SUS304 の MgCl_2 液滴中における腐食過程の その場観察と AE 源の検討

志波光晴¹ 升田博之¹ 山脇 寿¹ 伊藤海太² 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研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 2 (2012), pp. 122-128

© 2012 The Japan Institute of Metals

In-Situ Observation and Acoustic Emission Analysis for Corrosion Pitting of MgCl_2 Droplet in SUS304 Stainless Steel

Mitsuharu Shiwa¹, Hiroyuki Masuda¹, Hisashi Yamawaki¹, Kaita Ito² 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 with near-field detection and optical video microscope monitoring was proposed to investigate the pitting corrosion caused by the small magnesium chloride droplet. For the corrosion testing of work-hardened SUS304 stainless steel, four types of the detected waveforms were characterized by the wavelet analysis. After the high activity AE signals, the corrosion product sheet was extended without or with low activity AE signals. With the cross-section observations, the detected AE signals were mainly attributed to the following three sources, the longitudinal and transverse cracking around the covered pitting, cracking of the oxidation products, and the early stage of the corrosion potential fluctuation.

(Received August 11, 2011; Accepted September 14, 2011; Published February 1, 2012)

Keywords: corrosion, droplet, SUS304, acoustic emission, in-situ optical observation

1. 緒 言

ステンレス鋼の応力腐食割れ対策は重要な課題であり、これまでに、多くの発生から進展メカニズムの研究が行われており、液滴とプローブ走査型顕微鏡を用いた試験法において新しい知見が得られている^{1,2)}。著者らにより、この手法に高感度 AE 変換子³⁾および連続波形収録アコースティック・エミッション(AE)モニタリング装置⁴⁾を導入し、加工硬化した SUS304⁵⁾ および SUS316L⁶⁾ オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 進展評価を行った。さらに、SCC のイニシエーションを評価するため、その起点となる腐食ピット単体の発生挙動評価を目的に、応力を負荷しない液滴試験時に発生する腐食ピットの AE 特性と腐食形態および組織の評価を行ってきた⁷⁾。

そこで本報では、高倍率のビデオマイクロスコープを用いて液滴内部に発生する腐食進展のその場観察を行い、AE 変換子を最短距離に設置した近距離音場における AE 計測結果と対応させることで、液滴腐食における AE 源を検討する。

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 鋼薄平板

(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 × 20 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、先に行った腐食試験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く、加工硬化時の腐食特性の評価を行うことを意味する。

腐食試験は、この試験片表面に濃度 25 mass% MgCl_2 液滴を試験片表面の中央部に 1 滴配置し、恒温槽中で 343 K、湿度 30% で保持した。

2.2 ビデオマイクロスコープによるその場観察

腐食試験中は、恒温槽の覗き窓を介してビデオマイクロスコープ(キーエンス VB7000 + VH-Z100UR)を用いて 40 倍から 400 倍で表面観察を連続して行い、AE 発生挙動との対応を行った。

高倍率で液滴内のピットの発生を直接観察するため、液滴の上にカバーガラスを置いた。このとき液滴の大きさにより腐食形態の変化が報告されていることから⁸⁾、直径約 1 mm (液滴単体の 3 μL 時)を基準とした。試験片とカバーガラスの隙間間隔の調整は、0.2 mm 板厚のカバーガラスを複数枚重ねることで行った。その隙間が 0.2, 0.4 mm のときの液滴量は、各々 1, 2 μL であった。

Fig. 1 AE measurement setup with the covered droplet of photo (a), and schematic representative specimen and AE sensor mounting (b).

2.3 AE 計測

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, 総合利得 80 dB, 2ch 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³⁾.

Fig. 1(a), (b)に, 各々試験片および AE 変換子取り付け状況の写真と模式図を示す. AE 変換子 e は, 試験片 d の背面およびガラスプレート g 表面に瞬間接着剤を用いて取り付け付けた. 液滴 a は, AE 変換子検出面の中央になるように設置し, その上にカバーガラス b がスペーサー c を介して置かれた. ガラスプレートは, PTFE テープ f を介して金属ブロック h に固定し, さらに PTFE テープを介して恒温槽に設置した. また, 外部雑音除去用の AE 変換子 i を, 金属ブロックに瞬間接着剤を用いて取り付け付けた.

2.4 組織観察

腐食試験終了後, 超音波洗浄を行って表面の腐食生成物を除去し, レーザ走査型顕微鏡(LSM)および走査型電子顕微鏡(SEM)で腐食部位の観察を行った.

3. 実験結果

3.1 カバーガラス付加による液滴の腐食挙動の変化

ビデオマイクロスコープによる液滴内部の予備観察結果では, 液滴のみでは光源からの反射および画像の歪みが大きく, 高倍率でのピット観察は困難であった. そこで, 液滴上部にカバーガラスを置き試験片との隙間を変えて観察を行っ

Fig. 2 Optical image of corrosion products after testing in different positions, (a) droplet, (b) droplet on the cover glass with 0.2 mm gap and (c) droplet on the cover glass with 0.4 mm gap.

た結果, その隙間が小さいほど液滴内部の数 μm のピットが明瞭に観察できた.

Fig. 2(a), (b), (c)に各々液滴のみ, 隙間 0.2 mm および 0.4 mm の腐食試験時に発生した典型的なピットを示す. 隙間 0.4 mm では, 1 個の皮付きピットのそばに糸状腐食に類似した腐食がある局部腐食であり, 液滴のみとはほぼ同様の腐食形態(以下蛇状腐食とよぶ)であった⁷⁾. それに対し, 隙間間隔 0.2 mm では, (b)に示した腐食域が複数発生して全面腐食的な様相を呈した.

これより, 液滴単体と腐食挙動が等価とみなせる隙間 0.4 mm で実験を行った.

3.2 ビデオマイクロスコープ観察結果

Fig. 3 にビデオマイクロスコープで観察された液滴内の腐食の進展挙動を示す. (a)は, 7.2 ks のもので, 中央の黒く

Fig. 3 VMS images during the corrosion testing at 7.2 ks (a), 45 ks (b), and 80 ks (c).

見える膜状の腐食生成物(以下腐食生成膜とよぶ)の成長が 20 ks まで見られた. その後, (b)に示すように 22~47 ks まで(a)の腐食の左側に腐食生成膜の連続的な成長が見られた. この腐食生成膜は, 成長期(22~47 ks, 62~68 ks)と停留期(47~62 ks, 68~72 ks)が明瞭に観察された. (c)は, 試験終了直後(80 ks)であり, 小さな腐食生成物が腐食の周りに多数点在するとともに, 腐食生成膜が(b)に比べてさらに左下方向に成長した.

3.3 SLM および SEM 観察結果

Fig. 4 に, 腐食の SLM レーザによる深さプロファイル像を示す. 腐食生成膜の成長と停留が見られた腐食領域は, Zone A~D に分けられた. 腐食深さは, いずれの Zone も表面から数~10 μm 程度であった.

Fig. 5 に, Fig. 4 に対応した SEM 像を示す. Zone A および C 内の白く見える酸化物に割れが見られた. また, Zone B, D には各々皮付きピットおよび開口ピットが見られた.

Fig. 5 SEM image of the corrosion.

Fig. 4 LSM image of the corrosion.

Fig. 6 Four-types of AE waveforms. (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III, (d) Type IV.

3.4 AE 計測結果

試験中には 10000 個以上の多くの AE 事象が観察され、それらの振幅も 0.5 mV_{0-P} を超えるものが見られた。

Fig. 6(a)～(d)に、検出された代表的な 4 種類の AE 事象の波形を示す。Type I, II は、立ち上がり時間が短い典型的な突発型 AE であり、Type III は単発パルス型の AE であ

Fig. 7 Frequency spectrum of the four-types in Fig. 4, (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III and (d) Type IV.

り、ピーク位相が + 側と - 側の両方が見られた。一方、Type IV は持続時間および周期が長い突発型 AE であった。Fig. 7(a)～(d)に、Fig. 6(a)～(d)の周波数スペクトラムを示す。各タイプの AE 事象の最大ピーク周波数域に注目すると、Type I で 700 kHz, Type II で 300～400 kHz, Type III で 100 kHz, Type IV で 60 kHz であった。AE 事象の Type 識別を目的に、マザーウェーブレットにガボール関数

Fig. 8 Cumulative AE energy counts and AE peak frequency with the time.

Fig. 9 Cumulative event counts with time for different Types and Stages of AE.

を用いた連続ウェーブレット解析を行い、各 AE 事象のピーク周波数の抽出を行った。

Fig. 8 に、時間-累積 AE エネルギー、AE ピーク周波数を示す。AE エネルギーおよび AE ピーク周波数特性より、6 つの Stage に分けられた。Stage 1 を AE 準活性期、Stage 2, 4, 6 を AE 不活性期、Stage 3, 5 を AE 活性期と呼ぶ。各ステージにおいて Type の分布に違いが見られたことから、時間-各 Type の累積 AE 事象数および各 Zone の腐食生成膜の進展が見られた時間領域を Fig. 9 にまとめて示す。

AE 活性期は、腐食生成膜の成長が見られなかったため Zone とは対応せず、Type I, II がほとんどであった。一

Table 1 Summarized the snake-like corrosion zone and AE waveform type.

Stage	Zone	AE Type
1	A	Ⅲ, Ⅳ
2	B	Ⅲ
3	—	Ⅱ
4	C	—
5	—	Ⅰ, Ⅱ
6	D	—

Fig. 10 Cross-section of the another snake-like corrosion with various polishing treatments, (a) the largest area of the corrosion, (b) after 7 μm polishing and (c) after 13 μm polishing.

方、腐食生成膜の成長が見られたのはいずれもAE不活性期であり、Type III, IVがほとんどであった。Table 1に各ステージで主に検出されたTypeおよび対応するZoneをまとめて示す。

3.5 蛇状腐食の断面観察結果

Fig. 10(a), (b), (c)に、Zone Bに対応する蛇状腐食領域の断面光学顕微鏡像を示す⁷⁾。(b), (c)は、(a)面より各々7, 13 μm 研磨したものである。図中の矢印位置は、実線は縦割れを、破線は横割れを示す。蛇状腐食断面は、表面割れを有する直径20 μm 以下の小さな皮付きピット(Fig. 10(b))を中心に、その周辺に縦割れや横割れを有する腐食変質層で構成されていた。

4. 考 察

本腐食試験のAE特性は、米津らによる鋭敏化したSUS304の30 mass% MgCl₂溶液中のSCC結果と大きな共通点が見られた⁹⁾。米津らのSCCの起点は矩形孔食腐食であり、直径5~10 μm のひび割れた酸化物(甲羅状酸化物)が見られ、酸化物がある程度の大きさに成長したときに破壊して甲羅状に分裂することで膨大な数のAEが検出されている。SLMによる観察では、甲羅状酸化物は30 μm 程度表面下にあり、表面の結晶粒が粒界腐食により脱落したのち、表面下の粒内や粒界の腐食によって酸化物を形成しながら、その下からSCCが深さ方向に伝播したとしている。ここで検出されたAEは、高周波成分を有するものと低周波成分を有するものの2種類に分けられ、前者が表面結晶粒の脱落に、後

者が甲羅状酸化物の破壊に対応するとしている。また、電位揺動との関係では、孔食の萌芽期では卑方向の電位シフトと回復が見られている。大振幅のAEが多発するとき電位が卑方向へシフトすることから、酸化物が破壊して沖合い溶液がさびの内部に浸透してアノード溶解を引き起こしていると推定している。

文献9)で報告された甲羅状酸化物および孔食はZone A, Cの酸化物、矩形孔食腐食はZone Dの開口ピットと同様の形態であった。しかしながらZone Bの皮付きピットは、本蛇状腐食しか見られない形態であった。本実験における腐食生成膜の成長とAE事象との関係は、以下のように整理できる。

- (1) 腐食生成膜は成長期と停留期があった。
- (2) AEには準活性期、活性期および不活性期があった。
- (3) 腐食生成膜の成長期はAE不活性期であったが、その停留期はAE活性期であった。
- (4) AE準活性期および不活性期ではType III, IV, AE活性期ではType I, IIのAE事象が主に検出された。
- (5) 開口ピットの内には割れを有する酸化物が、皮付きピットの内部には縦割れおよび横割れが見られた。

これらの関係と文献9)の対応より各TypeのAE源は、Type IIはZone A, Cにおける酸化物の割れと考えられる。一方、Type Iは文献9)にある表面結晶粒の脱落とは考えにくく、可能性としてはZone Bにおける皮付きピット周辺の縦割れおよび横割れが考えられる。また、Type III, IVはStage 1で多く検出されたことから、腐食初期の電位揺動との関係が考えられる。

いずれにせよ、AE法を用いて腐食進展過程の定量評価を進めるためには、液滴内部の電位揺動等電気化学測定を含めた腐食進展過程のその場観察に加え、AE源の割れモード等の現象を同定するAE波形解析手法を開発することが必要と考えられた。

5. 結 言

加工硬化したSUS304鋼を対象に、高倍率のビデオマイクロスコープを用いて液滴内部に発生する腐食進展観察および、近距離音場におけるAE計測を用いて、液滴腐食進展過程のその場観察と進展過程評価を行った。

- (1) 液滴上部にカバーガラスを置くことで、腐食の発生から進展の挙動が400倍の高倍率ビデオマイクロスコープで観察できた。
- (2) 腐食生成膜は成長期と停留期があり、成長期はAE不活性期であったが、停留期はAE活性期であった。
- (3) AE事象は、その周波数スペクトラムより4つのTypeに分類でき、AE不活性期ではType III, IV, AE活性期ではType I, IIのAE事象が主に検出された。
- (4) 腐食進展過程は、累積AEエネルギーとピーク周波数の関係により6つのStageに、ビデオマイクロスコープ観察により4つのZoneに分けられた。
- (5) 断面観察結果では皮付きピットの周辺には縦割れおよび横割れが見られた。

(6) Type I は Zone B における皮付きピット周辺の縦割れおよび横割れ, Type II は Zone A, C における酸化物の割れに対応すると考えられる. また, Type III, IV は腐食の初期に検出されたことから, 電位振動との関係が考えられた.

本研究は, 科研費, 基盤研究 B 「マイクロセルを用いた腐食および応力腐食割れの非破壊評価試験機の開発」(22360407)の助成を受けたものである.

文 献

- 1) H. Masuda: Open Corros. J. **1** (2008) 6–11.
- 2) H. Masuda: ESC Trans. **33** (2011) 1–7.
- 3) M. Shiwa, H. Inaba and T. Kishi: Mater. Eval. **50** (1992) 868–874.
- 4) K. Ito and M. Enoki: Mater. Trans. **48** (2007) 1221–1226.
- 5) K. Ito, H. Yamawaki, H. Masuda, M. Shiwa and M. Enoki: Mater. Trans. **51** (2010) 1409–1413.
- 6) M. Shiwa, H. Yamawaki, H. Masuda, K. Ito and M. Enoki: Strength, Fract. Complex. **5** (2009) 109–116.
- 7) M. Shiwa, K. Ito, H. Masuda, H. Yamawaki, Y. Adachi, M. Ojima and M. Enoki: J. Japan Inst. Metals **74** (2010) 559–564.
- 8) Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Tsuru: Corros. Sci. **49** (2007) 1394–1407.
- 9) A. Yonezu, Y. Taniyama, H. Cho, T. Ogawa and M. Takemoto: J. Soc. Mater. Sci. Japan **55** (2006) 211–217.