

き 裂 内 溶 液 中 の 電 位 分 布 の 解 析

Analysis of Electrode Potential Distribution along a Crack in Solution

結 城 良 治*・北 川 英 夫*・桑 原 由 行*

Ryoji YUUKI, Hideo KITAGAWA and Yoshiyuki KUWABARA

1. は じ め に

応力腐食割れ (SCC) などの環境破壊においては、環境中のき裂がその先端に応力、ひずみの集中を生じる力学的効果と同時にき裂が一種のすき間となりき裂内部において周囲とは異なる特殊な環境を作り出し、^{1)~5)} 両者の相互作用によりき裂成長が支配されるものと考えられる。環境破壊の力学的側面については破壊力学に基づき多くの研究がなされ、各種材料-環境系でのき裂成長特性が得られている。一方電気化学的側面については、孔食やすき間の pH の低下や電位の分布に関する研究は進みつつあるが、^{3),4)} き裂については実測が困難なためか、研究例は極めて乏しく、^{1),2)} この点がき裂成長への環境の影響についての研究が進み難い理由の一つかと考えられる。

本研究では、この点に着目し、外部を定電位制御された環境中のき裂モデルを設定し、き裂内溶液中の過電圧 (Overpotential, (電極電位) - (自然浸漬電位)) の分布の理論的解析を試みた。本解析では、Doig ら⁵⁾ のモデルを改良し、き裂ないしすき間形状が過電圧分布に与える影響を調べ、き裂の開口変位を介して力学的量と電気化学的量を結合し、環境破壊を上述の観点から把握することを試みた。また 1NH₂SO₄+1MNaCl 水溶液中のステンレス鋼の人工すき間およびき裂内の電位を実測し、本モデルの妥当性について検証した。

2. モデルの設定と基礎式

環境中のき裂の一次元モデルとして、図 1 に示すような長さ a のき裂が負荷を受けて $w(x)$ だけ開口し、その内部に先端に至るまで電解質液で充滿されているモデルを考える。Doig⁵⁾ と同様にこのき裂内溶液中に濃度勾配はなく、溶液の比伝導度 κ は一定とする。またき裂開口変位 $w(x)$ はき裂寸法に比して十分小さく、き裂内溶液中を流れる電流は x 方向 (i_x) のみにつき考慮するものとする。図 1 で、 i_x は x 方向の電流密度、 i_n は金属のき裂面からき裂内溶液に流込む電流密度で、過電圧 η の関数 $f(\eta)$ と仮定し、 $f(\eta)$ は分極特性の実験により定められる。この試験片に外部より電極電位 V_0 が印加され、一

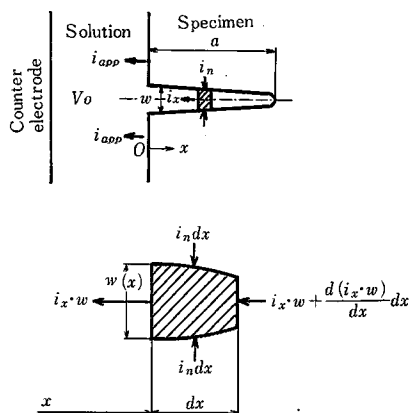


図 1 溶液中の一次元き裂モデル

定に制御されているものとし、これに対応する電流密度を i_{app} とする。

以上の諸仮定の下に、き裂内溶液について図 1 のような微小要素を考え、電流保存則を適用すると次式が得られる。

$$\frac{d}{dx}[w(x)i_x] = 2i_n = 2f(\eta) \tag{1}$$

さらに電流密度と過電圧との間に $i_n = \kappa \frac{d\eta}{dx}$ の関係が成立することを考慮すれば、過電圧 $\eta(x)$ に関する以下の微分方程式を得る。

$$\frac{d}{dx}\left[w(x)\frac{d\eta}{dx}\right] = \frac{2}{\kappa}f(\eta) \tag{2}$$

3. 解 析 方 法

本研究では、1NH₂SO₄+1MNaCl 水溶液中に浸漬された SUS304 ステンレス鋼を対象とし、図 2 に示す人工すき間およびき裂内の過電圧分布について解析を行い、実験的に検証する。

この場合のアノード分極曲線の測定結果を図 3 に示す。この分極曲線は、活性態域、不働態域、過不働態域の顕著な三領域特性を示し、 i_n と $\eta (= V_0 - V_c)$ との関係は複雑な変化を示す。解析に際しては、図 3 に示すように全領域を 5 区間に分割し、各区間ごとに以下の式で

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報

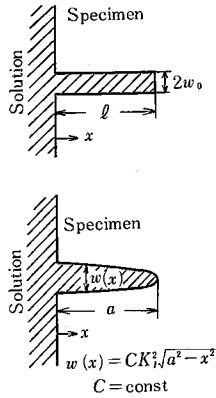


図 2 人工すき間およびき裂モデル

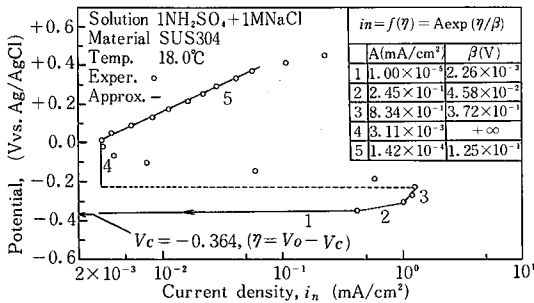


図 3 1NH₂SO₄+1MNaCl 水溶液中の SUS304 の分極曲線近似した。

$$i_n = f(\eta) = A \exp(\eta/\beta) \quad (3)$$

またこの水溶液の比電導度 κ は, 18.0°C の実測値 0.213 [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] を用いる。

(2) 式の開口変位 $w(x)$ は, 人工すき間の場合 $w(x) = 2w_0$ (一定) とし, き裂の場合は平面歪状態でモード I の変形を受け, き裂先端の応力拡大係数 K_I を生じるとし,

$$w(x) = \frac{4K_I(1-\nu^2)}{E\sqrt{\pi a}} \sqrt{a^2 - x^2} \quad (4)$$

で与えられるものとする。ここでヤング率 $E = 21,000$ (kg/mm²), ポアソン比 $\nu = 0.25$ を用いた。

以上より, (2) 式は境界条件が与えられれば解析できることになる。境界条件は以下のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x=0 & \quad \eta = \eta_0 \\ x=l & \quad d\eta/dx = 0 \text{ (人工すき間)} \\ x=a & \quad d\eta/dx = \text{有限値 (き裂)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで η_0 は定数であり, ポテンシオスタットにより系に与えられる過電圧である。

(2) 式の微分方程式は $f(\eta)$ の関数が複雑なため解析的に解くのは困難であり, 本解析では Galerkin 法を用いて, 有限要素法増分法により数値解析を行った。ただ

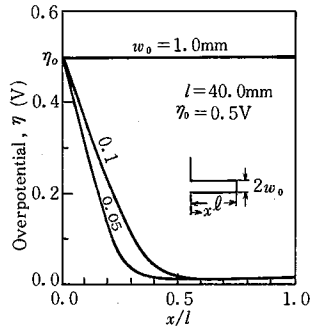


図 4 すき間奥行き方向の過電圧分布に及ぼす w_0 の影響

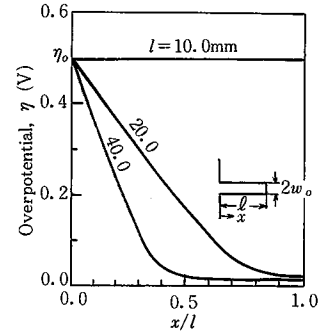


図 5 すき間奥行き方向の過電圧分布に及ぼす l の影響

し図 3 に示すように $f(\eta)$ が不連続なため, 増分法のみでは解析が困難なため, $f(\eta)$ が不連続的に変化する近傍では, 増分法と Newton-Raphson 法による反復法とを併用して解析した。要素分割は等分割, 要素数 100 程度とした。

4. 人工すき間モデルの解析および実験結果

本解析法の妥当性を検討するため, すき間の開口幅 $w(x) = 2w_0$ (一定) の人工すき間内の過電圧分布の解析を種々のすき間奥行き l および w_0 について行い, 実験結果と比較検討する。

外部に印加した過電圧 $\eta_0 = 0.5 \text{ V}$ (不働態域) におけるすき間奥行方向 (x) の過電圧分布の解析例を図 4, 5 に示す。図 4 は $l = 40.0 \text{ mm}$ 一定とし, w_0 を変化させた場合であり, w_0 が小さい場合は η は急激に低下する。 $w_0 = 1.0 \text{ mm}$ の場合は, すき間内部がほぼ不働態化され, ^{4),5)} すき間内を流れる電流値が低下し, η はほとんど変化しない。図 5 は w_0 を一定とし, l を変化させた場合である。両図より, w_0 が小さいほど, l が長いほど η の低下が著しく, w_0 が大きく, l が小さい場合は η の変化がほとんど見られず, すき間内と外部の電位がほとんど等しくなることが分かる。

過電圧 η の分布に及ぼすすき間形状の影響は, (2) 式から定量的に評価できる。 $w(x)$ が一定 ($2w_0$) の場合, $X = x/l$ として, (2) 式は次式で表せる。

$$\frac{d^2\eta}{dX^2} = \left(\frac{l^2}{w_0}\right) \left\{ \frac{1}{x} f(\eta) \right\} = (CR) \left\{ \frac{1}{x} f(\eta) \right\} \quad (6)$$

すなわち l^2/w_0 が等しければ, η の x/l に対する変化は, $\kappa, f(\eta)$ が同一なかぎり等しくなる。この l^2/w_0 をすき間定数 CR とし, 以下 CR をパラメータとし解析結果および実験結果を整理する。

図 6 は各種 CR について, 入口部の印加電位 V_0 とすき間底電位 V_1 の関係を解析により求めたものである。 CR が大きくなると, すき間底電位 V_1 はほぼ一定とな

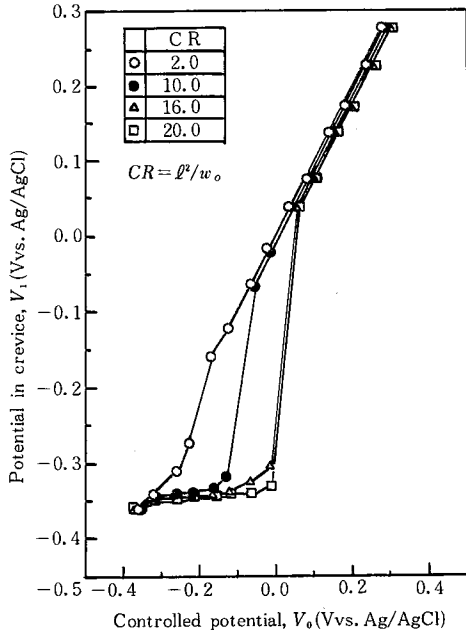


図6 すき間底電位 V_1 の解析結果

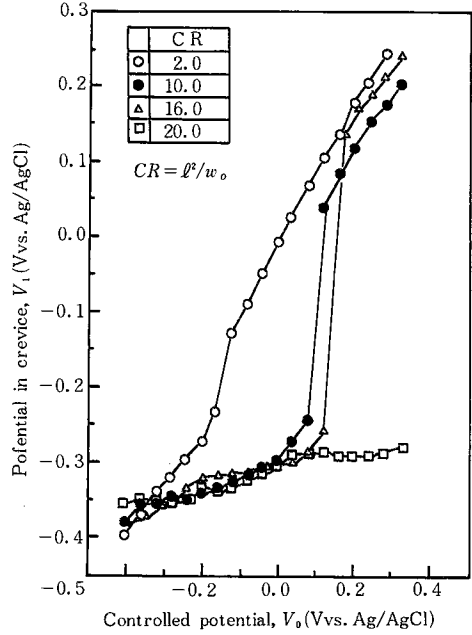


図8 すき間底電位 V_1 の実測結果

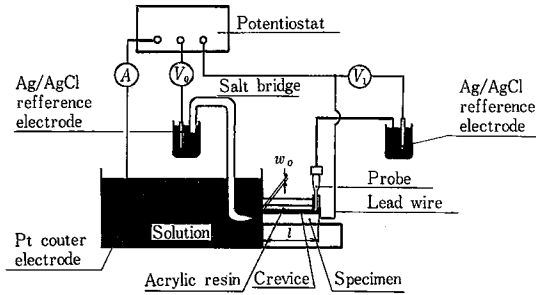


図7 人工すき間電位測定装置概略図

り、 V_0 が大きくなると V_1 は急上昇する。これは前述のごとくすき間がほぼ不働態化するためである。一定となる V_1 値は CR にあまり依存せず、ほぼ自然浸漬電位に近い値 ($V_c = -0.364$, $\eta = 0$) となり、この一定領域は CR が大きいほど広がっている。

図7に人工すき間のすき間底電位の測定システムを示す。モデルの対称性より、ステンレス鋼とアクリル樹脂で w_0 のすき間を作り、ポテンシostatにより外部の電位 V_0 とすき間底の電位 V_1 を測定した。測定結果を図8に示す。同一条件下の解析結果図6と比較して、多くの仮定を導入した解析にもかかわらず、両者は良い一致が見られる。解析結果が実験結果と比べて、 V_1 の急上昇が早く、不働態化しやすくなっているのは、図3において $f(\eta)$ を低電流密度側に近似したためと考えられ

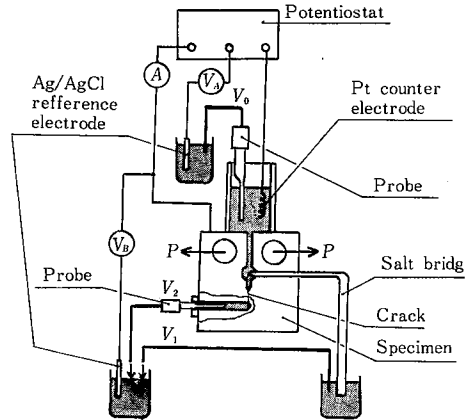


図9 き裂内電位測定装置概略図

る。また本実験では、各種の l , w_0 について前述の相関係が成立し、 CR により実験結果が整理できることを確認した。以上により人工すき間に関して、本モデルの妥当性を検証した。

5. 実際のき裂内電位分布の解析および実験結果

次に破壊力学の実験に良く用いられる切欠先端に疲労予き裂を入れた CT 試験片を用いて、実際のき裂内の電位分布の解析と実験を行った。実験は図9に示すように静的負荷 P を受ける CT 試験片について、切欠入口部電位 V_0 を制御しつつ、切欠端に設けた貫通孔内部の電位

研究速報

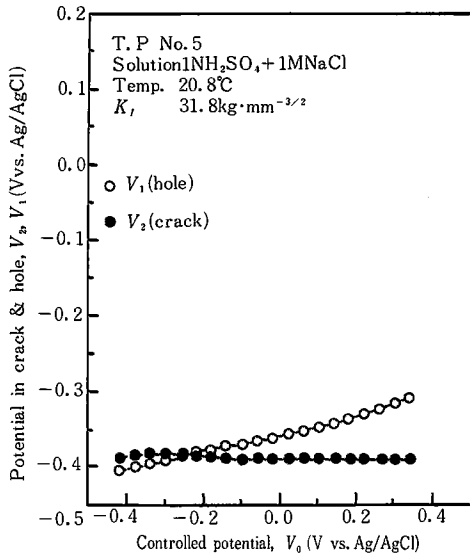


図10 貫通孔およびき裂先端電位の実験結果

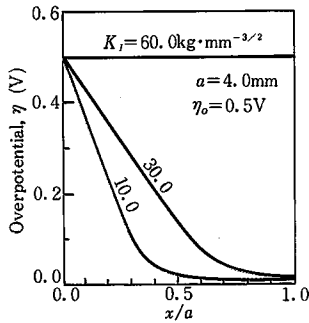


図11 き裂奥行き方向の過電圧分布の解析例 (a=4.0 mm)

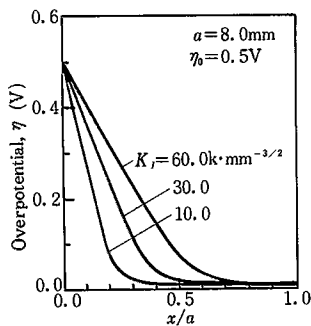


図12 き裂奥行き方向の過電圧分布の解析例 (a=8.0 mm)

V_1 および疲労予き裂先端に通じる横穴内の電位 V_2 を測定した。疲労き裂の長さ 11 mm, $K_I=31.8 \text{ kg/mm}^{3/2}$ の場合の測定結果を図 10 に示す。外部電位 V_0 を変化させても、孔およびき裂先端の電位 V_1, V_2 はほとんど変化せず、 V_0 が不働態域となっても、き裂内は活性態域となったままである。この傾向は人工すき間の前述の解析および実験結果で CR が大きい場合の傾向と一致し、本実験では切欠が深く、き裂の開口が小さいためと考えられる。

このき裂内の過電圧分布の解析例を、 $a=4.0 \text{ mm}, 8.0 \text{ mm}$ について図 11, 12 に示す。両図ともき裂先端に近づくにつれて、過電圧は低下し、その低下傾向は K_I が小さいほど著しく、また a が大きいほど急激であり、 $K_I=60 \text{ kg/mm}^{3/2}$, $a=4.0 \text{ mm}$ の場合を除き、き裂先端では $\eta=0$ となる。この結果は前述の実験結果とも一致し、実際のき裂の場合についても本モデルは有効と思われる。

なお、本研究では電位の一次元分布の解析および実験について述べたが、本解析法は二次元への拡張は容易であり、環境破壊の破壊力学的試験で問題となる貫通き裂や表面き裂の二次元電位分布も同様に解析できる。⁷⁾

6. 結 言

定電位制御下の水溶液に浸漬されたすき間およびき裂内では、周囲とは異なる電位分布となることを、理論解析および実験的に明らかにし、き裂内溶液中の過電圧分布の解析法を提案した。また、すき間内の過電圧分布の相似則に基づき、すき間定数 CR を提案し、解析結果および実験結果の整理に有効であることを示した。

終わりに本研究は、56年度選定研究費の補助を受けた。また、電気伝導度の測定には増子研究室のご協力をいただいた。記して、関係各位に謝意を表する次第である。
(1982年4月26日受理)

参 考 文 献

- 1) M.Morek and R.F.Hochsnon; Corrosion, 26 (1970) p. 5
- 2) J.A.Davis; Localized Corrosion (1971) p. 168, NACE
- 3) H.W.Picpering and P.J.Byne; J.Electrochem. Soc., 120 (1973) p. 607
- 4) C.M.Chen, F.H.Beck and M.G.Fontana; Corrosion, 27 (1971), p. 234
- 5) P.Doig and P.E.J.Frewitt; Metal. Trans., 9A (1978), p. 357
- 6) W.D.France, Jr. and N.D. Greene, Jr.; Corrosion, 24 (1968), p. 247
- 7) 北川, 結城, 桑原, 機械学会講演論文集 No. 820-2 (1982), p. 189