



## 入門講座

鋼の防錆・防食技術—5

# 鋼中への水素吸収の電気化学と水素脆化

Electrochemical Analysis of Hydrogen Absorption into Steels and Hydrogen Embrittlement

東京工業大学大学院 理工学研究科  
准教授

多田英司  
Eiji Tada

東京工業大学  
名誉教授

水流 徹  
Tooru Tsuru

## 1 はじめに

近年、CO<sub>2</sub>など温室効果ガスの排出量削減目標が掲げられるなど、地球環境保全が全世界的に叫ばれており、それに関わるあらゆる分野に省資源、省エネルギー化が求められている。当然、鉄鋼材料の製造や鋼構造物の維持管理においても例外ではない。鉄鋼分野における一つの方策として、高強度、軽量化による鉄資源使用量の削減と燃費向上を中心としたエネルギー削減が計られている。鉄鋼材料の最大の特徴として、元素添加、熱処理、加工を組み合わせることで材料特性を変幻自在に変えることができるので、鉄鋼材料の高強度、高靱性化はDP鋼やTRIP鋼などに見られるようにこれまで継続的に進められている<sup>1)</sup>。最近話題となっている東京ゲートブリッジや東京スカイツリーなどの超巨大鋼構造物が実現できたのも、高強度鉄鋼材料の開発があったからこそである。

しかし、高強度鉄鋼材料の欠点として、鋼材内に吸収された水素によって遅れ破壊をはじめとする水素脆化感受性が高くなることが挙げられる<sup>2)</sup>。また、鉄鋼材料の多くは大気環境で使用されるため、水素压力容器など特殊環境を除くと、水素源として、大気腐食反応にともない発生する水素が極めて重要であるといわれている<sup>3)</sup>。

本稿では、はじめに、水溶液環境におかれた金属材料表面で起こる水素発生・吸収反応の電気化学的取り扱いについて概説し、次いで腐食反応にともなう水素吸収と水素による鋼材の脆化について簡単に述べたいと思う。

## 2 金属表面における水素発生反応と水素吸収反応

### 2.1 水素発生反応

水の電位-pH図<sup>4)</sup>からわかるように、1atmの常温大気環境において、水は1.23V幅の安定領域を有している。この領

域においては、水素イオン(ヒドロニウムイオン)、水酸化物イオン、水分子が安定に存在できるが、その領域の下限と上限を超えると、それぞれ水素および酸素が発生することになる。

例えば、酸性水溶液中において、水素が発生する水素電極反応は式(1)で示される。これは、金属表面におけるヒドロニウムイオンの還元反応である。

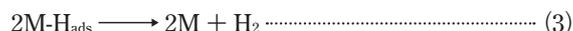


この反応は、図1に示すようにいくつかの素反応の組み合わせからなっている。すなわち、水溶液の沖合から金属表面へのヒドロニウムイオンの拡散(①)、金属表面でのヒドロニウムイオンの放電反応による吸着水素原子の生成(②)、吸着水素原子から水素分子の生成(③)である。

これらのうち、吸着水素原子の生成反応はVolmer反応(電気化学反応、図中E)とよばれ、式(2)で表される。金属表面をMで表すと、



となる。また、吸着水素原子M-H<sub>ads</sub>から水素分子が生成する反応には、式(3)および式(4)の2種類がある。これらは、吸着水素原子から水素分子の生成する反応が、化学反応(C)によるか放電反応(E)によるかで区別され、それぞれ



である<sup>5,6)</sup>。式(3)、(4)は、それぞれTafel反応(C)、Heyrovsky反応(E)とよばれている。よって、式(1)の水素分子の生成反

応は、Volmer反応からTafel反応を経る過程、もしくはVolmer反応からHeyrovsky反応を経る過程のいずれかで進行することになる。このとき、その反応の速度は、各素過程の反応速度で決まることになる。

今、水素分子の生成が、Vomer反応からTafel反応を経る過程によって進行し、さらにVolmer反応が律速段階 (Rate-determining step, r.d.s.) にあるときを考える<sup>7)</sup>。このとき、水素発生反応は、



となる。ここで、式(2)'および式(3)'の右向き、左向きの反応速度をそれぞれ $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_{-1}$ 、 $v_{-2}$ とし、さらに、式(3)'で生成した水素分子が電極表面から速やかに除去されるとする。また、式(2)'の反応1回で1個のM-H<sub>ads</sub>が形成するので、 $v_2$ は、

$$v_1 - v_{-1} = 2v_2 \dots\dots (5)$$

と表される。よって、この反応過程によって観測される電流密度*i*は、

$$i = F(v_1 - v_{-1}) = 2Fv_2 \dots\dots (6)$$

となる。ただし、*F*はファラデー定数 (96485C/mol) である。つぎに、式(2)'および(3)'の右向き、左向きの速度定数をそれぞれ $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_{-2}$ として、式(6)の中身を表現する。今、対称因子を $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ )、M-H<sub>ads</sub>の表面被覆率を $\theta$ とすれば、式(5)より

$$k_1(1-\theta) a_{H_3O^+} \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) - k_{-1}\theta \exp\left(\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right) = 2k_2\theta^2 \dots\dots (7)$$

となる。ただし、*R*はガス定数 (8.3145J/molK)、*T*は絶対温度、 $a_{H_3O^+}$ は、ヒドロニウムイオンの活量、*E*は電極電位である。ここで、電極電位*E*は、平衡電極電位を*E*<sub>c</sub>、過電圧を $\eta$ とすれば、

$$E = E_c + \eta \dots\dots (8)$$

であるので、式(7)は、

$$k'_1(1-\theta) - k'_{-1}\theta = 2k_2\theta^2 \dots\dots (9)$$

と表すことができる。ただし、簡単のため

$$k'_1 = k_1 a_{H_3O^+} \exp\left(-\frac{\beta FE_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \dots\dots (10)$$

$$k'_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(1-\beta) FE_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta) F\eta}{RT}\right) \dots\dots (11)$$

と置き換えた。

また先に述べたように、式(2)'の反応が律速段階にあり、 $k_2 \gg k'_1, k'_{-1}, 1 - \theta \doteq 1$ として、式(9)を整理すると、

$$\theta \approx \sqrt{\frac{k'_1}{2k_2}} \dots\dots (12)$$

となる。よって、電流密度は、

$$i = 2Fk_2\theta^2 = Fk_1 a_{H_3O^+} \exp\left(-\frac{\beta FE_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \dots\dots (13)$$

と導かれる。

式(13)からは様々な水素電極反応パラメータを求めることができる。例えば、Tafel勾配*b*<sub>c</sub>は、

$$b_c = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right)_{pH} = -\frac{2.303RT}{\beta F} \dots\dots (14)$$

であるから、*T* = 298K、 $\beta = 0.5$ とすれば、*b*<sub>c</sub>  $\doteq$  -120mV/decとなる。また、水素発生電流のpH依存性 ( $\partial \log i / \partial pH$ ) <sub>$\eta$</sub> は、

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial pH}\right)_{\eta} = -1 \dots\dots (15)$$

と求められる。さらに、吸着水素原子の表面被覆率 $\theta$ について、その過電圧および電流依存性は、それぞれ、

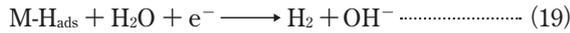
$$\frac{\partial \log \eta}{\partial \log \theta} = -\frac{2.303RT \times 2}{\beta F} \doteq -240 \text{ (mV/dec)} \dots\dots (16)$$

$$\frac{\partial \log \theta}{\partial \log i} = 0.5 \dots\dots (17)$$

となる。

以上から、水素発生反応の素過程の組み合わせと律速段階を決めることにより、いくつかの重要な反応パラメータを求めることができる。そして、実際に測定される反応パラメータと理論解析のパラメータとを比較することにより、金属表面における水素発生反応の素過程の詳細を推定することが可能となる。

ところで、上記の解析例では酸性水溶液中における水素発生反応を取り上げた。しかし、中性からアルカリ性水溶液中では、ヒドロニウムイオン濃度が低いため、Volmer反応およびHeyrovsky反応は、それぞれ式 (18)、式 (19) で表される水の還元反応となる。



この場合においても、先の酸性水溶液中での解析と同様に、各種パラメータを求めることができる。表1に、酸性からアルカリ性水溶液中における水素発生反応パラメータを整理して示す。後の2.3節において、実際に得られた反応パラメータを利用して水素発生反応機構を検討する。

2.2 吸着水素原子の吸収反応

図1のVolmer反応で生成した吸着水素原子の大部分は、Tafel反応もしくはHeyrovsky反応によって水素分子となり、金属表面から脱離していく。しかし、一部の吸着水素原子は金属表面直下の金属内部 (Sub-surface) に吸収される (図1)<sup>5)</sup>。



このとき、右向きおよび左向きの反応速度を、 $v_3$ 、 $v_{-3}$ 、速度定数を  $k_3$ 、 $k_{-3}$  とすれば、水素吸収反応速度  $v_{ab}$  は、

$$v_{ab} = v_3 - v_{-3} = k_3 \theta C_{ad}^0 - k_{-3} C_{ab} \dots\dots\dots (21)$$

となる。ただし、 $C_{ab}$ は吸収水素濃度、 $C_{ad}^0$ は吸着水素原子の飽和濃度である。すなわち、この速度  $v_{ab}$  でもって水素原子が金属内部に吸収されることになり、遅れ破壊など水素脆化の原

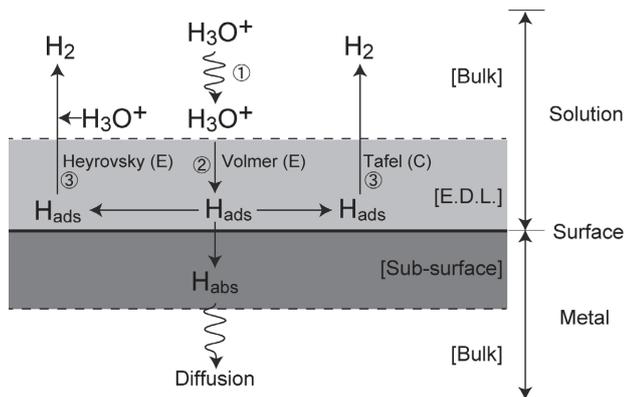


図1 水溶液中における金属表面での水素発生反応と水素吸収反応

因となる。

金属内部に吸収された水素量を測定するにはいくつかの方法がある。そのうち、装置が簡便で、その場測定できる電気化学的水素透過法 (Devanathan法) がよく利用されている<sup>8,9)</sup>。この方法では、図2に示すように、2つの容器で金属の板材を挟み、その両側で別々に電気化学的条件を制御できる電気化学セルを構成する。水素吸収側セル (右側) では、カソード分極もしくは腐食反応にともなって発生した水素の一部が金属内部に吸収される。吸収された水素は、金属内部を拡散して、引き出し側セル (左側) の金属表面に到達する。そこで、到着した水素原子が速やかに酸化されてヒドロニウムイオンになるようにアノード分極すれば水素透過電流が測定され、水素吸収量や水素拡散係数の推定に利用することができる。電気化学的水素透過法の詳細ならびに数学的取り扱い、多くの解説があるのでそれらを参照していただきたい<sup>10)</sup>。

電気化学的水素透過法で求められる水素透過電流は、金属内部における水素の拡散速度として考えることができる。よって、水素引き出し側セルにおいて速やかに酸化反応が起こるように制御すれば、水素透過電流  $i_p$  は、Fick'sの第1法則より、

$$i_p = -FD_H \left( \frac{\partial C_{ab}}{\partial x} \right) = \frac{FD_H C_{ab}}{L} \dots\dots\dots (22)$$

で表されることになる。ただし、 $L$ は金属板材の厚さである。このときの金属内部の水素濃度プロファイルを描くと図3の様になる。

一方、金属内部における吸収水素原子の拡散が、式 (20) の反応と比べて十分に遅いとすれば、吸着水素原子と吸収水素

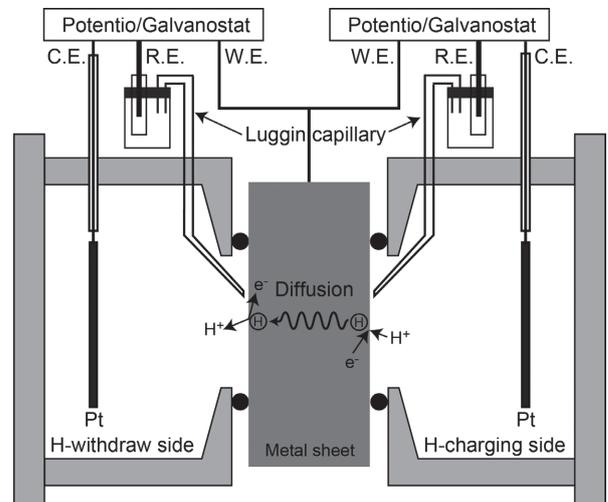


図2 電気化学的水素透過試験法 (Devanathan法) の模式図

原子の間の吸収反応が平衡とみなせるので、式 (21) は、

$$K\theta C_{ad}^0 - C_{ab} = 0 \dots\dots\dots (23)$$

と書き換えることができる。ただし、 $K (= \frac{k_3}{k_{-3}})$  は平衡定数である。よって、吸収水素濃度は、

$$C_{ab} = KC_{ad}^0\theta \dots\dots\dots (24)$$

となり、 $K$ および $C_{ad}^0$ を定数とすれば、表面被覆率に比例することになる。結果、式 (24) を式 (22) に代入すれば水素透過電流は、

$$i_p = \frac{FD_H KC_{ad}^0 \theta}{L} \dots\dots\dots (25)$$

と表わすことができる。

### 2.3 鋼表面での水素発生反応と水素吸収

矢澤らは、異なるマルテンサイト比率 (0%Mおよび95%M) を有する炭素鋼を用いて、電気化学的水素透過法により水素発生反応および水素吸収反応を調査した。図4は、pH4に調整したリン酸緩衝溶液中におけるカソード電流と水素透過電流の結果である<sup>11)</sup>。水素発生反応のTafel勾配 $b_c$ は、0%Mで-100mV/dec、95%Mで-120mVと報告されている。また、図5(a)の水素透過電流の電位依存性は、0%Mで-240mV/dec、

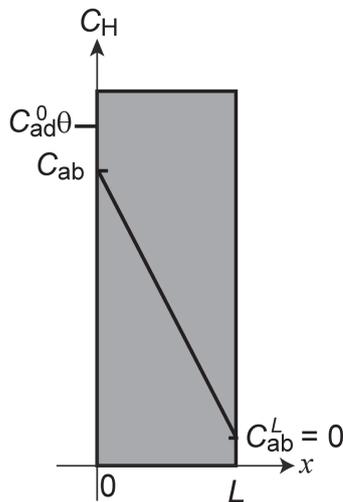


図3 Devanathan法における金属/水溶液界面および金属内部における水素濃度プロファイル

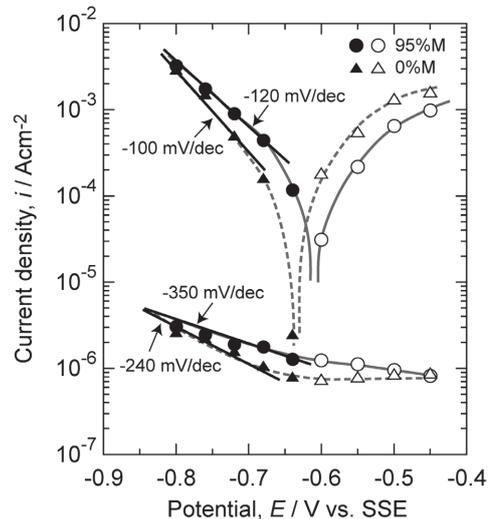


図4 マルテンサイト比率が異なる鋼材の水素発生電流 ( $i_c$ ) と水素透過電流 ( $i_p$ ) の電位依存性<sup>11)</sup>

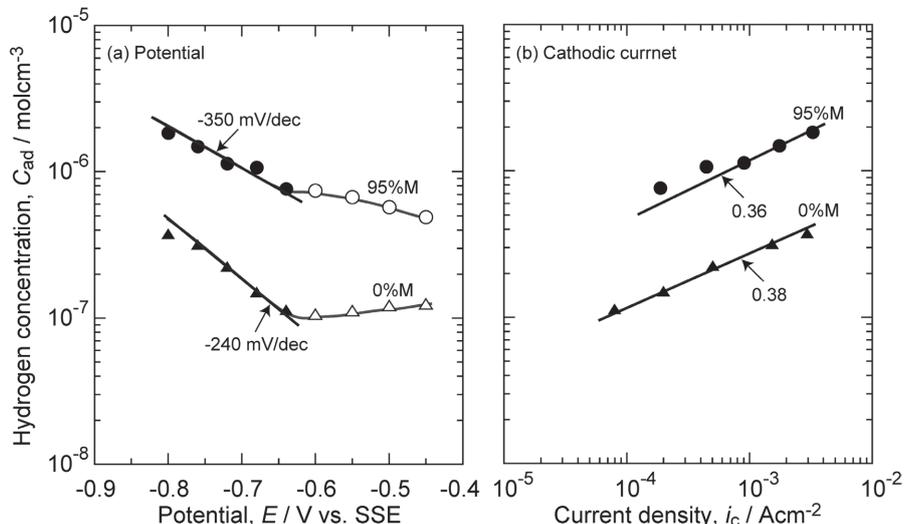


図5 水素透過電流から計算された鋼材の表面水素濃度に対する電位 (a) およびカソード電流 (b) の影響<sup>11)</sup>

95%Mで-350mV/dec、カソード電流依存性は0%Mで0.38、95%Mで0.36と0.5に近い値が見積られている。これらのデータを表1の反応パラメータと比較すると、いずれの材料でも水素発生反応がVolmer反応が律速段階で後続反応がTafel反応の場合(A-1)か、Volmer反応とTafel反応が混合律速になっている場合(A-5)に近いといえる。また、水素発生反応機構が、マルテンサイト比率にあまり依存しないことが示唆された。

ここで、Volmer反応とTafel反応が混合律速にあるとき、水素発生電流*i<sub>c</sub>*と水素透過電流*i<sub>p</sub>*の比をとると、式(25)から、

$$i_p/i_c = \frac{D_H K C_{ad}^0}{L} \sqrt{\frac{a_{H_3O^+}}{2k_1 k_2}} \exp\left(\frac{\beta F E_c}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F \eta}{2RT}\right) \dots\dots\dots (26)$$

となる。ゆえに、

$$\log(i_p/i_c) = const. + \frac{\beta F \eta}{2.303 \times 2RT} \dots\dots\dots (27)$$

が導かれる。すなわち、*i<sub>p</sub>*/*i<sub>c</sub>*を水素吸収効率とすると、そのTafel勾配*b<sub>p</sub>*は、

$$b_p = \frac{2.303 \times 2RT}{\beta F} = -2b_c \dots\dots\dots (28)$$

となり、水素発生反応のTafel勾配*b<sub>c</sub>*の-2倍となる。図6は、

図4より求めた水素吸収効率*i<sub>p</sub>*/*i<sub>c</sub>*を電極電位に対して片対数プロットしたものであるが、0%Mのとき170mV/dec、95%Mのとき200mV/decとなり、おおよそ実験結果が式(28)の関係を満たしているといえる。よって、カソード分極が大きくなるにつれて水素発生反応および水素吸収反応も加速されるが、水素発生反応の加速率が水素吸収反応のそれよりも高いため、結果として水素吸収効率が低下することになる。例えば、図4および図6より、電位が-0.8Vから-0.65Vに増加すると、水素発生電流が約1.5桁減少するのに対して、水素

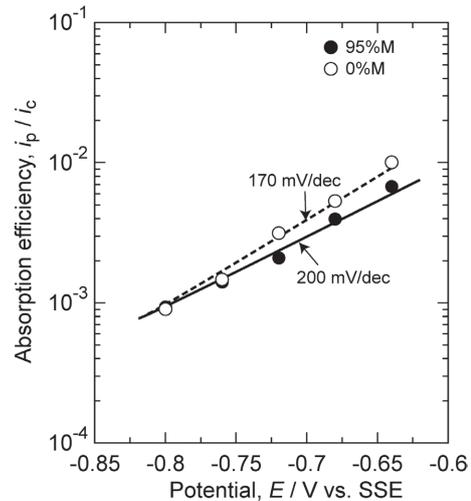


図6 マルテンサイト比率の異なる鋼材に対する水素吸収効率の電位依存性

表1 水素発生反応機構とその電極反応パラメータ

No.	H <sub>2</sub> evolution reaction	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right)_{pH}$ (mV/dec)	$\left(\frac{\partial \log i}{\partial pH}\right)_\eta$	$\frac{\partial \log \theta}{\partial \log i}$	$\frac{\partial \eta}{\partial \log \theta}$ (mV/dec)	$\frac{\partial \log \theta}{\partial pH}$
A-1	Volmer(r.d.s.) → Tafel	-120	-1	0.5	-240	-0.5
B-1		-120	0	0.5	-240	0
A-2	Volmer → Tafel(r.d.s.)	-30	-2	0.5	-60	-1
B-2		-30	-2	0.5	-60	-1
A-3	Volmer(r.d.s.) → Heyrovsky	-120	-1	1	-	0
B-3		-120	0	1	-	0
A-4	Volmer → Heyrovsky(r.d.s.)	-40	-2	1	-60	-1
B-4		-40	-1	1	-60	-1
A-5	Volmer → Tafel (Coupled)	-120	-1	0.5	-240	-0.5
B-5		-120	0	0.5	-240	0
A-6	Volmer → Heyrovsky (Coupled)	-120	-1	1	∞	0
B-6		-120	0	1	∞	0

A: 酸性水溶液中, B: 中性からアルカリ性水溶液中  
r.d.s.: 律速段階, Coupled: 混合律速

吸収効率はおおよそ1/1000から1/100に増加することがわかる。

### 3 鋼の腐食にともなう水素発生と吸収

本入門シリーズの大塚の解説<sup>12)</sup>にあるように、鋼材をはじめとする金属材料の腐食反応は、金属の溶解反応と環境中の酸化体の還元反応がカップルすることで進行する。一般的に、大気環境で利用されることが多い鋼材の腐食反応の場合、酸素の還元反応が主なカソード反応になる。しかし、腐食電位がその腐食環境 (pH) における水素発生電位よりも卑な電位にあれば、カソード反応の一部を水素発生反応が担い、それによって、水素が鋼材内に吸収されうることになる。ところで、前節では、水素発生反応にともなって発生する吸着水素原子とその鋼材内での透過について議論したが、その中で、金属内部に吸収される水素濃度は、吸着水素原子の表面被覆率に比例することが説明された。水素原子の表面被覆率は、表1で整理したように、水素発生電流、水素発生反応の過電圧、pHに依存する。よって、実際の腐食環境において、腐食電位 (水素発生電位との過電圧)、pHが、金属内部への水素吸収に対して重要となる。

そこで、その例を次に示す。図7は、炭素鋼を中性の0.5M NaClおよび0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に浸漬したときの腐食電位と電気化学的水素透過法で測定した水素透過電流の経時変化である。図よりわかるように、腐食電位が約-0.6Vよりも卑になると水素透過電流が観察された。また、腐食電位がNaCl水溶液の場合に比べてより卑であるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中の方が水素透過電流が大きいことがわかる。いずれの腐食環境

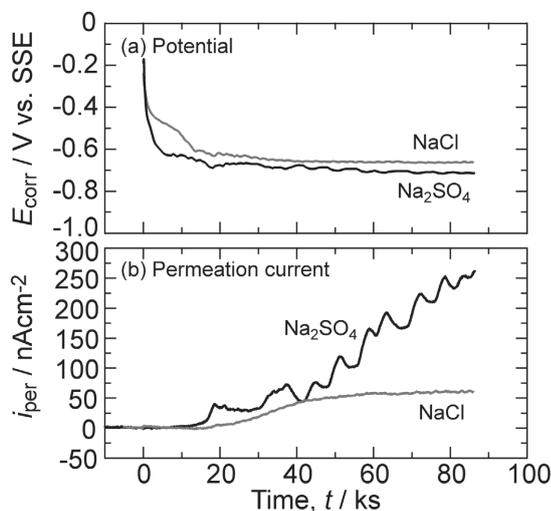


図7 炭素鋼の中性水溶液中における腐食電位と水素透過電流の経時変化

においても、たとえばpH6と仮定すると、水素発生電位よりも腐食電位は卑であるといえ、水素発生反応が酸素還元反応とともに起こっていることが示唆される。

また、実際の鋼材の腐食では、乾湿繰り返し環境といった降雨や結露にともなう液薄膜下で進行する大気腐食が問題になることが多い。多くの研究者によって、大気腐食にともなう水素吸収反応機構の解析が行われている<sup>13-15)</sup>。

谷口らは<sup>16)</sup>、Devanathanセルの水素吸収側に液滴をのせ、乾湿繰り返し環境で吸収される水素量と腐食電位および錆層のpHとの関係を調査した。図8は、0.5M NaCl水溶液で鋼板に錆を形成、乾燥させた後、再度50 $\mu$ Lの0.5M NaCl水滴をのせ、それが乾燥するときの水素透過電流、腐食電位、pHの経時変化を示したものである。水滴をのせた後、電位は-0.6V付近にあり、このとき水素透過電流が増加したが、2hを過ぎ、乾燥にともなう酸素還元反応の増加によって電位が貴にシフトすると、水素透過電流が急激に減少している。一方、このとき錆層のpHは、水素透過電流の減少とともに低下している。これらのことから、水素吸収に腐食電位が強く影響することがわかる。すなわち、酸性溶液中においては、pHの低下によって水素発生反応の交換電流密度、吸着水素濃度とも増加するが、微酸性からpHが高い領域では、ヒドロニウムイオンの還元反応ではなく、水の直接還元となるので、pHの低下によって吸着水素濃度が増加することや、その結果として水素吸収量の増加することに結びつかないといえる。ただ、腐食環境、腐食生成物の形成と関係してpHの低下がさらに生じるとpHの影響もあらわれると予想される。

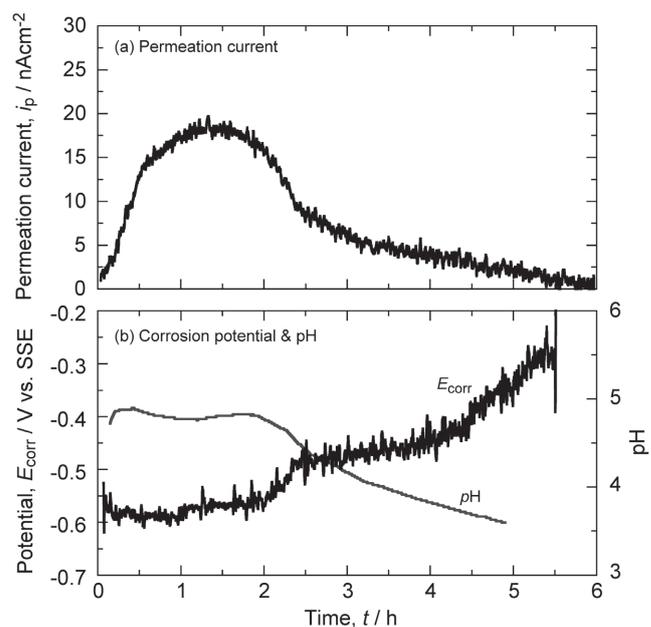


図8 乾湿繰り返し環境における鋼材の腐食にともなう水素透過電流 (a) と腐食電位およびpH (b) の経時変化<sup>15)</sup>

以上のことから、大気腐食環境における鋼材の腐食時には、腐食電位の変化を中心にpH変化や腐食生成物の形成が水素吸収に対して非常に重要になるといえる。液薄膜下での腐食電位、pH測定は困難であるが、今後種々の工夫によって詳細に測定がなされることを期待したい。

## 4 鋼の水素吸収による脆化

鉄鋼材料をはじめとする金属材料の水素脆化機構については、南雲の成書をはじめ、多くの解説記事において詳しく述べられている<sup>17-19)</sup>。近年、高井らの研究において、変形、熱処理を組み合わせた巧みな実験手順を駆使して、水素の存在状態に注目した解析がなされている。その解析で得られた知見として、塑性変形にともなって転位と水素の相互作用によって、格子欠陥、主に原子空孔クラスターの形成が促進され、その蓄積によって延性低下が起こる可能性が示されている<sup>19)</sup>。

小林らは<sup>20)</sup>、コンクリート構造物中における鉄筋のアルカリ骨材反応にともなう脆化割れに関連して、高アルカリ性水溶液環境において、鉄筋用炭素鋼(0.27C-1.6Mn-0.55Si)の脆化挙動を調査した。図9は、脱気した1M NaOH + 0.5M NaCl水溶液中において、種々の水素チャージ電流とひずみ速度の組み合わせでSSRT試験を行ったときの破断ひずみ量の減少率を整理したものである。彼らは、ひずみ速度が小さくなると、より小さい電流密度で破断ひずみ量の減少が起こること、さらに、表面近傍に擬へき開破面が観察されたことから、水素チャージによって脆化が起こると報告している。これらの結果は、低ひずみ速度において、供給された水素が転位との相互作用によって、効率良く格子欠陥を生成したた

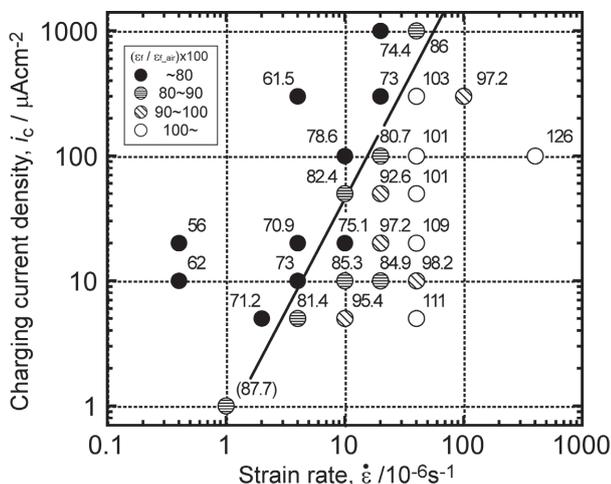
めであると推察される。

一方、図10は、水素チャージを開始するひずみ量を種々変化させたときに得られた応力-ひずみ曲線である。予ひずみ量は3%~13.6%まで変化させ、カソード電流を、予ひずみ後、脱気した1M NaOH + 0.5M NaCl水溶液中において $20 \mu\text{Acm}^{-2}$ 一定で与えている。その結果、いずれの条件においても破断伸びは空气中に比べて減少しているものの、破断のびの値、加工硬化の程度が予ひずみ量に依存しないことを報告している。すなわち、水素吸収による破断ひずみ量の減少は、吸収した水素量そのものにはあまり依存しておらず、最大引張応力以降の動的ひずみの寄与、すなわち転位の増殖速度とその程度に関係していることが示唆された。ただ、水素吸収による延性の低下は、最大引張応力以降の大きな塑性変形が必ずしも必要とはいえず、今後の詳細な検討が必要であるといえる。

以上のように、水素と転位や空孔といった格子欠陥との相互作用が原因で脆性破壊が進行する機構が検討の中心となりつつある。様々な新しい手法による解析がなされているので、今後の結果に期待したい。

## 5 まとめ

本稿では、金属表面における水素発生反応および水素吸収反応の電気化学的取り扱いを中心に解説し、腐食環境における水素吸収と、水素吸収による脆化について例示した。「はじめに」で述べたように、近年、鉄鋼材料の高強度・高靱性化が急速に進む中、遅れ破壊をはじめとする水素脆化機構を解明することは、需要の拡大、材料の破壊に対する信頼性の観点から極めて重要である。しかし、水素の吸収機構と吸収された水素による脆化、破壊機構は未だ十分に明らかにされた



とはいえない状況にある。特に、大気環境で使用されることが多い鉄鋼材料の場合、腐食環境が時間、腐食部位に関係して複雑に変化するので、腐食環境、腐食速度、表面状態などと水素吸収反応機構との関係を明らかにすることが極めて重要になる。また、表面反応のみならず、吸収された水素が脆性破壊とどのような関係にあるかという材料内部の劣化現象についての理解も必要である。両機構について一連の説明がなされたときに、安全かつ安心して高強度鉄鋼材料を利用でき、需要も一層促進されると期待される。本稿が、鉄鋼材料を中心とした金属材料の水素吸収反応機構および水素脆化機構の解明を目指す研究者、技術者のヒントになることを期待したい。

#### 参考文献

- 1) ハイテンハンドブック, 自動車用材料共同調査研究会編纂, (社) 日本鉄鋼協会, (2009)
- 2) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989)
- 3) 榎田隆弘: 遅れ破壊解明の新展開, (社) 日本鉄鋼協会, (1997), 145.
- 4) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1974), 97.
- 5) N.Amokrane, C.Gabrielli, E.Ostermann and H.Perrot: Electrochim. Acta, 53 (20074), 700.
- 6) E.Protopopof and F.Marcus: Corrosion Mechanism in Theory and Practice, 2nd. ed. by Marcel Dekker, NY, (2002), 105.
- 7) J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy: Modern Electrochemistry-2, by Plenum, NY, (1977), 991.
- 8) M.A.V.Devanathan and A.Stachurski: Proc. Roy. Soc., A270 (1962), 910.
- 9) M.A.V.Devanathan, A.Stachurski and W.Beck: J. Electrochim. Soc., 110 (1963), 886.
- 10) 吉沢四郎, 山川宏二: Denki Kagaku, 39 (1971), 845.
- 11) 矢澤真, 西方篤, 水流徹, 第57回材料と環境討論会講演集, B305 (2010)
- 12) 大塚俊明: ふえらむ, 17 (2012), 220.
- 13) 山川宏二: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, (1997), 77.
- 14) 大村朋彦, 榎田隆弘, 工藤赳夫, 中里福和, 渡部了, 材料と環境, 54 (2005), 67.
- 15) 秋山英二: 材料と環境, 60 (2011), 184.
- 16) Y.Taniguchi, A.Nishikata and T.Tsuru: Proc. Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion, (2002), 183.
- 17) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008)
- 18) 高井健一: 日本機械学会誌 (A編), 70 (2004), 1027.
- 19) 高井健一: 材料と環境, 60 (2011), 230.
- 20) 小林正人, 西方篤, 水流徹: 材料と環境, 59 (2010), 129.

(2012年6月4日受付)