塑性変形下の電極反応とその腐食研究への応用

(1) 皮膜のある電極の定歪速度変形*

Theory of Strain Electrode and the Application to Corrosion Study

(1) Plastic Deformation of Filmed Electrode under Constant* Strain Rate

村 田 朋 美**
Tomomi Murata

1 はじめに

実際に使用されている金属材料は、何らかの外部応力を受けることが多く、金属材料自体にも内部応力が存在しているので、こうした金属材料の腐食は応力下での電極反応、つまり歪電極としてとらえることができよう。もちろん、応力場の影響が無視できる場合もあれば、応力腐食割れのように必要条件になっている場合もある。歪電極反応は(A)水素電極反応のように弾性歪が影響する場合、(B)加工材の腐食のように、不純物や溶質原子によってデコレーションされた転位における溶解が主なる反応の場合、(C)塑性変形下の電極反応のように、溶解のための活性点が増加するか(皮膜なし)、新生面が生じることが決定的な場合(皮膜あり)に分類できよう。(A)の問題は侵入型に固溶する原子の化学ポテンシャルが応力下でどう変化し、侵入型原子の固体内拡散とか溶解度になどどのように影響するかということと、界面エネルギーの変化とそれに伴う吸着の問題にしばらくすることができよう。特に水素電極反応の場合、遅れ破壊や応力腐食割れにおける水素の役割が検討されている現在注目を集めはじめている問題である。また(B)の問題は19世紀の終りころから絶えず研究の対象となってきたにもかかわらず、整理された形で理解されていないようである。たとえば加工した純銅は焼鈍した純銅に比べ自然電位が卑であるとか貴であるとかいう議論はくり返し行なわれてきたことなのに結論がでてこなかった背景には次のような理由がある。まずすべて熱力学的平衡論で解決しようと速度論的扱いが遅れ、したがって混合電位という考え方が衆知のものとなったのは最近であること、電極の純度と電極表面の状態(皮膜の有無)に注意が払われなかつたこと、国々で電極電位の卑貴の方向が一致していなかったことなどがあげられよう。しかしながら腐食研究という立場から歪電極反応をみると、実用金属材料の腐食挙動(特に応力腐食割れ)に関し多くの知見が得られるのは(C)の塑性変形下の電極反応であろう。(A)に関しては別の機会にゆずり本文では(C)の問題に焦点を合わせ話をすすめることにしたい。歪電極反応を考える場合に必要な素過程(たとえば結晶表面、表面の欠陥、酸化皮膜の塑性、ポテンシャルゼロチャージ、皮膜の生成過程、電気2重層の電気量、すべり変形等々)や歴史的背景などについては歪電極に関する解説¹⁾を参照されたい。

ったこと、国々で電極電位の卑貴の方向が一致していなかったことなどがあげられよう。しかしながら腐食研究という立場から歪電極反応をみると、実用金属材料の腐食挙動(特に応力腐食割れ)に関し多くの知見が得られるのは(C)の塑性変形下の電極反応であろう。(A)に関しては別の機会にゆずり本文では(C)の問題に焦点を合わせ話をすすめることにしたい。歪電極反応を考える場合に必要な素過程(たとえば結晶表面、表面の欠陥、酸化皮膜の塑性、ポテンシャルゼロチャージ、皮膜の生成過程、電気2重層の電気量、すべり変形等々)や歴史的背景などについては歪電極に関する解説¹⁾を参照されたい。

(C)の問題は大別すると表面皮膜の存在する電極と存在しない電極とになるが、実験方法から分類すると、急激に定荷重をかける方法とインストロン等による連続引張りによる方法とがある。前者は後者の極端な場合として考えることができよう。

2 弾性歪と電極反応

もし電極が均質、等方性の理想固体であれば、導入される弾性ひずみエネルギーは等温等圧下でエンタルピーの増加量と考えられるので次式が成立する(体積変化は無視できる)。 $\Delta H = \sigma^2/2E$ 。ここで σ は応力であり、 E はヤング率、 ΔH は系のエンタルピー変化である。応力による電極電位変化はこのエンタルピー変化を自由エネルギー変化とほぼ等しいとみなし、 $\sigma^2/2E = -n\Delta EF$ とおく関係式から求められてきた。ここで n は反応に関与するイオンの価電子数であり、 ΔE は平衡電位変化、そして F はファラデー定数である。しかしながらこの関係は一般に成立しないのである。まず第一に歪エネルギーは可逆ではないので金属のアノード溶解などの場合、平衡で可逆な場合にのみ成立する上式を当てはめることはできない。また金属材料、特に合金では構造欠陥や合金要素の分布は表面近傍と内部では一致するとは限らないので、表面反応の結果として観察される電極電位変化

* 昭和46年8月23日第18回腐食防食討論会(札幌)での特別講演

** 新日本製鉄(株)基礎研究所(川崎市井田1618)
Fundamental Research Laboratories, R and D
Bureau, Nippon Steel Corporation (1618, Ida,
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan)

と内部エネルギー増加を同一視することは危険であろう。Yang^{ら²⁾}やLi^{ら³⁾}の計算によれば一般に金属の溶解におよぼす弾性応力の影響は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mV/1,000 psi}$ 程度であるが、表面皮膜が存在している場合、局部的な皮膜の破壊を伴うことがあるので複雑になる。金属中の水素のように応力下で十分早く動きうる侵入型原子を扱う場合は可逆な系として考えることが可能で、電極電位変化 ΔE は

$$\Delta E = \frac{\sigma_z \bar{V}_H}{3} \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ここで σ_z は一軸応力であり $\bar{V}_H$ は金属 1 mol 中に含まれる標準状態の水素ガス容量である。Yang^{ら²⁾}やLi^{ら³⁾}の計算によれば ΔE は $\bar{V}_H$ が 1 cc の時 0.03 mV/1,000 psi 程度の実測値と一致するようになる。前述のエンタルピー変化の表現では応力のサイン（張力か圧縮力という差）に無関係であったが、(1) 式では ΔE が σ_z のサイン次第であることに注目したい。これは実験事実とも一致する。以上から皮膜破壊を除くと弾性歪の電極反応に及ぼす影響は塑性歪の場合に比較して小さいことが理解できる。そこでまず皮膜の存在する電極を塑性変形させた場合を検討する。皮膜の存在しない電極については次回にふれることにする。

3 皮膜の存在する電極の塑性変形（歪速度）

歪電極反応が再び注目を集めはじめたのは、応力腐食割れに関連した Hoar と Hines^{4,5,6)} の報文が出た 1956 年ころからと考えてよいだろう。Hoar^{ら^{7,8,9)}}は沸騰塩化マグネシウム中で 18-8 ステンレス鋼線を引張り、歪速度が 100%/min の時 1A/cm² という高い電流密度（アノード溶解）を観察した。この実験値に基づいて応力腐食割れの伝播を割れ先端（応力集中によって局部的にかなりの塑性変形を受けていると考えられる）のアノード溶解で説明したが次の理由で彼らの考え方は疑問視されている。

(a) Hoar^らは沸騰塩化マグネシウム中ではアノード分極曲線から考えて不動態に相当するような電位領域はないとしていたが、なんらかの皮膜が存在すること、それが大きなカソード電流のため通常分極曲線に表われてこないことが確認されてきた^{10,11,12)}。現在では Hoar 自身もこれを認めている。

(b) 高い歪速度で塑性変形させたときの相対的表面積増加が考慮されていない。

(c) Slater¹⁰⁾は最近 Hoar^らの実験を追試し、歪速度も 300%/min まで上げて調べたが、Hoar^らの電流増加より 2～3 ケタも少なかった(図 1 参照)。

(d) 皮膜のある状態では電流増加を、すべり面における電流密度の総計という形で考えねばならない。

Hoar¹³⁾は皮膜の存在を信じないままに塑性変形によ

図 1 沸騰 MgCl_2 中で 18-8 ステンレス鋼を定電位で塑性変形させたときの電流変化 (Slater¹⁰⁾)

4N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH 3.7 (at 25°C), 102°C, $\epsilon_H -0.10\text{V}$
歪速度; ○: 307%/min, ○: 154%/min, □: 31%/min, △: 8%/min

図 2 歪量による電流変化 (Galvele¹⁴⁾)

る電流増加（定電位測定）を考察し、弾性歪エネルギーがたかだか 10～100 cal/mol であることからキंकやステップ等の溶解の活性点が増加するためとして説明を試みたが測定値そのものは別にしても大きな電流増加を全面活性溶解で説明しようとするところに無理があった。ここで皮膜の存在を考慮すると塑性変形による比較的大きな電流変化も理解できる。Hoar と Galvele¹⁴⁾は硝酸塩液中で軟鋼を塑性変形し図 2 のような結果をえた。彼らは破断時の電流値を全歪量に対してプロットすると電流値が歪速度にほとんど無関係であり全歪量に比例することを示した。一般に言えることは皮膜のある系で皮膜破損部の補修が期待されるとき、あるいは全面活性溶解

図3 0.1Nの硫酸中で1.042mV_Hに極化したType 304 ELCのステンレス鋼電極を1.67%/minの歪速度で変形したときの電流変化と全歪量の関係

の条件で塑性変形によって非定常な溶解があるときは、測定電流値は必ず歪速度に依存するということである。図2の場合は皮膜破損部の補修が無視できる条件だと考えるよりむしろ、不安定破壊の状態まで塑性変形させたことに問題があるように思われる。塑性変形による加工硬化の度合や塑性歪量は歪速度の関数であるから、結晶の表面状態も歪速度に依存することが考えられる。同じ歪速度の場合でも均一な変形が進行している状態で塑性変形の効果を調べるとこれから述べるような定量的な取り扱いが可能になってくる。

筆者ら¹⁵⁾は304Lステンレス鋼を、0.1N H_2SO_4 溶液中で、一定電位のもとに塑性変形させ、電流変化に及ぼす歪速度、電位、pH、アニオン (NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^-) 溶存酸素量等の効果を調べたが、そのとき不動態領域では電流値がセレーション(図3参照)を示しながらやがて一定値に近づくことにヒントを得てすべりステップでの電流密度と皮膜補修過程を次のような方法で求めた。

SwannとEmbury¹⁶⁾やSmithとStaehleら¹⁷⁾は透過型電子顕微鏡を用い、薄膜試料を各種溶液中で塑性変形させて局部溶解が、すべりステップに沿って起きるこ

図4 すべりステップで局部溶解と皮膜補修

とを報告している。これを図式化したのが図4で、同じように、すべりが生じても、溶液のpH、アニオンやカチオンの種類と濃度、温度、金属側の合金元素等沢山の因子間のバランス次第でほとんど局部溶解なしに皮膜が補修されたりかなりの局部溶解を伴う場合がでてくる。もしその部分での電流変化を測定したとすると(a)図のような指数関数的変化が期待される。実際のすべりステップ生成には転位の動きやすさによって微細すべり粗大すべりがあり、またいくつかのすべり系が交叉して複雑な表面を構成するが、オーステナイト系ステンレスの場合すべり系は(111) <110>で、転位の動きやすさによってすべり系が変わる体心立方晶などと比べ単純である。同じ(111)面がステップに出てくるので均一な塑性変形を受けている場合次のような仮定のもとに全表面積変化を平均面積 $4S$ をもつすべりステップの集合と考え、それらの一つ一つのステップでの電流変化の総計を測定しているとして図5のようなモデルを作った。

(a) 塑性変形は定電位で行なうが皮膜部分もすべりステップの新生面も同じ電極電位になっているとする。

(b) 一つのステップ高さは、歪速度が一定なら同じとする。しかしステップは連続して同じすべり面で起きるし他のすべり面でも起きる。

(c) ステップは歪速度が一定ならば一定の時間ごと

図5 塑性変形による電流変化の図による解析

に生じる。

(d) ステップの生成と同時に皮膜の補修がはじまりそのための電流変化は指数関数的に減少する。

$$i \propto \exp(-\beta t)$$

ここで、 t は時間、 β は減衰定数である。

今、仮説的な一つのステップに注目すると電流変化、 i_a^0 は電流密度、 j_a^0 とステップの表面積 ΔS との積である。皮膜生成まで考慮すると、ステップが生じてからの時間 t を経た時の電流値は次式で表わされる。

$$i_a(t) = i_a^0 \exp(-\beta t) \\ = j_a^0 \Delta S \exp(-\beta t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

図5中の(a)にこの関係が図示してある。さて、この基本の電流-時間曲線を Δt の間隔をおいて次々と重ねたのが(b)である。新生面での電流増加と皮膜生成による電流の減少がバランスした時、測定電流が一定となるがこの一定電流を $i_a^{s,a}$ として Δt の間の全電気量を解析したのが図5の(b)と(c)である。(b)図の斜線部の電気量は k 個のステップにおける電流変化の合計であるから

$$i_a^{s,a} \cdot \Delta t \doteq i_a^0 \sum_{l=1}^k \int_{(l-1)\Delta t}^{k\Delta t} e^{-\beta t} dt \quad \dots\dots\dots (3)$$

図6 測定値から β と j_a^0 を計算する方法

となるが一定電流値としてセレーションの最高値をとるのでなく(b)図のごとく平均値をとると(3)式の関係は確実なものとなる。(a)図の基本曲線は i_a^0 がほとんど減衰した場合(たとえば95% i_a^0)の時間 t_s までの変化が示してある。厳密には無限大の時間をとるのであるが後述するようにその必要はない。それゆえ(3)式は次のようになる。

$$i_a^{s,a} \cdot \Delta t = j_a^0 \Delta S \int_0^{t_s} e^{-\beta t} dt \\ \therefore i_a^{s,a} = \frac{j_a^0}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta t_s}) \left(\frac{\Delta S}{\Delta t} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4)式の $(\Delta S/\Delta t)$ はもともと仮説的な ΔS と Δt が表面積増加率という意味のある値となったことを示している。実際のデータからの t_s の求め方が図6に示してある。歪量によって表面積が変化し、したがって皮膜が補修されたあとと動態保持電流がその分だけ増加するが、それ以上の $0.2 i_p$ をとって減衰曲線との交点を t_s とし塑性変形を停止した時を0とする。この減衰曲線を(4)式を導入した方法で解析すると、時間 t における電流 $i_a^d(t)$ は次式で与えられる。

$$i_a^d(t) \cdot \Delta t = j_a^0 \cdot \Delta S \int_t^{t_s} e^{-\beta t} dt \\ = \frac{j_a^0}{\beta} \cdot \Delta S (e^{-\beta t} - e^{-\beta t_s}) \\ \therefore i_a^d(t) = \frac{j_a^0}{\beta} (e^{-\beta t} - e^{-\beta t_s}) \left(\frac{\Delta S}{\Delta t} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

(4)式と(5)式を通して未知数は j_a^0 , β , $(\Delta S/\Delta t)$ の三つであるが β は次のようにして求まる。(4)と(5)の比をとると、

$$\frac{i_a^{s,a}}{i_a^d(t)} = \frac{1 - e^{-\beta t_s}}{e^{-\beta t} - e^{-\beta t_s}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで t を $t_s/2$ にとると

$$\frac{j_a^{s,a}}{i_a^d(t_s/2)} = \frac{1 - (e^{-\beta t_s/2})^2}{e^{-\beta t_s/2} - (e^{-\beta t_s/2})^2} \\ = \frac{1 + e^{-\beta t_s/2}}{e^{-\beta t_s/2}} \dots \dots \dots (7)$$

(7)式を β について整理すると

$$\beta = -\frac{4.606}{t_s} \log \left[\frac{i_a^d(t_s/2)}{j_a^{s,a} - i_a^d(t_s/2)} \right] \dots \dots \dots (8)$$

表面積増加率の (dS/dt) は近似的に次のようにして決定する。すなわち、体積一定の条件から、ゴムのよう表面が滑らかな物質については次式が簡単に求まる。

$$\frac{dS}{S} = \frac{1}{2} \dot{\epsilon} dt \dots \dots \dots (9)$$

ここで S は面積、 $\dot{\epsilon}$ は歪速度、 $d\epsilon/dt$ 。(9)式から塑性変形を時間 t だけ行なったときの表面積 S は塑性変形前の表面積 S_0 と $\dot{\epsilon}$ と t の関数となる。

$$S = S_0 \exp \left(\frac{1}{2} \dot{\epsilon} t \right)$$

全歪量が小さいと

$$S \doteq S_0 \left(1 + \frac{1}{2} \dot{\epsilon} t \right) \dots \dots \dots (10)$$

$$\therefore dS = \frac{\dot{\epsilon} t S_0}{2} \dots \dots \dots (11)$$

結晶の塑性変形の場合これに補正係数 δ を乗じたものとして与えられ、この δ は、たとえば一定量の歪、 ϵ を与えて不動態保持電流を精密に測定し $\Delta i_p/i_p$ の比が dS/S_0 に等しいと置くことにより近似できる。

(4), (8), (11) からすべりステップでの初期電流密度 j_a^0 が求まる。

$$j_a^0 = \frac{2\beta i_a^{s,a}}{S_0 \dot{\epsilon} \delta} \cdot (1 - e^{-\beta t_s})^{-1} \\ = \frac{9.2 i_a^{s,a}}{S_0 \dot{\epsilon} \delta t_s} \log \left[\frac{i_a^{s,a} - i_a^d(t_s/2)}{i_a^d(t_s/2)} \right] [1 - e^{-\beta t_s}]^{-1} \dots \dots \dots (12)$$

以上から皮膜を破ってステップができ、やがて皮膜がステップをおおうまでにすべり線にそって溶解する深さ X が推定できる。

$$dX = \frac{M}{nF\rho} \cdot j_a^0 \cdot e^{-\beta t} dt \dots \dots \dots (13)$$

ここで M は質量、 ρ は比重、 F はファラデー定数、 n は溶出する金属原子の価電子数である。合金の場合は M , ρ , n は平均値をとる。(13)式を積分すると

$$X = \left(\frac{M}{nF\rho} \right) \cdot \frac{j_a^0}{\beta} \dots \dots \dots (14)$$

このような考え方を応用した例をこれから紹介することにする。まず図3で明らかなように304Lステンレス

図7 0.1N 硫酸中で Type 304 ELC ステンレス鋼電極を 1042mV_H に分極し種々の歪速度で変形したときの電流変化

○: 0.1N H₂SO₄ 暴気 △: 0.1N H₂SO₄ 脱気
□: 0.1N H₂SO₄ 暴気
□: 0.1N HNO₃ 暴気

図8 Type 304 ELC ステンレス鋼を種々の電解液中にて 1.67%/min の歪速度で塑性変形させたときの定常電流と電極電位の関係

鋼を 0.1N H₂SO₄ 中で(不動態域)で塑性変形させると歪量によってセレーションの大きさが異なり、焼戻材の変形の初期段階は均一な変形ではない。しかし B, C, D の段階では $j_a^{s,a}$ の値がほぼ同じである。測定に適した歪量は数%変形後であろう。また歪速度も適当に選ぶ必要がある。図7に示したようにこの系では 0.16%/min の歪速度は小さすぎる。つまり皮膜補修が早いと考えると

図9a Type 304 ELC ステンレス鋼の種々の電解液中での定常アノード分極曲線

図9b Type 304 ELC ステンレス鋼を種々の電解液中にて1.67%/minの歪速度で変形したときの定常電流値と電極電位の関係

図10 Type 304 ELC ステンレス鋼を0.1N硫酸+0.1M塩化カリウム液中で変形したときの定常電流と電極電位の関係

れる。しかし3.34%/minではセレーションが大きすぎるので1.67%/minが適当ということになる。図8は各種溶液中で不動態域に電位を保ち塑性変形させて一定電流値 $i_a^{s,a}$ を求めたものである。0.65V_Hあたりから皮膜生成に時間がかかるようになるが走査電子顕微鏡で観察してもすべり線にそって溶解度が急増しているのではないので皮膜の性質や厚さの変化によるものと推察され

図11 Type 304 ELC ステンレス鋼を1.67%/minの歪速度で変形したときの電流変化から求めた減衰係数 β 、およびすべりステップでの初期電流密度 j_a^0 と電極電位の関係

図12 電極電位と j_a^0/β および局部溶解深さとの関係

る。同様な実験を0.1N H₂SO₄+0.1M KCl 溶液で行なった結果が図9に示してある。(a)はピット発生電位を暴気、脱気の状態で求めたものであり(b)は $i_a^{s,a}$ をプロットしたものである。ピット発生電位 E_p より卑な電位域(250~450 mV_H)では $i_a^{s,a}$ が増加する。つまりステップにそっての溶解が増加しているが、ある電位 E_c より卑な電位ではCl⁻の有無に関係なく $i_a^{s,a}$ は小さな値にとどまっている。ピット発生電位より貴な電位では塑性変形

(a) 非破断領域 154mV_H
170% 降伏強さの荷重

(a') 大気中での破断 (延性)

(b) 脆性破断領域 504mV_H
170%降伏強さの荷重

(b') 脆性破断領域 504mV_H
170%の降伏強さの荷重

(c) 中間領域 554mV_H
170% 降伏強さの荷重

(c') 中間領域 554mV_H
170% 降伏強さの荷重

(d) ビット発生領域 754mV_H
170% 降伏強さの荷重

ビット発生領域 754mV_H
170% 降伏強さの荷重

図15 歪速度と定常電流値の関係

すると電流値は増加を続け一定値に近づくということはないので i_s^a は存在しない。(E_p—E_c)の間では塑性変形を停止すると再び不動態になる傾向を有している。(E_p—E_c)の値は溶存酸素、歪速度、温度、pH、アニオン、電極の材料因子に依存する。歪速度がE_cに及ぼす影響を図10に示した。(8), (12), (14) 式を図9で得られた結果に応用し、ステップでの電流密度 j_a^0 , 減衰係数 β , そして溶解する深さ X を図11, 12 にプロットした。図12から Cl⁻ の効果がわかる。1.67%/min で変形させた時 0.1M の Cl⁻ のためステップでの溶解が硫酸中と比較して10倍近く増加している。

以上の実験と同じ条件下で130%と170%降伏応力の定荷重を加え応力腐食割れの電位依存性を調べたところ E_p より貴な電位ではピットによって試料の有効断面積が小さくなり延性破断したが (E_p—E_c) 領域 (1.67%/min の場合の値) では脆性破断 (1時間で破断) の様子がみられた。E_c より卑な電位では100時間を越しても破断しなかった。それぞれの表面状態および破断面の走査電顕の写真を図13, 14 に示した。(E_p—E_c) の電位は皮膜の不安定領域と思われる。(E_p—E_c) におよぼす合金元素の効果を調べることは興味ある課題と思われる。

ここでははっきりさせておきたいのはモデルのセレーションと図3のような実測値のセレーションは当然一致しないことである。実際の材料では沢山のすべりステップが試料の全表面でおきており一つ一つのセレーションが数多くのすべりステップの生成に結びついているのである。このモデルの肝心な点は i_s^a と i_s であるのでセレーションは問題にならない。また i_s^a を歪速度 $\dot{\epsilon}$ に対してプロットしてみると図15のように歪量が少ない時 $\dot{\epsilon}$ の一次関数と考えてよいことがわかり (dS/dt) の近似の妥当性を証明している。

4 あとがき

実用金属材料の腐食にまつわる問題をみてみると応力因子を無視できないことが多い。どうしたら応力因子を理解できるかという方法論も明らかでないのであるが、現状を把握することが第一段階であることから今回は皮膜がある電極の定歪速度での塑性変形についてまとめた。次回は皮膜がある電極の急激な塑性変形と皮膜のない電極の塑性変形を考えてみたい。終りに、溶液中で種々の合金を塑性変形させたデータはいろいろあるが本文では塑性変形そのものの影響を系統的に研究したもののみ取り上げ、他のデータは割愛させていただいたことをお断りしておきたい。

参考文献

- 1) T. Murata & R. W. Staehle: "Advances in Corrosion Science and Technology" (M. G. Fontana & R. W. Staehle, eds.), Vol. 3, Plenum Press, 未刊.
- 2) L. Yang, G. T. Horne & G. M. Pound: "Proceeding of Symposium, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking, (Pittsburgh 1959)", Interscience Publishers, Inc., New York, p. 29 (1959).
- 3) J. C. M. Li, R. A. Oriani & L. S. Darken: *Z. Physik. Chem., N. F.*, **49**, 271 (1966).
- 4) T. P. Hoar & J. G. Himes: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956).
- 5) T. P. Hoar & J. G. Himes: "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement", W. D. Robertson, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York (1956).
- 6) T. P. Hoar & J. G. Himes: "Proc. 8th Meeting Int. Comm. Electrochem. Therm., Kim. (CITCE), Madrid 1956", p. 273, Butterworths, London (1958).
- 7) T. P. Hoar & J. M. West: *Nature*, **181**, 835 (1958).
- 8) T. P. Hoar & J. M. West: *Proc. Roy. Soc.*, **A268**, 304 (1952).
- 9) J. C. Scully & T. P. Hoar: "2nd Int. Congr. Metallic Corrosion, New York, 1963" p. 184, NACE, Houston (1966).
- 10) J. E. Slater: Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1970".
- 11) L. Graf & G. Springe: "Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", p. 335, NACE, Houston, Texas (1969).
- 12) R. W. Staehle: 私信
- 13) T. P. Hoar: "Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", p. 98, NACE, Houston, Texas (1969).
- 14) T. P. Hoar & J. R. Galvele: *Corr. Sci.*, **10**, 211 (1970).
- 15) T. Murata & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.* に投稿中。