人工海水中における耐海水2相ステンレス鋼の 腐食疲労き裂進展挙動†

駒井 謙治郎* 入船 佳津一**

Corrosion Fatigue Crack Growth Behavior of Dual-Phase Stainless Steel in Synthetic Sea Water

by

Kenjiro KOMAI* and Katsuichi IRIFUNE**

The corrosion fatigue crack growth rate of dual-phase stainless steel SUS329J1 has been measured in synthetic sea water at various stress ratios and stress cycle frequencies under free corrosion and a cathodic potential. In air the roughness-induced wedge effect enlarges the region II in the load-strain hysteresis loop. In synthetic sea water, the corrosion products-induced wedge effect under free corrosion and the Ca and Mg deposits-induced wedge effect under a cathodic potential are conspicuous, thereby enlarging the region II and raising K_{op} . Under free corrosion the stress assisted dissolution accelerates the crack growth rate at a low ΔK_{eff} . In addition, at a high ΔK_{eff} at $R=0.1$ and $f=0.17$ Hz the crack growth rate is much more accelerated due to hydrogen embrittlement. Under a cathodic potential, ΔK_{th} is remarkably high. But the crack growth rate is much accelerated due to hydrogen embrittlement in terms of ΔK_{eff} .

キー・ワード：腐食疲労，き裂進展，くさび効果，水素ぜい化，耐海水2相ステンレス鋼

1 緒 言

フェライト (α)-オーステナイト (γ) 2相ステンレス鋼は、比較的高強度でありながら耐孔食性が良好なことから、海洋環境中で稼動する機械、構造物用材料として期待されている。しかし、海洋環境中における腐食疲労に関しては、フェライト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼との比較を行った研究がいくつかあるが、その挙動はまだ十分に解明されていない。

本研究は、耐海水2相ステンレス鋼 SUS329J1 鋳造材の疲労き裂進展試験を人工海水中で行い、腐食疲労き裂進展とき裂開口に及ぼす応力比、繰返し速度およびカソード防食の影響を検討したものである。また、先に報告したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 の塩水中腐食疲労き裂進展挙動との比較も行った。

2 実験方法

供試材は、耐海水2相ステンレス鋼 SUS329J1 鋳造材で、鉄鋼基礎共同研究会「鉄鋼の環境強度部会」共通試験材料として提供を受けたものである。化学成分を Table I に、機械的性質を Table II に示す。オーステナイト (γ) 相体積率は約30%である。試験片形状は Fig.1 に示すように CT 型である。き裂長さは最小目盛 0.01 mm のダイヤルゲージ付移動式顕

Table I. Chemical composition of SUS329J1 (wt %).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
0.028	0.48	1.00	6.08	25.27	3.01

Table II. Mechanical properties of SUS329J1.

0.2% yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
508	666	23	48

Fig. 1. Shape and dimensions of test specimens (mm).

微鏡により測定した。また、除荷弾性コンプライアンス法により、き裂開口比率 $U(\Delta K_{eff}/\Delta K = (K_{max} -$

† 原稿受理 昭和61年12月23日 Received Dec. 23, 1986

* 正会員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Department of Mechanical Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 学生会員 京都大学大学院 京都市左京区吉田本町, Graduate Student, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

$K_{op}/4K$ を測定した。Fig. 1 に示す位置にひずみゲージをはり、ひずみゲージ出力とロードセル出力の関係より U を求めた。これらの測定にはミニコンピュータ (MELCOM 70/10) を用いた。試験環境は、実験室空中と溶媒として比抵抗 $R > 1M\Omega \cdot cm$ のイオン交換水を用いた人工海水である。人工海水は ASTM D 1141 に定義されているものでその化学成分を Table III に示す。腐食液は、25℃一定に保った恒温そうと腐食そうの間を循環させた。カソード防食は、ポテンショスタットによる電位規制であり、 $E = -1.0V$ (飽和甘汞電極基準, vs. SCE) とした。

Table III. Chemical composition of synthetic sea water in 10l (g).

NaCl	245.34	NaHCO ₃	2.01
MgCl ₂ · 6H ₂ O	111.11	KBr	1.01
Na ₂ SO ₄ (anhydrous)	40.94	SrCl ₂ · 6H ₂ O	0.42
CaCl ₂ (anhydrous)	11.58	H ₃ BO ₃	0.27
KCl	6.95	NaF	0.03

用いた試験機は容量 49 kN の島津横型電気油圧式サーボ疲労試験機である。応力波形は正弦波を用い、応力比 $R = K_{min}/K_{max}$ を 0.1 と 0.8, 繰返し速度を $f = 0.17 \text{ Hz}$ (10 cpm) に選んだ。自然腐食下, $R = 0.1$ の実験は, $4K = 11.3 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ から $4K$ を増加させた実験 (以下, 増加法とする.) と, $4K = 10.5 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ より $4K$ を減少させて下限界値を求め再び $4K$ を増加させた実験 (以下, 増減法とする.) の2種類を行った。自然腐食下, $R = 0.1$ では $f = 10 \text{ Hz}$ についての実験も増減法によって行った。破面観察には電界放射型高分解能走査電子顕微鏡 (日立 HFS-2) を用い、一部破面については電算機画像処理を用いた観察を行った。

3 実験結果と考察

3.1 da/dN と $4K$ の関係

実験室空中, 人工海水 (SSW) 中におけるき裂進展速度 da/dN と応力拡大係数幅 $4K$ の関係を Fig. 2 に示す。図に合せて前述の「鉄鋼の環境強度部会」共同研究データより、武蔵工業大学による空中, $R = 0.8, f = 20 \text{ Hz}$ のき裂進展曲線を参照線として示してある。

$R = 0.1$ の場合, 自然腐食下 ($E = E_c$), $f = 0.17 \text{ Hz}$ では, 増加法によるものは低 $4K$ 域で空中よりの減速は見られなかったが, 増減法によるものは $4K \leq 17 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ で空中より減速した。しかし, 自然腐食下のき裂速度は $17 \text{ MPa} \cdot m^{1/2} \leq 4K \leq 34 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ の高 $4K$ 域では空中より約2倍, $4K \geq 34 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ の高 $4K$ 域で約10倍加速した。一方, $f = 10 \text{ Hz}$ の場合, $4K \leq 17 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ における空中よりの減速は $f = 0.17$

Fig. 2. Relation between da/dN and $4K$.

Hz の場合より大きい。また, $4K \geq 17 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ では $f = 0.17 \text{ Hz}$ の場合と同様空中より約2倍加速するが, 高 $4K$ 域での著しい加速は見られず $4K = 33 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ で空中の da/dN と一致した。カソード防食下では, $4K \leq 17 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ でき裂の進展は見られないが, その下限界値を越えると急激に加速し, 自然腐食下より大きく加速した。

$R = 0.8$ の場合, 自然腐食下では空中より約2倍加速した。カソード防食下では $R = 0.1$ の場合と同様, $4K \leq 9 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ ではき裂の進展は見られないが, その下限界値を越えると急激に加速し, 自然腐食下, $R = 0.8$ の da/dN を大きく上回った。

3.2 ヒステリシスループの形状と K_{op} の変化

Fig. 3 に $R = 0.1$ の場合のほぼ等しい K_{max} 下におけるヒステリシスループの実測例を示す。ヒステリシスループはすでに報告したように、領域Ⅰ (き裂完全閉口領域), 領域Ⅱ (遷移領域), 領域Ⅲ (き裂完全開口領域) に分類でき、図中括弧内に各領域の占める百分率を合せて示してある。空中 (Fig. 3 (a)) においても領域Ⅱが14%と大きく領域Ⅰが存在しなかった。Fig. 4 に空中の巨視的表面-破面写真を示すように、き裂は大きくうねっており破面の凹凸も顕著である。塑性誘起くさび効果に加えて破面あらさ誘起くさび効果が生じたため、領域Ⅱが大きくなったものと考えられる。人工海水中, $f = 0.17 \text{ Hz}$, 自然腐食下では, 増加法 (Fig. 3 (b)) においては領域Ⅱは18%と空中と大差はないが, 増減法 (Fig. 3 (c)) においては領域Ⅱが49%と大きく増加した。この場合, 人工海水中の破面も空中と同様巨視的な凹凸が顕著であった。増加法による領域Ⅱにおいては腐食生成物が少ないため腐食生

Fig. 3. Load-strain hysteresis loops.

Fig. 4. Cross section of fracture surface in air ($R=0.1$, $f=10$ Hz). Arrow indicates crack growth direction.

成物の影響は少なく、空中の場合と同様なヒステリシスループになるのに対して、増減法においては ΔK 減少中に多量の腐食生成物が破面上に付着し、腐食生成物による寄与が加わり領域Ⅱが大きくなったものである。

一方、カソード防食下 (Fig. 3 (d)) では多量の Ca, Mg 白色生成物が破面上に析出したため、繰返し速度が $f=0.17$ Hz と遅いにもかかわらずき裂効果が顕著になり領域Ⅱが79%と極めて大きくなった。

Fig. 5 に、き裂完全開口応力拡大係数 K_{op} と最大応力拡大係数 K_{max} の関係を示す。 $R=0.1$ の場合、自然腐食下、 $f=0.17$ Hz では、増加法による場合の

Fig. 5. Relation between K_{op} and K_{max} .

K_{op} は空中とあまり変わらないが、増減法による場合の K_{op} は著しく上昇した。 $f=10$ Hz における場合も K_{op} の著しい上昇が見られた。カソード防食下では $K_{op} \leq 19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では $K_{op} \div K_{max}$ となりき裂はほとんど完全開口しない状態となった。しかし、 $K_{max} \geq 19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ではき裂は進展しそれに伴って K_{op} が低下した。 $R=0.8$ の場合、空中および自然腐食下ではき裂は完全に開口している。カソード防食下では $R=0.1$ の場合と同様 K_{op} は $K_{op} > K_{min}$ と上昇するが、き裂の進展とともに低下し $K_{op} \div K_{min}$ となった。

3・3 da/dN と ΔK_{eff} の関係

Fig. 6 にき裂進展速度 da/dN と有効応力拡大係数幅 $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op}$ の関係を示す。図に合せて前述の「鉄鋼の環境強度部会」共同研究データより、武蔵工業大学による空中、 $R=0.8$, $f=20$ Hz のき裂進展

Fig. 6. Relation between da/dN and ΔK_{eff} .

曲線を参照線として示してある。

自然腐食下, $R=0.1$, $f=0.17$ Hz では増加法と増減法によるき裂進展速度は完全に一致し, ΔK_{eff} によるき裂速度の整理が極めて有用である。この場合, 自然腐食下では空中より常に加速しているが, 特に $\Delta K_{\text{eff}} \geq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の加速が大きい。後の破面観察で述べるが, $\Delta K_{\text{eff}} \leq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では腐食溶解, $\Delta K_{\text{eff}} \geq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では水素ぜい化により加速したものである。 $f=10$ Hz においても腐食溶解によりやや加速しているが, 高 ΔK_{eff} での急激な加速は見られない。下限界挙動について見ると, $f=0.17$ Hz においては $\Delta K_{\text{eff}} \leq 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ において腐食溶解が顕著となり空中よりの加速が著しい。一方, $f=10$ Hz においては下限界値が存在し, 空中よりの加速も小さい。

カソード防食下では ΔK_{eff} で整理することにより, 白色生成物によるくさび効果が除去され, 自然腐食下よりさらに著しく加速した。腐食溶解の抑制による減速より, 水素ぜい化による加速が上回った結果である。 -1.0 V (vs. SCE) のカソード防食下では, 白色生成物によるくさび効果のため, ΔK で整理した見かけ上の下限界値は上昇するが, 水素ぜい化による著しい加速が生じることに注意を要する。 $R=0.8$ の場合もカソード防食下では自然腐食下の da/dN を大きく上回った。

自然腐食下では, $R=0.8$ の実験範囲で考える限り $R=0.1$ よりの加速が認められる。高平均応力のため腐食溶解が促進されたものと考えられる。一方, カソード防食下では応力比効果は認められない。カソード防食下のき裂進展の加速は, 平均応力によらず, 応力振幅に依存し繰返し SCC を生じている。ただし, カ

ソード防食下, 特に $R=0.1$ の場合, ΔK_{eff} による整理では, 白色生成物によるくさび効果を過剰評価することになるため, 下限界値の比較は難しい。

3・4 破面観察

空中の破面は Fig. 7 に示すように全面延性破面であった。自然腐食下, $R=0.1$, $f=0.17$ Hz の場合, 低 ΔK 域では Fig. 8 に示すように一面に腐食生成物が生じており, 腐食溶解を生じたことがわかる。耐海水2相ステンレス鋼といえども繰返し応力下では低 ΔK 域で腐食溶解が生じ, 腐食生成物のくさび効果をもたらしことは重要である。 $da/dN - \Delta K_{\text{eff}}$ 線図 (Fig.

Fig. 8. Fracture surface under free corrosion in synthetic sea water ($R=0.1$, $f=0.17$ Hz, $\Delta K=10.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Arrow indicates crack growth direction.

Fig. 7. Fracture surface in air ($R=0.1$, $f=10$ Hz, $\Delta K=25.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Arrow indicates crack growth direction.

Fig. 9. Fracture surface under free corrosion in synthetic sea water ($R=0.1$, $f=0.17$ Hz, $\Delta K=31.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Arrow indicates crack growth direction.

6) の高 ΔK_{eff} 域で、き裂速度が空中より著しく加速した $\Delta K=31.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ において、Fig. 9 に示すように急に擬へき開面が現れた。Fig. 10 は全面擬へき開面の出現した箇所の低倍率 (a)、高倍率 (b) 写真であり、Fig. 10 (a) の電算機画像処理による等高線図を Fig. 11 に示す。へき開段の高さは約 $5\sim 10\mu\text{m}$ である。Fig. 10 (b) の高倍率写真においてはへき開面上に放射状にぜい性ストライエーションが見られ、その間隔 $2\times 10^{-6}\text{m}$ はき裂進展速度 ($1.28\times 10^{-6}\text{m/c}$) より若干大きい、ほぼ一致すると見なせる。また、へき開面上にはオーステナイト相に対応すると思われる島状の延性破壊面が存在した。これより、自然腐食下、

(a) Low magnification

(b) High magnification

Fig. 10. Fracture surface under free corrosion in synthetic sea water ($R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$, $\Delta K=33.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Arrow indicates crack growth direction.

Fig. 11. Contour map of Fig. 10 (a).

$f=0.17 \text{ Hz}$ における高 ΔK_{eff} 域での急激なき裂速度の加速はフェライト相の水素ぜい化によるものと考えられる。 $f=10 \text{ Hz}$ の場合も低 ΔK_{eff} 域では $f=0.17 \text{ Hz}$ の場合と同様腐食生成物が見られたが、高 ΔK_{eff} 域ではへき開面は見られず空中と同じ2次割れを含む延性破面であった。 $R=0.8$ の場合も破面を切り出した直後は腐食生成物が一面に付着していたが、超音波洗浄により脱落し、破面は延性粒内割れを呈した。

カソード防食下では、 $R=0.1$, 0.8 ともに予き裂部には顕著に白色生成物が付着しており、また、き裂進展面は擬へき開面であった (Fig. 12)。

Fig. 12. Fracture surface under a cathodic potential in synthetic sea water ($R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$, $\Delta K=22.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Arrow indicates crack growth direction.

3・5 オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 との比較

先に報告したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の 1%NaCl 水溶液中, $R=0.1$, $f=0.1$ Hz における腐食疲労き裂進展挙動との比較を行うと, 以下に述べるようである。

SUS304 では K_{op} は環境によらず K_{max} にのみ依存した。一方, SUS329J1 では 3・2 節で述べたように K_{op} は環境によって異なった挙動を示したので, 力学的条件をそろえるため ΔK_{eff} で整理した Fig. 13

Fig. 13. Relation between da/dN and ΔK_{eff} (SUS329J1 and SUS304).

でき裂進展速度 da/dN を比較した。空中では両者の da/dN にはほとんど差がない。腐食環境中(自然腐食下)では SUS329J1 は $\Delta K_{eff} \leq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で腐食溶解により加速するが SUS304 のき裂先端への水分子吸着による加速より小さい。しかし, SUS329J1 は $\Delta K_{eff} \geq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ でフェライト相の水素ぜい化により大きく加速し, SUS304 の水分子吸着, それに続く加工誘起マルテンサイトの水素ぜい化による加速を上回った。また, SUS304 は $\Delta K_{eff} \geq 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ しか実験データがないがそれ以下の ΔK_{eff} では SUS329J1 より減速することが予想される。

カソード防食 (SUS329J1: $E=-1.0\text{V}$ (vs. SCE), SUS304: $i_{cath}=3 \text{ mA/cm}^2$) 下では, SUS304 においても自然腐食下より小さな ΔK_{eff} ($\Delta K_{eff}=11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) で, 水素ぜい化による2段目の加速が生じているが, SUS329J1 における水素ぜい化による加速のほうが, SUS304 のそれを大きく上回っている。

4 結 言

人工海水中, 自然腐食下およびカソード防食下にお

いて耐海水2相ステンレス鋼の腐食疲労き裂進展速度を応力比, 繰返し速度を変えて測定し, き裂進展挙動について検討した。

(1) 空中では塑性誘起くさび効果に加えて破面あらき誘起くさび効果が生じ, ヒステリシスループの領域Ⅱが大きく現れた。自然腐食下では腐食生成物, カソード防食下では Ca, Mg 白色生成物によるくさび効果が加わり, 領域Ⅱがさらに大きくなり K_{op} も空中より上昇した。

(2) 自然腐食下におけるき裂進展速度は, 腐食溶解により加速される。さらに, $R=0.1$, $f=0.17$ Hz の低速では, 高 ΔK 域でフェライト相の水素ぜい化によりき裂速度は著しく加速され, 破面は擬へき開状を呈した。

(3) カソード防食下では, 白色生成物によるくさび効果のため ΔK で整理すると下限界値は著しく上昇するが, 下限界値を越えると水素ぜい化により著しく加速し自然腐食下の da/dN を大きく上回った。

(4) 1%NaCl 水溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の疲労き裂進展挙動と比較すると, SUS329J1 の中 ΔK_{eff} 域のき裂速度は腐食溶解により加速されるが, SUS304 のき裂速度を下回る。一方, 自然腐食下, 高 ΔK_{eff} 域およびカソード防食下のき裂速度は, 水素ぜい化により加速されて SUS304 を大きく上回った。

(昭和61年11月11日 第18回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) C. Amzallag, P. Rabbe and A. Desestret, ASTM STP 642, 1071 (1978).
- 2) K. Fukaura, K. Adachi, H. Izumi and H. Kawabe, Proceedings of the 26th Japan Congress on Materials Research, p. 118 (1983).
- 3) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 村山 茂, 日本機械学会論文集, A-48, 1489 (1982).
- 4) 鉄鋼基礎共同研究会「鉄鋼の環境強度部会」, 鉄鋼材料の海水中腐食疲労・応力腐食割れデータ集 (Vol.1 数値データ), p. 437 (1986).
- 5) 駒井謙治郎, 敷田卓祐, 遠藤吉郎, 日本機械学会論文集, A-50, 1453 (1984).
- 6) 駒井謙治郎, 長野 整, 日本機械学会論文集, A-52, 867 (1986).
- 7) 駒井謙治郎, 野口昌利, 日本機械学会論文集, A-52, 1770 (1986).
- 8) 駒井謙治郎, 野口昌利, 鉄と鋼, 72, 15, 149 (1986).
- 9) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田良信, 日本機械学会論文集, A-47, 257 (1981).