インコネル X-750 の高温純水中における応力腐食割れ に対する影響因子*

服部成雄**, 森 康彦**, 正岡 功**, 佐々木良一**, 伊藤久雄***

**株式会社日立製作所日立研究所

***株式会社日立製作所日立工場

Factors affecting Stress Corrosion Cracking of Inconel X-750 in High Temperature Pure Water*

Shigeo Hattori**, Yasuhiko Mori**, Isao Masaoka**,
Ryoichi Sasaki** and Hisao Itoh***

**Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

***Hitachi Works, Hitachi Ltd.

The effects of heat treatment, applied stress and crevice on the stress corrosion cracking (SCC) of Inconel alloy X-750 in 288°C pure water were evaluated by means of a creviced bent beam test and a uniaxial constant load test. Also the metallurgical factor for SCC was discussed. The results obtained are summarized as follows:

- (1) The morphology of SCC is basically intergranular.
- (2) The materials given a solution annealing in the range 1050~1100°C and a direct aging at 704°C show the lowest SCC susceptibility, and are fully resistant to failure under applied stresses around the yield strength.
- (3) The materials given a two-step aging including an intermediate treatment at around 850°C were highly susceptible to SCC, and fractured even under an applied stress below the yield strength.
- (4) The crevice obviously accelerates SCC, but it is not a necessary condition for SCC.
- (5) The metallurgical cause for SCC in the directly aged material seems to be the Cr depletion, while that for the high susceptibility in the two-step aged material has not been clarified.

1. 緒 言

析出強化型 Ni 基合金の一種であるインコネル X-750 (以下 X-750) は高温強度及び高温耐食性に優れていることから、高温水中で使用されるばねやピンなどの材料に適用されている。しかし、本合金の高温水中における応力腐食割れ (SCC) に関する研究例は少なく、Boisde ら¹⁾や Blanchet ら²⁾が 300~350°C の純水中で X-750 はインコネル 600 に比べて、粒界型 SCC (IGSCC) 感受性が高いことを指摘しているのが散見される程度である。特に熱処理や加工、あるいは負荷応力などの影響に

についての詳細はほとんど明らかにされていない。

X-750 は用途に応じて種々な時効条件を含む熱処理や塑性加工が施される。またばねやピンは多くの場合、高応力と隙間の共存した状態で使用される。SCC 研究においてはこのような材料の履歴或使用条件の要点を反映させておく必要がある。さらに工業材料においては規格や仕様が同一であっても、チャージやヒートによって異なった SCC 挙動が現われることがあるので配慮を要する。筆者らは本合金の SCC 挙動に関する基礎検討の第一段階として、高温高圧純水環境での SCC に及ぼす熱処理の影響を複数ヒートの素材を用いて評価するとともに、負荷応力や隙間の影響についても検討した。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼が Cr 欠乏型の鋭敏化により高温水中で IGSCC を生ずることは知られ

** 腐食防食協会 '82 春期学術講演大会で発表 (於東京・機械振興会館)

*** 〒317 茨城県日立市幸町 3-1-1 (3-1-1, Sai-wai-cho, Hitachi-shi, 317 Japan)

Table 1 Chemical compositions of alloys used.

Heat		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Nb
A	HR	0.05	0.21	0.16	0.016	0.004	72.7	15.5	6.7	0.58	2.67	0.95
B	HF	0.04	0.16	0.19	0.008	0.004	72.7	15.5	6.9	0.52	2.64	0.95
O	HR	0.06	0.42	0.21	-	0.001	73.2	14.9	7.2	0.55	2.28	1.00
P	HF	0.04	0.19	0.13	0.003	0.002	73.3	15.4	6.7	0.58	2.25	0.99
Q	HF	0.05	0.10	0.07	0.002	0.006	73.3	15.6	6.6	0.53	2.69	0.98
S1	HF	0.04	0.14	0.14	0.002	0.001	72.8	15.5	7.0	0.57	2.60	0.93
S2	HF											
S3	HR											
V	HF	0.04	0.09	0.09	0.007	0.004	72.7	15.7	7.3	0.56	2.44	1.04

HF: Hot forged   HR: Hot rolled
S1 ~ S3: Differently manufactured from one ingot

Fig. 1 Heat treatments.

ているが、インコネル合金については SCC の金属側要因が必ずしも明らかでない。本研究ではこの点に対する一つのアプローチとして、鋭敏化あるいは粒界腐食性と SCC の関連についても考察した。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試材

本研究に用いた供試材は9ヒートの X-750 市販材である。Table 1 はその化学成分を示す。いずれも鍛造または圧延の熱間仕上の状態で入手したものである。Fig. 1 は本研究で実施した熱処理のパターンを示す。一つは固溶化処理 (SHT) 後、704°C、20 h の時効処理を施すもので、本報では「直接時効」と呼ぶ。もう一つは SHT 後、850°C 前後での中間熱処理を経て上記の時効処理を施すもので、以後「二段時効」と呼ぶ。SHT 温度は 982 ~ 1,250°C で変化させた。その加熱保持時間は 0.5 ~ 1 h を原則とし、1,150°C 以上の場合のみ 15 min とした。また各熱処理ステップにおける冷却はすべて空冷または水冷である。

Table 2 は SCC の応力依存性評価に用いたヒート B の各種熱処理での引張性質 (288°C) を示す。

2.2 SCC 試験

高温水 SCC 感受性評価には主として隙間つき定ひずみ曲げ (CBB) 試験を用いた。本試験は明石ら⁹⁾がステンレス鋼の SCC 評価のために開発したものであるが、筆者らは X-750 の使用条件の特徴である定ひずみと隙間

Table 2 Tensile properties of Heat B at 288°C.

Heat treatment	0.2% proof stress MPa (kgf/mm ²)	Tensile strength MPa (kgf/mm ²)	Total elongation (%)
1066°C, 1h+704°C, 20h	699 (71.3)	1029 (104.9)	33.7
1066°C, 1h+843°C, 24h +704°C, 20h	644 (65.7)	1044 (106.5)	27.8
982°C, 1h+704°C, 20h	696 (71.0)	1045 (106.6)	31.5
982°C, 1h+843°C, 24h +704°C, 20h	660 (67.3)	1063 (108.4)	25.1

Fig. 2 Creviced bent beam (CBB) test assembly.

Fig. 3 Uniaxial constant load (UCL) test specimen and loading device.

を模擬する意味でこれを応用した。Fig. 2 は CBB 試験法の要点を示す。試験片は板厚 2 mm の短冊状で、グラファイトウールによる人工隙間と約 1 % の曲げひずみを付与してオートクレーブの高温水に 500 h 浸漬した。浸漬後、試験片を長手中央で切断し、割れが開く程度の曲げを加えてから断面の顕微鏡観察により SCC 深さを測定した。試験数は 1 条件当たり 2 ~ 6 個とし、割れ深さの最大値で結果を表示した。

応力依存性や隙間効果は単軸定荷重 (Uniaxial constant load: UCL) 試験で評価した。Fig. 3 は UCL 試験片及び負荷機構を示す。高温水と大気との差圧を定荷重と

して試験片に加え、破断時間 (Time to failure: T_f) を指示球の落下により検知する方法である。応力値は試験片平行部の板厚で調整し、288°C での 0.2% 耐力 (σ_y) の前後である 588~981 MPa (60~100 kgf/mm²) とした。隙間の影響については図に示したように、平行部の両側にグラファイトウールを密着させ、人工隙間を形成して試験した。CBB 試験, UCL 試験のいずれも試験片表面はエメリ紙 # 800 仕上とした。試験環境は 288°C の再生循環水で、溶存酸素は 8 または 26 ppm, 電気伝導度は約 0.5 μ S/cm である。なお、溶存酸素 8 ppm と 26 ppm とで X-750 の SCC 挙動に大差がないことをあらかじめ確認している。

2.3 粒界腐食試験及び金属組織観察

粒界腐食性は希硫酸中電解及び硫酸・硫酸第二鉄腐食 (ストライカ) 試験により検討した。電解法のうち再活性化 (EPR) モードには 1 N・H₂SO₄ + 0.001 M・KSCN の 25°C 脱気液を用い、試料を +0.5 V (SCE 照合, 以下同じ) で約 5 min 不働態化させた後、電位を 6 V/h の速度で卑側へ -0.4 V まで掃引した。高電位電解モードでは 1 N・H₂SO₄ 中 -0.8 V でカソード還元処理後、直ちに +1.5 V で 5 min 保持した。いずれも鏡面研磨面で電解を施し、粒界エッチング状態を観察した。ストライカ試験液は 50% H₂SO₄ + 50 g/l・Fe₂(SO₄)₃ の沸騰液で、24 h 浸漬後の粒界侵食深さ (D_p) を試験片断面の顕微鏡観察で測定した。

粒界析出物は鏡面研磨した試料に、酸による軽いエッチングと Ar イオンスパッタを施して走査型電顕 (SEM) で観察するとともに、マイクロプローブ Auger 電子分光 (AES) により分析・同定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 SCC 感受性に及ぼす熱処理の影響

Fig. 4 は X-750 の直接時効及び二段時効における各熱処理ステップでの SCC 感受性の変化を示す。CBB 試験によれば X-750 は SHT のままでも若干の SCC 感受性を有し、これはその後 704°C, 20 h の直接時効

Fig. 4 Change in SCC susceptibility of Alloy X-750 with heat treatment steps.

Fig. 5 Typical SCC morphology of Alloy X-750 in CBB test.

Fig. 6 Effect of solution treatment temperature on SCC susceptibility of aged Alloy X-750 Heat B.

を加えても顕著に変化していない。また 843°C, 24 h の中間熱処理のみを加えても大きく変化しないが、二段時効になると明らかに深い SCC が多数生ずるようになる。すなわち、中間熱処理及び 704°C, 20 h 時効はそれぞれ単独では SCC 感受性に大きく影響しないが、両者の重量は高い SCC 感受性をもたらすといえる。

Fig. 5 は X-750 の CBB 試験による SCC 形態の例を示す。割れはその深さや熱処理条件の違いによらずいずれもほぼ典型的な粒界割れであり、本合金の高温水 SCC は基本的に IGSCC として発生・伝播することが知られる。

Fig. 6 及び Fig. 7 は 2 ヒートの素材を用いて、時効処理前の SHT 温度による SCC 感受性の変化を検討した結果を示す。直接時効の場合、SCC 感受性は SHT 温度に対して U 字型の変化を示した。ヒート B では 1,050~1,150°C、ヒート S1 では 1,000~1,100°C の温度範囲において SCC 感受性が低下し、これらの範囲より低温側または高温側でいずれのヒートも急激に高くなっている。一方、二段時効の場合は SHT 温度とともに SCC 感受性が上昇する傾向である。しかし二段時効材は最も感受性の低い 982°C, SHT でも割れ深さが 500

Fig. 7 Effect of solution treatment temperature on SCC susceptibility of aged Alloy X-750 Heat S1.

μm 以上であり、全般的に SCC 感受性のレベルが高い。中間熱処理温度は Fig. 6 で 843°C, Fig. 7 では 885°C と異なるが、二段時効材の SCC 挙動は類似しており、850°C 前後における中間熱処理の役割は SCC に対してほぼ同様と考えられる。

これらの結果から X-750 はいずれの熱処理状態においても SCC を生じ得るが、1,050~1,100°C 付近での SHT 後、直接時効を施した場合に最も安定した耐 SCC 性を有する析出強化状態となることが期待される。Fig. 8 はこのような直接時効の効果を多ヒートの市販材に対する CBB 試験で検討した結果である。ここでは各ヒートにおいて測定された最大 SCC 深さを正規確率紙にプロットして示す。直接時効、二段時効のいずれも最大 SCC 深さにヒート間のばらつきが認められるが、ほぼ正規分布に従っていると見なされる。平均値は直接時効材で約 180 μm、二段時効材で約 1,100 μm であり、分

Fig. 8 Normal probability plotting of SCC depth in CBB test on multi-heat Alloy X-750.

Fig. 9 Stress dependency of SCC in Alloy X-750: 1066°C solution treated and aged materials.

散は二段時効材の方が大きい。ヒートS3はヒートS1及びS2と同一溶解材で、成分上の差異がないにもかかわらず直接時効において深い割れを生じた。従ってX-750のSCC特性におけるヒート間の差異には素材加工プロセス上の何らかの要因が関与していると思われる。このように[1,066°C, SHT+直接時効]材は多少のばらつきがあるものの、Fig. 8から明らかなように二段時効材に比べて耐SCC性が格段に高いことが知られた。

3.2 SCCに及ぼす負荷応力及び隙間の影響

Fig. 9は1,066°CでSHT後、時効処理したX-750の T_f に及ぼす負荷応力の影響を示す。UCL試験による破断形態は負荷応力レベルや隙間の有無によらず、すべてFig. 5のCBB試験の場合と同様なIGSCCを主

体とするものであった。二段時効材の T_f は負荷応力981 MPa (100 kgf/mm²)での1,000 h以下から応力の低下に従って次第に増大し、588 MPa (60 kgf/mm²)では4,000 h以上となっており、応力依存性が認められる。直接時効材では981 MPaにおいて長時間側ではあるが破断しているのに対して、785 MPa (80 kgf/mm²)になると4個の試験片がいずれも10,000 h経過後も未破断であり、応力依存性がより大きいと考えられる。図には288°Cでの σ_y を記入したが、二段時効材は σ_y より低い588 MPaにおいても破断しているのが特徴で、仮に発生限界応力があるとしてもそれは塑性ひずみを伴わない低いレベルと推定される。

オーステナイト系ステンレス鋼の高温水IGSCCは

Fig. 10 Stress dependency of SCC in Alloy X-750: 982°C solution treated and aged materials.

σ_y 以上の応力下で生ずるのが特徴で^{4),5)}、これは Cr 欠乏層の優先溶解と皮膜破壊モデル⁶⁾により解釈されている。Fig. 9 で直接時効材の SCC が σ_y よりもかなり高い応力を必要としている点は、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と共通すると見られる。しかし二段時効材では皮膜破壊を想定するのが困難な低応力で破断していることから、別な SCC モデルを設ける必要があると思われる。

Fig. 10 は 982°C で SHT 後、時効した X-750 の T_f に及ぼす応力の影響を示す。この場合も二段時効材の T_f は応力の低下とともに増大しているが、その程度はさほど顕著でなく、応力依存性が比較的小さい。 σ_y 以下の応力でも SCC を生じている点は Fig. 9 の二段時効材と同様である。直接時効材の T_f は全体に 6,000 h 以上の長時間側に移っているが、応力が 981 MPa から 785 MPa に低下してもその変化は小さく、本実験の範囲で応力依存性がほとんど認められない。従ってこの場合も SCC 発生限界応力は σ_y 以下である可能性が高い。Fig. 9 の二段時効材及び Fig. 10 の供試材に共通しているのは、704°C での析出強化時効に先だつのが 843°C または 982°C の熱処理で、1,066°C の SHT に比べて低温側である点といえる。これらの熱処理材の SCC 特性に関して、皮膜破壊モデルとは異なった機構が作用しているとすれば、800~1,000°C の熱処理過程における金属組織変化を考慮する必要がある。

いずれにしても、これら応力依存性の比較的小さい SCC 挙動をとる熱処理材では、負荷応力低減による SCC 防止があまり期待されない。これに対して [1,066°C, SHT+直接時効] 材の場合は負荷応力を σ_y 以下に規制することにより、長期の耐 SCC 寿命が保たれる。

Fig. 9 及び Fig. 10 には人工隙間の有無を記入したが、SCC の隙間による加速が長時間側のデータに明瞭に現われている。すなわち、高応力で T_f が短い場合は隙間の影響が現われていないが、数千時間経過後の SCC 破断はすべて隙間つき試験片で先行している。反面、これらのデータは隙間なしであっても SCC が生じ得ることを示している。結局、X-750 の高温水 SCC においては、隙間は重要な加速因子であるが、必要条件でないことが明らかになった。

3.3 SCC 感受性と粒界腐食性の関連

X-750 の高温水 SCC が常に粒界割れを主体としていることから、材料側要因としてまずステンレス鋼の場合と同様な Cr 欠乏に基づく鋭敏化が想起される。そこで X-750 の IGSCC と粒界腐食性の対応を検討した。

Fig. 11 は SCC 感受性の差異が顕著な、1,066°C, SHT 後、直接時効または二段時効を施した X-750 の希

Fig. 11 Electrolytically etched grain boundary microstructures of Alloy X-750.

硫酸中電解によるエッチング組織を示す。EPR モードの電解の場合、直接時効材は明瞭な粒界腐食を生じたが、二段時効材は段状組織に近いエッチング状態を呈した。これに対して、過不働状態の +1.5 V における定電位電解による粒界エッチングは二段時効材で著しく、直接時効材では軽微であった。この傾向は 2 ヒートの供試材に共通して認められた。筆者ら⁷⁾は Ni-Cr 系合金の EPR モードの分極で現われる再活性溶解は、Cr 含有量が低下すると著しく増大することを見いだしている。従って EPR モードの電解で粒界腐食が顕著であった直接時効材の粒界 Cr 濃度は低く、逆に二段時効材の粒界は Cr 欠乏部をほとんど含んでいないと考えられる。

この点を確認するために Fig. 6 の CBB 試験に対応させてストライカ試験を実施した。Fig. 12 にその結果を示す。直接時効材、二段時効材のいずれも D_p は SHT 温度 1,100°C の前後でピークを示し、低温側及び高温側で低下している。また全体的には直接時効材の方が D_p が大きく示されている。この粒界腐食傾向は EPR モードの電解によるそれと一致しており、直接時効材は二段時効材よりも Cr 欠乏に基づく鋭敏化度が高いといえる。しかしながら Fig. 12 と Fig. 6 を比較すると、SCC 感受性の高い二段時効材や [高温側または低温側 SHT+直接時効] 材はいずれも D_p が小さく、逆に SCC 感受性が低い [1,066~1,150°C, SHT+直接時効] 材は大きい D_p となっている。すなわち、CBB 試験結果と

Fig. 12 Effect of solution treatment temperature on intergranular corrosion susceptibility of aged Alloy X-750.

Fig. 13 SEM observation and AES analysis on grain boundary precipitates in Alloy X-750.

ストライカ試験結果には相関性がほとんど認められず、X-750 の高温水 SCC 感受性を Cr 欠乏モデルのみで解釈するのは困難と思われる。ただし、[1,066~1,150°C, SHT+直接時効] 材も相対的に低いとはいえ明らかに SCC 感受性を有しており、これは Cr 欠乏を要因としている可能性が高い。

一方、希硫酸中の高電位における粒界腐食が二段時効材で著しい点は興味ある事実である。Armijo⁹⁾ はオーステナイト系ステンレス鋼の Cr 欠乏に基づかない粒界腐食要因として不純物元素の粒界偏析を挙げている。遅沢⁹⁾ も非鋭敏化 SUS 304 鋼の粒界腐食要因が不純物偏析であり得ることを、希硫酸中の高電位電解による腐食挙動をもとに示唆している。従って、合金系の違いはあ

るが、X-750 の二段時効材の上記腐食挙動は本合金でも不純物元素の粒界偏析が生じている可能性を示している。この材料の高温水 SCC を直ちに高電位アノード溶解に結びつけることはできないが、材料側要因の一つを粒界偏析に求めてみることは有意義と考える。

3.4 粒界析出物の特徴

Fig. 13 は 1,066°C で SHT 後、直接時効または二段時効を施した X-750 における粒界の SEM 像及び AES による析出物の分析例を示す。直接時効材では多くの粒界に微細な粒状析出物 (b) が観察され、また一部の粒界では幅の広い析出 (a) が認められた。AES 分析によれば、これらの析出物はマトリックスに比べて Cr と C の含有量が高く、 $M_{23}C_6$ 型の Cr 炭化物と推定される。幅の広い形態のものは粒界反応型析出によるセル状炭化物と考えられる。二段時効材においてはやはり微細な粒状析出物 (d) と一部針状の析出物 (c) も観察された。この場合の粒状析出物は AES 分析から (Ti, Nb) C 型炭化物が主体であり、また針状のものは Ni と Ti の金属間化合物 η 相 (Ni_3Ti) と同定された。Cr 炭化物は二段時効材で観察されなかった。

直接時効材における Cr 炭化物の粒界析出は Cr 欠乏層の形成を伴い、EPR モードあるいはストライカ試験で見られるような粒界腐食の要因となっていることが容易に推測される。この熱処理材が前述のように高温水 SCC に対して比較的高い抵抗性を有するという点については、Cr 炭化物の形態と分布が一つの解釈を与える。すなわち、Cr 炭化物が粒界析出し、それが一定程度以上の Cr 欠乏層を伴っておれば、ストライカ溶液等において粒界腐食は進む。しかし腐食性が比較的穏やかな純水環境では優先溶解が生ずるに必要な Cr 欠乏度がより大きいと思われる。Raymond¹⁰⁾ は X-750 における Cr 炭化物析出と鋭敏化の関連を検討し、粒状炭化物に比べてセル状炭化物の方がより著しい Cr 欠乏を伴っていると予測している。これは高温水 SCC がセル状炭化物を含む粒界において、より速やかに生ずることを暗示している。Fig. 13 で示したように [1,066°C, SHT+直接時効] 材は確かにセル状炭化物を含んでいるが、その観察頻度は高くない。従って著しい Cr 欠乏による優先溶解経路が連続形成される頻度も小さく、SCC 感受性が低いと解釈される。また Armijo¹¹⁾ はステンレス鋼における $M_{23}C_6$ 型炭化物が不純物元素を吸着し、その偏析を抑制すると述べている。X-750 においても強鋭敏化状態を与えない程度の Cr 炭化物析出は不純物偏析を抑え、耐 SCC 性に寄与している可能性がある。

一方、二段時効材では Cr 炭化物が観察されず、粒界腐食試験の結果と一致している。これは 843°C での中間熱処理において、固溶炭素の多くが Ti や Nb によ

て MC 型炭化物として固定されるため、704°C の時効で Cr 炭化物を生じ難いと理解できる。この熱処理材には η 相が認められたが、粒界の極く一部においてであり、多数の深い IGSCC の要因とは考えられない。粒界 MC 型炭化物についても現在のところ SCC との関連を認める根拠に欠ける。しかしその観察頻度が比較的高いことから、不純物偏析とともに検討の余地がある。

なお、UCL 試験で二段時効材の SCC は発生限界応力が σ_y 以下であることが示されたが、この点も Cr 欠乏に基づかない IGSCC の機構を究明する上で参考になると思われる。

4. 結 論

高温純水中における X-750 の SCC に及ぼす熱処理、負荷応力、隙間等の影響を評価するとともに、SCC の金属組織要因を考察し、次の点を明らかにした。

- 1) SCC 形態は熱処理、応力、隙間の有無などにかかわらず、常に粒界割れを主体として発生・伝播する。
- 2) 約 1,050~1,100°C で SHT 後、700°C 付近で直接時効を施した場合、耐 SCC 性が比較的安定して高く、耐力付近の負荷応力では SCC を生じ難い。
- 3) 850°C 前後での中間熱処理を含む二段時効は SCC 感受性を高め、この熱処理材は耐力以下の応力によっても SCC を生じ得る。
- 4) 隙間は重要な SCC 加速要因であるが、必要条件ではない。
- 5) 高温水 SCC 感受性とストライカ試験による粒界腐食性との間には相関性がほとんど認められない。
- 6) Cr 欠乏モデルは直接時効材の IGSCC には適合

するが、二段時効材の高い SCC 感受性を説明できない。

最後に本研究の実施に際して、終始有益な助言をいただいた日立金属 (株) 渡辺力蔵博士、(株) 日立製作所日立工場三木実博士並びに当所大中紀之博士に深甚の謝意を表する。また実験を担当された当所浦山義直、深井昌、横須賀常信及び細井紀舟の各氏に厚く感謝する。

(Received September 16, 1983)

文 献

- 1) G. Boisdé, H. Coriou, L. Grall and R. Mahut: Proc. Int. Conf. on Corrosion, Paper No. 9 (1971).
- 2) J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter and G. Turluer: *J. of Nuc. Mater.*, **55**, 187 (1974).
- 3) 明石正恒, 川本輝明: 石川島播磨技報, **17**, 472 (1977).
- 4) W. L. Clarke and G. M. Gordon: *Corrosion*, **29**, 1 (1973).
- 5) 服部成雄, 国谷治郎, 森 康彦, 佐々木良一, 正岡 功, 伊藤久雄: 日本鉄鋼協会第 100 回講演大会討論会講演概要, 討 24, '80-A213 (1980).
- 6) D. A. Vermilyea and R. B. Diegle: *Corrosion*, **32**, 26 (1976).
- 7) 服部成雄, 深井 昌, 正岡 功, 佐々木良一: 腐食防食協会 '81 春期学術講演大会講演予稿集, p. 139 (1981).
- 8) J. S. Armijo: *Corrosion*, **24**, 24 (1968).
- 9) 遅沢浩一郎: 防蝕技術, **22**, 317 (1973).
- 10) E. L. Raymond: *Corrosion*, **24**, 180 (1968).
- 11) J. S. Armijo: *Corrosion Science*, **7**, 143 (1967).