

© 1986 ISIJ

塩水中での塗装亜鉛めつき鋼板の耐食性

論文

藤田 栄*・清水 義明*・松島 嶽**

Corrosion Resistance of Painted Zinc Plated Steel in Sodium Chloride Solution

Sakae FUJITA, Yoshiaki SHIMIZU and Iwao MATSUSHIMA

synopsis:

A series of immersion tests were carried out by using coupled samples to accelerate deterioration of painted specimens in 5%NaCl solution. Coupled samples consisted of two electrically connected pieces as electrodes. One was a painted specimen and the other was unpainted. The time dependence of galvanic current on coupled samples corresponded to the accumulation of alkali in the underfilm solution of painted specimens. Adhesion strength correlated to the amount of galvanic current. The corrosion resistance of painted specimens(R_t) in 5%NaCl can be calculated from the frequency response of AC-impedance measurements. The effects of chemical conversion coating against underfilm corrosion were also analyzed by electrochemical techniques.

1. 緒 言

車体防錆を規準化したカナダコードの発表以来、自動車用表面処理鋼板の腐食や防食に関して、数多くの研究¹⁾と調査²⁾とが実施されている。防錆鋼板の開発は、定量的な耐食性試験を必要とする。車体用の防錆鋼板には、各種の亜鉛めつきが塗装を施してから使用されている。これら防錆鋼板の耐食性は、たとえば、最近提案された複合サイクル試験³⁾により優劣が判定されている。しかし、試験法の汎用性は別にして、試験されている耐食性の内容は、必ずしも明確とはいえない。

塗装の耐食性を問題とするとき、塗膜の付着力に行きあたる。これに関しては、自動車用の塗装鋼板に限つても、多くの報文が発表されている。たとえば、伊藤らは、塗膜の密着力の支配因子として浸透圧を掲げている⁴⁾。また、三木らは、塗膜下腐食を密着力低下の主因子に挙げている⁵⁾。これは、前者が比較的初期の密着力劣化を注目しているのに対し、後者が、塗装鋼板に腐食が発生して後の付着力に着目しているために生じた見解の差と考えられる。塗装の耐食機能、特に、化成処理の効果を考えるとき、この違いは興味深い。

塗膜下での鋼の腐食速度を in-situ に測定する方法が、幾つか提案されている。山本らは、高入力抵抗でかつ雑音レベルの低いポテンシオスタットを作成して、塗膜下の金属の分極曲線を計測し、塗膜下の金属の腐食速

度を求めている⁶⁾。この方法は、塗装欠陥部の金属の腐食特性を知る上では有効であるが、塗装に損傷のない時には、塗膜下の環境を分極により不可逆的に変化させる可能性がある。最近、過渡応答現象を利用する腐食モニターが提唱されている。佐藤らは、カレントインタラプター法を用いた腐食モニター⁷⁾、また MANSFIELD⁸⁾ や水流⁹⁾らは、交流インピーダンスによる塗膜下腐食のモニターを提案している。いずれの方法も、塗膜と塗膜下腐食のそれぞれの時定数の差を利用して塗膜の抵抗と塗膜下での金属の腐食の反応抵抗とを分離しようとするものである。交流インピーダンスの測定は、電子機器の発達もあり、雑音処理やデータの解析が比較的容易に行えるようになり、計測の信頼性が向上すると同時に、汎用性が増大している。

塗膜下腐食を研究する上で、重要な因子は、試験時間の短縮、すなわち塗装系の劣化の促進である。温度勾配、乾湿繰返し、塗膜への傷の付与などが、試みられている。しかし、これらの手法は、必ずしも塗膜下腐食を律速する因子を制御している訳ではない。ふくれを伴うような塗膜の劣化は、腐食セルの形成と塗膜下環境の pH に着目すべきであることはすでに述べた¹⁰⁾。塗装系の劣化の促進は、これらの因子を際立たせる方法が必要である。

本報では、ガルバニック対を用いた塗装鋼板の劣化の促進、塗膜下腐食と塗膜の密着力との関係、また交流イ

昭和 60 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1985)

* 日本钢管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

** 日本钢管(株)中央研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

Table 1. Test specimens.

Sign	Coated substratum	Specification	Paint
CRS	Cold rolled steel	Al-killed (0.8 mm ^t)	Clear epoxy
GZ	Hot dipped galvanized steel	Coating weight (140 g/m ²)	
GZA	Hot dipped galvannealed steel	Coating weight (60 g/m ²)	
CRS* (C)	Cold rolled steel	Al-killed (0.8 mm ^t)	Cationic electrodeposited paint
CRS* (C)	Cold rolled steel with C.		
GZA*	Hot dipped galvannealed steel	Coating weight (60 g/m ²)	
GZA* (C)	Hot dipped galvannealed steel with C.		

C: Chemical conversion coating

インピーダンスによる塗膜下腐食のモニターなどについて得た知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた塗装下地は、冷延鋼板と溶融亜鉛めつき鋼板および合金化溶融亜鉛めつき鋼板の3種類である。これらを塗装して用いるときには、2種類の塗装系を使用した。一つは、塗装系を単純化して下地の基本特性を明らかにするために顔料を含まないクリヤーエポキシ樹脂(膜厚20 μm, 関西ペイント製)を用いた。他方は、塗装下地と化成処理との関係を調べるために実際に車体に適用されているエポキシ系カチオノ電着(膜厚20 μm, 関西ペイント製)塗料を用い、一部の試験片には、塗装に先立つて市販のりん酸塩系化成処理(BT. 3030, 日本ペーカライジング製)を施した。試験片の符号と仕様は、Table 1にまとめて示す。以下、各試験片の名称はTable 1の符号を用いて記す。

2.2 ガルバニック電流の測定

Fig. 1は、塗装試験片と塗装下地との間に流れる電流の計測に用いた装置の模式図である。これらの試験片は、円筒上のガラスセルの両端に固定する。この方法によると試験片端面の影響を避けることができる。ガルバニック電流の計測には、無抵抗電流計(2092型, 東方技研製)を用いた。試験液は、再蒸留水にて調製した5 wt %塩化ナトリウム水溶液である。試験はすべて大気開放下で行つた。

2.3 塗膜剥離面積の測定

単独またはガルバニック対の形で食塩水に浸漬した塗装試験片の塗膜密着力は、ごばん目試験(1.0 mm, Cross Cut Guide)によつて評価した。この試験法では、塗膜にクロスカットを刻んだのち、テープで塗膜をひきはがし、塗膜の剥離面積を測定する。塗膜の剥離面積の測定には、画像処理装置(QTM 720型, CAMBRIDGE

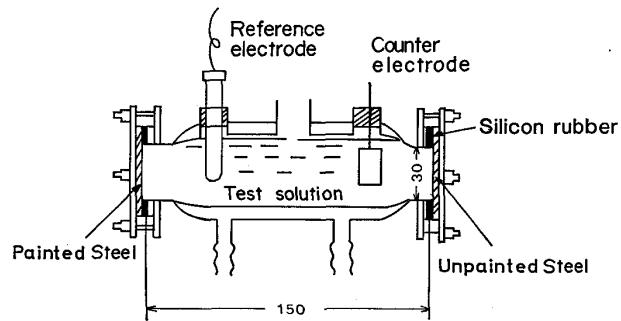


Fig. 1. Electrolytic cell used for measuring galvanic current and open circuit potential of painted specimens.

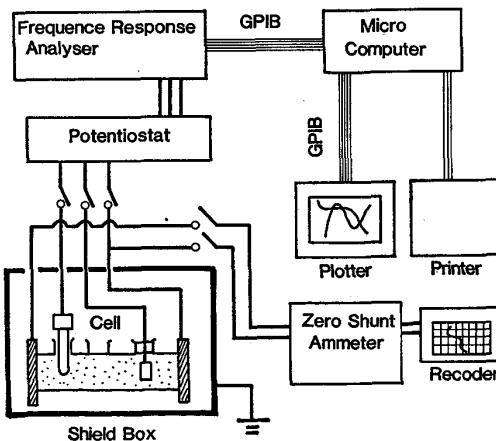
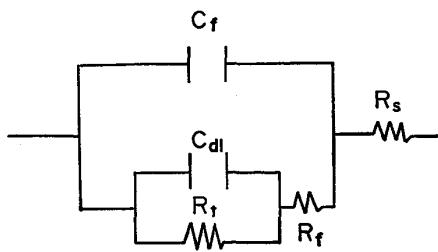


Fig. 2. Schematic diagram of AC impedance measurement.

INSTRUMENT 製)を用いた。剥離面積率は、供試面積(7 cm²)に対する塗膜剥離面積の割合として求めた。

2.4 塗装鋼板の交流インピーダンスの測定

交流インピーダンスの測定方法は、3電極法を用いた。対極は白金、参照電極は飽和カルメル電極を使用した。インピーダンスは、ポテンシオスタット(1185型, SOLARTRON 製)と周波数応答解析装置(1250型, SOLARTRON 製)により測定した。交流印加電圧は30 mVを用



C_f : Capacitance of paint film, C_{dl} : Double layer capacitance, R_f : Film resistance, R_t : Corrosion resistance of painted specimens, R_s : Solution resistance

Fig. 3. Equivalent circuit of painted specimens.

い、交流の周波数は、 60 kHz ~ 0.01 Hz の範囲を高周波数側から掃引した。Fig. 2 は、装置のブロックダイヤグラムを示す。

Fig. 3 に交流測定結果の解析に用いた等価回路を示す。図の C_f は塗膜の静電容量、 R_f は塗膜抵抗、 R_t および C_{dl} は塗膜下腐食の反応抵抗ならびに電気二重層容量、また R_s は溶液抵抗を表す。系のインピーダンスを Z 、周波数を f とすると、この等価回路のインピーダンス Z は次式から計算できる。

$$Z = \frac{(R_f + R_t) + 2\pi f \cdot R_t \cdot R_f \cdot C_{dl} \cdot j}{[(1 - 4\pi^2 f^2 \cdot R_f \cdot C_f \cdot R_t \cdot C_{dl}) + 2\pi f(C_{dl} \cdot R_t + C_f \cdot R_f + C_f \cdot R_t)]} + R_s \dots \dots (1)$$

(1)式で、塗膜の時定数 ($R_f \cdot C_f$) が塗膜下腐食の時定数 ($R_t \cdot C_{dl}$) より十分に小さいときには、周波数領域によりインピーダンスの絶対値 $|Z|$ の示す特性は以下のようになる。

(i) $f > 1/2\pi \cdot R_s \cdot C_f$ のとき

(ii) $1/2\pi \cdot R_f \cdot C_f < f < 1/2\pi \cdot R_f \cdot C_{dl}$ のとき

(iii) $f < 1/2\pi \cdot R_t \cdot C_{dl}$ のとき

$$|Z| = R_s + R_f + R_t \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

水流らの提唱するように⁹⁾、(2)式、(3)式、(4)式の R_f 、 R_t 、 R_s の値に相当する周波数を Bode 線図から求めて、塗膜下腐食抵抗 R_t は塗膜抵抗 R_f と分離できる。

3. 実験結果と考察

3.1 塗膜損傷と塗膜密着力の劣化との関係

塗装下地とこれに塗装を施した試験片とを電気的に接続したガルバニック対を 5% 食塩水中に所定の時間浸漬して、塗装鋼板の塗膜剥離率を測定した。Fig. 4 は、ガルバニック対で浸漬した GZ 系の塗膜剥離率を、単独浸漬のそれと経時的に比較したものである。図から、ガルバニック対の形で浸漬すると、塗膜の剥離が単独浸

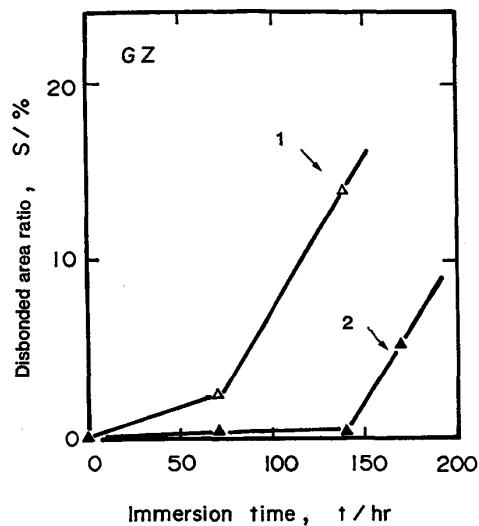


Fig. 4. Disbonded area (percentage) of painted galvanized steel in 5% NaCl solution.

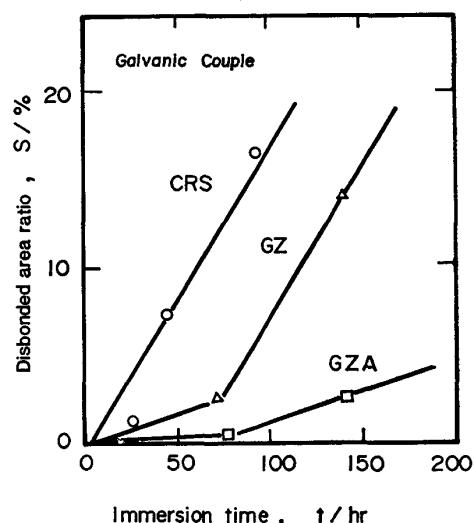


Fig. 5. Disbonded area (percentage) of painted specimens in 5% NaCl solution.

潰の場合よりも増大していることがわかる。CRS や GZA 系で試験しても、これと同様の結果が得られる。

Fig. 5 は、各種のガルバニック対を 5% 食塩水中に浸漬し、その塗膜剥離率の経時変化を測定した結果である。図から、CRS の塗膜剥離の進行は、亜鉛めつき系よりも遅いことが分かる。また亜鉛めつき系で比較すると、GZA は GZ よりも剥離の進行速度が小さいことが分かる。

次に、これらガルバニック対の間に流れる電流の測定を行つた。Fig. 6 は、各種のガルバニック対を 5% 食塩水中に浸漬したときに流れる電流の経時変化を示す。ガルバニック電流はいずれのガルバニック対においても塗装試験片をマクロカソードとして作用する方向に流れ、図から、CRS のガルバニック電流は、浸漬時間の

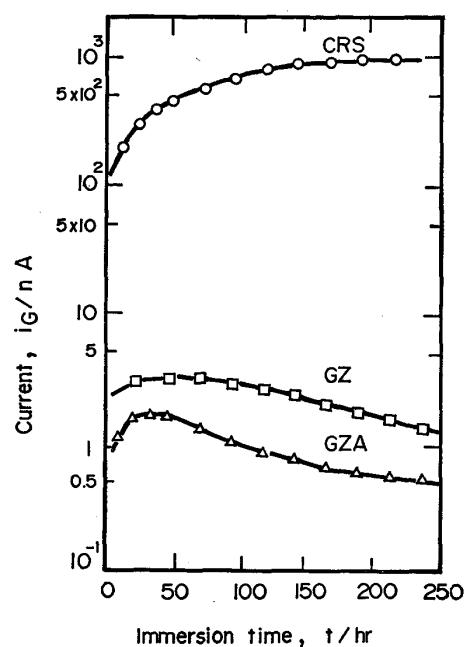


Fig. 6. Galvanic current between couple specimens in 5%NaCl solution.

増加につれて増大し浸漬1週間では、約 $1\mu\text{A}$ の電流が流れている。一方、GZ系やGZA系では、浸漬1週間を経過してもCRS系に流れる電流の1/100オーダーの微少電流しか流れていません。

ガルバニック対の形で浸漬した塗装鋼板に生ずるふくろの内溶液のpHをpH指示紙で測定した。CRS系では、ふくろ内溶液のpHが13以上の強アルカリ性を示す。GZやGZA系では、pHが9~11の範囲の弱アルカリ性にとどまる。ガルバニック対に流れる電流値とふくろ内溶液のpHの結果とから、電流の大きい系ほどふくろ内のアルカリ化の進行が速いといえる。

Fig. 7は、ガルバニック試験片に流れる電流を時間で積分した電気量と塗膜剝離率との関係を各種の下地についてプロットしたものである。電気量と塗膜剝離率との間には、直線関係が認められる。試験片別に直線の傾きを求めるとき以下の値を得る。

$$\text{CRS} ; 0.63 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{C}$$

$$\text{GZ} ; 3.43 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{C}$$

$$\text{GZA} ; 0.30 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{C}$$

上の結果から、単位電気量あたりの塗膜剝離率はGZ>CRS>GZAの順に減少する。すなわち、ガルバニック対を形成したときGZAが最も塗膜の密着力の劣化が起こりにくいことが分かる。

塗装鋼板に流入する電流が、すでに塗膜の密着力が失われている塗装部分に集中しているとすれば、Fig. 7の結果は塗膜剝離がそれぞれの下地に特有な一定のpHで

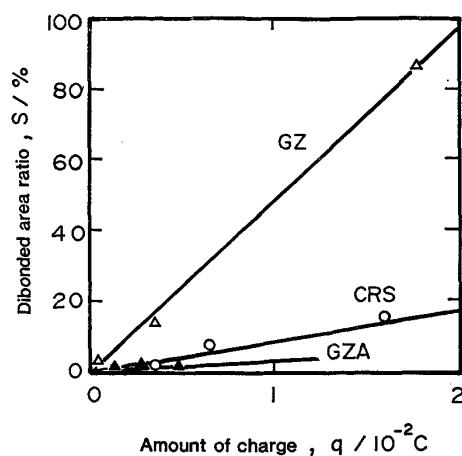


Fig. 7. Relationship between disbonded area (percentage) and quantity of electricity passed.

進行していることを示している。そのpHの大小関係はGZA>CRS>GZとなると予想される。しかし、pH指示紙による塗膜剝離部分のpHの測定結果は、GZAの方がCRSより低いpHを示す。この違いは、塗膜下に流入する電流が密着力を失っている塗装部分以外にも流れていることを示している。GZAではGZやCRSよりも、塗膜下の多くのサイトがカソードとして作用していると考えられる。

塗膜が剝離した部分の下地を観察すると、亜鉛めつき系ではめつき層の腐食が常に生じているのに対して、冷延鋼板では腐食生成物が観察されず、剝離直後に検出紙で Fe^{2+} イオンの有無を調べてみても Fe^{2+} イオンは検出されなかつた。すなわち、亜鉛めつき系の塗膜剝離は塗膜下のpHが9~12程度のアルカリ性になつたときに起こる腐食反応を引き金として進行し、他方冷延鋼板では、亜鉛めつき系より高いpHで腐食以外の要因、たとえば塗膜/下地界面の結合力の劣化や塗膜の化学溶解などにより塗膜の密着劣化が進行していると推定できる。

3・2 交流インピーダンスの測定結果

インピーダンスの測定は、ガルバニック対の形で食塩水中に浸漬した塗装鋼板について行つた。計測にあたつて、ポテンシオスタットの設定電位はガルバニック対の電気的接続をといたときの塗膜鋼板の開回路電位とした。Fig. 8は、浸漬直後の塗膜試験、また、Fig. 9は浸漬200h後の塗膜試験のインピーダンスの周波数応答性をBode線図として示した結果である。Fig. 8のインピーダンスは、いずれの下地の塗装鋼板でもほぼ同じ軌跡を描く。すなわち、およそ100Hz以上での周波数域でのインピーダンスは、-1の勾配の直線であり塗膜の静電容量を反映している。また、約100Hz以下の

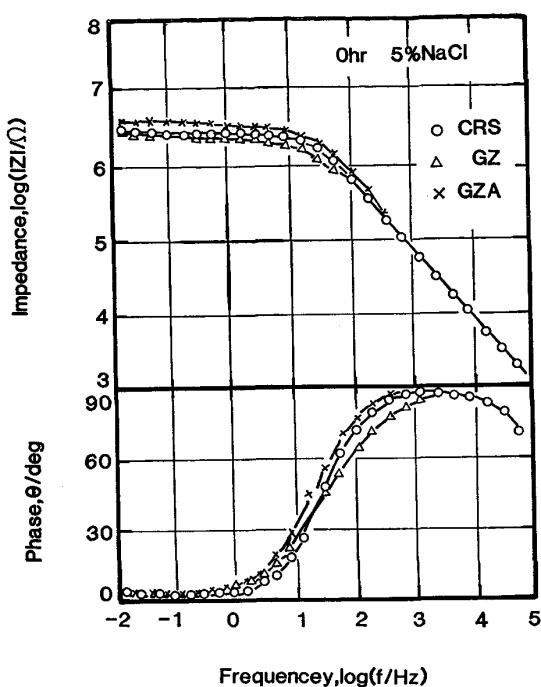


Fig. 8. Bode-plot for painted specimens just after immersed in 5%NaCl solution.

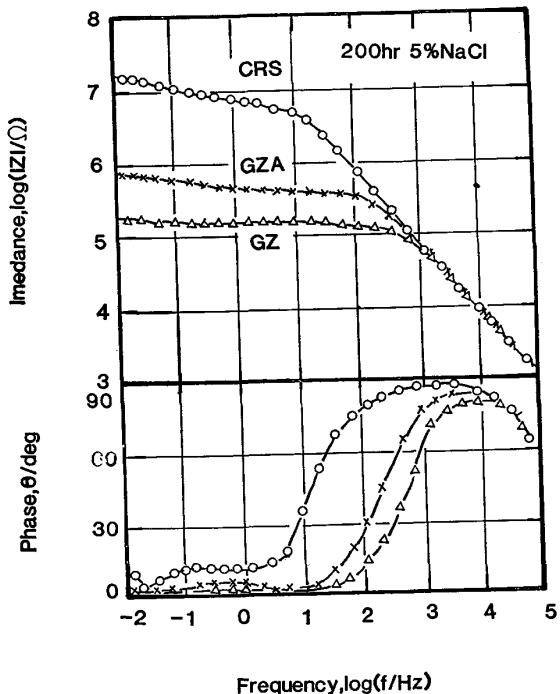


Fig. 9. Bode-plot for painted specimens immersed in 5%NaCl solution for 200 h.

周波数域では、塗膜の抵抗 R_f が表れている。これが浸漬 200 h を経過すると、図から明らかなように約 1 kHz 以下のインピーダンスは下地により異なる。この周波数でのインピーダンスを浸漬初期のそれに比較すると、CRS は $|Z|$ が増大しているのに対し、GZ・GZA 系では低下していることが分かる。位相差の周波数依存

性に着目すると、約 1 Hz より低い周波数において、いずれの塗装鋼板も位相差が 2~15 deg 程度増大している。さらに、この領域ではインピーダンスが上昇している。Fig. 3 の等価回路から、1 Hz 以下のインピーダンスは、塗膜下腐食の R_t と C_{dl} に対応していると推定できる。

以上の交流インピーダンスの周波数応答性の結果から、いずれの試験片においても、1~10 Hz の範囲のインピーダンスは R_f 、0.01 Hz 付近のインピーダンスは $(R_f + R_t)$ をそれぞれ示していることが分かる。そこで、便宜上、1.7 Hz のインピーダンスを R_f 、0.019 Hz のインピーダンスを $(R_f + R_t)$ として、塗膜下腐食抵抗 R_t を算出した。

Fig. 10 は、各種の塗装鋼板の塗膜下腐食抵抗 R_t の経時変化を示す。図から、CRS は塗膜下の反応抵抗が経時に増大していることが分かる。浸漬 300 h を経過した CRS の R_t の値は、浸漬初期の 40 倍にも達する。Fig. 11 は、ガルバニック対として浸漬した塗装鋼板の開回路電位を測定した結果である。浸漬 300 h を経過した塗装鋼板の開回路電位と R_t の値とから、CRS 試験片の塗膜下では、不働態化が進行していると推定できる。

一方、亜鉛めつき系を下地とする塗装鋼板では、 R_t の値は経的に減少する。また、GZ は GZA より塗膜下腐食抵抗は約 1/10 以下の値を示す。Fig. 5 から、GZ の塗膜剥離率は、GZA の 5 倍程度である。したがって GZ の単位面積あたりの塗膜下腐食抵抗は GZA の 1/2 以下の値を示す。すなわち、GZA は GZ と比較すると塗膜耐食性に優れているといえる。

3.3 塗膜の密着力と化成処理の有無との関係

塗膜の密着力は、化成処理の有無により強い影響をうける。自動車車体用に適用されているカチオン電着塗装系を試験片として化成処理の効果を調べた。

Fig. 12 は、冷延鋼板と塗装冷延鋼板とから成るガルバニック対を 60°C の食塩水中に浸漬し、その間に流れる電流と塗装鋼板の開回路電位の経時変化を測定した結果である。(以下、* はカチオン電着を施した試験片、また、(C) は前処理として化成処理を施した試験片をそれぞれ示す)。図から、ガルバニックカップル電流は化成処理を施すと小さくなることが分かる。塗装を施していない試験片の開回路電位は、化成処理の有無にかかわらず約 -730 mV の値を示すが、塗装鋼板の開回路電位は、化成処理を施すと約 200 mV 単になる。すなわち、塗装鋼板と塗装下地鋼板との間の開回路電位差は化成処理によつて減少している。

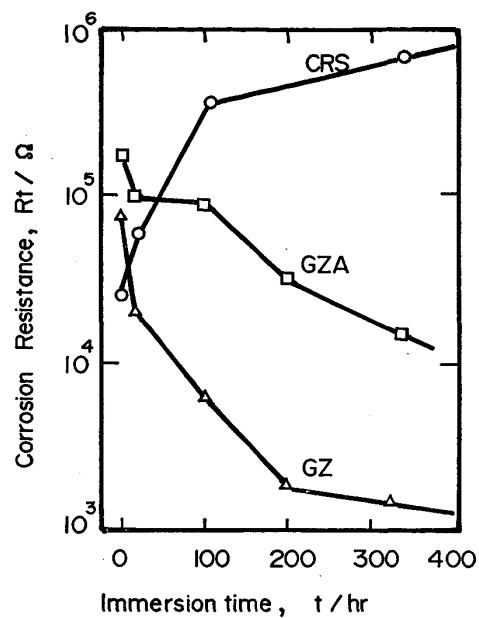


Fig. 10. Corrosion resistance of painted specimens (R_t) in 5%NaCl solution.

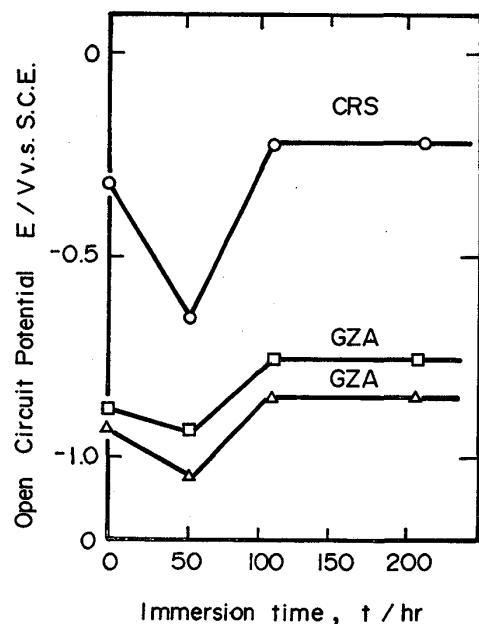


Fig. 11. Open circuit potential of painted specimens in 5%NaCl solution.

Fig. 13 は、合金化溶融亜鉛めつき鋼板系のガルバニック対を用いて、Fig. 12 と同様の測定を 40°C の食塩水中で行つた結果を示す。図の開回路電位の経時変化には、ガルバニック対を構成する試験片の値をすべてプロットしてある（図の下半分で Bare と添字してあるのは、塗装を施していない試験片である）。図から、ガルバニック対に流れる電流は、化成処理を施すことによつて、浸漬して約 300 h までは減少する。浸漬 140 h 目での開回路電位差は、GZA* 系では 120 mV、GZA*

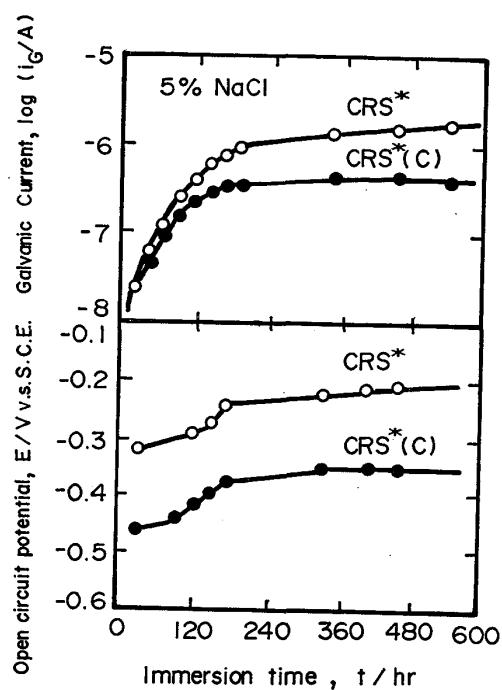


Fig. 12. Galvanic current and open circuit potential of painted steel in 5%NaCl solution.

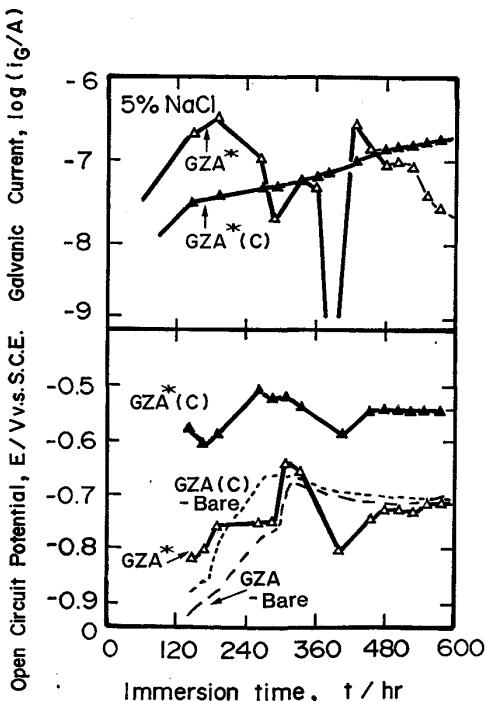


Fig. 13. Galvanic current and open circuit potential of painted and unpainted galvannealed steel in 5%NaCl solution.

(C) 系では 250 mV となり、化成処理を施したガルバニック対の方が大きくなる傾向を示す。したがつて、合金化溶融亜鉛めつき鋼板において、ガルバニック電流が化成処理を施すことによつて減少するのは、塗装鋼板の

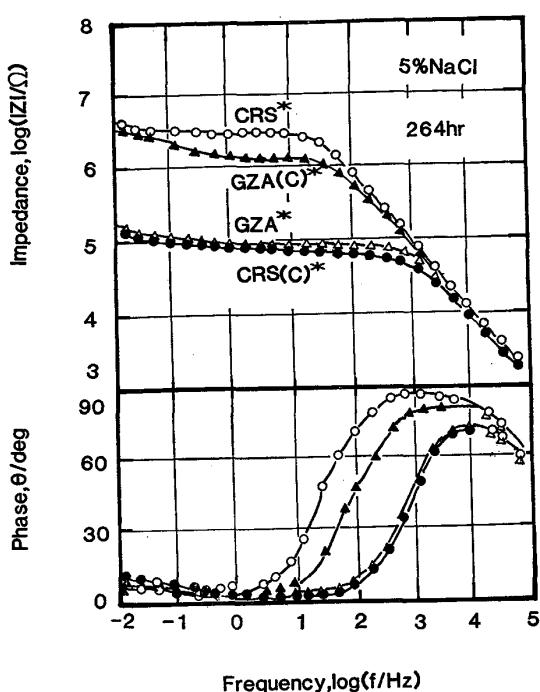


Fig. 14. Bode-plot for painted specimens immersed in 5% NaCl solution for 264 h.

カソード反応抵抗が増大するためであると推定できる。なお、300 h 以後のガルバニックカップル電流の極性の逆転は、塗装鋼板の塗膜が破れたことによるものである。

Fig. 14 は、塗装試験片と塗装下地試験片とのガルバニック対を 5% 食塩水 (40°C) に 264 h 浸漬したときの塗装鋼板の交流インピーダンスの測定結果である。約 1 kHz 以下のインピーダンスは下地の種類により異なっている。そこで、3.2 節で解析したのと同様の方法で塗膜下腐食抵抗 R_t を算出した。Table 2 に結果を示す。表から、合金化溶融亜鉛めつき鋼板の塗膜下腐食抵抗 R_t は、化成処理によつて約 10 倍にも増大している。他方、冷延鋼板に化成処理を施しても、塗膜下腐食抵抗は増大しないことがわかる。塗膜下での化成処理下地の腐食反応は、化成処理自身の溶解反応に比較して電場の影響を受けやすいので、Table 2 の結果は、化成処理下地の腐食反応を反映していると考えられる。したがつて、Table 2 の結果から、化成処理は合金化溶融亜鉛めつき鋼板のめつき層の腐食反応の抑制には有効に働くことが分かる。

Fig. 15 は、塗装鋼板と塗装下地鋼板とから成るガルバニック対を食塩水中に浸漬したときに流れる電流の平均値と塗膜剥離面積との関係をプロットした結果である。図から、冷延鋼板では、剥離面積は化成処理の有無によらず、電流の増加とともに直線的に大きくなる。こ

Table 2. Corrosion resistance of painted specimens.

Coated specimens	CRS*	CRS*(C)	GZA*	GZA*(C)
R_t	1.83×10^6	0.07×10^6	0.09×10^6	0.76×10^6

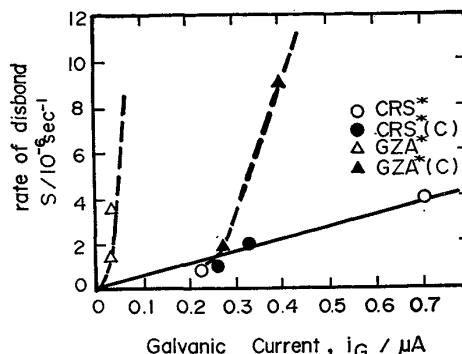


Fig. 15. Relationship between rate of disbond and galvanic current of coupled specimens in 5% NaCl solution.

れは、冷延鋼板を下地とする塗装鋼板の密着力が、化成処理の有無によらずカソード反応により生成したアルカリ量に比例することを示している。したがつて、冷延鋼板の化成処理による密着力の向上は、ガルバニック電流の減少によるアルカリ量の低下に起因すると推定できる。

一方、合金化溶融亜鉛めつき鋼板では、ガルバニック対に流れる電流が一定の値に達すると、急速に剥離面積が増大する。また、Table 2 から明らかのように、塗膜下腐食反応抵抗は化成処理によつて増大している。すなわち、Fig. 15 に見られる塗膜剥離挙動の差は、すでに報告したように¹⁰⁾、塗装下地のアルカリ中での溶解性の大小によると考える。

4. 結 言

食塩水に浸漬した塗装鋼板は、ふくれを発生し劣化する。ふくれの成長は、たとえば塗膜損傷部とその周辺との間に形成される腐食電池により促進される。このタイプの腐食は、ガルバニック対（ここでは、塗装鋼板と塗装下地とを電気的に接続した二枚の電極）を浸漬すると再現できることが分かつた。

冷延鋼板でみると、腐食電池の形成による塗膜下でのアルカリの蓄積は、密着力と直線性に対応する。したがつて、塗装鋼板と塗装下地鋼板との間に流れる電流の減少は、塗膜の剥離率の減少をもたらす。今回、実験に用いた化成処理は、上述の電流を減少させることから、密着力の向上に有効な効果を示す。

一方、亜鉛めつき系の鋼板では、ガルバニック対に流

れる電流は冷延鋼板にくらべて小さく、塗膜下でのアルカリ蓄積は少ない。しかし、塗膜の剥離面積は、必ずしも小さいとはいえない。また、アルカリ蓄積量が同じであつても塗膜の剥離面積は、亜鉛めつきの種類によつて異なる。亜鉛めつき系の塗膜密着力の大小は、交流インピーダンスの測定結果から、塗膜下での下地の耐食性、すなわち、アルカリ中での塗装下地の耐食性の差により生じていることが分かつた。Fig. 15に示したように、亜鉛めつき系に化成処理を施すと、塗膜の密着力が急激に低下する電気量の値は、無処理のものに比較して増大する。これは、アルカリ溶液中では、亜鉛の溶解性が化成処理によつて抑制されるためである。

塩水中での塗装鋼板の塗膜下の腐食速度は、交流インピーダンスの周波数応答式から、直接測定できることがわかつた。この方法により求められた塗膜下腐食の測定結果から、冷延鋼板系では、塗膜下腐食抵抗の増大は、塗膜密着力を必ずしも向上させない。これに対し、亜鉛めつき系では、塗膜の密着力は塗膜下腐食抵抗の増大により高められることが明らかとなつた。

文 献

- 1) 例えば目黒 明, 山本 司, 相川 潤: トヨタ技術, 27 (1978), p. 554
- 2) 例えば田代綾夫, 山岡成行: 防錆管理 (1981) 12, p. 21
- 3) 例えば須賀 薫: 第53回腐食防食シンポジウム資料 (1984), p. 1
- 4) 伊藤陽一, 小屋原英雄, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, 69 (1983), S 461
- 5) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏夫, 下郡一利: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1098
- 6) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭: 色材, 48 (1975), p. 352
- 7) 佐藤 靖, 星野 稔, 田辺弘住: 防食技術, 28 (1979), p. 524
- 8) F. MANSFIELD, M. W. KENDIG and S. TSAI: Corrosion, 38 (1982), p. 478
- 9) 水流 徹, 春山志郎, 須藤 皓: 第29回腐食防食討論会予稿集 (1982), A102
- 10) 清水義明, 藤田 栄, 松島 嶽: 鉄と鋼, 70 (1984), A 88
- 11) 清水義明, 藤田 栄, 松島 嶽: 第32回腐食防食討論会予稿集 (1985), B 201