オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れにおける 金属の溶出挙動について*

岡田秀弥** 細井祐三** 阿部征三郎**

Hideya Okada, Yuzo Hosoi and Seizaburo Abe : The Role of Metal Dissolution in the Process of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel. The metal dissolution and the change in couple current (flowing between non-stressed and stressed specimens) have been measured in the process of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in $MgCl_2$ solution boiling at $143^\circ C$.

The results obtained are as follows :

(1) The metal dissolution occurs when the material is stressed beyond yield stress, (2) the metals dissolved during stress corrosion cracking are Fe and Ni, whereas the dissolution of Cr is not detected, (3) it is found that the increases in the metal dissolution and the couple current are closely related to the propagation of cracks, (4) non-sensitive material to stress corrosion cracking does not show any metal dissolution and flowing of the couple current, (5) the cracks initiate at the slip steps where fresh surfaces are exposed by plastic deformation, and (6) the propagation of cracks is stopped by the addition of a small amount of $NaNO_3$ in the test solution and by the cathodic polarization.

From these experimental facts, the process of stress corrosion cracking of austenitics stainless steel in $MgCl_2$ solution can be considered as follows : At the beginning, the fresh surface exposed by slip is preferentially attacked by a corrosive environment and a groove is formed by the metal dissolution at this area, resulting in the crack initiation. At the crack tip, slip accompanied by the metal dissolution occurs again; thus the crack propagates by a cooperative action of the slip and the metal dissolution and finally the material is fractured.

(Received January 17, 1972)

I. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れの機構については、種々の観点より検討が加えられ多くの報告が出されている。すなわち応力による腐食反応の促進⁽¹⁾、材料の積層欠陥エネルギーと転位配列の与える影響^{(2)~(4)}、生成皮膜の役割^{(5) (6)}、水素の影響^{(7) (8) (14)}、臨界電位の検討⁽⁹⁾等の問題に焦点が当てられ、割れ機構の解明に努力が払われているが現在のところ統一的に割れ機構を説明できる説は出されていない。

従来の研究を検討した場合、欠けている最も重要な点の一つは、割れ進行中の金属の腐食溶解挙動が定量的に把握されていないことである。そのため割れ機構を論ずる上で実証に乏しい恨みがある。

本研究においては、この点を明らかにし、割れ機構を検討するために、原子吸光分析法により割れ進行中に濃厚 $MgCl_2$ 中に溶出する金属の定量的測定を行なうとともに、

応力負荷試験片と無応力試験片との間に流れるカップル電流の変化を測定し、さらに材料の伸び変化および割れの成長過程の顕微鏡観察を行ない、これ等の諸現象の関連性を明らかにした。

II. 実験方法

1. 試料の化学成分および調整

供試材の化学成分を Table 1 に示す。供試材のうち AISI 304 型ステンレス鋼(以下 304 鋼と略す)は市販品であり、他の試料は高純度 20 Cr-20 Ni およびこれをベースとして P, N あるいは Mo を添加したもので真空高周波炉により溶製した。試験片の形状は Fig. 1 に示す。各試験片には、 $1000^\circ C \times 60 \text{ min}$ の溶体化処理を施したのち試験前に 320 番エメリー研磨を行ない脱脂、水洗して試験に供した。

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratory, Nippon Steel Corp., Kawasaki)

* 1969 年 10 月 第 16 回腐食防食討論会に発表

- (1) T.P. Hoar and J. C. Scully : J. Electrochem. Soc., **111**(1964), 348.
- (2) P.R. Swann : Corrosion, **19**(1963), 102t.
- (3) K. C. Thomas, R. Stickler and R. J. Allio : Corr. Sci., **5**(1965), 71.
- (4) 高野、下平 : Trans. JIM, **7**(1966), 193.

- (5) T.J. Smith and R.W. Staehle : Corrosion, **23**(1967), 117.
- (6) D. A. Vermilyea : *Proceedings of Conference, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, (1969), p. 15, NACE.
- (7) D. A. Vaughan, D. I. Phalen, C. L. Peterson and W. K. Boyd : Corrosion, **19**(1963), 315t.
- (8) P. R. Rhodes : Corrosion, **25**(1969), 462.
- (9) H. H. Uhlig and E. W. Cook, Jr. : J. Electrochem. Soc., **116**(1969), 173.

Table 1 Chemical compositions of materials used

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
304	0.076	0.85	1.15	0.020	0.012	18.35	9.2	—	0.0250
20 Cr-20 Ni	0.014	<0.02	<0.01	<0.003	0.008	19.16	19.9	—	0.0037
20 Cr-20 Ni-0.03 P	0.012	<0.02	0.01	0.034	0.007	19.78	20.6	—	0.0072
20 Cr-20 Ni-0.08 P	0.012	<0.02	0.01	0.076	0.007	19.14	20.0	—	0.0057
20 Cr-20 Ni-0.32 P	0.017	<0.02	0.01	0.317	0.008	19.50	20.3	—	0.0046
20 Cr-20 Ni-0.23 N	0.003	<0.1	<0.01	0.003	0.003	19.40	19.92	—	0.2318
20 Cr-20 Ni-1 Mo	0.049	0.15	<0.01	0.003	0.007	19.23	19.41	0.98	0.0037

Fig.1 Geometry of specimen

2. カップル電流の測定

Fig. 2 にカップル電流測定法を示す。カップル電流は、熱処理および表面研磨処理を全く同様に行なった試験片を同一腐食液に同時に浸漬し、導線で零抵抗電流計[†]を介してカップルし、5~10 min 後電流がほとんど零になった後、一方の試験片に応力を加え、応力負荷試験片と無応力試験片との間に流れる微小電流を測定した。カップル電流は零抵抗電流計を介し、自動記録計により連続測定した。測定精度は $\pm 1 \mu A$ である。

Fig.2 Schematic diagram of apparatus for couple current measurement in stress corrosion cracking of austenitic stainless steel

3. 溶出金属量の測定

Fig. 2 と同様の腐食セルを用いて、応力腐食試験中あるいは試験後に腐食液を採取し分析に供した。試薬は特級 $MgCl_2$ を用い、沸点を $143^\circ C$ に調整して試験液とした。

腐食液の分析は原子吸光分析法の標準添加法により、Fe, Cr および Ni を定量した。応力腐食前の腐食試験液中には不純物として 100 g 中平均 Fe: 0.10 ± 0.03 mg, Cr: 0.07 ± 0.03 mg, Ni: 0.07 ± 0.03 mg を含んでいるので、各試験時、あらかじめ比等の量を測定しておき、その量を差引いた値をそれぞれの金属の溶出量とした。

4. 伸びの測定

定荷重応力腐食中における試験片の伸び測定は差動トランスを用いて検出した。精度は $\pm 0.17 \mu$ である。

III. 実験結果

1. 各試料の応力腐食割れ感受性

$143^\circ C$ 沸騰 $MgCl_2$ 中で 30 kg/mm^2 の応力を負荷した場合の各試料の応力腐食割れ時間を Table 2 にまとめて示す。

Table 2 Susceptibility to stress corrosion cracking of austenitic stainless steels

Alloy	Time to fracture(hr) in $MgCl_2$ boiling at $143^\circ C$. Applied stress; (30 kg/mm^2)
304	0.7~1.1
20 Cr-20 Ni	>330
20 Cr-20 Ni-0.03 P	5.3
20 Cr-20 Ni-0.08 P	4.8
20 Cr-20 Ni-0.32 P	3.1
20 Cr-20 Ni-0.23 N	23.2
20 Cr-20 Ni-1 Mo	2.4

304 鋼は非常に割れ感受性が高く 40~60 min で破断をおこす。高純度の 20 Cr-20 Ni は 330 hr 以上割れず優れた特性を示すが、少量の P, N あるいは Mo を添加した場合はいずれも割れ感受性を著しく増し、短時間で破断する。本研究においては、主として 304 鋼を中心に実験を行ったが、これら割れ感受性に特徴のある材料を適宜使用し、カップル電流、溶出金属量、割れの顕微鏡観察等を行ない応力腐食割れ機構を検討した。

2. カップル電流変化と割れ感受性

カップル電流は負荷応力が小さく塑性変形を与えるに十分な場合は観察されず、塑性変形を与えるに十分な応力が負荷された場合検出される。Fig. 3 に 304 鋼の応力腐食中におけるカップル電流変化および伸び変化の代表的な一例を示す。図面にはまた負荷応力の影響も示した。

図に示した負荷応力 25 kg/mm^2 の場合についてカップル電流の変化を説明する。応力負荷と共に約 $700 \mu A$ のカップル電流が流れるが、直ちに約 $400 \mu A$ に減少し、次いで時間経過後応力腐食割れの進行とともにカップル電流は再び増加し、破断時には約 $1000 \mu A$ の大きな電流が流れる。試験片が破断するとカップル電流は瞬時に $100 \mu A$ 以下に減少しその後時間の経過とともに漸減しほぼ零となる。

[†] 演算増幅器を利用して出力抵抗を零にするよう考案試作した新しい電流計

応力腐食中のカップル電流は常に無応力試験片から応力負荷試験片の方向へ向って流れる。すなわち応力負荷試験片がアノードとなっている。

Fig. 3 Change in couple current and elongation with lapse of time in stress corrosion cracking of 304 stainless steel in MgCl_2 boiling at 143°C

この場合伸びの経時変化は、カップル電流の変化とほぼ対応しているのがわかる。すなわち荷重時の瞬間的な伸びに対応して大きなカップル電流が流れ、ついで伸びの変化が非常に小さい間はカップル電流も小さく、割れ発生に伴って伸びが増大するとカップル電流も増加している。

カップル電流の大きさは Fig. 3 に示すように負荷応力の大きさにより影響を受け負荷応力の大きい方がカップル電流が大きい。また Fig. 4 は、割れ感受性の異なる 3 鋼種についてカップル電流の挙動を示したものである。割れ感受性の高い P あるいは Mo を含む 20Cr-20Ni は、定常時（応力負荷後急速な割れが開始するまでの期間）においても $50\sim 100\ \mu\text{A}$ のカップル電流が流れるのに対し、応力腐食割れを非常におこし難い高純度 20Cr-20Ni 鋼の場合は、図に見るように荷重時における大きなカップル電流の増加はみられるが、それは直ちに減少し定常時のカップル電流はほとんど零となり、そのまま試験終了まで続く。すなわ

Fig. 4 Change in couple current with lapse of time in stress corrosion cracking of 20Cr-20Ni alloy steels in MgCl_2 boiling at 143°C

ち割れ感受性の非常に小さい鋼の場合は、応力負荷試験片と無応力試験片との間に差がなく、定常時のカップル電流は零となる。

応力腐食割れは MgCl_2 中に酸化剤を添加すると抑制できるといわれている⁽⁹⁾。そこで割れ進行中に NaNO_3 を添加し、カップル電流および伸びの変化を検討した。Fig. 5 に示すように、304 鋼において、カップル電流および伸びが増加し始め、割れが進行し始めたと思われる時点で NaNO_3 を 3% 添加すると定常カップル電流は零となり伸びの増加も止まる。すなわち NaNO_3 の添加により応力腐食割れが停止することを示すものと考えられる。この NaNO_3 の添加効果については更に後述する。

また割れの進行は試験片を陰分極することによっても抑制できる。Fig. 6 は割れの進行の途中で定電流 ($30\ \text{mA}/\text{cm}^2$) 的に陰分極した場合であり、図にみるように陰分極により割れ(伸びの変化)の進行は停止する。

Fig. 5 Effect of NaNO_3 addition on couple current and elongation in stress corrosion cracking of 304 stainless steel in MgCl_2 boiling at 143°C
Applied stress: $30\ \text{kg}/\text{mm}^2$
 NaNO_3 added: 3%

Fig. 6 Effect of cathodic polarization on the fracture behavior of 304 stainless steel in MgCl_2 boiling
Applied stress: $30\ \text{kg}/\text{mm}^2$, Δl is the difference between initial length and elongated length

2. 応力腐食割れにおける金属の溶出について

応力を負荷することなく試験片を腐食液中に浸漬した場合には、金属の溶出はほとんど認められなかった。しかしながら塑性変形以上の応力を加え、応力腐食割れをおこさせると、Fe および Ni の溶出が顕著にみられる。一方 Cr の溶出は分析誤差内で認められなかった。Fig. 7 は破断までに溶出した金属量におよぼす応力の影響を示したものであるが、溶出 Fe 量と Ni 量との比は、ほぼ 3:1 で鋼の成分比に近い値を示している。破断時間は負荷応力 25 kg/mm² の場合 690 min, 30 kg/mm² の場合 310 min, 35 kg/mm² の場合 180 min であった。

この場合注目すべきことは、応力腐食破断試料の溶出金属量は、Fig. 8 に示すように割れ目の密度に依存していることである。それ故、溶出金属量は割れ密度と対応させて検討する必要がある。本実験において示した結果は割れ密度のほぼ等しい試料を選び、溶出金属量を測定したものである。

応力腐食試験中の溶出金属量の経時変化を検討すると、

Fig. 7 Effect of applied stress on dissolution of metals in 20 Cr-20 Ni-0.034 P steel in MgCl₂ boiling at 143°C

Fig. 8 Relation between amount of dissolved iron and surface crack density in 20 Cr-20 Ni-0.034 P steel in MgCl₂ boiling at 143°C
Applied stress : 35 kg/mm²

破断の少し前に急激に増大することがわかる。割れ感受性の異なる 2 鋼種について溶出金属量の経時変化を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。割れ感受性の高い 20 Cr-20 Ni-0.076 P の場合は (Fig. 9), 溶出金属量 (Fe および Ni) は試験開始後 280 min ほど経過すると増加し始め、破断前 40 min ぐらいから急激に増加し破断に至る。一方 Fig. 10 に示すように、割れ感受性の非常に低い 20 Cr-20 Ni (330 hr 以上破断せず) の場合は、試験中金属の溶出はほとんど認められない。

Fig. 9 Change in amount of dissolved metals with lapse of time in stress corrosion cracking of 20 Cr-20 Ni-0.076 P steel in MgCl₂ boiling at 143°C
Applied stress : 35 kg/mm²

Fig. 10 Change in amount of dissolved metals with lapse of time in stress corrosion cracking of 20 Cr-20 Ni steel in MgCl₂ boiling at 143°C
Applied stress : 35 kg/mm²

さきに NaNO₃ 添加により進行中の応力腐食割れが停止し、カップル電流も零になることを述べた。Fig. 11 にみるように 304 鋼の場合 0.4% の NaNO₃ を添加することにより割れ時間は約 10 倍 (約 7 hr) に延び、更に 0.6% 以上添加すると 20 hr 以上割れなくなる。Fe の溶出は Fig. 12 に示すように NaNO₃ を十分含有 (0.82%) する MgCl₂ 中では試験時間が経過しても、ほとんどその溶出がみられない。

また NaNO₃ を十分添加した場合には、試片表面に割れ目は観察されない。このように NaNO₃ は応力腐食割れ抑制に著しい効果をもつ。

Fig. 11 Effect of additional amount of NaNO_3 on time to fracture of 304 stainless steel in MgCl_2 boiling at 143°C
Applied stress : 30 kg/mm^2

Fig. 12 Effect of NaNO_3 addition on dissolved iron in 304 stainless steel in MgCl_2 boiling at 143°C
Applied stress : 30 kg/mm^2

3. 溶出 Fe 量, カップル電流, 伸びの経時変化および割れ成長との対応性

応力腐食中における Fe の溶出挙動, カップル電流の変化, 伸びの変化について述べてきたが, ここではこれら 3

者の対応性および割れ成長との対応性について記す。

Fig. 13 は 304 鋼に応力 30 kg/mm^2 を負荷して応力腐食した場合の溶出 Fe 量, カップル電流, 伸びの経時変化を示す。この図より明らかなように, 伸びが増加し始めると溶出 Fe 量も増加し始め, またカップル電流も大きくなり破断に至る。これ等 3 者はその変化がよく対応している。割れの発生と成長過程は Photo. 1 に 304 鋼の例を示すように, 応力腐食試験開始後わずか 2 分間で微小割れ目の発生が見られ, 時間の経過とともにその密度と長さを増していく。そして応力方向に直角に長く成長した表面の微小割れ目のいくつか, 金属内部深く浸入し開口した割れ目に成長する。これらの開口した割れ目は互いに連結し合い, ついに破断に至る。

Fig. 13 の溶出 Fe 量と Photo. 1 の割れ成長過程との対応をみると, 表面微小割れ目が発生成長している段階においては, 金属の溶出はきわめて少なく, 表面微小割れ目から開口割れ目に成長する段階において金属の著しい溶出が occurすることを示している。また, 伸び変化量の著しい増加

Fig. 13 Change in amounts of couple current, dissolved iron and Δl with lapse of time in stress corrosion cracking of 304 stainless steel in MgCl_2 boiling at 143°C
Applied stress : 30 kg/mm^2 , Δl is the difference between initial length and elongated length

Photo. 1 The propagation of cracks in stress corrosion cracking of 304 stainless steel in MgCl_2 solution boiling at 143°C under stress of 30 kg/mm^2
(a) nucleation of fine cracks, (b) growth of fine cracks, (c) formation of cracks

のおこる段階、カップル電流の増加のおこる段階と、開口割れ目の発生も良く一致している。

4. 腐食溝の生成と割れの発生

以上述べてきたごとく、割れの成長と金属の溶出は極めてよく対応しており、金属の局所的な溶出により割れが進むと考えられる。このような割れはどのような個所から発生するものであろうか。

Photo. 2 は 20 Cr-20 Ni-0.23 N の薄膜試片を沸騰 $MgCl_2$ 中で応力腐食させ、割れの初期段階を透過電子顕微鏡により観察したものである。なり線に沿い腐食溝が発生しているのが見られる。

このような腐食溝が **Photo. 3** に示すようになり線に沿い発達し割れの発生点となると思われる。この割れは外部応力の方向にほぼ直角に成長していく。**Photo. 4** は 20 Cr-20 Ni-0.034 P の試料の応力腐食割れにおいて観察されたもので、割れが全体としては応力と直角方向に発達し、割れの先端ではなり線に沿って腐食が進行しているのが明瞭に示されている。

このように割れの発生、成長には材料のなり、さらにそこにおける腐食溶解が非常に重要な役割を果している。

Photo. 2 Initiation of attack at slip lines on 20 Cr-20 Ni-0.23 N steel foil in $MgCl_2$ solution boiling at $143^\circ C$. Slip was made in $MgCl_2$ solution by bending the foil for 2 min ($\times 20000$)

Photo. 3 Attack at slip lines on 20 Cr-20 Ni-0.23 N steel in $MgCl_2$ solution boiling at $143^\circ C$ under stress of 30 kg/mm^2 ($\times 500$)

Photo. 4 Crack formed on 20 Cr-20 Ni-0.034 P steel in $MgCl_2$ solution boiling at $143^\circ C$ under stress of 30 kg/mm^2 . Note that crack propagates along slip lines at crack tips ($\times 500$)

IV. 考 察

1. 応力腐食と腐食溶解

本実験の結果によるとオーステナイトステンレス鋼の沸騰 $MgCl_2$ 中における応力腐食割れの過程において、カップル電流、金属の溶出、および割れの成長は相互に極めてよい対応を示している。

また割れの発生は、Photo. 2 と Photo. 3 に示したごとくすべり線に沿う腐食溝によってはじまっているのが明瞭に観察される。さらにまた、Fig. 5, 6 に示したごとくある程度の伸びを示し、将に割れんとする試料においても酸化剤 $NaNO_3$ の添加および陰極通電によって割れなくなる事実を認めている。

これらの事実を考慮するとオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ機構は次のように考える事ができる。

材料が塑性変形しすべりステップを生じ、新生金属面が露出すると、その部分がアノードとなり金属(Fe と Ni)の溶出がおこり腐食溝を形成する。ついで負荷応力の作用により腐食溝の底で切欠効果により塑性変形が集中しておこり、その部分でさらに金属の溶出が進み割れに成長する。材料表面の各所で生成したこのような割れが互いに連絡しあい、ますます塑性変形しやすくなるとともに金属の溶出が盛んにおこり割れが進行してついに破断に至る。すなわちすべり線に沿う腐食溶解反応がオーステナイトステンレス鋼の $MgCl_2$ 中における応力腐食割れのすべてであると考えられる。

すべり線に沿う腐食溶解反応によって、割れが進行するが、一旦金属の溶出がおこっても不動態化しやすい材料または、環境中に passivator (例えば $NaNO_3$) を含む時は (Fig. 5 参照)、金属の溶出がとまり腐食割れをおこさない。本実験で使用したステンレス鋼は空気中では不動態皮膜を形成している。すなわち実験前には不動態皮膜を形成していると考えられるが、それが $MgCl_2$ 中で引張応力を加えられる事により活性面がすべり線にそって露出し、急激に溶解反応を起こす、すなわち Fig. 3~Fig. 5 に示した初期

に流れる電流は最初に露出した活性面からの溶出電流であるが、その電流がただちに減少し、割れがたい試料の場合は零付近まで減少する。これらの事実は $MgCl_2$ 溶液中で再生成される皮膜の耐塩素イオン性がその材料の耐腐食割れ性に対して決定的役割を果たしている事を物語っている。この再生成皮膜は不働態皮膜か沈澱皮膜かは明瞭でないが、Fig. 5 に示したごとく $NaNO_3$ のごとき passivator の添加により割れなくなる事実を考慮すると、不働態皮膜類似の皮膜と考慮される。

2. 腐食溶解反応

腐食反応の陰極反応としては従来水素発生反応が考えられている^{(8)(10)~(12)}。沸騰 $MgCl_2$ 中の陰極反応としては他に酸化剤が考えられないので当然の事であるが、本実験中においても割れの内部から水素が発生、特に開口割れになった時には継続して水素発生による気泡が観測され、陰極反応は水素発生反応であると考えられる。しかも割れ進行中の水素発生反応は割れの先端の非常に活性な局部アノードの極近傍に存在するため、割れ進行中に割れ内部から気泡が観測されるものと考えられる。

試験片が破断するまでに流れたカップル電流の総和より電気量を求め、溶出金属量を計算して分析値と比較すると 304 鋼の場合 100~300 μg となり、分析による溶出量より低い値を示す。この事実もまた割れ目の先端附近において水素発生反応のために、アノード電流が一部消費され、陽極反応に対応した電気量のすべてがカップル電気量として取り出せないためとして理解できる。

このように割れ内部から水素が発生するという事実から、従来学会の一部において水素によって金属が脆化する事が割れを促進するという考え方がのべられているが⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、陰分極により割れの成長がとまる (Fig. 6 参照) 事から考えて、その可能性はほとんどないと考えられる。

水素発生の問題は、むしろ割れ目の先端附近における金属の溶出反応に影響を与える陰極反応の挙動として捉えた方が良いと思われる。

一方陽極溶解反応は割れの先端、すなわちすべりによる活性面の露出部において行なわれているが、本実験の結果

によるとステンレス鋼の成分の中 Fe と Ni しか溶解していない事になる。Fe と Ni の溶解比率は Fig. 7 に示したごとく材料中の成分比にはほぼ等しい結果を得ている。

従来応力腐食中における腐食溶解反応については種々論じられており、Reed & Paxton⁽¹⁵⁾ は腐食液を分析し、Ni は溶出するが Fe および Cr はほとんど溶液中から分析し得なかったと報告、また Hoar & Hines⁽¹²⁾ および Barnartt & VanRooyan⁽¹¹⁾ は腐食電位の変化から Fe と Cr が溶出し、Ni-rich-surface がのこることを推論している。一方 Nielsen⁽¹⁶⁾ は腐食割れ破面上の腐食生成物を電子回折および X 線回折により調べ、Cr が著しく腐食生成物に富化している事を報告し、また Pickering 等⁽¹⁷⁾ も X 線回折により腐食生成物は Fe と Cr の酸化物よりなり Ni が観察されない事を報告している。これらの結果の中溶解物質の分析を行なったのは Reed & Paxton のみであり、それは本実験の結果と矛盾するが、彼等の報告の主要点は溶解物質の判定になく、むしろつけたり程度にしかのべられていないし、またその分析法が明確に記載されていない点に多少の疑問を感じる。本実験で得られた Cr がほとんど溶出していない結果と、上記の Nielsen, Pickering 等の結果を考え合わせると、Cr は全く溶解しないと考えるより、溶出後ただちに酸化物として沈着してしまうと考えるのが妥当であろう。

V. 結 論

オーステナイトステンレス鋼の沸騰 $MgCl_2$ 中の応力腐食割れの機構を検討するために、割れの進行に伴うカップル電流 (応力負荷試片と無応力試片の間を流れる電流)、伸び、溶出金属量の変化を測定し、次の結果を得た。

(1) カップル電流は試片に塑性変形をおこすに十分な応力が加えられた場合に、金属の溶出に対応して流れ、金属の溶出に伴い割れが進行する。

(2) 応力腐食中に溶出する金属は Fe と Ni であり、Cr の溶出は認められなかった。

(3) 応力腐食割れをおこさない材料は、定常カップル電流は零であり、伸びの変化もみられず、金属の溶出もおこらない。

(4) 割れの発生点は汙りにより新生金属面の露出した部分である。

(5) 割れの進行は陰分極あるいは $NaNO_3$ の添加により停止する。

以上の結果から応力腐食割れは、材料に塑性変形をおこすに足る応力が負荷されると、汙りにより露出した新生金属面が局部的に優先腐食して割れの起点となり、割れの先端で更に汉りと金属の溶出が相関連しておこり、割れが次第に成長して破断に至るものと考えられる。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された新日本製鉄株式会社 基礎研究所 大竹 正所長および分析実験に協力された同所分析研究室に深く感謝する。

- (10) D. A. Vaughan and D. I. Phalen: *Metals Eng. Quar.*, ASM, **5** (1965), 39.
- (11) S. Barnartt and D. VanRooyen: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), 222.
- (12) T. P. Hoar and J. G. Hines: *Int. Comit. for Electrochem. Thermody. & Kinetics*, **8** (1958), 273.
- (13) M. B. Whiteman and A. R. Troiano: *Corrosion*, **21** (1965), 53.
- (14) 田中, 長崎, 許: *鉄と鋼*, **55** (1969), 576.
- (15) R. E. Reed and H. W. Paxton: *1st Int. Congr. Met. Corr.*, Butterworths, London, (1962), p. 301.
- (16) N. A. Nielsen: *Phys. Metal. Stress Corr. Fract.*, edited by T. N. Rhodin, Interscience, New York, (1959), p. 121.
- (17) H. W. Pickering, F. H. Beck and M. G. Fontana: *Corrosion*, **18** (1962), 230t.