

鉄鋼の有機皮膜の役割とその機構*

大 藪 権 昭**

Role and Mechanism of Corrosion Protection by Organic Coatings

Yoshiaki OHYABU

1. 緒 言

鉄鋼は鉱石から還元反応によつて得られたものであるから、自然環境下に放置すれば、環境因子の攻撃をうけてまた元の状態に戻る。すなわち腐食してゆく。鉄鋼の被覆はこの環境因子が、直接鉄鋼の表面に作用することを防ぎ、これによつて橋梁、設備、構造物等の機能とか設計強度を、当初の値に、塗装しない場合よりはるかに長期間維持することができる。換言すれば、「鉄鋼を使用した構造物の機能を長期間いかにして維持するか」という命題に対し、その解は種々あるだろうが、「コーティング」は非常に経済的で実際的な解であり、これによつて構造物の価値を維持すると共に安全性を確保し、また別に、鉄の損失を防ぐという意味から省エネルギーの役割を果たしている。

“コーティング”の防食材料は、金属、無機、有機に大別される。金属コーティングに属するものは、電気めつき、化学めつき、溶融めつき、真空蒸着、拡散浸透、金属溶射、クラッド等がある。一般に大型鋼材には亜鉛またはアルミニウムの溶融めつきおよび金属溶射が行われる場合が多い。

無機コーティングは ①セラミックコーティング—グラスライニング ②無機塗料 ③化成処理に分類され、化成処理被覆は、金属面を若干腐食させることによつてできる無機の被覆であり、金属原子が、リン酸塩、クロム酸、酸化物等に転換して均質な表面となるものが一般的な方法である。この被覆は次の特性を与える。

- (1) その上に塗った塗膜の付着力をよくする。
- (2) メタル表面に耐食性を与える。
- (3) 耐食性を与える油、ワックスを吸収する。
- (4) 外観を美しくする。(色々な着色が可能である。)
- (5) 潤滑剤としての機能を有する。また潤滑剤を吸着する働きを持つ。
- (6) 耐摩耗性を増す。

有機材料は、現在では高分子化学の発達、塗装方法の進歩により、実に種々な材料が提供されるようになった。表1は一般的な塗料の種類を示すものである。

本論において、有機皮膜を対象とし、その機構を論ずることにより、有機コーティングが工学として参与する要素を備え、設計意図どおり塗料が選ばれ塗装される判断資料になれば幸いである。

2. 塗膜の機能

塗膜は被塗物(鉄鋼)の表面に塗布して、その物体を保護すると同時に、美観を与えるものである。ここでは塗膜の防食の機能について記す。

塗膜に要求される防食の機能は、被塗物の鋼材が何に使用されるかによつて、決定される。すなわち自動車、カラー鋼板、鋼構造物、(陸上、海水中)船舶等により当然のことながら異なってくる。前二者の用途に対しては、使用される鉄鋼材は主として薄板であり、焼付硬化型の塗料が使用され、後者は主として構造材料として設計使用されるので鋼材の強度保持を目的とする厚板、鋼材であり、常温硬化型の塗料が使用される。後者の場合、通常使用される塗料の種類と環境条件、防食性能を表2に示す。上記のように、塗料、硬化環境条件によつて、その性能は異なることの理由について論ずる。

2.1 塗装金属の防食

2.1.1 金属の防食の原理

貴金属以外のほとんどの金属および、合金材料は空気中または水溶液中に放置すると表面に酸化物または水酸化物の「さび」を発生する。このように遊離金属は熱力学的に不安定で、これが安定な「さび」に変化していくのが腐食の本質的な原因である。

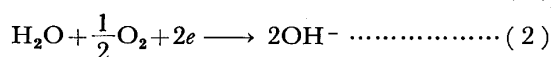
これらの腐食を防止する方法は、金属の腐食反応を阻止するにある。金属の腐食反応は大部分電気化学的に進行することは一般に承認されている。鉄を中性塩水溶液に浸漬した場合は次の反応式で表せる反応がおこる。

* 昭和 54 年 10 月 25 日受付 (Received Oct. 25, 1979) (依頼技術資料)

** 日本ペイント(株)技術センター (Nippon Paint Co., Ltd., 19-17 Ikedanakamachi Neyagawa, 572)

表 1

防食塗料	油性塗料	
	— ビチューメン塗料 —	— アスファルト系 — コールタール系
	— ゴム誘導体塗料 —	— 塩化ゴム系 — 塩酸ゴム系 — 環化ゴム系 — マレイン酸ゴム系 — 合成ゴム系
	— 合成樹脂系 —	— フェノール系 — エポキシ系 — シリコン系 — ポリウレタン系 — 塩化ビニル系 — ふつ素系 — ポリエステル系(縮合系) — クマロン系 — 重 合 系
	(含(電着塗料) 粉体塗料) ゾル系塗料)	
	— 高濃度亜鉛末塗料 (Zinc Rich)	



この反応は同一金属面上で同時に行われるが、(1)の反応が起こる場所を局部アノード、(2)の反応が起こる場所を局部カソードと呼んでいる。同一金属上において、(1)(2)の反応が局部的に偏在する理由として、不純物、熱的あるいは機械的処理の履歴等金属材料自体の不均一性、温度差あるいは溶液の濃度差等の環境の不均一性等が考えられている。

腐食反応の原動力は、先に述べた金属が酸化物または水酸化物になる反応の熱力学的親和力そのもので、これを電池の起電力の形に書き換えたものを局部電池の回路

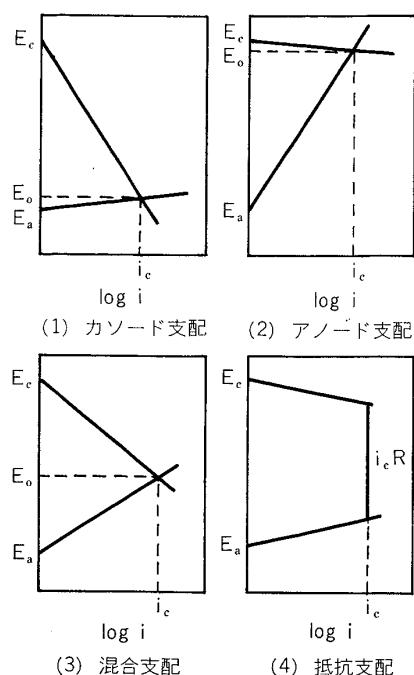


図 1 各種の腐食支配

電位差という。これらの電気化学反応の反応速度を決定するものは、回路電位差と両極部反応における反応抵抗すなわち分極抵抗である。分極抵抗には、(1)活性化分極 (2)濃度分極 (3)抵抗分極等があるが、局部電池のいずれ側に主として分極抵抗が存在するかによって、図1のように種々の場合が起こる。電気化学反応の反応速度は電流として観測される。ゆえに防食は電気化学的にみると回路電位差を消去するか、反応抵抗を増して腐食電流を極力小さくすることである。表3は TOMA-

表 2 環境条件と塗料の適応性

素 材	構築物の種別	環 境	塗 料 の 種 類									
			フタル酸 樹脂塗料	フェノール 樹脂塗料	エポキシ エステル 塗料	塩化 ゴム樹脂 塗料	塩化ビニ ル樹脂 塗料	エポキシ 樹脂塗料	ポリウレ タン樹脂 塗料	タール エポキシ 塗料		
鉄 鋼	化学工場建築物 外面 (タンク・配管)	酸性雰囲気 アルカリ雰囲気 溶剤雰囲気	△ × ×	△ × ×	△ △ ×	○ ○ ×	○ ○ △	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ×		
	装置内面 (タンク・配管 パイプ内面)	水・海 純油 溶剤 ガ 酸 アルカリ	× × × × × ×	× × × × × ×	× × × × × ×	× × × × × ×	△ × × × △ △	○ ○ ○ ○ △ ○	△ × ○ △ △ △	○ △ × × △ △		
	水中構造物(水門・シートパイル)	没乾湿 水交番部	× ×	× △	× △	△ ○	△ ○	○ ○	△ ○	○ ○		
	鉄屋 塔根	一般雰囲気 薬品雰囲気	△ ×	△ △	× ×	○ ○	△ △	△ △	△ △	△ △		

[注] ○:良 △:○と△の間、やや良い △:やや不良 ×不良

表 3 腐食支配とその防食手段

電気化学的因子	防食法の種類	具体的な防食法	実 例
熱力学的不安定度の減少	金属自体の変化	1. 熱力学的安定度を増大するような合金 2. 腐食生成物が連続的な皮膜となるような合金	1. 銀に金を加える。銅にニッケルを合金、クロム鋼とニッケルの合金 2. 低合金鋼に銅を加え耐候性鋼板とする。
	表面処理	1. 貴金層によるめつき 2. 不透過性の非金属被覆	1. 鉄の銅めつき、ニッケルめつき
	環境処理	1. 被防食体表面に保護皮膜を生じるような環境処理 2. 食促進剤の除去	1. 水中から過剰の CO_2 を除去し、 CaCO_3 が沈降しやすくする。 2. 錯化合物形成体の除去、金属イオン濃度の増大、カソード消極剤 (H^+ , O_2) その他の酸化剤の除去 3. 乾燥器、不活性ガスを入れた密閉容器中の保存
カソード分極の増大	金属自体の変化	1. カソード面積の減少 2. 水素過電圧を増大させる合金	1. HCl , H_2SO_4 中で亜鉛、アルミニウム、鉄などは高純度で安定となる。 2. 鉄と As, Sb, Bi などとの合金・亜鉛のアマルガム化
	表面処理	1. 高い水素過電圧をもつ金属による被覆	1. 鋼に対する亜鉛あるいはカドミウムめつき (酸性環境)
	環境処理	1. カソード型インヒビター 2. カソード消極剤の除去 3. 陰極防食	1. 鋼の酸洗イにおいて As, Sb, Bi の使用 2. pH の増大、溶存酸素の減少 3. 外部電源方式による陰極防食
アノード分極の増大	金属自体の変化	1. アノード型不動態化能を増大させる合金 3. 合金中に活性なカソードの導入 (不動態化の可能な条件下において)	1. 鉄あるいはニッケルとクロムの合金 2. 低合金鋼に Cu の導入 (大気暴露下で不動態化を促進)
	表面処理	1. 不動態化しやすい金属によるめつき 2. 不動態化作用を有する顔料を含んだ塗料、グリース油などの使用	1. 鋼のクロムめつき 2. ジンクロメート系顔料の使用 (大気暴露下)
	環境処理	1. アノード型インヒビター 2. 陽極防食	1. クロム酸イオン、亜硝酸イオンなど 2. 外部電源方式による陽極防食
カソード、アノード間の電気抵抗の増大	表面処理		1. 塗料その他の保護被覆中にこの分類に属すべきものがある。
	環境処理	1. Ω 抵抗増大になるような腐食環境の変化	1. 巨大腐食電池作用による土中腐食において、土壌を排水して抵抗を増大させる。

SHOV¹⁾ が示した腐食支配とその防食手段の分類である。

2.1.2 塗膜の防食作用

前項に記載したように、有機質塗膜が被塗物を外界から完全に遮断する能力を有しているならば、その防食作用は被塗物の熱力学的不安定状態を解消する効果と見なすことができる。しかし現状の塗膜は、現在の塗装条件の下では、酸素、水の透過性が大きく金属面に十分供給される状態にあるので、一般に塗膜による腐食抑制効果は、塗膜内のイオン移動の困難さに支配される。すなわち塗膜の防食能力を考えた場合、局部電流が流れにくい

ようにするため、高分子による樹脂皮膜を形成させることにより(1)式と(2)式との極を高抵抗成分で隔離することである。

塗膜の防食作用には上記の電気伝導性以外に塗膜中に混入されている顔料と展色剤 (高分子樹脂) の相互作用により、防錆顔料が溶解して塗膜下鋼板面に不動態皮膜を形成する、等のアノード防食効果、カソード防食効果がある。また単独膜で防食効果を維持できない場合でも膜を重ね合わせるにより実用に耐えることができるように設計される。無機皮膜と有機皮膜の組み合わせ

(例えば鋼板等のリン酸塩皮膜やクロメート皮膜と有機塗膜)による複合作用効果, 有機質皮膜の組み合わせによる水の透過性阻止効果等種々設計にくふうがされる。

塗料, 塗装条件, 被塗物の状態等を総合し, 塗膜の防食効果は次の因子の影響を受ける。

- (1) 膜の均一性と厚さ。
- (2) 膜の化学的, 物理化学的性質の環境に対する耐性。
- (3) 膜の欠陥に基づく金属の露出割合。
- (4) 膜と金属との間の付着性
- (5) 膜の水可溶物質の量とその種類

2.1.3 塗膜の耐食性に関連する因子とその評価

塗装鋼板の腐食は塗膜下鋼面付近の腐食環境とのかかわりで進行するため, もつとも重要な因子は鋼と塗膜との界面付近の腐食液の組成²⁾である。鋼の表面に直接接触している液は, 単なる浸漬液の組成ではなく, 浸漬液が塗膜を透過することによる組成の変化, 浸漬液の透過に際して塗膜中より溶出する成分による組成変化をうける。また腐食反応により生じた物質による組成変化, および膜変化も腐食促進の因子となる。

腐食因子等一般に, 水, 酸素, イオン透過性および陰陽両極間抵抗, 分極等の研究は多い^{3)~12)}。FUNKE¹³⁾は, 通常塗膜は高温下においては, 金属表面の腐食進行に必要な量より過剰の水が透過する。このため塗膜の水透過性は耐食性の尺度というよりもむしろ塗膜と鋼板との接着性減少度合を予測するものであるという見解を示している。KRESSE¹⁴⁾は顔料と樹脂との“ぬれ”の良否を膜の水の透過性と関連させて, 塗膜の耐食性を研究している。彼によれば“ぬれ”が良好な塗料では顔料粒子間の距離が 0.02μ に相当する状態の塗膜が耐食性の最大を得るという。塗膜の水透過性と腐食性に関してはBOXALL¹⁵⁾も関連性を報告している。塗膜のイオン交換容量から塗膜の劣化状態を追跡することが可能であるとW. D. MALIK¹⁶⁾等は報告し, GELLINGS¹⁷⁾らは塗装鋼板をカソーディックにして防食すると OH^- , H_2 が生成し塗膜中に拡散するため塗膜が劣化しやすいとしている。J. D. MURRAY¹⁸⁾は剝離した塗膜と塗装鋼板上の塗膜では溶液の拡散係数が異なることを報告し, 山本¹⁹⁾らは図2に示す方法で塗装鋼板上の塗膜中へ溶液が滲透する現象を測定することを提案している。塗膜の食塩水透過性²⁰⁾, 塗膜の変化²¹⁾から耐食性を推定することも提案されている。また塗装鋼板のインピーダンスを測定して塗膜の吸水, 膨潤過程, 吸水量が求められる。例えば図3²²⁾は塗膜を食塩水に浸漬したときの $\tan \delta$, R_p (抵抗) C_p (容量) 変化の概念図であるが, $\tan \delta$ と R_p が浸漬初期は対照的に変化し, この事実より塗膜に3つの過程が観測される。また静電容量から塗膜中の吸水量を求めることができる²³⁾。インピーダンスに関しては, 塗料種あるいは塗膜の欠陥の有無は影響を与えるが金属種

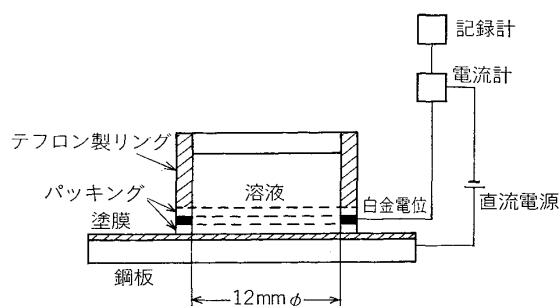


図2 塗装鋼板への溶液拡散現象測定のプロック図

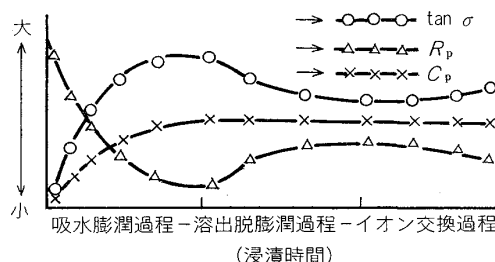


図3 浸漬塗膜の電気的特性値に関する変化の概念図

および電解質の種類は影響しないと G. REINHARD²⁴⁾ は報告しているが P. H. STOLL²⁵⁾ はその相関を主張している。福島ら²⁶⁾は交流抵抗が大きく減少する時間と腐食電流が著しく増加する時間とは一致するとしている。

以上の腐食因子とその評価は塗膜下でおこる腐食反応を直接測定するものではなく, 防食の原理に基づいて推察される塗膜の因子を種々な形態で捕えて追跡し, 腐食状態との関係を論じたものである。その腐食状態も塗装鋼板を対象とする場合は, 定量的評価よりも塗膜の劣化程度を目視で評価して定性的表現をするのが通常になっている。この理由は塗装鋼板の場合は, 腐食反応の直接測定が困難で, 塗膜の劣化も, ふくれ, 剝離等定量化しにくい結果となるからである。

3. 塗装鋼板の塗膜の防食性評価方法

3.1 塗膜の防食性試験方法

通常, 塗膜の防食性能の評価は表4に示すもので代表される。判定項目は, 塗面の白亜化, われ, ふくれ, はがれ, 光沢の変化, 変色, さびの出方である。いずれも塗膜の劣化を肉眼で判定するものであり, 材料である鋼材の強度変化, 構造物の保護性を直接判定しているのではなく, 塗膜にあらわれた変化から鋼材の腐食を予測し, 構造物を保護するための塗料の選択, 塗りかえ, 補修等の判断を与えるものである。かかる意味よりこれらの試験方法から塗膜に期待されているものは鋼材の腐食量の減少であり, 構造物の防食による安全性を塗膜に期待する考え方は少ないといえる。また表現をかえれば全面腐食を対象とする場合, 塗装鋼板では, 鋼材の表面に塗膜がしっかりと付着していることが大切であり, 塗膜

表 4 各国の防食性能試験方法

規格 試験方法	J I S	A S T M (米国)	F S (米国)	B S (英国)	D I N (ドイツ)	M I L (米国)
耐水性試験	K-5400 塗料一般試験法			3900 塗料の試験法	53472 (プラスチックの吸水性)	
塩水噴霧試験	Z-2371 塩水噴霧試験法	B 117-64 塩水噴霧試験法 B 287-65 酢酸-塩水噴霧試験	141a-Method 6061 塩水噴霧試験 151a-Method 812 人工海水による 噴霧試験		50858 (めっきの試験)	
耐湿度試験	W-7002-60	D 1748-62 T 有機塗膜の湿度試験 D 1735-62 湿度試験装置		3900 Part F 2 耐湿試験 BS-1224 SO ₂ 腐食試験		C-52232 塗膜の耐湿試験 P-26915 A 亜鉛末系塗料 P-27316 A エポキシ系プライマー
水および水蒸気透過試験		D 1653-62 水蒸気透過性				C-102 水透過性試験 C-16555 C C-3254 水蒸気透過試験
耐薬品試験	K-5400-70 の 7.5 塗膜の耐酸性 K-5400-70 の 7.4 塗膜の耐アルカリ性	D 1647-70 クリアー塗膜の耐アルカリ性	T T-C-494 瀝青質系塗料の耐酸性 T T-C-520 a 瀝青質系塗料の耐酸、耐アルカリ性 T T-P-86 C 鉛丹系塗料の耐アルカリ性 T T-P-615 C フェノール系塗料の耐アルカリ性	3900 Part F 1 3900 Part G 2 耐アルカリ性試験		C-1108, P-16046 塗膜の耐酸性 C-13950 塗膜の耐酸、耐アルカリ性 C-18468 フェノール系塗料の耐酸性
促進耐候試験	K-5582-66 カーボンアーク Z-0230-60 紫外線カーボン	D-822-60 カーボンアーク E-42-65 カーボンアーク E-188-63 T フィルター付 カーボンアーク E-239-64 T キセノンアーク E-240-64-T キセノンアーク	141 a-6151 開放型カーボンアーク 141 a-6152 密閉型カーボンアーク	3900 F 3-67 密閉型カーボンアーク		T T-P-141 615, 2に準ずる
天然耐候試験	K-5400-70 の 9.4	D-1014-51 屋外ばくろ E-187-66 ガラス下での屋外ばくろ	141 a-6160 屋外ばくろ (ASTM-D-1014-51と同一)			L-6805 C ラッカー P-7962 B プライマー P-11414 A ラッカープライマー

が付着している限りは、全面腐食に対して防食をしている、ということを意味しているといえよう。鋼構造物の強度に大きな影響を与える孔食、すきま腐食に関しては

注意深い観察を必要とするものであり、この試験方法は特に意識をして設定されたものではない。

3.2 塗膜の電気化学的評価方法

3.2.1 現在の通常行われる方法

(1) 塗膜抵抗の測定

代表的測定方法は図4に示す BACON らの方法²⁷⁾ (電位降下法)である。基準電極に対する塗装鋼板の電位 E_0 、基準電極と塗装鋼板との間に標準抵抗 R_s を接続したとき、 R_s の両端で瞬間的に測定される電位差 E_s を使って塗膜抵抗 R が次式から求められる。

$$R = R_s \{ (E_0/E_s) - 1 \}$$

この方法により、白金や不動態化された鋼板上の塗膜抵抗は高く、腐食を起こしている鋼板上の塗膜抵抗は低い、という結論を得ている²⁸⁾。しかし必ずしも塗膜の電気抵抗が高いほど、塗装鋼板の耐食性が良好とはいえない²⁹⁾。

(2) 塗装鋼板の自然電極電位の測定

通常の塗装鋼板の塗膜抵抗は非常に高いので、測定がむつかしく、電位の解釈は困難とされており、報告は少ない。図5に示すような膜厚と電位の関係、あるいは局部電池の局部アノード、局部カソードの位置を求めるた

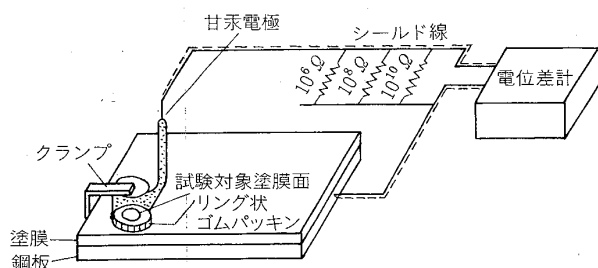


図4 電位降下法による塗膜抵抗測定のプロック

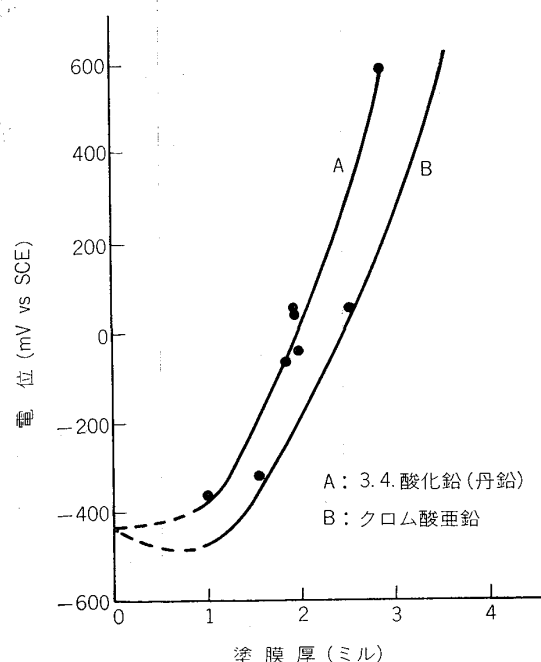
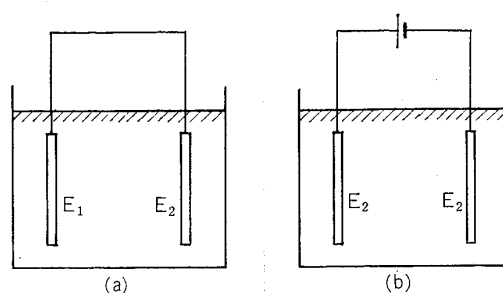


図5 膜厚と電位の関係



E_1 : Zn板 E_2 : 塗装板

図6 電気浸透作用による試験法

め塗装鋼板の電位分布をオシログラフ上に描き出している例³⁰⁾がある。

(3) 塗装鋼板の分極測定

塗装鋼板の分極測定の報告は多い。塗装鋼板に外部から電氣的に力を与え腐食を促進させる方法が塗装鋼板の耐食性評価に簡便であると考えられているためでもある。たとえば電気浸透作用による吸水、塗膜ふくれ、さびの簡易促進試験法として、図6の方法が通常実施されている。一般に塗装鋼板の塗膜表面は負に帯電していることが多く、亜鉛板と接続すると塗装鋼板はカソードに分極され、その結果吸水は促進される。外部電源を用いて分極させ一定の電流を一定時間流し、塗膜につけた一定長さの傷からのさびの広がり幅を測定する PASS テスト³¹⁾ (Paint Adhesion on a Scribed Surface) がある。

3.2.2 計測に際しての留意点

(1) 塗膜に傷がない場合、金属面、皮膜近傍で形成されると推定される局部電池が原因となつて腐食する挙動を、水浸漬下で塗膜の電気抵抗が $10^6 \sim 10^{10} \Omega/\mu\text{cm}^2$ 以上を有する塗膜を介して推定するには、測定装置の種々の性能を十分考慮した上で計測する必要がある。この問題に対しては、筆者らは次項で述べる装置を開発して、一つの解を出した。

(2) 水浸漬下の塗膜の電気抵抗は、一般にイオン伝導に基づくとされている。故に塗膜の電気抵抗と塗膜の防食性との関係を検討するには、塗膜の電気を運ぶイオン種と塗膜下金属の腐食作用、あるいは外部腐食液中のイオンの塗膜内への移動の性質 (塗膜の陽イオン、また陰イオン透過性) を知ることは計測上でも重要である。塗膜の膨潤、収縮、塗膜中に生ずる微小水滴は上記性質に変化を与え、塗膜の電気抵抗も変化する。

(3) 塗膜と金属の接着は、塗装された金属の腐食反応に影響される。局部カソードは、一般に pH が高くなりやすく、この部分の接着力は低下しやすい。すなわち、塗膜に金属まで達する傷を与えると、傷の部分はアノード、傷の周辺はカソードとなり、界面近傍はすきま腐食的な腐食形態の傾向を示し、塗膜の接着力の減少が

傷の周囲から生じ、腐食は傷から平面的に広がってゆく。逆に腐食による接着力の減少が少ない場合孔食的に腐食が進行する³²⁾。

(4) 金属表面近傍で形成される局部電池付近の液が、電極の浸漬液である腐食液とは結論できない場合がある。電極（塗装鋼板）を腐食液に浸漬すると、塗膜中に液が浸入し、この液により塗膜中に存在する水可溶物質（腐食促進物質、腐食抑制物質）が溶解し、この物質が金属面に達し、腐食反応がおこる。すなわち金属面と接する液は腐食液、あるいは腐食液中の特定イオン、更に塗膜からの水溶出物質が合わさった結果の組成を示し、これが塗膜電極の腐食反応に寄与する。界面近傍の液の性質は塗膜を有する電極の電気化学的測定の適用にあたって、最も重要な因子である。

(5) 鋼板を、サンドブラスト加工、または機械加工した後、塗装して、折り曲げ加工等の加工が施される。この操作により金属あるいは金属表面層にひずみ等が生ずる。それ故に塗装鋼板の表面の電極としての不均一性について考慮する必要がある。

(6) 電気化学的に腐食現象を測定しようとする、塗装鋼板すなわち塗膜で覆われた電極に電流を流して測定するため、電極面全面にわたって同一電流密度で流れるのではなく微視的には、電流は最も電流の流れやすい塗膜部分に多く流れ、したがってその個所が塗膜全体を代表する値として計測されると考えられる。この部分が塗膜の微少な欠損部、ピンホール等の欠陥部分であるか、塗膜全体に欠陥がなく抵抗支配型の塗膜であるかにより同じ測定値でも解釈は異なる。測定値の値、時間的变化、ばらつき等に注意する必要がある。

3.2.3 新しい塗装鋼板腐食現象測定方法²⁹⁾

塗装された鋼板を電極として腐食挙動を測定する場合塗膜抵抗が高いため通常金属を対象として設計されたポテンシオスタットは適さない。また塗膜の防食性が良好なため、腐食を評価するのに長時間を必要とするので装置の自動化が必要である。筆者らは入力抵抗 $10^{13} \Omega$ 以上、電解電流 10^{-11} A 以上を特徴としたポテンシオスタットを作り、昼夜連続の長時間塗装鋼板（の電極）の自然電極電位、分極抵抗、分極挙動の追跡を自動的に実施できる装置を開発した。図7にそのブロック図を示す。

塗膜の直流抵抗測定法について、従来の方法は電陽、塗装電極の自然電極電位の影響はさけられない。そこでこの抵抗は一種の分極抵抗であるとの考えより、基準電極に対する塗装電極の自然電極電位を基準として、この電位にプラス、マイナスのパルス電圧を加え、この時の電解電流の変化より塗膜抵抗を求める方法を採用し、さらに分極抵抗を補償した残りの微少電流の変化にも着目した。

腐食液の塗膜への浸透速度促進の意味で、塗装された電極の塗膜側を高温、電極の裏側を低温とする温度勾配浸漬法³³⁾を適用した。図8にこのセルを示す。この方法の採用により塗膜の劣化速度を著しく速めることができる。

Van LAAR³⁴⁾により見いだされた Dia-phenomenon 現象（両面塗装し、片面の塗膜に傷を与え浸漬すると、傷と反対側の塗膜の下鋼面の腐食が促進するが“ふくれ”は抑えられるという現象）は傷部分で生じる局部カソード反応によつて原子状水素が鋼板内部に拡散し、これが反対側の塗膜下鋼面に達し、酸素濃淡電池が形成さ

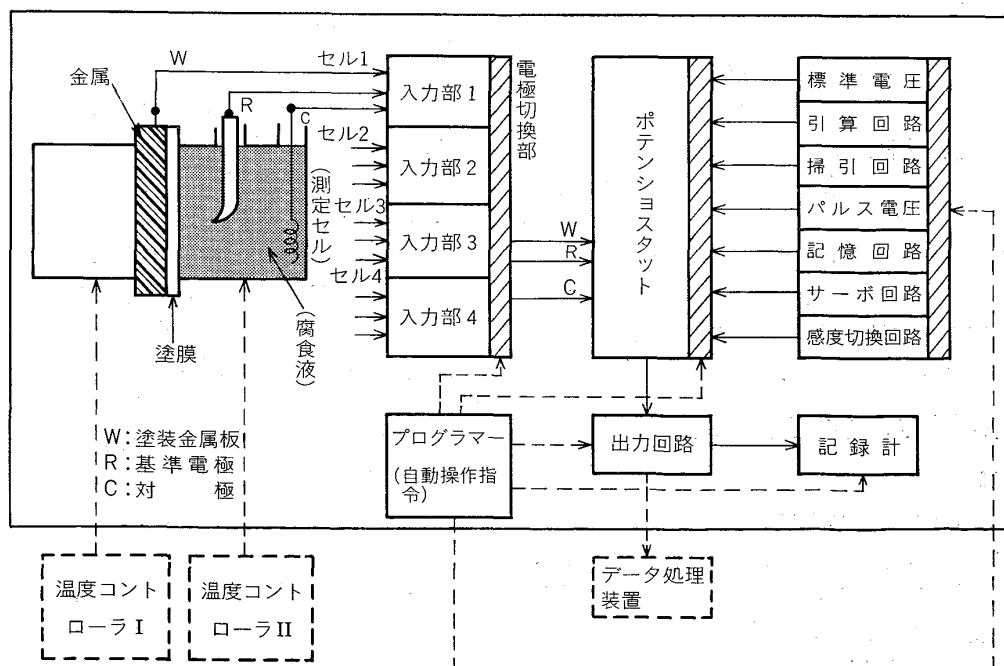
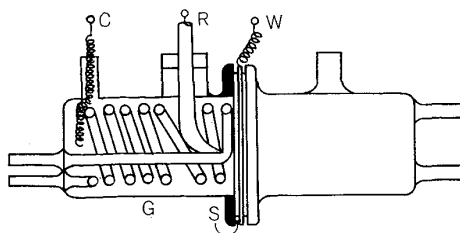


図7 塗装鋼板の腐食状態測定装置（コロージョンレートメーター）のブロック図



C: 対極 G: ガラスセル R: 参照電極
S: ゴムパッキング W: 塗装鋼板
図 8 温度こう配浸漬用測定セル

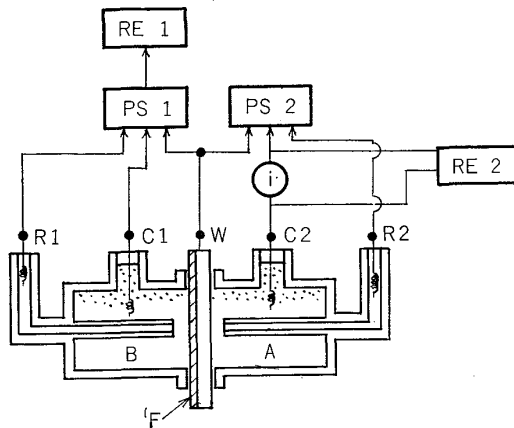


図 9 塗装鋼板の鋼中への水素溶解現象測定のプロック図

れ腐食することをいう。この現象を電気化学的に追跡する方法として、塗装鋼板を対象として、塗装鋼板の塗膜下鋼面に対して強制分極せず、腐食電位での水素溶解挙動を塗装鋼板裏面より測定し得るようにした³⁵⁾。すなわち、塗膜を透過した水により塗膜下鋼面で腐食反応が生じ、このうち生成した原子状の水素の一部が鋼板を透過して塗装鋼板裏面に到達し、系外に H^+ として放出される反応を電解電流として捕え追跡し得るようにした。図 9 がその測定のプロック図である。

4. 防食性に対する塗膜の機能

4.1 塗膜に傷がある場合

4.1.1 ソルトスプレーテストについて

塗膜にナイフで鋼面に達するまで傷を入れ、ソルトスプレーテスト後、傷に沿って「セロハンテープ」を貼りつけて、これを剝離することにより接着力の失われた塗膜を剝離し、その剝離幅（さび幅）で塗膜の防食性を評価している。この評価は、腐食反応生成物による湿潤接

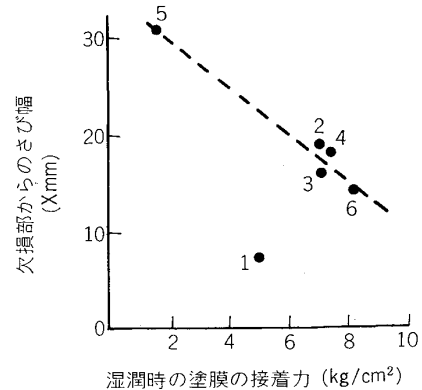


図 10 塩水噴霧試験における欠損部分からのさび幅と湿潤塗膜の接着力との比較
注) 塩水噴霧試験期間: 400 h, 湿潤接着力: 20°C 脱イオン水に 24 h 浸漬後測定, 記号 1~6: 防錆顔料 No. 1~No. 6

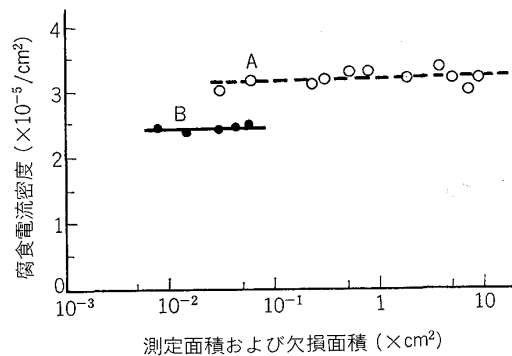


図 11 塗装していない鋼板と欠損のある塗装鋼板の腐食電流密度

注) A: 鋼板
B: 電着塗装鋼板 浸漬時間: 6 h 浸漬液: 3% NaCl 浸漬温度: 18°C

着力の減少割合を示しているものである²⁹⁾。塗装鋼板を腐食液に浸漬すると塗膜の接着力が通常減少する。このときの接着力を湿潤接着力という。図 10 はこの 1 例である。図中試料 1 が線上からずれている理由はアルカリ性の水可溶物が防錆顔料から溶出したことによる。

4.1.2 塗膜の欠損の面積

塗膜の欠損の面積が微少な場合、塗膜のない鋼板部分の腐食現象は塗膜の性質の影響をうける。図 11 に塗膜のない鋼板と欠損部のある塗装鋼板の腐食電流密度を示す。図中の範囲の欠損面積に対しては電流密度は略一定であるが塗膜のない鋼板に比してその値は小さい。この差には塗膜からの水可溶物（例えば防食性イオン物質等）で傷付近の腐食液の成分が変化し、腐食速度が抑制され腐食電流密度が減少する影響も含まれていると考える。

4.1.3 塗膜欠損部の腐食電流と腐食重量

塗膜欠損部に流れる腐食電流を腐食時間に対して追跡測定し、流れた電気量から鉄の溶出重量（腐食重量）を計算することができる。アクリル-メラミン樹脂塗料と

表 5 塗膜欠損部の腐食電流から計算した腐食重量と原子吸光分析から求めた腐食重量との比較

塗 装 鋼 板	メラミン-アクリル樹脂系 塗装鋼板		メラミン-アルキド樹脂系 塗装鋼板	
塗膜欠損部面積	$6.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2$	$13 \times 10^{-3} \text{cm}^2$	$6.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2$	$13 \times 10^{-3} \text{cm}^2$
原子吸光法による分析値から求めた鉄の腐食重量	0.48mg	0.75mg	0.38mg	0.44mg
腐食電流量から計算した鉄の腐食重量	0.55mg	0.77mg	0.38mg	0.47mg

表 6 塗膜下鋼面の化成処理皮膜の種類による塗膜欠損部の腐食重量

塗装鋼板 (No.)		T (h)	リン酸亜鉛処理		リン酸鉄処理		無 処 理	
			$i_{\text{corros.}}$ ($\times \text{A}$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times \text{mg}$)	$i_{\text{corros.}}$ ($\times \text{A}$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times \text{mg}$)	$i_{\text{corros.}}$ ($\times \text{A}$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times \text{mg}$)
アニオン型 電着塗装	1	2 20	5.1×10^{-7} 1.0×10^{-6}	5.3×10^{-4} 1.5×10^{-2}	3.8×10^{-6} 9.5×10^{-6}	3.9×10^{-3} 1.3×10^{-2}	5.1×10^{-6} 1.2×10^{-5}	5.3×10^{-3} 1.6×10^{-1}
	2	2 20	6.2×10^{-7} 1.2×10^{-6}	6.4×10^{-4} 1.7×10^{-2}	1.0×10^{-6} 1.8×10^{-6}	1.0×10^{-3} 2.8×10^{-2}	1.7×10^{-6} 1.9×10^{-6}	1.8×10^{-3} 3.5×10^{-2}
	3	2 20	6.1×10^{-7} 7.8×10^{-6}	6.3×10^{-4} 1.4×10^{-2}	1.1×10^{-6} 3.5×10^{-6}	1.2×10^{-3} 4.5×10^{-3}	2.2×10^{-6} 2.5×10^{-6}	2.3×10^{-3} 4.6×10^{-2}
	4	2 20	8.2×10^{-7} 4.2×10^{-6}	8.5×10^{-4} 4.7×10^{-2}	4.0×10^{-6} 2.8×10^{-5}	4.1×10^{-3} 3.0×10^{-1}	1.5×10^{-6} 1.0×10^{-5}	1.6×10^{-3} 1.1×10^{-1}
カチオン型電着塗装		2 20	3.3×10^{-7} 1.3×10^{-6}	3.4×10^{-4} 1.6×10^{-2}	— —	— —	— —	— —

鋼板: JIS G 3141 浸漬液: 3% NaCl 浸漬液の温度: 50°C 塗膜の厚さ: 20~25 μ 浸漬時間: T (h) 腐食電流: $i_{\text{corros.}}$
腐食電流量から計算した鉄の腐食重量: $w_{\text{corros.}}$

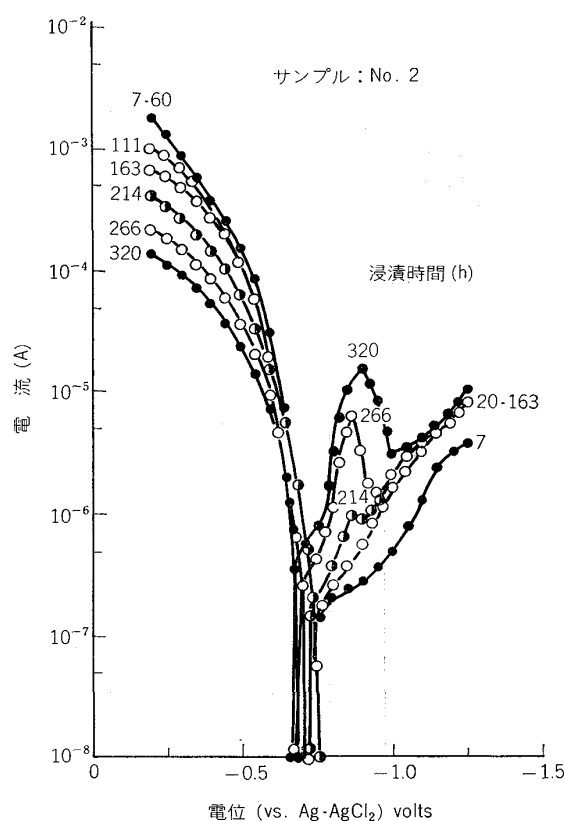
アルキド-メラミン樹脂塗料を塗布した鋼板を試料として、あらかじめ微小な傷 ($6.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2$, $13 \times 10^{-3} \text{cm}^2$) を与えて後、35°C, 0.3% NaCl 水溶液に浸漬し、5日間にわたって腐食電流を追跡測定し、計算した電流量から求めた鉄重量と、この5日間に腐食した鉄重量を原子吸光分析から求めた値とが表5に示される²⁹⁾。きわめてよく一致した値が得られている。一方 PELO-GUIN³⁸⁾ はエアゾル缶の内面塗装の評価にあたり、溶出した鉄を比色定量法で求め、鉄露出部の面積を算出し、腐食による缶の穴あきと露出部の面積はよい対応を示すことを報告している。この事実を認めるならば、缶を試料として、腐食電流を追跡することから腐食重量を求め、孔食による穴あき傾向を推定することが可能であり簡便な方法である。

リン酸亜鉛、リン酸鉄の化成処理鋼板および脱脂のみで化成処理をしない鋼板に、4種類のアニオン型電着塗料を塗布した試料、リン酸亜鉛の化成処理鋼板にカチオン型電着塗料を塗布した試料について浸漬試験を行い、表5同様に腐食電流より、腐食重量を求めたものが表6²⁹⁾である。アニオン型電着塗料 No. 1, No. 2, No. 3 はリン酸亜鉛処理、リン酸鉄処理、化成処理なしの鋼板の順に腐食鉄重量が多くなっている。No. 4 はリン酸鉄

処理被膜鋼板が浸漬 2h 及び 20h 後には腐食重量が多い。表6には示されていないが、20h 以後になると、化成処理なしの鋼板がもつとも腐食重量が大きくなる。この傾向はソルトスプレーテストの結果の傾向と同じであることが実験的に認められた。カチオン型電着塗料とアニオン型電着塗料との対比では、腐食重量は両者あまり差がないにもかかわらず、ソルトスプレーテストの目視評価ではカチオン型が良好という評価を与える。これは目視評価が塗膜の接着力の減少度合を主体としているため、腐食形態からみるとカチオン型は孔食を生じていることが認められた。したがって腐食電流から鉄の損失重量と目視評価とを組み合わせると欠損部の腐食状況を立体的に評価することができる。(筆者註、この測定データは論文発表当時のもので、最近のカチオン型電着塗料は腐食重量もアニオン型に比して数十分の一程度に少なくなっており、すばらしい防食性能を示している。後出図12, 図13を参照されたい。ここでの論旨は化成処理被膜の防食性がこの方法で評価できること、および欠損部分のある塗装鋼板の防食性能評価には腐食形態を考慮することが大切であり、腐食電流と目視評価から推定し得ることを論じたものである。定性的表現の塗料の優劣を論じたものでないことを念のため付加しておく。)

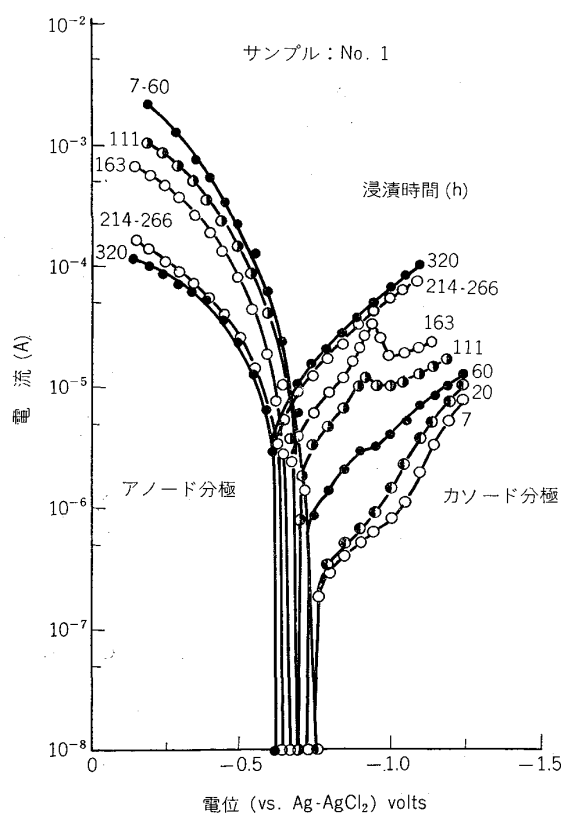
4.1.4 カソード分極曲線による塗膜欠損部の腐食形態の判定³⁶⁾

リニアポテンシャルスイープ法 (いわゆる Potentiodynamic method) により、微小塗膜欠陥を有する塗装鋼板を試料として分極すると、カソード分極挙動に、無塗装鋼板では認められない特異な山状のピークを観測し得ることがある。図 12、図 13 は、リン酸亜鉛の化成処理被膜の上にアニオン型電着塗料、カチオン型電着塗料を塗装した後、塗膜に 10^{-3} cm^2 程度の欠損を与え、塗膜側を $50^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ の NaCl 3% 水溶液に浸漬し、裏側 (鋼板面) を $15^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ の脱イオン水で温度を維持する温度勾配浸漬 (温度勾配を与えると熱浸透作用により腐食液および塗膜中の水可溶物質の塗膜下金属への補給が促進され、塗膜ふくれ並びに塗膜下金属面の腐食反応は極めて促進される。) において所定時間ごとに、電位掃引速度を 50 mV/min とする動電位法によりアノード分極曲線、カソード分極曲線を求めたものである。曲線につけた数字は浸漬時間を示している。カチオン型電着塗料の腐食電流がアニオン型電着塗料のそれに比して数十分の一の値であること、および Sample No. 1 (リン酸亜鉛処理後アニオン電着した塗膜・膜厚 20μ) で浸漬時間 163 h, Sample No. 2 (リン酸亜鉛処理後カチオン電着した塗膜・膜厚 17μ) で浸漬時間 266~320 h のカソード分極曲線にピークが認められる。このピークは山



鋼板: SPC. リン酸亜鉛処理

図13 電着塗装鋼板の分極曲線 (カチオン型電着塗料)



鋼板: SPC. リン酸亜鉛処理

図12 電着塗装鋼板の分極曲線 (アニオン型電着塗料)

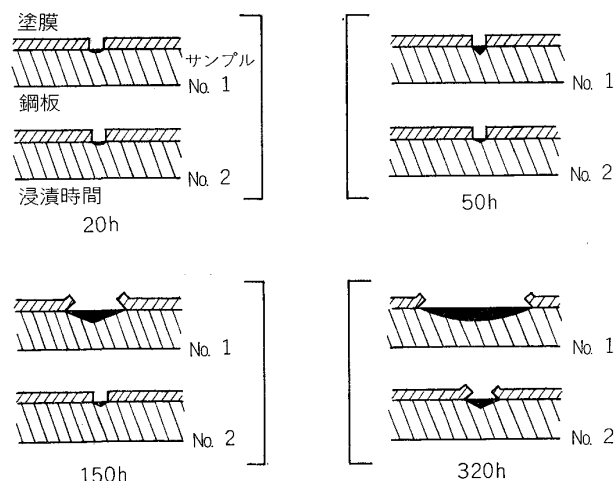


図14 肉眼観察と腐食電流から計算した鉄の損失重量から画いた塗装鋼板の腐食状況の断面図

本らが発見したもので、彼等はこの例以外にも多くの試料について検討した結果、塗膜欠損部の鋼の腐食形態に関係することに帰結した。Sample No. 1 および No. 2 について腐食電流から計算した腐食重量とその時の腐食状況の肉眼観察結果の組み合わせで塗膜欠損部の断面を示したのが図 14 である。Sample No. 1 においては 150 h の位置で塗膜欠損部で塗膜が一部剝離し“すきま”を生じている。320 h 経過すると No. 1 においては

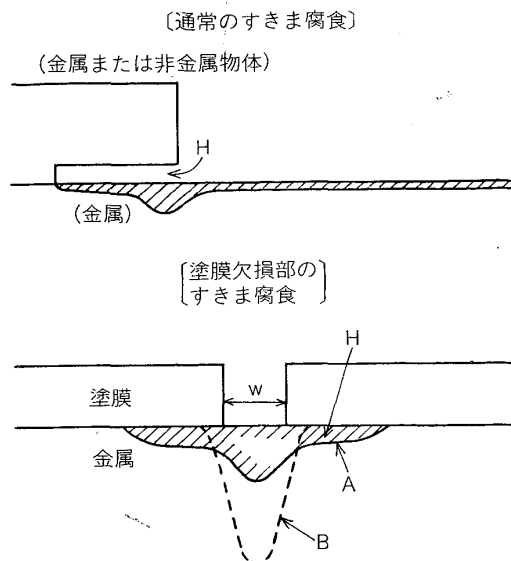


図15 すきま腐食

塗膜が腐食の進行により欠落して欠損幅が広がっているため分極曲線のピークは消失しているのに対し、No. 2 では一部塗膜が剝離して“すきま”ができており、分極曲線にピークが現出している。山本らの研究によれば、塗膜欠損幅が大きな試料、および Sample No. 1 (図 12) について更に 500h, 1000h と浸漬を続けて行っても分極曲線にピークは出現しない。また電位掃引速度を 10 mV/min から 500 mV/min まで大きく変化させてゆくとピークの電位は貴な方向に移動する。

この事実に対しては次のように説明している。通常の“すきま”腐食は図 15 に示すように、「金属」と「金属または非金属」との“すきま”(H)の腐食である。“すきま”の面積に対して“すきま”以外の金属の表面積が大抵の場合大きいので、外部分極法によつてカソード分極した場合、“すきま”外の金属と腐食液との反応が計測され、“すきま”の反応は計測されるが認め難いと考えられる。塗膜に微小欠損を有する塗装鋼板の場合には、塗膜の電気抵抗が非常に高い上に、塗膜欠損幅Wは小さいため、腐食が実線Aの形態をとるならば計測される分極曲線は、W部分の鋼板面の腐食反応と同時に“すきま”H内の鋼板面の腐食反応も無視できない大きさで含まれると考えられる。外部分極によつて塗膜を通して分極されるよりも、欠損部を介して分極される力が支配的であつて、このとき“すきま”内も分極されるであろう。塗膜下の“すきま”Hは数ミクロン以下であり、“すきま”内の腐食液組成は外部分極による反応で容易に変化し、外部の腐食液の補給、塗膜からの水可溶物の補給が間に合わない状態となり、ある電位から電流が減少しピークとなつてあらわれるものと解釈している。したがつて分極操作の影響の度合(掃引速度をおそくするとピークは消失する。)がピークを生成させている。

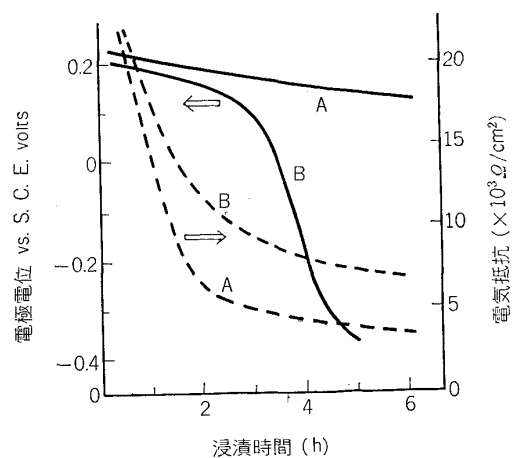
腐食形態が点線Bのように孔食の場合は“すきま”がなく分極曲線にピークはあらわれない。

このように塗膜に微小欠損部があるときは、分極曲線から腐食電流による腐食重量の計測と同時に、ピークの出現に着目することにより腐食形態を推定することが可能である。

4.2 塗膜に傷のない場合

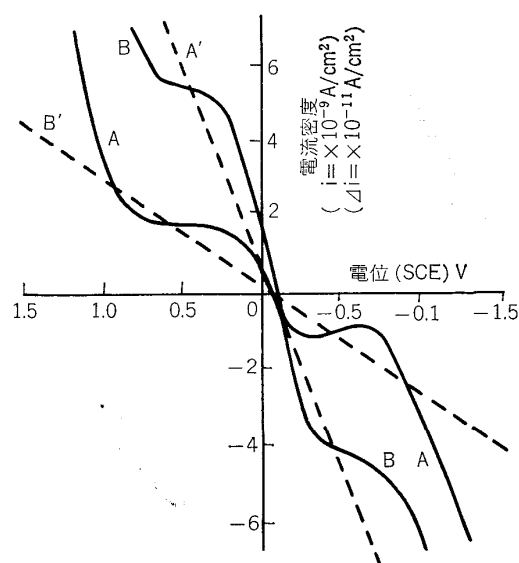
塗膜に欠損部がない場合でも、塗装鋼板を腐食液に浸漬すると、塗膜下で腐食がおこる。この腐食反応を電気化学的方法で計測する場合、防食力があるとされている塗膜は電気抵抗が高く ($10^8 \Omega$ 以上) したがつて計測される電流が小さいので図 8 に示す装置により、はじめて計測が可能となり、測定値の意義づけ、腐食現象との対応が可能になつてきた。すなわち塗膜に欠損部がない塗装鋼板に対しても、鋼板の自然電極電位、塗膜の電気抵抗、分極曲線の時間に対する追跡から塗膜の防食性能が判断できる。

図 16, 図 17 は自動車用の塗装系塗膜(電着塗膜+中塗塗膜+上塗塗膜)において、中塗塗膜にA, Bを使用した場合、その塗装系塗膜A(中塗にAを用いたもの)、B(中塗にBを用いたもの)の防食性能がどのように相違しているかを示したものである。図 16 で塗膜の電気抵抗は腐食液浸漬後A, B両者共 3h 程度で $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ の程度まで低下するが常にBの値がAより大きい。一方自然電極電位はAは徐々に卑な方向に進んでいるが、Bは4h後より急速に卑に向かつている。この両試料について、浸漬(温度勾配浸漬)6h後に、塗膜下の鋼板面の「さび」発生状況を調べた結果、Bの試料には明瞭に「さび」の発生が認められた。この変化に対する理由は必ずしも単純なものではないが、中塗塗膜から溶出する水可溶物質の示すpHがBの方がAよりも低い事実は上記



皮膜：リン酸亜鉛
塗膜：電着+中塗(A, B)+上塗
腐食液：0.01 N NaCl
温度：塗膜側=70°C
塗装鋼板裏側=15°C

図16 塗装鋼板の自然電極電位、塗膜抵抗の経時変化



皮 膜 : リン酸亜鉛
塗 膜 : 電着+中塗(A, B)+上塗
腐食液 : 0.01 N NaCl
温度および浸漬時間 : 70°C, 4 日間

図17 塗装鋼板の分極抵抗補償後の分極曲線

測定値に対して矛盾するものではない。図 17 は、A、B について、分極曲線を示したものである。分極すると点線の変化が得られこれはほぼ直線であつて、A、B 2 つの塗膜の抵抗を示すものである。これらの値から塗膜の抵抗による電位の変化を除いた後の微小電流と電位の関係を示したのが実線である。B が A より実線の電流が多く、腐食電流が大であり、腐食量の多いことを意味している。

5. 結 言

塗装の目的は、被塗物に美観を与え、これを保護するものである。塗膜は派手な目の感覚にうつたえる要素と地味な科学性に立脚している要素とを機能として持つている。塗膜の防食性試験方法における評価項目は、塗膜の劣化に関係するものであり、塗装した鋼板の腐食そのものに立脚した評価項目ではない。塗膜が健全であり、劣化していなければ防食効果を十分果たしているということから設定された項目である。

'79 年度鋼構造物需要見通し³⁹⁾より構成比の大きい方から拾ってみると上位 5 者は自動車 34% 建築鉄骨 22.7% 産業機械 11.2% 船舶 8.4% 建設資材 (基礎, その他) 6.6% である。自動車では最近防食性のよいカチオン電着塗装等を適用し、自動車の耐久性の維持に貢献しているけれども、塗料の性能が自動車の構造設計の強度計算に関与しているというところまでは至っていないし、また塗料の方もこのような観点からのデータを提供していない。建築鉄骨以外の鋼構造物 (橋梁, 鉄塔, 水門, タンク, 配管, コンテナ等) は塗料の保護性の発揮される最重点分野である。塗料はその保護性を十分果た

していると思われるが、防食管理の観点から塗装の塗替基準に長期保護性能が考慮されているくらいで、設計資料の提供はされていない。換言すれば塗料は被塗物の保護という役割をその経済投資に比して十分果たしてはいるけれども、保護という機能を設計に定量的に反映させていない。ということができよう。

保護を目的とする重防食系の塗装において、「塗膜の寿命」という命題に対して、塗料を提供する側からの評価には塗膜がしつかりと鋼面に付着していることで寿命を判断することを第一要素と考えている評価方法が多い。事実鋼材に塗膜が付着しておれば防食効果 (鋼材表面からの全面腐食に対して) をあらわしている。しかしこれは結果論であつて、付着している塗膜が将来どのくらいの期間付着しているかは、過去のデータより類推するくらいのもので、これには、腐食環境因子が従来のそれと本質的に同じである、(劣化の機構が同じである、特に新しい劣化因子はない) という仮定の下に成立している。これでは塗膜の寿命の推定に対してまことに粗末である。一方鋼材側から見れば強度計算、設計計算に使用する値は、新しい劣化していない鋼材の値であつて、腐食に対しては腐食代として目的の鋼材の量に加算している。その分だけ鋼材は多く使用される。この方法では、全面腐食に対しては設計の信頼性をあたえることができるとしても、孔食やすきま腐食に対しては全く無力である。塗料 (有機皮膜) を適切に利用すればこれ等の腐食形態に対して十分な保護性を与えることは、過去の多くの実例の示すところである。

岡本剛先生³⁷⁾の表現をかりれば、「これまでの学問体系たとえば電気、機械、化学等を縦系とすれば腐食防食は横系に相当し、たて系と横系の交流、さらに Business Man に腐食防食の認識を与え、腐食の専門家に Business の知識を与えることが、今後の腐食損失 (我国の年間腐食損失額 2~3 兆円) を少なくするために必要である。」という考え方に筆者は同意すると共に、横系の腐食を工学として成長させるためにも、塗膜 (有機皮膜材料) で覆った鋼材の寿命に言及したいものである。そのためには社会の仕組の問題もあるが純技術的には上記のような塗膜の役割と劣化機構およびそれらを含んだ塗膜の評価の定量化が必要であると考え次第である。

文 献

- 1) N. D. TOMASHOV: Corros. Sci. 1 (1961) p. 77
- 2) 山本 隆: 第 14 回腐食セミナー テキスト (1976), p. 27
- 3) G. GURUVICH: J. Oil Color Chem. Assoc. 53 (1970) p. 669
- 4) H. GRABITSCH, K. HECKEL, and C. MONSTAD: Farbe u. Lack. 70 (1964), p. 3, p. 167
- 5) P. KRESSE: Farbe u. Lack 76 (1970), p. 11., p. 1099

- 6) *J. E. O. MAYNE*: *J. Oil Color Chem. Assoc.* 40 (1957), p. 183
- 7) 池田承治: 塗装技術, 7 (1972), p. 78
- 8) 佐藤 靖: 電気化学, 28 (1960), p. 583, 29 (1961), p. 623
- 9) 岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎: 工化, 61 (1958), p. 3, p. 291
- 10) 大藪権昭: 金属表面技術, 20 (1969), p. 4, p. 186
- 11) *C. C. MAITLAND* and *J. E. O. MAYNE*: *Official Digest*, 34 (1962), p. 972
- 12) 諸住 高, 藤山千弥子: 色材, 44 (1971), p. 162
- 13) *W. FUNKE*: *J. Oil. Color Chem. Assoc.* 58 (1975), p. 359
- 14) *P. KRESSE*: *Chem. Peintures* 36 (1973) p. 219
- 15) *J. BOXALL* and *J. A. FRAUNHOFER*: *Paint Manuf.* 45 (1975) Oct. p. 8
- 16) *W. D. MALIK* and *L. AGGARWAL*: *J. Oil Color Chem. Assoc.* 57 (1974) p. 131
- 17) *P. J. GELLINGS* and *H. C. EKAMA*: *Corros. Sci.* 15 (1975) p. 9 p. 529
- 18) *J. D. MURRAY*: *J. Oil Color Chem. Assoc.*, 56 (1973), p. 507
- 19) 川井 均, 山本 隆, 尼子 宏: 色材, 47 (1974), p. 394
- 20) 山本 隆, 竹本 勲: 色材, 49 (1976), p. 152
- 21) 佐藤忠明, 中戸川由美: 塗装技術増刊 10 (1976), p. 65
- 22) 大藪権昭, 川井 均, 池田承治: 色材, 37 (1964), p. 90
- 23) *D. M. BRASHER* and *A. H. KINGSPERY*: *J. Appl. Chem.* 4 (1954), p. 62
- 24) *G. REINHARD*: *Plaste d. Kautschuk*, 22 (1975), p. 361, p. 522
- 25) *P. H. STOLL*: *Farbe u. Lack* 81 (1975), p. 701
- 26) 福島敏郎, 黒沢勝登志: 第 52 回金属表面学術大会予稿集 (1975)
- 27) *R. C. BACON*: *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948), p. 161
- 28) *J. E. O. MAYNE* and *D. J. MILLS*: *J. Oil Color Chem. Assoc.*, 58 (1975), p. 155
- 29) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭: 色材, 48 (1975), p. 352
- 30) *M. T. HEPWARTH*: *J. Paint Technol.*, 47 (1975) p. 37
- 31) *J. STONE*: *J. Paint Technol.*, 41 (1969), p. 661
- 32) 山本 隆, 尼子 宏, 川井 均, 大藪権昭: 色材, 49 (1976), p. 486
- 33) 山本 隆, 川井 均: 色材, 46 (1973), p. 430
- 34) *J. A. W. Van LAAR*: *Paint and Varnish Prod.* 51 (1961) July, p. 31
- 35) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭: 色材, 50 (1977), p. 177
- 36) 山本 隆, 尼子 宏: 防食技術, 28 (1979), p. 444
- 37) 岡本 剛: 材料, 25 (1976), p. 1032
- 38) *PELOGUIN* and *C. RADER*: *Mat. Protect. Perform.*, 13 (1974), p. 24
- 39) 日本鋼構造協会誌, 15 (1979), 163 Aug. 表紙裏