

© 1982 ISIJ

論 文

すきま腐食-SCC 発生の AE 法による検知と その解析法

湯山 茂徳*・岸 輝雄*²・久松 敬弘*³

Detection and Analysis of Crevice Corrosion-SCC Process by the Use of AE Technique

Shigenori YUYAMA, Teruo KISHI, and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis:

Crevice corrosion and crevice corrosion-SCC processes of SUS 304 stainless steel have been detected and analyzed in a 3% NaCl solution at 308 K by the use of AE (Acoustic Emission) technique. The AE detected during the crevice corrosion induced by the polarization scan is shown to arise from hydrogen gas which is evolved inside the artificial crevice. The hydrogen gas evolution is thought to occur when the pH value of the solution contained in the crevice becomes sufficiently low and the potential falls below $E^{\circ}(\text{H}_2)$. It can provide AE, amplitude of which may reach some hundreds μV , measured by the piezo-electric AE sensor that has the maximum sensitivity " $\sim 6\,000\text{ V}/(\text{m/s})$ ". The SCC test using DCB specimens with the artificial crevice shows, on the other hand, that AE with higher energy than $\sim\text{mV}$ level is accompanied with the SCC microcrack initiation which takes place successively after the crevice corrosion. The following three facts suggest that hydrogen embrittlement may be involved in this SCC process; 1) H_2 gas evolves inside the crevice during the crevice corrosion process, 2) High energy emissions are emanated with the SCC microcrack initiation under plane strain condition, 3) Dissolution of metal does not provide sufficiently high AE energy to detect: Practical methods to apply AE technique to fundamental studies in laboratory and continuous monitoring in engineering structures are also discussed in detail.

1. 緒 言

固体内の割れ発生, 変形などに伴い発生する弾性波を検出し解析する AE 法¹⁾²⁾は, 測定技術の進歩と共に研究室段階から実構造物での応用面に向け, 大きな発展を遂げつつある. AE 法が持つ優れた特徴は, それが材料内部で生ずる, 例えば微視割れ過程を, 外部から実時間で動的に解析できる点にあり, それゆえこの手法は, SCC など金属材料の局部腐食のモニタリング, およびそれに起因する破壊の研究を行うにあたり, 強力な武器になると考えられる. これまでにこうした問題に AE 法を適用した報告は, 基礎的実験室段階において, APC (活性経路割れ), HE (水素脆性) など割れ機構を解明する手段³⁾⁴⁾として, あるいは割れ進展のモニター法^{5)~9)}として, さらにオートクレーブ使用により原子力プラントを模した実機環境下において割れ進展モニターの手段¹⁰⁾

^{~12)}として用いられるなど数多く見られるが, いずれもその発生源が定性的に検討されているにすぎず, き裂の力学的条件と AE 発生条件, また各種の要因で発生する AE のエネルギーレベルなどの定量的評価が不十分であった.

さてこれまでの研究成果^{3)~16)}を要約し, 腐食および SCC 過程で考えられる AE 発生要因を図示したのが Fig. 1¹⁷⁾である. 主なものとして, (1)カソード反応で生じた水素(2)き裂先端の塑性域内で生ずる変形, 変態, 介在物の割れ, (3)き裂進展に基づくへき開的微視割れ, (4)厚い酸化皮膜の破壊などが示されている.

AE 法をこうした研究に適用し, 腐食過程あるいは SCC などによる変形, 割れ過程を定量的に評価するには, AE の発生要因を明らかにするとともに, 計測された有効 AE 信号に対して明確な意味付けを与える AE 計測パラメータを抽出しておく必要がある.

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 9 月 16 日受付 (Received Sept. 16, 1981)

* 東京大学大学院(現:ダネガン/エンデブコ)工博 (Graduate School, The University of Tokyo, Now DUNEGAN/ENDEVCO, 8-5-34 Akasaka Minato-ku 107)

*² 東京大学工学部境界領域研究施設 工博 (Institute of Interdisciplinary Research, Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*³ 東京大学工学部(現:日新製鋼(株))工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

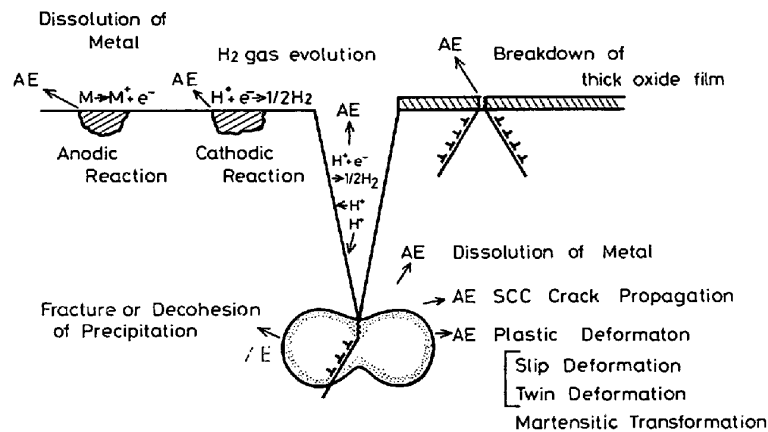


Fig. 1. Schematic AE sources during corrosion and stress corrosion cracking.

これらの点をふまえて本報告では、まず腐食過程で重要な水素発生に伴う AE のエネルギーレベルを明らかにし、さらに最近辻川らが開発した実験手法¹⁸⁾を用い、低濃度塩化物環境における 304 オーステナイトステンレス鋼のすきま腐食-SCC 過程で発生する AE を検出し、その発生源と AE エネルギーレベルを解析することにより、(1)すきま腐食、SCC などに対するモニタリング手法として AE 法適用の可能性を示し、(2)基礎的研究手段として SCC 機構解明の研究における AE 法適用の有用性を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料、試片および実験環境

2.1.1 水素還元による AE

実験に用いた試料は市販の SUS304 ステンレス鋼 20 mm 径丸棒で、その組成を Table 1 に示す。これに 1323 K で 3.6 ks 溶体化処理後水焼入れの熱処理を行い、実験に供した。液線部での影響を除くため、試片側面部をエポキシ樹脂で被覆し、溶液に接し水素発生が起こる実験表面を、丸棒の一端部 (表面積 3.14 cm²) と定めた。この試片の実験表面をパフ研磨まで仕上げ、十分

平滑化したのち、大気開放下の 298 K, 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ あるいは 298 K, 0.5 mol/m³ H₂SO₄+0.5 kmol/m³ NaCl 溶液中 (いずれも脱イオン水と一級試薬より作成) で定電流および定電位分極し、この時発生する AE を計測し解析した。なお本研究に用いた照合電極は、すべて Ag/AgCl 電極である。

2.1.2 すきま腐食-SCC 発生の AE による検知

実験に用いた試料は、Table 2 に組成を示す市販の 20 mm 板厚 SUS304 ステンレス鋼板で、1323 K で 3.6 ks 溶体化処理後水焼入れをした時の機械的性質は、降伏強さ $\sigma_y \approx 216$ MPa, 引張強さ $\sigma_B \approx 559$ MPa である。

人工すきま付き試片は、辻川ら¹⁸⁾の実験手法に準じ、Fig. 2 に示すように母材から 20 mm 幅、18 mm 板厚の薄片を切り出し、10 mm ϕ の貫通孔をあけたのち、その下縁からワイヤカッティング方式の放電加工により貫

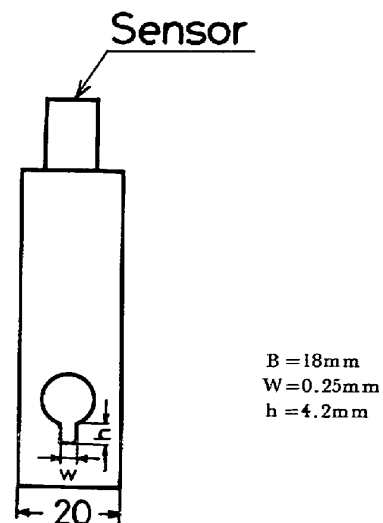


Fig. 2. Artificial crevice specimen used for crevice corrosion test by polarization scan. (B: Thickness)

Table 1. Chemical composition (wt%) of SUS 304 stainless steel used for H₂ gas evolution test.

SUS 304 chemical composition (%)						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.06	0.38	0.45	0.040	0.024	8.7	18.5

Table 2. Chemical composition (wt%) of SUS 304 stainless steel used for crevice corrosion and SCC tests.

SUS 304 chemical composition (%)						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.045	0.60	1.15	0.033	0.005	9.8	18.7

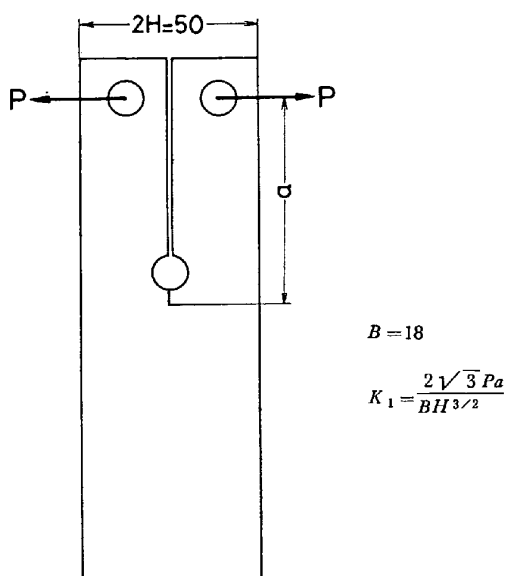


Fig. 3. DCB type SCC specimen with artificial crevice.

通スリットを導入し作製した。この時人工すきまとなるスリットの幅は、 $W \approx 0.25 \text{ mm}$ 、深さ $h \approx 4.2 \text{ mm}$ である。

SCC 試験には Fig. 3 に示すように、前述と同様の人工すきま部を持つ DCB 試片を用いた。DCB 試片の応力拡大係数 K_I の計算式としては、次式を用いている¹⁹⁾。

$$K_I = 2\sqrt{3} P \cdot a / B \cdot H^{3/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 B : 板厚、 P : 荷重、 $2H$: 試片幅、 a : き裂長さ

本実験では、放電加工で導入した切り欠き底の曲率半径 $\rho \approx 0.125 \text{ mm}$ 、切り欠き長さ $a' \approx 59.2 \text{ mm}$ であり、 $\rho/a' \approx 0.002 \ll 1$ となることから、この切り欠きをき裂とみなすことが可能となり、(1)式で得られる K_I は、すきま先端部の応力分布を示すパラメータに十分なりうる。またき裂先端の塑性域で平面ひずみ状態が実現され、小規模降伏が満たされるための条件として、

$$B, a \geq 2.5(K_I/\sigma_y)^2 \dots\dots\dots (2)$$

が要求される¹⁹⁾。ここで本実験で適用した最大応力拡大係数値 $\text{Max} \cdot K_I = 15.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $\sigma_y = 216 \text{ MPa}$ を(2)式に代入すると右辺は 5.17 mm となり、 $B = 18 \text{ mm}$ 、 $a = 59.2 \text{ mm}$ であることから(2)式が十分成立する。したがって、本実験においては、き裂先端の塑性域において常に平面ひずみ・小規模降伏条件が満足されている。

ところで、いま初期き裂長さ a に対して SCC により Δa のき裂進展が生じたとする。この時 K_I も ΔK_I 増加することになるが、 B, H は一定であるから荷重 P が

一定に保たれるなら(1)式より ΔK_I は Δa に比例し、 $\Delta K_I/K_I = \Delta a/a$ の関係が得られる。したがって、 Δa が a に比し十分小さいなら ΔK_I は K_I に対して無視でき、 P が一定である限り K_I はほぼ一定値をとると考えてよい。実際に本実験で得た Δa は、約 50 ks の実験に対して最大深さとしてせいぜい数 10μ 以下であった。この時 $a = 59.2 \text{ mm}$ であるから $\Delta a/a \approx 0.001$ となり、 ΔK_I は K_I に対して十分小さく、 K_I はほぼ一定値を保つとみなされる。

実験環境は、すきま腐食試験、SCC 試験とも大気開放下の 308 K、3%NaCl 溶液(脱イオン水と一級試薬より作成)である。すきま腐食試験は、Fig. 2 の試片を、アセトンに続いて脱イオン水中で超音波洗浄したのち試験液に浸漬し； $-0.6 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ に 300 s 保持→自然電位に 1.8 ks 保持→試片電位を貴方向へ $1.5 \times 10^4 \text{ s} \cdot \text{V}^{-1}$ の速さで掃引→試片電流が $200 \mu\text{A}$ に達した電位に 300 s 保持→卑方向へ $1.5 \times 10^4 \text{ s} \cdot \text{V}^{-1}$ の速さで -0.22 V まで掃引；の往復陽分極により行つた。SCC 試験では Fig. 3 の人工すきま付き DCB 試片を、アセトンおよび脱イオン水中で超音波洗浄したのち試験液に浸漬し、横型油圧式疲労試験機(島津 Lab-5)で定荷重負荷後、前述の電位操作により人工的にすきま腐食を起こし、そののちの割れ挙動を調べた。

2.2 AE計測法

水素還元による AE の解析およびすきま腐食発生の AE による検知には、AE 発生源を明確にするため Fig. 4 に示す格子付きセルを作製した。このセルを用い、試片と対極板として使用される Pt 板を互いに最も離れた小室同士に設置することにより、Pt 板上で発生する O_2 気泡などによる AE を除去し、試片上で発生した AE のみ

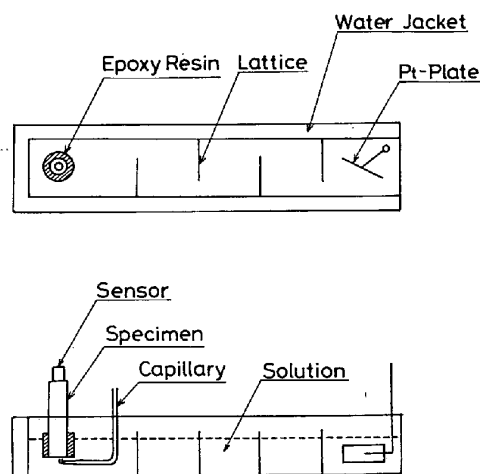


Fig. 4. Corrosion cell with lattice to exclude the AE which comes from O_2 gas evolution on the Pt-plate.

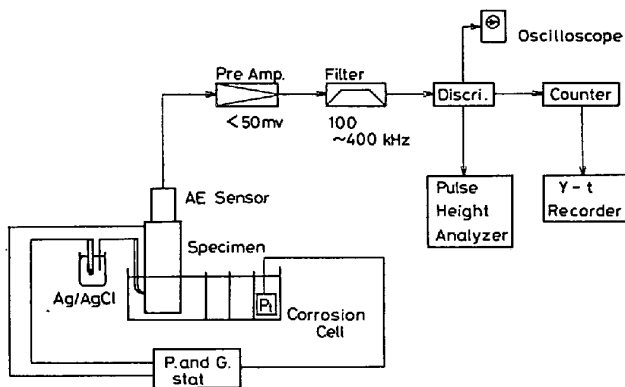


Fig. 5. Block diagram of H_2 gas evolution and crevice corrosion tests.

を検出することが可能である。使用した AE 計測装置は、昭和電研製の 1 ch AE 計測器と NF 社製の 12 ch 波高分析器である。Fig. 5 のブロック図に示すように、200 kHz 共振型 AE センサー（絶対感度校正²⁰⁾により最大感度は約 $6.0 \times 10^3 \text{ V}/(\text{m/s})$ 、熱可塑性樹脂で試片に装着) で検出した AE は、100~400 kHz にバンドパスフィルターをかけ、プリ・メインアンプを通じ 80 dB 増幅される。この信号を Dead Time 法 (Dead Time : 1 ms) により事象処理し、事象数、事象率を測定し、同時に 12 ch 波高分析器で AE 振幅分布を求め AE エネルギー (最大振幅値の 2 乗と定義) の解析を行った。なお AE 計測しきい値 V_{th} としては電気雑音を考慮し、S/N 比がほぼ 2 となるように 15~20 μV を選んだ。

SCC 試験に際しては、2 個の 200 kHz 共振型耐食用 AE センサー²¹⁾ (絶対感度校正により最大感度は約 $6.5 \times 10^3 \text{ V}/(\text{m/s})$) を用いた。センサーは、接着面以外をエポキシ系樹脂で被覆し、熱可塑性樹脂を用い、常に同一条件下で AE 計測が行えるように配慮しながら試片に装着した。センサーで検出した AE 信号は、Fig. 6 のブロック図に示す AE 計測システム (昭和電研製 N.A. I.S. μ シリーズ) により 100~500 kHz にバンドパスフィルターをかけ、プリ・メインアンプを通じ 80 dB 増幅

される。この信号を事象処理 (Dead Time : 1 ms) し、事象数、事象率、エネルギーを計測し、同時に振幅分布を求めた。有効 AE 信号の計測は、2 個のセンサーへの信号到着時間差を利用した計測ゾーン設定法を用い、計測する AE の音速を $3000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ と仮定し、 $6.7 \mu\text{s}$ の時間差を持つ AE をとらえ行つたが、これはき裂を中心に 20 mm の幅で生じた AE を計測したことになる。この方法を用いることにより、き裂先端部で発生した AE のみを検出し、治具などから生ずる機械的雑音、および熱媒の循環で発生する気泡などによる環境雑音を除去することが可能である。AE 計測しきい値 V_{th} は、前述と同様 S/N 比が約 2 となるように、20 μV である。Photo. 1 に、こうして行つた SCC 試験装置の概観を示す。

3. 実験結果と考察

3.1 水素還元による AE

Fig. 7 に表面バフ研磨仕上げ試片を 298 K, $0.5 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ NaCl}$ 中で不動態域より貴および卑な方向に $3 \times 10^3 \text{ s}\cdot\text{V}^{-1}$ の速さで掃引分極した時の分極曲線と、AE 事象率との関係を示す。この図から、

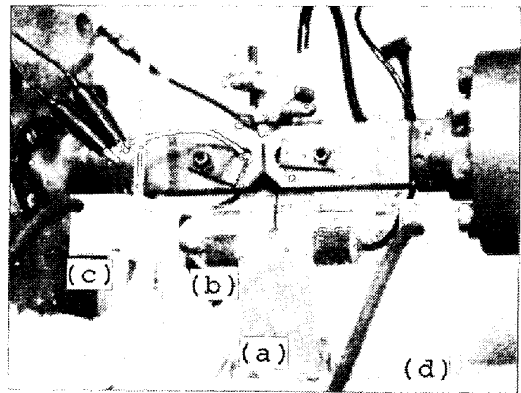


Photo. 1. Test setup for SCC test : (a) Specimen ; (b) Corrosion resistant AE sensor ; (c) Small cell with lattice to exclude the environmental noises from air bubbling ; (d) Water jacket.

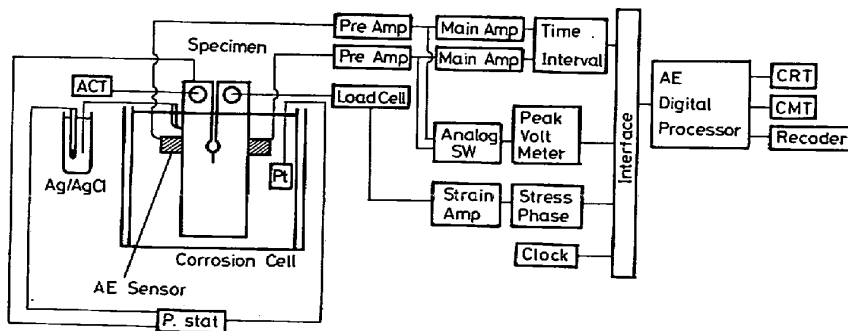


Fig. 6. Block diagram of SCC test.

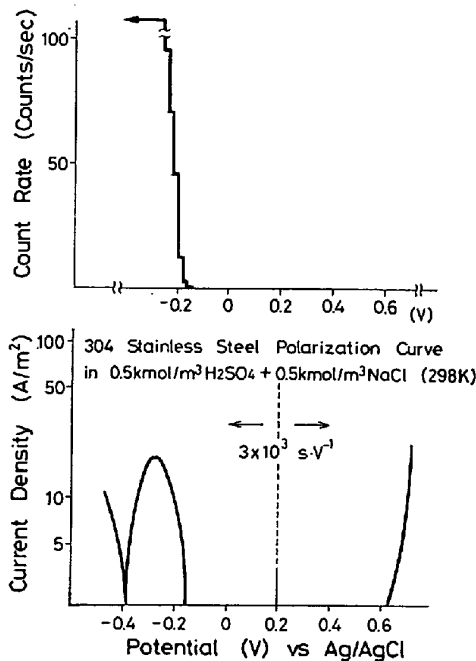


Fig. 7. Relationship between the polarization curve of SUS 304 stainless steel in a 298 K, 0.5 kmol/m³ H₂SO₄+0.5 kmol/m³ NaCl solution and AE count rate. AE is detected only when the reductive breakdown of passive film occurs and H₂ gas evolves on the specimen surface.

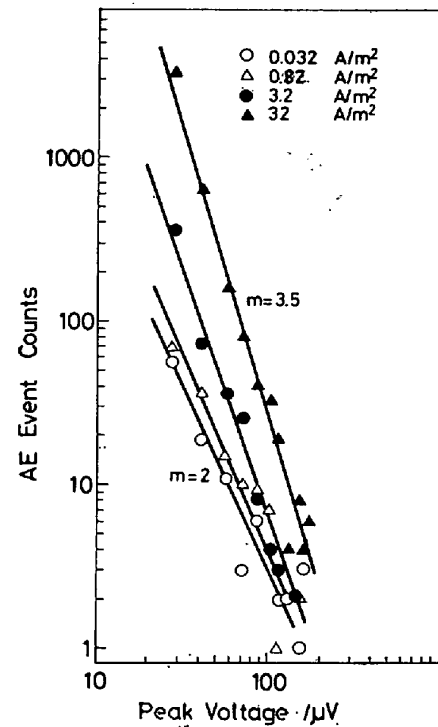


Fig. 8. AE amplitude distribution of H₂ gas evolution in the stationary state under different four cathodic current densities.

AE は卑方向に分極し不動態皮膜の還元型破壊が起こる活性域より卑な電位、すなわち試片表面で還元反応により水素が発生する時のみ計測され、酸化型破壊ののち孔食が発生する時には計測されないことがわかる。したがって、不動態皮膜の破壊および金属の溶解では、 $\sim 15 \mu\text{V}$ を越え計測可能な AE は発生しないと結論される。

一般にすきま腐食は、機械的接合部あるいは進行する SCC き裂のようなすきま内部で外部との物質移動が妨げられ、電位が低下するとともに加水分解によりすきま内溶液の pH が低下し、臨界 pH 値以下になった時、局部的にすきま内が活性溶解を起こす現象と考えられている^{22)~24)}。この時 Fig. 7 に示したように、活性溶解とともに起こる水素発生により AE が発生し、それをとらえることですきま腐食の発生を検知できる可能性がある。この条件を明らかにするため、水素発生と AE 発生との関係を調べる実験を行った。Fig. 8 は、298 K, 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ 溶液中において -0.8 V で 60 s 活性化処理後、 $+0.1 \text{ V}$ で 300 s 不動態化処理を行い、カソード電流として $0.032 \sim 32 \text{ A/m}^2$ を適宜選んで 300 s 流し、その時発生する AE の振幅分布を示したものである。このように水素発生が定常的に生ずる時の最大 AE 振幅は、 $200 \sim 300 \mu\text{V}$ である。Fig. 9 に不動態化処理時間を $180 \text{ s} \sim 86.4 \text{ ks}$ と変えた時、カソード電流により

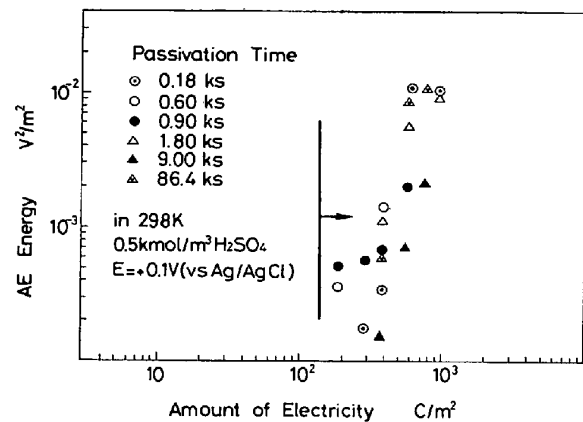


Fig. 9. Relationship between the amount of electricity given by cathodic current and AE energy measured during H₂ gas evolution. There exists a critical amount of electricity Q_c ($\sim 10^2 \text{ C/m}^2$) to generate AE after the reductive breakdown of passive film regardless of different passivation time.

皮膜破壊が起こり AE が発生するまでに流れた電気量と計測された AE エネルギーとの関係を示す。この図から、不動態化処理時間の違いにかかわらず皮膜破壊後 AE が発生するために必要な限界電気量 Q_c が存在し、それは $\sim 10^2 \text{ C/m}^2$ であることがわかる。

さて、不動態皮膜は一般に水和オキシ水酸化クロムであると考えられ²⁵⁾²⁶⁾、いまそれが Cr-OOH で表されるとする。この時、比重 $4.21^{27)}$ 、皮膜厚さ 50 \AA と仮定

すると、 Cr^{3+} の形で存在する Cr がすべて還元されて皮膜が破壊されるのに必要な電気量は $2.5 \times 10^{-4} C/m^2$ と計算される。この値は本実験で得られた AE 発生限界電気量 Q_c と比べるとオーダーで6桁小さく、また不動態化処理時間の違いで Q_c が変化しなかつたことから、 Q_c が存在するのは、不動態皮膜の還元破壊後水素気泡が核発生し AE を発生するのに必要な臨界水素量が存在することによるものと考えられる。ここで $Q_c \approx 10^2 C/m^2$ より H_2 ガスとして $5.2 \times 10^{-4} mol/m^2$ が発生し、それに相当する水素の体積は、298 K, 0.1 MPa (1 atm) で約 $12 cm^3/m^2$ と計算される。

3.2 すきま腐食発生 の AE による検知

Fig. 10 に人工すきま付き試片において自然電位から電位掃引により往復陽分極を行った時の、AE 事象数、試片電位、アノード電流値を時間に対して示す。この図から、電位が約 $-0.18 V$ すなわち分極開始後約 3.9 ks で AE 発生曲線の傾きが急速に立ち上がっていることがわかる。この時刻までに流れた電気量 Q' は、Fig. 10 上でアノード電流値を時間について積分し、約 $0.3 C$ と求められる。ここで、最近小川ら²⁸⁾が報告した結果により、すきまの形状およびすきま内部の容積 (本実験では小川らの場合の約2倍) が異なつてはいるが、すきま内溶液の pH が、流れた電気量 Q 、すきま内の塩素イオン量と金属イオン量の比 Z 、および外部環境中の塩素イオン濃度 $[Cl^-]_{out}$ を用いて定量的に表されるとすると、それは近似的に

$$pH = 3.6 - 0.1 Z - \log Q \dots\dots\dots (3)$$

$$\log Z = 1.15 + 0.35 \log [Cl^-]_{out} \dots\dots\dots (4)$$

と与えられる。

本実験で金属の溶解がすべてすきま内で生じたと仮定し

$Q = Q' \approx 0.3 C$ とおき、さらに $[Cl^-]_{out} = 0.53 N$ (3 wt %) であるからこれらを (3), (4) に代入すると、AE 発生曲線の傾きが急変した時のすきま内 pH として、

$$pH \approx 3$$

が算出される。この値は、文献中^{29)~33)}に見られる 304 ステンレス鋼の Depassivation pH 値 (不動態/活性態転移 pH 値), 1.4~2.5 と比べやや大きな値である。しかしながら、AE 発生曲線の傾きが急変する理由として、すきま内の pH はすでに十分低くまた試片の電位が $\sim -0.18 V$ とかなり卑であるため、すきま内部では水素還元平衡電位を越えて卑になり、カソード反応として水素還元反応がすきま内で起こり、その水素気泡発生による AE をこの時刻あたりから計測し始めたものと推察される。なお、水素気泡発生以前 (3.9 ks 以前) に計測される AE の発生要因は、熱媒の循環で生ずる空気気泡発生であると考えられる。

3.3 SCC 発生 の AE による検知

Fig. 11 に、人工すきま付 DCB 型 SCC 試片を用い、 $K_I = 15.5 MPa \cdot m^{1/2}$ となるように定荷重負荷後、往復陽分極によりすきま腐食を起こし、アノード電流値が 0 となる電位まで卑方向に掃引ののちは電位制御を停止した場合における、試片の自然電位 (E_{corr}), AE 事象数, AE エネルギーの経時変化を示す。 E_{corr} は往復陽分極終了後約 9 ks の間 $\sim -0.22 V$ を保つが、そのうち急激に $\sim -0.1 V$ 付近まで上昇し以後ゆるやかに下降する。AE 事象数の傾きはそれに対応し、 E_{corr} の急上昇を境に大きく変化する。一方 AE エネルギーは全くそれとは無関係に、実験開始後約 35 ks で急激に増加する。 E_{corr} および AE 事象数の急激な変化は、この時刻で水素イオンが還元反応によりほとんど消費されてしまい、水素発生型すきま腐食がいつたん停止したためと考えられる。しかしながら Fig. 12 に示すように、無負荷

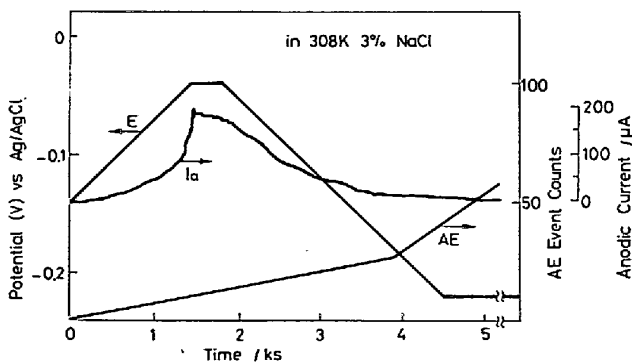


Fig. 10. AE cumulative event counts during crevice corrosion process. It is believed that the pH value of the solution contained in the crevice becomes sufficiently low and the potential falls below $E^0(H_2)$, then H_2 gas begins to evolve and produce AE inside the crevice at ~ 3.9 ks.

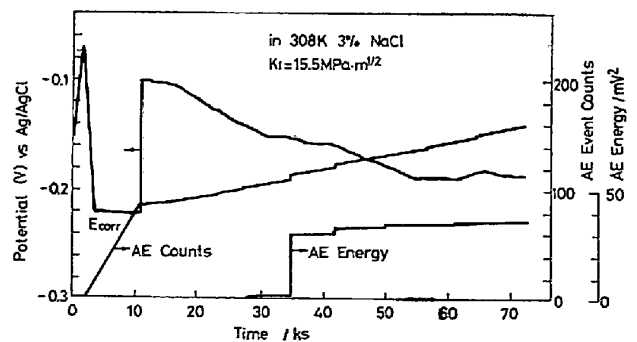


Fig. 11. AE cumulative event counts and energy during the SCC test using DCB type SCC specimen with artificial crevice. After inducing crevice corrosion by the polarization scan, corrosion potential (E_{corr}) of the specimen is measured.

状態で 3.6 ks の間に計測された AE の振幅分布より、すきま腐食過程で生ずる水素による AE の振幅値は最大でせいぜい $\sim 200 \mu\text{V}$ であるため、Fig. 11 上では水素

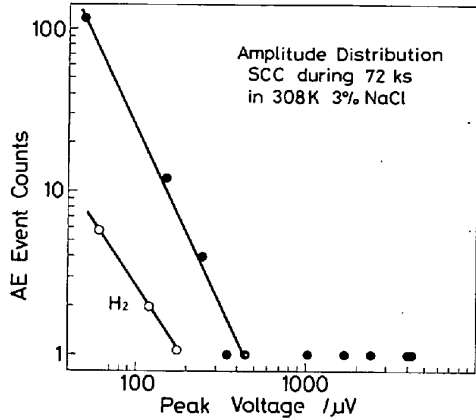


Fig. 12. AE amplitude distribution obtained during the SCC test indicated in Fig. 11. There are some high amplitude emissions ($\sim \text{mV}$) observed. As compared to this, the AE energy level from H_2 gas evolution is very small.

発生の有無による AE エネルギーの変化は無視できるほど小さい。Fig. 12 に水素発生による AE の振幅分布に併せて、全実験期間を通して計測された総 AE の振幅分布を示す。図から明らかなように、 $1000 \mu\text{V}$ を超える大振幅 AE が数個検出されている。したがって実験開始後約 35 ks で生じた AE エネルギーの急増は、これらの大振幅 AE が発生したためと考えられる。また数 $100 \mu\text{V}$ 以下の比較的小さな振幅の AE 発生源は、主として水素発生によると思われるが、その AE エネルギーは小さい。Fig. 13 は監視域をすきま部を中心に幅 20 mm に設定した時得られた AE 事象数、およびエネルギーの位置標定の結果である。AE 事象数は、その総数の大部分を占める水素発生による AE がすきま部を構成する両壁面上でランダムに生ずると考えられ、一様に分布している。一方 AE エネルギーは、中央部すなわちすきま先端部に鋭く分布している。したがって、前述の大振幅 AE は、応力集中部（すきま先端）で発生したことが明らかである。

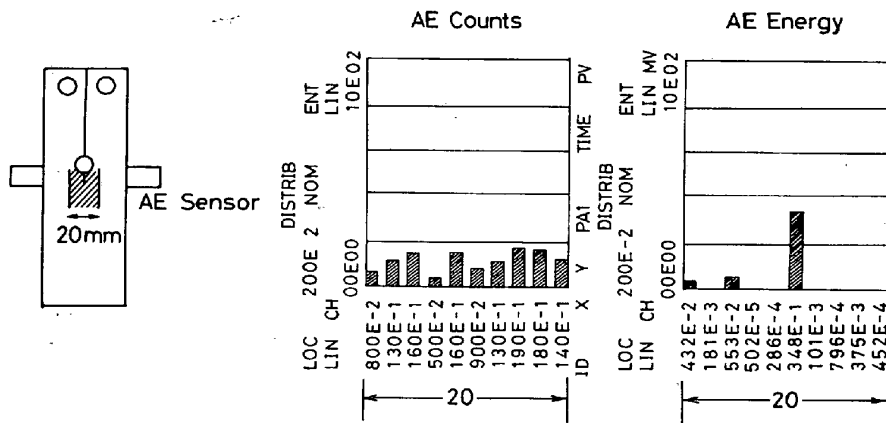


Fig. 13. Result of source location during the SCC test indicated in Fig. 11. A large quantity of AE energy is found in the middle of the measured zone, namely, at the crack tip. This leads us to conclude that the high amplitude AE in Fig. 12 caused the sudden increment of the AE energy at 35 ks in Fig. 11 and the SCC microcrack initiated at this time.

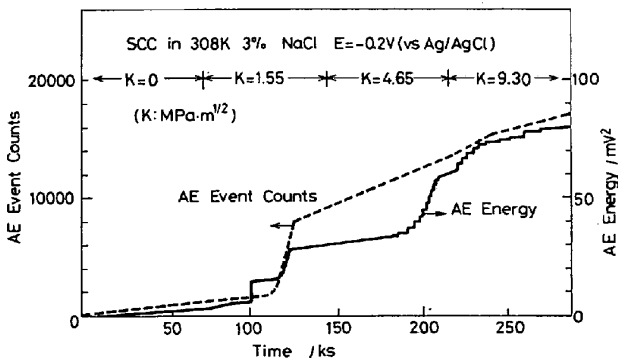


Fig. 14. AE cumulative event counts and energy during the SCC test under different four mechanical conditions.

Fig. 14 に、すきま腐食を発生させたのち -0.2V に保持し、72 ks ごとに K_I 値を 0, 1.55, 4.65, 9.30 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とステップ状に変化させた時の、時間経過に対する AE 事象数とエネルギーの変化を示す。図のように、AE 事象数は 120 ks 付近で急速な増加を見せるほかはほぼ一様な上昇傾向をとる。しかし AE エネルギーは、き裂先端（すきま先端）に応力集中が起こると、それが K_{ISCC} として報告されている値^{(18)(34)~(36)}、 $\sim 3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ よりかなり低レベル ($K_I = 1.55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) であつても数 10 ks の潜伏期間ののちに急上昇し、その後の時間経過とともにステップ状に増加している。Fig.

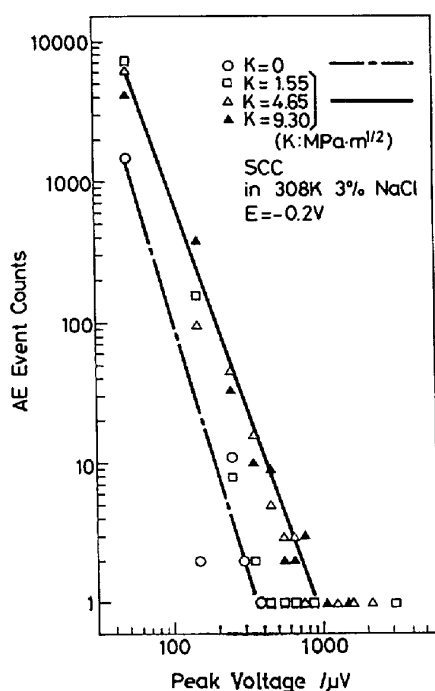


Fig. 15. AE amplitude distribution obtained during the SCC test indicated in Fig. 14. High energy emissions (\sim mV) are emanated if the stress is concentrated at the crack tip. This result shows that the SCC may initiate at rather low stress intensity factor level, $K_I=1.55$ MPa \cdot m $^{1/2}$, which seems to be lower than $K_{I,SCC}$ obtained nowadays for chloride SCC of austenitic stainless steels.

15はこの時得られた振幅分布である。 $K_I=0$ の時の最大振幅は300~400 μ V(この場合主なAE発生源は水素発生であると考えられる)であるが、応力集中がある場合には \sim 1000 μ Vを越える大振幅AEが観察される。AE発生源の位置標定を行つた結果によると、AEエネルギーは、Fig. 13に示されたと同様に試片の中央部、すなわちすきま先端部に鋭く分布していた。したがつてFig. 15中の大振幅AEは、応力集中部(すきま部先端)でSCCき裂発生とともに放出され、Fig. 14に示されるようにステップ状のAEエネルギー増加が生じたものと考えられる。このように、応力集中部で局所的に起こるSCCき裂の発生は、AEエネルギーをパラメータに選ぶことによりよくモニターされる。

Photo. 2に本実験で得た微小SCCき裂と推定される破面写真の一例を示す。往復陽分極後 -0.2 Vに保ち、 $K_I=4.65$ MPa \cdot m $^{1/2}$ において54ks実験した試片を開口処理後疲労破断し、すきま部先端を走査電顕観察した結果である。ここで得たき裂最大深さは、約10 μ である。

この系のSCCは、すきま内で水素が発生していること、およびすきま先端部は平面ひずみ状態にあり最大主



Photo. 2. SEM observation of SCC microcrack at the bottom of the artificial crevice introduced by spark machining; $E=-0.2$ V, $K_I=4.65$ MPa \cdot m $^{1/2}$, after the test period of 54 ks.

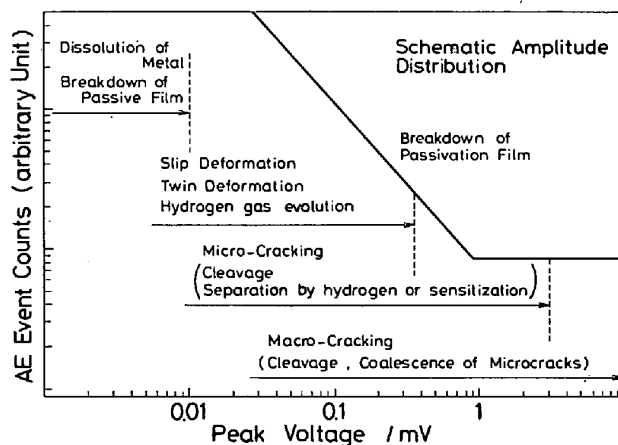


Fig. 16. Possible AE sources during corrosion and stress corrosion cracking and their relative energy levels drawn on the amplitude distribution; after the authors' results and the literature (4), (11), (12), (14), (16).

応力として $3\sigma_y$ 程度³⁷⁾が期待され、それと並んで大振幅AE($>$ \sim mV)が発生していること、また3.1で示したように金属の溶解で検出可能なAEが発生するとは考えられず、いわゆるAPC(活性経路)型割れにおいて大きなエネルギーを持つAEが発生するとは考えにくい³⁾ことなどから、割れは三軸応力下で水素に誘起された脆性的なものである可能性が高い。

3.4 AE発生要因とそのエネルギーレベル

Fig. 1に示したように、腐食およびSCC過程では種々のAE発生要因が考えられる。304ステンレス鋼に対して、著者らがほぼ同一の感度を持つAEセンサー(最大感度で $6.0\sim 6.5\times 10^3$ V/(m/s))を用いて実験した結

果²¹⁾³⁸⁾³⁹⁾および文献^{4)11)12)14)16)40)~43)}を参考に, AE 発生要因ごとにその相対的エネルギーレベルを振幅分布上で明らかにしたのが Fig. 16 である。

ここで, 原子力プラントの定常運転時に生ずる環境雑音は, 最大でも ~ 1 mV を越えないとの報告⁴⁴⁾により, 研究室段階で数 mV 程度のエネルギーレベルを与える SCC き裂の発生および進展, 介在物²¹⁾あるいは鋭敏化³⁸⁾と三軸応力による縦割れの発生, および厚い酸化皮膜の破壊¹⁴⁾¹⁶⁾³⁹⁾などは, AE 発生源とセンサーとの距離に基づく AE エネルギーの減衰を考慮したとしても十分実機段階で環境雑音と弁別可能であり, 有効信号としてその割れ過程をモニターしうると考えられる。したがって AE 法は, 基礎研究のみならず実機段階においても有用な手法になりうる。

4. 結 論

SUS304 オーステナイトステンレス鋼を用い, 298 K, 0.5 kmol/m³H₂SO₄ および 298 K, 0.5 kmol/m³H₂SO₄ + 0.5 kmol/m³NaCl 溶液中で定電流そして定電位分極による水素発生に伴う AE を, また人工すきま付き試片の 308 K, 3% NaCl 溶液中における往復陽分極に基づくすきま腐食発生過程, さらに同様のすきま部を持つ DCB 試片のすきま腐食-SCC 発生過程で生ずる AE を, 絶対感度校正により最大感度 $6.0 \sim 6.5 \times 10^3$ V (m/s) の AE センサーを用いて検出, 解析し, 以下の結論を得た。

(1) AE は分極曲線上で活性域より卑な電位において還元型皮膜破壊が生じ, カソード反応により水素が発生する時のみ計測され, 孔食域で酸化型皮膜破壊後金属が溶解する際には計測されない。したがって不動態皮膜の破壊および金属溶解において, 計測にかかる十分なエネルギーを持つ AE は発生しない。

(2) 水素発生にともなう AE のエネルギーレベルは, 最大で数 100 μ V 程度である。また還元型皮膜破壊後, 水素気泡発生による AE が計測されるための条件は, $\sim 10^2$ C/m² のカソード電気量が流れることである。

(3) すきま腐食過程で, すきま内で起こる水素発生型腐食にともない放出される AE を検知することにより, すきま腐食発生のモニターを行うことが可能である。

(4) すきま腐食-SCC 発生過程で, 定荷重負荷のち人為的にすきま腐食を起こした時, 数 10 ks の潜伏期間後 \sim mV 程度の大振幅 AE がすきま先端部で発生する。この大振幅 AE は微小 SCC き裂発生に対応するものと考えられる。その過程をモニターするパラメータと

して, AE エネルギー (最大振幅値の 2 乗) が有効と思われる。

(5) この系の SCC は, すきま内で水素が発生していること, すきま先端部は平面ひずみ状態にありそれと並んで大振幅 AE (\sim mV 程度) が発生していること, また金属溶解で検出可能な AE は発生せず, APC (活性経路) 型割れにおいて大振幅 AE が発生するとは考えにくいことなどから, 割れは三軸応力下で水素に誘起された脆性的なものである可能性が高い。

(6) SCC 過程で考えられる AE 発生要因とそのエネルギーレベルを示し, 実機プラントにおける AE 法による SCC 過程のモニタリングの可能性, および研究室段階における基礎研究に対する AE 法の有用性を明らかにした。

終わりに, 本研究を行うにあたり, 適切な助言と討論をいただいた文部省宇宙科学研究所の堀内教授, および東大工学部の辻川助教授に深く感謝する。また試片作成など多方面に御協力いただいた, 川鉄技研の玉置氏, 電力中研の仲佐氏に感謝する。

文 献

- 1) 尾上守夫, 山口楠夫, 他: AE の基礎と応用 (1977) [コロナ社]
- 2) 岸 輝雄: 第 46・47 回西山記念技術講座, (1977), 同第 78・79 回 (1981) (日本鉄鋼協会編)
- 3) H. OKADA, K. YUKAWA, and H. TAMURA: Corrosion, 30 (1974), p. 253; Corrosion, 32 (1976), p. 201
- 4) Y. MONDEN, T. TAMURA, and J. NAGUMO: Proc. 4th Intern. AE Symp. (1978), Tokyo, 6-1
- 5) C. E. HARTBOWER, W. G. REUTER, C. F. MARAIS, and P. P. CRIMINS: ASTM, STP, 505 (1972), p. 187
- 6) H. L. DUNEGAN and D. O. HARRIS: Experimental Technique of Fracture Mechanics, "AE Techniques", p. 38, [The Iowa State University Press, Society for Experimental Stress Analysis, Westport, Connecticut]
- 7) N. J. MAGNANI: Expl. Mec., December (1973), p. 526
- 8) D. G. CHAKRAPANI and E. N. PUGH: Met. Trans., 6A (1975), p. 1155
- 9) V. A. DRUCHENKO, V. M. NAVAKOVSKII, A. K. CHIRVA, G. I. KHANUKOV, and A. M. BERDNIKOV: Prot. of Metals, 13 (1977), p. 236
- 10) K. E. STAHLKOPF, P. H. HUTTON, and E. L. ZABROSKI: 3rd Conf. on Periodic Inspection of Pressurized Components, C 204/76, p. 75
- 11) I. KOMURA, K. UCHIDA, H. KASHIWAYA, and M. ARII: "Advances in AE", ed. by DUNEGAN and HARTMAN (1981), p. 195 [Dunhart Publishers, Knoxville, Tennessee]

- 12) H. KUSANGI, H. KIMURA, H. IMAEDA, T. ISHIHARA, and S. OHASHI: Proc. 5th Intern. AE Symp. Tokyo (1980), p. 125
- 13) R. W. STAEHLE: "Fundamental Aspects of SCC", NACE, Huston, Texas (1969), p. 4
- 14) 鈴木揚之助, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, 25 (1976), p. 155
- 15) F. MANSFELD and P. J. STOCKER: Corrosion, 35 (1979), p. 541
- 16) B. COX: Corrosion, 30 (1974), p. 191
- 17) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸輝雄: '80 春期学術講演大会予稿集, 腐食防食協会, p. 46
- 18) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2067
- 19) 岡村弘之: 線形破壊力学入門, 破壊力学と材料強度講座① (1976) [培風館]
- 20) H. HATANO and E. MORI: J. Acoust. Soc. Am., 59 (1976), p. 344
- 21) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸輝雄: 日本金属学会誌 46 (1982), p. 85
- 22) 久松敬弘: 鉄と鋼, 65 (1977), p. 574
- 23) 松島巖, 酒井潤一: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 598
- 24) 鈴木紹夫: 防食技術, 28 (1979), p. 38
- 25) 橋本功二: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 203
- 26) 大谷南海男: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 547
- 27) 岩波理化学辞典, 玉虫文一他編, p. 672 (1971) [岩波書店]
- 28) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤功, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1385
- 29) M. H. PETERSON, T. J. LENNOX, and R. E. GROOVER: Mat. Protct. Perform., 9 (1970), p. 23
- 30) T. SUZUKI, M. YAMABA, and KITAMURA: Corrosion, 29 (1973), p. 18
- 31) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 605
- 32) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北果彦: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 614
- 33) 小野山征夫, 辻正宣, 志谷健才: 防食技術, 28 (1979), p. 532
- 34) M. O. SPEIDER: Corrosion, 33 (1977), p. 199
- 35) 向井喜彦, 村田雅人, 福嶋寿文: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 338
- 36) 小若正倫, 山中和夫: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 800
- 37) D. BROEK: "Elementary Engineering Fracture Mechanics" (1974) [Noordhoff International Publishing, Lyden]
- 38) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸輝雄: 日本金属学会誌: 46 (1982), p. 509
- 39) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸輝雄: 未発表資料
- 40) 岸輝雄, 加藤明, 栗林一彦, 堀内良: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 897
- 41) K. TAKASHIMA, Y. HIGO, and S. NUNOMURA: Proc. 5th Intern. AE Symp. (1980), Tokyo, p. 261
- 42) T. KISHI, H. S. PARK, R. HORIUCHI, T. KAKIMI, M. NAKANOSE, and T. TANABE: TAITANIUM'80, Science and Technology, Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, May (1980), ed. by H. KIMURA and O. IZUMI, Vol. 3, p. 1709
- 43) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸輝雄, 垣見恒男: 防食技術, 30 (1981), p. 684
- 44) 電力中研 SCC 委員会実証試験事前検討分科会: ステンレス鋼配管の応力腐食割れ監視への A E 法の適用性 (1980)