

山根 康義^{*2} 元田 邦昭^{*3} 倉橋 速生^{*4} 中井 揚一^{*5}

Stress Corrosion Cracking Behavior of Low Alloy Steels in H₂S Environment

Yasuyoshi Yamane, Kuniaki Motoda, Hayao Kurahashi, Yoichi Nakai

要旨

低合金鋼の硫化物応力腐食割れ (SSC) 挙動を種々の濃度の硫化水素 (H₂S) 水溶液中で定歪 4 点曲げ試験により調査した。その結果、低濃度 H₂S 環境において従来高濃度 H₂S 環境で認められていた水素脆化割れとは著しく形態の異なる微細な粒内割れ (毛割れ) が発生することを見出した。毛割れは Ni を含んだ鋼ほど、また硬度の高い鋼ほど発生しやすく、H₂S 濃度がわずか 2 ppm でも発生する。

この毛割れの挙動については分極下で定荷重引張 SSC 試験を行い、さらに詳細に検討した。その結果、毛割れは活性経路腐食 (APC) 機構によって生じ、その先端から水素脆化割れが発生することが明らかとなった。Ni 含有鋼の耐 SSC 性が劣るのは、Ni により APC が促進されるためである。

Synopsis:

Sulfide stress corrosion (SSC) behavior of low alloy steels were examined in an aqueous solution containing various amounts of hydrogen sulfide (H₂S), using four-point bend beam specimens. A number of transgranular microcracks were found on specimens immersed in solutions of low H₂S concentration. The morphology of these microcracks was markedly different from that of macrocrack observed in high H₂S solutions, which is considered to have been caused by hydrogen embrittlement (HE). The microcracks of high-strength or Ni-containing steels were sharp and deep even in a solution containing only 2 ppm H₂S.

This microcracking phenomenon was more precisely investigated with a constant loading SSC test under electrochemically polarized condition. This result showed that transgranular microcracks were caused by a localized anodic attack and their tips acted as nucleation sites of intergranular cracks which were caused by HE. Therefore, the fact that Ni bearing steels are susceptible to SSC is considered to be caused by transgranular microcracks which are accelerated by Ni.

1 緒 言

サワー環境の油井、ガス井に用いられる鋼管や、LPG 貯蔵タンク用鋼はその強度が高くなると硫化水素 (H₂S) による応力腐食割れ、すなわち硫化物応力腐食割れ (Sulfide stress corrosion cracking; SSC) を起こすことは古くから知られており、これに関する数多くの研究がなされてきた。その結果、SSC は腐食反応によって発生した水素が H₂S の存在により多量に鋼中に侵入するために生じる水素脆化割れであることが定説となっている¹⁻⁵⁾。この結論は主として 0.5% の酢酸を添加した飽和 H₂S 水溶液 (約 3 000 ppm H₂S) 中での試験結果にもとづいたものである。しかし現実の環境はこのように厳しい腐食環境ばかりとは限らず、たとえば LPG タンクの如く H₂S は存在しても 100 ppm 以下である⁶⁾ 場合も多く、かつこのような環境でも SSC が発生すると言われている⁶⁻⁹⁾。ところがこのような低濃度の H₂S 環境における鋼材の SSC 挙動を調べた研究は少なく^{4,6-8)}、高濃度の H₂S 環境での挙動がそのまま適用できるか否かは明らかでない。

そこで著者らは種々の H₂S 濃度 (0~3 000 ppm) 環境において、化学成分や強度の異なる鋼の応力腐食割れ試験を行い、割れ挙動を

詳細に調査した。その結果、100 ppm 以下の低濃度 H₂S 環境では 500 ppm 以上の高濃度 H₂S 環境で発生する割れ (Photo 1 に示すような従来から SSC として認識されている割れ) とは形態がまったく異なる Photo 2 のような浅い粒内割れ (以下、この形態の割れを「毛割れ」と呼び、従来の SSC と区別する) が多数発生することを見出した。本報ではこの毛割れの発生、成長に対する諸因子の影響とその発生機構を調べるとともに、従来の SSC との関係に

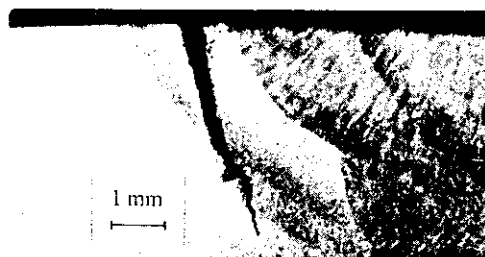


Photo 1 Typical macrocrack observed on HAZ (Hardness: HV285) of steel D containing 0.3%Ni after 4-point bend test (57 kgf/mm², 3 000 ppm H₂S solution, 1 000 h)

* 1 昭和60年2月8日原稿受付

* 2 技術研究所第3研究部腐食防食研究室

* 3 技術研究所第2研究部知多研究室主任研究員 (課長)

* 4 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員 (課長)

* 5 技術研究所第3研究部腐食防食研究室室長 (課長)

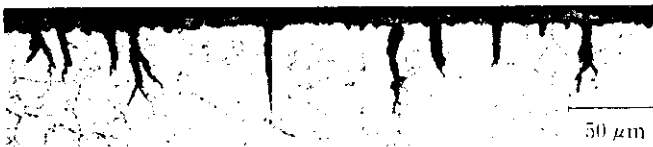


Photo 2 Typical microcracks observed on steel F (0.8% Ni, HV285) after 4-point bend test (78 kgf/mm², 50 ppm H₂S solution, 1 000 h)

についても考察した。

2 定歪 4 点曲げ SSC 試験

毛割れの発生、成長におよぼす鋼の硬度、鋼中の Ni および環境の H₂S 濃度の影響を明らかにすべく定歪 4 点曲げ方式を用いて応力腐食割れ試験を行った。

2.1 試験方法

供試鋼の化学成分および機械的性質を Table 1 に示す。A 鋼は炭素鋼、B 鋼は低炭素アルミキルド鋼、C~F 鋼は調質 HT 60 級および HT 80 級鋼であり、いずれも商用鋼である。また G および H 鋼は Ni 量のみ異なる研究溶製鋼である。G および H 鋼については割れ感受性を高めるため、焼入れ後、G 鋼は 480°C、H 鋼は 500°C で焼戻し、その強度を HT 80 レベルにそろえた。試験はこれらの母材、溶接材について母材降伏強度 (σ_y) に相当する応力を負荷して行った。

試験片はすべて短冊状 (5^t × 18^w × 115^L mm) の平滑試験片を用いた。溶接材については熱影響部 (Heat affected zone; HAZ) の硬度を広範囲に変えるため、数種類の入熱条件で溶接し、溶着金属 (Weld metal; WM) および HAZ が応力分布の均一な試験片中央 40 mm の部分に位置するよう試験片を採取した。なお、試験片は母材 (Base metal; BM)、溶接材ともに表面層 1 mm を削除して採取した。

試験液の H₂S 濃度は 0~3 000 ppm とし、その調整は十分に脱気した純水または 0.5% 酢酸水溶液に H₂S 分圧の異なる混合ガス (純度 99.9% の窒素でバランス、全圧 1 気圧) を吹込むことにより行った。浸漬時間は 1 000 時間とし、その期間中試験槽に混合ガスを吹込み続けた。試験温度は 25 ± 1°C とした。

試験後、試験片の中央部 (40 mm) 長手方向断面について割れの有無やその形態を光学顕微鏡で詳細に調べた。

2.2 試験結果

2.2.1 毛割れにおよぼす硬度の影響

Photo 3 に硬度の異なる HAZ および WM に発生した毛割れの一例を示す。試験片は入熱条件を変えて溶接した B 鋼の継手部より採取したものである。なお、割れの判定は HAZ, WM を区別して行い、硬度はそれらの部分の最高値を採用した。Ni を含有する WM では HV 225 以上で毛割れが発生し、硬度が高くなるほど深くなる。一方、Ni を含有しない HAZ では HV 275 でも毛割れが認められないが HV 300 以上では発生する。このように毛割れの発生に対しても臨界硬度が存在し、その値は Ni 含有鋼の方がかなり低いことが明らかである。

2.2.2 毛割れにおよぼす Ni の影響

前述の如く Ni の有無によって毛割れの発生に対する臨界硬度が著しく異なることがわかった。このことは鋼中の Ni が毛割れの発生に対し、大きく影響することを示している。そこで毛割れの発生におよぼす Ni の影響をさらに系統的に明らかにするため、Ni 量の異なる 5 種の溶接棒を用いて肉盛した WM より試験片を採取 (試験片全体が WM) し、100 ppm H₂S 水溶液中で定歪 4 点曲げ試験を行った。負荷応力は 40 kgf/mm² (1.0 σ_y 相当) とした。なお、硬度は Ni レベルに応じて適切な入熱条件を選び、HV 約 240 にそろえた。1 000 時間浸漬後、応力分布の均一な試験片中央部 40 mm の

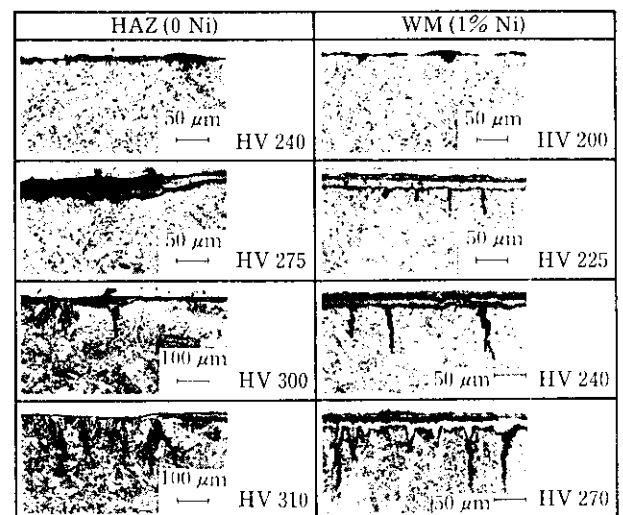


Photo 3 Effect of hardness on the morphology of microcracks observed on HAZ and WM of steel B after 4-point bend test (40 kgf/mm², 100 ppm H₂S solution, 1 000 h)

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of steels

Steel	YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	El (%)	HV (10 kgf)	Chemical composition (wt%)											
					C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	Al
A	32	43	40	120	0.10	0.05	0.44	0.009	0.010	—	—	—	—	—	—	—
B	40	49	42	160	0.08	0.26	1.42	0.012	0.003	—	—	—	—	—	—	0.032
C	57	65	29	240	0.07	0.22	1.37	0.017	0.004	0.02	—	0.02	0.149	0.036	0.0010	—
D (0.3% Ni)	57	65	28	240	0.12	0.25	1.30	0.017	0.007	0.01	0.36	0.02	0.099	0.038	—	—
E	78	82	24	275	0.09	0.26	0.97	0.017	0.005	0.01	—	0.68	0.450	0.036	0.0013	—
F (0.8% Ni)	78	83	24	285	0.09	0.30	0.91	0.014	0.005	0.26	0.87	0.50	0.390	0.034	0.0011	—
G	75	86	19	285	0.12	0.25	1.02	0.003	0.003	—	—	—	0.053	0.024	0.0013	—
H (1.0% Ni)	75	86	21	283	0.12	0.25	1.02	0.003	0.003	—	1.00	—	0.052	0.023	0.0013	—

位置に発生した毛割れを1鋼種につき9断面(試験片数;各3本)観察し,その発生密度,深さおよび鋭さの平均値を求めた。なお,鋭さの指標には d/a (d は深さ, a は開口幅)を採用した。この値が大きいくほど割れ形状が鋭いことを示す。Fig. 1 にこれらの値とNi量の関係を示す。Niを含まない材料では毛割れの発生は認められないが,Niを0.5%以上含む材料ではすべて毛割れが発生する。その数はNi量の増加とともに多くなり,形状も鋭くなる。しかし深さは1%Niで最大となり,それ以上ではほとんど変わらない。このように鋼の毛割れ感受性はわずか0.5%のNi添加により大きく影響を受けることが明らかとなった。

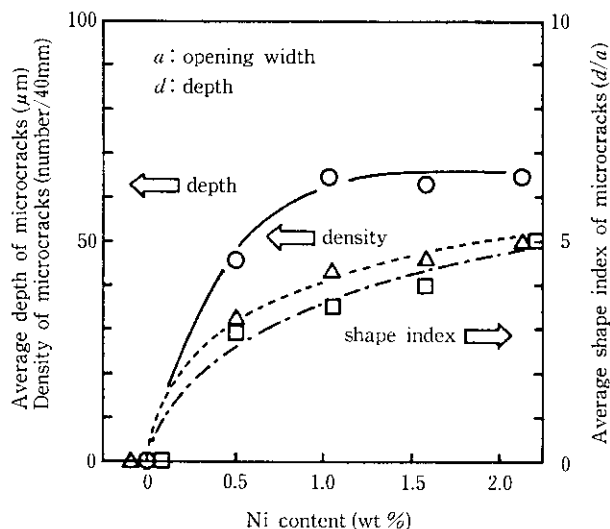


Fig. 1 The effect of Ni content on the morphology of microcracks (4-point bend test, 40 kgf/mm², 100 ppm H₂S solution, 1 000 h)

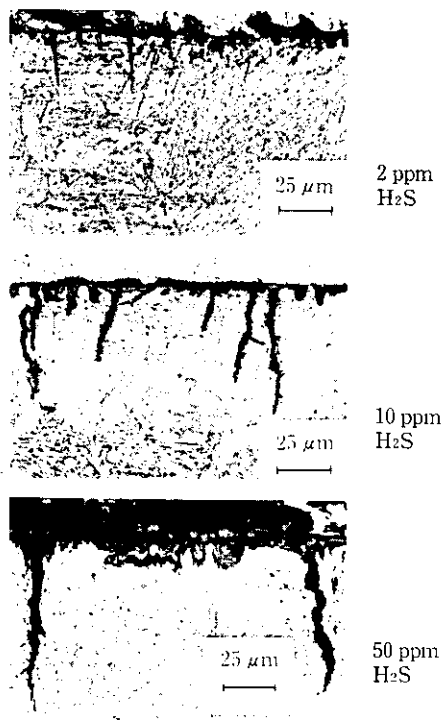


Photo 4 Effect of H₂S concentration on the morphology of microcracks observed on HAZ (HV350) of steel F containing 0.8%Ni after 4-point bend test (78 kgf/mm², 1 000 h)

2.2.3 毛割れにおよぼす H₂S 濃度の影響

Photo 4 は 2~50 ppm H₂S 水溶液中で F 鋼 (0.8% Ni) の HAZ (HV 約 350) に発生した毛割れの一例を示す。この例のように硬度が HV 350 にも達すると H₂S 濃度はわずか 2 ppm でも毛割れが発生し, H₂S 濃度が高くなるほど深くなることからわかる。

ところで前述のように H₂S 濃度が 500 ppm 以上では Photo 1 に示すような少数の巨視的割れか, さもなくばピット状の腐食が認められるのみで, いわゆる毛割れは認められなかった。そこで高濃度の H₂S 環境では毛割れが発生し得ないのかを明確にするため, C および D 鋼の母材 (ともに硬度は HV 約 240) を用い, 3 000 ppm の H₂S 水溶液中で浸漬時間を変えて毛割れの発生挙動を調べた。試験は最長 1 000 時間まで行った。Photo 5 に 50~200 時間後の結果を示す。このように高濃度 H₂S 環境においても浸漬初期には毛割れが認められた。この毛割れは低濃度の H₂S 環境で発生する。それに比し, 著しく浅くかつ開口幅の大きいのが特徴であるが, Niの有無による形状の差は明らかに認められる。またその傾向は低濃度 H₂S 環境と一致する。ところが浸漬時間が 200 時間を越えると毛割れは認められなくなった。この実験に採用した定歪 4 点曲げ試験は毛割れの発生により応力が緩和される欠点を有している。した

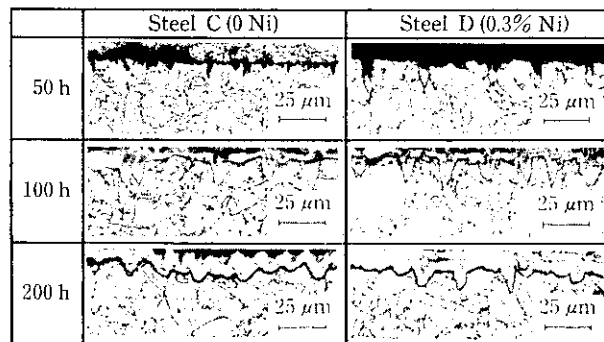


Photo 5 Effect of test period on the morphology of microcracks observed on steel C (0 Ni, HV240) and steel D (0.3% Ni, HV240) after 4-point bend test (57 kgf/mm², 3 000 ppm H₂S solution)

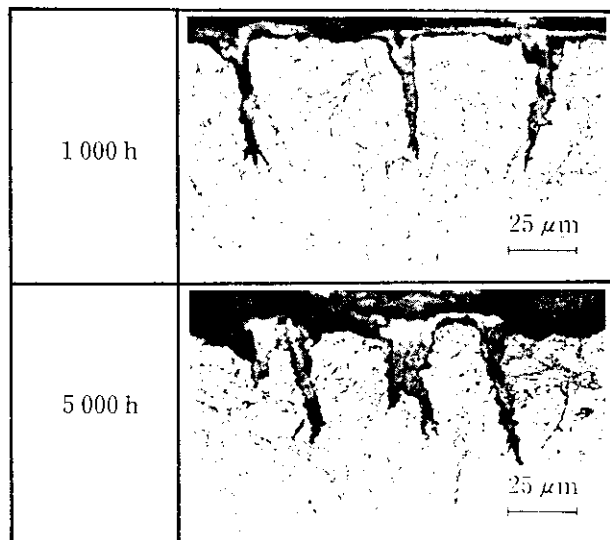


Photo 6 Effect of test period on morphology of microcracks observed on steel F (0.8% Ni, HV285) after constant loading tensile test (78 kgf/mm², 10 ppm H₂S solution)

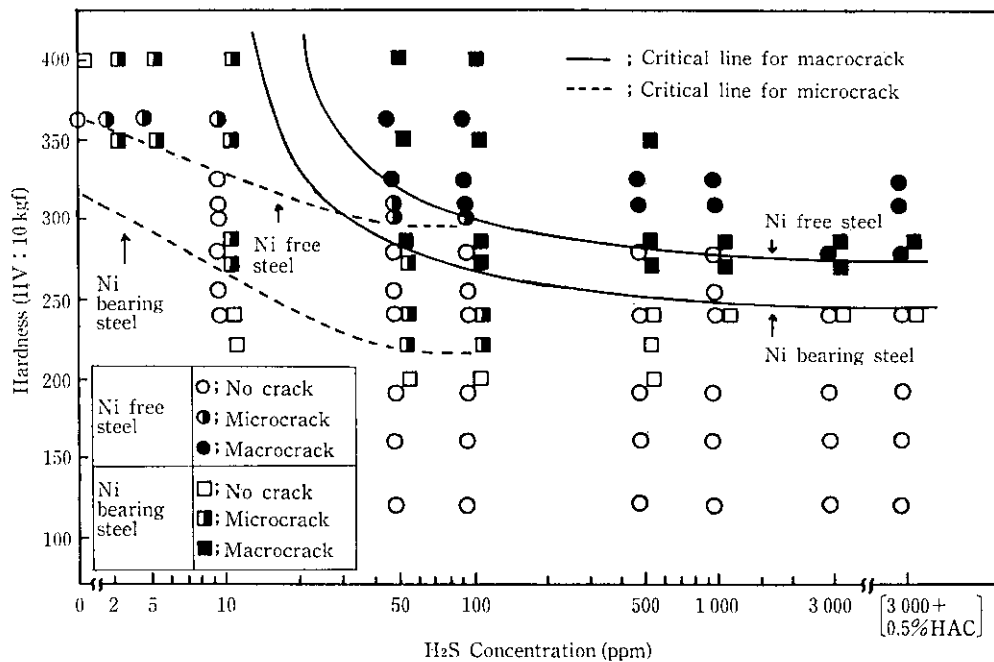


Fig. 2 The effect of H_2S concentration and hardness on SSC of low alloy steels (4-point bend test, $1.0\sigma_y$, 1000 h)

がって高濃度、長時間側においては、一旦発生した毛割れが応力の低下によりその成長が阻止され、その後の腐食で消滅してしまったことも考えられる。そこでこの点を明らかにするため、破断までに長時間を要する 10 ppm H_2S 水溶液中で定荷重引張試験（この方式では毛割れ発生後の応力緩和は生じない）を行った。1000 時間および 5000 時間後の断面写真を Photo 6 に示す。このように毛割れは 1000 時間以後は成長せず、むしろ 5000 時間後の方が形状は鈍化している。この傾向は Ni の有無にかかわらず同様であった。したがってこの結果も毛割れはある深さまで成長するとその後の成長は抑制され環境が厳しい場合には全面腐食によって消滅することを示している。Fig. 1 で毛割れの深さは 1% Ni 以上では変わらないが、これは Ni 特有の効果というよりむしろ一定の深さ以上は成長しないという性質を反映したものであると考えられる。このような現象が起こる原因は毛割れ先端の局所的な溶液の組成変化に起因すると考えられる。

2.2.4 毛割れの発生限界

上述のような性質を有する毛割れの 1000 時間後の発生限度を硬度と H_2S 濃度で整理すると Fig. 2 の点線ようになる。前述の如く、500 ppm 以上の高濃度 H_2S 領域においては長時間の浸漬で一旦発生した毛割れが消滅するため、毛割れの発生限界を求めることはできなかったが、低濃度側の延長線上に存在するものと考えられる。

なお、Fig. 2 には従来の SSC 基準すなわち肉眼または拡大鏡で判定した割れの有無により求めた SSC 発生限界（実線）も示した。高濃度 H_2S 環境における SSC 発生限界硬度は HV 250~270 であり、Ni はそれを HV 約 30 程度低下させることがわかる。これらの知見は従来のデータ⁹⁻¹¹⁾ とよく一致する。一方、50~100 ppm H_2S 環境における毛割れ発生の限界硬度は Ni 添加鋼の場合、HV 220 まで低下する。この値は Ni を含まない鋼に比し、HV 50~80 低い。このように毛割れの発生に対する Ni の影響はきわめて大きい。

3 定電位定荷重引張 SSC 試験

一般に応力腐食割れのメカニズムは大別すると (1) 腐食反応により発生した水素に起因する水素脆性と (2) 局所的なアノード溶解に起因する活性経路腐食 (Active path corrosion; APC) 機構に分けることができる。各種の環境で生じる応力腐食割れがこのいずれに起因するかを判定する方法の一つとして外部より電位規制を行って電位-破断時間曲線を求める方法がある。Fig. 3 にその一例を模式図で示す¹²⁾。外部より電位規制を行わない自然浸漬状態 (E_{corr})

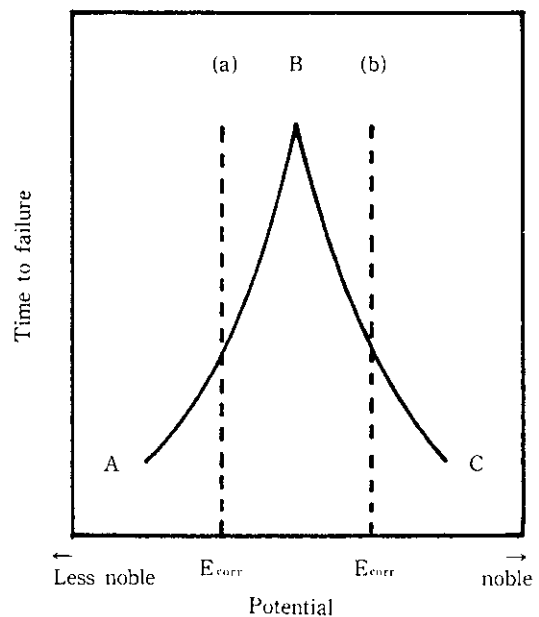


Fig. 3 Schematic illustration of relation between potential and time to failure

における破断時間が (a) の如く 電位-破断時間曲線の AB 上にある場合は水素脆性, (b) の如く BC 上にある場合は APC と判定できる。 H_2S 環境下での割れがこれらのいずれに起因するかを明らかにするため, 電位規制下で定荷重引張試験を行った。また各電位で鋼中に侵入する水素量を把握するため, 水素透過量の測定も併せて行った。

3.1 試験方法

供試鋼は Table 1 に示す研究溶製鋼 G, H である。SSC 試験に用いた試験片は平行部が $3^t \times 5^w \times 20^L$ mm の平滑板状試験片であり, 平行部以外はエポキシ樹脂によりコーティングした。電位規制 (設定電位; E_{ap}) はポテンショスタットで行い, 照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を, 対極には白金を用いた。電位規制は試験片に応力を負荷し, 試験液をセル内に循環した後, ただちに行った。負荷応力は降伏強度の 8 割 (60 kgf/mm^2) とした。試験後, 試験片の平行部を切出し, 破断部以外の長手方向断面を光学顕微鏡で観察し, 割れの発生状況を調査した。

水素透過量の測定には $3^t \times 100^w \times 100^L$ mm の板状試験片を用い, その測定は一般的に行われている電気化学的手法¹³⁻¹⁵⁾により行った。各電位における鋼中への水素侵入量の指標には得られた水素透過曲線の定常値を採用した。

溶液調整は 2.1 で述べたのと同様の方法によるが, これらの試験においては液の電気伝導度を上げるため, 0.1 M の Na_2SO_4 を添加した。

3.2 試験結果

Fig. 4 に $3000 \text{ ppm } H_2S$ 水溶液 ($pH=4.2$) における破断時間および水素透過量におよぼす電位の影響を示す。 E_{corr} は G 鋼 (0 Ni) が -745 mV (vs. SCE), H 鋼 ($1\% \text{ Ni}$) が -725 mV (vs. SCE) であった。Fig. 4 は両鋼の E_{corr} をそろえて示したものであり, 以下, 電位は E_{corr} を基準とする。電位-破断時間曲線は Fig. 3 の模

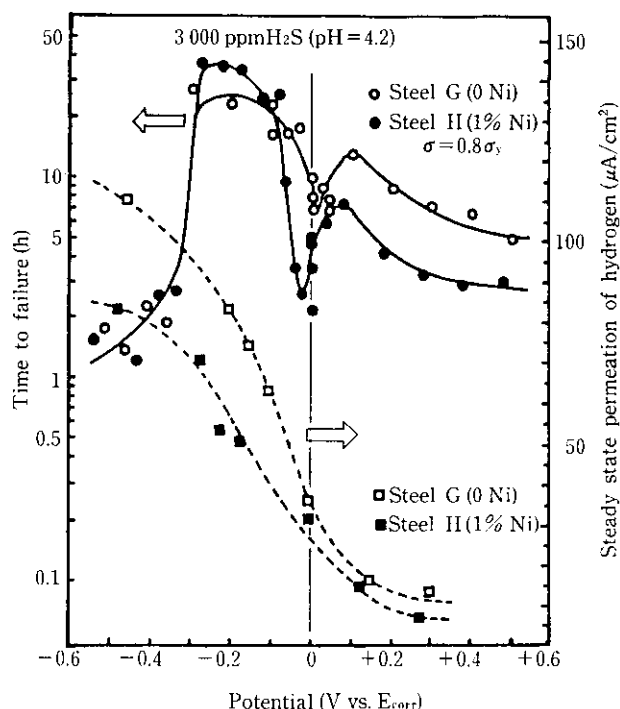


Fig. 4 The effect of potential on time to failure and steady state permeation of hydrogen

式図と異なり, 両鋼とも E_{corr} 近傍で極小値を示すという複雑な様相を呈している。また両鋼の破断時間の差に注目すると約 -0.1 V を境にしてカソード側とアノード側でその様子が異なる。すなわち -0.1 V よりカソード側の電位域では両鋼の破断時間にあまり差が認められないが, 水素透過量の多い G 鋼の方がむしろ短い。一方, -0.1 V よりアノード側の電位域では H 鋼に比し, G 鋼の水素透過量が多いにもかかわらず, G 鋼の破断時間が長い。

次に -0.1 V よりカソード側とアノード側の電位域で発生した割れの代表例を Photo 7, 8 に示す。約 -0.3 V 分極下の割れは典型的な粒界割れであり, 破断部以外には数箇所しか認められない。一方, 約 0.2 V 分極下の割れは微細な粒内割れであり, 試験片の平行部のほぼ全面に数多く認められた。またこの割れの成長速度はよりアノードに分極するほど大きくなることがわかった。さらにこの微細な粒内割れの形態は Photo 8 からわかるように, 鋼中の Ni 量によって著しく異なる。すなわち H 鋼 ($1\% \text{ Ni}$) は G 鋼 ($0\% \text{ Ni}$) に比し, 破断時間が短いにもかかわらず, その割れはより深くまで成長し, かつ形状も鋭い。アノード分極下で生じたこの微細な粒内割れと 2.2 で述べた毛割れを比較するとその形態が同様であること, および Ni の作用の仕方が同様であることから判断

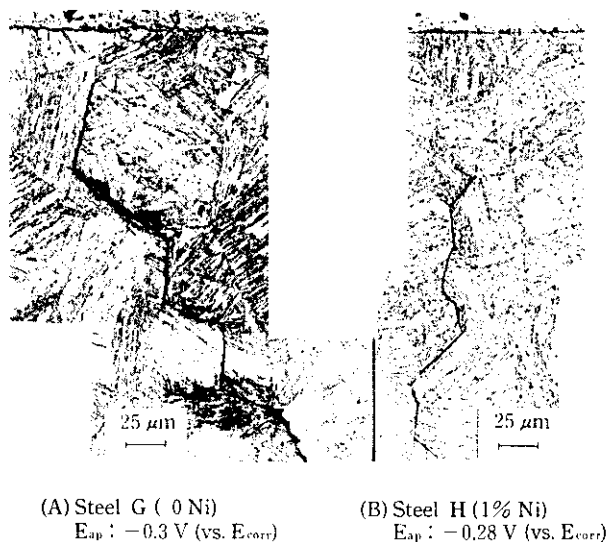


Photo 7 Typical cracks observed on steels tested under cathodic polarization in $3000 \text{ ppm } H_2S$ solution

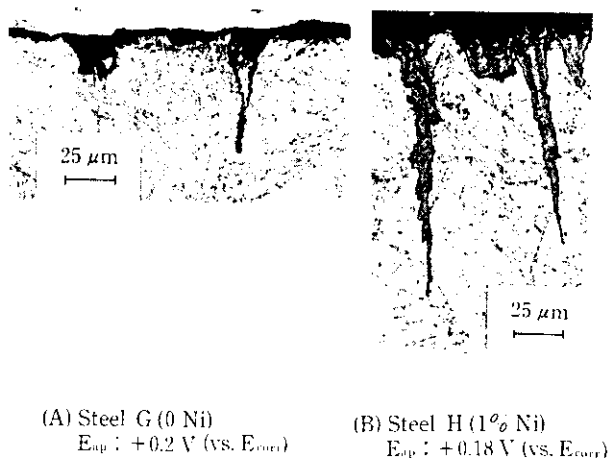


Photo 8 Typical cracks observed on steels tested under anodic polarization in $3000 \text{ ppm } H_2S$ solution

して、両者は同一の機構によって発生したものである。すなわち H_2S 環境下で生じる毛割れは APC 機構によるものである。

4 考 察

3.2 で述べたように外部印加電位により鋼の電位を変化させた時の電位-破断時間曲線は一般に Fig. 3 に示すようになる。しかし 3 000 ppm H_2S 水溶液中では Fig. 4 に示すように E_{corr} 近傍で極めて複雑な挙動を示す。この現象は E_{corr} 近傍において APC と水素脆性が競合していることを示唆しており、このことは割れ形態からもいえる。すなわち Photo 9 に示すように、 E_{corr} 近傍では毛割れ（すなわち APC 機構による割れ）の先端から粒界割れ（すなわち水素脆化割れ）が生じたものと考えられる割れが多く認められた。すなわち E_{corr} 近傍では初期に APC 機構による毛割れが発生し、同時に鋼中に侵入した水素がその先端の応力集中部に拡散集積する結果、水素脆化割れに至るのであろう。その概念図を Fig. 5 に示す。このモデルに従えば、Fig. 4 の電位-破断時間曲線は次のように説明できる。すなわち十分カソードまたはアノードに分極した状態ではそれぞれ水素脆性および APC が支配的であるため、電位の低下あるいは上昇とともに破断時間が短くなる。ところが APC と鋼中の水素侵入が同時に起こる E_{corr} 近傍では、両者の相乗作用によって破断時間が決定されるため、破断時間に極小値が出現するのである。

ところで、その極小値を示す電位は環境条件によって当然変わるものと考えられる。Fig. 6 に 100 ppm H_2S 水溶液 (pH=5.3) における破断時間および水素透過量におよぼす電位の影響を示す。この場合、極小値は -0.4 V から 0 V の間の長時間側に存在すると考えられ、 E_{corr} での挙動は Fig. 3 の (b) に相当するものである。すなわち 100 ppm 程度の H_2S を含み pH が中性に近い場合には E_{corr} において水素脆性の関与は小さく、APC が支配的であることを示している。2.2 で述べたように 100 ppm 以下の H_2S 環境では巨視的割れ（すなわち毛割れ+水素脆化割れ）が発生しない場合でも毛割れが認められるのはこのためである。



Photo 9 Typical crack observed on steel tested under E_{corr} in 3 000 ppm H_2S solution

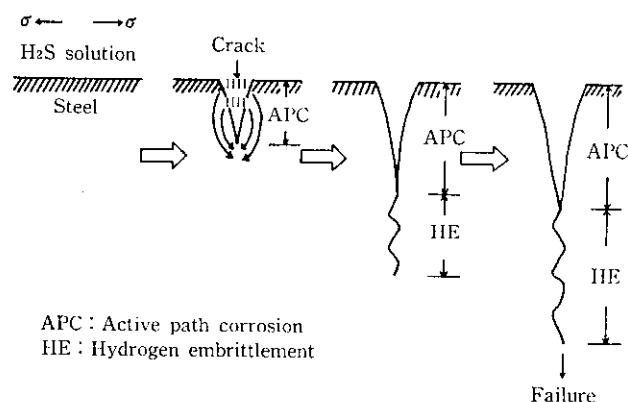


Fig. 5 Schematic illustration of the initiation and propagation of SSC

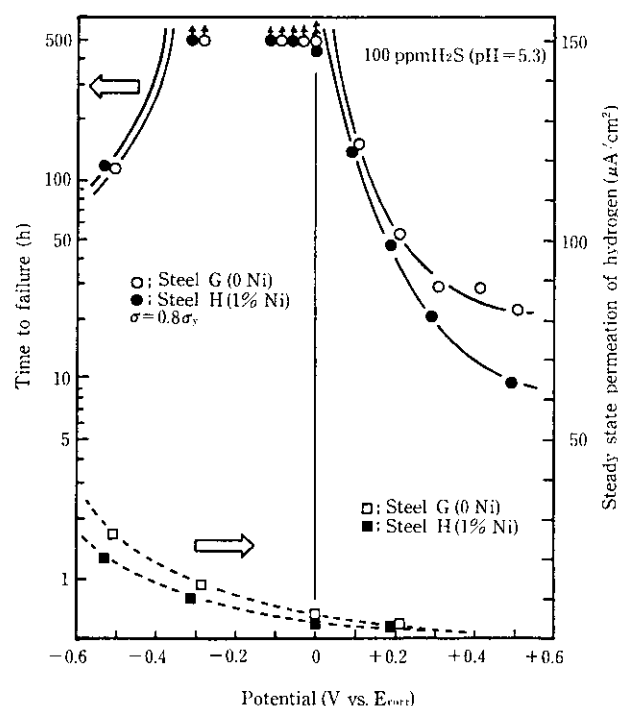


Fig. 6 The effect of potential on time to failure and steady state permeation of hydrogen

次に Fig. 4 に示すように、破断時間におよぼす Ni の影響は -0.1 V よりアノード側で顕著である。このことは鋼中の Ni は APC に与える影響が大きく水素脆性には無関係であることを示している。従来 Ni は H_2S 環境における応力腐食割れに対して、きわめて悪影響を与えるとされてきた^{8,11,16)}。以上の実験事実は Ni が APC による割れを通して鋼の耐 SSC 性を劣化させることを示している。

5 結 言

H_2S 濃度、pH を変えた種々の H_2S 水溶液中で硬度や成分系の異なる鋼について各種の SSC 試験を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 低濃度 H_2S 環境においては高濃度の場合に発生する SSC とはまったく形態の異なる微細な粒内割れ（毛割れ）が多数発生する。

- (2) 毛割れはわずか 0.5% の Ni 添加によって著しく発生しやすくなる。
- (3) 毛割れは APC は機構によって起こり、水素脆性とは無関係であるが、高濃度 H_2S 環境ではこの毛割れ先端から水素脆化

割れが起こる。

- (4) 鋼中の Ni は毛割れに影響をおよぼし、水素脆化割れには無関係である。

参 考 文 献

- 1) A. E. Schuetz, and W. D. Robertson: Corrosion, 13 (1957) 7, 437
- 2) 西村修明, 栗栖慎吾, 大谷雅博: 溶接学会誌, 32 (1963) 6, 468
- 3) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, (1963), 47, 120 [産業図書]
- 4) 川島朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38 (1974) 3, 247
- 5) J. P. Frazer, and R. S. Treseder: Corrosion, 8 (1952) 10, 342
- 6) 谷村昌幸: 「压力容器とその配管の応力腐食割れ」, 日本高圧力技術協会, (1979), 135
- 7) 栗山良員, 中居貞雄, 篠崎幸夫, 浅川幸一: 石川島播磨技報, 4 (1964) 17, 192
- 8) A. K. Dunlop: Corrosion, 34 (1978) 3, 188
- 9) 堀川一男: 鉄と鋼, 54 (1968) 5, 610
- 10) 西村修明, 福原彦二, 大谷雅博: 新三菱重工技報, 4 (1962) 3, 289
- 11) R. S. Treseder, and T. M. Swanson: Corrosion, 24 (1968) 2, 31
- 12) P. C. Hughes, I. R. Lambourn, and B. B. Liebert: J. Iron Steel Inst, 203 (1965) 7, 728
- 13) 吉沢四郎, 山川宏二: 電気化学, 39 (1971) 10, 845
- 14) P. E. Hudson, E. S. Snavely Jr, J. E. Payne, L. D. Fiel, and N. Hackerman: Corrosion, 24 (1968) 7, 189
- 15) 中井揚一, 上杉康治, 嶋中 浩: 川崎製鉄技報, 6 (1974) 3, 324
- 16) 渡辺正紀, 向井喜彦: 防食技術, 13 (1964) 4, 145