腐食疲労と設計基準†

遠藤 吉郎*

Corrosion Fatigue and Basic Design Consideration

by

Kichiro ENDO

(Faculty of Engineering, Setsunan University, Neyagawa)

1 ま え が き

腐食疲労 (CF) の問題の一つは比較的小形材の破壊寿命, すなわちき裂発生条件である. 一方, 大型の構造物ではき裂の進展が問題になる. ガス中のき裂進展に対しては酸素の害は小さく, 湿気が有害であるが, とくに水環境での Cl^- の害が非常に大きい.

さらに, 応力腐食割れ (SCC) が問題になるとき応力変動が重要になる. CF に対する力学的因子は応力繰返し速度と応力波形であるが, SCC が共存するときこの影響が一層大きくなり, ことに応力比が重要になる. ここでは紙面の都合で, 腐食下のき裂進展と強度の力学的条件について略述する.

2 腐食疲労き裂の進展

腐食環境での疲労き裂進展は乾燥空気中または不活性ガス中のそれに比して, ①き裂先端の活性化, き裂壁面の拡幅によるき裂閉口応力の低下により促進されるが, 一方, ②腐食生成物のためき裂閉口応力が上昇し, 有効な応力幅が減少することにより遅延される. さらに水素ぜい化 (HE) に敏感な場合はき裂先端の塑性域への水素原子の拡散, 濃縮のため, き裂進展が急速に促進される. 腐食疲労においては低応力でき裂が進展するので, 線形破壊力学の適用が便利である.

き裂進展の対繰返し数速度 da/dN , 対時間速度 da/dt と応力拡大係数の最大値 $K_{\max}$ の関係のモデル図を図1に示す. (a)は静的な SCC (HE を含む) の $da/dt : K_{\max}$ を示す. (b)は応力比 $R = K_{\min}/K_{\max} = 0$, すなわち片振り状態における乾燥空気中の疲労における $da/dN : K_{\max}$ を示す. き裂進展がほとんど認められない K_{th} とき裂の安定成長期 $da/dN = C(K_{\max})^m$ がみられる. (c)は CF におけるそれであって, (b)にほぼ平行であるが, 速度効果, 波形効果があり, 応力増

図1 $K_{\max}$ と da/dt , da/dN のモデル図

加時間が長いほど da/dN は大になる. き裂先端へ移動してくる転位の密度増大が主原因である. 下限界の応力幅 ΔK_{CF} の存在は明らかでなく, 粒界腐食, あるいはき裂底のアノード化により破線のようになることが考えられる. 繰返し速度が早くなるほど (c) は (b) に近づくが, 数 Hz より高速になると (c') のように, 空中よりき裂速度が小さくなる.

SCC に敏感な材料と環境の組合せでは, (d) のように, ある $K_{\max}$ すなわち K_{FSCC} よりき裂速度が早くなり, とくに速度効果, 波形効果が大きくなる. K_{FSCC} は静的な SCC の下限界値 K_{ISCC} より相当に小さく, $K_{FSCC} = (0.5 - 0.9) K_{ISCC}$ である. 繰返し応力によるき裂先端の被膜の破損とき裂先端部の転位密度増大が原因と考えられ, 活性路溶解 (APC) 型 SCC, 水素ぜい化 (HE) とともに低サイクルで著しい. これを我々は繰返し SCC といい, その下限界値を K_{FSCC} と呼んでいる. K_{FSCC} より低い $K_{\max}$ で CF をうけない場合, た

† 原稿受理 昭和58年1月13日

* 正会員 摂南大学工学部 寝屋川市池田中町

たとえば H_2 ガス中の高強度鋼, カソード電圧印加の場合などは (d') のように乾燥空気中の (b) より出発する。

つぎに (c') は $R \cong 1$, すなわち静 SCC に近い応力状態における CF のき裂曲線である。SCC をうける部材が静荷重に微小な振動を伴う場合が多く, (e), (e') は $R \cong 1$ の振動応力を与えた場合のき裂速度を示す。この場合, 振動応力の繰返し速度 f は相当に大きく, 我々はこれを動 SCC と呼んでいる。その下限限界値 K_{DSCC} は R にもよるが, K_{ISCC} より著しく小さい。以下それぞれの場合について例を示す。

3 CF の 例

HT 55 の 1% NaCl 中, 三角波 $R=0.1$ の da/dN : $\Delta K = K_{max} - K_{min}$ を図 2 に示す。空中のき裂速度とほぼ平行であり, 低速で da/dN が大になる速度効果がみられるが, とくに $f=5$ Hz の高速では空中より da/dN が小さい。ただし, ΔK が大きくなると空中の曲線に近づく。腐食生成物のくさび作用が高速であらわれているが, 図中 1~5, 6~10 の番号を付した点にみるように, 空中より塩水中に浸食した直後は空中に近く, 10^6 回以上の繰返しによって塩水中の定常な da/dN に落ちつく。見かけ上の下限限界値 ΔK_{CF} は $7.6 \sim 10.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ になり, 空中の $\Delta K_{th} = 5.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ より高くあらわれている。(図中 HCl 中の点 Δ は HE の効果のためで, 破面もリバーパタンを含むぜい性的な面を示し, これについては後述する。)

き裂の開閉口状況を見ると, 応力減少時に K が K_{min} に達する前にき裂壁が閉口し, それ以下の K はき裂進展に寄与しないことがある。空中にても認められるこ

図2 き裂進展速度と ΔK の関係 (HT 55, $R=0.1$)

とがあるが, 腐食環境では腐食生成物のくさび作用のため, これが著しくなる。このときの有効応力拡大係数 ΔK_{eff} (き裂の閉口応力拡大係数 K_{cl} を K_{max} より引き去った値) は, 腐食下では速度効果をうけ, $f=5$ Hz でとくに低下しており, 図 2 を da/dN ; ΔK_{eff} で示すと, 図 3 のようになる。 $f=5$ Hz でも空中より

図3 き裂進展速度と ΔK_{eff} の関係

図4 き裂進展速度と ΔK の関係 (SUS 304, $R=0.1$)

da/dN は大になり、 ΔK_{CF} は確定し難いが、空中の ΔK_{th} より相当に低い。

SUS 304 の純水中および塩水中の $da/dN:\Delta K(R=0.1)$ を図 4 に示す。³⁾ $\Delta K \cong 8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ より水環境によって da/dN は大きくなっているが、塩分濃度 (NaCl 0.001%~1%)、カソードチャージの影響が全くみられず、き裂閉口にも差がなく、破面にも腐食のこん跡が認められない。水分子のき裂先端への吸着により荷重減少時の逆すべりを抑制したためと考えられる。さらに ΔK が大きくなると急に da/dN は大きくなっているが、これは加工誘起マルテンサイト部に HE を生じ始めたためである (写真略)。HE を生じはじめる ΔK は Cl^- 濃度とともに増加している。なお、3% NaCl, $f=0.1 \text{ Hz}$ の場合のみすべりステップの腐食溶解の影響がみられた。静応力による K_{ISCC} が Cl^- 濃度の影響を大きくうけるのは不動態膜の安定性が問題になるためであるが、繰返し応力下でのき裂速度に Cl^- 濃度の影響がみられなかったのは、不動態膜が破れたあとのすべり面の運動が水分子の吸着によって抑制されるためと考えられる。

4 SCC 共存の CF の例

HE に敏感な高強度低合金鋼 (SNCM 439) の乾燥空気 (水分 2 ppm) 中および湿潤空気 (RH90%) 中の $da/dN:\Delta K(R=0.1)$ を図 5 に示す。⁴⁾ A 材は 600℃焼もどし ($\sigma_B=1030 \text{ MPa}$)、B 材は 400℃焼もどし ($\sigma_B=1520 \text{ MPa}$)、C 材は 250℃焼もどし ($\sigma_B=1840 \text{ MPa}$) である。乾燥空気中では材料強度の差がほとんどあらわれていない。湿潤空気中では A 材の da/dN はやや水分の影響を受けているが、B、C 材

図5 き裂進展速度と ΔK の関係 (SNCM 439, $R=0.1$)

は乾燥空気中より 1~2 けた加速され、かつ曲線の平行性が失われ、破面に粒界ファセットが混入し、HE をうけていることが明らかである。ただし、C 材でも静荷重による SCC き裂進展はほとんどみられなかった。繰返し応力によるき裂先端の塑性域に水素が拡散、集中したためである。この場合、水素溶解量が少ないので、CF と同様に応力増加時間大 (正のこ歯、図中に示した応力波形) でき裂速度が最大になる。

1% NaCl 中では図 6 に示すように A 材は da/dN の増大がやや大きい、乾燥空気中とはほぼ平行で、き裂速度が ΔK に依存しないプラトー域はみられず、B、C 材では $\Delta K=11.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近で急に da/dN が大きくなり、 $da/dN=10^{-5} \text{ m/c}$ の近くでプラトー域があらわれて、HE の特色が明らかである。この場合は材料内に十分に水素が吸蔵されているので、最大応力保持時間の長い負パルス波 (一定の最大応力に短時間除荷を繰返した矩形波) で da/dN が最大で、この歯では正負 (同一サイクルで応力増加時間を長短にした三角波) の影響がほとんどみられず、破面はほとんど粒界ファセットで占められる。下限界の最大値 K_{FSCC} は表 I に示すように、静的な K_{ISCC} より相当に低い。

図6 き裂進展速度と ΔK の関係 (SNCM 439, 1% NaCl 中, $R=0.1$)

先に図 2 で 0.3 N HCl 中の HT 55 が $\Delta K \leq 9.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ までは通常の CF であるが、それより曲線が急に立ち上がっていたのは HE の効果があらわれたものである。HT 55 は静応力では HCl 中でも SCC を生じないが、変動応力の効果 (繰返し SCC) による。同様に $i_{ca,th}=30 \text{ A/m}^2$ のカソード電圧を加えた軟鋼のき裂試験片は塩水中で $K_I=36 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を 167 h 加えても SCC 破壊しなかったが、これを低温で破壊すると、図 7 に示すように、⁵⁾ 始めの空中疲労

表 I K_{ISCC} と K_{FSCC} 値

		K_{ISCC} (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)	K_{FSCC}^* (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)	K_{FSCC}/K_{ISCC}	環 境
SNCM 439	B (400°C焼もどし)	15.2	12.3	0.81	1% NaCl
	C (250°C焼もどし)	13.6	12.4	0.91	
7N01	板厚 $t=4$ mm	25	17.8	0.71	3.5% NaCl
	$t=12$ mm	19	15.6	0.82	
	$t=25$ mm	19	8.9	0.47	

* $R=K_{min}/K_{max}=0.1$ 図7 0.16% C炭素鋼空中疲労き裂材, カソード電圧下 SCC 試験,
 $K_I=36.0$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, SCC 破壊しなかったが, 遅れ破壊部を示す.

のき裂面と SCC 試験後液体 N_2 中で破壊させた低温ぜい性の破面の中間に HE 破面がみられる. 静荷重で SCC を生じない S15C も疲労によるき裂先端の塑性域の一部分に遅れ破壊を生じてのち, き裂進展が停止したものである.

同様の現象は APC 型 SCC を起す高力 Al 合金にもみられ⁶⁾, 市販の Zn-Mg 系の 7N01 の $R=0.1$ における K_{FSCC} を表 I に示す. この場合, 乾燥空気中ではき裂進展に板厚 (4~25 mm) の効果はみられないが, NaCl 中では板厚が大きくなるほどき裂速度が増し, K_{FSCC} は低下する. (なお, この材料では室内空気中でも水蒸気のため, $\Delta K=10\sim30$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ の間で da/dN が乾燥空気中より大きく加速されていたことを附記する.) 破面は粒界のアノード溶解 (アノード溶解はカソード・チャージによって防がれる.) と, ひき続いておこるリガメント部の HE による粒内ぜい性破壊の交互からなっており, 板厚効果はき裂先端が平面ひずみ状態を保持するとき (厚板), リガメント部の破壊が促進され, SCC き裂速度が加速されたものと解される.

5 平均応力の影響

CF におけるき裂速度に及ぼす平均応力の影響は乾燥空気中におけるそれより大きい, 後述するように (1- R)² の関数になり著しいものではない. また

図8 da/dN と ΔK の関係 (SNCM 439, $f=0.1$ Hz)

図9 da/dt と K_{max} の関係 (SNCM 439, $f=0.1$ Hz)

$R=0.5\sim 0.7$ で飽和するともいわれている。一方、SCC を含むときは R の効果がとくに大きくなる。SN CM 439 (C材) の $1N$ $H_3BO_3+1/30$ mol/LKCl 中のき裂速度の例 ($f=0.1$ Hz) を図8に示す。⁷⁾ R の影響は大きく、同じ R における乾燥空気中の線より立上がる K_{FSCC} は R が大きくなると低下している。この場合、き裂先端の塑性域への H の拡散が支配的であるので、これを $K_{max}: da/dt$ で示し直すと図9が得られる。破線は静 SCC のき裂速度であって、 $K_{ISCC}=15.5$ $MPa \cdot m^{1/2}$ である。 $K_{max} > K_{ISCC}$ では R 大なとき da/dt も大になる。 R 大になることは静的 SCC がき裂速度を律速している。この範囲では Wei-Landes の線形加算則がほぼ合う。⁸⁾ しかし、 $K_{max} < K_{ISCC}$ では R 小のとき、すなわち応力変動幅が大きいとき、 da/dt が大きくなる。応力変動によるき裂先端部への H の拡散、濃縮による HE の害が支配的であり、この場合も破面は粒界フェレットが大半を占める。

強度設計にはこの K_{FSCC} または $K_{FSCC} < K_{max} < K_{ISCC}$ の範囲が重要であり、これを通常の耐久限度線図の形で示すと図10が得られる。 K_{FSCC} として $da/dt = 2 \times 10^{-8} m/s$ の K_{max} で示すと、 $f=0.1$ Hz (○印) と $f=5$ Hz (*○印) で速度効果がみられるが、 $da/dN = 2 \times 10^{-8} m/c$ の K_{max} で示すと、□および *□印のように1本の曲線にのり、この範囲では繰返し数依存になる。なお、 $K_{max} > K_{ISCC}$ の例として $da/dt = 6 \times$

	$da/dt = 2 \times 10^{-8} m/s$		$da/dN = 2 \times 10^{-8} m/c$		$da/dt = 6 \times 10^{-7} m/s$	
R	0.1 Hz	5 Hz	0.1 Hz	5 Hz	0.1 Hz	5 Hz
0.1	○	*○	□	*□	△	*△
0.3	○	—	□	—	△	—
0.5	●	*●	■	*■	▲	*▲
0.8	●	*●	■	*■	▲	*▲

図10 $\Delta K/2 - K_{mean}$ で表した耐久限度線図 (SNCM 439)

$10^{-7} m/s$ における Δ , * Δ のように、き裂進展は時間依存になる。 $(R=0.1$ で例外あり。説明略)

一般の構造物によくみられるように、高い K_{max} に保持されていて、微小な変動荷重が相当な速度で重複される場合、すなわち R が1に近いところでの動 SCC、およびそのときの下限界値 K_{DSCC} が問題になる。7N 01 ($\sigma_B=416$ MPa) の塩水中、 $f=30$ Hz におけるき裂進展曲線を図11に示す。 $da/dt = 3 \times 10^{-10} m/s$ のときを下限界値 K_{DSCC} として耐久限度線図の形で示したのが図12である。図中の小さい図は縦横の尺度をそろえた通常の耐久限度線図で、 $K_{max} = \text{const.}$ の線は

図11 対時間き裂進展速度 da/dt と最大応力拡大係数 K_{max} の関係 (7N01, 7075, 3.5% NaCl 中)

図12 $da/dt=3 \times 10^{-10}$ m/s となるとき K_{mean} と $\Delta K/2$ の関係 (7N01, 7075, 3.5%NaCl 中)

$K_{\text{mean}} + \Delta K/2 = K_{\text{max}} = K_{\text{ISCC}}$ を示す。 $R=0.98$ における $K_{\text{max}} = K_{\text{DSCC}}$ は $R=1$ すなわち静 SCC における K_{ISCC} と差がないが、 $0.95 < R < 0.98$ で許容される応力幅 ΔK はほぼ $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 一定で、平均応力によらず、 K_{max} は K_{ISCC} より急激に低下している。これは不動態膜の疲労強度が $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に近いためと考えられる。

なお、図11で*を付した点は鋭敏化処理した 7075 ($\sigma_B=458 \text{ MPa}$) の実験点で、方向性のない大きい結晶の集合である。この材料のき裂前縁が不規則でき裂速度が測定できなかったため、き裂進展開始時のみで示したが、図12でみられるように、 K_{ISCC} は 7N01 に比してはるかに低く、不動態膜の疲労強度は非常に小さいか、または存在しない。

HE に敏感な高強度鋼 SNCM 439 (C材) ($\sigma_B=1770 \text{ MPa}$) の $1\text{N H}_3\text{BO}_3+1/30 \text{ mol/LKCl}$ 中、 $f=30 \text{ Hz}$ におけるき裂進展曲線を図13に示す。HE 型の繰返し SCC (図9) と同様に、動 SCC でも $K_{\text{max}} > K_{\text{ISCC}}$ では静 SCC が支配的である。 $K_{\text{max}} < K_{\text{ISCC}}$ の下限値として $da/dt=1 \times 10^{-9}$ m/s のときを K_{DSCC} として耐久限度線図の形で示したのが図14である。この場合も $R=0.95$ における K_{DSCC} は K_{ISCC} と等しいが、 $R < 0.95$ では K_{DSCC} の K_{ISCC} からの著減がみられる。図中の△は乾燥空气中で疲労き裂の進展を生じない K_{th} を示し、これよりさらに微小な振動応力によって、ある程度以上の高繰返し速度で K_{DSCC} (動 SCC における $K_{\text{max}} = K_{\text{mean}} + \Delta K/2$) が K_{ISCC} (図の一点鎖線) より低下するのはき裂先端の酸化被膜の破損とき裂端近くの水素溶解量の増大によることが主因と考えられる。なお、図中 $R \leq 0.5$ での□は K_{CF} を、また破線は $f=0.1 \text{ Hz}$ での繰返し SCC の下限値 K_{FSCC} を示している。

APC, HE のどちらの SCC によるにせよ、動 SCC が K_{ISCC} を低下する現象は注意を要する。

6 結 論

図13 対時間き裂進展速度 da/dt と最大応力拡大係数 K_{max} の関係 (SNCM 439, $1\text{N H}_3\text{BO}_3+1/30 \text{ mol/LKCl}$ 中)

図14 $da/dt=1 \times 10^{-9}$ m/s となるとき K_{mean} と $\Delta K/2$ の関係 (SNCM 439, $1\text{N H}_3\text{BO}_3+1/30 \text{ mol/LKCl}$ 中)

Wei-Landes の CF におけるき裂速度の式⁸⁾

$$(da/dN)_{\text{CF}} = (da/dN)_{\text{F}} + (1/f)(da/dt)_{\text{SCC}} \quad (1)$$

は先に述べたように、とくに SCC によるき裂速度が早い場合に適用され、一般には不適当である。SCC を含まない CF におけるき裂速度は

$$(da/dN)_{\text{CF}} = (da/dN)_{\text{F}} + (1/f)(da/dt)_{\text{D}} \quad (2)$$

であらわされ、 $(da/dt)_{\text{D}}$ は腐食溶解が繰返し速度 f 、応力比 R のほか、 ΔK_{eff} なる力学量と関係し、HT 55 では

$$(da/dN)_{\text{F}} = 4.55 \times 10^{-12} \Delta K_{\text{eff}}^{3.1} \quad (3)$$

$$(da/dt)_{\text{D}} = 4.93 \times 10^{-12} f^{0.64} (1-R)^2 \Delta K_{\text{eff}}^{3.1} \quad (4)$$

になる。また、このように考えることによって、極長寿命域の $(da/dN)_{\text{CF}}$ も説明可能である。ただし、極

長時間ではき裂の拡幅、その他を考慮して ΔK_{eff} より ΔK を用いる方が安全サイドである。

高力材の繰返し SCC では K_{FSCC} が図 9 でみたように、 $K_{\text{max}} > K_{\text{ISCC}}$ では式(1)が比較的良好に合っている、 $(da/dt)_{\text{SCC}}$ には静 SCC に対する係数が用いられるが、この段階は破壊の直前に相当する。実際に問題にするべき $K_{\text{max}} < K_{\text{ISCC}}$ では、 K_{FSCC} が繰返し数依存で時間に依存しないので、(1)式の右辺第 2 項は $(da/dN)_{\text{D}}$ であらわされ、 R の効果が大いだが、波形効果は小さいか、みられないようである。しかし、まだ成式化されず、 K_{max} が下限値 K_{FSCC} を越えないように注目すべきである。

また SUS 304 のように水分子の吸着による加速分 $(da/dN)_{\text{ads}}$ と HE による加速 $(da/dt)_{\text{SCC}}$ を含むときは、これらは下限界の ΔK_{eff} があるが、

$$(da/dN)_{\text{CF}} = (da/dN)_{\text{F}} + (da/dN)_{\text{ads}} + (1/f)(da/dt)_{\text{SCC}} + (1/f)(da/dt)_{\text{D}} \quad (5)$$

になる。この $(1/f)(da/dt)_{\text{SCC}}$ も $K_{\text{max}} < K_{\text{ISCC}}$ では式(1)の $(1/f)(da/dt)_{\text{SCC}}$ と異なり、 f 、 R の効果を含むと考えるべきであろう。また $(1/f)(da/dt)_{\text{D}}$ は塩分が 1% 以下のときはきいてこない。

R が 1 に近い動 SCC では、図 12 および 14 が参考になり、 K_{DSCC} の K_{ISCC} よりの著減に注意すべきである。これらの場合についてき裂速度を成式化すること、および一般的にき裂発生条件を明らかにするのは今

後の問題であろう。

本文は著者らの単行本より一部抜粋したもので、¹¹⁾ 発行者の了解を得ていることを付記する。

参 考 文 献

- 1) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田喜彦, 日本機械学会論文集, A-46, 1337 (1980).
- 2) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 敷田卓祐, 日本材料学会第30期学術講演会前刷, p. 49 (1981).
- 3) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 村上 茂, 日本機械学会論文集, A-48, 1489 (1982).
- 4) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 藤本知司, 松田良信, 日本機械学会論文集, A-45, 1152 (1979).
- 5) K. Endo, K. Komai and K. Kimura, Bull. JSME, 21, 1565 (1978).
- 6) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 山本郁也, 日本機械学会論文集, A-45, 1344 (1980).
- 7) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田良信, 日本機械学会論文集, A-47, 257 (1981).
- 8) R. P. Wei and J. D. Landes, Mat. Res. Stands., 9, 25 (1969).
- 9) K. Endo, K. Komai and K. Minoshima, Proc. Fatigue '81, 77 (1981).
- 10) K. Endo, K. Komai and K. Minoshima, Proc. 25th Japan Cong. Mat. Res., 56 (1982).
- 11) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, “金属の腐食疲労と強度設計” (1983) 養賢堂