鉛フリー快削性銅合金 “75.5Cu–3Si–0.1P–Zn” の 金属組織と耐脱亜鉛腐食性

大石恵一郎 田中真次 後藤佳行

三宝伸銅工業株式会社開発センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 5 (2003), pp. 219–225
© 2003 The Japan Institute of Metals

Dezincification Corrosion Resistance and Microstructure of Lead-Free Free-Cutting Copper Alloy “75.5Cu–3Si–0.1P–Zn”

Keiichiro Oishi, Shinji Tanaka and Yoshiyuki Goto

Research and Development, Sambo Copper Alloy Co., Ltd., Sakai 590–0906

We have developed a free-cutting copper alloy “75.5Cu–3Si–0.1P–Zn” free of lead which is known to be harmful to the human body. The microstructure of this developed alloy consists of α , κ and γ phases. The two hard κ and γ phases act as a source of stress at the time of cutting. As a result, the 75.5Cu–3Si–0.1P–Zn alloy is obtained in finely segmented chips with low cutting resistance. Incidentally, for plumbing fixtures such as cocks, vessels, valves, and joints related to the daily intake of tap water, copper alloys containing 2–6 mass% lead are used. A switch to a lead-free material in the water supply system is urgently required. At the same time, accidents due to dezincification corrosion associated with water quality are frequently encountered in Japan, and there is a strong demand for materials with excellent dezincification corrosion resistance. In this study, we investigated the microstructure and dezincification corrosion resistance of the developed alloy by the ISO 6509 test method.

Single-phase alloys of α , κ and γ phases were prepared by laboratory methods and their dezincification corrosion was evaluated. The α phase and κ phase each has excellent dezincification corrosion resistance and the γ phase also has good dezincification corrosion resistance. Therefore, the developed alloy consisting of these phases is believed to have excellent dezincification corrosion resistance.

(Received November 18, 2002; Accepted March 5, 2003)

Keywords: dezincification corrosion resistance, lead-free, free-cutting, copper alloy, ISO 6509, water supply system, tap water, κ phase, γ phase

1. 緒 言

わが国は過去においてカドミウム、水銀など重金属による極めて悲惨な被害を経験した¹⁾。鉛は急性の毒性が少ないためその危機意識は一般に低いが、鉛の人体への蓄積作用により神経障害、消化器系の異常²⁾、乳幼児の発達障害³⁾などを引き起こすと報告されている。鉛に関しても過去の教訓を生かし、代替物質と技術がある限りは、世界に先立って順次鉛フリー材料化を押し進めていくことが当然と考えられる。

近年環境汚染問題で、はんだに含まれている鉛が大きく取り上げられている⁴⁾。銅合金においても材料の被削性を増すために鉛が添加され、それに用いられる鉛は、はんだとして使用される鉛の量にほぼ匹敵する^{5,6)}。鉛添加銅合金の中で、鉛を 2–6 mass% 添加した CAC406 (青銅鋳物)、C3604 (快削黄銅) および C3771 (鍛造用黄銅) は、我々が毎日摂取する水道水に係わる蛇口、給水栓、継手、バルブなどの器具類の主材料として用いられている。これら器具類から溶出する鉛によって、源水より高い濃度の鉛が水道水を通して直接人体に入ることと考えれば、鉛添加銅合金に添加される鉛は、はんだに含まれる鉛と同等またはそれ以上に重要な問題

と言える。特に、日本の水道水は一般に軟水と呼ばれ、諸外国に比べ脱亜鉛腐食や全面溶解腐食を起こさせ易い水質^{7–9)}であるため、鉛添加銅合金から腐食現象に伴って相当量の鉛が水道水中に溶出していることが懸念される^{10,11)}。

1980 年代半ばから、鉛フリー快削性銅合金の開発が始められ、公表されている開発合金のほとんどは鉛をビスマスに置き換えたものである¹²⁾。ところがビスマス添加銅合金は、ビスマスの資源上¹³⁾、安全性^{14,15)}、被削性¹⁶⁾の問題などがあり、実用化が進んでいるとは言い難い。

我々は安全性が確認され、資源上も問題のない元素 Si の添加で、鉛を排除した 75.5Cu–3Si–0.1P–Zn 鉛フリー快削性銅合金を開発してきた¹⁷⁾。この合金は α 相と κ 相および少量の γ 相からなる金属組織を示し、 κ 相、 γ 相の両硬質相が切削時の応力集中源として作用し、せん断角を大きくし、せん断ひずみを小さくさせることにより、優れた切屑の分断性と低い切削抵抗を示す¹⁷⁾。また用途上熱間押出性、熱間鍛造性、鑄造性と共に耐脱亜鉛腐食性が必須の特性であることをあらかじめ十分考慮に入れた合金である。銅と亜鉛をベースとする合金において、3 mass% Si の添加は脱亜鉛腐食感受性を高める亜鉛含有量^{18–20)}の低減と β 相の残留を工業量産レベルで阻止できると推測され、さらに α 相の脱亜鉛腐

食を抑制する $P^{21,22}$ を添加することにより、安定した耐脱亜鉛腐食性が得られるものと考えられる。

本研究では 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn 合金の脱亜鉛腐食性を、ISO 6509 の脱亜鉛腐食試験方法²³⁾にしたがって評価した。合金構成相である α 相、 κ 相および γ 相各単相合金試料と Cu-Si-Zn 合金の β 単相合金試料を実験室的に作り、それら単相合金試料の脱亜鉛腐食性を Cu-Zn 合金との比較で評価した。

2. 実験方法

鉛フリー快削性銅合金 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn (三宝伸銅工業株製、不純物として 0.03 mass% Pb を含む、以下本合金という) および 3.1 mass% Pb を含有した 58.5Cu-3.1Pb-0.2Fe-0.2Sn-Zn の C3604 (快削黄銅棒) を供試材として用いた。本合金は直接押出により製造した直径 38 mm の棒材、それを素材として熱間鍛造した鍛造品および砂型鋳物を用いた。なお、押出材、熱間鍛造品、鋳物ともに成形後一切の熱処理は加えていない。これら供試材を ISO 6509 に基づいた脱亜鉛試験方法により、脱亜鉛腐食性を評価した。同時に試験溶液中の Pb 濃度を測定し、Pb の溶出量を求めた。この脱亜鉛腐食試験は 348 K $\pm$ 5 K に加温した $CuCl_2$ 水溶液中に暴露面積 100 mm² の供試材を 86.4 ks 浸漬した後、断面を観察し、脱亜鉛腐食の評価を行う試験方法である。また、 α 相、 κ 相および γ 相を EPMA で定量分析し、その結果から安定して単相合金試料が得られる組成を検討し、電気銅、電気亜鉛、Cu-10 mass% Si および Cu-10 mass% P を所定の組成に秤量後、アルゴン雰囲気中で溶解によりビレット (直径 35 mm $\times$ 高さ 150 mm) を作製した。比較材として Cu-Si-Zn 合金の β 単相合金試料、Cu-Zn 合金の α 相、 β 相および γ 相の各単相合金試料、本合金および C3604 のベースとなる 60Cu-40Zn 合金試料を作製した。なお、これらの試料には P を各々約 0.07 mass% 添加した。試料はいずれも 873 K で 7.2 ks 保持後、水冷し、各試料が単相あるいは所定の構成相であることを確認後、脱亜鉛腐食評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 実用合金の耐脱亜鉛腐食性と鉛の溶出

Fig. 1 に本合金の棒材、鍛造品、鋳物および比較材 C3604 の棒材の脱亜鉛腐食試験結果を示す。Fig. 1(d) の C3604 は、1000 μ m を超える著しい脱亜鉛腐食を起こしているが、本合金 (Fig. 1(a), Fig. 1(b), Fig. 1(c)) の脱亜鉛腐食の深さは熱履歴の異なるいずれの試料においても、最大で 10 μ m 未満の脱亜鉛腐食深さである。

Table 1 に各試料の平均脱亜鉛腐食深さ、平均全面溶解深さおよび暴露面積 100 mm² の試料から試験溶液中に溶出した Pb の分析結果を示す。C3604 の場合、脱亜鉛腐食層内に存在していた Pb は、平均腐食深さから算出すると約 28.5 mg になる。試験液中に溶出した Pb は 27.2 mg であり、計算値の約 95% に相当することから、未固溶 Pb 粒子の多くは、Zn と共に溶出していることを示している。一方、本合

金の場合、試験液中に溶出した Pb の量は 0.05 mg 未満であるが、同様に計算値から推測すると約 0.01 mg になり、脱亜鉛腐食感受性の高い C3604 と比べ、材料中の Pb の含有比率以上に Pb の溶出量は少ない。

Fig. 2 に、水道関連器具部品として約 7 ケ月間実際に使用された C3604 切削加工品の断面組成像と Pb の面分析結果を示す。使用環境は pH が低く、遊離炭酸イオン濃度が高い脱亜鉛腐食を起こさせ易い水質である⁷⁻⁹⁾。この部品の脱亜鉛腐食深さは 1 年に換算すると約 400 μ m になる。また脱亜鉛腐食層に存在する Pb は、原形を留めておらず、健全部に比べ Pb の相対強度で約 20% に低下している。単純な仮定であるが、飲用に供する器具がすべて C3604 であり、その接水面積が 3×10^{-2} m² で、脱亜鉛腐食層内にある Pb の 80% が溶出するとすれば、計算上年間約 2.5 g の Pb が水道水中に溶け込むことになる。この場合、使用水量によるが WHO で定められた Pb の水質基準値²⁴⁾ 0.01 mg/l を大幅に越える可能性がある。本合金の比較データはないが、脱亜鉛腐食試験の結果から不純物として Pb を 0.03 mass% 含有する本合金の実使用上の Pb 溶出量は、C3604 に比べ 1/1000 以下と予測される。

3.2 金属組織

Fig. 1 から本合金の棒材、鍛造品、鋳物の金属組織はいずれも母地の α 相、 κ 相と一部 γ 相からなっている。各相の形状、結晶粒の大きさおよび分布に差はあるが、棒材、鍛造品、鋳物の α , κ , γ 相の比率は、各々 70 : 27 : 3, 75 : 21 : 4, 75 : 22 : 3 で大差はないと考えられる。

Fig. 3 に 673 K, 873 K および 973 K の Cu に富む領域での Cu-Si-Zn 系 3 元状態図²⁵⁾ を示す。本合金は熱間加工温度である 973 K で $\alpha + \beta$ 組織を示し、973 K から 873 K の間で、 $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ の包析反応と $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の共析反応により κ 相、 γ 相が析出²⁵⁾ し、 β 相領域が急激に高 Zn 低 Si 側に移行する。これらの反応により、実用本合金各材料の金属組織は、873 K で β 相のほとんどは消滅し、 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の共析反応によって生じる γ 相が一部で残留するものの、 $\alpha + \kappa$ を基本とする金属組織を示すものと考えられる。一方、低温側の 783 K で $\kappa \rightarrow \alpha + \mu$ の共析反応が生じるとされている²⁵⁾。実用合金製造工程での冷却速度は、棒径、肉厚、形状、大きさにより変化するが約 750 K で通常 0.3 K/s 以上であるため、 μ 相の析出は

Table 1 ISO 6509 test results and the amount of lead leached into the solution from (a) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy bar, (b) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy forging, (c) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy casting, (d) C3604 bar.

Alloys	Average general corrosion depth (μ m)	Average dezincification depth (μ m)	Amount of Pb leached (mg) [*]
(a) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy bar	50	0	<0.05
(b) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy forging	55	0	<0.05
(c) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy casting	55	0	<0.05
(d) C3604 bar	0	1080	27.20

^{*} The exposed area of each specimen was 100 mm².

Fig. 1 Microstructures of cross-section of specimens after ISO 6509 dezincification corrosion test.

(a) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy bar, (b) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy forging, (c) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy casting, (d) C3604 bar.

起こらなかったものと思われる。これらのことから実用合金で安定して得られる金属組織は、873 K の平衡状態図で示される相構成に最も近いように思われる。

3.3 EPMA による α 相, γ 相および κ 相の定量分析

Fig. 4 に本合金の棒材断面の二次電子像を示す。EPMA を用いて、 α 相, κ 相および γ 相の定量分析した結果を Table 2 に示す。分析条件は加速電圧 20 kV, 照射電流 3×10^{-8} A で行い, ZAF で補正した。また 873 K における平衡

状態図 (Fig. 3(a)) に、各相の組成をプロットした。分析結果から Si 濃度は α 相, κ 相, γ 相の順に、Zn 濃度は κ 相, α 相, γ 相の順に約 1 mass% の間隔で高くなっている。873 K の平衡状態図と比較すると、実用合金の Si 濃度は κ 相, γ 相ともに低く、Zn 濃度は κ 相では高いが、 γ 相では低い。つまり実用本合金を構成する α 相, κ 相および γ 相の各相間の組成差は、873 K の平衡状態図から予想される各相間の組成差に比べ小さい。Zn 濃度がいずれの相も一般黄銅材に比べ 15 mass% 以上低く、各相間の Zn 濃度差が小さいこ

Fig. 2 (a) Composition image and (b) Pb X-ray image of C3604 alloy used for about 7 months as plumbing fixtures.

Fig. 3 Equilibrium phase diagrams of horizontal section of Cu-Si-Zn system.

(a) at 873 K, (b) at 673 K, (c) at 973 K. ●: EPMA quantitative analyses of α , κ and γ phases in 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy, □: Chemical compositions of single phase specimens in Cu-Si-Zn alloy.

と、および Si も同様に各相間の濃度差が小さいことは、これら 3 種類の相から構成される本合金の耐脱亜鉛腐食性に対して有利に働くことが示唆される。

Fig. 4 SEM image of the 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy bar.

Table 2 EPMA quantitative analyses of α phase, κ phase and γ phase in the 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn alloy.

Phase	(mass%)		
	Cu	Si	Zn
α	75.35	2.80	21.85
κ	74.75	4.05	21.20
γ	71.28	5.13	23.59

3.4 単相合金の耐脱亜鉛腐食性

Table 3 に実用本合金を構成する α 相, κ 相, γ 相の各単相合金試料, Cu-Si-Zn 合金の β 単相合金試料, Cu-Zn 合金の α 相, β 相, γ 相の各単相合金試料の組成およびそれら単相試料の ISO 6509 試験結果を示す。

873 K で熱処理した各単相合金試料の組成, 実用本合金の各相の組成および 873 K での平衡状態図との関係をより明確にするために Fig. 3(a) に単相合金の組成をプロットした。 κ 単相および γ 単相合金は 873 K の平衡状態図に比べ, 低 Si 側で安定であり若干のずれが認められる。

Table 3 Chemical compositions of the single-phase specimens in Cu-Si-Zn alloy and Cu-Zn alloy, and average dezincification depth of specimens after ISO 6509 test.

Specimens		Chemical composition (mass%)				Average dezincification depth (μm)
Alloy type	Phase	Cu	Si	P	Zn	
Cu-Si-Zn	α	75.79	2.17	0.07	21.97	0
	β	63.45	1.82	0.07	34.66	170
	κ	80.33	4.57	0.07	15.03	0
	γ	71.91	5.80	0.06	22.23	15
Cu-Zn	α	65.00		0.06	34.94	0
	β	54.11		0.06	45.83	225
	γ	36.99		0.07	62.94	50

Fig. 5 に各単相合金の脱亜鉛試験後の断面光学顕微鏡写真を示す．本合金の α 相と κ 相に相当する単相合金試料には，脱亜鉛腐食が認められず， γ 単相合金試料も脱亜鉛腐食深さが小さい．Cu-Si-Zn 合金の β 単相合金試料は γ 単相合金試料より明らかに脱亜鉛腐食が顕著である．一方，Cu-Zn 合金において， α 単相合金試料には脱亜鉛腐食が認められないが， β 単相合金試料および γ 単相合金試料には，いずれも脱亜鉛腐食が認められ， β 単相合金試料の腐食深さが大きい．従来から 60Cu-40Zn 合金すなわち $\alpha + \beta$ 黄銅の脱亜鉛腐食を防止するための研究が行われ，P, As, Sb などの添加

Fig. 5 Optical micrographs of the single-phase specimens after ISO 6509 test.

(a) α phase, (b) β phase, (c) κ phase, (d) γ phase in Cu-Si-Zn alloy, (e) α phase, (f) β phase, (g) γ phase in Cu-Zn alloy.

Fig. 6 Optical micrographs of the castings heat-treated at 873 K for 7.2 ks after ISO 6509 test. (a) 75.5Cu-3Si-0.07P-Zn alloy, (b) 60Cu-0.07P-Zn alloy.

が α 相の脱亜鉛腐食抑制に非常に有効であるが、 β 相に対してはその効果が小さいとされている²⁶⁻²⁸。しかし、まだその機構は明らかにされていない。工業上、脱亜鉛腐食抑制元素を少量添加し、Zn含有量を減少させることによって β 相を低減、分断させ、時には熱処理を施して一層の β 相の分断や α 単相化を図った黄銅²⁹⁻³¹が、脱亜鉛腐食対策材として広く実用化されている。但し、これらの黄銅は熱間で変形能に富む β 相の占める割合を多くするため熱間加工温度を上げる必要がある²⁹。本研究の結果からもCu-Zn合金においてPを添加した α 単相合金試料は脱亜鉛腐食が抑制されるが、 β 単相合金試料の脱亜鉛腐食が著しく、P添加の効果は少ない。一方 β 相よりZn濃度の高い γ 相は、脱亜鉛腐食が起こるものの β 相に比べるとその度合いが小さい。これはPの添加によって γ 相の脱亜鉛腐食が抑制されているものと推察される。本合金の場合、 α 相と κ 相はZn濃度が低いことおよびPによる脱亜鉛腐食抑制作用が有効に働き、優れた耐脱亜鉛腐食性を示したものと考えられる。 γ 相についてもCu-Zn合金の γ 相と同様、 α 相に比べその効果は少ないがPによって脱亜鉛腐食が抑制され、Zn含有量がCu-Zn合金の γ 相に比べ約1/3であることから良好な耐脱亜鉛腐食性を示したものと推測される。

873 Kで熱処理した本合金実験室製作試料の脱亜鉛腐食試験後の光学顕微鏡写真と暴露面近傍の断面二次電子像、Si、Znの特性X線像をFig. 6とFig. 7に示す。60Cu-40Zn合金実験室製作試料についても試験後の光学顕微鏡写真をFig. 6に併せて示す。本合金試料は鍛造品などの実用材料と同様、 $\alpha+\kappa+\gamma$ 組織を示し、最大脱亜鉛腐食深さは10 μm 未満である。EPMA調査から局所的に暴露表面にある γ 相にZnの選択的な溶解が認められるが、 α 相および κ 相の脱Zn現象および脱Si現象はともに認められない。他方60Cu-

40Zn合金は、 α 相と β 相からなり、平均で500 μm の β 相の選択的脱亜鉛腐食が認められ、Pによって脱亜鉛腐食を抑制できない β 相が存在すると耐脱亜鉛腐食性に問題が生じる。 α 相、 κ 相および γ 相の3相からなる75.5Cu-3Si-0.1P-Zn合金の耐脱亜鉛腐食性は、いずれの相もZn濃度が24 mass%以下と低く、Pによる脱亜鉛腐食抑制効果を持ち、各々単独で優れた耐脱亜鉛腐食性を示すことから、優れていると考えられる。

4. 結 論

3 mass%Siを添加した75.5Cu-3Si-0.1P-Zn鉛フリー快削性銅合金において、実用的な金属組織調査と、切削時に有効に作用する κ 相あるいは γ 相が用途上必須の耐脱亜鉛腐食性にどのような影響を与えるかを調査した結果、以下のような知見が得られた。

(1) 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn合金の金属組織は、棒材、鍛造品、鋳物ともに $\alpha+\kappa+\gamma$ 組織を示し、 β 相の残留および μ 相の析出は認められず、873 Kの平衡状態図に示される相構成に最も近い。

(2) 実用75.5Cu-3Si-0.1P-Zn合金を構成する α 相、 κ 相および γ 相の各相間のZnおよびSi濃度差は最大で2.5 mass%であり、873 Kの平衡状態図から推測される濃度差より小さい。また耐脱亜鉛腐食性に影響を与えるZn濃度はいずれの相も24 mass%以下で、一般黄銅材料より15 mass%以上低い。これらのことは耐脱亜鉛腐食性に有利に働くことを示唆している。

(3) 0.07 mass%Pの添加は、Cu-Si-Zn合金の α 相と κ 相の脱亜鉛腐食を抑制し、 γ 相に対しても有効に作用するが、 β 相に対してはほとんど脱亜鉛腐食を抑制出来ないと考えら

Fig. 7 Cross-sectional SEM image and X-ray images of the 75.5Cu-3Si-0.07P-Zn casting heat-treated at 873 K for 7.2 ks after ISO 6509 test.

(a) SEM image, (b) Zn X-ray image, (c) Si X-ray image.

れる。

(4) α 相, κ 相および γ 相の 3 相からなる実用 75.5Cu-3Si-0.1P-Zn 合金の耐脱亜鉛腐食性は、いずれの相も Zn 濃度が低く、P による脱亜鉛腐食抑制効果を持ち、各々単独で優れた耐脱亜鉛腐食性を示すことから、優れていると考えられる。

(5) 水道関連器具に使用される銅合金の場合、脱亜鉛腐食に伴う鉛の溶出が問題となる。鉛含有量を 0.1 mass% 以下に抑えると同時に優れた耐脱亜鉛腐食性を示す銅合金材料が、飲用に供する水道関連部材として適当である。

文 献

- H. Kawana: Journal of Resources and Environment **38**(2002) 229-235.
- Louice A. Kren: Foundry Management & Technology (1998) 106-114.
- HL. Needleman, A. Schell, D. Bellinger, A. Leviton and EN. Allred: New England J. Med. **322**(1990) 83-88.
- B. R. Allendy: Circuit World **19**(1993) 18-24.
- Japan Copper and Brass Association, Monthly Report of Japan Brass Makers Association **52**(2001) 18-21.
- Japan Lead Zinc Development Association, Lead and Zinc **234**(2001) 44-47.
- Japan Valve Manufactures' Association, "ECsei-Oudou-Kyusuisen - ni - kansuru - Thousakenkyuhokukusho", Tokyo (1982) 41-52.
- T. Sukegawa: Barubu Gihou **35**(1996) 32-41.
- T. Sukegawa and T. Watanabe: Proc. Int. Symp. (1982) 239-255.
- J. I. Paige and B. S. Covino Jr.: Corrosion **48**(1995) 1040-1046.
- N. Masuko and K. Inoue: Journal of the Japan Copper and Brass Research association **23**(1984) 67-78.
- Standard Specification for Copper-Base Alloy Continuous Castings, ASTM B505-96 (1998).
- I. Yamauti: New Materials Data Book **18**(2002) 455-460.
- H. Yagyu and O. Hayashi: Nihon-Rinshou Shunkizoukan **43**(1985) 592-594.
- G. Lagier: Therapie **35**(1980) 315-317.
- T. Matsumoto, M. Huruya, T. Okubo and K. Oishi: Journal of the JRICu **41**(2002) 76-80.
- K. Oishi, T. Matsumoto and T. Okubo: Materia Japan **39**(2000) 90-92.
- Robert Heidersbach: Corrosion **24**(1968) 38-44.
- T. Sukegawa: Heating Piping & Air Conditioning **30**(1979) 93-97.
- Japan Copper Development Association, "Oudousei-kyuusuisen - no - Taishokusei - no - Hyouka - ni - kansuru - Tyousahoukokusho", Tokyo (1991) 135.
- K. Nielsen and E. Rislund: Br. Corros. J. **8**(1972) 106-116.
- W. Lynes: Proc. ASTM **41**(1941) 869.
- "Corrosion of metals and alloys —Determination of dezincification resistance of brass.", ISO 6509-1981 (1981).
- "Health Organization World, Revision of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality World Health Organization", WHO Geneva (1993).
- G. Mima and S. Hasegawa: J. JCBRA **2**(1963) 65-77.
- V. F. Lucey: Br. Corros. J. **1**(1965) 9-53.
- I. Kawatsu, M. Abe and S. Oyama: J. JCBRA **22**(1983) 231-240.
- H. Sugawara and S. Simodaira: J. Japan Inst. Metals **30**(1966) 775-779.
- J. E. Bower, P. W. R. Orelan and G. C. Davies: Br. Corros. J. **13**(1978) 177-185.
- K. Nielsen and E. Rislund: Br. Corros. J. **8**(1973) 106-116.
- J. C. Bitcon: Proc. Int. Symp. (1982) 206-218.