

カソード分極したステンレス鋼での AE の発生

羽 木 秀 樹*

Acoustic Emission Caused by Cathodic Polarization of Stainless Steels

Hideki Hagi

The change in structure of stainless steels caused by cathodic hydrogen charging has been examined by detection of acoustic emission (AE) to clarify the mechanism of hydrogen embrittlement of steels. Heavy hydrogen charging into SUS430 stainless steel by cathodic polarization in sulfuric acid solution containing As_2O_3 produced plastic deformation, and the AE which resulted from it was detected. In case of SUS304L and SUS316 stainless steels, the heavy hydrogen charging produced plastic deformation and hydrogen-induced martensite transformation, and the AE which resulted from them was detected. Because the cathodic polarization in sulfuric acid solution without As_2O_3 introduced little amount of hydrogen, neither the plastic deformation nor the martensite transformation were produced. Even in that case, AE caused by the cathodic polarization was detected. The AE was guessed to be caused by generation of hydrogen gas on the surface of specimen.

1. 緒 言

めっき処理の際の前処理や使用環境での防食のために各種金属材料がカソード分極される。カソード分極に伴って金属材料中に水素が侵入すると、機械的性質が極めて劣化することがあり、水素脆性として工業的に大きな問題となっている。また、低強度鋼に多量の水素が侵入すると、クラックが発生し、それによって破断までの伸びが極めて減少する⁽¹⁾⁽²⁾。このような水素吸収に伴う金属材料内部での組織変化を知ることは、水素による脆化の原因を明らかにするために重要である。

水素吸収に伴う金属材料中でのクラックの発生や塑性変形を検出する方法として、従来の研究の多くは水素導入後の試料の表面や断面の観察を行っている⁽³⁾。その方法ではクラックの発生などを連続的に検出することができないので、その発生過程を議論することが困難である。

AE(アコースティック・エミッション)の発生過程を考慮すれば、カソード分極に伴う試料表面での水素ガスの発生、水素吸収に伴うクラックの発生、塑性変形に伴う転位の運動、マルテンサイト変態などをAEによって“その場”測定できる可能性を有している。また、低炭素鋼などの低強度鋼に多量の水素を導入した際のクラックの発生はAEによって検出できることを、これまでに報告している⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。しかしながら、ステンレス鋼などの比較的高強度の鉄鋼材料に水素を導入した際の組織変化をAEによって検出した報告はこれまでにない。

そこで本研究では、水素導入に伴う材料内部でのクラックの発生やマルテンサイト変態などの組織変化を、AE法によって非破壊的、そして連続的に検出することを試みた。

* 機械工学科

2. 実験方法

2. 1 試料

試料は、市販の板厚1.0 mmのSUS430, SUS304L, SUS316の3種類のステンレス鋼である。これらの鋼板を10 mm × 100 mmに切断後、1173 Kで10.8 ks真空焼鈍し、その後炉冷した。

カソード分極する試料表面積は10 mm × 25 mm × 両面とした。その部分を除く電解液浸漬部分はシリコン・シーラントで被覆した。

2. 2 カソード分極条件

試料に水素を導入する方法には、カソード電解法を用いた。すなわち試料をカソードに、白金線をアノードにして定電流電解した。カソード分極によって試料表面の吸着水素濃度が増加して、濃度勾配に従って試料内部に水素が導入される。

カソード分極に伴うAEの発生原因として、水素ガスの発生などの試料表面での反応に起因するものと、クラックの発生やマルテンサイト変態などの試料内部での組織変化に基づくものがある。これらを区別するために本実験では、水素吸収促進剤としての亜砒酸(5 g/m³ As₂O₃)を微量添加した0.5 kmol/m³硫酸水溶液と、亜砒酸無添加の0.5 kmol/m³硫酸水溶液の2種類の電解液を用い、これらの電解液において同一のカソード電流密度(100 A/m²)で分極した場合のAE発生の相違を調べることにした。つまり、カソード分極に伴う純鉄への水素侵入に対する亜砒酸添加の効果についての従来の報告⁽⁸⁾⁽⁹⁾によれば、カソード分極によって試料表面で放電した水素の大部分は、亜砒酸の添加の有無にかかわらず、水素ガスとして試料表面から脱離し、亜砒酸の添加によって水素侵入量はオーダー的に増加するので、2種類の電解液でのAE発生頻度が異なれば、そのAEは主に試料内部に侵入した水素に起因するものであり、それらでのAE発生頻度が同じであれば、そのAEは主に試料表面での水素ガスの発生に起因するものであると判断できる。なお、液温は室温である。

2. 3 AEの測定

カソード分極しながらAEを検出するために、試料に電解槽とAEセンサを装着した。試料の中央部をカソード分極し、その端部にAEセンサをグリースを介して接着、ビニールテープで固定、取り付けた。カソード分極によって発生したAE信号をセンサで検出し、プリアンプで増幅した。それを、信号増幅機能と信号弁別機能を有するAE測定解析装置(NF回路設計ブロック社製9502(U-PLOT))で解析した。AEセンサには、NF回路設計ブロック社製のAE-901U(共振周波数170 kHz)とAE-904U(共振周波数470 kHz)の2種類を用いた。長時間のAE測定を可能とするために、GPIBによってAE測定解析装置とパソコンを接続し、装置制御とデータ収集・解析を行った。

AEの測定においては、AE測定解析装置の振幅弁別レベルを適当な値に設定する必要がある。本実験では、電解槽に電解液を入れなければAEがほとんど検出されないように振幅弁別レベルを設定した。また、本実験で用いたAE測定解析装置の最大データ収集速度と、すべての試料でのAE検出が可能となることを考慮して、振幅弁別レベルを60 dBとした。

2. 4 X線回折

水素導入に伴う水素化物の発生，マルテンサイト変態，塑性変形を検出するために，水素導入とAE測定後の試料のX線回折を行った．X線回折条件は，Cuターゲット，回折角30～130 degとした．

3. 実験結果

3. 1 カソード分極したSUS430ステンレス鋼のX線回折図形

亜硫酸を添加した硫酸水溶液と亜硫酸無添加の硫酸水溶液中でカソード分極した後のSUS430ステンレス鋼試料のX線回折図形を，図1(a),(b)に示す．カソード分極前の試料でのX線回折図形(図1(c))と比較すると，分極前後ともにフェライト単相であり，カソード分極に伴う新しい回折ピークの出現は認められないことがわかる．また，図1では明瞭ではないが，亜硫酸を添加した電解液中でカソード分極した場合には回折ピークの幅(半価幅)が増加し，亜硫酸無添加の電解液の場合にはその増加が認められなかった．

従来の結果によれば，硫酸水溶液への亜硫酸の添加によって純鉄への水素侵入量がオーダー的に増加し⁽⁸⁾⁽⁹⁾，金属材料の塑性変形によってX線回折ピークの半価幅が増加する⁽¹⁰⁾．これらのことを考慮すると，SUS430ステンレス鋼を亜硫酸添加の電解液中でカソード分極して多量の水素を導入した場合には，水素化物の形成と結晶構造の変化は起こらないが，塑性変形が起こることと，亜硫酸無添加の電解液中でカソード分極した場合には，水素侵入量が少なく，塑性変形などの試料内部での変化は起こらないことがわかる．

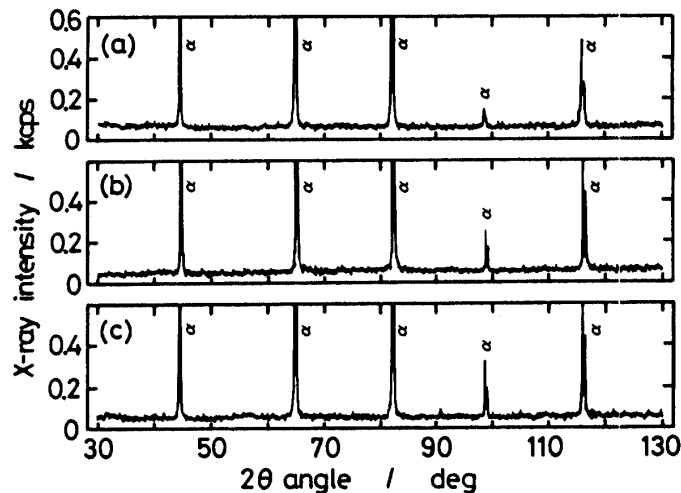


図1 亜硫酸添加(a)と亜硫酸無添加(b)の硫酸水溶液中でカソード分極した直後と，カソード分極前(c)のSUS430ステンレス鋼試料のX線回折図形

3. 2 カソード分極に伴うSUS430ステンレス鋼でのAEの発生

SUS430ステンレス鋼試料を亜硫酸添加の電解液と無添加の電解液中でカソード分極しながら，共振周波数の異なる2種類のAEセンサを用いて，AEを検出した．図2に示す共振周波数170

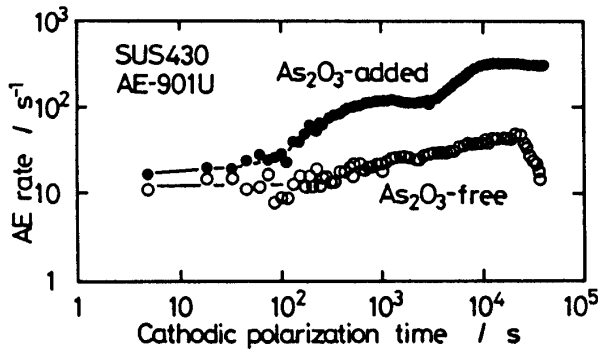


図2 共振周波数170kHzのAEセンサで測定されたSUS430ステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

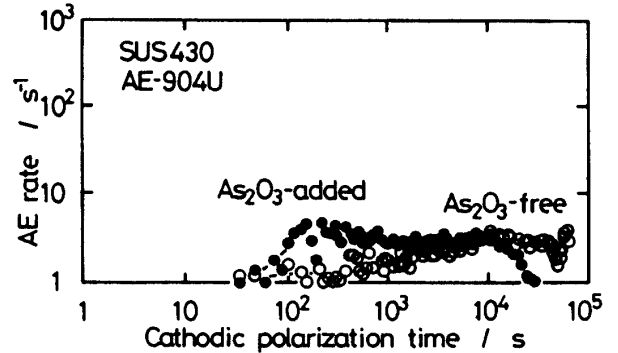


図3 共振周波数470kHzのAEセンサで測定されたSUS430ステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

kHz(AE-901U)のAEセンサの場合には、亜硫酸添加の有無にかかわらずカソード分極直後からAEが検出され、カソード分極時間が長くなるとAE発生頻度が大きくなり、その後複雑な変化を示した後、極大または定常になる。また、亜硫酸の添加すなわち水素侵入量の増加によってAE発生が顕著になっている。図3に示す共振周波数470 kHz(AE-904U)のAEセンサの場合にも、カソード分極に伴うAEが検出され、AE発生頻度は亜硫酸添加の電解液の方が大きいように見える。

一方、図2と図3の比較から、AE発生頻度の値はAEセンサの種類によって大きく異なることと、カソード分極直後のAEはAE-901Uのセンサを用いた場合のみ検出されることがわかる。これらの実験結果から、AEの検出におけるAEセンサの選択の重要性が認識できる。

3. 3 カソード分極したSUS304LとSUS316ステンレス鋼のX線回折図形

亜硫酸を添加した硫酸水溶液と亜硫酸無添加の硫酸水溶液中でカソード分極した後とカソード分極前におけるSUS304Lステンレス鋼試料と、SUS316ステンレス鋼試料のX線回折図形を図4と図5にそれぞれ示す。SUS304Lステンレス鋼試料、SUS316ステンレス鋼試料ともにカソード分極前はオーステナイト単相であることと、亜硫酸無添加の電解液中でカソード分極した場合には新しい回折ピーク(つまり新しい相)は出現しないことがわかる。また、亜硫酸添加の電解液の場合には新しいピークが出現し、母相からの回折ピークの幅(半価幅)が増大している。

従来の報告⁽¹⁾⁽¹²⁾を参考にすれば、亜硫酸添加の電解液中でカソード分極した場合に出現する新しいピークは水素誘起変態相として知られている ϵ_H と α_H のマルテンサイト相からのものに対応する。また前述のように、母相の回折ピーク幅の増大は水素侵入に伴う塑性変形に起因するものと思われる。これらを考慮すると、SUS304LとSUS316ステンレス鋼を亜硫酸添加の電解液中でカソード分極して多量の水素を導入すると、水素の固溶による結晶格子のひずみによって ϵ_H 、 α_H マルテンサイト変態が起こるとともに、母相の塑性変形が起こることと、亜硫酸無添加の電解液中でカソード分極した場合には水素侵入量が少なく、これらの変化が起こらないことがわかる。

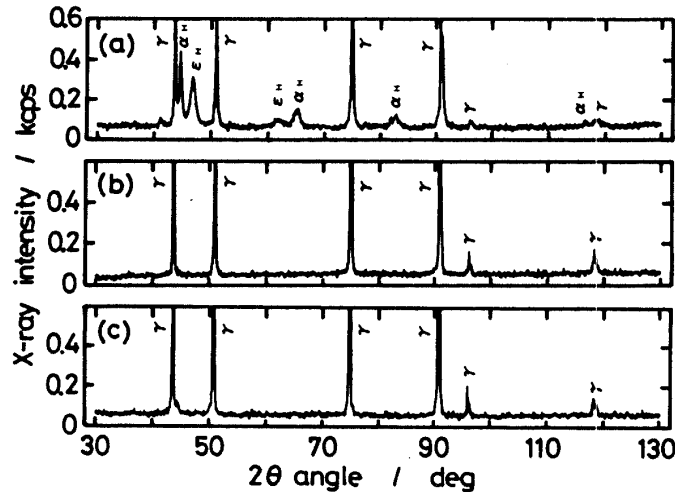


図4 亜硫酸添加(a)と亜硫酸無添加(b)の硫酸水溶液中でカソード分極した直後と、カソード分極前(c)のSUS304Lステンレス鋼試料のX線回折図形

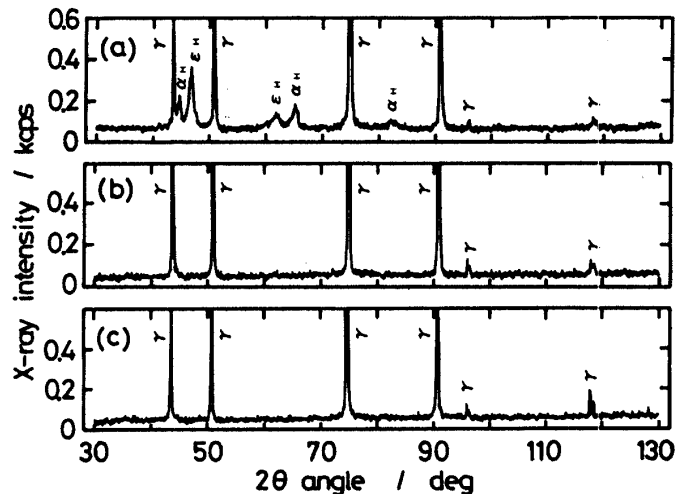


図5 亜硫酸添加(a)と亜硫酸無添加(b)の硫酸水溶液中でカソード分極した直後と、カソード分極前(c)のSUS316ステンレス鋼試料のX線回折図形

3. 4 カソード分極に伴うSUS304LとSUS316ステンレス鋼でのAEの発生

AE-901Uセンサを用いてSUS304LとSUS316ステンレス鋼試料をカソード分極しながらAEの検出を行った。図6に示すSUS304Lステンレス鋼試料の場合、図7に示すSUS316ステンレス鋼試料の場合ともに、亜硫酸添加の有無にかかわらず分極直後からのAE発生が認められる。また、カソード分極直後のAE発生頻度は、亜硫酸無添加の場合と亜硫酸添加の場合とであまり変わらないが、分極時間が長くなると、亜硫酸添加の場合の方が極めて大きくなる。

AE-904Uセンサを用いて測定したSUS304Lステンレス鋼試料とSUS316ステンレス鋼試料でのAE発生頻度の分極時間依存性を、図8、図9にそれぞれ示す。2種類の試料ともに、亜硫酸添加の有無によるAE発生頻度の相違は小さい。

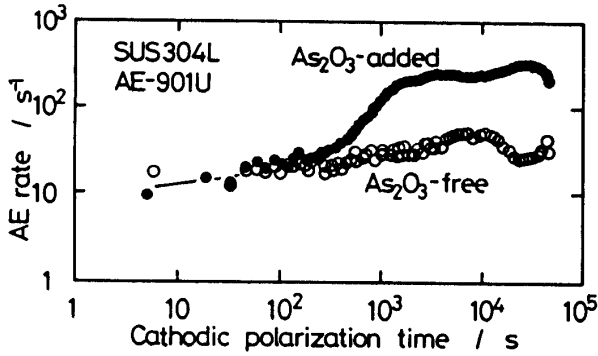


図6 共振周波数170kHzのAEセンサで測定されたSUS304Lステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

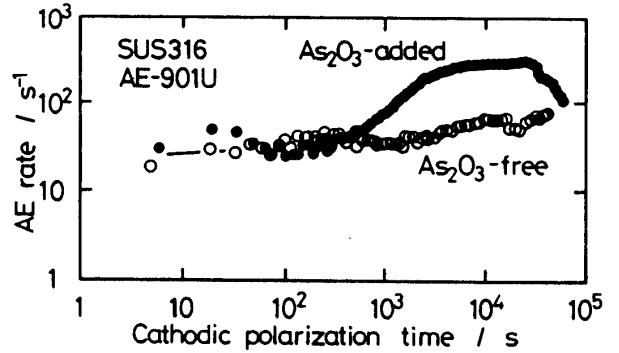


図7 共振周波数170kHzのAEセンサで測定されたSUS316ステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

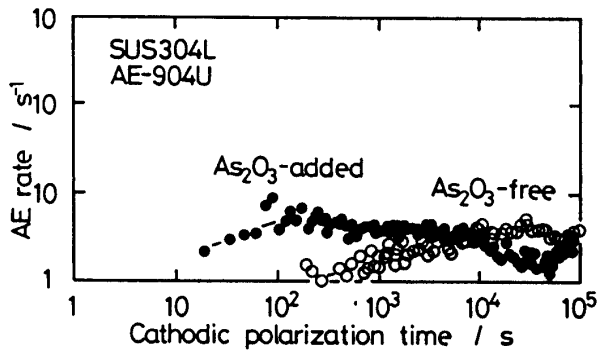


図8 共振周波数470kHzのAEセンサで測定されたSUS304Lステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

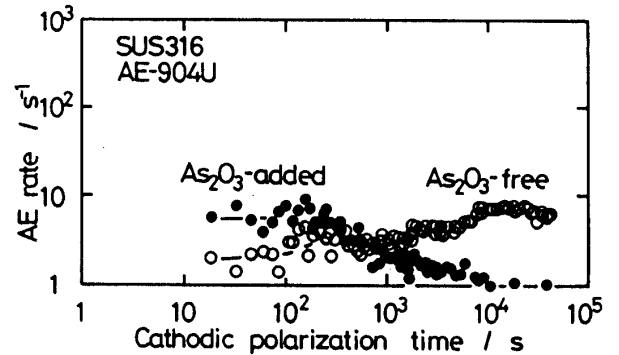


図9 共振周波数470kHzのAEセンサで測定されたSUS316ステンレス鋼試料でのAE発生頻度のカソード分極時間依存性

4. 考察

4. 1 SUS430ステンレス鋼におけるカソード分極に伴うAEの発生原因

SUS430ステンレス鋼試料の場合には、カソード分極によって新しい相は出現せず、X線回折ピークの幅が増大し、水素侵入によって母相の塑性変形が起こることがわかった。また、AEセンサの種類によらず亜硫酸添加の電解液の場合の方がAE発生頻度が大きくなった。このことからすれば、本実験条件で検出されたAEには試料内部に侵入した水素に起因するものが含まれることになる。

炭素鋼をカソード分極した場合に検出されるAEの主な発生原因は、水素析出に起因したブリスタ(クラック)の発生であることが明らかになっている^{(4) (7)}。そこで、カソード分極後のSUS430ステンレス鋼試料の表面を光学顕微鏡観察したがブリスタの発生は認められなかった。これらの結果から、本実験のSUS430ステンレス鋼試料で検出されたAEの多くは塑性変形(転位密度の増加)に起因するものであると結論される。

また、亜硫酸無添加の電解液中でカソード分極した場合には、水素侵入量が少なく、母相の塑

性変形が認められないにもかかわらずカソード分極に伴ってAEが発生することからすれば、AEの発生原因は塑性変形だけでないことも確かである。その場合のAE発生頻度はあまり分極時間に依存せず、AE-901Uセンサの場合にはカソード分極直後でもAE発生が認められた。つまり、亜硫酸無添加の電解液中でのカソード分極によって発生するAEはカソード分極直後からほぼ一定して起こる何らかに原因し、試料表面での水素ガスの発生に起因する可能性が最も大きい。

4. 2 SUS304LとSUS316ステンレス鋼におけるカソード分極に伴うAEの発生原因

SUS304Lステンレス鋼とSUS316ステンレス鋼を亜硫酸添加の電解液中でカソード分極して多量の水素を導入した場合には、水素誘起マルテンサイト変態が起こるとともに、母相の塑性変形も起こった。

これらのステンレス鋼試料をカソード分極しながらAE-901UセンサでAEの検出を行うと、亜硫酸添加の電解液の場合には極めて大きなAE発生頻度となり、そのAEには試料内部で発生したAEが多く含まれることがわかる。カソード分極(水素侵入)に伴って水素誘起マルテンサイト変態と母相の塑性変形が起こるので、そのAEはこれらに起因するものと推測される。また、AE発生頻度が増加し始める時間から、水素誘起マルテンサイト変態と母相の塑性変形はほぼ 10^2 s以上の分極時間で起こることがわかる。

4. 3 カソード分極に伴って発生するAEの周波数

AE信号は発生原因によって異なる周波数分布を有するので、ある特定の原因のAEのみを検出することを目的として、周波数による弁別処理ができる可能性がある。一方、AEセンサの周波数特性が適当でないと、ある特定の原因のAEは検出できない可能性もある。そこでAE測定の際には、AEの周波数とAEセンサの周波数特性を十分に考慮する必要がある。

AE信号の振幅が大きな場合には、本実験で用いた共振周波数タイプのAEセンサよりもオーダ的に感度は小さいが、感度があまり周波数に依存しない広帯域タイプのAEセンサを用いてAEを検出し、その周波数分布を調べる。しかしながら、本実験でのAE信号の振幅は小さく、このような通常の周波数解析が不可能であった。そこで、周波数特性の異なる2種類のAEセンサを用いてAEを検出して、その周波数分布を考察することにした。

また、本実験で用いたAE-901UとAE-904Uのセンサの感度は周波数に依存して、AE-901Uセンサは170 kHzに、AE-904Uセンサは470 kHzにそれぞれ最大感度を有し、その最大感度はAE-901Uセンサの方が約3倍大きい。このようなAEセンサの感度の相違と周波数特性を考慮して、AEの測定結果を検討する。

亜硫酸無添加の電解液においてカソード分極に伴うAEをAE-901UとAE-904Uのセンサで測定すると、SUS430ステンレス鋼(図2, 3), SUS304Lステンレス鋼(図6, 8), SUS316ステンレス鋼(図7, 9)の場合とも、AE-901Uセンサの方がほぼ1桁大きなAE発生頻度となっている。この相違はセンサの最大感度の相違よりも大きく、試料表面での水素ガスの発生に起因したAEには、470 kHz近傍よりも170 kHz近傍の周波数のAEが多く含まれることを示唆する。

亜硫酸を添加した電解液中で長時間カソード分極した場合には、SUS430ステンレス鋼(図2,

3), SUS304Lステンレス鋼(図6, 8), SUS316ステンレス鋼(図7, 9)ともに, AE-901UとAE-904Uのセンサで測定されるAEの発生頻度はほぼ2桁異なり, センサの最大感度の相違よりも極めて大きい. 前述のように, SUS430ステンレス鋼で検出されたAEは塑性変形に, SUS304Lステンレス鋼とSUS316ステンレス鋼で検出されたAEは塑性変形と水素誘起マルテンサイト変態にそれぞれ主原因があると推測され, その発生原因は試料の種類によって異なるかもしれないが, 170 kHz近傍のAEの数は試料の種類によらず470 kHz近傍のAEの数よりもオーダー的に多いことになる.

5. 結論

SUS430, SUS304L, SUS316ステンレス鋼をカソード分極した際のAEの発生と組織変化を調べて, 次の結果を得た.

(1) SUS430ステンレス鋼試料を亜硫酸添加の水溶液中でカソード分極して多量の水素を導入すると, 試料の塑性変形が起こり, それに伴うAEが検出された. そのAEには, 470 kHz近傍のものよりも170 kHz近傍のものがオーダー的に多く含まれた.

(2) SUS304L, SUS316ステンレス鋼試料に多量の水素が侵入すると, 試料の塑性変形と水素誘起マルテンサイト変態が起こり, それらに起因したAEが検出された. そのAEには, 470 kHz近傍のものよりも170 kHz近傍のものがオーダー的に多く含まれた.

(3) 亜硫酸を添加しない硫酸水溶液を電解液としてカソード分極した場合には, 水素侵入量が少なく, 塑性変形や水素誘起マルテンサイト変態は認められなかった. その場合でもカソード分極に伴うAEが検出され, その原因は試料表面での水素ガスの発生にあると推測された. そのAEには, 470 kHz近傍のものよりも170 kHz近傍のものが多く含まれた.

参考文献

- (1) 羽木秀樹: 日本機械学会論文集, **60A**(1994), 1729.
- (2) H. Hagi: JSME International Journal, **39A**(1996), 246.
- (3) 沢本章, 林 安徳, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **43**(1979), 513.
- (4) 羽木秀樹, 林 安徳: 材料, **37**(1988), 1442.
- (5) 羽木秀樹, 梶川 寿, 林 安徳: 材料, **38**(1989), 668.
- (6) 羽木秀樹: 第8回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, (1991), 253.
- (7) 羽木秀樹, 広瀬武彦: 第9回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, (1993), 283.
- (8) 羽木秀樹, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **48**(1984), 397.
- (9) H. Hagi, N. Ohtani: Trans. Japan Inst. Metals, **27**(1986), 270.
- (10) カリティ: X線回折要論(松村源太郎 訳), アグネ, (1970), p.265.
- (11) M. L. Holzworth and M. R. Louthan: Corrosion, **24**(1968), 110.
- (12) 大谷南海男, 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 山樹義和: 日本金属学会誌, **37**(1973), 746.

(平成9年11月26日受理)