

塩化ナトリウム水溶液中における 高張力マルテンサイトステンレス鋼の割れの機構*

B. E. Wilde**

概 要

この論文は、塩化ナトリウム溶液中における高張力鋼の環境誘起割れについて、従来報告されている機構をまとめた。水素脆性割れと局部活性溶解割れ (active path corrosion) とを区別する電気化学的基準を、初期割れ目 (precrack)、食孔あるいはすきまのような局部腐食領域において溶液が酸性化するという近年明らかにされた事実と関連づけて考察した。改良型 12% クロムマルテンサイトステンレス鋼を電気化学的に検討した結果、従来到底考えられないような電位すなわち可逆水素電位よりも試料全体がより貴な電位においても鋼中への水素の吸収が起こることを明らかにした。また、実験結果は腐食電位、カソード分極あるいはアノード分極したいずれの電位においても、割れ成長の活性化エネルギーは、9.5 kcal/mol (± 1) になることを示した。この値は、従来報告されているカソード分極することにより脆化した鋼の割れの活性化エネルギーに非常に近い。これらの実験結果は水素吸収に伴う脆化過程が、いずれの設定電位においても割れ成長の主役を演じていることを示している。可逆水素電位よりも卑な電位に分極すると、試料面全体で直接プロトンのカソード放電が起こり試料中への水素の吸収が行なわれる。腐食電位あるいはそれより貴な電位においては、食孔中におけるアノード溶解生成物の加水分解に伴う pH の低下によって生ずるプロトンの放電により水素の吸収が起こる。貴な電位領域においては、局部活性溶解は割れ成長の機構ではないと考えられる。しかし、アノード溶解は水素脆化機構による割れ成長にとって必要条件である。機械的な予備亀裂 (precrack) が存在し、孔食あるいは間隙腐食に伴う加水分解が起こる場合、塩化ナトリウム溶液中においては、他の高張力鋼の割れ挙動も同様の機構によって説明できると推察さ

れる。

宇宙、海洋、化学および石油産業からのより高強度の鋼に対する要求は日々高まっている。それに従いこれらの鋼の応力腐食性を明らかにする必要を生じた。この問題を明らかにしようとする試みの多くは、本質的に経験的なものであり、設計資料を得るという点ではその目的を達しているが、割れ機構の解明という点に関しては、まだ全く不明の点が多い。

Phelps¹⁾ は最近高張力低合金鋼、合金鋼、熱間加工ダイス、マルエイジング鋼さらにはマルテンサイト系および析出硬化型ステンレス鋼の環境誘起割れについて総合的なまとめを行なった。さらに、他の研究者達は、高張力鋼の割れ挙動に及ぼす合金成分²⁻⁹⁾、環境^{10, 11)}、微細組織¹²⁻¹⁵⁾、および応力¹⁶⁻¹⁹⁾ の効果について報告している。

上述の研究から割れ機構についていくつかの重要な点が指摘されている。しかし、そのいずれも大なり小なり Uhlig²⁰⁾ が最初に提案したような腐食環境に暴露した試料の破断時間に及ぼす電気化学的分極の効果を調べた結果から得られている。Brown⁹⁾、Phelps と Mears²¹⁾ および Bhatt と Phelps¹⁰⁾ は高張力鋼の割れに、二つの重要な機構が働きうることを報告している。図 1 A は局部活性溶解機構 (APC)*1 を示す。この場合、割れの伝播は、マトリックス中に先在する腐食感受性の高い部分に沿ったアノード溶解によって起こると考えられている。この機構で注目すべきことは、カソード反応過程 (その反応は、プロトンの還元であると考えられている) は、アノード反応で生じた電子と反応するだけで割れ伝播機構には全く影響を持たないということである。図 1 B は水素脆化機構 (HEM)*2 を示している。この場合、割れの成長を支配するものは鋼中に吸収された水素である。すなわちカソード領域において金属中への原子状水素の吸収が起こりその水素により脆性割れが引き起こされる。

上述の二つの機構の区別は、図 2 に図式的に示すごとく、破断時間 (T_r)-設定電流曲線あるいは破断時間 (T_r)-設定電位曲線の形から判断される。図 2 C においては

* 訳者：阿部征三郎 (新日本製鉄株式会社基礎研究所)

** Applied Research Laboratory, U. S. Steel Corp., Monroeville, Pa.

(原文) Mechanism of Cracking of High Strength Martensitic Stainless Steels in Sodium Chloride Solutions. *Corrosion*, Vol. 27, No. 8, 326~333 (1971).

*1 訳者注: Active path corrosion の略

*2 訳者注: Hydrogen embrittlement mechanism の略

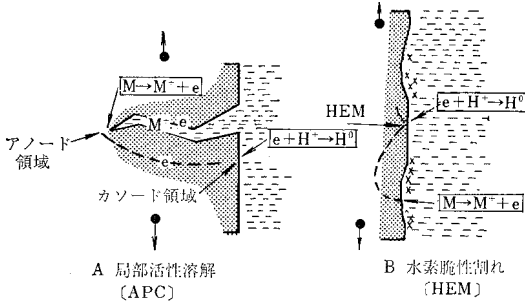
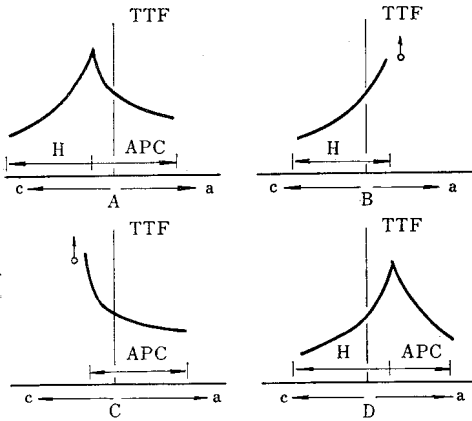


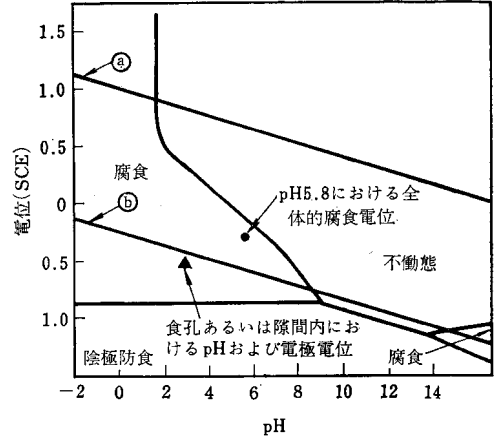
図1 局部的腐食溶解および水素脆性メカニズムによる割れ模式図



APC: 局部活性溶解 a: アノード分極, H: 水素脆性割れ
TTF: 破断時間 c: カソード分極 δ: 破断せず
図2 破断時間に及ばず陽分極および陰分極の効果

微少なカソード電流を加える(プロトンの放電速度を増す)ことにより、 T_f が増加するので割れはAPC機構によって起こることが示されている。図2Bにおいては、 T_f はカソード電流を加えると減少しアノード電流により増加するので、その機構はHEMであると言われる。図2Aおよび図2Dは上述の二つの機構が組み合わさった場合を示し、通常の腐食電位(E_{corr})においては、割れ過程はAPCとHEMとがそれぞれ働いていると言われている。上述の解析に従えば試料全体の電位(bulk potential)が可逆水素電位よりも貴であるならば、プロトンから水素への還元は起こらず、水素は割れ伝播機構に関与しないと考えられる。

最近、食孔あるいは隙間内(たとえば、疲労による予備亀裂(fatigued precrack)のように通路の大きさが限定され、溶液の拡散も制限されているような領域)における状態は、試料表面全体の状態を代表するものではないことを示すいくつかの実験事実が出されている。Brownら²²⁾は、塩化ナトリウム溶液中でのAISI 4340の成長しつつある割れ内部のpHは、試料全体の表面(bulk



㊸: 酸素平衡反応 ㊹: 水素平衡反応
図3 試料全体の電位(bulk potential)における酸性化と水素発生および水素発生を起こさないpHを示す模式図

surface)におけるpHあるいはその他の状態のいかににかかわらず、3.5~3.8の値を示すことを報告している。このような条件下においては、図3に図式的に示すごとく、試料全体の表面のpHあるいはその電位では起こりえないと考えられるが、割れ目内部においては、プロトンからの水素の発生が熱力学的に可能である。Troianoとその一派²³⁾は、高張力鋼の割れは、HEMにより説明できると主張している。この場合、高い3軸応力のかかった領域へ水素が吸収拡散し、材料の結合力を弱める(decohesion)ため脆性破壊が起こると考えられている。Barthら²⁴⁾は、塩化ナトリウム溶液中で $E_{0(H_2)}$ よりも貴な電位において、水素が9-4-45鋼中を透過することを観察した。この水素の透過は、食孔内部におけるプロトンの放電の結果起こると考えられている。さらに彼らは、成長中の割れ目の内部でも水素の発生が同様に起こることを論じている。これについて、Brownら²⁵⁾およびLeckieとLoginow²⁶⁾は塩化ナトリウム溶液中で腐食している予備亀裂付片持梁試片(pre-cracked cantilever specimen)から水素ガスが発生することを報告している。

上述の議論は、解明すべききわめて重要な問題が二つあることを示している。第一は、APC機構の場合で図2Cに示すものは、本当は、加速されたアノード溶解の結果によるものか、それとも腐食液の酸性化の結果生ずる水素脆化によるものであるのか。第二はすべてHEMが働く場合、アノード溶解領域で水素吸収が起こるという事実は、割れの成長がHEMであるということの意味するのであるのか? この論文の目的は、種々の機構的モデルを与えた実験結果を電気化学的に解析するととも

表1 本研究に用いた鋼の化学成分

成分 (wt %)									
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	V	Mo	
0.26	0.56	0.026	0.025	0.30	0.75	12.36	0.29	1.02	

表2 熱処理法および機械的性質¹⁾

Y. S. psi	T. S. psi	伸び (2'において)
203,000	260,000	9.0

(1) 試片は 1,850°F で30分オーステナイト化した後、水焼入れし、800°F で4時間焼戻後空冷

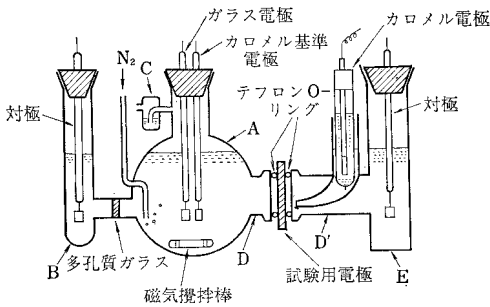


図4 水素透過試験用セルの模式図

に、少なくともマルテンサイトステンレス鋼については、その割れ機構を明らかにする新しい実験結果を示すものである。

材料と実験方法

この研究に用いた鋼の化学成分およびその機械的性質を表1および表2に示す。これらの表に示す機械的性質を与える特殊熱処理法は、同じく表2に示されている。電気化学的分極測定は、熱処理材から機械加工した長方形の短冊状試片について行なわれた。試片は従来推薦されている手法²⁷⁾でエポキシ中に埋め込み、それをドリルで穴開けして、Stern-Makridesホルダー²⁸⁾に合うようにした。試片表面は、シリコンカーバイドペーパーで600番まで研摩し、超音波洗浄器で脱脂後水洗した後温風中で乾燥した。分極測定装置と実験手順については、他の論文²⁹⁾に詳述しているのでここでは省略する。すべての試験溶液は、特級試薬と蒸留水 [25°C で 7.63MΩ] とで調製した。

改良型 12% クロムマルテンサイトステンレス鋼の応力腐食試験は、以前報告したように 25 mil 厚さの曲げ試片について行なった¹⁰⁾。

水素透過試験に用いた装置を、図4に図式的に示す。

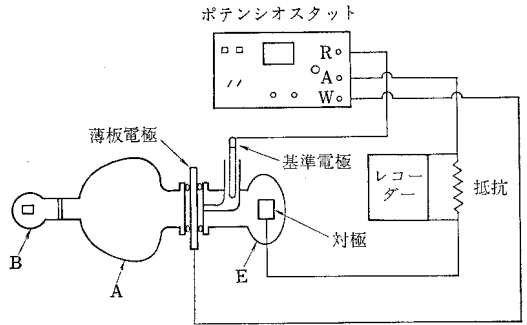


図5 水素透過測定用分極回路図

このセルは典型的な水素セルの構成と同様であり、多孔質ガラス板で第2室 (B室) と連結した中央室 (A室) よりなっている。白金黒付白金対極はB室に設けられた。A室は純化した窒素ガス雰囲気中の水のトラップ (C) により保たれている。試料は、テフロン O-リングでフランジ (D) に装着した鋼薄板である。A室中の腐食液は、テフロンを被覆した磁気攪拌棒と磁気攪拌器で攪拌した。第3室 (E) 室を同様にテフロン O-リングでフランジ (D') に連結し、水素透過量を測定した。

水素の透過量は 25°C で、1N NaOH 中において、図5に示す回路を用い +100 mV (SCE) の電位で測定した。機械加工したままの表面状態の薄板試片は洗剤で脱脂後エタノールで洗浄し温風で乾燥した。

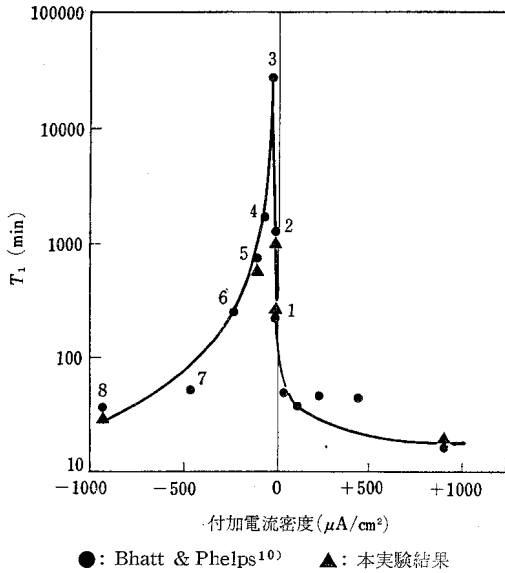
水素透過性の測定は次のような手順で行なわれた。薄板をフランジ D および D' の間に固定し、1N NaOH 溶液を E 部に満たした。その後試料を Wenking Model T S3 ポテンシオスタットで 1N NaOH 溶液中において +100 mV_{SCE} に分極し、対極回路に流れる残余電流 I_0 が定常状態に達するまで記録した (Honeywell Model Electronik 19)。この場合、A室に暴露された鋼の表面は窒素雰囲気下に保たれた。残余電流が定常状態になった後、A および B 室に腐食液を流入し、水素透過量の時間に伴う変化が定常状態 I_{∞} になるまで記録した。

実験結果および考察

実験結果は、次の4部門に分けて示し考察する。すなわち、新規な実験事実、本研究および従来の実験結果の電気化学的検討、割れ伝播についての考察および一般的な機構の検討に分けられる。

新規な実験事実

従来¹⁰⁾の研究では、塩化ナトリウム溶液中での割れ機構を検討するため、改良型クロムマルテンサイト合金が用いられた。図6に Bhatt と Phelps および本研究によって得られた工業的降伏応力の 75% の応力を加えた切欠を持たない曲げ試片の T_f に及ぼす付加電流の効果を示している。図7に破断直前における電極電位を示して



●: Bhatt & Phelps¹⁰⁾ ▲: 本実験結果
 図6 通気1時間、3%塩化ナトリウム溶液中での改良型12%クロムマルテンサイト鋼の破断時間に及ぼす付加電流密度の影響

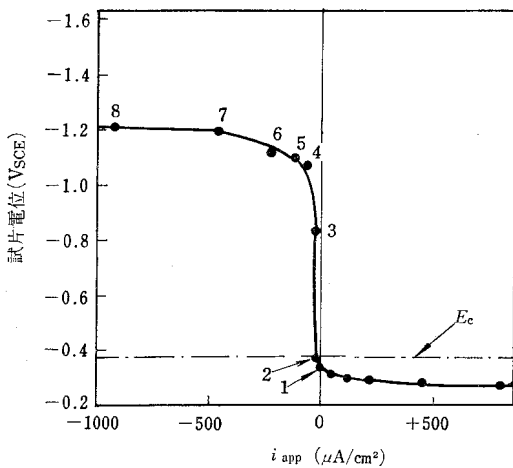
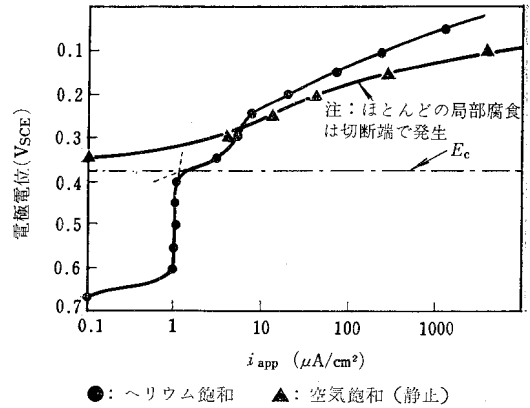


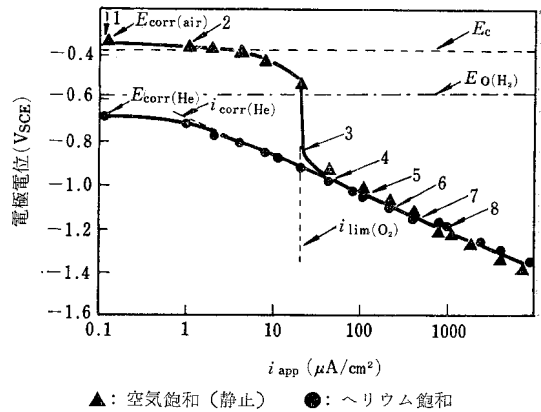
図7 付加電流下での破断前における応力負荷した12%クロム改良型マルテンサイトステンレス鋼の電位

いる。T_fは微小なカソード電流の付加により増加し、逆にアノード電流を加えると減少する。したがって腐食電位における割れ機構は、HEではなくAPCであると結論される。カソード電流が著しく大きくなると、T_fは急激に減少する。その理由は、電気化学的に発生した水素の吸収により生じたHEのためであると考えられる。

上述の実験結果を生ずる条件下で起こる種々の反応過程を更に詳しく調べるため、いくつかの補足的な電気化学的測定を行なった。図8は、通気下およびヘリウムガス飽和下の3% NaCl溶液中における定電位アノード分極曲線



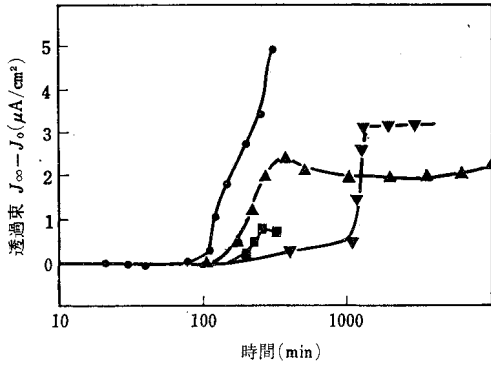
●: ヘリウム飽和 ▲: 空気飽和(静止)
 図8 25°Cの3%塩化ナトリウム溶液(pH 5.6)中における改良型12%クロムマルテンサイトステンレス鋼の定電位アノード分極曲線



▲: 空気飽和(静止) ●: ヘリウム飽和
 図9 25°Cの3%塩化ナトリウム溶液中(pH 5.8)における改良型13%クロムマルテンサイト合金の定電流カソード分極曲線

極曲線の測定結果を示す。改良型12%クロムマルテンサイト合金は、ヘリウムガス飽和溶液中では、明白な臨界孔食電位(E_c)を示す。50mV/5minの電位ステップで電位変化を与えた場合、E_cとして-0.380V_{SCE}という電位を示し、これより貴な電位においては著しい孔食による侵食が観察された。通気下の溶液中では、臨界電位は観察されずいずれの電位においてもアノード溶解速度は時間とともに著しく増加した。通気下の溶液中におけるE_{corr}はE_cよりも貴にあり、浸漬試験で観察されるごとく、孔食は付加電流がなくとも起こるはずである³⁰⁾。

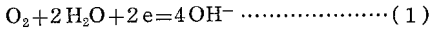
定電流カソード分極曲線と同じく、ヘリウムガス脱気溶液および空気飽和溶液中で調べた。その結果は図9に示すごとく、空気飽和溶液中では、20μA/cm²という限界電流密度が明白に観察された。一方、脱気した溶液中においては、非常に再現性の良いTafel曲線が、1~



●: NaCl+K₃Fe(CN)₆, -0.280V_{SCE}
 ▲: 927 μA/cm², アノード電流
 ■: E_{corr} = -0.350V_{SCE}
 ▼: 927 μA/cm², カソード電流

図10 25°Cの3%塩化ナトリウム溶液中における12%クロム改良型マルテンサイトステンレス鋼の水素吸収とその透過性

10⁴ μA/cm² の広範な付加電流密度にわたる活性化支配領域で観察された。ここでは注目すべきことは、空気飽和溶液中での分極曲線は、-1.000 V_{SCE} よりも卑な電位では、ヘリウムガス飽和溶液中のそれと重なり、Tafel定数は -0.149 V/decade を示す。限界電流は、空気を酸素で置換すると増加するが、その値は、通気溶液中の主なカソード反応は、-0.800 V_{SCE} という卑な電位においてさえ、次式に示す酸素の還元反応であることを示している。



12%クロム合金の熱処理薄板試片について、その水素透過試験を以前の研究¹⁰⁾で用いた代表的な実験条件下で行なった。すなわち、通気した3% NaCl 溶液中において、カソード電流密度を 927 μA/cm² にした場合、外部電流を付加しない場合、および 927 μA/cm² のアノード電流を加えた場合のそれぞれについて水素透過測定が行なわれた。実験結果を図10に示す。いずれの実験条件下においても、水素の鋼中への吸収が起こることは明らかである。カソードおよびアノード双方の分極下における水素透過量の比較に注目すべきである。カソード分極下においては割れは HE によることは一般的に認められていることであるが、電流を付加しない E_{corr} において水素吸収が起こるという事実は注目すべきことである。ヘリウムガス飽和3% NaCl 溶液中で、酸化剤を酸素から 0.1 M の K₃Fe(CN)₆ に変えると、きわめて急速に激しく孔食が発生し、非常に大きな水素透過量が観察される。孔食の発生は、従来報告されているごとく^{30,31)}、それぞれの孔食発起点における鮮明なプラシアンブルーの発生により容易に判別される。あらゆる電位において水素の

表3 3% NaCl 中における改良型 12% Cr 合金の割れに及ぼす脱気の効果

脱気ガス	E _{corr} (24 hr) V _{SCE}	T _f (min)	
窒素	-0.350	7,200	
窒素	-0.347	10,920	9,200 (平均)
窒素	-0.352	10,920	
ヘリウム	-0.673	27,850	
ヘリウム	-0.621	36,170	33,000 (平均)
ヘリウム	-0.681	34,980	

吸収が観察されるため、より貴な電位においてさえ局部活性溶解によるのではなく水素吸収によって割れが伝播する可能性のあることを無視できない。しかしながら、そのような可能性を信ずる前に、図6に示した典型的な T_f-i 曲線の形が、水素の発生を起こす電極反応と矛盾なく説明されなければならない。

本研究結果ならびに従来の研究結果についての電気化学的解析

図9によれば、通気した溶液中におけるカソード反応過程は 1.23 μA/cm² のカソード電流の付加 (図6, 7および9の2の点) によって促進される。この場合、E₀(H₂) より貴な電位でのカソード反応は、式(1)による酸素の還元反応であろう。この反応の結果、金属/溶液境界近傍で pH の上昇が起こるのである。このような条件下においては、電極電位が E₀ より貴にあるので、試片は孔食を発生し³²⁾、図10と同様な過程をとって水素が吸収されるであろう。T_f の増加は、おそらく pH の局部的上昇³³⁾ と E_{corr} の場合に比してこの条件下では通常孔食過電圧 (E-E₀) が低いという両作用によって起る。

21.2 μA/cm² のカソード電流を加えた場合において T_f が著しく増加する (図6, 7および9の3の点) 理由は次のように説明できるであろう。通気溶液中で以前報告されたこのカソード電流密度に対応する電極電位は、-0.840 V_{SCE} で、それは図9からわかるごとく、定電流分極中測定される電位と良く一致する。この電位は E₀ に比べて著しく卑な電位であり、したがって孔食は起こりえず³⁰⁾水素を発生する唯一の起こりうる反応は、全体のカソード反応速度の約 1/3 の速度で生じている水の直接還元反応である。主たるカソード反応による反応生成物が、境界における pH を上げるので (2) 式によれば、水素発生とその吸収速度は時間とともに徐々に減少するだろう。

$$i_c = K \cdot A_{H_3O^+} \cdot (1-\theta) \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} \dots\dots (2)$$

ここで K は定数、A_{H₃O⁺} は水和したプロトンの活量であり、θ は水素原子の表面被覆率である。また η は水素

過電圧であり、 α , F , T および R はそれらが通常使われている意味の定数である。この場合、上述の理由により孔食を生ずる場合に比して T_f の著しい増加を示す。上述の議論が正しいとすれば、酸素を含有しない溶液中で外部電流を付加しない試料の T_f は $21.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流密度の場合のそれに比して等しいかより大きいはずである。腐食液の脱気を窒素およびヘリウムガスで行なった場合の試験結果を表 3 に示す。窒素で脱気した場合、腐食電位 ($-0.350 \text{V}_{\text{SCE}}$) から明らかなごとく酸素の除去が不十分であり T_f (破断時間) は、9,200 分を示す。この T_f は通気溶液中で観察されるものよりはるかに大きい値であるが、顕微鏡観察によれば著しく多数の孔食が認められるので、この破断時間は $21.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流密度における結果を代表するものではないと考えられる。一方、ヘリウムガス飽和溶液中での実験によれば、 T_f の平均は、33,000 分になっており、図 6 に見られる極大を説明する上述の機構の正しさを支持するものである。上述の機構が正しいとすれば、図 9 をさらに検討することによって、きめ手となる実験が存在することがわかる。応力負荷試片を定電位的に E_c と $E_{o(\text{H}_2)}$ との間に保持したとき、この電位範囲では孔食の発生もまた水素の発生も起こりえないので、割れは起こらないはずである。これについての実験結果は将来発表されるだろう。

図 6 に示すカソード電流密度がより高い領域における T_f の減少 (4 ~ 8 の点) の理由は次のごとく説明できるかも知れない。図 7 と 9 は、電極電位は主たるカソード反応が水素の発生であり、電解水素の鋼中への吸収による HEM が割れの機構であることを示している。さらに興味あることは、この変換の起こる電位 (約 $-1.000 \text{V}_{\text{SCE}}$) が、他の研究者³⁴⁾ が塩化ナトリウム溶液中でマルエージング鋼について定電位法により測定した電位、たとえば $-1.050 \text{V}_{\text{SCE}}$ とほぼ等しいことである。Kim と Wilde³⁵⁾ は、最近電解的に発生した水素の鉄鋼材料中への吸収速度は、(3) 式に示すごとく単なる一次反応過程 (first order process) として取り扱えることを示した。

$$Q = K_{\text{abs}} \cdot \theta \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで K_{abs} は吸収速度定数であり、 θ は付加したカソード電流によって生ずる水素原子の表面濃度である。また Bockris と彼の共同研究者達³⁶⁾ は (4) 式に示すごとく、 θ が過電圧によって変ることを示した。

$$\theta = K \exp \frac{-F\eta}{4RT} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで K は定数、 η は過電圧さらに F , R および T は通常の意味を有するものである。かくて、付加カソード電流密度が増加すると θ が、したがって Q が増加し、その結果 T_f が減少する。

図 6 に見られる T_f のアノード電流密度依存性を示す曲線の形は、改良型 12% クロムマルテンサイト合金が陽極的に活性化された孔食を生じやすい事実から矛盾なく説明される。アノード電流の増加により孔食発生時間が減少するばかりでなく、食孔内部の pH の低下に伴う水素吸収量の増加により割れ伝播速度も増加する。したがって、以前報告された実験結果¹⁰⁾ は、水素吸収があらゆる電位で起こることを考えるとすべて説明が可能である。

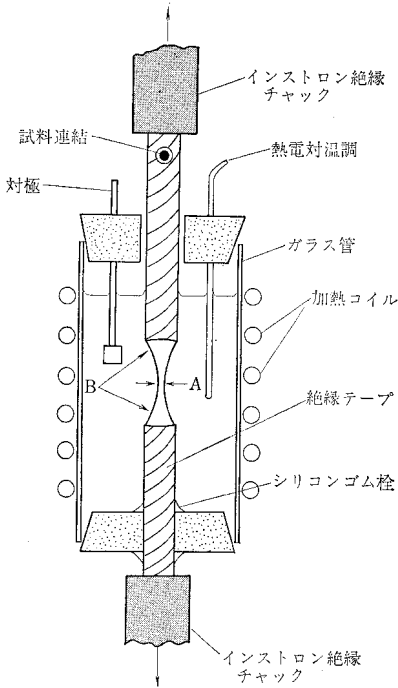
割れ伝播についての検討

割れを起こす金属中に存在する水素が本当に割れの原因になっているかどうかを明確にするため一連の実験を行ないカソードおよびアノード両分極電位における割れ伝播の活性化エネルギーを求めた。まずすべての環境割れ過程 (environmental cracking process) は、二つの段階に分けることができる。この場合、 T_f は (5) 式のごとく T_i と T_p の和として表わされる。

$$T_f = T_i + T_p \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで T_i は割れが発生するまでの時間であり、 T_p は割れが伝播し破断するまでの時間である。改良型 12% クロムマルテンサイト合金の割れ機構がすべての電位で水素脆性割れによるものとすれば、それぞれの電位における T_p の温度依存性は同一になるはずである。単な電位における割れの場合、 T_i は吸収した水素が、適当な個所に拡散し、圧力割れ説³⁷⁻³⁹⁾ あるいは三軸分離説^{23, 40, 41)} (triaxial decohesion) による割れの核形成までの時間を表わす。 E_{corr} あるいは貴な電位においては、 T_i は水素の発生源たとえば食孔の生成過程を含んでいる。この場合、割れの発生と伝播が生じるには、プロトンが放電するために電解液が十分酸性化しなければならない。この余分な過程は、 T_f および T_i の温度係数に影響を及ぼすが、 T_p は温度に依存しないはずである。

T_p を T_i と区別するため、種々の温度において改良した板状引張試片を用いて応力の 75% の単軸引張応力を加え試験を行なった。Kohl⁴²⁾ および Wilde⁴³⁾ が用いた原理によりインストロン型引張試験機を用いて、荷重のリラクゼーションの時間変化を測定した。試験装置の簡略図を図 11 に示す。さらに、荷重リラクゼーション-時間曲線の模式図を図 12 に示し、この実験で用いた用語も表示した。927 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のそれぞれのカソードおよびアノード電流密度における 75°C までの 4 温度についての試験結果を表 4 に示す。通気溶液中では、腐食媒体の酸素濃度に及ぼす温度の効果が大きいため、 E_{corr} での同様の試験結果は得られなかった。この問題を多少とも解決するため、3% NaCl + 0.1M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中において、自然腐食条件下での試験を行なった。その結果を同じく表 4 に示している。図 13 に割れ成長について注目す



A: $0.106'' \times 0.020''$ B: $3.0''$ 半径

図11 割れ伝播速度測定装置の模式図

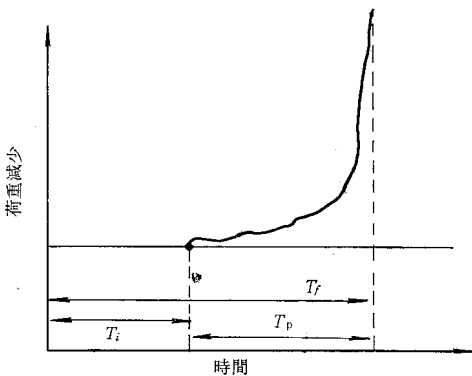
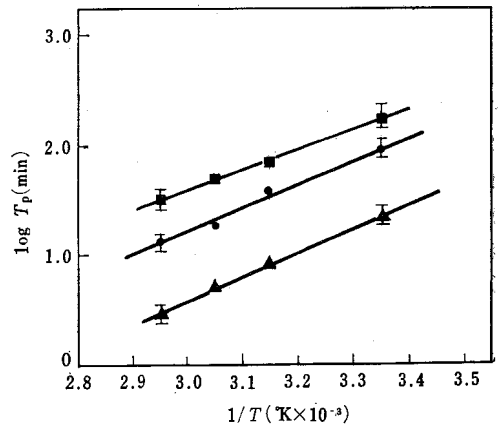


図12 割れ開始および伝播時間を示す荷重-リラクゼーション曲線の模式図

べき実験結果が示されている。それによると、いずれの条件下においても割れ過程は、許容誤差範囲内で同一の活性化エネルギーを示す。これらの値は、ParisとJohnson⁴⁴⁾および他の研究者^{45, 46)}が水素脆化による割れ成長について報告している活性化エネルギーときわめて良い一致を示している。ここで注目すべきことは、 T_i は貴な電位下においては、ほぼ一定値を示し、一定アノード電流下での孔食の発生開始は温度に依存しない。アノード分極下あるいは自然腐食電位下においては、初期荷重値からのずれが明白に確認できるので、これらの電位にお

表4 3% NaCl 溶液中における改良型 12% クロム合金の割れの動力学に及ぼす温度の影響

温度 (°C)	T_f (分)	T_i (分)	$T_p (T_f - T_i)$ (分)
自然腐食 3% NaCl + 0.1M $K_3Fe(CN)_6$			
25	116.5	20	96.5
45	52.8	13	39.8
55	33.9	14.8	19.1
65	22.6	8.6	14.0
アノード電流 $927 \mu A/cm^2$			
25	27.2	3.1	25.1
45	12.6	3.7	8.9
55	8.5	3.1	5.4
65	5.4	2.2	3.2
カソード電流 $927 \mu A/cm^2$			
25	327	144	183
45	191	120.2	70.8
55	148	97.9	50.1
65	113.5	80	33.5



- : 自然腐食 $K_3Fe(CN)_6$ $\Delta H^* = 9.6 \text{ kcal/mol}$
- ▲: アノード分極 $\Delta H^* = 10.2 \text{ kcal/mol}$
- : カソード分極 $\Delta H^* = 8.6 \text{ kcal/mol}$

図13 3% NaCl 溶液中における改良型 12% クロムマルテンサイト合金の割れ成長動力学に及ぼす温度の影響

いては、 T_i は容易に検出できる。しかしながら、カソード分極下においては、 T_i の検出は困難である。と言うのは、この電位では、初期荷重値からのずれが相対的に非常に小さいためである。またカソードチャージ下においては、破断前の伸びは著しく小さい。

上述の実験結果から、機械的予備亀裂 (precrack) の内部において孔食あるいは間隙腐食のため、金属中への

水素の吸収が起こるならば塩化ナトリウム溶液中での他の高張力鋼の割れも同様の機構によって進行すると考えるのが論理的である。

割れに共通する機構に関する一考察

最後に、上述の実験結果の観点から鋼の割れ機構全般を推論することは興味あることである。高温塩化物溶液中でのステンレス鋼の腐食時に水素の透過が起こるといふ実験事実が報告されている⁴⁷⁾。Shivelyら⁴⁸⁾およびWilde⁴⁹⁾は、塩化物溶液中でType 430, 304, 316および310が孔食を起こしている場合、水素の透過が起こることを示した。また、 $MgCl_2$ 中において、オーステナイトステンレス鋼が割れを起こしているとき、孔食が発生することも知られている⁵⁰⁾。同様に、多くの研究者は、沸騰 $MgCl_2$ 溶液中で、割れ目の先端で電解液が酸性化する⁵²⁾とともに、割れ目の内部から水素が放出されることを報告している⁵¹⁾。

更にParkinsとUsher⁵³⁾は、高温硝酸塩中での軟鋼の割れは、その割れ目先端における腐食液の酸性化を伴うことを示唆した。さらにLoganとYolken⁵⁴⁾は、高温硝酸塩溶液中において、中空の軟鋼応力腐食割れ試片は、少量だが有限量の水素透過を起こすことを報告している。

Radd⁵⁵⁾は無水アンモニア中における高張力鋼の水素透過性を検討した結果、イオンゲージ検出器で水素透過を測定できることを報告した。

このように、広範な雰囲気中における鋼の割れ中起こる水素の発生、吸収および透過について多くの研究がなされている。したがって、鋼の環境割れに共通する因子は応力下での腐食中における鋼の格子中への水素の吸収と関連した破断機構ではなからうか。

結 論

本研究結果から、以下の結論が得られた。

1) 従来報告されている局部活性溶解と水素脆性割れの判別の基準を電気化学的に解析したところ、アノード溶解のみの機構を考慮する必要がないことが示された。

すなわち、すべての電位において、水素吸収を考慮すれば、従来の実験結果は、容易に説明することができる。

2) 塩化ナトリウム溶液中で改良型12%クロムマルテンサイト合金の水素透過性と電気化学的分極測定を行った結果、水素の透過と吸収がすべての腐食条件下で起こることが認められた。

3) カソードおよびアノード電流を付加した場合の割れ成長速度の温度依存性を調べた結果、割れ伝播の活性化エネルギーがそれぞれ8.6および10.2 kcal/molになることを示した。一方、3% NaCl+0.1M $K_3Fe(CN)_6$ 溶液中での自然腐食条件下での割れ成長の活性化エネル

ギーは9.6 kcal/molである。これらの値は、高張力鋼の水素脆性割れについて従来報告されている割れの活性化エネルギーと良く一致している。したがって、高張力マルテンサイトステンレス鋼の環境誘起割れ (environmentally induced cracking) は水素脆性割れによって起こると結論される。

4) 実験結果を種々検討した結果、水素吸収に伴う材料の脆化が、すべての電位での割れ成長の原因になっていることが、明らかにされた。卑な電位では、水素の吸収は、プロトンの試料表面全体における放電により起こり、腐食電位あるいはより貴な電位においては、水素吸収は、食孔あるいは隙間内部でのアノード溶解生成物の加水分解によって生ずるプロトンのカソード放電によって生ずる。この場合、アノード溶解は、割れ成長機構の主役ではないが、割れの成長にとって、必要条件であることは強調すべきことである。

謝 辞

著者は本研究を遂行するに当り鼓舞して下さった A. R. Troiano および B. F. Brown に謝意を表す。また C. D. Kim, J. F. Bates, E. H. Phelps および A. W. Loginow の諸氏より有益な討論を賜った。終りに、実験の遂行に援助を頂いた J. Knasko に感謝する。

引用文献

1. E. H. Phelps. *Proceedings of Conference of Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, R. W. Staehle, ed., Ohio State University, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1967) p 398.
2. E. H. Phelps and A. W. Loginow. *Corrosion*, 16, 325 (1960).
3. R. A. Davis. *Corrosion*, 19, 45t (1963).
4. R. A. Davis, G. A. Dreyer, and W. C. Gallaughier. *Corrosion*, 29, 93t (1964).
5. R. B. Setterlund. *Materials Protection*, 4, 27 (1965).
6. S. W. Dean and H. R. Copson. *Corrosion*, 21, 95 (1965).
7. C. J. Slunder. DMIC Report 158, Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio (1961) September.
8. B. F. Brown. DMIC Report 210, Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio (1964) October, p 91.
9. E. H. Phelps. Panel Discussion 27, *Problems, Prevention, and Theories of Corrosion*, 7th World Petroleum Congress Proceedings; Elsevier Publishing Company.
10. H. J. Bhatt and E. H. Phelps. *Corrosion*, 17, 430t (1961).
11. J. P. Fraser and R. S. Treseder. *Corrosion*, 8, 342 (1952).
12. M. G. Fontana. W.A.D.C. Technical Report, ASTIA Document No. AD 97215, pp 56-242 (1965) August.
13. N. A. Tiner and C. B. Gilpin. *Corrosion*, 22, 271 (1966).
14. P. Lillys and A. E. Nehrenberg. *Trans. ASM*, 48, 327 (1956).
15. P. S. Trozoz and R. F. McCartney. *Corrosion*, 16, 26 (1960).
16. E. Snape. *Corrosion*, 23, 154 (1967).
17. B. F. Brown and C. D. Beachem. *Corrosion Sci.*, 5, 745 (1965).
18. B. F. Brown. *Materials Res. and Stds.*, 6, 129 (1966).
19. M. H. Peterson, B. F. Brown, R. L. Newbegin, and R. E. Groover. *Corrosion*, 23, 142 (1967).
20. H. H. Uhlig. *Metals Progress*, 57, 486 (1950).
21. E. H. Phelps and R. B. Mears. *Proceedings of First Int. Cong. Metallic Corrosion*, Butterworths, p 319 (1961).
22. J. A. Smith, M. H. Peterson, and B. F. Brown. Electrochemical Conditions at the Tip of an Advancing Stress Corrosion Crack

- in AISI 4340 Steel. Submitted for publication in *Corrosion*.
23. A. R. Troiano. *Trans ASM*, 52, 54 (1960).
 24. C. F. Barth, E. A. Steigerwald, and A. R. Troiano. *Corrosion*, 25, 353 (1969).
 25. B. F. Brown, C. T. Funii, and E. P. Dahlberg. *J. Electrochem. Soc.*, 116, 218 (1969).
 26. H. P. Leckie and A. W. Loginow. *Corrosion*, 24, 291 (1968).
 27. N. D. Greene, W. D. France, and B. E. Wilde. *Corrosion*, 21, 275 (1965).
 28. M. Stern and A. C. Makrides. *J. Electrochem. Soc.*, 107, 782 (1960).
 29. W. D. Henry and B. E. Wilde. *Corrosion*, 25, 515 (1969).
 30. B. E. Wilde and E. Williams. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 775 (1970).
 31. H. Stoffels and W. Schwenk. *Werkstoffe u. Korrosion*, 12, 493 (1961).
 32. B. E. Wilde and E. Williams. The Use of Current/Voltage Curves for the Study of Localized Corrosion and Passivity Breakdown on Stainless Steels in Chloride Media, presented at the 3rd Int. Conf. on Passivity, July 5, 1970, Cambridge, England. Submitted for publication to *Electrochimica Acta*.
 33. H. P. Leckie and H. H. Uhlig. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1262 (1966).
 34. H. P. Leckie. *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, R. W. Staehle, ed. Ohio State Univ., published by National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 411 (1967) September.
 35. C. D. Kim and B. E. Wilde. The Kinetics of Hydrogen Absorption into Iron During Cathodic Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.*, 118, 202 (1971).
 36. M. A. V. Devanathan, J. O'M. Bockris, and W. Mehl. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1, 143 (1959/60).
 37. C. Zapffe and C. Simis. *Trans. AIME*, 145, 225 (1941).
 38. A. S. Tetelman and W. D. Robertson. *Trans. AIME*, 224, 775 (1962).
 39. A. S. Tetelman and W. D. Robertson. *Acta Met.*, 11, 415 (1963).
 40. P. Bastien. *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, New York, p. 311 (1959).
 41. N. J. Petch and R. Stables. *Nature*, 169, 842 (1952).
 42. H. Kohl. *Corrosion*, 23, 39 (1967).
 43. B. E. Wilde. *Corrosion*, 25, 359 (1969).
 44. H. H. Johnson and P. C. Paris. *J. Eng. Fracture Mechanics*, (1967) July.
 45. E. A. Steigerwald, F. W. Schaller, and A. R. Troiano. *Trans. Met. Soc. AIME*, 215, 1048 (1959).
 46. W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A290, 221 (1966).
 47. A. R. Troiano. Private communication.
 48. J. H. Shively, R. F. Hehemann, and A. R. Troiano. *Corrosion*, 23, 215 (1967).
 49. B. E. Wilde. Unpublished data, Corrosion Kinetics Section, U. S. Steel Corp., Applied Research Laboratory, Monroeville, Pa.
 50. J. A. Davis and B. E. Wilde. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1339 (1970).
 51. D. A. Vaughan, D. I. Phalen, C. L. Peterson, and W. K. Boyd. *Corrosion*, 19, 315t (1963).
 52. M. Marek and R. F. Hochman. *Corrosion*, 26, 55 (1970).
 53. R. N. Parkins and R. Usher. *First International Congress on Metallic Corrosion*, p. 289 (1961).
 54. H. L. Logan and H. T. Yolken. *2nd Int. Congress on Metallic Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 109 (1966).
 55. F. J. Radd. Unpublished work, Continental Oil Co., Ponca City, Okla.