

電気化学ノイズ法による 30%MgCl₂ 水溶液中における オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の応力腐食割れ過程の解析

香川大学[院] ○宮澤正純 香川大学 江原隆一郎

三菱化学 大津孝夫

Analysis of Stress Corrosion Cracking Process of Austenitic Stainless steel SUS304 in 30%MgCl₂ Aqueous Solution by Electrochemical Noise Method

Masazumi Miyazawa, Ryuichiro Ebara and Takao Ohtsu

1 緒 言

電気化学ノイズ法 (Electrochemical Noise Method, 以下と ENM 記す) による実プラントにおける SCC 発生の有無の検出および SCC 損傷部のモニタリングへの適用¹⁾²⁾³⁾に際して、センサーである電極は、同材質を用いた 3 電極式センサーの使用が望まれる。しかし、電気化学的データの判定方法およびセンサーの配置・形状については、未だ明確にされていない。そこで 30%MgCl₂ 水溶液中において SUS304 鋼の SSRT 試験を行い、ENM により同鋼の SCC 過程を適時測定した。また同時に光学顕微鏡で試験片の表面状態を観察し、ENM による SCC 過程の解析の可能性を検証した。

2. 試験方法

2.1 供試材および試験環境

供試材としては、市販のオーステナイトステンレス鋼 SUS304 を用いた。化学組成を Table.1、機械的性質を Table. 2 に示す。

Table.1 Chemical compositions of tested material (mass%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304*	0.06	0.57	0.99	0.028	0.005	8.05	18.20

Table.2 Mechanical properties of tested material

Material	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_B MPa	ϵ %
SUS304*	269	871	64

Note * As air cooled after annealing at 923K for 24hours

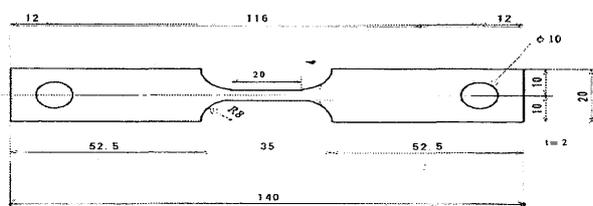


Fig.1 SSRT specimen

応力腐食割れ試験には板厚 2mm, 平行部長さ 20mm の平板試験片を使用した。形状と寸法を Fig. 1 に示す。試験片表面は 923K で 24 時間焼鈍後空冷して鋭敏化処理を施

した。ENM 測定対象部である露出面積 (1×2mm) 以外の試験片表面部をシリコン樹脂によりコーティングした。試験環境は、純水に MgCl₂ を溶解し、濃度を 30wt% にした水溶液を使用した。試験期間中水溶液の温度は、電気加熱器で 353±1K になるように保持した。

2.2 応力腐食割れ試験

応力腐食割れ試験には SSRT 試験装置 (東伸工業製、MINI-1000B-CY) を用い、軸方向の定加重試験を実施した。ENM の測定は、負荷応力を 196MPa とし、測定時間を 36, 54, 72 および 200ks と変化させた。さらに、応力値の影響を調べるため付加応力を 98MPa および 294MPa に変化させ、それぞれ 200ks まで測定した。

2.3 ENM 測定

ENM 測定のシステムの概要をそれぞれ Fig.2 に示す。3 電極を SCC の発生が予測される溶液に浸漬すると、試験片電極 (WE₁) と電流参照電極 (WE₂) の間には、それぞれの電極で発生したアノードとカソード電流の総和の差が電流として流れる。同時に試験片電極 (WE₁) の電位の変化が、電位参照電極 (RE) の電位差として現われる。

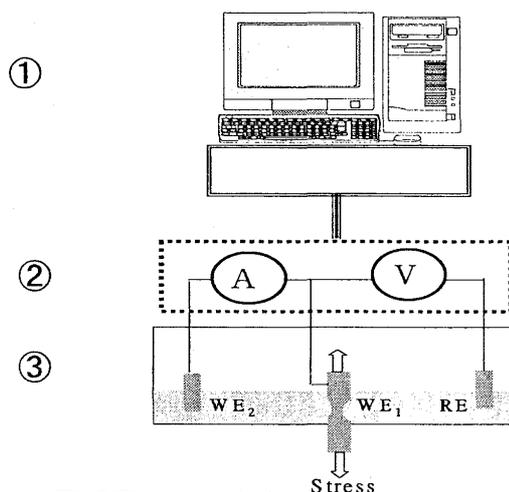


Fig.2 Electrochemical noise measurement system

- ① Data analysis system
- ② Measurement equipment
- ③ Test cell

A : Zero resistance ammeter V : Electrometer

電流と電位は、Fig. 2 に示すように WE₁、WE₂ 間の電流および電位をそれぞれ無抵抗電流計および電位計によ

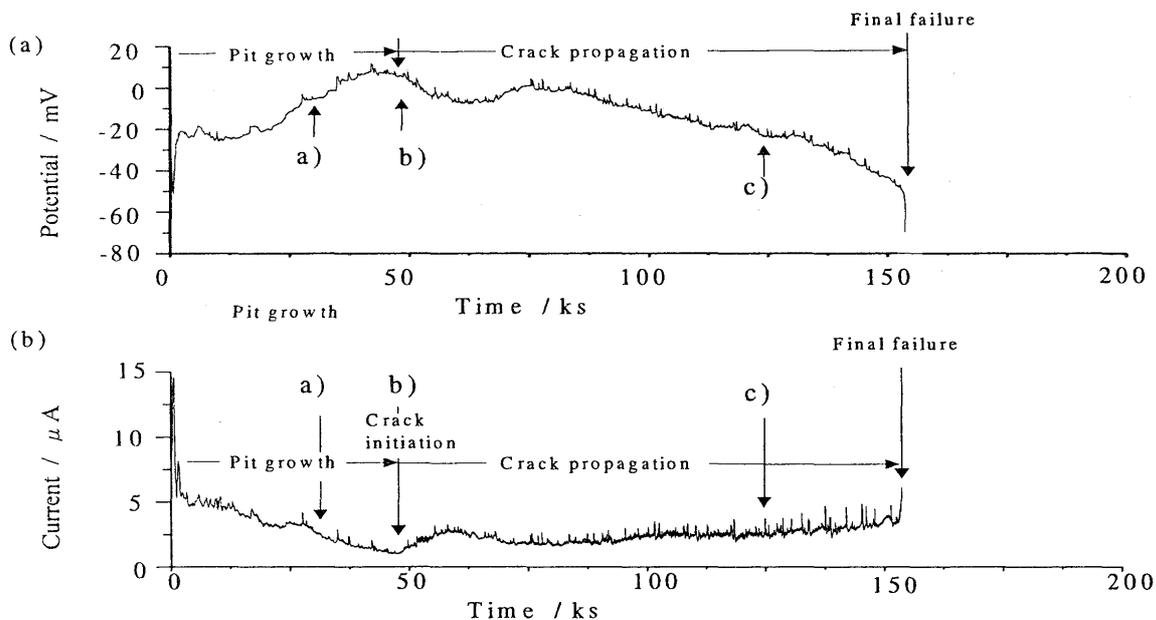


Fig 2 Electrochemical noise ,196MPa
 (a) Potential of Test piece and reference electrode (b) Current of a couple of working electrodes

り測定した。参照電極である対極の電極材質は試験片と同材質の SUS304 であるが、鋭敏化処理は施してはいない。ENM 測定には、ソーラトロン社製の 1280B 型電気化学測定装置を使用した。

2. 4 表面観察

試験片の表面は、試験開始前と試験終了後に、光学顕微鏡(キーエンス製、VHX-100)を使用し、観察した。倍率は 450~2000 倍である。

3. 試験結果および考察

ENM 試験に先立ち応力 196MPa で予備破断試験を行い破断寿命がほぼ 48 時間であることを確認した。そこで、応力 196MPa を負荷した試験片において ENM 測定を行った。破断時間 162. Ks までの ENM 測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より電位は、試験開始から上昇し、0mV 近傍に達すると下降を開始し、一度上昇したあと下降を続け破断に至っている。電位の振れは上昇時比べ、下降時が大きくなっており、振れ発生の間隔も短くなっている。一方電流は、試験開始より減少を続けるが、電位が上昇から下降に変化するのとほぼ同じタイミングで、増加に転じ、一度減少に転じてからなだらかに増加して行き破断に至る。電流の振れも開始時に比べ次第に大きくなり発生間隔も短くなっている。

腐食ピットの進展期には、電位が上昇する。ところが Fig. 3b) では電位が下降しながら電流が増加している現象が測定されている。これは腐食ピットに割れが発生し新生面が現われたためと想定される。割れの進展が速くなると、Fig. c) のように、割れ発生時に電位と電流が同時に大きく変動し、時間とともに変動前の値に戻っている。この変動を繰り返して、破断に至っている。

Fig.3 c) で生じている現象を電気化学的に見れば、試

験電極の電位が急上昇しているのは、割れにより電極表面の電気二重層が破壊され、多量の電子が放出されて、その電子の一部が対極の電極へ移動したためと考えられる。新生面ではアノード反応により電子が増加するが対極へ電子の移動量のはるかに多いため電位が上昇したと考えられる。また放出された電子の対極の電極への移動が電流の増加となって測定されたと考えられる。新生面の表面に皮膜が生成され始めると、しだいに電位、電流とも変化前の状態に戻る。電位電流の変化の大きさと復元するまでの時間が、割れの大きさに関係すると考えられる。

4. 結 言

- (1) 鋭敏化した SUS304 鋼の 30%MgCl₂ 水溶液中における応力腐食割れのピット発生から割れの進展までの過程を、3 極電極方式の電気化学ノイズ法 (ENM) を用い測定することができた。
- (2) ENM 測定の結果、SCC の割れ発生時には、電位が上昇し、電流値が増加することを、また、腐食ピット成長時には、電位が上昇し、電流値が減少することを明らかにした。
- (3) 負荷応力を変えることで、鋭敏化した SUS304 鋼の 30%MgCl₂ 水溶液中における腐食ピットの割れ発生時間予測式を導くことが出来た。

参 考 文 献

- 1) 井上博之、山川宏二、菊地輝親、米田 裕、材料と環境、45.717(1996)
- 2) Y.Watanabe and T.Kondo, Corrosion, 56.1250 (2000)
- 3) 土屋由美子、斎藤宣久、材料と環境、50.323 (2001)
- 4) 小若正倫、工藤起夫、鉄と鋼、62.390(1976)