鋭敏化ステンレス鋼・中性塩化物環境における 応力腐食割れ生起臨界条件*

中山 元**, 梁 成浩***, 明石正恒**

** 石川島播磨重工業株式会社技術研究所

*** 大連理工大学

Repassivation Method for Determining the Critical Potential for Initiation of Stress-Corrosion Cracking*

Guen Nakayama**, Chenghao Liang*** and Masatsune Akashi**

** Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

*** Dalian University of Technology

One point of technological importance in the use of stainless steels for natural water environments such as sea and fresh waters lies with their liability to stress-corrosion cracking. The stress-corrosion crack initiation in these environments is almost always via localized corrosion such as pitting or crevice-corrosion. Although the critical potentials for initiation of pitting and corrosion-crevice have been clearly defined and the experimental method of determination has been well standardized, neither definition nor standard method has been established for stress-corrosion cracking. In this paper, the critical conditions for initiation of the kind of stress-corrosion crack that originates from a corrosion-crevice have been discussed with intergranular stress-corrosion cracking occurring in the sensitized Type 304 stainless steel/neutral chloride solution environment system as an example. Following conclusions were drawn: (1) The repassivation potential for stress-corrosion cracks, $E_{R, SCC}$, can be determined in the cyclic polarization tests using a specimen provided with an artificial crevice and applying a static load on it, (2) the $E_{R, SCC}$ thus determined was about 100 mV lower than the repassivation potential for corrosion-crevice, $E_{R, CREV}$, determined for the same specimen but with no load applied, (3) effects of applied stress, degree of sensitization, test temperature, and NaCl concentration on $E_{R, SCC}$ were documented, and (4) the $E_{R, SCC}$ agreed with the critical potential for initiation of stress-corrosion cracking, V_c, SCC , determined in the potentiostatic holding test.

Key words: stress-corrosion cracking, corrosion-crevice, sensitized stainless steel, critical potential for initiation of stress-corrosion cracking, repassivation method

1. 緒 言

耐食金属材料としてのステンレス鋼は装置材料として多用されてきているが、応力腐食割れは、粒界腐食とともに、ステンレス鋼の使用開始当初からの問題であって、この材料の使用上の重大な欠点とされていた。

歴史的な応力腐食割れ実験室加速試験液として沸騰、

濃厚 $MgCl_2$ 試験液¹⁾ が広く使用されてきたが、オーステナイト・ステンレス鋼のき裂発生状況は直接貫入型²⁾ であって、このような苛酷な酸性環境は本来ステンレス鋼が使用されるべき環境ではない。実構造物の装置材料として海水、淡水等の自然水系など比較的マイルドな環境でステンレス鋼は使用されているが、自然水環境に必ず含まれる塩化物イオンはステンレス鋼に粒界応力腐食割れをもたらす代表的な有害イオンである。応力腐食き裂発生下限界応力は概して低く³⁾, SUS 304 ステンレス鋼のそれは数 MPa 程度であって、材料の降伏強さ(約 205 MPa) に比して極めて低い⁴⁾。溶接構造物に

* 腐食防食 '91, '95 (東京, 1991 年, 1995 年) で発表

** 〒135 東京都江東区豊洲 3-1-15 (3-1-15, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135 Japan)

*** 〒116012 遼寧省大連市中山路 158 号 (158, Zhongshan Street, Dalian, 116012 China)

Fig. 1 Determination of usable condition for a material on comparison of its critical potential for localized corrosion, V_c , and the free-corrosion potential, E_{SP} (schematic).

あては、特殊な場合を除いて、溶接部近傍に材料の降伏強さを越えた溶接残留応力⁴⁾が必ず存在していることから SUS 304 ステンレス鋼溶接構造物は応力腐食割れ発生のための力学的条件を常に満足している⁵⁾。さらに、溶接による鋭敏化、および、構造上の、あるいは付着物下のすきま構造の存在は不可避であるから、孔食よりも専らすきま腐食經由型の応力腐食割れ発生の条件を満たすことになる。

特定の環境/材料の組み合わせごとに孔食、すきま腐食、応力腐食割れのそれぞれの臨界電位が存在し、これ以下の（これより卑な）電位域で材料を使用すれば局部腐食発生の可能性はない。Fig. 1 に模式的に示すように、局部腐食臨界電位、 V_c 、と当該材料の当該環境系における自然腐食電位、 E_{SP} 、とを比較することにより当該環境における当該材料の可使用条件を明らかにすることができる。すなわち、 E_{SP} が V_c よりも高い電位域では局部腐食の可能性はあるが、 E_{SP} が V_c よりも低い電位域ではその可能性はない。

V_c は定電位保持試験で局部腐食が生じなくなる下限界の電位として本来定義される^{6), 7)}。従って、動電位分極曲線において、局部腐食の生起/進展に対応して腐食電流が急激に立ち上がる電位としての動電位法局部腐食発生電位、 $V'_{c, \text{PIT}}$ とは区別される⁷⁾。ただし孔食の場合には、動電位法における電位送り速度が十分遅ければ通常は $V'_{c, \text{PIT}}$ で代表できる。一方、すきま腐食の場合には定電位保持法で求めたすきま腐食臨界電位、 $V_{c, \text{CREV}}$ は動電位法で求めた $V'_{c, \text{CREV}}$ と一致しないが、すでに進展しつつある腐食すきまの進展が停止する電位としての腐食すきま再不動態化電位、 $E_{R, \text{CREV}}$ 、と本質的に一致する⁸⁾。 $E_{R, \text{CREV}}$ はすきま試験片を貴な電位まで電位を走査して腐食すきまを発生・成長させた後、電位

を逆走引して進展している腐食すきま部が再不動態化することによって成長性を失う電位としてマイクロコンピュータによる自動化測定により実験的に求められる^{9), 10)}。

孔食、すきま腐食と同様に、応力腐食割れの場合にもその生起臨界電位、 $V_{c, \text{SCC}}$ が明確に存在^{11)~15)}する。辻川ら¹³⁾は 80°C の NaCl 環境における溶体化 SUS 316 ステンレス鋼のすきま付き DCB 試験片の定電位保持試験を実施し、すきま試験片における応力腐食き裂発生臨界電位は当該腐食すきま再不動態化電位と本質的に一致することを示した。すなわち、自由面試験片あるいはすきま試験片における応力腐食き裂発生臨界電位は孔食再不動態化電位、 $E_{R, \text{PIT}}$ 、あるいは $E_{R, \text{CREV}}$ とそれぞれ一致する¹⁵⁾。従って、 E_{SP} と $E_{R, \text{CREV}}$ とを比較することによって、第一義的なステンレス鋼の可使用領域¹⁶⁾が決定される。70°C、中性環境での SUS 304 ステンレス鋼の $E_{SP} = 0.32 \text{ V vs. SHE}$ ¹⁷⁾と、 $E_{R, \text{CREV}}$ の塩化物濃度依存性¹⁸⁾から可使用塩化物濃度が $[\text{Cl}^-]_{c, \text{CREV}} = 20 \sim 30 \text{ ppm}$ ¹⁶⁾と判定される。しかしながら、実際にはこれら臨界条件を超える条件で装置材料はしばしば応力腐食割れを経験することなく安全に使用されている。これは割れ生起が可能であってもその生起確率が低いことおよび/もしくはその寿命が長いことによる。したがって、装置材料の応力腐食割れパフォーマンスを定量的に予測するためには、まずき裂発生臨界条件を定量化することが重要であるが、それだけでは十分ではなく、応力腐食割れ発生寿命の取り扱いが重要である。

Evans ら¹⁸⁾が最初に指摘した通り腐食現象が本質的に確率的性格を有していることから、応力腐食割れ生起寿命の定量的評価には確率論的なアプローチの導入が必要で、鋭敏化ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ破断寿命分布は同一条件の大繰返し数試験を行って指数分布モデル^{19)~22)}で記述される。

以上のことから、実環境における応力腐食割れに正しく対処するためには、局部腐食からのき裂発生条件に対する正当な理解が不可欠である。これらの背景から、本稿は、工学的に重要な鋭敏化ステンレス鋼/中性塩化物環境系の粒界応力腐食割れを例として、局部腐食からのき裂発生臨界条件について検討する。

2. 試験方法

2.1 供試材および熱処理

Table 1 に化学成分を示す直径 4 inch の SUS 304 ステンレス鋼管を供試材として、Table 2 に示す A~E の 5 種類の熱処理を施した後、機械加工により管長手方向に試験片を採取した。試験片はその平行部寸法が 5 mm $\phi \times 10 \text{ mmL}$ の丸棒引張試験片とし、試験片表面を

Table 1 Chemical composition of tested pipe (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.045	0.36	0.91	0.030	0.002	8.26	19.19

100 SiC 耐水研磨紙で湿式研磨した後脱脂，洗浄後，平行部に幅約 8 mm の PTFE 濾紙を Convex 治具により固定することによって人工すきまを形成した。なお，一部の試験片は試験後の表面観察のためにバフ研磨まで実施した。

2.2 鋭敏化度； R_a の測定

各試験片の鋭敏化の程度を定義する目的で，JIS G 0580 に従って，EPR 試験を実施した。丸棒引張試験片のネジ部から小片を採取し，試験片断面が電極面となるように樹脂に埋め込み，リード線をとったものを試験電極とした。脱気された 30°C の 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ + 0.01 kmol/m³ KSCN 水溶液環境において，6 V/h の電位送り速度での往復分極実験を行い，復路と往路との分極曲線における極大電流値， i_a ，および i_r の比としての再活性化率， R_a ，として各試験片の鋭敏化度を評価した。

$$R_a = i_a / i_r \quad (1)$$

なお，本測定においては各条件ごとに 5 回の繰返し実験を行い，得られた再活性化率データの平均値をもって各試験片の鋭敏化度， R_a ，とした。

2.3 腐食すきま再不働態化電位； $E_{R, CREV}$ の測定

標準的な方法¹⁵⁾に従って，脱気された 20～80°C の 0.035～3.5% NaCl 水溶液環境において $E_{R, CREV}$ を求めた。丸棒引張試験片の平行部に人工すきまを付与し，リード線をとったものを試料電極とした。i) 所与の試験環境に試験片電極を浸漬後，ii) 貴方向に 20 mV/min の電位送り速度で動電位分極し腐食すきまを生起せしめ，iii) 腐食すきまの進展に対応する腐食電流 200 μ A に達した時点でその電流値に 2 h 定電流保持して腐食すきまを十分に進展させた。次いで，iv) 反対の卑な方向に 10 mV/min の電位送り速度で動電位分極し，v) 腐食電流値が 50 μ A に達した時点で定電位保持に切り替えた。vi) 定電位保持中に腐食すきま進展の継続に対応する腐食電流の上昇傾向が認められた場合には，保持電位をさらに 10 mV 卑な電位にした。vii) この操作を繰り返して，viii) 2 h の定電位保持期間中に腐食電流の上昇傾向が認められなくなる最も貴な電位をもって $E_{R, CREV}$ とした。

2.4 応力腐食き裂再不働態化電位； $E_{R, SCC}$ の測定

i') 所与の試験環境において人工すきま付丸棒引張試験片に対してばね式定荷重付与装置を用いて設計降伏点 S_y (=207 MPa) の 2.0, 1.75 あるいは 1.5 倍の静的荷

Table 2 Heat treatment conditions and the degree of sensitization determined by the EPR test.

Specimen	Heat Treatment	Degree of Sensitization, R_a
A	1060°C/0.5h/WQ (S A)	0.005
B	S A + 750°C/1h + 500°C/24h	0.310
B'		0.460
C	S A + 600°C/24h	0.375
D	S A + 600°C/2h	0.280
E	S A + 600°C/0.5h	0.130

Fig. 2 History of controlling the electrode potential and the change of corrosion current during the course of $E_{R, SCC}$ determination experiment (schematic).

重を付与して， $E_{R, CREV}$ と同様な往復分極実験によって $E_{R, SCC}$ を決定した。ただし，v') 50 μ A で 48 h 定電流保持して，腐食すきま活性先端から応力腐食き裂を生起・進展せしめた。なお，試験当初より荷重を付与したところ測定中に試験片が破断に至る場合があったため，一部の強鋭敏化材の試験については 200 μ A の定電流保持終了前の適当なタイミングで所与の静的荷重を負荷した。電位操作を繰り返して，viii') 2 h の定電位保持期間中に応力腐食き裂の進展に相当する電流の上昇傾向が認められなくなる最も貴な電位をもって $E_{R, SCC}$ とした。実験における電位/電流の制御とそれに伴う電流/電位の変化を模式的に Fig. 2 に示す。

Fig. 3 Effects of the degree of sensitization (as given by the reactivation ratio, R_a , determined by the EPR test on $E_{R,CREV}$ (open) and $E_{R,SCC}$ (solid).

2.5 定電位・定荷重試験による応力腐食割れ破断寿命

同一の人工すきま付与試験片を多連型ばね式応力腐食割れ試験装置¹⁹⁾にセットし、ポテンシオスタットを用いて所与の電位に定電位・定荷重保持を行った。試験片に取り付けられた試験槽には、これに接続された薬液循環装置により大気に平衡した試験溶液が循環供給され、実測溶存酸素濃度は約 6 ppm であった。試験片を荷重付与装置に取り付け、溶液を循環させたと同時にポテンシオスタットを用いて $E_{R,SCC}$ 以下の卑な電位に定電位保持を行いながら所与の荷重を付与した後に、所与の電位に定電位・定荷重保持を行う。試験中は電流の変化のモニターを行い、試験片の応力腐食き裂発生、進展、および破断に相当する急激な電流の増加をもって破断寿命(時間)を決定した。得られた個々の破断寿命は指数分布確率プロットを行った。すなわち、指数分布モデル^{19)~22)}における応力腐食割れ生起の累積確率、 $F(t)$ 、の時間、 t 、依存性(累積分布関数)は次式で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t-a)/\theta]; \quad t \geq a \\ = 0 \quad t < a \quad (2)$$

a : 位置パラメータ (寿命分布下限界値)

θ : 尺度パラメータ (標準偏差)

$F(t)$ と累積故障率、 $H(t)$ 、との関係は、

$$F(t) = 1 - \exp[-H(t)] \quad (3)$$

従って、 $H(t)$ と t との関係は、

$$H(t) = (t-a)/\theta \quad (4)$$

の線形関係式で表される。指数確率紙上にデータをプロットし、直線を当てはめ、直線の t -接片から a 、直線の勾配から θ を得る。プロットへの直線の当てはめ、すなわちパラメータの推定には線形不偏推定子法²¹⁾を用いた。

Fig. 4 Effects of the potentiostatic holding time on the maximum depth of stress-corrosion crack found in specimen B as tested in 80°C, 0.35% NaCl solution environment with the switch over current of 50 μ A.

3. 結果および考察

3.1 材料の鋭敏化度と $E_{R,CREV}$ との関係

EPR 試験で決定された材料の鋭敏化度 (R_a) と 80°C, 0.35%NaCl 水溶液環境で決定された $E_{R,CREV}$ および後述の $E_{R,SCC}$ との関係を各々 Fig. 3 の○, ●印で示す。 R_a の増加とともに $E_{R,CREV}$ が卑になって、 $R_a > 0.3$ から飽和した。なお、B 熱処理は、熱処理のロットによって鋭敏化度が異なったため、B, B' として区別した。鋭敏化熱処理によって形成された Cr 欠乏域の存在が腐食すきまの再不動態化を妨げた結果腐食すきま再不動態化電位が低くなったものと考えられる。

3.2 $E_{R,SCC}$ の決定

80°C の 0.35%NaCl 水溶液環境において 1.75 Sy に相当する 360 MPa の定荷重を負荷した熱処理 B 試験片に対して、50 μ A での定電流保持時間を 18~192 h の範囲で変化させた場合の定電流保持時間と試験後の最大き裂深さとの関係を Fig. 4 に示す。定電位保持時間が 40 h 以上の場合にはき裂深さが 50 μ m を超えていることから、以後の実験での 50 μ A での定電流保持時間はすべて 48 h とした。鋭敏化ステンレス鋼/高温高純度水環境系の応力腐食割れは近傍に発生した微小な応力腐食き裂同士が合体してその深さが 50 μ m を越えるようになって初めて進展性を有する²³⁾。本環境系とは応力腐食割れのメカニズムが異なる²⁴⁾が、ここでは特別な考察を加えず 50 μ m のしきい値をそのまま適用した。なお、き裂は Fig. 5 に $E_{R,SCC}$ 測定後の写真を示すようにすべて腐食すきまを起点として結晶粒界に沿って進展していた。80°C, 0.35%NaCl 水溶液環境における熱処理 D および E 試験片に対する $E_{R,SCC}$ の負荷応力依存性を Fig. 6 に示す。両熱処理試験片とも、負荷応力 150

Fig. 5 Photograph the specimen after the measurement of the stress-corrosion cracks repassivation potential, $E_{R, SCC}$.

Fig. 6 Effects of applied stress on $E_{R, SCC}$ of specimens D and E tested in 80°C, 0.35% NaCl solution environment.

MPa 以上では応力腐食き裂再不動化電位測定値に負荷応力依存性は認められない。これから、以後の実験においては 1.75 Sy (360 MPa) を負荷応力とした。また、負荷応力 100 MPa においては、実験後にき裂発生は認められず無負荷試験片のそれと同じ電位を示したことから、結果として $E_{R, CREV}$ が測定されたことになる。

Fig. 7 Effects of temperature on $E_{R, CREV}$ and $E_{R, SCC}$ of specimen B in 0.35% NaCl solution environment.

Fig. 8 Effects of heat treatment on $E_{R, CREV}$ and $E_{R, SCC}$ of specimens A to E in 80°C, 0.35% NaCl solution environment delineating regions of cracking (crosses) and no cracking (circles) under potentiostatic holding.

3.3 $E_{R, CREV}$ と $E_{R, SCC}$ との関係

鋭敏化度 (R_a) と 80°C, 0.35% NaCl 水溶液環境で決定された $E_{R, CREV}$ (○), あるいは $E_{R, SCC}$ (●) との関係を Fig. 3 に示したように、前者に比して後者は約 100 mV 低い傾向にある。また、熱処理 B 試験片に対する $E_{R, CREV}$ (○) および $E_{R, SCC}$ (●) の試験温度依存性を Fig. 7 に示す。実験の範囲内において、 $E_{R, CREV}$, $E_{R, SCC}$ はともに試験温度の上昇とともに低くなる傾向が認められ、同様に、前者に比して後者は約 100 mV 低い。

3.4 $E_{R, SCC}$ と $V_{C, SCC}$ との関係

80°C, 0.35% NaCl 水溶液環境の熱処理 A~E 試験片の 120 h の定電位保持試験における応力腐食き裂発生の成否 (×あるいは○) と $E_{R, CREV}$ あるいは $E_{R, SCC}$ との対比を Fig. 8 に示す。 $E_{R, SCC}$ より低い電位域では応力

Fig. 9 Effects of applied potential on the life-time distribution of specimen B' in 80°C, 0.35% NaCl solution environment.

腐食き裂発生は認められない (○) が, $E_{R, CREV}$ よりも低くても $E_{R, SCC}$ より高い電位域では応力腐食き裂発生が観察 (×) されている。

3.5 応力腐食割れ破断寿命分布と $V_{C, SCC}$ との関係

80°C, 0.35% NaCl 水溶液環境の熱処理 B' 試験片の応力腐食割れ破断寿命の付与電位依存性を指数確率プロットとして Fig. 9 に示す。プロットは良い直線関係を示し, 定電位試験による寿命分布は指数分布モデルに近似できる。また, 付与電位の低下とともに, a および θ がともに増大し, 長時間側で直線からはずれる傾向が見られるとともに, 更に電位を低下させると試験した 2400 h, 3000 h でいずれも応力腐食割れ破断しなかった。80°C の 0.35% NaCl 水溶液環境の熱処理 B' 試験片の a の付与電位; E , 依存性を $E_{R, CREV}$ あるいは $E_{R, SCC}$ と対比させて Fig. 10 に示す。 $E_{R, CREV}$ よりも貴な電位域では付与電位の低下に従って a は増大する。一方, $E_{R, SCC}$ 以上 $E_{R, CREV}$ 以下の電位域では, 付与電位の低下とともに a は急速に伸びて, 実験の範囲内では, $E_{R, SCC}$ 以下の電位域では応力腐食割れ感受性を示さなくなる。従って, 応力腐食き裂再不動態化電位は定電位保持試験における応力腐食き裂発生下限界電位と一致していると見なせる。これらから, 応力腐食き裂再不動態化電位, $E_{R, SCC}$, をもって鋭敏化ステンレス鋼の応力腐食き裂生起臨界電位とし得る。

3.6 $E_{R, SCC}$ 概念の確証

上述の挙動は, NaCl 水溶液環境のステンレス鋼固溶化焼鈍材のすきま付与試験片に対して, 腐食すきま再不動態化電位と応力腐食き裂生起臨界電位とが一致することを示した辻川らの結論^{13), 15)}と矛盾している。 $E_{R, CREV}$ より低く $E_{R, SCC}$ より高い電位域で実施された定電位保持試験における応力腐食き裂発生箇所近傍にはきわめて軽微なすきま腐食の兆候が認められた。上述のように

Fig. 10 Effects of electrode potential on lower limit life-time, a , $E_{R, CREV}$, and $E_{R, SCC}$ of specimen B' in 80°C, 0.35% NaCl solution environment.

$E_{R, CREV}$ は腐食すきま生起臨界電位と本質的に一致しているから, これよりも低い電位域においては腐食すきまの生起は不可能である。しかしながら, これはあくまでも進展性腐食すきまに対する規範であって, 臨界電位よりも低い電位域においても非進展性の腐食すきまは生起可能である^{25), 26)}。辻川ら²⁵⁾による室温の 3% NaCl 水溶液環境における SUS 316 ステンレス鋼の場合には, 非進展性腐食すきまは定常進展のための臨界深さ 40 μm を超えて進展することはない, この非進展性腐食すきまの生起臨界電位, $E_{Z, CREV}$, は $E_{R, CREV}$ に比して約 100 mV 低い。これらから, 本実験において $E_{R, CREV}$ より低く $E_{R, SCC}$ より高い電位域で実施された定電位保持試験における応力腐食き裂発生はこのような非進展性腐食すきまを起点として生じたものと考えられる。従って, 本実験結果は応力腐食き裂生起臨界電位が $E_{R, CREV}$ よりむしろ $E_{Z, CREV}$ に一致することを示唆する。

本実験結果と辻川らの結果^{13), 15)}との矛盾が固溶化焼鈍鋼の粒内応力腐食割れと鋭敏化鋼の粒界応力腐食割れとの差異に起因するの否かを含めて, これらの挙動については今後のより詳細な検討が必要であろう。

4. ま と め

鋭敏化ステンレス鋼 / 中性塩化物水溶液環境系の粒界応力腐食割れを例として腐食すきまからの応力腐食き裂生起臨界条件について検討した。結果を以下にまとめる。

(1) 静的荷重と人工すきまを付与した試験片に対する往復分極実験によって, 応力腐食き裂再不動態化電位, $E_{R, SCC}$, を決定することができた。

(2) $E_{R, SCC}$ およばず負荷応力, 材料の鋭敏化度,

試験温度, および NaCl 濃度の影響を検討した。また, 得られた $E_{R, SCC}$ は無負荷試験片に対して決定された腐食すきま再不動態化電位, $E_{R, CREV}$, よりも約 100 mV 低い値であった。

(3) 得られた $E_{R, SCC}$ と定電位保持試験により決定された応力腐食き裂発生下限界電位, $V_{c, SCC}$, とよく一致した。従って, $E_{R, SCC}$ をもって応力腐食き裂生起臨界電位とし得る。

(Manuscript received July 30, 1995;
in final form February 6, 1996)

引用文献

- 1) M. A. Scheil : Proc. Symp. Stress-Corrosion Cracking of Metals, p.395, ASTM/AIME, (1945).
- 2) 辻川茂男 : 「第 78, 79 回西山記念技術講座予講集」, p.201, 日本鉄鋼協会, (1981).
- 3) 辻川茂男 : 「腐食防食工学概論—理論と実際」, p. 37, 腐食防食協会, (1984).
- 4) 竹本幹男 : 高圧ガス, **20**, 415 (1983).
- 5) コロージョン・セミナー企画委員会編 : 「多管式ステンレス鋼熱交換器の応力腐食割れ—第 2 次使用実績調査結果と寿命解析—」, 化学工業社 (1984).
- 6) Y. Kolotyrkin : *Corrosion*, **19**, 261 (1963).
- 7) H. P. Leckie and H. H. Uhlig : *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1962).
- 8) 辻川茂男, 久松敬弘 : 防食技術, **29**, 37 (1980).
- 9) 第 48 回腐食防食シンポジウム, 腐食防食協会, (1983).
- 10) 第 103 回腐食防食シンポジウム, 腐食防食協会, (1995).
- 11) 小若正倫, 工藤起夫 : 鉄と鋼, **62**, 230 (1976).
- 12) 遅沢浩一郎, 藤原最仁 : 「第 23 回腐食防食討論会予講集」, p.63, 腐食防食協会 (1976).
- 13) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘 : 鉄と鋼, **66**, 2067 (1980).
- 14) 渡辺治幾, 前北果彦 : 鉄と鋼, **67**, S 421 (1981).
- 15) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘 : 防食技術, **34**, 283 (1985).
- 16) G. Nakayama, H. Wakamatsu & M. Akashi : Proc. Mat. Res. Soc. Vol.294, p.323, Materials Research Society (1993).
- 17) T. Fukuda & M. Akashi : Proc. NUCLEAR WASTE PACKAGING FOCUS'91, p.201, ANS, (1991).
- 18) U. R. Evans, P. B. Mears, & P. E. Queneau : *Engineering*, **136**, 689 (1933).
- 19) G. Nakayama, M. Akashi & A. Ohtomo : *ISIJ International*, **31**, 223 (1991).
- 20) 明石正恒, 見城孝雄, 松倉伸二, 川本輝明 : 防食技術, **33**, 628 (1984).
- 21) 小若正倫, 柘植宏之, 明石正恒, 正村克身, 石本裕保 : 「装置材料の寿命予測入門—極値統計の腐食への適用」, 腐食防食協会編, 丸善 (1984).
- 22) 明石正恒, 大友 暁 : 材料, **36**, 59 (1987).
- 23) M. Akashi : "Localized Corrosion-Current Japanese Materials Research, Vol. 4", Ed. by F. Hine, K. Komai, and K. Yamakawa, p.175, Soc. Mat. Sci., Jpn, Elsevier Applied Science (1988).
- 24) 腐食防食協会編 : 「金属の腐食・防食 Q&A」, p. 166, 丸善, (1988).
- 25) 辻川茂男, 広瀬幸雄, 岡山 伸, 久松敬弘 : 防食技術, **32**, 707 (1983).
- 26) S. Tsujikawa, & K. Kojima : Proc. Mat. Res. Symp. Vol.212, p.261 Materials Research Society (1991).