35 mass% MgCl_2 水溶液を用いた SUS304 ステンレス鋼の 応力腐食割れ試験において観測される腐食電位振動†

井上 博之* 山川 宏二* 福田 望**

Corrosion Potential Fluctuation Observed During the Stress Corrosion Cracking Test for SUS304 Stainless Steel in 35 mass% MgCl_2 Solution

by

Hiroyuki INOUE*, Koji YAMAKAWA* and Nozomu FUKUDA**

Corrosion potential fluctuation of SUS304 stainless steel during stress corrosion cracking (SCC) was observed in a 35 mass% MgCl_2 (353K) solution. The potential fluctuation was measured against an Ag/AgCl reference electrode with a digital voltmeter at a sample frequency of 2.56 Hz. During the propagation stage of SCC, a trapezoidal potential fluctuation was observed, whose amplitude and frequency were about 1 mV and one or a few times each 3.6 ks, respectively. When the experiment was carried out without loading, the trapezoidal potential fluctuation was not detected. The effect of solution temperature on the corrosion potential fluctuation was also examined. An amplitude and an occurrence frequency of the trapezoidal potential fluctuation decreased with a decrease in temperature. The critical temperature for the SCC in the chloride solution environment had been reported to be 323K. The trapezoidal potential fluctuation disappeared at the temperature lower than 333K. Therefore, it was estimated that the trapezoidal potential fluctuation was only generated during the propagation stage of SCC.

Key words : Stress corrosion, cracking, Corrosion potential fluctuation, Stainless steel, Trapezoidal potential fluctuation

1 緒 言

電気化学ノイズ(自然浸漬状態における腐食電位の振動や定電位設定時の電流振動)を用いて,局部的に腐食している電極の表面状態を動的に解析しようとする試みは,60年代後半,Iverson¹⁾によって始められた。以来,今日に至るまで,孔食発生²⁾の誘導期間や成長時における電気化学ノイズについて,多数の結果が報告されてきた。しかし,応力腐食割れの発生ならびに進展期間における電気化学ノイズに関する論文は,孔食に関する報告に比べ著しく少ない。これは,応力腐食割れの場合,観測される電位あるいは電流振動の振幅が小さく,有意な信号を得ること自体が困難であることに起因すると推測される。

応力腐食割れ時に発生する電気化学ノイズに関する最初の論文は,Newmanらの報告³⁾(1983年)であると思われる。彼らは,定電位設定下で α 黄銅の応力腐食割れ試験を行い,印加電流の振動成分を解析した。LotoとCottis^{3)~5)}ならびに山川⁶⁾は,腐食電位振動の周

波数解析を行い,特定の周波数のスペクトル強度と試験片の物理的変化との相関を検討した。彼らは,得られたパワースペクトルを両対数グラフにプロットし,主として,10 mHz以下の低周波領域に見られる平坦部(周波数によってパワースペクトル強度が変化しない領域)のスペクトル強度値を用いて各種の検討を試みた。その結果,き裂の生成時ならびに破断直前には,同周波数領域のスペクトル強度に,著しい増加が見られたことを報告している。近年,Well^{9),10)}らは,鋭敏化されたSUS304ステンレスの粒界型応力腐食割れ発生時に,腐食電位の振動やパルス電流が観測されることを見出した。電位振動の発生頻度が,EPR試験によって求められた鋭敏化度に比例していたことから,彼らは,鋭敏化された粒界において微小き裂が生成する際に電位振動が生じると推測した。また,小さな表面積を持つ試験片と大きな面積を有する溶体化SUS304鋼を無抵抗電流計を介して接続し,短絡電流の振動成分を観測した。その結果,電流パルスの数と

† 原稿受理 平成6年1月12日 Received Jan. 12, 1994

* 正会員 大阪府立大学工学部機能物質科学科 〒593 堺市学園町, Dept. of Eng., Osaka Prefecture Univ., Gakuen-cho, Sakai, 593

** 大阪府立大学大学院 (現在 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) 〒593 堺市学園町, Graduate Student, Osaka Prefecture Univ., Gakuen-cho, Sakai, 593

SEM を用いて計測された試験片表面のき裂の数とが一致することを見出した。つまり、測定された電流パルスは、微小き裂の生成によって生じたとの結論を導いた。

き裂発生時ならびに破断直前において電気化学ノイズに大きな変化が生じることは、以上の諸研究によって、既に確認されていると判断される。しかし、き裂進展期における電気化学ノイズについては、いまだ系統だった検討は加えられていない。

新生面の露出が生じると腐食電位は卑な方向に移動し、再不働態化によって元の電位に戻る。応力腐食割れの場合、き裂の進展は、新生面の露出と再不働態化の繰返しによって進展する。したがって、き裂進展期においても、腐食電位の振動等の電気化学ノイズが検出できる可能性がある。仮に、き裂進展期に固有な電気化学ノイズが測定でき、かつ、そのノイズ信号がき裂進展によるアノード反応・カソード反応のゆらぎによって生じているとすれば、同信号を解析することによって、き裂の進展を動的に捉えることが可能となる。同測定によって得られた情報は、応力腐食割れの機構の解明や材料の耐応力腐食割れ性の評価に重要な情報を供すると推察される。井上と山川^{7),8)}は、SUS304 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を行い、き裂進展期の腐食電位振動を測定・解析した。測定された電位振動を2つの信号成分に分離し、両信号のパワースペクトル強度差とき裂の進展に伴う試験片伸び速度との相関を検討した。2つの成分とは、貴な電位から卑な電位に移行する成分（皮膜の破壊によって生じると考えられる）と、逆の方向に変化する成分（再不働態化に対応すると推察される）を指す。解析の結果、試験片伸びが増加する場合には、10 mHz から 100 mHz に至る周波数領域において、前者のパワースペクトル強度が後者のそれを上回った。また、伸び速度の増加が停滞あるいは減少する際には、逆の強度比を示した。この実験では、応力腐食割れ試験法に関する JIS 規格である JIS G0576 に規定されている、42 mass% MgCl_2 水溶液を試験環境として用いた。しかし、同溶液は、実際の使用環境において頻繁に経験される、孔食を起点とした応力腐食割れや鋭敏化材の粒界型応力腐食割れを再現することができないという欠点を有している。したがって、同実験において観測された腐食電位振動も、現実の応力腐食割れとは無関係な現象によって生じている可能性がある。そこで、孔食から応力腐食割れが生じ易い試験環境の一つである 353 K の 35 mass% MgCl_2 水溶液¹¹⁾を用いて応力腐食割れ試験を行い、き裂進展期における腐食電位振動について検討した。

2 実験方法

試料はステンレス協会より購入した SUS304 標準

Table I. Chemical composition and mechanical properties of a specimen (SUS304 stainless steel).

Chemical composition (wt. %)								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14
Mechanical properties								
$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ (%)						
284	650	56						

腐食試験試料を用いた。同材には溶体化熱処理が施されている。Table I にその化学組成ならびに機械的性質を示す。値は試料に添付されていたデータシートから引用した。この試料を、 $2 \times 4 \times 20$ mm の平行部を持つ平板引張試験片に機械加工し、エメリー紙で 2000 番まで研磨した。ついで、機械加工によるひずみを取除くために、窒素気流中で 1373 K で 600 s 間の熱処理を行った。空冷の後、電解研磨によって、熱処理時に生じた酸化皮膜を除去した。最後に、平行部の4分の1程度を残してシリコンシール剤によってシールドを施した。

測定系を Fig. 1 に示す。試験片への応力の負荷にはバネ式定荷重試験装置（東伸工業(株)製 CRT-S10 型）を使用し、負荷応力値は 245 MPa とした。試験液は応力負荷後に注入した。試験液には 35 mass% 塩化マグネシウム水溶液を用い、水冷凝縮器を介した大気開放状態で実験を行った。液温による腐食電位振動の変化を検討した実験以外、試験液の温度は 353 ± 0.5 K に制御した。腐食電位の振動成分は、デジタル電圧計

Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of corrosion potential fluctuation in a 35 mass% MgCl_2 solution.

を用いて、直接、試験片と Ag/AgCl 電極間の電位差を 2.56 Hz 間隔で連続測定して求めた。デジタル電圧計には、(株)アドバンスト製 TR6878 型デジタルマルチメータを用いた。測定データは、電圧計から GP-IB インターフェイスを介してパーソナルコンピュータに転送し、フロッピーディスクに保存した。

測定系固有のノイズレベルは、試験片の代わりに Ag/AgCl 電極を取付け、2 本照合電極間の電位差の経時変化を測定することによって確認した。同測定の結果、ヒーターの ON/OFF に同期して、スパイク状の波形を持つ電位ノイズが発生していることが確認された。ただし、観測されたノイズ信号の振幅は $10 \mu\text{V}$ 程度であった。Ag/AgCl 電極の界面インピーダンスは、本実験における SUS304 試験片のそれよりも大きいと判断される。したがって、応力腐食割れ試験時において、 $10 \mu\text{V}$ を越える振幅を持つ電位振動は有意な信号であると考えられる。

3 結 果

3.1 腐食電位振動の経時変化

腐食電位振動の経時変化の一例を示す。マクロな電位変化を Fig. 2 に、また同図中の破線で囲まれた箇所の拡大図を Fig. 3 ならびに Fig. 4 に示す。Fig. 2 には、応力負荷後 12.2 ks から破断前 10.8 ks までの範囲を

Fig. 2. Corrosion potential change during SCC.

Fig. 3. Magnified picture of parts of (a), (b) and (c) in Fig. 2.

Fig. 4. Magnified picture of parts of (d), (e) and (f) in Fig. 2.

Fig. 5. Schematic representation of a trapezoidal corrosion potential fluctuation. (A and E: base potential level, B: drops to the less noble potential, C: keeps the less noble potential, D: recovers to base level).

表示した。Fig. 4 において明瞭に見られるように、台形状の電位振動が規則的に発生している。つまり、腐食電位に、速やかに卑な方向に移行し、一定時間の停留を経た後、急速に元の電位に復帰する振動成分が重畳している。測定された振動成分が、台形状であるか否かについては、上述の基準に従い、目視によって判断した。同振動の概念図を Fig. 5 に示す。このような台形状の電位振動は、42 mass% MgCl_2 水溶液 (393K) を用いた実験⁸⁾では全く観測されなかった。振動によっては、卑な電位における停留時間 (Fig. 5 (c) の区間) が短く三角波と見なせるようなものもあるが、本稿では、同じく台形状振動と称する。同振動の発生頻度は 3.6 ks 当たり 1 ～ 数回であり、その振幅は約 1 mV であった。Fig. 2 の結果と同じ条件下で実験を繰返し行った結果、1 本のマクロき裂の進展によって試験片が破断に至る場合には、上述の台形状の電位振

動が再現良く発生した。ただし、波形の細部や振幅は実験ごとに異なっていた。また、複数のマクロき裂が同時に進展している場合には、き裂数が増加するに従って、振動波形の特徴的形状は不明瞭となった。

Fig. 2 に示した経時変化にはピーク電位 (Fig. 2 の (b)~(c) 付近) が見られる。同ピーク以前では、台形状の電位振動は観測されない (Fig. 3 (a))。しかし、ピークに達すると、振幅が小さく波形も不明瞭であるが、同形状の電位振動が認められる (Fig. 3 (b) ならびに (c))。ピーク以降は、破断に近づくにしたがって台形状の波形が明瞭となり、かつ、卑な電位における停留時間が増大する傾向が見られた (Fig. 4 (d), (e) ならびに (f))。

3・2 無負荷試験時における腐食電位の振動

Fig. 2 の結果と同一な試験環境中へ、無負荷試験片を浸漬させた際に観測される腐食電位の変化を Fig. 6 に示す。両図とも時間軸のスケールは同一であるが、Fig. 6 の縦軸のスケールは Fig. 2 の約 4 倍である。応力負荷時に比べ、腐食電位はマクロ的に見て不安定であり、10 ks 以上の長い周期で変動している。また、Fig. 6 の最も低い電位が Fig. 2 のピーク電位に相当している。つまり、腐食電位の値は、応力負荷時よりも高い。また、無負荷試験時には、台形状の振動成分の重量は観測されなかった。試験終了後、試験片表面を観察したが、成長性の孔食など、局部腐食の発生は認められなかった。

3・3 液温による腐食電位振動の変化

試験液の温度による、腐食電位振動の変化について検討した。試験片に応力を負荷した状態で、液温を種々の温度に設定し、腐食電位振動を測定した。設定した液温は、353K、333K、313K の 3 種類とした。試験開始時には 353K に設定し、333K、313K と変化させた。ついで、333K、353K と設定温度を戻し、試験片が破断するまで同液温を保持した。各温度での保持時間を Fig. 7 に示す。いずれの設定温度においても、液温の変動は 0.5K 以下に制御されていた。Fig. 8 ならびに Fig. 9 に、Fig. 7 の (I)~(V) の各段階における典型的な電位振動を表示した。試験開始後、液温が 353K に保持されている状態 (Fig. 8 (I)) にお

Fig. 6. Corrosion potential change without loading.

Fig. 7. Measurement sequence for the examination of the temperature effect of the solution.

Fig. 8. Corrosion potential fluctuation. ((I) 353K, (II) 333K, (III) 313K).

Fig. 9. Corrosion potential fluctuation. ((IV) 333K, (V) 353K).

いては、台形状の電位振動が明瞭に観測された。液温を 333K に低下させると、台形状の波形は認められるものの、353K に設定した際の結果に比べ、電位振動の発生頻度が減少しかつ個々の振動の振幅も減少している (Fig. 8 (II))。さらに液温を低下させ、試験液の温度を 313K に設定すると、台形状の振動は全く観測されなかった (Fig. 8 (III))。また、333K から

353K への昇温過程 (Fig. 9 (IV) ならびに (V)) においても, 上述の降温過程と同様な振動波形の変化が観測された。

4 考 察

Rooyen¹²⁾らは, 応力腐食割れ試験における腐食電位の経時変化とき裂進展との対応を検討した。その結果, ピーク電位以前には, 割れの生成が認められないことを報告している。つまり, き裂が生成するまで電位は上昇し, ついで, 生成したき裂の進展によって下降することを確認した。き裂の生成・進展とマクロな腐食電位との関係は, 本実験においても同様であると推察される。したがって, 台形状の電位振動は, き裂の生成以降に発生し, き裂の進展が進むにつれて明瞭になると判断される。また, 無負荷試験においては台形状の電位振動が観測されないことから, 台形状の電位振動は, き裂進展時においてのみ発生すると判断される。応力腐食割れにおけるき裂の進展の速度は, 液温の低下と共に減少し, ある敷居値以下になるとその進展が停止することが知られている。Fig. 8 ならびに Fig. 9 は, 台形状の電位振動の発生頻度ならびに振幅が, き裂進展速度の場合と同じく, 液温の低下に従って減少することを示している。さらに, 同図に示された結果から, 電位振動の変化は液温の変化に対して可逆的であると判断される。以上より, 台形状の電位振動は, き裂の進展によって生じるなんらかの電気化学特性の, ゆらぎに対応していると推察される。313K まで液温を低下させると, 台形状の電位振動が観測されなくなるが, この結果は, 塩化物水溶液環境における応力腐食割れ発生の下限界温度が 323K と推定されている¹³⁾ことに矛盾しない。

上述の結果ならびに考察から, 台形状の電位振動の腐食電位への重量は, き裂進展時に固有な現象であると判断される。しかし, 同信号が応力腐食割れ現象に直接関連した信号であるとは結論できない。無負荷時の腐食電位は (Fig. 6), 応力負荷時 (Fig. 2) に比べ, 40~80 mV 程度高い値を示している。つまり, 台形状の電位振動が応力腐食割れ現象に直接関連しない電気化学現象であるとしても, 負荷の有無によって電極電位の電位が異なるため, 無負荷時には観測されなかった可能性は否定できない。また, 電気化学現象は, 一般に, 温度依存性を有している。したがって, 台形状の電位振動がき裂進展時の動的挙動に関連して発生しているという仮定に対し, Fig. 8 ならびに Fig. 9 に示された結果は, 必要条件は満たしているものの十分条件とは成り得ない。以上より, 台形状の電位振動が

応力腐食割れ現象に直接関連した信号であるか否かについては, さらに検討を進める必要があると考えられる。

5 結 論

35 mass% の $MgCl_2$ 水溶液 (353K) 中で, SUS 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を行い, 腐食電位の振動成分を観測した。その結果, き裂進展期において台形状の電位振動が規則的に発生していることを見出した。典型的な結果において同振動は, 3.6 ks 当たり 1~数回の頻度で発生していた。また, その振幅は約 1 mV であった。無負荷試験においては台形状の電位振動が観測されないことから, 同電位振動は, き裂進展時においてのみ発生すると判断される。試験液の温度を変化させる実験を行った結果, 台形状の電位振動の発生頻度ならびに振幅は, き裂進展速度の場合と同じく, 液温の低下に従って減少していた。また, 塩化物水溶液環境における応力腐食割れ発生の下限界温度と推定されている 323K¹³⁾まで液温を低下させると, 台形状の電位振動は観測されなくなった。台形状の電位振動の腐食電位への重量は, き裂進展時に固有な現象であると判断される。しかし, 同信号が応力腐食割れ現象に直接関連した信号であるか否かについては, さらに検討する必要があると考えられる。

本研究に使用した試験片は, 大阪府立大学工学部附属実験工場で作製された。記して, 感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) W. P. Iverson, J. Electrochem. Soc., **115**, 618 (1968).
- 2) R. C. Newman, K. Sieradzki, Scrip. Metal., **17**, 621 (1983).
- 3) C. A. Loto, R. A. Cottis, Corrosion, **43**, 499 (1987).
- 4) C. A. Loto, R. A. Cottis, Corrosion, **45**, 136 (1989).
- 5) C. A. Loto, R. A. Cottis, Corrosion, **46**, 12 (1990).
- 6) 山川宏二, 梶田直幸, 村上メグミ, 平山隆一, 材料, **37**, 43 (1988).
- 7) K. Yamakawa, H. Inoue, Corros. Sci., **31**, 503 (1990).
- 8) 井上博之, 山川宏二, 材料, **42**, 930 (1993).
- 9) D. B. Wells, J. Stewart, P. M. Scott, D. E. Williams, Corros. Sci., **33**, 39 (1992).
- 10) D. B. Wells, J. Stewart, P. M. Scott, D. E. Williams, Corros. Sci., **33**, 73 (1992).
- 11) 工藤昶夫, 学位論文, p. 24 (1979) 東京大学
- 12) D. Van Rooyen, Corrosion, **16**, 421 (1960)
- 13) 日本材料学会腐食防食部門委員会, “応力腐食割れ事例の収集と解析”, p. 28 (1978) 日本材料学会