

技術資料

UDC 620.194.2

応力腐食割れの機構に関する最近の進歩*

大谷 南海男**

Recent Advances in the Mechanism of Stress Corrosion Cracking

Namio OHTANI

1. ま え が き

最近の工業の発展に伴って、装置が大型化するとともに、その安定性が重要になってきた。当然、使用される鉄鋼の環境条件も苛酷になりがちで、いわゆる“環境脆化”が重要な問題として関心を集めるようになった。したがって、最近これに関する優れた解説¹⁾は多いが、この現象の厳密な定義はないようである。一般には、応力下にある材料が環境物質と接触することによって、脆化または破壊する現象とされている。この場合の破壊が、常に“脆性的”であるか、どうかについては一定しない。

環境脆化を環境物質の種類によって分類すると表1のようになる¹⁾。これでわかるように、環境の種類は千差万別で、その作用機構もさまざまである。したがって、ここでは表1で最も普通の実例である応力腐食割れの理論に関する最近の進歩について述べてみたい。

2. メカノケミストリー

本論にはいる前に、最近とくに注目されてきたメカノケミストリー (mechanochemistry) について簡単に触れておきたい。金属の腐食に関する基礎的な分野で働く研究者たちは、応力腐食割れをはじめ不動態、孔食などの難問を前にして、いろいろの疑問を抱くようになった。「金属に応力を加えると腐食反応はどう変化するだろうか」

表1 環境脆化の分類

環 境	実 例
液 相	溶 液 脆 化 (応力腐食割れ, 水素脆性)
	溶 融 塩 脆 化 (フラックス脆化)
	液体金属脆化 (水 銀 割 れ)
気 相	低温ガス脆化 (水 素 脆 性)
	高温ガス脆化 (水 素 侵 食)

一般に固体に機械的な力を加えると、構造や組織が変化する。この両者の関係を探究するのはメカノケミストリーという固体化学の任務である。したがって、金属の腐食の分野でも暗中模索ではあるが、この新しい学問への関心が一段と高められつつある現状である。

金属に応力を加えると塑性変形して格子欠陥を生ずる。これは高温はもちろん、室温付近においても局所的には移動しやすい原子の拡散を促進する。このため転位、粒界などの欠陥は偏析成分の電気化学的性質によっては、アノード的にもカソード的にもなり、アノード溶解反応速度に影響を与える。

金属に応力を加えたときの表面の微視的構造とアノード溶解との関係の説明には、図1のテラス・レッジ・キンク模型 (terrace·ledge·kink model) が用いられる。これによれば、キンクやレッジ(またはステップ)の原子は最近接原子数が少なくて、不安定な状態にある。したがって、これが表面反応の活性点になりやすい。

Bockris²⁾らは金属の表面構造とアノード溶解速度と

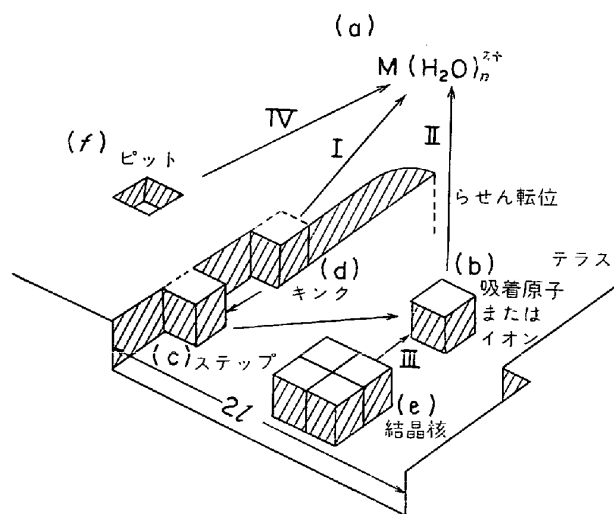


図1 テラス・レッジ・キンク模型

* 昭和48年7月24日受付
 本会第20・21回西山記念技術講座において講演
 ** 九州大学教授 工博

の関係を検討した。それによれば、(1)低電流密度(過電圧が小)の場合には、図1の(d)→(c)→(b)→(a)の順序に従って、原子はまずキック位置を離れて表面を拡散した後溶解し、表面拡散が律速過程になる。また、(2)高電流密度(過電圧が大)の場合には、テラスの吸着イオン(b)から金属への電子移行が律速過程になることを推察した。

さらに彼らは溶解電流をステップからの距離、過電圧、転位密度、表面吸着イオンの表面拡散係数などの関数として説明した³⁾。

また BOCKRIS ら⁴⁾は塑性変形と溶解電流の関係についても考察を加えて、図2にみるように、すべりステップの多い高指数面(hip)が現われる場合(たとえば鉄では(211)面)の溶解電流 i_{hip} は、ステップの少ない低指数面(lip)が現われる場合(たとえば Cu, Ni では(111)面)の i_{lip} の50~1000倍大きいことを示した。(図3)。

さて、ここで少し観点を交えて、「アノード溶解の表面活性点数と活性化エネルギーはどの程度であろうか」一般にアノード溶解の反応速度は表面活性点濃度 $\beta \times (N_s/N_0)$ と、溶解する金属イオンと溶媒和する配位子濃度 c_{lig} の n 乗に比例する。比例定数は振動周波数(f)と Boltzmann 因子 ($\exp(-\Delta G^*/RT)$) の積であるから、

$$\text{反応速度} = f \beta (N_s/N_0) C_{lig}^n \exp(-\Delta G^*/RT) \dots\dots\dots (1)$$

$$\therefore i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} = z F f \beta (N_s/N_0) C_{lig}^n \exp(-\Delta G^*/RT) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 β = 単位面積当たりの表面活性点数 (N_a) / 単位面積当たりの表面原子数 (N_s)、 n : 配位数、 N_0 : アボガドロ数、 ΔG^* : $M \rightarrow M^{2+}$ 溶解反応の活性化エネルギー、 i_0 : この反応の交換電流密度である。

多くの金属で $i_0 = 1 \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ だから、 $f = RT/Nh = 10^{12} / \text{sec}$ 、 $c_{lig} = 1$ 、 $z = 2$ としてかりに $\beta = 10^{-3}$ (表面原子 1000 個について 1 個の活性点があることを意味する) とおけば、 $i_0 = 1 \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ に対して $\Delta G^* = 5 \sim 25 \text{ kcal/mol}$ と見積られる。

さらに BASS⁵⁾ や HOWARD と PYLE⁶⁾によれば、この ΔG^* の値は表面の原子位置だけで決まるのではなくて、その原子の表面弾性波の振動数に依存する。これが小さい原子ほど活性で溶解しやすく、計算によれば、エッジ、ステップ上の原子は正常なテラス上の原子の 10^4 倍はやく溶解する。しかし加工すると、転位密度を増して β は増大するが、ステップ密度も増加するので、 ΔG^* が大きくなって活性度を減少する効果があらわれる。このように金属の溶解に対する加工の影響は複雑である。

このように複雑な金属の塑性と溶解に直接関連する重要な問題として、工業的に注目されている現象が、これから述べる応力腐食割れである。

3. 応力腐食割れ

3-1 応力腐食割れはどんな現象か

鉄鋼は引張り応力のもとで、特定の腐食環境におかれると応力腐食割れ(SCC)を起こすことがよく知られている。SCCは純金属では起こりにくいが、合金では起こりやすい(例:軟鋼-アルカリ水溶液系、オーステナイト系ステンレス鋼-塩化物水溶液系など)。

一般に金属は空気中에서도脆性割れを起こすが、SCCがこれと異なるのは、(1)環境の影響、とくに電気化学的腐食作用が大きい、(2)脆性割れを起こさない面心立方合金(以下 fcc 合金と記す)でも割れやすい、(3)表2にみるように、実例の破壊にいたる時間は数日から数年にわたることである。

割れの形態としては粒内割れと粒界割れとがある。写真1に前者の例を示した。

この現象が本格的に取りあげられたのは1940年ごろといわれる。それ以来の研究は多くの文献^{7)~16)}、解説¹⁾、^{17)~24)}などにまとめられているが、現在なお未解決の点が少ない。したがって任意の環境における鉄鋼のSCC感受性を正確に予測することは困難である。この現象が真に脆性的なものか、単なる腐食かという問題さえも不明りょうなことが多い。したがって定義さえもはつきりしないが、現在では、この現象は「アノード溶解

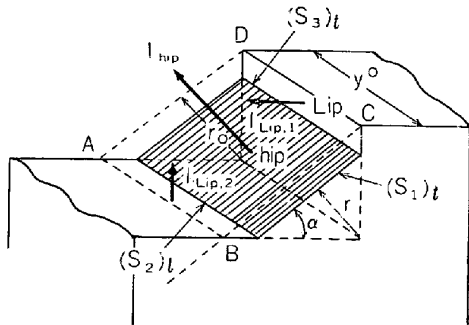


図2 B-C 方向のすべりで発生した高指数面の溶解 (J. O'M BOCKRIS, et al.)

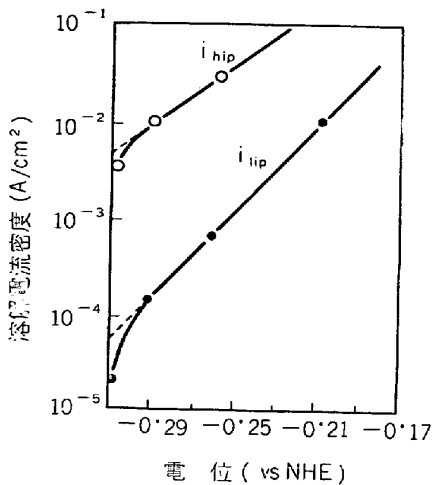
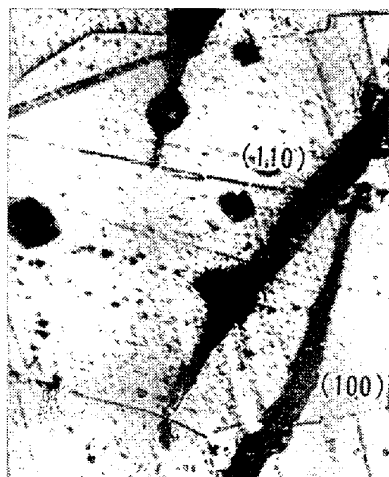


図3 鉄における溶解電流密度 (i_{hip} , i_{lip}) と電位との関係 (J. O'M BOCKRIS, et al.)

表2 ステンレス鋼の SCC の事例

合金	環境	温度(°C)	事故発生までの時間	割れの経路
18-8	塩化エチル+水 過熱蒸気 冷却用ブライン	>100	3日~1年 直後	粒内割れ
〃		<600		
18-8-Mo	塩化物(100ppm)水溶液	<常温	10年	粒界
〃		<155		
〃	ボイラー供給水	>100	6ヵ月~1年	〃
〃		>100		
18-8-Nb	硫酸飽和溶液	≒100	数ヵ月	〃
	未処理の河水	>100	6~8ヵ月	粒界, 粒内



×300

写真1 18-8 ステンレス鋼の粒内割れ (大谷, 伊庭)

を伴う割れ」とされている。

3.2 試験法

SCC に関する研究を大別すると、電気化学的研究と金属学的研究とがある。前者では電位/時間、定電位/破壊時間、定電流/破壊時間、電位/電流、定電位下での応力/ひずみ、応力/電流、ひずみ速度/電流、ひずみ速度/電位などが測定される。後者では応力/破壊時間、加工度/破壊時間をはじめ、合金組成、組織、構造と割れの感受性との関係が検討される。しかし関係因子の数が多いために、類似の研究でも結論が一致しない場合がある。また試験法には定荷重法、定ひずみ法などがあるが、同一金属-溶液系でも、試験法によって結果の異なることがある。2種の金属のSCC感受性を比較する場合に一定応力で試験することが多いが、たとえば図4で応力を σ_1 にするか σ_2 にするかによって、2種の金属の構造変化には相違がある。したがって σ_1 と σ_2 での試験結果がいつも同じになるとは限らない。

このようなわけで、実験に当たっては関係因子を正確に制御することがとくに大切である。しかし現在なお局部的変化に関係する変数を精密に測定して、その変化に対応する割れの微視的挙動を追跡、記述する方針が十分には確立していない。測定する変数(応力、電位、pH、転位分布など)の値も、実際に働いている変数の値とは異なることが、この現象の解明を一層困難にしている。

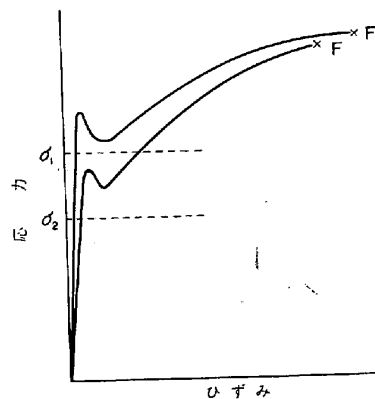


図4 応力-ひずみ曲線

3.3 主なる特徴

3.3.1 電位、化学種、pH、酸素の効果

SCCでは環境が複雑なうえに、鉄鋼表面の組成も絶えず変化する過渡的過程が重要である。したがって電極反応論の基礎的データから、すぐ機構を解釈できるわけではない。しかし、この現象を説明するには、Pourbaixの電位-pH図も有力な手がかりを与える。たとえばFe-Cr-Ni合金のSCCはある電位領域で起こりやすく、その範囲ではFe、Crは溶解するが、Niは溶解しにくいと考える人もいる。これは後で述べるように、オーステナイト系ステンレス鋼-MgCl₂水溶液系のSCCで問題になる。

一般にSCCでは図5にみるように²⁵⁾、割れの潜伏期間(t_i) (induction period)と伝播期間(t_c) (propagation period)が認められる。 t_i は表面皮膜の形成による電位上昇と、それに続く局部腐食の発生期間と考えられている。 t_c は割れ先端部が開いて割れが急速に進む期間と考えられる。つまり、SCCではこの電位領域における不動態皮膜の形成を仮定する。確かに、さきに述べたとおりSCCはある電位領域で起こりやすく、その領域は一般に活性態と不動態の境界付近であることが多い²⁶⁾。したがって逆に表面皮膜はないと考える人もあつて議論が多い。

また、この電位でのカソード反応は酸素の還元²⁵⁾ ($O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$)とも、水素イオンの還元²⁷⁾ ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$)ともいわれる。この矛盾は割れ内部でのH⁺の濃縮(酸性化)と、電位の低下によるピットの発生を考え

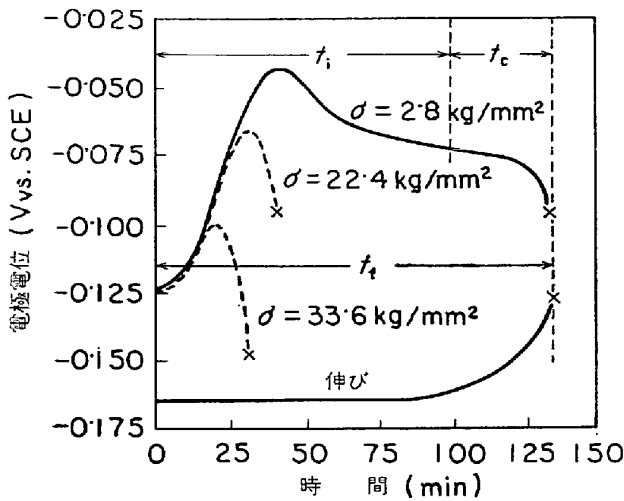


図5 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中での 18-8-Ti ステンレス鋼の SCC における電位変化 (T. P. HOAR and J. G. HINES)

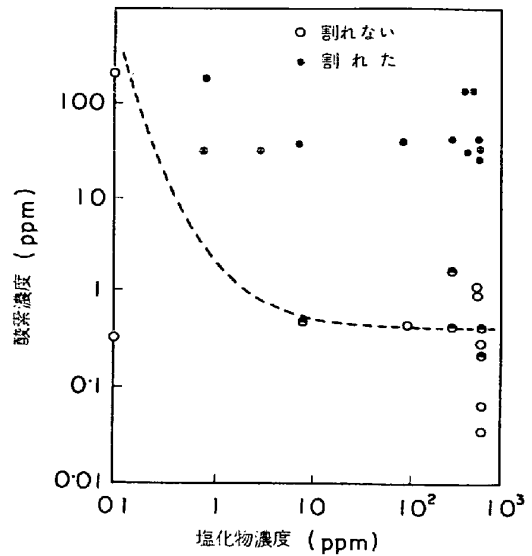
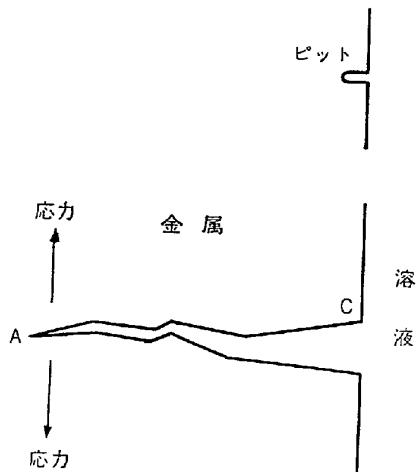


図7 リン酸塩を加えたアルカリ性ボイラ水の蒸気中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の SCC と塩化物濃度/酸素濃度の関係 (W. L. WILLIAMS)



A: アノード (降伏しつつある)
C: カソード ($1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$)

図6 オーステナイト系ステンレス鋼の SCC (T. P. HOAR)

れば解消する。すなわち割れ先端では酸性化と電位の低下によって H^+ の還元が起こり、試料表面(図6のC)では酸素の還元が起こるものと考えられる。ステンレス鋼の SCC の発生電位領域では、実際にピットの発生も認められる。これは割れの核の発生と、それに続く伝播過程に関係する重要な問題である。

pH の効果は表面皮膜の安定性に関係しており、多くの鉄合金、銅合金では、皮膜が形成されるが、それがやや不安定な中性環境で SCC が起こりやすい。pH > 13 でも鉄合金は $HFeO_2^-$, $HNiO_2^-$ などになつて幾らか溶解するので、表面皮膜が安定しない。これはアルカリ脆性の場合に重要である。ステンレス鋼の場合、 $[Cl^-]$ 、酸素と割れ感受性の関係は図7に示すとおりである²⁸⁾。酸素が多いと割れやすいことから、酸素の重要性が推察

される。

水素と酸素との組み合わせ効果を考えると、一般的傾向はつぎのとおりである。

pH < 4~5 (酸性) では、割れの速度は $[H^+]$ に関係し pH が減少するほど増大する。

pH > 4~5 では、還元される化学種は主として酸素である。 $[Cl^-]$ が小さいときは皮膜形成過程が重要である。また Fe^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 などは、金属表面に吸着して腐食抑制作用を呈する場合を除けば、カソード反応を促進して割れやすくする。

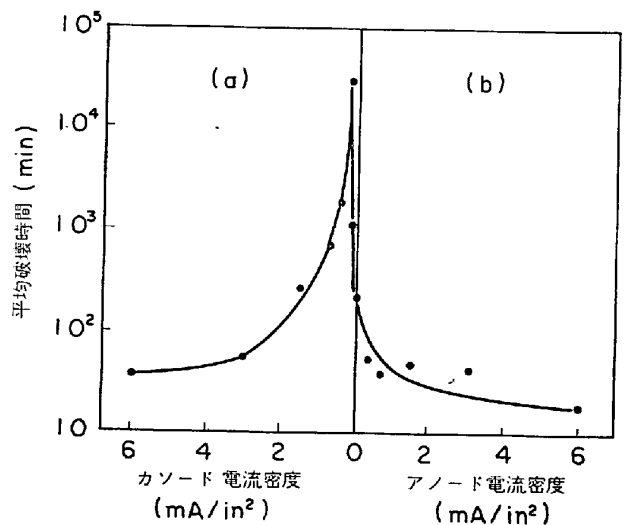


図8 3% NaCl 水溶液中におけるマルテンサイト系ステンレス鋼(USS 12 MoV) の SCC に対する電流の効果 (E. H. PHELPS, et al.)

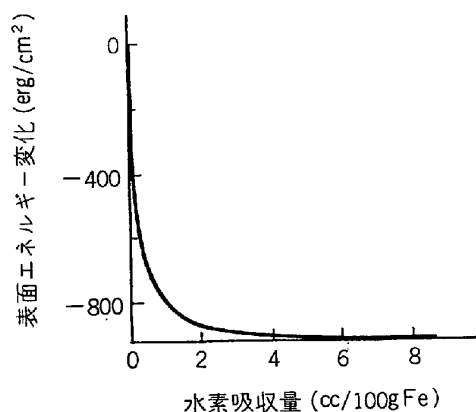


図 9 水素の吸着による鉄の表面エネルギーの減少

3.3.2 カソード防食法の効果

ステンレス鋼の $MgCl_2$ 沸騰水溶液中の SCC では、カソード防食法によって割れを停止させることができる。これは後で述べる SCC の電気化学的機構説に有力な支持を与える。

UHLIG²⁹⁾は SCC を「応力腐食割れ」と「応力吸着割れ」とに分類した。前者では図 8 (b)にみるように³⁰⁾、鋼をアノードにすれば割れやすくなり、カソードにすれば割れにくくなる。後者では、発生する水素が表面に吸着すると、図 9 にみるとおり鋼の表面エネルギーが低下するので、鋼をカソードにして水素を発生させると、図 8 (a)のように割れやすくなる(後述の水素脆性参照)。このように UHLIG は SCC における吸着の重要性を強調するが、その傍証としてカソード防食法の効果をあげる。

3.3.3 温度の効果

温度は反応速度、物質の移動、析出相の安定度、転位の運動、表面皮膜の成長などに影響して割れの速度を変える。破壊時間 t_f や t_i , t_c の温度依存性を測定して、SCC の過程におけるみかけの活性化エネルギー ΔH を求めて、律速過程を推定する試みがある。たとえば HOAR²⁵⁾によれば、42% $MgCl_2$ 沸騰水溶液中での 18-8 ステンレス鋼では、 ΔH_i (潜伏期間) = 35 kcal/mol, ΔH_c (伝播期間) = 10 kcal/mol である。彼らはこれをもとにして、割れの潜伏期間は割れ目付近への N の移動、偏析過程が律速するものと推察した。しかし KOHL³¹⁾によれば、 $\Delta H_i = 7 \sim 16$ kcal/mol, $\Delta H_c = 12 \sim 23$ kcal/mol である。図 10 にその一例を示した。このように研究方法によって ΔH の測定値はまちまちである。 ΔH の具体的内容はよくわからないが、一般には割れの発生の初期過程は金属の溶解反応が律速するものと判断される。またクリーブ現象の解析方法を用いて ΔH を求める試みもある³²⁾³³⁾。しかし ΔH の値は合金組成、熱処理条件などにも依存しているうえに、SCC の過程は ARRHENIUS の式にしたがわないともいわれ³⁴⁾、きわめて複雑である。

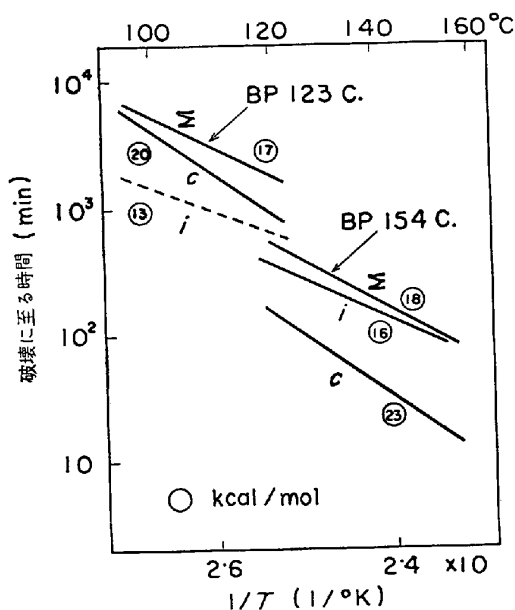


図 10 ステンレス鋼の $MgCl_2$ 水溶液中における SCC の温度依存性 (H. KOHL)
 Σ : 破壊時間 i : 割れの潜伏期間
 c : 割れの伝播期間

3.3.4 合金元素、応力、加工、熱処理、析出、時効などの効果

SCC は主として合金に起こるから、合金化による(1)格子欠陥、とくに転位の分布状態、(2)相変態、化合物の析出偏析などの金属組織学的変化、(3)機械的性質の変化、(4)電気化学的性質の変化などが検討されなければならない。しかし、これらの性質の変化は合金元素、与えられた条件によってきわめて多様である。したがって、この種の研究は現在なお暗中模索の域を出ないことが多い。Ni, Cr を含むステンレス鋼では、18-8 鋼の SCC 感受性が大きくて、Ni% を増すと割れにくい。また Ni を含まない Fe-Cr 系ステンレス鋼も塩化物水溶液中では割れにくい。UHLIG らによれば、N はオーステナイト系ステンレス鋼の割れを促進する。18-8 ステンレス鋼から、N, C を除くとフェライト質になつて割れにくくなり、逆に N, C を加えるとオーステナイト質になつて割れやすい。つまり N と C との効果は γ/α の安定度に関係するようであつて、大体 γ を安定にする元素は割れの感受性を増し、 α を安定にする元素は抵抗性を増すように思われる。

焼き入れ後、焼きなましたステンレス鋼では、応力 (σ) と破壊時間 (t_f) の対数との関係は、図 11 に示すように³⁵⁾ 2本の直線であらわされる。この直線は次式にしたがう。

$$\log t_f = c_1 + c_2 \sigma \quad (c_2 < 0) \dots\dots\dots (3)$$

ここに c_1, c_2 : 定数。図中のクニックは $MgCl_2$ 沸騰水溶液中での 300 系ステンレス鋼、また図には示していないが、溶体化処理した析出型 17-7 PH 鋼、その他では

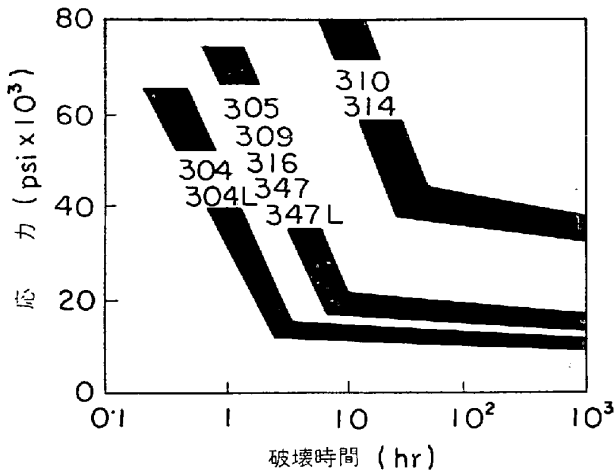


図 11 42% $MgCl_2$ 沸騰水溶液中における市販ステンレス鋼の破壊時間と応力の関係 (E. E. DENHARD)

焼鈍材の降伏強さに近いが、そうでない場合もある^{36)~38)}ある応力以下では割れない限界応力 (threshold stress) があるかどうか問題である。また、さきに述べたとおり、Ni% の多いステンレス鋼の寿命は長い(図11)。

しかし焼鈍材と加工材とでは割れの感受性に大差がある。一般には割れの感受性に及ぼす冷間加工の影響は複雑である。鋼内部に生じたひずみと格子欠陥、変態、析出などの構造的変化は割れの感受性に影響するが、これは鋼種、加工度によって一定しないからである。多くの合金で、冷間加工度 10% 付近に感受性の最大点があることが認められた³⁹⁾⁴⁰⁾。これに対して木島⁴¹⁾は 17-7 ステンレス鋼の割れの感受性と加工度との関係を図 12 で示した。これによれば鋼種、応力、試験条件などによって、かならずしも加工度 10% で感受性が最大にはならない。しかし加工度と感受性との関係を正確に説明することは困難である。

さて、溶質原子、析出相の粒界、粒内、すべり帯などへの偏析、吸着は局部腐食の原因になる。この効果は SCC における擬マルテンサイト説、ひずみ析出説として知られている。また SWANN ら⁴²⁾は応力時効降伏現象 (stress aging yield phenomenon) と SCC との関係を検討した。図 13 の $\Delta\sigma/\sigma$ が大きい合金では、塑性変形によって溶質原子が転位へ拡散して、転位の運動を阻止する。彼はこのような合金では、割れの感受性が大きいものと考えた。これには異論が多くて、SCULLY は割れ感受性のない軟鋼単結晶でも $\Delta\sigma/\sigma$ は大きいと反論した。これは欠陥へ偏析する溶質成分の電気化学的性質が重要であることを暗示している。

鋼を熱処理すると、(1)応力の減少または増大、(2)内部構造の変化を生ずる。このために感受性は複雑に変化する。この好例は軟鋼-硝酸塩系での割れである。C% がフェライト相中での固溶限を越すと感受性が大きく

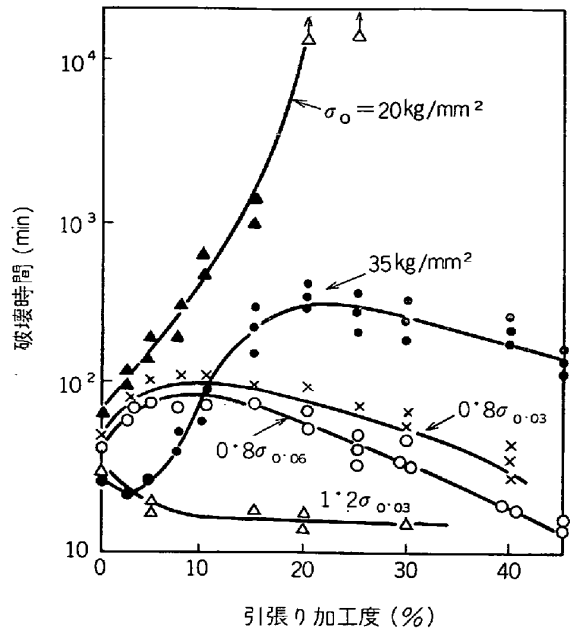


図 12 17-7 鋼の破壊時間と加工度 (木島)

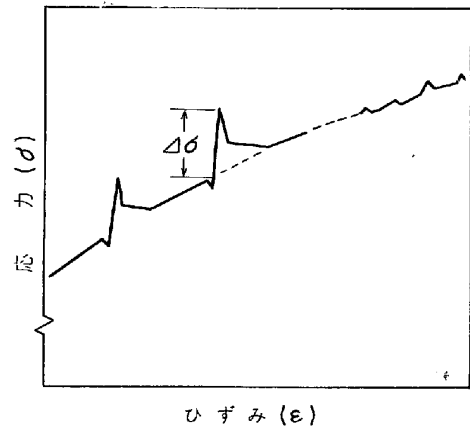


図 13 応力時効降伏効果 (P. R. SWANN)

なる。これは粒界の析出ひずみ、析出による表面皮膜の破壊、粒界に析出する Fe_3C のカソード的性質による活性化⁴³⁾、NやCの偏析などによって説明される。またステンレス鋼でも鋼種によって熱処理の影響はさまざまであるが、マルテンサイト変態や析出炭化物、たとえば ϵ 相などが問題になる。オーステナイト系ステンレス鋼では、同一鋼種でも $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の量と分布によって感受性が変化する。マルテンサイト系ステンレス鋼は同一組成のオーステナイト系よりも感受性が小さい⁴⁴⁾⁴⁵⁾。

3.3.5 割れの方位性

SCC が合金構造に関係するものとするれば、割れは特定の結晶学的方位に関係することが予想される。しかし観察される割れ目は付加応力にほぼ垂直で、割れの面は不規則な曲面になりやすい。従来の研究を総合すると、いろいろの合金について無方位説⁴⁶⁾、(111)面説^{47)~50)}、(110)面説⁵¹⁾、(100)面説⁵²⁾⁵³⁾などがある。割れの経路

表3 ステンレス鋼の SCC の仮説

環境因子	吸着説 (UHLIG ROSTOKER) 電気化学説または Mechanochemical reaction 説 (HOAR ら) 皮膜説 (EVANS, LOGAN ら) くさび効果説 (NIELSEN, GULBRANSEN ら)
応力因子	機械説 (KEATING)
金属因子	析出説 (ROCHA, EDELEANU ら) 転位説 (ROBERTSON と TETELMAN, SWANN ら) すべりステップ説 (STAEHLE ら) トンネル腐食説 (SWANN と PICKERING ら)

の正確な関係がわかれば、SCC の機構を解明するための有力な手がかりとなるであろう。

3.4 SCC の機構

以上のような特徴を考慮すれば、SCC の理論としては、つぎの事実を説明するものでなければならない。

- (1) 金属-環境系の特異性. とくに陰イオンの促進効果 (例: 軟鋼-OH⁻, ステンレス鋼-Cl⁻), または抑制効果 (例: ステンレス鋼-Cl⁻系に対する NO₃⁻, 軟鋼-NO₃⁻系に対する Cl⁻, 軟鋼-OH⁻系に対する SO₄²⁻),
- (2) カソード防食法の効果, (3) 割れの発生と伝播過程, (4) 微量不純物や合金元素の影響, (5) 割れ先端における水平方向の溶解の抑制, (6) 合金構造の効果 (例: γ, α 二相ステンレス鋼の抵抗性の増大).

これまで表3にみるように、多数の仮説が提出されてきたが、上記の問題を矛盾なく説明できるほど完全なものはない。これらの仮説はつぎの4つに大別される:

- (1) 吸着に伴う表面エネルギーの低下による脆化 (UHLIG, NICHOLS と ROSTOKER, VAUGHAN ら).
- (2) 破壊は金属構造の特異性や欠陥に基づく (ROBERTSON, SWANN ら).
- (3) 金属が応力によって局所的に不安定化する (HOAR ら).
- (4) 表面皮膜の破壊による (LOGAN, FORTY, SWANN, STAEHLE).

このうちでとくに重要と思われる仮説について、その長所と欠点を簡単に述べる。

3.4.1 吸着説

(1) 実験的根拠

PETCH⁵⁴⁾によれば破壊応力 (σ) と結晶粒の平均直径 (d) との関係は次式であらわされる。

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \dots\dots\dots (4)$$

ここに $K = (3\pi\gamma E / (1-\nu^2))^{1/2}$ で、表面エネルギー (γ) に関する。つまり金属の破壊強さには (γ) の寄与が大きい。したがって図9に示したように、金属表面に物質が吸着して γ 値が低下すると、金属は破壊しやすくなる。一般に吸着物質 (s) による γ の減少 (dγ) は次式であらわされる。

$$d\gamma = -\Gamma_s RT d \ln P \dots\dots\dots (5)$$

ここに Γ_s: 吸着物質 s の表面過剰, P: 平衡状態にある気体の分圧。

また化学吸着や化学反応によつて、割れの形状が変化する場合には、破壊応力の減少は γ 値の低下から予想されるより大きいものと思われる。このように γ 値は吸着物質によって低下する。これを原子的にみれば、図14のように吸着物質 B が表面原子 A-A₀ の振動に対して減衰作用をするので、A-A₀ の結合力が弱化するためと考えられる。

UHLIG⁵⁵⁾⁵⁶⁾によれば、SCC の共通の特徴は吸着とそれに基づく金属の原子間結合力の低下である。その根拠としては、(1) SCC は金属-液体金属系における割れに類似している (図15), (2) SCC は特定の金属-環境系で起こるが、化学吸着にも同様の傾向がある。(3) 陰イオンの抑制効果は吸着した有害イオンと置換するか、有害イオンの吸着する電位領域を shift させるものと考えられる。カソード防食法の効果も同様である。

(2) 批判

この仮説はその根拠が推察の域を出ないので、つぎの

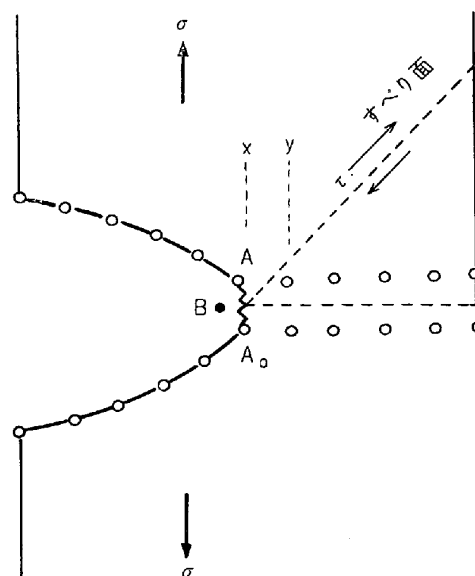


図14 吸着によるノッチ先端の割れ

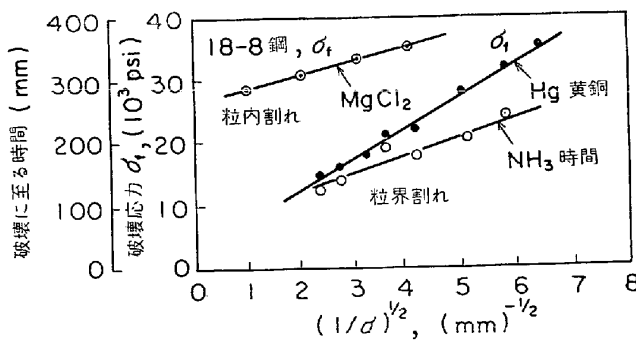


図15 18-8 ステンレス鋼, 黄銅の粒度と破壊応力, 破壊時間との関係 (W. ROSTOKER, et al.)

ような異論がある。すなわち、(1) SCC における破壊応力と粒度との関係が PETCH の式に従うからといって、それが直ちに吸着による脆性破壊であるとは限らない。この関係式は降伏応力にも成り立つからである、(2) 吸着によつて表面エネルギーが低下して、割れが伝播する可能性があるからといって、かならず割れが伝播する保証はない。割れ先端における原子結合が破壊する機構をもつと詳細に検討する必要がある、もし有害イオンよりも強く吸着する割れの抑制剤があれば、それはむしろ表面エネルギーを低下させて、割れを促進するはずであるから矛盾する。

3.4.2 転位説

(1) 実験的根拠—割れの核の発生と伝播の機構

SCC を脆性的な割れと仮定すれば、まず合金内部に(1)割れの核が発生して、(2)この核がなんらかの条件で機械的に拡大、伝播していく機構を想定しなければならない。この問題は転位論を導入する方向へ発展した。

すなわち、(1)については、すべりステップの腐食作用による切り欠き効果や粒界、析出物、その他の障害物による転位の集積で与えられる。こうして ROBERTSON と TETELMAN⁵⁷⁾は Lomer-Cottrell の不動転位に基づいて、図 16 にみるように fcc 合金の粒内割れに対する

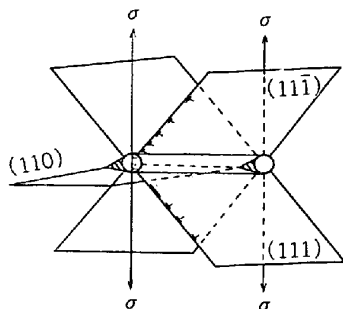


図 16 Lomer-Cottrell の不動転位に基づく (110) 面に沿う割れ
(W. D. ROBERTSON and A. S. TETELMAN)

(110) 面破壊説を提出した。また粒界割れに対しては PETCH, STROH の割れのモデルを適用した。つまり、彼らの機構によれば、粒内割れは Lomer-Cottrell barrier における転位の集積に関する構造的な活性点で発生する。この barrier は積層欠陥エネルギー (SFE) (γ) が低いとき安定する。したがって γ 値の低いことが粒内割れには好都合になる。つまり、任意の合金での粒界割れから粒内割れへの移行は γ 値の大小に関係するものとして説明される。ところが γ 値の低い合金では、転位が単一のすべり面上に制限されるので、その転位分布はプラナ構造 (planar structure) になり、 γ 値の高い合金では転位が交差するすべり面上へ動くので、その転位分布はセル構造 (cellular structure) になる (写真 2)。ROBERTSON らの考え方も集積転位の多い方が、SCC の感受性は大きい。したがってプラナ構造の方の感受性が大きいことになる。確かに、すべり系の多い体心立方合金 (bcc) の Fe-Cr 系よりも、すべり系の少ない fcc 合金の Fe-Cr-Ni 系の方が SCC の感受性が大きいことは、この考え方に有力な支持を与える。

そこで転位のプラナ構造とセル構造による割れ感受性の大小の問題が熱心に検討された。それによれば、やはり γ 値が低くて、溶質原子の偏析によって素地と欠陥との間の電位差が増大する場合には、一般に割れの感受性が大きい。たとえばオーステナイト系ステンレス鋼の基本成分である Ni, Cr をはじめ、N, C などの効果についても、この方面から検討された⁴⁴⁾。図 17 にみるように、Fe-18Cr 鋼に Ni を加えると、Ni% の増加とともに γ 値が増大して、転位はセル構造になる。したがって割れの抵抗性を増すものと考えられ⁴⁵⁾⁵⁸⁾、Cr の効果も同様である。N の効果は SFE の変化よりも、短範囲規則度 (SRO) の変化によるプラナ構造への変化に基づくものとも考える人も多い⁴²⁾⁴⁵⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾。SRO が存在すると、 γ 値は増大するが、転位が対になって同一すべり面を動くので、転位はプラナ構造になりやすい。これに関しては

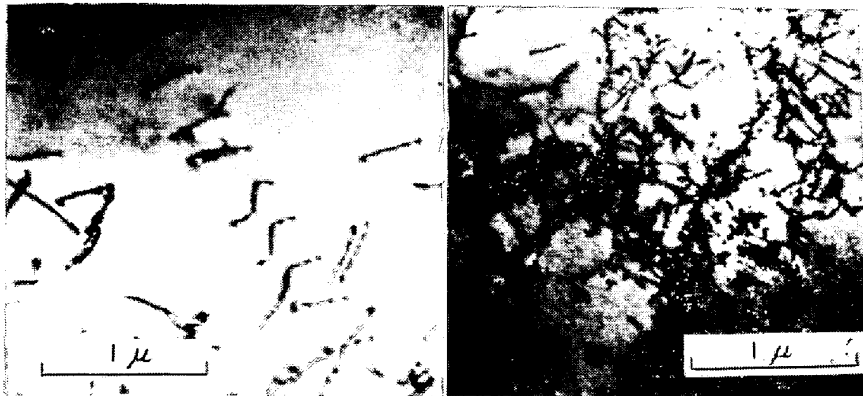


写真 2 転位の (a) プラナ構造と (b) セル構造
(a) 18Cr-8Ni ステンレス鋼 (304L)
(b) 高純度 20Cr-20Ni-0.02% C ステンレス鋼、
いずれも焼なまし後、6% ひずみ (大谷, Dodd)

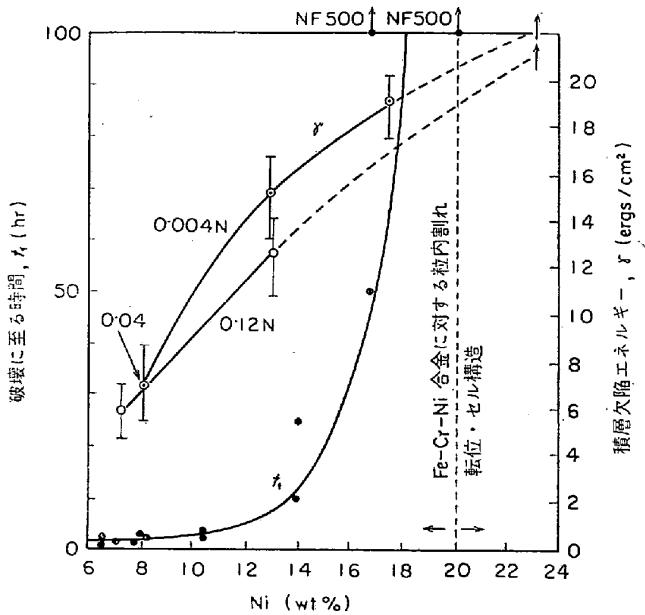


図 17 Fe-18Cr ステンレス鋼の応力腐食割れに至る時間と積層欠陥エネルギーの関係 (42% MgCl₂ 沸騰水溶液, $\sigma = 40 \times 10^3$ psi) (P. R. SWANN) NF: 破壊せず

DOUGLASS らの詳細な研究がある⁵⁹⁾。また N や窒化物が欠陥へ偏析することを強調するものもある⁶⁰⁾。C の効果も転位をセル構造にしやすいためから説明される⁴⁴⁾。

(2) 批判

こうして転位分布の形状と SCC の感受性との関係が検討されたが、詳細については異論がないわけではない⁶¹⁾⁶²⁾。たとえば、(1) MgCl₂ 沸騰水溶液中ではフェライト系ステンレス鋼 (1% Ni) とオーステナイト系ステンレス鋼とでは、同じように粒内割れが認められる。しかし両者の結晶構造や SFE の相違は大きい、(2) アルカリ水溶液中での Fe-Cr-Ni 合金の割れは C %, 環境によって粒内割れや粒界割れに変化する。しかし塩化物水溶液中では必ず粒内割れを生ずる。このような割れの経路の変化は転位構造だけからでは説明できない。したがって添加元素の効果にしても、すべてを SFE と関係づけるだけでは十分とはいえない。

3.4.3 電気化学説

(1) 実験的根拠

HOAR ら⁶³⁾⁶⁴⁾は主として 18-8 ステンレス鋼に引張り応力を加えながら、MgCl₂ 沸騰水溶液中でアノード溶解の挙動を検討した。図18にみるように、ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) を大きくすればステンレス鋼のアノード反応は復極して、溶解電流密度 (i_a) は 10^{-5} A/cm² 程度から 1 A/cm² 程度へ、つまり 10^5 倍増大する。そこで彼らは応力の作用は単に腐食を加速するだけで、金属を塑性変形させることによって、表面皮膜をやぶり、活性なアノードをつくるに過ぎないと考えた。つまり SCC は mechanoche-

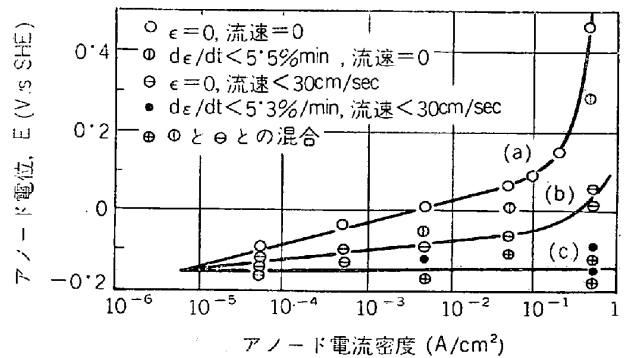


図 18 42% MgCl₂ 溶液 (154°C) における 18-8 ステンレス鋼のアノード電位と電流密度との関係 (T. P. HOAR and J. M. WEST)

mical な現象であつて、「割れ」の文字さえ不適当な一段階的な過程にすぎず、不連続的な機械的破壊過程は存在しないとされた。

当然、これに対しては異論があつて、とくに応力下での i_a が $1 \sim 2$ A/cm² というのは大きすぎると批判されてきた。そこで HOAR らは i_a の応力による急増の証明に努力を傾けた。いま過電圧を η とすれば、そのときのアノード溶解電流 i_a は (2) 式から、つぎのようになる。

$$i_a = i_0 \exp(\alpha z F \eta / RT) = A m \exp(-\Delta G^* / RT) \exp(\alpha z F \eta / RT) \dots (6)$$

ここに A : 定数, m : 活性点の表面密度, その他は通常用いられる記号である。

(6) 式によれば、 i_a の増大は η を一定とすれば、大体において、(1) ひずみによる格子の乱れ、つまり欠陥の増加に伴う活性点の密度 m の増加か (ただし活性点の実体は必ずしもわからない)、(2) ΔG^* の減少によるか、(3) その両者によることになる。

(1) によるものとすれば、m が 10^5 倍にならなければならない。活性点をかりに転位とすれば、転位密度がたとえば $10^6 / \text{cm}^2$ (焼きなまし状態) から $10^{11} / \text{cm}^2$ (強い加工状態) へ変化することに相当する。これは必ずしも不合理ではないが、活性点の実体に問題は残る。(2) の可能性としては、 ΔG^* が $5 \times 2.3 RT = 9.8 \text{ kcal/mol}$ だけ減少しなければならない。つまり、ひずみのない場合の金属の ΔG^* は 9.8 kcal/mol 以上であつて、上に述べた減少すべき 9.8 kcal/mol は溶解する金属原子へひずみエネルギーによって供給されなければならない。ところが転位のもつひずみエネルギーは、およそ $10 \sim 100 \text{ cal/mol}$ と評価されるから、この可能性は比較的小さい。(3) の可能性としては、たとえば m が 10^4 倍増加して、 ΔG^* が 2 kcal/mol 減少すればよい。絶対値は別として、このように m と ΔG^* とが同時に変化することは不合理ではなさそうである。

このような (1) ~ (3) の可能性を正確に評価するにはひずみのある場合と、ない場合の ΔG^* 正確な値を知

らなければならない。交換電流密度 $i_0 = 10^{-3} \text{A/cm}^2$ (平衡電位 -0.5V), $\Delta S^* = 0$, $z = 2$ と仮定すれば, $\eta = 0$ における m と活性化熱との関係が得られる。 $m = 10^5$ で $\Delta H^* = 18.4 \text{kcal/mol}$, $m = 10^7$ で $\Delta H^* = 14.6 \text{kcal/mol}$ となるが, これは不合理な値ではない。

このような考察から, HOAR らはステンレス鋼の SCC を mechanochemical reaction, つまりひずみに加速された溶解 (strain assisted dissolution) と解釈した。

(2) 批判

電気化学説の最も有力な根拠は, (1)カソード防食法の効果, (2)ある電位領域の存在, (3)酸化剤の必要性を説明できることである。たとえば(3)については, 図 7 に示したとおり, 酸素(一般には酸化剤)が多いと割れが促進されやすい。酸化剤はカソード反応と表面皮膜の形成に関係する。これは電気化学的腐食作用が SCC にとって重要であることを暗示している。また, ひずみによる格子の乱れを割れの原因とする仮説⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾は, 応力を加えた薄膜の電顕観察によっても支持される。この場合に重要なことは, 転位の運動によって溶解過程が著しく影響され, 活性化することである。

しかし, この仮説に対しても異論がある。たとえば, (1)同様の実験を行なった SLATER の場合, i_a の増加は HOAR の場合より 2~3 桁小さい, (2) mechanochemical な溶解はすべての金属-環境系について一般的な傾向である。したがって SCC が特定の系で起こりやすいことの説明にはならない。(3)水平方向の溶解が抑制される機構が欠けている*, (4)合金組成によって粒界割れから粒内割れへの通路の移行が起こる理由の説明が困難である, (5)ステンレス鋼-MgCl₂ 系で脆性破壊の破面が認められる⁽⁶⁷⁾。ただし, これが事実ならば逆になぜ延性のある fcc 合金に脆性破壊が起こるのかという重大な疑問を生ずる。

3.4.4 表面皮膜の破壊説—すべりステップとの関係

これも mechanochemical reaction を考えるもので, EVANS⁽⁶⁸⁾, LOGAN⁽⁶⁹⁾ らによつて提唱された。表面皮膜の破壊個所が再不動態化するまで溶解すると考えるもので, いろいろの修正説がある。

(1) 提出された仮説

(a) 脆化皮膜の連続的破壊説⁽⁶⁹⁾: 銅合金のアンモニア溶液中における SCC を説明するのに最も合理的であるが, Fe-Cr-Ni 合金ではあまり考えられない。

(b) 脆化層の連続的破壊説: FORTY が銅合金の SCC に対して提唱した⁽⁷⁰⁾。

(c) 貴化層の連続的破壊説: 合金組成の 1 つが表面に残留して貴化層を形成すると考える。GRAF⁽⁷¹⁾ や PICKERING, SWANN ら⁽⁷²⁾ によれば, Cu-Au 合金の SCC は, 貴成分 Au の再析出による表面貴化層の形成とトン

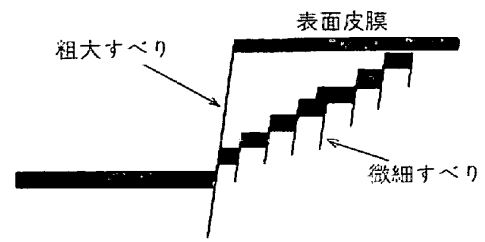


図 19 すべりと表面皮膜の破壊
(H. W. PICKERING and P. R. SWANN)

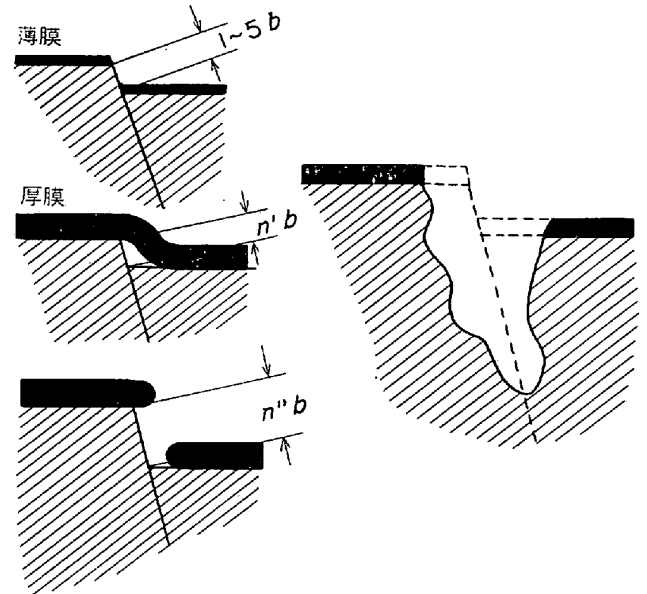


図 20 すべりステップの溶解
 b : Burgers vector の大きさ
 $n'' > n'$
(T. J. SMITH and R. W. STAEHLE)

ネル腐食に基づくものとした。STAEHLE ら⁽⁷³⁾もステンレス鋼の SCC は Ni 貴化層の形成に関係するという仮説を提出した。

(d) 薄い不動態皮膜の連続的破壊説: SWANN⁽⁷²⁾, STAEHLE⁽⁷⁴⁾ らは図 19 にみるように, すべりステップにおける表面不動態皮膜の破壊と, 図 20 に示すような破壊に基づく溶解を強調した。この仮説によると, 局所的な表面皮膜の破壊と再不動態化の過程が重要である。この原因と考えられるのは, 応力によるすべりステップの発生と, 溶質原子の偏析などによる電気化学的性質である。その条件によつてステップが化学的に活性化して選択溶解が起こり, やがて分極を生じてアノードのまわりが不動態化するものと考えられる。

(2) すべりステップの出現状態と転位構造

このような変化を起こす条件として, まず考えられるのは図 19 の粗大すべりを生ずる場合である。これは合金構造にも関係する。さきに述べた γ 値が低いと, 転位はプラナ構造で粗大すべりになり, 応力集中は主として粒内に起こる。このために粒内割れが起こりやすく, 逆

* この批判には, 後述する表面皮膜の形成や, 貴成分の富化を考えれば一応の説明はつく。

に転位がセル構造になると粒界に応力が集中しやすいと考えられる。このような観点から、すでに述べたように転位分布と SCC との関係が検討された。

(3) 水平方向の溶解の抑制機構

しかし、いつたん生じたステップは水平方向へ溶解して、隣の粒界や不連続個所に達するはずである。しかし SCC を起こすのは、このような水平方向の溶解が抑制されるからである。これはどうして起こるだろうか。これには二つの考え方があ。その一つは表面皮膜の形成、または不動態化で、他の一つは表面への貴成分の富化である。

(a) 表面皮膜の形成：HINES⁷⁵⁾, SCULLY⁷⁶⁾らはステンレス鋼の SCC を前者で説明するが、これにも次のような異論がある：(i)この鋼では割れたり、割れなかつたりするほどには、すべり過程に大きな変化はない、(ii) 1% Ni を含むフェライト系ステンレス鋼の SCC では、希薄溶液から濃厚溶液まで広範囲にわたって感受性は変化しない。しかし表面皮膜は変化する。このことから皮膜形成過程が割れを律速するとは考えにくい。

(b) すべりステップにおける貴成分の富化：別の考え方として、表面皮膜の形成を重視せずに、図 5 のステンレス鋼における電位上昇を、表面での Ni の富化によるものとする推察がある⁷⁹⁾。つまり Ni% の少ない合金では Ni の富化が起こりにくく、Ni% が多いとステップと富化層における Ni の濃度差が少ないので割れも止まる。これはステンレス鋼の SCC に対する Ni の効果を説明する。また、ある中間電位領域で割れやすいことも説明できて、GRAF の主張する固溶体効果説に似ている。

このようにして、すべりステップの富化説は不動態皮膜説とともに、割れの発生と伝播とを説明する。こうして SCC を起こす最も基本的条件の一つである水平方向の溶解の抑制という難点を一応克服できるが、問題のステンレス鋼における Ni 富化の確証は得られていない。なお、これに関連する現象として、fcc 合金（たとえばオーステナイト系ステンレス鋼）では(111)面上で[110]方向にトンネル腐食が認められるが、これに基づく割れの発生機構を図 21 に示した。

3.5 今後どうすればよいか

最も大切なことは、(1)あらゆる基礎的分野の研究者の協力態勢と、(2)実験を行なうに当たっては、予想される幾つかの機構を選別できるように、変数を単純、明りょうにして計画性のある研究を行なうことであろう。たとえば環境の化学的因子、金属の構造、応力状態などの因子を明りょう、正確に決めて、それらの因子の変化を追跡すべきである。関係する因子が多くて、それらの関係も複雑であるから、実用上の緊急の対策としては、上述の方針は役に立たないかも知れない。しかし、やはり基本的には、単純な試験結果、因果関係の明白なもの

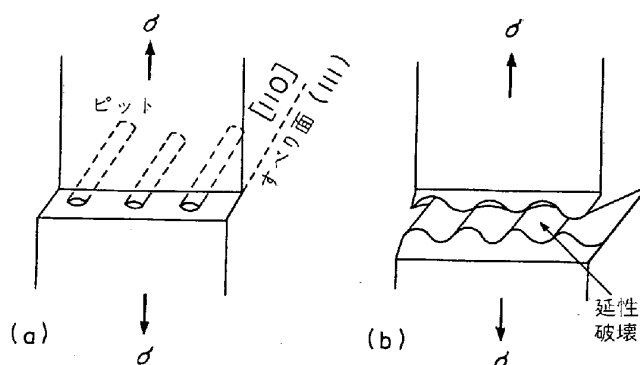


図 21 トンネル腐食による破壊 (P. R. SWANN, et al.)

を積み重ねて、現象を分類することや、防止法の研究を重視することが大切ではないと思われる。とくに後者は実際に役立つばかりでなく、それを通じて機構解明の有力な手段となるはずである。

少し具体的にいえば、つぎの事項は重要な研究課題であろう：(1)吸着過程と抑制剤の作用機構、(2)割れ先端での mechanochemical な溶解機構、(3)ピットと細隙での溶解機構、(4)水平方向の溶解抑制下での腐食反応とトンネル腐食、とくに表面皮膜の形成と補修作用や、陰イオンの皮膜貫通機構、(5)すべりステップの過渡的溶解機構、粒内割れでは転位の分布状態、ステップの成長速度と皮膜形成速度との関係、(6)溶質の偏析した転位の溶解機構、(7)割れの方位性など。

要するに、すでに繰り返し述べたとおり、「割れの最先端で何が起こっているか」についての正確な測定と観察が急務である。このためには、あらかじめ割れ(ノッチ)をいれた試料について、最近発展しつつある破壊力学に基づく変数と、系の化学的因子とを組み合わせ、割れ先端の破壊挙動を検討するのも一策であろう。一般に割れの伝播速度に関する実証的研究が少ない。もし脆性破壊が起こるならば、割れ先端で転位の運動を食い止める作用があるはずである。つまり環境から鋼中へなにかが侵入、拡散して、転位を生成したり、その運動を阻止したりしているかも知れない。このような割れ先端の挙動についての正確な情報を得ることが必要である。

また割れ先端では、保護皮膜の形成とその皮膜の破壊、金属の溶解が同時に起こっているはずである。SCC が起こるのは、この平衡が局所的に破れて、溶解反応が

表 4 SCC の機構

関係する変数	金属/環境系	重要変数
A	M ₁ /X ₁	A, B
B		
C	M ₂ /X ₂	B, C
D		
E	M ₃ /X ₃	D, E
F		
⋮	⋮	⋮

わずかに優勢になるときのように思われる。このための正確な条件を知ることが当面の課題であろう。この条件は任意の金属-環境系について、表4に示すように決して同一の変数によって決められないことが推察される。つまり SCC は系によって単一の機構では論ぜられない現象のように思われる。

4. あとがき

環境脆化現象のなかでも最も一般的である鉄鋼の応力腐食割れの機構について、「なにがわかっているのか」、「なにがわからないのか」について述べた。「さらに理解を深めるためには、どうしたらよいか」についても私見を述べてみた。わが国でも、この現象の解明と防止のために、多数の優れた研究者が日夜努力を傾けているのは心強い。もうそろそろ、日本人のA理論、B理論が出てきてもよさそうである。さらに独創的な研究の輪を広げることによって、その日が一日もはやくくることを期待したい。

文 献

- 1) 木島: 防蝕技術, 12 (1963), p. 357, p. 405, p. 453, p. 501
- 2) B. E. CONWAY and J. O'M BOCKRIS: Proc. Roy. Soc., A 248 (1958), p. 394
- 3) A. DAMJANOVIC and J. O'M BOCKRIS: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), p. 1035
- 4) A. DAMJANOVIC, T. H. SETTY, and J. O'M BOCKRIS: *ibid.*, 113 (1966), p. 429
- 5) L. BASS: Proc. Roy. Soc., Ser. A 277 (1964), p. 125
- 6) U. HOWARD and T. PYLE: Phil. Mag., 14 (1966), p. 1179
- 7) ASTM: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, (1944), [ASTM]
- 8) W. D. ROBERTSON: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, (1956), [John Wiley]
- 9) T. N. RHODIN: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, (1959), [Interscience]
- 10) Ohio State Univ.: Proceedings of Conference, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1967), [NACE]
- 11) A. BRESLE: Recent Advances in Stress Corrosion, (1961), [Royal Swedish Acedemy of Engineering Science, Stockholm]
- 12) V. V. ROMANOV: Stress Corrosion Cracking of Metals, (1961), [Israel Program]
- 13) H. L. LOGAN: The Stress Corrosion of Metals, (1966), [John Wiley]
- 14) E. N. PUGH: Environment-Sensitive Mechanical Behavior, ed. by A. R. C. WESTWOOD and N. S. STOLOFF, (1966), p. 351, [Gordon and Breach]
- 15) ゲ・ヴェ・カルペンコ, イ・イ・ワシレンコ: 鋼の腐食割れ, (1971), [日ソ通信社]
- 16) 大谷: 金属の塑性と腐食反応, (1972), [産業図書]
- 17) 下平: 日本金属学会誌, 24 (1960), A-191, A-207, A-223
- 18) T. P. HOAR: Corrosion, 19 (1963), p. 331 t
- 19) P. N. PARKINS: Met. Rev., 2 (1964), p. 201
- 20) 木島: 防蝕技術, 14 (1965), p. 145
- 21) 下平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 604
- 22) 下平ほか: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 651
- 23) 松島: 防蝕技術, 20 (1971), p. 75
- 24) 大谷: 表面, 11 (1973), p. 24
- 25) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 124
- 26) S. BRENNERT: 文献 11), p. 57
- 27) C. EDELEANU: JISI, 173 (1953), p. 140
- 28) W. L. WILLIAMS: Corrosion, 13 (1957), p. 539t
- 29) H. H. UHLIG: 文献 9), p. 1
- 30) E. H. PHELPS and A. W. LOGINOW: Corrosion, 16 (1960), p. 325 t
- 31) H. KOHL: *ibid.*, 23 (1967), p. 39
- 32) W. J. HELFRICH: Amer. Soc. Mat. Spec. Tech. Publ. No. 425, (1966), p. 21
- 33) 大谷, 清水: 名古屋工業大学学報, 22 (1970), p. 373
- 34) H. NICHOLS and W. ROSTOKER: ASM. Trans. Quart., 56 (1963), p. 494
- 35) E. E. DENHARD: Corrosion, 16 (1960), p. 359t
- 36) J. G. HINES: Corr. Sci., 1 (1961), p. 2
- 37) H. P. HAWKES, F. H. BECK and M. G. FONTANA: Corrosion, 19 (1963), p. 247 t
- 38) 木島, 防蝕技術, 17 (1968), p. 381
- 39) J. G. HINES: 文献 9), p. 116
- 40) P. J. GREELEY, V. J. RUSS, R. K. SAXER and J. R. MYERS: Corrosion, 21 (1965), p. 321
- 41) 木島: 化学装置, 金属材料 (化学工学協会), (1968), p. 1
- 42) P. R. SWANN and H. W. PICKERING: Corrosion, 19 (1963), p. 369 t
- 43) J. A. GREEN and R. N. PARKINS: *ibid.*, 24 (1968), p. 66
- 44) P. R. SWANN: *ibid.*, 19 (1963), p. 102 t
- 45) 高野, 下平: 防蝕技術, 14 (1965), p. 206
- 46) J. G. HINES and R. W. HUGILL: 文献 9), p. 193
- 47) K. W. LEU and J. M. HELLA: Corrosion, 14 (1958), p. 249 t
- 48) D. TRUMAN and J. NUTTING: *ibid.*, 21 (1965), p. 113 t
- 49) 大谷, 伊庭: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 781
- 50) N. A. NIELSEN: Corrosion, 20 (1964), p. 104 t
- 51) R. BAKISH and W. D. ROBERTSON: Acta Met., 4 (1956), p. 342
- 52) H. W. PAXTON, R. E. REED, and R. LEGGETT: 文献 9), p. 181
- 53) E. E. DENHARD, Jr.: Masters Thesis, John Hopkins Univ., (1957)

- 54) *N. J. PETCH*: JISI, 117 (1953), p. 25
- 55) *H. H. UHLIG* and *J. P. SAVA*: Trans. ASM, 56 (1963), p. 361
- 57) *W. D. ROBERTSON* and *A. S. TETELMAN*: Strengthening Mechanisms in Solids, (1960), p. 217, [ASM]
- 58) *R. STICKLER* and *S. BARNARTT*: J. Electrochem. Soc., 109 (1962), p. 343
- 59) *D. L. DOUGLASS*, *G. THOMAS* and *W. R. ROSER*: Corrosion, 20 (1964), p. 15 t
- 60) *H. H. UHLIG* and *J. P. SAVA*: Corr. Sci., 5 (1965), p. 291
- 61) *T. E. EVANS* and *D. J. BURR*: British Corr. J., 1 (1966), p. 192
- 62) *N. OHTANI* and *R. A. DODD*: Corrosion, 21 (1965), p. 161
- 63) *J. G. HINES* and *T. P. HOAR*: JISI, 184 (1956), p. 166
- 64) *T. P. HOAR*: Corrosion, 19 (1963), p. 331 t
- 65) *T. P. HOAR* and *J. C. SCULLY*: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), p. 348
- 66) *T. P. HOAR* and *J. M. WEST*: Proc. Roy. Soc., 268 (1962), p. 304
- 67) *N. A. NIELSEN*: 文献 10), p. 301
- 68) *U. R. EVANS*: Corrosion, 7 (1951), p. 238
- 69) *H. L. LOGAN*: J. Res. Nat. Bur. Standards, 48 (1952), p. 99
- 70) *A. J. FORTY*: 文献 9), p. 99
- 71) *L. GRAF*: 文献 8), p. 48
- 72) *H. W. PICKERING* and *P. R. SWANN*: Corrosion, 19 (1963), p. 373 t
- 73) *R. M. LATANISION* and *R. W. STAEHLE*: 文献 10), p. 214
- 74) *T. J. SMITH* and *R. W. STAEHLE*: 文献 10), p. 325
- 75) *J. G. HINES*: Corr. Sci., 1 (1961), p. 21
- 76) *J. C. SCULLY*: *ibid.*, 7 (1967), p. 197