塩化物および臭化物溶液中におけるステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす鋼中のモリブデンの影響

金子 道郎*, Hugh S. Isaacs**

* 新日本製鉄株式会社 鉄鋼研究所

** Brookhaven National Laboratory

Effect of Molybdenum on Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steels in Chloride and Bromide Solutions

Michio Kaneko* and Hugh S. Isaacs**

* Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

** Brookhaven National Laboratory

The effect of Mo on the pitting potential, dissolution kinetics, and repassivation behavior of high purity ferritic, Fe-18%Cr- x %Mo, and austenitic, Fe-18%Cr-12-15%Ni- x %Mo, stainless steels was studied in bromide and chloride solutions. Large increases in pitting potential of Fe-18%Cr- x %Mo in chloride solution were found with increased Mo content, compared with distinctly smaller increases in bromide solution. The difference in pitting potentials of ferritic alloys between Fe-18%Cr-2% and 5% Mo in chloride and bromide solutions were in good agreement with the difference in the increased dissolution overvoltages in the solution saturated with dissolved products within artificial pits.

Austenitic stainless steels also showed larger increases in pitting potential in chloride solution than in bromide solution with increased Mo content. In the case of the austenitic steels, the difference in the pitting potentials between in bromide and chloride solutions, however, was not attributable to the difference in dissolution rates or repassivation characteristic in the solution saturated with dissolved products. It is supposed that initiation processes may play an important role in the pitting of austenitic stainless steels.

Key words : stainless steel, pitting corrosion, pit, chloride, bromide, molybdenum

1. 緒 言

モリブデンは、塩化物溶液中におけるステンレス鋼の耐孔食性、耐隙間腐食性を向上させる極めて有効な元素であることが知られている^{1),2)}。モリブデン添加による耐食性向上については、各種のモデルが提唱されており、不働態皮膜の防食機能を高める^{2),3),4)}、溶出したモリブデンが MoO_4^{2-} を形成し、腐食領域の再不働態化を促進する⁵⁾、ピット内のステンレス鋼の活性溶解速度を低減する⁶⁾ 等のメカニズムが提唱されている。しかしながら、モリブデン添加によるステンレス鋼の耐局部腐食性の向上については、十分に解明されているとはいえない。

臭化物イオンは、塩化物イオンと同様にステンレス鋼の孔食の発生原因となるが、臭化物溶液中においては、モリブデンは、必ずしもステンレス鋼の耐孔食性を向上するとは限らない。A. P. Bondによれば、Fe-18%Cr合金にモリブデンを添加することによって、塩化物および臭化物溶液中における孔食電位はいずれも上昇する⁷⁾。一方、臭化物溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の孔食電位は、モリブデン添加によって上昇しないことが報告されている⁸⁾⁻¹¹⁾。

著者らは、塩化物および臭化物溶液中におけるモリブ

デンを含まないオーステナイト系ステンレス鋼の孔食挙動を研究し、塩化物溶液中において、臭化物溶液中と比較して低い孔食電位を示すのは、ピット内での溶解速度と孔食の再不働態化能の違いによることを示した¹²⁾。

本研究では、ステンレス鋼の耐局部腐食性に対するモリブデンの役割を明らかにするため、モリブデンの添加の影響が異なることが報告されている塩化物溶液と臭化物溶液の2種類を用い、両溶液中におけるモリブデンを含むフェライト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼の孔食挙動の違いを孔食内における溶解速度および再不働態化能の観点から検討を行った。

2. 実験方法

供試材としての高純度 Fe-18%Cr- x %Mo 合金および高純度 Fe-18%Cr-12~15%Ni- x %Mo 合金の化学成分を Table 1 に示す。これらの合金は、すべて 20 kg の真空溶解によって溶製し、インゴットを 5 mm の厚さまで熱間圧延を行った。その後、板厚の中心部より、11×11×3 mm (長さ×幅×厚み) の寸法の試験片を機械加工により作製した。これらの試験片は、固溶化熱処理として 1100°C に 10 分間加熱し、しかる後水冷した。湿式研磨によって熱処理時に形成された酸化膜を除去し、リード線をはんだ付けし、板面を下向きにして、樹脂中に埋め込んだ。試験面は、湿式 # 600 研磨を行い、10×10 mm の試験片面積を残して、樹脂と試験片の境界をラッカーで被覆し、孔食電位の測定用試験片とした。1 M の LiCl および LiBr 溶液中で、自然電位より 1 mV/sec

* 〒 293-8511 富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi, Futtsu, 293-8511 Japan)

** Upton, NY 11973, USA

Table 1 Chemical compositions of tested ferritic and austenitic stainless steels by mass percent.

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al
0.001	0.01	0.01	0.002	0.0004	0.01	18.16	0.01	2.05	0.01
0.001	0.01	0.01	0.002	0.0003	0.01	17.99	0.01	5.12	0.01
0.001	0.01	0.01	0.002	0.0004	0.01	17.74	0.01	10.48	0.01
0.002	<0.01	<0.01	<0.003	<0.003	<0.01	17.87	11.95	<0.01	<0.005
0.002	0.01	0.85	0.003	0.0009	0.01	18.25	14.09	0.54	0.014
0.002	0.01	0.81	0.003	0.0009	0.01	18.45	14.00	1.56	0.012
0.002	0.01	0.83	0.003	0.0009	0.01	18.39	14.88	2.10	0.014
0.002	0.01	0.83	0.004	0.003	0.01	18.39	13.76	2.94	0.004
0.002	0.01	0.83	0.005	0.003	0.01	18.2	13.75	3.82	0.005

の掃引速度によりアノード方向に電位を掃引し、アノード電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった電位を孔食電位とした。試験温度は室温で (約 25°C)、測定中 Ar ガスを用いて脱気した。孔食電位の測定は、3 回行い、測定後、ラッカーの下部に隙間腐食が発生していないことを確認し、その平均値をもって孔食電位とした。

孔食電位の測定と共に、ペンシル型的人工ピット^{13),14)}を用いて、ピット内の溶解速度および再不動態化挙動を検討した。実験に用いた人工ピットは、熱延板の中心部より、 $1 \times 1 \times 30 \text{ mm}$ の角状試験片を機械加工により作製し、さらに直径 0.5 mm の寸法まで線引きした。さらに 1100°C で 10 分間加熱し、水冷した。湿式研磨後、硝酸とフッ酸の混合溶液中で酸洗し、断面を下にし、垂直に樹脂中に埋め込み人工ピットとした。人工ピットを用いて、ピット内の溶解速度を測定する実験では、ピット内をほぼ飽和の塩濃度とし、電位と電流密度の関係を以下のように測定した。まず、人工ピット表面に塩皮膜を形成するのに十分な電位を印加し、約 0.44 mm の深さまで溶解させた。次に、電位を低下させて、塩皮膜を溶解させ、活性溶解状態で、同じ電流密度を示す電位に、試験片の電位を保持した。この後、電位を変化させて、3 秒間、電流密度を測定した。この操作を繰り返し、測定電位を変化させて、飽和の塩濃度溶液中での溶解電流密度の電位依存性を測定した (実験結果は、溶液抵抗で補正した)。測定は、室温で行い (約 25°C)、測定中は、Ar ガスで脱気を行った。

人工ピットを用いた再不動態化挙動の検討は、以下の手法で行った。人工ピットの電位を 800 mV (v.s. SCE) とし、人工ピットの表面に塩皮膜が形成された状態で深さが約 0.44 mm になるまで溶解させた。次に、 800 mV より低い電位に変化させ、電流密度の時間変化を測定した。電流密度の時間変化から、1 次元の拡散モデルを用いて、人工ピット界面での金属イオン濃度の変化を求めた (詳しい計算方法は、既報を参照^{12),13)})。

3. 実験結果

3.1 フェライト系ステンレス鋼の測定結果

Fig. 1 は、 1 M の LiCl および 1 M の LiBr 溶液中における Fe-18%Cr-x%Mo 合金の孔食電位の測定結果を示す。モリブデンの添加は、塩化物溶液中における孔食電位を著しく上昇させた。一方、臭化物溶液中において

Fig. 1 Effect of Mo content on the pitting potential of Fe-18%Cr-Mo ferritic alloys.

Fig. 2 Anodic polarization of Fe-18%Cr ferritic alloys with 2.0 and 5.1% Mo in bromide and chloride solutions saturated with dissolution products, corrected for ohmic potential drops in the solutions.

は、孔食電位は、モリブデン含有量と共に上昇するものの、その程度は、塩化物溶液中と比較すると明らかに小さかった。

塩化物溶液中と臭化物溶液中における孔食電位に及ぼすモリブデンの影響の違いを明らかにするため、人工ピットを用い、腐食生成物で飽和した塩化物および臭化物溶液中における Fe-18%Cr 合金の溶解速度に及ぼすモリブデンの影響を検討した。

Fig. 2 は、飽和の塩化物および臭化物溶液中における

Fig. 3 Effect of Mo content on the pitting potential of Fe-18%Cr-12~15%Ni-Mo austenitic alloys.

Fe-18%Cr- x %Mo 合金の溶解速度に及ぼすモリブデンの影響を示す。実験結果は、溶液抵抗を補正した結果で表示してある。Fig. 2 より明らかなように、この試験結果は、Fig. 1 に示した孔食電位の測定結果と極めて良い一致を示した。すなわち、1 M の LiCl と比較して、1 M の LiBr 溶液中において、高い孔食電位を示した Fe-18%-2%Mo 合金では、塩化物溶液中において、大きな溶解速度が計測された。これに対して、孔食電位の高低が逆転した Fe-18%Cr-5%Mo 合金では、Fig. 2 に示すように飽和の臭化物溶液中において、飽和の塩化物溶液中に比較して極めて大きい溶解速度を示した。また、Fig. 2 より、 0.1 A/cm^2 のアノード電流密度に相当する電位を読み取ると、Fig. 1 に示した孔食電位の値にほぼ相当することが判明した。

3.2 オーステナイト系ステンレス鋼の測定結果

Fig. 3 は、1 M の LiCl および 1 M の LiBr 溶液中における Fe-18%Cr-12~15%Ni- x %Mo 合金の孔食電位の測定結果を示す。モリブデンを含有しない合金では、塩化物溶液中に比較して、臭化物溶液中において高い孔食電位が得られたのに対して、鋼中にモリブデンを添加すると、逆に塩化物溶液中の方が臭化物溶液中に比較して、高い孔食電位が測定された。ただし、Fig. 1 に示した Fe-18%Cr- x %Mo 合金の場合とは異なり、孔食電位は、いずれの溶液中においても、およそ 1.5% のモリブデン含有量を超えるあたりからほぼ一定の値となった。

Fig. 4 は、飽和の塩化物および臭化物溶液中における Fe-18%Cr-12%Ni 合金と、Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo 合金の溶解速度の電位依存性を示す。モリブデンを含有しない合金では、臭化物溶液中に比較して、塩化物溶液中の方が大きな溶解速度を示した。また、モリブデンを 2% 添加した合金の場合は、塩化物および臭化物溶液中とも溶解速度は低減した。ただし、Fig. 2 に示した Fe-18%Cr- x %Mo 合金の場合と異なり、塩化物と臭化物溶液中での溶解速度の大小は逆転しなかった。

次に、Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo 合金の再不働態化挙動を検討した結果を Fig. 5 および 6 に示す。横軸は、溶出金属イオン濃度で、飽和の金属塩濃度で割った値を示す（図中の Sat.% は、金属イオン濃度を飽和の金属塩濃度で割った値を示す。また塩化物および臭化物溶液

Fig. 4 Anodic polarization of Fe-18%Cr-14%Ni austenitic alloys without Mo and with 2.1% Mo in bromide and chloride solutions saturated with dissolution products, corrected for ohmic potential drops in the solutions.

中での飽和の塩濃度は、Isaacs らの放射光を用いた実験結果¹⁴⁾ より 5 M とした)。また計算に用いた塩化物溶液中および臭化物溶液中における金属イオンの拡散定数は、それぞれ 7.4×10^{-6} および $8.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である¹²⁾。縦軸は、アノード電流密度を示す。塩化物溶液と臭化物溶液中とを比較すると、塩化物溶液中において再不働態化しうる金属イオン濃度が若干高いことが判明した。

4. 議 論

ステンレス鋼の孔食機構を説明するために多くのモデルが提唱されている。下平によれば、ハロゲン化物イオンを含む溶液中におけるステンレス鋼の孔食電位は、金属ハロゲン化物の形成の自由エネルギーの違いに関連していると考えられている¹⁵⁾。しかしながら、多くの Metastable なピットは、孔食電位以下の広範囲な電位領域で発生しており、孔食の発生は、唯一の自由エネルギーの値で決定されるとは考えにくい。孔食電位を、発生したピットが安定的に成長できる電位ととらえると、ピット内の腐食性アニオンの濃度が拡散によって低減し、ピットの安定的な成長が停止することを生じない十分な溶解速度がピットが成長し続けるためには必要となる。成長しているピット内の腐食性アニオン濃度が、ピットの成長に十分高い濃度を保持できない場合は、ピットは再不働態化し、成長を停止する¹⁶⁾。成長しているピット内のイオン濃度は、金属イオンの溶出速度と、ピット内からの拡散のバランスによって決定される。したがって、ピット内の大きい拡散定数、小さい溶解速度、および高濃度の腐食性アニオンの存在下での再不働態化能とも、優れた耐孔食性に結びつく。モリブデンの添加によるステンレス鋼の耐孔食性の向上は、ピット内での溶解速度の低減によることが報告されている。モリブデンは、溶解しているピット内の界面に吸着し、溶解反応を抑制すると考えられている⁶⁾。Fig. 2 に示したように、モリブデンの添加は、飽和の塩化物および臭化物溶液中における Fe-18%Cr 合金の溶解速度を低減させ、さら

に、塩化物および臭化物溶液中におけるモリブデン添加による孔食電位の上昇分は、溶解速度の過電圧増大分とほぼ合致した。また、Fig. 2 より、 0.1 A/cm^2 のアノード電流密度に相当する電位を読み取ると、その値は、孔食電位とほぼ合致する。2%および5%のモリブデンを含む合金の塩化物および臭化物溶液中における孔食電位の値が逆転することにもおおむね対応する。

次に、久松¹⁶⁾らが半球形のピットを仮定して、ピットが成長するのに必要な臨界の金属塩濃度差（ピット内外）を求めた式(1)を用いて、ピットの安定成長に必要な臨界のピット半径を求めた。

$$\Delta C = 2i_p r_p / zFD \quad (1)$$

(ΔC :ピット内外の金属塩の濃度差, i_p :ピット内の金属の溶解速度, r_p :半球形ピットの半径, Z :溶出金属イオンの価数, F :ファラデー定数, D :金属イオンの拡散定数)

ここに、 $\Delta C = 1.8 \text{ kmol/m}^3$ (久松¹⁶⁾らの結果を用いた), $i_p = 0.1 \text{ A/cm}^2$, $D = 7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (塩化物溶液中), $8.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (臭化物溶液中), および $z = 2.04$ (Fe-18Cr-2Mo) または 2.15 (Fe-18Cr-5Mo) (鉄イオンは2価, クロムイオンは3価, モリブデンイオンは, 2Mo合金では3価, 5Mo合金では6価で溶解すると仮定) として、ピットの臨界半径 r_p を求めると、約130から160 μm となり、ピットが安定的に成長すると考えられている臨界半径(10から20 μm)¹⁶⁾ に比べてかなり大きな値となった。

ただし、実際のピットでは、ピットの上部に残存する膜がピット内の溶出金属イオンの拡散の障害となり、ピットが安定的に成長しやすくなる環境が整いやすくなる可能性が考えられている^{17),18)}。上記の計算結果では、人工ピットの実験より求めた金属イオンの拡散定数の値を用いたが、実際のピットでは、この拡散定数の値が、約1桁小さくなると仮定すると、ほぼ臨界のピット半径に近い値となる。すなわち塩化物および臭化物溶液中における Fe-18%Cr- x %Mo 合金の孔食電位は、ピット内の溶解速度に支配されており、臭化物溶液中では、モリブデン添加によって、合金の溶解速度が塩化物溶液中におけるほどは低減されないことが、孔食電位への影響度合いの違いに帰結するものと考えられる。臭化物溶液中において、モリブデン添加が塩化物溶液中におけるほどは効果的には作用しないのは、モリブデンが臭化物イオンと錯体を形成しやすいため、ピット内の界面で濃縮し、ピット内の溶解速度をさほど著しくは減少させることができないことが一つの可能性として考えられる。

一方、Fig. 3 および Fig. 4 に示したオーステナイト系ステンレス鋼の場合、孔食電位に与える影響は、上述したフェライト系に対するようなピット内の溶解速度という観点からは整理できないと考えられる。塩化物溶液中と臭化物溶液中における Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo 合金の孔食電位の高低は、Fig. 4 に示した溶解速度の依存性とは合致していない。また、フェライト系ステンレス鋼の場合と同様に、Fig. 4 より 0.1 A/cm^2 のアノード電流密度に相当する電位を読みとり、それぞれの合金の塩化物および臭化物溶液中における孔食電位の値と比較すると、測定された孔食電位の方が、遙かに高い値となった。すなわち、オーステナイト系ステンレス鋼では、

Fig. 5 Effect of dissolved product concentration at the interface on an artificial pit of Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo on the dissolution rate in chloride solution after the potential was stepped to -100 and -200 mV from 800 mV_{sce}. (The bulk solution was 1.0 M LiCl).

Fig. 6 Effect of dissolved product concentration at the interface on an artificial pit of Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo on the dissolution rate in bromide solution after the potential was stepped to 50, 0 and -50 mV from 800 mV_{sce}. (The bulk solution was 1.0 M LiBr).

ピット内の溶解速度が孔食電位を支配している因子とは考えにくい。

小川らは、モリブデンは、溶出した際に MoO_4^{2-} を形成し、インヒビターとして作用し、ステンレス鋼の局部腐食の再不働態化を促進すると報告している¹⁹⁾。Fig. 5 および Fig. 6 は、Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo 合金の塩化物および臭化物溶液中における再不働態化挙動を比較したものである。両データの対比により、塩化物溶液中において再不働態化しうる金属イオン濃度は、臭化物溶液中より高い値を示しており、塩化物溶液中の方が、再不働態化しやすいことを示唆している。しかしながら、その差異は、さほど大きくはなく、孔食電位に対するハロゲン化物イオン種の影響およびモリブデンの作用効果の差異を説明するに十分なものとは思われない。

オーステナイト系ステンレス鋼では、孔食は、硫化物系介在物を発生起点とする場合が多いのに対して、鋼中の硫黄濃度の低いフェライト系ステンレス鋼では、孔食はよりランダムに発生すると報告されている^{20),21)}。

また、モリブデンと共にマンガンおよび硫黄を含むオ

Fig. 7 Optical microphotographs of Fe-18%Cr-12~15%Ni-x%Mo
(A) Mo: 0.54%, (B) Mo: 2.94%

ーステナイト系ステンレス鋼では、モリブデンを含まないものと比較して、ピットのサイズが1桁小さいことが報告されており⁴⁾、モリブデンの含有の有無によって、硫化物系介在物に起因するピットの発生が影響を受けることが示唆されている。一方、Backer²²⁾によれば、モリブデンを含むステンレス鋼では、 MoS_2 が形成され、かかる化合物が塩化物溶液中において溶解しにくいことがモリブデン添加による耐孔食性の向上につながる可能性が示唆されている。本研究においては、供試材として用いた Fe-18%Cr-12~15%Ni-x%Mo 合金中の介在物の詳細な分析、あるいはピット発生と介在物の関係についての検討は行っていないものの、塩化物および臭化物溶液中におけるステンレス鋼の孔食に及ぼす硫化物系介在物の影響が、モリブデン含有の有無によって異なることが可能性の一つとして考えられる。しかしながら、このような介在物の影響については、不明な点が多く、さらに今後の研究が必要と思われる。

なお、Fig. 3において、約1.5%のモリブデン含有量を超える合金の場合、孔食電位の値は、モリブデン含有量が増加してもほぼ一定値を示した。これは、デルタフェライトの形成と関連しているものと考えられる。Fig. 7に0.54%、および2.94%のモリブデンを含む合金の光学顕微鏡組織を示す。孔食電位がほぼ一定値を示した2.94%のモリブデンを含む合金では、明らかにデルタフェライトの存在が観察された(写真(B)中の塊状および島状のもの)。デルタフェライトの形成は、ステンレス鋼の耐孔食性を劣化させることが報告されている²³⁾。

5. 結 論

1) 塩化物溶液中における Fe-18%Cr-x%Mo 合金の孔食電位は、鋼中のモリブデン含有量と共に著しく上昇するのに対して、臭化物溶液中においては、鋼中モリブデン量の増加に伴う孔食電位の上昇は、塩化物溶液中と比較して極めて小さかった。塩化物溶液中と臭化物溶液中における Fe-18%Cr-x%Mo 合金の孔食電位の違いは、飽和の塩化物および臭化物溶液中における溶解速度の違いによる。

2) 塩化物および臭化物溶液中における Fe-18%Cr-12~15%Ni-x%Mo 合金の孔食電位の違いは、飽和の塩化物および臭化物溶液中における溶解速度の違いあるいはピット内での再不動態化挙動の違いでは説明できない。孔食の発生過程が、孔食電位の違いに影響している可能性が示唆される。

参 考 文 献

- 1) J. Sedriks: *Corrosion of Stainless Steels* 2nd Edition, p.112, John Wiley & Sons, New York (1996).
- 2) Szklarska Smialowska: *Pitting Corrosion of Metals*, p.147, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1986).
- 3) K. Sugimoto and Y. Sawada: *Corrosion Science*, 17, 425 (1977).
- 4) Ya. M. Kolotyrkin and L. I. Freiman: "Korroziya i Zashchita ot Korroziy" Izd. WINITI, Moscow, 5, p.5 (1978).
- 5) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada: *Corrosion*, 34, 53 (1978).
- 6) R. C. Newman: *Corrosion Science*, 25, 341 (1985).
- 7) A. P. Bond: *J. Electrochem. Soc.*, 120, 603 (1973).
- 8) J. Horvath and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, 115, 791 (1968).
- 9) 塩原国雄 (K. Shiobara): 防食技術 [*Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)*], 24, 453 (1975).
- 10) W. M. Carroll and E. E. Lyskey: *Corrosion Science*, 36, 1667 (1994).
- 11) R. Guo and M. B. Ives: *Corrosion*, 46, 125 (1990).
- 12) M. Kaneko and H. S. Isaacs: *Corrosion Science*, 42, 67 (2000).
- 13) G. T. Gaudet, W. T. Mo, T. A. Hatton, J. W. Tester, J. Tilly, Hugh S. Isaacs and R. C. Newman: *AIChE J.* 32, 949 (1986).
- 14) H. S. Isaacs, J. H. Cho, M. L. Rivers and R. S. Sutton: *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1111 (1995).
- 15) 下平三郎 (S. Shimodaira): 防食技術 [*Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)*], 24, 453 (1975).
- 16) Y. Hisamatsu: *Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-JAPAN Seminar, Ed. By R. Staehle, H. Okada, NACE, Houston, Texas, p.99 (1976).
- 17) H. S. Isaacs and G. Kissel: *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1628 (1972).
- 18) H. S. Isaacs: In *Localized Corrosion*, Ed By B. F. Brown, J. Kruger and R. W. Staehle, NACE, Houston, Texas, p.158 (1974).
- 19) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada: *Corrosion*, 34, 53 (1978).
- 20) A. J. Sedriks: *Int. Met. Rev.*, 28, 295 (1983).
- 21) T. Suter T. H. Boehni: *Electrochimica Acta*, 42, 3275 (1997).
- 22) L. Backer, E. Herzog and A. M. Valero: *Rev. Metal-lurg.*, 62, 823 (1965).
- 23) H. J. Dundas and A. P. Bond: "Effects of Delta Ferrite and Nitrogen Contents on the Resistance of Austenitic Stainless Steels to Pitting Corrosion" presented at NACE Conference/75, Paper No.159 (1975).

(Manuscript received November 4, 2000 ;
in final form February 22, 2001)