腐食疲労被害の進行におよぼす平均応力の影響*

遠 藤 吉 郎** 駒 井 謙 治 郎** 高 林 重 信***

The Effects of Mean Stress on the Progress of Corrosion Fatigue Damage

by

Kichiro ENDO, Kenjiro KOMAI

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

and Shigenobu TAKABAYASHI

(Kawasaki Steel, Ltd., Kurasaki)

The corrosion fatigue tests of mild steel have been carried out under various mean stresses, and electrochemical discussions have been made on the progress of corrosion fatigue damage with corrosion potential, corrosion current and polarization characteristics.

The corrosion potential under static stresses remarkably shifts to the anodic, irrespective of tension or compression, when the applied stress exceeds the elastic limit, and the deformation becomes plastic. In corrosion fatigue, the mean tensile stresses accelerate the increase of fatigue damage, which is found to be caused by the greater increase of the slope of anodic Tafel lines. On the contrary, the mean compressive stresses suppress the increase of its fatigue damage when the work hardening by the repetitive stresses has been completed, which is found to be caused by the smaller increase of the slope of anodic Tafel lines and by the delay of fatigue crack propagation.

Under the cathodic protection of corrosion fatigue, the incubation period before the occurrence of iron dissolution is found longer under the mean compressive stresses than under the mean tensile stresses, which suggests the easier applicability of the cathodic protection under the mean compressive stresses.

(Received June 22, 1971)

1 緒 言

空中における材料の疲労強度は、圧縮残留応力がある場合には上昇することが広く知られており、腐食疲労においても圧縮残留応力は疲労強度を飛躍的に増大させることが報告されている^{1)~3)}。このことに関して、筆者らは応力腐食割れを生じる材料と環境（Cr をぬいた 7075-T6，食塩水中）の低サイクル腐食疲労における耐久限度線図が、両振り腐食疲労強度とその寿命繰返し数に対応した時間に対する応力腐食割れ強度を結ぶ直線で与えられることを報告し、腐食電位に及ぼす平均応力の影響は、無応力電位に印加された平均電位としてあらわれることを明らかにした⁴⁾。しかしながら材料の耐食性に及ぼす静応力の影響については、圧縮応力も引張応力と同様耐食性を劣化させるという報告と、圧縮応力は耐食性を改善するという報告があり、いまだ定説はない。

腐食疲労被害の進行を把握するにあたっては、電気

化学的な面からの考察がきわめて重要であり、このことに関しては、筆者らは酸性水溶液中で鋼の分極特性を測定し、腐食疲労被害の進行に対して電気化学的な解釈を加えた⁵⁾。腐食疲労に及ぼす平均応力の影響を、上述の耐食性に及ぼす静応力の影響をも考慮し、解明するためには電気化学的立場からのアプローチが不可欠と考えられるが、こうした立場からの研究はほとんど行なわれていない。

本研究は腐食疲労被害の進行に伴う腐食電位、腐食電流ならびに分極特性で表わされる電気化学的諸量の変化を、平均応力に注目して比較検討し、破壊に至るまでの過程に及ぼす平均応力の効果を明らかにすることを目的とし、実用面でも重要なカソード電気防食特性に及ぼす平均応力の影響についても言及した。

2 実験方法

用いた材料は S35C でその機械的性質を Table I に、また化学成分を Table II に示す。機械加工前に 870°C 1 時間の焼なましを行ない、加工後さらに 03 番の紙やすりで表面仕上げを施し、最終仕上げ後 650°C 1 時間の真空焼なましをしている。試験片形状を Fig.

* 原稿受理 昭和46年 6 月22日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 川崎製鉄水島製鉄所 倉敷市水島川崎通

Table I. Mechanical properties of test specimens

σ_B (kg/mm ²)	σ_{80} (kg/mm ²)	σ_{814} (kg/mm ²)	ϕ (%)	ϕ (%)
55	38	32	35	55

Table II. Chemical composition of test specimens (%).

C	Si	Mn	P	S
0.37	0.26	0.79	0.012	0.018

Fig. 1. Dimensions of test specimens.

1に示す。腐食液中で静的応力を負荷する場合も同形状の試験片で行なったが、その場合には中央部最小断面の直径を3mmとしている。試験片は中央のR部以外はすべて合成ゴム被覆を施している。

試験機は重錘の回転による遠心力を利用した定荷重型引張圧縮疲労試験機で、応力繰返し速度は1800 cpmである。

腐食液はイオン交換水を溶媒とした1%食塩水、0.3N塩酸ならびに0.05Mフタル酸水素カリウム溶液を用いた。腐食液温度は水銀温度調節器によって30℃±0.5℃一定に保たれている。腐食液(10L)は腐食室と恒温室をプラスチック羽根ポンプにより循環し、試験片は腐食室内で繰返し引張圧縮をうける。

応力繰返しにともなう分極特性の変化ならびに腐食電流の変化は、0.3N塩酸中で「迅速分極曲線決定法」を用いて求めた。なお、ここでは種々の低抵抗とポテンシオスタットを組合せることにより電流規制条件を満たしている。また、応力繰返しにともなう腐食電位の変化は入力抵抗10⁹Ω以上のインピーダンス変換器を介してペンレコーダ上に連続して記録した。また、0.05Mフタル酸水素カリウム中でカソード防食特性に及ぼす平均応力の影響をみるにあたっての電位測定は、飽和甘汞電極を基準としてポテンシオスタット(追従速度10⁻⁴sec)によって行っている。その際の試験片の腐食溶解量の時間的変化は、0-フェトンスロラインおよびヒドロキシルアミン塩化水素溶液を試薬とした光電比色定量法によって求めた。

3 実験結果および考察

3.1 S-N線図

0.3N塩酸ならびに1%食塩水中におけるS-N線図をFig.2に示す。空中、腐食液中を問わず、片振り圧縮、両振り、片振り引張りの順に疲労強度は低下

Fig. 2. S-N diagram.

し、また腐食性が強いほど、すなわち空中、食塩水中、塩酸中の順に疲労強度が低下することは従来から知られているとおりである。

3.2 静的試験

1%食塩水中で静的に引張応力(σ_t)、圧縮応力(σ_c)を負荷したときの腐食電位(E_c)の変化をFig.3に示す。食塩水中における炭素鋼の腐食電位は一般に浸漬直後は卑方向への移行がはげしく、次第に一定値に漸近する傾向をもつので、ここではいずれの場合も腐食電位がほぼ定常となってから静的応力を負荷した。

Fig. 3. Potential response under static stresses in 1% NaCl.

図より、静的応力を負荷したときの腐食電位は、引張り、圧縮のいかんを問わず、降伏応力を超えると卑方向へ急激に移行しはじめることがわかる。弾性限度内においても腐食電位は若干卑方向へ移行しているが、これは上述の無応力下においてみられる腐食電位の卑方向への自然移行が静応力負荷の間に現われたものである。応力を受けた金属の電位応答に関してはNoblerらがその結果を報告しており、貴金属における結果をのぞくと、一般に電位は引張応力によって負方向へ、圧縮応力によって正方向へ移行するという結果が多い。しかし、これらの結果はいずれも弾性限度内の比較的低い応力を負荷した場合の結果であり、本実験のごとく塑性変形を伴うような場合には、引張応力、圧縮応力を問わず応力負荷は腐食を促進する効果を有し、そ

の効果は圧縮応力より引張応力の方が大きいことがわかる。

0.3 N 塩酸中で静的応力を負荷したときの、腐食電位 (E_c) ならびに腐食電流 (i_c) の変化を Fig. 4 に示す。食塩水中におけると同様に、引張り、圧縮を問わず、降伏応力を超えると腐食電位は卑方向へ移行し、腐食電位の卑方向への移行に対応して腐食電流も増加していることがわかる。変形を受けた金属の電位応答に対しては表面酸化膜の性状変化から説明されることが多いが、酸化膜のできる Fig. 3 と酸化膜のできない Fig. 4 からわかるように、負荷応力が降伏応力をこえた場合には表面酸化膜の有無にかかわらず腐食速度は増加し、引張応力の方が圧縮応力よりもその効果は大きいといえることができる。

Fig. 4. Potential and corrosion current response under static stresses in 0.3 N HCl.

3・3 食塩水中における応力繰返しに伴う腐食電位変化

Fig. 5 に 1% 食塩水中における応力繰返しに伴う腐食電位の変化を、種々の平均応力の場合について示す。腐食電位は片振り圧縮から片振り引張りになるに従い卑方向への移行速度が増加する。したがって引張平均応力は腐食疲労被害を促進し、圧縮平均応力は腐食疲労被害を抑制する効果を有する。すなわち、圧縮平均応力の負荷により、圧縮最大応力が降伏強度を超えて塑性変形が進行する場合には、Fig. 3, 4 にも示したように腐食は促進されるが、応力繰返しとともに進行

Fig. 5. Variations of corrosion potential with progress of cycles under various mean stresses in 1% NaCl.

Fig. 6. Variations of corrosion potential with progress of cycles under pulsating compressive stresses in 1% NaCl.

する加工硬化により塑性変形が停止するとき、圧縮平均応力は逆に腐食を抑制することが考えられる。このことはつぎに示す片振り圧縮応力下で応力振幅を変化させた場合の電位変化図からも肯定される。Fig. 6 にその結果を示すように、片振り圧縮応力下で応力振幅が大きいとき $n=3 \times 10^6$ 付近までは腐食電位は同じ繰返し数の小応力振幅下より卑となるが、それ以後は逆に貴になる。これは、 $\sigma_a=22 \text{ kg/mm}^2$ の場合、試験初期には圧縮最大応力が降伏応力をこえるため電位は $\sigma_a=18 \text{ kg/mm}^2$ の場合より卑となるが、塑性変形が停止すると圧縮平均応力の腐食抑制効果があらわれたものである。

3・4 塩酸中における応力繰返しに伴う腐食電流変化

Fig. 7 に 0.3 N 塩酸中における応力繰返しに伴う腐食電流 (i_c) の変化を示す。 σ_m/σ_a のいかんを問わず試験開始時の i_c が大きいのは真空焼なまし後なお表面に残留している活性な表面層の欠陥の影響があらわれたためと考えられる。片振り引張り下の i_c が両振り下の i_c よりも常に大きく、引張平均応力は腐食を促進する効果を有することが裏付けられている。

Fig. 7. Variations of corrosion current with progress of cycles in 0.3 N HCl.

筆者らはさきに、腐食疲労においてき裂進展と類似の関係が腐食電流と繰返し数の間に存在し、腐食電流曲線のこう配から腐食疲労き裂の進展挙動が推定できることを報告した。片振り圧縮下では、Fig. 7 にもみられるように、 $n=2.5 \sim 3.0 \times 10^6$ 付近で i_c - n 曲線の

Fig. 8. Corrosion fatigue crack under pulsating compressive stress in 0.3 N HCl.

こう配が著しく小さくなり、き裂進展速度が非常に低下したことが推定される。 $\sigma_m/\sigma_a = -1$, $\sigma_a = 18 \text{ kg/mm}^2$ の試験片断面写真を Fig. 8 に示すように、き裂が間けつ的に進展した跡が見られる。片振り圧縮においてはき裂先端の分枝と鈍化の促進により応力集中率が減少するため、き裂進展速度が低下し、また、圧縮平均応力により一時的にき裂の停留が起こるようである。片振り圧縮をのぞくと、 $\sigma_a = 18 \text{ kg/mm}^2$ 下より $\sigma_a = 22 \text{ kg/mm}^2$ 下の i_c の方が著しく大きくなるが、片振り圧縮下ではこうした i_c の応力振幅依存性はほとんどない。これより、応力振幅および引張平均応力の増加は腐食を増加させる効果を有するのに対し、圧縮平均応力は腐食を減少させる効果を有することがわかる。

無応力下における i_c も増加するが、これは後にも述べるように腐食による表面積の増加によるものである。

3・5 分極特性

本研究においては、0.3 N 塩酸中で静的引張り、無応力、片振り引張り、両振りおよび片振り圧縮の場合について、分極曲線の変化を測定した。Fig. 9 に静的引張試験における分極曲線の変化を示すように、破断直前の $\sigma_t = 53 \text{ kg/mm}^2$ をのぞき、カソード分極曲線はほとんど変化せず、アノード分極曲線が卑方向に平行移動している。応力負荷に要する時間はごく短時間であるので、腐食による表面積の増加はないものと考えられ、これは主として負荷応力の増加ならびに塑性変形の進行による、活性点数の増加（アノード分極曲線のこう配の減少）と金属活量の増加（アノード分極

Fig. 9. Variations of anodic and cathodic polarization curves under static stress.

Fig. 10. Variations of anodic and cathodic polarization curves with test duration under no stress.

曲線のこう配の増加と卑方向への移行)の双方に因るものである。Fig. 10 に無応力下における分極曲線の変化を示すように、アノード、カソード両分極曲線とも時間の経過とともに電流密度の大きな方向に平行移行している。アノード、カソード両分極曲線の平行移動は表面積の変化を意味するので、Fig. 7 における無応力下の腐食電流の増加は表面積の増加によることが裏付けられる。繰返し応力をうける場合の分極特性の変化には上に述べた (1)活性点数の増加、(2)金属活量の増加、(3)反応表面積の増加のすべての影響があらわれるが、片振り引張り、両振りにおいてはすでに報告したように、金属活量の増加が支配的である。Fig. 11 に片振り引張り下における分極曲線の変化を示すよう

Fig. 11. Variations of anodic and cathodic polarization curves with progress of cycles under pulsating tensile stress.

Fig. 12. Variations of anodic and cathodic polarization curves with progress of cycles under pulsating compressive stress.

に、カソード分極曲線も平行移動しているが、アノード分極曲線のこう配の増加が顕著である。一方、片振り圧縮下における分極曲線の変化は Fig. 12 に示すように、アノード分極曲線のこう配は試験初期は繰返し数とともに増加するが、ある繰返し数以後は逆にこう配が減少する。繰返し応力により塑性変形の進行が停止してのちは、圧縮平均応力はアノード分極曲線のこう配の増加（金属活量の増加）を抑制することがわかる。

3・6 カソード防食特性

筆者らは、さきに種々の緩衝液中における定電位条件下の腐食疲労挙動を観察し、応力繰返しとともに電位-pH図におけるカソード防食方向の腐食域が、金属活量の増加により負方向へ拡大するので、繰返し応力をうける部材に対して静腐食下におけるカソード防食電位に設定しても、ある繰返し数から金属溶解がおこることを報告した⁸⁾。しかし、すでに述べたように、分極特性に対しては平均応力が大きな影響を及ぼすから、カソード防食特性に対しても平均応力が密接な関連をもつことが想像される。

平均応力の効果を明らかに観察するため、小応力振幅、高平均応力 ($\sigma_a = 10 \text{ kg/mm}^2$ $\sigma_m/\sigma_a = 4, 0, -4$) を 0.05 M フタル酸水素カリウム中で負荷したときの定電位条件下 ($E = -1000 \text{ mV}$ ならびに $E = -1200 \text{ mV}$ 、飽和甘汞電極基準) の Fe^{2+} の溶解量変化を Fig. 13 に示す。溶解開始までの潜伏期が、設定電位が低くなるほど長くなることは前に報告したとおりで

Fig. 13. Dissolution of Fe^{2+} with progress of cycles under various mean stresses.

ある。図にもみられるように、平均応力は上述の潜伏期の長さのみならず、溶解開始後の腐食溶解量に対しても大きな影響を及ぼし、 $\sigma_m/\sigma_a = -4$ における潜伏期が $\sigma_m/\sigma_a = 0, 4$ における潜伏期より長いこと、腐食溶解量も平均応力が圧縮から引張りになるにつれ増加していることがわかる。これらの事実からも、圧縮平均応力は応力繰返しに伴う金属活量の増加をひきおこすアノード分極曲線のこう配の増加を抑制することがわかる。

完全片振り状態で $E = -1000 \text{ mV}$ (飽和甘汞電

Fig. 14. Dissolution of Fe^{2+} with progress of cycles under various mean stresses.

極基準) に設定したときの、溶解量変化を Fig. 14 に示す。 $\sigma_a = 22 \text{ kg/mm}^2$ で $\sigma_m/\sigma_a = 0$ および -1 の場合には試験片は 10^7 回の応力繰返しに耐えたが、試験終了後断面観察すると、 $\sigma_m/\sigma_a = -1$ の場合には深さ 1 mm の疲労き裂が発生していた。 $\sigma_m/\sigma_a = 0$ の場合にはき裂は観察されなかった。 $\sigma_a = 22 \text{ kg/mm}^2$ においては、溶解開始までの潜伏期 ($n = 2 \times 10^5$) に対して平均応力の影響が観察されていないが、これは片振り圧縮応力下においても大応力振幅のため、試験初期に著しく塑性変形が進行し、圧縮平均応力の効果が試験初期に有効とならないことによるものと考えられる。また、片振り圧縮下の方が、両振り下より腐食溶解量が多く、Fig. 13 の結果と合わないが、これは片振り圧縮下では腐食疲労き裂が生じ表面積が増加するためである。 $\sigma_a = 18 \text{ kg/mm}^2$ の場合の潜伏期は $\sigma_a = 22 \text{ kg/mm}^2$ の場合の潜伏期より長く、腐食溶解が始まってのちの溶解量も少ないことは、前述の分極曲線の測定結果からも推測されたとおりである。

4 結 言

1%食塩水中ならびに 0.3 N 塩酸中で静的負荷試験、腐食疲労試験を行ない、腐食疲労被害の進行に及ぼす平均応力の効果について考察した。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) 静的応力を負荷したときの腐食電位は、引張り、圧縮のいかんを問わず、負荷応力が降伏応力をこえて塑性変形がはじまると著しく卑方向へ移行する。塑性変形にともなう腐食速度の増加は表面酸化膜の有無にかかわらず生じ、引張応力の方が圧縮応力よりもその程度は大きい。

(2) 引張平均応力は腐食疲労被害の増加を促進するが、これはアノード分極曲線のこう配の増加（金属活量の増加）の促進によるものである。圧縮平均応力は、繰返し応力による加工硬化により塑性変形の進行が停止してのちは、腐食疲労被害の増加を抑制するが、これはアノード分極曲線のこう配の増加の抑制ならびにき裂進展速度の抑制によるものである。

(3) カソード防食下で金属溶解が検出されるまでの

潜伏期は、設定電位が負であるほど、応力振幅が小さいほど、平均応力が引張りから圧縮へ移るほど長くなる。また、金属溶解がはじまってのちの腐食溶解量も平均応力が引張りから圧縮になるにつれ減少しており、カソード電気防食の適用は圧縮平均応力が存在するとき最も容易であるといえる。

終わりに、本研究は文部省科学研究費昭和45年度試験研究の一部をなすものであることを付記して謝意を表する。

(昭和46年3月20日 日本機械学会関西支部第46期定時総会講演会にて講演)

参 考 文 献

1) 遠藤吉郎, 藤井宏康, 大森舜二, 日本機械学会論文集,

23, 484 (1957).

2) 北川英夫, 中村 宏, 高橋秀雄, 堀内正明, 材料, **11**, 762 (1962).

3) Iwamoto, K., and T. Ueda, Proc. 13th Japan Cong. Mat., 173 (1970).

4) Endo, K., and K. Komai, Proc. 9th Japan Cong. Test. Mat, **25** (1966).

5) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 材料, **17**, 40 (1968).

6) 岡本 剛, 佐藤教男, 永山政一, 電気化学, **25**, 166 (1957).

7) Nobe, K., and S. Tan, Corrosion, **18**, 391 (1962).

8) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 岡 清次, 材料, **19**, 36 (1970).