塩化マグネシウム液滴腐食試験時に発生した SUS304 腐食ピットの AE 特性

志波光晴¹ 伊藤海太¹ 升田博之¹ 山脇 寿¹
足立吉隆¹ 小島真由美¹ 榎 学²

¹独立行政法人物質・材料研究機構

²東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 9 (2010), pp. 559-564
© 2010 The Japan Institute of Metals

Acoustic Emission Properties of Corrosion Pitting in SUS304 Stainless Steel during MgCl₂ Droplet Corrosion Testing

Mitsuharu Shiwa¹, Kaita Ito¹, Hiroyuki Masuda¹, Hisashi Yamawaki¹,
Yoshitaka Adachi¹, Mayumi Ojima¹ and Manabu Enoki²

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8685

Acoustic emission (AE) monitoring for corrosion of small chloride droplet was proposed to investigate its mechanism. The corrosion testing in thin plate specimens of SUS304 stainless steel was conducted on an AE waveform measurement system with a high sensitivity AE sensor. Three types of corrosion were observed in the corrosion testing, which were the open pitting, covered pitting and snake-like corrosion, respectively. There were many AE events in the covered pitting and the snake-like corrosion. On the contrary, there was no AE event in the open pitting. Besides, the cross section of the snake-like corrosion was analyzed by EBSD. It shows that there were some cracks at the {111} interface of $\Sigma 3$ coincidence boundary and annealing twins under the corrosion surface. Therefore, it can be concluded that the detected AE signals of corrosion testing were mainly attributed to the cracking in the covered pitting and the snake-like corrosion.

(Received April 27, 2010; Accepted June 1, 2010)

Keywords: corrosion, droplet, SUS304, acoustic emission, cracking

1. 緒 言

蝕物質・材料研究機構(NIMS)で開発された MgCl₂ 液滴応力腐食割れ(SCC)試験方法は、あらかじめ塑性変形させた U ベンド試験片と異なり、薄板試験片に曲げ負荷を与えることで弾性変形内において SCC 試験を行うことができ、試験後に表面を光学顕微鏡等で直接観察することが可能である¹⁾。これまでに、著者らはオーステナイトステンレス鋼 SUS304²⁾ および SUS316L³⁾ を対象に、本液滴 SCC 試験時のアコースティック・エミッション(AE)計測を行い、SCC の発生から進展における評価を行ってきた。これらの試験結果では液滴内の試験片表面に複数の腐食ピットが発生し、SCC はある腐食ピットを起点に負荷方向と直角方向にき裂は進展した。そこで、SCC の起点となる腐食ピット単体の AE 特性評価を目的に、応力を付加しない液滴試験時に発生する腐食ピットの AE 特性の評価を行うことで、SCC の AE 特性の基礎検討を行う。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片および液滴腐食試験方法

実験に用いた試験片は、板厚 0.2 mm の SUS304 薄平板 (Cr: 18.17 mass%, Ni: 8.06 mass%, C: 0.07 mass%, Si: 0.44 mass%, Mn: 0.78 mass%, P: 0.007 mass%, S: 0.007 mass%) を、20 mm × 100 mm に切り出して表面を鏡面研磨したものである。試験片の硬さは、先に行った SCC 試験²⁾ と同様に薄板加工の影響により Hv420 とバルク材に比べて高かったが、本試験では SCC 試験と比較するため熱処理等を行わずこの条件で試験を行った。

腐食試験は、この試験片表面に 3 μ l (直径約 1 mm) の濃度 25 mass% MgCl₂ 液滴を試験片表面の中央部に 1 滴または 21 滴を配置し、応力負荷を行わず恒温槽中で 343 K、湿度 30% で保持した。

2.2 AE 計測および組織観察

AE 計測は連続波形収録解析型(CWM)を用い⁴⁾、2 MHz サンプリング、12 bit 分解能、測定レンジ 5 V および 1 V、

総合利得 86 dB, 2 ch で行った. AE 変換子は, 180 kHz 共振型の高感度インテグレート型 AE 変換子(M204A: 富士セラミックス製)を用いた⁵⁾. AE 変換子は, 試験片液滴面の裏面側各々 40 mm の位置に, 真空グリースを接触媒質として圧着して取り付けた.

試験終了後, 光学顕微鏡およびレーザ走査型顕微鏡(VK-8510)で表面観察後, 断面研磨を行い SEM 観察(JEOL7000F)および電子線後方散乱(EBSD)解析を行った.

3. 実験結果

3.1 21 液滴配置における腐食試験結果

(1) 表面観察

試験開始後 90 ks において, 21 液滴のすべてに局部腐食が見られた. Fig. 1(a), (b), (c)に 21 液滴中に見られた代表的な腐食形態を示す. (a)は開口ピット, (b)は皮付きピット, (c)はピットとは異なる腐食であり, その形態から以下これを蛇状腐食と呼ぶ. 50 μm 以上の大きさのピットおよび腐食を対象にその割合を求めると, 開口ピット, 皮付きピット, 蛇状腐食では, 各々 29%, 33%, 38%であり, 蛇状腐食が一番多かった.

(2) AE 特性

AE 計測時には, 100 kHz 以下にピークを持つ AE 事象が試験初期から断続的に検出された. これらの AE 事象は 1

ch のみ検出されることが多かったことから試験片と AE 変換子取り付けジグのフリクションノイズと考えられた. そこで, 100 kHz 以下のノイズを除去するために 100 kHzHPF フィルターを用いた. 収録された波形において, AE とみなせるバースト型の信号が得られたが, 頻度が多すぎたため, 平均バックグラウンドノイズレベルの 5 倍である 20 μV をしきい値として AE 事象の抽出を行った.

Fig. 2 に, 21 液滴配置による腐食試験時の累積 AE 事象数および AE 振幅を示す. AE 事象は, 44 ks 以降に 44~51 ks, 55~71 ks, 75~89 ks の 3 か所で大量に検出され, 試験時間とともに AE 振幅も大きくなる傾向が見られた. この傾向は, 応力を付加時の SCC の AE 試験結果とほぼ同様であった^{2,3)}.

3.2 1 液滴配置における腐食試験結果

3.1 において, 3 種類の腐食形態が見られたため, 腐食形態と AE 挙動を対応させるため, 1 液滴のみ配置して試験を複数行った. それらの中から, 1 液滴配置で開口ピットのみ見られた試験片と, 皮付きピットおよび蛇状腐食のみ見られた試験片を対象に表面および断面観察, AE 特性評価を行った.

(1) 表面および断面観察

Fig. 3 に, 1 液滴配置で発生した開口ピットのレーザ走査顕微鏡による表面(a)および 3D 表示(b)像を示す. ピットの直径は 40 μm , 深さは 5 μm 程度で半円状にくぼんでおり, 表面観察結果ではその周辺には割れは見られなかった.

Fig. 4 に, 1 液滴配置で発生した皮付きピットおよび蛇状腐食のレーザ走査顕微鏡による表面(a)および 3D 表示(b)像を示す. 皮付きピット(図中 C3)の両脇に蛇状腐食(図中 C1, C2, C4)が見られた. 皮付きピットは, 直径 80 μm の円形の皮の縁側が数 μm 盛り上がりしており, 皮の表面には複数の割れが見られた. さらに, その両脇に見られた蛇状腐食では, 表面が数 μm 盛り上がり内部に割れが見られた.

Fig. 5 に, Fig. 4 における C3(a), C1(b), C2(c)の光学顕微鏡による断面写真を示す. C3 では, 図中黒く見える腐食部は数 μm の薄い積層構造となっており, この層内に縦割れが見られた. また, C1 と C2 では表面の小さな開口ピット

Fig. 1 Typical corrosion types in droplets, open pitting (a), covered pitting (b) and snake-like corrosion (c).

Fig. 2 Time vs. AE amplitude and Events of 21 droplets.

の周りに腐食層が見られた．いずれのピットも表面から 40 μm 程度まで，腐食部位が見られた．

(2) AE 特性

これまでの液滴 SCC の AE 試験結果^{2,3)}から不動態膜の破壊や水素バブル等の，腐食に伴い発生する AE 信号は，信号レベルが小さくノイズに埋もれている可能性が考えられた．そこで本計測では，バックグラウンドノイズレベルを高めに

設定した波形収録(1 V レンジ)を行い，ノイズ成分の短時間 FFT(STFT)解析により²⁾，腐食による AE 信号の抽出を試みた．しかしながら STFT においてノイズ波形と有意差が見られた波形のほとんどは，本 AE 変換子の共振特性として

Fig. 3 Laser scanning microscope image of the open pitting, surface image (a) and 3D profile (b).

Fig. 5 Cross-section images by optical microscope of C1 (a), C2 (b) and C3 (c) in Fig. 4.

Fig. 4 Laser microscope image of the covered pitting and the snake-like corrosion, surface image (a) and 3D profile (b).

Fig. 6 AE properties of the open pitting (a), and the covered pitting and the snake-like corrosion (b).

圧電素子の径方向共振である 200 kHz および、厚み共振である 400 kHz に成分を持つノイズレベルを超えたバースト型の AE 波形であった。そのため、高感度な AE 事象の抽出法として、Fig. 2 と同様にまず 100 kHz HPF フィルターを用いてフリクションノイズを除去し、次に平均バックグラウンドノイズレベルの 1.2~1.5 倍である 5 μ V をしきい値とした。Fig. 6 に、1 液滴配置による腐食試験時の開口ピット (a)、皮付きピットおよび蛇状腐食 (b) の累積 AE 事象数および AE 振幅を示す。

開口ピットにおいて 3 個のバースト型の AE 事象が検出されたが、いずれも初動波形の到達時間差法による AE 源の位置標定の結果外部雑音と考えられ、有意な AE 事象はまったく検出されなかった。一方、皮付きピットおよび蛇状腐食の AE 事象は、47 ks 以降の 4 か所において大量に検出される時間領域が見られた。解析中にそれらの時間領域における各累積 AE 事象数が数万個を超え連続的にプロットすることが困難になったため、しきい値を以下のように変更することで連続的にプロットした。47~65 ks および、140~145 ks、164~172 ks は 10 μ V、100~127 ks のみ 5 μ V である。そのため、AE 事象の絶対数はあまり意味をなさないが傾向は把握することができる。大量に検出された AE 事象は 10 μ V 以下であり、同時に 20 μ V 以上(飽和レベル)の大きな振幅の AE も見られた。

4. 考 察

4.1 蛇状腐食断面の EBSD 解析と三次元可視化

多くの AE 事象が検出された試験片では皮付きピットおよび蛇状腐食が見られ、Fig. 5 に示した断面観察結果では、表面の小さな開口ピットの周りに腐食層が見られた。そこで、これらの AE 源を同定するため、局所的な組織や結晶方位解析が可能な Electron back-scattered diffraction (EBSD) 法を用いて⁶⁾、蛇状腐食断面 (C1) を対象に組織および inverse pole figure (IPF) 像による結晶方位解析を行った。

Fig. 7 は、C1 の最大腐食面積時の断面であり、各々光学顕微鏡 (OM)、電子走査型顕微鏡像 (SEM)、結晶方位解析像 (IPF) である。光学顕微鏡像において表面から 50 μ m の深さまで黒く見られる腐食変質部および腐食生成物を SEM で見ると、図中 1~5 に示す位置に割れが見られた。IPF 像で見ると、光学顕微鏡像で見られた腐食が進んでいる部分については結晶方位が同定できなかったが、Fig. 8(a) に示す {111} 面のディフラクションパターンが割れ面に沿って見られた。そこで、Fig. 7 の SEM 像の割れ 2, 3, 5 に各々対応する IPF 像①, ②, ③の位置における IPF 像を Fig. 8(b) に示す。組織同定の結果、割れ位置①, ②, ③は、各々 32°, 54°, 43°の大角粒界と焼鈍双晶 ($\Sigma 3$ 対応粒界) の界面であった。

そこで、巨視的な腐食および割れの光学顕微鏡リアルセクション像を再構築ソフトウェア (AVS express) を用いて 3 次的に合成することで得られた蛇状腐食の三次元可視化像⁷⁾を Fig. 9 に示す。図中 2, 3, 5 は Fig. 7 の割れに対応する。これより、本蛇状腐食では小さな開口ピットを起点に粒界に沿って腐食が進み、大角粒界と焼鈍双晶 ($\Sigma 3$ 対応粒界) の界面の {111} 面に沿って複数のき裂が 3 次的に進展したと考えられる。

4.2 液滴腐食ピットの AE メカニズム

オーステナイト系ステンレス鋼においては、局部腐食として孔食が発生し、イオン (Cl^- 等) の作用で不動態被膜の破壊後、新生面が露出してアノード反応により金属イオンが溶出し、カソード反応により OH^- イオンが発生することでピットが形成される。このとき、発生した部位が液面に開放されている開口ピットの場合は、その内面が再不動態化して孔食は停止しやすいが、皮付きピットのようにほぼ閉ざされている場合は、HCl が形成されピット内の pH が低下することで孔食が成長する。さらに、腐食反応の確認に用いられる水溶液の点滴試験法では、点滴の外周にカソード領域、中心部にアノード領域が生じることから、指示薬を混ぜた点滴が着色されることで反応の確認が行われている⁸⁾。このように点滴では、その中心部のアノード領域の pH が低下するが、本試験に用いた微小点滴である 3 μ l の液滴では、液体の体積が小さいため腐食反応が生じると、急速にアノード領域の pH が低下することが考えられる。

一方、SUS304 鋼の塩化物溶液による腐食・SCC 試験における AE メカニズムの研究において⁹⁻¹²⁾、AE 源として取り扱われてきたものとしては、不動態被膜の破壊、水素バブ

Fig. 7 Typical cross-section of the C1, optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and inverse pole figure (IPF) map of EBSD.

Fig. 8 Typical electron beam diffraction pattern of the boundary of crack (a) and magnified IPF/EBSD image of position ①, ② and ③ in Fig. 7 (b).

ルの発生，腐食生成物の剥離・割れ，脱粒やき裂の進展等が挙げられ，AE計測においては水素バブルの影響が大きいことが指摘されてきた．竹本らの研究では¹³⁻¹⁷⁾，孔食を経由しない粒内型 SCC では AE は検出されないが，粒界型 SCC が発生すると AE が検出され，アノード溶解で成長する粒内 SCC では“割れ”は発生しないとし，AE 波形と腐食電位および腐食電位揺動 (CPF) を対応させることで AE 源を詳細に検討している．また，SUS304 の SCC 試験においては，42 mass% MgCl_2 のような濃厚溶液では，試験中の pH が脱不動態化 pH 以下となり粒内型 SCC になりやすく，25 mass% 程度の低濃度 MgCl_2 溶液では粒界型 SCC になるが試験時間

Fig. 9 3D analysis image of the C1.

が長くなることが報告されている¹⁶⁾。

著者らがこれまでに行ってきた 25 mass% MgCl₂ 液滴 SCC の AE 試験では、破面は粒内型 SCC であったが AE も多く検出された²⁾。粒内型 SCC が発生したことは、微小液滴内のアノード領域の pH の低下により濃厚溶液と同様の傾向が見られたと考えられるが、粒内割れが AE 源であったことについては明確ではない。

本研究では、応力を付加していない腐食試験時に発生したピットにおいて、開口ピットではほとんど AE が検出されなかったのに対し、皮付きピットおよび蛇状腐食では、著者らがこれまでに行ってきた液滴 SCC の AE 試験^{2,3)}とほぼ同様な AE 特性が見られ、検出された AE 数もこれより多かった。本腐食試験時の AE は、開口ピットでは検出されなかったことから、水素バブルの影響はなく、腐食生成物の剥離や割れ等も検出されていないと考えられる。さらに蛇状腐食の断面組織の解析では、腐食は粒界を活性経路として進展しており、大角粒界と焼鈍双晶(Σ3 対応粒界)の界面の{111}面で割れが生じていた。このことが、蛇状腐食では従来の粒界型 SCC と同様な AE 特性となったと考えられる。AE 源の可能性として、Fig. 5 において表面の小さな開口ピットの周りに腐食層が見られたことから、腐食生成物の体積膨張により界面に引張り応力が生じて粒界割れが進展した可能性が Fig. 9 から考えられる。また、升田による SUS304 鋼¹⁷⁾や SUS310 鋼¹⁸⁾の液滴 SCC 試験において、SPM による局所表面電位測定法である SKFM(super Kelvin force microscope)による観察において、水素がき裂先端に停留しき裂の進展とともに進んでいく様子が報告されており¹⁹⁾、水素凝集に起因した新たな AE 源の可能性も考えられる。

いずれにせよ本研究で見られた開口ピットおよび蛇状腐食や皮付きピットにおける AE 挙動は、SCC のイニシエーションにも大きな影響を与えることが考えられ、腐食発生時の水素の挙動に注目する必要があると考えられた。

5. 結 言

NIMS で開発された液滴腐食・SCC のモニタリング方法として、波形収録型 AE 装置と高感度 AE 変換子を用いて SUS304 の AE 計測を行い、表面および断面組織観察、ならびに EBSD 解析、三次元可視化を行った。

(1) 試験開始後 90 ks において、21 液滴配置において開口ピット、皮付きピット、蛇状腐食が見られその割合は、各

々 29%, 33%, 38%であり、蛇状腐食が一番多かった。

(2) 腐食形状が特定できた試験における AE 特性は、開口ピットではほとんど AE が検出されなかったのに対し、蛇状腐食および皮付きピットでは、SCC 試験とほぼ同様な AE 特性を示し AE 事象数も多かった。

(3) 蛇状腐食の断面組織観察、EBSD 解析および三次元可視化の結果、本蛇状腐食では小さな開口ピットを起点に粒界に沿って腐食が進み、大角粒界と焼鈍双晶(Σ3 対応界面)の界面の{111}面に沿ってき裂が進展したと考えられた。

(4) 蛇状腐食の AE 源の可能性として、腐食生成物が粒界に多く生成していることから、界面に体積膨張が生じて引張り応力が生じて割れが発生した可能性が考えられ、AE で見られたピット発生挙動の違いは、SCC のイニシエーションにも大きな影響を与えることが考えられる。

本研究は、科研費(20656153)の助成を受けたものである。

文 献

- 1) H. Masuda: Japanese Patent, 2006-258500.
- 2) K. Ito, H. Yamawaki, H. Masuda, M. Shiwa and M. Enoki: J. JSNDI **58**(2009) 25-29.
- 3) M. Shiwa, H. Yamawaki, H. Masuda, K. Ito and M. Enoki: Strength, Fract. Complex. **5**(2009) 109-116.
- 4) K. Ito and M. Enoki: Mater. Trans. **48**(2007) 1221-1226.
- 5) M. Shiwa, H. Inaba and T. Kishi: Mater. Eval. **50**(1992) 868-874.
- 6) S. Morooka, Y. Tomota, Y. Adachi, S. Morita and T. Kamiyama: Tetsu-to-Hagane **94**(2008) 313-319.
- 7) Y. Adachi: Ferrum **13**(2008) 676-680.
- 8) Committee on Corrosion and Protection, JSMS: *Theory and application of corrosion and corrosion protection learns by experiment* (in Japanese), (Koyoshobo, Kyoto, 1999) pp. 38-39.
- 9) K. Darowicki, A. Mirakowski and S. Krakowiak: Corros. Sci. **45**(2003) 1747-1756.
- 10) C. Jomdecha, A. Prateepasen and P. Kaewtrakulpong: NDT&E Int. **40**(2007) 854-859.
- 11) M. G. Alvarez, P. Lapitz and J. Ruzzante: Corros. Sci. **50**(2008) 3382-3388.
- 12) J. Kovac, C. Alaux, T. Marrow, E. Govekar and A. Legat: Corros. Sci. **52**(2010) 2015-2025.
- 13) M. Takemoto and T. Nakazawa: Zairyo-to-Kankyo **44**(1995) 166-173.
- 14) S. Fuzimoto and M. Takemoto: Zairyo-to-Kankyo **53**(2004) 309-316.
- 15) A. Yonezu, S. Ito, M. Koichi, S. Sato, H. Cho and M. Takemoto: Zairyo-to-Kankyo **54**(2005) 329-336.
- 16) A. Yonezu, Y. Taniyama, H. Cho, T. Ogawa and M. Takemoto: J. Soc. Mater. Sci. Japan **55**(2006) 211-217.
- 17) A. Yonezu, H. Cho, R. Ikeda, M. Koichi, T. Ogawa and M. Takemoto: J. JSNDI **56**(2007) 34-40.
- 18) H. Masuda: Corros. Sci. **49**(2007) 120-129.
- 19) H. Masuda: Open Corros. J. **1**(2008) 6-11.