

軟鋼の腐蝕疲労及び防蝕疲労

横浜国立大学工学部* 南 義 夫

1. はし が き

材料の疲労強度は表面の仕上状態、試料の寸法、繰返応力の平均値、試験時の温度、試料の熱処理条件、応力の繰返速度等によつて異なる。これらの中あるものは強さを増加するように働き、また他のものは強さを減少するように作用する。

一方、海水中の腐蝕は電気化学的作用に基くもので、外見上は均質に見える金属もその成分や組織の局部的の差、温度差、残留応力分布の差等により、また接する海水中に溶解している酸素の差等によつて、そのある部分は陽極となつて電流を海水中に流出して腐蝕し、また他の部分は海水からこの電流を受けて陰極として作用する。

さて、この疲労と腐蝕の共存する腐蝕疲労に於ては条件が甚だ悪くなり疲労強度が著しく損われる、そして多くの金属では明らかな疲労限度が得られないといわれる。この腐蝕疲労作用は疲労と腐蝕の重畳されたものであるとして二つの因子を分けようとする試みがなされた。即ち、先づ初めに試片に腐蝕作用を与え、後これに疲労作用を与え実験^{1) 2) 3)}が行われた。このような前腐蝕は試片の表面に点蝕を生じたいけれども前腐蝕の期間が相当に長い場合を除き、疲労強度の悪化に対しては大きな影響は無かつた。また与える作用の過程を逆にして即ち先に疲労し後で腐蝕する実験⁴⁾も行われたが、結果は上の場合と同様で、同時に両作用が存在する場合に比べて大きな影響は見られなかつた。このように腐蝕と疲労の両作用が共存する場合の強度は甚しく劣化するが、その理由については種々の説があつてまだ必ずしも一定しておらない。

さて、材料の疲労強度を上昇させる方法はいろいろ研究されているが、疲労を完全に防止する方法は今の所見出されていない。これに反して、腐蝕はそれが電気化学的である限り、ほとんど確実に防止出来るから、腐蝕と疲労の共存する腐蝕疲労に対しての防止法を適用すれば、少くとも、その強度は腐蝕作用の存在しない時の強度迄回復することが予想される。それで、本文においては、海水を腐蝕液とし、軟鋼を材料として筆者の行つた

腐蝕疲労実験及び外部電源法による防蝕疲労実験の中の二、三の結果を述べると共にそれらに対する見解を記することとする。

腐蝕疲労試験の腐蝕液の使用法としては、試験材を使用する時の環境を考慮して、腐蝕液を噴霧状にして吹きつける方法、滴下する方法、連続流下する方法等いろいろあるが、ここで述べる実験は主として船体を対象とし、また流電防蝕法を併用する関係上、疲労試片の試験部を海水中に浸したまま実験する方法を用いた。

2. 腐蝕疲労実験

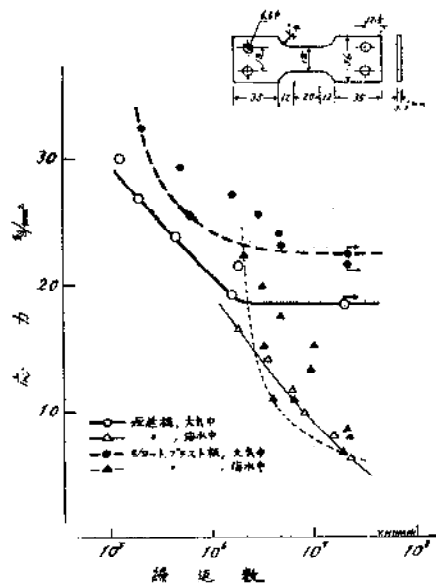
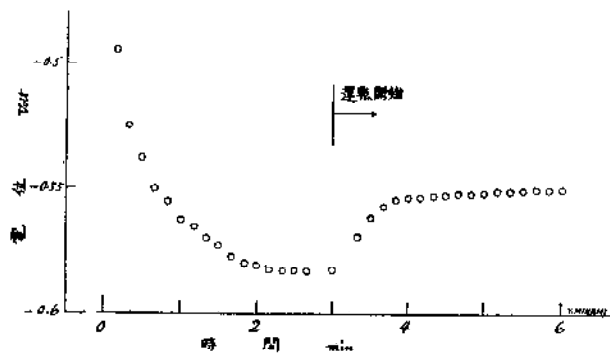
疲労に対して影響を与える多くの条件の中から、ここではショット・ブラスト及び平均応力の影響を考え、また溶接部の実験について述べる。

2.a. ショット・ブラストの影響

実験材料は約0.1% C、厚さ約3.2mmの鋼板である。ショット・ブラストの目的はミルスケールを収除いて塗粧を容易にするのが主であるが、これは一種の冷間加工であつてその表面に近い層は圧縮残留応力を、内部は引張残留応力を受けた状態にある。一方ショット・ブラストのために表面の凹凸は増す。従つてショット・ブラスト板が繰返し曲げを受ける時、表面層の圧縮残留応力は疲労限度を増加する方向に働き、また表面の凹凸は逆に疲労限度を低下させようとする。かくて、これに更に腐蝕が同時に働くとするれば、上記のような各種の因子が組合されて複雑な影響があるものと予想される。

実験にはシェンク型の容量4kg-mの試験機を用いた。比較の基準とするため大気中の実験結果を求め、またショット・ブラストを施す前の圧延の儘の材料についても同種の実験を行つた。腐蝕は試片の中央部をバラヒンを滲ませた木綿の袋で被い、この中に海水を満して行つた。腐蝕疲労試験を行つている間、試片の電位を飽和甘汞電極を基準として計測したが、海水を腐蝕袋に充した直後からの電位の変化の一例を示すと第1図の如くであつて、海水を注いでから繰返し応力を加えるまでの静止期間は電位が次第に降下して-0.55乃至-0.6V程度に落着くが、繰返し応力を与えると忽ち0.05~0.06V上昇する。その後海水に対する試片の表面状態が次第に定常状態に落着くと共に電位も定常値に近づくように見え

*横浜市南区大岡町



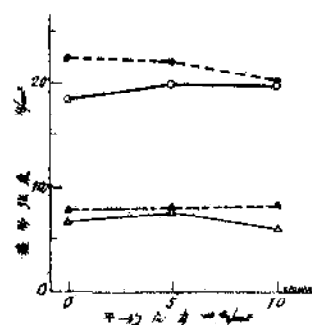
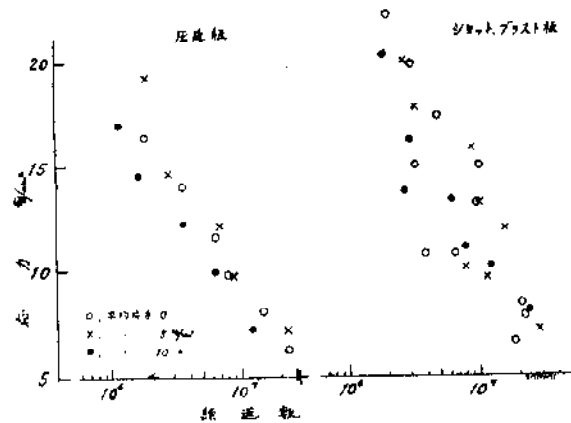
第1図 (上) 第2図 (下)

る。しかし繰返数が多くなると電位はまた次第に低下し破壊の際には -0.65 乃至 -0.70 V 附近に近づく傾向を示す。

大気中及び海水中的の疲労試験の結果を第2図に示す。これから圧延板及びショット・ブラスト板の大気中の疲労限度はそれぞれ 18.4 及び 22.2 kg/mm^2 、又腐蝕疲労強度(明らかな疲労限度が得られないので繰返数を基準として疲労強度を表わすこととし、ここでは基準繰返数として 2×10^7 をとる)は 6.5 及び 7.8 kg/mm^2 である。ショット・ブラストを施したために、大気中の疲労限度は約 4 kg/mm^2 上昇するが、腐蝕疲労においては腐蝕の負の効果がショット・ブラストによつて得られた正の効果を打消す結果となり両者の応力(S)—繰返数(N)曲線は近接し、その強度にはほとんど差が無くなってくる。

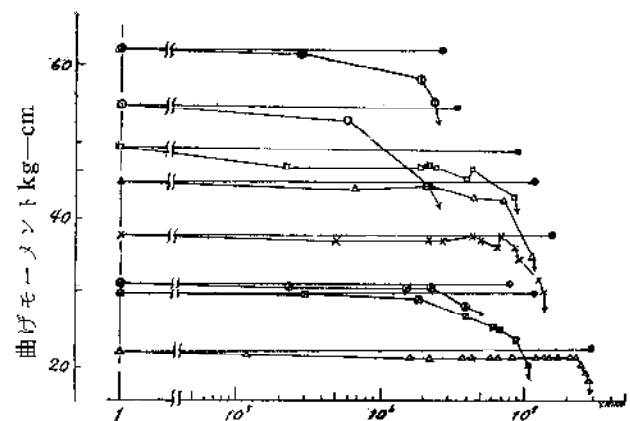
2. b. 平均応力の影響

普通の構造物或いは機械部品の設計応力からみて平均応力(6 m)はそんなに大きいとは考えられないので、その影響を調べる実験として、6 mを 0.5 及び 10 kg/mm^2 ととり、前項の実験に供したと同じ素材から試片を作つ



第3図 (上) 第4図 (下)

て実験を行つた。その結果は第3図の通りである。図からわかるように、圧延板においてもショット・ブラスト板においても6 mの差によるS—N曲線の差はほとんど無く実験点は互に重なり合つていて区別はつけ難いが、強いてS—N曲線をひいて疲労強度を求めれば第4図のようになる。これらの結果は平均応力が小さい場合にはその影響はほとんど無視し得ることを示している。この実験ではまた応力棒の試片の取付けられる方の端に小さい鏡をとりつけ、これと望遠鏡とにより、実験開始、時間の経過するに従つて試片に加わる曲げモーメントがどのように変化するかを調べた。大気中の実験では破

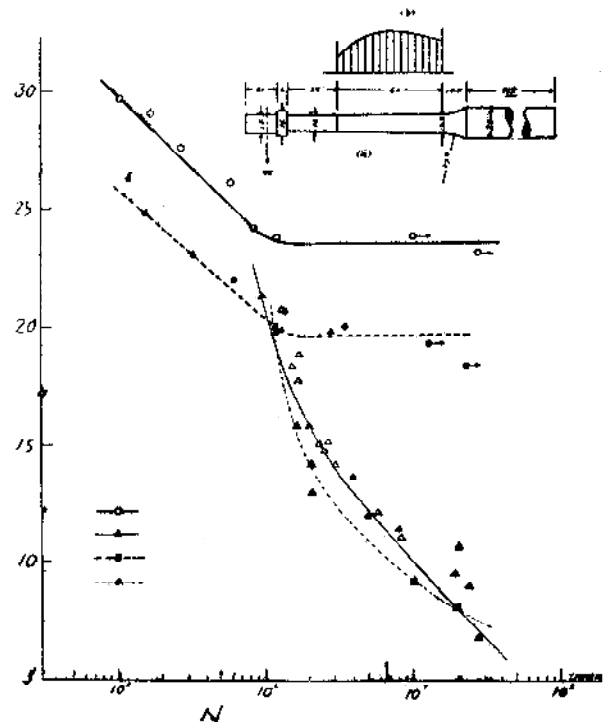
第5図 ショット・ブラスト板平均応力 5 kg/mm^2

断の直前まではほとんど変化は起らなかったが、腐食疲労実験では、第5図に示すように破壊寿命のほとんど半ばから減少しはじめる。そして、これは応力の大小には余り関係が無いように見える。このモーメント曲線の変化の模様から推すると、大気中実験ではある箇所に疲労割れが出来るとそれが忽ち全断面の破断に進行するが、腐蝕疲労ではある点に割れが生じてもそれがそのまま全面に発達するものでなく、腐蝕と疲労の共存作用によつて多くの部分に多くの小さな割れを生じ、繰返数の増加と共にそれらが次第に数と大きさを増し同時に互につながり最後に全断面の破断へ進むものと推定される。この過程が曲げモーメントの減少として現れたものであろう。

(この試験機は変形を一定にして試験を行う方式のものであるから曲げ剛性の減少は曲げモーメントの減少という形であられたが、若し曲げモーメント一定方式の試験機で実験すれば変形が増加するという形でこの過程は示されるであろう)。試験後の試片の表面を鏡検してみると、多くの箇所に小割れを生じ、破壊の起つた部はそれらの中の一つが特に発達したと見られる形跡がある。また平均応力のある場合大きい応力の側の割れが反対側のものよりも深いように見える。

2.c. 溶接部の腐蝕疲労強度

溶接部は母材とその組織を異にし、且溶接部近傍は溶接時の熱の影響を受けてこれと母材と組織を異にするため腐蝕作用に対する抵抗も異なるものと予想される。船体に溶接が使用されるようになってから既に相当の年月を経過しているにも拘らず溶接部についての腐蝕疲労の研究は皆無に近い状態である。それで、軟鋼や高張力鋼の溶接部について腐蝕疲労試験を行つて来たが、ここでは軟鋼についての結果について述べることにする。材料は日本鋼管製で約0.15% Cの厚さ約22mmの鋼板で、これより第6図に示す試片をその軸が板の圧延方向と一致するように採取した。溶接試片は予め溶接した板から採取したが、溶接線が仕上げた試片の最大応力部に来るようにした。試験機は片持梁型回転彎曲式で、繰返し数は毎分約2,900回である。試片の最大応力部付近約70mmをセルロイドの円筒でつつみ、試片が円筒を貫くところはスポンジゴムのパッキングにより海水の洩れを止めるようにし、円筒の一端のフランジは負荷用球轴承に取りつけて試片が回転しても円筒は回転しないようにし、この円筒内に海水を流入させて試片を腐蝕した溶接材では溶接の巧拙が結果に大きく影響すると考えられるので試片に仕上げた後検査して欠陥のあるものは除いた。また表面上欠陥の認められなかったものでも破断後の破面から見て表面に近い内部に小さなブロー・ホール等があるとそこが破壊の起点となつていたと思われるものがあつた



第 6 図

がこれらは結果から除いた。大気中の試験で溶接試片の破断したもの7本の中、溶接部で破断したもの4本、熱影響を受けた母材部で破断したもの3本となるが、完全に溶接部で破断したもの1本以外は何れも母材と溶接部の境界が破断面に含まれ、境界部が重要な役割を果していることを示している。結果を一括して第6図に示す。大気中の疲労強度は母材で23.5kg/mm²、溶接材で19.6kg/mm²である。腐蝕疲労試験では他の材料の場合と同じく母材、溶接材とも明らかな疲労限度は得られない。疲労強度として繰返数 3×10^7 回の値をとれば母材では6.8kg/mm²、溶接材では7.4kg/mm²となる。

破断した溶接試片18本の中、破断位置が純然たる溶接部または母材部のものは各1でその他はすべて境界部が破断の起点となつており、この場合にも境界部が重要なことを示している。腐蝕疲労では無応力腐蝕に比べて腐蝕の進行速度が速い。長時間腐蝕疲労では先づ多くの点蝕が現われ、これらの点蝕を連ねて曲げ応力に直角方向にいくつかの小割れが生じ、やがてその割れが深さを増して遂に全断面の破壊が起ることが認められる。溶接部が海水中にある時、溶着材と母材の間に電位差を生じ溶着材の腐蝕が母材のそれに比べて著しいと云われる⁵⁾が、本試験結果では溶着材が特に激しく腐蝕されている模様はなく、母材溶着材ともほぼ同様の腐蝕を示し、むしろ溶接材の溶着部に近い母材部が無溶接材よりも点蝕を受けることが多いという傾向も見られる。それで溶着部と母材よりそれぞれ小片を切り出して電流計を通して接続しこれを海水中に入れ、その間に流れる電流及び飽

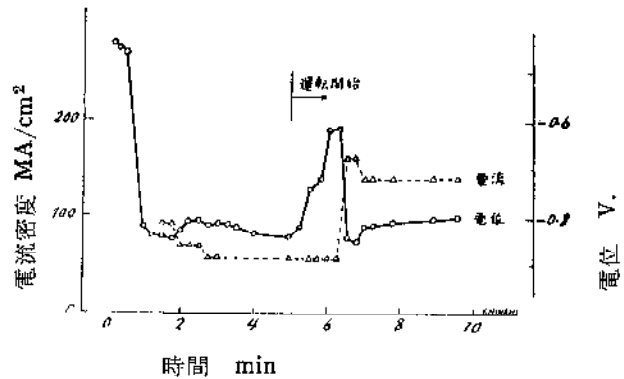
和甘汞電極に対するおのおの電位を測定した。幾組か実験したが母材の電位が溶着材のそれより貴になるものもあり卑になるものもあり、また始め貴だったのが途中から卑になった、その逆の場合もあつたりで、必ずしも一定ではない。従つて溶着部が必ずしも腐蝕が著しいとはいへないようである。しかし実用上はこのような簡単な実験の場合とは異つて、溶着材と母材の面積比、溶接線付近の残留応力、溶着材表面の凹凸、母材部のミル・スケールの付着等多くの因子の影響が現れると考えられるので腐蝕疲労強度への影響はそれ程簡単にはきまらない。大気中の疲労強度は溶接部のそれが母材のその約80%であるが、溶接時の条件によつて境界部の影響が変わると考えられるので、この80%という値は可成りの幅を持つものである。大気中の強度に可成りの差があるにもかかわらず腐蝕疲労強度は図で見るとほとんど変わらないのは、応力と腐蝕の共存による影響が甚だ強いので、それによつて境界部の影響が打ち消されるためと推察される。

3. 防蝕疲労実験

腐蝕疲労から腐蝕作用を除けば少くともその強度は大気中の強度以上に上昇するはずである。しかしこの立場からの研究はまだ少く、B. P. Haigh,⁶⁾ D. G. Sopuith and H. J. Gorgh,⁷⁾ I. J. Gerrard and H. Sutton,⁸⁾ U. R. Evans and M. T. Simnad⁹⁾ 等の研究があるに過ぎない。この内、前三者は主として鍍金の影響を調べ、最後の一つは外部電源法による防蝕法を鋼線に施した結果であるが、何れも効果のあることを認めている。殊に U. R. Evans and M. T. Simnad は応力によつて完全防蝕に必要な電流値のあること及び圧縮応力は試片の電位を上げ、引張応力は下げることが報告している。この実験では鋼線の一部に海水を注いでこれを通して流電しているがその時の電流密度が不明であり、また試片の電位も測定していないので、それらの影響が不明である。

3. a. 外部電源法による防食疲労実験

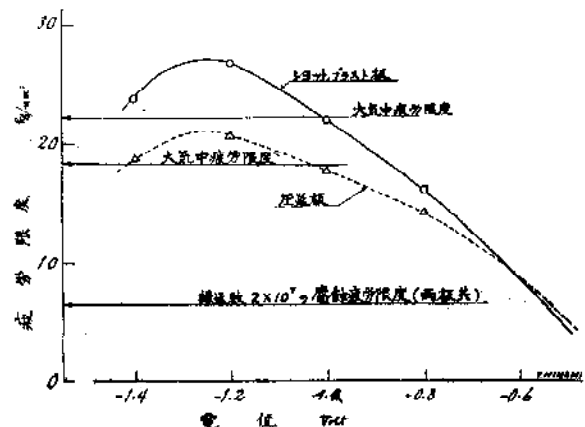
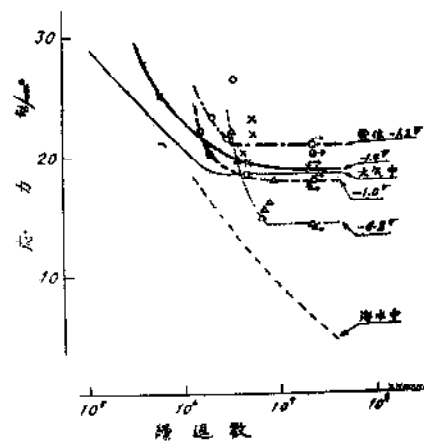
2. a. 及び 2. b. に記した腐蝕疲労試験法に外部電源防蝕法を応用し、試片の電位を変えて実験を行つた。試片の上下面より数 cm 離れたところに過酸化鉛の電極を装置しこれを陽極として直流電流を流し電流密度を調節して試片の電位を飽和甘汞電極基準で -0.8 、 -1.0 、 -1.2 及び -1.4 V に変えて実験した。鋼の海水中の防蝕には飽和甘汞基準で -0.79 V あれば充分とされているが、第1図に示したように試片に繰返し応力を与えはじめると電位が急に上昇する。外部電源により電流を流して試片の電位を所要の電位に調整しておいても、繰返し応力



第7図

を与えると電位は急に上昇して仕舞う。第7図はこの変化を示す一例であるが、試験機運転後、試片の電位を -0.8 V に保つには運転開始前の静止時の電流密度の2~3倍の電流を流さなければならない。第8図はこのように調節し、図に示した電位に保つて実験を行つた結果の一例であり、また第9図は防蝕電位と疲労強度との関係を示す図である。この結果から (i) 防蝕に必要な電位 -0.8 V に保つても尚大気中の疲労強度より何故低いのか、(ii) 更に電位を低くした時に強度が何故上昇するのか、との疑問が出てくる。

(i) に対しては、 -0.8 V という電位は試片の平均の電



第8図 (上) 第9図 (下)

位であり従つて局部的には相當に電位の差があることが予想される。ただし Evans 等のいうように、引張応力が電位を卑に、圧縮応力が貴にするとすれば表面の凹凸による応力集中によりこの傾向が更に助長され局部的の腐蝕を促進する。表面検査の結果も -0.8V では尚腐蝕が局部的に生じていることを示している。従つて静止時に防蝕に充分な電位 -0.8V に見掛け上なつていても繰返し応力の存在する場合には尚腐蝕が完全でなく、強度も大気中の値に迄達しない。

次に (ii) に対しては次のように考える。圧延板、ショット・ブラスト板とも約 -1.0V で略大気中の疲労限度になり、 -1.2V では大気中の疲労限度より圧延板では約12.5%、ショット・ブラスト板では約20.7%も高くなつてゐる。更に電位の低い -1.4V では再び疲労限度は低下してくる。H. J. Govgh and D. G. Sopaith の研究によると真空中の実験では大気中の腐蝕作用が除かれるので疲労限度が約5%上昇する。今の実験で電位を -1.2V にした場合その強度の上昇率は遙かに大きいので、海水中及び大気中の腐蝕が除かれたためだけとは考えられない。また腐蝕の完全除去のためなら -1.4V の電位になつても -1.2V の時と同じ強度を持続すべきであるのに、却つて低下してほとんど大気中の疲労限度になつてゐる。さて、鋼に陰極防蝕を施すときは陽極部では金属が溶出すると同時に陰極部の鋼には水素が発生し、この発生時の水素が原子状で鋼に入り鋼を脆化する¹⁰⁾といわれる。この吸着水素の影響についてはいくつかの研究^{11) 12)}があり、何れも金属の性質に有害なる結果が得られている。たとえば数時間の陰極防蝕で金属は水素で飽和されるし、また破断の際の歪は吸着水素量の増大と共に減少するという、¹¹⁾しかしながら応力が繰返し作用する時の水素の動静及びその与える作用についての研究は皆無である。電位を下げると陰極部には相当多量の水素が発生するので、これが疲労強度に対して果してどのような影響を与えるかは重要な問題である。実験中の試片内の水素の量や分布状態は今のところ全然わからない。試験後の水素の量を測つても試験時のそれとは可成り相違するものと予想される。そこで、それらのいろいろの要素を考えながら、上記第9図の陰極防蝕下の疲労強度の変化を次の因子の組合せと考えた。

(1) 繰返し曲げによる上下面の応力差及び不連続部の集中応力による局部腐蝕 ($g(\text{V})$ であらわす、但し V は電位)

(2) 吸着水素原子による歪硬化 ($\varphi(\text{V})$ であらわす)

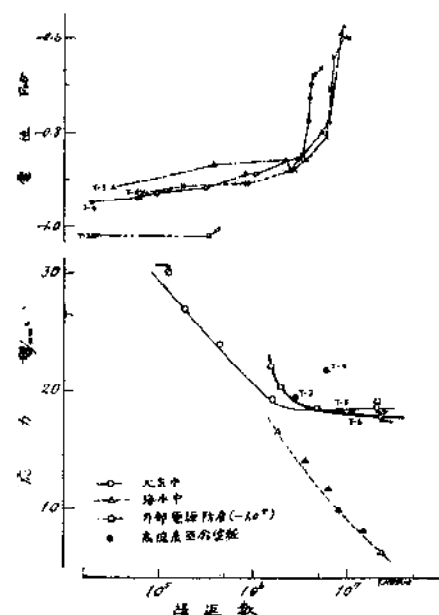
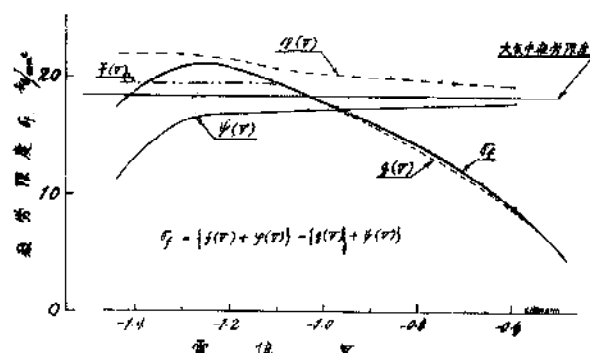
(3) 水素脆化 ($\psi(\text{V})$ であらわす)

なお大気中の強度より高くなる電位の範囲に対しては

(4) 大気の腐蝕の除去 ($f(\text{V})$ であらわす)

も考えに入れねばならない。ただしこの範囲では $f(\text{V})$

は一定である。上記の $g(\text{V})$ は試片の電位を充分低くしてやれば消滅し得るものである。 $\varphi(\text{V})$ 及び $\psi(\text{V})$ は吸着水素の影響である。試片の電位を下げるに必要な電流密度は電位の低い程急激に増加するから発生水素の量も大量となる。しかしこの吸着水素の影響は歪硬化及び脆化に対して同様ではなく、恐らく、疲労強度に対して有利な歪硬化は電位の降下に伴い次第に増加するが、ある電位以下では一定値となり、また脆化の影響は電位の比較的高い所では歪硬化の影響と余り差はないが、低電位になると急激にその影響が大きくなるものと想像される。電位の高い所で脆化の影響が認め難いのは、元々、疲労破壊が一般に脆性的であること及び水素脆性歪速度の影響を受けるので、本実験の歪速度 $2.5\sim 7.0\text{cm/cm/min}$ の程度でも多少その出現が妨げられることなどによるものであろう。しかし低電位では脆化の影響が大きいために $\varphi(\text{V})$ と $\psi(\text{V})$ の合成効果は疲労限度を減少させると思われる。 $f(\text{V})$, $g(\text{V})$, $\varphi(\text{V})$ 及び $\psi(\text{V})$ の形は現在の所まだ明らかでないが、以上の考察から、これらの曲線の合成が実験結果に一致するように与えた図が第10図である。



第10図 (上) 第11図 (下)

(以下26頁へ続く)

(31頁より)

第7図に示すように、疲労試験中試片の電位を -0.8 V に保つに必要な電流は 1 cm^2 当り約 150 MA であるが、電位を -1.0 , -1.2 又は -1.4 V に下げるには電流密度を夫々 1.5 , 4 又は 20 倍にしなければならない。普通は防蝕の目的を達して得る最低電流密度を使用することになるであろうから、電位を $-1.0 \sim -1.1$ V に保てば充分であり、この範囲では強度は大気中の値よりも高くなつて水素の悪影響は考える必要がない。換言すれば腐蝕疲労における腐蝕の影響はその部材が溶液と接して陰極防蝕が可能ならば完全に防止し得るものである。

3. b. 高濃度亜鉛塗粧による防蝕疲労実験

外部電源法と比較する意味で高濃度亜鉛を塗粧した試片について腐蝕疲労実験を行つた。その結果を大気中、海水及び外部電源防蝕法(電位 -1.0 V)の結果と対比して第11図に示すが、高濃度亜鉛は腐蝕疲労に対して極めて有効であり、外部電源法で -1.0 V に保ち実験した結果と全く一致する。同図の上半は塗粧試片の試験中の電位の変化を示すものであるが、試片寿命の50%前後の繰返し数より電位は急速に低下し無防蝕腐蝕疲労試験時の電位となつて破壊する。破壊後の試片の表面の状況から電位の低下は応力のために試験中塗粧膜面が離れ防蝕効果を失うためと推定される。

4. む す び

腐蝕と疲労の両作用が共存する場合、腐蝕によつて消耗される金属の量は微量であつて問題とするに足りないが、その消耗が局部的で内部へ深くかつ速かに滲透する

迄に危険性があり、その効果は甚だ大きくて、他の因子例えばショット・ブラスト、平均応力、溶接等の影響等は打消される様に見える。しかし、若し適当な方法によつて腐蝕作用を取除くことが出来れば、その危険は単なる疲労の問題にまで上昇させることが出来るのは上の結果から明らかである。なお、この腐蝕疲労の問題に関連して長時間静的応力下の腐蝕後または防蝕後に強度はどのように変るか、腐蝕疲労被害の程度はどうか等種々の問題があるが、これらについては後日の機会に譲る。

文 献

- 1) B. P. Haigh : —Engg., **130**, p. 752. (1930)
- 2) 南, 古賀 : 造船協会論文集, **99**, p. 101, (1956)
- 3) 南, 福田 : —Proc. 1st Japan Congr. Test, Mat., p20 (May. 1958)
- 4) U. R. Evans and D. Whitwham : —Jour Iron and Steel Inst., **165**, p 72 (1950)
- 5) 例えば遠藤, 大谷 : —日本金属学会誌, **17**, 10号 (1953)
- 6) B. P. Haigh : —Trans, Inst. Chem. Engrs., **7** p 29 (1927)
- 7) D. G. Sopwith and H. J. Gough : —Engg., May, 7, (1937) p 533
- 8) I. J. Gerrard and H. Sutton : —Jour. Inst. Metals, **50**, p 29 (1935)
- 9) U. R. Evans and M. T. Simnad : —Proc. Roy. Soc(London) **188A**, p 372, (1946~47)
- 10) I. Class : —Werks. und Korrr., **6**, Heft 5, S237 (1955)
- 11) T. Toh and W. W. Baldwin Jr. : —Stress Corrosion Cracking and Embrittlement (Edited by W. D. Robertson) p 176, (1956)
- 12) A. E. Schuetz and W. D. Robertson : —Corrosion, **13**, 437t, (1957)