SUS 316 鋼の高温高圧水中低ひずみ速度試験における 電気化学的ノイズ*

渡辺 豊**, 木村 史貴***, 庄子 哲雄****

** 東北大学大学院工学研究科

*** 東北大学工学部機械知能工学科

**** 東北大学工学部破壊力学応用研究施設

Electrochemical Noise in Slow Strain Rate Tests of a Type 316 Stainless Steel in High-Temperature High-Pressure Water*

Yutaka Watanabe**, Fumitaka Kimura*** and Tetsuo Shoji****

,* *Department of Machine Intelligence and System Engineering,
Faculty of Engineering, Tohoku University*

**** *Research Institute for Fracture Technology, Faculty of Engineering,
Tohoku University*

Transient behaviors of corrosion current of Type 316 stainless steels during a slow strain rate test (SSRT) in high-purity oxygenated water at 288°C were investigated and their correlation with stress corrosion cracking (SCC) was discussed. Corrosion current at corrosion potential between a specimen under slow-rate straining and a counter electrode which was made of the identical alloy to the specimen was continuously monitored using a zero resistance ammeter. Spike-like current pulses were observed after yielding. The current pulses had short rise-time, typically a few seconds, and slow decay behavior, 100-1000 seconds; This characteristic was considered to correspond to the slip dissolution processes. Although the current pulses were observed both on the solution treated material and on the sensitized one, characteristics of the current pulses reflected well the difference in SCC susceptibility of the samples. Current pulses from the sensitized material had higher peak and slower decay rate than those from the solution treated one. Capability of the current noise monitoring for detecting SCC initiation in austenitic stainless steels in high-temperature high-pressure water was demonstrated and it was suggested that the current noise can provide real-time evaluation of SCC behavior.

Key words : electrochemical noise, current pulse, stress corrosion cracking, austenitic stainless steel, high-temperature high-pressure water, slip dissolution, film rupture, current decay behavior, slow strain rate test, intergranular crack

1. 緒 言

応力腐食割れの初生段階には不明な点が多い。これは、割れの初生をその場検出する手法が無いことにその一因があり、割れ初生および初期進展のモニタリングを可能とする実験手法の確立が望まれる。一方、実機プラントの寿命管理の観点からも応力腐食割れ発生の連続監視技術が開発されれば、その意義は極めて大きい。

これまで、電気化学的ノイズと応力腐食割れとの間に

有為な関係を見だし、割れ事象の検出および評価に利用しようとの目的で、いくつかの研究が行われてきている。計測信号の種類観点からそれらの研究は、(1) 腐食電位の振動^{1)~10)}、(2) 電位規制下での印加電流の振動¹¹⁾、(3) 自然電位下での対極と試料極の間の短絡電流の振動^{12), 13)}、の3種に大別される。いずれの報告においても概して応力腐食割れのインディケーターとして有効な手法となり得ることが示唆されてきているが、ノイズデータの解釈あるいは解析法に関してさらに議論が必要な段階であり、必ずしも手法の確立にはいたっていない。特に、高温高圧水中での割れについては研究例¹³⁾が

* 腐食防食'96(東京, 1996)で発表

,*,**** 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉
(Aramaki, Aoba, Sendai, 980-77 Japan)

Table 1 Chemical compositions of a material tested.

(wt%)					
C	Si	Mn	P	S	
0.062	0.41	1.19	0.011	0.007	
Ni	Cr	Mo			
13.23	17.06	2.15			

少なく、その有効性はまだ結論づけられていない。そこで本研究では、高温高圧水中においてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316 の低ひずみ速度試験を実施して、その過程における電気化学的ノイズと応力腐食割れとの関係を調べ、応力腐食割れ検出・評価手法としての有効性について検討した。

2. 実験方法

本研究に供した材料はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316 である。その化学組成は Table 1 に示されるとおりで炭素含有量 0.062 wt% であり、十分高い熱鋭敏化感受性が期待される材料である。応力腐食割れ感受性の異なる試料として、溶体化処理材および鋭敏化処理材 (621°C, 24 時間) の 2 種類の材料を用意した。鋭敏化材は JIS G 0580 に準拠したダブル・ループ EPR 試験により 15% と高い再活性化率を示しており、十分に鋭敏化していると判断された。なお、平均粒径はおおよそ 70 μm である。

これら 2 種類の材料から Fig. 1 に示される通りのゲージ部直径 2.5 mm、ゲージ部長さ 11 mm の丸棒試験片を作成した。ゲージ部を 1500 番のエメリー紙により軸方向に研磨した後、厚さ 0.1 mm の SUS 316 鋼の箔を対極としてゲージ部周囲に設置した。ステンレス箔は絶縁用の酸化ジルコニウム管を挟んでゲージ部を包むように取り付けられており、ゲージ部表面と対極の距離は 1.5 mm である。ステンレス箔には多数の小孔が開けられており、ゲージ部近傍で環境溶液の停滞が生じないよう配慮されている。水質調整ループを持つ循環式オートクレープにより Table 2 に示される試験環境を実現し、高温高圧水中での低ひずみ速度試験 (SSRT) を行った。試験片と対極を無抵抗電流計 (Matelect 社製 PCI-3 型) を介して短絡し、両極間の短絡電流を連続的に 1 Hz あるいは 2 Hz のサンプリング速度でデジタルレコーダに記録した。割れ現象に大きな影響を与えることなく電気化学的ノイズを計測できる手法としては、腐食電位計測あるいは自然電位下での対極との短絡電流計測のいずれかであるが、割れ現象に伴うアノード

Fig. 1 Geometry and dimensions of the specimen.

溶解をより直接的に計測するという観点から、本研究では自然電位下での対極との短絡電流を計測することとした。予備的に行われた無荷重下での短絡電流計測の結果によれば、所定の温度 (288°C) に昇温完了直後には 6 μA 以上の短絡電流が計測され、それは浸漬時間とともに低下した。最初の 10 時間には 0.35 μA/h 程度の比較的速度で低下したが、徐々に速度を減じ、およそ 40 時間後に 2 μA 程度まで低下した後は 0.02 μA/h 以下の緩やかな変化となった。この電流値の変化は主として酸化物皮膜の成長によるものと解釈されるが、酸化物皮膜が十分に成長し電流値変化が十分小さくなるのを待ってから試験を行う目的で、昇温完了後 2 日間以上無負荷で保持した後に SSRT を開始することとした。鋭敏化材では 3 日間、溶体化材では 2 日間の予浸漬の後に引張りを開始した。引張り速度は 8.3×10^{-6} mm/s であり、これをゲージ部長さで除した見かけのひずみ速度は 7.6×10^{-7} /s である。ひずみがおおよそ 19% に達した時点で試験を中断し、試験片表面の損傷の様子を実体

Table 2 Environment and conditions for the slow strain rate tests.

Pressure	8.3MPa
Temperature	288°C
Dissolved O ₂ (Inlet)	>20ppm
Conductivity (Inlet)	<0.1μs/cm
Extention Rate (Strain Rate)	8.3×10^{-6} mm/s (7.6×10^{-7})

Fig. 2 Stress-strain curve of the sensitized material during SSRT.

Fig. 3 Current transient behaviors of the sensitized material during SSRT.

顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 結果及び考察

鋭敏化材についての SSRT において得られた応力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す。ここでひずみは、クロスヘッド変位をゲージ長さで除した見かけのひずみである。Fig. 3 は鋭敏化材についての SSRT の各段階において得られた短絡電流の波形を示している。応力-ひずみ線図上に示されているように、A, B, C はそれぞれ、降伏点直前、降伏直後、さらに変形が進んだ段階に相当する。これらの図において電流の極性は、試験片上でのアノード反応が正方向となるように選ばれている。電流信号は A の段階ではランダムな上下動を示すのみであ

Fig. 4 SEM photographs of the gauge section of the sensitized material after SSRT interrupted at 19% strain; mechanical failure of a surface film (a) and intergranular cracks (b) were observed.

るが、B の段階から特徴的なスパイク状の電流変動が認められるようになる。この電流スパイクは数秒程度の立ち上がり時間と 100~1000 秒程度の減衰時間を持った波形を示し、すべてのケースで正方向の電流変動として観測された。これらの波形上の特徴は、Stewart ら¹³⁾により高温水中での鋭敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動と関連して計測されたものと極めてよく一致する。C においてはより大きな電流スパイクが認められ、最大のものは約 $0.6 \mu\text{A}$ に達した。試験中断後の鋭敏化材ゲージ部表面には Fig. 4 に示されるように、長さ $1 \mu\text{m}$ から数 $10 \mu\text{m}$ の欠陥が多数形成されているのが観察された。さらに長さ数百 μm の粒界き裂が複数個認められた。

一方、Fig. 5 は溶体化材についての応力-ひずみ線図であり、鋭敏化材についてと同様に A, B, C の 3 種の段階での電流変動が Fig. 6 に示されている。溶体化材においても降伏点以降の段階で、速い立ち上がりと比較的ゆっくりとした減衰挙動を示す正方向の電流スパイクが観察された。ただし、鋭敏化材の場合と比べて電流スパイクは全般的に小さく、最大のものでもおよそ 0.2

Fig. 5 Stress-strain curve of the solution-treated material during SSRT.

Fig. 6 Current transient behaviors of the solution-treated material during SSRT.

μA であった。なお、Fig. 3とFig. 6を比較すると溶体化材のほうが電流のバックグラウンドが大きいが、これは前述したように溶体化材の予浸漬時間が鋭敏化材に比べて短かったためである。溶体化材においては割れは発見されなかったが、Fig. 7に示されるようなすべりステップが多数形成されているのが観察された。

双方の材料について観察された電流スパイクはすべてが正方向への電流変動であったこと、また、速い立ち上がりとゆっくりとした減衰挙動を示していたことなどから、個々の電流スパイクは、皮膜の破断と新生面の露出、その活性溶解、皮膜の再形成による再不働化という滑り溶解プロセスを反映したものであると判断される。

Fig. 7 SEM photographs of the gauge section of the sensitized material after SSRT interrupted at 19% strain; mechanical failure of a surface film was observed (a),(b).

SSRT においては強制的に変形を加えるためいかなる皮膜も結局は機械的に破壊し、新生面の形成とその溶解が生ずる。割れが発生しなかった溶体化材においても電流スパイクが観察されていることから明らかにように、本実験ではそれらすべての滑り溶解現象が短絡電流変動に反映されていたものと考えられ、電流スパイクのすべてのイベントが割れ現象に直結するものではない。しかしながら、短絡電流の変動特性は両材料の割れ感受性の相違を明確に反映していた。ここでは、計測された電流スパイクを(1)ピーク値および(2)減衰速度に注目して整理した。電流スパイクをそのピーク値によってクラス分けし、度数分布として両材料を比較したものがFig. 8である。各々の電流スパイクについて、電流スパイクを含んだ15 min(一部の大きなスパイクについては30 min)の区間の電流値データを取り出し、電流スパイクに重なりと判断される範囲を取り除いた後に電流の平均値を求め、これをバックグラウンドとして生データから差し引いてピーク値を求めている。0.1 μA 未満の小さなスパイクについては両材料でその数はほぼ同数であるが、0.1 μA を超えるスパイクの数は溶体化

Fig. 8 Histogram of peak values of current pulses.

材においては急激に減少する。さらに溶体化材では $0.2 \mu\text{A}$ を超えるスパイクは認められなかったが、鋭敏化材ではおよそ $0.6 \mu\text{A}$ のものまで計測された。鋭敏化材には粒界割れが観察されており、長いものでは結晶粒数個分にわたっている。鋭敏化材において計測された大きな電流スパイクはこれら大きな粒界割れに対応したものであると推察されるが、電流スパイクの大きさと割れ進展量との定量的関係の検討は今後の課題である。

一方、減衰挙動についても材料間で明確な相違が認められた。Fig. 9 は、典型的な電流スパイクを拡大して材料間で比較したものである。溶体化材の減衰速度は鋭敏化材に比べて明らかに速く、これは溶体化材においてより速やかに再不働態化が進んだことを表現するものであり、材料の割れ感受性とよく対応している。ところで、再不働態化過程における電流密度減衰挙動は指数則で近似されることが多い^{14)~17)}。すなわち、

$$i_t = i_0 \times \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-n} \quad (1)$$

ただし、 t : 新生面露出からの時間、 i_0 : ピーク電流密度 (新生面での初期電流密度)、 t_0 : 初期電流密度 i_0 の持続時間 (新生面露出から t_0 までは i_0 が維持され、 t_0 以降、皮膜形成の開始とともに電流密度が指数減衰を開始するものとしている。) である。

本実験で計測された短絡電流は実際に関与したアノード溶解電流の一部分にすぎないものと考えられ、また、アノード・サイトの面積も不明確であるため、電流密度の絶対値は不明である。一方、電流減衰挙動を式(1)の形で近似することにより式中の n で表現される減衰速度を得ることができる。例えば、Fig. 9 に示される電流スパイクについて、ピークからの電流減衰挙動を両対数表示したものが Fig. 10 である。各々の電流スパイクに

(a) Sensitized material

(b) Solution-treated material

Fig. 9 Typical current pulses for the sensitized material (a) and for the solution-treated material (b).

ついて、前述のようにバックグラウンドを差し引き、減衰挙動を両対数表示している。本実験では、すべてのデータにおいて 10 s あるいはその直前から減衰曲線の傾きが明確に変わっていたことから、勾配を決めるにあたって 10 s 以降の領域を採用することとし、一方、減衰が進んだ領域では電流値の不規則な上下動の影響が相対的に大きくなることからその影響を嫌って一律 100 s までの範囲を採用した。Fig. 10 のデータについて 10 s

Fig. 10 Comparison in current decay behaviors between the solution-treated material and the sensitized one.

Fig. 11 Characteristics of current pulses from the sensitized material and from the solution-treated one in terms of decay rate "n" and peak value.

から 100 s の間の平均勾配を最小二乗法により求めると、鋭敏化材でおよそ 0.3、溶体化材ではおよそ 1 であった。本実験で計測された各々の電流スパイクについて、上述のようにして n 値を求め、 n 値とピーク電流値を両軸とした分布図としてプロットしたものが Fig. 11 である。ただし、ピーク値が小さいかあるいは 2 つ以上のスパイクが重なり合うなど n 値を決定することが困難と判断された電流スパイクは含まれていない。鋭敏化材にのみ 0.2 μA を超える電流スパイクが観察されたことは前述した通りであるが、 n 値の分布についても材料間で明確な相違が認められた。すなわち、鋭敏化材では 0.5 付近を中心におよそ 0.3 から 0.7 の範囲に分布し

ているのに対し、溶体化材では 0.9 付近を中心として 0.6 以上の範囲にのみ分布しており、両材料の再不動態化速度の相違が明確に現れたものと解釈される。

ところで、滑り溶解機構による環境助長割れにおいて、減衰速度 n は溶解量の支配因子の一つであり、き裂進展量を直接的に支配する因子の一つである。Ford ら^{14), 15)} は、 n 値をキー・パラメータとした環境助長割れ進展速度の予測モデルを提案している。Ford ら^{14), 15)} は、ポテンシオスタットを使ったポテンシャル・パルス法と粒界組成模擬合金を用いることによって高温高压水中における新生面の再不動態化過程を模擬し、電流密度減衰速度を計測している。ポテンシャル・パルス法により計測された n 値は、パルス電位の設定値、模擬合金の Cr 含有量、溶液の電導度に依存して、およそ 0.3 から 1.0 の間の値をとっている。例えば、Ford らの一連の計測のうち、パルス電位を酸素富化条件での自然電位に最も近い設定値とした場合 (−20 mV vs. SHE) の結果によれば、溶体化 304 鋼に対しておよそ 1.0、鋭敏化粒界模擬合金に対しておよそ 0.3 程度の値を得ている。本研究で電流ノイズから得られた n 値の傾向はポテンシャル・パルス法で得られた結果とほぼ一致している。ただし電流ノイズ計測では、個々の滑り溶解事象において溶解に伴って環境中のイオン濃度すなわち電導度が局所的かつ一時的に上昇するであろうことや、また、き裂進展に伴って電流経路の幾何学的変化が起り、それらにより対極のカソード・サイトとしての寄与の割合が変動することも予想され、見かけの電流減衰速度にそれらが影響を及ぼしている可能性は否定できない。よって、電流ノイズ計測から得られた n 値を再不動態化速度そのものであると即断することはできず、ポテンシャルパルス法により得られる n 値と等価とみなせるかどうかについても今後議論していく必要がある。しかしながら、前述したように電流ノイズ計測から得られた n 値も材料の割れ感受性とよく対応していることから再不動態化速度を強く反映したものであると判断され、個々の割れ事象に対してその再不動態化速度を評価できる可能性が示唆される。

ところで、計測される短絡電流が腐食電流全体に対して占める割合は試料形状、対極配置などに強く依存すると考えられる。よって、実機プラントでのモニタリングを考えた場合、ピーク電流の絶対値による割れの監視は評価基準の一般化という点で不利と考えられる。この観点からはむしろ、対極配置により鈍感であると考えられる減衰速度 n に着目した評価の方がより適している可能性がある。実機の全表面での事象に対応できるように対極を配置することは現実的に不可能であろうが、限定された部位の監視技術としては適用可能であると期待さ

れる。

4. 結 言

高温高圧水中において SUS 316 鋼の低ひずみ速度試験を実施し、自然電位下での対極と試験片の間の短絡電流を観測した。割れ感受性の異なる 2 種類の材料について試験を行い、応力腐食割れとの関係を調べた結果、以下の知見が得られた。

(1) 双方の材料において、降伏点以降、短絡電流にスパイク状の変動が多数観察された。

(2) 電流スパイクはその波形および極性などから滑り溶解現象に対応したものと判断された。

(3) 材料の割れ挙動と短絡電流の挙動の間には良い相関性が認められた。すなわち、応力腐食割れが発生した鋭敏化材において観察された電流スパイクは割れの発生しなかった溶体化材に比べてより大きく、また、鋭敏化材の電流減衰速度は溶体化材に比べて遅かった。

(4) 短絡電流モニタリングによるステンレス鋼の高温高圧水中応力腐食割れの検出および割れ挙動評価の可能性が示された。

本研究の一部は科学研究費補助金奨励研究 A (課題番号 07750089, 代表者 渡辺豊) によったことを附記する。

(Manuscript received June 21, 1996 ;
in final form September 25, 1996)

文 献

- 1) C. A. Loto and R. A. Cottis : *Corrosion*, **43**, 499 (1987).
- 2) 山川宏二, 梶田直幸, 村上メグミ, 平山隆一 : 材料, **37**, 43 (1988).
- 3) H. S. Isaacs : *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2180

- (1988).
- 4) C. A. Loto and R. A. Cottis : *Corrosion*, **45**, 136 (1989).
- 5) K. Yamakawa and H. Inoue : *Corros. Sci.*, **31**, 503 (1990).
- 6) R. A. Cottis and C. A. Loto : *Corrosion*, **46**, 12 (1990).
- 7) 井上博之, 山川宏二 : 材料, **42**, 930 (1993).
- 8) 井上博之, 山川宏二, 福田 望 : 材料, **43**, 1400 (1994).
- 9) 井上博之, 山川宏二, 福田 望 : 材料, **43**, 1405 (1994).
- 10) H. Inoue, H. Iwawaki, and K. Yamakawa : *Materials Science and Engineering A*, **198**, 255 (1995).
- 11) R. C. Newman and K. Sieradzki : *Scripta Metallurgica*, **17**, 621 (1983).
- 12) D. B. Wells, J. Stewart, R. Davidson, P. M. Scott, and D. E. Williams : *Corros. Sci.*, **33**, 39 (1992).
- 13) J. Stewart, D. B. Wells, R. Davidson, P. M. Scott, and D. E. Williams : *Corros. Sci.*, **33**, 73 (1992).
- 14) F. P. Ford and P. L. Andresen : Proc. Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, p.43, TMS, PA (1992).
- 15) F. P. Ford, D. F. Taylor, P. L. Andresen and R. G. Ballinger : EPRI NP-5064M, Project 2006-6 Final Report "Corrosion-Assisted Cracking of Stainless and Low-Alloy Steels in LWR Environments" (1987).
- 16) P. M. Scott : Proc. Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 15, TMS, ANS, NACE, MI (1987).
- 17) J. M. Gras : Proc. Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, p.411, TMS, PA (1992).