



## 腐食疲労研究の現状と展望

© 1983 ISIJ

駒 井 謙 治 郎\*

### Current and Future Problems in Corrosion Fatigue Research

Kenjiro KOMAI

#### 1. ま え が き

各種の機械、構造物は近年ますます大型化、効率化、高速化の方向にあり、金属材料に課せられる要求は、高強度、耐食性、耐熱性、またときには軽量性などますますきびしくなっている。また、それらが稼動する環境も多様化、苛酷化の一途をたどっている。機械、構造物に長期間にわたって必要十分な安全性をもたせるため、材料強度に及ぼす環境、とくに腐食性環境効果の解明と、環境強度設計基準の確立が強く望まれており、日本鉄鋼協会でも鉄鋼基礎共同研究会に「鉄鋼の環境強度部会」が設置されて、昭和 57 年より活動を開始している。

また一方、資源・エネルギーの節約の観点からも、高度成長期のスクラップアンドビルドの使い方から、機械、構造物をできるだけ長持ちさせてその寿命を 100% 生かさそうとする使い方が要求されている。このような社会状況下では、本質的に時間依存の性質を有する、環境による材料破壊がクロズアップされてくるのは当然の成り行きであろう。

金属材料の環境強度としては、静荷重下の水素ぜい化割れ (HE) を含む応力腐食割れ (SCC) と、動荷重下の腐食疲労がまず挙げられる。SCC は環境と材料が特定の組み合わせのときに生じる現象であるが、腐食疲労にはこのような限定がなく常に起こりうるものである。しかしまた、腐食疲労と SCC は共存する場合が多い。とくに最近その開発と普及が著しい高強度材では、腐食疲労に SCC が共存する害が大きい。

腐食疲労は影響因子が多く学際的な問題であるので、なお今後の研究に待つ点が多いが、ここではとくに重要と思われる現象について、腐食疲労の理論的、実際的な問題を解説してみたい。なお、腐食疲労に関するより詳細な成書としては、筆者らによる「金属の腐食疲労と強度設計」<sup>1)</sup>が昭和 57 年 3 月出版されているので、興味のある方はそちらを参照されたい。

#### 2. 腐食疲労における腐食生成物のくさび効果

空中疲労き裂進展において、応力比  $R = K_{\min}/K_{\max} \geq 0$  のときでもき裂先端後方には引張塑性ひずみが残留

するため、荷重が減少して最小荷重  $K_{\min}$  になる前にき裂が閉じて、それ以下の荷重はき裂進展に作用しないことがある<sup>2)</sup>。き裂開口点を  $K_{op}$  とするとき、有効応力拡大係数幅  $\Delta K_{eff} = K_{\max} - K_{op}$  を用いることによつて、き裂進展速度に及ぼす平均応力の影響<sup>2)</sup>や、き裂進展の下限界近傍における挙動が良く説明できるとされている。

一方、中性の腐食性環境中においては、腐食溶解の結果生じる腐食生成物が、サイクルの圧縮期間にくさび作用をしてき裂壁面を押し広げる、いわゆる腐食生成物によるくさび効果が生じる。この現象は軟鋼 (S15C) 切り欠き材の 1%NaCl 水溶液中、回転曲げ ( $f=35$  Hz) き裂進展においてはじめて見出されたものであるが、結果の一例を示すと、図 1<sup>3)</sup> のようである。き裂深さをうず電流探傷法により非破壊的に連続して測定したもので、図の縦軸は、切り欠き深さとき裂深さの円周方向での平均値の和  $a^*$  を対数尺で示したものである。空中においては実験点を省略したが、破線で示すように  $a^*$  の対数と繰り返し数とは直線関係にある。1%NaCl 水溶液中においても、その進展曲線は空中と同様に直線で示されるが、あるき裂深さから初期の速度より遅くなり、2本の直線よりなることがわかる。この研究が発表された時点においては、上述の塑性誘起き裂閉口現象はいまだ明らかにされていなかったため、空中においては両振り応力下の圧縮側サイクルでき裂が閉じるとの前提のもとに、くさび効果による荷重負担分だけき裂先端に負荷される最小応力が上昇すると考えられた。

その後の筆者らの一連の研究で腐食生成物によるくさび効果は、腐食環境によるき裂速度の相違<sup>3)</sup>や腐食疲労き裂進展に及ぼす実働荷重効果<sup>3)4)</sup>、つぎに述べる繰り返し速度効果<sup>5)</sup>を説明する上で極めて重要な現象であることが明らかにされてきた。

腐食生成物によるくさび効果は最近になつて有効応力拡大係数  $\Delta K_{eff}$  によつて定量化されつつあるから、その結果について述べるとつぎのようである。図 2 は 55 kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼 HT55 空中予き裂材を  $N=0$  にて 1%NaCl 水溶液中に浸漬したときの、除荷弾性コンプライアンス法<sup>6)</sup>による荷重-ひずみのヒステリシス・ループ

昭和 57 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 1982) (依頼解説)

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

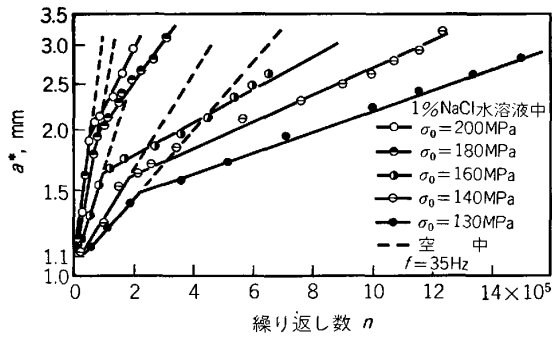


図 1 腐食生成物のくさび効果 (S15C, 1%NaCl 水溶液中,  $f=35$  Hz 回転曲げ)  $a^*$ =初期切り欠き深さ (1.1 mm)+き裂深さ

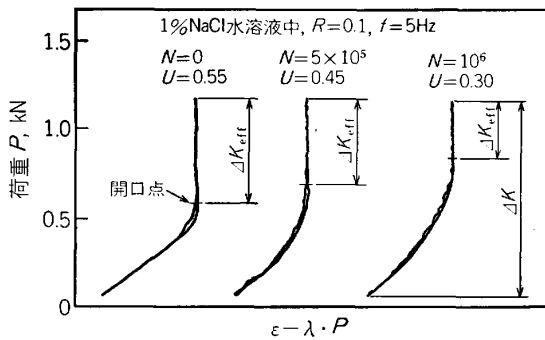


図 2 除荷弾性コンプライアンス法による腐食疲労き裂開口荷重の測定 (HT55, 1%NaCl 水溶液中,  $f=5$  Hz)

( $R=0.1, f=5$  Hz) であり, ノイズを軽減するためミニコンピュータを用いて 30 サイクル分の平均化処理を行ったものである<sup>7)</sup>. き裂開口荷重はヒステリシス・ループが垂直になる荷重値より, また,  $\Delta K_{eff}$  はヒステリシス・ループの垂直部分の長さより求められる. 図中に示すように, 1%NaCl 水溶液中に浸漬直後は開口比  $U = \Delta K_{eff}/\Delta K = 0.55$  であつたものが, 1%NaCl 水溶液中における応力繰返しとともに開口点が上昇し,  $U$  は  $N = 5 \times 10^5$  にては 0.45,  $N = 10^6$  にて 0.30 と大きく減少している. このように, 空中とくらべて NaCl 水溶液中では開口比が大きく低下するので, 見かけの応力拡大係数幅  $\Delta K$  でき裂速度を比較するには問題があることが明らかである.

### 3. 有効応力拡大係数による腐食疲労き裂速度の整理と鋼種間特性の比較

上述の HT55 の 1%NaCl 水溶液中における定常的き裂進展速度と見かけの  $\Delta K$  の関係を図 3<sup>7)</sup> に示す. 荷重波形は三角波で, 応力比  $R=0.1$  の場合である.  $f = 0.01$  Hz, 0.1 Hz の低速では空中とほぼ平行なき裂曲線となり, き裂速度も空中より大きくなるが,  $f=5$  Hz になるとき裂速度が空中より低下する.  $f=5$  Hz の  $da/dN$  が  $\Delta K \leq 40$  MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> の範囲で空中より小さくなるのは, き裂内部の腐食生成物のため  $\Delta K_{eff}$  が低下して

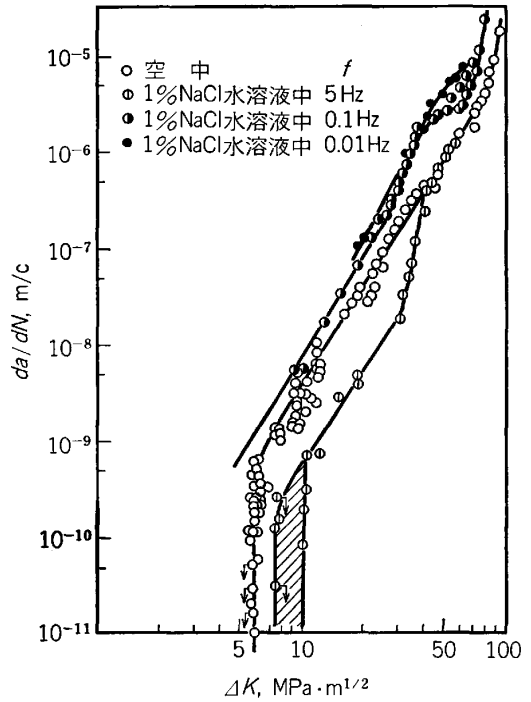


図 3 腐食疲労き裂進展速度の見かけの  $\Delta K$  による整理 (HT55,  $R=0.1$ )

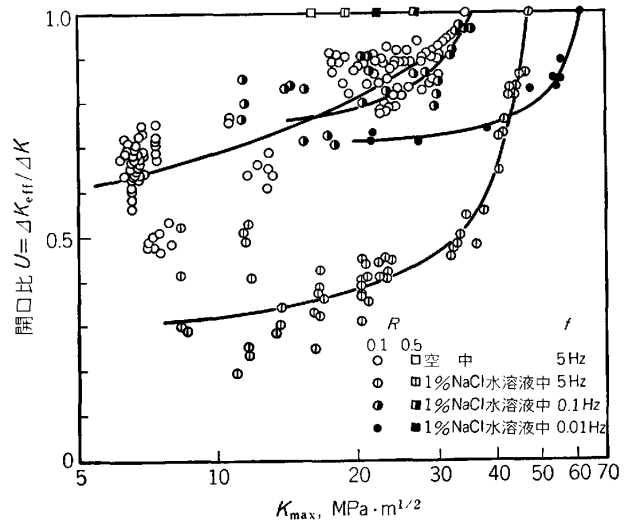


図 4 き裂開口比と  $K_{max}$  の関係 (HT55)

いるため, 開口比  $U$  と  $K_{max}$  の関係を図 4<sup>7)</sup> に示すように, 空中とくらべて 1%NaCl 中,  $f=5$  Hz の  $U$  の低下が極めて顕著である. したがって, き裂進展の下限界値も, 見かけ上 1%NaCl 水溶液中の方が空中よりも高くなることに注意する必要がある. 同様な結果が A533B 低合金鋼 (蒸留水中,  $f=160$  Hz)<sup>9)</sup>, SCM, SNCM, SUS403 ステンレス鋼 (高温水蒸気中,  $f=100 \sim 160$  Hz)<sup>10)</sup> において報告されているが, 同様な原因によるものである.

図 3 の関係を用いて  $\Delta K_{eff}$  と  $da/dN$  の関係を求めると図 5<sup>7)</sup> のようである.  $\Delta K$  で整理したときとは異なる

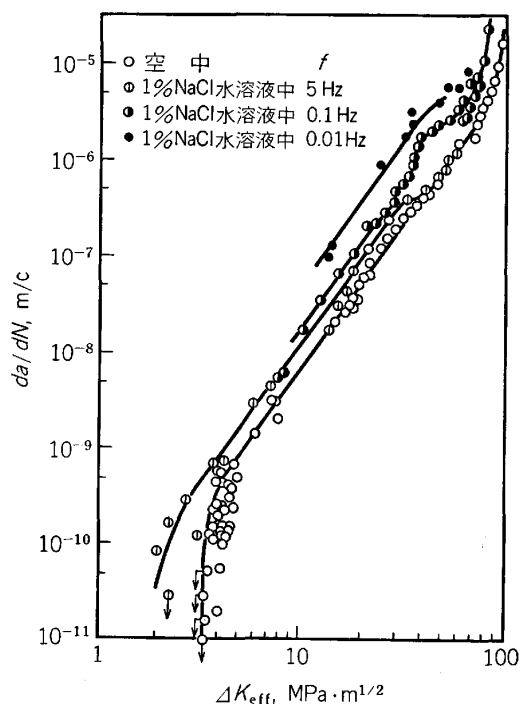


図 5 腐食疲労き裂進展速度の  $\Delta K_{\text{eff}}$  による整理 (HT55,  $R=0.1$ )

り,  $f=5\sim 0.01$  Hz の間で直線関係が得られ, すべて空中より  $da/dN$  が大きいこと, また低速ほど  $da/dN$  が加速されていることがわかる. なお,  $R=0.5$  ではき裂開口がなく, 常に  $\Delta K = \Delta K_{\text{eff}}$  である.  $\Delta K_{\text{eff}}$  で考えたときのき裂進展の下限値は, 空中においては  $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{th}} \cong 3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 1%NaCl 水溶液中においては  $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{CF}} < 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $da/dN = 3 \times 10^{-11} \text{ m/c}$ ) と得られ, 1%NaCl 水溶液中において大幅に低下した. このように見かけの  $\Delta K$  でき裂速度を比較するとき, 腐食生成物のくさび効果により, 空中と腐食環境中とで著しく異なつた有効応力幅となり, 本来簡単な現象が一見極めて複雑なものとなる. しかし, 腐食疲労のき裂速度を有効応力拡大係数幅  $\Delta K_{\text{eff}}$  で整理するとき, くさび効果も定量化できる. そこで, 腐食疲労によるき裂速度 ( $da/dN$ )<sub>CF</sub> が空中き裂速度 ( $da/dN$ )<sub>F</sub> と腐食溶解による対時間き裂速度 ( $da/dt$ )<sub>D</sub> の線形加算で与えられるとすると, HT55 は 1%NaCl 水溶液中で SCC を生じないので,

$$(da/dN)_{\text{CF}} = (da/dN)_{\text{F}} + (1/f)(da/dt)_{\text{D}} \dots (1)$$

と表される. ( $da/dt$ )<sub>D</sub> は繰り返し速度  $f$  のほか, 応力比  $R$  にも影響されるが, この実験結果よりは

$$(da/dt)_{\text{D}} = 4.93 \times 10^{-12} f^{0.64} (1-R)^2 \Delta K_{\text{eff}}^{3.1} \dots (2)$$

が得られた.

図 6<sup>11)</sup>に腐食溶解による加速を生じると考えられる高張力鋼 (BS4360/50D) の自然海水中疲労き裂進展速度 ( $f=0.1$  Hz) に及ぼす広範囲の応力比効果を示すように,  $R=-1$  と  $R=0$  では空中き裂速度とほぼ等しいが ( $f=0.1$  Hz の低速域ではくさび効果は小さい),  $R \geq$

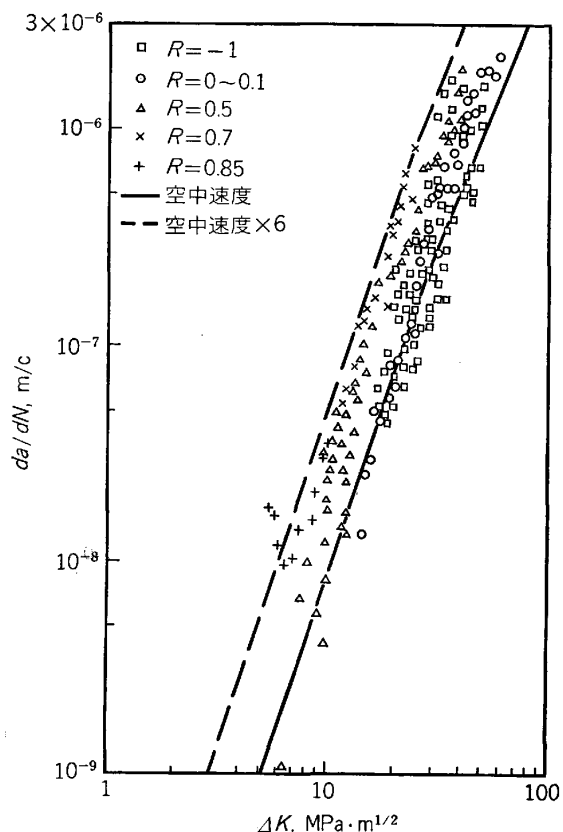


図 6 腐食疲労き裂進展速度に及ぼす応力比の影響 (BS4360/50D 鋼, 海水中,  $f=0.1$  Hz)

0.5 では  $R$  が大きくなるとともに  $\Delta K_{\text{eff}}$  も増加しき裂速度も, 最大値で空中速度の 6 倍まで加速されている.

つぎに, 80 kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼 HT80 の 1%NaCl 水溶液中におけるき裂速度と  $\Delta K$  の関係を図 7<sup>12)</sup>に示す. HT55 における場合と異なり, この場合には腐食生成物のくさび効果によるき裂速度の減速と, 水素ぜい化による加速が重畳して現れるため, 見かけの  $\Delta K$  による整理では腐食環境効果が明瞭には現れない. 一方,  $\Delta K_{\text{eff}}$  を用いて腐食生成物のくさび効果を除くと, 腐食環境効果 (図 8<sup>12)</sup>), カソード防食効果が明瞭に現れ,  $\Delta K_{\text{eff}}$  によるき裂速度の整理が極めて有効である. 自然腐食下の速度効果について見ると,  $\Delta K_{\text{eff}} < 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の低  $\Delta K_{\text{eff}}$  域では速度効果は見られないが, 高  $\Delta K_{\text{eff}}$  域では繰り返し速度が小さいほどき裂進展の加速が高い  $\Delta K_{\text{eff}}$  まで続く. このような速度効果の違いが現れるのは, 低  $\Delta K_{\text{eff}}$  域ではき裂速度が小さく,  $f=5$  Hz の高速でも水素の吸蔵, 拡散が十分に起こり, 水素ぜい化が起こることによる. これに対し, 高  $\Delta K_{\text{eff}}$  域ではき裂速度が大きく水素の吸蔵, 拡散に速度効果が現れたものである.

乾燥空気中のき裂進展の下限値は  $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{th}} \cong 3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  と見なされるが, 自然腐食下では  $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{th}}$  以下で腐食溶解によるき裂進展が見られるのに対し, カソード防食下での下限値は  $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{th}}$  とほぼ一致し

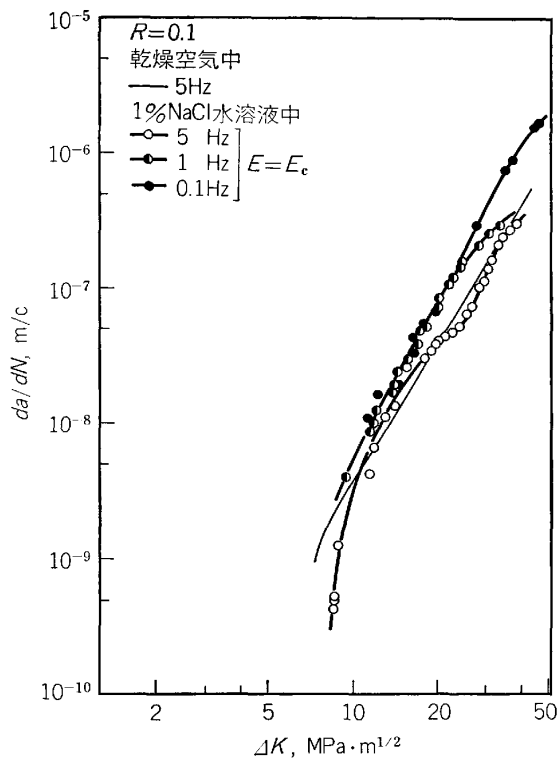


図7 腐食疲労き裂進展速度と  $\Delta K$  の関係 (HT80, 1%NaCl 水溶液中,  $R=0.1$ , 自然腐食下)

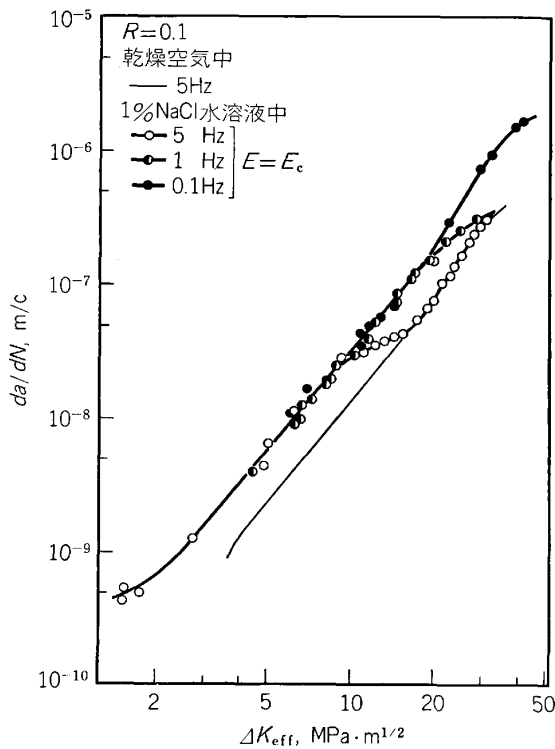


図8 腐食疲労き裂進展速度と  $\Delta K_{eff}$  の関係 (HT80, 1%NaCl 水溶液中,  $R=0.1$ , 自然腐食下)

た。カソード防食下の水素ぜい化によるき裂進展の加速は  $\Delta K_{eff} \geq (\Delta K_{eff})_{th}$  で生じるが、これは機械的き裂進展によるき裂先端の酸化被膜の損傷が、水素の吸蔵を促

進し水素ぜい化を起こすことを示している。

一方、腐食生成物が生じないときは、図2に見られたような腐食環境中における  $\Delta K_{eff}$  の低下は生じない。オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の純水中、NaCl 水溶液中のき裂速度と  $\Delta K$  の関係 (三角波,  $R=0.1$ ) を図9<sup>13)</sup>に、また、き裂の開口比率  $U$  と  $K_{max}$  の関係を図10<sup>13)</sup>に示す。  $U$  は環境、繰返し速度、 $Cl^-$  濃度およびカソードチャージの影響を全く受けておらず、また、低  $\Delta K$  域の破面上にも、腐食こん跡が全く認められなかったことより、この場合には腐食生成物のくさび効果は存在しない。図9において水環境中における  $da/dN$  は、 $\Delta K \cong 8.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  にて乾燥空気中の値より加速されるが、この加速は HT55 におけるようなき裂先端の腐食溶解によるものではなく、き裂先端新生面に生成する水分子の吸着層が、荷重減少時の逆すべりを抑制したためと考えられた。

純水中、 $f=0.1 \text{ Hz}$  における  $da/dN$  は  $\Delta K=15.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  でさらに加速されるが、これはき裂先端に生じた加工誘起マルテンサイトが、水環境より供給される水素によつて水素ぜい化割れを生じたものである。とくに注目されるのは、水環境中における  $da/dN$  が、乾燥空気中の値よりも加速される過程に対して  $Cl^-$  濃度の影響が全くみられないことで、これは静荷重下の SCC き裂進展に対して、 $Cl^-$  の存在が極めて重要である事実と対照的である。

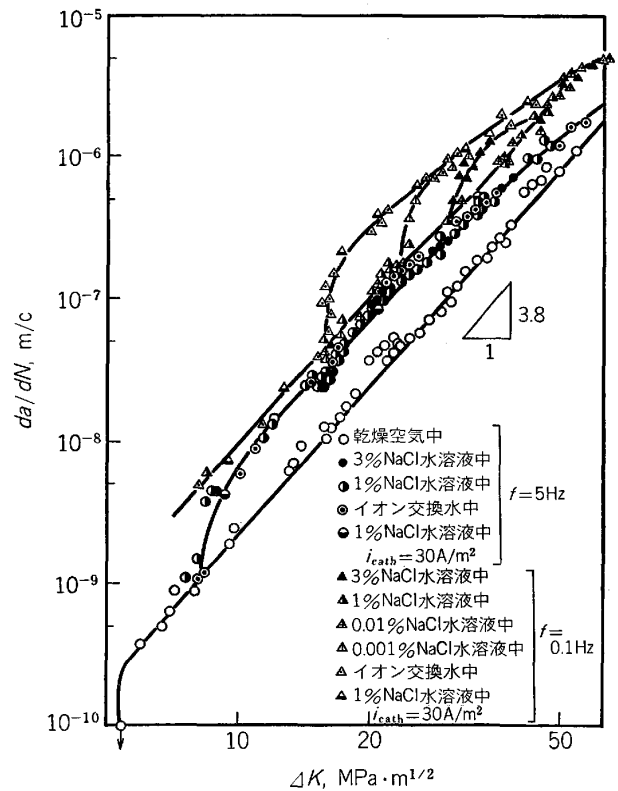


図9 腐食疲労き裂進展速度と  $\Delta K$  の関係 (SUS304,  $R=0.1$ )

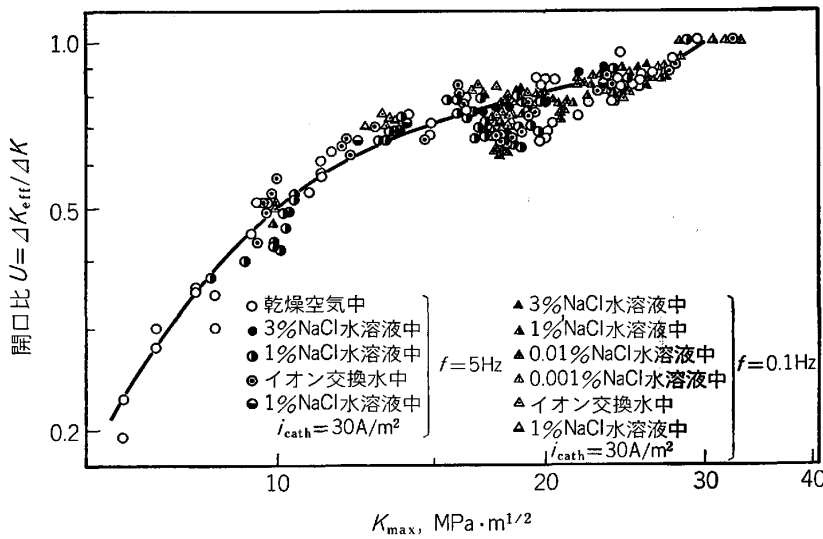


図 10 き裂開口比と  $K_{max}$  の関係 (SUS304,  $R=0.1$ )

NaCl 水溶液中においてくさび効果の生じる HT55, HT80 と、くさび効果の見られない SUS304 のき裂速度の加速量の比較は、 $\Delta K_{eff}$  を用いて力学的条件をそろえることによつてはじめて明瞭になる<sup>13)</sup>。腐食環境中におけるき裂進展の加速量  $(da/dN)_{acc}$  は、空中と腐食環境中におけるき裂速度の差で与えられるから、 $(da/dN)_{acc}$  と  $\Delta K_{eff}$  の関係で HT55, HT80, SUS304 の鋼種間比較を行うと図 11<sup>12)</sup>, 12<sup>13)</sup> のようである。HT55 と HT80 の自然腐食下のき裂進展の加速量を比較すると (図 11),  $f=5\text{ Hz}$  の場合, HT80 における水素ぜい化による加速 (細い破線) が HT55 における腐食溶解による加速 (細い破線) を上まわすが,  $f=0.1\text{ Hz}$  においては両者 (太い実線と破線) の差はほとんどなくなる。HT80

においても低  $\Delta K$  域では黒丸線で示すように、腐食溶解による加速が現れ、この加速量は一見 HT55 のそれ (細い破線) よりも格段に大きく見えるが、腐食疲労き裂進展の下限界近傍では  $\Delta K_{eff}=0$  となつてもき裂進展が観測されることがあり<sup>14)</sup>、低  $\Delta K_{eff}$  域の加速量については検討の余地がある。HT80 に対してはカソード防食下の加速量を一点鎖線であわせて示すが、 $(\Delta K_{eff})_{th} \cong 3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  近くで  $(da/dN)_{acc}$  が急減しており、低  $\Delta K$  域ではカソード防食が極めて有効である。

さらに、HT55 と SUS304 を比較すると (図 12),  $f=5\text{ Hz}$  の場合, SUS304 においては  $(da/dN)_{acc}$  は水分子の吸着による逆すべり抑制効果のみであるが、 $\Delta K_{eff} \cong 4.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  における加速量 (細い実線) は常

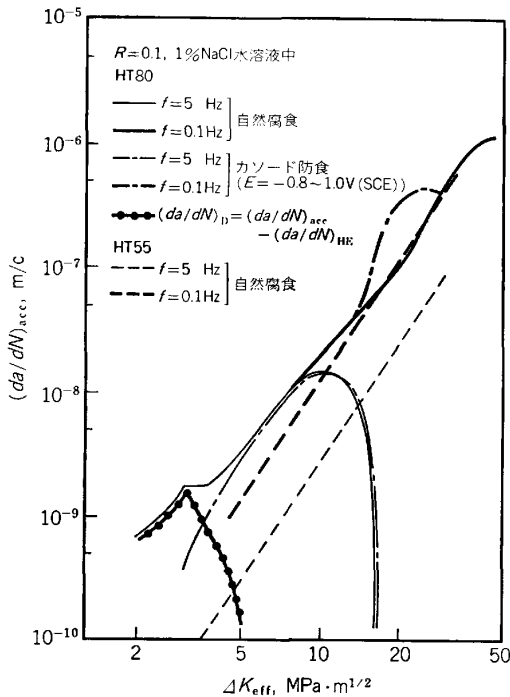


図 11  $(da/dN)_{acc}$  と  $\Delta K_{eff}$  の関係 (HT55, HT80)

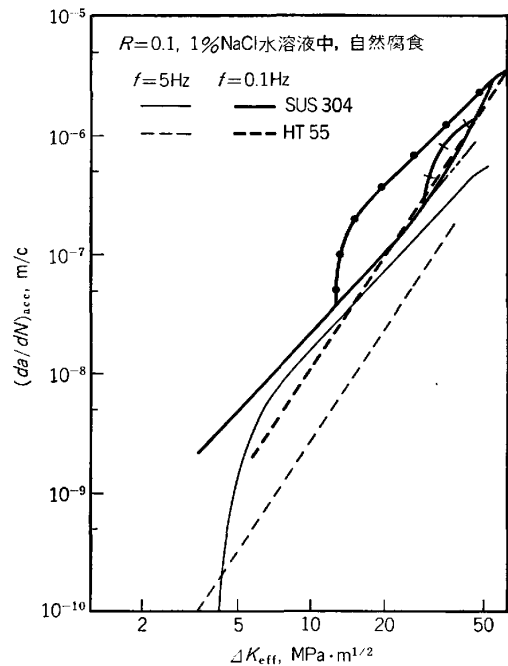


図 12  $(da/dN)_{acc}$  と  $\Delta K_{eff}$  の関係 (HT55, SUS304)

に HT55 のそれ (細い破線) より大きい。一方、 $\Delta K_{eff} < 4.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の範囲では、SUS304 の  $(da/dN)_{acc}$  は HT55 のそれよりも低下するが、これは SUS304 においては、乾燥空気中からの加速が生じる下限界の  $\Delta K_{eff}$  が存在するためである。 $f=0.1 \text{ Hz}$  の場合の  $(da/dN)_{acc}$  を太い実線 (SUS304) と太い破線 (HT55) で示すが、SUS304 では HE による加速 (黒丸線) および腐食溶解による加速 (横棒線) がつぎつぎ現れるため、HT55 よりもさらに大きな加速が生じることが明らかである。

#### 4. 長時間腐食疲労特性

実用部材の腐食疲労に基因すると思われる事故は、一般に極めて長時間の稼動の際に生じていることが多く、一般の設計データとしては低応力で長寿命域の実働環境下の強度が必要となることが多い。通常、実験室で行われる疲労試験の繰返し数は  $N=10^7$  前後までのものであつて、さらに長時間腐食疲労を受けるときその挙動が変化するおそれがある。比較的腐食作用の弱い清水中の軟鋼<sup>15)</sup>、水中の 13Cr 鋼<sup>16)</sup> で長時間後  $S-N$  曲線がふたたび下降しはじめることがある。このような例は清水中のモネルメタル<sup>17)</sup>、塩水中のステンレス鋼<sup>18)</sup> や塩水中の炭素鋼<sup>19)</sup>、耐候性鋼<sup>20)</sup> にもみられている。

$N=10^9$  に及ぶ軟鋼 (S15C) の 1%NaCl 水溶液中腐食疲労 ( $f=52 \text{ Hz}$ ) の  $S-N(S-t)$  曲線を図 13<sup>19)</sup> に示す。空中耐久限度  $\sigma_w=200 \text{ MPa}$  のものが、1%NaCl 水溶液中で  $f=52 \text{ Hz}$  の回転曲げを受けることによつて、 $N=10^7 \sim 10^8$  で約  $50 \text{ MPa}$  の強度に落ちているが、さらに試験を続けると  $20 \text{ MPa}$  以下の強度に低下することは注目を要する。とくに  $S-t$  曲線が  $t=500 \sim 1000 \text{ h}$  近傍でいつたんその下降傾向が鈍化したあと、ふたたび急激に下降しはじめており、 $S-t$  曲線が異なつた 2 本の曲線で構成されていることが注目される。これらのデータのいくつかをまとめて  $S-t$  曲線で示すと、図 14 のようであり、長寿命域の腐食疲労強度を短寿命域の  $S-t$  曲線から

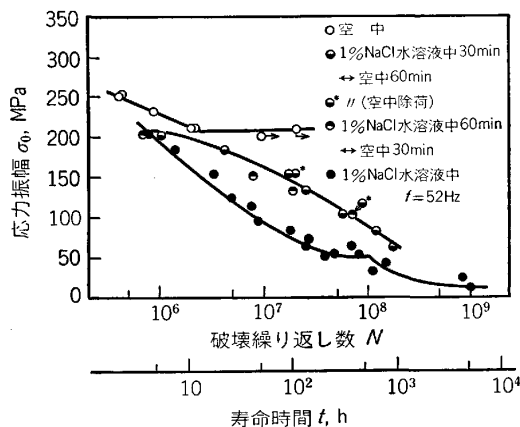


図 13 長寿命域と乾湿繰返しにおける腐食疲労  $S-N$  線図 (S15C, 1%NaCl 水溶液中,  $f=52 \text{ Hz}$ , 回転曲げ)

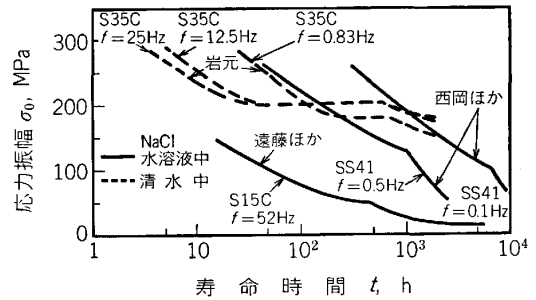


図 14 長寿命域腐食疲労  $S-N$  線図

外挿して求めることの危険性を示す。図 14 の各曲線において、短寿命域の  $S-t$  曲線は機械的応力がき裂進展に直接関与する通常の腐食疲労強度域である。また、長寿命域で再下降しはじめる部分の  $S-t$  曲線は腐食溶解によるき裂進展が問題となる腐食進展域に該当し、腐食溶解量は繰返し応力、応力繰返し速度の増加とともに大きくなつており、そのためいずれの場合も  $t=500 \sim 1000 \text{ h}$  の間で両曲線が交差している。このような長寿命域では短寿命  $S-N$  曲線を外挿することは危険であり、長寿命域の強度特性を求める必要性もここにある。

機械・構造物は、全天候下や乾湿繰返しなどの環境変動下で稼動することも多いので、腐食疲労強度に及ぼす環境変動の効果が問題になる。図 14 に、1%NaCl 水溶液湿食 (30 min)-大気 (60 min) の交互浸漬による試験結果を合わせて示すように、空中耐久限度近傍の高応力域を除くと、交互浸漬下の寿命は常に連続湿食下の寿命より長い。これは、交互浸漬下においては、乾湿サイクルにより密着性のよいさび層が形成されることによるとされている。乾湿繰返し効果は海洋構造物の飛沫帯でとくに問題となる。高張力鋼 (BS4360/50D) の自然海中疲労き裂進展 ( $f=0.1 \text{ Hz}$ ) に及ぼす海水湿食-大気の交互浸漬効果を検討した結果<sup>21)</sup>によると、応力比  $R=0, -1$  いずれの場合も交互浸漬下のき裂速度は空中より低下する。なお、この原因としては湿食時のき裂先端の鈍化が挙げられているが、これはむしろ前述の腐食生成物のくさび効果による有効応力拡大係数幅の減少によると考えるのが妥当であろう。

#### 5. カソード防食効果

海洋構造物、船舶、化学プラントなどにはカソード電圧を印加して防食することが多い。外部電源を用いるときと犠牲電極を用いる場合があるが、このカソード防食が腐食疲労のき裂の発生、進展にどのように影響するかは重要な問題である。とくに最近高強度材を用いる場合が多くなり、カソード防食の効果の有無は重要であるが、この場合腐食疲労き裂の発生と進展に分けて考える必要がある。

##### 5.1 腐食疲労寿命に及ぼすカソード電圧印加の影響

小型試験片の腐食疲労寿命は、ほぼ腐食疲労き裂の発

生を示しているとみてよい。中炭素鋼程度までの平滑材の腐食疲労強度は、カソード電圧の印加によって上昇することは古くから知られている。カソード電流密度  $20 \text{ A/m}^2$  くらいから以上の防食によって空中の疲労とほとんど寿命が等しくなるといわれている。ただし軸受用鋼のような高強度材料は、逆に寿命を低下することが知られている。

しかし金属の腐食は電位によって定まるものであるから、電位規制下で防食の方が正確である。一例として、 $\text{pH } 4$  の緩衝液  $[0.05\text{M}\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot (\text{COOK})]$  中での S35C の回転曲げ疲労試験 ( $f=30 \text{ Hz}$ ) を、ポテンショスタットを用いて種々の設定電位の下で行った結果を図 15 に示す<sup>22)</sup>。静腐食の場合は、鋼でカソード防食が完全となるための到達すべき電位は、経験的に飽和甘汞電極 (SCE) 基準  $-780 \text{ mV}$  (標準水素電極基準  $-530 \text{ mV}$ ) であり、この材料の無応力回転中のカソード防食電位もほぼこの値と一致した。なおこの値は Pourbaix による Fe の電位-pH 線図の腐食態と不変態の境界の電位とほぼ一致する。しかし腐食疲労においては、図からわかるように  $E=-1200 \text{ mV}$  ではじめて完全防食が可能となり、空中耐久限度と等しい腐食疲労強度が得られている。この原因は繰り返し応力により金属表面が活性化してアノード分極曲線が移動し、静的にはカソード防食が行われていても、ある繰り返し数よりこれが不十分になるためであつて、ある繰り返し数より腐食溶解がはじまり、腐食疲労寿命も完全には回復しないためである。この腐食溶解がはじまるまでの潜伏期は設定電位が負になるほど長い。さらに、この潜伏期の長さは平均応力によって変化し、平均応力が引張りから圧縮になるに従い長くなる。同様なことは腐食摩耗やキャビテーション・エロージョンにおいてもみられ、腐食疲労に限らず動的な応力を受ける部材にカソード防食を施す際に注意を要する事柄である。なおカソード防食効果は、通常の炭素鋼においては長時間の腐食疲労に対して

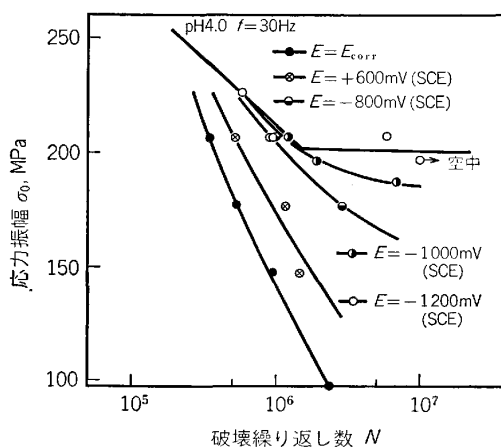


図 15 種々の設定電位下の腐食疲労 S-N 線図 (S35C,  $f=30 \text{ Hz}$ )

も完全な防食効果が期待できるが、高張力鋼ではその効果は不完全なものとなる<sup>23)</sup>。

近年、使用の機会が増している高強度材に対しては、カソード電圧印加に伴い派生する水素ぜい化による害作用を考慮する必要がある。高強度 SNCM439 鋼切り欠き材の  $1\% \text{ NaCl}$  水溶液中における種々のカソード電位下における破壊寿命の変化を図 16 に示す<sup>24)</sup>。ここで、A 材とあるのは  $600^\circ\text{C}$  焼もどし ( $\sigma_B=1030 \text{ MPa}$ ) であり、C 材とあるのは  $250^\circ\text{C}$  焼もどし ( $\sigma_B=1820 \text{ MPa}$ ) である。  $E=-800 \text{ mV}$  のカソード電位の印加により、き裂発生とき裂進展が抑制されていつたん疲労寿命が増加するが、中性溶液中における炭素鋼の完全カソード防食電位 ( $-1000 \text{ mV}$ ) まで電位を低下させると、水素ぜい化によりき裂発生とき裂進展が促進されて寿命は逆に減少する。したがって図 16 において、A 材、C 材ともに  $-800 \text{ mV}$  における寿命が最も長いが、 $E=E_{\text{corr}}$  における寿命と比較して高々 1 桁の寿命増加であり、高強度鋼の腐食疲労に対するカソード防食効果はあまり期待できない。

## 5.2 き裂進展に及ぼすカソード電圧印加の影響

軟鋼を代表とする靱性鋼の腐食疲労寿命、したがって腐食疲労き裂の発生はカソード電圧によって回復することを述べたが、印加電圧によつては、水素ぜい化に鈍感な軟鋼もき裂速度が早くなることが考えられる。

焼なまし S15C の鋭い切り欠き材の回転曲げ試験において、あらかじめ空中疲労によつてき裂を与えたものを、 $1\% \text{ NaCl}$  水溶液中で試験した結果を示す<sup>25)</sup>。与えた応力  $\sigma_0=200 \text{ MPa}$ 、繰り返し速度  $f=0.13 \text{ Hz}$  のき裂進展曲線を図 17 に示す。電位設定は  $E=-800 \text{ mV}$  および  $E=-1000 \text{ mV}$  (SCE) のほか、試験片内に十分な H 原子を吸蔵飽和させるため、 $i_{\text{cath}}=30 \text{ A/m}^2$  のカソード電流を  $210 \text{ min}$  通じたのち、同電流下で試験した結果を示す。

$E=E_{\text{corr}}$  では空中に比べてき裂速度が早くなつてはいるが、 $E=-800 \text{ mV}$  ではカソード防食の効果が出て、き裂速度が相当に減少する。しかしまだ、空中のき裂速度には回復しきつていない。さらに  $E=-1000 \text{ mV}$  にすると、ふたたびき裂速度は増大し、 $E=E_{\text{corr}}$  におけ

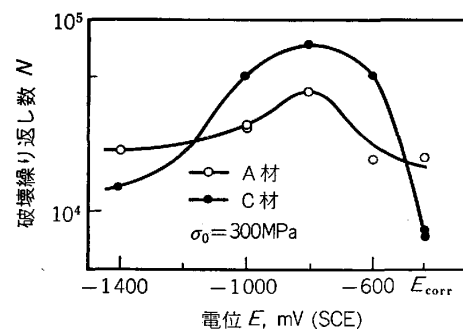


図 16 腐食疲労寿命とカソード防食電位の関係 (SNCM439,  $1\% \text{ NaCl}$  水溶液中,  $f=0.23 \text{ Hz}$ )

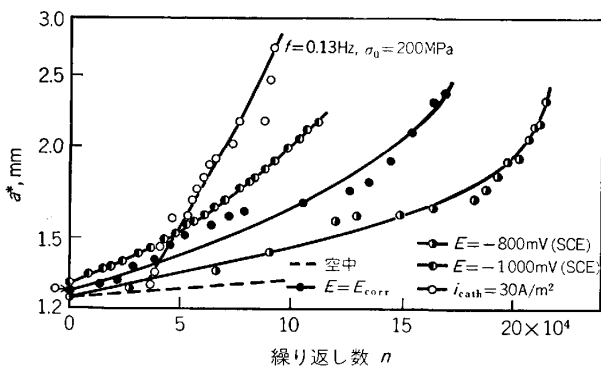


図 17 カソード防食下のき裂進展曲線 (S15C 予き裂材, 1%NaCl 水溶液中,  $f=0.13$  Hz, 回転曲げ)

るよりも大きくなる。これは水素ぜい化の効果が出たためであつて、 $i_{\text{cath}}=30 \text{ A/m}^2$  ではさらにき裂速度を極端に早くする。

$f=8.3 \times 10^{-3} \text{ Hz}$  の低速になると上述の傾向がさらに著しくなる。 $f=30 \text{ Hz}$  の高速では、き裂内の腐食生成物の圧縮サイクルにおけるくさび作用が効いてきて、 $E=E_{\text{corr}}$  のき裂速度は空中のき裂速度より明らかに低下する。したがつて、 $E=-800 \text{ mV}$ 、 $-1000 \text{ mV}$  ではカソード電圧のためにき裂内の腐食生成物が抑制され、くさび作用が減少するので、き裂速度は逆に早くなる。 $f=30 \text{ Hz}$  においてはカソード防食の適用はむしろ有害である。

水素ぜい化は高速で現れにくいので、 $f=30 \text{ Hz}$  でのカソード電圧によるき裂速度の上昇は、き裂内の腐食生成物のくさび効果の減少によるものであるが、 $f=0.13 \text{ Hz}$  および  $8.3 \times 10^{-3} \text{ Hz}$  では明らかに水素ぜい化の効果が出ている。一般に水素ぜい化に鈍感とされている軟鋼 S15C でも繰り返し応力状態で水素ぜい化を生じることが注目される。このように、カソード電位は低繰り返し速度域におけるき裂速度をも抑制する。しかしき裂材に対して、十分負の電位を印加することは水素ぜい化をもたらすので、き裂進展を抑制するためのカソード防食の適用に当たつては、最適カソード防食電位 ( $E=-800 \text{ mV}$ ) が存在する。

自然海中における高張力鋼板 (BS4360/50D) の疲労き裂進展 ( $f=0.1 \text{ Hz}$ ) に対するカソード防食効果においても、同様な最適カソード防食電位 ( $E=-0.74 \sim 0.84 \text{ (SCE)}$ ) の存在が報告されており<sup>11)</sup>、過剰カソード電位によるき裂速度の加速はとくに高応力比のとき顕著で、空中き裂速度の 10 倍以上の速度が  $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} < \Delta K < 25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  の範囲で観察されている (図 18)。ただし空中き裂進展の下限界値  $\Delta K_{\text{th}}$  以下では、HT80 でもカソード防食による水素ぜい化の害作用が見られなくなり、カソード防食が極めて有効となることはすでに述べたとおりである。

高強度材料では、腐食疲労き裂の進展に及ぼすカソ

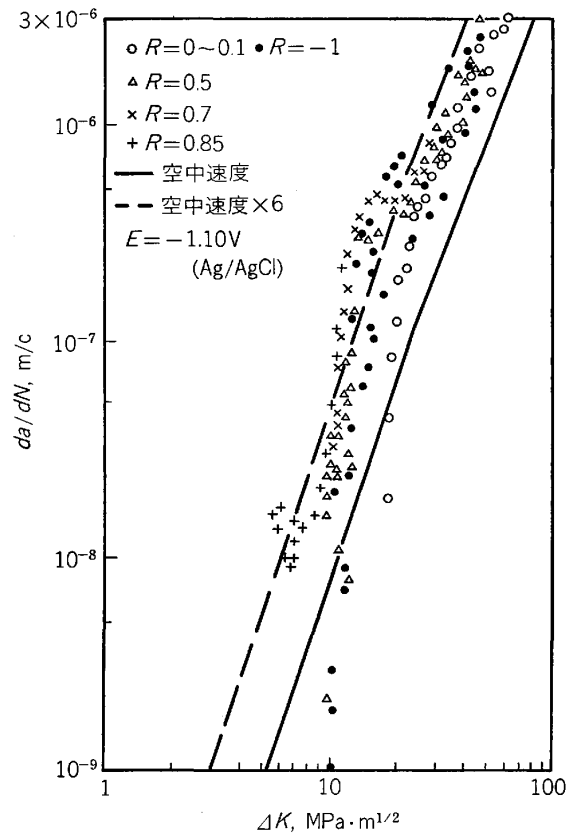


図 18 カソード防食下の腐食疲労き裂進展速度に及ぼす応力比の影響 (BS4360/50D 鋼, 海水中,  $f=0.1 \text{ Hz}$ , カソード防食下)

ド電圧印加の害はさらに明らかであつて、繰り返し SCC き裂進展の下限界値  $\Delta K_{\text{FSCC}}$  は静 SCC における  $K_{\text{ISCC}}$  に比べて  $K_{\text{FSCC}}=(0.62 \sim 0.91) K_{\text{ISCC}}$  と引張強さが高いほど、また水素溶解量が多いほど  $K_{\text{FSCC}}$  は低下している<sup>26)</sup>。

## 6. あとがき

腐食疲労問題は学問的興味のみならず、機械、構造物の設計、保守の観点からもますます重要となりつつあり、近年とくに大きな注目を集めている。最近 10 年間についてみても、NACE (1971), ASTM (1976, 1981), IME (1977), EC (1978, 1981), Engineering Foundation (1981) 主催による数々の腐食疲労に関する国際会議やシンポジウムが開催されていることがそれを如実に示している。

腐食疲労に関する諸問題としてはここで取り上げた項目以外に、電気化学的アプローチ、腐食疲労き裂の発生と進展、SCC 共存効果、ガス環境効果、繰り返し速度効果、応力波形効果、平均応力効果などがある。また、実際的立場から早急に解決を計るべき問題としては溶接部強度特性、寸法 (板厚) 効果、腐食疲労の表面き裂進展特性などが挙げられる。腐食疲労は時間的依存性の現象で、その研究には長時間を要するので未解決の問題も



多く、今後の研究の蓄積が望まれている。

### 文 献

- 1) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 金属の腐食疲労と強度設計 (1982-3) [養賢堂]
- 2) W. ELBER: ASTM STP 486 (1971), p. 230
- 3) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男: 材料, 17 (1968) 173, p. 160
- 4) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男: 材料, 18 (1969) 184, p. 12
- 5) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 鈴木幸雄: 機械学会論文集, 40 (1974) 333, p. 1262
- 6) M. KIKUKAWA, M. JONO, and K. TANAKA: Proc. ICM-II (1976), p. 716
- 7) K. ENDO, K. KOMAI, and T. SHIKIDA: ASTM STP 801 (1983) 掲載予定
- 8) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田喜彦: 機械学会論文集 A 編, 46 (1980) 412, p. 1337
- 9) P. C. PARIS, R. J. BUGGI, E. T. WESSELL, W. G. CLARK, and T. R. MAGER: ASTM STP 513 (1972), p. 141
- 10) L. K. L. KU and B. B. SETH: J. Test. Evaluation, 6 (1978) 1, p. 66
- 11) H. G. MORGAN, T. W. THORPE, A. RANGE, D. R. V. SILVESTER, and P. M. SCOTT: International Conference "Steel in Marine Structures", Paris, ST 5.1 (1981) IRSID
- 12) 駒井謙治郎, 喜多禎人, 遠藤吉郎: 機械学会講演論文集 (1982) 827-1, p. 10
- 13) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 村山 茂: 機械学会論文集 A 編: 48 (1982) 436, p. 1489
- 14) 駒井謙治郎, 敷田卓祐, 遠藤吉郎: 機械学会講演論文集 (1982) 824-3, p. 91
- 15) 岩元兼敏: 機械学会論文集, 30 (1964) 212, p. 500
- 16) J. L. THOUVENIN: Rev. Métall., 64 (1967) 3, p. 235
- 17) H. J. GOUGH: J. Inst. Metals, 64 (1967) 3, p. 235
- 18) 平川賢爾: 日本材料学会, 腐食防食部門委員会研究集会資料, No. 17 (1980-6), p. 1
- 19) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 木下 定: 材料, 25 (1976) 276, p. 894
- 20) 西岡邦夫, 平川賢爾, 北浦幾嗣: 住友金属, 25 (1973) 4, p. 375
- 21) R. JOHNSON, I. BRETHERSON, B. TOMKINS, P. M. SCOTT, and D. R. V. SILVESTER: Proceedings of European Offshore Steels Research Seminar, Cambridge (1978), VI/P15 [Welding Institute]
- 22) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 岡 清次: 材料, 19 (1970) 196, p. 36
- 23) 西岡邦夫, 平川賢爾: 第 137 回材料学会疲労部門委員会資料 (1977-7), p. 20
- 24) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 今城信雄: 機械学会論文集, 42 (1976) 361, p. 2652
- 25) K. ENDO, K. KOMAI, and K. KIMURA: Bull. JSME, 21 (1978) 161, p. 1565
- 26) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 藤本知司, 松田良信: 機械学会論文集 A 編, 45 (1979) 398, p. 1152