

Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食
の理論的検討林 公隆*・伊藤 陽一*²・三吉 康彦*³Theoretical Investigation of Under-film Corrosion
on Zn, Zn-Fe Alloy Coated Steel Sheets

Kimitaka HAYASHI, Yōichi ITÔ and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis:

For the purpose of the theoretical explanation on Cl^- penetration behavior of Zn and Zn-Fe alloy coating investigated phenomenologically, the modeling of coating corrosion at under-film corrosion tip has been attempted and the balance of corrosion current by way of two micro circuits was formulated.

The coating corrosion distance (Cl^- penetration distance) and the effective length of the iron substrate contributing the formation of corrosion circuit between coating and iron substrate, the distribution ratio of corrosion current by way of circuit on coating to total coating corrosion current were required quantitatively.

As a result, it made clear that the physical shape of coating corrosion circuit was different between atmospheric exposure and salt spray environments.

Key words: coating corrosion distance; effective length of iron substrate contributing the formation of corrosion circuit between coating and iron substrate; distribution ratio of corrosion current by way of circuit on coating to total coating corrosion current; physical shape of coating corrosion circuit.

1. 緒 言

著者らはこれまで自動車用 Zn, Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食がめっき層先行型腐食機構で進行することを明らかにした¹⁾²⁾。同様の機構が他の研究者らによっても提示されている³⁾⁴⁾。

また、著者らは現象論的に Zn-Fe 合金めっき層の Cl^- 侵入挙動を調査⁵⁾⁶⁾⁸⁾ し、めっき層中への Cl^- 侵入による劣化層形成が塗膜密着性に影響を与える重要な要因となっていること及びめっき層の Cl^- 侵入耐久性はめっき自体の耐食性に要因することを示した。

さらに、カップル初期電流測定により、めっき自体の腐食特性を調査し、これを基に乾湿繰返し環境下の塗膜下腐食先端における Zn, Zn-Fe 合金めっきの腐食は二つのマイクロ回路(めっき上での腐食回路及びめっきと地鉄間の腐食回路)形成により進行し、しかも、電荷移動

支配型の腐食であることを報告した⁷⁾⁸⁾。

他方、現象論的に塩水噴霧試験(SST)環境下においても乾湿繰返し環境と同様に Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食はめっき層先行型腐食機構であり、めっきの Cl^- 侵入耐久性はめっき自体の耐食性によることがわかった¹⁰⁾。

本報告では、これまで現象論的に把握されてきた, Zn, Zn-Fe 合金めっき層への Cl^- 侵入挙動を理論的に解釈することを目的とし、①塗膜下腐食先端におけるめっき腐食のモデル化を試み、②二つのマイクロ回路を流れる腐食電流収支の式量的な取扱いを行い、③めっきの腐食速度すなわち腐食距離(Cl^- 侵入距離²⁾)、並びに④めっき腐食におけるめっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長、及び⑤めっき腐食電流に占めるめっき上回路を流れる腐食電流の寄与率を定量的に求めることを試みた。

平成3年1月17日受付(Received Jan. 17, 1991)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所(Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所(現:新日本製鉄(株)調整部)(Steel Research Laboratories, Now Coordination Div., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 理博(Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

2. 理 論

2.1 腐食先端でのめっき腐食モデル

Fig. 1 を基に塗膜下腐食先端におけるめっき腐食の電流収支を考える⁸⁾。二つのマイクロ回路が存在するものとし、腐食電流は

$$I_{corr} = i_a A_a \text{ (アノード電流)}$$

$$= |i_c^m| A_a + |i_c^s| A_c$$

(めっき上回路) (めっきと地鉄回路) (カソード全電流)

.....(1) めっき腐食の基本式

ここで物理構造より

$$A_c/A_a = l_c/l_a \text{(1)'}$$

(1), (1)' より

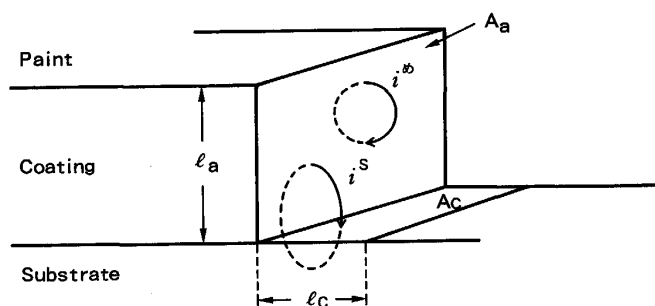


Fig. 1. Coating corrosion model at corrosion tip.

$$i_a = |i_c^m| + |i_c^s| \frac{A_c}{A_a} = |i_c^m| + |i_c^s| \frac{l_c}{l_a}$$

.....(2) めっき腐食のアノード電流密度

めっき腐食の電気化学的概念図を Fig. 2 に示す。ここでは説明の都合上各分極曲線の表示を直線①～⑥で示すことにする。

図中の①, ②はおのおの単位面積当たりのめっき中 Zn, 地鉄のアノード分極, ③, ④はおのおの単位面積当たりの地鉄, めっき中 Zn 上でのカソード分極を表す。実際のめっき上回路を流れる腐食電流は①と④のカップル電流 (i_p^m), 単位面積当たりのめっきと地鉄間を流れる腐食電流は①と③のカップル電流 (i_p^s) でおのおの示される。一方, 実際のめっきと地鉄間回路を流れる腐食電流はカソードとアノードの面積比 (A_c/A_a) を考慮して, ①と⑤ (③のカソード電流の A_c/A_a 倍) のカップル電流で示さなければならない。従って実際のカソード電流は④と⑤の和である⑥の太線で表されるため, 腐食電流は①と⑥のカップル電流 (i_a, i_c) で示されることになる。

以下では, 腐食が電荷移動支配型機構⁸⁾で進行するものとし, 電流収支を考える。(2)は更に以下のように分けられる。

$$i_a^m = \alpha i_a = |i_c^m| \text{(3) めっき上回路電流}$$

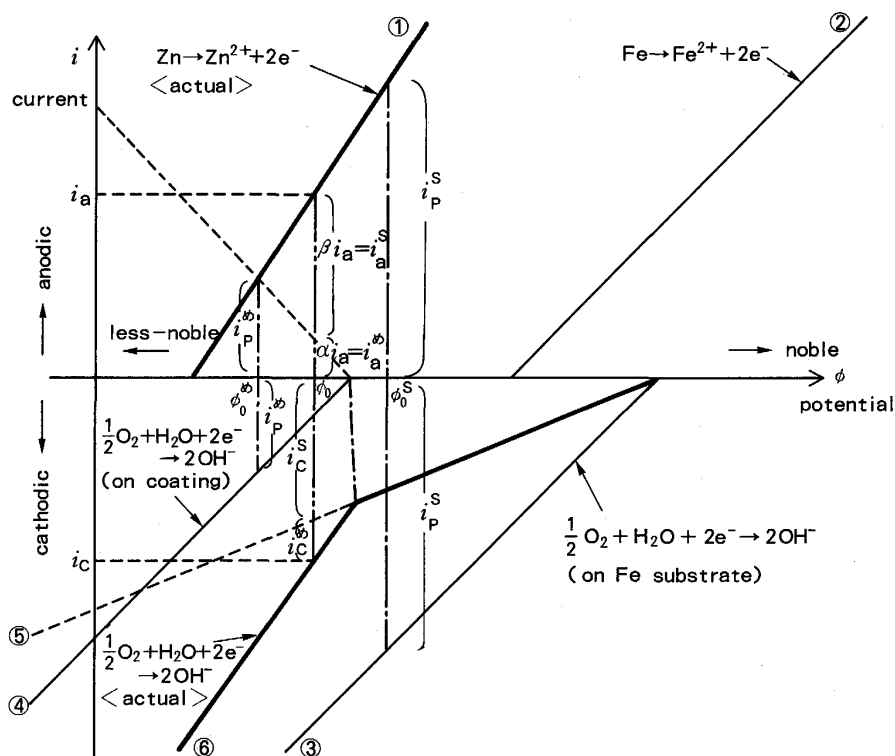


Fig. 2. Electrochemical concept of coating corrosion.

$$i_a^s = \beta i_a = |i_c^s| \frac{l_c}{l_a}$$

.....(4) めっきと地鉄間回路電流

ただし, $\alpha + \beta = 1$(4)'

である.

2.2 二つのミクロ回路を流れる腐食電流

2.2.1 めっき上回路電流

前出の(3)は更に, Fig. 2 の電流, 電位の関係より, 以下ようになる.

$$\phi = \phi_0^s \text{ において } i_a = |i_c^s| = i_p^s \text{(5)}$$

$$\phi = \phi_0 \text{ において } \alpha i_a = |i_c^s| \text{(6)}$$

とくと

$$i_a = i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} \text{(7)}$$

$$i_c^s = -i_p^s e^{-\frac{m_c F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} \text{(8)}$$

ここで, i_p^s , i_p^s はこれまで報告⁸⁾ してきたカップル初期電流を表す.

(5)~(8)より

$$\alpha i_a = \alpha i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} = i_p^s e^{-\frac{m_c F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} = |i_c^s| \text{(9)}$$

$$\phi_0 - \phi_0^s = \frac{RT}{(m_a + m_c)F} \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) \text{(10)}$$

(3), (7), (10)より

$$i_a^s = i_p^s \alpha \frac{m_c}{m_a + m_c}$$

.....(11) めっき上回路を流れるアノード電流密度

2.2.2 めっきと地鉄間回路電流

前出の(4)は更に Fig. 2 の電流, 電位の関係より以下のようになる.

$$\phi = \phi_0^s \text{ において } i_a = |i_c^s| = i_p^s \text{(12)}$$

$$\phi = \phi_0 \text{ において } \beta i_a = \frac{l_c}{l_a} |i_c^s| \text{(13)}$$

とくと

$$i_a = i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} \text{(14)}$$

$$i_c^s = -i_p^s e^{-\frac{m_c F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} \text{(15)}$$

(12)~(15)より

$$\beta i_a = \beta i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} = \frac{l_c}{l_a} i_p^s e^{-\frac{m_c F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} = \frac{l_c}{l_a} |i_c^s| \text{(16)}$$

$$\phi_0 - \phi_0^s = \frac{RT}{(m_a + m_c)F} \ln \left(\frac{l_c}{\beta l_a} \right) \text{(17)}$$

(4), (14), (17)より

$$i_a^s = i_p^s \beta \frac{m_c}{m_a + m_c} \left(\frac{l_c}{l_a} \right) \frac{m_a}{m_a + m_c}$$

.....(18) めっきと地鉄間回路を流れるアノード電流密度

2.3 腐食距離

(2)'に(11), (18), (4)'を代入して,

$$i_a = i_p^s \alpha \frac{m_c}{m_a + m_c} + i_p^s (1 - \alpha) \frac{m_c}{m_a + m_c} \left(\frac{l_c}{l_a} \right) \frac{m_a}{m_a + m_c} \text{(19)}$$

一方, 腐食距離とめっき腐食のアノード電流の間には次式の関係がある.

$$i_a = \frac{nF\rho_{Zn}}{M_{Zn}} \times \frac{L}{t} \text{(20) 電荷収支式}$$

(19), (20)より腐食距離 L は

$$L = \frac{M_{Zn} t}{nF\rho_{Zn}} \left\{ i_p^s \alpha \frac{m_c}{m_a + m_c} + i_p^s (1 - \alpha) \frac{m_c}{m_a + m_c} \right\} \times \left(\frac{l_c}{l_a} \right) \frac{m_a}{m_a + m_c} \text{(21)}$$

上式の内, α , l_c は未知数である.

2.4 有効地鉄長

めっきと地鉄間回路形成に伴いカソードとして寄与する有効地鉄長を求める. Fig. 2 の電流, 電位の関係から

$$i_a = i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)} = i_p^s e^{\frac{m_a F}{RT}(\phi_0 - \phi_0^s)}$$

これより,

$$i_p^s e^{-\frac{m_a F}{RT}\phi_0^s} = i_p^s e^{-\frac{m_a F}{RT}\phi_0^s}$$

$$\phi_0 - \phi_0^s = \frac{RT}{m_a F} \ln \frac{i_p^s}{i_p^s} \text{(22)}$$

(10), (17), (22)より有効地鉄長は

$$l_c = l_a \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \left(\frac{i_p^s}{i_p^s} \right) \frac{m_a + m_c}{m_a} \text{(23) 有効地鉄を表す式}$$

2.5 腐食電流寄与率

一方, めっき腐食電流に対するめっき上回路を流れる腐食電流の寄与率は(23)を変形して

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{l_c}{l_a} \left(\frac{i_p^s}{i_p^s} \right) \frac{m_a + m_c}{m_a}} \quad (\neq 1) \text{(24)}$$

同様に, めっき腐食電流に対するめっきと地鉄間回路を流れる腐食電流の寄与率は(24)と(4)'を用いて

$$\beta = \frac{\frac{l_c}{l_a} \left(\frac{i_p^s}{i_p^{\delta}} \right)^{\frac{m_a+m_c}{m_a}}}{1 + \frac{l_c}{l_a} \left(\frac{i_p^s}{i_p^{\delta}} \right)^{\frac{m_a+m_c}{m_a}}} \quad (\beta=1-\alpha) \quad (25)$$

上記(24), (25)は, 有効地鉄長と寄与率との関係を表している. 有効地鉄長は未知数なので, 実測可能な腐食距離を用いて表現すると以下ようになる.

(23)を変形すると,

$$\left(\frac{l_c}{l_a} \right)^{\frac{m_a}{m_a+m_c}} = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{\frac{m_a}{m_a+m_c}} \frac{i_p^{\delta}}{i_p^s} \quad (26)$$

(21)に(26)を代入して

$$\alpha = \left(\frac{M_{Zn} i_p^{\delta}}{Ln F \rho_{Zn}} \right)^{\frac{m_a+m_c}{m_a}} (\leq 1) \quad (27)$$

上式の右辺の各文字数の値は既知または測定可能であり(27)を用いて α は決定される. さらに(23)に α 等を代入し, l_c も算出することができる. こうして求められた α , l_c は常に(21)の関係を満足している.

ここで, α は腐食先端の二つのマイクロ回路を流れる腐食電流の状態, l_c はこの時のマイクロ回路の物理形状についてのおおの情報を与える腐食形態パラメーターと考えることができる.

3. 実験方法

3.1 アノード分極測定

通常の電解用三極室型ガラスセル中に, 5% NaCl 水溶液を入れ, 試験極室を N_2 ガス (高純度 99.999%) バブル (30 min) し, 完全に溶液中から O_2 ガスを脱気した後, Table 1 に示す各サンプル (測定面積 1 cm^2) を浸漬し, 走査速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で静止電位からアノード方向に電位を掃引した. 測定時, 対極には白金黒付白金を使用し, 参照極には飽和銀塩化銀電極を用いた. 測定はすべて室温 (25°C) で, ポテンシostat/GALVANOSTAT HA501G 北斗電工製) を用いて行われた.

3.2 カップル初期電流, 電位測定

前報⁸⁾で報告した二極室型ガラスセルに 5% NaCl 水溶液を入れ, 室温で各極室を個別に高純度 N_2 , O_2 ガス

Table 1. Materials used for measurement.

Symbol	Material
Zn, 0	Zn-Fe (0%) coating
9.99	Zn-Fe (9.99%)
14.41	Zn-Fe (14.41%)
21.40	Zn-Fe (21.40%)
36.38	Zn-Fe (36.38%)
51.49	Zn-Fe (51.49%)
64.23	Zn-Fe (64.23%)
CR, 100	Cold rolled steel

バブル (30 min) した後, 結線した二枚の試験片 ($50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ サイズ, 円型測定面積 1 cm^2) をおのおのの極室に自由落下にて浸漬させ, その時流れるカップル初期電流及び N_2 ガスバブルした極室のサンプル初期電位を前出のポテンシostat/ガルバノスタット及び高感度オシロスコープ (OS6121A DIGITAL STORAGE SCOPE, 岩通製) を用いて同時測定した.

実験には Table 1 の供試材を用い, 結線したサンプルの組合せはおのおの N_2 , O_2 ガスバブルの極室共に同種のめっき (めっき (N_2)-めっき (O_2)) または N_2 ガスバブルの極室にめっき及び O_2 極室に CR (めっき (N_2)-CR (O_2)) である.

4. 結果と考察

4.1 Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食パラメーター

α 値, l_c 値の決定に際して必要とされる腐食パラメーターは i_p^{δ} , i_p^s , m_a , m_c , L , t である. i_p^{δ} , i_p^s , m_a , m_c はめっき及び CR の物性値に相当し, 電気化学的手法を用いて決定することができる. また, L , t はおのおの実測値であり, 腐食試験ごとに変化する. カップル初期電流とめっき組成の関係を Fig. 3¹⁰⁾ に示す. めっき中 Fe 含有率の増加と共に i_p^{δ} は徐々に増加し, また, i_p^s は急激に減少している. i_p^{δ} , i_p^s は異なるカップル特性を示している.

一方, Fig. 4 に Zn, Zn-Fe 合金めっきのアノード分極挙動を示す. めっき中 Fe 含有率の増加と共に電流の立ち上がりは貴な電位に変化している. さらに, 図中の破線で示された各分極曲線の Tafel 勾配もめっき中 Fe 含有率の増加と共に増大している. 主として低 Fe

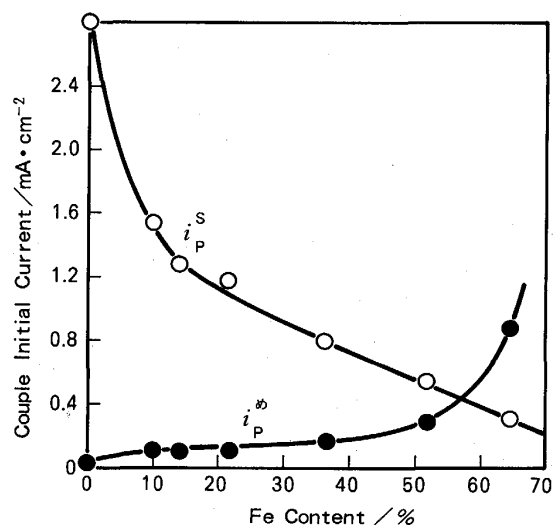


Fig. 3. Relation between couple initial current and Fe content.

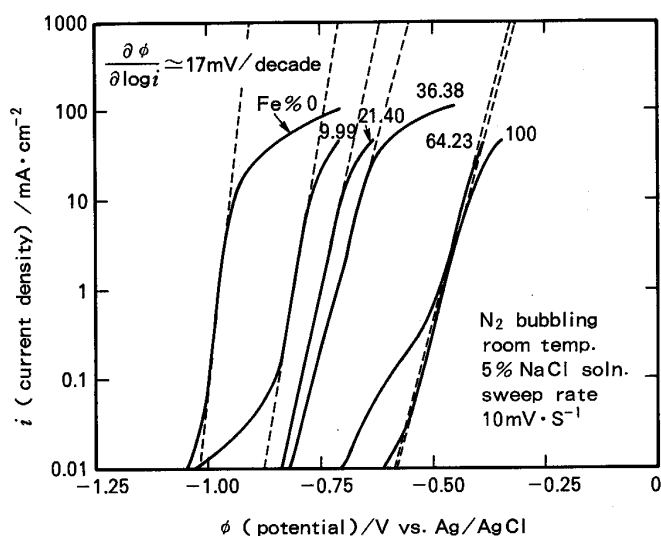


Fig. 4. Anodic polarization of Zn, Zn-Fe alloy coatings.

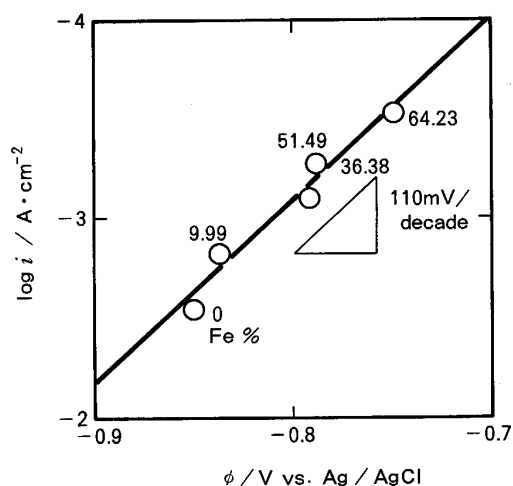


Fig. 5. Relation between couple initial current and couple initial potential on coating (N₂)-CR (O₂).

含有率のめっきについては Tafel 勾配 $\alpha\phi/\alpha\log i \approx 17$ mV/decade である。ここでは、めっきのアノード溶解は主として Zn の溶解反応と仮定し、めっき種によらず、 m_a は一定とした。

$$m_a = \frac{2.303 RT}{F} / \left(\frac{\alpha\phi}{\alpha\log i} \right)$$

= 3.5 (Zn のアノード溶解)

ただし、 $T = 25^\circ\text{C}$ である。

他方、 i_p^0 とこの時のカップル初期電位の関係を Fig. 5 に示す。図中の○印の添え字はめっき中 Fe 含有率を表す。 ϕ と $\log i$ の間には直線関係が認められる。この勾配は Fe 上での O₂ ガス還元反応の Tafel 勾配であり、 $\alpha\phi/\alpha\log i \approx 110$ mV/decade となる。これより

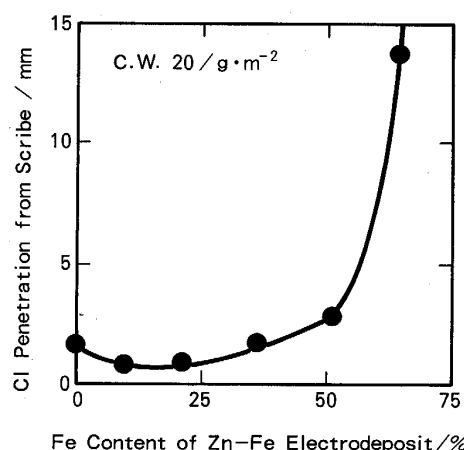
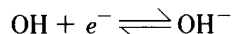
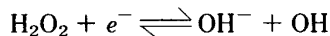
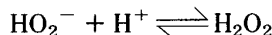
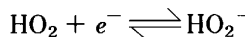
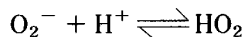
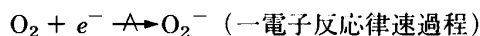


Fig. 6. Relation between Cl penetration and composition of Zn-Fe electrodeposits after 6 months of atmospheric exposure.

$$m_c = - \frac{2.303 RT}{F} / \left(\frac{\alpha\phi}{\alpha\log i} \right)$$

= 0.5 (O₂ ガスのカソード還元)

これまで、酸素に対して不活性な Ag, Au, Hg 等についての酸素ガス還元メカニズムは次のようになることが知られている¹¹⁾。



この時の Tafel 勾配は 118 mV/decade ($T = 25^\circ\text{C}$) である。Fig. 5 で得られた Tafel 勾配は上記の値とはほぼ一致しており一電子反応律速とみられる。Fe 上での酸素ガス還元反応も、同様なメカニズムで進行するものと考えられる。一般に Zn 上での酸素ガス還元反応の過電圧は Fe 上における場合に比べ大きいので、Zn-Fe 合金めっきの場合には、主として Fe の上で酸素ガス還元が起こるものと考え、 $m_c = 0.5$ とした。また、Zn めっき上での酸素還元の Tafel 勾配は前述の過電圧が大きいこと等の理由により、直接測定することが難しいことから、Ag, Au, Hg と同様な $m_c = 0.5$ が適用できるものと仮定した。

Fig. 6²⁾ に暴露試験 6 か月後の Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板 C-ED 塗装材の Cl⁻ 侵入距離 (腐食距離) とめっき中 Fe 含有率の関係を示す。この腐食試験結果において L は Cl⁻ 侵入距離、 t は 6 か月の試験期間である。同様に SST の結果を Fig. 7⁹⁾ に示す。この場合、 L は平均塗膜剥離幅、 t は 6 週間である。

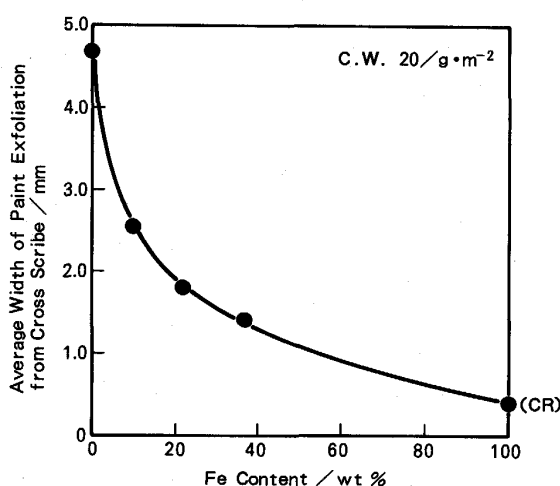


Fig. 7. Relation between average width of paint exfoliation and Fe content (SST 6w).

以上の腐食パラメーターを用いて、上記の二つの腐食試験における α , l_c を算出した。

4.2 腐食先端におけるめっき腐食回路の物理形状

(27)式を用いて算出された α を更に(23)式に代入し l_c/l_a の値を求め、めっき中 Fe 含有率との関係を示したものが Fig. 8 である。めっき組成によらず大気暴露 6 か月の l_c/l_a は約 5%，一方、SST 6 週間の l_c/l_a は約 90% となっており、 l_a = 一定とすると試験環境による有効地鉄長 (l_c) すなわち、めっき腐食回路の物理形状は明確に異なることがわかる。環境による l_c 値の違いはめっき腐食先端の水膜厚の相違によるものと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

各試験環境で l_c がめっき種によらず一定として、再度(27)式により α を算出した結果が Fig. 9 である。暴露、SST 共にめっき中 Fe の増加と共にめっき腐食に

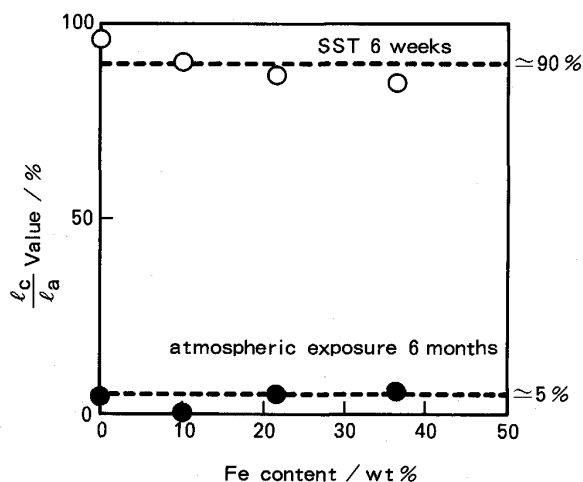


Fig. 8. Relation between l_c/l_a and Fe content (C.W. 20 g·m⁻²).

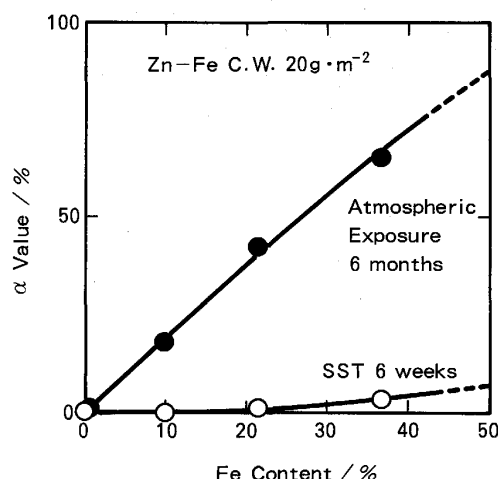


Fig. 9. Relation between α value and Fe content.

対するめっき上回路を流れる腐食電流の寄与が増大することがわかる。さらにその増大の程度は SST よりも暴露の場合の方が大きく、この結果は Zn めっきを除いて暴露環境でめっき上回路主体、SST 環境でめっきと地鉄間回路主体のめっき腐食が起こることに対応するものと考えられる。

以上の結果はこれまでの著者らの報告^{1)2)5)~10)}を支持するものであり、めっき腐食理論式の妥当性が示された。

5. 結 論

塗膜下腐食先端における Zn, Zn-Fe 合金めっきの腐食についての以下のことが知見できた。

(1) 塗膜下腐食先端におけるめっき腐食モデルを基に二つのマイクロ回路を流れる腐食電流収支の式量的な取扱いを行い、めっきの腐食距離、めっき腐食におけるめっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長及びめっき腐食電流に占めるめっき上回路を流れる腐食電流の寄与率をおのおの定量的にもとめる式を導出できた。

(2) 導出した理論式を用いて暴露環境と SST 環境におけるめっき腐食回路の物理形状の違いを定量的に示すことができた。めっき厚(付着量 20 g·m⁻²)に対するめっきと地鉄間回路形式に寄与する有効地鉄長の比率は暴露環境で $\leq 5\%$ 程度、SST 環境で約 90% となる。他方、めっき腐食電流に占めるめっき上回路を流れる腐食電流の寄与率は環境によらずめっき層中 Fe 含有率の増加に伴って徐々に増大し、その傾向は SST に比べ暴露環境で著しいことがわかった。

本研究を遂行するにあたり、適切な御助言をいただきました東京大学教授辻川茂男博士に深く感謝いたします。

記 号

i_a : 腐食のアノード電流密度
 i_c^m : めっき上回路を流れるカソード電流密度
 i_c^s : めっきと地鉄間回路を流れるカソード電流密度
 A_a : 腐食先端でのめっき断面積
 A_c : めっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄面積
 l_a : めっき厚み
 l_c : めっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長
 i_a^m : めっき上回路を流れるアノード電流密度
 i_a^s : めっきと地鉄間回路を流れるアノード電流密度
 α : めっき腐食電流に対するめっき上回路電流の寄与率
 β : めっき腐食電流に対するめっきと地鉄間回路電流の寄与率
 ϕ : 電位
 ϕ_0 : めっき腐食の混成電位
 ϕ_0^m : めっき上回路形成時の腐食電位
 ϕ_0^s : めっきと地鉄間回路形成時の腐食電位
 i_p^m : めっき(N₂)-めっき(O₂) のカップル初期電流密度
 i_p^s : めっき(N₂)-CR(O₂) のカップル初期電流密度
 m_a : (亜鉛のアノード溶解の Tafel 勾配の逆数) $\times 2.303RT/F$
 m_c : (酸素ガスのカソード還元 Tafel 勾配の逆数) $\times 2.303RT/F$
 F : ファラデー定数
 R : ガス定数
 T : 温度
 n : 亜鉛の放電電荷数

ρ_{Zn} : 亜鉛の密度
 M_{Zn} : 亜鉛の原子量
 L : 腐食距離
 t : 腐食時間
 i : 電流密度
 I_{corr} : 腐食電流

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **73** (1987), S 1155
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1317
- 3) W. J. Van Oort, H. ANDERSON and G. STROM: CORROSION 88, Paper No. 51 (1988) [NACE]
- 4) C. R. SHASTRY and H. E. TOWNSEND: CORROSION 88, Paper No. 50 (1988) [NACE]
- 5) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 664
- 6) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1496
- 7) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1689
- 8) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1122
- 9) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 670
- 10) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1688
- 11) A. И. Красильщиков: Защита металлов, **1** (1965), p. 611