500 ppm Cl^- を含む非脱気高温水中での Ni 基 600 合金の粒界応力腐食割れ*

小 若 正 倫*, 長 野 博 夫**, 工 藤 起 夫**, 山 中 和 夫**,
岡 田 康 孝**, 南 孝 男**

**住友金属工業株式会社中央技術研究所

Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ni-base Alloy 600 in Non-deaerated High Temperature Water Containing 500 ppm Cl^- *

Masamichi Kowaka**, Hiroo Nagano**, Takeo Kudo**, Kazuo Yamanaka**,
Yasutaka Okada** and Takao Minami**

**Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

Carbide precipitation behavior and intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of Ni-base Alloy 600 were studied under various aging treatments. IGSCC test was performed on stressed double U-bend specimens in non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 300°C. The relationship between the IGSCC sensitivity and intergranular corrosion (IGC) sensitivity in boiling 40% HNO_3 solution was also examined. The carbide precipitation during aging was much affected by the prior metallurgical conditions or the annealed conditions. Undissolved carbides in annealed material accelerated the carbide precipitation within the grains and thus acted to depress the grain boundary precipitation. The chromium carbides found in Alloy 600 were Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 . The former existed as undissolved carbides in annealed material, and the latter precipitated at aging stage. The sensitivities to both IGSCC and IGC increased, reached the maximum and then decreased with aging time. This result supports that these intergranular attacks are caused by the formation of chromium depleted areas along grain boundaries. But the IGSCC sensitivity was much higher than the IGC sensitivity at early stage of aging duration. This difference in the sensitivity between IGSCC and IGC is also discussed.

1. 緒 言

Ni 基 600 合金は高温アルカリ溶液¹⁾⁻⁷⁾, 非脱気高温水⁸⁾⁻¹⁰⁾ならびに脱気高温水¹¹⁾⁻¹³⁾などの環境で粒界応力腐食割れ (IGSCC) を生じ, その防止法確立のために実用的あるいは機構解明の見地から多くの研究がおこなわれている。このうち非脱気高温水中での IGSCC についてはオーステナイト系ステンレス鋼のそれと同様, 鋭敏化処理により IGSCC 感受性が高まることから, Cr 欠乏層の形成に起因する割れであると考えられている⁸⁾。しかし 600 合金は Ni 含有量が高く, C の固溶限が小さいため¹⁴⁾, オーステナイト系ステンレス鋼とはかなり異なった鋭敏化挙動を示す¹⁵⁾。筆者らは 600 合金の炭化

物析出挙動と耐食性の関係について系統的研究をおこない, すでに炭化物析出挙動に対し重要な元素である B の耐食性に及ぼす影響について¹⁶⁾, また磁気測定による鋭敏化挙動の調査結果¹⁷⁾について報告した。

本報告はその一連として, 600 合金の鋭敏化挙動と 500 ppm Cl^- を含む非脱気高温水中における IGSCC 感受性に及ぼす各種熱処理の影響について検討した結果である。さらに 600 合金の鋭敏化度の検出に粒界腐食 (IGC) 試験が用いられることがあるが, その IGC 感受性と非脱気高温水中での IGSCC 感受性との相関性および相違点についても検討したので併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

供試材の化学組成を表 1 に示す。0.026% C の 600 合金であり, インゴットから厚さ 7 mm の板に鍛伸, 熱

* 腐食防食協会 '80 春期学術講演大会で発表 (於東京)

** 〒660 尼崎市西長洲本通 1-3 (1-3, Nishinagasu-Hondori, Amagasaki, 660 Japan)

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti
0.026	0.37	0.38	0.009	0.001	73.45	15.97	0.13	0.21

延し、さらに 4.9 mm の厚さまで 30% 冷延した。ついで 930°C×30 min 水冷あるいは 1150°C×30 min 水冷の焼鈍をおこなった後、700°C で 1 min~100 h および 800~500°C で各 10 h 保持の時効処理を施した。その後 3^t×10^w×40^l mm の IGC 試験片および 2^t×10^w×75^l mm の SCC 試験片を作製し、実験に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 応力腐食割れ試験

上記 2^t×10^w×75^l mm の短冊型試験片を 2 枚重ね、半径 7.5 mm で U 字型に曲げ、さらに 5 mm 拘束した、いわゆる二重 U 字曲げ試験片を用い、500 ppm Cl⁻ を含有する非脱気 (室温で 8 ppm の溶存酸素)、300°C の高温水中に 1,000 h 浸漬し、SCC 試験をおこなった。静置型オートクレグを使用し、200 h ごとに液を更新した。試験後二重 U 字曲げの内側試験片の断面を顕微鏡観察し、最大割れ深さを測定して SCC 感受性を評価した。内側試験片の外側には隙間が形成されているため、割れはこの部分に集中して発生する。

2.2.2 粒界腐食試験

600 合金は Cr 含有量が 15% と低いため、オーステナイト系ステンレス鋼について用いられている IGC 試験法をそのまま適用しにくい。そのため酸濃度を低めたり、試験時間を短縮して IGC 試験がおこなわれている^{9), 18)~21)}。600 合金の IGC 感受性について HNO₃ 濃度の影響を調べ、40% が適正であることが判明した¹⁸⁾ ので、本研究では沸騰 40% HNO₃ 中に上記 3^t×10^w×40^l mm の試験片を 24 h 浸漬し、腐食速度より IGC 感受性を評価した。

2.2.3 磁化率の測定

精密磁気天秤を用い、外部磁場 1,300 Oe における磁

化率を求めた。試験片は 4^φ×5^l mm のものを用いた。

2.2.4 炭化物の観察

炭化物の析出状況を透過電顕ならびに抽出レプリカ電顕により観察した。試料断面からの炭化物の抽出は王水 (HCl:HNO₃:グリセリン=1:1:1) で腐食した試料にカーボン蒸着し、3% ブロムアルコールで抽出する、いわゆる抽出レプリカ法により、また粒界面からの炭化物の抽出は破面にカーボンを蒸着する、直接カーボン法によった。粒界破面は 0.1 N Na₂SO₄ 溶液中、10 mA/cm² で水素チャージしながら、4.16×10⁻⁸ s⁻¹ の歪速度で引張試験をおこない、水素脆化により生じさせたものである²²⁾。

3. 実験結果

3.1 炭化物の析出挙動

C の固溶限曲線を図 1 に示す。各温度に 1 h 保持し水冷した後、抽出レプリカ法により炭化物の有無を電顕観察した結果である。固溶限曲線は Scarberry ら¹⁴⁾ の結果とほぼ一致しており、C の固溶限は 950°C で約 0.02%、1000°C で約 0.03% であり、18Cr-9Ni ステンレス鋼²³⁾ に比べてかなり小さい。600 合金は 900°C 以上で焼鈍されるが、C 量あるいは焼鈍温度の違いによって完全固溶状態あるいは不完全固溶状態となる。

0.026% C の 600 合金について炭化物が完全に固溶する 1150°C で焼鈍した場合および未固溶炭化物が残存する 930°C で焼鈍した場合の 700°C での時効後の炭化物析出状況の一例を図 2 に示す。1150°C 焼鈍材では粒内に炭化物が残存しないため、時効初期にはほとんど粒界に析出する。粒界炭化物は Cr₂₃C₆ であり、細かい炭化物から葉状に成長し、時効時間とともに楕円状、球状あるいは塊状に粗大化してくる。700°C で 10 h 以上保持すると粒界の Cr₂₃C₆ に加えて粒内に針状あるいは棒状の Cr₂₃C₆ と微細な Ti(C, N) が生成してくる。

一方 930°C で焼鈍すると炭化物は完全には固溶しないため、主に旧粒界と思われる位置に未固溶炭化物が存在する。未固溶炭化物は主に Cr₇C₃ であり、球状、楕円状あるいは塊状の形態をとる。これを 700°C で時効すると未固溶炭化物の位置に Cr₂₃C₆ が多く生成し (写真で未固溶炭化物の回りに薄く析出しているのが 700°C の時効で新たに析出した Cr₂₃C₆ である)、一方粒界にも新たに Cr₂₃C₆ が生成する。930°C 焼鈍材では粒内には針状あるいは棒状の Cr₂₃C₆ や微細な Ti(C, N) の析出

Fig. 1. Carbon solubility in Alloy 600.

Fig. 2. Carbide precipitation in Alloy 600 by aging at 700°C.

Fig. 3. Schematic figure of carbide precipitation in Alloy 600 by aging at 700°C.

は極めて少ない。

以上の炭化物析出挙動を模式的に図3に示す。ただし図中には 1200°C 以上でも安定に存在する粗大な TiN は省いてある。未固溶の炭化物の有無によって時効時の炭化物の析出挙動が著しく変化することがわかる。

3.2 粒界応力腐食割れと粒界腐食の比較

930°C および 1150°C で焼鈍した後 700°C で時効した際の IGC 感受性および IGSCC 感受性を図4および図5に示す。930°C で焼鈍した場合 IGC 感受性は 15 min で最大、それに対して IGSCC 感受性は 1~5 min で最大となる。1150°C で焼鈍した場合も同様で、IGC 感受性は 10 h, IGSCC 感受性は 5 min~1 h で最大とな

Fig. 4. Effect of holding time at 700°C on susceptibilities to IGSCC and IGC of Alloy 600 annealed at 930°C.

IGSCC test: non-deaerated water containing 500 ppmCl⁻ at 300°C, 1000 h.

IGC test: boiling 40% HNO₃, 24 h.

る。両感受性でかなりの時間的なずれが存在し、IGSCC 感受性の方が短時間側でピークをもつことがわかる。この両感受性の時間的なずれについては後に考察する。図6および図7は 500~800°C で 10 h 時効した際の結果を示す。保持時間が一定の場合には IGSCC 感受性の方が低温側でピークをもち、50~100°C のずれがある。

また図4と図5を比較すると、930°C 焼鈍材の方が 1150°C 焼鈍材より短時間側で感受性が高くなり、回復も同様に早いことがわかる。IGC 感受性でみると前者

Fig. 5. Effect of holding time at 700°C on susceptibilities to IGSCC and IGC of Alloy 600 annealed at 1150°C.

IGSCC test: non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 300°C, 1000 h.
IGC test: boiling 40% HNO_3 , 24 h.

Fig. 6. Effect of aging temperature on susceptibilities to IGSCC and IGC of Alloy 600 annealed at 930°C.

IGSCC test: non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 300°C, 1000 h.
IGC test: boiling 40% HNO_3 , 24 h.

Fig. 7. Effect of aging temperature on susceptibilities to IGSCC and IGC of Alloy 600 annealed at 1150°C.

IGSCC test: non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 300°C, 1000 h.
IGC test: boiling 40% HNO_3 , 24 h.

の方が後者に比べて約 1/40 の時間で感受性が最大となる。図 6 と図 7 を比較しても同様の傾向がみられ、930°C 焼鈍材の方が低温側でピークをとる。これらの焼鈍温度による鋭敏化挙動の違いは、すでに前節で述べたように、未固溶炭化物の有無の影響が現われたものである。

3.3 Cr 欠乏層の形成と回復

600 合金の組成で Cr 濃度が低下するとキューリー点が上昇することを用いて Cr 欠乏層の検出が可能であり、その詳細についてはすでに報告した¹⁷⁾。図 8 は 1150°C で焼鈍後 700°C で時効した材料の磁化率の変化を 0°C および 190°C で測定した結果である。ここに

X_0 : 測定温度における焼鈍材の磁化率

X_t : 測定温度における 700°C 時効材の磁化率

であり、 $(X_t - X_0)/X_0$ は測定温度における強磁性相すなわちキューリー点が測定温度以上となる Cr 欠乏層の存在割合に比例する値である。そして 0°C での測定では

Fig. 8. Change with holding time at 700°C of volume fraction of chromium depleted ferro-magnetic phase in Alloy 600. The ferro-magnetic phase detected at 0°C and 190°C corresponds to that with chromium content less than 9% and 4.5%, respectively.

Fig. 9. Electron micrographs of chromium carbides precipitated on intergranular surfaces of Alloy 600 annealed at 1150°C, followed by aging at 700°C.

9% Cr 以下, 190°C では 4.5% Cr 以下の Cr 欠乏層が強磁性相として検出されることになる。

図 8 より, 4.5% Cr 以下の Cr 濃度をもつ Cr 欠乏層の体積率は 30 min 以降ほぼ一定となるのに対して, 9% Cr 以下の体積率は 10 h で最大となる。そして 100 h では 9% Cr 以下の Cr 欠乏層の体積率も減少し回復していることになる。9% Cr 以下の Cr 欠乏層の体積率の 700°C 時効による経時変化は図 5 に示した IGC 感受性と良い相関を示している。

つぎに 1150°C 焼鈍材について粒界面での炭化物の析出, 成長状況を水素チャージにより作成した粒界破面について観察した。結果を図 9 に示す。粒界の一方の面での観察であるので, 実際にはこのほぼ 2 倍の炭化物が析出していると考えてよい。IGSCC 感受性の最も高い 700°C×30 min ではかなりの炭化物の析出がみられ, IGC 感受性の高い 700°C×10 h までは炭化物の成長が認められる。しかし 700°C×100 h になると炭化物の量は増加しておらず, 丸く凝集していることがわかる。10 h から 100 h の間が回復過程に相当する。

4. 考 察

4.1 炭化物析出と Cr 欠乏層

600 合金の C の固溶限は 18-8 系のステンレス鋼に比べて小さいため, C 量および焼鈍温度の違いによって完全固溶状態になったり, あるいは不完全固溶状態になったりする。そしてこの未固溶炭化物の有無によってその後の炭化物析出挙動が著しく異なることが明らかになった。未固溶炭化物が粒内に存在すると, 時効時にそれが核になって炭化物が成長するため, 炭化物の析出が促進され, 逆に粒界への炭化物の析出量が少なくなる。これらの未固溶炭化物の二つの作用によって鋭敏化すなわち Cr 欠乏層の形成が大きく影響を受けることになる。例えば図 4 および図 5 の結果を比較すれば明らかである。

600 合金の鋭敏化挙動を検討するに際しては, 時効前の熱履歴すなわち未固溶炭化物の有無ならびにその分布状態の影響を考慮に入れなければならない。18-8 系ステンレス鋼の溶接熱影響部の高温純水による IGSCC についても, 溶接等による粒界炭化物の核の存在により低温での鋭敏化が促進されることが明らかにされている^{24), 25)}。

600 合金の Cr 炭化物には Cr_{23}C_6 と Cr_7C_3 が存在することが明らかにされているが^{20), 14), 19), 20)}, それらの析出条件については不明である。本結果では未固溶として存在する炭化物は主に Cr_7C_3 であり, それに対して時効時に析出する炭化物は Cr_{23}C_6 であった。また筆者ら²⁷⁾はその析出条件の相違についても検討し, Cr_7C_3 には安定に存在する温度領域はないが, 鍛造あるいは熱間圧延の加工を受けると析出しやすくなることを明らかに

した。先に述べた Cr_7C_3 の未固溶炭化物は熱間圧延による加工を受けたために析出したものと推察される。

4.2 粒界応力腐食割れと粒界腐食の相違

600 合金の 500 ppm Cl^- を含む非脱気高温水中での IGSCC 感受性および沸騰 40% HNO_3 中での IGC 感受性について検討した結果, いずれも時効処理により感受性の増大そして回復の過程をたどり, Cr 欠乏層の形成に起因する現象であることは明らかである。しかし同一時効温度では IGSCC の方が IGC に比べて短時間の時効で感受性が大きくなることが示された。以下この時効初期における両感受性の相違について考える。

図 10 は Ni-Cr-10Fe 合金の沸騰 40% HNO_3 中での腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響を示すが, 10% Cr 以下で腐食速度が急増することから, IGC に対する臨界 Cr 濃度は 10% 付近と推察される。Tedmon ら¹⁰⁾も沸騰 42% HNO_3 中で Ni-Cr-10Fe 合金の腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響を調べ, 類似の結果を得ている。一方図 8 の結果によれば, 4.5% Cr 以下の Cr 欠乏層は IGC 感受性の低い 700°C×30 min の時効ですでに形成されており, 従って時効初期における IGC 感受性の低さは IGC に対する臨界 Cr 濃度によっては説明できず, 他の機構を考える必要がある。

ところで IGC 感受性の評価には腐食速度を用いたが, この場合の腐食速度の増大は専ら脱粒効果によるものであり, 従って Cr 欠乏層が粒界全面にわたって形成されている必要がある。それに対して IGSCC はある臨界濃度以下の Cr 欠乏層の連続性が保たれていれば, 粒界全面に Cr 欠乏層が生じていなくても伝播しうるのである。図 11 は 700°C×2h 後の炭化物の析出状況を示すが, 時効初期には整合性の悪い粒界のみに炭化物が優先析出し,

Fig. 10. Effect of chromium content of Ni-Cr-10Fe alloy on corrosion rate in boiling 40% HNO_3 solution.

Fig. 11. Electron micrographs of Alloy 600 aged for 2 h at 700°C: (a) shows grain boundary with carbides and (b) free from carbides.

Fig. 12. IGSCC path and its relation to misorientation of grain boundaries in Alloy 600 aged for 5 min at 700°C.

全粒界にわたっては析出は生じていない。佐藤ら²⁸⁾も 600 合金の炭化物析出挙動について調査し、析出開始時期には析出物が存在する粒界と存在しない粒界とがあり、析出が粒界の結晶学的特性に依存することを明らかにしている。また図 12 は割れの進展と結晶方位の関係

Fig. 13. Ratio of the number of grain boundaries with carbides precipitated to total ones against holding time at 700°C in Alloy 600 annealed at 1150°C. The regions of holding time corresponding to high susceptibility to IGSCC and IGC are shown in the figure.

Fig. 14. IGSCC and IGC with and without load in Alloy 600 annealed at 1150°C, followed by aging at 700°C.
 IGSCC test: non-deaerated water containing 500 ppm Cl⁻ at 300°C, 1000 h.
 IGC test without load: boiling 40% HNO₃, 24 h.
 IGC test with load: boiling 40% HNO₃, applied stress of 35 kg/mm².

の一例を示したものであるが、概して整合性の悪い、すなわち炭化物が析出し Cr 欠乏層が形成されていると思われる粒界を伝播しているようである。図 13 は全粒界のうち炭化物の析出した粒界の割合を時効時間に対し測定したもので、全粒界のうち 70~80% の粒界に炭化物が析出した段階で IGSCC 感受性が高いのに対して、IGC 感受性はほぼ 100% の粒界に析出した時点で腐食速度が最大となる。

IGC 感受性の評価には腐食速度を用いたが、上記の

結果から、粒界の侵食速度で評価すれば、IGSCC 感受性と IGC 感受性の時効初期の時間的ずれはなくなることが予想される。そこでここでは沸騰 40% HNO_3 中で 35 kg/mm² の応力を付加した際の破断時間を測定し、IGSCC 感受性ならびに腐食速度で求めた IGC 感受性と比較した。結果を図 14 に示す。IGSCC 感受性ならびに IGC 感受性の高い両領域にわたって短時間で破断し、IGC 感受性を侵食速度で評価すれば、時効初期の時間的なずれがなくなる結果が得られた。上記考え方を実証している結果と思われる。

以上の結果から、IGSCC 感受性と腐食速度より求めた IGC 感受性の時間的なずれは Cr 欠乏層形成の整合性依存と両試験での評価法の相違を考えれば矛盾なく説明できる。なお粒界侵食に対しては応力の役割、Cr 欠乏層の幅の影響、P, S 等の偏析の影響も重要と思われ、今後の詳細な検討が必要である。

5. 結 言

Ni 基 600 合金の炭化物析出挙動ならびに 500 ppm Cl^- を含む非脱気高温水中での IGSCC と沸騰 40% HNO_3 中での IGC に及ぼす各種熱処理の影響を調べ、さらに両者の相関性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) 600 合金の時効処理による炭化物の析出挙動は時効前の焼鈍状態すなわち未固溶炭化物の存在の有無の影響を著しく受ける。粒内に存在する未固溶炭化物は炭化物の析出を促進させると同時に、粒界への炭化物析出を抑制する作用がある。

2) 600 合金に析出する Cr 炭化物には Cr_7C_3 と Cr_{23}C_6 の 2 種類がある。焼鈍時に残存する未固溶炭化物は主に Cr_7C_3 であり、時効時に析出する炭化物は Cr_{23}C_6 であった。

3) IGSCC および IGC いずれも時効時間とともに感受性が增大そして回復の過程をたどり、Cr 欠乏層の形成に起因する現象を示すが、IGSCC の方が IGC に比べて同一時効温度では短時間側で、また同一時効時間では低温側で感受性が大きくなり、両者で感受性が最大となる時効条件が異なる。

4) 上記の IGSCC と IGC のずれは炭化物析出に対する粒界の整合性と両試験の評価法の相違を考慮に入れば説明は可能である。

終りに本研究に対し貴重な御助言を頂きました三菱重工業(株)高砂研究所 米沢利夫氏、有岡孝司氏、ならびに住友金属工業(株)鋼管製造所、技術部次長 八木基雄氏、試験課長 太田邦雄氏をはじめ関係各位に謝意を表します。また論文の発表を許可して下さいました住友金属工業(株)中央技術研究所長西岡邦夫博士ならびに東京本

社第三技術開発室長岡田隆保博士に感謝致します。

(Received July 6, 1981)

文 献

- 1) J. R. Cels: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1152 (1976).
- 2) A. J. Sedriks, S. Floreen & A. R. McIlree: *Corrosion*, **32**, 157 (1976).
- 3) I. L. W. Wilson & R. G. Aspden: *Corrosion*, **32**, 193 (1976).
- 4) A. R. McIlree & H. T. Michels: *Corrosion*, **33**, 60 (1977).
- 5) Ph. Berge, J. R. Donati, B. Prieux & D. Villard: *Corrosion*, **33**, 425 (1977).
- 6) R. S. Pathania & J. A. Chitty: *Corrosion*, **34**, 369 (1978).
- 7) N. Pessall, G. P. Airey & B. P. Lingelfelter: *Corrosion*, **35**, 100 (1979).
- 8) M. R. Copson & G. Economy: *Corrosion*, **24**, 55 (1968).
- 9) A. R. McIlree, H. T. Michels & P. E. Morris: *Corrosion*, **31**, 441 (1975).
- 10) H. R. Copson & S. W. Dean: *Corrosion*, **21**, 1 (1965).
- 11) J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter & G. Turluer: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Firminy, France, June, 1973, Paper No. G13.
- 12) H. A. Domian, R. H. Emanuelson, L. W. Sarver, G. J. Theus & L. Katz: *Corrosion*, **33**, 26 (1977).
- 13) T. S. Bulischeck & D. Van Rooyen: *Corrosion*/80, Chicago, March, 1980, Paper No. 183.
- 14) R. C. Scarberry, S. C. Pearman & J. R. Crum: *Corrosion*, **32**, 401 (1976).
- 15) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赳夫, 山中和夫, 岡田康孝: 第 26 回腐食防食討論会予稿集, 196 (1980).
- 16) 小若正倫, 山中和夫, 工藤赳夫: 日本金属学会誌, **45**, 326 (1981).
- 17) 岡田康孝, 吉川州彦, 行後照夫: 日本金属学会誌, **45**, 496 (1981).
- 18) M. H. Brown: *Corrosion*, **25**, 438 (1969).
- 19) C. S. Tedmon, Jr. & D. A. Vermilyea: *Corrosion*, **27**, 376 (1971).
- 20) G. J. Theus: *Corrosion*, **33**, 20 (1977).
- 21) G. P. Airey: *Corrosion*, **35**, 129 (1979).
- 22) 長野博夫, 工藤赳夫, 南 孝男: 第 86 回日本金属学会講演概要集, 88 (1980).
- 23) H. Tüma, P. Gröbner & K. Lübl: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **40**, 722 (1969).
- 24) M. J. Povich: *Corrosion*, **34**, 60 (1978).
- 25) M. J. Povich & P. Rao: *Corrosion*, **34**, 269 (1978).
- 26) R. G. Aspden, G. Economy, F. W. Pement & I. L. Wilson: *Met. Trans.*, **3**, 2691 (1972).
- 27) 小若正倫, 山中和夫: 未発表データ.
- 28) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **43**, 664 (1979).