

論 文

硫酸中のステンレス鋼の応力腐食割れ*

浅 輪 光 男**

Stress Corrosion Cracking of 18-8 Austenitic Stainless Steel
in Sulfuric Acid

Mitsuo ASAWA

Synopsis:

Weight loss and fracture time measurements of 18-8 stainless steel were performed with 4 N H_2SO_4 solution containing sodium halides of various concentrations in the temperature range $25^\circ\sim 98^\circ C$.

Crackings of the tensile specimens occurred within the temperature range $60^\circ\sim 98^\circ C$ in the acid solution containing chloride, bromide, or iodide, concentrations of which were about $2\times 10^{-2}\sim 5\times 10^{-1} N$, $10^{-4}\sim 10^{-3} N$, or $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-5} N$ respectively. The effect of temperature on the time to fracture caused in the chloride containing solution was identical with that in the iodide containing solution within the temperature range $45^\circ\sim 98^\circ C$ and was also identical with that in the bromide containing solution within the temperature range $60^\circ\sim 80^\circ C$. In the acid solution with chloride, applied anodic current made the time to fracture shorter and cathodic current made it longer.

Although observed crackings were closely related to the inhibiting property of halogen ions, yet they may be not stress sorption cracking but stress corrosion cracking, where the halogen ions may act as passivating species on slightly deformed areas and as activating species on heavily deformed areas of the steel. Rate-determining mechanism of these crackings may not change in the temperature range $60^\circ\sim 80^\circ C$.

(Received Nov. 11, 1970)

1. 緒 言

応力を加えた18-8ステンレス鋼はNaClを含む H_2SO_4 水溶液中で応力腐食割れを生ずることがある^{1)~4)}。この割れの特色は、鋼が明らかに活性状態のときに、また室温でも比較的容易に発生することである。さらに水素イオン(H^+)濃度の高い環境中での割れであることから、最近いわれているようなオーステナイト鋼の水素脆化^{5)~9)}との関係が問題になる。著者⁴⁾はこの割れについての実験において、塩素イオン(Cl^-)は腐食に対してインヒビターとして働くが、特定の濃度において割れを発生させ、その濃度の前後では全面腐食や割れを抑制した状態になることを認めた。このことから適量の Cl^- は全面腐食を抑制しながら、一方では局部的に大きな歪を受けている部分の腐食を促進する作用を持つのではないかと考えた。また一般にオーステナイト鋼は Cl^- 、 OH^- を含んだ環境中で応力腐食割れを生ずることが知られているが、インヒビターとして Cl^- より強力な臭素イオン(Br^-)や沃素イオン(I^-)によって割れたという積

極的な報告はない²⁾¹⁰⁾。本研究では、各濃度のNaCl、NaBrまたはNaIをそれぞれ含んだ H_2SO_4 溶液中での溶体化処理した18-8ステンレス鋼の腐食量測定と、定荷重破断時間の測定とを温度、分極電流などを変化させて行なった。

2. 実験方法

試料は溶体化($1100^\circ C\times 5\text{ min}$)した18-8オーステナイト系ステンレス鋼で、浸漬重量減少量の測定には $35\times 20\times 2\text{ mm}$ の板状試片(A試料)を、定荷重破断試験には直径1mmの線材(B試料)を用いた。それらの化学組成をTable 1に示す。前処理として、A試料はリン酸、硫酸、クロム酸の混合液で電解研磨した。またB試料は2/0エメリーペーパー研磨を行なった。腐食液は各濃度のハロゲン化ナトリウム(NaX)を加えた $4NH_2SO_4$ である。浸漬試験用腐食液は試料1個につい

* 昭和45年9月材料研究連合講演会にて発表
昭和45年11月11日受付

** 信州大学教育学部

Table 1. Chemical composition of specimens in wt %.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
A	0.070	0.40	1.14	0.026	0.006	18.20	8.73
B	0.058	0.45	1.82	0.032	0.004	18.65	8.45

て 200cc を用い、浸漬直後試料を活性にするために約 0.12 A/cm² のカソード電流を数秒間流した。定荷重破断試験に用いた容器は主要部の寸法が 8 mm (内径) × 200 mm (長さ) の大きさのガラス管であり、加熱には、16 mm (内径) × 100 mm (長さ) の電熱炉を用いた。試料に加えた応力は、応力の影響を測定するとき以外は、34.4 kg/mm² (初期値) である。試験温度は 98°C である。分極のための対極には、細いガラス線をらせん状に巻いた白金線を使用した。一部の試料については、破断後、破断位置での直径をマイクロメーターで測り、見かけの断面収縮率を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 重量減少量の測定

NaX を含んだ 4NH₂SO₄ 溶液中で 2 hr 浸漬後の重量減少量と NaX 濃度の関係を Fig. 1~3 に示した。Fig. 1 において、腐食量が最小になる NaCl 濃度が存在するが、それは温度によつて多少異なり、25°C ~ 35°C で 1N, 35°C ~ 55°C で 0.5 N, 65°C ~ 75°C で 10⁻¹N に相当しており、高温になるほど低濃度側に移る。同じく Fig. 2 では、NaBr が 10⁻²N くらいで腐食量が少なく、

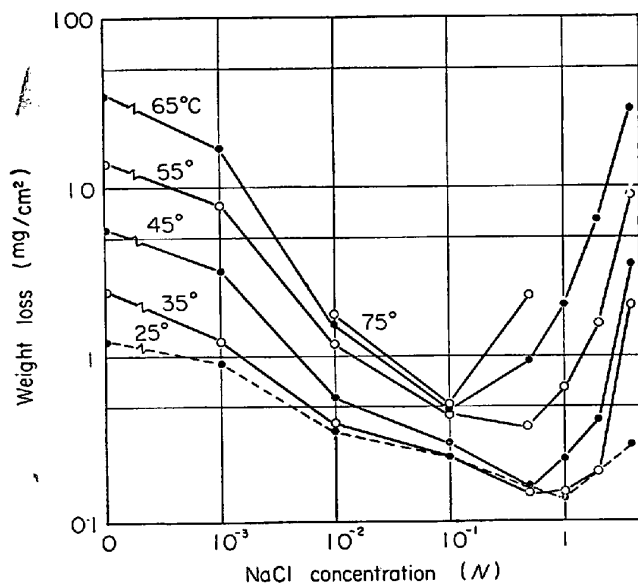


Fig. 1. Weight loss of specimen A immersed in 4N H₂SO₄ with NaCl for 2hr as a function of NaCl concentration and temperature.

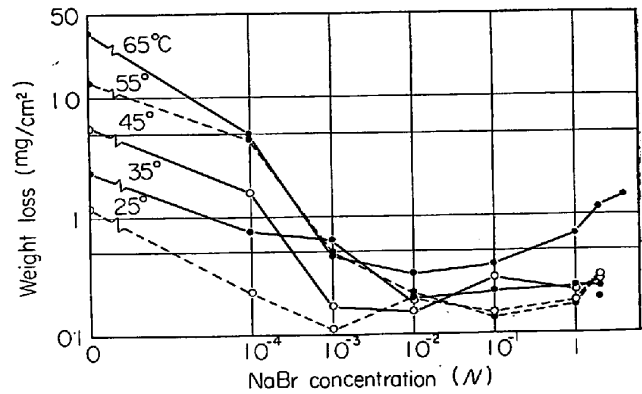


Fig. 2. Weight loss of specimen A immersed in 4N H₂SO₄ with NaBr for 2hr as a function of NaBr concentration and temperature.

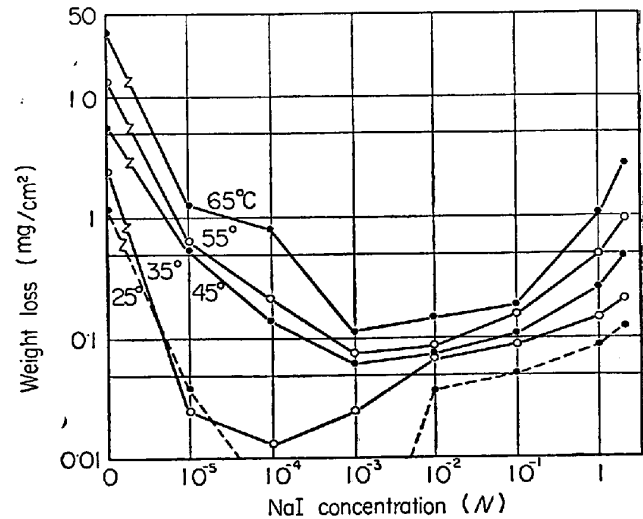


Fig. 3. Weight loss of specimen A immersed in 4N H₂SO₄ with NaI for 2hr as a function of NaI concentration and temperature.

温度によつてその濃度の変化は認められない。Fig. 3 において、NaI は前二者よりもいつそうインヒビターとして強力であり、その最大の効果を示す濃度は、25°C ~ 35°C で 10⁻⁴N, 45°C 以上で 10⁻³N くらいであり、高温になると高濃度側に移る。また腐食量が少なくなる NaX 濃度における腐食量におよぼす濃度の寄与は、その前後の濃度での寄与よりも小さい。Fig. 4 に NaCl の場合について、絶対温度を変数として腐食速度を示した。この場合、溶出後の液の色は、Cl⁻ が低濃度側では青色、高濃度側 (ほぼ 0.5N 以上) では緑色であり、0.5

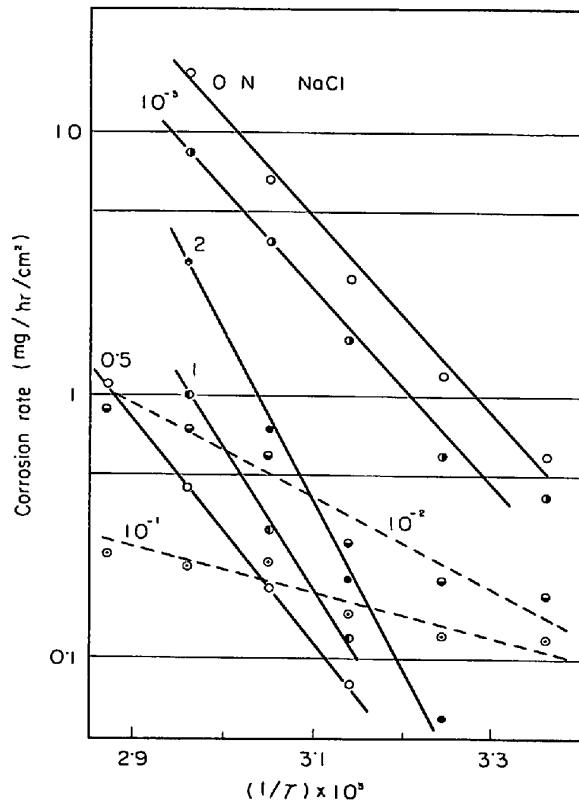


Fig. 4. Average corrosion rate of specimen A immersed in 4N H₂SO₄ with NaCl for 2hr as a function of the reciprocal of the absolute temperature and NaCl concentration.

N くらいを境にして溶液中の金属イオン錯体の構造が異なることが考えられ¹¹⁾、溶出の機構も変化することが予想される。UHLIG が BARNARTT の論文¹²⁾ に対する討論の中で、ステンレス鋼の割れは、Cl⁻、OH⁻ が金属表面に吸着して表面エネルギーを低下させることと、Cl⁻、OH⁻ 以外の陰イオンでは割れが生じないことを指摘して、吸着割れの考え方を示している。しかし著者の実験⁴⁾によれば、室温での 5NH₂SO₄ 溶液中において、Cl⁻ が 0.4N くらい含まれていると割れが発生するが、0.8N 以上になると発生しにくいことから、この場合 Cl⁻ の吸着による表面エネルギーの低下がおもな原因とは考えられない。

3.2 分極曲線測定

X⁻ が電気化学的な立場から、アノード反応とカソード反応のいずれに大きな変化を与えるかを調べるために、NaX を含む 25°C の 4NH₂SO₄ 溶液中で分極曲線を測定した。ポテンショスタットを用いて電位移動速度を 20 mV/min にして、A 試料のアノードおよびカソード分極曲線を測定した。各溶液の NaX 濃度はそれぞれ異なるが、後述するように、割れはそれらの濃度において生ずる。Fig. 5 に示すように、カソード分極の Tafel

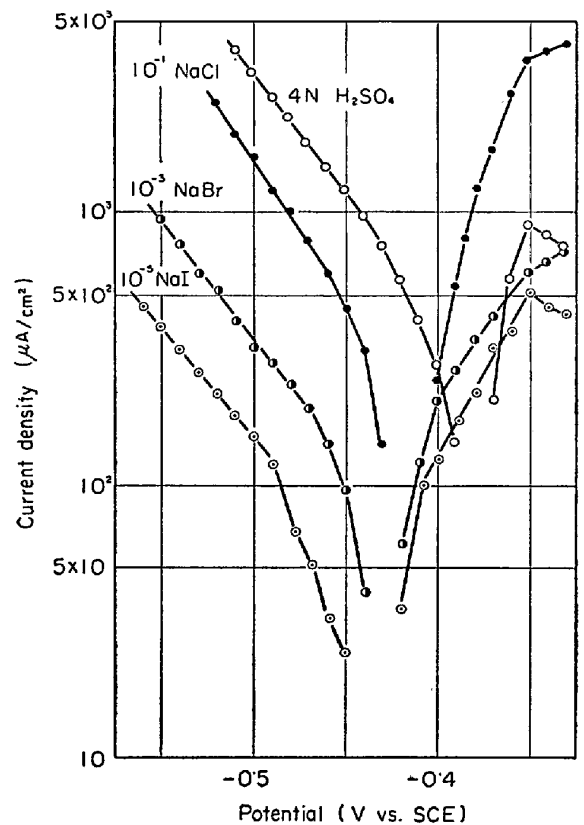


Fig. 5. Cathodic and anodic polarization curves of specimen A in 4N H₂SO₄ and 4N H₂SO₄ with 10⁻¹N NaCl, 10⁻³N NaBr or 10⁻⁵N NaI at 25°C.

線の勾配は、NaX が 0N で 115 mV/decade、同じく 10⁻¹N NaCl—120 mV/decade、10⁻³N NaBr—115 mV/decade、10⁻⁵N NaI—120 mV/decade であり、実験の再現性の範囲内でこれらの値は、転移係数 0.5 としたときの水素発生反応が放電律速のときの理論値 118 mV/decade¹³⁾ にほぼ等しい。アノード分極においては、Tafel 線ははつきり現われないが、Br⁻、I⁻ は Cl⁻ よりも分極を大きくしている。しかし腐食電流を減少させ、腐食電位を卑にしているおもな原因は、カソード電流密度の著しい減少である。HEUSLER ら¹⁴⁾ は H₂SO₄ 溶液中の Fe に対する I⁻ の作用について、I⁻ は Fe 面上に Langmuir isotherm 型に吸着し、吸着部分 (Q) の溶解の活性化エネルギーを高めるため、溶解は (1-Q) の部分だけで行なわれることを報告しているが、Fig. 5 では、いずれの X⁻ もカソード面積を減少させ、アノード反応速度は Cl⁻ によって増大し、Br⁻、I⁻ によって減少する。

3.3 定荷重破断試験

3.3.1 NaX 濃度の影響

NaX を含む溶液中で、初期引張り応力 34.4 kg/mm² を与えて、試料の破断時間を測定した。Fig. 6~8 にそ

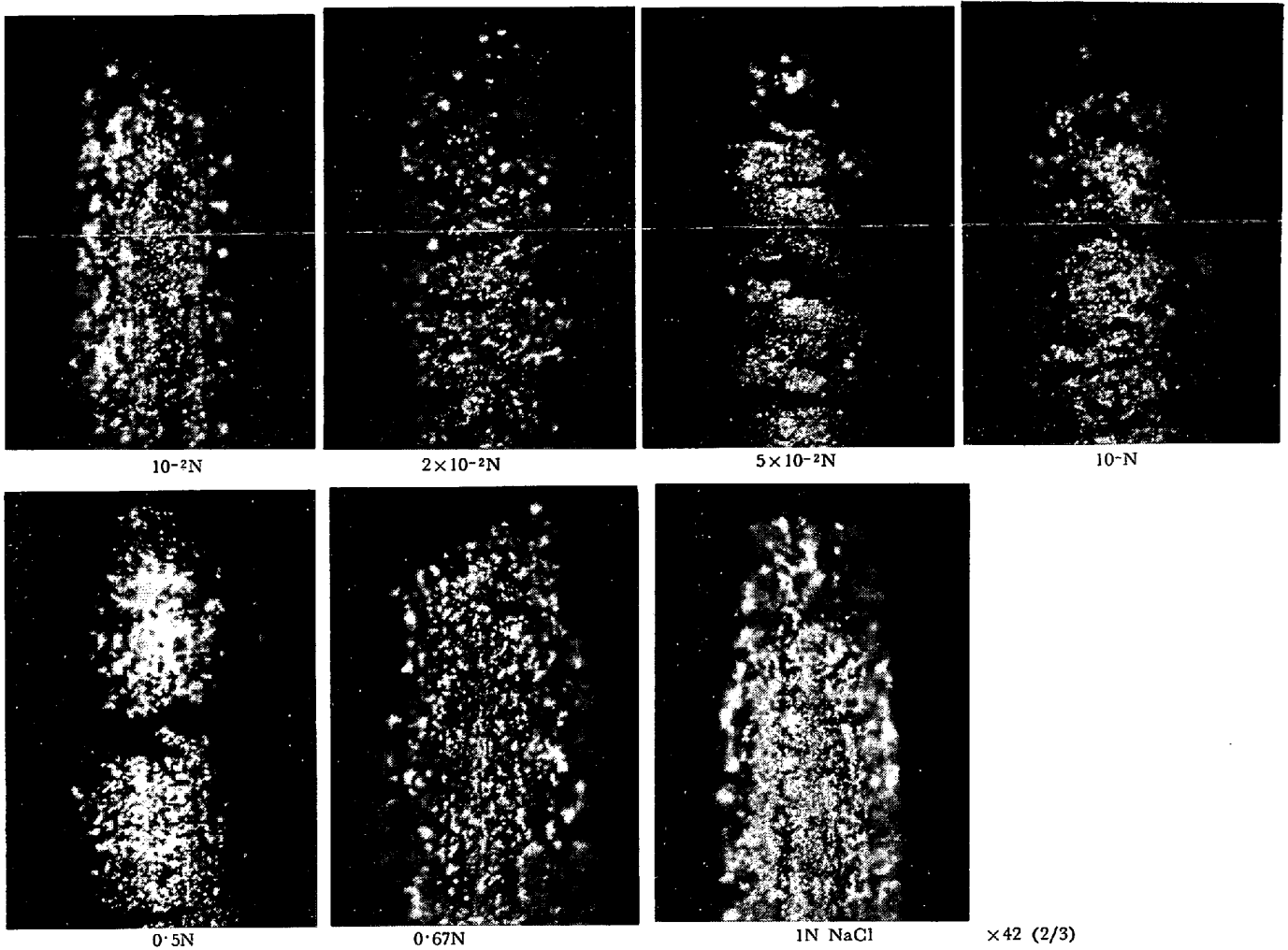


Photo. 1. Outside views of the same specimens as in Fig. 6.

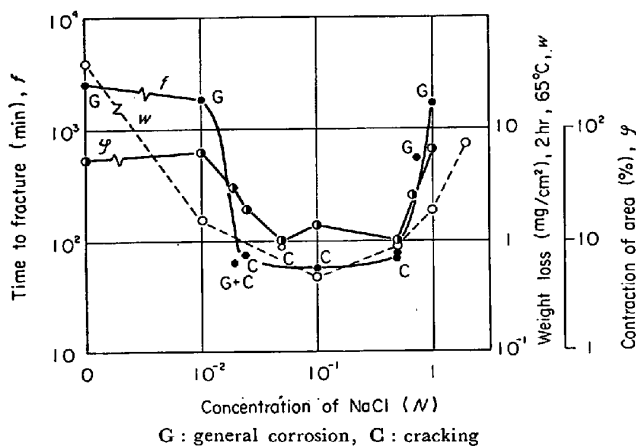


Fig. 6. Effect of NaCl concentration on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with NaCl at 98°C. Stress: 34.4 kg/mm².

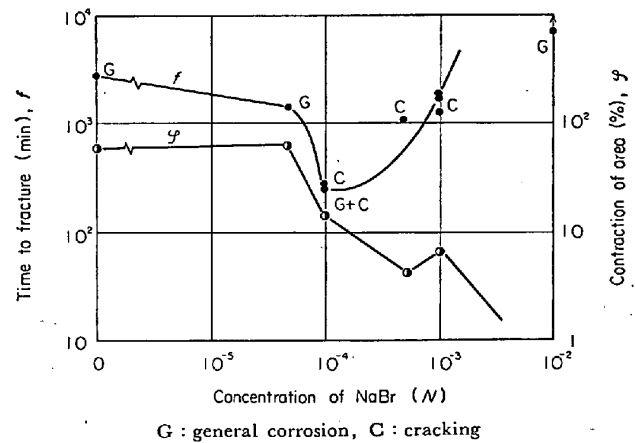


Fig. 7. Effect of NaBr concentration on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with NaBr at 98°C. Stress: 34.4 kg/mm².

の結果を示す。図中において、Gは割れによつて破断し、Gは割れの発生しなかつた試料である。割れの生ずるNaX濃度は、NaCl $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}N$ 、NaBr $10^{-4} \sim 10^{-3}N$ 、NaI $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}N$ であり、NaIが最も低い濃度で割れを生じさせる。これを Fig. 1~3 の 65°C

における曲線と対応させてみると、X⁻の吸着力と関係して、割れによつて破断時間の短くなるNaX濃度(m_c)は、腐食量が最も少なくなる濃度(m_o)より低い濃度であつて、 m_c/m_o の値はNaCl $1 \sim 10^{-1}$ 、NaBr $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 、NaI $10^{-2} \sim 10^{-3}$ くらいである。Photo. 1は

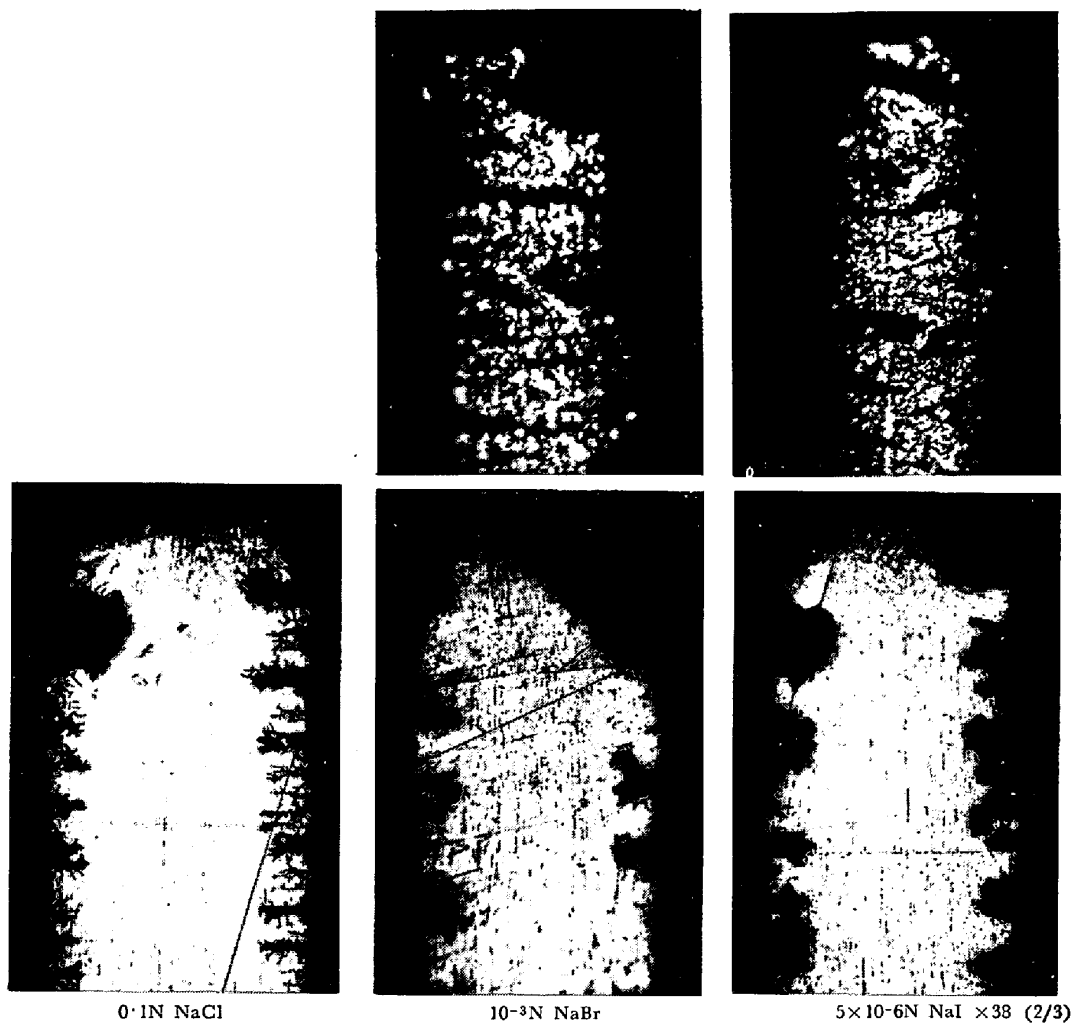


Photo. 2. Outside views and a longitudinal section of the specimen B tested in 4N H_2SO_4 with $10^{-1}N$ NaCl, $10^{-3}N$ NaBr or $5 \times 10^{-6}N$ NaI.

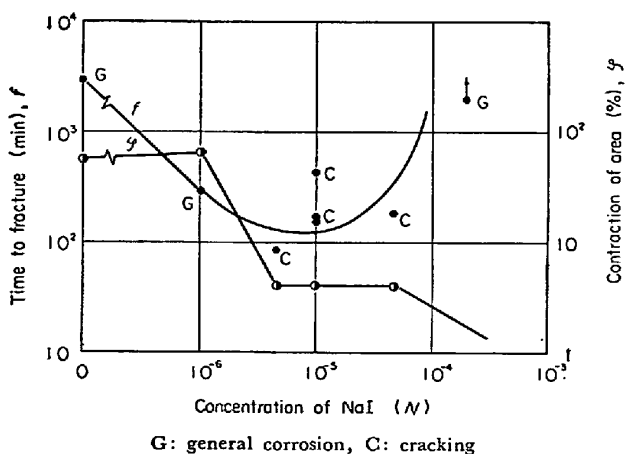


Fig. 8. Effect of NaI concentration on the time to fracture of specimen B in 4N H_2SO_4 with NaI at 98°C. Stress: 34.4 kg/mm².

Fig. 6 の破断試料の破断面近くの外観である。NaCl の低濃度側と、高濃度側では全面腐食によつて破断し、それらの中間の濃度範囲で割れが発生するが、その割れの

数は NaCl の少ないほど多くなり、全面腐食性を有するようになる。Fig. 1~3 にみられるように無応力での腐食量が X^- によつて減少するにもかかわらず、Fig. 6~8 において、全面腐食によつて破断時間が短くなる。またそれらの試料の断面収縮率は X^- が含まれないときの値とほぼ同じである。したがつて X^- の存在下で応力によつて腐食が促進される。Photo. 2 に破断試料の例として、 $0.1N$ NaCl, $10^{-3}N$ NaBr, $5 \times 10^{-6}N$ NaI を含んだ溶液中で破断した試料の外観と縦断面を示す。三者とも外観は割れの形態を有しているが、断面を見ると、NaBr, NaI による割れは全面腐食性が強い。NaCl による割れにおいては、試料を強く塑性変形するほど全面腐食性が増大するが、それと同じように、NaBr, NaI による全面腐食性をもつた割れの原因の一つは、割れに伴う塑性変形であると考えられる。

これらの結果より、割れと X^- の吸着性の関係を考えてみる。18-8 ステンレス鋼は、強い腐食環境にありな

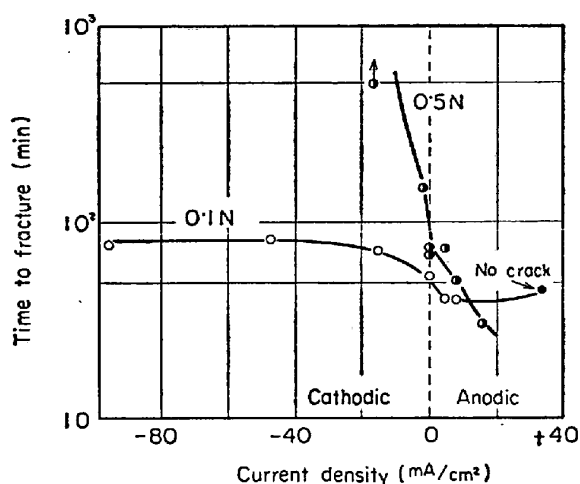


Fig. 9. Effect of anodic and cathodic polarizations on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 0.1N or 0.5N NaCl at 98°C.

から X⁻ が主としてカソード部分に吸着することによって、全面腐食が抑えられている。そのとき応力が加わると大きな歪が局部的に発生して、おそらくその部分の一部が優先的に腐食されるものと考えられる。そして、その腐食速度は X⁻ によって増大する。KAPLAN ら¹⁵⁾ は、三軸応力の生じている (弾性)/(塑性) 部分の境に、Cl⁻ が拡散していつて濃縮され、その部分の金属の結合のエネルギーを弱めるために割れが生ずると考えているが、割れに対して、歪と Cl⁻ の相乗作用に着目していることは興味深い。一方、McCOLLOUGH ら¹⁶⁾ は、activating species/passivating species の比がある値に達すると応力腐食割れが生ずると考えている。その例として、NaCl を含む H₂SO₄ 溶液中での 18-8 ステンレス鋼の割れを挙げている。この腐食液において、彼らは activating species には Cl⁻ を考えているが、1 NH₂SO₄ 中においては不動態皮膜が安定であるといっているところから、passivating species には、溶存 O₂ を考えていると思われる。しかし前述のように、活性状態において割れが生じていることを考えると、必ずしも不動態皮膜は必要ではなく、全体として腐食が抑制された状態であればよい。したがって、activating species は Cl⁻ および、間接的ではあるがカソード反応を演じて腐食を促す H⁺ であろう。また passivating species には Cl⁻ が考えられる。しかし、Cl⁻ が passivating species としての性格を強める条件は、溶液の酸性が強いこと⁽¹⁷⁾と、吸着能の大きい遷移金属¹⁸⁾を用いることであろう。

3.3.2 分極の影響

割れが応力腐食割れであるか、水素脆性が主な原因となっている割れであるかを調べるために、アノードおよ

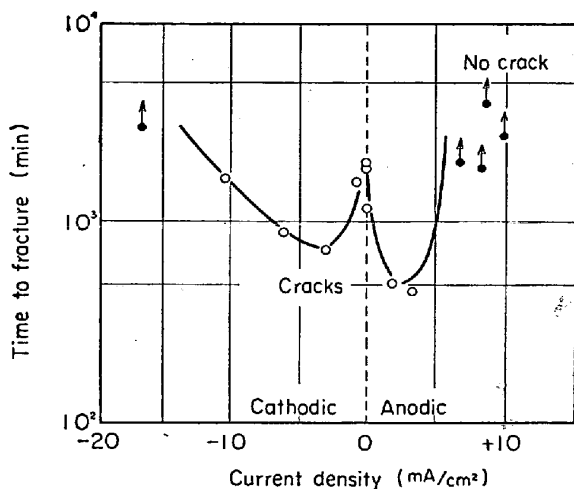


Fig. 10. Effect of anodic and cathodic polarizations on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 10⁻³N NaBr at 25°C.

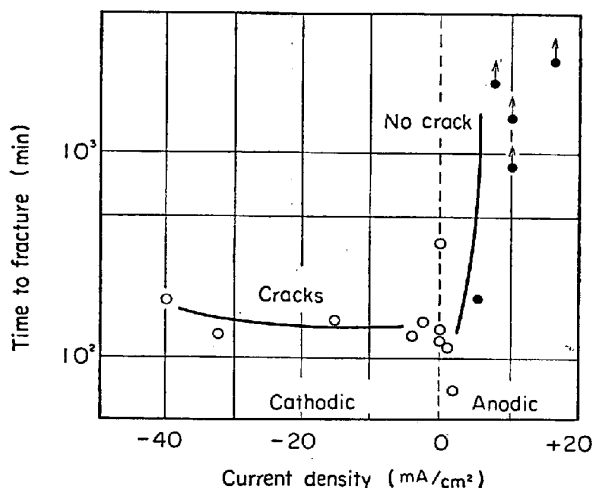


Fig. 11. Effect of anodic and cathodic polarizations on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 10⁻⁵N NaI at 98°C.

びカソード電流を流して、試料の破断時間を測定した。その結果を Fig. 9~11 に示す。Cl⁻ を含む溶液中では、アノード電流によって割れは促進される (Fig. 9)。また、Cl⁻ が少ないとカソード電流の効果は小さい。Photo. 3 に 0.5N NaCl を含む 4 NH₂SO₄ 溶液中で破断した試料の外観と断面を示した。割れの数は一アノード電流によって増加し、カソード電流によって減少する。Br⁻ を含む溶液中の割れでは、± 5 mA/cm² くらいの範囲で破断時間が短くなり (Fig. 10)、I⁻ を含む溶液中の割れでは、実験の範囲内で、カソード電流はほとんど変化を与えず、アノード電流は 2 mA/cm² くらいまでは、割れを促進させる (Fig. 11)。Br⁻、I⁻ を含む溶液とも、アノード電流を増すと、全面腐食性となるが、破断時間は増加する。Fig. 8 における 10⁻⁶N NaI 濃度で

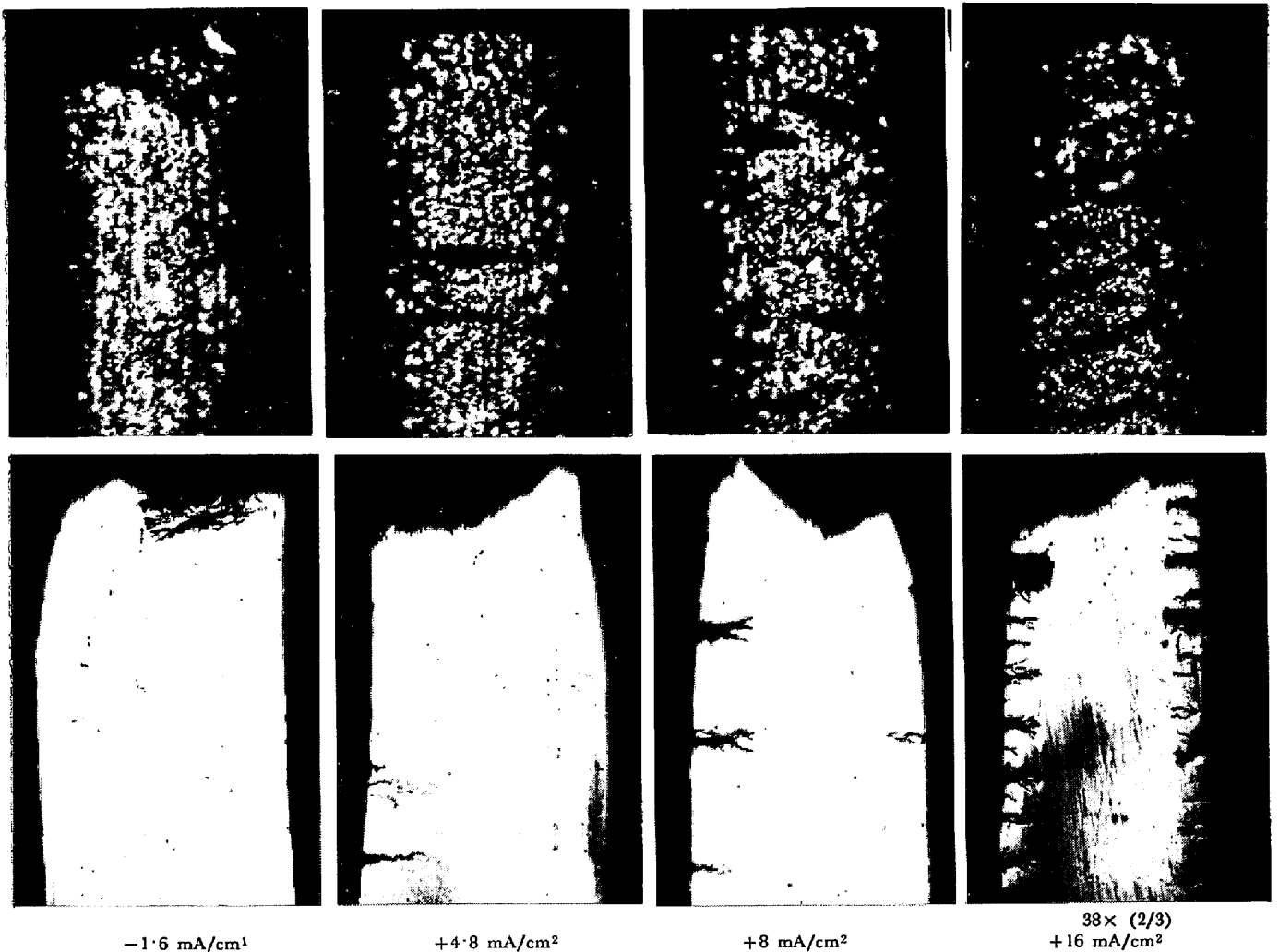


Photo. 3. Effect of anodic(+) and cathodic(-) current densities on the cracking of the specimen B in 4N H_2SO_4 with 0.5N NaCl.

の破断試料の破断面より約 10 mm 離れた位置での腐食量より換算した腐食電流は、ほぼ 13.5 mA/cm^2 に相当する。したがって Fig. 9~Fig. 11 における分極電流は、腐食電流と比較すればさほど大きな値ではない。しかし、Fig. 11 において、アノード電流を 20 mA/cm^2 にすると破断時間が 10 倍以上になり、金属の溶出も少なくなるので、アノード電流は他の反応に消費されていることも考えられる。

一般に、カソード電流は応力腐食割れを抑制して、水素脆性を増加し、アノード電流は応力腐食割れを促進し、水素脆性を減少するといわれている¹⁰⁾¹²⁾¹⁹⁾²⁰⁾。この考え方をそのまま適用すれば、 Cl^- を含む溶液中の割れは応力腐食割れであり、 Br^- を含む溶液中の割れは応力腐食割れと水素脆化の混合型、 I^- を含む溶液中の割れも混合型であるが、やや水素脆化の割合が少ない現象である。しかし、最近田中ら⁷⁾は、酸性水溶液において Cl^- が存在すると、アノード電流によつて Type 304

ステンレス鋼の水素吸収が自然腐食状態のときより増加し、これが脆化の原因になることを報告している。また、松島²¹⁾はカソード電流によつて、応力腐食割れが促進される可能性のあることを示している。したがって、分極の結果の解釈は複雑になるが、少なくともカソード電流によつて、割れが抑えられたならば、その割れは応力腐食割れによつて支配されていると考えられる。

この考え方にしたがうと、(イ) Cl^- を含む溶液中の割れは応力腐食割れである。このことは Photo. 3 によつても裏付けられる。(ロ) Br^- を含む溶液中の割れは、3.1 項において考察したように、Fig. 7 において、NaBr の低濃度側では試料は全面腐食によつて、比較的短時間で破断していて、これが水素脆化による破断ではないこと、さらに水素脆化が生じたとしても、その脆化が定荷重下での破断時間の減少という形で現われることには問題があること(定速歪試験ではその可能性がある⁹⁾)などの理由によつて、応力腐食割れの可能性がやや強い

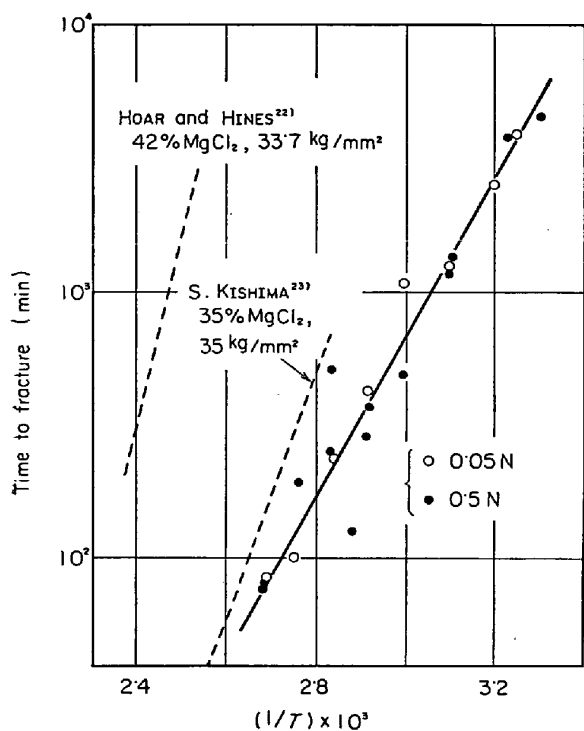


Fig. 12. Effect of temperature on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 0.05N or 0.5N NaCl, compared with the results in MgCl₂ solution.

と考えられる。しかし、Fig. 10 と Fig. 11 に見られるごとく、アノード電流を増すと破断時間が長くなる理由については、さらに検討が必要であろう。(ハ) I⁻ を含む溶液中の割れについても、Br⁻ の場合と同様に解釈できる。

3.3.3 温度および応力の影響

NaX を含む 4NH₂SO₄ 中で、破断時間におよぼす温度の影響と応力の影響を調べ、一般に広く行なわれている MgCl₂ 溶液を用いた実験の結果と比較した。

(1) 温度の影響 NaCl を 0.05N と 0.5N 含む場合について測定した結果を Fig. 12 に示す。NaCl 濃度に関係なく、ほぼ破断時間の対数と絶対温度の逆数とは同じ直線関係にある。この結果は MgCl₂ を用いた実験結果より温度による破断時間の変化がやや少ない。NaBr, NaI を含む溶液を用いた実験結果を、NaCl におけるものと比較して、Fig. 13 に示す。10⁻⁵N NaI を含む溶液中では、NaCl による結果とほぼ同じ直線勾配を示す。10⁻³N NaBr を含む溶液中においても、60°~80°C の間では前二者の結果とほぼ同じ直線の勾配をもっている。しかし、60°C 以下または 80°C 以上の温度では、同じ直線上にのらず、いずれもそれよりも破断時間が延びている。この原因についてもさらに検討する必要がある。

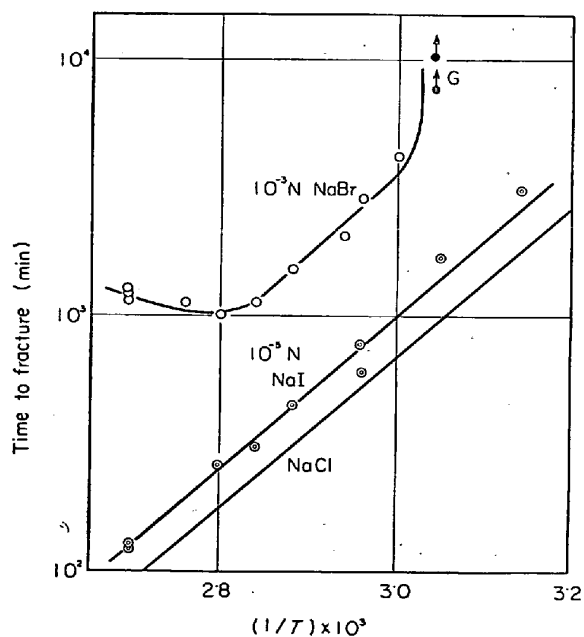


Fig. 13. Effect of temperature on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 10⁻³N NaBr or 10⁻⁵N NaI.

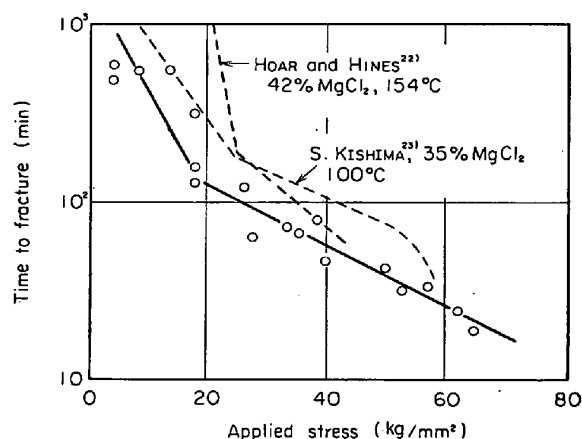


Fig. 14. Effect of initial stress at a constant load on the time to fracture of specimen B in 4N H₂SO₄ with 0.1N NaCl.

(2) 応力の影響 NaCl を 0.1N 含んだ溶液中で測定した結果を、Hoar ら²²⁾、木島²³⁾の MgCl₂ を用いた実験結果と比較して Fig. 14 に示す。破断時間の対数と応力の関係は、MgCl₂ 溶液中と同じく折れ線になる。これらの折点は比較的良好に一致していて、20 kg/mm²、120 min 附近に位置する。Fig. 12, 14 から、破断時間におよぼす温度、応力の影響は、溶液の pH は異なっているが、他の試験条件が似ている木島の実験結果とやや異なっている。

4. 結 言

18-8 オーステナイト系ステンレス鋼を用いて、ハロ

ゲン化ナトリウム (NaX) を含む $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液中で応力腐食割れ試験を行なった。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 無応力状態での試料の浸漬試験において、ハロゲンイオン (X^-) は腐食を減少させるが、最も腐食抑制効果の大きい X^- 濃度範囲が存在する。その値は温度に左右されるが、 Cl^- $10^{-1}\sim 1\text{N}$, Br^- $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{N}$, I^- $10^{-4}\sim 10^{-2}\text{N}$ くらいである。そして、これらの値は、応力腐食割れの生ずる NaX 濃度と関係がある。また、この濃度における試料の腐食量は、その前後の濃度での腐食量と比較して、温度の影響をうけにくい。さらにこの濃度を境にして、腐食機構が異なる可能性がある。

(2) 室温での無応力の試料の定電位分極曲線測定によれば、 98°C において割れの生ずる X^- 濃度の溶液中では、 Cl^- はカソード面積を減少させ、アノード反応を促進する。同じく、 Br^- , I^- はカソードとアノードに吸着して腐食を減少させる。

(3) 98°C で応力腐食割れの生ずる X^- 濃度は、 Cl^- $2\times 10^{-2}\sim 5\times 10^{-1}\text{N}$, Br^- $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{N}$, I^- $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-5}\text{N}$ である。これらの値は、浸漬試験で腐食量が最低になる濃度のそれぞれ $1\sim 10^{-1}$ 倍 (Cl^-), $10^{-1}\sim 10^{-2}$ 倍 (Br^-), $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 倍 (I^-) くらいに相当する。

(4) 割れの状態は、外観はどの NaX による割れも同じであるが、試料の縦断面を観察すると NaBr, NaI による割れは全面腐食性が強い。

(5) 破断時間におよぼす分極の影響は、 0.5N あるいは 0.05N の NaCl を含む溶液中ではアノード電流 (i_+) により短く、カソード電流 (i_-) により長くなる。同じく 10^{-3}N NaBr の場合は i_+ , i_- とも $5\text{mA}/\text{cm}^2$ くらいまでは破断時間が短くなり、それ以上の電流によつて長くなる。 10^{-5}N NaI では、 i_+ は $2\text{mA}/\text{cm}^2$ くらいまでは破断時間を短く、それ以上では長くするが、 i_- は大きな変化を与えない。

(6) NaCl を含む溶液中で発生する割れの数、NaCl が濃いほど少なく、同じ NaCl 濃度においては i_+ により多くなり、 i_- により少なくなる。

(7) NaX を含む溶液中で、割れによつて破断するまでの時間の対数と絶対温度の逆数とは直線関係にあり、その直線の勾配はほぼ同じである。しかし NaBr を含む溶液中では、 60°C 以下または 80°C 以上では破断時間が直線から長時間側にはずれる。

(8) NaCl を含む溶液中での破断時間の対数と応力の関係は、 MgCl_2 の場合と同じく、二本の直線からなる折れ線になる。

本研究によつて、 H_2SO_4 中の X^- による割れは、そ

の X^- の吸着性 (インヒビターとしての強さ) に関係していることが明らかになった。しかし、 X^- の特定の濃度範囲で割れが生ずることから、いわゆる吸着割れに支配された現象ではないと考えられる。また、 Cl^- を含む溶液中での割れの機構は応力腐食割れによつて支配されているものと考えられる。 Br^- , I^- を含む溶液の割れについてはさらに検討が必要であるが、破断時間におよぼす温度の影響が Cl^- を含む溶液中での割れのとおりと同じであるので、割れの機構も Cl^- を含む溶液のとおりと同じであることが予想される。しかし Br^- を含む溶液中の割れは、Fig. 13 にみられるように、温度によつて Cl^- や I^- を含む溶液のとおりと異なつた挙動を示す。

最後に、実験については、東北大学工学部森岡進教授より多くのご援助をいただいた。誌上より厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) S. J. ACELLO and N. D. GREENE: Corrosion, 18 (1962), p. 286 t~290 t
- 2) F. MAZZA and N. D. GREENE: Ann. Univ. Ferrara, Sez 5, Suppl., 4 (1966), p. 401~415
- 3) 伊東直也: 第 16 回腐食防食討論会講演要旨集, (1969), p. 334~341
- 4) 浅輪光男: 金属学会誌, 34 (1970), p. 871~877
- 5) 田中, 長崎, 許: 金属学会講演予稿, (1968), p. 128~129
- 6) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 576~588
- 7) 許, 田中, 長崎: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 784~795
- 8) M. L. HALZWORTH and M. R. LOUTHAN: Corrosion, 24 (1968), p. 110~124
- 9) I. S. MCCOLLOUGH and J. C. SCULLY: Corros. Sci., 9 (1969), p. 651~658
- 10) 下平三郎: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 604~627
- 11) E. M. LARSEN (森正保訳): 遷移元素, (1966), p. 117, [化学同人]
- 12) S. BARNARTT: Corrosion, 18 (1962), p. 322 t~331 t
- 13) 外島 忍: 基礎電気化学, (1966), p. 413, [朝倉書店]
- 14) K. E. HEUSLER and G. H. CARTLEDGE: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 732~740
- 15) M. P. KAPLAN, D. S. COWGILL, J. S. FRITZEN, and W. E. KRUPP: Corrosion, 26 (1970), p. 7~14
- 16) I. S. MCCOLLOUGH and J. C. SCULLY: Corros. Sci., 9 (1969), p. 707~709
- 17) R. T. FOLEY: Corrosion, 26 (1970), p. 58~70
- 18) 広田鋼蔵: 化学反応の速度, (1968), p. 213, [東京化学同人]

-
- 19) M. G. FONTANA and N. D. GREENE : *Corrosion Engineering*, (1967), p. 113, [McGraw-Hill Book Co.]
- 20) R. N. PARKINS : *Met. Rev.*, 9 (1964), p. 201~260
- 21) 松島 巖 : 金属学会会報, 8 (1969), p. 655~662
- 22) T. P. HOAR and J. G. HINES : *JISI*, 182 (1956), p. 124~143
- 23) 木島 茂 : 防食技術, 17 (1968), p. 381~388
-