

助成番号 0601

製塩環境下における材料選定への電位ノイズ法の活用

井上 博之¹, 中村 彰夫²¹大阪府立大学大学院工学研究科, ²財団法人塩事業センター海水総合研究所

概要 製塩環境中での各種ステンレス鋼の局部腐食感受性を、電位ノイズ法を利用し、迅速に評価する手法の開発を試みた。電位ノイズ法は、食孔や腐食き裂の発生を、その直径や深さが数 10 μm に満たない、成長の極初期段階で検出できる。このため、同法を利用すれば、巨視的な食孔やき裂の発生時間を測定する従来の手法と比較し、材料の局部腐食感受性の評価試験を、著しく迅速化できる可能性がある。本研究では、表面仕上げや硫黄(S)濃度など、実環境での局部腐食性に大きな影響を及ぼす材料因子の違いにより、電位ノイズの発生頻度が顕著に変化することが確認できた。

試験片の材料には、SUS304 ならびに SUS303、SUS316、SUS444 鋼を用いた。SUS303 鋼は、Cr および Ni の含有量は SUS304 鋼と同等であるものの S の含有量は1桁以上高い。SUS444 鋼は低濃度の塩化物水溶液中では SUS316 鋼と同等の耐食性を有する。ただし、フェライト系であるため塩化物 SCC を生じ難い。SUS304 鋼については、表面を電解研磨した試験片を用意し、エメリ紙による機械研磨で仕上げた場合との比較をおこなった。試験溶液には 333K の 0.6 M NaCl を用いた。また、いずれの試験片にも 1.7×10^{-7} /s の低速度ひずみを付加した。電位ノイズ波形は、試験片の自然電位を 0.5 s 間隔、10 μV の精度で連続測定することによって得た。

測定結果の一例を Fig. 1 に示す。時間軸が圧縮されているためにスパイク状信号に見えるが、自然電位に重畳している振動成分は、いずれも局部腐食の発生に対応する RD 型の電位ノイズである。不動態皮膜の保護性が高く、局部腐食感受性が低い電解研磨仕上げの方が、電位ノイズの発生頻度が大幅に小さくなっている。他の材料の組み合わせにおいても、同じく、局部腐食感受性が高い材料ほど、電位ノイズの発生頻度が増加することが確認された。

1. 緒言

製塩環境中での各種ステンレス鋼の局部腐食感受性を、電位ノイズ法を利用し、迅速に評価する手法の開発を試みた。電位ノイズ法は、食孔や腐食き裂の発生を、その直径や深さが数 10 μm に満たない、成長の極初期段階で検出できる^[1]。このため、同法を利用すれば、巨視的な食孔やき裂の発生時間を測定する従来の手法と比較し、材料の局部腐食感受性の評価試験を、著しく迅速化できる可能性がある。本研究では、表面仕上げや硫黄(S)濃度など、実環境での局部腐食性に大きな影響を及ぼす材料因

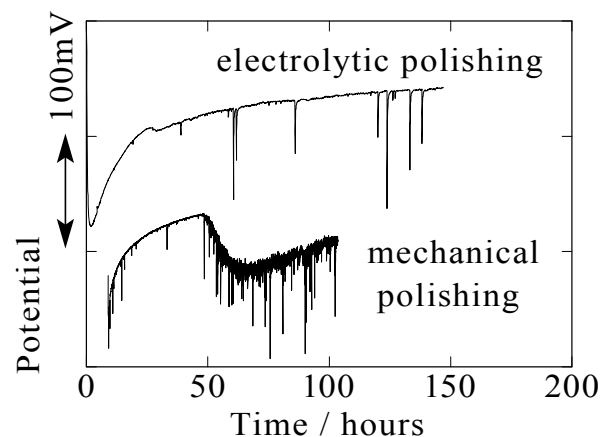


Fig. 1 Potential noises of the electrolytic polished and the mechanically polished specimens in 0.6 M NaCl (333K) sol' n.

子の違いにより、電位ノイズの発生頻度が顕著に変化することが確認できた。

2. 実験方法

試験片の材料には、SUS304 ならびに SUS303、SUS316、SUS444 鋼を用いた。各材料の化学組成を Table 1 に示す。これらの材料を、平行部の寸法を 4 mm × 20 mm、厚さを 2 mm とする平板引張試験片に機械加工した (Fig. 1)。試験片の表面は、エメリ紙で 2000 番まで研磨仕上げた。機械加工による試験片の残留ひずみを除く

Table 1 Chemical composition of the materials (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb	Al
SUS304	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	18.29	8.75	0.14	0.14	tr.	tr.	tr.
SUS303	0.07	0.70	1.86	0.033	0.16	17.49	8.53	0.37	tr.	tr.	tr.	tr.
SUS316	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	17.21	11.16	2.21	0.33	tr.	tr.	tr.
SUS444	0.007	0.31	0.18	0.026	0.002	18.4	0.13	1.96	0.05	tr.	0.40	0.18

ために、窒素気流中で試験片を熱処理した。オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304, 316 ならびに 303 鋼の試験片は、1,373K で 10 分間保持したあと、冷却過程での熱鋭敏化を避けるため、速やかに炉外に取り出した(空気焼入れした)。これに対して、SUS444 鋼の試験片は、フェライト系ステンレス鋼であることから、より低温の 1,073K で 60 分間熱処理したあと、そのまま炉内に放置し冷却した。熱処理後の試験片は、熱処理時に生じた酸化皮膜を除去するため、空冷後に、再度、2000 番のエメリ紙で研磨仕上げした。なお、SUS304 鋼については、一部の試験片を、リン酸+クロム酸溶液中で電解研磨仕上げした。研磨後の試験片は、平行部の中央に 50 mm² の露出部を残し、他の部分はシリコンシール材で被覆した。被覆作業は、所定の露出部面積となるように、ノギスで計測しながら注意深くおこなった。

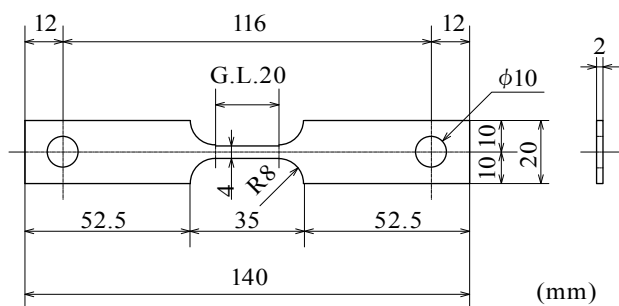


Fig. 1 Shape and dimension of the specimen

測定系の概要を Fig. 2 に示す。試験液には 0.6 M の NaCl 水溶液を用いた。測定は、無かく拌ならびに空気開放下でおこなった。液温は温度調節器を用い 333±0.5K に制御した。局部腐食の発生を加速するため、試験片に低速度歪を付加した。ひずみの付加には、東伸工業製のサート試験機を使用した。歪み速度は、 1.7×10^{-7} /s とした。電位ノイズ測定の参照電極には内部溶液を飽和 KCl とする銀/塩化銀電極を用いた。ルギン毛管は使用しなかった。参照電極を基準とした試験片の腐食電位を、1 V レン

ジで 10 μV の精度を持つ高入力抵抗型のデジタル電圧計を用いて測定した。測定は 0.5 秒間隔で連続して行った。得られたデータは IEEE-488 バス (GP-IB バス) を通じて、パソコンに転送し、内蔵のハードディスクに保存した。

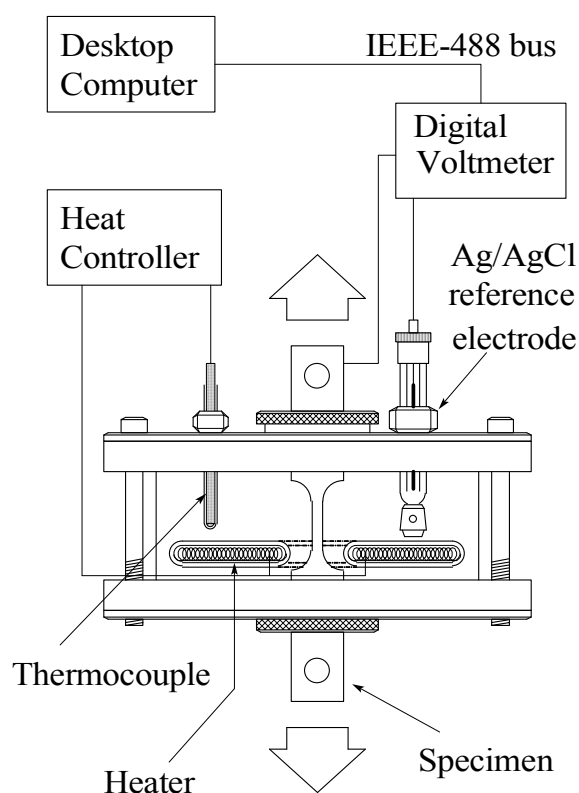


Fig. 2 Schematic representation of the experimental system

3. 試験材料の特性^[2]

SUS303 鋼は、Cr および Ni の含有量は SUS304 鋼と同等であるものの S の含有量は 1 桁以上高い。S の含有量が高いため切削性に優れることから、SUS304 鋼の代替材として広く用いられている。しかし、ステンレス鋼の局部腐食は MnS などの非金属介在物を起点として発生するため、対局部腐食性は SUS304 鋼よりも劣る。SUS316 鋼は SUS304 鋼に、再不働態化を促進する元素である Mo が 2 mass% 程度添加されている。SUS304 鋼と比較し、一般に、

孔食ならびに孔食を起点として進展する応力腐食割れに対する感受性が低いことが知られている。SUS444 鋼は低濃度の塩化物水溶液中ではSUS316鋼と同等の耐食性を有する。しかし、結晶系がフェライトであるため塩化物応力腐食割れに対する耐性が極めて高い。このため、貯湯槽や食品機器などで、特に耐応力腐食割れ性が要求される部材に用いられている。

4. 結果と考察

Fig. 3 に、試験片表面をエメリ紙で(機械研磨で)仕上げた SUS304 鋼試験片の腐食電位の経時変化を示す。また、Fig. 4 に、電解研磨で仕上げた同鋼の試験片での結果を示す。時間軸が圧縮されているため、卑側へのスパイク状信号に見えるが、定常の腐食電位に重畳しているノイズ信号は、いずれも、局部腐食の発生に対応する RD 型の電位ノイズ^[1]であった。

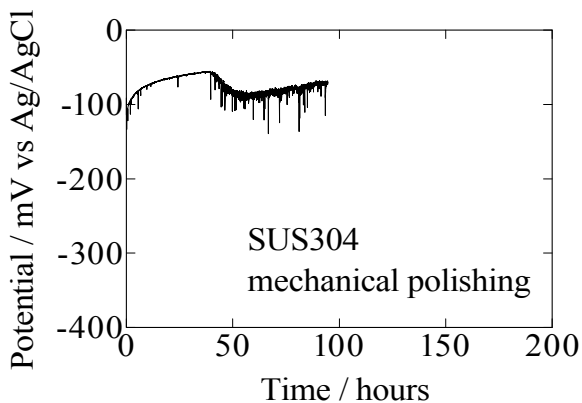


Fig. 3 Potential noises of the mechanically polished SUS304 specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.

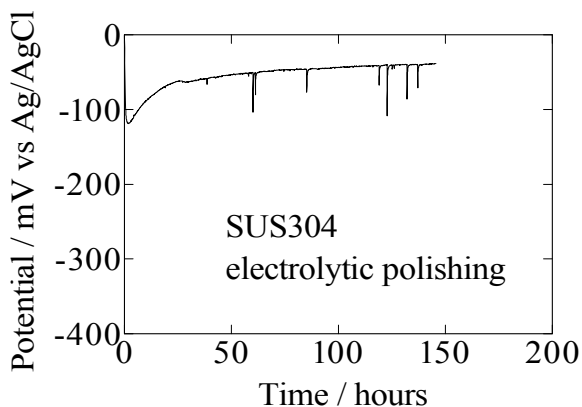


Fig. 4 Potential noises of the electrolytically polished SUS304 specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.

Fig. 3 において特に明瞭に見られるとおり、試験開始後約 40 時間以降では、それ以前の時間帯と比較し、電位ノイズの発生頻度が増加している。腐食電位と同時に測定された、試験片の応力-ひずみ曲線は、いずれの試験においても、開始後約 40 時間で弾性変形(ひずみ量に応力値が比例)から塑性変形に変化していた。材料が塑性変形すると、粗大すべりの発生によって表面の不働態皮膜に動的な局所破壊(新生面の露出)が生じる。試験開始後約 40 時間以降においてノイズの発生頻度が増加したのは、動的な皮膜破壊により、局部腐食の発生が促進されたことを示していると考えられる。不働態皮膜の保護性が高く、局部腐食感受性が低い電解研磨仕上げをした試験片を用いた Fig. 4 の結果の方が、機械研磨で仕上げた試験片を使った Fig. 3 の場合と比較し、電位ノイズの発生頻度は大幅に低下している。Fig. 5 に、SUS303 鋼の試験片の腐食電位を測定した結果を示す。SUS303 鋼は、Cr ならびに N の含有量が同等でありながら S 含有量が低い SUS304 鋼と比較し、実環境での耐孔食性が低いことが知られている。同じ表面仕上げをおこなった SUS304 鋼での結果(Fig. 3)と比較し、ノイズの発生頻度が著しく高い。つまり、S 含有量の増加による耐局部腐食の低下を感度良く検出できていると判断される。Fig. 6 に、SUS316 鋼の試験片の腐食電位を測定した結果を示す。SUS316 鋼は、SUS304 鋼よりも Ni 含有量が高く、かつ Mo が添加されている。このため、一般に SUS304 鋼よりも耐局部腐食性に優れる。Fig. 2 と 6 の結果を比較すると、後者の方が電位ノイズの発生頻度は明らかに低い。

つまり、この組み合わせにおいても、耐局部腐食性の違いを反映した結果が得られていると考えられる。

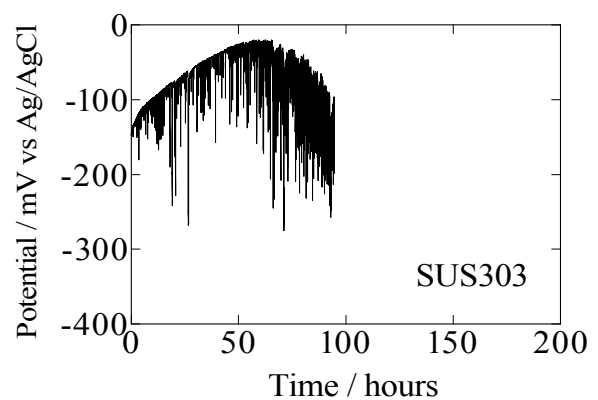


Fig. 5 Potential noises of the electrolytically polished SUS303 specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.

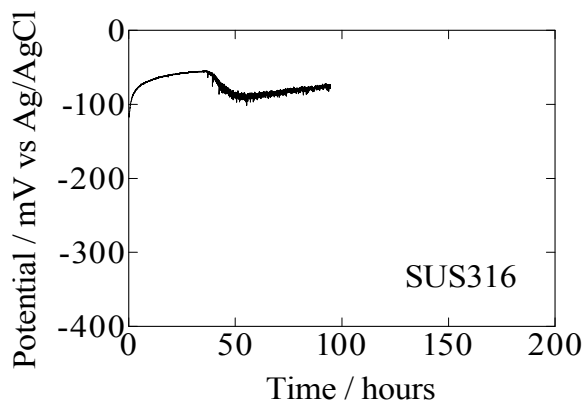


Fig. 6 Potential noises of the electropolished SUS316 specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.

Fig. 7に SUS444 鋼での結果を示す。Fig. 6 の SUS316 鋼と比較すると、振幅の大きい電位ノイズの発生が認められるものの、微小なノイズの発生数は少なく、SUS316 鋼と同等の耐食性を有していることが示されている。

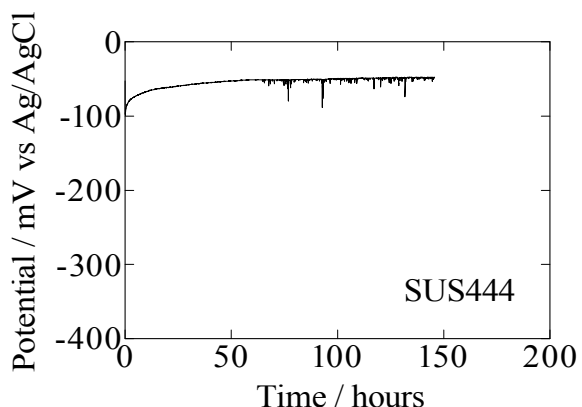


Fig. 7 Potential noises of the electropolished SUS444 specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.

Fig. 8 に、降伏点到達後 30 時間における、各材料の試料における電位ノイズの発生頻度をまとめた結果を示す。斜線の棒は振幅が 1 mV 以上の全ノイズの、塗りつぶした棒は、その中で振幅が 50 mV を上回ったノイズの発生頻度をそれぞれ示す。材料の耐局部腐食性に応じて電位ノイズ発生頻度が変化している。SUS304 については、1 mV 以上の全ノイズ信号の発生頻度は他よりも低いものの、50 mV 以上の振幅の大きな(溶解量の大きい局部腐食に対

応した)ノイズの発生頻度は際立って高い。

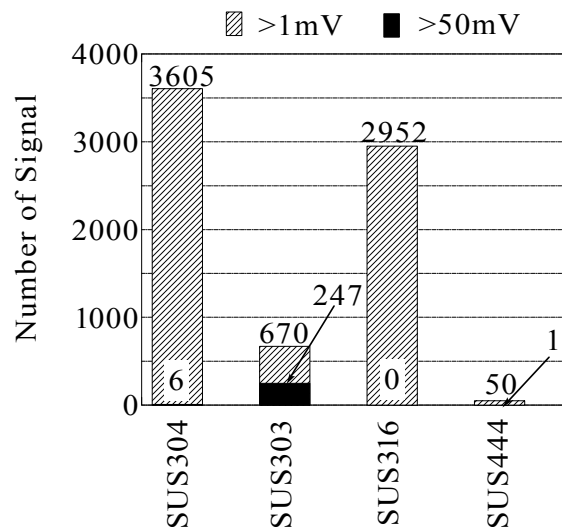


Fig. 8 Number of potential noise generated in 30 hours after the specimen being yielded.

Bars filled with a hatch pattern and filled-in bars shows the number of the noise of which the amplitude was larger than 1 mV and 50 mV, respectively.

4. 結論

製塩環境中での各種ステンレス鋼の局部腐食感受性を、電位ノイズ法を利用し、迅速に評価する手法の開発を試みた。その結果、本研究では、表面仕上げや不純物 S の濃度、Ni や Mo の含有量や添加の有無など、実環境での局部腐食性に大きな影響を及ぼす材料因子の違いにより、電位ノイズの発生頻度が顕著に変化することが確認できた。これらの結果より、電位ノイズ法を利用することにより、巨視的な食孔やき裂の発生時間を測定する従来の手法と比較し、材料の局部腐食感受性の評価試験を著しく迅速化できる可能性が期待される。

参考文献

- 井上博之, 局部腐食発生予測技術としての電気化学ノイズ解析. 日本海水学会誌. 61(3) 159-161 (2007).
- ステンレス協会編 ステンレス鋼便覧. 日刊工業新聞社(1995).

No. 0601

Application of Potential Noise Method to the Selection of Material Used in Salt-Manufacturing Environment

Hiroyuki Inoue*, Akio Nakamura**

*Osaka Prefecture University, **Res. Inst. of Salt and Sea Water Sci.

Summary

A new technique that would accelerate the time for the test to evaluate the localized corrosion susceptibility of stainless steels was developed. The potential noise method is capable of detecting the initiation of the pits and cracks at the earliest period of their growth where their dimensions are less than several ten microns. Therefore, there is a possibility to greatly accelerate the test time, comparing to the conventional techniques that evaluate the susceptibility by comparing the period until the macroscopic pits and cracks being initiated. In this study, it was confirmed that the generation frequency of potential noise is remarkably affected with differences in the way of surface finish or the sulfur content, which are known as variables greatly affecting the localized corrosion susceptibility of materials.

SUS304, SUS303, SUS316, and SUS444 stainless steel were used for the testing materials. A 0.6 M NaCl at 333K was used for the test solution. A slow straining of 1.7×10^{-7} /s was added to the specimens. The potential noise was obtained by continuously measuring the corrosion potential of the specimens at 0.5 s intervals, with a digital voltmeter of which accuracy was 10 μ V.

Fig. 1 is an example that shows the potential noise being capable of distinguishing the susceptibility of the material, sensitively. Because the scale of the time axis is being compressed, they look spike-like signals to less-noble direction, however, all of them superimposed on the steady corrosion potential are typical RD-type noises, which are known to be generated by the initiations of localized corrosion. The noise generation-frequency of the electropolished specimen, which is known to show a superior resistance against localized corrosion in chlorided solutions, is lower than that of the mechanically polished specimen.

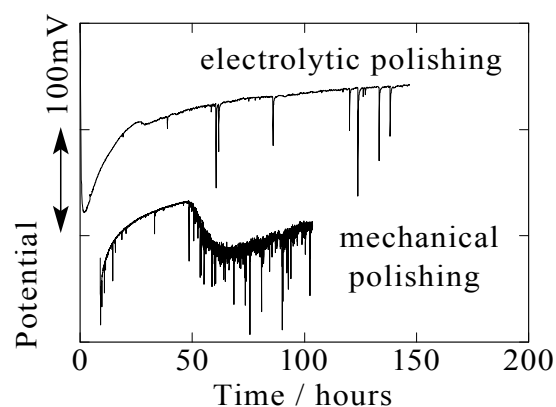


Fig. 1 Potential noises of the electrolytic polished and the mechanically polished specimens in 0.6 M NaCl (333K) solution.