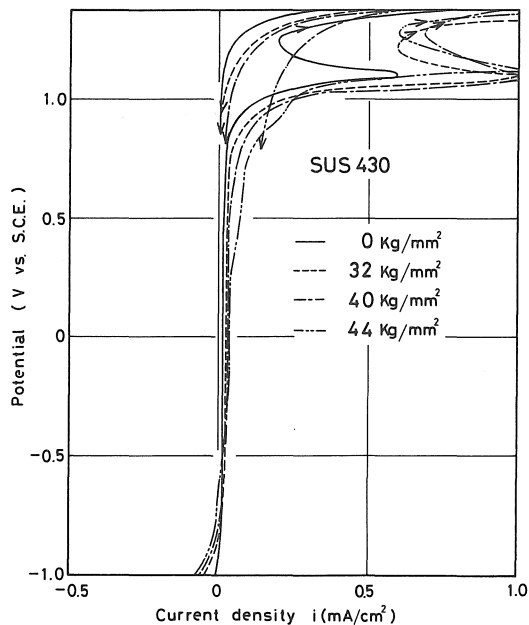


Fig. 7. Anodic polarization curves in 3% Na_2SO_4 solution.

応力は影響を与えていないことがわかる。したがって塩素イオンの存在が孔食発生に寄与している。また分極曲線測定時の電位をリターンさせることによって求まるヒステリシスも 3% NaCl 水溶液では存在するが、3%

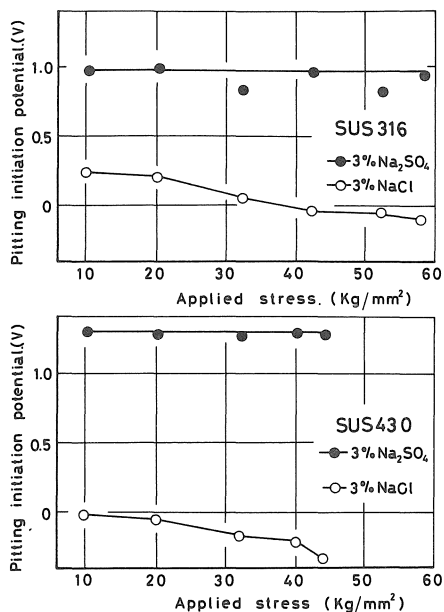


Fig. 8. Comparison of the effect of applied stress on the pitting potential in 3% NaCl solution with the polarization curves in 3% Na_2SO_4 solution.

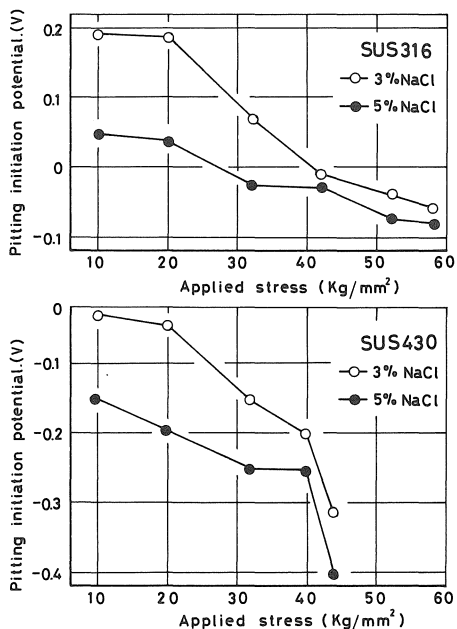


Fig. 9. Effect of applied stress and NaCl concentration on the pitting initiation potential.

Na_2SO_4 水溶液では存在しないという特徴ある差異が生ずる。この現象の原因として、3% Na_2SO_4 水溶液中においても形成された不動態皮膜の機械的破壊は作用応力の増加に伴い起るが、不動態皮膜の速やかな再生補修が行

われるため、Crの溶解電位および全面溶解に至る酸素発生電位には変化を与えないものとする。しかし不動態保持電流には若干の増加が見られ、作用応力が影響しているようである。つぎに孔食開始電位の溶液濃度に対する変化をFig. 9に示す。5% NaCl水溶液の方が3% NaCl水溶液に比べ、より卑な電位で孔食を起すことが示され、また作用応力の影響も3%水溶液のときと同様な傾向で卑な電位方向に移行していることから同程度と見ることができる。したがって塩素イオン濃度の高い5% NaCl水溶液の方が吸着塩素イオンが多いため、新生面、欠陥部、活性面等との結び付きも強まり、孔食開始電位をより卑なものにしたと思われる。

3-2. 不動態域

不動態領域では金属表面に酸化物状および水酸化物状の不動態皮膜¹¹⁾¹²⁾が被覆し、金属表面と腐食性環境との接触を遮断し、金属の腐食を抑える働きがあるといわれている。Fig.10はこの不動態域における不動態保持電流の

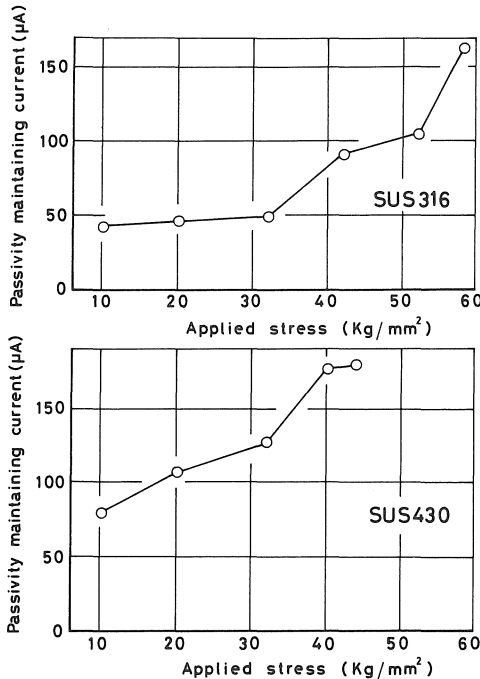


Fig. 10. Change of passivity maintaining current due to the applied stress.

作用応力による変化を示したものである。グラフより無応力下においても SUS430の方が SUS316より不動態保持電流が大きいことから SUS430の不動態皮膜の安定度が SUS316と比較して小さいことを示しているものと思われる。試験片に作用する引張応力の増加に伴い不動態保持電流も次第に増加する傾向にある。そして両供試材とも降伏点応力、32kg/mm²を境にして塑性域にかけて

不動態保持電流は急増している。この現象として、不動態皮膜は延性に乏しいため作用応力が弾性域内でも試片のわずかな伸びによって、若干破壊する。そしてその補修のため不動態保持電流は少し増加する。しかし、降伏点から塑性域へかけての作用応力下では試片の変形は大きく、それに伴う伸びにより不動態皮膜も強く破壊するし、速やかに再生補修されるものの化学的には不安定な不動態皮膜が存在しているから生ずるものとする。またこの皮膜を保持するための不動態保持電流値は図のように非常に大きく、塑性域でも応力が大きいほど電流値は大きい。したがって不動態保持電流の増加は本来の不動態保持電流に皮膜の補修電流が加わったことによるという考えもできる。また試験片が降伏点以上の引張応力を受けると変形に伴い複雑な新生面ができ上り、界面の凹凸により表面積を増すことになって、この結果をもたらした一因でもあろう。よって試験片表面に形成された不動態皮膜を保持する電流は無応力の場合より高い値を取ることになると考える。試験片に作用する引張応力の増加に伴う不動態保持電流の増加は SUS316の方が SUS430に比して小さい、これは SUS430の機械的性質が軟く、変形による伸びが大きいため、不動態皮膜の破壊がよく起るからといえよう。SUS430において形成される不動態皮膜は SUS316のものと比較して不安定なことは孔食開始電位より現象的にいえるが、これにも両供試材の材質的な相違、組織的な相違が関与し、特に SUS430は低応力の影響を受けやすいことと相混り合って不動態領域および不動態保持電流、さらに不動態皮膜の安定性に変化を与えているものとする。水素発生域は孔食発生域や不動態域のような作用応力による変化を顕著に見ることができなかった。しかし大きな水素発生域においては作用応力の影響がわずかながら現われているようで正確な測定が必要である。

3-3. 試験片表面の粗さと孔食深さ

両供試材において、それぞれ所定の孔食発生電位まで分極曲線を測定した後、電位をリターンさせ、試験片表面を観察すると種々な作用応力による変形に伴う面の状態、発生した孔食の深さ等を把握することができる。Fig. 11に試験片表面の粗さおよび孔食深さと作用応力との関係を示す。この粗さ測定は明らかにビットとわかる点を除いて行った。大気中で種々な引張応力を作用させた後の試験片表面の粗さ変化と3% NaCl水溶液中において同じ応力下で所定の電位まで実験した後の試験片表面の粗さ変化との間にはあまり差異はない。試験片にバフ研磨を施した時点における粗さは約0.20µmであり、低応力下での粗さ変化は小さく、作用応力の増加に伴い、特に降伏点を境にして塑性域に入ると急に粗くなってお

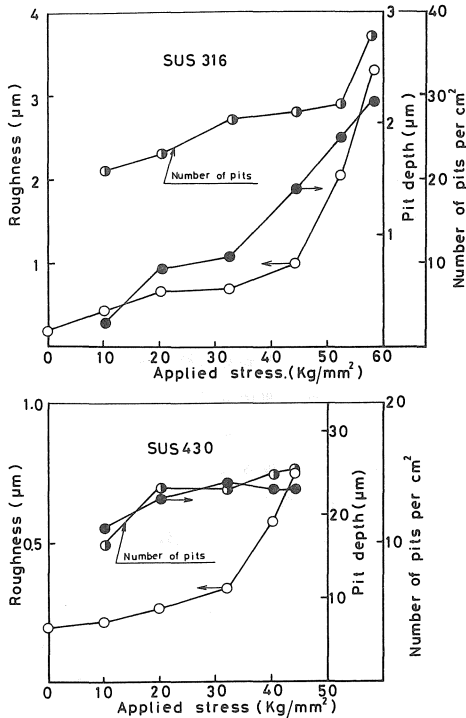


Fig.11. Change of roughness on specimen surface, pit depth and number of pits due to the applied stress.

り、材質的に強い SUS316 に著しいものがある。これは作用応力の増加に伴う変形により伸び、面の状態が変化し、新生面ができたことを示している。しかし明らかにピットである点は除いたが、小さなピットはこの粗さの中に含まれていることも考えられる。SUS316 と SUS430 の表面粗さに相違が生じたことは材質的なもの他に、孔食発生仕方、発生数の違いを上げることができる。すなわち粗さ測定からわかる孔食深さは SUS316 において 10 kg/mm² の弾性域の応力が作用している状態で 0.22 µm、58 kg/mm² の塑性応力が作用している状態で 2.20 µm である。そして孔食分布の状態は測定結果から測定範囲内でも発生した孔食の数が SUS430 に比して数多いため試験片全体に分散していると考えられる。これと比較して SUS430 における孔食深さは 10 kg/mm² の弾性域応力が作用している状態で 18.5 µm と SUS316 に比して 100 倍近い深さの孔食が形成されたことを、また 44 kg/mm² の塑性応力が作用している状態においても、22.3 µm と 10 倍近い深さの孔食が形成されたことを示している。さらに形成された孔食も測定範囲内における数が少ないことから集中しているものと思われる。また SUS316 においては試験片に作用する応力の増加により孔食深さは浅いが作用応力とともに深く成長する傾向を示す。しかし SUS430 においては作用応力の変化には関係なく、ほぼ

一定の深さの孔食に成長しているようである。

4. 結論

腐食挙動の解明には腐食性水溶液中での分極挙動と密接な関係がある。特に孔食、応力腐食割れの研究などへの利用にも興味を持たれている。本実験はステンレス鋼を供試材として採用し、3% NaCl 水溶液中で種々な定荷重を試験片に作用させた状態でアノード分極曲線を測定し、孔食開始電位、不動態および不動態保持電流、さらに試片表面の粗さ変化、孔食発生状況の変化を考察目的として結果を検討した。

結果をまとめると次のようになる。

- (1) SUS430の方がSUS316よりも卑な電位で孔食発生を起こす。そして両供試材とも作用応力の増加に伴い孔食開始電位は卑な方向に移行する。すなわち、無応力の場合に孔食開始電位はSUS316において約+0.20V、SUS430で約0.00Vであるのが降伏点応力が作用するのを境にして卑な方向に著しく移行し始め、塑性域の作用応力においてはSUS316で-0.0058Vに、SUS430で-0.30Vまで孔食開始電位が卑な方向に移行し続けている。
- (2) SUS430はSUS316に比して孔食開始電位が低い。また形成される不動態皮膜が不安定であると同時に材質的な相違から同程度の作用応力下においても卑な電位で孔食を発生する。両供試材とも無応力の場合に腐食性環境に対して安全と見なされている電位領域が作用応力の増加に伴い孔食発生電位になり、作用応力の増加によっては危険な領域になることを示している。
- (3) 同じ中性水溶液である3% Na₂SO₄水溶液では3% NaCl水溶液の場合と異なり孔食は発生せず、酸素発生等の全面溶解の形態を取り、作用応力の影響は受けていない。塩素イオンの存在が孔食発生に寄与していることを示している。さらに電位をリターンさせることによって求められるヒステリシスも3% NaCl水溶液では存在するが、3% Na₂SO₄水溶液では存在しない。
- (4) NaCl水溶液において濃度の高い方が孔食開始電位はより卑になる。作用応力の影響は3% NaCl水溶液の場合と大差なく同様の傾向を示す。
- (5) 不動態保持電流は孔食開始電位と同様に作用応力の影響を受けており、降伏点応力を境にして急増している。この現象からSUS316とSUS430において形成される不動態皮膜の性質の違いを知ることができ、さらに皮膜の破壊に伴う再生補修の程度を推定することができる。したがってSUS430において形成される不動態皮膜はSUS316に比して不安定なものである。
- (6) 所定の電位まで測定した後の試験片表面の粗さ変化

から両供試材の孔食発生の仕方の相違を知ることができる。すなわち 10kg/mm^2 の弾性域応力が作用しているとき、孔食深さはSUS316で $0.22\mu\text{m}$ 、SUS430で $18.5\mu\text{m}$ 、塑性域の応力が作用している状態でSUS316は $2.20\mu\text{m}$ 、SUS430で $22.3\mu\text{m}$ とSUS430において発生する孔食は深く成長している。反面、発生した孔食の数はSUS316が数多く、SUS430は数少ない。したがってSUS316において発生した孔食は浅く、試片全体に分散しているものと、SUS430においては深い孔食が集中して発生するものと考えられる。

参考文献

- 1) 沖 猛雄：表面, 13, 623, (1975)
- 2) 辻川茂男, 久松敬弘：日本金属学会誌, 41, 823, (1977)
- 3) 辻川茂男, 久松敬弘：日本金属学会誌, 41, 829, (1977)
- 4) 辻川茂男, 久松敬弘：日本金属学会誌, 42, 863, (1978)
- 5) T, P, Hoar and J, G. Hines : J, Iron steel Inst, 182, 124, (1956)
- 6) 下平三郎：日本金属学会誌, 30, 782, (1974)
- 7) 大谷南海男：“金属の塑性と腐食反応”p.64, (1972), 産業図書
- 8) 浅輪光男：日本金属学会誌, 44, 955, (1980)
- 9) S, V, Haute and Brabers, : Werkstoffe und Korrosion 25, 663, (1974)
- 10) Horvath and Uhlig, : J, Electrochem, Soc., 115, 791, (1968)
- 11) 桑野三郎, 安間 守, 沖 猛雄：材料, 29, 406, (1980)
- 12) 大谷南海男：“金属の塑性と腐食反応”p.77, (1972), 産業図書
- 13) 大谷南海男, 日本金属学会会報, 18, 547, (1979)
(受理 昭和57年1月16日)