腐食疲労に関する最近の諸問題

駒 井 謙 治 郎*

*京都大学工学部

Current Problems on Corrosion Fatigue

Kenjiro Komai*

*Faculty of Engineering, Kyoto University

Current problems on the environmental effects on fatigue of metals have been reviewed. Contained items are as follows: atmospheric corrosion fatigue, exo-electron emission and corrosion fatigue, corrosion fatigue of a material sensitive to stress corrosion cracking, influence of stress cycle frequency, influence of stress wave forms, long life corrosion fatigue strength under service conditions and ΔK_{TH} , and electric protection against corrosion fatigue.

1. ま え が き

機械、構造物の破壊はそのほとんどが疲労によるものであるが、その疲労破壊に対して環境が大きい影響をもつ。繰返し応力を受ける前に前腐食を受けていても、一般にはその害は大きくない。腐食性環境中で同時に繰返し応力を受けるとき、疲労強度の低下が著しく、これを腐食疲労という。腐食疲労は応力腐食割れ (SCC) と異なり、材料-環境の組合わせをとわず、純金属でも起こることが知られている。明らかな腐食性環境のみならず、大気中においてはその雰囲気成分、油中においては含まれる吸着性物質が疲労強度に大きい影響を与える。一般の機械、構造物の破壊には意外に腐食疲労によるものが多く、また気がつかない場合もあるので、使用環境に充分注意する必要がある。最近になって、高強度材料の開発と利用が進むにつれて、機械、構造物の破壊に占める腐食疲労の重要性が、とくに強調されてきている。さらに、その取扱いも最近では、破壊力学的に処理されることが多くなっている。

腐食疲労においては、通常の疲労に環境側の因子が加わるために、その影響因子は極めて多様となる。さらに、低繰返し速度になると腐食疲労による被害に、SCC による被害が重畳して現われることがあり、未解決の問題が数多く残されている。

ここでは腐食疲労について、とくに最近注目を集めている事柄に重点を置いて、解説を試みたい。

2. ガス環境中の腐食疲労

大気中には酸素、水蒸気、その他種々の汚染物質が存在する。水蒸気が材料表面に凝縮するときは、湿食として作用するので、腐食疲労の害が明らかであり、汚染物質を水分に含むとき腐食疲労を促進するであろう。また、このような腐食作用は及ばさなくとも、大気中の酸素、水蒸気が材料表面、とくにき裂先端の新生面に吸着することによって、疲労挙動が大きく変化することがある。材料のき裂進展を論じるにあたって、大気雰囲気の影響を無視することは、非常に危険であろう。

真空中においては、疲労強度は大気中より大きくなるが、その程度は真空度に左右される。真空圧と疲労寿命の間には、図 1¹⁾ のような関係が多く得られている。表

図 1 疲労寿命と真空度の関係¹⁾
(1100-H 14 Al 合金)

* 〒606 京都市左京区吉田本町 (Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

面に微細なき裂を生じたとき、き裂の開いている引張りの半サイクルの時間と、き裂壁面にガス分子が吸着するに要する時間の関係が真空度によるため、 $10^0 \sim 10^{-8}$ Pa で寿命に大きい変化を生じる。しかし、さらに真空度が高いとき、とくに低応力・長寿命域で寿命が再び減少する傾向がある²⁾。

5056 Al 合金の種々の真空度における、き裂進展速度を図 2²⁾ に示す。き裂速度は $dl/dn = Cn I^*$ (I^* : 切欠き深さ+き裂長さ) で与えられるので、縦軸に真空圧、横軸に係数 Cn をとって示している。き裂進展速度が真空中では大気中と比べて著しく低下し、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa の範囲でほぼ一定となるのは、図 1 と同様であるが、さらに高真空になると、低応力域で逆にき裂進展速度が増加する。 10^{-7} Pa の超高真空になると、高真空脱気の害作用はさらに明瞭になり、応力値によらずき裂速度が増加する。このとき、き裂先端に生成する塑性域寸法は、真空圧が低下するほど増加し、とくに 10^{-7} Pa の超高真空中における塑性変形がきわめて著しいことが注目される(図 3²⁾)。

雰囲気ガスのうち疲労強度に影響を与える分子としては、主として酸素と水蒸気が考えられるが、その影響は材料によって異なる。炭素鋼の疲労き裂の進展には酸素が大きい効果をもっている³⁾。Cu や Ni のようなじん性材も同様な傾向がある。

図 2 き裂進展速度定数と真空圧の関係²⁾
(5056 Al 合金)

一方、SCC に敏感な高力 Al 合金や高力鋼では水蒸気の害が非常に大きい。図 4⁴⁾ は高力 2024 T3 Al 合金の疲労き裂の進展が、水蒸気に大きく影響される例を示す。雰囲気中の水蒸気分圧とき裂進展速度の関係の一例を図 5⁵⁾ に示すように、き裂進展に影響を与えるのに必要な臨界の水蒸気圧が存在するが、この臨界水蒸気圧は

図 3 き裂先端に生じた塑性域²⁾

図4 き裂進展速度に及ぼすガス分子の影響⁴⁾
(2024 T3 Al 合金)

図5 水蒸気圧とき裂進展速度の関係⁵⁾
(DTD5070A Al-Cu-Mg 合金, $f=100$ Hz)

繰返し速度とき裂進展速度の積に近似的に比例し⁶⁾, 応力比 $R=K_{\min}/K_{\max}$ の増加とともに低下する⁶⁾. き裂速度は一般に酸素分圧に依存しないが⁶⁾, き裂進展速度が小さい ($<10^{-6}$ mm/cycle) 範囲では, 図4にも見られるように, 酸素によっても若干き裂進展が加速されるようである。

湿度 (R. H.) の影響の他の一例を図6⁷⁾に示す。ここで興味あるのは, ワセリンで被覆して環境を隔離したとき, 疲労寿命は環境の湿度にかかわらずほぼ一定で, 低湿度のときはかえって弱いことであり, 油が相当に水分を含有するためであると考えられている。高力 Al 合金が雰囲気湿度に大きく影響される例はほかにも多いが, 高湿度ではほぼ一定の寿命になる。これはき裂内に水蒸気が毛管凝縮して, 腐食疲労の現象になるためである。

水蒸気の影響は高力鋼においても著しい。AISI 4340 鋼による実験結果が数多く見られるが, き裂進展には酸素の影響は少なく, 湿度に大きく影響される。しかも, 純度 99.9995% のアルゴンと, 純度 99.998% のアルゴン中ですでにき裂速度に差が見られ⁸⁾, 極めて微量 ($10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa) の水分が影響を及ぼす。塗膜による防食を行うにあたって, きわめて高い塗膜性能が要求され

図6 疲労寿命に及ぼす湿度の影響⁷⁾
(7075 T6 Al 合金)

るゆえんである。RH~60% でき裂速度は最大値をとり, これより高い RH では水中と同じ値をとる。このような水蒸気の影響は, 水蒸気がき裂先端よりのエキソエレクトロンと反応して水素を発生し, これが金属格子内に侵入して水素脆化をきたすためであろう (後述)。

3. エキソエレクトロンと腐食疲労

金属新生面は見かけ上, 外部よりエネルギーを受けることなしに電子 (エキソエレクトロン) を放射し, これは自然電子放射 (クラマ効果⁹⁾) と呼ばれている。電子放射の機構に関しては不明の点が多いが, 金属表面よりの電子放射挙動は, 金属表面の欠陥密度やひずみの大きさ, 酸化の程度などに支配され, また, 疲労による表面状態の変化と密接な相関々係にあることが明らかになりつつある^{10,11)}。

また, エキソエレクトロンは周囲環境と化学反応をおこすことが知られており, たとえば, Grunberg¹²⁾ は水中で種々の金属を切削し, 周囲の水と酸素から生成した過酸化水素をヨウ素法で定量した。得られた結果を表1¹²⁾に示すように, Zn, Al, Ni は1hの切削によって約

表1 1時間切削後検出した過酸化水素の量¹²⁾

金 属	切削回数	大 き さ		切削速度 (cm/sec)	水の温度 (°C)	H ₂ O ₂ (mg)
		長さ (cm)	幅 (cm)			
亜 鉛	450	8.5	1.3	2.12	19	2.75
アルミニウム	450	8.5	1.2	2.12	20	2.38
マグネシウム	450	7.7	1.1	1.92	19	2.66
ニッケル	655	7.7	1.4	2.80	30	2.47
銅	450	7.7	0.9	1.88	20	0~0.34
鉄	450	7.7	1.2	1.92	20	5.62*

*18.4 mg の第2鉄イオンに相当する過酸化水素

3 mg の H_2O_2 を生成するが、Cu では H_2O_2 をほとんど生成せず、Fe においては相当量の第 2 鉄イオンを作る。Cu においてほとんど H_2O_2 を生成しないのは、Cu が表面反応によって H_2O_2 を分解するためである。

清浄な金属表面がそれに接した写真フィルムを感光させる性質は、ラッセル効果として知られるが、これはエキソエレクトロンが直接感光剤に作用するのではなく、 H_2O_2 を生成しこれが感光作用を呈することによると説明されている。Grosskreutz¹³⁾ は 99.99% の多結晶 Al を、一定のひずみ振幅 ($\pm 0.2\%$) で 5×10^4 回 (推定寿命のほぼ 10%) 引張り圧縮の繰返しを与えた後、オートラジオグラフをとり、疲労によって生じたすべり帯が、きわめて明瞭にラッセル効果として現われたことを報告している。

Bennet¹⁴⁾ も Al 合金と炭素鋼平滑材に薄くて気密性のあるテープを密着させて疲労試験を行うと、疲労過程の後半で金属表面からのガス放出が観察されることを報告し、このガスは空中の水分による H_2 と思われると述べている。しかし、このガスはエキソエレクトロンにより生成した H_2O_2 と考える方が自然であろう。

電子増倍管を用いた計数機構により、疲労に伴うエキソエレクトロンを観察した結果¹¹⁾ をつぎに述べる。エキソエレクトロンは空気中では直ちに減衰するので、その測定は $1 \sim 2 \times 10^{-8}$ Pa の真空中で行われているが、応力繰返しに伴うエキソエレクトロンの変化の一例を図 7¹¹⁾ に示す。計数のベースラインを 10 mV にした場合、繰返し応力を受ける前の電解研磨面よりのエキソエレクトロンは、毎秒数カウント以下であるのに対し、疲労試験開始とともにカウント数は激増し、ある繰返し数で最高値をとって後は漸減し、ほぼ一定値に落ちつく。

疲労試験の途中で試験機を停止させて後の、エキソエ

図 7 エキソエレクトロン数の変化¹¹⁾

図 8 エキソエレクトロンの減衰¹¹⁾

レクトロンの減衰を図 8¹¹⁾ に示す。縦軸は停止直前のエキソエレクトロン数を 1 として、それに対する割合を、また横軸は試験機停止後の経過時間を、両対数尺でとっている。エキソエレクトロンの減衰はとくに初期にきわめて速く、図からもわかるように、その半減期は 1 s 以下である。エキソエレクトロンの減衰がきわめて短いことは、繰返し応力により活性化した表面がきわめて短時間のうちに、初期の活性度を失うことを示しており、これは、腐食疲労被害に対する腐食作用と繰返し応力の同時作用の重要性と関連している。また、疲労初期とエキソエレクトロン数最大となる繰返し数 (図 7 の $N_{e_{max}}$) 以後とでは、減衰は疲労初期においてとくに著しいこと、経過時間が 10~20 s を超えてからは、両対数尺上で直線的な減衰挙動を示し、疲労のごく初期 (図 8 で $n=2.7 \times 10^4$) をのぞくと、一定の勾配 (-0.33) となる。

エキソエレクトロンの経時変化に対しては、真空度や雰囲気中の残留ガス成分が影響することが知られているが、図 8 と同様な条件でのワイヤブラシによる Al 摩擦面からの摩擦後の減衰の勾配 $-1^{15)}$ とくらべると、図 8 の勾配 (-0.33) は相当に小さい。すなわち、疲労被害を受けた金属表面は、機械加工面に比べると、エキソエレクトロンの減衰が小さいことは注目に値する。

疲労過程での種々の繰返し数におけるエキソエレクトロンのパルス波高分布を図 9¹¹⁾ に示す。縦軸はベースライン 10 mV 以上の放射電子数を 100% としたときの、各ウィンドウ幅に入るパルス数の百分率をとり、横軸はウィンドウ幅を 20 mV にとったパルス波高をとっている。図よりわかるように、パルス波高分布に対しては疲労被害の程度は影響せず、応力繰返し数にかかわらず、ほぼ一定の波高分布となる。

機械加工面からのエキソエレクトロンの有する平均の運動エネルギーは約 $0.2 \sim 2$ eV¹⁶⁾ といわれており、1 eV は 96 kJ/mol に相当するから、通常の化学反応をひき起こすに必要な活性化エネルギーと同程度になる。したがって、疲労強度に及ぼす環境効果を論ずるにあたっては、繰返し応力による金属表面からのエキソエレクトロ

図9 パルス波高分布¹¹⁾

ンの影響を無視できないであろう。前章で述べたように、Al 合金、高力鋼に対しては大気中の水蒸気による害作用が顕著で、その原因は水蒸気による水素脆化に求められることが多いが、その機構は不明とされてきた。H-OH の結合エネルギーは 501.2 kJ/mol, O-H の結合エネルギーは 423 kJ/mol であり、上述のエキソエレクトロンの有する平均のエネルギーと比べるとかなり大きい³⁾、疲労過程におけるエキソエレクトロンの波高分布の大きな幅を考えると、エキソエレクトロンのうち高エネルギーを有するものは、H-OH 結合ないしは O-H 結合の解離に必要なエネルギーを有するものと考えられる。

すなわち、高力 Al 合金、高力鋼の疲労強度に、水蒸気が影響を及ぼすメカニズムの一つとして、繰返し応力による金属表面よりのエキソエレクトロンが、雰囲気中に存在する水蒸気を解離し、原子状の水素が金属内に吸蔵されて、水素脆化をもたらすという過程は十分に考えられる。これに関連して、Broom ら¹⁷⁾は高力 Al 合金の疲労寿命に対しては、きわめて微量の水蒸気が大きく影響し、液体窒素トラップで乾燥した H₂, O₂ などは、逆に大気中より疲労寿命を増加させたことを報告している。エキソエレクトロンに対しては O₂ の存在が不可欠であること¹⁸⁾、電子放射量は水蒸気分圧の増加とともに激増すること¹⁸⁾を考え合わせると、Broom らによる結果もエキソエレクトロンで説明できるようである。

このようにエキソエレクトロンは、疲労に及ぼす環境効果を論ずる上からも、無視できない現象であり、環境効果の機構解明の重要な一手段となりうる。さらに、電子顕微鏡をはじめとする表面観察手段と異なり、エキソエレクトロンは容易に計数、波高解析ができるので、定量的な表面性状の評価が可能であるという大きな特長を有する。観察手段としても、今後の大きな発展が期待される技術の一つであろう。

4. 応力腐食割れ(水素脆化を含む)条件下の腐食疲労

応力腐食割れ (SCC) は腐食疲労とは別の現象であるが、腐食疲労強度に強く影響する。水溶液中における SCC ばかりでなく、空中、油中などにおいても、含有するわずかな水分が水素脆化をひきおこして、疲労強度に大きな影響を与えることもある。

水素脆化を起こしやすい高強度 4340 鋼の疲労き裂の発生と進展に及ぼす環境効果¹⁹⁾について述べる。供試材は 850°C より水焼入れされたもの、600°C, 400°C, 250°C で空冷焼もどしをうけており、その抗張力はおおの 1030 MPa, 1570 MPa, 1820 MPa である。600°C および 250°C 焼もどし材の公称応力振幅 $\sigma_a = 294$ MPa における、切欠き材 (切欠き底半径 0.4, 応力集中率 2.4) の回転曲げき裂進展曲線を図 10¹⁹⁾ ($f = 23.3$ Hz), 図 11¹⁹⁾ (f

図10 HE と腐食疲労の共存下のき裂進展曲線¹⁹⁾
(4030 鋼) 図11 HE と腐食疲労の共存下のき裂進展曲線¹⁹⁾
(4340 鋼)

← き裂進展方向

図 12 破面写真¹⁰⁾ (4340 鋼)

$= 0.233 \text{ Hz}$) に示す。図の縦軸は切欠き深さと切欠き底からのき裂深さの和 (l^*) の対数であり、図中の垂直方向の 1 点鎖線は破壊までの繰返し数を示している。

$f = 23.3 \text{ Hz}$ ではき裂発生に及ぼす水素脆化の影響は少なく、水素脆化により敏感な 250°C 焼もどし材のき裂発生までの繰返し数 (N_i) は、水中にて 600°C 焼もどし材より著しく大きくなるが、腐食作用の強い 1% NaCl 中自然腐食下では、両材とも N_i に差がない。一方、 250°C 焼もどし材のき裂進展速度は、環境を問わず 600°C 焼もどし材より増加し、かつ、後者では腐食生成物によるくさび効果²⁰⁾が現れて、あるき裂深さよりき裂速度が減少するが、前者ではき裂進展が水素脆化によって加速されるため、くさび効果は見られない。き裂進展に対する水素脆化の害作用は、高繰返し速度域でも、焼もどし温度の低い高 σ_a 材では著しく、後述の破面観察もこれを裏付ける。

低繰返し速度 ($f = 0.233 \text{ Hz}$) になると、き裂発生に対しても水素脆化の影響が著しくなり、 600°C 、 250°C 焼もどし材ともに、 N_i が $f = 23.3 \text{ Hz}$ に比べると減少し、とくに 250°C 焼もどし材の N_i の減少が著しい。また、 600°C 焼もどし材においても、カソード電位 $E = -1000 \text{ mV vs. SCE}$ 下において、 $E = -800 \text{ mV vs. SCE}$ 下よりき裂進展速度が大きくなる。水中、1% NaCl 中自然腐食下におけるき裂進展速度は、 $f = 0.233 \text{ Hz}$ において著しく増加しているが、この原因は、 600°C 焼もどし材では、くさび効果の消滅とき裂先端の腐食溶解によるのに対し、 250°C 焼もどし材では、破面に占める粒界、粒内ファセット率の著しい増加 (図 13) より水素脆化によっており、両材料で原因が異なっている。

図 12¹⁰⁾ に走査型電顕による破面写真の一例を示す。

図 12 (a) は 250°C 焼もどし材の精製アルゴン ($\text{H}_2\text{O} < 40 \text{ ppm}$) 中におけるもので、き裂進展方向に直角にほぼ等間隔の、疲労ストライエーション状の 2 次割れが全面にわたって見られる。(b), (c) はおのおの $f = 0.233 \text{ Hz}$ における 600°C 、 250°C 焼もどし材の 1% NaCl 中カソード電位 $E = -1000 \text{ mV (vs. SCE)}$ 下の破面で、水素脆化により生じたと思われる粒内へき開と粒界割れモードが現れ、とくに、(c) の 250°C 焼もどし材においては、破面のほとんどが粒界割れによるファセットで占められるようになる。破面に占める粒界、粒内ファセット部の破面率と、切欠き底からの検査面中央までの距離 x を、最終不安定破壊時のき裂深さ a で除した値 (x/a) との関係を図 13¹⁰⁾ に示す。材料の焼もどし温度が低いほど—(a)、繰返し速度が低いほど—(b)、カソード印加電位が負になるほど (図省略)、ファセット率は増加し、これらはいずれも、材料内への水素溶解量の増加が、ファセット出現率の増加とよく対応して、水素脆化をひきおこしていることを示す。

このように、腐食疲労に及ぼす SCC の影響は、アノード溶解型 SCC のみならず水素脆化においても、き裂

図 13 粒界・粒内ファセット百分率¹⁰⁾ (4340 鋼)

発生の促進として現われるが、とくにき裂進展速度の加速が顕著である。この場合、破壊力学的手法を用いるのが適当であり、き裂進展速度と応力拡大係数の関係が詳しく研究されている。これについてはのちに詳しく述べる。

5. 繰返し速度効果

腐食疲労においては、繰返し速度の影響が大きいことはよく知られているが、低繰返し速度域ではさらに、SCC 感受性によって速度効果が相違し、かつ、速度効果とともに応力波形効果が重要となる。また、腐食疲労では平滑材でも寿命の大半がき裂進展期で占められるので、き裂進展速度と繰返し速度の関係を明らかにする必要がある。近年、破壊力学パラメータを用いた、腐食疲労き裂進展に及ぼす繰返し速度効果に関する研究がいくつか見られるようになったが、そのほとんどは高強度脆性材に限られ、使用の機会の最も多い靱性材について

図 14 腐食疲労き裂進展速度と ΔK の関係²¹⁾
(0.16% C 炭素鋼, $R=K_{min}/K_{max}=-1$)

は、ほとんど報告を見ない。0.16% C 炭素鋼の 1% NaCl 中における、回転曲げ疲労き裂進展速度と繰返し速度の関係を図 14²¹⁾ に示す。き裂速度はうず電流法によって、非破壊的に連続して測定されており、応力比 $R=K_{min}/K_{max}=-1$ である。高強度鋼 (12Ni-5Cr-3Mo 鋼) の K_{ISCC} より小さい ΔK に対する結果 ($f=0.1\sim 10$ Hz)²²⁾ と同様に、各繰返し速度における進展速度曲線は互いに平行で、低速ほどき裂速度が増加する。しかし、腐食溶解によるき裂進展が支配的となり、 dl/dt (対時間き裂進展速度) が一定となるのは $f\leq 0.13$ Hz では、速度曲線の平行性は失われ、とくに腐食性環境の影響を強く受ける低 ΔK 域で、 dl/dn の加速が著しくなる。同様の傾向は 13Cr-8 Ni-2 Mo PH ステンレス鋼の塩水中き裂進展 ($f=0.083$ Hz)²³⁾ においても観察されており、き裂進展の機構が異なるとき、 $dl/dn-\Delta K$ 曲線の勾配もまた異なることを示す。

一方、材料が SCC を起こすときは、異なった速度効果が現れる。3.5% NaCl 中の 4340 鋼 ($\sigma_{0.2}=1300$ MPa, $K_{ISCC}=248$ MPa $\sqrt{m}$) においては、 K_{ISCC} の上下でき裂進展に及ぼす速度効果が著しく相違する。図 15²⁴⁾ に対時間き裂速度 da/dt と繰返し速度 f の関係を示すように、 K_{ISCC} より大きい $K_{max}=\Delta K=65.2$ MPa $\sqrt{m}$ では $f=0.005$ Hz 以下で da/dt が一定になり、速度効果をもつものに対し、 K_{ISCC} より小さい $K_{max}=\Delta K=21.7$ MPa $\sqrt{m}$ では $f=0.01$ Hz 以下で 45° の傾きとなり、対繰返し数き裂速度 dl/dn が一定、すなわち、速度効果を示さない。 K_{ISCC} より大きな ΔK 領域では速度効果が見られるが、 K_{ISCC} より小さい ΔK 領域では速度効果が見られないという結果は、3.5% NaCl 中の Ti 合金²⁵⁾ においても

図 15 き裂進展速度と繰返し速度の関係²⁴⁾
(4340 鋼, 3.5% NaCl 中)

観察されており、 $K > K_{ISCC}$ では低速ほどこ裂速度が大きくなるが、 $K < K_{ISCC}$ では速度効果は見られない。しかし、これらの結果は比較的短時間の試験で得られたものであり、対象とするき裂進展速度も比較的大きい範囲にある。実用上必要とされるのは、さらに低い ΔK におけるき裂進展速度であって、その場合には腐食と力学的応力の相乗作用、たとえばき裂先端の腐食溶解が大きな問題となる。

6. 応力波形効果

台形状応力波形で、1 応力サイクルを無応力保持時間、一定（引張り）応力保持時間、応力変動時間にかけて、おのおのの時間の腐食疲労被害に及ぼす影響の概略を整理すると、表2のようである。表の中で、+とあるのは腐食疲労被害を軽減する防護効果、-とあるのは腐食疲労被害を促進する損傷効果を意味し、腐食疲労のみが起る場合（ $< K_{ISCC}$ 条件）と、SCC が共存する場合（ $> K_{ISCC}$ 条件）にわけて示してある。SCC 条件のいかんによらず、腐食疲労被害の本質は応力変動にある^{26,27)}。また、 $< K_{ISCC}$ 条件下では、無応力（一定応力）保持は腐食疲労被害を軽減するが²⁷⁾、 $> K_{ISCC}$ 条件下では引張応力保持の害作用も無視できない。

表2 損傷効果（-）と防護効果（+）

	$< K_{ISCC}$	$> K_{ISCC}$
無 応 力 保 持	++	+
一定応力(引張り)保持	+	-
応 力 変 動	--	--

従来より報告されてきた波形効果^{28~34)}をまとめて図16に示す。腐食疲労被害に及ぼす損傷効果のおおよその程度を、図中の - の数で表わし、この場合も K_{ISCC} 条件と $> K_{ISCC}$ 条件にわけて示している。

$< K_{ISCC}$ 条件においては、三角波、正弦波は常に応力が変動しているために強度が最小になり、かつ両者の損傷効果に差がない。方形波による損傷効果は、三角波、正弦波と比べると小さく、とくに正パルス波の損傷効果が小さい。応力変動による被害が、無応力時間の防護効果によって大きく軽減されたためである（表2）。また、正の歯状波は、三角波、正弦波とほぼ等しい損傷効果を示すが、負の歯状波で応力変動の害が見られないことが注目される。すなわち、応力上昇時の応力変動が顕著な害をもたらすようである^{28,30)}。波形 G は負パルス波の最大応力保持時間に、小振幅の応力が重畳した場合で、このような応力波形は実際の機械、構造物でしばしば見受けられるものである。 $< K_{ISCC}$ 条件下の重畳小波

応力波形	$< K_{ISCC}$	$> K_{ISCC}$
A 正パルス波	-	-
B 負パルス波	--	---
C 三角波	---	--
D 正弦波	---	---
E 正の歯状波	---	---
F 負の歯状波	(-)	-
G 負パルス波-正弦波重畳	---	-

図16 波形効果のまとめ

効果については、入門講座（腐食疲労）で詳しく述べられているが、小波を重畳することによって、腐食疲労き裂の発生が大きく促進され、腐食疲労寿命が激減する³¹⁾。

一方、 $> K_{ISCC}$ 条件においては、応力変動時間の損傷効果よりも、最大応力保持時間の損傷効果のほうが大きくなる³¹⁾こともある。先に述べた重畳小波効果は、SCC をおこす場合大きく異なってくる。図17³⁸⁾に1% NaCl 中における、SCC 鋭敏化処理をした Al-Zn-Mg 合金の重畳2次波の応力拡大係数幅 (Δk) と台形状1次波に対するき裂進展速度 (dl/dN) の関係を示す。 $K_{ISCC} \cong 21.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、大 K_{max} 領域では Δk の重畳とともに dl/dN は著しく減小するが、これは Δk によってき裂先端の腐食溶解が加速され、き裂が鈍化していることによ

図17 き裂進展速度に及ぼす重畳小波の影響³⁸⁾
(ZK-41 Al 合金, 1% NaCl 中)

る。さらに Δk が大きくなると逆に dl/dN は増加し $K_{\max}$ によらず Δk による腐食疲労被害が dl/dN を決定するようになる。一方 $K_{\max} \cong K_{\text{ISCO}}$ では Δk による dl/dN の減少は見られず, $\Delta k < 1.5 \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で dl/dN は一定となる。図中の細線は Wei と Landes による線形加算則³⁴⁾ による計算結果を示すが, $\Delta k=0$, すなわち台形状 1 次波のみが作用するときの dl/dN の計算値と実験値の差がきわめて著しい。これは 1 次波の大応力変動による SCC 被害の増加を考慮に入れていないためである。

7. 長時間実働環境腐食疲労強度と ΔK_{CF}

実用部材の腐食疲労に基因すると思われる事故は, 一般にきわめて長時間の稼働後に生じていることが多いので, 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が, 現在ほとんど資料が得られていない。 $N=10^6$ に及ぶ軟鋼 (S15C) の 1% NaCl 中腐食疲労の $S-N$ 曲線を図 18³⁵⁾ に示す。空中耐久限 $\sigma_w=196 \text{ MPa}$ の材料が, $f=52 \text{ Hz}$ の回転曲げを受けることによって, $N=10^7 \sim 10^8$ で腐食疲労強度 $\sigma_{wc}=50 \text{ MPa}$ にな

図 18 長寿命域と乾湿繰返しにおける $\sigma-N$ 曲線³⁵⁾ (S15C)

るが, さらに長時間の繰返し応力を負荷することにより, $\sigma_{wc}=20 \text{ MPa}$ 以下の強度にまで低下する。

このように腐食疲労強度の低下は長時間域で著しいが, とくに $S-t$ 曲線が $t=500 \sim 1000 \text{ h}$ 近傍でいったんその下降傾向が鈍化したあと, 再び急激に下降しはじめ

(a) 粒界粒内混合面 ($\sigma_a=118 \text{ MPa}$)

(b) 腐食進展面 ($\sigma_a=9.8 \text{ MPa}$)

(c) 腐食進展面 ($\sigma_a=49 \text{ MPa}$)

(d) 腐食生成物付着面 ($\sigma_a=9.8 \text{ MPa}$)

図 19 腐食疲労破面³⁵⁾

ており、 $S-t$ 曲線が2本の異なった曲線で構成されている。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、長寿命域で再び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する。このとき観察される代表的な破面を図 19⁸⁵⁾ に示す。図 19(a) は、比較的短寿命の腐食疲労強度域で観察される粒界、粒内混合面であり、(b), (c) はともに腐食溶解によりき裂が進展したことを示す腐食進展域に属する破面である。図 19(d) は破面上に固着した腐食生成物である。

こうして観察される破面性状を、粒界割れ面、粒内割れ面、腐食進展面、腐食生成物付着面、衝突面、最終ディンプル破壊面に分類し、種々の公称応力値(σ_0)、き裂深さの破面を区分した結果を図 20⁸⁵⁾ に示す。 $\sigma_0 > 50$ MPa では粒界、粒内混合面が、 $\sigma_0 < 50$ MPa では腐食溶解面が破面の大半を占めること、き裂が深くなると腐食生成物が固着した面が多くなることが明らかであり、図 18 の $S-N$ 曲線の変化とよく対応している。

図中 $t \leq 5 \times 10^3$ h で破断した $\sigma_0 = 9.8$ MPa 下の結果について、その平均の深さ方向へのき裂進展速度を概算すると $dl/dN \cong 10^{-9}$ mm/cycle であり、平均の応力拡大係数幅は $1 \sim 2$ MPa $\sqrt{m}$ と極めて低い。腐食溶解によるき裂進展が問題となる長寿命域では、腐食疲労による dl/dn が完全に零となる K の下限界値 ΔK_{CF} は存在しないようである。これに関連して Speidel は Al 合金, Mg 合金⁸⁶⁾, 4340 鋼⁸⁷⁾ について、き裂速度がきわめて小さくなる ΔK_{CF} を

$$\Delta K_{CF} = (2.7 \pm 0.3) 10^{-5} E \sqrt{m}$$

で近似できるとしている。これに鋼の弾性係数 $E = 2.06 \times 10^5$ MPa を代入すると、 $\Delta K_{CF} = 4.9 \sim 6.2$ MPa $\sqrt{m}$ となるが、この値は上述の公称応力 $\sigma_0 = 10$ MPa で破断した試験片に負荷された平均の K 値よりかなり大きく、

図 20 破面の変化⁸⁵⁾

ΔK_{CF} の存在には疑問がある。

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 18 に、1%NaCl 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良いさび層が形成されることによるとされている。

8. 電気防食効果とその限界

電流規制下でカソード防食をほどこして炭素鋼の疲労試験を行った結果をまとめると、その効果は通電電流量によって定まり、十分な電流密度のもとでは腐食疲労強度は空中強度とほぼ等しくなる。図 21⁸⁸⁾ に 0.1 MKCl 中の結果を示すように、600 μA 程度のカソード電流によってほぼ空中耐久限度と等しい腐食疲労強度が得られている。応力をパラメータにとって寿命を示すと、図 22⁸⁸⁾ に示すように、応力が大きくなるほど腐食疲労の防

図 21 腐食疲労強度に及ぼすカソード電流密度の影響⁸⁸⁾ (軟鋼, 0.1 M KCl 中, 図中の数字はカソード電流 μA を示す)

図 22 腐食疲労寿命と電流密度の関係⁸⁸⁾ (軟鋼, 0.1 M KCl 中)

図 23 種々の設定電位の下での腐食疲労寿命⁴¹⁾
(S35C, $f=30$ Hz)

止に必要なカソード電流密度が増加する。

しかし、N/10 HCl 溶液中の軟鋼³⁹⁾、5% H_2SO_4 中の軟鋼、ステンレス鋼⁴⁰⁾の腐食疲労寿命は、カソード電流によって若干延長されはするが、完全に腐食疲労を抑制することが不可能であることが報告されており、強酸溶液中の腐食疲労にはカソード防食も不充分のようである。

従来はこのような電流規制下でのデータが多かったが、金属の腐食は電位-pH 線図からもわかるように電位によって定まるから、電位規制によるほうが、正確かつ経済的な防食が可能である。種々の pH 値の緩衝液中で定電位条件下で腐食疲労試験 (S35C) を行ったときの破壊寿命と設定電位の関係を図 23⁴¹⁾ に示す。この場合も pH 1 ではカソード防食は完全ではないが、pH 値の上昇とともにカソード防食は容易となり、pH 4 では -1200 mV (vs. SCE), pH 6 では -1000 mV (vs. SCE) で完全防食が可能となるが、いずれも静腐食下のカソード防食電位 -780 mV (vs. SCE) より低い。pH 3 ($Na_2SO_4 + H_2SO_4$) 中の 0.09% C 炭素鋼においても、-840 mV (vs. SCE) ではかなりの腐食疲労被害を受けるが、-1240 mV (vs. SCE) で腐食疲労強度が空中強度とほぼ等しくなっている⁴²⁾。

このように腐食疲労において静的カソード防食電位では十分に防食できない理由は次のように考えられる⁴¹⁾。鋼の腐食疲労における腐食速度の増加は、主として繰返し応力による鉄電極の平衡電位の著しい低下 (金属活量の増加) に基づいている⁴³⁾。鉄電極の平衡電位の低下は電位-pH 線図における腐食域と不活性域の境界電位を負方向へ移動させるので、負方向への腐食域が応力繰返しとともに拡大する。そのために、始めカソード防食が完全であっても、ある繰返し数以降完全に防食できなくなる。これは定電位下の腐食疲労に伴う腐食溶解量をみることによって理解される。図 24⁴¹⁾ は pH 4.0, $\sigma_0 = 206$ MN/m² における種々の設定電位下の溶解量変化を

図 24 応力繰返しに伴う Fe 溶解⁴¹⁾

光電比色法により検出したものである。 $E = E_{corr}$, すなわち自然腐食下では、初期から鉄溶解が増加する。カソード防食下では、この鉄溶解は初期は防がれているが、ある繰返し数より溶解が始まり、この鉄溶解が始まるまでの潜伏期は設定電位が負になるほど長いことがわかる。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したがい長くなる⁴⁴⁾。同様なことは腐食摩耗においてもみられ⁴⁵⁾、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ことである。

このように、じん性材の腐食疲労においては、カソード防食は極めて有効であり、静腐食下のカソード防食電位より負に電位を設定することにより、平滑材の腐食疲労強度を空中耐久限度と等しくすることができる。このように、き裂発生を抑制するためのカソード防食はきわめて有効であるが、き裂材に対するカソード防食の有用性については、別途検討が必要であろう。

一方、アノード防食は図 23 にもその結果を示したように、溶液の pH 値によらずその効果はほとんど期待できない^{41,42)}。これは、試験初期においては試験片表面に良好な不動態膜が維持され、不動態保持電流 (i_p) も小さな値を保つが、腐食疲労被害の蓄積とともに不動態被膜がしだいに不完全となって i_p が増加し、電流が激しく振動して電位設定が不可能となるためである。

近年使用の機会がま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脆化による害作用を考慮する必要がある。高強度 4340 鋼切欠き材の 1% NaCl 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 25¹⁰⁾ に示す。カソード電圧の印加によりき裂発生が抑制されていったん疲労寿命が増加するが、通常の炭素鋼における完全カソード防食電位 (-1000 mV vs. SCE) まで電位を低下させると、水素脆化によりき裂が発生して、寿命は逆に減少し腐食疲労に対する完全なカソード防食効果は期待できない。図 25 において A 材は

図 25 カソード電位—寿命線図¹⁹⁾(4340 鋼, 1% NaCl 中, $f=0.023$ Hz)

図 26 き裂進展速度とカソード電位との関係⁴⁶⁾(HY-80 鋼, 3.5% NaCl 中)

—600°C 焼戻し ($\sigma_B=1030$ MN/m²), C 材は —250°C 焼戻し ($\sigma_B=1820$ MN/m²) であるが, 腐食疲労には抗張力の低い —600°C 焼戻し材のほうがむしろ強度が高いことに注意する必要がある。

カソード電位下で HY-80 鋼の 3.5% 食塩水中のき裂速度が測定されており, ΔK とき裂速度の関係を図 26⁴⁶⁾ に示す。種々の繰返し速度のもとでカソード電位を印加したもので, 電位が卑になるほどき裂速度が増加し, 繰返し速度が低速になるほどその影響は著しい。このことからこの材料の破壊に対しては水素脆化が支配的であるとしているが, とくに, ΔK が小さいときカソード電位の効果が約 0.1 Hz で飽和するのにに対し, ΔK が大きくなると, き裂速度が速いときはその効果が 0.01 Hz でもまだ飽和していないことは, き裂先端の水素の供給とき裂速度の関係の一端を示しているように考えられる。

一方, 高力 Al 合金に対してはカソード電位の効果は低 K 域でき裂進展速度が遅いとき, 十分期待できるよ

図 27 CF に対するカソード防食効果⁴⁸⁾(ZK 41 Al 合金, 1%NaCl 中, $f=30$ Hz)

である。Al-Zn-Mg 合金の 3.5% NaCl 中の疲労において, カソード防食効果はピーク時効処理 (T6) 材よりも, 過時効処理 (177°C, 24 h) 材でより有効であり, アノード電圧をかけると破面は脆性ストライエーションとなるが, カソード電圧をかけると延性ストライエーションとなり, 十分低いカソード電位 —1400 mV (vs. SCE) 下では乾燥空気中の値にまでき裂速度を低下させる⁴⁷⁾。

しかし, 同様の Al-Zn-Mg 合金平滑材のカソード防食下の寿命変化を図 27⁴⁸⁾ に示すように, カソード防食下では寿命が大幅に増加し, $E=-1300\sim-1400$ mV (vs. SCE) で最大のカソード防食効果が得られるが, —1400 mV (vs. SCE) より負の過剰防食域では逆に寿命が短くなる。—1400 mV より負の電位下で, 過剰 H^+ による水素脆化の被害が現われたもので, 吸蔵された水素がき裂発生を促進するとともに, $E=-1300\sim-1400$ mV (vs. SCE) 付近でいったん延性化したストライエーションを再び脆化型にして, き裂速度を増加したことによる。一般に面心立方構造を有する Al 合金は水素脆化を起こしにくいとされているが, 過剰カソード電流下におけるような水素吸蔵が強く促進される条件下では, Al 合金においてもき裂の発生と進展に対する水素脆化の害作用を無視できない。また, 高平均応力下でもカソード防食効果はほとんど期待できず, これはへき開破壊にカソード電圧がきかないことによるとした報告⁴⁹⁾もあり, 高力 Al 合金に対するカソード防食の適用には十分なる配慮を必要とする。

9. あとがき

疲労に及ぼす環境の影響に関する最近の諸問題について展望した。高強度材料の疲労き裂進展に対する環境の影響, とくに, SCC 共存の影響が注目されているが, 一般にき裂速度の大きい場合の実験結果が多く, き裂速

度の遅い実用部材の設計データとして、これを外挿することは、とくに腐食疲労において問題が多いようである。また、一般によく用いられるじん性材料についても、繰返し速度域におけるき裂発生を含む材料の劣化や、設計データになりうる長時間強度が必要とされており、根気の必要な研究がまたれている。

おわりに本稿をまとめるにあたって、種々貴重な意見を賜った京都大学遠藤吉郎教授に対し深く感謝するしだいである。

文 献

- 1) M. J. Hordon & M. A. Wright: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 2011 (1968).
- 2) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 材料, **26**, 143 (1977).
- 3) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 古川修, 機械学会論文集, **32**, 1800 (1966).
- 4) A. Hartman: *Intern. J. of Fract. Mech.*, **1**, 167 (1965).
- 5) F. J. Bradshaw & C. Wheeler: *Intern. J. of Fract. Mech.*, **5**, 255 (1969).
- 6) J. S. Enochs & O. F. Devereux: *Metallurg. Trans.*, **6A**, 391 (1975).
- 7) J. A. Dunsby & W. Wiebe: *Mat. Res. Stands.*, **9**, 15 (1969).
- 8) Che-Yu Li, P. M. Talda and R. P. Wei: *Intern. J. Fract. Mech.*, **3**, 29 (1967).
- 9) J. Kramer: *Z. Phys.*, **125**, 739 (1949).
- 10) M. Hempel, A. Kochendörcher und A. Tietze: *Archiv. f. Eisenhüttenw.*, **35**, 465 (1964).
- 11) 駒井謙治郎: 金属学会誌, **40**, 964 (1976).
- 12) L. Grunberg: *Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B*, **66**, 153 (1953).
- 13) J. C. Grosskreutz: *J. Appl. Phys.*, **33**, 2653 (1962).
- 14) J. A. Bennet: *Fatigue of Aircraft Structures*, Edited by W. Barrois and E. L. Ripley, Pergamon Press, 1 (1963).
- 15) J. Lohff: *Z. Phys.*, **146**, 436 (1956).
- 16) 佐藤教男: 金属学会会報, **7**, 313 (1968).
- 17) T. Broom & A. Nicholson: *J. Inst. Metals*, **89**, 183 (1961).
- 18) J. A. Ramsey: *Surface Science*, **8**, 313 (1967).
- 19) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 今城信雄: 機械学会論文集, **42**, 2652 (1976).
- 20) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男: 材料, **17**, 160 (1968).
- 21) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 鈴木幸雄: 機械学会論文集, **40**, 1262 (1974).
- 22) J. M. Barsom: *Intern. J. of Fract. Mech.*, **7**, 163 (1971).
- 23) T. W. Crooker & E. A. Lange: *J. of Basic Engng., Trans. ASME*, **91**, 570 (1969).
- 24) J. P. Gallagher, J. T. Ryder & J. C. Hadley: *Proc. Intern. Conf. on Mech. Behav. of Materials, Kyoto*, **3**, 328 (1972).
- 25) D. A. Meyn: *Metallurgical Trans.*, **2**, 853 (1971).
- 26) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 材料, **13**, 536 (1964).
- 27) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 材料, **14**, 827 (1965).
- 28) J. M. Barsom: *Proc. Intern. Conf. on Cor. Fat.*, NACE-2, 424 (1972).
- 29) G. E. Nordmark, H. S. Hunter & B. W. Lifka: *ibid.*, 484.
- 30) R. J. Selines & R. M. Pelloux: *Metallurg. Trans.*, **3**, 2525 (1972).
- 31) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 黒田知明: 機械学会論文集, **40**, 3267 (1974).
- 32) G. A. Miller, S. J. Hudak and R. P. Wei: *J. of Testing and Evaluation*, **1**, 524 (1973).
- 33) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 辻 宏和: 機械学会論文集, 投稿中.
- 34) R. P. Wei & J. D. Landes: *Mat. Res. Stands.*, **9**, 25 (1969).
- 35) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 木下 定: 材料, **25**, 894 (1976).
- 36) M. O. Speidel, M. J. Blackburn, T. R. Beck & J. A. Feeney: 文献 28) の 324.
- 37) M. O. Speidel: "Hydrogen in Metals", *Intern. Conf. in Paris*, 290 (1972).
- 38) U. R. Evans & M. T. Simnad: *Proc. Roy. Soc. London, A*, **188**, 372 (1947).
- 39) M. T. Simnad & U. R. Evans: *J. Iron Steel Inst.*, **156**, 531 (1947).
- 40) 木島 茂: 材料試験, **11**, 596 (1962).
- 41) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 岡 清治: 材料, **19**, 36 (1970).
- 42) M. Hempel, A. Kochendörcher & P. Flitsche: *Archiv. f. Eisenhüttenw.*, **37**, 399 (1966).
- 43) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 材料, **17**, 40 (1968).
- 44) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 高林重信: 材料, **21**, 29 (1972).
- 45) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 藤田大東: 機械学会論文集, **36**, 1961 (1970).
- 46) J. P. Gallagher: *J. of Materials*, **6**, 941 (1971).
- 47) R. E. Stoltz & R. M. Pelloux: *Metallurg. Trans.*, **3**, 2433 (1972).
- 48) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 渡瀬善教: 材料, **24**, 1140 (1975).
- 49) J. A. Whittaker: *J. Inst. Metals*, **91**, 346 (1963).