SUS304 の MgCl_2 液滴中における SCC 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. 9 (2012), pp. 535–540

© 2012 The Japan Institute of Metals

In-Situ Observation and Acoustic Emission Analysis for SCC 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 and optical video microscope monitoring was proposed to investigate the stress corrosion cracking of work-hardened SUS304 stainless steel caused by a small magnesium-chloride droplet. The crack propagation length could measure clearly under the droplet by VMS. The SCC started at 45–82 ks with pitting. The crack velocity was 3.2–4.7 $\mu\text{m}/\text{ks}$ and it propagated almost continuously. AE signals were generated at early stage of SCC testing of 55 ks and 82 ks, after that they were generated discontinuously. With the SEM observations, the detected AE signals were mainly attributed to cracking of the oxidation products and discontinuous crack propagation at the falling-off surface grain.

(Received April 25, 2012; Accepted June 18, 2012; Published September 1, 2012)

Keywords: stress corrosion cracking, droplet, SUS304 stainless steel, acoustic emission, in-situ optical observation

1. 緒 言

応力腐食割れのモニタリング技術として、電気化学的な手法 (EN, CPF) や、き裂進展に伴う弾性波放出を検出するアコースティック・エミッション (AE) 法が試みられてきた¹⁾。腐食研究に対しての AE 法の有用性については、竹本の解説に詳しく述べられているが²⁾、現時点においても AE 源について不明な点が多く、AE による腐食モニタリング法を確立するためには、AE 源の同定が必要不可欠と考えられる。

著者らは、新しい AE による腐食モニタリング法として液滴応力腐食割れ (SCC) 試験法^{3,4)}に高感度 AE 変換子⁵⁾および連続波形収録 AE 装置⁶⁾を導入し、加工硬化した SUS304⁷⁾および SUS316L⁸⁾ オーステナイト系ステンレス鋼を対象に SCC 進展時の AE 特性の評価を行った。その結果、液滴 SCC 試験においても、従来の水槽やセルを用いた AE 試験で得られた結果と同様の傾向が得られた。そこで、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、加工硬化した SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の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断面組織の評価を行った^{9,10)}。その結果、開口ピットでは AE は検出されなかったが、皮付きピットでは SCC と同様の AE 特

性が見られた。皮付きピットでは、表面の皮に割れが見られ、断面観察においてピットの周りの腐食変質層にも割れが見られた。皮付きピットが SCC の AE 特性と同様の傾向を示したことから、これらの AE 源は腐食に伴って発生した割れではないかと考えられた。このことを確認するため、高倍率のビデオマイクロスコープ (VMS) を用いて液滴内部に発生する腐食進展のその場観察手法を開発した。さらに AE 源のより高精度な識別を目的に、従来の板波として伝播する AE 波ではなく、AE 変換子を音源と最短距離に設置した近距離音場での検出を行うことで、皮付きピットにおける腐食進展時の AE 源の識別を検討した¹¹⁾。その結果、AE は腐食生成膜の発生後に大量に検出されており、SEM 観察結果より AE 源はピット内部に生成した酸化物の割れに対応する可能性も示された。

本報では、腐食試験で開発した VMS その場観察手法を、液滴 SCC 試験に適用し、き裂進展をその場観察をするとともに、高感度・広帯域ではない板波伝播の条件で AE 計測を行い、SCC のき裂進展挙動と AE 源の検討を行う。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片および液滴 SCC 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%)である. これを 20 mm×100 mm に切り出して表面を鏡面研磨したものを 2 本 (No. 1, No. 2) 用意した. 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 SCC 特性の評価を行うことを意味する.

SCC 試験は, この試験片表面に濃度 25 mass% MgCl₂ 液滴 2 μ L を試験片表面の中央部に 1 滴配置し, 板曲げにより 1000 MPa を負荷し, 恒温槽中で 343 K, 湿度 30% で 3 日間保持した.

2.2 ビデオマイクロスコープによるその場観察

SCC 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 VB7010 + VH-Z250R) を用いて 250 倍から 2500 倍で表面観察を行い, SCC の起点となるピットに対して 600 s 間隔で画像の記録を行った.

なお, 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設けた. 試験片とカバーガラスの隙間間隔は PTFE テープにより調整し, その隙間は腐食試験の結果より 0.4 mm とした¹¹⁾.

2.3 AE 計測

AE 計測は連続波形収録解析型 (CWM) を用い⁶⁾, 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, 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⁾.

Fig. 1(a), (b) に, 各々試験片の負荷及 AE 変換子取り付け状況の写真および模式図を示す. 試験片 d は, 曲げジグ e

Fig. 1 Specimen and measurement settings, (a) photo and (b) schematic representative specimen loading and AE sensor mounting.

により試験片の曲率半径から求めた引張り応力が 1000 MPa になる条件で固定した. 試験片の曲面上部の中央位置に設置した液滴 b 上には, カバーガラス a が PTFE テープスペーサー c を介して置かれた. AE 変換子 f は, AE 変換子固定ジグ g を用いて試験片に圧着し, 接触媒質にはシリコーングリースを用いた. なお, 試験片と曲げジグおよび AE 変換子固定ジグ間には PTFE テープを挟み, フリクションによる雑音低減を行った.

波形収録後, しきい値を 40 μ V_{0-p} として 2 ch ヒットした信号のみを AE 事象として解析を行った.

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, VMS および走査型電子顕微鏡 (SEM) で SCC の表面観察を行った.

3. 実験結果と考察

3.1 表面観察結果

Fig. 2 および Fig. 3 に, No. 1 試験片 (a), No. 2 試験片 (b) の試験終了後の VMS および SEM 像を示す.

No. 1, No. 2 試験片とも直径 50~100 μ m の開口ピット

Fig. 2 VMS image of SCC after the droplet was removed, (a) No. 1 and (b) No. 2.

Fig. 3 SEM image of SCC, (a) No. 1 and (b) No. 2.

を起点にき裂が片側最大 $890\text{ }\mu\text{m}$ まで成長したが、左右のき裂長さが異なり両者とも右側が長かった。SEM 像では、ピット内に酸化物の割れが見られた。

3.2 VMS 観察結果

Fig. 4 および Fig. 5 に、No. 1 試験片、No. 2 試験片の液滴 SCC 試験中の VMS その場観察像を示す。

No. 1, No. 2 試験片とも、試験片に液滴を置いて 60 s 以内に SCC の起点となるピットが観察された(Fig. 4(a))。これらのピットは、腐食が進むにつれてピット上部に腐食生成膜が成長し、その下からき裂発生が見られた(Fig. 4(b), (c))。特に No. 2 では、SCC の起点となったピットの上部に小さなピットが初期から見られ、それらのピット上部に腐食生成膜が成長した(Fig. 5(a))。No. 2 のき裂左側には、直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の腐食生成膜が見られその下をき裂が進展していった(Fig. 5(b))。き裂の進展は、直線ではなく小さなジグザグを描き、その角度が大きいところでは一時的にき裂が停留したが、ほぼ連続的に進展した(Fig. 5(c))。

Table 1 に、No. 1, No. 2 試験片におけるき裂長さ、き裂

発生時間、き裂進展速度を示す。き裂発生時間は $45\sim 82\text{ ks}$ であり、回帰直線より求めたき裂進展速度は、右側き裂の停留部を除くと $3.2\sim 4.7\text{ }\mu\text{m}/\text{ks}$ であった。

3.3 AE 計測結果

Fig. 6 から Fig. 8 に、No. 1 試験片(a), No. 2 試験片(b) 各々の時間と VMS 観察により測定されたき裂長さおよび AE 事象数, AE 振幅, AE ピーク周波数の関係を示す。

No. 1, No. 2 とも、AE はき裂発生または進展の初期(54 ks , 90 ks)に急増し、その後 No. 1 では 28 ks 後(81 ks)、

Fig. 4 VMS images of pitting and SCC under a droplet of No. 1 at (a) 60 s, (b) 55 ks, and (c) 83 ks.

Fig. 5 VMS images of pitting and SCC under a droplet of No. 2 at (a) 73 ks, (b) 118 ks, and (c) 262 ks.

Table 1 Summarized the crack length, starting time and crack velocity.

		Crack length, μm	Starting time, ks	Crack speed, $\mu\text{m}/\text{ks}$
No. 1	Right	890	44.68	4.71
	Left	240	46.73	3.29
No. 2	Right	565	115.78	3.19
	Left	123	81.85	4.05

Fig. 6 Cumulative AE event counts and crack lengths with time, (a) No. 1 and (b) No. 2.

Fig. 8 Crack lengths and AE peak frequency with time, (a) No. 1 and (b) No. 2.

Fig. 7 Crack lengths and AE peak amplitude with time, (a) No. 1 and (b) No. 2.

No. 2 では 73 ks 後 (163 ks) に急増した。それらの AE 振幅は、40～150 μV に分布した。それ以外では、ほとんど AE は検出されなかったが、き裂のジグザグに伴う停留が見られたところでは、50 μV 前後の小さな振幅の AE が検出された。ピーク周波数では、50 μV 前後の小さな振幅の AE では 300～400 kHz であったのに対し、連続的に検出されたところでは 250～400 kHz に分布した。

Fig. 9 に No. 1(a), No. 2(b) のピーク周波数分布を示す。No. 1, No. 2 とも 350～400 kHz の AE が最も多かった。

3.4 SCC の AE 源の検討

オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物の SCC については、活性経路のアノード溶解説 (APC)、APC と水素脆性破壊の同時作用説に加え²⁾、近年水素誘起変態説⁴⁾が提案されている。

本塩化物液滴によるこれまでの SCC 試験では、SCC は孔食経路であり粒内型であった⁶⁾。VMS による液滴内のき裂進展のその場観察により、き裂生成核となるピットは、液滴添加直後にすでに発生しており、ピットの成長時に腐食生成膜がピット開口部を覆っていた。さらに、き裂発生時間が 45～82 ks であり、き裂進展速度は 3.2～4.7 $\mu\text{m}/\text{ks}$ であった。一方、検出された AE は、き裂発生時に連続して検出されたが、その後はき裂進展に直接対応するものではなく、むしろ停留き裂が進展するといった不連続挙動を示したときに低振幅の AE がわずかに検出される傾向を示した。

AE 波形の特性から見ると、液滴腐食試験結果と同様に、

Fig. 9 AE peak frequency distribution, (a) No. 1 and (b) No. 2.

米津らによる鋭敏化した SUS304 の 30 mass% MgCl_2 溶液中の SCC 結果といくつかの共通点が見られた¹²⁾. 文献 12) では, 電位振動と AE 計測結果から, SCC 伝播期に検出された低周波の AE 源とされた甲羅状酸化物は, 本試験片のピット内に (Fig. 10(a)), 孔食萌芽期に検出された高周波の AE 源とされた表面結晶粒の脱落は, 本試験片ではき裂進展の停留が見られ小振幅 AE が検出された位置 (Fig. 10(b)) に見られた. AE のピーク周波数は, 半無限媒体では AE 源の割れ速度に比例するが, 板媒体では伝播媒体の特性, さらに AE 変換子の周波数特性に大きく依存することから単純には比較できないが, 文献 12) と同様の傾向的を有しているといえる.

以上, VMS による SCC き裂進展のその場観察と AE 計測結果および, 文献 12) の電位振動と AE 計測結果より, 最初に連続的に検出された AE 信号は, き裂の発生現象に関係しておりピット内部の酸化物の割れが関係している可能性が高い. 文献 9) および 11) の液滴腐食試験における断面観察では, ピット周りの腐食変質層内に微視割れが見られ, 酸化物の割れに加えこれらが AE 源である可能性が考えられた. 本 SCC 試験においては, 特にピット内部の酸化物の割れが AE 源および SCC のイニシエーションと対応するか否かについては, 断面観察において腐食試験と同様にピット周りの腐食変質層内の微視割れの有無の確認が必要と考えられた.

また, き裂発生後に検出された AE 信号は, Fig. 5(b) に見られたようにき裂進展経路に新たに発生したピット内の酸

Fig. 10 SEM image of estimated AE sources, (a) shell oxide and (b) falling-off surface grain.

化物の割れや, Fig. 5(c)や Fig. 10(b)に見られたようにき裂のジグザグにともなうき裂停留と進展に関係するものと考えられ, オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物の SCC のメカニズムおよび AE 源の解明には断面観察を含むさらなる検討が必要と考えられた.

4. 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 SCC 進展観察および, 板波伝播における AE 計測を用いて, SCC 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, SCC の発生から進展の挙動が 250 倍から 2000 倍の高倍率ビデオマイクロスコープで観察できた.

(2) 観察されたき裂の進展は, 直線ではなく小さなジグザグを描き, その角度が大きいところでは一時的にき裂が停留したがほぼ連続的に進展し, き裂進展速度は $3.2 \sim 4.7 \mu\text{m}/\text{ks}$ であった.

(3) AE 事象は, き裂発生または進展の初期に急増し, その後 No. 1 では 28 ks 後, No. 2 では 73 ks 後に急増したがそれ以外では, ほとんど AE は検出されなかった. 連続的に

検出された AE 事象の AE 振幅は、40~150 μV に分布し、それらのピーク周波数は 250~400 kHz に分布した。

(4) き裂のシグザグに伴う停留が見られたところでは、50 μV 前後の小さな振幅の AE 事象が検出され、それらのピーク周波数は、300~400 kHz であった。

(5) 最初に連続的に検出された AE 信号は、き裂の発生現象に関係しておりピット内部の酸化物の割れが関係している可能性が高い。

(6) き裂進展時に検出された AE 信号は、き裂進展経路に新たに発生したピット内の酸化物の割れや、き裂のシグザグにともなうき裂停留と進展に関係するものと考えられる。

本研究は、科研費、基盤研究 B「マイクロセルを用いた腐食及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) J. Kovac, M. Leban and A. Legat: *Electrochim. Acta* **52**(2007) 7607-7616.
- 2) M. Takemoto: *Zairo-to-Kankyo* **53**(2004) 511-519.
- 3) H. Masuda: *Open Corros. J.* **1**(2008) 6-11.
- 4) H. Masuda: *ESC Trans.* **33**(2011) 1-7.
- 5) M. Shiwa, H. Inaba and T. Kishi: *Mater. Eval.* **50**(1992) 868-874.
- 6) K. Ito and M. Enoki: *Mater. Trans.* **48**(2007) 1221-1226.
- 7) K. Ito, H. Yamawaki, H. Masuda, M. Shiwa and M. Enoki: *Mater. Trans.* **51**(2010) 1409-1413.
- 8) M. Shiwa, H. Yamawaki, H. Masuda, K. Ito and M. Enoki: *Strength, Fract. Complex.* **5**(2009) 109-116.
- 9) M. Shiwa, K. Ito, H. Masuda, H. Yamawaki, Y. Adachi, M. Ojima and M. Enoki: *J. Japan Inst. Metals* **74**(2010) 559-564.
- 10) M. Shiwa, H. Yamawaki, H. Masuda, K. Ito and M. Enoki: *Strength, Fract. Complex.* **7**(2011) 71-78.
- 11) M. Shiwa, H. Masuda, H. Yamawaki, K. Ito and M. Enoki: *J. Japan Inst. Metals* **76**(2012) 122-128.
- 12) A. Yonezu, Y. Taniyama, H. Cho, T. Ogawa and M. Takemoto: *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **55**(2006) 211-217.