

機関番号：11401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560666

研究課題名 (和文) ダブルサンプルスプリットセル法を用いた新規環境劣化割れ試験法の開発

研究課題名 (英文) Investigation of corrosion degradation under stressing Using Double Sample Split Cell method

研究代表者

多田 英司 (TADA EIJI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号：40302260

研究成果の概要 (和文)：本研究では環境劣化割れ現象を解析するためのダブルサンプルスプリットセル法を確立し、この試験法を用いて鋭敏化ステンレス鋼の局部腐食発生におよぼす応力の影響を調査した。その結果、動的引張応力や予ひずみの印加により、成長性局部腐食の発生が促進されることがわかった。また局部腐食形態には応力の影響があり、局部腐食の成長時に引張応力が印加されると、その形態がピット状からき裂状溶解痕に変化することが示された。

研究成果の概要 (英文)：In this study, the double-sample split-cell method was developed to investigate corrosion degradation under deformation. This method was applied to study the effect of applied stress on the initiation of localized corrosion of sensitized stainless steels. The results indicated that initiation of localized corrosion was enhanced by applying tensile stress or pre-strain. Furthermore, it was found that the morphology transition from a pit to cracks was observed when plastic strain was applied during growth of localized corrosion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：応力腐食割れ、環境強度、電気化学測定、環境劣化割れ

1. 研究開始当初の背景

近年、国内の原子力発電所におけるシュラウドのき裂発生事故やアメリカで起きた橋梁の大崩落事故のように、材料が力学的負荷を受けた状態で環境におかれると、場合によっては予想を上回る速度でき裂発生、進展、破壊に至ることがある。近年このような環境劣化割れによる破壊事故が高信頼性インフラ構造物から遊園地などの遊具などで頻発しており、人々の安全・安心な生活を脅かす

原因の一つとなっている。一方、資源争奪、地球環境保全の観点から、今後の材料開発、特性として必須であるのは、省資源、省エネルギーで材料開発が行えること、使用環境中での長寿命化であるといえる。特に、長寿命化には環境割れ機構の解明が極めて重要である。これまで、環境劣化割れ現象は様々な試験法によって評価され、その機構解明の研究に多大な努力が払われてきた。しかし、いまだに環境劣化割れによる破壊事故が絶え

ないことを考えると、十分にメカニズムの詳細が解明されていないといえる。その理由は、これまでの試験方法では、(1)き裂部内外の環境を模擬できていない、(2)電圧を印加するなど現実のき裂発生、進展現象とかけ離れた電気化学的条件を利用している、(3)応力が印加されたときに生じる腐食損傷を定量的に評価できていない、という問題点があったためである。これらの問題点を解決するために、以下の研究目的で述べるダブルサンプルスプリットセル (DSSC) 法を着想した。

2. 研究の目的

応力腐食割れ (SCC)、水素脆性割れ (HE)、腐食疲労 (CF) などの環境劣化割れは、腐食環境と力学的条件のシナジーによって発生する。環境劣化割れ現象では、き裂部と健全部とにおいて溶液環境 (溶液濃度、組成、溶存酸素の有無) が異なることを反映して、き裂部において優先的に金属が溶解し、生じた電子が健全部で消費される。このように溶解反応が局在化することによって、き裂の進展を溶解が加速することになる。よって、環境劣化割れを解明するには、き裂内における腐食損傷量を定量的に評価する必要がある。そのためには、き裂部と健全部の間に流れる内部電流を測定する必要がある。しかし、この電流は材料内部で消費されるので、外部に取り出すこと (測定) ができない。測定するには、同じ力学的条件においた2つの試験片に対して、き裂内と健全部の環境を模擬する2つの電気化学セルを設け、それら試験片間を流れる短絡電流を測定することが1つの方策となる。このことを実現するために、本研究の第1目的としてダブルサンプルスプリットセル (DSSC) 法の構築を行った。さらに、DSSC 法をステンレス鋼の応力腐食割れの環境強度評価に適用することで、新たな切り口から環境劣化割れ機構の解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

はじめに、ダブルサンプルスプリットセル (DSSC) 法を実現する新規環境劣化割れ試験システムの構築を行う。図1はDSSC法による環境劣化割れ試験装置の概略図である。図に示すように、2本の試験片の片方を1台の万能型試験機で引っ張ることができるジグを作製する。さらに、各試験片には個別に電気化学セルを設置し、溶液種、濃度、溶存ガス組成などについて、き裂内部と健全部を模擬できるように工夫したセル構造を実現する。このとき、両方のセルは、隔膜を通して電気化学的に接続されるスプリットセル構造とする。両試験片はポテンシヨスタットに接続され、無抵抗電流計モ-

ードで制御することにより、引張変形によって生じるき裂先端と健全部を模擬した環境における腐食速度の差をガルバニ電流 (短絡電流) として監視する。また、き裂部および健全部環境における試験片の電位を2chの入力を持つ電圧計 (DVM) で追跡する。以上DSSC法を実現する実験系を構築し、応力腐食割れについて、割れ発生・進展による腐食損傷量をガルバニ電流と電位トランジェントから定量化できるシステムを確立する。

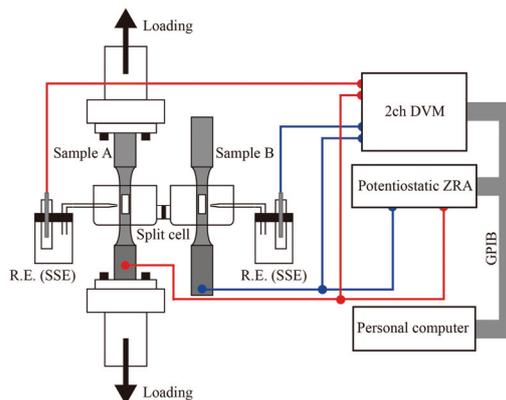


図1 DSSC装置の概略図。

4. 研究成果

(1) ダブルサンプルスプリットセル法の確立

図2は作製したセルの写真である。このセルはアクリル製であり、2つの試験片を固定できる構造となっている。図1に示すように、このセルに試験片を固定し、さらに片方は引張試験機の治具に固定されている。各セルの間はガラスフィルターによって隔てられている。このセルを用いることにより DSSC 試験が行える環境が構築された。

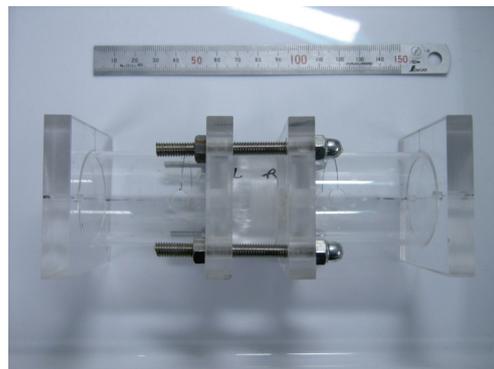


図2 電気化学セルの写真。

(2) 鋭敏化ステンレス鋼の局部腐食発生におよぼす応力の影響

本実験では、鋭敏化304ステンレス鋼の局部腐食発生、および腐食ピットからき裂への

形態変化におよぼす応力の影響について、DSSC法を用いて検討した。

①予ひずみを印加した試験片のアノード分極挙動

予備試験として、予ひずみを印加した試験片のアノード分極曲線の測定を行った。図3は、0~40%の予ひずみを与えた鋭敏化304ステンレス鋼の2 M MgCl₂におけるアノード分極曲線である。予ひずみ量が0%および10%では、不働態域を示した後、孔食発生による電流の急激な増加が観察された。両者を比較すると不働態保持電流はほとんど変わらないが、予ひずみ量が10%の方が孔食電位が若干卑となった。また、予ひずみ量が22%以上になると、10分間の自然浸漬中に孔食が発生したために、アノード分極開始直前では浸漬電位がかなり卑で、その後の分極で電流が大きく増加した。この挙動は、3 M MgCl₂溶液中で測定した予ひずみ量0%の試料で得られたアノード分極曲線と同様の挙動であった。また、予ひずみ量が増加すると、アノード分極曲線が卑にシフトする傾向が観察された。これらの実験結果により、予ひずみ量が増加するにつれ、局部腐食の発生が促進されることがわかった。

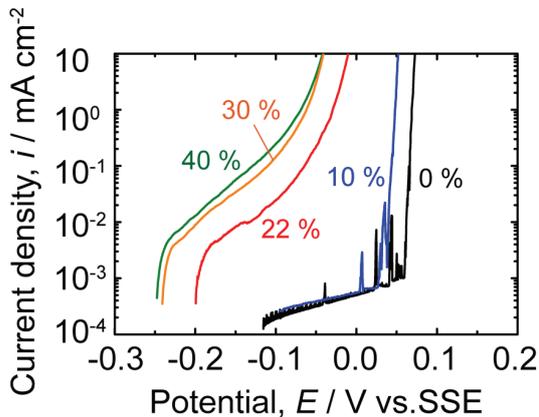


図3 予ひずみ試験片のアノード分極挙動。

②DSSC試験結果

次に、1~3 M MgCl₂中において、鋭敏化ステンレス鋼のDSSC試験を行った。その結果、MgCl₂濃度の違いによって、電位や電流挙動に特徴的な変化が現れた。1 M MgCl₂の場合、変形開始から試験片の破断まで、引張側（以下、負荷側）試験片、無負荷側試験片とも局部腐食は発生しなかった。2 M MgCl₂溶液中では（図4）、電位、短絡電流とも塑性変形後、約69 ksまでは1 M MgCl₂溶液中での挙動とほぼ同じであった。ただし、1 M MgCl₂溶液中に比べ、弾性域および塑性域での電位と短絡電流の振動振幅が大きくなった。先に述べたように、塑性域において頻繁に観測される電気化学

振動は、主にすべり変形による新生面の破壊と修復によって生じるものであるといえる。さらに塑性変形が進むと大きく電位が卑方向にシフトし、同時に短絡電流が大きく正方向に増加したことから塑性変形を受ける試験片に成長性の局部腐食が発生し、そこで激しい溶解反応が進行していることを示している。最後に3 M MgCl₂の場合については、塑性変形の有無によらず浸漬後すぐに局部腐食が発生した。以上の結果から、成長性の局部腐食の発生は、応力印加によって促進される傾向にはあるといえる。ただし、最終的に局部腐食が発生し、それが成長していくには環境条件（塩化物イオン濃度など）が整う必要があることが示唆された。

図4に示すDSSC試験終了後において、応力を印加した側の試験片をSEMにより観察した。その結果を図5に示す。図より、試験片表面に引張軸方向に垂直な方向へ成長したき裂状に溶解した激しい粒界腐食痕が観察された。しかし、3 M MgCl₂溶液中で無負荷側には、粒界腐食痕が観察されたものの、図5のようなき裂状の溶解痕は観察されなかった。このことから、局部腐食の発生・成長時において、その部分に引張応力が印加されるときき裂状の溶解を促進することが確認された。

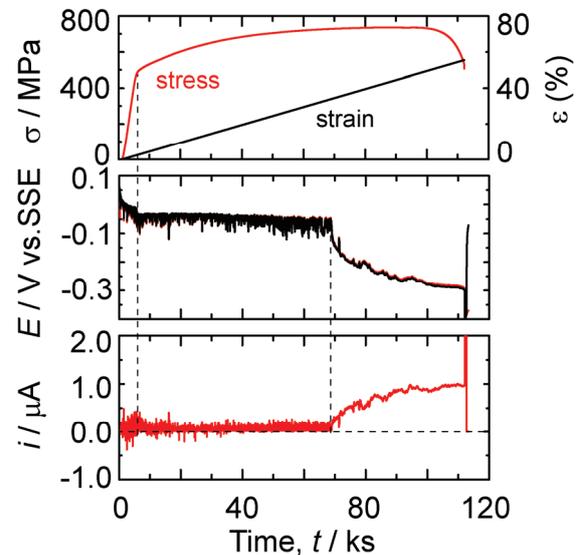


図4 2 M MgCl₂溶液中におけるDSSC試験結果。

以上から、図3に示したように、アノード分極曲線の結果から予ひずみを与えた試験片で局部腐食の発生が促進されることが明らかになった。また、電位ノイズおよび短絡電流ノイズの測定から局部腐食の発生は、応力の印加によって促進されることが示された。さらに、成長性の局部腐食が生じている

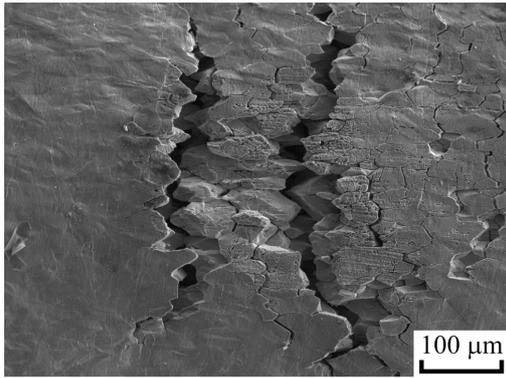


図5 2 M MgCl₂ 溶液中における DSSC 試験で負荷側に発生したき裂状溶解痕。

状況で、応力が印加されると、局部腐食の形態がピット状からき裂状の溶解痕に変化することが示された。

③定ひずみ試験における電位、電流応答

②で述べたように、塑性変形が連続して生じるような一定ひずみ速度試験においては、環境条件が整えば局部腐食の発生が促進されることを示した。ここでは、動的、静的応力の違いを調査するために、一定ひずみ量に保持した条件で DSSC 試験を行った。このため、0~40%までの予ひずみを与えた鋭敏化 304 ステンレス鋼試験片の一定ひずみ保持試験を 2 M MgCl₂ 溶液中において行った。図 6 は、得られた結果のうち予ひずみ量が 22% について示したものである。

実験結果から、無ひずみ (0%) の場合は、試験期間 (約 250 ks) に局部腐食の発生、成長に伴う電位、短絡電流の変化はみられなかった。一方、22%および 40%の場合は、ある時間経過後、電位が大きく卑方向にシフトし、同時に短絡電流が正方向に増加する挙動を示した。これらは、②での説明と同様に、成長性の局部腐食が負荷側の試験片に発生したことを示している。さらに、22、40%いずれの場合においても、局部腐食の発生とともに電位が急激に減少し、その後、徐々に -0.3 V 付近まで変化した。このことから、予ひずみの印加によって局部腐食の発生が促進されることが示された。この結果は、先の図 3 で示したアノード分極挙動の結果とも一致する。また、40%の場合の方が、局部腐食発生までの時間は短く、一方短絡電流は 2 倍程度大きかった。ただし、このことから、予ひずみ量の大小が、直ちに局部腐食発生寿命の低下と、成長時の高い溶解活性と関係しているとはいえないことが明らかになった。さらに、一定ひずみ保持試験で負荷側に発生した局部腐食の形態を SEM により観察した。その結果、電気化学応答からもわかるように、局

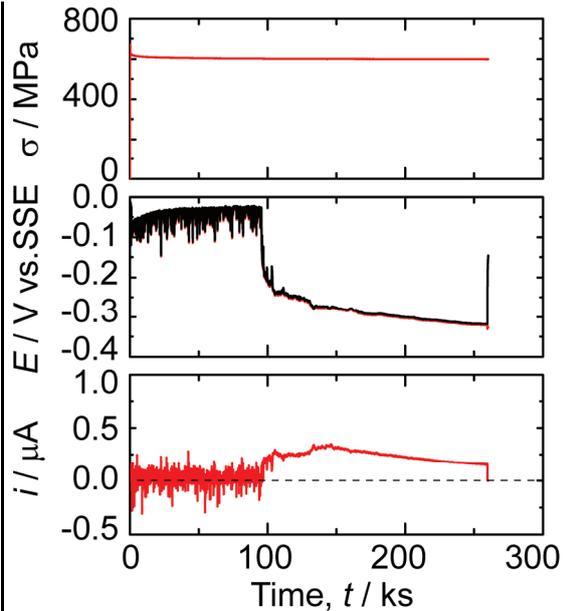


図6 2 M MgCl₂ 溶液中において 22%の予ひずみを与えた試験片で測定された応力、電位、短絡電流挙動。

部腐食が発生しており、その腐食形態は粒界腐食であった。しかし、図 5 に示す一定ひずみ速度試験で負荷側に生じた局部腐食の形態のように、引張軸に垂直な方向に優先的に伸びたき裂状の溶解痕は観察されず半球状形態であった。これらの局部腐食形態から、引張応力の有無が局部腐食の成長形態に影響をおよぼすことがわかった

④局部腐食形態におよぼす応力の影響

これまでの結果から、局部腐食部においてみられたき裂状の溶解痕は、局部腐食成長中に応力 (ひずみ) 変化が加えられると生じることが示唆された。これは、実際にき裂状の溶解痕が、腐食環境中で一定ひずみ速度試験を行ったときのみ観察され、一方、予ひずみを与えた後、腐食溶液を注入し、ひずみを一定に保持した試験では明確に観察されなかったという実験事実由来している。

そこで、上記のことをより明確にするために、一定ひずみに保持した状態で局部腐食の発生を促し、その後実際に局部腐食が成長した状態で一定ひずみ速度試験を行った。その結果を図 7 に示す。図より、局部腐食が発生・成長している状況で引張変形を与えると、電位の減少とともに短絡電流が増加していることがわかった。さらに実験後、局部腐食形態およびその断面を観察した結果、半球状の局部腐食部に、引張軸方向に対して垂直となるようにき裂状の溶解痕が発生していることがわかった。また、局部腐食部の深さ方向への成長が促進されていることが確認された。以上のことから、局部腐食発生後その成

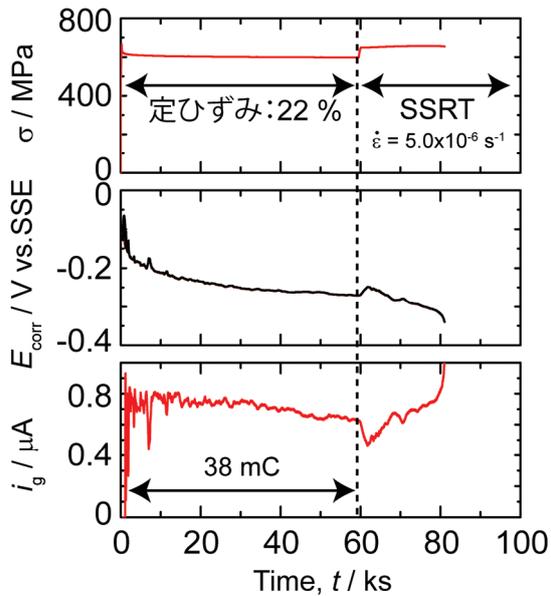


図4 2 M MgCl₂ 溶液中における DSSC 試験結果.

長中に動的な塑性変形が加えられると、溶解が加速され、き裂状の腐食形態になることが確かめられた。

次に、一定ひずみ速度試験の結果のように、き裂状の溶解痕の発生に動的な塑性変形が必要かどうかを確認する実験を行った。そのため、一旦局部腐食を発生させてから、ステップ状にひずみ印加を行い、それを保持した状態で電位、電流応答を測定した。このとき、ひずみのステップ量は1%に固定し、その保持時間を2 h もしくは2 d と変化させて、合計5回段階的にひずみ印加を行った。その結果、2 h ごとに1%の負荷ひずみを与えると、電位が一旦貴方向に増加した後減少する挙動、同時に短絡電流が一旦減少した後わずかに増加する挙動が観察された。これらの挙動は、図7において一定ひずみ速度による引張変形を開始したときとほぼ同じである。また、2 d 保持した場合でも電流、電流変化の挙動は同じであった。すなわち、動的または静的という負荷様式による電気化学的応答に大きな違いはないといえる。さらに、これらの試験が終了した後に負荷側の試験片を取り出し、SEMにより観察した結果、ひずみ保持時間の違いによって、長さの異なるき裂状の溶解痕が観察された。

以上のことから、本研究で実施した試験条件においては、き裂状の溶解痕は、局部腐食が成長している活性な溶解サイトにおいて、静的、動的な塑性変形が加えられたことによって生じることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① 多田英司, 仙葉聡, 鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食挙動に対する応力作用の DSSC 法による検討, *Zairyo-to-Kankyo*, 査読有, 59 巻, 2010, 338-340.

〔学会発表〕(計3件)

- ① 仙葉聡, 多田英司, 鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食挙動におよぼすひずみ量の影響, 日本金属学会第 147 回講演大会, 2010 年 9 月 27 日, 北海道大学(札幌)
- ② 多田英司, 仙葉聡, 鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食形態に対する応力作用の DSSC 法による検討, *材料と環境* 2010, 2010 年 5 月 12 日, 早稲田大学(東京)...
- ③ 多田英司, 仙葉聡, 鋭敏化 304 ステンレス鋼の局部腐食形態に対する応力作用の DSSC 法による検討, 腐食防食協会東北支部講演会, 2009 年 5 月 12 日, 東北大学(仙台).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 英司 (TADA EIJI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号：40302260

(2) 研究分担者

無

(3) 連携研究者

無