

## 스테인리스강에서 응력부식균열에 미치는 변형유기마르텐사이트의 영향

이 원식 · 권 숙인  
 고려대학교 금속공학과

### The effects of strain induced martensite on stress corrosion cracking in AISI 304 stainless steel

W. S. Lee and S. I. Kwun

*Dept. of Metallurgical Engineering, Korea Univ. Seoul, Korea*

The effects of strain induced martensite on stress corrosion cracking behavior in AISI 304 stainless steel in boiling 42 wt% MgCl<sub>2</sub> solution were investigated using monotonic SSRT and cyclic SSRT with R=0.1 stress ratio. As the amount of pre-strain increased, the failure time of the specimens in monotonic SSRT test decreased independent of the existence of strain induced martensite. The strain induced martensite seems to promote the crack initiation but to retard the crack propagation during stress corrosion cracking.

#### 1. 서 론

실온에서 준 안정상태인 오스테나이트 스테인리스강은 냉간가공 또는 변형에 의하여 변형유기마르텐사이트가 형성되고, 이 변형유기마르텐사이트가 스테인리스강의 피로거동<sup>1)</sup>과 부식환경내에서의 부식속도에 영향을 미친다고 보고되고 있으므로 이러한 변형유기마르텐사이트가 응력부식균열에 영향을 미치리라는 추론은 어렵지 않다.

이 변형유기마르텐사이트의 생성기구는 전단파의 교차에 의해 생성된다고 보고되고 있으며<sup>2~5)</sup>, 이때 변형유기마르텐사이트의 형성확률은 전단파의 형성가능성, 전단파의 교차가능성 그리고 화학적 구동력에 의해 좌우될 수 있다. 또한 온도증가에 따라

변태를 위한 bcc, fcc 또는 hcp 사이의 화학적 구동력이 감소하게 되고<sup>2)</sup>, 따라서 Md 점 이상의 온도에서는 전단파의 교차에 관계없이 변형유기마르텐사이트가 형성되지 않는다. 이런 변형유기마르텐사이트는 스테인리스강의 안정도가 떨어질 수록 그 변태량이 증가한다. 따라서 예민화처리시 탄화물 석출에 의해 입계부근의 오스테나이트 안정도가 저하하게 되므로 변형에 의한 변형유기마르텐사이트가 우선적으로 형성되게 된다.<sup>1,6)</sup>

본 연구에서는 변형유기마르텐사이트가 응력부식균열에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 오스테나이트의 안정도 및 변형량 그리고 반복응력(cyclic stress)등의 효과를 조사함으로써 전기화학적 측면과 파괴역학적 측면으로 변형유기마르텐사이트의

영향을 고찰하고자 하였다. 또한 스테인리스강의 경우에는 실온에서 소성변형시 가공경화에 의한 강도증가 뿐만 아니라 소성변형시 생성되는 변형유기마르텐사이트에 의해서도 강도의 증가가 발생하므로, 본 연구에서는 두가지 인자가 미치는 영향을 구별하기 위하여 한가지는 실온에서 가공함으로써 변형유기마르텐사이트가 존재토록 하였으며, 다른 하나는 Md 점 이상인 143°C에서 가공하여 변형유기마르텐사이트 없이 오직 가공경화만이 존재하도록 하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 오스테나이트 스테인리스강의 조성을 Table 1에 나타내었다. 오스테나이트 스테인리스 판재를 Fig. 1과 같은 형태의 인장시편으로 기계가공하여 아르곤 가스 분위기 내에서 1150°C의 온도로 1시간 동안 용체화처리를 행한 후, 다시 650°C에서 10시간동안 열처리 한 후 급냉시킴으로써 입계주위의 오스테나이트 안정도를 저하시켰다(예민화처리)<sup>7)</sup>. 그 후, 실온과 143°C 실리콘 기름 내에서 1%와 4%씩 각각 인장하여 각 조건의 시편을 제조하였다. 이때 오스테나이트의 Md 점이 50°C 이상 이므로<sup>8, 9)</sup> 실온에서 인장된 시편에는 변형유기마르텐사이트와 가공경화가 동시에 존재하지만 143°C 실리콘 기름내에서 인장된 시편의 경우에는 단지 가공경화만이 존재하게 된다. 따라서 이 시편들을 사용한 실험을 통하여 변형유기마르텐사이트 존재유무의 차이가 있는 같은 변형량의 시편들을 비교함으로써 가공경화에 의한 영향이 제외된 응력부식균열에 대한 변형유기마르텐사이트만의 영향을 조사하였으며, 또한 가공경화만이 존재하는 시편을 통하여 가공경화가 응력부식균열에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

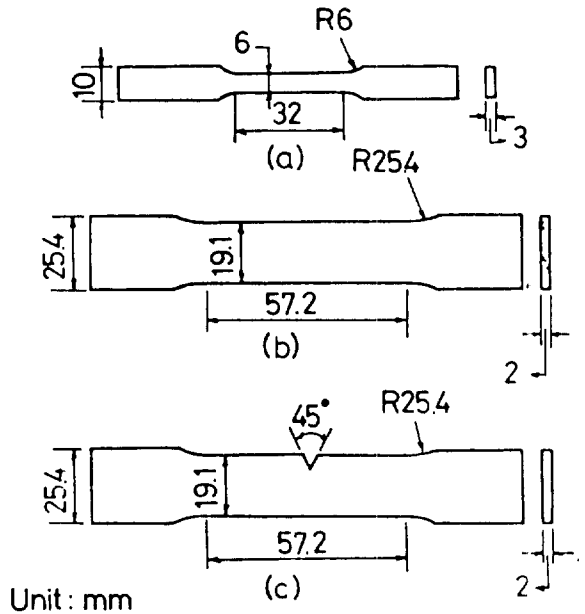


Fig. 1 Schematic illustration of the tension test specimen and crack propagation specimen  
(a), (b) tension test specimen  
(c) crack propagation specimen

변형유기마르텐사이트의 분포를 조사하기 위하여 Fig. 2와 같은 magnetic etching 방법을 사용하였다.<sup>10)</sup> 이 방법을 통하여 변형유기마르텐사이트의 분포는 실온에서 1%인장시 오스테나이트의 안정도가 낮은 입계에만 존재함을 알 수 있었고, 4%인장시에는 입계와 입내에 모두 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. Photo. 1에 실온에서 각각 1%, 4%인장된 시편의 magnetic etching된 사진을 나타내었다. 응력부식균열의 전파거동에 관한 연구시, 시편조건에 따른 강도차이의 영향을 배제하기 위하여 각 시편 조건의 항복 응력치에 대한 일정비율에 해당하는 응력을 가하여 실험을 행하였다. Table. 2는 본 실험에서 사용한 5가지 조건의 시편에 대해 실제 실

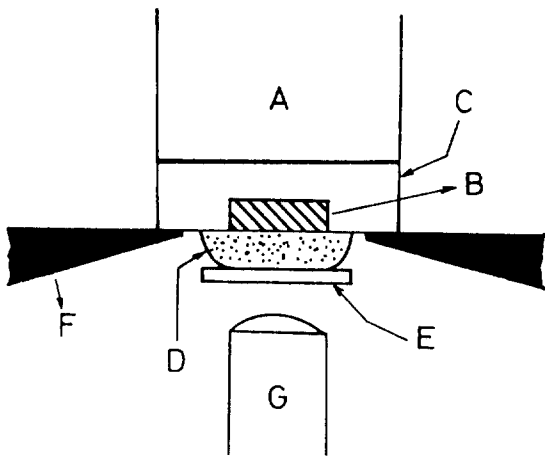
Table 1. The chemical composition of the specimen

AISI 304	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
wt %	0.07	0.64	1.05	0.03	0.007	8.51	18.12	-	0.034	Balance

험온도인 143°C에서 측정된 항복응력을 나타내었다. 이때 예민화처리만 행한 조건을 SEN, 실온에서

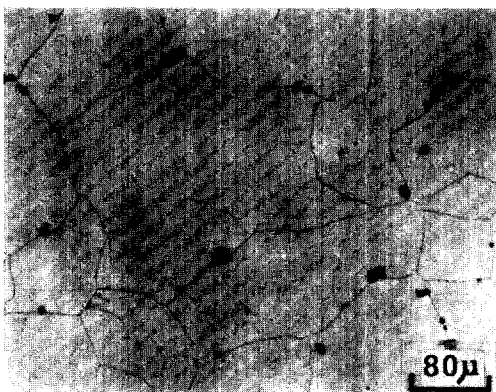
Table 2. Yield stress of each condition at 143 C

	SEN	MW1	MW4	W1	W4
Yield stress(kg/mm <sup>2</sup> )	14.5	19.5	24.2	17.3	23.1

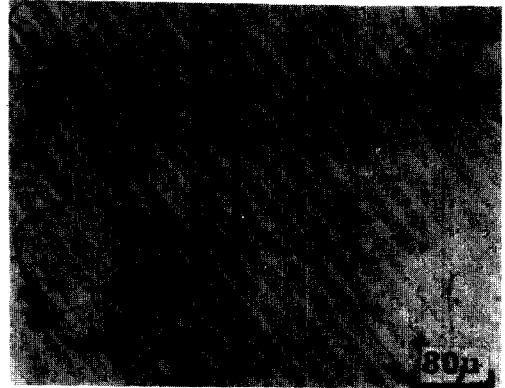


A : Magnet B : Specimen C : Specimen mount  
 D : Ferroluid E : Cover glass F : Microscope stage  
 G : Microscope

Fig. 2 Schematic illustration of magnetic etching method



(a)



(b)

Photo. 1 Optical microscopy of MW1 and MW4  
 (a) MW1(magnetic etching)  
 (b) MW4(magnetic etching)

각각 1%, 4% 인장시켜 변형유기마르텐사이트와 가공경화가 동시에 존재토록 한 조건을 MW1, MW4 그리고 143°C에서 1%, 4%인장시켜 변형유기마르텐사이트가 없이 가공경화만이 존재하도록 한 조건을 각각 W1, W4라 명명하였다.

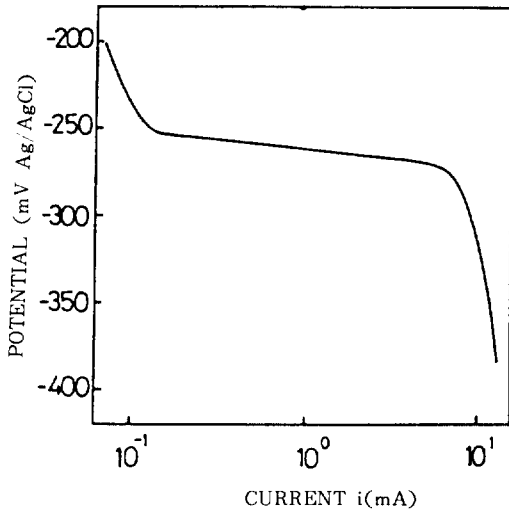
균열전파실험을 위하여 Fig. 1 (b)형태의 인장시편으로 각 조건의 시편을 가공한 후, Fig. 1 (c)와 같이 45°C의 V-노치를 도입시키고 2mm의 피로균열을 발생시킴으로써 예비균열을 도입하였다. 이렇게 제작된 시편을 사용하여 143°C에서 끓는 42wt% MgCl<sub>2</sub> 용액속에서 응력부식균열실험을 행하였다. 실험도중 발생하는 전위를 측정하기 위하여 Pt 상대전극과 Ag/AgCl 표준전극 그리고 각 시편을 작업전극으로 사용하였으며 여기서 조사한 전위를 분석함으로써 변형유기마르텐사이트와 가공경화기 응력부식균열에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하였다. 또한 응력부식균열실험을 위한 실험장치로 SSRT (Slow Strain Rate Test)를 사용하였으며, SSRT를 이용하여 monotonic SSRT와 cyclic SSRT 실험을 행하였다. SSRT의 cross head 속도는 1.2 × 10<sup>-3</sup> mm/min로 하였으며, cyclic SSRT에서는 응력비 R=0.1로하여 최대응력을 0.7σ<sub>s</sub> (여기서 σ<sub>s</sub>는 각 조건의 143°C에서의 항복응력)로 하는 삼각파형을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

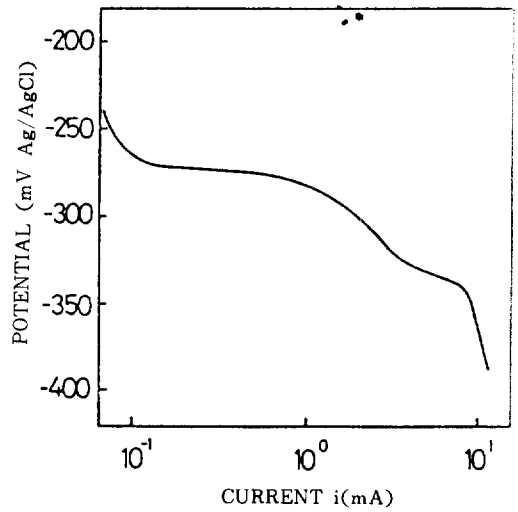
#### (1) 분극곡선에 의한 부식감수성 측정

각 조건의 시편을 사용하여  $143^{\circ}\text{C}$ , 42wt.%  $\text{MgCl}_2$  용액내에서  $10\text{mV}/\text{min}$ 의 주사속도로 분극곡선을 그렸다. 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과들

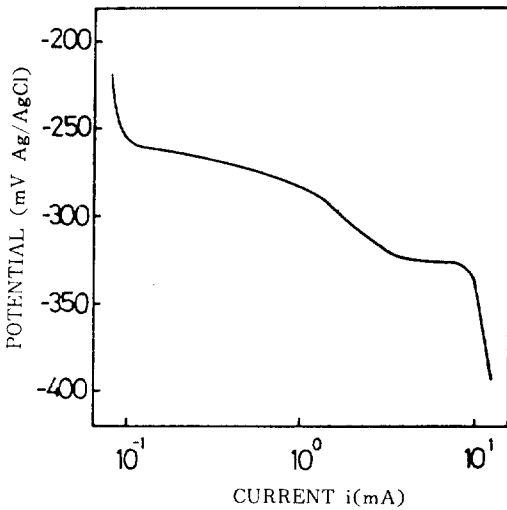
을 통하여 각 조건에서 약  $-200\text{mV}$  부터 전위가 부의 방향(-)으로 진행함에 따라 발생하는 전류의 양이 많아져 보다 많은 양극반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이로써 응력부식균열실험시 발생하는 전위 결과를 측정하여 응력부식균열거동을 예측할 수 있는 근거를 마련하였다.



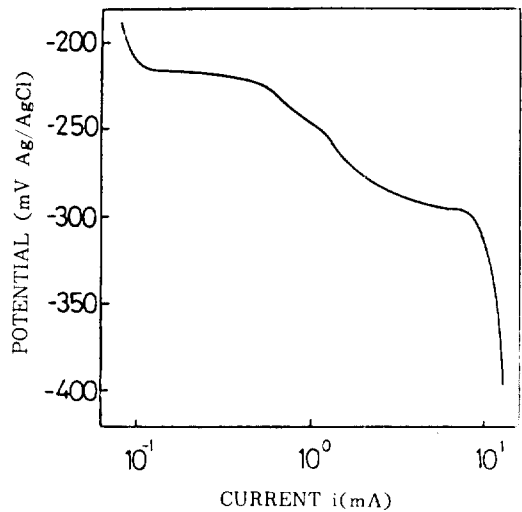
(a)



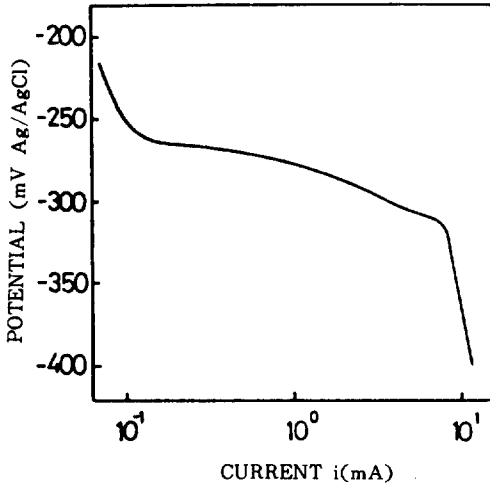
(c)



(b)



(d)



(e)

Fig. 3 Polarization curve of each condition in 143°C 42% MgCl<sub>2</sub> solution

(a) SEN (b) MW1 (c) W1 (d)MW4 (e) W4

(2) 인장시편을 사용한 용력부식균열실험

1) Monotonic SSRT

변형유기마르텐사이트와 가공경화가 동시에 존재하는 MW1, MW4 그리고 예민화처리만 행하여진 SEN의 monotonic SSRT 실험결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 이때 MW4, MW1, SEN의 순으로 파단이 일어났다. 가공경화만이 존재하는 W1, W4 그리고 SEN의 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과들로서 변형유기마르텐사이트의 존재와는 무관하게 변형량이 많을 수록 파단시간이 짧아짐을 알 수 있다. 변형유기마르텐사이트의 영향을 조사하기 위하여 변형량이 같은 MW1과 W1, 그리고 MW4와 W4의 결과를 비교하여 Fig. 6 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7을 통하여 변형유기마르텐사이트가 존재하는 조건이 더 짧은 최종파단시간을 보이는 것으로 미루어 변형유기마르텐사이트가 용력부식균열에 대한 감수성을 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7에서 알 수 있듯이 초기 전위는 MW4가 W4 보다 더 부의 방향(-)에 위치하고 있으나, 시

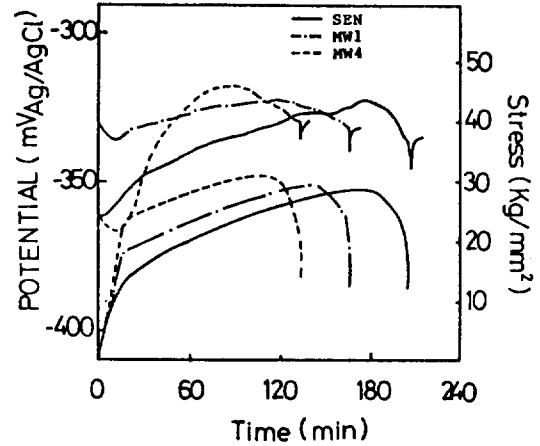


Fig. 4 Relative curves of stress-potential-time for SEN, MW1 and MW4 (monotonic SSRT)

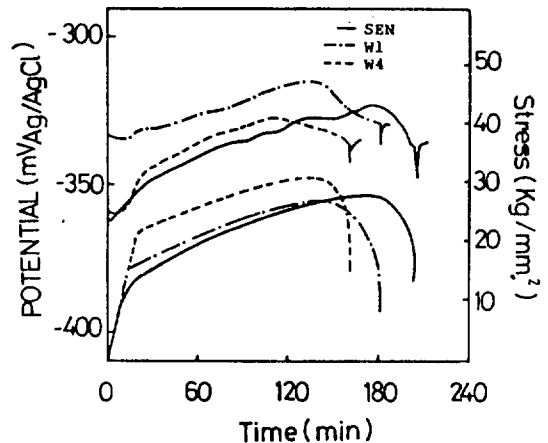


Fig. 5 Relative curves of stress-potential-time for SEN, W1 and W4(monotonic SSRT)

간이 지남에 따라 오히려 MW4의 곡선이 W4보다 훨씬 왼쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 이는 변형유기마르텐사이트의 양이 많이 존재하는 MW4시편의 경우 마르텐사이트와 기지가 각각 양극과 음극으로 작용하여 금속의 용해속도를 증가시킴으로써 용력부식균열 초기의 균열생성을 촉진시키지만 균열이 어느정도의 임계크기까지 성장한 후에는 다음의 cyclic SSRT에서 설명될 변형유기마르텐사이트의 영향에 의해 오히려 균열전파가 억제되는

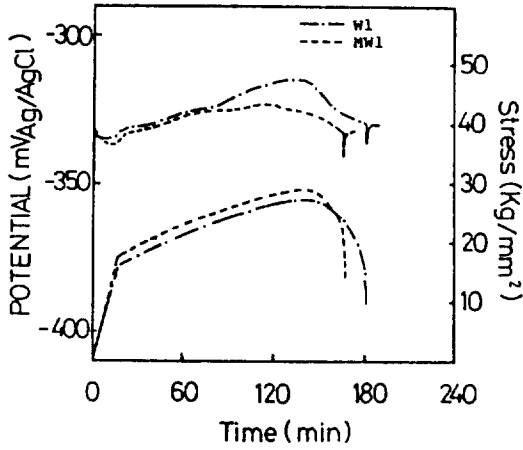


Fig. 6 Relative curves of stress-potential-time for MW1 and W1(monotonic SSRT)

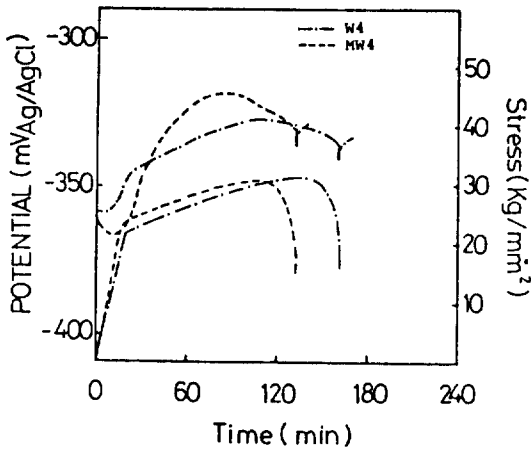
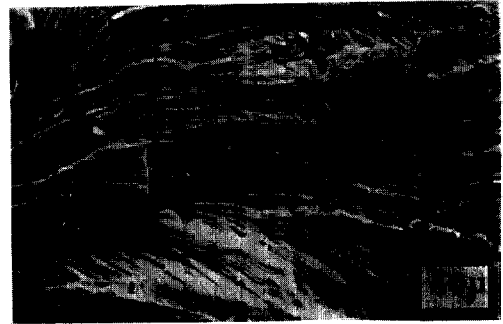


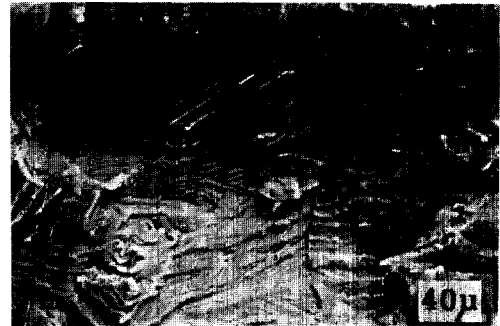
Fig. 7 Relative curves of stress-potential-time for MW4 and W4(monotonic SSRT)



(a)



(b)

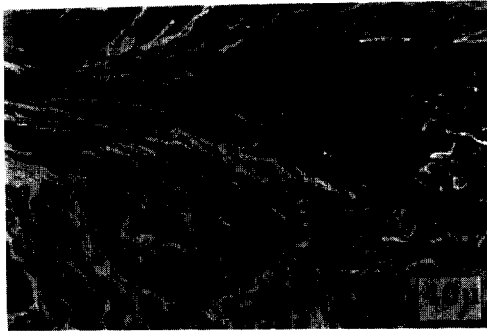


(c)



(d)

현상이 발생한다고 예측되어 진다. Monotonic SSRT에서의 파면사진이 Photo. 2에 나타나 있다. (a)는 SEN에서 슬립면을 따라 용해가 일어난 것으로 예측되는 fan shape pattern을 나타내고 있으며<sup>11, 12)</sup>, (b)는 입계에만 변형유기마르텐사이트가 존재하는 MW1에서 마르텐사이트를 따라 용해된 것으로 보이는 입계로의 균열 branching현상을 보이고 있다. 또한 fan shape pattern은 W1, W4에서도 나타나



(e)

Photo. 2 SEM fractographs of tension test specimen after monotonic SSRT

(a)SEN (b)MW1 (c)W1 (d)MW4 (e)W4

고 있다. 그러나 변형유기마르텐사이트가 입내에도 존재하고 있는 MW4의 경우에는 fan shape pattern이 보이지 않고 좀 더 불규칙하고 복잡한 파면양상을 보이고 있으며, 이것은 입내에 존재하는 변형유기마르텐사이트를 따라 부식이 진행되었기 때문에 일어난 파면양상으로 사려된다.

2) Cyclic SSRT

Fig. 8에 SEN, MW1, MW4의 cyclic SSRT실험 중 얻어진 전위의 변화를 나타내었다. MW4는 약 23 사이클에서 전위가 부의 방향(-)으로 급격히 떨어지고 MW1은 약 61 사이클, SEN은 약 91 사이클에서 이러한 현상을 찾아볼 수 있다. 이러한 결과로부터 기지보다 부식에 더욱 민감한 변형유기마르텐사이트를 따라 부식이 우선적으로 일어나고 따라서 균열생성이 빠르게 일어나고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 변형유기마르텐사이트의 양이 많을수록 균열생성이 빨리 일어난다. 이때 사이클 수에 따른 파단시간은 MW1이 가장 짧았고 SEN도 약 400 사이클정도에서 파단이 일어났으나 MW4의 경우 500 사이클 이상이라도 파단이 일어나지 않았다. 따라서 monotonic SSRT를 이용한 실험에서 얻어진 Fig. 7에서 예상했던 변형유기마르텐사이트의 균열전파억제현상을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 마르텐사이트가 존재하지 않는 SEN, W1, W4의 cyclic SSRT실험결과이다. 여기서 알 수 있듯이 변형유기마르텐사이트변태가 일어나지 않고 단지 가공경화만 발생한 W1, W4의 경우에는 MW1, MW4에서와 같은 급격한 전위 저하현상이 나타나지 않고 있다. 이 결과로부터 W1과 W4에서는

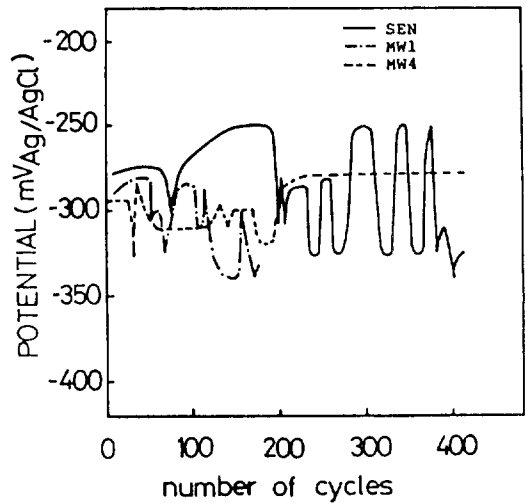


Fig. 8 Variation of potential during cyclic SSRT for SEN, MW1 and MW4

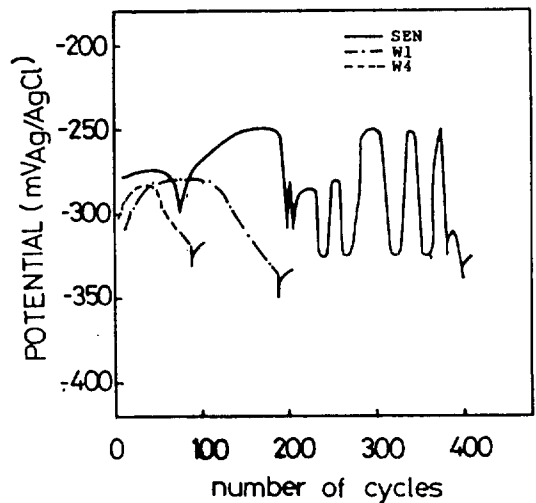


Fig. 9 Variation of potential during cyclic SSRT for SEN, W1 and W4

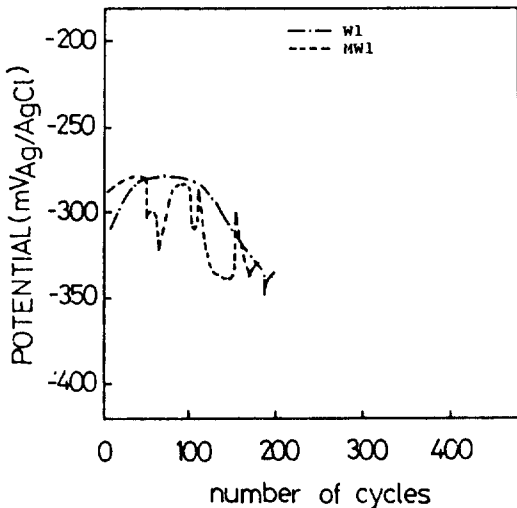


Fig. 10 Variation of potential during cyclic SSRT for MW1, W1

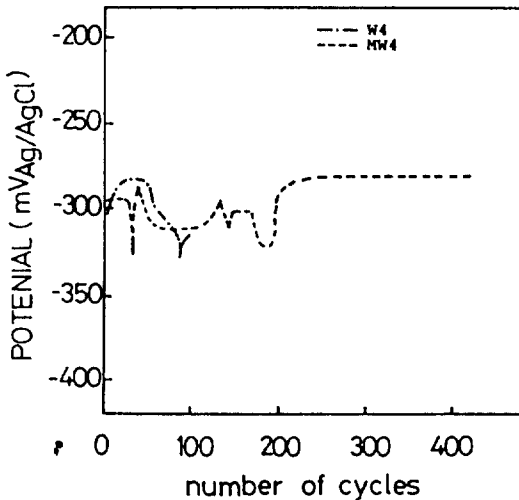


Fig. 11 Variation of potential during cyclic SSRT for MW4, W4

변형유기마르텐사이트가 존재하는 MW1, MW4에서와 같이 빠른 균열생성현상이 나타나지 않고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 W1과 W4에서도 변형량이 많을 수록 최종파단 시간은 짧아졌다. 이는 monotonic SSRT를 이용하여 얻어진 Fig. 5의 결과와 일치하고 있으며 Fig. 8과 Fig. 9를 연관지어 생

각할 때, 변형유기마르텐사이트가 균열생성을 촉진한다는 것을 알 수 있다. 변형유기마르텐사이트의 영향만을 조사하기 위하여 W1과 MW1을 Fig. 10에 비교하였다. 여기에서도 역시 변형유기마르텐사이트가 존재하는 MW1이 파단되기 까지의 사이클 수가 적었다. Fig. 11에 W4와 MW4의 cyclic SSRT 실험결과를 나타내었다. Photo. 3에 cyclic SSRT 실험 후의 SEN 조건의 파면사진을 나타내었다. Monotonic SSRT에서와 유사하게 슬립면을 따라 용해된 양상을 보이는 곳(Photo. (3))도 있으나 (b)와 같이 피로파면의 striation<sup>13)</sup>과 유사한 양상을 나타내는 곳도 있다. (c)는 (b)를 확대한 사진이다. (c)에서 알 수 있듯이 striation 모양들 사이에 용해가 일어난 흔적이 보이므로 피로거동의 striation과는 다른 기구에 의한 균열전파임을 알 수 있다. Photo. 4는 MW1, W1, W4의 파면사진을 나타낸다. MW1, W1, W4 조건의 파면에서도 역시 striation과 유사한 양상이 나타났으며, 또한 슬립면을 따라 용해가 일어난 파면양상을 볼 수 있다. MW4에서 나타난 균열전파역제현상의 이유를 조사하기 위하여 cyclic SSRT에서 균열전파가 정지된 MW4 시편을 액체질소속에 약 20분 정도 침적시킨 후 급힘에 의해 파단시켰다. 이때의 파면사진이 Photo. 5에 나타나 있다. 여기서 입내균열로 진행된 부분은 균열생성 및 초기의 균열전파에 의한 것이며 입계균열의 양상은 저온에서의 급힘에 의해 발생한 것이다. 파면양상이 천이된 경계를 자세히 관찰하면 균열이 입계에서 억제되고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 균열이 진전함에 따라 균열선단은 결정립에 소성변형을 유발시켜 소성변형에 의한 가공경화와 소성변형에 따른 변형유기마르텐사이트로의 변태에 의해 결정립강화가 일어나게 된다.

이 강화로 결정립의 슬립 step형성이 억제되고 따라서 입내균열로의 균열전파가 진행되지 못하므로 이때 균열은 입계균열로의 천이가 일어나야 하지만, 이미 입계에 형성되어 있는 변형유기마르텐사이트의 영향으로 입계도 강화가 되어 있으므로 진행하던 균열선단의 응력집중이 입계변형유기마르

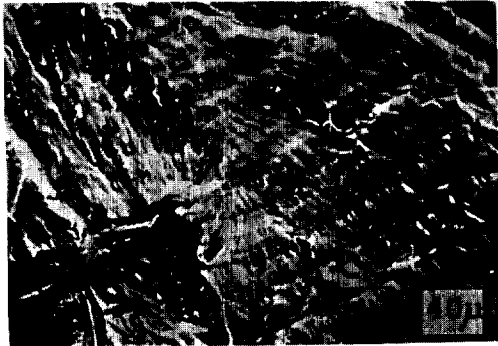


텐사이트의 파괴응력을 초과하지 못하는 한 입계균열로의 전이도 억제되므로 결국 진행하던 균열은 입계에서 균열전파가 정지된다고 사려된다. 4% 변형된 MW4와 W4의 비교에서 W4에서는 균열전파

억제현상이 나타나지 않고 전반적인 입내균열양상을 보인 것으로 미루어 보더라도 MW4에서 변형유기마르텐사이트가 균열전단의 결정립강화에 영향을 주었다는 것을 알 수 있다.



(a)

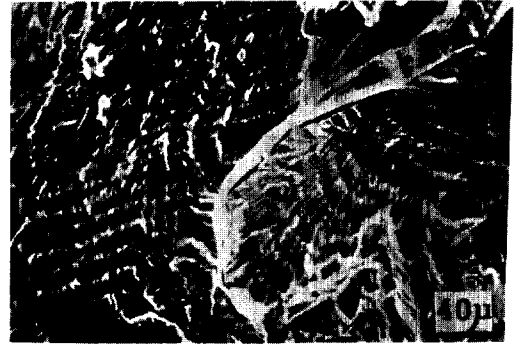


(b)



(c)

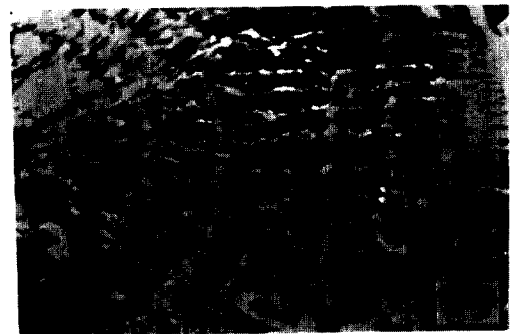
Photo. 3 SEM fractographs of SEN tension test specimen after cyclic SSRT (a). (b). (c) is an enlarged photograph of an area in (b)



(a)



(b)



(c)

Photo. 4 SEM fractographs of tension test specimen after cyclic SSRT (a)MW1 (b)W1 (c)W4

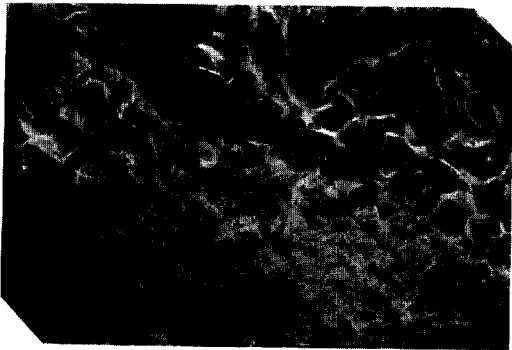


Photo. 5 SEM fractographs of MW4 tension test specimen after cyclic SSRT(25X)

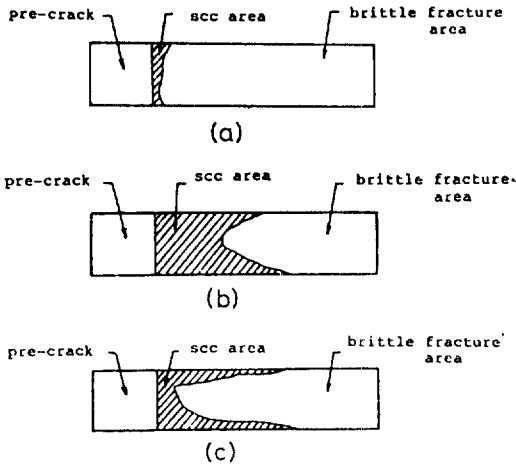


Fig. 12 Schematic diagram of fracture morphologies(monotonic SSRT) (a)SEN (b)MW1 (c) MW4

(3) 균열전파 시편을 사용한 응력부식균열실험

1) Monotonic SSRT

SEN, MW1 그리고 MW4 시편을 monotonic SSRT 를 사용하여 균열전파실험을 행한 후 이때 균열이 전파된 영역과 전파되지 않은 영역의 도식적 설명을 Fig. 12에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이

MW1에서만 균열이 응력부식균열에 의해 전파했을 뿐 SEN과 부과응력을  $\sigma_c$ 까지 증가시킨 MW4에서

는 정상적인 응력부식균열전파가 일어나지 않았다. SEN의 경우 약 60분이 경과한 후에 균열선단에서 blunting이 발생했으며, 그 후 계속 증가하는 부과응력에 의해 균열선단에 매우 큰 소성영역이 발생했고 더 이상 균열이 전파하지 못했다. 이 현상은 균열선단에서의 용해속도보다 변형속도가 현저히 크기 때문에 응력부식 균열에 의한 파괴가 아니라 단지 기계적인 소성변형에 의해 발생한 현상으로 사려된다. MW4에서 실질적인 균열전파가 일어나지 않은 것은 2mm의 예비균열 도입으로 인하여 실험 초기부터 균열선단부에 응력확대현상이 일어나고, 이 영향으로 앞의 MW4인장시편을 사용한 cyclic SSRT에서 설명된 바와 같이 균열선단부에서의 결정립강화와 변형유기마르텐사이트변태에 의한 입계강화로 인해 균열전파가 억제되었기 때문이라고 사려된다.

2) Cyclic SSRT

SEN, MW1, MW4시편의 cyclic SSRT에서 얻어진 사이클 수에 따른 균열전파길이를 Fig. 13에 나타내었다. 이때 역시 MW4는 균열전파가 일어나지 않았으며, 이 현상은 MW4의 앞의 다른 실험결과에서 이미 언급하였다. SEN과 MW1에서는 균열선단부에서 슬립을 억제할 만큼 충분한 결정립강화가 일어나지 않으므로 입내균열전파의 양상으로 균열이 진행하였으며 이 파면을 Photo. 6에 나타내었다. SEN과 MW1의 균열전파현상을 파괴역학적 관점으로 분석하기 위하여 응력확대계수  $\Delta K$ 와  $da/dN$ 과의 관계를 Fig. 14에 나타내었다. SEN, MW1 모두 균열전파 초기에 균열의 branching 효과<sup>14)</sup>에 의하여 균열전파속도가 감소하는 현상이 나타났으며, SEN이 MW1보다 균열전파속도가 빠르게 나타나고 있는데 이는 균열이 성장함에 따라 균열선단부에서의 결정립강화는 1% 예비변형률에 의해 이미 미소하게나마 강화되어져 있는 MW1에서 SEN보다 더 빠르게 일어나므로, MW1에서의 슬립형성이 보다 어려워지기 때문이라고 사려된다. 또한  $\Delta K$ 가 약  $65 \text{ kg}/\text{mm}^{3/2}$  부근에서 SEN과 MW1의 균열전파속도가

같아지는 것은 균열전파가 진전됨에 따라 균열선단 부의 결정립강화정도가 비슷해지며, 응력부식에 의한 균열전파 보다는 기계적인 균열전파가 우세하기

때문이라고 사려된다.

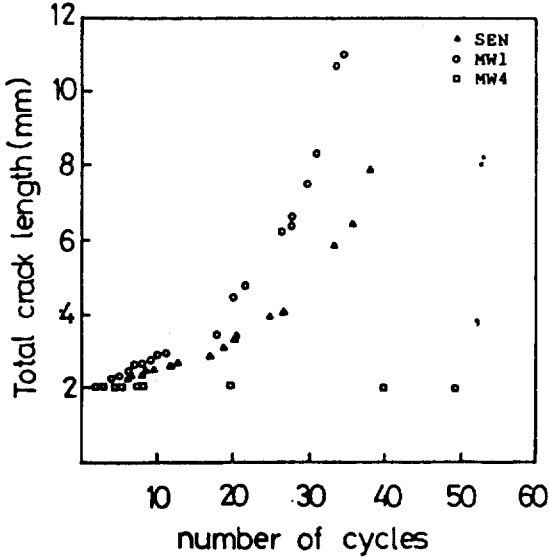
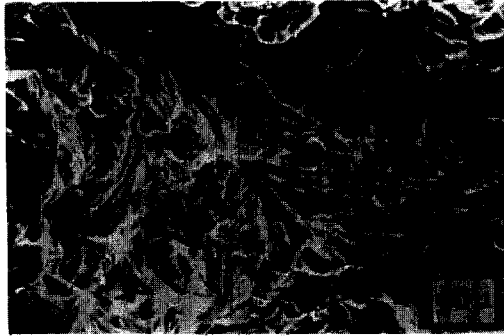


Fig. 13 Stress corrosion crack length vs. number of load cycles for SEN, MW1 and MW4 in cyclic SSRT



(a)



(b)

Photo. 6 SEM fractographs of crack propagation specimen after cyclic SSRT

(a) SEN (b) MW1

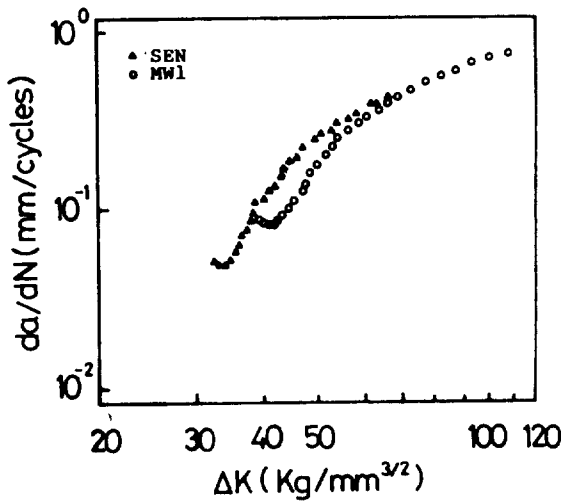


Fig. 14 Effect of stress intensity on S.C.C. velocity in cyclic SSRT

#### 4. 결 론

오스테나이트 스테인리스강에서 변형유기마르텐사이트가  $Cl^-$  분위기에서 응력부식균열에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 예비가공량이 많을 수록 단순인장에 의한 응력부식균열시 파단시간은 변형유기마르텐사이트의 존재유무에 관계없이 감소한다.
2. 변형유기마르텐사이트의 양이 많을 수록 균열발생에 대한 감수성은 증가한다.
3. 재료의 입내 및 입계에 변형유기마르텐사이트가

형성되어 있을 때에는 입내변형유기마르텐사이트에 의한 결정립강화와 입계변형유기마르텐사이트에 의한 입계강화로 인해 균열전파가 억제된다.

### 참 고 문 헌

1. 조윤성, 권숙인, 대한금속학회지, 26권, 1호, 62(1988)
2. G. B. Olson and M. Cohen, Met. Trans. , 6, 791 (1975)
3. F. Lecroisey and A. Pineau, Met. Trans. , 3, 387 (1972)
4. J. A. Venables, Phil. Mag. , 7, 35 (1964)
5. P. L. Manganon and G. Thomas, Met. Trans. , 1, 1577 (1970)
6. C. L. Briant, "Metallurgical aspects of environmental failure", 127
7. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford, Trans. Amer. soc. Steel Treating. 21, 481 (1933)
8. S. S. Hecker, M. G. Stout, X. P. Staudhammer and J. L. Smith, Met. Trans. , 13A, 619 (1982)
9. J. Dash and H. M. Otte, Acta Met. , 11, 1169 (1963)
10. George F. Vander Voort, "Applied metallography", (1986) 53
11. T. Misawa, Corrosion, 37, 427 (1981)
12. T. Nakayama and M. Takano, Corrosion, 37, 226(1981)
13. T. Makayama and Takano, Corrosion, 41, 592 (1985)
14. 青木孝夫 金尾正治, 鐵と鋼, 63, 1134 (1977)