清水中における Cr-Mo 鋳鋼の腐食疲労に 及ぼす繰返し速度の影響†

三 浦 健 蔵* 熊 田 誠** 大 井 利 継*

Effect of Frequency on Corrosion Fatigue Strength of Cr-Mo Cast Steel in Fresh Water

by

Kenzou MIURA, Makoto KUMADA and Toshitugu OHI

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

The effect of frequency on the fatigue strength and patterns of fracture surfaces of Cr-Mo cast steel were investigated in fresh water and also in water containing sodium nitrite inhibitor at 88°C.

The fatigue strength in fresh water at 88°C had no fatigue limit and became markedly low at low frequency, 170 cpm, in the long term tests. The fatigue strength in fresh water containing sodium nitrite inhibitor had no effect on frequency and had the same level of fatigue limit as that in air. In the long term tests, it was found that sodium nitrite inhibitor was stable and was effective for the inhibition of corrosion fatigue failure at any frequency. Fracture surfaces in fresh water were of an intergranular pattern in the crack initiation area, and of a plain and brittle pattern in the crack propagation area. However, the effect of frequency on patterns of fracture surfaces was not clear. Intergranular facets were partially observed in the crack initiation area, and ductile striations were observed clearly in the crack propagation area on fracture surfaces in fresh water containing inhibitor, which were of the same patterns as those in air. From the observation of fracture surfaces, it was found that sodium nitrite inhibitor was very effective for the inhibition of corrosion fatigue failure.

(Received Mar. 3, 1983)

キー・ワード：腐食疲労，繰返し速度，インヒビター，Cr-Mo 鋳鋼

1 緒 言

腐食環境下における疲労強度は、材料の腐食速度、¹⁾ 応力繰返し速度、²⁾ 応力波形など多くの因子の影響を受ける。このような影響因子についてはこれまでに系統的な研究が行われてきた。疲労強度を正確に把握するには、特に腐食疲労強度に対しては繰返し速度の影響が大きい³⁾ため、実機に相当する繰返し速度⁴⁾で疲労試験を実施する必要があると言われている。前報で報告したように、ディーゼル機関の循環冷却水系では部材の腐食疲労を防止するため清水冷却水中にインヒビター⁵⁾が添加されているが、実機条件の低繰返し速度で長期間にわたるインヒビターの腐食疲労防止効果を明らかにした研究は、ほとんど見当たらない。

そこで本研究では、前報と同じ腐食環境の88℃清水中において、船用ディーゼル機関の燃焼ガス圧の繰返し速度と同程度の繰返し速度で、燃焼室壁部材として

用いられている Cr-Mo 鋳鋼の腐食疲労特性について検討した。同時に現在清水冷却水中に添加されている亜硝酸塩系インヒビターについて、その腐食疲労防止効果を疲労試験と電気化学的測定⁶⁾の両面から検討した。さらに疲労試験後の試料の破面を観察し、疲労強度に及ぼす繰返し速度の影響やインヒビターの防食効果について検討した。本報告では以上の結果について報告する。

2 実験方法

2.1 供試材

供試材の Cr-Mo 鋳鋼には、1 050℃、2 時間保持油焼入れ後、650℃ 6 時間保持炉冷の熱処理を施した。Table I, II に供試材の化学組成と機械的性質を示し

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.16	0.46	0.84	0.009	0.007	0.71	0.36

† 原稿受理 昭和58年3月3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. Mechanical properties of specimen.

Yield stress (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction (%)
39	56	29	68

た。

2.2 疲労試験

疲労試験機、試験片形状、腐食水および腐食水循環系などの実験方法は前報と同じである。繰返し速度は 3 000 cpm, 1 700 cpm および船用ディーゼル機関の燃焼ガス圧の繰返し速度 110 cpm に近い 170 cpm である。インヒビターには、市販の亜硝酸塩系インヒビター（以下 NaNO_2 と記す）を用いた。

疲労試験後、透過型電子顕微鏡（株）日立製作所製 HU-10 型）を用いて 2 段レプリカ法により疲労および腐食疲労破面の特徴的な様相を観察した。

2.3 分極測定

試料は 2 個の Cr-Mo 鋳鋼の円筒（外径 20・内径 10 × 高さ 15 mm）を同材質のボルト・ナットを用いて Fig. 1 のように組立てたものである。すき間部の締付けトルクは、約 20 kg・cm である。試験溶液は、イオン交換水に Cl^- イオン、 HCO_3^- イオン、 SO_4^{2-} イオン（ NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4 にて調整）をそれぞれ 100 ppm 添加した ASTM 腐食水（小型ディーゼル機関部材についての防食性能試験に使われている ASTM 規格溶液）に 4 000 ppm NaNO_2 を添加したもので、温度は 80℃ である。分極測定では試料を 30 分間浸漬して電位が安定した後、辻川らの方法に準じてすき間腐食の再不動態化電位 E_R を測定した。分極条件は次のとおりである。自然電位よりステップ法で貴方向へ 50 mV/5 min の速度で分極し、分極電流が 100 μA を超えた電位で 1 時間保持した。その後卑方向へ同じ速度で電位をもどし、分極電流が 2 μA 以下になった電位域では卑方向へ 10 mV/30 min の速度で電位を移動させ、分極電流が 0 μA になる電位を

Fig. 1. Dimension of nut/nut-creviced specimen.

求めた。

3 実験結果および考察

3.1 清水中における疲労強度の評価

60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88℃ 溶液中における Cr-Mo 鋳鋼の S-N 線図を Fig. 2 に示す。この条件では明りょうな疲労限度が認められず、繰返し速度 3 000 cpm, 1 700 cpm に比べ繰返し速度 170 cpm では疲労強度が大きく低下した。溶液中での応力振幅 σ_a と、

Fig. 2. S-N curves for Cr-Mo cast steel in air and in fresh water at 88°C.

破断繰返し数 N_f との間には両対数表示で直線関係が認められ、両者の関係は次式のように表すことができる。

3 000 cpm および 1 700 cpm:

$$N_f \cdot \sigma_a^{11.5} = 2.17 \times 10^{22} \quad (1)$$

170 cpm:

$$N_f \cdot \sigma_a^{6.34} = 5.77 \times 10^{14} \quad (2)$$

Table III に繰返し数 10^6 , 10^7 および 10^8 cycles における腐食疲労強度をまとめたが、低繰返し速度での疲労強度の低下率は非常に大きい。著者らは、大口径船用ディーゼル機関のシリンダ・カバーが稼動時間 3 000～5 000 時間、すなわち燃焼ガス圧の繰返し速度を 100～110 cpm として換算した繰返し数 $2 \sim 3 \times 10^7$ cycles で、その大半が破損し、その原因が腐食疲労であることを以前報告した⁵⁾。繰返し数 $2 \sim 3 \times 10^7$ cycles における腐食疲労強度は、Fig. 2 に示した清水中における Cr-Mo 鋳鋼の S-N 線図から、繰返し速度 170

Table III. Corrosion fatigue strength of Cr-Mo cast steel in fresh water at 88°C (3 000, 1 700 and 170 cpm).

Fatigue strength (kg/mm ²)	σ_a (10 ⁶ cycles)	σ_a (10 ⁷ cycles)	σ_a (10 ⁸ cycles)
Frequency(cpm)			
3 000	27	21.5	18
1 700			
170	21	15	(10.5) Extrapolation

cpm では約 12~13 kg/mm² となり, 大気中疲労限度の約50%に低下してしまうことが分る。

Fig. 3 に 60 ppm SO₄²⁻ イオンを含む88℃溶液中における Cr-Mo 鋳鋼の S-T 線図を示す。式(1), (2)と同様の考え方で, 腐食疲労強度はそれぞれ次式のように表される。

3 000 cpm および 1 700 cpm:

$$T_f \cdot \sigma_a^{10.9} = 1.74 \times 10^{16} \quad (3)$$

170 cpm:

$$T_f \cdot \sigma_a^{6.63} = 5.62 \times 10^{10} \quad (4)$$

Fig. 3. S-T curves for Cr-Mo cast steel in fresh water at 88°C.

腐食環境にさらされる時間の短い高応力側では, 腐食損傷より機械的な損傷の影響が大きく, 繰返し速度の高い場合の方が疲労強度の低下が大きい。反対に腐食雰囲気さらされる時間の長い低応力側では繰返し速度に対する疲労強度の関係が逆転した。繰返し速度の低い場合には, 長時間側で腐食損傷による影響が顕著に現れるため, 疲労強度の低下が大きくなっている。

さて前報で, 60 ppm SO₄²⁻ イオンを含む 88℃溶液中に防食限界濃度以上の十分な量の NaNO₂ を添加すると疲労限度が現れ, 疲労強度が大気中のそれと同程度にまで回復することを報告したが, 実機のような繰返し速度の低い場合においても, 鋼表面に不動態皮膜を形成して腐食を抑制するアノード型インヒビター NaNO₂ が安定で, 良好な防食効果を示すかどうか不明である。Fig. 4 は, 4 000 ppm NaNO₂ を添加した溶

液中における S-N 線図で, 繰返し速度は 3 000, 1 700 および 170 cpm である。NaNO₂ を添加した溶液中の疲労強度は繰返し速度によらずほぼ同程度であった。低繰返し数側における疲労強度は大気中のそれに比べて, わずかに低い傾向にあるが, 大気中とほぼ等しい疲労限度が存在することから, NaNO₂ は繰返し速度の低い場合にも長期間安定で, 疲労試験片の表面および断面に腐食ピットや微視き裂は認められず, 良好な防食効果を示すことが明らかになった。

Fig. 4. S-N curves for Cr-Mo cast steel in fresh water containing 4 000ppm NaNO₂ at 88°C.

3・2 清水中における疲労破面の解析

大気中, 60 ppm SO₄²⁻ イオンを含む 88℃溶液中および, 4 000 ppm NaNO₂ 添加溶液中における疲労破面の外観写真の一例を Fig. 5 に示す。腐食疲労試験条件は次のとおりである。

(a) 大気中: $\sigma_a = 32 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 2.91 \times 10^5 \text{ cycles}$

(b) 88℃, 60 ppm SO₄²⁻ 溶液中, 1 700 cpm:

$\sigma_a = 27 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 1.18 \times 10^6 \text{ cycles}$

(c) 88℃, 60 ppm SO₄²⁻ 溶液中, 170 cpm:

$\sigma_a = 18 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 2.74 \times 10^6 \text{ cycles}$

(d) NaNO₂ 添加溶液中, 170 cpm:

$\sigma_a = 17 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 1.89 \times 10^6 \text{ cycles}$

60 ppm SO₄²⁻ 溶液中の破面は全面赤さびで覆われ, そして大気中破面に比べ比較的平坦であった。一方 NaNO₂ 添加溶液中の破面には, さびの発生は認めら

(a) In air, $\sigma_a = 32 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 2.91 \times 10^5 \text{ cycles}$.
 (b) In fresh water at 88°C, 1 700cpm, $\sigma_a = 27 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 1.18 \times 10^6 \text{ cycles}$.
 (c) In fresh water at 88°C, 170cpm, $\sigma_a = 18 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 2.74 \times 10^6 \text{ cycles}$.
 (d) In fresh water containing 4 000ppm NaNO₂ at 88°C, 170cpm, $\sigma_a = 17 \text{ kg/mm}^2$, $N_f = 1.89 \times 10^6 \text{ cycles}$.

Fig. 5. Photographs of fracture surfaces.

れず、破面様相は大気中のそれに類似したものであった。

つぎに大気中、60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む88℃溶液中および4000 ppm NaNO_2 添加溶液中における疲労破面の電顕写真の一例を Fig. 6～9 に示す。Fig. 6 は大気中疲労破面のき裂起点近傍およびき裂進展域の代表的な破面様相である。き裂進展域には延性ストライエーションが認められ、

Fig. 6. TEM micrographs of fracture surfaces in air.

Fig. 7. TEM micrographs of fracture surfaces in fresh water at 88°C, 1700cpm.

Fig. 8. TEM micrographs of fracture surfaces in fresh water at 88°C, 170cpm.

Fig. 9. TEM micrographs of fracture surfaces in fresh water containing 4000ppm NaNO_2 at 88°C, 170cpm.

イエーションが認められ、ストライエーション間隔はき裂進展初期では狭く、き裂進展域では広がっていた。

Fig. 7, 8 は 60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む88℃溶液中における疲労破面で、Fig. 7 は 1700 cpm, Fig. 8 は 170 cpm の繰返し速度の場合の例である。き裂起点近傍は主に粒界割れの破面様相を呈しており、その結晶粒表面には腐食による小さな凹凸が認められるものの、比較的平坦であった。き裂進展域は平坦なぜい性的破面様相を呈しており、ところどころに小さな2次き裂が認められる。破面様相は、1700 cpm に比べると170 cpm の繰返し速度の場合にはよりぜい性的となったが、破面様相に及ぼす繰返し速度の顕著な影響は認められなかった。

Fig. 9 は、防食限界濃度以上の十分な量の NaNO_2 を添加した 60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む88℃溶液中における疲労破面である。き裂起点部には、腐食ピットが存在せず、大気中とはほぼ同様な破面であったが、き裂起点近傍のき裂進展域の一部にのみ Fig. 9 (a) に示したような粒界割れの破面様相が認められた。一方、他の大部分のマイクロ破面には、ぜい性的な破面や2次き裂は観察されず、大気中の場合と同様に明りょうな延性ストライエーションが認められ、破面からも NaNO_2 の良好な腐食疲労防止効果が確認された。本実験のような両振回転曲げ疲労試験では、応力の繰返しに伴うき裂の開閉によって、き裂進展域でき裂内部の溶液が常に入れ換る。溶液中には防食限界濃度以上の十分な量の NaNO_2 が存在するため、 SO_4^{2-} イオンや Cl^- イオンなどの妨害イオンを含む環境ではあるが、き裂先端部は防食され、大気中破面と同様な延性ストライエーションが現れる。したがって、 NaNO_2 添加溶液中におけるき裂進展は大気中と同様な形態となり、そのき裂進展速度は大気中と同程度になると考えられる。

さて Fig. 9 のき裂起点近傍に認められた粒界割れの成因については、現時点で明確でないが、一つの考え方として、不動態皮膜を有する材料に特有なすき間腐食が関与した破面であるとの見方もできる。いずれ後報で報告する予定であるが、 NaNO_2 には高温の SO_4^{2-} イオンを含む溶液中ですき間腐食を抑制する効果がない。そこでき裂の初期過程におけるすき間腐食の影響についてつぎに述べる。Fig. 10 に 4000 ppm NaNO_2 添加 80℃ ASTM 腐食水中における Cr-Mo 鋳鋼のすき間腐食の再不動態化電位 E_R の測定結果を示す。すき間腐食の再不動態化電位 E_R とは、すき間腐食の成長度合に依存しないで求められる特性値であり、1000 min 以内にすき間腐食の成長が起る下限界電位である。Cr-Mo 鋳鋼の自然電位 E_c 、すき間

Fig. 10. Repassivation-potential of crevice corrosion, E_r , for Cr-Mo cast steel in ASTM solution containing 4000ppm NaNO_2 at 80°C .

の再不働化電位 E_R はそれぞれつぎのとおりである。

$$E_c = -230 \text{ mV (vs. Ag/AgCl)}$$

$$E_R = -260 \text{ mV (vs. Ag/AgCl)}$$

この材料/溶液条件の系では、自然電位が再不働化電位以上にあることから、すき間腐食の開始が十分予想される。腐食疲労き裂の発生期あるいはき裂進展の初期では、き裂開口量が非常に小さいため、き裂内部と外部で液の流動が抑制されている。このような状態では、すき間腐食発生条件が満されるとすき間腐食が発生し、 $E_R < E_c$ なので続いて容易にすき間腐食の成長が起ることになる。

4 ま と め

60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む 88°C 溶液中および 4000 ppm NaNO_2 添加溶液中で、Cr-Mo 鋳鋼の疲労強度と破面様相に及ぼす繰返し速度の影響について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む溶液中では、明りょうな疲労限度が認められない。繰返し速度 1700 cpm における腐食疲労強度は、繰返し速度 3000 cpm, 1700 cpm のそれに比べ大きく低下し、特に長時間側での低下が著しい。

(2) NaNO_2 添加溶液中における疲労強度は、繰返

し速度によらずほぼ同程度である。大気中と同程度の疲労限度が存在することから、繰返し速度の低い場合にも NaNO_2 は長期間安定で、良好な防食効果を示す。

(3) 60 ppm SO_4^{2-} イオンを含む溶液中の疲労破面は、き裂起点近傍で粒界割れ、き裂進展域で平坦なぜい性的破面様相を呈している。しかし破面様相には繰返し速度の影響は顕著には認められない。

(4) NaNO_2 添加溶液中における破面には、き裂起点近傍の一部にのみ粒界割れが認められる。しかしき裂進展域の破面には、大気中の場合と同様に明りょうな延性ストライエーションが認められ、破面からも NaNO_2 の良好な腐食疲労防止効果が確認される。

(5) NaNO_2 添加 ASTM 腐食水中における Cr-Mo 鋳鋼のすき間腐食感受性について検討し、自然電位がすき間腐食の再不働化電位以上にあることから、開口量の小さいき裂進展初期にはすき間腐食の発生条件が満されるとすき間腐食が発生し、容易に成長するという可能性を明らかにした。

本研究の一部が、日本造船研究協会第 136 研究部会の研究として行われたことを付記し、関係各位に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、遠藤吉郎, 駒井謙治郎, “金属の腐食疲労と強度設計” (1982) 養賢堂。
- 2) “金属材料疲れ強さの設計資料 III 環境効果” (1974) 日本機械学会。
- 3) 平川賢爾, 腐食防食部門委員会研究集会資料, No. 17 (1980)。
- 4) 三浦健蔵, 熊田 誠, 大井利継, 材料, **31**, 64 (1982)。
- 5) K. Saeki, T. Biwa, T. Fukuda, T. Ohi and M. Kumada, Proceeding of the International Symposium on Marine Engineering, Session 1-6 (Design and Development) 1-6-1 (1973)。
- 6) ASTM D2570-73。
- 7) 辻川茂男, 久松敬弘, 防食技術, **29**, 37 (1980)。
- 8) 辻川茂男, 相瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘, 防食技術, **30**, 62 (1981)。
- 9) 西岡邦夫, 平川賢爾, 北浦幾嗣, 住友金属, **25**, 375 (1973)。
- 10) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 木下 定, 材料, **25**, 894 (1976)。