腐食疲労による損傷事例とその対策*

駒 井 謙 治 郎**

Service Failures due to Corrosion Fatigue and Prevention

by

Kenjiro KOMAI

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

1 ま え が き

環境の影響によって起る機械、構造物の腐食疲労損傷は従来からも問題にされてきたが、最近とくに注目を集めだしている。これは材料の疲労強度が環境に敏感であることに一般の認識が深まってきたことのほか、従来気づかれていなかった、あるいは重要視されていなかった腐食疲労の現象が各所で顕在化しはじめたことによっている。とくに環境による強度低下の著しい高強度材料の開発と利用が普及するとともに、環境そのものの汚染ならびに多様化が進みつつある今日、腐食疲労問題は機械、構造物の強度設計と保全に対する中心的課題の一つとしてクローズアップされつつある。

損傷事例の収集と検討は単に、実状把握や強度設計と保全に対する資料収集という実際上の目的にかなうばかりでなく、実験室では予期されなかった影響因子の抽出とその評価による破壊機構の解明や今後の工学的研究の進むべき動向の予測にも資するものと考えられる。腐食疲労による損傷事例についてもその実態は極めて広範囲に及ぶものと推定されるが、その詳細は公表された事例が少ないため明らかではない。とくに、高強度材料についての最近の事例の実態についてはその把握が困難であるが、腐食疲労に基づくと断定された破損の実例に限り、筆者の手許にあるごく限られた公表資料をもとに、腐食疲労損傷の事例の大勢について触れてみたい。

2 腐食疲労による損傷事例

腐食疲労による損傷事例については H. J. Gough¹⁾ が 1932年にすでに、約20の機械、構造物の部材の腐食疲労破損例を報告しており、いくつかの腐食疲労事例をまとめたものについては、その後 F. B. Bacon²⁾ (1933年)、A. Thum と H. Ochs³⁾ (1936年) の報告、しばらく

中断して P. T. Gilbert⁴⁾ (1956年)、H. Spähn⁵⁾ (1962年) の報告が見うけられる。さらに最近になって ASM より Metals Handbook シリーズの一環として “failure analysis and prevention”⁶⁾ が出版され、腐食疲労に限らず 375 例にも及ぶ極めて広範囲の破損、破壊事例の詳細な解析がなされている。ここではこれらの資料などをもとに、大勢の把握を容易ならしめるため要点だけを書き出したテーブルの作製を試みた。結果を表 I に示す。表 I はすでに述べたようにごく限られた公表データをもとにしており、また 1930 年代までの古い損傷例をも含むため、現在の損傷事例の実態を完全に把握しているとは言い難いが、表 I から事例が材料、割れ所見、稼動条件いずれをとっても、極めて広範囲の因子を含むことがわかる。

表 I 作製にあたって引用された文献をもとに、腐食疲労による破損を生じた機械、構造物の業種別、機能別のリストを作ると次のようになる。

(1) 輸送機関

船舶 (ボイラー、タービン、ディーゼルエンジン、プロペラ、舵)

鉄道 (レール、枕木、スプリング)

自動車 (ステアリングアーム、フロントアクスル)

航空機 (シャフト、油圧シリンダ、ワイヤー)

(2) 装置工業 (ポンプ、パイプ、チューブ、ロープ、中空水冷ロール)

(3) 機械要素 (ベアリング、スプリング)

(4) 外科移植組織

事例としては輸送機関にまず最も多くの報告があり、これに装置工業関係がつづく。(4)の外科移植組織は(1)～(3)の産業機械とは全く異なる分野であるが、腐食疲労破損の重要性が強調されている分野である。人間の通常生活の日常活動は 5 000～10 000 サイクル/1 日の全体重サイクルを含むとされており、移植された組織が日常生活中に破損するいわゆる時間依存型の破損の

* 原稿受理 昭和51年4月22日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

表 I 腐食疲労による損傷事例

整理番号	損傷した機器・装置	事故発生までの運転時間	割れ所見	材 料	稼 動 条 件		原 因 と 対 策			文献
					応 力	環 境	構 造	材 料	環 境	
1	船用ボイラ (連絡船)		ボイラ給水孔に放射状き裂		発停による熱応力の繰返し	ボイラ水+O ₂				7)
2	タービン蒸気供給パイプ		長手方向と円周方向にき裂のネット、き裂内に酸化物		温度変化による熱応力の繰返し					3)
3	タービン翼		翼根元と翼面にき裂	19Ni 合金鋼 13Cr 合金鋼	共振	Na ₂ SO ₃ の熱分解による H ₂ S	翼根元と翼面の境界に注意、定速運転	18Cr8Ni2Mo T1 合金鋼の使用	ボイラ給水の O ₂ 除去は、N ₂ H ₄ で行う (SO ₃ は不可)	5)
4	船用蒸気タービン翼		破面に目から模様、黒色、き裂幅広く、水酸化物のついた分枝き裂	13Cr 合金鋼	ノズル出口蒸気流速不均一による翼振動の加振、 $f_0=5\text{kHz}$ 、振動応力値= $(1/5 \sim 1/7)\sigma_{10}$	乾蒸気から湿蒸気に移る段階、蒸かん剤凝縮による強アルカリ性				8)
5	2 サイクルディーゼルエンジン水冷ピストンロッド	(1935年まで)	中空孔内面にき裂、破面上セレーション	合金鋼より普通鋼の方かよい	慣性力、熱応力の繰返し	冷却水(軟水は硬水より腐食性強い)	孔ライニング(真鍮、ブロンズ)	経済的な方策はない	防錆油、インヒビタの添加	3) 5)
6	船用2サイクル大型ディーゼルエンジンシリンダカバー	3 000~4 000時間	シリンダカバー冷却面側にき裂	Cr-Mo 鋳鋼	機関の起動・停止による熱応力とガス圧応力の二段重畳波形、 $f=103\text{rpm}$	清水(90~100℃)	設計応力の軽減、溶接型カバーの採用		亜硝酸塩系インヒビタの採用	8) 9)
7	船用プロペラシャフト	(最近は見られない)	X型き裂、破面上セレーション、キー溝	合金鋼	ねじり応力と例外的にローリング時曲げ応力	海水、塩水も時には極めて危険	真鍮、フロンズスリーブ、ゴム、接ぎ目危険、ねじり共振振動の回避	耐食材の使用(小型船ではモネル)		3) 5)
8	船用プロペラ翼	85 000時間	翼前進面根元に折損、き裂発生部微細き裂、鋳造欠陥、溶接補修痕よりき裂発生	マンガンブロンズ鋳物	繰返し引張応力、 $<\pm 4\text{kg/mm}^2$ 、 $f=100 \sim 103\text{rpm}$	海水	溶接補修をさける	$\alpha+\beta$ 2相組織にする、Alブロンズ鋳物の採用		10)
9	鉄道レール(石炭運搬用)		強度の表面腐食	炭素鋼		C の チリ + H ₂ O		方策なし	カソード防食	3) 5)
10	鋼製枕木		穴よりき裂が発生	炭素鋼	衝撃力	硫酸			ペイント塗装	1) 5)
11	鉄道用コイルスプリング		主応力面にき裂	バネ鋼			飛沫水より防護		防錆油塗布	1) 5)
12	航空機用シャフト	>10 000 h	44 5 mm 長のき裂がシャフト内面テーパに存在、破壊の起点に腐食ピット	AMS 6415 鋼 (4340鋼相当)	半径方向一定荷重、繰返しねじり、両振り片持曲げ	作動油(0~80℃)一含水	防水設計、内面テーパ部の検査と研磨		作動油に水が混入したのか原因 汚染油チェック	6)
13	航空機用鍛造油圧シリンダ		シリンダ接合面に沿って長手方向にき裂、粒界腐食ピットを起点とする貝から模様	7079-T6	作動圧力 = 3 000 psi	作動流体	鍛造の際内面接合部で肉厚方向が露出 接合面での結晶流れ方向を改善、壁厚増加、接合面隅部応力集中低下			6)
14	油井用ポンプロッド	テキサスとルイジアナ(USA)で1930年一年間で約10 000個破壊	応力に直角の多数のき裂	炭素鋼 SAE 4620	引張圧縮変動応力	塩水 (NaCl + CaCl + Mg Cl ₂) + S 化合物		合金鋼	Ni めっき (150 μ)	1) 5)
15	圧力水ポンプ		ポンプ長手方向の主応力面に平行に割れ	炭素鋼 (St 50.11)	引張繰返し応力	石灰分+Cl ⁻ +SO ₄ ²⁻	ブランジャ穴を球状に仕上げる。流れを滑らかにするよう設計変更	耐食鋼の採用	防錆油	5)

整理番号	損傷した機器・装置	事故発生までの運転時間	割れ所見	材 料	稼 動 条 件		原 因 と 対 策			文献
					応 力	環 境	構 造	材 料	環 境	
16	ポンプ（遠心型、ピストン型）		孔食を起点とする割れ		曲げ繰返し応力	化学工場、石油工場	切欠きを回避、クランクシャフトを大きく	耐食鋼の採用（例えば 13Cr 鋼、17CrNi 鋼）		5)
17	カーバマイト液用ポンプシリンダ（尿素合成プラント）	2 000 h	ポンプ隔内部よりき裂発生、貫通腐食	SUS 33	内圧変動 251(271)~15 kg/cm ² abs, $f=205$ rpm	カルバミン酸アンモニウム	シリンダ形状改善	鋼塊寸法過大、材料の耐食性不十分 AISI 329 の使用、鋼塊寸法、鍛造法改善	※ 10倍以上の延命	11)
18	スーパーヒータチューブ			18Cr-8Ni 1W	振動	沸騰硫酸アンモニウムの高速流				1)
19	腐食性液体輸送パイプ		粒界割れ	Pb	隣接モータの振動	70% H ₂ SO ₄ , 140℃				1)
20	コンデンサチューブ		接線方向のき裂が多い	7 : 3 黄銅	温度変化による熱応力の繰返しと振動	O ₂ , Cl ⁻ , pH <7, H ₂ S		Al-黄銅の採用（S に対しては不可）	カソード防食（Zn より軟鉄がよい）	5)
21	セパレータ			17Cr-2Ni 合金鋼	共振領域	H ₂ SO ₃		フェライト-オーステナイト 2 相構造が有利		5)
22	配管		溶接ビード裏面から主き裂が発生し、管厚の 2/3 進行、ストライエーション	オーステナイト系ステンレス鋼	管内温度変化による熱応力の繰返し、 ~ 6.5 kg/mm ²	管内腐食性液体（160℃）				12)
23	屋外バルフスプリング		2 重コイルスプリング、スプリング間すきまか腐食			凝縮		Cd めっき効果なし、Cd めっきを厚くする、耐食材の使用		3)
24	コンベヤシステムのガイドスプリング		グリップ近傍にき裂、フレックシング腐食が重畳	C60	フレーキ時共振領域通過	SO ₂ +H ₂ O	グリップ部曲げ半径を大きくする	耐食スプリング（高価）の使用	ラバー、合成樹脂被覆	5)
25	安全弁スプリング	2 年	CF により親ゆひのつめ状の起点か生じ、残りはせいせい破壊、12個の破片に碎けた、腐食ピント発生	H21工具鋼	均一ねじり変動応力	湿り空気、蒸気温度 330~400℃	設計変更（頭部開口型）	ショノト・ピーニング、Zn ガルバナイズ	※ 4 年を経過するも破損例なし	6)
26	ステンレス鋼ベアリング	220 hr	ベアリング内輪がトランスバース方向に 4 箇所破壊、多数の 2 次き裂と腐食ピント、腐食ピントを起点とする CF き裂	440 C ステンレス鋼		海水		内、外輪を 17-7 PH ステンレス鋼に変更		6)
27	抗用ロープ				共振振動	滴下水（CO ₂ または塩）		方策なし	ガルバナイズ、クリース塗布	3) 5)
28	屋外ロープ			アルドレイ A1-鋼ロープ	懸架クランプによる締付け力		クランプ中へのグリース供給、ダンパー構造不可欠	Cu の含有は危険		3) 5)
29	ソーントン 釘-板装置（外科移植用）	17 か月	釘-板接触面に生じたすきま腐食、孔食を起点とする CF き裂の進展	316 ステンレス鋼	大腿骨転子間の固定、最大荷重は(5~6) × 体重	P と Na の炭酸塩、塩化物、pH=5.6~7.35	すきま腐食、孔食			13)
30	ソーントン 釘-板装置（外科移植用）	13 年	釘と接触する板内表面に腐食ピントより発生した微小き裂、ストライエーション	Co-Cr 合金	同上	同上	異種金属接触腐食、すきま腐食により腐食ピントか発生			6)

重要な原因は、腐食疲労にすぎま腐食、孔食、応力腐食割れ、フレッチングなどの付加因子が加わって起ることにある。

(1)～(3)の産業機械関係の事例について破壊をひき起した応力源を表Ⅰをもとにリスト・アップすると、

- (i) 機械的応力 (慣性力, 衝撃力を含む) — 13例
- (ii) 共振 (パイプの振動を含む) — 8例
- (iii) 熱応力の繰返し — 6例

に集約される。(i)の機械的応力が半数を占めることは当然と考えられるが、共振、熱応力の繰返しが相当パーセントを占めることに注意する必要がある。とくに、機関の起動、停止、温度変化に基づく熱応力は³にその詳細を述べるように、繰返し速度は極めて小さいが、生ずる応力値はしばしば極めて大きい値をとることがある。また、腐食疲労においては応力繰返し速度の影響が極めて大きいことはよく知られているが、共振振動¹⁴ではたとえば軸流送風機の翼振動の周波数の数kHzから、ディーゼルエンジンシリンダカバーの機関の起動・停止による1週間に1回程度の極低速の熱応力の繰返しにいたるまで非常に広範囲の応力繰返し速度が実際には存在している。実験室で通常用いられる応力繰返し速度の範囲(数c/minより数1000c/min)で求められた腐食疲労強度を設計に応用する際には、このような実機の繰返し速度範囲の広さを充分念頭に置く必要があり、極低速域の腐食疲労挙動の解明が急がれている原因もここにある。

それでは腐食疲労による破損に対してどのような対策がとられたかを表Ⅰをもとにその方法をすべてリスト・アップすると、

- (1) 設計変更 (製造法, 検査法の変更を含む) 23例
- (2) 材料変更 12例
- (3) 防食処置
 - (i) インヒビタ, 防錆油 6例
 - (ii) カソード防食 4例
 - (iii) コーティング, めっき 4例
- (4) 運転条件のチェック 1例
- (5) 環境条件のチェック 2例

となる。(1)の設計変更の内容は応力集中の軽減による繰返し応力振幅の低下、共振の回避、防水(耐候)構造、すぎま腐食の防止がその主なものであり、(2)の材料変更はそのほとんどがより耐食性の良い材料への変更であるが、経済性との兼ね合いに問題がある。また、ステンレス鋼製品の腐食による破損事例の大半が疲労破壊(おそらくその過半が腐食疲労)によって生じており、この場合必ずしも破面にさびなどの腐食痕跡が見られないことを考えると、単なる材料変更だけでは問題が残るように思われる。(3)の防食処置を講ずるに……あたってはその防食性能の保証期間が重要であり、Al

溶射が極めて長時間(5000～6000時間)の腐食疲労においても、非常に有効なようである。¹⁶⁾

3 腐食疲労による損傷事例に対する2, 3の考察

腐食疲労による損傷事例として紹介されている船用2サイクル大型ディーゼルエンジンのシリンダカバーの損傷の一例について考察してみたい。き裂はシリンダカバー清水冷却面の一箇所(C部)にまず発生するが、Cき裂がある程度成長すると、他の箇所B部およびA部にもき裂が生じ、これらは急速に進展した。き裂発生部C部の応力は機関の起動・停止による熱応力が弾性応力相当で引張り+50 kg/mm²、クランク軸の1回転を1サイクルとするガス圧応力が圧縮方向-10 kg/mm²であって、B部における熱応力+56 kg/mm²、ガス圧応力+6 kg/mm²に比べると、繰返し応力の最大値はB部において+62 kg/mm²、C部において+50 kg/mm²とB部におけるほうが高いが、小振幅のガス圧応力の振幅はC部のほうが高い。船用機関においては熱応力(一次波)とガス圧応力(二次波)の繰返し数比は10⁻⁶であり、シリンダカバーは清水により冷却されているので、2段重複応力下の腐食疲労をうけていることになる。腐食疲労においては応力変動による害作用が最も著しいが、この実験室の事実と、最大応力はBに比べると低いが2次波が最大となるC部においてはまずき裂が発生した事実から、本シリンダカバーにおいては2次波ガス圧応力がき裂発生に主体的に寄与したことがわかる。

材料はCr Mo 鋳鋼で損傷品から採取した試験片の機械的性質は $\sigma_s=36$ kg/mm², $\sigma_B=54.4$ kg/mm², $\delta=12.9\%$, $\varphi=58\%$ である。本材料の10⁷回の腐食疲労強度($f=170$ rpm, 90℃水道水中)は15 kg/mm²であり、C部の応力振幅 ± 5 kg/mm²と比べても、 $N=10^7$ オーダで考えるかぎり充分高い。実機シリンダカバーでは就航時間3000～4000時間でCき裂が発生するケースが最も多く、ガス圧繰返し数では1.8～2.4×10⁷回である。ただし、 $N>10^8$ になると2次波だけでなく、つぎに述べる実験結果からも1次波の存在を考慮しなければならない。¹⁸⁾

図1は台形状片振り引張応力を1次波(1c/h)とし、その最大応力時間に2次波として正弦波応力(4σ)を最大応力値(σ_{max})をこえないように重畳させて行った腐食疲労試験結果である。¹⁹⁾ $\sigma_{max}=60$ kg/mm²一定として、2次波全振幅 4σ とその繰返し速度を変化させて、1% NaCl 溶液中における高力鋼($\sigma_B=63$ kg/mm²)の寿命時間を示したもので、わずかな2次波を重畳させただけで寿命時間が激減している。腐食疲労き裂の進展速度はこの場合、 4σ の小さいときほとん

図1 腐食疲労寿命に及ぼす重畳小波効果¹⁹⁾
(HT 50, 1% NaCl 溶液中)

どその影響をうけないことが確かめられており、図に見られる $\Delta\sigma$ の小さいときの寿命の著しい減少は、2次波による腐食速度の増加に基づき裂発生促進によると推定されている。ある $\Delta\sigma$ の近くで寿命時間が逆にのびる特異現象が見られるが、このときちょうど疲労き裂の核が溶解し去る腐食速度に相当し、さらに $\Delta\sigma$ が大きくなると、2次波も腐食疲労き裂の進展に関与して再び寿命時間が減少する。図1の実験もシリンダカバーの実例もともに1次波は材料の降伏点を越えており、このような大応力の最大応力時間に2次波が重畳することによる腐食速度の増加によって、腐食疲労き裂の発生が促進されたものと推定される。これに加えてさらに、シリンダカバーにおいては、鋳鋼に特有な表面キャビティに冷却水不純物イオンの凝縮が生じたことも、き裂発生促進に関与したものと考えられる。

したがって、対策としてとられた(i)溶接カバーの採用による鋳鋼品質の向上と清水冷却面のグラインダ仕上げは不純物イオンの凝縮の回避に、(ii)2次波カス圧応力の低下は2次波の腐食の促進の抑制に相当し、冷却水への(iii)インヒビタ添加とあいまって大きな効果を発揮したものと想像される。

4 あとがき

腐食疲労による破壊の事例の大勢を把握しようとして、今までに公表された文献より事例を収集、整理す

ることを試みたが、公表文献の少なさに加えて筆者の微力の故に大勢の把握までにはいたっていない懸念がある。

損傷事例の公表と収集については産業界の積極的な協力が必要であり、また、機械、構造物に実的な安全性を充分もたせるには、材料の使用される環境と稼動条件に対する、耐腐食疲労性を充分考慮した設計と維持を行うことが不可欠であるとする認識が、より一般化されることが期待される。

参考文献

- 1) Gough, H. J., J. Inst. Metals, **49**, 17 (1932).
- 2) Bacon, F. B., Proc. Inst. Mech. Eng., **124**, 685 (1933).
- 3) Thum, A., und H. Ochs, Korrosion und Dauerfestigkeit, H. 9, VDI-Verlag (1936).
- 4) Gilbert, P. T., Metallurgical Reviews, **1**, 379 (1956).
- 5) Spähn, H., Metalloberfläche, 16 Jg., 197 (1962).
- 6) ASM Metals Handbook, 8th Edition, Vol. 10, "Failure Analysis and Prevention" (1975).
- 7) 星野次郎, 機械学会第287回座談会, "環境強度" 資料, 23 (1974-75).
- 8) 下田秀夫, 星野次郎, 機械学会誌, **76**, 1167 (1973).
- 9) 佐伯 謙, 琵琶忠志, 福田哲吾, 機械学会誌, **77**, 987 (1974).
- 10) 長尾幸男, "環境強度の基礎と試験法ならびに事故防止対策に関する講習会", 材料学会主催, 79 (1974).
- 11) 下田秀夫, 機械学会誌, **77**, 991 (1974).
- 12) 長尾幸男, 機械学会誌, **76**, 1195 (1973).
- 13) Lisagor, W. B., ASTM Standardization News, **3-5**, 20 (1975).
- 14) 中村 宏, 馬越立郎, 堀川 武, 岡崎章三, 材料, **24**, 9 (1975).
- 15) 須永寿夫, ステンレス, **18-5**, 13 (1974).
- 16) 西岡邦夫, 平川賢爾, 北浦幾嗣, 住友金属, **25**, 375 (1973).
- 17) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 機械学会誌, **77**, 966 (1974).
- 18) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 木下 定, 材料, **25**, 894 (1976).
- 19) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 黒田知明, 機械学会論文集, **40**, 3267 (1974).