H₂O-CO-CO₂ 系における炭素鋼、低合金鋼の 応力腐食割れについて*

小 若 正 倫** 永 田 三 郎**

Some Aspects of Stress Corrosion Cracking of Mild and Low Alloy Steels in H₂O-CO-CO₂ Systems

Masamichi Kowaka† and Saburo Nagata†

† Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
1-3, Nishinagasu-hondori, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japan

Effects of gas composition, temperature and alloying elements on stress corrosion cracking of mild and low alloy steels in H₂O-CO-CO₂ system were studied. Stress corrosion tests were carried out in H₂O-CO-CO₂ mixtures by using U-bend specimens. The test results were as follows. (1) Mild and low alloy steels suffered from transgranular stress corrosion cracking in H₂O-CO-CO₂ mixtures of vast ranges of CO/CO₂ ratio. (2) No stress corrosion cracking of mild steel was found in pure CO or CO₂ gases with water, respectively. But stress corrosion cracking occurred when pure grade CO contained small amount of air (0.03% CO₂). (3) Oxygen in H₂O-CO-CO₂ mixture promoted the susceptibility to stress corrosion cracking of mild steel in liquid phase. H₂S in water showed the inhibiting effect. (4) Stress corrosion cracking occurred at testing temperatures of 20, 40, and 70°C, but its susceptibility decreased over 100°C at which general corrosion was promoted. (5) Small amount of alloying elements in the steels, i. e., C, Mn, Si, Cr, Mo, Cu, W, V, Ti, Nb and Al, had no prominent effect to stress corrosion cracking. But steels containing chromium more than 9% did not suffer from stress corrosion cracking. (6) This type of cracking was called stress corrosion cracking (anodic dissolution, not hydrogen embrittlement) because of the availability of cathodic protection. (7) Treatments to relieve residual stress in steels or application of steels containing chromium more than 9% may be used to prevent stress corrosion cracking.

1 緒 言

炭素鋼が貫粒型の応力腐食割れを起こすことは非常に珍しく、Buchholtz らによりシアンを含む環境で起こることが示されているにすぎない¹⁾。数年前著者らにより H₂O-CO-CO₂ 系で炭素鋼、低合金鋼が貫粒割れを起こすこと、ならびにこの系での割れに陰極防食が可能であることから陽極溶解型の応力腐食割れであることが報告

された²⁾。その後二酸化炭素含有量の高い同様な系で割れが起こることが Brown らにより示されている³⁾。

さらに最近 CO-CO₂ 系混合ガス容器が破壊し⁴⁾、対策委員会（伊藤伍郎主査）が発足して著者らも参加し種々検討されている⁵⁾。

その他直接、間接に H₂O-CO-CO₂ 系での応力腐食割れと判断される事故例をいくつか経験しており、実験室的に検討を進めてきた。

ここでは H₂O-CO-CO₂ 系における応力腐食割れ事故例ならびに割れに及ぼす環境側因子（ガス組成、温度）および材料側因子（合金元素）について検討した結果を

* 昭和46年8月23日第18回腐食防食討論会（北海道）において発表

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所（尼崎市西長洲本通1丁目3番地）

図1 某化学プラントで発生した炭素鋼の割れ

報告する。

2 H₂O-CO-CO₂ 系での応力腐食割れの特徴

調査した結果によると H₂O-CO-CO₂ 系での応力腐食割れと判断される場合の特徴として

1) 溶接部や、拡張部などの残留応力のある場所、あるいは熱応力などにより引張応力の存在する個所に割れが発生する。

2) 割れは炭素鋼、および低合金鋼に発生する。

表1 割れ事故材付着物のX線解析結果

事故機器名		同 定 物 質			割れの有 無
		Fe ₃ O ₄	αFe ₂ O ₃	FeCO ₃	
化 学 プラント	熱 交 チューブ	s s *	w	mw	あり
	反 応 塔	w	m	s	あり
ガス容器	CO-CO ₂ 混 合 用	s	—	mw	あり
	ガ ス	s s	—	—	なし

* s: 強い, w: 弱い, m: 中くらい (回折線の強さ)

3) 明瞭な貫粒割れであり、一般に細い割れでかつ分岐している。

4) 全面腐食は軽微で、黒色の腐食生成物が存在する。X線解析の結果では酸化鉄ならびに炭酸鉄が検出される。

5) 孔食が発生している場合があり、主としてパーライト部分が侵食されている。

6) 温度は主として常温から 100℃ までの範囲で起こることが多い。

7) 時間的にはプラント運転開始後約半年から 1 年で割れ事故が発生している。

表2 供試材の化学組成と熱処理

鋼 種	化 学 組 成 (wt%)					熱 処 理
	C	Si	Mn	Cr	Mo	
炭 素 鋼 (STPG 42)	0.22	0.30	0.55	—	—	焼ならし
1 Cr・Mo (AISI 4130)	0.28	0.38	0.68	0.96	0.17	油焼入れ、焼もどし
2 ¹ / ₄ Cr・1 Mo (STPA 24)	0.09	0.41	0.47	2.14	0.98	完全焼なまし
5 Cr・ ¹ / ₂ Mo (STPA 25)	0.10	0.37	0.45	4.57	0.50	〃
9 Cr・1 Mo (STPA 26)	0.12	0.63	0.50	10.00	1.03	〃
13 Cr (SUS 21)	0.08	0.54	0.75	12.90	—	冷間加工 → 焼鈍
17 Cr (SUS 24)	0.10	0.61	0.72	17.15	—	〃
25 Cr	0.16	0.81	1.12	28.86	—	〃
18 Cr-8 Ni (SUS 27)	0.07	0.75	1.71	18.64	Ni 9.00	冷間加工 → 溶体化処理

表3 実験に使用したガスの組成 (vol %)

		CO	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄
一 般 ガ ス	CO	98.0	1.5	0.2	0.3	—	—
	CO ₂	—	99.7	空気 0.2		—	—
高 純 度 ガ ス	CO	>99.9	—	—	—	—	—
	CO ₂	—	>99.99	0.0005	0.0010	0.0005	—
標 準 ガ ス (CO-CO ₂)	a	64.9	35.1	—	—	—	—
	b	79.9	20.1	—	—	—	—

図2 ガス充てん系の概略図

図1に化学プラントでの割れの代表的な顕微鏡写真を示す。さらに割れ事故発生材に付着していた腐食生成物のX線解析結果を表1に示す。

3 供試材と実験方法

使用した供試材の化学組成および熱処理条件を表2に示す。このうち主として炭素鋼 (STPG 42) を使用した。供試材より長さ 75 mm×幅 10 mm×厚さ 2 mm の短冊型試験片を切り出し、最終的にエメリー研摩紙 #0 (320 メッシュ) で研摩し、アセトンで脱脂した。

応力付加方法としては短時間で割れが発生するUベン
ド法によった。曲げ試験機でU字型 (5R) とし、さらに炭素鋼製のボルトおよびナットで脚部を 5 mm 締め付けて応力を付加した。またステンレス鋼試験片の場合は SUS 27 製のボルトおよびナットを用いた。

試験容器としては SUS 32 製内容積 2 l ならびに SUS 27 製内容積 0.4 l のオートクレープを使用した。試験片はテフロン板にてオートクレープ壁ならびにお互いに接触しないように保持した。

試験は液相および気相で行なった。

試験に使用した水は蒸留水で、比抵抗は $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

使用したガスは市販の一酸化炭素、二酸化炭素 (以下 CO, CO₂ と記す) および高純度 CO, CO₂ ガスとそれらの混合ガスでその組成を表3に示す。

ガスの充てん方法は次の通りである。すなわち図2に示すようにステンレス製マニホールドを使用して、オートクレープならびに配管系をすべて油回転ポンプで真空にし、さらに試験ガスを通じて3回洗浄した後、試験圧力までガスを充てんする。

試験は主として 40±1℃ で実施し、20, 70, 100 ならびに 150℃ にて温度の影響を検討した。

試験時間は1週間 (168時間) または2週間 (336時間) とした。

試験終了後Uベン
ド試験片の中央部約 35 mm を縦に切断し、中央断面部ならびに端部断面を樹脂に埋め込み、研摩後金属顕微鏡 (×400) で割れ判定を行なった。一部については表面の腐食生成物をX線分析法にて調べた。

陰極防食の試験方法は前報²⁾と同様である。

4 実験結果

4.1 ガス組成の影響

高純度の CO, CO₂ ガスならびに CO-CO₂ 系の標準ガスを
使用して試験した結果を表4に示す。

CO-CO₂ 系標準ガスでは CO, CO₂ の比が多少変わっても気相では応力腐食割れが発生し、液相では材質によって異なり、炭素鋼では割れないが、調質型の Cr・Mo 鋼では割れた。試験温度は 20℃ および 40℃ でも同様に割れを生じた。

脱気しないで空気 0.5~1 kg/cm² 入ったまま標準ガ

表4 CO-CO₂ 系標準ガスならびに高純度ガスによる応力腐食割れ試験結果
(Uベン
ド法, 水量 100ml)

			標準ガス (CO+CO ₂)			標準ガス+空気			CO	CO+空気		CO ₂
ガス組成	CO vol %		64.9	64.9	79.9	79.9	79.9	79.9	>99.9	>99.9	>99.9	—
	CO ₂ vol %		35.1	35.1	20.1	20.1	20.1	20.1	—	—	—	>99.99
	空気, kg/cm ²		—	—	—	1	0.5	0.5	—	0.5	0.5 (脱 CO ₂)	—
	全 圧 力 kg/cm ²		41	41	16	16	21	17	100	21	21	3
試験温度 ℃			20	40	40	40	40	40	20	40	40	40→20
試験時間 hr			336	336	336	168	168	168	336	168	168	168
試* 験	液相	炭 素 鋼	N, N	N, N	N, N	C	C	C	N, N	C	N	N, N
		1Cr・Mo	C	C, C	—	C	C	C	N, N	—	N	N, N
		2 ¹ / ₄ Cr・1Mo	—	—	N, N	C	C	C	—	C	N	—
結 果	気相	炭 素 鋼	C	C, C	C, C	N	MC	N	N, N	N	N	N, N
		1Cr・Mo	C, C	C, C	—	N	—	—	N, N	—	—	N, N
		2 ¹ / ₄ Cr・1Mo	—	—	C, C	N	MC	C	—	N	—	—

* C: 小さな割れ, MC: 微少割れ, N: 割れなし

表5 空気存在下での $H_2O-CO-CO_2$ 系での応力腐食割れ試験結果

(水量: 720mL, 供試材: 炭素鋼, 40°C で186時間試験)

		CO+CO ₂					CO+CO ₂ +H ₂ S	CO	CO ₂
ガス組成, kg/cm ²	CO	6	8	12.5	12.5	21	12.5	15	—
	CO ₂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	(0.23)**	2.5
	空気	1	1	1	1	1	1	1	1
	全圧力	9.5	11.5	16	16	24.5	16	16	3.5
試験結果*	液相 { 陽分極	N	N	C	C	LC***	N	C	N***
	陰分極	N	N	N	N	N***	N	N	N***
	液相	N	N	C	C	C	N	C	N
	気相	N	N	N	C	MC	N	N	N

* LC: 大きな割れ, C: 小さな割れ, MC: 微小割れ, N: 割れなし

** CO中に含有されているCO₂量から計算

*** 試験片間の電流値 0.15mA, 他は 1.5mA

標準ガス (CO 64.9%-
CO₂ 35.1)
気相, 40°C×336hr標準ガス (CO 79.9%-
CO₂ 20.1)
+ 空気 1 kg/cm²
液相, 40°C×168hr図3 $H_2O-CO-CO_2$ 系での炭素鋼の応力腐食割れ

スを充てんした場合には液相では割れ, 気相では割れたり, 割れなかったり結果はばらつきを示した。

高純度 CO, CO₂ ガス単独では液相, 気相いずれにても割れなかった。CO+空気では液相で割れたが, 空気中含有されている約 0.03 vol % の CO₂ の除去を目的として 60% KOH を通じて空気を充てんした CO+空気系では割れが生じなかった。

表5には市販の CO, CO₂ ガスを使用して空気が共存する状態で試験した結果を示す。この場合には 2.5 kg/cm² の CO₂ を充てんし, 種々の圧力で CO を充てんした結果である。

CO の圧力が増し, 12.5 kg/cm² 以上になると応力腐食割れが起こること, さらに気相中に比較して液相中の方が割れやすいことを示す。

CO ガス単独でも割れを示したが, 含有されている不純分としての CO₂ (0.23 kg/cm²) が共存しているためと考えられる。CO₂ ガス単独では空気が存在しても, 高

表6 $H_2O-CO-CO_2$ 系の応力腐食割れに及ぼす試験温度の影響(CO 12.5kg/cm²—CO₂ 2.5kg/cm²—空気 1kg/cm², 水量 700mL, 168時間, 炭素鋼)

試験温度 °C	液相	陽分極**	陰分極**	気相
40	C*	LC	N	C
70	C	LC	N	C
100	N	N	N	MC
150	N	N	N	MC

* LC: 大きな割れ, C: 小さな割れ, MC: 微小割れ, N: 割れなし

** 試験片間の電流量 1.5mA

純度 CO₂ の場合と同様割れなかった。

水に硫化水素を 395 ppm 含有させた場合 CO-CO₂ 混合ガスで応力腐食割れが発生せず, 硫化水素は割れに対してインヒビターとして働くことがわかった。

陽分極した試験片は応力腐食割れを起こしたが, 陰分極した場合には全ての条件で割れなかった。

割れの代表的な顕微鏡写真を図3に示す。割れは炭素鋼のフェライト, パーライトを貫通しており, 典型的な貫粒型である。空気が存在する場合には割れとともにパーライト部分が浸食されている場合があった。

4・2 割れに及ぼす温度の影響

前節で 40°C ならびに 20°C で割れが起こることを示したが, さらに高温の場合について検討した結果を表6に示す。市販の CO, CO₂ ガスをそれぞれ 12.5 kg/cm², 2.5 kg/cm² を空気ありのままで充てんし (室温で), 試験温度に保持した結果である。したがって試験温度では高温ほど高圧力になっている。

液相中では 40°C, 70°C で割れ, 100°C 以上では割れなかった。また陽分極した場合にも同じ結果であり, 陰分極の場合には割れを生じなかった。

気相中では 40~150°C まですべて割れを示したが,

表7 腐食生成物のX線解析結果

(表6に示す液相または陽分極した試験片を使用)

試験温度 ℃	αFe	Fe_3O_4	FeCO_3	不明線
40	s s	—	—	あり
70	s s	—	—	あり
100	s s	—	m s	なし
150	s	s	s	なし

s: 強い, m: 中くらい

表8 現用鋼の応力腐食割れ試験結果

(336 hr)

		標準ガス	標準ガス + 空 気
ガス組成	$\text{CO}, \%$	64.9	79.9
	$\text{CO}_2, \%$	35.1	20.1
	空気, kg/cm^2	—	1
全 圧 力 kg/cm^2		41	21
試験片浸漬位置		気 相	液 相
試 験 温 度 ℃		20*	40
割れ試 験結果	炭 素 鋼	C	LC
	$2\frac{1}{4}\text{Cr} \cdot 1\text{Mo}$	C	LC
	5Cr · 0.5Mo	N	C
	9Cr · 1Mo	N	N
	13Cr	N	N
	17Cr	N	N
	25Cr	N	N
	18Cr · 8Ni	N	N

* 40℃×1 hr 保持後試験

100℃ 以上では微少割れであった。温度が 100℃ を越えると全面腐食型となり、黒色の厚い腐食生成物が存在した。

表7に表面の腐食生成物のX線解析結果を示す。腐食生成物は 40 および 70℃ の場合には皮膜が薄く十分解析ができなかった。100℃ 以上の試験では炭酸鉄が検出された。

4・3 割れに及ぼす合金元素の影響

表2に示した供試材の試験結果を表8に示す。標準ガスを使用して気相で試験した結果では 5Cr-0.5 Mo鋼, 9Cr-1 Mo鋼ならびに 18Cr-8Ni ステンレス鋼は割れなかった。しかしながら空気が存在した状態で高純度標準ガスを充てんして液相で試験した場合には 5Cr-0.5 Mo鋼は図4に示すように割れを生じた。

表9には種々の合金元素を添加した場合の結果を示す。高周波炉で溶製し、6 t に圧延後短冊型試験片を切り出し、真空炉中で 900℃×30 分空冷の熱処理を施した。割れ環境として厳しい条件である空気が共存する状

図4 5Cr-0.5 Mo 鋼の応力腐食割れ

標準ガス-79.9% CO , 20.1% CO_2 -20 kg/cm^2
 空気 1 kg/cm^2 , 液相 40℃×336 hr

表9 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系の応力腐食割れ試験結果

供 試 材*		応力腐食割れ試験結果		
変化元素とその量 (wt %)		組 織	1**	2***
C	0.20	F + P	N	LC
	0.30	F + P	MC	
	0.41	F + P	MC	
Si	0.96	F + P	C	LC
Mn	1.15	F + P	C	
Cu	0.39	F + P	C	
Cr	0.97	F + P	C	
	1.74	B + P	C	
Mo	0.33	B	MC	
W	0.47	F + P	N	
V	0.08	F + P	N	
Ti	0.26	F + P	N	
Nb	0.19	F + P	N	
Al	0.31	F + P	MC	LC
炭素鋼	STPG 42	F + P	C	

* 基本系 0.30 C-0.25 Si-0.70 Mn-0.015 P-0.015 S

900℃×30 min A.C., F: フェライト, P: パーライト, B: ベーナイト

** 標準ガス (79.9% CO , 20.1% CO_2), 15 kg/cm^2 , 気相, 40℃×336 hr.*** 標準ガス (79.9% CO , 20.1% CO_2) 20 kg/cm^2 +空気 1 kg/cm^2 液相, 40℃×336 hr.

態ではすべて割れ、この程度の添加量では特に有効な元素は見いだせなかった。

5 考 察

以上 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系の応力腐食割れについての諸要因の影響について報告した。

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系で応力腐食割れを起こすことはすでに報告したとおりである²⁾。今回報告した実験は CO_2 に比較して CO 含有量の多い組成についてである。 CO 1%, CO_2 17%, N_2 82%, 全圧力 100 kg/cm^2 G の環境

でも水分が存在すれば Mn 鋼, Cr-Mo 鋼が割れ, またほとんどの Co, CO_2 の組合せで割れることを示している⁵⁾。さらに微量の CO , CO_2 については今後の検討課題である。高純度 CO 単独では今回の実験でも, CO 委員会の報告⁵⁾でも割れが生じていない。しかし微量の不純物としての CO_2 が存在すれば割れることは報告したとおりである。 CO_2 単独では(脱気の有無にかかわらず)割れなかった。

水分については実験結果からも明らかのように, 水をオートクレーブに入れ, 実験温度に保持した場合に気相でも割れることから, 実験温度での飽和水蒸気で良いと考えられる。ただし気相中に置いた試験片上での水分の状態はどうなっているのか明らかではないが, 脱気した条件で割れを示した場合には試験片全体が灰色に曇っていること, さらに実験中の温度変動もあることから結露し, 薄い水膜として存在していたものと考えられる。なお脱気せず空気が存在する条件では液相に比較して気相では割れにくい。表面状態は脱気ありの場合と異なっており, 40℃では金属光沢を示し, 局部的に点状発錆を示しており, 脱気した場合と異なった状況を示した。この表面状態の相違がどのような原因によるのか明らかでない。

脱気の有無, すなわち油回転ポンプで脱気し高純度の標準ガスを充てんした場合と空気の存在のまま標準ガスおよび CO , CO_2 ガスを充てんした場合では割れ感受性が異なり, 炭素鋼は液相中では脱気した場合は割れないが, 脱気しない場合には短時間で割れる。この相違は空気中の酸素の作用と考えられ, 酸素が共存すれば割れ感受性が增大することを示している。 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系の割れにおける酸素の役割についてはさらに検討を要する。なお窒素は共存しても影響しない⁵⁾。

低炭素鋼が応力腐食割れを生ずる環境については数多く報告されているが⁹⁾, 主として粒界割れであって, 硝酸塩水溶液, アルカリ水溶液, 石炭乾燥ガスなどがよく知られている。貫粒型の例は少なく, HCN 水溶液¹⁾, H_2S 水溶液⁷⁾, G.-V. 溶液⁸⁾ にすぎない。この内 H_2S 溶液は水素脆化に基づく割れと結論されている。

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系での割れに対しては陰極防食が可能であることから陽極溶解型の応力腐食割れであると結論した。またこの事実と H_2S はこの系での割れ防止に効果があることと関連していると考えられる。さらに CN^- イオンについて分析したところ存在が確認されなかった⁹⁾。

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系では CO_2 溶解による炭酸イオンの存在は当然考えられるが, その上酸が生成されていることが確認されており¹⁰⁾, これらの酸の影響も考えられる。 CO はギ酸, 塩酸などの酸に対してその全面腐食を低減する作用を有する。たとえばアルゴンで脱気した 0.02

規定の塩酸中に 1 気圧のアルゴンならびに CO を封入して炭素鋼を 35℃×72 時間浸漬した結果, アルゴン封入で腐食減量 5 mg/cm² に対し, CO 封入の場合には 1 mg/cm² になる。このように酸による腐食に対して, CO が吸着してインヒビターとして働くことは明らかであり, 電位が貴となって, 局部的に陽極溶解が進むものと解釈される⁹⁾ が, さらに電気化学的な検討を要する。

割れに対する合金元素の影響については低合金鋼の範囲では多少合金元素を添加しても, 割れ感受性の改善はむずかしいようである。Cr 量が 9% 以上になれば割れなかったが, 試験時間 2 週間という限定されたものでさらに長時間の試験が必要である。したがって材料側からの割れ防止対策としては 1) 溶接部では応力除去焼鈍の実施, さらに苛酷な環境では 2) ステンレス鋼の採用が現在のところ最も有効である。経験した事故プラントではこれらの対策を実施している。

6 結 論

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 系での応力腐食割れについて種々の要因について検討し, 次の結果を得た。

1) $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$ の 3 者が共存すれば炭素鋼, 低合金鋼は貫粒型の応力腐食割れを起こす。高純度の CO , CO_2 ガス単独では割れない。しかし少量の CO_2 を含む CO ガス中では割れる。

2) 酸素が存在すれば流相中での割れ感受性を増大する。

3) 水中に硫化水素を 400 ppm 程度含有させれば割れ感受性が低下し, インヒビターの役割をはたす。

4) 温度が 20~70℃の間では割れやすく, 100℃以上になると割れにくくなる。その場合には全面腐食型となる。

5) 合金元素として, C, Si, Mn, Cu, Cr, Mo, W, V, Ti, Nb, Al の影響を検討したが, 少量では有効な元素は見いだせなかった。Cr 量を 9% 以上含有する 9Cr-1Mo 鋼, 13Cr 鋼, 18Cr 鋼, 25Cr 鋼および 18Cr-8Ni 鋼は割れを生じなかった。

6) 陰極防食が可能なことから陽極溶解型の応力腐食割れと考えられ, CO は腐食に対してインヒビターとして働き, 割れに関与するものと考えられる。

7) 対策としては高 Cr 合金鋼を使用するか, 残留応力除去焼鈍を行なうかにより応力腐食割れを防止することができる。

(昭和46年11月12日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Buchholtz & R. Pursh: *Stahl u. Eisen*, 62, 21 (1942).
- 2) M. Kowaka & S. Nagata: *Corrosion*, 24, 427 (1968).
- 3) A. Brown, J. T. Harrison & R. W. Wilkins:

Corr. Sci., **10**, 547 (1970).

- 4) 高圧ガス保安協会報, **No. 73**, 8 (1970).
- 5) CO 委員会: 高圧ガス保安協会報, **No. 84**, 9 (1970).
- 6) たとえば R. N. Parkins: "Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking" p. 361, NACE (1969).
- 7) H. L. Logan & H. T. Yolken: "Proceedings of the Second International Congress on Metallic Corrosion" p. 109, NACE (1966).
- 8) 内藤, 橋本, 木原: 石油学会誌, **14**, 672(1971).
- 9) Private Communication.
- 10) 梶野, 阪東: 第4回 CO 委員会提出資料 (1971. 4. 15).