作用応力下における表面硬さの異なる S60C 炭素鋼の腐食挙動*

榊原和利**, 岩永弘之***

Corrosion Behavior of S60C Carbon Steel with Different Surface Hardness under Applied Stress

Kazutoshi SAKAKIBARA and Hiroyuki IWANAGA

This study was aimed to examine the anodic polarization curve under various applied stresses and the state of pit formation for the high carbon steel S60C with different surface hardness in corrosive solution.

The main results obtained are summerized as follows.

- 1) The specimen with higher surface hardness indicate the increase rate of anodic current becomes larger with increasing applied stress.
- 2) When the specimens have a higher surface hardness and formed unstable surface structures due to deviation of Cementite, the possibility becomes more larger that the fracture may be caused by corrosion phenomenon.

Key Words: Applied stress, Pitting corrosion, Carbon steel, Anodic polarization curve

1. 緒 言

近年自動車用ばねは、自動車の軽量化の要望を受け材料の高強度化が図られている。しかし、高強度化にともなう靱性の低下や腐食現象を起因とした折損が問題として取り上げられるようになってきた。そのため、自動車用ばね材の腐食現象に関して一般的な研究が行なわれ、多くの成果が得られている^{1)~5)}。腐食現象は、腐食性水溶液中でのアノード及びカソード分極挙動と密接な関係がある^{6), 7)}。しかし、自動車用ばね材の作用応力下におけるアノード分極挙動に関する報告は数少なく、不明な点が多い。そこで、本研究は自動車用ばね材として用いられている高炭素鋼 S60C の表面硬さを熱処理条件により変更し、種々な作用応力下でのアノード分極曲線と孔食形成状態について比較検討することを目的とした。

2. 供試材

供試材としては、自動車用ばね材である高炭素鋼 S60C 材を用いた。供試材の化学組成を Table 1 に示す。試験片は、供試材を Fig. 1 に示す形状寸法に機械加工した後、Fig. 2 に示す熱処理条件で熱処理を行なった。

それぞれ試験片を試験片 A、試験片 B、試験片 C とする。熱処理後、試験片表面のピッカース硬さ及び X 線分析による表面のセメントイト分布量の測定を行い、結果を Table 2 に示す。応力-ひずみ曲線は、Fig. 2 に示す。

Fig. 2 中の曲線 D は母材の結果である。

Table 1 Chemical Compositions of specimen wt (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.56	0.20	0.77	0.019	0.006	0.01

3. 実験方法

試験片中央部に試験面として約 240mm² の表面積を露出させ、他の部分は延性のある合成樹脂被膜で被覆保護した。

実験装置の概略図を Fig. 3 に示す。試験片はクリープ試験機に取付けられたガラス製電解槽中にセットし、腐食性水溶液としてはこの実験の第一段階として、ばねの使用環境を考慮して脱気が施されていない中性の 3% 塩化ナトリウム水溶液を用いた。本実験の目的は種々な作用応力下にある試験片のアノード分極挙動を測定することにあるため、応力-ひずみ曲線上から弾性域に相当する 0, 196, 392, 588, 784MPa の応力を選んだ。動的なアノード分極曲線は、-0.8V から -0.2V (vs.S.C.E) の範囲を、1V/600 秒の走査速度で定電位法により測定した。対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。なお、電位を試験片のみに与えるため、試験機のチャック部等とは十分に絶縁された状態で実験を行なった。分極曲線を測定した後、表面状態を観察するとともに、高精度を有する表面粗さ計、SEM を用いて、表面に形成される孔食の深さ、形状、数を測定した。

原稿受付日 1994年9月21日

* ばね技術研究会 1994年度春季講演会にて一部発表

** 東郷製作所(株) (Togo Seisakusyo Corporation)

*** 愛知工業大学 (Aichi Institute of Technology)

Table 2 Conditions of heat treatment, Vickers hardness and Distribution amount of cementite

Specimen	Conditions of heat treatment	Vickers hardness	Distribution amount of cementite (wt%)
A	1123K×20min→OQ→573K×40min→AC	563	0.37
B	1123K×20min→OQ→623K×40min→AC	528	0.42
C	1123K×20min→OQ→673K×40min→AC	460	0.86

Fig. 1 Shape and dimension of specimen

Fig. 2 Changes of stress-strain curves

4. 実験結果及び考察

4.1 無応力下におけるアノード分極曲線の変化

3種類の試験片において、無応力下で得られるアノード分極曲線を Fig. 4 に示す。アノード電流密度値の比較は、アノード分極曲線上からある程度の深さを持つ孔食が形成されていると考えられる $-0.2V$ (vs.S.C.E) でおこなった。 $-0.2V$ (vs.S.C.E) 時におけるアノード電流密度値を比較すると、B、C 試験片はそれぞれ $15, 14mA/cm^2$ を示し、

A 試験片の $6.5mA/cm^2$ より大きなアノード電流が流れている。

この要因として、焼もどし温度の相違から生じた表面組織中における炭化物形成状態の違いが考えられる。焼入れ処理された高炭素鋼の組織は、マルテンサイトと残留オーステナイトから成っている。焼入れされた炭素鋼を $300^{\circ}C$ 程度で焼もどすと、X線分析の結果により試料表面層のセメンタイト分布量は 0.37% と小さな値を示すことから、フェライト中に析出するセメンタイト (Fe_3C) は不安定で2次元的な片状または針状の形態で、偏っているものと考えられる。 $400^{\circ}C$ に焼もどし温度を上げていくと、セメンタイトの形態は3次元的な球状になり、セメンタイト分布量も 0.87% と増大していることから分散した状態になるものと考えられる。この事柄は、Fig. 2 に示す応力-ひずみ曲線の変化にも現れている。焼もどし温度の高い試験片 B、C は、弾性域は低下するものの、伸びは増加している。

3種類の試験片における腐食に伴うアノード電流の差は、セメンタイトとフェライトとの間で形成されるマイクロ電池の大きさに起因する腐食形態の相違が考えられる。すなわち、焼もどし温度が低い A 試験片は、セメンタイトとフェライトとの間で選択的な腐食形態を取り、局部的な腐食に留まるため、アノード電流も小さいと考えられる。一方、

Fig. 3 Experimental apparatus

Fig. 4 Changes of Anodic polarization curves under non-applied stress

Fig. 5 Changes of Anodic polarization curves under applied stress in 784MPa

焼もどし温度が高い B, C 試験片は、セメントイトとフェライトとの接触面積が増すため全面的な腐食形態になり、アノード電流も大きくなるものと考ええる。

4.2 784MPaの作用応力下におけるアノード分極曲線の変化

3種類の試験片において、784MPaの引張応力が作用している状態下において得られたアノード分極曲線を Fig. 5 に、無応力下で得られたアノード分極曲線と対比させて Fig. 6, 7, 8 に示す。アノード電流密度値の比較は、無応力下と同様にアノード分極曲線上から孔食の形成が見られる -0.2V (vs.S.C.E) でおこなった。 -0.2V (vs.S.C.E) 時におけるアノード電流密度値を比較すると、A, B, C 試験片はそれぞれ $65, 51, 11\text{mA/cm}^2$ のアノード電流値が流れ、無応力下のアノード電流と比較してそれぞれ 10, 3, 0.7 倍の電流が流れ

るようになる。この要因として、硬さの相違から生じた腐食形態の違いが考えられる。硬さの値が大きい A, B 試験片は、表面組織中のセメントイトに偏りがあるため、選択的な腐食形態を取り、局所的な腐食(孔食)となる。作用応力下では、形成される孔食部分に応力集中が生じやすく、活性になることから孔食の成長は促進される。その結果、無応力下に比べ大きな電流が流れるものと考えられる。一方、硬さの値が小さい C 試験片では、表面組織中のセメントイトが均一にかつ安定的に分布していることから、孔食が重なりあった全面的腐食に近い形態をとる。そのため、無応力下と比較してアノード電流密度の値に大きな変化は見られない。

Fig. 6 Comparison with Anodic polarization curves under applied stress in 0 MPa (A specimen)

Fig. 7 Comparison with Anodic polarization curves under applied stress in 0 MPa and 784MPa (B specimen)

Fig. 8 Comparison with Anodic polarization curves under applied stress in 0 MPa and 784MPa (C specimen)

4.3 作用応力下において形成される孔食深さ及び 3 μm , 7 μm 以上の孔食数

0, 196, 392, 588, 784MPa の応力作用させた状態でアノード曲線を測定した後、3種類の試験片表面に形成された孔食深さ及び3 μm , 7 μm 以上の孔食数の測定結果を Fig. 9, 10, 11 に示す。表面硬度の高いA試験片では392MPaの作用応力を境に、孔食深さが4.1 μm から12.5 μm に増加する。

Fig. 9 Changes of maximum pit depth due to the applied stress

Fig. 10 Changes of number of pits due to the applied stress (above 3 μm)

Fig. 11 Changes of number of pits due to the applied stress (above 7 μm)

また、形成される孔食の深さが3 μm 以上に達する個数は測定範囲当り2個から13個に、深さが7 μm 以上に達する孔食の個数は測定範囲当り0から6個にそれぞれ増加する。また、B試験片でも588MPaの応力が作用すると、孔食深さは3.3 μm から11.4 μm に達する。深さが3 μm 以上に達する孔食の個数は測定範囲当り3個から19個に、深さが7 μm 以上に達する孔食の個数は測定範囲当り0から10個に

Fig. 12 Shape of pitting corrosions formed on specimen surface

それぞれ増加する。しかし、表面硬度の低いC試験片では784MPaの作用応力をあたえても、孔食深さは最大で $6.3\mu\text{m}$ である。深さが $3\mu\text{m}$ 以上に達する孔食の個数は4個、 $7\mu\text{m}$ 以上の深さを有する孔食の個数は0であり、浅い孔食形成に留まっている。したがって、孔食形成状態は表面硬度の違いにより異なることが判明した。

0, 392, 784MPaの作用応力を与えたとき、3種類の試験片表面に形成された孔食の写真をFig. 12に、784MPaの作用応力を与えたときに形成された孔食部分の断面写真をFig. 13に示す。3種類の試験片表面に形成された孔食は、作用応力の増加に伴い孔食が重なり合って大きなものになる。形成された孔食の断面形状は、各試験片で異なる。A, B試験片の孔食の断面形状は、矢印で示すように鋭角的な棒状、及び半円状で深く、応力の集中を起こしやすい形状だ

が、C試験片において形成される孔食の孔食深さは浅く、局部腐食が重なり合って全面的腐食に近い断面形状になっている。この要因として、表面硬さの値が大きな試験片ほど、セメントの偏りを起因として選択的な腐食形態を取り、形成された孔食の部分は、応力が集中しやすく活性になるため、腐食は促進されて深い鋭角的な孔食に成長していくものと考えられる。したがって、腐食現象を起因として破壊に至る可能性は、表面硬さが大きく、セメントの偏った表面構造をもつ材料ほど大きくなると考えられる。

5. 結 言

種々な作用応力下で、硬さの異なるS60C炭素鋼についてアノード曲線を3%NaCl腐食性水溶液中で測定し、測定後の表面に形成された孔食深さ及び深さが $3\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 以

Pitting corrosion

HV = 563

Pitting corrosion

HV = 528

Pitting corrosion

HV = 460

20 μm

上に達する孔食の個数について測定を行った。得られた主な結果をまとめると次のようになる。

- (1) アノード分極線上からある程度の深さの孔食が形成されていると考えられる -0.2V (vs.S.C.E) 時において、無応力下のアノード電流を比較すると、表面硬さの値が小さい試験片ほど腐食電流が大きくなる。
- (2) アノード分極線上からある程度の深さの孔食が形成されていると考えられる -0.2V (vs.S.C.E) 時において、無応力下と作用応力下のアノード電流を比較すると、作用応力の増加に伴い表面硬さの値が大きく不安定な構造を有する試験片ほど孔食の形成が集中する傾向にあり、アノード電流の増加率は大きく、鋭角的で深い孔食が形成される。
- (3) 表面硬さの値が大きい試験片ほど、低作用応力状態下から多数の深い孔食が表面に形成される。
表面硬さの値が大きく、セメントタイトの偏りにより不安定な表面構造を形成した試験片は、腐食現象（孔食）を起因として破壊に至る可能性は大きくなる。

参考文献

- 1) 菅野公一郎, ばね論文集, No.25, (1980), 39.
- 2) 懸架ばねの腐食試験法に関する研究, ばね論文集, No.29, (1984), 115.
- 3) 栗原義昭, 高崎惣一, 小林幹和, 江原隆一郎, 山田義和, 村上敬宜, 材料とプロセス, 4-6 (1991), 1920.
- 4) 中山武典, 宮内重明, 佐藤廣士, 大西新一, 下津左正貴, 外山雅雄, 材料とプロセス, 6-3 (1993), 838.
- 5) 中山武典, 大西新一, 下津左正貴, 外山雅雄, 材料とプロセス, 6-3 (1993), 839.
- 6) Haute, S. V., and Brabers, Werkstoffe und Korrosion, 25-663 (1968), 791.
- 7) 岩永弘之, 沖 猛雄, 材料, 30-331 (1981), 394.

Fig. 13 Shape of pitting corrosions formed under applied stress in 784MPa