

1. 緒言 腐食環境下で疲労き裂が進展する際、き裂先端において新生面が生成されるが、そこにおいて起る反応はき裂進展の機構を理解する上に重要である。ここでは、引、かき電極法により測定される新生面の分極特性とき裂伝ば特性の関連を論じる。

2. 理論 引、かき電極下で1つの素反応が起る場合の電流変化 Δi は式(1)で表される。ここで I_b : 新生面の電流密度, I_f : 定常面の電流密度, $\dot{s}(t)$: 新生面の生成速度, β : 皮膜生成定数である。 βt が十分小さい時式(1)は式(2)に近似できる。

$$\Delta i = \dot{s}(t)(I_b - I_f)\{1 - \exp(-\beta t)\}/\beta \dots (1)$$

$$\Delta i = \dot{s}(t)t(I_b - I_f) \dots (2)$$

式(1), 式(2)により各電位での新生面の電流密度を求めることができる。また1サイクル中のき裂先端のアノード溶解によるき裂進展はフラーデー変換を用いて式(3)で表される。 $(I_b > 0)$ ここで、

$$\frac{d\Delta a_{corr}}{dN} = \frac{I_b M}{zF\rho} \left\{ t_0 + \frac{1 - \exp(-\beta t_1)}{\beta} \right\} \dots (3)$$

M : 平均原子量, z : 反応価数, F : フラーデー定数, 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サイクル中で新生面が生成されていない時間である。

3. 実験方法 供試材は、SCM435調質鋼を使用した。引、かき電極装置としては、回転電極にダイヤモンドの引、かき装置を装着したものを利用した。新生面の生成速度は $\approx 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。試験環境として3% NaCl水溶液(室温)を使用し、サイクル分極曲線はスキャン速度0.6 V/h, 回転速度0, 0.4 Hzで測定した。

4. 結果と考察 Fig. 1, 2は3% NaCl DO = 5.5 ~ 6.5 ppm及びDO < 0.1 ppm 溶液中での新生面の分極曲線と定常面のサイクル分極曲線である。溶存酸素が少ない場合と多い場合では、新生面の分極曲線も定常面のサイクル分極曲線も大幅に異なる。溶存酸素が少ない場合は、Tafel傾斜115 mVより1価の反応, 例えば $\text{Fe} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_{ads} + e^-$ が、また溶存酸素が多い場合は、Tafel傾斜 ∞ より酸素拡散律速の反応, 例えば $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ のような反応が新生面で起ることが予想される。き裂先端においては、酸素欠乏の状態にあると考えられるので、前者の反応が起ると推測される。その時式(3)から導かれるき裂伝ばの理論曲線の一例をFig. 3に示す。ただし、 $I_b = 100 \text{ A/m}^2$, $\beta = 1 (\text{1/sec})$, $R = 0$ と仮定した。図からわかるように、繰返し速度が小さいほどアノード溶解の影響が大きくなる。

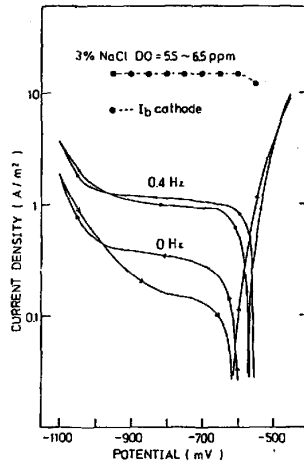


Fig. 1. cyclic polarization curve and polarization curve at bare metal in 3% NaCl solution (DO = 5.5 ~ 6.5 ppm)

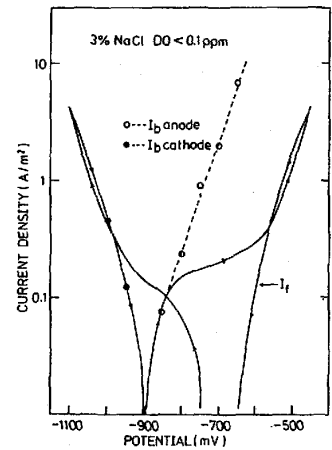


Fig. 2. Cyclic polarization curve and polarization curve at bare metal in 3% NaCl solution (DO < 0.1 ppm)

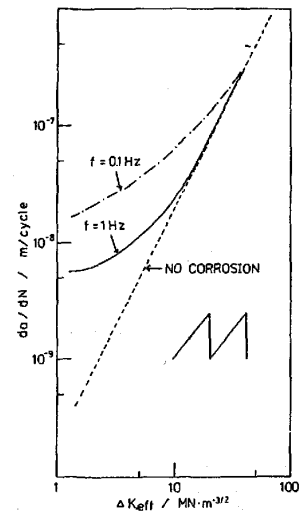


Fig. 3. Theoretical curves for corrosion fatigue