塑性変形鋼材の腐食挙動におよぼす 材料表面微小欠陥とアニオンの影響

竹 本 幹 男, 末 沢 慶 忠

青山学院大学理工学部*

Effect of Surface Micro-defects and Anion on the Corrosion Behaviour of Plastically Deformed Steel

Mikio Takemoto and Yoshitada Suezawa

*Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University**

Corrosion behaviour of plastically deformed steel is very significant problem in process equipments, but there seems to be no established theory on the macroscopic behaviour as well as the microscopic corrosion mechanism of cold-worked steel. The present work has been carried out in order to study the relationships between micro-structure of deformed metal surfaces and the corrosion behaviour under the conditions as close as possible to those of the industrial plants. Detailed discussion is made on the effect of micro-structure on the corrosion rate under wide variety of environmental conditions with special attention to the relationship between the macroscopic and microscopic aspects. Results are summarized as follows: 1) Corrosion rate of steels cold-worked by uni-axial tension or cold-drawn is increased with plastic strain. Although the corrosion rate of cold-drawn steel is not simply increased with induced strain as in the case of deformed steel by uniaxial tension, such complicated corrosion behaviour can be understood by the analysis of mechanical conditions in the drawing process. 2) Micro-structure, such as dislocation, residual lattice strain and crystal orientation are made clear by using micro-focus X-ray diffraction and scanning electron microscope. It was found that the corrosion rates perpendicular to {110} and {112} planes, which are the principal slip planes of body-centered cubic metals, are greater than that perpendicular to {100} plane. 3) Effects of environmental conditions (pH, anion, temperature) on both the corrosion rate and surface geometry are studied. Corrosion behaviour in long term tests is also discussed based on the above mentioned observations.

1. 緒 言

塑性歪によって材料にもたらされた表面の微視的組織・構造と腐食挙動、とくにそのアノード溶解機構との関係については、最近、応力腐食割れに関する研究において斬新な手法を用いた研究¹⁾が盛んに行なわれ、割れ機構に対するモデルも提唱され注目をあびている。

一方、酸性溶液中で活性溶解を示す鋼のメカノ・ケミカル反応についても、今世紀初頭から数多くの研究²⁻¹³⁾が行なわれてきている。こうした研究のうちの多くのものは、各種の冷間加工を行なった材料の静止溶液中における比較的初期の腐食挙動と予歪との関係について現象論的に論じたものである。しかしこのような皮膜の生成しない場合においても、この問題には、加工法、材料の種類、環境条件等が複雑にからみ合ってくるため、その

腐食機構はもちろんのこと巨視的データにおいても一致した結論は得られていないのが現状である。

著者らは、この問題をできるだけ実装置の操業・運転条件に近い状態において解明するため、最も単純な引張変形および実用的加工法として冷間引抜加工を行なった鋼材の酸性溶液中における長時間の流動腐食試験を行ない、塑性歪と腐食速度の関係ならびに腐食機構について研究してきた。研究初期における巨視的データについてはすでに報告^{14,15)}してきたので、今回は微視的立場から塑性変形鋼材表面の組織・構造を明らかにするとともに、腐食挙動との関係について検討する。本報の主目的である“ミクロとマクロのつながり”について理解をよりやすくするため、従来までの研究をここに重ねて要約したい。

1) 腐食速度はいずれの流速においても加工度の増大にともなって増加する。この現象は、高温・低 pH 条件

* 〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1 (6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo, 157)

Table 1. Chemical composition of test specimens (S15C) (wt %).

Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu
Balance	0.13	0.24	0.48	0.022	0.022	0.08

においてより顕著であり、低温・高 pH 条件下では加工度の影響はほとんど認められなくなる。

2) 加工度の増大に伴う腐食速度の増加は、主としてパーライト組織中の層状セメンタイトが波状に変形することによる水素ガス発生型カソード反応速度の増大によるものである。

3) 強加工材においては、フェライト結晶粒の不均一化がおこり、粒内は非常に複雑に腐食され、最大アラサは小さくなる。一方低加工度材においては、フェライト粒は均一に腐食されるが、マクロ的にみると、腐食は数 mm のオーダーで局部的であるので、最大アラサは大きくなる。

上記結果のうち、3) の点については、微視的欠陥とアノード溶解が関係していることが推定されるが、定性的記述にとどめた。今回はこの問題についてさらに詳細に検討してきたので、その結果を報告する。

2. 実験装置および方法

実験に用いた素材は、機械構造用炭素鋼 2 種 S 15C の 40 mm ϕ の丸棒である。その化学組成を Table 1 に示す。これを完全焼鈍したのち、供試材製作のための冷間引拔および引張試験に供した。引拔加工には直径 39.8 mm、単純引張の場合には平行部の直径が 25 mm の大型試験片を原材料とした。Table 2 には冷間一段引拔によって得られた 4 種類の供試材を、また Table 3 には単純引張によって得られた 5 種類の供試材を示す。引拔加工での自然歪(または真歪: 引拔前後の丸棒直径より計算) 51.6%、引張加工での 23.25% はそれぞれの加工法

Table 2. Cold drawn rods.

Diameter	Reduction of area	Natural strain
39.8 mm	Annealed	0%
37.9 mm	9.3%	10.1%
35.9 mm	18.6%	22.4%
33.2 mm	30.4%	36.5%
30.8 mm	40.1%	51.6%

Table 3. Deformed rods by uniaxial tension.

Natural strain
Annealed 0%
7.04%
8.80%
13.85%
15.30%
23.25%

での最大加工度に近い値である。引拔加工後の材料検査によると、半径方向の微小硬度およびフェライト粒展伸度は直径 18 mm 以内では一定であるが、表面に近づくにつれて増大する。試験片は直径 18 mm、長さ 36 mm としたが、これは腐食の進行に伴い材質の極端に異なる面が露呈してくることを防ぐためである。実験装置は既報^{16,17)}の回転棒試験装置の試験片保持部を改良して使用した。腐食液としては、6~50°C の空気および窒素飽和した塩酸溶液 (pH=1.0~3.5) を用いたが、アニオンの影響を検討するため一部の実験では硫酸溶液を使用した。今回報告の実験は、流速は $Re=10,000$ (383 rpm) 一定で行なった。腐食量の測定は、塩酸オルトフェナントロリン法による比色定量法による。分極曲線の測定には定電位法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 引張および引拔加工鋼材の初期腐食速度

長時間運転の要求される実用材料の腐食においては、従来実験室における研究がそうであったように、“スムーズな表面”での腐食挙動のみならず、“荒れた表面”での腐食挙動がより注目されるべきである。しかし一般に長時間流動腐食挙動においては、Fig. 1 に示すように、腐食の進行に伴う加工材特有の表面積の増加、流動状態の局部乱れ、材料特性の経時変化、腐食生成物等の影響が関与してくるため非常に複雑で、塑性歪と腐食速度とを一義的に関係づけることはできない場合が多い。しかし、巨視的には、腐食速度の経時変化は次式で表わすことができる。

$$r = r_i \{1 + \alpha [1 - \exp(-\beta t)]\} \quad (1)$$

ただし、 r_i : 初腐食速度

α, β : 実験定数

(1) 式の飽和曲線で近似すると、表面荒れが平衡状態にあるときの定常腐食速度: r_f と初速度: r_i との間には、

$$r_f = r|_{t \rightarrow \infty} = r_i(1 + \alpha) \quad (2)$$

なる関係があることになる。著者らの長時間腐食試験によると、(2) 式の α 値は、アニオンや材料加工度には無関係な pH 値のみで決まる定数として取り扱うことができ、初速度を求めておけば、 $\pm 10\%$ の範囲内で定常腐食速度を推定することができる。ここで α 値は、温度 40°C、流速 $Re: 10,000$ では次式であらわされる。

$$\log \alpha = -0.742 \text{pH} + 1.545 \quad (1.0 < \text{pH} < 3.0) \quad (3)$$

このような取り扱いはかなり大胆なものではあるけれ

Fig. 1. Variation of corrosion rate in long-term tests.

ども、現象論的には一応両者を相関づけることができるので、初期腐食速度についての知見を得ることも重要である。

そこではじめに、初期腐食速度の加工歪による影響、材料表面微視構造との関係、環境条件の影響について論じよう。長時間腐食挙動については 3.3 節において詳しく述べる。Fig. 2 には引張および引抜鋼材の初期腐食速度と歪の関係を示す。歪による腐食速度の増加は、すでに述べたように、主として水素ガス発生型カソード反応速度増加のためと考えられ、pH が 2.0 以下において顕著であり、pH が 3.0 以上ではほとんど一定になる。単純引張鋼材の腐食速度は歪とともに単調に増加する

が、引抜鋼材の場合には、歪が 13% 程度までは焼鈍材とはほぼ同じで、歪が 20% をこえると急に増加する。引抜加工のように多軸応力下で変形をうけた材料の腐食挙動は一般に複雑になることが予測される。しかし、この場合でも変形過程での応力解析を行ない力学的条件を明らかにすれば、ある程度複雑な腐食挙動を説明することが可能なので、冷間引抜の場合について以下に説明する。引抜加工においては、材料は軸方向に引張力を、また半径方向、切線方向にはダイスによる圧縮力をうけ三軸応力下で変形をおこす。そこでいま、引抜における変形が最大剪断歪エネルギー説に従うものとして、所定の引抜加工を行なう際の引抜応力や応力状態を解析する。

Von Mises による相当応力 σ_0 は、(4) 式

$$\sigma_0 = \{(\sigma_z - \sigma_t)^2 + (\sigma_t - \sigma_r)^2 + (\sigma_r - \sigma_z)^2\} / 2\}^{1/2} \quad (4)$$

また、相当歪 ε_0 は (5) 式

$$\varepsilon_0 = 2^{1/2} / 3 \times \{(\varepsilon_z - \varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_r)^2 + (\varepsilon_r - \varepsilon_z)^2\}^{1/2} \quad (5)$$

で表わされる。ここで添字 z は軸方向、 r は半径方向、 t は切線方向を示す。ところで引抜に関する既往の研究^{18,19)}によると、主歪の間には近似的に

$$\varepsilon_t = \varepsilon_r = -\varepsilon_z / 2 \quad (6)$$

なる関係があることが認められている。したがって (6) 式の関係と塑性方程式から応力状態には、

$$\sigma_t = \sigma_r \quad (7)$$

なる関係があることがわかる。(7) 式を (4) 式に代入すると、結局相当応力は、

$$\sigma_0 = \sigma_z - \sigma_r \quad (8)$$

となり、引抜の場合には Tresca の最大剪断応力説による条件と一致する。一方、引抜に関する G. T. Yang²⁰⁾

Fig. 2. Effect of the amount of natural strain on the initial corrosion rate.

の研究によれば、降伏開始の σ_0 としては、焼鈍材の降伏応力: σ_{y0} と引拔加工材の単純引張によって求めた降伏応力: σ_{ye} の算術平均値、すなわちダイスの入口と出口での平均降伏応力: σ_{ym}

$$\sigma_{ym} = (\sigma_{y0} + \sigma_{ye})/2 \quad (9)$$

をとればよいといわれている。そこで焼鈍材と、おのおのの引拔加工材の引張試験から求めた降伏応力から σ_{ym} を求め、線引きに関する式²¹⁾

$$\sigma_z = \sigma_{ym} \{ [1 + 1/\mu \cot \varphi] [1 - (R/R_0)^{2\mu \cot \varphi}] \} \quad (10)$$

ただし、 μ : 摩擦係数 (=0.1)

φ : ダイス半角 (=19°)

R : 引拔後の半径 (mm)

R_0 : 引拔前の半径 (=19.9 mm)

から軸方向応力: σ_z を求めれば、(8) 式よりただちに $\sigma_r (= \sigma_t)$ をうる。Fig. 3 には、単純引張試験における真応力-真歪曲線と引拔加工における真歪と真応力および (11) 式で求まる剪断応力: τ との関係を示す。

$$\tau = (\sigma_z - \sigma_r)/2 \quad (11)$$

引拔の場合には、(5) 式の相当歪は (6) 式の関係より

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_z \quad (12)$$

となり、真歪すなわち軸方向歪である。Fig. 3 の引拔加工における剪断応力曲線と軸方向引張応力曲線は、歪が 22% 近くで交差する。歪が 22% までは $-\sigma_r > \sigma_z$ であり、22% で $-\sigma_r = \sigma_z$ かつ絶対値は単純引張の降伏値に等しくなる。22% 以上では $\sigma_z > -\sigma_r$ となり、歪が非常に大きくなると $\sigma_z \gg -\sigma_r$ となってしだいに単純引張の状態に近づいてくる。

Fig. 3. True stress and natural strain curves in pure tension and cold-drawing processes.

一般に腐食速度は、圧縮変形による塑性歪によってはほとんど影響を受けないかあるいは減少し、引張変形による塑性域にはいると急に増加することを考慮すると、Fig. 2 にみられるような引拔材の腐食速度の複雑な歪依存性が、定性的ではあるけれども応力-歪線図から説明できる。引拔加工以外の各種の実用的加工をうけた材料についても、その力学的条件を明らかにすることは、加工度と腐食速度あるいは耐食性改善のための熱処理の必

Fig. 4. Variation of excess dislocation density and residual lattice strain with natural strain.

要性を判定する定性的ではあるが有効な方法ではないかと考えられる。Fig. 4 には、引拔加工試験片表面近傍の過剰転位密度^{*1}および各結晶面に垂直な方向の残留格子歪^{*2}を示す。過剰転位密度は、約 10% の歪を与えると、焼鈍材の 10^8 ($1/\text{cm}^2$) から 7×10^9 ($1/\text{cm}^2$) に増加し、すでにセル構造を取りはじめ、セルの直径は約 5.4μ 程度である。歪が 30% をこえるとほとんど完全なセル構造を形成し、回折環はしだいに連続化してくる。転位密度は、それが引張変形であれ圧縮変形であれ材料の変形とともに増大するが、転位密度と腐食速度の関係は複雑で一義的には論じられない。体心立方金属では、歪の増加につれて転位はお互いにもつれ合いそれらが束状となってセル壁を構成するに至るが、このような複雑な転位配列に対して古典的な転位の活性溶解モデル^{27,28)}が適用妥当であるかということには多少の疑問を感じる。合金鋼においては、転位芯およびその周辺への不純物原子等の偏析によるミクロ的なガルバニック効

*1 過剰転位密度²²⁻²⁴⁾: D

細束 X 線の背面反射ラウエ回折環から転位密度を計算するには次式による。

$$D = |D_+ - D_-| = \beta/3bt$$

ここで β は、 $\sin \beta/2 = \cos \theta \cdot \cos (\gamma/2)$ で決まる Total misorientation. また t は、 $t \doteq m^{-2/3} \cdot t_0$ で決まるサブグレインの直径である。ただし、 D_+ : 正の転位密度、 D_- : 負の転位密度、 θ : ブラッグ角、 γ : アーク状の斑点が回折環の中心に張る角、 b : パーガースベクトル、 t_0 : 結晶粒直径、 m : 回折環中の斑点中の小斑点の数。

*2 残留格子歪^{25,26)}: ε_l

X 線回折線図の幅広がり: δ から次式によって求めた。

$\varepsilon_l = \cot \theta \cdot (\delta_p/4)$ ただし、 δ は回折線図の積分強度: B から $\delta = (B^2 - B_0^2)^{1/2}$ で定義される。 B_0 は焼鈍材の、 B は加工材の積分強度。 δ は副結晶粒による幅広がり: δ_s と残留格子歪による幅広がり: δ_p から、 $\delta = \delta_s + \delta_p$ で表わされる。著者らの計算によると δ_s は δ_p より一桁小さく、近似的に $\delta = \delta_p$ とする。

Fig. 5. Optical and scanning electron micrographs of micro-pits on {100} and {110} planes and attacked surface.

A. Optical micrograph. Micro-pits made by potentiostat for the determination of orientation, B. Scanning electron micrograph. Attacked surface in H_2SO_4 (pH: 1.0, 40°C , Re: 10,000, Time: 3 hr), C. Scanning electron micrograph. Micro-pits on {100} plane, D. Scanning electron micrograph. Micro-pits on {110} plane.

果を無視できない。焼鈍材に存在するいわゆる“古い転位”と、変形によって増殖された“新しい転位”とでは化学的活性に違いがあると考えられるが、このことについては腐食表面形態と関連させて、3.3 節で触れることにする。X線回折線図の幅広がりから求めた残留格子歪は、加工度の増加につれて増大するが、すべり面である{110}あるいは{112}面の格子歪のほうが{200}面のそれよりかなり大きくなっていることが認められる。結晶面はその面における原子密度、欠陥の形状や配列、偏析等、腐食に重要な影響をおよぼす因子を規定するので、微視的腐食機構を論じる際には非常に重要である。Fig. 5には結晶面による腐食速度や表面形態の違いを検討した顕微鏡写真を示す。写真Aは、結晶方位と腐食速度を検討するために、ポテンシオスタットを用いて作ったマイクロピットの光学顕微鏡写真である。黒い結晶粒は激しい侵食を受けており、これらの面には長方形あるいは三角型のピットが、また白い侵食の少ない結晶粒にはきれいな正方形ピットがみられる。これらのピットの走査型電顕写真をCとDに示すが、正方形にみえるピットは、ピット壁が{100}面で構成された{100}結晶面に作られたものであると推定される。Dの写真には、方向を少しずつかえた縞模様が見られるが、ピットの型からは{110}面であると考えられる。写真A

にみられる三角型ピットは、{112}あるいは{123}面のものであろう。写真Bは、22.5%引拔鋼材を硫酸中で3時間腐食したときの表面の腐食形態であるが、上部の{100}面に比べ、中央部の{110}面は一段と激しい侵食を受け、両結晶粒の間にはかなりの段差がついており、結晶面による腐食速度の違いが相当大きいことを物語っている。{110}面には平行な溶解跡がみられ、ほぼ一様に腐食されているが、{100}面は一様に腐食されることはなく、ピットの生成と成長によって侵食を受ける。塩酸溶液中ではピットの形はくずれるが、硫酸の場合と同様の結晶面依存性が認められた。

3.2 引拔鋼材の初期腐食速度におよぼす環境条件の影響

著者の所属する研究室では、十数年来酸性溶液として塩酸を使用してきたが、塩酸溶液による腐食の場合には、低pH領域において硫酸の腐食にくらべ複雑な挙動が認められる場合がある。ここでは引拔材の初期の腐食挙動におよぼすアニオン種、濃度、温度の影響について論じる。Fig. 6には、 21° 、 40° 、 50°C 塩酸溶液中における弱加工度材と強加工度材の腐食速度とpHの関係を示す。強加工材の腐食速度は、比較的高温域においては、pHの減少とともに増加するが、低温度においては逆に減少し、焼鈍材の腐食速度とほぼ一致している。一方、

Fig. 6. Effect of pH on the initial corrosion rate of slightly and heavily deformed steel.

Fig. 7. Effect of pH on the initial corrosion rate in sulfuric acid solution.

焼鈍材の高温域における pH 依存性は非常に複雑で、pH の減少につれて単調には増加せず、pH=1.5 において極小値をもつ。著者らは、低 pH 領域におけるこのような予測できない複雑な腐食挙動についていろいろな面から検討した結果、これは塩素イオンによるアノード溶解の抑制作用によるものではないかと考えている。たとえば、Fig. 7 には硫酸溶液中における 21°C、40°C の腐食速度と pH の関係を示すが、塩酸溶液中において見られたような複雑な挙動は認められず、どの材料においても

腐食速度は pH の減少とともに単調に増加し、かつ絶対値も塩酸中のそれよりも大きくなっている。塩酸溶液中での腐食速度は、Fig. 6 にみられるように、低温度 (21°C) においては、いずれの材料も濃度とともに減少するが、温度が高くなるにつれて、強加工材では抑制効果はしだいに認められなくなり、弱加工材のみに認められる。吸着は発熱を伴った活性化支配型の反応であるから、平衡に達しているとすれば温度の上昇につれて吸着量は減少する。吸着量の濃度依存性は、すでに提唱されているラングミュアやテムキンの等温吸着説にはほぼ従うことが確認されているが、材料の表面状態により大きく影響をうけることが予想される。腐食反応は、アノードとカソードの混合支配型の反応であるから、アノード溶解における Cl⁻ の抑制効果とカソード水素ガス発生反応の加速効果の濃度、温度、材料加工歪への三次元的な依存性を考慮しなくてはならない。低温度では両加工材ともカソード水素ガス発生反応は小さく、塩素の吸着量は多いため抑制効果が認められる。温度が高くなるにつれて吸着量は減少し、水素ガス発生反応は大きくなり、かつそれは加工歪の大きいほど大きいため、強加工材では巨視的データとしての腐食速度には、抑制効果がしだいに認められなくなるものと考えられる。しかし、吸着量や吸着席と材料表面構造との関係、抑制機構は未だ十分には検討されておらず、定量的取扱いは今後の研究に待つところが多い。

Fig. 8 は、塩酸および硫酸溶液中におけるアノード分極曲線から求めたターフェル定数と pH の関係を示す。

Fig. 8. Effect of pH and anion on the anodic Tafel slope.

硫酸中では、鉄のアノード溶解に対して提唱されている Bockris 型^{20,30)} (40 mV), あるいは Heusler 型^{31,32)} (30 mV) の勾配を示しているが、塩酸溶液中においてはこれとは異なった 55~60 mV の勾配を示す分極曲線が認められることがある。焼鈍材の pH=1.5 塩酸溶液中における分極曲線は、55~60 mV の勾配をもつ直線と、約 80 mV 分極後に現われる 30~40 mV の勾配をもつ 2 本の直線からなる。純鉄のアノード溶解に関する研究³³⁻³⁵⁾によれば、

(13) 式のようなハロゲンアニオン X^- の関与したアノード溶解機構を考えた場合のターフェル勾配は、60 mV になるといわれており、強加工材および pH=1.5 塩酸中焼鈍材でみられる 55~60 mV の勾配をもつアノード分極曲線は、特異吸着した塩素イオンがアノード溶解に関係していることを示している。Fig. 9 は、強加工材の pH=1.5 塩酸および硫酸溶液中で 2.5 hr 腐食後の表面の電顕写真である。硫酸溶液中においては、B に示すように全面がほぼ一様に侵食されるのに対し、塩酸溶液中においては粒内のアタックは少なく、粒界に沿っての激しい侵食をうけている。このような粒界への局所的な侵食は、塩素イオンの全面吸着の結果、より活性な粒界から侵食のはじまる一種のエッチング作用によるものではないかと考えられる。このような形態は、pH=1.5 に特有なものではなく、pH=1.0 においても認められるが、温度が高い場合にはセメントイトを中心に激しい局所的な侵食をうける。低温度においては、pH=1.0, 1.5 においても同様な粒界の侵食をうけていることが観察された。

W. J. Lorentz らの純鉄に関する研究³⁶⁻³⁸⁾によれば、焼鈍材は Bockris 型の溶解を、加工材は Heusler 型の溶解を呈し、それは転位等のミクロ欠陥の存在によるものといわれている。著者らの鋼に関する実験では、早くから炭化物が清浄面に存在し、汚れがおこるなど精度の点からアノード溶解機構と塑性歪の関係については検討はできなかった。ただ、同一材料を同一条件で実験しても、どちらの勾配も認められることがあり、表面仕上げ方によるその実験ごとの露呈結晶面等に影響されることが大きいのではないかと考えられる。

Fig. 9. Scanning electron micrographs of attacked surfaces in hydrochloric and sulfuric acid solutions.

A. Corrosion in HCl, B. Corrosion in H_2SO_4 . 36.5% strain, pH: 1.5, Duration of test: 2.5 hr, 40°C, Re: 10,000, Air-sat'd.

3.3 引抜鋼材の長時間腐食挙動

鋼の長時間にわたる腐食挙動は、実用上からは非常に重要な問題であるが、先に述べたように多くの因子が関与してくるため、非常に複雑である。Fig. 2 に示したように、低 pH になると水素ガス発生反応が増加するため、加工材のほうが焼鈍材よりも速い腐食を示すが、pH が 2 以上になると腐食速度は加工歪と単調には増加しない。今回は歪の効果がはっきり現われている pH=1.0 塩酸溶液中における長時間腐食について、表面形態

Fig. 10. Variation of corrosion rate in long term tests.

の観察をもとに腐食機構を考察する。Fig. 10 は pH = 1.0 における焼鈍材、22.4, 51.6% 引拔加工材の腐食速度の経時変化を示す。同図中には参考のため、硫酸溶液中における強加工材の腐食速度を一点鎖線で示してある。塩酸溶液中における腐食曲線から、腐食速度の経時変化には四つの過程が存在すると考えられる。すなわち、腐食速度の増大する初期の期間は、変曲点を境とした過程 I と過程 II からなり、過程 II の終わりでは腐食速度はほぼ飽和値に達するが、強加工材では過程 III にみられるように、定常値よりも大きな腐食速度を示す期間があり、これを経過したのち最終的な定常腐食速度を示す過程 IV に至る。加工歪が小さくなるにつれて各過程の境界時間は相対的に右側に移行し、過程 III の期間は短くなり、焼鈍材では認められなくなる。同図には、48 hr と 120 hr 経過後の回転棒試験片の横断面の表面アレの模様を示してあるが、加工度が大きくなるにつれて最大アラサ: δ_m は逆に小さくなり、シャープなミクロ的な凹凸を示すようになる。過程 III においては、強加工材の表面はほぼセメンタイトで覆われるが、焼鈍材ではセメンタイトは早くから離脱し、綺麗なフェライトが露呈してくる。

強加工材でセメンタイトが表面を覆う機構については、

1) 強度の引拔加工によって帯状のパーライト粒の間隔が小さくなり、非常に複雑に展伸されるため、パーライト粒同志が弱加工度材ほどお互いに独立でなくなっ

くるため

2) 強加工材でみられる針状セメンタイトは、弱加工材の層状セメンタイトほど流体に対して抵抗を示さず、離脱しにくい理由によるものではないかと予想されるが、詳細は検討中である。

Fig. 11 には 51.6% 自然歪を与えた鋼の腐食曲線の④～⑤点における表面の走査電顕写真を、Fig. 12 には焼鈍材のそれを示す。強加工材の過程 I では、Fig. 11-A に示すように、各結晶粒の特性がはっきりあらわれ、結晶粒固有な方向への平行溶解の跡を示している。強加工材ではほぼ全面に平行溶解の跡を呈す結晶粒が認められる。体心立方金属の引拔加工に関する金属組織学的研究によれば、引拔加工によって結晶粒は $\langle 110 \rangle$ 方向を引拔軸に平行に配向するような選択方位をとるので、腐食表面には $\{110\}$ 面が露呈される割合が多くなると考えられる。 $\{110\}$ 面はすでに Fig. 5 で示したように $\{100\}$ 面にくらべて非常に速い腐食速度を示す。これらのことは、歪による腐食速度の増加が、特定の結晶面の優先的アノード溶解にも原因していることを示唆している。Fig. 12-a は焼鈍材の過程 I における表面写真であるが、この場合には平行溶解を示す結晶粒は少なく、パーライトを中心に局部的な侵食が進行し、フェライト粒の多くは 7.5 hr 経過後も元の表面が残っており、最大アラサは急速に大きくなる。強加工材の過程 I の終わりにおいては、平行溶解の跡はほとんど認められなくなり、全面に

Fig. 11. Scanning electron micrographs. Attacked surfaces of heavily deformed steel in hydrochloric acid solution.

A. Process I, $t=1.5$ hr, B. Process II, $t=7.0$ hr, C. Process III, $t=42$ hr,
D. Process III, $t=92$ hr, E. Process IV, $t=166$ hr, F. Fragmentation of pearlite.

Fig. 12. Scanning electron micrographs. Attacked surfaces of slightly deformed steel in hydrochloric acid solution.

a. Process I, $t=7.5$ hr, c. Process II, $t=42$ hr, d. Process II, $t=96$ hr,
e. Process IV, $t=143$ hr.

蜂の巣状の多数のピットが生成する。ピットの数はいくつ 10^4 ($1/\text{cm}^2$) 程度であって、数の面からのみ考えれば焼鈍材の転位密度をもってしても十分に説明できる。しかし焼鈍材ではピットを生成することはまれであって、この過程においては Fig. 12-c に示すように、マクロ的スケールで三次元化し、ステップをもった丘陵状のフェライトが特長である。強加工材のみにみられる多数のピットは、加工によって増殖された新しい転位が、不純物原子、粒子と雰囲気を作ることによって $\{100\}$ 面から腐食されて生じたものではないかと思われる。過程 II の終わりにおいては、セメンタイトが表面を覆いはじめる。強加工材に特有の過程 III においては、D に示すように表面には鋭い針状のセメンタイトが林立し、過剰の腐食速度が認められる。強度の加工を行なうと層状セメンタイトが波状に変形することはすでに報告¹⁴⁾したが、針状のセメンタイトの存在は腐食前の材料には認められなかった。しかし最近の研究で、強加工材から 200μ 程度の薄片を切り出し、片側を顕微鏡で観察しながら反対側を腐食させてゆくと、パーライト中のセメンタイトは、周囲の残留応力から解放され自発的に微細化することがわかった。Fig. 11-F にそのときの写真を示す。軟鋼の針状セメンタイトは、鋳鉄³⁹⁾等にみられるほど緻密なものではないので、拡散抵抗になることもなく、むしろ水

素ガス発生のための有効なカソードとして作用し、これが過剰の腐食速度を示すものと考えられる。このようなセメンタイトは、約 90 hr 経過後からしだいに離脱しはじめ、同時に腐食速度も低下し定常値に落ちつく。E は過程 IV における表面写真であるが、小突起をもった丘陵状のフェライト粒が直接流動液に接するようになり、セメンタイトは全面を覆いつくすことはなく、部分的に生成しては離脱してゆく。過程 IV における焼鈍材の腐食されたパーライトを Fig. 12-e に示すが、焼鈍材においてはパーライト粒中のフェライトが選択的に溶出し、セメンタイトは微細化することもなく層状のままで残留する。定常状態における表面形態には、加工材に粒界に沿った溝状腐食がある以外、焼鈍材との間にはとくに顕著な違いは認められない。強加工材では、Fig. 13-A に示すように、粒界や副結晶粒へセメンタイトなどの微粒子が析出するため、B に示すように細い溝状のアタックが観察される。加工材の粒界アタックもこの種の腐食によって生じたものと考えられる。

動的平衡状態における微視的表面形態は、アニオンによっても歪によってもほとんど違いが認められず、これが腐食にいかなる影響をおよぼしているかについて、腐食表面の電顕写真より得られる知見は少ない。むしろ Fig. 10 に示したような巨視的な表面荒れ模様の違いから、有効実面積の違いや局部流動乱れについて定性的に検討できる程度であって、これらの点については今後の研究に待つところが多い。

4. 結 言

単純引張および冷間引抜加工を行なった軟鋼の長時間流動試験を行ない、加工歪と材料表面の微視的構造、腐食挙動との関係について以下の点を明らかにした。

1) 腐食速度は塑性歪とともに増加する。実用的加工をうけた材料の腐食速度と歪の関係は、単純引張の場合よりも複雑であるが、変形工程での力学的条件を明らかにすれば、定性的にはその腐食性を推定することができる。

2) 歪によって材料にもたらされた転位や格子歪等微視的構造の変化を明らかにするとともに、それらの結晶方位との関係、さらに結晶方位と腐食速度との関係について研究し、 $\{110\}$ 面は $\{100\}$ 面にくらべて速い溶解速度を示し、腐食表面形態にも違いがある。このことは加工による選択方位と関係して、腐食速度を支配する重要な因子であることを指摘した。

3) 比較的低 pH 領域における引抜加工材の初速度におよぼすアニオン種、濃度、温度の影響を明らかにするとともに、長時間腐食挙動について表面形態を明らかにしながら腐食機構を検討した。

Fig. 13. Scanning electron micrographs. Segregated cementite particles (A) and groove attack along them (B).

A. Cementite particles segregated along the grain boundary of heavily deformed steel, B. Groove attack along the segregated cementite particles.

〔付記〕 本研究を発表するにあたり、供試棒の素材を提供いただき、引抜き加工についての便宜をお計り戴いた日本鋼管(株)、X線回折を依頼した理学電機(株)に感謝の意を表わす。また実験に際し往年の学生、松井康員、中村信行、金森 豊、臼井慈美君の熱心な協力を得た。ここに記して謝意を表する。

(1973 年 7 月 11 日受理)

文 献

- 1) 村田朋美: 防蝕技術, **21**, 157 (1972).
- 2) E. Heyn & O. Bauer: *Jr. Iron Steel Inst.*, **79**, 109 (1909).
- 3) H. Endo: *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **17**, 1265 (1928).
- 4) U. R. Evans & M. T. Simnad: *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 175 (1950).
- 5) N. D. Green & G. A. Saltzman: *Corrosion*, **20**, 293 (1964).
- 6) Z. A. Froulis & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 522 (1964).
- 7) Z. A. Froulis: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 532 (1966).
- 8) O. Bauer, et al.: *Die Korrr. Metallischer Werk.*, **1**, 314 (1936).
- 9) G. Tamman & F. Neubert: *Z. Org. und Anorg. Chem.*, **207**, 87 (1932).
- 10) W. D. France, Jr: *Corrosion*, **26**, 189 (1970).
- 11) T. C. Finley & J. R. Myers: *Corrosion*, **26**, 151 (1970).
- 12) E. M. Zaretsky: *J. Appl. Chem. USSR*, **24**, 521 (1951).
- 13) 村田朋美: 防蝕技術, **22**, 133 (1973).
- 14) 竹本幹男, 篠原孝順, 末沢慶忠: 化学工学, **34**, 1288 (1970).
- 15) M. Takemoto & Y. Suezawa: *Proc. 5th I.C.M.C.*, Tokyo (1972).
- 16) Y. Suezawa: *DECHEMA Monographien*, **45**, 159 (1962).
- 17) 末沢慶忠: 化学工学, **27**, 694 (1963).
- 18) 鈴木 弘: 東京大学生産技術研究所報告, **1**, 1 (1950).
- 19) E. Siebel & H. Hühne: *K. W. Inst. f. Eisenforsch.*, **52**, 43 (1931).
- 20) G. T. Yang: *Trans. A.S.M.E. Jr. Eng. f. Ind.*, **83**, 523 (1961).
- 21) 葉山益次郎: 塑性学と塑性加工, オーム社 (1969).
- 22) P. Gay, P. B. Hirsh & A. Kelly: *Acta Meta.*, **1**, 315 (1953).
- 23) 平 修二, 林 建吉: 日本機械学会論文集, **25**, 1 (1966).
- 24) 林 建吉: 細束X線回折技術の実際, 日本材料学会 (1970).
- 25) 大村博彦, 古沢浩一, 田中一英: 日本金属学会誌, **36**, 1151 (1972).
- 26) R. A. Smith: *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 147 (1953).
- 27) N. Cabrera & Burtov: *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 40 (1949).
- 28) N. Cabrera: The Surface Chemistry of Metal and Semiconductor, John Wiley and Sons (1959).
- 29) J. O. M. Bockris & D. F. A. Koch: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1941 (1961).
- 30) E. J. Kelly: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 124 (1965).
- 31) K. E. Heusler: *Z. f. Electrochemie*, **62**, 582 (1958).
- 32) K. Bonhoeffer & W. Jena: *Z. Electrochemie*, **56**, 585 (1952).
- 33) W. J. Lorentz: *Corrosion Science*, **5**, 121 (1965).
- 34) Z. A. Iofa, U. V. Batrakov & Yu. A. Nikiforova: *Corrosion Science*, **8**, 573 (1968).
- 35) R. T. Foley: *Corrosion*, **26**, 58 (1970).
- 36) W. J. Lorentz & H. Fisher: *Berichte der Bunsengesellschaft*, **69**, 689 (1965).
- 37) W. J. Lorentz & G. Eichkorn: *Berichte der Bunsengesellschaft*, **70**, 99 (1966).
- 38) G. Eichkorn, W. J. Lorentz, L. Albert & H. Fisher: *Electrochimica Acta*, **13**, 183 (1968).
- 39) 末沢慶忠, 篠原孝順, 山口雅靖: 化学工学, **31**, 171 (1967).