人工海水中における耐海水二相ステンレス鋼溶接材の 腐食疲労き裂進展特性[†]

駒井 謙治郎* 箕島 弘二*
金 貴植** 入船佳津一***

Corrosion Fatigue Crack Growth Characteristics of Duplex Stainless Steel Weldment in Synthetic Seawater

by

Kenjiro KOMAI*, Kohji MINOSHIMA*, Guisik KIM**
and Katsuichi IRIFUNE***

The corrosion fatigue (CF) crack growth behavior of a duplex (α and γ phases) stainless steel, SUS329J1, weldment has been investigated in ASTM synthetic seawater (SSW) at the free corrosion potential and the cathodically charged potential of -957 mV vs. Ag/AgCl. The tests were conducted with a sinusoidal load at stress ratios of 0.1 and 0.8 with stress cycle frequencies of 0.17 Hz and 10 Hz. The CF crack growth rate of the weld metal in terms of stress intensity factor range, ΔK , was considerably lower than that of the base metal, since a crack opening load was increased by the compressive residual stress by welding. In air tests, the crack growth rate of the weld metal in terms of the effective stress intensity factor range, ΔK_{eff} , or a modified one, ΔK_{cont} , was larger than that of the base metal, because the acceleration of the growth rate by nonmetallic inclusions in the former is more prevailing than in the latter. At low ΔK_{cont} at the free corrosion potential, the crack growth rate of the weld metal, which was accelerated by the inclusion and hydrogen embrittlement (HE), was higher than that of the base metal, which was accelerated by dissolution. On the other hand, at high ΔK_{cont} at $f=0.17$ Hz of $R=0.1$ at the free corrosion and the cathodically charged potentials, the growth rate of the weld metal was lower than that of the base metal, since the base metal with lower area ratio of γ phase was more sensitive to HE than that of the weld metal.

Key words : Corrosion fatigue, Crack growth, Duplex stainless steel, Nonmetallic inclusion, Hydrogen embrittlement, Fractography

1 序 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応力腐食割れや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。筆者らの二人はさきに、人工海水中における耐海水2相ステンレス鋼溶接材 (SUS329J1) 母材の腐食疲労き裂進展試験を行い、腐食疲労き裂進展とき裂開閉口挙動に及ぼす応力比、繰返し速度およびカソード防食効果を調べ、耐海水ステンレス鋼と称されるにもかかわらず、自然腐食下の低応力域で腐食溶解が生じること、また低繰返し速度下の高応力域ではカソード防食下と同様に水素ぜい化割れ感受性を有しており、その水素ぜい化割れは

α 相で生じることなどを明らかにした¹⁾。

一方、溶接材においては、溶接による残留応力および組織の変化を生じて、腐食疲労挙動、耐食性、あるいは水素ぜい化感受性などが母材と異なるものと考えられる。本研究は二相ステンレス鋼溶接材 (SUS329J1) 溶接材の腐食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閉口挙動に及ぼす応力比、繰返し速度、およびカソード防食の影響を母材と比較・検討したものである。

2 実験方法

供試材は、耐海水二相ステンレス鋼溶接材 (SUS329J1) の溶接材であり、母材の化学成分と機械的性質を Table I と Table II に示す。溶接は突合わせ

[†] 原稿受理 平成元年6月8日 Received June 8, 1989

* 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 済州大学校工科大学機関工学科 韓国済州市我羅洞, College of Natural Sciences and Engineering, Jeju University, Jeju, KOREA

*** 東陶機器(株) 北九州市小倉北区中島, Toto Corp., Nakashima, Kokura-kita-ku, Kita-kyushu

Table I. Chemical composition (wt. %).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
SUS329J1	0.028	0.48	1.00	6.08	25.27	3.01

Table II. Mechanical properties.

$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_b (MPa)	δ (%)	Reduction of area
508	666	23	48%

Table III.

Material	Welding process	Welding wire	Welding current	Arc voltage	Heat input	Interpass temp.	Groove shape
SUS329J1	Butt Welding	NC329M $\phi 4$ (1350)	125A	23V	22.7 kJ/cm	150°C

Fig. 1. Microstructures of test materials.

Fig. 2. Shape and dimensions of test specimens. All dimensions are in mm.

Fig. 3. Notch position in test specimen of weld metal.

溶接であり、溶接条件を Table III に示す。組織は Fig. 1 に示すように、母材、溶着金属部ともにマトリックスは α 相で、析出部が γ 相である。母材では γ 相の面積率は約 30% である。溶着金属部はデンドライト組織を呈しており、 γ 相の面積率は 50% 以上である。硬さ (H_v) は母材が 292、溶着金属部が 319 であった。試験片形状は Fig. 2 に示す CT 型である。ノッチ位置を Fig. 3 に示すように、き裂が溶着金属部

を溶接線と平行に進展するように作製した。
試験環境は、実験室空中と溶媒として比抵抗 $R > 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のイオン交換水を用いた人工海水 (ASTM D1141-52) であり、0.1N NaOH 水溶液により pH 8.2 に調整した。腐食液は、 $298 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ に保った恒温槽と腐食槽の間を循環させた。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、 $E = -957 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ とした。用いた試験機は容量 49 kN の横型電気油圧式サーボ疲労試験機である。応力波形は正弦波であり、応力比を $R = 0.1$ と 0.8、繰返し速度を $f = 0.17 \text{ Hz}$ と 10 Hz に選んだ。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微鏡により測定した。また、試験片背面のひずみゲージ (Fig. 2) を用いた除荷弾性コンプライアンス法により、き裂開口比 $U (= \Delta K_{\text{eff}} / \Delta K = (K_{\text{max}} - K_{\text{op}}) / \Delta K)$ をミニコンピュータ (MELCOM 70/10) を用いて測定した。ここで、 ΔK は応力拡大係数幅、 ΔK_{eff} は有効応力拡大係数幅、 K_{max} は最大応力拡大係数、 K_{op} はき裂完全開口応力拡大係数である。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) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 da/dN と ΔK の関係

溶着金属部 (Weld) のき裂進展速度 da/dN と応力拡大係数幅 ΔK の関係を Fig. 4 に示す。Fig. 4 には、比較のため母材 (Base) の結果も示してある。空中疲労の場合、溶着金属部 (○) の da/dN は溶接圧縮残留応力のため母材より大きく減速した。自然腐食下の $R=0.1$ の $f=0.17$ Hz (△) と 10 Hz (●) では母材と同様に速度効果が現れ、高 ΔK 域で $f=0.17$ Hz のほうが $f=10$ Hz より加速した。しかし、母材の結果と比べると、溶接圧縮残留応力のため双方とも母材より著しく減速した。 $R=0.8$ (□) では溶着金属部が母材より加速した。また、カソード防食下の溶着金属部の結果 (▲) は自然腐食下 (△) とほぼ等しく、空中より加速したが、圧縮残留応力のため母材のカソード防食下の結果より大きく減速した。

3.2 荷重-ひずみ曲線の形状とき裂完全開口応力拡大係数 K_{op} の変化

ほぼ等しい K_{max} 下の空中と自然腐食下の荷重-ひずみ曲線の実測例 ($R=0.1$) を Fig. 5 に示す。図中、縦軸は荷重 P 、横軸は $\varepsilon - \lambda P$ であり、 ε はひずみ

Fig. 4. Relation between da/dN and ΔK .

(a) In air, weld metal, $R=0.1$, $f=10$ Hz, $K_{max}=32.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
(b) In synthetic seawater, weld metal, $R=0.1$, $f=0.17$ Hz, $E=E_c$, $K_{max}=33.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Fig. 5. Load-strain curves.

Fig. 6. Fracture surface of weld metal which was taken by 45 degree tilting after being cut along the centerline of a test specimen; in air, $R=0.1$, $f=10$ Hz. Arrow indicates crack growth direction.

ゲージよりのひずみ信号、 λ はき裂完全開口時の弾性コンプライアンスである。これらの荷重-ひずみ曲線は、I, II, IIIの三領域に分割できる。領域IIIはき裂が完全に開口している領域であり、この領域に相当する応力拡大係数幅が従来の定義による ΔK_{eff} である。腐食生成物あるいはカソード防食下の Ca, Mg 析出物によるくさび効果が顕著に現れるときは、き裂が完全に閉口している領域 I と領域 III の遷移領域である領域 II が大きく現れる。^{1), 3), 4)} 空中疲労の場合、母材では下限値近傍で領域 I がほとんどなかったのに比べて、溶着金属部では Fig. 5 (a) に示すように圧縮残留応力のため領域 I が大きく現れた。また、空中疲労にもかかわらず領域 II が比較的大きい。Fig. 5 (b) の自然腐食下の荷重-ひずみ曲線は空中 (Fig. 5 (a)) のものと同様に領域 II が認められる。破面に腐食生成物が見られるが少量であり、溶接圧縮残留応力と破面あらさがき裂閉口に大きく寄与しているものと考えられる。実際、Fig. 6 に板厚中央部で切断した試験片を 45° 傾けて撮影したマクロ破面を示すように破面の凹凸が顕著であ

Fig. 7. Relation between K_{op} and K_{max} .

る。また、カソード防食下の荷重-ひずみ曲線も自然腐食下と同様に領域Ⅱが大きく現れた。

Fig. 7 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。溶着金属部の空中と自然腐食下いずれの K_{op} も母材 ($K_{op}=3\sim 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)¹⁾より著しく大きい。また、カソード防食下の K_{op} は母材の場合、空中と自然腐食下より著しく大きかったが ($K_{op}=10\sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)、溶着金属部ではその上昇の程度は小さい。すなわち、溶着金属部においてはき裂閉開口に及ぼす溶接圧縮残留応力の影響がとくに大きい。

3・3 da/dN と ΔK_{eff} の関係

Fig. 8 にき裂進展速度 da/dN と有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} の関係を示す。空中疲労の場合、溶着金属部 (○) は母材より約 2 倍加速している。溶接材のき裂進展速度を ΔK_{eff} で整理すると溶接残留応力の影響が除去され、母材の結果とほぼ一致すると報告されているが^{5), 6)}、本研究では一致しない。SUS304 鋼の場合、 da/dN を ΔK_{eff} で整理しても溶着金属部が母材より加速し、溶接残留応力のみならず金属組織の影響を受けることが報告されている⁷⁾。本溶着金属部における加速は溶着金属部が母材より介在物が多かったためと考えられる。介在物の影響については後述する。

自然腐食下の場合、 $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ (△) の da/dN は $f=10 \text{ Hz}$ (●) と空中 (○) および母材の $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ (—) より大きく加速している。母材の場合、低 ΔK_{eff} 域で空中より加速した原因は腐食溶解であったが¹⁾、溶着金属部の低 ΔK_{eff} 域においては腐食溶解よりも介在物と水素ぜい化が加速の原因と考えられる。一方、 $\Delta K_{eff} > 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の高 ΔK_{eff} 域では、母材のほうが溶着金属部より加

速した。 $R=0.8$ (□) の $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} < \Delta K_{eff} < 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 下においては、 da/dN が約 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m/cycle}$ とほぼ一定値を保つプラトー領域がある。一方、カソード防食下 (▲) の da/dN は、自然腐食下の $R=0.1$ の結果より加速したが、母材のカソード防食のものより減速した。

3・4 da/dN と ΔK_{cont} の関係

筆者らはさきに、Fig. 5 に示した荷重-ひずみ曲線において領域Ⅱの荷重分担を考慮した修正有効応力拡大係数幅 ΔK_{cont} を求める方法を提案した^{2), 3)}。高張力鋼溶接材の場合は、腐食疲労き裂進展速度 da/dN を修正有効応力拡大係数幅 ΔK_{cont} で整理すると母材の結果とほぼ一致し、 ΔK_{cont} による整理のほうが ΔK_{eff} より有効であった⁸⁾。

本溶着金属部の da/dN と ΔK_{cont} の関係を Fig. 9 に示す。空中疲労においては、溶着金属部 (○) の da/dN は介在物による加速効果のため ΔK_{cont} を用いても母材 (—) より加速した。自然腐食下の場合、 $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ (△) の da/dN は $\Delta K_{cont} > 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ において空中 (○) より大きく加速した。この加速は母材における加速よりも大きい。また、 $\Delta K_{cont} < 26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では母材の $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ のものより加速したが、 $\Delta K_{cont} > 26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では逆に母材が溶着金属部より加速した。 $R=0.8$, $f=0.17 \text{ Hz}$ (□) の $6.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} < \Delta K_{cont} < 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ では、 da/dN が約 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m/cycle}$ を保つプラトー領域がある。一方、カソード防食下 (▲) の da/dN は $\Delta K_{cont} \approx 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で、自然腐食下 $R=0.1$ の結果とほぼ等しいが、 ΔK_{cont} がさらに大きくなると加速した。しかし、その加速の程度は母材のカソード防食下の場合より小さい。

Fig. 8. Relation between da/dN and ΔK_{eff} .

Fig. 9. Relation between da/dN and ΔK_{cont} .

後述するように、低 ΔK_{cont} 域において、母材では腐食溶解、溶着金属部では水素ぜい化割れが、また高 ΔK_{cont} 域においては母材、接着金属部ともに水素ぜい化割れが観察された。二相ステンレス鋼母材においては、腐食溶解あるいは水素ぜい化割れが α 相で生じること¹⁾、また α 相と γ 相の分布の割合が耐食性と水素ぜい化割れ感受性に大きな影響を及ぼすことが報告されている^{9), 10)}。また、非金属介在物が鋼の水素ぜい化に及ぼす影響については、介在物による水素トラップ効果によるき裂先端への水素集中の緩和^{11)~13)}、介在物とマトリックス界面での離クラックによるき裂先端での三軸応力場の解放などが知られているが、いずれにしても介在物により水素ぜい化割れ感受性が小さくな

るようである。本研究で用いた母材と溶着金属部の組織は、溶着金属部のほうが母材より γ 相の面積率が大きい (Fig. 1)。また、溶着金属部のほうが母材より介在物が多い。すなわち、溶着金属部が母材より腐食溶解が少なくなるとともに、 $f=0.17$ Hz の高応力域においては母材が溶着金属部より加速し、大きな水素ぜい化割れ感受性を示したものと考えられる。

3・5 破面観察

溶着金属部において、低 ΔK 域の空中疲労では介在物と粒内延性割れが、自然腐食下、 $R=0.1$, $f=10$ Hz では介在物と水素ぜい化割れが見られた。また、高 ΔK 域では、延性ストライエーション (Fig. 10 (b)) と介在物を核とするディンプルが観察された。このよ

Fig. 10. Nonmetallic inclusions observed on the fracture surfaces.

Fig. 11. EPMA analysis of an inclusion in weld metal.

Fig. 12. Fracture surfaces in low ΔK region under free corrosion in synthetic seawater ($R=0.1$, $f=0.17$ Hz, $E=E_c$). Arrows indicate crack growth direction.

Fig. 13. Fracture surfaces in high ΔK region under free corrosion in synthetic seawater ($R=0.1$, $f=0.17$ Hz, $E=E_c$). Arrows indicate crack growth direction.

うに、溶着金属部では、いずれの条件下においても介在物が多く見られる。破面上に観察された母材と溶着金属部の介在物を Fig. 10 に示す。母材では直径が $5 \sim 12 \mu\text{m}$ で数が少ないが、溶着金属部では直径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のものが破面全体に多く見られた。EPMA 分析の結果 (Fig. 11) より、介在物は MnS と考えられる。Fig. 8 と Fig. 9 での空中疲労において、溶着金属部の da/dN が母材より加速した原因は介在物が多かったためである。

自然腐食下, $R=0.1$, $f=0.17$ Hz, 低 ΔK_{cont} 域での母材と溶着金属部の破面を Fig. 12 に, 高 ΔK_{cont} 域での破面を Fig. 13 に示す。Fig. 12 において, 母材の破面 (Fig. 12 (a)) は腐食溶解が顕著である。溶着金属部の破面 (Fig. 12 (b)) においても腐食生成物が認められるが母材に比べると腐食生成物および腐食溶解のこみ跡は少なく, それらに代って水素ぜい化割れ破面が認められた。すなわち, 溶着金属部においては, 腐食溶解よりも介在物と水素ぜい化割れが加速の原因であると考えられる。Fig. 13 に示した高 ΔK 下にお

いては, 母材の破面は擬へき開割れであるのに対して, 溶着金属部は粒内延性割れであり, 介在物が多く見られる。また, Fig. 14 に, 溶着金属部の自然腐食下, $R=0.8$, $f=0.17$ Hz で見られたプラトー領域の破面を

Fig. 14. Fracture surface in plateau region under free corrosion in synthetic seawater; Weld metal, $R=0.8$, $f=0.17$ Hz, $E=E_c$, $\Delta K=7.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $\Delta K_{\text{cont}}=7.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Arrow indicates crack growth direction.

(a) Base metal, $\Delta K=26.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $\Delta K_{\text{cont}}=19.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.
 (b) Weld metal, $\Delta K=42.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $\Delta K_{\text{cont}}=21.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Fig. 15. Fracture surfaces at a cathodic potential in synthetic seawater;
 $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$, $E=-957 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$.
 Arrows indicate crack growth direction.

示す。水素ぜい化割れが顕著に見られる。

Fig. 15 に溶着金属部と母材のカソード防食下の破面を示す。いずれも水素ぜい化割れ破面が支配的であるが、母材 (Fig. 15 (a)) が溶着金属部のもの (Fig. 15 (b)) より水素ぜい化割れ破面率が大きい。母材のカソード防食下の破面は自然腐食下、高 ΔK_{cont} 域 (Fig. 13 (a)) と同様な擬へき開割れであり、両方とも水素ぜい化割れ感受性が溶着金属部より大きかったことがわかる。これは、Fig. 9 での自然腐食下の高 ΔK_{cont} 域とカソード防食下において、母材が溶着金属部より加速したことを裏付けている。

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、耐海水二相ステンレス鋼溶接材 (SUS329J1) の溶接材の腐食疲労き裂進展挙動について調べ、母材の結果と比較・検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) き裂進展速度 da/dN を応力拡大係数幅 ΔK を用いて整理すると、溶着金属部のき裂進展速度はいずれの条件下においても母材のき裂進展速度より顕著に減速した。空中疲労での溶着金属部の K_{op} は約 20 ~ 23 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、母材の約 3 ~ 4 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に対して著しく大きい。すなわち、大きな溶接圧縮残留応力のため溶着金属部の da/dN が母材より減速したものである。

2) 溶着金属部のき裂進展速度 da/dN を有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} あるいは修正有効応力拡大係数幅 ΔK_{cont} により整理しても、母材のき裂進展速度との差は大きい。これは、介在物の分布および水素ぜい化感受性が母材と溶着金属部で異なったためである。空中疲労と自然腐食下、 $R=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ と $f=10 \text{ Hz}$ の低 ΔK_{cont} 域の da/dN は、介在物が多い溶着金属部が母材より加速した。一方、自然腐食下、 R

$=0.1$, $f=0.17 \text{ Hz}$ の高 ΔK_{cont} 域とカソード防食下では、介在物が少なく、 γ 相の面積率が小さい母材が溶着金属部より水素ぜい化割れ感受性が大きく、 da/dN が加速した。

3) α 相と γ 相の分布およびその割合は、耐食性と水素ぜい化感受性に大きな影響を及ぼす。溶着金属部の γ 相の面積率は母材のそれより大きい。したがって、溶着金属部は母材より耐食性が大きく、高 ΔK_{cont} 域では水素ぜい化感受性が小さくなった。

本研究は、鉄鋼基礎共同研究会「鉄鋼の環境強度部会」共通試験の一部として行われたものである。

(昭和63年11月8日 日本材料学会第19回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 駒井謙治郎, 入船佳津一, 材料, **36**, 1104 (1987).
- 2) 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).
- 3) 駒井謙治郎, 長野 整, 日本機械学会論文集, A-52, 867 (1986).
- 4) 駒井謙治郎, 野口昌利, 日本機械学会論文集, A-52, 1770 (1986).
- 5) 橘内良雄, 材料, **32**, 304 (1983).
- 6) 小林英男, 轟 章, 材料, **35**, 401 (1986).
- 7) 武藤睦治, 坂本 勲, 渡部正喜, 溶接学会論文集, **3**, 416 (1985).
- 8) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 金 貴植, 岡本英樹, 日本機械学会論文集, A-55, 179 (1989).
- 9) 長野博夫, 小若正倫, 鉄と鋼, **16**, 1150 (1980).
- 10) 向井喜彦, 村田雅人, 材料, **36**, 476 (1987).
- 11) 菊田米男, 荒木孝雄, 広瀬明夫, 材料, **36**, 500 (1987).
- 12) T. Boniszewski and J. Moreton, B. W. J., **14**, 321 (1967).
- 13) 椿野晴繁, 水野哲哉, 山川宏二, 材料, **36**, 1343 (1987).
- 14) T. V. Venkatasubramanian and T. J. Baker, Metal Science, **16**, 543 (1982).