



湿潤硫化水素環境下における鋼材の水素誘起割れ

© 1984 ISIJ

池 田 昭 夫*

Hydrogen Induced Cracking of Steels in Wet Hydrogen Sulfide Environment

Akio IKEDA

1. 結 言

硫化水素 (H_2S) を含む湿潤環境下において、炭素鋼あるいは低合金鋼に観察される、種々の割れの形態の模式図を Fig. 1 に示す¹⁾。外部応力の作用している場合を硫化物割れ (Sulfide Stress Cracking または Sulfide Stress Corrosion Cracking 略して SSC または SSCC)、外部応力の作用しない場合を水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking 略して HIC) と呼んでいる。用語に関しては、寺崎による解説²⁾を参照願いたい。1970 年代以前に用いられた Hydrogen Blister³⁾ に代わり、HIC が一般的に用いられるようになった。しかし、「水素誘起割れ」は、水素脆性の代名詞であり、もつと狭い意味で現象を表すためには、別の用語を用いるべきとの意見もあり、Blister Cracking⁴⁾、Hydrogen Induced Blister Cracking⁵⁾、Hydrogen Induced Stepwise Crack-

ing⁶⁾、Stepwise Cracking⁷⁾⁸⁾なども同義語として用いられている。Fig. 1 において、(a)~(g) は種々の HIC の形態を示し、(h) と (i) は SSCC の模式図である。金子らは単純化して、(h) を I 型 SSCC、(i) を II 型 SSCC と呼んでいる⁹⁾。本来基本となる割れは、(a)、(e)、(h) と (i) であり、後は、これらの変形または組み合わせと考えられる。典型的な割れの実例を Photo. 1~2 に示す。低 pH 環境下の Ni 含有鋼の孔食あるいは割れの多発挙動¹⁰⁾を除き、SSCC が水素脆性によつて生ずる説が有力である^{11)~13)}。SSCC の防止に対しては、NACE (National Association of Corrosion Engineers)

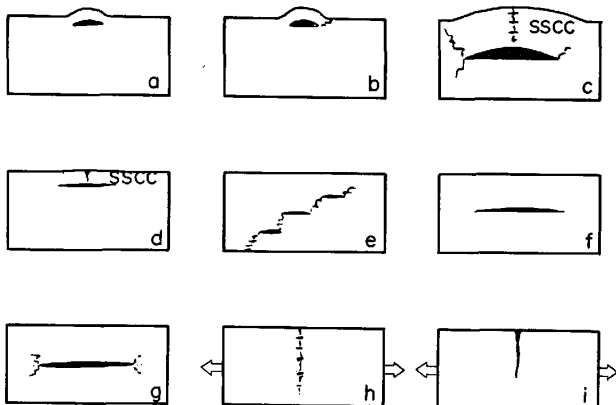


Fig. 1. Schematic illustration of H_2S cracking morphology after IKEDA¹⁾ (a) Blister, (b) Blister with stepwise cracking, (c) Blister with stepwise cracking and SSCC, (d) Blister in high strength steel (usually accompanied with SSCC), (e) Stepwise cracking (f) Straight cracking, (g) Straight cracking accompanied with stepwise cracking at the crack tip, (h) SSCC in low strength steel, (i) SSCC in high steel.

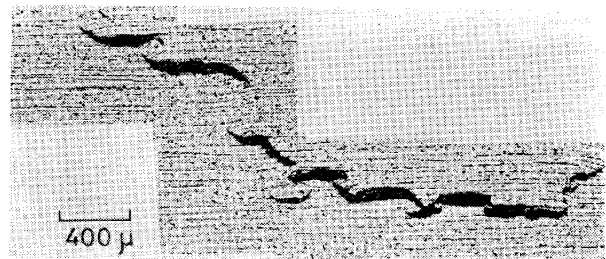


Photo. 1. Typical stepwisely HIC in ferritic-pearlitic steel.

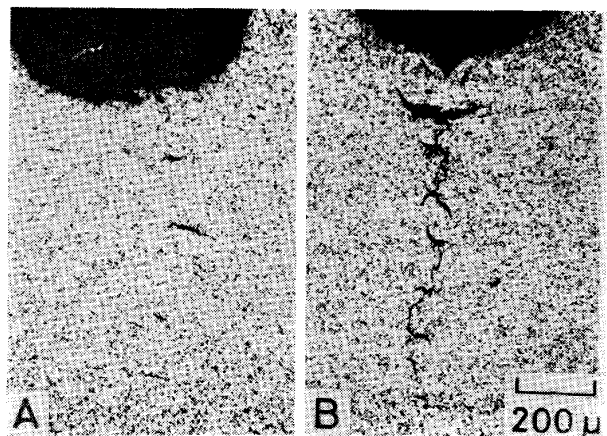


Photo. 2. Morphology of SSCC in low strength steel (4 point bend beam test) A : 1st stage (initiation), B : 2nd stage (propagation).

昭和 59 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1984) (依頼解説)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. History of investigation of HIC phenomena of steel in the wet hydrogen sulfide environment.

Items	1950			1970			1980			1985			(Age)
	1st stage			2nd stage			3rd stage						
A. Failure example (1) Pipe line (2) Pressure vessel	○ No. 1 USA	○ No. 2 West Germany	○ No. 3 Middle East	○ No. 4 Informal (Canada)	○ No. 5 Middle East	○ No. 6 Canada	○ No. 7 Canada	○ No. 8 Canada	○ No. 9 Canada	○ No. 10 Canada	○ No. 11 Canada	○ No. 12 Canada	
	Many cases in refinery			Non hydrous hydro fluoric acid plant			Heavy water plant			Safety design and performance of facilities			
B. Characteristic feature of HIC investigation	Phenomenological discussion												
C. Progress	Systematical examination												
1. Mechanism of HIC	Hydrogen pressure + Hydrogen embrittlement (i) Initiation (C ₀ and C _{th}) (ii) Stepwise cracking mechanism												
2. Fracture surface	Not examined												
3. External stress	A hydrogen embrittlement results in SSCG. External stress has not any effect on HIC.												
4. Factors affecting HIC	(1) Non metallic inclusion (2) Cu plating and Cu bearing steel : suppress blistering in S%NaCl-H ₂ S solution (3) No idea for HIC resistant steel (4) Control of corrosion environment for prevention of HIC (i) Dehydration (ii) Inhibitor injection (iii) Austenitic stainless steel (clad) (iv) Coating (concreat, asphalt)												
5. HIC test method	(1) Assessment of alloying element by the hydrogen permeation measurement (2) No idea for HIC susceptibility (1) Development HIC test method : BP + modified BP → NACE T-1F-20(1) (2) Long duration exposure test (3) Full scale test by high pressure corrosive gas (4) Evaluation of HIC susceptibility (5) Assessment of C ₀ and C _{th} (6) Full scale loop test (7) Single surface immersion test												
6. HIC prevention method	(1) Control of corrosion environment (i) Dehydration (ii) Inhibitor injection (2) Austenitic stainless steel (clad) (3) Coating (asphalt, concreat)												
	(1) Improvement of test method for safety performance: CSA(2), ISIJ(3) (2) Assessment of actual field environment (i) Measurement of C ₀ (ii) Immersion test in plant (iii) Actual usage of materials with different C _{th} values (3) Hydropressure test of material including HIC												
	(1) Improvement and cost saving of mass producible HIC resistant steel (2) Corrosion resistant high alloy line pipe (& Clad) (3) Hydropressure test of material including HIC												

Note (1) NACE T-1F-20 : National Association of Corrosion Engineers, Standard Test Method proposed by T-1F-20 Task Group.
 (2) CSA : Canadian Standard Association, Task for HIC Test
 (3) ISIJ : The Iron and Steel Institute of Japan, High Grade Line Pipe Committee, Technical Subcommittee for HIC Test

の推奨があり¹⁴⁾、通常の炭素鋼や低合金鋼では、最高硬さをロックウェル C 硬度 (HRC) 22 以下にすれば使用可能としている。ただ、この基準は、ラインパイプ鋼のような柔らかい材料にも生ずる HIC に対しては適用外である¹⁴⁾。低強度鋼の SSCC は、水素脆性との関連で、1960 年代以降に検討されてきたが^{15)~20)} HIC との関連は明確にされたとは言えず、ようやく最近になつて、HIC の発生、伝播に及ぼす応力の影響という観点から取り上げ、論じられるようになった^{4) 9) 21)~25)}。一方、HIC はプリスターと関連して論じられた²⁶⁾。水素ふくれ (Hydrogen Blistering) は、電解水素チャージ^{27) 28)}、湿潤 H₂S 環境³⁾ や無水弗酸環境²⁹⁾での腐食など、水素が多量に侵入し、かつ 150°C 以下の比較的低温環境条件下で、低強度の材料にも発生する水素脆性の一形態と考えられている^{1) 26) 30)}。鉄鋼の水素脆化機構に対しては、古くより、多数の研究があるが、まだ一つの理論に統一して説明されていない。プリスターに関連したこれまでの研究は、主として ZAPFFE らの古典的な空洞内ガス圧説³¹⁾ によつて論じられている^{27) 29) 32)}。従来の空洞内ガス圧説が、脆性破壊との類似性を基に理論が展開された^{33)~35)} のに対し、最近では、塑性変形の関与した特有の脆化現象が存在すると考えられている^{1) 2) 5) 22) 36)~43)}。

湿潤 H₂S 環境下の HIC に関しては、1970 年代の半ばより、日本を中心に活発な研究活動がなされ、これまで約 150 件の口答発表と多数の論文が発表されている。1979 年には、HIC をテーマとする討論会が鉄鋼協会において持たれ、研究成果が総括された^{44)~48)}。この間、簡単な現象の説明から論文的色彩の強いものまで含め、多数の解説や総説が与えられた^{2) 8) 49)~63)}。本解説においては、少し視点を変え、これまでの研究の歴史、研究の動向、機構、試験法、防止法などに関して得られた本質的な知見をまとめ解説したい。

2. HIC 研究の歴史

HIC 研究の歴史は、Table 1 に示すような 3 段階に分けることができる。1972 年アラビア湾の海底パイプラインで生じた HIC 事故^{7) 64)} を契機として HIC の研究がブーム化した。これ以前を第 I 期、これ以降の約 10 年を第 II 期、そして現在を第 III 期として特徴づけることができる。

第 I 期では、腐食と環境条件の関係を論じたものが多い。HIC と炭素鋼の冶金的因子の関係を論じた例は少ない。初期の研究で取り上げられた事象は、個々には非常に重要な項目であり、現在の課題でもある。しかし、工業的背景が必ずしも HIC 現象の厳密な究明を要求しなかつたために、系統的な研究として成長しなかつた。一方、研究の本質的な面として、HIC 破面の解析がなされなかつたために、低強度鋼の HIC と SSCC の関係が十分把握できず、水素脆性に対する外部応力の影響

に重点を置きすぎたことも^{16) 17)}、問題の究明を遅らせる原因になつたと考えられる。

第 II 期の研究手法の主要な特徴は、破面解析と浸漬試験 (応力無負荷) による HIC の実験室的再現にあると言える。アラビア湾での事故を契機にして、HIC の研究がブーム化した背景を明確にしておこう。

(1) 現象としての特異性：本事故はサワー原油パイプラインの事故で、HIC はプリスターを伴わず、階段状割れによつて生じた。割れ発生部は母材部に限られ、残留応力や作用応力など負荷応力が非常に小さいと推定されたにもかかわらず発生した。そのため、最初、従来のプリスターと異なる新しい現象ではないかと考えられ、研究に拍車がかげられた。

(2) 経済的背景：本事故材は、制御圧延 (controlled rolling) により製造された高級ラインパイプ (API 5LX-60) の最初の応用例である。上記の割れの特異性ともからみ、HIC が制御圧延材に固有の新現象ではないかと考えられた。当時、アラスカ横断パイプラインの敷設工場の決定の前であり、その安全性もからめ、高強度、高靱性ラインパイプの製造技術に占める制御圧延技術の重要性が非常に高かつた。従つて、HIC に対する制御圧延の影響を明確にすることが要求され、必然的に、第 I 期では取り上げられなかつた、HIC に対する冶金的因子の影響が、研究の主要テーマとして浮かび上がってきた。更に、別の理由としては、石油ショックのあと、従来放置されていた、サワーガスの開発やそのようなガスの油層への注入による 2~3 次回収技術が目ざされ、H₂S を取り扱うパイプラインの安全性論議が高まつたことを挙げるができる。

(3) 技術的背景：HIC 研究を支えた技術的背景としては、水素脆性研究の隆盛、破面解析技術の進歩、及び脱硫技術を中心とする高度な製鋼技術を挙げることができる。製鋼技術の進歩は、HIC 研究の進歩によつて触発された要素もあり、この時期、両者は一体をなしていると考えてもよい^{65)~70)}。水素脆性研究の隆盛は、水素脆性機構、新しい研究手段の導入などの点で、実用的な研究に偏しがちな HIC の研究方向を軌道修正する上で有効であつた。直接的には、破面解析技術の進歩、特に水素脆性破面の研究の進歩を挙げることができる。フラクトグラフィは、ZAPFFE の提唱で、高倍率の光学的顕微鏡を用いて開始されたが⁷¹⁾、焦点深度が浅いなど取り扱いにくさが欠点で大きく発展しなかつた。その後、電子顕微鏡の使用により、信頼性が増し、有効な解析が行われるようになった^{72) 73)}。更に、1965 年頃より本格化した走査型電子顕微鏡 (SEM) の商用機の普及と性能向上により急速の進歩をみた。HIC 研究の第 II 期は、本格的に水素脆性破面の研究が開始された時期^{74) 75)}、また、SEM による解析手法が定着した時期と一致している⁷⁶⁾。これは初期の解説で、村田が指摘している⁵⁰⁾。

さて、第Ⅲ期を以て定義づければ「HIC 防止設計技術開発と装置の安全性評価の研究」ということになる。実フィールドでの HIC テストや実フィールドでの水素透過量の測定から、環境の苛酷度を評価し、それに合致した試験浴を用いて試験を行い、材料を評価する試みがなされつつある^{63)76)~78)}。また、HIC の検出法と共に、HIC 発生率と装置の安全性との関係も論議される傾向にある^{78)~80)}。また、より経済的な耐 HIC 鋼製造技術の開発や水素脆性機構の本質論は第Ⅱ期から引き続き、主要な研究のテーマである。

3. HIC 現象の特徴

湿潤 H₂S 環境下での HIC 事例は、石油精製装置、パイプライン及び重水製造装置に分類される¹⁾。現象の特徴は、次のようにまとめられる。

- (1) 水素脆性感受性の低い、低強度の軟鋼に属する材料にも、V 150 級の高強度油井管材料にも発生する^{2) 8)27)}。
- (2) 溶接部とは無関係に発生する^{81)~83)}。
- (3) 操業後、割れ発生までの時間は比較的短く、パイプラインの場合には、数週間から数ヶ月で割れが検出されている⁶⁾⁷⁾⁶⁴⁾⁸³⁾⁸⁴⁾。
- (4) 割れ形態として表面にふくれが観察される場合の他、内部に階段状割れ、直線状割れも観察される^{6)7) 81)83)~87)}。
- (5) 温度は室温付近で発生しやすく、凝縮水などの水分が存在する^{3)6)7)32)64)81)~89)}。発生温度域は、25~150 °C にわたっている⁸⁴⁾⁸⁸⁾。
- (6) 作用応力や残留応力の高低にかかわらず発生する⁵²⁾。
- (7) 割れ部には、介在物が検出され、Al, Mn, S などの成分が検出される³⁾⁶⁾⁷⁾³²⁾⁸³⁾⁸⁴⁾。
- (8) 割れ内部のガス成分の分析結果では、大部分水素ガスである¹⁾³²⁾⁶¹⁾⁸²⁾⁸⁶⁾。また、高い空洞内圧力も検出されている³²⁾。
- (9) 割れ部近傍には、大きな塑性変形が誘起されている。

4. 機 構

4.1 HIC 破面

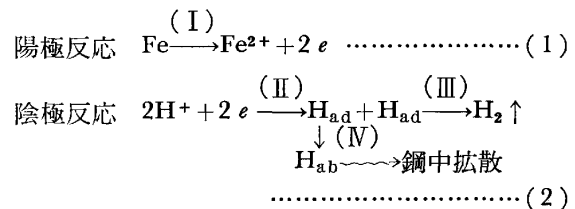
鋼の水素脆化破面は、応力、侵入水素量や材料によつて著しく変化する⁷⁴⁾⁷⁵⁾。破壊形態としては、結晶粒界破面、Dimple 破面、擬へき開破面などが報告されている³⁷⁾³⁸⁾。焼入れ焼もどし鋼では、一般に、強度が高く、侵入水素量が少なく、応力拡大係数 (K_I) が小さいほど粒界破面が出やすい傾向があり、 K_I が非常に高い場合には、Dimple 破面が出る³⁷⁾。陰極電解水素チャージなどで、低強度鋼に観察される水素脆化破面は、擬へき開破面が主となる。この破面は、割れ進行方向を示す River

状パターンとそれに垂直方向に形成される Striation パターンによつて特徴づけられる⁷²⁾⁷⁵⁾。純鉄の水素脆化破面にも、割れ起点部に void の形成が報告されている⁴¹⁾。擬へき開破面を呈する水素脆化では、塑性変形が重要な役割を演じると考えられている^{36)~41)90)91)}。

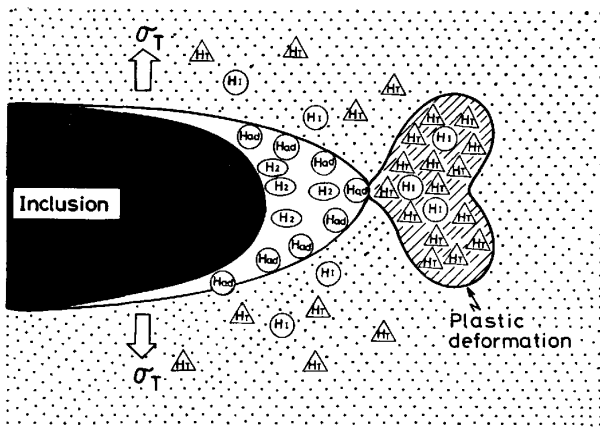
湿潤 H₂S 環境下での低強度鋼の HIC 破面は、介在物を起点にし、水素脆化破面によつて伝播している^{1)2) 5)9)22)}。フェライト・パーライト鋼では、擬へき開破面による伝播が基調であるが、ホットコイル材では、まれに、フェライト粒界破壊も共存する場合がある⁹²⁾。また、C-Mn 系焼入れ焼もどし鋼では、引張強さ約 750 MPa を境に、高強度側で前オーステナイト粒界割れに移行する傾向がある¹⁾。外部応力が負荷された場合も、低強度鋼では、介在物、析出物などの第二相界面の空洞を起点に水素脆性破面により伝播しており²¹⁾²²⁾、破面の上からは、HIC と SSCC との間に本質的な差は認められない。非金属介在物と帯状パーライトあるいは、帯状低温変態組織の共存部は直線状割れとして伝播しやすい傾向がある²⁴⁾³⁶⁾⁶¹⁾⁹²⁾⁹³⁾。

4.2 湿潤 H₂S 下での腐食

通常、HIC は pH 6 以下の酸性条件で問題となる傾向がある⁹⁴⁾。pH が高くなると溶解 H₂S 濃度が減少し⁹⁵⁾、陰極反応速度が遅くなること^{1)96)~98)}、硫化鉄皮膜が生成し、陽極反応面積を減少させることが原因と考えられる¹⁾⁹⁹⁾。被膜生成に関しては、温度の効果も大きく^{94) 100)102)}、40~50°C 以上で緻密な被膜を生ずる傾向があり⁹⁴⁾、これが腐食速度の低下につながっている。酸性域の腐食は次のように考えることができる。



酸性域で H₂S の存在は、鋼中への水素の逃散能 (Fugacity) を増加させる。これは一般に、毒物効果と呼ばれているが、上記反応 (II) および (IV) の促進に寄与すると考えられている⁹⁶⁾¹²⁴⁾¹⁴¹⁾。(IV) の反応への寄与として、古くには、硫化鉄系腐食生成物の効果がいわれたが、上にも述べたように、否定的な意見が増加している¹⁹⁾。しかし、村山らは、(II) の反応速度が一定でも、H₂S の増加と共に (IV) の反応が加速され、これには吸着 FeS_{ad} が寄与する可能性のあることを述べており、興味深い¹²⁴⁾。反応 (II) の促進に関しては、H₂S の分圧効果、流速効果の検討から、(1) pH 低下による促進⁹⁶⁾、(2) 腐食電位の低下による H₂S の直接還元¹⁾⁹⁸⁾、(3) CO₂ 腐食との類似性から界面拡散層中での H⁺ イオンの触媒的供給¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾ という 3 つの理由が考えられる。



H_I : Interstitial hydrogen dissolved in lattice, H_T : Trapped hydrogen, H_2 : Molecular hydrogen, H_{ad} : Adsorbed hydrogen
 σ_T : Working stress (molecular hydrogen, residual stress and applied stress)

Fig. 2. Schematic model of hydrogen state in steel at the HIC initiation site.

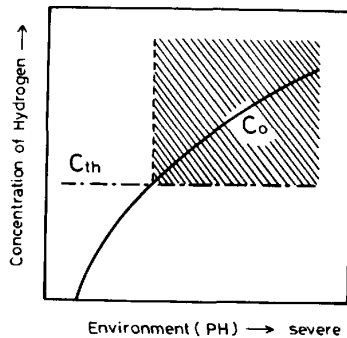


Fig. 3. Conception of HIC initiation due to fundamental two factors, C_{th} and C_0 (C_{th} : threshold hydrogen concentration against HIC, C_0 : absorbed hydrogen concentration)
 $C_0 \geq C_{th}$ crack initiation, $C_0 < C_{th}$ crack free.

4.3 HIC 発生機構

き裂先端近傍の水素の状態を模式的に Fig. 2 に示す。HIC の発生の駆動力が非金属介在物と地鉄との界面の空洞部に析出する分子状水素の内圧によることに対しては、異論はない^{1)~5)21)23)25)36)44)~47)61)82)86)105)~108)}。介在物の影響に対しては、形状効果(応力集中)が主要原因と考えられてきたが¹⁾²⁾⁹⁾²¹⁾²³⁾⁶¹⁾⁹³⁾¹⁰⁹⁾、最近、新しい効果として、分子状水素析出能の介在物組成依存性が、WILDE らによつて提言された¹¹⁰⁾¹¹¹⁾。理論面よりみて、今後検証されるべき興味ある問題点の一つである。

IKEDA らは、HIC の発生は、基本的な2つの概念、吸収水素量 (C_0) と鋼材の有する HIC 発生の臨界水素量 (C_{th}) を用い、Fig. 3 のように記述しうることを提示した¹⁾²¹⁾¹⁰⁵⁾。PRESSOUYRE や飯野も臨界応力、臨界 K_{IH} など用語は異なるが、類似の概念を提示している⁹³⁾¹⁰⁶⁾。鋼中に存在する水素の状態と水素脆性や水素の測定法の関係に、まだ定説がないために、これら諸量

に対する物理的意味や定量的議論に曖昧さはあるが、HIC 起点部に誘起される内圧 (P_{H_2}) は逃散能、従つて、格子間固溶水素量 C_{HI} に依存すること¹⁾¹⁰⁵⁾¹¹²⁾、水素脆性の発生には塑性変形が重要な役割を与え、割れ起点部の限界水素濃度 (C_{th}) は、 C_{HI} および局所的な転位密度に強く依存すると考えられている⁴⁾²¹⁾¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾¹¹²⁾¹⁵⁶⁾。現在、グリセリン中放出水素量 (C_G) 測定法と水素の透過量測定法は、鋼中水素の吸収量を測定する有用な手段であるが、これらを用い、定量的な議論がなされつつある¹⁾⁹³⁾¹⁰⁵⁾¹¹²⁾¹⁵⁶⁾。

腐食反応が定常状態に達した時、水素の透過量 J_∞ 、試験片厚さ t 、格子間拡散係数 D_{Fe} 、みかけの拡散係数 D_M 、表面における格子間固溶水素濃度 $C_{(HI)0}$ 、透過率測定から見積もられる水素濃度 $C_p (=C_{(HI)0} + \text{可逆トラップに吸収された水素濃度})$ の間には、次の関係がある^{113)~118)}。

$$J_\infty \equiv \frac{D_{Fe} \cdot C_{(HI)0}}{t} = \frac{D_M \cdot C_p}{t} \dots \dots \dots (3)$$

HIC が発生しない時、HIC 発生によつて誘起される転位が少ないため、 $C_p = C_G$ である¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾。HIC が発生した時、 C_G が極端に増加することを利用して、電解水素チャージにより、水素の添加量を種々変え、 C_{th} が測定されている⁹⁾⁴⁴⁾⁵⁸⁾。一方、環境因子の影響は、 J_∞ の測定値から評価することができる。

400°C 以上の高温高圧水素と固溶水素に対して成立する GONZALEZ の関係¹²⁰⁾が、鋼中空洞部界面の室温域での水素析出反応に拡張される時、(4)式で表すことができる。

$$C_{HI} = 3.7 P_{H_2}^{1/2} \exp [-6500 \pm 300/RT] \text{ NTP cc/cm}^3 \text{ Fe} \dots \dots \dots (4)$$

偏析が比較的小さな実験室溶製のフェライト・パーライト鋼を用い、浸漬試験による HIC 発生と (3)、(4)式を用い透過水素量測定から見積もつた P_{H_2} は、これが材料の降伏強度のオーダーになると HIC が発生することを示した。なお、フェライト鋼の内部に P, Mn の偏析によるマルテンサイトを含む時、これらの組織は塑性変形がない状態でも転位密度が高く、電解水素チャージによつて見積もつた C_{th} は約 1/10 にまで低下する⁹⁾⁵⁸⁾。これは P_{H_2} にして約 1/100 に相当する。これは、局所的に水素濃度が高くなるような組織を有する場合には、低い $C_{(HI)0}$ に相当する腐食環境でも容易に HIC が発生するという例である。この理論は、腐食環境の苛酷度と材料の HIC 発生感受性を独立に測定し、順序づけ、それらに対立させることによつて HIC の防止に反映させ得る点で非常に有効である。

4.4 HIC 伝播機構

HIC 現象においては、HIC の発生機構に比べ、伝播機構は重要性において、若干劣る。材料と環境条件により、HIC 発生の組み合わせ条件が決まると、定常条件

が続く限り、HIC 起点部は、そのまわりに脆化域を拡げ、新たな HIC を発生、誘起しながら、互いに干渉しながら伝播し続けるからである¹⁾²¹⁾⁶¹⁾。もちろん、腐食条件がきびしいものから穏やかなものに変わることは多いため、伝播しにくい材料の必要性を否定するものではない。

HIC の伝播において、塑性変形の重要性、すなわち、塑性変形が HIC の発生、伝播を容易にするという点ではあまり異論はない¹⁾⁴⁾²⁵⁾¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾¹⁰⁸⁾。ただし、短時間の浸漬試験などでは、水素の拡散係数が小さくなり、HIC 起点部への水素の集積が遅れるために、みかけ上、HIC 感受性が小さくなったように出ることがある¹⁾²¹⁾。

HIC の階段状伝播、ブリストアの生成機構に対しては、IKEDA らや森田らの平行き裂に内圧が作用した時の、き裂先端における応力、歪み分布に対する有限要素法による弾塑性解析²¹⁾¹²¹⁾ が明解である。この理論の前提は、(1)き裂は主応力に垂直な方向に伝播する、(2)剪断応力の分布は塑性変形域の分布に相当し、水素脆化域の拡がりに対応するという2点である。階段状 HIC の生成に対しては、2つの段違い平行き裂の干渉効果、ブリストアの生成に対しては、自由表面とそれに平行な単体き裂の干渉効果として説明することができ、現実に観察される巨視的な HIC の伝播とよい一致を示す²¹⁾¹²²⁾。

4.5 応力の影響

応力負荷状態で低強度鋼に観察される HIC は、Photo. 2 に示すように、一群の微小平行き裂が誘起され、次いでそれらが結合する伝播形態をとる。前に述べたように、破面解析の上からは、HIC と SSCC に本質的な差はない。最近、関らは、SSCC 破面の詳細検討の結果、SSCC の結合過程で微小 HIC 発生に及ぼす炭化物の影響を述べており²⁵⁾、トラップ水素と塑性変形の相互作用を示唆しており、興味深い。IKEDA らのブリストア生成、伝播に対する有限要素法解析結果は、外部応力がき裂内部の水素圧 P_{H_2} の応力場への重畳効果として捕えるべきことを示している²¹⁾。その結果、外部応力が HIC を加速する傾向のあること、伝播方向は応力に垂直方向に変わり得ることを述べている²¹⁾。BECK らは、電気化学的透過水素の測定により、弾性応力の効果として、水素の拡散係数を変えないが、 J_{∞} を増加することを示した¹¹³⁾。この結果から、吸収水素量 C_{HI_0} の増加が期待される。飯野は、き裂先端の静水圧成分の増加による水素量の増大効果を基に、理論的解析を試みており、HIC と SSCC の発生挙動は、材料と環境条件とで、逆転し得る可能性を述べている¹⁰⁸⁾。弾性応力下の J_{∞} の増加に対しては異論もあり⁶¹⁾¹¹⁶⁾、精細な定量的実験が望まれる。

同一環境で比較すると、HIC 感受性と SSCC 感受性には強い相関がある⁹⁾²¹⁾²⁴⁾²⁵⁾。降伏強度に近い外部応力の付加は、HIC 感受性の低い材料にも SSCC を発生さ

せ得る可能性を示しており²¹⁾²⁴⁾²⁵⁾、有限要素法解析結果と一致する。HELBSLEV らは、耐 HIC 鋼は SSCC 防止に効果ないことを述べたが²⁰⁾、これは、環境条件の異なつた実験間の対比に基づくもので、注意が必要である。HILL らは、HIC 割れ長さ率と SSCC の破断時間が、環境条件と材料の組み合わせで評価に逆転が生ずる可能性のあることを述べたが、彼らの実験も、介在物の球状化処理を行つた、HIC 感受性の極端に低い清浄鋼は、SSCC 感受性も低いことを示している²³⁾。すなわち、I 型 SSCC の完全な防止には、少なくとも、HIC の完全防止が必要であると考えらるべきであろう。

5. HIC 試験法

Table 1 にも示したように、試験法は、再び今後の重要な研究課題の一つである。研究内容としては、(1)実環境の安全操業に適した安価な材料の評価供給、(2)実環境の HIC に対する苛酷度の評価、(3)材料間の HIC 感受性の客観的評価、(4)基礎的な理論の実験的な証明、が重要である。従つて、試験法としては、次の4条件を満たす必要がある。

- (1) 現象の再現性の良好なること
- (2) 試験時間の短いこと
- (3) 試験手順の簡便なること
- (4) 理論との整合性

現在、最もよく使用されている試験法は、小若らが開発した簡便な浸漬試験法が基になつている⁸⁰⁾⁹⁴⁾¹²³⁾。本法は、British Petroleum Company (BP) の H. COTTON らによつてラインパイプ鋼の規格として実用に供され、発達させられた。そのため“BP Test”または“Cotton Test”と呼ばれてきた⁷⁾⁸⁾⁷⁶⁾。本法が比較的客観的に再現性ある試験法として定着するまでには、1973～1974 年にかけて英国、日本において、それぞれ共同テスト (Round Robin Test) がもたれ、その後、参考情報を得る目的としてはあるが、商用ラインパイプの品質保証試験として用いられ、生き残つてきた経緯がある。E. M. MOORE らによる試験片端面コーティングの除去など若干改変のあと⁶⁾、NACE, T-1F-20 委員会に取り上げられ、試験法の標準化がはかられている⁷⁾。本法は、再現性、簡便性、加速性で上記 (1)、(2)、(3) の条件をほぼ満足する。端面コーティングの影響、水素拡散の圧延方向依存性に対し、理論的、実験的な検証がなされ、それぞれの長所、短所が明確にされている⁶¹⁾。本試験法の発展として、例えば浴の pH を変えるなど、水素吸収に対する Fugacity を変えることにより、実環境に適合する材料選択を行えるように、浸漬試験浴の系列化をはかる傾向がある^{8)9)61)76)125)～128)}。

浸漬試験法の変形として、片面腐食試験法が提案されている^{129)～131)}。ラインパイプや压力容器では、内面のみ腐食環境に曝される場合が多く、本法は、実環境に類

似した水素濃度分布をもつ利点がある。しかし、試験片厚さを考慮し、比較的大きな試験片を用い、試験時間を長くとる必要のあること、簡便性に欠けること、誤差要因が多くなることなどの欠点があり⁶¹⁾、一般的な加速試験法としては使われていない。特定環境で材料が適しているかどうかをみる性能試験法として、長期実管曝露試験¹²²⁾などとはほぼ同じ位置づけをすることができる。しかし、HAY は、実地での透過水素量の測定から、片面浸漬の場合と全面浸漬の場合とで C_{th} に差のあり得ることを指摘している⁷⁸⁾。実験値の検証はともかく、濃度勾配下、一方向への水素の拡散があるような系での HIC 挙動の本質的な検討は必要であろう。

その他の試験法としては、装置の安全性評価のために、高圧ガス長期実管曝露試験¹¹⁹⁾、実管ループ試験¹³²⁾、腐食水による実管高水圧試験¹²⁹⁾などが実施されている。

HIC 感受性の指標として、試験片 3 断面の検鏡測定による割れ長さ率 (crack length ratio, CLR), 割れ厚さ率 (crack thickness ratio), 割れ面積率 (crack sensitivity ratio CSR) が用いられている^{6) 7) 76) 78) 80) 94)}。超音波探傷法の利用^{122) 133) ~ 135)}、CLR との対比¹²²⁾、超音波ホロスコープの利用¹³³⁾ など検出法に関しても進歩がある。これらの数値は、要因効果の大きさを示す相対的な指標としては有効であるが、装置の安全性を示す指標としては不十分である。今後、統計的手法も加え、装置の安全性を示す閾値の決定が必要になる。

H_2S や CO_2 環境下では、腐食生成物の被膜形態が腐食挙動に影響する傾向がある。この傾向は、浴中の溶出 Fe^{2+} 濃度、溶出速度、溶解 H_2S , CO_2 濃度、浴成分などに依存し、特に高圧下の腐食挙動には未知なる要因が多い。これは、実験装置や手法が大がかり、かつ煩雑になるため、常圧浸漬試験ほど客観性のあるデータとなっていない。しかし、環境を評価するためには、オートクレーブを用いた高圧実験が必要となるため、試験法の統一が望まれる分野である。現在得られている、客観性のある現象は次のようなものである。NaCl- H_2S -室温 (25~35°C) 系では、 H_2S 分圧 10 bar 程度で透過水素量が飽和するか、極大値をもつ傾向が認められる^{1) 61) 130) 136) ~ 138)}。 CO_2 が加われればこの極大値は、更に高い H_2S 分圧側に移行し^{119) 136)}、人工海水系では、低分圧側に移行する傾向がある^{139) 140)}。

実環境と加速試験法との対応に関する研究例は少ない。MOORE らによる脱硫装置及び配管におけるフィールドテスト⁸⁰⁾、池田らの脱硫装置内での浸漬試験結果^{1) 63) 77)}、などは、NACE T-1F-20 試験浴 (人工海水- H_2S 1 bar) が、比較的フィールド条件に合致するが、もう少しきびしい条件 (pH~4.5) も存在することを示している。また、HAY らの重水製造装置の使用経験は、modified Cotton 浴 (人工海水-酢酸- H_2S 1 bar, pH 3.0~3.5) の必要性を述べている^{76) 78)}。

6. HIC に及ぼす要因効果

HIC 研究の第 II 段階で最も勢力的に研究された内容は本項に属する。紙面が限られており、他の報文、解説でもよく取り上げられているので、詳しくはそれらにかかせ^{1) 52) 59) 60)}。ここでは、十分検討され、その要因効果が判明した代表的な項目について、Table 1 の進歩の項目に列挙するに留める。

7. HIC 防止法

装置の設計応力を下げることは別にして、HIC を防止するためには、 C_{th} を増加させ、 C_0 を低減させる必要がある。湿潤 H_2S 環境では、HIC の防止のみならず、全面腐食、局部腐食の防止も考慮して、次のような対策が現実にとられている。

(1) 石油精製装置：ステンレス鋼クラッドライニング⁸⁹⁾、耐酸モルタルライニング⁸³⁾、インヒビター注入、耐 HIC 鋼の適用^{63) 77)}

(2) パイプライン：脱水 (湿分を露点以下にする)⁸³⁾、継目無鋼管の使用⁸³⁾、インヒビター注入⁸²⁾、水素検出器によるモニタリング^{78) 82)}、耐 HIC 鋼使用^{6) 80)}

(3) 重水製造装置：耐 HIC 鋼の適用^{76) 78) ~ 80)}

さて、耐 HIC 鋼とは、炭素鋼に分類される鋼の範囲内

Table 2. Various controlling techniques for production of HIC resistant steel.

Factor	Controlling technique
C_{th} up	(1) Segregation (1) Use of small ingot (2) Ingot-making for elimination of segregation
	(2) Elimination of low temperature transformed microstructure (1) Elimination of phosphorous content (2) Decrease of manganese (3) Tempering treatment (640~680 °C) (4) Slightly hot rolling plus high temperature slab soaking (5) Control of cooling rate after hot rolling (6) Quench-and tempering
	(3) Control of HIC initiation site (1) Shape control of sulfide inclusion (i) $S \leq 0.001\%$ (ii) Ca treatment (2) Desulfurization ($S \leq 0.005\%$) (3) Hot rolling at high temperature (4) Decrease of segregation of sulfide inclusion (5) Heat treatment (Normalizing, quench-and tempering) (6) Decrease of reduction (rate of reduction < 3)
	(4) Homogeneity of microstructure (1) Quench-and tempering heat treatment (2) Normalizing (3) Homogeneous and spheroidization of carbide (4) Control of alloying element (5) Application of thermo-mechanical process
C_0 down	(1) Addition of Cu (1) $Cu \geq 0.2\%$ (actually $Cu > 0.25\%$) (2) Decrease of hazardous element for effect of Cu addition (Mo, W, Ni)
	(2) Addition of Co (1) $Co \geq 0.6\%$
	(3) Addition of Cu and Co (1) $Cu \geq 0.2\%$ $Co \geq 0.6\%$

で、材料面から C_0 値の低減と C_{th} 値の向上を計つたものである。HIC 防止材製造要因を Table 2 に示す。これらを単独または複合して組み合わせることにより、経済的に安価な耐 HIC 鋼が大量生産されている。最近のラインパイプ鋼に関する動向としては、高強度化、高靱性化、原価低減が主題であり、従来技術に加え、C, P の低減、Ti, Nb, B, Cr, Mo, V など成分元素の調整に加え、加工熱処理技術の利用により、均一な組織を得るための検討が追求されている^{46) 61) 142) ~ 150)}。

実環境を評価し、必要な耐 HIC 性能を明確にする努力も始まっている^{76) ~ 80) 84)}。そのためには、実環境で C_0 値を測定することが有効な手段である。従来のモニタリング技術は、インヒビターの効果を相対的に示す測定方法でよかったが、耐 HIC 鋼の適用性を議論するためには、厳密に理論に合致する透過水素量の測定技術の確立が必要であり、吉沢らの方法は一つの可能性を示している¹⁵¹⁾。

I 型 SSCC の防止は、HIC 防止法と一致している。II 型 SSCC は通常ロックウェル C 硬度 (HRC) ≤ 22 (\approx HV 248)¹⁵²⁾、NACE TM-01-77 浴のようなきびしい条件では HV ≤ 220 以下が推奨されている^{9) 153)}。なお、NACE TM-01-77 試験法のような定荷重試験を実施する場合、減肉に対する考慮や¹⁵⁷⁾、溶接部のように軟化帯が存在する場合、小型試験では大きな塑性変形を受け本来 SSCC 感受性の低い部分で切断することがあるので注意が必要である。

含銅鋼 (Cu $\geq 0.25\%$) の水素吸収抑制効果は、pH 4 以上であられるが、実用鋼の HIC 防止に対しては、pH 5 以上で顕著な効果を示す¹¹⁹⁾。フェライト鋼では Cu の固容量は約 0.4% 程度であり、粒界脆化、Cu チェッキングなども含め、あまり多量の Cu を添加することには注意が必要である。比較的 pH の低い NACE TM-01-77 浴中での SSCC 性能に対し、0.47% 以下の含銅鋼では差がないが²⁰⁾、0.6% Cu 鋼では、応力-破断時間曲線に劣化傾向が認められている¹⁵⁴⁾。劣化の機構については、言及されていないが注目すべき挙動である。また、Cu の効果を議論する場合には、Ni や Mo など共存元素が水素吸収挙動に影響するので注意が必要である^{155) 161)}。

8. 結 言

湿潤 H_2S 環境下の鋼材の水素誘起割れの研究の背景と現状、将来の動向に対し、達成水準と問題点の所在に焦点を絞り解説を加えた。紙面が限られており、説明不足の所もあり、また独断に偏したところもあるかと思うが、今後の研究開発をすすめる上に、少しでも役に立てていただければ幸甚である。

文 献

- 1) 池田昭夫: 京都大学工学博士論文 (1981)
- 2) 寺崎富久長: 日本金属学会報, 16 (1977), p. 789
- 3) T. SKEI, A. WACHTER, W. BONNER, and H. D. BRUNHAM: Corrosion, 9 (1953), p. 163
- 4) M. IINO: Metall. Trans., 9A (1978), p. 1581
- 5) B. E. WILDE, C. D. KIM, and E. H. PHELPS: Corrosion, 36 (1980), p. 625
- 6) E. M. MOORE and J. J. WAAGA: Materials Performance, 15 (1976) 6, p. 17
- 7) T. BRUNO: Corrosion/80 Paper No. 6 (1980) [NACE, Chicago]
- 8) G. J. BIEFER: Materials Performance, 21 (1982) 6, p. 19
- 9) T. KANEKO, M. TAKEYAMA, M. NAKANISHI, Y. SUMITOMO, and A. IKEDA: Proc. 1st ME. NACE Corro. Conf., Bahrain (1979), p. 932
- 10) A. K. DUNLOP: Corrosion/77 No. 108 (1977) [NACE]
- 11) A. E. SCHUETZ and W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437
- 12) R. S. TRESEDER: Proc. Intern. Congr. SCC and H. E. Iron Base Alloy (1972), A-6 [Vnieux-Firming, France]
- 13) W. M. CAIN and A. R. TROIANO: Petroleum Engineer, 5 (1965), p. 78
- 14) NACE Recommended Practice MR-01-75 (1975) [NACE]
- 15) K. FARRELL: JISI, 203 (1965), p. 457
- 16) W. DAHL, H. STOFFELS, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl Eisen, 87 (1967), p. 125
- 17) H. SCHENK and E. SCHMIDTMANN: Stahl Eisen, 87 (1967), p. 136
- 18) 川嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 247
- 19) 川嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 254
- 20) G. HERBSLEB, R. K. PÖPPERLING, and W. SCHWENK: Corrosion/80 Paper No. 9, Chicago (1980) [NACE]
- 21) A. IKEDA, Y. MORITA, F. TERASAKI, and M. TAKEYAMA: Proc. 2nd. Intern. Congr. Hydrogen in Metals, Paris 4A 7 (1977)
- 22) 日野谷重晴, 池田昭夫, 寺崎富久長: 材料, 27 (1978) 292, p. 81
- 23) R. T. HILL and M. IINO: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels (1982), p. 196
- 24) T. TAIRA, Y. KOBAYASHI, K. MATSUMOTO, S. MATSUMOTO, T. TERUNUMA, and K. ARIKATA: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels (1982), p. 173
- 25) 関 信博, 小寺俊英, 谷村昌幸: 鉄と鋼, 69 (1983), A132
- 26) J. P. HIRTH and H. H. JOHNSON: Corrosion, 32 (1976) 1, p. 3
- 27) M. SMIALOWSKI: Intern. Cong. SCC and H. E. Iron Base Alloy (1972), C-8 [Vnieux-Firming, France]

- 28) 浅野 滋, 西野洋一, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 241
- 29) R. L. SCHYLER: *Materials Perform.*, 18 (1979) 8, p. 9
- 30) 徳田 昭, 大西敬三: 鋼の強靱性 (1971), p. 257 [日本金属学会, 日本鉄鋼協会]
- 31) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: *Metals Technology* (1940), p. 1307
- 32) M. BARTS and C. E. RAWLINS: *Corrosion*, 4 (1948), p. 187
- 33) F. de KAZINCZY: *JISI* (1954) 5, p. 85
- 34) N. J. PETCH and P. STABLES: *Nature*, 169 (1952), p. 842
- 35) A. H. COTTRELL: *Strength of Solids* (1948), p. 30 [London, Physical Soc.]
- 36) E. MIYOSHI, T. TANAKA, F. TERASAKI, and A. IKEDA: ASME Publication No. 5-pet-2 (1975), *Trans. ASME Ser B98* (1976), p. 1221
- 37) C. D. BEACHEM: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 437
- 38) 寺崎富久長, 中里福和: 遅れ破壊部会報告「水素による遅れ破壊の機構」(1975), p. 169 [日本鉄鋼協会]
- 39) S. HINOTANI, F. TERASAKI, and F. NAKASATO: *JIMIS 2 Hydrogen in Metals, Suppl. Trans JIM.*, 21 (1980), p. 421
- 40) 南雲道彦: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 104
- 41) 高橋平七郎, 竹山太郎, 原 敬道: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 492
- 42) 日野谷重晴, 大森靖也, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 69 (1983), A148
- 43) T. TABATA and H. K. BIRNBAUM: *Scripta Metallurgica*, 17 (1983), p. 947
- 44) 寺崎富久長, 池田昭夫, 金子輝雄: 鉄と鋼, 65 (1979), A61
- 45) 飯野牧夫, 野村亘史, 竹沢 博, 権藤 永: 鉄と鋼, 65 (1979), A65
- 46) 稲垣裕輔, 谷村昌幸: 鉄と鋼, 65 (1979), A69
- 47) 中井揚一, 拜田 治, 江見俊彦, 藤原昭敏, 白石利明: 鉄と鋼, 65 (1979), A73
- 48) 村田朋美, 松橋 亮, 佐藤栄次: 鉄と鋼, 65 (1979), A77
- 49) 小若正倫: 化学装置 (1974) 11, p. 20
- 50) 村田朋美: 金属, 46 (1976), p. 9 [アグネ]
- 51) 稲垣裕輔: 配管技術 (1977) 3, p. 79
- 52) 池田昭夫, 寺崎富久長: 圧力技術, 16 (1978) 5, p. 16
- 53) 小若正倫, 池田昭夫: 圧力技術, 16 (1978) 6, p. 42
- 54) 飯野牧夫: 防食技術, 27 (1978), p. 412
- 55) A. IKEDA and M. KOWAKA: *CEER*, 10(1978) 5-6, p. 12
- 56) 金子輝雄: 化学と工業, 32 (1979), p. 601
- 57) 村田朋美: *Petrotech*, 3 (1980), p. 441
- 58) 寺崎富久長, 池田昭夫, 中西睦夫, 金子輝雄, 住友芳夫, 竹山宗芳: 住友金属, 32 (1980), p. 331
- 59) 田中智夫, 腰塚典明: 金属の割れ・破壊 (1980), p. 155 [経営開発センター]
- 60) 池田昭夫: 金属の割れ・破壊 (1980), p. 874 [経営開発センター]
- 61) A. IKEDA, T. KANEKO, T. HASHIMOTO, M. TAKEYAMA, Y. SUMITOMO, and T. YAMURA: *Proc. the H₂S Symposium at CIM Conf.* (1983) Aug., No. 6
- 62) R. D. KANE: *Proc. the H₂S Symposium at CIM Conf.* (1983) Aug., No. 2
- 63) 沢田昇龍, 鴻巣真二, 池田昭夫: 化学工業, 47 (1983), p. 573
- 64) R. R. IRVING: *Iron Age* (June 24, 1974), p. 8
- 65) 塗 嘉夫, 大橋徹郎, 富永忠男: 鉄と鋼, 65 (1979), A17
- 66) 拜田 治, 松野淳一, 江見俊彦: 鉄と鋼, 65 (1979), A21
- 67) 成田貴一, 富田昭津, 松本 洋: 鉄と鋼, 65 (1979), A25
- 68) 梅田洋一, 池田隆果: 鉄と鋼, 65 (1979), A29
- 69) 岡村義弘, 大野恭秀, 矢野清之助: 同上, 65 (1979), A33
- 70) 喜多村実, 川崎正蔵, 安積昭人: 同上, 65(1979), A37
- 71) C. A. ZAPFFE: *Trans. ASM*, 34 (1945), p. 71
- 72) A. PHILLIPS and G. V. BENNETT: *Metal Progress* (1961) May, p. 97
- 73) C. D. BEACHEM, B. F. BROWN, and A. T. EDWARDS: *NRL Memorandum Report 1432* (1963)
- 74) C. D. BEACHEM: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 437
- 75) 寺崎富久長: 鋼における水素の挙動II (1973), p. 75 [日本鉄鋼協会]
- 76) M. G. HAY and D. P. DAUTOVICH: *Proc. 1st. Intern. Conf. Hydrogen Problems* (1982), p. 191 [ASM]
- 77) 池田昭夫, 寺崎富久長, 倉重輝明, 沢田昇龍: 石油学会装置部会討論会 (1980年12月), p. 65
- 78) M. G. HAY: *Proc. the H₂S Symposium at CIM* (1983) Aug., No. 11
- 79) P. F. TIMMINS: *O. G. J.* 80 (Sep. 27, 1982), p. 132
- 80) E. M. MOORE, Jr and D. A. HANSON: *ASME Energy Source Technology Conf.* (Jan. 18-22, 1981); *J. Energy, Resources Tech.*, 104 (1982) No. 2, p. 134
- 81) 泉 浩次, 稲垣博己: 「石油工業における腐食割れ事故例」(1972), p. 119 [石油学会]
- 82) F. PARADES and W. W. MIZE: *O. G. J.*, 52 (Dec. 20, 1954), p. 99
- 83) F. K. NAUMANN and F. SPIES: *Praktische Metallographie*, 10 (1973), p. 475
- 84) D. P. DANTOVICH and M. G. HAY: *Corrosion/77* No. 113 (1977) [NACE]
- 85) P. L. ANTONA, G. CASARINI, and W. DUMINI: *Proc. 1st Intern Congr. Hydrogen in Metals, Paris* (1972), p. 520
- 86) I. CLASS: *Proc. 2nd. Intern. Cong. Metallic Corrosion* (1963), p. 342 [NACE]
- 87) 石黒文生, 西村博顕: 「重油脱硫装置に関するシンポジウム」(1973) Dec., p. 25
- 88) 河合哲次: 「石油工業における腐食割れ事故例」(1972), p. 119 [石油学会]
- 89) A. J. R. REES: *Materials Performance*, 16

- (1977) 7, p. 29
- 90) I. M. BERNSTEIN: Metallurgical Trans., 1 (1970), p. 3143
- 91) F. NAKASATO and I. M. BERNSTEIN: Metall. Trans., 9A (1978), p. 1317
- 92) 寺崎富久長, 池田昭夫, 竹山宗芳, 岡本節男: 住友金属, 30 (1978), p. 40; The Sumitomo Search, No. 19 (1978), p. 103; CEER, 12 (1980) 3, p. 37
- 93) M. IINO, N. NOMURA, H. TAKEZAWA, and T. TAKEDA: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels (1982), p. 159 [ASM]
- 94) 小若正倫, 寺崎富久長, 永田三郎, 池田昭夫: 住友金属, 27 (1975), p. 12; The Sumitomo Search, No. 14 (1975), p. 36; 第1回腐食防食協会講演大会 A304 (1974年5月)
- 95) C. M. HUDGINS, R. L. MCGLOSSON, and W. M. ROSBOROUGH: 2nd Intern Congr. Metallic Corro. (1963), p. 364
- 96) 山川宏二, 渡辺祐吉, 吉沢四郎: 材料, 30(1981), p. 836
- 97) 佐藤栄次, 橋本操, 村田朋美: 第26回腐食防食討論会講演予稿集 (1979年11月), p. 63
- 98) M. HASHIMOTO, E. SATOH, and T. MURATA: Proc. 2nd. JIMIS. Hydrogen in Metals, Supple. Trans. JIM., 21 (1980), p. 209
- 99) R. J. BIERNDT and R. G. ROBINS: Electrochimica Acta, 17 (1972), p. 1261
- 100) W. H. THOMASON: Corrosion/78 No. 41 (1978) [NACE]
- 101) 井上勝也, 岡田秀弥, 湯川憲一: 第11回腐食防食討論会 (1964), p. 47
- 102) P. H. TEWARI, M. G. BAILEY, and A. B. CAMPBELL: Corrosion Sci., 19 (1979), p. 573
- 103) A. IKEDA, M. UEDA, and S. MUKAI: Corrosion/83 No. 45 (1983) [NACE]
- 104) G. SCHMIDT: Corrosion/83 No. 43 (1983) [NACE]
- 105) A. IKEDA, T. KANEKO, and F. TERASAKI: Proc. 2nd. Intern. Cong. Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen (1981), p. 223 [VPI]
- 106) G. M. PRESSOUYRE: Proc. 2nd. Intern. Congr. Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen (1981), p. 175 [VPI]
- 107) G. M. PRESSOUYRE, R. BRONDEM, G. PRIMON, and L. CADIOU: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels (1982), p. 212 [ASM]
- 108) 飯野牧夫: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1578
- 109) 池田昭夫, 竹山宗芳, 岡本節男: 住友金属, 35 (1983), p. 283
- 110) B. E. WILDE, C. D. KIM, and J. C. TURNS Jr: Corrosion, 38 (1982), p. 515
- 111) T. D. LE and B. E. WILDE: Corrosion, 39 (1983), p. 258
- 112) 南雲道彦: 鉄と鋼, 69 (1983), A125
- 113) W. BECK, J. O' M BOCKRIS, J. MCBREEN, and L. NANIS: Proc. Royal Soc. A290 (1966), p. 220
- 114) A. McNABB and P. K. FOSTER: Trans. AIME, 227 (1963), p. 618
- 115) 浅野 滋: 遅れ破壊部会報告書「水素による遅れ破壊の機構」(1975), p. 65 [日本鉄鋼協会]
- 116) 中井揚一: 同上, p. 75
- 118) 池田昭夫: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料 No. 26 (1983. 6. 7), p. 28 [日本材料学会]
- 119) A. IKEDA, T. KANEKO, and F. TERASAKI: Corrosion/80 No. 8 (1980) [NACE]
- 120) O. D. GONZALEZ: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 607
- 121) 森田喜保, 河嶋寿一, 池田昭夫, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 62 (1976), S251
- 122) 池田昭夫, 寺崎富久長, 小若正倫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 433
- 123) D. N. WILLIAMS: O. G. J. (Mar. 2, 1981), p. 86
- 124) 村山 均, 坂下雅雄, 佐藤教男: 腐食防食協会第7回学術講演大会予稿集 A210 (1980年5月), p. 83
- 125) J. L. CROLET and C. P. PERROLET: Corrosion/82 No. 135 (1982) [NACE]
- 126) J. L. CROLET and M. R. BONIS: Corrosion/82 No. 123 (1982) [NACE]
- 127) J. L. CROLET and M. R. BONIS: Corrosion/83 No. 160 (1983) [NACE]
- 128) 池田昭夫, 金子輝雄, 梶村治彦: 鉄と鋼, 69 (1983), S583
- 129) T. TAIRA and Y. KOBAYASHI: Corrosion/81 No. 183 (1981) [NACE]
- 130) T. TAIRA, Y. KOBAYASHI, K. UME, T. HYODO, N. SEKI, and T. NAKAZAWA: Corrosion/83 No. 156 (1983) [NACE]
- 131) 鳥井康司, 北畑浩二郎, 下郡一夫, 福塚敏夫: 鉄と鋼, 66 (1980), S505
- 132) 川井俊彦, 中西久幸, 竹山宗芳, 中手 博, 池田昭夫, 小西良和: 鉄と鋼, 68 (1982), S578
- 133) Y. NAKAI, O. HAIDA, T. EMI, K. HIROSE, and H. MOTATE: ME-NACE Corrosion Conf., Bahrain (1979), p. 955 [NACE]
- 134) 近藤正二, 畑中康邦: 「装置部会研究討論会」(1980年12月), p. 79 [石油学会]
- 135) G. WILKEN: Corrosion/83 No. 158 (1983) [NACE]
- 136) A. IKEDA, T. KANEKO, and F. TERASAKI: JIMIS 2, Hydrogen in Metals, Supple. Trans. JIM., 21 (1980), p. 609
- 137) N. SEKI, T. KOTERA, T. NAKASAWA, Y. KOBAYASHI, and T. TAIRA: Corrosion/82 No. 131 (1982) [NACE]
- 138) 木村光男, 戸塚信夫, 栗栖孝雄, 中井揚一: 鉄と鋼, 69 (1983), S1356
- 139) 飯野牧夫, 野村亘史, 竹沢 博, 宮坂明博: 鉄と鋼, 68 (1982), S1405
- 140) Y. NAKAI, H. KURAHASHI, and N. TOTSUKA: Corrosion/82 No. 133 (1982) [NACE]
- 141) 川嶋朝日, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 1046
- 142) 赤沢 元, 奥村健人, 駒村宏一, 中井揚一: 鉄と鋼, 67 (1981), S1367
- 143) 唐沢順市, 寺田利坦, 木村茂男, 中井揚一: 鉄と鋼, 67 (1981), S1366
- 144) 中井揚一, 戸塚信夫, 平野 豊, 寺田利坦: 鉄と鋼, 67 (1982), S1284

- 145) 川井俊彦, 永播 勉, 竹山宗芳, 山口洋治: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1285
- 146) 池田昭夫, 金子輝雄, 大谷泰夫, 橋本 保, 村山順一郎: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1286
- 147) 池田隆果, 市橋弘行, 村山順一郎, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 581
- 148) 大谷泰夫, 橋本 保, 池田昭夫, 金子輝雄, 市橋弘行, 村山順一郎: 鉄と鋼, 69 (1983), S 582
- 149) 稲垣裕輔, 中沢利雄: 鉄と鋼, 67 (1981), S 453
- 150) 松本和明, 小林泰男, 東田幸四郎, 平 忠明, 市之瀬弘之: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1288
- 151) 吉沢四郎, 山川宏二: 日本金属学会報, 16(1977), p. 351
- 152) NACE: Material Requirement MR-01-75 1980 revision (1980)
- 153) T. TANAKA, Y. ITOH, M. NAKANISHI T. KANEKO, and Y. KOMIZO: Intern. Conf. Pipeline and Energy Plant Piping (1980) Nov.
- 154) G. PHILIPPONNEAU, M. HABASHI, J. GALLAND, and P. AZOU: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels (1982), p. 168 [ASM]
- 155) 池田昭夫, 金子輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1288
- 156) 米沢俊一: 京都大学工学部博士論文 (1981)
- 157) T. KANEKO, H. KAJIMURA, and A. IKEDA: Corrosion/83 No. 161 [NACE]