

ひずみ電極法の応用について*

村 田 朋 美**

Practical Application of Strain Electrode Methods

Tomomi MURATA

1. はじめに

最近環境脆化ということばが流行しているが、中にはいわゆる応力腐食割れのみならず、高張力鋼の水素脆化や腐食疲労などまで含まれている。この現象は金属材料にかぎらずプラスチックにも環境しだいで起こりうる。いずれの場合にも大なり小なり外部応力、あるいは内部応力が関係している。この応力が電極反応にどのような影響を及ぼすかを調べる分野を総称してひずみ電極と呼んでいるが、機械的エネルギーが物理化学的エネルギーに変換されるという意味でメカノケミストリーと呼ぶ人々もいる。ひずみ電極については大谷による解説¹⁾と参考書²⁾がよくまとまつており、LATANISION³⁾ら、村田⁴⁾⁵⁾、MURATA⁶⁾らの総説もあるので本報告ではさまざまなひずみ電極法の問題点とその応用例に焦点を絞りたい。

ひずみ電極のはしりは筆者の知るかぎり、1885年のOSMOND and WERTH⁷⁾の実験までさかのぼることができる。また1926年、当時としては画期的な、鉄の単結晶を用いての実験が遠藤⁸⁾によって報告されている。こうして出発したひずみ電極の歴史は、電極電位の正極、負極の表示法が国際的に統一されていなかっただけでなく、弾性ひずみと塑性ひずみを厳密に区別できなかつたこと、電極の純度や表面皮膜の存在の有無への注意不足などのために長い混迷の時代を経ねばならなかつた。1956年、HOAR and HINES⁹⁾¹⁰⁾は行きづまりかけていた応力腐食割れ研究の手段として塑性変形下の電極反応 (Straining Electrode) の研究を提唱し、ひずみ電極は再び脚光をあびることになった。そして現在、応力下の金属の局部溶解、新生面での皮膜生成、環境から金属への水素侵入など腐食反応の基本的過程を理解するための手段として重要な分野を形成しつつある。そこでまず応力下の電極反応が通常の電極反応とどこが異なるかという立場からひずみ電極を分類し、ついで種々のひずみ電極法について述べ最後にその応用例を紹介したい。

2. ひずみ電極の分類

ひずみ電極はまずひずみの種類によって区別されなくてはならない。弾性ひずみによって影響を受けるのは電極表面における吸着や水素電極反応、酸化皮膜がある場合にはエキソエレクトロンの放射などが考えられるが、これまでの実測値では、たかだか数 mV の電位変化である。これに反し塑性ひずみによる電位変化は新生面の生成によって数百 mV に達しうる。金属材料の腐食挙動に関し多くの知見が得られるのはこの塑性ひずみと電極反応の関連性からであろう。表1に示したように塑性ひずみを4種類に分けて考えると便利であろう。(2)の場合、加工によつて導入された転位密度の増加と侵入型元素などによる転位のデコレーションが問題となるが表面近傍の転位密度は加工法に依存することに注意したい。(4)は、(3)の高ひずみ速度の場合と考えられなくもないが(3)が定ひずみ速度による均一な塑性変形をねらいとしているのに対し(4)では変形中の加工硬化の影響をうけるため、ひずみ速度が変化するので、一応別扱いした方がよいと思われる。(1)の機械的研磨は主として回

表1 ひずみ電極の分類

ひずみ電極	(I) 弾性ひずみと電極反応	
	(II) 塑性ひずみと電極反応	<ul style="list-style-type: none"> (1) 機械的表面研磨と電極反応 (2) 冷間加工などによる加工ひずみと電極反応 (3) 定ひずみ速度変形と電極反応 (4) 急激な負荷による塑性変形と電極反応

* 昭和48年8月3日受付

** 新日鉄(株)基礎研 Ph. D

転電極を用いる方法で電極表面の皮膜をダイヤモンドカッターなどで削りながら新生面における電極反応を調べることが目的としている。

つぎにひずみ電極は表面皮膜（沈殿皮膜あるいは不働態皮膜）の有無で区別されなくてはならない。結晶表面に皮膜が生じない場合は新生面での電気二重層の生成、金属の活性溶解あるいは電析などを考えればよいが、皮膜が生成する場合は新生面上での皮膜生成過程が入りこんでくる。この非定常因子が後述するように応力腐食割れ感受性と深いつながりをもっている。

3. ひずみ電極法

この章では Straining Electrode を中心に種々のひずみ電極法を概観しそれらの特徴を述べる。応用例については次章を参照されたい。

3.1 定ひずみ速度変形による方法 (Straining Electrode)

インストロン型の引張試験機を利用し、あらかじめ電解セル中に設置した試料を塑性変形させる。このとき定電位装置を併用して一定電位のもとに電流変化を測定するなり、一定電流のもとに電位変化を測定するなり、あるいは自然電位の非定常変化を観察する。観察される電流（あるいは電位）変化を定性的に比較するのがもつとも簡単であるが多少統計的な扱いをして新生面での電流密度変化を概算することも可能である¹⁾。図1に参考の

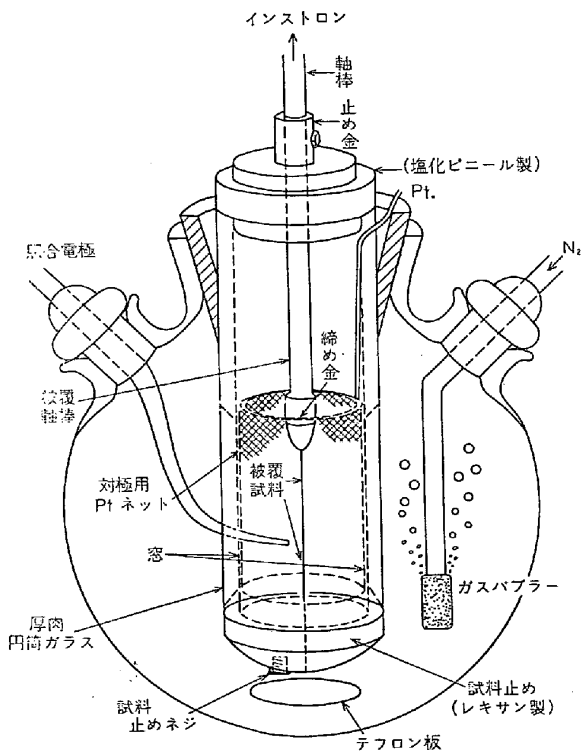


図1. 定ひずみ速度試験用電解セル¹⁾

ため筆者らが用いた電解セル¹⁾を示した。この電解セルは恒温槽中に保持してあり上部がインストロン引張試験機の可動フレームに接続している。さて定電位法による非定常電流 (Current Transient) や定電流法による非定常電位 (Potential Transient) はどのようにして生じてくるのであろうか。それらを簡単に図解したのが図2, 3である。縦軸はともに電極電位, (E), であり横軸は電流値, (I), であつて大文字のCはカソード分極曲線, Aはアノード分極曲線, Eは電極電位を意味しており添字のiは塑性変形前 (initial) の状態を, そしてSは塑性変形下 (straining) の状態を意味している。また E_{corr} は自然浸漬状態の電位で腐食電位とも呼ばれている。図2から明らかなように, もし電極電位を人為的に貴電位側 (図では上側のE') に設定するとアノード電流として (b-a) が測定される。かりに塑性変形によって新生面が生じその部分でのアノード分極線が A^S で示されるとすると (c-b) が新生面のアノード溶解に伴う初期電流変化となる。電流変化 (c-b) が時間とともに減衰するときは (たとえば皮膜生成によつて) 図2 (c) に示したごとく変化する。実際にはこのような電流パルスが試料表面に多数かつ連続的に発生するので, あとに図5で説明するよう

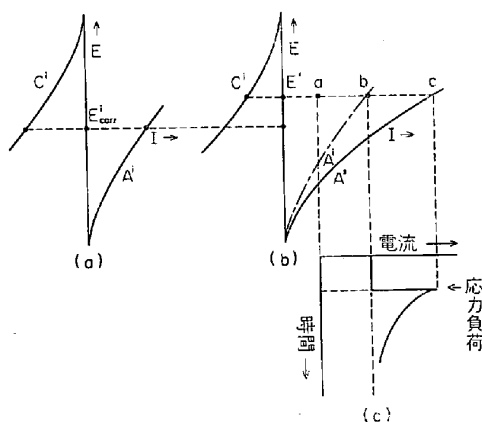


図2. 定電位法による非定常電流変化の模式図¹⁾

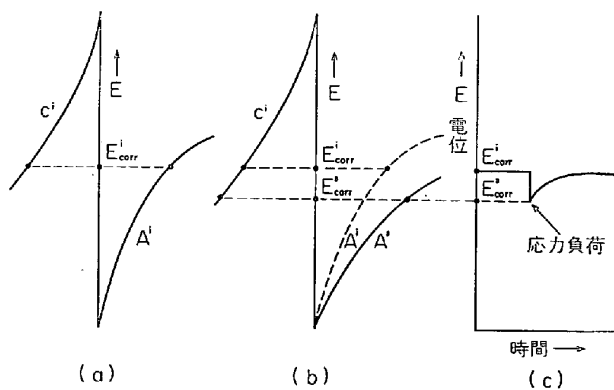


図3. 定電流法または開放系による非定常電位変化の模式図¹⁾

な積算値を測定することになる。以上は定電位法による電流変化の測定であるが、図3のごとく定電流法あるいは開放系では塑性変形によって(C)のような電位変化が生じる。しかし、塑性変形による変化量は定電位法による電流変化の方が大きく、測定上有利であろう。

ここで重要なことは設定電極電位がどこにあるかということであり、もし電極電位が自然浸漬電位から大きくずれていればアノード分極曲線、またはカソード分極曲線の変化すなわち塑性変形によるそれぞれの電流変化に近似できるが、電極電位が自然浸漬電位に近いと両曲線とも塑性変形の影響を受けるため、その差としての測定値は複雑な変化を示すので注意をようする。定ひずみ速度変形による実験で大切なことは、のびの大きな試料(10~20%)であつて測定中均一な塑性変形が期待できることである。焼鈍材を用いる場合、変形の初期には不均一な変形が進行し測定値の再現性が悪くなる。図4は0.1Nの硫酸中で1042mV_H(不動態領域)に分極したType 304 ELCのステンレス鋼電極を1.67%/minのひずみ速度で変形したときの電流変化とそのひずみ量依存性を示したものである。この図から明らかなように変形の初

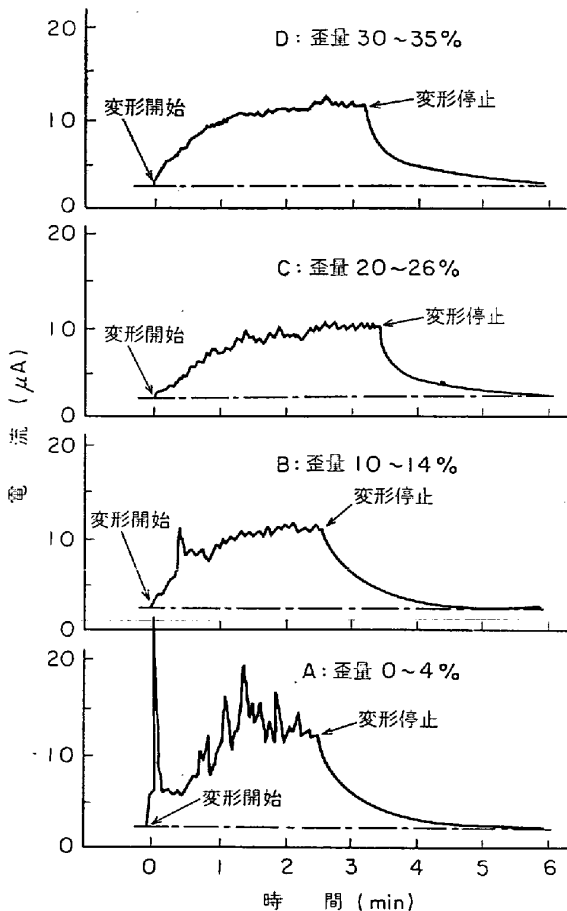


図 4. 0.1N 硫酸中で 1042mV_H に分極した Type 304 ELC のステンレス鋼電極を 1.67%/min の歪速度で変形したときの電流変化と全歪量の関係^{4,33)}

期は不均一なすべり生成による電流変化がめだつが、7~8%のひずみ量を与えた後は比較的なめらかな電流のセレーションがみられるようになる。この段階になつてはじめて統計的な扱いが可能になつてくる。筆者らは塑性変形によって生じたすべりステップが一部活性溶解を伴いながら再不動態化するまでの電流変化を指数函数的な減衰で近似したモデルを考えた³³⁾。試料表面には無数のすべりステップが次々と発生し再不動態化されていくのであるから全電流変化は図5(b)に示されているように活性溶解と再不動態化による電流減少とのバランスで、ある定常値に達することになる。実際に観察される電流のセレーションは上記モデルのような微細なステップに対応するのではなく、数多くのすべりステップが寄与してはじめて一つのピークが観察される。このモデルを用いて新生面における活性溶解の初期電流密度、 j_0^0 、皮膜生成によるアノード電流の減衰係数、 β 、を温度、電位、溶液中のアニオン濃度などの関数として求めることができる。図5(a)の ΔS の表面積をもつ一つのすべり過程

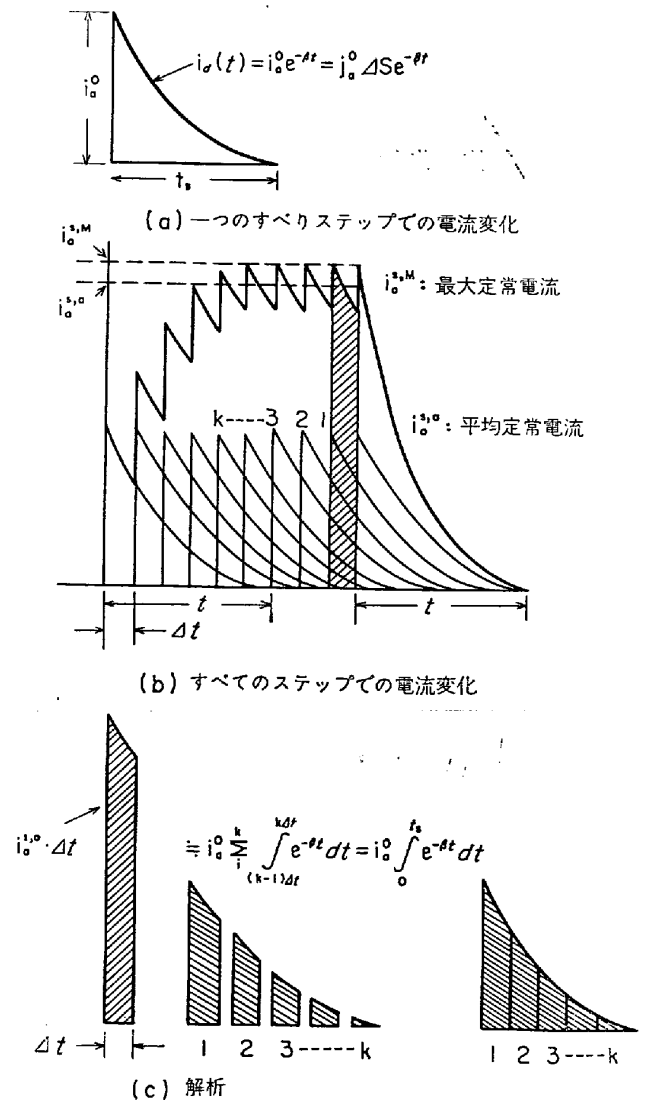


図 5. 塑性変形による電流変化の図による解析^{4,33)}

の中で皮膜生成についやされる電気量を差し引いた残りの電気量が局部的な活性溶解によるものと考えられる。今、皮膜生成でついやされる電気量が全電気量に比較し充分小さいとすると、皮膜が補修されるまでにすべり線にそつて主として深さ方向に溶解するとしたときの深さ X は次のように表わされる⁴⁾。

$$dX = \frac{M}{nF\rho} \cdot j_a^0 \cdot e^{-\beta t} dt \dots \dots \dots (1)$$

ここで M は質量、 ρ は比重、 F はファラデー定数、 n は溶出する金属原子の価電子数である。合金の場合選択的溶解が顕著でない限り ρ , n , M は組成から算出する。

(1) 式を積分すると X が与えられる。

$$X = \frac{M}{nF\rho} \cdot \frac{j_a^0}{\beta} \dots \dots \dots (2)$$

これを図解したのが図6である。(a)のIの場合ではほとんどの電気量が再不動態化についやされ、したがって(b)のIのようにほとんど深さ方向への変化がないが、(a)のIIIの場合(b)のIIIに相当するような変化が生じる。大きなすべりステップが生じるときや再不動態化能力が小さいときがIIIに相当すると考えられる。

さらに、上記の考え方は皮膜が生成しない条件下(活性領域やカソード領域)におけるひずみ電極反応の理解にも役立つと考えられる。一般に活性溶解はキンク原子

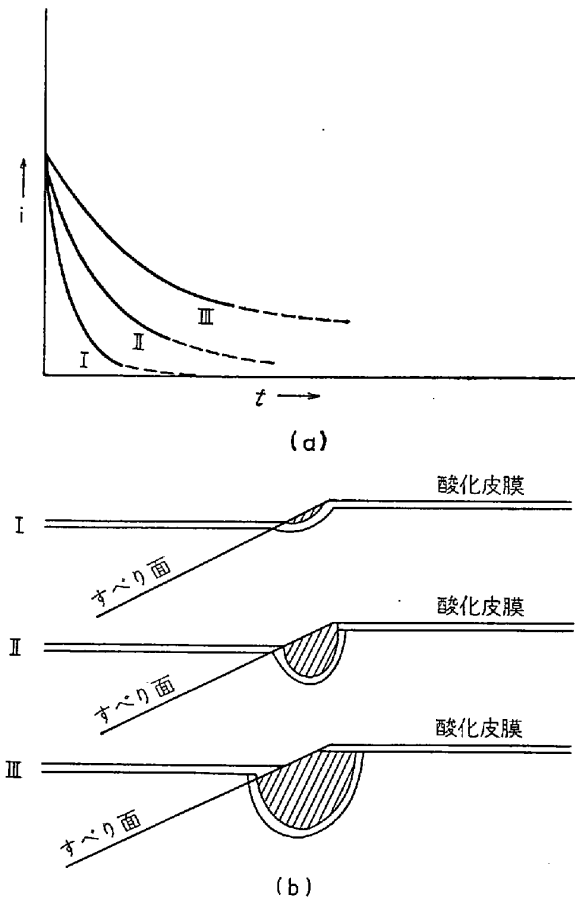
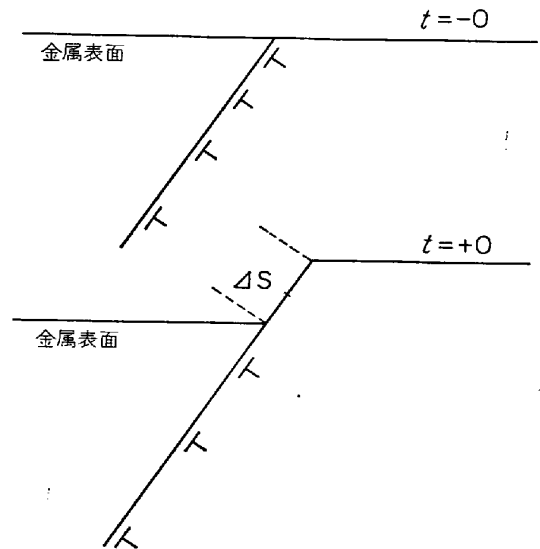


図 6. すべりステップで局部溶解と皮膜補修^{4,33)}

などの永続的溶解(または定常溶解)と、より活性な原子による過渡的溶解(または非定常溶解)があるが、もし新生面で過渡的溶解よりも表面積増加に従つて増加する永続的溶解のほうが十分大きい場合は、図7(b)に示すようにアノード電流変化はひずみ速度に依存せず、全ひずみ量に比例する。これに反し塑性変形によって非常にアノード溶解しやすい活性点が生じ、それが無視しえない大きさである場合は図8のごとく電流増加は過渡的電流増加と永続的電流増加の和として与えられる。前者の寄与率は、ひずみ速度が高くなると重なり合うため増大し、また分極の程度が大きくなると永続的電流増加が大きいため減少する。過渡的電流は皮膜生成時の場合と同様な扱いをすることができるので、測定アノード電流変化 Δi_a は、次式で表される。



(a) 新生面での過渡的溶解よりも表面積増加による永続溶解が十分大きい場合

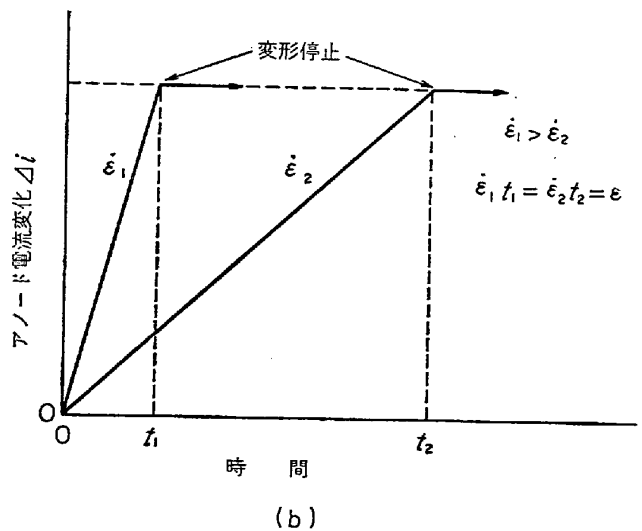
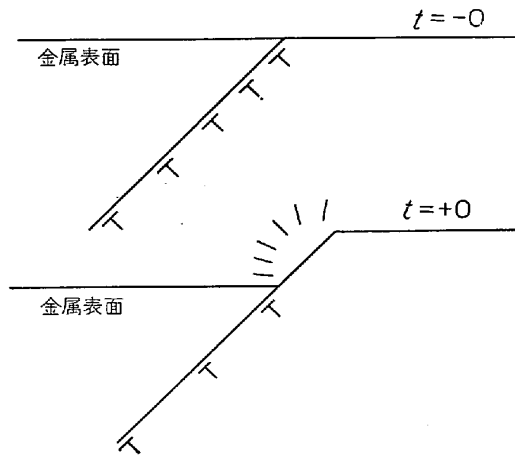


図 7. 塑性変形による永続電流増加と歪速度, ϵ , の関係⁵⁾



(a) 新生面での過渡的溶解の寄与が無視しえない場合

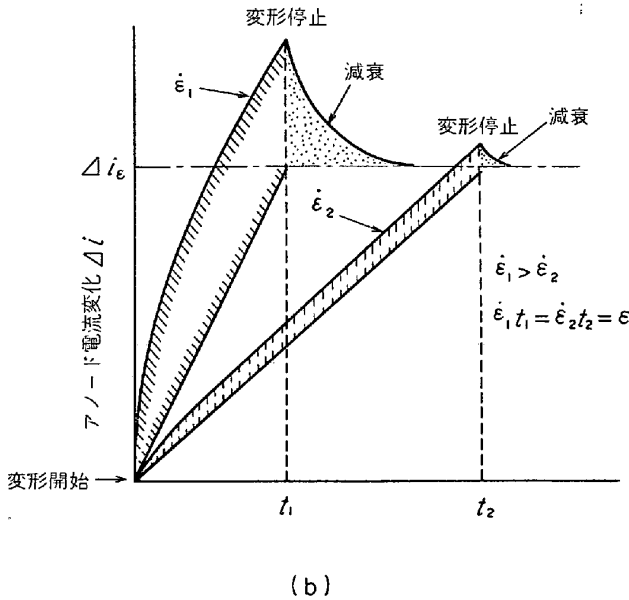


図 8. 塑性変形による過渡電流の増加と歪速度, ϵ , の関係⁵⁾

$$\Delta j_a = \left[\frac{j_a^t}{\beta} (1 - e^{-\beta t_s}) + j_{at} \right] \left| \frac{ds}{dt} \right| \dots (3)$$

ここで j_a^t は新生面での過渡的電流密度, β はその減衰係数, t_s は過渡的電流の累積値が一定値に達するまでの時間, j_a は新生面での永続的電流密度, (ds/dt) は表面積増加率でひずみ速度の関数である. (3)式を書き直すと

$$\Delta j_a = Bt + C \dots (4)$$

$t \geq t_s$

ここで $B = j_a \left(\frac{ds}{dt} \right) \dots (5)$

$$C = \frac{j_a^t}{\beta} (1 - e^{-\beta t_s}) \left(\frac{ds}{dt} \right) \dots (6)$$

(4)式のように時間に関し一次の式であることが明らか

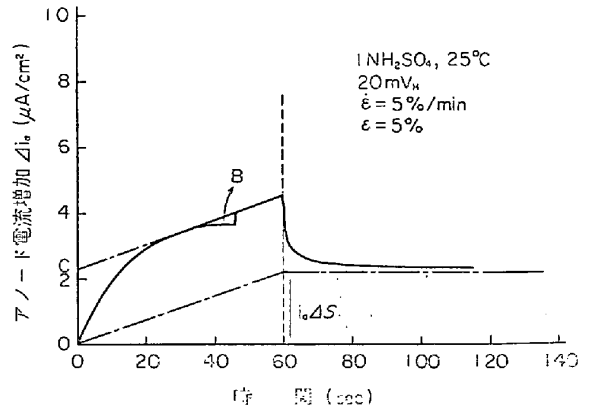


図 9. Ni 電極を活性域で塑性変形させたときの電流変化⁵⁾¹¹⁾

になり実測値(図 9)の解析に便利である. すなわち, 与えられたひずみ速度のもとで B の値は永続的電流密度のめやすになり C の値は過渡的電流密度のめやすになる.

話の都合上筆者らの解析が先になつてしまつたが, Devanathan と FERNANDO¹²⁾¹³⁾は塑性ひずみを ϵ とすると, 転位密度と表面の平均転位間距離の関係から吸着原子の表面拡散が律速している場合, 測定電流が $\epsilon^{1/2}$ に比例することを導いた. そしてキンクからの活性溶解が律速している場合は

$$i_a \frac{\epsilon^{1/2}}{(\ln \epsilon^{1/2} + C)} \dots (7)$$

と表わしている. DEVANATHAN らは CuSO_4 溶液中で銅電極を塑性変形させ電流増加を調べた結果 (図 10) 過電圧が 2.5~15 mV のときは補正ひずみ量, $\epsilon^{1/2}$, に比例することを見出した. 筆者らはニッケルを硫酸中で 20 mV_H, 100 mV_H にそれぞれ電位を設定して種々のひずみ速度で塑性変形させたときのアノード電流を測定し

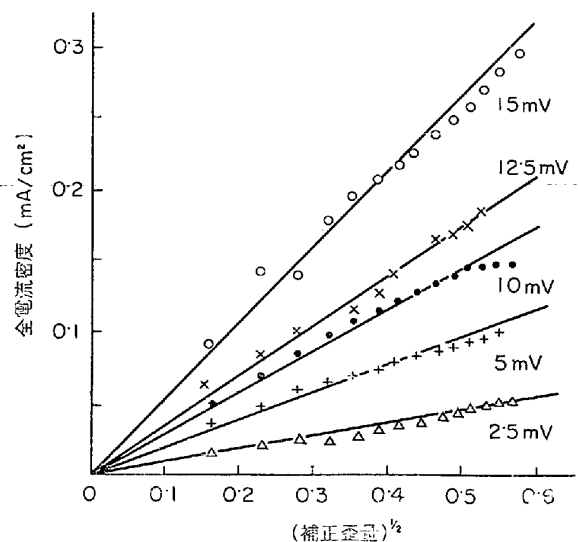


図 10. アノード電流値と歪量との関連性 (Devanathan and Fernando¹³⁾)

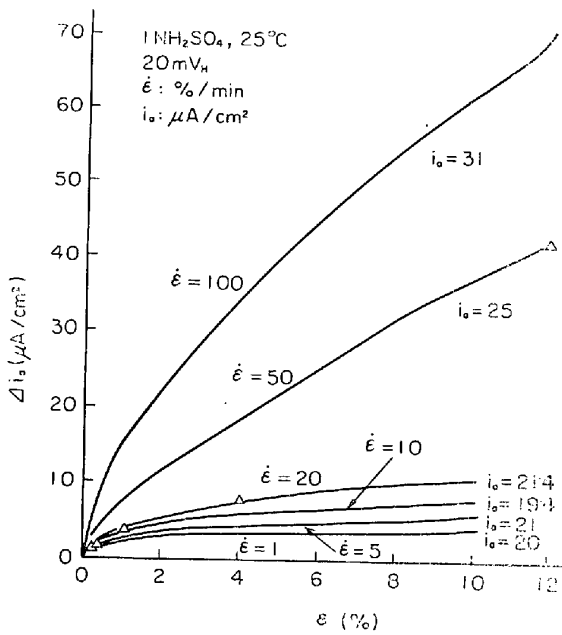


図 11. 20mV_H における塑性変形のアノード電流に及ぼす歪速度の影響 (ニッケル)⁵⁾¹¹⁾

たが、図 11 に示したように過電圧が小さいときは過渡的電流の寄与が大きく、ひずみ量のかわりに補正ひずみ $\epsilon^{1/2}$ で整理すると電流との間に直線関係が得られる。しかし表面積増加は、ひずみ速度が一定でかつ全ひずみ量が小さいときはひずみ量と一次の関係があるとしてよいので ϵ のままプロットし、(3)式で表されるような新生面での過渡的溶解のモデルでも説明がつく。これに対し図12では変形のごく初期を除くと ϵ と Δi_a は直線関係にあり、ひずみ量と表面積増加が一次の対応関係にあることを示唆しており、過電圧が大きくなると永続的電流が支配的となることが明らかである。春山ら¹⁴⁾は平衡電

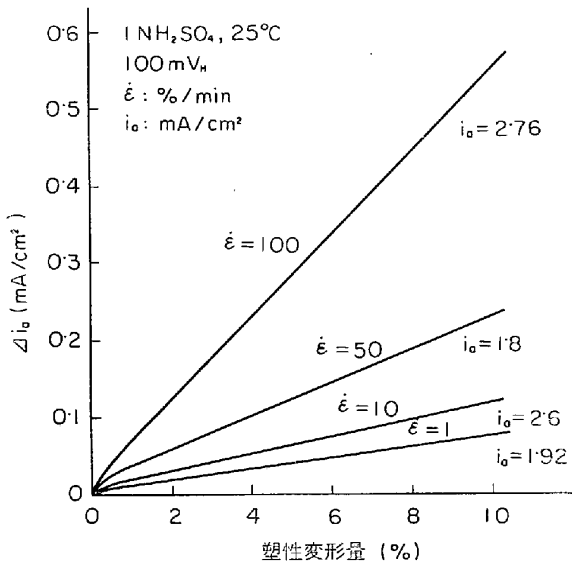


図 12. 100mV_H における塑性変形のアノード電流に及ぼす影響 (ニッケル)⁵⁾¹¹⁾

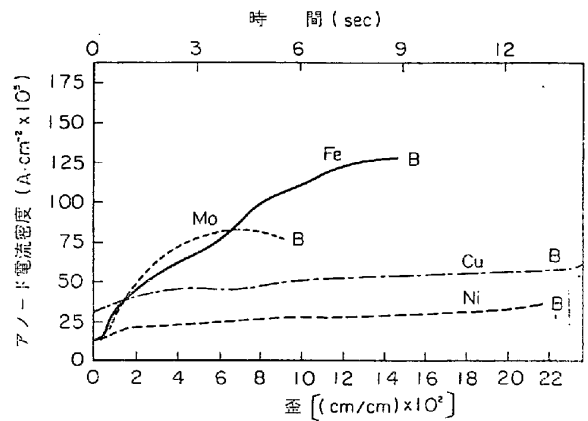


図 13. アノード電流とひずみ量の関係

Fe(0.1N H₂SO₄, E_H = -0.290), Mo(1N KOH, E_H = -0.340), Ni(0.1N H₂SO₄, E_H = -0.06), Cu(0.1N H₂SO₄ + 0.1NCu SO₄, E_H = +0.310)

(DESPIC, et al.¹⁵⁾)

位に拘束した. Cu/Cu⁺⁺ 系電極に塑性変形を与えることになり、過渡的電流変化を観察している。

これまで述べてきた考え方は主として面心立方格子金属を変形させたときの実験値に基づいているが DESPIC¹⁵⁾は塑性変形によつてアノード溶解が著しく増大する実験結果を、高指数面の発生とその溶解しやすさのためとし、鉄モリブデンなどの体心立方格子金属が銅やニッケルなどの面心立方格子の金属とは異なつた溶解挙動を示すのも上記理由によるとしている。(図 13) DESPIC によれば塑性変形下の電流増加は皮膜生成がない場合次式で表現される。

$$\Delta i = Q + (P+B)t - At^2 \dots\dots\dots (8)$$

ここで Q は電気二重層の充電に必要な電流とテラス端の溶解電流の和であり、 P は表面あらしの効果、そして B と A が高指数面の溶解に関する係数でもつとも貢献度の大きい部分である。この式を純鉄のひずみ量-アノード電流曲線にあてはめてその常数を決めているが体心立方金属はすべり系が多くかつ積層欠陥エネルギーが高いために交叉すべりが生じやすく表面により多くの転位が複雑な様相で放出され、表面の活性点を増加させているのではないかと考えられる。図 13 の鉄およびモリブデンでは少量の塑性変形であつてアノード溶解がかなり促進されているが、主なすべり系は (110) <111> であつて高指数面が現われるのは加工硬化が進行してからであることを考えると高指数面のみで説明することは無理であろう。また、試料を不安定破壊の領域まで変形することは解析をますますむづかしくするだけである。

3.2 急激な塑性変形による方法 (Strain Transient)

1956 年以前のひずみ電極に関する実験はほとんど定荷重を与えたときの電流変化を観察したものであつた。しかも自然電位のまま(開放系)、無負荷の同じ組成の

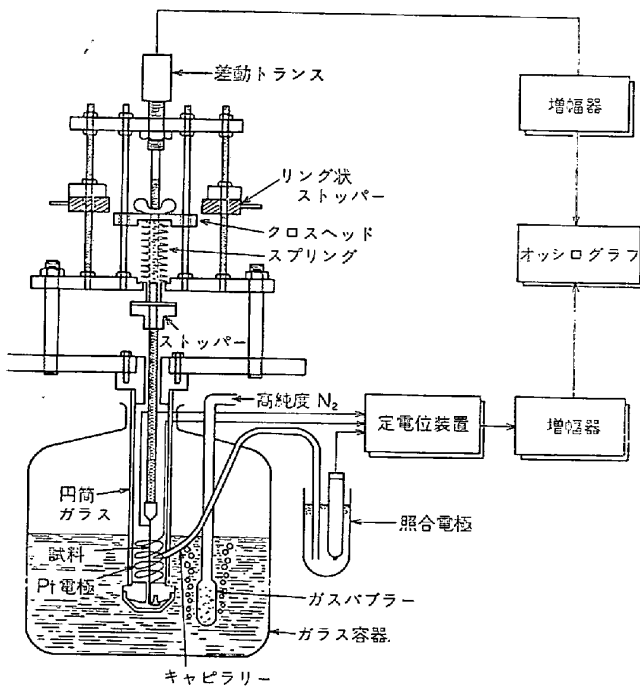


図 14. 急激な負荷によるひずみ電極反応測定装置²¹⁾

試料を対極として用いていた。測定される電流の解析は EYRING ら^{16~20)}によって初めて行なわれたがその後、定電位装置の開発や高感度記録計の発達でその頃のデータは再検討の必要に迫られている。図 14 は SHIBATA ら²¹⁾によつて考案された装置の概略図である。この装置の特徴はスプリングに蓄えられた弾性エネルギーを利用し、ロックをはずすと、ストッパーであらかじめ設定した長さだけ引張り変形を試料に与えることができることである。ひずみと時間の関係は差動トランスを通して記録され、同時に電流、あるいは電位変化が測定される。この方法によると 1/1 000 の sec 変化が観察できるため新生面での電極反応を解析するのに有効な手段となる

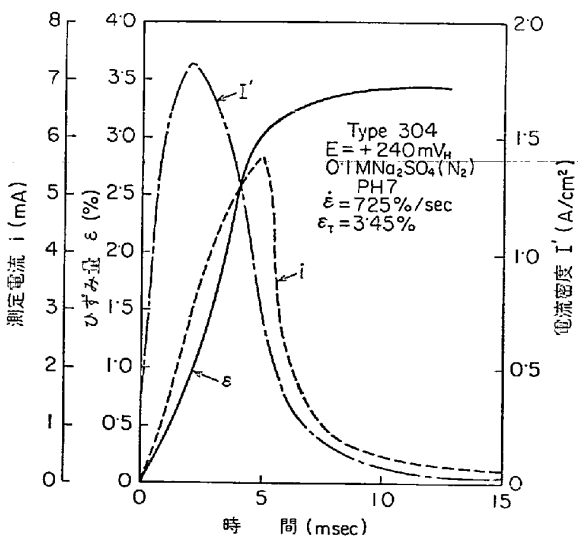


図 15. 急激な負荷による変形と非定常電流変化²²⁾

う。実測例を図 15²²⁾に示した。ひずみ量とアノード電流から塑性変形によるアノード電流密度を計算するとかなり大きな値になり、しかも短時間で減衰することがわかる。

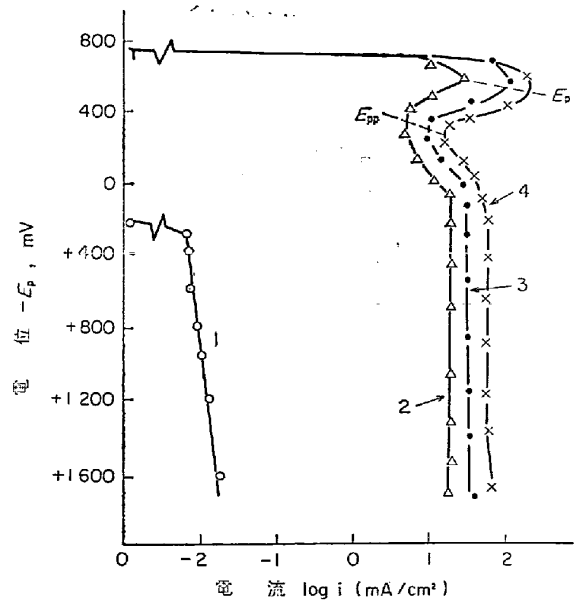
3.3 急激な破断による方法

BECK²³⁾ は応力腐食割れ先端部の電極反応を研究する手段として一定電位に拘束したチタン合金を急激に破断することにより電流変化を測定した。この方法は塑性の優れた材料には適さないので本文では触れない。

3.4 表面を機械的に研磨する方法 (Scrape or Abrasion)

ひずみ電極法の大きな目的は新生面を作りだしてその反応性を調べることであるから回転電極を使用して、あらかじめ電解液中に混入させた Al_2O_3 や SiO_2 の粉末で電極の表面層を研磨する方法²⁴⁾やディスク状のコランダムで削る方法²⁵⁾が考えられた。チタンやチタン合金のように表面皮膜が安定している系ではとくにこのような方法で分極特性を調べることが大切であろう。TOMASHOV ら²⁵⁾は従来観察されなかつたチタンの活性領域を回転電極法で見出すことに成功した。(図 16)

AMBROSE と KRUGER²⁶⁾ は、新生面での金属の溶解量と皮膜生成につやされる電気量を同時測定するためにエリプトメーターと、 Al_2O_3 粉末を埋めこんだプラスチックによる回転摩擦を組合わせて図 17 に示したような Tribo-Elipsometry と呼ぶ装置を考案した。そして、軟鋼の硝酸塩および亜硝酸塩溶液中の皮膜補修能力を調べたところ応力腐食割れを生じる硝酸塩溶液中と比較し応力腐食割れを生じない亜硝酸塩溶液中では皮膜補修が早いのみならず鉄の溶解量も少ないことを見出した。これ



1. 研磨なし; 2. 500rpm で研磨; 3. 1000rpm で研磨; 4. 2000rpm で研磨²⁵⁾

図 16. 1N H_2SO_4 中におけるチタンのアノード分極曲線

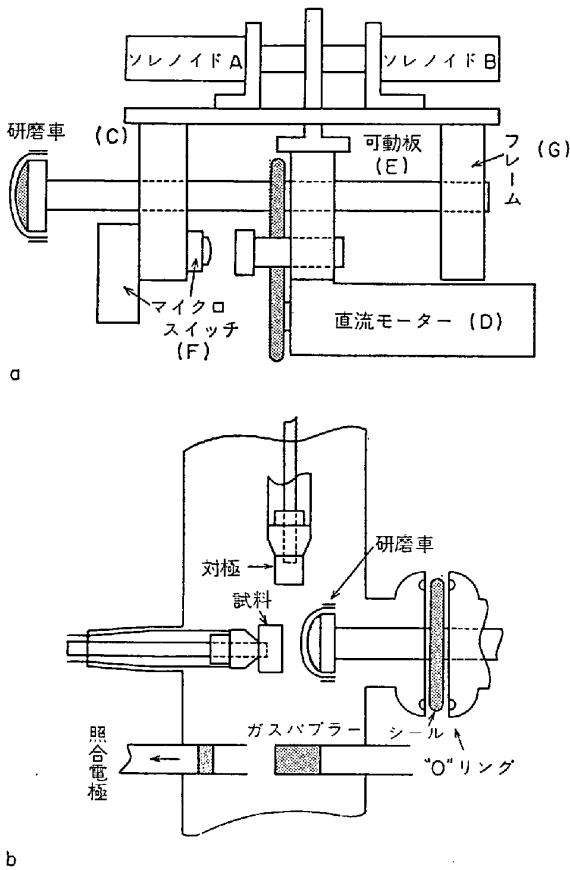


図 17. (a) 表面皮膜を研磨によつて除去する装置
(b) 再不動態化速度を測定する装置²⁶⁾

からはこのようないくつもの装置の組合せで過渡的現象を研究することが重要になるう。

4. ひずみ電極法の応用

—鋼材の迅速応力腐食割れ試験—

塩化物イオンの存在する環境とオーステナイト系ステンレス鋼の組合せがよい例であるが鋼材と環境の組合せしだい、鋼材が塑性変形をおこすと、すべりステップ部分が選択的に侵され、局所的な金属の溶出がおこり割れが発生する。その割れ先端部は応力集中のため引き続き塑性変形が進行し金属の溶出を誘引して割れが伝播する。これがほぼ公認されている応力腐食割れの機構である。したがって適当なひずみ速度で引張り変形を行なうと機械的破断でなく応力腐食割れで破断することが考えられる。この分野では HOAR と SCULLY²⁷⁾, BOHN-ENKAMP²⁸⁾, 下平ら²⁹⁾, 高野³⁰⁾, 岡田ら³¹⁾の報告がある。岡田らは 143°C 沸騰 MgCl₂ 中で各種オーステナイトステンレス鋼を 1.67 × 10⁻² sec⁻¹ から 1.67 × 10⁻⁵ sec⁻¹ の範囲のひずみ速度で引張り、大気中での破断ひずみ, ε, と試験液中での破断ひずみ, ε_c, とから (ε - ε_c) / (ε + 1) をもとめこれを応力腐食割れ感受性指数として通常の応力腐食割れ試験から得られた割れ寿命との相関性を検討し

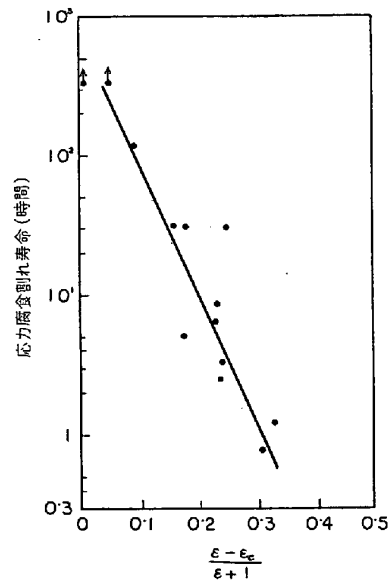


図 18. 応力腐食割れ感受性指数 $(\epsilon - \epsilon_c) / (\epsilon + 1)$ と割れ時間 (負荷応力 30 kg/mm²) との関係³¹⁾

図18の結果を得た。応力腐食割れ感受性とひずみ速度の関係については PARKINS³⁵⁾ が論じており、ひずみ速度がある程度小さくないと応力腐食割れは生じがたいが、余り小さくなると新生面での再不動態化が相対的に早くなり局部溶解しにくくなつて応力腐食割れ感受性は減少すると指摘している。図 19 は PARKINS の予測図を筆者が補足したものであり、同じ試験液中で A, B, C の 3 鋼種を引張り変形し、前記岡田らの感受性指数を縦軸にとつたものと考えていただきたい。ひずみ速度が充分大きい場合、(たとえば沸騰塩化マグネシウム中のオーステナイトステンレス鋼では 10⁻² sec⁻¹ 以上、は新生面の活性度あるいは再不動態化能力を調べるのに適した領域であり、機械的延性破断である。つまり、この領域では新生面のアノード溶解による断面減少は無視できる。しかし、ひずみ速度が小さくなるにしたがい局部溶解の断面減少

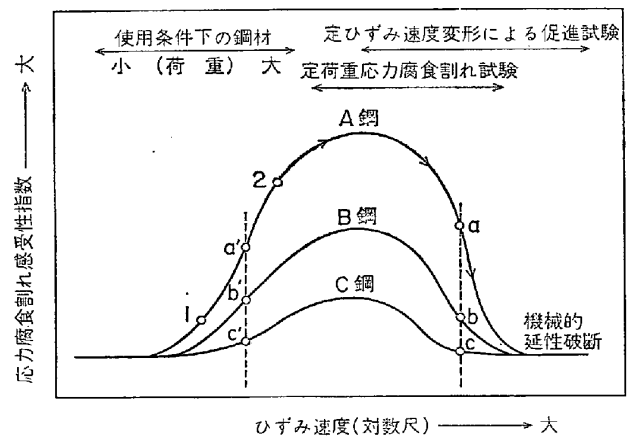


図 19. 定ひずみ速度変形による応力腐食割れ促進試験と応力腐食割れ感受性の関係

少への寄与率は大きくなる。岡田ら³⁶⁾によれば前記ステンレス鋼の場合 10^{-7}sec^{-1} の引張り速度でようやく図 19 の最大感受性の領域に入る。もちろん、この値は金属材料の種類と試験環境に依存する。現在のところ引張試験機で図 19 の左半分を実証した報告は筆者の知る限り見当たらない。ここで注意しなくてはならないことは、ひずみ速度が小さくなり応力腐食割れ感受性が增大するにつれ塑性ひずみが局部的になつていくことであり、そうなるとミクロ的なひずみ速度はみかけのひずみ速度よりもかなり大きいことである。応力腐食割れ発生のための限界ひずみ速度と伝播過程での局部的なひずみ速度とは区別して考えるべきであろう。

さて、いわゆる定荷重負荷による応力腐食割れ試験と上記促進試験とはどのようなつながりがあるのかということが問題になる。前記岡田らの実験³⁶⁾によれば、降伏点以上の荷重をかけると、伸びの測定から推定して初期は 10^{-6}sec^{-1} 程度のひずみ速度に相当し、最終的には機械的延性破断に至る。負荷の値が小さいと A 曲線上のより左側から出発するので割れ寿命は長くなる。実際の事故例の場合は A 曲線上の 1 とか 2 から出発することになる。負荷が小さく出発点が左にずれるに従い、時間のスケールが大きくなるので実際にはほとんど割れない領域に入る。

以上の考えをもとにして図 18 に示した岡田らの実験結果を解釈すると次のようになる。図 19 の A, B, C 鋼を例にとり、一定ひずみ速度で応力腐食割れ感受性を比較すると a, b, c で示したような差を生じる。一方降伏応力以下の一定荷重のもとに応力腐食試験を行なうと、a', b', c' から出発してそれぞれ A, B, C の曲線に添って右に移動し機械的延性破断にいたるが、局部溶

解の断面積減少への寄与率が $A > B > C$ の順で大きく、したがって abc で示されるひずみ速度に到達する時間は $A < B < C$ の順になり引張り変形による促進試験の結果が応力腐食割れ感受性のよい指標となることが理解できる。岡田らは破断ひずみが減少するようなひずみ速度で引張つた場合の破断面は、定荷重負荷による応力腐食割れ破面と同じであることを確認した。また、高野³⁰⁾は応力腐食割れを生じる臨界応力、 σ_{\max} と、ひずみ速度との間により相関関係があることを見出している。このように単に応力腐食割れの機構解明という立場からのみでなく耐応力腐食割れ性の優れた材料を短時間で選び出す方法としてひずみ電極法は注目に値する。

柴田ら²¹⁾³²⁾は図 15 と同様な実験を Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼を中心に行ない新生面での最大電流密度、 i_{\max} と再不働態化能力として 100 sec 後の電流値 i_{100} との比が割れ寿命と関連していることを報告している (図 20)。

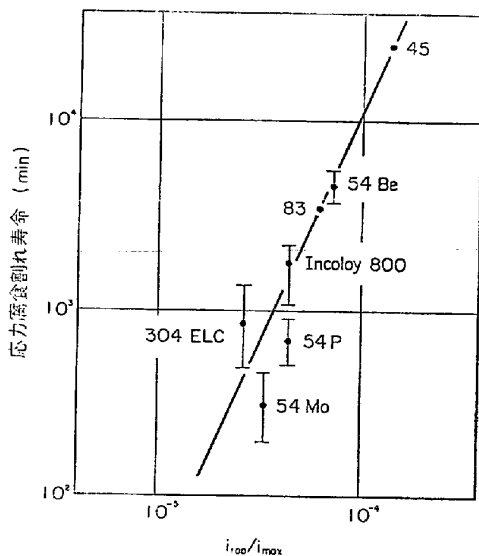


図 20. 42% MgCl_2 沸騰溶液における各種合金の応力腐食割れ寿命と i_{100}/i_{\max} との関係²¹⁾³²⁾

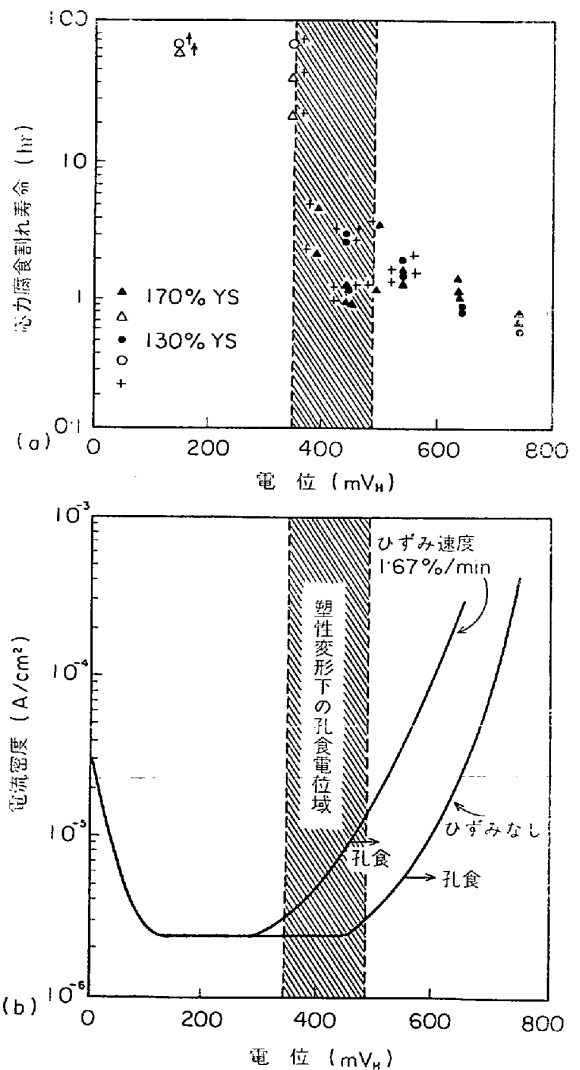


図 21. $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{MKCl}$ (25°C) 中での 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性におよぼす設定電位の影響 (a) 塑性変形下のアノード分極特性 (b)³³⁾

すなわち、 i_{max} が大きくしかも i_{100} が小さいときは溶解が局部的になり割れやすくなると考えている。この実験は AMBROSE と KRUGER の実験²⁶⁾ と類似しており、大きな収獲が期待されている。

筆者ら³³⁾ は先に述べた定ひずみ速度変形により 18-8 ステンレス鋼のアノード溶解過程を $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{MKCl}$ 溶液 (25°C) 中の種々の電位に拘束して調べた結果、孔食電位より卑な電位域で局部アノード電流密度、 j_a^0 が大きくなることを見出した。図 21 (b) 中斜線部がその領域に相当する。定荷重負荷による応力腐食割れの電位依存性を調べると、この領域で脆性破断を生じ、新生面での、 j_a^0 の大きさと不働態化能力が割れ感受性を支配する重要な因子であることを確認している。このようにひずみ電極法は応力腐食割れの促進試験という実際的な興味と、割れ先端部の溶解挙動を支配する因子を見出す手段としての基礎的なおもしろさを合わせ持つているといえよう。

以上、主として応力腐食割れに関連してひずみ電極法の概略を述べたがひずみ電極のその他の分野への応用として各種水溶液や非水溶液中の金属材料の加工性および強度の研究があげられよう。たとえば電極と電解液間の電位差によって表面近傍の転位の動きが妨げられたり促進されたりする³⁴⁾。また単結晶の臨界せん断応力の大きさも表面の皮膜の有無、皮膜の性質で大きく左右される事実³⁵⁾は重要な意味を持つていると思われる。

本報告では触れなかつたが水素脆性に関連して鋼材の使用環境から鋼材への水素の侵入は鋼材表面の触媒的機能、局部の水素イオン濃度、局部的塑性変形などと深いつながりがあり、ひずみ電極法による研究が期待される分野であろう。

文 献

- 1) 大谷: 日本金属学会会報, 12 (1973) 4, p. 233
- 2) 大谷: 金属の塑性と腐食反応, (1972), 産業図書
- 3) R. M. LATANISION and A. R. C. WESTWOOD: *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 1 (1970), [Plenum press]
- 4) 村田: 防蝕技術, 21 (1972) 4, p. 157
- 5) 村田: 防蝕技術, 22 (1973) 4, p. 133
- 6) T. MURATA and R. W. STAEHLE: *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 4, [Plenum press] 未刊
- 7) OSMAND and WERTH: *Ann. Mines*, (1885) 8, p. 1
- 8) 遠藤: 鉄と鋼, 14 (1928) 4, p. 1
- 9) T. P. HOAR and J. G. HINES: *JISI*, 182 (1956), p. 124
- 10) T. P. HOAR and J. G. HINES: *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, ed. by W. D. Robertson, (1956) [John Wiley and Sons, Inc]
- 11) T. MURATA: PhD Thesis, The Ohio State University, 1971
- 12) M. A. DEVANATHAN and M. J. FERNANDO: *Electrochimica Acta*, 15 (1970), p. 1623
- 13) M. A. DEVANATHAN and M. J. FERNANDO: *Electrochimica Acta*, 15 (1970), p. 1637
- 14) 春山, 浅和, 長崎: 電気化学, 39 (1971), p. 564
- 15) A. R. DESPIC, R. G. RAICHEFF and J. O'M BOKKRIS: *J. Chem. Phys.*, 49 (1968), p. 926
- 16) A. G. FUNK, J. C. GIGGINGS, C. J. CHRISTENSEN, and H. EYRING: *Proc. Nat'l. Acad. Science.*, 43 (1957), p. 421
- 17) A. G. FUNK, J. C. GIGGINGS, C. J. CHRISTENSEN and H. EYRING: *J. Phys. Chem.*, 61 (1957), p. 1179
- 18) A. G. FUNK, D. N. CHAKRAVATI, H. EYRING, and C. J. CHRISTENSEN: *Physik. Chem.*, 15 (1958) p. 64
- 19) J. C. GIGGINGS, A. G. FUNK, C. J. CHRISTENSEN, and H. EYRING: *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959), p. 91
- 20) R. S. PERKINS, R. C. LIVINGSTON, T. N. ANDERSON, and H. EYRING: *J. Phys. Chem.*, 19 (1965), p. 3329
- 21) 柴田 and R. W. STAEHLE: 第 18 回腐食防食討論会予稿集, (1971), p. 57; *Extended Abstracts of 5th Internat'l Cong. on Metallic Corrosion*, (1972), p. 145
- 22) S. ABE and R. W. STAEHLE: 私信
- 23) T. R. BECK: *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968), p. 890
- 24) A. V. BARTHOLF and F. H. BECK: 私信
- 25) N. D. TOMASHOV and R. M. ALTORSTY: *Corrosion of Metals and Alloys*, Russ. M. 1963
- 26) J. R. AMBROSE and J. KRUGER: *Corrosion*, 28 (1972) 1, p. 30
- 27) T. P. HOAR and J. C. SCULLY: *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964), p. 348
- 28) K. BOHNENKAMP: *Proc. Conf. Fundamental Aspects of S. C. C.*, (1969), p. 374 (NACE)
- 29) S. SHIMODAIRA and TAKENO: *ibid*, p. 202
- 30) 高野: 日本金属学会講演概要 (第 70 回大会), (1972), p. 127
- 31) 岡田, 細井, 阿部, 山本: 第 19 回腐食防食討論会論文集, (1972), p. 180
- 32) 柴田, 竹山: 第 20 回腐食防食討論会要旨集, (1973), p. 321
- 33) T. MURATA and R. W. STAEHLE: *J. Electrochem. Soc.* tabe published.
- 34) R. M. LATANISION, H. OPPERHAUSER and A. R. C. WESTWOOD: *Extended Abstracts, 5th Internat'l cong. Metallic Corrosion*, (1972), p. 29
- 35) R. N. PARKINS: *British Corr. J.*, 7 (1972) 1, p. 15
- 36) 岡田, 細井, 阿部: 未発表