応 力 腐 食 割 れ*

T. P. Hoar**

概 要

応力腐食割れの実事と理論を、特に不銹鋼と α 黄銅について観察された現象に関して評論した。応力腐食割れは脆い金属の破断ではなくて、むしろ割れは機械的に降伏しながら前進する先端部が速かに溶解することによって伝播するという証拠を示した。その伝播の際に割れの側面は非常にゆっくり溶ける。こういう割れの伝播の仕方から判断すると侵されている金属は脆い性質のものではなくて延性をもったものでなければならない。

降伏しつつある金属が非常にすみやかに溶解することが証明された。それはおそらく、(a) 拘束された迂りによって生じた転位の集積が溶解しつつある表面に達することによって、および (b) 下の金属の延性降伏によって表面の保護酸化皮膜が破壊することによって溶解し易くなるのである。

腐食環境から反応物質がすみやかに供給されることもまたすみやかな応力腐食割れに必要である。

1. 序

応力腐食に関して数百の報文があり、それらの研究の全部の要点を述べようとすれば一冊の本になるであろう。この講演はこの分野における知識と学説の全部を要約したものではない。私がなし得ることは一つの学派から見た現在の一般的な見解を示すことと、英国 Cambridge で研究された応力腐食の二つの特別の場合についてやや詳しく論ずることである。

応力腐食割れが最初に認められたのは 19 世紀のことで黄銅のいわゆる時期割れ、すなわち痕跡のアンモニアを含む大気にさらされた黄銅製葉英の破壊である。まもなく冷間加工した黄銅の残留応力が破壊の一原因であることが発見された。また軽い至除去焼鈍をすれば葉英および類似の冷間プレス材の破壊を事実上除くことができることが発見された。簡単な処理で破壊を防ぐことができること、水銀塩による割れ試験によって残留応力の検出が容易にできること、および時期割れした黄銅になんらはっきりしたエッチングあるいは腐食生成物が見られないことのために腐食研究者は比較的最近までの現象に注意しなかった。

しかしながら現在はいくつかの系について応力腐食が認められている。ボイラの苛性脆性は局部的に加わった

高い応力と高い OH^- イオン濃度との組合せで起こることが知られている；Al 合金、特に高力型 Al 合金の応力腐食粒界割れ；宝石細工に用いられる貴金属合金の応力腐食割れ；Mg 合金の応力腐食貫粒割れ；オーステナイト系不銹鋼の塩化物または OH^- イオンを含む環境中の貫粒割れなどがある。これら応力腐食はすべての場合 wet な環境中で起こることがわかっている。大気中の時期割れも普通の大気中腐食のように微量の水分の存在が必要であり、また少なくとも部分的には電気化学的現象であると結論してよい。

図 1 腐食孔のタイプ

われわれは応力腐食割れを「腐食環境と加えられた応力あるいは残留応力との共同の影響のもとに起こる割れの形式をとる金属の破壊」と定義することができる。腐食作用のみで起こった破壊や粒界腐食のように単に引張り応力によって生ずる破断などは含めない。まず「割れ (crack)」の意味から定義すべきであろう。図 1 は腐食または応力腐食中の金属に見られる種々の形式の侵され方を示す。(1) 浅い食凹 (saucer), 深さが幅に比べて小さい腐食痕、(2) 食孔 (pit), 深さと幅が同程度の大きさのもの、(3) 深い腐食溝 (fissure), 深さが幅の 5~50 倍も大きいもの、(4) 割れ (crack), 深さが幅の数桁も大きく、割れの両側の形は互に対応しており、また割れない部分の変形によって口を開かなければ割れはほとんど認められない。

2. 英国 Cambridge における研究, 1951~5 年

われわれは応力腐食割れの研究を Cambridge でおよそ 12 年前に故 F. Keating の提案に従って取り上げた。Keating は遅い化学侵食が非常に速い脆性破壊を起こし、この破壊が割れを短い距離の間伝播させ、続いて更に破壊が進むには化学作用がふたたび必要であるという仮定的説明¹⁾を最初に与えた。「黄銅やオーステナイト系不銹鋼のような本来靱性な材料に化学作用が加わるとどのようにして脆性破壊が起こるのか？」ということは私の初期の疑問であり、また Keating の疑問でもあった。J. Hines と私は最初オーステナイト系不銹鋼に研究を集中した。不銹鋼は工業的に重要であり理論的にも興味があるからである。その応力腐食割れは 1920 年²⁾に注

* 訳者：森岡 進（東北大学工学部金属工学科）
1963 年 3 月 11~15 日 New York で開かれた第 2 回金属腐食国際会議で発表した一般講演

** Department of Metallurgy, University of Cambridge, England
(原文) Stress-Corrosion Cracking, *Corrosion*, Vol. 19, No. 10, 331 t~338 t (1963) Oct.

図2 高温塩化マグネシウム水溶液中のオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ実験装置⁷⁻¹¹⁾

意されていたとはいえ、それについての最初の論文は1940年 Hodge と Miller³⁾ とによるものであった。それに続く研究はいろいろ現象について述べているが機構についてはなんらの説も提出していない⁴⁻⁶⁾。われわれは細い針金試片を用いレバー式に直接引張り荷重をかけながら 42% MgCl_2 水溶液の作用をその沸騰点 154°C で作用させた (図2)⁷⁻¹¹⁾。針金は応力腐食割れとそれにつづく普通の延性破壊とによって破断した。延性破壊は応力腐食割れによって荷重を支える実断面積が減少してから起こるのである。その後 Hines は Keating の研究所に移ってから同様の実験を直径 $1/4$ in までの丸棒試片について行なって本質的に同じ結果を得た¹²⁾。いずれの場合においても割れは $0.5 \sim 2.5$ mm/hr の範囲内の平均速度で伝播することがわかった。これは他の研究者の結果と一致している。これは確かに化学的作用—脆性破壊—化学的作用と交互に起こるといふ仮定と不調和ではない。しかし次にくる速い延性破壊は前の割れがいつでも脆性破壊の性質のものであり得るかどうかについて疑いを生じた。われわれは上述の仮定の代りに、一連の報文^{7-11,13)} に示した電気化学的証拠に基づいて、次のように考えた。

割れが前進しているときの割れ先端部には局部的に高

図3 オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ (図式的説明)

い応力がかかるため、局部的にすみやかに延性降伏を生じ、この延性降伏は表面原子の陽極的溶解を著しく促進する。その結果割れの先端部は $0.5 \sim 2.5$ mm/hr の範囲内の速度で溶解し、この溶解によって割れが前進するのである。この溶解速度は $0.4 \sim 2 \text{A/cm}^2$ の範囲内の陽極電流密度に相当する。割れの両側は応力をうけていないし従って降伏しないから非常にゆっくり溶ける。それで1時間またはそれ以上割れの伝播後も両側はなお顕微鏡的に対応した形を維持している (図3)。

われわれは最初は割れの両側は被膜を生じていて不動態であると考えたが、実際は不動態でなくて活性で、非常にゆっくり溶けている。遅い溶解はおそらく Ni の陽極的溶解の

不活性 (分極が大きいこと) に基づく。腐食電池のカソードは金属の表面であり、陰極的反応物質は溶解酸素である¹⁰⁾。

割れの伝播に関するこの電気化学的仮説は割れの発生の経過については説明していない。割れの発生はオーステナイト結晶粒上に外見上無秩序に起こるものである。初期の考えは腐食孔が応力集中作用をし、局部的に非常に高くなった応力が機械的に割れを発生するというものであった。しかしながらオーステナイト系不銹鋼に塩化物水溶液が作用したときの腐食は浅い食凹 (saucer, 図1) またはまれに角ばった食孔¹⁴⁾であって、深い腐食溝 (fissure, 図1) ではないから応力を認め得るほど集中する作用をしない。それにもかかわらず確かに割れはしばしば普通の腐食によって生じた浅い食凹から出発する; わずかに酸性の塩化物水溶液⁹⁾ によっては自然酸化皮膜がすみやかに除かれるため割れは中性溶液のときより速く発生する; また中性溶液においても応力が高いと、下の金属の延性降伏によって比較的脆い酸化皮膜に割れ目を生ずるために、応力のないときより割れがやはり速く発生する⁸⁾。事実、割れの発生には、少なくとも 18Cr-8Ni 系の鋼に対しては、溶液と接する金属が裸でさえあればよいのである。Uhlig と Sava¹⁵⁾ は Ni の高い合金の割れ発生までの停滞時間は単に 154°C の時効によって短くなることを見出したが、これは明らかに拡散によって組織が変わるからである。

Hines と私⁹⁾ は、ある狭い領域の“結晶構造の乱された金属” (disarrayed metal)¹⁶⁾ は陽極的に優先的にしかも深く溶けることができ、その結果狭い、おそらく顕微鏡的な、深い溝を生じ、その底のところの局部応力が十分に増加して割れ伝播の機構が出発するという説を出した。結晶構造の乱された領域とは結晶粒界、副結晶粒界、表面に現われた転位のある部分、局部的に焼入応力

の残っている部分、冷間加工による歪の残っている部分、あるいはある種のオーステナイト鋼に冷間加工または極低温冷却によって生じたマルテンサイトの部分などであろうという考えを述べた。

最近 Swann と Nutting¹⁷⁾ は、変形を与えた Cu 合金に積層欠陥が生ずることを電子顕微鏡によって証明し、この積層欠陥の優先的溶解によって割れの発生に必要な狭いスロットが生ずるかもしれないという考えを発表した。これは Robertson と Tetelman¹⁸⁾ の説の一部と一致する。Neilsen¹⁹⁾ は応力をかけた 18-8 鋼の表面を高温の 42% MgCl₂ 水溶液にさらすと 1 分以内に陽極的作用によって超顕微鏡的な corrosion tunnel^{20,21)} が生ずることをみごとに証明した。これはあとで述べる転位の集積の現われることによって生じた絞り帯のところに生ずることはほとんど確かであって、これが割れ発生の原因になる格子の乱れた金属のもっとも本當らしい形である。Hines と私^{8,9)} はそれ以下の応力では割れの発生が非常に遅い擬境界応力があることを見出した。それはほぼ 0.1% 耐力であった。Birchon と Booth¹⁴⁾ は境界値に対する同様の値を見出したが、彼らがそれを境界歪値であると強調しているのは正しい。絞り帯の発生に関係するのは明らかにこの小さい歪である。

3. 他の研究者の仮説

オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れ機構に対する他の提案のいくつかについて考えてみよう。そしてそれらがわれわれの割れ発生についての初期の研究および一層的確な提案をするに至った最近の研究から引出した結論よりも注意をひくものでないと考えた理由を述べよう。

3.1 応力腐食を受け易い道

Mears, Brown および Dix²²⁾ の初期の考え方に従って Edeleanu²³⁾ は多くのオーステナイト系鋼に歪または極低温冷却によって生じた擬マルテンサイトの道は機械的に弱くて割れの原因になることを提案した。マルテンサイトの針状結晶は実際しばしば割れの付近に見ることができる。しかしながら Edeleanu は後に²⁴⁾、割れは多くの鋼に対するマルテンサイト温度以上の温度でも起こるから、前から生じていたマルテンサイトも、割れの進行中に生ずるマルテンサイトも割れの必要条件ではあり得ないという批判^{25,26)} をうけた。マルテンサイト生成がしばしば割れに伴うことは十分明らかである。実際、マルテンサイト板は割れの両側および進行しているちょうど先端に証明することができ、明らかに割れの先端のところに金属が延性引張りの間に変態したものである。しかし割れはマルテンサイトの存在しないところ、また割れの進行中に生じないような条件のもとでも容易に伝播するから、マルテンサイトは割れの伝播を助けることま

たは方向づけることに明らかに与っていない。ただし前から存在するマルテンサイトは割れ発生を助けることができるといういくらかの証拠がある⁹⁾。

3.2 水素吸収による脆化

Evans²⁷⁾ と Edeleanu²⁴⁾ は割れの前進している先端部への水素吸収が先端部を脆くして遂に脆性破壊を生ぜしめ、続いて水素を吸収して割れを進めると提案した。Vaughan とその共同研究者²⁸⁾ もまた水素吸収を信じ、水素を吸収した材料は特に陽極的に活性であると提案した。前進する割れ先端の陽極部に、Sn²⁹⁾ および Fe³⁰⁾ 陽極について私が、Al 陽極について Edeleanu と Evans³¹⁾ が示したようにして水素イオンが生じ、この水素イオンの局部的陰極還元によって水素が生ずると考えられる。なんとなれば中性の非緩衝性溶液中における陽極反応生成物は金属酸化物（または水酸化物）と当量の水素イオンであるからである。この仮説は（最初は注目すべき説と考えたが）熱力学的見地から落第であると考えられる。割れ伝播の過程は陰極および陽極電位が水素電極基準で $-0.1 \sim -0.15$ V の範囲で起こる⁷⁻¹¹⁾。かかる電位で起こるべき反応 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2$ に対しては、pH は 2 以下でなければならない（pH 2 では水素イオン還元は -0.17 V までは始まり得ない）、幾分の過電圧も考えると陽極部は一層強い酸性であることが必要である。Fe³²⁾、Cr³³⁾ および Ni³⁴⁾ は、錯塩を造らない希薄溶液中で陽極的に処理してさえもこのような高い酸性を生ずることはできない。非常に濃い塩化物溶液中では水素の生じ方は一層少ないはずである。割れの中の溶液から水素がどのようにして生じ得るかを理解することはこのように困難である。

Vaughan とその共同研究者²⁸⁾ は、約 0.5 A/cm² を与える高い陰極過電圧で水素を飽和させたオーステナイト系不銹鋼について行なった実験から、水化物相が造られ得ることを提案した。しかしながら彼らはこのように人工的に分極をしないで 42% MgCl₂ 溶液にさらした鋼中には水化物相の存在するなんらの証拠も見出してない。応力腐食割れから時には気泡が現われるが、もしその気泡が水素からなるかあるいは水素を含むならば、おそらく金属中に固溶していた水素および窒素であろう。

3.3 固体腐食生成物によるくさび作用

Neilsen³⁵⁾ は電子顕微鏡によって割れの中の固体腐食生成物を観察した。そしてその容積がその生じた金属の容積よりも大きいことから、くさび作用で引裂く機構によって割れを助けるであろうという考えを発表した。しかしながらこのような補助作用は直接引張り荷重を受けている金属では起きないであろう。この場合にはいつでも高い応力のかかった割れ先端部における延性降伏が割れを拡げるのに役立っているのである。

3.4 化学作用—脆性破壊—化学作用を繰り返す交互機構

Keating の仮説¹⁾を支持するためにたくさんの巧妙な実験や理論的説明が行なわれ、Evans³⁶⁾も支持していた。しかしながら Hines および私の努力によって化学作用と脆性破壊とが交互に連続して作用するよりも同時に作用する機械化学的機構 (mechanochemical mechanism) の方がよほど支持されるということ、Keating は悲しむべき 1958 年の死去の前に納得させられつつあったといつてよいと思う。われわれ自身の初期の研究において、われわれは応力腐食で割れつつある針金が微細なスケールで一步一步延びるのを見出そうと努力していた³⁷⁾。ちょうどその結果を発表しようとしていたとき、私は J. West に私の研究室でレバーシステムでなく直接荷重法を用いた Hines 試験を行なうことを頼んだ。割れつつある針金はそのときなら認められるようなステップなしに連続的に伸びた³⁸⁾。Hines レバーシステムでステップが現われたのは少しひっきりながらスリップ (stick-slip) したことに基づくことがわかった。Nielsen³⁵⁾ は伝播しつつある割れを電子的に“聴いた”，すなわち脆性破壊が急に破裂的に起こることに原因すると彼が考えた音響的变化を認めた。しかしながら Van Rooyen³⁹⁾ は類似の実験において背景雑音に帰し得ないなものも見出すことができなかった。

強アンモニア中の α 黄銅の単結晶の貫粒割れについての非常にエレガントな実験において Edeleanu と Forty⁴⁰⁾ は、不連続的に伝播する割れの先端が大きい切り帯から次の切り帯の間をすみやかに移り、切り帯のところで外観上停止するのを顕微鏡的に注意した。続いて“ghost”と名づけた割れが次の同様の領域に現われ

図 4 “ghost” の考え方

〔図 4(a)〕、直ちに別のすみやかな割れの前進がその位置で続いた。Forty はこれらの実験および最近の研究のみごとな要約⁴¹⁾を行い、このような靱性材料の脆性破壊または劈開破壊は特別な事情のもとで起こり得るものであることを示そうとした。しかし特別な事情が彼の場合に存在するということが私にはよくわからない。これに反し私は彼の観察した表面の下で機械化学的侵食が彼の観察した割れの先端の前方に進んでいたかもしれないと考える (Hines と Hugill⁴²⁾ はオーステナイト鋼に対して

このことを証明した)、また“ghost”は、すみやかな延性破壊の起こるすぐ前の、短い長さで起っている非常に微細な切り系〔図 4(b)〕を表わしているのかもしれないと考える。

Forty はもちろん彼の黄銅についての研究結果が必然的にオーステナイト不銹鋼にもあてはまるとはしていない。しかしながら彼は他の事からの中で、延性金属 Zn のよく知られた劈開に言及し、その主切り面もまた劈開面であるから“割れはもっとも容易に起こる”と述べている；応力腐食割れに対する劈開説に対する支持はまずない。しかも Zn には応力腐食は観察されないのである。しかし彼は α 黄銅の応力腐食貫粒割れにおいては劈開が (111) 面に起こると主張し、また Paxton とその共同研究者⁴³⁾によって 20 Cr-20 Ni オーステナイト不銹鋼の場合に同様に提案された (100) 面上の劈開の観察を引用している。これら二つの面心立方格子が応力腐食の条件のもとでなぜ異なった面で劈開すべきであるのか私にはわからない。割れの前進する先端部の機械化学的溶解の違いはそれらの結晶方向の違いに基づくものと考えるのが適切であると思う。

多くの研究者の見解を、上に述べたように私が疑問であると述べたことについて、多くの研究者は私の失礼を忘れてくれるであろうと思う。それは少なくとも彼らの論文をよく読みよく考えたことを示すものであるから。

4. 機械化学的效果

4.1 巨視的証明

機械化学的效果、すなわち陽極的溶解がそれと同時に起こる降伏によって著しく促進されることに対する積極的な証拠をこれから示そう。これは私の提案に対する最初の懐疑的な批判と、競争的な見解の発表とによって刺激されて実験を行なった結果見出した証拠である。

この効果を巨視的に証明するために West と私^{44,45)} は 18 Cr-8 Ni 鋼針金を 154°C の 42% MgCl₂ 水溶液にさらしてその陽極分極曲線を測定した。Hines はすでに陰極過程の測定¹⁰⁾および陰極的防食実験¹¹⁾において陽極的溶解は約 -0.15 V (E_H) 以下でやむことを示した。電位をそれより貴の方向に上げるとともに陽極電流密度は増し、電流密度を全表面積について 0.0005 A/cm² に制御するには -0.05 V の電位を要し、 0.5 A/cm² に制御するには $+0.45$ V の電位を要する。しかるに針金を静止液中で約 10%/min の速度で引張るときは $+0.27$ V、濃度分極を避けるために溶液を針金面上に流す場合には 0.00 V、溶液を流すとともに 300%/min の速度で引張るときには約 -0.15 V の電位でそれぞれ同じ 0.5 A/cm² の電流密度を生ずる⁴⁵⁾。このように降伏と溶液の流れは、静止状態ならばならぬ陽極的溶解を生じないような電位において割れの進行に必要な程度の大きな

電流密度を生ぜしめる効果がある。

常に尋ねられる疑問は「進行している割れの中ではなぞ濃度分極が生じないのか」ということであるが、答はむしろ簡単である。割れは連続的に割れ目を広げながら溶液を吸いこんでいて常に新しい塩化物水溶液が供給されている状態にあり⁴⁶⁾、吸いこまれた溶液の非常にわずかが割れの先端の金属の微量を溶かすのに用いられるにすぎないからである。割れの先端の幅は $100 \text{ \AA}$ 以上ではないと推定される (図 5)。

図 5 割れの容積と溶けた金属の容積の比較
幅 1 cm 、深さ 0.1 cm 、表面で 0.001 cm を開き、
前進する割れ先端が $100 \text{ \AA}$ の割れに対して
割れの容積 $= 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$
溶けた金属の容積 $= 10^{-7} \text{ cm}^3$

Van Rooyen³⁹⁾ がわれわれの電位測定法に非難の余地があることを指摘したので、私の研究室の J. Scully がその非難のない新しい実験を定電位制御装置を用いて行なった。その結果⁴⁷⁾は注目すべきものであった。 -0.14 V に保つと 18 Cr-8 Ni 試片は約 $1.3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の小さい陰極電流を示した。これは溶液中の酸素によるものである。West⁴⁵⁾ の初期の研究から判断すると局部陽極電流密度は約 10^{-5} A/cm^2 であるであろう。針金を約 $100 \text{ \%/min}$ で引張ったり溶液を流したりすると陽極的作用を非常に増して、小さい陰極電流は約 0.16 A/cm^2 の陽極電流密度によって圧倒されてしまう。このように同じ電位において静止状態における陽極の溶解速度の 10^4 倍以上の増加を示すことは割れの形態上の特徴および高い伝播速度をよく説明することができる。すでに West によって示されたように Scully の装置が許すよりも高い引張り速度をもってすれば一層高い電流密度が得られることは疑いない。また Scully は上のような効果は応力腐食割れを生ずる低 Ni の Fe-Ni 合金にも起こるが、応力腐食割れを生じない高 Ni 合金には起こらないことを示した⁴⁸⁾。実験は現在私の研究室の P. Rothwell によって一層詳細に行なわれている⁴⁹⁾。

4.2 機械化学的效果の機構

次にその効果の起こる機構について考えよう。冷間加工した金属は焼鈍した金属よりもしばしば容易に溶けるというよく知られた事実はその予備的な証拠といえる。定量的には Simnad と Evans⁵⁰⁾ が、塩化物水溶液中の

冷間加工した軟鋼の溶解速度は焼鈍した軟鋼の同じ陽極電位における溶解速度よりほぼ 20% 速いことを見出した。私の研究室において K. Notman は Ni についてもっと大きな影響を見出した。すなわち冷間加工はその溶解速度を同じ電位において $10 \sim 15$ 倍に増す⁵¹⁾。その場合 Ni の溶解速度の温度係数は冷間加工材に対しても焼鈍材に対しても同じである。このことは冷間加工をすると溶解の任意の瞬間における表面の活性な場所の数を増すけれども、その過程に要する活性化エネルギーには影響しないことを意味する⁵²⁾。塑性変形の間に生じた転位が結晶表面に終るところに階段やキンクが生ずることはありそうなことと思える。

さて塑性変形後の表面の活性な場所の増加率は約 10 であるが、この係数は West と Scully が見出したような 18 Cr-8 Ni オーステナイト鋼の変形中の陽極的溶解が 10^4 倍以上も増加する事実を説明するには小さすぎる。またあらかじめ冷間加工した 18 Cr-8 Ni 鋼中の割れ伝播速度は十分焼鈍した材料中の伝播速度に比べて別に大きくはないのである⁹⁾。それゆえわれわれは塑性変形をうけている間に表面に到達しつつある転位によって生じた活性な場所の各瞬間における数は非常に大きく、溶解速度の著しい増加を説明するに足るくらい大きいと考えた。変形がとまるとすぐ活性な場所の密度は変形された金属に特有の値、すなわち焼鈍した金属のそれよりわずかに数倍大きい値にまで減少することは疑いない。Rothwell は既に Scully⁴⁷⁾ によって注意されているようにその点を定量的に調べるために変形停止直後に起こる電流密度の変化を試験しつつある。その間に Graf⁵³⁾ は黄銅の Hg 中への溶解に対して降伏が非常に似た効果を与えることを報告した。

なによえ 18 Cr-8 Ni オーステナイト不銹鋼のようなある特定の合金が応力腐食割れや機械化学的效果を現わし、他の Ni や高 Ni 合金のような合金はそれらのいずれも示さないのであろうか？ Barnartt, Stickler および van Rooyen⁵⁴⁾ による最近の研究はこの問題に対する重要な手がかりらしいものを与えた。彼らは 16 Cr-20 Ni 基の種々の鋼の応力腐食割れを酸素を除いた $42\% \text{ MgCl}_2$ 水溶液中で 146°C で、電位を制御しながら、各合金に対して同等の条件が得られるすぐれた方法で試験した^{55,56)}。 16 Cr-20 Ni 鋼とそれに $1.5\% \text{ Mn}$ を加えた鋼は約 -0.06 V に保ったときは孔食を生じて溶けるが割れは生じなかった。 16 Cr-20 Ni に $1.5\% \text{ Mo}$ または $0.5\% \text{ Ti}$ を加えた鋼は容易に割れを生じた。割れを生ずる鋼の冷間加工試片の透過電子顕微鏡写真は拘束迂りに特有な、迂り方向に沿って一列に並んだ転位の分布を示し、割れない鋼の同様の試片は交叉迂りに特有な転位の錯雑した分布を示した。Barnartt とその共同研究者は

これを拘束迂り格子の機械的劈開という Forty の仮説を支持する証拠であると解した⁵⁷⁾。われわれはそれを同様に満足に次のように主張することができると考えた。すなわち拘束迂りを示す材料は降伏の間に、転位の集積が連続的に現われることによって、電気化学的な割れ伝播に必要な陽極的に活性な場所を著しく増すことができる。ところが交叉迂りを示す材料は多くの交叉迂り面を走る転位の互の干渉のためにこのような活性な場所を新しく生ずることがはるかに少ない。この考えは少し前に Hines⁵⁸⁾ によって最初に提案され、また West⁵⁹⁾ によって批判された。Barnartt の試験した鋼について巨視的な機械化学的效果を調べることは非常に重要である。それによって拘束迂りと機械化学的效果とが関連すると考えたことがどの程度まで一般的な相互関係であるかわかるであろう。

Barnartt, Stickler および van Rooyen⁵⁴⁾ はまた応力腐食割れを生ずる鋼は、Whelan⁶⁰⁾ の方法で決定されたとおり、低い積層欠陥エネルギーをもち、割れない鋼は高い積層欠陥エネルギーをもつことを指摘した。このように Hirsch⁶¹⁾ によって指摘されたとおり、容易な交叉迂りと高い積層欠陥エネルギーとの相互関係に従っており、また割れを生じ易い、拘束迂りの起こる鋼には積層欠陥が存在し、割れない鋼には存在しないことについては彼ら自身の電子顕微鏡的観察とも一致している。もし積層欠陥があるいは表面に現われた転位の集積がいずれかによって割れが発生し、またもし関連した拘束迂りがその割れを Forty の機構があるいは私が考えたような機械化学的機構がいずれかによって伝播させることができるならば、われわれはついにオーステナイト鋼の応力腐食割れの機構に対する首尾一貫した理論に近づきつつあるといつてよい。そして積層欠陥のない、交叉迂りの容易な格子を与えることによって応力腐食割れが避けられるかもしれない。

さて Uhlig およびその共同研究者^{62~64)}、van Rooyen⁶⁵⁾、Copson⁶⁶⁾ および Lang⁶⁷⁾ の実験は Hines と Jones⁶⁸⁾ の統計的相関とともに、オーステナイト不銹鋼の塩化物応力腐食割れへの敏感性が鋼の組成によって強く影響されることを非常に明らかに示した。炭素と窒素さえも重要な因子である。多くのデータがあるが、すべてを積層欠陥の密度あるいはまた交叉迂りの難易と関係づけることができるであろうか？ もしそうならば応力腐食割れに耐える最良の組成のオーステナイト不銹鋼を調製することができるであろうか？ Swann⁶⁹⁾ および Douglass, Thomas と Roser⁷⁰⁾ のごく最近の研究は、数%の歪を加えたとき拘束迂りのために転位の planar 分布を示すような結晶格子の特別な性質と応力腐食割れへの敏感性ととの間の一般的な相関性に対して注目すべき

支持を与えている。その相関性が巨視的な機械化学的效果にまで広がることを示すことができるならば、応力腐食割れの機構に関するわれわれの知識は完全なものになる。

5. α 黄銅の応力腐食割れ

α 黄銅のアンモニア応力腐食割れの古い問題にもどって考えてみよう。この問題については Edmunds⁷¹⁾ がアンモニア、空気、湿気と同様に CO_2 も必要であると思われるということを指摘した以外には、前に述べたように多年の間化学的の方面のことは無視されてきた。その応力腐食割れのもっともひどく起こるのは粒界割れである。多くの研究者はこれを実験室で再現することは困難であることを見出していた。Edeleanu と Forty^{40,41)} によって研究された強いアンモニア中の貫粒割れは実際に見出される現象を代表するものではない。

Mattsson⁷²⁾ の研究は事情を非常に明らかにした。U 字状に曲げた黄銅試片を用い、 NH_3 , Cu^{2+} , SO_4^{2-} を含む $\text{pH}=2\sim 11$ に調整した薄い溶液中で試験し、粒界割れは主として $\text{pH}=6.3\sim 7.7$ の範囲で起こり、特に $7.1\sim 7.3$ で速かに起こることを示した。この範囲では酸化第一銅の固着性の黒い皮膜を生ずる。Mattsson は、図 6 の電位-pH 図に示すように、この系の熱力学的考察から

図 6 銅イオンと硫酸アンモニウムを含む溶液中の銅の電位-pH 図⁷²⁾

右側に付記してあるのは $\text{pH}=7.2$ の溶液中で各電位 (E_4) に保ったときの直接荷重 α -黄銅針金の破断時間 (T_f) を示す。分極しない試片は $T_f=3\frac{1}{2}$ hr

皮膜の生成は $\text{pH} 7.3$ まで pH が増すとともに容易になることが予期されることを示し、そしてその存在が粒界応力腐食割れを促進すると考えた。ついでに述べると CO_2 が割れを助けるのはアンモニアを含む湿気を約 $\text{pH} 7.3$ に緩衝する作用をすることによるように思われる。

Mattsson の研究が発表されたとき私の研究室の C. Booker は α 黄銅について種々のアンモニア性溶液中で

Hines の方法と似た電気化学的測定を試みていた。しかし粒界割れは得られなかった。われわれは直ちに Mattsson の研究を彼の用いた試験液について繰り返した。ただし焼鈍した黄銅針金に直接荷重 (降伏点の 90~95% まで) をかけて電気化学的測定を行なった。その結果 $\text{pH}=7.1\sim 7.3$ の範囲ですみやかに破壊すること、および Mattsson によって注意された黒い皮膜を生ずることが認められた^{73,74)}。黄銅の電位約 $+0.15\text{ V}$ (E_H) は破壊のとき $+0.25\text{ V}$ に上ったが、これは Cu から陽極的に Cu_2O が生ずる電位 (図 6) と非常によく一致した。割れの伝播は陽極分極によって促進され、陰極分極によって遅くなり、 -0.05 V に分極すれば事実上停止する。また -0.05 V 以下の電位では Cu_2O は陽極的に生じ得ない。針金試片は最後には延性破断を示した。また応力腐食粒界割れの側面には試片表面上の皮膜と類似した固着性の皮膜が認められた。

α 黄銅の応力腐食粒界割れが特別の試薬および特別の電気化学的条件に対して敏感であることは、割れの機構が少なくとも一部、おそらく大部分かあるいは全部が、電気化学的または機械化学的であることの有力な証拠である。現在のところ集積 (pile-up) または積層欠陥が優先的に溶解することによって割れが始まると主張しなければならぬ何んらの証拠もない。これに反し Graf⁵³⁾ によって論ぜられた考え方、すなわち合金成分の一方の成分原子が優先的に溶解することによって割れが始まるという初期の提案がよいと思う。粒界における優先的な脱亜鉛⁷⁵⁾はたぶん起こるであろう。なんとなれば界面エネルギーの考察から界面においては Zn の濃度は高いはずであるし、Zn の外へ出ることも粒界構造の考察から動力学的に容易であるはずであるから。Zn の陽極的溶解はもちろん $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの Cu_2O への陰極的還元によって起こる⁷³⁾。Zn の失なわれた弱い区域は延性破壊によって応力集中の始まる slot を造るかもしれない。Zn が陽極的に侵され、Cu が Cu_2O に変る反応が連続的に起こるが、試片表面上および割れの側面に固着性の酸化皮膜が生ずるため反応は次第に遅くなる。しかし割れの先端においては延性金属が降伏しつつあるため脆い酸化皮膜は絶えず破壊され、そこで陽極的侵食がすみやかに進行する (図 7)。それはおそらく機械化学的效果によって促進されていると思うが、しかし Logan⁷⁶⁾ の初期の考え (酸化皮膜の破壊) に従えばそういう促進作用なしに起こる。割れがその始まった粒界の道から離れるという強い傾向はない。なんとなれば停滞があったとしてもふたたび始まるのは粒界の物質のところでもっとも始まりやすいであろうから。

アルカリ域における α 黄銅の貫粒割れを電気化学的に試験することはまだ行なわれていない。目に見えるよ

図 7 α -黄銅の応力腐食割れ (図式的説明)

うな皮膜は生じない。おそらく機構は機械化学的である。

6. 結 論

延性材料の脆性破壊機構を吟味することから始め、応力腐食“割れ”は全く真の割れではない。脆性破壊あるいは劈開によって割れの両側が急に破断するという意味における真の割れではない、ということをごのようにしてわれわれが考えるに至ったかを示そうと試みた。機械化学的機構または Logan の皮膜破壊機構のいずれかに従って、応力腐食“割れ”は、その両側はほとんど溶けず、その狭い前進する先端で金属が溶解することによって進む。実際それは非常に深い狭い溝である。どちらの“化学的”伝播機構も割れの前進する先端のところに脆い金属でなく延性な金属を必要とする。私の知っているどの応力腐食割れの場合も巨視的に延性な材料である。かなり最近、塩化物応力腐食割れに敏感になるように熱処理した高力 Al-Zn-Mg 合金は軟い非常に延性な結晶粒の縁をもち、これは硬い延性の少ない結晶粒内部をずっと前に進んだものであることを示す実験結果の報告があった⁷⁷⁾。割れは粒界的で、明らかに延性の大きい区域に沿って起こるのである。応力腐食割れに先だって延性材料に塑性変形を加えると、割れの先端の速かな溶解を助長する著しい影響があることは、Priest およびその共同研究者^{78~80)} により Mg 基合金に対して、Robertson と Bakish⁸¹⁾ により Cu-Al 合金に対しても認められた。あたかもその機構は一般的なものであるかもしれないかのように見え始めた。

環境の化学的特性も非常に大切である。その特性は次のようなものであるべきである。すなわち金属が応力を受けていないときには、不動態になるかあるいは固有の遅い活性溶解速度をもつかいずれかによって非常にゆっくり溶ける。ところが降伏しつつある金属は Logan のように不動態皮膜が破れることによってかあるいは機械化学的效果によってかいずれかによって非常に速く溶ける。実際応力腐食割れは金属が非常に特殊な性質を

もち、また溶液が非常に特殊な組成をもつときにのみ起こることができる。その上金属と溶液の界面が特有の電位差の範囲にあるときに起こる。その値については、硝酸塩溶液中の炭素鋼に対しては Smialowska⁸³⁾、また塩化物溶液中のオーステナイト不銹鋼^{11,45,47)}、およびアンモニア性溶液中の黄銅^{73,74)}に対してわれわれの報告がある。おそらくまた場合によっては活性金属-溶液界面に溶液の成分が容易に吸着することが機械化学的または“皮膜破壊”溶解を起こり易くするのに重要であろう。たとえば Staicopolus⁸⁴⁾ はオーステナイト鋼に対する塩素イオンの吸着を報告している。もし応力腐食割れが起こるものとすれば、それには少なくとも三つまたは四つの特殊な条件が同時に存在しなければならないことは幸である。

私はあなた方の幾人かがこの問題について興味を持たれ、そのうちの幾人かが納得されたかもしれないことを望む。アメリカの雑誌で最近次のような言葉を読んだ：「集会においてなし得る最も大切なことは問題に対する十分な (enough) 不満足と十分な (sufficient) 理解とを生み出すことである。集会の外で協力して努力できるように。」われわれはそこまで行けるであろうか？

引用文献

- 1) F.H. Keating: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, p. 311, Inst. Metals, London (1948)
- 2) G. Lindh: *Recent Advances in Stress Corrosion*, ed. Å. Bresle, p. 70, Roy. Swedish Acad. Eng. Sci., Stockholm (1961)
- 3) J.C. Hodge & J.L. Miller: *Trans. Amer. Soc. Metals.*, **28**, 25 (1940)
- 4) H.J. Rocha: *Stahl Eisen*, **62**, 1091 (1942)
- 5) M.A. Scheil: *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals*, p. 395, ASTM-AIME (1945)
- 6) R. Franks, W.O. Binder & C.M. Brown: *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals*, p. 411, ASTM-AIME (1945)
- 7) T.P. Hoar & J.G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **177**, 148 (1954)
- 8) T.P. Hoar & J.G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956)
- 9) J.G. Hines & T.P. Hoar: *J. Iron Steel Inst.*, **184**, 166 (1956)
- 10) T.P. Hoar & J.G. Hines: *Proc. 8th Meeting Int. Comm. Electrochem. Therm. Kin. (CITCE)*, Madrid, 1956, p. 273, Butterworths, London (1958)
- 11) J.G. Hines & T.P. Hoar: *J. Appl. Chem.*, **8**, 764 (1958)
- 12) J.G. Hines: *Corrosion Sci.*, **1**, 2 (1961)
- 13) T.P. Hoar & J.G. Hines: *Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement*, ed. W.D. Robertson, p. 107, Wiley, New York (1956)
- 14) D. Birchon & G.C. Booth: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N.Y. (1963)
- 15) H.H. Uhlig & J.P. Sava: *Second International Congress of Metallic Corrosion*, New York, N.Y. (1963)
- 16) D. Whittham & U.R. Evans: *J. Iron Steel Inst.*, **165**, 72 (1950)
- 17) P.R. Swann & J. Nutting: *J. Inst. Metals.*, **90**, 133 (1961~62)
- 18) W.D. Robertson & A.S. Tetelman: *Strengthening Mechanisms in Solids*, p. 217, ASM (1962)
- 19) N.A. Nielsen: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N.Y. (1963)
- 20) E.C. Pearson, H.J. Huff & R.H. Hay: *Canad. J. Tech.*, **30**, 311 (1952)
- 21) C. Edeleanu: *J. Inst. Metals*, **80**, 187 (1951)
- 22) R.B. Mears, R.H. Brown & E.H. Dix: *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals*, p. 323, ASTM-AIME (1945)
- 23) C. Edeleanu: *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 140; **175**, 390 (1953)
- 24) C. Edeleanu: *Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement*, ed. W.D. Robertson, p. 126, Wiley, New York (1956)
- 25) J.J. Heger & E.J. Dulis: *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 390 (1953)
- 26) H. Nathorst: *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 390 (1953)
- 27) U.R. Evans: *Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement*, ed. W.D. Robertson, p. 158, Wiley, New York (1956)
- 28) D.A. Vaughan, D.I. Phalen, C.L. Peterson & W.K. Boyd: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N.Y. (1963)
- 29) T.P. Hoar: *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1152 (1937)
- 30) T.P. Hoar: *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 683 (1949)
- 31) C. Edeleanu & U.R. Evans: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1121 (1951)
- 32) M. Pourbaix & N. de Zoubov: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, ed. M. Pourbaix, p. 307, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- 33) E. Deltombe, N. de Zoubov & M. Pourbaix: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, ed. M. Pourbaix, p. 256, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- 34) E. Deltombe, N. de Zoubov & M. Pourbaix: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, ed. M. Pourbaix, p. 330, Gauthier-Villars, Paris. (1963)
- 35) N.A. Nielsen: *The Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture*, ed. T.N. Rhodin, p. 121, Interscience, New York (1959)
- 36) U.R. Evans: *Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys*, p. 291, Inst. Metals, London (1948); *Corrosion*, **7**, 238~244 (1951) July
- 37) J.G. Hines: Thesis, Cambridge (1955)
- 38) J.M. West: Thesis, Cambridge (1958)
- 39) D. van Rooyen: priv. comm. (1959); *First International Congress on Metallic Corrosion*, p. 309, Butterworths, London (1962)
- 40) C. Edeleanu & A.J. Forty: *Phil. Mag.*, **5**, 1029 (1960)
- 41) A.J. Forty: *Recent Advances in Stress Corrosion*, ed. Å. Bresle, p. 22, Roy. Swedish Acad. Eng. Sci., Stockholm (1961)
- 42) J.G. Hines & R.W. Hugill: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, ed. T.N. Rhodin, p. 193, Interscience, New York (1959)
- 43) H.W. Paxton, R.E. Reed & R.D. Leggett: *Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture*, ed. T.N. Rhodin, p. 181, Interscience New York (1959); R.E. Reed and H.W. Paxton: *First International Congress on Metallic Corrosion*, p. 301, Butterworths, London (1962)
- 44) T.P. Hoar & J.M. West: *Nature*, **181**, 835, London (1958)
- 45) T.P. Hoar & J.M. West: *Proc. Roy. Soc., A*, **268**, 304 (1962)
- 46) J.M. West: *Nature*, **185**, 92, London (1960)
- 47) T.P. Hoar & J.C. Scully: *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- 48) J.C. Scully & T.P. Hoar: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N.Y. (1963)
- 49) G.P. Rothwell & T.P. Hoar: Unpublished work (1963)
- 50) M.T. Simnad & U.R. Evans: *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 175 (1950)

- 51) T. P. Hoar & G. K. Notman: *Electrochim. Acta*, in press.
- 52) T. P. Hoar: *Trans Inst. Metal Finishing*, **39**, 166 (1962)
- 53) L. Graf: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N. Y. (1963)
- 54) S. Barnartt, R. Stickler & D. van Rooyen: *Corrosion Sci.*, **3**, 9 (1963)
- 55) S. Brenner: Recent Advances in Stress Corrosion. ed. Å. Bresle, p. 57, Roy. Swedish Acad. Eng. Sci., Stockholm (1961)
- 56) S. Barnartt & D. van Rooyen: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 222 (1961)
- 57) A. J. Forty: Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture, ed. T. N. Rhodin, p. 99, Interscience, New York (1959)
- 58) J. G. Hines: *Corrosion Sci.*, **1**, 21 (1961)
- 59) J. M. West: *Corrosion Sci.*, **1**, 178 (1961)
- 60) M. J. Whelan: *Proc. Roy. Soc., A*, **249**, 114 (1959)
- 61) P. B. Hirsch: *J. Inst. Metals*, **87**, 406 (1958~59)
- 62) H. H. Uhlig, J. J. Lincoln & R. A. White: *Acta Met.*, **5**, 473 (1957)
- 63) H. H. Uhlig & J. J. Lincoln: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 325 (1958)
- 64) H. H. Uhlig & R. A. White: *Trans. ASM*, **52**, 380 (1960)
- 65) D. van Rooyen: *Corrosion*, **16**, 421 t~429 t (1960)
- 66) H. R. Copson: Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture, ed. T. N. Rhodin, p. 247, Interscience, New York (1959)
- 67) F. S. Lang: *Corrosion*, **18**, 378 t~381 t (1962) October.
- 68) J. G. Hines & E. R. W. Jones: *Corrosion Sci.*, **1**, 88 (1961)
- 69) P. R. Swann: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N. Y. (1963); *Corrosion*, **19**, 102 t~112 t (1963) March
- 70) D. L. Douglass, G. Thomas & W. R. Roser: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, N. Y. (1963)
- 71) G. Edmunds: *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals*, p. 67, ASTM-AIME (1945)
- 72) E. Mattsson: *Electrochim. Acta*, **3**, (1961); Recent Advances in Stress Corrosion, ed. Å. Bresle, p. 50, Roy. Swedish Acad. Eng. Sci., Stockholm (1961)
- 73) T. P. Hoar & C. J. L. Booker: In course of publication.
- 74) T. P. Hoar: Recent Advances in Stress Corrosion, ed. Å. Bresle, p. 11, Roy. Swedish Acad. Eng. Sci., Stockholm (1961)
- 75) R. Speiser & J. W. Spretnak: Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, ed. W. D. Robertson, p. 92, Wiley, New York, N. Y. (1956)
- 76) H. L. Logan: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **48**, 99 (1952)
- 77) G. Thomas & J. Nutting: *J. Inst. Metals*, **88**, 81 (1959~60)
- 78) D. K. Priest, F. H. Beck & M. G. Fontana: *Trans. ASM*, **47**, 473 (1955)
- 79) D. K. Priest: Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, ed. W. D. Robertson, p. 81, Wiley, New York (1956)
- 80) W. D. Robertson & R. Bakish: Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, ed. W. D. Robertson, p. 32, Wiley, New York (1956)
- 81) H. L. Logan: *Second International Conference on Metallic Corrosion*, New York, N. Y. (1963)
- 82) S. Smialowska: *Second International Conference on Metallic Corrosion*, New York, N. Y. (1963)
- 83) D. Staicopolus: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 900 (1961)