

669.14.018.8:669.15'24'26-194.56:620.194.2.

ステンレス鋼の応力腐食割れ*

下 平 三 郎**

Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels

Saburo SHIMODAIRA

応力腐食割れ (Stress-corrosion cracking) と孔食 (pitting) は、耐食金属材料の王座にあるステンレス鋼の泣きどころである。応力腐食割れと水素ぜい性割れは、“hypercritical corrosion” とよばれるように、孔食とともに最もやつかいな腐食である。その発生機構も伝播機構もいまだに不明なことばかりである。しかし応力腐食割れも孔食も “stainless” のにない手である不動態皮膜と最も関係があるようにみえる。本文ではこの点に関連ある合金側と環境側の諸因子について素描をこころみたい。

1. ステンレス鋼の電気化学的性質

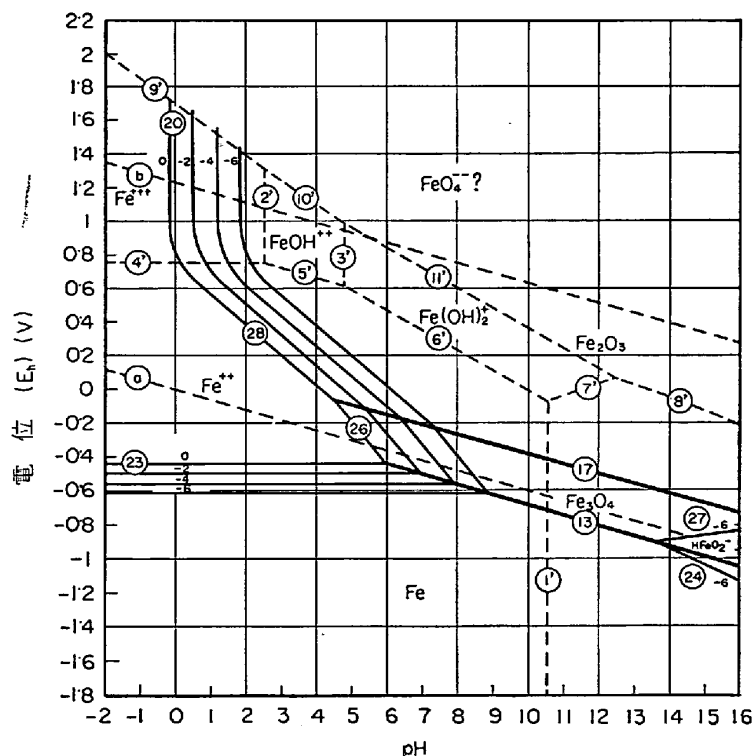
1.1 Fe, Cr, Ni の電位-pH 図

電位-pH 図は金属-水系の化学平衡状態図であつて、水溶液による金属の腐食反応を考察する基礎となる。Fe-H₂O, Cr-H₂O, Ni-H₂O 系の 25°C における電位-pH 図を図 1, 2 および 3 に示す。これらの平衡状態図からつぎのことがわかる。Cr が最も卑な電位で溶解す

る。Ni が溶解する電位では、Fe, Cr もともに溶解する Fe, Cr が共に溶解するが、Ni は溶解しない電位域がある。この電位域は Fe-Cr-Ni オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れと関係がある。水によつて Fe, Cr, Ni が腐食される領域は、図 4, 5 および 6 に示すようである。図において “immunity” は金属そのものが安定で溶解しない領域, “passivation” は酸化皮膜が安定で腐食されない領域 “corrosion” は腐食がおこる領域を示す。Cl⁻ イオンが存在する場合には、図 7 に示すように Cr の安定領域が極度にせまくなる。これからステンレス鋼は海水にたいしては、本質的に不適当な金属材料であることが理解される。Cl⁻ イオンのこの性質は、塩化物によるステンレス鋼の応力腐食割れの発生と密接な関係がある。電位-pH 図が示すように、pH が高くなると Fe, Cr, Ni は H₂O と反応して、それぞれ HFeO₂⁻, CrO₂⁻, HNiO₂⁻ イオンを生じるとともに水素を発生する。この反応は鉄鋼のアルカリぜい性破壊と関係がある。金属の電気化学腐食では、金属イオンの溶出 (アノード反応) にみあうカソード反応 (金属から外界への電子の移動—金属の酸化反応) が必要であるから、酸化剤として H⁺ イオン, 溶存酸素, Fe³⁺, Cu²⁺ のような高原子価金属イオンなどが、応力腐食割れにおいてもはなはだ重要である。

1.2 Fe, Cr, Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mo
合金の電気化学分極曲線

金属の電気化学腐食は複合電極反応 (腐食反応では金属面上に無数のアノードとカソードが存在し、酸化反応と還元反応が同時に進行する。すなわち腐食は一種の redox 系の反応である) によるものであるが、その状態は金属の電気化学分極曲線から推定することができる。Fe, Cr, Ni のアノード分極曲線の例を図 8, 9 および 10 に、Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni 合金のアノード分極曲線の例を図 11, 12 および 13 に示す。水素ぜい性を除く他の応力腐食割れは、表面皮膜が存在する領域——不動態化電位に近い領域においておこりやすい。図 14 は 42% MgCl₂ 沸とう水溶液中における 18Cr-9Ni ステンレス鋼の分極曲線を示し、図

図 1) Fe-H₂O 系の電位-pH 図 (25°C)

(M. POURBAIX)

* 昭和43年11月4日受付 (依頼技術資料)

** 東北大学金属材料研究所 理博

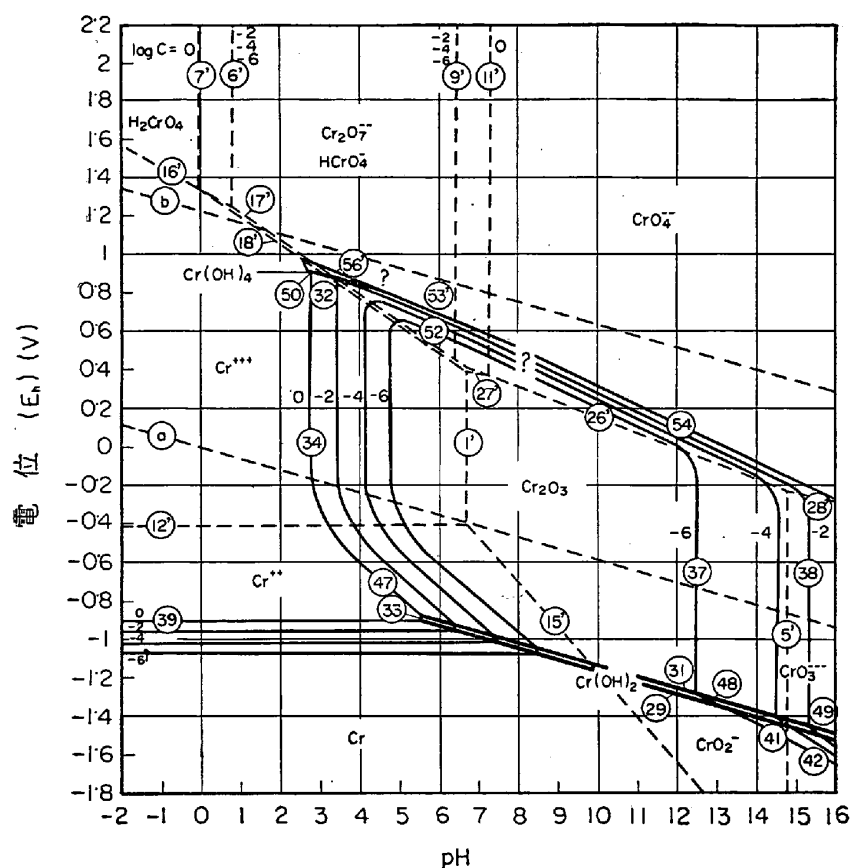


図 2) Cr-H₂O 系の電位-pH 図 (25°C)
(M. POURBAIX)

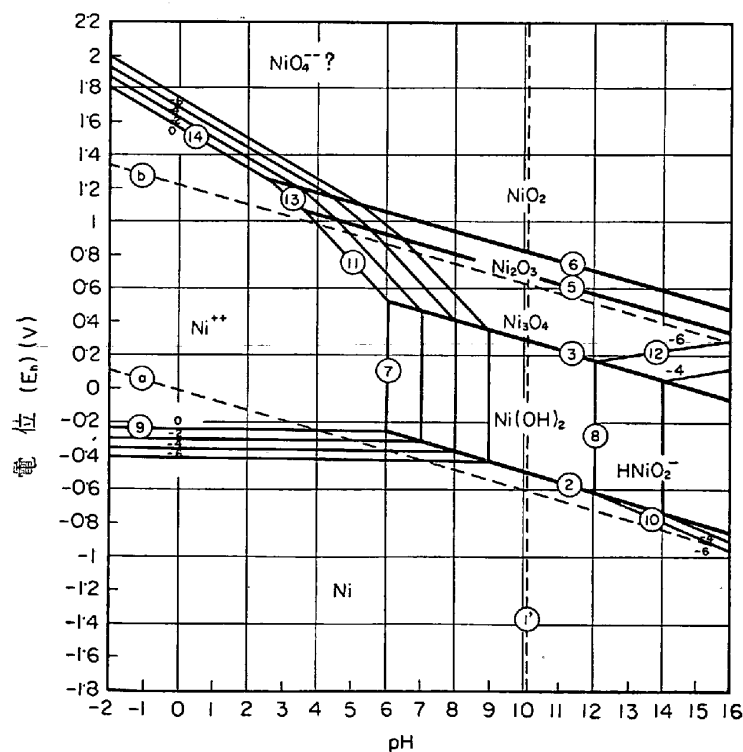


図 3) Ni-H₂O 系の電位-pH 図 (25°C)
(M. POURBAIX)

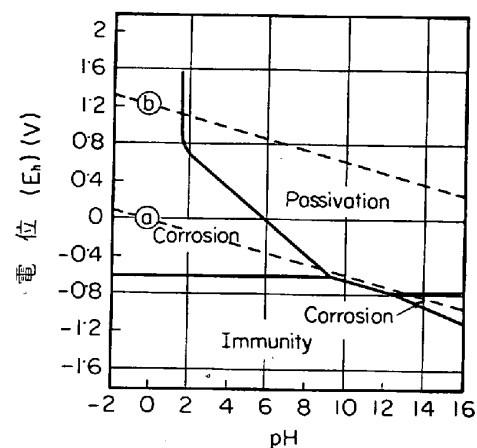


図 4) Fe-H₂O 系 (25°C) における電位
pH-腐食領域図
(M. POURBAIX)

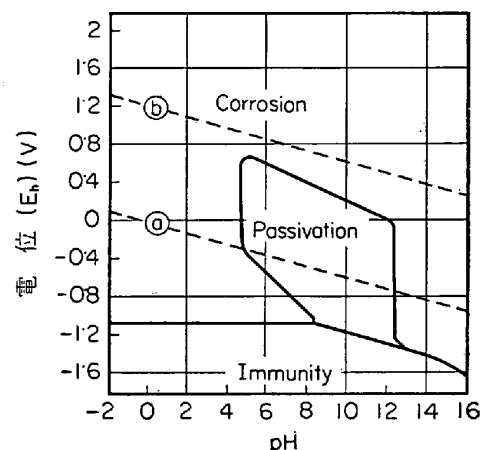


図 5) Cr-H₂O 系 (25°C) における
電位-pH-腐食領域図
(M. POURBAIX)

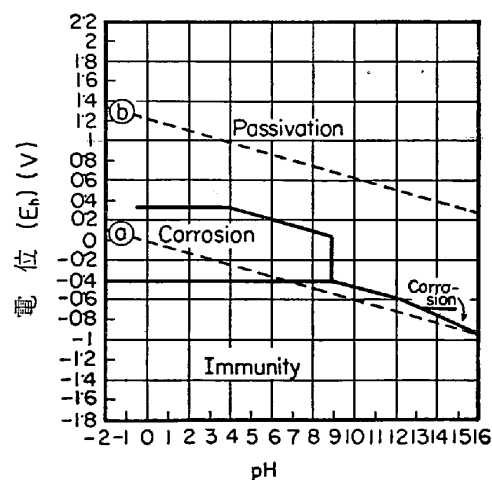


図 6) Ni-H₂O 系 (25°C) における
電位-pH-腐食領域図
(M. POURBAIX)

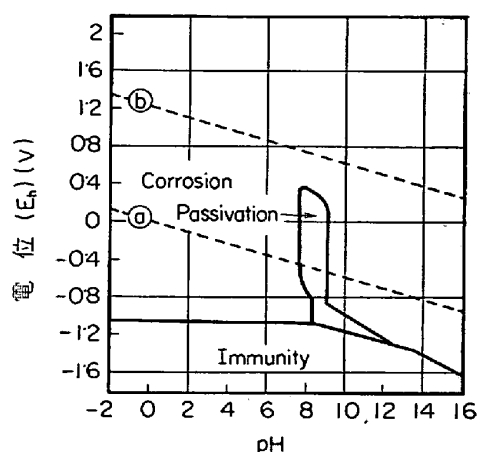


図 7¹⁾ Cr-H₂O-Cl⁻ 系 (25°C) における電位-pH-腐食領域図 (M. POURBAIX)

15および 16 は MgCl₂ 沸とう水溶液によるオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおける鋼の電位を示す. MgCl₂ 沸とう水溶液中でオーステナイト質ステンレス鋼は約 -100mV より貴な電位域で応力腐食割れをおこすが, -150mV より卑な電位域では応力腐食割れはおきにくい. 42% MgCl₂ 沸とう水溶液中で 18Cr-8Ni ステンレス鋼の表面に酸化皮膜が存在することは, 電子回折によって検出される, 図 13 からわかるように Fe-Cr-Ni ステンレス鋼では, Ni 量を増すにしたがつて不動態化電位が貴になり, 不動態化電流密度ならびに不動態維持電流密度が減少する. このことは Ni 量を増すにしたがつて応力腐食割れをおこしがたい電位域が広がることを示し, 実際経験とよく一致する. 図 17 は不動態にたいする Cl⁻ イオンの影響を示す. Cl⁻ イオンが存在する場合には不動態化しがたい様子がよくわか

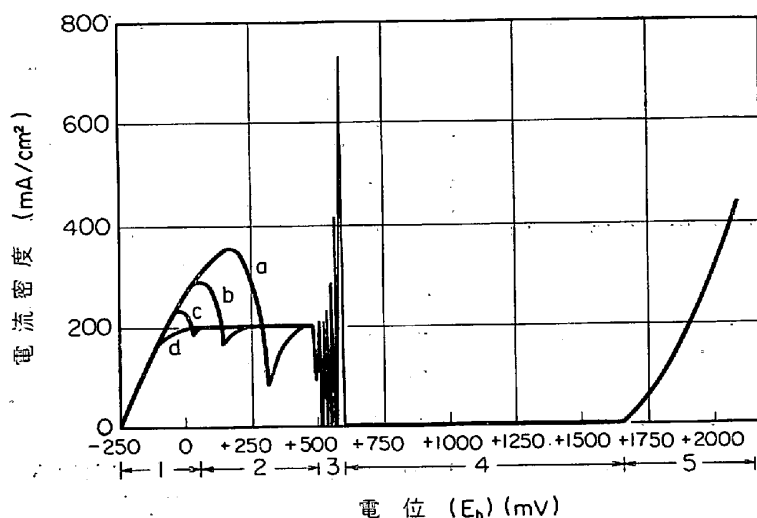


図 8²⁾ 10% H₂SO₄ 水溶液 (25°C) 中における純鉄のアノード分極曲線 (R. OLIVIER)

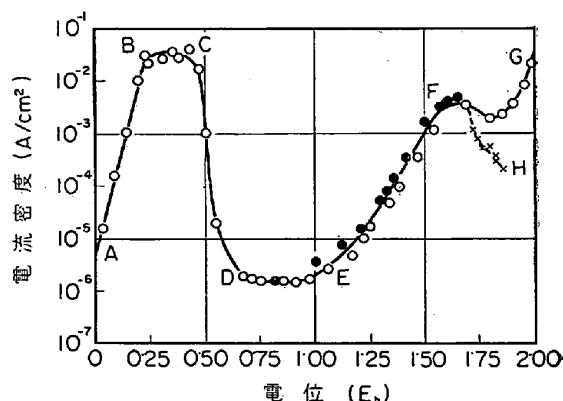


図 10⁴⁾ 1N H₂SO₄ (25°C) における Ni のアノード分極曲線 (佐藤教男, 岡本剛) (K. J. VETTER, K. ARNOLD)

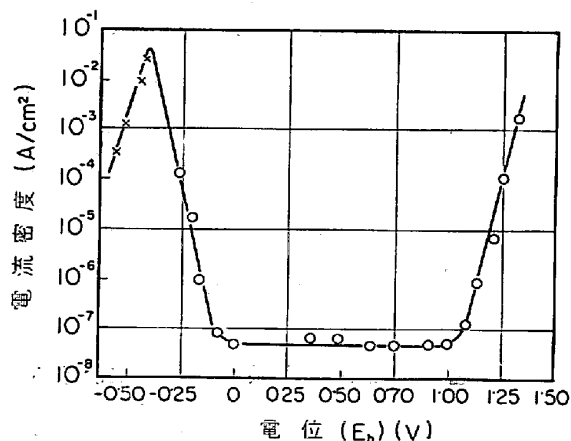


図 9³⁾ 1N, H₂SO₄ (25°C) 中における Cr のアノード分極曲線 (Y. M. KOLOTYRKIN)

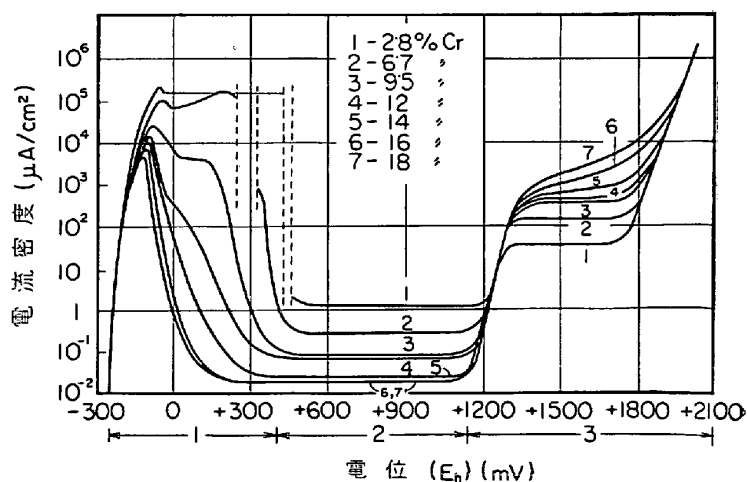


図 11¹⁾ 10% H₂SO₄ 水溶液 (25°C) 中における Fe-Cr 合金のアノード分極曲線 (R. OLIVIER)

る。応力腐食割れにおいては、割れの先端は電気化学腐食のアノードであつて、再不動態化がそ止され、常に活性状態であることが必要であるが、この条件はpHの低下、Cl⁻イオンの濃縮などによって実現される。

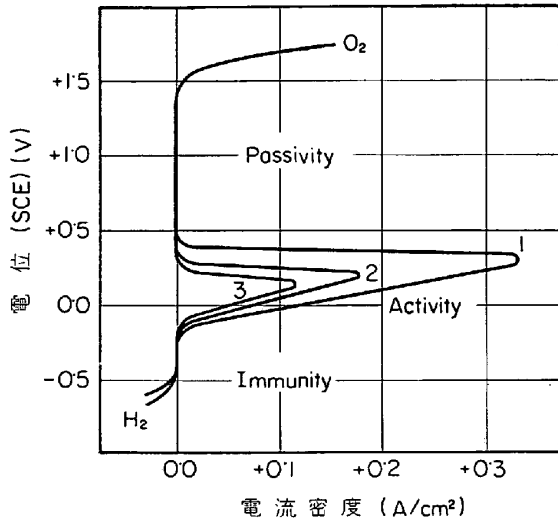


図 12³⁾ 5% H₂SO₄ 水溶液 (常温) 中における Fe-Ni 合金のアノード分極曲線
1. 20%Ni, 2. 36%Ni, 3. 42%Ni
(V. CIHAL, M. PRAZAK)

1.3 合金元素としての Pt, Cu などの作用

鉄鋼の不動態は図 18 に示すように、アノード分極曲線とカソード分極曲線の相対関係によつて説明される。図において E_{M/M^+} はアノード平衡電位、 E_{red} はカソード平衡電位である。A-B-C-D-E はアノード分極曲線、1, 2 あるいは 3 はカソード分極曲線 (実際には電流に関して反対側の座標であらわされるが、説明の便ぎ上反転して描いてある) である。腐食反応では常に必ずアノード電流とカソード電流が等しいので、両分極曲線の交点が腐食の定常状態 (腐食電位と腐食電流) を示す。カソードとして活性な金属である Pt, Pd などをステンレス鋼に合金すると、カソード分極曲線はたとえば 3 のようになり、安定な不動態がえられる。実際の腐食量は図 19 に示すようになり、理論と実際はよく一致する。しかしこのような方法によつてステンレス鋼の耐食性を改善した場合には、応力腐食割れのように永続的な局部的アノードが発生すると、カソード反応がさかんであるためにアノード溶解が促進される、すなわち割れが促進される。オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れの発生を抑制する合金元素としては、不動態化電位を貴の方に移動させる効果のあるものが有効であるが、このような例は Ni 以外にはまだ知られていない。

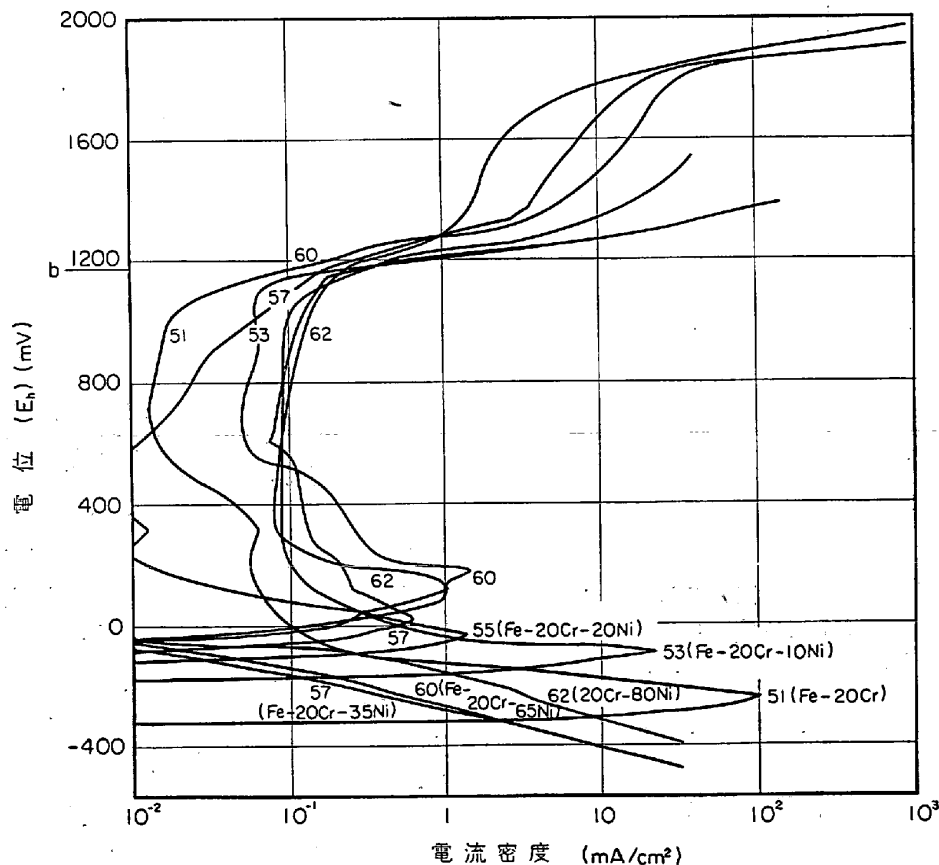


図 13⁶⁾ Fe-Cr-Ni 合金のアノード分極曲線 1N H₂SO₄, 25°C, 電位変化速度 80 mV/min.
(D. O. CONDIT, R. L. BEAUCHAMP, R. W. STAEHLE)

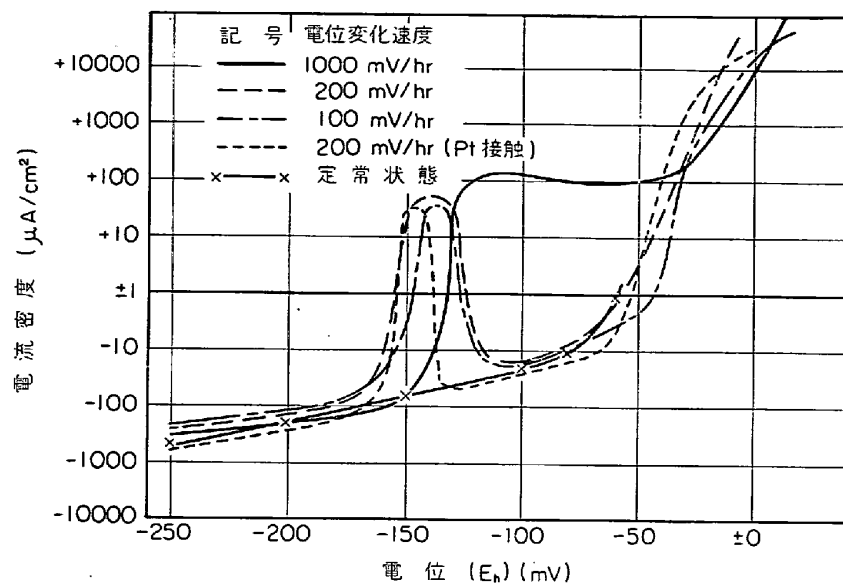


図 14⁷⁾ 42% MgCl_2 水溶液 (144°C, N_2 雰囲気) 中における 18-9-Mo オーステナイト質ステンレス鋼の分極曲線 (E. B. BRAUNS, H. TERNES)

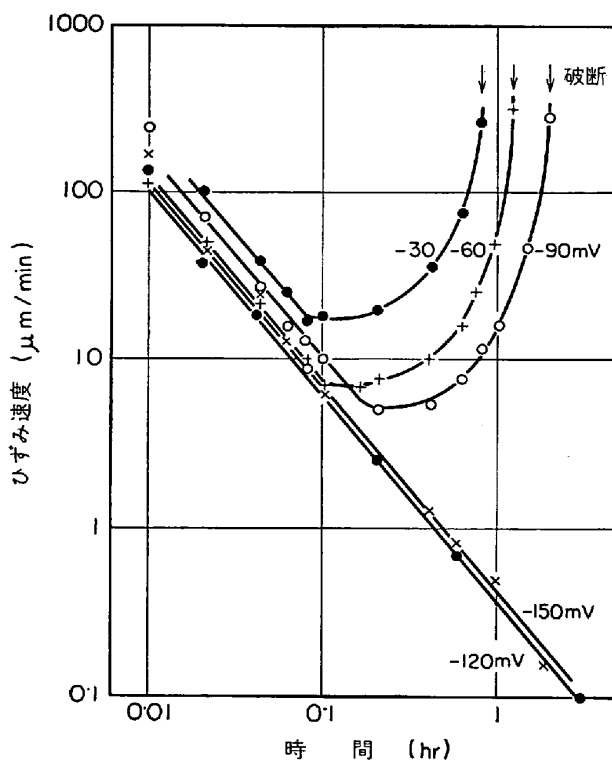


図 15⁷⁾ 42% MgCl_2 沸とう水溶液中における 18-9-Mo オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす電位の影響, 負荷応力 9 kg/mm², N_2 ガス雰囲気 (E. BRAUNS, H. TERNES)

2. 応力腐食割れの発生と伝播

応力腐食割れは電気化学腐食の立場から 2 つの型に分類される。(1) 割れの先端がアノードとなり, 金属の溶解が進行して割れを形成する場合と (2) カソード反応で

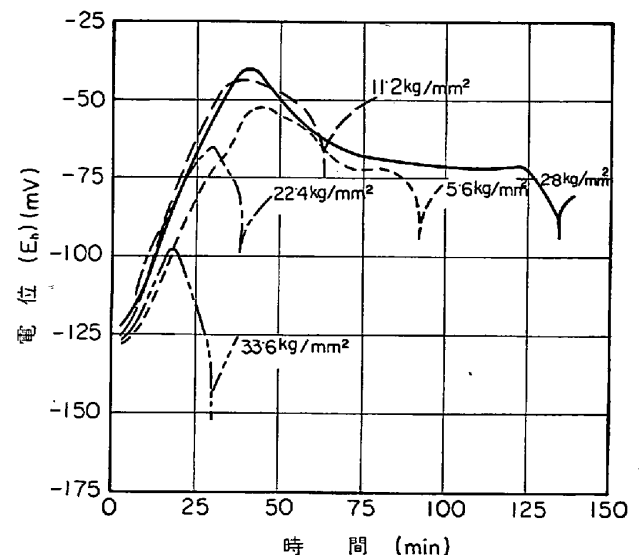


図 16⁸⁾ 42% MgCl_2 沸とう水溶液中における 18-8-Ti オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおける電位変化 (T. P. HOAR, J. G. HINES)

発生した水素によりぜい性を生じ, 機械的割れが進行する場合である。本文では (1) を応力腐食割れ, (2) を水素ぜい性割れとよぶことにする。

2.1 電位と割れ

ステンレス鋼の応力腐食割れが不動態化電位付近の電位域でおこりやすいことは, すでに述べたとおりである。したがって応力腐食割れはカソード電気防食によって防止することができる (図 20)。割れがおこらなくなるカソード電位は鋼種ならびに応力の大きさによって異なる (図 21)。 Cl^- イオンが存在する場合にはアノード分極によって全面腐食性が強くなるので, 図 22 に 1 例を示

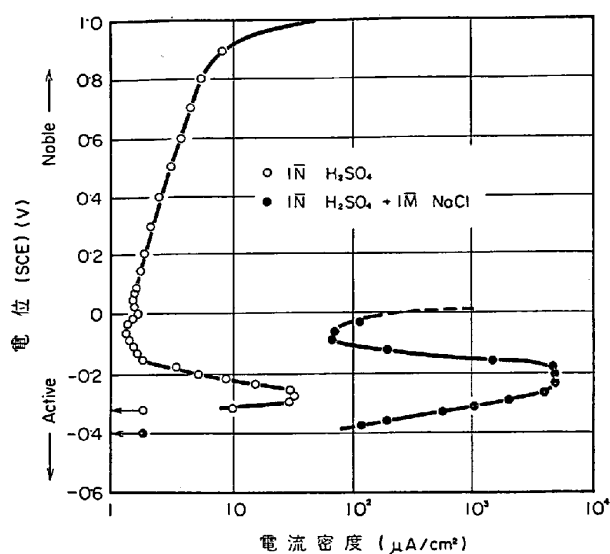


図 17⁹⁾ 1N H_2SO_4 および 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M}$ NaCl 中における 304L ステンレス鋼の分極曲線, 25°C (N. D. GREENE, G. JUDD)

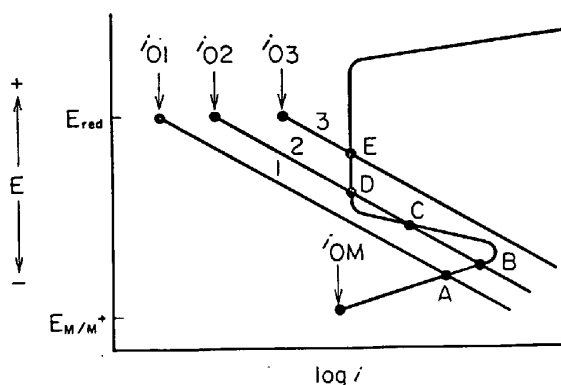


図 18¹⁰⁾ アノードおよびカソード分極曲線による不動化の説明 (図式的) (M. G. FONTANA, N. D. GREENE)

すように、ステンレス鋼の塩化物による応力腐食割れは限られた電位域において発生しやすい。水素ぜい性を生じる場合には、電位を卑にするほど割れやすくなる (図 23)。したがってアノードまたはカソードに定電位分極させて応力腐食割れ試験を行なうことによつて、割れ機構を判別することができる。一般に応力腐食割れならばカソード分極によつて割れがたくなり、アノード分極によつて割れやすくなる。水素ぜい性割れならば、カソード分極によつて割れやすくなり、アノード分極によつて割れがたくなる。しかし合金によつては応力腐食割れも水素ぜい性割れもおこしやすいものがある (図 24)。

2.2 すべりと割れ

電子顕微鏡による観察によれば、応力腐食割れの発生は、すべりの発生と最も密接な関係がある。応力腐食割れでは、まず粗大すべりがおこることが必要である。すべりステップの高さが、酸化皮膜の厚さより大きくなければならない。腐食性水溶液中で新しく生じるすべり

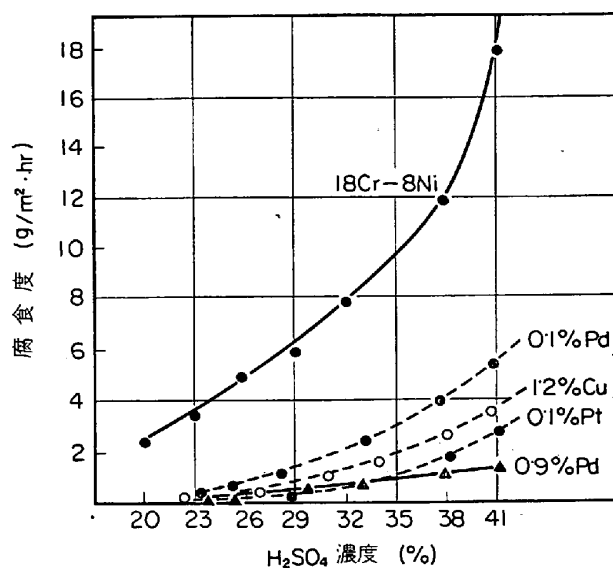


図 19¹¹⁾ 陰極性元素, Pt, Pd, Cu を合金した 18-8 ステンレス鋼の硫酸による腐食 20°C, 360hr (N. D. TOMASHOV)

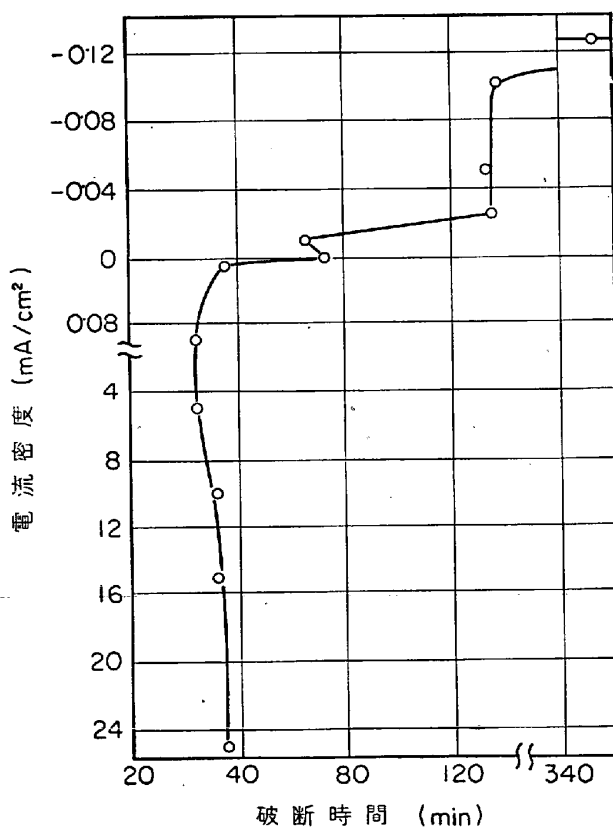


図 20¹²⁾ 42% MgCl_2 沸とう水溶液中の 18-9 オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼすカソードならびにアノード分極の影響, 負荷応力 30 kg/mm² (V. V. ROMANOV)

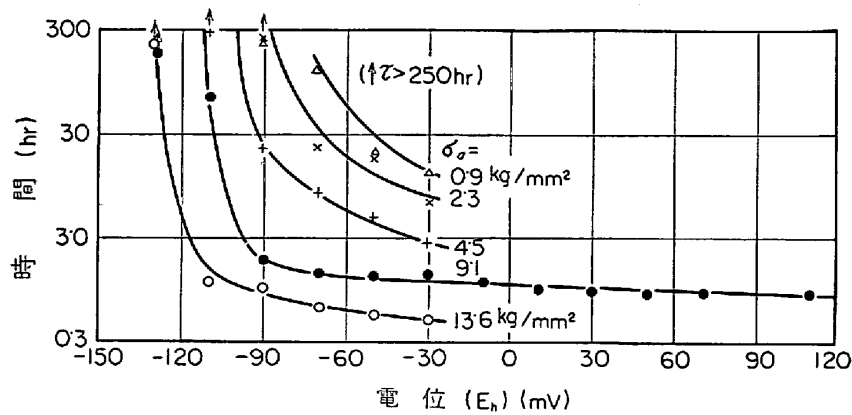


図 21¹⁷⁾ 42% MgCl_2 沸とう水溶液中における 18-9 オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす負荷応力と電位の影響, N_2 ガス雰囲気 (E. BRAUNS, H. TERNES)

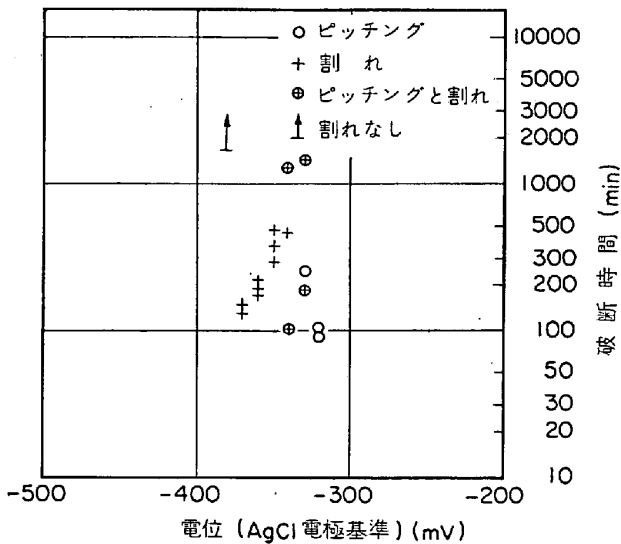


図 22¹⁸⁾ 40% CaCl_2 水溶液 (100°C) 中における 18-8 ステンレス鋼 (冷間引きぬき材) の応力腐食割れと電位の関係, 負荷応力 20 kg/mm^2 AgCl 電極の標準単極電位 +0.290V (25°C) (S. BRENNERT)

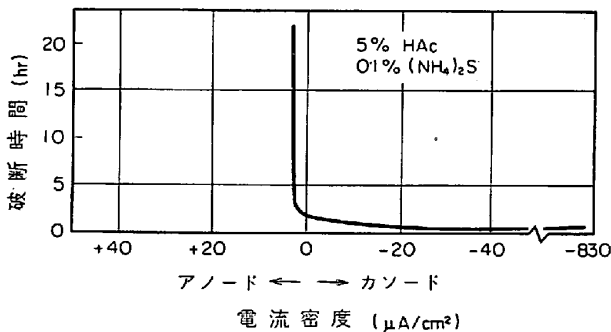


図 23¹⁴⁾ 硫化物水溶液中におけるマルテンサイト質鋼の応力腐食割れにおけるカソード分極の影響 (B. F. BROWN)

トップには, 応力腐食割れ発生の有無に関係なく, 必ず微視的な腐食溝が発生する. この微視的腐食溝が連結し

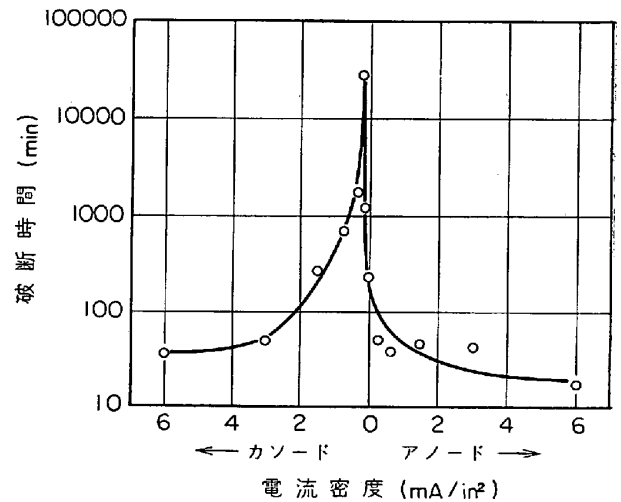


図 24¹⁵⁾ 3% NaCl 水溶液 (常温) 中における 12%Cr-Mo-V 鋼 (0.25C, 0.50Mn, 0.45Si, 0.63Ni 12.16Cr, 0.98Mo, 0.33V) 鋼の応力腐食割れにおよぼすカソードおよびアノード分極の影響 (E. H. PHELPS, A. W. LOGINOW)

て成長する場合には割れとなり, 割れをおこさない場合には, すべりステップはまもなく再不動態化して腐食は停止してしまう. すべりが交さる点が最も腐食されやすく, これらの点食が連結して細長い腐食孔を形成し, これが成長して割れとなるのであつて, 腐食はいつまでもすべり面にそつて進行するわけではない. 腐食性水溶液中で新しく発生するすべりステップのみが活性であることに注目すべきである. このように金属が外部から機械的作用をうけて新しく格子欠陥を生じ, 化学的に活性化される現象を金属におけるメカノケミカル反応 (mechano-chemical reaction) とよんでいる. すべりの発生は結晶異方性が顕著であるために, 応力腐食割れの微視的径路も結晶異方性をもっているが, 腐食孔は 3 次元的に成長し, 腐食孔から新しいすべりがつぎつぎにおきて割れが進行するために, 割れの巨視的径路は常に応力の方向とだいたい垂直の方向をとるようになる. 結晶異方

性にしたがって微視的なじくごく径路を描きながら、巨視的径路は応力に垂直な方向に向かう。

2.3 孔食と割れ

応力腐食割れはすべりステップにおける微視的な孔食 (micro-pitting) から出発するが、応力が存在する場合には普通の孔食も発生しやすい。ピットの底には酸化皮膜が存在しないためにすべりを発生しやすく、ピットの底から割れが発生することがしばしば認められている。水溶液の腐食性が弱い場合あるいは応力が小さい場合にはすべりが発生するためには巨視的なピットの発生が必要である。水素ぜい性割れではすべりステップから発生する線状の腐食溝が切欠になるという重要な役割をもっている。したがって水素ぜい性の場合には、応力のない場合に生じた孔食がぜい性破壊を促進する。

2.4 水素と割れ

応力腐食割れの割れ目からは水素ガスが発生し、また水素を吸収させた場合には、フェライト質ならびにマルテンサイト質ステンレス鋼はもちろん、オーステナイト質ステンレス鋼も割れやすくなるので、応力腐食割れの原因をすべて水素ぜい性に帰するという考え方がある。しかし応力腐食割れの割れ目の中の腐食生成物は酸化物であり、酸化剤の添加あるいはアノード分極によつて応力腐食割れが促進されるという事実から応力腐食割れ水素ぜい性説は不合理である。応力腐食割れはカソード電気防食によつて防止できるが、水素ぜい性はカソード電気防食では防止できない。応力腐食割れでは割れ目の中の酸化物がカソードになり、割れ目の中で水素が発生する。

2.5 吸着と割れ

水素ぜい性割れは水素の吸着により金属の表面エネルギーが低下する結果あらわれる機械的割れである。塑性変形にともなつて金属中を拡散する水素が粒界または非金属介在物界面に集積して吸着する。Cl⁻イオンの作用もまたその強い吸着作用にある。中性付近では OH⁻イオンよりも Cl⁻イオンのほうが金属面に吸着しやすいために、孔食が発生しやすく、また再不動態化が困難になる。酸性では H⁺イオン、アルカリ性では OH⁻イオンの吸着が Cl⁻イオンの吸着にうちかつようになる。したがって塩化物による応力腐食割れは、pH を高くするかまたは低くすることによつて抑制することができる。Cl⁻イオンの吸着によつても機械的ぜい性割れがおきるかどうか、まだあきらかでないが、応力が大きい場合にはオーステナイト質ステンレス鋼の塩化物による応力腐食割れ破面を電子顕微鏡で観察すると写真1に示すように、ぜい性破壊の様相が観取される。

2.6 転位分布、積層欠陥エネルギーと割れ

E. A. GULBRANSEN¹⁷⁾ (1956) は金属の高温酸化の電子顕微鏡的研究から、塑性変形にともなつて転位が金属表面で線状分布をとり、そこから線状の腐食溝を発生し、

これが応力腐食割れの起点になるという考え方を提出した。その後高温酸化に関する GULBRANSEN の説は必ずしも正しくないことがあきらかになつてきたが、この“chemical cutting theory”は応力と腐食の関係を格子欠陥を媒介として直接に結びつけた点で画期的な考え方であつた。転位と応力腐食割れの関係について具体的な研究は、ケンブリッジ学派の新進 P. R. SWANN¹⁸⁾ (1960) によつてあざやかに展開された。SWANN によれば転位分布が“planar distribution” (写真2) をとる場合には粒内割れをおこしやすいが、“cellular distribution” (写真3) をとる場合には粒内割れをおこしがたい、この理

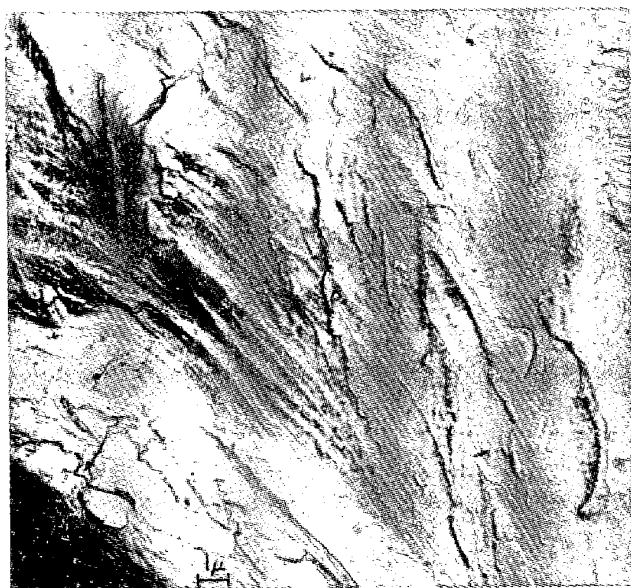


写真1 16) 42% MgCl₂ 沸とう水溶液で応力腐食割れをした 304 ステンレス鋼の破面。
(N. A. NIELSEN)



写真2 21) 低炭素高窒素16-20ステンレス鋼(0.014C, 16.42Cr, 20.06Ni, 0.15N)における転位の planar distribution. $\times 60000$ (4/5) 5%加工 (高野道典, 下平三郎)

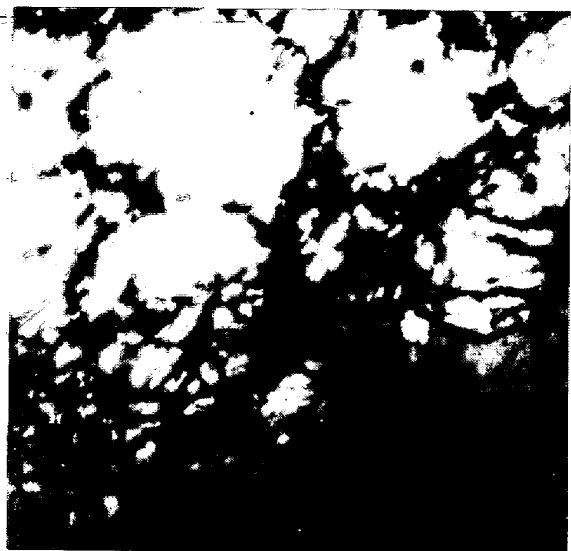


写真 3²¹⁾ 高炭素18-8ステンレス鋼 (0.13C, 18.09Cr, 8.08Ni, 0.053N) における転位の cellular distribution, $\times 60000$ (4/5) 5%加工 (高野道典, 下平三郎)

論は応力腐食割れにおける最も重要な理論のひとつであるが、粒内割れをおこす必要条件ではあつても十分条件ではないことが、まもなくあきらかになった。たとえばインコネルのように塩化物割れをおこしがたい合金でも転位は“planar distribution”をとる。D. TROMANS と J. NUTTING¹⁹⁾(1965), N. A. NIELSEN²⁰⁾(1964), 高野と下平²¹⁾(1965), R. W. STAEHLE²²⁾(1966)などの研究からあきらかなように、応力腐食割れの第一段階はすべりステップであつて、転位そのものが常に腐食の起点となるわけではない。腐食では不純物原子の偏析がある場合に限つて転位から優先的に溶解が始まる。積層欠陥エネルギーが低い場合には粗大すべりがおこりやすく、したがつて粒内割れがおこりやすいという考え方も SWANN によつて提出されたが、図 25 に示すように Ni と N はともに積層欠陥エネルギーを増すにもかかわらず、応力腐食割れに対する効果は両者において全く逆である。

2.7 酸化皮膜

応力腐食割れはきわめて局所的な腐食の進行にもとづくものであるが、このような状態は酸化皮膜が存在する場合に限り実現される。不動態化は FeO, NiO, CrO などの単分子酸化皮膜の形成にもとづくものと考えられる。全面腐食が進行する場合には応力腐食割れの発生は困難である。したがつて応力腐食割れは、ステンレス鋼が金属光沢を保つような弱い腐食性環境を好むといえる。酸化皮膜はまたすべりの発生を抑制して、粗大すべり発生の原因ともなる。酸化皮膜が腐食媒に対して非常に強固になれば、粒内割れはおこりがなくなり、酸化皮膜が比較的弱い粒界で割れ(粒界割れ)がおこりようになる。現在までのところ酸化皮膜を強化する方法で応力腐食割れを防止することは成功していない。合金元素とし

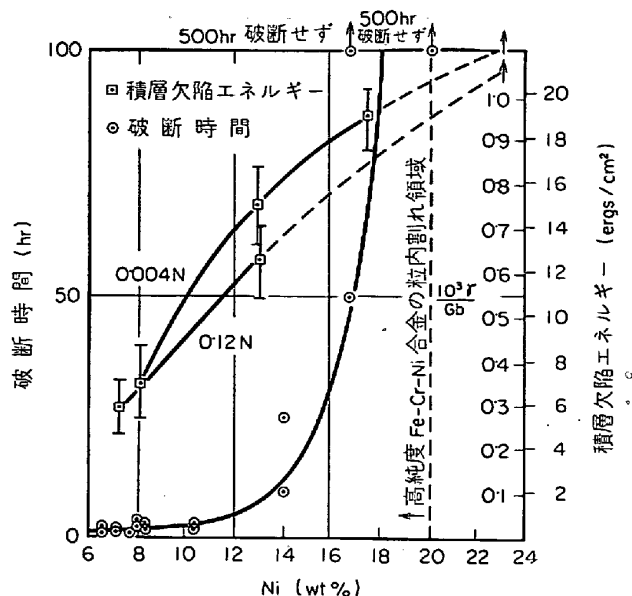


図 25²³⁾ Fe-18Cr-Ni 合金の積層欠陥エネルギーにおよぼす Ni, N の影響と割れ感受性。(P. R. SWANN)

てはむしろ全面腐食性の傾向を強めるようなもののほうが有効であろう。

2.8 応力腐食割れの機構

応力腐食割れの機構は、合金の種類、腐食性水溶液の種類あるいは応力の大きさなどによつて異なり単一ではない。現象論的にはこれを次のように分類できよう。

(1) 応力-吸着割れ (stress-sorption cracking)

腐食により発生した水素、新しいすべりステップで水、有機化合物などが分解されて発生した水素などの吸着により、金属の表面エネルギーが低下して、応力が高い場合には機械的ぜい性破壊がおこる。この場合にも新しいすべりリテップの発生が第 1 条件であるが腐食によつて生じる切欠(孔食)が重要な役割をもつ。高張力鋼、マルエージング鋼、高力 Al 合金、高力 Ti 合金などの応力腐食割れはこの型に属する。この型の割れでは割れをおこす最低限界応力が存在することが特徴のひとつである。

(2) メカノケミカル反応による応力腐食割れ (電気化学機構, 一段階機構)

酸化皮膜が存在する場合にはメカノケミカル反応によつて割れが形成される。アンモニアによる黄銅の割れ、塩化物によるオーステナイト質ステンレス鋼の割れのように、2~4 kg/mm² 程度の荷重でも割れを生じ、破断までに 1 年から数年におよぶ長時間を要する場合がめずらしくない。黄銅のアンモニア割れでは負荷応力に最低限界はないとされている。

(3) 腐食と機械的割れが混合している割れ (二段階機構)

メカノケミカル反応によつて腐食が進行するとともに

部分的に機械的ぜい性破壊あるいはじん性破壊が短範囲で起き、これらが混合しくりかえされて割れを形成する。黄銅、オーステナイト質ステンレス鋼でも応力が大きい場合にはこの型の割れがおこる。

3. オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れ

オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れは、

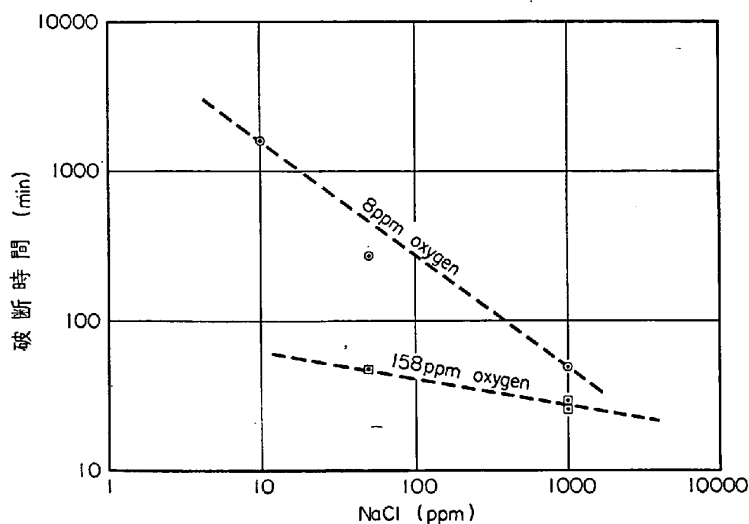


図26²⁴⁾ NaCl 水溶液(260°C)による 304 ステンレス鋼の応力腐食割れにおける塩化物濃度の影響、負荷応力14.7 kg/mm² (R. W. STAEHLE)

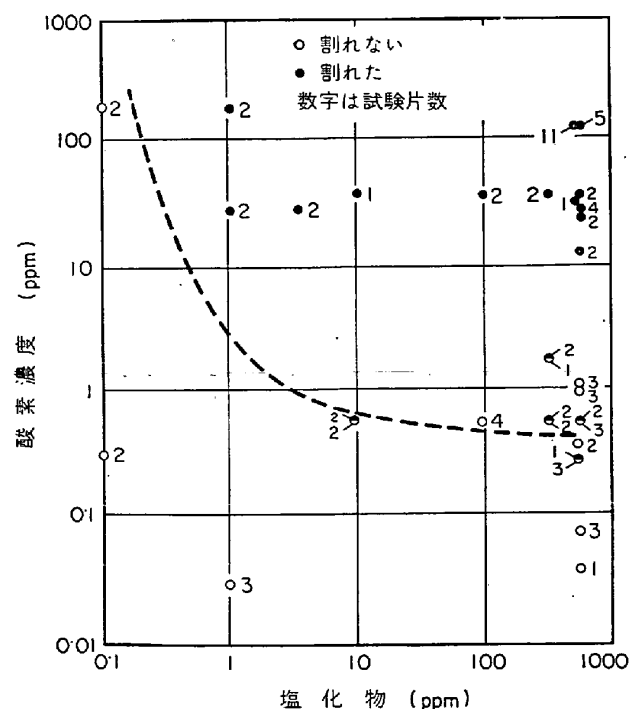


図27²⁵⁾ リン酸塩を加えたアルカリ性ボイラ水の蒸気中でぬれをくりかえした場合のオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおける塩化物濃度と酸素濃度の関係 (W. L. WILLIAMS)

1940年頃水分をふくむ塩化エチルによつておきたという報告が最初であるが、現在では塩化物水溶液をふくむ高温環境では、きわめて割れやすいことが知れわたっている。塩化物水溶液のほかにアルカリ水溶液、酸素をふくむ高温高压水、ポリチオン酸、H₂Sをふくむ水溶液、(NH₄)₂CO₃水溶液、海水、Pbの化合物をふくむ高温高压水、CuSO₄+H₂SO₄水溶液、サルフェートパルプ製造液、Cr⁶⁺をふくむ硝酸、メラミンメチル化液、二塩化エタン、明ばん水溶液などで割れた例が報告されている。一般に温度が高くなるほど微量の腐食性物質でも割れやすくなり常温で割れることはまれである。

3.1 塩化物による割れ

3.1.1 水溶液

(1) 塩素イオン Cl⁻イオン濃度が大きいほど割れやすい(図26)。割れがおきないCl⁻イオンの限界濃度はあきらかでないが、高温では1ppmの塩化物濃度でも割れる危険がある(図27)。實際上200~300°Cでは、数ppmのCl⁻イオンでも警戒しなければならない(図28)。割れの形態はMgCl₂水溶液のような酸性水溶液では粒内割れが普通であるが、NaCl水溶液のような中性水溶液では粒界割れが多くなる。

(2) 金属イオン 加水分解して酸性を生じる塩化物が割れをおこしやすい。沸とう水溶液

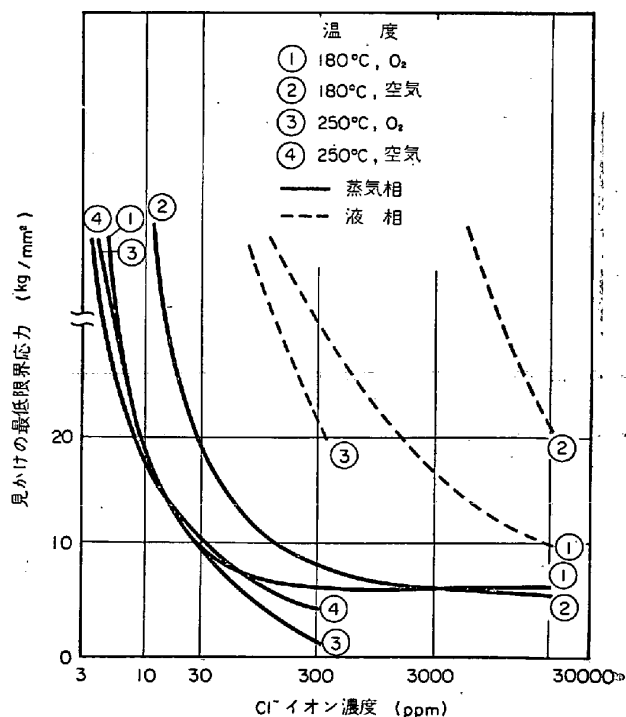


図28²⁶⁾ 18-8, 18-8-2.4Mo ステンレス鋼の応力腐食割れにおける見かけの最低限界応力におよぼすCl⁻イオン濃度、温度および雰囲気の影響。試験片の厚さ1.5 mm, U字曲げ試験 (T. SHIMOSE, A. TAKAMURA, K. HORI, K. SHIMOGORI)

でも実験結果はまちまちであるが、おそらく pH の値がちがうためであろう。MgCl₂ ではよく割れるが、BaCl₂, CdCl₂, CrCl₃, CuCl₂, FeCl₃, HgCl₂, LiCl, NaCl などでは、割れなかつた例も報告されている。

(3) 他のハロゲンイオン Cl⁻ イオン以外のハロゲンイオン I⁻, Br⁻ あるいは F⁻ で割れがおこるか確かかなことはわかっていない。KBr, NaBr, KF, NaF などでは割れなかつたという報告のほうが多い。KI ではおそらく割れないであろう。

(4) 水素イオン 割れの腐食におけるカソード反応は H⁺ イオンの還元反応 ($H^+ + e^- \rightarrow H$) がおもであるから、割れに対する pH の影響は大きい。pH が高くなるほど割れがたくなるが、pH 6~7 で最も割れやすいのは Cl⁻ イオンの吸着と関係がある(図29)。

(5) 酸化剤 中性では H⁺ イオンの還元が困難になるので、O₂ その他の酸化剤が存在する場合に割れが促進される。たとえば Fe³⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, Cr₂O₇⁻, Cr⁶⁺, H₂O₂ などである。

(6) インヒビター 割れに対するインヒビターの効果は報告がまちまちでにわかに信用しがたい。リン酸塩酢酸ソーダ、安息香酸ソーダなどは、確かに割れを抑制する効果がある。pH を高くして Na₃PO₄ を添加する方法が有効である。ホウ酸ソーダ、炭酸ソーダ、リグニン、タンニンなどは無効である。Na₂SO₃, N₂H₄ などは酸素を除去するので有効である。酸化剤はこの場合にも“危険なインヒビター”である。

3.1.2 温度 応力腐食割れの活性化エネルギーは Cl⁻ イオン濃度により、また応力の大きさにより測定値の差が大きく、確かな値はわからない。一般に温度が高くなるほど割れやすくなるが、Cl⁻ イオン濃度、応力の大きさ、鋼種によつて温度の影響も変化する。図 30 に示すように 200°C 付近に割れ時間の最小があらわれる

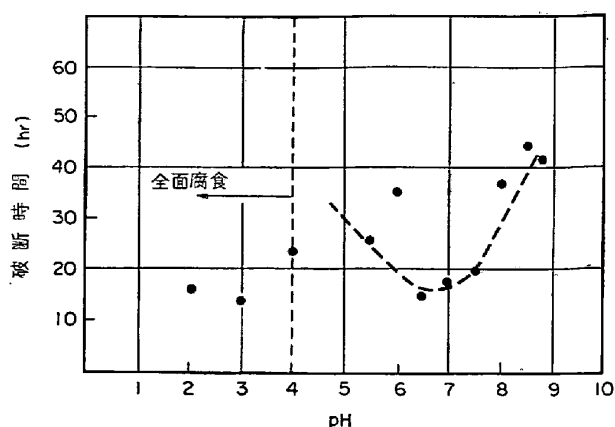


図29²⁷⁾ 40% CaCl₂ 水溶液(100°C)中における 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす pH の影響 (B. ANDERSON)

場合もある。表 1 に示す結果から温度の影響のようすがわかる。表では 73°C でも割れているが、実用上では 70°C 以下で割れることはまれである。

3.1.3 応力、冷間加工度

負荷応力 σ と破断時間 t_f の関係は一般に $\log t_f = a + b\sigma$, ここに a, b は定数であらわされ、たとえば図 31 に示すようである。直線が曲がる点は焼なまし材の降伏点付近に対応する。この点の上と下では割れ機構が異なるものと考えられる。オーステナイト質ステンレス鋼では、応力に最低限界値が存在するかどうかあきらかでないが、もし存在するとしても Cl⁻ イオン濃度、pH、温度などによつて変化する。図 28 に示した下瀬らの研究によれば、(a) Cl⁻ イオン濃度とともに応力の限界値は大きく低下する、(b) 液中よりも蒸気中のほうが割れやすい、(c) 空気が存在すると割れやすい、(d) Mo をふくむ鋼は応力の限界値が低い。pH が高くなれば応力の

表 1³⁰⁾ オートクレープで試験した場合の塩化物割れにおける温度の影響 (R. M. LATANISION, R. W. STAEBLE)

温 度	環 境	鋼 種	応 力 腐 食 割 れ
100~210°C	875 ppm NaCl 蒸気、凝縮相	316, 347 ステンレス鋼	120°C 以下では 120hr 割れなかつた。210°C では 1hr 後に 2% 割れた。
205°C	875 ppm NaCl 蒸気、凝縮相	347 ステンレス鋼	液相では Cl ⁻ イオンの高濃度でないで割れなかつたが、蒸気相では 50ppm で割れた。
150~250°C	10~5000 ppm Cl ⁻ Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ イオンの存在する液中に浸漬	18%Cr と 26%Cr に 5~15%Ni, 0~4.5% Mo を合金したステンレス鋼	Cl ⁻ イオン 10ppm では 150°C で割れなかつた。150°C で Cl ⁻ イオンを 50 ppm 以上にすると Cl ⁻ イオン濃度とともに割れやすくなつた。
75~300°C	100ppm NaCl 7~50ppm O ₂ 浸漬	347 ステンレス鋼	Cl ⁻ イオン 10 ppm 以下で 100°C で割れなかつた。150°C では割れ始めた。
73~100°C	5~550ppm NaCl 浸漬	304, 347 ステンレス鋼 鋭敏化した 304 ステンレス鋼	Cl ⁻ イオン 60ppm, 10ppm, 73°C で割れた。347 ステンレス鋼は 304 ステンレス鋼より多く割れた。
273~330°C	種々の添加物をふくむ蒸気、露点で固形物を析出	18-8 ステンレス鋼	割れに対しては温度より蒸気中の添加物の影響が大きかつた。
235~320°C	蒸気	304 ステンレス鋼	Cl ⁻ イオン 5ppm でも割れた。O ₂ が必要であつた。温度の影響は不明であつた。

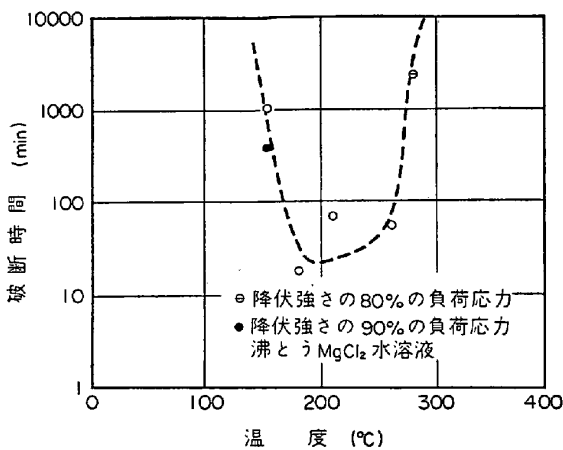


図30(a)²⁸⁾ 304 ステンレス鋼の応力腐食割れにおける温度の影響, NaCl 10ppm, O₂ 10~18ppm (R. W. STAEHLE)

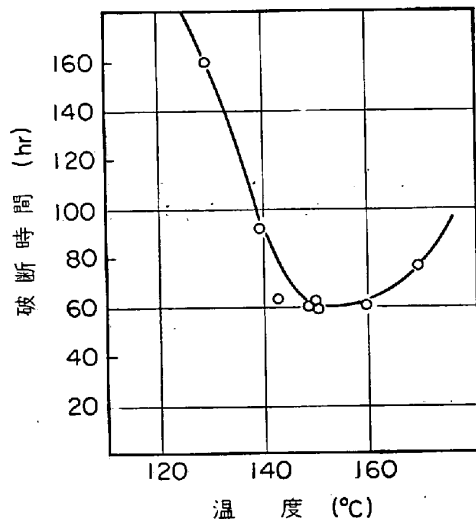


図30(b)²⁹⁾ MgCl₂ 水溶液中における 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす温度の影響 (沢田可信, 下平三郎)

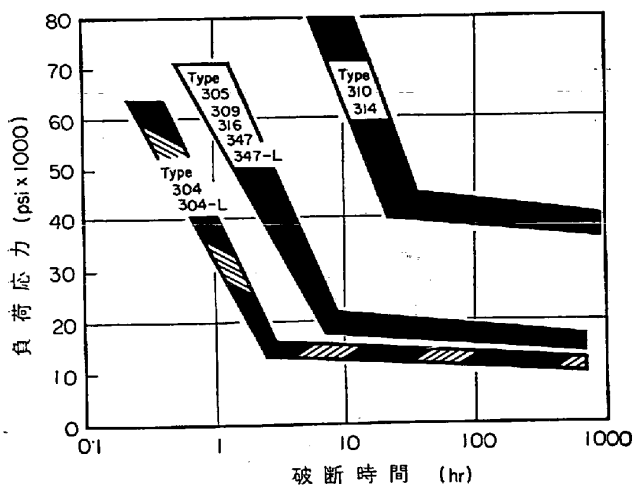


図31³¹⁾ 42% MgCl₂ 沸とう水溶液中における市販ステンレス鋼の応力腐食割れにおける応力の影響, 直径 1/8 inch 丸棒試験片, 定荷重法 (E. E. DENHARD)

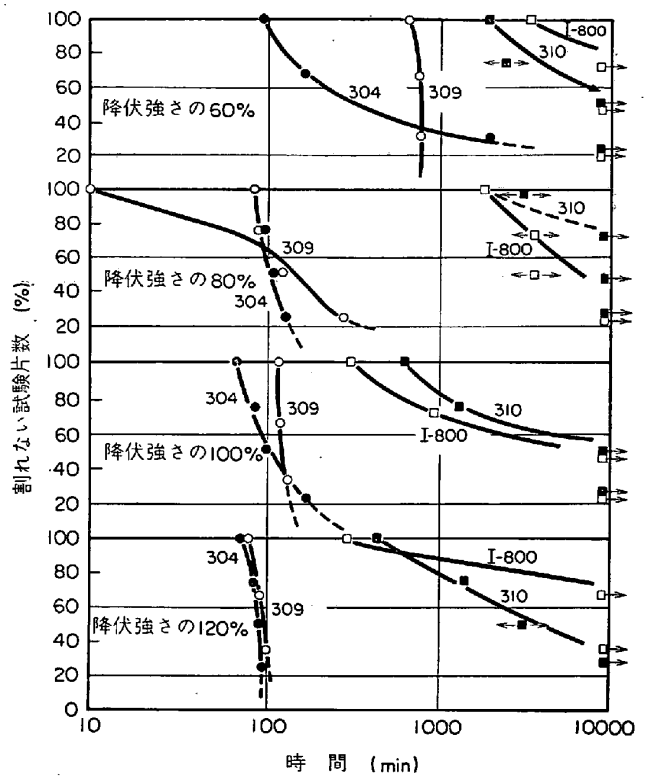


図32³²⁾ 市販ステンレス鋼の応力腐食割れ, NaCl 10 ppm, O₂ 12-17ppm, 205°C I-800 (0.04C, 0.75Mn, 0.35Si, 20.5Cr, 32Ni, 0.30Cu, 46.0Fe) (R. W. STAEHLE)

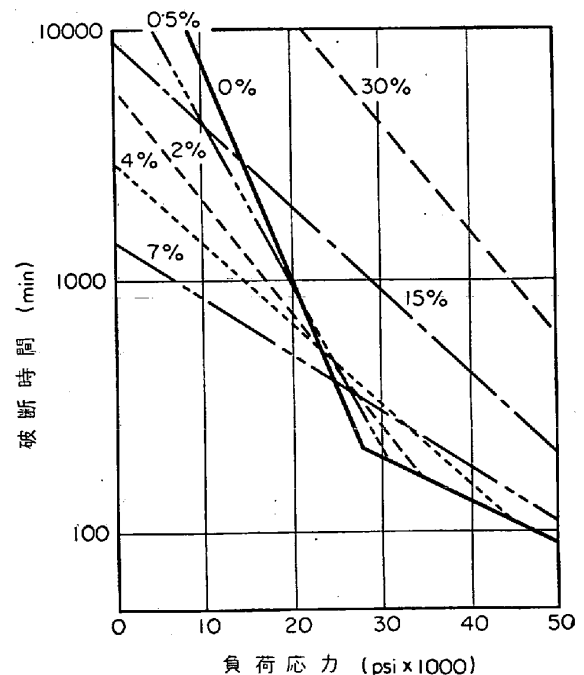


図33³³⁾ 42% MgCl₂ 沸とう水溶液中における 18-8-Ti ステンレス鋼の応力腐食割れにおける加工度の影響, 直径 0.32cm の線, 定荷重法 (J. G. HINES)

限界値は高くなるであろう。市販ステンレス鋼の中では、310 ステンレス鋼が比較的割れがたいことは図 31 に示すとおりであるが 図 32 に示す結果もほぼ同様である。

冷間加工度の影響は負荷応力の大きさによつて変化するが、応力があまり大きくない場合には、加工度が低い範囲 (20~30%程度まで) では加工度とともに割れやすくなるが、さらに加工度が大きくなるとかえつて割れがたくなる。図 33 および 34 にその例を示す。水溶液の

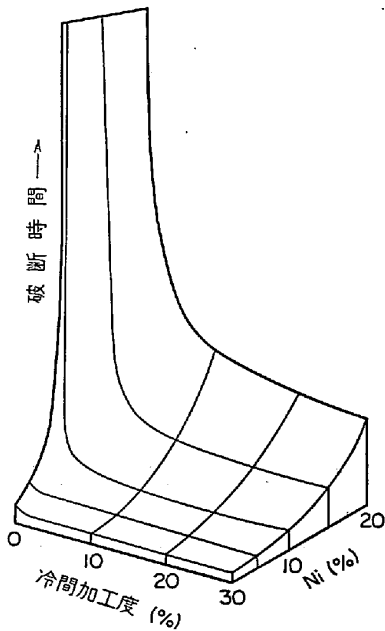


図34³⁴⁾ 18Cr-Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおける加工度と Ni 量の影響, 60% $\text{CaCl}_2 + 0.1\%$ HgCl_2 水溶液, 100°C , 負荷応力 28000 psi (H. J. ROCHA)

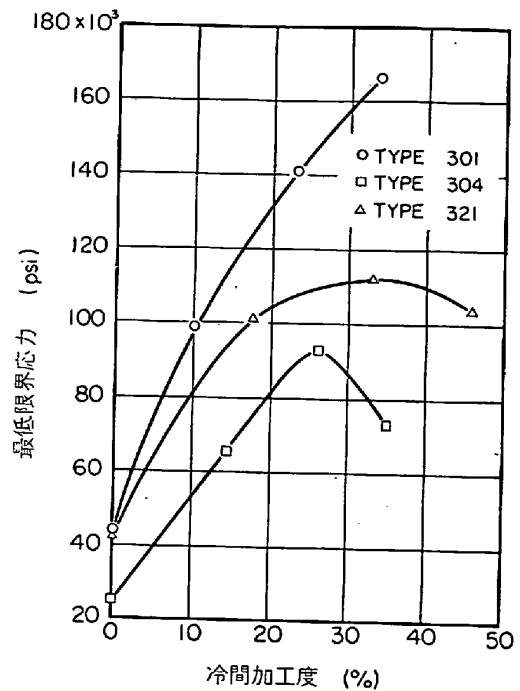


図35³⁵⁾ 市販ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす冷間加工度の影響, $0.5\text{N NaCl} + 0.1\text{N NaNO}_3$ 水溶液, 沸点, 負荷応力: 降伏強さの60-110% (H. L. LOGAN, M. J. McBEE)

腐食性の強さによつて加工度の影響が変化する例を図35に示す。

3.1.4 鋼表面

応力腐食割れは必ず金属の表面から出発するので、表面の酸化皮膜の性質ならびに表面層の応力の状態が割れに影響することは当然である。表面処理によつて酸化皮

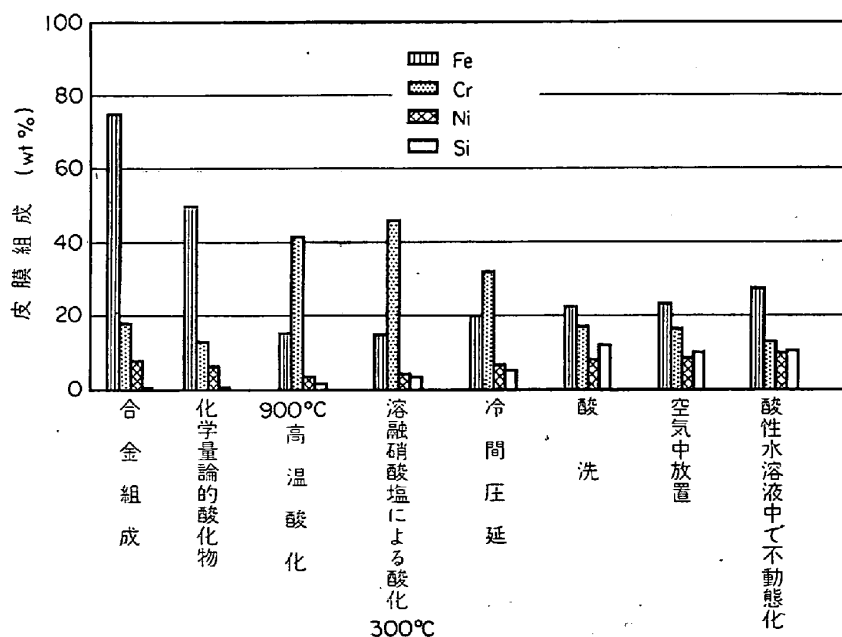


図36³⁶⁾ 304 ステンレス鋼の酸化皮膜の組成におよぼす表面処理の影響 (T. N. RHODIN)

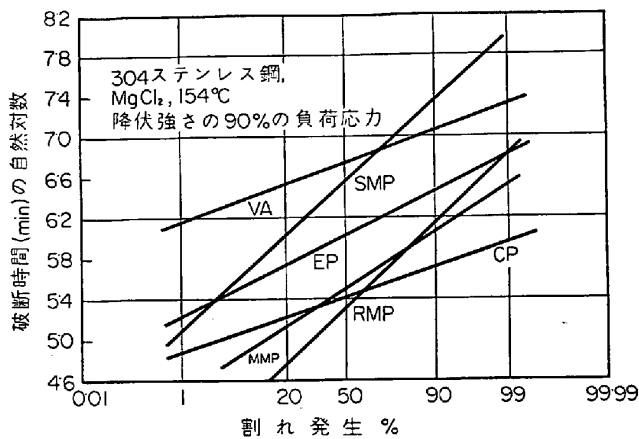


図37³⁷⁾ オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れにおける表面処理の影響
SMP: 平滑機械研磨, VA: 真空焼なまし
MMP: 中程度の機械研磨, EP: 電解研磨
RMP: 粗い機械研磨, CP: 化学研磨
(R. W. COCHRAN, R. W. STAEBLE)

膜の組成が変化するように図 36 にまた表面状態によつて応力腐食割れが変化するように図 37 に示す。表面層に引張応力が残留するような処理では割れやすくなり、圧縮応力が残留するような処理では割れがなくなる。酸化皮膜の塑性が大きいほど割れはおこりがたい。

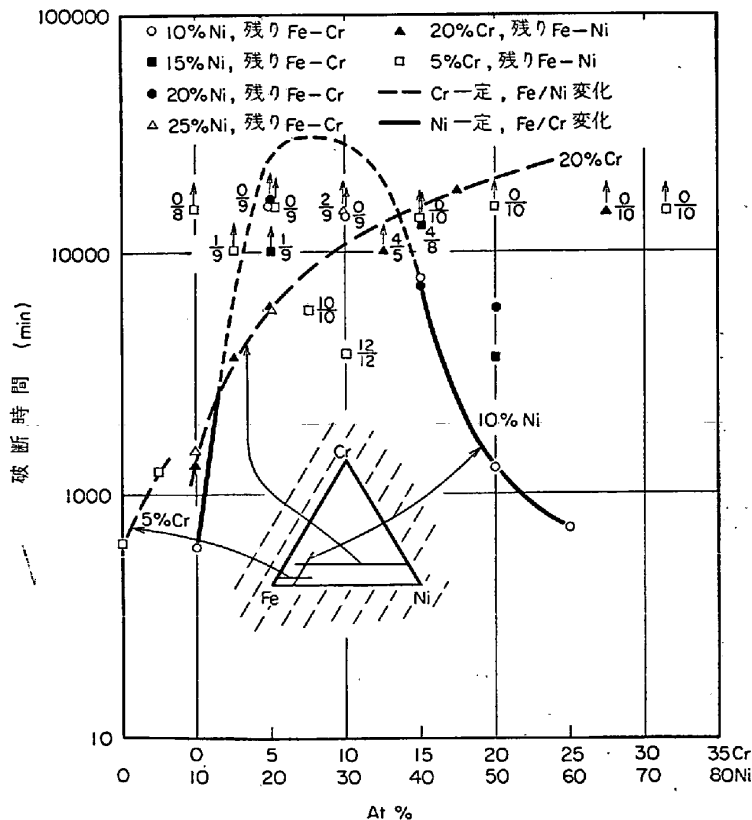


図38⁴¹⁾ Fe-Cr-Ni 合金の応力腐食割れにおける Cr, Ni 量の影響
42% MgCl₂ 沸とう水溶液, 負荷応力, 降伏強さの90%,
直径 0.38 mm の線, 定荷重法
(J. ROYUELA, R. W. STAEBLE)

3.1.5 乾湿の交代

塩化物水溶液によるぬれと乾涸がくりかえされる環境が最も割れをおこしやすい。塩化物が濃縮されるからである。この場合には応力がごく低くても割れ、Cl⁻イオン濃度は 1ppm 程度でも割れをおこすようになる。実際の装置では蒸気相にこのような状態があらわれやすい。

3.1.6 中性子照射

中性子照射によつて鋼の表面状態が変化し、応力腐食割れをおこしやすくなるものと考えられるがデータはまだ少ない。DAVIES³⁸⁾, KNIGHTS³⁹⁾の研究では照射によつて割れやすくなり、CUPP⁴⁰⁾の研究では照射の影響はほとんどない。

3.1.7 合金元素

(1) Ni, Cr 高 Cr ステンレス鋼は塩化物によつて応力腐食割れをおこしがたいが、これは 1% 程度の Ni または Cu を合金すると非常に割れやすくなり、体心立方格子の合金であるにもかかわらず粒内割れを生じる。さらに Ni 量を増すとしだいに割れがたくなり、40~50% Ni に至れば、割れに対してかなり強くなる(図38)。Fe-Cr-Ni ステンレス鋼の応力腐食割れに対する Cr あるいは Ni 量の影響は、図 39 および 40 からうかがえる。10~20% Ni に対して 5~12% Cr の範囲では割れ感受性が比較的低いが 12~25% Cr では割れ感受性が高い。

Fe-Ni 合金では 1~30% Ni で塩化物割れをおこし、5% Ni が最も割れやすく、40~70% Ni ではほとんど割れがなくなる。

(2) N が割れを促進することは多くの報告が一致している。図41にその1例を示す。Nをふくむと転位分布が“planar”になる。Nをふくむオーステナイト質ステンレス鋼は 154°C で空气中で加熱しても機械的強度が低下して割れやすくなる⁴²⁾。これは窒化物の析出にもとづくものと考えられている。Nが割れを促進するのはN原子が格子間に存在することによつてすべりを粗大化させることにあるか、それとも転位の運動にともなつてN原子がすべりステップに運びだされて局部電池を形成し、腐食が促進されることにあるかあきらかでない。Nによつて水素過電圧が低下するという考へ方もある。Niをふくまないオーステナイト質ステンレス鋼では、Nによつて割れが促進される傾向は認められない。

(3) P は転位分布を“planar”にして割れを促進する。

(4) C, Si, Sn, Pb. Cは転位分布を“cellular”にする傾向が強く、割れを抑制する(図42)。Siはアノード反応を抑制するので割れを抑制する効果がある。しかし Si 量が多くなると機械的性質が劣化しやすいから、その量と熱

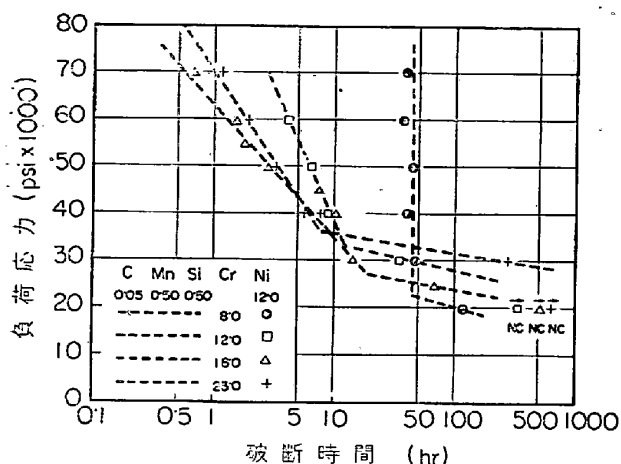


図39³¹⁾ 沸とう MgCl_2 水溶液による Fe-12Ni-Cr ステンレス鋼の応力腐食割れにおける Cr 量の影響, 1093°C, 水焼入れ (E. E. DENHARD)

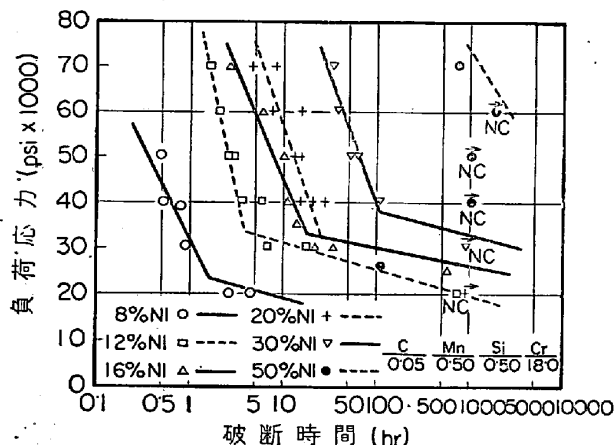


図40³¹⁾ 沸とう MgCl_2 水溶液による Fe-Cr-Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおける Ni 量の影響 (E. E. DENHARD)

処理に注意しなければならない。また Si によつてフェライトを生じやすくなるので金属組織的に塩化物割れが抑制される。Sn と Pb はともに水素イオン還元における交換電流密度が低いので、割れを抑制する作用が期待される。実際に 16Cr-14Ni ステンレス鋼では0.33%Snを合金することによつて割れ寿命が約4倍にふえたという報告がある。これらの金属は合金させることがむずかしい。

(5) B, Al. Bの作用については相反する報告があり、あきらかでないが割れを促進するという報告のほうが多い。Alもあきらかでないが0.04%では割れを促進し、0.1%では割れを抑制するという報告がある。

(6) Cu, Au, Ag. Cu は割れを促進する (図43)。Au, Ag も同様であろう。

(7) Pt, Pd, Rh, In, Os, Ru などの白金属元素は水素過電圧が低いために割れを非常に促進する。Pt は割れ速度を10-100倍も大きくする。

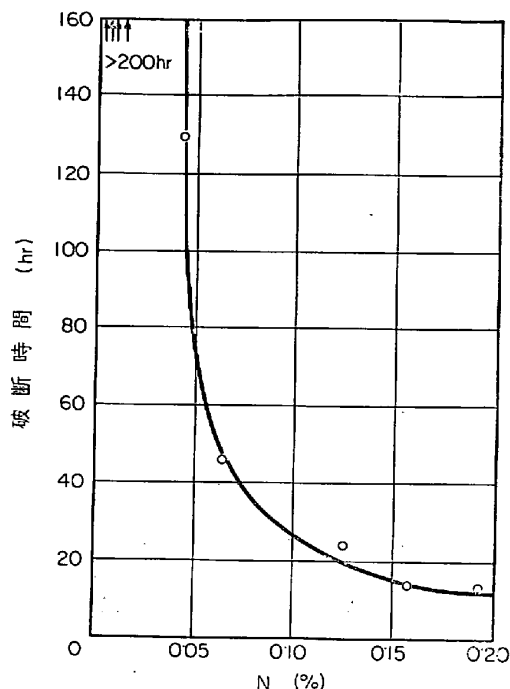


図41⁴²⁾ 沸とう MgCl_2 水溶液中における低炭素 19Cr-20Ni ステンレス鋼の応力腐食割れによぼすNの影響 (H. H. UHLIG, J. P. SAVA)

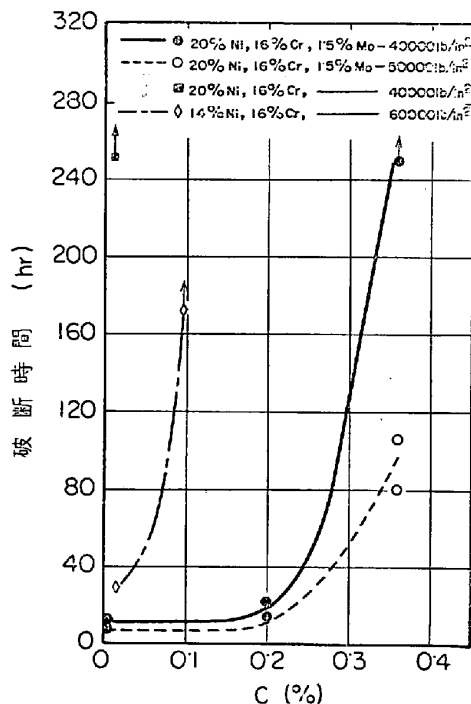


図42⁴³⁾ オーステナイト質ステンレス鋼の沸とう MgCl_2 水溶液による応力腐食割れによぼすCの影響 (D. van ROOYEN)

(8) Mn, Re, Co. Mn は量が多くなると (10~25%Mn) 割れを促進する傾向が強くなる。Re は Pt と同様に割れを促進する。Co は少量でも割れを抑制する。

(9) Mo, W. Mo の影響については相反する報告

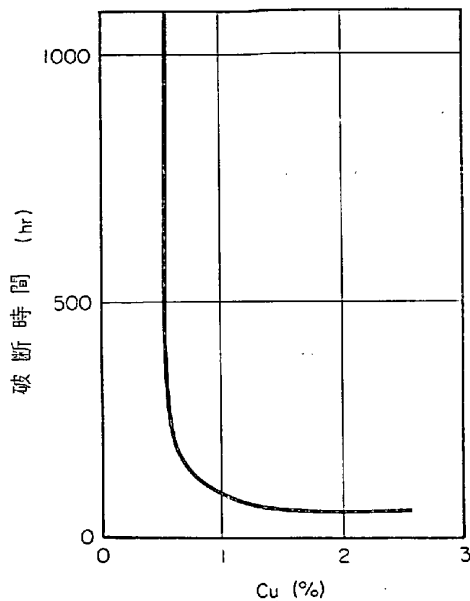


図43⁴⁴⁾ 沸とう MgCl_2 水溶液中における 12Mn-18Cr-1.4Ni-0.25N ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす合金元素としての Cu の影響 (G. RIEDRICH, H. KOHL)

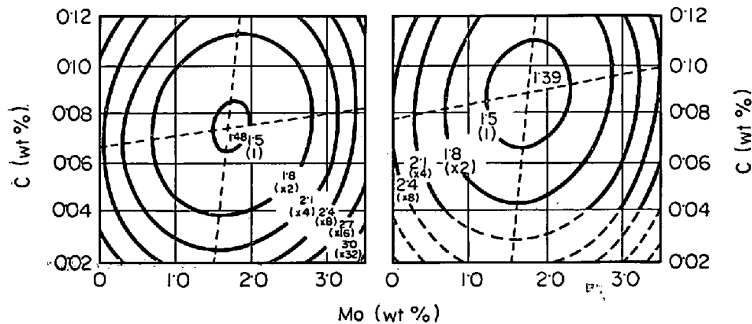


図44⁴⁵⁾ 沸とう MgCl_2 水溶液中における Fe-18Cr-10Ni ステンレス鋼の応力腐食割れにおける C 量と Mo 量の関係 破断時間の対数の等高線で示す. 等高線の間隔は破断時間が 2 倍になるようにとつてある. 破断線は C または Mo 量に対して破断時間が最小になる Mo または C 量を示す. (J. G. HINES, F. R. W. JONES)

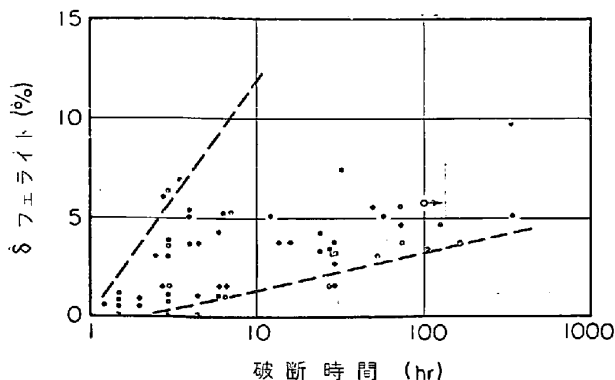


図45⁴⁶⁾ 42% MgCl_2 沸とう水溶液中における 18-8-0.6Ti ステンレス鋼の応力腐食割れにおける δ フェライト量の影響 (C. EDELEANU)

があるが、塩化物割れにおいては Mo は害のほうが大きいようである。C の作用を減殺する点からも Mo は有害であろう。C と Mo の関係は図 44 に示すように複雑である。W は Mo に似た挙動を示すであろう。

(10) Nb, Ti, S. Nb も Ti も割れを促進する傾向が強い。おそらく C の作用を打ち消すからであろう。S は硫化物の介在物を生成して割れの起点をつくる。

3.1.8 金属組織

(1) マルテンサイト変態 加工変態によつて生じるマルテンサイトが腐食されやすいことから、マルテンサイト変態がオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れの原因になるという考え方は、C. EDELEANU (1953) によつて提出されたが、マルテンサイト変態がおきないような高 Ni 領域でも割れがおこること、変態点以上の高温でも割れること、電子顕微鏡の観察によれば割れはむしろマルテンサイトによつてそ止されていることなどから、この考え方は現在では否定されている。

(2) オーステナイト-フェライト複相組織 フェライト量が増すほど塩化物割れはおきが多くなる。(図 45). フェライト粒によつて割れの進行が停止している場合が光学顕微鏡で観察されている。電子顕微鏡の観察によつても、塩化物割れはフェライト相からは発生しがたいことが認められる。筆者が 1964 年中国科学院金属研究所 (瀋陽) を見学した際、電子顕微鏡室ではこの現象を研究していた。フェライトのこの効果の原因はあきらかでないが、体心立方構造と面心立方構造では、すべりの結晶異方性が異なることが主因であろう。

(3) 鋭敏化熱処理 鋭敏化熱処理の影響は報告がまちまちであるが、一般に粒界割れを促進するようである。

(4) 結晶粒度 一般に結晶粒が大きいほど粒内割れをおこしやすい。これはおそらくすべりの発生と関係がある。純粹に機械的破壊の場合には、破断応力と結晶粒の大きさの間には、よく知られた STROH の関係がなりたつ。

(5) 溶接 溶接によつて粒界腐食があらわれやすいが、溶接における残留応力はオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れの最大の原因になつている。ステンレス鋼の応力腐食割れ対策は、設計と溶接法にあるといつても過言ではない。膨脹係数の異なる異種金属材料の溶接にはとくに注意しなければならない。大きい装置ではくりかえし熱応力が割れの原因になる場合が少なくない。

(6) 窒化 オーステナイト質ステンレス鋼は窒化によつて塩化物割れをおこしがなくなる(図 46)。窒化によつて表面層に圧縮応力を生じるという考え方もあるが、窒化の効果はむしろ電気化学反応によるようである。

CrN の生成によつて Cr 欠乏層を生じ、この層は地金に対してアノードとなり、地金をカソード電気防食することによつて割れを抑制する。

3.2 アルカリによる割れ

オーステナイト質ステンレス鋼はアルカリによつてもよく割れる。アルカリ水溶液による鋼の応力腐食割れの特徴は酸素を必要としないことである。割れは沸点付近の高温でおこり、C 量が低い場合には粒内割れ、高い場合には粒界割れを生じやすいが、一般に粒内割れが多い。アルカリの濃度が 0.1~1% 以上で高温であれば割れる危険がある(図47および48)。NaOH, KOH による実験結果の例を表 2, 3 および 4 に示す。

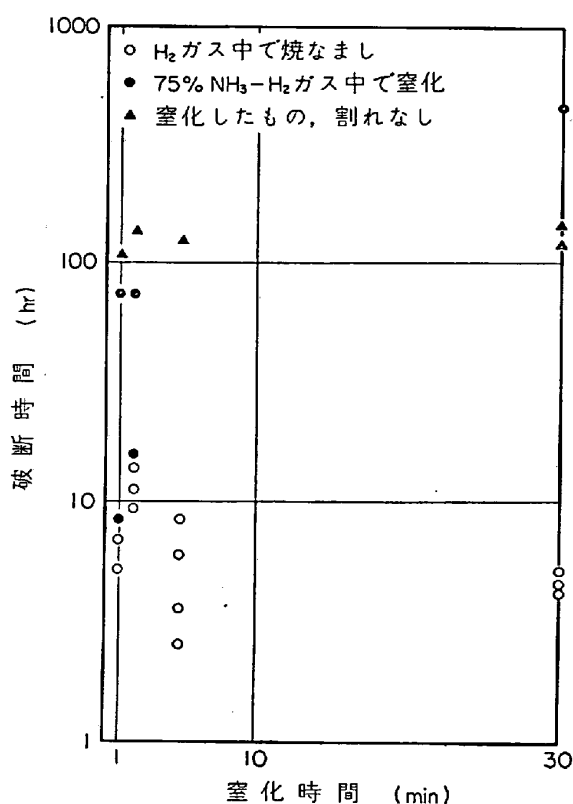


図46⁴⁷⁾ 沸とう $MgCl_2$ 水溶液中の 304 ステンレス鋼線の応力腐食割れにおよぼす窒化時間の影響 700°C 窒化 (W. A. MANNEHIMER, H. W. PAXTON)

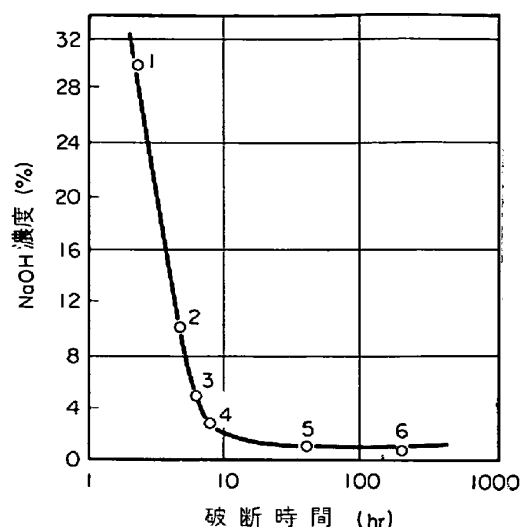


図47⁴⁸⁾ NaOH水溶液(330°C)による 321 ステンレス鋼の応力腐食割れにおけるアルカリ濃度の影響。負荷応力 42000 psi (V. P. SIDOROV, A. V. RYABCHENKOV)

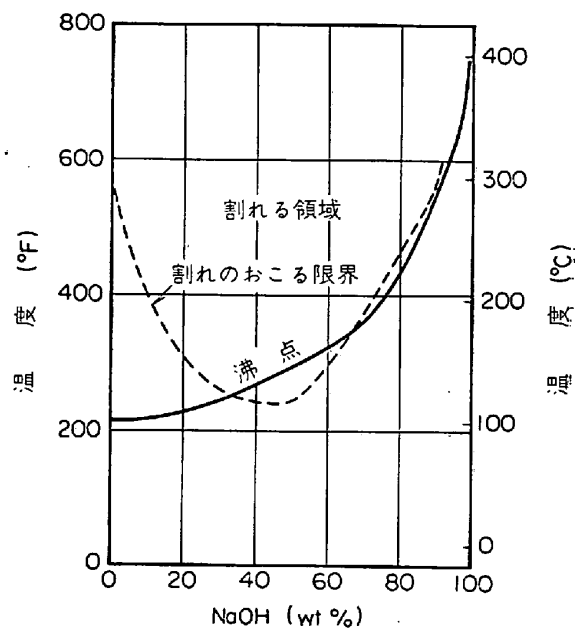


図48⁴⁹⁾ 304, 316ステンレス鋼のアルカリぜい性割れにおけるアルカリ濃度と温度の関係 (R. K. SWANDBY)

表 2⁵⁰⁾ 347 ステンレス鋼のアルカリぜい性割れ (P. P. SNOWDEN)

アルカリ濃度の影響 300°C, 負荷応力 16 kg/mm ²			負荷応力の影響, 300°C			温度の影響, 負荷応力 16 kg/mm ²		
Wt%	破断時間hr KOH	破断時間hr NaOH	応力 kg/mm ²	20% KOH 破断時間hr	20% NaOH 破断時間hr	温度 °C	20% KOH 破断時間hr	20% NaOH 破断時間hr
50	7.8	2.1	32	2.0		300	3.8, 19.8	1.1, 1.8
20	3.8, 19.8	1.1, 1.8	16	3.8, 19.8	1.1, 1.8	250	12.2, 55.7	3.6, 1.6
5	51.2, 17.6	64, 15.1	12		137	200	40.8, 82.6	177.8
1	17.9, 150 NF		8	16.9, 30.3	112, 118	175	43.7, 195.3	
0~1	551, NF		3	28.5, 88.5	400, NF	150	500, NF	

NF: 割れなかった。

表 3⁵⁰⁾ Fe-Cr-Ni 合金のアルカリぜい性割れ (P. P. SNOWDEN)

合 金 組 成 (%)			破断時間 hr (20% NaOH, 300°C) 負荷応力 16 kg/mm ²	過熱水蒸気(330°C, 蒸気圧 11 kg/mm ²) 中で試験片上に NaOH が存在するよう にした. 負荷応力 21 kg/mm ²
Cr	Ni	そ の 他		
18.24	10.78		8.7	117(Na ₂ SiO ₃ を添加した場合 42hr) 632
18.80	8.70		8.1	
18.56	9.00	0.61 Ti	17.8, 284.7, 302, 515hr まで NF	341hr まで NF
18.48	9.20	0.52 Ti	4.05	
17.72	9.55	0.35Mo, 0.78Ti 0.224 S	42.7	189hr まで NF, 307 18, 110, 90hr まで NF 15, 276hr まで NF
17.76	8.35	2.83Mo	8.9	
17.84	9.50	1.22Nb		15 343 679
17.72	8.75	0.80Nb	1.6, 1.8, 15.3	
17.16	8.40	0.66Nb	3.7, 27	485hr まで NF, 1012hr まで NF
15.90	11.84	1.23Mo, 1.10Nb		
12.32	12.60	0.29Mo, 0.18Cu	1.2, 20.2	909hr まで NF**
23.93	21.70		14.6, 150.8	
20.76	0.15		2.5, 6.5	
20.50	0.16	2.08Mo, 1.17Nb	1.0, 58.6	
21.64	0.15	2.05Mo, 1.19Nb	55.0	
13.88	5.51	1.75Mo, 0.38Nb 1.63Cu	6.2, 10.7, 37.9*	

* 560°C, 2hr 時効, ** 550°C, 1hr 時効

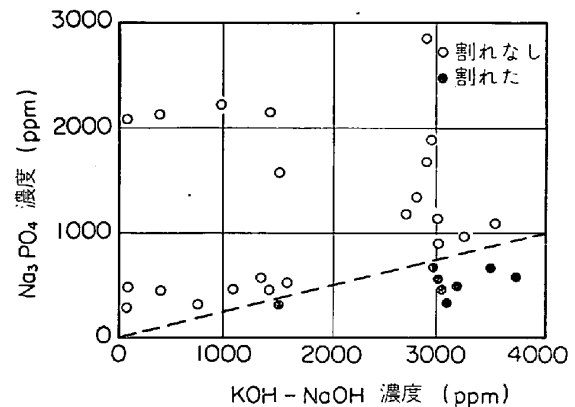
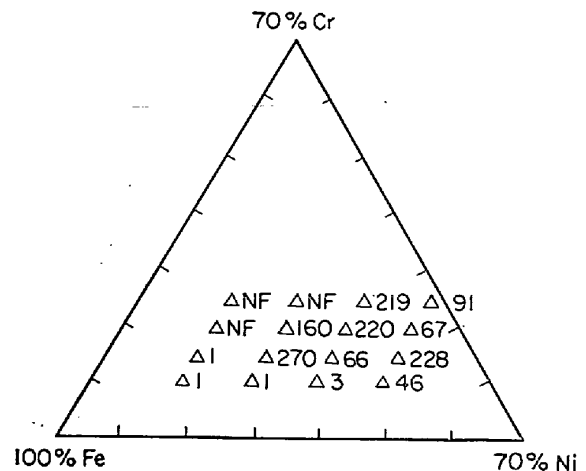
表 4⁵¹⁾ 347 ステンレス鋼のアルカリぜい性割れ
(WHEELER, E. HOWELLS)

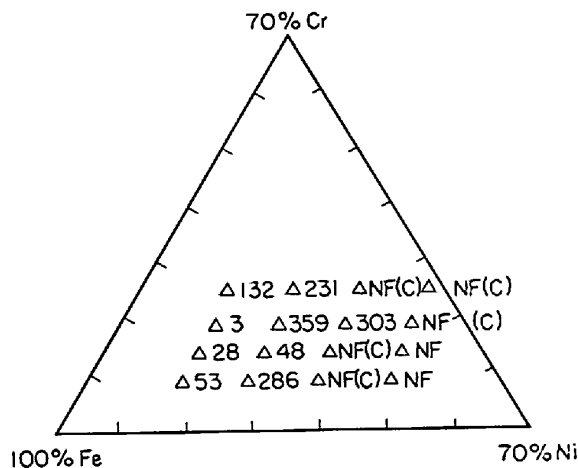
温度°C	溶 液	日 数	割 れ
454	Na 中に 16% NaOH	30	あり
454	Na 中に 30% NaOH	20	あり
454	Na 中に 60% NaOH	30	あり
454	100% NaOH	14	あり
454	95% NaOH 水溶液	30	なし
399	100% NaOH	30	なし
399	95% NaOH 水溶液	30	なし
362	100% NaOH	30	なし
362	80% NaOH 水溶液	1	あり

LiOH の作用は NaOH より弱い⁵²⁾が 10⁻⁴~5 mol/l, 260~315°C で 347 ステンレス鋼は粒界割れをおこす。アルカリぜい性割れでは NaCl あるいは空気の添加により割れが抑制されるという結果は興味がある。リン酸イオンは割れを抑制する効果が大きく, Na₃PO₄:(NaOH + KOH) = 1:4 で割れが防止される。(図49)。アルカリぜい性割れに対する Cr, Ni 量の影響(図50)は, 塩化物割れに対する Cr, Ni 量の影響(図51)とはやや異なり, Ni より Cr の効果が大きい。しかし Ni, Cr 量ともに低い鋼は割れやすい。Ni 量の多いインコネルはアルカリでは割れがたい。アルカリぜい性割れは負荷応力が大きい場合にのみおこり, 水素ぜい性割れに類似している。

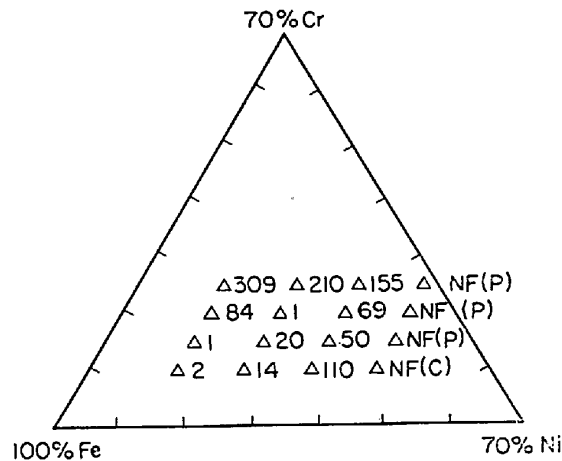
3.3 酸素をふくむ高温高圧水

最近原子力発電所で高温高圧純水によるステンレス鋼の応力腐食割れ事故が報告されている⁵⁷⁾。割れはオーステナイト質ステンレス鋼, 析出硬化型ステンレス鋼, インコネルにおきた。温度は 93~288°C, 比較的低荷重で


図 49⁵¹⁾ 347 ステンレス鋼のアルカリぜい性割れにおけるリン酸ソーダの抑制作用
(WHEELER, E. HOWELLS)

図 50⁵²⁾ 300°C, 50% NaOH 水溶液中における Fe-Cr-Ni 合金の応力腐食割れ
図中の 数字は 破断時間(hr)を示す. NF: 割れない (500hr) 負荷応力 20000 psi (J. E. TRUMAN, R. PERRY)



(a)



(b)

図51⁵²⁾ Fe-Cr-Ni 合金の塩化物応力腐食割れ
 (a) 42%MgCl₂, 沸点, 負荷応力 40000 psi
 (b) 3%NaCl, 250°C, 負荷応力 20000 psi
 図中の数字は破断時間(hr),
 NF: 割れない (5000hr)
 (J. E. TRUMAN, R. PERRY)

割れ事故が発生した。この場合水中の不純物が問題であるが、O₂ は 0.1 あるいは 0.01 ppm 以下、塩化物は 0.1ppm 以下である。割れは粒界割れである。実験室におけるオートクレブまたはループによる試験では、280°C, pH 7~11, Cl⁻ イオン, 0.1ppm 以下, O₂, 0.01 ppm 以下でオーステナイト質ステンレス鋼は粒界割れをおこす。実験室では応力が大きい場合にのみ割れが発生する。高温純水による粒界割れは、オーステナイト質ステンレス鋼よりもインコネルのような高 Ni 合金のほうがおきやすい傾向である(図52)。純水による割れも不純物としての Cl⁻ イオンに帰するという考え方もあるが、高 Ni 合金の粒界割れは合金中の不純物の粒界析出に帰因するものである。純水による応力腐食割れ試験結果の 1 例を表 5 に示す。高温純水の応力腐食割れ防止には無電解 Ni めつきが有効であるという報告

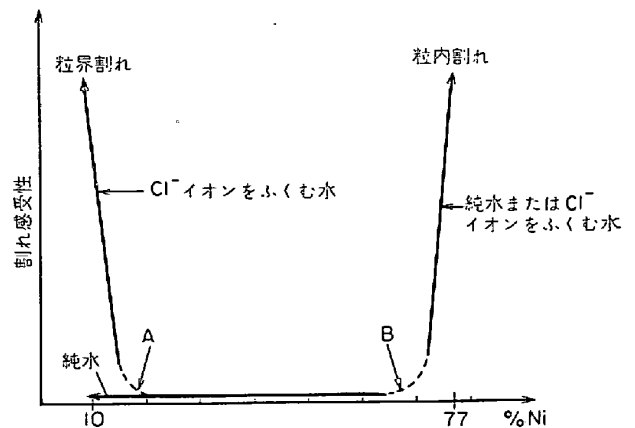


図52⁵³⁾ Fe-18Cr-Ni 合金の高温純水による応力腐食割れにおける Ni 量の影響, 350°C, 負荷応力, 降伏強さの少し上, Cl⁻ イオンをふくむ場合は Cl⁻ イオン 1g/l
 (H. CORIOU, L. GRALL, P. OLIVIER, H. WILLERMOZ)

がある⁵⁵⁾。

3.4 その他の腐食性環境

石油工業においてはポリチオン酸 (H₂S₂~₃O₆) あるいは H₂S によつて常温で割れがおきたことが報告されている。硫化物をふくむ場合には塩化物割れあるいはアルカリぜい性割れがおきやすくなる。高温高压水では Pb の化合物をふくむ場合にも粒内割れがおきることがある。Cr⁶⁺ をふくむ沸とう硝酸では応力がほとんどなくても粒界割れがおこる。この液では Ni 量の多いステンレス鋼ほど粒界腐食がはげしい。P, Si などの粒界析出が原因である。

4. フェライト質およびマルテンサイト質ステンレス鋼の応力腐食割れ

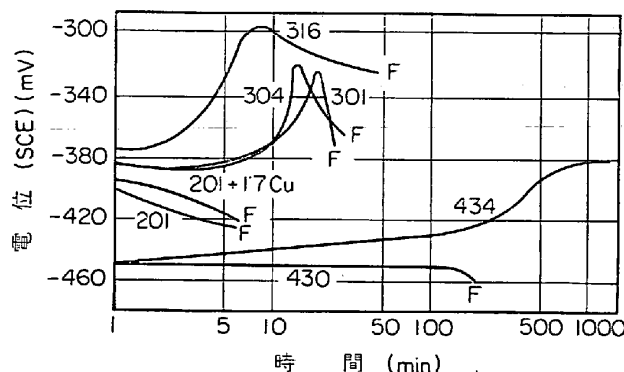
体心立方構造の鉄合金は転位分布が“cellular”であるために応力腐食粒内割れはおきやすい。しかしフェライトおよびマルテンサイトでは水素の溶解度が小さく拡散速度が大きいために水素ぜい性を生じやすい。オーステナイトでは水素の溶解度が比較的大きく、拡散速度が小さいために水素化物を生成する場合のほかは水素ぜい性はおきやすい。

高 Cr ステンレス鋼が電気化学的分極下で水素ぜい性割れも応力腐食割れもおこす可能性のあることは図24ですでに述べたとおりであるが、塩化物水溶液あるいは海水による割れもおそらく水素ぜい性によるものであろう。Ni を 1~2% ふくむ 431, 436 あるいは 422 ステンレス鋼は Ni をふくまない 434 ステンレス鋼あるいは Ni 量の少ない 430 ステンレス鋼よりも水素ぜい性をおこしやすい。A. P. BOND⁵⁶⁾ らによれば 434 ステンレス鋼は 42%MgCl₂, 25%NaOH あるいは 55%Ca(NO₃)₂ の沸とう水溶液で負荷応力が降伏点をこえても応力腐食

表 5⁵⁴⁾ 純水によるオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れ (J. N. WANKLYN, D. JONES)

試料番号	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Nb (%)	Ti (%)	N (%)	表面仕上
A1-A5	0.07	0.50	0.83	9.65	17.84	0.99			エメリー 00 研磨, 脱脂
A6	0.06	0.50	0.82	9.47	17.83	0.89			受取のまま, アセトンで脱脂
A7	0.09	0.56	0.79	9.07	18.04	0.94			受取のまま, 脱脂
A8, A12	0.06	0.60	0.72	8.53	17.69	0.83		16ppm	受取のまま, 脱脂
A9-A11, A13	"	"	"	"	"	"			電解研磨, 脱脂
A14-A15, A20	0.09	1.07	0.83	8.40	17.95		0.64		電解研磨, 脱脂
A16-A19	0.07	0.54	0.83	8.80	17.68	0.91		29ppm	電解研磨, 脱脂

試料番号	試験片の状態	試験時間 (hr)	負荷応力 (kg/mm ²)	熱流束 (watt/cm ²)	水の含有成分, 条件								割れ
					温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	pH	Cl ⁻ イオン (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	O ₂ (cc/kg)	電導度 (μ mbo)	
A1	溶接	439	14.4	200	280	65	10.85~11.0	0.4~0.8	0.44~22.0	19.0	<0.01	131~302	なし
A2	溶接	148	15.2	200	280	65	10.85~11.15	0.4~0.6	C~1.4	0.8~5.2	<0.01	165~175	なし
A3	溶接	549	15.2	200	280	65	10.7~11.0	0.4~0.6	C~2.6	0.8~7.5	<0.01	115~262	なし
A4	間隙あり	538	14.0	200	270	65	10.7~11.1	0.4~0.6	C~2.6	4.3~16.5	<0.01	102~195	なし
A5	間隙あり	380	23.0	200	270	66	10.7~10.9	0.4~0.6	0.15	1.1	<0.01	79~144	粒界割れ
A6	間隙あり	252	15.9	200	270	66	10.7~10.95	0.4~0.5	0.17	2.85	<0.01	82~172	粒界腐食
A7	平面	1002	15.1	200	270	66	10.7~11.2	0.4~0.6	0.78~1.04	1.85~4.7	<0.01	136~246	なし
A8	間隙あり	161	16.3	200	280	66	10.1~11.1	0.2~0.6	—	—	<0.01	71~233	粒界割れ
A9	間隙あり	196	16.8	200	280	66	11.0	0.45	0.57	8.0	<0.01	160	粒界割れ
A10	間隙あり	373	16.8	50~200	280	66	11.1	0.5	—	3.8	<0.01	164	粒界割れ
A11	間隙あり	280	16.5	200	280	66	7.0	0.13	—	—	<0.01	1.5	なし
A12	間隙あり	156	15.1	200	280	66	10.0~11.3	0.6~0.8	1.24	2.0	<0.01	75~247	粒界割れ
A13	間隙あり	88	16.8	200	280	66	10.6~11.0	0.1 以下	1.0 以下	1.0	<0.01	80	粒界割れ
A14	間隙あり	62	17.2	200	280	66	10.4~11.0	0.1 以下	1.0 以下	1.0	<0.01	85	粒界割れ
A15	間隙あり	123	17.1	200	280	66	10.6~11.2	0.1 以下	1.4	0.22	<0.01	102	粒界割れ
A16	間隙あり	493	19.1	200	280	66	6.1~7.5	0.1 以下	0.07	0.35	<0.01	1.2~7.4	なし
A17	間隙あり	221	8.5~15.8	60~200	280	66	10.6~11.3	0.1~1.0	—	—	<0.01	69~246	粒界割れ
A18	間隙あり	204	8.3~15.4	60~204	280	66	10.5~11.4	0.1~0.6	—	—	<0.01	64~225	粒界割れ
A19	間隙あり	150	23.7	50	269	60	10.3	0.13	—	—	<0.01	62	なし
A20	間隙あり	230	15.5	50	272	63	10.5	0.2	—	—	<0.01	49	なし

図 53⁵⁶⁾ MgCl₂ 水溶液 (140°C) 中で負荷応力 37 kg/mm² の場合のステンレス鋼の自然電極電位の時間的变化, F は破断, ただし 430 ステンレス鋼は孔食のみで破断した. (A. P. BOND, J. D. MARSHALL, H. J. D. DUNDAS)

割れをおこさない. 図 53 に示すように沸とう MgCl₂ 水溶液中でフェライト質ステンレス鋼はオーステナイト質

ステンレス鋼のように酸化皮膜が発達しない. 430 ステンレス鋼は孔食が進行してじん性破壊がおきる.

フェライト質ならびにマルテンサイト質鉄合金では機械的強度が高い場合にのみ水素ぜい性割れを生じる. たとえばかたさでは HRC 25 程度が限界値である. かたさが HRC 46 の 431 ステンレス鋼は原子力発電所の沸とう水の条件 (pH 7, O₂ 10~20ppm, H₂ 1~2 ppm) で応力腐食割れをおこす. 割れは粒界割れでもとのオーステナイトの粒界にそつている. 345°C の純水による 410 ステンレス鋼の応力腐食割れでももとのオーステナイト粒界が割れの径路であることが認められている. Suss⁵⁹⁾ によれば 410 ステンレス鋼は, 150°C で空気飽和の純水中で短時間に割れるが, NH₃ を加え pH を 8.5~9.1 にすると 150°C では割れない. 高温水蒸気によつてもかたさの高い高 Cr ステンレス鋼は水素ぜい性をおこす. 150~315°C の純水による割れに対して Cr めつきは効力がない.

高 Cr ステンレス鋼の機械的性質は熱処理によつて大きく変化するが、480°C 付近の焼もどしによつて最も割れやすくなり、410, 420, 422, 436 ステンレス鋼は 5% NaCl 噴霧環境 (常温) で水素ぜい性割れをおこす。しかし 370°C 以下または 595°C 以上の焼もどしで割れがたくなる。この場合にも割れの径路はもとのオーステナイト粒界である。フェライト質ならびにマルテンサイト質ステンレス鋼は、水素を発生する腐食性環境すなわち H_2S , As のように、鋼の水素吸収を促進する物質が存在する酸性水溶液、あるいはステンレス鋼がカソードとなるような異種金属の接触の下では高応力下で水素ぜい性割れをおこす。すべてのステンレス鋼が高負荷応力の下では水蒸気によつても割れ破壊をおこす機構ははなはだ興味ある問題である。純水あるいは水蒸気による割れは粒界割れであるが、酸性水溶液による割れは粒内割れである。この差異は環境の腐食性の強さの差によるものであろう。フェライト質ならびにマルテンサイト質ステンレス鋼では熱処理が最も重要であつて、条件によつてはアルカリぜい性割れも容易におこるようになる。

5. 析出硬化型ステンレス鋼の応力腐食割れ

析出硬化型ステンレス (PH 鋼 ステンレス鋼) の応力腐食割れに関するデータは少ないが、マルテンサイト型、セミオーステナイト型あるいはオーステナイト型にしたがつてそれぞれの応力腐食割れ特性を推定できよう。マルテンサイト型ステンレス鋼では水素ぜい性がおきやすい。17-4PH 鋼 (1040°C 溶体化処理, 317°C 時効) は $H_2S + CH_3COOH$ 水溶液 (常温) によつて、負荷応力 70 kg/mm² のとき 1~2 日で破断する。同一条件で 17~7 PH 鋼 (510°C 時効) は 16~18 日で破断する。17~4 PH 鋼は実験室の実験では、種々のハロゲン塩ならびに塩類水溶液のうち、NaCl および KCl 水溶液のみで割れたという報告がある。しかし食塩水では割れなかつた

という報告もあり、結果はまちまちである。PH ステンレス鋼は熱処理によつて割れ感受性が大きく変化するのので同一環境でも異なつた結果があらわれる。マルテンサイト型ステンレス鋼の応力腐食割れについては、U. S. Steel Co-rp. の E. H. PHELPS らが海岸の大気中で暴露試験を行ない重要な結果をえている (表 6)。

同様な試験を大陸内地のピッツバーグ郊外の Monroville で行なつた結果、マルテンサイト質ステンレス鋼は割れたが、PH ステンレス鋼は割れなかつた。海岸で割れた PH ステンレス鋼の割れ径路は、だいたいのオーステナイト粒界であるが、PHELPS らはアノードまたはカソード分極下でえられた割れ形態を比較して、この割れは水素ぜい性よりは応力腐食割れに類似していると述べている。17-4PH 鋼は原子力発電所の高温高压水中で割れた事故が報告されている。93~260°C, Cl^- イオン 0.1ppm 以下, O_2 0.2ppm, pH 6.5, 流速 6m/sec の純水である。17-4PH 鋼は 1030°C 溶体化処理, 482°C 時効でかたさ HRC 45 程度に硬くなり、このように高いかたさでは高温純水中で割れる危険が大きい。17-7 PH 鋼 (565°C 時効) は 17-4 PH 鋼より割れがたい。17-7 PH 鋼は 593°C で時効するとかたさは HRC 35 程度に低下するが、降伏強さまでの負荷応力で割れをおこさず、過大な負荷 (1% ひずみ) がないかぎり割れがたい。

AM 350 鋼 (0.10 C, 0.75 Mn, 0.35 Si, 16.50 Cr, 4.25 Ni, 2.75 Mo, 0.10 N) は 455°C 以上で時効した場合に、塩化物環境に対して 410 ステンレス鋼より割れがたい。時効の前に 1035~1095°C 溶体化処理、水焼入れ、-75°C サブゼロ処理すると割れ抵抗性を増す。溶体化処理では炭化物 ($Cr_{23}C_6$) を完全に固溶することが必要である。サブゼロ処理によつてマルテンサイト変態するために時効のとき炭化物が全体に均一に分散する。炭化物の分散状態が割れに大きく影響し、粒界に炭

表 6⁵⁸⁾ Kure Beach (North Carolina) における PH ステンレス鋼の応力腐食割れ*
(E. H. PHELPS, A. W. LOGINOW)

鋼 種	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Ti (%)	N (%)	Al (%)
USS Stainless W	0.081	0.73	0.015	0.013	0.78	6.66	16.72	0.21	—	0.90	0.034	0.24
pH ステンレス鋼タイプ A	0.076	0.65	—	0.009	0.36	7.17	16.89	—	—	0.077	—	1.22
pH ステンレス鋼タイプ B	0.072	0.68	—	—	0.32	6.94	14.79	2.47	—	0.063	—	1.13

鋼	降伏強さ (kg/mm ²)	試 験 片 数		平均破断時間 (日)	割れなかつた試験片	
		暴 露	破 断		数	平均暴露日数
USS Stainless W	141	12	12	47		
pH ステンレス鋼 A (T 1050)	108	27	7	21	20	320
pH ステンレス鋼 A (T 950)	141	4	4	1		
pH ステンレス鋼 A (R 950)	142	30	21	5	9	380
pH ステンレス鋼 B (T 1050)	130	12	9	16	3	240
pH ステンレス鋼 B (R 950)	141	12	12	16		

* 負荷応力, 降伏強さの 70%。

化物が析出すると割れやすくなる。AM 350 鋼は降伏強度の 30~40% の荷重のとき海岸では割れる危険が大きい。割れは δ フェライトあるいはもとのオーステナイト粒界にそって進行する。AM 355 鋼 (0.13C, 0.85Mn, 0.35Si, 15.50Cr, 4.25Ni, 2.75Mo, 0.12N) は冷間圧延後 455°C で 3 hr 焼もどすと割れ抵抗性が増す。AM 350, AM 355 鋼ともに水素ぜい性をおこしやすい。一般に海水でも高温純水でも、17-4PH 鋼より 17-7PH 鋼 AM-350 鋼のほうが割れ抵抗性が高い。

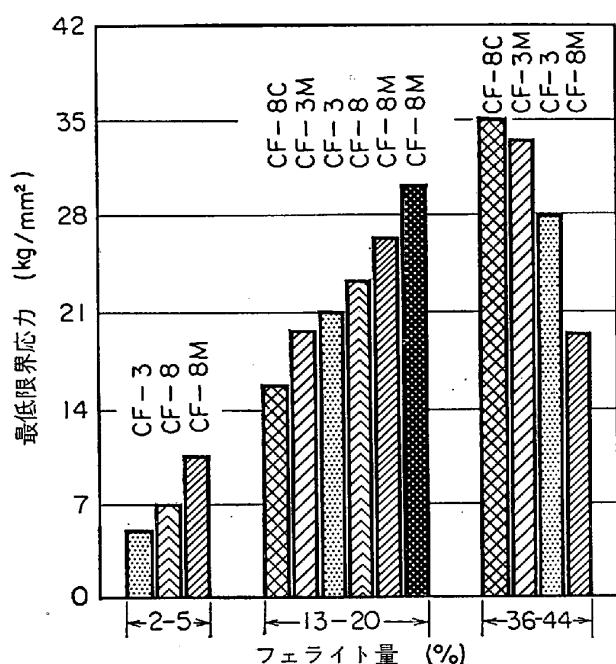


図 54⁶¹⁾ 複相ステンレス鋼の応力腐食割れにおけるフェライト量の影響, 204°C, NaCl, 875 ppm, pH 6.0~6.5, 割れ抵抗性を最低限界負荷応力で示す。(J. W. FLOWER, F. H. BECK, M. G. FONTANA)

表 7⁶⁰⁾ 複相ステンレス鋼の組成の例 (J. W. FLOWER, F. H. BECK, M. G. FONTANA)

鋼の記号	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
CF-3	0.020	0.78	1.20	16.97	13.35	—	0.030
CF-8	0.080	0.74	1.22	18.08	12.20	—	0.050
CF-8M	0.080	0.85	1.12	16.72	15.02	2.51	0.042
CF-8C	0.080	1.43	0.79	18.34	11.17	0.56 Nb	0.054
CF-3M	0.026	1.28	0.90	17.16	13.46	2.48	0.051

表 8⁶¹⁾ SANDVIK 3RE60 ステンレス鋼の組成とフェライト量

鋼種	C (%)	N (%)	Ti (%)	Nb (%)	Ta (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	フェライト (%)	オーステナイト (%)
1	0.018	0.007				1.74	1.44	18.4	3.4	2.76	90	10
2	0.018	0.009				1.64	1.38	18.4	4.7	2.65	55	45
3	0.018	0.018	0.21			1.94	1.40	20.1	7.0	2.62	60	40
4	0.044	0.021		0.67	0.05	1.80	1.63	18.7	6.8	2.61	70	30

6. 複相ステンレス鋼

フェライトとオーステナイトが共存する複相ステンレス鋼は、塩化物割れに対する抵抗性が高いことはすでに述べた。表 7 に示す複相ステンレス鋼の塩化物割れにおけるフェライト量の影響は図 54 に示すようである。フェライト粒が割れの進行をそ止する効果を FLOWER らは “keying effect” とよんでいる。複相ステンレス鋼では、“応力腐食割れをおこさないステンレス鋼”として最近宣伝されている SANDVIK 3RE60 ステンレス鋼⁶¹⁾が有名である。この鋼の組成は、0.008~0.030C, 16~21Cr, 3.4~6.8Ni, 1.4~2.0Si, 0.5~2.0Mn, 2.0~3.2Mo, Ta, Ti, Nb のいずれかを 1.5% 以下である。標準組成は 0.030C, 1.65Si, 1.5Mn, 18.5Cr, 4.7Ni, 2.7Mo, 少量の Nb である。20°C における機械的性質は、0.2% 耐力 53 kg/mm², 引張強さ 83 kg/mm², 伸び 44% である。Si 量は Si>0.15Cr-1.7 をみたすが 2% をこえない。975°C, 0.5hr 焼なまし後水中焼入れする。組成とフェライト量の関係は表 8 のようである。

0.1~1% の塩化物をふくむ水溶液には 150~250°C で負荷応力が大きくない場合には応力腐食割れをほとんどおこさない。一般の耐食性もすぐれ、10% 硝酸沸とう液に 7 日間全く腐食されない。孔食にもつよく、pH 3 の 1% KCl 水溶液, pH 7 の 7.5% KCl 水溶液で腐食されない。26Cr-5Ni-1.5Mo ステンレス鋼はこの液でひどい孔食を生じる。任意の複相組織が 23.0>Cr+3Si+Mo+10Ti+4Nb+2Ta-Ni-0.5Mn-20C-10N>18.0 をみたす条件でえられるが、75% フェライトが標準組織である。複相ステンレス鋼はフェライトが塩化物割れをおこしがたいという性質を利用したものであるが、フェライトがオーステナイトに対してアノードとなり、オーステナイトをカソード電気防食して割れを抑制する効果もみのがせない。この効果に関する限り割れ抑制に限界があ

るし、応力が大きくなれば割れはフェライト粒を貫通するようになるので、複相の特性は腐食性が弱く、応力があまり大きくない範囲で顕著である。オーステナイト＋フェライト複相はメカノケミカル反応機構の塩化物による応力腐食割れを抑制する特性をもっている。

本文はおもに Mr. H. L. LOGAN⁶²⁾, Dr. P. R. SWANN⁶³⁾, Dr. R. W. STAEBLE⁶⁴⁾, Dr. R. M. LATANISION⁶⁵⁾の著書あるいは論文によるものである。以上の諸氏からは直接に、あるいは私信によつても多くの有益な御教示をえた。深く感謝する次第である。

文 献

- 1) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions [Pergamon press] (1966)
- 2) R. OLIVIER: C.I.T.C.E. 6th Meeting (1955)
- 3) Y. M. KOLOTYRKIN: Z. Elektrochem., 62(1958), p. 700
- 4) 佐藤教男, 岡本剛: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), p. 703
K. J. VETTER and K. ARNOLD: Z. Elektrochem., 64 (1962), p. 240, 407
- 5) V. CIHAL and M. PRAZAK: J. Iron Steel Inst., 193 (1959), p. 360
- 6) D. O. CONNIT, R. L. BEAUCHAMP and R. W. STAEBLE: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State Univ.), (1967)
- 7) E. BRAUNS and H. TERNES: Werk. Korr., 19 (1968), p. 744
- 8) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 124, 184 (1956), p. 166
- 9) N. D. GREENE and G. JUDD: Corrosion, 21 (1965), p. 15
- 10) M. G. FONTANA and N. D. GREENE: Corrosion Engineering (McGraw-Hill) (1967)
- 11) N. D. TOMASHOV: Corrosion, 20 (1964), p. 7 t
- 12) V. V. ROMANOV: Stress Corrosion Cracking of Metals, (1960), p. 16
- 13) S. BRENNERT: Symposium on Stress Corrosion (Stockholm), (1961)
- 14) B. F. BROWN: NRL. Rept., 6041 (1963)
- 15) E. H. PHELPS and A. W. LOGINOW: Corrosion, 16 (1960), p. 325 t
- 16) N. A. NIELSEN: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University), (1967)
- 17) E. A. GULBRANSEN and T. P. COPAN: T. N. Rhodin 編 Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, (1959), p. 155 [Interscience]
- 18) P. R. SWANN and J. NUTTING: J. Inst. Metals, 88 (1960), p. 478
- 19) D. TROMANS and J. NUTTING: Corrosion, 21 (1965), p. 143
- 20) N. A. NIELSEN: Corrosion, 20 (1964), p. 105 t
- 21) 高野道典, 下平三郎: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 553
- 22) R. W. STAEBLE: ASTM, Stress Corrosion Testing, (1966), p. 143 [ASTM]
- 23) P. R. SWANN: Corrosion, 19 (1963), p. 102 t
- 24) R. W. STAEBLE: 69th Annual Meeting of ASTM. (Atlantic City), (1966)
- 25) W. L. WILLIAMS: Corrosion, 13 (1957), p. 539 t
- 26) T. SHIMOSE, A. TAKAMURA, K. HORI and K. SHIMOGORI: Trans. JIM, 6 (1965), 83
- 27) B. ANDERSON: Corrosion, 18 (1962), p. 425 t
- 28) R. W. STAEBLE: Conference on Fundamental Aspects of stress Corrosion Cracking (Ohio State University) (1967)
- 29) 下平三郎: 防食技術, 9 (1960), p. 302
- 30) R. M. LATANISION and R. W. STAEBLE: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University) (1967)
- 31) E. E. DENHARD: Corrosion, 16 (1960), p. 359 t
- 32) R. W. STAEBLE: 私信
- 33) J. G. HINES: Corrosion Science, 1 (1961), p. 2
- 34) H. J. ROCHA, Tech. Mitt. Krupp. Forschungsber., 5 (1942), p. 1
- 35) H. L. LOGAN and M. J. MCBEE: Material Research and Standards, 7 (1967), p. 137
- 36) T. N. RHODIN: Corrosion, 12 (1956), p. 123 t
- 37) R. W. COCHRAN and R. W. STAEBLE: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University) (1967)
- 38) M. J. DAVIS, D. A. LANDSMAN and W. E. SEEDON: AERE-R 5014, UKAEA Research Corporation, Harwell Berks
- 39) C. F. KNIGHTS: AERE-M 1899, UKAEA Research Group, Harwell Berks
- 40) C. R. CUPP: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture (Interscience), (1959) AIME
- 41) J. ROYUELA and R. W. STAEBLE: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University), (1967)
- 42) H. H. UHLIG: First International Conference on Metallic Corrosion** (1961) 36 [Butterworths]
- 43) D. van ROOYEN: ibid., 309
- 44) G. RIEDRICH and H. KOHL: Berg u. Huttenmanische Monatshefte, 108 (1963), p. 1
- 45) J. G. HINES and E. R. W. JONES: Corrosion Science, 1 (1961), p. 88
- 46) C. EDELEANU: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement (John Wiley), (1956)
- 47) W. A. MANNEHIMER and H. W. PAXTON: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University) (1967)

- 48) V. P. SIDOROV and A. V. RYABCHENKOV: *Metallovedenie i Okralatka Metallov*, (1958) June, p. 25
- 49) R. K. SWANDBY: *Chem. Eng.*, 69 (1962), p.186
- 50) P. P. SNOWDEN: *J. Iron Steel Inst.*, 197(1961), p. 136
- 51) WHEELER and E. HOWELLS: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (Ohio State University) (1957)
- 52) J. E. TRUMAN and P. PERRY: *Brit. Corr. Jnl.*, 1 (1966), p. 60
- 53) H. CORIOU, L. GRALL, P. OLIVIER and H. WILLERMOZ: Conference of Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ohio State University) (1967)
- 54) J. N. WANKLYN and D. JONES: *J. Nuclear Materials*, 2 (1959), p. 154
- 55) P. D. NEUMANN and J. C. GRIESS: *Corrosion*, 19 (1963), 345 t
- 56) J. D. MARSHALL, A. P. BOND and H. J. DUNDAS: The Symposium on Stress Corrosion Testing (Atlantic City) (1966)
- 57) H. SUSS: *Metal Prog.*, 82 (1962) 5, p.89
- 58) E. H. PHELPS and A. W. LOGINOW: *Corrosions* 16 (1960) , p. 325 t
- 59) M. C. ROWLAND and W. R. SMITH: *Nuclear Engineering*, (1962) Jan. 14
- 60) United States Patent Office, 3337331 (1967)
- 61) J. W. FLOWER, F. H. BECK and M. G. FONTANA: *Corrosion*, 19 (1963), p. 186 t
- 62) H. L. LOGAN: *The Stress Corrosion of Metals* (John Wiley), (1966)
- 63) P. R. SWANN: 2nd International Materials Symposium Conference (Berkeley), (1964)
- 64) R. W. STAEHLE: Introduction, Scope of Problem and Comments on Mechanistic Aspects of Stress Corrosion Cracking Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1967) (Ohio State University)
- 65) R. W. STAEHLE and R. W. LATANISION: The Stress Corrosion Cracking of Iron-Nickel-Chromium Alloys, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1967), (Ohio State University)