ひずみ電極の溶解速度に及ぼす塑性仕事による 温度上昇の影響†

上 出 英 彦 田 中 雄 一

室蘭工業大学機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 303-308

Effect of Temperature Rise by Plastic Work on Dissolution Rate of Straining Electrode

Hidehiko Kamide and Yuichi Tanaka

Department of Mechanical Systems Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran

The tensile test of 304 stainless steel on which copper and constantan wires were welded to constitute a thermocouple was done to clear the effect of heat generation due to plastic deformation on current density in H_2SO_4 -NaCl solution at -300 mV (vs SCE).

The temperature and current density of specimens during plastic deformation increased with increasing strain and strain rate. A linear relationship was obtained between logarithm of increased current density with deformation in each strain and real specimen temperature which rised temperature with deformation was added to solution temperature. From this relation, the ratio R of current density due to rised temperature with deformation to current density at real specimen temperature during plastic deformation increased with increasing strain and strain rate $\dot{\epsilon}$. Relationships between R and $\dot{\epsilon}$ in each strain were obtained for the strain rate range from $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ as the following equations.

$$\begin{aligned} \text{at } 10\% \text{ strain} & \quad R = 51\dot{\epsilon}^{0.37} \\ \text{at } 20\% \text{ strain} & \quad R = 79\dot{\epsilon}^{0.37} \\ \text{at } 30\% \text{ strain} & \quad R = 110\dot{\epsilon}^{0.40} \end{aligned}$$

This rised temperature during plastic deformation did not detect under the strain rate of $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. But it was thought that strain rate at crack tips remarkably increased after crack initiation. Therefore, it is suggested that heat generation due to plastic deformation does not affect to the process of crack initiation but is able to affect to the process of crack propagation in stress corrosion cracking.

(Received September 16, 1993)

Keywords: strain electrode, current density, plastic deformation, plastic work, strain rate, increasing temperature

I. 緒 言

応力腐食割れ試験には降伏応力以下の応力が用いられるが、一般に材料の容易すべり面では降伏応力以下の応力下ですべり変形⁽¹⁾が起こる。このため、き裂の発生はこの微小降伏によって促進されるものと考えられている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。さらに、き裂の進展過程では応力負荷条件が最も穏やかと考えられる定ひずみ試験法においても連続した応力の緩和が起こる⁽⁵⁾ことから、き裂の先端では連続した塑性変形が起こるものと考えられる。これらの観点から、材料の塑性変形と溶解との関係がひずみ電極法を用いて検討されてきた。その内容は大谷⁽⁶⁾⁽⁷⁾や村田⁽⁸⁾⁽⁹⁾の解説の中で詳細に述べられている。

一般に材料の塑性変形下で行われる塑性仕事の大部分は熱に変換される⁽¹⁰⁾。したがって、塑性仕事に伴い発生する熱がひ

ずみ電極の温度上昇を導くような場合にはその後の溶解挙動に大きな影響を与えるものと考えられる。

以上の観点から、本実験は熱電対を溶接した304ステンレス鋼の H_2SO_4 -NaCl 溶液中における定電位下の引張試験を行い、得られる温度変化および電流変化から、ひずみ電極に及ぼす塑性仕事の影響についての検討を行った。

II. 実 験 方 法

1. 供試材

供試材は厚さ 2 mm の市販の304鋼であり、その化学組成 (mass%) は 18.00%Cr, 8.40%Ni, 1.48%Mn, 0.073%C, 0.58%Si, 0.033%P, 0.006%S, 0.15%Cu, および 0.15%Mo である。15 mm×2 mm×3 mm の平行部を有する平板引張試験片に機械加工された試料は 1323 K で 1.8 ks の溶体化処理を行い、続いて、平行部を $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液を用いて電解研磨を行い、実験に供した。

† 1990年4月日本金属学会春期大会において一部発表

2. 温度測定

エナメル被覆されたそれぞれ $\phi 0.05$ mm の銅およびコンスタンタン素線はスポット溶接により熱電対を構成させた後引張試験片の中央部に接着剤(アロンアルファ)を用いて取り付けつけた場合およびスポット溶接した場合、さらに、両素線を試験片中央部の同一表面に 2 mm の間隔を離して溶接した場合および表表面と裏表面に分けて溶接した 4 種の場合についての検討を行うことにした。溶液中の測温を目的とするため、いずれの試料もスポット溶接部はシリコン樹脂で被覆した。熱電対を構成する両素線は A/D 変換器に接続し、得られる温度変化は NEC PC-9801 UV により記録した。なお、距離を離して両素線を溶接した場合に得られる温度は両素線間の平均温度である。

3. 引張試験

銅およびコンスタンタン素線をスポット溶接した試料は平行部を残して、シリコン樹脂で被覆後、表面積を測定した。各試料は恒温水が循環できるガラスセルに装着後、白金極および塩橋とともにインストロン型引張試験機に取り付けた。続いて、 $2.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液を注入し、溶液が所定の温度になるまで -10 A/m^2 の条件でカソード還元を行った。次に、ポテンショスタットを用いて、定ひずみ試験法により、この試料で応力腐食割れの観察される電位である -300 mV (vs SCE) を⁽¹¹⁾印加した。電位を印加すると始めに大きな電流が流れるが時間とともに減衰し、やがて一定値を示す。引張試験は電流が一定値を示した後ただちに引き、この時の応力-ひずみ曲線、温度-ひずみ曲線および電流密度-ひずみ曲線を求めた。この時の試料に変形を与える方法は 0~10% のひずみを与え、温度が実験開始温度に戻った後、次の 10~20%, 20~30% ひずみのように各 10% ひずみごとの変形を与える方法と 0~40% ひずみの連続変形を行う 2 つの方法を用いることにした。なお、用いたひずみ速度は予備実験の段階で変形に伴い温度の増加が認められた $5.6 \times 10^{-3} \sim 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、このひずみ速度で応力腐食割れの発生は認められなかった。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 塑性変形に伴う温度上昇

Fig. 1 は同一表面に 2 mm の間隔で両素線をスポット溶接した試料を大気中、 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で 10% の引張試験を行った時の温度-時間曲線である。温度は試料の弾性変形領域で若干、減少し、試料がその塑性変形領域に移行すると温度は変形停止まで直線的に増加する。変形停止後の温度は指数関数的に減少して、ほぼ始めの温度にまでもどる。始めの試料の弾性変形域における温度低下は熱電対を構成する銅の降伏応力が 304 鋼のそれよりも低いと銅の塑性変形が起り、起電力に変化を与えたものと考えられる。したがって、本実験方法ではこの点での誤差を含むことになる。しかし、塑性変形に伴う温度上昇は大きいことから、以後の実験では Fig. 1 の試料の変形が塑性域に達し、温度上昇を開始する温度と変形停止時の温度差 ΔT を上昇温度として用いることにした。

Fig. 1 Relationship between temperature of the specimen and time during plastic deformation at strain rate of $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in air.

Fig. 2 Effect of constitution methods of thermocouple on temperature during deformation for each 10% strain at strain rate of $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in air.

○ : Copper and constantan wires were welded on the identical surface.
● : Copper wire was welded on the behind surface of constantan wire.
□ : Thermocouple was welded on the specimen surface.
■ : Thermocouple was mounted on the specimen surface with binder.

Fig. 2 は 4 種の方法で熱電対を構成させ、大気中で各 10% ひずみごとの変形を与えた時の上昇温度とひずみの関係である。20% ひずみ時における上昇温度は 10% ひずみで変形を停止し、温度が室温に戻った後、さらに 10% のひずみを与えた時に得られた上昇温度を示す。図中の○印は同一表面に銅およびコン

スタンタン素線を 2 mm の間隔でスポット溶接した場合、●印は厚さ方向に溶接した場合、□印は両素線をスポット溶接で熱電対を構成させた後、試料にスポット溶接した場合および■印は熱電対を接着剤で取り付けけた場合である。いずれの場合も同じ 10% のひずみであっても高ひずみ側の方が高い値を示す。これはひずみ量が同じであっても塑性仕事に関係する応力値が高ひずみ側で高いためである。熱電対の取り付け方によって上昇温度は異なり、両素線を距離を置いてスポット溶接した方が高い値を示す。両素線をスポット溶接後、試料にスポット溶接あるいは接着剤を用いて取り付けけた場合に低い温度を示すのは片側の素線部が溶接あるいは接着剤で取り付けられたため、発生した熱の一部は素線あるいは接着剤に奪われたためと考えられる。本実験では行わなかったが両素線を溶解法により、熱電対を構成させた後、スポット溶接した場合には両素線を 2 mm の間隔でスポット溶接した場合と同様の結果が得られるものと考えられる。この結果から、以後の実験では両素線を同一表面上で引張方向に平行に 2 mm の間隔でスポット溶接する方法を用いることにした。

Fig. 3 は大気中およびイオン交換水中で各 10% ひずみごとの変形を与えた時の上昇温度とひずみの関係である。イオン交換水中の上昇温度は大気中のそれに比べて著しく低い値を示す。これは発生した熱が水に吸収されるためと考えられる。しかし、この方法により水中における上昇温度を測定することが可能である。図中の理論値は大気中の応力-ひずみ曲線をもとに次式⁽¹⁰⁾を用いて熱交換率 95% として計算した時の結果である。理論値と大気中の値とは

$$T_d = \sigma \varepsilon \beta / \rho c J \quad (1)$$

σ : 平均流動応力 ε : 平均変形ひずみ
 β : 熱変換率 ρ : 試料の密度
 c : 試料の比熱 J : 機械的熱当量

Fig. 3 Relationship between risen temperature with deformation and each 10% strain at strain rate of $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in air and in water.

大きな差異が認められるがこの場合も発生した熱が大気中に放出されるため、ひずみ速度が速ければ速いほどこれらの値は理論値により近付くものと考えられる。

2. 電流密度に及ぼす塑性仕事の影響

熱電対素線をスポット溶接した試料はガラスセルとともにインストロン型引張試験機に取り付け、 $2.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液を注入後、カソード還元を行い、 -300 mV の電位を印加し、電流が一定値を示すのを待って、 $5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で最大抗張力近傍まで引張試験を行った。試料の変形が塑性域に達すると温度および電流は増加し始める。上昇温度 ΔT は温度が増加し始める温度と各ひずみ量の位置における温度との差として求め、両者の関係を Fig. 4 に示す。上昇温度は Fig. 3 のイオン交換水中の場合に比べて、ひずみ量の増加とともに著しい増加を示す。これはひずみ速度が 1 桁速いことおよび連続変形を行っているため、溶液中への熱の放出が小さいためと考えられる。また、電流密度は塑性変形に伴い試料の表面積が増加することから、問題はあがるが、始めの表面積を用いて求め、ひずみ量との関係で整理した結果を Fig. 5 に示す。上昇温度および電流密度はひずみ量の増加とともに増加する。しかし、この電流密度の増加には新生面における再不働態化までの溶解促進に伴う電流密度の増加、初期表面積で電流密度を整理していることから引張過程における表面積増加に伴う電流密度の増加および Fig. 4 の上昇温度に伴う電流密度の増加等が含まれるものと考えられる。このうち上昇温度に伴う電流密度の増加を検討するため次の整理を行った。Fig. 5 の各試験温度における試料温度は見掛けの温度であり、実際の試料温度は試験温度 T に各ひずみ量における Fig. 4 の上昇温度 ΔT を加えた温度 $T + \Delta T$ と考えられる。そこで、各ひずみ量における電流密度と変形開始前の電流密度の差から

Fig. 4 Relationship between risen temperature with deformation and strain under plastic deformation at strain rate of $5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ in $2.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution at -300 mV (vs SCE).

Fig. 5 Relationship between current density and strain under plastic deformation at strain rate of $5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ in $2.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution at -300 mV .

Fig. 6 Relationship between increased current density with deformation and real specimen temperature which risen temperature with deformation was added to solution temperature.

求められる増加電流密度 Δi を、実際の試料温度 $T + \Delta T$ との関係で整理した。結果を Fig. 6 に示す。実際の試料温度と電流密度の対数との間には直線関係が得られ、各ひずみ量で得られる関係式は次の通りである。

$$10\% \text{ ひずみで } \Delta i = 8.9 \times 10^{-7} e^{0.053(T+\Delta T)} \quad (2)$$

$$20\% \text{ ひずみで } \Delta i = 1.4 \times 10^{-7} e^{0.060(T+\Delta T)} \quad (3)$$

$$30\% \text{ ひずみで } \Delta i = 5.4 \times 10^{-7} e^{0.057(T+\Delta T)} \quad (4)$$

$$40\% \text{ ひずみで } \Delta i = 7.0 \times 10^{-7} e^{0.058(T+\Delta T)} \quad (5)$$

この関係から、各ひずみの試験温度における増加電流密度を Δi_T および各ひずみの試験温度と変形に伴う上昇温度を加えた温度における増加電流密度を $\Delta i_{(T+\Delta T)}$ として、変形の上昇温度に伴い増加する電流密度の実際の試料温度における増加電流

密度に占める割合 R を次式により求めた。

$$R = [\Delta i_{(T+\Delta T)} - \Delta i_T] \times 100 / \Delta i_{(T+\Delta T)} \quad (6)$$

得られた R とひずみ量との関係を Fig. 7 に示す。塑性変形に伴い上昇する温度の電流密度に占める割合はひずみ量の増加とともに増加し、無視しえないほど大きな値と言える。

次に、ひずみ速度を $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ および $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と変化させて同様の実験を行った。Fig. 8 および Fig. 9 はひずみ速度を変化させて引張試験を行った場合に得られた上昇温度

Fig. 7 Relationship between ratio of increased current density due to risen temperature with deformation to current density at real specimen temperature and strain at strain rate of $5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 8 Effect of strain rate on risen temperature during plastic deformation in $2.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ solution at -300 mV . Test temperature is 299 K .

Fig. 9 Effect of strain rate on current density in 2.5 kmol/m³ H₂SO₄-0.4 kmol/m³ NaCl solution at -300 mV. Test temperature is 299 K.

とひずみ量の関係および電流密度とひずみ量との関係である。両者はいずれもひずみ速度の影響を受け、ひずみ速度の増加とともに高い値を示し、特に上昇温度はひずみ速度の影響が顕著である。各試験温度が若干、異なったため、温度の一致した 299 K の場合について Fig. 7 の場合と同様に各ひずみ量ごとに R を求め、ひずみ速度との関係で整理した。結果を Fig. 10 に示す。 R はひずみ速度の増加とともに増加する。本実験では 1 つの溶液条件と電位条件を用いて、ひずみ速度 $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と限られた範囲での結果であるが上記の R とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ との間には次式の関係が成立する。

$$10\% \text{ ひずみで } R = 51\dot{\epsilon}^{0.37} \quad (7)$$

$$20\% \text{ ひずみで } R = 79\dot{\epsilon}^{0.37} \quad (8)$$

Fig. 10 Relationship between ratio of current density due to risen temperature with deformation to current density at real specimen temperature and strain rate at each strain.

$$30\% \text{ ひずみで } R = 110\dot{\epsilon}^{0.40} \quad (9)$$

ところで、本実験で用いた溶液中で 304 鋼のひずみ速度 $2.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ における SSRT 試験を行うと定ひずみ法に比べて幅の広いき裂ではあるが応力腐食割れの発生が認められる⁽¹²⁾。イオン交換水中における低ひずみ速度側での塑性変形に伴う上昇温度について検討した結果では 10% ひずみに対して、 $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で 0.2 K の上昇温度が認められるが、 $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (この時のクロスヘッド速度は 0.05 mm/min である。) では温度の上昇は認められなかった。したがって、試料のひずみ速度の遅い応力腐食割れの初期過程では変形に伴う上昇温度の影響はないものと考えられる。しかし、き裂の進展過程では応力集中が起こり、き裂先端のひずみ速度はき裂発生前の速度よりも大きくなる。今、き裂の幅を 0.01 mm とし、試料平行部の左右から単一き裂が進展したと仮定する。すなわち、0.01 mm の平行部を有する試料が 0.05 mm/min のクロスヘッド速度で引張試験が行われたとすると、この時のひずみ速度は $8.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、さらに 1 桁遅い速度においても Fig. 10 のひずみ速度の範囲に存在する。したがって、き裂の進展過程においてはその条件によって、変形に伴う上昇温度が溶解挙動に影響を及ぼすであろうことが示唆される。

以上、熱電対の素線をスポット溶接した試料の定電位下の引張試験における温度および電流変化の測定結果をもとにひずみ電極に及ぼす塑性仕事の影響について検討した結果、ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上で得られる上昇温度に伴う電流密度の増加はひずみ量およびひずみ速度の増加とともに増加することから、このひずみ速度以上の塑性変形によって材料の溶解挙動は促進されるものと結論される。

IV. 結 論

銅およびコンスタンタン素線を同一表面上にスポット溶接した 304 鋼の H₂SO₄-NaCl 溶液中における -300 mV の定電位下における引張試験を行い、得られる温度および電流密度変化から、ひずみ電極に及ぼす塑性仕事の影響について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 引張過程における試料の温度は溶液中においても増加し、その増加はひずみ量およびひずみ速度の増加とともに増加する。

(2) 塑性仕事に伴う上昇温度に起因する電流密度の増加が実際の試料温度における電流密度に占める割合 R はひずみ量およびひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の増加とともに増加する。また、両者の間には次式が成立する。

$$10\% \text{ ひずみで } R = 51\dot{\epsilon}^{0.37}$$

$$20\% \text{ ひずみで } R = 79\dot{\epsilon}^{0.37}$$

$$30\% \text{ ひずみで } R = 110\dot{\epsilon}^{0.40}$$

(3) 塑性仕事に伴う上昇温度は応力腐食割れの発生過程には影響しないが進展過程には影響する場合があることが示唆される。

終わりに本実験は平成 2 年度文部省科学研究費の援助のもとに行われた。深く感謝致します。また、実験に協力いただいた本学学生 清水章裕君 (現 日本製鋼所) および大内尚則君 (現

北海道日本電気ソフトウェア㈱)に感謝致します。

文 献

- (1) 幸田成康：金属物理学序論，コロナ社，(1964)，125.
- (2) P. R. Swann: Corrosion, **19**(1963), 102.
- (3) D. L. Douglass, G. Thomas and W. R. Roser: Corrosion, **20**(1964), 15.
- (4) 高野道典，橋本功二，末高 治，下平三郎：日本金属学会誌，**28**(1964)，237.
- (5) 上出英彦，坂本博司，菅原英夫：防食技術，**29**(1980)，136.
- (6) 大谷南海男：金属の塑性と腐食反応，産業図書，(1972).
- (7) 大谷南海男：日本金属学会会報，**12**(1973)，233.
- (8) 村田朋美：防食技術，**21**(1972)，157.
- (9) 村田朋美：防食技術，**22**(1973)，133.
- (10) G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company, (1986), 525.
- (11) 上出英彦，菅原英夫：防食技術，**34**(1985)，163.
- (12) 上出英彦，菅原英夫：防食技術，**25**(1976)，89.