講 義

☐腐食学シリーズ(4)

金 属 の 環 境 ぜ い 化

菅 原 英 夫*

Environmental-Embrittlement of Metals

Hideo SUGAWARA*

1. ま え が き

気体または液体環境の影響をうけ、構造物・装置材料が異常な低荷重または短寿命で破壊に至る現象を広く環境-破壊、割れあるいはぜい化 (environmental-fracture, cracking, embrittlement) とよぶ。環境ぜい化は金属材料、破壊力学、腐食科学の境界領域に属し、それぞれの分野の重要課題としてある位置を占めつつある(本講では環境ぜい化の呼称を用いる)。化学工業¹⁾、原子力発電²⁾などの装置材料は環境ぜい化に悩まされ^{3), 4)}、その安全性という視野に立って多角的に研究されている^{5), 6)}。材料、力学、環境の各因子が複雑に関与する環境ぜい化はさらに応力腐食割れ⁷⁾⁻¹¹⁾、水素ぜい化¹²⁾⁻¹⁶⁾、腐食疲労¹⁷⁾⁻²¹⁾などに分類され、各現象はそれぞれ深い内容を有し、関係する解説も多い²²⁾。上記の3因子のいずれに着目するかによっても展望が異なり、本講ではすべてを網羅することとを避け、比較的事例の多い鉄鋼材料の環境ぜい化に焦点を当てることとする。

2. 応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking : SCC)

2-1 特 徴

静的な荷重あるいはひずみ条件下の材料が特定の腐食環境中において、ぜい性破壊類似の割れまたは破断に至る現象が応力腐食割れ(SCC)と定義されている。SCCについては次のような事実が経験的に知られている。

a) SCCは純金属に起こりにくく、Au, Ni, Fe から Ti, Al などのほとんどすべての合金に認められる²³⁾。

b) SCCは強酸性環境より弱酸性～アルカリ性環境中にて起こりやすい。

c) 実用上、小さい応力条件下(すべりが起こる程度)でも起こる。

d) 特定のアニオン、錯イオンを含む環境、例えば鉄鋼系は Cl^- イオン、 OH^- イオン、黄銅系は $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンによって SCC を示す。

e) 電位の影響が大きく、活性態/不動態境界近傍で起こり、SCCはカソード防食によって抑制できる。

f) 割れは引張り応力にはほぼ直角に進行、微視的には枝分かれをする(ジグザグ模様)。

g) 割れのモードに粒内割れと粒界割れがあり、材料、応力、環境の相違によって一義的に決まらない(後述の図6を参照)。

2-2 オーステナイト系ステンレス鋼の SCC

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、加工性、溶接性、製造しやすいなどのすぐれた特性を有するため、広く化学装置材料として用いられている。例えば原子力発電(BWR, PWR)において、SUS 304および316鋼、インコネル600、インコロイ800などは配管に使用されている。配管材料にSCCが認められるならば^{24), 10), 24)}、安全性、稼働率低下の諸問題につながり、多くの関心が寄せられている。表1は1965年以降10年間の化学装置の損傷例である²⁵⁾。SCC損傷は60%以上に達し、その重要性がうかがえる。以下、SCCに関与する影響因子について述べる。

2-2-1 環境側因子

SCCは Cl^- イオンを含み、表面皮膜が不安定となる環境中で起こりやすい。このため沸騰42% MgCl_2 溶液がSCC加速試験液として登場以来(Scheil, 1945年)、SCCの研究は飛躍的發展を遂げるようになった。実環境(希薄 Cl^- イオン)は加速試験液と異なるという問題点

* 室蘭工業大学(〒050 室蘭市水元町27-1)
Muroran Institute of Technology 27-1 Mizumoto-chō Muroran 050

表1 化学装置における損傷事例⁽²⁵⁾

事例の分類	材 質	ステン レス鋼	普通鋼	銅合金	その他	計	比率 (%)
応力腐食割れ		65	9	3		76	45.6
孔食		23	11	1		35	21.0
全面腐食		4	10			14	8.5
粒界腐食		5	1	2		8	4.9
すきま腐食		1				1	0.6
疲労による割れ		7	5	1	1	14	8.5
高温酸化腐食		2	6			8	4.9
熱応力割れ		1				1	0.6
バクテリア腐食			1			1	0.6
漬食・脱亜鉛腐食				2		2	1.2
水素脆性			5			5	3.0
低融点腐食			1			1	0.6
合 計		107	49	9	1	166	100
比 率 (%)		64.5	29.5	5.4	0.6		

のある中で、 $MgCl_2$ 系の SCC に関するデータは一つの指標にすらなっている注)。図1は42% $MgCl_2$ 溶液中（154℃）にて測定した 18-8-Ti 鋼の自然電位変化である（負荷応力：27～329 MPa）²⁷⁾。割れはピーク電位に達するまでに認められず、この期間を割れの誘導期間（ t_i ）とよび、表面皮膜形成に続くピット生成期間に対応する。ピーク電位以降はピットが割れにつながって伝播する過程に相当し、これを伝播期間（ t_p ）とよぶ。材料、応力、環境にも依存するが、 t_i と t_p が存在するのが SCC の特徴でもある。図2は304鋼の SCC と $MgCl_2$ 濃度の関係である²⁸⁾。 $MgCl_2$ 溶液の濃度（沸点）の上昇とともに、 t_i は長時間側へ、 t_p は短時間側へそれぞれ移行し、両者の合成は破断時間（ t_r ）に対応する。304鋼の t_r は140～150℃で最小となり、42～45% $MgCl_2$ 溶液の SCC

注) 42% $MgCl_2$ 溶液の沸点は当初 154℃ として取扱われていた²⁶⁾。正確な沸点は、45%–154℃、42%–143℃である⁹⁾。

図1 42% 沸騰 $MgCl_2$ 水溶液中での 18-8-Ti ステンレス鋼の SCC における電位変化²⁷⁾

試験液としての有用性が理解できる。電気化学反応あるいは表面皮膜の安定性は電位に依存し、図3は活性-不動態金属（例えば 304 鋼）の割れの起こしやすい電位域の模式図である²⁹⁾。SCC は特定電位域（活性態／不動態および不動態／過不動態）で起こりやすい。高濃度塩化物溶液の場合、溶存酸素の役割に不明な点が多い³⁰⁾。高温高圧水の場合、SCC の条件として Cl^- イオンと溶存酸素が必要であり、いずれか一方が少ないと割れにくくなる²⁹⁾。原子炉の定常運転中、 Cl^- イオン < 0.02ppm、溶存酸素 < 0.2ppm と規定されているが、酸素の混入は起動-停止の過程中に起こる^{10), 31)}。図4は鋭敏化ステンレス鋼の破断時間と溶存酸素の関係で³²⁾、0.2ppm の酸素量でも SCC を起こす可能性がある（図中の 3Sm は最大設計応力値 Sm の 3 倍の荷重に対応）。

2-2-2 金属側因子

(1) 合金元素：合金元素は、a) 金属組織学的変化（相の安定性、相変態、炭窒化物の析出・偏析）、b) 転位配列の変化、c) 機械的性質あるいは電気化学的性質などに関係する。以上の観点から、沸騰 $MgCl_2$ -304 鋼系の SCC 感受性と合金元素の関係について系統的に調べられ^{33), 34)}、その結果を表2に示す⁹⁾。結果において一致しない面もあるが、基本的に大きく分類できる。Ni³⁵⁾、Si³⁵⁾、C³⁵⁾ は有効元素として作用し、耐食性向上に効果のある Cr³⁵⁾、Mo³⁵⁾ は SCC 感受性を高め、P、N³⁶⁾ は有害である。単味添加にくらべ、共存すると SCC 感受性は多岐に変化し³⁵⁾ SCC 挙動の複雑性がうかがえる。

(2) 加工および熱処理：加工、溶接の過程を経て組み

図2 304ステンレス鋼の SCC におよぼす $MgCl_2$ 濃度の影響（応力 2.45 MPa）²⁸⁾

図3 典型的な活性-不動態金属のアノード分極曲線と割れをおこしやすい電位領域 (模式図)²⁹⁾

図4 鋭敏化ステンレス鋼の3Sm, 高温水中 (288°C) での割れ時間におよぼす溶存酸素の影響³²⁾

表2 応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響 (沸騰MgCl₂溶液)⁽⁹⁾

著 者	文 献	N i	C r	M o	S i	C u	C	N	P
TRUMANN, PERRY	34-1		×	□		□			
深瀬, 遅沢	-2		×	×	○	□			
伊東, 吉野	-3	○	×	×	○	□		□	
LOGINOW, BATES	-4	○	×	×	○	×	○	×	×
小若, 富士川	-5	○	×	×	○	×	○	×	×
高村, 下郡ほか	-6	○	×	×	○	○	○	□	×
上田, 角南, 安保, 弁田	-7	○	×		○	□	○		×

注 ○ 有効 × 有害 □ あまり大きい影響なし

立てられる配管や装置にしばしば SCC が観察されることから、SCC 感受性と加工^{37)~40)}および熱処理 (溶接過程の鋭敏化)^{41)~44)}の関係について検討されている。42% MgCl₂ 溶液中の応力-破断時間曲線から求まる破断限界応力値 (σ_{th}) と冷間加工度の関係において、304 鋼の σ_{th} は冷間加工度15%近傍で極小となる⁴⁰⁾。一方、Ni 量の多い鋼 (11.5% Ni) の σ_{th} は加工度に依存せず一定である。304鋼は加工誘起変態温度 ($Md_{pt} \approx 120^{\circ}C$)⁴⁵⁾ 以下の加工によって、加工誘起マルテンサイト (α' および ϵ 相) を形成することが知られている。この場合の (α' および ϵ 相) は SCC 感受性 (MgCl₂ 溶液) に関係するという説⁴⁶⁾と関係しない説⁴⁷⁾があり、詳細は不明である。304 鋼は水素を吸収することにより (電解チャージ)、水素誘起マルテンサイトを形成する⁴⁸⁾。H₂SO₄-

NaCl 溶液中における304鋼の SCC 感受性は加工および水素誘起マルテンサイトの形成によって増大する⁴⁹⁾。鋭敏化をうけた304鋼の溶接熱影響部 (HAZ 部) には Cr 炭化物を形成し、粒界腐食の原因となる。高温高圧水中において、304 鋼の HAZ 部には粒界型応力腐食割れ (IGSCC) が観察される^{41)~44), 50)}。

一方、実環境中における IGSCC は使用開始数年後に認められることから、実環境類似の温度域で低温鋭敏化 (300~400°C) を示すかどうかについて検討されている⁵¹⁾。最近の SCC 研究は実環境類似の条件下で行なわれる趨勢にある。

2-2-3 試験法

SCCの研究は、a) 電気化学的研究 (例えば一定応力下における電流、電位の経時変化、一定電位下の応力-

ひずみ曲線, およびひずみ速度—電流曲線の測定, 環境因子の変化), b) 材料学的研究 (合金の組織および組成, 加工, 熱処理) の両面からなされることが多く, 一方, 試験法は応力負荷の相違から分類される。

(1) 定変形法: V字曲げ, Cリング, 3点支持の各法のように, 一定変形を与えた各種材料の SCC 感受性を調べるのに適する。

(2) 定荷重法: 試験初期に所定の荷重を負荷した試料の破断に至るまでの時間, 電位変化を測定する。上記2方法は特別な装置を必要とせず, 材料の定性的 SCC 感受性を調べることができる。

(3) 定歪速度法: 一定歪速度条件下の応力—歪み (伸び) 曲線を測定する方法で, インストロン型引張り試験機が必要である。本方法は SERT 法 (slow extension rate technique) あるいは SSRT 法 (slow strain rate technique) とよばれ, SCC 促進法としてのみでなく⁵²⁾, SCC 機構の解明⁵³⁾, SCC 評価⁵²⁾に広く活用されるようになっている。

2-2-4 機構

材料/応力/環境の初期条件が整えば, 時間の長短はあっても例外なく割れ発生が認められるのが SCC 現象である。ステンレス鋼/塩化物系の SCC 機構 (仮説を含む) はこれまでいくつか提唱されている。しかし黄銅系その他の合金の SCC をも矛盾なく説明できるような普遍的機構は現在確立されていない。本講ではステンレス鋼の SCC 機構を展望することにする。機構解明において「割れ先端で何が起きているか」が問題となる⁵⁴⁾。例えば, 割れ先端の塑性域あるいは化学種濃度 (H^+ イオン, Cl^- イオン, 酸素) の問題は実験上の困難さから十分に解明されていない。SCC 機構としては, a) 合金元素および不純物元素, b) 環境の化学種, c) 温度, d) 応力の各因子の役割, e) 割れ先端側壁の溶解の抑制, f) 割れの発生と伝播, を説明できるものでなければならない。

(1) Mechanochemical 反応: 塑性変形にともなって転位, 空孔の増加やすべりステップの形成により, 金属の溶解あるいは吸着物質の接触分解反応が促進する現象を mechanochemical 反応とよんでいる。304鋼/ $MgCl_2$ 系の SCC は mechanochemical 反応による溶解現象と解釈される^{55), 56)}。すなわち活性点の数, アノード反応の交換電流密度などを考慮すると, 応力は腐食を加速する役割をもつとみなされる。SCC 現象はこの説で解釈できないとする反論もあるが, この説を基調に SCC 研究は大きく前進した。

(2) 活性経路溶解説: 化学的活性経路は応力または粒界析出によって形成し, この経路に沿って局部的溶解 (active path corrosion: APC) が起こる現象を SCC と考える。

i) 転位説: 転位は障害物 (粒界, 析出物, Lomer-Cottrell の不動転位など) が原因となって集積する。障害物は積層欠陥エネルギー (stacking fault energy: SFE) (γ 値) が低いと安定になり, 転位は単一すべり面上に制限されるようになる。 γ 値の低い合金系の転位分布はプラナー構造となり, 粗大すべりを呈する⁵⁷⁾。 γ 値の高い系の転位は交さすべり面上を動くため, 転位分布はセルラー構造として微細すべりとなる⁵⁷⁾。図5は転位分布と SFE との関係である^{58), 59)}。ステンレス鋼の γ 値は 18Cr-Ni 鋼において極小となり, 低 Ni および高 Ni 側で増大する。図6は沸騰 42% $MgCl_2$ 中における 304 鋼の粒内割れおよび高温水 (350°C) 中, 6 カ月経過後に認められたインコネル 600 系 (18Cr-77Ni-0.005C) の粒界型応力腐食割れの一例である。 $MgCl_2$ 溶液中の 304 鋼の粒内割れ挙動および高 Ni 合金の耐 SCC 性は SFE の観点から解釈できる。しかし微量元素の効果, 役割までを SFE と関係づけて説明できるまでになっていない。高温水中の IGSCC 挙動へ転位説を適用した報文は見当たらず, HAZ 部の鋭敏化と関係づけて解釈されている。

ii) 表面皮膜の連続的破壊説: Cu 合金/アンモニア系の場合, 表面に tarnish 皮膜 (ぜい化層) を形成し, 応力による皮膜破壊の個所が再不働態化するまでの溶解が SCC と考えられる⁶⁰⁾。薄い不働態皮膜形成の 304 鋼/ $MgCl_2$ 系の場合, 塑性変形はすべりステップを形成して表面皮膜を破壊し, それに続く活性溶解が SCC 現象と解釈される⁵⁹⁾。この条件としては粗大すべりによる新生面の露出であり, 低 γ 値合金 (プラナー転位) は粗大すべり型である。かくして応力は結晶粒内に集中し, 粒内割れの原因となる。割れの発生と伝播に関係するこの機構は広く容認されており, 図7はその模式図である⁵⁹⁾。基本的には, 皮膜の破壊, 新生面の溶解, それに続く再不働態化の繰返しさが SCC 過程となる。一定環境条件下の SCC 挙動はひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) に依存することが知られ

(a) セルラー構造 (b) プラナー構造
図5 転位構造と積層欠陥エネルギー⁵⁸⁾。(a)純ニッケル (積層欠陥エネルギーが大きい), 10%の加工変形, (b)ニクロム (積層欠陥エネルギーが小さい), 10%の加工変形⁵⁸⁾。

(a) 304L 鋼

(b) インコネル600系

図6 応力腐食割れ。(a)42% $\text{MgCl}_2^{61)}$, (b)高温高圧水 (350°C) 中に6ヵ月浸せき²⁹⁾。 図7 すべりステップと局部溶解の関係(模式図)⁵⁹⁾

ている。SSRT 法において、 $\dot{\epsilon}$ を速い方から遅い方へ移行させると、SCC 感受性は増大、さらに遅い $\dot{\epsilon}$ では逆に割れにくくなる⁵³⁾。これは新生面の溶解速度と再不働態化速度の大小に関係するものとして解釈される。 $\dot{\epsilon}$ の速い場合は機械的破壊に近く、SCC とは別の領域に属する。

2-2-5 亀裂伝播速度と応力拡大係数

SCC において割れが生じ、それがどの程度の伝播速度

で進行するかがわかるなら、装置の残存寿命の予測あるいは早期補修が可能である。そのため線形破壊力学を適用して力学条件を明確にし、亀裂伝播速度 da/dt (2a: 亀裂長さ, t : 時間) を考察する手法がとられる⁶¹⁾。この場合の有用なパラメーターは応力拡大係数 (stress intensity factor) K であり、SCC および腐食疲労 (後述) の亀裂先端の応力場を $K = \sigma \sqrt{a\pi c}$ であらわす (σ : 公称応力, 単位: $\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。図8は K と da/dt の関係を示

す模式図である⁶¹⁾。初期の K 値の小さい領域の da/dt は K 値に依存して増加し、活性溶解律速過程に属する。中期Ⅱ領域の da/dt は K 値の増加に関係なく一定値を示し、化学種の拡散律速過程である（割れは枝分かれ）。末期Ⅲ領域は K 値に依存する da/dt の増加となり、急速な機械割れ過程に対応する。以上のような考察は塑性変形しやすい靱性材料への適用に難点も残されるが、SCC 過程の破壊力学的取扱いとして今後期待される分野と考える⁶²⁾。

3. 水素ぜい性 (Hydrogen Embrittlement : HE)

合金とくに鉄鋼材料と水素との出会いは、製造過程（鉄鋼、熱処理、酸洗い、めっき、溶接など）から使用過程（水素発生型腐食環境、化学工場の高圧高圧水素環境など）に至るまでさまざまである。金属中における水素の存在状態あるいは存在位置は別として、水素を吸収した鋼は引張強度や硬度の変化が小さくても、伸び・絞り低下からもたらされるぜい性破壊類似のぜい化挙動を示すようになる。この現象を水素ぜい性 (HE) とよんでいる。鉄鋼材料のみでなく非鉄材料 (IVa, Va, VIa 族金属) にも認められ、多くの関心が寄せられている。たとえば多目的原子炉用熱交換器材料、核融合第一壁材料の開発において材料中の水素（重水素、三重水素）の挙動についての知見、あるいはエネルギー資源として

水素利用上の課題など水素の問題が重要となっている（本講では鉄鋼系に限定）。水素吸収の鋼に引張り強度以下の応力を作用させると、ある時間経過後に破壊がみられることから遅れ破壊 (delayed fracture) ともよばれる。水素ぜい性による破壊は予測困難な場合が多く、安全操業上厄介な問題の一つである⁶³⁾。

3-1 HE の特徴

鋼のカソード防食は SCC にも有効でも HE には有害となり、以下に主な特徴を示す。

3-1-1 時間

挙動は遅れ破壊であり、遅れ破壊曲線の模式図を図 9 に示す⁶⁴⁾。水素添加材料に（カソードチャージ）ある応力を負荷し、亀裂発生（潜伏）および破断するまでの時間を測定する。小さい応力では破断時間が長くなり、ある限界値に達すると破断に至らない下限界応力が認められる。実用上、下限界応力値の大きい鋼が重要となるが、それは一義的に決まらない。

3-1-2 温度・ひずみ速度

図10は HE に及ぼす温度とひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) の影響である⁶⁵⁾。焼鈍材（図10-a）にくらべ水素吸収の場合、ぜい化は ($\dot{\epsilon}$) が小さい程顕著である。ぜい化温度は $-100 \sim +100^\circ\text{C}$ の領域にあって、常温近傍で脆化しやすい。

3-1-3 水素濃度

超高張力鋼の遅れ破壊曲線と水素濃度の関係を図11に示す⁶⁴⁾。水素チャージ後、 150°C の加熱によって水素濃度を減少させると、遅れ破壊を消失して元の性質に近くなる。

3-1-4 鋼の強度水準

鋼の強度水準を高めることは圧力タンク、橋梁、自動車などの軽量化が可能となり、高張力鋼 ($40 \sim 100 \text{ kgf/mm}^2$)、超高張力鋼 ($120 \sim 280 \text{ kgf/mm}^2$) が開発された。しかし強度水準が 120 kgf/mm^2 以上では HE に敏感となり、微量水素でも、低応力でも HE の危険性は避けられない¹³⁾。湿潤環境下での高力ボルトの使用は HE に対する考慮が必要である。

3-1-5 硫化物環境

図 8 き裂伝播速度と応力拡大係数の関係⁶¹⁾

図 9 水素を含有した高張力鋼のおくれ破壊特性 (模式図)⁶⁴⁾

図10 SAE 1020 鋼の延性に及ぼすひずみ速度と温度の影響：(a)焼鈍材。(b)カゾードチャージ(4% $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 1\text{h}$)、曲線 i はぜい化領域⁶⁵⁾。

油井管、球状タンクに使用した高張力鋼の溶接部に環境割れが観察された^{12), 66)}。これは環境中の硫化物（主に H_2S ）に原因することから、硫化物割れとよばれている。図12は 5% NaCl 水溶液中における破断時間におよぼす H_2S 濃度の影響である⁶⁷⁾。材料硬度が大きいほど割れ感受性は増し、微量 H_2S でも割れに至る。現在、硫化物割れを回避するための方策として、鋼の強度 $\leq 60 \text{ kgf/mm}^2$ 、硬度 ≤ 22 の材料が推奨されている⁶⁸⁾。

3-1-6 高温高圧水素

鋼中への水素平衡溶解度は鋼の組織、成分によって異なるが、一般に Sierverts 法則にしたがい溶解度は温度、圧力に比例して増大する。高温 ($200 \sim 600^\circ\text{C}$)、高圧 ($1 \sim 60 \text{ MPa}$) を取扱う化学工業装置材料は水素（侵入・拡散）によって侵食をうけ破壊を起こすことがある⁶⁹⁾。この現象は水素侵食とよばれ、フェライト鋼特有に起こると考えられていた。オーステナイトステンレス鋼は水素の拡散係数が小さく、水素損傷を受けにくい材料に属していた。近年 304 鋼は使用条件の苛酷とともに水素損傷を起こすことが指摘され^{70)~73)}、水素利用上、材料に寄せられる新しい課題である⁷³⁾。

図11 水素吸収超高張力鋼 (15.7 MPa) の遅れ破壊曲線と水素濃度の関係⁶⁴⁾

3-2 水素ぜい性の機構

水素侵食（損傷）は本来の HE と内容において異なり、機構も異なるので省略する。HE の機構は関与する因子のどれを重視するかによっても異なる。これまで提出された主な説として、内圧説^{74), 75)}、表面エネルギー低下説^{76), 77)}、三軸応力場ぜい化説⁷⁸⁾、転位説⁷⁹⁾、水素集合体説⁸⁰⁾ などがある。HE は水素の存在状態、拡散挙動、転位との相互作用などの基本的問題、材料の構造、組織、不純物、欠陥などの材料学問題にも関連するため、定説がない。最近、新しい角度からの検討のために、超高純度鉄と水素の関係について研究されている^{81)~83)}。

4. 腐食疲労 (Corrosion Fatigue : CF)

ある荷重を繰返しうけて運転される車両、船舶、化学装置機器の材料は応力の大小、繰返し数に対応して破壊に至ることがあり、これを疲労という。人間の疲労は休息・睡眠によって回復しても、材料の疲労は蓄積しながら破壊の方向へ進む。例えば回転曲げ試験機を用い、応力 (stress) — 繰返し数 (number) 曲線 (S-N 曲線) を測定すると、図13の結果がえられる¹⁹⁾。乾燥疲労（大気中）の場合、応力の低下とともに破断までの繰返し数は

図12 5% NaCl 溶液中における炭素鋼の破断におよぼす硬度と H_2S 濃度⁶⁷⁾

増加し、無限に繰返し数を増しても破断に至らない応力が存在する。この応力を疲労限という。

4-1 腐食性環境

腐食性環境（湿潤ふん囲気、水道水、海水を含む）の場合、疲労限が消失する現象を腐食疲労（CF）とよび、金属光沢を有していても、すべりが起こる程度の小さい応力下で破壊が起こる。SCC と異なって CF は動的応力負荷条件なら、純金属、合金、環境の種類に関係なく、すべての組み合わせのもとで起こるのが大きな特徴である。実用的材料に疲労損傷が観察されるが、厳密には CF に属する場合が多い¹⁹⁾。応力が変動し、材料と環境の組み合わせが特定の場合、CF と SCC が同時あるいは交互に起こることが考えられる。高張力鋼、ステンレス

鋼に経験される CF と SCC の関係を、応力比（R）と繰返し速度（f）の関数で示すと、図14に示す模式図がえられる（ $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ は +1 において静的引張り応力、 $R = 0$ は片振り引張りサイクル、 $R = -1$ は上下対称の引張り圧縮サイクルに相当する）¹⁹⁾。R が 1 に近く、f が小さい場合は（図の右上方）SCC の傾向、左上方では CF 優先となる。既述したように環境脆化に関係する因子は多彩であり、特に CF の場合の力学因子として、最大応力拡大係数 $K_{\max}$ 、応力比 R、荷重、繰返し速度 f、荷重波形などを考慮する必要がある。CF 事例が単純でないのも上記のことから理解される。個々の因子について、それぞれ多角的に研究されており、CF の機構・解説^{17)~21)}を含め他にゆずる。

4-2 破壊強度設計への線形破壊力学の適用

環境ぜい化における亀裂伝播を支配する因子として、新生面の腐食速度と再不働態化速度の競合が考えられる⁶⁴⁾。亀裂先端新生面の形成速度は力学的因子すなわち破壊力学的パラメータで整理できる。疲労亀裂伝播速度 da/dN と亀裂先端の応力場をあらわす応力拡大係数 K の間に

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係が成立する。ここで ΔK は繰返し荷重によって生ずる亀裂先端の応力状態の幅すなわち $K_{\max} - K_{\min} = \Delta K$ と定義され、 m ($=2 \sim 10$) と C は定数である。比較的単純な板あるいは角柱材の場合の K は

$$K = P/(W \cdot B) \cdot \sqrt{a} \cdot Y \quad \dots\dots\dots (2)$$

によって求まる。ここで P：荷重、W：亀裂進行方向の試料幅、B：厚さ、Y：補正関数（W、a、試料形状に

図13 腐食材の疲労と腐食疲労（模式図）¹⁹⁾

図14 正弦波形の応力比 ($\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$) とくり返し速度の効果をもちいた SCC 感受性材料の腐食疲労と SCC の関係。（高張力鋼の経験をもとに作成した概念図）¹⁹⁾

図15 鉄鋼材料のき裂伝播速度と応力拡大係数振幅の関係¹⁹⁾

よって決まる)である。 K は弾塑性体の力学的条件(試料形状、亀裂長さと分布、荷重分布など)を数量化でき、実験結果の解析が容易となる。 ΔK と da/dt の一般的関係を図15に示す¹⁹⁾。亀裂成長のしきい条件を K_{th} 、急速破断条件を K_{IC} (材料の破壊靱性に対応)とすると、 $\Delta K < K_{th}$ では検出可能な亀裂成長がなく、 $\Delta K > K_{IC}$ では不安定急速破壊に対応する。図15はその一例であり、 da/dt はとりまく因子の変化によって変わってくる。しかし上記の方法論は解析の定量化のため重要であり、今後の展開が注目される。

5. お わ り に

研究室の片隅に住む者にとっても、明日のエネルギー事情の深刻さが感じられる。新しいエネルギー源を何に求めるようになって、装置材料の選定は環境ぜい化を通じて慎重でなければならないと考える。これまで、システムの設計、材料選定、施工などがなされる場合、腐食領域は副次的問題として取扱われていたかも知れない。環境ぜい化の頻発はそれが原因でないにしても、環境ぜい化への配慮は装置の安全性のために避けて通れない問題になりつつある。この中で腐食防食の研究へ寄せられる関心と期待の大きさを聞くにつけ、その当惑をかくせないでいる。

本講において、書き足りないというより、環境ぜい化の周辺を圧縮して述べることに努めたため、模式図の多い不備な解説となったことをお詫びする。環境ぜい化の一端でもご理解願えれば幸いである。

文 献

- 1) H. Spahn, G.W. Wagner and U. Steinhoff; SCC and HE in The Chemical Industry, The SCC and HE of Iron Base Alloys, p. 80 (1973, NACE)
- 2) S.H. Bush and R.L. Dillon; Stress Corrosion in Nuclear Systems, 文献(1)に同じ, p. 61
- 3) "腐食事例"編書; 応力腐食割れ事例の収集と解析, (1978, 日本材料学会腐食防食専門委員会)
- 4) 向井喜彦他7名; "特集号"化学装置の使用損傷とその防止対策, 溶接学会誌, **48**, p. 149 (1979)
- 5) Ohio State Univ., Proceeding of Conference, Fundamental Aspect of SCC (1967, NACE)
- 6) NACE.; SCC and HE Iron Base Alloys (1973, Unieux-Faniy) (France)
- 7) 木島茂; 環境脆化の通性と SCC 機構の理論的背景, 腐食技術, **12**, p. 357, 405, 453, 501 (1963)
- 8) 下平三郎; 金属材料の環境脆化の機構, 日本金属学会会報, **13**, p. 779 (1974)
- 9) 小若正倫; ステンレス鋼および高ニッケル合金の SCC に関する最近の進展, 鉄と鋼, **60**, p. 427 (1974)
- 10) 小若正倫; 発電用原子力プラントにおける SCC と対策, 材料, **25**, p. 1057 (1976)
- 11) 大谷南海男; 応力腐食割れ, 防食技術, **26**, p. 655 (1977)
- 12) 堀川一男; 高張力鋼の硫化物腐食割れ, 鉄と鋼, **54**, p. 610 (1968)
- 13) 山本俊二; 遅れ破壊について, 鉄と鋼, **55**, p. 326 (1969)
- 14) 大西敬三; 鋼の水素脆性に関する最近の研究, 日本金属学会会報, **8**, p. 576 (1969)
- 15) 谷村昌幸, 角南英八郎; 軟鋼および高張力鋼の SCC, 日本金属学会会報, **8**, p. 673 (1969)
- 16) 南雲道彦; 鋼の水素脆性, 金属と水素, p. 106 (1974, 日本金属学会編)
- 17) 北川英夫; 腐食性環境と疲労強度, 第3回西山記念技術講座 (1969, 日本鉄鋼協会)
- 18) 北川英夫; 腐食疲労の破壊力学と問題点, 防食技術, **24**, p. 35および91 (1975)
- 19) 近藤達男; 腐食疲労, 防食技術, **26**, p. 31 (1977)
- 20) 遠藤吉郎; 腐食疲労, 防食技術, **26**, p. 583 (1977), 環境疲労き裂の進展, 材料, **26**, p. 707 (1977)
- 21) 駒井謙治郎; 腐食疲労, 材料, **27**, p. 110 (1978)
- 22) 第20・21回西山記念技術講座; 鉄鋼材料の環境脆化 (1973, 日本鉄鋼協会)
- 23) S.W. Shepard; Corrosion Resulting from Non-Uniform Attack, Corrosion, **17**, No. 3, p. 19 (1961)
- 24) R.L. Cowan and G.M. Gordon; Intergranular SCC and Grain Boundary Composition of Fe-Ni-Cr Alloys, 文献(6)に同じ, p. 1023
- 25) 西村真幸; 化学装置における腐食事例, 第22回腐食防食討論会予稿集 (腐食防食協会他), p. 15 (1975)
- 26) 例えば F.S. Fang; Corrosion, **18**, p. 378t (1962), T.P. Hoar; Corrosion, **19**, p. 331t (1963), T.J. Smith and R.W. Staehle; Corrosion, **23**, p. 117 (1967)
- 27) T.P. Hoar and J.G. Hines; SCC of Austenitic Stainless Steels in Aqueous Chloride Solution, SCC and Embrittlement, p. 107 (1956, John Wiley)
- 28) 小若正倫, 工藤赳夫; 種々濃度の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の SCC におよぼす成分元素の影響, 日本金属学会誌, **37**, p. 1320 (1973)
- 29) G.L. Theus and R.W. Staehle; Review of SCC and HE in the Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys, 文献(6)に同じ, p. 845
- 30) 例えば S. Banart and D.V. Rooyen; J. Electrochem. Soc., **108**, p. 222 (1961), 小若正倫, 工藤赳夫; 第20回腐食防食討論会予稿集, (腐食防食協会他), p. 325 (1973)
- 31) S.H. Bush; 原子力プラント安全性保証シンポジウ

- ム (1975)
- 32) W. Berry, E.L. White and W.K. Boyd ; SCC of Sensitized Stainless Steel in Oxygenated High Temperature Water, Corrosion, **29**, 451 (1973)
- 33) A.J. Sedriks ; SCC of Stainless Steels and Nickel Alloys, J. Inst. of Metals, **101**, 225 (1973)
- 34) 例えば, 1. J.R. Trumann and R. Perry ; Brit. Corrosion J., **1**, p. 60 (1966), 2. 深瀬, 遅沢 ; 日本金属学会講演概要, p. 103 (1967), 3. 伊東, 吉野 ; 日本金属学会講演概要, p. 103 (1967), 4. A.W. Loganow and J.E. Bates ; Corrosion, **25**, 15 (1969), 5. 小若, 富士川 ; 住友金属, **23**, No. 4, p. 1 (1971), 6. 高村, 下郡, 山形, 河内, 高石 ; 神戸製鋼, **19**, 15 (1969), 7. 上田, 角南, 山本, 安保, 牟田 ; 製鉄研究, **273**, 135 (1971)
- 35) 小若正倫, 富士川尚男 ; オーステナイトステンレス鋼の SCC におよぼす成分元素の影響, 日本金属学会誌, **34**, 1054 (1970)
- 36) 小若正倫, 富士川尚男 ; オーステナイトステンレス鋼の SCC におよぼす燐および窒素の影響, 日本金属学会誌, **34**, 1047 (1970)
- 37) H.P. Hawkes, F.H. Beck and M.G. Fontana ; Effect of Applied Stress and Cold Work on SCC of Austenitic Stainless Steel by Boiling 42% $MgCl_2$, Corrosion, **19**, 247t (1963)
- 38) P.J. Greeley, V.J. Russo, R.K. Saxer and J.R. Myers ; The Effect of Cold Work on the SCC of Type 302 Austenitic Stainless Steel, Corrosion, **21**, 327 (1965)
- 39) 内田仁, 小寺沢啓司, 山田巖 ; 高速引張り加工を与えた SUS 304および305ステンレス鋼の SCC, 防食技術, **25**, 543 (1976)
- 40) 渡辺正紀, 向井喜彦, 曾根祥光 ; オーステナイト不銹鋼の SCC に関する研究 (第7報) —冷間加工の影響—, 溶接学会誌, **36**, 1015 (1967)
- 41) J.S. Armijo ; Intergranular SCC of Austenitic Stainless Steels in Oxygenated High Temperature Water, Corrosion, **24**, 319 (1968)
- 42) B.E. Wilde ; Technique for Studying the Kinetics of Intergranular Crack Nucleation on AISI Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Water at 289°C, Corrosion, **25**, 359 (1969)
- 43) W.L. Clarke and G.M. Goldon ; Investigation of SCC Susceptibility of Fe-Cr-Ni Alloys in Nuclear Reactor Water Environments, Corrosion, **29**, 1 (1973)
- 44) M. Hishida and H. Nakada ; Constant Strain Rate Testing of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water, Corrosion, **33**, 332, 403 (1977)
- 45) 上出英彦, 菅原英夫 ; H_2SO_4 -NaCl 溶液中における 18-8 鋼の SCC におよぼす加工組織の影響, 日本金属学会誌, **40**, 1243 (1976)
- 46) S.S. Birley and D. Tromans ; SCC of 304 Austenitic Steel and the Martensite Transformation, Corrosion, **27**, 63 (1971)
- 47) 渡辺正紀, 向井喜彦, 高見国夫 ; オーステナイト系ステンレス鋼の SCC に関する研究—冷間加工の影響—, 溶接学会誌, **37**, 611 (1968)
- 48) 蒲地一義, 宮田節夫, 衛藤正美 ; オーステナイト系ステンレス鋼の水素吸蔵に関するX線的研究, 日本金属学会誌, **33**, 824 (1969)
- 49) 上出英彦, 菅原英夫 ; 18-8 ステンレス鋼の H_2SO_4 -NaCl 溶液中における水素チャージの影響, H_2SO_4 -NaCl 溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼の SCC におよぼす Ni および N の影響, 日本金属学会誌, **42**, 850 (1978), **43**, 720 (1979)
- 50) 森康彦, 服部成雄, 深井昌, 佐々木良一 ; ステンレス鋼の鋭敏化度と高温水 SCC 感受性との関係, 腐食防食協会春期講演会予稿集, 18 (1979)
- 51) M.J. Povich ; Low Temperature Sensitization of Type 304 Stainless Steel, Low Temperature Sensitization of Weld Type 304 Stainless Steel, Corrosion, **34**, 61, 269 (1978)
- 52) C.D. Kim and B.E. Wilde ; Stress Corrosion Cracking, The Slow Strain Rate Technique, p. 97, (1979, ASTM, STP)
- 53) 例えば, 寺本和啓, 高野道典 ; SERT 法による 304 鋼の沸騰 42% $MgCl_2$ 中における SCC 伝播に関する研究, 日本金属学会誌, **43**, 744 (1979), 中山武典, 浅見勝彦, 高野道典 ; SERT 法による 304 鋼の 20% NaCl 水溶液中における SCC, 防食技術, **28**, 568 (1979)
- 54) SCC シンポジウム ; 割れ先端で何がおこっているか, 日本金属学会第II総合分科会 (1974)
- 55) T.P. Hoar ; Stress Corrosion Cracking, Corrosion, **19**, 331t (1963)
- 56) 大谷南海男 ; ひずみ電極, 日本金属学会会報, **12**, 233 (1973), 応力と腐食, —メカノケミストリー序論—, 鉄と鋼, **65**, 556 (1979)
- 57) H.W. Pickering and P.R. Swann ; Electron Metallography of Chemical Attack upon Some Alloys Susceptible to SCC, Corrosion, **19**, 373t (1963)
- 58) D.L. Douglass G. Thomas and W.R. Roser ; Ordering, Stacking Faults and SCC in Austenitic Alloys, Corrosion, **20**, 15t (1964)

- 59) T.J. Smith and R.W. Staehle ; Role of Slip Step Emergence in the Early Stage of SCC in Face Centered Iron-Nickel-Chromium Alloys, Corrosion, **23**, 117 (1967)
- 60) 鈴木陽之助, 久松敬弘 ; アンモニア水溶液中における純鋼の SCC, 防食技術, **23**, 29 (1974)
- 61) M.O. Speidel ; SCC Growth in Austenitic Stainless Steel, Corrosion, **33**, 199 (1977)
- 62) 向井喜彦, 村田雅人, 福島寿文 ; オーステナイトステンレス鋼ならびにその溶接継手における SCC 伝播特性の破壊力学的評価に関する研究, 溶接学会誌, **48**, 338 (1979), ステンレス鋼の SCC に対する破壊力学の適用について, 溶接学会誌, **48**, 903 (1979)
- 63) 例えば M.O. Speidel and P.M. Fourt ; SCC and HE in Industrial Circumstances, 文献(6)に同じ, p. 57 (文献(6)には他に20篇余集録)
- 64) A.R. Toroiano ; The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Trans. ASM., **52**, 54 (1960)
- 65) T. Toh and W.M. Baldwin ; Ductility of Steel With Varying Concentration of Hydrogen, SCC and Embrittlement, p. 176 (1956, John Wiley)
- 66) 松島巖 ; 炭素鋼, 低合金鋼の応力腐食割れ, 文献(2)に同じ, p. 43
- 67) C.M. Hudgins R.L. McGlasson and W.M. Rosborough ; Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels, Corrosion, **22**, 238 (1966)
- 68) NACE Committee, T1-B Report ; Material Protection, **2**, 89 (1963)
- 69) 石塚寛, 千葉隆一 ; 高温高圧水素による鉄鋼の脆化, 鉄と鋼, **56**, 93 (1970)
- 70) M.B. Whiteman and A.R. Troiano ; HE of Austenitic Stainless Steel, Corrosion, **21**, 53 (1965)
- 71) M. L. Holzworth ; HE of Type 304 Stainless Steel, Corrosion, **25**, 107 (1969)
- 72) 蒲池一義, 米屋秀夫, 大林省三 ; オーステナイト系ステンレス鋼の SCC に関する材料強度学的研究, 日本金属学会誌, **36**, 357 (1972)
- 73) 野村茂雄, 長谷川正義 ; オーステナイト系ステンレス鋼の水素損傷, 日本金属学会会報, **15**, 563 (1976)
- 74) C.A. Zaffe and O.G. Specht ; Effect of Composition, Heat-Treatment, and Cold Work on the HE of Stainless Steel Wire during Cathode Pickling, Trans. ASM., **39**, 196 (1947)
- 75) A.S. Tetelman ; The Mechanism of HE in Steel, 文献(5)に同じ, p. 446
- 76) N.J. Petch ; The Cleavage Strength of Polycrystals, J. Iron Steel Inst., **174**, 25 (1953)
- 77) B.A. Bilby and J. Hewitt ; Hydrogen in Steel, -The Stability of Micro Crack-, Acta Met., **10**, 587 (1962)
- 78) J.G. Morlet, H.H. Johnson and A.R. Troiano ; A New Concept of HE in Steel, J. Iron Steel Inst., **189**, 37 (1958)
- 79) H.G. Vaughan and M.E. de Morton ; An Effect of Hydrogen on the Hardness of Mild Steel, J. Iron Steel Inst., **182**, 389 (1958)
- 80) 藤田英一 ; 水素による鋼の遅れ破壊理論, 金属材料と水素のシンポジウム予稿集, p. 30 (日本金属学会, 1971)
- 81) 羽木秀樹, 林安徳, 大谷南海男 ; 電解鉄の変形応力におよぼす固溶水素と水素析出の影響, 日本金属学会誌, **42**, 124 (1978)
- 82) 浅野滋, 西野洋一, 大塚陸郎 ; 電解チャージによる鉄鋼の固溶硬化と異常軟化現象, 日本金属学会誌, **43**, 241 (1979)
- 83) H. Kimura and H. Matsui ; Script Met., **13**, 221 (1979)
- 84) T. Shoji, S. Aiyama, H. Takahashi and M. Suzuki ; Effect of Stress Intensity Rate and Stress Ratio on Corrosion Fatigue Crack Growth Enhancement below K_{ISCC} , Corrosion, **34**, 276 (1978)
- *文献中, “応力腐食割れ” および “Stress Corrosion Cracking” を SCC, 水素ぜい性および “Hydrogen Embrittlement” を HE, と略記。