

塩水中におけるフェライト／オーステナイト相比率の異なるステンレス鋼の疲労挙動

秋田 正之*・中島 正貴*²・戸梶 恵郎*

Fatigue Behavior of Stainless Steels with Different Ferrite and Austenite Volume Fraction in 3%NaCl Solution

Masayuki AKITA, Masaki NAKAJIMA and Keiro TOKAJI

Synopsis : Fatigue tests in 3%NaCl solution have been performed on stainless steels with different volume fraction of ferritic (α)/austenitic (γ) phases in order to clarify the influence of corrosive environment on crack initiation and growth behavior. Specimens with five different volume fractions of ferritic/austenitic phases, *i.e.* SUS304 (100% γ), SUS329J4L (50% γ , 28% γ , 12% γ), SUS444 (100% α), were prepared. Cracks were generated predominantly from slip band within γ grains in SUS304 and SUS329J4L and within α grains in SUS444, which was the same behavior as in laboratory air. Fatigue strengths in 3%NaCl solution slightly decreased for all materials compared to those in laboratory air. In early crack growth region, crack growth rates in 3%NaCl solution were faster than in laboratory air. In SEM observation, the brittle feature was seen on the fracture surfaces near the crack initiation site. Environmental effect was also found in high ΔK region for long cracks, where crack growth was enhanced in 3%NaCl solution.

Key words: fatigue; crack initiation; early crack growth; phase fraction; ferritic stainless steel; duplex stainless steel; austenitic stainless steel.

1. 緒言

ステンレス鋼の用途には苛酷環境下における使用が多く割合を占める。しかし、ステンレス鋼といえども、その鋼種によって腐食環境に対する耐性は異なっている¹⁾。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は、塩素イオン (Cl^-) を含む環境において孔食や応力腐食割れ (SCC) を生じるが、フェライト系ステンレス鋼 SUS444 はそのような環境においても優れた耐 SCC 特性を有する。

ところで、疲労寿命の大部分を占めるき裂の発生および初期進展は組織の影響を受けることが知られている²⁾。そこで筆者らは、前報において5種類の異なるオーステナイト／フェライト相比率と、それに伴って異なる力学的性質をもつステンレス鋼における疲労特性について比較・検討を行った³⁾。上記のように、鋼種のみならず同一鋼種においても微視組織が異なれば、環境に対する感受性も異なることが予想されるが、こうした点について検討した研究はほとんど見られない。

本研究では、前報と同じオーステナイト (γ) 相 100% からフェライト (α) 相 100% に至る5つの相比率を持つ3種類のステンレス鋼について3%NaCl水溶液中において疲労試験を行い、き裂発生、初期き裂進展および大きき裂の進展挙動に及ぼす腐食環境の影響について微視組織 (相比率) との関連のもとに検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 材料および熱処理

供試材料はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼 SUS329J4L、およびフェライト系ステンレス鋼 SUS444 である。それぞれの化学成分を Table 1 に示す。熱処理は前報³⁾と同様であり、以下のとおりである。SUS304 には 1100°C・30分保持後水冷の溶体化処理を施した。SUS329J4L については 1050°C、1150°C および 1250°C の温度において 15 分間保持後水冷の溶体化処理を行った。その結果、得られた γ 相の体積含有率はそれぞれ 50%、28% および 12% である。また、SUS444 については納入された状態のままで試験に供した。それぞれの材料の機械的性質を Table 2 に示す。この機械的性質も前報³⁾と同様である。

2.2 疲労試験

疲労強度試験および微小き裂進展試験には試験片軸が圧延方向と平行になるように (L 方位) 採取された板状試験片 (幅: 10 mm, 板厚: 6~8 mm) を用いた。試験片中央部片側表面にき裂発生箇所を限定する目的で浅い切欠きを付してある。その応力集中係数は約 1.06 であり、ほぼ平滑材とみなせるものである。試験片形状に機械加工後、エメリー紙を用いて 2000 番まで順次研磨し、さらにバフ仕上げを行い試験に供した。一方、大きき裂の進展試験には L-T 方位に採取された厚さ 8 mm の CT 試験片を用いた。

平成 15 年 2 月 6 日受付 平成 15 年 5 月 26 日受理 (Received on Feb. 6, 2003; Accepted on May 26, 2003)

* 岐阜大学工学部 (Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido Gifu 501-1193)

* 2 豊田工業高等専門学校 (Toyota College of Technology)

Table 1. Chemical compositions of the materials (mass%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS304	0.05	0.46	1.33	0.031	0.003	8.21	18.25	0.28	Bal.
SUS329J4L	0.015	0.41	0.71	0.031	0.0002	6.71	25.60	3.06	Bal.
SUS444	0.004	0.06	0.1	0.024	0.006	0.11	18.72	1.81	Bal.

Table 2. Mechanical properties of the materials.

Material	0.2% proof stress	Tensile strength	Elongation	Reduction of area
	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_B MPa	δ %	ϕ %
SUS304 (100% γ)	250	603	63	80
(50% γ)	501	731	38	77
SUS329J4L (28% γ)	548	732	36	72
(12% γ)	587	742	31	63
SUS444 (100% α)	293	445	34	83

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、3%NaCl水溶液（以下、塩水）中において実験を行った。塩水は水素イオン濃度pH=6.0、溶存酸素濃度6.8 ppmであり、30°C一定に保たれた恒温槽から試験片を両側から挟みこむ形式の亚克力樹脂製腐食槽へポンプで循環させた。応力比 $R=-1$ 、強度試験では繰返し速度 $f=10\sim 20$ Hz、き裂進展試験では $f=1\sim 3$ Hzで実験を行った。微小き裂の発生および成長挙動の観察は、所定の繰返し数ごとに試験機を一時停止させ、アセチルセルロースフィルムを用い、試験片表面のレプリカを採取する方法によった。

大きき裂の進展特性を $R=0.05$ および $f=1$ Hzの条件下で求めた。なお、き裂寸法の測定には移動式読取り顕微鏡を使用し、き裂開閉挙動の測定には除荷弾性コンプライアンス法を用いた⁴⁾。

3. 実験結果

3.1 分極特性

各材料の耐食性について、電気化学的な面から検討するために、分極挙動（電極：Pt/SCE、掃引速度：2 mV/sec、3%NaCl水溶液中）を測定した。その結果をFig. 1に示す。孔食電位として $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ における電位を比較すると、SUS329J4L、SUS444、SUS304の順に貴側にある。これよりSUS329J4Lが最も優れた耐食性を示すことがわかる。SUS329J4Lの3種類の異なる相比率について比較すると、孔食電位にほとんど差異は認められない。

3.2 疲労強度

塩水中における $S-N$ 曲線をFig. 2に示す。比較のために実験室大気中における結果³⁾も図中に併記した。図より3種類のステンレス鋼について比較すると、SUS329J4Lの疲労強度が最も高く、次いでSUS444、SUS304の順であり、大気中の結果と同様である。SUS329J4Lの塩水中の結果は、有限寿命部では大気中の結果よりやや短寿命側に位置し、

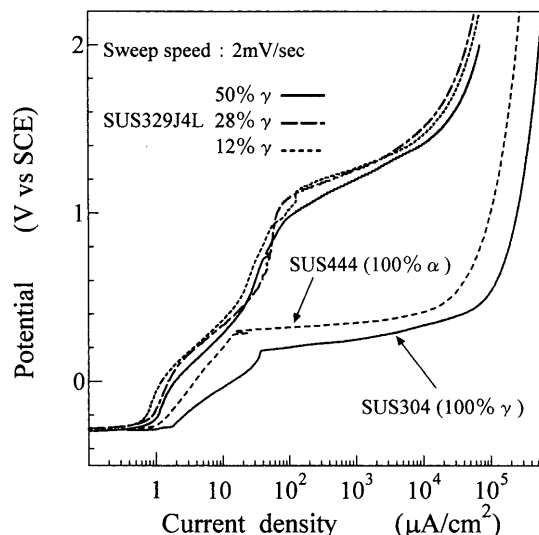


Fig. 1. Relationship between potential and current density.

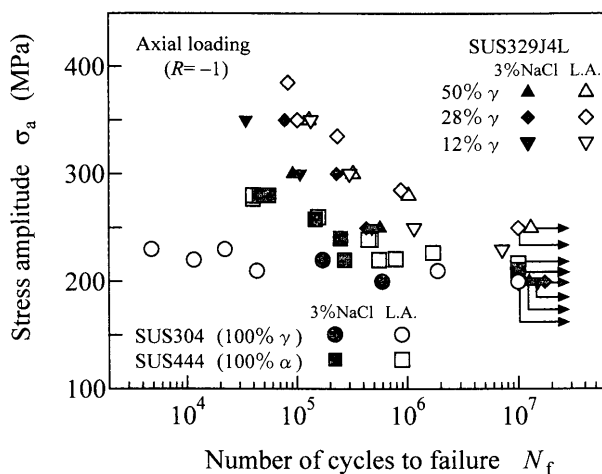


Fig. 2. $S-N$ diagram.

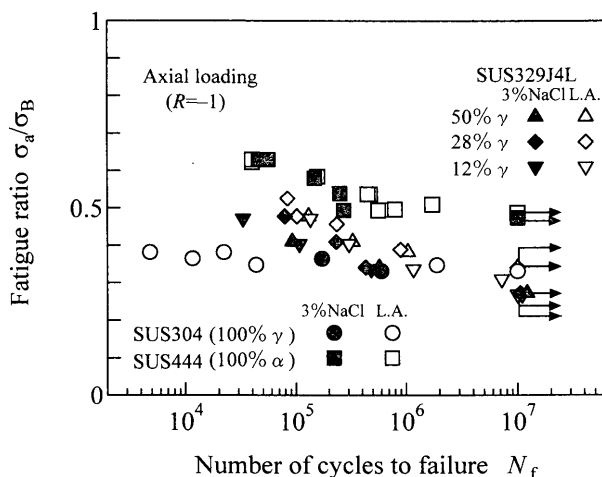


Fig. 3. Normalized $S-N$ diagram.

疲労限度も低下している。SUS444では塩水中と大気中の結果に大きな差は認められない。また、SUS304については、塩水中における結果のほうが、大気中と比べて長寿命

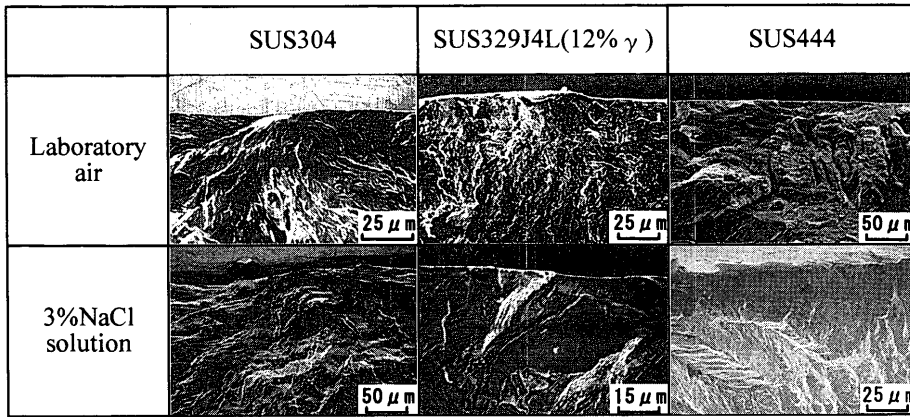


Fig. 4. SEM micrographs of crack initiation site.

側に位置している。これは塩水による冷却効果によるものと思われる⁹⁾。次に、SUS329J4Lにおける3種類の異なる相比率の材料について比較すると、大気中では有限寿命部における疲労強度に及ぼす相比率の影響はほとんど見られないが、塩水中では28% γ 材がやや高い疲労強度を示す。

Fig. 3に引張強さに対する繰返し応力の比 σ_a/σ_B (疲労比)と疲労寿命 N_f との関係を示す。ここで用いた各材料の引張強さはTable 2に示したとおりである。図から明らかなように、両環境中において有限寿命部における σ_a/σ_B-N_f 関係はSUS444が最も上方に位置し、次いでSUS329J4L, SUS304の順であり、SUS444が相対的に優れた疲労強度を示す。なお、SUS329J4Lにおける3種類の材料間の比較では、Fig. 1と同様に28% γ 材がやや相対的に優れた疲労強度を示す。

3.3 き裂発生挙動

塩水中においてき裂発生および初期き裂成長挙動を観察した。き裂はいずれの材料の場合も応力レベルにかかわらず γ 相あるいは α 相内に生じたすべり帯から発生した。二相組織のSUS329J4Lでは γ 相内のすべり帯から発生するケースが多く認められたが、 α 相の増加に伴い α 相内で発生する例もわずかに観察された。これらの挙動は基本的に大気中における結果³⁾と同様であり、いずれの材料の場合もき裂発生様相に環境による顕著な相違は認められなかった。

塩水中におけるき裂発生点近傍のSEM破面写真をFig. 4に示す。図には比較として大気中の写真も併せて示した。なお、SUS329J4Lでは12% γ 材の結果を用いている。表面観察より各材料とも、き裂はすべり帯によって生じていた。したがって各材料とも、き裂発生箇所にはすべり変形の結果としての第一段階ファセットが認められ、いずれも類似している。一方、き裂発生点近傍の破面は大気中で延性的な様相を呈しているが、塩水中においては凹凸を伴った比較的脆性的な様相を示している。

3.4 微小き裂の成長挙動

発生直後のき裂の進展速度 dc/dN と表面き裂半長 c の関係を示す。試験応力レベルは、SUS304では $\sigma_a =$

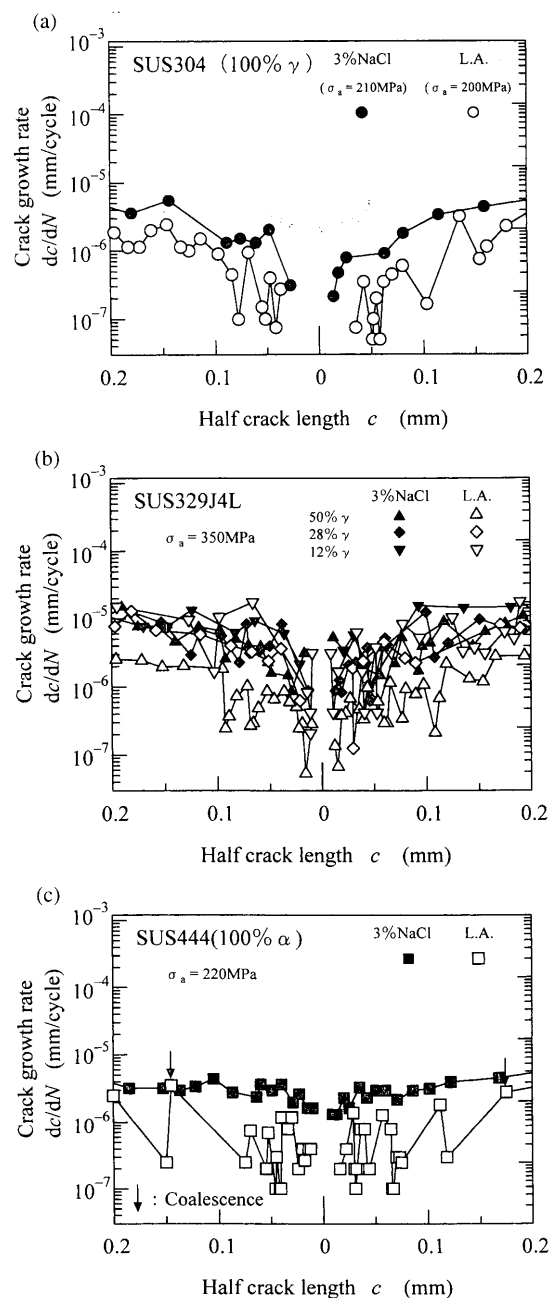


Fig. 5. Early crack growth behavior after crack initiation. (a) SUS304, (b) SUS329J4L, (c) SUS444.

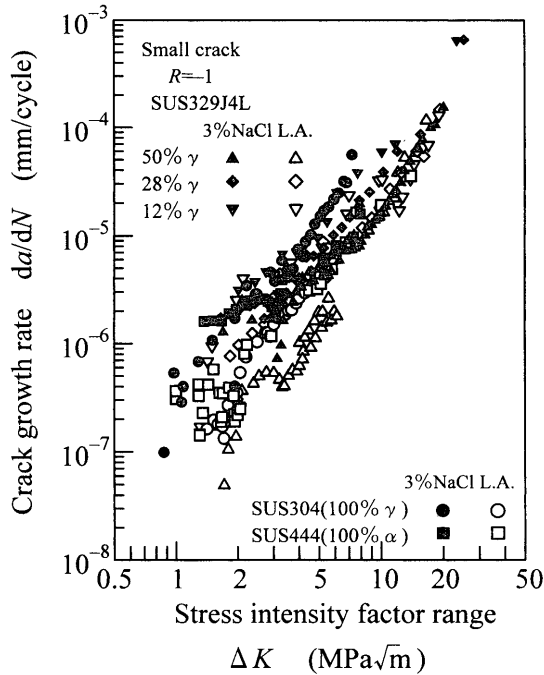


Fig. 6. Crack growth behavior for small cracks.

210 MPa, SUS329J4Lでは $\sigma_a=350$ MPa, SUS444では $\sigma_a=220$ MPaである。図はき裂発起点を原点として両き裂先端間の寸法を横軸に表したもので、 $2c \leq 0.4$ mmの領域における初期成長挙動を示している。比較として大気中の結果³⁾も併記した。Fig. 5(a)はSUS304, (b)はSUS329J4L, (c)はSUS444の結果である。図より、いずれの材料も大気中では dc/dN が大きく変動しているのに対して、塩水中では大気中にくらべて明らかに変動が小さくなっている。さらに、塩水中の dc/dN は大気中より高速度側に位置しており、環境の影響が認められる。なお、Fig. 5(b)のSUS329J4Lの3種類の材料については、大気中では50% γ 材が最も低速度側に位置し、次いで28% γ 材、12% γ 材であるが、塩水中では相比率の相違は不明瞭となる。

Fig. 6は塩水中における微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係を示したものである。なお、応力拡大係数の評価にはNewman-Rajuによる表面き裂の解析結果⁶⁾を用い、その評価に必要なき裂のアスペクト比 a/c (a : き裂深さ)を実験的に求めた。また、微小き裂の進展試験は $R=-1$ で行われているので、 $\Delta K=K_{max}$ として整理している。

それぞれの材料について比較するとSUS304, SUS329J4Lの28% γ 材およびSUS444はほぼ同様な $da/dN-\Delta K$ 関係を示しているが、SUS329J4Lの50% γ 材は低速度側、12% γ 材は高速度側にある。さらに、環境の影響について注目すると、すべての材料について、低 ΔK 領域において、塩水によるき裂成長速度の加速が認められる。すなわち、大気中よりも塩水中のほうが $da/dN-\Delta K$ 関係は高速度側に位置しており、環境の影響が明らかである。

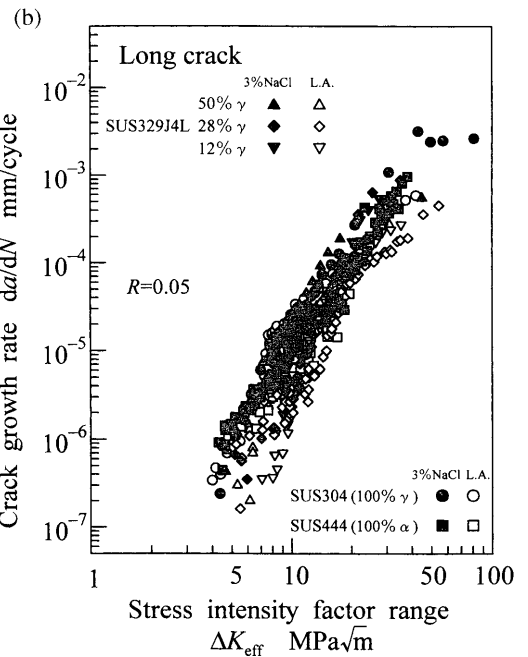
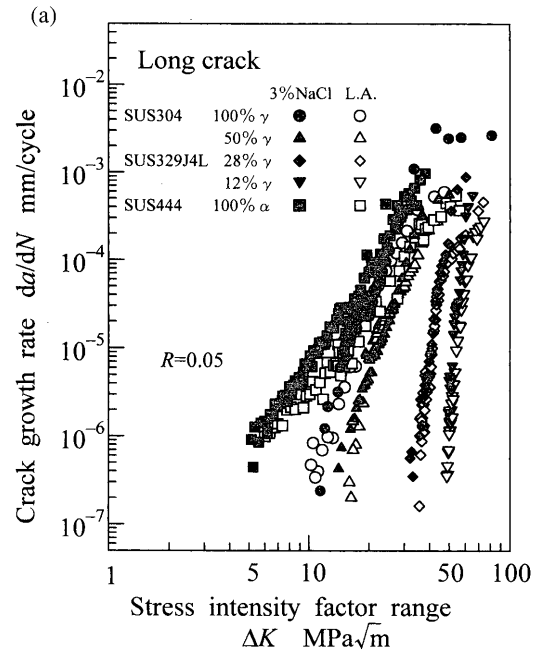


Fig. 7. Crack growth behavior for long cracks. (a) Relationship between da/dN and ΔK . (b) Relationship between da/dN and ΔK_{eff} .

3.5 大き裂の進展挙動

Fig. 7に塩水中における大き裂の進展挙動を示す。Fig. 7(a)は $da/dN-\Delta K$ 関係、(b)は $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係である。Fig. 7(a)から明らかなように da/dN はSUS444, SUS304, SUS329J4Lの順に高速度側に位置する。また、SUS329J4Lの3種類の材料について比較すると、 γ 相の割合の減少に伴って高いき裂進展抵抗を示す。しかし、Fig. 7(b)に示すように、き裂開口挙動を考慮した ΔK_{eff} によって整理すると、先の $da/dN-\Delta K$ 関係に見られたき裂進展抵抗の差異は小さくなる。一方、いずれの材料も高 ΔK_{eff} 領域において塩水中の結果は大気中よりも高速度側にある。すなわち、

ΔK_{eff} によって整理しても、塩水中における da/dN の加速は消失しない。このことは塩水中におけるき裂進展の加速が環境に起因した効果であることを示唆している。

4. 考察

4.1 微小き裂および大きき裂の成長挙動に及ぼす環境の影響

4.1.1 き裂進展の模式図

3.4節の微小き裂および3.5節の大きき裂における結果を模式的に表したものがFig. 8である。大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係に対して発生直後の微小き裂は、大きき裂の $\Delta K_{eff,th}$ 以下においても成長することが、微視組織的微小き裂として知られている¹⁰⁾ [図中(1)]。また、この領域においては上に述べたように環境による加速が見られる。この微視組織的微小き裂領域におけるき裂進展の加速は本研究で用いたいずれのステンレス鋼でも認められる。一方、大きき裂においても高 ΔK 領域で環境によるき裂進展が現れる [図中(3)]。本研究で用いたステンレス鋼における腐食環境の効果は図中(2)および(3)で認められ、いずれも共通した傾向である。

4.1.2 微小き裂

塩水中における微小き裂と大きき裂の進展挙動を比較した結果をFig. 9に示す。なお図中には大気中の結果も併記した。Fig. 9(a), (b)および(c)はそれぞれSUS304, SUS329J4L およびSUS444の結果を示す。 $da/dN-\Delta K$ 関係において、いずれの材料も低 ΔK 領域、すなわちき裂寸法の小さい領域で塩水中の da/dN は大気中より高速度側に位置しており、環境の影響が明瞭に認められる。また、塩水中の da/dN は

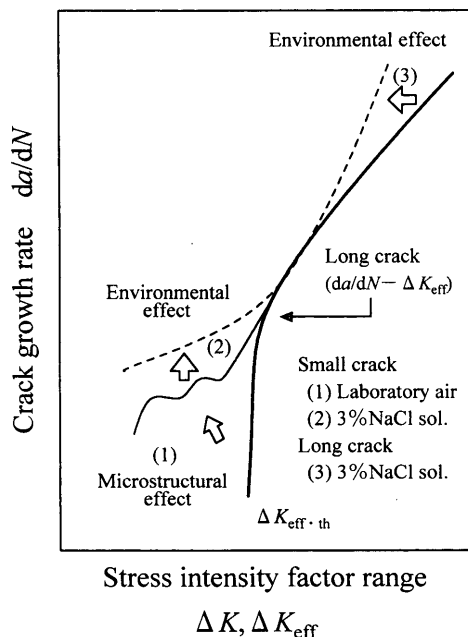


Fig. 8. Schematic illustration of crack growth behavior between small and long cracks.

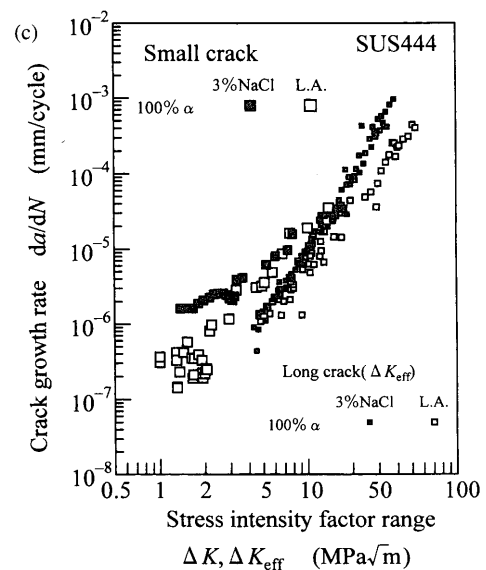
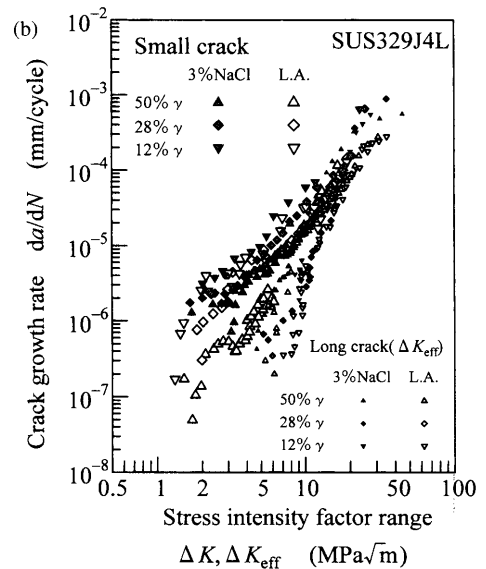
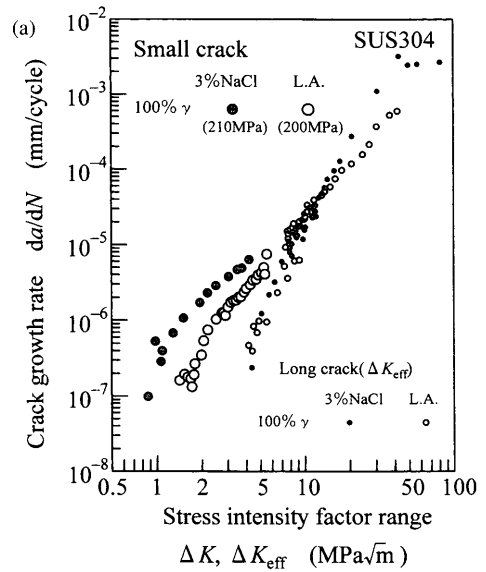


Fig. 9. Comparison of crack growth behavior between small and long cracks. (a) SUS304, (b) SUS329J4L, (c) SUS444.

き裂寸法の増加に伴って大気中の結果に漸近し、一致する。そのときの ΔK 値とき裂寸法(2c)を Table 3 に示す。これらは環境によってき裂進展が加速されるき裂寸法を表している。各材料について比較すると、両環境下の da/dN が一致する ΔK 値と相比率の関係は明瞭でないが、SUS329J4L の 3 種類の異なる相比率について比較すると、 γ 相の割合が多くなるにつれ、高い ΔK 値で一致する傾向を示す。相境界の出現頻度によって大気中のき裂進展速度が 50% γ 材において大きく低下したことがその原因と推定される。一方、そのときのき裂寸法については、SUS329J4L の値が全体的に小さく、SUS304 においては比較的大きい値が得られた。

塩水中における発生直後のき裂進展の加速は次のように考えられる。本研究に用いたステンレス鋼のき裂進展の加速には水素が関与していることが指摘されている^{7,8)}。ステンレス鋼では腐食溶解によって生じる金属イオンの加水分解反応による水素生成はその耐食性から考えられない。したがって、水素は試験片表面やき裂新生面における水分子の吸着と解離によって生成されると考えられる⁹⁾。この表面反応によって生じる水素量は、き裂の成長に伴って増

大するき裂前縁をぜい化するには足りず、発生直後のき裂が短い領域においてのみき裂進展を加速することを可能にしている。発生直後の微小き裂領域においてのみ環境効果を生じるのはこうした理由からと推定される。

4.1.3 大きき裂

大きき裂の da/dN- ΔK 関係では、高 ΔK 領域において環境の影響が現れる。き裂進展が加速を開始する ΔK および ΔK_{eff} 値を Table 4 に示す。 ΔK_{eff} による比較では全体として加速開始点は $\Delta K_{eff}=11\sim 19\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲にあり鋼種に依存しないようであるが、SUS329J4L においては、 γ 相の増加に伴って低い ΔK_{eff} 値から加速を生じる傾向を示す。

大きき裂の da/dN が加速を生じた領域における塩水中の破面様相の例を Fig.10 に示す。(a) は SUS304, (b)~(d) は SUS329J4L の 50% γ 材, 28% γ 材および 12% γ 材, (e) は SUS444 である。SUS304 および SUS329J4L の破面はいずれの材料も擬へき開の占める割合が大気中と比べて高い。SUS444 の破面においては粒界破壊や二次割れが認められ、脆性的な様相を呈している。図示はしていないが、各材料とも大気中ではこのような様相は認められないので、環境の影響が明らかである。この環境効果の要因としては、

Table 3. ΔK values and crack lengths at which crack growth rates in 3%NaCl solution correspond with those in L.A.

Material	ΔK MPa $\sqrt{\text{m}}$	2c mm
SUS304 (100% γ)	6.8	1.8
(50% γ)	6.3	0.15
SUS329J4L (28% γ)	2.7	0.09
(12% γ)	2.4	0.07
SUS444 (100% α)	3.1	0.26

Table 4. ΔK and ΔK_{eff} values for long cracks at which crack growth began to accelerate.

Material	ΔK MPa $\sqrt{\text{m}}$	ΔK_{eff} MPa $\sqrt{\text{m}}$
SUS304 (100% γ)	23.4	15.9
(50% γ)	28.0	10.8
SUS329J4L (28% γ)	44.7	16.2
(12% γ)	59.2	19.2
SUS444 (100% α)	19.6	17.2

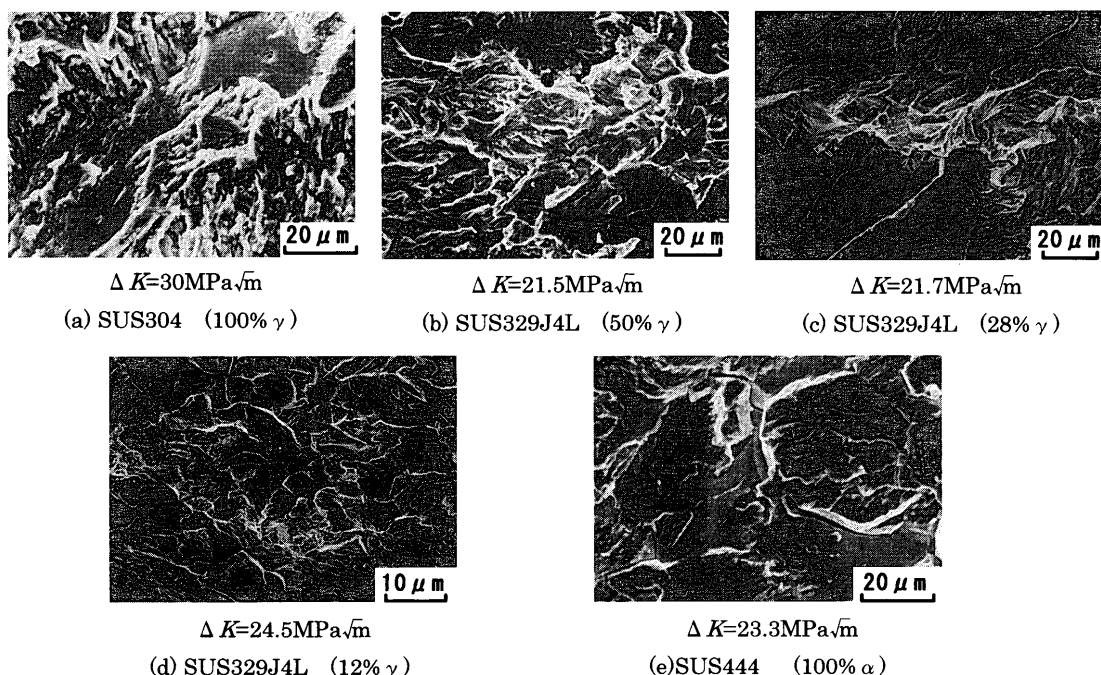


Fig. 10. SEM micrographs of fracture.

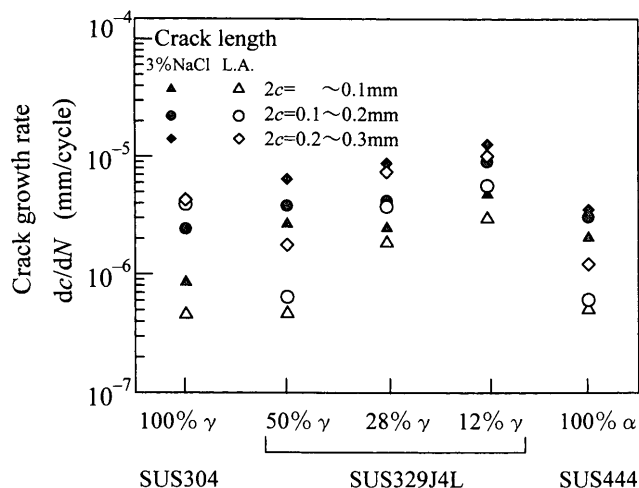


Fig. 11. Relationship between crack growth rate and volume fraction of α/γ phases.

オーステナイト相ならば加工誘起マルテンサイトの水素ぜい化⁷⁾, またフェライト相ならば水素割れ⁸⁾や水素ぜい化⁷⁾といった環境によるぜい化機構が指摘されている。

4.2 環境効果と相比率の関係

Fig. 5およびFig. 6の結果から, 各材料間の比較を容易にするために相比率とき裂進展速度の関係をき裂寸法 $2c$ について求めた。その結果をFig.11に示す。なお図には比較のために大気中の結果も併記した。いずれの材料も $2c$ の増加に伴って, それぞれの寸法区間における平均き裂進展速度は増加する傾向を示す。この傾向は塩水中でも変わらない。加えて, それぞれのき裂寸法の区間において, 塩水中のき裂進展速度は大気中と比べて高速度側にある。SUS304の結果においてのみ, $2c=0.1\sim 0.2$ mmにおける大気中のき裂進展速度が塩水中のそれを上回っているが, これは発熱に対する冷却効果に起因していると考えられる⁹⁾。なお, SUS304の塩水中における $2c=0.2\sim 0.3$ mmの結果は測定の場合上得られていない。各材料について比較するとSUS329J4Lの平均き裂進展速度が他の材料に比べて高い。また, SUS329J4Lの3種類の材料については, 50% γ 材が最も低速度側に位置し, 28% γ 材と12% γ 材は γ 相の減少に伴い高速度側に位置した³⁾。なお, 大気中の結果と比較して, いずれの材料も各寸法区間における平均速度の差が小さくなっている。これはFig. 5に見られるように, き裂寸法の短い領域での塩水中における dc/dN の変動が大気中と比べて少ないことに起因している。

次に, き裂進展の加速に与える環境の影響を明らかにするため, 相比率と塩水中および大気中におけるき裂進展速度の比(加速比: $(dc/dN_{3\%NaCl})/(dc/dN_{L.A.})$)を, き裂寸法 $2c$ について求めた。結果をFig.12に示す。図よりいずれの材料においても, き裂寸法 $2c$ の増加に伴って, 加速比は小さくなるのがわかる。これは, 微小き裂の領域において認められた塩水中における加速が, き裂寸法の増加に伴い

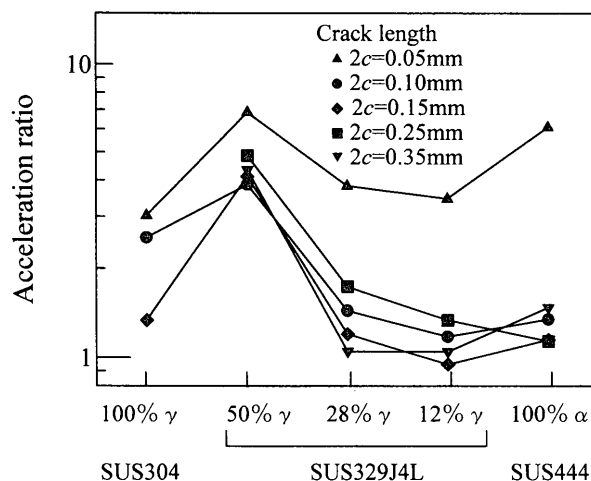


Fig. 12. Relationship between acceleration ratio and volume fraction of α/γ phases.

小さくなることを意味している。また, 各材料について比較するとSUS329J4Lの50% γ 材とSUS444の加速比が高い。SUS329J4Lの3種類の材料について注目すると, 50% γ 材の加速比が最も高く, γ 相の減少に伴い加速比は低下する傾向を示した。これは, 50% γ 材の大気中における速度が低かったことに起因する結果と考えられる¹¹⁾。

5. 結言

本研究ではSUS304 (100% γ), SUS329J4L (50% γ , 28% γ , 12% γ)およびSUS444 (100% α)の3種類のステンレス鋼を用いて, 3%NaCl水溶液中において疲労試験を行い, き裂発生, 初期進展および大きき裂の進展挙動に及ぼす相比率の影響について検討した。主な結論は以下のとおりである。

(1) 異なる相比率を持つステンレス鋼の $S-N$ 曲線を比較すると, SUS329J4Lの疲労限度が最も高く, 次いでSUS444, SUS304の順である。有限寿命部でもSUS329J4Lの疲労強度が最も高く, 次いでSUS444, SUS304の順となった。

(2) き裂発生はいずれの材料においても γ 相あるいは α 相内に生じたすべり帯から発生した。この挙動は大気中における結果と同様であった。

(3) 初期き裂成長挙動において, いずれの材料も塩水中のき裂進展速度は大気中と比べて高速度側に位置した。また, き裂進展速度の変動は大気中と比べ小さいものとなった。この初期進展の加速は $da/dN-\Delta K$ 関係による整理でも低 ΔK 領域で認められた。

(4) 大きき裂の $da/dN-\Delta K$ 関係では, いずれの材料も塩水中の da/dN は高 ΔK 領域において, 大気中のそれよりも高速度側にあり, 環境の影響が認められた。

(5) 発生直後の各寸法区間における平均き裂進展速度について, 各材料の比較を行うと, SUS329J4Lの平均き裂

進展速度が他の材料に比べて高くなった。また、SUS329J4Lの3種類の材料については、50% γ 材が低速度側に、12% γ 材が高速度側に位置した。

(6) 3%NaCl水溶液中における発生直後のき裂成長速度の加速の割合(加速比)に注目すると、SUS329J4Lの50% γ 材とSUS444の加速比が高く、SUS329J4Lの3種類の材料では γ 相の減少に伴い加速比は低下する傾向を示した。

文 献

- 1) 小若正倫：金属の腐食損傷と防食技術，アグネ，東京，(1983)，324，421.
- 2) K.Tanaka: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **33** (1984), 961.
- 3) M.Akita, M.Nakajima and K.Tokaji: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 865.
- 4) M.Kikukawa, M.Jono, K.Tanaka and M.Takatani: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **25** (1976), 899.
- 5) E.Takeuchi, S.Mathuoka, S.Nishijima and M.Kimura: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **A-51** (1985), 967.
- 6) J.C.Newman, Jr.: *ASTM STP*, **687** (1979), 16.
- 7) Y.Endo, K.Komai and S.Murayama: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **A-48** (1982), 1489.
- 8) K.Komai and K.Irifune: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **36** (1987), 1104.
- 9) D.P.Williams, P.S.Pao, and R.P.Wei: *Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials*, ed. by Z.A.Forouli, AIME, Warrendale, PA, (1979), 3.
- 10) K.Tokaji, Z.Ando and H.Mizutani: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **35** (1986), 394.
- 11) M.Nakajima, K.Tokaji and Y.Okamoto: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **A-67** (2001), 1024.