討論「応力腐食割れと腐食疲労」*

山 川 宏 二**

Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue

by

Koji YAMAKAWA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Hydrogen embrittlement and corrosion fatigue were reviewed and discussed. The necessity of the determination of hydrogen solubility in steel was emphasized in order to discuss the hydrogen embrittlement phenomenon. As for the corrosion fatigue, many typical examples were presented to illustrate that many parameters affect this complicated phenomenon. Most of the discussions were focused on the problems of engineering importance. It was pointed out that the measurement of corrosion current is useful as the criterion for evaluating the strength of corrosion fatigue.

(Received July 9, 1974)

腐食の理論的背景を論議する研究集会が不定期に催されている。第1次 SCC 勉強会の終了したのを機会に1973年12月6日、下記の研究集会を開催した。参加者31名

主題「応力腐食割れと腐食疲労」

司会 住友金属工業(株)中央技術研究所

小若 正倫

1. 鉄鋼材料の水素ぜい性 (京大工) 山川 宏二

2. 腐食疲労における最近の諸問題

(京大工) 駒井謙治郎

1 鉄鋼材料の水素ぜい性

鉄鋼材料の水素ぜい性について数多の研究がなされ、Troiano をはじめいくつかの理論が提案されている。しかし、鉄鋼材料中の水素吸蔵現象を定量的には握できる研究手段がなかったため、定性的な推論の域を脱しえなかった。鉄鋼材料の水素吸蔵現象を調べるのに電気化学測定法が測定精度、測定装置および測定法の簡便さの点より最適である。この方法では、鉄薄膜試料を bipolar 電極として作用するように2個の電解槽ではさみ、一面で水素発生させると、水素原子が鉄格子中を拡散して他面に到着する。この面は定電位電解装置を用いて $H \rightarrow H^+ + e^-$ の反応に充分な電位に設定してあるので、水素の透過速度が電流に変換されて測定されることになる。

焼なましした低炭素鋼と冷間圧延した鋼の水素溶解量をFig. 1に示す。焼なまし鋼ではよくいわれているように吸熱吸蔵であるが、冷間圧延によって水素溶解量が大幅に増加するとともに発熱吸蔵に変化する。このような冷間圧延による吸蔵形態の変化は鉄鋼材料に一軸引張りにより塑性変形を加えることより、また残

Fig. 1. Mode change in hydrogen occlusion behavior with cold rolling.

* 原稿受理 昭和49年7月9日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

留ひずみの形で残すことによってもみられる。したがって、塑性変形が水素吸蔵を左右する重要な因子である。この発熱吸蔵は刃状転位密度を $2\sim5\times10^{10}(\text{cm}^{-2})$ と仮定して、転位の弾性膨張領域に集まるとすることにより説明できる。

高張力鋼では、軟鋼に比べてかなり大きな水素溶解量が予想されるが、SCM 3 鋼についてのまとめを Table I に示す。軟鋼での傾向と同様、強度の増加とともに水素溶解量が増加していることがわかる。しかし、後程のべるようにこれらの値を水素ぜい性による割れと直接に結びつけることができない。

Table I. Hydrogen occlusion behavior of SCM 3 steel.

Tempering temperature (°C)	Diffusion coeff. (cm ² /sec)	Solubility of hydrogen(gr·atom/cm ³)		
		at E_{H^+/H_2}	at E_{corr}	max.
As quenching	3.96×10^{-7}	515×10^{-8}	517×10^{-8}	2.195×10^{-8}
100	4.47	330	600(500)	5970
200	4.70	182	192	3080
300	6.71	140	160	3000
400	7.26	83	109	(1072)
500	9.75	50	46	(404)
600	16.0	29	61.5	311
700	72.5	5.9	7.35	101

Catholyte · buffer solution of potassium biphthalate-hydrochloric acid (pH=3.8, 20°C)

1973年フランスの Unieux-Firming で開かれた応力腐食と水素ぜい性に関する国際学会においていくつかの興味ある研究成果が発表された。ペンシルベニア大学の Nanis は上述の電気化学測定法を 4340 鋼に適用して水素の溶解量をもとめるとともに、ノッチのついた試料で TTF をもとめ両者の相関関係を追求し、TTF が水素の拡散時間の 2 乗に比例することより、高張力鋼の遅れ破壊は水素の拡散によって規制されると結論している。しかし、270 ksi のような超高張力鋼の破壊でいえることであり、100 kg/mm² 前後の材料では現象はもっと複雑である。

U.S. Steel の Oriani は Petch や Stable による表面張力低下説を用いて水素ぜい性を理論的に取り扱う試みを行なった。水素原子の溶解によって鉄原子間の結合力 $F(z)$ が Fig. 2 のように低下すると考える。また、ひずみの増加とともに Fig. 2(b) のように水素濃度が増加する。この両者の関係をまとめたのが Fig. 3 である。すなわち、応力の増加とともに水素濃度が増し、それによって $F(z)$ が低下する。この低下が水素濃度とどのような関数関係にあるかわからないので、 $F_m = F_m^0 - \alpha C$ と仮定した。また、静水圧 θ と水

Fig. 2. Relation of bond energy of Fe-Fe and solubility of hydrogen vs. strain.

Fig. 3. Change in Fe-Fe bond energy with concentration of hydrogen.

素濃度の間には次式が実験的にもとまっている。

$$\ln\left(\frac{C}{C_{\theta=0}}\right) = \frac{V_H \theta}{RT} - \frac{u \theta^2}{RT} \quad (1)$$

ここで、 V_H は水素の部分分子容、 u は実験的にもとまる定数である。 θ は応力拡大係数 K と次の関係にある。

$$\theta = \frac{q_1 K}{\rho^{1/2}} \quad (2)$$

以上の関係より、ある K 値における水素ぜい性開始の臨界水素圧 P^* は次式でもとまることになる。

$$\begin{aligned} \ln P^* - 2 \ln(K^0_{IC} - K) \\ = -\frac{2qV_H}{RT} K + \frac{2uq^2}{RT} K^2 - 2 \ln(nk\rho^{1/2}\alpha S) \end{aligned} \quad (3)$$

$q = q_1/\rho^{1/2}$ である。(3)式の左辺は実験と計算よりもとまる値であり、これを縦軸に、 K を横軸にとってプロットすると拋物線が得られ、電子計算機を用いて(3)式の K^2 , K^1 , K^0 の係数に適当な値を代入して Trial and Error を繰り返すことにより、それぞれの係数がもとまることになる。WOL 型 4340 鋼を使用して、種々な K 値での臨界水素圧をもとめ、上記のようにして係数を算出し、これより割れ先端の静水圧 θ 、割れが開始するときの水素濃度、その水素濃度における Fe-Fe 間の破断応力 $F_m(C'')$ を算出した。その結

Table II. Values of parameters obtained by fitting of experimental results to eq. (3).

K (ksi/ $\sqrt{\text{in.}}$)	θ (lb/in ²)	C'' (H/Fe)	$Fm(C'')/F^{\circ}m$
9	1.12×10^6	$8.60 \beta \times 10^{-6}$	0.16
10	1.24	8.45	0.17
12	1.49	8.10	0.21
14	1.74	7.75	0.24
16	1.99	7.40	0.27
18	2.24	7.10	0.30
20	2.49	6.75	0.34
22	2.73	6.40	0.37

果を Table II に示す。K値の増加とともに、 θ は当然増加し、割れ開始に必要な水素濃度は小さくなり、したがって $Fm(C'')$ は大きくなる。このようにして今までの水素ぜい性理論より一歩進んだ定量的な形にまとめられている。Oriani 理論により定量的に水素ぜい性を理解しようとする芽が現われたといえる。しかし、後程のべるように、塑性変形領域への水素の発熱吸蔵 (Fig. 1) が考慮されていないため、次にのべる Nelson らのデータの解釈において矛盾がでてくることになる。

Oriani 理論をチェックするため、NASA の Nelson, Williams が 4340 鋼を用いて割れの伝ば速度 (da/dt) と応力拡大係数 K との関係を種々な温度でもとめた (Fig. 4)。(da/dt) と K が直線関係を示す領域 I では、水素の拡散に遅れがないので割れ先端部分と格子本体中の水素の化学ポテンシャルは等しいと考えられる。Oriani 理論より (da/dt) は水素圧の $1/2$ 乗に比例すべきであるが、実験値は $P^{0.2}$ に比例することとなつ

Temperature (°C) -43 -11 24 53 75 87 102 130

Fig. 4. Crack propagation rate of 4130 steel (Y.S. 1330Mnm⁻²) in hydrogen atmosphere of 1 atm. Fig. 5. Relation of da/dt of $K=40\text{MNm}^{-3/2}$ vs. $1/T$ at region (II).

た。また、Fig. 4 より低温ほど割れやすいが、このことは説明しにくい。温度に対して複雑な挙動を示す領域 II では、Fig. 5 にまとめたようにほぼ 30°C で最大の割れ伝ば速度となり、次式で示される。

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{II}} = \left(\frac{\exp(7200/RT)}{m + \exp(7200/RT)}\right) \exp(-16700/RT) \quad (4)$$

この温度もまた Oriani 理論では説明できない。

Nelson の実験結果と Oriani 理論の不一致に対して前述の電気化学測定法の実験結果を用いると次のような解釈を行なうことができる。実験結果のまとめを模式的に Fig. 6 に示す。割れ先端部には応力拡大係数の 2 乗に比例する大きさの塑性変形領域が存在するので、その応力分布は Fig. 6(b) のようになっている。この塑性領域での水素濃度分布は実験結果(d)より(b)の

Fig. 6. Schematic representation of concentration of hydrogen in plastic deformation zone around crack tip. Arrow shows change by plastic deformation.

ようになっていると考えられる。Oriani が弾性論を用いて考えたよりも非常に多量の水素が割れ先端部に集まっていることになる。しかも、この水素は(d)よりわかるように発熱吸蔵のものであり、水素原子より鉄 3d の軌道に一部電子移行して一種の水素化物を形成していると推論される。このような水素化物形成が Oriani が仮定したような一次関係で鉄原子間の結合力を低下させるかどうかはわからないが、低下させることは確かであろう。Fig. 4 の領域 I を考え直してみる。低温になるほど割れ伝ば速度が大きくなっている。伝ば速度の小さいこの領域では、割れ先端と格子本体中の水素の化学ポテンシャルは等しいと考えることができる。Fig. 6(d)より低温になるにつれて割れ先端部にはより多量の水素が蓄積して Fe-Fe 結合を弱めることになるので、割れ伝ば速度が増加するのは当然である。Nelson は (da/dt) 対 P^n の n 値が 0.5 でなくして 0.2 となったことより Oriani 理論との不一致をのべているが、格子本体にとける水素量はたしかに $P^{1/2}$ に比例するはずであるが、割れ先端部の水素濃度は塑性変形量に依存するので、 $P^{0.2}$ になってもかまわない。

Fig. 4 の領域 II (Fig. 5) では、割れ伝ば速度が大きいので、割れ先端部と格子本体中の水素の化学ポテンシャルは等しくないと考えられ、水素の拡散速度が問題になる。しかも、Fig. 6(e)よりわかるように、割れ先端部に近づくにつれて拡散速度はより遅くなる。Fig. 5 の (da/dt) が温度とともに増加する低温領域では上記のように拡散の遅れに起因するものであり、また (da/dt) が温度とともに低下する高温側では Fig. 6(d)よりわかるように割れ先端部における割れに有効な水素濃度が低下するためと考えることにより一応説明づけることができる。^{*1}

しかしながら、実際に生じる水素ぜい性を解明するには、次のべる因子が複雑さの原因となっていると思われる。

(a) 試験片の作成方法：水素ぜい性は表面より割れが生じるといわれているが、事実そのとおりかも知れないが、従来の研究ではすべて試験片の表面仕上げは機械加工によるもので、表面には加工層が存在する。Fig. 6(d)よりこの層には多量の水素が溶けこむことになるので当然の帰結といえる。

(b) 割れ内部の溶液組成：最近 Brown らによって強調されているように、割れ内部の溶液の pH は外部のそれには無関係に 1~4 の酸性であり、Cl⁻ イオンが濃縮された状態になっている。このため、外部が保

護被膜で覆われる電位であっても、割れ内部では水素発生反応が生じる可能性がある。このように割れ内部の状況は外部とは全く異なったものとなっている。今後の解明が待たれる因子の一つである。

(c) ポテンショスタットを用いての電位対破断時間の測定：(b)と関連してポテンショスタットを用いて定電位に設定しても、割れ内部溶液が外部とは異なり、しかも変化するため、電位設定の意味があいまいになる。特に、用いる試験液の pH 緩衝能が小さい時に問題になる。

(d) 割れ内部の電位分布が不明であること：割れのごく先端部分ではアノード反応が進行し、その周囲でカソード反応が生じているといわれている。現在のところ、これを明白にさせる研究手段がない。

2 腐食疲労における最近の諸問題

腐食疲労においては、腐食と機械的繰返し応力が同時に作用することが重要であり、繰返し応力をうける前に前腐食をうけていても、一般にその害は著しくない。腐食疲労は応力腐食割れとは異なり、材料・環境の組合せをとわず純金属でも起こることが知られており、大気中においてもそのふん囲気成分の影響を無視できない。大気中の水蒸気はしばしば材料表面、たとえばき裂底に凝縮し、大気中に汚染ガスを含むとき、特にこの影響が著しい。このような腐食疲労に関する研究は材料力学的分野と化学的分野の境界領域に位置する。たとえば、電解液中で繰返し応力を受ける金属に対しては、材料力学的な考察とともに電気化学的な測定が有力な武器となりうる。最近このような中間的視点に立つ研究が重要視されつつあり、メカノケミストリとして材料強度に及ぼす環境の影響や反応に及ぼす機械的エネルギーの影響などがとりあげられつつある。以下、腐食疲労に関して最近とくに注目を集めている事柄に重点をおいて解説し、その問題点をあきらかにしたい。

金属が繰返し応力をうけると、寿命のごく初期から表面に局部的なすべり線を生じ、繰返し数の増加とともにすべり線の数が増加し、すべり帯へと発達することが知られている。このような腐食疲労によるき裂の発生と進展に及ぼす腐食作用の影響は、腐食性環境中では平滑材でもその寿命の大半をき裂進展期で占められることを考えると、実用的にも重要な問題である。一般的にぜい性破壊を起こしやすい高強度材料や腐食作用が強い環境下では、き裂速度は腐食性環境中の方が空中よりも大きい。一方、回転曲げによる、塩水一空中二段環境下での疲労試験を用いて、炭素鋼の深さ方向へのき裂進展を調べると、高速下では腐食疲労き裂が発生してのちの寿命はそのまま腐食疲労を続けた場合の方が空中疲労に切り替えた場合よりも長くなる

*1 研究集会以後の吉沢研での研究結果より、150 kg/mm² までの 4340 鋼では、水素吸蔵による軟化現象がみつけられ、荷重負荷の前に水素吸蔵を行なうと、破断時間が 10⁴ 分以上となることがわかった。したがって、この強度以上の材料に対して上記の考え方が当てはまる。

Fig. 7. Crack propagation curves of carbon steel in various atmospheres and with $\sigma=16 \text{ Kg/mm}^2$. l^* is the sum of crack and initial notch depth.

結果が多い。軟鋼の回転曲げによるき裂進展を渦電流法により測定した結果を Fig. 7 に示したが、初期の進展速度は空中と等しいにもかかわらず、あるき裂深さより水中や 1% 食塩水中における進展速度が空中よりも小さくなり、このように腐食環境中でのき裂進展速度の低下がより明瞭である。これはき裂内に生じた腐食生成物によるくさび作用により 1 サイクル間の圧縮側のひずみが小さくなるためと考えられ、同様なくさび作用は油中の疲労き裂の進展に対しても認められている。このことの証明として、0.3N 塩酸中では強い腐食作用のため初期のき裂速度が大きく、しかも腐食生成物によるくさび効果がないためき裂進展曲線に折れ曲がりを生じない。このような腐食疲労により進展するき裂を電気化学の立場から眺めると、Fig. 8 の結果となった。これは 0.3N 塩酸中での炭素鋼の分極曲線の変化を“電位走査法”により迅速に求めたものであるが、破断時をのぞくとカソード分極曲線はほとんど変化せず、繰返し応力の影響はアノード分極曲線の変化に現われ、繰返し数の増加とともに腐食電位は卑に移行し、腐食電流密度は 10 倍近い増加となっている。このことは腐食電位と腐食電流密度の変化に相関関係があることを意味し、また腐食電流密度の変化

Fig. 8. Variation of electrochemical polarization behavior with number of cycles. $\sigma: 15 \text{ Kg/mm}^2$, 25°C , 1100 rpm

が腐食疲労き裂の進展ときわめてよく似ていることより、腐食疲労の過程がき裂進展に支配されていると結論される。したがって、腐食電流密度または腐食電位の値を用いて腐食疲労の被害の程度を知ることができる。

以上のような機構で進行する腐食疲労は種々な因子の影響を受けることは容易に考えられる。以下、それら影響因子のうち、最近とくに注目をあびている“繰返し速度効果”、“応力波形効果”、“電気防食効果”についてとり上げ、研究の動向をのべる。

空中での疲労においては一般に応力繰返しの影響は著しくないが、腐食疲労では繰返し速度 f が小さくなると、破壊繰返し数は小さくなり、破壊までの時間は長くなる。腐食疲労の時間強度は $\log f$ に比例して低下するが、低繰返し速度になると速度効果がみられなくなる。さらに低速になると、き裂先端の腐食溶解、分枝、鈍化や SCC に対する感受性などによって速度効果は様々に変化し、疲労強度はひずみ波形によっても大きく影響を受けるようになる。繰返し速度の影響をみるため、1% 食塩水中で $1400 \sim 0.28 \text{ cycle/min}$ (略して c/min) の範囲で変化させて、軟鋼の回転曲げによる疲労き裂を測定した結果を Fig. 9 に示す。き

Fig. 9. Relationship between rate constant, C_n , of crack propagation and number of cycles, f .

裂速度は $dl/dn = 2.3 C_n l^*$ (l^* : 切欠き深さ + き裂深さ) で表わされるが、縦軸に係数 C_n 、横軸に繰返し速度 f をとったもので、Fig. 7 のように食塩水中においてくさび効果によりき裂進展曲線に折れ曲がりを生じるときには、初期のこう配 C_{n2} と折れ曲がり後のこう配 C_{n3} を区別して表示している。この図より、数 c/min 以下の速度域において前述のくさび効果は消滅し、き裂先端での腐食溶解によるき裂速度の増加

が著しくなる。このことは、高応力域で対時間進展速度 C_i が一定となるときの速度域が存在することからも推定されるが、そのときのき裂先端部はほぼ 90° の開き角度をもつ。これはき裂の進展が先端のすべり面の運動に起因する電気化学的溶解によることを示している。この時の腐食速度を試算すると約 6.8 mA/cm^2 ($dl/dn=1.3 \times 10^{-5} \text{ mm/c}$) となり、き裂先端の活性を考え合わせると妥当な値といえる。

SCC を起こすような材料に同様の腐食溶解モデルを適用すると、き裂先端の電流密度は数 A ～ 数 100 A/cm^2 となり、このモデルは適用できない。Gallagher は 3.5% 食塩水中での 4340 鋼のき裂伝ば速度と繰返し速度の関係を追求し、Fig. 10 の結果を得た ($\sigma_{0.2}=133 \text{ kg/mm}^2$, $K_{ISCC}=77 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$, $K_{max}=\Delta K=210 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2} > K_{ISCC}$ では、 0.005 Hz 以下

Fig. 10. Crack propagation rate of 4340 steel in 3.5% NaCl solution with loading of sine wave.

の f で $\Delta a/\Delta t$ が一定となり、き裂速度は時間依存となる。一方、 $\Delta K < K_{ISCC}$ では、 0.01 Hz 以下でき裂速度は 45° の傾きとなり、速度効果がなくなり、対繰返し数進展速度が一定となる。これより、

$$\left. \frac{da}{dt} \right|_{\text{腐食疲労}} = \left. \frac{da}{dt} \right|_{\text{環境}} + f \left. \frac{da}{dt} \right|_{\text{疲労}} \quad (5)$$

しかし、より小さな K 値に対しても当てはまるかどうか疑問である。Ti 合金においても K_{ISCC} の上下で同様の速度効果がみられたとの報告もある。しかしながら、これらの研究では対象としているき裂速度域が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mm/c}$ と大きく、より小さなき裂速度に対しては前述の腐食溶解モデルが当てはまりうること、 K_{ISCC} 値は試験時間によって大きく変化することなど今後の解明がまつたれる事項が多い。

応力波形が腐食疲労に及ぼす効果は演者らによって始めて注目された因子である。従来の正弦波状応力波形を用いると繰返し速度によるのか、単に試験時間の

Fig. 11. Variations of corrosion potential (solid line) and stress (dotted line) for one cycle.

変化のみによるのか不明確であること、また実際の構造物にかかる応力は通常著しく低速でしかも応力波形も台形状に近いことが多いことなどより応力波形が重要である。ひずみ波形（点線）と腐食電位波形（実線）の測定例を Fig. 11 に示した。腐食疲労強度はひずみ波形の影響を大きくうけ、1 サイクル間の変動時間が長くなるほど強度は低下する。これは Fig. 11 よりわかるように、ひずみ変動時間の短いほうが電位波形のひずみ波形に対する遅れが大きくなる。したがって、ひずみ速度が大きくなるほど、腐食電位の変動は小さくなり、しかもひずみも応力に比例しなくなる。これが腐食疲労における速度効果であって、ひずみ速度が極端に小さくなると電位が完全に追従できるようになり速度効果はなくなる。このように腐食疲労はひずみの変動している時間に最も影響をうけるが、このことは 1% 食塩水中の 7075-T6 に種々な応力波形を負荷してもとめた Fig. 12 の波形 A より明ら

Fig. 12. Maximum stress, σ_{max} , vs. number of cycles to failure of 7075-T6 in 1% NaCl solution.

ある。さらに、波形Bが通常の SCC (静荷重による SCC の破断時間を波形B, C と同じく 1 サイクル 45 秒の割合で繰返し数に換算) 強度と等しいこと、および波形Bでの強度が波形Cより大きいことより、1 サイクル間の無応力時間や最大応力保持時間も重要な因子となっている。すなわち、波形Bでは、応力変動による害が無応力腐食により回復していると説明できる。さらにサイクル数のみを考えると、BはAよりも低速であり、通常正弦波応力による速度効果より考えると低速の方が破壊寿命が短くなるべきであるが結果はその逆である。このように低繰返し速度域では繰返し速度を規定するだけでは腐食疲労強度を決めることができず、むしろ応力波形がきわめて大きい影響を及ぼすと結論される。同様な実験結果として、Nordmark らが 3% 食塩水中の 12Ni-5Cr-3Mo 鋼に種々な応力波形を加えてき裂伝ば速度と応力拡大係数との関係をもとめた。応力波形として、正のこ歯状波 (M), 負のこ歯状波 (N), 正の方形波 (R), 負の方形波 (P), 正弦波 (600 および 6 c/min) および三角波 (600 および 6 c/min) の 6 種類を用いたが、遅い正弦波、三角波および正のこ歯状波で最大のき裂速度が得られ、他の波では空中のき裂速度と同じであった。すなわち、方形波のき裂速度が遅いこと、正のこ歯状波が負のものに比べてき裂を促進させることは前述の腐食疲労実験と全く同じ傾向である。演者は応力波形についてさらに次のような重要なことをみつけた。Fig. 13 にその結果のまとめを示す。腐食環境中で移動する構造物には繰返し速度がきわめて遅く台形状に作用する大応力に、繰返し速度の高い小振幅の応力が重畳している場合を想定して行なった実験結果である。1% 食塩水中の高力鋼に、一次波として台形状片振り引張応力 (1 c/h) を加え、その最大応力時間に二次波として正

Fig. 13. Effect of superimposed and small wave on corrosion fatigue lives of high strength steel in 1% NaCl solution. Primary wave is 60 Kg/mm² and 1c/h except 6c/h of 0*.

弦波小応力 ($\Delta\sigma$) を最大応力値 ($\sigma_{\max}=60 \text{ kg/mm}^2$) を越えないように重畳させた。Fig. 13 には二次波全振幅 $\Delta\sigma$ と二次波の繰返し速度を変化させた時の破断時間を示したが、これより空中において予想される二次波の影響 (図中の破線) よりもはるかに危険であり、しかもごく小振幅の二次波を重畳させても腐食疲労寿命は大きく低下することがわかる。この著しい現象は、腐食電位の変化より推定して二次波による腐食速度の増加に基づくき裂発生 の促進に起因する。このような重畳二次波の影響は水素ぜい性や SCC を起こす高強度材に対しても効果があると思われる。

上記のように複雑な機構で進行する腐食疲労を防止する方法として、“電気防食”が考えられる。種々な pH 値の緩衝溶液を用いて定電位下での破壊繰返し数をもとめたが、それを Fig. 14 に示す。静腐食では -800 mV よりも卑の電位において防食ができるのに対して、腐食疲労では pH 1 の硫酸溶液では防食ができず、pH 4 で -1200 mV, pH 6 で -1000 mV とかなり卑な電位にしなければ防食ができないことになる。

Fig. 14. Relationship between number of cycles to failure of 0.35% carbon steel and electrode potential.

これはFig. 7 よりわかるように腐食疲労において鉄の溶解反応が促進されることに起因している。一方、Fig. 14 よりわかるようにアノード防食は pH 値のいかんにかかわらず期待できない。試験初期では不動態保持電流が小さく、試験片表面は良好な不動態膜でおおわれているが、疲労被害の増大とともに不動態保持電流が激しく振動し始め、被膜の破壊が生じるからである。もちろん、表面皮膜の回復が期待できるような低繰返し速度ではアノード防食も有効となるであろうことは充分考えられる。また、高強度材に対しては水素ぜい性に対する危険性よりカソード防食はき裂進展速度を増加させるという報告がある。

3 講演に対する討論

水素ぜい性に関しては、まず表面加工層が水素に対してどのように作用するかが問題になったが、極端な塑性変形がなされている表面加工層はたとえその厚さが薄くても大きな効果を及ぼす。水素溶解量が増すだけでなく、測定曲線が理論曲線より大きくズレることになる。軟鋼の水素吸蔵能の測定より、添加元素は溶解量にあまり大きな効果を及ぼさず、塑性変形が一番大きな因子となる。したがって、鉄鋼材料の組成よりむしろ履歴が水素吸蔵能を決めることになる。塑性変形、すなわち転位密度が重要であるが、刃状転位とラセン転位のうち前者がその周囲に静水圧場をもち、それが水素を引きつける原因となっている。水素ぜい性においては、割れ先端部に存在する塑性域が重要な役割を果たすことになる。^{*2}

つぎに Ni の役割が問題となった。たとえば高張力鋼に微量の Ni が含まれると水素ぜい化を起しやすくなるが、反面 Ni を多量に含むオーステナイト系ステンレス鋼は水素ぜい化しないといわれていることに對して質問があった。しかし、この問題に對して演者がこのような系に対するデータをもちあわせていないため論議はすすまなかったが、ただ Ni は発熱吸蔵であるといっても、その水素化合物が Ti などとは比較にならないほど不安定であるので複雑な挙動をとるであろうことは容易に想像される。

腐食疲労に関しては、まず講演内容に対する討論より始められた。Fig. 13 にて、ほぼ $\Delta\sigma = 10 \text{ kg/mm}^2$ にて破断時間が非常に長くなることに関しては、腐食疲労は機械的被害と腐食との共同作業であり、この領域では断面写真よりピットは数多く見られるがその底よりき裂が発生していないことから考えて、き裂がたとえ発生しても溶解によって取り去られるためと説明された。したがって、ある臨界の腐食電流では全面腐食としてはかなり進行しても、寿命はかなり長くなるといえる。また、Nordmark らの実験結果で、正のこ歯状波が腐食疲労に悪い効果を及ぼすことを示しているが、これはすべり運動の時間が長いいためすべり線やピットが多く現われ、腐食を促進させるためと考えられる。ランダム波形では特異現象が生じる可能性がないのかとの質問に對しては、現在までの数多くのデータではマイナー則： $\sum(n/N) = 1$ が成立しており、被害はその時々被害の総計で表わされる。この問題は後程さらに討論された。

腐食疲労の電気化学的討論としては、高強度材料の腐食疲労は電気化学的溶解のみでは説明できないとの

立場をとる演者との間にいくつかの討論がなされた。日根委員長は電気化学的溶解の概念を説明した後、この部分では電池が短絡された形態となっているため、たとえ数 100 A/cm^2 であっても可能性はあると説明した。このことはへき開割れが溶解のみで説明できないのではないかと難問が残っている。

腐食生成物によるくさび効果に関しては、通常の高速（数 10 Hz ）では、大きな効果が当然予想される。また、くさび効果は引張応力ではなく減小時の応力が効く。応力値だけではせいぜい数 kg/cm^2 であり有効であるとは考えられず、それよりも圧縮となったとき裂内部の腐食液の流出が困難なため効いてくると考えるのが妥当である。

前述のように演者はマイナー則が成立するとの立場をとっているが、それと相反するデータも得られることが岡崎氏（川崎重工）より示された。それを Fig. 15

Fig. 15. Corrosion fatigue behavior of 13Cr-Mo steel.

に示す。高応力より低応力へ変化させたときき裂進展が一時停滞する時間があるので $\sum n/N > 1$ は考えられるが、その逆は考えにくい。この試験にては平滑材を使用しているので、き裂発生と進展の両因子が混じっている。したがって、さらに $\sum n/N < 1$ となる試験結果に對しては、切欠きの入った試験片を用いて再試験を行なうのが望ましいと思われる。

実用面と促進試験との相関関係について砂本氏（三菱重工）より興味ある質問がなされた。設計の段階において、応力側については現在いくつかの完成された手法をもちあわせているが、環境側因子を設計に結びつける方法がない。おおまかな手段であっても、(1)促進試験と実用環境での結果と結びついたものがないか、(2)寿命が長期間となる時、その寿命を推定する方法はないか。現在、この質問に解答を与える試験方法や結果がないのはもちろんである。この大きな問題への一つの解答として今までの腐食疲労試験結果をまとめると、Fig. 16 のようになる。これより、非常に

*2 *1 にて触れたように、その後の実験によって、溶解した水素は鉄原子間の結合力を弱めるため、均一な塑性変形をしやすくするため水素ぜい性を抑制する性質と、原子間結合を弱めるため生じやすくする相反する性質をもちあわせている。

Fig. 16. σ_{wbc} in clean or sewage water vs. σ_B .

Fig. 17. Correlation of corrosion fatigue strength of carbon steel of experimental and estimated with recurrence analysis.

おおまかではあるが一つの傾向がみられる。それで、炭素や窒素含有量、熱処理、応力繰返し速度、抗張力などでデータを細かく分類すると Fig. 15 の幅はさらに小さくなる。機械学会においてまとめられた一例を Fig. 17 に示す³。これより極低炭素鋼でも、レール鋼でも、工具鋼でも、回帰分析を用いて σ_{wo} を算出して実際の値と比べると、よい相関関係が得られた。したがって、このようなデータの蓄積が今後進めば、さらに実用上設計上有用なものとなることは間違いないと思われる。演者は、設計上の一つの判断規準を与えるものとして“腐食電流”の測定を行なっている。それを模式的に示したのが Fig. 18 である。経験的に

Fig. 18. Corrosion current vs. number of cycles.

*3 “金属材料疲れ強さの設計資料, III 環境効果”(日本機械学会発行, 昭49)

腐食電流密度の対数値と繰返し数とはよい直線関係を示し、そのこう配は f や σ によって Fig. 18 に示した矢印の方向に変化する。したがって、腐食環境が中性に近いものであれば、動的な意味を含む耐食性を判断する規準ができるのではないかと考えている。また、促進試験は腐食疲労については不可能であると思われる。模式的に示した Fig. 19 より一見下限応力がみられても、さらに長期試験を続けると斜線で示した部分が現われる。したがって、現在のところこのような長期試験のデータを蓄積するのが急務といえる。

Fig. 19. σ vs. n curve for corrosion fatigue.

以上のように、応力腐食割れと腐食疲労について数多くの研究がなされているにもかかわらず、実際上の問題に結びつけるにはあまりにも貧弱な知見しか持ちあわせていないことに起因する。この原因として、現象があまりにも複雑であることによるが、山崎氏(山崎精機)は“SCC 発生と成長のメカニズム”について興味ある組織図を提出し説明を行なったが、成長条件についての部分を Fig. 20 に示す。SCC の複雑さはこの図を眺めるだけでも明白である。小若司会者はこの討論会を終えるに当たって、このような複雑な破壊現象の究明は一分野からの研究では到底不可能であり、電気化学、材料強度、冶金などの種々な分野の人々の共同作業によってのみ解決の糸口がつかめることを強調した。そのためにも、今後この方面の研究集会が継

Fig. 20. Schematic representation of propagation phenomenon of SCC affected by many factors.

続されることが望まれる。

4 お わ り に

研究集会はその後不定期に開催されており、特に SCC 勉強会では腐食防食部門委員会の支援をうけ、5 月には“孔食，すきま腐食の成長限界電位と局部アノード生成溶液の組成”味の素・鈴木紹夫氏によって有益な討論会がもたれ今後下記の研究集会が予定されている。

“金属材料の応力腐食割れ”（6 月）

北大工・佐藤 教男氏

“アルミニウム合金の応力腐食割れ”（10 月）

京大工・村上陽太郎氏

“SCC と破壊力学”（1 月）

阪大・大路 清嗣氏

材料強度の増加と使用環境の苛酷化によって、ますます SCC や腐食疲労の生じる危険性が増加しつつある。この方面に興味をもたれる種々な分野の研究者の討論を通じて、その解決の糸口を見いだしたいものである。