

鉄鋼材料の高温水中腐食*

伊藤 伍郎**

Aqueous Corrosion of Ferrous Materials at Elevated Temperature

Goro Ito

1. はじめに

ここで高温水腐食としてとりあげたのは、ボイラおよび水冷形原子炉など、熱媒体として水または水蒸気を用いる装置での腐食問題で、水の場合を主とし、蒸気の場合にも一部でふれることとした。これらの装置では使用条件が高温高圧であるばかりでなく、高純度水が使われ、さらに安全性が特に重視されるなどで、問題となる腐食の形態も腐食の許容量も他の工業装置の場合とはちがっている。しかし、最近とくに問題となつてきているこれらの装置における応力腐食割れについては本誌の既載資料¹⁾のなかに僅かではあるがふれられており、詳述するとすれば多くの紙数を要するので、稿を改めることとしてここでは省略した。

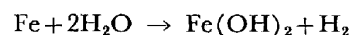
2. 高温水中でおこる鉄の腐食反応

鉄の水腐食に及ぼす温度の影響は常圧での水の沸点位まではよく知られているけれども、それ以上の温度になると研究はかならずしもまだ十分とはいえない。

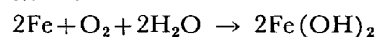
室温付近の腐食反応速度は活性化支配の場合には温度が10°C上昇するごとに約2倍くらいになることが多いが、拡散律速の時には必ずしもそうならない。例えば、中性の水中での鉄の腐食のように溶存酸素の拡散律速の場合には拡散速度の温度係数が小さいので、溶存酸素濃度が一定であつたとしても、腐食速度の増加は数十度で倍になる程度である。しかも酸素の溶解度の温度による変化は複雑で、圧力も影響するので、腐食速度と温度との関係は単純にはきまらない。高温では水そのものの酸化性も強くなるが、その解離度が250°C位で極大を示すことは腐食速度の極大がこの温度付近であられることと関連があるのかもしれないがたしかめられてはいない。

50°C以下での水と鉄との反応は、酸化剤がすくなくとも水素発生電位より低い場合には、鉄が電子を失つてイ

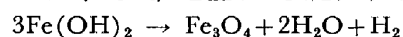
オン化するアノード反応と、水素発生のカソード反応との組み合わせとして



となる。酸化剤が十分あつて、水素発生電位より高い場合にはカソード反応が酸化剤の還元となるので、酸化剤が溶存酸素であれば



となるが、いづれにしても腐食生成物は水酸化第一鉄である。水酸化第一鉄は溶解度が大きいので²⁾、保護被膜としてほとんど働かない。また50°C以上では分解してマグネタイト(Fe₃O₄)を生ずる反応、すなわち



の反応速度が極めて速いので、腐食生成物としてはFe₃O₄だけが観察される。また、この反応はSchikorr反応として知られており³⁾、水中の微量の不純物によつて反応速度が著しく増加するといわれている。

水酸化第一鉄の生成にあつては、鉄原子は金属とFe₃O₄被膜との界面で電子を失つて(アノード反応)イオンとなり、電子とともに酸化膜中を拡散し、酸化膜-環境界面で水を還元して水酸化第一鉄と水素を生成する(カソード反応)。環境が水の場合には、電子は水蒸気中酸化の時と同様に酸化物-環境界面において酸素をもつ陰イオンを生ずるほかに、陽イオンの放電、例えば水素イオンの還元がおこる。また水中のアノード反応で生成した鉄イオンは水蒸気中の場合と同様に酸化物格子を成長させるほかに、酸化物-水界面を通つて陽イオンとして水中に出て行くことも可能であり、これが腐食生成物の水中放出の一つの原因である。

酸化物皮膜の生成速度は反応種の金属面への近接と腐食生成物の金属面からの離脱との速度に支配されるが、この物質移行はFe₃O₄がち密な被膜をつくれれば妨げられる。もし酸化膜中に孔があれば、それを通つて鉄の水酸化物が拡散する速度が大きいので腐食は加速される⁴⁾。酸化された鉄の約半分はFe₃O₄被膜をつくり、残りは

* 昭和51年4月23日受付 (Received April 23, 1976)

** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

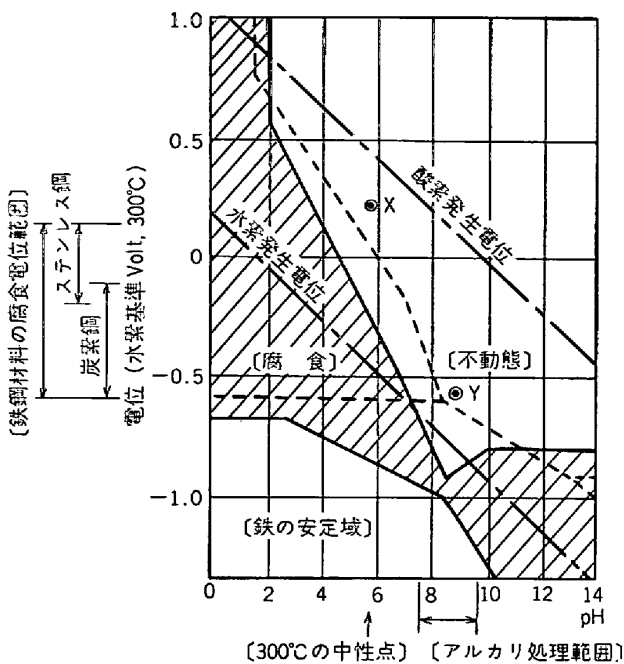


図1 300°Cの水中の鉄の腐食図
(実線 300°C, 破線 25°C)
Xは酸素で不動態化した中性水水中の鉄の電位を, またYは脱酸素したアルカリ処理水中の鉄の電位を示す。(Lewis⁹⁾の図に他のデータを入れて作図した)

水中に放出され, その一部は金属面に沈析する⁵⁾. そのため酸化膜は二重構造となる⁶⁾⁷⁾.

常温の水と金属との間におこりうる反応の種類を, 水のpHとその酸化性(電位)の2次元上に描いた電位-pH図とそれをういてつくられた腐食図は, 腐食反応のおこる環境条件を概観するのに便利に使われている. そこでこれを高温の場合にまで拡張しようとする試みが行なわれている. 鉄の場合にも, 約350°Cまでの電位-pH図がいくつか発表されているが, 化合物, 特に錯体の熱力学的データが十分ないために必ずしも完成されているとはいえない^{8)~10)}. しかし, それらをもとにして, Fe_3O_4 と $\alpha-Fe_2O_3$ とによつて不動態が生じるとした時の300°Cの腐食図の一例は図1⁹⁾のようである.

同図には比較のために25°Cの場合が破線で示してある. これからわかるように高温の腐食域は全体として低電位側になつている. このことは全pH域にわたつて弱酸化性環境での腐食域が広がつてきているが, 環境の酸化性がある程度増せば常温のときより, 不動態化しやすいことである. しかしpHが9以上のアルカリ性環境での腐食域は温度上昇によつて著しく広がつてきている. また同図には鉄鋼材料の高温水中での腐食電位範囲が書き込んであるが, これからわかるように, 金属側では不動態化特性の向上, 環境側では酸化剤の除去または添加あるいはアルカリ処理などによつて腐食抑制ができそうなことは常温の場合と変わらない.

溶存酸素を除去し, またpHをあげた水がボイラ操業には一般化しているが, 熱伝達面におけるアルカリ濃縮または塩化物を含む復水器冷却水の漏洩による塩化物混入のためのpH低下などがおこつた場合, いずれも腐食の増加につながるであろうことが図1から察せられる. アルカリ濃縮による腐食を防ぐため抑制アルカリ処理あるいは揮発性薬品処理なども使われるが, 緩衝能力がすくなく塩化物による酸腐食を抑制できなくなるおそれがある. 一方, 原子炉では酸素除去のできない場合があるが, 酸素による不動態化を期待した中性水操業がボイラでも提案されている. しかしこの場合には塩化物の混入に嚴重な注意が必要である.

3. 腐食による被膜形成と生成物の放出

高温水中での鉄の腐食生成物は一部は表面被膜として金属面に付着し, 一部は水中に放出される. この被膜は下地を保護する能力があるので, 腐食速度は時間の経過とともに放物線則(あるいは対数則)に従つて減少する. そこで, 工学上の要求はこの様な被膜がいかなる条件のもとに生成し, また, それを保持するにはいかなる条件が必要かを知らなければならない.

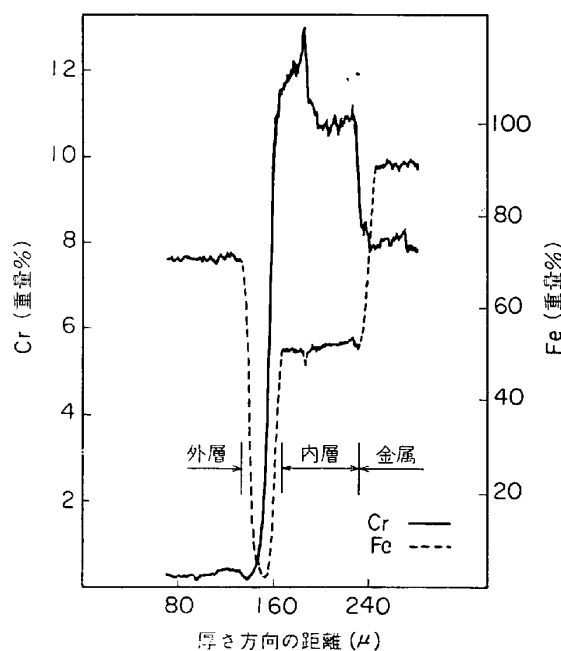
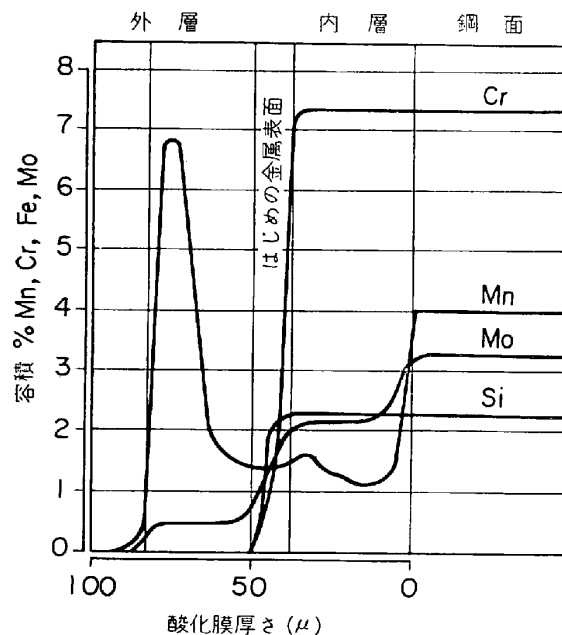
鉄が水と反応してできる腐食生成物として知られているものには表1¹¹⁾のようなものがある. これらのうち低級の酸化物である $Fe(OH)_2$ や FeO は高温水中では不安定で, 容易により高次の酸化物に変化する. $FeOOH$ は室温での腐食生成物に多く認められ, また Fe_3O_4 の酸化によつてもできるが, 200°C以上では脱水して Fe_2O_3 になる.

高温水中で鉄鋼の表面に形成する二重被膜のうち, 外層は正方晶または八面体の大きさ約1 μ 以上のルーズな結晶質であるのに対して⁴⁾¹²⁾¹³⁾, 内層は一様な密着性のよい大きさ約0.1 μ あるいはそれ以下の微細な結晶よりなつて⁴⁾⁶⁾¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾.

大気中で鉄の表面にできていた酸化膜は高温水中で Fe^{2+} となつて溶け, これがSchikorr反応で Fe_3O_4 となると溶解度が激減して被膜を形成する. この溶解度変化が鉄原子を金属格子中から Fe_3O_4 の成長域へ送り出す駆動力となる. 内層における Fe_3O_4 の形成核は大きさ $(3\sim 10) \times 10^2 \text{ \AA}$ で密度は $10^{10}/\text{cm}^2$ 程度といわれている¹²⁾. また下地金属とはトポタキシャルの関係にあるが, 一方外層は下地とエピタキシャルであり¹⁵⁾形成核密度は $10^8/\text{cm}^2$ 程度である¹²⁾. 鉄イオンは内層と金属との界面から外方へむけて拡散し, 同時に酸素(あるいは酸素を含む)イオンは逆むきに拡散し, それらのフラックスは相等しく方向だけが逆であり, またこの変化は容積変化がないため⁶⁾¹²⁾, 内層の成長ははじめの金属面から内方へむけて成長する形となる⁴⁾⁶⁾. しかし内層も完全な保護被膜ではなく, その溶出もありうる¹⁴⁾, またそのためおよび再結晶により連続はしていないまでも小

表1 水中の鉄の腐食生成物¹⁾

組成 (鉱物名称)	色	磁性	電導性	密度	温度による変化
Fe(OH) ₂	白色	常磁性	絶縁体	3.40	約 100°C で分解して Fe ₃ O ₄ と H ₂ となる
Fe _{0.950} O~Fe _{0.833} O (Wustite)	黒色	常磁性	半導体	5.4~5.73	1371~1424°C で融解し, 570°C で Fe と Fe ₃ O ₄ に分解する.
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	黒色	強磁性	電子伝導体	5.20	1597°C で融解
α-FeOOH (Goethite)	黄色	常磁性	絶縁体	4.20	約 200°C で脱水して α-Fe ₂ O ₃ になる
β-FeOOH	淡褐色	—	—	—	約 230°C で脱水して γ-Fe ₂ O ₃ になる
γ-FeOOH (Lepidocrocite)	オレンジ色	常磁性	絶縁体	3.97	約 200°C で脱水して γ-Fe ₂ O ₃ になる
γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite)	褐色	強磁性	半導体~絶縁体	4.88	250°C 以上で α-Fe ₂ O ₃ に変態する
α-Fe ₂ O ₃ (Hematite)	煉瓦色から黒色	常磁性	絶縁体	5.25	1457°C, 1 atm で分解して Fe ₃ O ₄ になる

図2 300°C, 0.1mol/l NiCl₂ 液中で 8%Cr 鋼に生成した腐食被膜の成分分布(MANN ほか²¹⁾)図3 600°C 水蒸気中でのボイラ用低合金鋼の酸化膜中の成分分布 (EFFERITZ¹⁵⁾)

孔が存在することがわかってきたので⁵⁾, 反応の律速段階は酸素を含む陰イオンの小孔中の液のなかの拡散であるといわれるが⁴⁾⁵⁾, 同時に金属-酸化物界面には薄い障壁層が存在するともいわれている¹⁶⁾.

一方, 外層はいつたん溶出した Fe イオンの再沈析によるもので⁵⁾⁷⁾, その結晶粒度は金属面の条件により差があるが, 内層のほぼ 10 倍程度であり¹²⁾¹⁷⁾, 一様でなく密着性もすくないので, 流水中では懸濁質となつて流しとられることが多い¹¹⁾.

以上のことはステンレス鋼の場合でもほぼ同じであるが¹⁷⁾, 被膜は Fe と同時に Cr あるいは Ni を含む M₃O₄ 形のスピネル (溶存酸素がすくないとき) またはそれに Fe と Cr の M₂O₃ の混在したもの (溶存酸素が多いとき) であり¹⁸⁾¹⁹⁾, インコネルではさらに NiO も報告されている. 溶存酸素などが多くて液の酸化性の強いときには Cr はクロム酸あるいは重クロム酸となつて溶出するが, 酸化剤のすくない液中では Cr は内層に濃縮される²⁰⁾²¹⁾. Mn は溶解度が大きいので外層に集まる²⁰⁾. 図

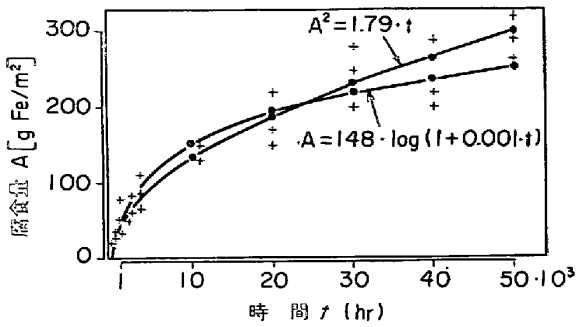


図4 貫流ボイラ水 (380°C, 300atm, pH~9.5) 中の低合金鋼の腐食 (EFFERITZ¹⁵⁾)

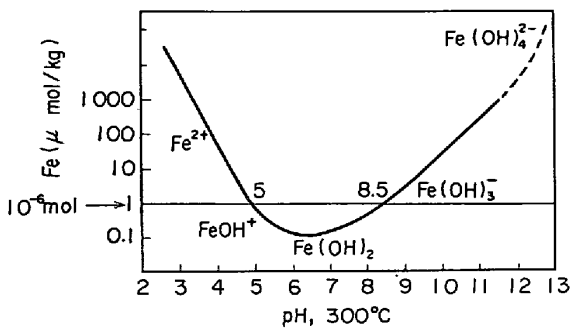


図5 300°CにおけるFe₃O₄の溶解度 (SWEETON and BAES²²⁾)

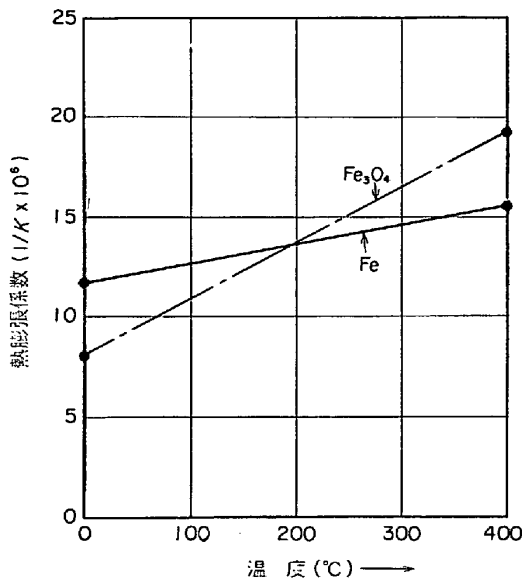


図6 鋼とFe₃O₄との熱膨張係数 (HEITMAN and KELP²⁶⁾)

2²¹⁾には8%Cr-Fe合金についての被膜中の成分分配を示した。一方、水蒸気中においては、図3¹⁵⁾に示したように内層中でのCrの濃縮はおこらないが、Mnはやはり外層に集まっている。これらの現象はFeの拡散速度とそれらの元素の拡散のそれとの相互比較により説明されている¹⁵⁾。

腐食速度はこれら被膜中の反応種の拡散速度により支配されるので、図4¹⁵⁾に示すように時間の経過とともに

放物線状または対数状に減少するが、Fe₃O₄の溶解度と密接に関連している。Fe₃O₄は環境の酸化性の弱い時はFe²⁺が増してn形半導体となり安定であるが、酸化性が強くなるとFe³⁺が増しp形半導体となつて正孔濃度が大きくなるために溶出しやすくなる。Fe₃O₄の溶解度はまた図5²²⁾に示したようにpHによつて変化し、溶解度が10⁻⁶ mol以下のpH範囲は5~8である。しかしpH=7~10の範囲で溶解度は3×10⁻⁷ molであるという報告²³⁾もある。Fe₃O₄の密着性は熱的あるいは機械的応力によつても損われることがある²⁴⁾²⁵⁾。応力の原因としてはSchikorr反応による発生水素あるいは下地との間の熱膨張のちがい(図6²⁶⁾)などが考えられるが、一般にボイラなどでは運転開始と休止のサイクルによつて腐食が促進されること認められている²⁵⁾。Fe₃O₄層に9.5 kg/mm²以上の圧縮応力または3.6 kg/mm²以上の引張応力がかかると割れを生ずるといわれるが²⁶⁾、Fe₃O₄層の機械的強さの影響について論じた報告も出ている²⁷⁾。

腐食生成物は上記被膜を形成する部分と水中へ放出される部分とにわかれる。その両者の割合はpHなどの水の条件と鋼成分とにより異なるが、ステンレス鋼でも腐食量の約半分に近い量が水中に放出される。水中に放出された腐食生成物はクラッドとよばれている。クラッドは懸濁物質として水に混在して運ばれるが、そのうちの一部分が循環系の鋼の壁面に付着して沈析クラッドとなる。

ステンレス鋼では腐食被膜が薄いので、外層は専ら沈析クラッドよりなつている。鋼の場合でも表面に付着している腐食生成物被膜のうち約半分は沈析クラッドであることがFe-54を用いた実験により確かめられていて、このようなもらいさびは多孔性で針状の外観を呈している²⁸⁾。クラッドは熱伝達面につきやすいので熱交換の効率を悪くするほか、原子炉では誘導放射能の問題をおこ

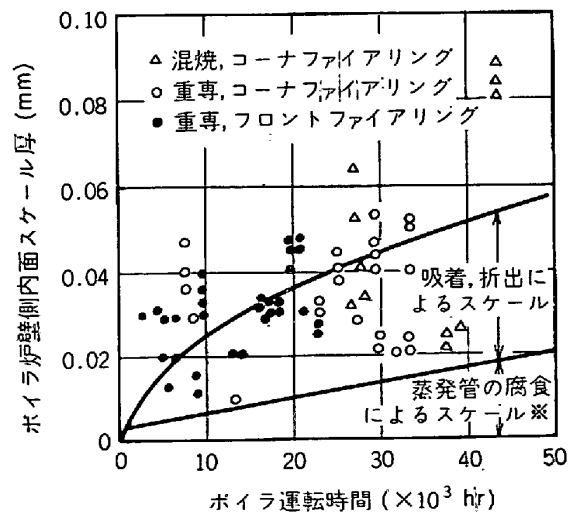


図7 ボイラ蒸発管の炉壁側における内面スケール生成速度 (宮川ほか²⁹⁾)

表2 ハルデン炉 (HBWR) の各所においた軟鋼試験片の腐食量と放出量 (VIEDEM ほか²⁸⁾)

試験箇所	試験時間 (h)	腐食量 (mg/dm ²) (w)	放出酸化物量 (mg/dm ²)	放出率 (%)	腐食曲線 (t : 時間)
圧力容器	13 400	106	36	25	$w = t^{0.2}$ 直線
液相		360	72	15	
サブクーラー入口	16 600 (230°C)	2 900	1 528	38	〃
サブクーラー出口	11 000 (80°C)	3 100	1 380	32	〃
蒸気トランスフォーマ	50 000	210~570	50~200	15~25	〃

表3 ハルデン炉中で試験した軟鋼試片の腐食量と放出酸化物量に及ぼす前処理の影響 (VIEDEM ほか²⁸⁾)

試験箇所	試片前処理	腐食量 (mg/dm ²)	放出酸化物量 (mg/dm ²)	放出率 (%)	前処理による腐食量の減少率 (%)	
圧力容器	液相	脱気水 ¹⁾ 含酸素水 ²⁾	103 40	20 2.5	14 5	2 62
	気相	脱気水 含酸素水	190 90	40 1.0	15 8	48 75
サブクーラー入口	脱気水 含酸素水	1 265 560	490 315	27 40	56 80	
サブクーラー出口	脱気水 含酸素水	440 440	182 245	30 40	86 86	

1) 脱気水 230°C 中で3日間加熱, 黒色 Fe₃O₄ 被膜付着 (腐食量 45mg/dm², 放出量 20mg/dm²)2) 400ppm 酸素水, 230°C 中で3日間加熱, 青色汗渉色被膜付着 (腐食量 5 mg/dm², 放出量 3 mg/dm²)表4 ヤンキー炉のクラッドの成分 (%) (PICONE ほか²³⁾)

元素	循環クラッド	燃料面沈析クラッド	348ステンレス鋼酸化物	348ステンレス鋼(規格値)
Fe	43~48	51~68	49.3	
Ni	7.1~7.2	6.5~9.9	7.9	9~13
Cr	1.2~1.6	0.43~0.88	12.9	17~19
Co	0.042~0.054	0.087~0.357	0.06	<0.20
Mn	0.21~0.33	<0.16~0.51	1.4	<2.00
Nb	—	0.017~0.031	—	(Nb+Ta) > 10×Cr, Ta < 0.10
Ag	0.033~0.042	0.0028	—	—
In	0.042~0.046	~0.1	—	—
Cd	<0.02	0.01~0.2	—	—
B	0.007	0.001~0.005	—	—

すので, できるだけ少なくしたい. 図7²⁹⁾は37 缶余のボイラについての結果で, 蒸発管に付着したスケールのうち約70%は沈析クラッドであることを示している.

ハルデンの原子炉で軟鋼を試験した結果によると, 240°C の中性水中で腐食生成物の約25%が放出されたと報告されており(表2²⁸⁾), これはGEの報告³⁰⁾よりは多いがノルウェーの報告³¹⁾とは同程度である. このちがいは温度上昇の条件によるもので, 溶存酸素があつて急加熱した時は腐食も放出も少なくなるといわれており²⁸⁾³⁵⁾加熱条件が腐食に及ぼす影響の著しいことは著者らもかねてから注目しているところである. なお, 溶存酸素のある水中であらかじめ処理すると放出を十分の一にもできることが報告されている(表3²⁸⁾), 沈析は熱伝達面における蒸気泡の発生状況が影響するので, 酸化物被膜の

付き方によつて沈析量はちがつてくる³³⁾. 沈析物はボイラ用水に0.3 g/kgのEDTAを添加し200°Cで5hの処理をすれば除去できるとのボイラ操業の報告がある³³⁾.

ステンレス鋼を接水部に用いた原子炉における沈析クラッドの成分は原子炉により多少異なつている. Yankee炉(PWR)における循環および燃料面に沈析したクラッドの成分は表4³³⁾に示したようであり, いずれも鋼成分にくらべてCrとMnの低いのが特に目立つが, 被膜ではクラッド中よりもCr濃度が高くなつている. しかし同じ炉形式でもSaxton炉においてはクラッドの成分は下地鋼と同じで, また被膜中のCr濃縮もYankee炉の場合よりすくない. 一方, Dresden炉(BWR)では沈析クラッド中のFeとNiの量は循環クラッド中のそ

れより低いと報告されている¹⁶⁾。

4. 腐食に及ぼす環境側因子

4.1 溶存酸素の影響

室温の中性水中での鉄鋼の腐食は溶存酸素の増加により著しく加速されるが、酸素量が一定量をこすと不動態化によりかえつて腐食が減少しはじめることはよく知られている。酸素による腐食増加は酸素がカソードおよびアノード分極をとともに減少させるからであつて、同様な結果は高温水中においても考えられる。しかし、すでに述べたように高温水中では被膜形成過程が腐食速度に大きな影響を及ぼすので、溶存酸素の影響も被膜の成り方がいかに特に注目する必要がある。

高温水中の鉄鋼の腐食に及ぼす溶存酸素の影響についての過去の報告のうち 1970 年以前のものでは、酸素量の範囲が腐食抑制作用をするには不足な場合には腐食は酸素量の増加とともにいつたん増加するが、酸素量がある値をこすと室温の場合と同様に腐食抑制作用があらわれて腐食は極大値を経て減少するという報告が多かつた³⁴⁾。しかし、腐食が極大を示す酸素量は室温の場合約 20ppm が定説とされていたのに対し、230~300°C の水中では 40~100ppm 程度と室温の時より高く、また報告により著しく違つていた。一方、酸素量の増加とともに腐食量は単純に低下するとの結果も少数ではあるが過去に報告されていた^{35)~37)}。ところが 1970 年以降には酸素は少量でも腐食抑制効果があるとの報告が多く見られるようになってきた。²⁸⁾³⁶⁾³⁹⁾⁴⁴⁾。以前の報告を原文についてよくしらべてみると、1ppm 以下の酸素量についての検討が十分でなかつたようで、数 10 ppb の溶存酸素が腐食を抑制するという新しい知見は古い報告と必ずしも矛盾するものではないと思われる。そして、この場合にも酸素量が増して数 ppm 以上になると腐食が増加するようになるが、さらに量がますます再び腐食が抑制されることは以前の報告と定性的に同じである。以上の結果をまとめてみて、最も正しいと思われる溶存酸素の影響の代表的例は古い報告ではあるが図 8 のようである³⁷⁾。

溶存酸素は Fe^{2+} を酸化して Fe_3O_4 の保護被膜の形成を促進するが³⁹⁾⁴⁵⁾、一方さらに酸化程度の大きい Fe_2O_3 もできるようになる。 Fe_3O_4 は容易に $\gamma-Fe_2O_3$ になるが、250°C 以上では $\alpha-Fe_2O_3$ に変化する⁴⁶⁾ので、生成被膜は Fe_3O_4 の上に $\alpha-Fe_2O_3$ が認められている³⁸⁾⁴⁷⁾。 Fe_2O_3 は Fe_3O_4 の欠陥を補つて耐食性をよくするといわれている⁴⁰⁾。いずれにしても被膜が成長するとともに腐食速度は減少するので、あらかじめ良い保護被膜をつくつておくことと有効であることは既掲の表 2 と表 3 を比較してみればわかるが、はじめの形成被膜がそのまま 1 万時間以上も効果をもつことを図 9 に示した²⁸⁾。

溶存酸素が有効に作用するのは動水の場合で、静水中

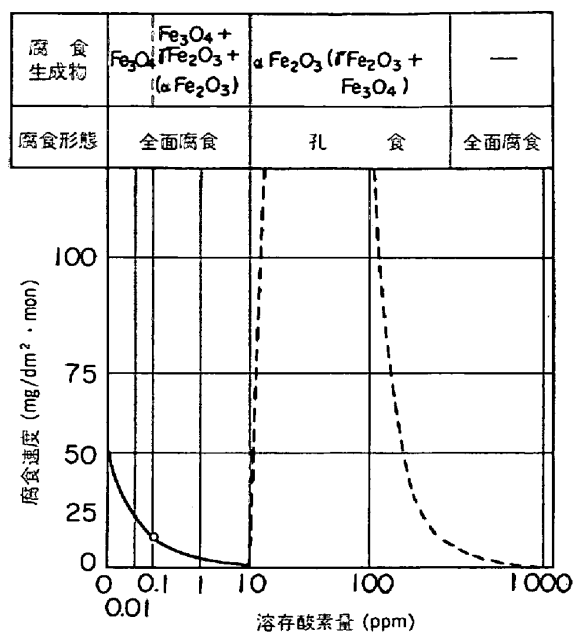


図 8 230~315°C の中性水中の軟鋼の腐食に及ぼす溶存酸素量の影響 (VIEDEM³⁷⁾)

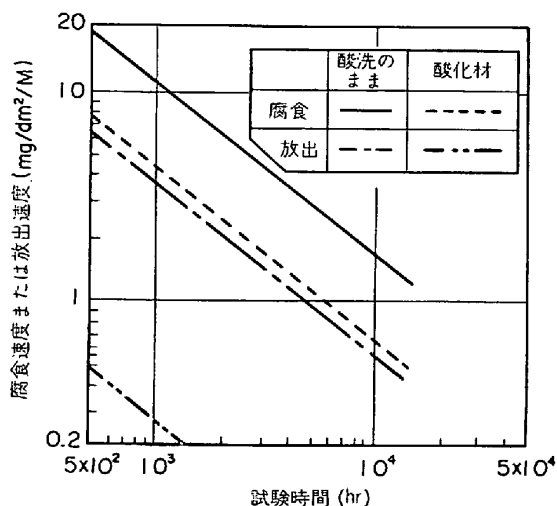


図 9 ハルデン炉の圧力容器内での軟鋼の腐食速度および酸化物放出速度に及ぼす前処理 (230°C, 溶存酸素 400ppm の水中で 3 日間加熱して酸化したもの) の影響 (VIEDEM ほか²⁸⁾)

では効果がやや少なくなるとされているが³⁸⁾、さらに孔食のおそれも静水のときに生じる³⁶⁾⁴¹⁾。また溶存酸素は水純度が低いときにも⁴²⁾、温度が 100°C 以下のときにもむしろ孔食の原因となる²⁸⁾。図 10 は溶存酸素 0.2ppm のハルデン炉でのデータであるが、温度が 100°C 以上になると酸素の効果があらわれて急激に水中の鉄量が減少している²⁸⁾。

溶存酸素による腐食抑制作用をはじめて実用に供したのはハンブルグ電力の FREIR であつた⁴³⁾。彼は 181atm 125MW のベンソンボイラで 1969 年の 7 月より 8 月にわたつて中性の給水に約 50 ppb の酸素を注入して、水中の鉄量が著しく減少することを図 11 のように実証し

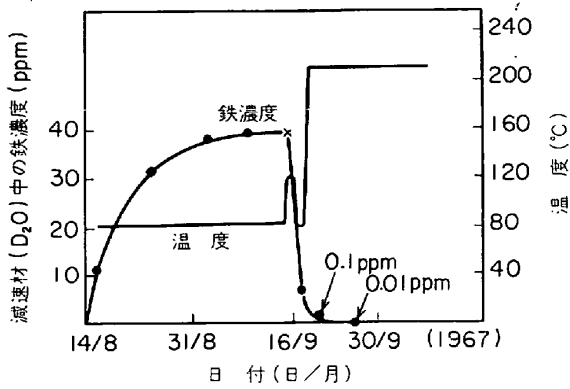


図10 ハルデン炉の減速材（重水，溶存酸素 0.2 ppm）中の鉄濃度と温度との関係 (VIEDEM ほか²⁸⁾)

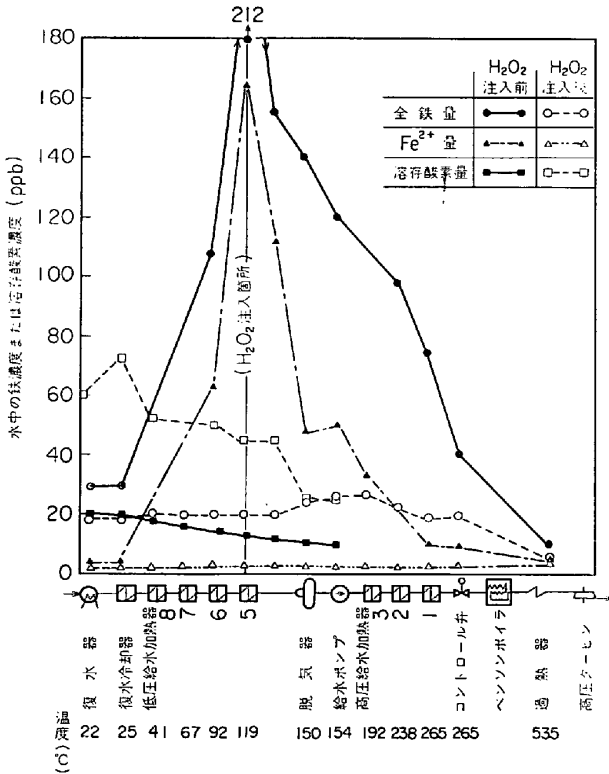


図11 ベンソンボイラにおける H_2O_2 注入によるクラッドの減少（ハンブルグ電力会社ヴェーデル発電所1号機，実効出力 125MW 1968年10月22日～11月11日の運転実例と1969年7月～8月の H_2O_2 により酸素 50 ppb 注入の運転結果との比較を示す）(FREIER⁴⁴⁾)

た⁴⁴⁾。酸素の注入は 30% の過酸化水素 665 ml を 100 l の水で稀釈したものを用い，電位を 0.3～0.4V に 12000 h 保つことによつて水中の鉄量を 20ppb 以下にすることができた⁴²⁾。このような状態は前掲図 1 の腐食図では×点で示され，不動態域に入っているが，FREIER は電位が 0.4V 以上になると $Fe_3O_4-Fe(OH)_3$ の変化で腐食がおこるとしている⁴²⁾。この考えに対してこの場合の腐食は水に Cl^- が混入しているかまたは緩衝作用の不足かによつておこる孔食であつて，このような原因

がなければ電位は 0.4V 以上になつても差支えないのではないかとの批判もある⁴⁸⁾。なお図 1 には普通に行なわれている脱酸素アルカリ処理水中の電位が Y 点で示されている。

なお米国において U S スティールの VREELAND らが少量の溶存酸素は腐食を抑制するとの報告を 1961 年から 65 年にわたつて出しているのを受けて³⁰⁾³⁵⁾⁴⁹⁾，GE では 1965 年から中間試験が行なわれ，フンボルトベイの炉の試験をも含めて詳しい報告が 1972 年までに出ている³⁸⁾。これによると溶存酸素は図 12³⁸⁾⁵⁰⁾ に示すように腐食速度も生成物の放出速度をも顕著に減らす効果があり，炉中においても同様である。また水流速は酸素のすくないときには腐食も放出も増すが，酸素がある程度ある時は流速のある方が不動態化しやすい³⁸⁾。なお炉中では水の放

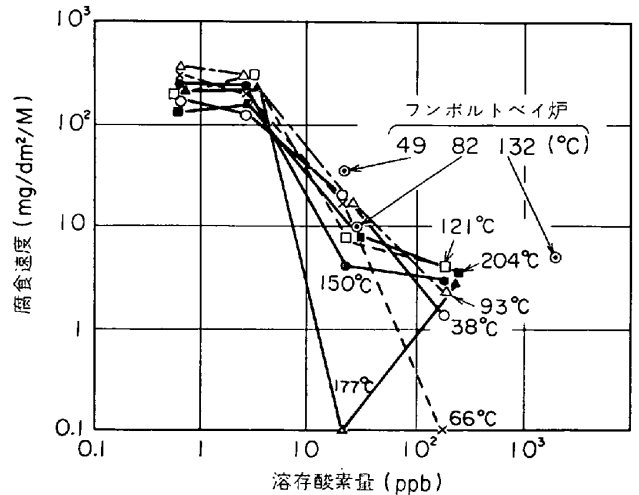


図12(a) 流速 1.8m/sec の中性水中の軟鋼の腐食速度に及ぼす溶存酸素量の影響 (溶存酸素 3ppb のときには 100～200ppb の，また 20ppb のときにはその 1/8 の水素を添加した，図 12(b) においても同じ) (BRUSH ほか⁵⁰⁾ のデータより作図した)

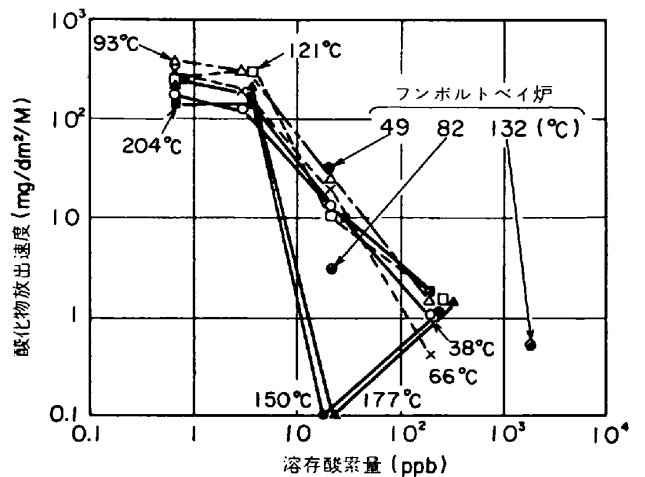


図12(b) 流速 1.8m/sec の中性水中の軟鋼の酸化物放出速度に及ぼす溶存酸素量の影響 (BRUSH ほか³⁸⁾ のデータより作図した)

表5 軟鋼の腐食に及ぼす溶存酸素の影響 (BRUSH ほか³⁸⁾)

溶存酸素量 (ppb)	200		200	
	0		25	
溶存水素量 (ppb)	0		25	
(mg/dm ² /mo)				
°C	腐食速度	酸化物放出速度	腐食速度	酸化物放出速度
38	0.9	<0.1	1.2	1.0
66	1.6	<0.1	<0.1	0.4
93	2.0	0.6	2.2	1.4
121	1.1	0.2	4.3	1.4
150	<0.1	<0.1	3.3	1.2
177	0.6	<0.1	2.9	1.5
204	0.9	0.1	3.8	1.8

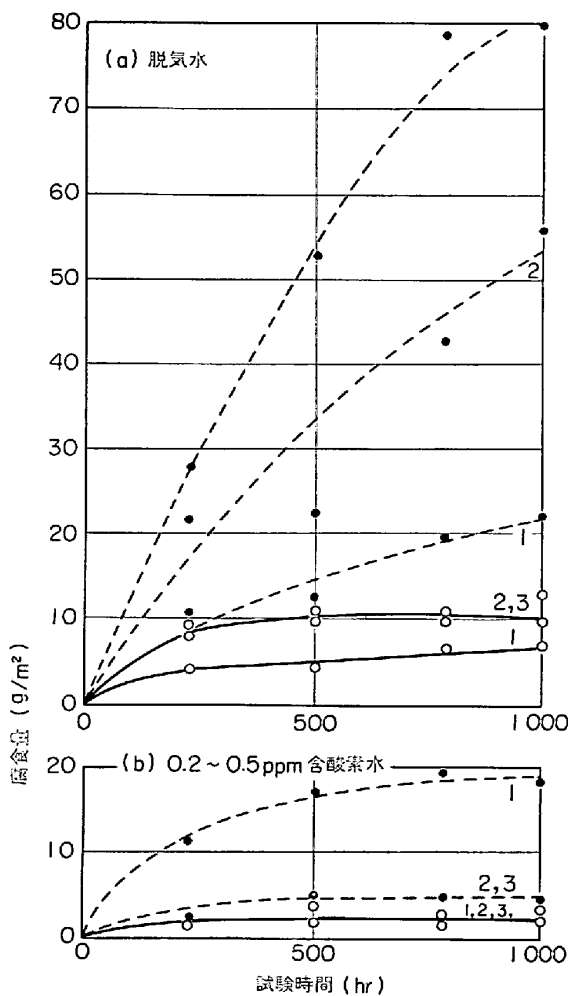


図13 280°C, 100 atm の中性水中での軟鋼およびステンレス鋼の腐食速度(破線: 軟鋼, 実線: SUS 321, 1: 静水, 2: 水流速 3m/sec, 3: 水流速 8m/sec) (NESMEYANCV⁴¹⁾)

射線分解のために酸素と当量の水素が共存することになるが、水素の影響は表5³⁸⁾に示すようにごくすくない。

ソ連においても NESMEYAEVA らが 30ppb 以上の酸素が腐食抑制作用をすることを報告している³⁶⁾⁴¹⁾。図13⁴¹⁾は酸素を 200~500 ppb 含む水中の腐食速度を示してお

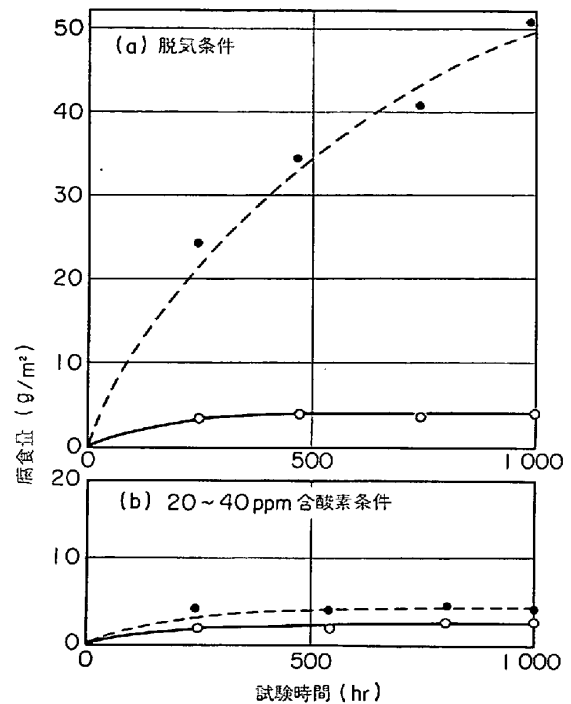


図14 280°C, 72atm, pH 8.2, 流速 10m/sec, 気水比 0.2 の条件の気水混合体中の軟鋼およびステンレス鋼の腐食速度 (破線: 軟鋼, 実線: SUS 321) (NESMEYANCV⁴¹⁾)

り、軟鋼は脱気水中では水流速とともに腐食が増すが、含酸素水中では静水の方が腐食が多いことがわかる。図14は気水混合流体中の場合であり、図15は飽和蒸気中の場合であるが、液相が減少するに従って酸素の影響は小さくなる⁴¹⁾。ステンレス鋼の場合の酸素の効果については前掲図13~15にも示されているように軟鋼の場合よりはるかにすくない³⁸⁾⁴¹⁾。

わが国においても BWR の復水給水系の腐食をへらすために、溶存酸素を添加することは試みられているがそれらのうち中国電力(株)の島根発電所での報告⁵¹⁾によると、同所の炉の復水給水系中の鉄量は図16に示すように、復水フィルタでクラッドが炉過されると 10 ppb 程度まで減るが、その後の給水系の腐食により再び増加している。しかし、これに酸素を H₂O₂ により注入する

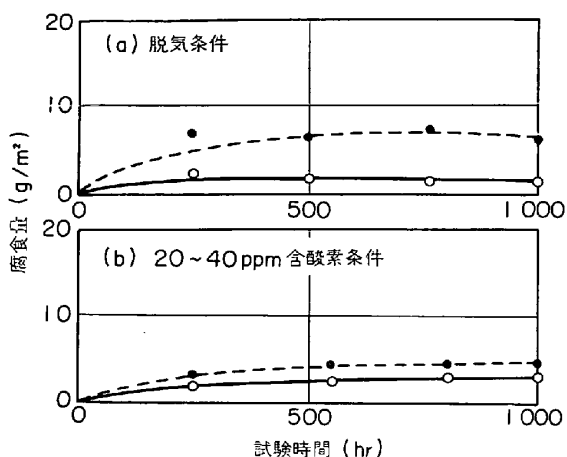


図15 280°C, 72atm, 流速 20m/sec の飽和蒸気中の軟鋼およびステンレス鋼の腐食速度 (破線: 軟鋼, 実線: SUS 321) (NESMEYANVA⁴¹⁾)

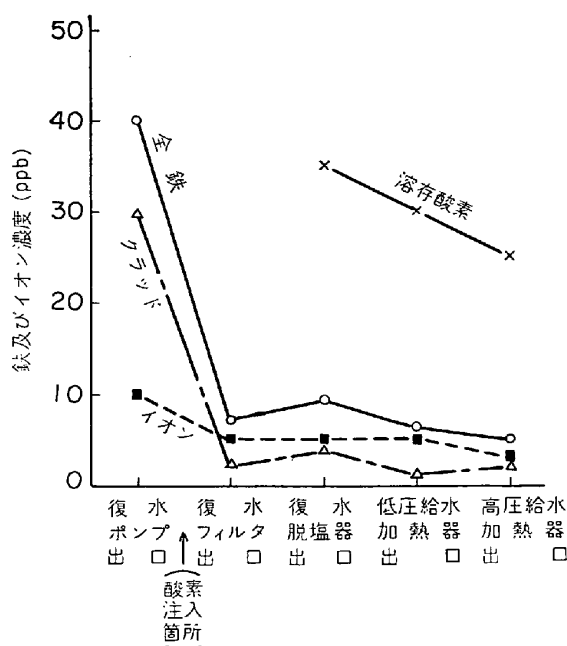


図17 図16に酸素注入開始30時間後の状態 (松島ほか⁵¹⁾)

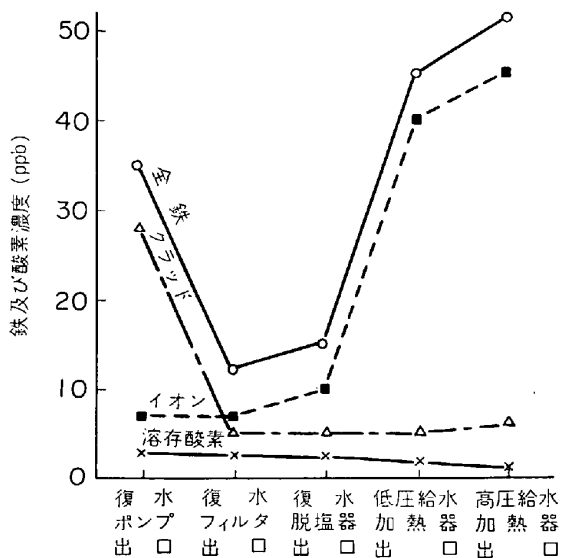


図16 酸素注入前の島根発電所の復水給水系水中の鉄量および溶存酸素量 (松島ほか⁵¹⁾)

と30h後には図17のように水中の鉄は減少している。また図18には経時変化を示しているが、約30ppbの酸素によって水中の鉄量は約1/10に低下し、酸素を10ppbまでさげても抑制効果は維持されることを示している。なお鉄量の低下とともに電導度も低下していることは水中での鉄の存在形態を推定するうえで興味深い。

西独においてこれまでの実績をもとにしてVGB (発電事業技術協会) は中性ボイラ水の処理基準⁵²⁾を表6のように定めた。この場合、酸素は20~200ppbの範囲で適用できるが、給水タンク以後の温度240°C以下の範囲では10~50ppbが望ましいとしている。しかしFREIERは150°C以下では25ppb以下にしなければならないとしている⁵³⁾。また水の純度を高く保つことが必要なこと

も強調されていて、比電導度が0.1~0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ が必要で、1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上になると酸素の抑制効果がなくなるという報告⁵⁴⁾もある(図19)。また特にCl⁻は問題で0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上ではよい被膜ができないとされている⁴³⁾。

なお含酸素中性水を使う場合には溶存酸素計、電導度計、塩素イオン計および電位計などにより十分な監視を行なうとともに次のような問題点を十分解決しておかねばならない。

(1) 低温における腐食対策をたてること: 酸素の適量が温度によつて変化することが考えられ、また100~150°C以下では酸素は抑制作用を示さないともいわれている²⁸⁾⁵⁵⁾。

(2) 水の純度を高く保持すること: とくに復水器の漏洩の検出とその対策が必要であろう。

(3) 銅合金に及ぼす酸素の影響を検討すること: 酸素の悪影響はすくないとされているが³⁸⁾、0.3V以上の電位になるとCu₂OがCuOに酸化されて溶解度が増すので問題となるかもしれない⁴³⁾。

(4) ステンレス鋼に及ぼす酸素の影響を検討すること: ステンレス鋼には僅かではあるがむしろよい影響があるとされている。しかし0.5V以上の電位ではCrの溶出がおこるかもしれない。

(5) ステンレス鋼の応力腐食割れ対策を考慮すること: 50ppb程度の溶存酸素量でのデータはないが、従来のデータを外挿すると必ずしも安心できない。

4.2 pHの影響

高温水中での鋼の腐食防止はFe₃O₄のよい被膜をつくることにあり、そのためにはpHをあげてFe(OH)₂の溶解度を減らすことが考えられる。前掲図1の300°C

表 6 ボイラ給水に対するVGB基準値概略 (1972年4月)⁵²⁾

	貫流ボイラ	循環ボイラ	
		64 atm	80 atm 以上
電導度 (25°C, $\mu\text{S}/\text{cm}$)	<0.2	ボイラ水に対する標準を考慮する 中性水運転の場合: <0.15	
pH (25°C)	>9 (揮発性アルカリ処理)	>9	>9 (できるだけ揮発性アルカリ処理とする)
	中性水運転の場合: 6.5~7.5		
溶存酸素 (mg/kg)	<0.020	<0.020 中性水運転の場合: <0.050	
全鉄量 (mg/kg)	<0.020	<0.030	<0.020
全銅量 (mg/kg)	<0.003	<0.005	<0.003

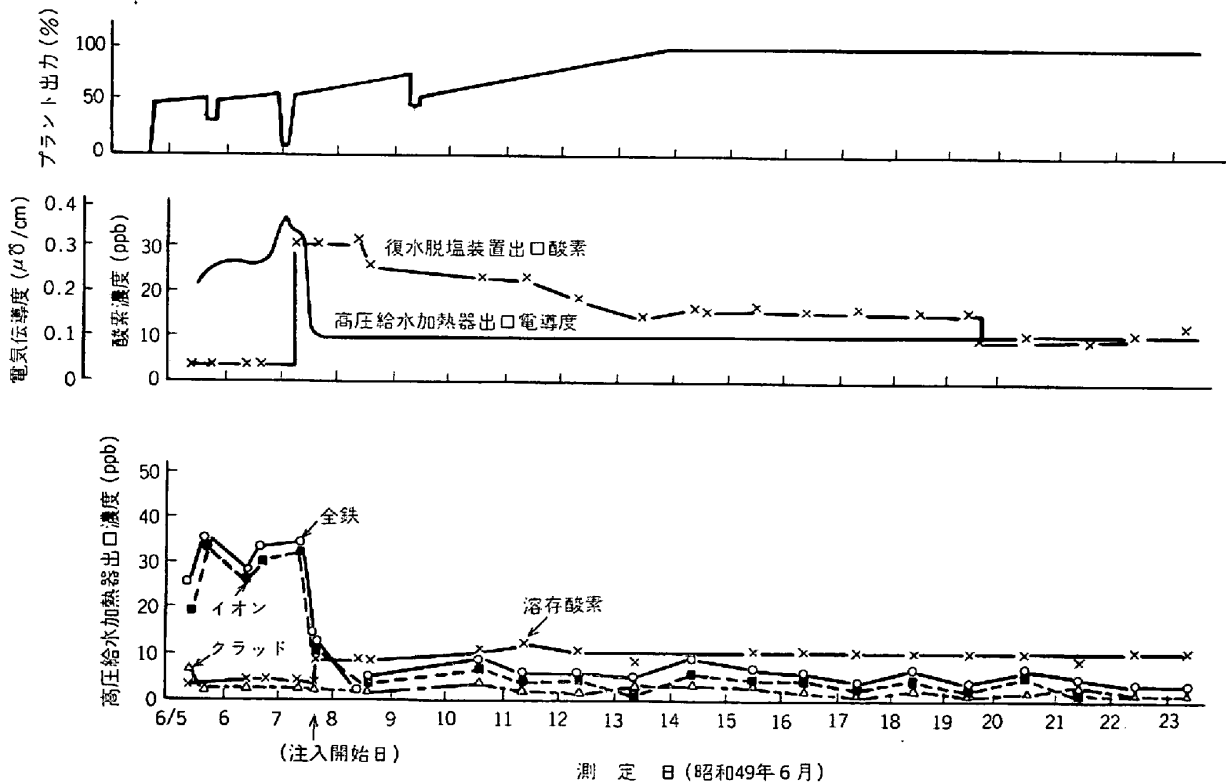


図18 島根発電所における酸素注入による給水中鉄量の低減試験結果 (松島ほか⁵¹⁾)

の腐食図でも pH を中性値 (5.8) からあげていくに従って、不動態域は急激に増加して、pH 7.5 以上であればほとんどすべての鋼の電位は不動態域に入ることが示されている。また鋼の高温水中での腐食速度が pH 上昇に従って減少して、pH 10~11(室温値)位で極小になるとの研究報告もいくつかあり、ボイラ水の pH 調節を行えば故障率が下ることは統計でも示されている。しかし pH を上げて影響はないとか、むしろ悪影響があるとの報告も少なくはない³⁴⁾。ステンレス鋼の場合には pH 9 程度まであげると腐食が減るとの報告がほとんどであ

るが、もともとステンレス鋼では全面腐食の速度が低いので、その差はごくすくない⁶⁶⁾。Fe₃O₄ の溶解度からいえば中性付近が極小を示すので (図 5), 中性水を用い、Fe₃O₄ の安定を溶存酸素によつて保つという考え方も成り立つわけで、これについては前項で詳しく述べた。

一方、pH が 5 以下の酸性になると被膜の外層は保護性を失い、また内層も付着性が悪くなつて腐食は急増するようになる⁵⁷⁾⁵⁸⁾。pH 低下は復水器漏洩によりおこることが知られているが、漏洩による Cl⁻ の増加がないのに pH が低下する事例が報告されている⁶⁹⁾。この場合

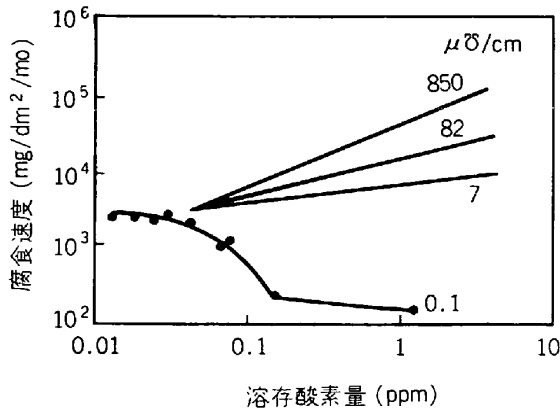


図19 酸素の腐食抑制効果に及ぼす電導度の影響 (75°C, 24hr, 1.6m/sec) (RESCH⁵⁴)

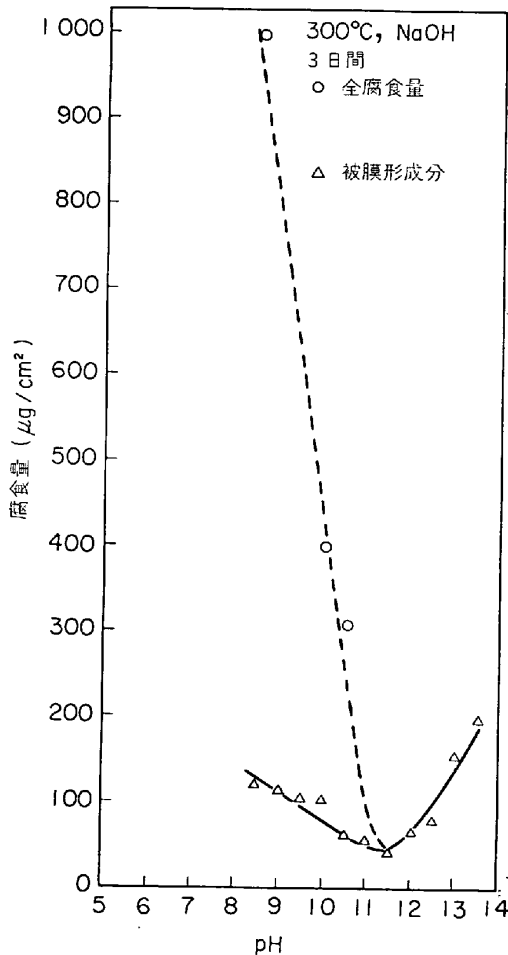


図20 純鉄の高温水中での腐食に及ぼす pH の影響 (HUIJBREGTS²⁷)

復水の電導度および COD が 10 倍にも急増することが見られている。この原因はフミン酸類あるいはプランクトン類などの有機物によると推定されていて⁶⁰、アルカリの注入量およびブロー量の増加が対策としてとられているが十分でないので、原水の電解浄化が提案されている⁶¹。

pH を上げることはまた腐食生成物の水中への放出に

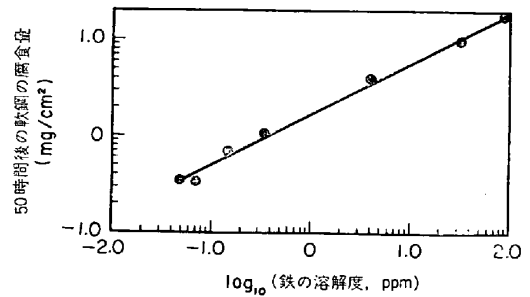


図21 NaOH 溶液(0~40%)中の鉄の溶解度と軟鋼の腐食との相関 (MASTERSON ほか⁶⁴)

関係がある。腐食生成物の約 50% が水中に放出されることは前述したが、その割合は時間とともに増加する。pH を上げると放出量が減少することはすべての研究報告の認めているところで、図 20²⁷) に純鉄についての一例を示したが、ステンレス鋼についても同様である。

pH 調節に固体添加物を用いると、伝熱面における沸騰によってアルカリの濃縮がおこる。特に伝熱面が腐食やクラッド付着によって汚れているときははなはだしい。また鉄と水との反応によって Fe_3O_4 が形成されるため、拡散のおこりにくい沈析物の小孔内などではアルカリ濃縮がおこる。 Fe_3O_4 は電子電導体でカソード反応を促進するので、その割目の鉄面には孔食が発生するおそれがある¹¹。苛性アルカリの濃度が 5 mol 以下では腐食速度は放物線則に従うが⁶⁾⁶²、その速度定数はアルカリ濃度と比例関係にあり⁵⁵。律速は被膜内層の小孔内での鉄の拡散であるといわれている⁴⁾⁶³。 Fe_3O_4 の溶解度がアルカリ濃度とともに増加することも腐食促進の一原因であるが、アルカリ中での鉄の溶解度の増加⁴)も腐食速度と関連していることは図 21⁶⁴)に示したようで、300°C の 7.5 mol NaOH 中では軟鋼の侵食度は 9 mm/y にもなる⁵⁸。

カセアルカリの腐食性は Cs, Rb, K, Na, Li とイオン半径が小さくなる順に小さくなることが報告されている⁶⁵。これはイオン半径が Fe に近いものは Fe_3O_4 中の Fe と置換して拡散を減らし腐食を抑制するからで、アルカリ金属の水酸化物水溶液中での Fe の溶解度をみると図 22 のように濃度 0.5 mol 以下では LiOH 溶液中で最も大きく、NaOH, KOH の順に減少し、腐食性の順とは逆である。また LiOH は溶解度が低いので、Fe の溶解度は 3 g 以上にならない⁶⁴。しかし LiOH の濃度が 0.5 mol 以上になるとリジウムフェライトが生成して Fe の腐食が多くなるという現象がある⁶⁶)このために Li が消費されて伝熱面での濃縮がおこりにくいという特長がある¹¹。現在では、伝熱面での濃縮によるアルカリ腐食をさけるために緩衝作用のあるリン酸塩処理が広く採用されているが、濃縮にともなうハイドアウト現象がおこることが欠点である。またリン酸塩濃縮のためと考えられるインコネル 600 製熱交換管の局部減肉現象

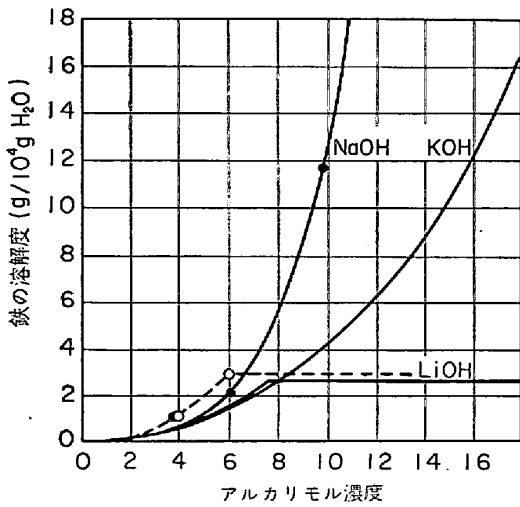


図22 300°C アルカリ溶液中の鉄の溶解度 (MASTERTON ほか⁶⁴⁾)

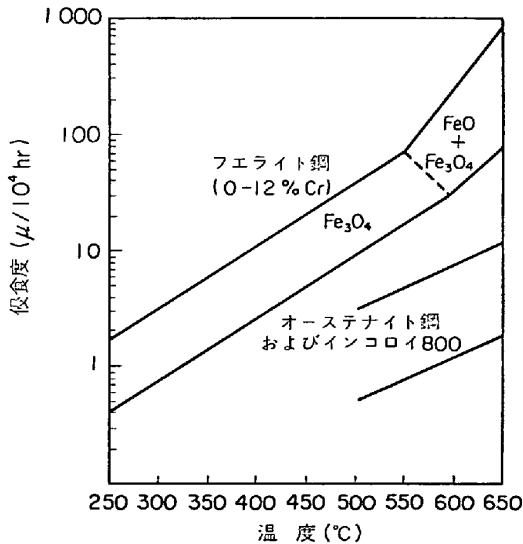


図23 純水または水蒸気中の鋼の腐食(10⁴hr) (GARNSEY ほか⁶⁷⁾)

が加圧水形原子炉の蒸気発生器で問題となつているが、これについては本稿ではふれないことにする。このような現象をさけるために揮発性薬品処理としてヒドラジンとアンモニアが使われることが多くなつてきている。この場合には濃縮の心配はないが、アンモニアによる銅合金の腐食が問題となり、また復水器の嚴重な漏洩防止あるいは低温での防食対策などが必要となる。

4.3 温度の影響

鋼の高温水中の腐食速度に及ぼす温度の影響についての報告は多くない。図23ではCr量12%までのフェライト鋼はすべて温度とともに腐食速度は単純に増加するとしているが⁶⁷⁾、一方230~315°Cの温度範囲では腐食速度定数は変わらないという報告²⁶⁾もある。いずれも約250°C以下の範囲については検討されていない。しかし前掲図12⁵⁰⁾のデータを温度を横軸にとつて書き直

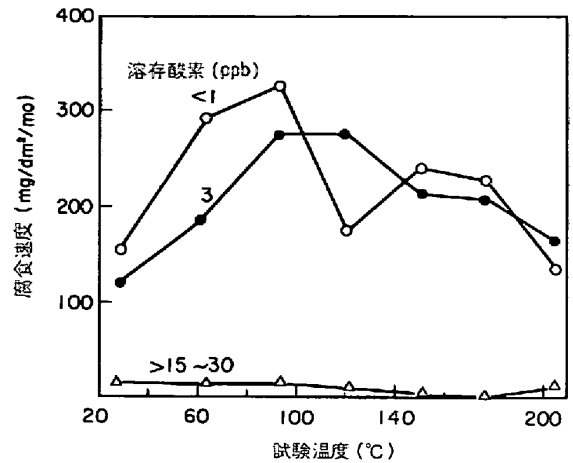


図24(a) 中性水中の軟鋼の腐食速度に及ぼす温度の影響(図12のデータより作図した)

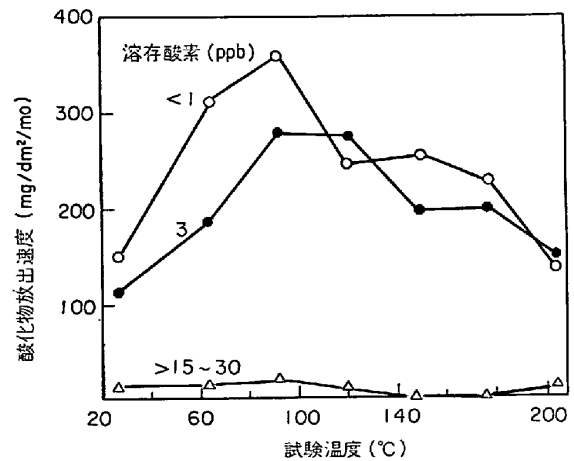


図24(b) 中性水中の軟鋼の酸化物放出速度に及ぼす温度の影響(図12のデータより作図)

すと図24のようになつて、溶存酸素のすくない時の軟鋼の腐食速度も酸化物放出速度も約100~110°Cで極大となることがわかる。ただし、溶存酸素が多くなると温度の影響は明らかでなくなる⁵⁰⁾。

ステンレス鋼の場合にも腐食速度の拡大を示す温度のあることが知られている。しかし極大となる温度は報告によつて図25⁶⁸⁾~⁷⁰⁾に示したようにちがいがあつた。これらはすべて溶存酸素が100ppb以下の場合であるが、溶存酸素が数ppm以上もあると腐食速度は温度とともに単調に増すだけとなる⁶⁸⁾。また同図に示してあるように水蒸気の場合には極大を示さないで温度とともに腐食速度が増加するが、600~650°Cで急増することは前掲図23におおむね示されてあり、また他に詳しい報告もでて⁹⁷⁾⁹⁸⁾。

4.4 熱流束の影響

伝熱面の腐食速度は等温の水の中の場合よりはるかに高くなり、750kW/m²の熱流束では腐食速度は倍になるといわれる³⁰⁾。熱流束のある場合には表面の蒸気泡あるいは境界層の存在によつて金属の表面温度が上昇するほ

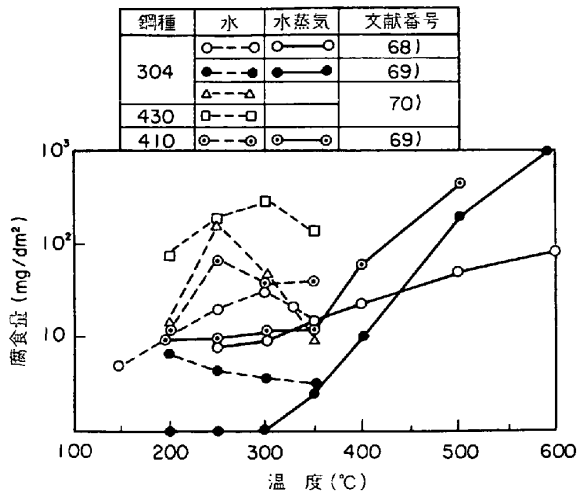


図25 ステンレス鋼の水または水蒸気中腐食に及ぼす温度の影響 (1000hr試験) (前川⁶⁸⁾, WARRZEE⁶⁹⁾, 伊藤⁷⁰⁾のデータを総合して作図した)

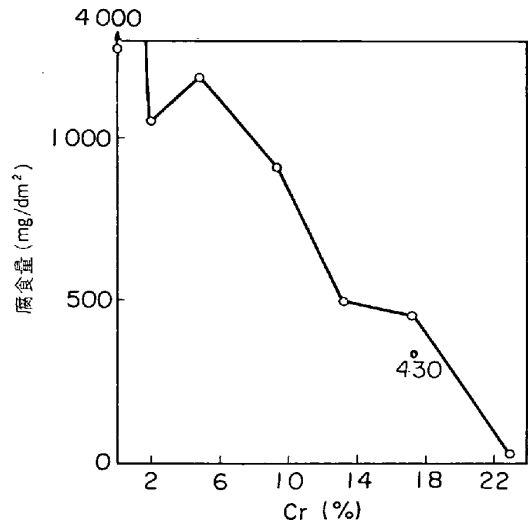


図27 350°C, 12m/sec の流水中の鋼の腐食に及ぼす Cr% の影響 (800hr) (伊藤ほか⁷⁹⁾)

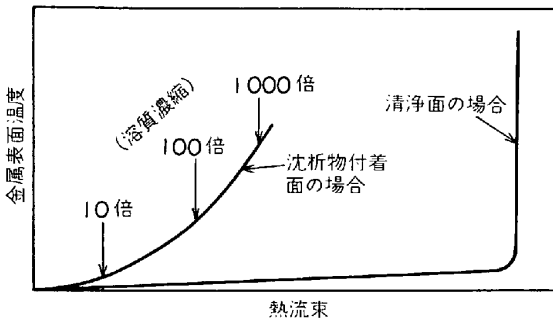


図26 伝熱面における沈析物が金属面温度および溶質濃縮に及ぼす影響 (概念図) (MASTERSON ほか⁶⁴⁾)

場合でも図 26 に概念的に示したように温度が急上昇することがある⁶⁴⁾。温度が上昇するとともにスケール中の水が乾湿のくり返して溶質の濃縮がおこる。給水の電導度が $10\mu\text{S}/\text{m}$ だとすると 10^{-7} mol 程度の溶質を含むことになるが、これがドラムボイラの伝熱面で濃縮されると 10^{-1} mol くらいになることは容易におこる⁶⁴⁾。そこで腐食をさけるために許容するアルカリ濃度は熱流束の大きいほど、また高圧になるほど低くなくてはならない⁷⁸⁾。アンモニアのような揮発性薬品を使つたときにはむしろ蒸気相に多く分配されるので濃縮の心配はない。

5. 腐食速度に及ぼす金属側因子

5.1 高温水の場合

鋼の高温水中の耐食性向上に決定的効果のあるものは Cr である。鋼に Cr を添加すると 5% 以下でも全面腐食速度は数分の一に急減するが、孔食がおこるようになり、5~6% で孔食感受性は最大になる。さらに Cr 量を増すと全面腐食も孔食も著しく改善されて、10%以上では孔食は見られなくなり、25%程度までは Cr 量とともに耐食性は良くなる (図 27⁷⁹⁾)。オーステナイト鋼の腐食速度は同じ Cr 量のフェライト鋼のその数分の一であり、流水中ではさらに差が大きい。フェライト鋼の耐食性を改善するために添加成分の影響をみた研究はほとんどない。最近、原子炉配管における応力腐食割れが問題となつてきているので、フェライトステンレス鋼を見直す必要があると思われる。

オーステナイト鋼についても添加成分の影響をしらべた研究はすくないが、市販鋼種についてのデータは沢山ある。この場合、炭素量、不純物量あるいは熱処理などの影響はないといわれている⁷⁸⁾⁸⁰⁾。いづれにしても市販鋼の侵食度は $1\text{m}/\text{sec}$ くらいの流水中でも $10\mu/\text{y}$ 以下であるので実用上は問題にならない。ただ高温水中の侵

か、温度差電池の生成や熱応力による被膜の剝離なども関係するが³⁰⁾、最も大きな原因は伝熱面における水中溶質成分の濃縮である。

核沸騰で蒸気泡が発生すると、新しく蒸気はその泡のなかに入りこむためにはその圧力に平衡する温度よりも高温にならねばならないのでそこに過熱がおこる。その過熱状態で鉄の酸化と蒸発がおこるので、水が消費されて溶質は濃縮する。核沸騰だけであればバーンアウト点までは対流のために精々数倍程度の濃縮がおこるだけであるが⁷¹⁾、もし熱伝達面がスケールなどで汚れていると乾湿くり返しがおこつて濃縮は著しく増加する⁶⁴⁾。濃縮係数は熱流束とスケール厚さが増加するとともに増加する⁷²⁾。スケールの主体がクラッドであることは前掲図 7 に示したが、スケール付着量は熱流束の 1.3 乗⁷³⁾から 2 乗⁷⁴⁾に比例するといわれているが、ある場合には 5 乗に比例することさえある²⁹⁾⁷⁴⁾。またクラッドの成分⁷⁵⁾、流速および気水比⁷⁶⁾などによつても影響される。非沸騰面でもクラッド付着は熱流束が駆動力になる⁷⁷⁾。

伝熱面は熱流束の増加とともに温度が高くなるが、スケールがつくと熱伝達が妨げられて、熱流束の低い値の

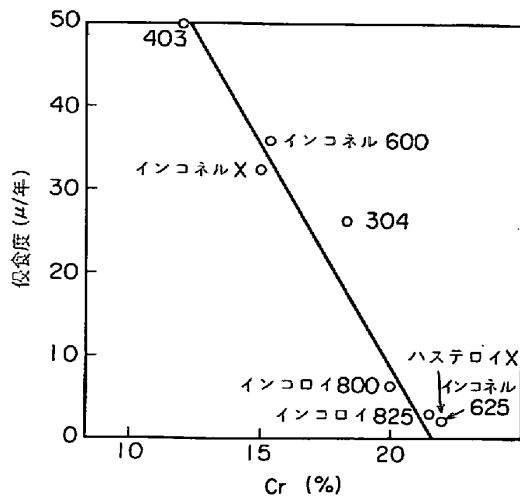


図28 650°C 水蒸気中の市販ステンレス鋼およびニッケル合金の侵食度と Cr 含量の関係 (RUTHER⁸¹), WOZAILDO⁹⁹)ほかのデータを総合作図した)

食度には Cr 量が最も重要であるので、ニッケル合金のインコネルやハステロイで Cr 量の低いものはオーステナイトステンレス鋼よりも侵食度が大きくなる。

5.2 水蒸気の場合

高温水の場合と同じく Cr 量の影響が最も大きい。鉄に Cr を添加すると、それが数%程度までのときには酸化膜中の陽イオン空孔を増して酸化が増加するが、約5%以上になると Cr を含むスピネル形酸化物ができようになつて酸化速度は急減する。したがつて、フェライトステンレス鋼の水蒸気中での耐食性はその Cr 含量によつて左右される⁸¹⁾⁸²⁾。

Cr ステンレス鋼に Ni を添加すれば水蒸気中での耐食性をよくするといわれるが⁸³⁾、20%以上でないと効果がないともいわれる⁸⁴⁾。むしろこの場合にも Cr 量の影響の方がはるかに強力で、たとえば、市販のステンレス鋼やニッケルの合金の耐酸化性⁸¹⁾⁹⁹⁾を Cr 量で整理すると Ni, Mo あるいは Fe 量などのちがいがあってもかわらず図 28 のような直線関係がえられる。その他に耐酸化性を改良する成分として知られているものに V⁸²⁾、Mo⁸³⁾、Si⁸²⁾⁸³⁾⁸⁵⁾および Al⁸⁶⁾などがあるが、このなかでも特に顕著に効果のあるのは Al である。Al が耐酸化性の改善に効果のある例としてはカンタル合金が知られているが、AISI 406 鋼の耐酸化性は極めてすぐれており、特に高温で良い。しかし高温クリープと加工性に問題がある。またこれらの合金元素の影響をしらべる時に注意しなければならないのは結晶粒度が酸化速度に影響することである⁸⁵⁾⁸⁷⁾。粒界は Cr の拡散が早く、良い酸化物被膜ができやすいので、粒度が小さいほど耐酸化性は良くなると説明されている。

5.3 表面処理の影響

炭素鋼も⁸⁹⁾⁹⁰⁾、ステンレス鋼も、ニッケル合金でも高

温水中の耐食性では電解研磨、化学研磨あるいは光輝焼なましなどの滑らかな面の方が良いことは広く認められている⁹⁰⁾⁹¹⁾。しかしその効果も温度が高くなるか、あるいは水流速がますます消えてしまうともいわれる⁶⁸⁾。一方、水蒸気の場合には全く逆で機械研磨面の方が耐食性がよい⁸⁴⁾⁸⁷⁾⁹²⁾。この場合、加工により Cr の拡散が促進されて Cr の酸化物が早くできるためと説明されているが⁸⁷⁾高温水の場合の理由は明らかでない。

6. おわりに

伝熱用物質として水を使う装置における水処理は、苛性アルカリから燐酸塩処理、揮発性薬品処理、さらに中性水使用の提案へと変化してきているが、それらの処理を評価するには全面腐食量のほかにクラッドの生成とその沈析、復水器の漏洩などによる塩化物の混入や熱流束による溶質の濃縮による局部腐食を考慮することが必要であり、特に中性水を用い溶存酸素の腐食抑制作用を利用する場合をも含めて応力腐食割れとその対策について徹底的に研究しなければならない。応力腐食割れはステンレス鋼やニッケル合金のみならず銅合金⁹³⁾にもまた最近では低合金鋼^{94)~96)}にも事例が報告されているので、材料側の研究も怠れない。蒸気発生器の事例でも水処理については研究されているが材料側の研究が行なわれたことを聞かない。

環境側の研究でも材料側の研究でも、熱流束があり、流体が流れていてしかも相変化まであるような条件下で溶存ガスを制御した実験をしなければならない。このような複雑なしかも装置的にむづかしい場合においてはなおのこと実験条件の基礎的意味が明らかでなければならないので、高温高压での電位あるいは分極などの測定技術の確立が望まれ、これによつて設定条件を整理し、方法を簡略化し、できれば迅速試験法の提案にまでもつていきたいものである。

文 献

- 1) 下平: 鉄と鋼, 55(1969), p. 604
小若: 鉄と鋼, 60(1974), p. 427
- 2) M. POURBAIX: Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Solution, (1966), p. 309, [Pergamon Press]
- 3) G. SCHIKORR: Z. anorg. Allgem. Chem., 212 (1933), p. 33
- 4) J. E. CASTLE and H. G. MASTERSON: Corros. Sci., 6(1966), p. 93
- 5) J. E. CASTLE and G. M. W. MANN: Corros. Sci., 6(1966), p. 253
- 6) E. C. POTTER and G. M. W. MANN: Met. Corros. (1961), p. 417 [Butterworths]
- 7) E. C. POTTER and G. M. W. MANN: Proc. 2nd Int. Cong. Metallic Corros., (1963), p. 872 [Nat. Assoc. Corros. Eng.]
- 8) H. E. TOWNSEND: Corros. Sci., 10(1970), p. 343
- 9) D. LEWIS: Studsvik Rep. AE-432, (1971)
- 10) R. J. BIERNAT and R. G. ROBINS: Electrochim.

- Acta, 17(1972), p. 1261
- 11) M. C. BLOOM and S. H. SMITH Jr.: Proc. 25th Conf. (1970), p. 276 [Nat. Assoc. Corros. Eng.]
 - 12) E. M. FIELD and D. R. HOLMES: Corros. Sci., 5(1965), p. 361
 - 13) H. A. FRIGGENS and D. R. HOLMES: Corros. Sci., 8(1968), p. 871
 - 14) J. B. MOORE and R. L. JONES: J. Electrochem. Soc., 116(1969), p. 1083
 - 15) P. H. EFFERTZ: Proc. 5th. Int. Cong. Metallic Corros. (1974), p. 920 [Nat. Assoc. Corros. Eng.]
 - 16) G. J. BIGNOLD: Corros. Sci. 12(1972), p. 145
 - 17) M. WARZEE, C. SONNEN, and P. BERGE: EURAEC-Rep. 1896 (1967)
 - 18) W. E. BERRY: Int. Conf. High. Temp. High Press. Electrochem. in Aqueous Sol. No. A-6 (1973)
 - 19) 伊藤, 池田, 渡辺: 金材技研報告, 5(1962), p.119
 - 20) H. KIRSCH: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971), p. 527
 - 21) G. M. W. MANN and P. W. TEARE: Corros. Sci., 12(1972), p. 361
 - 22) F. H. SWEETON and C. F. BAES: J. Chem. Thermodynamics, 2, (1970), p. 479
 - 23) M. A. STYRIKOVICH: Teploenergetika, 18(1971), p. 82
 - 24) G. M. W. MANN: Chem. Ind., (1964), p. 1584
 - 25) M. PRÖGER: Werkstoffe Korrosion, 22(1971), p. 315
 - 26) H. G. HEITMAN and F. KELP: VGB Kraftwerkstechnik, 53 (1973)
 - 27) W. M. M. HUIJBREGTS, A. SNEL, and N. V. KEMA: Proc. 5th ICMC(1974), p. 857
 - 28) K. VIEDEM, L. LUNDE, S. AAS, and K. FJELLESTAD: 4th Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, A/CONF., 49/p/296 (1971)
 - 29) 宮川, 宮島, 柴, 白川: 火力発電, 22(1971) 2, p. 14
 - 30) W. L. PEARL and G. P. WOZADLO: Corros., 21 (1965), p. 260
 - 31) E. M. HORNSVELD: Kjeller Rep. KR-127, (1968)
 - 32) N. G. RASSOKHIN, L. P. KABANOV, S. A. TEVLIN, and V. A. TERSIN: Int Conf. High Temp. High Press. Electrochem. in Aqueous Sol., Paper No. B-7 (1973)
 - 33) L. F. PICONE and G. R. TAYLOR: US-AEC-Rep. WCAP-6072 (1966)
 - 34) 伊藤: 防食技術便覧 (学振97委員会編), (1972), p. 263 [日刊工業新聞社]
 - 35) D. C. VREELAND, G. G. GAUL, and W. L. PEARL: Corros. 18(1962), p. 368t
 - 36) K. A. NESMEYANVA, E. B. MATZKEVICH, and V. G. KASATKINA: Proc. 3rd ICMC, 4 (1969), p. 270 [Swets & Zeitlinger]
 - 37) K. VIEDEM: Kjeller Rep. KR-39 (1963)
 - 38) E. G. BRUSH and W. L. PEARL: Corros., 28 (1972), p. 129
 - 39) G. BOHNSACK: VGB Kraftwerkstechnik, 53 (1973), p. 383
 - 40) B. BORRIS: VGB Kraftwerkstechnik, 54(1974), p. 324
 - 41) K. A. NESMEYANVA: Z. Atomnaya Energiya, 29(1970)8, p. 86
 - 42) R. K. FREIER: Allianz Ber., 16(1971), p. 8
 - 43) R. K. FREIER: VGB-Speisewassertagung, (1970), p. 8
 - 44) R. K. FREIER: Vordem Wasser, 38(1971), p. 443
 - 45) T. V. ARDEN: J. Chem. Soc. (1950), p. 882
 - 46) M. C. BLOOM: 21st Annual Water Conf. Pittsburgh (1960)
 - 47) B. E. WILDE: Corros., 24(1968), p. 338
 - 48) M. POURBAIX: Corros. Sci., 14(1974), p. 25
 - 49) D. C. VREELAND, G. G. GAUL, and W. L. PEARL: Corros., 17(1961), p. 269t
 - 50) E. G. BRUSH and W. L. PEARL: Amer Power Conf., 31(1969), p. 699; 32, (1970), p. 751
 - 51) 松島, 泉谷, 水庭, 大角: 日立評論, 58(1976), p. 93
 - 52) VGB, (1972), April
 - 53) R. K. FREIER: VGB-Speisewassertagung, (1969), p. 11
 - 54) G. RESCH: VGB-Speisewassertagung, (1969), p. 17
 - 55) L. E. LESURF, P. E. BRYANT, and M. G. TANNER: Corros., 23(1967), p. 57
 - 56) 伊藤: ステンレス鋼便覧(長谷川正義編), (1973), p. 297 [日刊工業新聞社]
 - 57) P. L. HARRISON, G. R. PEARSE, and K. K. AFZULPURKAR: Corros. Sci., 10 (1970), p. 585
 - 58) G. M. W. MANN: Int. Conf. High Temp. High Press. Electrochem. in Aqueous Sol. Paper, No. A-5 (1973)
 - 59) 渡辺: 火力発電技術協会関東支部講習会教材, (1976), p. 58
 - 60) 浜尾, 坂本: 火力原子力発電, 24(1973)11, p.42
 - 61) 横関: 火力発電技術協会関東支部講習会教材, (1975), p. 51
 - 62) 向坊, 増川: 防蝕技術, 14(1965), p. 163
 - 63) G. J. BIGNOLD, R. GARNSEY, and G. M. W. MANN: Corros. Sci., 12(1972), p. 325
 - 64) H. G. MASTERSON, J. E. CASTLE, and G. M. W. MANN: Chem. Ind. (1969), p. 1261
 - 65) 浅井: 電気化学, 35(1967), p. 638
 - 66) 浅井, 川島: 電気化学, 34(1966), p. 761
 - 67) R. GARNSEY, B. HEARN, and G. M. W. MANN: J. Brit. Nucl. Eng. Soc., 11(1972), p. 65
 - 68) 前川, 香川, 中島: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1213
 - 69) M. WARZEE, W. R. RUSTON, P. de DORLODT, J. HENNAUT, and P. H. BERGE: Proc. 3rd ICMC 4(1969), p. 391 [Swets & Zeitlinger]
 - 70) 伊藤, 清水, 佐藤: 防蝕技術, 18(1968), p. 345
 - 71) M. A. STYRIKOVICH and O. I. MARTYNOVA: World Power Conf., Paper-141, (1966)
 - 72) D. R. HOLMES and G. M. W. MANN: Corros., 21(1965), p. 370
 - 73) 柴, 土居, 鬼村: 三菱重工技報, 7(1970), p.612 8(1971), p. 42
 - 74) N. N. MANKINA: Teploenergetika, 7(1960) 3, p. 8

- 75) R. GASPARINI and E. IOANNILLI: Proc. Amer. Power Conf., (1971), p. 33
- 76) T. J. KABELE and J. W. BAKTLETT: Chem. Engng. Prog. Symp. Ser., 66 (1970)104, p. 12
- 77) T. K. ROSS: Brit. Corros. J., 2 (1967), p. 131
- 78) E. C. POTTER: Proc. 3rd ICMC, 4(1969), p. 211 [Swets & Zeitlinger]
- 79) 伊藤, 清水, 石原, 藤井: Int. Nickel Power Conf., Paper No. 8, (1972)
- 80) W. E. BERRY: US-AEC-Rep. TID-7587, (1959), p. 71
- 81) W. E. RUTHER and S. GREENBERG: J. Electrochem. Soc., 111(1964), p. 1116
- 82) I. L. KHARINA, V. M. NIKIFOROVA, and A. V. RIABCHENKOV: Proc. 3rd ICMC, 4(1969), p. 262 [Swets & Zeitlinger]
- 83) H. CORIOU, R. DARRAS, L. GRALL, O. KONOVALTSCHIKOFF, M. PELRAS, J. SANNIER, and R. TÉRAUBE: 4th Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, A/CONF., 49/P/576(1971)
- 84) W. HÜBNER: Proc. 5th Int. Scandinavian Corros. Cong., 1(1968), p. 14-1~14-29 [The Danish Corros. Centre]
- 85) 小若: Int. Nickel Power Conf. Paper No. 1 (1972)
- 86) W. E. RUTHER, R. R. SCHLUETER, [R. H. LEE, and R. K. HART: Corros., 22(1966), p. 147
- 87) 小若, 永三: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 486
- 88) D. L. DOUGLAS and F. C. ZYZES: Corros., 13 (1957), p. 361t
- 89) M. WARZEE, J. HENNANT, M. MAURICE, and J. WATY: EURAC-Rep. No. 1764(1966)
- 90) M. WARZEE, J. HENNAUT, M. MAURICE, C. SONNEN, J. WATY, and Ph. BERGE: J. Electrochem. Soc. 112(1965), p. 670
- 91) D. Van ROOYEN, H. R. COPSON, and W. E. BERRY: Corros., 25(1969), p. 194
- 92) S. LEISTIKOW: Proc. 4th ICMC, (1972), p.278 [Nat. Assoc. Corros. Engg.]
- 93) 佐藤, 永田: 防食技術, 23(1974), p. 125
- 94) J. A. BOARD: J. Inst. Metals, 101(1973), p. 241
- 95) J. G. PARKER and M. A. SADLER: Corros. Sci., 15(1975), p. 57
- 96) T. G. McCORD, B. W. BUSSERT, R. M. CURRAN, and G. C. GOULD: Mat. Perform., 15 (1976), p. 25
- 97) 諸石: 住友金属, 25(1973), p. 173
- 98) S. JANSSON, W. HÜBNER, G. ÖSTBERG, and M. de POURBAIX: Brit. Corros. J., 4 (1969), p. 21
- 99) G. P. WOZAILDO and W. L. PEARL: Corros., 21 (1965), p. 355