

## 論文

人工海水中における 50 kgf/mm<sup>2</sup> 級 TMCP 鋼の腐食疲労き裂進展特性駒井 謙治郎\*・岡本 英樹\*<sup>2</sup>Corrosion Fatigue Crack Growth Characteristics of a 50 kgf/mm<sup>2</sup> TMCP Steel in Synthetic Sea Water

Kenjiro KOMAI and Hideki OKAMOTO

## Synopsis :

The corrosion fatigue (CF) crack growth rate of a 50 kgf/mm<sup>2</sup> TMCP steel has been measured in ASTM synthetic sea water. The CF crack growth rate in synthetic sea water both at free corrosion and under a cathodic potential is smaller than that in air under a low  $\Delta K$  level at  $R=0.1$ . The crack growth under a cathodic potential is proceeded by fatigue mechanism at a low  $\Delta K$  level, while at a high  $\Delta K$  level it is accelerated by hydrogen embrittlement. The CF crack growth characteristics under a cathodic potential can not be explained in terms of  $\Delta K_{eff}$ , since Ca and Mg deposits-induced wedge effect enlarges region II in load-strain hysteresis loops. A modified stress intensity factor range,  $\Delta K_{cont}$ , deduced from the load range shared by regions I and II is useful to explain the influence of cathodic potential on crack growth rate. When severe corrosive dissolution occurs at free corrosion potential, the crack growth characteristics can be uniquely explained in terms of effective crack growth rate considering the crack closure ( $da/dt$ )<sub>eff</sub> and  $\Delta K_{cont}$ .

**Key words :** TMCP steel ; corrosion fatigue ; crack growth ; cathodic protection.

## 1. 緒 言

近年、海洋開発の進展に伴い、高張力鋼の海洋構造物への使用が増えている。その中で TMCP (熱加工制御) 鋼は溶接性・じん性に優れているが、海洋環境における腐食疲労き裂の発生と進展挙動については不明の点が多い<sup>1)</sup>。

腐食疲労き裂進展は、腐食生成物のくさび効果、腐食溶解によるき裂の拡幅化、き裂先端の鈍化、水素ぜい化などの影響を受ける<sup>2)3)</sup>。また、海水中においては、海水に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンの影響も考慮しなければならない<sup>4)</sup>。

本研究においては、人工海水中における 50 kgf/mm<sup>2</sup> 級 TMCP 鋼の腐食疲労き裂進展挙動を、とくに長時間低き裂進展速度域に注目して、自然腐食下とカソード防食下において検討した。

## 1. 実験方法

供試材は 50 kgf/mm<sup>2</sup> 級 TMCP 鋼で、その化学成分を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。試験片形

状は、Fig. 1 に示すような CT 形であり、き裂面方位は L-T である。き裂長さは、最小目盛り 0.01 mm のダ

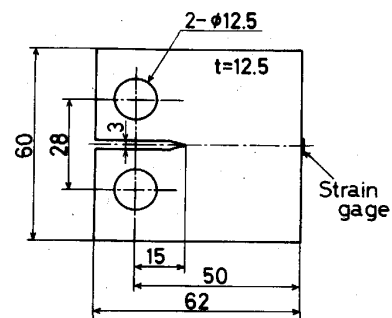


Fig. 1. Shape and dimensions of specimens.

Table 1. Chemical composition of test materials (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu
0.13	0.28	0.96	0.018	0.005	0.03	0.02

Table 2. Mechanical properties of test materials.

$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
382	510	27

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 1 月 21 日受付 (Received Jan. 21, 1987)

\* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

\*2 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)

Table 3. Chemical composition of synthetic sea water in 10L (g).

NaCl	245.34	NaHCO <sub>3</sub>	2.01
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	111.11	KBr	1.01
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (anhydrous)	40.94	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.42
CaCl <sub>2</sub> (anhydrous)	11.58	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.27
KCl	6.95	NaF	0.03

イヤルゲージ付き移動式顕微鏡により試験片両面で測定し、その平均値を採用した。また、Fig. 1 に示す位置にひずみゲージをはり、除荷弾性コンプライアンス法により、き裂開口比  $U(=\Delta K_{eff}/\Delta K=(K_{max}-K_{op})/\Delta K)$  を、ミニコンピューター (MELCOM 70/10) を用いたき裂進展自動計測システムを使用し、測定した。

試験環境は、実験室空中と溶媒として比抵抗  $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  以上のイオン交換水を用いた人工海水 (SSW) である。人工海水は ASTM D1141-52 に定義されているもので、その成分を Table 3 に示す。腐食液は、25°C 一定に保った恒温そうと腐食そうの間を、3  $\mu\text{m}$  の PF フィルターでろ過しながら循環させた。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、 $E=-1.0\text{ V}$  (飽和甘こう電極基準, vs. SCE) とした。なお、自然腐食下 ( $E=E_C$ ) では、き裂進展面での前腐食を防ぐために試験片表面に透明テープを貼付した。

用いた試験機は、島津電気油圧サーボ式疲労試験機 (容量 49 kN) である。応力波形は正弦波であり、応力比  $R=K_{min}/K_{max}=0.1, 0.8$ 、繰返し速度  $f=0.17\text{ Hz}$  (10 cpm) の条件で疲労試験を行った。破面観察は電界放射形高分解能走査電子顕微鏡 (日立 HFS-2) によった。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 $da/dN$ と $\Delta K$ の関係

き裂進展速度  $da/dN$  と応力拡大係数幅  $\Delta K$  の関係を Fig. 2 に示す。応力比  $R=0.1$  の場合、自然腐食下における結果は、 $\Delta K \geq 15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  では空中よりも加速しているが、 $\Delta K \leq 15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  では減速している。低  $\Delta K$  域においては、腐食溶解による加速よりも腐食生成物によるくさび効果のための減速効果のほうが大きいと考えられる。カソード防食下における結果は、 $\Delta K \leq 22\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  では著しく減速している。これは、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  析出物によるくさび効果のためと考えられる。しかし、下限値以上の  $\Delta K$  になると急激な加速を示し、 $\Delta K \geq 25\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  では、自然腐食下の結果とほとんど差がなくなり、見かけ上、カソード防食の効果はなくなる。

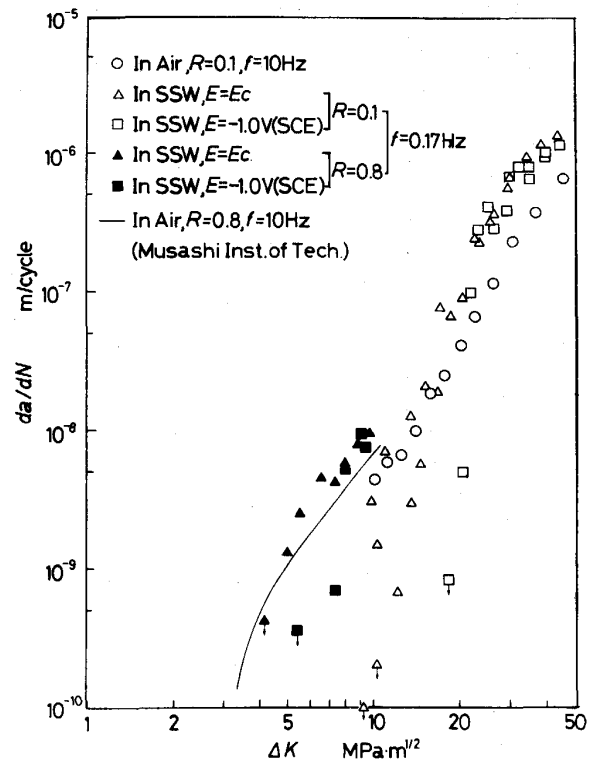


Fig. 2. Relation between crack growth rate  $da/dN$  and stress intensity factor range  $\Delta K$ .

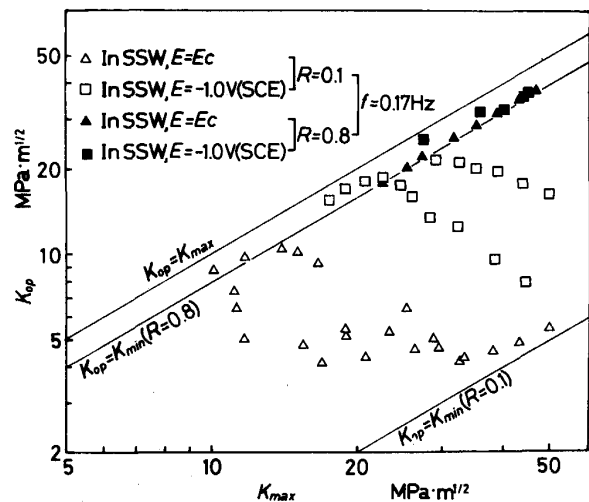


Fig. 3. Relation between crack opening stress intensity factor  $K_{op}$  and maximum stress intensity factor  $K_{max}$ .

応力比  $R=0.8$  の場合、リガメント長さの制約により、低  $\Delta K$  域の結果しか得られなかったが、いずれの条件においても  $R=0.1$  の場合よりも加速した。カソード防食下において空中からの下限値の上昇が見られるが、これは  $R=0.1$  の場合と同様、 $R=0.8$  においても  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  析出物によるくさび効果が起こるためと考えられる。

3.2  $K_{op}$  の変化

Fig. 3 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。自然腐食下  $R=0.1$  の場合、 $K_{max} \leq 15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  で、 $K_{max}$  が小さくなるほど  $K_{op}$  が大きくなる傾向が見られる。この部分は荷重減少試験による結果であり、き裂進展速度が小さくすると共に、腐食生成物が厚くなったため  $K_{op}$  が上昇したと考えられる。この  $K_{op}$  の上昇は、Fig. 2 においてき裂進展速度が空中よりも減速したことに対応する。 $K_{max} \geq 15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  では、 $K_{op} \approx 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  で推移しており、き裂が進展し始めると一定値をとることがわかる。

カソード防食下  $R=0.1$  の場合、 $K_{op}$  は自然腐食下に比べて大幅に上昇し、特に  $K_{max} \leq 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  では

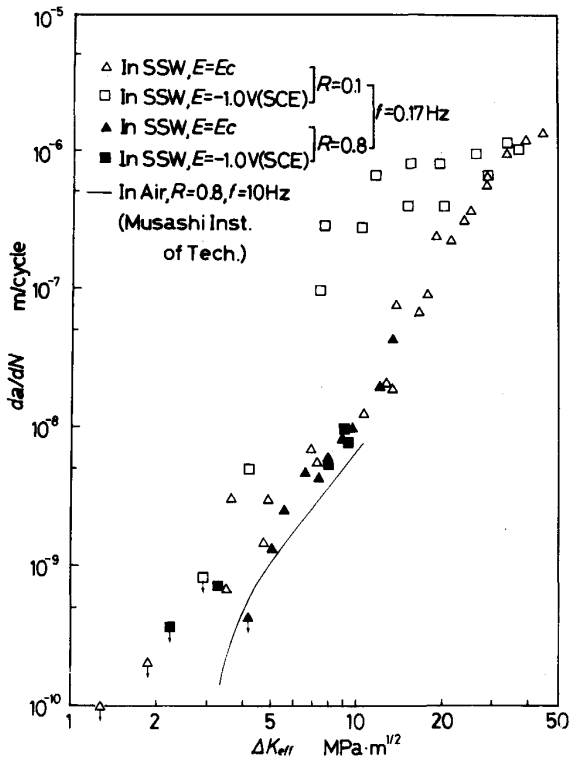


Fig. 4. Relation between crack growth rate  $da/dN$  and effective stress intensity factor range  $\Delta K_{eff}$ .

$K_{op} \approx K_{max}$  であり、最大荷重においてもき裂はほとんど閉じた状態にある。この部分は Fig. 2 における下限界値に対応する。 $K_{max} > 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  ではき裂は進展し、それに伴い  $K_{op}$  は低下した。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  の析出が、き裂進展速度に追いつかなくなるためと考えられる。

応力比  $R=0.8$  の場合、カソード防食下の下限界付近でき裂閉口が起きていたが、他の部分では  $K_{op} = K_{min}$  となり、き裂は常に開口していた。

3.3  $da/dN$  と  $\Delta K_{eff}$  の関係

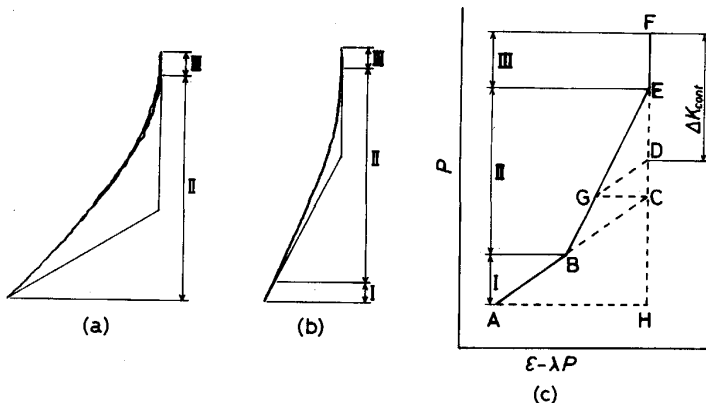
Fig. 4 にき裂進展速度  $da/dN$  と有効応力拡大係数幅  $\Delta K_{eff} = U \cdot \Delta K$  との関係を示す。いずれの場合も、下限界値を示す点とその次の点の間に大きな差があるが、これは下限界付近では  $U$  値の低下が激しいことによる。

まず自然腐食下の場合、応力比  $R=0.1$  と  $0.8$  の  $da/dN$  にほとんど差がない。

カソード防食下、 $R=0.1$  における  $da/dN$  は最も加速した結果となつている。これは Fig. 3 でも示したように、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  析出物によるくさび効果が極めて大きいためである。 $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \leq \Delta K_{eff} \leq 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  において応力腐食割れ (SCC) の特徴を示すプラトー領域らしいものが認められるが、これは  $50 \text{ kgf/mm}^2$  級の高張力鋼においても水素ぜい化割れを起こすことを示している (後述)。 $R=0.8$  における結果は、 $\Delta K_{eff} \leq 9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  において  $R=0.1$  におけるよりも減速した結果となつており、自然腐食下のものとはほぼ同程度となつている。

3.4 ヒステリシス曲線形状

Fig. 5 に除荷弾性コンプライアンス法による荷重-背面ひずみヒステリシス曲線の実測例を示す。図中横軸は  $\epsilon - \lambda P$  であり、 $\epsilon$  はひずみゲージよりのひずみ信号、 $\lambda$  はき裂完全開口時の弾性コンプライアンス、 $P$  は荷重である。これらのヒステリシス曲線は既に報告したように、I, II, III の三つの領域に分割できる<sup>5)~7)</sup>。領域IIIはき裂が完全に開口している領域であり、その領域に相当す



(a) In SSW,  $E=E_c$ ,  $R=0.1$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ,  $\Delta K=9.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$   
 (b) In SSW,  $E=-1.0 \text{ V (vs SCE)}$ ,  $R=0.1$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ,  $\Delta K=18.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$   
 (c) Model of hysteresis loop

Fig. 5. Load-strain hysteresis loops.

る応力拡大係数幅が従来の定義による  $\Delta K_{eff}$  である。領域Ⅰを求めるには、 $P_{min}$  から予き裂導入前のコンプライアンス  $\lambda_0$  に相当する傾きを持った直線を引き、ヒステリシス曲線と一致する範囲をとる。

腐食生成物、あるいは  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  析出物のくさび効果は、領域Ⅰと領域Ⅲの遷移領域である領域Ⅱとして現れる。腐食生成物のくさび効果は高繰返し速度下の低  $\Delta K$  域で顕著となり、低繰返し速度下では顕著にならないことがすでに報告されている<sup>6)7)</sup>。しかし、本研究における TMCP 鋼の場合、とくに低  $\Delta K$  域において、Fig. 5 (a) のように領域Ⅰが現れず、領域Ⅱが極めて大きく現れた。これは腐食溶解が激しく、き裂が拡幅化していることを示している。さらに、カソード防食下では、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  析出物によるくさび効果が極めて顕著となり、Fig. 5 (b) に見られるように領域Ⅱが大きく現れた。

このように  $R=0.1$  の場合、とくに低  $\Delta K$  域において領域Ⅱの占める割合が大きいいため、き裂進展に対しては領域Ⅲ ( $\Delta K_{eff}$ ) のみならず、領域Ⅰ、Ⅱの影響も合わせて考えなければならない。

### 3.5 領域Ⅰ、領域Ⅱの寄与を考えた応力拡大係数幅 $\Delta K_{cont}$ によるき裂進展速度の整理

著者らは先に、Fig. 5 に示したヒステリシス曲線において、領域Ⅰと領域Ⅱの影響を考慮した有効荷重振幅

の求め方を提案した<sup>6)7)</sup>。これは Fig. 5 (c) の模式図に示すように、領域Ⅰ ( $\overline{AB}$ ) に平行に  $\overline{GD}$  を引き、 $\overline{DC}$  を領域Ⅱによる荷重分担量と考え、有効な荷重振幅を  $\overline{FD}$  としてそれに対応する応力拡大係数幅を  $\Delta K_{cont}$  とするものである。このようにして得られる  $\Delta K_{cont}$  と  $da/dN$  の関係を Fig. 6 に示す。図には合わせて、先に報告した、1% NaCl 水溶液中における 55 kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼 HT 55 の  $R=0.1, 0.5$  および  $f=5, 50$  Hz 下の  $\Delta K_{cont}$  による整理結果<sup>6)</sup>を影部分で、また、人工海中における 80 kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼 HT 80 の  $\Delta K_{cont}$  による整理結果<sup>7)</sup>を実線 (自然腐食下) および一点鎖線 (カソード防食下) で示してある。Fig. 6 において、自然腐食下の場合、 $R=0.8$  における  $da/dN$  が  $R=0.1$  におけるよりも加速した結果になる。HT 80 の場合でも、 $\Delta K_{cont} < 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  において同様の傾向が見られた。一方 HT 55 における結果は、応力比による差異が見られず、 $\Delta K_{cont}$  による整理が極めて有効であった。HT 55 の腐食環境は 1% NaCl 水溶液中であり、本研究における人工海水よりも穏やかであること、さらに、高い繰返し速度 ( $f=5, 50$  Hz) のため、腐食溶解が本研究の場合ほど激しくない。また、HT 80 でも  $\Delta K_{cont} \geq 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  においては応力比による進展速度差がなかった。これらの事実は、き裂先端の応力助長溶解の時間効

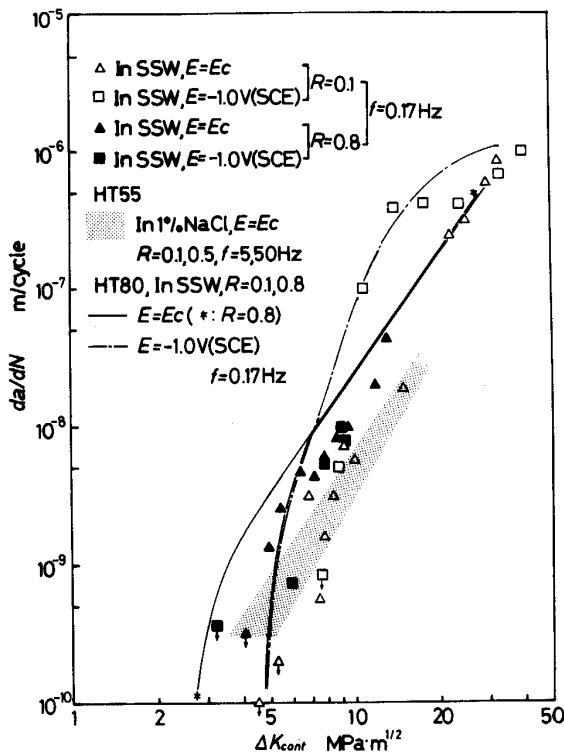


Fig. 6. Relation between crack growth rate  $da/dN$  and modified stress intensity factor range  $\Delta K_{cont}$ .

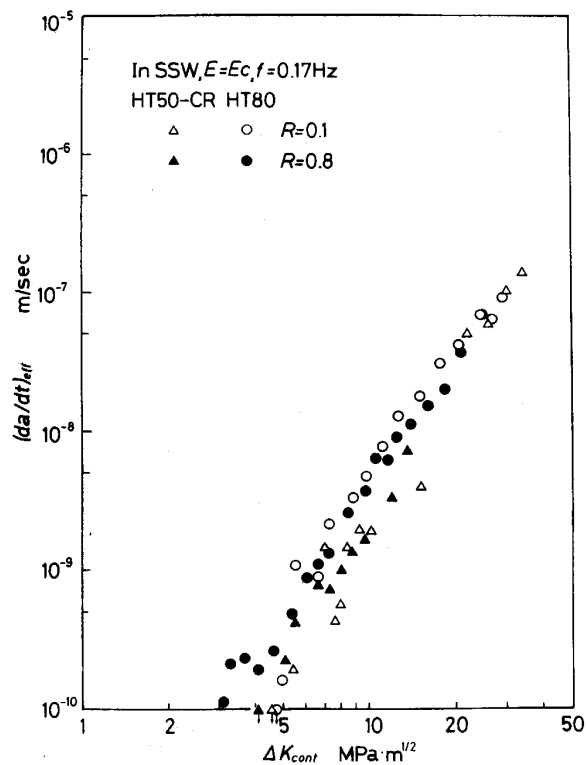
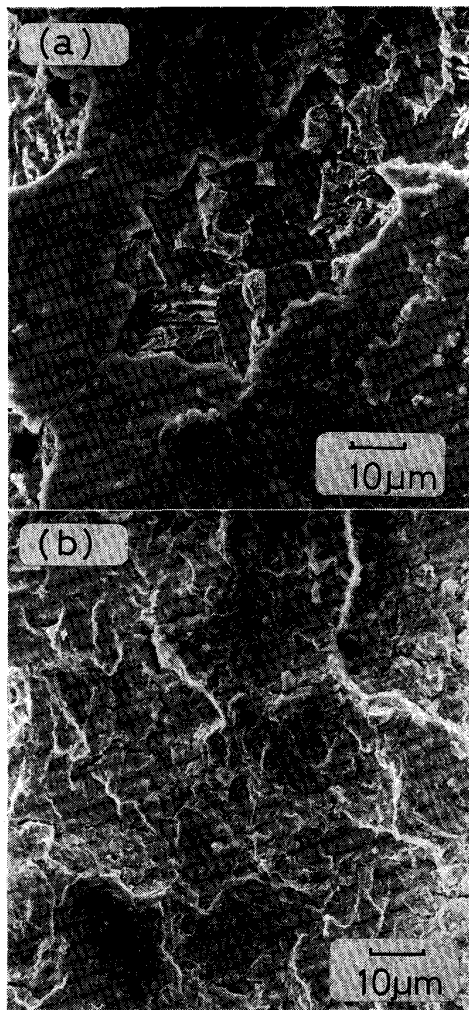


Fig. 7. Relation between effective crack growth rate  $(da/dt)_{eff}$  and modified stress intensity factor range  $\Delta K_{cont}$ .

果が大きいとき、 $da/dN$ が $\Delta K_{cont}$ で整理しきれないことを示している。すなわち、自然腐食下、 $R=0.1$ と $R=0.8$ を比べたとき、き裂先端が腐食液にさらされる時間は、 $R=0.1$ の場合き裂閉口により短い。そこでき裂閉口を考慮した有効き裂進展速度 $(da/dt)_{eff}=(f/U)(da/dN)^{8)}$ と $\Delta K_{cont}$ の関係を示したのがFig. 7である。図には合わせて、HT 80における結果も換算してプロットしてある。これによると、いずれの材料においても、自然腐食下、 $R=0.1$ における結果が、き裂閉口の生じない $R=0.8$ における結果と良く一致している。

一方、Fig. 6においてカソード防食下では応力比 $R=0.1$ と $R=0.8$ の差がほとんど消えていることはHT 80の場合と同様である。

このように、腐食溶解の少ない場合には $\Delta K_{cont}$ により $da/dN$ が応力比によらず統一的に整理されるが、腐食溶解の影響が大きい場合には $(da/dt)_{eff}-\Delta K_{cont}$ による整理が有効であると結論される。



(a)  $\Delta K=10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  (b)  $\Delta K=28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Photo. 1. SEM-photographs of fracture surface ( $E=E_C$ ,  $R=0.1$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ).

### 3.6 破面観察

Photo. 1に自然腐食下、応力比 $R=0.1$ の破面写真を示す。Photo. 1(a)の下限界近傍の場合、圧着した腐食生成物が全面に存在し、超音波洗浄により脱落した部分から破面の様子が見える。破面は極度に腐食溶解されており、腐食溶解によるき裂の拡幅化やき裂進展の助長を裏付けている。なお、ステレオ写真により腐食生成物の厚さを測定した結果、 $7 \mu\text{m}$ であった。Photo. 1(b)のき裂進展の見られたところでは、やはり腐食溶解された様子が見られ空中疲労の破面写真よりも凹凸が少なくなっているが、おおむね粒内延性割れを起こしたものと思われる。

Photo. 2に自然腐食下、 $R=0.8$ の破面写真を示す。破面上には全面的に腐食生成物が付着していたが、超音波洗浄後は腐食溶解の跡のみが観察された。この場合、破面は極めて滑らかであり、機械的破壊の痕跡をとどめる $R=0.1$ の場合よりも腐食溶解が激しかった。腐食溶解した部分としていない部分が層状に見られる。これらはフェライト相とパーライト相であり、パーライトがカソードとなりフェライトがアノード溶解したものである<sup>9)</sup>。このアノード溶解の激しさがき裂進展に及ぼした影響が非常に大きいため、 $da/dN-\Delta K_{cont}$ 線図で $R=0.1$ と $0.8$ に差が出たものである。

カソード防食下、応力比 $R=0.1$ の場合、破面全体に白色生成物( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 析出物)が付着していたが、それを除去した破面をPhoto. 3に示す。Photo. 3(a)の下限界近傍の場合、空中疲労の破面写真と同様の粒内延性破面となっている。しかし、Photo. 3(b)のき裂進展速度がプラトー領域にある破面の場合、リバーパター

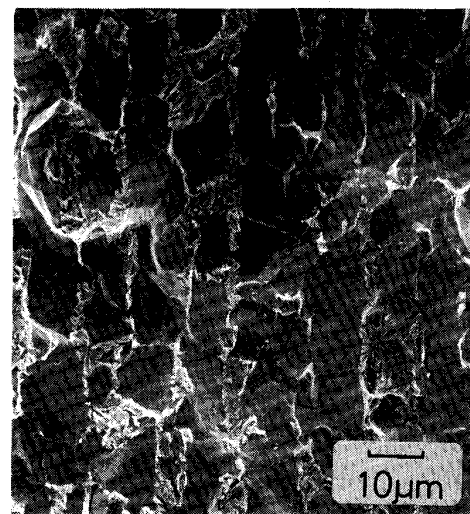
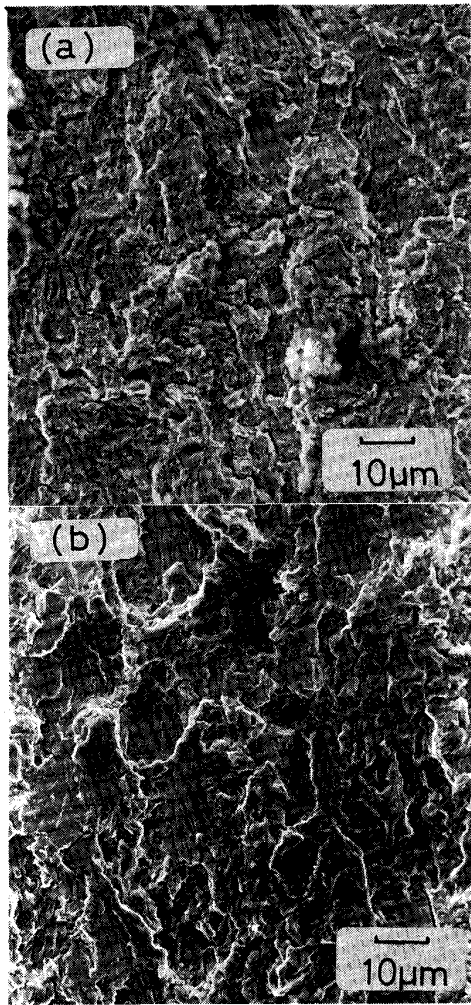
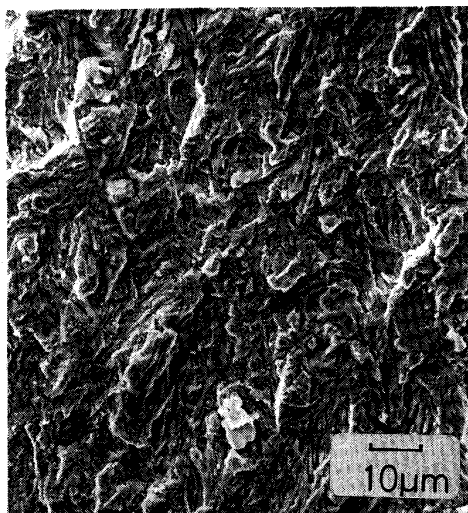


Photo. 2. SEM-photograph of fracture surface ( $E=E_C$ ,  $R=0.8$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ,  $\Delta K=6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ).

(a)  $\Delta K=20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  (b)  $\Delta K=40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ Photo. 3. SEM-photographs of fracture surface ( $E=-1.0 \text{ V vs. SCE}$ ,  $R=0.1$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ). $E=-1.0 \text{ V vs. SCE}$ ,  $R=0.8$ ,  $f=0.17 \text{ Hz}$ ,  $\Delta K=6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$   
Photo. 4. SEM-photograph of fracture surface.

ン状粒内ぜい性破面の占める割合がかなり高い。この結果より、カソード防食下の場合、低  $\Delta K$  域でき裂は疲労により進展し始め、高  $\Delta K$  域になると水素ぜい化割れにより加速されるものと考えられる。

カソード防食下、応力比  $R=0.8$  の場合も  $R=0.1$  の時と同様、全体的に白色生成物が付着し、下限界近傍での  $K_{op}$  上昇の原因となつている。白色生成物を除去した破面を Photo. 4 に示す。低  $\Delta K$  域でのデータしかないが破面は  $R=0.1$  の場合と同様、粒内延性割れである。この破面写真の位置での最大応力係数は  $K_{max}=30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であり、 $R=0.1$  の場合この値ですでに水素ぜい化割れを起こしていることから、この材料の場合、水素ぜい化割れを起こす要因は  $K_{max}$  ではなく、繰返し荷重幅にあり、繰返し SCC<sup>10)</sup> を生じていると考えられる。

#### 4. 結 言

ASTM 人工海水中において、自然腐食下および  $E=-1.0 \text{ V}$  (vs. SCE) のカソード防食下の 50 kgf/mm<sup>2</sup> 級 TMCP 鋼の腐食疲労き裂進展を、とくに低き裂進展速度域に注目して検討した。

(1) 人工海水中のき裂進展速度は、 $R=0.1$  の低  $\Delta K$  域で、自然腐食下、カソード防食下ともに空中よりも減速した。とくにカソード防食下  $R=0.1$  における下限界値の上昇が著しい。

(2) カソード防食下におけるき裂進展は、低  $\Delta K$  域では疲労により生じるが、高  $\Delta K$  域では水素ぜい化割れによる繰返し SCC によつて加速され、プラトー領域を形成する。

(3) カソード防食下では、荷重-ひずみヒステリシス曲線において領域Ⅱが大きく現れるため、領域Ⅲだけを考慮した  $\Delta K_{eff}$  によるき裂進展の整理は不適當となる。一方、領域Ⅰ、Ⅱを考慮した  $\Delta K_{cont}$  により応力比によらずき裂進展速度を統一的に整理できる。

(4) 自然腐食下で腐食溶解の激しい場合、き裂閉口を考慮した有効き裂進展速度と  $\Delta K_{cont}$  による整理が最も有効である。

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。記して謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 鉄鋼の環境強度部会第1回シンポジウム前刷集-鉄鋼の海洋環境強度, (1983), 同第2回シンポジウム前刷集-鉄鋼の海洋環境共通試験とその解析 (鉄鋼基礎共同研究会編) (1985)

- 
- 2) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男: 材料, **17** (1968), p. 160
  - 3) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 鈴木幸雄: 日本機械学会論文集, **40A** (1974), p. 1262
  - 4) *H. G. MORGAN, T. W. THORPE, A. RANCE, D. R. V. SYLVESTER, P. M. SCOTT: Intern. Conf. Steel in Marine Structures, Paris (1981), ST 5.1*
  - 5) 駒井謙治郎, 敷田卓祐, 遠藤吉郎: 日本機械学会論文集, **50A** (1984), p. 1453
  - 6) 駒井謙治郎, 長野 整: 日本機械学会論文集, **52A** (1986), p. 867
  - 7) 駒井謙治郎, 野口昌利: 日本機械学会論文集, **52A** (1986), p. 1770
  - 8) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 山本和利: 材料, **33** (1984), p. 1407
  - 9) 椿野晴繁, 坂井 毅, 金光 培, 山川宏二: 材料, **35** (1986), p. 19
  - 10) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田良信: 日本機械学会論文集, **47A** (1981), p. 257
-