

© 1991 ISIJ

論 文

方形波電位パルス法による SUS304
ステンレス鋼の着色皮膜生成挙動藤本 慎司*・柴田 俊夫*・和田 浩司*²Formation Process of Colored Films on SUS304 Stainless Steel
with the Square Wave Potential Pulse Method

Shinji FUJIMOTO, Toshio SHIBATA and Koji WADA

Synopsis:

A thick film with interference color could be obtained on the surface of SUS304 stainless steel with the square wave potential pulse method in $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution of 323 K with no addition of chromium ions. The higher potential, E_H , and the lower potential, E_L , of the square wave potential pulse were controlled in the range between the active peak potential and the transpassive potential of chromium. A thick colored film was obtained at the condition that E_L is kept in the transient region from the active peak to the passive range of chromium and E_H in the passive range of iron and chromium. The deposited hydroxide film including Fe^{2+} and Cr^{3+} formed at E_L losses protons and grows under the high field provided by E_H . The colored film thus formed has many diffusion paths, which permit the further growth of the film without any decrease in the growth rate. Therefore, the thickness of the film, i. e. the color, could be easily controlled by the polarization time and/or potential.

Key words: stainless steel; coloring; potential pulse method; interference color; square wave; film.

1. 緒 言

ステンレス鋼の意匠化のためのさまざまな表面処理プロセスが導入されている^{1)~3)}。表面着色に関しては、顔料の塗布以外に干渉色を呈する厚い皮膜の生成による着色がステンレス鋼の特性を生かした優れた方法として実用化されている。現在、インコ法^{4)~6)}に代表される浸漬法による化学的着色プロセスが広く用いられているが、この方法は6価のクロムイオンを含む高温濃厚硫酸浴を用いるために、作業環境に問題がある。さらに、再現性のある色調を得るには精密な制御を要し、連続化には高度な技術が必要とされている⁷⁾⁸⁾。ところで、インコ法での皮膜生成過程は電気化学反応に基づくので、外部電源による電解プロセスの導入が可能であり、効率の良い連続化プロセスの実現が期待される。すでに、曽根ら⁹⁾など¹⁰⁾は交番電流分極による着色を報告しているが、このときに用いられる溶液はインコ法と同様の6価のクロムイオンを含む溶液である。一方、沖ら^{11)~13)}はクロムイオンを含まない硫酸中で、二つの異なった電

位に交互に繰り返し定電位分極することにより着色皮膜を生成できることを報告している。この方法は、処理液にクロムイオンを含まず、また比較的低温でも着色皮膜生成が可能であり、しかも制御可能な電解プロセスであるので工業的に有望な方法と考えられる。しかしながら、この着色法の詳細は必ずしも明らかではない。そこで、本研究ではこの方形波電位パルス法を SUS304 ステンレス鋼の着色に適用し、このとき生成する膜厚の電位依存性を明らかにするとともに、皮膜の生成機構について若干の検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料と溶液

ステンレス協会頒布の SUS304 ステンレス鋼標準試料 (C: 0.065, Si: 0.58, Mn: 0.82, P: 0.029, S: 0.002, Ni: 8.75, Cr: 18.29, Mo: 0.14, Cu: 0.14 mass%, Fe: Bal.) より、9 mm × 12 mm × 2 mm の小片を切り出し、さらに SUS304 細線を電極リード線として接続し試料電極とした。これを、6/0 番まで乾式研磨・アセト

平成 2 年 10 月表面技術協会第 82 回講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

ン脱脂の後、直ちに実験に供した。着色液には窒素脱気した $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を主に 323 K に保持して用いた。

2.2 実験手順

着色処理は通常のガラス製電気化学セル中で行った。参照電極には硫酸水銀電極 ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$) を、対極には白金板を使用した。以下に示す電位は標準水素電極基準に換算してある。

方形波電位パルス法による電解着色処理は関数発生器を用いて、Fig. 1 に示すような方形波を発振し、これをポテンショスタットの外部電位入力端子に与えて試料電位を制御した。なお、以下では、貴な電位を E_H 、卑な電位を E_L と表記する。本研究では、 E_H と E_L の保持時間をいずれも 0.1 s 一定とした。なお、本研究で用いる電解液は高温の硫酸であるので、自然浸漬状態で活性溶解が急速に進行する。そこで、自然電位での活性溶解の影響を避けるために、試料と並列に接続した白金板を先に溶液に浸漬して分極を開始し、次に試料を浸漬することにより、試料が溶液に接した瞬間から分極処理を開始できるようにした。

なお、比較のために、同じ試料・溶液を用いて定電位分極による皮膜形成を行った。さらに、同環境中で SUS304 鋼試料、およびその成分金属である鉄、ニッケルおよびクロムの動電位分極曲線を測定した。

2.3 皮膜の評価

着色皮膜の色調は、光の干渉条件から、膜厚 d と干渉色の波長 λ との関係、

$$d = m \cdot \lambda / (2 \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 i}) \dots\dots\dots (1)$$

によって決定される¹⁴⁾。ここで、 m は干渉の次数 (1, 2, 3, ...)、 i は光の入射角である。従って、この式に基づいて干渉色より膜厚を決定できる。ただし、膜厚の増大とともに高次の干渉が生じるため同じ色調が繰り返し出現する。そこで、成膜条件をわずかずつ変化さ

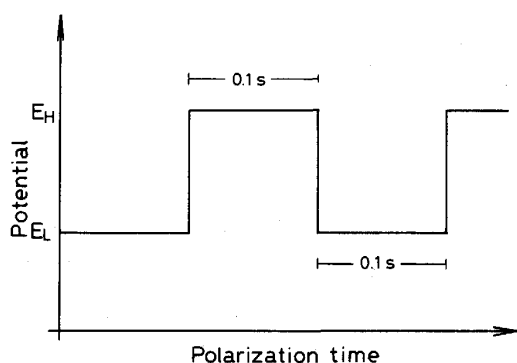


Fig. 1. Potential waveform used for the square wave potential pulse method.

せ(1)式から与えられる干渉色の変化を順に発現させ、膜厚を推定した。ここで、屈折率 n には SATO ら¹⁵⁾ が報告している、含水鉄クロム複合酸化物での値、 $n = 2.55$ を用いた。このとき、干渉色の得られる最も薄い皮膜厚さは、一次の紫を呈するとして、約 $0.07 \mu\text{m}$ である。

一部の皮膜については、IMA 分析 (IMA-2 日立製作所(株)製、一次イオン: Ar, 加速電圧: 15 keV, 試料電流: 約 $0.2 \mu\text{A}$) を行い、酸素のバックグラウンドまでスパッタした後に、この深さを触針表面粗度計 (Dektak II A, Sloan 社製) で計り、膜厚の絶対値を得た。さらに、他の一部の皮膜については、赤外吸収分光法 (ET-IR) による解析を行った。

3. 実験結果

3.1 方形波電位と膜厚

方形波パルスの各電位 E_H , E_L をさまざまに変化させたときの膜厚を Fig. 2 に分極曲線とともに示す。いずれも液温は 323 K, 処理時間は 40 min である。なお、図中の丸印は IMA 分析後のスパッタ深さを触針粗度計により測定した皮膜厚さであり、干渉色からの膜厚推定がほぼ妥当であることを示している。

3.1.1 $E_H = 1300 \text{ mV}$

Fig. 2(a) は E_H をクロム、SUS304 鋼の過不働態電位である 1300 mV とし、 E_L を変えて皮膜を生成した場合の膜厚を示す。 $E_L = 1000 \text{ mV}$ のときに薄い黄色 (約 $0.11 \mu\text{m}$) を呈し、 E_L を卑に変化させると、ステンレス鋼表面皮膜の干渉色は濃い黄、橙、赤、紫、青、緑の順に変化し、0 mV 付近で再び黄色となった。このように、 E_L の広い電位域にて干渉色を示す皮膜 ($0.07 \mu\text{m}$ 以上) が得られたが、クロムの活性態ピーク電位から不働態開始電位にては、特に厚い皮膜が生成し、この電位範囲では E_L が卑になるに従って皮膜成長速度が急激に増加することが認められた。しかし、 E_L が -260 mV よりも卑となると、着色皮膜は得られなくなり、さらに卑な電位では金属光沢を示さない荒れた面となった。

3.1.2 $E_H = 900 \text{ mV}$

Fig. 2(b) は E_H を鉄、クロム、ニッケルおよび SUS304 鋼の不働態電位である 900 mV とし E_L を変化させた場合の結果で、干渉色を呈した E_L の電位範囲は $E_H = 1300 \text{ mV}$ のときに特に厚い皮膜を生成した範囲にほぼ一致している。しかし、 E_L が約 0 mV より貴では試料は金属光沢を保持しているが干渉色は得られなかった。また、 E_L が -260 mV より卑な場合は、 $E_H = 1300 \text{ mV}$ のときと同様に着色皮膜は得られなかった。

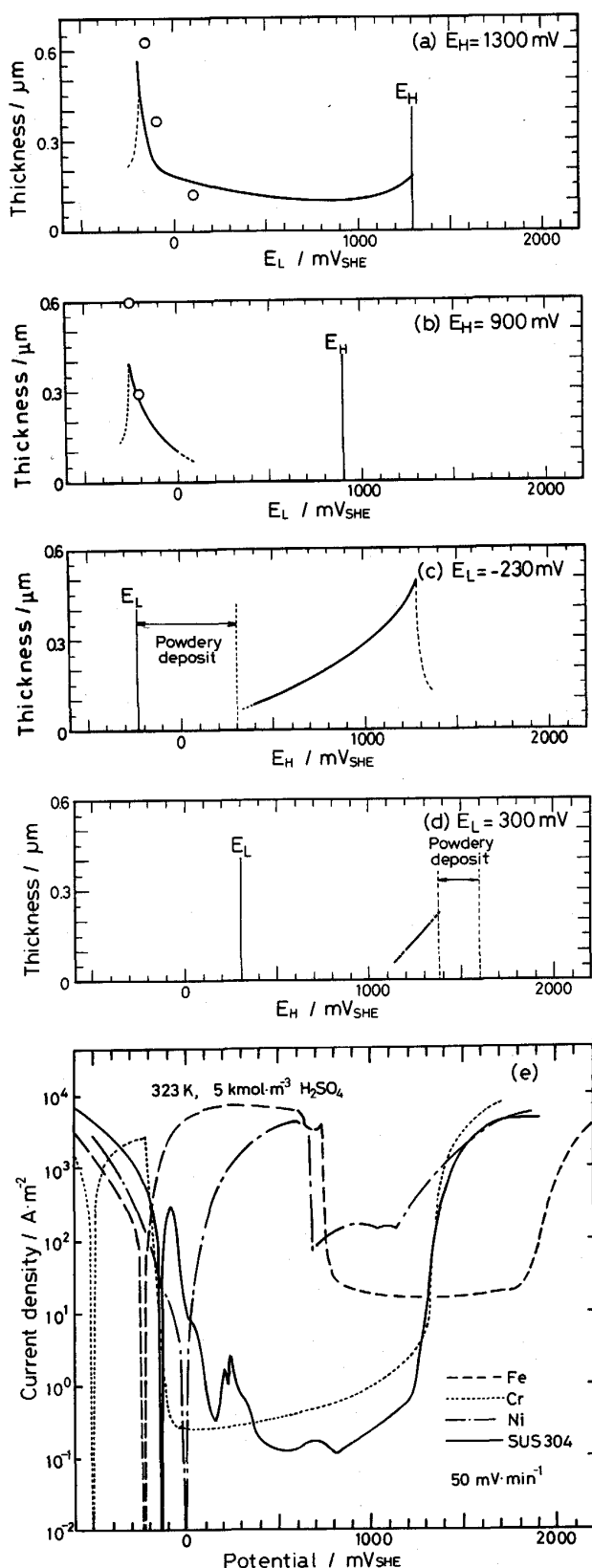


Fig. 2. Thickness of oxide films formed on SUS304 with the square wave potential pulse method for 2400 s in deaerated $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 323 K for various applied pulse potentials; (a) ~ (d), and polarization curves of Fe, Ni, Cr, and SUS304 measured in the same solution; (e).

3.1.3 $E_L = -230 \text{ mV}$

E_L を, E_H が 1300 mV, 900 mV のとき厚い干渉皮膜が得られた, -230 mV としたときの結果を Fig. 2(c) に示す. 図から明かなように, E_H を SUS304 鋼の不働態域から過不働態域に設定したときに干渉皮膜が得られた. E_H が 1340 mV 以上となると, 着色皮膜は得られず, さらに貴な電位となると 6 価のクロムの過不働態溶解が観察され, 金属光沢を失った粗い面となった. 一方, E_H が 300 mV 以下では, ステンレス鋼を自然電位付近で活性溶解したときにみられたのと同様の黒い腐食生成物が付着した.

3.1.4 $E_L = 300 \text{ mV}$

$E_L = 300 \text{ mV}$ としたときの E_H と膜厚との関係を Fig. 2(d) に示す. このときの着色皮膜を生成する E_H は 1230 mV ~ 1380 mV の狭い電位範囲である. これ以下では通常の薄い不働態皮膜を生成し, 一方, この範囲より貴な場合は $E_L = -230 \text{ mV}$ のときと同様に着色皮膜は得られなかった.

3.2 着色皮膜の成長速度

$E_H = 1300 \text{ mV}$, E_L を -170 , -100 および 100 mV としたときの膜厚の処理時間依存性を Fig. 3 に示す. なお, ここで示す膜厚は IMA スパッタ・粗度計により測定した値である. 膜厚はいずれの場合も処理時間にほぼ比例している.

3.3 定電位分極での皮膜生成

方形波電位パルス法と同じ溶液中において, 浸漬と同時に定電位分極する方法によっても着色皮膜を得ること

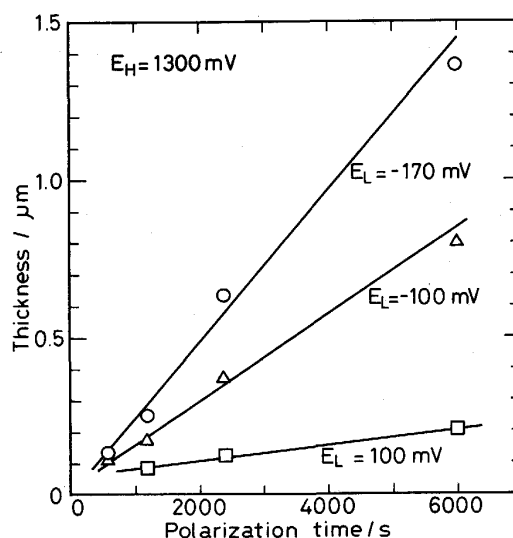


Fig. 3. Changes in the thickness of colored film formed on SUS304 with polarization time for the square wave potential pulse method in deaerated $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 323 K.

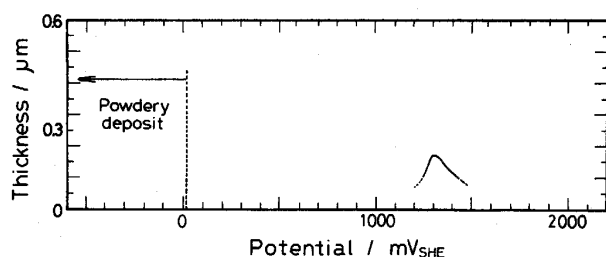
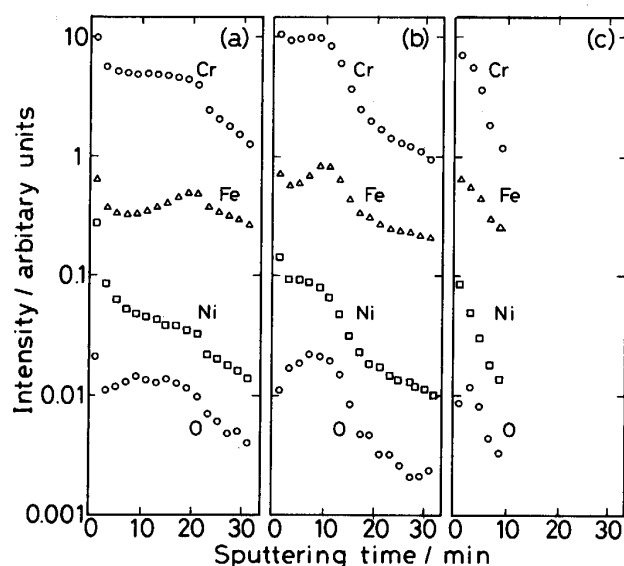


Fig. 4. Thickness of colored film formed by polarization at a constant potential for various applied potentials in deaerated $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 323 K for 1 200 s.



$E_H = 1300 \text{ mV}$

(a) $E_L = -170 \text{ mV}$ (b) $E_L = -100 \text{ mV}$ (c) $E_L = 100 \text{ mV}$

Fig. 5. IMA profiles of colored film on SUS304 obtained with the square wave potential pulse method in deaerated $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 323 K for 2 400 s.

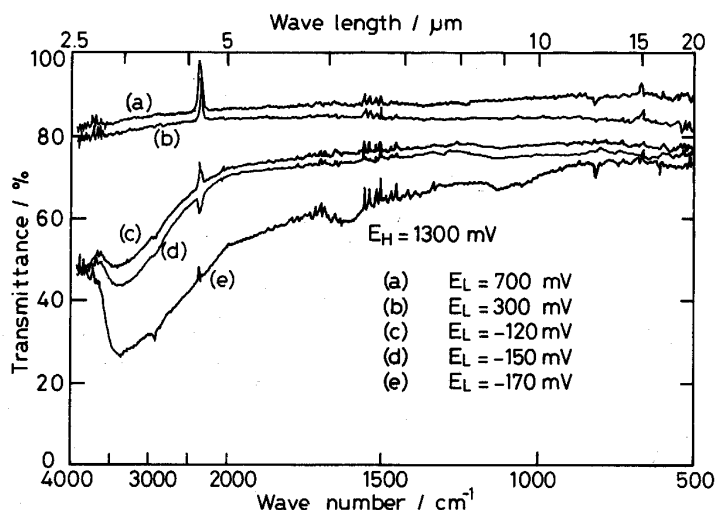


Fig. 6. FT-IR spectra of colored film on SUS304 obtained with the square wave potential pulse method in deaerated $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 323 K for 2 400 s.

ができた。しかし、着色皮膜の生成は Fig. 4 に示すようなクロムの過不動態付近のごく狭い電位範囲においてのみ生じ、これはインコ法での皮膜形成電位域に一致している。また図は省略するが膜厚の処理時間依存性は放物線則に従うことが認められ、従って長時間の処理によっても厚い皮膜を生成することはできない。

3.4 着色皮膜の組成・構造

$E_H = 1300 \text{ mV}$ とし E_L を -170 , -100 および 100 mV としたときの IMA プロファイルを図 5 に示す。IMA 分析では、各元素のスパッタ率、イオン化率が酸化物中と金属中とで大きく異なる¹⁶⁾¹⁷⁾ ため、合金中の各元素分率と皮膜中の各カチオン率との定量的比較は困難であるが、これらの図より、(a), (b), (c) いずれも、皮膜の外層にクロムが多いと判断される。

次に、 $E_H = 1300 \text{ mV}$ とし、 E_L を -170 , -150 , -120 , 300 および 700 mV としたときの FT-IR の透過率スペクトルを図 6 に示す。特定の吸収の見られないバックグラウンドレベルは皮膜厚さに対応して透過率が減少していることが認められる。一方、 1650 cm^{-1} 付近の O-H 基による吸収は $E_L = 300$, 700 mV についてはわずかであるが、 $E_L = -120$, -150 , および -170 mV については顕著である。

4. 考 察

4.1 着色皮膜生成のための最適設定電位

着色皮膜に必要な条件として、鮮やかな色調を持つこと、密着性など機械的な性質が良いこと、さらに耐食性に優れることなどがあげられる。一方、皮膜生成の条件としては、短時間で所定の厚さの皮膜が得られること、制御が容易なことをはじめとして、いくつかの要因がある。ここでは、皮膜成長速度の観点より着色皮膜生成の

最適設定電位について整理する。

E_L に関しては干渉色皮膜を生成する電位範囲が E_H によって異なるが、 E_H が過不働態電位域にある場合は E_L の広い範囲で着色皮膜を生じる。Fig. 2(a) に示したようにクロムの活性態ピーク電位から不働態開始（不働態化完了）電位までの不働態化遷移域にて特に速い皮膜成長速度が得られる。一方、 E_H がステンレス鋼の不働態域にある場合は E_L が上述の不働態化遷移域にある場合に着色皮膜が得られる。従って、 E_L の最適電位範囲はクロムの活性態ピーク電位から不働態開始電位までの不働態化遷移域である。なお、この電位域は鉄の活性態でもあることが注目されるが、このことについては後述する。

E_H については、 E_L が上述の最適電位範囲にある場合、鉄ないしは SUS304 鋼の不働態開始電位よりクロムの過不働態にさしかかった電位までが着色皮膜生成電位域である。この電位範囲では貴なほど皮膜生成速度は大きい。ただし、過不働態電位域にさしかかっても、生成速度の急増は見られない。

4.2 着色皮膜生成機構

沖ら^{11)~13)} は、本研究とはほぼ同じ溶液中で E_H を過不働態電位域とし E_L をクロムの不働態電位域とすると SUS304 鋼および SUS430 鋼に着色皮膜を生成できると報告している。このとき、 E_H での分極で Fe^{3+} と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が溶解し、 E_L にて $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のみが還元されてクロムの含有率の高い酸化物皮膜を析出すると説明している。本研究でも、Fig. 2(a) に示した $E_H = 1300$ mV のときに E_L がクロムの不働態電位域にある場合、このような機構による皮膜生成の可能性がある。しかしながら、Fig. 2(b) に示した $E_H = 900$ mV のときにも着色皮膜を生成している。この場合、 E_H はクロム・鉄の不働態にあり、クロムの過不働態溶解は生じえない。従って、この場合は上述のクロムの過不働態溶解・酸化物還元析出機構は成り立たない。

クロムおよび鉄-クロム合金の溶解・不働態化過程についてはすでに数多くの研究報告がある^{18)~20)}。奥山ら²⁰⁾ によると鉄-クロム合金は活性溶解電位領域で、 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} として溶解し、さらに Cr(III) 水酸化物の生成により不働態化することを明らかにしている。一方、佐藤ら²¹⁾²²⁾ および Lu ら²³⁾²⁴⁾ は、鉄系合金の不働態化と不働態皮膜の成長を次のように説明している。すなわち、活性溶解に引き続き生成する水酸化物等の沈殿皮膜は溶液側でカチオン選択性、下地金属側でアニオン選択性を示す双極膜となり、さらにアノード分極による高電場下で水和水分子の分解に引き続く脱プロトン反応の進行に

よりバリアー型の不働態皮膜を形成すると考えている。ステンレス鋼の着色皮膜生成の場合、クロムの不働態化遷移域にある E_L で生成した Cr^{3+} および Fe^{2+} を含む水酸化物沈殿皮膜は、クロム・鉄の不働態電位域にある E_H で脱プロトン反応および Fe^{2+} イオンの Fe^{3+} への酸化により、鉄・クロム複合酸化物を形成、成長するものと考えられる。

Fig. 5 に示した FT-IR の結果によると、皮膜中 O-H 基は、 E_L がクロムの不働態化遷移域にあるときに多く含まれているのに対し、 E_L がクロムの不働態域にあるときはわずかである。このことは、上述の E_L での水和イオンの多い沈殿皮膜の生成および E_H での脱プロトン反応によるバリアー型不働態皮膜の形成に対応している。

以上を整理すると、 E_H がクロムの過不働態にあり、 E_L がクロムの不働態域にある場合は 6 価のクロムの溶解とその還元析出過程により皮膜を生成しうる。一方、 E_L がクロムの不働態化遷移域にある場合は脱プロトン反応による皮膜成長が生じる。さらに、このときの皮膜成長速度は前者の場合より大きいことが明らかとなった。

4.3 着色皮膜の構造と皮膜成長

通常、ステンレス鋼の不働態は緻密であり、下地の溶解を抑制するので成長速度は対数則あるいは逆対数則に従って急速に低下し、一般には数 $10 \sim 100 \text{ \AA}$ 程度まで成長するとほぼ一定となる。ところが Fig. 4 に示したように、着色皮膜の成長はほぼ直線則に従い、このことは生成した皮膜が後続の反応を妨げないことを意味する。インコ法によって得られた皮膜には $100 \sim 200 \text{ \AA}$ の細孔が無数に分布することが知られており、方形波電位パルス法によって得られた着色皮膜も同様に欠陥が多く、イオンおよび水の拡散経路を多数有する構造であると考えられる。一方、皮膜の組成に関しては本研究では IMA により分析したために詳細は明らかでない。すなわち、IMA 分析では酸化物中でのクロムの 2 次イオン収率は鉄のそれに対して 10 倍程度となる場合があり²⁵⁾ また酸素の量にも依存する²⁶⁾ ので定量は困難である。Fig. 5 に示したプロファイルでは皮膜中でのクロム強度は鉄の 10 倍前後でありクロムがかなり濃縮する通常の不働態皮膜²⁷⁾²⁸⁾ と比べて、クロム分率は少ないのではないかと推定される。

着色皮膜生成機構と皮膜構造との対応については現在まだ推論の域を出ないが、以上の結果より次のように考えている。

E_L がクロムの不働態化遷移域にある場合、 E_L では

Fe^{2+} の溶解とともにクロムの活性溶解および水酸化物を主体とする沈殿皮膜の生成が起こる。これらは E_H にて再酸化および脱プロトン反応により水和イオンが残留する鉄・クロム複合酸化物皮膜を形成する。ところで、クロムに対して同様の方形波電位パルス法を適用したところ、このような厚い皮膜の生成は生じないことが確かめられたので、ステンレス鋼中の鉄の挙動が重要なことは明らかである。 E_L は鉄の活性態にあるので、 E_L にて生成した鉄・クロム複合酸化物皮膜は不安定であり、金属イオンおよび水分子の拡散経路となる欠陥構造を維持する。このため、鉄およびクロムイオンの活性溶解とその水和・酸化による沈殿皮膜の形成が皮膜の脱プロトン反応とともに続行する。一方、 E_H が過不動態に E_L が不動態にあるときは、沖らが説明したように、過不動態溶解したクロムの E_L での還元による皮膜生成が生じうる。しかし、このときにも皮膜/下地界面では、 E_L では活性溶解と水和物の形成、さらに E_H での脱プロトン反応による皮膜の成長も同時に生じているのではないかと考えられる。

5. 結 言

クロムイオンを含まない $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、二つの電位間の定電位分極を交互に繰り返すことにより SUS304 ステンレス鋼に着色皮膜を生成できることを確認し、膜厚の電位依存性の詳細を得た。この方形波電位パルス法について検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) クロムの活性態ピーク電位から過不動態域までの電位範囲中にある二つの電位間の交互繰返し分極によって、ステンレス鋼上に着色皮膜を生成することができる。卑な方の電位 E_L をクロムの活性態ピーク電位から不動態化完了電位までの不動態化遷移域、貴な方の電位 E_H をクロムの過不動態までの電位に設定したときに特に大きな皮膜成長速度が得られた。

2) 皮膜成長の機構として、 E_H が過不動態に達し E_L がクロムの不動態にある場合には、過不動態溶解とその還元析出による皮膜生成が考えられる。一方、 E_H がクロムの不動態、 E_L がクロムの不動態化遷移域にある場合には、 E_L にて生成した水酸化物が E_H にて脱プロトン反応により皮膜成長すると考えられる。なお、皮膜成長が速いのは後者の場合であり、さらにこのときには皮膜中には多くの水酸基が含まれることが明らかとなった。

3) 生成した皮膜は欠陥の多い構造をもち、そのため後続の皮膜成長の妨げとはならない。従って、処理時間次第で任意の厚さの着色皮膜を得ることができる。

最後に、IMA 分析および粗度測定の便宜をおはかりいただいた日新製鋼(株)新材料研究所大場光、福本博光、増原憲一各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 辻敬之助, 中川洋一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1017
- 2) 高村久雄: ステンレス, **30** (1987) 4, p. 1
- 3) 倉橋速生: 材料技術, **7** (1989), p. 267
- 4) T. E. EVANS, A. C. HART and A. N. SKEDGELL: Trans. Inst. Met. Finishing, **51** (1973), p. 108
- 5) R. BLOWER and T. E. EVANS: Sheet Metal Ind., **51** (1974), p. 230
- 6) 特公昭 52-3261
- 7) 竹内 武, 片山喜一郎, 皆藤秀雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S 335
- 8) 高張友夫, 大塚 進: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 918
- 9) 曾根雄二, 清水佳代子, 倉橋速生, 石井美佐子, 蓮野貞夫, 鈴木重治: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 689
- 10) BS Patent 1097197
- 11) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄: 表面技術, **39** (1988), p. 505
- 12) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄: 表面技術, **40** (1989), p. 938
- 13) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄: 表面技術, **41** (1990), p. 431
- 14) 原田 守, 竹内 武, 柴田秀広: 日新製鋼技報, **37** (1977), p. 45
- 15) N. SATO and K. KUDO: Electrochim. Acta, **16** (1971), p. 447
- 16) たとえば, 広川吉之助: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 42
- 17) D. P. SMITH: Surf. Sci., **25** (1971), p. 171
- 18) M. OKUYAMA: Electrochim. Acta, **30** (1985), p. 757
- 19) A. F. DIAZ and D. SCHERMER: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), p. 2571
- 20) 奥山 優, 糸井泰彦, 神戸 哲: 電気化学, **57** (1989), p. 1081
- 21) 佐藤教男: 防食技術, **39** (1990), p. 495
- 22) M. SAKASHITA and N. SATO: Corros. Sci., **17** (1977), p. 473
- 23) Y. C. LU and C. R. CLAYTON: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), p. 2517
- 24) A. R. BROOKS, C. R. CLAYTON, K. DOSS and Y. C. LU: J. Electrochem. Soc., **133** (1986), p. 2459
- 25) C. A. ANDERSEN: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **2** (1969), p. 61
- 26) 広川吉之助: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 42
- 27) 岡本 剛, 橋 孝二, 柴田俊夫, 星野 清: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 117
- 28) K. ASAMI, K. HASHIMOTO and S. SHIMODAIRA: Corros. Sci., **18** (1978), p. 151