

技術資料

UDC 620.193.01 : 620.194 : 669.14

応 力 と 腐 食*

—— メカノケミストリー序論 ——

大 谷 南 海 男**

Stress and Corrosion

—— Introduction to Mechanochemistry ——

1. はじめに

固体に機械的な力を加えると組織や構造が変化するとともに、熱力学的、化学的性質も変化する。この両者の関係、変化の機構を探究するのは、副題のメカノケミストリー (Mechanochemistry) という固体化学の任務である。しかしメカノケミストリーには、まだ適当な訳語もないし、学問体系としても確立してはいない。今日的に言えば、これは学際的分野にわたるが、金属の腐食分野にはこれに関係する重要な現象が含まれていて、最近の環境ぜい化とともにメカノケミストリーにも関心が寄せられつつある。

したがって体系的な取扱いは困難であるが、「金属に応力を加えると腐食反応はどう変化するか」を主題にして、現在までの知見を述べてみたいと思う。

2. 応力と腐食の関係

2.1 応力と表面構造^{1)~3)}

応力と金属の腐食の関係を知るためには、表1の①応力と表面、②表面と腐食の相互作用が理解されなければならない。この内容を具体的に図示すると図1のようになる。すなわち応力が変化すると表面構造、したがって欠陥の質と量が変化して腐食速度が変化する。腐食速度が変化すれば逆に表面構造に変化を生じ、応力状態にも変化を与える。このように応力、表面、腐食の3因子は互いに作用し合つて、腐食速度は常に変動する。

しかし現在、表1の①、②に関するわれわれの知識は貧弱であつて、体系的、定量的にはほとんど何もわかつてはいない。

まず①の關係に注目すると、金属の機械的性質が表面や環境に敏感なことはよく知られている。これは欠陥としての表面の特異な性質に關係する。表面構造はその原

子配列が内部と同じでも、表面の法線方向には5%程度原子間隔の伸縮がある。溶質原子は表面の弾性ひずみを緩和するか、表面エネルギーを低下する場合には表面、特に粒界に偏析しやすい。不純物は空孔の表面方向への運動によつて表面に濃縮される。これらの偏析は当然機械的性質や腐食反応に影響する(図1のA)。また表面吸着物質は金属原子間結合を弱め、表面エネルギーを低下させるが、吸着効果は Rebinder 効果として知られている。Ni 単結晶に水素を添加すると硬化することから、表面層の転位と水素原子の相互作用も考えられる(図1のB)。応力によつて塑性変形が起これば、表面にすべりステップを生じて化学的活性点が増加する(図1のC)。逆に塑性変形に対する表面効果は、(1)転位に対する増殖源になるのか、転位運動を妨げるのか、(2)表面は硬化するのか、しないのかなど、問題は複雑のようである。また表面には皮膜が形成される場合が多い(図1のD)が、Ni 単結晶を変形しながら溶解して表面を除くと、せん断応力が低下する測定例では、表面層は転位運動の障害になつていくように思われる。塑性に対するこの種の表面効果は Roscoe 効果(皮膜効果)、Joffe 効果(表面欠陥効果)や Kramer 効果(表面硬化層効果)として知られているが、皮膜が転位源になるのか、転位運動の障

表1 応力と腐食の關係

応力	① →	表面	② →	腐食
● 塑性 転位運動 すべり変形		● 表面構造 ● 欠陥(活性点) ● 吸着 ● 表面皮膜		● アノード反応 ● カソード反応 ● 電位 ● 分極
● 静的 引張り, 圧縮				
● 動的 摩擦, くり返し衝撃				

* 昭和 53 年 11 月 7 日受付 (依頼技術資料)

** 九州大学工学部 工博 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University 6-10-1 Hakozaki Higashiku Fukuoka 812)

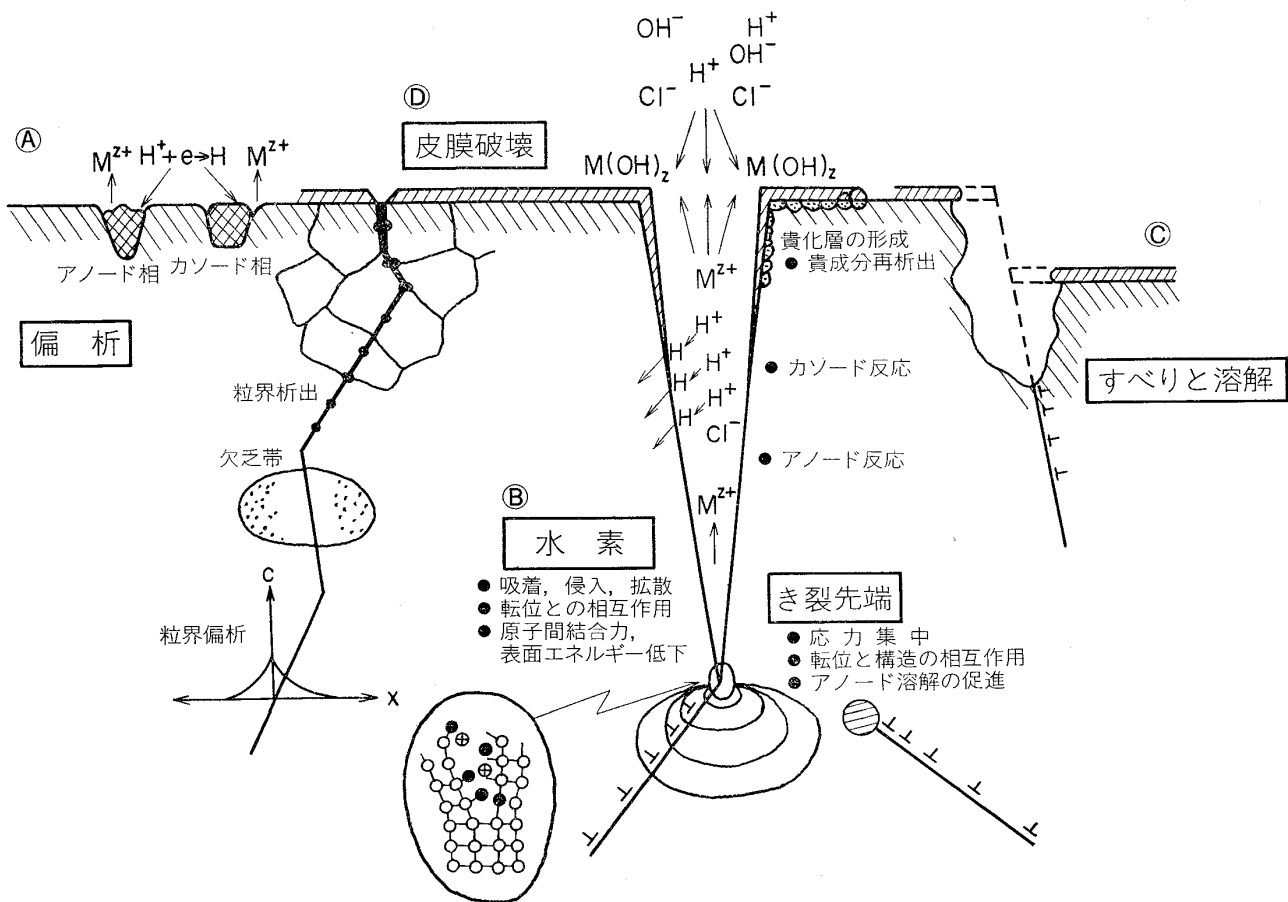


図1 応力下の金属表面における腐食に関する主要過程 (R. W. STAEHLE)

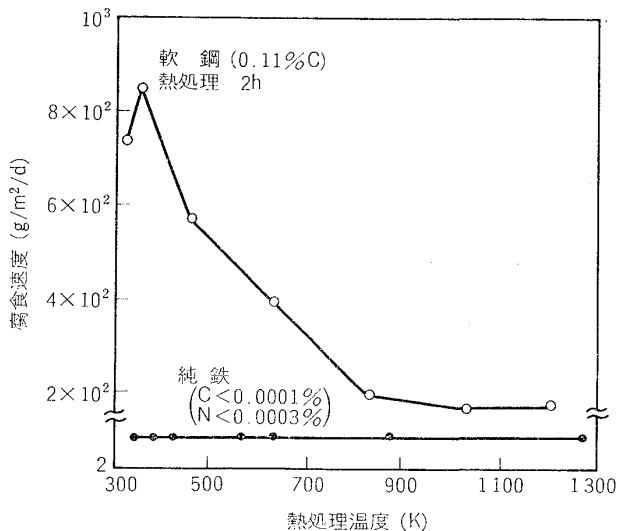


図2 冷間加工した軟鋼と純鉄との 0.1N HCl 水溶液 (脱気, 298K) における腐食速度と熱処理温度の関係 (Z. A. FOROULIS)

害になるのかも重要問題である。表面皮膜の効果は金属-皮膜の結晶構造，組成，皮膜内の残留応力などに関係し，これらの因子の複雑な相互関係によって，表面皮膜の強化または軟化効果が決まるであろう。

2.2 腐食と表面構造⁴⁾

つぎに表1の②の関係について考える。金属の腐食は表面に生ずる局部電池によって説明されるが，金属を加工，熱処理すると，冶金的因子（組織，表面構造など）の変化に伴って腐食速度も変化する。その一例として図2に冷間加工した軟鋼と純鉄との腐食速度と熱処理の関係を示した。純鉄に比べて軟鋼の腐食速度に対する熱処理の影響が大きい。この理由を知るためには，アノード溶解，カソード還元反応が熱処理によってどう変化するかを検討しなければならない。アノード (Anode, 溶解部分) は図3の表面欠陥に関係しており，キンク，ステップ，空孔，吸着金属原子などが溶解の活性点と考えられる。そうだとすれば図2の結果は加工，熱処理によって生ずる軟鋼の格子欠陥の質と量の変化に関係するはずである。同様に Al 合金では時効によって析出相を生ずると，腐食速度が増大することが多い。これも構造が変化して欠陥 (活性点) を増した結果と考えられる。

しかし上記のように種々の活性点があるので，腐食反応と活性点の定量的関係を詳細に解析することは困難である。およその関係としては，表面からのアノード溶解電流 i_a は次式で表わされる。

$$i_a = i_0 \exp(\alpha z F \eta_a / RT)$$

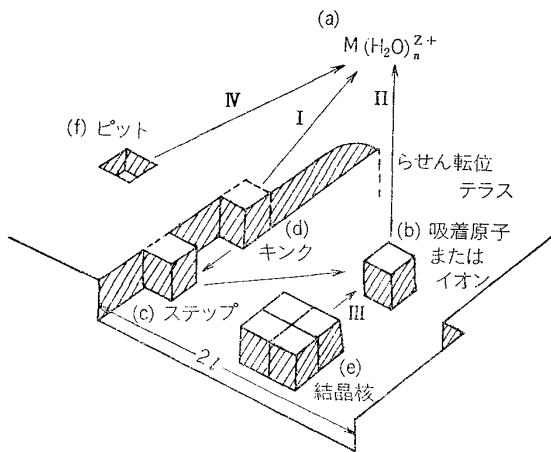


図 3 金属表面の T L K 模型

$$= zF f \beta (N_s/N_0) \exp(-\Delta\bar{G}/RT) \exp(\alpha z F \eta_a/RT)$$

$$= zF f \beta (N_s/N_0) C_{H_2O} \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)$$

$$\exp(\alpha z F \eta_a/RT) \dots\dots\dots (1)$$

ここで i_0 : アノード溶解反応の交換電流密度, β : 活性点数 (N_a) の表面格子点数 (N_s) に対する比, N_0 : Avogadro 数, $\Delta\bar{G}$: アノード溶解反応の平衡状態における電気化学的活性化エネルギー, η_a : アノード過電圧, その他は通常の意味をもつ。

仮りに種々の金属について $\beta=10^{-3}$ すなわち表面原子 10^8 個に 1 個の活性点があるものとするれば, 平衡電位 ($\eta_a=0$) では $\Delta\bar{G}=21\sim 105$ KJ/mol になるが, 鉄の溶解反応で実測すると $\Delta H=50\sim 60$ KJ/mol になる. しかし Bass⁵⁾ や HOWARD と PYLE⁶⁾ によれば, $\Delta\bar{G}$ の大きさは表面における原子の位置だけでなく, 表面原子の振動数に依存する. 彼らによれば表面弾性波の振動数の小さな表面原子ほど活性で溶解しやすい. その計算結果によれば, エッジの原子は正常なテラスの原子の 10^4 倍はやく溶解する. また加工して転位密度が増すと β も増大するが, ステップ密度が増してステップ間隔が狭くなるために, 表面波の振動数が大きくなる. このため $\Delta\bar{G}$ も大きくなるので化学的活性度が減少して, 溶解は抑制されることになり, 加工の影響は簡単には論ずることができない. また表面の複空孔に隣接する原子は, ある程度大きい過電圧を与えられると, キックの原子程度の速度で溶解する. このように活性点の種類はさまざま, 腐食反応に関与する正確な挙動については今後の検討にまたなければならぬ.

さて上述のように, 応力下の金属表面はさまざまな構造変化を起こすが, 応力の種類に応じて次のような特異な腐食がみられる.

- 応力
 - (1) 静的引張り応力—応力腐食割れ, 水素せい性
 - (2) 動的応力
 - (a) くり返し応力—腐食疲れ
 - (b) 摩擦 力—擦過腐食
 - (c) 衝撃力—キャビテーション, エロージョン

そこで, これらの腐食形態の詳細に立ち入るまえに, ひずみ電極について述べておきたい.

3. ひずみ電極

応力と腐食の基本的関係を理解するために, まずひずみ電極 (Strain electrode)⁷⁾ すなわちひずみを与えた電極の電気化学的性質について, 弾性ひずみと塑性ひずみの場合に分けて述べる.

3.1 過渡的電位 (Potential transient)

(1) 弾性ひずみを与えた場合

金属に弾性限内の応力を加えた場合の電位変化に関する実測結果によると, その変化の方向 (貴卑) さえ不確実であるが, 大体において引張り反応によつて貴方向, 圧縮応力によつて卑方向へ変化し, その程度は $1.45 \times 10^{-12} \sim 1.45 \times 10^{-11} V/P_a$ とされている. この結果に対して熱力学的には, 電極金属内に貯えられる弾性的ひずみエネルギーから理解しようとする. しかし純金属では, このエネルギー $\sigma^2/2Y$ (σ : 応力, Y : 弾性率) は約 29 J/mol 以下に過ぎない. したがつて引張り, 圧縮応力ともに電位を卑に移して $\Delta E=1.45 \times 10^{-14} \sim 1.45 \times 10^{-15} V/P_a$ となり実測結果と一致しない. また侵入型溶質原子による固溶体の電位変化 $\Delta E=PV_i/3z_iF$ (V_i, z_i : それぞれ溶質原子のモル比容積と原子価) から, 鉄の電位変化を水素の侵入によるものとする解釈もある. これによれば電位変化の大きさと方向が上述の一般的傾向と一致するが, むしろ特殊な解釈と思われる. さらに根本的には, 金属表面と内部とでは構造が異なり, 表面層の結晶格子は乱れており, 熱力学的平衡が維持されにくい. 特にさきに述べたとおり電極/溶液間の反応の平衡過程は表面の格子欠陥に左右されやすいことを考慮すると, むしろ欠陥のもつ過剰エネルギーが重要である.

つぎに速度論的解釈では, (1) 熱弾性効果 ($T\alpha\sigma$: α は金属線の線膨張係数) による温度上昇, (2) 金属表面の局部電池の分極特性に対する応力の効果が考えられる. 多くの場合 (1) は重要でないから, (2) によれば引張り応力で表面皮膜が破壊されて, アノード面積が増加する. このために図 4 (a) にみるように, アノード反応が復極する. 圧縮応力では逆に (b) のように分極する. したがつて引張り応力で電極電位は卑方向へ変化することになるが, これは実測結果の一般的傾向と一致しない. やはり具体的には, 分極曲線の形状が弾性応力でどう変化するかを理論的に解析して, 実測結果を説明する必要がある.

NOBE ら⁸⁾ は Cu-CuSO₄ 系, Zn めつき Cu-ZnSO₄ 系における過渡的電位変化を定量的に取り扱つた. すなわち金属が変形して伸びても, これに接する溶液界面の電気二重層の全電荷量は不変で, 電荷は拡がった全表面へ再配列するものとすれば電位変化 ΔE は次式で与えられる.

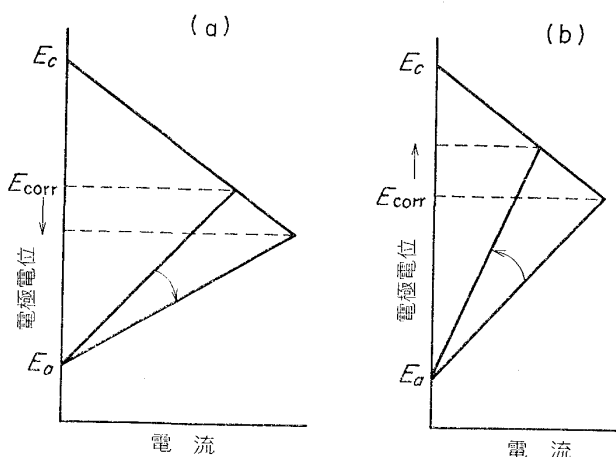


図4 分極曲線に対する応力の効果
(a)引張り応力, (b)圧縮応力

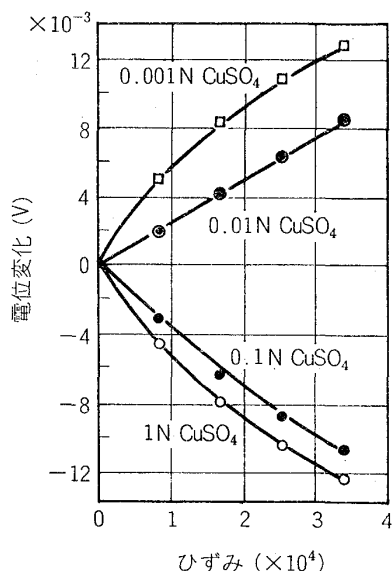


図5 Cu/Cu SO₄系の電位変化とひずみとの関係
(K. NOBE et al.)

$$\Delta E \approx -(1-\mu)\epsilon E \quad (zFE_2/2RT \text{ が小さいとき}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta E \approx -(1-\mu)\epsilon(E_1+2RT/zF) \quad (zFE_2/2RT \text{ が大きいとき}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに E_1, E_2 : それぞれ吸着イオン層, 拡散層の電位差, $E: E_1+E_2$ で電気二重層を横切る電位差, μ : 金属のポアソン比, ϵ : ひずみ ($\Delta L/L$) である. ΔE が元の電極とひずみ電極との熱力学的平衡電位差に一致しない場合には電位は時間とともに平衡値へ変化するが, 熱力学的平衡電位差 ΔE_r はさきに述べたように $-\sigma^2/2YzF$ と考える. この解析からつぎの結論が得られる: (1) ΔE の大きさは ϵ に比例する, (2) 応力を加えた場合と, 除いた場合の ΔE の大きさは同じで逆符号である, (3) 単位ひずみ当たりの ΔE は E に対して単調に変化し, ΔE が小さいときは E に比例する. これは図5の実測結果と

+		$-\Delta E_m$ (mV)
E_1	$\text{OH}^-/1/2\text{O}_2$	($\epsilon=7\%$)
E_2	最初の腐食電位 (緻密な表面皮膜)	
E_3	最初の腐食電位 (Porousな表面皮膜)	
E_4	Ag/Ag^+	39
E_5	Cu/Cu^{2+}	95
E_6	Ni/Ni^{2+}	194
E_7	Fe/Fe^{2+}	148
E_8	Zn/Zn^{2+}	224
E_9	Al/Al^{3+}	800
—		

図6 金属の平衡電位とひずみによる最大電位変化 ($-\Delta E_m$) との関係 (H. EYRING et al.)

一致する.

(2) 塑性ひずみを与えた場合

金属が塑性変形をうけたとき貯えられる過剰エネルギーは数千 J/mol 以下である. カロリメトリーによる測定では金属格子の乱れによる全エネルギー増加分, すなわちエンタルピー変化 ΔH_D がわかる. GIBBSの自由エネルギー変化 $\Delta G_D = \Delta H_D - T\Delta S$ で $\Delta S > 0$ だから $\Delta G_D < \Delta H_D$ となり, ΔG_D も数千 J/mol 以下と評価される. したがって熱力学的にみれば $\Delta E = -\Delta G_D/zF \approx -2$ mV 程度になる.

しかし塑性ひずみを与えた場合の過渡的電位変化は金属-溶液系, 特に表面皮膜の性質に左右されやすいことから, EYRING ら⁹⁾は図6でこれを説明した. 図中の E_1 は酸素電極の平衡電位でカソード反応に関係し, $E_4 \sim E_9$ は代表的金属電極の平衡電位でアノード反応に関係する. 表面皮膜が緻密か porous かによつて, 最初の腐食電位は貴な E_2 か, 卑な E_3 に位置する. この電極に塑性ひずみを与えると, 表面皮膜が破壊してアノード, カソード両反応が変化する. たとえば緻密な Al_2O_3 皮膜が破壊されると, Alのアノード反応は著しく復極して Al/Al^{3+} の平衡電位に近付くので, 最大電位変化 $-\Delta E_m \approx 800\text{mV}$ に達する. しかし Fe では表面皮膜が porous で, ひずみの効果が小さくて $-\Delta E_m \approx 148\text{mV}$ と小さい. つまり ΔE_m は最初の腐食電位と, M/M^{2+} の平衡電位に近い電位との差として説明される. これは多くの実測結果と一致する.

さらに EYRING ら¹⁰⁾は ΔE_m をつぎのように定量化した. すなわち電極電位は図7にみるように $t=0$ で塑性ひずみ (ϵ) を与えると, 化学反応の変化に対応して短時間だけ ΔE_m の変化を起こした後, 元の腐食電位へ戻ろうとする. ひずみによつて電極/溶液界面で速度の異なる化学反応を生ずれば電荷の移動が起こり, その速度はすべての化学反応の正, 逆反応速度の差に関係するか

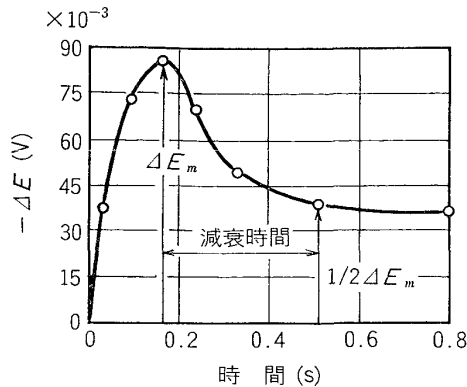


図 7 銅電極の蒸留水における過渡的電位変化 (H. EYRING et al.)

ら, $\epsilon = 0$ のときには次式が得られる.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{d(CE)}{dt} = e \sum z_i \left[v_{i0} \exp\left(\frac{\alpha z_i FE}{RT}\right) - v_{i0}' \exp\left\{-\frac{(1-\alpha) z_i FE}{RT}\right\} \right] \dots\dots\dots (4)$$

ここで v_{i0}, u_{i0}' : それぞれ $\epsilon = 0$ のときの i 番目の反応のアノード反応速度, カソード反応速度, z_i : i 番目の反応が起こるとき金属/溶液界面を移行する電荷数, C : 界面電気二重層の静電容量, その他は通常の意味をもつ.

ひずみ ϵ を与えたときにも u_{i0}, u_{i0}' をそれぞれ i 番目の反応のアノード, カソード反応速度とすれば, 式(4)と同様の関係が得られる. ΔE_m は ϵ と $\epsilon = 0$ のときの電位差であるから, 式(4)と, これに対応する ϵ を与えたときの式の左辺をゼロとおいて, それぞれの電位を求めて, その差をとれば ΔE_m は次式のようにあらわされる. ただし z_i はすべての反応で同一 (z) と仮定する.

$$-\Delta E_m = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\sum v_{i0}'}{\sum v_{i0}} / \frac{\sum u_{i0}'}{\sum u_{i0}} \right) \dots\dots\dots (5)$$

つまり ΔE_m は $\epsilon = 0$ と ϵ のときのカソード反応速度/アノード反応速度の比に関係する. そこで適当な仮定をおいて, 種々の金属の伸び (s) と $-E_m$ との関係を求めると次式を得る.

$$-\Delta E_m = \frac{RT}{zF} \ln \alpha + \frac{RT}{zF} \ln s \dots\dots\dots (6)$$

$-\Delta E_m$ と $\ln s$ との実測値から z と α を求めると, 多くの金属で z の値はほぼ実際に近い. α の値は金属とその表面皮膜の性質に依存するが, 確かに Zn, Fe を除くと得られた α の値は電位列の順序に一致する. これは $\alpha = g/\sum v_{i0}$ で, g は裸の金属のアノード溶解速度で, ほぼその金属の平衡電位の位置に関係し, $\sum v_{i0}$ は表面皮膜を通しての金属のアノード溶解速度だからである. Zn と Fe では $\sum v_{i0}$ がきわめて大きいため α が例外的に小さい.

3.2 過渡電流 (Current transient)

(1) 弾性ひずみを与えた場合

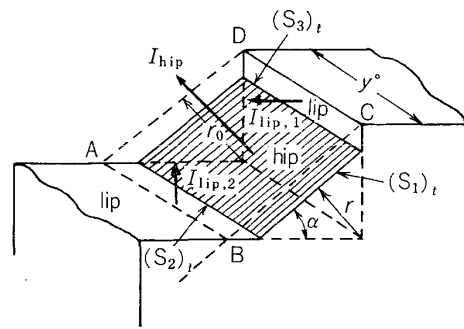


図 8 B-C 方向のすべりによつて発生した高指数面の溶解 (J. O'M. BOCKRIS et al.)

BOCKRIS ら¹¹⁾によればアームコ鉄線に 0.1N H₂SO₄ 溶液 (298±3K) 中で弾性応力を加えると, 腐食電位は貴方向へ移り電位変化 $\Delta E = +1.02 \times 10^{-6} V/P_a$ である. これは応力によつてカソード反応が復極されて水素発生反応が促進されるが, アノード反応 (鉄の溶解) は変化しないためと考えられる. すなわち弾性応力はカソード電流の増大に寄与するだけである.

(2) 塑性ひずみを与えた場合

BOCKRIS ら¹¹⁾は塑性変形した金属のアノード溶解速度が増大する機構を次のように解析した. すなわち(1)すべり線に沿つて選択腐食が起こること, (2)一定電位で降伏しつつある金属では, すべりステップが存在して, 溶解速度の大きいエッジを生ずる. Fe のすべり面 (112), (123) のような高指数面 (high index planes, 以下 hip と略記する) にはステップが多くて, 金属原子の溶解速度は低指数面 (low index planes, 以下 ltp と略記する) のそれより大きい. したがつて図 8 にみるように, 塑性変形して hip が表面にあらわれると溶解が促進される. こうして BOCKRIS らは塑性ひずみを与えられた金属の溶解電流密度の増大はつぎの因子に関係するものとした: (a)すべりステップのエッジにおける溶解速度の増大, (b)すべりによつて hip があらわれる場合, すべり面における溶解速度の増大, (c)降伏による新生面 1 cm² 当たりの電気二重層の充電, (d)表面あらさ因子の増大.

解析の結果, 塑性ひずみを与えた場合の金属の溶解電流変化 Δi は, ひずみを与えてからの時間 t に対してつぎのようにあらわされる.

$$\Delta i = Q + (P+B)t - At^2 \dots\dots\dots (7)$$

ここで Q は電気二重層の充電とエッジの溶解電流に, P は表面あらさに, A, B は hip の溶解電流に関係する項である. これを Fe, Ni, Mo などに適用して, アノード溶解電流の増加分 Δi と ϵ, t の実測値が式(7)によく一致することを確認した. 実測によれば溶解電流は降伏点で急増するが, これは Q のうちのエッジの溶解電流の効果に基づく. 降伏点以後の溶解電流は A に関係するが, A は hip の出現と溶解とに関係し, ds/dt に

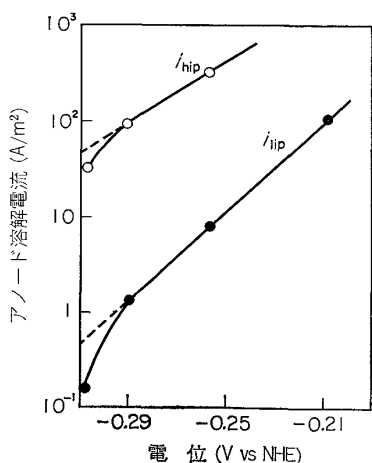


図9 鉄のアノード溶解電流と電位の関係 (J. O'M. BOCKRIS et al.)

比例する。bcc 型の Fe では、すべりによつて hip の (112), (123) 面を生ずるので A の値が大きく、fcc 型の Ni, Cu では lip の (111) 面を生ずるので A の値がきわめて小さい。したがつて降伏後の溶解電流の急増の原因は主として hip の発生にあることがわかる。

i_{hip} の初期の急増後の増加は $(P+B)$ に依存する。Ni, Cu では上述のように hip の効果が小さいので、 B つまり hip の効果も小さい。したがつて $(P+B)$ の実測値は P つまり表面あらさ f の効果によつて決まる。計算によれば、Ni, Cu では f はそれぞれ 2.5, 2.3 と見積もられる。Fe, Mo では P よりも B の効果が大きい。また i_{hip} , i_{lip} と E の関係は図9にみるとおりで、 i_{hip} は i_{lip} の 50~100 倍大きい。さらに BOCKRIS らは Fe の腐食電位が塑性ひずみによつて単に移ることから、塑性域の引張り応力は主として Fe のアノード溶解反応に影響するものと推察した。また応力によつて生ずるすべり数 (K) についても、Fe では $K=2 \times 10^7/m$ 、すべり間隔 $d=500\text{\AA}$ に対して、Mo では $K=2.1 \times 10^8/m$ 、 $d=40\sim 50\text{\AA}$ と評価した。

(3) 表面皮膜のある場合

金属には表面皮膜のある場合が多いので塑性変形による皮膜の性質の変化が重要である。この問題の解析はまだ十分ではないが、春山ら¹²⁾はこのような立場から Cu/Cu²⁺ 電極の引張り応力によるメカノケミカルな挙動を検討した。それによれば引張り応力によつて生ずる過渡電流は時間とともに減少する。その勾配は初期には -1 であつて、これは表面皮膜の形成速度が逆対数則に従うことを意味しているかも知れない。また塑性変形中に電極を通過する電気量は表面積の増加量に比例して、[Cu²⁺] 濃度や電極金属の機械的性質には無関係である。彼らはこの電気量を伸びによつて発生した新しい表面活性点が溶解して、元の平衡面を作るために必要なものと考えた。

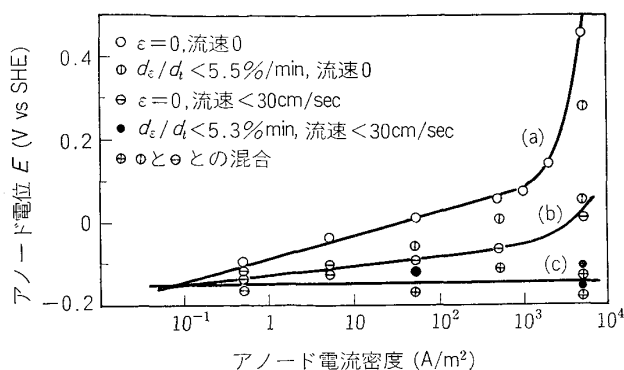


図10 42% MgCl₂ 溶液 (430K) における 18-8 ステンレス鋼のアノード電位と電流密度におよぼすひずみ、流速の影響 (T. P. HOAR and J. M. WEST)

HOAR ら¹³⁾をはじめ多くの人びとも腐食性溶液中で種々の合金に引張り応力を加えて、アノード溶解におよぼすメカノケミカルな効果を検討した。その多くの実例のうちで、18-8 ステンレス鋼-MgCl₂ 溶液系における電位-電流関係の一例を図10に示した。これによれば静止溶液中でひずみ(ε)を与えない場合には濃度分極を生じやすい(図の曲線(a))。ひずみを与えるとアノードの活性化過程はやや復極するが、濃度分極は変化しない(①印)。流速を与えると濃度分極が著しく減少する(曲線(c))。このときのアノード電位 $E=-0.15V$ でアノード反応の平衡電位に近い。そこで HOAR らは $dε/dt$ が大きい場合には、Fe-Ni, Fe-Cr-Ni 合金の活性化分極が減少して、その交換電流密度を約 $10^{-1} A/m^2$ から $10^4 A/m^2$ に、すなわち5けた程度増大させるものと考えた。この溶解電流の増大を式(1)によつて説明しようとすれば、 β , ΔH , ΔS (平衡電位付近では $\eta_a \rightarrow 0$) などが応力によつてどう変化するかを検討しなければならない。仮りに応力下の i_a が無応力のときの i_a より5けた大きくなるものとすれば、 β が増加するか ΔH が減少するかである(ただし $\Delta S \approx 0$ とする)。すなわち(1) β が 10^5 倍になるか、(2) ΔH が $5 \times 2.3RT = 41KJ/mol$ 減少するか、(3) β が少し増加して ΔH が少し減少する三つの場合が考えられる。(1)とすれば、たとえば無応力のときの $\beta=10^{-7}$ から応力下で $\beta=10^{-2}$ に増加すると考えればよい。活性点を転位密度と関係させれば表2か

表2 加工による転位密度の変化

処理状態	転位密度	
焼なまし	$10^{10} \sim 10^{11} / m^2$	
加工	$\epsilon = 1\%$	$10^{12} / m^2$
	$\epsilon = 10\%$	$10^{13} / m^2$
	$\epsilon = 100\%$	$10^{14} \sim 10^{15} / m^2$

らみて必ずしも不合理ではない。(2)とすれば 41KJ/molが溶解する金属原子へひずみエネルギーによつて与えられなければならないが、転位のもつエネルギー、転位密度からの概算では、このエネルギー全部を与えることはやや無理のようである。したがつて(3)については両者の変化する割合によつては不合理でないが、βの増加の影響が大きいとするのが、最も合理的のように思われる。(1)~(3)の可能性を正確に評価するには、ひずみの有無についての ΔH, ΔS の正確な値を知る必要があるが、近似的には *i_a* の温度依存性から β と ΔH の値を同時に評価することはできる：*i₀*=10⁻¹A/m² (平衡電位-0.15V), ΔS=0, z=2 と仮定すれば、式(1)で η_a=0 とおいて(1) β=10⁻⁵ では ΔH=77KJ/mol, (2) β=10⁻⁷ では ΔH=61KJ/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 らは上述の条件のもとの 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れの機構(後述)を mechanochemical な溶解過程に支配されているものとした。すなわち割れ先端の真のひずみ速度は試料の平均値より大きくて、図 10 にでみるように平衡電位付近で *i_a* ≃ 10⁴A/m² 程度の溶解反応が起こつていてと考えた。しかし、この説明では *i_a* は実体のはつきりしない活性点数に関係するだけで、*i_a* と応力に伴うひずみ(ε)やひずみ速度(ε̇)との関係は明らかでない。

これに対して DEVANATHAN ら¹⁴⁾は溶解反応の律速過程によつて、応力下の *i_a* を次のようにあらわした。

$$i_a = zF(k_1 - k_2 C_0) \left[\frac{4D}{k_2} \right]^{1/2} A^{1/2} \epsilon^{1/2} \quad \text{(表面吸着金属原子の拡散律速)} \dots \dots \dots (8)$$

$$i_a = \epsilon^{1/2} / \ln k \epsilon^{1/2} \quad \text{(キंकからの活性溶解律速)} \dots \dots \dots (9)$$

ここに *c₀*: 表面吸着金属原子濃度, *D*: 吸着金属原子の表面拡散係数, その他は定数. Cu-CuSO₄ 系での実測によれば, ε が小さい範囲では式(8)に従つて *i_a* は ε^{1/2} に比例するが, ε が大きい範囲では式(9)のモデルが適当である。

わが国でも村田, 春山, 柴田, 大谷らをはじめ多くの研究がある。村田¹⁵⁾は応力による実測溶解電流変化 Δ*i_a* を多数のすべりステップにおける電流変化の和としてあらわすことを試みた。表面皮膜のある場合と、ない場合に区別して、前者では溶解電流は主として新生すべり面の過渡電流(活性点の増加による)だけで、後者ではそれと永続電流の和と考えた。すなわち後者では、

$$\Delta i_a = \left[\frac{j_a'}{\beta} (1 - e^{-\beta t_s}) + j_a \cdot t \right] \frac{ds}{dt} \dots \dots \dots (10)$$

ここに *j_a'*: 新生面の時間 *t* における過渡的溶解電流密度, β: その減衰係数, *t_s*: 過渡電流の累積値が一定値に達するまでの時間, *j_a*: 新生面の永続電流密度(皮膜のある場合には *j_a*=0), *ds/dt*: 表面増加率で ε̇ の関数。

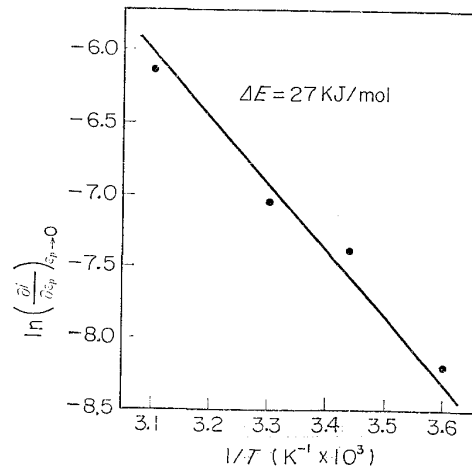


図11 ln(*i_a*/*i₀*)_{ε_p→0} と 1/*T* の関係 (春山, 浅和)

春山ら¹⁶⁾も Cu-CuSO₄ 溶液系について、活性全表面の溶解電流 *i* は ε̇_p, *t* に対して次式で与えられることを示した。これは式(10)の表面皮膜のある場合とよく一致している。

$$i = \frac{i_a^* r \lambda \epsilon \dot{\epsilon}_p}{k} (1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (11)$$

ここに *i_a'*: 活性面の溶解電流密度で交換電流密度(*i₀*)アノード過電圧(η_a)などの関数, *r*: 降伏によつて生ずる活性表面積の全表面積に対する比, λ: 試料の円周長さ. ε=ε̇*t* とおけば式(11)から (∂*i*/∂ε_p)_{ε_p→0}=*rλi_a'* となり, *t*-ε_p 曲線の初期のこう配から *i_a'* が求められる。この *i_a'* と 1/*T* の関係(図 11) から活性面の溶解過程の活性化エネルギー Δ*E*=27KJ/mol を得る。

このように種々の解析が行われてきたが、活性点の実体と質、量に関する詳細の検討が十分でないほか、溶液側の化学種による皮膜形成過程に関する定量的取り扱いを欠く場合が多くて、応力と腐食の関係の正確な定量化は今後の重要な課題である。

4. 静的応力下の腐食

4.1 応力腐食割れ先端における応力と腐食の関係

応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, 以下 SCC と略記する)^{17)~24)}は静的応力と腐食の相互作用が最も顕著な事例であつて、図 1 に示したように割れ先端における応力集中によつて腐食反応が変化する。SCC では(1)塑性におよぼす表面効果、(2)溶質、環境物質、特に水素の偏析と吸着、(3)これに対応する腐食反応の変化、つまり割れ先端の機械的、冶金的状态の変化と腐食の関係が検討されなければならないが、この問題に関する理解が現在十分でない点については既に述べた。しかし粗い意味ではあるが、SCC では割れ先端に働く主要因子のうちで、どの因子の働きを重視するかによつて表 3 のような仮説がある。すなわち(1)反応による腐食の促進を重視する活性経路溶解説と、(2)環境物質の吸着、た

表 3 SCG に関する仮説

(1) 活性経路溶解説
(a) Mechanochemical model
(b) 皮膜破壊説
(1) 機械的破壊説
(a) 吸着説
(b) 水素ぜい性説

たとえば腐食によつて発生する水素の働きを重視する機械的破壊説に大別される。

4.2 活性経路溶解説 (Active Path Dissolution Theory)

これは 3.2(3)で述べた HOAR らに始まるが、応力と腐食の協同作用 (Synergistic effect) によつて、割れ先端に粗大すべり-皮膜破壊-溶解-皮膜再形成、再不動態化の諸過程が繰り返されるものとする。したがつて、すべり面形成速度 v_s > 皮膜再形成速度 v_f で、割れ先端の溶解速度 i_a が大きければ割れ (すなわち溶解) が連続的に起こる。そこで APD 仮説では、これらの速度を決定する要因と、その大小関係を重視する。

割れ先端の腐食機構はすべりステップの溶解 (図 1 の ©) による孔食モデルで説明される: すなわち (1) 応力集中によるすべりの発生, (2) H^+ の増加 (pH 値の低下) による溶解の促進, 電位低下と水素の発生, 吸収, (3) 腐食性イオン (Cl^- など) の反復生成, (4) 反応生成物質の濃縮による濃度分極と, 皮膜形成 (抵抗分極) による溶解の停止, (5) すべりの発生による上記過程の繰り返しによつて特徴づけられる。

(1) Mechanochemical model HOAR (既述), WEST らの仮説で、主としてすべりによる活性点の増加を重視するが、皮膜の破壊過程を必要としない。彼らのモデルによれば、すべり面間隔 $d=10^{-6}m$ 程度の粗大すべりが起これば、容易に $i_a=10^4 A/m^2$ 程度のアノード溶解が起こり得る。したがつて、この仮説では SCG の感受性は溶解の活性点になる粗大すべり面を作りやすい要因に関係する。この要因としては積層欠陥エネルギーの低下 (SWANN ら), 析出相, 変態相 (WABER, EDELEANU ら), 規則性, Portevin-LeChatelier 効果 (SWANN) の存在などが挙げられる。この立場からのステンレス鋼の SCG に対する添加元素の影響が詳しく検討された。

なお通常の SCG 測定法では、割れ先端に働く真の応力が明らかでない欠点がある。これを補うために最近、線形破壊力学的手法が用いられる。高力 Al 合金-塩化物水溶液系などにみられる実測例を図式的に図 12 に示した。割れ先端の応力拡大係数 (K_I) の小さい範囲 (同図の A) では、割れ成長速度 (v_c) は K_I に比例して増大するが、 K_I の大きい範囲 (同図の B) では v_c は K_I に無関係にほぼ一定になる。塑性変形しやすい金属への破壊力学的手法の適用はやや困難とされるが、この知見は重要であつて、A 範囲では活性溶解律速, B 範囲では

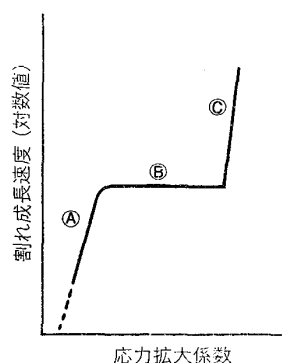


図 12 割れ成長速度と応力拡大係数の関係 (図式的)

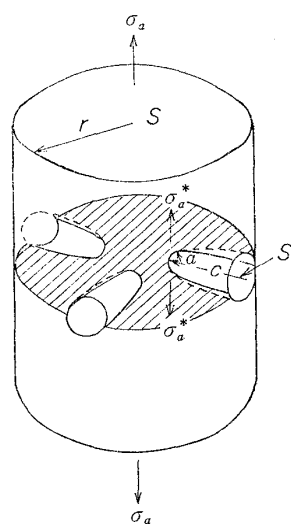


図 13 SCG の Mechanochemical model (大谷, 林)

反応物質の拡散律速と考えれば、多くの SCG の実例を APD によつて説明できるように思われる。

(i) 活性溶解律速: これを重視するのは HOAR らの仮説であるが、大谷ら²⁵⁾も、この立場から SCG を次のように解析した: 仮定として (1) SCG の破断時間 (t_f) を割れの誘導期間 (t_i) と伝ば期間 (t_c) に分ける, (2) 図 13 のモデルに示すように、割れに有効な pit (深さ c) を生じ、外部応力 σ_a のとき pit 先端は活性溶解して深さを増す ($c \propto t^2$) とともに、先端では有効応力 σ_a^* になる, (3) 溶解電流 $i_a \propto N_a$ (活性点数), $N_a \propto \epsilon_p^{1/2}$, $\epsilon_p = k(\sigma_a^* - \sigma_0)^2 = k\sigma_a^{*2}$, $\sigma_a^* = m\sigma_a(c/a)^{1/2}$ とすれば、次の結果を得る。

$$t_c^2 \propto \frac{1}{k_1 k_2^{1/2} \sigma_a} \left(1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_f}\right)^{3/2} \exp(\Delta H/RT) \dots (12)$$

ここに k_1 : 塑性変形能をあらわす項, k_2 : アノード溶解速度の時間的增加率をあらわす項, ΔH : 溶解過程の活性化エネルギー。

この t_c と t_i (推定値) とから SCG の一般的傾向を比較的よく説明できる。従来 t_c から求められた SCG の

見掛けの活性化エネルギー (Q_c) も、実は単一の過程に対応するものではなくて、およそ次の関係がある。

$$\frac{4}{3} Q_c = \Delta H + \Delta H_1 \dots\dots\dots (13)$$

ここに ΔH_1 はすべり過程の活性化エネルギーである。種々の金属-環境系について実測された Q_c と ΔH (=25 KJ/mol (春山, 柴田ら)) の値を用いて式(13)から得られる ΔH_1 , すなわちすべり過程の活性化エネルギーは 18-8 ステンレス鋼で 30~105 KJ/mol になる。

(ii) 拡散律速: BECK ら²⁶⁾は Al-塩化物水溶液系の SCC を Cl^- の拡散律速として、割れ速度 v_c を次のようにあらわした。

$$v_c = -D_0 \mu_0 z F A \left[\frac{dc}{dy} + \frac{zF}{RT} c \left(\frac{d\phi}{dy} \right) \right] / 2 \mu n Q_x \dots\dots\dots (14)$$

ここに, x, y : 割れ先端から割れに垂直方向と溶液方向への距離, D_0 : Cl^- の拡散係数, ϕ : 電位, μ : 粘性, n : Cl^- 吸着層の厚さ, Q_x : Cl^- 吸着層の電荷密度, c : Cl^- 濃度, A : 割れ断面積, μ_0 : 定数。

(2) 皮膜破壊説 VERMILYEA²⁷⁾は「変形による酸化皮膜の破壊-活性溶解 (SCG の進行. その速度は v_c)-皮膜の再形成と補修による SCC の停止」の諸過程を考えて $v_c = L/t_c$ とした。 t_c は皮膜が破壊されてから補修されるまでの時間で、皮膜形成速度に関係する。 L は t_c の間に溶解する金属の厚さで、活性溶解速度に関する。この仮説は活性溶解過程を考える点では APD に属するが皮膜の破壊過程を重視する。しかし定性的で L, t_c の具体的内容も明らかでない欠点がある。

SCC の機構は、たとえば応力 (σ) の大小によっても変化するはずで、 σ が小さい範囲では $\dot{\epsilon}$ も小さくて、SCG はクリープ現象に似て活性溶解速度 \leq 皮膜形成速度であろう。この段階では皮膜の破壊が重要な場合もあり得るし、上記の VERMILYEA のモデルが適合する可能性もある。 σ が大きい範囲では最初は活性溶解速度 \geq 皮膜形成速度であるが、次第に割れ先端で反応物質または生成物質の不足か過剰を生じて拡散律速に移る可能性がある。

この種の皮膜破壊-活性溶解-皮膜形成の諸過程による APD モデルの定量化は今後の重要課題であつて、それぞれの過程を独立に測定、解析して、割れ先端の塑性変形過程の情報も含めた数学的モデルを検討しなければならない。

4.3 機械的破壊説

SCG の割れを溶解ではなくて機械的破壊と考える。

(1) 吸着説 割れ先端に環境反応物質が吸着して、金属の原子間結合力 σ が弱められ表面エネルギー γ も低下して破壊応力 σ_f を小さくするので割れやすくなると考える (表面エネルギー低下説)。たとえば 18-8 ステンレス鋼-MgCl₂ 溶液系 (UHLIG²⁸⁾), α 黄銅-NH₃ 系 (Cu(NH₃)_n²⁺ の吸着を仮定する), また α 黄銅-Hg 系

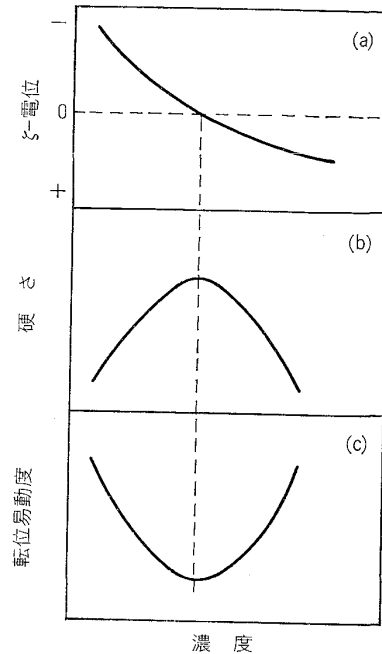


図14 Al₂O₃, MgO などの固体における ζ-電位, 硬さ, 転位易動度の関係 (図式的)

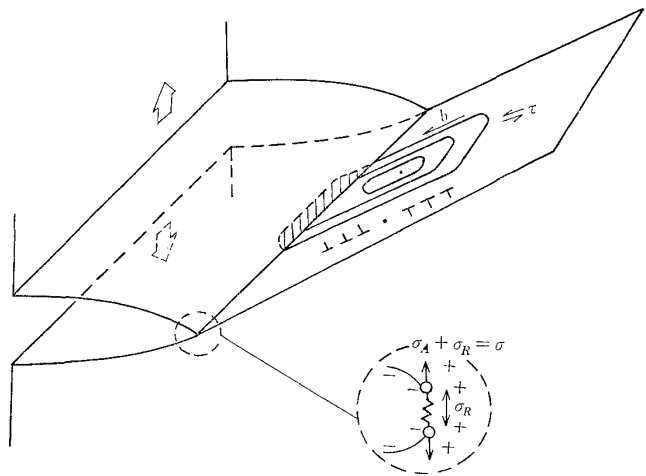


図15 割れ先端の電気二重層の σ と τ におよぼす影響 (R. M. LATANISION)

(ROSTOKER ら²⁹⁾, ELLIOT ら), Zn-Hg 系 (WESTWOOD ら) では σ_f と結晶粒径 d との間に $\sigma_f - (1/d)^{1/2}$ の直線関係が認められる。

しかし、この種の仮説では σ, γ の定量的測定が困難で定性的議論にとどまることが多いが、LATANISION³⁾ は次の実例を挙げて吸着の重要性を指摘した。すなわち固体 (Al₂O₃, MgO など)/溶液界面の電気二重層において、 ζ 電位 = 0 の場合には、図 14 にみるように固体表面の電荷はゼロになり、硬さは最大になる。この関係が金属の割れ先端にも適用できるとすれば、電気二重層の電荷の分布状態は割れ先端の原子間結合力に影響するはずである。特異吸着する Cl^- などは、特にその可能性が大きい。したがって図 15 にみるように、割れ先

端の応力が吸着物質や表面電荷によつて変化する場合には、(1)破壊応力(σ)/せん断応力(τ)が小さくなれば、早く σ に達しやすいためへき開割れになりやすい、(2) σ/τ が大きくなれば、せん断割れになりやすい。LATTANISIONらによれば、1N Na₂SO₄水溶液中のZn単結晶の(0001)面では、 ζ 電位=0に対応する電位($E = -1.2$ V vs. SCE)で硬さが最大になり、破壊時間(t_f)は最小になるが、これは上記の(1)すなわち σ/τ が小さい場合に相当する。

(2) 水素ぜい性説 (Hydrogen Embrittlement)³⁰⁾

図1の③にみる水素の吸着、吸収を重視する仮説で、最近ではSCCを水素の作用とする意見も多い。

水素ぜい性説では、割れ先端における水素の役割に注目し、これをめぐつて原子間結合力、 σ 表面エネルギー γ の低下、voidの形成とその内部の水素ガス圧、水素と転位の相互作用などが検討されてきた。最近では格子ぜい化説(Lattice Decohesion Theory, 原子間結合力低下説)と吸着説(表面エネルギー低下説)が有力であるが、 α と γ との間には次の関係がある。

$$\gamma = \int_{x-x_0}^{\infty} \sigma(x) dx \dots \dots \dots (15)$$

ここで x_0 は平衡原子間距離である。

格子ぜい化説に属するTROIANO, ORIANIのモデルでは、引張り応力によつて割れ先端に生ずる三軸応力場へ水素が拡散、吸収されて σ が減少する。すなわち吸着説が水素の吸着を重視するのに対して、この仮説は金属格子内に吸収された水素の働きを重視する。たとえばTROIANOの電子配置説では、割れ先端のFe原子の3d電子軌道へ水素原子の電子がはいって、Fe原子間の反発力を増すので σ が減少すると説明する。しかし原子間結合力におよぼす水素の影響に関する理論の確立と、その実証は現在なお困難のようである。現在では格子ぜい化説が有力であるが、上述のように水素の位置-「主役は吸着水素か、溶解水素か」については依然として明らかでない。

要するに水素の役割は、(1)割れ先端に吸着して σ と γ を変化させ、voidの形成を促進する、(2)割れ先端の転位源を活性化する、(3)転位の運動を妨害するピン止め効果があるなどで、特にピン止めがぜい化におよぼす効果も重要であろう。

5. 動的応力下の腐食

5.1 腐食疲れ

(1) 特徴 鉄鋼その他の金属に腐食性環境で動的応力、たとえば、くり返し応力が加えられる場合には腐食疲れ(Corrosion Fatigue)^{31~33)}を起こしやすい。疲れ(疲労)は図16にみるように、金属がくり返し応力のもとで破壊する傾向のあることをいうが、疲れ破壊は降伏応力以下でも起こる。腐食疲れは腐食に伴う疲れ抵抗の

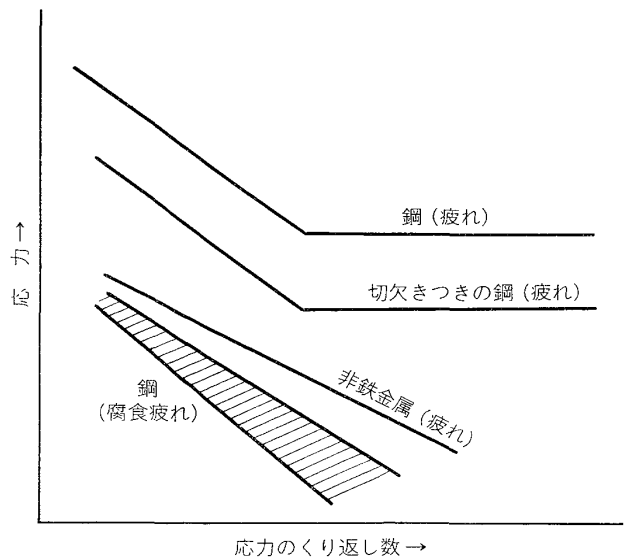


図16 金属の疲れと腐食疲れ (概念図)

減少と定義されるが、その破面には腐食生成物の存在する広い部分と、ぜい性破壊を示す粗い部分がみられる。

(2) 機構と関係因子 図16に示すように、鋼の疲れ挙動は非鉄金属と異なるが、腐食疲れの傾向は図の斜線範囲にみるように、非鉄金属の疲れの傾向に似ている。

関係因子としては、

- (i) 機械的因子-応力の最高値、振幅、波形のほか、くり返し速度など。
- (ii) 材料因子-合金組成、組織と構造、したがって加工、熱処理状態など。
- (iii) 環境因子-溶液の種類、温度、pHなどが挙げられる。

一般に腐食疲れはピットを生ずる環境で起こりやすく、ピットが応力集中点になつて破壊しやすい。したがつてSCCと同じく腐食疲れにも割れの誘導期間と成長期間が認められる。このための材料の耐食性を向上させると腐食疲れ強さを高めるが、引張強さを大きくすると疲れ抵抗を増すとともに、腐食疲れの感受性も増大しやすい。図17はこれを示す例で、疲れでは割れの核発生が引張強さの増大とともに困難になり、これが割れの全過程を律速する。腐食疲れでは割れの核(ピット)が腐食作用で容易に発生し、いつたんピットが発生すると、割れの伝ば速度は引張強さとともに増大する。

近藤³¹⁾は疲れ、腐食疲れとSCCとの関係を図18によつて説明した。図中の応力比 $R(= \sigma_{\min}/\sigma_{\max}) = 1$ は静的引張り、 $R=0$ は片振りの引張り、 $R=-1$ は引張りと同圧縮のサイクルが対称の場合に相当する。応力波が静的引張りに近く、応力のくり返し速度 f が小さい範囲ではSCC、 $R=0$ 付近で f が中程度の範囲では腐食疲れを起こしやすい。このように腐食疲れはSCCと密接な関係があり、むしろSCCの特殊例と考えることもできよう。

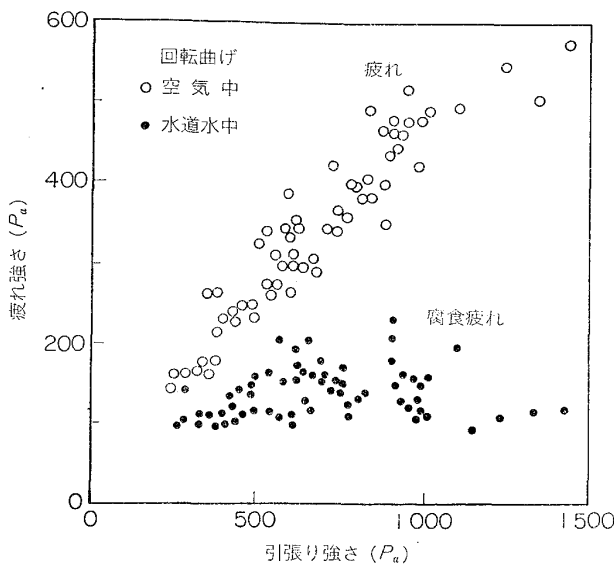


図17 鋼の引張強さと疲れ強さの関係

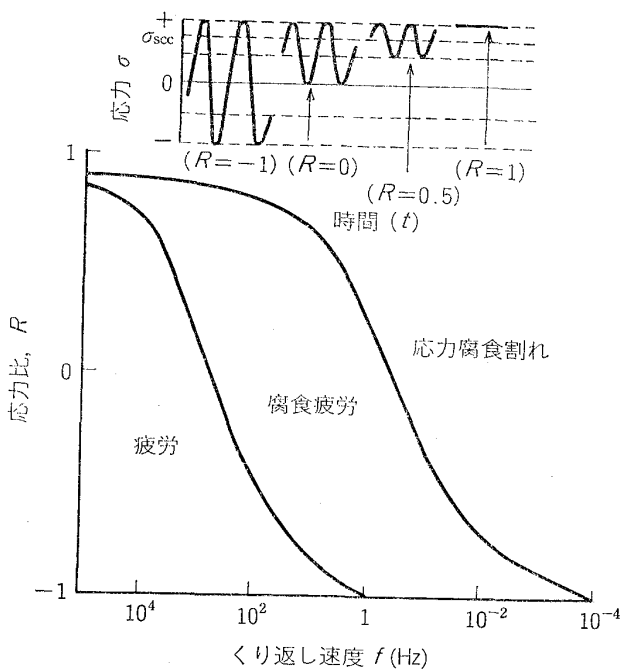


図18 応力比と応力のくり返し速度とによって分類した腐食疲れと応力腐食割れの関係 (近藤)

すでに述べたとおり、SCC では静的応力によってすべりを発生して活性溶解するが、腐食疲れでは応力のくり返しによつて図 19 にみるように表面に活性な「つき出し、入りこみ」を生じて、SCC に似た局部的溶解が起こり割れに至る。もちろん、くり返し応力下では金属の再不働態化が困難であつて、激しい応力変動はピット内部の化学種の拡散を容易にして、濃度分極を小さくしやすい。このために図 20 にみるように、SCC とは少し異なり割れ伝ば速度が応力拡大係数に比例して増大しやすい(図 12 参照)*。この点からみても、腐食疲れでは

* もちろん SCC でも図 20 と同様の傾向を示す測定例は多い。

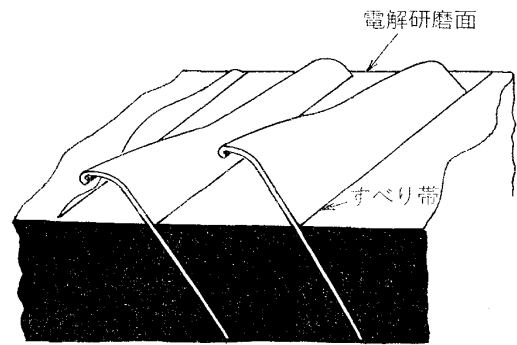


図19 くり返し応力によつて生ずる金属表面のつき出し

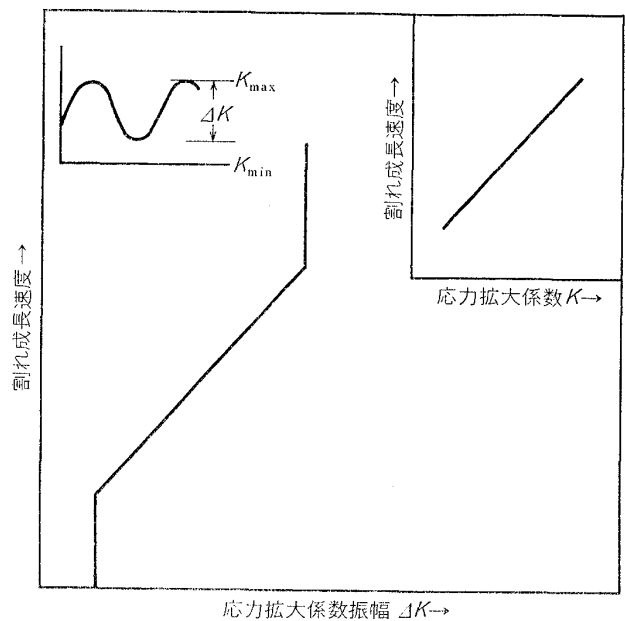


図20 腐食疲れにおける割れ成長速度と応力拡大係数の関係

SCC より応力の効果が大きく、防止に対する陰極防食法の効果はそれだけ小さいことが推察される。

5.2 擦過腐食、潰食、キャビテーション

異なる金属が圧力下で接触して、互いに振動したり、すべつたりするとき発生する擦過腐食 (Fretting Corrosion, 摺動腐食)、金属と腐食液の相対運動に基づく潰食 (Erosion Corrosion) その特殊例である衝撃力によるキャビテーション (Cavitation) は応力下の腐食現象として mechanochemical であり、実際的にも重要な損傷であるが、与えられた紙数が尽きたので割愛して次の機会に譲りたい。

6. おわりに

「応力と腐食」という問題について、ひずみ電極を例にとつて mechanochemical な立場から説明した。またこれに関連する実際問題として、応力腐食割れと腐食疲れをとりあげて、その知見と今後の問題点を指摘した。

本文でも述べたように、この分野の現象はすべて関係因子が多くて解析が困難で、学問的にも実際的にも取り扱いが未熟ではあるが、この小文が読者諸氏の何らかの参考になれば幸いである。

文 献

- 1) A. R. C. WESTWOOD: Environment-Sensitive Mechanical Behavior, (1966), p. 1 Gordon and Breach
- 2) G. A. SOMORJAI: Principle of Surface Chemistry, (1972), p. 1 [Prentice-Hall]
- 3) R. M. LATANISION and J. T. FOURIE(Ed): Surface Effects in Crystal Plasticity, (1977), p. 1 [Noordoff]
- 4) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, (1972), p. 39 [産業図書]
- 5) L. BASS: Proc. Roy. Soc. A., 277(1964), p. 125
- 6) D. HOWARD and T. PYLE: Phil. Mag., 14 (1966), p. 1179
- 7) 文献 4), p. 77
- 8) K. NOBE, E. BAUM, and Wm F. SEYER: J. Electrochem. Soc., 108(1961), p. 97
- 9) J. C. GIDDINGS, A. G. FUNK, C. J. CHRISTENSEN, and H. EYRING: *ibid.*, 106(1959), p. 91
- 10) A. G. FUNK, J. C. GIDDINGS, C. J. CHRISTENSEN, and H. EYRING: J. Phys. Chem., 61(1957), p. 1179
- 11) A. R. DESPIC, R. G. RAICHEFF, and J. O'M. BOCKRIS: J. Chem. Phys., 49(1969), p. 926
- 12) 春山志郎, 浅和 悟, 長崎久弥: 電気化学, 39 (1971), p. 564
- 13) T. P. HOAR and J. M. WEST: Nature, 181 (1958), p. 835
- 14) M. A. V. DEVANATHAN and M. J. FERNANDO: Electrochimica Acta, 15(1970), 1623
- 15) 村田朋美: 鉄と鋼, 60(1974), p. 580
- 16) S. HARUYAMA and S. ASAWA: Corros. Sci., 13 (1973), p. 395
- 17) 文献 4), p. 113
- 18) T. N. RHODIN(Ed.): Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, (1959), p. 1 [Interscience]
- 19) Ohio State Univ.: Proceedings of Conference, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1957), p. 1 [NACE]
- 20) 木島 茂: 防蝕技術, 12(1963), p. 357, p.405, p. 501, p. 549
- 21) 大谷南海男: 鉄と鋼, 60(1974), p. 121
- 22) 松島 巖: *ibid.*, 60(1974), p. 410
- 23) 小若正倫: *ibid.*, 60(1974), p. 427
- 24) 下平三郎: 日本金属学会会報, 14(1975), p. 811
- 25) 大谷南海男, 林 安德: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 1103
- 26) T. R. BECK, M. J. BLACKBURN, and M. O. SPEIDEL: Quarterly Progress Report II. Contract NAS 7-489, March (1969)
- 27) D. A. VERMILYEA: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 405
- 28) H. H. UHLIG and J. SAVA: Trans. ASM, 56 (1963), p. 361
- 29) W. ROSTOKER, J. M. McCAUGHEY, and H. MARCUS: Embrittlement by Liquid Metals, (1960), p. 1 [Reinhold]
- 30) 文献 4), p. 157
- 31) 近藤達男: 防食技術, 26(1977), p. 31
- 32) 遠藤吉郎: *ibid.*, 26(1977), p. 583
- 33) 駒井謙治郎: *ibid.*, 26(1977), p. 593