

アコースティック・エミッションと電位揺動の同時計測による 進展性塩化物応力腐食割れのモニタリング

Monitoring of Chloride Stress Corrosion Cracking utilizing Simultaneous Measurement of Acoustic Emission and Corrosion Potential Fluctuation

青山学院大学院	米津 明生	Akio YONEZU	Non Member
青山学院大学理工学部	長 秀雄	Hideo CHO	Non Member
青山学院大学理工学部	竹本 幹男	Mikio TAKEMOTO	Member

This paper discusses monitoring method of active path corrosion (anodic dissolution) type SCC of stainless steel utilizing both of acoustic emission (AE) and corrosion potential fluctuation (CPF). The SCC in this paper is limited to chloride SCC of Type-304 steel. TG-SCC in boiling 42% MgCl₂ solution (JIS ???) does not emit strong AEs since it is caused by anodic dissolution of active path. However we often monitor weak AEs from fracture of corrosion products, friction of SCC and hydrogen gas evolution. These AEs are classified as secondary AEs. Contrary to the TG-SCC, we detect the strong AEs from IG-SCC. These AEs were classified as primary AEs and produced by falling-off of grains and successfully utilized of progressive SCC monitoring. The RD-type CPF, caused by non-faradic reaction of transient anodic current, can be utilized for detection of SCC susceptibility or initiation but not be used for SCC progression.

Keywords: Chloride Stress Corrosion Cracking, Monitoring Technique, Acoustic Emission, Corrosion potential monitoring

1. 緒言

オーステナイステンレス鋼の応力腐食割れ (SCC) は依然大きな問題で、モニタリング技術が必要である。著者らは、濃厚 MgCl₂ 溶液による粒内型 (TG) SCC では AE は検出されないが、粒界 (IG) 型 SCC は AE を発生すること報告した [1][2]。粒内 SCC は活性経路のアノード溶解で成長することを意味しており、SCC は“割れ”ではないことを示唆している。

SCC が TG 型になるか IG 型になるかは、鋭敏化の有無だけでなく、環境条件や応力状態に依存する。多軸応力下では、粒界型 SCC や結晶粒が脱落する SCC が発生する [3]。

現場装置の SCC モニタリングでは、SCC 自身による一次 AE が検出できなくとも、SCC に関係する AE (二次 AE という) が検出されればよい [4]。SCC に関与する AE 源としては、1) 孔食底や SCC 内における水素ガスの発生、2) 腐食生成物の破壊と摩擦、3) 破面の摩擦、4) 粒界 SCC では脱粒がある [5][6]。このうち 4) は進展性 SCC に関係するので 1 次 AE に分類している。

維持基準に基づいた設備保全では、AE が進展性 SCC から発生しているのか、進展を停止した SCC (たとえば錆の破壊) から発生しているかを判定する必要がある。

一方最近、腐食電位揺動 (Corrosion Potential Fluctuation: CPF) が SCC の萌芽を検出出来ることが報告されている [7]。CPF 法は、過渡的なアノード反応に伴うノンファラディック反応を電位揺動として捉えるので、萌芽期 (顕微鏡レベルでの欠陥が確認される前段階) を検出することには向いているが、局部腐食が進展すると水素イオンの還元反応 (ファラディック反応) がおこるので、進展性 SCC のモニタリングは難しい [8]。

本研究では、AE と CPF のいずれの方法が SCC 萌芽と進展の検出に優れているかについて検討した。

2. 外面応力腐食割れ (ESCC) の検出

溶接ステンレス鋼管の保温材下における SCC は年々発生件数が増加している。塩化物 ESCC を発生させた突合せ溶接 4B 管に、最大 10MPa の内圧の増減試験を行い AE が検出されるか否かを調べた。

Fig. 1 に累積 AE カウント数と圧力の関係を示した。図中のハッチング期間は前に付加した圧力までの昇圧期間で、薄いグレー期間は前に付加した圧力を超えての昇圧期間である。50kHz の共振センサは約 200 カウントの AE を記録しているが、その多くは 1MPa からの降圧時と、3MPa 以上の昇圧および降圧時に検出されている。

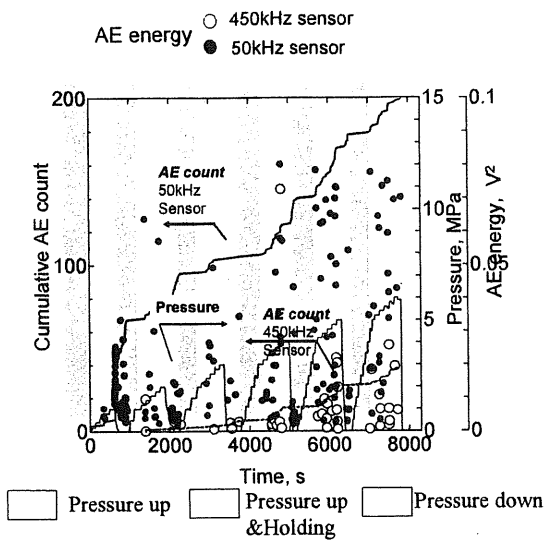


Fig.1 Change of cumulative events and energies of AE detected by 50 and 450kHz sensor.

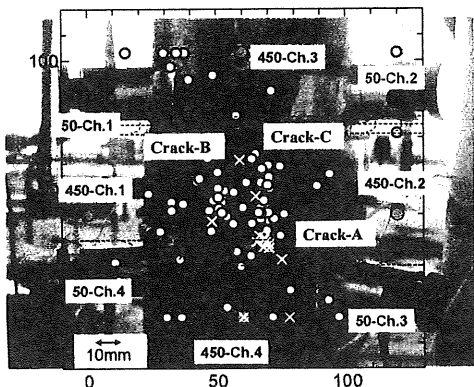
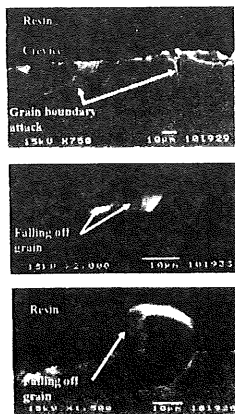


Fig.2 Source locations of AE events detected by 50 and 450 kHz sensors.

Crack A (HAZ)



Crack B

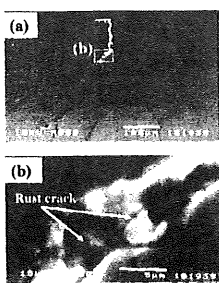


Fig.3 Transverse SEM of Crack-A in heat affected zone (a) and Crack-B (b)

AE 源の位置標定結果を Fig.2 に示す。 AE は、ESCC (Crack-A,B,C) 近傍に標定されている。 Crack-A,-B,-C

の断面観察を行ったところ Fig.3 に示すように、一部の表面粒子は脱落している。また Crack B 内部に発生した錆の破壊も観察される。 Fig.4 には、50kHz センサの検出 AE と周波数スペクトルを示した。特徴のある AE が検出されているが、高周波成分をもつ AE (左) は脱粒による AE と考えられた。脱粒のメカニズムは必ずしも明らかではないが、粒界 Cr 欠乏層が腐食され、機械的に剥離したものと考えている。SUS304 に水素をチャージして引張り負荷を与えると、粒界破壊が発生 (grain boundary separation) し AE が検出されることが報告[9]されているが、粒界凝集力が低下されることがあれば機械的な破壊に伴う AE が検出されることが考えられる。鋭敏化 304 鋼では、ポリチオン酸やフッ化物イオンで脱粒型の SCC が発生するが、何れも AE を発生するので、進展性 SCC の検出に使える。脱粒に伴う粒界 SCC は、高温高压水による粒界 SCC にも見られる。

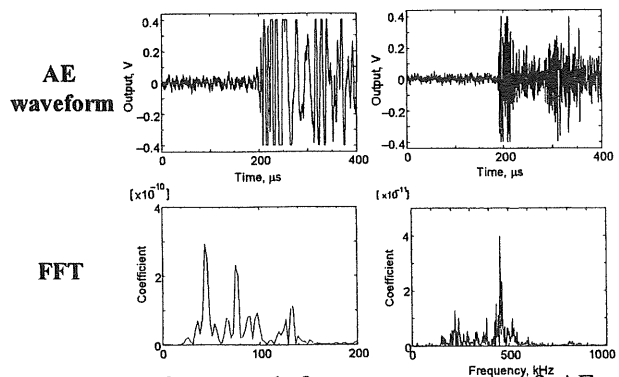


Fig.4 Waveforms and frequency spectra of AEs detected by 50kHz sensor.

3. AE と CPF による SCC モニタリング

3.1 等二軸引張応力下での SCC

実験室では、短軸応力の SCC 試験が行われるが、SCC の下限界応力や割れ形態は 2 軸応力の影響を受けて変化する。Type304 鋼の粒内塩化物 SCC の下限界 SCC はひずみエネルギーによって整理でき、等 2 軸応力での下限界応力は、単軸下限界応力よりも低くなる。そこで鋭敏化 SUS304 鋼板 (150 x 100 mm, 厚さ 3 mm) に、エリクセン型負荷装置を用いて等二軸引張り応力 (280 MPa) を負荷した鋭敏化 304 鋼の SCC 試験 (Fig. 5) を行った。試験片中央部に設置したガラス製セルに試験溶液 (30% MgCl₂) を入れ、バンドヒーターで溶液温度を 363K に、また試験片下部のセラミックヒーターで鋼板温

度を 343K に制御した。白金電極を参照電極として、鋼板の腐食電位をデジタルボルトメータで測定した。また鋼板の下面には、8 個の小型 AE センサ (PAC 社製 PICO センサ, 受感径 4 mm, 共振周波数 0.45 MHz) を直径 80 mm の円上に等間隔に設置してラム波 (板波) AE を計測した。センサ出力は 40 dB 増幅し、高速 A/D コンバーター (Gage Applied Inc 社: Gage Scope 1250) でデジタルデータとして、独自に開発した信号解析システム (ADAS) に取込んだ。

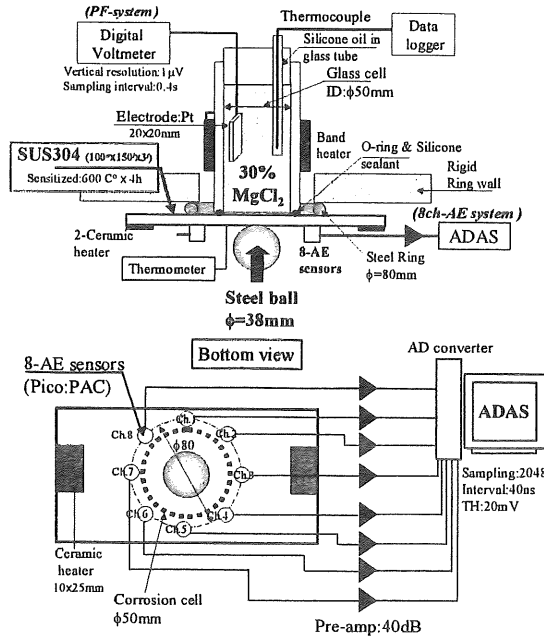


Fig.5 Experimental setup for equi-biaxial SCC test

AE 波形を調べると、2 種類に分類されることがわかった。Fig.6 には 2 種類 (Type-I および II) の波形と FFT, ウェーブレット係数等高線図を示す。Type-I は、Type-II よりも高周波数成分をもち、So モー

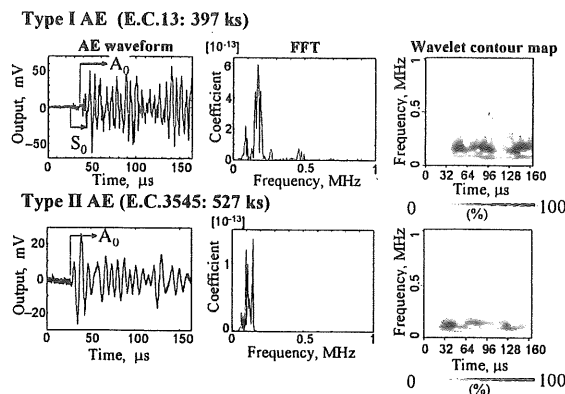


Fig.6 Waveforms, frequency spectra and wavelet contour map of AE detected in equi-biaxial SCC test.

ド波 (中心軸に対して対称振動するモード波) も検出

されている。これは、Fig.2(b)の脱粒が放出した AE の特徴に似ている。一方 Type-II の周波数成分は、0.15MHz 以下で A₀ モード波 (非対称振動モード) である。

Fig.7 に SEM 写真を示す。(a)は表面写真であるが、ひび割れた酸化物 (甲羅状クロム酸・水酸化物) で孔食が埋められている。酸化物成長中に体積が膨張するので甲羅状に分裂するとすれば、膨大な数の AE が検

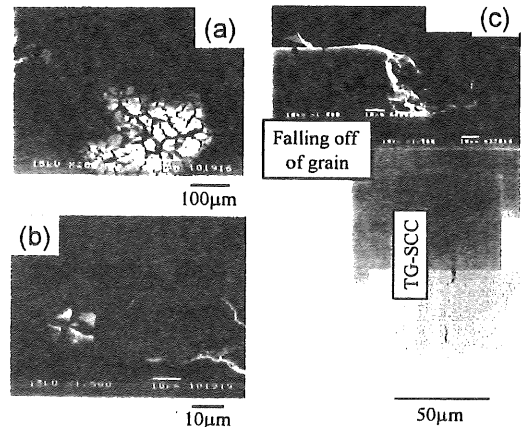


Fig.7 SEM photos of surface (a),(b) and transverse (c) SCC in equi-biaxial SCC test.

出される。SCC 先端(b)では、酸化物のない直径約 20 μm の食孔が見られる。(c)には甲羅状酸化物のない孔食 (b)の SEM 写真を示す。食孔は矩形状であるが、アスペクト比 (孔食深さ/直径) の大きな矩形孔食は、粒界腐食と 2 軸引張り応力によって結晶粒が脱落して生成されたものと考えられる。このとき高帯域の AE を放出する。表面粒子が粒界腐食を受けると、粒界に浸透した溶液の pH は加水分解反応によって低下するので、表面下の結晶粒やクロム欠乏層は激しい腐食を受けて酸化物を生成すると考えられる。すなわち SCC の発生・伝播過程では、表面の結晶粒が脱落することによる AE と、甲羅状酸化物の生成による AE の可能性がある。

Fig.8 には Type-I と-IIAE に分けて累積数、振幅 (図の ●) で、最大振幅波のピーク/ピーク電圧: V_{pp} と腐食電位の経時変化を示した。また、図中の SCC①から④は、目視で確認した SCC の発生期間である。Type-I の AE は、360 ks までに約 30 イベント検出されたが、その後はほとんど検出されていない。腐食電位は単方向にシフト (アノード溶解が先行) するが、-500mV vs. Ag/AgCl では、RD 型の電位揺動が頻りに観察される。この電位揺動は、過渡的なアノード溶解による電子の

電気二重層コンデンサーへ充電と、放電によるもと解釈される。すなわちこのような電位揺動は、SCCの萌芽現象を検出している。

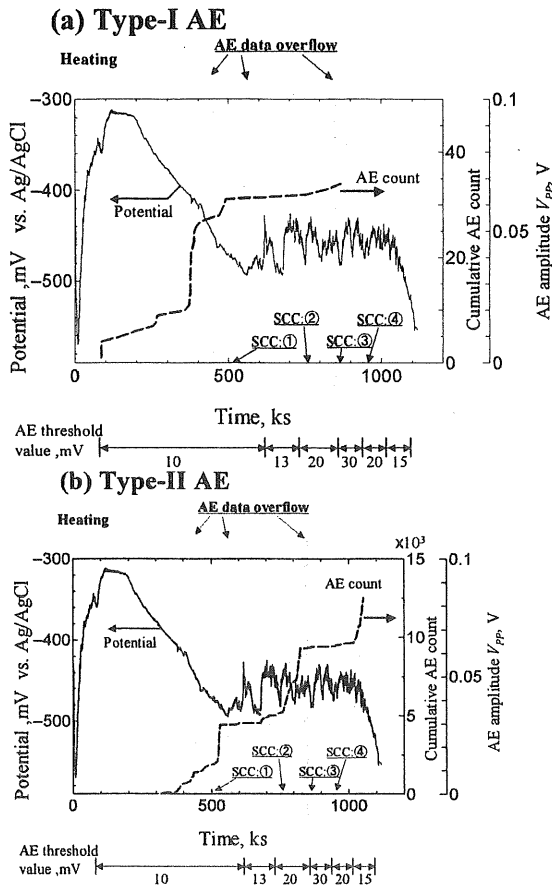


Fig.8 Change of potential fluctuation and cumulative Type-I AE(a) and Type-II AE(b) count in equi-biaxial SCC test.

一方 Type-II の AE は、枝分れ SCC が成長しはじめた 500 ks 近傍で急増 (2,000 イベント) したのちその発生は少なくなっているが、SCC:②が成長し始めた 800ks で再び急増 (5,000 イベント) している。振幅 (●) 値は、SCC:①と②が伝播を開始する時期に大きくなっている。AE がどのような現象によって放出されたかを推定することは容易ではないが、高周波数の Type-I AE が SCC:①の孔食萌芽期に、Type-II AE が SCC 伝播期に検出されたことから判断すると、Type-I は表面結晶粒の脱落によって、Type-II は甲羅状酸化物の破壊によって生成された可能性が高い。なお、この領域において観察された高周波数の RD-CPF は、酸化物が破壊して沖合い溶液が錆の内部に浸透してアノード溶解を引き起すというメカニズムが考えられる。

Type-II の腐食生成物の破壊による二次 AE が多く検出され、SCC モニタリングに有用と判断されるが、腐食生成物の破壊は SCC の成長以外、例えば温度や環境によっても引き起こされる。しかしながら、Fig.8(b)のように SCC 進展中においても高周波 CPF が検出されれば、AE と CPF との同時計測により SCC の進展モニタリングが可能である。

3.2 熱流束のある 304 鋼 SCC

熱流束を受ける鋭敏化 SUS304 板 (115mmL x 40mmW x 1mmT) の 3 点曲げ (300MPa) SCC 試験を行って AE 発生源を調べた。試験液は 35 mass% MgCl₂ 溶液で、pH は 2.8 (363K) のため水素ガス発生反応も起こる。試験片裏面に装着した 2 個のセラミックヒータによって、試験片温度を 363K、溶液温度を 323K に制御した。引張側表面には 120MPa の 2 軸引張熱応力が重畳する。試験後 (380ks) の表面 : (a),(b),(c) と断面写真 : (d) を Fig.9 に示す。

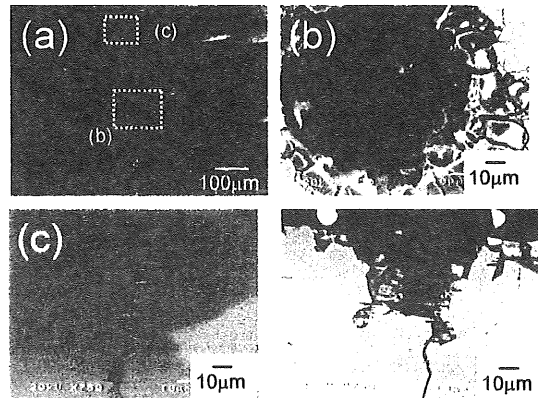


Fig.9 Surface photos (a)-(c) and transverse photo (d) of SCC in sensitized SUS304 steel.

4 本の SCC が発生したが、3 本は円状孔食を起点として長さ 1mm まで進展した。(b)に示すように、直径約 100μm の孔食周縁や底には粒界割れが観察されるほか、表面 SCC には結晶粒の脱落(c)が観察される。アスペクト比の大きな矩形孔食は、脱粒によって生成したものである。孔食内には薄い腐食生成物が存在し、その底から粒内 SCC が発生している。前節よりも腐食生成物が少ないのは、高濃度溶液による溶存酸素の低下、水素ガス発生に伴う腐食生成物の脱落が考えられる。腐食生成物が水素ガス圧によって脱落すれば AE を放出するので、脱粒や水素ガスによる AE が検出されれば、進展性 SCC と判断できる。

検出 AE は、3タイプ(Type-a,b および c)に分別できた。Fig.10 にそれらの波形と周波数スペクトルを示す。Type-a および-b の AE は Fig.6 の Type-I および II に似ており、脱粒および腐食生成物の破壊によるものと考えられる。Type-c は、300kHz 付近の周波数成分をもつ AE で、水素ガス発生に伴って検出される。

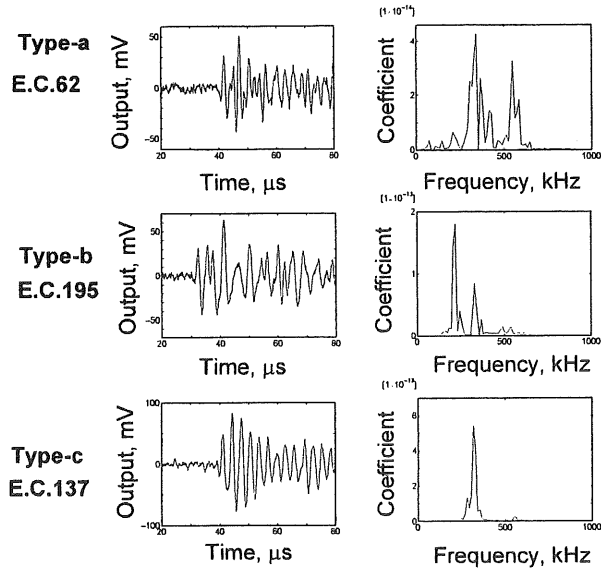


Fig.10 Waveforms (a) and frequency spectra (b) of AEs detected of sensitized SUS304 steel.

Fig.11 に腐食電位とタイプ別 AE の累積カウント変化を示す。電位は試験開始後にいったん卑方向にシフトしているが、この時点で孔食の発生が始まっている。70ks 以降の電位は、 $-324 \sim -340$ mV の間にある。脱粒 SCC による Type-a の AE は、150-200ks と 250-300ks で急増している。またこれらの期間では、水素ガスによる

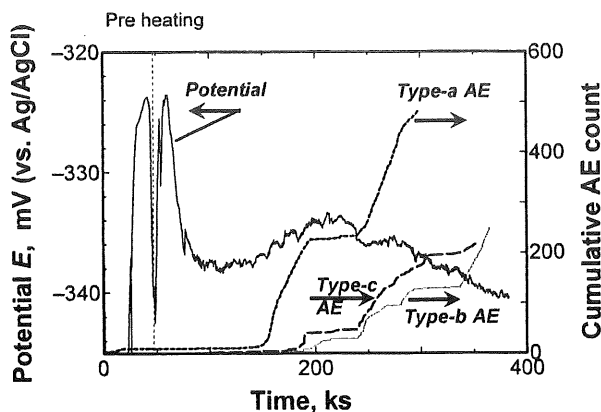


Fig.11 Change of potential fluctuation and cumulative Type-a, -b and -c AE count during SCC of sensitized SUS304 steel.

Type-c および生成物破壊による Type-b の AE も発生するが、脱粒 SCC の AE(Type-c)と比較して少なく、Type-c よりも遅れて発生している。すなわちこの系における SCC の成長過程は、脱粒 SCC が発生したのちに、腐食性生物の生成と水素ガスの発生が続くと考えられる。Fig.12 には、0-200ks と 200-350ks で検出された AE の位置標定結果を示す。音源位置は、ウェーブレット変換を用いて Type-a AE では 330kHz, Type-b AE では 250kHz, Type-c では 330kHz 成分の経時変化を求め、初動最大振幅の到達時間差と仮想音源走査法を用いて標定した。

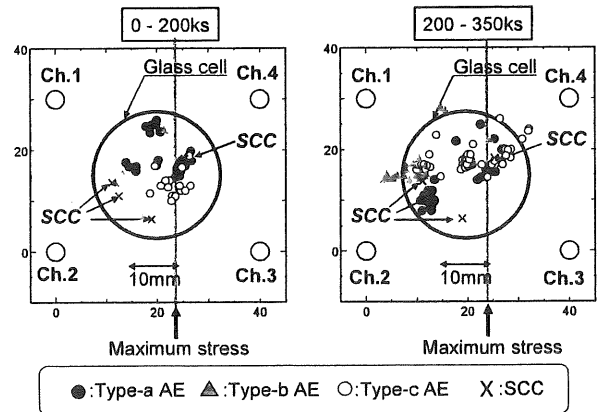


Fig.12 Source location of AE detected during SCC of sensitized SUS304 steel.

なお、全てのセンサは同じ感度でないため十分な振幅をもつ AE のみを標定した。図にはタイプ別 (●:脱粒 SCC, ▲:生成物破壊, ○:水素ガス) の標定結果を示したが、200ks までの AE 源は、最大引張応力の位置 ($X=23$ mm) に集中しており、脱粒 SCC および水素ガスによる AE と思われる。一方 200-350ks の AE 源は、 $X=10 \sim 20$ mm に観察された 3 本の SCC 近傍にも標定され、脱粒、水素ガス発生とそれによる腐食生成物の破壊を捕らえている。これらの 3 タイプの AE のうち、脱粒と水素ガスによる AE は、進展性 SCC に関係するので、AE を検出すれば SCC が進展しているか否かを判断できる。なお、この段階になると CPF からき裂の進展の可否を議論することは難しい。

4. 結言

Type304 鋼の粒内・粒界 SCC に伴う、アコースティック・

エミッション(AE)と腐食電位揺動(CPF)を計測し、SCCの発生・進展が検出できるか否かを調べた。

- 1) 外面SCCのあるSUS304鋼管の内圧負荷に伴うAEの検出したところ、枝分かれSCC面の摩擦、さび破壊、脱粒によって発生することが判った。脱粒SCCは、比較的高周波数のAEを放出する。
- 2) 等2軸引張負荷状態で30%MgCl₂溶液中のSCC試験を行った。SCCの発生・伝播過程では、表面結晶粒が脱落することによるAE(一次AE)と、甲羅状酸化物の生成によるAE(二次AE)が発生した。AEの周波数スペクトルおよび腐食電位揺動との対応から、一次と二次AEを分類した。高周波の一次AEは30イベント程度に対して、低周波の二次AEは12500イベントも検出された。この系におけるSCCのモニタリングは二次AEの検出が有効である。
- 3) 熱流束をもつType304の2軸引張塩化物SCC(35mass%)では、脱粒SCCが発生して矩形の孔食を形成する。孔食底には腐食生成物が生成し、粒内型SCCが発生する。この試験においては、脱粒SCCによる一次AE、腐食生成物の破壊および水素ガスによる二次AEが検出されるが、周波数成分からそれらを分類した。脱粒SCCと水素ガスのAEが検出されれば、SCCは成長性であると判断できると思われる。

謝辞

本研究の一部は、青山学院大学21世紀COEプログラムからの援助を受けた。

参考文献

- [1] 竹本幹男, 中澤知之, いわゆる“活性経路アノード溶解型応力腐食割れ”のメカニズム, 材料と環境, 44-3,(1995)pp.166-173
- [2] 竹本幹男, AEは腐食研究に対して役立つ技術か?-原波形解析による環境劣化のダイナミクス-, 材料と環境, 53-11,(2004)pp.511-519
- [3] 竹本幹男, 青木陽一, 引張り・振り組合せ応力を受けるオーステナイステンレス鋼SUS304鋼の応力腐食割れ, 防食技術, 31,pp.753-759(1982)
- [4] 米津明生, 谷山嘉啓, 長秀雄, 竹本幹男, 二軸応力をうける鋭敏化SUS304鋼の粒界型塩化物SCC

における電位振動とAE-SCC先端粒界の予腐食による脱粒とAE-材料と環境, 投稿中

- [5] 米津明生, 長秀雄, 小川武史, 竹本幹男, 塩化物応力腐食割れによるアコースティック・エミッションと電位振動同時計測, 材料試験技術, 50(3), pp. 133-139 (2005)
- [6] 米津明生, 伊藤進一, 諸藤浩一, 佐藤昌一, 長秀雄, 竹本幹男, アコースティック・エミッション(AE)を用いた外面応力腐食割れ(ESCC)の検出, 材料と環境, 54(7),pp. 329-336 (2005)
- [7] 井上博之, 電気化学ノイズ測定の基本, 材料と環境, 52,pp.441-451(2003)
- [8] 米津明夫, 谷山嘉啓, 長秀雄, 小川武史, 竹本幹男, 酸化物を生成する塩化物SCCにおけるAEと電位振動, 材料, 55-2, pp.211-217 (2006)
- [9] S.H.Carpeneter and D.R.Smith, Jr, The Effect of Cathodic Charging on the Acoustic Emission Generated by Intergranular Cracking in Sensitized 304 Stainless Steel, Matallurgical Trans.A, 21A, pp.1933-1939(1990)