

技術資料

UDC 669.14.018 : 620.195

ステンレス鋼の局部腐食-第1部 孔食・すきま腐食*

久 松 敬 弘**

Localized Corrosion of Stainless Steels Part 1
Pitting and Crevice Corrosion

Yoshihiro HISAMATSU

1. はじめに

13 wt% 以上の Cr を含有する鋼は、空気と接する中性水溶液中で自然に不動態となるのでステンレス鋼と呼ばれる。したがって、ステンレス鋼は本来、不動態であるような条件で使われるべきものであるが、日本金属工業(株)で 1964~1973 年の 10 年間に取扱った事故例¹⁾の統計である表 1 にみるように、全面腐食による事故が存外が多い。Du Pont 社調査の配管・装置の腐食事故例(1968~1971)では全面腐食によるものが最高となっている²⁾。全面腐食事故は、よく言われているように、腐食教育の徹底が計られれば遙かに低減できるものであるから、問題とすべきは応力腐食割れ・孔食・すきま腐食・粒界腐食などの局部腐食である。応力腐食割れ(SCC)は局部腐食事故例中最も高い頻度を示すものであるが、これについてはすでに本誌に解説³⁾⁴⁾があるので、本講では SCC を除いた局部腐食についてのべることにする。しかし、ここでのべられる孔食・すきま腐食・粒界腐食はいずれも SCC と密接に関連するものであり、現在ステンレス鋼の SCC 研究でこの関連を追究しているもの

が多い。

ステンレス鋼のこれら局部腐食は不動態破壊(Passivity Breakdown)現象として一括されることが多いので、まず不動態破壊の全体の概観を行なうことからはじめるのがよからうと思ふ。

2. 不動態破壊 (Passivity Breakdown)

塩化物イオンを含む酸性水溶液中で、あるステンレス鋼試片を不動態のままに保つことができる。すきま構造(§4)をもたないとき、この状態は図 1 の $E_a \sim V_c$ の間の電位にあることを意味する。この状態から試片を陽に分極して(電位を貴にする)、孔食と呼ばれる局部腐食をおこさせることができる。このときの不動態破壊は酸化による不動態破壊で、局部腐食個所以外の不動態皮膜は安定 (otherwise stable) である。逆に不動態にある試片を陰に分極して、その電位を活性領域にもち来させば不動態皮膜は不安定となつて、金属の溶解はいずれ全面に及ぶ。これは還元による不動態破壊である。還元による不動態破壊の場合でも、時間的には不動態皮膜の破壊は局所的におこり⁵⁾⁷⁾、ステンレス鋼では残存不安定皮

表 1 ステンレス鋼腐食事例-湿食形態と環境¹⁾

	水、工 業用水	水蒸気 熱 水	海 水	保温材	無機酸	無 機 塩 (除塩化物)	塩化物	有機酸	有機化合物 (除有機酸)	アル カリ	ガス	ドレン 廃棄物	計
全 面 腐 食	0	4	2	1	32	18	2	36	26	9	14	3	147
発 銹・変 色	2	1	1	0	2	0	1	0	5	0	2	0	14
応力腐食割れ	52	51	7	24	16	16	18	19	89	21	28	7	348
孔 食	18	17	30	7	17	24	12	18	52	5	16	1	217
ス キ マ 腐 食	2	1	5	0	0	3	1	0	2	0	1	0	15
粒 界 腐 食	5	3	1	0	24	12	1	20	11	3	8	1	89
異相選択腐食	1	0	0	0	4	5	1	5	7	3	0	1	27
溶接部選択腐食	0	0	0	0	5	0	1	1	0	0	0	0	7
接 触 腐 食	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3
エ ロ ー ジ ョ ン	0	1	0	0	2	0	0	3	3	0	1	0	10
そ の 他 の 腐 食	1	1	0	0	2	1	0	0	1	0	1	0	7
計	81	79	47	32	104	79	37	102	196	42	71	14	884

* 昭和 51 年 9 月 28 日受付 (Received Sep. 28, 1976) (依頼技術資料)

** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo University, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

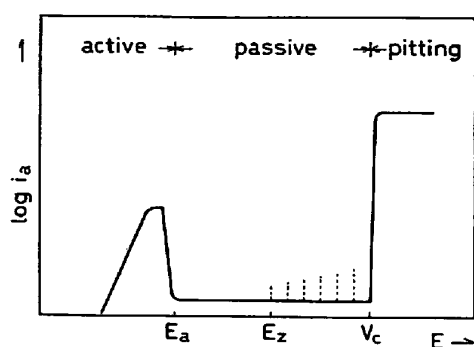


図1 塩化物含有酸性溶液中のステンレス鋼のアノード分極曲線

膜はかなりの時間存続し続けるからこれを利用して Etch-Pitting が行なえる⁷⁾。還元による不動態破壊は塩化物イオンのような特定の種の存在を必要としないが、“孔食”という酸化による局部的不動態破壊*では特定の腐食性アニオン種（ステンレス鋼ではハロゲンイオン、実際上塩化物イオン）の存在を必要とする。腐食性イオン種の存在しないときの酸化による不動態破壊は過不動態溶解で、この溶解ではステンレス鋼のエッチ組織が出現し、後述の粒界腐食（第2部）ではこの過不動態溶解の関係するものがある。

近年の表面分光分析法の進展により、たかだか数10Å厚さのステンレス鋼の不動態皮膜の組成に関する情報が蓄積されつつある^{8)~14)}。ステンレス鋼の不動態皮膜は水和オキシ水酸化クロム⁹⁾（定性的に CrOOH）を主体とするものである。この皮膜が塩化物イオンを含む水溶液中でいかに変質しつつ、皮膜の局部的破壊がおこるかの過程については、KRUGER のまとめ¹⁵⁾（文献数 63）に見られる。塩化物水溶液中での不動態皮膜の変質について新しい手段による研究、分光エリプソメトリー¹⁶⁾、変調分光法¹⁷⁾、不動態電流ノイズ解析¹⁸⁾¹⁹⁾が進められている。

塩化物溶液中での酸化による不動態破壊において、塩化物イオンによる皮膜の最初の破壊は不動態破壊の必要条件であるが、不動態破壊が定常的に継続するか否かはその後の再不動態化のいかんにかかわっている。その意味で Film Breakdown が Passivity Breakdown の十分条件であるかどうかは個々に検討されなければならない。本来不動態という状態は「不動態の Alles- oder Nichts-gesetz」²⁰⁾に従うもので、均一組成の電解質水溶液中の均一金属からなる電極は定常状態においては完全に passive か完全に active かのいずれかである。したがって大部分の表面が不動態であるのに、現に局部的な侵食が定常的に進行している一酸化による不動態破壊—とすれば、それはまず電解質の側か金属の側かに“不均一”を求めることになる。

以下に、孔食は金属側の（恐らく非金属介在物の存在という）不均一を引き金にした塩濃縮、すきま腐食は構

造が原因となる物質移動の難しさにもとづく液側の不均一、粒界腐食は文字通り粒界という金属側の不均一にもとづくものであるが、その不均一の実体はどうであるかの問題をのべることにする。

3. 孔食 (Pitting Corrosion)

元来、孔食 (pitting) という言葉は凹凸腐食 (uneven local corrosion) の程度がひどく、腐食の結果、孔 (pit) という形容に合うくぼみのできているとき、その腐食現象を形態分類からして孔食と呼ぶのである。したがって図1についてのべたような特定の攻撃性アニオンの存在下で、それがなければ不動態でいられるような酸化性条件でおこる局部腐食である“pitting”のみを孔食のすべてとすることはできない。表1の孔食という事故例の中にも、狭義の“pitting”以外の孔食も含まれているかも知れない。ステンレス鋼でも酸中の活性溶解において、H₂S（硫化物皮膜生成²¹⁾、や CO ガス²²⁾による抑制が不十分のとき孔食型の腐食がおこる。しかしステンレス鋼において圧倒的に問題となるのは塩化物イオンの存在での図1についてのべた形の“pitting”であるので、以下にこの問題だけをとりあげる。過去における孔食の総説^{23)~26)}もこの型の“孔食”に関するものである。

3.1 孔食電位

孔食の研究は 1937 年 BRENNERT が孔食の開始に関する特性電位（図1の V_c ）の存在を見出して以来、この「孔食電位」(pitting potential) の存在の意義を求めめることを中心に進展して来たといえる。また同一液中の各種ステンレス鋼の孔食電位値は鋼の耐孔食性の尺度になるであろうとの見地から孔食電位測定がよく行なわれる。正しい孔食電位の決定法についての論議は今も続いている^{27)~33)}が、まず重要なことはより卑な電位で開始するすきま腐食をおこさせない対策³²⁾³⁴⁾³⁵⁾をとることである。この意味で孔食電位を問題とする“孔食”は、自由に液にふれる面 (free surface) において開始する局部腐食であつて、海水中の生物付着下、ゴミなど堆積物の下において開始される局部腐食はすきま腐食とすべきである*。通常孔食電位は脱気液中で定速の動電位アノード分極曲線を描き、その電流急増電位値 (V_c') として求める。厳密には V_c' をよりどころにして定電位法で、低倍率検鏡で pits の存在を認めない最高電位 (V_c) を孔食電位とする³⁶⁾³⁷⁾のがよい。 V_c' 測定法についてはわれわれの委員会の推奨法がある³⁸⁾。

アノード分極曲線に V_c' 以下の電位域において電流の blips が見られる（図1）ことがある²⁸⁾²⁹⁾³⁵⁾³⁹⁾。西独の研究者は、通常の測定法で認められる blips のおこる最も卑な電位を、 E_z ⁴⁰⁾、または U_r ²⁸⁾、で示している。この電位域で定電位保持したときの電流の blips の様子は塩原の

* すきま腐食については §4

* あとになつて、酸洗された部品の腐食形態からは孔食と区別できないであろう。

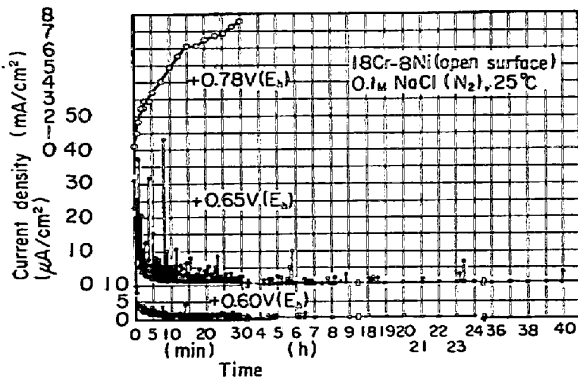


図2 0.1M NaCl 溶液中における 304 鋼の定電位分極挙動 ($V_c' = 0.75$ V S.H.E.)³⁵⁾

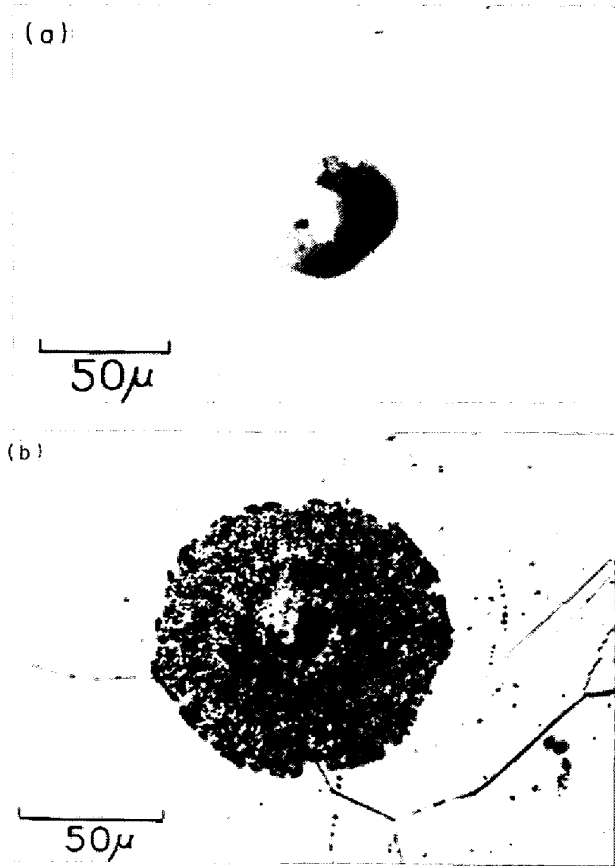


写真1 V_c 以下で生成・再不動態化する凹み (a), と V_c 以上で生成するふたをもった成長性ピット (b)

結果³⁵⁾(図2)にみられる。この blips に対応して、再び不動態化してしまった小さな凹み(再不動態化ピットと呼ばれることが多い)が観察される³⁵⁾⁴¹⁾⁴²⁾。この小さな凹みは孔食電位以下に保たれる限り成長しない。 V_c 以下の小さな凹みと V_c を越えて成長したピットとを対比して Photo. 1⁴¹⁾に示す。成長性ピットはふた付 (covered) であるのが一般であるが、 V_c 以下で生成・再不動態化した小さな凹みは open であるのがわれわれの経験である。 V_c 以下の電位域でみられる必ず再不動態化してしま

う小凹のサイズについては、ステンレス鋼で 20~30 μ m 径のものが多い³⁵⁾⁴¹⁾⁴²⁾。一方孔食電位以上で pits が大きく成長し得る条件でも、例えばアルカリ性塩化物溶液中の純鉄の場合⁴³⁾、最初にできる ~1 μ m サイズの方位性ピットが、合体できて 10 μ m を越えるものになってはじめて腐食ピットに成長する。

これらのことから、孔食電位を越してはじめて、成長性のピットが発生するという事は、凹みのサイズが数 10 μ m という臨界サイズを越えるために V_c を越すことが必要であるのだと考える⁴¹⁾。孔食電位以上でのピット成長の初期 (μ m オーダーのサイズ) 過程に関心をもっていた故 VETTER^{44)~46)} の後継者 STREHBLow⁴⁷⁾ は、Ni の初期方位ピットの 1sec までの成長速度をパルス技術を用いて形状拡大から求め、径 10 μ m 以下の方位ピットの facet 面の真の溶解速度が 100 A/cm² にもなることを認めた。通常の塩化物孔食ピット (>100 μ m) の内壁の真の溶解速度は多くの研究者^{48)~53)} により見積られているが ~0.5 A/cm² 程度で、しかもこれは成長とともにやや減少する⁵²⁾⁵³⁾。100 A/cm² という溶解速度は電解加工 (Electro-Chemical Machining) における溶解速度で、物質移動さえ行えばマクロにも達成できるものである。逆に Ni 電析においてデンドライト成長を行つていときの先端の線成長速度は電流密度として 2000A/cm² にも達する⁵⁴⁾。凹みであつても径の小さいときは、溶出物の拡散は球拡散に従い十分に速いとすれば、上の事実がうけとめられる。

3-2 ピットの成長とピット内塩濃縮

孔食電位以上で、ステンレス鋼の自由表面に半球形のピットが成長しつつあるとする。

電極近傍の i 種イオンの mass flux J_i (mol/cm²·sec) は、 x を電極表面から液へ向けての法線距離として、

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i - u_i C_i \frac{d\phi}{dx} + C_i U \dots\dots\dots (1)$$

ここに D_i : 拡散定数 [cm²/sec], C_i : 濃度 [mol/cm³], U : local solution velocity [cm/sec], ϕ : 液の inner potential [V], u_i : conventional mobility [cm²/V·sec] で、第一項は拡散、第二項は泳動、第三項は対流項である。静止条件では

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - C_i u_i \frac{d\phi}{dx} \dots\dots\dots (2)$$

Einstein-Nernst の関係 $u_i/D_i = z_i F/RT$ を用いると

$$\frac{J_i}{D_i} = -\frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_i C_i \frac{d\phi}{dx} \dots\dots\dots (3)$$

さらに、電気的中性条件 $\sum z_i C_i \equiv 0$ という束縛があるから

$$\sum_i \frac{J_i}{D_i} = \sum_i \left(-\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (4)$$

金属溶液の定常状態では、添字 m は金属イオンを示すとして、

$$J_m/D_m = \sum_i (-\partial C_i/\partial x) \dots\dots\dots(5)$$

結局数学的には拡散の問題に帰する。ピットのサイズがネルンスト拡散層厚みにくらべて小さいとき、拡散が球対称拡散式に従うとすると、定常状態では線拡散における拡散層厚さ(δ)の代わりに曲率半径(r*)を用いた式、

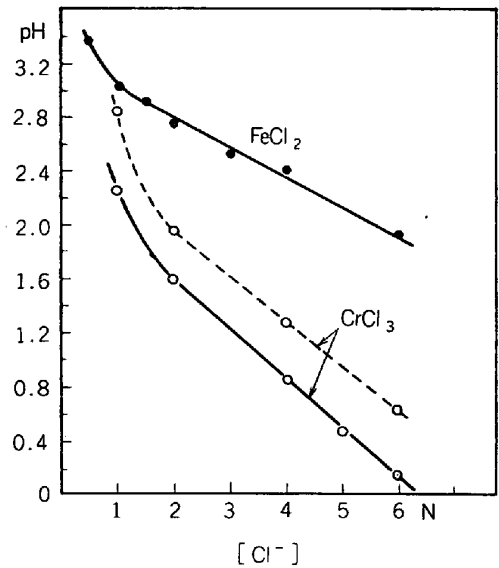
$$J = D \frac{\Delta C}{r_*} \dots\dots\dots(6)$$

で表わされる。こうして半径 r の open 型半球形ピットに対して、ピット内外の全金属塩濃度差を ΔΣC とすると、

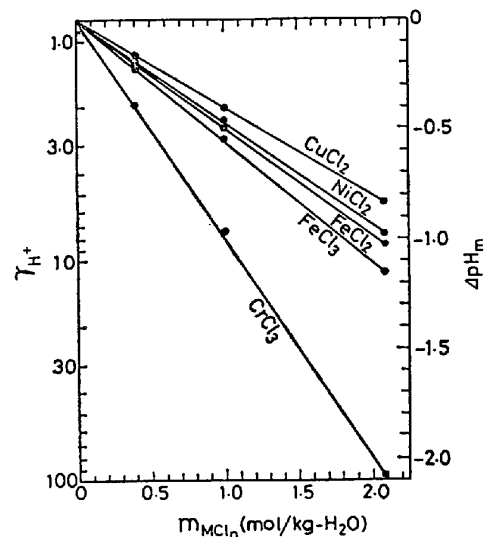
$$\Delta \Sigma C = a \times \frac{I_w \cdot r}{z_m F D_m} \quad a \approx 1 \dots\dots\dots(7)$$

ここに、I_w はピット内壁における真の溶解電流密度である。定係数 a は、VETTER ら⁴⁵⁾の見積りでは a=3、われわれ²⁶⁾の取扱いは a=2、一次元解析法⁵⁵⁾を適用してみると a=0.6 となる。a≦1 としてよからう。式(7)は、ピットの成長 (r 増加) につれて I_w×r が増すとき、ピット内に塩の濃縮がおこることを示している。凹所における金属塩濃縮とそれに伴う加水解離による pH 低下は、ピット・SCC きれつ・すきまについて多くの計測例^{25-b)26)}がある。最近の SMIALOWSKA ら⁵⁶⁾の測定によると、0.5N NaCl+0.1N H₂SO₄、20°C 中に垂直に置いた 18Cr-12Ni-2Mo-Ti 鋼の定電位ピットは表面径 1 mm 前後 (深さ 0.3 mm 程度で浅い球冠形) で、[Cl⁻] 最高 12N の濃縮を示す。別に行なつた当該金属塩化物濃厚溶液の pH 値 (その一例を図 3-a に示す) からすると、8N-Cl⁻ 液 (6N FeCl₂+2N CrCl₃) の pH≒0 である。これは人工ピットを用い定電流法で強制的に濃縮をおこさせた、鈴木ら⁵⁷⁾の 316L についての結果 ([Cl⁻] =6.47N, pH=0.06~0.17) に近い。このような低い pH 値は通常の水酸化物沈殿との平衡値からは説明できず、重金属塩化物濃厚溶液における特異な錯化反応によるものと考えられている⁵⁸⁾。

遅沢ら⁵⁹⁾は 17Cr-16Ni 鋼の中性 NaCl 溶液中の孔食電位 (V_c') に及ぼす添加元素の効果は、H₂SO₄ 中の活性態溶解極大電流密度の大きいもの程卑になること、ただし N のみは例外で異常に貴な孔食電位を与えることを明らかにした。前者は孔食電位が大きな速度での溶解に依存すること、後者は凹み内の液の pH 低下をおさえれば孔食電位が高くなることを意味すると解釈⁵⁹⁾される。久松²⁶⁾は孔食電位の意味を次のように考えている。不動態皮膜破壊がおこつて、その位置で小面積の露出金属の溶解が、速い物質移動に助けられて高電流密度で進行し、この凹みのサイズが大きくなると移動がおそくなり金属塩の濃縮が著しくなる。金属塩化物濃縮とそれに伴う pH 低下によつて、凹み内壁の完全再不動態化が妨げられる条件 (例えば無水塩化物皮膜生成⁴⁵⁾⁴⁶⁾) が成立すれば、この凹みは臨界サイズを超えてピットとしての成長を保証される。このための I_w を供給できる電位が孔食



(a) FeCl₂·4H₂O, CrCl₃·6H₂O 濃度と液の pH⁵⁶⁾. CrCl₃ 溶液について破線は溶液調製 30 min 後 実線は 24h 後



(b) HCl(0.1m)+MCl_n(m) 溶液中の水素イオンの活量係数, γ_{H⁺}. 重金属塩化物添加による pH 低下

図3 重金属塩化物溶液の pH

電位であるとする。この成長保証をもつて、腐食ピットの“発生”をしたい。

3.3 ピット生成の引き金となる場所 (les sites d'amorçage des piqûres)

以上の所論では金属表面 (in the surface) の不均一性についてふれていない。ステンレス鋼の孔食において、孔食反応をおこした場所が非金属介在物と関連するとする観察は非常に多い^{40)60)~72)}。この問題は pit density と金属組織学的不均一 (介在物) の密度との差異の問題を含んでいる。

およそステンレス鋼の孔食を問題とするとき、SCC き裂生成個所としてのピットのことを除外して、2つの立

場がある。その1)は、430 鋼などが自動車トリム・台所用品として使われるときで、これでは腐食生成物のひろがりによる表面汚染が問題とされるから、ピットとしてはかなり小さいものでも問題になり得る。これに対し2) 304 鋼他の配管・装置系構造材料の場合は、孔食による材料貫通が問題となるから、深く成長を続けるピットが関心をもちたいべきで、初期段階において完全に再不動態化してしまえば、その死んだ小ピットは問題にされなくてよい。われわれの観察では⁷³⁾、 Fe^{3+} を酸化剤とする $H_2SO_4+FeCl_3$ 中の自然ピットは、不動態化処理した304 鋼の表面積を $1cm^2$ に限定すると、1個は発生する(孔食電位を越えている自然電位で臨界サイズを越える)がこれも $150\mu m$ 径以上には育たないで完全に再不動態化してしまう。1個のピットが成長・拡大するには、増加するピット内壁での全溶解電流に見合った速度で、ピット周辺の不動態表面で酸化剤を還元しなければならぬ。不動態酸化膜表面は酸化剤還元にかなり不活性で、 O_2 にくらべ速度論的に還元されやすい⁷⁴⁾ Fe^{3+} でも $i_0=10^{-6} A/cm^2$ ⁷⁵⁾、Tafel 係数 $b=-160mV/decade$ ⁷³⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾であり、 $1cm^2$ の304 鋼試片の電位は急激に低下して、1個の自然ピットでさえ成長を続け得ない。こういうことから前述の2)の立場に立てば、「半径約 $0.1mm$ 以下のピットは腐食損傷とみなすべきでない」というSCHWENKら²⁹⁾の主張があり得る*。

さてこのような観点を念頭において、まず不動態皮膜の破壊されやすい個所(活性点とよばれる)についての報告をみる。柴田⁷⁷⁾によると、 $1N H_2SO_4$ 中で不動態化した304 鋼を46% 沸騰 $MgCl_2$ に30sec 浸漬するとstripした皮膜には $4.7 \times 10^8 \sim 2.5 \times 10^9$ 個/ cm^2 の小孔

が見られる。活性化を行なった同じ304 鋼では白金デコレーション個数は $1.5 \times 10^{10}/cm^2$ であるから筆者(久松)には、上の短時間浸漬での皮膜破壊は還元型ではないかと思える。KRUGER⁷⁸⁾は不動態化した純鉄の還元型皮膜破壊個所を銅デコレーションで見て $10^8/cm^2$ としている。還元型破壊を利用したステンレス鋼の定電位 Etch-Pitting の pit density は主として電位に依存して大幅にかえられる⁷⁹⁾。

これに対して304 鋼の酸化型破壊の初期 pit density は通常、数 $10^3/cm^2$ 以下である。介在物と孔食の関係をしらべている研究での観察は、当然初期の状態が対象とされる。

430 鋼について、YANOら⁷²⁾は5% NaCl, $35^\circ C$ の塩水噴霧に数min 暴露の条件で、active inclusions は $CaS, (Mn, Ca)S, calcium\ aluminate$ と Al_2O_3 であるとしていて、鋼の改良法がのべられている。

304L 鋼についてのPOVETら⁷⁰⁾の研究ではESR法で変化させた介在物のinclusion densityと初期 pit densityとが調べられている。50 g/l NaCl+1 g/l $K_3Fe(CN)_6$ 溶液短時間浸漬の結果の一例を表2に示す。形状的にはA系介在物・複合介在物が腐食開始場所を与えやすい。別に、Sを10ppmに下げ、介在物を MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3 のそれぞれ単独の酸化物のみとすると、inclusion densityはそれぞれ1300, 5000, 25000/ cm^2 であるが、pit densityは対応して1300/ cm^2 (100%), 5/ cm^2 (0.1%), 3/ cm^2 (0.01%)である。このものについての30 g/l NaCl, $70^\circ C$ の動電位(30mV/h)法孔食電位、 V_c' は MgO のとき $-100mV$ ($-140 \sim -60mV, SCE$), Al_2O_3 のとき $+100mV$ ($-70 \sim +160 mV, SCE$), Cr_2O_3 で $0 mV$ ($-130 \sim +60mV, SCE$)である。A系MnS介在物のとき V_c' は $-60mV$ ($-80 \sim 40mV, SCE$)である。硫化物系介在物をへらせば、初期 pit densityは減少し、

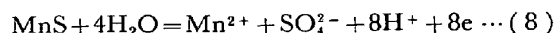
表2 304L 鋼の介在物と初期ピットの関連⁷⁰⁾

	ESR	S ppm	O_2 ppm	Inclusions		After pitting		
				Density cm^{-2}	Type	%Pitted	Influence of form (%)	Pit density cm^{-2}
18-10	—	187	80	6 400	Sulfide	6	} Globular 15 Non globular 31	2 500
					Sulfide/Silicate	27		
					Silicate	0		
1ESR	Al_2O_3+Ca	85	35	4 600	Sulfide	3	} Globular 3 Non globular 15	900
					Sulfide/Alumina	10		
					Alumina	—		
3ESR	1-MgO+Ca 2-MgO+Ca 3-CaO	7	24	1 300	MgO or MgO+Sulfide	100		1 300

* 彼らはこの主張がDIN 50900(腐食用語)1974年に取り入れられるように述べているが、DIN 50900, Juli 1975には、腐食ピット(Lochfraß)の大きさについてふれていない。1)の立場もあり得るからと思われる。

V_c' も上昇し得ることは確かであろう。

硫化物表面⁶⁶⁾か、硫化物/マトリックス界面かで不動態皮膜破壊がおこつて、硫化物が液に接したとすると、ステンレス鋼の孔食電位のような高い酸化性条件では、MnS や $Mn_{0.9}Fe_{0.1}$ は平衡論⁶⁷⁾ (硫化物を含む電位-pH 図⁷⁹⁾) の立場からすれば次式の Sulfate 生成溶解⁸⁰⁾がおこつてよい。



より酸性側でおこる単体硫黄生成の証拠もみられる⁶⁷⁾。 H^+_{aq} の拡散は早いけれども、(8)式は凹み内の酸性化に硫化物の存在が有利であろうことを示す。ステンレス鋼の成長したピット底からの水素気泡発生はよく観察されている⁸¹⁾⁸²⁾から、このような低い電位の場所があれば硫化物の酸による H_2S 発生溶解もあり得る。 H_2S 生成は H^+ を消費するが、Ni⁸³⁾ や Fe⁸⁴⁾ でしられている H_2S の接触アノード溶解の可能性もある。このような硫化物溶解生成物の活性化効果(再不動態化防止)が腐食ピットの成長保証をするとの主張がある^{66)~68)83)}。(ただし普通鋼の孔食⁶⁶⁾⁸⁵⁾では MnS は溶解せずカソードとしてはたらく)。これは説得力がある。しかし $10^3/cm^2$ 個の硫化物のうち、腐食開始の引金となるものは一部で、成長を継続し得る自然ピットはカソード能との兼合いで非常に少なくなりしかもこれが深く成長する事実⁷³⁾からすると、前述の2)の立場からは、介在物制御のみでどこまでこの局部腐食をまぬがれ得るのか不安が残る。深く成長しつつあるピットについては、その成長先端の挙動はさまざまな点からすきま腐食の propagation と差がなくなる。

3.4 孔食対策

3.4.1 耐孔食合金

実海中でのステンレス鋼使用では、自由表面の孔食ではなく、生物付着にもとづくすきま腐食が問題となる⁸⁶⁾。この認識は一般化していて、装置内でも、局部腐食は、構造上すきまのないところであつても異物付着によるすきま腐食こそ問題であるとされている。しかしそれはそれとして、自由表面での孔食の対策として新合金開発が進められている。耐孔食性(または孔食抵抗)の指標として孔食電位が使われることが多い。一定 $[Cl^-]$ 、一定温度での V_c' の比較が行なわれる。定電位的に V_c' を決めるのに、液中の定電位試片に scratch を入れてその部分の再不動態化の有無をみる方法³¹⁾⁸⁷⁾が時間の節約になる。 V_c' 値は同一試料を用いて、すきま腐食をさけた推奨法³⁸⁾によつてもパラツキは $R=90mV$ 、 $S=0.028$ にもなる。 V_c' 測定値の分布は正規分布である⁸⁸⁾から、7個の測定の中央値をとるのがよい。また、 $V_c' \propto -\log [Cl^-]$ の関係³⁵⁾³⁶⁾を利用して、 V_c' vs $\log [Cl^-]$ プロットの最低孔食電位直線を用いて合金の相互比較を行なうことも行われる⁸⁹⁾。孔食電位値 V_c' は液のかきまぜ³⁵⁾、試料回転⁹⁰⁾超音波照射⁹¹⁾によつて貴になる。BRIGHAMは

20Cr-20Ni 鋼への Mo 添加(3~7%)効果を、種々の温度での V_c' 測定を行なつて V_c' ~温度曲線の全体から判断する⁹²⁾より、簡便に、電位を一定にして温度を定速で昇温させて、はじめてマクロにピット生成を認める温度(Critical Pitting Temp.)値(C.P.T.)でこれに代えることを知つた⁹³⁾。10% $FeCl_3$ (0.6M)溶液(redox 電位=+695mV S.C.E., pH=1) 24h 浸漬が定電位保持に変え得るので、2.5°C 間隔の各種温度液浸漬試験で、臨界孔食温度(C.P.T.)は例えば 18Cr-9~20Ni-0.06N 鋼では次のようである⁹⁴⁾。

$$C.P.T.(^{\circ}C) = 5 + 7 \times \%Mo \dots \dots \dots (9)$$

これはこの酸化性塩化物溶液中ではこの系のステンレス鋼を 40°C で使うためには 5% Mo を要することを物語り、材料学的には厄介であろう。18Cr-13~24Ni 鋼で低 Mn (<0.5%)では、 $C.P.T.(^{\circ}C) = 5 + 11 \times \%Mo$ となり、同じことが 3% Mo 含有でよくなる。ピット“発生”に関してはマクロにみても MnS の少ない方がよい。この手法はすきま腐食にも適用でき⁹⁵⁾、18Cr オーステナイト鋼への添加 Mo 効果を臨界孔食温度(C.P.T.)と臨界すきま腐食温度(C.C.T.)でみると、模式的に図4のようになる。耐すきま腐食特性をもたせることの方がむずかしいことがわかる。

用途別を考えての上で、孔食抵抗を向上させた新鋼種開発のための研究が行なわれている。ことにステンレス鋼精練の進歩に基いた⁹⁶⁾、高純度 18Cr-Mo 系フェライト鋼⁹¹⁾⁹⁷⁾⁹⁸⁾、E-Brite 26-1 (26Cr-1Mo) の使用経験から発展させた高純高 Cr-Mo フェライト鋼^{99)~102)}、高Cr オーステナイト鋼¹⁰³⁾、Mn 代替オーステナイト鋼¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾その他多くの仕事がある。相互比較など全体の動きをみている STEIGERWALD の review¹⁰⁶⁾がある。Fe-Cr-P-C 系非晶質合金の優れた耐孔食性⁹¹⁾¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾が注目される。

孔食電位または C.P.T. 測定と、 $FeCl_3$ 試験のような (V_c' 以上の定電位保持が達成されるとみなされる)浸漬試験結果にもとづいて判断される、耐孔食性に寄与する合金元素は Cr, Mo, N⁵⁹⁾⁹⁴⁾¹⁰⁴⁾であることはよく知られている。他に Re は Mo より有効¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾とされて

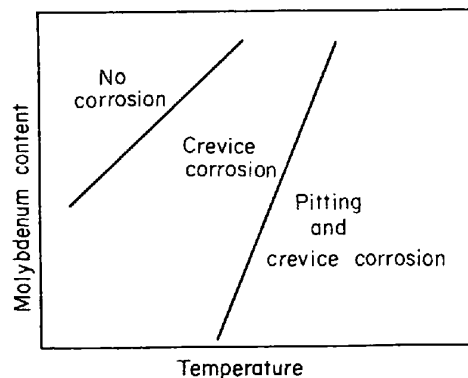


図4 臨界温度の観点からみた、ステンレス鋼の孔食・すきま腐食開始と Mo 含量⁹⁵⁾

いる。Mo 添加がステンレス鋼の局部腐食に対し好影響をもつ理由については議論が分れたままである。オージエ, ESCA で調べて不動態皮膜中の Mo 濃縮は認め難いようであり^{111)~114)} 皮膜破壊個所で溶出した Mo (VI) が MoO_4^{2-} 吸着によつて抑制作用をもつとか、硫化物介在物の特異性と関連させて不溶性 MoS_3 , Re_2S_7 生成のためである⁸³⁾(これは高純合金での Mo の有効性等からすれば第一義的ではない) とか考え方はいろいろあつても、結論は今後の細かい研究にまたねばならない。

3.4.2 保護電位

ピット (pits) の成長しつつある試片の電位を卑に移動させると、通常、試片の不動態電位域内 (図1の $V_c \sim E_a$ の間) でピットの成長を停止 (ピット内壁を完全に再不動態化) させることができる。すなわち孔食という局部腐食はカソード電流適用によつて停止させ得る。この電位の値は通常、一定電位掃引速度での cyclic polarization の return scan で孔食電流が0 (計測アノード電流が不動態保持電流に等しい) となつたときの電位として求められる。保護電位 (Protection potential, Pourbaix^{111)~113)}, E_{pp}), 再不動態化電位 (repassivation potential¹¹⁴⁾¹¹⁵⁾, E_R) または西独ではピット不動態化電位 (Grenzpotential für die Lochpassivierung²⁹⁾, critical potential for pit passivation²⁸⁾, U_p) と呼ばれる。ここでは最初の提唱者 POURBAIX に敬意を表して保護電位と呼ぶがこの電位値は測定条件に大きく依存⁷⁹⁾⁸⁶⁾¹¹⁵⁾ し、要するに pits の成長履歴によつて変つて求められる。十分成長した pits をもつ試片に対してはほぼ一定の E_{pp} が得られる。久松は一定サイズまで成長させた定電位単一ピットの、定速掃引電位降下による完全再不動態化をしらべた結果の解析から、保護電位においてはピット内の塩濃度が、孔食電位で再不動態化阻止が成立して成長を保証されたときのピット内塩濃度に等しい値にまで希釈されたとすべきだと主張する²⁶⁾。 E_{pp} 値もまた外部のかきまぜの影響をうける⁹¹⁾。防食のための基準としては十分に成長した pits をもつ試片について定電位法で求めた値がよからう。鈴木ら¹¹⁶⁾は 0.5N NaCl, 70°C の条件で人工ピットについて定電流法で定常状態まで塩濃縮をさせて、316L の保護電位に相当する値(成長限界電位)が -0.25V (S.C.E.) であることを報告している ($V_c' \approx 0\text{ V, SCE}$)。VERMILYEA¹¹⁷⁾がその解釈を与えている 'Critical pitting potential' は成長のための限界電位であるから保護電位とみる方が良く、久松の考えによれば、臨界サイズの小凹の状態から孔食電位を考えているともいえる。

4. すきま腐食 (Crevice Corrosion)

不動態ステンレス鋼表面が、金属または非金属によつて遮蔽されているとき、これは構造上最初からすきまをもつときの他、海水中の生物付着などのように使用中に自然に作られるときもあるが、すきま腐食¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾をうける。すきま構造をもつ試片を、孔食電位測定の際のよ

表3 海水中のすきま腐食抵抗序列¹²⁰⁾

Inconel 625	} Most resistant
Hastelloy C276	
Titanium	
AL6x	
IN 748	
MP 35N	
70-30 copper nickel	
90-10 copper nickel	
Tin bronzes	
Aluminum bronzes	
Yellow brass	
Aluminum brass	
Red brass	
Silicon bronze	
Copper	
Monel nickel copper alloys	
Austenitic cast irons	
Cast irons	
Carbon and low alloy steels	
Incoloy 825	
Carpenter 20	
Type 317 stainless steel	
Type 316 stainless steel	
Type 26 chromium/molybdenum	
Incoloy 800	
Type 310 stainless steel	
Inconel 600	
Type 304 stainless steel	
Type 347 stainless steel	
Type 321 stainless steel	
Type 301 stainless steel	
Precipitation hardened stainless steel	
Type 303 stainless steel	
Type 430 stainless steel	
Type 440 stainless steel	
Type 430F stainless steel	
Type 410 stainless steel	
Type 416 stainless steel	

うに、動電位アノード分極すると、 V_c' より低い電位 ($V_{\text{crev.}}$) ですきま部の腐食開始を認め得る。塩化物溶液中で V_c' が過不動態域に入つてしまつて、孔食電位がないというステンレス鋼でも、すきま腐食はおこる可能性を失わないところに問題のむずかしさがある。最近の LAQUE の本¹²⁰⁾から、合金の海水中のすきま腐食抵抗序列を示すと表3のようである。Most resistant なものは Ti と Ni 基高 Cr-Mo 合金であり、普通のステンレス鋼の抵抗性の低いことが見られる。本邦での試験結果³⁸⁾の一例を図5に示す。

4.1 すきま腐食の開始

ステンレス鋼のすきま腐食は通常、すきま外表面 (不動態)-すきま内表面 (活性態) の passive:active cell 腐食と見なしている^{118)~120)}。孔食電位以上で成長している定電位 pits の内壁が活性態にあるかについては論議が多い。ピット内外の大きな電極電位差は液の I-R 降下 ($\sim 0.1\text{V}$) では説明されないので固体塩皮膜・水素ガス膜⁸¹⁾による I-R 降下を想定する。深く成長しているピ

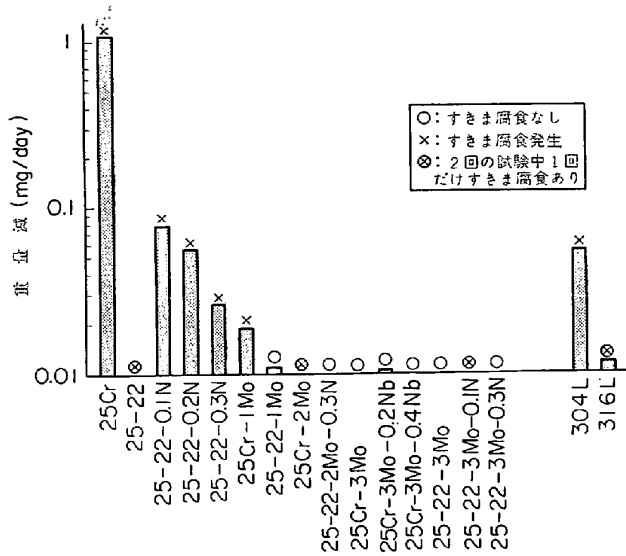


図5 海水中のすきま腐食浸漬試験結果の一例³⁸⁾
40~60°C, 1.5~2m/s, 6カ月・1年, すきま部 4cm²

ットをもつ試片表面やすきま腐食をおこしているときの外表面の電位はかなり低い(図1の E_d に近い)から, すきま腐食が進行しているときのすきま内が活性態溶解をおこしていることに比較的疑いもたれなかった。

さて, V_c より低い自然電位にある, 例えば間隙距離 $1\mu\text{m}$ のすきま試片を考える. すきま内の液について物質移動が極端に制限されているから, すきま内ステンレス鋼の不動態保持電流溶解に見合つて溶存酸素はごく短時間で消費されてしまう¹²¹⁾. 溶存酸素が0となつても不動態皮膜 CrOOH の還元型破壊はそれだけではおこらない. すきま内では不動態での皮膜溶解で ($\sim 0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 金属塩の濃縮が進行する. 金属塩濃縮に伴う pH 低下によつて, すきま内溶液の pH が, この濃縮液中のこの金属の Depassivation pH (不動態/活性態転移 pH 値) に達すれば, (還元型)不動態破壊がおこる. これからすきま腐食が開始し, すきま内液はさらに金属塩濃縮と pH 低下を示す^{122)~126)}. このすきま腐食開始機構に従えば, 液は塩化物を含有しなくてもすきま腐食がおこる¹¹⁸⁾ことになるが, 濃厚塩化物溶液の特異な pH 低下のためステンレス鋼のすきま腐食は専ら塩化物溶液で問題となる。

Depassivation pH の測定^{122)127)~134)}はかなり多く行なわれている. Depassivation pH (pH_d) は通気状態で測られた方が低い値となる. 間隙のせまいすきまでは酸素は初期に消費されるから, すきま腐食の開始を問題とするとき, 脱気条件で計測された pH_d を用いるべきであろう. 通常ステンレス鋼の pH_d 値を表4に示す。

すきまのジオメトリーが決まれば—すきまを作る相手がアスベストのような材料ではそのイオン選択透過性がすきま内塩濃縮に大きな影響をもつ¹³⁵⁾から, 単なるジオメトリーのみできまらないことがある—物質移動

表4 脱気条件でのDepassivation pH

Steel	KARLBERG ¹²⁴⁾	CROLET ¹³¹⁾	OGAWA ¹³⁴⁾
	3%NaCl	2NNaCl+0.2N Na ₂ SO ₄ , 23°C	4.9%NaCl, 40°C
430	3.0	2.9	2.75
304 304L	2 —	1.85~2.15 1.95~2.25	1.5 —
316 316L	— —	— 1.7	1.25 1.25

について見積りが立つ. 簡単な取扱いで, 不動態保持電流によるすきま内塩濃縮とその加水解離による pH 変化を計算し, pH_d に到達するまでが, すきま腐食の誘導時間であるとする試み^{129)~133)}が Defranoux 一派によつてなされている. 彼等は Cr(III) の加水解離だけを考慮している. 濃厚塩化物溶液の特異性も含めての見積りでないと精度が低い. 小川ら¹³⁴⁾は, $1\text{mm}\phi \times 10\text{mm}$ の孔をモデルすきまとして, すきま腐食をおこし, すきま内の溶解量 (coul.) とすきま内 pH に一次の関係がある (すきま内塩化物イオン濃度と pH との間にも $-\log[\text{Cl}^-] \propto \text{pH}$ が求められた) ことを利用して, 別に実測した pH_d 値から各種ステンレス鋼のすきま腐食誘導時間を見積つている. 誘導時間の見積りには, pH_d 値は塩濃縮の条件で求めたものが用いられるべきである. しかし pH_d は $\log[\text{Cl}^-]$ に比例して (NaCl, 0.1~2.0 M) やや高くなるが¹³⁸⁾, その依存性は小さい. 添加元素としての Mo の効果は表4からも推察できるが, Depassivation pH を低くすることに明瞭に表われる¹³⁴⁾.

天然海水中のステンレス鋼の自然電位は 0~0.2V (SCE) である¹³⁶⁾. 誘導期間中のすきま内ステンレス鋼の電位は溶存酸素が消費されてしまつても外表面のそれと実際上差がない. さて, 現にすきま腐食が進行しているときのすきま内 pH と $[\text{Cl}^-]$ との間には, 小川ら¹³⁴⁾の結果を用いればほぼ,

$$(\text{pH})_{\text{crev.}} = 4.7 - 3.2 \log[\text{Cl}^-]_{\text{crev.}} (\text{N}) \dots \dots (10)$$

で, 304 鋼の $\text{pH}_d = 1.9$ (表4) とすると, $[\text{Cl}^-] = 7\text{N}$ となる*. さて一方 25°C の孔食電位の $[\text{Cl}^-]$ 依存性は

$$V_c = -0.07 - 0.088a_{\text{Cl}^-} \dots \dots (11)$$

$$V, \text{S.C.E. (0.01~1.0 N NaCl)}^{36)} \dots \dots (11)$$

$$V_c' = +0.24 - 0.22 \log [\text{Cl}^-] \dots \dots (12)$$

$$V, \text{S.C.E. (0.1~5.0 N NaCl)}^{36)} \dots \dots (12)$$

であつて, $[\text{Cl}^-] = 7\text{N}$ の外挿値として $V_c \approx 0.0\text{V}$ を得る. すなわちすきま内が不動態にある内にこれだけの塩濃縮が進行すれば, Depassivation (還元型不動態破壊) の前に Pitting (酸化型不動態破壊) がおこる可能性がある. なお孔食電位に及ぼす pH の効果は酸性側では小

* 図3-aの SMIALOWSKA らの結果から判断すると $[\text{Cl}^-]$ はより低い値となる。

さいが $\text{pH} < 2$ のところは明瞭でない²³⁾。

すきま腐食の開始が pH_d によつて決まるとする立場はこのときの不動態破壊が還元型(塩濃縮にともなう pH 低下により Flade 電位, E_F が上昇してくる)だとするものであるが, すきま腐食開始が“孔食”によるとする, むしろ一般的な立場は塩濃縮にともなう V_c 低下による酸化型不動態破壊だとするものである。そして實際上, pH の低い濃厚金属塩化物中の E_f と V_c とは相互に近接してしまうから判断がむずかしい。なぜこのようなところを固執して論ずるかという, Fe-Cr 系耐食合金では Cr 含量を高めても酸中の活性態溶解極大電流密度はあまり小さくならない(第2部図2参照)ので, 耐すきま腐食ステンレス鋼の開発ということは, すきま腐食開始までの誘導時間の長い合金を求めるということになるとして, すきま試片(すきまジオメトリーの統一化ができていない)の長期浸漬試験に代る試験を定めたいとすればそのために重要となるからである。すなわち pH_d の低い合金をよしとするか, 濃厚 NaCl 溶液中の V_c の低い合金をよし¹³⁷⁾とするかである。

304 鋼のすきま腐食開始個所が硫化物介在物であつたとする観察がある¹³⁶⁾。 V_c' のみならず V'_{crev} も S 含量を高めると卑になる¹³⁹⁾。ステンレス鋼の場合はすきま腐食においても硫化物の存在がすきま内 pH 低下に寄与するであろう。すきま試片に V_c' より卑な V'_{crev} の現われる理由は, 不動態電流による塩濃縮で V_c' が下がつたか, 自由表面でおこり得る E_2 より貴な電位での被膜破壊がおこればすきま内では再不動態化し得ないまで塩濃縮をおこすためかであろう。

4-2 すきま腐食対策

耐孔食新ステンレス鋼開発の研究の多くは同時にすきま腐食・SCC 抵抗もしらべている。二相耐すきま腐食合金の開発が加速すきま腐食試験にもとづいて行なわれた¹⁴⁰⁾。

グリーズのようなものは防止に役立たない¹²⁰⁾。専らカソード防食 (galvanic protection) にたよる^{121)141)~144)}。すきま腐食が進行しているとき, これにカソード電流を適用すると, すきま内 pH は上昇する¹⁴²⁾。すきま試片で測られる保護電位¹¹³⁾ (crevice protection potential) が利用できる。その他, 対策は総説¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾¹⁴⁵⁾にくわしい。

以上見てきたように, ステンレス鋼の孔食・すきま腐食では, 主としてその開始に関心をもたれて研究が進んできた。成長過程を扱つたものも比較的初期の, しかも定電位ピットが主であつて, アルミニウムの淡水中の自然ピットの場合の, 最大ピット深さ d の時間 (t) 依存性が,

$$d = Kt^{1/3} \dots\dots\dots (13)$$

でよく整理できる¹⁴⁶⁾¹⁴⁷⁾ことにくらべられるような, 実用的成長則が知られていない。淡水中でのアルミニウム合金では, 2×5 in 試片 (表面積 12.5 cm²) 10ヶを1組

とし, 1週間・1カ月間・3カ月間の浸漬の最大ピット深さを式(13)で整理して定数 K で同じ水の中の合金の耐孔食性, 同じ合金 (通常3003) で水の腐食性を定めている¹⁴⁶⁾。このような仕事が, 統計的な取扱い^{98)148)~150)}とともに, 殊にすきま腐食の propagation 過程に対してなされるべきであろう。

文 献

- 1) 須永寿夫: ステンレス, 16 (1974) No. 5, p. 13 No. 7, p. 24; No. 8, p. 17; No. 9, p. 17; No. 10, p. 17; No. 11, p. 11, No. 12, p. 25; 17 (1975) No. 1, p. 41
- 2) J. A. COLLINES and M. L. MONACK: Mater. Prot. Perform., 12(1973) 6, p. 11
- 3) 下平三郎: 鉄と鋼, 55(1969), p. 604
- 4) 小若正倫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 427
- 5) H. W. PICKERING and R. P. FRANKENTHAL: J. Electrochem. Soc., 112(1965), p. 761
- 6) R. P. FRANKENTHAL: Corr. Sci., 8(1968), p. 491
- 7) Y. HISAMATSU and K. ICHIKAWA: Boshoku Gijutsu, 23(1974), p. 117; Proc. 5th Intern. Congress on Metallic Corrosion (1974), p. 275 [NACE]
- 8) 杉本克久・岸 興作・池田重良・沢田可信: 日本金属学会誌, 38(1974), p. 54
- 9) 橋本功二: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 203
- 10) K. ASAMI, K. HASHIMOTO and S. SHIMODAIRA: Cor. Sci., 16(1976), p. 387
- 11) K. HASHIMOTO, T. MASUMOTO and S. SHIMODAIRA: 'Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys' (1976), p. 34 [NACE]
- 12) A. E. YANIV, J. B. LUMSDEN and R. W. STAEHLE: ibid: p. 72
- 13) J. B. LUMSDEN and R. W. STAEHLE: ibid, p.75
- 14) H. OKADA, H. OGAWA, I. ITOH and H. OMATA: ibid, p. 82
- 15) J. KRUGER: ibid, p. 91: 防食技術, 24(1974), p. 417
- 16) C. L. McBEE and J. KRUGER: 'Localized Corrosion' (1974), p. 252 [NACE]
- 17) W. PAATSCH: Ber. Bunsenges. physik Chem., 77 (1973), p. 895
- 18) G. OKAMOTO, K. TAGHIBANA, S. NISHIYAMA and T. SUGITA: "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys (1976), p. 106 [NACE]
- 19) 岡本剛, 他: 防食技術, 23 (1974), p. 439, p. 445 24(1975), p. 465
- 20) U. F. FRANCK: Z. Elektrochem., 62(1958), p. 649
- 21) A. B. IJZERMANS and A. J. VAN der KROGT: Corr. Sci., 8(1968), p. 679
- 22) G. HERBSLEB: Werks. Korr. 21(1970), p. 195
- 23) Z. S.- SMIALOWSKA: Corrosion, 27(1971), p. 223
- 24) 森岡 進・沢田可信・杉本克久: 日本金属学会会報, 7(1968), p. 731
- 25-a) 久松敬弘: 防食技術, 21(1972), p. 503;
- 25-b) 金属化学, 11(1974) 3, p. 59
- 26) Y. HISAMATSU: "Passivity and its Breakdown

- on Iron and Iron Base Alloys" (1976), p. 99 [NACE]
- 27) Z. S.-SMIALOWSKA and M. J. CZACHOR: 'Localized Corrosion' (1974), p. 353 [NACE]
- 28) G. HERBSLEB and W. SCHWENK: *Corr. Sci.*, 13 (1973), p. 739
- 29) G. HERBSLEB and W. SCHWENK: *Werks. Korr.*, 26(1975), p. 5
- 30) M. KESTEN and G. SUSSEK: *Werks. Korr.*, 27 (1976), p. 77
- 31) E. A. LIZLOVS and A. P. BOND: *Corrosion*, 31 (1975), p. 219
- 32) 塩原国雄: 日本金属学会々報, 15(1976), p. 83
- 33) A. A. SEYS and A. A. Van HAUTE: *Corrosion*, 29(1973), p. 329
- 34) C. DOCKAL and J. WEBER: *Werks. Korr.*, 22 (1971), p. 686
- 35) 塩原国雄・森岡 進: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 385
- 36) M. LECKIE and H. H. UHLIG: *J. Electrochem. Soc.*, 113(1966), p. 1262
- 37) H. H. UHLIG: 防食技術, 19(1970), p. 171
- 38) ステンレス鋼局部腐食試験法分科会: 鉄と鋼, 62 (1976), p. A69
- 39) A. P. BOND and E. A. LIZLOVS: *J. Electrochem. Soc.*, 115(1968), p. 1130
- 40) P. FORCHHAMMER and H. J. ENGELL: *Werks. Korr.*, 20(1969), p. 1
- 41) Y. HISAMATSU, T. YOSHII and Y. MATSUMURA: 'Localized Corrosion' (1974), p. 427 [NACE]
- 42) K. OSOZAWA and N. OKATO: "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys" (1976), p. 135 [NACE]
- 43) J. N. DEFRANCO: *Werks. Korr.*, 25(1974) p. 424
- 44) K. J. VETTER and H. H. STREHLOW: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 74 (1970), p. 1024
- 45) K. J. VETTER and H. H. STREHLOW: "Localized Corrosion" (1974), p. 240 [NACE]
- 46) K. J. VETTER: *Proc. 5th Intern. Congress on Metallic Corrosion*(1974), p. 332 [NACE]
- 47) H. H. STREHLOW and M. B. IVES: *Corr. Sci.*, 16(1976), p. 317
- 48) G. HERBSLEB and H. J. ENGELL: *Z. Elektrochem.*, 65(1961), p. 881
- 49) Z. S.-SMIALOWSKA and M. J. CZACHOR: *Brit. Corr. J.* 4(1969), p. 138
- 50) W. SCHWENK: *Corrosion*, 20(1964), p. 129t
- 51) L. L. ROSENFELD and I. S. DANILOW: *Corr. Sci.*, 7(1967), p. 129
- 52) 吉井紹泰・久松敬弘: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 151
- 53) Z. S.-SMIALOWSKA and J. MANKOWSKI: *Corr. Sci.*, 12(1972), p. 925
- 54) S. TAJIMA and M. OGATA: *Electrochim. Acta*, 13(1968), p. 1845
- 55) R. R. SHUCK and J. L. SWEDLOW: "Localized Corrosion" (1974), p. 208 [NACE]
- 56) J. MANKOWSKI and Z.S.-SMIALOWSKA: *Corr. Sci.*, 15(1975), p. 493
- 57) T. SUZUKI, M. YAMABE and Y. KITAMURA: *Corrosion*, 29(1973), p. 18
- 58) 高橋正雄: 防食技術, 23(1974), p. 625
- 59) K. OSOZAWA, N. OKATO, Y. FUKASE and K. YOKOTA: *Boshoku Gijutsu*, 24 (1975), p. 1; *Proc. 5th Intern. Cong. Met. Corr.* (1974), p. 270 [NACE]
- 60) A. SZUMMER, Z. S.-SMIALOWSKA and M. J. CZACHOR: *Corr. Sci.*, 8(1968), p. 833
- 61) M. SMIALOWSKI, Z. S. SMIALOWSKA, A. SZUMMER and M. RYCHIK: *Corr. Sci.*, 9(1969), p. 123
- 62) Z. S.-SMIALOWSKA, A. SZUMMER and M. J. CZACHOR: *Brit. Corr. J.*, 5(1970), p. 159
- 63) G. S. EKLUNA: *Jernkont. Ann.*, 155(1971), p. 637
- 64) B. E. WILDE and J. S. ARMIGO: *Corrosion*, 23 (1967), p. 208
- 65) V. CIHAL, J. KASOVA and J. KUBELKA: *Prot. Metals*, (Engl. transl. of *Zashchita Metallov*), 9(1972), p. 14
- 66) G. WRANGLÉN: *Corr. Sci.*, 14(1974), p. 331
- 67) G. S. EKLUND: *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974), p. 467
- 68) Ya. M. KOLOTYRKIN, L. I. FREIMAN, G. S. RASKIN and Zh. O. GOINATSKAYA: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 220(1975), p. 156
- 69) G. H. WAGNER, A. DESESTRET, H. CORIOU and L. GRALL: *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970), p. 1093
- 70) P. POYET, A. DESESTRET, H. CORIOU and L. GRALL: *Mem. Sci. Rev. Met.*, 72(1975), p.133
- 71) N. KINOSHITA, N. OHASHI and M. TAKEDA: *Trans. ISIJ*, 16(1976), p. 251
- 72) S. YANO, et al.: *TRANS. ISIJ*, 16(1976), p.258
- 73) 吉井紹泰・久松敬弘: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 750
- 74) T. ISHIKAWA and G. OKAMOTO: *Proc. 1st Intern. Congress Met. Corr.*, (1962), p. 104
- 75) A. C. MARKRIDES: *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964), p. 400
- 76) J. M. DEFRANCOUX: *Corr. Sci.*, 8(1969), p. 245
- 77) 柴田俊夫: 防食技術, 23(1974), p. 615
- 78) J. KRUGER: *J. Electrochem. Soc.*, 110(1963), p. 654
- 79) R. M. GARRELS and C. L. CHRIST: "Solutions, Minerals, and Equilibria" (1965), p. 172 [Harper & Row]
- 80) 久松敬弘: 電気化学, 31(1963), p. 530
- 81) H. W. PICKERING and R. P. FRANKENTHAL: "Localized Corrosion" (1974), p. 261 [NACE]
- 82) A. A. SEYS, M. J. BRABERS, and A. A. Van HAUTE: *Corrosion*, 30(1974), p. 47
- 83) M. KESTEN: *Corrosion*, 32(1976), p. 94
- 84) Z. A. IOFA: *Zashch. Metall.*, 6(1970), p. 491
- 85) 加藤忠一・乙黒靖男・門 智: 防食技術, 23 (1974), p. 385, p. 425; 25(1976), p. 223
- 86) B. E. WILDE and E. WILLIAMS: *Electrochim. Acta*, 16(1971), p. 1971
- 87) N. PESSAL and C. LIU: *Electrochim. Acta*, 16 (1971), p. 1987
- 88) 柴田俊夫・竹山太郎: 防食技術, 26(1977), p. 25
- 89) M. J. JOHNSON: "Localized Corrosion-Cause of Metal Failure", *ASTM STP 516*(1972), p.262

- [ASTM]
- 90) I. V. RISKIN and A. V. TURKOVSKAYA: *Zashch. Metall.*, 5(1969), p. 443
 - 91) T. NAKAYAMA and K. SASA: *Corrosion*, 32(1976), p. 283
 - 92) R. J. BRIGHAM: *Corrosion*, 28(1972), p. 177
 - 93) R. J. BRIGHAM and E. W. TOZER: *Corrosion*, 29(1973), p. 33
 - 94) R. J. BRIGHAM and E. W. TOZER: *Corrosion*, 30(1974), p. 161
 - 95) R. J. BRIGHAM: *Corrosion*, 30(1974), p. 396; *Mater. Perform.*, 13(1974) 11, p. 29
 - 96) *Iron Age*, 212(1973) Sept. 20, p. 91
 - 97) E. A. LIZLOV and A. P. BOND: *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), p. 719
 - 98) L. Rademacher, J. BAURMANN and J. KUBISCH: *TEW-Tech. Ber.*, 2(1976), p. 19
 - 99) M. A. STREICHER: *Corrosion*, 30(1974), p. 77, p. 115
 - 100) R. F. STEIGERWALD: *Tappi (J. Tech. Assoc. Pulp and Paper Ind.)*, 56(1973) 4, p. 129
 - 101) H. BRANDIS, H. KIESHEYER and G. LENNARTZ: *TEW-Tech. Ber.*, 2(1976), p. 14
 - 102) N. PESSAL and J. I. NURMINEN: *Corrosion*, 30(1974), p. 381
 - 103) 安保秀雄・野口栄・林巨幸・上田全紀: *防食技術* 23(1974), p. 303
 - 104) M. J.-CZACHOR, E. LUNARSKA and Z. S.-SMIALOWSKA: *Corrosion*, 31(1975), p. 394
 - 105) R. J. BRIGHAM and E. W. TOZER: *Corrosion*, 32(1976), p. 274
 - 106) R. F. STEIGERWALD: *Mater. Perform.*, 13(1974) 9, p. 9
 - 107) 奈賀正明・橋本功二・増本 健: *日本金属学会誌* 38(1974), p. 835
 - 108) M. NAKA, K. HASHIMOTO and T. MASUMOTO: *Corrosion*, 32(1976), p. 146
 - 109) N. D. TOMASHOV, G. P. CHERNOVA and O. N. MARCOVA: *Corrosion*, 20(1964), p. 166
 - 110) H. BOHNI and H. H. UHLIG: *Corr. Sci.*, 9(1969), p. 353
 - 111) M. POURBAIX, et al.: *Corr. Sci.*, 3(1963), p. 237
 - 112) M. POURBAIX: *Corrosion*, 26(1970), p. 431
 - 113) K. K. STARR, E. D. VERINK, Jr., and M. POURBAIX: *Corrosion*, 32(1976), p. 47
 - 114) B. E. WILDE: "Localized Corrosion" (1974), p. 342 [NACE]
 - 115) L. I. FREIMAN, *Lap Le Min*, and J. M. KOLOTYRKIN: *Z. phys. Chemie, Leipzig*, 252 (1973), p. 76
 - 116) T. SUZUKI and Y. KITAMURA: *Corrosion*, 28(1972), p. 1
 - 117) D. A. VERMILYEA: *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971), p. 529
 - 118) W. D. FRANCE, Jr.: "Localized Corrosion-Cause of Metal Failure" ASTM-STP 516 (1972), p. 164 [ASTM]
 - 119) I. L. ROSENFELD: "Localized Corrosion" (1974), p. 373 [NACE]
 - 120) F. L. LAQUE: "Marine Corrosion, Causes and Prevention" (1975), p. 173 [John Wiley & Sons]
 - 121) J. F. BATES: *Corrosion*, 29(1973), p. 38
 - 122) Yu. M. KOROVIN and I. B. ULANOVSKI: *Corrosion*, 22(1966), p. 16
 - 123) M. H. PETERSON, T. J. LENNOX and R. F. GROOVER: *Mater. Prot. Perform.*, 9(1970) 1, p. 23
 - 124) G. KARLBERG and G. WRANGLÉN: *Corr. Sci.*, 11(1971), p. 499
 - 125) M. MAREK and R. F. HOCHMAN: *Corrosion*, 30(1974), p. 208
 - 126) E. D. VERINK, Jr., K. K. STARR and J. M. BOWERS: *Corrosion*, 32(1976), p. 60
 - 127) H. P. LECKIE: *Corrosion*, 24(1968), p. 70
 - 128) Yu. M. KOROVIN and I. B. ULANOVSKI: *Zashch. Metal.*, 9(1973), p. 309, 441
 - 129) J. M. DEFRANOUX and R. TRICOT: *Mem. Sci. Rev. Met.*, 69(1972), p. 317
 - 130) J. L. CROLET and J. M. DEFRANOUX: *Corr. Sci.*, 13(1973), p. 575
 - 131) J. L. CROLET, J. M. DEFRANOUX and L. SERAPHIN: *Mem. Sci. Rev. Met.*, 71(1974), p. 797
 - 132) J. L. CROLET, L. SERAPHIN and R. TRICOT: *Rev. Met.*, 72(1975), p. 937
 - 133) J. L. CROLET, L. SERAPHIN, and R. TRICOT: *ibid.*, 73(1976), p. 1
 - 134) 小川洋之・伊藤 功・中田潮雄・細井祐三・岡田秀弥: *鉄と鋼*, 63(1977)
 - 135) 山辺 稔・鈴木紹夫・北村義治: *防食技術*, 23(1974), p. 85
 - 136) M. AKASHI, Y. IMAMURA, T. KAWAMOTO and Y. SHINOZAKI: *Boshoku Gijutsu*, 24(1975), p. 31
 - 137) 酒井潤一, 松島 巖, *鉄と鋼*, 62(1976), p. A77
 - 138) G. S. EKLUND: *J. Electrochem. Soc.*, 123(1976), p. 170
 - 139) B. RONDOT, M. Da CUNHABELLO, and J. MONTUELLA: *Mem. Sci. Rev. Met.*, 69(1972), p. 807
 - 140) M. KOWAKA and H. NAGANO: 36th Annual Meeting of Sea Horse Inst., (1974), June
 - 141) R. BABOIAN: "Localized Corrosion-Cause of Metal Failure", ASTM STP-516 (1972), p. 145 [ASTM]
 - 142) M. H. PETERSON and T. J. LENNOX, Jr.: *Corrosion*, 29(1973), p. 406
 - 143) D. C. VREELAND and G. T. BEDFORD: *Mater. Prot. Perform.*, 9(1970) 8, p. 31
 - 144) R. E. GROOVER and M. H. PETERSON: *Mater. Prot. Perform.*, 13(1974) 11, p. 24
 - 145) イ・エリ・ローゼンフェルト: "金属の腐食と防食" (原本-1969) [日ソ通信社]
 - 146) B. R. PATHAK: "Handbook on Corrosion Testing and Evaluation" Ed. by W. H. AILOR (1971), p. 553 [John Wiley & Sons]
 - 147) H. P. GODORD: *Can. J. Chem. Eng.*, 33(1960), p. 167
 - 148) C. C. NATHAN and C. L. DULANEY: "Localized Corrosion" (1974), p. 184 [NACE]
 - 149) 増子 昇: *防蝕技術*, 21(1972), p. 347
 - 150) N. MASUKO: "Proc. 5th Intern. Congress on Met. Corr." (1974), p. 1051 [NACE]