腐食ピットからの疲労き裂発生挙動について

中 島 正 貴* 戸 梶 恵 郎**

Initiation Behavior of Fatigue Crack from Corrosion Pits

by

Masaki NAKAJIMA* and Keiro TOKAJI**

Corrosion fatigue tests in 3%NaCl aqueous solution have been conducted on a low carbon steel, S10C, a stainless steel, SUS304, and an aluminum alloy, A2024-T4, in order to clarify their crack initiation behavior from corrosion pits. The size of corrosion pits at which crack was generated was plotted on a log-normal probability paper. It was found that the size of corrosion pits increased with decreasing stress level. The stress intensity factor of a corrosion pit at which crack initiation occurred was calculated by regarding the corrosion pit as a crack. The results were plotted on a log-normal probability paper, indicating that the stress intensity factor increased with increasing stress level in S10C and A2024-T4, but it was irrespective of stress level in SUS304. The stress intensity values obtained ranged $0.51 \sim 2.33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in S10C, $0.37 \sim 1.40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in SUS304 and $0.21 \sim 1.21 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in A2024-T4.

Key words : Corrosion fatigue, Corrosion pit, Crack initiation, Statistical analysis, Carbon steel, Stainless steel, Aluminum alloy

1 緒 言

機械・構造物の破壊の多くは、環境の関与した使用条件下における疲労破壊に起因している。腐食溶解型の金属材料の疲労過程において腐食ピットの発生・成長を環境の関与した破壊の先行現象としてとらえるならば、^{1),2)}それらのき裂への遷移条件について明らかにすることは、機械・構造物の破壊および寿命の評価や予測において非常に重要である。しかしながら、き裂が発生するであろう腐食ピットを逐次観察する方法は実験的にも極めて困難であり、腐食ピットからき裂への遷移の力学的条件を定量的に取扱った研究はあまり多くはない。³⁾⁻⁶⁾こうした観察条件にかかわる問題や対象となった材料に注目したとき、前者については異なった手法による観察結果を比較した例や後者に関しては同一の観察手法を広い範囲の材料に適用し、材料間の比較を行った例は見あたらないようである。

そこで本研究では、腐食ピットのき裂への遷移に注目し、3% NaCl 水溶液中で性格の異なる3種類の材料、機械構造用炭素鋼 S10C、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、およびアルミニウム合金 A2024-T4 を用い、腐食疲労試験を行った。そして、試験後の破面上においてき裂の発生を導いたと思われる腐食ピットの形状寸法を測定し、疲労試験途中の試験片表面上で観察され

た腐食ピットと比較し、腐食ピットからのき裂発生条件について検討した。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材および試験

供試材として機械構造用炭素鋼 S10C、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 およびアルミニウム合金 A2024-T4 を用いた。これらの材料のうち S10C と A2024-T4 は 3% NaCl 水溶液中において顕著な腐食を受ける。前者はアノード溶解型の低強度鉄鋼材料として、後者は非鉄材料の中の代表的なアルミニウム合金として選択された。一方、SUS304 は耐食性に優れた鉄鋼材料として選ばれたが、Cl⁻ イオンを含む環境において腐食ピットを生じることが知られている。それぞれの化学成分を Table I に示す。これらの材料に対して、以下の熱処理を行った。

- (1) S10C 900°C, 1 時間保持・空冷
- (2) SUS304 1100°C, 30 分保持・水冷(溶体化処理)
- (3) A2024-T4 納入のまま(T4 処理)

熱処理後の機械的性質を Table II に示す。熱処理後、機械加工によって Fig. 1 に示す試験片形状に仕上げ、電解研磨を施した。なお、S10C については加工後、さらに 650°C, 1 時間保持・炉冷の真空焼なましを行った。

Table I. Chemical compositions (wt. %) of materials.

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Mg	Zn	Ti	Fe	Al
S10C	0.12	0.17	0.50	0.014	0.025	0.02	0.02	0.03	-	-	-	-	Bal.	-
SUS304	0.05	0.48	1.50	0.027	0.003	-	9.45	18.60	0.13	-	-	-	Bal.	-
A2024-T4	-	0.13	0.63	-	-	4.57	-	0.01	-	1.65	0.09	0.02	0.24	Bal.

† 原稿受理 平成 7 年 12 月 27 日 Received Dec. 27, 1995

* 正 会 員 豊田工業高等専門学校機械工学科 〒471 豊田市栄生町, Dept. of Mech. Eng., Toyota College of Technology, Eisei-cho, Toyota, 471

** 正 会 員 岐阜大学工学部機械工学科 〒501-11 岐阜市柳戸, Dept. of Mech. Eng., Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-11

試験片の応力集中係数は 1.025 で、ほぼ平滑材と見なせるものである。

2・2 試験機および腐食環境

実験には、片持ち式回転曲げ疲労試験機を用いた。試験機の繰返し速度は約 20 Hz である。腐食環境には 3 % NaCl 水溶液（以下、塩水とする）を用いた。塩水は pH 約 6.0、溶存酸素濃度約 6.8 ppm で、貯水槽から 30°C 一定に保たれた恒温槽を通じて、アクリル樹脂製の腐食槽に導き試験片直上より滴下し、循環して使用した。

2・3 レーザ顕微鏡による腐食ピットの測定

腐食ピットの寸法測定に使用した走査型レーザ顕微鏡は、フレームメモリー機能により、各画素で焦点のあっている状態の信号が記憶でき、1 回のフォーカススキャンで画面全域の表面状態を 3 次元的に測定することができる。また、表面の高低をコントラストにより画像表示することも可能である。これらの機能を利用して、試験片表面に発生した腐食ピットについて破断寿命の 20 % ($N/N_f=0.2$) ごとに試験を中断して、腐食ピットの表面寸法 (2c) と深さ (a) を測定した。

3 実験結果

3・1 S-N 線図

S10C, SUS304 および A2024-T4 の塩水中における S-N 線図をそれぞれ Fig. 2 (a), (b) および (c) に示す。大気中における S-N 線図は、先の研究で得られた小野式回転曲げ疲労試験機による結果であり、参考のために併記した。

3・1・1 S10C Fig. 2(a) より、S10C の大気中における $N=10^7$ 回の繰返しに対する疲労限度は約 180 MPa であるが、塩水中では、寿命は片対数グラフ上でほぼ直線的に減少しており、疲労限度は認められない。また、 $N=10^5$ 回以下の繰返し領域 ($\sigma \geq 230$ MPa) では、大気中と塩水中の疲労寿命は同程度である。

3・1・2 SUS304 Fig. 2 (b) の SUS304 では、260

MPa 以上の高応力域において、大気中より塩水中における寿命が増大している。高応力域では、塩水が試験片の発熱を冷却する効果のほうが、腐食の効果よりも大きく影響するためと考えられる。一方、低応力域では、大気中と比べて塩水中の $N=10^7$ 回の繰返しに対する強度は約 10 MPa 低くなり、両者の S-N 線図は交差する。

3・1・3 A2024-T4 Fig. 2(c) に示す A2024-T4 では、大気中ならびに塩水中ともに明瞭な疲労限度が認められない。大気中と比べて、塩水中の寿命は、すべての応力域において大きく低下している。繰返し数 $N=10^7$ 回に対応する疲労強度は、大気中においては 130 MPa、塩水中においては 40 MPa である。

3・2 巨視的破面様相と腐食ピット

S10C, SUS304 および A2024-T4 の高低 2 つの応力における疲労破面の巨視的様相をそれぞれ Fig. 3, 4 および 5 に示す。また、巨視的破面様相を観察した試験片において認められた破面上の腐食ピットの中から、き裂発生を導いたと思われる腐食ピットの様相もそれぞれの図に示してある。なお、これらの腐食ピットをき裂とみなし、白鳥らの解析結果を用いて応力拡大係数 (K) の計算を行い、き裂発生時の K ($=K_{\max}$) 値を推定した。

3・2・1 S10C S10C の場合 (Fig. 3 (a), (b))、高低いずれの応力においても、破壊が多数の腐食ピットから発生したき裂とそれらの合体によって生じたことが示唆される。また、Fig. 3 (c) および (d) の腐食ピットの寸法から得られた K 値には、応力依存性が認められるようであるが、詳細については後述する。

3・2・2 SUS304 Fig. 4 (a) および (b) に示す SUS304 は、高応力においては複数のき裂の成長により、低応力では単一き裂の成長によって破壊に至っている。き裂が腐食ピット以外の場所から発生した例も観察されており、図に示した破壊が腐食ピットから発生したかどうかは、必ずしも明確ではないが、破面上には Fig. 4 (c) および (d) に示すような腐食ピットが観察されてい

Table II. Mechanical properties of materials.

Material	Upper yield point σ_u MPa	Lower yield point σ_l MPa	Tensile strength σ_B MPa	Elongation δ %	Reduction of area ϕ %
S10C	337	223	370	36	72
SUS304	217*		587	78	82
A2024-T4	419*		551	11	13

* 0.2% proof stress

Fig. 1. Specimen configuration.

Fig. 2. S-N curves.

Fig. 3. Macroscopic views of fracture surfaces and corrosion pits in S10C.

Fig. 5. Macroscopic views of fracture surfaces and corrosion pits in A2024-T4.

Fig. 4. Macroscopic views of fracture surfaces and corrosion pits in SUS304.

る。両腐食ピットをき裂とみなして求めた K 値は、ほぼ同程度の値となる。

3・2・3 A2024-T4 Fig. 5 (a) および (b) に示す A2024-T4 では、高応力および低応力ともに多数のき裂の成長によって破壊している。すなわち、多数の腐食ピットからき裂が発生したものと考えられる。また、Fig. 5 (c) および (d) におけるき裂発生時の腐食ピットの K 値には、S10C と同様に、応力依存性が認められる。

3・3 腐食ピットの形状寸法の分布

き裂の発生を導いたと考えられる腐食ピットの形状寸法については、以下の2通りの手法を用いて測定した。第1の方法は、Fig. 3, 4 および 5 に示す各材料の試験後の破面上で認められた腐食ピットについて、走査型電子顕微鏡を用いて表面での寸法 $2c$ と最大深さ a を測定するものである。第2の方法は、第1の方法と同じ応力条件下で、き裂の発生が認められた繰返し数比 ($N/N_f = 0.2 \sim 0.4$) において、試験片の最小断面付近で認められた腐食ピットを測定するもので、き裂の有無にかか

らず寸法の大きい順に20個について、応力方向に対して垂直な面への投影表面寸法 $2c$ および最大深さ a をレーザー顕微鏡で測定した。

対数正規確率紙上にプロットした腐食ピットの形状寸法の分布を、S10C は Fig. 6 (a), (b) および (c), SUS304 は Fig. 7 (a), (b) および (c), A2024-T4 は Fig. 8 (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。ここで、破面上に残された腐食ピットは、き裂発生後の破断に至るまでの腐食溶解の影響を含むと思われるが、腐食ピットから発生したき裂が成長し始めると、き裂前縁が活性化するように後方は不活性となり、腐食ピットの成長は抑制されると考えられる。すなわち、腐食ピットの形状寸法は、き裂発生時の形状を近似的にとどめていると見なした。

Fig. 6, 7 および 8 より、いずれの材料の腐食ピットの $2c$ および a についても、低応力における分布は高応力のそれよりも、寸法の大きい側に位置している。これは、低応力ではき裂発生までの時間が相対的に長くなるため、腐食環境にさらされる時間も長くなり、腐食ピットがより成長したことによるものと考えられる。アスペクト比 a/c については、高・低応力における分布に特定の傾向は認められないが、いずれの材料においても破面から得られた分布が、表面から得られた分布よりも幾分アスペクト比が大きくなるようである。

4 考 察

背景にある電気化学的条件を一定とすれば、腐食ピットよりき裂が発生する際の条件として、以下のような2つの考え方が提出されている。すなわち、ある荷重条件の下で、腐食ピット寸法がある値を超えたとき、き裂が発生するという考え方¹¹⁾と、ある寸法に至るまでにもき裂は発生しているのだが、き裂の成長速度と腐食ピットの溶解速度との競合関係において、前者が後者を上回ったときに腐食ピットはき裂へと遷移するという考え方である。ここでは、いずれの説を取るべきかというようには考えず、たとえば、後者の考え方においても、速度の逆

Fig. 6. Distribution of corrosion pit size in S10C plotted on a log-normal probability paper.

Fig. 7. Distribution of corrosion pit size in SUS304 plotted on a log-normal probability paper.

Fig. 8. Distribution of corrosion pit size in A2024-T4 plotted on a log-normal probability paper.

転する点がき裂発生点となるのであろうが、その逆転時のピット寸法に基づく応力拡大係数 K 値がき裂発生のそれにあたると思えば、評価のための取扱いの上では両説は一致すると思われる。そこで、本研究では単純にき裂発生時のピットに対する K 値による評価を行うと考えることにする。すなわち、前節において形状寸法の分布を示した腐食ピットについて、それらをき裂と

みなして $2c$, a および a/c より、白鳥らの解析結果¹⁰⁾を用いて K 値を求めた。対数正規確率紙上にプロットした結果を、S10C, SUS304 および A2024-T4 について、それぞれ Fig. 9 (a), (b) および (c) に示す。また、得られた結果の K 値の範囲を Table III にまとめた。これらの結果によれば、S10C では高応力で $K=1.01 \sim 2.33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, 低応力で $K=0.51 \sim 0.79 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, SUS304

Fig. 9. Distribution of K value at crack initiation from corrosion pit plotted on a log-normal probability paper.

Table III. K values at which fatigue crack initiated from corrosion pits observed on specimen surface and on fracture surface.

Material	Stress σ (MPa)	Stress intensity factor K (MPa $\sqrt{m}$)	
		Specimen surface	Fracture surface
S10C	220	1.33 ~ 1.69	1.01 ~ 2.33
	80	0.57 ~ 0.79	0.51 ~ 0.77
SUS304	280	0.55 ~ 1.04	0.37 ~ 0.81
	250	0.41 ~ 1.40	0.56 ~ 0.98
A2024-T4	220	0.49 ~ 0.95	0.26 ~ 1.21
	40	0.26 ~ 0.34	0.21 ~ 0.41

では高応力で $K=0.37 \sim 1.04 \text{ MPa}\sqrt{m}$, 低応力で $K=0.41 \sim 1.40 \text{ MPa}\sqrt{m}$ および A2024-T4 では高応力で $K=0.26 \sim 1.21 \text{ MPa}\sqrt{m}$, 低応力で $K=0.21 \sim 0.41 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の範囲にあり, これらの範囲で腐食ピットからき裂が発生すると考えられる. S10C および A2024-T4 については, 高応力の場合, 破面と試験片表面のいずれの K 値も低応力の場合よりも明らかに大きく, 応力依存性が認められる. しかし, SUS304 については, 高応力と低応力の間に, 明瞭な違いが認められない. これは, 比較した応力の差が小さかったことに起因すると思われる. 一方, S10C および A2024-T4 において応力依存性が認められた理由については, 腐食ピットからのき裂発生が, 本節の冒頭で述べたようにき裂の成長速度と腐食ピットの溶解速度との競合関係において, 前者が後者を上回ったときに認められると考ええると, 定性的にうまく説明される. すなわち, 腐食ピット成長速度の応力レベル依存性が筆者らの研究も含めてすでに指摘されており^{12), 13)}, 高い溶解速度を与える高応力レベル条件下では, それまでに発生した微小き裂は腐食溶解にさらされて消失してしまうことが予想される. したがって, 腐食ピットは比較的成长した段階までき裂へと遷移しなくなると考えられる.¹⁴⁾ すなわち, 腐食ピットをき裂とみなした場合, 相対的に高めの K 値が得られることになる. また, Fig. 9 および Table III より, S10C, SUS304 および A2024-T4 について, 高・低応力のいずれの場合

も破面から得られた K 値と, 試験片表面から得られたそれとはほぼ同程度である. 以上のことから, 破面上より得られる腐食ピットの形状寸法に基づいて, 腐食ピットからのき裂発生条件が推定できることになり, 腐食ピットの成長則が既知であれば, き裂発生時期を推定することが可能となる.

ところで, 他の合金鋼においては, 筆者らによる回転曲げを受ける SNCM439 の場合⁵⁾, 100 MPa の低応力では $K=0.60 \sim 0.98 \text{ MPa}\sqrt{m}$, 400 MPa の高応力では $K=1.23 \sim 2.39 \text{ MPa}\sqrt{m}$ であり, き裂発生条件の応力依存性が認められている. 近藤は, 90°C のイオン交換水中における低合金鋼 2.5NiCrMoV および 3.5NiCrMoV について, 応力比 $R=0.8$ で応力拡大係数幅 $\Delta K=1.2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の値を得ている. また, 駒井らは⁴⁾, 人工海水中における高張力鋼 HT50 および HT80 について, 平均値の範囲で $K_{\max}=1.55 \sim 1.71 \text{ MPa}\sqrt{m}$ におけるき裂発生を報告している. 以上の結果は, 本研究における S10C の高応力レベルの結果とはほぼ同様である. これらのことより, 耐食性材料であるステンレス鋼を除く鋼の比較的高応力レベルにおける腐食ピットからのき裂発生条件は材質に依存しないことが示唆される.

さらに, 腐食ピットは負荷条件下で表面欠陥として作用し, 応力集中源として機能する. これが直接的な原因となってき裂発生が導かれるが, Fig. 3, 4 および 5 でも認められるように腐食ピットの形状は複雑である. これを3次的に球形のくぼみと見なし, 球形くぼみを持つ半無限体が引張力を受ける場合の応力集中係数 α についてみると, 球分のくぼみが深くなるにつれてくぼみ底の α 値は増加し, 半球くぼみの際に最大値の $\alpha=2.33$ をとり, その後は漸減する. 一方, 表面における開口部の α 値は, 球体の直径の約 0.65 が物体内にあるときくぼみ底の α 値と等しくなり, くぼみ深さの増加に伴って増大するとともに, くぼみ底の α 値を上回る.¹²⁾ この開口部とくぼみ底の α 値が等しくなる点でのアスペクト比を, この球分のくぼみについて単純に計算すると $a/c=1.36$ となる. Fig. 6, 7 および 8(c) のアスペクト比

の図より明らかなように、いずれの材料における腐食ピットのアスペクト比も、ほとんどの結果がこの値以下である。すなわち、くぼみ底の α 値のほうが表面開口部のそれを上回っている。このことは、多くの場合ピット底においてき裂発生が認められるという観察結果とも一致する。さらに、ピット表面と底部の K 値を比較すると、試験片半径に対するピット深さの比が小さいことから、アスペクト比が1より小さい領域では底部の K 値が表面でのそれを上回ることになる。この点でも、上記の観察結果は、Fig. 6~8(c)におけるアスペクト比の図において、アスペクト比が1以下の例が多数を占めることから予想される結果と一致する。

緒言において述べたように、腐食ピットの力学的側面に関する研究は必ずしも多くなく、本研究で行ったステンレス鋼やAl合金を含む広範囲な材料の腐食ピットからのき裂発生条件を明らかにすることは、腐食溶解型の材料の疲労寿命の予測にも有用であると思われる。

5 結 言

機械構造用炭素鋼 S10C、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、およびアルミニウム合金 A2024-T4 を用いて、3% NaCl 水溶液中において腐食疲労試験を行い、腐食ピットからのき裂発生挙動について検討した。主な結論は以下のようである。

(1) き裂への遷移が予想された腐食ピットの形状寸法の分布は、高応力よりも低応力において寸法の大きいほうに位置していた。

(2) 上記の腐食ピットをき裂とみなして、それらの応力拡大係数を各材料について求めた結果、S10C では高応力で $K=1.01\sim 2.33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、低応力で $K=0.51\sim 0.79 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、SUS304 では高応力で $K=0.37\sim 1.04 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、低応力で $K=0.41\sim 1.40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、および A2024-T4 では高応力で $K=0.26\sim 1.21 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、低応力で $K=0.21\sim 0.41 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲にあり、これらの範囲で腐食ピットからき裂が発生すると考えられた。

(3) 腐食ピットからき裂へ遷移する際の応力拡大係数値には、S10C および A2024-T4 では応力依存性が認め

られた。一方、SUS304 では比較した応力の差が小さかったせいか、応力依存性は認められなかった。

(4) 破面から得られたき裂発生時の応力拡大係数値と、試験片表面から得たそれとはほぼ同じであった。これより、破面あるいは表面上から得られる腐食ピットの形状寸法に基づいて、き裂発生条件が推定できることになり、腐食ピットの成長則が既知であれば、き裂発生時期を予測することが可能となる。

最後に、本研究を行うにあたり当時岐阜大学学生・大西将晴君の協力を得た。記して謝意を表する。

(平成7年9月26日 日本材料学会第8回破壊力学シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) H. Kitagawa, T. Fujita and K. Miyazawa, ASTM STP642, 98 (1978).
- 2) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 金 貴植, 材料, **36**, 141 (1987).
- 3) 近藤良之, 日本機械学会論文集, A-53, 1983 (1987).
- 4) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 木下 定, 金 貴植, 日本機械学会論文集, A-53, 2267 (1987).
- 5) 中島正貴, 国枝久嗣, 戸梶恵郎, 日本機械学会論文集, A-57, 2859 (1991).
- 6) 誉田 登, 外山和男, 材料, **40**, 1466 (1991).
- 7) 戸梶恵郎, 安藤善司, 杉本幹哉, 中野典彦, 材料, **30**, 15 (1981).
- 8) 戸梶恵郎, 安藤善司, 水谷日出雄, 材料, **34**, 816 (1985).
- 9) 戸梶恵郎, 小川武史, 加藤容三, 材料, **39**, 400 (1990).
- 10) 白鳥正樹, 三好俊郎, 酒井義明, 張 光荣, 日本機械学会論文集, A-53, 779 (1987).
- 11) D. W. Hoepfner, ASTM STP675, 841 (1979).
- 12) 石原外美, 塩沢和章, 宮尾嘉寿, 井上正人, 日本機械学会論文集, A-57, 1775 (1991).
- 13) 中島正貴, 戸梶恵郎, 日本機械学会論文集, A-59, 2089 (1993).
- 14) 近藤良之, 日本機械学会論文集, A-57, 1057 (1991).
- 15) R. A. Eubanks, J. Appl. Mech., **1**, 57 (1954).
- 16) 西田正孝, “応力集中 (第2版)”, p. 526 (1967) 森北出版.