共析鋼極細線の疲労強度に及ぼす腐食環境の影響*

笠場 孝一^{*1}, 片桐 一宗^{*1}, 佐藤 正^{*1}
 正路 良孝^{*1}, 藤野 契^{*2}
 田代 均^{*3}, 児玉 順一^{*3}

Effect of Corrosive Environments on the Fatigue Strength of Eutectoid Steel Wires

Koichi KASABA^{*4}, Kazumune KATAGIRI, Tadashi SATO,
 Yoshitaka SHOJI, Hisashi FUJINO,
 Hitoshi TASHIRO and Jyunichi KODAMA

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Iwate University,
 4-3-5 Ueda, Morioka-shi, Iwate, 020-8551 Japan

The fatigue strength of eutectoid steel wires was investigated by rotating bending tests under various corrosive environments. The high cycle fatigue strength was remarkably lower in air at relative humidity of 70% as compared with those at 30 to 50% and even in distilled water. Although the strength in NaCl aqueous solution was lower than that in distilled water, no appreciable difference was found among the NaCl solution with concentration of 1% and 0.1% and also in the solution analogous to that in the tire absorbed solution. Although the effect of dissolved oxygen concentration in the tire absorbed solution on the fatigue strength was small, that of the hydrogen ion concentration was large in the region of pH7 to 10, slightly smaller at pH2 and no effect at pH12. Fractographic observations revealed that pitting corrosion is dominant in pH7 to 10, while the general corrosion is dominant in pH2.

Key Words: Corrosion Fatigue, Fractography, Crack Propagation, Eutectoid Steel Wire, Dissolved Oxygen, Hydrogen Ion Concentration, Relative Humidity, NaCl Solution

1. 緒 論

共析鋼極細線は、ワイヤーロープ用素線や自動車用ラジアルタイヤおよび高圧ホース等のゴム補強用スチールコードとして機械・土木などの各工業分野で広く使用されている。共析鋼極細線は安価で高強度、大量生産が可能であるという特長を有しているため、その需要は年々増加の傾向にあり、またその使用環境も多種多様となって過酷さも増大している。

このように工業用材料として重要な位置を占めている共析鋼極細線は、今後ますます需要が高まるとともに疲労はもとより種々の腐食性環境・摩耗などに対してより優れた特性を兼ね備えていることが必要不可欠となってくる。しかしながら、強加工され、微視組織が高度に配向することで UTS で 3000MPa 級を実現したこのような極細線の腐食疲労挙動や耐環境特性は、未だほとんど解明されていない^{①②}のが現状である。

本研究では、共析鋼極細線の各種環境因子が疲労強度および破壊機構に及ぼす影響を明確にすることを目的とする。

的とする。

2. 実験材料および方法

2.1 供試材

供試材は JIS SWRS82A に準じた共析鋼極細線^③で、その化学組成を表 1 に、機械的特性を表 2 に示す。試験片は丸棒圧延材に熱処理と伸線加工を数回繰返して伸線された線径 0.3mm、伸線加工ひずみ ϵ 3.54 の極細線である。本研究での伸線加工ひずみは、伸線加工最終熱処理後の線径 d_0 から仕上がり線径 d までの加工率を意味しており、

$$\epsilon = 2 \ln \left(\frac{d_0}{d} \right) \dots \dots \dots (1)$$

で定義される。

2.2 実験方法

実験に使用した疲労試験機は、ハンター式回転曲げ疲労試験機(図 1: 東鋼機製 TF-2)である。腐食環境の疲労試験は、各線材の曲率部を溶液に浸漬した状態で行った。応力比は-1、繰返し速度は大気中のものは 3000rpm、溶液中のものは 1000rpm、室温および溶液

* 原稿受付 2003 年 4 月 9 日。

^{*1} 正員、岩手大学工学部 (☎ 020-8551 盛岡市上田 4-3-5)。

^{*2} 岩手大学大学院工学研究科。

^{*3} 新日本製鐵(株)釜石製鐵所 (☎ 020-8567 釜石鈴子町 23-15)。

E-mail: kasaba@iwate-u.ac.jp

Fig.1 Schematic illustration of Hunter-type fatigue test in corrosive atmosphere

温度は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に制御した。なお本研究の疲労限は応力繰返し数 1×10^7 で破断しない繰返し曲げ応力とする。

疲労試験後、破断線材を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察を行った。

2.3 実験環境

実験環境は以下の通りである。

- ① 相対湿度(RH)の影響として RH30%以下(低湿度), RH50 $\pm$ 5%(中湿度), RH70%以上(高湿度)の大气中与蒸留水中
- ② 0.1%および 1%NaCl水溶液
- ③ 水素イオン濃度(PH)を PH2,7,10,12 に調整したタイヤ内水分組成液中
- ④ 溶存酸素量(0, 10mg/l)を制御した PH7 のタイヤ内水分組成液中。

ここでタイヤ内水分組成液とは自動車のタイヤ内水分と類似した環境を人工的に作成した腐食溶液である。この溶液の化学組成を表3に示す。また、PH調整液として NaOH および HCl を用い、溶存酸素を調整するために Ar ガスによるバブリングを行った。

3. 実験結果および考察

共析鋼極細線は、強い腐食作用の影響のもとでは疲労強度は低く、疲労限は示さない。この寿命低下の原因となる環境因子を調べるために、前述した①～④のように各条件を変化させた。

3.1 相対湿度の影響

低湿度、中湿度および高湿度大気中、蒸留水中の環境下で疲労試験を行い、得られた S-N 曲線を図2に示す。

Table 1 Chemical compositions [wt%]

	C	Si	Mn	P	S
SWRS82A	0.81	0.21	0.50	0.011	0.015

Table 2 Mechanical properties

Diameter [mm]	Drawing strain	UTS [MPa]	RA [%]
0.3	3.54	3116	45.5

Table 3 Chemical compositions of tire absorbed solution [Wt%]

NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
0.03	0.06	0.09

図2より高湿度大気中、蒸留水中の環境では、本実験での応力振幅領域 300~1600MPa に疲労限度は確認されず、これらの環境が線材の疲労強度に大きな悪影響を与えているものと考えられる。また、高湿度大気中と蒸留水中の S-N 曲線を比較すると高湿度大気中がやや低い疲労強度を示すことが確認された。高湿度大気中では、大気中の水分が金属面で凝結して水膜となり、腐食を起こすものと考えられる。さらにその場合は蒸留水中の浸漬試験⁹⁾に比べ酸素の供給量が潤沢なため、酸素の還元反応がより活発で、結果として腐食が促進すると考えられる。一方、相対湿度 70% の高サイクル領域の疲労強度の低下はかなり激しい。一般に材料の腐食速度が急激に増加し始める相対湿度、つまり臨界湿度(RH_L)が存在し、鉄鋼材料に関しては RH_L≒60%と報告されている⁹⁾。今回の結果にもその傾向が見られる。

差はわずかであるが、低サイクル領域では高サイクル領域とは逆で高湿度もしくは蒸留水中での疲労強度の方が高いことがわかる。この逆転現象は鋼の水中疲労に関して報告されており¹⁰⁾、上田ら⁹⁾は理由として水による冷却作用を上げている。低サイクル領域は局部的であっても応力ひずみ線図のヒステリシスルー

Fig.2 Effect of humidity on S-N curve

プで示される塑性変形を伴うため、試験片は幾らか発熱する。蒸留水や水膜がその冷却作用により試験片の温度を低下させ、また腐食の化学反応を遅らせていることが考えられる。

3.2 NaClの影響

Fig.3 Effect of concentration of NaCl on S-N curve

環境中の中性塩の濃度が共析鋼極細線の疲労強度に及ぼす影響を調べるため、0.1%NaCl および 1%NaCl 水溶液中、蒸留水中での疲労試験により得られた S-N 曲線を図 3 に示す。応力繰返しのごく初期に発生した腐食ピットがその後の繰返しとともに成長し、十分な応力集中が得られる寸法になったときにき裂が発生する⁽¹⁰⁾。ひとたびき裂ができたものは低応力下でも破壊へと進むため、疲労限は消失する。繰返し応力によるすべりによって生成する活性な新生面での Fe^{2+} の溶解、それに対する電気的中性を保つための Cl^- の泳動と溶液の加水分解による水素イオン濃度 (PH) の低下、これらのことが腐食ピットの形成とその後のき裂進展を促進させていると考えられる。なお一般の炭素鋼について、カソード分極を行った状態で、同様の NaCl 溶液下の疲労試験を行うと、腐食ピットによるき裂の初生を抑えることになり、図 2 の大気中での試験のような疲労限が復活するという報告がある⁽¹¹⁾。

低サイクル領域で 0.1%NaCl 水溶液中の疲労強度は 1%NaCl 水溶液のものと差異が見られ、蒸留水中の強度に接近する傾向にある。 Cl^- が低濃度の場合、浸漬時間の短い低サイクル側では、その泳動量は不十分で PH の低下が緩いと考えられる。一方、高サイクル側では、NaCl の濃度の違いによる S-N 曲線の変化はあまり認められなかった。よって十分な浸漬時間が確保されれば、試験片周辺、とりわけ引張り側の曲げ応力が常に最大となる U 字型となった試験片 (図 1) の凸部近傍の、 Cl^- の濃縮は飽和するものと思われる。

Fig.4 Effects of environment on S-N curve (1% NaCl and tire absorbed water)

一方、共析鋼極細線が補強材としてよく使用される自動車用タイヤ中に近い成分の溶液、タイヤ内水分組成液中での疲労試験によって得られた S-N 曲線を図 4 に示す。この S-N 曲線は、1%NaCl 水溶液中と差異がない、この溶液中の NO_3^- や SO_4^{2-} も Cl^- と同様に腐食を促進させる効果を有すると考えられる。

3.3 水素イオン濃度の影響

Fig.5 Effects of hydrogen-ion concentration on S-N curve

環境中の水素イオン濃度が共析鋼極細線の疲労強度に及ぼす影響を調べるため、PH 2,7,10,12 と PH を調整した上述のタイヤ内水分組成液での疲労試験によって得られた S-N 曲線を図 5 に示す。

環境の影響が少ないと考えられる高応力低寿命域、すなわち低サイクル領域では PH の依存性がほとんど見られなかった。一方、高寿命低応力振幅域、つまり高サイクル領域では PH 7,10 で強度の差異は見られないが、PH 12 では S-N 曲線に明確な疲労限が現れた。PH 12 では実験後の試験片表面が低・中湿度大気中と同様に金属光沢を呈していた。低応力振幅域の自然電位下、高アルカリ域では鉄は安定な不働態膜を形成す

Fig.6 The relationship between dipping time and wire diameter in the corrosive environment

るため、腐食損傷のない線材表面となったものと考えられる。PH2の酸性域は溶液中に水素イオンが多く存在するため、中性域より腐食反応は進み、図6のように線径が減少する。これは他のPHでは見られないことである。腐食はPH7以上の孔食型に対し、PH2は全面腐食型であると言える。なおPH2で繰返し応力300MPaのとき、破断までに線径が0.3から0.29mmに細くなった。そのためPH2に限っては公称応力と真応力に違い(300→291MPa)が出てくる。高サイクル領域でPH2がPH7,10より強度が若干高くなっているのは、全面腐食と局所腐食のメカニズムの違いの他に、その効果も含まれていると考えられる。

3.4 溶存酸素の影響

タイヤ内水分組成液などの中性の溶液中における炭素鋼の腐食基本物質は水と酸素である。一般に溶液中に酸素が溶存していると、 H^+ の還元反応に代わり、 O_2 の還元反応が起こる。溶液中の酸素が共析鋼極細線の疲労強度に及ぼす影響を調べるため、タイヤ内水分組成液を大気中に放置した場合（溶存酸素濃度は約

Fig.7 Effects of dissolved oxygen ion on S-N curve in the tire absorbed solution

10mg/lで3.3節までの実験はこれに相当)とArガスによって酸素を脱気した場合(溶存酸素濃度:約0mg/l)における疲労試験によって得られたS-N曲線を図7に示す。

図7より二つの曲線に差が確認され、低サイクル領域、高サイクル領域ともに脱気した溶液中で疲労強度の改善が見られる。これは図3の低サイクル側でのみ違いが現れる溶液の中性塩の濃度の影響、図5の高サイクル側でのみ違いが現れるPHの影響とは異質である。疲労の全領域にわたって O_2 の還元反応は活性で、損傷過程促進の一要因となっていると考えられる。

3.5 SEM観察

各環境中での疲労試験後の破面、線材表面の様相を図8～13に示す。なお観察には高サイクル領域と低サイクル領域の代表値としてそれぞれ300MPa、1100MPaを作用させた試験片を使用した。

3.5.1 破面観察

共析鋼極細線の破断面の形態は大別して、軸方向に縦割れを伴う階段状の面(図8)、またはその縦割れ部がねじれているもの(図9)、および軸方向に対して垂直な平面(図10)の2種類とこれらの混合するタイプが確認された。高応力振幅域は、図8や図9のようにその破断形状は複雑であり大きな軸方向への割れとともに、面積の小さい破面を数段の階段状に形成しているのが確認された。つまり進展した複数のき裂が軸方向

Fig.8 Fractograph of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution ($\sigma=1100\text{MPa}$) ($O_2: 10\text{mg/l}$, PH7)

Fig.9 Fractograph of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution ($\sigma=1100\text{MPa}$) ($O_2: 10\text{mg/l}$, PH7)

Fig.10 Fractograph of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution. ($\sigma=300\text{MPa}$) (O_2 : 10mg/l , PH7)

の割れによって連結し、最終破断を引き起こしたと考えられる。一方、低応力振幅域では図 10 に観察されたように軸方向に対して垂直な平面での破断が多く見られた。その破面にはき裂発生およびその近傍の比較的平滑な面と、き裂が進展し破断に至る直前の粗い面が存在し、2つの領域に区分される。腐食作用の大きいタイヤ内水分組成液中 (NaCl 水溶液中も同様) は、図 10 の断面下端部に見られるくぼみを起点にしてき裂が発生、進展している。このくぼみ (後述の図 11, 12) は伸線加工時に生じた残留応力と負荷応力による応力腐食割れ、または水素ぜい化によるパーライトコロニー境界での割れ、もしくは介在物と腐食の作用で生じた表面部損傷が原因となつて存在すると思われる。これら形状的不均一部分の応力集中場が破壊の起点となっている。

3. 5. 2 表面観察

図 11~13 は表面写真の一例を示す。図 11 に示すようにタイヤ内水分組成液中の高応力振幅域の表面には、軸方向に垂直なたくさんのき裂が観察された。一方、同じ環境中の図 12 の低応力振幅域の表面には、き裂はあまり確認されないが、材料表面の軸方向に繊維状に溶解したらしき領域が確認された。C. J. Cron⁽²⁾によるとセメンタイトの腐食は環境の酸化還元性に大きく影響を受け、例えば PH4 付近では存在する陰イオンによっては、フェライトのみが腐食する SO_4^{2-} の場合、またセメンタイトのみが溶解する Cl^- の場合、そしてそれが電位によってどちらが溶解するかが異なる NO_3^- と様々であると指摘している。しかし多くの場合は腐食は不純物が偏析するフェライトとセメンタイトの界面で優先的に起こると報告している。共析鋼極細線は伸線加工により層状パーライト組織が軸方向に配向したコロニーからなっていることを考慮すると、フェライトとセメンタイトの界面に沿って腐食が進み、場合によってはセメンタイトまたはフェライトが溶解

Fig.11 Specimen surface of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution. ($\sigma=1100\text{MPa}$) (O_2 : 10mg/l , PH7)

Fig.12 Specimen surface of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution. ($\sigma=300\text{MPa}$) (O_2 : 10mg/l , PH7)

Fig.13 Specimen surface of fatigued eutectoid steel wire in tire absorbed solution. ($\sigma=300\text{MPa}$) (O_2 : 0mg/l , PH7)

もしくは脱落しこのような繊維状の腐食痕をつくったものと考えられる。このように腐食は孔食型ではあるが、局所的な広がりをもっている。一方、図 14 は溶存酸素量約 0mg/l の低応力振幅域における表面写真を示すが、線材組織が露出している部分は確認できなかった。これより、脱気状態では Cl^- 溶液中においても孔食型の局所腐食作用はあまりなく、局所腐食には酸素の還元反応が重要な役割を果たしていると言える。

3. 6 まとめ

PH7 のタイヤ内水分溶液中、溶存酸素約 10mg/l (脱気なし) を標準条件として、図 14 の下端に示し、変化させたそれぞれの環境因子の影響をまとめた。図の左端から③PH、④酸素、②溶液、①相対湿度の影響を示す。この図で上に位置する程、高サイクル領域での疲労強度が高いことを示す。

Fig.14 Comparison of fatigue strength (high cycle fatigue region) among all environmental conditions

4. 結 言

- (1) 相対湿度の影響：空気中で相対湿度を 70%の高湿度に制御した場合、蒸留水中と比較してむしろ低い疲労強度を示した。これは溶液中とは違い、酸素の供給が潤沢であったためであると考えられる。一方 50%以下の低湿度では強度は著しく向上し疲労限が存在した。なお湿度の影響は高サイクル領域でのみ見られた。
- (2) 溶液の影響：タイヤ内水分溶液を NaCl に変えても、またその濃度を 0.1%に薄めても疲労強度に影響はない。Cl⁻の濃縮による孔食型の局所腐食が支配的である。溶液を蒸留水に代えることで、疲労強度はある程度上昇するが、疲労限はみられない。なお浸漬時間が相対的に短い低サイクル領域では NaCl の濃度が薄いと、き裂先端への Cl⁻の供給が不十分で、強度は蒸留水のそれに接近する。
- (3) PH の影響：PH12の強アルカリ領域で、線材の表面に安定な不動態が形成されるために、疲労限が見られる。PH7,10 では局所腐食、PH2 では全面腐食となる。
- (4) 溶存酸素の影響：酸素を脱気すると高サイクルのみならず低サイクル領域の疲労強度も上昇する。脱気による上昇の程度はあまり大きくなく、疲労限は見られないが、孔食型の腐食は見られなくなる。

謝 辞

岩手大学大学院工学研究科機械工学専攻、高橋邦徳君には実験等でお世話になった。また岩手大学工学部工作センター、佐々木圭一技術専門職員には実験治具並びに試験片の製作でお世話になった。ここに御礼を申し上げる。

参 考 文 献

- (1) 佐藤正ら, 機論, 60-574, A(1994), 1333
- (2) 速藤吉郎ら, 機論, 23-131, A(1957), 484
- (3) 江原隆一郎, 機論, 59-557, A(1993), 1
- (4) 佐藤正ら, 機論, 64-623, A(1998), 2508
- (5) K. Katagiri, et. al., Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 22(1999), 753
- (6) 岩元兼敏, 機論, 30-212, A(1964), 500
- (7) 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, (1999), 298, コロナ社
- (8) 小賀正樹ら, 材料, 27, 292(1977)
- (9) 上田太郎, 上田祐男, 材料試験, 9, 78(1960)
- (10) 後藤真宏ら, 機論, 57-542, A(1991), 36
- (11) YZ Wang, et al., Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 18(1995), 293
- (12) C. J. Cron et al., Corrosion, 27(1971), 1