◇ENA特集◇

電位振動から推定した局部アノード電流の 電気量分布に基づく応力腐食割れ臨界状態の推定

—電位振動測定を用いたSCCモニタリングの基礎的検討—

井上 博之*, 木下 雅文*, 前田 泰昭*

*大阪府立大学 大学院工学研究科

The Estimation of the Threshold State of Stress Corrosion Cracking Based on the Distribution of the Electricity Quantities of Local Anodic Currents Estimated from Potential Fluctuations

—Basic Investigation on the Use of Potential Fluctuation Measurement for SCC Monitoring—

Hiroyuki Inoue *, Masafumi Kinoshita * and Yasuaki Maeda *

* College of Engineering, Osaka Prefecture University

A unique approach would allow to estimate the threshold state of stress corrosion cracking (SCC) was developed by using potential fluctuation measurement. The potential fluctuation (noise) resulting from the initiation of corrosion cracks was measured in a chloride solution at various temperatures. A direct tension specimen to which a constant stress was applied and a U-bend specimen were employed for the working electrode, and sensitized type-304 stainless steels were used for their material. The local anodic currents were estimated from the form of the potential fluctuations by a calculation using a double-layer capacity and the constants of the Tafel's equation obtained from separate experiments. The feature of the electricity quantity's distribution of the estimated local anodic currents was examined.

The peak height of the obtained distributions changed significantly between the temperatures above and below the threshold state of SCC. This suggest this method would be a potential one to monitor the occurrence of SCC in chemical plants.

Key words : electrochemical noise, potential noise, potential fluctuation, corrosion crack, stainless steel

1. 緒 言

化学工業や発電のプラントには、ステンレス鋼などの耐食性金属材料が多用されている。耐食性材料は、一般に、全面腐食に対しては高い耐性を示す。その反面、局部腐食に対する感受性を有するとの欠点がある。したがって、プラントを高い効率で、かつ長期間停止せず運転するためには、環境の局部腐食に対する助長性を連続的に評価できるオンラインモニタリング技術の確立が不可欠である。この技術を用い、プロセス流体や冷却水の環境条件が、対象となる材料の局部腐食発生の臨界条件に達していないことを保証する、監視システムを開発する必要がある。

応力腐食割れ (SCC) の腐食き裂は、各種の局部腐食損傷の中でも、特に材料内部への侵食速度が大きい。このため、SCC のモニタリング技術では、き裂進展の極初期、さらには誘導期において、き裂の存在あるいはその発生の可能性を検出することが求められる。局部腐食の誘導期に発生する非進展性の腐食損傷は、その生成から再不動態化に至る期間の局部電流により、腐食電位ならびに同種電極間の短絡電流を過渡変化させる。これら腐食電位の振動や短絡電流の過渡変化を電気化学ノイズと呼ぶ。電気化学ノイズを測定ならびに解析することによ

り、食孔や腐食き裂の発生を、その誘導期や進展の極初期において検出できる可能性があることから、腐食モニタリングへの展開を目的とした研究が盛んにおこなわれてきた。特に、腐食電位の重畳成分を測定する腐食電位振動法は、各種の電気化学ノイズ法の中で最も測定系が単純であることから、実用的な現場モニタリング手法としてその展開が期待されている。

近年の活発な研究の成果により、測定された腐食電位振動の波形と対応する現象（電位振動を誘起した局部腐食損傷）との関係についての知見は大きく進歩した^{1)~4)}。基礎的知見の充実にともない、現場での局部腐食モニタリングへの適用事例^{5)~7)}も増加している。今後は、単に試験極上での局部腐食現象の発生を検出するだけではなく、測定データから、現在の環境が局部腐食発生の臨界条件にどの程度接近しているのかを、定量的に評価できる解析方法を開発していく必要がある。本報では、局部アノード電流の電気量の分布が、応力腐食割れの臨界条件の前後でどのように変化するかについて検討をおこなった。

鋭敏化した SUS304 鋼の U ベンドならびに定荷重試験片の腐食電位振動（電位ノイズ）を、異なる液温の塩化物水溶液中において測定した。U ベンド試験片には、腐食防食協会 ENA 分科会（「電気化学ノイズによる局部腐食の検出」）の共同実験用の試験片を使用した。これらの試験片を用いて腐食電位を高精度で測定し、個々の振動成分に対応する局部アノード電流の電気量を計算し

* 〒599-8531 堺市学園町1-1 (1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8531 Japan)

た。ついで、実験条件ごとに電気量に対する発生頻度の分布を求め、それが、進展性の腐食き裂が発生する臨界条件前後でどのように変化するかを検討した。

2. 理 論

材料表面に発生した食孔は、そのすべてが定常進展して孔食を引き起こすのではない。生成後、一定時間内に、ある臨界サイズに達しなかったものは、再不働態化して非進展性となる⁸⁾。SCC の腐食き裂についても、同じく定常進展が可能な臨界サイズが存在すると考えられている。ただし、SCC では、単一の微小き裂が、直接、定常進展可能な腐食き裂に成長するのではなく、複数の非進展性の微小き裂が互いに合体して臨界サイズ以上の腐食き裂に転じる^{9), 10)}。

測定した腐食電位振動や過渡電流から、対応する局所アノード電流を推定する場合、アノード電流の積分値（電気量）は、生じた局所腐食損傷のサイズ（溶解量）に相当する。孔食では、材料と環境の組み合わせで決まる、定常進展可能な臨界半径 r^* が存在する^{11), 12)}。したがって r^* が既知な条件下であれば、連続測定した電位振動や過渡電流から推定した電気量 q の極大値が、半径 r^* の食孔の形成に必要な電気量 q^* に接近すると、同条件下で孔食が発生する危険性が高いと判断される。しかし、SCC の場合は、微小き裂が互いに合体する過程が含まれることから、単に、推定した電気量の最大値を評価するだけでは不十分であると考えられる。つまり、ある単一の電気量 q^* で、定常進展可能なき裂が形成される臨界条件を定義することはできないと推察される。そこで、著者らは、あるサイズ以上の全微小き裂について、その局所アノード電流の電気量を求め、その発生頻度分布から臨界条件を推定することを着想した (Fig. 1)。つまり、き裂サイズ（電気量）の極大値ではなく、比較的サイズの大きいき裂の発生頻度に着目して評価をおこなった。具体的には、電気量の対数を横軸とする発生頻度のヒストグラムを作成し、そのピーク高さから臨界条件を定義することを試みた。なお、微小き裂の発生は自然状態での腐食電位の振動（電位ノイズ）によって検出した。検出した各き裂の電気量は電位振動の波形より、類似の環境で求めた電気二重層容量ならびに分極曲線から計算した (3.3 節)。

3. 実験方法

3.1 試験片

定荷重試験片ならびに U ベンド試験片の材料には、それぞれ異なる入手先から得た、SUS304 ステンレス鋼を使用した。両試験片の材料組成ならびに形状を、それぞれ Table 1, 2 ならびに Fig. 2, 3 に示す。

定荷重試験片には、厚さ 2 mm の平板材料を、平行部が 4×20 mm の引張試験片に機械加工したものを用いた。平行部をエメリー紙で 2000 番まで研磨仕上げした後、1100℃×10 分間の溶体化熱処理ならびに 650℃×24 時間の鋭敏化熱処理を施した。ついで、リン酸+クロム酸水溶液中で電解研磨をおこない、熱処理時に試験片表面に生成した酸化スケールを除去した。そのあと、平行

Fig. 1 Procedure for determining the distribution of the electricity quantities of the local anodic currents estimated from potential fluctuation measurement.

部の中心に 50 mm² の暴露部を残して、他の部分をシリコーンゴム系のシール剤（信越化学工業製 KE-45）で被覆した。

U ベンド試験片の材料は、ミルアニールされた状態で受け入れ、定荷重試験片と同じく、650℃×24 時間の鋭敏化熱処理を加えた。受け入れ状態での材料の EPR 値は、55.63 あるいは 60.04%（それぞれ、同一材で 2 回測定した際の値）であった。また、鋭敏化熱処理後の値は、4.22 ならびに 3.49% であった。熱処理された材料は、Fig. 3 の (A) の形状に加工してから、その中央部を 800 番まで研磨仕上げした。仕上げた試験片を、治具を用いて、同図 (B) の形に組み上げた。そのあと、Fig. 3 の (C) に示したとおり、U 字曲げ部の外面の 300 mm² を残し、他の外面部分ならびにすべての内面と側面を同じくシリコーン

Table 1 Chemical composition of the SUS304 stainless steel used for the material for the flat-type specimens for constant loading test, mass%.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14

Table 2 Chemical composition of the SUS304 stainless steel used for the material for the U-bend specimens, mass%.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.05	0.51	1.02	0.024	0.003	8.34	18.4	0.12

Fig. 2 Dimensions of the flat-type specimen for constant loading tests.

Fig. 3 Dimensions of the U-bend specimen before (A) and after (B) bending, and the assembly (C)

ンゴム系のシール剤で被覆した。

定荷重試験片への荷重の付加は、バネ式定荷重試験器（東伸工業製 CRT-S10 型）を用いておこなった。荷重値は、試験片平行部の応力値が、247 MPa, 341 MPa, ならびに 440 MPa となるよう設定した。材料の室温での 0.2% 耐力は、受け入れ状態で 284 MPa であった（材料に添付されていたデータシートによる）。試験液の温度が 80℃ 以下であることから、耐力の温度変化は無視できる。したがって、247 MPa は 0.2% 耐力以下の、341 ならびに 440 MPa は、同じく耐力以上の応力条件と推察される。

3.2 試験液

定荷重試験の試験液には 10 mass% の NaCl 溶液を用いた。測定中、プログラム温度調節器を用いて試験液の温度を、40 から 80℃ まで 24 あるいは 48 h 間隔で段階的に変化させた。一方、U ベンド試験片を用いた測定では、0.35 ならびに 3.5, 5.0, 10 mass% NaCl 水溶液を試

験液として用いた。定荷重試験と同じく、50 から 80℃ まで 48 h 間隔で温度を変化させた。定荷重試験片、U ベンド試験片のいずれを用いた測定でも、試験液の温度を一定の値に保持する際には、±0.5℃ の精度で温度制御をおこなった。また試験液の温度を変化させる際は、5℃/h の速度で液温を上昇させた。また溶液の気液面は、冷却管を通じて大気に開放した。

3.3 測定ならびに解析方法

電位振動のデータは、銀・塩化銀電極に対する試験極の自然電位を 0.5 秒間隔で連続測定することによって得た。電位の測定にはアドバンテスト製 R6871E 型デジタルマルチメータ（入力抵抗：10 GΩ 以上）を使用した。測定データは、GP-IB バスを通じてパーソナルコンピュータに転送し、内蔵のハードディスクに保存した。

自然状態で測定された電位ノイズに対応する局部アノード電流は、以下の計算式を用いて計算した¹³⁾。

$$i_{la}(t) = C_{dl} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t} + 10 \frac{E_{base} - E(t) - a}{b}$$

ここで、 $i_{la}(t)$ は局部アノード電流、 C_{dl} は界面容量、 $E(t)$ は時刻 t における電位 (mV)、 E_{base} はノイズが発生する直前のベース電位を、それぞれ意味する。また、 a は単位電流密度の局部アノード電流が生じた時の腐食電位の変化を、 b は同じく電位変化に対する局部アノード電流のターフェル傾きを示す。定数 C_{dl} ならびに a 、 b の値は、80℃、3.5 mass% NaCl 溶液中の鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼における検討結果¹³⁾ から得た、 $C_{dl} = 17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、 $a = 237 \text{ mV}$ 、 $b = 98 \text{ mV}/\text{dec.}$ を使用した。

4. 結果ならびに考察

4.1 定荷重試験片を用いた測定

試験液の温度を 40℃ から 80℃ まで変化させ、応力を付加した試験片の腐食電位を連続測定した。腐食電位の重畳成分（電位振動）を測定すると同時に、各応力水準で腐食き裂が定常的に進展する臨界の温度条件を求めた。臨界条件に関する結果を Table 3 に示す。40, 50℃ では 24 時間、60, 70, 80℃ では 48 時間、試験液をそれぞれの温度に保持したあと 10℃ ずつ上昇させた。定常進展き裂の生成の有無は、腐食電位の変化より判定した。いずれの試験片の実験でも、腐食電位が数秒間で 100 mV 以上卑側へ低下し、かつ 1 時間以上再不働態化しない場合は、局部アノード電流が定常的に流れている（き裂が定常進展している）と判断した。また、測定はこの時点で中止した。

Table 3 Critical temperatures at which propagative cracks were initiated during the constant-loading SCC tests with stepwise increasing solution temperature from 40 to 80℃, every 24 or 48hrs. ○: No propagative cracks, ×: SCC

Sol'n temp.	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
Max.duration	24hrs	24hrs	48hrs	48hrs	48hrs
247MPa	○	○	○	○	○
341MPa	○	○	○	○	×
440MPa	○	○	○	○	×

Table 3 に示したとおり, 0.2% 耐力以下の応力である 247 MPa を付加した試験片では, 80℃ まで温度を上昇させても定常進展き裂は発生しなかった. しかし, 応力値がより高い 341 MPa ならびに 440 MPa 付加下では, いずれも液温を 80℃ に保持している期間中に定常進展き裂が発生した. つまり, 本実験で臨界の温度条件が確認できたのは, 0.2% 耐力以上の応力が付加された試験片のみであり, その条件はいずれも 80℃ であった.

次に, Table 3 に結果を示した各液温での電位ノイズから, Fig. 1 に示した方法によって対応するアノード電気量の発生頻度を求めた. 各応力水準での結果を Fig. 4 に示す. 60℃ 以上で測定された, 振幅 10 mV 以上の全電位振動について, 対応する局部アノード電流を計算し, その積分値を求めた. 341 MPa, 440 MPa と, 定常進展き裂が形成された 80℃ と, されなかった 70℃ 以下とでは, 分布のピーク強度が大きく異なっている. しかしながら 80℃ においても定常進展き裂が形成されなかった 247 MPa での結果でも, 同様の傾向が見られる. 異なる応力下における結果を, 液温ごとに比較すると, 高応力下では進展き裂が生じた 80℃ では, 247, 341, 440 MPa と応力レベルの増加に伴いピーク強度も高くなっている.

4.2 U ベンド試験片を用いた測定

前節の定荷重試験片を用いた実験と同じく, 液温を変化させて電位振動の測定をおこない, 同時に腐食き裂が定常的に進展する臨界の温度条件を求めた. ただし, 本節の測定では, 付加応力の水準ではなく, 試験液の塩化物イオン濃度を変化させた. また, 温度範囲は 50℃ から 80℃ とし, 各温度での保持時間はいずれも 48 時間とした. 臨界条件に関する結果を Table 4 に示す. NaCl の濃度が 5.0 mass% の時は 70℃ で, 10 mass% のでは 60℃ で定常進展き裂が発生した. より塩化物イオン濃度が低い, 3.5 mass% ならびに 0.35% の条件下では, 80℃ においても定常進展き裂の発生はなかった.

次に, Table 4 に結果を示した各液温での電位ノイズか

Table 4 Critical temperatures at which propagative cracks were initiated in the SCC tests using U-bend specimens with stepwise increasing solution temperature from 50 to 80℃, every 48hrs. ○: No propagative cracks ×: SCC

Sol'n temp.	50℃	60℃	70℃	80℃
Max.duration	48hrs	48hrs	48hrs	48hrs
0.35mass%	○	○	○	○
3.5mass%	○	○	○	○
5.0mass%	○	○	×	—
10mass%	○	×	—	—

ら, Fig. 1 に示した方法によって, 対応するアノード電気量の発生頻度を求めた. 各試験溶液中での結果を Fig. 5 に示す. 60℃ 以上の液温で測定された, 振幅が 1 mV 以上の全電位ノイズについて, 対応する局部アノード電流を計算した. Fig. 5 に示したとおり, 液温が上昇するほど, また塩化物イオンが高くなるほど, ピーク強度は大きくなる傾向が見られた. 特に, 定常進展き裂が形成された, 5 mass% NaCl, 液温 70℃ ならびに, 同じく 10 mass%, 60℃ での強度は, 定常進展き裂が形成されなかった他の条件下での強度よりも明らかに大きい. また, 5 mass% NaCl, 60℃ での分布と 5 mass%, 70℃ ならびに 10 mass%, 60℃ での分布を比較すると, 全電気量範囲において, 定常進展き裂が形成された. 後者 (5.0%, 70℃ ならびに 10%, 60℃) の方がピーク強度が大きい.

4.3 実験結果の比較ならびに今後の課題

定荷重試験片を用いた結果 (Fig. 4) と U ベンド試験片による結果 (Fig. 5) とを比較すると, SCC 発生の臨界条件前後での推定電気量の分布の変化は, 前者の方が顕著である. したがって, 本実験結果の範囲内では, 電位振動法による SCC モニタリングのプロープ電極には, 定荷重試験片の方がより適していると考えられる. Fig. 4 の 80℃ での各応力水準における結果を比較すると, 応力が高くなるにしたがって分布のピーク強度が増加している. U ベンド試験片は, その曲げ外面に限っても, 無負

Fig. 4 The generation-frequency of potential fluctuation measured in the constant loading tests. The frequency is shown as a function of the electricity quantity of the local anodic currents estimated from the form of each potential fluctuation.

Fig. 5 The generation-frequency of potential fluctuation measured in the SCC tests using U-bend specimens. The frequency is shown as a function of the electricity quantity of the local anodic currents estimated from the form of each potential fluctuation.

荷から最大引張強度近傍に至る広範囲の表面応力を、単一の試験片上に有している。このため、U ベンド試験片を用いた結果は定荷重試験片を使った結果と比較し、電気量の分布がブロードで、かつ臨界温度前後の条件におけるピーク強度の違いが小さくなったと推測される。

Fig. 4 ならびに Fig. 5 の電気量は、3.3 節で述べたとおり、80℃ の 3.5 mass% NaCl 溶液中で測定した、二重層容量ならびにターフェル傾きを用いて計算した。同一種類の試験片を用いた測定であり、塩化物イオン濃度も比較的近いことから、3.3 節に記したパラメータを用いてすべての測定条件下で得られたデータに対する計算をおこなった。しかしながら、このような取り扱いにより、結果にどの程度の誤差が生じるのかについては、今後検討する必要がある。

Fig. 4 と Fig. 5 の横軸を比較すると、U ベンド試験片を用いた測定で得られた電気量の分布の平均値は、定荷重試験片でのそれに比べて 2~4 倍程度大きい。本実験では電気量の計算をおこなう際、試験液の伝導度が十分に大きいと考え、局部アノード電流の対反応となる二重層容量の放電ならびに溶存酸素の還元反応の電流密度は、暴露部のいずれの箇所においても等しいと仮定した。U ベンド試験片での測定結果の方が、電気量の平均値が大きい理由については、同試験片の方が定荷重試験片より、残留ひずみや平面応力の最大値が大きいことによると推測される。しかしながら、U ベンド試験片の暴露部の面積が定荷重試験片でのそれに比べ 6 倍大きいことから、局部アノード反応の対反応の電流密度が、局部アノード近傍を極大とした一定の分布を有している可能性も否定できない。この点については、今後の検討課題としたい。なお、3.3 節に記したパラメータは、定荷重試験片と同じ 50 mm² の暴露部を持つ試験片を用いて測定した。

5. 結 言

中性塩化物水溶液中に鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼の定荷重試験片を浸漬させて、腐食電位ならびにその振動成分（電位振動、電位ノイズ）を測定し、各電位振動に対応するアノード電気量を計算した。実験条件ごとに、電気量の対数値を横軸として対応する電位振動の発生頻

度を整理した結果、定常進展き裂が生成する臨界条件前後において、分布のピーク値が明確に増加することが判明した。同様の測定ならびに解析を、鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼を材料とした U ベンド試験片を用いておこなった結果、定荷重試験片と同じく、臨界条件前後で電気量分布のピーク値に明らかな変化が見られた。しかしながら、臨界条件前後での変化の程度は、定荷重試験片を用いた測定結果の方が顕著であった。推定された電気量の精度、ならびに試験片の種類によって電気量分布が大きく異なる理由については今後の検討が必要と考えられる。

謝 辞

本研究の一部は財団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成でおこなわれた（助成番号：0201）。

参 考 文 献

- 1) J. L. Dawson, "Electrochemical Noise Measurement, The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?", ASTM STP-1277, p.3, ASTM (1996).
- 2) R. A. Cottis, *Corrosion*, **57**, 265 (2001).
- 3) H. Inoue and K. Yamakawa, *Electrochemistry*, **66**, 1076 (1998).
- 4) H. Inoue and N. Ohnaka, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 99 (2000).
- 5) C. S. Barry and W. M. Cox, "A Review of EPRI Project Since 1984 that Used Electrochemical Noise Measurement Instrumentation", ASTM STP-1277, p.173, ASTM (1996).
- 6) H. J. DeBruyn, K. Lawson and E. E. Heaven, "On-Line Monitoring Using Electrochemical Noise Measurement in CO-CO₂-H₂O System", ASTM STP-1277, p.214 ASTM (1996).
- 7) Y. Tanno, I. Asano, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **54**, 360 (2000).
- 8) N. Sato, *Denkyoku-kagaku Part II*, 418, Nittetsu-gijutsu-kyohosenta (1994).
- 9) G. Nakayama, M. Akashi and A. Ohtomo, *ISIJ International*, **31**, 223 (1991).
- 10) G. Nakayama and M. Akashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 298 (1996).
- 11) Y. Hisamatsu, *Tetsu-to-Hagane*, **63**, 574 (1977).
- 12) T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **132** 537 (1985).
- 13) H. Inoue, K. Yamakawa and M. Kinoshita, Proc. 46th Japan Conf. Materials and Environments, p.337, JSCE (1999).

(Manuscript received March 31, 2003;
in final form June 9, 2003)