- (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)

I. 緒 論

オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの加速試験に伝統的に用いられてきた高濃度沸騰 MgCl_2 溶液試験が、実際の割れを必ずしも反映しない⁽¹⁾ことについて、再検討⁽²⁾⁽³⁾が行なわれている。高濃度沸騰 MgCl_2 試験においては、試片表面から直接き裂が貫入し、かつき裂発生までの期間が極めて短い⁽⁴⁾⁽⁵⁾という事情のために、食孔を経由^{(6)~(8)}してやがてき裂が発生するという、実際には⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾最も多いき裂発生過程を評価しえないのであろう。

沸騰 42% MgCl_2 溶液⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾ (143°C), 100°C の 33~35% MgCl_2 溶液⁽¹¹⁾⁽¹²⁾等においても、負荷応力の低い場合は大きな食孔を経由してき裂が発生するという。これらの報告によれば、従来の沸騰 MgCl_2 試験が食孔經由型の割れを捕ええなかったのは、割れの加速を重視してもっぱら高応力負荷条件を採用したことによるとも考えられる。

しかし、小若ら⁽³⁾は、80°C に液温を下げた MgCl_2 溶液中試験においては、負荷応力 25 kg/mm² においても食孔を経由する割れが観察でき、かつ Mo の効果が認めうるようになることを報告した。Mo は周知のように耐孔食性を高める合金元素であり、その効果は、食孔經由型である含塩化物高温高圧水中での割れ⁽¹³⁾等にはすでに認められているが、高濃度沸騰 MgCl_2 試験⁽¹⁴⁾では認められなかったものである。実際にあうき裂発生条件を検討するためには、こうした食孔經由型の割れを再現しうる試験が必要であらう。

Accello ら⁽¹⁵⁾は、80°C の 10 N H_2SO_4 + 0.5 N NaCl 溶液中で +0.50 V (SCE) に保った U 曲げ 304 鋼において、激しい孔食にもかかわらず割れが認められないことから、孔食と割れとは互いに独立な別の過程であると考えた。村田ら⁽¹⁶⁾によれば、25°C の 0.1 N H_2SO_4 + 0.1 M KCl 溶液中で 304 鋼細線 (0.5 mm ϕ) は、170% または 130% 降伏応力下に脆性の破断を起こし、そのときの割れ電位域は無応力下の孔食電位より卑な 0.1~0.3 V (SCE) であった。食孔が割れを伴う電位域が孔食のみにそれに近接した卑側にあるという事実は、100°C 前後の高濃度塩化物溶液中試験においても多数報告⁽³⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾されており、孔食と割れとが互いに独立な別の過程ではないことを示している。

前報⁽¹⁹⁾では、304 鋼の 1 N H_2SO_4 + 0.5 M NaCl 溶液 (25°C) 中、繰返し荷重下、活性態域におけるき裂発生について報告した。本報では成長性食孔からのき裂発生をしらべて、活性態域におけるそれと比較検討する。繰返し荷重条件を用いる方法は、かなり大きな速度で溶解している食孔内壁からもき裂発生を起こしうる点で、実的に重要な食孔經由型 SCC き裂の発生条件を解明してゆくためにも有用であると考えられる。

II. 実験方法

とくにのべない場合、実験方法は前報⁽¹⁹⁾のそれと同じ

である。すなわち、直径 8.0 mm の 304 鋼丸棒試片をバブ研摩仕上げおよび 1 N H_2SO_4 中における電気化学的前処理の後、1 N H_2SO_4 + 0.5 M NaCl 水溶液 (25°C) 中で定電位保持しつつ繰返し荷重 (回転曲げ, 1300 rpm, 応力振幅 14.6 kg/mm²) を加え試験した。

不動態域において成長を続ける食孔を作成する方法として、孔食電位より貴な電位で食孔を発生させ試片電位を下げて不動態域にもちこむというのが自然食孔のとの経過⁽²⁰⁾にあわせた方法であるが、その際に激しく生じる子食孔が食孔底の観察を困難にするため、以下の方法を用いた。活性態域に属する電位で導入された適当な深さのき裂は、試片電位をきりかえて不動態域電位に保持すると、半球形の食孔に変わり成長を続けるという性質をもつ (III・2)。こうしてえられる食孔を、不動態域で成長を続けている自然食孔と同等とみなし、これからのき裂発生をしらべた。

III. 実験結果

1. 孔食電位以上の電位における食孔からのき裂発生

本実験条件 (1300 rpm, 応力振幅 14.6 および 0 kg/mm²) における定常孔食電位 $V_e = 0.41$ V (SCE) である。平滑試片を V_e より貴な 0.42 V に定電位保持して成長性食孔からのき裂発生をしらべた。試片には複数の食孔をなるべく合体が起らないように生成させた。適当な繰返し数 N で試験機よりはずした試片上で観察した。最大食孔の深さ (●印) および光顕下にその内壁にき裂を観察しえた食孔の深さ (△印) を、Fig. 1 に示した。このように、孔食電位以上の電位においても食孔底にき裂生成が起る。しかし、き裂は食孔内壁における溶解と激しく競合する。

すなわち、 $N = (150 \sim 250) \times 10^3$ 回、深さ $h = 160 \sim 420$

Fig. 1 Growth of pits and initiation of cracks at their walls at a potential of 0.42 V, which is more noble than the critical pitting potential, $V_e = 0.41$ V (SCE).

μm の食孔底部に $\Delta l = 30 \sim 100 \mu\text{m}$ 深さのき裂の生成を認める。しかしこの期間に生成したき裂は、Fig.1 においてき裂を認めない $N = 300 \times 10^3$ 回の前後に、鈍化あるいは消失してしまう。試片を破断に導くような成長性き裂は、その後 $N = 400 \times 10^3$ 回程度以降になって再び食孔底に生成するき裂であって、その深さ $h + \Delta l$ の成長を Fig.1 中に $\times$ 印で示した。

最大食孔深さの成長から求めた食孔溶解速度は、 $N = (0 \sim 150) \times 10^3$ 回では 166 mA/cm^2 であるのが、き裂生成の起る $N = (150 \sim 250) \times 10^3$ 回では $1/10$ 程度に小さくなる。この溶解挙動は無応力下の場合も同じであった。すなわち、応力の存在とは無関係に食孔溶解速度が低下する期間に、き裂生成が起っている。

2. 活性態予き裂の不動態電位域における挙動

活性態域に属する $E_1 = -0.45 \text{ V}$ で N_1 回繰返して複数のき裂(以下で活性態予き裂とよぶ)を試片に導入したのち、試片の電位を不動態域電位 E_2 にきりかえて N_2 期間保持したときの、活性態予き裂の形状または深さの変化をしらべた。

Fig.2 は、 $N_1 = 650 \times 10^3$ 回、 $E_2 = 0.30 \text{ V}$ 、 $N_2 = 61 \times 10^3$

Fig.2 The behavior of the precracks with various depths which were introduced into the specimen at -0.45 V . In the figure it is shown that the precracks are found in the form of cracks ($\times$) or pits ($\circ$) depending on their final depths after a holding time of 61 kc (45 min) at a passive potential of 0.30 V .

回(約 45 min)という処理を施した試片を開口処理後光顕観察し、主として先端の形状から判断して、き裂形態を保っている($\times$ 印)か、食孔に変わった($\circ$ 印)かをしらべ、それぞれの最終深さに対して示したものである。Fig.2 中で A~D と印したものの破面をそれぞれ Photo.1(a~d)に示した。

活性態予き裂の不動態域での挙動は、そのサイズによって次の3つに大別される。

Photo.1 Scanning electron micrographs of the cracks (a~c) and the pit (d) which are denoted by the corresponding letters (A~D) in Fig.2. An increment, Δl_2 , is considered to be the subsequent extension at 0.30 V of the precrack.

(1) サイズの小さいものは、不動態に保たれき裂としての成長もしないようである。

Fig.2 の A (深さ $30\ \mu\text{m}$ のき裂) は、その破面 (Photo.1 (a)) に新たな溶解のあとが認められないのは、 $E_2=0.30\ \text{V}$ では不動態に保たれていたからであろう。また、 $N_1=350 \times 10^3$ 回で導入した活性態予き裂の、 $E_2=0.10, 0.15$ および $0.30\ \text{V}$ におけるもっと長い保持期間にわたる挙動を、 $100\ \mu\text{m}$ 以下の浅いものについて Fig.3 にまとめた。約 $25\sim 40\ \mu\text{m}$ を境として、これより深いき裂は食孔化し、浅いき裂はき裂形態のまま成長もしないようである。

Fig.3 Depths of unchanged cracks (×) and of pits (○) developed from precracks, observed on the precracked specimens after various holding times at the passive potentials.

(2) サイズの大きいき裂は、先端のき裂形態が保たれ成長を継続する。後述する Fig.4 の結果から深さ $70\sim 80\ \mu\text{m}$ 以上の予き裂がこれに該当する。これらき裂の破面では、最終き裂先端に並行な帯状の破面部分が浅い側と区別して識別されるが、これは予き裂を E_2 に N_2 期間保持したときのき裂の成長分 Δl_2 に相当すると考えられる。このことを用いて、不動態域におけるき裂成長速度を測定した結果は III.3 に後述する。Fig.2 の B (最終深さ $108\ \mu\text{m}$ のき裂) の破面 (Photo.1 (b)) においても、先端のき裂形態は保たれているが、約 $36\ \mu\text{m}$ 深さまでの内壁には半球形食孔に特徴的な電解研磨型溶解、それ以降にはすきま腐食、のあとがそれぞれ観察される。ところが、最終深さ $290\ \mu\text{m}$ とさらに深いき裂である C の破面 (Photo.1 (c)) においては、き裂先端に近い Δl_2 部分に方位ピット等が認められる他は、試片表面に到るまでの内壁に新たな溶解のあとは全く観察されない。

(3) 中間のサイズのき裂は、半球形食孔に変わり成長す

る。Fig.2 において、B より浅い $67\sim 96\ \mu\text{m}$ 深さ範囲に多数の食孔 (○印) がみられるが、同じ深さ域でのき裂 (×印) はごく少ない。すなわちこの範囲の活性態予き裂の大部分は、 $0.30\ \text{V}$, 61×10^3 回の保持ですでに完全な (先端にき裂形態を残さない) 半球状の食孔に変わる。Photo.1 (d) はその例である。予き裂の深さ約 $60\ \mu\text{m}$ のものが食孔に変わり成長してゆく挙動をみた結果は III.4 に後述する。

3. 不動態電位域におけるき裂成長速度

$E_1 = -0.45\ \text{V}$ で種々の深さの活性態予き裂を導入したのち、不動態電位 E_2 にきりかえ、 $N_2=61 \times 10^3$ 回 (約 45 min) 保持した。III.2 (2) でのべた Δl_2 の意味によって、それぞれの E_2 において測定した $\Delta l_2/N_2$ ($N_2=61 \times 10^3$ 回) を予き裂深さ l_1 に対して、Fig.4 にまとめた。この不動態域におけるき裂成長速度は、き裂深さ l の関数であって試片の電位にはほとんど依存しない。図示の直線は、き裂深さ $100\ \mu\text{m}$ 以上の範囲で次のように表わされる。

$$\log \dot{l}(l) = 1.16 \log l - 0.59 \quad (1)$$

ここに、 $\dot{l}(l)$: き裂成長速度 ($\text{\AA}/\text{cm}^2$), l : き裂深さ (mm)。

式 (1) で表わされるき裂成長速度は、前報にのべた活性態域におけるき裂成長速度と比較すると、 -0.20 または $-0.50\ \text{V}$ での大きさにほぼ等しい。なお、き裂破面上の、大抵の場合 Δl_2 部分に観察された方位ピットは、 $0.10\sim 0.30\ \text{V}$ において $\{111\} + \{100\}$ の混合 facet をもっていた。

Fig.4 Crack growth rate in the passive potential range as a function of crack depth.

4. 食孔底溶解速度

$N_2=350 \times 10^3$ 回として、導入する活性態予き裂の最大深さを約 $60\ \mu\text{m}$ におさえて、 $E_2=0.10, 0.15$ および $0.30\ \text{V}$ に N_2 期間保持したとき試片上に観察される最大の食孔深さは Fig.5 のようである。これは $E_1 = -0.45\ \text{V}$ で導入

Photo.2 A growing pit with issuing crack at its bottom (after crack opening treatment).

線群のように成長してゆく⁽²²⁾⁽²³⁾。Fig.7の結果から次のことがわかる。

(1) 自然食孔の性質を模した試片電位降下条件下では、一定電位保持条件下に比し高い確率で食孔底にき裂生成が起った。すなわち、その成長に伴って試片電位が卑化するという自然食孔の本性⁽²⁴⁾は、き裂発生を起こし易い条件をもっている。

(2) き裂生成を起す食孔の深さは、卑な電位ほど浅い。これに関して図中の直線Cの意味はIV・2に後述する。

(3) き裂生成の起った試片電位は、おおよそ0.1~0.3Vである。これは、Iにのべた村田らの報告における割れ電位域にほぼ等しい。

電位掃引降下速度 120 min/V の場合も、到着電位 0.25 V において 240 min/V の場合と同じ食孔深さ範囲にき裂生成がみられたが、その深さは 15~19 μm と、240 min/V の場合より浅かった。さらに速い降下速度の下では、食孔の成長継続そのものが著しく困難になる⁽²⁰⁾。

Jones⁽²⁵⁾は、0.1 N NaCl を含む高温水中において 304 鋼 Tube 電極の割れをしらべた報告の中で、き裂発生と電位降下速度との相関を示す事実を観察している。すなわち動電位法で求めた孔食電位、 V_c より 200 mV 貴な電位まで上昇した時点で開路し電極の電位が約 1 h かけて元の自然電位に降下したものにピットを貫ぬきき裂を観察したのに対して、 $V_c + 100$ mV で開路し約 20 min で元の自然電位まで降下した試片には明瞭な孔食すら認めなかった。平均の電位降下速度は、前者で 91 min/V、後者で 36 min/V であると見積られる。

6. 食孔内壁の観察

到着電位 0.25 V、食孔深さ 320~330 μm とほぼ同じである 2 つの食孔について、次のように観察された。き裂(深さ 44 μm)を生成した一方の食孔底は全体になめらかで孤立的方位ピットが散在するのみであった。き裂を生成しなかった他方の食孔底には顕著なすべり線の突出が観察さ

れた。このような、き裂生成の有無に対応した内壁状態のちがいは、Fig.7において深さが直線Cをこえた食孔について広く観察される。

食孔底部に観察された方位ピットの形状を Fig.8 にまとめた。この図の目盛りは Fig.7 と同じである。Fig.7 においてき裂生成が認められる食孔深さと到着電位との範囲にみられる方位ピットについていえば、

(1) 食孔底皮膜下にふた付で生成する。外接球直径で表わした大きさが 20~40 μm に達しても外形は多角形に保たれるが、内部の方位性も維持されるのは 10 μm 以下のものであった。これら方位ピットの facet は {111} + {100} であると観察された。これは、同じ電位域に保持されたき裂の破面に観察された方位ピットのそれ(III・3)と一致する。

(2) き裂を伴うものが多数観察される。Fig.8 ではこのことを、き裂を意味する矢印付線分を付して表わした。食孔底部で観察した 2 つの方位ピットを Photo.3(a) と (b) に示す。六角の外形の外へ出ているき裂(矢印)が、開口処理をしないもの(Photo.3(a))ではわずかに認められる程度であるが、開口処理をしたもの(Photo.3(b))では明瞭に観察される。

Fig.8 Residual planes of dissolution based on the shapes of crystallographic pits which were formed at the bottom of growing pits under the same condition as in Fig.7.

IV. 考 察

1. き裂生成の起点としての方位ピット

Fig.7 において食孔底にき裂生成が起った試片の電位は、0.1~0.3 V であった。吉井と久松⁽²⁰⁾によれば、本実験に用いたと同じ液中の 304 鋼の単一食孔において、0.2~0.3 V という試片電位(External Potential)は、電位降下

Photo.3 Crystallographic pits which were formed at the bottom of growing pits. Issuing cracks (indicated by the arrows) are visible not so clearly as removed from the fatigue tester (Photo.3(a)), but clearly after subsequent loading in tension above the yield point (crack opening treatment, Photo.3(b)).

条件下に食孔内壁上で活性溶解を行う部分が現われ始めるときの試片の電位である。全体的には半球形を保つ食孔の拡大も実際には多数の子食孔⁽²⁰⁾の拡大から成る。Ⅲ・6に観察したき裂生成の起点としての方位ピットは、この子食孔がその拡大の初期に方位性溶解をとったものであろう。不動態化金属表面に生じる方位ピットを、その方位性を維持しつつなるべく大きく成長させるためにとられる方法は、定電流法⁽²⁶⁾(電位が降下する)である。したがって、本実験において食孔底にき裂生成を起し易かった、試片電位降下条件を、子食孔における方位性溶解の維持に必要な条件として理解することもできよう。

食孔底の SCC き裂生成における方位ピットの介在に注目したものとして、清水らによる報告⁽¹¹⁾がある。

発生するき裂と方位ピットとの関係を明確にするため、次の実験を追加した。同じ 304 鋼平滑試片と溶液とを用い 0.20 V × 20 min の不動態化処理後、活性態域の -0.25 V においてあらかじめ静止無応力下で 90 min 間方位ピットを成長させた後、同じ電位に保ったまま 80×10^3 回(約 60 min)の期間応力振幅 21.6 kg/mm² の回転曲げを与えた。方位ピット内壁の {111} 面間の後にき裂が生成し(Photo. 4), 方位ピットの外へ伸びてゆく(Photo. 5)のが観察された。いずれも開口処理を行っていないものの写真である。また、-0.30 V において {111} + {100} の混合 facet をもつ方位ピットからは、さらに容易にき裂生成が起ることも確かめられた。

2. ミクロき裂の存続のための必要条件

「深さ h の成長性食孔底に生成した深さ l のき裂」

… C_1 を想定する。このき裂の存続のために次の条件が必要であろう。

$$I_h \leq I_c \quad (3)$$

ここに、 I_h : 食孔底溶解速度、 I_c : ミクロき裂 C_1 の成長速度、式(3)を食孔深さと試片電位との関係で表現したい。まず、 I_h と試片電位 E との関係は式(2)に与えられている。また、不動態域におけるき裂、すなわち、

「試片表面から直接貫入した深さ l のき裂」… C_2 の成

Photo.4 Nucleated crack at the intersection of two {111} planes of the etch pit which was developed in the passivated steel surface by means of a potentiostatic technique at -0.25 V for 90 min. Rotary bending for a duration of 80 kc (60 min) under a stress amplitude of 21.6 kg/mm² at the same potential.

Photo.5 Another crack extending out of an etch pit observed in the same specimen as that of Photo.4.

長速度は式(1)で表わされている。式(1)におけるき裂深さ l の意味は力学的なものと考えられるので、 C_1 のそれと等しい応力拡大係数 K をもつ C_2 の深さがわかれば、式(1)を用いて C_1 の成長速度 I_c を求めうる。

このような問題に対する答は、2 次元の場合は Fig.9⁽²⁷⁾ のように与えられる。この図の示すところは、凹み底に出現したき裂に対する K は、ごく小さいき裂サイズの段階から急激に、凹み深さに依存するものになってゆくということである。これを参考にして、いまの場合

$$I_c \approx I(h) \quad (4)$$

すなわち、 C_1 の成長速度 I_c は、食孔深さ h に等しい深さをもつき裂 C_2 の成長速度で近似しうる、とした。このとき式(3)は、

$$I_h \leq I(h) \quad (5)$$

となり、式(1)と式(2)とを用いて、この関係を食孔深さ h (mm) と電位 E (V) とで表わすと、

$$E \leq 0.35 \log h + 0.46 \quad (6)$$

すなわち、式(5)または式(6)は、深さ h の成長性食孔底のマイクロき裂が存続しうるための必要条件である。式(6)

Fig.9 Normalized stress intensity factor for a crack emanating from a semicircular notch in a semiinfinite plate subjected to uniaxial tension.

の等号に相当する E と h との関係を直線 C として、Fig.7 と Fig.8 に記入した。

Fig.7 に示したき裂生成範囲は、式(6)を満足するとみなせる。したがって、III・5 にのべた、「試片電位が卑なほど、浅い食孔からき裂が生成し易い」という事実は、式(3)のような、マイクロき裂の成長速度と食孔底溶解速度との競合関係から説明しうるものと考ええる。すなわち、マイクロき裂そのものは方位ピットの作用により生成するとしても、そのき裂が成長を継続しうるためには食孔底溶解速度より大きいき裂成長速度をもつ必要がある。この必要条件は、式(4)によれば、より深い食孔底に生成したマイクロき裂ほど満たし易い。

V. 結 論

1 N H₂SO₄ + 0.5 M NaCl 溶液 (25°C) 中で、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をしらべた。

(1) 定常孔食電位より貴な 0.42 V においても、成長性食孔底からき裂が発生する。

活性態域に属する -0.45 V で導入されたき裂は、適当な深さのとき不動態域電位に保持されると食孔に変わり成長を続ける——この成長性食孔を不動態域において成長継続している自然食孔と同等とみなして、これからのき裂発生をしらべた結果、

(2) 試片電位 0.1~0.3 V、自然食孔の性質を模した試片電位降下条件下において、高い確率で食孔底にき裂生成が起った。

(3) (2) の場合の、卑な電位ほど浅い食孔からき裂が生成し易いという特徴は、食孔底溶解速度より大きい成長速度をもつき裂のみが実際に生成しうるということの反映であると考えられる。

(4) き裂生成の起点は、食孔底に生じる方位ピットである。この方位ピットにおける (100) faceting 溶解は、活性態域におけると同様に、き裂発生と高い相関をもつと考えられる。

本研究の研究費の一部は著者の一人(辻川)のうけた昭和51年度一般研究(D) 補助金によっていることを附記し謝意を表す。また、実験結果の破壊力学的検討につきご教示賜わった東京大学工学部船用機械工学科高野太刀雄氏に感謝する。

文 献

- (1) P.D. Neumann and J.C. Griess: Corrosion, 19 (1963), 345 t.
- (2) 小若正倫, 工藤越夫: 金属学会誌, 37 (1973), 1320.
- (3) 小若正倫, 工藤越夫: 鉄と鋼, 62 (1976), 390.
- (4) H.H. Uhlig and J. Lincoln, Jr.: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), 325.

- (5) E.Brauns und H.Ternes : Werks. Korr., 19 (1968), 1.
- (6) W.W.Kirk, F.H. Beck and M.G. Fontana : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T.N. Rodin, AIME, (1959), 227.
- (7) R.W. Staehle, F.H. Beck and M.G. Fontana : *Corrosion*, **15** (1959), 373 t.
- (8) 下瀬高明, 高村 昭, 森 憲二, 下郡一利 : 金属学会誌, **27** (1963), 530.
- (9) 伊東直也 : 第 16 回腐食防食討論会講演要旨集, (1969), p. 334.
- (10) 熊田 誠 : 防食技術, **22** (1973), 274.
- (11) 清水達次, 大崎修平, 関 弘也 : 第 17 回腐食防食討論会講演要旨集, (1970), p. 9.
- (12) F. Schreiber und H.J. Engell : Werks. Korr., **23** (1972), 255.
- (13) 伊藤伍郎, 石原只雄, 清水義彦 : 金属学会誌, **30** (1966), 888.
- (14) 小若正倫, 富士川尚男 : 金属学会誌, **34** (1970), 1054.
- (15) S.J. Acello and N.D. Greene : *Corrosion*, **18** (1962), 286 t.
- (16) T. Murata and R.W. Staehle : *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. by J.C. Scully, NATO, Brussels, (1971), 223.
- (17) S. Brenner : *Recent Advances in Stress Corrosion*, Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Stockholm, (1961).
- (18) 遅沢浩一郎, 藤原最仁 : 第 23 回腐食防食討論会予稿集, (1976), p. 63.
- (19) 辻川茂男, 久松敬弘 : 金属学会誌, **41** (1977), 823.
- (20) 吉井紹泰, 久松敬弘 : 金属学会誌, **36** (1972), 750.
- (21) 吉井紹泰, 久松敬弘, 松村義一 : 金属学会誌, **35** (1971), 633.
- (22) 久松敬弘 : 金属化学, **11** (1974), 59.
- (23) Y. Hisamatsu : *Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-JAPAN Seminar, NACE, (1976), 99.
- (24) 久松敬弘 : 防蝕技術, **21** (1972), 503.
- (25) R.L. Jones : *Corrosion*, **31** (1975), 424.
- (26) M.J. Czachor and Z.S. Smialowska : *Corr. Sci.*, **8** (1968), 215.
- (27) H. Tada, et al. : *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, Del Research, (1972), 19-13.

非化学量論化合物 NbSe_x ($x=1.48\sim 2.00$) の 熱力学的性質と結晶構造*

井 垣 謙 三** 西 根 士 郎***

Kenzo Igaki and Shiro Nishine : Thermodynamic Properties and Crystal Structures of Nonstoichiometric Niobium Selenides NbSe_x for $x=1.48\sim 2.00$. The pressure-composition-temperature relations for niobium selenides NbSe_x were determined by annealing under controlled selenium vapor pressure in the composition range $x=1.48\sim 2.00$. Five phases were confirmed. Single crystals of these phases were grown by the chemical transport method, and their structures were determined by X-ray diffraction. Their ranges of stability are :

- (1) Hexagonal 4H phase : above 5 Torr Se_2 partial pressure at 900°C for $x=2.00$.
- (2) The phase below 5 Torr Se_2 partial pressure for $x=1.99\sim 2.00$ is a 2H structure but probably different from 2H(b) structure proposed by F. Jellinek, designated as 2H(β).
- (3) Rhombohedral 3R phase : $1.80 < x < 1.86$ at 1000°C and $1.79 < x < 1.91$ at 900°C .
- (4) Hexagonal 2H (a) phase : $1.68 < x < 1.82$ at 1100°C and $1.66 < x < 1.76$ at 1000°C .
- (5) Monoclinic Nb_2Se_3 phase : $1.48 < x < 1.52$ at 1100°C and 1000°C .

Within the stability range of the 3R and 2H(a) phases, the composition varies with Se_2 pressure. These variations can be explained on statistical thermodynamic grounds by assuming that excess Nb atoms randomly occupy the octahedral interstitial sites of a stoichiometric NbSe_2 structure.

(Received March 30, 1977)

I. 緒 言

Nb-Se 系化合物の結晶構造は Jellinek らを初め多くの
人々によって研究されており^{(1)~(8)}, 現在までに, Nb_5Se_4 ,
 Nb_3Se_4 , Nb_2Se_3 , NbSe_2 , NbSe_4 の化合物の存在が報告さ

れ, その結晶構造も解析されている. NbSe_2 相は CdI_2 型
に似た層状構造をとり, その層の積重なりのし方によって
種々の多形が存在することが報告されている. NbSe_2 相に
おいて今までに確認されている構造を (11·0) 断面でもって
Fig. 1 に示す. NbSe_2 相には 1T (三方晶), 2H(a) (六方

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1976 年 10 月 金属学会仙台大会および 1977 年 4 月 金属学会東京大会に発表