

9214 塩化物水溶液環境における応力腐食割れの予知に関する研究

助成研究者:山川 宏二(大阪府立大学 工学部)

共同研究者:安藤 繁(大阪府立大学)

:井上 博之(大阪府立大学)

:松野 重明(大阪府立大学)

塩化物環境中でのステンレス鋼の応力腐食割れは、不働態皮膜の破壊、新生面の溶解、再不働態化のくり返しによって進展する。き裂近傍の腐食電位は、このプロセスの各段階に対応して変動すると推察される。したがって、腐食電位に重畳している微小な電位振動を測定・解析することによって、上記のプロセスを動的に捉えることができる可能性がある。また、マイクロクラックの合体等による、比較的大きな面積にわたる新生面の露出は、より明らかな電位振動波が観測できるものと期待される。塩化物環境中の場合、まず、孔食を起点とした初期き裂が生成し、やがて、破断に至る進展性の割れに成長する。この、初期き裂の生成を、上述の腐食電位振動の観測結果によって捉えることができるならば、同環境における応力腐食割れを予知することが可能となる。本発表では、中性塩化物環境である、25mass%塩化マグネシウム水溶液中で応力腐食割れ試験をおこない、その際に観測された腐食電位振動を解析・考察した結果について述べる。

試料には、ステンレス協会より購入したSUS304標準腐食試験試料を用いた。この試料を、平板引張試験片に機械加工した。歪み取り焼鈍をおこなった後、650℃で180分間の鋭敏化処理を施した。空冷の後、電解研磨によって、熱処理時に生じた酸化皮膜を除去し、次いで、必要部位以外をシリコンペーストによってシールドした。試験液には25mass%塩化マグネシウム水溶液を用い、液温度は $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御した。負荷応力値は $25\text{kgf}/\text{mm}^2$ とした。試験片への応力の負荷にはバネ式定荷重試験装置を使用した。腐食電位の測定は1.2Vレンジで1 μV 精度のデジタル電圧計を用いて直接、試験片とAg/AgCl電極との電位差を測定した。デジタル電圧計のコントロールならびに測定データの保存は、GP-IBインターフェイスを介してパソコンで行った。腐食電位振動の単位時間当りの発生回数を調べるために、高速フーリエ変換(FFT)を用いて測定データのパワースペクトル分布を求めた。

実験の結果、中性塩化物水溶液中でのステンレス鋼の応力腐食割れは3つの段階を経て破断に至り、それぞれの段階において特徴ある腐食電位振動が観測された。

(1) 応力腐食割れの起点となる孔食が生成する前に、比較的大きな振幅を持つ振動が数回観測される。ただし、振動の回数や振幅は、実験によって異なった。

(2) 応力腐食割れの初期過程(試験片側面の孔食を起点として、割れが試験片表面を伝播している段階)では、腐食電位に、微小な振動成分が重畳していた。この振動成分のピーク周波数は、8~10mHzであった。

(3) 応力腐食割れ進展期においては、0.5~1.5mHz付近にピーク周波数をもつ腐食電位振動が観測された。

9214 塩化物水溶液環境における応力腐食割れの予知に関する研究

助成研究者: 山川 宏二(大阪府立大学 工学部)

共同研究者: 安藤 繁(大阪府立大学)

: 井上 博之(大阪府立大学)

: 松野 重明(大阪府立大学)

1. 研究目的

塩化物環境中でのステンレス鋼の応力腐食割れは、不働態皮膜の破壊、新生面の溶解、再不働態化のくり返しによって進展する。き裂近傍の腐食電位は、このプロセスの各段階に対応して変動すると推察される。したがって、腐食電位に重畳している微小な電位振動を測定・解析することによって、上記のプロセスを動的に捉えることができる可能性がある。また、マイクロクラックの合体等による、比較的大きな面積にわたる新生面の露出は、より明らかな電位振動波が観測できるものと期待される。腐食電位振動の測定によって、割れ初期段階における、き裂進展の速度が再現良く評価できるならば、同環境における応力腐食割れを予知することが可能となる。き裂の発生に関しては、腐食電位ならびに短絡電流の振動成分の解析によって、検出可能であるとの報告がいくつかなされている。しかし、発生したき裂の進展速度等が評価できない限り、使用部材の余寿命を予知することはできない。

我々は、中性塩化物環境中である、25mass%塩化マグネシウム水溶液中(80℃)でSUS304ステンレス鋼の応力腐食割れ試験をおこない、腐食電位の振動成分を測定した。その結果、応力腐食割れ初期過程における、試験片表面のき裂伝播の一単位を、電位信号として捉えることに成功した。

2. 実験方法

試料はステンレス協会より購入したSUS304標準腐食試験試料を用いた。表1にその化学組成、機械的性質を示す。この値は試料に添付されていたものである。この試料を、 $2 \times 4 \times 20$ mmの平行部を持つ平板引張試験片に機械加工し、エメリー紙で2000番まで研磨した。次いで、機械加工による歪を取り除くために、窒素気流中で1100℃で10分間の溶体化処理を施した。空冷の後、同じく窒素気流中で650℃で180分間の鋭敏化処理を施した。空冷の後、電解研磨によって、熱処理時に生じた酸化皮膜を除去した。最後に平行部の4分の1程度を残してシリコンシール剤によってシールドを施した。試験液には25mass%塩化マグネシウム水溶液を用い、液温度は 80 ± 0 .

5℃とした。試験液は応力負荷後に注入した。試験片への応力の負荷にはバネ式定荷重試験装置を使用し、負荷応力値は 25kgf/mm^2 とした。測定系を図1に示す。腐食電位の測定は、デジタル電圧計を用いて直接、試験片とAg/AgCl電極間の電位差を測定した。測定系自身のノイズレベルは、試験片の代わりにAg/AgCl電極を取り付け、2本照合電極間の電位差の経時変化を測定することによって確認した。同測定において観測された電位ノイズは、ヒーターのON/OFFに同期して発生しており、その振幅は $10\mu\text{V}$ 以下であった。デジタル電圧計のコントロールならびに測定データの保存は、GP-IBインターフェイスを介してパソコンで行った。腐食電位振動の単位時間当りの発生回数を調べるために、高速フーリエ変換（FFT）を用いて測定データの周波数特性を調べた。

3. 結果ならびに考察

3. 1. 破断までの腐食電位の経時変化と周波数特性

図2に、試験液注入後7.2ksから試験片破断前1.5ksまでの腐食電位の経時変化の一例を示す。また、同図の(A)ならびに(B')、(F')の部分を拡大した結果を図3に示す。電位測定は、12.8s間隔で2048点連続しておこない、約10sのデータ転送時間をはさんで繰り返した。この2048点のデータ列に対してFFTをおこない、同データ列のパワースペクトルを求めた。SEMを用いて試験終了後の試験片表面を観察したが、破断に至ったき裂以外に、割れ箇所は認められなかった。

図2の区間(A)において、腐食電位は、ピーク値に達した後5~20mVの振幅を持つ振動を数回繰り返し、急激に下降している（図3(A)参照）。同図に示した結果と同じ条件でおこなった他の実験においても、試験液注入後10~20ksで、腐食電位はピーク値に達した。ただし、振動の回数や振幅は、実験によって異なった。また、ピーク電位に達した後、振動を伴わず電位が下降する場合もあった。電位が下降した時点で実験を中止し、試験片表面をSEMで観察したところ、試験片側面に、割れの起点となる孔食が確認された。一方、ピーク電位に達する以前ならびに電位が振動している段階で試験を中断し、同様の観察をおこなった場合には、孔食は確認されなかった。以上より、腐食電位がピーク値に達し、次いで下降した時点で、割れの起点となる孔食が生成されると判断される。また、ピーク電位に達した直後に見られる比較的振幅の大きい電位振動は、孔食の発生と死滅に対応していると推測される。

図2の区間(B)において、腐食電位は一定の値を保っている。同図に示した結果と同じ条件でおこなった他の実験においても、電位が下降した後100~150ksの間、腐食電位が変化しない傾向が見られた。同段階において試験を中断し、試験片表面を観察した結果、割れは、試験片側面の孔食を起点として表面を伝播していた。また、腐食電位が卑な方向に移行し始めた時点（図2では、(B)(C)の境界辺りに相当）で試料を取り出すと、表面の割れが、割れが発生した

面の両端まで達していた。同段階以降、目視によって割れが確認できるようになる。(B)の段階を応力腐食割れ初期過程、(C)から(F)までの各段階を同じく進展期と呼ぶことにする。両者における腐食電位振動の典型例を図3の(B')ならびに(F')に示す。(F')では、2.5~5mVの振幅を持つ規則的な電位振動が見られる。一方、(B')の場合、振動の規則性は顕著ではない。ただし、線幅が太くなっており、より周期の短い振動が重畳していることが推察される。

図4にパワースペクトルの経時変化を示す。図中の(B)から(F)は、それぞれ、図2中に示された区間(B)から(F)に相当する、連続した3つのデータ列のパワースペクトルを積算平均した結果である。図4には、DC~6mHzまでの周波数領域におけるパワースペクトルを示した。同図において、(D)から(F)に至る区間において、0.5~1.5mHz付近にピーク周波数が観測されている。35mHzから1Hzまでの周波数領域において、明らかなピーク周波数は見られなかった。区間(D)、(E)ならびに(F)において観測された、0.5~1.5mHz付近のパワースペクトルのピークは、(F')に見られる規則的な電位振動に相当すると推測される。次に、初期過程においてみられる重畳成分を解析するために、より短いサンプリング間隔で測定・解析をおこなった結果を次に示す。

3. 2. 応力腐食割れ初期過程における腐食電位振動の周波数特性

図5に、応力腐食割れ初期過程における腐食電位の経時変化を測定した結果を示す。測定終了後、試験片表面をSEMで観察した結果、割れは1点の孔食を起点として試験片表面を伝播していた。試験片表面における、割れの全長は約0.7mmであった。また、同割れの他に、き裂箇所は認められなかった。電位測定は、0.5s間隔で4096点(2048s間)連続しておこない、2400s毎に繰り返した。この4096点のデータ列に対してFFTをおこない、同データ列のパワースペクトルを求めた。求められるパワースペクトルの最高周波数は1Hz、周波数間隔は1/2048Hzとなる。図6は、解析したデータ列の1例であり、図5の(C')の部分に相当する。図7にパワースペクトルの経時変化を示す。図中の(A)から(I)は、それぞれ、図5中に示された区間(A)から(I)に相当する、連続した6つのデータ列のパワースペクトルを積算平均した結果である。図7には、5mHz~35mHzまでの周波数領域におけるパワースペクトルを示した。同図において、(A)から(I)に至る区間全体にわたり、8~10mHzにピーク周波数が観測されている。この、一定の周期で発生している電位振動の信号源については次節で考察する。35mHzから1Hzまでの周波数領域において、ピーク周波数は見られなかった。また、5mHz以下の周波数領域では、図4(B)のパワースペクトルと同様に、周波数が低くなるほど単調に強度が増加する傾向が見られた。

3. 3. 試験片表面を伝播している割れの先端近傍の表面形態

応力腐食割れ初期過程において試験を中断し、試験片表面を伝播している割れの先端近傍の

表面形態をSEMを用いて観察した。図8に、き裂先端近傍の表面部分の典型的な形態を示す。荷重方向に対して約45°の傾きを持った粗大滑り線が明瞭に見られる。そして、その滑り線上にマイクロクラックが生成している。このような表面形態が、割れの先端近傍において普遍的に観察されることから、き裂は、試験片表面を以下のようなプロセスに従って伝播すると推測した。まず、孤立したマイクロクラックが、き裂先端近傍の、応力集中場の粗大滑り線に沿って形成される。次いで、これらマイクロクラックが、順次合体し、試験片表面をき裂が伝播する。このマイクロクラックの合体は、比較的大きな面積を持つ新生面を、急速に形成すると考えられる。つまり、同合体による、新生面の生成と再不動態化によって、電位振動が発生している可能性がある。

3. 4. ミクロクラック数と電位振動数との相関

上述の仮定が成り立つならば、合体したマイクロクラックの数と観測された電位振動の総数は一致しなければならない。そこで、応力腐食割れ初期過程の任意の時間において実験を中止し、試験片に含まれるマイクロクラックの総数と観測された電位振動の総数との相関を検討した。パワースペクトルのピーク周波数が、単位時間あたりの電位振動の発生頻度を示していると仮定し、同ピーク値に測定時間をかけた値を電位振動数とした。マイクロクラックの総数は以下のような手順に従って求めた。まず、相関を求めるために初期過程において実験を中止した総ての試験片について、SEMを用いて、割れの先端近傍の表面形態を詳細に観察した。そして、未連結あるいは合体直後のマイクロクラックが明瞭に観察される部分を選び（1つの試験片つき4～12箇所）、個々のマイクロクラックの平均長さを求めた。全試験片におけるマイクロクラックの平均長さは2.12 μm であった。次いで、同じくSEM観察によって求めた試験片の表面き裂の全長を、マイクロクラックの平均長さで割り、試験片に含まれるマイクロクラックの総数を推定した。以上のようにして求めたマイクロクラック数と電位振動数との相関を、図9に示す。同図に見られるとおり、両者は、ほぼ1対1の関係を満たしている。したがって、初期過程におけるこの電位振動は、試験片表面を伝播している割れの先端近傍におけるマイクロクラックの合体によって生じていると推測される。

3. 5. 割れ発生を伴う限界応力値の推定

応力腐食割れ試験中に付加応力を増加させると、き裂の進展速度は増加する。したがって、初期過程に付加応力の増加させた場合、先に述べたマイクロクラックの合体が電位振動の信号源であるならば、電位振動のパワースペクトルのピーク周波数は高周波数側へシフトすると推論される。初期過程において応力値を25kgf/mm²から30kgf/mm²ならびに35kgf/mm²に増加さ

せた場合の、ピーク周波数の変化を図10に示す。縦軸にピーク周波数、横軸に応力値を示す。同種類の記号が2点ずつプロットされており、それぞれ、同一の実験での応力増加前ならびに増加後のピーク周波数を示している。図10に見られる通り、応力の増加に対応してピーク周波数は高くなっている。したがって同図に示された結果は、電位振動の信号源を、試験片表面のき裂先端近傍におけるマイクロクラックの合体とする仮定と矛盾していない。

同図に示された結果より、応力を減少させると、ピーク周波数は低下し、やがて0Hzに達すると予想される。同周波数は、マイクロクラックの合体、すなわち、き裂の進展が停止状態にあることを意味している。つまり、ピーク周波数0Hzに対応する応力値は、き裂進展に必要な下限界応力値に相当すると推論される。図10に示された結果において、同応力値は23kgf/mm²と予想される。しかし、同応力値は、一般に同環境において知られている K_{ISCC} 値の約2倍であり、非常に安全サイドに偏った結果となっている。

4. 今後の課題

本研究の結果は、腐食電位の振動成分の解析によって、応力腐食割れの初期段階においてき裂の進展速度が推定できる事を示唆している。非破壊かつ簡便な測定装置で評価が可能な本方法は、実用的な応力腐食割れの予知手法として非常に有益であると判断される。図10において、真に下限界応力値を求めるためには、横軸を応力に対してピーク周波数をプロットするのではなく、応力拡大係数に対する相関を求めなければならないと考えられる。ただし、本環境において発生したき裂は、複雑に分岐しており、正確な応力拡大係数を求めることは容易ではない。したがって、図10に示した実験とは逆に、割れの初期段階において応力を減少させた場合のピーク周波数値を測定し、下限界応力値近傍での外挿線の実験式を決定する必要があると考えられる。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of material

Chemical composition (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS304	0.066	0.58	0.82	.029	.002	8.75	18.29	0.14	0.14

Mechanical properties

	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ (%)
SUS304	284	650	56

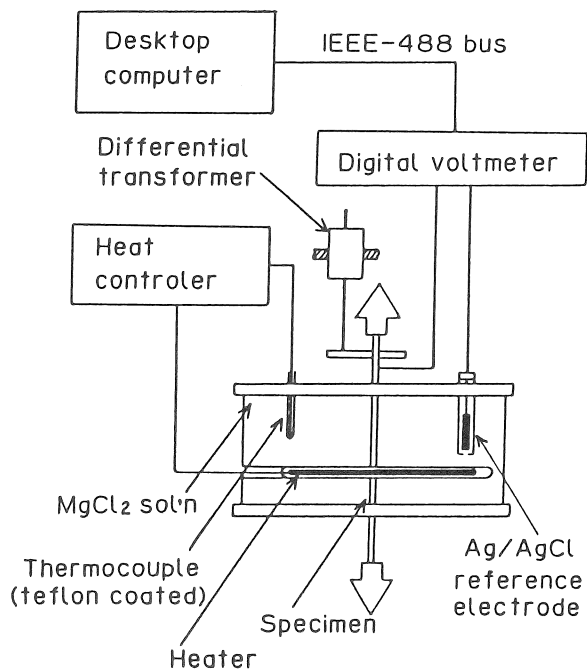


Figure 1 Experimental apparatus

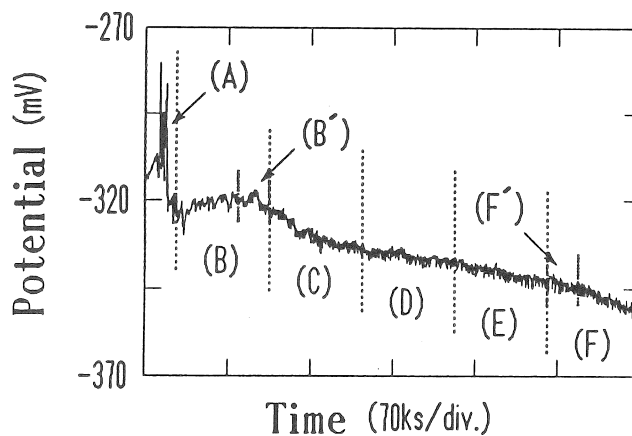


Figure 2 Example of macroscopic corrosion potential change throughout an stress corrosion cracking test. From 7.2ks after the beginning of the test to 1.5ks before the specimen rupturing.

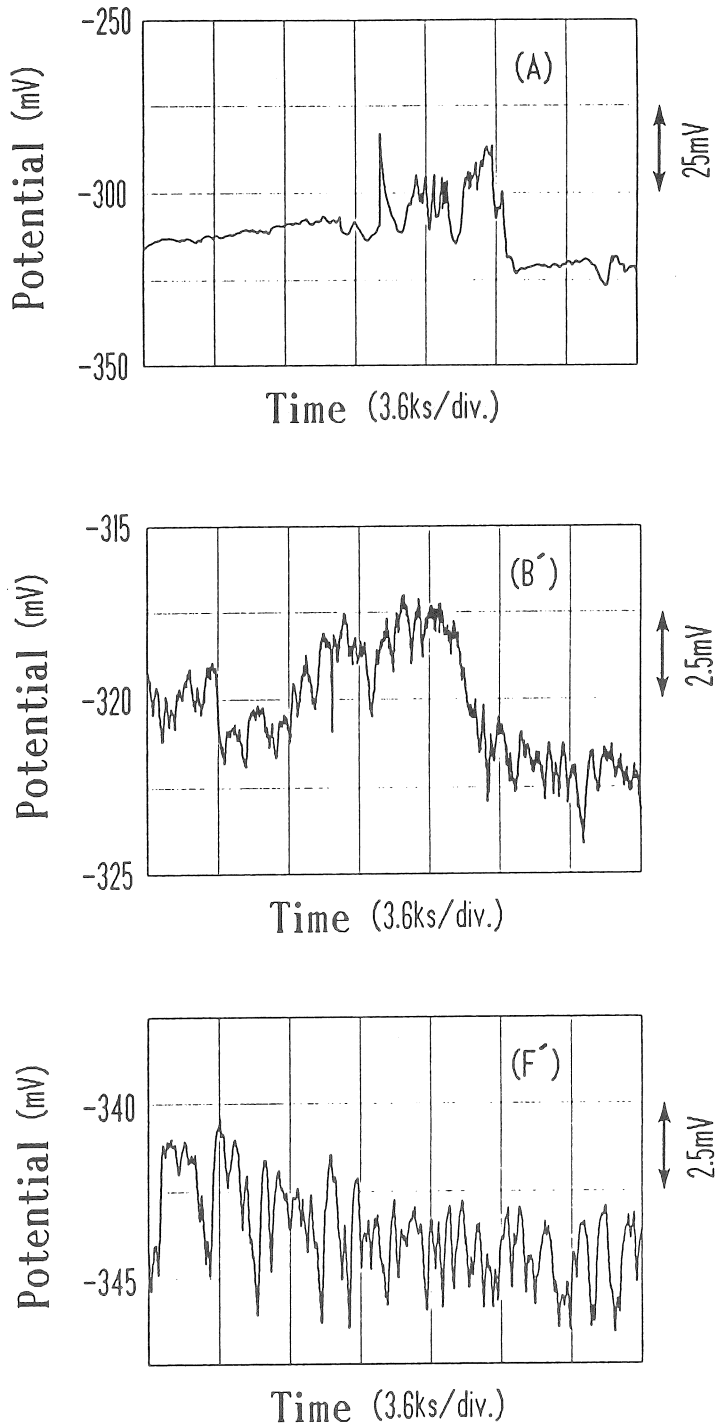


Figure 3 A magnified images of section (A), (B') and (F') in Fig.2.

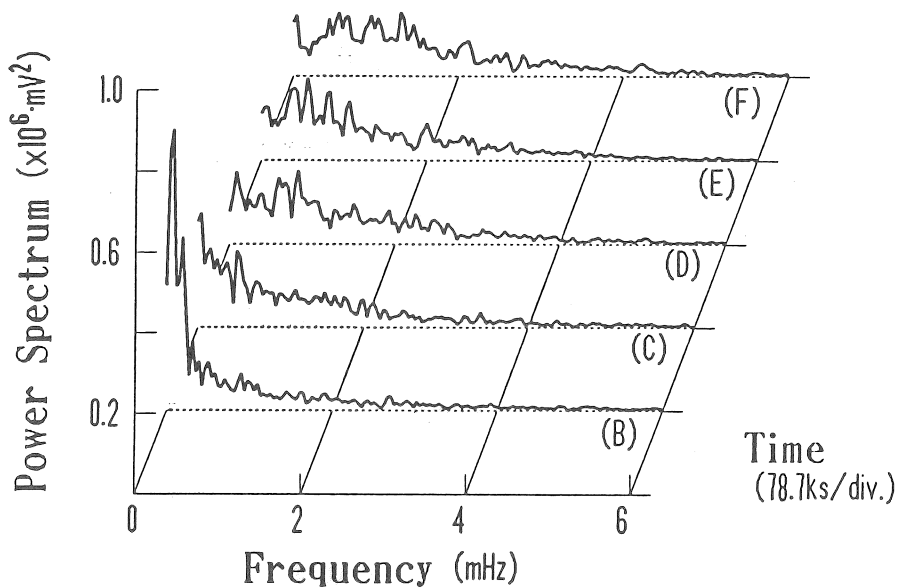


Figure 4 Power spectrum distribution of potential fluctuation observed at section (B) to (F) in Fig.2. The letters written on the right side of each curve in this figure correspond to that of Fig.2.

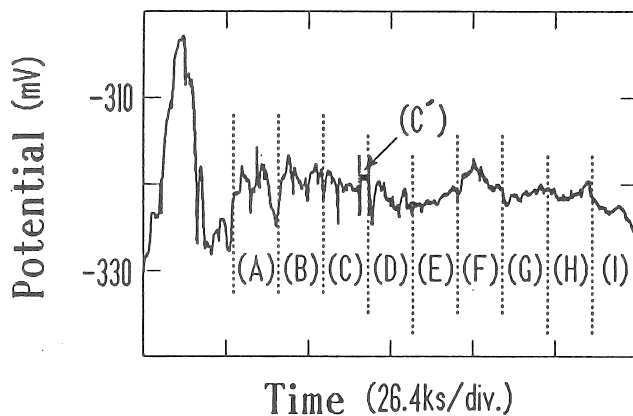


Figure 5 Corrosion potential change during initiation stage to the early stage of stress corrosion cracking

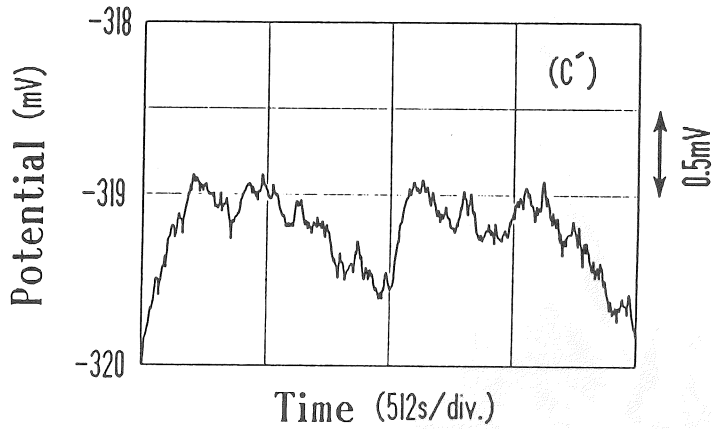


Figure 6 A magnified images of section (C') in Fig.2. A typical form of potential fluctuation observed in the early stage of stress corrosion cracking.

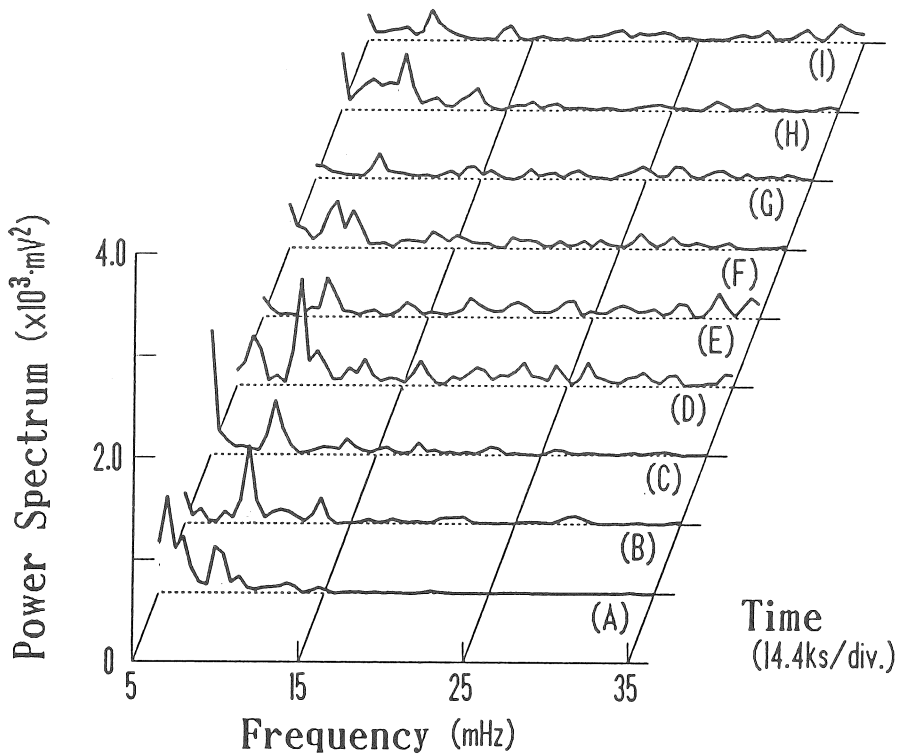


Figure 7 Power spectrum distribution of potential fluctuation observed at section (A) to (I) in Fig.5. The letters written on the right side of each curve in this figure correspond to that of Fig.5.

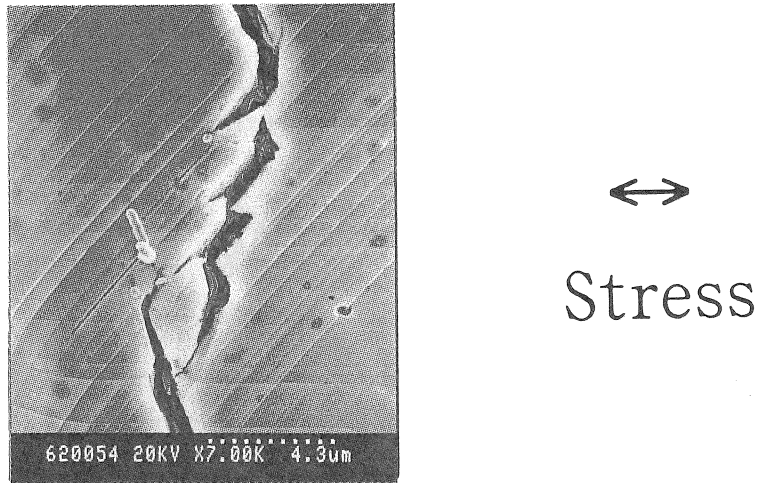


Figure 8 Typical example of a SEM micrograph of the surface area nearby crack tip.

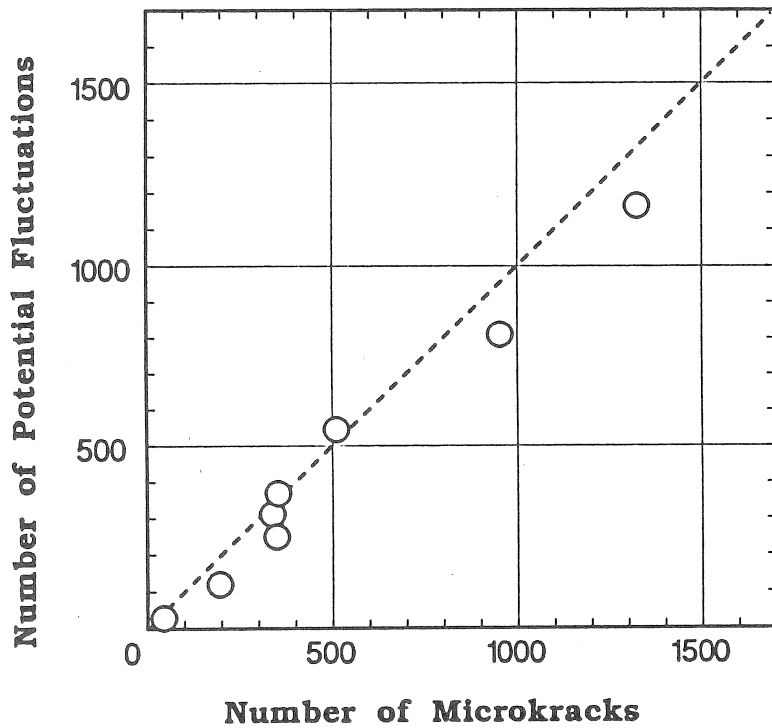


Figure 9 The correlation between the number of microcracks and that of fluctuations.

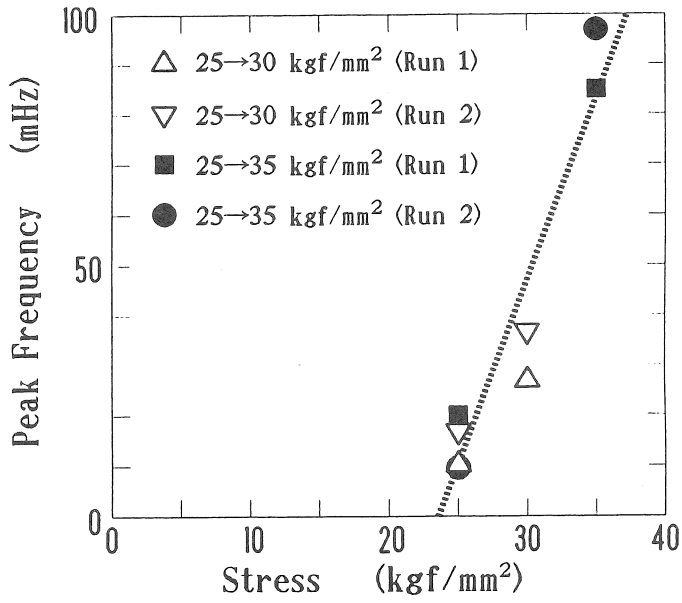


Figure 10 Correlation of applied stress with the observed peak frequency of the power spectrum distribution in the early stage of stress corrosion cracking.

Prediction of Stress Corrosion Cracking in Chloride Solution

Koji YAMAOKAWA

Department of Applied Materials Science, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture

Summary

Potential fluctuation of type 304 stainless steel during stress corrosion cracking was measured in 25 mass% $MgCl_2$ (353K) solution. The power spectrum distribution of the observed fluctuation was computed by use of FFT algorithm. During the early stage of stress corrosion cracking, which is the period of small cracks propagating from a pit but still barely visible by the naked eye, the power spectrum distribution had a clear peak and its frequency was within the range of 8 to 10 mHz. It was presumed that a crack propagated on the surface of the specimen with the connection of microcracks, which had been generated along coarse slip step lines in front of the crack tip. The correlation between the number of the microcracks on the specimen surface and the number of observed fluctuations was examined to estimate the origin of the potential fluctuation. The former value was computed from the division of the whole length of the surface crack-propagation trace by the average length of the microcracks. The latter one was calculated from the peak frequency of the power spectrum. As a result, both of the numbers showed a linear relation. It was speculated that the fluctuation was generated by the rapid formation of a bare metal surface and its repassivation, with the connection of the microcracks. The shifts of the peak frequency of the power spectrum distribution with the applied stress was measured and the minimum stress for the crack propagation in the early stage of stress corrosion cracking was estimated.