

論 文

UDC 669.14:620.193.55:620.192.49

水素アタックにおよぼす低炭素鋼中のセメンタイト
分布の影響*

野 村 茂 雄**・長谷川 正 義***

Effect of Cementite Distribution in Low Carbon Steel on Hydrogen Attack

Shigeo NOMURA and Masayoshi HASEGAWA

Synopsis:

Hydrogen attack of low carbon steels with 0.003~0.15%C heated at 380°C in 200 atm hydrogen was investigated with reference to the change of distribution of Fe_3C carbide in the steel. The susceptibility of the steels with carbides precipitated continuously at grain boundary to hydrogen attack was larger than the steels with carbides precipitated dispersively in the matrix. Many voids and micro-cracks were observed at the hydrogen-attacked intergranular fracture surface with a scanning electron microscope. The gas evolved from the hydrogen-attacked fracture surface consisted of H_2 and CH_4 by gas chromatography. Non-diffusible molecular hydrogen and methane which couldn't be removed with the dehydrogenation at 250°C for 3 hr in vacuum, increased with increase of carbon content and internal defects. It is suggested from these results that hydrogen attack is caused with the voids which are produced with molecular hydrogen or methane trapped at grain boundary carbide.

1. 結 論

中高圧中高温水素による鋼材の損傷は、古くはアンモニア合成、尿素合成工業の装置材料で問題となり、近年では石油精製、石油化学工業を中心とした水素利用プロセスで重要な問題となつてい¹⁾。この現象は古くから水素侵食 (hydrogen attack) とよばれ、脱炭と同時に結晶粒界などにクラックを生じ、強さおよび靱性が著しく劣化するもので、真空脱水素処理によつても回復しない非可逆性を示す²⁾³⁾。装置材料に対しては、これまで耐水素限界を示す Nelson curve¹⁾ にみられるように、実用的な研究はあるが、その機構を解明するための基礎的研究は比較的少ないので、現象自体に不明確な点が多い。

著者らは、さきにオーステナイト系ステンレス鋼において、組織中の Cr 炭化物の分布、形態によつて水素脆化の感受性が異なること、これは炭化物が水素のトラップサイトとなるためであり、これが水素損傷の本質的な挙動であることを指摘した⁴⁾⁵⁾。水素アタックが鋼中へ侵入拡散した水素に関連している以上、炭素鋼の場合でも水素のトラップサイトになり得ると考えられる、セメン

タイトの分布、形態によつて、アタック傾向は異なると予想される。事実、WEINER⁶⁾ はセメンタイトの球状化により、水素アタックは抑制されることを示している。

本研究では、こうした予想のもとに、炭素含有量が増大するほど、水素アタック感受性が増すという古くからの知見が不十分なもので²⁾⁷⁾、本質的には、炭化物の分布、形態の影響として解釈すべきであり、これがいわゆる異相界面における水素のトラップ作用として理解できることを示した。さらに破面形態の変化とも対応づけ、こうした新しい考えを一層明確にする過程をとおして、水素アタック機構を解明することを目的とした。

2. 供試材および実験方法

供試材は電解鉄を原料とし、小型高周波炉で大気溶製した。Table 1 にその化学組成を示すが、各試料は水素アタックに影響をおよぼす酸素⁸⁾、窒素含有量を極力減らすために、Al で仕上脱酸を行なつた。均熱、鍛伸、熱間圧延後、900°C×30 min AC あるいは 900°C×30 min WQ 後 600°C×1hr FC の熱処理により、炭化物の分布を変化させた。なお結晶粒度の影響を調べるために、

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 49 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1974)

** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University 4-170 Nishi-Ōkubo Shinjuku Tokyo 160)

*** 早稲田大学理工学部 工博 (Prof., School of Science and Engineering, Waseda University)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.003	0.01	0.07	0.001	0.008	0.015
0.011	0.11	0.18	0.001	0.006	0.018
0.05	0.09	0.19	0.001	0.006	0.025
0.15	0.10	0.21	0.001	0.007	0.020

900°Cでのオーステナイト化処理を 10hr に延長した試料も用いた。これらの供試材より、平行部断面が 6×2 mmで、標点距離 28 mm の板状引張試験片、および 45 (長)×3.5 (幅)×3.5 mm (厚) で、1.5 mm V ノッチの微小衝撃試験片を加工し、加工後 300°C×1 hr のひずみ取り真空焼鈍を行なった。

高温高圧水素処理には、これまで報告⁵⁾したと同様にオートクレブを用い、水素圧 200 気圧、温度 380°C の一定条件下で加熱保持時間を変化させた。なお比較のため、同条件下でのアルゴン中保持も採用した。オート

クレブから取り出し後、250°C×3hr の真空脱水素処理を施したが、この処理により、鋼中の拡散性水素をほぼ完全に除去でき(後述)、いわゆる水素アタックの効果だけを検討することができる。水素アタックの判定は、引張試験 (15°C, クロスヘッドスピード 1 mm/min) および衝撃試験 (最大 5 kgm) によって行なった。なお一部の試料には、900°C×30 min の再加熱を施して、水素アタックの回復過程を調べた。また破面、組織観察、マイクロオゾット法による水素分析 (抽出条件は 900°C×1hr), ガスクロマトグラフ法による放出ガスの定性分析、さらに炭素分析も併用した。

3. 実験結果および考察

3.1 水素アタックによる強度、延性、靱性の変化

Fig. 1 に 900°C, 30 min 加熱後水冷し、600°C, 1hr の焼鈍を施した鋼の水素中加熱時間にもなう引張性質の変化を示した。同一条件のアルゴン中加熱の結果も比

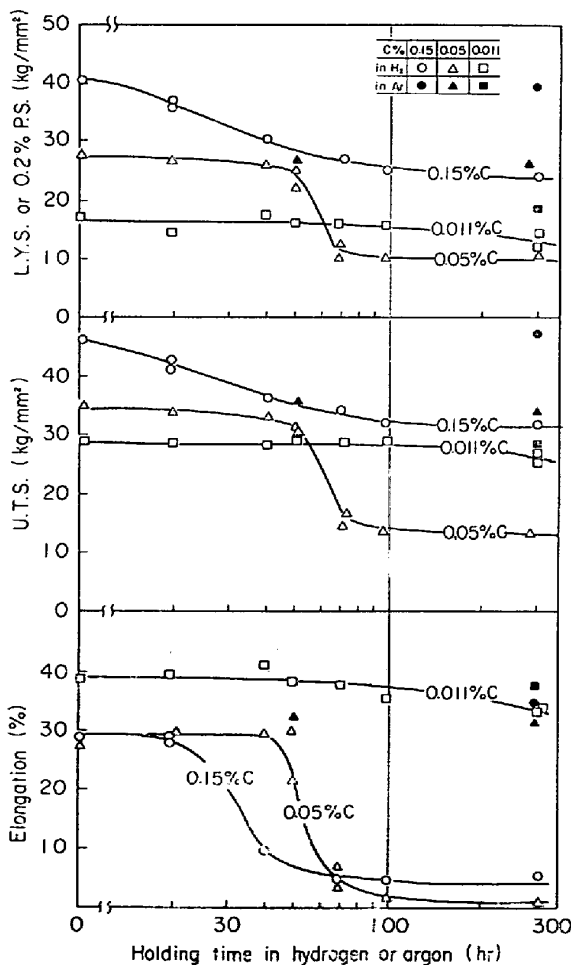


Fig. 1. Change of tensile properties of low carbon steels quenched after heating at 900°C for 30 min and annealing at 600°C for 1 hr and then heated at 380°C in 200 atm hydrogen or argon.

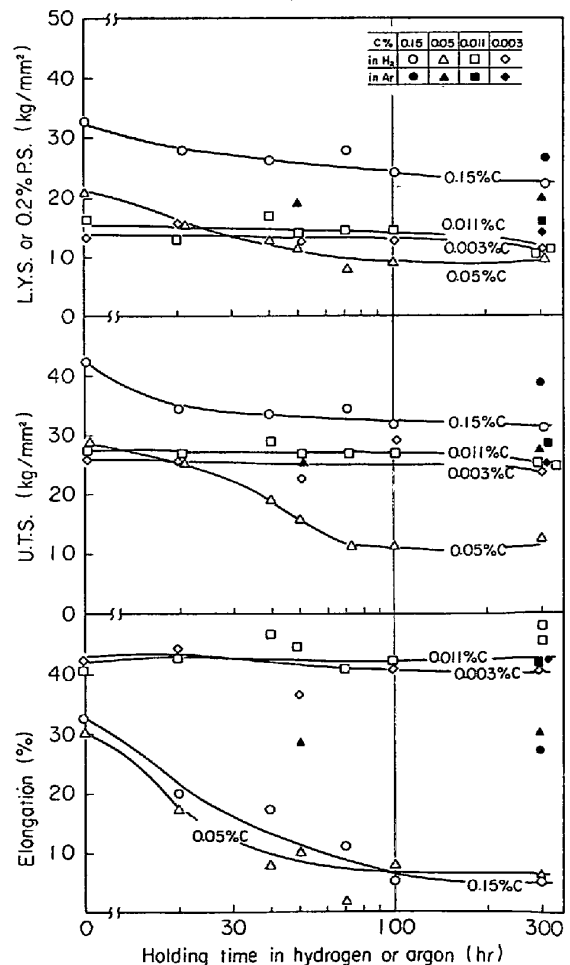


Fig. 2. Change of tensile properties of low carbon steels air-cooled after heating at 900°C for 30 min and then heated at 380°C in 200 atm hydrogen or argon.

較のため示してあるが、明らかに水素アタックにより伸びが大きく低下し、引張強さ、降伏強さの低下も認められる。すなわち、0.011%C 鋼ではこの条件内で変化ないが、0.05%C 鋼では水素中加熱 40hr 後、0.15%C 鋼では 20hr 後に、急激なアタックが開始しており、みかけ上炭素含有量の多い鋼において、水素アタック開始時間、すなわち潜伏時間が短くなる傾向を示している。これらは従来の知見とまったく一致する²⁾⁷⁾。

一方 900°C、30 min 加熱後空冷した鋼の結果を Fig. 2 に示した。0.003%C、0.011%C 鋼ともに、この条件内では変化がない。しかし、0.05%C および 0.15%C 鋼では、水素中加熱の初期より、伸び、強さの低下が認められる。このように空冷処理鋼では、水素アタックが徐々に進行し、水冷・焼鈍処理鋼ほど潜伏期間が明瞭に現われず、炭素量の違いも顕著でない。したがって水素アタック感受性は、単に炭素量のみならず、熱処理条件に大きく支配されることが判る⁸⁾。

こうした熱処理条件で水素アタック感受性が変化する大きな因子としては、組織、とくに炭化物の分布特性と結晶粒度の 2 つが考えられる。まず第 1 の炭化物に関して、空冷処理鋼では、0.015%C 以上になると、マッシュブな炭化物が析出し始めるが⁹⁾、本来オーステナイト域

からの徐冷でセメンタイトが析出する際、析出相は前オーステナイト粒界に優先的に核発生し、それが粒内あるいは粒界に沿って成長し、網状の連続分布を示す¹⁰⁾。このため Photo. 1 (a), (c) のような組織となる。一方、水冷・焼鈍処理鋼の場合、急冷により過飽和に固溶した炭素が、その後の焼鈍により、球状炭化物として粒内に優先的に核発生する。このため Photo. 1 (b), (d) に示すように、セメンタイトが粒内さらには粒界に、微細かつ不連続に分布した組織となる。熱処理条件により、このように炭化物の析出形態とそのサイトが大きく変化する。したがって以下炭化物の分布特性に着目して、空冷処理鋼を粒界分布鋼、水冷・焼鈍処理鋼を粒内分布鋼と便宜上よぶ。

また第 2 の結晶粒度の影響をみるため、0.05%C および 0.15%C 鋼でフェライト粒度を変化させ、水素アタック傾向を調べた。Fig. 3 にこの結果を示してあるが、炭化物が不連続に分散した粒内分布鋼では、結晶粒の粗大化に伴い、いわゆる潜伏期間が長くなつた。しかし炭化物が粒界析出している粒界分布鋼では、逆の現象を生じ、粗大化により水素アタックされやすくなつた。

これらは一見矛盾した結果のように考えられるが、水素アタックが粒界炭化物に支配されるとみなせば無理な

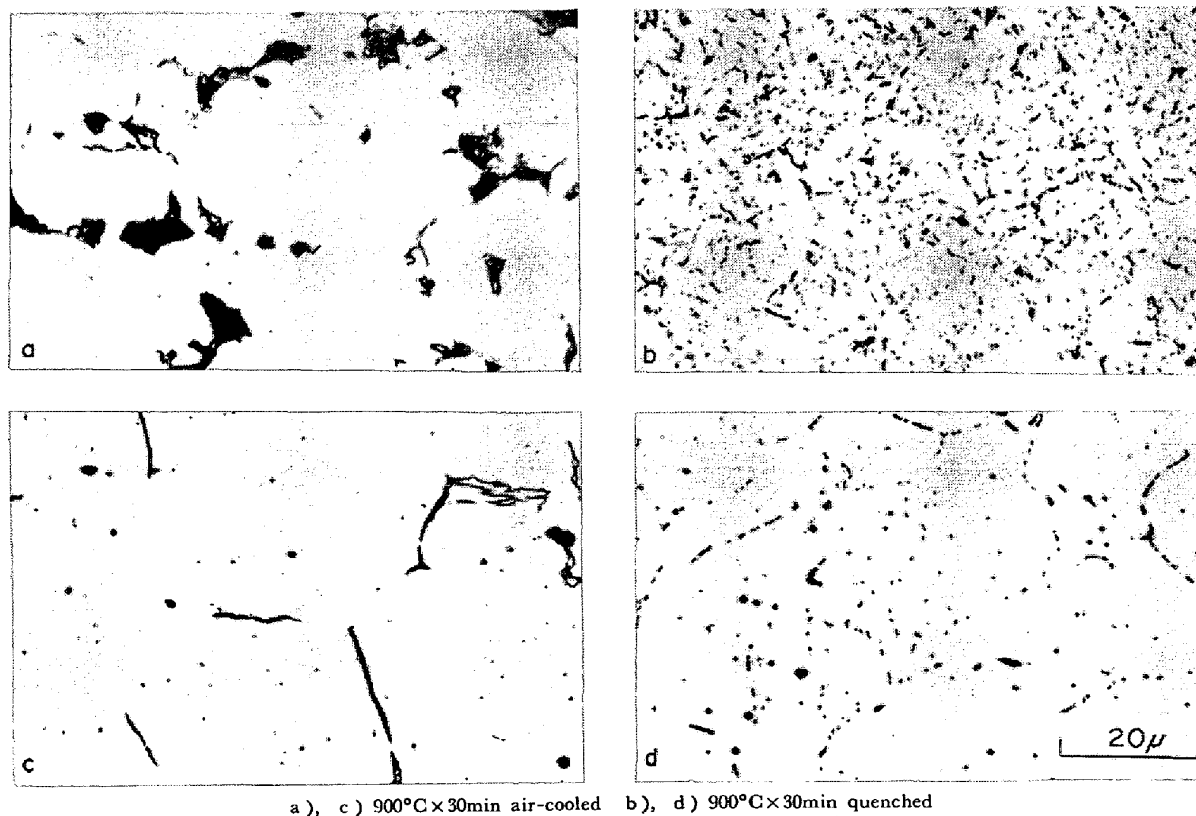


Photo. 1. Microstructures of 0.15%C (a, b) and 0.05%C (c, d) steels. Etched with picral.

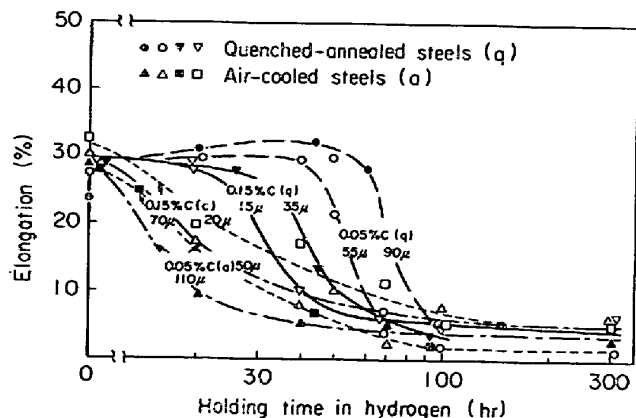


Fig. 3. Effect of grain size on hydrogen attack of low carbon steels heated at 380°C in 200 atm hydrogen.

く説明できる。すなわち粒界分布鋼の場合、フェライト粒径が増大し、全粒界面積が減少すれば、粒界に優先析出する炭化物量は一定と考えられるため、粒界単位面積当りの Fe_3C 量 (以下 Fe_3C 濃度と記す) が多くなる。このため水素アタックは加速される。一方、粒内分布鋼では、炭化物が粒内を中心にして不連続分散するため、粒界 Fe_3C 濃度は、粒径が増大するほど低下する傾向を示し、この結果水素アタックに対する抵抗性が増すと解釈される。また Fig. 1 および Fig. 2 と関連した炭素量の影響も、粒界炭化物の考えで十分説明できる。すなわち、粒径が一定の粒内分布鋼では、炭素量の増大に伴い、粒界 Fe_3C 濃度も増す。このため水素アタックを受けやすくなる。また粒界分布鋼では、すでに 0.03% C 位で粒界 Fe_3C 濃度は飽和状態となりいわゆる粒界に炭化物が連続分布した状態となる。このため 0.03% C 以上では、パーライト・コロニーの影響がこれに加算されるのみで、みかけ上炭素量の影響はあまり顕著でなくなると解釈される。

このように水素アタック感受性は、全炭素量より、むしろ炭化物の形態、析出サイトに大きく依存し、とくに粒界に連続析出した炭化物が大きな影響をおよぼしているものと考えられる。なお粒界 Fe_3C 濃度の影響は、本質的に粒界炭化物の形態変化に含めて解釈できる。

水素アタックによる各試料の遷移曲線変化の 1 例として、0.05% C 鋼の結果を Fig. 4 に示す。粒内分布鋼、粒界分布鋼ともに水素中加熱 5 hr では、シェルフ・エネルギーはほとんど変化せず、遷移温度のわずかな上昇が認められるのみである。しかし、水素中加熱 100 hr になると、両鋼種とも、延性を示す温度域は 200°C まで認められなくなり、衝撃エネルギーも大きく低下する。なおこの試料に 900°C, 30 min の再加熱を施すと、内

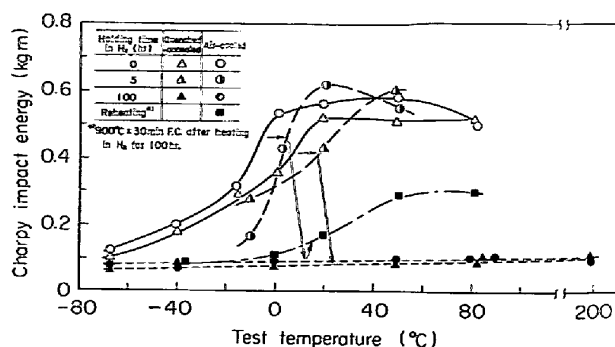


Fig. 4. Transition curves of 0.05% C steels before and after heating at 380°C in 200 atm hydrogen.

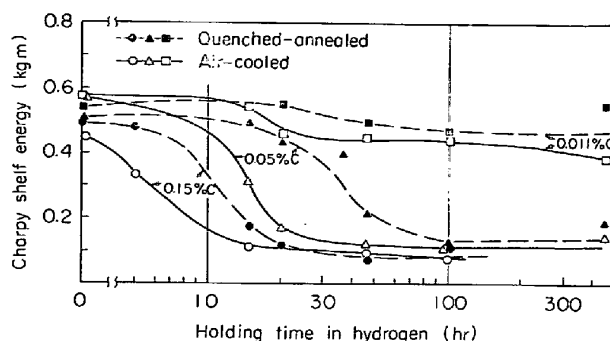


Fig. 5. Change of shelf energy of low carbon steels heated at 380°C in 200 atm hydrogen.

部欠陥が anneal-out されるため(後述)、衝撃エネルギーの回復がわずかに認められる。

Fig. 5 には各鋼種のシェルフ・エネルギーを水素中加熱時間に対し検討した結果を示す。引張試験結果と同様であり、粒界炭化物の重要性が指摘できる。またノッチ断面が 2 mm 厚で引張試片の板厚と同じであり、潜伏期間を延性の変化と比較すると、いずれの鋼種もそれが短時間側にずれている。このように潜伏時間は絶対的な値でなく、すでに水素中加熱の比較的初期において、切欠靱性に対して一層大きく影響するミクロな内部欠陥が発生、成長していることを暗示している。

3.2 組織および破壊形態の変化

炭素鋼は高温高压水素によりセメンタイトの分解、脱炭を生じ、結晶粒界にクラックが発生することが古くから知られている²⁾³⁾⁷⁾¹¹⁾。本研究においても、機械的性質に変化が生じた、いわゆるアタック材において、同様の現象が認められた。Photo. 2 に 0.15% C 粒界分布鋼の例を示すが、延性の低下率から換算した水素アタック率 50% の段階で、すでに表面層のパーライトは大部分脱炭され、粒界にクラックが発生している。(Photo. 2-(a)) さらにアタック率 80% とほぼ完全に水素アタックされ

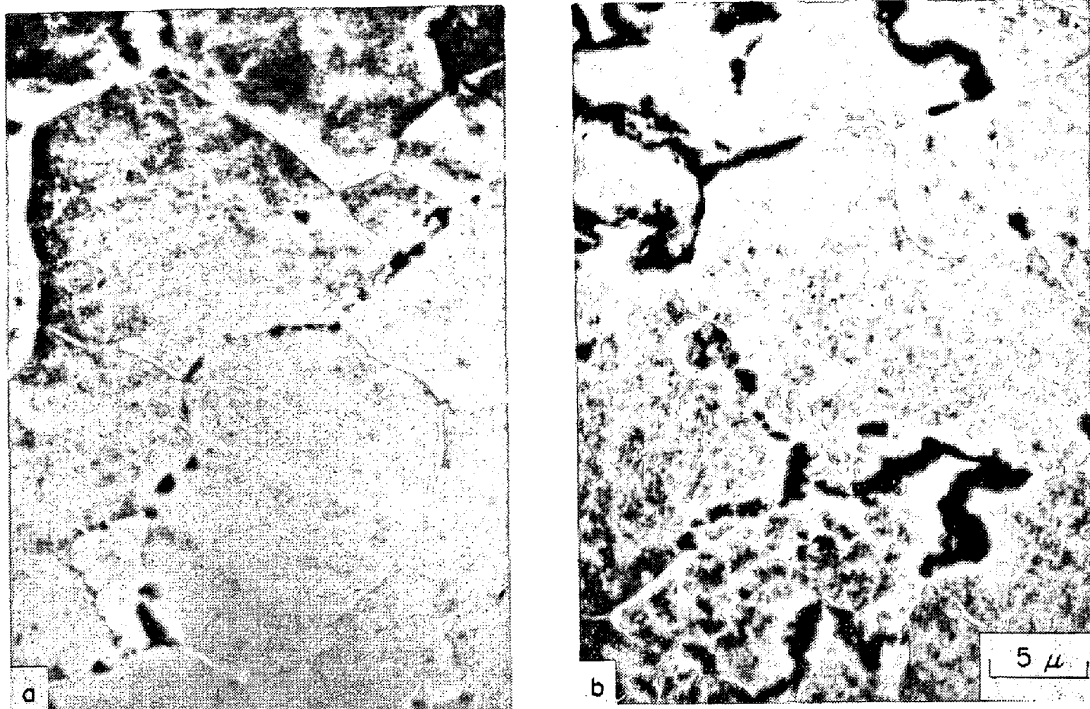


Photo. 2. Microstructures of air-cooled 0.15%C steel heated at 380°C in 200atm hydrogen for 20hr (a) and 70hr (b). Etched with nital.

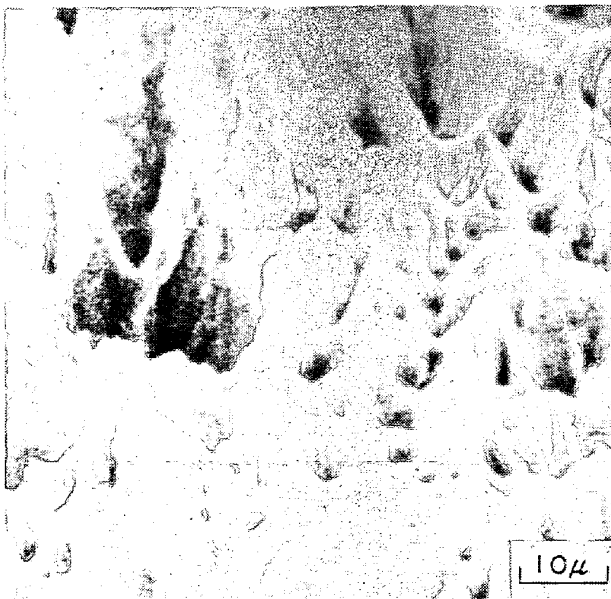


Photo. 3. Tensile fracture surface of quenched and annealed 0.011%C steel heated at 380°C in 200atm hydrogen for 300hr.

た場合には、脱炭は完了し、粒界クラック数が増大するとともに、個々のクラックも成長している。(Photo. 2-(b))

こうした粒界クラックの発生、成長にともない、破壊形態も、粒内延性型から粒界脆性型へと変化する。すなわち 0.003%C および 0.011%C 鋼は水素アタックを受けず、破面も Photo. 3 に示すように、加熱前と同様の典型的な粒内ディンプルの延性破面である。しかし、

0.05%C 鋼では、水素アタックを受けると、Photo. 4-(a)に示す粒内延性のディンプル型から、Photo. 4 (b), (d)の粒界脆性型に変化し、多数のボイドの発生が認められるようになる。粒内分布鋼と粒界分布鋼は、最終的に類似の破面となるが、この段階に至るまでのアタックの進行状況が異なる。すなわち、粒内分布鋼では比較的急速に内部まで脆性破面に移行したのに対し、粒界分布鋼では Photo. 4-(c)に示すように、表面から脆性破壊が徐々に進行した。Photo. 4-(d)の脆性破面をさらに拡大したのが Photo. 5 である。球状でガスバブル状のボイドが粒界面に数多く発生しており、粒界延性型の破面に認められる粒界ディンプルとはまったく異なっている。一方、0.15%Cの粒界分布および粒内分布鋼ともに、Photo. 6に示すように、水素アタックを受けると多数のマイクロクラックが発生し、擬劈開型に類似した特異な脆性破面となり、さらにアタックが進行し、クラックが成長すると、粒界破面が混在してきた。

このように水素アタック破面は、最終的には鋼中の炭化物分布特性に依存せずに、粒界脆性破面となることから、水素アタックが粒界でのボイド、マイクロクラックの発生に起因し、ボイド発生の難易——それは粒界炭化物に依存するが——により、アタック傾向が異なってくると推定される。また炭素量が 0.05% から 0.15% に増大すると、水素アタック感受性が増大すると同時に、破面もボイド生成型からクラック生成型の脆性破面へと変

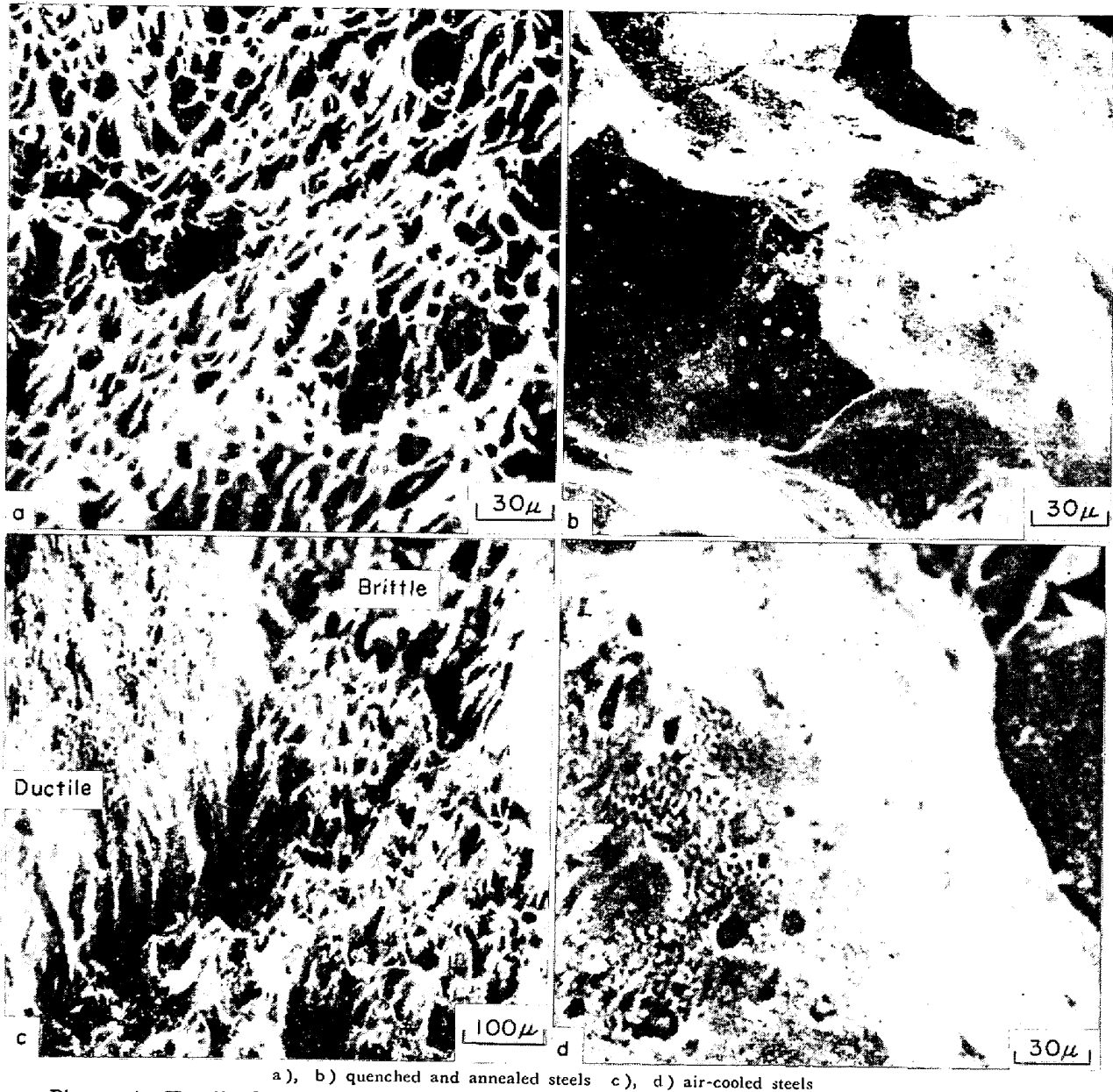


Photo. 4. Tensile fracture surfaces of 0.05%C steels heated at 380°C in 200atm hydrogen for 20hr (c), 50hr (a,d) and 70hr (b).

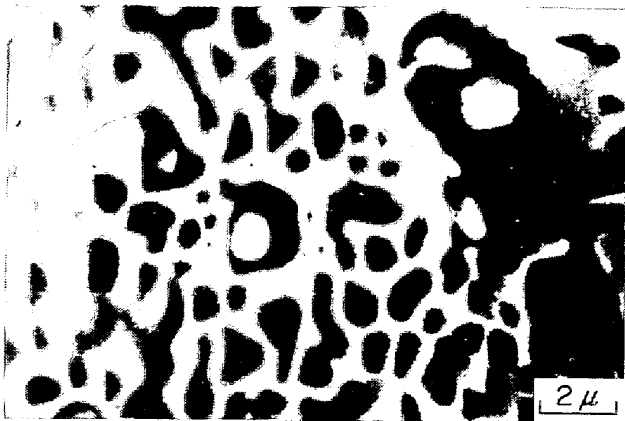


Photo. 5. Intergranular void of air-cooled 0.05%C steel heated at 380°C in 200atm hydrogen for 70hr.

化する。こうしたミクロクラックは、ボイドの合体、成長により形成されると推定され、0.15%C 鋼は 0.05%C 鋼より、ボイドの発生に対して、炭化物の形態が一層都合のよいパーライト状になるため、それだけ内部欠陥が発生、成長しやすく、ミクロクラック生成型になるものと考えられる。

3.3 再加熱による回復現象

WEINER⁶⁾は、水素アタックされた鋼をオーステナイト域まで再加熱すると、延性が回復することを報告しているが、その詳細については触れていない。そこで、本研究では、水素中加熱が 100hr の 0.05%C および 46hr の 0.15%C の粒界分布鋼で、ほぼ完全に水素アタック

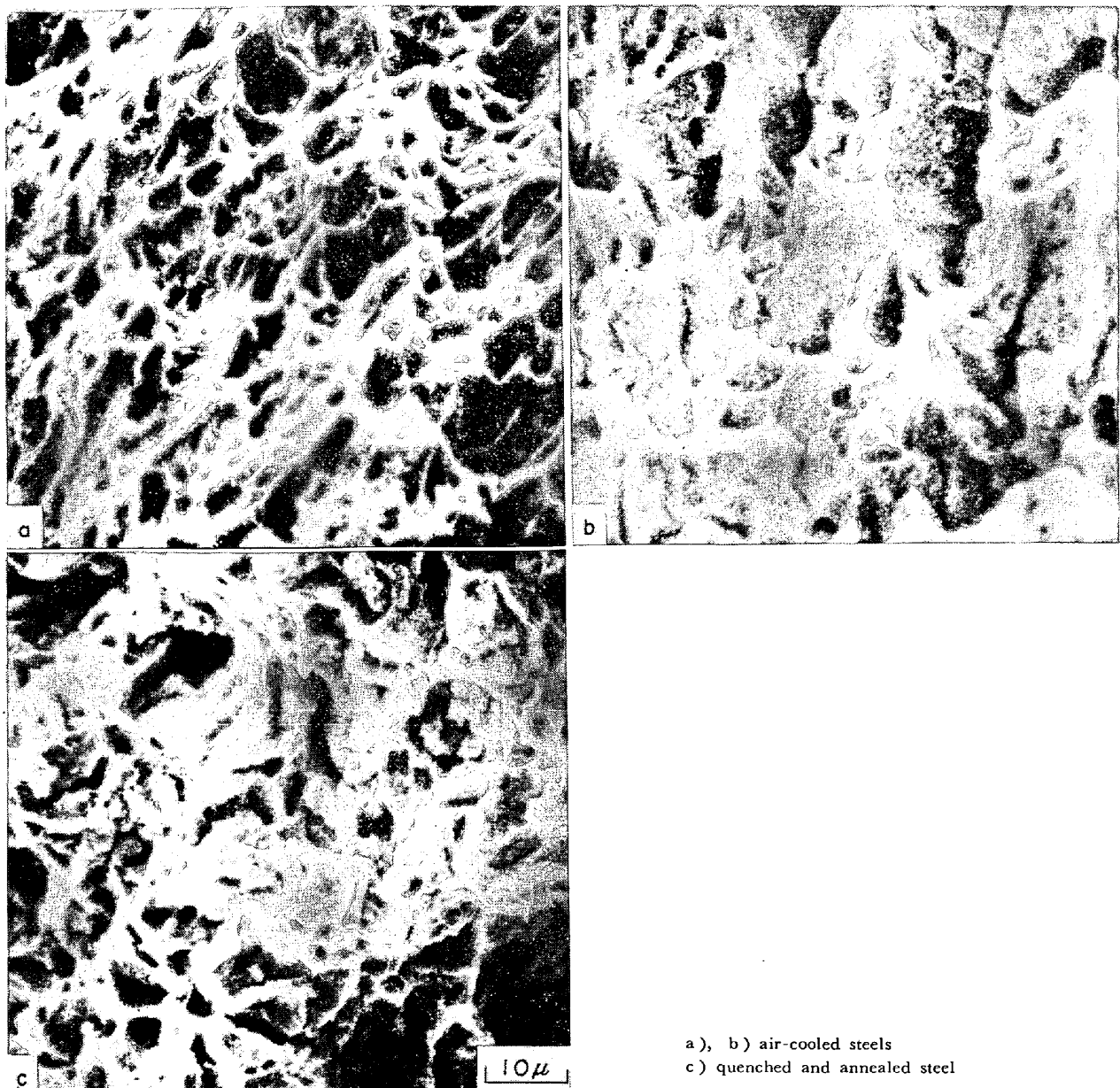


Photo. 6. Tensile fracture surfaces of 0.15%C steels heated at 380°C in 200atm hydrogen for 0hr (a), 100hr (b) and 300hr (c).

を受けた状態に、900°C、30 min FC の再熱処理を施し、回復過程を検討した。0.05%C 鋼の回復処理による遷移曲線の変化を Fig. 4 に示した。シェルフ・エネルギーで 40% ほどの回復を示している。破面は Photo. 4-(d) に示した全面粒界脆性型が、この処理で Photo. 7 に示すように、表面付近あるいは中心部を問わず、粒界脆性型とディンプルの粒内延性型の混在したものになり、全般的に粒界ボイドの減少が認められた。

さらに 0.15%C 鋼では、水素中加熱 20hr でほぼ完全に脱炭され、C 量も 0.04% の下限値に近づいたが (Fig. 6 参照)、再加熱により、衝撃エネルギーで約 60% の回復を示し、組織は Photo. 2 の再加熱前と比較して

Photo. 7 に示すように、粒界クラックが減少すると同時に、一度分解消滅したパーライトが再度出現してきた。これは 900°C の再加熱により、固溶炭素の再析出、あるいは鋼中に残留する CH_4 ガスの分解 (標準状態では 480°C で分解する¹²⁾) が生じたためと考えられる。(後述) またこのパーライト量は水素処理前と比較するとかなり少なく、水素中加熱時に表面層からの脱炭機構により、外部へ固溶炭素が放出されていることを示している¹²⁾¹³⁾。

水素アタックの回復現象とは、このように粒界クラック、ボイドの消滅過程であり、再加熱に伴う粒界構造の変化が重要と考えられる。また水素アタックは高温高圧

Table 2. Total and residual hydrogen content of low carbon steels heated at 380°C in 200 atm hydrogen for 20hr and 70hr with and without dehydrogenation at 250°C for 3hr in vacuum.

Carbon cont. (wt%)	Heat treatment	Heated in hydrogen for 20hr		Heated in hydrogen for 70hr	
		Total H cont. without deH. (ppm)	Residual H cont. with deH. (ppm)	Total H cont. without deH. (ppm)	Residual H cont. with deH. (ppm)
0.15	Quenched-annealed Air-cooled	84 200	44 160	132 150	108 123
0.05	Quenched-annealed Air-cooled	70 91	20 21	90 70	60 40
0.011	Air-cooled	21	10	23	2

Hydrogen was extracted at 900°C for 1hr by micro-Orsat method.

はガス抽出時に外部から侵入した微量の空気によると考えられ、 H_2 と N_2 のクロマトグラム間に出現すべき O_2 ¹⁶⁾は、放水素との反応により消費されたものと推定される。このように鋼中には、原子状および分子状水素の他にメタンも存在する。

Table 2 には各鋼種を 380°C, 200atm の水素中で 20 hr および 70hr 加熱した後、全水素量を抽出温度 900°C で定量した場合と、あらかじめ 250°C, 3 hr の真空脱水素処理を施し、その後の残留水素を定量した結果をあわせて示す。原子状水素はこの真空処理により大部分放出される。しかしメタンおよび分子状水素は、その大きさからするとボイド、マイクロクラックなどの比較的大きな空間に存在し、この程度の低温脱水素処理では十分放出できないと考えられる*。

炭素量の増大に伴い、水素アタックをあまり受けていない 20hr, 水素アタックが完了した 70hr 加熱材ともに、みかけ上全水素量が著しく増大し、とくに分子状水素とメタンからなる非拡散性残留水素の占める割合が増大している。これは炭素量とともに炭化物が増大し、その結果炭化物界面が増すため、それだけここへ拡散、集積する水素が増大することを示している¹⁶⁾。さらにこの非拡散性水素は水素アタックの進行とともに増大する傾向を示しており、内部欠陥と密接に関係していると推定される。このため水素アタック率(伸びの低下率)と関連づけた結果を Fig. 8 に示す。鋼種間の差を無視しているが、水素アタックを受けた鋼の全水素量は、いずれも 70~90 ppm ないしそれ以上の場合が多い。非拡散性残留水素は 20ppm 程度までは水素アタック率 0% で関係を示さないが、これ以上の水素量では水素アタックが生じ、内部欠陥の発生、成長に伴い残留水素量を増している。このように非拡散性水素は炭素量のみならず内部欠

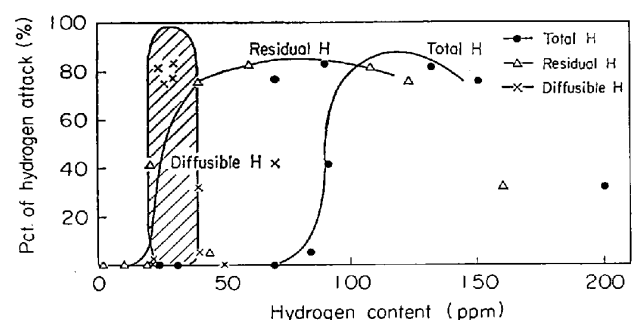


Fig. 8. Relation between hydrogen content and pct. of hydrogen attack of low carbon steels heated at 380°C in 200atm hydrogen.

陥とも密接な関連を示しており、ボイドを主体とする内部欠陥が、粒界炭化物界面での水素の分子化、あるいは脱炭反応によるメタン生成に起因する内部圧力の発生により形成されるものと推定される。なお拡散性水素量は水素アタック率、さらには炭素量と大きな関係を示さず、20~40ppm であった。

以上低炭素鋼中の炭化物の分布と水素アタック特性の関係は、すでに報告⁴⁾したオーステナイト系ステンレス鋼中の Cr 炭化物の分布、形態と水素脆化の関係と全く一致し、いずれも粒界に炭化物が連続析出すると、水素による損傷の程度が増大する。こうしたことは水素が本質的に粒界や内部異相界面に拡散、集積しやすいという物理的、化学的本性と一致しており¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾、いわゆるこのトラップ効果によつて局部的な高水素濃度域を形成し、顕著な水素損傷を生じると考えられる。このため窒化物、酸化物、硫化物など炭化物以外の析出物、介在物においても、同様の現象が生ずるものと予想される²⁰⁾。

4. 結 論

本研究では、低炭素鋼の水素アタック特性として、炭素量が増大するほどアタック感受性が増すという従来の知見が不十分なもので、本質的には炭化物の分布、形態

* 250°C, 3hr の真空脱水素処理後、900°C に再加熱したとき Photo. 7(a) のようにパーライトが再出現し、 CH_4 ガスが残留していることを示している。

の影響として解釈すべきであることを示した。すなわち、炭素量 0.003~0.15% の低炭素鋼の水素アタック傾向を、熱処理による炭化物の分布変化と対応させた結果、次のことが明らかになった。

1) 粒界に炭化物が連続析出した鋼は、粒内あるいは粒界に炭化物が不連続析出した鋼より、水素アタックされやすく、前者は結晶粒が粗大化するほど、後者は微細化するほど、一層アタック感受性を増した。このように水素アタックの発生サイトは粒界炭化物が主体であり、とくにそれが連続分布すると、発生サイトがそれだけ増大するため、著しいアタックを受ける。

2) 走査電顕観察によると、水素アタック破面には多数のボイドあるいはこれが合体、成長したミクロクラックが認められた。こうした水素アタック破面は、最終的には、鋼中の炭化物分布特性に依存せず、粒界脆性破面となり、さらに熱処理による靱性の回復過程において、ボイドが減少、消滅することから、粒界でのボイドの発生が水素アタックの直接的原因と考えられた。

3) 400°C の低圧アルゴン雰囲気中で、おもに水素アタック破面より放出されたガスを、ガスクロマトグラフにより分析したところ、 H_2 と CH_4 が確認された。また 250°C, 3hr の真空脱水素処理で容易に放出しない非拡散性の分子状水素とメタンは、炭化物量の増大とともに著しくふえるが、内部欠陥の増大に伴っても増加した。こうしたことからボイドの発生原因として、分子状水素あるいはメタンが考えられた。

終わりに、本研究遂行にあたり多大の協力をされた工学修士・館野正毅君（現在、住友金属工業(株)）に深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. A. NELSON: API, (1970) 7, p. 941
- 2) 石塚, 千葉: 鉄と鋼, 56(1970) 1, p. 93 [技術資料]
- 3) 谷村, 角南, 中沢: 日本鋼管技報, (1968) 44, p. 150
- 4) 長谷川, 野村: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1961
- 5) 野村, 長谷川: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 191
- 6) L. C. WEINER: Corrosion, 17 (1961) 3, p. 109
- 7) 大倉: 鉄と鋼, 28 (1941), p. 30
- 8) 根本, 正岡, 田野崎: 溶接学会誌, 34 (1965) 8, p. 773
- 9) N. P. ALLEN, et al.: JISI, 174 (1953) June, p. 108
- 10) W. ヒューム・ロザリー: 鉄鋼物性工学入門 (平野訳), (1968), p. 157, [共立出版]
- 11) 長谷川, 野村, 篠原, 笹口: 学振 123 委報告, 15 (1974) 2, p. 141
- 12) J. H. E. JEFFES and H. MCKERRELL: JISI, 202 (1964) Aug., p. 666
- 13) H. J. GRABKE and E. MARTIN: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 11, p. 837
- 14) R. J. STEUBER and G. H. GEIGER: Corrosion, 22 (1966) 11, p. 309
- 15) 益子: ガスクロマトグラフ分析, (1967), [共立出版]
- 16) J. F. NEWMAN and L. L. SHREIR: JISI, 207 (1969) Oct., p. 1369
- 17) R. A. ORIANI: Acta Met., 18 (1970) Jan., p. 147
- 18) F. R. COE and J. MORETON: JISI, 204 (1966) April, p. 366
- 19) 下川: 鉄と鋼, 57 (1971) 12, p. 1792 [技術資料]
- 20) 長谷川, 野村: 第 21 回腐食防食討論会要旨集, (1974), 9 月, 仙台, p. 34