環境破壊の事故解析例*

大井利継** 長尾幸男**

Fracture Analysis of Some Environmental Failures in Service

by

Toshitsugu OHI and Yukio NAGAO

(Tamano Laboratory, Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. Ltd., Tamano)

This paper presents some failure examples of actual machine components caused by corrosion fatigue, stress corrosion and hydrogen embrittlement, and describes their fractographic features.

Rotary machine components and chemical plant components were taken as examples of corrosion fatigue cracking, and stress corrosion or hydrogen embrittlement cracking, respectively.

Microfractographic observations of fractured surfaces were carried out by a scanning electron microscope.

(Received Nov. 13, 1979)

キー・ワード：事故解析，環境破壊，回転機械部材，化学装置部材

1 緒 言

最近の機械・装置は，機能の多様化とともに，出力，効率の増加がはかられ使用条件は非常に酷しくなっている。また製品のライフサイクルは短くなり，絶えず開発，改良が行われ新分野における使用が増している。Fig. 1 は，最近著者らが調査した事故について原因の分類を行ったものである。図から事故原因に使用環境が影響しているもの，すなわち環境破壊による事故が大きなウェイトを占めていることがうかがえる。

環境破壊事故における原因究明には，応力解析，材料試験，電気化学的測定など種々の手法が用いられているが，電子顕微鏡による破面観察法，すなわちマイクロ・フラクトグラフィ法は有効な手法の一つにあげられる。マイクロ・フラクトグラフィ法は，定性的には比

較的簡便に破壊様相を知ることができること，またある程度の定量解析が可能であること，などの利点をもっている。

本資料は，常温付近の環境破壊のなかで事故発生率の多い腐食疲労，応力腐食割れ，水素ぜい化割れ等についてそれぞれの事故例を紹介し，観察された破面形態についてその特徴を検討したものである。なお，破面観察には走査型電子顕微鏡を用いた。

2 環境破壊事故例

2・1 腐食疲労

機械・装置の事故には疲労による場合が非常に多くほぼ半数近くを占めており，また使用環境が疲労寿命に大きく影響することが広く認められている。

腐食疲労現象は，材料と環境の特定の組合せのような制限は一切なく，どのような材料についてもあらゆる腐食環境下で起る。またその本質は疲労であり，それが環境によって促進されているものと考えられている。

腐食疲労における環境効果は，応力，温度，反応物質の濃度，pH などの諸因子によって異り，さらにこれらの諸因子が影響し合うために破壊機構は複雑である。したがって腐食疲労における破面形態も，通常腐食を伴った不明りょうなパターンが多く，また応力，環境，材料等の諸因子の組合せにより種々変化する。

これらについて，Mc・Evily らは，腐食疲労き裂の進展速度を環境と対比することにより，Fig. 2 のように破壊機構を A，B，C の三つの型式に分類すること

Fig. 1. Classification of fracture cause.

* 原稿受理 昭和54年11月13日

** 正 会 員 三井造船(株)技術開発本部 玉野市玉原

Fig. 2. Types of fatigue crack growth behaviour.

を提案している。タイプAは、サイクル依存のき裂進展と K_{th} のみが腐食環境の影響を受けるのに対し、タイプBは、主として K_{ISCC} 以上の時間依存のき裂進展であり、タイプCは両者の混合である。

以下にそれぞれのタイプに属する事故例を紹介する。

2・1・1 ガスタービンの圧縮機動翼の破断

(1) 概況 ガスタービンの圧縮機動翼が約 1000 hr の運転で翼根元フィレット部から破断した。タービンの回転数は 13300 rpm で、破断までの繰返し数は約 8×10^8 回である。また翼材質は 13Cr 系ステンレス鋼で、ふん囲気は大気中である。Fig. 3 に破断翼のフラクトグラフを示す。

(2) 破面観察結果 マクロ観察では、起点域を含めて翼表面に多数のビットが認められ、また破面は褐色の被膜でおおわれていた。ミクロ観察では、起点域には一様に腐食溝が生じており、腐食溝からき裂が進展している (Fig. 3 (a))。き裂進展初期領域ではスト

ライエーション模様が (Fig. 3 (b))、またき裂進展の中期および後期領域では、不明りょうな延性ストライエーションがみられた (Fig. 3 (c))。

(3) 事故原因の推察 き裂はストライエーション形成機構により進展し、腐食作用がき裂進展を促進しているものと考えられる。したがってき裂進展形態は Fig. 1 タイプAに属するものと思われる。なお作用応力は翼振動によるもので、装置が海岸付近に設置されていたことから、常時塩分を含んだ空気を吸入し腐食を受けたものと思われる。

2・1・2 蒸気タービン動翼シュラウド・カシメピンの破損

(1) 概況 運転期間約 6 年で、翼付カシメピンが全数 408 本中 89 本が根元から破断、またはき裂が発生した。また破損は第 1 段～第 8 段翼の中で第 6 段翼より後段の翼に集中していた。なおピン材質は SUS 403 ステンレス鋼で、水蒸気温度は 117℃ である。Fig. 4 に破断ピンのフラクトグラフを、Table I にロータ付着物の分析結果を示す。

(2) 破面観察結果 マクロ観察では、黒褐色の腐食スケールでおおわれており、き裂進展方向を示すひだ模様が形成されていた。また破断面は軸方向にほぼ垂直である。ミクロ観察では、起点域には小さな腐食孔が多数生じており、腐食生成物でおおわれていた (Fig. 4 (a), (b))。き裂進展領域では、局所的にはディンプル、およびすべり模様が混在しているが、Fig. 4

Fig. 3. Fractographs of gas-turbine compressor blade (Corrosion fatigue).

Fig. 4. Fractographs of caulking pins of steam-turbine blades (Corrosion fatigue).

Table I. Result of emission spectrochemical analysis of the substances adhered to turbine-rotor.

4th	Si	Na	K	Mo	Fe	Pb	Ca	Cu	Mg	Cr				
5th	Si	Na	K	Mo	Fe	Pb	Ca	Cu	Mg	Cr				
6th	Si	Fe	Mo	Na	Pb	C	M	Cu	Mn	Ni	Cr			
7th	Fe	Si	Mo	Ca	Pb	Mg	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn		
8th	Fe	Si	Mo	Ca	Pb	Mg	Cr	Mn	Al	Ni	Cu	Zn		

+++: Principal component ++: Large amounts
 ++: Small amounts +: Very small amounts

(c)にみられるような割れを伴った破面がほぼ全域にわたって観察された。

(3) 破損原因の推察 破面観察結果では、ストライエーション模様のようなサイクル依存のき裂進展はみられず、粒界割れ破面が支配的であった。また損傷が集中している第6段～第8段ロータの付着物から Table I にみられるような、ピン材から溶出したと思われる多量の Fe, Cr と、またボイラー清缶剤から混入したと思われる Si, Na, K, Ca, Mg などの諸元素が検出された。以上から、ピンの破損は、蒸気中にボイラー水が混入したこと、および遠心力による引張と蒸気力による曲げ、およびカシメ部の残留応力等が組合って作用しアルカリぜい化割れをおこしたものと推察された。またき裂進展形態は、時間依存のタイプ B に属するものと思われる。

2・1・3 ディーゼル機関過給機インデューサー翼

の破断

(1) 概況 過給機インデューサー翼が約 5 000 hr の運転で翼根元フィレット部から破断した。翼材質は 2024-アルミニウム合金で、海水を含んだ空気を吸入している。破断翼のフラクトグラフを Fig. 5 に示す。

(2) 破面観察結果 マクロ観察結果では、翼の圧縮面側からき裂が発生しており、またビーチ・マークがみられた。ミクロ観察結果では、起点域にはせん断型の初期き裂破面が形成されていた (Fig. 5 (a))。またき裂進展領域では、起点から約 0.8 mm の範囲では、主として、Fig. 5 (b) にみられるような結晶学的条こん模様で占められており、また起点から約 0.8 mm 以降では、Fig. 5 (c) にみられるようなぜい性ストライエーション様が多く観察された。前者は引張型き裂進展への遷移域を、また後者は引張型き裂進展域の破面形態を示しているものと思われる。

(3) 破断原因の推察 過給機のインデューサー翼自体は回転していないが、動翼と共振して疲労破壊する。またインデューサーは空気吸入の入口に位置しているため、本装置の搭載船のように小型で高速の場合は、航行中に多量の海水を含んだ空気を吸入することが考えられる。したがって、翼材の高強度アルミニウム合金が湿塩空気による腐食作用と翼の振動により腐食疲労破壊を起したものと推察された。

またアルミニウム合金におけるぜい性ストライエーションについては、³⁾Forsyth, ⁴⁾Stubington, ⁵⁾Feeney らにより観察されており、へき開破面の基調をなすリ

Fig. 5. Fractographs of supercharger-inducer blade of diesel engine (Corrosion fatigue).

バー・パターンのファセット上に、リバーに垂直に条こん模様が形成されることが特徴である。

またぜい性ストライエーション模様の出現は、応力腐食割れのフラクトグラフィ的様相と疲労破壊のフラクトグラフィ的様相が共存する場合の特殊な例といわれている¹⁾。本例は、き裂進展にサイクルと環境が共存している場合のタイプCに属するものと思われる。

2・2 応力腐食割れ

一般に応力腐食割れは特定の環境下で、静的引張応力との共作用によりおこるといわれている。しかしながら実機の場合、静的応力だけが作用する場合はまれで、ほとんどの場合が動的応力と組合っている。

応力腐食割れ環境下で動的応力が作用する場合の破壊機構が、応力腐食割れによるか、または腐食疲労によるかについては一概にはいえないが、応力拡大係数レベルと関係しているようである。すなわち、低応力拡大係数レベル域では応力腐食割れ機構が、また高応力拡大係数レベル域では腐食疲労機構が優先するようと思われる。本例は、応力腐食割れ環境下で、溶接残留応力による静的応力と振動による動的応力が作用した場合の破面形態について検討したものである。

——蒸溜塔補強板の破断

(1) 概況 SUS・316 L ステンレス鋼製の補強板が接液面から破断した。なお、液温は 72℃ で、Cl⁻、Br⁻ 等が微量含まれている。また板は溶接されており、液の脈動による振動を受けている。破断部のフラクトグラフを Fig. 6 に示す。

(2) 破面観察結果 マクロ観察では、起点は溶接

熱影響部で、破面は比較的平滑であり、またビーチ・マーク、およびひだ模様が認められた。ミクロ観察では、起点域に孔食状の腐食模様がよく観察された (Fig. 6 (a))。き裂進展初期の破面形態は、Fig. 6 (b)、(c)にみられるような結晶学的ストライエーション（へき開ストライエーションともよばれている）が、またき裂進展中期および後期では、Fig. 6 (d)、(e)にみられるような、通常いわれているリバー状の流れ模様が支配的であった。なお、リバー・パターンのファセット上には条こん模様が観察された。

(3) 破断原因の推察 一般に、静的応力下における環境破壊を応力腐食割れ、また動的応力下における環境破壊を腐食疲労とよんでいる。しかしながら実機の場合、前述のように静的応力と動的応力が組合っており、いずれの応力が破壊機構に対して支配的であるかについては微妙な関係にあり、応力の他に環境状態、および材料特性等の組合せにより複雑に変化するものと思われる。また腐食疲労と応力腐食割れにおけるき裂進展速度の相違は、前者はサイクル依存のき裂進展であり、後者は時間依存のき裂進展である。したがって、破面形態がいずれの型式に属しているかによって定性的に破壊機構を推察することができる。

以上のような見地から破面を観察した場合、き裂進展の初期過程でみられた結晶学的ストライエーション模様は、テアー・リッジとステップで構成されたリバー・パターンで、またファセット上の条こん模様は、ストライエーションではなくすべり模様と思われる。

したがってこれらの破面形態から、補強板の破断は

Chemical composition (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.027	0.67	1.52	0.026	0.012	12.40	17.53	2.43

Fig. 6. Fractographs of a reinforcement plate of distilling column (Stress corrosion cracking).

Fig. 7. Suggested interrelationship among stress intensity factor, dissolved hydrogen content, and hydrogen-assisted cracking deformation mode in microscopically small volumes of crack-tip material.

応力腐食割れによるものと思われる。ただし動的な応力の影響も破面上に認められるので、本事故は動的応力下における応力腐食割れとよぶのが妥当のように思われる。

2・3 水素ぜい化割れ

高張力鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼その他は、応力下で、水素のためにある時間経過後破壊する。いわゆる遅れ破壊を起こす。また作用機構は、局所的なカソード反応が支配的であるので、普通アノード溶解作用（活性経路腐食）が支配的な応力腐食割れと区別している。Fig. 7 は、き裂先端の材料中に溶解している水素濃度と応力拡大係数レベルの関連において、破面形態の変化を定性的に説明したものである。図は、破面形態が微小空洞の合体（ディンプル破面）→擬へき開破面（粒内破壊）→粒界割れへと変化することを示している。次の事故例は、水素ぜい化割れにおける

破面形態の変化について検討したものである。

—化学プラント用バルブシートの破損

(1) 概況 割れはバルブシートの端から約 13mm の長さにならってバルブシートの内面から外面に達している。バルブシートの材質は 17-4 PH 鋼（17Cr-4Ni-4Cu、析出硬化型ステンレス鋼）で、引張強さ 90~140 kg/mm²、硬度 360~460 H_V、マルテンサイト組織の高強度鋼である。また内圧は 420 kg/mm²（常温，max）で、内部流体には水素、および硫化水素が含まれている。

Fig. 8 に割れ破面のフラクトグラフを示す。

(2) 破面観察結果 マクロ観察では、起点はバルブシート内面側のコーナー付近で、起点付近には細長い腐食孔が生じていた。また破面模様から、き裂は外面側へ向って進展しており、外表面にはわずかな領域にシャー・リップが形成されていた(Fig. 8 (a))。ミクロ観察では、起点付近は腐食を伴ったディンプル状破面が(Fig. 8 (b))、内面側は擬へき開状の粒内割れ破面が(Fig. 8 (c))、また外面側はロック・キャンディ状の粒界割れ破面が(Fig. 8 (d))、それぞれ観察された。すなわち、起点域からバルブシートの外面側にわたって、粒内割れから粒界割れへと破面形態が変化していた。

(3) 破損原因の推察 バルブ・シート材である 17-4 PH 鋼は、Cu を主成分とする析出物とマルテンサイト基地により強化され、また Cr, Ni 等の元素により耐食性の向上がはかられている。しかしながら、マルテンサイト系ステンレス鋼は、水素および硫化水

Fig. 8. Fractographs of a valve sheet of chemical plant (Hydrogen embrittlement).

素等に対し割れ感受性が大きいことが知られている。パルプシートの破損も内部流体に含まれていた水素および硫化水素により割れが発生したものと推察される。また破面形態が粒内破壊から粒界破壊へ変化したことは、起点付近に生じていた締付力による内部応力およびパルプシート内面側に生じていた熱処理時の残留応力等が割れが成長するに従って解放された結果応力が減少したものと推測され、前述の Fig. 7 の説明図と一致しているように思われる。

3 結 言

事故における破壊解析にはフラクトグラフィは不可欠な手法である。しかしながら環境破壊の場合、破面が腐食により汚損されていること、使用条件（実働状態における応力および環境）が必ずしも明確でないこと、応力と環境の関連において破面形態が微妙に変化していること、および類似パターンが多いこと等によ

り判定に困難を伴う。したがって事故解析に際しては、できるだけ詳細に実働状態を把握することが大切である。またX線回折等の他手法の併用による多角的検討が必要であり、フラクトグラフィ分野においても資料の蓄積と系統的分類が望まれる。

（昭和54年10月12日 第2回フラクトグラフィシンポジウムにて講演）

参 考 文 献

- 1) 破壊力学と材料強度講座-15・フラクトグラフィ, 136 (1975) 培風館
- 2) McEvily, A. J., and R. P. Wei, Proc. 1st Int. Conf. Corrosion Fatigue, NACE and AIME, 381 (1971).
- 3) Forsyth, P. J. E., Acta Met., 11, 703 (1963).
- 4) Stubbington, C. A., Metallurgica, 68, 109 (1963).
- 5) Feeney, John. A., Metall. Trans., 1, 1741 (1970).
- 6) Beachem, C. D., Metall. Trans, 3, 437 (1972).