マルエージング鋼についての電気化学的測定と応力腐食割れの関係*

J. A. S. Green** & E. G. Haney**

緒 言

さきに厚さ 0.002 in の超高張力鋼薄板を用いて定荷重下で試験した応力腐食割れ研究の結果、溶液の pH が割れ機構に対して重要性を有することが示された¹⁾。高 pH の液中では表面皮膜が形成されるが、割れ時間と pH の関係を求めたところ、不動態化が起こるよりもや低い pH の液のとき割れ時間が著しく低下した。この最小値は試験した 3 種の鋼、すなわち H-11, 4340 および 18 Ni マルエージング鋼に対して認められた。18 Ni マルエージング鋼では、降伏強さの 12~75% に等しい応力レベルに対して最小値が示された。また 18 Ni マルエージング鋼の分極研究の結果は、割れが水素脆化にはよらず、むしろ陽極の経路に沿って生じていることを示した。

18 Ni マルエージング鋼の薄板による本研究で関心を持った点は、さらに電気化学的測定を行なうことであった。最低割れ時間付近の pH 値を有する液中における割れ機構を明らかにするために、電極電位の測定および腐食電流の定電位的測定を行なった。

材 料

この研究に用いた 18 Ni マルエージング鋼薄板は、さきの研究で用いたものと同じ材料の一部である¹⁾。製造工場における分析値は wt % で下記の通り報告されている。

C	Mn	P	S	Si
0.03	0.02	0.005	0.009	0.03
Ni	Mo	Co	Ti	Al
18.73	4.79	9.06	0.55	0.11

この鋼は消耗アーク溶解後 Sensimir 圧延機を用いて 0.50 in 板から厚さ 0.002 in の薄板に圧延した。この板より、自動旋盤により、圧延方向に平行に 1/4 in 幅の帯をスリットした。固溶化焼鈍後常温まで冷却し、さらに 482°C に 3 時間加熱した。結晶粒の大きさは ASTM No. 12 であった。引張試験は、時効処理後 Instron 試験機を用いて行なった。その結果、引張強さは 275,000 psi、降伏強さは 268,000 psi、また 4 in 伸びは 2.5% であった。

脱イオン水、すなわち市販のイオン交換器を通した蒸留水、を用いて種々の pH 値の液を用意した。脱イオン水の電気伝導度は約 $6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ であった。pH 値は試薬純度の NaOH を用いて調整し、また同じく試薬純度の Na·Cl を加えて試験液を作成した。

実 験 方 法

応力腐食は静止液中で研究した。長さ 4 in × 幅 1/4 in の薄板片をトリクロルエチレンで洗浄し、定荷重により降伏強さの 75% の直接応力を付与した。試片は径 1/4 in のポリエチレン製びんに通し、試片のごく一部が浸るまで液を入れた。びんとの接触部に割れが発生するのを防ぐために、試片の端をゴムのりにつけ、その乾燥した塗膜が約 1/4 in ほどびんの中にはいるようにした。実験装置の詳細はすでに説明した通りである¹⁾。pH 値は応力腐食試験の前後に市販 pH メーターと組合せ電極を用いて測定した。

電極電位測定のためには、応力腐食試験中にポリエチレンびんの中に起こる試験条件を再現させることが要望された。したがって幅 1/4 in の薄片の一部(長さ約 1 in) をトリクロルエチレンで脱脂し、ネジで治具を固定し白金のリード線と電気的に接続した。応力を与えない薄板の前方の一定位置に Luggin 毛細管を設置し、飽和 KCl 塩橋を介して Ag/AgCl 照合電極と接続した。治具は既知の NaCl 含有量と pH 値(一般に pH 10~12 の範囲)の液を入れたビーカーに浸漬した。電位の測定はすべて静電的に遮蔽したかごの中で行なった。電解液の温度は $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。

電極電位値は、時間の関数として、浸漬後約 2 時間まで測定した。マイクロポテンシオメーターを内蔵する補償装置により電極電位を直接カロメルスケールに変換した。これらの値は 610 B Keithley 電位計により測定した。液の pH 値は電極電位測定の前後に測定した。実験中の pH 変化は 3 N NaCl と飽和 NaCl 溶液中でのみ測定した。pH 変化は各 pH に対して 0.25 程度であったが、この場合最後の pH 値を正しいものとしてとった。

定電位的研究には Anotrol ポテンシオスタット 4700 型を用いた。この実験のために容積約 750 ml の適当な容器を製作した。この容器には Luggin 毛細管と温度計を差し込む穴が開けてある。定電位的測定中は液はよく攪拌した。白金線のついた治具を中央の B 24 穴に取

* 訳者：遅沢浩一郎(日本冶金工業株式会社)

** Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.

(原文) Relations Between Electrochemical Measurements and Stress Corrosion Cracking of Maraging Steel. *Corrosion*, Vol. 23, No. 1, 5~10 (1967) Jan.

り付け、約 1 cm^2 の 18 Ni マルエージング鋼試片を白金線的一端にスポット溶接した。白金線、スポット溶接部、18 Ni マルエージング鋼の試験電極の裏面および端面などは約 1 cm^2 の電極表面を残して、すべてエポキシ樹脂により数回塗装した。白金製の対極は試験する鋼電極から約 1 in 離して置いた。鋼電極の上端近くに置いた Luggin 毛細管は飽和 KCl 塩橋を経て照合電極として使われる飽和甘汞電極に接続した。試片の準備には、薄板が応力腐食試験にさらされているときの条件をできるだけ再現できるようにした。したがって試片の洗浄は電解液に浸漬前にトリクロルエチレンで脱脂したのみであった。同様の理由から電解液中のガス量は制御しなかった。

上記のような容器配置により、pH 範囲 10~12 の数種 pH 値を有する液中で定電位的に電位-電流曲線を測定した。

ポテンショスタットで設定した電位値は前もって補正しておいた真空管電位計を用いて測定した。電位計の読みの誤差は 4% 以下であると考えられる。電流は電位設定後 5 分後に測定した。電極表面積の測定誤差は 10% 以下であると考えられる。電解液の温度は実験中 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。

結果および考察

電極電位と応力腐食感受性の関係

図 1 は種々のアルカリ側 pH 値を有する 0.6 N NaCl 中に浸漬した 18 Ni マルエージング鋼の電極電位と時間の関係についてのいくつかの典型的測定結果を示す。

図 1 pH の異なる 0.6 N NaCl 含有脱イオン水中に浸漬した 18 Ni マルエージング鋼の電極電位の時間による変化

図 2 pH の異なる 0.6 N NaCl 含有脱イオン水中に浸漬した 18 Ni マルエージング鋼に対して図 1 より得られた 1 時間後の電極電位値と破断時間の関係。また生成される腐食生成物の変化も記した

pH が低い (9.4~11.4) 場合は曲線はかなり同一性がある。すなわちすべて初めの 30 分に比較的急速に降下し、その後徐々に下がって約 1 時間後にはほぼ定常値に達することが特徴である。pH が高いときは電極電位-時間曲線はもっと変化があるが、これはおそらく表面状態が変化することを示している。

電極電位の経時変化曲線を求めた理由は、pH 11.5 付近で応力腐食感受性が非常に高いことを理解し、できれば電極電位値とこの感受性を関係づけるためである。0.06 N NaCl を含む環境のアルカリ性側で起こる最低値近傍では、18 Ni マルエージング鋼の破断時間は 1~2 時間の間にある。したがって、これらの条件下では、応力腐食割れの発達前に起こるに違いない表面の(割れ)核生成は 1 時間以内で起きていると仮定できよう。そこでこのような(割れ)核形成過程で生ずる表面条件を示すものとして 1 時間後の電極電位値をとった。

そこで図 2 は、0.6 N NaCl の pH 値に対して 1 時間後の電極電位値をプロットして示した。対応する破断時間はさきのデータを再掲したものである¹⁾。これからわかるように 1 時間後の電極電位値の急激なる変化は、pH が約 11.5 で電位が SCE に対し -400 mV または水素スケールで約 -150 mV のときに起こる。また pH-破断時間曲線の最小値は pH 11.4、すなわち 1 時間後の電極電位値が急激に変化する寸前であられる。破断時間が最低となる pH 値と 1 時間後の電極電位値が急激に変

図3 0.06 N および 0.6 N NaCl を含有する脱イオン水に浸漬した 18Ni マルエージング鋼の破断時間と pH の関係。下側の図は同じ液に対する 18Ni マルエージング鋼の pH による電極電位変化を示した。■は「接触部の破断」を示す

化を示す pH 値との間に相互関係があることは意味のあると考えられる。

図2はさらに、応力腐食試験中に形成される腐食生成物の種類と pH の関係をも示している。pH 10 以下では赤さびの生成が観察され、pH 10~12 ではマグネタイト (Fe_3O_4) と思われる黒色の腐食生成物が部分的に認められた。応力腐食で破断したのものには、ほとんどすべて黒色の腐食生成物が点在していた。pH 10~12 の範囲では、腐食生成物の量もその個々の黒い斑点の大きさも、pH 値の上昇とともに減少していた。pH 約 12.0 以上では黒色の腐食生成物は観察されず、また応力腐食割れも起こらなかった。

このような事実は、pH 約 11.5 が、薄い不動態酸化膜の被覆または付着が完了して金属を保護するようになる pH 値に対応することを示唆している。このときの電極電位 (-400 mV SCE) および pH(11.5) の値は、おそらくこの条件下のマルエージング鋼に対して Pourbaix 図²⁾上で金属に不動態酸化膜が形成する変移点に対応するに違いない。

pH の関数としてあらわした場合の最大の応力腐食感受性と電極電位測定結果との相関は、NaCl を添加しない脱イオン水から NaCl 飽和脱イオン水に至るまでの一連の環境に対して同じく得られた。図3は 0.6 N および 0.06 N NaCl を含む液に対してこの関連を示したものである。電極電位の 1 時間後の値は、下方の図に pH

図4 NaCl 飽和脱イオン水から NaCl 無添加溶液までの一連の環境に浸漬した 18Ni マルエージング鋼の破断時間と pH の関係。下側の図は同じ環境に対して pH による電極電位変化を示した

の関数として対数スケールでプロットしてある。上方の図には pH に対する破断時間のデータをプロットした。

それぞれの腐食環境に対し、1 時間後の電極電位値と破断時間の最小値との間の相関を示すため、上下に点線を引いた。破断時間曲線は、塩濃度が高い (0.6 N) ときはやや広がっているが、一般には同じ形をしている。また各曲線に関して、破断時間はその最小値より低 pH 側では急速に減少しているが、最小値よりもアルカリ側の pH では約 0.5 pH にわたってほぼ一定の値を示す。これらの環境に対しては、最小値の幅を正確に決めるには、いわゆる接触破壊、すなわちポリエチレンびんまたは保護塗装との接触により生じた破壊をプロットする必要がある。接触破壊による破断は、同一 pH 値では通常の破断よりも一般に短時間で起こる。図中の点線は、この範囲では曲線の形が不定であることを示す。

図3に詳しく図示した相関性は、図4に示すように、NaCl 溶液の全濃度範囲に対しても示される。この図は最小値の位置、大きさ、形ならびに電極電位曲線との相関に対する NaCl 濃度の影響を明白に示している。NaCl 含有量が増すと最小値はその幅と深さを増し、しかもしだいに高 pH 側へ移行する。高塩化物濃度 (3 N および 飽和 NaCl) の環境では最小値の幅はほとんど 2 pH にわたっている。最小値より高 pH 側、すなわち pH 約 11.8 以上、では中間の時間範囲 (10~100 時間) 内でデータを得ることは非常に困難であった。0.006 N NaCl を含む液および NaCl を添加しない液に対しては最小値はそ

れほど広い pH 範囲には広がっておらず、破断までの最低時間 (7~10 時間) は 0.06~3 N NaCl 液の場合よりもかなり長かった。NaCl を添加しない環境では、試験液 pH の小変化が他のすべての環境よりも起きやすかった。たとえば初期の pH が 10.8 の液は、29.5 時間で破断後は 10.3 に変化した。このような場合、平均の pH 値をプロットした。

0.006 N NaCl 液では、全数 21 の試験のうち一つの破断例 (pH 11.3 で 8.3 時間) しかなかった。この NaCl 含有量のやや異常な特徴は、おそらく、びんまたは試片塗膜との接触部の割れ核形成および成長を促進することであろう。

図 4 の電極電位曲線を比較すると、飽和 NaCl 溶液以外のすべての環境中で、低 pH 側ではあきらかに互いに平行である。NaCl 飽和溶液の曲線のみ勾配が異なるのは、一つには pH 増加に伴う NaCl 溶解度の減少に帰することができる。

定電位的測定

図 2 で pH 上昇の関数として表わした電極電位曲線の勾配の急激な変化は、0.06 N NaCl 液中の 18 Ni マルエージング鋼の不動態化の開始を示唆するものと考えられた。換言すれば、もしこの系に対して Pourbaix 図が得られれば、このときの pH と電極電位値 (すなわち pH 11.4, -400 mV SCE) は腐食状態から不動態への移行に対応すべきである。pH の上昇とともにその大きさを減ずる黒い斑点状の腐食生成物の形成に関するデータ (図 2) もまた不動態化の開始を示唆している。また図 4 に示した電極電位曲線より、勾配の急激な変化は NaCl 含有量の増大とともに高 pH 側で起こることがわかる。すなわち、不動態化は NaCl 濃度が増大するほど、より高い pH で起こる。このことは、不動態膜形成に対する Cl^- の破壊的挙動⁹⁾と一致する。

不動態の形成と破壊を研究するためにはしばしば定電位的技術が用いられてきた (たとえば文献 4 参照)。この研究では、pH と 1 時間後の電極電位値との関係曲線の勾配の変化が不動態の形成に対応することを証明するために、定電位的測定を行なうことが望ましいと考えた。そこで一連の pH 値の液中で -500~-200 mV SCE の電位範囲にわたって定電位下の電流-電位曲線を求めた。もし実際に不動態が生ずることが示されるならば、たとえば pH 11.4 の 0.6 N NaCl 溶液は約 -400 mV の電位で金属表面を不動態化すべきである。

定電位測定結果を表 1 に示す。pH 8.5~10.4 に対して得られた電流密度値は、黒色の腐食生成物 (おそらく Fe_3O_4) の生成のために活性表面に非常に高い腐食電流が生ずることを示している。このことは、pH 10~12 の範囲で起こる応力腐食割れがなぜ黒色の腐食生成物を伴

表 1 電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

電位 SCE (mV)	0.6 N NaCl 溶液の pH 値							
	8.5	9.5	10.0	10.4	10.6	10.8	11.4	12.1
-500	-88	-24	-39	-40	-12	-32	-15	-20
-450	-48	-16	-8	-16	-6	-16	-5	-8
-400	-12	+4	46	0	-2	-8	-2.5	0
-375	0	44 ⁽¹⁾	270	72	0	-4	0	0
-350	40 ⁽¹⁾	288	850 ⁽¹⁾	800 ⁽¹⁾	0	0	0	0
-325	220	7,600	9,200	3,680	0	0	0	0
-300	3,200	33,600	17,700	9,200	0	0	0	0
-275	16,000	50,000	26,200	19,600	0	4 ⁽²⁾	0	0
-250	28,000	58,000	35,400	—	0	10	0	0
-225	38,000	64,000	43,800	—	0	—	0	0
-200	48,000	80,000	52,300	—	0	—	0	0
-100	—	—	97,200	—	0	—	0	0
0	—	—	108,000	—	50,000 ⁽²⁾	—	—	0
+400	—	—	—	—	—	—	—	0
+600	—	—	—	—	—	—	—	800 ⁽²⁾
+700	—	—	—	—	—	—	—	8,000
+800	—	—	—	—	—	—	—	176,000

(1) 黒色の斑点の生成を認む (たぶん Fe_3O_4)

(2) 不動態の破壊

(3) 電極端部の樹脂塗装不完全

っているかを説明できるであろう。pH 8.5 の液の場合に観測された電流密度は pH 9.5 または 10.0 の場合の値よりもやや低かった。この差異はあまり重要ではないと考えられる。pH 11.4 のときは不動態化は -400 と -375 mV の間で起こるが、これは図 2 に示したデータにはほぼ正確に対応し、したがってこの pH および電極電位のときに不動態が形成することを示唆している。pH 12.1 では pH 11.4 の場合よりももっと低い電位値で不動態化が起こる。これは鉄に対する Pourbaix の予想と一致する⁴⁾。pH 12.1 のときは不動態破壊電位は約 +600 mV SCE であることが認められた。この研究では電極電位に対する応力自身の影響について考慮しなかったが、最近の研究によると、電位変化は約 10~20 mV に過ぎないことが示されている⁵⁾。

腐力腐食結果の説明

応力腐食試験における破断時間-pH 曲線において常に最小値が示される理由は次のように説明できよう。不動態化はある一定の電極電位値または pH 値において完全に起こるのではなく、ある範囲にわたって起こるのである。pH 10~12 の範囲では、不動態化が起こっており pH 値を上昇させて表面がさらに不動態化するにつれ、残っている活性部分に流れる腐食電流はさらに大きくなり、その結果応力腐食割れに敏感な部分が形成される。

実験的証明は、 Cl^- がこの機構に必要な役割を演じていることを示唆している。すなわち、 Cl^- 量が減少するにつれ、pH の関数としての破断時間の最小値は、図 4 に示すように、より顕著でなくなる。また、電極電位は Cl^- の増加とともにしだいに卑となった。したがって、 Cl^- の腐食作用は、応力腐食割れの核生成に対して敏感な所に起こるものと想定される。

黒い腐食生成物は活性部が存在することを示しているが、この良電気伝導体である生成物（おそらく Fe_3O_4 ）はおそらく保護性がなく⁶⁾、したがって腐食はさらに進行するであろう。活性部分の大きさおよび数が減ると、腐食はますます著しくなる。すなわち、面積の小さくなった各活性部分の電流密度は同等に増大し、したがって pH-破断時間曲線に最小値を生ずようになる。

しかしながら、金属がいったん完全に不動態になれば腐食箇所はなくなり、そのため最小値よりも高 pH 側では中間的時間範囲（10～100 時間）内には応力腐食割れは生じない。このことがほぼ正しいことは図 3 よりわかるであろう。各 NaCl 含有量に対して最小値を示す pH が異なることは、不動態が完了する pH 値がそれぞれ異なることを示している。

その他の考察

不動態化が生じていてもまだ不完全である pH 範囲内においては、他の pH 域におけるよりも電気化学的因子が大きな意味を有するものと思われる。このことは、1/4 in 幅の薄帯に切欠を入れて 1/8 in とし、1/8 in 幅に対して降伏応力の 75% を付加した試験において、十分に示された。しかしながら、試片の破断は切欠部では生じなかったが、おそらくそこに適当な核生成箇所が得られなかったからであろう。

薄板に圧延する前の 18Ni マルエージング鋼板より切出したさらに大きい試験片に対しては、pH 10～12 の範囲における最小値を再現することはできなかった。電極電位測定結果から判断すると、降伏強さの 75% を与えて曲げたビームは適当な pH を有する液に浸漬すると破断するものと予想されるが、実際には 20 日間たっても割れなかった。ただし、あらかじめ割れを入れて置いた 12Ni マルエージング鋼試片を片持ちビーム方式で試験したときは最小値のあることが実証された⁷⁾。あらかじめ割れを入れた試片を用いることは通常非常に敏感な試験であ

るので、今回の研究に用いた 0.002 in 厚の薄板試片はこれと同等の高感受性を有しており、したがって比較的一般的な現象を示しているものと考えられる。

結 論

1) pH 10～12 の範囲の塩化物含有溶液中において 18Ni マルエージング鋼の応力腐食割れ感受性が高い理由は、電気化学的因子に帰せられた。Cl⁻ を含む活性な陽極の通路に沿っての腐食が、この pH 範囲内での割れ機構であると結論された。

2) 環境中の NaCl 量とともに応力腐食割れ感受性は著しく増大する。すなわち、不動態化の起こる pH 範囲は減少し、高感受性範囲は広く、また試片の破断時間は短くなる。また、pH の関数として表わした破断時間曲線の最小値は高 pH 側に移動する。

3) 電極電位の測定により、応力腐食割れ感受性が最大となる pH 値を予測できた。また、定電位の研究により、pH の関数としたときの最大感受性は不動態化の開始と関連していることを確認した。

文 献

- 1) J. A. S. Green & E. G. Haney : A Stress Corrosion Test for Foil and Strip. A. S. T. M. Special Tech. Publ. に発表の予定
- 2) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press, Ltd., London, 1966
- 3) T. P. Hoar, D. C. Mears & G. P. Rothwell : The Relationships Between Anodic Passivity, Brightening and Pitting. *Corr. Sci.*, 5, 279 (1965) さらに The Corrosion and Oxidation of Metals, by U. R. Evans, Edward Arnold, Ltd., London, 1960 を参照
- 4) M. Pourbaix & F. Vandervelden : Intensistatic and Potentiostatic Methods. Their Use to Predetermine the Circumstances for Corrosion or Non-Corrosion of Metals and Alloys. *Corr. Sci.*, 5, 89 (1965)
- 5) G. A. Saltzman & N. D. Green : Effect of Plastic Deformation on the Corrosion of Iron and Steel. *Corrosion*, 20, No. 9, 293 t~298 t (1964) Sept.
- 6) W. A. Wooster & S. R. Nockolds : *J. Iron Steel Inst.*, 143, 159 (1941)
- 7) H. P. Leckie : 私信