

© 1991 ISIJ

論 文

塩害腐食環境における Al めっき鋼板の
耐食性と腐食挙動

樋 口 征 順*・麻 川 健 一*

Corrosion Resistance and Corrosion Behavior of Aluminized Steel
Sheet under Salt Corrosive Environment

Seijun HIGUCHI and Ken'ichi ASAKAWA

Synopsis:

The effect of conditions of corrosion test and nature of corrosion product on corrosion resistance of aluminized steel under salt corrosive environment was studied. We obtained the following result.

(1) In continuous salt spray test condition, corrosion rate is high because of bulky corrosion product which was mainly constituted by boehmite (γ - $\text{Al}(\text{OOH})$) and bayerite (β - $\text{Al}(\text{OH})_3$).

(2) In condition which salt spray test and humidity cabinet test was repeated reciprocally, fine and amorphous corrosion product was produced. Because it acts as a protection film which restrain the cathode reaction, corrosion rate is restrained remarkably.

Key words: aluminized steel; corrosion resistance; salt corrosive environment; corrosion behavior; automobile; hot dip coating.

1. 緒 言

Al めっき鋼板は他の表面処理鋼板に比べて耐熱性、耐食性がすぐれているために自動車排気系材料として多く用いられている。しかし近年車体防錆対策の進展にともない、これに比べて排気系材料の早期腐食が目立つようになり、特に寒冷地での融雪塩に対する耐食性が重要である。ところで Al めっき鋼板の塩水による腐食挙動についての研究は見当たらない。

そこで塩水の関与する腐食環境における Al めっき鋼板の耐食性と腐食挙動について検討を行った。特に、めっき層表面に生成される腐食生成物の構造と形態などの性状に及ぼす腐食試験条件の影響について検討を行い、耐食性におよぼす腐食生成物性状の影響を明らかにした。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

本実験に用いためっきの基体鋼は、Table 1 に示す Ti 添加極低炭素鋼を用いた。供試材は、電解鉄を原料として真空溶解炉で目標成分に溶製し、熱間鍛造、冷間圧延により厚さ 0.8 mm × 幅 80 mm のストリップに仕

上げた。次いで無酸化炉方式の連続式溶融めっきラインで以下に示す条件で、Al めっきを施した。

- ・無酸化炉での加熱条件：空気比 1.2，最高加熱板温度 600°C
- ・還元炉での加熱条件：炉内雰囲気 H_2 20%，D.P. -40°C 以下， O_2 0.5 ppm 以下，最高板温 800°C
- ・めっき浴：浴組成 Al-9%Si，浴温 650°C
- ・片面当たりのめっき付着量：40 g/m²

2.2 耐食性試験

塩害腐食雰囲気下の腐食試験として、JIS Z2371 に準拠した塩水噴霧試験（以後、SST と略称）および Fig. 1 に示す複合腐食試験（以後、CCT と略称）を行った。耐食性の評価は、評価面に対する白錆の発生割合の目視観察による測定、および腐食減量の測定により行った。腐食減量は、腐食試験後の試料を濃度 20 g/l の CrO_3

Table 1. Chemical composition of specimens tested.

Steel	Content (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
Ultra low C steel	0.004	0.02	0.30	0.019	0.015	0.060	0.063

平成 2 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1990)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

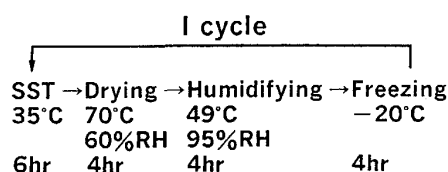


Fig. 1. Flow sheet of cyclic corrosion test.

Table 2. Conditions employed for the primary corrosion test before the salt spray test.

Test No.	Type of testing conditions
1	Humidifying (49°C, 95%RH) 4 h
2	Drying (70°C, 60%RH) 4 h
3*	SST (35°C) 6 h+Humidifying (49°C, 95%RH) 4 h
4*	SST (35°C) 6 h+Drying (70°C, 60%RH) 4 h
5	As coating

* The test piece was rinsed with distilled water between salt spray test and subsequent corrosion test

と 32 g/l の H_3PO_4 を含む水溶液中で 88°C, 10 min の浸漬により腐食生成物を剥離し, 腐食試験前後の重量差より求めた¹⁾.

2.3 初期腐食試験

Al めっき鋼板の塩水の関与する腐食環境下での腐食におよぼす腐食生成物の形態, 構造の影響を基本的に明らかにするために Table 2 の各条件で予備腐食を行ったのち腐食挙動および皮膜構造などについて調べた.

2.4 腐食生成物の同定

Al めっき鋼板の腐食挙動におよぼす腐食生成物の影響を把握するため, 1) X 線回折による腐食生成物の結晶構造の解析, 2) X 線光電子分光分析法 (XPS) による腐食生成物の分析を行った.

1) X 線回折

フィリップス製 PW1710-1029 型 X 線回折装置により, Target として Cu を用い, Voltage-current 40 kV-20 mA の条件による粉末法, および日本電子製 JDX-8030 型 X 線回折装置により, Target として Cu を用い, Voltage-current 40 kV-30 mA, 入射角 2° の条件による薄膜法により測定を行った.

2) X 線光電子分光分析

島津製作所製 ESCA-850 型 XPS 装置により, Target として Mg を用い, Voltage-current 10 kV-30 mA, スキャニング速度 0.05 eV/s の条件により測定を行った. エッチングは Voltage-current 2 kV-30 mA の条件下でのアルゴンスパッター法により行った.

また, 一部試料の腐食生成物の同定を JEM-200X 型電子顕微鏡を用い加速電圧 80 kV で反射電子線回折法

により行った.

2.5 電気化学的測定

鋼板の 5% NaCl 溶液中における腐食挙動を把握するため, 大気開放下で, 分極曲線の測定を行った. 対極には白金を, また参照電極には飽和甘汞電極を用い, 日亜計器製 CW-E2 型ポテンシオスタットにより, 溶液に浸漬して浸漬電位を安定させたのち (5 min) 走査速度 1 mV/s の電位走査法により 27°C で測定した. なお, 陰分極, 陽分極は別々の試料を用い, 測定のための前処理は行わず電極面積は $10 \times 10 \text{ mm}^2$ で実験に供した.

3. 実験結果と考察

3.1 各種腐食試験法による Al めっき鋼板の耐食性と腐食挙動

Al めっき鋼板の塩害腐食環境における耐食性と腐食挙動について検討を行った結果を Fig. 2 に示す.

SST では, 海綿状の白錆を主体とする腐食生成物が全面に多量に生成され, まためっき層の腐食減量も著しく大きい. 一方, CCT では, めっき層表面に緻密な腐食生成物が均一に生成し, めっき層の腐食減量は著しく抑制される.

このように, Al めっき鋼板のめっき層表面に生成する腐食生成物の形態は, 腐食試験法によって異なり, Al めっき鋼板の腐食速度も異なる.

つぎに腐食生成物の耐食性におよぼす影響を明らかにするため, 各腐食試験後の腐食生成物の X 線回折を行った結果を Fig. 3 に示す.

SST で生成した海綿状の白錆を主体とする腐食生成

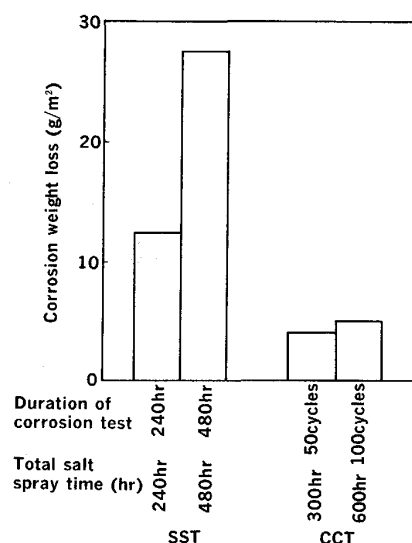
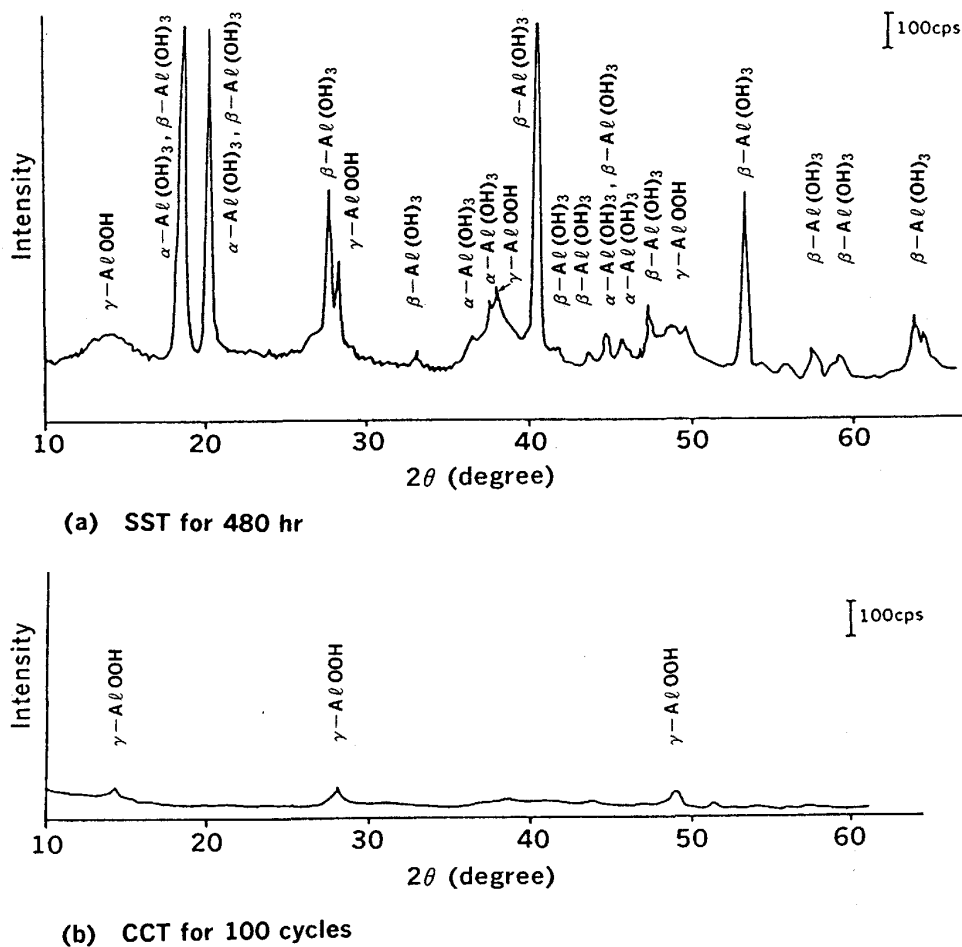


Fig. 2. Corrosion resistance of aluminized steel sheets in different corrosion tests.



(a) Powder X-ray diffractometry (b) Low incidental angle parallel method
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the corrosion product of aluminized steel sheet after different corrosion tests.

物は、パイヤライト (Bayerite, β - $\text{Al}(\text{OH})_3$) およびペー
 マイト (Boehmite, γ - AlOOH) の生成が顕著で、その他
 ギブサイト (Gibbsite, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$) の生成も認められ
 る。

CCT で生成した緻密な形態の腐食生成物は、ペー
 マイトが同定された。

次に各種腐食試験前後の Al めっき鋼板の 5% NaCl
 水溶液中における分極曲線の測定結果を Fig. 4 に示す。
 各種腐食試験後のアノード分極は腐食試験前のめっき層
 表面のそれに比して若干大きくなるが、腐食試験条件の
 違いによる差異はない。

一方、カソード分極は、各種腐食試験後の試料で著し
 く異なり、分極曲線の形からめっき後のカソード反応は
 酸素還元反応であり、また SST, CCT 後のカソード反
 応は水素発生反応と考えられ、その難易は腐食試験後の
 腐食生成物の性状に依存しているものと推察され、Al
 めっき鋼板の腐食は、カソード反応に支配されるといえ

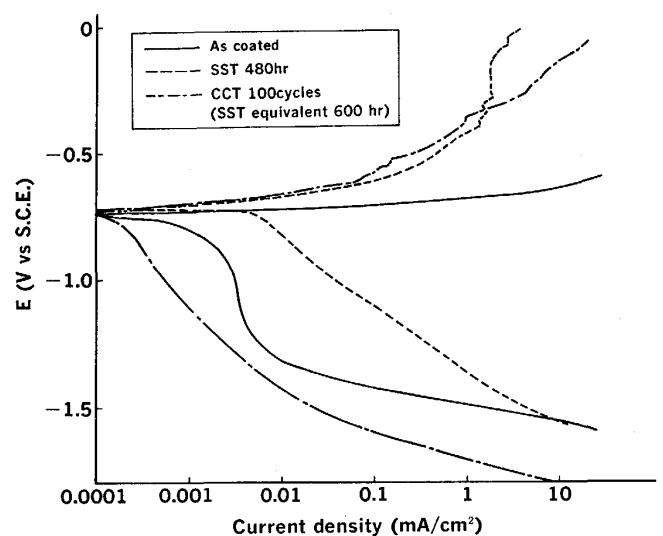
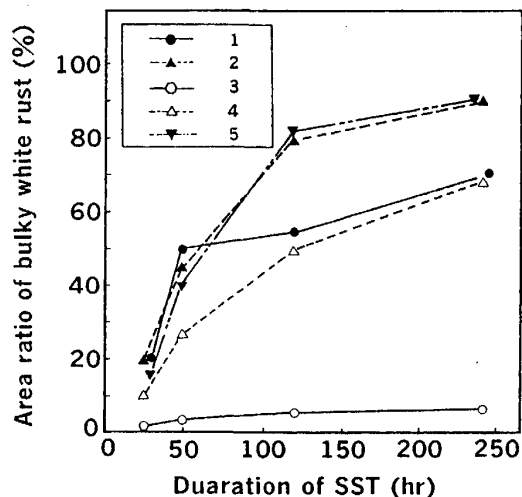


Fig. 4. Polarization curves of aluminized steel sheet after different corrosion tests in 5% NaCl solution.

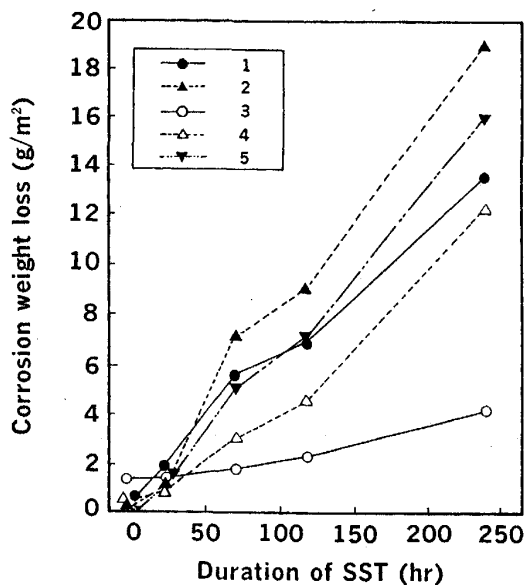
る。

SST により、海綿状の白錆が生成した Al めっき鋼板は、腐食生成物表面におけるカソード反応が著しく促進され、その欠陥部におけるアノード反応の促進によって、腐食速度を増加させたものと考えられる。一方、CCT で緻密な腐食生成物が生成した Al めっき鋼板は、カソード反応が著しく抑制され、腐食速度も非常に小さくなる。したがって、CCT では、塩水環境においてめっき層表面に腐食を抑制する保護作用を有する腐食生成物が生成し Al めっき鋼板の腐食を抑制していると考えられる。

3.2 耐食性および腐食生成物の構造と形態におよぼす腐食環境の影響



(a) Area ratio of bulky white rust



(b) Corrosion weight loss

Fig. 5. Influence of testing conditions employed for the primary corrosion on the corrosion resistance.

塩害腐食環境における Al めっき鋼板の耐食性と腐食挙動は、腐食試験方法およびその条件によって大きく影響される。そこで、Table 2 に示す試験条件での、腐食初期の影響について検討を行った。耐食性試験結果を Fig. 5 に示す。

連続的に SST を行った場合 (Test No. 5) と比較して、初期腐食の過程において、塩水噴霧と湿潤雰囲気での腐食 (Test No. 3) 乾燥の条件が加えられる (Test No. 4) ことによって、Al めっき鋼板の耐食性は向上し、特に Test No. 3 の初期腐食の効果が顕著である。

また、初期腐食において乾燥の過程のみ行う場合 (Test No. 2) には、連続的に SST を行う場合 (Test No. 5) に比べて、短時間で海綿状の白錆の発生量が増加し、耐食性は劣化する。以上のように、塩水腐食環境における Al めっき鋼板の耐食性は、SST などの腐食環境に曝される前の腐食条件によって大きく影響される。

初期腐食が耐食性におよぼす影響を明らかにするため、初期腐食の過程で生成した腐食生成物の構造と形態などの性状について検討を行った。

初期腐食生成物については薄膜法により X 線回折を行ったところ、Test No. 1~Test No. 5 の試料のすべてにパイヤライトおよびダイアスポア (Diaspore $\text{AlO}(\text{OH})$) が検出された。すなわち、溶融めっき過程および大気中で生じた腐食生成物であるパイヤライトおよびダイアスポアがいずれの条件で初期腐食を受けても検出され、結晶性の腐食生成物としてはほとんど変化を生じていないことを示している。また、Fig. 6 は、XPS 法による腐食生成物の Al 2p および O 1s スペクトルの深さ方向の測定結果を示す。

これらの測定結果から、Table 2 に示した初期腐食条件で Al めっき層表面に生成した腐食生成物は、次のような性状であると考えられる。

(1) 乾燥 (Test No. 2) で生成した腐食生成物は、XPS による測定結果から、Al 2p の結合エネルギーが約 75.6 eV に相当する AlO_x と O 1s の結合エネルギーが約 532.8~533.2 eV に相当する $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成されている。

一方、X 線回折結果から、結晶性の腐食生成物としてダイアスポアおよびパイヤライトの生成が認められることから、これらの試料の表面には 200~500 Å の結晶性の腐食生成物が生成されている。

(2) 湿潤雰囲気下での腐食 (Test No. 1) あるいは塩水噴霧と湿潤雰囲気下での腐食 (Test No. 3) で生成される腐食生成物は、XPS による分析結果から、Al 2p

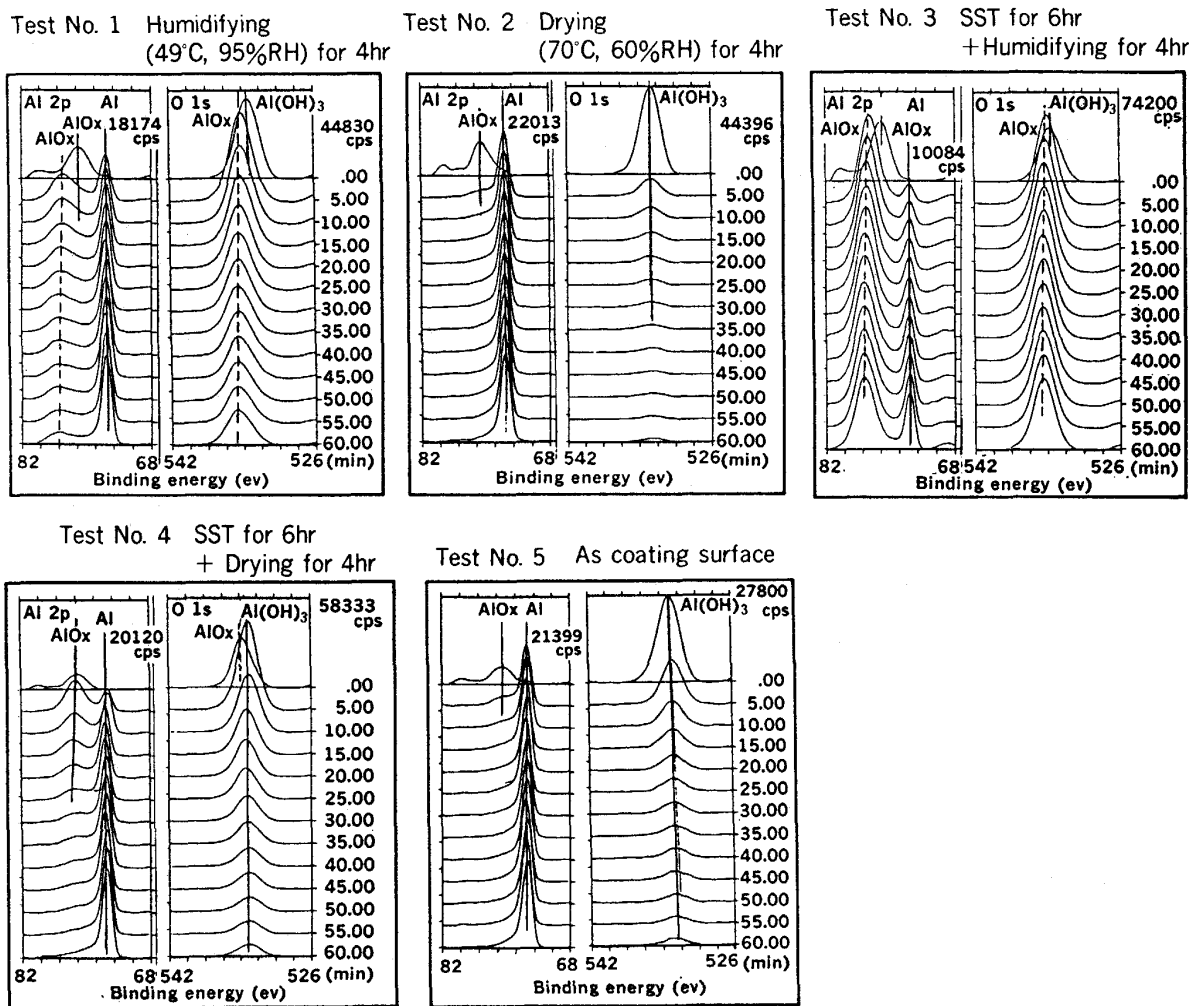
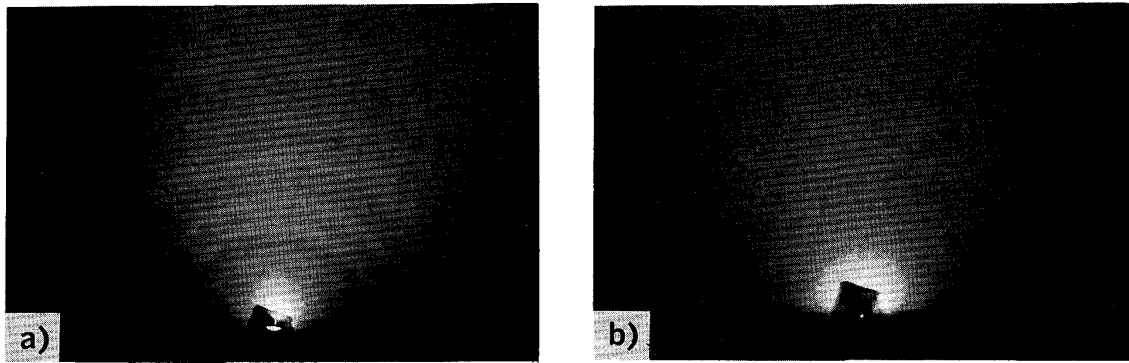


Fig. 6. XP spectra of Al 2p and O 1s electrons for the aluminized steel sheets subjected to the primary corrosion tests.

の結合エネルギー 75.8 eV の AlO_x および O 1s の結合エネルギー 533.4~533.6 eV に相当する $\text{Al}(\text{OH})_3$ が表面側に 200 Å 程度生成し、さらに Al 2p の結合エネルギー 77.4~77.6 eV および O 1s の結合エネルギー 534.2 eV に相当する Al の酸化物 AlO_x が腐食生成物の内部まで厚く 2000 Å 以上生成されている。しかし、X 線回折の結果からは、結晶性の腐食生成物としてダイアスポアとバイヤライトの生成が認められるにすぎない。この結合エネルギーの異なる腐食生成物を同定するために、Test No. 3 の試料表面を XPS 装置を用いて、Fig. 6 の測定条件と同一条件で 15 min Ar スパッタリングを行って、Al 2p の結合エネルギー 75.8 eV の AlO_x と O 1s の結合エネルギー 533.4~533.6 eV に相当する $\text{Al}(\text{OH})_3$ を除去して、反射電子線回折を行った。そのアルゴンスパッタリング前後の反射電子線回折写真を Photo. 1 に示す。この結果から、スパッタリング前の腐食生成物表面は、結晶性の腐食生成物、特にダイア

スポアが検出されたが、スパッタリング後の回折像はハローであり内部に生成している腐食生成物は非晶質で、これは Al の水和酸化物である擬ペーマイトと考えられる。

(3) 食塩水との短時間接触と乾燥過程 (Test No. 4) で生成される腐食生成物は、XPS による分析結果から、Al 2p の結合エネルギー 75.8 eV の AlO_x および O 1s の結合エネルギー 533.2 eV の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が比較的厚く (約 1000 Å) 生成されるとともに、これら結合エネルギーの異なる上述の (2) の O 1s の結合エネルギーに類似の 533.6 eV に相当する Al の酸化物 AlO_x が腐食生成物表面に少量の生成が認められる。一方、X 線回折の結果からは、結晶性の腐食生成物としてダイアスポアとバイヤライトの生成が認められるにすぎない。ところで一般に、大気中で生成した薄い皮膜をもつ Al 試料を水と反応させると、50°C 以上ではペーマイトに類似の非晶質性の水和酸化物である擬ペーマイト (Al_2O_3



a) Surface of corrosion product b) Surface of corrosion product after Ar ion sputtering for 15 min

Photo. 1. Electron diffraction patterns for corrosion product of aluminized steel sheet subjected to the primary corrosion test No. 3.

・ $2\text{H}_2\text{O}$) が生じ、 50°C 以下では多孔質な擬ペーマイトと結晶性のパイヤライトが生成されることが知られている²⁾³⁾。従って、この初期腐食の過程で生成される腐食生成物は上述の(1)と同じ結晶構造の腐食生成物が比較的厚く生成され、表面に極く薄く(200Å 以下)非晶質性の Al の水和酸化物が生成されていると考えられる。

以上のように、Al めっき鋼板は短時間の初期腐食の環境によって、めっき層表面に生成される腐食生成物の構造および形態などの性状が非常に異なる。特に、Fig. 5 に示したように、湿潤雰囲気での腐食が含まれることによって、非晶質性の Al の水和酸化物が厚く生成されると、Al めっき鋼板の腐食が著しく抑制される効果が得られる。

3.3 耐食性におよぼす腐食生成物の構造および形態の影響に関する考察

Al めっき鋼板の塩水中における腐食反応におよぼす腐食生成物の影響について検討した。なお、Al めっき鋼板のめっき層は、Al と約 9% の Si を含む共晶組織で構成されている。しかし、Si は Al に比して電位的に貴で安定であるので⁴⁾、Al めっき層の腐食は主成分である Al を主体に進行すると考えられる。したがって、以後の検討は、Al の腐食反応について行った。

Fig. 5 の結果で、耐食性向上に顕著な効果のあった Test No. 3、耐食性向上効果の少ない Test No. 1 の試料について、SST 後の腐食生成物の性状と耐食性の関係を明確にするために SST 時間を変化させて腐食生成物を生成させた Al めっき鋼板の 5% NaCl 溶液中におけるカソード分極曲線を測定した。測定結果を Fig. 7 に示す。Test No. 1 の分極は初期腐食後あるいは SST 24 h 後のカソード分極は比較的大きく、カソード反応を抑制するのに対し、SST が 72 h 以上になると、SST

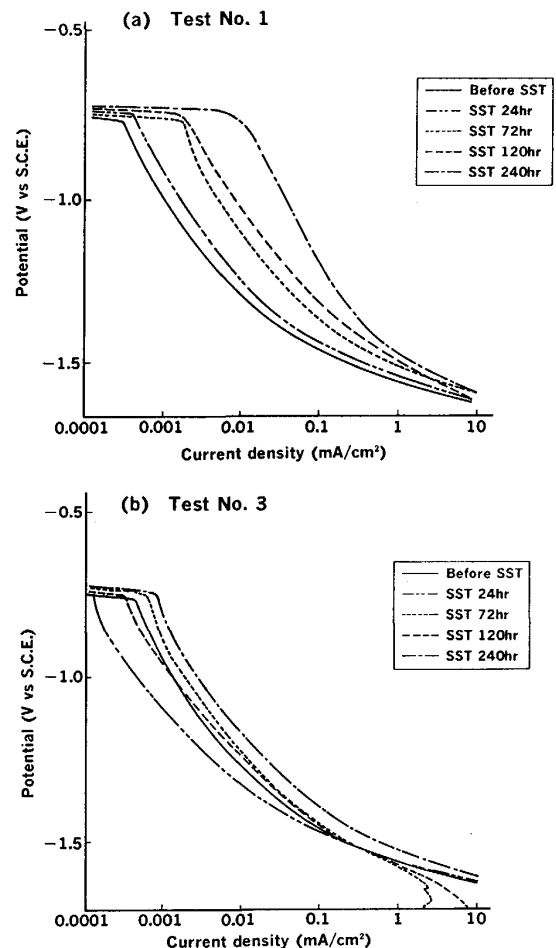


Fig. 7. Cathodic polarization curves of aluminized steel sheet subjected to salt spray test for different retention time after the primary corrosion test in 5% NaCl solution.

時間の増加とともにカソード分極は小さくなり、腐食が促進される。一方、Test No. 3 の試料は、Test No. 1 の試料とほぼ同じ性状の腐食生成物が生成されている

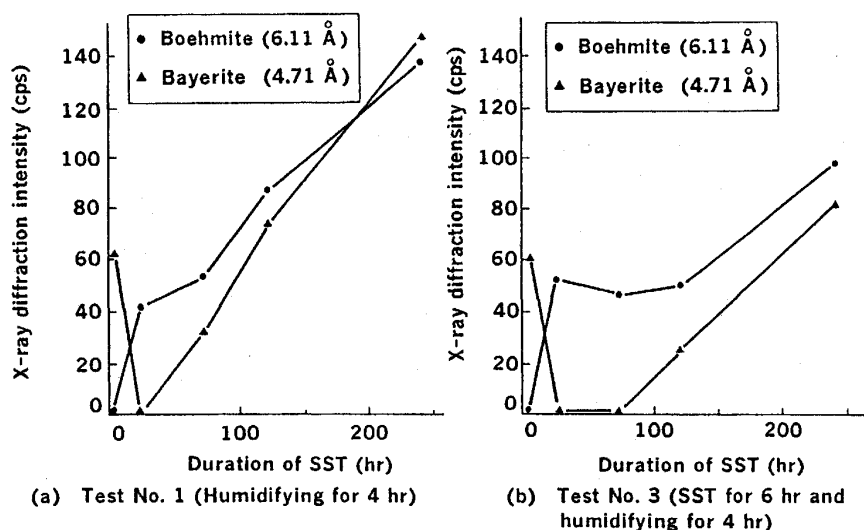


Fig. 8. X-ray diffraction intensity of the boehmite (6.11Å) and Bayerite (4.71Å) on aluminized steel sheets subjected to salt spray test for different retention time.

が、SST 時間と分極との関係を見つめると SST 時間によって分極が大きくなったり小さくなったりしながら SST 時間が長くなると分極が小さくなる方向に移行している。これはカソード反応抑制皮膜が SST により再生と崩壊をくり返しながらかソード反応抑制皮膜が全体として崩壊の方向に向かっているものと考えられる。

次に腐食生成物について X 線回折を行った結果を Fig. 8 に示す。Al の腐食はまず非晶質の Al 水和酸化物が生成し腐食の進行にともないベーマイト、バイヤライトを経て最終的にはギブサイト (Gibbsite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) が生成することが知られている¹¹⁾。しかし溶融 Al めっき鋼板はめっき過程および大気中においてすでに高温で生成しやすいダイアスポア、およびバイヤライトが生成している。ところで Fig. 8 の X 線回折結果では各試料の SST 24 h 後はダイアスポア、バイヤライトが消失してベーマイトが生成している。

したがって、めっき過程、あるいは初期腐食において生じたダイアスポア、バイヤライトは SST 24 h で溶解除去され、非晶質の Al 水和酸化物、およびベーマイトが生じたと考えられる。この現象は Al と水との反応において、まず大気中で生成された Al の自然酸化皮膜が溶解して、ついで非晶質の擬ベーマイトが生成されるという ALWITT の報告³⁾とよく一致する。この SST 24 h 後の各試料のカソード分極曲線は、Fig. 7 に示したように、Test No. 3 の試料はカソード分極が Test No. 1 の試料に比べて大きく、カソード反応が抑制される。さらに SST が 120 h 以上になると、各試料の腐食生成物の性状は異なってくる。すなわち、結晶性の腐食生成物ベーマイトとバイヤライトの生成量の増加傾向に対して、Test No. 1 の試料に比べ Test No. 3 の試

料の方がゆるやかである。この結晶性の腐食生成物が多く生成した Test No. 1 の試料では、結晶性の腐食生成物の生成量の増加とともにカソード反応が著しく促進され、この現象は Test No. 2, No. 4 の試料にも観察された。一方、結晶性の腐食生成物の生成量が抑制された Test No. 3 の試料では、Test No. 1 の試料に比較してカソード反応が抑制される。

以上の分極曲線の測定結果および腐食生成物の X 線回折結果から、塩水環境における Al めっき鋼板の耐食性および腐食挙動によらず腐食生成物の影響は次のように考えられる。すなわち、各試料とも SST 24 h ほどでは Fig. 5 の腐食減量の結果から $1\sim 2\text{ g/m}^2$ の腐食生成物が生成しているのに対して X 線回折結果ではベーマイトがわずかに検出されるにすぎず、このことから腐食生成物の大部分は非晶質の Al 水和酸化物であると考えられる。

この過程において、Test No. 1 の試料は、初期腐食における腐食生成物の生成量が少ないために、初期腐食生成物の大部分が溶解、除去された後、SST 過程で新たな非晶質性の腐食生成物が生成され、生成量も増加したと考えられる。

一方、Test No. 3 の試料では、初期腐食生成物の生成量が比較的多く、また SST 24 h 後の生成量もほとんど変化していないことから、初期腐食生成物のうち結晶性の腐食生成物の一部が溶解、除去され、SST 過程で少量の非晶質の腐食生成物が生成されたにすぎないと考えられる。

したがって、SST 24 h 後の腐食生成物は、各試料ともほとんど同じ量であり、またその結晶構造もほぼ同じであるが、カソード分極の挙動が異なり、海綿状白

錆の発生量が Fig. 5 に示すように異なることから、Test No. 1 の試料の非晶質性の腐食生成物は、SST の過程で大部分生成され、SST 後の外観は腐食生成物の欠陥部を主体にアノード反応が進行してアトランダムに孔食の発生が多数みられた。これに対し、Test No. 3 の試料のそれは、大部分が初期腐食により生成されたものであり、欠陥部も少ないと考えられ SST 後の孔食の発生は僅少であった。

従来の Al の Cl^- 存在下での腐食に関する研究によれば、 Cl^- は Al の表面に生成された酸化皮膜に対して、透過しやすく、酸化皮膜と Al 金属界面に到達し腐食を促進し、また皮膜欠陥部で孔食を優先的に生じさせることが知られている^{5)~8)}。

したがって、Test No. 1 の試料の場合、当然塩水環境において腐食生成物の欠陥部あるいは腐食生成物を透過してめっき層表面への Cl^- の侵入が予想されるが、これらの個所がアノード部となり、腐食生成物表面がカソード部となる腐食反応が促進される。その結果、アノード部における Al のイオン化反応が活発化され、それにとともに非晶質性の Al の水和酸化物の生成と、結晶化反応の促進による結晶性の腐食生成物の生成が急速に進行すると考えられる。これに対して、Fig. 8 に示すように、Test No. 1 の試料は、SST 時間の増加とともに、腐食生成物として、結晶性の腐食生成物ベーマイトとバイヤライトを主体とする腐食生成物が増加している。

一方、Test No. 3 の試料は、初期腐食によって擬ベーマイトと考えられる非晶質性の Al の水和酸化物が比較的厚く生成されている。そのため、短時間の SST により、非晶質性の Al の水和酸化物の表面側に存在する結晶性の腐食生成物ダイアスポア、バイヤライトが溶解、除去され、非晶質性の Al の水和酸化物のエージングが進み、欠陥の少ない緻密な皮膜に改質されるもの¹⁰⁾と考えられる。

この皮膜の形成された Test No. 3 の試料は、欠陥部あるいは皮膜を透過してめっき層表面への Cl^- を含む水分の侵入が抑制され、アノード反応による Al^{3+} の生成が抑制されるとともに、カソード反応による酸素還元反応の抑制により Al^{3+} の水素発生をとともう Al^{3+} の水和反応が抑制され、その結果、めっき層表面での Al の腐食が抑制されるとともに、 Al^{3+} の水和反応を媒介して生成される腐食生成物の結晶化が抑制されるものと考えられる。

このような考え方の妥当性は、Fig. 8 に示すように、Test No. 3 の SST 後の腐食生成物は、結晶性の腐食生成物であるベーマイトあるいはバイヤライトなどの生成が抑制されていることによって裏付けされている。

4. 結 言

塩害腐食環境における Al めっき鋼板の耐食性および腐食挙動におよぼす腐食生成物性状の影響について検討を行い、次の結果を得た。

(1) Al めっき鋼板の腐食速度は、塩水の噴霧時間が同じであっても、塩水噴霧前あるいは中間過程における腐食環境の影響が大きい。

(2) Al めっき鋼板の腐食環境による腐食速度の相違は、めっき層表面に生成される腐食生成物の性状に基因する。すなわち、連続的に SST が行われる場合には、結晶性のベーマイト (Boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$) およびバイヤライト (Bayerite, $\beta\text{-Al(OH)}_3$) が主体とする腐食生成物が多く生成され、腐食速度は大きい。湿潤雰囲気と塩水噴霧がサイクリックに繰り返される CCT 環境下では非晶質性の腐食生成物を主体に一部結晶性のベーマイトが生成され、腐食速度は著しく抑制される。

(3) Al めっき鋼板の腐食は、塩水環境に曝される前の初期腐食によって非晶質性の腐食生成物が生成されると、塩害腐食環境において欠陥の少ないカソード反応を抑制する保護皮膜となり、抑制される。この非晶質性の腐食生成物は、初期腐食環境として、短時間の塩水噴霧と湿潤雰囲気下での腐食によって、厚く生成される。

文 献

- 1) 田島 栄, 佐藤不二生, 馬場宣良, 福島敏郎: 電気化学, **27** (1959), p. 647
- 2) W. VEDDER and D. A. VERMILYEA: Trans. Faraday. Soc., **65** (1969), p. 561
- 3) R. S. ALWITT: J. Electrochem. Soc., **121** (1974), p. 1323
- 4) 電気化学便覧 (電気化学協会編) (1985), p. 71 [丸善]
- 5) S. C. BRITTON and U. R. EVANS: J. Chem. Soc. (1930), p. 1773
- 6) J. A. RICHARDSON and G. C. WOOD: J. Electrochem. Soc., **120** (1973), p. 193
- 7) M. F. A. RABBO, G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON and C. K. JACKSON: Corros. Sci., **14** (1974), p. 645
- 8) M. F. A. RABBO, J. A. RICHARDSON, G. C. WOOD and C. K. JACKSON: Corros. Sci., **16** (1976), p. 677
- 9) R. K. HART: Trans. Faraday. Soc., **53** (1957), p. 1020
- 10) 内田利光, 阿部 隆: 軽金属, **32** (1982), p. 202
- 11) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966), p. 256 [Pergamon Press]