



入門講座

鋼の防錆・防食技術—8

高強度鋼の耐食性及び耐環境脆化の改善技術

Improvement Technologies of Resistance to Corrosion and Environmental Degradation of High Strength Steels

中山武典

Takenori Nakayama

(株) 神戸製鋼所

技術開発本部 材料研究所

理事役・研究首席

1 はじめに

近年、世界的な規模で、地球環境問題への関心が集まっており、自動車に代表される輸送機に対しては、軽量化による燃費向上・炭酸ガス排出抑制などへの要求が強まっている。軽量化は、さらに、情報機器などの軽薄短小製品から、高層建築、長大橋などの大型構造物に至る分野においても指向されている。軽量化には、材料、設計、工法などの技術に関わるが、中でも、既存材料の高強度化による薄肉化が有効とされ、例えば、自動車分野においては、主たる構成材料である鉄鋼材料の高強度軽量化が進行しており、後述するように、腐食疲労特性に優れた高強度懸架ばね用鋼などが開発実用化されている¹⁻⁵⁾。また、明石海峡大橋では、引張強さ1800MPa級の高強度亜鉛めっき鋼線（それまでは1600MPa級）を採用することで、使用ワイヤ重量がおよそ1万トン軽くなり、世界最長の中央径間を実現したことは有名である⁶⁾。このように、各種分野で、鉄鋼材料の高強度化の重要性が増しているが、以下に述べるように、腐食環境条件において高強度鋼を用いるためには、環境強度特性（腐食疲労、遅れ破壊）や耐食性の確保が必要である。本稿では、鉄鋼材料の高強度化に伴う防食面での課題、留意点を述べるとともに、高強度鋼の耐食性及び環境脆化改善技術の検討事例を紹介する。

2 鉄鋼材料の高強度化に伴う防食課題、留意点

図1に、代表用途における鉄鋼製品の高強度化の検討状況と防食課題例をまとめる⁴⁾。各用途において、構造物や機器の軽量化に向けての高強度化が進められているが、特に、遅れ破壊（delayed fracture）や腐食疲労（corrosion fatigue）などの環境脆化（environmental degradation）の改善の課題が目立っている。孔あき腐食（perforation corrosion）や全面腐

食（general corrosion）の改善などの要求も示されている。

ちなみに、図2に自動車懸架ばね用鋼であるSUP7鋼の大気中と腐食環境中での疲労寿命に及ぼす素材強度の影響を示す⁵⁾。素材強度を引張強さ（TS）で1700MPaから1900MPaに高強度化させることにより、大気疲労寿命は増大するが、5%NaCl滴下での腐食疲労寿命は2/3～1/2程度にまで低下している。さらに、高強度軽量化の際には、設計応力の増大（細径化相当分の負荷応力の増大）が前提となることから、腐食疲労寿命がより一層低下することが明らかであり、腐食疲労特性の確保が大きな技術課題となる。図3に、機械構造用低合金鋼を代表する4340鋼（Ni-Cr-Mo鋼）の遅れ破壊強度⁷⁾と図2のSUP7鋼の水素脆性（hydrogen embrittlement, HEと略される）感受性⁵⁾の各々の素材強度（引張強さTS）依存性を示す。前者では、TSが1200MPaを超えると遅れ破壊（水素脆性）感受性が著しく高まっているが、後者もその傾向を強く示しており、図2の高強度化に伴う腐食疲労寿命の低下には、水素脆性が関与している可能性が示唆される。ここで、遅れ破壊は、水素脆性の一現象であり、双方の区別は必ずしも明確でないが、特にボルト用鋼などの焼き入れ・焼き戻し

鉄鋼の適用用途例	引張強さ (MPa)					防食課題例
	0	1000	2000	3000	4000	
原油タンカー材（厚板）	→					腐食疲労／孔あき腐食
自動車足回り材（薄板）	→					孔あき腐食
自動車ボデー材（薄板）	→	→				遅れ破壊
ボルト材（線材）	→	→				遅れ破壊
長大橋ワイヤ材（線材）		→	→			防食全般
懸架ばね材（線材）			→	→		腐食疲労
タイヤコード材（線材）					→	腐食疲労／全面腐食

図1 鉄鋼の代表用途における高強度化の検討状況と防食課題の例

した高強度鋼に対して、一定荷重あるいは一定歪みの状態で、ある時間経過後に割れが発生、あるいは破断する現象を遅れ破壊と呼ぶことが多い^{8,9)}。

一方、鉄鋼材料の環境脆化現象の一つとして、応力腐食割れ (stress corrosion cracking、SCCと略される) がよく知られている。SCCには、広義と狭義の定義があり、単に、SCCという場合は、割れ先端がアノード溶解して割れが進展する活性経路腐食 (active pass corrosion、APCと略される) 機構を指す。広義の定義では、APC機構に加えて、水素脆性 (HE) による割れ機構を含めている。ここで、図4に、代表環境における構造用鋼のSCC機構 (APC、HEの区別) の引張強さ依存性を示す¹⁰⁾。上述のように、炭素鋼、低合金鋼においては、高強度化に伴って、HE感受性が高まるが、一般にAPCを生ずる環境条件においても、強度を高めると、割れ機構がAPCからHEに移移することがわかる。これより、鉄鋼材料のSCCでは、環境条件にもよるが、高強度化すると、APC機構 (すべり溶解・再不動態化機構といわれる) に立脚したSCC

対策では割れ防止できないことに留意する必要がある。一般に、炭素鋼、低合金鋼のSCCの割れ経路は粒界型といわれているが、APC、HEともに、粒内割れ、粒界割れの双方があり、割れ形態から両者を区別することは困難であることを付け加えておく。

以上のように、鉄鋼材料を高強度化すると、遅れ破壊 (水素脆性) や腐食疲労などの環境脆化感受性が高まることから、これらの特性の改善をはかることが重要である。また、高強度化によって薄肉化にすると許容肉厚 (腐食しろ) も薄くなるので、従来以上の耐食性確保も必要となってくる。また、薄肉化相応分の負荷荷重増大にも注意する必要がある。ここで、鉄鋼材料の高強度化を実現するための新たな防食技術が求められる。

3 高強度鋼の耐食性・耐環境脆化特性改善の検討事例

3.1 高強度懸架ばね用鋼

自動車懸架ばねの設計最大応力は、1990年頃までは、最大せん断応力 (τ_{max}) で、1100MPa (TS1700MPa相当) レベルが主流であったが、それ以降、1200MPa (TS1900MPa相当) から1300MPa (TS2000MPa相当) レベルの高強度懸架ばね用鋼が開発実用化され、自動車の軽量化ニーズに応えている。ちなみに、設計応力を1100MPaから1200MPaに高応力化することにより約15～20%のばね重量減がなされるが、高強度化は軽量化だけでなく、居住空間の拡大にも役立っている¹¹⁾。

こうした懸架ばね用鋼の高強度軽量化の取り組みでは、①大気疲労寿命、②耐へたり性、③腐食疲労寿命の確保が不可欠である。①、②に対しては、従来より、成分制御による固溶強化、結晶粒微細化、析出強化などによる素線の耐力、硬さの上昇やショットピーニングによる素線表面の圧縮残留応力化などが有効手段として提案実施されている。しかしな

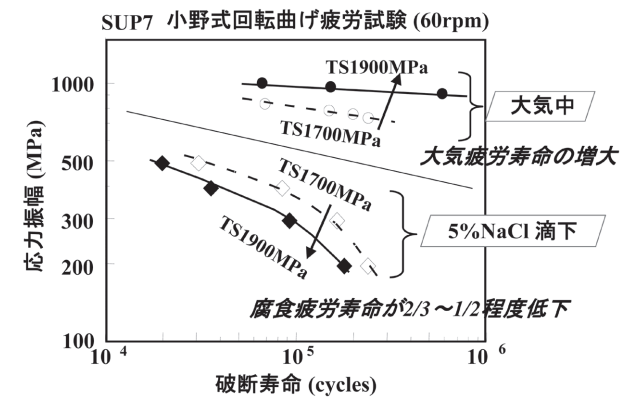


図2 懸架ばね用鋼 (SUP7) の大気中及び腐食環境中での疲労寿命に及ぼす素材強度 (引張強さ) の影響

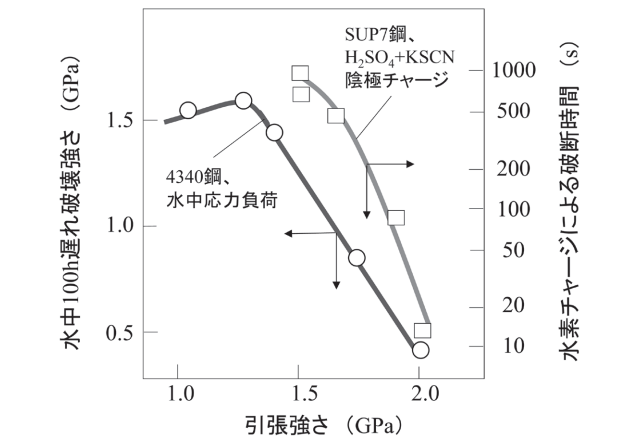


図3 4340鋼の水中遅れ破壊強さ (※) とSUP7鋼の水素チャージによる破断時間の素材強度 (引張強さ) 依存性
※：水中において100hまでに破断する負荷応力の下限界値

環境	割れ機構	
屋外大気系 常温		HE
液体アンモニア系 常温	APC	HE
硫化水素系 常温	HE (HIC)	HE
COG系 60℃	APC	HE
硝酸塩系 120℃	APC	HE
引張強度 MPa		
500 1000 1500 2000		

図4 構造用鋼の応力腐食割れ機構 (APC、HE) の強度依存性
COG：コークス炉ガス (coke oven gas) の略

がら、これまで、③についての有効手段は未確立であり、図2で示したように、その克服が最大の技術課題であった。懸架ばねの実製品では、粉体塗装などの防錆処理がなされるが、飛び石などで塗装が外れ、融雪塩水などに接する恐れがあることなどから、高強度化するためには設計応力増大も加味した鋼材自身の腐食疲労特性の改善が必要である。以下に、懸架ばね用鋼の腐食疲労メカニズムに立ち入って、耐食性改善と耐水素脆性改善の両面からのアプローチを行い、従来鋼SUP7の引張強度 (TS) 1700MPaに対し、TS1900MPaにして腐食疲労特性に優れる高強度懸架ばね用鋼 (Steel A) を開発実用化した事例を紹介する^{5,12)}。

懸架ばね用鋼の腐食疲労挙動を調べた結果、図5に模式的に示すようなき裂発生・進展メカニズムが考えられた⁵⁾。すなわち、最初に素線表面にさび形成に伴って腐食ピットが発生し、このピットが成長して、応力集中を生じる。この結果、腐食ピットを起点に、腐食疲労き裂が発生する。腐食反応は水分の存在する限り継続するが、そのカソード反応により発生した水素が継続的に鋼中に吸蔵し、水素脆化感受性を高め、き裂進展を促進する。腐食ピット先端では、溶出金属イオンの加水分解反応あるいはさび生成反応によるpH低下が考えられることから、応力集中だけでなく、水素も関与しやすいと思われる。破面観察でも疲労特有のストライエーションパターンでなく粒界破壊を呈し、き裂伝播過程での水素脆化の寄与が示唆された。懸架ばね用鋼が水素脆化に敏感であることは前述の図3においても示されている。したがって、高強度懸架ばね用鋼の腐食疲労特性の改善の指針として、耐食性改善による腐食ピットの発生と成長の抑制、並びに、耐水素脆性改善による腐食疲労き裂伝播抑制の双方に取り組んだ。

耐食性改善 (腐食ピット低減) には、生成さびの非晶質化 (X線回折で定量) が有効であり、そのためには、低C化やCu、Niなどの合金元素添加が効果的であることをつかんだ。このX線の非晶質さびは緻密で保護的な性質を有し、水や酸素、塩化物イオンなどの腐食因子の侵入を抑制するものと考え

えられる。一方、目標とする高応力下での腐食疲労特性の確保には、生成さび制御による耐食性改善だけでは不十分であり、素材自身の水素脆化の防止が不可欠であった。このためには、ばね鋼中にTiを添加してTiC系の微細析出物を多数分散させ、これに拡散性水素をトラップさせることが極めて有効であることを見出した。Ti添加はさび緻密化や結晶粒微細化、靱性向上も同時にもたらし、これらの効果も水素脆性抑制に寄与するものと考えられた。以上の耐食性と耐水素脆性の改善手段に加えて、大気疲労特性、耐へたり性、さらには製造コストも考慮して、耐腐食疲労性TS1900MPa級懸架ばね用鋼 (Steel A) の成分設計を行った。それらの設計コンセプトと化学成分例 (SUP7と比較) を図6に示す⁵⁾。開発鋼の耐食性や耐水素脆性の優秀性については様々なラボ試験で検証されている。一例として、図7に、CCT試験で生成した開発鋼Steel Aと従来鋼SUP7のさび組成 (内部標準物質としてZnOを用いた定量X線回折による) とさび層断面のCl分布の特性X線像 (EPMAによる) を併せて示す。開発鋼では従来鋼に比べて、非晶質さびの割合が多く、さび中のCl量やクラック・欠陥も少なく、生成さび層が緻密であることが示唆される⁵⁾。このようにして開発されたSteel Aは、実体ばね試験評価や実車走行テストなどで優秀性が実証され、1997年に

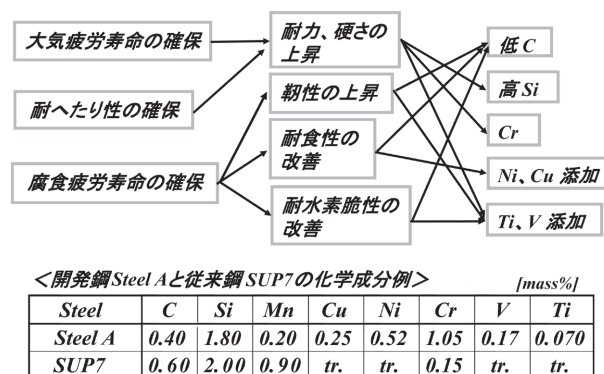


図6 耐腐食疲労性高強度懸架ばね用鋼 (Steel A) の開発コンセプトと化学成分例

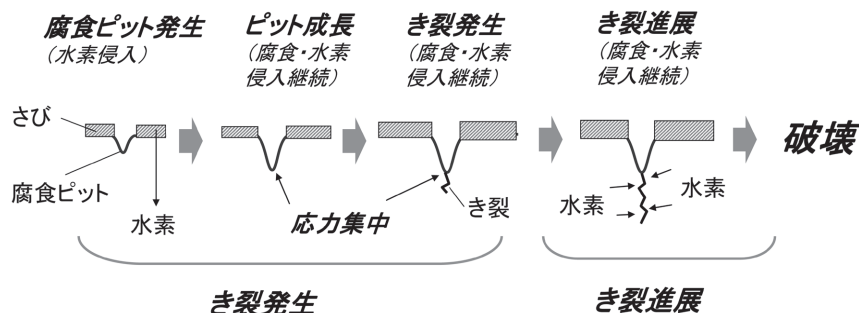


図5 懸架ばね用鋼の腐食疲労進展の推定メカニズム

実用化され、以降、多くの量産車に採用されるに至っている。

ここで、生成さび制御による鉄鋼材料の耐食性改善アプローチは、元来、橋梁用耐候性鋼の分野で活用されてきたものであるが、懸架ばね用鋼だけでなく、高強度鋼の耐食性改善に広く応用できる。最近、石川らは、独自の人工合成さび実験により、鉄鋼さびの粒子サイズ（さび緻密化に反映）に及ぼす代表的な合金元素の影響を表1のようにまとめている¹³⁾。一般に、鉄鋼さびは、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 などの結晶質成分とX線の非晶質成分から構成されるが、表1より、さび層を微細化して緻密化し、耐食性を向上させるには、合金元素を単独添加するよりは、合金元素の特徴と腐食環境を考慮した複合添加が有効であることが示されている。ちなみに、塩化物が少ない環境では、 α -FeOOHさびと γ -FeOOHさびが多く生成することから、CuやCr、Niを添加するとよい。また、塩化物を多く含む環境では、 β -FeOOHさびや Fe_3O_4 さびが生成しやすく、Cr、Niに加えてTi添加が効果的であることがわかる。但し、腐食・環境脆化への合金元素の作用は多面的であり、注意を要する。ちなみに、Crには2面性があり、さび緻密化には有効であるが、Feや他の合金元素に比較して、腐食溶解後の加水分解時の平衡pHが低く、腐食先端を酸性化する作用があるため、腐食ピット形成や水素吸蔵の観点からは必ずしも有利な元素とはいえない。最近、このような思想から、Steel Aのベース

成分より、Crを低減し、さらに低Ni、Vフリーとした改良低廉鋼が提案されている¹⁴⁾。

3.2 高強度ボルト用鋼

ボルトは、自動車、土木・建築、産業機械などさまざまな分野で使用されているが、高強度化して、使用本数を減らしたり、ボルト自体あるいはボルト取り付け部品を小型軽量化したいというニーズは高い。ボルト用鋼においては、通常、りん酸亜鉛処理などの化成処理や亜鉛めっきなどの防錆処理がなされるが、Cu、Cr、Niなどの適量添加により生成さび制御をはかった耐候性鋼タイプなども開発されている¹⁵⁾。しかしながら、先に述べたように、特に1200MPaを超える引張強度クラスでは、遅れ破壊の危険性が高まることから、鋼材自身への耐遅れ破壊特性の付与、すなわち、新合金開発の取り組みが行われている。そのアプローチとしては、焼き入れ・焼き戻しを前提として、合金元素調整による水素トラップに有効な微細炭窒化物（Ti、V系など）の析出、結晶粒微細化、不純物元素（P、Sなど）の低減などが有効とされている¹⁶⁻¹⁸⁾が、伸線加工にされたパーライト組織を利用した鋼組織制御なども提案実施されている¹⁹⁾。

ここで、高強度ボルト用鋼の遅れ破壊の直接要因は、懸架ばね用鋼のケースと同じく、実機使用時の腐食反応による水素の発生・吸蔵によるものであり、使用条件を考慮した防食対策や耐遅れ破壊特性に優れた鋼種の使用がなされる一方で、実用上は、製造工程にも起因することが少なくなく、注意が必要である。その一つが、酸化スケール除去のための酸洗いやボルト防錆のための電気めっきの工程時に発生・吸蔵する拡散性水素による遅れ破壊である⁴⁾。このため、めっきボルトでは、めっき後に水素を放出除去する目的で、脱水素処理（ベーキング）が行われる。たとえば、JIS H8611（電気亜鉛めっき）には、190～230℃の範囲で適正な温度選択するように指示されているが、ベーキング処理は経験的に実施されることが多く、ベーキング処理が不十分である場合は、残留した拡散性水素により遅れ破壊を生じる恐れがあることが指摘されている⁸⁾。また、めっき鋼材中の拡散性水素の評価について、めっき皮膜付きの状態で実施されるケースのあることも混乱を招いている。ちなみに、図8に、昇温式水素分析法による電気亜鉛めっきボルト鋼材（SCM435）のベーキング処理に対する拡散性水素評価例を示す²⁰⁾。図では、水素放出スペクトルとその挙動から算出した拡散性水素量（便宜的に20～250℃までに放出された水素量の積分値を拡散性水素量として定義）も示している。これより、SCM435鋼基材（①）の拡散性水素量0.018ppmに対して、電気亜鉛めっきまま材（②）では0.102ppmと多量の拡散性水素が見られるが、めっき皮膜除去材（④）のそれは0.054ppmであり、①

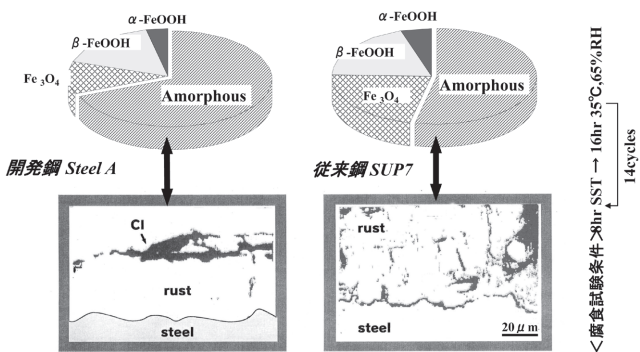


図7 耐腐食疲労性高強度懸架ばね用鋼（Steel A）と従来鋼（SUP7）のCCT試験後の生成さびの比較

表1 鉄さびの粒子サイズに及ぼす添加元素の効果（人工さび実験）

さび	Cu	Cr	Ni	Ti
α -FeOOH	◎	○	○	○
β -FeOOH	●	△	△	◎
γ -FeOOH	○	○	○	△
Fe_3O_4	○	◎	◎	○

●粗大化、△変化なし、○微細化、◎顕著に微細化

との差が電気亜鉛めっき処理工程で侵入した拡散性水素量に相当する。図中の昇温スペクトルでも180℃近傍に小さな水素放出ピークが認められている。ここで、②と④に間の水素量には倍半分の違いがあり、亜鉛めっき皮膜中にかなりの拡散性水素が含有されていることが示唆される（図には記されていないが、19.2ppmと見積もられている）。一方、電気亜鉛めっきままのベーキング材（③）の拡散性水素量は0.048ppmで、②の半分以下に低減しているが、めっきまま材ではめっき中の水素量も含まれているので、ベーキング効果の判定には、めっき皮膜除去材（⑤）を見る必要がある。ちなみに、その値は0.029ppmで、基材まま（①）の値よりも若干高く、このケースでのベーキング効果の有効性については検討の余地が残されている。以上のように、めっきボルトの拡散性水素の定量評価においては、めっき皮膜中にも多量の水素が含まれていることから、評価前に、適切なめっき除去を行う必要がある。また、めっき工程時に吸蔵する水素の低減には、ベーキング処理だけでなく、めっき時の電流効率向上やめっき皮膜の緻密化なども効果的であることが報告されている²¹⁾。

また一方で、ボルト成形時に潤滑剤として汎用されているりん酸亜鉛皮膜が遅れ破壊に有害であることが指摘されているが、これは潤滑皮膜中に含まれる“りん”が、焼き入れ加熱時に表面から拡散浸透し（“浸りん”といわれる）、水素吸蔵を著しく促進するためと考えられている^{16,18)}。図9に、SCM440鋼の遅れ破壊に及ぼす浸りんの影響についてのラボ試験結果の一例を示す¹⁸⁾。浸りんにより同鋼の遅れ破壊感受性が著しく高まることがわかる。以上のことから、JISでも1200MPa超級のボルトに対して浸りん規制が設けられている。浸りん対策として、ボルトの焼き入れ過熱前のりん酸亜鉛皮膜除去（酸洗い、アルカリ脱脂法）やりんを含まない潤滑皮膜剤の使用（石灰、しゅう酸塩皮膜）あるいは新潤滑皮膜剤の開発、新鋼材の開発などが行われている^{18,22)}。ちなみに、図9に示されたSCM440改良鋼は、Ni、Moによる耐食性

向上（水素吸蔵量減少）、粒界偏析元素であるP低減による粒界強化、Ti、による水素トラップ炭化物形成などより耐遅れ破壊性を高めたものである。

3.3 その他の検討事例

以上に続けて、図1の代表用途から、自動車足回り材、自動車ボデー材（ドアインパクトビーム）、タイヤコード材（スチールコード）での検討事例を以下に簡単に触れる。

自動車足回り部品（ロアアームなど）を対象とした薄鋼板では、先に述べた懸架ばね用鋼と同様に融雪塩による腐食問題があり、腐食形態としては孔あき腐食が問題となっている。そのため、合金化溶融亜鉛めっき鋼板や亜鉛系電気めっき鋼板など各種表面処理防錆鋼板が使用されるが、合わせ目構造部や溶接部位などでは塗装不良などの問題があり、高強度薄肉化を踏まえた鋼板自体の耐食性改善の研究開発が行われている。鋼板自体の耐食性を高めることで、腐食代が少なく済み、軽量化に対応できる。中山らは、生成さびとの関連で、塩化物環境での孔あき腐食に及ぼす合金元素の影響を

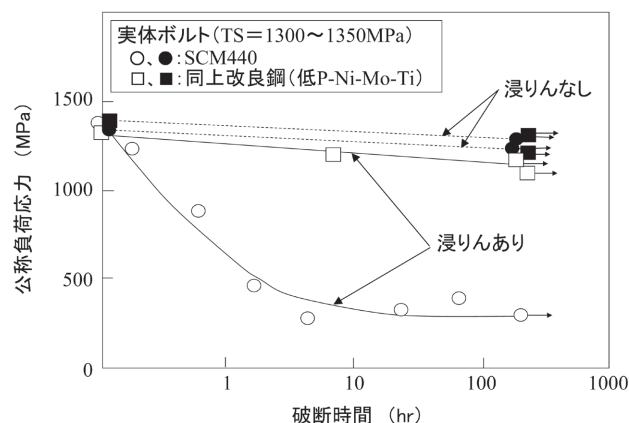


図9 高強度ボルト用鋼の遅れ破壊に及ぼす浸りん及び鋼種の影響

No.	試料		拡散性水素 (ppm)			
			0	0.05	0.10	0.15
①	基材まま(めっき前)		0.018			
②	めっき後/ 皮膜付き	ベーキング前	0.102			
		ベーキング後	0.048			
④	めっき後/ 皮膜除去	ベーキング前	0.054			
		ベーキング後	0.029			

※ 基材: SCM435鋼
 ※ めっき: 電気亜鉛めっき(皮膜厚さ: 5 μm)
 ※ ベーキング: 200℃、8h

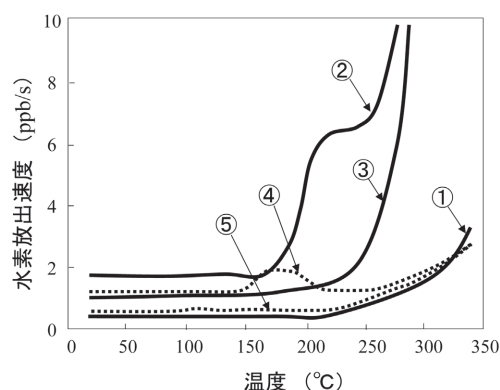


図8 昇温式水素分析法による電気亜鉛めっきボルト鋼材の拡散性水素評価例

調べた結果、耐孔あき腐食性の改善には生成さびの非晶質化と塩化物環境特有の β -FeOOHさびの生成抑制が重要であることを掴み、そのためには、P、Cuの複合添加、あるいはP-CuをベースにSi、Tiなどの添加が効果的であることを報告している²³⁻²⁵⁾。

自動車ボデーでは、軽量化に加えて、衝突安全性向上が強く求められており、これらの要求を同時に解決する手段として、特にバンパやドアインパクトビームなどの補強部材を対象に、高強度薄鋼板の適用が進んでいる。ちなみに、ドアインパクトビームは、自動車のドア内部に装着され、側面衝突時に衝撃を吸収して乗員の安全性を確保する保安部品である。従来は、590～980MPa級の冷延鋼板が多く使用されてきたが、近年では、よりいっそうの安全性と軽量化指向より、1180～1470MPa級の超高強度薄鋼板（超ハイテン）が用いられ始めているが、強度を大きく高めているため、耐遅れ破壊性が具備すべき重要特性である。超ハイテンの遅れ破壊の低減対策として、炭素当量低減やマルテンサイト組織の分率増大、さらにはベイニティックフェライトを母相にラス状にオーステナイト組織を含ませる（TBF鋼板）などの鋼成分・組織制御などが提案されている^{26,27)}。一方で、実用環境において超ハイテンの耐遅れ破壊性を向上させるためには、素材自身の水素脆化感受性改善だけでは不十分であり、成分調整などより、鋼の耐食性（腐食速度）向上や腐食ピット低減を行うことが有効であるとの報告がなされている^{28,29)}。

スチールコードは、自動車用タイヤゴムの補強材料として用いられている高炭素鋼線材（線径：0.15～0.38mm）である。素線の引張強さは、2800MPa～3600MPaときわめて高く、最近では、自動車軽量化の要求から、さらに4000MPaクラスに達している³⁰⁾。耐食性確保には、タイヤゴムとの接着性が重要であり、通常、0.2 μ m厚さ程度のプラス（Cu：60～70%、Zn：30～40%）めっきが施され、ゴム加硫時にプラスとゴムの界面反応が起こって、両者を接着させることによりタイヤを補強する。接着機構は、プラス中のCuとゴム中のSが結合して、両者界面にCuS反応層を形成するためと考えられている³¹⁾。さらなる耐食性／接着性向上を目的に、Cu-CoめっきやプラスめっきへのCo、Ni等の添加などが検討されている^{4,32)}。一方、図10に示すように、スチールコード用高炭素鋼線材の腐食速度には顕著な線径依存性があり、線径を細くすると腐食速度が著しく増大することを見出している³³⁾。線径減少に伴う腐食速度の増大は、腐食速度を律速する溶存酸素や水素イオンのカソード反応促進によるものと推察されている。これまでに指摘されていない知見であり、高強度化による細径化はきわめて危険であることに注意する必要がある。

4 おわりに

以上、自動車分野を中心に、鉄鋼材料の高強度化の背景とそのために必要な耐食性・耐環境脆化特性の改善技術の検討事例を紹介したが、それらは一例に過ぎず、地球環境等への貢献を果たすべく、高強度鋼の研究開発が繰り広げられている。このほかにも、冒頭で触れた長大橋⁶⁾や船舶³⁴⁾、航空機³⁵⁾などの各分野でも、鉄鋼材料の高強度化に向けた防食技術の研究開発が進められている。こうした目的を遂げるには、言うまでもなく、更なるデータを蓄積だけでなく、腐食や環境脆化メカニズムにより立ち入った抜本的なアプローチが必要である。同時に、鋼中水素分析手法や実使用条件を反映させた環境脆化特性の評価試験法など、研究開発を側面から支える基盤技術や評価技術なども欠かすことができない。今後、こうした技術がさらに発展し、高強度鋼の開発実用化がより進むことを期待したい。

参考文献

- 1) 中村守文：第141回・第142回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会 編，(1992)，183.
- 2) 岡田義夫：ふえらむ，11 (2008)，798.
- 3) 占部俊明：熱処理，50 (2010)，310.
- 4) 中山武典：材料と環境，48 (1999)，484.
- 5) 中山武典，稲田淳，下津佐正貴，茨木信彦，河田和久：まてりあ，41 (2002)，230.
- 6) 岡野哲，富田幸男，川西弘明：材料と環境，47 (1998)，677.
- 7) 山本俊二，藤田達：R&D神戸製鋼技報，18 (1968)，93.
- 8) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，(1989)

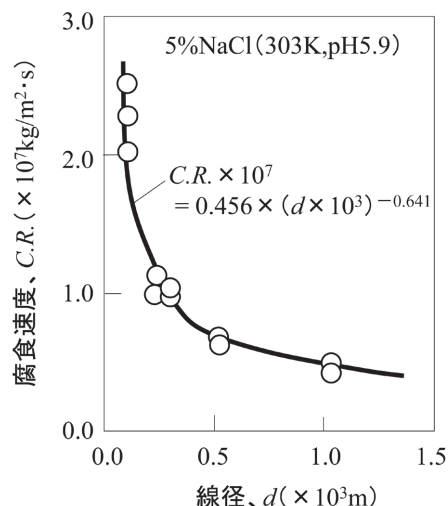


図10 高炭素鋼線の食塩水中における腐食速度 (C.R.) の線径 (d) 依存性

- 9) 南雲道彦：水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008)
- 10) 中山武典：溶接学会誌, 75 (2006) , 137.
- 11) 丹下彰：ふえらむ, 11 (2008) , 825.
- 12) M.Shimotsusa, N.Ibaraki, T.Ikeda, and T.Nakayama :
Wire Journal International, 31 (1998) , 78.
- 13) 石川達雄, 中山武典：材料と環境, 52 (2003) , 140.
- 14) 丸尾知忠, 吉原直：R&D 神戸製鋼技報, 61 (2011) , 43.
- 15) 寺門三郎：R&D 神戸製鋼技報, 52 (2002) , 34.
- 16) T.Hasegawa, T.Nakahara, Y.Yamada, and M.Nakamura :
Wire Journal International, 25 (1992) , 49.
- 17) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中里福和, 渡辺了, 小山田巖：鉄と鋼, 91 (2005) , 478.
- 18) 並村裕一：特殊鋼, 44 (1995) , 34.
- 19) 並村裕一, 藤田学, 茨木信彦, 隠岐保博：R&D 神戸製鋼技報, 54 (2004) , 16.
- 20) 湯瀬文雄, 中山武典, 並村裕一, 長谷川豊文：R&D 神戸製鋼技報, 50 (2000) , 65.
- 21) F.Yuse and T.Nakayama : GALVATECH ` 98, (1998) , 553.
- 22) 山根茂洋：R&D 神戸製鋼技報, 59 (2009) , 63.
- 23) 中山武典, 三尾谷一夫, 白沢秀則, 泊里治夫, 佐藤廣士：鉄と鋼, 76 (1990) , 1333.
- 24) 杉山俊幸：日経マテリアルズ & テクノロジー, 127 (1993) , 58.
- 25) T.Yokoi, S.Takeuchi, H.Shirasawa and T.Nakayama :
Proceedings of the International Symposium on Plant Aging and Life, JSCE and NACE, Sapporo (May15-18,1995) , 671.
- 26) 岩谷二郎, 岡野洋一郎, 白沢秀則, 澤木慎路：R&D 神戸製鋼技報, 47 (1997) , 42.
- 27) 粕谷康二, 中屋道治, 経澤道高, 向井陽一：R&D 神戸製鋼技報, 61 (2011) , 36.
- 28) 岩田多加志, 中山武典, 泊里治夫, 三村和宏, 中島悟博, 田中福輝：CAMP-ISIJ, 7 (1994) , 1606.
- 29) 岩田多加志, 中山武典, 山本貴之, 岩谷二郎：第43回腐食防食討論会講演集, D-112, (1996) , 459.
- 30) 樽井敏三：ふえらむ, 11 (2008) , 791.
- 31) M.Yamauchi, T.Shimizu, M.Doi, D.Yasunaga and T.Nakayama : Rubber Chemistry and Technology, 76 (2003) , 1045.
- 32) Yen-How Huang : Wire Journal International, (February-1999) , 74.
- 33) 阪下真司, 中山武典, 茨木信彦：材料と環境, 48 (1999) , 514.
- 34) 白木原浩：ふえらむ, 13 (2008) , 15.
- 35) 徳永俊二：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 第287回例会, 51 (2012) , 22.

(2012年8月28日受付)