ステンレス鋼の高温水中臭化物応力腐食割れ*

熊 田 誠**

** 山口大学工学部応用化学工学科

Bromide Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in High Temperature Water*

Makoto Kumada**

** Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Bromide stress corrosion cracking (Br^- SCC) of stainless steels has not been clear, owing to many unknown factors, however troubles caused by it have been reported in MSF desalination plant. In this study, environmental factors, materials and surface treatments of noble metals plating have been investigated in order to protect Br^- SCC in bromide containing high temperature water. SCC tests have been conducted by using slit-welded type specimens. The results are summarized as follows: (1) Concentration of dissolved oxygen must be kept below 0.1 ppm for protection of Br^- SCC. (2) Transgranular SCC due to pitting occurs in SUS 304 and SUS 316 stainless steels above 50 ppm Br^- concentration. (3) The number of SCC is more major in Cl^- environment than in Br^- one above 0.5 ppm dissolved oxygen concentration. (4) Occurrence percentage of growing SCC is much higher in Br^- environment than in Cl^- one in all dissolved oxygen concentration. This fact shows that Br^- SCC, especially in chemical plants, grows so large that contents leak. (5) Hastelloy C 276 is most completely resistant materials in heavily severe Br^- environment. (6) Only Rh in noble metal platings is the most effective to resistantly protect Br^- SCC. But the reason has not been clear in this study.

Key words : bromide stress corrosion cracking, high temperature water, transgranular SCC due to pitting, dissolved oxygen concentration, stainless steels, molybdenum, Hastelloy C 276, Rh plating.

1. 緒 言

実機プラントにおけるステンレス鋼の臭化物による応力腐食割れ (以下 Br^- SCC) は, Lee ら¹⁾ や Nordin²⁾ によって MULTI-STAGE FLASH TYPE (以下 MSF 法) 海水淡水化プラントで報告されている。わが国では実機プラントの Br^- SCC はまだ報告がなく, またトラブルにしても福塚ら³⁾ がチタン製実装置の孔食について報告しているだけであるが, 実態が明らかでないのが現状である。

実験室的には Rhodes⁴⁾ による濃厚 MgBr_2 溶液中, また浅輪⁵⁾ による H_2SO_4 - NaBr 溶液中でのステンレス鋼の Br^- SCC についての研究がある。Rhodes は 150°C における試験で, 36% MgBr_2 より濃厚な溶液中

で SCC が発生し, SCC の発生が MgBr_2 溶液の濃度の関数であることを明らかにした。

一般に実機プラントの塩化物応力腐食割れ (Cl^- SCC) は食孔経由型であることが良く知られている。 Br^- も Cl^- 同様孔食を発生させるイオンであり, Br^- SCC も食孔経由型になることは十分予想される。事実, 前述の海水淡水化プラントの SCC は 316 型ステンレス鋼に発生した食孔経由型の SCC である^{1), 2)}。そこで Br^- SCC について検討する前に, 孔食という観点から Br^- と Cl^- の相違点を比較し, Br^- の影響の特徴を明確にすることは意義がある。

Br^- イオンも Cl^- イオンもステンレス鋼の表面に吸着し, 不動態皮膜を局部的に破壊して, 孔食を発生させる。孔食発生難易度は金属表面への陰イオンの吸着のしやすさによって決まると考えることもできる。Streicher⁶⁾ は水銀表面への陰イオンの吸着は, $\text{F}^- < \text{OH}^- <$

* 第 36 回腐食防食討論会 (広島, 1989 年) で発表

** 〒755 宇部市常盤台 2557 (Tokiwadai 2557, Ube-shi, 755 Japan)

Fig. 1 Shape and size (mm) of slit-welded type specimen.

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_3^- < \text{CNS}^-$ の順 (Hofmeister の順位) に増加し、特にハロゲン化物によるステンレス鋼の孔食生成は Hofmeister の順位と一致して、 Br^- は Cl^- よりステンレス鋼表面への吸着がすみやかであると述べている。しかしハライドの吸着は、孔食生成に必要な欠くべからざるものであるが、孔食生成では最初の過程に過ぎない⁶⁾

次に、耐孔食性評価の目安にしている Br^- と Cl^- による孔食電位は、塩原と森岡⁷⁾ また藤井と熊田⁸⁾ によれば、同じ 18Cr-8Ni 鋼でも測定条件によって差異があると考えられる。しかし最近 Carrol と Lynskey⁹⁾ は、ハライド環境中において、環状電極を用いてステンレス鋼の孔食電位を皮膜の安定性という観点から測定した。pH 3, 1.0 mol NaCl, NaBr 溶液中において 316 鋼の孔食電位は、 Br^- は +0.35 V vs. SCE と Cl^- より約 0.2 V 卑であり、 Br^- の方が腐食性が強い。この傾向は 302, 304 L 鋼でも見られる。 Cl^- は介在物や酸化物の傷の部分に吸着し、 Cl^- 溶液中では非常に多数の孔食発生が起こる。一方酸化物で覆われた金属上での Br^- による侵食は、介在物や傷に無関係である (理由は今後の研究課題) と報告している。

次に、 Cl^- 環境中で耐孔食性向上に効果のある合金元素の Mo について、 Br^- と Cl^- の相違点を比較する。古くからこの報告は非常に有名であるが、Horvath と Uhlig¹⁰⁾ によれば、ステンレス鋼において Mo の耐孔食性向上の効果があるのは Cl^- 溶液中であり、 Br^- 溶液中では効果がなく、Mo の添加は逆に耐孔食性を劣化させる。25°C, 0.1 N NaBr 溶液中における 15%Cr-13%Ni 鋼の孔食電位 V_c は 0.3 V vs. SCE であり、0.1 N NaCl 溶液中における V_c よりも 0.26 V 貴である。しかし Mo を添加すると、添加量と共に V_c は NaBr 溶液中では卑な電位方向へ、一方 NaCl 溶液中では貴な電

位方向へ変化し、両溶液中での V_c は 2%以上の Mo 添加量で逆転する。 Cl^- 溶液中に比べて Br^- 溶液中において Mo が耐孔食性を示さないのは、 Br^- に対する Mo の親和力が大きいためであろうと報告している。

Guo と Ives¹¹⁾ は高温の Br^- 溶液中におけるステンレス鋼の孔食感受性に及ぼす Mo の影響について検討した。70°C, 0.6 mol Cl^- 及び Br^- 溶液中における孔食電位と 0.6 mol Cl^- 及び Br^- 溶液中における臨界孔食温度の測定によれば、高 Mo の 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼と 20Cr-18Ni-6Mo 鋼は Cl^- 溶液中よりも Br^- 溶液中において孔食感受性が高い。孔食電位は、 Cl^- 溶液中では 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼: 0.6 V vs. SCE, 20Cr-18Ni-6Mo 鋼: 1.0 V, Br^- 溶液中では 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼: 0.45 V vs. SCE, 20Cr-18Ni-6Mo 鋼: 0.58 V と Br^- 溶液中で低くなる。臨界孔食温度も、 Cl^- 溶液中では 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼: 60°C, 20Cr-18Ni-6Mo 鋼: >80°C, 一方 Br^- 溶液中では 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼: <23°C, 20Cr-18Ni-6Mo 鋼: 30°C と、 Cl^- 溶液中よりも Br^- 溶液中でかなり低い。塩化物と臭化物の存在下における Mo の孔食抑制作用には特異性があり、作用機構は詳細には Mo の塩素と臭素の化学に関係があると報告している。

このほか、Tomashov ら¹²⁾ や Streicher⁶⁾ もステンレス鋼への合金添加の影響について皮膜との観点から検討し、Streicher は 2.5%Mo 含有の 316 鋼は 0.1 N NaCl 溶液中での耐孔食性が非常に優れており、さらに 316 鋼への 2.5%Si の合金添加は、0.01 N NaBr 溶液中での耐孔食性を著しく増大させると報告している。

以上孔食の観点から Br^- と Cl^- の挙動の相違点を比較したが、 Br^- の影響の特徴と言えることは、 Br^- は Cl^- よりも吸着しやすく、 Br^- 雰囲気中においてステンレス鋼は孔食が発生しやすく、Mo を合金添加しても溶解は抑制しにくい¹³⁾。そこで本研究では、 Br^- 雰囲気中においては食孔経路型の SCC が発生しやすいということを念頭において、高温水中 Br^- SCC 試験により Br^- SCC 防止対策を環境条件と材料、貴金属めっきによる表面処理の観点から検討した。

2. 試料および試験方法

2.1 試料

供試材として主に SUS 304 を使い、予備試験においてダブル U バンド試料に SCC が発生しにくかったことから、Fig. 1 に示すようなスリット溶接型 (窓型拘束) 試料を試験に用いた。TIG 溶接によって生じた干渉色の酸化皮膜を除去せずに SCC 試験に供したが、溶接部から 8~10 mm 離れた低温加熱領域で生成した干渉色の酸化皮膜を持つステンレス鋼では孔食感受性が増

Fig. 2 Autoclave used for SCC test.

し^{14), 15)}, 孔食と食孔経由型の SCC が発生しやすい¹⁶⁾。材料面からの Br^- SCC 対策では, 市販材料 (SUS 304, 316 L, 317 L, 321, XM 15 J 1, 329 J 1, Incolloy 800, Inconel 600, Hastelloy C 276) と肉盛溶接材 (D 308 ULC, D 316 ULC, SUSXM 15 J 1, SUS 329 J 1, Inconel 600, Hastelloy C 276) および表面処理として貴金属 (Ru, Pd, Pt, Rh) めっきについても検討した。

2.2 試験方法

SCC 試験には Fig. 2 に示すようなオートクレーブ (内容積 10 L) を用いて, その中にハステロイ C 製試験容器を入れ, 試験は其中で実施した。試料保持具にはステンレス製ツリー型保持具¹⁷⁾を用い, 試料をテフロンによって絶縁してこの保持具にセットした。試験の再現性を調べるために, 1 条件に 2 個の試料を用いた。液相状態での試験は試料が水溶液中に完全に浸漬するように, また気相状態では試験時に試料の約半分が水溶液中に漬かり, スリット溶接部が常に気相中にあるように試料をセットした。

試験溶液には特級の NaBr と NaCl によって調整した Br^- 水溶液 (50~10,000 ppm) と Cl^- 水溶液 (10~500 ppm) を用いた。SCC には溶存酸素 (以下 DO) 濃度が影響を及ぼすことから, 環境因子のコントロールによる SCC 試験では Ar ガスと混合比を変えた O_2/N_2 混合ガス吹き込みによって DO 濃度を調整し, SCC 発生の限界 DO 濃度を決定した。試験結果の中に表示の DO 濃度は試験開始前の値である。

Fig. 3 Relation between percentage of SCC occurrence and DO concentration. (240 h test in Br^- and Cl^- water at 250°C).

SCC 試験は 150~250°C×10 d (240 h) 実施した。試験後に試料の外観観察のほか, 溶接部近傍の断面顕微鏡観察により SCC 発生状況を調査し, SCC 発生率, SCC 本数, 最大 SCC 深さ, 成長性 SCC の発生率を測定した。これら測定項目の定義は試験結果および考察の項で後述する。

3. 試験結果および考察

3.1 SCC に及ぼす環境因子の影響

3.1.1 DO 濃度

Fig. 3 に SCC 発生率と DO 濃度との関係を示す。この結果は SUS 304 を試料として, 室温で DO 濃度を調整した 500 ppm Br^- , Cl^- 雰囲気中で 250°C, 240 h SCC 試験後, 試料表面の顕微鏡観察から SCC 発生率と DO 濃度との関係を求めたものである。再現性を調べるために用いた 2 個の試料がともに SCC を生じた場合には SCC 発生率が 100%, とともに SCC を生じない場合には 0% とした。SCC 発生の限界 DO 濃度は Br^- 雰囲気と Cl^- 雰囲気ではほとんど同じあり, 水溶液中 (液相部) では 0.37 ppm であるが, 気相条件では 0.37 ppm でも SCC が 100% 発生し, SCC 防止には DO 濃度を少なくとも 0.1 ppm 以下に抑える必要がある。

Br^- 雰囲気中の SCC に及ぼす DO 濃度の影響について今まで研究報告がほとんどないが, Cl^- 雰囲気中の SCC については多くの研究者の報告がある。例えば幸¹⁸⁾の報告によれば, 数種類のステンレス鋼および高 Ni 合金ともダブル U バンド試料を用いた 250°C, 500 h の試験において, 液相部, 気相部とも 1,000 ppm 以下の Cl^- 濃度に対して 0.2 ppm の DO 濃度では SCC を生じない。さらに引用した Speidel¹⁹⁾の 304 ステンレス鋼の SCC に及ぼす DO 濃度の影響および Cl^- 濃度の影響に関する結果をもとに, 316 LC, 347 LC 鋼共高温水中での使用条件は $\text{DO} < 0.2$ ppm の場合 Cl^- 濃度 < 1 ppm であると報告している。

Fig. 4 Influence of temperature and Br⁻ concentration on Br⁻ SCC. (240 h test in Br⁻ water of 8 ppm DO).

Fig. 5 Sectional microphotographs of Br⁻ SCC of SUS 316. (240 h test in 500 ppm Br⁻ water of 8 ppm DO at 250°C).

3.1.2 温度と Br⁻ 濃度との関係

Fig. 4 に大気飽和の DO 濃度 (約 8 ppm) における Br⁻ SCC に及ぼす温度と Br⁻ 濃度の影響を示す。250°C, 50 ppm 以上の Br⁻ 濃度において SUS 304, 316 のいずれも食孔経路型の TGSCC (貫粒型 SCC) が発生する (50 ppm 以下の Br⁻ 濃度については試験していない)。水溶液中で発生した SUS 316 の Br⁻ SCC 断面の顕微鏡観察結果の一例を Fig. 5 に示す。

次に Br⁻ SCC に及ぼす温度と DO 濃度の影響を Fig. 6 に示す。試験水溶液中の Br⁻ 濃度は 500 ppm, 試験時間は 240 h である。この図に示したデータは SCC と孔食の下限値を表している。SCC は 150°C 以上で発生した。しかし 150°C での発生は DO 濃度が高い場合 (8 ppm) に限られる。低い DO 濃度 0.1 ppm では、250°C で孔食が発生したが、240 h 試験では SCC は発生しない。

3.1.3 Br⁻ と Cl⁻ の SCC 挙動の相違点

SUS 304 を試料として 250°C, 500 ppm Br⁻, Cl⁻ 雰囲気中、240 h の SCC 試験結果から、SCC の発生本数 (密度)、最大 SCC 深さ、成長性 SCC (0.1 mm 以上の割れ) の発生率を DO 濃度との関係で検討した。Fig. 7 に SCC の発生本数と DO 濃度との関係を示す。SCC

Fig. 6 Influence of temperature and DO concentration on Br⁻ SCC. (240 h test in 500 ppm Br⁻)

Fig. 7 Relation between the number of SCC and DO concentration. (240 h test of SUS 304 in Br⁻ and Cl⁻ water at 250°C).

の発生本数は、溶接部を含む 25 mm 長さの範囲の試料断面の観察から、試料両面に発生した SCC 本数を求めたものである。液相、気相条件共 0.5 ppm 以上の DO 濃度では、Cl⁻ 雰囲気中の方が Br⁻ 雰囲気中よりも SCC の発生本数が多い。これは緒言で、Carroll と Lynskey⁹⁾ の報告として述べたように、Cl⁻ は介在物や酸化物の傷の部分に吸着し、Cl⁻ 溶液中では非常に多数の孔食発生が起こることと照らし合わせて考えると大変興味深い。

次に最大 SCC 深さと DO 濃度との関係を Fig. 8 に示す。Br⁻ 雰囲気中の気相部試料に約 1 mm の最大長さの割れが観察された。しかし最大 SCC 深さには、Br⁻ 雰囲気中と Cl⁻ 雰囲気中ではほとんど差異は認められない。

さらに成長性 SCC の発生率と DO 濃度との関係を Fig. 9 に示す。ここで深さ 0.1 mm 以上の割れを成長性 SCC としたが、幸¹⁸⁾ も 0.1 mm で割れの度合いを区別している。成長性 SCC の発生率は、溶接部を含む 25 mm 長さの範囲の試料断面で観察された SCC につい

Fig. 8 Relation between maximum SCC depth and DO concentration. (240 h test of SUS 304 in Br⁻ and Cl⁻ water at 250°C).

Fig. 9 Relation between percentage of growing SCC and DO concentration. (240 h test of SUS 304 in Br⁻ and Cl⁻ water at 250°C).

て、(深さ 0.1 mm 以上の SCC 本数)/(全 SCC 本数)×100 (%) として求めた。この結果から言える顕著なことは、成長性 SCC の発生率は、すべての DO 濃度に対して Cl⁻ 雰囲気中にて比べ Br⁻ 雰囲気中で非常に高い。これは Br⁻ による SCC が発生すると、漏洩につながるような大きな割れに成長する可能性が非常に高いことを示唆している。

3.2 材料面からの Br⁻ SCC 対策

3.2.1 各種材料の耐 Br⁻ SCC 性

Table 1 に各種材料の Br⁻ SCC 試験結果を示す。試験条件は DO 濃度：大気飽和 (約 8 ppm), 250°C, 50 ppm Br⁻ 水溶液中、240 h 試験である (後述する肉盛溶接材と貴金属めっき材の SCC 評価もこの試験条件で行った)。孔食も SCC も発生しない完全な耐食材料は Hastelloy C 276 である。SUS 304, 316 L, 317 L, 321 には孔食のほか、食孔経由型の SCC が発生した。しかし SUS 317 L 材の孔食と SCC は SUS 304, 316 L, 321 に比較すると非常に数が少ない。高 Si の SUSXM 15 J 1, 二相ステンレスの SUS 329 J 1 には食孔経由型ではないが SCC が発生した。Incoloy 800, Inconel 600 には SCC の発生は認められなかったものの、多数の孔食

Table 1 Br⁻ SCC test results of various materials. (240 h test in 50 ppm Br⁻ water of 8 ppm DO at 250°C).

Materials	Pitting	SCC
SUS304	○	○
SUS316L	○	○
SUS317L	○	○
SUS321	○	○
SUSXM15J1	○	○
SUS329J1	○	○
Incolloy 800	○	×
Inconel 600	○	×
Hastelloy C276	×	×

○ : occurred, × : not occurred

が発生していた。後述するが、Inconel 600 肉盛溶接材にはこれと同じ試験条件で孔食底から SCC が発生したことから、Incoloy 800, Inconel 600 とも SCC の危険性は十分にあると言える。Fig.10(a), (b) に SUS 317 L と SUS 321 に発生した SCC の断面写真を示す。これら SCC の発生位置は溶接部近傍ではなく、引張残留応力が均一に付加される平行部であった。

既述のように、Horvath と Uhlig¹⁰⁾ は Br⁻ に対して Mo の耐孔食性向上効果が認められないと報告している。事実、この試験では SUS 304 と SUS 316 L に多数の孔食と食孔経由型の SCC が発生し、耐孔食性に有意差が認められなかった。しかし Mo 量の多い SUS 317 L では孔食と SCC の数が非常に少なかったことから、Mo 含有量を高めることが Br⁻ に対する耐孔食性、耐 SCC 性を向上させると推察される。Nordin²⁾ は MSF 法海水淡水化プラント中で Type 316, NU ステンレス 904 L (20Cr-25Ni-4.5Mo-Cu) 溶接材のフィールドテストを実施し、Type 316 には SCC が発生したが、904 L は異常なく、その結果を踏まえて 904 L を実機に使用したが、1 年間腐食の兆候が認められなかったことを報告している。

Hodgkiess ら²⁰⁾ は、臭素を含む MSF 法海水淡水化プラントの 316 L ステンレス鋼がひどく腐食することから、耐食性の優れた材料を探す目的で、25°C と 60°C の 1,000 ppm Br⁻ 雰囲気中で種々の材料について腐食

Fig. 10 Microphotographs of Br⁻ SCC in (a) SUS 317 L and (b) SUS 321. (240 h test in 50 ppm Br⁻ water of 8 ppm DO at 250°C).

Fig. 11 An appearance and SEM photographs of Br⁻ SCC occurred under the gasket of flange in a chemical plant.

試験を施した。その結果、高合金のオーステナイト・ステンレス鋼 (20Cr-18Ni-6Mo), 二相ステンレス鋼 (25Cr-6Ni-1.5Mo), 2 種類のフェライト・ステンレス鋼 (25Cr-4Ni-3.5Mo, 28Cr-3Mo) と Ti が耐食性に優れているが、Ti と 28Cr-3Mo が最も耐食的である。ステンレス鋼の Br⁻ 雰囲気中での耐食性は、Cl⁻ 雰囲気中と同様 Cr と Mo の含有量を増やすことが効果的であると報告している。また最後に、材料の選択は耐食性、入手のしやすさ、コストのバランスに依存するが、S. Nordin²⁾ が実機に使用した 904 L ステンレス鋼はその戦略の例であると述べている。

3.2.2 肉盛溶接材の耐 Br⁻ SCC 性

Fig.11 に実機プラントのフランジ部ガスケット当り面に発生した Br⁻ SCC によると思われる割れの外観および破面の SEM 写真を示す。このガスケット当り面は極低炭素の 304 系ステンレスが肉盛されていた。SCC は食孔経由型であり、破面には SCC 特有のリバーパタ

Table 2 Br⁻ SCC test results of various deposit-welded materials. (240 h test in 50 ppm Br⁻ water of 8 ppm DO at 250°C).

Materials	Pitting	SCC
D308ULC	○	○
D316ULC	○	○
SUSXM15J1	○	○
SUS329J1	○	○
Inconel 600	○	○
Hastelloy C276	×	×

○ : occurred , × : not occurred

ンが観察される。

そこでこのように肉盛溶接する材料の選定を目的として、各種肉盛溶接材の Br⁻ SCC 試験を行った。その結果を Table 2 に示す。肉盛溶接試験片は、各種材料の肉盛溶接材から Fig. 1 の形状のスリット溶接型試料を削出し、最後にスリットを TIG 溶接して作成した。304, 316 系ステンレス材には、極低炭素 (C<0.02%) の D 308 ULC と D 316 ULC を用いた。試験結果から明らかなように、孔食と SCC の発生が認められなかったのは Hastelloy C 276 のみである。試験条件をさらに苛酷にした DO 過飽和、250°C、1,000 ppm Br⁻ 水溶液中、168 h 試験においても、Hastelloy C 276 には腐食の兆候は全く認められなかった。Inconel 600 には大きい孔食底に小さいが、割れの発生が認められた。しかし 304, 316 系肉盛溶接材の SCC は、圧延材で発生した顕著な食孔経由型の SCC ではなかったことから、肉盛溶接材と圧延材とでは組織の違いの影響があると考えられる。Fig.12 に 304 系肉盛溶接材の SCC の様相を示す。割れは柱状組織を横切りまたは沿うように進行している。

3.2.3 貴金属めっきによる Br⁻ SCC 防止効果²¹⁾

経験的に、SCC はプラントのフランジ部のガスケット当り面に多発することから、貴金属めっきによる SCC 防止を検討した。

SUS 304 に貴金属 (Ru, Pd, Pt, Rh) めっきした場合の Br⁻ SCC 防止効果を Table 3 に示す。めっき厚みは 3μm、6μm の 2 種類について試験した。Table 3 には 2 種類の厚みの効果をまとめて示してある。Br⁻ SCC 防止効果があるのは Rh めっきのみで、Ru, Pd, Pt めっきには防止効果がない。Ru, Pd めっき材では割れの数が多く、Pt めっき材では割れは小さく、数も少ない。めっき

Fig. 12 Microphotographs of Br^- SCC in type 304 stainless steel deposit-welded.

膜は一般に多孔質であると言われており、 Br^- イオンの侵入を防止することはできない。いったん Br^- イオンが侵入するとアノードが限定され、却って孔食が進行することも考えられる。Fig.13 に Pd めっき材に発生した SCC の断面写真を示すが、食孔経由型の SCC であり、前述の限定された局部アノードからの腐食の進行と考えられる。しかし同じような表面状態でありながら何故 Rh にのみ SCC 防止効果があるのか、本研究では理由は明確でない。理由を明確にするためには、今後貴金属めっき材の電位測定など電気化学的検討が必要であると考える。

4. ま と め

ステンレス鋼の高温水中臭化物応力腐食割れについて検討した結果は、次のようにまとめられる。

(1) Br^- と Cl^- の挙動の相違点を従来データから比較した。 Br^- の影響の特徴は、 Br^- は Cl^- よりも吸着しやすく、 Br^- 雰囲気中でステンレス鋼は孔食が発生しやすく、溶解は抑制しにくい。また Mo は孔食抑制効果がない。

(2) Br^- 雰囲気中では、SCC 防止には DO 値を少なくとも 0.1 ppm 以下に抑える必要がある。

(3) Br^- 濃度 50 ppm 以上で SUS 304, 316 に食孔経由型の TGSCC が発生する。

(4) SCC の発生本数は、DO 濃度 0.5 ppm 以上で Cl^- 雰囲気中では Br^- 雰囲気中におけるよりもはるかに多い。

Fig. 13 A sectional microphotograph of Br^- SCC in Pd-plated SUS 304. (240 h test in 50 ppm Br^- water of 8 ppm DO at 250°C).

Table 3 Br^- SCC protection effect by noble metals plating. (240 h test in 50 ppm Br^- water of 8 ppm DO at 250°C).

materials	Results
SUS304	SCC
Ru plating	SCC
Pd plating	SCC
Pt plating	SCC (a few and fine)
Rh plating	No SCC

(5) 成長性 SCC の発生率は、すべての DO 濃度に対して Cl^- 雰囲気中におけるよりも Br^- 雰囲気中では非常に高い。 Br^- SCC が発生すると、漏洩につながるような大きな割れに成長する可能性が非常に高い。

(6) Hastelloy C 276 は圧延材、肉盛溶接材とも、苛酷な Br^- 雰囲気中においても完全な耐食材料である。

(7) 貴金属めっきのうち Rh のみが Br^- SCC 防止に効果がある。

最後に、本研究をまとめるに当たりサゼスションと貴

重な資料を頂戴致しました東北大学金属材料研究所・浅見勝彦博士に深く感謝の意を表します。

(Manuscript received September 19, 1995 ;
in final form February 2, 1996)

参 考 文 献

- 1) W. S. W. Lee, J. W. Olfield and B. Todd : *Desalination*, **44**, 209 (1983).
- 2) S. Nordin : *Desalination*, **44**, 255 (1983).
- 3) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪文生, 広瀬博章 : 防食技術, **30**, 516 (1981).
- 4) P. R. Rhodes : *Corrosion*, **25**, 462 (1969).
- 5) 浅輪光男 : 鉄と鋼, **57**, 1340 (1971).
- 6) M. A. Streicher : *J. Electrochem. Soc.* **103**, 375 (1956).
- 7) 塩原国雄, 森岡 進 : 日本金属学会誌, **36**, 471 (1972).
- 8) 藤井政夫, 熊田 誠 : 日本金属学会誌, **34**, 666 (1970).
- 9) W. M. Carrol and E. E. Lynskey : *Corrosion Sci.*, **36**, 1667 (1994).
- 10) J. Horvath and H. H. Uhlig : *J. Electrochem. Soc.* **115**, 791 (1968).
- 11) R. Guo and M. B. Ives : *Corrosion*, **46**, 125 (1990).
- 12) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova : *Corrosion*, **20**, 166 (1964).
- 13) Ja. M. Kolotyrkin : *Corrosion*, **19**, 261 (1963).
- 14) 藤井政夫, 熊田 誠 : 日本金属学会誌, **34**, 1005 (1970).
- 15) 東 茂樹, 幸 英昭, 村山順一郎, 工藤赳夫 : 防食技術, **39**, 603 (1990).
- 16) 熊田 誠 : 防食技術, **30**, 344 (1981).
- 17) ステンレス鋼の高温水中 SCC 分科会 : 防食技術, **27**, 671 (1978).
- 18) 幸 英昭 : 住友金属技報, **40**, 323 (1988).
- 19) M. O. Speidel : The 1st U. S.-Japan Joint Symposium on Light Water Reactors, Fuji, Japan (1978).
- 20) T. Hodgkiess, N. K. Ng and P. Argyropoulos : *Desalination*, **55**, 229 (1985).
- 21) 熊田 誠 : ステンレス鋼の応力腐食割れ防止構造, 特許 NO.1564474.