低硫黄分圧における Fe-Cr 合金の硫化挙動

野口 学[†] 成田 敏夫

北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻界面制御工学講座

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 2 (1996), pp. 198-204

Sulfidation Behavior of Fe-Cr Alloys in Low Sulfur Pressures

Manabu Noguchi[†] and Toshio Narita

Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo

Sulfidation behavior of Fe-Cr alloys containing up to 25 at%Cr was investigated under the sulfur pressures above a dissociation pressure of ferrous sulfide at temperatures of 1023, 1073 and 1123 K using a thermo-gravimetry and an electron micro-probe analysis.

The surface sulfide scale was composed of $(\text{Fe}, \text{Cr})_{1-\delta}\text{S}$ and its growth kinetics was parabolic. The parabolic rate constants (kp) increased with increasing Cr content and sulfur partial pressure, while they showed an abnormal temperature dependence at a 10^{-3} Pa sulfur pressure. These could be due to a competitive effect of a dynamic factor (cation diffusivities) and a driving force factor (sulfur activity difference across the scale).

It was found that Cr in the scale enriched near an alloy/scale interface and then decreased gradually toward a scale/gas interface, and these cation profiles became steeper with increasing sulfur pressure. Diffusional analyses of cation distributions showed that Cr is a slower-diffusant in the $(\text{Fe}, \text{Cr})_{1-\delta}\text{S}$ sulfide, with the $D_{\text{Cr}}/D_{\text{Fe}}$ ratios ranging from 0.1 to 0.5. Scale structures and cation distributions could be elucidated by paths of change in composition on the Fe-Cr-S phase diagram.

(Received September 11, 1995)

Keywords: sulfidation behavior, iron-chromium alloys, low sulfur pressure, $(\text{Fe}, \text{Cr})_{1-\delta}\text{S}$, cation distribution, composition path, iron-chromium-sulfur diagram, diffusional analyses

I. 緒 言

鉄鋼材料の高温硫化腐食⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾における Cr 添加の効果は硫黄分圧に依存して3種類に分けることができる。すなわち、純硫黄ガス雰囲気のような高硫黄分圧(10^5 Pa)では、Fe への Cr の添加は耐硫化性を向上させる⁽⁶⁾⁽⁷⁾が、雰囲気中の硫黄分圧が低下するとこの Cr の耐硫化能は喪失し⁽⁸⁾、さらに、FeS の解離圧以下の非常に低い硫黄分圧では、腐食速度を増大させるとともに内部硫化が形成し、Cr 組成と温度に依存して、合金の結晶粒界が選択的に硫化される現象が現れる。これと類似の結果は、Co-Cr 合金⁽⁹⁾および Fe-Ni-Cr 合金⁽¹⁰⁾についても報告されている。

FeS の解離圧前後において観察される Cr の耐硫化能の喪失および内部硫化または粒界硫化の形成は、エネルギー関連機器の高温腐食において雰囲気中の硫黄分圧が比較的低いときに現れる腐食形態と関連して重要な課題となっている。最近、川森⁽¹¹⁾は内部硫化と粒界硫化について、それらの腐食動力学と機構に

ついて、詳細な検討を行っている。

一方、FeS の解離圧直上の硫黄分圧では耐硫化能が喪失するという従来の高硫黄分圧における通説とは異なる結果について、Narita ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾は Cr 金属の硫化実験から、高硫黄分圧では Cr_2S_3 , Cr_3S_4 の形成により腐食速度は低下するのに対して、低硫黄分圧では CrS が形成するためであると推定している。しかし、 $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{S}$ スケールの成長については不明な点が残されている。

本研究では温度 1023~1123 K, FeS の解離圧直上の硫黄分圧 10^{-1} ~ $10^{-3.5}$ Pa において、Fe および 25%までの Cr を含む Fe-Cr 合金の硫化挙動を詳細に調査するとともに、FeS-CrS 固溶体スケール中の陽イオン分布を測定・解析することによって、硫化腐食の動力学と機構について検討した。

II. 実験方法

Fe-Cr 合金は再電解鉄(アトミロン; 昭和電工(株)製)と電解クロム(脱酸素処理; 東ソウ製)を用いて 5, 15 および 25 at%Cr の組成になるように約 50 g 秤量後、複式電極 Ar アーク溶解(Ti ゲッタ使用)により棒状のインゴットを溶製した。このイ

[†] 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

ソゴット(石英アンブルに真空封入し 1373 K で 86.4 ks 均質化熱処理を行った)より厚さ約 1 mm の試験片を切出し、吊り線用の孔をあけ、エメリー紙 #1500 まで研磨およびバフ研磨により鏡面に仕上げた。試料表面積の測定、メタノール・ベンゼン混液中での超音波洗浄後、重量測定して実験に供した。硫化実験に用いた試料は Fe, Fe-5 at%Cr, Fe-15 at%Cr, Fe-25 at%Cr の 4 種類である。

硫化腐食装置の模式図を Fig. 1 に示す。腐食実験は次のようにして行った。まず、反応管内部を Ar ガス置換した後、目的の組成に混合した H_2 - H_2S ガスを $8.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ 流す。このガスは反応管の高温部を一旦通過した後底部から導入し、十分に予備加熱してから試料に接触するようになっている。ガス流速が安定したところで、反応管上部に取り付けた電動ウインチを使用して試料を熱電対の位置まで下げ、バネの振動がおさまった後、炉を上げ実験開始とした。重量変化は石英スプリング(バネ定数 $= 2.42 \times 10^{-2} \text{ kg/m}$)により間欠的に測定し、所定時間硫化後炉を下げ実験を終了した。実験条件は温度 1023, 1073, 1123 K, 硫黄分圧 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-3.5} \text{ Pa}$ である。

硫化試料は、スケール保護のため表面に Ni メッキを施した後、切断・研磨し、EPMA によりスケール中の陽イオン分布を求めた。

III. 結 果

Fig. 2 は Fe, Fe-5 at%Cr, Fe-15 at%Cr, Fe-25 at%Cr 合金を 1073 K, および Fe-5 at%Cr 合金を 1023 と 1123 K, 種々の

Fig. 2 Parabolic plots of mass gain vs time for sulfidation of Fe and Fe-Cr alloys at different temperatures under sulfur pressures of 10^{-1} Pa (▲), 10^{-2} Pa (●), 10^{-3} Pa (■), and $10^{-3.5} \text{ Pa}$ (▼).

Fig. 1 Schematic representation of a sulfidation apparatus.

硫黄分圧下で硫化したときの重量増加の二乗の時間依存性を示す。これより、反応の初期を除けば、いずれの場合も両者に直線関係が成立し、腐食反応は放物線則に従うことがわかる。これら各直線の傾斜から放物線速度定数 kp を決定した。

Fig. 3 は腐食速度定数 kp の Cr 濃度依存性を示したもので、 kp は合金中の Cr 濃度の増加とともに増大することが明らかとなった。しかし、Fe-25 at%Cr 合金では、硫黄分圧 10^{-1} と 10^{-2} Pa で腐食速度は若干減少する傾向が見られた。

Fig. 4 は kp の温度依存性をアレニウスプロット表示したものである。これより、硫黄分圧 10^{-1} と 10^{-2} Pa では温度の上昇とともに腐食速度定数は増大するが、実験温度範囲内で直線関係を示さない。さらに、硫黄分圧 10^{-3} Pa では温度が上昇すると、逆に、腐食速度定数は低下することがわかる。

Fig. 5 は Fe-25 at%Cr 合金を温度 1073 K, 硫黄分圧 $10^{-3.5} \text{ Pa}$ で硫化した試料の断面について測定した Fe, Cr, S 各元素の濃度分布を示す。これより、合金内部には Fe, Cr の濃度変化は見られず、また S は EPMA の精度内において観察されない。一方、表面スケールでは、Cr は合金/スケール界面側に、また Fe はスケール/ガス界面側にそれぞれ濃縮しており、硫

Fig. 3 Changes in parabolic rate constants with alloy composition of Fe-Cr alloys sulfidized at 1073 K under sulfur pressures of 10^{-1} Pa (▲), 10^{-2} Pa (●), 10^{-3} Pa (■), and $10^{-3.5} \text{ Pa}$ (▼).

Fig. 4 Temperature dependence of parabolic rate constants in Arrhenius plots for an Fe-5 at%Cr alloy at sulfur pressures of 10^{-1} Pa (▲), 10^{-2} Pa (●), and 10^{-3} Pa (■).

黄はほぼ平らな分布を示していることがわかる。さらに、組織観察とX線回折の結果から、前述のFe-25 at%Cr合金を 10^{-2} と 10^{-1} Pa で硫化した試料を除いて、硫化物スケールは(Fe, Cr)S固溶体単相であることが明らかとなった。したがって、

Fig. 5 Concentration profiles of Fe, Cr, and S in a cross section of an Fe-25 at%Cr sulfidized at 1073 K under a $10^{-3.5} \text{ Pa}$ sulfur pressure for 14.4 ks. Symbols ▲, □, and ● denote Fe, Cr, and S, respectively.

Fig. 6 Cation distributions $[N_{Cr} / (N_{Fe} + N_{Cr})]$ in the sulfide scales formed on Fe-Cr alloys at 1073 K under sulfur pressures of 10^{-2} Pa (▲●■) and $10^{-3.5} \text{ Pa}$ (△○□). Symbols ▲, △, ●, ○, and ■, □ are for Fe-5 at%Cr, Fe-15 at%Cr, and Fe-25 at%Cr alloys, respectively.

本報ではスケール中の濃度は硫化物中の陽イオン比($\xi = N_{Cr} / (N_{Fe} + N_{Cr})$)として定義し、その分布を陽イオン分布と呼ぶことにする。また、距離軸は全スケール厚 X_s で除した規格化距

離 $y = X/X_s$ で表す。

Fig. 6 は Fe-5 at%Cr, Fe-15 at%Cr および Fe-25 at%Cr 合金を 10^{-2} と $10^{-3.5}$ Pa の硫黄分圧でそれぞれ硫化した試料の陽イオン分布を示す。これより、いずれの場合も、Cr は合金側に Fe はスケール表面側に濃縮する。その程度は、合金組成と硫黄分圧に依存し、高 Cr および高硫黄分圧ほど、陽イオン分布はより急になっていることがわかる。

硫黄分圧一定のもとで温度を変化させると、**Fig. 7** に示すように、いずれの硫黄分圧においても、温度が低いほど陽イオン分布がより急になることが明らかとなった。一方、Fe-25 at%Cr 合金を硫黄分圧 10^{-2} Pa で硫化した試料では、**Fig. 6** に示すように、合金/スケール界面近傍に濃度の停滞が見られる。これは組織観察から、スケールが複相であることによる。

IV. 考 察

単相スケールを形成する合金の腐食速度定数は、拡散係数を含む動力学的因子とスケール両端の化学ポテンシャル差に由来する駆動力の因子との積に比例すると考えることができるので、Fe-Cr 合金の硫化に対する腐食速度定数 kp は近似的に次式で表現される。

$$kp \approx f(D_{Me}) \times \{(P''_{S_2})^{1/n} - (P'_{S_2})^{1/n}\} \quad (1)$$

ここで、 $f(D_{Me})$ はスケール中でのカチオンの自己拡散係数である。 P''_{S_2} と P'_{S_2} はそれぞれスケール/ガスおよび合金/スケール界面での硫黄分圧であり、 P''_{S_2} は雰囲気中の硫黄分圧に、また P'_{S_2} は合金/スケール界面での平衡硫黄分圧に等しいと仮定す

Fig. 7 Cation distributions $[N_{Cr}/(N_{Fe} + N_{Cr})]$ in the sulfide scales formed on an Fe-5 at%Cr alloy at temperatures of 1123 K (●, ▲, ■) and 1023 K (△, ○, □) under sulfur pressures of 10^{-1} Pa (▲, △), 10^{-2} Pa (●, ○), and 10^{-3} Pa (■, □).

る。

硫黄分圧が比較的高い場合、すなわち $P''_{S_2} \gg P'_{S_2}$ では式(1)は以下のように書き換えられる。

$$kp \approx f(D_{Me}) \times \{(P''_{S_2})^{1/n}\} \quad (2)$$

ここで、 $f(D_{Me})$ は一定と仮定すると、腐食速度定数の対数は硫黄分圧の対数に対して直線的に増加し、その傾斜は $1/n$ を与える。

しかし、本研究で得られた kp の硫黄分圧依存性は、**Fig. 8** に示すように、直線とはならず上に凸の曲線となっている。したがって、本実験の硫黄分圧が比較的低い雰囲気では、 P''_{S_2} に対して P'_{S_2} は無視できないことがわかる。これは以下のように説明される。

(Fe, Cr)S に熱力学的理想性を仮定すると、合金/スケール界面での平衡硫黄活量 a'_S は式(3)により与えられる。

$$a'_S = \left\{ [\gamma - (\gamma - 1)\xi'] \exp \left(\frac{\Delta G_{CrS}}{RT} \right) \right\} \quad (3)$$

ここで、 $\gamma = \exp \{(\Delta G_{FeS} - \Delta G_{CrS})/RT\}$, ξ' は合金/スケール界面での硫化物組成である。 ΔG_{FeS} と ΔG_{CrS} は FeS と CrS の生成自由エネルギー⁽¹⁴⁾である。式(3)より求めた a'_S と **Fig. 5** の $y=0$ における濃度 ξ' を使用し、さらに $n=6$ を仮定して、式(1)中の駆動力項 $\{(P''_{S_2})^{1/6} - (P'_{S_2})^{1/6}\}$ の値を計算した。

Fig. 9 は硫黄分圧 10^{-2} と $10^{-3.5}$ Pa に対して得られた駆動力項の値をそれぞれ黒三角と黒丸印で示す。硫黄分圧が $10^{-3.5}$ Pa では、純 Fe に対する比較的小さい値から、Cr 合金組成の

Fig. 8 Double logarithmic plots of sulfur pressures and parabolic rate constants of Fe and Fe-Cr alloys at 1073 K. Symbols △, ○, □, and ▽ are for Fe and Fe-5 at%Cr, Fe-15 at%Cr, and Fe-25 at%Cr alloys, respectively.

Fig. 9 Changes in driving force $[(P''_{S_2})^{1/6} - (P'_{S_2})^{1/6}]$, $(\bullet, \blacktriangledown)$ and the measured parabolic rate constants $(\circ, \triangledown)$ with an alloy composition of Fe-Cr alloys sulfidized under sulfur pressures of 10^{-2} Pa $(\bullet, \circ)$ and $10^{-3.5}$ Pa $(\blacktriangledown, \triangledown)$.

増大とともに急激に増大し、一方、硫黄分圧が 10^{-2} Pa では、駆動力項の値は Cr 合金組成に対して増大するもののその程度は $10^{-3.5}$ Pa での結果に比較して小さい。雰囲気硫黄分圧 $10^{-3.5}$ Pa は FeS の解離圧 ($10^{-4.1}$ Pa) に近いので、純 Fe に対する駆動力は非常に小さい値をとるが、硫化物中の Cr 濃度が増大するにつれて P'_{S_2} が低下するため、駆動力が増大することになることがわかる。しかし、雰囲気硫黄分圧が 10^{-2} Pa では、 $P''_{S_2} > P'_{S_2}$ の条件が近似的に成立していることになる。すなわち、雰囲気硫黄分圧が硫化物の解離圧に近くなるほど、硫化物組成の値に大きく依存することになる。

Fig. 10 は種々の硫黄分圧で硫化した Fe-5 at%Cr 合金に対して、前述と同様の方法で求めた駆動力項の値の温度依存性を示す。また、比較のために純 FeS 中の Fe の自己拡散係数⁽¹⁵⁾の温度依存性を示す。これより、拡散係数は温度の上昇とともに増大するのに対して、駆動力項の値は、雰囲気硫黄分圧に依存して温度とともに大きく変化することがわかる。すなわち、Fig. 4 に示したように、硫黄分圧 10^{-3} Pa で観察された腐食速度定数の逆温度依存性は、この硫黄分圧が硫化物の解離圧に近いため駆動力項の値が温度の上昇とともに極端に低下し、拡散係数の増大にもかかわらず、腐食速度定数は低下したためと理解される。しかし、雰囲気硫黄分圧が 10^{-1} と 10^{-2} Pa になると(厳密には、温度の上昇とともに合金/スケール界面での平衡硫黄分圧が増大するため駆動力項の値は低下しているが)、駆動力項の値が腐食速度定数の逆温度依存性を引き起こすほど大きくは変化しない。

Fig. 3 に示したように、低硫黄分圧では腐食速度定数に大きな Cr 合金濃度依存性があるのに対して、硫黄分圧の増大と

Fig. 10 Changes in driving force $[(P''_{S_2})^{1/6} - (P'_{S_2})^{1/6}]$, $(\blacktriangle, \bullet, \blacksquare)$ and iron self-diffusion coefficients in a FeS $(\triangle, \circ, \square)$ with temperature under sulfur pressures of 10^{-1} Pa $(\blacktriangle, \triangle)$, 10^{-2} Pa $(\bullet, \circ)$, and 10^{-3} Pa $(\blacksquare, \square)$.

もに腐食速度は増大するがその Cr 濃度依存性は小さくなる傾向がみられる。これらは (Fe, Cr)S 硫化物中の空孔濃度に及ぼす硫黄分圧と Cr 濃度依存性、さらには Fe と Cr の自己拡散係数の差異から以下のように説明される。

(Fe, Cr)S の非化学両論組成は現在のところ知られていない。したがって、ここでは $Fe_{1-\delta}S$ および $Cr_{1-\delta}S$ 中の空孔濃度の比較から定性的に次のように推定した。Fryt ら⁽¹⁵⁾ および Rau⁽¹⁶⁾ によると、 $Cr_{1-\delta}S$ 中の空孔濃度は $Fe_{1-\delta}S$ 中のそれに比較して非常に大きく、かつ両者の差は低硫黄分圧ほど大きい。また、拡散係数は空孔濃度に比例すると近似できることから、腐食速度定数は Cr 濃度とともに増大し、特に、低硫黄分圧ほどその効果が大きいことになる。

一方、(Fe, Cr)S 中の Fe および Cr の自己拡散係数については、現在、報告されていないので厳密な考察は困難であるが、Wagner の陽イオン分布の考え方⁽¹⁷⁾から、次のように半定量的な考察ができる。

合金/スケール界面での物質収支は、Fe と Cr の自己拡散係数の比を $P (=D_{Cr}/D_{Fe})$ とすると、式(4)で与えられる。

$$\xi_{av} = \left[\left(\xi P - \frac{D_{Fe}}{kp} \frac{d\xi}{dy} \right) \right]_{y=0} / (1 - \xi + \xi P), \quad \xi_{av} = \int_0^1 \xi dy \quad (4)$$

ここで、合金/スケール界面での熱力学的平衡を仮定し、式(4)に式(5)を代入し、

$$\left(\frac{d\xi}{dy} \right)_{y=0} = 0 \quad (5)$$

P について整理すると次式が得られる。

$$P = \frac{\xi_{av}(1 - \xi')}{\xi'(1 - \xi_{av})} \quad (6)$$

ここで、 ξ' は合金/スケール界面での濃度で、Fig. 6 より求め

Fig. 11 Changes in the ratio of Cr and Fe self-diffusivities obtained from diffusional analyses of cation distributions in the (Fe, Cr)S scales on Fe-Cr alloys sulfidized at 1073 K under sulfur pressures of 10^{-2} Pa (●), 10^{-3} Pa (■), and $10^{-3.5}$ Pa (▼).

られる。さらに、Fig. 5 に一例を示したように、合金内部には濃度変化は存在しないので、スケール中の平均濃度は合金組成に一致する、すなわち $\xi_{av} = N_{Cr}^0$ が成立する。

Fig. 11 は式 (6) および ξ を用いて計算した P 値の Cr 合金濃度依存性を示す。これより、いずれの条件でも P は 1 以下であり、すなわち、Fe に比較して Cr の拡散が遅いことが明らかとなった。さらに、 P 値は硫黄分圧が高いほど小さくなり、Fe と Cr の拡散係数の差がますます増大していることがわかる。

したがって、(Fe, Cr)S 硫化物中の Cr 濃度の増大は空孔濃度を増大させるものの、Cr の拡散係数が Fe のそれに比較して遅いため、これら両者は腐食速度に対しては相反する影響を与えることになる。

本実験で得られた陽イオン分布について、1073 K における Fe-Cr-S 系状態図⁽¹⁸⁾上に拡散経路として表示することができる。ここでは、スケール中の硫黄活量(分圧)の分布を知る必要があるため厳密な取り扱いはできないが、Fe-5 at%Cr と Fe-25 at%Cr 合金の結果を Fig. 12 に示す。これより、硫黄分圧 $10^{-3.5}$ Pa では、いずれの合金においても、Cr 濃度は Fe(Cr)S 相内を合金/スケール界面からガス側に向かって、硫黄分圧の上昇を伴いながら減少している。一方、硫黄分圧 10^{-2} Pa では、Fe-5 at%Cr 合金の拡散経路は Fe(Cr)S 相内にあるが、Fe-25 at%Cr 合金では、合金/スケール界面近傍での硫化物中の Cr 濃度が Fe(Cr)S 相領域を越え (Cr, Fe)₃S₄ 相内に達するため、拡散経路は図中に破線で示すように内層 (Cr₃S₄)、ついで

Fig. 12 Composition paths depicted on an Fe-Cr-S diagram at 1073 K for sulfidation of Fe-Cr alloys under various sulfur pressures and alloy compositions.

—: Fe-5 at%Cr at 10^{-2} Pa sulfur pressure,
 ---: Fe-5 at%Cr at $10^{-3.5}$ Pa sulfur pressure,
: Fe-25 at%Cr at 10^{-2} Pa sulfur pressure,
 - · - · - : Fe-25 at%Cr at $10^{-3.5}$ Pa sulfur pressure.

で外層 (FeS) を通るようになる。このような内層 (Cr₃S₄) が形成されると、Fig. 3 と 6 に示したように、腐食速度および陽イオン分布に不連続性が現れるようになる。なお、いずれも合金内部には内部硫化、粒界硫化は観察されないため、拡散経路は合金内部を通ると考えられる。なお、状態図上に見られる合金内部から表面に向かって Cr 濃度の減少は、実際には EPMA 分析の精度内の領域に限定されている。

FeS の解離圧直上の硫黄分圧で観察された Fe-Cr 合金の硫化腐食挙動は上述のような考え方で定性的に説明できることを示した。しかし、定量的な解釈のためには、特に、固溶体硫化物 (Fe, Cr)S 中での非化学量論組成と Fe, Cr それぞれのカチオンの自己拡散係数を明らかにする必要がある。これらについては、別報において報告する。

V. 結 論

文 献

硫黄分圧 $10^{-1} \sim 10^{-3.5}$ Pa, 温度 1023~1123 K における Fe-Cr 合金の硫化腐食挙動について, 腐食速度を支配する動力学と駆動力の因子の考察およびスケール中の陽イオン分布の解析から, その機構について検討した. 得られた結果は次のように要約される.

(1) Fe-(0~25 at%)Cr 合金の硫化速度は, Cr 合金濃度と硫黄分圧の増加につれて増大し, 低硫黄分圧ほど顕著である.

(2) 腐食速度定数のアレニウスプロットは直線性を示さず, 特に, 低硫黄分圧では逆温度依存性を示す.

(3) (Fe, Cr)S スケール中では Cr と Fe が合金/スケールとスケール/界面側にそれぞれ濃縮する. 近似的に求めた拡散係数の比($P=D_{Cr}/D_{Fe}$)の値は0.5~0.1の範囲にある.

(4) スケール中の陽イオン分布は, Fe-Cr-S 系状態図を基礎として, 組成経路の考え方から説明される.

(5) 腐食速度定数の Cr 合金濃度と温度および硫黄分圧依存性は, 雰囲気中の硫黄分圧に対する合金/スケール界面での硫黄分圧の相対値, (Fe, Cr)S 中の空孔濃度および Fe と Cr の自己拡散係数の相反する性質から, 定性的に説明することができる.

- (1) S. Mrowec, T. Walec and T. Werber: *Oxid. Met.*, **1**(1969), 93.
- (2) L. V. Mallia and D. J. Young: *Oxid. Met.*, **21**(1984), 103.
- (3) K. T. Jacob, D. Bhogeswara and Howard G. Nelson: *Oxid. Met.*, **12**(1978), 25.
- (4) E. M. Jalloui, J. P. Larpin, M. Lambertin and J. C. Colson: *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 2254.
- (5) S. Mrowec and M. Wedrychowska: *Oxid. Met.*, **13**(1979), 481.
- (6) T. Narita and K. Nishida: *Oxid. Met.*, **6**(1973), 157.
- (7) T. Narita and K. Nishida: *Oxid. Met.*, **6**(1973), 181.
- (8) T. Narita, W. W. Smeltzer and K. Nishida: *Oxid. Met.*, **17**(1982), 299.
- (9) S. K. Verma, D. P. Whittle and J. Stringer: *Oxid. Met.*, **5**(1972), 169.
- (10) K. N. Strafford, W. Y. Chan and J. F. Norton: *Proc. 8th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Mainz, 1981, Vol. 2 DEHEMA, Frankfurt am Main, (1981)*, 1576.
- (11) 川森重弘: 学位論文(北海道大学工学部), (1995).
- (12) K. Nishida, K. Nakayama and T. Narita: *Corros. Sci.*, **13**(1973), 759.
- (13) T. Narita, T. Ishikawa and K. Nishida: *Oxid. Met.*, **27**(1987), 221.
- (14) K. T. Jacob, D. Bhogeswara Rao and Howard G. Nelson: *Oxid. Met.*, **12**(1979), 25.
- (15) E. M. Fryt, W. W. Smeltzer and J. S. Kirkaldy: *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 673.
- (16) H. Rau: *J. Less-Common Met.*, **55**(1977), 205.
- (17) C. Wagner: *Corrosion Sci.*, **9**(1969), 91.
- (18) T. Narita, T. Ishikawa and K. Nishida: *Oxid. Met.*, **27**(1987), 239.