



マルテンサイト系ステンレス鋼の耐錆性と硬さに及ぼす合金元素および組織の影響

高野 光司*・榎原 瑞夫²・松井 孝至³・高木 節雄⁴

Effects of Alloying Elements and Microstructure on Corrosion Resistance and Hardness of Martensitic Stainless Steels

Koji TAKANO, Mizuo SAKAKIBARA, Takayoshi MATSUI and Setsuo TAKAKI

Synopsis : In the application field of self-drilling-tapping screws and joint parts like a high strength steel pin etc., high corrosion resistance as well as high strength property are required even in martensitic stainless steels, because commercial martensitic stainless steels have a large disadvantage in terms of corrosion resistance in comparison with austenitic stainless steels like SUS304. In this investigation, effects of alloying elements and microstructures on both of hardness and corrosion resistance in martensitic stainless steels are examined to improve the corrosion resistance of commercially applied high strength martensitic stainless steels. The results obtained are as follows.

(1) Corrosion resistance of martensitic stainless steels is improved to the level as same as SUS304 by suppressing the formation of δ -ferrite which leads to the promotion of Cr-carbide precipitation, and also by increasing the P.I. value; Pitting Index (=Cr+3%Mo+16%N) to 18 or more.

(2) On the hardening of martensite, carbon has 2.5 times larger effect than nitrogen, hence the hardness of as-quenched martensite can be linearly plotted to the value; (2.5C+N).

(3) Carbon contributes the significant hardening of martensite through the promotion of introduction of transformation twin and the refining of block structure.

Key words: martensitic stainless steel; high-strength; corrosion resistance; δ -ferrite; chromium carbide; chromium-depleted zone; microstructure; transformation twin.

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼の耐錆性はP.I.値；Pitting Index (=Cr%+3Mo%+16N%)によって評価され¹⁾、P.I.値が高い程、耐錆性が向上することが知られている。しかしながら、マルテンサイト系ステンレス鋼では相図²⁾から明らかなようにCr当量やNi当量に制限があることから、耐錆性に必要なCr, MoやNの添加量が制限される。また、マルテンサイト系の鋼種に関しては、P.I.値と耐錆性の関係も明確にされていない³⁾。SUS410やSUS420J2等のマルテンサイト系ステンレス鋼は、焼入れ後の状態で高い強度を持つことが特徴であるが、SUS304鋼等のオーステナイト系鋼種に比較すると耐錆性に劣る欠点があるため、その使用は、腐食の厳しい環境での利用に制限されている。したがって、腐食の厳しい環境で使用する場合、表面処理等を施して、これらのマルテンサイト系高張力鋼は使用されている。しかし、表面処理材の使用は、取扱疵の発生や使用中の劣化のために定期的に補修を要する等、維持管理

に多大な費用を要しているのも事実である。このような背景から、耐錆性を兼ね備えた高強度材の開発が要求されており、とくに、欧米を中心に、鉄板穴開け用のドリリングタッピングねじやコンクリート打抜き用ピン等への用途が期待されている⁴⁾。

従来、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度は主にC量で調整されてきた⁵⁻⁷⁾。しかしながら、耐錆性の向上に寄与するとされているNに関しては、強度に及ぼす影響について詳細に調べた研究は少ない^{8,9)}。本研究では、鉄板打ち抜き用ドリリングタッピングねじやコンクリート打抜き用ピン等への用途を目標に、マルテンサイト系ステンレス鋼の耐錆性や強度に及ぼす合金元素(C, N, Cr, Mo)の量と組織の影響を明らかにし、マルテンサイト系ステンレス鋼の高耐錆性・高強度化を検討したので報告する。

2. 実験方法

供試材は0.16%C-13%Cr-2%Mo-2%Ni-0.1%N系におい

平成11年8月26日受付 平成11年10月29日受理(Received on Aug. 26, 1999; Accepted on Oct. 29, 1999)

* 新日本製鐵(株)光技術研究部(Hikari R & D Lab., Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-Shimata Hikari 743-8510)

*2 新日本製鐵(株)光技術研究部(現:(株)日鐵テクノリサーチ)(Hikari R & D Lab., Nippon Steel Corp., now Nippon Steel Techno Research Corp.)

*3 新日本製鐵(株)大阪支店(Osaka Sales Office, Nippon Steel Corp.)

*4 九州大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Kyushu University)

て、耐錆性に寄与するCr, Mo, N量、および強度に寄与するC, N量を変化させたもので、Table 1にその化学成分を示す。供試材はNi当量とCr当量の関係で示した組織図(Fig. 1)において○印で示したところに位置する。すなわち、マルテンサイト(M)域、マルテンサイト+オーステナイト(A)域、マルテンサイト+δフェライト(F)域、マルテンサイト+オーステナイト+δフェライト域に分布している。

これらの鋼は、容量150kgの真空溶解炉で溶製し、その後、45kgの鋼塊に鋳造した。鋼塊から直径70mm、長さ200mmの鋼片を採取し、1473Kに加熱後、小型の押出し機で直径15mmの丸棒に熱間押出し加工した。押出し加工した丸棒から150mm長さの試験片を採取し、耐錆性および強度を調べる試験に供した。

耐錆性を調べる供試材は状態図上でオーステナイト域が最も拡大する1353Kで1.8ks保定後、種々の冷却速度(水冷、空冷(約5K/s)、炉冷(約0.02, 0.04K/s))にて冷却した。そして、その後、δフェライト量および残留オーステナイト量の定量、ならびに塩水噴霧試験後の発錆状況の調査、孔食電位の測定を行った。δフェライト量は縦断面の中心を鏡面研磨し、フェシリアン化カリウム+水酸化カリウムの煮沸された水溶液にてエッチングを施して、画像解析により測定した。残留オーステナイト量は、同じ場所で、bcc構造とfcc構造の(200)面のX線回折強度比を測定して求めた。塩水噴霧試験は丸棒から採取した縦16mm×横150mm×長さ2mmサイズの各5枚の試験片表面を#500の研磨紙で研磨し、0.2%のH₂O₂を含む0.5%NaCl溶液を308Kで86.4ks噴霧することによって行った。試験後、発錆部を走査型電子顕微鏡にて観察した。孔食電位はJIS G

Table 1. Chemical compositions of the steel used (mass%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
0.05				13.0	0.0	0.01
	0.2	0.3	2.0			
0.20				16.2	2.5	0.12

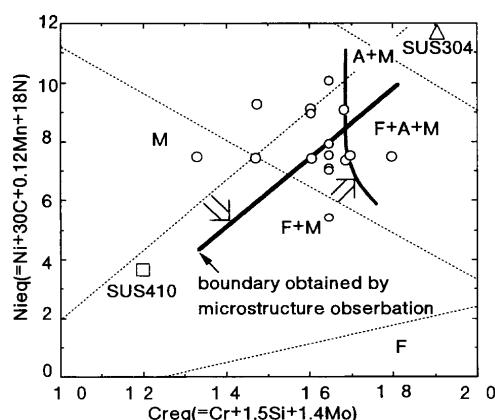


Fig. 1. Structure diagram in the relation between Cr equivalent and Ni equivalent²⁾. Steels used are plotted in this figure (○). Specimens were air-cooled after the solution treatment; 1353K–1.8 ks.

0577法により、アノード分極曲線において電流密度100 μA/cm²の電位で求めた。

強度を調べる供試材については、1273~1473Kで0.6ks保定後に空冷(約5K/s)してマルテンサイト変態を起こさせた。本供試材はマルテンサイト系ステンレス鋼であり、空冷でも十分焼き入るため、全て空冷にて焼入れを施した。一部の供試材については焼入れ直後に液体窒素中でサブゼロ処理を行って残留オーステナイトを完全にマルテンサイト化した。これらの試料はδフェライト量および残留オーステナイト量の定量、金属組織や結晶構造の調査、硬さと格子定数の測定に供した。金属組織は縦断面の中心部を鏡面研磨し、王水でエッチング後、光学顕微鏡により観察した。また、マルテンサイトの下部組織の大きさ(ブロックの幅)は切断法により測定した。一部の供試材については薄膜を作成し、400kVの透過型電子顕微鏡にて微視組織を観察した。硬さは供試材の横断面を鏡面研磨し、荷重1kgのビッカース硬さ計にて、表面から直径の1/4部の場所を円周方向に85°間隔に5点測定し、その平均で評価した。格子定数は、bcc構造の(200)面のX線回折ピークを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 相図に及ぼす各元素の影響

Fig. 1は1353Kから空冷した供試材の組織図であり、Markusら²⁾の組織図に比べマルテンサイトとδフェライトの境界線が高Cr当量側、オーステナイトとマルテンサイトの境界線が高Ni当量側にあり、マルテンサイト領域が広がっている。このことは、後述するが、PI値が約18以上(SUS304並以上)の材料でもほぼマルテンサイト単相が得られることを示している。

また、Fig. 2に1353K–1.8ks保定後、空冷した材料のδフェライト量の実測値、ならびにThermo-Calc (Version L)

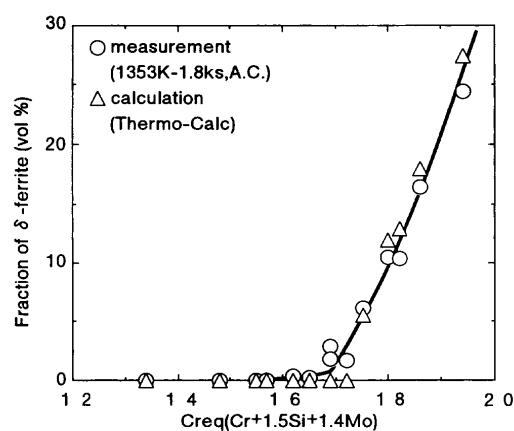


Fig. 2. Change in the volume fraction of δ-ferrite as a function of Cr equivalent; Experimentally measured (○) and calculated by Thermo-Calc (△). Specimens were air-cooled from 1353K.

で計算した値をCr当量との関係を示す。Cr当量が約17以上で δ フェライトが出現し、Cr当量の増加と共に δ フェライト量は増加している。この時、 δ フェライト量の実測値は計算値とほぼ一致しており、供試材は1353K-1.8ksの保持でほぼ平衡状態に達していると予測できる。

以上の結果より、マルテンサイト系ステンレス鋼においては、P.I.値が高くなてもCr, Mo, N, C, Ni量を適量に調整することでマルテンサイト単相が得られ、また、各成分系の熱処理材の δ フェライト量は計算によりほぼ予測できることがわかった。

3・2 耐錆性に及ぼす影響因子

Fig. 3に孔食電位に及ぼすP.I.値、冷却速度および δ フェライトの有無の影響を示す。空冷した場合、 δ フェライトを含まないとP.I.値の増加に比例して孔食電位は高くなり、P.I.値が約18以上でSUS304並以上の値を示すが、 δ フェライトを含むとP.I.値に依存せず、孔食電位が顕著に低下するのがわかる。一方、水冷した場合、 δ フェライトが存在しても、孔食電位は δ フェライトを含まない材料と同定度に高い値を示すのがわかる。

Fig. 4に腐食試験後の発錆部の走査型電子顕微鏡像を示す。 δ フェライトとマルテンサイトの界面にCr炭化物が析

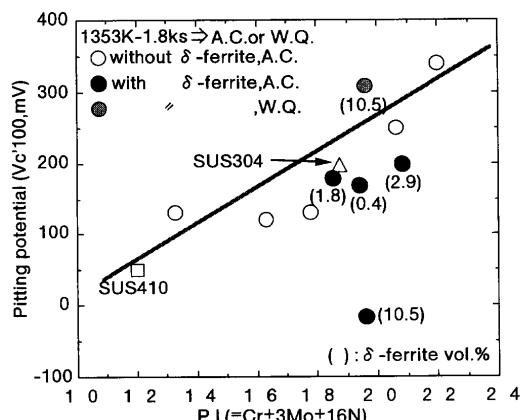


Fig. 3. Effect of the value P.I., δ -ferrite and cooling rate on pitting potential.

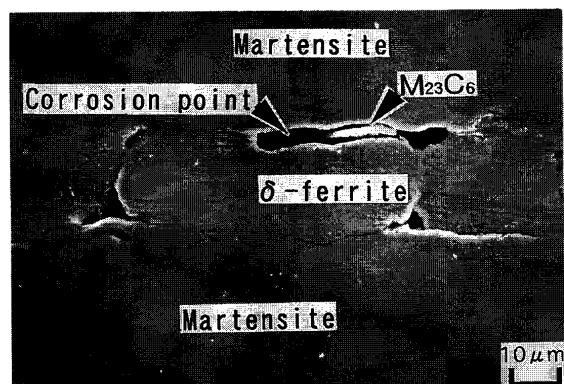


Fig. 4. Corrosion point observed in the steel with δ -ferrite after salt spray test. (0.5%NaCl+0.2%H₂O₂, 308K-86.4 ks)

出しており、その周辺部から発錆している。すなわち、発錆の起点は冷却中にCr炭化物($M_{23}C_6$)の析出により生じたCr欠乏層であることがわかる。 δ フェライト中のCrの拡散速度はオーステナイト中よりも速く、2相ステンレス鋼のように高Cr(約20%)鋼では、約数%の δ フェライトが存在して粒界にCr炭化物が析出してもCr欠乏層のCr濃度の低下は緩和され、耐錆性はそれほど劣化しない¹⁰。しかし、本研究で用いた低Cr, C含有鋼では、 δ フェライトが少量でも存在し、冷却速度が遅くなつて、界面に多量のCr炭化物が析出すると、Cr濃度が極端に低いCr欠乏層が生成し、耐錆性が顕著に劣化することがわかる。

Fig. 5に δ フェライトを含まない材料の溶体化後の冷却時に析出するCr炭化物の量(抽出残渣量)に及ぼすMo, N量と冷却速度の影響を示す。Mo, Nの存在は明らかにCr炭化物の析出を遅延させている。オーステナイト系ステンレス鋼ではNはCr炭化物の析出を遅延させることが知られている^{11,12}が、マルテンサイト系ステンレス鋼でもCr炭化物の析出は冷却中にオーステナイト中で起こるので、同様にその効果が認められる。Thermo-Calcの平衡計算によれば、Nは炭化物の析出温度を下げ、一方、Moは析出温度を上げる。このことから、NはCr炭化物の析出の駆動力を低減することでCr炭化物の析出を抑制し、Moは拡散速度が遅いため速度論的に $M_{23}C_6$ (MはFe, Cr, Mo)の析出を遅延させると考えられる。したがって、C含有マルテンサイト系ステンレス鋼において、Mo, Nは不動態被膜の強化・修復機能に加え^{13,14}、冷却中にオーステナイト中で起こるCr炭化物の析出を抑制し、耐錆性を向上させるものと思われる(銳敏化の抑制)。

また、Fig. 6には粒界Cr炭化物の析出挙動に及ぼすMo, N量の影響を示す。Mo, Nを含まない場合、空冷(5K/s)した材料では旧オーステナイト粒界にサブミクロンの粒状のCr炭化物、炉冷(0.02K/s)した材料ではフィルム状のCr炭化物が認められる。しかしながら、Mo, Nを含む場合、空冷した材料では旧オーステナイト粒界にはCr炭化物は認

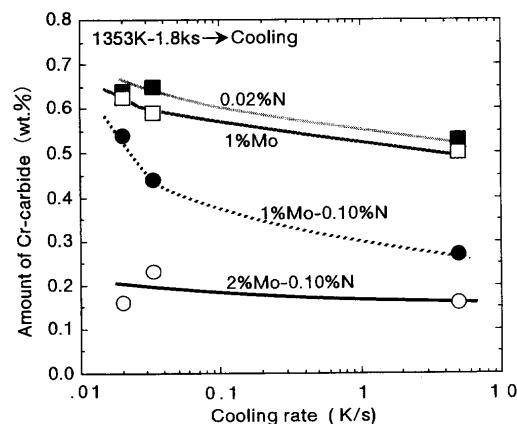


Fig. 5. Effect of molybdenum, nitrogen and cooling rate on the amount of Cr-carbide which has been formed on the cooling from 1353K.

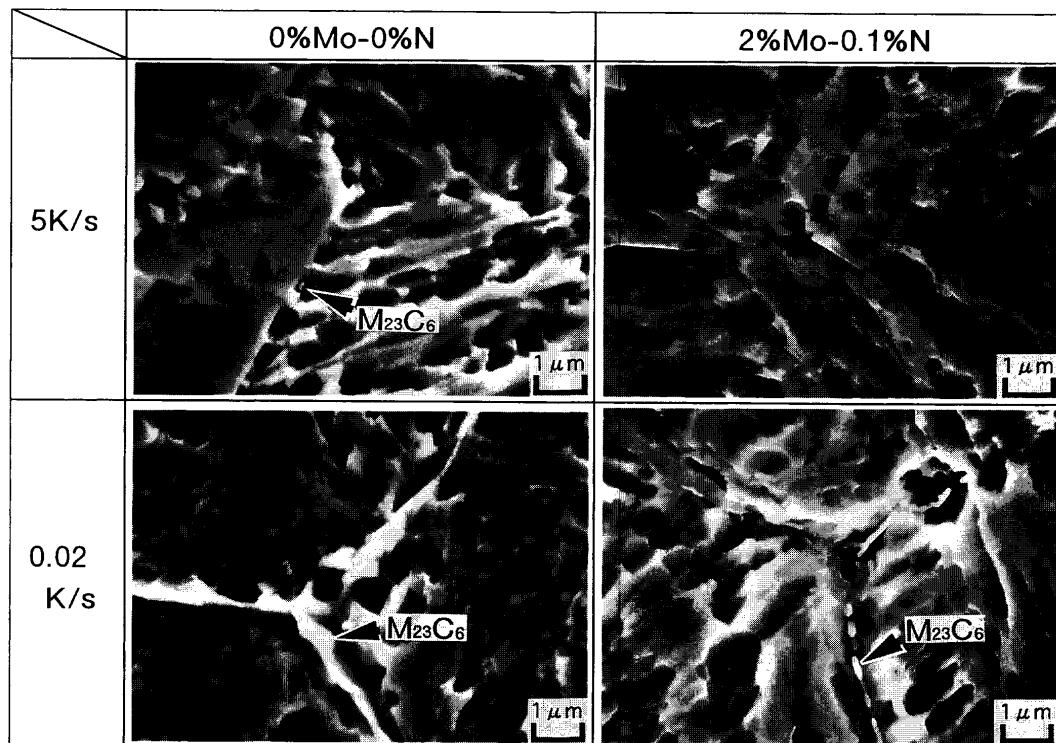


Fig. 6. Effect of molybdenum, nitrogen and cooling rate on the precipitation behavior of Cr-carbide.

められず、また、炉冷した材料でもサブミクロンの粒状のCr炭化物しか認められない。前述のMo, NのCr炭化物の析出の抑制効果は、冷却時のオーステナイト粒界への析出の抑制であることがわかる。

以上のことから、マルテンサイト系ステンレス鋼でもCr炭化物を析出させないように組織を制御し、P.I.値を約18以上にすることでSUS304並以上の耐錆性が得られることがわかった。

3・3 強度に及ぼす影響因子

マルテンサイト系ステンレス鋼の強度には焼入れ温度、組織、C, Nの量が大きく影響を及ぼすと考えられる。そのため、本研究ではこれらの因子に注目し、解析を行った。

3・3・1 焼入れ温度の影響

Fig. 7に各C, N含有材の焼入れ後の硬さに及ぼす溶体化温度の影響を示す。各供試材ともに約1273~1323K以上から空冷で焼入れるとほぼ一定の硬さが得られる。この時、0.16%C-0.10%N材において抽出残渣量を測定した結果、1323K以上でC, Nが完全に固溶していることが確認された。

このことから、低中C, N含有のマルテンサイト系ステンレス鋼ではC, Nが完全に固溶する温度域（本研究の場合約1273~1323K以上）から空冷すると、焼入れ温度に関わらずCやNをすべて固溶したマルテンサイトが得られ、ほぼ一定の硬さとなることがわかる。ただし、微量残留するオーステナイトが硬さに影響を及ぼすことも予想されるので以下、この点を検討する。

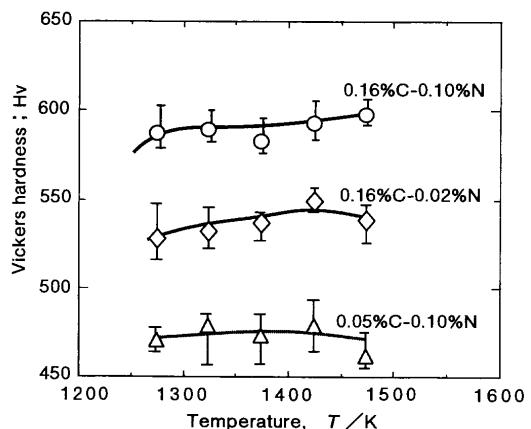


Fig. 7. Effect of solution treatment temperature on hardness of steels.

3・3・2 C, Nおよび組織の影響

Fig. 8に1423Kから空冷で焼入れした材料および焼入れ後にサブゼロ処理を施した材料の硬さに及ぼすC, Nの影響を示す。空冷した場合、C+N量が約0.28%以下の範囲ではC, N量の増加に比例して硬さが上昇し、C+N量が0.28%で最大硬さ(Hv: 約600)が得られる。しかし、C+N量が約0.28%を超えると硬さは逆に低下する。一方、焼入れ後にサブゼロ処理を施すとC+N量が0.28%を超えても硬さは上昇し、Hvで600以上を示す。ここで注目すべきことは、硬さの上昇に及ぼすCの影響はNの約2.5倍と非常に大きいことである。

Fig. 9に残留オーステナイト量とC+N量の関係を示す。焼入れままの材料では、C+N量の増加に伴いオーステナ

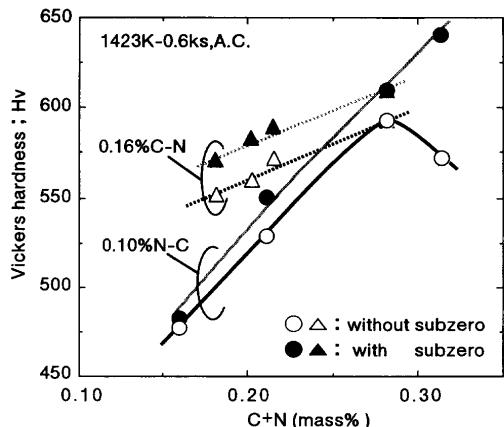


Fig. 8. Effect of carbon and nitrogen content on the hardness of steels with or without subzero treatment after air-cooling from 1423K.

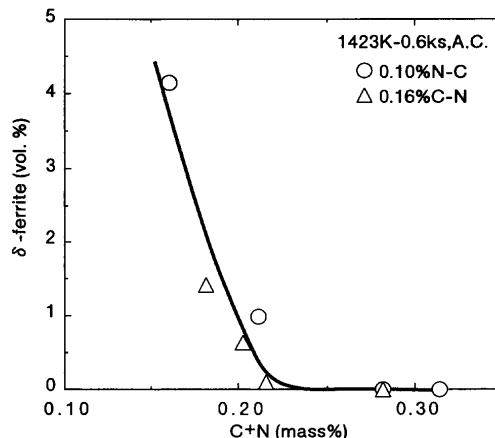


Fig. 10. Effect of carbon and nitrogen content on the volume fraction δ -ferrite.

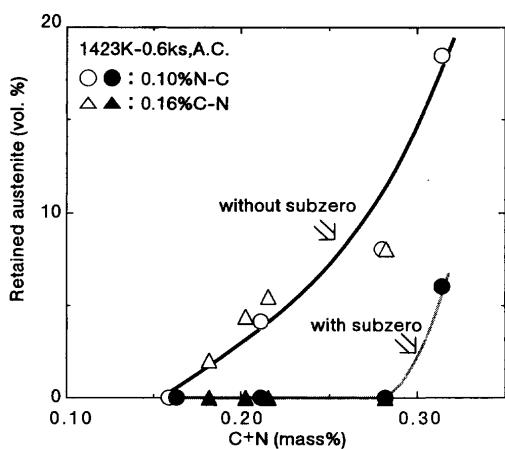


Fig. 9. Effect of carbon and nitrogen content on the volume fraction of retained austenite.

イトが安定化され、残留オーステナイト量が顕著に増加する。一方、サブゼロ処理した材料についてはC+N量が0.31%の材料以外は残留オーステナイトが認められない。したがって、Fig. 8中のC+N量が0.28%超の領域で硬さが低下するのは残留オーステナイトの生成に起因すると考えられる。残留オーステナイトの生成は硬さを低下させるが、サブゼロ処理を施していない鋼については、C, Nともほぼ同程度に残留オーステナイトの生成に寄与していることから、前述したCとNの硬さへの影響に関しては残留オーステナイトの生成量の影響ではないと判断して良いであろう。

Fig.10に δ フェライトの生成量に及ぼすC+N量の影響を示す。C+N量が約0.22%以下ではC+N量の減少に伴い δ フェライト量は増加する。この時、硬さを低下させる δ フェライトの生成に関しても、やはりCとNはほぼ同程度に寄与しているので、CとNの硬さへの影響を検討する場合、 δ フェライトの生成量に起因した影響はないと考えてよい。

以上の結果から、CとNがマルテンサイト系ステンレス

鋼の硬さに及ぼす影響差は、単にマルテンサイト組織そのものに起因すると結論できる。すなわち、マルテンサイト組織の硬さに及ぼすCの影響はNの約2.5倍と非常に大きいわけであり、本研究ではマルテンサイト組織の格子定数、結晶構造、金属組織に注目してその原因を調査した。

Fig.11に焼入れした材料の格子定数、結晶構造とC+N量(at%)の関係を示す。本研究の結果をPearsonら⁶⁾のFe-C合金、Bellら⁷⁾のFe-N合金の結果と比較して示す。一般にC+N量が2at%ではa軸とc軸の格子定数が異なるbcc構造、2at%以下ではbcc構造で、C,N量の増加に比例して格子定数が増加する。供試材の中でC+N量が高い0.16%C-0.10%Nの材料において(200)X線回折ピークが若干の分裂傾向にあり、bcc構造から僅かなbcc構造化が認められる。しかし、その他はいずれも明確な分裂が認められず、本実験材は基本的にはbcc構造の領域にあると言える。また、C, Nの増加に伴って格子常数が増加するが、すべてほぼ同じ格子常数の値を有しているので、CとNが硬さに及ぼす影響に関して、格子定数および結晶構造変化は寄与しないことがわかる。

Fig.12はマルテンサイトの光学顕微鏡組織に及ぼすC, N量の影響を示す。いずれも約50 μm 前後のオーステナイトから変態したラスマルテンサイト組織を示し、旧オーステナイト粒内には下部組織であるパケットやブロックが観察される。

Fig.13にブロックの幅とC, N量の関係を示す。Nはブロックの幅に明確な影響を及ぼさないが、C量の増加は明らかにブロックの幅を狭くしている。この結果は、牧ら¹⁵⁻¹⁷⁾の低炭素鋼におけるC量の増加に伴う下部組織（パケット、ブロック）の微細化と一致する。ここで、パケットやブロック等の下部組織は高角境界を有することから、硬さにはある程度の影響を及ぼすと思われる。すなわち、Fig. 8においてCとNで硬さへの寄与率が異なる原因の一つとして、下部組織サイズ変化に及ぼす両元素の影響度の差も考慮に入れておく必要がある。

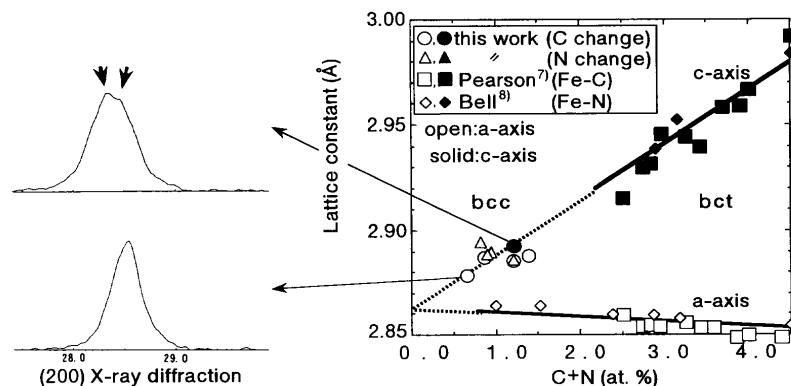


Fig. 11. Effect of carbon and nitrogen content on the lattice constant and crystal structure of martensite.

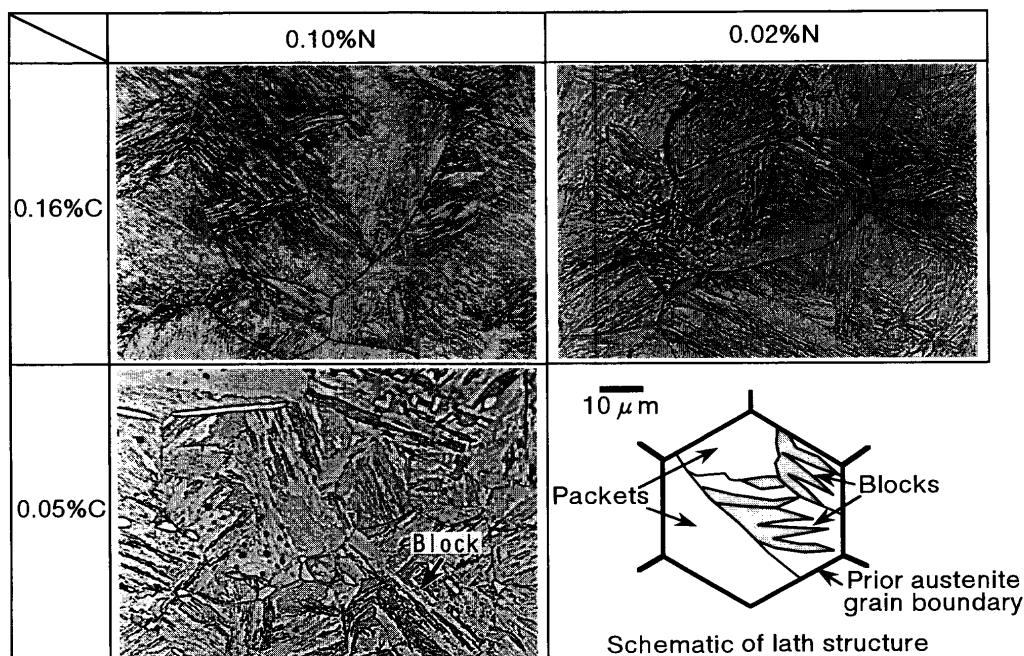


Fig. 12. Effect of carbon and nitrogen on the optical microstructures of martensite.

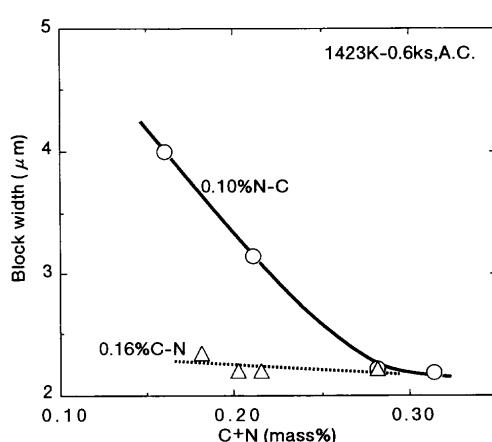


Fig. 13. Effect of carbon and nitrogen content on block width in martensitic structure.

次に各C, N量のマルテンサイトの薄膜電子顕微鏡組織の一部をFig.14に示す。いずれの試料においてもラメラー状のラス組織に加え、レンズ状マルテンサイト内に観

察される変態双晶が認められる。しかしながら、1つの試料観察ではあるが、低C(0.05%)材では変態双晶の割合が低く、約10視野(20000倍)中に約2視野の割合しか変態双晶が観察されなかったのに対し、高C材(0.16% C, 0.20% C)では変態双晶の割合が高く、約6~9視野の割合で確認された。一方、N変化材(0.02% N, 0.06% N, 0.10% N)ではC量がいずれも0.16%と高いため、Nの増減によらず変態双晶の割合が高く、約10視野中に約6~9視野の割合で変態双晶が認められた。定量的な評価として本結果は必ずしも十分ではないが、CはNよりも変態双晶の生成を促進していると考えられる。Kellyら¹⁸⁾によると変態双晶はすべり变形の抵抗となり、ラスよりも強化作用が大きいことが報告されている。そのため、Cによる変態双晶の生成促進は、ラス主体のマルテンサイトの強化に有効であり、Nよりも硬さへの寄与率を大きくしている原因の一つになっていると思われる。

以上のことから、Cはマルテンサイトの下部組織を微細

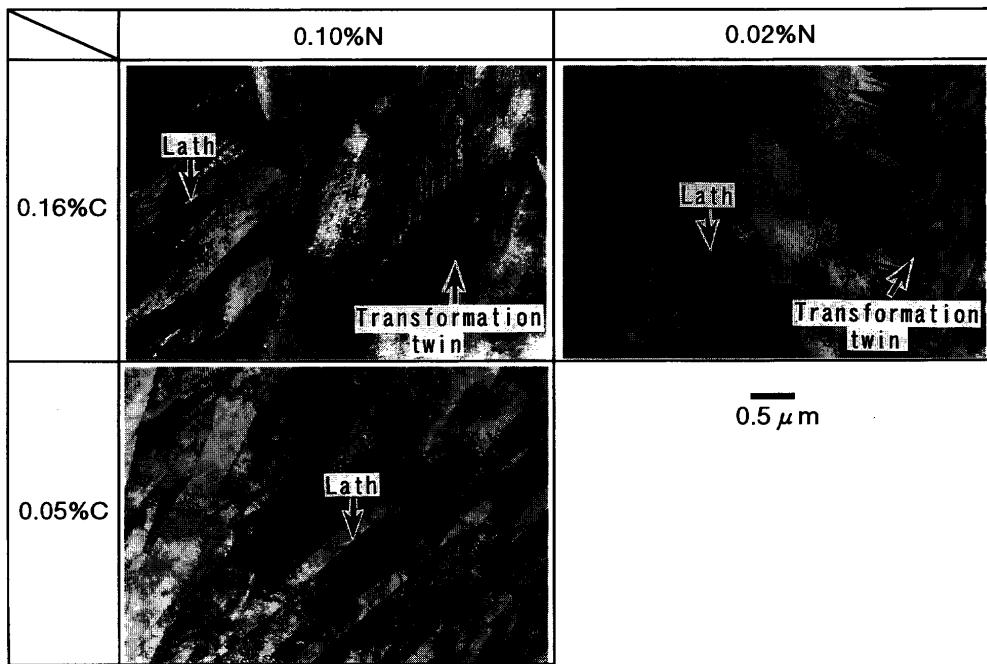


Fig. 14. Effect of carbon and nitrogen on transmission electron microstructures.

化し、さらに、転位の運動を阻害する変態双晶の生成を促進するため、Nよりも強度への寄与率が非常に大きいと考えられる。

Kellyら¹⁹⁾はオーステナイトの積層欠陥エネルギー(SEF)が低いほど変態双晶が生成しにくく、ラスマルテンサイトになる傾向があることを指摘している。一方、R. E. Schrammら²⁰⁾は、CはオーステナイトのSFEを上げ、NはSFEを下げる報告している。すなわち、CはオーステナイトのSFEを上昇させ、変態双晶の生成を促進する効果が大きいため、マルテンサイトの強化に関して、Nより強化への寄与が大きいと言える。

尚、本供試材はいずれもMs点を下げてSFEを上昇させるNiを2%含有しており、焼入れ時にラス組織に加え変態双晶が得られる成分系¹⁶⁾になっていることもC、Nの硬さへの寄与率の差を生じさせる一因になっているものと考えられる。

4. 結言

高耐錆性・高強度製品への用途を目標に、マルテンサイト系ステンレス鋼の耐錆性および硬さに及ぼすC、N、Cr、Mo量と組織の影響を評価し、以下の結論を得た。

(1) ステンレス鋼の耐錆性を表すP.I.値；Pitting Index (=Cr%+3Mo%+16N%)がSUS304並以上の18以上になつてもCr、Mo、N、C、Ni量を適量に調整することでマルテンサイト単相が得られる。

(2) 焼入れした材料にδフェライトを含まないと、P.I.値の増加に伴い孔食電位は比例して高くなり、P.I.値が約18以上でSUS304並以上の値が得られる。しかし、δフェ

ライトを含むと、P.I.値に依存せず、孔食電位が顕著に低下する。冷却中にCr炭化物(M₂₃C₆)のδフェライト界面への析出により生じたCr欠乏層が原因である。

(3) Mo、Nは不動態被膜の強化・修復機能に加え、冷却中にオーステナイト中で起こるCr炭化物の析出を抑制し、耐錆性を向上させる(銳敏化の抑制)。

(4) C、Nが完全に固溶する温度域から空冷すると、焼入れ温度に関わらずCやNをすべて固溶したマルテンサイトが得られ、ほぼ一定の硬さとなる。

(5) マルテンサイト組織の硬さの上昇に及ぼすCの影響はNの約2.5倍と非常に大きい。

(6) Cはマルテンサイト変態時に導入される変態双晶の生成を促進し、加えてブロック組織を微細化することによって顕著な硬化に寄与すると考えられる。

以上、マルテンサイト系ステンレス鋼において硬さを2.5C+Nで制御し、かつ、Cr炭化物を析出させないようにしてP.I.値を約18以上にすることでSUS304並以上の耐錆性を示す高強度マルテンサイト系ステンレス鋼が得られることがわかった。

文 献

- 1) The Technical Committee of the Stainless Association: *Stainless*, 33 (1989) Oct., 32.
- 2) M.O.Speidel: Proc. Int. Conf. on Stainless Steels, ISIJ, Tokyo, (1991), 26.
- 3) K.Takano, T.Hayashi and M.Sakakibara: *CAMP-ISIJ*, 6 (1993), 1873.
- 4) K.Takano, M.Sakakibara, W.Murata, T.Matsui and K.Yoshimura: *Nippon Steel Tech. Rep.*, 71 (1996) Oct., 53.
- 5) T.Tsuchiyama, S.Takaki and S.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, 80 (1994), 938.
- 6) T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, 82 (1996), 1035.
- 7) W.B.Pearson: *Hand book of Lattice Spacings and Structure of Metals*

- and Alloys, Pergamon Press, Oxford, (1958), 921.
- 8) T.Bell and W.S.Owen: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), 428.
- 9) K.Takano and M.Sakakibara: *CAMP-ISIJ*, **7** (1993), 1766.
- 10) Y.Otoguro: *Kinzoku*, **2** (1991), 9.
- 11) T.A.Mozhi, W.A.T.Clark, K.Nishimoto, B.Johnson and D.D.Macdonald: *Corrosion*, **41** (1985), 555.
- 12) R.Beneke and R.P.Sandenberg: *Corros. Sci.*, **29** (1989), 543.
- 13) T.Komori and M.Nakata: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 2015.
- 14) 中田潮雄：高耐食金属建材セミナー，琉球大学工学部森田研究室，塩害地標準構法研究会，沖縄，(1996), 20.
- 15) T.Maki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 852.
- 16) T.Maki and I.Tamura: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **13** (1974), 229.
- 17) T.Maki, K.Tsuzaki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 515.
- 18) J.M.Chilton and P.M.Kelly: *Acta Metall.*, **16** (1968), 637.
- 19) P.M.Kelly and J.Nutting: *J. Iron Steel Inst.*, **197** (1961), 199.
- 20) R.E.Schramm and R.P.Reed: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 1345.