

ステンレス鋼の局部腐食-第2部 粒界腐食*

久松 敬 弘**・小川 洋 之***

Localized Corrosion of Stainless Steels Part 2 Intergranular Corrosion

Yoshihiro HISAMATSU and Hiroyuki OGAWA

はじめに

ステンレス鋼の生産が開始され、工業用材料として用いられて以来、粒界腐食はステンレス鋼の代表的腐食形態の一つであった。従って、その腐食形態に関して、今日においても、数多くの検討が行なわれており、それらの報文の Review も多い^{1)~9)}。

粒界腐食は、Cr 炭窒化物の析出にもとづく Cr 欠乏域の選択腐食によるものとする考え方 (Chromium Depletion Theory) が、最も妥当な機構として受け入れられているが、試験環境または材料の使用環境によっては、Cr 欠乏説では説明できない場合 (または、Cr 欠乏域でない部分が腐食をうける場合) もある。また、腐食環境によっては、発生している腐食、例えば、孔食、応力腐食割れが、本質的に粒界腐食と考えられる場合も報告されている。

本報では、粒界腐食の概念を明確にするために、腐食環境と粒界腐食機構、および他の腐食との関係を、最近の報文を中心にして解説し、残された問題点、不明確な領域を指摘した。

1. 試験法と粒界腐食

1.1 アノード分極曲線におよぼす合金元素の影響

図1⁵⁾は、10Cr-10Ni-Fe と 18Cr-10Ni-Fe の分極曲線に粒界腐食に用いられる代表的な試験環境における腐食電位域を重ねて示してある。ステンレス鋼が使用される粒界腐食環境は、ほぼこの三種類の試験の電位域におさまると考えてよいであろう。

各試験法に対して、材料の示す浸漬初期の腐食電位はほぼカソード反応によって支配され、その結果、一定の電位域に含まれることになる。

このように、試験初期の腐食電位が試験法によって異なるために、材料の腐食をうける対象が異なることが予

想される。後にのべる析出相の種類によって、析出域およびその周辺の合金成分と試験環境に対応して、腐食域の変動がおこる^{10)~13)}その一例として、Cr 量の分極曲線におよぼす影響を図2に示した¹⁴⁾。

次に、析出相のアノード分極挙動も、それを構成する合金元素の種類および量によって変化することを示そう。

図3¹⁵⁾、図4¹⁵⁾は、Cr₂₃C₆に、Fe、Mo、Ni が含有された場合の、アノード分極曲線を示している。Cr₂₃C₆は活性域での溶解とともに、Cr が過不動態溶解 (CrO₄²⁻) する。後にのべるように、粒界腐食の場合、過不動態溶解が重要であるが、それは、活性域、過不動態域での鋼と炭化物の電流密度をくらべれば明確になる。活性域で

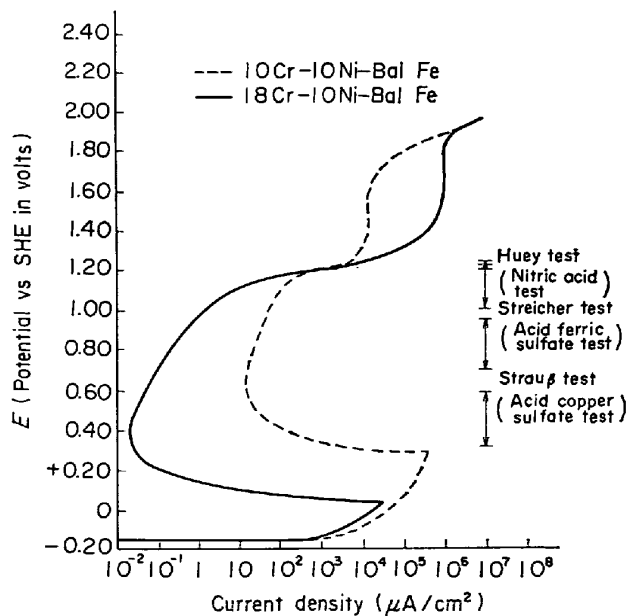


図1 粒界腐食試験環境の電位域、陽分極曲線は、それぞれ、マトリックス(実線)と Cr 欠乏域(点線)に対応している。

* 昭和 51 年 9 月 28 日受付 (Received Sep. 28, 1976) (依頼技術資料)

** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitu Yawatahigashi-ku Kitakyusyu 805)

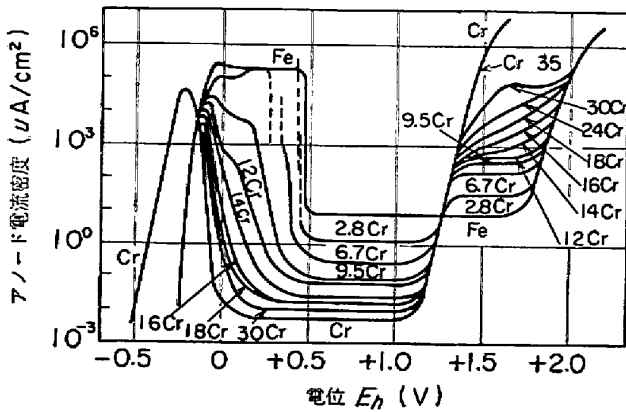


図2 1N 硫酸中でのアノード分極に及ぼす Fe-Cr 合金の組成の影響

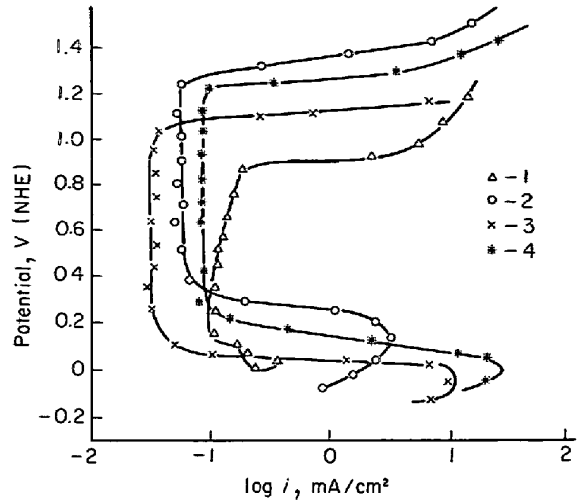


図4 $M_{23}C_6$ の陽分極挙動におよぼす炭化物組成の影響-2
1) $Cr_{16.5}Fe_{4.8}Mo_{1.7}C_6$, 2) $Cr_{16}Fe_{5.8}Ni_{1.2}C_6$,
3) $Cr_{23}C_6$, 4) $Cr_{16.9}Fe_{6.1}C_6$ ($3NH_2SO_4$, $85^\circ C$)

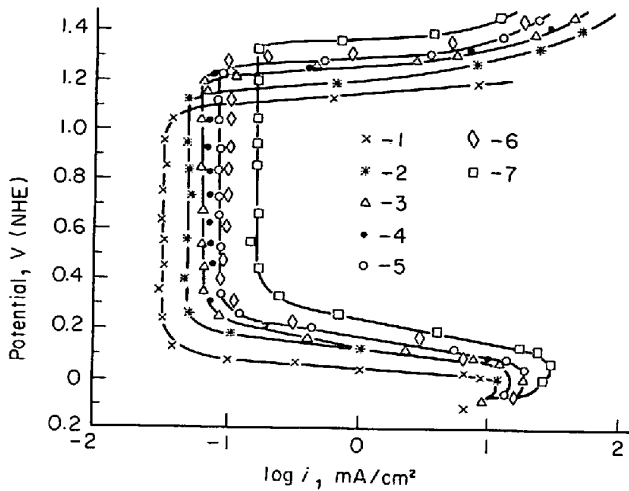


図3 $M_{23}C_6$ の陽分極挙動におよぼす炭化物組成の影響-1
1) $Cr_{23}C_6$, 2) $Cr_{20.7}Fe_{2.3}C_6$, 3) $Cr_{18.4}Fe_{4.6}C_6$,
4) $Cr_{17.5}Fe_{5.5}C_6$, 5) $Cr_{16.9}Fe_{6.1}C_6$, 6) $Cr_{16.7}Fe_{6.3}C_6$, 7) $Cr_{15}Fe_8C_6$. ($3NH_2SO_4$, $85^\circ C$)

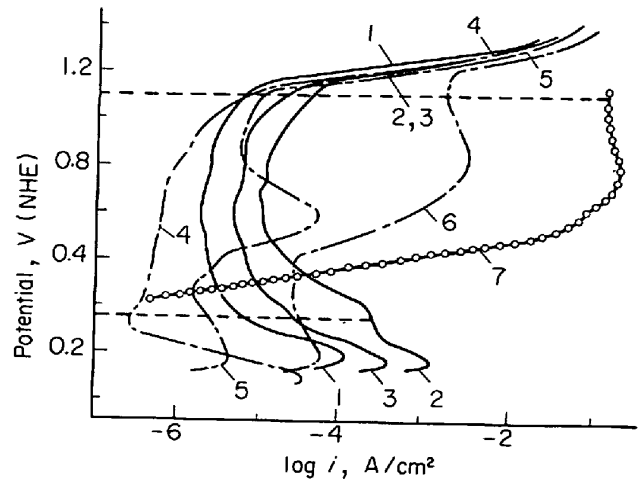


図5 ステンレス鋼, 炭化物および Mo の陽分極挙動
1)~3) 00Kh16N15M3, 1) 0.05%C, 焼鈍材, 2) 0.05%C, 鋭敏化材, 3) 0.03%C, 鋭敏化材,
4) $Cr_{16.8}Fe_{6.11}C_6$, 5) $Cr_{15.5}Fe_{6.1}Mo_{1.4}C_6$, 6) $Cr_{14}Fe_{6.6}Mo_{2.4}C_6$, 7) Mo ($1NH_2SO_4$, $70^\circ C$)

は、ほぼ鋼と同一またはそれ以下であるが、過不動態域では高い電流密度を示している。図3、図4によれば、Fe、Ni の添加は、過不動態域での溶解を抑制する。図5¹⁰⁾は、 $Cr_{23}C_6$ に Mo が含有された場合の影響が示してあるが、Mo 含有量の増加とともに、卑の電位から過不動態溶解の電流がみられるようになる。図6¹²⁾は、 Mo_2C 、TiC、NbC、のアノード分極曲線である。 Mo_2C 、TiC、NbC、は、過不動態域で酸化されて過不動態溶解するが、 Mo_2C 、TiC、NbC の順で、より卑の電位から溶解することがわかる。図7¹²⁾は、65% HNO_3 中での各種の炭化物と SUS 316 の過不動態領域における腐食速度を示している。アノード分極曲線から予測されるように、炭化物のほうが、鋼より腐食速度が大きい。

また、 γ 、 σ などの Cr 富化相も、Cr の過不動態溶解によつて、過不動態電位域では溶解する。

さらに、TiC、NbC 上では HNO_3 の還元がおこつて

いて、その存在量がカソード電流に影響するので、結果的に、鋼の不動態化が、析出物の挙動の影響を受けることになる¹⁷⁾。(Ni の影響もあるといわれている¹⁸⁾。

1.2 Strauß 試験

図1において、10Cr-10Ni-Fe は Cr 欠乏域に対応し 18Cr-10Ni-Fe は Cr 欠乏域以外のマトリックスに対応する。図2にみられるように、Cr 含有量の減少は、Flade 電位を貴の電位に移行させるので (Mo も同じ効果を有する)、マトリックスが不動態域にある場合でも、Cr、Mo の欠乏域は活性電位域にあつて、局部的活性溶解が進行することになる。Strauß 試験による粒界腐食が合金元素の欠乏、特に、Cr の欠乏域の選択的腐食であるとする説 (Chromium Depletion Theory) は、オー

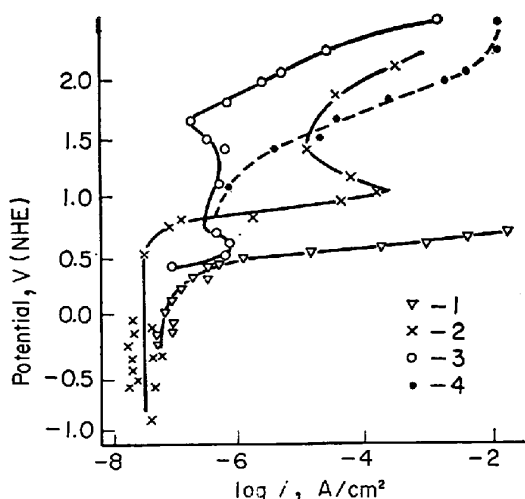


図6 1N H₂SO₄(22°C)中の炭化物(Mo₂C, TiC, NbC)の腐食速度におよぼす電位の影響
1)~3)は溶液中の金属イオン(Mo, Ti, Nb)量から電流に換算した。4)は定電位分極曲線。(1. Mo₂C, 2. TiC, 3, 4. NbC)

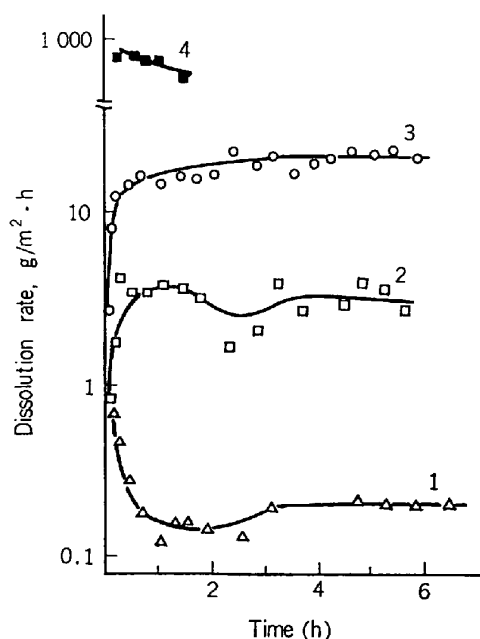


図7 ステンレス鋼と炭化物の65% HNO₃中の腐食速度
65% HNO₃中で1.2Vで定電位電解
1) 05Kh16N15M3, 2) Cr_{16.9}Fe_{6.1}C₆, 3) Cr_{15.5}Fe_{6.1}Mo_{1.4}C₆, 4) TiC

ステナイト系、フェライト系ともに、多くの測定例によって確認されている^{8)19)~23)}。

ところで、Strauß 試験の電位域において、活性である Cr 含有量はどの程度の値であろうか。腐食電位が、 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の平衡電位できまると考えれば、ほぼ 0.1V(vs SCE) であるが、Flade 電位がこの電位より卑であるためには、ほぼ 9 Cr が必要である(図2)。アノード分極曲線と Strauß 試験を対応させた実験の結果で

は、10% Cr 以下になると、粒界腐食感受性がみられると報告されている²⁴⁾²⁵⁾。Fe-20Cr の場合、Cr 欠乏域の幅は 0.05~0.7 μ 、Cr 含有量は 5% 以下という報告もある²⁴⁾。しかし、Cr 量が 10% 以上ある場合でも、マトリックスとの間に Cr 含有量に差異が存在すれば、Strauß 域(以下簡単のために、図1に示した三種の試験法に対応する電位域を、それぞれ、Strauß 域、Streicher 域、Huey 域と呼ぶ。)不動態保持電流が Cr が少ないほど大であるために、Cr 欠乏域とマトリックスの間には、金属溶出量の差が生じて粒界腐食を形成する²⁶⁾。

Cr 欠乏域とマトリックスの間の不動態保持電流の差によって生じる粒界腐食の機構は、次にのべる Streicher 試験の場合である。

1.3 Streicher 試験

Streicher 試験の場合、硫酸濃度が 50% であるために、Strauß 試験に比較して、Cr 含有量の差による不動態保持電流の差が、強調されるので²⁶⁾²⁷⁾、Cr 欠乏域の形成に対応する腐食量が得られている¹⁹⁾²⁸⁾²⁹⁾。しかし Streicher 試験の電位域は、ほぼ、0.4~0.7V(SCE) に拡がっており、図3~図6から予想されるように、電位域の貴側では析出相も腐食をうける場合がある。また、フェライト系の場合、Fe₂(SO₄)₃ の Inhibitor としての働きが十分でなく、ほぼ試料全面で活性溶解を生じる場合もある。Fe³⁺ はカソード反応で消費されるので、多量の試料溶解がおきた場合(標準試験状態で 2g)は、Inhibitor がなくなつて電位は活性電位域に移行し、50% H₂SO₄ 中の腐食状態になってしまう⁵⁾³⁰⁾。実際に、C:0.003%、N:0.004% を含有する 19Cr-2Mo 鋼は、700~800°C の鋭敏化処理でマトリックスを含めて腐食される(粒界に比較して、マトリックスのほうが腐食は少ないが)。しかし、同じ試料が、Strauß 試験ではまったく腐食を発生しなかつた³¹⁾。この鋼の場合、焼鈍状態でもオーステナイト系にくらべて腐食量が多く、また、一般に、フェライト系ステンレス鋼を本法で試験する場合には、試験結果にばらつきがみられることがある³²⁾。このように、Streicher 試験はフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食試験法として、適しているとは言い難い。さらに、本試験法が不動態保持電流の差によって、Cr 欠乏域の検出を行なつているために、前処理などの影響を受けやすい試験である³³⁾。

先にも述べたように、Streicher 域の貴側は、析出相の過不動態域を含むので、この電位域に過不動態域が入る Mo を含有する炭化物、例えば、Mo₂C、(Cr, Fe, Mo)₂₃C₆、 σ 相などは、過不動態溶解をおこすが⁵⁾¹²⁾³⁰⁾³⁴⁾³⁵⁾、Cr₂₃C₆、TiC などは、図3~図6から推定されるように、この電位域では、過不動態溶解しない。すなわち、Streicher 域では、Cr 欠乏域が腐食されるとともに一部の粒界析出相も選択腐食される。

1.4 Huey 試験

Huey 域は不動態域と過不動態域にわたる電位域にあ

る。図 1 を参照すると、不動態域では Cr 欠乏域が大きい不動態電流を示すが、過不動態域では、逆に、Cr 欠乏域が小さい電流値を示している。この試験液に Cr^{2+} が溶出すると³⁶⁾、溶液内で容易に Cr^{6+} に酸化される。真の Huey 試験液は HNO_3 の酸化還元電位によつて腐食電位がきめられるのであるが、実際は、必ず Cr^{6+} が存在するため、この酸化還元電位より貴の電位域で試験が行なわれることになる¹⁹⁾。溶液中に Cr^{6+} が含有されると、電位は 0.95V (SCE) 附近にまで達することがあり、その結果、NbC 以外のほぼすべての析出相が過不動態溶解する¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾。

Cr^{6+} の増加は、鋼の腐食量を増加させる二重の効果を与えている。すなわち、

(1) 鋼表面において、 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の還元反応は、 H^+ イオンまたは硝酸の還元反応よりも容易に進行するが、この反応の増加によつて、カソード電流が増大し、対応するアノード電流の増大によつて、腐食量の増加をもたらす (Fe^{3+} も同様の影響をおよぼす)。

(2) $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 還元反応の復極によつて、電位が貴方向に移行し³⁴⁾、マトリックスの腐食量の増加、析出相の溶解をもたらす¹⁹⁾。

過不動態を含む試験液の場合 (Streicher 域の貴側も含めて)、Strauß 域の腐食と比較すると、次の点で異なっている。

(1) Strauß 域と腐食量が同じ場合には、粒界析出物が腐食されるために、浸食深さが浅く、腐食部の幅が広がる¹¹⁾。

(2) 粒界腐食が、急冷材、Ti 安定化材、低炭素 ($\leq 0.03\%$) 材を含めて、ほとんどすべてのステンレス鋼に発生する⁴⁾³⁹⁾⁴⁰⁾。

(3) 鋼の粒界腐食傾向と分極特性の対応が少ない¹¹⁾。

(4) 溶出した金属イオンによつて、粒界腐食が加速される⁴⁾¹²⁾¹⁹⁾。

このような腐食環境を反映して、Strauß 域と Huey 域の腐食形態は図 8¹⁰⁾にみられるような、差異を示すようになる。

Huey 試験が、単純に Cr 欠乏域の腐食のみに対応し

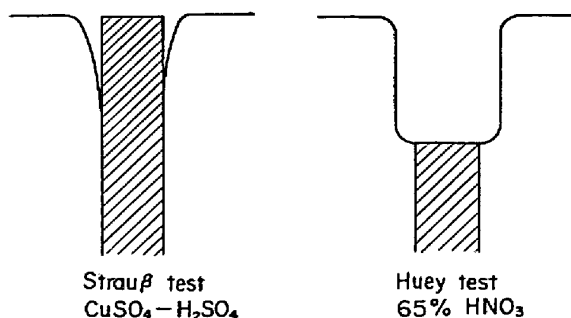


図 8 粒界腐食試験後の腐食部の模式図

ないことは上に述べたとおりであり、Cr 欠乏域が選択腐食される環境を近似する試験として用いることは適当でない。また、粒界析出相が溶解するので、Cr 欠乏域の有無に関係なく、析出相のネットワークができているものほど、腐食量が大きくなる傾向がある。

このような特徴のために、Huey 試験は、環境の近似方法として適当と考えられるときのみ使用すべきであろう。

1.5 粒界腐食の意味

粒界腐食は、本来、溶接部近傍の熱影響部に生じた、Cr 欠乏域の選択的腐食を意味していた (ただし、粒界腐食に関する初期の報文では正しく理解されてはいないが)。しかし、現在では、さきに述べたように、試験法によつては Cr 欠乏域が存在しなくても粒界腐食を生ずる場合もあり、実用環境でも Cr 欠乏域が存在せずに粒界腐食のおこる環境が⁴¹⁾存在することも知られている。粒内の析出相が選択腐食される場合⁴²⁾でも、機構的には粒界腐食と同じ場合もある。

このような事情から、粒界腐食機構を一義的に定義することは困難であるが、試験法の示す電位域を用いて、一つの電位域に対応した腐食機構を考えることができる。一つは Strauß 域で、材料中のほぼ 9% 以下の Cr 含有量の部分 (または、その部分の Flade 電位が、ほぼ、0.1V (SCE) 以上になる部分) の活性溶解に対応する。また、他の一つは、Strauß 域では腐食を生じない Huey 域で、析出物の過不動態溶解に対応する。

2. アノード分極曲線による粒界腐食の検出

アノード分極曲線を用いて、粒界腐食性を評価する方法は、最初に遅沢らによつて行なわれた²⁶⁾。また、前章にのべたように、各種の粒界腐食試験法による試験結果とアノード分極曲線上の挙動とが比較されて、試験法そのものの評価にも用いられている⁴³⁾。

鋭敏化された、粒界腐食感受性のあるステンレス鋼のアノード分極曲線には、活性溶解電流の山が二つ出現する (または、不動態保持電流への電流の減少がおくれ、Flade 電位が明確でなくなる)。この第二の活性溶解電流の山 (Second anodic-current-maximum) は、カソード領域の電位に保持されている間に進入した水素⁴⁴⁾⁴⁵⁾、または液中に溶出した金属イオン (Fe^{2+})⁴⁶⁾、の酸化による説、Cr 欠乏域での、Ni⁴⁷⁾その他の合金元素⁴⁸⁾の富化による説があるが、フェライト系ステンレス鋼のアノード分極曲線の挙動と Cr 量の関係を検討した結果²⁴⁾²⁵⁾、最大活性溶解電流の変化と Strauß 域の粒界腐食、Cr 欠乏域の存在がよく対応しており、測定前に卑の電位に保持しなくても、第二の最大活性電流が測定されているので²⁵⁾、Cr 欠乏域の優先溶解に対応すると思われる²⁾。また、Cyclic Polarization を行なつたとき、貴側から卑側にもどる際に測定

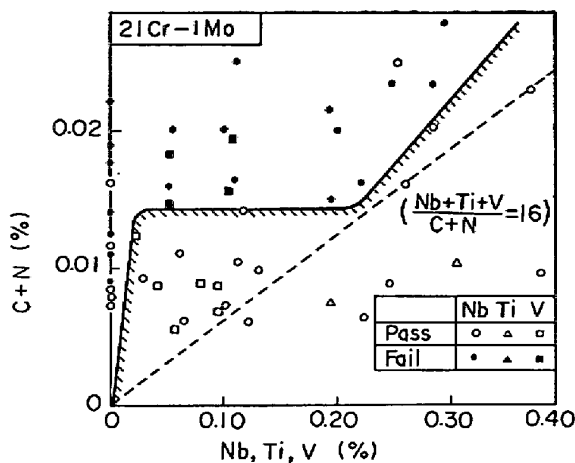


図10 HAZの粒界腐食におよぼす安定化元素の影響 (Strauß 試験)

前者が 550~850°C であるのに対し⁵⁾⁷⁷⁾, 後者は 425~700°C である⁸¹⁾⁴⁰⁾⁷⁰⁾.

Mo が添加された高 Cr フェライト系ステンレス鋼は Mo, Cr 量に依存して, χ , σ , Mo 量の多い $M_{23}C_6$ の析出が加速される⁷⁸⁾⁷⁹⁾. 析出した χ , σ 相の周辺には, Cr と Mo の欠乏域が形成されるので, この部分が Strauß 域で腐食をうける. また, Streicher 域, Huey 域では, 析出相が腐食されて粒界腐食を発生する³⁷⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾. SUS 317, Hastelloy-C などの高 Mo 合金も同じ析出相による粒界腐食挙動がみられる⁵⁾⁵⁵⁾⁸¹⁾.

最近開発された低炭素二相ステンレス鋼は, 炭化物の析出がおこりにくく⁴⁾, その結果, σ 相の析出もおこりにくいために, 粒界腐食に対する抵抗性は非常に高い⁸²⁾⁸³⁾.

C, N を固定するための安定化元素 (Ti, Nb) の添加量は C, N が高い場合は, オーステナイト系, フェライト系とも, $Ti/C \geq 5$, $Nb/C \geq 10$ とされている³⁾⁶³⁾⁸⁴⁾⁸⁵⁾. C, N 含有量が低い場合は, オーステナイト系の場合, $Ti/C \geq 10$, $Nb/C \geq 15 \sim 20$, フェライト系では, $Ti+Nb/C+N \geq 16 \sim 20$ が必要である⁵⁸⁾³⁶⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾. しかし, さらに C, N が低下すると, 図 10⁸⁷⁾ にみられるように, 少量の安定化元素の添加によつて安定化することができる.

安定化元素を添加しないで, 炭化物の析出のおこらない C 量は, 安定化元素が添加され, 析出処理が行なわれた後の, 粒内に固溶する C 量とほぼ同量と考えられるがオーステナイト系の Nb 安定化鋼では, 0.001% 程度とされている⁶⁾.

以上にのべた粒界腐食の原因は, Cr, Mo の欠乏域または析出相の形成による, それらの活性溶解または過不動態溶解であった.

AUST らはこれらの腐食機構とは別に, P, Si の粒界偏析とその優先溶解が原因であるとする粒界腐食機構を示している^{90)~93)124)} (VERMILYEA らも機構は不明であるが, P, Si の粒界への偏析を原因とする粒界腐食を報告

している⁹⁴⁾⁹⁵⁾).

しかし, ① Si, P が強力な炭化物形成元素であること^{96)~100)}, ② AUST らの報告でも, 鋭敏化処理 (600°C) によつて, 腐食量が増加していること¹⁰¹⁾, ③ 時効時間が長くなれば腐食量が増加すること, ④ 試験環境が過不動態域にあり $M_{23}C_6$ などの析出相の溶解もおこること, などを考慮に入れると, 炭化物型粒界腐食と考えることも可能であろう¹⁰²⁾.

冷間加工も粒界腐食に影響を与えることが知られている^{103)~105)}. 最近, 表面をショットピーニングすることによつて, 耐粒界腐食性が向上するという報告¹⁰⁶⁾ が出されている. また, 二つの粒の間の面方位の差も粒界腐食の大きさに影響をおよぼすことが知られている¹⁰⁷⁾.

これらの粒界腐食に影響を与える因子は, いづれも析出機構に関連するもので, 析出相の低減が, 耐粒界腐食性の向上を意味するものと考えられる.

4. 溶接部の粒界腐食

実用環境で粒界腐食がおこる場合, その材料が溶体化処理された状態では粒界腐食を生じない環境であれば, 一般には, なんらの熱的影響 (鋭敏化) をうけているはずである. 熱的影響は鋭敏化温度域での長時間使用の場合もあるが, 最も多い場合は, 溶接による熱影響である.

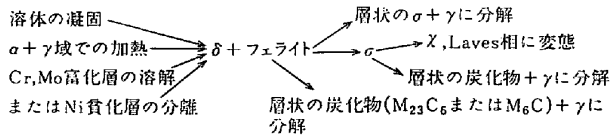
オーステナイト系の溶接部でみられる特異な粒界腐食形態に, knife line attack がある⁶¹⁾⁸⁴⁾¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾. 普通, オーステナイト鋼の溶接部における粒界腐食は, Bond 部から遠い, HAZ に生ずるが, knife line attack は Bond 部の非常にせまい領域に, 硝酸の存在する環境で生じ⁴¹⁾, 特に, C 量が 0.05% 以上含有する場合に多くみられる⁸⁴⁾¹¹⁰⁾. また, Cr 量は 15% 以上の場合に多く, Cr 含有量の低い SUS 410, 416, 409 などにはほとんど生じない. また, 安定化鋼 (SUS 321, 347 など) に特に多く発生する.

Knife line attack の原因は, 溶着金属に隣接した Bond 近傍のせまい領域が, 融点近くまで加熱されて, 炭化物の溶解がおこり, 引続き炭化物析出温度に保持されることによつて, TiC , σ , $M_{23}C_6$, M_6C , Laves 相 (Fe, Cr)₂Nb が析出し, これらが選択腐食されることにある⁶¹⁾¹¹¹⁾¹⁴³⁾¹⁴⁴⁾.

腐食は, Strauß 域から, Huey 域にわたつて発生し^{41)61)112)148)~150)}, 前者では, 溶融状態からの急冷時に析出した $M_{23}C_6$, $(Fe, Cr)_3Nb_3C$, $(Fe, Cr)_2Nb$ 周辺の Cr 欠乏域の腐食, 後者では, 析出相の選択腐食が発生している.

もつとも顕著な Knife line attack は, Huey 環境における Ti 安定化鋼の場合⁴¹⁾, 高温から冷却中に生成した Dendrite 状 TiC と σ 相が選択的に腐食をうける (SAMANS らは, TiC の腐食挙動に対して, やや異なつた見解を示している⁴²⁾).

この際析出する σ 相は、融点に近い高温で生成するフェライト相 (δ フェライト) に起因している⁶⁰⁾⁶¹⁾。 δ フェライトから σ 相などが析出する機構は、次のような過程で行なわれる⁶⁰⁾。



Nが添加されると、 $M_{23}C_6$, χ の析出は抑制されるがNを含有する M_6C の析出が促進される⁶⁰⁾。

安定化元素 (Ti, Nb) はフェライト形成元素であつて粒界に析出していた TiC, TiN, NbC などの炭化物, 窒化物が融点に近い高温で溶解し, これらの安定化元素が富化することによつて, α 相が形成される. このようにして形成された二相域の α 相は, 750~850°Cの温度域で $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ の分解によつて, σ 相を析出する¹¹³⁾. 析出速度は非常に速く, 850°Cに2min保持されるだけで析出がみられる. Nb安定化鋼のHuey域のKnife line attackも同様の機構によるが, Dendrite状NbCは腐食されず, $(Fe, Cr)_3Nb_3C$ と σ が腐食されるため, Ti安定化鋼にくらべると腐食をうける程度は低い³⁷⁾⁴¹⁾⁶³⁾.

先にのべたように, σ 相は δ フェライト相によつて生成するので, 過剰の安定化元素の添加は, σ 相の析出を促進する結果になる. このため, 添加されるTi, Nb量に対しては, $Ti/C \leq 8$ および $Nb/C \leq 12$ の制限が必要とされている⁶¹⁾.

このように Knife line attack は, 析出相の選択腐食が主因である. ところで, Strauß 試験では安定化鋼のC曲線は得られないが, Huey 試験を用いれば, 原理的には安定化鋼のC曲線を得ることができる. Knife line attackだけでなく, 析出相の溶出による粒界腐食がおこりうるので, Huey域における安定化鋼のC曲線の作成も必要であろう.

SUS 430, 18Cr-2Mo鋼などのフェライト系ステンレス鋼は, 最近の精錬方法の進歩によつて, C, Nの低い含有量のもので得られるようになった. しかし, 極低CおよびNの430鋼, 18Cr-2Mo鋼の溶接部には, これまでみられなかつた粒界腐食が生ずるようになった¹¹⁴⁾¹¹⁵⁾. この種の粒界腐食は水道水のような極めて弱い腐食環境で発生する. 従来のSUS 430が含有していたC+N=0.08%の場合には, 図11¹¹⁴⁾にみられるように, 割れは発生していなかつたが, この理由は粒界近傍がマルテンサイト組織になつていて, Crの炭窒化物の析出が抑制されるためと考えられている¹¹⁴⁾. C, N量を極微量にするか, 安定化元素を添加することによつて, 図12¹¹⁴⁾に示すように, 粒界腐食の発生を抑制することができる.

これは18-2Mo鋼の場合も同様である. この場合も安定化元素を添加することによつて, 粒界腐食が発生しなくなる¹¹⁵⁾(図13). ここにのべたSUS 430, 18Cr-2Mo鋼に発生する粒界腐食は, 粒界に析出した $M_{23}C_6$, M_7C_3 , Cr_2N ¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾のまわりに形成されたCr欠乏域によるものと考えられ, 図13でも, Strauß 試験結果と, 温水環境の粒界腐食試験結果とがよく対応している.

5. 粒界応力腐食割れと粒界腐食

応力の存在下で発生する粒界腐食-粒界応力腐食割れは, 粒界腐食誘導型であろうか, 応力誘導型であろうか. ポリチオン酸環境と高温高圧水環境において, この問題を検討した.

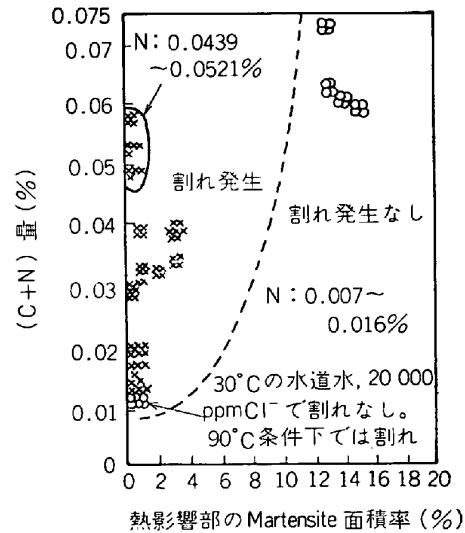


図11 17% Cr 鋼の熱影響部粒界腐食割れに与える (C+N)量および熱影響部マルテンサイト生成量の関係

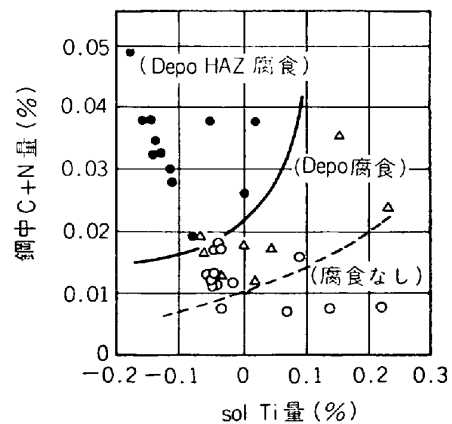


図12 低 C, N-17Cr 鋼の溶接部粒界腐食への sol Ti と C, N の効果
2×10⁴ ppm Cl⁻, 30°C
● Depo (溶着部), HAZ 粒界腐食, △ Depo (溶着部) 粒界腐食, ○ 腐食なし
sol Ti=Ti-4C-48/14N

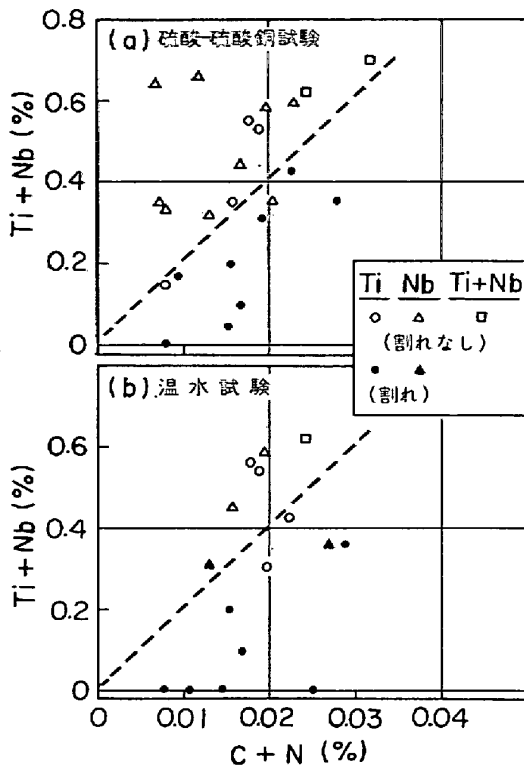


図13 硫酸-硫酸銅試験および温水プール試験による粒界腐食感受性とC+NならびにTi+Nbの関係 (18Cr-Mo鋼, 20Cr-1Mo鋼)

石油精製装置などで使用されるオーステナイト系ステンレス鋼が、ポリチオン酸によつて応力腐食割れを発生することはよく知られている。ポリチオン酸の応力腐食割れと Strauß 試験, Streicher 試験の結果とはよい一致がみられる^{42)118)~120)}。C, N を低減して安定化元素を添加すれば、割れの発生はみられなくなる^{120)~122)}。安定化元素の効果は Wackenroder 液中での応力腐食割れ試験結果でも同じ結果が得られている¹²³⁾。このような結果から考えると、ポリチオン酸環境の応力腐食割れはCr 欠乏域の活性溶解が本質的であつて(すなわち、粒界腐食が主因であつて)、応力はただ加速しているにすぎないと思ふことができよう。しかし、実際には、結果として Strauß 試験が対応するだけであり、応力の存在なしにはポリチオン酸環境での粒界腐食割れは進行しないとされている⁵⁾¹⁴⁷⁾。

粒界近傍に Cr 欠乏域が形成されている場合、塑性変形が Cr 欠乏域に集中し (Cr 欠乏域の強さはマトリックスより低いので)、その結果粒界近傍に割れが発生して Strauß 試験とよい対応が生じると考えられる¹²⁵⁾。

次に、酸素の存在する高温高压水環境では、SUS 304 は粒界応力腐食割れを生ずる⁵⁾¹²⁶⁾¹²⁷⁾。図14¹²⁶⁾に示すように、SUS 304 の腐食電位はほぼ Strauß 域にあり、鋭敏化による Cr 欠乏域の存在と粒界応力腐食割れが対応することが予想される¹²⁶⁾。

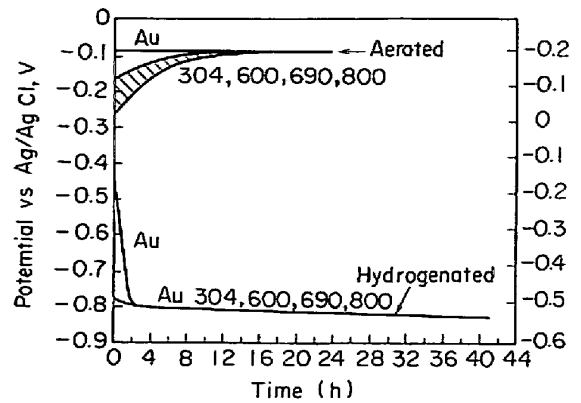


図14 高温高压水 (149°C) 中における各種合金の自然電位 304=SUS 304, 600=Inconel 600, 690=Inconel 690, 800=Incolloy 800

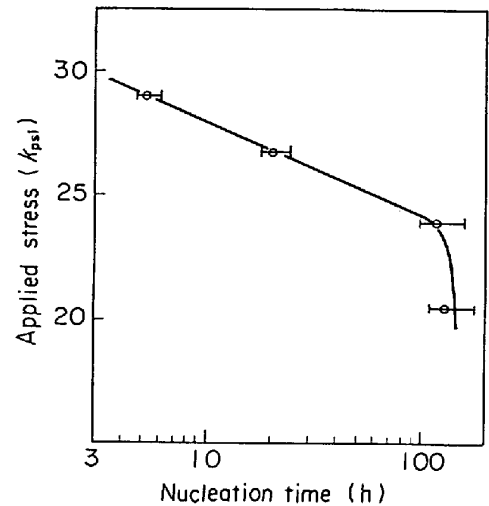


図15 高温高压水中における SUS 304 の応力腐食割れにおよぼす応力の影響-1 (289°C, 100 ppm O₂)

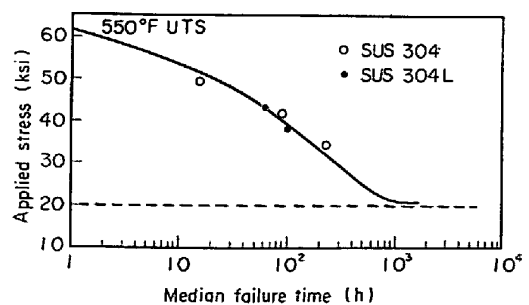


図16 高温高压水中における SUS 304 および SUS 304L の応力腐食割れにおよぼす応力の影響-2 (288°C, 100 ppm O₂)

Cr 欠乏域を形成しにくく、耐粒界腐食性のすぐれた二相鋼 (Uranas 50, AISI Type 329) が高温高压水ですぐれている¹²⁸⁾ことも、Cr 欠乏域の存在が重要であることを示唆している。

それでは応力は必要ないであろうか。図 15¹²⁹⁾と図 16¹³⁰⁾はそれぞれ高温高圧水中の割れ時間と応力の関係を示している。図 15 は一定応力以下では割れ時間が一定になり、応力の存在なしでも割れが生ずるようにみえる。しかし、図 16 は割れの発生のためには一定の応力の存在が必要であることを示している。また、酸素量が低レベル (0.2 ppm) でも付加応力が高ければ、粒界割れを発生する¹²⁷⁾¹³¹⁾。

高温高圧水のように、比較的アノード反応が抑制されている環境では、微量の酸素の有無によつて腐食電位が大きく変化する¹²⁶⁾ (Cr^{6+} の存在も影響が大きい⁵⁾)。一方、不動態皮膜の構造は、不動態電位、合金元素、環境に依存するが¹³²⁾、特に前二者の影響が大きいので、Slip step に対応して破壊された不動態皮膜の再不動態化に対する、その部分の合金元素量、その時の電位の影響は大きいと考えられ、従つて、アノード反応における優先溶出部の形成とともに、その部分の再不動態化も crack 形

成に影響すると推定される。SUS 304 が Cl^- の存在によつて、割れ形態が粒界型から粒内型に変化するのはその一例と考えられる¹²⁷⁾¹³³⁾。

高純度フェライト系ステンレス鋼も Cl^- の存在する高温高圧水(水蒸気)環境で粒界応力腐食割れをおこすが¹³⁴⁾¹³⁶⁾、この場合、焼鈍された状態でも粒界応力腐食割れを発生している。同じ環境で、SUS 410 が割れを発生せず、18Cr-2Mo Ti がほとんど割れを発生しない¹³⁵⁾ことを考えると、粒界のわずかな炭窒化物の形成も粒界割れに影響があることが推定される¹³⁷⁾。しかし、焼鈍状態の SUS 304 ELC は Cl^- の存在下では粒内応力腐食割れになり、同じ環境で Inconel 600 は粒界割れ(粒界に析出相はみられない)を起こしているので¹³⁸⁾、粒界析出または鋭敏化と高温高圧水中の割れ発生およびその形態との関係は明確でない¹³⁹⁾。

Cowan と Gordon は高温高圧水中のステンレス鋼の応力腐食割れに関する Review の中で、粒界析出相の溶

表 1 粒界腐食の発生する環境*

Acetic acid, glacial, turbulent vapor, 293°F
Acetic acid (100%), 242°F
Acetic acid-butanol (esterification reaction), 257°C
Acetic anhydride-acetic acid, 212 and 230°C
Chlorinated kraft pulp, pH 2.4, 75°C
Cornstarch slurry, pH 1.5 due to HCl, 120°C
Crude fatty acids (Tall oil), 472°F max
Maleic acid-xylene-water, 68°F
Maleic acid-maleic anhydride-fumaric acid-xylene-water; 302°F max, 374°F max
Maleic acid (20-30%), saturated with phthalic anhydride, plus chlorides, 160°F
Maleic anhydride**, 140°F
Monochlorobenzene (64%)-DDT (35%), organic phase+sodium hydroxide (20%)-NaCl (4%), aqueous phase, 212°F
Molochlorobenzene, plus steam, phenal, HCl, air, 840°F
Nitric acid (60%), plus chlorides and fluorides, 190°F
Nitric acid (50%), plus chlorides and fluorides, 180°F
Nitric acid (48%), plus chlorides and fluorides, 175°F max
Nitric acid (47% to <1%), plus chlorides and fluorides, 176°F max
Nitric acid (12% max), plus chlorides and fluorides, 155°F max
Nitric acid (20%)+metal nitrates (6-9%) and sulfate (2%), 190°F max
Nitric acid (5%), +214°F
Phosphoric acid (75%), 140°F and 203°F
Phosphoric, nitric, sulfuric acids (dilute), pH 1.6, 140°F
Phosphoric acid ("phossy" water), pH 6.2, 131°F
Phthalic anhydride (crude), 450°F
Seawater, 1-2 ft/sec flow, ambient temperature
Seawater, tidal flow conditions, ambient temperature
Seawater, turbulent flow, ambient temperature
Sugar liquor, 66-67% sugar solids, pH 7, 167°F
Sulfuric acid (98%), 110°F max
Sulfuric acid (78%), ambient temperature
Sulfuric acid (13%), 113°F max
Sulfuric acid (4% max), 190°F
Sulfuric acid (~1%), pH 2.0, 150°F
Sulfuric acid (0.1%)+ammonium sulfate (1%) and chlorides, 220°F max
Starch, Milo, pH 1.6 due to H_2SO_4 , 120°F max

* Welding Research Council Bulletin 138, Intergranular Corrosion of Chromium-Nickel Stainless Steels—Final Report, (February 1969).

** Caused intergranular attack in annealed material.

表 2 各種環境の電位域
(SUS304 などがこれらの環境中で示す電位域)

過不動態領域	
クロム酸	硝酸+Fe ³⁺
硝酸+Cr ₂ O ₇ ²⁻	硝酸+NO ₂
硝酸+MnO ₂	硝酸
硝酸+Ce ⁴⁺	硝酸+硫酸
硝酸カルシウム	硫酸アルミニウム+水
次亜塩素酸ナトリウム	硫酸アンモニウム
硝酸アンモニウム	硫酸鉄
硝酸+乳酸	塩化鉄
硝酸+塩酸	塩化クロム
酢酸+硝酸銀	てん菜液
硫酸銅	
不動態領域	
塩酸	尿素
海水	シュウ酸
硝酸+硫酸銅	酢酸+硫酸
サルチル酸	ギ酸
ナフトオン酸+フェノール	硝酸+フッ化水素酸
マレイン酸	フッ化水素酸+硫酸鉄
脂肪酸	
フタル酸	
活 性 境 界	
沸騰亜硫酸	亜硫酸ガス+シアン化水素
亜硫酸溶液	シアン化水素
ポリチオン酸+亜硫ガス+硫化水素*	亜硫酸
ハイドロリフォーミング	硫酸+硝酸
凝縮液**	硫酸+酢酸
湿性亜硫酸ガス	硫酸+メタノール
水+殿粉+亜硫酸ガス	硫酸+硫酸鉄
	硫酸+硫酸アンモニウム
活 性 領 域	
リン酸	
重亜硫酸ソーダ	
苛性ソーダ+硫酸ナトリウム	
硫酸	
リン酸+硝酸+F ⁻ >1.5%	

* 高応力が同時に作用する場合、鋭敏化処理を施した鋼の粒界腐食割れの原因となる。

** この過程 (540~600°C) の場合、ステンレス鋼の浸炭を考慮する必要がある。

解が割れ発生の起点として必要であることを示している¹⁴⁰⁾。

VERMILYEA も同様の結果を報告している¹³⁶⁾¹³⁷⁾、また 10ppm Cl⁻、9ppm O₂ を含む 300°C の高温高圧水中で、18Cr-2Mo-Ti が粒界腐食割れを発生した場合には TiC の選択溶解が原因と推定されていて、応力は割れの原因 (Stress Induced) でなく、助長 (Stress Accelerated) していると報告されている⁸⁸⁾。

高温高圧水環境におけるステンレス鋼の粒界応力腐食割れと環境の関係を整理すると、次のような傾向がみられる。

1. 酸素が存在する場合、オーステナイト系は粒界応力腐食割れを発生する¹³⁵⁾¹³⁹⁾。
2. Cl⁻ イオンが存在すると、オーステナイト系、フ

ェライト系に割れを発生するが、前者は Cl⁻ イオン濃度が増加すると粒内応力腐食割れにかかわる¹²⁷⁾¹³⁵⁾¹⁴¹⁾、後者は粒界応力腐食割れである⁸⁸⁾¹⁴²⁾。

3. 酸素濃度の増加は電位を貴に移行する¹²⁶⁾¹³⁹⁾。これは先にのべた Cr⁶⁺ の生成によると考えられる⁹⁶⁾。また、酸素濃度の増加は、応力の増加と同様に、割れ発生までの時間を短かくする⁸⁸⁾¹²⁷⁾。

4. 安定化鋼、極低 C、N 鋼とも割れを発生し、析出相自体の溶出が粒界応力腐食割れの原因の一つと推定される¹⁰⁾¹¹⁾⁸⁸⁾。

高温高圧水環境での粒界応力腐食割れは現象論的に、以上のような結果が得られているが、①割れの発生原因の把握 (Cr 欠乏域か、析出相の溶解か)、②割れの発生 (Initiation) に応力 (皮膜の機械的破壊)、Cl⁻ (皮膜の化学的破壊) が必要か、③粒界割れが発生するのはどの電位域であるか、の解明が機構解析を行なう上で必要であろう。

以上にのべたように、粒界応力腐食割れに対して、応力の存在が必要であるということが明確にされているとは言い難い。応力の存在が割れ発生のために、応力誘導型として働くか、応力促進型となるかを区別することは割れ防止のためには必要であろう。

6. 粒界腐食を発生する実用環境

ステンレス鋼の用いられる多くの環境の中で、粒界腐食が発生する環境も多岐にわたっている⁵¹⁾⁵⁴⁾¹⁴⁵⁾¹⁴⁶⁾。

表 1⁶⁾ はアメリカ溶接協会が調査した粒界腐食の発生した環境である。これらの環境は表 2⁴⁾ に示すように、ほぼ、Strauß 域 (活性、活性-不動態境界)、Streicher 域 (不動態)、Huey 域 (不動態、過不動態) にわけることができる。材料の使用される環境の電位域がわかれば、すでにのべたように、各電位域に対応する材料側因子は推定できるので、例えば、Strauß 域で発生する粒界腐食には十分な安定化元素の添加、Huey 域の場合は、低炭素化し、かつ、Nb 添加によつて、それぞれ粒界腐食の抑制が可能であろう。

粒界腐食を発生する環境は、この他に、先にのべた高温高圧水環境、温水道水などがある。

7. ま と め

最近の報文を中心として、試験法として用いられる溶液の腐食電位を用いて、粒界腐食の起因となる材料因子の解析を行なった。

電気化学的な機構解析を行なう場合、環境側因子をすべて腐食電位にくり込むかたちで、実用環境を近似することは危険ではあるが、試験法と実用環境をつなぐパラメーターとしては、最も信頼度の高い手段であると考えられ、今後は、このような手法によつて実用環境の評価を行なう必要がある。

文 献

- 1) M. HENTHORNE: "Localized Corrosion-Cause of Metal Failure", ASTM STP 516(1972), p. 66 (ASTM)
- 2) 菅原英夫: 日金会報, 13(1974), p. 723
- 3) 大谷南海男: 電気製鋼, 45(1974), p. 120
- 4) V. CIHAL: ステンレス鋼の粒界腐食 (1967), 日ソ通信社
- 5) R. L. COWAN II and C. S. TEDMON Jr.: Advances in Corr. Sci. Tech., ed. by M. G. FONTANA and R. W. STAEHLE, (1974), 3(1973), p. 293 (Plenum Press)
- 6) 遅沢浩一郎: 防蝕技術, 22(1973), p. 267, 同22(1973), p. 317
- 7) F. G. WILSON: Brit. Corr. J., (1971), p. 100
- 8) A. P. BOND: Trans Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2127
- 9) 小若正倫: 日金会報, 12(1973), p. 533
- 10) J. H. PAYER and R. W. STAEHLE: Corrosion, 31(1973), p. 30
- 11) J. H. PAYER and R. W. STAEHLE: Localized Corrosion-NACE 3 ed. by C. E. BROWN, J. KRUGER, and R. W. STAEHLE, p. 482(NACE)
- 12) V. M. KNYAZHEVA, V. CIHAL and Ya. M. KOLOTYRKIN: Prot. Met. 11(1975), p. 497
- 13) H. WEINGERL, H. STRAUBE and R. BLOCH: Werks. Korr., 27(1976), p. 69
- 14) ステンレス鋼便覧, p. 203
- 15) V. A. SUPRUNOV, et al.: Poroshkovaya Metallurgiya, 4(1973), p. 50
- 16) A. V. PLASKEEV, et al.: Prot. Met., 11(1975), p. 385
- 17) V. P. RAZYGRAEV and M. V. LEBEDEVA: Prot. Met., 11(1975), p. 438
- 18) V. P. RAZYGRAEV and E. N. MOROLYUBOV: Prot. Met., 8(1972), p. 159
- 19) M. A. STREICHER: Corrosion, 29(1973), p. 337
- 20) A. JOSHI and D. F. STEIN: Corrosion, 28(1972), p. 321
- 21) A. JOSHI and D. F. STEIN: J. Testing and Evaluation, 1(1973), p. 202
- 22) S. ALM and R. KIESSLING: J. Institute of Metals, 91(1962/3), p. 190
- 23) 岡田秀弥, 細井祐三, 山本一雄, 小川洋之, 伊藤功: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, 一般講演概要, (1972 秋期), p. 73
- 24) R. P. FRANKENTHAL and H. W. PICKERING: J. Electrochem. Soc., 120(1973), p. 23
- 25) M. B. ROCKEL: Corrosion, 27(1971), p. 95
- 26) K. OSOZAWA, K. BOHNENKAMP, H-J. ENGELL: Corrosion Science, 6(1966), p. 421
- 27) 石川達雄: 第3回コロージョンセミナー, テキストブック, p. 45
- 28) M. A. STREICHER: Corrosion, 20(1964), 57 t
- 29) G. LENNARTZ: VDI-Berichte, (1975), No. 235
- 30) M. H. BROWN: Corrosion, 30(1974), p. 1
- 31) 小川洋之: 未発表データ
- 32) 日本材料学会腐食部門委員会フェライト系ステンレス鋼研究グループ: 「フェライト系ステンレス鋼の工業的利用と腐食試験の研究」第1期, 第2期報告
- 33) 松島 巖, 酒井潤一, 清水義明, 金指元計: 腐食防食協会 '76 春期学術講演大会講演予稿集, A110
- 34) M. A. STREICHER: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), p. 161
- 35) M. A. STREICHER: Corrosion, 32 (1976), p. 79
- 36) E. N. MIROLYUBOV and Yu. Ya. MEREDI: Prot. Met., 11(1975), p. 394
- 37) J. J. DEMO and A. P. BOND: Corrosion, 31 (1975), p. 21
- 38) E. A. LIZLOVS and A. P. BOND: J. Electrochem. Soc., 122(1975), p. 589
- 39) G. A. PAVLICHUK, et al.: Aut Svarka, (1970)7, p. 10
- 40) R. A. E. HOOPER, et al.: Sheet Metal Ind., Jan(1972), p. 26
- 41) V. CIHAL and J. JEZEK: Brit. Corr. J., 7(1972), p. 76
- 42) C. H. SAMANS, K. KINOSHITA and I. MATSUSHIMA: Corrosion/76, paper No. 159
- 43) E. A. LIZLOVS and A. P. BOND: J. Electrochem. Soc., 118(1971), p. 22
- 44) L. FELLONI, et al.: Corrosion Sci., 13(1973), p. 773
- 45) P. SURY and J. WEBER: Werks. Korr., 23 (1972), p. 112
- 46) O. L. RIGGS, Jr.: Corrosion, 31(1975), p. 413
- 47) W. D. FRANCE and N. D. GREENE: Corrosion, 24(1968), p. 403
- 48) T. MOISIO and M. MANNERKOSKI: Corrosion Sci., 9(1959), p. 129
- 49) P. NOVAK, R. STEFEC, and F. FRANZ: Corrosion, 31(1975), p. 344
- 50) N. D. TOMASHOV, et al.: Prot. Met., 11(1975), p. 271
- 51) N. B. GEGELOVA, et al.: Prot. Met., 8(1972), p. 373
- 52) V. CIHAL: BISI 11828, Sept. 1974
- 53) A. P. BOND and E. S. LIZLOVS: J. Electrochem. Soc., 116(1969), p. 1305
- 54) J. M. A. HORST: Werks. Korr., 26(1975), p. 128
- 55) M. J. FLEETWOOD: J. Institute of Metals, 90 (1961/2), p. 429
- 56) V. N. EREMENKO and V. R. SIDORKO: Poroshkovaya Metallurgiya, (1973) p. 5, 51
- 57) E. G. FEL'DGANDLER and L. Ya. SAVKINA: Prot. Met., 11(1975), p. 24
- 58) R. F. STEIGERWALD: Mat. Perform., 13(1974), p. 9
- 59) G. GRÜTZNER: Stahl und Eisen, 93(1973), p. 9
- 60) H. THIER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 333
- 61) V. CIHAL: "Localized Corrosion-NACE3", ed. by C. F. BROWN, J. KRUGER and R. W. STAEHLE, (1974), p. 502 (NACE)
- 62) 丸橋茂昭, 松本博人: 日新製鋼技報, (1975) 329, p. 31
- 63) V. CIHAL and J. JEZEK: JISI, (1964) Feb. p. 124
- 64) E. L. CREAMER, et al.: Weld. Res. Supplement, (1969) June, p. 239
- 65) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 359

- 66) F. G. WILSON and F. B. PICKERING: JISI(1972) Jan., p. 37
- 67) C. L. ANGERMAN and P. M. KRANZLEIN: Trans. ASM, 53(1961), p. 433
- 68) V. MASARIK and V. CIHAL: Werks. und Korr., 25(1974), p. 330
- 69) R. J. HODGES: Corrosion, 27(1971), p. 119
- 70) J. J. DEMO: Corrosion, 27(1971), p. 531
- 71) ステレス鋼便覧, p. 227
- 72) 今井勇之進, 増本 健, 前田啓吉: 日金会誌, 29(1965), p. 860
- 73) 今井勇之進, 増本 健, 前田啓吉: 日金会誌, 29(1965), p. 866
- 74) R. J. HODGES: Corrosion, 27(1971), p. 164
- 75) D. A. VERMILYEA, et al.: Corrosion, 31(1975), p. 140
- 76) H. F. EBLING and M. A. SCHEIL: "Advance in the technology of stainless steels", ASTM STP No. 369, p. 275
- 77) C. S. TEDMON, Jr., et al.: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 192
- 78) H. BRANDIS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975), p. 799
- 79) M. A. STREICHER: Corrosion, 30(1974), p. 115
- 80) M. A. STREICHER: Corrosion, 19(1963), p. 272
- 81) A. BÄUMEL: Werks. Korr., 26(1975), p. 433
- 82) E. P. PONOMARENKO and G. P. GRIGORCHUK: Russ. Met. (1971), p. 89
- 83) R. R. KIESSLING and S. KÄMPINGE: S. A. Chem. Processing, (1972) June/July, p. 9
- 84) R. A. LULA, et al.: Trans. ASM, 46(1954), p. 197
- 85) G. A. MINICK and D. L. OLSON: Materials Perf., (1975), Sept., p. 41
- 86) 辻 正宣, 小野山征生, 竹村 右, 大岡耕之: 鉄と鋼, 60(1974), S 165
- 87) 安保秀雄, 岡崎 隆, 未発表データ及び 86
- 88) L. TROSELIUS, et al.: Brit. Corr. J., 10(1975), p. 174
- 89) K. J. BLOM and L. TROSELIUS: DECHEMA-Monogr., (1974) 76, p. 259
- 90) K. T. AUST, et al.: Trans. ASM, 61(1968), p. 270
- 91) K. T. AUST: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 2117
- 92) R. E. HANNEMAN and K. T. AUST: Scripta Met, 2(1968), p. 235
- 93) J. S. ARMIJO: Corrosion, (1968) Jan., p. 24
- 94) D. A. VERMILYEA, et al.: Corrosion, 31(1975), p. 222
- 95) D. A. VERMILYEA and C. S. TEDMON: Met. Trans. 1(1970), p. 1076
- 96) T. ROSSO and C. SABATINI: Scripta Met., 6(1975), p. 51
- 97) K. J. IRVINE, D. T. LLEVELLYN and F. B. PICKERING: JISI, 194(1961), p. 153
- 98) B. R. BANERJEE, E. J. DULIS and J. J. HAUSER: Trans. ASM, 61(1968), p. 103
- 99) A. M. UGLOVA, O. A. BANNYKH, M. V. PRIDANTSEV, and V. M. DOROMIN: Stahl in English, (1970) Nov., p. 901
- 100) A. R. MCILREE, et al.: Corrosion, 31(1975), p. 441
- 101) K. T. AUST, I. S. ARMIJO, and J. H. WESTBROOK: ASM Trans. Quart., 59(1966), p. 544
- 102) U. BLOM and B. KVARNBACK: Mat. Perf., (1975) July, p. 43
- 103) C. S. TEDMON, Jr., et al.: Corrosion, 27(1971), p. 104
- 104) K. BÖHM and M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 553
- 105) V. CIHAL and J. KUBELKA: Prakt. Metallog. (1975), p. 148
- 106) Iron Age, 4(1975), August, p. 64
- 107) L. BEAUNIER and M. FROMENT: C. R. Acad. Sc. Paris, 278(1974), p. 667
- 108) H. WAGNER: Chem-Ing-Tech., 46(1974), p. 506
- 109) V. CIHAL, et al.: Werks. Korr., 24(1973), p. 612
- 110) K. E. PINNOW and A. MOSKOWITZ: Welding Research Supplement, (1970) June, 278 S
- 111) P. PAYSON and C. H. SAVAGE: Trans. ASM, 39(1947), p. 404
- 112) F. C. BRAUTIGAM: Corrosion, 31(1975), p. 101
- 113) F. R. BECKITT: JISI, (1969), p. 632
- 114) 岡崎 隆, 三好正則, 安保秀雄, 平井 卓: 鉄と鋼, 61(1975), p. 198
- 115) 星野和夫, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, (1976) 第 3号, p. 47
- 116) 吉岡啓一, 竹田元彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 61(1975), S 301
- 117) 吉岡啓一, 竹田元彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 62(1976), S 217
- 118) C. H. SAMANS, K. KINOSHITA, and I. MATSUHIMA: Corrosion 75, paper No 4
- 119) C. H. SAMANS: Corrosion, 20(1964), p. 256
- 120) 大岡耕之, 竹村 右, 小野山征生, 小原啓一: 製鉄研究, (1973) 277, p. 108
- 121) 福塚敏夫, 下郡一利, 杉江 清, 荒川 要: 神戸製鋼技報, 26(1976), p. 2
- 122) 金指元計, 松島 巖, 峯岸 功, 木下和久: 鉄と鋼, 60 (1974), S 166
- 123) 小若正倫, 工藤越夫, 太田邦雄: 腐食防食協会, '75 春期大会講演要旨集, p. 82
- 124) F. M. J. MORIN and K. T. AUST: Canadian Met. Quarterly, 12(1973), p. 131
- 125) W. L. WALKER: Corrosion/74, Paper No. 53
- 126) D. van ROOYEN: Corrosion, 31(1975), p. 327
- 127) W. HÜBNER, et al.: Aktiebolaget Atomenergi (Sweden) Technical Report, 1971
- 128) B. E. WILDE and J. E. WEBER: Brit. Corr. J., 4(1969), p. 42
- 129) B. E. WILDE: Corrosion, 25(1969), p. 359
- 130) W. L. CLARKE and G. M. GORDON: Corrosion, 29(1973), p. 1
- 131) W. E. BERRY, E. L. WHITE, and W. K. BOYD: Corrosion, 29(1973), p. 451
- 132) 小川洋之, 小俣裕保, 伊藤 功, 岡田秀弥: to be published
- 133) 岡田秀弥, 阿部征三郎, 村田朋美: 防食技術, 24(1975), p. 471
- 134) 石原只雄, 清水義彦, 大橋重雄, 伊藤伍郎: 日金会誌, 38(1974), p. 278
- 135) J. P. HAMMOND, et al.: Mat. Perf., (1975) Nov.

- p. 41
- 136) *D. A. VERMILYEA*: *CORROSION*, 31(1975), p. 421
- 137) *M. E. INDIG* and *D. A. VERMILYEA*: *CORROSION*, 31(1975), p. 51
- 138) *H. CORIOU*, *L. GRALL*, *P. OLIVIER*, and *H. WILLERMOZ*: Proc. of "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", ed by *R. W. STAEHLE*, *A. J. FORTY*, and *D. van ROOYEN* (1969), p. 352, (NACE)
- 139) 小若正倫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 105
- 140) *R. L. COWAN* and *G. M. GORDON*: Preprint, "Stress Corrosion Crackig and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys," Firminy, France, (1973), (No G-14)
- 141) *R. L. JONES*: *CORROSION*, 31(1975), p. 424
- 142) *G. HERBSLEB*, *SCHWEISZEN* und *SCHNEIDEA*, 7 (1973), p. 247
- 143) 田村 博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 41(1972), p. 1094
- 144) 田村 博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 42(1973), p. 489
- 145) *W. H. HERRNSTEIN*, *J. W. CANGI*, and *M. G. FONTANA*: *Mater. Perf.*, (1975) Oct., p. 21
- 146) *O. STEENSLAND* and *L. MAGNUSSON*: *British Chem. Eng.*, 15(1970), p. 485
- 147) 松島 巖: Private Communication
- 148) 井川 博, 新 成夫, 中尾嘉邦, 西本和俊: 溶接学会誌, 44(1975), p. 679
- 149) 井川 博, 新 成夫, 中尾嘉邦, 西本和俊: 溶接学会誌, 44(1975), p. 755
- 150) 井川 博, 新 成夫, 中尾嘉邦, 西本和俊: 溶接学会誌, 44(1975), p. 826