引 か き 電 極 法 の 腐 食 疲 労 へ の 応 用*

升 田 博 之**, 西 島 敏**

**金属材料技術研究所

Application of Scratching Electrode Method for Corrosion Fatigue*

Hiroyuki Masuda** and Satoshi Nishijima**

**National Research Institute for Metals

It has been demonstrated that anodic dissolution rate of the bare surface of steels, which is produced in the process of crack propagation, is much greater than that of the steady-state surface near corrosion potential in NaCl aqueous solutions. In order to understand the roll of anodic dissolution on corrosion fatigue crack growth rate, both the corrosion fatigue and the bare surface polarization behavior were investigated on SCM435 steel in 3% NaCl aqueous solution. Corrosion fatigue tests were carried out under various potentials ($-900 \sim -600$ mV) and frequencies (0.03 ~ 3 Hz). Bare surface polarization curves were measured by scratching electrode method with various pH and dissolved oxygen content (DO).

The results showed that the enhanced acceleration of growth rate was observed when the potential was -600 mV and the growth rate tended to increase as the frequency decreased. The theoretical curves calculated from anodic dissolution model predicted well the acceleration of the growth rate. It appears to have a great possibility that the anodic dissolution is the rate-controlling factor in corrosion fatigue at low ΔK levels.

1. 緒 言

腐食疲労き裂伝ばを支配する因子として、電気化学的因子と力学的因子があげられる。電気化学的因子として最も重要なものは、き裂先端のアノード溶解速度であり、また力学的因子として最も重要なものの一つとして、き裂の開閉口挙動があげられる。今まで、大部分の研究が力学的挙動に重点をおいて行われており、電気化学的挙動に重点をおいたものは少ない。その中でも、特にき裂先端におけるアノード溶解速度に注目したものは皆無とっていいほどである。

著者らは、先に、き裂が進展する際き裂先端において新生面が形成されることに注目して、引かき電極法によりシミュレートした新生面の分極特性を測定した¹⁾。その結果、新生面のアノード電流密度（溶解速度）が、腐食電位付近では、定常面よりはるかに大きいことが判明

した。

本報では、引かき電極法から予測されるき裂先端の溶解によるき裂伝ば速度の加速効果を、3% 食塩水中において行った SCM 435 調質鋼の腐食疲労実験結果と対比して検討する。

2. 実験方法

2.1 引かき電極法

2.1.1 装置及び方法

引かき電極法の装置は、市販の回転電極装置（回転速度 80 ~ 10,000 rpm 可変）にダイヤモンドの引かき器具を取付けたもので、定電位下で、一定速度 (300 rpm) で回転している試料に、ダイヤモンドチップを1回転以内の短時間接触させ、その時の電流変化を測定するものである。なお、引かき半径は 0 ~ 4 mm 間で任意に設定可能である。また、新生面の分極曲線の作成は、別報¹⁾の手順に従った。

2.1.2 試験材料及び環境

供試材として、代表的構造用鋼である SCM 435 調質

* 日本機械学会春期講演会に一部発表 (84/4) (於横浜国立大学)

** 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan)

鋼 600°C 焼きもどし (C: 0.35, Si: 0.28, Mn: 0.78, Cr: 1.09, Mo: 0.16%, $\sigma_{0.2}$: 917 N/mm², σ_B : 1046 N/mm²) を用い, 試験環境としては, 3% NaCl 水溶液 (24±1°C, pH=6.4) を使用した。そして, pH の効果を調べるために, HCl 及び NaOH 添加により, pH=3.2 及び pH=11.5 に調整した。また, 溶存酸素の制御は, 窒素ガス及び大気吹き込みにより行った。

2.1.3 定常面の分極曲線の作成

定常面のサイクル分極曲線は, 回転速度 300 rpm, スキャン速度 0.6 V/h で, 初期開路電位からカソード方向に設定電位まで, 引き続きアノード方向に設定電位まで分極することにより作成した。なお, 液抵抗補正は矩形波電流法²⁾により行った。

2.2 腐食疲労試験

供試材は引かき電極法と同じく SCM 435 調質鋼を用い, 腐食疲労試験は片持ち回転曲げにより行った。試験片は, ϕ 8 mm で試験部の中央に深さ約 0.5 mm の鋭い円周切欠きを有する。腐食液としては, 空気吹き込みにより酸素を飽和させた 3% NaCl 水溶液 (pH=6.4) を用い, 試験温度は 23±1°C に保った。繰返し速度として 3, 0.3 及び 0.03 Hz を用い, 応力拡大係数の計算式としては, 式 (1) を用いた³⁾。

$$K_I = \frac{4M_0\sqrt{ac/b}}{\sqrt{\pi}c^3}F_M(c/b)$$

$$F_M(c/b) = \frac{3}{8}\left\{1 + \frac{1}{2}(c/b) + \frac{3}{8}(c/b)^2 + \frac{5}{16}(c/b)^3 + \frac{35}{128}(c/b)^4 + 0.531(c/b)^5\right\} \quad (1)$$

ここで, M_0 : 曲げモーメント, a : き裂長さ, b : 試験片の半径, $c=b-a$ である。試験電位として, -900 mV, -700 mV 及び -600 mV (Ag/AgCl) を用い, き裂長さはビーチマーク法により求めた。試験装置の概略を Fig. 1 に示す。なお, 試験片は電気的に絶縁されている。

Fig. 1 Schematic representation of corrosion fatigue test apparatus.

3. 結果と考察

3.1 引かき電極法

3.1.1 溶存酸素の効果

Fig. 2, Fig. 3 に溶存酸素がそれぞれ飽和及び 0.1 ppm 以下の場合の新生面の分極曲線及び定常面のサイクル分極曲線を示す。溶存酸素の効果として以下のこと

Fig. 2 Bare surface polarization curve in 3% NaCl aqueous solution (DO=8 ppm, PH=6.4).

Fig. 3 Bare surface polarization curve in 3% NaCl aqueous solution (DO<0.1 ppm, pH=6.4).

が指摘される。

- (1) 定常面及び新生面の腐食電位を貴の方向にずらす。
- (2) 定常面及び新生面のアノード電流密度を減少させカソード電流密度を増加させる。

3.1.2 pH の効果

Fig. 4, Fig. 5 に $DO < 0.1$ ppm で, pH がそれぞれ 3.2 及び 11.5 の場合の新生面の分極曲線及び定常面のサイクル分極曲線を示す。Fig. 3 の $pH=6.4$ の場合も合わせて考えると, 以下のようなことが判明する。

- (1) 定常面のサイクル分極曲線は, pH が異なる。 $pH=11.5$ の場合, アノード及びカソード電流密度とも $-1,100$ mV から -400 mV の範囲では小さい。 $pH=3.2$ の場合, -700 mV から $-1,000$ mV にかけて H^+ の拡散限界電流密度を示す水平部が見られる。
- (2) $pH=3.2$ の場合, 定常面の腐食電位は pH が大きい場合に較べて貴である。
- (3) $pH=6.4$ と $pH=11.5$ の場合, 新生面の腐食電位はほぼ等しく約 -850 mV である。一方, $pH=3.2$ の場合, 新生面の腐食電位は約 -650 mV と pH が大きい場合に較べて貴である。
- (4) $pH=6.4$ と $pH=11.5$ の場合, 定常面のサイクル分極曲線は大幅に異なるが, 新生面の分極曲線は類似している。一方, $pH=3.2$ の場合, pH が大きい場合に較べて新生面のカソード電流密度は非常に大きい。ま

Fig. 4 Bare surface polarization curve in 3% NaCl aqueous solution ($DO < 0.1$ ppm, $pH=3.2$).

Fig. 5 Bare surface polarization curve in 3% NaCl aqueous solution ($DO < 0.1$ ppm, $pH=11.5$).

た, 新生面のアノード分極曲線は新生面の腐食電位付近を除いて類似している。

3.1.3 考察

Fig. 6 に溶存酸素及び pH が異なる場合の新生面の分

Fig. 6 Effect of pH and DO on bare surface polarization curve.

極曲線の比較図を示す。この溶液におけるアノード反応として

また、カソード反応として

などが考えられる。反応 (a), (b), (c), (d) の寄与による電流密度をそれぞれ, I_{Fe} , I_{O_2} , I_{H^+} , $I_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると, 新生面の電流密度はこれらの寄与により, 式 (2) によって

$$I_b = l I_{\text{Fe}} + m I_{\text{O}_2} + p I_{\text{H}^+} + q I_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

$$(l + m + p + q = 1)$$

と表される。ここで, l, m, p, q は寄与率である。pH=6.4 の場合, 溶存酸素の寄与が大きいのは $-1,000 \text{ mV}$ より貴な電位と考えられ, その結果, 溶存酸素がない場合に較べてカソード電流密度を増加させ, アノード電流密度を減少させる。同様に, pH が小さい場合, -600 mV より卑な電位で反応 (c) の寄与が大きくなり, カソード電流密度を増加させると考えられる。

3.2 腐食疲労試験

3.2.1 電位の影響

Fig. 7 に繰返し速度 0.3 Hz 一定時の, 各電位下のき裂成長速度 (da/dN) と応力拡大係数 ($\Delta K = K_{\text{max}}$) との関係を示す。 -700 mV 及び -900 mV においてほぼ同様なき裂成長曲線を示すが, -600 mV において比較的低 ΔK 域でき裂成長の加速が見られる。

Fig. 7 Effect of potential on corrosion fatigue crack growth rate.

3.2.2 繰返し速度の効果

Fig. 8 にき裂成長曲線に及ぼす繰返し速度の効果を示す。この場合電位は -600 mV 一定に保っている。一般的な傾向としては, 繰返し速度が遅いほどき裂成長の加速が大きいといえる。

Fig. 8 Effect of frequency on corrosion fatigue crack growth rate.

Fig. 9 Change of crack tip state and current density with stress change.

3.2.3 アノード溶解機構に基づく疲労き裂伝ばの表示式

本実験のように、応力波形が正弦波で応力比 $R = -1$ のときのき裂先端の状態と電流密度変化は Fig. 9 のようになると考えられる。すなわち、酸化物誘起もしくは塑性誘起き裂閉口のためある応力拡大係数 (K_{op}) に達するまでき裂は閉口しており、電流密度は 0 である (状態 A)。 K_{op} 以上でき裂が開くと、歪速度が正のときき裂先端において新生面が絶えず生成されており、その時、き裂先端の電流密度 (I_a) は、新生面の電流密度 (I_b) に等しく、定電位下では、 $I_a = I_b$ で一定である (状態 B)。歪速度がゼロまたは負になると新生面の生成が止まり、新生面が定常面に遷移する (状態 C)。その時の電流密度変化は、新生面から定常面への遷移がマルコフ過程に従うものとする、式 (3) によって表わされる。

$$I_a = I_b \exp(-\beta t) + I_f \{1 - \exp(-\beta t)\} \quad (3)$$

ここで、 t : 時間、 β : 皮膜生成速度定数、 I_f : 定常面の電流密度である。そして、 K_{op} 以下になるとき裂は閉じて電流密度はゼロとなる (状態 D)。このことより、1 サイクル中におけるアノード溶解によるき裂成長 $[da/dN]_{corr}$ は式 (4) によって表わされる。

$$\left[\frac{da}{dN} \right]_{corr} = \frac{M}{zF\rho} \left\{ I_b t_0 + I_f t_1 + (I_b - I_f) \times \frac{1 - \exp(-\beta t_1)}{\beta} \right\} \quad (4)$$

ここで、 M : 平均原子量、 z : 反応価数、 F : ファラデー定数、 ρ : 密度、 t_0 : 1 サイクル中で新生面が生成されている時間、 t_1 : 1 サイクル中でき裂は開口しているが新生面は生成されていない時間である。

本実験において、 $t_0 \approx t_1$ 、 $I_b \gg I_f$ なので式 (4) は近似的に式 (5) で表わされる。また、Fig. 9 から明らかのように、 t_1 及び t_0 は式 (6) で表わすことができる。

$$\left[\frac{da}{dN} \right]_{corr} = \frac{I_b M}{zF\rho} \left\{ t_0 + \frac{1 - \exp(-\beta t_1)}{\beta} \right\} \quad (5)$$

$$t_1 \approx t_0 = \frac{1}{2\pi f} \left\{ \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \left(\frac{K_{op}}{\Delta K} \right) \right\} \quad (6)$$

$$0 < \sin^{-1} \left(\frac{K_{op}}{\Delta K} \right) < \frac{\pi}{2}$$

ここで、 f : 繰返し速度である。理論曲線は、き裂成長が加算則に従うと仮定すると、式 (7) で示されるように $\Delta K_{eff} (= \Delta K - K_{op})$ で整理されたアノード溶解の無視できる状況でのき裂伝ば曲線に式 (5) で計算されるアノード溶解による加速分を加算することにより求まる。

$$\left[\frac{da}{dN} \right] = \left[\frac{da}{dN} \right]_{\Delta K_{eff}} + \left[\frac{da}{dN} \right]_{corr} \quad (7)$$

3.2.4 実験と理論曲線との対応

理論曲線の作成にあたっては、き裂内の環境を評価する必要がある。中性塩化物環境の腐食電位付近における

き裂もしくはすきま内の pH については 2~5 と報告されている^{4)~6)}。また、溶存酸素量はき裂内部では繰返し速度が比較的遅い場合、酸素還元反応により非常に小さくなる⁷⁾と解析されている。これらの報告をもとに、本論文では $pH = 3.2$ 、 $DO < 0.1$ ppm の新生面の分極曲線を採用する。

Fig. 10 に実測値と理論曲線の対応を示す。引き電極法の結果から、 -600 mV では $I_b \approx 100$ A/m²、 $\beta = 7$ s⁻¹ である。 -700 mV においても $I_b \approx 10$ A/m² 程度であることが予想されるが、 0.3 Hz においては式 (3) より予測されるアノード溶解による加速分は最大でも 10^{-9} m/cycle 程度であるので、図上では新生面においてアノード溶解が起こらない -900 mV でのき裂成長曲線と一致すると考えられる。また、 -600 mV、 3 Hz においても加速分は最大でも 10^{-9} m/cycle 程度であるので同様である。実際に、 -700 mV、 3 Hz (Fig. 7 ○ 印) 及び -600 mV、 3 Hz (Fig. 6 ○ 印) ではき裂成長の加速が見られず Fig. 6 □ 印と一致し、理論による予測と一致している。Fig. 10 ではそれらをまとめて鎖線で示し、理論曲線作成にあたっての基準曲線とした。

本実験では K_{op} の値を測定していないので、 t_1 、 t_0 を求めるために K_{op} の値を推定する必要があるが、低 ΔK 域では、 K_{op} は時間とともに変化するという報告⁸⁾もあり、 K_{op} の評価は困難と思える。従って、ここでは -600 mV、 0.3 Hz については、 $K_{op} = 1$ 及び 9 MPa $\sqrt{m}$ 、 -600 mV、 0.3 Hz については、 $K_{op} = 1$ MPa $\sqrt{m}$ の場

Fig. 10 Comparison between theoretical curves and experimental results.

合の理論曲線を示した。なお、便宜上基準曲線の K_{op} は $1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ と仮定した。

図から明らかなように、0.3 Hz, -600 mV においては $K_{op}=1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ とした場合の理論曲線と良い対応を示している。また、0.03 Hz, -600 mV においては ΔK が小さい時は $K_{op}=9 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の理論曲線に、 ΔK が大きくなるにつれて $K_{op}=1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の理論曲線に近づいている。これは、き裂成長速度が大きくなるにつれて酸化物誘起き裂閉口の影響が小さくなったためと考えられる。

これらの結果、き裂成長の加速がアノード溶解による可能性が強いが、加算則の正当性、 K_{op} 及びき裂内の環境の測定など今後の課題である。

4. 結 言

比較的低 ΔK 域での腐食疲労き裂伝ば曲線をき裂先端のアノード溶解機構に基づくモデルにより検討した。SCM 435 調質鋼の 3% NaCl 水溶液中での実験結果は、き裂成長の加速がアノード溶解機構で説明できることを示した。

このことから、電気化学的因子として新生面の電流密

度及び皮膜生成定数、また、力学的因子として、き裂開口レベル、溶解の無視できる場合の ΔK_{eff} vs. da/dN 曲線を求めることにより、比較的低 ΔK 域での腐食疲労き裂成長挙動を予測することが可能であると考えられる。

本研究は、科学技術庁の昭和 58 年度科学技術振興調整費による「構造材料の信頼性評価技術の開発」に関する研究の一環として行ったものである。

(Received August 24, 1984)

文 献

- 1) 升田博之, 西島 敏: 防食技術, **33**, 80 (1984).
- 2) 朝倉祝治: 防食技術, **30**, 73 (1982).
- 3) J. P. Behthém & W. T. Koiter: "Method of Analysis and Solutions of Crack Problems" G. C. Sih editor, Nordoff, Holland (1973).
- 4) M. Pourbaix: *Corrosion*, **27**, 449 (1971).
- 5) 村田朋美: *Petrotech.*, **3**, 54 (1980).
- 6) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 山本和利: 機構論, **840-2**, 73 (1984).
- 7) A. Turnbull: *Corr. Sci.*, **22**, 877 (1982).
- 8) 駒井謙治郎, 金崎 宏: 機構論, **830-2**, 420 (1983).