

© 1991 ISIJ

論 文

電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の 5%NaCl
水溶液中における電気化学的挙動

鷲山 勝*・平谷 晃*・渡辺 勉*

Electrochemical Behavior of Electrodeposited Zinc-Iron Alloys
in 5%NaCl Solution

Masaru SAGIYAMA, Akira HIRAYA and Tsutomu WATANABE

Synopsis:

The electrochemical behavior of electrodeposited Zn-Fe alloys in neutral (pH=5.6) 5%NaCl solution was investigated as a basis to elucidate the corrosion behavior of Zn-Fe alloy electroplated steel.

(1) Electrodeposited Zn-Fe alloys containing 4~27%Fe exhibited the suppression action of oxygen reduction reaction in neutral 5%NaCl solution. The corrosion current density of the alloys was remarkably decreased due to the suppression of oxygen reduction reaction compared with that of electrodeposited Zn and Zn-Fe alloys containing more than 30%Fe.

(2) The suppression action of oxygen reduction reaction was considered to be attributed to suppression of electron transfer through the initial oxide film formed on the alloys, because the suppression occurred in the presence of the surface oxide film and anomalously large Tafel slope of ca. $-4RT/F$ equivalent to that explained by dual barrier model was observed.

(3) The initial oxide film was not stable in 5%NaCl solution, thus losing most of the suppression action after several hour immersion. The suppression action, however, was recovered after a short time exposure to the air, indicating that the oxide film having the suppression action was formed again.

Key words: Zn-Fe alloy; electrodeposited alloy; corrosion behavior in 5%NaCl; oxygen reduction reaction; dual barrier model; oxide film.

1. 緒 言

自動車の使用環境の苛酷化と使用期間の長期化に伴って、自動車車体用防錆鋼板には従来から一般に使用されてきた亜鉛めっき鋼板よりさらに高い耐食性を有する表面処理鋼板が求められてきた。これに対するものとして、電気 Zn 系合金めっき鋼板が開発され、電気 Zn-Fe¹⁾、電気 Zn-Ni²⁾ 合金めっき鋼板がすでに実用化されている。これら電気 Zn 系合金めっき鋼板の耐食機構についてはこれまで多くの研究がなされてきた。裸耐食性に関しては、(1)絶縁性の Zn(OH)₂ の生成が安定化する³⁾、(2)合金元素が酸化物として共存することにより、ZnO の電気伝導性が低下する³⁾、(3)マイクロクラックによりアノード反応が分散される⁴⁾、などの理由から Zn 系合金めっき皮膜の耐食性が向上すると考える説が提示されている。また、塗装後耐食性の代表的特性である耐ブリストア性には、アルカリ性水溶液中でのめっき

層の腐食挙動が関係する⁵⁾⁶⁾ ことなどが報告されている。しかし、裸耐食性に関する上記のメカニズムは Zn-Ni、Zn-Co 合金めっき皮膜における合金成分の効果を説明できるものの、Zn-Fe 合金めっき皮膜の耐食性が向上する事実を説明できないか、あるいは実証できていない。また、塗装後耐食性に関与するとされるアルカリ性水溶液中での挙動も十分な検討がなされているとは言えない。

著者らは電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食挙動を検討しているが、複雑な腐食挙動を解明するには、まず腐食環境にさらされる前のめっきまの電着皮膜の電気化学的挙動を基本的特性として把握する必要があると考え、皮膜の表面解析と併せて Zn-Fe 合金めっき皮膜の電気化学的挙動の検討を進めている。この検討の一環として、めっきまの状態を中心に電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の電気化学的挙動を中性 5%NaCl 水溶液中での分極曲線の測定により検討したので報告する。

平成 2 年 4 月 26 日受付 (Received Apr. 26, 1990)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

供試材とした電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は、アルカリ脱脂、硫酸酸洗により表面を洗浄した冷延鋼板を基板とし、この基板上に横型循環めっき装置を用いて Table 1 に示すめっき浴、めっき条件で電気めっきしたのち、水洗、乾燥することにより作製した。合金の Fe 含有率は主として浴中の Fe 塩濃度比を変化させることにより調整した。皮膜の付着量は通電時間を調整することにより、 40 g/m^2 一定にした。付着量は $36\% \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ (体積比) の希釈塩酸による皮膜剥離前後の重量差により、また合金の Fe 含有率は原子吸光法で求めた上記塩酸剥離液中の Fe 量と付着量より決定した。比較材として、硫酸酸性浴 ($\text{pH}=2$) を用い上記と同様にして作製した付着量 40 g/m^2 の電気 Zn めっき皮膜、生産ラインで電気 Zn めっき後にオープンコイルアニーリングにより熱的に Zn を基板の Fe と合金化した、Fe 含有率 9%、付着量 40 g/m^2 の合金化電気 Zn めっき皮膜および冷延鋼板を用いた。冷延鋼板は Fe 含有率 100% として表示した。上記供試材のうち、電気 Zn めっき材と電気 Zn-Fe 合金めっき材はめっき終了後デシケーター中に保管し、約 1~4 週間後に測定に供した。合金化電気 Zn めっき鋼板と冷延鋼板は生産ラインで塗油まで行ったものを梱包して保管し、測定直前にアセトンを用いた超音波溶剤脱脂を行い、測定に供した。

2.2 電気化学的測定

上記供試材についてアノード、カソード分極曲線の両方、またはカソード分極曲線のみを主として空気開放条件下で 25°C の中性 5%NaCl 水溶液 ($\text{pH}=5.6$) 中で測定した。一部のカソード分極曲線は窒素脱気条件下で測定した。分極曲線の測定は、東方技研(株)製のポテンショスタット 2005、同関数発生器 2230 を用いて主として電位走査速度 20 mV/min の電位走査法により、また一部の実験では定常法により行った。用いた電解セルは白金製の対極と測定極とをガラスフィルターで分離したもの

Table 1. Bath composition and plating conditions for Zn-Fe alloy electroplating.

Bath composition		Plating conditions	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500 g/l	pH	2.5
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		Temperature	50°C
Na_2SO_4	30	Flow rate	$2.5 \sim 3.0 \text{ m/s}$
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15	Current density	50 A/dm^2
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	5		

である。電位はルギン管を介して、Ag/AgCl 電極を参照電極として測定した。

腐食電流密度は得られた分極曲線から外挿法により求めた。一部のデータについては外挿法との比較のため、5%NaCl 水溶液中に供試材を浸漬し、溶出した Zn と Fe を原子吸光法で測定し、これを電流密度に換算する方法により求めた。このとき浸漬は、試験片露出面積 5.06 cm^2 、試験液量 100 cm^3 、浸漬時間 80 min の条件で行った。電気めっきままの皮膜の測定のほか、中性 5%NaCl 水溶液中に浸漬したときの電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の初期腐食挙動を浸漬後、および浸漬に続き水洗、乾燥を行ったのち、分極曲線を測定することにより検討した。浸漬は静止状態の液中に試験片を水平に保持して行った。乾燥工程を加えるときは、水洗後圧送空気による乾燥を行い、その後空气中室温にて所定時間放置した。

3. 実験結果

3.1 分極挙動と腐食電流密度

空気開放条件下で測定した電気 Zn めっき皮膜、7% Fe を含有する電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜と合金化電気 Zn めっき皮膜 (以下、それぞれを EG, 7%Fe, EGA と呼ぶ。電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜については以下 Fe 含有率で表示する) の分極曲線を Fig. 1 に示す。EG, 7%Fe, EGA のいずれにおいても腐食反応はカソード支配となっている。従って、カソード反応が腐食速度を支配することになるが、カソード分極曲線は EG, EGA, 7%Fe とでそれぞれ相違した。すなわち、EG では、カソード電流密度は腐食電位 (以下、 E_{corr} と記す) より卑な電位ですぐに限界電流に達した。電位

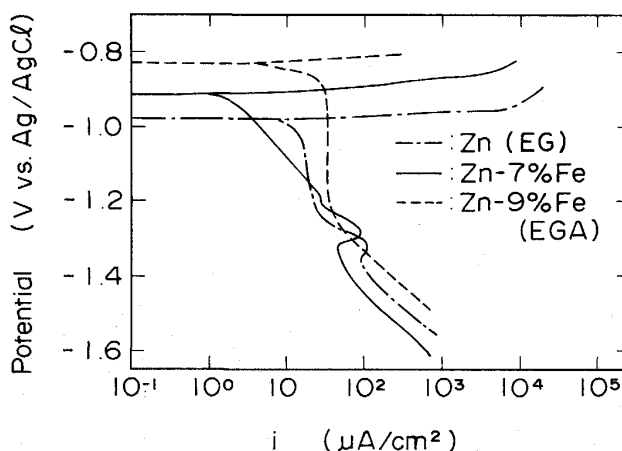


Fig. 1. Polarizations curves for electrodeposited Zn and Zn-7%Fe alloy and Zn-9%Fe alloy produced by annealing after electrogalvanizing (EGA) in 5%NaCl solution.

がさらに卑な方向に移行すると、カソード電流密度は -1.3 V 付近でピークを示したのち、単調に増加した。EGA は -1.3 V 付近にカソード電流のピークが認められない点を除くと、EG のカソード分極曲線と同様の挙動を示した。7%Fe のカソード分極曲線には、 $E_{corr.}$ より多少卑な電位から約 -1.1 V までの電位範囲で電位と $\log i$ とに Tafel の直線関係が認められた。この電位範囲でカソード電流密度は EG や EGA のそれよりも低い値を示した。 -1.1 V より卑な電位範囲で 7%Fe は EG とほぼ同様な挙動を示した。このように、EG や EGA と 7%Fe とでは腐食速度を支配する $E_{corr.}$ 付近でのカソード反応速度に相違があり、7%Fe ではカソード反応が抑制された状態にあるのに対し、EG と EGA にはそのような抑制が認められないことがわかる。

Fe 含有率の異なる電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のカ

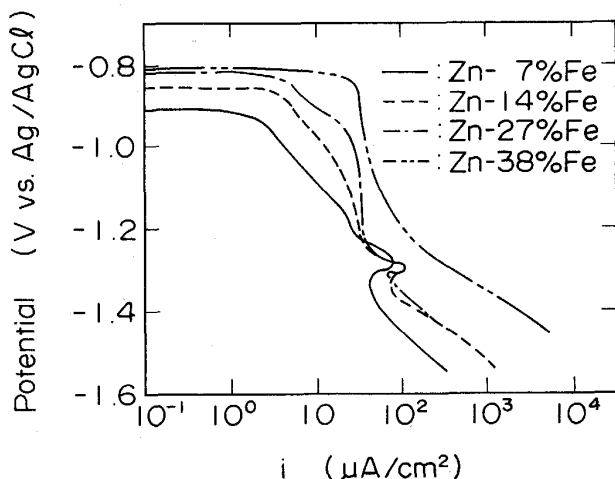


Fig. 2. Cathodic polarization curves for electro-deposited Zn-Fe alloys in 5%NaCl solution.

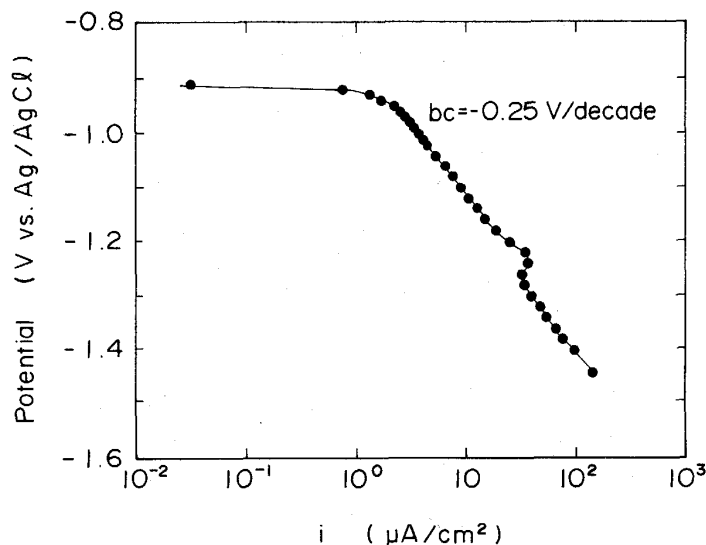


Fig. 3. Cathodic polarization curve for electrodeposited Zn-7%Fe alloy in 5%NaCl solution measured under steady state potentiostatic condition.

ソード分極曲線を Fig. 2 に示す。カソード分極曲線は Fe 含有率によって変化するが、Fe 含有率が 27%Fe 以下の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上でのカソード反応はいずれも $E_{corr.}$ 付近より卑な電位範囲で抑制された状態を有するのに対し、38%Fe ではカソード電流密度が $E_{corr.}$ 付近から急激に限界電流に達し、カソード反応が抑制された状態が認められなかった。カソード反応が抑制された電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のうち、7%Fe と 14%Fe では明瞭な Tafel の直線関係を示す部分が存在し、しかも、Fig. 2 から明らかなように、その傾きはほぼ同程度であった。後で Tafel の傾きについて定量的に考察するため、定常法にて 7%Fe のカソード分極曲線を測定し、これより Tafel の傾きを求めた。その結果は Fig. 3 に示すとおり、 -250 mV/decade となった。

分極曲線より外挿法で求めた $i_{corr.}$ と合金の Fe 含有率の関係を Fig. 4 に示す。 $i_{corr.}$ は EG で 10 数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であったが、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜では Fe 含有率 4~20% の範囲で数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで急激に低下した。Fe 含有率が 20% を超すと、 $i_{corr.}$ は Fe 含有率の増加に伴いまず増大したが、38%Fe 以上では一定となった。高 Fe 含有率側での $i_{corr.}$ は EG のそれよりもかなり高いものとなった。このように、低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は EG や高 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜に比べて著しく低い腐食電流密度を示した。

分極曲線より求めた $i_{corr.}$ の妥当性を検証するため、 25°C の 5%NaCl 水溶液中に試験片を浸漬し、溶出した金属量を定量することにより $i_{corr.}$ を求めた。そのようにして求めた $i_{corr.}$ と Fe 含有率の関係を Fig. 5 に示

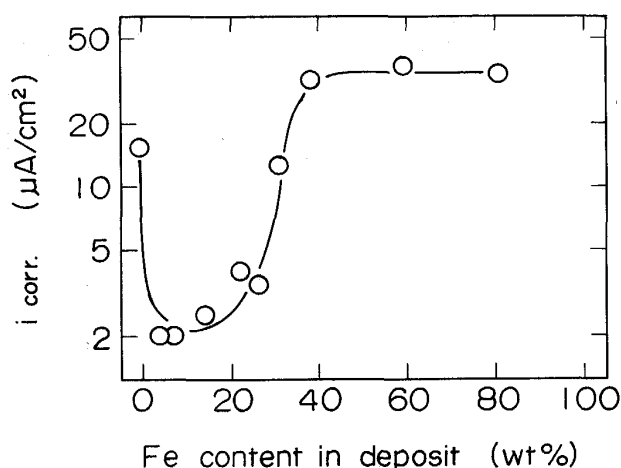


Fig. 4. Relationship between corrosion current density obtained from polarization curves and Fe content in deposit.

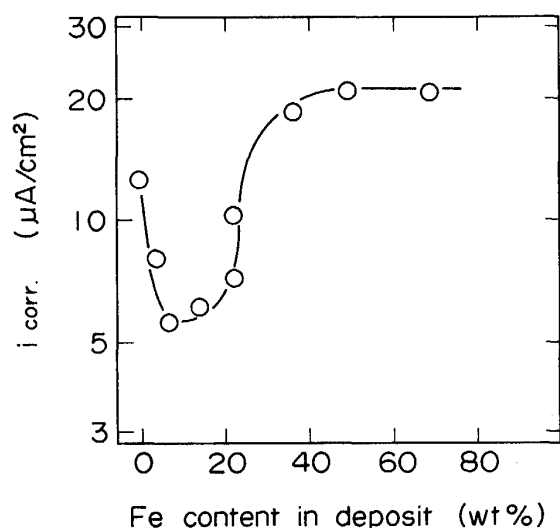


Fig. 5. Relationship between corrosion current density calculated from the amounts of dissolved Zn and Fe and Fe content in deposit.

す。Fig. 4 と 5 の比較から明らかなように、溶出量から求めた i_{corr} と分極曲線より求めた i_{corr} は、傾向的に相似しているとともに、量的にもほぼ同レベルである。従って、分極曲線の外挿法より求めた i_{corr} は妥当な値であると言える。なお、Zn と Fe の溶出量測定より、50% Fe 以下の組成範囲の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜については Zn の溶出比率が合金中の Zn 比率より高く、電気化学的に卑な金属である Zn が優先溶解することが認められた。しかし、50% Fe を超える組成の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜では Zn の優先溶解は認められなかった。

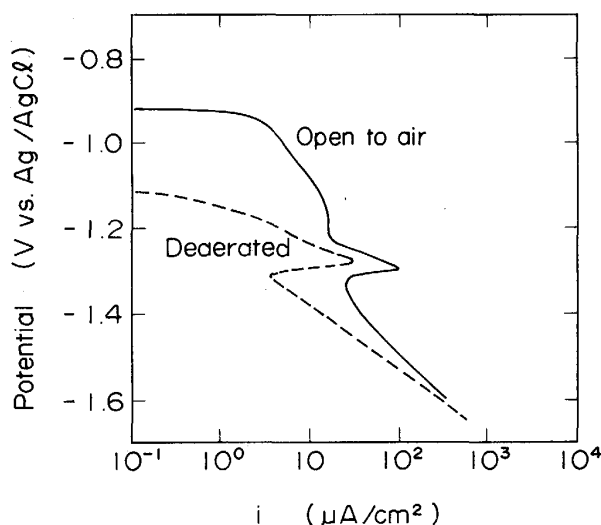


Fig. 6. Cathodic polarization curves for electro-deposited Zn-7%Fe alloy in open to air and deaerated 5%NaCl solutions.

3.2 カソード反応の検討

空気開放条件下および窒素脱気条件下で測定した 7% Fe のカソード分極曲線を Fig. 6 に示す。空気開放条件下で 7% Fe のカソード電流は -0.9 V から立ち上がったが、窒素脱気条件下では約 -1.1 V より立ち上がった。空気開放条件と窒素脱気条件とでは溶液中の溶存酸素の有無に差があるのみであるから、上述の結果は空気開放条件下、約 -1.1 V より貴な電位範囲でのカソード反応が溶存酸素還元反応（以下、酸素還元反応と呼ぶ）であることを示している。 E_{corr} 付近でのカソード反応が酸素還元反応であることは Zn や他の組成の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜についてもあてはまる。これより、4~27% Fe の組成範囲に見いだされたカソード反応の抑制は、酸素還元反応が抑制された結果生じたものであることがわかる。

-1.3 V 付近にカソード電流密度のピークが認められるが、これは酸化皮膜の還元ピーク^{7,8)} または水酸化物皮膜（以下、本稿では便宜的に酸化皮膜と呼ぶ）の還元ピークであると考えられる。さらに卑な電位域ではカソード電流密度が増加しているが、これは水の分解による水素発生反応である⁷⁾ と考えられる。

酸素還元反応は電極表面状態によって影響を受けると考えられるので、表面の酸化皮膜をカソード還元することによりいったん除去して、カソード分極曲線の変化を検討した。酸化皮膜のカソード還元は、窒素脱気した 5% NaCl 水溶液中にて -1.3 V 付近に存在する還元ピークの電位で 30 min 行った。めっきままとカソード還元後の 7% Fe の、空気開放条件下でのカソード分極曲線を

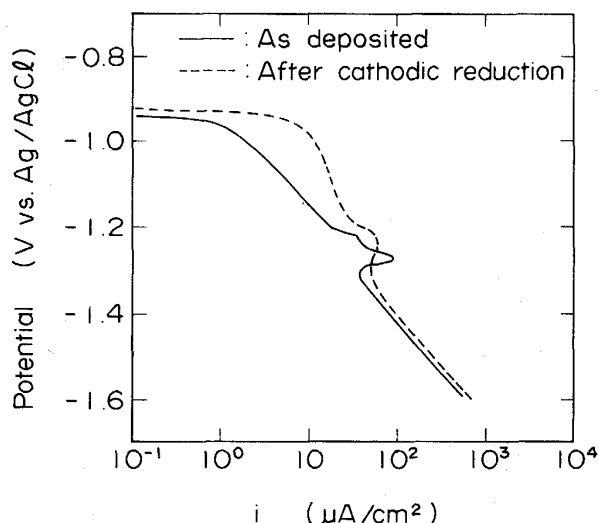


Fig. 7. Cathodic polarization curves for electro-deposited Zn-7%Fe alloys as deposited and after cathodic reduction in the deaerated solution measured in 5%NaCl solution.

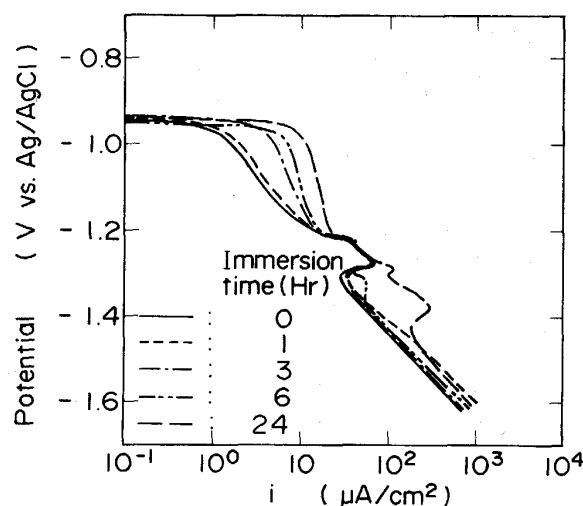


Fig. 8. Effect of immersion time in 5%NaCl solution on cathodic polarization curve for electro-deposited Zn-7%Fe alloy.

Fig. 7 に示す。めっきまま、すなわち、初期酸化皮膜がそのまま存在するときにカソード分極曲線はすでに述べたとおりの挙動を示すが、初期酸化皮膜をいったん還元したのち測定したカソード分極曲線は E_{corr} 付近よりわずかに卑な電位ですぐに限界電流に達した。すなわち、酸化皮膜の還元処理により酸素還元反応の抑制作用が消失した。これより、酸素還元反応の抑制作用は電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜表面に形成された酸化皮膜によってもたらされていたことがわかる。なお、カソード還元処理したものにも酸化物還元ピークが多少認められるのは、酸化皮膜が一部残存したためか、還元処理後、空気開放条件下で分極測定を行うまでの間に酸素還元反応抑制作用を持たない酸化皮膜が新たに形成されたためと推定される。

3.3 酸素還元反応に及ぼす 5%NaCl 水溶液中浸漬および引き続く空気乾燥の影響

電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上の酸化皮膜は水溶液中で溶解したり、溶解した酸化皮膜が空气中で自然に補修されたりすることが予想される。そこで、(1)25°C, 5% NaCl 水溶液中に浸漬する、(2)さらにその後水洗、空気乾燥する、ことにより電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上での溶存酸素還元反応抑制作用がどのように変化するかを調査した。

7%Fe のカソード分極曲線に及ぼす 5%NaCl 水溶液中への浸漬時間の影響を Fig. 8 に、またこれらの分極曲線より外挿法により求めた i_{corr} の経時変化を Fig. 9 に示す。浸漬時間の増加とともに酸素還元反応の抑制作

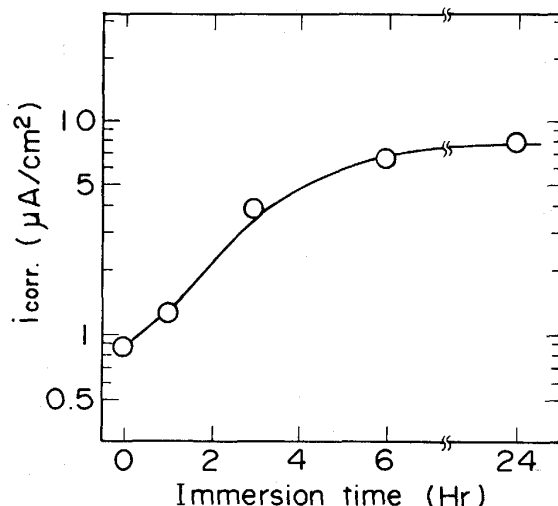


Fig. 9. Effect of immersion time in 5%NaCl solution on corrosion current density of electro-deposited Zn-7%Fe alloy.

用が徐々に低下し、浸漬前には $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であった i_{corr} は 6 h 浸漬後に $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで増加した。浸漬時間をさらに増しても i_{corr} の増加はわずかしき認められなかったが、溶出した Zn^{2+} イオンが沈着して生成したと見られる水酸化物の還元ピーク⁹⁾が初期酸化皮膜の還元電位よりさらに卑な電位範囲に出現した。

5%NaCl 水溶液中に 3 h および 6 h 浸漬後、水洗、強制空気乾燥したのち空气中に所定時間放置した 7%Fe のカソード分極曲線を測定し、外挿法で i_{corr} を求めた。Fig. 10 に i_{corr} と空気乾燥時間の関係を示す。 i_{corr} は空気乾燥時間を増すことにより減少し、2 h 程度の乾燥では浸漬前の i_{corr} のレベルにまで低下した。

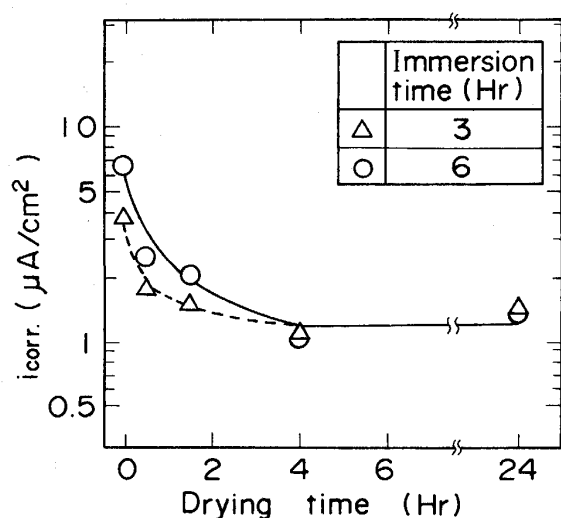


Fig. 10. Effect of drying time in air after immersion in 5%NaCl solution on corrosion current density of electrodeposited Zn-7%Fe alloy.

4. 考 察

3章の結果より、10%Fe 付近を中心にした低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は中性 5%NaCl 水溶液中で酸素還元反応の抑制作用を持つことが明らかになった。この抑制作用がカソード支配状態にある腐食反応を抑制することにより、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の腐食電流密度を低下させた。

酸素還元反応は一般に金属の種類、表面酸化皮膜の有無、水溶液の pH などによって影響を受け、種々の素過程を経て進行する¹⁰⁾。この酸素還元反応における Tafel の傾き b_c は、Langmuir 吸着条件と Temkin 吸着条件でそれぞれ、

$$b_c = -\nu RT / (n_c + \beta n^*) F \dots \dots \dots (1)$$

$$b_c = -RT / F \dots \dots \dots (2)$$

となる¹¹⁾。ここで、 ν : 化学量論数、 n_c : 律速過程以前の過程で移動した電子数、 β : 対称因子、 n^* : 律速過程で移動した電子数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 F : Faraday 定数である。 $n^* = \nu \cdot m$ 、 m = 一回の律速素過程での移動電子数と表せるので、(1)式より Tafel の傾きの絶対値は、 $n_c = 0$ 、 $n^* = \nu$ のとき最大となり、このとき $\beta = 1/2$ とすると、Tafel の傾きは $-2RT/F$ ($= -118 \text{ mV/decade}$) となる。しかし、本報告における 7%Fe の Tafel の傾きは Fig. 3 より -250 mV/decade 、すなわち約 $-4RT/F$ であり、上記値の約 2 倍である。この Tafel の傾きを持つ酸素還元反応は、Fig. 6 に示した表面酸化皮膜還元前後の挙動の比較より明らかなように、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上に生成した酸化皮

膜を介したときに起こる。金属表面に酸化皮膜が存在するときの酸素還元反応については ZrO_2 皮膜を表面に生成させた Zr を用いた詳細な検討が行われている¹²⁾¹³⁾。 ZrO_2 が表面に生成しているときには Tafel の傾きは異常に大きく、 $-3 \sim -5 RT/F$ の傾きが観察されている¹²⁾¹³⁾。この異常に大きな傾きが生じる理由は Dual barrier model¹²⁾¹⁴⁾ により定量的に説明されている。この説によれば、酸素が Helmholtz 2 重層を通して酸化皮膜表面に達するのに必要なエネルギー障壁に加えて、カソード金属から供給される電子が酸化皮膜を通過するのに必要なエネルギー障壁を乗り越えなければならないことに起因して Tafel の傾きが異常に増大する。本研究では、明らかに酸化皮膜が酸素還元反応速度を支配しているので、電子に対する酸化皮膜によるエネルギー障壁が存在すると考えられる。さらに Tafel の傾きが約 $-4 RT/F$ であることを考慮すると、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜で観察された酸素還元反応抑制作用は Dual barrier model で説明されるものであり、表面酸化皮膜が電子の移動を抑制した結果生じたものであると言える。

酸化皮膜が電子の移動に対して障壁になるには、酸化物内での電子のエネルギーギャップが大きいこと、トンネル効果を起こさない皮膜厚があること、表面被覆率が高いことなどが必要条件である¹⁴⁾。これらはいずれも酸化皮膜の組成、生成状態に関係する。Zn 系めっき皮膜上の酸化皮膜が腐食反応を抑制し、このことが酸化皮膜組成や緻密性に関連することが報告されている³⁾⁸⁾⁹⁾。本研究に関する酸化皮膜の組成、生成状態の検討は別途行うが、EG、EGA と高 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜で酸素還元反応抑制作用が生じなかったのは上記条件のいずれかが満足されなかったためと思われる。また、低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜で Tafel の傾きが同じでも i_{corr} が相違したことは、酸化皮膜の厚みなどの相違に起因すると推定される。

低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上に形成された酸化皮膜による酸素還元反応抑制作用は、Fig. 8 に示したように中性水溶液中への浸漬により経時的に低下する。これは酸化皮膜が水溶液中で安定でなく、溶解するために起こると考えられる。しかし、空気乾燥を行うと、Fig. 10 に示すように、酸素還元反応抑制作用が経時的に回復する。これより、低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上の酸化皮膜は中性水溶液中で安定的ではないが、空気乾燥により初期皮膜とほぼ同レベルの酸素還元反応抑制作用を持つ酸化皮膜が再生されることが考えられる。他方、中性 5%NaCl 水溶液中に 24 h

浸漬したときにカソード分極曲線上に水酸化物に帰属すると推定される還元ピークが出現する。ピークの大きさからこの水酸化物皮膜は比較的厚いと考えられるが、厚い水酸化皮膜が形成されても酸素還元反応は抑制されない。このことは、皮膜の組成、または生成状態が酸素還元反応に対して影響を及ぼすことを示唆している。

5. 結 言

電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食挙動を解明するための基礎として、中性 (pH=5.6) 5% NaCl 水溶液中における、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の電気化学的挙動の検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 4~27% Fe を含有する電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は溶存酸素還元反応を抑制する効果を持つことが見いだされた。この酸素還元反応の抑制作用により、低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の腐食電流密度は電気 Zn めっき皮膜や 30% Fe を超える高 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のそれより顕著に低いものとなった。

(2) 上記酸素還元反応抑制作用は、初期表面酸化皮膜の存在によってもたらされること、Tafel の傾きが約 $-4RT/F$ と異常に大きく、かつこれが Dual barrier model で説明される値に合致することより、初期酸化皮膜が電子の移動を抑制することが原因で生じたものと考えられた。

(3) この酸素還元反応抑制作用は、初期酸化皮膜が不安定なため、中性 5% NaCl 水溶液中では数時間以内に大部分消滅した。しかし、その後空气中に短時間放置すると抑制作用が回復し、酸素還元反応抑制作用を持つ酸化皮膜が再生されることが示唆された。

文 献

- 1) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之: 日本鋼管技報 (1984) 105, p. 82
- 2) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 3) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 4) D. W. SHITARI, M. SAGIYAMA and T. HARA: Trans Iron Steel Inst. Jpn., 23 (1983), p. 959
- 5) T. ADANIYA, T. HARA, M. SAGIYAMA, T. WATANABE and T. HONMA: ASM's International Conference on Surface Modifications and Coatings, Tronto 8512-022 (1985)
- 6) 西村一実, 北山 実, 三吉康彦: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 107
- 7) L. M. BAUGH: Electrochim. Acta, 24 (1979), p. 657
- 8) H. LEIDHEISER, Jr. and I. SUZUKI: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 242
- 9) 鈴木一郎, 延壽寺政昭, 浅井弘紀: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 924
- 10) A. DAMJANOVIC: Modern Aspects of Electrochemistry, ed. by J. O' M BOCKRIS and B. E. CONWAY (1969), p. 369 [Plenum Press]
- 11) A. DAMJANOVIC, M. A. GENSHAW and J. O' M BOCKRIS: J. Electrochem. Soc., 114 (1967), p. 466
- 12) R. E. MEYER: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 847
- 13) R. E. MEYER: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), p. 167
- 14) A. K. VIJH: Electrochemistry of Metals and Semiconductors (1973), p. 167 [Marcel Dekker Inc.]