オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ機構*

P. R. Rhodes**

概 要

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れに関する腐食反応を明らかにし、塩化物応力腐食割れの発生を左右する環境因子をより明確にするために LiCl 、 MgCl_2 、 MgBr_2 水溶液 および ZnCl_2/KCl 熔融塩中で電気化学的な研究を行なった。304型ステンレス鋼のU-曲げ試片で行なった補足的な応力腐食割れ試験には304型ステンレス鋼電極を用いた。塩化物応力腐食割れを理解するのに決定的ないくつかの結論がこの研究から得られた。(1) 応力腐食割れは濃い MgBr_2 溶液中でもみられた、(2) 応力腐食割れは乾いた熔融塩の ZnCl_2/KCl 中では起こらないので、電解質中に水が存在しなければならない、(3) 腐食されている試片から発生する水素はアノード極によって促進される。本研究では応力によって助けられたアノード溶解により割れ伝播を扱ったモデルは支持しない。ここではむしろ割れの先端で水素発生が起こり、それが割れ発生および伝播に重要な先導的な役割をするという証拠を示す。割れの先端において水素発生を必要とする応力腐食割れのモデルを提案した。とくに割れ先端近くで高い酸性度を保持するのに割れの内部におけるアノード反応の効果について強調した。最近の論文では応力腐食割れにおける発生水素の役割は水素によって生じたマルテンサイトのプレイトレットの形成に関係があると提案している。

塩化物水溶液環境におけるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れはよく報告されているが、その現象については余りよくわかっていない。この応力腐食割れ過程の著しい特徴は割れの伝播が粒内を通ること、割れの伝播は不動態化した合金の塩化物による孔食によって生じること、電気化学的腐食反応に結びついて起こること、および一般に80°C以上の温度でのみ起こることと考える。合金の塩化物応力腐食割れ感受性に影響する環

境および冶金学的因子については最近 Ryabchenko¹⁾、Logan²⁾および Latanison と Staehle³⁾によって総説としてまとめられている。後の著者らはまた、塩化物応力腐食割れの発生の理由を述べた多くの仮定的な機構を詳細に調べている。

この研究では塩化物応力腐食割れ感受性に影響をおよぼす環境因子を十分明らかにし、かつ説明を加えることをねらった。そこで、一つの合金、304型ステンレス鋼(18% Cr-8% Ni)を用いて LiCl 、 MgCl_2 および MgBr_2 水溶液または ZnCl_2/KCl 熔融塩中での比較試験を行なった。これらの種々の環境における反応を比較するのに一般に用いられている応力腐食割れ試験(U-曲げ試片)と電気化学的測定を行なった。

LiCl と MgCl_2 溶液を比較し存在する陽イオン種の性質が割れ速度にどう影響するかを評価しようとした。

Thomas⁴⁾らは応力を付加した試料が同一塩化物濃度、温度では LiCl 溶液中よりも MgCl_2 中のほうが50倍も早く破断することを示した。この陽イオンの効果は Podobae⁵⁾によっても特記されている。彼は陽イオン種の加水分解によって生ずる溶液の酸性度の増加とともに応力腐食割れ感受性が增大することを見いだした。しかしながら Thomas⁴⁾らの結果は陽イオンの効果が塩化物溶液の酸性度の差異を補正しても存続することを示している。

なぜ臭化物溶液中における割れが報告されていないかを調べるために、 MgBr_2 溶液と MgCl_2 溶液との比較を行なった。割れを起こす環境としては、塩化物溶液が唯一のものであると説明した最近の機構の提案が間違いであることは、塩化物溶液を臭化物およびヨウ化物溶液と比較したとき、これらの3種類の溶液が不動態化した合金に孔食を起こすことから大いに強調される。 ZnCl_2/KCl 熔融塩中での研究の目的は、塩化物応力腐食割れの発生における添加された H_2O の役割を調べることにある。 H_2O の効果に関する情報は文献には見あたらない。

実験方法

電気化学的測定法

電気化学的研究に用いた塩化物および臭化物水溶液の

* 訳者：石原只雄（金属材料技術研究所）

** Shell Development Co., Emeryville, Calif.
(原文) Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels. *Corrosion*, Vol. 25, No. 11, 462~472 (1969) Nov.

表 1 電気化学的試験に用いた水溶液

溶 液	温度 (°C)	注 解
42% MgCl ₂	130	塩化物応力腐食割れ試験の標準試験液として用いた沸騰42% MgCl ₂
36% MgCl ₂ 32% LiCl ₂	100 100	陽イオンの効果を評価するのに Thomas らが用いた溶液
59% MgBr ₂	145	最高0.2% Cl 不純物混入, 59% MgBr ₂ は 140°C 以下で凝固する

濃度ならびに温度を表 1 に示す。

ZnCl₂/KCl 共融塩 (64% ZnCl₂) は水の存在による応力腐食割れの依存性を調べるために選んだ。この熔融塩は低い融点 (238°C) を有するために選ばれ、取り扱いが便利で、また、陽イオン種の酸化還元反応の妨害がない。共融塩は特級試薬 (ZnCl₂ は約 5% の水分を含んでいる) から調製し、熔融期間中に乾燥し、475°C で数時間加熱した。乾燥後、熔融塩中に残存している OH⁻ (または O²⁻) を除去するためには、大量の塩酸で除去した後に N₂ による脱気を必要とした。精製された熔融塩中における電気化学的測定から、0.001% の水分が存在することを確認した。

この研究では Ag/Ag⁺ カップルの照合電極を用いた。照合電極は内部と外部の溶液の電気的な接触は保つが重要な溶液の移行を起こさないために“割れのあるガラスシール”の端を有するパイレックスチューブからつくった。この“割れのあるガラスシール”はパイレックスのガラスチューブの末端の小さな孔にソーダガラス玉を溶かしこんでつくってある。冷却途上チューブはソーダガラスとパイレックスの接合点にこまかい割れが生じる。内部と外部の溶液の間で 10kΩ のオーダーを有する代表的 a-c 抵抗が測定された。

AgCl で飽和した 38% LiCl 溶液を塩化物水溶液中での電位測定の照合電解液として用いた。もっと濃い LiCl 溶液を MgBr₂ 溶液中の照合電解液として用いた。また AgCl で飽和した共融塩 ZnCl₂/KCl を ZnCl₂/KCl 電解質中における電位測定の照合電解液として用いた。

これらの照合電極の利点は試験液中に照合電極を直接浸漬することができるので電気化学的なセルを組立てる上での便利さにある。42% MgCl₂ 溶液中での電位測定には室温で Ag/AgCl, 1 M NaCl 照合電極を用いた。この電極は塩橋を用いて希薄な MgCl₂ 溶液に接触させ、次いで MgCl₂ の固体の詰め物を用いて熱い MgCl₂ 溶液⁹⁾ に接続できるようにした。130°C の 42% MgCl₂ 溶液中で、電流測定のために使用した Ag/Ag⁺ (LiCl) 照

合電極は以前に用いた Ag/AgCl, Cl⁻ 照合電極に関して -0.08V と測定された。

LiCl と MgCl₂ 溶液中で測定した電位を普通の照合電極と比較すると、液絡電位差は二つの溶液でほぼ等しいと仮定される。この仮定は 100°C の LiCl と MgCl₂ の両溶液中で Ni 電極を用いて記録された再現性のあるアノード電流-電位曲線 (± 5 mV まで) が等しいことから支持される。しかしながら、標準水素電極基準電位に対して電位を変換することは液絡電位の誤差が大きくなるのでうまくない。

この報告に示した電流-電位曲線は走査型ポテンシオスタット (走査速度 0.4 V/min) を用いて記録した。電位は用いた Ag/Ag⁺ 照合電極に対して測定され、電位走査の方向は図に示されている。電極材料 (304 または 410 型ステンレス鋼, Ni, Fe および Pt) は箔または薄板から切り出し白金のリード線に点溶接した。白金リード線でのカソード電流に対する補正は必要に応じて行なった。電気化学的な測定を行なう間は適当なガス (N₂, O₂, H₂ および HCl) を激しく通すことにより溶液を攪拌した。

応力腐食割れ試験は密封したガラスチューブ中に 6 時間から 3 日間、U-曲げの 304 型ステンレス鋼試片を浸漬して行なった。304 型ステンレス鋼の組成は次のようであった。Ni 8.9%, Cr 18.0%, C 0.066%, S 0.011%, P 0.023%, Si 0.49%, Mn 1.75%。

電解分析的測定

MgCl₂ 溶液中の O₂ や ZnCl₂/KCl 熔融塩中の HCl および H₂O のような電気化学的に還元されるものの分析濃度は、よく攪拌された溶液中において白金電極での拡散限界電流値から計算で求めた。各々の場合について、Fe³⁺ のような濃度既知の電気化学的に還元されるものを既知濃度加えて電流密度と濃度間の比例定数, $i_p = KnC$, を求めた。ここで n は電気化学的還元に関与する電子の数である。この方法によって計算された濃度は近似値である。というのは計算では攪拌の条件が比較している二つの溶液について同じであることが必要であり、さらに二つの還元されるものの拡散定数が等しいと仮定しているからである。

濃度は希薄溶液中で用いられているモル濃度 (mol/l) より、むしろ重量モル濃度 (mol/kg) で示されている。H⁺ または OH⁻ の濃度は Zn²⁺ の共沈を防ぐためにブロムフェノールブルー (pH 4) を指示薬として滴定して求めた。

K_i の計算

高濃度塩化物溶液中のイオン積, $K_i = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ は H⁺ または OH⁻ の既知濃度の溶液中で測定された H₂/H⁺ (または H₂O) の酸化還元系の E_H の値から計算し

液は強く攪拌

i_D : 拡散限界電流

E_H : H^+/H_2 酸化-還元カップルの電位

図 1 130°C の 42% $MgCl_2$ 溶液中における Pt 電極での電流-電位曲線に及ぼす H_2 , N_2 および O_2 の影響

た。平衡電位の測定は 1 気圧の H_2 と接している白金黒電極を用いた浸漬型水素電極により行なったが、この値は 1 気圧の H_2 で脱気した溶液中において電流-電位曲線を記録している期間中に白金電極で測定された零電流-電位と一致した (図 1)。

$MgCl_2$ 溶液中における電気化学的研究

カソード反応

N_2 , H_2 および O_2 で液中の不純ガスを除去している期間中 130°C の 42% $MgCl_2$ 溶液中において白金電極で記録された電流-電位曲線を図 1 に示した。 H_2 と O_2 の存在下で記録された曲線の台地の部分は H_2 酸化と O_2 還元の拡散限界速度と同一であった。

O_2 の存在下で測定された拡散限界電流, i_D が約 $50 \mu A/cm^2$ であるのは格別に低い。室温の H_2O 中において相当する電流は $2 \sim 5 mA/cm^2$ である。拡散限界電流がこのように大きく減少するのは高温高濃度の塩化物溶液中の O_2 の溶解度が低いためである。酸性の 42% $Mg \cdot Cl_2$ 溶液に既知濃度の $FeCl_3$ を添加して測定した拡散電流との比較から, O_2 の溶解度は 130°C で $5 \times 10^{-5} mol/kg$ あるいは 1.6 ppm と推定した。 O_2 の溶解度は 42% $MgCl_2$ 溶液の沸点ではもっと小さく, $MgCl_2$ 溶液が O_2 よりもむしろ空気と平衡しているときには 1/5 以下であろうから標準の応力腐食割れ試験 (沸騰 42% $Mg \cdot Cl_2$ 溶液) において直接 O_2 の還元に寄与しているカソード電流は非常に低く, たぶん $5 \mu A/cm^2$ (2 mpy の腐食速度に相当する) を越えないであろう。

それゆえ, 図 2 に示した $-0.2V$ までの卑な電位における初期のカソード反応過程はカソードにおける H_2 の

H_2 通気により液を攪拌

液の酸性度

$E_H(V)$

a: $8.5 \times 10^{-3} mol/kg$, OH^- -0.29

b: 中性 -0.21

c: $1.2 \times 10^{-3} mol/kg$, H^+ -0.06

d: $\sim 3 \times 10^{-3} mol/kg$, H^+ -0.02

図 2 130°C の 42% $MgCl_2$ 溶液中における Pt 電極での電流-電位曲線に及ぼす HCl および $NaOH$ 添加の影響

発生である。これは電位走査条件をかえて記録したときの電流-電位曲線の形だけでなく, カソード分極期間中のガス発生の観察によっても確認された。

白金電極での水素発生速度に及ぼす HCl および $NaOH$ の添加の影響を図 2 に示した。酸性溶液中で測定された台地の部分は H^+ の拡散限界還元によって生じ, H^+ の還元と H_2O の還元とは速度論的に別の過程であることを示している。このような理由により H_2 発生に関して得られた電流-電位曲線は H^+ が溶液中にかなりの量存在するときには Tafel 式で説明することはできない。

応力腐食割れ期間における腐食反応

304 型ステンレス鋼電極により記録された電流-電位曲線を 410 型ステンレス鋼電極 (12% Cr) および白金電極を用いたときの曲線と比較して図 3 に示した。肉眼検査では両ステンレス鋼とも, アノード反応が不動態皮膜の塩化物による破壊の領域に限定されるとき予想されるように, アノード分極により孔食を生じることを認めた。

孔食は特定の孔食電位よりアノード側の電位で開始する。しかもそれは 304 型ステンレス鋼に形成された不動態皮膜の安定性が大きであるために 410 型ステンレス鋼電極よりも 304 鋼では約 0.2V 貴の電位である。

304 型ステンレス鋼電極で記録されたアノード曲線の位置は $\pm 30mV$ 変動している。この変動は局所的な腐食の選択性によって生じたものであり, アノードでの走査前の表面状態のちがいを反映しているように思われる。しかしアノード曲線の位置は電解液に OH^- や H^+

図3 130°Cの42% MgCl_2 溶液中における304および410型ステンレス鋼ならびにPt電極での電流-電位曲線

を加えても大きく変わらない。このような観察は希薄溶液中での塩化物による孔食の研究結果と一致する⁷⁾。その研究では、孔食は一定の電位以上でのみ起き、この電位は塩化物濃度によっては変わるがpHには関係ないことが示されている。

H_2 の発生は発生速度が白金電極で測定された速度の1/5であるにもかかわらず、304型ステンレス鋼電極でのカソード反応である。304型ステンレス鋼で記録されたカソード曲線は反応速度がかなり遅いにもかかわらず、HClを加えた場合の白金電極の場合と同じ形を示した。

304型ステンレス鋼電極での電流-電位曲線がBraunsとTernesら⁸⁾によって最近沸騰42% MgCl_2 溶液中で測定記録されている。彼らはまた、カソードおよびアノード反応は H_2 発生および不動態化した合金の孔食であると結論している。しかしながら、彼らは図3で約-0.35Vに相当する電位で起きている見かけ上の活性から不動態への移行に注目したが、本研究ではみられなかった。

応力を付加または付加しない304型ステンレス鋼のU-曲げ試片の腐食電位(E_c)を N_2 で脱気した42% MgCl_2 溶液中で測定し、 H_2 飽和溶液中において白金電極で測定した H^+/H_2 (1気圧)カップルの電位(E_H)と比較した。応力を付加した試片の腐食電位は付加応力がアノード反応を促進する⁹⁾という従来の報告と一致し、応力を付加しない試片の電位よりやや卑であることがわかった。応力を付加した試片の腐食電位は同じ溶液中での H^+/H_2 カップルの電位に比べて約0.06V卑であり、さらに H_2 発生は42% MgCl_2 溶液中での応力腐食割れ期間中に熱力学的に起こり得ることがわかった。それゆえ、この環境中での応力腐食割れ期間中の腐食を説明するために O_2 や、他に相当する酸化剤の存在を仮定する

必要はない。

この点は、 H_2 発生がこの系においては熱力学的に不可能であるとするHoar¹⁰⁾の見解と対立することを強調したい。Hoarによって行なわれた電位測定では、濃い MgCl_2 溶液の高い酸性度を無視し、さらにまた熱塩溶液中で行なわれた電位測定を室温の希薄溶液中で用いた水素基準電位に変換するときの拡散電位および熱電位差を無視して大きな誤差を生じているように考えられる。

未知の電位差から生じる同じような誤差がまた、pHガラス電極プローブによる溶液の酸性度の測定を妨害する。本研究に用いた溶液の酸性度測定のとりあげ方は H^+ と OH^- の濃度測定に直面して H^+/H_2 (1気圧)カップルの電位を測定する方法である。加水分解反応、 $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$ の平衡定数はさきに概略を述べたように、上記の電位測定の結果から計算されたイオン積($K_1 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$)と等しい。計算した値、 $K_1 = 1.2 \pm 0.2 \times 10^{-8}$ (mol/kg)は中性の MgCl_2 試験溶液が約 10^{-4} mol/kg(またはpH=4)の水素イオン濃度であることを推定させる。しかしながら水素イオン濃度よりはむしろ水素イオン活量として求めた有効な酸性度は濃い塩化物溶液¹¹⁾中での H^+ (γ_{H^+})の活量係数が大きいことためpH=4よりはかなり大きい。

LiCl および MgCl_2 溶液中における電気化学反応の比較

100°Cの32%LiClおよび36% MgCl_2 および130°Cの42% MgCl_2 溶液中において304型ステンレス鋼電極で記録された電流-電位曲線を図4に示した。三つの曲線のアノードでの立ち上りは塩化物によって起きた孔食により生じたものでほとんど同一曲線になるが、これに反してカソードでの電流増大はLiClと MgCl_2 溶液とでかなり大きく離れている。

図4 LiCl, MgCl_2 および MgBr_2 溶液中における304型ステンレス鋼電極での電流-電位曲線

表 2 LiCl および MgCl₂ 溶液中における応力付加した304型ステンレス鋼試片の腐食電位 (E_C) と H^+/H_2 (1 気圧) の電位 (E_H) との比較

空気通気された試験液			
溶 液	温度(°C)	E_C vs Ag/Ag ⁺ ⁽¹⁾	E_H vs Ag/Ag ⁺ ⁽²⁾
32%LiCl	100	-0.30±0.02V ⁽³⁾	-0.40±0.03V
36%MgCl ₂	100	-0.30±0.02V	-0.25±0.02V
42%MgCl ₂	130	-0.29±0.02V	-0.23±0.02V

- (1) 約30分浸漬後のU-曲げ試片による2回の電位測定の平均
- (2) 3回の電位測定の平均
- (3) 液をN₂通気したとき $E_C=0.35\pm0.02V$; E_C は MgCl₂ 溶液中に N₂ を通気してもまったく影響されないことがわかった

表 3 LiCl および MgCl₂ 溶液中における酸-塩基平衡の比較

溶 液	温度 (°C)	水のイオン化定数 (log K_w)	測定されたイオン積 ⁽¹⁾ (log K_i)	E°_H ⁽²⁾ (vs. Ag/Ag ⁺)	$\frac{(\gamma_{H^+})_{MgCl_2}^{(3)}}{(\gamma_{H^+})_{LiCl}}$
32%LiCl	100	-12.4	-11.7	+0.07V	—
36%MgCl ₂	100	-12.4	- 8.8	+0.11V	3.3
42%MgCl ₂	100	-12.0	- 7.9	+0.18V	~27 ⁽⁴⁾

- (1) $K_i=[H^+][OH^-](\text{mol/kg})^2$
- (2) $[H^+]=1\text{ mol/kg}$ に外挿した H^+/H_2 (1 気圧) カップルの実測電位
- (3) E°_H の差から計算した H^+ の活量係数 (γ_{H^+}) の比
- (4) 温度差のあるときの E°_H 値によるために、引用された値には確かさがない

三つの溶液中での H^+/H_2 カップルの電位測定から LiCl 溶液は MgCl₂ 溶液よりも酸性度が著しく小さいことがわかる。表 2 に E_H の測定値を腐食電位 (E_C) の測定値と比較して示した。

MgCl₂ 溶液中で H^+/H_2 カップルがより貴な電位を示すのは加水分解反応によって酸性度が大きくなったことによると立証されている。100°C の 32% LiCl 溶液中で実験的に求めたイオン積の値は、log $K_i=-11.7$ であって、これは 100°C での水のイオン化定数 (log $K_w=-12.4$) に近い値である。これに対して、100°C での 36% MgCl₂ 溶液のイオン積は log $K_i=-8.8$ と計算され、130°C の 42%MgCl₂ 溶液中で測定された値 (log $K_i=-7.9$) よりもやや小さくて、溶液の酸性度の増加に Mg²⁺ の加水分解が一役かっていることを示している。

K_i の測定値を希薄 HCl 溶液中で行なった測定から外挿して求めた H^+ (1 mol/kg)/ H_2 (1 気圧) の標準系の電位と一緒に表 3 に示した。標準の H^+/H_2 カップル (E°_H) の値の差異は H^+ 係数 (γ_H) が同濃度の LiCl 溶液 (Cl%として) 中よりも MgCl₂ 溶液中の方が大きく、また γ_{H^+} はもっと濃い MgCl₂ 溶液中では著しく大きくなることを暗示している。

MgBr₂ 溶液による研究

145°C の 59% MgBr₂ 溶液中において 304 型ステンレス鋼で記録された電流-電位曲線を図 4 に示す。アノー

ドでの孔食の領域は塩化物溶液中で記録された曲線に比べ 0.15V だけ貴方向に変化している。このような観察は塩化物溶液中⁷⁾におけるよりも臭化物溶液中においてよりアノード側の電位で孔食がはじまることが知られている希薄溶液中での研究結果とも一致する。H₂ 発生曲線におけるアノード側での平行移動は、59% MgBr₂ 溶液が比較的大きな K_i または γ_{H^+} の値を有し、そのため中性の MgBr₂ 溶液が極端に酸性になることを示す。

表 4 150°C の MgBr₂ 溶液中における応力腐食割れ試験

密封したチューブにおける 304 型ステンレス鋼 U-曲げ試片						
MgBr ₂ (%)	添 加 物 (%)	浸 漬 時 間			試 片 表 面	
		20hr	45hr	1week		
59	—	—	×, ×	○	清浄	
53	—	○, ○	×	—	清浄	
48	—	○, ×	×	—	清浄	
48	0.6NaCl	—	×	—	清浄	
43	—	×	×	○	清浄	
43	0.7Fe(ClO ₄) ₃	×	×	—	×	腐食
36	—	—	○, ○	○, ○	○	清浄
36	0.6MgCl ₂	—	—	○		孔食
36	0.6FeCl ₃	—	—	○		清浄

注：× = 割れのある試片；○ = 割れのない試片

臭化物溶液中でのオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れは報告されていないようであるが、150°Cの59% MgBr_2 溶液に暴露した304型ステンレス鋼のU-曲げ試片は2日間の暴露で全般的に割れた。しかし36% MgBr_2 より希薄な溶液中では150°Cで1週間暴露しても割れが観察されなかったことから、応力腐食割れの発生は MgBr_2 溶液の濃度の関数と考えられる。36% MgBr_2 溶液中では痕跡程度の塩化物を添加しても割れなかった。それゆえ塩化物の混入はもっと濃い MgBr_2 溶液中で応力腐食割れを起こす要因とは考えられない。36% MgBr_2 溶液への Fe^{3+} [FeCl_3 および $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ として]の添加により激しい孔食の発生がみられたが、割れ発生の傾向には影響はみられなかった。 MgBr_2 溶液中における応力腐食割れ試験結果を表4にまとめて示す。

ZnCl_2/KCl 共融塩による研究

H_2O (1気圧)と平衡にある ZnCl_2/KCl 共融塩による研究から、U-曲げ試片の応力腐食割れ感受性は温度上昇とともに減少し、230°Cで3日間試験しても割れないことが確認された。溶融塩の酸性度の変化および CrCl_3 と FeCl_3 の酸化剤の添加は全面腐食を大きく変化させるが、割れの傾向に及ぼす影響はまったくなかった。

この研究では、溶融塩化物系の割れ感受性が溶融塩中の H_2O の量によって影響されることが確認され、また割れを生ずるのに必要な最低限の H_2O 量 (2.57以上) が表5に示されている。複雑な温度因子を除くため、試験はすべて密閉した管の中で250°Cで行なったので1気圧以上の圧力となる H_2O 濃度を用いた。

最低限の H_2O 量と応力腐食割れ感受性の関係を明確にするため電気化学的研究を行なった。カソード過程は300°Cで白金電極により検討した。乾いた溶融物は、と

表5 250°Cの ZnCl_2/KCl 溶融塩中における
応力腐食割れ試験

密封したチューブにおける304型ステンレス鋼 U-曲げ試片					
H_2O (%)	OH^- (%)	添加物 (%)	浸漬時間		試片 表面
			19hr	72hr	
7.3	0.25	—	×	—	清浄
7.0	0	1.0 NH_4Cl	—	×	腐食
6.3	0	—	×	—	腐食
4.4	0.05	—	—	×	清浄
4.0	0	—	×	—	腐食
3.8	0	—	×	—	腐食
2.4	0.02	—	○	—	清浄
~2.5	0	1.0 NH_4Cl	—	○	腐食

注：×=割れのある試片；○=割れない試片

(fを除き N_2 通気)

a: 乾いた溶融塩, b: $\sim 10^{-3}$ mol/kg H_2O , OH^- なし, c: 10^{-3} mol/kg H_2O 以上, d: $\sim 1\%$ H_2O , e: $\sim 2\%$ H_2O , f: $\sim 2\%$ H_2O , HCl でパージ

図5 300°Cの ZnCl_2/KCl 共融塩中における
Pt電極での電流-電位曲線に及ぼす H_2O
の影響

図6 300°Cで1気圧の HCl と平衡にある
 ZnCl_2/KCl 共融塩中における Pt 電極
での電流-電位曲線

くに HCl でパージするときにあわを吹くため、電気化学的研究を低温でうまく行なうことができなかった。図5の電流-電位曲線は、 Zn^{2+} の還元が十分卑な電位で始まるので H_2O の還元の機構を検討できることを示している。拡散限界電流の台地の領域の高さから H_2O 濃度を推定できる。この電気化学解析法は十分に感度があり、乾いた精製溶融塩中に 4×10^{-4} mol/kg 以下の H_2O が存在していることを示す。

もう一つの還元反応は溶融塩を HCl でパージしたときに観察された。 HCl の H_2 への還元の電流-電位曲線を図6に示す。電位走査をはやくした曲線(図6)は電気化

図 7 300°C の ZnCl_2/KCl 共融塩中における 304 および 410 型ステンレス鋼ならびに Fe 電極での電流-電位曲線

図 8 300°C で ~2% H_2O を含む ZnCl_2/KCl 共融塩中における 304 および 410 型ステンレス鋼ならびに Ni および Pt 電極での電流-電位曲線

学的還元反応が可逆的, $E_H = +0.04\text{V}$ であることを示す。添加した既知量の FeCl_3 の還元に対する拡散限界電流との比較から, 300°C での HCl の溶解度 ($P_{\text{HCl}} = 1$ 気圧) は $11 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ と推定される。

304 および 410 型ステンレス鋼電極または Fe 電極で乾いた熔融塩中で記録されたアノード曲線を図 7 に示したが, これらは塩化物水溶液中でのアノード曲線に似ている。図 8 に示された湿った ZnCl_2/KCl (1~2% H_2O を含む) 中で記録された比較の曲線も似ている。これには H_2O の還元によって生じたアノード電流も同時に示している。

304 および 410 型ステンレス鋼電極でのアノード電流は乾いた熔融塩中へ H_2O を添加しても大きく影響されるようにはみえないが, 引き続きアノード分極した合金表面の肉眼観察では腐食生成物が異なっていることを確認

した。酸化腐食生成物は湿った熔融塩中では観察されたが, 乾いた熔融塩中では見られず, アノード溶解によって可溶性のクロロ錯体が形成されるのみであると推定される。

特に重要と考えられる観察を湿った熔融塩中でのアノード方向での走査中に行なった。分極電位が H_2O の還元が起こる電位より著しく貴な電位にあるにもかかわらず, ガス (H_2) 発生速度はアノード分極で増大するのが観察された。410 型ステンレス鋼電極についても同様に観察されたが, 304 型ステンレス鋼と同じ電位領域でアノード溶解をうける Ni 電極では観察できなかった。42% MgCl_2 溶液中でのアノード分極中に類似の観察を行なったが, 目でみえるような影響はほとんどなかった。

上記の観察から示唆される結論はカソードでの H_2 発生がアノードでの大きなアノード酸化速度に重畳され, しかも酸化腐食生成物が形成されるときには遊離する H^+ によって促進されることである。

ZnCl_2/KCl 熔融塩中において, OH^- 濃度は塩化物の存在下で不動態酸化皮膜の破壊抵抗に影響することがわかった。図 7 および 8 に写しかえたアノード曲線は, HCl で周期的にパージした後 N_2 で脱気して OH^- を含まないようにした熔融塩中で得られたものである。しかし, 図 9 には滴定によって求めたときの種々の OH^- 濃度における 410 型ステンレス鋼電極で得られたアノード曲線を示す。304 型ステンレス鋼電極で記録されたアノード曲線は OH^- の存在下で同じように小さくなった。これらの結果は不動態の局部的な破壊によって生ずるアノード曲線は OH^- や H^+ の添加によっては影響されないという塩化物水溶液での観察とは著しい差異を示した。とくに ZnCl_2/KCl 熔融塩中での応力腐食割れ感

図 9 300°C で ~1% H_2O を含む ZnCl_2/KCl 共融塩中における 410 型ステンレス鋼の電流-電位曲線に及ぼす $[\text{OH}^-]$ の影響

受性が OH^- 濃度の変化により影響を受けるようには見えない。

実験結果の総括

MgCl_2 溶液中における電気化学的研究では、 O_2 の存在はオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れには必要でないことがわかった。 130°C の42% MgCl_2 溶液中における O_2 (空気から) の溶解度は0.3ppm と推定される。

水素発生は H^+/H_2 酸化還元系の電位が格別貴であるため、高温高濃度の MgCl_2 溶液中において熱力学的にも起こりやすい。中性の MgCl_2 溶液は Mg^{2+} の加水分解反応のため比較的酸性 (42% MgCl_2 中で $\text{pH}=4$) であることがわかった。 H^+/H_2 カップルの電位が貴であることは MgCl_2 溶液中における H^+ の活量係数が大きいことを反映している。

応力腐食割れ感受性について多くの報告が異なっているのを調べるため LiCl 溶液中で行なった比較検討から、それらの差異は陽イオンの影響によることがわかった。 LiCl 溶液はかなり酸性度は小さく、同じ温度 (100°C) および同じ濃度 (27%) で比較しても、 MgCl_2 溶液中よりも0.15V以上卑な H^+/H_2 カップル電位を有することがわかった。

MgBr_2 溶液中での比較による研究から、応力腐食割れは塩化物環境に唯一のものでないことがわかった。しかし割れは著しく濃度の高い溶液 (150°C で36%以上) においてのみ顕著であった。もっと希薄な溶液では、たとえ酸化剤を加えても割れは生じない。電流-電位曲線は、 MgBr_2 溶液中の孔食の領域が塩化物溶液中の孔食の領域に入るには0.15Vアノード方向に移行しなければならないことを示した。

ZnCl_2/KCl 共融塩系における研究では、 H_2O が応力腐食割れの要因として検討され、割れは2.5%以下の H_2O を含む 熔融塩中では起こらなかったことを確認した。割れは H_2O を多量含んでいる 熔融塩に OH^- を加えても防止できないばかりか、 H_2O を臨界濃度以下含む 熔融塩に HCl または FeCl_3 を添加することによっても割れは促進されなかった。しかし OH^- の添加は塩化物イオンによる不働態酸化皮膜の破壊抵抗に影響することがわかった。

ZnCl_2/KCl 共融塩中での H_2O の一つの効果は、ステンレス鋼のアノード分極期間中に遊離の H_2 の増加が肉眼的にも観察されることである。アノードでの酸化腐食生成物の形成により起こる局部的に高い酸性条件がこの観察結果の原因であるように考えられる。このような解釈は Shiveley ら¹²⁾ によって報告された310型ステンレス鋼薄膜の使用による水素透過能の研究からも支持される。水素透過速度は塩化物水溶液中でアノード分極に

より増大するが硫酸中では増大しないことから、この著者らは水素によって生じた割れと塩化物応力腐食割れとがきわめて関係深いという結論を導いた。

応力腐食割れ機構の提案に対する実験データの関係

塩化物応力腐食割れを導く化学的因子と冶金学的因子の独特の結びつきについては現在のところ理解されていないが、多くの著者はひずみによって生ずる割れの伝播が塩化物によって起こる不動態の破壊につづく割れ先端でのアノード溶解を経由して起こるということで見解が一致している。このモデルに対する最も強力な証拠は試片の電位がより卑であったり、貴であったりすると割れ伝播速度が可逆的に減少または増加することにある。このように割れの伝播は、塩化物イオンによって生じた表面での孔食反応の単なる拡張と考えられる。

成長しつつある割れの壁に限定して起こるアノード溶解はもちろん、割れ発生に対する転位の役割とその結果として起こるすべり過程を説明するための理論が最近 Latanision と Staehle⁹⁾ により提出され考察されている。

しかし本実験のいくつかの結果は割れ伝播がひずみによって促進されたアノード溶解であるとする上記のモデルでは説明できない。もし金属の溶解だけが必要ならば、割れ形成は孔食発生電位に試片を保持すればいつでも感受性のある合金に起こる。本実験ではこれが正しくない二つの条件を確認した。すなわち、(1) H_2O 2.5%以下含む ZnCl_2/KCl 熔融塩 (250°C)、および (2) H_2O 64%以上含む MgBr_2 溶液 (150°C)。

本研究ではむしろ割れ先端での H_2 発生が塩化物水溶液中において応力腐食割れを導く臨界反応であるという仮定と一致する。この仮定は水素脆化が応力腐食割れの一つの因子であることを提唱した Evans¹³⁾ や Edeleanu¹⁴⁾ によってのべられた初期のモデルと関係がある。Vaughan ら¹⁵⁾ によって提案されたこれに関連のあるモデルは応力腐食割れは成長しつつある割れの内部で腐食中に形成された水素化物相の選択的な腐食に帰した。

これらの説は魅力的ではあるが、応力腐食反応に関するその後の機構的な研究によっては支持されているように思えない。しかし本研究では全体の割れ機構の中で H_2 発生が臨界的な段階であると仮定して応力腐食割れのモデルを再検討して確認しようとした。

以下に示したモデルは初期の提案とはいくつかの面で異なり、水素の関与を仮定したモデルに対して出された初期の反対意見を納得させることができると思う。

提案した割れ機構

オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの理由を明らかにするために提案した機構は、割れ先端での合金のカソード反応による水素発生速度がはやいことが割れを発生させ伝播を持続するのに必要であると仮定

している。そこで、このモデルは割れの伝播が水素脆化によって生じた経路に従うかあるいは水素が関係する腐食により選択的な溶解が起こって生じた経路に従うかを意味している。

割れの先端近くで水素発生がはやい速度で起こるためには割れの先端の電位は H^+/H_2 カップル電位に対して著しく卑である必要がある。この条件は酸化腐食生成物のアノード生成による結果として、割れの限られた容積内で強酸性度が形成されることによって促進される。この機構は割れ先端で必要とされる酸性度が割れの内部で起こるアノード反応の結果生ずることを強調している。このように割れの内部での酸濃度は外部溶液の酸性度によってほとんど影響されず、むしろアノード反応によって生ずる不溶性の酸化生成物の程度に大きく依存するであろう。たとえば Cr の Cr_2O_3 へのアノード酸化は酸性度を高める。すなわち、

いっぽう可溶性の水和物またはクロロ錯体のアノードでの形成は起こらない。すなわち、

および

高い酸性度は非常に小さな容積内でごく少量のアノード酸化生成物を生成して起こる。たとえば直接の計算では $10^{-4}cm$ 幅の割れ ($20\text{\AA}$ 厚の不動態酸化物を推定した) 側面の不動態化は $1M$ の酸濃度において生ずることを示す。

割れの内部での有効な酸性度はアノード反応の結果生じた H^+ 量のみならず、 H^+ の活量係数 (γ_{H^+}) にも依存する。 γ_{H^+} の値は高温の濃厚塩化物溶液には適用できないが、 γ_{H^+} は大きな値であり塩の濃度の増加および陽イオンの加水分解の傾向の増大とともに大きくなると考えられる¹¹⁾。このような理由により割れの内部における酸性度は塩化物試験溶液の選択に依存するであろう。

このモデルでは割れの内部で起こっている主な反応は割れ伝播がひずみによって助長されるアノード溶解であるとするモデルと同じくアノード溶解反応であり、これはまた試片表面でアノード反応に対応して起きているカソード反応を伴っている。ただ異なる点はこのモデルでは割れの拡大がアノード溶解によって起こる必要はなく、むしろ割れの先端近くでカソード反応により遊離した H_2 の役割を強調していることである。しかしこのカソード反応の大きさは割れの内部で起こっているアノード反応の方が大きいதாகされていく。

提案を行なった機構の2番目の特徴は割れ伝播と割れ発生との間の区別である。両方の過程が水素発生に依存しているが、成長しつつある割れの内部の酸性度が高い

のは非常に小さな容積内でアノード腐食生成物を形成した結果であるのに対し、割れが始まると考えられる腐食孔またはトンネル内での酸性度は低くて、バルクの溶液の酸性度に依存する。このような理由により、割れ発生は応力腐食割れによる破断の全過程の中では遅いステップであることをこのモデルは示している。

応力腐食割れの影響因子に関して提案

されたモデルについての考察

合金の応力腐食割れ感受性に及ぼす既知または推定の影響因子に関して提案されたモデルについて以下に考察する。

電極電位

割れ伝播を可逆的に停止させるカソード分極の効果は、割れ先端での水素発生が割れ伝播を左右するような必要条件であるという今までの結論を否定するよりはむしろ支持している。カソード分極は確かに試験片の外面での水素発生速度を増大させるが、割れ内部でのアノード反応はカソード分極によって弱くなるので、割れの内部の溶液の酸性度は相対的に小さくなることをこの機構は予言している。第二の因子は試片表面と割れ先端の間の電解液の抵抗が高く試片にカソード電流を加えても割れ先端の電位を実際により卑にはできない。これら二つの因子の組合せは外部カソード分極が割れ先端での水素発生にあまり好都合でない状態を生ずるという結論になる。同じ論旨でアノード分極は割れ先端での水素発生に好都合であることがわかる。事実アノード分極による水素発生の増大は本研究期間中に肉眼的にも認められた。

溶存酸素

溶存酸素のカソード還元の効果は電位をアノード方向に変化させ、それによって先に概説したように応力腐食割れを促進する。溶存酸素が応力腐食割れを促進する程度は試験溶液および条件に依存し、またそれは酸素が応力腐食割れを著しく促進するかどうかの否定の証拠の理由を明らかにできる。

溶液の酸性度

アノード電流-電位曲線は水溶液の酸性度には本質的に無関係であることがわかっているため、割れ伝播は試片を同じ電位で比較するとき、溶液の酸性度には影響されない。しかし腐食孔またはトンネル内での水素発生速度がバルクの溶液の酸性度によって促進されるので、割れ発生期間は酸性度が高い溶液ほど短くなる。それゆえ、このモデルは応力を付加した試片の割れまでの総時間が試片を同じ電位で比較したとき酸性な溶液ほど短くなることを予測する。通常の腐食電位でなされた多くの比較では、酸濃度を増加させると試料電位をアノード側へ変化させ、したがって前述したように割れ伝播速度

を速めるという効果を考慮に入れなければならないので、一定電位での比較ということにふれた。

Brauns と Ternes⁹⁾は沸騰42% MgCl_2 溶液中で応力付加された 304 型ステンレス鋼試片の割れ時間を同電位で比較し、標準の腐食電位に対してかなり卑の電位の場合のみ溶液の酸性度によって著しく短くなることを明らかにした。この観察は MgCl_2 溶液中で普通に試験を行なっているときの割れ発生期間は短かいが、酸性度を高めるというアノード反応の役割としては強調されるようになることを示している。

塩 濃 度

同じ電位および温度で比較した応力のかかった試片の割れ時間は塩化物濃度の増大とともに短くなることだが、このモデルから推定される。このような推定は塩化物溶液が濃くなるにしたがって γ_{H^+} 、したがって割れにともなう溶液の酸性度が著しく増大するという仮定をもとにしている。塩化物濃度が高くなるとアノード電流-電位曲線をカソード方向に変化させることも、一つの寄与因子であるかも知れない。もし塩化物濃度が増大すると割れ内部で酸化腐食生成物を作らずにクロロ錯体のアノード生成が好都合であれば、塩濃度の増大は応力を付加した試片の割れ時間を増大させるであろう。

Braun と Ternes⁹⁾は同じ温度および電位で比較した試片の割れ時間もまた塩濃度に敏感であることを示した。上記の推定に一致して割れ時間は広い電位範囲にわたって20% MgCl_2 溶液 (105°C) よりも36.5%溶液のほうが短かった。しかし36.5%と42%の MgCl_2 溶液を130°C で比較したとき、その傾向は逆になった。このことはアノードでの生成物の分布が割れ内部での酸の生成にほとんど効果ないことを示している。

陽イオン種

このモデルでは種々の塩化物溶液中で同一電位に保持された応力付加した試片の割れ時間もまた陽イオン種に依存することを推定している。この推定は濃い塩化物溶液の酸-塩基の性質が陽イオン種によって敏感に変化するという本研究の結果から出ている。

いっぽう、Thomas ら⁴⁾によって行なわれた実験では数種類の塩化物溶液中において同一電位で割れ時間を比較することには注意を払われていなかったが、本実験でのこれらの実験に用いた空気飽和の32% LiCl および36% MgCl_2 (100°C) 溶液中において応力付加した試片の電位測定では同一電位を示した(表2)。この結果は偶然のように思われるが、 LiCl 溶液中において O_2 の溶解度が大きいことを部分的に反映している。割れ時間が LiCl 溶液中では非常に遅いという Thomas らの観察は上記の推定を支持している。 MgCl_2 溶液の酸性度が大きいこと(割れ発生を促進する)と γ_{H^+} の値が大きい

こと(割れ伝播速度を加速する)の両方が MgCl_2 溶液中で観察された急速な割れ時間に寄与していると考えられる。

ハロゲン化物

このモデルは臭化物溶液中での応力腐食割れ感受性が非常に小さいことを予測している。これは臭化物溶液で測定された孔食電位が貴であることと、貴の腐食電位においてはそれに対応して H_2 発生速度が低下することの結果である。十分に高い酸性度を有する臭化物溶液中においてのみ(たぶん、 γ_{H^+} が極端に高い値をとることが必要であるが)応力腐食割れが起こると予想される。ヨウ化物溶液もまたステンレス鋼の孔食を起こすが、孔食発生電位は非常に貴であるのでヨウ化物溶液は応力腐食割れを起こしにくいと考えられる。

本研究の結果応力腐食割れは36%以上の濃い MgBr_2 溶液中でのみ起こることを示したが、この結果は、希薄溶液中の孔食過程における H_2 発生速度が割れ発生および伝播を起こすには小さすぎることを示している。

H_2O

進行しつつある割れの内部において高い H^+ 濃度を生成するには H_2O が十分な量なければ阻止されるので、応力腐食割れは乾いた溶融塩化物中ではみられないことが本モデルから推定される。250°C の ZnCl_2/KCl 共融塩中での本研究では、約2.5%の H_2O が応力腐食割れ発生および応力腐食割れ反応機構を持続するのに必要なことを示した。

合金組成

合金組成の重複した働きとしては転位のパラメーターに影響し、そのため合金の応力腐食割れ感受性に影響を及ぼすことがありうるにもかかわらず、このモデルでは合金組成はまた割れ先端での水素発生速度を支配する電気化学反応に著しく影響することを強調している。カソードおよびアノード両反応が合金組成の変化によって厳密にかわる。アノードでの生成物の組成が変わるため、割れの内部での溶液の酸性度が大きく変化するであろう。

水素還元反応の機構はまた合金組成の比較的小さな変化によっても変わりうる。たとえば応力腐食割れを起こさない比較的純粋な20%Ni, 16%Cr 合金は約1%Mo または Ti の添加で応力腐食割れに感受性を有するようになるが、Mn は感受性がない¹⁶⁾。これらの合金について並行して行なった電気化学的測定は、これらの応力腐食割れ感受性の高い合金はまた H_2 のカソードでの発生を促進していると判断できる。

Staehle¹⁷⁾は H_2 発生反応を著しく促進することが知られている貴金属の添加(2%)が15%Ni, 20%Cr ステンレス鋼の割れ時間を50~200倍も短縮することを認めた。このような大きな減少はそれに相当する腐食電位

増加によっては説明できない。それゆえ割れの内部での H_2 発生加速が割れ伝播速度を著しく高めるといふ仮定と一致する。

水素の役割

割れ先端でカソード反応により発生した水素が割れの伝播を促進するためには、オーステナイト格子中に固溶している水素が延性破壊（水素脆性破壊機構における同じように）を促進するかまたは選択的なアノード溶解を促進するかのいずれかをとらなければならない。両者の可能性は最近の研究からも支持されている。Vaughan¹⁹⁾はカソード的に水素発生を行なったオーステナイトステンレス鋼に生成した相が選択的に腐食する証拠を示した。他方、Whiteman と Troiano¹⁸⁾がカソード的に水素発生させたオーステナイトステンレス鋼の薄い断面がフェライト鋼に特徴的な水素脆性に類似して著しく延性をなくしていたことを示した。

脆化機構および腐食されやすい相の形成のいずれも、Whiteman¹⁹⁾または Holzworth と Louthan²⁰⁾によって最近明らかにされた水素により生じた相変態に端を発しているように思われる。オーステナイトステンレス鋼をカソードにして水素発生を行なうと γ （面心立方）オーステナイト格子が水素のないオーステナイト鋼を、非常に低温で冷間加工することによって生じる α' （体心立方）および ϵ （稠密六方）と同じマルテンサイト相に一部変態する。Whiteman はさらに水素吸収が γ 格子の膨張によって生じる内部歪および積層欠陥エネルギーの著しい低下（相変態を抑制する活性化エネルギーの障害物に関係がある）をもたらしことを示した。その結果として、マルテンサイト変態が一般に安定な 310 型オーステナイトステンレス鋼においてすら生じたが、この鋼は $4^\circ K$ においてさえも歪によって生じるマルテンサイト変態は受けない。Benson²¹⁾はさらに脆性破壊が水素の存在下で形成されたマルテンサイト・プレイトレット（小板）に沿って起こることを明らかにした。

水素によって生じる相変化についてのこれらの最近の研究成果の一つは、割れ伝播がオーステナイトからマルテンサイトへの変態経路に従うことを示した初期の説が現在復活しようとしていることである。Edeleanu¹⁴⁾によって考察されたこの理論は、ひずみによって生じるマルテンサイトのプレイトレットが割れ伝播を特徴づけるすべりバンドに沿って選択的に形成されることと、マルテンサイト相が $MgCl_2$ 溶液中で容易に腐食されるという観察をもとにしている。さらに塩化物応力腐食割れに感受性あるオーステナイト合金とひずみによってマルテンサイト変態を生じやすい合金との間に一般的傾向が観察された。この理論が不適当であるように思われたのは、いくつかの合金をひずみによるマルテンサイトの生

成に対しては余りにも高すぎる温度で応力腐食割れの実験を行なったというだけの理由である。マルテンサイト変態を促進するという水素の役割をも考慮して、この初期の反論はもはや適当ではない。

水素によって生ずる変態の速度は合金中の水素の透過性（オーステナイトステンレス鋼では非常に低い）によって制限されるので、上のモデルに対して可能な反論として、固体状態における水素の拡散速度が 2 mm/hr 以上と測定されている割れ伝播速度の理由を明らかにするには余りにも小さすぎることである。しかしながら、水素拡散速度はフェライト相中ではオーステナイト相中よりも数けたも大きいことが知られており、また関連のあるマルテンサイト相中でもたぶん同じであろうと考えられる。このことは割れ先端から拡散する水素がマルテンサイトのプレイトレットに沿って進み、オーステナイト中での水素拡散のモデルから計算された速度よりはやい速度で割れ先端の前方へ進むことを示している。

それゆえ割れ先端近くの合金に吸着された水素の役割は、のちに割れ経路となるすべりバンドに沿ってマルテンサイトのプレイトレットの形成を促進することにあると仮定される。上記の経路に沿った割れの拡大がマルテンサイトのプレイトレットの選択的な溶解によるのか、または脆性破壊によるのかは両方の仮定に対する証拠が示されているので明らかでない。

要 旨

オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ機構に関する電気化学的研究は割れ先端での H_2 発生速度が大きいことを必要とするモデルを支持している。このモデルを図10に示したが、これはこれらの研究から演繹したものであって応力腐食割れ感受性に影響する環境因子の効果についての報告と一致している。腐食孔および

図 10 塩化物環境中のオーステナイトステンレス鋼の割れ発生および伝播に関して提案されたモデル

後の割れそれ自体内のアノード反応は割れ先端近くの H_2 発生速度を大きくしておくに必要な高い酸性度を維持するための原因となると考えられる。

この報告で明らかにした概念をさらに確認するためにこのモデルに基づいて予言を行なってみた。

謝 辞

本研究を行なうに当り激励と助言をいただきました E.W. Haycock 博士に感謝します。

文 献

1. A. V. Ryabchenkov, V. I. Gerasimov, and V. P. Sidorov. *Zashita Metallov*, **2**, 257 (1966). [See English translation, *Protection of Metals*, **2**, 217 (1966)].
2. H. L. Logan. *The Stress Corrosion of Metals*, page 100ff, John Wiley and Sons, Inc., New York (1966).
3. R. M. Latanision and R. W. Staehle. *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Page 214, NACE, Houston, Texas (1969).
4. K. C. Thomas, H. M. Ferrari, and R. J. Allio. *Corrosion*, **20**, 89t (1964).
5. N. I. Podobaev. *Zhur. Prik. Khim.*, **36**, 362 (1963). [See English translation, *J. Applied Chem., USSR*, **36**, 341 (1963)].
6. T. P. Hoar and J. G. Hines. *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, W. D. Robertson, Editor, page 107, John Wiley and Sons, Inc., New York (1956).
7. Ya. M. Kolotyrtkin, G. V. Golovina, and G. M. Florianovich. *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, **148**, 1106 (1963). [See English translation, *Doklady - Physical Chemistry*, **148**, 113 (1963)].
8. E. Brauns and H. Ternes. *Werk. u. Korr.*, **19**, 1 (1968).
9. T. P. Hoar and J. M. West. *Proc. Roy. Soc.*, **A268**, 304 (1962).
10. T. P. Hoar. *Corrosion*, **19**, 331t (1963).
11. H. S. Harned and B. B. Owen. *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, page 452, Reinhold Publishing Corporation, New York (1950).
12. J. H. Shively, R. F. Hehemann, and A. R. Troiano. *Corrosion*, **23**, 215 (1967).
13. U. R. Evans. *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, W. D. Robertson, Editor, page 158, John Wiley and Sons, Inc., New York (1956).
14. C. Edeleanu. *Ibid*, page 135.
15. D. A. Vaughan, D. I. Phalen, C. L. Peterson, and W. K. Boyd. *Corrosion*, **19**, 315t (1963).
16. S. Barnartt, R. Stickler, and D. van Rooyen. *Corrosion Science*, **3**, 9 (1963).
17. R. W. Staehle. U. S. Atomic Energy Commission Report No. C00-1319-51 (Q13) (1966).
18. M. B. Whiteman and A. R. Troiano. *Corrosion*, **21**, 53 (1965).
19. M. B. Whiteman. Ph.D. Thesis, Case Institute of Technology (1965).
20. M. L. Holzworth and M. R. Louthan, Jr. *Corrosion*, **24**, 110 (1968).
21. R. B. Benson, Jr., R. K. Dann, and L. W. Roberts, Jr. *Trans. Metallurgical Soc. AIME*, **242**, 2199 (1968).