ピittingグ損傷を受けた表面改質処理ステンレス鋼の曲げ疲労強度[†]

直 江 崇* 粉 川 広 行** 涌 井 隆*
二 川 正 敏** 竹 内 博 次***

Bending Fatigue Strength of Surface Modified Stainless Steel with Pitting Damage

by

Takashi NAOE*, Hiroyuki KOGAWA**, Takashi WAKUI*,
Masatoshi FUTAKAWA** and Hirotsugu TAKEUCHI***

A liquid mercury target system for MW-class spallation neutron source is installed in Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC). High power proton beams bombard the mercury at 25Hz, the mercury target vessel suffers the repeated stress due to the pressure waves induced by thermal expansion of the mercury. Cavitation will be generated in the propagation of pressure waves, and pitting damage will be formed on the inner wall of the target vessel by the cavitation bubble collapse. In previous research, it was confirmed that the surface hardening treatment is effective to suppress the pitting damage at some level, although crack and/or separation occurred due to poor interface strength. A novel surface modification technique was developed based on the previous research : i.e. double stratified surface modification by plasma nitriding and carburizing. The bending fatigue tests on modified stainless steels with pitting damage were performed. As results, damage suppression and fatigue limit improvement due to the modification were confirmed.

Key words : Surface modification, Nitriding, Carburizing, Cavitation erosion, Mercury, Pitting damage, Fatigue degradation

1 緒 言

高強度核破砕パルス中性子源の開発が世界的に実施されている。そこでは、核破砕反応に伴う発熱を効率的に除去するために、核破砕碑的として液体水銀を用いる。^{1)~3)}パルス陽子線が入射されると水銀中で瞬時発熱に伴った膨張波が圧力波となって伝播して、水銀容器に衝撃的荷重を負荷する。パルス陽子線は繰返し入射され、その周期は、例えば JSNS (Japan Spallation Neutron Source) では、25Hz である。著者らは、これまでに水銀ターゲット容器構造体の健全性に関する研究を進めていく中で、大強度パルス陽子線入射時に励起される圧力波の水銀伝播過程でキャビテーションが生じ、容器壁面に損傷、いわゆるピittingグ損傷が付加されることを見出した。⁴⁾容器寿命に対する支配的因子である疲労強度は、ピittingグ損傷により低下する。⁵⁾従って、材料の側面から低下を軽減するために表面改質技術の適用を試み、その有効性を衝撃圧力荷重試験およびキャビテーション崩壊時の衝撃荷重を模擬した数値解析により評価してきた。^{6), 7)}これらの結果より、硬い被覆膜や改質層により、ある程度ピット形成に対する抑制効果を発現できることを確認できた。しかしながら、基材との界面強度が不十分のため、多数回の局所衝撃荷重により界面に沿ったはく離が生じることが明らかとなった。⁸⁾

本報では、これまでに実施した既存技術による表面改質処理の評価結果を基に、新たな階層型表面改質処理技術を考案している。さらに、階層型表面改質処理を適用したステンレス鋼に対して、ピittingグ損傷特性および疲労強度に関する評価試験を行い、最適な改質条件の検討を行う。

2 階層型表面改質処理

ピット形成時に生じる局所衝撃荷重に対する改質層のはく離を抑制するために、オーステナイト系ステンレス鋼に対して適度な表層厚さに対して硬さを増加させ、表面改質層硬さが基材値に緩やかに漸近するような表面改質法として階層型処理を考案した。Fig. 1 に階層型表面改質処理の概念を示す。第1段階では、真空容器内にて炭化水素系ガス雰囲気中でグロー放電を行い、炭素をブ

Fig. 1 Concept for double stratified surface modification technique.

† 原稿受理 平成 19 年 8 月 7 日 Received Aug. 7, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* (株)日本原子力研究開発機構 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村, Japan Atomic Energy Agency, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195

** 正 会 員 (株)日本原子力研究開発機構 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村, Japan Atomic Energy Agency, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195

*** エヌ・ディ・ケー加工センター(株) 〒229-1124 相模原市田名, NDK Kakou-center Co., Ltd., Tana, Sagami-hara, 229-1124

ラズマ化して材料表面より浸透拡散させる。第2段階では、同一真空容器内にて浸炭表層に窒素ガス雰囲気中でグロー放電によりプラズマ化した窒素を浸透拡散させる。このとき、第1段階で浸透した炭素は、さらに深く浸透する。第1段階の処理温度は、クロム炭化物の析出を抑えて効率よく炭素が浸透できる723K、第2段階は、クロム窒化物が析出しにくい673Kとし、ステンレス鋼が有する耐食性を損なわない処理温度とした。以上より、なだらかに特性が変化する表面改質層を得ることができる。

処理時間については低温では拡散速度が低下することから、期待する改質層厚さを得るための最適時間を実験的に検討した。SUS316L（溶体化処理材）にプラズマ浸炭を723Kで20h、673Kで31.5h、プラズマ窒化を673Kで80hおよび190hをそれぞれ行い、断面の硬度を測定した。ここで、硬度はベルコピッチ圧子を用いて29.4mNで計測した荷重-深さ曲線の最大深さから算出した硬度である。硬度分布をFig. 2に示す。ここで、表面からの距離0 μ mの硬度は表面での測定値である。浸炭処理20hおよび31.5hの全硬化層厚さは、それぞれ25 μ m、20 μ mであった。また、表面の硬度は31.5hでわずかに高くなった。また、窒化処理80hおよび190hでの全硬化層厚さは、20 μ m、30 μ mであった。これらの結果から、次に示すHarrisの実験式⁹⁾を用いて拡散係数の算出を行った。

$$D = K^2/2t \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数、 K は全硬化層厚さ、 t は処理時間である。算出した拡散係数をTable 1に示す。プラズマ浸炭処理材では、処理温度が50K上昇することにより炭素の拡散係数は約2.5倍となった。673Kでは炭素の拡散係数は窒素の約2.6倍となり、Fastらの1223Kにおけ

Fig. 2 Cross-sectional hardness distribution for each treatment conditions.

Table 1 Diffusion coefficients of each condition.

Treatment	Temp., K	Time, h	Diffusion coefficient, cm ² /s
Plasma carburizing	723	20	4.34 × 10 ⁻¹¹
Plasma carburizing	673	31.5	1.76 × 10 ⁻¹¹
Plasma nitriding	673	80	6.94 × 10 ⁻¹²
Plasma nitriding	673	190	6.58 × 10 ⁻¹²

る拡散係数の比較結果¹⁰⁾と同様の傾向を示した。これらの結果に基づき、著者らが先に実施したピット下部に形成する応力分布⁷⁾から、改質層と基材界面での発生応力を抑えるために、全硬化層厚さを約40 μ mと設定して処理時間を決定した。即ち、第1段階処理時間を20h、第2段階処理時間を190hとした。Fig. 3には、本処理条件で得た階層型表面改質処理の硬度分布を非処理材と共に示す。第1段階で浸炭した炭素は、第2段階の窒化処理過程にも拡散が継続され、窒化による硬さの上昇と炭素浸入による傾斜的な変化を達成できた。炭素の硬化層厚さをTable 1に示す拡散係数を用いて評価すると、約50 μ mとなり、ほぼ実験結果と一致する。

3 実 験

3・1 ピッティング損傷試験

表面改質処理材のピッティング損傷特性を調べるために、電磁式衝撃圧負荷試験装置（MIMTM：electro-Magnetic Impact Testing Machine（株振研製 G25-210））によるピッティング損傷試験を行った。装置は、Fig. 4に示すような水銀を充填したSUS316L製の円筒容器内に試料を固定し、電磁力駆動のストライカーを介して水銀中に衝撃圧を負荷できる。なお、本実験ではキャピテーションを生じさせるために、負の衝撃圧を負荷した。試料は、SUS316LおよびSUS316を基材としてプラズマ窒化処理（673K 190h）、および階層型処理（プラズマ浸炭723K 20h + プラズマ窒化673K 190h）を施した60 × 60 ×

Fig. 3 Cross-sectional hardness distribution for double stratified surface modification and as-received specimens.

Fig. 4 Mercury chamber for MIMTM pitting damage test.

2.5mm³の板材である。負荷圧力を決定する電磁コイルへの入力パワーは560W、衝撃圧の負荷周波数は25Hz一定とした。ここで、入力パワー560Wは、1 MW相当の陽子線入射時に形成される損傷を再現することが確認されている。¹¹⁾ 衝撃圧の負荷回数は、これまでの実験によりプラズマ窒化材において改質層の残存が確認されなかった10⁷回とした。なお、10⁷回以下のピitting損傷形態については、既報を参照されたい。⁸⁾

試験後、超音波洗浄により水銀を除去し、レーザー顕微鏡（株）Keyence 製 VK-9510）により試料表面および断面を観察した。

3・2 疲労試験

表面改質、さらにピitting損傷による疲労強度の変化を調べるために、SUS316Lおよび表面改質処理を施した試料に対して曲げ疲労試験を行った。試験は、高サイクル疲労試験機（株）振研製 G21-110S）によりスパン30mmの荷重制御、正弦波負荷として、大気中片振り3点曲げで行った。試験片形状は、非損傷材およびピitting損傷付加後の板材から切り出した4×60×2.5mm³の短冊型であり、最外皮応力の最小／最大で表される応力比は0.1とした。また、負荷周波数は、100Hzとした。なお、SUS316Lに対する試験により、1Hzおよび100Hzでは周波数依存性が無いことを確認している。試験中は、レーザー変位計により変位計測を行い、最大変位が4mmを超えた場合を破断と定義し、繰返し数10⁷回で破断しない場合を未破断とした。また、疲労破断後の破面を、SEM（株）Keyence VE-7800）を用いて観察し、表面改質およびピitting損傷付加による疲労破面の差異を比較した。

4 実験結果

4・1 表面改質によるピitting損傷形態の変化

レーザー顕微鏡により観察した非損傷材、および10⁷回損傷試験後の試料表面写真をFig. 5に示す。試料は、改質処理前に鏡面研磨を施しているが、プラズマ窒化および階層型処理後では、3μm程度の起伏が確認された。これは、窒化および浸炭処理により析出した化合物層であり、この化合物層が析出する際の体積膨張に起因するひずみにより表層部には圧縮残留応力が生じ、硬度の上昇が得られたと推測できる。試験後のSUS316Lおよびプラズマ窒化では、試験前の表面を確認できないほどの損傷が形成された。一方、階層型処理は試験前の表面と大きな差は見られなかった。損傷の程度を比較するために、Fig. 5に示した損傷後の3次元画像をFig. 6に示す。また、図中矢印の区間で計測した深さプロファイルをFig. 7に示す。SUS316Lは、観察領域に対してほぼ均一に損傷が形成されている。損傷深さは約25μmであり、塑性変形が支配する潜伏期を経て、質量減少が生じる定常期に移行していると考えられる。プラズマ窒化は、過去に行った10⁶回損傷試験では、ほとんど損傷が形成されず、潜伏期の増長効果が見られた⁸⁾が、10⁷回試験後では、表面あらさの起伏が激しく、局所的な壊食が確認された。損傷深さは約65μmであり、SUS316Lの約2.5倍であった。

Fig. 5 Micrograph of specimen surface for before and after 10⁷ impacts by MIMTM.

Fig. 6 3-D images of the surface for SUS316L and surface modified specimens after 10⁷ impacts by MIMTM.

一方、階層型処理の表面状態は平坦であり、最大深さは約15μmで他と比較して損傷深さが浅く、損傷が低減されていることを確認できる。

損傷試験後の試料中央部の断面写真を、非損傷材と併せてFig. 8に示す。ここで、損傷試験後はき裂を明瞭にするため電解エッチングを施してある。SUS316Lは、ピッ

Fig. 7 Depth profiles of SUS316L and surface modified specimens after 10^7 impacts by MIMTM.

Fig. 8 Micrographs of pitting damage for SUS316L and surface modified specimens before and after 10^7 impacts in cross section.

ト底周囲にき裂が観測された。これは、繰返し衝撃力が負荷されることによって生じた疲労き裂であると考えられる。また、このき裂は粒内および粒界のどちらにも観測された。プラズマ窒化は、試験前の画像から確認できる厚さ $15\mu\text{m}$ 程度の改質層をほとんど確認できない。ここで、画像より確認できる改質層厚さが、前述の全硬化層厚さと異なるのは、画像では確認できない拡散層が存在するためと考えられる。 10^6 回では、改質層の残存が確認されたが、衝撃回数の増加に伴い、改質層表面が損傷し、改質層表面に生じたき裂が基材へと伝ばし、結果として非処理材以上の損傷深さに至ったと考えられる。一方、階層型処理では、 10^7 回試験後でも改質層の残存が確認でき、階層処理による損傷抑制効果を確認できる。なお、写真中の改質層に見られる水平方向の線は、エッチングによって明瞭になった研磨痕であり、き裂とは異なる。

4・2 疲労強度

SUS316L、プラズマ窒化および階層型処理における非損傷材の疲労曲線を Fig. 9 に示す。ここで、縦軸は最外皮応力の最大値、横軸は破断までの繰返し数である。また、直線の傾斜部は、各試験応力における最低破断回数をを用いて対数近似し、疲労限度は、未破断応力と最小破断応力の平均値とした。プラズマ窒化は、ピッチング損傷が顕在化するまでの期間、即ち潜伏期長さの増長効果が認められたが、疲労強度では、塑性域を含む低サイクル領域で、わずかな強度低下が認められる。一方、高サイクル領域では非処理材と同等か、わずかに強化される傾向が見られる。階層型処理は、低サイクル領域ではプラズマ窒化と同様にわずかな疲労強度の低下が認められるが、高サイクル領域ではプラズマ窒化以上の疲労強度の向上が認められる。

10^7 回損傷試験後の疲労曲線を Fig. 10 に示す。SUS316L は、非損傷材と比較して疲労限度がわずかに低下した。これは、 10^7 回損傷付加後の SUS316L では局所的な塑性変形が支配的であることから、ピッチング損傷付加によりピット底に応力集中が発生したためと考えられる。プラズマ窒化は、ピッチング損傷による疲労強度の低下が SUS316L と比較して顕著であり、疲労限度は、同衝撃回数のピッチング損傷付加後の SUS316L 以下

Fig. 9 S-N curves for SUS316L and surface modified specimen without pitting damage.

Fig. 10 S-N curves for SUS316L and surface modified specimens after 10^7 impacts by MIMTM.

まで低下した。これは、損傷後の断面観察で確認された基材部まで到達する深いピット部に応力集中が生じたためと考えられる。一方、階層型処理は、ピッチング損傷付加により非損傷材と比較してわずかに疲労強度の低下が認められるが、損傷付加後も SUS316L の非損傷材以上の疲労限度を有する。これは、階層型処理によりピッチング損傷付加後においても改質層が残存しているためである。

5 考 察

5・1 疲労破面の SEM 観察

SEM による疲労破面の観察結果を Fig. 11 に示す。ここで、SUS316L および階層型処理は最外皮応力の最大値が 650MPa、プラズマ窒化材は 600MPa 試験時の破面である。また、図中の矢印は、疲労き裂の起点であり、写真右は、破線部分の拡大像である。SUS316L は、疲労き裂の起点が一箇所であるのに対して、プラズマ窒化および階層型処理では、複数起点による破壊が見られた。また、プラズマ窒化および階層型処理では、改質層部分の破面は平坦であり、ぜい性的な破面であることが確認できる。窒化層は高硬度であるが、容易にき裂が進展するためと推測できる。また、この表層部で生じたき裂を起点として応力集中が生じ、基材部へき裂が進展するため、高応力が負荷される低サイクル領域では、非処理材と比較して疲労強度が低下し、窒化層にき裂が生じない低応力負荷の領域では、疲労強度が向上したと推測できる。写真は、低サイクル疲労破面であり、プラズマ窒化と階層型処理との顕著な差は確認できないが、両者とも改質層と基材界面にき裂やはく離は見られず、また、

疲労き裂の起点は表面であることから、十分な界面強度を有していることが分かる。

10^7 回損傷付加後の疲労破面を Fig. 12 に示す。写真はいずれも最外皮応力の最大値が 600MPa の破面である。SUS316L では、複数の起点からき裂が伝ばしたことにより生じた破面上の段差を確認できる。起点を拡大すると、ピット底には、ピッチング損傷によって形成されたと考えられる長さ約 $15\mu\text{m}$ のき裂が見られ、このき裂を起点として疲労き裂が伝ばしたことが分かる。プラズマ窒化材は、SUS316L と同様に複数の起点からき裂が進展したことを確認できる。起点部を拡大すると、起点は基材部に貫通する局所化したピットの底であること、また、非損傷材に見られたぜい性的な改質層部分が存在しないことが確認できる。一方、階層型処理は、複数起点による破面上の段差は認められず、試料の端部近傍から広がる放射状模様が確認できる。また、起点部を拡大すると、比較的平坦である $15\mu\text{m}$ 程度の改質層の残存を確認できる。起点は、ピッチング損傷により形成されたと考えられるピット底の長さ $10\mu\text{m}$ 程度のき裂である。

5・2 階層型処理による応力分布の変化

これまでに得られた実験事実を踏まえ、改質層の力学特性分布が衝撃負荷時の応力分布に与える影響について、数値解析による検証を行った。

数値解析には、オイラー・ラグランジェの相互作用を扱うことのできる、衝突解析コード、AUTODYN 2D¹²⁾ を用いた。キャビテーション気泡崩壊時に発生するマイクロジェットが壁面に衝突することによるピッチング損傷形成を模擬するために、マイクロジェットに見立て

Fig. 11 SEM images of fracture surface without pitting damage.

Fig. 12 SEM images of fracture surface after 10^7 impacts by MIMTM.

た水銀球を固体壁面に衝突させるモデルを作成した。水銀の構成式は Rankine-Hugoniot¹³⁾ 固体壁は、Johnson-Cook¹⁴⁾ の構成式を用いた。モデル体系および境界条件は、既報⁷⁾ と同様である。Fig. 13 に解析モデルを示す。ここで、モデルは、表面改質層を想定して、基材部の降伏応力 σ_y (200MPa) の 10 倍とした 2 層構造モデルおよび、階層型表面改質処理を想定して、表層から基材にかけて階層状 ($10\sigma_y$, $8\sigma_y$, $6\sigma_y$, $4\sigma_y$, $2\sigma_y$) の力学特性を持たせた 6 層構造モデルを作成した。液滴球形 $50\mu\text{m}$ として、SUS316L において MIMTM560W 試験時に形成されるピットの深さ／半径の比を再現する 300m/s ⁷⁾ で水銀球を衝突させた場合の改質層と基材の界面で生じるせん断応力の時刻歴応答を Fig. 14 に示す。図は、改質層厚さ $10\mu\text{m}$ のモデルにおける界面のせん断応力である。衝突後約 0.1ms で最大値に達し、その後減衰する。階層型表面改質処理を想定した 6 層構造モデルでは、2 層構造モデルと比較して、せん断応力が $1/3$ 以下に低減されていることが分かる。また、改質層厚さを変化させた場合の時刻歴応答より求めた、改質層厚さと最大せん断応力の関係を Fig. 15 に示す。2 層構造モデルでは、改質層厚さの増加に伴い、せん断応力が低減することが分かる。また、6 層構造では、改質層厚さ約 $50\mu\text{m}$ で 2 層構造の約 $150\mu\text{m}$ 厚さと同等のせん断応力まで低減できることが分かる。

従って、階層型処理が、窒化処理と比較して適度な損傷抑制効果が得られたのは、なだらかな表面の硬度分布が改質層と基材の界面に発生するせん断応力を抑制し、

Fig. 13 Schematic illustration of FEM models for droplet impact analysis.

Fig. 14 Time response of shear stress in interlayer of between the substrate and the modified layer.

Fig. 15 Relationship between the maximum shear stress and thickness of the modified layer.

き裂やはく離が生じにくくなったためと考えられる。また、階層型処理は、単層の改質処理と比較すると、せん断応力低減および界面強度の観点から効率良くピットング損傷形成を抑制できることが推測できる。

6 結 論

核破砕中性子源の水銀ターゲット容器内壁に適用が検討されている表面改質処理に関して、水銀キャビテーションによるピットング損傷抑制、および繰返し応力負荷に伴う疲労強度向上の観点から、最適な処理条件を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

ステンレス鋼に対して、低温でプラズマ浸炭処理を施した後にプラズマ窒化処理を施すことで、炭素の拡散層を拡大し、改質表層から基材部にかけてなだらかな硬度の傾斜を有する階層型表面改質処理を考案し、さらに、処理温度および処理時間の検討を行い、最適な処理条件を導出した。

考案した階層型処理を、ターゲット容器構造材である SUS316L に適用し、 10^7 回のピットング損傷試験を行い、階層型処理によるピットング損傷抑制効果を確認した。さらに、疲労試験から、階層型処理により疲労限度が向上すること、 10^7 回のピットング損傷負荷後も SUS316L の非損傷材以上の疲労限度を有することを確認した。

参 考 文 献

- 1) Y. Ikeda, "1-MW pulsed neutron source (JSNS) of J-PARC", Neutron News, Vol.16, No.1, pp.20-24 (2005).
- 2) L. K. Mansur and J. R. Haines, "Status of Spallation Neutron Source with focus on target materials", Journal of Nuclear Materials, Vol.356, pp.1-15 (2006).
- 3) G. S. Bauer and H. Ullmaier, "Materials related R & D work for the ESS target station", Journal of Nuclear Materials, Vol.318, pp.26-37 (2003).
- 4) M. Futakawa, H. Kogawa, R. Hino, H. Date and H. Takeishi, "Erosion damage on solid boundaries in contact with liquid metals by impulsive pressure injection", International Journal of Impact Engineering, Vol.28, pp.123-135 (2003).
- 5) T. Naoe, M. Futakawa, T. Oi, T. Wakui and Y. Motohashi,

- "Fatigue strength degradation by pitting damage", Journal of The Society of Material Science Japan, Vol.54, No.11, pp.1184-1190 (2005).
- 6) M. Futakawa, T. Naoe, T. Kogawa, C. C. Tsai and Y. Ikeda, "Pitting damage formation up to 10 million cycles –Off line test by MIMTM–", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.40, pp.895-904 (2003).
 - 7) T. Naoe, M. Futakawa, T. Oi, S. Ishikura and Y. Ikeda, "Pitting damage evaluation by liquid/solid interface impact analysis", Journal of The Society of Material Science Japan, Vol.54, No.11, pp.1184-1190 (2005).
 - 8) T. Naoe, T. Oi, H. Kogawa, T. Wakui and M. Futakawa, "Pitting damage morphology of surface modified material –Damage suppression by surface hardening treatment–", Journal of The Society of Material Science Japan, Vol.57, No.2, pp.159-166 (2008).
 - 9) F. H. Harris, "Case Depth-An Attempt at a Practical Definition", Metal Progress, Vol.44, No.2, pp.265-272 (1943).
 - 10) J. D. Fast and M. B. Verrijp, "Diffusion of nitrogen in iron", Journal of The Iron and Steel Institute, Vol.183, pp.24-27 (1954).
 - 11) M. Futakawa, H. Kogawa, C. C. Tsai, S. Ishikura and Y. Ikeda, "Off-line tests on pitting damage in mercury target", JAERI-Research 2003-005, pp.27-53 (2003) Japan Atomic Energy Research Institute.
 - 12) Century Dynamics, inc., "AUTOODYN Theory Manual", Ver.4.1, (2000) Century Dynamics, inc..
 - 13) Group GMX-6, "Selected Hugoniot, LA-4167-MS", Los Alamos Scientific Lab. (1969).
 - 14) G. R. Johnson and W. H. Cook, "A constitutive model and data for metals subjected to large strains", High Strain Rates and High Temperatures, Presented at the Seventh International Symposium on Ballistics, The Hague, The Netherlands, April (1983).