海浜環境におけるステンレス鋼の発錆挙動 と耐錆性評価法*

武藤 泉**, 佐藤 栄次**, 伊藤 勲**

** 新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所

Rust Staining Resistance of Stainless Steels in a Marine Environment and Its Estimation Method*

Izumi Muto**, Eiji Sato** and Satoshi Ito**

** Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

A new electrochemical evaluation method was presented to estimate the rating number of rust staining of stainless steels in a marine environment. In this accelerated test, rust staining resistance of stainless steels was evaluated from the time to pitting under the thin electrolyte layer that was generated by the capillary phenomenon through a cotton cloth. The incubation time to passive film breakdown under this thin electrolyte layer corresponds to initial atmospheric corrosion resistance. From the results of ten years exposure test, most of stainless steels experienced severe rust staining within the first two years exposure. All the types of stainless steel have the same tendency wherein rating number changes with the square of the inverse time. The rating number of stainless steels in the marine environment can be evaluated from this time dependence and the degree of initial rust staining. The latter can be estimated by newly developed test method.

Key words: stainless steels, atmospheric corrosion, rust staining, accelerated test, exposure test, electrochemical method, pitting, Weibull distribution

1. 緒 言

ステンレス鋼は優れた耐食性と美しい表面状態を兼ね備えた材料であることから、建築物の屋根や外装材として広く使用されている。しかし、海塩粒子量の多い環境などでは、発錆などの大気腐食損傷が問題となる場合がある^{1)~3)}。

このステンレス鋼の耐錆性を把握する手法としては、大気暴露試験を実施することが確実であるが、結果を得るまでに長い期間を必要とすること、結果を定量的に評価することが難しいなどの欠点がある。そこで、現在まで各種の加速試験法が開発され、その適用方法について多くの検討が加えられてきた^{4)~15)}。これらの試験法の多くのものは、特定の試験条件のもとでの発錆の程度から、鋼材の耐錆性を判定するものである。そのため、数

種類のステンレス鋼の間での相対的な耐錆性は判定できるが、実際に鋼種間にどの程度の耐錆性の差があるのかを定量的に評価することは困難である。さらに、このような加速試験のデータから実環境で数年間使用した後の発錆評点を推定することは不可能である。

本研究では、ステンレス鋼の耐錆性を定量評価でき、かつ実環境での発錆挙動を推定できる試験法を開発することを目的として以下の検討を行った。(1) 実際の大気環境での発錆挙動を把握するために、1~10年間にわたり海浜環境に暴露されたステンレス鋼の発錆挙動を解析した。(2) それらの発錆挙動とステンレス鋼の水膜環境下での耐局部腐食性との関係を利用して、新しい試験法を考案し、最後に(3) 耐錆性の定量評価および実環境での発錆状況予測手法について検討した。

* 腐食防食 '90 (東京) で発表

** 〒299-12 千葉県富津市新富 20-1 (20-1, Shin-tomi, Futtsu, Chiba-ken, 299-12 Japan)

2. 実験方法

2.1 大気暴露試験片の解析

発錆状況の解析に使用した試験片は、1～10年間(1978年～1988年)兵庫県赤穂市の海岸で大気暴露したものである。Table 1 に、大気暴露試験片の化学組成を示す。

試験片の大きさは、100 mm×150 mm であり、試験片の表面仕上げは、2D および 2B である。それぞれ、2D は鋼材を冷間圧延した後に焼鈍酸洗したもので、2B は 2D 仕上げ後に軽く冷間圧延を行ったものである。暴露地点は海岸から約 150 m で、JIS H 0521 のガーゼ法で計測

Table 1 Chemical compositions (mass%) and surface finishes of stainless steels exposed to the marine environment.

Specimen	Type or Tradename (Finish)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Other
16Cr-9Mn-2Ni	YUS120 ^a (2D)	0.130	0.48	9.02	0.033	0.002	16.28	2.36		Cu:1.00
18Cr-6Ni	YUS27A ^a (2B)	0.050	0.59	1.09	0.027	0.004	17.58	6.40		Cu:1.85
17Cr-7Ni	301 (2B)	0.100	0.58	1.20	0.027	0.005	17.49	7.57		
18Cr-8Ni	304 (2D)	0.050	0.57	0.95	0.032	0.009	18.26	9.14		
18Cr-8Ni	304 (2B)	0.050	0.56	0.91	0.028	0.007	18.03	9.17		
17Cr-12Ni-2.5Mo	316 (2B)	0.060	0.51	1.02	0.031	0.006	17.00	12.60	2.21	Cu:0.30
18Cr-7Ni-2Cu-1Mo	YUS316C ^a (2B)	0.050	0.73	1.03	0.026	0.006	17.80	7.35	0.97	Cu:1.80
25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170 ^a (2B)	0.022	0.91	1.50	0.020	0.001	24.25	12.97	0.82	N:0.345
10.9Cr	409 (2D)	0.040	0.25	0.57	0.023	0.009	10.85			Ti:0.47
11Cr	YUS409D ^a (2B)	0.009	0.48	0.33	0.017	0.009	11.00			Ti:0.28
12Cr	YUS410W ^a (2B)	0.017	0.48	0.47	0.021	0.005	12.10			
13Cr	410 (2B)	0.090	0.74	0.24	0.037	0.006	12.85			
16.5Cr	YUS430D ^a (2B)	0.007	0.13	0.78	0.025	0.006	16.53			Ti:0.35
17Cr	430 (2B)	0.058	0.32	0.17	0.026	0.004	16.60			
19Cr-2Mo	YUS190 ^a (2B)	0.005	0.06	0.12	0.034	0.007	19.00	Mo:1.78	Nb:0.29	Ti:0.12

^aTradename of Nippon Steel Corporation.

Table 2 Relationship between rating number and surface appearance of exposed specimens.

Rating number	Appearance of surface
6	No rust or no staining
5-3	Increased degree of rust staining, separate and small spots of rust
2-1	Discoloration and/or increased amount of rust
0	Rust covering major part of surface

Fig. 1 Standard rating panels.

Fig. 2 Schematic illustration of new electrochemical evaluation method.

Table 3 Chemical compositions (mass%) of stainless steels for the accelerated test.

Specimen	Type or Tradename (Finish)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Other
11Cr	YUS409D ^a	(2B)	0.013	0.40	0.35	0.018	0.002	10.74	0.06	Ti:0.34
17Cr	430	(2B)	0.058	0.30	0.13	0.029	0.004	16.10	0.10	Al:0.10
19Cr-1Mo	—	(2B)	0.012	0.31	0.14	0.031	0.001	19.28	0.29	0.98 Cu:0.37
19Cr-2Mo	YUS190 ^a	(2B)	0.011	0.16	0.15	0.023	0.004	19.02	Mo:1.81	Nb:0.29 Ti:0.18
18Cr-8Ni	304	(2B)	0.069	0.48	0.89	0.027	0.003	18.29	8.74	
17Cr-12Ni-2.5Mo	316	(2B)	0.072	0.58	0.70	0.031	0.009	17.62	11.30	2.19 Cu:0.29
25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170 ^a	(2B)	0.019	0.93	0.43	0.034	0.001	24.68	12.78	0.73 N:0.35

^aTradename of Nippon Steel Corporation

した平均海塩粒子量は $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。試験片は、南向きで 30 度の傾斜をつけて暴露した。

発錆の評価は、Table 2 に示した基準に従い 0 から 6 の発錆評点により行った。また、発錆評点の標準写真を Fig. 1 に示した。

2.2 耐錆性評価試験

大気環境でのステンレス鋼の発錆は、(1) 鋼材表面での塩化物イオンなどを含む水滴の形成、(2) 水滴の乾燥に伴う腐食性イオン種の濃縮と水膜が薄くなることによる溶存酸素補給速度の増加、(3) 不動態皮膜破壊による局部腐食発生と金属イオン溶出によるさび形成、という一連の過程を経るものと考えられる。したがって、実環境を模擬した液薄膜環境を実験室的につくり、そこでの局部腐食発生までの時間を電気化学的に計測することにより、耐錆性を数値として定量的に評価できるものと考えられる。

Fig. 2 に、考案した耐錆性評価試験装置（加熱型液薄膜電位法）の模式図を示す。これは、著者の一人が以前に開発した液薄膜電位法を加熱型に改良したものである⁹⁾。試験片は両面テープでシートヒーターの上に固定し、試験液をしみ込ませたガーゼを試験片表面に密着させる。ガーゼの両端を液だめ内に浸すことにより、試験液は毛管現象により絶えず試験片表面に供給され薄い水

膜を形成する。さらに、試験片を加熱することで、試験片表面の液膜を十分に薄くできるため、溶存酸素の補給速度も速くなり、同時に電解質の濃縮も起こり、大気腐食の起こる状況を模擬した条件となる。局部腐食発生までの時間は、試験片の電位変化から計測した。照合電極には、飽和カロメル電極 (SCE) を使用した。以下、電位の表示は SCE 基準とする。

Table 3 に、促進評価試験に使用した試験片の化学組成を示す。表面仕上げは、大気暴露材との対応関係を取るために 2B 仕上げとし、20 mm×13 mm の面積を残してシリコンラバー（信越化学製 KE41）で被覆した。ヒーターの加熱温度は、333K (60°C) とし試験液には海浜環境を想定して人工海水 (ASTM D-1141-52) を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 大気暴露試験片の発錆挙動

Table 4 に、大気暴露試験での各ステンレス鋼の暴露年数ごとの発錆評点を示す。まず、ステンレス鋼の大気暴露初期の耐錆性に及ぼす合金元素量の効果を把握するために、暴露期間 1 年の試験片について、多重回帰分析法により Cr, Ni および Mo 含有量と発錆評点との関係式を求めた。Fig. 3 に、得られた合金指標と発錆評点と

Table 4 Rating number of specimens exposed to the marine environment.

Specimen	Type or Tradename (Finish)	Rating number				(year)
		1	2	4	10	
16Cr-9Mn-2Ni	YUS120 ^a (2D)	5	2	1	1	
18Cr-6Ni	YUS27A ^a (2B)	5	2	2	1	
17Cr-7Ni	301 (2B)	5	2	2	1	
18Cr-8Ni	304 (2D)	5	2	2	1	
18Cr-8Ni	304 (2B)	4	2	2	1	
17Cr-12Ni-2.5Mo	316 (2B)	5	3	2	2	
18Cr-7Ni-2Cu-1Mo	YUS316C ^a (2B)	5	2	2	1	
25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170 ^a (2B)	6	3	2	2	
10.9Cr	409 (2D)	2	0	0	0	
11Cr	YUS409D ^a (2B)	2	0	0	0	
12Cr	YUS410W ^a (2B)	2	0	0	0	
13Cr	410 (2B)	3	1	0	0	
16.5Cr	YUS430D ^a (2B)	4	2	2	1	
17Cr	430 (2B)	4	1	0	0	
19Cr-2Mo	YUS190 ^a (2B)	6	3	2	2	

^aTradename of Nippon Steel Corporation.

Fig. 3 Effect of alloy compositions on the rating number after 1 year in the marine environment.

の関係を示す。合金元素量と発錆評点との関係は、次式で表せることがわかった。

$$R_1 = 0.36X_1 - 1.64 \quad (1)$$

ただし

R_1 : 1年後の発錆評点

$X_1 = [\text{Cr}] - 0.08[\text{Ni}] + 1.05[\text{Mo}] \approx [\text{Cr}] + [\text{Mo}]$

X_1 : 耐錆性合金指標

$[\text{Cr}]$, $[\text{Ni}]$, $[\text{Mo}]$: Cr, Ni, Mo 含有量 (mass%)

ここで、耐錆性合金指標 X_1 の中の各係数は、耐錆性に寄与する各合金元素の度合いを示しているものと考えられる。Ni の係数が 0 に近いことから、Ni の初期発錆に対する効果は、耐孔食性などと同じく、極めて小さいものと推察され^{16)~18)}、耐錆性合金指標は実質的に $[\text{Cr}] +$

Fig. 4 Change in the rating number of different types of stainless steels in the marine environment.

$[\text{Mo}]$ と表せるものと考えられる。また、N は耐局部腐食性にとって有効な元素であるが¹⁶⁾、その効果を合金指標として定量的に把握することは、本研究ではできなかった。

次に、大気暴露材の 1 年以降の発錆状態の劣化挙動を調べた。Fig. 4 に、合金元素量の異なる 4 種類のステンレス鋼の発錆評点の経時変化を示す。また、Fig. 5 には、暴露年数の逆数の 2 乗に対する発錆評点の変化を示す。このような整理をするといずれのステンレス鋼の場合にも、発錆評点と年数との間に直線関係が成り立つことがわかった。したがって、1 年目と t_1 年目の発錆評点の値の違い ΔR は、次式のように表せる。

Fig. 5 The dependence of the rating number on square of the inverse time.

$$\Delta R = 4(t_1^{-2} - 1) \quad (2)$$

ここで、(1) 式と (2) 式とから、 t_1 年後の発錆評点 R は、次式のように表せることになる。

$$R = R_1 + \Delta R \\ = (0.36X_1 - 1.64) + (4t_1^{-2} - 4) \quad (3)$$

このように、ステンレス鋼の発錆劣化挙動は、合金元素量に依存する初期発錆の部分 R_1 とその後の劣化の部分 ΔR とに分けて整理できるものと思われる。このように、ステンレス鋼の発錆評点変化を鋼種に依存する 1 年目とそれ以降の時間に依存する項とに分けて表すことができたのは、海浜環境での発錆が 1 年程度で安定状態に近づくためではないかと考えられる¹⁹⁾。ここで、(3) 式において鋼種に依存する初期発錆の程度を実験室促進試験から求めることができれば、(3) 式を利用して t_1 年後の発錆評点を推定できることになる。ステンレス鋼の耐錆性

は、N や Cu など今回合金指標として把握できなかった元素や表面仕上げなどの影響を受けることから、次に加速試験法により初期発錆の程度を推定する方法について検討した。

3.2 加熱型液薄膜電位法による耐錆性評価

Fig. 6 に、加熱型液薄膜電位法での試験片の自然電極電位の経時変化を示す。いずれの鋼種の場合も、はじめ 0 V 付近にあるが数回の振動の後に -0.4 V 付近に急激に移行したまま復帰しなくなる。このとき、試験片表面に成長性の局部腐食が発生したものと考えられる。実際、自然電位が -0.4 V 付近に変化した後の試験片表面には、孔食状の局部腐食が発生していることが確認された。そこで、試験開始からこの自然電極電位が卑に移行するまでの時間を液薄膜環境での局部腐食発生時間として、耐錆性定量化のためのパラメータとした。

このような局部腐食発生現象は確率過程としてとらえられるため²⁰⁾、鋼種間での耐錆性を定量的に比較する場合には、測定値を統計処理することが有効である。本法での局部腐食発生時間は、不動態皮膜が破壊されるまでの時間であると考えられることができるので、応力腐食割れの破断時間などと同じく最弱リングモデルから導かれるワイブル分布で整理できると考えられる²¹⁾。Fig. 7 に、局部腐食発生時間をワイブルプロットした結果を示す。いずれのステンレス鋼の結果も直線で整理できることから、本法での局部腐食発生時間はワイブル分布に従うものと考えられる。また、Fig. 7 に示したように、同一鋼種でも局部腐食発生までの時間には、大きなばらつきがあるため、鋼種間での耐錆性を定量的に比較するためには、統計処理が不可欠と考えられる。Table 5 に、加熱型液薄膜電位法で得られた各鋼種の局部腐食発生時間のワイブル分布のパラメータを示す。直線の傾きに相当する形状パラメータ (m 値) は、分布形状を表しており、本研究では 2.1~4.3 の範囲であり、各ステンレス鋼の局部腐食発生までの時間分布形状は、ほぼ同一であると考え

Fig. 6 Potential-time curves for stainless steels obtained by new electrochemical evaluation method.

Table 5 Parameters of Weibull distributions of the incubation time to pit initiation for stainless steels.

Specimen	Shape parameter, m	Mean value, μ (ks)
11Cr	4.3	4.50
17Cr	2.2	6.78
19Cr-1Mo	2.2	13.80
19Cr-2Mo	2.2	16.26
18Cr-8Ni	3.6	4.92
17Cr-12Ni-2.5Mo	2.1	9.72
25Cr-13Ni-0.8Mo	2.5	24.12

Fig. 7 Weibull distributions of the incubation time to pit initiation.

られる。そこで、分布の平均値で、相対的な耐錆性を比較することにした。ここで、加速試験法の試験片面積は 2.6 cm^2 、大気暴露試験片の大きさは 150 cm^2 と異なる。このため、本法での局部腐食発生までの時間を単純に暴露試験片での局部腐食発生までの時間と結び付けて考えることはできない。しかし、仮に鋼種間の耐錆性を時間分布の下限值で比較したとしたり、暴露試験片内においては、試験片内に最初に孔食が発生するまでの時間で比較していることに対応するものと考えられる。しかし、今回のように時間分布の平均値で比較するという事は、平均値は分布下限値よりも長時間側に位置しているため、暴露試験片内にある程度の個数の孔食が発生するまでの時間で耐錆性を比較することに対応することになるものと考えられる。平均値を利用することで、より現実 に即した状態で耐錆性の比較ができるものと推察される。

次に、上記の手順によって求めた局部腐食発生時間の平均値 μ とステンレス鋼の合金元素量との関係を多重回帰分析法により求めた結果を Fig. 8 に示す。図に示したように、局部腐食発生時間の平均値 μ と合金元素量との関係は、次式で表せることがわかった。

$$\mu (\text{ks}) = 1.58X_2 - 16.70 \quad (4)$$

ただし

Fig. 8 Effect of alloy compositions on the mean value of the incubation time to pitting (μ) by the accelerated test.

$$X_2 = [\text{Cr}] - 0.18[\text{Ni}] + 0.88[\text{Mo}] \approx [\text{Cr}] + [\text{Mo}]$$

X_2 : 液薄膜環境での耐食性合金指標

ここで、この合金指標は $[\text{Cr}] + [\text{Mo}]$ と表せるものと考えられる。このように、液薄膜環境での耐食性を示す合金指標は、先に示した大気暴露材の解析から求めた (1) 式の耐錆性合金指標とはほぼ一致する。すなわち、Cr と Mo の耐錆性改善効果が同程度で、Ni は耐錆性にとって効果がない、という 2 点が先に示した大気暴露初期の耐錆性と同じく、液薄膜環境での局部腐食発生時間についても認められたことになる。ステンレス鋼での合金元素の添加効果が、実環境と液薄膜環境で同じになったことから、今回考案した加熱型液薄膜電位法は、海浜環境での初期発錆 (1 年間暴露) に対する耐食性を適切に加速評価しているものと考えられる。

3.3 加熱型液薄膜電位法による発錆寿命予測

上述した結果によって、加熱型液薄膜電位法での局部腐食発生時間の平均値 μ の合金元素量依存性 X_2 と、海浜環境暴露試験における初期耐錆性を表す耐錆性合金指標 X_1 とが等しいことがわかった。

Fig. 9 Relationship between the rating number of specimens exposed to the marine environment and that estimated from the accelerated test.

$$X_1 = X_2 \quad (5)$$

そこで、この関係を利用して加熱型液薄膜電位法によりステンレス鋼の初期発錆の程度および t_1 年後の発錆状況を推定する手法について検討を加えることにする。

液薄膜環境での耐錆性合金指標 X_2 と加熱型液薄膜環境での局部腐食発生時間 μ との関係を表している (4) 式を整理し (5) 式を代入すると、実環境での初期発錆に対する耐錆性合金指標 X_1 と μ との関係を得ることができる。

$$X_1 = \mu/1.58 + 10.6 \quad (6)$$

そして、この (6) 式を (3) 式を代入することで、加熱型液薄膜電位法の μ 値と t_1 年後のステンレス鋼の発錆評点 R との関係式が得られる。

$$R = (\mu/4.39 + 2.18) + (4t_1^{-2} - 4) \quad (7)$$

Fig. 9 に、Table 4 に示した各鋼種の μ 値を使用して (7) 式から推定した 2 年後の発錆評点と 2 年間の大気暴露試験材の発錆評点との関係を示す。両者の対応関係は比較的良好であることから、(7) 式を用いて加熱型液薄膜電位法による μ 値から海浜環境でのステンレス鋼の発錆挙動を推定できるものと考えられる。

また、大気暴露材の解析結果から得られた耐錆性合金指標 $[\text{Cr}] + [\text{Mo}]$ から、直接 (3) 式を利用して数年後の発錆評点を推定する方法に比べ、加熱型液薄膜電位法を用いる方法では表面状態や介在物などの試験片固有の要因をも含めて発錆評点を推定できるものと考えられる。

4. 結 論

(1) 海浜環境で 1~10 年間大気暴露したステンレス鋼の発錆挙動の解析から、 t_1 年後の発錆評点 R は、

$$R = (0.36X_1 - 1.64) + (4t_1^{-2} - 4)$$

$$X_1: \text{耐錆性合金指標 } (= [\text{Cr}] + [\text{Mo}])$$

と表せることがわかった。

(2) ステンレス鋼の耐錆性を定量評価でき、かつ数年後の発錆評点を予測できる耐錆性評価試験法 (加熱型液薄膜電位法) を新しく提案した。

(3) 加熱型液薄膜電位法での局部腐食発生時間の平均値を μ (ks) とすると、 t_1 年後の発錆評点 R は次式で与えられることを明らかにした。

$$R = (\mu/4.39 + 2.18) + (4t_1^{-2} - 4)$$

(Received July 16, 1992)

文 献

- 1) 根本力男, 藤原最仁, 金子 智, 栗本昭仁, 小林未子夫, 木谷 滋: 腐食防食 '85, p. 131 (1985).
- 2) 中田潮雄, 稲垣博己, 林 義信, 若曾根 肇, 橋本 潔, 福来光男, 細羽満男, 柿島孝男: 第35回腐食防食討論会予稿集, p. 183 (1988).
- 3) 吉井紹泰, 西川光昭, 林 公爾, 川野敏範, 福来光男, 細羽満男, 柿島孝男: 第36回腐食防食討論会予稿集, p. 221 (1989).
- 4) J. F. Bates & E. H. Phelps: ASTM STP 369, p. 200 (1963).
- 5) G. F. Bush, W. J. Garwood & B. E. Tiffany: ASTM STP 369, p. 209 (1963).
- 6) 浅田千秋, 野崎善藏, 相山太郎, 稲垣修一: 防食技術, 15, 160 (1966).
- 7) 中田潮雄, 伊藤 功, 小野山征生, 稲垣博己: 鉄と鋼, 67, S 1231 (1981).
- 8) 遅沢浩一郎, 根本力男, 藤原最仁: 腐食防食協会 '82 年春期学術講演大会予稿集, p. 189 (1982).
- 9) 伊藤 毅, 藪本政男, 小俣裕保, 村田朋美: 第29回腐食防食討論会予稿集 p. 178 (1982); 伊藤 毅, 藪本政男, 村田朋美: 鉄と鋼, 68, S1484 (1982); S. Ito, M. Yabumoto, H. Omata, & T. Murata: "Passivity of Metals and Semiconductors," Ed. by M. Froment, p. 637, Elsevier Science Publishers B.V. (1983).
- 10) 伊東健次郎, 吉井紹泰: 鉄と鋼, 72, S 1436 (1986).
- 11) 小林未子夫, 木谷 滋, 根本力男, 藤原最仁, 金子 智, 栗本昭仁: 腐食防食 '85, p. 135 (1985).
- 12) 金子 智, 栗本昭仁, 小林未子夫, 木谷 滋, 根本力男, 藤原最仁: 腐食防食 '85, p. 139 (1985).
- 13) 大串徹太郎: 防食技術, 34, 437 (1985).
- 14) 吉井紹泰, 伊東健次郎, 野上 誠: 日新製鋼技報, 59, 1 (1988).
- 15) 木谷 滋: 防錆管理, 32, 375 (1988); 木谷 滋, 御所窪賢一: 腐食防食 '89, p. 203 (1989).
- 16) M. O. Speidel: Proceedings of International Conference on Stainless Steels, p. 25, ISIJ

- (1991).
- 17) 小泉重信, 樫野紀元, 本橋健司, 富坂 崇, 金子智: 日本建築学会大会学術講演概要集, p. 829 (1988).
- 18) J. R. Kearns & L. R. Barkowski: *Mater. Per-*
- form.*, **27** [2] 47 (1988).
- 19) A. Karlsson & J. Olsson: Proc. 7th Scand. Corros. Cong., p. 71 (1975).
- 20) T. Shibata: *ISIJ International*, **31**, 115 (1991).
- 21) 柴田俊夫, 竹山太郎: 防食技術, **30**, 47 (1981).