清水中における軟鋼および Cr-Mo 鋳鋼の腐食疲労と インヒビターによる防食効果*

三 浦 健 蔵** 熊 田 誠*** 大 井 利 継**

Corrosion Fatigue of Mild Steel and Cr-Mo Cast Steel in Fresh Water and Corrosion Inhibition Using Inhibitors

by

Kenzo MIURA, Makoto KUMADA and Toshitsugu OHI

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

In order to prevent corrosion damage, at present, corrosion inhibitor is added to the engine cooling water, as fatigue cracks appear on the surface of the water side of the cylinder cover in marine diesel engines. In the present study, rotating bending fatigue tests were carried out in fresh water similar to actual environments, and the damage from corrosion fatigue on the surface of the surface of the specimens, as well as the effect of the corrosion inhibitor in preventing corrosion fatigue were examined.

The $S-N$ curves or $S-T$ curves in fresh water levelled off but they began to descend again. It was found that the damage due to corrosion fatigue appeared distinctly over a long period even if the stress amplitude was low, and many corrosion pits and microcracks existed besides the main crack. A linear relation was obtained experimentally between the term $(k-1)$ and the term $(1/f_p)$, where k is the corrosion effect and f_p is the pitting factor. On the other hand, the corrosion fatigue strength in fresh water became equal to or greater than that in air when a sufficient amount of corrosion inhibitor over the critical concentration required for corrosion inhibition was added.

(Received Feb. 20, 1981)

キー・ワード：腐食疲労，腐食効果，孔食係数，インヒビター

1 緒 言

船用ディーゼル機関冷却水系の腐食環境は非常に厳しく、シリンダ・カバーやピストンなど燃焼室壁部材の清水冷却面における腐食損傷の大きな要因となっている。現在、その防止対策の一環として、冷却水に亜硫酸系インヒビターを添加する方法が採られている。

著者らは今まで、亜硫酸系インヒビターの防食効果¹⁾について、濃度の影響²⁾、溶存酸素の影響³⁾、分解挙動の面から検討し、防食過程の基礎的な特性を明らかにした。しかし、インヒビターを含む環境中で繰返し応力が作用する部材の疲労強度については、未だ系統的な研究が少なく不明な点も多い。そこで実機の信頼性向上をはかるには、インヒビターを含む環境中における疲労強度評価や寿命推定などデータの蓄積が必要である。

本研究では実機環境¹⁾に準じた腐食水中で、燃焼室壁

部材と同一組成の Cr-Mo 鋳鋼および S25C を試料として疲労試験を実施し、試験片表面に生じた損傷とインヒビターによる腐食疲労防止効果について検討したので、その結果について報告する。

2 実験方法

2・1 供試材

供試材は S25C および燃焼室壁部材として広く用いられている Cr-Mo 鋳鋼で、その化学組成を Table I に、また、熱処理条件と機械的性質を Table II に示す。供試材の顕微鏡組織は Fig.1 に示すように S25C ではフェライト・パーライト組織（フェライト結晶粒度は 6）、また Cr-Mo 鋳鋼はソルバイト組織であった。

Table I. Chemical composition of specimens (wt. %).

Materials	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
S 25 C	0.23	0.25	0.51	0.016	0.022	—	—
Cr-Mo cast steel	0.16	0.46	0.84	0.009	0.007	0.71	0.36

* 原稿受理 昭和56年2月20日

** 正 会 員 三井造船(株)玉野研究所 玉野市玉原

*** 三井造船(株)玉野研究所 玉野市玉原

Table II. Heat treatments and mechanical properties of specimens.

Materials	Heat treatments	Yield stress (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
S 25 C	880°C/1 Hr→A.C	38	50	40	64
Cr-Mo cast steel	1 050°C/2 Hr→O.Q 650°C/6 Hr→F.C	39	56	29	68

Fig. 1. Microphotographs of specimens.

2.2 実験方法

実験に用いた試験機は容量 10 kg・m の小野式回転曲げ疲労試験機で、繰返し速度は 3 000 cpm である。Fig. 2 に疲労試験片の形状、寸法を示す。試験片の試験部の表面粗さを機械加工により 2.0 μm 以下に仕上げた。腐食疲労試験では、Fig. 3 に腐食水の循環系を

Fig. 2. Shape and dimension of fatigue test specimens.

Fig. 3. Circulating system of solutions used in corrosion fatigue tests.

示すように 60 ppmSO₄²⁻ イオン (Na₂SO₄ により調整) を含む 88°C の水溶液を 0.65 l/min の流量で試験片に連続供給した。腐食疲労試験後、S 25 C 試験片の表面および断面の損傷状況を光学顕微鏡により観察した。

インヒビターの防食特性を調べるために、まず静腐食試験を行った。試験片形状 20×30×3mm の表面をエメリー紙 #120 まで研磨し、エチルアルコールで脱脂後、腐食水中に 14 日間浸せし、その重量減から平均腐食速度 (3 個の試料の平均値) を求めた。分極測定では φ15mm の丸棒を樹脂に埋め込み、その断面をバフ研磨して電極表面とし、エチルアルコールで脱脂後、掃引速度 0.04 V/min の動電位法により分極曲線を測定した。つぎに 60 ppmSO₄²⁻ イオンを含む 88°C の水溶液中にインヒビターを適量添加し、疲労試験を行った。なおインヒビターには船用ディーゼル機関の冷却水系に使用されている市販の亜硝酸塩系インヒビター (以下、NaNO₂ と記す) および 無公害型として最近注目されているケイ酸塩系インヒビター (以下、Na₂SiO₃ と記す) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 腐食疲労強度

大気中および 60 ppmSO₄²⁻ イオンを含む 88°C 水溶液中における S-N 線図を Fig. 4, 5 に示す。S 25 C および Cr-Mo 鋳鋼の大気中における疲労限度 σ_w はそれぞれ 21 kg/mm², 24 kg/mm² であった。一方 60

Fig. 4. S-N curves for S 25 C in air and in fresh water at 88°C.

ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88℃ 水溶液中では明確な疲労限度は存在せず, $S-N$ 線図上には繰返し数 $N=10^7$ 回あたりに水平部が現れた (S25C: 応力振幅 $\sigma_{ac}=20 \text{ kg/mm}^2$, Cr-Mo 铸鋼: $\sigma_{ac}=23 \text{ kg/mm}^2$) が, その後再び降下した. Fig. 6 は横軸を繰返し数 N の代りに時間 T とした $S-T$ 線図である. S25C, Cr-Mo 铸鋼いずれの場合にも時間 $T=40\sim 80$ 時間にかけて水平部を生じ, その後再降下するのが認められた. Fig. 6 から, 試験時間 ≈ 600 時間における腐食疲労強度は, S25C の場合 15.5 kg/mm^2 , Cr-Mo 铸鋼の場合 18 kg/mm^2 となり, 大気中における疲労限度の 75% 程度に低下することがわかった. 腐食疲労の $S-N$ 線図あるいは $S-T$ 線図に認められるこのような不連続性に関する報告は多い. 岩元は, 淡水中における軟鋼の腐食疲労損傷の観察から, $S-T$ 線図の水平部について次のように説明している. $S-T$ 線図の水平部では, 腐食ピットおよび微視き裂相互の干渉により, 応力の作用だけではき裂はある大きさ以上進展しにくくなり一時停留する. しかし時間の経過によって腐食の影響が大きくなると, 腐食ピットは合体してき裂幅が広げられ, き裂

先端では活性溶解あるいは吸着による表面エネルギーの低下が起るためき裂進展が促進され, 腐食疲労強度は再び低下すると考えられる. また一般に, 腐食水中における材料の腐食速度が比較的小きければ水平部の幅は長くなり, 腐食速度が大きければ水平部の幅は短くなるかあるいは消失する傾向にあり, その下限界応力値は大幅に低下する.

3・2 腐食疲労損傷の観察と腐食効果 k の評価

60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88℃ 水溶液中で疲労試験を行った S25C 試験片について, 表面および軸方向断面を観察した. 試験片表面は均一な全面腐食様相であったが, 断面には局部的な半円あるいは円球状の優先腐食のほか, き裂状のものが認められた. これら局部的な腐食損傷について本研究では, 損傷幅が広く先端が鈍の場合には腐食ピットまた幅が狭く先端が鋭い切欠き状の場合には微視き裂と定義した.

Fig. 7~9 に観察結果の一例を示す. Fig. 7 は応力振幅 $\sigma_{ac}=24 \text{ kg/mm}^2$, 破断時間 $T_f=2.94 \text{ hr}$, Fig. 8 は $\sigma_{ac}=16 \text{ kg/mm}^2$, $T_f=260 \text{ hr}$, Fig. 9 は $\sigma_{ac}=15 \text{ kg/mm}^2$, $T_f=617 \text{ hr}$ (未破断) についての結果である. 大気中疲労限度より高い応力振幅 $\sigma_{ac}=24 \text{ kg/mm}^2$ の場合 (Fig. 7). 試験時間が短いので腐食によ

Fig. 5. $S-N$ curves for Cr-Mo cast steel in air and in fresh water at 88°C.

Fig. 6. $S-T$ curves for S25C and Cr-Mo cast steel in fresh water at 88°C.

Fig. 7. Specimen surface and cross-section of S25C fatigue-tested in fresh water at 88°C ($\sigma_{ac}=24 \text{ kg/mm}^2$, $T_f=2.94 \text{ hr}$).

Fig. 8. Specimen surface and cross-section of S25C fatigue-tested in fresh water at 88°C ($\sigma_{ac}=16 \text{ kg/mm}^2$, $T_f=260 \text{ hr}$).

Fig. 9. Specimen surface and cross-section of S25C fatigue-tested in fresh water at 88°C ($\sigma_{ac}=15 \text{ kg/mm}^2$, $T_f>617 \text{ hr}$)

る損傷は少く、主き裂の発生状況は大気中の場合と同じで応力軸に垂直にほぼ一直線に進展している。しかしながら試験片断面には主き裂以外に小さな腐食ピットや長さ $400 \mu\text{m}$ 程度の微視き裂が存在し、わずか3時間という短い試験時間でありながら腐食疲労の徴候が認められた。つぎに大気中疲労限度より低い応力振幅 $\sigma_{ac}=16 \text{ kg/mm}^2$ の場合 (Fig.8) には、試験時間が長いこと成長した腐食ピットと、主き裂以外に多数の微視き裂や長さ $1500 \mu\text{m}$ にも及ぶ大きなき裂も認められた。応力振幅 $\sigma_{ac}=15 \text{ kg/mm}^2$ で未破断の場合 (Fig.9) には、試験時間が非常に長いこと試験片表面は激しい腐食疲労損傷を受けており、断面には幅の広い腐食ピットが多数認められた。腐食ピットおよび微視き裂の長さはそれぞれ $500 \mu\text{m}$ 程度で、この段階では、主き裂に進展するような特に大きなき裂は見当らなかった。

さて、遠藤、駒井¹¹⁾らは、種々の材料について、1%食塩水および0.3N塩酸中の腐食疲労試験結果から、腐食効果 k と腐食切欠き感度 η_c 、腐食効果 k と材料の耐食性との相関性を検討し、腐食疲労被害の進展とその強度を評価した。腐食効果 k は、任意の繰返し数 N における大気中の疲労強度を σ_a 、腐食疲労強度を σ_{ac} とすると、

$$k = \sigma_a / \sigma_{ac} \quad (1)$$

また、一般に切欠き感度 η は切欠き係数 β と応力集中率 α との比で表され、

$$\eta = (\beta - 1) / (\alpha - 1) \quad (2)$$

同様に腐食切欠き感度 η_c と腐食効果 k との関係は次式で表される。

$$\eta_c = (k - 1) / (\alpha_{pc} - 1) \quad (3)$$

ここで、 α_{pc} は腐食ピットからき裂を発生する臨界応力集中率であり、静的耐食性 i_{co} (試験開始時の腐食速度) と動的耐食性 s (繰返し応力が作用するときの腐食速度) との比の平方根に比例することが実験的に確められている。¹¹⁾

$$\alpha_{pc} - 1 = C_1 / i_{co} / s \quad (4)$$

($C = \text{const.}$)

さらに静的耐食性と動的耐食性については次のように考える。静的耐食性 i_{co} と動的耐食性 s との比 (i_{co}/s) は、応力荷重時の重量減から求められる平均腐食深さ d と応力振幅下における最大腐食ピット深さ p との比で定義された孔食係数 f_p ¹²⁾ を導入することにより次式のように近似する。

$$(i_{co}/s) \propto (d/p) = (1/f_p) \quad (5)$$

無負荷状態での腐食減量から求めた平均腐食深さ d の経時変化と各腐食疲労試験片の断面観察から求めた最大腐食ピット深さ p の関係を Fig.10 に示したが、平均腐食深さ d および最大腐食ピット深さ p は、いずれも時間 T とともに増加する傾向が認められた。

つぎに大気中疲労限度 ($\sigma_w=21 \text{ kg/mm}^2$) 以下の応力振幅 σ_{ac} に対して、腐食効果 k と孔食係数 f_p との関係を求め Fig.11 に、また岩元の淡水中における S35C, SS50 の断面観察結果から ($k-1$) および ($1/f_p$) を概算して求め、一部を Fig.11 中に併記した。実験点は少いが本実験結果の範囲内では、($k-1$) と

Fig. 10. Change in mean corrosion depth, d and maximum depth of corrosion pit, p for S25C in fresh water at 88°C.

Fig. 11. Correlation between the term ($k-1$) and the term ($1/f_p$).

$(1/f_p)$ との間に (3) 式に示すような直線関係が認められ、臨界応力集中率 α_{pc} は $(1/f_p)$ の関数として次式ようになる。

$$\alpha_{pc} - 1 \propto (1/f_p)^n, \quad n \leq 1 \quad (6)$$

ここで、指数 $n=1$ とした直線関係の成立を仮定すれば、清水中における供試材 S25C の疲労強度 σ_{ac} は次式のように表すことができる。

$$k-1 = 16.1 \times (1/f_p) \quad (7)$$

$$\therefore \sigma_{ac} = \sigma_w / [1 + 16.1 \times (1/f_p)] \quad (8)$$

$$\text{ただし, } \sigma_{ac} < \sigma_w = 21 \text{ kg/mm}^2$$

しかしながら $(k-1)$ と $(1/f_p)$ との関係は、岩元の結果にもその傾向が認められるが、 $(k-1) > 0.40$ の低応力側（長時間側）で、指数 $n=1$ とした直線関係から大きく偏っている。腐食効果 k を正しく評価するには、(6) 式に示した関係について多くの実験結果から定量的に検討する必要がある。

3.3 インヒビターによる腐食疲労防止効果

インヒビターによる腐食疲労の防止効果を検討するのに先立ち、腐食試験と分極測定を行って NaNO_2 の防食効果を調べた。50 ppm SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中における Cr-Mo 鋳鋼の腐食速度と NaNO_2 濃度との関係を Fig. 12 に、また NaNO_2 を添加した 80℃ の水溶液中における Cr-Mo 鋳鋼の分極曲線を Fig. 13

Fig. 12. Effect of corrosion inhibitor concentration on the corrosion rates of S25C and Cr-Mo cast steel in 50 ppm SO_4^{2-} ion solutions at room temperature and 80°C.

Fig. 13. Effect of NaNO_2 concentration on polarization curves of Cr-Mo cast steel in 50 ppm SO_4^{2-} ion solutions at 80°C. Potential sweep rate: 0.04 V/min.

に示す。 NaNO_2 は濃度が不十分な場合復極剤となり、腐食速度は NaNO_2 無添加の状態より増加する。50 ppm SO_4^{2-} イオン水溶液中の NaNO_2 防食限界濃度は室温では 200 ppm、80℃では 500 ppm で、防食状態下のアノード分極曲線には明確な不動態領域が認められる。

つぎに 88℃ の 60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中における Cr-Mo 鋳鋼の疲労強度に及ぼす NaNO_2 濃度の影響を Fig. 14 に示す。 NaNO_2 200 ppm では、Fig. 12 に示されているように腐食速度がかえって増加するため疲労強度は低下し、 10^7 回の腐食疲労強度は 20 kg/mm² 以下となり、その低下は Fig. 5 に示した腐食疲労強度より著しい。一方防食限界濃度以上では、試験片は試験前の金属光沢を有し良好な防食効果が認められ、 NaNO_2 2000 ppm 添加の場合、疲労強度は図中に太い実線で示した大気中の疲労強度以上に回復した（大気中疲労強度を上回るのは水溶液の冷却効果によるものと考えられる）が、防食限界濃度近傍

Fig. 14. Fatigue data for Cr-Mo cast steel in fresh water containing 200, 500 and 2000 ppm NaNO_2 at 88°C.

Fig. 15. Fatigue data for S25C in fresh water containing 2000 ppm NaNO_2 and 3000 ppm Na_2SiO_3 at 88°C.

の NaNO_2 500 ppm の場合、疲労強度は大気中の疲労強度に比べて若干低¹³⁾くなり、腐食疲労防止効果は充分でないことがわかった。

つぎにインヒビター添加水溶液中における S25C の疲労試験結果を Fig. 15 に示す。用いたインヒビターは NaNO_2 および Na_2SiO_3 の 2 種類である。60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88℃ の水溶液中に防食限界濃度以上の充分な量のインヒビターを添加することにより、Cr-Mo 鋳鋼の場合と同様疲労強度は図中に太い実線で示した大気中の疲労強度以上となり、繰返し数 $N \geq 10^8$ 回の長期にわたって安定で、試験片表面は金属光沢を保ち、その断面には腐食ピットや微視き裂の発生は認められなかった。

4 結 論

S25C, Cr-Mo 鋳鋼について、60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88℃ 水溶液およびインヒビター添加水溶液中で疲労試験を実施し、試験片表面に生じた損傷とインヒビターによる腐食疲労防止効果について検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) インヒビターを含まない水溶液中では明確な疲労限度は存在せず、 $S-N$ 線図あるいは $S-T$ 線図に水平部が現れるが、疲労強度は長時間側で再降下する。試験時間 $T \simeq 600$ 時間の腐食疲労強度は大気中疲労限度の 75% 程度に低下する。

(2) 大気中疲労限度より低い応力振幅でも試験時間が長くなると、腐食疲労による損傷が顕著に現れ、主き裂以外に多数の腐食ピットや微視き裂が発生する。

(3) 腐食効果 k 、孔食係数 f_p とすると、 $(k-1)$ と $(1/f_p)$ との間に比例関係が認められる。

(4) 防食限界濃度以上の充分な量のインヒビター (NaNO_2 あるいは Na_2SiO_3) を添加することにより、疲労強度は大気中の疲労強度以上に回復する。

(昭和49年5月21日 日本材料学会第23期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 三浦健蔵, 熊田 誠, 三宅良昭, 大井利継, 防食技術, **27**, 385 (1978).
- 2) 三浦健蔵, 熊田 誠, 三宅良昭, 大井利継, 防食技術, **29**, 85 (1980).
- 3) 三浦健蔵, 熊田 誠, 三宅良昭, 大井利継, 防食技術, **29**, 392 (1980).
- 4) 岩元兼敏, 日本機械学会論文集 (第1部), **30**, 500 (1964).
- 5) 西岡邦夫, 平川賢爾, 北浦幾嗣, 住友金属, **25**, 375 (1973).
- 6) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 木下 定, 材料, **25**, 894 (1976).
- 7) 岡崎章三, 中村 宏, 恒成利康, 材料, **28**, 887 (1979).
- 8) Laird, C., & D. J. Duquette, "Corrosion Fatigue," NACE-2, 88 (1972).
- 9) 岩元兼敏, 日本機械学会論文集 (第1部), **34**, 1345 (1968).
- 10) Kitagawa, H., "Corrosion Fatigue", NACE-2, 521 (1972).
- 11) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 中室直之, 日本機械学会論文集 (第1部), **35**, 2154 (1969).
- 12) Uhlig, H. H., "Corrosion and Corrosion Control", Chap. 2 (1971) John Wiley & Sons, New York
- 13) Mehdizadeh, P., R. L. McGlasson, and J. E. Landers, Corrosion, **23**, 65 (1967).