

技術資料

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26'28-194.3 : 620.194.2

ステンレス鋼および高ニッケル合金の応力腐食割れ
に関する最近の発展*

小 若 正 倫**

Recent Progress in Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels
and High Nickel Alloys

Masamichi KOWAKA

1. 緒 言

ステンレス鋼はそのすぐれた耐食性、加工性、溶接性などのために広く化学工業、エネルギー工業などの装置材料として用いられてきた。しかしその最大の欠点は塩化物を含む環境で応力腐食割れ、孔食、隙間腐食および粒間腐食などの局部腐食をおこしやすいことである。

ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究は非常に多く現象的にはかなり明確になつてきたが、その機構についてはまだ十分理解されるまでにいたっていない。

ステンレス鋼の応力腐食割れに関する最近の報告は1967年にColumbus, Ohioにおける国際会議¹⁾にてなされ、本誌においては下平²⁾が詳細な解説を行つている。本報は主としてそれ以後のステンレス鋼および高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研究の発展についてまとめたものである。

2. 高濃度塩化物による応力腐食割れ

2.1 沸騰 42% MgCl₂ 溶液による試験法

Scheil が 1945 年に 42% MgCl₂ 溶液を用いて沸騰

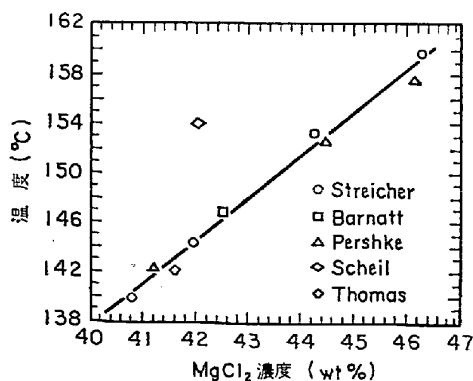


図1 1気圧における MgCl₂ 濃度と沸点の関係³⁾

状態(154°C)でステンレス鋼の応力腐食割れ試験を行ない、以来多くの研究がこの試験液にて行なわれてきた。図1³⁾は MgCl₂ の濃度と沸点の関係を示す。これより沸点 154°C は MgCl₂ 濃度 45% に相当しており、42% は 143°C に相当している。通常試験は温度を一定に制御して行なわれるので 154°C で多くの試験が行なわれてきたことになり、MgCl₂ の濃度としては 45% であつたことになる。図の直線は (1) 式にて表わされる。

$$t^{\circ}(\text{C}) = 3.51(\text{wt}\% \text{ MgCl}_2) - 2.91 \dots\dots (1)$$

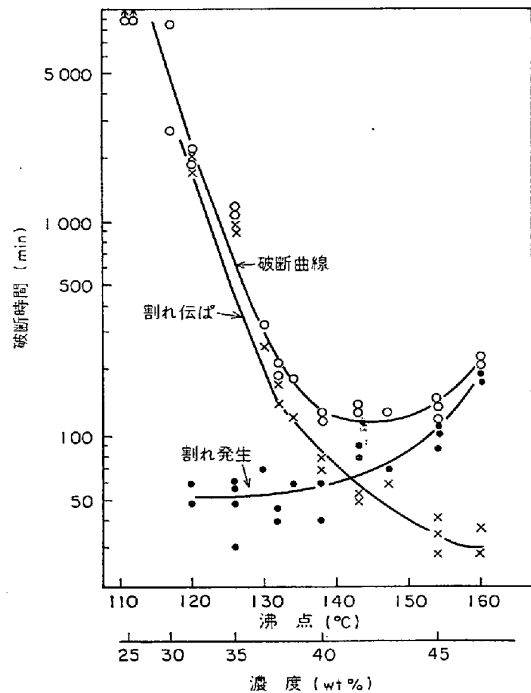


図2 304 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ 濃度の影響 (応力 25 kg/mm²)⁴⁾

* 昭和 48 年 9 月 5 日 受付

** 住友金属(株)中央技術研究所 理博

表 1 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす
沸騰 MgCl₂ の濃度の影響
(割れ時間 hr, Uベンド法)⁵⁾

MgCl ₂ , wt%	45%	40%	35%	30%	25%
Steel					
304	1	1	3	45	○
316	2	3	○	○	○
329	3	15	20	○	○
カーペンター 20	70	○	○	○	○
18Cr-15Ni-LP	○	210	○	○	○

○: 300 hr で割れない

したがって 42% MgCl₂ の沸点 143°C で試験を行なうべきか、あるいは 45% MgCl₂ の沸点 154°C* で行なうべきかに関して著者⁴⁾ らはつぎのような点を明らかにした。304 ステンレス鋼の MgCl₂ の温度、濃度を変えた場合の応力腐食割れ試験結果を図 2 に示す。これより 143°C でも 154°C でも破断時間にはほとんど変化が認められない。しかし割れ発生と伝ばと区別して考えると、高温、高濃度側は腐食が激しくなることが予想され、割れ発生には長時間かかるが、ひとたび割れが発生すると伝ばは非常に速く進む。したがって両者の破断時間にあまり差がないとはいえ、内容的にはかなり異なっていることがわかる。そして 304 ステンレス鋼の場合たまたま 143°C と 154°C の破断時間が同じ程度であつたにすぎない。鋼種が変わればこれらの温度による耐食性も異なり当然破断時間も変わってくる。表 1, 2⁵⁾ に実例および化学成分を示す。304, 316 ステンレス鋼は 45% MgCl₂ 溶液ではいずれも短時間で割れるが 35% MgCl₂ 溶液では 316 ステンレス鋼は割れ抵抗性が著しく大きくなる。

また合金元素の影響が試験温度、濃度により著しく異なってくるので⁴⁾、割れ感受性を評価する場合、その試験環境を十分把握しておかなければならない。

2.2 合金元素の影響

沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) による応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響について多くの系統的研究が行なわれているが、その結果については必ずしも一致しているとはいえない。表 3^{6)~12)} におもなものを示した。共通していえることは Ni, Si, C は有効な元素であるがその他の元素は有害であるか、またはほとんど影響がないことである。

合金元素の影響を考える場合、共存するほかの元素がいかなる役割を演じているかを十分知つた上で論じなければならぬ。たとえば微量の Mo は著しく悪影響⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁾ があるので、Mo を含有する鋼と、そうでない鋼とで割れ感受性におよぼす合金元素の影響に差が生ずる。

著者らは高純度の材料について各種合金元素の影響を明らかにした。図 3¹⁴⁾ に応力腐食割れにおよぼす P, N の影響を示す。18Cr-10Ni を基本成分としたもので沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) 中では非常に短時間で割れるべき材料である。しかるに図から明らかなように P および N をある量以下に制限することによって免疫性を生ずる。また別の見方をすれば P が 0.003% 以下ならば N は悪影響がないが、それ以上 P を含有するようになると N は著しく悪影響をおよぼすようになる。図 4¹⁵⁾ は応力腐食割れにおよぼす Mo の影響を示す。微量の Mo が含有されると著しく割れ感受性が大きくなる。図 5¹⁴⁾ は沸騰 45% MgCl₂ 溶液中における腐食量におよぼす微量 P,

表 2 ステンレス鋼の化学成分 (wt%)⁵⁾

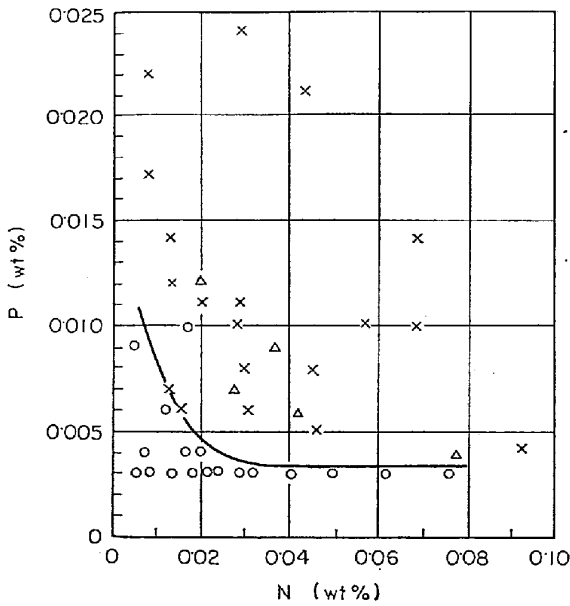
鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
304	0.05	0.52	1.69	0.023	0.005	0.03	9.39	19.13	0.05
316	0.05	0.33	1.65	0.020	0.005	0.22	13.49	16.46	2.11
329	0.01	0.36	1.39	0.003	0.013	<0.01	5.33	22.72	1.72
カーペンター 20	0.05	0.73	1.35	0.023	0.004	3.28	28.34	19.51	2.45
18Cr-15Ni-LP	0.07	0.67	1.45	0.009	0.011	<0.01	15.07	17.97	0.001

表 3 応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響 (沸騰 MgCl₂ 溶液)

著 者	文 献	Ni	Cr	Mo	Si	Cu	C	N	P
TRUMANN, PERRY	6		×	□		□			
深瀬, 遅沢	7		×	×	○	□			
伊藤, 吉野	8	○	×	×	○	□		□	
LOGINOW, BATES	9	○		×	○		○	×	×
小若, 富士川	10	○	×	×	○	×	○	×	×
高村, 下郡ほか	11	○	×	×	○		○		
上田, 角南, 安保, 弁田	12	○	×		○	□	○	□	×

註 ○ 有効 × 有害 □ あまり大きい影響なし

* ASTM G 36-73 においては 155.0±1.0°C とされている。



○ 1000 hr まで割れない, △ 一部試験片割れ, × 割れ

図3 沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) における 18Cr-10Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす P, N の影響 (Uベンド法)¹⁴⁾

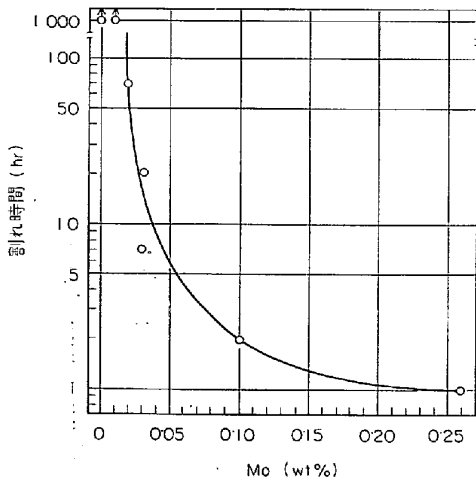


図4 沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) における 18Cr-10Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす Mo の影響 (Uベンド法)¹⁵⁾

N, Mo の影響を示す。少量の P を添加すると腐食量は減少するが, N はそれほど腐食に影響をおよぼさないようである。Mo はその中間の傾向を示している。応力腐食割れにおよぼす P の影響としてはその腐食性に基因すると考えられるが, DAVIS ら¹⁶⁾も P を含む材料の溶解挙動が異なることを報告している。したがって P の作用としては単に転位配列をプラナーにするのみでなく, 表面皮膜の保護性に大きい影響をおよぼすことにより応力腐食割れ感受性を増大していると考えられる。また柴田ら²⁰⁾によると N はすべりステップの再不動化を促進する

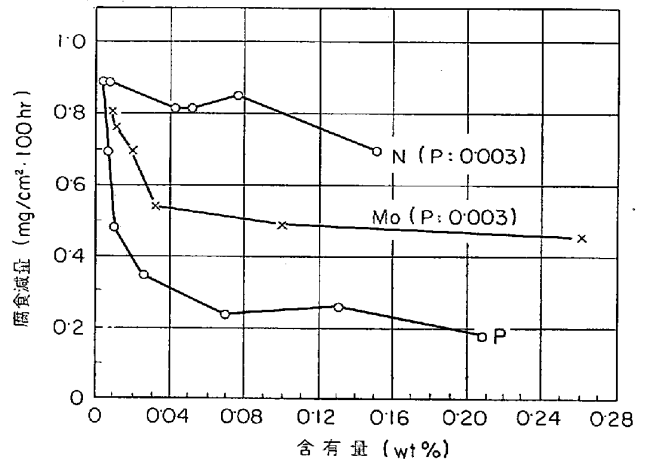


図5 沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) における 18Cr-10Ni ステンレス鋼の腐食減量におよぼす Mo, P, N 含有量の影響¹⁴⁾

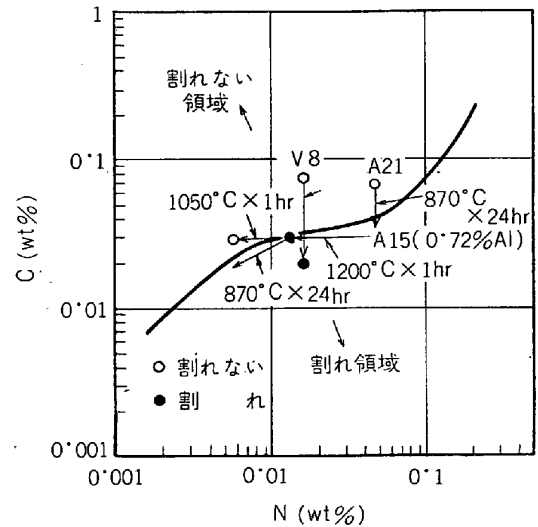


図6 沸騰 MgCl₂ 溶液 (151°C) における 18Cr-20Ni 鋼の応力腐食割れにおよぼす熱処理の影響¹⁹⁾

ように働くといわれている。

Cu¹⁵⁾ は割れ感受性を増大する元素である。しかし沸騰 20% NaCl 溶液中¹⁷⁾ では応力腐食割れに対して著しく有効な元素となる。

Si¹⁸⁾ はあまり影響があるとはいえない。しかし鋼中に存在する MnS は割れ発生の起点となりやすいといわれている。

有効元素としての Ni, Si はよく知られている通りであるが, C と N との関係は図 6¹⁹⁾ に示すように, N は 0.01% 以下にしなければならない。固溶 N, C が応力腐食割れに著しく影響するので, 遅沢ら¹⁹⁾は 18Cr-20Ni 基合金に窒化物形成元素を添加して改良を試みた。図 6 において 1200°C × 1hr 保持後水焼入れした材料は破断領域にあるが 1050°C × 1hr 保持後水焼入れすると AlN

表 4 塩化物溶液における耐応力腐食割れオーステナイト系ステンレス鋼

記 号	C	Si	P	Cu	Ni	Cr	Mo	その他
YUS 110	≤0.08	3/5	—	0.5/0.9	12/15	15/18	—	Ti, Nb
SCR-1	≤0.12	≤1.0	0.003	—	8/16	16/20	≤0.04	
SCR-2	≤0.10	1.5/2.5	≤0.010	—	12/16	16/20	—	
Reseloy	0.07/0.10	1.8/2.3	≤0.015	—	15	15	—	
NAS 126	0.04	3.5	—	1.5	12	18	—	
NAR 18-14-Si	≤0.03	3.5	—	—	13	18	—	
18-18-2	0.06	1.9	0.007	—	18	18	—	
Uranas-S	≤0.02	3.7	—	—	14	17.5	—	

が析出し固溶Nが減少し割れ免疫の領域に移行する。しかし 870°C×24hr 熱処理すると AlN とともに M₂₃C₆ も形成され固溶C量が下がるため割れ領域になる。

わが国においては耐応力腐食割れステンレス鋼の開発が盛んに行なわれ表 4 にその代表的なものを示す。応力腐食割れに対して有効な元素 Ni, Si などを添加することにより改良するとともに, P, N, その他有害微量元素を調整することによつて耐応力腐食割れ感受性を小さくすることが試みられている。図 7¹⁰⁾ にはインコロイ 800, インコネル 600, 現用ステンレス鋼と, 耐応力腐食割れステンレス鋼 (SCR-1) との比較を示した。

これらの材料は沸騰 42% MgCl₂ 溶液中における応力腐食割れに対し抵抗性が大きい, ほかの環境では必ずしも割れ感受性が小さいとはいえない場合もある。

環境により合金元素の影響が異なることは指摘されているが, 系統的研究はみられない。著者ら¹⁷⁾は沸騰 20% NaCl 溶液中におけるステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響を調べ, 有効な元素は Ni, Mo, Cu, Si, C など, 有害元素は Al, P, N, C (>0.1%) Mn などであることを明らかにした。ここに Mo および Cu の影響は沸騰 42% MgCl₂ 溶液中における試験結果とは異なる。

2.3 濃度・温度の影響

応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ の濃度 (沸点) の影

響については最初 EDELEANU²¹⁾ により示されたが, 最近著者らは沸騰 45% MgCl₂ 溶液中にて得られた耐応力腐食割れ材料が, 実環境では必ずしも十分とは限らないことがわかってきたため, 試験法について再検討を試みた。

沸騰 MgCl₂ 溶液の濃度と割れにおよぼす合金元素の影響について研究し²²⁾, 図 8 に示すような結果を得た。A, B, C, 3 種の材料についての割れ感受性は, 沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) では A は免疫性があり, B, C は短時間で割れをおこす。しかし A も 38~42% MgCl₂ の範囲では割れ感受性を生じるようになる。いいかえれば P, Mo 含有量を少なくすることによって沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) で割れに対して免疫性のある A 材料は温度・濃度が少し下がると割れ感受性を生じるようになる。その他の元素についても同様なことがいえるが別報²²⁾にゆずる。

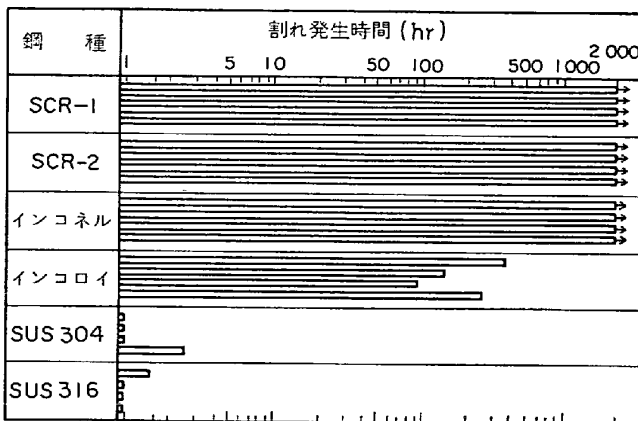


図 7 沸騰 45% MgCl₂ 溶液 (154°C) における各種合金鋼の応力腐食割れ (Uベンド法)¹⁰⁾

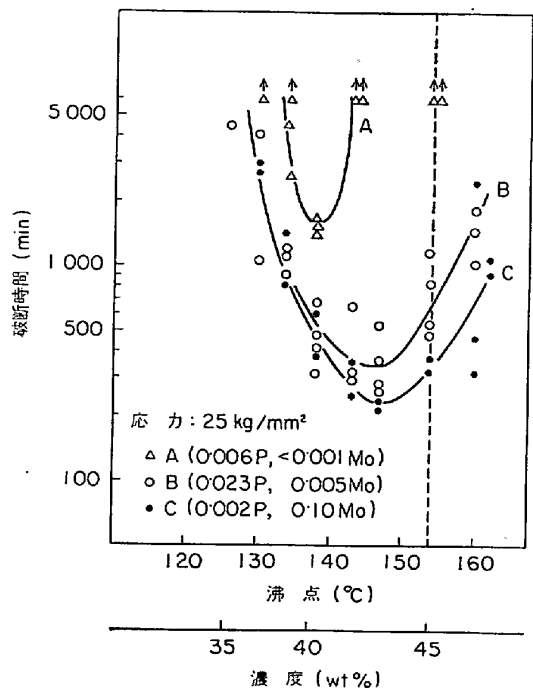


図 8 18Cr-10Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ 濃度および P, Mo の影響²²⁾

2.4 溶存酸素の影響

高濃度沸騰塩化物溶液の場合、溶存酸素の影響については不明な点が多い。MgCl₂ 溶液中の陰極反応は水素の還元反応であるので溶存酸素の影響はないともいわれている²³⁾。しかし UHLIG ら²⁴⁾ は酸素を送入すると約40% 程度寿命が短くなることから酸素の影響が大きいことを指摘している。また田中ら²⁵⁾ は 18Cr-8Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす酸素の影響を調べ、応力腐食割れの伝ばには酸素は必要ないと報告している。

著者ら⁴⁾ が現用鋼について MgCl₂ の濃度、温度、溶存酸素の関係を比較した結果を図9に示す。低温、低濃度では304 ステンレス鋼は溶存酸素が存在するときのみ割れをおこすが、316 ステンレス鋼は溶存酸素の存在下でも割れが発生しにくい。304 ステンレス鋼は沸騰状態で低濃度で応力腐食割れをおこすが、316 ステンレス鋼は割れに対する抵抗性が大きい。このようなことは沸騰42% MgCl₂ 溶液による標準の応力腐食試験では知ることのできないことである。

2.5 陽イオンの影響

応力腐食割れにおよぼす陽イオンの影響についてはあまり明確な報告がない。RHODES²⁶⁾ は304 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を LiCl と MgCl₂ 溶液にて行ない、後者は著しく割れやすい環境であることを報告している。ASARO²⁷⁾ もほぼ同様な結果を得ている。WILDE²⁸⁾

は304 ステンレス鋼の沸騰 LiCl および MgCl₂ 溶液中における電位を測定しいずれも不動態領域にあることを示した。PELRAS²⁹⁾ によると表5に示すように、同じ温度(108°C)、Cl⁻ 濃度(5.3 mol/l)、pH(6)で試験すると、MgCl₂、CaCl₂、NaClの順に割れにくくなる。このことは DESESTRET ら³⁰⁾によっても確かめられている。しかし Uranas-S (表4参照)は MgCl₂ 溶液では耐応力腐食割れ抵抗性が大きい、NaCl 溶液では容易に割れが発生する。岡田ら³¹⁾ は MgCl₂ 溶液も CaCl₂ 溶液も割れ挙動に差がないと報告している。

図10に示すように、MASKELL ら³²⁾ は1価および2価の陽イオンの影響よりも Cl⁻ の活性度の方が割れ感受性に影響をおよぼすと報告している。

UHLIG ら³³⁾ は304、316 ステンレス鋼について沸騰 MgCl₂ (130°C) と FeCl₂ (110°C) 溶液との割れ感受性を比較し、いずれも FeCl₂ の方が割れ感受性が小さ

表5 5.3 mole/l の Cl⁻ を含む溶液中の 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ²⁹⁾

溶 液	割 れ 率 (%)
MgCl ₂	57
CaCl ₂	4
NaCl	0

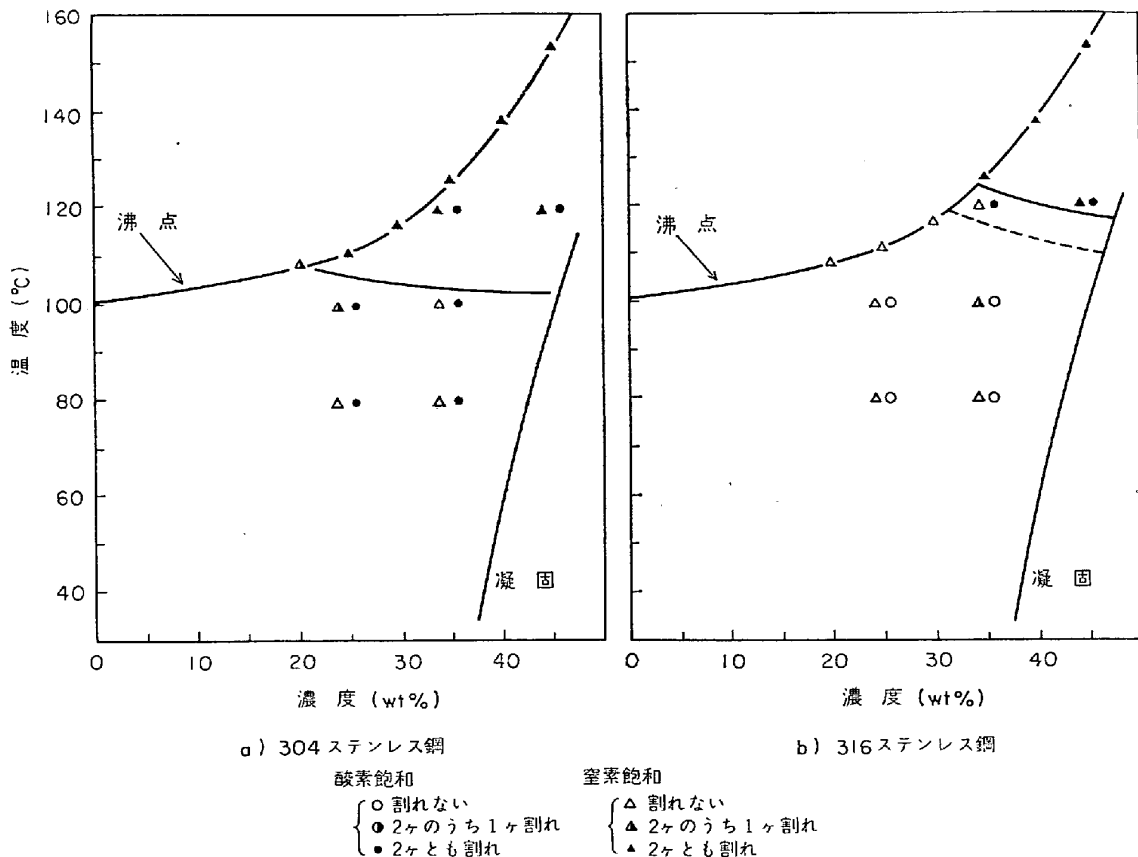


図9 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ の濃度、温度および溶存酸素の影響⁴⁾ (Uバンド法)

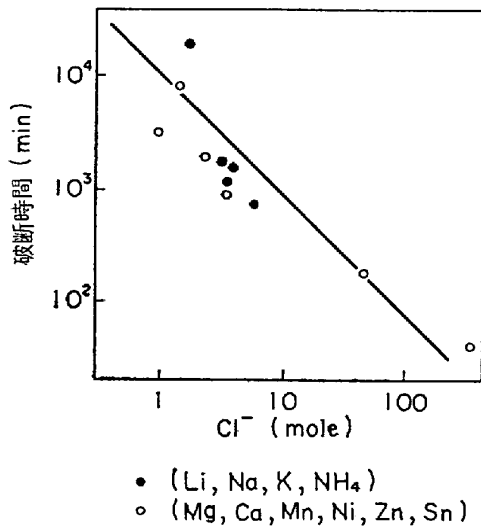


図10 18Cr-10Ni-LC ステンレス鋼の各種環境における応力腐食割れ (Uベンド法)³²⁾

表 6 304 ステンレス鋼の各種溶液中における応力腐食割れ (125°C)³⁸⁾

溶 液	pH		破断時間 (hr)	重量減 (%)	割れ
	試験前	試験後			
MgCl ₂	5.7	4.0	3	0.0	No
MgCl ₂ + FeCl ₃	0.2	2.2	2	1.5	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NaOH	1.2	2.2	0.5	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH	3.5	4.0	5	0.0	No
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH + HCl	1.2	1.8	3	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH + AlCl ₃	1.0	1.6	1	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH + NaHSO ₄	1.2	1.8	1	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH + CrCl ₃	1.6	2.0	1	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH + NiCl ₂	1.4	2.0	4	0.1	Yes
MgCl ₂ + FeCl ₃ + glycerine	1.6	3.0	3	1.8	No

いと報告している。

塩化物溶液に FeCl₃ を添加すると局部腐食が加速されることが報告されている^{34)~38)}。また CuCl₂ を添加すると応力腐食割れが抑制される。しかし、これは全面腐食が増大するためである³⁹⁾。表 6³⁸⁾に割れに関する各種の塩化物の作用をまとめた。

2.6 ほかのハロゲンイオンによる割れ

COUPER³⁹⁾ によると溶体化処理した 304 ステンレス鋼は NaF 溶液中では応力腐食割れを生じないが、しかし WARD ら⁴⁰⁾ は鋭敏化すると粒界割れをおこすことを報告⁴⁰⁾している。この場合濃度が非常に高くなるとかえって割れ感受性が小さくなる。同様のことは沸騰 MgCl₂

表 7 MgBr₂ 中における 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ

濃 度	温度 (°C)	破断時間 (hr)	文 献
59%	150	45	26
48%	150	20	26
100g/100gH ₂ O	154	7~8	39
38g/100gH ₂ O	141	153	39
36%	150	割れない (168hr)	26

についてもいえることである⁴⁾。

HF 溶液で酸洗を行なうと応力腐食割れの原因となりえる⁴¹⁾⁴²⁾。とくにインコネル 600 は HNO₃-HF 溶液で酸性したことが応力腐食割れの原因となつたことはオーゲスタ⁴³⁾の原子炉事故で問題とされ、同様なことは他の炉⁴⁴⁾⁴⁵⁾でも報告されている。

WHITE ら⁴¹⁾は鋭敏化した 304, 316 ステンレス鋼は 1~10 ppm の F⁻ を含む環境で応力腐食割れを起こすことを報告している。

臭化物については RHODES²⁶⁾, COUPER³⁹⁾ の結果を表 7 にまとめて示す。濃度が低いほど割れにくくなる。孔食電位については HORVATH および UHLIG⁴⁶⁾ や塩原、森岡ら⁴⁷⁾によって臭化物の方が塩化物よりも卑であると報告されているが、応力腐食割れとの関係は明らかでない。

沃化物についてはあまり進展はみられないが、塩原、森岡らにより孔食電位は I⁻ は Cl⁻, Br⁻ よりも低く、隙間腐食電位は Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ の順であると報告された。しかしいずれにせよ塩化物に比較してあまりにもデータが少ないので今後の研究に待ちたい。

3. 高温高压水による応力腐食割れ

高温水によるステンレス鋼および高 Ni 合金の応力腐食割れは主として原子炉冷却水を対象にした研究が多い。原子炉一次系においては BWR の場合は水の放射線による分解のために溶存酸素が 0.2 ppm 程度になりそれに相当した水素として 0.025 ppm 存在するようになる。PWR の場合は水素を 30cc H₂/kg H₂O 加圧し水の分解をおさえる方法をとっている。したがって燃料被覆管、配管、圧力容器の内面のクラッドなどはこのような条件の環境にさらされることになる。

圧力容器は応力除去焼なましとして 621°C×24hr の熱処理が行なわれるため内面クラッドされたステンレス鋼は鋭敏化される。そして La Crosse, Elk River, Nine Mile Point BWR⁴⁴⁾ などで粒界割れを経験している。また JPDR⁴⁹⁾ にても同様な事故を生じ詳細な調査の結果割れは Cr 量が標準値よりも数%減少した部分を通つてることが明らかになつた。

Dresden BWR⁵⁰⁾ においては 304 ステンレス鋼を使用した配管の溶接熱影響部に粒界応力腐食割れを生じ

た。このように鋭敏化されかつ高い残留応力が存在するような場合に応力腐食割れを生ずる。

3.1 合金元素の影響

高温高压水による応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響については、実験の困難さのためそれほど多くの研究が行なわれているわけではない。著者ら⁵¹⁾は 300°C ~ 87 kg/cm² の高温水中にて溶存酸素および 500 ppm の Cl⁻ の存在する状態で 18Cr-10Ni をもととし合金元素の影響を調べた。その結果を表 8 に示す。C は著しく悪影響があり、つづいて P, N が悪影響を示す。また Ni, Cr, Mo, Cu, Si, V などは有効な元素である。表 8 に比較のために沸騰 43% MgCl₂ 溶液中における応力腐食割れに及ぼす各元素の影響を示したが、これからわかるように環境により元素の効果が著しく異なる⁵⁹⁾。

表 8 オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響⁵⁹⁾

合金元素	沸騰塩化マグネシウム (154°C)	高温高压水 (300°C)*
C	◎	⊗
Si	◎	○
Cu	×	○
Mo	⊗	○
Ni	◎	○
Cr	×	○
P	⊗	×
N	×	×
V	△	○

◎ 著しく有効 ⊗ 著しく悪影響 ○ 有効 × 悪影響
△ 影響なし *500 ppmCl₂, 8 ppmO₂

伊藤ら⁵²⁾⁵³⁾⁵⁴⁾は高温水中における合金元素の影響を詳細に研究し、Pの悪影響を示すとともに、耐孔食性に対して有効な元素 Mo, Si, V は応力腐食割れに対しても有効であり、孔食に対して有効といわれている Re は応力腐食割れに対してあまり効果がなかつた。また孔食に対して悪影響をおよぼす元素 Al は応力腐食割れに対して有効であつた。とくに注目すべき点はフェライト量と応力腐食割れ感受性の関係を調べ、図 11 に示すように塩化物を含む高温水中ではフェライト量 5~10% と 40~85% を含む範囲は割れ感受性が大きく、前者は孔食を起点とする粒内割れであるが、後者はマルテンサイト組織を有し、前オーステナイト粒界に沿つた粒界割れである。塩化物を含まない高温水中では図 12 に示すように 50~80% フェライトを含むマルテンサイト組織の場合のみ応力腐食割れを生ずる。したがってこれらは水素割れであると報告している。

3.2 水の条件

一般に応力腐食割れがおこる環境としては溶存酸素と塩素イオンの存在が必要であるといわれている⁵⁵⁾⁵⁶⁾。したがっていずれか一方が非常に少なれば応力腐食割れを発生しがたくなる。図 13⁵⁷⁾ に一例を示す。塩素イオンが 0.1ppm でも溶存酸素が 1ppm 程度在存すれば割れにいたる。BWR の場合は溶存酸素を 0.2ppm におさえているが、溶接熱影響部で割れがおこる事故を経験する。図 14⁴¹⁾ に鋭敏化したステンレス鋼の 288°C における応力腐食割れに及ぼす溶存酸素の影響を示す。PICKETT および SIM⁵⁸⁾ は鋭敏化した 304 ステンレス鋼を耐力の 1.1 倍 (288°C における) の応力を付加し溶

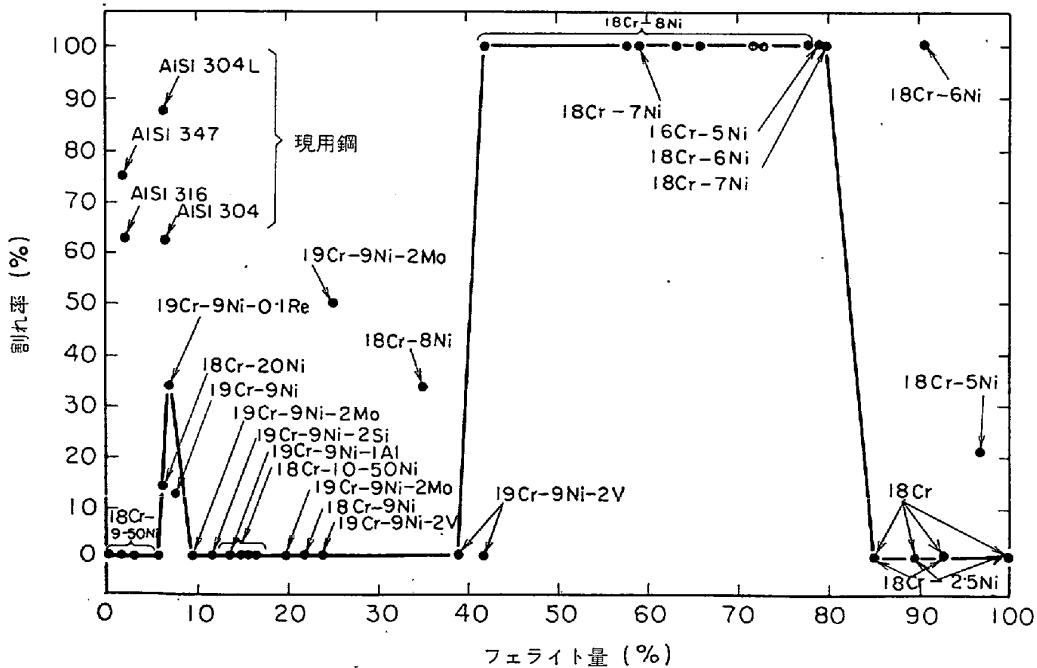


図 11 高温水中における高純度ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼすフェライト量の影響 (Cl⁻ あり, 300°C, 300hr)⁵⁴⁾

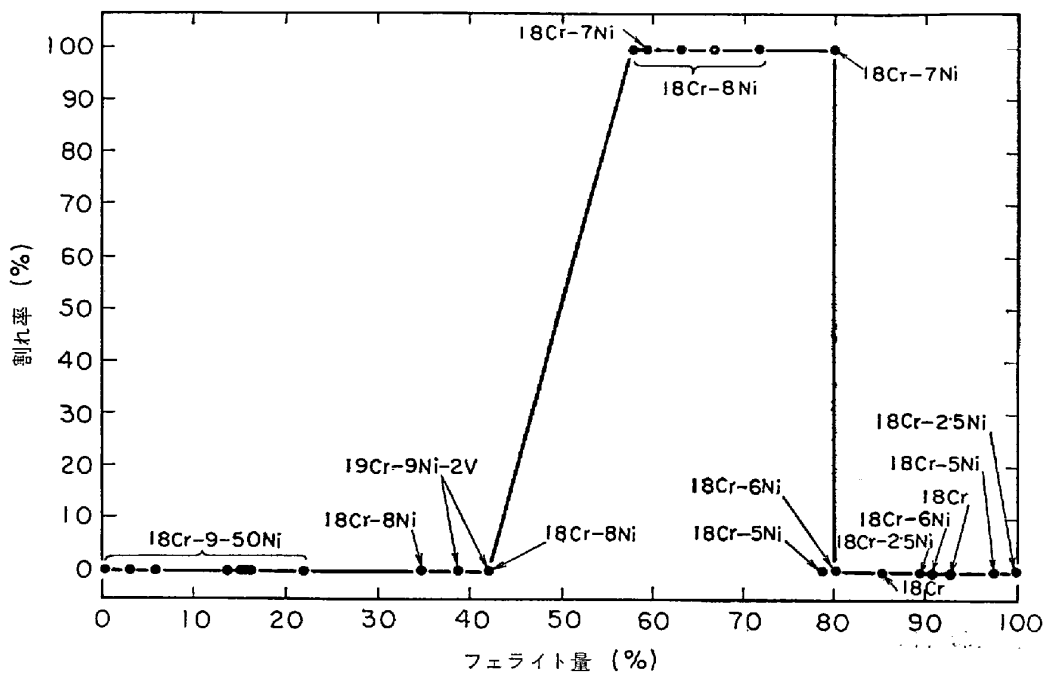


図12 高温水中における高純度ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼすフェライト量の影響 (Cl⁻ なし, 300°C, 300hr)⁵⁴⁾

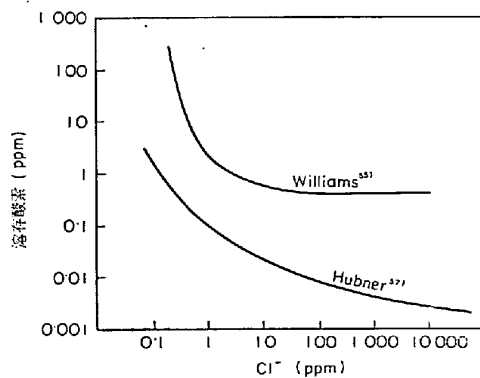


図13 オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす溶存酸素および Cl⁻ の影響⁵⁷⁾

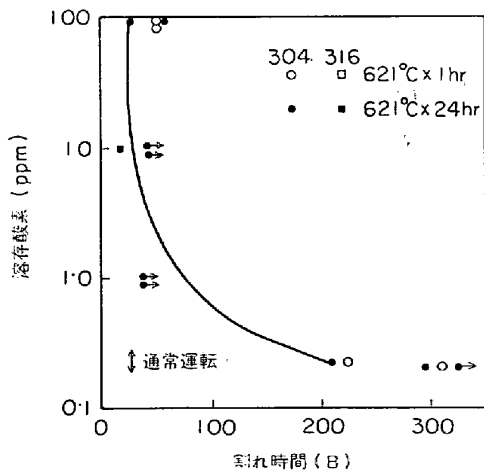


図14 高温水(288°C) 中におけるステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす溶存酸素の影響⁴¹⁾

存酸素 0.2ppm を含む高温水中で 10 000hr 試験しても応力腐食割れをおこさなかつたと報告しているが、一般には溶存酸素が増すと腐食電位は高くなり割れ感受性が大きくなる。逆に溶存酸素が存在しない場合⁶⁰⁾、たとえば水素を添加するなどすると割れを生じにくくなる。静的オートクレーブでは溶存酸素が 100 ppm 存在するとクロム酸が形成され黄色に変色し、pH が中性より 5.0 位まで低下し粒界腐食を生ずるようになる。

このように鋭敏化したステンレス鋼は Cl⁻ が存在しなくても溶存酸素が存在すれば粒界割れをおこす^{42) 61)}。そして応力の影響を受けることはもちろんである^{58) 62) 64)}。CLARK および GORDON⁶²⁾ によると図 15 に示すように定荷重法により試験温度における耐力以上の応力を付加した場合に割れを生じる。BERRY, WHITE ら⁶³⁾ や HUBNER ら⁶⁴⁾ も同様な結果を得ている。ビーム型やU ベンド型試験では結果は必ずしも一致しない。

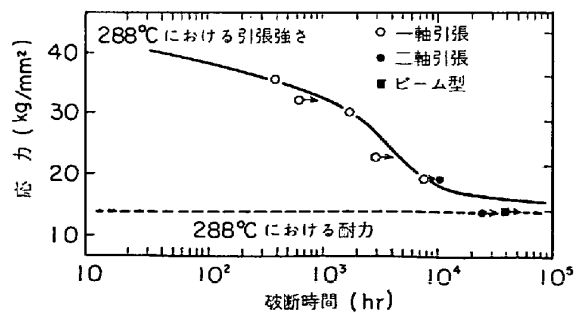


図15 高温水 (288°C, 0.2ppm O₂) 中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ⁶²⁾

3.3 鋭敏化の影響

高温水中での粒界応力腐食割れはステンレス鋼を鋭敏化した場合のみ生ずる。しかし焼なまし材でも粒界割れをおこすとの報告もあるが、この場合は冷間加工を受けるとか、隙間が存在する場合に限られる。

溶存酸素を含む高温水中での粒界応力腐食割れに及ぼす鋭敏化処理の影響を図 16⁶²⁾ に示す。621°C, 693°C においては鋭敏化の時間とともに割れ感受性が增大する。しかし 510°C での鋭敏化によっては割れが生じなかつた。

WILDE⁶¹⁾ によれば 17Cr-9Ni ステンレス鋼のC量と鋭敏化処理の関係を調べた結果、図 17 に示すように 0.02% 以下のC量ならば粒界応力腐食割れに対して免疫性がある。このような点から低炭素ステンレス鋼の使用が推奨されるわけであるが、304L ステンレス鋼

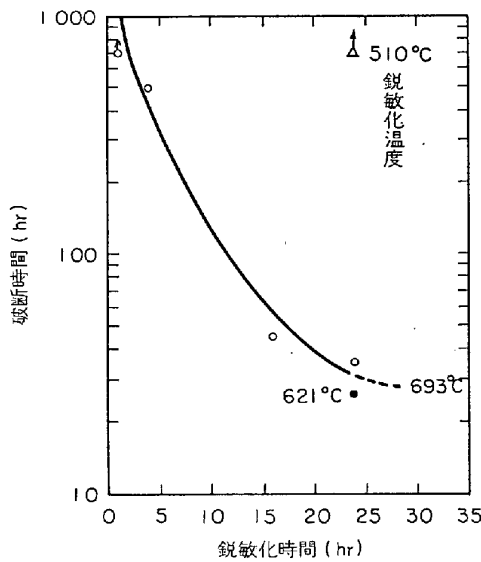


図16 304 ステンレス鋼の高温水 (288°C, 100ppm O₂) 中における応力腐食割れにおよぼす鋭敏化時間の影響 (34.7kg/mm²)⁶²⁾

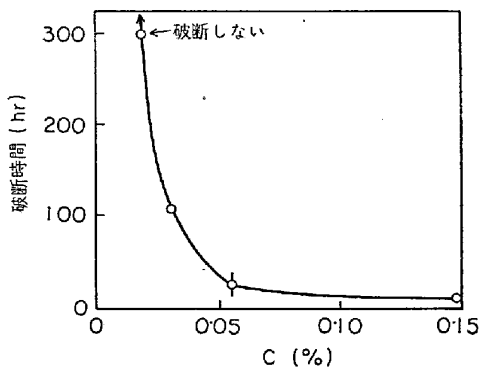


図17 オーステナイトステンレス鋼の高温水 (288°C, 100ppm O₂) 中における応力腐食割れにおよぼすCの影響 (693°C×24hr 鋭敏化処理)⁶¹⁾

(0.02%C) といえども 621°C×24hr の鋭敏化処理をすることにより高温水 (289°C) 中で粒界応力腐食割れをおこすことが報告されている⁶²⁾。この結果は硫酸-硫酸銅溶液による試験結果とは異なるので、高温水中の応力腐食割れは単に Cr 減損域の粒界腐食と考えることでは説明できない。

Ti, Nb, Ta, V などを添加すると鋭敏化されにくくなる。321 や 347 ステンレス鋼はその点粒界割れ感受性が小さい。図 18⁶²⁾ に現用鋼の割れ感受性を示す。304 ステンレス鋼 (斜線部分) に比較していずれの鋼も割れ感受性が小さい。WILDE, WEBER⁶¹⁾ の結果を表 9 に示す。18Cr-14Ni-4Si (オーステナイト組織) と 18Cr-8.7Ni-4Si (2 相組織) と比較し前者は高温水中で粒界応力腐食割れを生じるが後者は生じない。これはまったく二相組織のためであると述べている。26Cr-1Mo (E-brite 26-1) 鋼もこの種の割れに対する抵抗性は大きい。

3.4 冷間加工の影響

すでに述べたように冷間加工を受けたステンレス鋼は鋭敏化しなくても応力腐食割れをおこす。CLARK, GORDON の結果を表 10⁶²⁾ に示す。加工後鋭敏化すると割れ感受性は増大するが、強加工するとかえって粒界割れよりもむしろ、粒内割れを生じるようになる。これは加工マルテンサイトやすべり線が Cr 炭火物の析出の核となり粒界への Cr 炭火物の析出がさまたげられ粒界 Cr 減損域の生成がおさえられるためと考えられる。

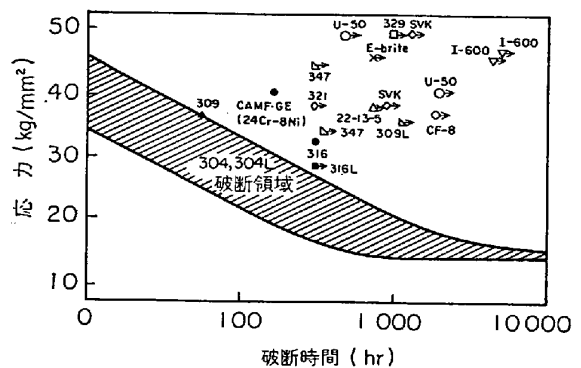


図18 高温水 (288°C, 100ppm O₂) における各種鋼の応力腐食割れ (621°C×24hr 鋭敏化)⁶³⁾

表 9 各種合金鋼の高温水 (289°C, 100 ppmO₂) 中における応力腐食割れ (鋭敏化処理)⁶¹⁾

合金	破断時間 (hr)
304	17
304L	NF
Uranas-S	NF
Uranas-50	NF
USS 18-18-2	25
18-14-4	20
18-8-4 (2 相)	NF*

* NF: 割れない

表10 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れにおよぼす冷間加工の影響
(288°C, 100 ppm O₂, 105% Y.S.)⁶²⁾

加工度 (%)	鋭敏化	試験時間 (hr)	破 断
0	No	>1 000	No
5	No	950	No
10	No	950	No
20	No	950	No
30	No	188	粒内割れ
0	Yes	> 800	No
5	Yes	17	粒界割れ
10	Yes	31	粒界割れ
20	Yes	300	No
30	Yes	300	No

3.5 隙間の影響

隙間の中には Cl⁻ イオンなどが濃縮し、他の部分に比較して電位的に卑になり、さらに pH は低下し 4~4.5 になるといわれている³⁹⁾。

COPSON, ECONOMY⁶⁶⁾ は二重Uバンド試験片を用いて 304, 321 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を溶存酸素の存在するアンモニア水中 (pH 10) にて行ない、割れが常に隙間のある内側の試験片の引張応力側におこることを示した。

COWAN¹¹¹⁾ は鋭敏化したステンレス鋼を二重Uバンド法で試験し、高温純水 (288°C, 40ppm O₂) 中では 500 hr で内外両試験片とも粒界割れをおこし隙間の影響はあまり認められなかつたと報告している。

HUBNER ら⁶⁴⁾ は焼なました 316 ステンレス鋼をシングルUバンド法で高温水 (300°C, 0.4ppm O₂) 中で試験を行ない 1 400hr で粒界割れを認め、隙間の影響がないと報告している。

二重Uバンド法で試験を行なう場合、2枚の試験片は曲げ半径が異なるため冷間加工度が異なる。すなわち内側試験片は外側のものに比べて加工度が大きくなる。したがって内側試験片が割れやすいのは加工度が大きいためであるか、あるいは隙間の影響であるか明らかでない。

たとえば 304 ステンレス鋼の二重ビーム型試験片を原子炉中に挿入し 6 カ年間試験したが割れがみられなかつた (試験条件, 288°C, 0.2ppm O₂+0.025ppm H₂)。この場合は冷間加工が存在しなかつたためではないかと考えられる。

3.6 高ニッケル合金の応力腐食割れ

PWR 型軽水炉の蒸気発生器用材料として主としてインコネル 600 が用いられている。Ni は塩化物溶液における応力腐食割れに対し有効な元素であり、Ni を 75% 含有するインコネル 600 は沸騰 42% 塩化マグネシウム溶液中では割れに対し免疫性があることから、経済性よりも安全性の要求される場所には使用されてきた。ところが、San Onofre⁶⁷⁾, Connecticut Yankee⁶⁷⁾, Beznau-

1⁶⁸⁾, Obrigheim⁶⁷⁾ その他で蒸気発生器二次側より割れが発生し問題となつた。そしてその原因は二次側の水処理に使用されている燐酸塩の分解により生成するアルカリによる応力腐食割れではないかといわれている。表11に PWR 炉の水処理を示す。

CORIOU ら⁶⁹⁾ は 1959 年に 350°C の脱気高温水中にてインコネル 600 の応力腐食割れ試験を行ない 90 日で粒界割れをおこすことを見出した。それ以来多くの研究が行なわれてきた。

図 19, 20⁶²⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾ にインコネル 600 の応力腐食割れにおよぼす応力の影響を示す。図より明らかなように試験温度における耐力より高い応力が付加されるときのみ割れが発生する。この点は前述のステンレス鋼の場合と同様である。

CORIOU ら⁷²⁾ はインコネル 600 は極低炭素 (0.002%), 低窒素 (0.004%) にしても脱気高温水中にて粒界割れをおこすが、粒界に炭化物の析出はみられないと報告している。図 20 のように烈しく鋭敏化すれば割れ感受性は大きくなる。また図 21 に示すように温度、溶存酸素、応力により割れは加速される。

COPSON および DEAN⁷³⁾ は高温純水中でインコネル 600

表11 PWR 型原子炉の水処理⁸¹⁾

	一 次 系	二 次 系
温 度	310°C	260~270°C
25°C における pH	5.0-8.5	9.2-9.5
ボ ロ ン	1 200-0ppm	—
酸 素	0.01ppm	0.01ppm
一 時 的	0.1-0.3ppm	—
水 素	0.2-3.0ppm	—
塩 化 物	0.05ppm	0.05ppm
アンモニア	0.1ppm	1-2

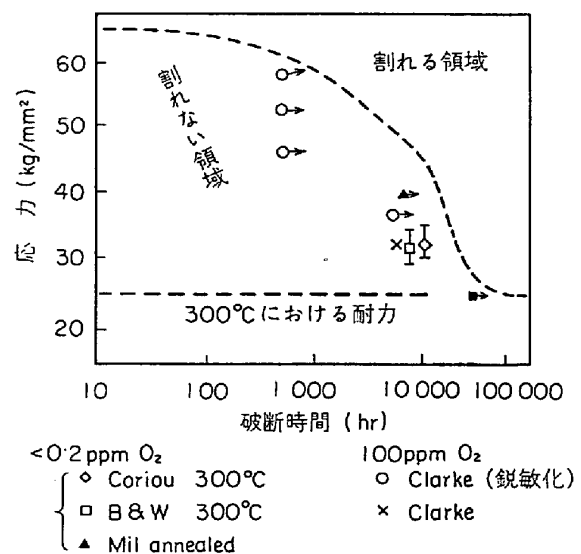


図19 高温水 (288°C~300°C) におけるインコネル 600 の応力腐食割れ (隙間のない場合)⁶²⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾

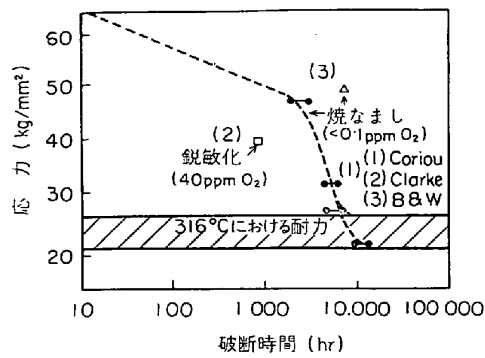


図20 高温水 (343°C~349°C) 中におけるインコネル 600 の応力腐食割れ (隙間のない場合, pH=7)⁶²⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾

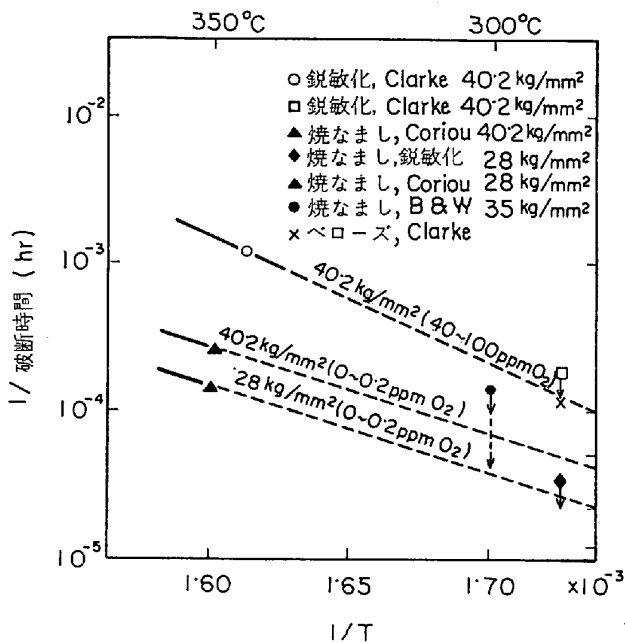


図21 高温水中のインコネル 600 の応力腐食割れにおよぼす温度, 溶存酸素, 応力の影響 (隙間なし)⁷²⁾

の応力腐食割れ試験を行なったが, CORIOU ら⁶⁹⁾のように割れが生じなかつた. 彼らは不純物として Pb が液中に存在すると粒内, 粒界両種の割れを生ずることを報告した. そして溶存酸素の存在が最も必要であり, 酸素が少ないと隙間および応力があつても割れにいたらなかつたとしている.

BRYANT および LE SURF⁷⁴⁾ はインコネル 600 を酸洗すると割れ感受性を増すといっているが, CORIOU⁷⁰⁾ は酸洗後顕微鏡観察を行ない何ら粒界侵食を認めないにかかわらず高温水中で試験を行なうと粒界割れがおこると述べ, 酸洗による表面の荒れの影響は小さいとしている.

鋭敏化処理したインコネル 600 を酸洗すると烈しい粒界侵食を受けることは注意しなければならない.

冷間加工はステンレス鋼の場合と同様に一般に割れ感受性を増大するが, HUBNER ら⁷⁵⁾は割れには耐力以上の応力, 隙間, 冷間加工などは必ずしも必要ではないと述べている. しかし COPSON ら⁷³⁾は冷間加工後に鋭敏化すれば割れ感受性が大きくなると報告している. したがって加工の影響は明らかでない.

COPSON および DEAN⁷³⁾ によると隙間は粒界応力腐食割れを加速する要因となりうる. また環境中に存在する H₂, O₂, Ar, N₂ などの影響について調べ, 酸素が 5% 以上存在すると隙間の影響があらわれてくると報告している.

高温水中にて二重ビーム型試験法では割れが生じないが, 2重Uベンド法で試験するとインコネル 600 も容易に粒界割れをおこすことは冷間加工の影響の大きいことを示すものである.

FOSTER および TAYLOR その他の研究者⁶⁵⁾⁷¹⁾⁷⁷⁾ によると脱気状態でも 2重Uベンド法で割れがおこる.

図 22 はインコネル 600 および 304 ステンレス鋼の割れ発生と溶存酸素の関係を示す⁶⁶⁾⁷¹⁾. 溶存酸素が多いときは割れ発生時間は溶存酸素に依存するが, 溶存酸素が少ないと割れが生じない. 図 23 は割れ伝ば速度を求めたもので⁶⁶⁾⁷¹⁾, 溶存酸素量や鋭敏化処理は明らかに割れ伝ば速度を増大する.

図 24⁷⁸⁾ はインコネル 600 の応力腐食割れにおよぼす結晶粒度と硬さの関係を示す. 結晶粒度の小さい方が, また硬さの低い方が割れ感受性が小さくなる. また鋭敏化した方が割れ感受性が大きくなっている.

CORIOU ら⁷²⁾ は高温水中の応力腐食割れに及ぼす Ni の影響について図 25 のような関係を示し, Ni が 35~60% 含有された鋼が耐粒界応力腐食割れにすぐれているとの考えを提案した.

COPSON ら⁸⁰⁾, CORDOVI⁸¹⁾ は Pb を含む脱気高温水中における応力腐食割れに対して Cr が有効であり (図 26, 27), また純水中では Cr が 28% 以上ならば著し

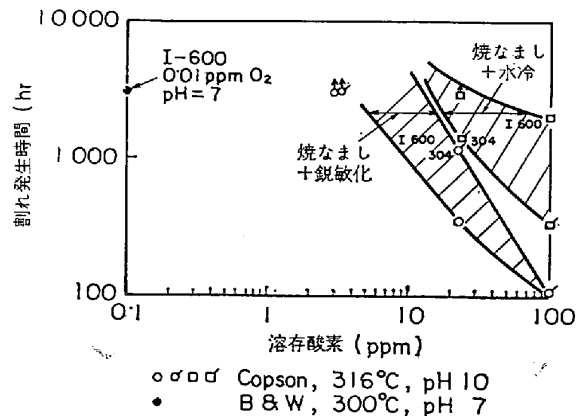


図22 高温水中のインコネル 600 および 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ発生時間におよぼす溶存酸素の影響 (二重Uベンド)⁶⁶⁾⁷¹⁾

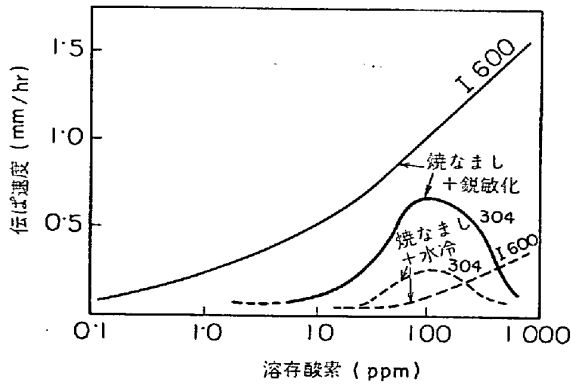


図23 高温水 (316°C 純水, pH 10) 中のインコネル 600 および 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ進行速度におよぼす溶存酸素の影響 (二重Uベンド法)⁶⁶⁾⁷¹⁾

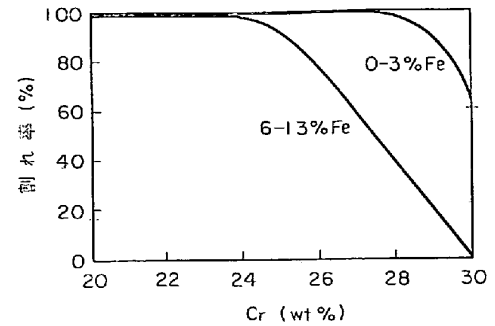


図26 高温水 (310°C, 脱気, Pb を含む) 中の応力腐食割れにおよぼす Cr, Fe の影響 (Uベンド法, 8週間試験)⁸¹⁾

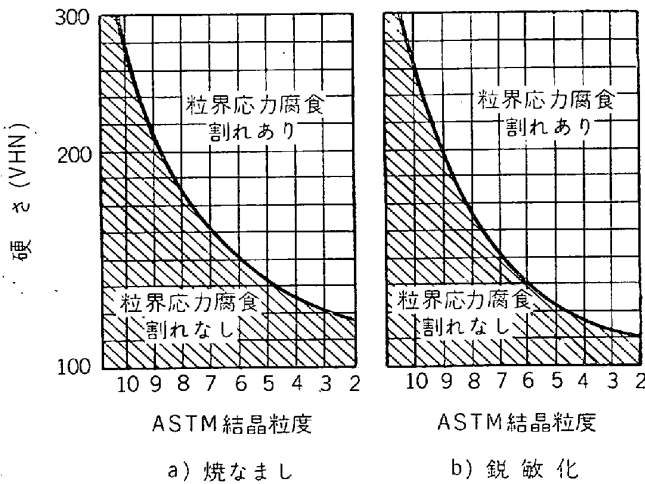


図24 高温水 (315°C, 100ppm O₂, pH 10) 中におけるインコネル 600 の応力腐食割れにおよぼす硬さおよび結晶粒度の影響 (二重Uベンド法)⁷⁸⁾

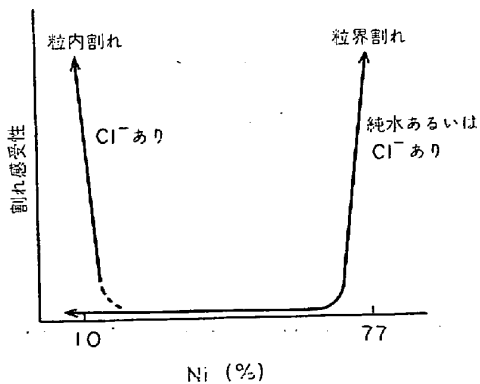


図25 高温水中の応力腐食割れにおよぼす Ni の影響⁷²⁾

く割れ抵抗性があることを示した。23%Cr 以上では C 量の影響はないが、それ以下では C 量が高い方が割れ感受性が大きくなる。この結果、耐応力腐食割れ材料とし

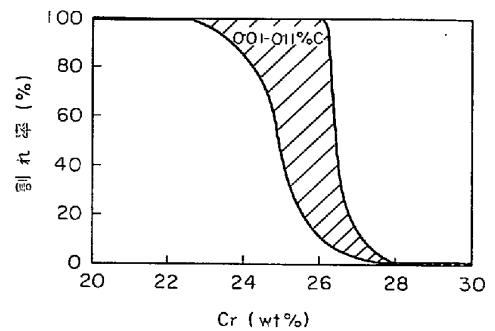


図27 高温水 (316°C, 100ppm O₂, pH 10) 中における応力腐食割れにおよぼす Cr, C の影響 (Uベンド法)⁸¹⁾

合金	pH	応力腐食割れ時間 (hr)		処理
		500	1000	
SCR 3	4	500	1000	I
	7	500	1000	
	10	500	1000	
インコネル 600	4	800	1000	I
	7	800	1000	
	10	500	1000	
インコイ 800	4	300	400	TI
	7	400	600	
	10	200	300	
SUS 304	4	300	300	TI
	7	100	200	
	10	100	300	

図28 高温水 (300°C, [500ppm Cl⁻, [8ppm O₂) 中における各種合金の応力腐食割れ (二重Uベンド法)⁸²⁾

て 30Cr-60Ni 合金を開発した (1N-690)。

著者ら⁸²⁾は 300°C, 500ppm Cl⁻, 溶存酸素飽和の状態にて二重Uベンド法を用いてオートクレーブ中にて応力腐食割れ試験を行ない、各種の合金元素について研究した。その結果 25Cr-25Ni-Si-Mo-V (SCR-3) が割れに

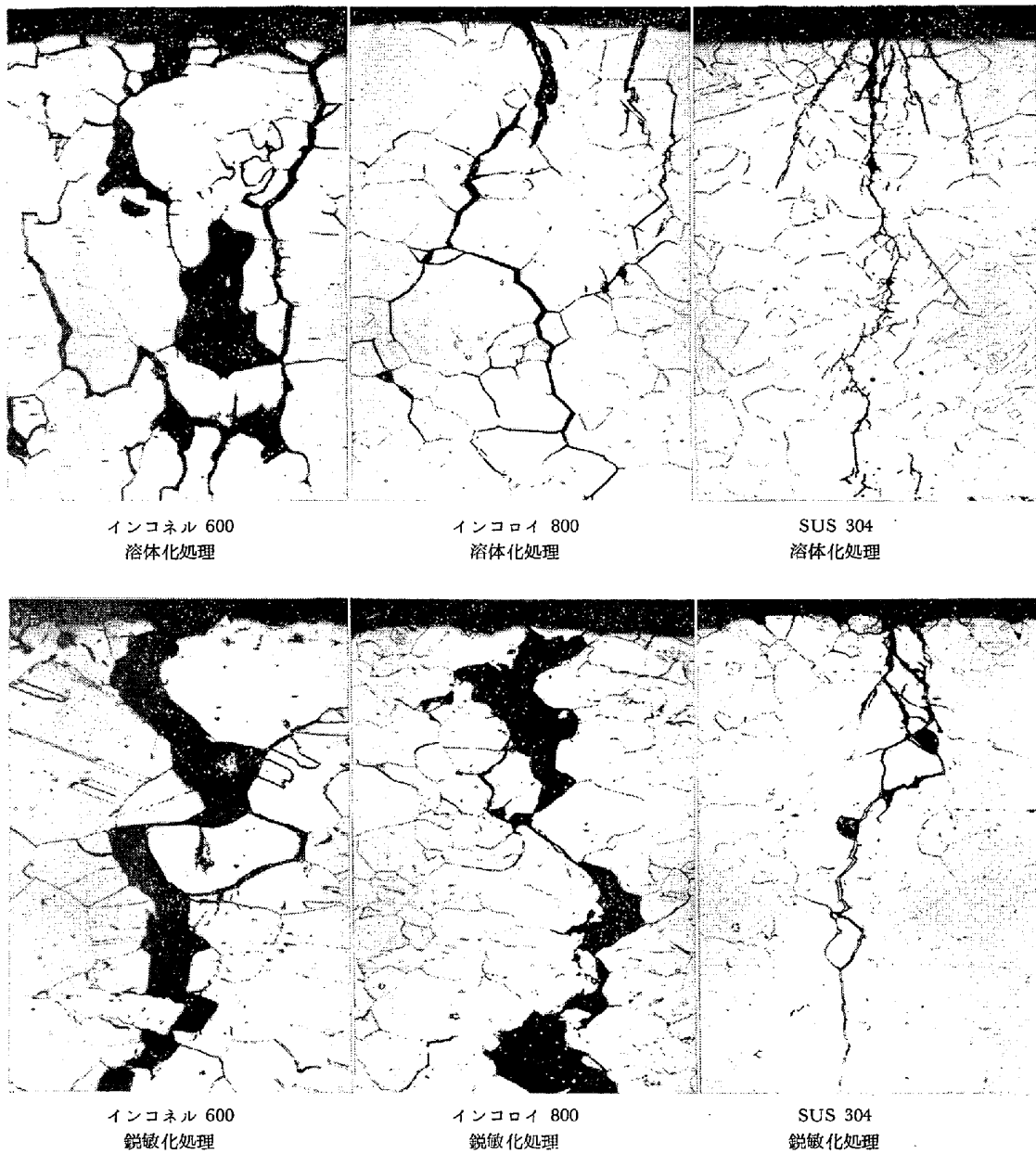


写真 1 高温水 (300°C, 500 ppm Cl⁻, pH 6) 中における応力腐食割れ⁸²⁾ (二重 U ベンド法)

対する抵抗性が大きいことを見出した。インコネル 600 などの比較を図 28 に示す。この材料は 1000hr 以上割れが発生していない。また写真 1 に顕微鏡組織を示す。

Ni 量⁷²⁾ が低い方が粒界応力腐食割れに対する抵抗性が大きいといわれているためインコネル 600 に代るべきものとしてインコロイ 800 が浮び上ってくる。DEBRAY および STIEDING⁸³⁾ は改良インコロイ 800 として、低炭素 (0.019% C) で Ti (0.38%), Ti/C ≈ 20 にする材料を PWR の蒸気発生器に使用することを試みている。図 29 に改良インコロイ 800 の粒界腐食感受性を示す。これより Ti/C を 12 以上により著しく粒界腐食が小さくなるのがわかる。しかし硫酸-硫酸銅溶

液による粒界腐食感受性と高温水中の応力腐食割れとの関連を明確にする必要がある。

BLANCHET, CORIOU ら⁸⁴⁾ はインコネル 600 をステンレス鋼と接触すると割れ感受性に影響しないが、金、白金と接触すると割れにくくなり、炭素鋼と接触すると割れ感受性が大きくなることを報告している。表 12 に一例を示す。すなわち単独では 1200hr の試験で 9 個試験して 1 個も割れが生じないが、炭素鋼と接触すると 10 個の試験片のうち 4 個に割れを生ずる。

3.7 応力腐食割れ機構

鋭敏化したステンレス鋼が高温水中にて粒界応力腐食割れをおこす機構についてはまだ十分解明されていないが、一応次のように考えられる。

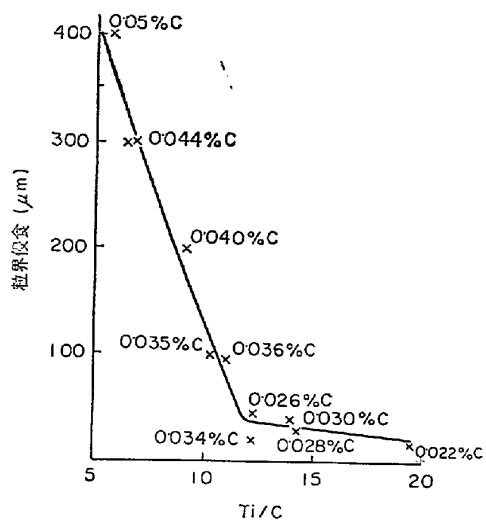


図29 インコロイ 800 の strauss 試験 (250 ml H₂SO₄/l)⁸³⁾

表12 高温水 (350°) 中におけるインコネル 600 の応力腐食割れにおよぼす異種金属接触の影響⁸⁴⁾*

条 件	試 験 時 間	
	1 200hr	1 500hr
INCONEL 600—単独	0/9	20/20
INCONEL 600—白金	0/9	0/7
INCONEL 600—304	1/10	10/10
INCONEL 600—炭素鋼	4/10	—

* たとえば 1/10 は 10 枚の試験片のうち 1 枚が割れたことを示す

CLARKE, DANKO, GORDON ら⁸⁵⁾ は走査型電子顕微鏡を用いて粒界に Ti 炭化物や Si を含む粒子が存在することを確認した。そして高温水中においては析出粒子と結晶粒界の間の Cr 減損領域が腐食し、Cr⁶⁺ が溶出し隙間内が酸性となり、かつ割れの先端は高い応力状態になり腐食が加速される。このようにして析出粒子と母材部の境界が溶解し割れとして進行するとしている。

図 30⁹¹⁾ に皮膜破壊説の模型を示す。VERMILYEA⁸⁶⁾⁸⁷⁾ は皮膜説をさらに定量化し、この膜の形成される速さ、

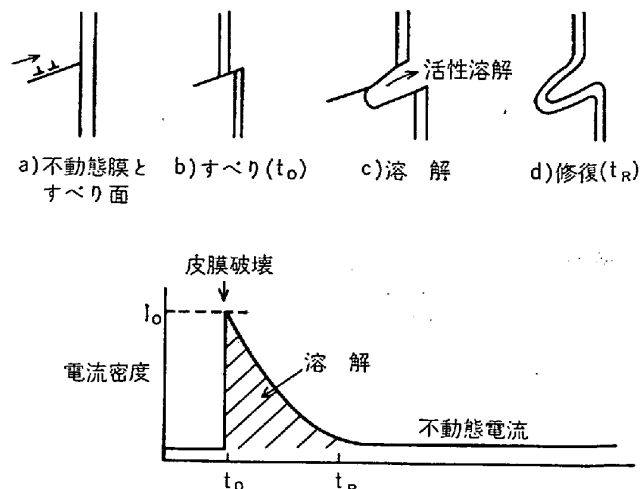


図30 皮膜破壊説の模型図⁹¹⁾

厚さが割れの先端に局所的な塑性歪を生じ割れの進行に影響する。したがって厚い膜が急速に形成されるほど割れの進行は速められる。

表 13 にステンレス鋼の粒界への析出物を示した。

高 Ni 合金の応力腐食割れについては、(1) インコネル 600 は鋭敏化しない焼なまし状態で割れが生ずる。(2) 冷間加工しなくても割れる。(3) 割れは降伏点以上の応力が付加されるときに生ずる。(4) 鋭敏化処理、酸洗、隙間などは割れを促進する。(5) 脱気高温水中でも割れがおこり、溶存酸素が存在すれば割れが加速され、水素存在下では割れが生じない。(6) 粒界割れである。(7) 割れの発生、伝ばは大変ゆつくりと進行する。などが説明できなければならない。

ステンレス鋼の粒界応力腐食割れと同様に考え、N₂量が多くなると炭素の固溶度が小さくなるため、低炭素合金でも粒界に炭化物が析出しやすく、割れ感受性が大きくなると考えられる。

LEE, VERMILYEA ら⁹⁰⁾ はインコネル 600 について応力を付加すると粒界に応力集中がおこり皮膜が破壊することを確認している。

表13 粒界への析出物

合 金	析 出 物	試 験 法	参 考 文 献
低 合 金 鋼	Sb, Sn, P, Ni, Cr	オ ー ゼ 電 子	76
15Cr-13Ni (WQ)	P, Si	HNO ₃ +Cr ⁶⁺	79
15Cr-13Ni (WQ)	P, Si	硬 度 測 定	92
18Cr-10Ni (現用鋼)	C	オ ー ト ラ ジ オ グ ラ フ	93
SUS 304 (WQ)	S, Ni, C	オ ー ゼ 電 子	94
SUS 304-時効	S, Si, Ni, P, C+Cr	オ ー ゼ 電 子	94
304, 316	Mo	オ ー ゼ 電 子	95
18Cr マレージング鋼	Mo	化 学 分 析	96
304L (カソーダイク)	H	粒 界 割 れ	97
インコネル 600	H	粒 界 割 れ	98
インコネル 600	S	EPMA	84
ニッケル	S	粒 界 硬 度	99

CORIOU ら⁷⁰⁾⁸⁴⁾は粒界への析出物が大きい影響をもっていると考え、EPMA を用いて粒界に S が偏析していることを確かめた。そしてその部分が溶解し S⁻、H₂S やポリチオン酸が形成され pH が低下し割れが進行するのではないかと考えた。

3.8 ボロン水による応力腐食割れ

原子力発電における蒸気発生器においては応力腐食割れの問題が重要であり、PWR 型原子炉の一次系の水は炉の制御のためにボロンが添加されている。しかしこの環境での事故は経験がない。

BERGEN¹⁰⁰⁾ や、VAN ROOYEN, COPSON, BERRY¹⁰¹⁾ はインコネル 600 の腐食量を測定しその表面状態に依存することを示した。しかし応力腐食割れに関してはとくに影響はない。

しかしこのような特殊な条件下で応力腐食割れの試験をさらに試みる必要がある。

4. アルカリによる応力腐食割れ

塩化物以外の環境での応力腐食割れで重要なものはアルカリである。とくに水処理を行なった発電用原子炉において問題となりつつある。すなわち PWR 型原子炉における蒸気発生器の二次側はリン酸塩処理が行なわれている。アルカリを生成しないために図 31 に示すように Na/PO₄ を 2.6 以下にするように制御している。しかしアルカリ濃縮によると考えられる応力腐食割れの事故がインコネル 600 のチューブに発生しているため、アルカリに関する研究が行なわれている。

ARUP ら¹⁰²⁾は 304, 18-18-2, フェライト系ステンレス鋼の KOH 中での応力腐食割れ感受性を調べ、温度依存性 (200°C~420°C) を明らかにするとともに水蒸気が存在すると著しく割れ感受性を増すことを示した。割れは大部分粒内割れであるが一部分粒界割れもある。

図 32¹⁰³⁾は NaOH の濃度と応力腐食割れの関係を示す。304 ステンレス鋼は 50% NaOH 以上の濃度になると寿命が急激に短くなる。図 33¹⁰³⁾は NaOH の濃度と腐食電位の関係を示す。304 ステンレス鋼は 50% NaOH 以上の濃度になると急に電位が低くなる。

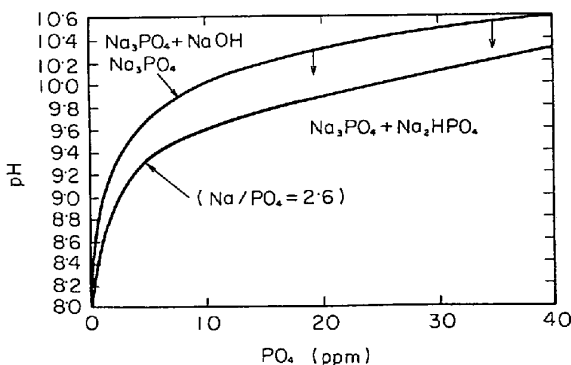


図31 アルカリを生じないためのボイラ水処理条件⁸¹⁾

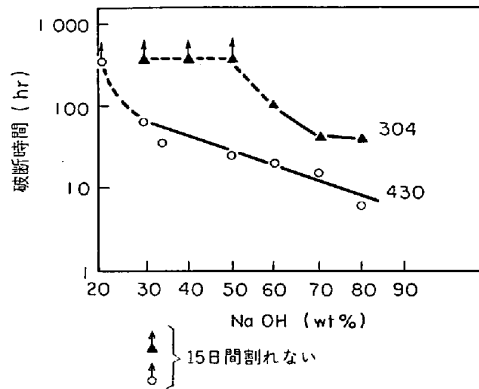


図32 304, 430 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす沸騰 NaOH 濃度の影響¹⁰³⁾ (応力 100%YS)

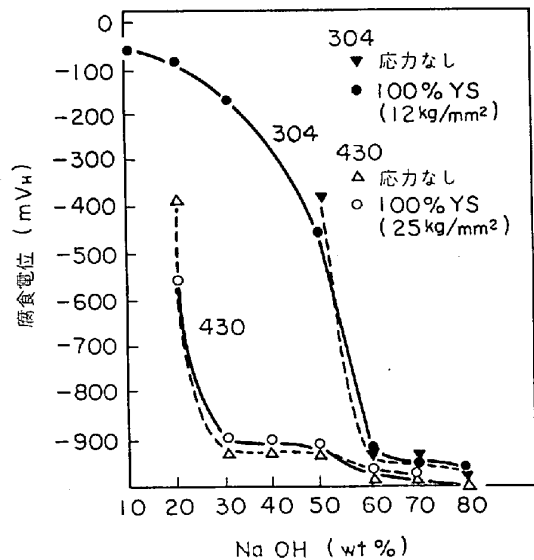


図33 304, 430 ステンレス鋼の腐食電位におよぼす NaOH 濃度の影響¹⁰³⁾

表14 17Cr-12Ni-2Mo ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼすアルカリの種類 (360°C)¹⁰⁴⁾

濃 度	割 れ 時 間		
	KOH	NaOH	LiOH
0.25N	8-10 日	4-6 日	} 4ヶ月 割れなし
0.25N	8-10 日	2-4 日	
0.025N	3-4 月	4ヶ月	
0.025N	3-4 月	割れなし	

CORIOU¹⁰⁴⁾は 17Cr-12Ni-2Mo について応力腐食割れにおよぼすアルカリの影響について調べた。その結果を表 14 に示す。NaOH, KOH 溶液中には応力腐食割れをおこしやすいが、LiOH 溶液中では割れが生じなかった。したがって脱気水に LiOH を加え pH を 10 にすると 304 の腐食は非常に小さくなる。Li の効果として

表15 304 ステンレス鋼の NaOH 溶液中における応力腐食割れ¹⁰⁵⁾

熱 処 理	NaOH (%)	温度 (°C)	破断時間 (hr)	割 れ 形 態
受入のまま	50	371	3	粒内
焼なまし	50	371	3	粒内
焼なまし+鋭敏化	50	371	3	粒内
受入のまま	50	316	24	
焼なまし	50	316	24	粒内
焼なまし+鋭敏化	50	316	24	
受入のまま	50	149	2000 (割れない)	—
焼なまし	50	149	750	粒内
焼なまし+鋭敏化	50	149	1000 (割れない)	—
受入のまま	10	316	<72	粒界
焼なまし	10	316	<72	粒界
焼なまし+鋭敏化	10	316	<72	粒界

は形成される皮膜の種類の違いによるものと思われる。

表 15 に WILSON, PEMENT, ASPDEN ら¹⁰⁵⁾ の結果を示す。これより (1) 高濃度 NaOH 溶液中では寿命が短く, (2) 高温ほど短時間に割れる。 (3) 50% NaOH 溶液では粒内割れをおこす。 (4) 10% NaOH では粒界割れであった。 (5) C は割れ寿命にも割れ形態にも影響しなかつた。 (6) 316 は 304 より割れ感受性が大きい。 (7) 熱処理は割れ感受性に影響しなかつた。などのことが明らかになった。さらにインコロイ 800, などの結晶粒度, 冷間加工などの影響についても報告されている¹¹⁹⁾。

COPSON, ECONOMY⁶⁶⁾ は 316°C でインコネル 600 についてアルカリ性環境で二重 U 字型試験片を用いて応力腐食割れ試験を行ない, 外側は割れなかつたが内側は割れを生じた。アルカリ溶液 (pH=10) では Uranas-S (表 4 参照) が割れに対する抵抗性が大きいといわれている³⁰⁾。

高濃度アルカリ溶液¹⁰⁶⁾ (35% NaOH+0.1% PbO) の沸騰状態においては (126°C) 17Cr-Fe, 17Cr-2Ni-Fe などは割れ抵抗性があるといわれる。アルカリに対して Cr が有効なことは COPSON, ROOYEN, McILREE⁸⁰⁾ により報告され, CORDOVI⁸¹⁾ により詳細に報告された。図 34 に 50% NaOH 溶液, 300°C における応力腐食

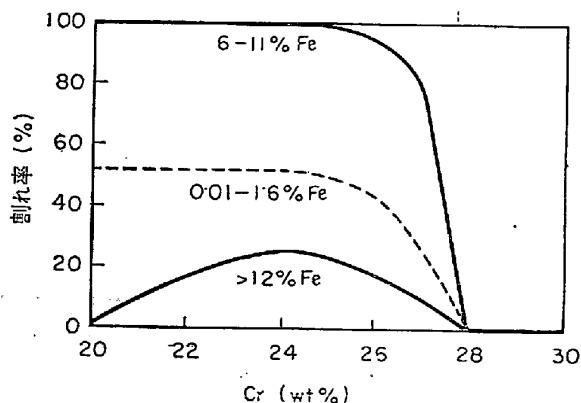


図34 50% NaOH, 300°C における応力腐食割れにおよぼす Cr, Fe の影響 (Uベンド法, 試験期間 27 日)

割れに及ぼす Cr, Fe の影響を示す。Cr 量が 28% 以上になると割れに対して免疫性になり, それ以下では, Fe を 6~11% 含有するとき最も割れやすい。

SIDOROV, RYABCHENKOV¹⁰⁷⁾ によると 321 ステンレス鋼について 30 kg/mm² の引張応力では 1% NaOH 溶液 (330°C) 中で 40hr, 3% NaOH 溶液中では 8hr で破断し, 370°C の 3% NaOH 溶液に 0.15% NaCl を添加すると割れは 2.5hr 以内におこり, 307°C では 251hr で割れを生じた。

高ニッケル合金について実験的に割れを生じることがはむずかしいが⁸¹⁾, 高濃度 NaOH 溶液中に空気が存在すれば割れをおこしやすくなる。90% NaOH 溶液で 300°C でオートクレーブ試験を行なうと, 304 ステンレス鋼は粒内割れをおこし, インコネル 600 は浅い粒界割れで, インコロイ 800 は粒内, 粒界混合した割れを生ずる。そして溶存酸素を増加すれば割れはさらに大きくなる。20~30Cr-60Ni-Fe 合金は 50% NaOH 溶液中では応力腐食割れをおこさなかつたといわれている。

5. ポリチオン酸による応力腐食割れ

石油工業において鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼が粒界応力腐食割れをおこす事故が経験され問題になっている。H₂-H₂S を含む環境で硫化鉄が形成され, プラント停止時に酸素と水分が反応しポリチオン酸 (H₂SxO₆, x: 3, 4, 5) が形成されるといわれている。SAMONS¹⁰⁸⁾ は詳細な研究を行ない, 常温のポリチオン酸溶液中での U ベンド法による試験* と沸騰硫酸-硫酸銅溶液中の試験と対応することを示した。図 35 にその結果を示す。またこのような環境でインコネル 600, インコロイ 800 も容易に割れを生ずる。炭化物安定化元素 (Ti, Nb など) を添加することにより割れを防ぐことができるが, 安定化処理の必要性に関しては現在なお議論のあるところである。

ポリチオン酸による応力腐食割れに及ぼす溶体化処理温度の影響を図 36¹⁰⁹⁾ に示す。これより溶体化温度を

* ASTM G35-73 に試験方法が規格されている。

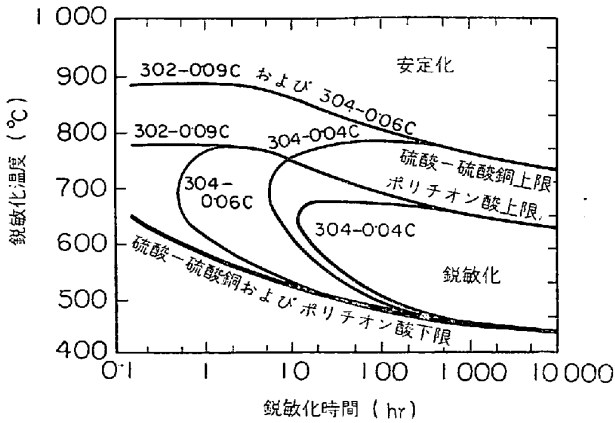


図35 304, 302 ステンレス鋼のポリチオン酸(常温)および沸騰硫酸-硫酸銅溶液による割れにおよぼす熱処理の影響¹⁰⁸⁾.

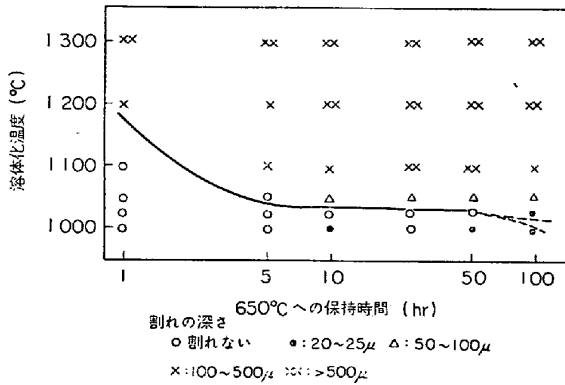


図36 SUS 321 のポリチオン酸溶液(常温)による応力割れにおよぼす溶体化処理温度の影響(Uバンド法)¹⁰⁹⁾

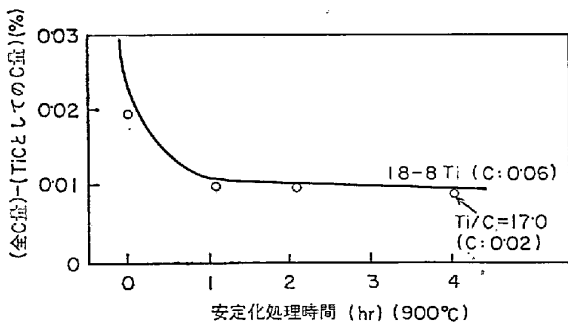


図37 SUS 321 の安定化処理による固溶C量の変化¹⁰⁹⁾

1025°C 以下にすることにより割れ感受性が小さくなる。しかし1200°Cで溶体化処理すれば割れ感受性が増すが、900°Cでの安定化処理は有効になる。これは熱処理による固溶C量の違いによるもので、図37に示すようにSUS 321 ステンレス鋼を安定化処理しても自由なCは0.01%存在し、Ti/C=17の低炭素321鋼を安定化処理しても同程度の固溶Cが存在する。しかしこの状態では割れ感受性は非常に小さい。

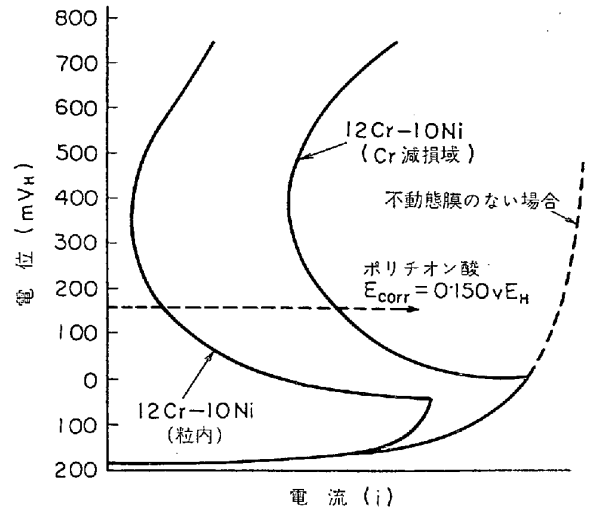


図38 12Cr-10Ni ステンレス鋼の1N 硫酸中常温での電流-電位曲線⁹¹⁾

宇都ら¹¹⁴⁾ は亜硫酸または亜硫酸+ポリチオン酸溶液中には応力腐食割れが発生し、硫酸中では単に粒界腐食が生じるにすぎないと報告している。

COWAN ら⁹¹⁾ は 304 ステンレス鋼およびインコネル 600 のポリチオン酸溶液中における腐食電位を測定し +0.15±0.05V (SHE) であることを報告した。この電位は図38に示すようにステンレス鋼の粒内およびCr 減損域の不動態電位よりも貴である。304 ステンレス鋼を 621°C×24hr 鋭敏化処理し、35kg/mm² の応力を加え 1N H₂SO₄ (25°C) 中で +1.5V の電位に保持すると 2.2hr で粒界割れをおこす。これはポリチオン酸溶液の中で引強応力を加えて試験した場合の破断時間と同じである。しかしインコネル 600 は複雑であり、1N H₂SO₄ 中で上記電位に保持しても割れを生じないが、1g/l の KSCN を添加し、その腐食電位に保つとポリチオン酸中における応力腐食割れ時間と同程度の時間で割れを生ずる。これらからポリチオン酸中における応力腐食割れは硫酸中における割れと対応しているといえる。

松島¹¹⁰⁾ は Wackenröder 溶液中にて 304 ステンレス鋼の応力腐食割れと電位の関係を調べ -200mV (SCE) の腐食電位で割れ感受性が最大であり、貴にすると割れ感受性は急に小さくなり、950mV 以上になると孔食を伴う全面腐食が激しくなると報告し割れには特定の電位があり、硫酸-硫酸銅試験の場合と同一であることを示した。

COWAN¹¹¹⁾ はインコネル 600 のポリチオン酸溶液中における応力腐食割れに対する応力の影響を調べ結果を図39に示した。7kg/mm² の応力では 2500hr でも破断しないでわずかな粒界侵食がみられた。また応力腐食割れであることをアコースティックエミッションの方法で調べた。写真2に著者ら¹⁰⁹⁾ の行なつた応力腐食割れの顕微鏡観察結果を示す。

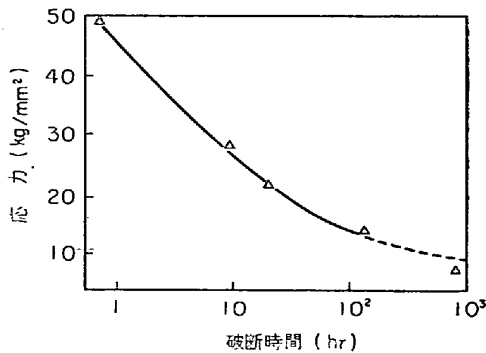


図39 インコネル 600 のポリチオン酸溶液中(常温)における応力腐食割れにおよぼす付加応力の影響 (621°C×24hr 鋭敏化)¹¹¹⁾

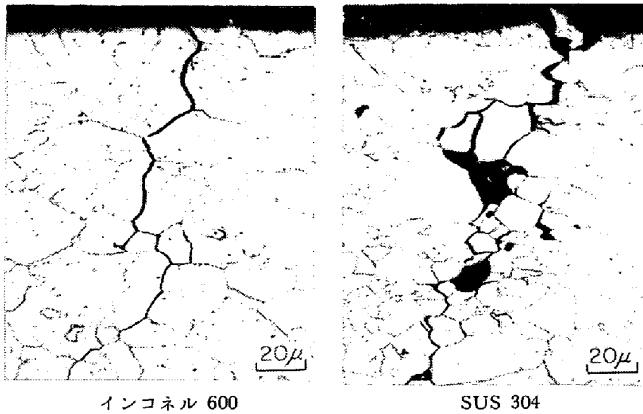


写真2 ポリチオン酸溶液中 (常温) におけるインコネル 600 および SUS 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ (U ベンド法)¹⁰⁹⁾

BLOM¹¹²⁾はポリチオン酸溶液中で、SUS 321 ステンレス鋼および 3RE60 (表 18 参照) の応力腐食割れ試験を行なった結果、これらの材料は割れ感受性が小さいことを報告した。さらに SUS 304, 304L ステンレス鋼は粒界割れを生じ、溶液中に Cl⁻ が含まれると粒内割れをおこすようになる」と述べている。

常温で H₂S 飽和水中でもオーステナイト系ステンレス鋼は粒界割れをおこすことを HELLER, PRESCOTT⁸⁹⁾らは報告している。しかしこの環境では特異な割れの形態を示すようである。

NACE¹¹³⁾ はプラント停止時におけるポリチオン酸の生成による事故を防止するために、N₂ を充填するとか、アルカリ洗浄を行なうとか、注意すべき事項を示している。

6. フェライト系ステンレス鋼の応力腐食割れ

フェライト系ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究はきわめて少ないが、最近低炭素合金鋼が工業的に製造可能になるとともにこの種のステンレス鋼の特徴を生

かした使い方の研究が増加している。

フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系の鋼に比較し割れに対する抵抗性が大きい。BOND ら¹¹⁵⁾は 17~25% Cr 鋼中の Ni, Mo, Cu, Co などの影響を調べ表 16 に示すようにこれらの元素を添加すると応力腐食割れ感受性が増大すること、および応力の高いほど短時間で破断することを見出だしている。これらの元素は Fe, Cr よりも貴であるためこれらの金属元素が表面に濃縮するために割れに作用していると考えられている。

UHLIG ら¹⁰⁶⁾は 18Cr 鋼に Ni を添加し応力腐食割れに対する影響を調べ、Ni を 2% 程度添加すると割れ感受性が最大となることを示した。そしてその原因として自然電位が割れ発生の臨界電位よりも貴となるためであると考へた。これらのことを図 40, 41 に示す。しかし

表16 沸騰 MgCl₂ 溶液 (140°C) におけるフェライト系ステンレス鋼の応力腐食割れ¹¹⁵⁾ (U ベンド法)

合金成分	割れ発生時間 (hr)	破断時間 (hr)
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni		1704
18%Cr-2%Mo-0.6%Ni		1960
18%Cr-2%Mo-1%Ni	4.7	6~22
18%Cr-2%Mo-2%Ni	2.2	4~20
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni-0.2%Cu		195
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni-0.4%Cu		4~23
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni-0.6%Cu		4~23
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni-0.8%Cu		7~19
18%Cr-2%Mo-0.1%Ni-1%Cu		7~19
25%Cr		987
25%Cr-2%Mo		987
25%Cr-5%Mo		987
25%Cr-3.5%Mo		475
25%Cr-3.5%Mo-1%Ni	5.5	22
25%Cr-3.5%Mo-2.5%Ni	1.5	5.5
25%Cr-3.5%Mo-4%Ni	1.5	5.5

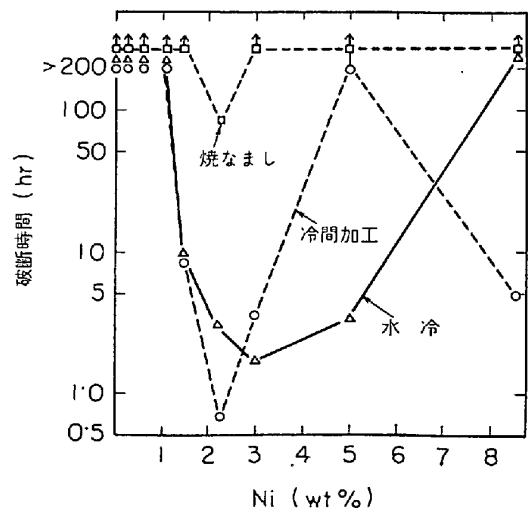


図40 18Cr ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす Ni の影響 (MgCl₂, 130°C)¹⁰⁶⁾

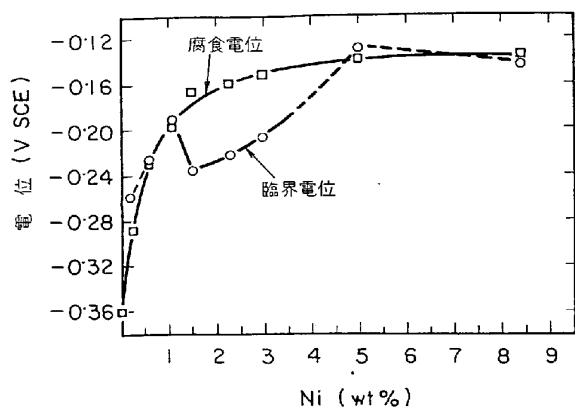


図41 冷間加工した 18Cr ステンレス鋼の電位におよぼす Ni の影響 (MgCl₂, 130°C)¹⁰⁶⁾

図42に示すように沸騰塩化マグネシウムの濃度は割れに著しい影響を及ぼし、通常の試験液である 42% MgCl₂ (154°C) における試験ではフェライト系ステンレス鋼は割れを生じないが、130°C では容易に割れを生ずる。この傾向はオーステナイト系ステンレス鋼についてはすでに著者ら⁴⁾により一例として図 8 に示すように指摘されている点である。

割れに及ぼす熱処理の影響¹¹⁶⁾ については熱処理温度が高くなると割れ感受性を生じるため Ni, Cr の限界量は少なくなる。また加工度の影響としては、30, 50, 75% と加工度を増すほど割れ感受性は大きくなる。

フェライト系ステンレス鋼の応力腐食割れと水素割れに関しては UHLIG ら³³⁾¹⁰⁶⁾¹¹⁷⁾ の一連の研究がある。それによると応力が冷間加工の方向と直角な場合は、平行な場合より水素割れ感受性が大きくなることから、水素

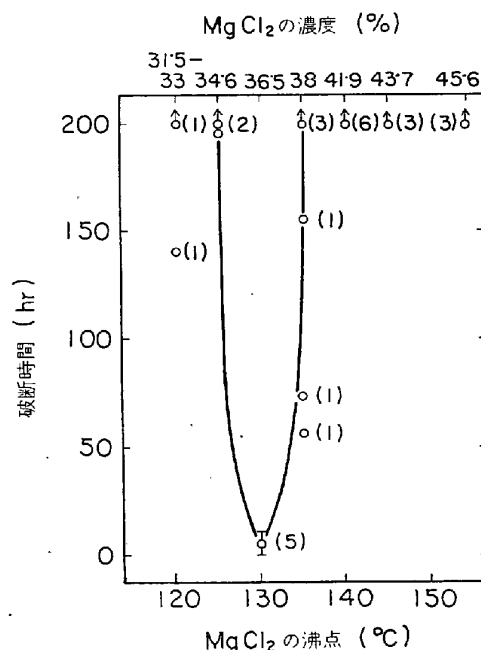


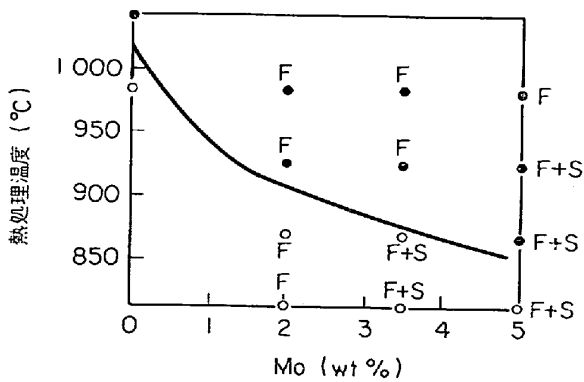
図42 応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ の濃度・温度の影響 (18-8 ステンレス鋼, 冷間加工によりフェライト化)¹⁰⁶⁾
() の数字は試験片の数を示す。

割れと応力腐食割れの機構の差異を指摘している。表17に示すように水素割れの条件のときはフェライト系ステンレス鋼のみ割れを生じている。

BOND, DUNDAS ら¹¹⁸⁾ は水素割れにおよぼす Mo, Ni の影響を調べ図 43, 44 に示すような結果を得た。熱処理温度が高いほど、また Mo 含有量が多いほど水素割れ感受性は大きくなる。Ni は水素割れに対してあまり

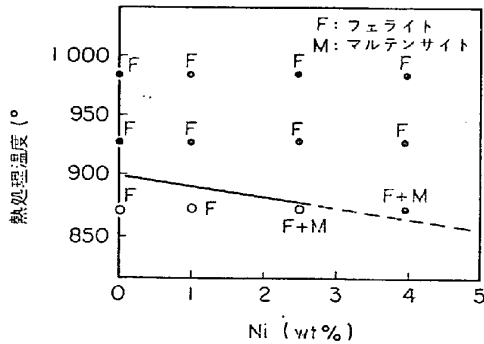
表17 水素割れと応力腐食割れ

合金	化学成分 (%)				溶液	破断時間 (hr)			加工度 (%)
						熱処理	冷間加工		
	水冷 1050°C(hr)	平行応力 (hr)	垂直応力 (hr)						
					応力腐食割れ				
304	18.8	9.2	0.06	0.05	MgCl ₂ , 130°C	1.4±0.1	0.5±0.1	0.4±0.1	35
304	18.8	9.2	0.06	0.05	FeCl ₂ , 110°C	6.3			
310	24.8	19.5	0.03	0.05	MgCl ₂ , 130°C		4.9±1.3	4.0±1.2	35
310	24.8	19.5	0.03	0.05	FeCl ₂ , 110°C		14±0.5	11.9±2	35
フェライト	18.3	8.4	0.001	—	MgCl ₂ , 130°C	>200	4.9±1	2.4±0.3	80
フェライト	18.3	8.4	0.001	—	FeCl ₂ , 110°C		48±21	42±22	80
					水素割れ				
フェライト	17.5	8.3	0.007	0.001	5% H ₂ SO ₄ +AS ₂ O ₃ 24mA/cm ² , 陰極 (常温)	>200		0.1	45
フェライト	18.3	8.4	0.001	—	3% NaCaCl (常温) 4.6mA/cm ² 陰極	>200		0.4±0.2	80
					陽極	7.9±2.5		4.0±1.0	
					FeCl ₂ (常温) 浸漬	>300		2.8	
310	24.8	19.5	0.03	0.05	FeCl ₂ (常温) 浸漬	>500		>500	35



● 72hr 以内に割れ, F: フェライト
○ 72hr 以上割れない, S: σ , chi

図43 25Cr 鋼の水素割れにおよぼす Mo の影響 (5% H_2SO_4 +4 mg/l As_2O_3 溶液中にて 20mA/cm² の電流を流す.) Uベンド法¹¹⁸⁾



○: 72hr 以上で割れない, ●: 72hr 以内に割れ

図44 25Cr-3.5Mo 鋼の水素割れにおよぼす Ni の影響 (5% H_2SO_4 +4 mg/l As_2O_3 溶液中にて 20mA/cm² の電流を流す, Uベンド法)¹¹⁸⁾

影響しない。この点は応力腐食割れと異なる。

特別な溶解法により¹²⁷⁾ 極低炭素, 窒素の 26Cr-1Mo 鋼 (E-brite 26-1) が開発され (Airco), すぐれた耐食性ととも高温水中における耐応力腐食割れ感受性がきわめて小さいといわれている。

7. 二相ステンレス鋼の応力腐食割れ

オーステナイトとフェライトの二相よりなるステンレス鋼はその相互の量により性質が異なる。LATANISON, STAEBLE ら¹⁾ により簡単にまとめられているが, Sandvik Steel Inc. は早くより手掛け 3RE60 を耐食用材料として世に出した。わが国では水野ら¹²¹⁾ によりこの種合金が海水環境ですぐれた性質をもつことが指摘され表 18 に示されている R-4 鋼が開発された。表に示されている各種の二相合金は 25Cr-5Ni を基とし低炭素で Cu, Ti, Nb などを微量添加することにより耐食性を改善したものである。

図 45¹²²⁾ に応力腐食割れ感受性におよぼすフェライト量の影響を示す。これより 40% フェライトを含むものが最も寿命が長くなっている。42% $MgCl_2$ 溶液中では

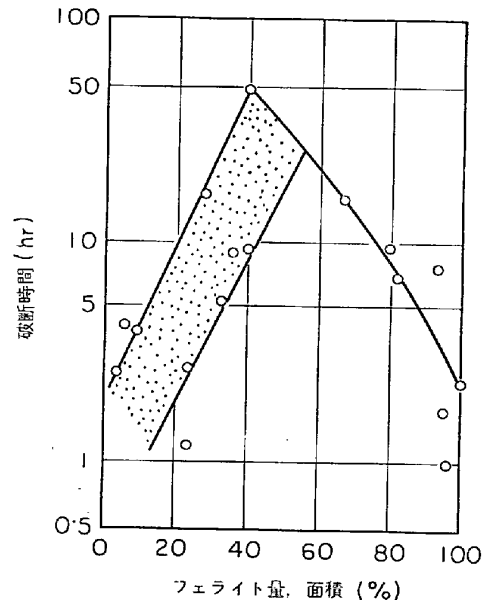


図45 (21-23)Cr-(1-10)Ni 二相ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼすフェライト量の影響 (沸騰 $MgCl_2$, 154°C 応力 25kg/mm²)¹²²⁾

表18 二相ステンレス鋼の化学組織 (Wt %)

名称	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	その他
ASTM · A263—6I (329)	≤0.20	≤0.75	≤1.00	23.0~28.0	2.50~5.00	1.0~2.0	—
SCS-11	≤0.10	≤1.50	≤1.00	23.0~27.0	5.0~7.0	1.50~2.50	—
DIN 4460	≤0.10	≤1.0	≤2.0	26.0~28.0	4.0~5.0	1.3~2.0	N0-10
DIN 4582	≤0.06	≤1.0	≤2.0	24.0~26.0	6.5~7.5	1.4~1.6	Nb≥10×C
SIS 2324	≤0.10		0.6~1.0	24.0~27.0	4.5~6.0	1.3~1.3	
DIN 4533	≤0.07	0.3~0.5	≤1.0	21.0~23.0	4.5~5.5	1.3~2.0	Cu0.5~0.7
NTK R-4	≤0.03	≤0.7	1.0	23.5~25.5	4.5~6.0	1.2~2.0	
NAS-45	0.05	0.5	≤2.0	20	4	4	Cu 2
NAR-F	≤0.10	≤1.0		24.0~26.0	5.0~8.0	1.5~2.5	
Sandvik 3RE 60	≤0.030	1.7		18.5	4.7	2.7	—
Sandvik 10RE 21	0.08			26.3	5	1.5	—
Uranas 50	0.05			20.0	8.0	2.5	Cu 1.5
Avesta 453S	0.08			27	0.5	1.5	—

付加応力の低い場合は寿命が長く、応力が高くなると短時間に破断する。したがってUベンド法で試験すればきわめて短時間に割れが発生する。いかえれば限界応力値が(約 35kg/mm²) オーステナイト系ステンレス鋼の5~10kg/mm² に比較して著しく高い。このことは材料の強度が高いためである。写真 3¹²³⁾ に沸騰 MgCl₂ および高温水中での試験結果を示す。割れはフェライトおよびオーステナイトをも貫通しているが、部分的には阻止されているところもある。下平ら¹²⁶⁾ はオーステナイト地の中に散在するフェライトは機械的にも電気化学的にも割れの伝ばをさまたげ、フェライト地の中に散在するオーステナイトは機械的には割れを阻止するが、電気化学的には加速すると報告している。二相合金の中における Cr, Ni の分配状態を表 19 に示す。フェライト相には Cr が多くオーステナイト相には Ni が多く含まれる。これらのことがこの材料の特性を左右すると思われる。

DESESTRET, WAGNER ら¹²⁴⁾ は MgCl₂, CaCl₂, NaCl, 高温水, 蒸気中における二相ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響を調べ, Si は MgCl₂, CaCl₂ 溶液中では有効な元素であるが, NaCl, 高温水中にては有害元素である。また Mo, Cu は MgCl₂ 溶液中では有害元素である。これらのことは表 8 に示したオース

テナイト系ステンレス鋼と比較するとほぼ同様の傾向であることがわかる。

KADLECEK¹²⁵⁾ は二相合金のフェライト量と応力腐食割れの関係を調べ、ポリチオン酸溶液中で応力腐食割れに対し免疫性を生ずるためにはフェライト量として10%以上必要であるが、塩化物溶液ではさらに高率のフェライトが必要であると報告している。

今後二相合金の実環境での使用経験を高めるとともに改良し適用範囲を明確にしてゆく必要がある。

8. 結 言

本報は最近数年間の応力腐食割れに関する研究の進展についてまとめたものである。高濃度塩化物溶液に関しては MgCl₂ 溶液の試験法について注目するとともに、高温水中の粒界応力腐食割れに重点を置き整理したが今後の研究にまたなければならぬ点が多い。

文 献

- 1) R. M. LATANISON and R. W. STAEHLE: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, Houston, (1969), p. 214
- 2) 下平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 604
- 3) I. B. CASALE: Corrosion, 23 (1967), p. 314
- 4) 小若, 工藤: 第20回腐食防食討論会講演要旨集 (1973), p. 325
- 5) 小若, 工藤: 日本金属学会講演概要 (1972), p. 258
- 6) J. E. TRUMANN and R. PERRY: Brit. Corros. J., 1 (1966), p. 60
- 7) 深瀬, 遅沢: 日本金属学会講演概要 (1967), p. 103
- 8) 伊藤, 吉野: ibid, (1967) p. 103
- 9) A. W. LOGINOW and J. F. BATES: Corrosion, 25 (1969), p. 15
- 10) 小若, 富士川: 住友金属, 23 (1971) No. 4, p. 1
- 11) 高村, 下郡, 山形, 河内, 高石: 神戸製鋼 R & D, 19 (1969), 3, p. 15
- 12) 上田, 角南, 山本, 安保, 牟田: 製鉄研究, 273 (1971), p. 135
- 13) J. G. HINES and E. R. W. JONES: Corrosion Sci., 1 (1961), p. 88
- 14) 小若, 富士川: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 1047
- 15) 小若, 富士川: ibid, 34 (1970), p. 1054
- 16) J. A. DAVIS, T. J. SMITH and R. W. STAEHLE: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, Houston (1969), p. 214
- 17) 小若, 工藤: 未発表
- 18) R. F. OVERMAN: Corrosion, 22 (1966), p. 48
- 19) 遅沢, 深瀬, 横田: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 170
- 20) 柴田, R. W. STAEHLE: 日本金属学会講演概要,

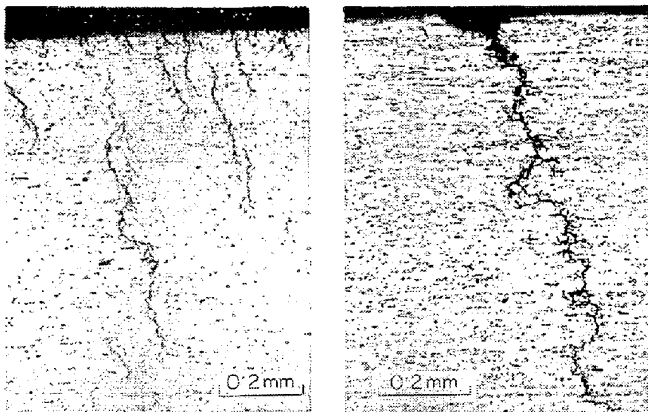


写真 3 二相ステンレス鋼の応力腐食割れ試験結果 (Uベンド法)¹²³⁾
 a) 沸騰 45% MgCl₂ (154°C) b) 高温水中, 500ppm Cl⁻(300°C)

表19 二相ステンレス鋼のオーステナイトフェライト組織の化学成分¹²⁶⁾ (Wt %)

二相合金		フェライト粒		オーステナイト粒	
Cr	Ni	Cr	Ni	Cr	Ni
23.16	3.91	23.5	3	22	5
23.36	6.08	27	3.2	20	8
22.50	10.04	29	3	19	11
22.50	12.02	31	3	19	12
22.52	13.88	30	5	21	14

- (1971), p. 209
- 21) C. EDELEANU: JISI, 173 (1953), p. 140
 - 22) 小若, 工藤: 日本金属学会誌, 37(1973), p. 1320
 - 23) S. BARNARTT and D. V. ROOYEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 222
 - 24) H. H. UHLIG and J. LINCOLN, Jr: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), p. 325
 - 25) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 342
 - 26) P. R. RHODES: Corrosion, 25 (1969), p. 462
 - 27) R. J. ASARO: Thesis, Stanford University (1972)
 - 28) B. E. WILDE: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 1717
 - 29) S. BRUNET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, and M. PELRAS: Desalination, 3 (1967), p. 118
 - 30) A. DESESTRET, G. H. WAGNER, and Ph. BERGE: Report EUR AEC No. 1947, (1968)
 - 31) 岡田, 細井, 阿部: Corrosion, 27 (1971), p. 424
 - 32) R. V. MASKELL and J. M. WEST: Brit. Corrs. J., 6 (1971), p. 10
 - 33) H. H. UHLIG and R. T. NEWBERG: Corrosion, 28 (1972), p. 337
 - 34) R. W. STAEHLE, J. J. ROYUELA, T. L. RAREDON, E. SERRATE, C. R. MORIN, and R. V. FARRAR: Corrosion, 26 (1970), p. 451
 - 35) H. H. UHLIG and E. W. COOK, Jr.: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), p. 173
 - 36) A. P. BOND and E. A. LIZLOVS: J. Electrochem. Soc., 115 (1968), p. 1130
 - 37) H. S. ISAACS and G. KISSEL: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 1628
 - 38) A. R. BAKER, M. C. BLOOM, R. N. BOLSTFR, and SINGLETERRY: Corrosion, 26 (1970), p. 420
 - 39) A. S. COUPER: NACE Conference, Cleveland, Ohio (1968), March, Paper No. 47.
 - 40) C. T. WARD, D. L. MATHIS, and R. W. STAEHLE: Corrosion, 25 (1969), p. 394
 - 41) E. L. WHITE, W. E. BERRY, and W. K. BOYD: BMI-1927 (June 1972)
 - 42) R. M. RENTLER and J. H. WELINSKY: USAEC Report WAPD-TM-944 (1970)
 - 43) B. GRONWALL, L. LJUNGBERG, W. HÜBNER, and W. STUART: Nuclear Engr. and Design, 6 (1967), p. 383
 - 44) C. F. CHENG: Reactor Technology, 13 (1970), p. 310
 - 45) Ph. BERGE: Procoeding on the Conference, B. N.E.S, (1971), July, Paper No 6.
 - 46) J. HORVATH and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 115 (1968), p. 791
 - 47) 塩原, 森岡: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 471
 - 48) 小若: IMCO Power Confererce, Kyoto (1972)
 - 49) 近藤, 中島, 長崎: Nuclear Engineering and Design, 16 (1971), p. 205
 - 50) J. P. HIGGINS: Nucl. News, 11 (1968), p. 37
 - 51) 小若, 富士川: 日本金属学会講演概要集 (1972), p. 102
 - 52) 伊藤, 石原, 清水: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 295
 - 53) 伊藤, 石原, 清水: ibid., 34 (1970), p. 101
 - 54) 伊藤, 石原, 清水: The 4th International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam, (1969), p. 75
 - 55) W. WILLIAMS and J. ECKEL: J. Am. Soc. Naval Engrs., 68 (1956), p. 93
 - 56) 前川, 香川: 防食技術, 16 (1967), p. 122
 - 57) W. HUBNER and B. J. E. JOHANSSON: AE-MK-304
 - 58) A. E. PICKETT and R. G. SIM: Corrosion Conference NACE (1973) Anaheim, Calif., (1973), March Paper No 5
 - 59) 小若, 富士川: Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, (1971) Dec., Paper No 33
 - 60) R. L. COWAN and G. M. GORDON: International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base alloys, Unieux-Firminy, (1973) June, G-4
 - 61) B. F. WILDE and J. E. WEBER: Brit. Corrs J., 4 (1969), p. 42
 - 62) W. L. CLARKE and G. M. GORDON: Corrosion, 29 (1973), p. 1
 - 63) W. E. BERRY, E. L. WHITE, and W. K. BOYD: Corrosion Conference, NACE (1973), Anaheim
 - 64) W. HUBNER, B. JOHANSSON, and M. POURBAIX: Atomenergi Report, Sweden, (1971) AE-437
 - 65) L. COLOMBIER and J. HOCHMAN: Stainless and heat resiting steels, (1967) p. 85, Arnold London
 - 66) H. R. COPSON and G. ECONOMY: Corrosion, 24 (1968), p. 55
 - 67) H. CORIOU and L. GRALL: Conf. on Water Chemistry and Aqueous corrosion of Steam Generators (1972)
 - 68) Nucleonics Week, 23 (1972) March, p. 7
 - 69) H. CORIOU, L. GRALL, M. LEGALL, and S. VET- TIER: Colloquede Metallurgie Corrosion, Am- sterdam (1960) July, p. 161
 - 70) H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, and M. PLEAS: Corrosion, 22 (1966), p. 280
 - 71) C. G. FOSTER and J. W. TAYLOR: No 8, The Institute of Civil Engineers, London (1971)
 - 72) H. CORIOU, L. GRALL, P. OLIVIER, and H. WIL- LERMOZ: International Conference on stress Corrosion cracking, Columbus, Ohio (1967), p. 352
 - 73) H. R. COPSON and S. W. DEAN: Corrosion, 21 (1965), p. 1
 - 74) P. E. BRYANT and J. E. LE SURF: Proceedings 24th Conference NACE, (1969), p. 453
 - 75) W. HUBNER, M. de POURBAIX, and G. Östberg: Proc. 4th International Congress on Metallic

- Corrosion, Amsterdam, (1969), p. 65
- 76) A. JOSHI and D. F. STEIN: "Temper Embrittlement of Low Alloy Steel" ASTM STP, 499 (1972)
- 77) W. L. CLARKE, R. L. COWAN, and G. M. GORDON: NACE Annual Meeting, Chicago (1971)
- 78) US Patent 459 050
- 79) J. S. ARMIJO: Corrosion, 24 (1968), p. 24
- 80) H. R. COPSON, D. von ROOYEN, and A. R. McILREE, The 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, (1972) May, No. 785
- 81) M. A. CORDOVI: INCO Power Conference, Kyoto (1972), No 7
- 82) 小若, 富士川: 鉄と鋼, 58 (1972), S. 244
- 83) W. DEBRAY and L. STIEDING: INCO Power Conference, Lausanne, (1972), Paper No. 3
- 84) J. BLANCHET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, C. OTTER, and G. TURLUER: International Conference of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux-Firminy, (1973), Paper G-13
- 85) W. L. CLARKE, J. C. DANKO, and G. M. GORDON: Meeting of Electrochem. Soc. Miami (1972)
- 86) D. A. VERMILYEA: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 405
- 87) D. A. VERMILYEA, cf. (84), Paper, B-4
- 88) D. A. VERMILYEA and M. E. INDIG: The 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, (1972), p. 361
- 89) J. J. HELLER and G. R. PRESCOTT: Materials Protection, 4 (1965), p. 14
- 90) D. LEE and D. A. VERMILYEA: Met. Trans., 2 (1971), p. 2565
- 91) R. L. COWAN and C. S. TEDMON: Advance in Corrosion Science, 3, (1973), [Plenum Press]
- 92) K. T. AUST, J. S. AMIJO, E. F. KOCH, and J. H. WESTBROOK: Trans. ASM, 61 (1968), p. 270
- 93) G. CHAUDRON: EURAE-976 Quarterly Report (1963) No 6
- 94) A. JOSHI and D. F. STEIN: Corrosion, 28 (1972), p. 321
- 95) G. J. BARNES, A. W. ALDAY, R. C. JERNEY: J. Electrochem. Soc., 6 (1972), p. 684
- 96) I. A. LEVIN: "Intercrystalline Corrosion, and Corrosion of Metals Under Stress", (1962), [Consultant Bureau, New York], p. 8
- 97) M. L. HOLZWORTH: Corrosion (to be Published)
- 98) M. CORIOU: "Report D'Avancement du Service D'Etude la Corrosion Electrochimie, (1970)
- 99) D. A. KRAAI and S. FLOREEN: Trans AIME, 230 (1964), p. 833
- 100) C. R. BERGEN and D. D. WHYTE: YAEAC-67 (11/58)
- 101) D. Van ROOYEN, H. R. COPSON and W. E. BERRY: Corrosion 25 (1969), p. 194
- 102) H. ARUP, N. KORNGARD and D. HANSEN: 6th Scandiravian Corrosion Congress, 120) 参照
- 103) A. K. AGKRAWAL and R. W. STAEHLE: The Ohio State Research Foundation Report No C00-2018-23 (Q7) (1970)
- 104) H. CORIOU, L. GRALL, and M. PFLRAS: 3rd International Cngress on Metallic Corrosion, Moscow, (1966), p. 303
- 105) I. L. WILSON, F. W. PEMENT, and R. G. ASPDEN: NCE Corrosion meeting (1972), paper No 61
- 106) R. T. NEWBERG and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 981
- 107) V. P. SIDOROV, and A. V. RYABCHENKOV: Metallovedenie i Obrabotka Metallov, 6(1958), p. 25
- 108) C. H. SAMONS: Corrosion, 20 (1964), p. 256t
- 109) 小若, 富士川: 石油学会腐食研究委員会, (1973)
- 110) 松島: 防食技術, 22 (1973), p. 141
- 111) R. L. COWAN and G. M. GORDON: 私信
- 112) U. BLOM: Chem. Economy and Engineering Review, 4 (1972), No 4, p. 47
- 113) NACE Standard RP-01-70
- 114) 宇都, 山崎, 新川, 富重: 石油学会誌, 9 (1966), p. 354
- 115) A. P. BOND and H. J. DUNDAS: Corrosion, 24 (1968), p. 344
- 116) H. J. DUNDAS and A. P. BOND: NACE meeting, Anaheim, Calif. (1973)
- 117) J. MARQUEZ, I. MATSUSHIMA, and H. H. UHLIG: Corrosion, 26 (1970), p. 215
- 118) A. P. BOND and H. J. DUNDAS: Internatinal Conference on SCC and HE of Iron Base Alloys, Unieux-Firminy, (1973), A-1
- 119) I. L. W. WILSON and R. G. ASPDEN: ibid, (1973), G-22
- 120) G. J. THEUS and R. W. STAEHLE: ibid (1973), G-1
- 121) 水野, 矢ヶ崎: 化学工学, 33 (1969), p. 1093
- 122) 鈴木, 長谷川, 渡辺: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1171
- 123) 小若, 富士川: 未発表
- 124) A. DESESTRET and G. H. Wagner: Werk. u. Korr., B, 20 (1969), p. 300
- 125) P. E. KADLFCEK: Mater. Protect. and Perform. 10 (1971), p. 25
- 126) S. SHIMODAIRA, M. TAKANO, Y. TAKIZAWA, and H. KAMIDA: International Conference on SCC and HE of Iron Base Alloys, Unieux, Firminy (1973), G-8
- 127) R. J. HODGES, C. D. SCHWARTZ, and E. GREGORY: Brit. Corrs. J., 7 (1972), p. 69