モリブデイト含有塩酸溶液中における Type 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ*

西村 六郎**, Sundjono***, 山川 宏二**

** 大阪府立大学工学部

*** インドネシア金属材料研究開発センター (RDCM)

Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution Containing Molybdate*

Rokuro Nishimura**, Sundjono*** and Koji Yamakawa**

** *Department of Applied Materials Science University of Osaka Prefecture,*

*** *Research and Development for Metallurgy, Indonesia*

Stress corrosion cracking (SCC) of austenitic stainless steel type 304 has been investigated as functions of nominal stress, molybdate concentration and test temperature in 0.82 kmol/m³ HCl solution by using a constant load method. It is found that the steady state elongation rate in the SCC-dominated region becomes a useful parameter both for predicting time to failure and for the assessment of SCC susceptibility irrespective of the above factors. On the basis of the criterion for SCC assessment, the critical test temperature and critical molybdate concentration are estimated under a constant nominal stress of 388 MPa. No pitting corrosion takes place over the whole molybdate concentrations used, which is different from the case of chromate addition. The difference of the role between chromate and molybdate is discussed in terms of ion selective property, the potency of film formation and so on.

Key words: austenitic stainless steel type 304, molybdate, steady state elongation rate, time to failure, prediction.

1. 結 言

前報¹⁾ではクロメイトインヒビター添加によるオーステナイトステンレス鋼 type 304 の応力腐食割れ挙動を 0.82 kmol/m³ 塩酸溶液中、定荷重試験法を用いて、負荷応力、試験温度及びクロメイト濃度を変数として調べ、腐食伸び曲線から得られる定常伸び速度が破断時間の予測パラメーター並びに応力腐食割れ感受性評価のパラメーターになることを明らかにした。また、0.09～0.10 kmol/m³ のクロメイト濃度において、孔食が発生・成長し、これによる断面積減少により試験片が破断することがわかり、この場合には定常伸び速度は破断寿命予測パラメーターとはならないことがわかった。

モリブデイトは材料中に添加されたモリブデンと類似の機構で腐食抑制を示すと考えられている^{2),3)}。また、モリブデイトあるいはモリブデンは孔食、隙間腐食等の局部腐食には有効である^{2),4)}と考えられているが、応力腐食割れにおいては明確にされていない^{5),6)}。例えば、材料に含有するモリブデンは実験条件に依存して塩化マグネシウム溶液中では応力腐食割れの抑制あるいは加速因子となると報告されている。また、モリブデイトの添加濃度に依存して、応力腐食割れ感受性が大きく影響されることが明らかにされている⁷⁾。

そこで、本研究は現在使用されているインヒビター（クロメイトは現在ほとんど使用されていない）であるモリブデイト⁸⁾を用いて、その添加による溶体化オーステナイトステンレス鋼 type 304 の応力腐食割れ挙動を調べ、上記の定常伸び速度の特性及び応力腐食割れ機構の妥当性を検討し、さらに、クロメイトの結果と比較検討したものである。

* 材料と環境'97（東京、1997年）で発表

** 〒599-8531 堺市学園町1-1（1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8531 Japan）

*** R/D Center for Metallurgy, Kompleks, PUSPI PTEK, Serpong, Indonesia.

2. 実験方法

用いた試料は市販の板状ステンレス鋼 type 304 (0.2%耐力 304 MPa, 引張り強度 657 MPa) で, その化学組成 (mass%) は以下の通りである: C 0.06, Si 0.58, Mn 1.18, P 0.028, S 0.009, Ni 8.75, Cr 18.31. 打抜き試料 (平行部長さ 25.6 mm, 平行部幅 5 mm, 厚さ 1 mm) をアルゴン雰囲気中, 1373 K で 1 時間保持後, 水焼き入れの固溶化熱処理を行った。熱処理試料をエメリー紙 1000 番まで研磨し, アセトン中で超音波洗浄後, 実験に供した。ここで, 熱処理試料の 0.2%耐力及び引張り強度は 353 K の蒸留水中で 210 MPa と 535 MPa であった。試験溶液には 0.82 kmol/m³ 塩酸溶液に種々の濃度の Na₂MoO₄ を添加したものを用いた。これらは特級試薬と蒸留水で調製され, 実験は大気開放下でなされた。ここで, モリブデイトの添加により, 試験溶液 pH (室温で) は増加するため, 0.82 kmol/m³ 塩酸溶液の pH になるように微量の濃塩酸を添加して調製した。

定荷重試験には東伸工業(株)製 3 連式レバー型 (レバー比 1 : 10, 最大荷重 2000 kg) を用い, 試料とチャック部の電気絶縁には酸化皮膜を付けたジルコニウム管を用いた。破断に至る伸びは新光電機(株)製の伸び計を用い, レコーダーに記録された。

3. 結 果

3.1 負荷応力依存性

定荷重試験法を用いる限り, 腐食伸び曲線 (伸び-時間) を求めることができ, この腐食伸び曲線から, 応力腐食割れ挙動を考える上で必要な 3 パラメーターを得ることができる¹⁾: (1) 定常伸び速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$: steady state elongation rate) … 第 2 次伸び領域の伸び速度, (2) 遷移時間 (t_{ss} : transition time) … 第 2 次伸び領域と第 3 次伸び領域との境界時間, (3) 破断時間 (t_f : time to failure)。実験室時間スケール内 (<10⁷ 秒) で試験片が破断しないときは定常伸び速度のみが求められる。

腐食伸び曲線から得られる 3 パラメーター ($\dot{\epsilon}_{ss}$, t_f , t_{ss}) の負荷応力依存性を種々のモリブデイト濃度に対して求めた。Fig. 1 は負荷応力と t_f の対数との関係である。ここで, 図中の点線はモリブデイト無添加 (純塩酸) の結果であり, 矢印は実験を中止した時間で, t_{ss} 以前の時間であることを確認している。図より, 得られた曲線はモリブデイト濃度に関係なく 3 領域に区分され, 高応力側から応力領域 (図中のアラビア数字 1), 応力腐食割れ領域 (アラビア数字 2), 腐食領域 (アラビア数字 3) と呼ぶことにする⁹⁾。応力領域と応力腐食割れ領域との境界の負荷応力 (上限界負荷応力) はモリブデイト濃度に関係なく 490 MPa であるが, 応力腐食

割れ領域と腐食領域との境界負荷応力 (下限界負荷応力) はモリブデイト濃度 0.3 kmol/m³ 以上で高負荷応力側にシフトしていく。すなわち, 応力腐食割れ領域の応力範囲が狭くなることがわかる。

Fig. 2 は負荷応力と $\dot{\epsilon}_{ss}$ の対数との関係である。得られた曲線の区分は負荷応力 $-t_f$ の対数曲線のものと対応

Fig. 1 Relationships between nominal stress and the logarithm of time to failure in 0.82 kmol/m³ HCl solutions with various molybdate concentrations at 353 K, where arabic numerals (1-3) correspond to the stress-dominated, SCC-dominated and corrosion-dominated regions, respectively.

Fig. 2 Relationships between nominal stress and the logarithm of steady state elongation rate in 0.82 kmol/m³ HCl solutions with various molybdate concentrations at 353 K, where arabic numerals (1-3) correspond to the stress-dominated, SCC-dominated and corrosion-dominated regions, respectively.

していることがわかる。Fig. 3 は負荷応力と t_{ss}/t_f との関係を示したものである。応力腐食割れ領域の t_{ss}/t_f はモリブデイト濃度及び負荷応力に関係なく 0.57 ± 0.02 の一定値となり、応力領域及び腐食領域では負荷応力の増加あるいは減少とともに一定値より大きくなる。

$0.09 \sim 0.10 \text{ kmol/m}^3$ のクロメイト濃度において、破断後の試験片表面全体に孔食が発生・成長していたが¹⁾、モリブデイト添加では孔食は起こらないことがわかった。また、クロメイトはモリブデイトより $1/5$ 程度の濃度で応力腐食割れ感受性を抑制できることが実験結果の比較からわかり、インヒビターの効果としてクロメイトがモリブデイトより優れていることがわかる。

3.2 試験温度依存性

Fig. 4 は一定負荷応力 388 MPa (応力腐食割れ領域) 下、種々のモリブデイト濃度における 3 パラメーターの試験温度依存性を示したものである。ここで、図中の矢印は実験を中止した時間で、 t_{ss} 以前の時間である。 t_f 及び i_{ss} は試験温度の逆数に対して直線関係を満足しているが、試験温度が低くなるにともない、直線から逸脱していくことがわかる。そして、モリブデイト濃度の増加とともにより高温側で直線から逸脱していく。 t_{ss}/t_f の値はそれらの直線部分では試験温度及びモリブデイト濃度に関係なく 0.57 ± 0.02 の一定値になることがわかる。

Fig. 3 Relationships between nominal stress and t_{ss}/t_f in 0.82 kmol/m^3 HCl solutions with various molybdate concentrations at 353 K , where arabic numerals (1-3) correspond to the stress-dominated, SCC-dominated and corrosion-dominated regions, respectively.

3.3 モリブデイト濃度依存性

Fig. 5 は一定負荷応力 388 MPa 下、種々の試験温度における 3 パラメーターのモリブデイト濃度依存性を示したものである。得られた結果は Fig. 4 と類似の挙動を示している。すなわち、 t_f 及び i_{ss} の直線部分の逸脱は試験温度の増加とともに、より高濃度側に移行していく傾向にある。 t_{ss}/t_f の値はそれらの直線部分では 0.57 ± 0.02 の一定値を、逸脱するときは大きな値になる。

4. 考 察

4.1 破断時間予測パラメーターと割れ感受性評価

3 パラメーターの応力依存性から、定常伸び速度と破断時間との両対数関係を求めることができる。Fig. 6 は Fig. 1 と Fig. 2 から得られた定常伸び速度と破断時間を両対数関係で示したものである。図から明らかなように、応力腐食割れ領域においてこれらの関係はモリブデイト濃度に関係なく傾き -2 の直線となり、次式で表

Fig. 4 Relationships between three parameters (t_f , i_{ss} and t_{ss}/t_f) and a reciprocal of test temperature at various molybdate concentrations under a constant nominal stress of 388 MPa in 0.82 kmol/m^3 solution.

Fig. 5 Relationships between three parameters (t_f , i_{ss} and t_{ss}/t_f) and logarithm of molybdate concentration at various test temperatures under a constant nominal stress of 388 MPa in 0.82 kmol/m³ solution.

される：

負荷応力：変数

$$\log i_{ss} = -2 \log t_f + C_1 \quad (1)$$

ここで、 C_1 は溶液種及び材料種に依存する定数である。(1)式はクロメイトの添加で得られた式¹⁾に同じになる。一方、応力領域及び腐食領域の値は直線にはならない。このように、応力腐食割れ領域の負荷応力を変数として得られる定常伸び速度と破断時間との両対数式はインヒビター（クロメイト、モリブデイト）の濃度に関係なく傾き-2を持つ直線関係で表されることがわかる。

Fig. 7は一定負荷応力 388 MPa 下、種々のモリブデイト濃度で試験温度の関数として得られた定常伸び速度と破断時間 (Fig. 4) を両対数関係で示したものである。図から明らかなように、両対数関係はモリブデイト濃度に関係なく傾き-1の直線となる。さらに、Fig. 8は一定負荷応力 388 MPa 下、種々の試験温度でモリブ

Fig. 6 Relationships between logarithms of steady state elongation rate and time to failure as a function of nominal stress in 0.82 kmol/m³ HCl solutions with various molybdate concentrations at 353 K.

Fig. 7 Relationships between logarithms of steady state elongation rate and time to failure as a function of test temperature at various molybdate concentrations under a constant nominal stress of 388 MPa in 0.82 kmol/m³ HCl solution.

デイト濃度の関数として得られた定常伸び速度と破断時間 (Fig. 5) との両対数関係を示したものである。Fig. 7と同様に、この関係は傾き-1の直線となる。それ故に、Fig. 7とFig. 8の両直線は次式で表される：

負荷応力：一定

$$\log i_{ss} = -\log t_f + C_2 \quad (2)$$

ここで、 C_2 は負荷応力に依存する定数である。

このように、一定負荷応力下における定常伸び速度と

Fig. 8 Relationships between logarithms of steady state elongation rate and time to failure as a function of molybdate concentration at various test temperatures under a constant nominal stress of 388 MPa in 0.82 kmol/m³ HCl solution.

破断時間との両対数関係はモリブデイト濃度及び試験温度に関係なく直線関係を満足し、定常伸び速度が破断時間の予測パラメーターになることがわかる。

Fig. 7あるいはFig. 8の定常伸び速度と破断時間との直線式を外挿し、破断時間が10⁷秒のオーダーになるときの定常伸び速度のオーダーを求めると10⁻¹⁰m/sになる。1×10⁷秒は約4カ月で、この時間は実験室の時間スケールを越えているとみなすと、定常伸び速度が10⁻¹⁰m/sあるいはそれ以下になると、破断時間は10⁷秒以上となり、応力腐食割れ感受性がないと判断することができると思われる。このことから、定常伸び速度が破断時間予測パラメーターばかりでなく応力腐食割れ評価のパラメーターにもなると考えられる¹⁾。

しかしながら、Fig. 4あるいはFig. 5からわかるように t_f が実験室時間スケール内にあり、 $\dot{i}_{ss}$ が10⁻⁹m/s以上にある場合には、たとえ直線性から逸脱しているとしても応力腐食割れが起きている可能性がある。この場合には t_{ss}/t_f の値が重要な指標となる。すなわち、その値が 0.57 ± 0.02 の一定値である（応力腐食割れが起きている）かあるいはより大きな値（応力腐食割れが起きている）になっているかどうかである。Fig. 4とFig. 5の直線性からの逸脱領

域では t_{ss}/t_f の値が一定値より大きくなっているもので、応力腐食割れが起きていることを示している。従って、直線性からの逸脱と t_{ss}/t_f の値から、応力腐食割れ感受性を評価することが必要である。

4.2 応力腐食割れ臨界値（試験温度とモリブデイト濃度）の推定

前節で述べたように、応力腐食割れ感受性は定常伸び速度のオーダーと t_{ss}/t_f の値から判断される。それゆえ、Fig. 4とFig. 5より、直線から逸脱する $\dot{i}_{ss}$ （あるいは t_f ）と一定値（ 0.57 ± 0.02 ）から逸脱する t_{ss}/t_f の両方を考慮して、負荷応力388 MPaにおける試験温度とモリブデイト濃度の臨界値（応力腐食割れが起こるかあるいは起こらないかの境界の値）を推定することができる。Fig. 5から、上述に基づいて得られた各試験温度での臨界モリブデイト濃度（ C_{temp}^{cri} ）を試験温度の逆数に対して求めたのがFig. 9である。図より、本研究の測定範囲内において、臨界モリブデイト濃度は試験温度の逆数に対して直線になることがわかる。すなわち、臨界モリブデイト濃度の対数は試験温度の逆数に対して次式の直線式で表される；

$$\log C_{temp}^{cri} = -300/T + 0.36 \quad (3)$$

（負荷応力：388 MPa）

ここで、 C_{temp}^{cri} はkmol/m³、 T は絶対温度（K）の次元である。確認の意味で、(3)式を用いて、一定負荷応力388 MPa下、353 Kでの臨界モリブデイト濃度を求めると、0.31 kmol/m³となる。この値はFig. 1の結果（モリブデイト濃度0.3 kmol/m³では応力腐食割れが起こり、0.4 kmol/m³では起こらない）に対応していることがわかる。

次に、種々のモリブデイト濃度における臨界試験温度

Fig. 9 Relationship between critical molybdate concentration (C_{temp}^{cri}) and a reciprocal of test temperature at a constant nominal stress of 388 MPa.

($T_{\text{conc}}^{\text{cri}}$) を Fig. 4 から同様にして求めることができる。Fig. 10 は種々のモリブデイト濃度で得られた臨界試験温度 ($T_{\text{conc}}^{\text{cri}}$) の逆数をモリブデイト濃度の対数に対して示したものである。両者の関係は直線式を満足し、以下のように表される；

$$10^3/T_{\text{conc}}^{\text{cri}} = -1.11 \cdot \log C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} + 2.41 \quad (4)$$

(負荷応力：388 MPa)

ここで、 $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$ は kmol/m^3 、 $T_{\text{conc}}^{\text{cri}}$ は絶対温度 (K) の次元である。

4.3 モリブデイトの抑制効果と割れ先端の腐食挙動

モリブデイトの添加により、type 304 の応力腐食割れ感受性が減少することから、モリブデイトがクロメイトと同様に応力腐食割れに対して有効であるが、その効果は添加濃度から考えてクロメイトの約 1/5 であることがわかった。さらに、前報¹⁾のクロメイト添加により、孔食が起ることを明らかにしたが、モリブデイトでは孔食発生は起らない。以上のことから、モリブデイトの作用をクロメイトのものと比較検討してみる。

モリブデイトの効果としては (1) モリブデイトの表面吸着による溶解抑制効果¹⁰⁾、(2) Cl^- イオンの捕獲による塩化物濃度の低下効果²⁾： $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、(3) 皮膜生成助長効果¹¹⁾ 等が考えら

れている。しかしながら、(1)と(3)は耐食性を促進する効果であり、その結果耐孔食性に寄与すると考えられるが、孔食が起らないと考えることは前報のクロメイトの結果¹⁾から難しいと思われ、(2)では低濃度のモリブデイトの添加 ($1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) により type 304 の応力腐食割れが促進される結果⁷⁾を説明することができない。そこで、本研究ではモリブデイトあるいはクロメイトの作用をイオン選択性から検討して、孔食発生の有無を検討してみる。

Sakashita と Sato¹²⁾によると、3 価の含水酸化鉄のアニオン選択性において、この膜に対する多価アニオン吸着によりアニオン選択性からカチオン選択性になる効果は以下の順で大きくなることを報告している：

モリブデイトイオンが最も強くカチオン選択性を示すイオンであることがわかる。さらに、Sakashita ら¹²⁾は 3 価の含水酸化クロム及び 2 価の含水酸化ニッケルのイオン選択性を調べ、3 価の含水酸化鉄と同じアニオン選択性を示すことを明らかにしている。このことから考えて、3 価の含水酸化クロム及び 2 価の含水酸化ニッケルは上記の多価イオンの効果に対して 3 価の含水酸化鉄と同じカチオン選択性の順番になるものと推測される。

次に、上述したようにモリブデイトが強いカチオン選択性を示すにはステンレス鋼表面に含水酸化物あるいは含水沈殿膜の生成が必要であり、これを検討する必要がある。type 304 の主要構成元素である Fe、Cr 及び Ni の含水酸化物はすべてアニオン選択性を示すので、ここでは特に含水酸化物の組成を考慮しない。Oleffjord ら¹³⁾は室温、 $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{HCl} + 0.4 \text{ kmol/m}^3 \text{NaCl}$ の塩化物溶液中、種々の電位で生成したステンレス鋼 (20Cr 18Ni 6Mo 0.2N) の不動態皮膜の構造と組成を ESCA と AES で調べ、その結果、不動態皮膜は内層 (酸化物) と外層 (水酸化物) の 2 層構造であり、外層には Mo^{6+} が濃縮していることを明らかにした。さらに、同様な結果を得ている Clayton ら¹⁴⁾は上述の Sakashita と Sato のイオン選択性の結果に基づいて $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_4^{2-})$ のカチオン選択性について報告している。また、外層は主に 3 価の含水酸化クロムであることも示されている^{13), 14)}。

以上のことから、本研究の試験溶液においても、type 304 表面に生成する皮膜は内層 (酸化物) と外層 (水酸化物) の 2 層構造になっていると推測され、外層にモリブデイトの含有あるいは吸着により、モリブデイトによるカチオン選択性の作用が有効に働いていると考えられる。これにより、孔食が発生しなかったものと推測される。一方、クロメイトはモリブデイトよりカチオン選択性の性質が弱く、逆に皮膜生成能が強いため、

Fig. 10 Relationship between critical test temperature ($T_{\text{conc}}^{\text{cri}}$) and logarithm of molybdate concentration at a constant nominal stress of 388 Mpa.

Cl^- イオンの攻撃と皮膜生成能との兼ね合いで孔食を起こす条件が現れたものと推測される。

さらに、モリブデイトの作用として以下のことが推測される。西村ら¹⁵⁾の ICP 多元素同時分析法による選択溶解挙動及び Hashimoto ら¹⁶⁾の ESCA の皮膜分析によると、ステンレス鋼に含有している Mo は活性サイトを均一にし、その結果活性溶解の抑制と均一な不動態皮膜の生成に寄与することにより耐食性を促進すると考えられる。モリブデイトも同じ作用をすると考えると、皮膜破壊に伴う割れ先端の溶解を抑制し、より均一な皮膜生成が生じることにより応力腐食割れ感受性を減少させると推測される。しかしながら、本研究ではなされていないが、モリブデイトの濃度が低濃度 ($1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) では、モリブデイトの表面吸着により、カソード反応が促進され、応力腐食割れ感受性を促進する⁷⁾ことが起こる可能性があると推測される。

以上述べてきたように、モリブデイトの作用は皮膜破壊に伴う活性溶解の抑制と均一皮膜の生成に寄与する場合と、生成した皮膜への含有あるいは吸着によるカチオン選択性の発現が Cl^- イオンの侵入あるいは吸着の抑制に導き、その結果、孔食発生の阻止に寄与する場合とが考えられる。

上述のモリブデイトの作用を考慮して、定性的に応力腐食割れ機構を考えてみる。腐食伸び曲線は破断に至る応力腐食割れ過程（割れ発生：crack nucleation、と割れ進展：crack propagation）を現している。前報¹⁾で述べたように、腐食伸び曲線の第1次伸び領域は割れ発生期間（crack nucleation period）に、第2次伸び領域は定常割れ進展期間（steady propagation period）、第3次伸び領域は最終割れ進展期間（terminal propagation period）にそれぞれ対応している。

定常割れ進展期間での割れ先端の平均腐食電流密度 ($\bar{j}_s$) と破断時間 (t_f) との間に、同一の試験片形状を用いる限り、以下の関係がある⁹⁾：

$$\bar{j}_s \cdot t_f = \text{constant} \quad (6)$$

モリブデイトが割れ先端に吸着して、活性溶解を抑制するとともに、皮膜の生成が起こると、 $\bar{j}_s$ は小さくなり、その結果、(6)式より t_f は大きくなる。モリブデイト濃度が増加するにつれて、活性溶解はますます抑制され、皮膜生成が容易になり、しかも、モリブデイトの吸着によるカチオン選択性により、 Cl^- イオンの攻撃が抑制され、 $\bar{j}_s$ はそれに対応して小さくなり、応力腐食割れの臨界腐食電流密度 (j_s^{cri}) 以下になるものと推測される。このことをアノード分極曲線のモリブデイト濃度依存性とカソード分極曲線との関係より模式的に示したのが Fig.11 で、両曲線の交点が腐食電位である。ここで、 j_s^{cri} は臨界腐食電流密度（定常伸び速度 10^{-10} m/s

のオーダーに相当）、 V_p は孔食電位、細点線は孔食発生後の電流挙動である。また、カソード分極曲線は還元に関与する種（プロトン、溶存酸素、モリブデイト）と腐食電位に依存して変化すると考えられるが、ここでは直線で表されると仮定している。モリブデイト濃度が増加するにつれて、腐食電位は貴に移行し、それに伴い腐食電流 $\bar{j}_s$ が小さくなり、臨界腐食電流に近づく。 j_s^{cri} 以下になると、応力腐食割れは起こらなくなる。モリブデイトの場合には、孔食電位が存在したとしても、腐食電位は孔食電位以上には達しないと考えることができ、クロメイトの場合は j_s^{cri} 以下にあったとしても、腐食電位が孔食電位以上になるために孔食発生が起きたと考えられる¹⁾。

4. 結 論

0.82 kmol/m^3 塩酸溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼 type 304 の応力腐食割れを負荷応力、モリブデイト濃度及び試験温度に対して定荷重法により調べ、以下の結果を得た。

(1) 腐食伸び曲線から得られる定常伸び速度がモリブデイト濃度、負荷応力及び試験温度に関係なく応力腐食割れ破断時間予測パラメーターになることがわかった。さらに、定常伸び速度は応力腐食割れ感受性評価のパラメーターになることもわかった。

(2) (1)の定常伸び速度の特性と t_{ss}/t_f の値から、負荷応力 388 MPa における応力腐食割れの臨界値（試験温度とモリブデイト濃度）を推定し、次式を得た。

$$\log C^{\text{cri}}_{\text{temp}} = -300/T + 0.36$$

（負荷応力：388 MPa）

Fig.11 Schematic representation of anodic polarization curves in 0.82 kmol/m^3 HCl solutions with various molybdate concentrations, where the dashed line stands for cathodic current density independent of molybdate concentrations.

$$10^3/T^{\text{cri}}_{\text{conc.}} = -1.11 \cdot \log C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} + 2.41$$

(負荷応力 : 388 MPa)

(3) モリブデイトは (a) 皮膜破壊に伴う活性溶解の抑制と均一皮膜の生成に寄与すると同時に, (b) 生成した皮膜への含有あるいは吸着により強いカチオン選択性を示し, その結果 Cl^- イオンの侵入を抑制し, 孔食発生の阻止に寄与するものと考えられる。

(Manuscript received October 16, 1997 ;
in final form December 18, 1997)

文 献

- 1) 西村六郎, Sundjono, 山川宏二 : 材料と環境, **46**, 580 (1997).
- 2) T. Kodama and J. R. Ambrose: *Corrosion*, **33**, 155 (1977).
- 3) J. R. Ambrose: *Corrosion*, **34**, 27 (1978).
- 4) J. Yajalom, L. K. Ives and J. Kruger: *J. Electrochem Soc.*, **120**, 384 (1973).
- 5) J. M. Silcock: *Corrosion*, **34**, 347 (1978).
- 6) J. Daret, D. Desjardins and M.C. Petit: *Mater. Chem.*, **4**, 645 (1979).
- 7) A. Devasenapathi and V. S. Raja: *Corrosion*, **52**, 243 (1996).
- 8) 大熊正恒 : 腐食防食部門委員会資料 (日本材料学会, 腐食防食部門委員会), No.187, 34巻, pp.1~9, (1995).
- 9) 西村六郎, 山川宏二 : 材料と環境, **45**, 226 (1996).
- 10) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada: *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
- 11) M. S. Vukosovich and J. P. G. Farr: *Polyhedron*, **5**, 551 (1986).
- 12) M. Sakashita and N. Sato: *Corros. Sci.*, **17**, 473 (1977); *Boshoku Gijutsu*, **28**, 450 (1979).
- 13) I. Oleffjord and L. Wegrelius: *Corros. Sci.*, **30**, 89 (1990).
- 14) C. R. Clayton and Y. C. Lu: *J. Electrochem Soc.*, **133**, 2459 (1986).
- 15) 西村六郎, 荒木道郎, 工藤清勝 : 日本金属学会誌, **47**, 413 (1983).
- 16) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: *Corros. Sci.*, **19**, 3 (1979).