

13 Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の 3% 食塩水中における腐食疲労挙動と粒界腐食性との関連

尾崎 敏範*・石川 雄一*²・向井 喜彦*³

Corrosion Fatigue Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steels in 3% NaCl Solution with a Special Reference to Their Intergranular Corrosion Susceptibility

Toshinori OZAKI, Yuichi ISHIKAWA and Yoshihiko MUKAI

Synopsis:

Corrosion fatigue tests of 13Cr martensitic stainless steels in several tempered states were carried out in 3% NaCl solution at room temperature, and the effect of metallurgical variables on corrosion fatigue strength at $10^7 \sim 10^9$ cycles was investigated. The followings are found: 1) Corrosion fatigue strength σ_{WC} monotonically decreases with the loading cycle. At 10^9 cycles, σ_{WC} decreases to 50MPa for some tempered states. 2) In a high cycle region, σ_{WC} strongly depends on the tempering conditions, and σ_{WC} of the steels sensitive to intergranular corrosion was relatively low because of the formation of deep pits. 3) The apparent stress intensity factor for corrosion fatigue cracking, K_{cf} , is about $1.6 \sim 2.5 \text{MPa} \sqrt{m}$ at $10^7 \sim 10^9$ cycles and independent of tempering conditions. 4) The rate determining process for corrosion fatigue life under high cycle and low stress conditions appears to be that of pitting corrosion. 5) One of the effective methods to increase corrosion fatigue strength may be careful selection of the tempering conditions in which the Cr depleted zone is not formed.

Key words: martensitic stainless steel; corrosion fatigue; tempering; sensitization; intergranular corrosion; corrosion prevention; 3%NaCl solution.

1. 緒 言

マルテンサイト系ステンレス鋼は強度、耐食性、被加工性、耐材質劣化性などに優れることから、各種機械構造物に幅広く用いられている^{1)~3)}。しかし、これらの材料を高速回転体に用いた場合、設計的に十分な安全率を与えて製作されているにもかかわらず長期間使用後疲労破壊と思われる折損が生じ重要な問題となっている^{4)~6)}。破損部には食孔の存在することが多く、折損原因として腐食疲労破壊の可能性が強いと推定される。そのため設計に際しては腐食挙動を考慮することが必要であり、部材の腐食疲労強度を定量的に把握しておくことも必要である。

しかしながら、腐食疲労に関する報告例、特に低応力

下で繰返し数が $10^8 \sim 10^9$ サイクルにおける腐食疲労寿命やこの領域における破壊の律速段階である食孔の成長過程を定量的に検討した例は少ないようである^{7)~9)}。

本報は本鋼の腐食疲労挙動に対する金属側因子の内、特に重要な意味を有すると思われる熱処理に伴う粒界腐食性¹⁰⁾¹¹⁾の影響について検討する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

Table 1 に試料の化学成分、熱処理条件および機械的性質を示す。試料Aは市販の 13Cr マルテンサイト系ステンレス鍛造鋼、AISI 414 であり、試料Bはそれに Ni を 1 wt%、Mo を 0.5 wt% 添加した改良鋼である。Fig. 1 は試料の熱処理条件であり、ここでは AISI 414

昭和 63 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1988)

* (株)日立製作所機械研究所 (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 502 Kandatsumachi Tsuchiura 300)

*² (株)日立製作所機械研究所 工博 (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

*³ 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

Table 1. Chemical composition, heat treatment and hardness of the specimens used for corrosion fatigue test (Frequency : 50 Hz). (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
A	0.13	0.68	0.71	0.024	0.018	1.45	11.97	0.05	0.10
B	0.10	0.38	0.56	0.020	0.013	2.40	12.41	0.55	0.10

Specimen No.	Heat treatment		Tensile strength	Elongation	Vickers hardness
	Quench	Temper			
A-1	970°C×2h oil cooling	600°C×4h	950 MPa	12%	295
A-2		670°C×3h +600°C×15h	921	14	285
B-1	oil cooling	600°C×5h	853	15	273
B-2		450°C×4h	1350	8	412
B-3		700°C×4h	882	11	262

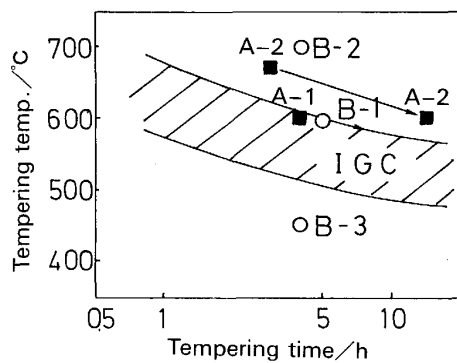


Fig. 1. The heat treatment and intergranular corrosion susceptibility (IGC) of the specimens in TTS diagram for the 13Cr martensitic stainless steels.

鋼の [焼もどし温度-保持時間-鋭敏化ダイアグラム] 中に記入した. 図中の IGC を表した斜線部は焼もどし過程で Cr 欠乏層を生成して粒界腐食性を示す領域であり, この範囲に位置する試料 (A-1, B-1) は活性溶解電位/不動電位間の遷移電位領域において旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトラス境界にそつた侵食 (以下, 粒界腐食と記す) が生じ, 0.88 kmol/m³ HNO₃ 促進腐食液中で 40 g/(m²·56 h) 以上の粒界腐食を生じる¹⁰⁾¹¹⁾. また, IGC 領域より下方の低温焼もどし材は高硬度材であり, 上方の高温焼もどし材は低硬度材である. 試験片形状は平行部が φ10mm×l28 mm の丸棒試験片である. 試験片表面はエメリ紙 # 600 研磨後, 脱脂して試験に供した.

2.2 実験方法

腐食疲労試験機の概要および試験条件を Fig. 2 に示す. 試験機は小野式回転曲げ疲労試験機に腐食槽を取り付けたもので, 試料平行部にはすきまの付与と水分の保持を目的としてアスベストテープを巻き付け, 上方より 3% NaCl 溶液を 20 ml/min で滴下させた. 溶液は小型

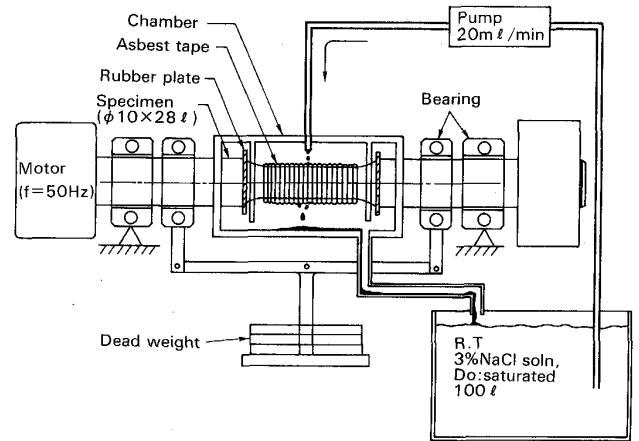


Fig. 2. Schematic drawing of Ono-type cyclic loading fatigue test apparatus.

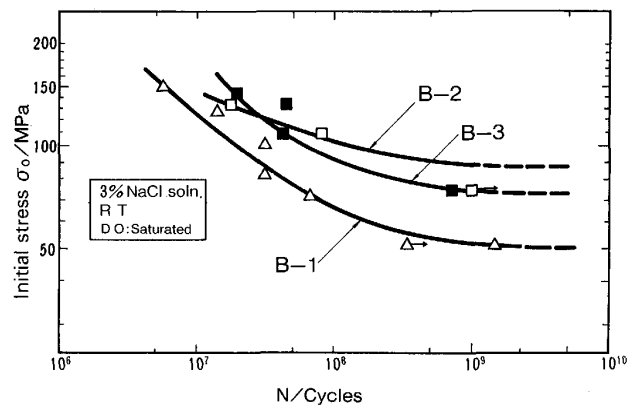


Fig. 3. Corrosion fatigue behavior in 3% NaCl solutions for the specimens B-1, B-2 and B-3.

空気ポンプによりタンク内に大気を吹き込み, 溶存酸素濃度を飽和状態に保つた. そして, 小型溶液ポンプにより溶液をタンクと試験片間を循環させて使用した. 応力繰返し速度は 50 Hz である.

3. 実験結果と検討

3.1 腐食疲労強度

腐食疲労試験結果の例を Fig. 3 に示す. ここでは試料 B-1~3 における初応力 σ_0 と応力繰返し数 (以下, N と記す) との関係を示した. 腐食疲労強度 (以下, σ_{wc} と記す) は N が増すに伴い $N \approx 10^8$ サイクルまでほぼ直線的に低下し, それ以降は緩やかな傾きを示している. そして, $N \approx 10^9$ サイクルにおける σ_{wc} は 50 MPa 程度まで低下する試料も見られる. これらの値を材料硬さに対し整理して Fig. 4 に示した. 図中の IGC zone は本鋼が上述の促進腐食液中で 40 g/(cm²·56 h)

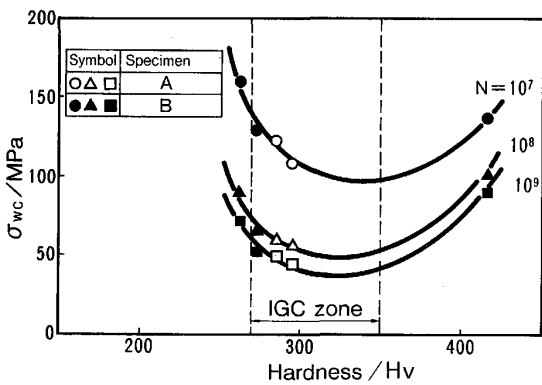


Fig. 4. Relationship between the corrosive fatigue strength and hardness of the specimens A and B.

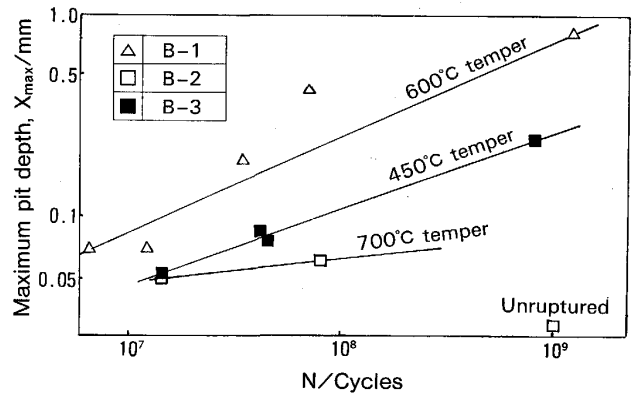


Fig. 6. The maximum pit depth X_{max} against the loading cycles.

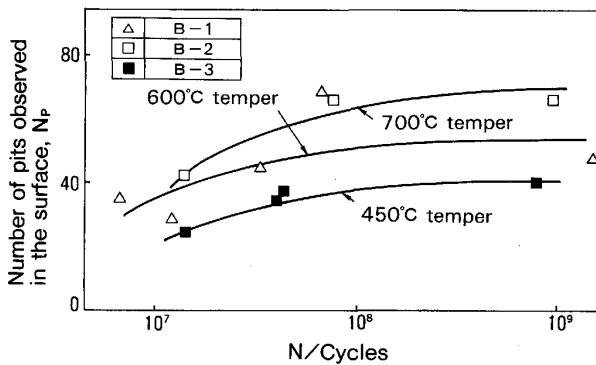


Fig. 5. The number of pits observed in the surface as a function of loading cycles.

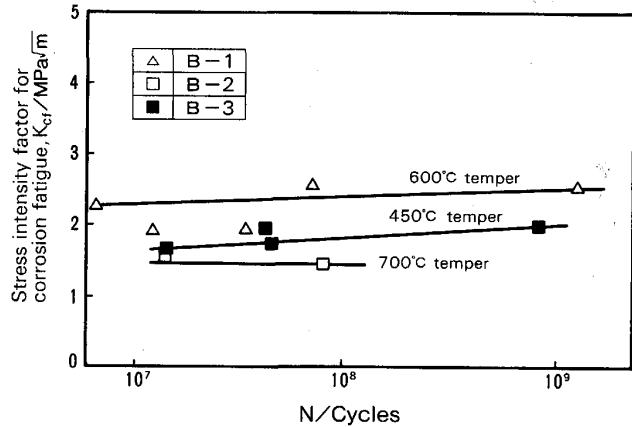


Fig. 7. Relationship between apparent stress intensity factor for corrosion fatigue cracking and the loading cycles.

以上の粒界腐食性を示す熱処理領域に相当している。試料AおよびBは1本の曲線として近似され、 $N=10^7 \sim 10^9$ サイクルにおいて σ_{WC} は $HV \approx 300$ 付近の IGC zone で低下し、その前後で上昇する傾向が見られる。これは大気中の疲労強度（以下 σ_w と記す）が材料強度の増大に伴い単調に上昇する傾向と対照的である¹²⁾ (Fig. 8 参照)。

次にこれらの腐食疲労挙動の発生原因を調査した。Fig. 5 は試料破断時点で観察される試料平行部表面に生成した食孔数 N_p と N との関係、Fig. 6 は試料破断面上に観察される食孔 (Photo. 1 参照) の内、割れ起点近傍における最大食孔深さ X_{max} と N の関係である。Fig. 5 により、試料表面上の食孔数 N_p は試料熱処理条件や N の増大に対し変化の小さいのが特徴である。一方、Fig. 6 より、最大食孔深さ X_{max} は試料熱処理条件や N の増大に対し著しく変化している。特に 600°C 焼もどし材 (粒界腐食性材) の X_{max} は、他の熱処理材に比べ最も大きく、 N のおよそ 0.5 乗に比例して増大している。また 700°C 焼もどし材 (低硬度材) は食孔数

N_p が多いものの、最大食孔深さ X_{max} が最も小さい。これは本熱処理材が高温焼もどし材であつて Cr 欠乏層を消失していても、Cr 炭化物生成反応により基地の Cr 濃度を減少させることで全面腐食性を増したためと考えられる。

いずれにしても、これらの孔食進行過程と腐食疲労強度の間には強い相関性が見られ、最大食孔深さ X_{max} の大きい試料ほど σ_{WC} の小さい傾向が見られる。そこで以降ではこれらの点について検討する。Fig. 7 の縦軸の K_{cf} は食孔低から腐食疲労割れが発生する時の見かけの応力拡大係数であり、次式より算出した¹³⁾。

$$K_{cf} = \sigma_0 (\pi \cdot X_{max})^{0.5} \dots \dots \dots (1)$$

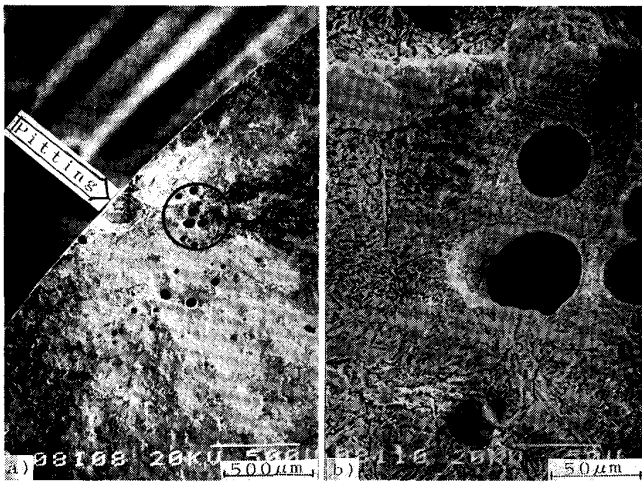
ただし、 σ_0 は初応力、すなわち割れ発生時の応力
 X_{max} は最大食孔深さ、 m

図より、 K_{cf} は材料の熱処理条件や N に強く依存せず、 $K_{cf} \approx 1.5 \sim 2.5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ を示している。この値は筆者らが流体機械軸材の腐食疲労割れ発生における見掛けの

応力拡大係数 $K_{cf} = 1.9 \sim 3.4 \text{ MPa}\sqrt{m}$ に近い値である⁶⁾。このように見ると、腐食疲労による割れ発生は、辻川ら⁸⁾⁹⁾が示したように食孔が材料と環境で定まる臨界応力条件に達した時発生するようである。そして、上記の熱処理の違いはこの臨界応力条件ではなく、耐食性すなわち切欠きとなる食孔の成長速度に著しい違いを与えるようである。

3.2 破断面状況

粒界腐食性材である試料 A-1 の破断面状況を Photo. 1 に示す。a) は割れ起点近傍の全景、b) は起点直下の



σ_0 : 71MPa N_f : 3.1×10^7 cycles

a) The crack nucleation site b) Dissolution of MnS inclusion

Photo. 1. The fracture surface showing the crack nucleation site of the specimen A-1.

拡大写真である。腐食疲労の割れは $100 \mu\text{m}$ 程度の食孔 (図中矢印) を起点として生じ、試料中心方向へ比較的平坦な割れとして進行している。起点直下の破断面は Etching がよく進んで金属組織を現しており、旧オーステナイト粒界やマルテンサイトラス境界が明瞭に観察される。また一部の試料には b) に見られるように試料長手方向 (鍛造長手方向) の穴が見られ、このサイズは $\phi 5 \sim 30 \mu\text{m}$ で深さが $100 \mu\text{m}$ を超えるものも見られる。この穴は MnS 非金属介在物の溶解に伴う母材の腐食穴と思われる、いずれの試料においても割れ起点近傍に限って観察された。これらの腐食形態より、腐食疲労による割れは食孔を起点として発生するものの急速に試料破壊に致る訳でなく割れ進行速度は緩やかであること、特に食孔および割れ側壁に停滞している腐食液は強い腐食性をもつことが推測される。

同じく、試料 A-1 における破断面起点近傍の断面および食孔内部状況を Photo. 2 に示す。a) は食孔底部からの割れ発生状況、b) は食孔底部より $\sim 0.5 \text{ mm}$ の地点における割れ側壁の腐食状況、c) は食孔内部の侵食状況であり、①が食孔の自由表面に近い個所、②が食孔底部である。これらより、本試験材は粒界腐食性材であるにもかかわらず、食孔はほぼ半球状でその底部も滑らかとなつてることが注目される。そして、食孔の入口近傍や割れ側壁 (応力繰返しによる割れ開閉に基づく液の出入がある) でのみ金属組織依存性に富んだ溶解が見られる理由はおそらく、前記①での溶解が -0.1 V vs. SCE 前後の粒界腐食発生電位域で生じ、②での溶解が

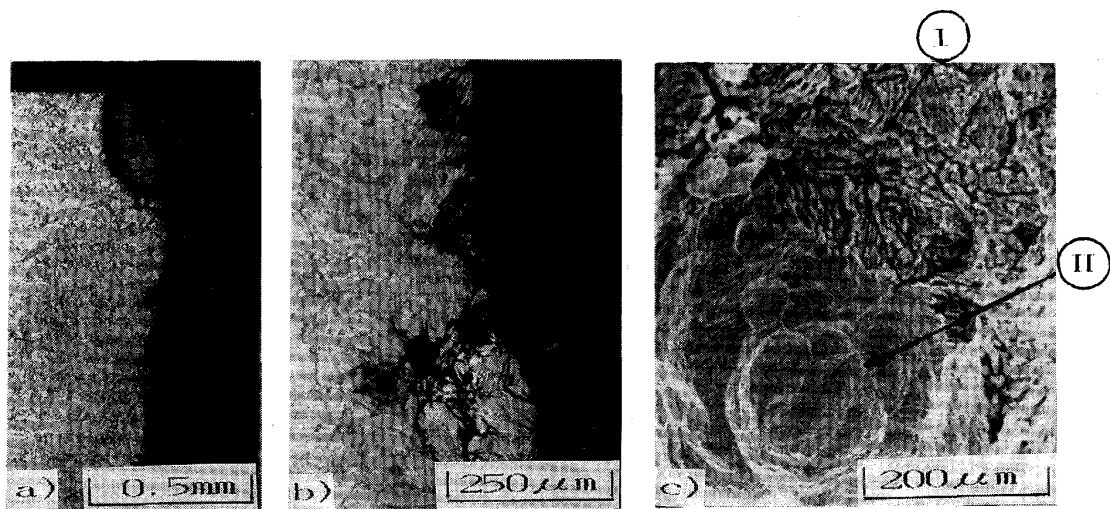
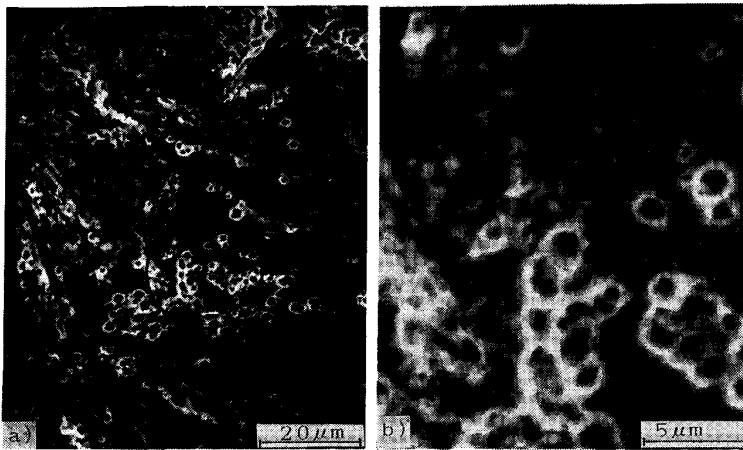


Photo. 2. (a) Cross sectional views of the crack nucleation site and corrosion pit, (b) enlarged view of the crack nucleation site, (c) appearance of the bottom of the corrosion pit, intergranular corrosion (I) and general corrosion (II).



σ_0 : 153MPa N_f : 2.8×10^7 cycles

a) A general view b) The enlarged view of a)

Photo. 3. The fracture surfaces at the portion far from initiation site for the specimen A-2.

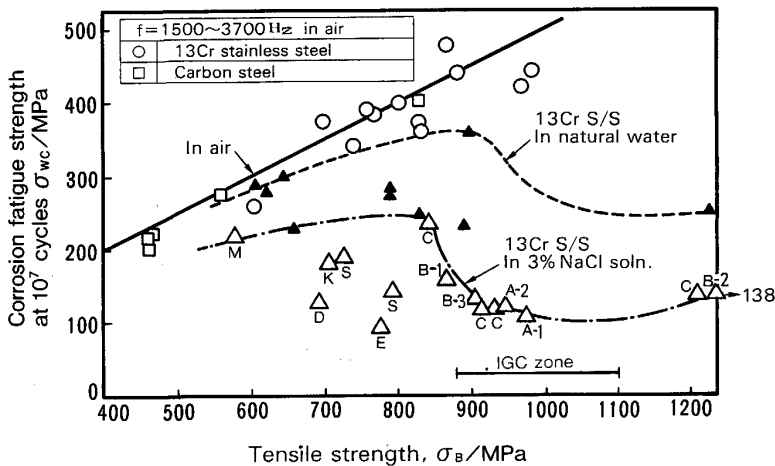


Fig. 8. The corrosion fatigue strength of tempered 13Cr martensitic stainless steels plotted against their tensile strength.

-0.4 V vs. SCE の第1次溶解電位域で生じているためと考えられる¹¹⁾。

以上より、当初の予想に反し、食孔のマクロ形態およびその底部のミクロ形態は材料の鋭敏化状態にほとんど依存せず、Fig. 6に見られるように食孔成長速度としてのみ鋭敏化状態の違いが現れるものと判断される。それらの結果、Fig. 7における見掛けの応力拡大係数 K_f は材料熱処理条件に強く依存しない値を示したと思われる。

Photo. 3は試料A-2の試験片中心部付近の破断面で、割れ起点直下から機械的破壊に到る間のほぼ全域に六角状の方位性ピットが多数見られる。これは割れ進行面がマルテンサイト相のすべり面である $\{110\}$ と一致しており¹⁴⁾、割れが主にすべりに依存して生じていることを示している。

3.3 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の一般的腐食疲労挙動

ステンレス鋼製機械構造物における腐食疲労損傷の多

くは孔食を起点として生じていることが日頃経験され、辻川ら⁸⁾⁹⁾や江原¹⁵⁾が指摘するように、応力腐食割れや腐食疲労の寿命は食孔の発生および成長期間に強く支配されている。したがって、機械構造物の腐食疲労寿命を考える場合、従来多くの研究が集中している割れ進展挙動と共に、割れ発生過程に注目すべきである。本報ではこれらの観点より平滑試験片を用いた長期間にわたる腐食疲労試験を行い、腐食疲労挙動に対する材料側影響因子の一部を明らかにすることができた。そこで、本節ではこれらの挙動の普遍性を確認する目的で他のデータと共に本実験結果を整理する。Fig. 8はそれらの整理結果である。図中の白丸印および白四角印は大気中における13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼および炭素鋼の $N=10^7$ サイクルにおける疲労強度である¹⁶⁾。黒三角印は淡水中¹⁷⁾、白三角印は常温の1.5~3.5% NaCl溶液中のいずれも $N=10^7$ サイクルにおける13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の腐食疲労強度である。△印内のAおよびBが本報の試料であり、C¹⁸⁾、D¹⁸⁾、E¹⁹⁾、

K^{20} , M^{21} および S^{22} は各文献の値である。大気中における疲労強度が材料引張強さに対し単調に増大するのに対し、淡水中および3% NaCl 溶液中の σ_{WC} はその絶対値が共に小さく、同時に材料引張強さに対し無関係な値を示している。あえて両者の関係を求めると、それらの最大値を結ぶ図中の曲線より、材料の引張強さが800~900 MPa のところに極大値があり、それ以上で σ_{WC} の低下が見られる。これらの挙動を示す原因は十分明らかでないが、本報のデータを重視すれば、図中に示した材料の粒界腐食性に伴う食孔の成長速度の違いに基づくものと説明される。ただし、引張強さが1100 MPa 以上を有す非粒界腐食性材の腐食疲労強度が比較的小さいのは水素脆化割れに基づくものと推定される。

次に N がさらに増した場合、Fig. 4 に見られるようにこれら材料間の σ_{WC} の差が拡大する傾向にあり、適切な熱処理材を選ぶことが腐食疲労強度の向上のために重要な意味を持つものと思われる。また Fig. 4 における試料Aと試料Bの関係(Ni および Mo 含有量の違い)や他の実験結果¹⁸⁾(Cr 含有量の違い)より、耐孔食性を向上させる合金組成とすることも有効のようである。

4. 結 言

化学成分および熱処理条件が異なる13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の常温、3% NaCl 溶液中における長時間腐食疲労試験を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 腐食疲労強度 σ_{WC} は応力繰返し数 N の増大に伴い単調に低下し、 $N=10^9$ サイクルでは $\sigma_{WC}=50$ MPa 程度まで低下することがある。
- 2) 腐食疲労強度 σ_{WC} は材料の焼もどし条件に強く依存し、粒界腐食性を有する熱処理材は他の熱処理材に比べ深い食孔を生じ σ_{WC} が低下する。
- 3) 腐食疲労における割れ発生の見掛けの応力拡大係数 K_{cf} は応力繰返し数や熱処理条件によらず1.9~3.4

MPa \sqrt{m} とほぼ一定である。

4) 以上より、高速回転体の腐食寿命の大部分は食孔底部のみかけの K 値が割れ発生臨界値 K_{cf} に達するまでの時間と考えられる。

5) したがって、低応力・高速回転体の腐食疲労破損防止策として粒界腐食の生じない焼もどし条件を与えることがまず重要である。

文 献

- 1) 長谷川正義監修: ステンレス鋼便覧(1973), p. 979 [日刊工業新聞社]
- 2) 仲平四郎, 矢沢節雄: 日立評論, 66(1984), p. 311
- 3) H. KURAHASHI, T. KURISU, Y. SONE, K. WADA and Y. NAKAI: Corrosion, 41(1985), p. 211
- 4) 江原隆一郎, 紀 博徳: 鉄と鋼, 65(1979), p. 89
- 5) E. GASSNER and H. OSTERMANN: Water power & Dam construction, 32(1980), p. 27
- 6) 尾崎敏範, 石川雄一: 腐食防食'85(1985), p. 239
- 7) 江原隆一郎, 紀 博徳, 片山一三, 塩田 潔, 三原資巨, 貝 敏雄: 三菱重工技報, 15(1978), p. 310
- 8) 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 41(1977), p. 823
- 9) 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 42(1978), p. 863
- 10) 尾崎敏範, 石川雄一: 腐食と対策事例集(1985), p. 257 [海文堂]
- 11) 尾崎敏範, 石川雄一: 日本金属学会誌, 52(1988), p. 1276
- 12) 北川英夫: 防食技術, 22(1973), p. 489
- 13) G. R. IRWIN: Trans. ASME, Series E, 29(1962), p. 651
- 14) Y. HISAMATSU and K. ICHIKAWA: 防食技術, 23(1974), p. 117
- 15) 江原隆一郎: 腐食防食'85(1985), p. 221
- 16) 疲れ強さの設計資料-II(日本機械学会編)(1965), p. 41
- 17) W. L. HOLZHOUSER and H. P. UTECH: Engineering, 192(1961), p. 593
- 18) 向井喜彦, 園田則彰, 木村光男, 石川雄一: 溶接学会全国大会講習概要, 29(1981), p. 248
- 19) R. EBARA, T. KAI and K. INOUE: ASTM, STP 642(1978), p. 155
- 20) 神沢守仁: エバラ時報, 18(1969), p. 63
- 21) 松田昭三, 岡崎章三, 長谷川潔, 尾野英夫, 仁并瓦寛大: 材料, 33(1983), p. 60
- 22) 河合末男: 立命館大学学位論文(1982)