1.5Si-19Cr-5Ni-2.7Mo 系 2 相ステンレス鋼の 耐食性に及ぼす窒素添加の影響

藤原 和 雄*, 泊里 治 夫**

* 株式会社神戸製鋼所材料研究所 (現株式会社コベルコ科研)

** 株式会社神戸製鋼所材料研究所

Effect of Nitrogen Addition on Corrosion Resistance of 1.5Si-19Cr-5Ni-2.7Mo Duplex Stainless Steel

Kazuo Fujiwara* and Haruo Tomari**

*Kobe Steel Ltd. (Presently: KOBELCO Research Institute Inc.)

**Kobe Steel Ltd.

In order to improve the corrosion resistance of ASTM A 669 (1.5 Si-19 Cr-5 Ni-2.7 Mo duplex stainless steel), the effect of nitrogen addition of about 0.1 mass% were studied. The resistances of base metal and welded joints of duplex stainless steels with and without nitrogen to crevice corrosion and stress corrosion cracking in chloride environments were evaluated in comparison to those of SUS 304 and 316 L as reference materials. The effects of nitrogen addition, restraint stress and filler metal on microstructure, especially formation of austenite phase in the welding heat affected zone were also investigated in detail. The addition of nitrogen was clarified to improve extremely the corrosion resistance and to accelerate the precipitation of austenite phase in the welding heat affected zone of the duplex stainless steel. Although austenite free zone, which might cause intergranular attack, tended to form in the heat affected zone by welding under restraint stress even in nitrogen containing steel, the selection of proper filler wires, such as 0.01C-23Cr-7Ni-3Mo-0.14 N steel, made it possible to produce the sound welded joint with adequate amount of austenite phase to prevent the intergranular attack.

Key words: duplex stainless steel, nitrogen, corrosion resistance, welding HAZ, austenite free zone, restraint stress, intergranular attack.

1. 緒 言

ASTM A 669 (Seamless Ferritic-Austenitic Alloy Steel Tubes) に規定された 2 相ステンレス鋼 (1.5 Si-19 Cr-5 Ni-2.7 Mo 鋼) は, 元来 SUS 304 や 316 などのオーステナイト系ステンレス鋼の欠点である応力腐食割れ (以後 SCC と略記する) に対する抵抗性を改善するために開発された鋼種で, 比較的低濃度の塩化物環境下で使用される熱交換器の伝熱管材料などとしてこれまでに多数の使用例が報告されている¹⁾。しかしながら, 最近 ASTM では, 0.05~0.10 mass% の N を添加した鋼種

が A 789/A 789 M-87a S 31500 として規定されている。筆者らはこの A 669 鋼の塩化物に対する耐食性が必ずしも十分でなく, 特に溶接熱影響部 (HAZ) で生成するフェライト (α) 単相部の耐食性劣化を生じる場合があるが, これに窒素 (N) を添加することにより母材の耐食性はもちろん溶接熱影響部の耐食性が著しく改善されることを見出し, さらにその改善機構について溶接熱影響部の顕微鏡組織変化との関連で考察を加えたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料の化学成分を Table 1 に示す。No. 1 は従来の A 669 に相当するもの, No. 2 はこれの N 含有量を

* 〒651 神戸市中央区脇浜町 1-2-3 (1-2-3, Wakinohama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651 Japan)

** 〒651 神戸市中央区脇浜町 1-3-18 (1-3-18, Wakinohama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651 Japan)

Table 1 Chemical compositions of steels tested.

No.	Steels	Chemical Compositions (mass%)					
		C	Si	Cr	Ni	Mo	N
1	A 669	0.013	1.57	18.3	5.05	2.71	0.02
2	Mod. A669	0.015	1.64	18.7	5.10	2.76	0.11
3	SUS304	0.064	0.42	17.8	8.57	0.11	—
4	SUS316L	0.012	0.70	17.5	12.15	2.12	—

0.1 mass% に高めたもので、いずれも真空高周波炉により 150 kg の鋼塊を溶製し、その一部は熱間鍛造、熱間圧延により $4\frac{1}{2} \times 150^w \times L^1$ mm の鋼板とした後 $1050^\circ\text{C} \times 30$ min → 水冷の溶体化熱処理を施した。また、鋼塊の残部については熱間鍛造によって $155 \phi \times L^1$ mm のブルームとした後、熱間押出-冷間抽伸法により、外径 19 mm、肉厚 1.6 mm の継目無し鋼管を製作した。鋼種 No. 3 及び 4 の SUS 304 及び SUS 316 L は、耐食性試験のための比較材として用いたもので、市販の圧延鋼板 (板厚 21 mm) を供試した。

2.2 腐食試験方法

本研究で実施した腐食試験の試験条件の概略を Table 2 にまとめて示す。

Table 2 Summary of corrosion test conditions.

Materials	Test	Method	Environ. Condition
Base Metal	Crevice Corrosion	Macro-cell System	Cl^- : 0.01~2 mass% Temp.: 20~80°C
	SCC	C-ring	Cl^- : 0.01~2 mass% Temp. 80 & 150°C
		U-bend	Boiling 35% MgCl_2
Welded Joint	SCC	U-bend	Cl^- : 2 mass% Temp.: 120°C
		Spot-welding	Cl^- : 0.01~2 mass% Temp.: 80°C

2.2.1 隙間腐食試験

ステンレス鋼の塩化物環境下における実験室的隙間腐食試験方法に関しては、種々の方法が提案されているが^{2), 3)}、本研究では、実使用環境に近い条件下で耐食限界を求めるため、マクロセル方式による電気化学的手法⁴⁾を採用した。この方式による実験装置の概略を模式的に Fig. 1 に示す。各供試材料より短冊状試験片 ($2^1 \times 22^w \times 40^1$ mm) を切り出し、エメリー紙で #400 まで湿式研磨し、リード線をスポット溶接した後その両面に 16 個の溝を付けた外径 20 mm、内径 8 mm の PTFE ワッシャーを取り付けたもの⁵⁾を隙間腐食電極 (マクロアノード) とし、これを Table 2 に示した所定の組成 (イオン交換水と NaCl で Cl^- 濃度を調整) および温度の試験液中に浸漬する。一方、表面積約 2,400 cm² の SUS 316 L 鋼板にスポット溶接したものをマクロカソードとして

Fig. 1 Schematic presentation of apparatus for crevice corrosion test by macro-cell system.

(マクロアノード/マクロカソードの面積比は約 1:2000 となる)、常温の同一組成の溶液中に浸漬して両液を塩橋を介して液絡するとともに、マクロアノードとマクロカソードの間に流れる短絡電流の経時変化を無抵抗電流計で測定する。溶液は、いずれも大気開放状態で測定した。一定期間 (30 日) 浸漬後試験片を取り出し、マクロアノード上で隙間腐食を生じた部分の面積を測定して、短絡電流値をこの面積で除することによって隙間腐食進展速度 (mm/y) を算出した。この方式によりクーラーやコンデンサーなどの冷却水を用いる熱交換器の伝熱管などに生じる隙間腐食の進展速度を定量的に把握しうるものと考えられる⁶⁾。

2.2.2 応力腐食割れ試験

SCC 試験は母材及び溶接部の 両者について行った。

(1) 母材: SCC 試験は C リング法及び U ベンド法により行った。C リング試験片は鋼種 No. 1 及び 2 については継目無し鋼管より、鋼種 No. 3 及び 4 については圧延鋼板より、 $19 \phi \times 1.6^1 \times 16^w$ mm の試験片を切り出し、ボルト・ナットを用いて常温でその材料の 0.2% 耐力に相当する引張応力を付加した状態で、Table 2 に示した条件の食塩水中に 60 日間浸漬した。浸漬後の試験片の断面を光学顕微鏡で観察することにより SCC 感受性を評価した。U ベンド試験片は鋼板より $2^1 \times 15^w \times 65^1$ mm の試験片を切り出し、半径 5 mm のローラー/ポンチを用いて U 曲げしボルト・ナットで脚部が平行になるまで締め付けて応力を付加した状態で沸騰 35 mass% MgCl_2 水溶液中に 24 時間浸漬した。浸漬後の試験片は、断面を光学顕微鏡で観察して最大 SCC 深さを測定した。

(2) 溶接部: 溶接部の SCC 試験は U ベンド法及びスポット溶接法⁷⁾により行った。U ベンド試験は鋼種 No. 1 及び 2 について板厚 4 mm の鋼板を GTAW 法にてなめ付け溶接した後、 $2^1 \times 15^w \times 65^1$ mm の試験片を切り出し、半径 5 mm のローラー/ポンチを用いて溶着部

Fig. 2 Geometry of spot-welded test specimen for SCC test.

が中央になるようU曲げし、ボルト・ナットで締め付けて応力を付加した状態で、 120°C の $2\text{ mass}\% \text{ Cl}^-$ の食塩水中に 14 日間浸漬することにより行った。スポット溶接試験は Fig. 2 に示すように、板厚 2 mm の 2 枚の鋼板を再現性チェックのため $\text{B} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{C}$ の順に 10 mm の間隔で 3箇所スポット溶接し、そのままの状態でも Table 2 に示した条件の食塩水中に 180 日間浸漬することにより行った。評価はいずれの場合も試験片断面の光学顕微鏡観察により行った。

2.3 顕微鏡組織観察

2 相ステンレス鋼の溶接材及び溶接熱サイクル再現熱処理材は光学顕微鏡にて金属組織を詳細に観察するとともに、一部の試験片については EPMA (島津 EPM-810 Q) による線分析により主要成分の分布状況を測定した。腐食液には村上試薬を使用した。溶接熱サイクル再現熱処理は溶融部近傍の状況を再現するため、富士電波工機 (株) 製拘束溶接熱サイクル再現装置を用いて、 1350°C まで急速加熱しこの温度で 5 秒間保持した後 Ar ガスを吹きつけて急速冷却する (1350°C から 1000°C の冷却速度約 $160^{\circ}\text{C}/\text{s}$) ことにより行ったが、この場合拘束応力の影響を検討するため、冷却中に試験片を拘束した場合と拘束しない場合との比較を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 母材の耐食性

3.1.1 耐隙間腐食性

$0.1\text{ mass}\%$ の Cl^- イオンを含む 60°C の食塩水中においてマクロセル方式により隙間腐食電流の経時変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。SUS 304 及び N 無添加鋼である A 669 は浸漬当初より数 μA の大きな短絡電流が流れ、その値は浸漬時間に対してほとんど変化しなかった。一方、SUS 316 L や N 添加 2 相ステンレス鋼 (以後便宜上 Mod. A 669 と略称する) の場合には浸漬当初は比較的大きな電流が流れたが、浸漬時間とともにその値は減少し、約 10 日間以降では $0.03\mu\text{A}$ 程度の小さな値に安定した。30 日間浸漬後の試験片を観察すると、SUS 304 と A 669 には激しい隙間腐食、SUS 316 L と Mod. A 669 には軽微な隙間腐食が認められた。後者の隙間腐食は浸漬初期の比較的小電流値の大きな時期に生じたものと考えられ、これらのことはこのマクロセル方式によって隙間腐食の進展状況を定量的に把握しうる

Fig. 3 Time variation of crevice corrosion current of steels in $0.1\text{ mass}\% \text{ Cl}^-$ solution at 60°C by macro-cell system.

ことを示唆するものと考えられる。そこで、以後この短絡電流を隙間腐食電流と称することにする。

$0.1\text{ mass}\%$ の Cl^- イオンを含む 20°C の食塩水中で隙間腐食電流の経時変化を測定した結果においては、A 669 は浸漬当初より $2\mu\text{A}$ 程度の隙間腐食電流が継続して流れたのに対し、Mod. A 669 では浸漬直後より急激に隙間腐食電流が減少し、 $0.01\mu\text{A}$ 程度の定常値におちついた。30 日間浸漬後の試験片には A 669 の場合隙間腐食が観察されたが、Mod. A 669 では認められなかった。

隙間腐食の進展状況をより定量的に把握するため、測定された隙間腐食電流を試験片上の隙間腐食を受けた部分の面積で除して、隙間腐食進展速度に換算した。この場合隙間腐食電流値としては定常状態に達した後の値を採った。この値を各温度の $0.1\text{ mass}\% \text{ Cl}^-$ の食塩水中で求め、試験温度に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。隙間腐食進展速度はいずれの鋼種においても試験温度の低下とともに減少するが、肉厚 1.25 mm の材料が 10 年間で貫通孔を生じる進展速度、すなわち $0.125\text{ mm}/\text{y}$ になる条件を一応耐食限界と見なすと、 $0.1\text{ mass}\% \text{ Cl}^-$ 溶液中では SUS 304 および A 669 の耐食限界温度は 20°C 以下、SUS 316 L および Mod. A 669 は約 60°C となる。Fig. 5 は同様の手法によって求めた種々の Cl^- イオン濃度の食塩水中における耐食限界条件を図示したものである。約 $0.1\text{ mass}\%$ の N を添加した 2 相ステンレス鋼 (Mod. A 669) の耐食限界条件は、SUS 304 や N 無添加鋼である A 669 に比較して著しく広がっており、SUS 316 L と同等であった。隙間腐食試験後の試験片断面の顕微鏡観察による隙間腐食発生状況の一例を Fig. 6 に示す。A 669 ではオーステナイト (γ) 相 (白い

Fig. 4 Effects of solution temperature on crevice corrosion propagation rate in solution containing 0.1 mass% Cl⁻ by macro-cell system.

Fig. 5 Critical environmental conditions against crevice corrosion as a function of chloride concentration and solution temperature.

Fig. 6 Microscopic observation of crevice-corroded specimen after tested by macro-cell system.

部分) が優先的に腐食されているのに対し、N を添加した Mod. A 669 ではフェライト (α) 相 (灰色の部分) が優先的に腐食されている様相が観察される。

これらのことから、N の添加によって 2 相ステンレス鋼の耐隙間腐食性が向上するのは γ 相中では α 相中に比べて耐隙間腐食性の向上に有効な Cr や Mo の含有量が減少するが、 γ 生成元素である N が濃縮することによって耐食性が相対的に向上するためであると考えられる。

3.1.2 耐応力腐食割れ性

Cl⁻ イオン濃度の異なる 150°C の食塩水中における C リング法による SCC 試験結果及び沸騰 35 mass% MgCl₂ 溶液中における U ベンド法による SCC 試験結果をまとめて Table 3 に示す。中性の食塩水中ではオース

Table 3 Summary of stress corrosion cracking tests on base metals (NaCl solution: C-ring test for 60 days, MgCl₂ solution: U-bend test for 24 hours).

Test Environ. Cl ⁻ conc. (%)	Boiling 35mass%MgCl ₂				Crack depth (mm)
	0.01	0.1	0.5	2	
Steels					
A 669	○	○	○	○	1.8
Mod. A 669	○	○	○	○	0.4
SUS 304	X	X	X	X	0.9
SUS 316L	X	X	X	X	0.6

テナイト系ステンレス鋼である SUS 304 や 316 L はいずれの Cl⁻ イオン濃度でも SCC を生じたが、2 相ステンレス鋼は両者とも SCC を生じなかった。一方、沸騰 MgCl₂ 溶液中では供試したいずれの鋼種も SCC を発生したが、ここでも 2 相ステンレス鋼における N の耐 SCC 性改善効果が認められた。沸騰 35 mass% MgCl₂ 溶液は非常に厳しい腐食環境であり、このような高濃度 MgCl₂ 溶液中では 2 相ステンレス鋼といえども U ベンド法のような高付加応力下で SCC を生じることが従来より知られている⁸⁾。

3.2 溶接部の耐食性

3.2.1 なめ付け溶接部の耐食性

2 種の 2 相ステンレス鋼板を用いてなめ付け溶接を行い、120°C の Cl⁻ 1.8 mass% の食塩水中において U ベンド法による SCC 試験を行った。試験後の試験片断面の顕微鏡観察結果の代表例を Fig. 7 に示す。A 669 は溶接 HAZ に粒界型の SCC が認められるが、Mod. A 669 では SCC の発生は認められない [(a), (c)]。顕微鏡組織を詳細に観察すると [(b), (d)], A 669 の溶接 HAZ では α 結晶粒が著しく粗大化しており、SCC の認められる部分の α 粒界には γ 相の析出がほとんど認められないが、

Fig. 7 Cross-sectional microstructure of U-bend specimen machined from non-filler metal welded plate of duplex stainless steels after immersion in 120°C, 3 mass% NaCl solution for 2 weeks.

Mod. A 669 の溶接 HAZ では α 結晶粒は粗大化しているもののその程度は比較的小さく、結晶粒界には γ 相の連続的な析出が観察される。この N 添加による粒界型 SCC の防止機構は次のように解釈される。すなわち、N を添加していない 2 相ステンレス鋼においては、溶接熱影響によって高温加熱されると α 単相となるが、その後の冷却時の冷却速度が大きいため熱力学的に安定な γ 相を十分析出させえず、冷却中に α 結晶粒界に Cr の炭窒化物を析出して Cr 欠乏層の生成による粒界型 SCC の原因となる。一方、 γ 生成元素である N を添加した 2 相ステンレス鋼の場合には、溶接後の冷却中に α 粒界に多量の γ 相を析出させ、この γ 相中での C や N の固溶限が大きいため Cr の炭窒化物の析出が生じず粒界型の SCC が発生しなかったものと考えられる。

3.2.2 スポット溶接部の耐食性と拘束応力の影響

Fig. 2 に示したような 2 枚の鋼板を 3 箇所スポット溶接した状態で、 Cl^- イオン濃度の異なる食塩水中に浸漬した後の隙間部分の腐食状況観察結果を Table 4 に示す。A 669 は Cl^- イオン濃度 0.01 mass% の場合を除いてすべてのスポット溶接位置で粒界型の SCC を生じた。一方、N 添加鋼の場合には、最初にスポット溶接した B 部では、粒界型の SCC を生じなかったが、2 番目及び 3 番目にスポット溶接した A 部及び C 部ではいずれの Cl^- イオン濃度でも粒界型 SCC を生じた。各スポット

Table 4 Intergranular attack at the welding HAZ of spot-welded duplex stainless steels in chloride solutions (180 days immersion).

Steels	Cl^- conc (mass%)	Location of spot-welding		
		A	B	C
A669	0.01	×	○	×
	0.1	×	×	×
	2	×	×	×
Mod. A669	0.01	×	○	×
	0.1	×	○	×
	2	×	○	×

* See Fig.2 (○: NO IGSCC, ×: IGSCC)

Fig. 8 Micro-structures of HAZ in spot-welded A 669 after immersed in 0.1 mass% Cl^- solution at 80°C.

溶接位置での腐食状況を Fig. 8 及び 9 に示す。Fig. 8 に示す A 669 の場合いずれのスポット溶接位置でも粒界型の SCC を生じており [(a), (c), (e)], また α 粒界への γ 相の析出はほとんど認められない [(b), (d), (f)]。このことはスポット溶接部の EPMA 線分析結果からも確認された。一方、Fig. 9 に示す Mod. A 669 の場合には、スポット溶接の A 部及び C 部では A 669 に比べると軽微であるが粒界型の侵食が生じているが、B 部では粒界型の侵食は生じていない [(a), (c), (e)]。このことに対応して、A 部及び C 部における α 粒界への γ 相の析出は極めて少ないのに対し、B 部では、連続的な γ 相の析出が認められ [(b), (d), (f)], このことはスポット溶接部の EPMA 線分析結果からも確認された。

Fig. 9 Micro-structures of HAZ in spot-welded Mod. A 669 after immersed in 0.1 mass% NaCl solution at 80°C.

このように、N 添加鋼といえどもスポット溶接部においては α 単相部の生成に起因する耐食性劣化を生じる場合のあることがわかるが、この現象はスポット溶接の順序と関連するものと考えられる。すなわち、最初に溶接した B 部では α 単相部が生成し難く、次いで溶接した A 部及び C 部では α 単相部が生じた理由としては、

- ① A 部及び C 部では 拘束応力下で溶接が行われた
- ② B 部における A 部、C 部溶接による熱影響の寄与

③ 各溶接部における冷却速度の違いが挙げられる。

これらの内②については B 部が A、C 部より数 mm 以上離れていることから、短時間に γ 相を安定化する程の高温 (約 1000°C 以上) に加熱されていないので可能性は薄い。また、③の冷却速度の違いについては冷却速度が大きくなる程 α 単相部を生じやすいのであるが、両端の A、C 部が B 部より冷却速度が著しく大きくなる状況は考え難く、従って可能性としては①の拘束応力下での溶接に起因するとの推察が最も妥当と考えられる。

2 相ステンレス鋼を拘束応力下で溶接すると、 α 単相部を生じやすいことは既に梶山ら⁹⁾によって指摘されているが、この点をさらに究明するため溶接熱サイクル再現熱処理材の顕微鏡組織に及ぼす引張応力付加の影響について検討を行った。Fig. 10 は 1350°C に加熱後、急冷する溶接熱サイクル再現熱処理において、冷却後の顕微鏡組織に及ぼす熱処理時の拘束の影響を調べたもので、顕微鏡組織とともに温度及び付加応力の経時変化も示している。拘束応力の有無にかかわらず、A 669 に比べて Mod. A 669 の粒界における γ 相の析出量の多くなることがわかる。一方、A 669 (b) 及び Mod. A 669 (d) いずれにおいても溶接時の応力付加によって γ 相の析出が抑制されることが明らかである。これは $\alpha \rightarrow \gamma$ の相変態に際し両者の結晶構造の差異により寸法収縮が起こるが、引張応力が付加されているとこの寸法収縮が抑制される結果として $\alpha \rightarrow \gamma$ の相変態が抑制されることによるものと考えられる。

3.2.3 突合せ及び管端溶接部の顕微鏡組織

一般に金属材料を溶接する場合、拘束応力が付加されるのが通例であるので、上記の拘束応力下における α 単

Fig. 10 Effect of restraint stress on micro-structures of duplex stainless steels during heat-treatment to simulate the welding thermal cycle.

相部生成の問題は重大であるが、 α 単相部の生成は溶接時に高温に加熱される溶融線のごく近傍で生じることから適切な組成の溶接棒を使用することによって α 単相部生成の問題を回避することが可能であると考えられる。そこで、筆者らはこの目的に合致するよう 0.01C-23Cr-7Ni-3Mo-0.14N 系の TIG 溶接棒を試作し、これを用いて拘束応力下で鋼板の突合せ溶接及び模擬管板と管との管端溶接を行い、その溶接 HAZ の顕微鏡組織を調査した。鋼板の突合せ溶接部の顕微鏡組織を観察すると A 669 ではこのような溶接棒を用いても溶接 HAZ に α 単相部を生じるが、Mod. A 669 では耐食性の劣化を防ぐのに十分な量の γ 相が析出しており、良好な耐食性を確認することができた。また、Mod. A 669 の継目無し鋼管について模擬管板との間で管端溶接を行い、溶接HAZの顕微鏡組織観察及び EPMA 線分析を行ったところ、この場合にも耐食性の劣化を防止するのに十分な量の γ 相の析出が確認された。

このように、母材としてNを約 0.1 mass% 添加した Mod. A 669 を使用し、溶接棒として適切な組成の 2 相ステンレス鋼を用いることにより、耐食性の優れた健全な溶接継手を得ることができることがわかった。

4. 結 言

1.5Si-19Cr-5Ni-2.7Mo 系 2 相ステンレス鋼の母材及び溶接部の、特に塩化物環境下における耐食性に及ぼす N 添加の影響を検討した結果、次の点が明らかとなった。

- ① 1.5Si-19Cr-5Ni-2.7Mo 系 2 相ステンレス鋼に約 0.1 mass% の N を添加することにより、塩化物環境下における耐隙間腐食性、耐 SCC 性並びに溶接部の耐粒界腐食性が著しく改善される。
- ② N の添加によって耐食性が向上するのは、N が γ

相中に濃縮することによって α 相に比べて相対的に Cr, Mo 含有量の低い γ 相の耐食性が向上するためと考えられる。一方、溶接部においてはNが γ 生成元素として作用し、 α 単相域の生成を抑制することにより耐粒界腐食性を著しく向上させる。

- ③ N 添加の 2 相ステンレス鋼といえども拘束応力下で溶接すると、 α 単相域を生成して粒界腐食を生じる場合がある。しかしながら、母材としてN添加鋼を使用し、溶接棒として 0.01C-23Cr-7Ni-3Mo-0.14N 系の適切な組成のものを用いて溶接することにより、溶接 HAZ の耐食性劣化を防止するのに十分な量の γ 相が析出した健全な溶接継手を得ることができる。

(Received June 15, 1988)

文 献

- 1) S. Bernhardsson, R. Mellstrom and J. Oredsson: *Corrosion*/81, Paper No. 124 (April 1981).
- 2) N. D. Greene, Jr, W. D. France, Jr. and B. E. Wilde: *Corrosion*, **21**, 275 (1965).
- 3) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎: 鉄と鋼, **65**, 1953 (1979).
- 4) R. M. Kain: *Mater. Perform.*, **23** [2] 24 (1984).
- 5) K. Fujiwara, H. Tomari, H. Hamada, T. Kadonaga and K. Wada: Proc. of The Third International Conference on Steel Rolling, 25-3 p. 621 (Sept. 1985).
- 6) 泊里治夫, 藤原和雄: 第 34 回腐食防食討論会予稿集, p. 311 (1987 年 10 月).
- 7) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, **29** [1] 3 (1980).
- 8) 小若正倫: 日本金属学会会報, **17**, 657 (1978).
- 9) 梶山裕久, 山上雅弘: 腐食と対策事例集 (腐食防食協会), p. 180 (1985).