3%NaCl水溶液中におけるフェライト系ステンレス鋼溶接継手の 腐食疲労挙動*

秋田正之^{*1}, 中島正貴^{*2}戸梶恵郎^{*1}, 高井洋輔^{*3}

Corrosion Fatigue Behaviour of Ferritic Stainless Steel Welded Joints in 3%NaCl Aqueous Solution

Masayuki AKITA^{*4}, Masaki NAKAJIMA,
Keiro TOKAJI and Yosuke TAKAI^{*4} Department of Mechanical and Systems Engineering, Gifu University,
1-1 Yanagido, Gifu-shi, Gifu, 501-1193 Japan

Axial fatigue tests have been performed using welded specimens of a ferritic stainless steel, SUS 444, in 3%NaCl aqueous solution, and the effect of corrosive environment on fatigue behaviour was studied. The fatigue strength of the welded specimens in 3%NaCl aqueous solution decreased considerably compared with that in laboratory air. Fracture occurred at the toe of weld due to stress concentration, but fracture surface near crack initiation site was brittle, indicating enhanced small crack growth by 3%NaCl aqueous solution, thus in turn leading to decreased fatigue strength. In order to further understand the corrosion fatigue behaviour of welded joints, additional fatigue tests have been conducted using welded specimens whose reinforcement of weld was removed. The fatigue strength of the welded specimens without reinforcement of weld in 3%NaCl aqueous solution decreased significantly compared with in laboratory air. Fatigue cracks initiated from corrosion pits generated in HAZ near the boundary between the weld metal and HAZ at much earlier stage of fatigue cycling and then grew faster than in laboratory air. It was concluded, therefore, that the decreased fatigue strength in 3% NaCl aqueous solution was attributed to corrosive environment-assisted crack initiation and growth.

Key Words: Corrosion Fatigue, Ferritic Stainless Steel, Welded Joint, Corrosion Pit, Crack Initiation, Small Crack Growth

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼は優れた耐応力腐食割れ特性を有するが、靱性や溶接性が劣るため使用が限られてきた。しかし近年、C、Nを大幅に減じた高純度フェライト系ステンレス鋼が開発、実用化され、各種構造用途への利用が進んでいる。それに伴って、構造部材に多用される溶接継手の強度、特に疲労特性について把握することが必要となっている。しかし、フェライト系ステンレス鋼については、これまで溶接性⁽¹⁾、靱性⁽²⁾、水素脆化⁽³⁾および腐食疲労⁽⁴⁾⁽⁵⁾などに関する研究が行われているが、溶接継手の疲労に関する研究は極めて少ない⁽⁶⁾。

こうした背景に基づいて、著者らは前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾において高純度フェライト系ステンレス鋼 SUS 444 溶接継手を用いて室温大気中において軸荷重疲労試験を行

い、その疲労挙動について検討した。その結果、溶接継手の疲労強度は母材試験片と比べて大きく低下することを確認し、焼なましした試験片や余盛部を除去した試験片の疲労試験結果や FEM 解析結果などに基づいて、低下の原因が溶接止端部の応力集中に起因することを明らかにした。

ところで、ステンレス鋼はその特性から高温あるいは腐食などの過酷環境中における使用が前提にあることを考慮すると、溶接継手の疲労特性についても腐食環境の影響を評価する必要がある。とりわけ溶接部では、溶接金属と母材との関係や材質変化などに起因して腐食感受性が異なることが予想される。

そこで、本研究では、前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾と同一のフェライト系ステンレス鋼溶接継手試験片を用いて 3%NaCl 水溶液中において軸荷重疲労試験を行い、疲労挙動に及ぼす腐食環境の影響について検討した。

2. 実験方法

2・1 材料 供試材は前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾と同じ高純度フェライト系ステンレス鋼 SUS 444 であり、その化学成分 [wt. %] は C: 0.004, Si: 0.06, Mn: 0.1, P:

* 原稿受付 2004 年 12 月 9 日。

^{*1} 正員, 岐阜大学工学部(〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1)。^{*2} 正員, 豊田工業高等専門学校機械工学科(〒471-8525 豊田市栄生町 2-1)。^{*3} 東芝産業機器製造(〒510-8521 三重県三重郡朝日町縄生 2121)。

E-mail: akita@cc.gifu-u.ac.jp

0.024, S: 0.006, Ni: 0.11, Nb: 0.17, Cr: 18.72, Mo: 1.81, V: 0.06, N: 0.068, Fe: bal.である。熱処理は行わず、納入されたままの状態で使用した。母材の機械的性質は、耐力 $\sigma_{0.2}$: 293 MPa, 引張強さ σ_B : 445 MPa, 伸び δ : 34%, 絞り φ : 83%である。

疲労試験片の形状寸法を図1に示す。試験片は溶接された板から、溶接部が試験片軸に対して垂直に、平行部中央に位置するように採取されている。なお前報⁽⁷⁾と同様に、溶接金属や溶接部周辺の材質変化部の腐食疲労挙動における役割を把握するために、全盛部を機械加工によって完全に除去した試験片(以後、余盛部除去試験片)も用いた。

2.2 溶接方法 図2に溶接部およびその周辺の模式図を示す。溶接にはTIG溶接を用いた。開先はX字形の突合わせ継手である。溶接材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 309 Lを用い、ルート間隔1.6 mm, 電圧20 V, 溶接平均速度67 cm/min, 表裏3パスずつの条件で約40 cm×40 cm×8 mm(板厚)の板の圧延方向に垂直な方向に溶接を施した。

2.3 実験方法 疲労試験には容量98 kNの電気油圧式サーボ疲労試験機を用い、応力比 $R=-1$, 繰返し速度 $f=3$ Hzで実験を行った。なお、比較のために行った大気中の実験では $f=10$ Hzである。腐食環境は3%NaCl水溶液(以後、塩水)であり、ポンプによって30°C一定に保たれたリザーブタンクから試験片の平行部に取付けた腐食槽に送り、循環させて使用した。

表面におけるき裂発生および微小き裂成長挙動をレプリカ法により測定した。また実験後、破面をSEMにより詳細に調査した。

Fig. 1 Configuration of fatigue specimen

Fig. 2 Schematic illustration of weld zone

3. 実験結果および考察

3.1 溶接部周辺の材質変化⁽⁷⁾ 溶接継手母材部の組織はほぼ等軸のフェライト結晶粒から成り、平均結晶粒径は約56 μm であった。熱影響部(HAZ)では入熱により結晶粒の粗大化が生じ、平均結晶粒径は約123 μm であった。また、溶接部(SUS 309 L)の組織は、急冷のために針状で複雑な様相を呈していた。ビッカース硬さは母材ではHV 162, HAZではHV 172であり、わずかに硬化が認められた。また、溶接金属ではHV 194であり、母材やHAZと比べてさらに硬化していた。

溶接は表裏3パスずつ行われているので、以後最初に溶接を施した面を上面、その裏面を下面と呼ぶ。溶接したままの試験片(余盛部除去前)について、中心線上で軸方向の残留応力をX線回折法により測定した。その結果、上面には-250~-450 MPaの圧縮残留応力、下面には70~170 MPaの引張残留応力が測定され、それらの値は溶接部からの距離が増加してもほとんど変わらなかった。なお、余盛部除去試験片については残留応力の測定を行っていない。余盛部除去によって残留応力の再分布が生じていることが予想されるが、前報⁽⁷⁾の結果から疲労強度に及ぼす残留応力の影響は小さかったことから、余盛部除去に伴う残留応力の変化は疲労試験結果に大きな影響を及ぼさないと推

Table 1 Conditions of polarization measurement

Counter electrode	Pt	Coating material	Epoxy resin
Reference electrode	SCE	Measured range	-1.5V~2V
Solution	3%NaCl	Amount of solution	25ml
Temperature	30°C	Dissolved oxygen	6.8ppm
Sweep velocity	10mV/s

Fig. 3 Polarization curves for base metal, weld metal and HAZ

測される。

3・2 分極特性 疲労試験に先立って溶接部周辺の腐食挙動を評価するために、母材、溶接金属およびHAZの分極特性を測定した。測定条件を表1に、その結果を図3に示す。図3から明らかなように、溶接金属とHAZはほぼ同様の挙動を示し、低電流密度域($<100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)では両者の電位は母材よりも低い、高電流密度域($>100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)では母材より高い。腐食ピット発生電位は母材で最も高く、次いで溶接金属、HAZの順であることから、溶接金属やHAZの耐孔食性は母材よりも劣ることがわかる。

3・3 溶接試験片の疲労挙動

3・3・1 疲労強度 塩水中における母材試験片および溶接試験片のS-N曲線を大気中の結果と比較し

Fig. 4 S-N diagram

Fig. 5 SEM micrographs showing fracture surface near crack initiation site for welded specimens in 3% NaCl aqueous solution

て図4に示す。図4から明らかなように、塩水中における母材試験片の疲労強度は大気中にくらべてわずかに低下する。一方溶接試験片では、大気中の疲労強度は溶接止端部の応力集中に起因して母材試験片より大きく低下し⁽⁷⁾、塩水中では大気中よりさらに疲労強度は低下する。低下の程度が母材試験片よりも大きいことから、溶接試験片は母材試験片に比べて高い腐食環境感受性を有することがわかる。

3・3・2 破面様相 前報⁽⁷⁾で明らかにしたように、大気中では溶接試験片の破壊は、余盛部の形状から生じる応力集中に起因して止端部で発生した。同様に、塩水中でも例外なく止端部から破壊が生じた。

塩水中におけるき裂発生箇所のSEM破面観察例を図5に示す。いずれの応力の場合も、き裂発生箇所の周辺では腐食溶解の痕跡と平坦で角張った脆性的な破面様相が認められる。破壊箇所が止端部であるため試験片表面におけるき裂発生挙動の把握はできなかったが、塩水中においても止端部の応力集中に起因して疲労寿命の早期にき裂が発生すると推測される。高応力の場合 [図5(a)], 相対的に腐食環境の影響は小さいが、発生したき裂の初期成長において図に見られるような脆性的なき裂成長の結果、成長速度が高められ、疲労強度の低下を招いたと考えられる。

HAZの耐孔食性は母材よりも低いから(図3)、応力の減少に伴って止端部におけるアノード溶解が問題となる。実際、図6に示すように、止端部近傍において腐食ピットの発生が認められた。なお、前掲の図4中に腐食ピットからき裂が発生した試験片に“P”を付した。この結果から、特に低応力では腐食ピットの発生と成長が早期のき裂発生を助長すること、高応力の場合と同様に脆性的な初期き裂成長 [図5(b)]に起因して、疲労強度の低下が生じたと考えられる。

3・4 余盛部除去試験片の疲労挙動 溶接試験片の疲労強度は主に止端部の応力集中によって決まっていた⁽⁷⁾ので、溶接金属の存在やHAZなどの溶接によって生じる材質変化部の腐食疲労挙動における役割は

Fig. 6 Corrosion pit observed at the toe of weld in a welded specimen ($\sigma=170 \text{ MPa}$)

把握できなかった。そこで、余盛部除去試験片 (Welded specimen without reinforcement of weld) を用いて疲労試験を行った。

3・4・1 疲労強度 塩水中における余盛部除去試験片の $S-N$ 曲線を大気中の結果とともに前掲の図4に示す。図4から明らかなように、大気中では余盛部除去試験片の疲労強度は溶接試験片より大きく上昇し、有限寿命領域では母材試験片より高く、逆に疲労限度はわずかに低い (母材試験片: 215 MPa, 余盛部除去試験片: 200 MPa)。このことから溶接試験片の疲労強度の低下は、余盛部形状から生じる応力集中に起因していたことがわかる。一方塩水中では、前述したように母材試験片の疲労強度は大気中よりわずかに

に低下する程度であるのに対して、余盛部除去試験片の疲労強度は大気中に比べて大きく低下し、 10^7 回の繰返しに対する強度は、母材試験片では 210 MPa, 余盛部除去試験片では 160 MPa である。このことは、溶接金属または HAZ の高い腐食環境感受性を示唆している。

3・4・2 き裂発生 余盛部除去試験片のき裂発生箇所は大気中では溶接金属であった。このことから HAZ のき裂発生に対する抵抗は溶接金属よりも高いことがわかる。一方塩水中では、溶接金属と HAZ の境界近傍の HAZ 側でき裂が発生した。図7に大気中および塩水中におけるき裂発生箇所の SEM 破面写真の例を示す。大気中の場合、き裂発生箇所にファセットが見られることから、き裂発生は繰返しすべり変形に起因している。一方塩水中の場合、き裂発生箇所に腐食ピットが見られることから、アノード溶解による腐食ピットの発生、成長ののちにき裂が発生したと考えられる。

図8に分極特性測定後の試料表面の腐食状況を示す。図8から明らかなように、腐食ピットが溶接金属と HAZ の境界の HAZ 側に集中して発生している。実際、疲労試験における腐食ピットの発生、成長およびき裂発生も同一箇所であった。

図9に表面き裂長さ $2c$ と繰返し数 N の関係を示す。大気中では母材試験片と余盛部除去試験片のき裂発生はほぼ同等であるが、塩水中では余盛部除去試験片のき裂発生は母材試験片より著しく早い。

3・4・3 微小き裂成長 余盛部除去試験片の大気中および塩水中におけるき裂経路を図10に示す。前述したように、き裂は大気中では溶接金属で発生し、その後も溶接金属中で成長した。一方塩水中では、試

(a) Laboratory air ($\sigma=210$ MPa)

(b) 3%NaCl aqueous solution ($\sigma=220$ MPa)

Fig. 7 SEM micrographs showing crack initiation site in welded specimens without reinforcement of weld

Fig. 8 Corrosion pits generated near boundary between weld metal and HAZ in a specimen after polarization measurement

Fig. 9 Relationship between crack length and number of cycles

Fig. 10 Crack growth paths of welded specimens without reinforcement of weld. The specimen axis is the vertical direction

Fig. 11 Early small crack growth behaviour

試験片側面(板厚側)における溶接金属と HAZ の境界近傍の HAZ 側で発生したき裂の一端が、溶接金属中を成長した後、続いて他端が HAZ 側を成長した。図 10 から明かなように、大気中および塩水中ともに経路の屈曲が顕著である。これは溶接金属の複雑な凝固組織に起因すると考えられる。特に、塩水中では大気中よりもき裂の分岐が顕著であり、き裂成長に及ぼす腐食環境の影響が示唆される。

図 11 にき裂発生に続く $2c < 0.4$ mm の微小き裂成長挙動を、両き裂先端の表面における成長速度 dc/dN とき裂長さ c の関係として示す。大気中では、母材試験片に比べて余盛部除去試験片において成長速度の変動が顕著である。これは溶接金属の複雑な凝固組織に起因すると考えられる。一方塩水中では、母材試験片の成長速度の変動はほとんど消失するのに対して、余盛部除去試験片では、溶接金属中を成長する場合(図 11 中右側)、依然として成長速度の変動が見ら

Fig. 12 Relationship between crack growth rate and maximum stress intensity factor for small cracks

れる。これは経路の屈曲や分岐に起因すると考えられる。

き裂成長速度 da/dN と最大応力拡大係数 K_{max} の関係を図 12 に示す。比較のために、CT 試験片(大 きき裂)を用いて得られた母材の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係⁽⁵⁾⁽⁸⁾ も併記した。すでに著者らは、前報⁽⁸⁾において母材と溶接試験片の大気中および塩水中における大 きき裂の進展挙動を詳細に検討した。その結果、母材では塩水の影響は高 ΔK または高 ΔK_{eff} 領域において認められ、塩水中において da/dN は加速すること、き裂が溶接金属および HAZ 中を進展する場合にも、同様に高 ΔK または高 ΔK_{eff} 領域において塩水による加速が認められること、またいずれの試験片においても、加速

Fig. 13 SEM micrographs of fracture surface in welded specimens without reinforcement of weld

が生じた領域の破面様相は粒界割れまたは擬へき開破壊が支配的であることを明らかにした⁽⁸⁾。

微小き裂の場合、大気中では母材試験片は大きき裂より速く成長し、成長に伴って大きき裂の結果に漸近する、いわゆる微小き裂特有の挙動を示す。それに対して、余盛部除去試験片の da/dN は、全 K_{max} 領域において母材試験片より低い。この結果は溶接金属の大きき裂の da/dN が母材試験片より低かったことと対応している⁽⁸⁾。き裂発生は母材試験片では疲労寿命の20%程度、余盛部除去試験片では10%以下であり(図9参照)、両試験片とも微小き裂成長が疲労寿命の大部分を占めているので、余盛部除去試験片の低い da/dN が母材試験片よりも高い疲労強度の原因であると考えられる。なお、測定は220 MPaで行われているが、異なる応力に対しても同様と考えられる。一方塩水中では、両試験片とも初期の成長速度は大気中よりも加速し、成長に伴って大気中の結果に漸近、一致する挙動を示す。また、全盛部除去試験片の成長速度は、大気中と同様に母材試験片よりも低い。

塩水中における余盛部除去試験片の初期微小き裂成長領域の破面様相を図13に示す。いずれの場合も破面は極めて脆性的である。前報⁽⁵⁾で指摘したように、耐食性材料の場合、広範なアノード溶解は生じないので、水素は加水分解反応ではなく、き裂面における水分子の吸着と解離によって生成されと考えられる⁽⁹⁾。この表面反応によって生じる水素は、き裂寸法が小さい場合、き裂前縁の領域を脆化することによってき裂成長の加速を引き起こすが、き裂寸法の増加に伴ってき裂前縁に供給される水素の量は、表面反応による水素生成では加水分解反応(腐食反応)による生成と比べて不十分となるために、成長挙動は大気中の結果に漸近、一致したものと推測される。

なお、このようなき裂発生に続く初期微小き裂成長の腐食環境による加速は、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS 304)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾や二相ステンレス鋼(SUS 329 J 4 L)⁽¹²⁾においても同様に認められている。

4. 結 言

本研究では、フェライト系ステンレス鋼 SUS 444 溶接継手試験片を用いて3%NaCl水溶液中において軸荷重疲労試験を行い、大気中の結果や余盛部を除去した試験片の疲労試験結果などに基づいて溶接継手の疲労挙動に及ぼす腐食環境の影響について検討した。得られた主な結論は以下のとおりである。

(1) 3%NaCl水溶液中における溶接試験片の疲労強度は大気中にくらべて低下した。両環境中とも破壊箇所は溶接止端部であったが、3%NaCl水溶液中におけるき裂発生に続く初期成長領域の破面は脆性的であったことから、疲労強度の低下は主に初期微小き裂成長の加速に起因すると考えられた。

(2) 大気中における余盛部除去試験片の疲労強度は、有限寿命領域では母材試験片より高く、逆に疲労限度はわずかに低下した。一方3%NaCl水溶液中では、母材試験片の疲労強度は大気中よりわずかに低下する程度であったが、余盛部除去試験片の疲労強度は大きく低下し、高い腐食環境感受性を示した。

(3) 大気中では繰返しすべり変形に起因して溶接金属中でき裂が発生したが、3%NaCl水溶液中では溶接金属とHAZの境界近傍のHAZ側における腐食ピットからのき裂発生が支配的であった。

(4) 余盛部除去試験片のき裂発生抵抗は、大気中では母材試験片と同程度であったが、3%NaCl水溶液中では低かった。逆に、余盛部除去試験片の微小き裂成長抵抗は、環境にかかわらず母材試験片よりも高かった。

(5) 大気中において余盛部除去試験片が有限寿命領域で母材試験片よりも高い疲労強度を示したのは、高い初期の微小き裂成長抵抗に起因していた。

(6) 3%NaCl水溶液中において余盛部除去試験片の疲労強度が大気中にくらべて低下したのは、腐食環境中での腐食ピットの発生・成長によって助長されたき裂発生と微小き裂成長の加速に起因するものであ

た。

文 献

- (1) Nakazawa, T., Suzuki, S., Sunami, T. and Sogo, Y., *ASTM STP*, 706 (1980), 99-122.
- (2) Redmond J. D., *ASTM STP*, 706 (1980), 123-144.
- (3) 小寺沢啓司・内田仁・大柴久典, 材料, **42**-8 (1993), 983-989.
- (4) 木村雄二・矢ヶ崎隆義・国尾武, 機論, **50**-499, A (1984), 33-40.
- (5) 中島正貴・秋田正之・戸梶恵郎・清水利弘, 機論, **68**-671, A (2002), 1085-1091.
- (6) Wang, X., Ishii, H. and Sato K., *JSAE Rev.*, **24** (2003), 295-301.
- (7) 秋田正之・中島正貴・戸梶恵郎, 機論, **71**-705, A (2005), 769-774.
- (8) Akita, M., Nakajima, M. and Tokaji, K., *Mater. Des.*, **27** (2006), 92-99.
- (9) Wei, R. P., *ASTM STP*, 675 (1979), 816-840.
- (10) 中島正貴・戸梶恵郎・赤塚育久, 機論, **63**-607, A (1997), 487-492.
- (11) 中島正貴・戸梶恵郎, 機論, **64**-620, A (1997), 852-858.
- (12) 中島正貴・戸梶恵郎・岡本佳之, 機論, **67**-658, A (1997), 1024-1029.