腐食環境下における低合金鋼 SCM 435 および SNCM 439 の疲労寿命 ならびに腐食ピットの分布特性*

中 島 正 貴^{*1}, 国 枝 久 嗣^{*2}, 戸 梶 恵 郎^{*3}

Distributions of Fatigue Life and Corrosion Pit of Low Alloy Steels, SCM 435 and SNCM 439, in Corrosive Environment

Masaki NAKAJIMA, Hisashi KUNIEDA and Keiro TOKAJI

Statistical fatigue tests were conducted on low alloy steels, SCM 435 and SNCM 439, in room air and in 3%NaCl solution. Fatigue life distributions were examined at three stress levels, and were analyzed by the three-parameter Weibull distribution. In both environments, fatigue life distributions of both steels followed the three-parameter Weibull distributions. The scatter of fatigue life in 3% NaCl solution was smaller than that in room air. From the observation of the fracture surfaces in 3% NaCl solution, it was found that fracture of SCM 435 at all stress levels resulted from the growth of a single crack, while that of SNCM 439 occurred by the growth of multiple cracks emanating from corrosion pits. The distributions of the size and aspect ratio of corrosion pits followed the log-normal distributions. The size increased and the aspect ratio decreased, with decreasing stress level. The stress intensity factors at which cracks emanated from corrosion pits increased with increasing stress level.

Key Words: Corrosion Fatigue, Fatigue, Statistical Treatment, Fatigue Life Distribution, Low Alloy Steel, Weibull Distribution, Corrosion Pit

1. 結 言

機械・構造物の故障や破壊の多くが疲労によって生じること, またそれに腐食環境が関与していることはよく知られている。したがって, 安全性や信頼性の観点から, 腐食環境下における材料強度データの蓄積は重要と考えられる。しかしながら, 腐食環境下における疲労特性に関する結果においては, 疲労強度や寿命の統計的性質を取扱った研究は少ない⁽¹⁾。

著者らは先に⁽²⁾, 炭素鋼 S 45 C を用いて腐食環境下における疲労寿命の分布特性を調べた。S 45 C の腐食環境下の疲労挙動は腐食溶解形であるが, 一般に静的強度の上昇に伴って水素脆化形の挙動となることが知られている。このような腐食疲労過程における挙動の相違が, どのように疲労寿命分布特性に影響を及ぼすかを調べることは, 極めて興味ある問題である。

そこで本研究では, 低合金鋼 SCM 435 ($\sigma_s=1392$ MPa) および SNCM 439 ($\sigma_s=1158$ MPa) を用いて, 3%NaCl 水溶液中において統計的疲労試験を行い, 疲労寿命の分布特性を調べるとともに, 腐食ピットの統

計的性質ならびに腐食ピットからのき裂の発生条件などについても検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 材料および試験片 供試材は低合金鋼 SCM 435 および SNCM 439 で, その化学成分を表 1 に示す。SCM 435 は 855°C で 30 分間保持後油焼入れし, 400°C 1 時間保持後水冷した。一方, SNCM 439 は 880°C で 1 時間保持後油焼入れし, 500°C 1 時間保持後水冷した。両材とも熱処理後, 試験片形状に機械加工した。図 1 に試験片の形状寸法を示す。試験片の応力集中係数は 1.025 であり, ほぼ平滑とみなせるも

表 1 材料の化学成分 (wt.%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
SCM435	0.37	0.26	0.74	0.022	0.020	0.01	0.02	1.07	0.18
SNCM439	0.38	0.30	0.76	0.018	0.014	0.08	1.72	0.75	0.15

図 1 試験片形状

* 原稿受付 平成 3 年 4 月 22 日。

^{*1} 正員, 豊田工業高等専門学校 (〒471 豊田市栄生町 2-1)。

^{*2} 准員, トヨタ自動車(株) (〒471 豊田市トヨタ町 1)。

^{*3} 正員, 岐阜大学工学部 (〒501-11 岐阜市柳戸 1-1)。

のである。両材の熱処理後の機械的性質を表2に示す。

2・2 実験方法 実験を効率的に行うために、同一の構造を持つ片持回転曲げ疲労試験機を5台製作した。統計的疲労試験に先立ち、検定により機差のないことを確認している⁽³⁾。なお、試験機の繰返し速度は19 Hzである。

統計的疲労試験は大気中ならびに3%NaCl水溶液中において、有限寿命領域で3応力レベルを設定し、各応力レベルにSCM 435に対しては15本の試験片を、SNM 439に対しては20本の試験片を割り当てて行った。

2・3 腐食環境 腐食環境は蒸留水を溶媒とした3%NaCl水溶液（以下、塩水）である。塩水は容量10 Lの貯水槽から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、約420 cc/hの割合で試験片直上より滴下させ、循環して使用した。塩水のpHは5.2、溶存酸素濃度は7.82 ppmである。

3. 実験結果および考察

3・1 SCM 435 の疲労寿命分布特性 図2にSCM 435の塩水中におけるP-S-N曲線を示す。比較のため、室温大気中のS-N曲線も併記した。疲労限度は810 MPaである。一方、塩水中の 10^7 回の繰返しに対する疲労強度は約100 MPaである。ここでは、応力 $\sigma=400, 250$ および100 MPaにおいて寿命分布を調べた。

表2 材料の機械的性質

Material	Yield stress σ_s MPa	Tensile strength σ_b MPa	Breaking strength of final area σ_r MPa	Elongation δ %	Reduction of area ψ %
SCM435	1392	1543	2265	9	56
SNM439	1158	1226	1909	10	56

図2 SCM 435の塩水中におけるP-S-N曲線

各応力における疲労寿命の分布をワイブル確率紙上に整理した結果を図3に示す。縦軸はミーンランク法による累積確率である。周知のように、ワイブル分布の分布関数は次式で表される⁽⁴⁾。

$$F(N)=1-\exp[-\{(N-\gamma)/\alpha\}^m] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、パラメータ m 、 α および γ は、それぞれ形状母数、尺度母数および位置母数である。本研究における母数の決定は、 γ を変化させ、そのつど直線回帰を行い、相関係数が最大となる m 、 α 、 γ の値を採用した。図中の実線は、こうして決定した母数を用いた分布関数 $F(N)$ の曲線である。いずれの応力についても実験結果と分布関数はよく一致しており、疲労寿命の分布はワイブル分布に従うことがわかる。得られたワイブル分布の各母数と応力の関係を図4に、各応力における疲労寿命の分布特性値を表3に示す。図4より明らかなように、形状母数 m は単純な応力依存性を示さず、中間の応力で極大となる。尺度母数 α は片対数紙上で応力の増加とともに直線的に減少し、さらに位置母数 γ は中間の応力において零となり、これについても単純な応力依存性は認められない。また、表3より変動係数については、250 MPaと100 MPaにおける値はほぼ同程度であるが、400 MPaの値と比べて若干大きくなっており、応力の低下に伴い変動係数は大きくなる傾向にある。

3・2 SNM 439 の疲労寿命分布特性 室温大気中におけるP-S-N曲線を図5に示す。疲労限度は約670 MPa程度と考えられる。統計的疲労試験は応力 $\sigma=770, 720$ および670 MPaについて行った。図6は3

表3 SCM 435の塩水中における寿命分布特性値

Stress σ MPa	Correlation coefficient r	Shape parameter m	Scale parameter α	Location parameter γ	Average life $N_{..}$	Coefficient of variation C V
400	0.9872	1.730	3.816×10^4	5.21×10^4	8.611×10^4	0.2361
250	0.9663	3.361	5.085×10^4	0	4.565×10^4	0.3295
100	0.9849	1.385	3.436×10^4	4.19×10^4	7.327×10^4	0.3120

図3 SCM 435の塩水中における疲労寿命分布 (ワイブル分布)

応力レベルにおける寿命分布をワイブル確率紙上にプロットしたものである。SCM 435 の場合と同様の手法によって求めた分布関数を図中に実線で示した。ここで、720 および 670 MPa の 2 応力レベルにおいては、 10^7 回の繰返しに対して数本の打ち切り試験片が現れた。図中の矢印上の数字は、打ち切り試験片の数を示している。ここでは、酒井らの手法に基づいてこのような打ち切り試験片を含む寿命分布を表示する⁽⁶⁾。まず、寿命分布曲線が漸近する累積確率値を飽和破壊確率(F_{ks})とし、次式のように表す。

$$F_{ks} = (R+1)/(n+1) \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 R は破壊した試験片本数、 n は試験片総数である。式(2)を用いて、分布関数は次式で与えられる。

$$F(N) = F_{ks} [1 - \exp\{-((N-\gamma)/\alpha)^m\}] \quad \cdots \cdots (3)$$

図中の曲線はこうして決定された分布関数 $F(N)$ である。得られたワイブル分布の各母数と応力の関係を図 7 に、各応力における疲労寿命の分布特性値を表 4 に示す。図 7 (a) より、形状母数 m は応力の上昇に伴

い増加する傾向にある。また図 7 (b) より、尺度母数 α および位置母数 γ との関係は、片対数紙上でほぼ直線となり、両者の値は応力の上昇とともに減少する。なお、表 4 に見られるように、変動係数は応力の減少に伴い増加し、寿命のばらつきが増大することを示している。

続いて、塩水中における $P-S-N$ 曲線を図 8 に示す。塩水中の疲労強度は大気中のそれよりも著しく低下し、 10^7 回の繰返しに対する強度は約 100 MPa である。ここでは応力 $\sigma = 400, 250$ および 100 MPa のもとで寿命分布を調べた。疲労寿命の分布をワイブル確率紙上に整理した結果を図 9 に示す。ワイブル分布の分布関数を図中に実線で示した。塩水中の各応力における実験結果と分布関数はよく一致している。図 10 に塩水中における各母数 m, α, γ の値と応力との関係を示す。図 10 (a) から明らかなように、塩水中では形状母数 m について一様目盛上で比例関係が認められ、応力の上昇に伴い増加している。また、図 10 (b) より

図 4 SCM 435 の塩水中におけるワイブル分布の母数と応力の関係

図 5 SNCM 439 の大気中における $P-S-N$ 曲線

図 6 SNCM 439 の大気中における疲労寿命分布 (ワイブル分布)

図 7 SNCM 439 の大気中におけるワイブル分布の母数と応力の関係

尺度母数 α は、片対数紙上で応力の増加に伴い減少する傾向にある。さらに、位置母数 γ については、400 MPa の応力レベルで $\gamma=0$ となり、単純な応力依存性は認められない。表 5 に、各応力レベルにおける寿命分布の特性値を示す。変動係数は中間の応力レベルでやや低下するが、100 MPa では増加しており、ばらつきが増大することを示している。また、大気中と比べて塩水中の変動係数は、いずれの応力レベルにおいても小さく、ばらつきが減少している。

3.3 腐食疲労過程の観察とその統計的性質

3.3.1 破壊様相 本研究で用いた 2 種類の材料の静的強度は非常に高く、破壊様式はいずれも水素脆

化形となると予想されたが、塩水中における巨視的疲労破面は両者の間で異なっていた。図 11 はそれぞれの材料について、各応力レベルにおける寿命分布の中央値に対応する試験片の破面を示している。まず、SCM 435 の破面からは、いずれも単一あるいは複数のき裂によって破壊が生じていることがわかる。また、破面は非常に平坦で、脆性的な様相を呈している。き裂の発生時期については観察していないが、最初に発生した微小なき裂は、化学的微小なき裂の主因と考えら

表 4 SNM 439 の大気中における寿命分布特性値

Stress σ MPa	Correlation coefficient r	Shape parameter m	Scale parameter α	Location parameter γ	Saturated probability F_{∞}	Average life N_{∞}	Coefficient of variation CV
770	0.9877	1.020	1.951×10^4	4.84×10^4	1.000	6.775×10^4	0.2799
720	0.9892	0.896	6.010×10^4	6.82×10^4	0.952	1.316×10^5	0.5367
670	0.9825	0.477	1.674×10^5	9.10×10^4	0.524	4.583×10^5	1.919

表 5 SNM 439 の塩水中における寿命分布特性値

Stress σ MPa	Correlation coefficient r	Shape parameter m	Scale parameter α	Location parameter γ	Average life N_{∞}	Coefficient of variation CV
400	0.9848	6.328	1.036×10^5	0	9.642×10^4	0.1885
250	0.9756	2.701	1.406×10^5	1.91×10^5	3.161×10^5	0.1579
100	0.9960	1.615	1.929×10^5	3.68×10^5	5.408×10^5	0.2031

図 8 SNM 439 の塩水中における P-S-N 曲線

図 9 SNM 439 の塩水中における疲労寿命分布 (ワイブル分布)

図 10 SNM 439 の塩水中におけるワイブル分布の母数と応力の関係

図 11 塩水中における疲労破面の巨視的様相

れる応力腐食割れの影響により⁽⁶⁾、急速に成長し破断に至ると予想される。こうした理由から、SCM 435 ではき裂の発生数が少なくなったと推定される。なお、この材料の微視的な破面観察においては、粒界割れが多数認められた。

一方、SNCM 439 の破面からは多数のき裂によって破壊が生じていることがわかる。すなわち、繰返し初期に腐食ピットが多数形成され、それらを起点としてき裂が発生、合体して破壊に至ったと考えられる。SNCM 439 の微視的な破面観察では粒界割れは認められず、水素脆化形の破壊を示すと考えられた高強度材料が、粒内破壊の様相を呈していた。その原因として、多数のき裂の各々については、それらの合体による破断時の寸法が小さく、合体に至る応力拡大係数が比較的低いため応力腐食割れの効果が重畳せず、その結果破面様相も粒内破壊となったと考えられる。

このような破壊様相の相違は認められるものの、両材の疲労寿命分布は3母数ワイブル分布によく従っている。また、大気中ならびに塩水中のいずれの環境下においても低応力側でばらつきが増大するとともに、SNCM 439 について両環境中の結果を比較すると、塩水中において疲労寿命分布のばらつきはむしろ減少している。こうした挙動は、前報のS 45 Cにおいても同様に認められた傾向である⁽²⁾。以上のことから、腐食溶解および水素脆化といった破壊機構の相違は、疲労

寿命分布特性に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

3・3・2 腐食ピット形状の分布 上述してきたように、両材の破壊過程には相違が認められた。とくにSNCM 439 の場合には、腐食ピットを起点とした多数のき裂の発生が確認された。一般に、腐食環境下における疲労挙動では、まず腐食ピットが生成し、その成長に伴い力学的因子の寄与によりき裂が発生し、進展、合体して破壊に至ることが知られている。そこで、以下ではき裂発生を導いたと考えられるSNCM 439 の腐食ピットの統計的性質に注目する。腐食ピットの測定は、各応力レベルにおいて破断した20本の試験片より任意に10本を選び、それらの破面上で認められる腐食ピットのうち、き裂の発生を導いたと思われる寸法の大きなものを各試験片につき3個程度、SEMによって写真撮影することによって行った。図12に各応力レベルにおける腐食ピットの一例を示す。ここでは破面上に残された腐食ピットに注目しているが、その形状寸法はき裂が発生したときのままではなく、その後の腐食溶解の影響も含んでいると考えられる。しかし、腐食ピットから発生したき裂が成長を開始すれば、き裂の前縁が電気化学的に活性となることで、き裂の後方は比較的不活性となり、腐食ピットの成長は抑制されるものと思われる。しかも、本研究における試験時間は、100 MPa の場合の平均寿命 5.4×10^6 回の繰返しに対しても約79時間程度であり、破面上の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考え、以下の解析を行った。

図13はSNCM 439 の各応力レベルにおける腐食ピットの表面寸法($2c_{ci}$)、深さ(a_{ci})およびアスペクト比(a_{ci}/c_{ci})の分布を、対数正規確率紙上にプロットしたものである。図13(a)は各応力レベルにおける表面寸法($2c_{ci}$)の分布を示す。図より、応力の低下に伴って $2c_{ci}$ が増加していることがわかる。また、図13(b)には腐食ピット深さ(a_{ci})の分布を示す。ここでも応力の低下に伴い寸法が増加する傾向が認められる。腐食ピットの成長は、腐食環境にさらされる時間に依存することが知られており⁽⁷⁾、腐食ピットからき裂が発生するまでの繰返し数が、応力の低下に伴い増加していることを示唆している。き裂発生に影響を及ぼす腐食ピット深さに注目すると、低応力の100 MPaの場合 $a_{ci}=14.8 \sim 66.6 \mu\text{m}$ 、高応力の400 MPaでは $a_{ci}=9.3 \sim 27.8 \mu\text{m}$ である。さらに、図13(c)は腐食ピットのアスペクト比の分布を示している。図より、アスペクト比は応力の増加に伴い、増大する傾向を示す。各応力レベルの中央値は、100、250 および 400 MPa に

図 12 各応力レベルにおける腐食ピットの様相

図 13 腐食ピットの形状寸法の分布 (対数正規分布)

対してそれぞれ約 0.69, 0.80 および 0.91 である。表面寸法で最大であった 100 MPa の場合に、アスペクト比が最小となることは、表面上での腐食溶解の進行が深さ方向に比べてより著しいことを意味している。なお、腐食ピットの形状寸法に関するこれらの分布は、対数正規分布によってよく表される。

図 13 に示した形状の分布に基づいて、腐食ピットからき裂が発生する応力拡大係数 (K_{ci}) を⁽⁸⁾、腐食ピットをき裂とみなして Newman-Raju の解析により求めた⁽⁹⁾。 K_{ci} を各応力レベルについて対数確率紙上に整理した結果が図 14 である。図 14 において、き裂へ遷移する応力拡大係数 (K_{ci}) は、応力の増加に伴い上昇している。分布の中央値に注目すると、100, 250 および 400 MPa に対してそれぞれ $K_{ci}=0.71 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $1.48 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ および $1.74 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。駒井らは⁽¹⁰⁾、腐食ピットからのき裂発生応力拡大係数を、数種の高張力鋼について $1.55 \sim 1.71 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となると報告しており、鋼種は異なるが、本研究の 250 および 400 MPa における結果とほぼ一致している。しかしながら、100 MPa における結果は明らかに異なっており、応力依存性が認められる。ところで、駒井らは⁽⁸⁾、低応力域での腐食ピットの成長を 3 段階に分け、第 2 段階でき裂が発生し、破面に残される腐食ピットは、その後の腐食溶解によるき裂の拡幅を含むものであるとしている。仮に、ここでの 100 MPa の場合の腐食ピットが、き裂発生後の腐食溶解による拡幅を含むとすれば、 K_{ci} はさらに小さいものとなる。こうした応力依存性を伴う低応力-長寿命域での腐食ピットの成長とき裂発生については、さらに検討が必要である。

図 14 き裂発生応力拡大係数 (K_{ci}) の分布 (対数正規分布)

4. 結 言

高い静的強度を付与した低合金鋼 SCM 435 ならびに SNCM 439 を用いて、3% NaCl 水溶液中において統計的疲労試験を行い、疲労寿命の分布特性および寿命分布に及ぼす環境の影響について検討した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) SCM 435 ならびに SNCM 439 の疲労寿命分布は、3 母数ワイブル分布によく従っていた。また、室温大気中および 3% NaCl 水溶液中の結果については、3% NaCl 水溶液中でばらつきが減少するとともに、両環境における長寿命側でばらつきが増大した。

(2) 両材の疲労寿命分布特性における共通点より、腐食溶解および水素脆化といった破壊機構の相違は、疲労寿命分布特性に大きな影響を及ぼさないと考えられた。

(3) 腐食ピットの統計的性質については、その寸法ならびにアスペクト比は対数正規分布に従い、寸法

は応力の低下に伴い増加したが、アスペクト比は減少した。

(4) 腐食ピットからき裂が発生する際の応力拡大係数には応力依存性が認められ、応力の増加に従い上昇した。ここでの結果では、全体として $0.71 \sim 1.74 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲に分布していた。

最後に、本研究を卒業研究の一部として協力された岐阜大学学生、古橋和典君に謝意を表する。

文 献

- (1) Kitagawa, H., ほか 2 名, *ASTM STP*, 811(1983), 233.
- (2) 中島・ほか 2 名, *機論*, 57-536, A(1991), 727.
- (3) 中島・ほか 2 名, 日本材料学会第 20 回疲労シンポジウム前刷集,(1990-11), 232.
- (4) 真壁, ワイブル確率紙の使い方, (1985), 15, 日本規格協会.
- (5) 酒井・田中, *材料*, 30-339(1981), 1211.
- (6) 中島・ほか 2 名, *機論*, 56-524, A(1990), 798.
- (7) 増田・ほか 3 名, *機論*, 52-480, A(1986), 1764.
- (8) 駒井・ほか 2 名, *材料*, 36-401(1987), 141.
- (9) Newman, J. C., *ASTM STP*, 687(1979), 16.
- (10) 駒井・ほか 3 名, *機論*, 53-496, A(1987), 2267.