腐食疲労の除荷過程における電流応答に及ぼす き裂閉口の影響

尾山由紀子* 西 方 篤 水 流 徹

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 1 (2002), pp. 1-8
© 2002 The Japan Institute of Metals

Effect of Crack Closure on the Current Response during Unloading Process in Corrosion Fatigue

Yukiko Oyama*, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru

*Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 152-8552*

Response current to strain for iron electrode polarized at a potential of about 200 mV less than the pitting potential was measured in a sodium borate and boric acid buffer solution of pH 8.39 containing 5 mol/m³ chloride ions. The different types of strain waveforms (triangular, trapezoidal and negative saw teeth) were employed to clarify the current decay behaviors in the unloading cycle. Rapid current decay during the unloading cycle was observed for sinusoidal and triangular strains. For the response current induced by the trapezoidal strain, it was observed that current decay came to an end during the holding period at the maximum strain. Current flow was not observed during the unloading cycle after the current decay finished. It was detected from the negative saw teeth strain waveforms that current decay came to an end during the unloading cycle was under way. It suggested that there was an existence of certain strain value where the current decay stopped during the unloading cycle. The response current in the negative saw teeth waveform was calculated, assuming that the current decay was caused by not only the repassivation process at the crack tip but also the reduction of active fresh surface area which was introduced in the preceding loading cycle. The calculated results agreed well with the experimental results. Moreover, response current in the two cyclic strain waveforms was calculated. One was a triangular strain waveform with strain rate kept constant, the other was a sinusoidal strain waveform with strain rate changing continuously. It was confirmed that the changing in the fresh surface area influenced to the current response induced by the cyclic strain.

(Received September 7, 2001; Accepted November 9, 2001)

Keywords: corrosion fatigue, crack closer, repassivation, current response

1. 緒 言

腐食疲労の進行過程、特に疲労き裂の初期過程では、機械的変形に伴う新生面のアノード溶解と不働態化が重要な役割を担っているため、き裂の進展機構の解明には機械的な作用と電気化学的なプロセスからの検討が必要である。著者らはこれまでの研究から、腐食疲労試験中の測定電流は、電極面の弾性変化に伴う電気二重層の充放電電流にき裂の先端で生じる溶解・再不働態化による損傷電流と呼ばれる電流が重畳したものであることを報告した¹⁻⁵⁾。き裂先端での腐食作用を検討するには測定電流からこの損傷電流を分離し、損傷電流の発生機構を検討する必要がある。多田ら⁵⁾は、ひずみ波形が台形波の場合の電流減衰を、荷重の負荷時に出現した新生面における再不働態化過程(アノード溶解, 再不働態化)で表すことを試みた。その結果、ひずみ負荷時に一定の時間差

で新生面が出現することを仮定し、ひずみ負荷および最大ひずみ保持期間での電流減衰を計算により再現し、台形波での電流挙動を説明したが、除荷過程についての計算は行われていない。多田らが指摘するように、台形波の電流減衰に比較して、三角波の除荷過程では速い電流減衰が現れ、ひずみ減少が電流減衰に影響を及ぼしていると考えられる。除荷過程においては不働態化の進行に伴う電流の減衰に加えて、き裂先端における機械的な閉口に伴う新生面面積の減少が、電流減衰に影響を与えると予想される。実際の腐食疲労現象では、ひずみの負荷・除荷の過程が繰り返されき裂が進展していく。このような実際の腐食疲労現象での損傷電流を検討するため、本研究では除荷過程での応答電流に着目し、三角波と正弦波のひずみ波形についての損傷電流のシミュレーションを試みた。また、腐食疲労現象における損傷電流の見積もりとその評価についての検討を行い、更にその応答電流変化より腐食疲労現象におけるき裂先端の溶解・再不働態化反応を検討する。

* 東京工業大学大学院生 (Graduate Students, Tokyo Institute of Technology)

2. 実験方法

工業用純鉄 (JIS SUYB) の丸棒試験片 (平行部長さ 30 mm, 直径 10 mm) を試料とした. き裂の発生箇所を特定するために, 試験片の平行部中央に直径約 0.8 mm, 深さ約 1 mm の未貫通孔 (以下切り欠きと呼ぶ) を設けた. この切り欠き内部の加工ひずみおよび切削傷は 0.5 kmol/m^3 の硫酸により十分溶解し, 除去した. 試験片中央部は機械研磨および電解研磨により鏡面に仕上げ, ひずみゲージを取り付け, 切り欠きを中心として 1 cm^2 を電極面とし残りの部分を防水剤で被覆した.

溶液は 2 回蒸留水および特級試薬により調整した 5 mol/m^3 NaCl を含む中性のほう酸 ($0.2 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$)-ほう酸ナトリウム ($0.05 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 緩衝溶液 (pH 8.39) を用いた. 溶液は窒素ガスで脱気を行いながら室温で用いた. 腐食疲労試験中, マイクロポンプによって溶液を循環させた. 電気化学セルは参照極用のルギンキャピラリーと対極として板状の白金を備えたアクリル製のものを使用した. 参照電極は銀-塩化銀電極 (SSE) を使用し, 本文中の電位はこの電極を基準として表した.

応力加振前, 試験片を溶液に浸漬した状態で平均荷重を負荷し, 孔食電位より約 200 mV 卑な電位である -100 mV に分極した. 約 1 時間後, 不動態保持電流が安定するのを確認した後, この分極状態で荷重波形を印加した.

腐食疲労試験に用いた荷重波形は繰返し周波数 1 Hz の正弦波であり, 応力比 0.1, 最大応力は 174.8 MPa (弾性限界の 87.4%) とした. 腐食疲労試験の途中段階で Fig. 1 に示すような鋸歯状波あるいは三角波と台形を組み合わせた荷重波形を入力し, この時の電流, ひずみをデジタルデータ収集装置 (A/D 変換カード) を介してコンピュータに取り込み記録した.

3. 実験結果

3.1 除荷過程の応答電流

荷重振幅の停止を伴わず, 異なる波形の荷重を入力するために, Fig. 1 (A) に示す三角波と台形波を組み合わせた荷重波形を印加した. この波形の負荷および除荷の荷重変化速度は三角波と台形波で等しくし, この波形の荷重を印加した時の電流およびひずみを測定した. き裂発生後, 繰返し数が $N=1.77 \times 10^5$ 回における測定結果を Fig. 2 に示す. この三角波および台形波の負荷・除荷の時間は 10 秒間 (荷重変化速度 $\pm 15.7 \text{ MPa/s}$) である. 応答電流の減衰部分については, 多田らが示したものと同様に, 三角波の減衰が明らかに速くなっている⁵⁾. 区間 I の三角波では, 多田らが示したき裂先端の新生面の出現と新生面において溶解・再不動態化が進行するモデルで説明されたように⁵⁾, 負荷時のあるしきい値のひずみ量から電流の増加が見られ, 最大ひずみでピークを持つ波形が見られた. その後の電流減衰は, 最小ひずみに達する時刻より前に終了している. 区間 II の台形波の負荷過程では, 三角波と同じしきい値のひずみ量から電流増加が開

(A) Triangular + Trapezoidal

(B) Step and Negative saw teeth load waveforms

Fig. 1 Schematic drawing of waveforms; (A) triangular and trapezoidal load waveforms, (B) step and negative saw teeth load waveforms.

Fig. 2 Waveforms of the strain and response current after crack initiation ($N=1.77 \times 10^5$). Frequency of the triangular waveform is 0.05 Hz.

始し, 最大ひずみでピークを示した後, 三角波と比較して緩やかな電流減衰を示した. しかし, 最大ひずみに達してからおよそ 30 秒でこの電流減衰は終了しており, き裂先端で最大ひずみまでの負荷過程において生成した新生面はこの時点で十分再不動態化された状態であると考えられる. また, 最大ひずみ保持期間中にも新たな新生面が出現したとしてもその量は少なく, 100 秒間のひずみ保持期間終了後には出現した新生面がほぼ完全に再不動態化されていると考えることができる.

一方, 区間 III で示される台形波の除荷時の応答電流は若干の電流の増加が認められるが, これは電気二重層の充放電電流に対応すると考えられる. したがって, 新生面での再不動態化が十分進行した後で除荷をしても, 応答電流に変化が見られないことがわかった.

台形波直後の三角波の応答電流 (区間 IV) では, 再びしきい値のひずみ量からの急激な電流増加がみられ, 新生面の出現が区間 I と同様に起こっているといえる.

Fig. 3 Current response after crack initiation induced by the strain in Fig. 1(B).

3.2 鋸歯状波に対する応答電流変化

除荷過程のみの応答電流について検討するために、Fig. 1 (B)に示すようなステップ波および鋸歯状波の応答電流を計測した。ひずみ速度の違いによる応答電流の変化を比較するために鋸歯状波の除荷時間を100秒、50秒、10秒、5秒の4種類の波形について測定した。ステップ波での最大ひずみの保持時間は100秒とした。Fig. 3にき裂発生後($N=2.7 \times 10^5$ 回)の応答電流を示す。いずれの除荷速度の鋸歯状波形においても最小ひずみに達する前に電流減衰は終了している。この電流減衰の終了時刻をまとめるとTable 1のようになった。ここで n は同時期に測定したステップ波の応答電流の時間変化を両対数プロットしたときの直線の傾きである。また、 D は後述するシミュレーションで用いる単位面積の新生面が出現する回数であり計算ポイント数に対応する。なお、応答電流に含まれる電気二重層による充放電電流は後述するようにひずみ速度に比例する。したがって、速いひずみ速度をもつ10秒、5秒の応答電流には非常に大きな充放電電流が含まれることになる。このため、電流減衰の終了時刻の決定が困難であり、ここでは100秒と50秒の電流減衰についてのみ示す。疲労段階の同時期である(a)と(b)および(c)と(d)についてみると、異なる除荷速度であってもひずみ減少時間 T_{total} に対する電流減衰終了までの時間 T_{end} の比はほぼ一定であった。ここで、 T_{end} に対応するひずみ量を ϵ_{end} とすると、 T_{total} は最大ひずみ ϵ_{max} から最小ひずみ ϵ_{min} までの時間に対応する。ひずみ変化量 $\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}}$ が一定であることから、 $T_{\text{end}}/T_{\text{total}}$ がほぼ等しい値を示すことは、 ϵ_{end} がほぼ等しいことに対応する。したがって、除荷過程においては、電流減衰の終了するあるひずみ量 ϵ_{end} が存在することを示唆する。

Table 1 End time of current decay, T_{end} , and parameters on simulation of current waveform in response to the negative saw teeth waveform shown as Fig. 1(B).

	Cycle, N	$T_{\text{total}}/\text{s}$	T_{end}/s	$T_{\text{end}}/T_{\text{total}}$	n	D
(a)	2.5×10^5	100	8.5	0.085	0.0849	300
(b)		50	4.9	0.098		300
(c)	2.7×10^5	100	18.2	0.182	0.253	300
(d)		50	10	0.2		300

T_{total} : Period of the unloading, T_{end} : End time of the current decay, n : Decay factor, D : the number of division of fresh surface

4. 考 察

4.1 除荷過程での電流減衰

荷重を荷重した時の電流は、連続的に新生面が出現し、そこでのアノード溶解・再不働態化が時間差をもって進行するという過程で説明された⁵⁾。除荷時の応答電流についても同様に新生面の挙動と負荷時から引き続き進行するアノード溶解・再不働態化を考慮することにより速い電流減衰のメカニズムを検討する。

負荷時(ひずみ増加時)のき裂の先端では、あるひずみ量でき裂先端の応力集中からき裂の開口が始まり、さらなるひずみ増加に伴い新生面が出現すると考えられている。多田らは、台形波の応答電流について、新生面の出現は最大ひずみまで継続し、ひずみ増加の停止とともに終了すると考えている⁵⁾。最大ひずみ到達後、ひずみが減少に転じると、新生面が逆すべりを起こす、あるいはき裂面の接触や不働態皮膜の成長等によりき裂の先端に生じた新生面が外部環境との接触を絶たれると考えられる。この間、ひずみ増加過程で生じた新生面でのアノード溶解・再不働態化の電流は流れ続けているが、ひずみの除荷によって電極面となっていた新生面面積が減少していくと考えられる。

さらに、電流減衰の終了は、除荷過程終了前に生じていることが三角波および鋸歯状波の応答電流で観察された。電流減衰はき裂先端に新生面が出現し始めるひずみ量よりも小さなひずみ量に達するまで続いていることとなる。

これらをまとめると、台形波に比べて速い電流減衰は新生面面積の減少に依存し、またその新生面の減少はあるひずみ量までの間で終了すると考えることができる。

4.2 応答電流のシミュレーションによる検討

4.2.1 鋸歯状波の応答電流(除荷過程のみのシミュレーション)

除荷過程においてき裂先端で生じる応答電流について、電極面として有効な新生面面積の減少を考慮したシミュレーションにより検討した。負荷過程では、出現した新生面におけるアノード溶解・再不働態化過程が起こる時の応答電流は単位面積の新生面が出現した時のステップ応答電流 $j(t)$ と出現した新生面面積 $S(t)$ のコンボリューション(畳み込み積分)で表される^{6,7)}。

$$I(t) = \int_0^t j(t) \times S(t-\tau) dt \quad (1)$$

鋸歯状波では負荷開始時刻で一度にある一定量の新生面が出現し、その新生面でステップ応答電流が一斉に発生すると考えた。負荷過程(ひずみ増加時)では単位時間内に出現する新生面面積はひずみ速度に比例すると考えることができる^{1,2)}。そこで除荷過程ではひずみ速度に比例して単位面積の新生面が電極面として無効になるとした。

$$\frac{dS(t)}{dt} = k \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad k < 0, 0 < t < t_{\text{end}} \quad (2)$$

除荷開始($t=0$)から時刻 τ_d 後に最初(第1番目)の新生面が無効になり、その後、あるひずみ量に達する時刻 $t=t_{\text{end}}$ で最後(K 番目)の新生面が電極面として無効になると考えた。また、ステップ応答関数はステップ波入力時の応答電流から求めた時間則より決定し、以下のように表すことができる。

$$j(t) = at^{-n} \quad (3)$$

ただし、 a は定数、 n は減衰定数でステップ波の応答電流の時間変化を片対数プロットしたときの直線の傾きである。以上の仮定をもとに、鋸歯状波の応答電流のシミュレーションを行った。その方法を模式的に Fig. 4 に示す。

最大ひずみ($t=0$)において出現した新生面は $t=\tau_d$ で第1番目のブロック分の新生面(面積 S_0)が消滅する。各ブロックにおける新生面では式(3)にしたがった電流が生じており、測定される電流はある時刻において残っている新生面での電流の総和となる。よって、 L 番目までのブロックの新生面が消滅し、 $(L+1)$ 番目の新生面が消滅するまでの新生面面積は以下のように表すことができる。

$$S(L) = S_0 \left\{ K - (L-1) - \frac{1}{\tau_d} (t - L\tau_d) \right\} \quad (4)$$

$$L = 1, 2, 3, \dots, K$$

よって、時刻全域においては、電流値は次のように表すことができる。

$$I(t) = S(L)at^{-n} \quad 0 < t \leq t_{\text{end}} \quad (5)$$

式(5)に従い、Fig. 1(B)に示す波形で測定した応答電流についてシミュレーションを行った。計算に用いたパラメータは Table 1 に示す通りである。計算は時間間隔 τ_d ごと、すなわち、各 L について行い、合計 D 点の電流値を計算した。シミュレーションで用いた新生面出現数 D は、 $D \geq 300$ において波形の形状に大きな差が認められず、かつ滑らかな電流応答を再現することができたため、本研究では $D=300$ で計算を行った。

ところで、シミュレーション波形はき裂先端の溶解・再不働態化の電流のみである。実測された波形では、ひずみ速度に比例した電気二重層の充放電電流が重畳されることになる¹⁻⁵⁾。鋸歯状波のような一定ひずみ速度の場合、電気二重層の充放電電流 i_c はひずみの負荷あるいは除荷時間を T 、ひずみ振幅を ε_0 とすると次式のように表すことができる。

$$i_c \propto \pm 4 \frac{\varepsilon_0}{2T} = \pm \frac{2\varepsilon_0}{T} \quad (6)$$

式(6)左辺の符号は+が負荷過程、-が除荷過程に対応するが、電流値の符号は電極電位に依存するため、必ずしも負

Fig. 4 Schematic representation of simulation for current in response to the negative saw teeth strain.

荷過程で+になるとは限らない。しかしながら、ひずみ速度が0である $t < 0$ では充放電電流が発生しないため、その時の電流値をベース電流とし、式(5)で示した電流値に加えた。さらに、実測された応答電流の $t=0.1$ s における電流値と計算値が一致するようにした。

Fig. 5 にき裂発生後の鋸歯状波の応答電流についてのシミュレーション結果を示す。Fig. 5(a), (c)は最大ひずみ後の除荷時間が100秒の波形であり、Fig. 5(b), (d)は除荷時間が50秒の波形である。また、(a), (b)は $N=2.5 \times 10^5$ 回における電流波形とそのシミュレーション結果を示しており、(c), (d)は Fig. 3 で示した $N=2.7 \times 10^5$ で測定された電流波形とそのシミュレーション結果である。シミュレーション結果の電流波形を実線で示し、実際に測定された電流波形は破線で示している。シミュレーションは T_{end} まで行った。また、それぞれ同時期に測定したステップ波の電流減衰から減衰定数を求めシミュレーションに用いた。(a)と(b)においては短時間の電流減衰時間内の速い電流減衰を再現することができている。また、き裂進展の進んだ(c)と(d)においては、電流減衰時間が長くなり T_{end} に近くなるにつれ遅くなる電流減衰も再現している。このように、除荷過程においては電極面である新生面の段階的な面積の減少を考慮することで速い電流減衰を表せることが示された。

4.2.2 三角波の応答電流(負荷・除荷が連続した場合のシミュレーション)

鋸歯状のシミュレーションにより、除荷過程の電流減衰を表現する方法が示されたが、三角波では負荷・除荷が連続して起こっている。これまで多田らが示した台形波のシミュレーション方法⁵⁾と鋸歯状波のシミュレーション方法とをあわせて、三角波の応答電流のシミュレーションを試みた。

Fig. 5 Comparison of simulation and experimental waveforms of current; (a) $N=2.5 \times 10^5$, $T_{\text{total}}=100$ s, (b) $N=2.5 \times 10^5$, $T_{\text{total}}=50$ s, (c) $N=2.7 \times 10^5$, $T_{\text{total}}=100$ s, (d) $N=2.7 \times 10^5$, $T_{\text{total}}=50$ s.

シミュレーションにあたり，以下の仮定を設けた．

- (1) 負荷過程で出現する新生面面積はひずみ速度に比例する．
- (2) ステップ応答電流はステップ状のひずみ波形から求めた電流応答の時間則から決定する．
- (3) すべりステップの出現はあるひずみのしきい値から始まり最大ひずみで終了する．このひずみのしきい値は実測した電流波形により決定する．
- (4) 最大ひずみ後の除荷時にはひずみ速度に比例して新生面面積が減少する．
- (5) 新生面面積の減少は出現時刻の遅い部分から出現とは逆順で進行する．
- (6) すべての新生面はあるひずみ量までですべて消滅する．

以上の仮定より，負荷過程 ($0 < t \leq t_{\text{max}}$) の電流は多田らの台形波のシミュレーションに従い，出現する単位の新面面積は S_0 で一定とし，また新生面は電流増加の開始するひずみ量 (時刻: t_{th}) から出現間隔 τ_0 で出現し，最大ひずみ量 (時刻: t_{max}) で最後 (K 番目) の新生面が出現するとした． t の全域における電流値 $I(t)$ は

$$I(t) = 0 \quad (0 < t \leq t_{\text{th}}) \quad (7)$$

$$I(t) = \sum_{M=1}^M S_0 a T_M^{-n}, \quad T_M = t - t_{\text{th}} - (M-1)\tau_0 \quad (t_{\text{th}} < t \leq t_{\text{max}}) \quad (M=1, 2, 3, \dots, K) \quad (8)$$

となる．最大ひずみ (時刻: t_{max}) から新生面がすべて電極面として働かなくなるひずみ量 (時刻: t_{end}) までは，消滅間隔 τ_d で単位面積の新面が消滅するとすると，

$$\tau_d = \frac{t_{\text{end}} - t_{\text{max}}}{K-1} \quad (9)$$

となる．また，仮定(5)より，負荷過程で M 番目に出現した新生面は， $t_{\text{max}} < t \leq t_{\text{end}}$ で L 番目に消滅するとき，

$$L = K - (M-1) \quad (10)$$

となり，

$$t_L = t_{\text{max}} + L\tau_d \quad (L=1, 2, 3, \dots, K) \quad (11)$$

とすると， $t > t_L$ においては，負荷過程で M 番目に出現した新生面からの電流は生じないと考える．よって，残った新生面での電流は $t = t_L$ とすると

$$I(t) = \sum_{M=1}^{K-L} S_0 a T_M^{-n}, \quad (t_{\text{max}} < t \leq t_{\text{end}})$$

Table 2 Parameter on simulation of current waveform in response to the triangular strain.

	Cycle, N	Frequency, f/Hz	n	T_{th}/s	T_{end}/s	D	
(a)	223000	0.01	0.177	37.0	80	300	Fig. 6(a) /Fig. 7(b)
(b)	223000	0.05	0.177	7.4	15.5	300	Fig. 6(b)
(c)	223000	0.1	0.177	4.1	8.0	300	Fig. 6(c)
(d)	150000	0.01	0.389	42.0	75	300	Fig. 7(a)
(e)	350000	0.01	0.147	39.0	75	300	Fig. 7(c)

n : Decay constant, D : The number of division of fresh surface, T_{th} : Time at threshold strain, T_{end} : End time of the current decay

$$(L=1, 2, 3, \dots, K \quad M=1, 2, 3, \dots, K \quad L=K-(M-1)) \quad (12)$$

と表すことができる。なお、 $t > t_{\text{end}}$ においては、

$$I(t) = 0 \quad (t > t_{\text{end}}) \quad (13)$$

とした。式(7), (8), (12)および(13)より、三角波全体の応答電流をシミュレーションした。計算に用いたパラメータは Table 2 に示す通りである。ひずみの負荷過程および除荷過程において、き裂先端から電流が生じる期間($t_{\text{th}} < t \leq t_{\text{max}}$ および $t_{\text{max}} < t \leq t_{\text{end}}$) についてそれぞれ D 点の計算を行った。負荷過程($t \leq t_{\text{max}}$)では新生面積の出現が起こる τ_0 ごとの電流値を計算し、一方除荷過程($t > t_{\text{max}}$)では τ_d ごとに新生面の消滅が生じるものと考え、電流値の計算を行った。

この結果を Fig. 6, Fig. 7 に示す。いずれも時刻 0 が最小ひずみの時刻に対応し、それぞれの周波数の三角波 1 周期分に応答する電流を示している。Fig. 6 は異なる周波数の三角波の応答電流を、Fig. 7 は異なる減衰定数を示した三角波の応答電流のシミュレーション結果を示しているが、いずれも、負荷から連続して起こる除荷過程における速い電流減衰を表現することができている。このように、新生面の面積変化を考慮することで連続した荷重変動に応答する損傷電流を再現することができた。

4.2.3 正弦波の応答電流(負荷・除荷連続、ひずみ速度変化)

正弦波荷重に応答する損傷電流のシミュレーションを行う場合、新生面積の変化が時々刻々と変化するため、一定時間ごとに単位面積の新生面が出現するという三角波のシミュレーションを適用できない。そこで、三角波と同様の計算を行うにあたり、一定時間ごとに新生面が出現および消滅するという仮定を、一定ひずみ間隔ごと出現および消滅することに変更し、同様の計算方法でシミュレーションを行った。

まず、しきい値のひずみ量 ε_{th} で 1 番目の新生面が出現してから、最大ひずみ ε_{max} で最後(K 番目)の新生面が出現するまでの間、 $\delta\varepsilon$ ひずみが増加する毎に一定面積 S_0 の新生面が出現するものとした。

$$\delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{th}}}{K-1} \quad (14)$$

また、除荷過程においては、最大ひずみから $\delta\varepsilon_d$ ひずみが減少した時に最後(K 番目)に出現した新生面の電流が消滅

Fig. 6 Comparison of simulation and experimental waveform of current induced by triangular strain; (a) $N=2.23 \times 10^5$, $f=0.01$ Hz, (b) $N=2.23 \times 10^5$, $f=0.05$ Hz, (c) $N=2.23 \times 10^5$, $f=0.1$ Hz.

し、ひずみが $\delta\varepsilon_d$ 変化することに順次、新生面からの電流が消滅すると考えた。また、ひずみ量 ε_{end} までの間で出現した新生面からの電流はすべて消滅するものとした。この消滅間隔 $\delta\varepsilon_d$ はつぎのように表すことができる。

$$\delta\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{end}}}{K-1} \quad (15)$$

よって、負荷過程では式(8)において、ひずみが $\delta\varepsilon$ だけ増加した時間を τ_0 とし、また除荷過程では式(11)においてひずみが $\delta\varepsilon_d$ 減少した時間を τ_d としてシミュレーションを行った。計算に用いたパラメータを Table 3 に示し、最大ひずみにおける電流値と、時刻 $t=0$ (最小ひずみ)における電流値がそれぞれ計算値と一致するようにした。計算結果を Fig. 8 に示す。いずれも繰返し数が $N=1.5 \times 10^5$ 回における応答電流である。(a)は荷重周波数が 0.01 Hz, (b)は荷重周波数が 0.1 Hz の結果でありグラフ中には時刻 0 で最小ひずみから始まるひずみ 1 周期分に応答する電流が示されている。なお、図中の実測された電流は電気二重層の充放電電流分を差し引いた損傷電流分のみを示している。三角波の応答電流とは異なり、負荷過程では最大ひずみに近づくにつれて緩やかに増加する電流応答が再現できており、また負荷が

Fig. 7 Comparison of simulation and experimental waveform of current induced by triangular strain; (a) $N=1.50 \times 10^5$, $f=0.01$ Hz, (b) $N=2.23 \times 10^5$, $f=0.01$ Hz, (c) $N=3.50 \times 10^5$, $f=0.01$ Hz.

ら除荷へ変化する時の滑らかな応答電流の変化もよく一致している。

このように、速度を変化させながら負荷・除荷を連続的に行う場合においては、ひずみの変化量を基準とした新生面面積の変化を考慮することで損傷電流の再現が可能であることが示された。

4.3 除荷過程でのき裂先端で溶解・再不働態化過程

除荷過程においては電流の発生サイトである新生面の面積減少を考慮することで電流減衰挙動を再現できた。多田らは三角波のひずみ減少過程で見られた急激な電流減少について、ひずみ減少過程での機械的な逆方向のすべりによって、不働態化が不十分なまま閉じられる新生面がき裂先端に存在し、その後ひずみサイクルが繰り返されることでき裂先端での局所的な溶解の加速が予想されると指摘した⁵⁾。Fig. 2では、台形波に続けて印加された三角波の最大ひずみに対応するピーク電流が、台形波を印加する前に繰り返された三角波の応答電流のピーク値よりも小さくなっている。これは台形波において最大荷重で保持された期間で十分に再不働態化が進行したために生じたと考えられる。これらのことから、除荷過程ではき裂先端に再不働態化が不十分なままの新生面

Fig. 8 Comparison of simulation and experimental waveforms of current induced by sinusoidal strain; (a) $N=1.50 \times 10^5$, $f=0.01$ Hz, (b) $N=1.50 \times 10^5$, $f=0.1$ Hz.

Table 3 Parameter on simulation of current waveform in response to the sinusoidal strain.

	Cycle, N	Frequency, f /Hz	n	T_{th} /s	T_{end} /s	D
(a)	150000	0.01	0.389	38	78	300
(b)	150000	0.1	0.389	3.9	7.0	300

n : Decay constant, D : The number of division of fresh surface, T_{th} : Time at threshold strain, T_{end} : End time of the current decay

積が残留し、再び新生面として現れたときにき裂先端での溶解反応を加速し、き裂の進展を促進する可能性が示唆された。

5. 結 言

腐食疲労試験中の除荷過程における応答電流の検討から、電流減衰は除荷過程で最小ひずみより大きなあるひずみ量までの間で終了することが分かった。また、不働態化が進行している途中でのひずみ除荷により、腐食疲労き裂先端に出現した新生面面積が減少し、速い電流減衰が生じたと考えられた。このことは新生面で進行する溶解・再不働態化が途中で中断されることに対応する。したがって、不働態化の完了しないままの新生面がき裂先端に生じることとなり、繰り返しサイクルの増加に伴って、き裂先端の再不働態化能が低下し、腐食疲労でのき裂進展の加速につながる。

文 献

- 1) E. Tada, K. Noda, S. Kumai and T. Tsuru: *ISIJ Int.* **37**(1997) 1189–1196.
- 2) E. Tada, K. Noda, S. Kumai and T. Tsuru: *13th ICC Proc.* Vol. III(1996) 1280–1285.
- 3) E. Tada, K. Noda, S. Kumai and T. Tsuru: *J. Japan Inst. Metals* **61**(1997) 1249–1254.
- 4) E. Tada, K. Noda, S. Kumai and T. Tsuru: *J. Japan Inst. Metals* **62**(1998) 276–282.
- 5) E. Tada, K. Noda, S. Kumai and T. Tsuru: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999) 1075–1082.
- 6) N. Otani: *Bulletin of Japan Inst. Metals* **12**(1973) 233–243.
- 7) S. Fujimoto and T. Shibata: *Corrs. Sci.* **31**(1990) 643–648.