- (6) I. A. Arbuzova, V. S. Gavriluk and L. G. Khandros : Phys. Met. and Metallog., **27** (1969), 183.
- (7) R. J. Goodwin : Met. Sci. J., **2** (1968), 121.
- (8) K. Nuttall : J. Inst. Metals, **99** (1971), 266.
- (9) V. A. Teplov, K. A. Malyshev and V. A. Pavlov : Phys. Met. and Metallog., **34** (1972), 151.
- (10) 杉本孝一 : 金属学会誌, **39** (1975), 503.
- (11) 増本 量, 沢谷昭八, 比内正勝 : 金属学会講演概要, (1976.4月), 167.
- (12) 杉本孝一 : 金属学会会報, **10** (1971), 44; 鉄と鋼, **60** (1974), 2203.
- (13) R. Becker and M. Kornetzki : Z. Phys., **88** (1934), 634.
- (14) A. W. Cochardt : J. Appl. Phys., **25** (1954), 670.
- (15) C. Boulanger : Rev. Mét., **46** (1949), 321.
- (16) A. W. Cochardt : Trans. ASM, **47** (1955), 440.
- (17) G. Summer and K. M. Entwistle : J. Iron Steel Inst., **192** (1959), 238.
- (18) A. W. Cochardt : J. Appl. Mechanics, **20** (1953), 196.
- (19) T. Kê : Trans. AIME, **176** (1948), 448.
- (20) G. M. Leak : Proc. Phys. Soc., **78** (1961), 1520.
- (21) 須藤 一, 今井 徹, 宇野照生 : 金属学会誌, **34** (1970), 171.
- (22) 増本 量, 沢谷昭八, 比内正勝 : 金属学会講演概要, (1976.10月), 321.

304 鋼の繰返し荷重下における腐食割れき裂の発生 ——活性態域におけるき裂発生——

辻 川 茂 男* 久 松 敬 弘*

Shigeo Tsujikawa and Yoshihiro Hisamatsu : Corrosion Crack Initiation in the Active Potential Range in Type 304 Steel under Pulsating Load. Rotary bending fatigue tests of Type 304 steel bars were conducted potentiostatically in 1 N H₂SO₄ solution containing 0.5 M NaCl at 25°C. Under the stress amplitude of 14.6 kg/mm² which is lower than the fatigue limit in air, growing cracks that lead smooth specimens to failure initiated at the three potential zones : I (near the corrosion potential), II (the active-passive transition region) and III (the pitting region), each of which has been known as the potential range over which stress corrosion cracking might be expected to occur. Cracks are found to initiate from a surface which is dissolving. Zones I and II determined on the basis of the fracture tests using smooth specimens are the potential ranges where the growth of cracks over a depth, $l^* \approx 30 \sim 40 \mu\text{m}$, can be secured. Then, l^* is considered to be the critical depth for the initiation of growing cracks, and the crack growth rate at the depth of l^* , $\dot{l}(l^*)$, to be that of initiating cracks. The relation, $I_{(hkl)} \leq \dot{l}(l^*)$, seems to be a quantitative requirement for the active dissolution rate on $\{hkl\}$ planes, $I_{(hkl)}$, for crack initiation. In the potential range where higher cracking tendencies were observed there is a clear indication of the (100) faceting dissolution on the crack surfaces. Initiating cracks penetrate along $\{100\}$ planes in the surface grains. In the later stages, also, cracking was found to follow crystallographic paths.

(Received March 28, 1977)

I. 緒 言

多くの経験によれば、実機において材料が応力腐食割れ (SCC) により使用に耐えなくなるまでの寿命は、数週間と極めて短いこともあれば 10 年を越えることもあるというぐあいである⁽¹⁾⁽²⁾。他方、K_{ISCC} におけるき裂成長速度として採用されている値、 10^{-9} m/s ⁽³⁾ ($3.6 \times 10^{-3} \text{ mm/h}$) から見積られるき裂成長期間は、高々数カ月にとどまる。こうして、実際の材料の SCC 寿命はほとんどの場合き裂発生までの期間により決まるという認識が確立されつつある。すなわち、材料の寿命予測を行なおうとする観点からも、まず第 1 にき裂発生の条件を求める必要がある。

304 鋼の塩化物 SCC におけるき裂発生は、食孔から起る場合が実際には最も多いので、われわれは、食孔からのき裂発生の条件を求めることを最も重要な課題と考えた。

最近になって SCC における電気化学的条件の重要性を再認識する気運が高まっているが、「SCC 臨界電位」⁽⁴⁾、「SCC を起こし易い電位域」⁽⁵⁾⁽⁶⁾ という概念は、多様な環境における割れを特定の試験環境中で検討せざるをえない場合にとくに考慮すべきことであると考えられる。常温の H₂SO₄ + Cl⁻ 溶液中の 304 鋼の SCC については、Acello⁽⁷⁾ 以来多くの研究があるがその後の研究の多くが腐食電位附近での割れ研究に片寄っているのは、304 鋼が不動態化材

* 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

料であるという実際から離れているきらいがある。孔食電位に近い不動態域における割れの報告としては、村田と Staehle によるもの⁽⁵⁾がある。304 鋼に対して $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M NaCl}$ 水溶液は、久松ら⁽⁸⁾がこれまで無応力下の単一食孔の研究に用いてきたものであるが、分極曲線において広い不動態域のあとに孔食域をもつという特徴において、沸騰 MgCl_2 溶液⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾とは対照的に、いくつかの割れ電位域を比較検討する目的にも適当な一つの試験液である。本報告ではまず活性態域におけるき裂発生をしらべた。不動態域における成長性食孔からのき裂発生については後報でのべる。

なお、一般に SCC は静荷重下の現象と考えられているところを本研究においてとくに繰返し荷重条件下の試験を採用したのは、それによって実験的にき裂発生を起し易いことを見出したからである。き裂深さの浅い範囲に限定して、本実験条件によってえられた結果を静荷重下の SCC について報告されているものと比較すると、

- (1) 割れを起し易い電位域⁽⁵⁾⁽⁶⁾が対応すること、
 - (2) 破面^{(11)~(13)}が似ていること、
 - (3) き裂成長速度の値域⁽¹⁴⁾が同じ範囲にあること、
- などの事実があることから、本実験条件下のき裂と静荷重条件下のそれとの間に本質的な差はないものと考えられる。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

直径 8.0 mm, 長さ 500 mm の市販 304 鋼丸棒である。溶体化処理後整直されたもので、その化学成分と機械的性質を Table 1 に示す。平均結晶粒径は $37\text{ }\mu\text{m}$ であった。湿式でバフ ($0.03\text{ }\mu\text{m}$ アルミナ) まで研磨したものを、室温の $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中で -0.60 V (SCE) $\times 5\text{ min}$ のカソード還元、次いで $0.30\text{ V} \times 1\text{ h}$ の不動態化処理を施して後試験用セルに装着した。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of the specimen used.

Chemical composition (wt%)								
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.068	0.58	1.29	0.019	0.006	0.05	8.70	18.17	0.04
Mechanical properties (kg/mm^2)								
0.2% proof stress		Tensile strength		Fatigue limit in room air				
41.8		69.2		25.2				

2. 繰返し荷重試験

島津・中村式線材用回転曲げ試験機を用いた。繰返し速度 1300 rpm , 応力振幅はバフ研磨仕上げ試片の室温空気中

疲労限 (25.2 kg/mm^2) より低い 14.6 kg/mm^2 を選んだ。試験液は $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M NaCl}$ 溶液 (25°C) で、一級化学試薬と蒸留水により作った。液中試験はすべて定電位 (飽和甘汞電極照合) 条件でおこなった。試験片・試験用セル・試験機等の組立て方法は既報⁽¹⁵⁾のものと同様である。

3. き裂の検出と深さ測定

平滑試片の自由接液部約 20 mm 長さ内に生成する複数個のき裂の中から最大のものを検出しその深さを測定するために次の方法を用いた。試片を空气中で降伏応力以上に引張ってき裂を開口させ、光学顕微鏡の焦点を試片表面とき裂先端とに合わせたときの付属ダイヤルゲージの読みの差により深さを測定した。深さ約 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上のき裂についてはそのき裂を含む横断面で試片を破断しうるので、破面の走査顕微鏡によりき裂深さが測れる。2つの方法による測定値は比較した範囲内でよく一致した。

4. き裂成長曲線

適当な繰返し数 (N) まで試験した試片を試験機より取りはずし、試片に生成した最大のき裂深さ (l) を 3. の方法により測定し、いくつかの試片からえられた (N, l) をなめらかに結んで 1 本のき裂成長曲線 ($N-l$) をうる。き裂成長速度は成長曲線の接線勾配より求めた。

5. 破面観察における方位性ピットの利用

き裂破面等に試験中に生成する方位ピット、または試験終了後以下にのべる方法により作成したエッチピットを用いて、面方位等を決めた。エッチピット作成方法⁽¹⁶⁾は次のようである。試片を室温の $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ }\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液に浸漬しポテンシオスタットの設定電位を次のように操作する: $+0.26\text{ V} \times 10\text{ min}$ (不動態化処理) $\rightarrow -0.26\text{ V} \times$ (数 ~ 10) sec (ピット密度を高める処理) $\rightarrow -0.22\text{ V} \times$ (4 ~ 10) min . 方位性ピットの内壁を構成するのは、溶解速度の slowest な方向に垂直な結晶面 (以下、溶け残り facet⁽¹⁶⁾ または単に facet という) である。上記の方法で作成するエッチピットの facet は (111) になる。

III. 実 験 結 果

1. 定電位破断試験

空气中疲労限より低い応力振幅 14.6 kg/mm^2 において、平滑試片が自由接液部で 2×10^6 回 (25 h) 以内に破断する (○印), または $l_{th} \approx 350\text{ }\mu\text{m}$ をこえるき裂が生成する (△印) ときの繰返し数と電位との関係を Fig. 1(b) に示した。ここに l_{th} ⁽¹⁵⁾ は、空气中疲労き裂成長の下限界応力拡大係数範囲 ($\Delta K_{th} \approx 22\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-3/2}$) に対応するき裂深さである。これらの電位は、試片を破断に導くような成長性き裂が発生する電位であって、Fig. 1(a) に示す無応力下の分極曲線からわかるように、SCC を起し易い電位域として最近提唱⁽⁵⁾⁽⁶⁾されている、領域 I (腐食電位付近), II (活性態・

Fig. 1 Result of potentiostatic corrosion fatigue tests under a stress amplitude of 14.6 kg/mm² (b). There exist potential zones I, II and III of corrosion cracking in relation to the static polarization curve (a).

不動態遷移域), III (孔食域)に対応している。本実験条件において, 破断寿命に基づいてきめた領域Ⅰの下限は -0.50 V, 領域Ⅱの上限は -0.20 V である。 -0.55 V より卑なカソード域および $-0.15 \sim +0.40$ V の不動態域においては平滑試片の自由接液部に成長性き裂が発生しない。また, 試験後の検査において, これら電位域で 2×10^6 回繰返して破断しなかった試片には数 μ m 程度深さのき裂の生成も認めなかった。

2. き裂成長挙動

-0.45 V, -0.35 V (領域Ⅰ) および -0.25 V (領域Ⅱ) での平滑試片におけるき裂成長曲線を Fig. 2 に示した。深さ約 10μ m のき裂生成が起る時点で試片表面はすでに全面的に etch figure を呈していることが, とくに -0.35 , -0.25 V で明瞭に観察される。領域Ⅰの下限および領域Ⅱの上限を動力学的に検討しようとする, 問題になる電位ではき裂が生成しないか, 生成に長時間を要する。そのため予き裂法を用いてき裂成長をしらべた。すなわち, Fig. 2 の結果に基づき平滑試片を -0.45 V に 180×10^3 回まで保持することにより, 最大約 15μ m 深さの予き裂を導入した後, 所定の電位にきりかえ予き裂のその後の成長をしらべた。

Fig. 3(a) と Fig. 3(b) に示すように, 領域Ⅰ～Ⅱに属する -0.50 V および -0.20 V では 15μ m 予き裂は成長継続するのに対して, 領域Ⅰ～Ⅱの域外にある, -0.65 , -0.55 , および -0.15 V では $l^* \approx 30 \sim 40 \mu$ m の臨界深さにおいて 15μ m 予き裂の成長継続が著しく困難になる。

Fig. 2 Crack growth behavior in smooth specimens at -0.45 V, -0.35 V (zone I) and -0.25 V (zone II).

Fig. 3 Subsequent growth behavior of the cracks of 15μ m in depth introduced at -0.45 V. At potentials of -0.55 V, -0.65 V (a) and -0.15 V (b) outside of zones I and II, the cracks can hardly grow over a critical depth, $l^* = 30 \sim 40 \mu$ m.

すなわち, 成長性き裂が発生する電位として III・1 で破断寿命にもとづき求めた領域Ⅰ～Ⅱの電位域でのみ予き裂の l^* を越えての成長継続が保証される。

これらのき裂成長曲線の勾配よりき裂成長速度を求め, き裂深さに対して Fig. 4 にまとめた。液中定電位条件下のき裂成長速度が, およそ l^* 深さの前後でき裂深さに対する依存性を異にすることがわかる。き裂深さ 100μ m 以下

Fig.4 Summary of crack growth rates in the solution and in air as a function of crack depth.

の範囲で、液中のき裂成長速度は空気中のそれ⁽¹⁷⁾の2~3桁大きい。

3. 破面の結晶学的特徴

き裂経路は圧倒的に粒内である。き裂を試片表面上でみると、全体的には試片の長さ方向、すなわち繰返し曲げ荷重による引張・圧縮応力の方向、にほぼ垂直であるが、結晶粒界で折れ曲がることが多い。エッチピット法によれば、ほとんどのき裂の試片表面 trace が $\langle 110 \rangle$ 方向に平行である。

Photo.1 The surface of a crack which penetrated $44 \mu\text{m}$ in depth at -0.25 V . The crystallographic pits with $\{111\}$ facets formed during the cracking test show that the cracking plane is $\{100\}$.

き裂は、試片表面直下の最初の結晶粒内の $\{100\}$ 面に沿って貫入することが多い。Photo.1 は、 -0.25 V (領域 II) で $44 \mu\text{m}$ 深さまで貫入したき裂の破面で、試験中生成した方位ピットによりき裂面が $\{100\}$ 、進行方向が $\langle 110 \rangle$ であることがわかる。

なおこの場合のき裂面方位 $\{100\}$ は、この条件におけるとけ残り facet (方位ピットの形状から $\{111\}$ である)とは異っていることに留意したい。 -0.45 V (領域 I) においてもき裂が $\{100\}$ 面に沿って貫入するのが多く観察される。

き裂は1結晶粒深さ以降は“fan-shaped⁽¹²⁾”あるいは「流れ模様⁽¹³⁾」と呼ばれる静荷重下の SCC 破面に極めて類似した破面をとる。ここでの破面に認められる結晶学的特徴は次のようである。平均的方位が $\{100\}$ に一致する破面は極めて平坦である (Photo.2) が、平均的方位が $\{111\}$ のときの破面では凹凸が激しかった (Photo.3)。平均的方位が $\{110\}$ の場合にも平坦な破面が認められることがあ

Photo.2 Flat regions with the $\{100\}$ faces in the fracture surface at -0.45 V . Etch pit formation was performed potentiostatically in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ containing $0.01\% \text{ NH}_4\text{SCN}$.

Photo.3 “Hill and valley” structure of the gross crack plane whose orientation is $\{111\}$.

た。また領域Ⅰ外 -0.55 , -0.65 V, $40 \sim 60 \mu\text{m}$ の深き範囲に **Photo. 4** に示すような結晶学的特徴のある破面が観察された。この破面の平均的方位はエッチピット法によりほぼ $\{111\}$ である。実際の破面を構成しているのは微小な $\{100\}$ 面群であると考えられる。

以上の観察は、 $\{100\}$ 面がき裂成長の優先経路であることを示すと考えられる。

Photo. 4 Characteristically crystallographic portion, of which the gross orientation is near $\{111\}$, in the fracture surfaces at -0.55 V.

4. 割れと $\{100\}$ faceting 溶解との相関

領域Ⅰ～Ⅱに属する電位は活性態溶解電位域に属するので、そこでの溶解は本質的に方位依存性⁽¹⁶⁾をもつ。それ

ぞれの電位におけるとけ残り facet を、き裂破面上に自然に生成していた方位ピットの形状よりしらべて、**Fig. 5** にまとめた。

Fig. 2 にみるように領域Ⅰ～Ⅱにおいて最も早くき裂発生が起るのは -0.35 V である。このことを **Fig. 5** でみると、不動態域に近い側からこの -0.35 V へと卑になるにつれて $\{100\}$ faceting 溶解が顕著になることが注目される。

IV. 考 察

1. き裂発生に関する臨界深さ

き裂発生とは、試片を破断に導くような成長性き裂の生成と考える。このような成長性き裂の生成が起る電位域として領域Ⅰ～Ⅱを **Fig. 1(b)** で求めた。Ⅲ・1においてさらに、き裂深さが臨界深さ l^* をこえることがき裂の発生であり、このことを保証する電位域が領域Ⅰ～Ⅱであることを、予き裂法を用いて明らかにした。同様の検討⁽¹⁸⁾は、沸騰 MgCl_2 溶液中の SCC 臨界電位に関してなされている。

なお、この臨界深さ $l^* = 30 \sim 40 \mu\text{m}$ は、試片表面からの 1 結晶粒深さ (その平均深さは $34 \mu\text{m}$) に相当すると考えられる。き裂進展過程における 1 結晶粒深さの意味は、以下の報告によっても強調されうる。すなわち、高温の MgCl_2 溶液中のオーステナイトステンレス鋼の SCC において粒界割れが出現する場合も、初期は粒内割れ⁽¹⁹⁾であり、それが粒界割れに変わる境界は 1 結晶粒程度の深さ位置にある⁽¹³⁾。同様の報告が、 Cl^- を含まない高温水中の 304 鋼溶体化処理材について⁽²⁰⁾なされている。

2. き裂発生に必要な溶解の条件

領域Ⅰ～Ⅱは活性態電位域に属し、実際にも深さ $10 \mu\text{m}$ のき裂生成が起る繰返し数時点で試片表面が全面的に etch figure を呈するのが観察された (Ⅲ・2)。すなわち、き裂は現に溶解しつつある部分に生成する。このことは、 Cl^- を含む酸性溶液中の 304 鋼の SCC を研究した多くの報告の中ですでに指摘⁽⁷⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾されてきた。

Ⅳ・1. へのべた l^* の意味にもとづき、深さ l^* のき裂を想定した上でこれの成長継続 (= き裂発生) に関する溶解の条件を考えてみた。**Fig. 6** は、き裂深さ $l = 30 \mu\text{m}$ におけるき裂成長速度 $\dot{l}$ (l) を電位に対して示したものである。 $l^* = 30 \sim 40 \mu\text{m}$ の意味によって、この値 $\dot{l}$ ($l = 30 \mu\text{m}$) $\approx \dot{l}$ (l^*) はき裂の発生時における成長速度とみなしうる。清田⁽²³⁾ は、304 L 鋼の $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M NaCl}$ (25°C) 溶液中でエッチピットの facet (hkl) の面前進速度 $I_{(hkl)}$ を測定した。この結果を **Fig. 6**—右タテ軸目盛は溶解速度 mA/cm^2 —に表

Fig. 5 Variation of the facets with electrode potential as observed at the crystallographic pits formed on crack walls during corrosion cracking tests.

Fig.6 Crack growth rates at the depth of $30\mu\text{m}$ and faceting dissolution rates on (hkl) planes, as a function of electrode potential.

わせて記入した。 $I_{(hkl)}$ は真の活性態溶解速度としうるものである。

Fig.6 において $i(l^*)$ と $I_{(hkl)}$ とを比較すると、領域Ⅰ～Ⅱの $-0.50 \sim -0.20\text{V}$ の電位域において次の関係がおよそ成り立つと考えうる。

$$I_{(hkl)} \leq i(l^*) \quad (1)$$

3. き裂成長の結晶学的性質

本実験においては、き裂の発生・成長を繰返し荷重下にしらべた。この本質的に SCC き裂と考えられる浅いき裂は、Ⅲ・3 にのべたような結晶学的性質をもっていた。すなわち、繰返し荷重下の 304 鋼の塩化物割れにおいてき裂は試片表面から $\{100\}$ 面に沿って貫入し易い。また、1 結晶粒深さ以降の粒内経路においても、 $\{100\}$ 面がき裂成長の優先経路であると考えられた。

$\{100\}$ 面に沿う割れは以下にのべるように fcc 金属に属するオーステナイトステンレス鋼と Al 合金の環境割れにおいて広く観察される。

Reed⁽²⁴⁾ は、20 Cr-20 Ni 鋼単結晶の塩化物 SCC が、引張軸に依存せずほぼ $\{100\}$ 面に沿うこと、面に垂直な応力が最高である条件下では正確に $\{100\}$ 面に沿うことを、Laue 法より決定した。しかし、20 Cr-12 Ni 鋼と 304 鋼においては、特定結晶面で割れるという結果をえなかった。

Harston⁽¹²⁾⁽²⁵⁾ は、304 鋼およびそれに似た合金組成の鋼においても割れが結晶学的経路に従うことを観察し、そのことを SCC 感受性に本質的に関係するものとして考察した。

304 鋼の塩化物 SCC における破面方位は、これまでに

$\{111\}$ ⁽¹³⁾、 $\{100\}$ または $\{111\}$ ⁽²⁶⁾ 等と報告されている。また、304 鋼を大きくカソード分極して強制的に大量の水素を侵入せしめた後現われる割れの方角は、 $\{111\}$ ⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ であって $\{100\}$ とは異なる。

実用 Al 合金多結晶の塩化物 SCC は圧倒的に粒界割れである。昆と大谷⁽²⁹⁾ は、Al-4% Cu 合金単結晶が Cl^- 共存下に $\{100\}$ に沿って割れることをみた。多結晶においても、同様に粒内割れ経路が観察しうる腐食疲労条件下では特徴的な $\{100\}$ 破面が認められている⁽³⁰⁾。このことと、Al および Al 合金において多量の Cl^- イオン共存下に起る $\{100\}$ faceting 溶解⁽¹⁶⁾⁽³¹⁾ との対応は、本実験結果における、割れ優先面 $\{100\}$ と割れに高い相関をもつ $\{100\}$ faceting 溶解の存在(Ⅲ・4)との対応に似ている。しかしながら、 fcc 金属における $\{100\}$ 破壊に Cl^- の共存が必ずしも必要でないことは、1 N H_2SO_4 中でのインコネル 600 合金の割れにおいても確かめられた⁽³²⁾。

V. 結 論

304 鋼の塩化物応力腐食割れにおけるき裂発生条件をしらべるために、1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M NaCl}$ 水溶液 (25°C) 中、繰返し荷重下の試験を採用した。

(1) 空気中疲労限より低い応力振幅における定電位試験において、平滑試片の自由接液部に成長性き裂が発生する 3 つの電位領域：Ⅰ (腐食電位附近)、Ⅱ (活性態・不動態遷移域) およびⅢ (孔食域) がえられた。これは、近年 SCC を起し易い電位域として提唱されている 3 領域にそれぞれ対応するとみなせる。

領域Ⅰ～Ⅱにおけるき裂発生について次の結論をえた。

(2) 領域Ⅰ～Ⅱは、臨界深さ $l^* = 30 \sim 40\mu\text{m}$ を越えるき裂の成長継続を保証する電位域である。活性態溶解速度 $I_{(hkl)}$ について、き裂発生に必要な条件はおおよそ次のように表わせる。

$$I_{(hkl)} \leq i(l^*)$$

ここに、 $i(l^*)$ は l^* 深さにおけるき裂成長速度である。

(3) き裂発生を早く起こし易い電位ほど $\{100\}$ faceting 溶解が顕著であるという相関がある。

(4) き裂は $\{100\}$ 面に沿って貫入し易い。また、1 結晶粒深さ以降のき裂成長においても $\{100\}$ 面が優先経路であると考えられる。

おわりに本研究に熱心に協力された湯山茂徳氏 (現在本大学大学院学生) に感謝する。また、本研究の研究費の一部は著者 (久松、辻川) のうけた昭和 50 年度一般研究 (B) 補助金によっていることを附記し謝意を表する。

文 献

- (1) 武川哲也, 石丸 裕: 防蝕技術, **25** (1976), 457.
- (2) S.H. Bush and R.L. Dillon: Int. Conf. SCC and HE of Iron-Base Alloys, NACE, (1973) Firminy, France.

- (3) M.O.Speidel : Met. Trans., **6 A**(1975), 631.
- (4) H.H.Uhlig and E.Cook Jr. : J. Electrochem. Soc., **116**(1969), 173.
- (5) R.W.Staehle : *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. by J.C.Scully, NATO, Brussels, (1971), 223.
- (6) 下平三郎 : 金属学会会報, **13**(1974), 779.
- (7) S.J.Acello and N.D.Greene : Corrosion, **18**(1962), 286 t.
- (8) 久松敬弘 : 防蝕技術, **21**(1972), 503; *Localized Corrosion*, NACE, (1974), 427.
- (9) E.Brauns und H. Ternes : Werks. Korr., **19**(1968), 1.
- (10) T.P.Hoar and J.E.Slater : Corr. Sci., **14**(1974), 415.
- (11) J.D.Harston and J.C.Scully : Corrosion, **25**(1969), 493.
- (12) J.D.Harston and J.C.Scully : Corrosion, **26**(1970), 387.
- (13) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一 : 金属学会誌, **37**(1973), 197.
- (14) 高野道典, R.W.Staehle : 腐食防食協会講演要旨集, (May, 1975), p.80.
- (15) 辻川茂男, 久松敬弘 : 防蝕技術, **25**(1976), 67.
- (16) 久松敬弘 : 電気化学, **38**(1970), 691; 表面と反応, 朝倉書店, (1973), 114.
- (17) 辻川茂男, 久松敬弘 : 第13回材料強度に関するシンポジウム予稿集, 日本材料学会, (July, 1976), p.112.
- (18) R.T.Newberg and H.H.Uhlig : J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 1629.
- (19) M.Marek and R.F.Hochman : Corrosion, **26**(1970), 5.
- (20) 泊里治夫, 下郡一利, 藤原和雄 : 腐食防食協会講演予稿集, (May, 1976), p.66.
- (21) G.Bianchi, F.Mazza and S.Torchio : Corr. Sci., **13**(1973), 165.
- (22) 浅輪三男 : 鉄と鋼, **57**(1971), 1340.
- (23) 清田伸一 : 東京大学修士論文, (1975).
- (24) R.E.Reed and H.W.Paxton : *First Intern. Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, (1962), 301.
- (25) J.D.Harston and J.C.Scully : Nature (London), **22**(1969), 853.
- (26) 大谷南海男, 伊庭暉邦 : 金属学会誌, **33**(1969), 781.
- (27) H.Okada, Y.Hosoi and S.Abe : Corrosion, **26**(1970), 183.
- (28) 蒲地一義, 峠 睦 : 防蝕技術, **24**(1975), 641.
- (29) 昆 謙造, 大谷南海男 : 金属学会誌, **37**(1973), 917; **40**(1976), 498.
- (30) C.A.Stubington : Metallurgia, **68**(1963), 109.
- (31) 久松敬弘, 小玉俊明 : 軽金属, **19**(1969), 358.
- (32) 辻川茂男, 久松敬弘 : 未発表.

304 鋼の繰返し荷重下における成長性食孔からのき裂発生

辻 川 茂 男* 久 松 敬 弘*

Shigeo Tsujikawa and Yoshihiro Hisamatsu : Corrosion Crack Initiation at Growing Pits on Type 304 Steel under Pulsating Load. Rotary bending fatigue tests of Type 304 steel in 1N H₂SO₄ containing 0.5M NaCl at 25°C were conducted in order to study the corrosion crack initiation at the site of a growing pit, in comparison with that in the active potential range. Cracks are found to initiate even at a potential of 0.42 V which is more noble than the critical pitting potential, $V_e=0.41$ V(SCE). In the study of the crack initiation at the pits growing at the potentials less noble than V_e , the following procedures were adopted. The precracks with appropriate depths, which had been introduced into the specimen at -0.45 V, developed into hemispherical pits and continued to grow at the passive potentials. Such growing pits are considered to be equivalent to the natural pits growing in the same potential range. The occurrence of crack initiation at the bottom of the growing pits increased markedly in the potential range between 0.1 and 0.3 V under the condition of potential descent at the sweep rate of 240 min/V. The fact that the less noble the potential the less deep pits issue cracks could be explained from the requirement that initiating crack must have a growth rate higher than the dissolution rate at the pit bottom. The initiation sites of cracks were observed to be small crystallographic pits with mixed facets of {111} and {100} formed at the bottom of growing pits during the potential descent. The (100) faceting dissolution at the wall of crystallographic pits would play an important role in crack initiation, as it does in crack initiation in the active potential range.

(Received March 31, 1977)

* 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)