向への変化(復極)は緩慢である。また図6の復極の時間的変化曲線が示すように振動を生じやすい設定電位の範囲では被防食面における復極速度が遅滞する。また一方、電位設定点を振動の生じやすい位置に設置したときには防食面における復極速度が緩慢であった。

以上に述べたとおり、電位設定点の位置と設定電位の値は被防食体表面の電気化学的特性に大きな影響を及ぼし、これによって電位の制御性が左右されるので、自動制御による陰極防食の設計に当っては取り扱う系の電気化学的特性を考慮したうえで、電位設定点の配置や設定電位の値を選定することが必要であろう。

自動制御による陰極防食を設計する場合、設定電位の値と電位設定点の配置については次の二つの選び方が考えられる。

(1) 防食しようとする金属面で陽極から最も遠い点を電位設定点とし、この点を防食達成上の最小な電位、すなわち -770 mV に設定する。

(2) 防食しようとする金属面で陽極から最も近い点を電位設定点とし、この点を防食の最大な電位に設定する。たとえば過大な電流の供給により塗膜が損傷するのを防ぐため、最大電位を $-1,300\text{ mV}$ にする場合などである。

両者のいずれが有利であるかは、防食の目的、電位自動制御装置の出力あるいは電位制御の安定性などによって判定される。たとえば本実験で取り扱った配管系では、環境条件により電位分布が著しく不均一となるので、(1)の方法は相当大きな防食電流を必要とする欠点があり、また電位制御性も(1)の方法より(2)の方法の方がす

ぐれていた。

4. 結 論

陰極防食用としてセレン整流器電源のモータドライブ方式による大電流用電位自動制御装置を試作し、次いで海水を循環させた回流試験装置の鉄管内面を対象として、これに自動制御による陰極防食を適用したのち、腐食環境の変化に対する電位制御性を調べた。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 液の流速および比抵抗の変化は防食電流に大幅な変化を伴うが、電位自動制御装置はその変化に追従し、設定電位は $\pm 5\text{ mV}$ 以内の一定値に保たれた。

(2) 鉄管内面に海水中から石灰質皮膜が生成すると、管内における電位分布の距離的減衰がゆるやかになるので、所要の防食電流が減少し、流速の変化に対する電流の変化が小さくなる効果がある。

(3) 電位の制御性は被防食面における電気化学的特性により大きな影響を受ける。自動制御による陰極防食の設計に当たっては取り扱う系の電気化学的特性を考慮したうえで、電位設定点の配置や設定電位の値を選定することが必要である。

終りに本研究について種々有益なご助言を戴いた九州工業技術試験所重野隼太所長に厚く謝意を表します。

(昭和39年10月12日受理)

文 献

- 1) R. C. Francis & L. S. Birnbaum: *Corrosion*, 17, No. 1, 20 (1961) Jan.
- 2) L. P. Sudrabín: *Mater. Prot.*, 2, No. 5, 8 (1963) May
- 3) 福井三郎, 植田健二: *電化*, 29, No. 12, 858 (1961) Dec.

ステンレス鋼の硫酸に対する陽極防食 における初期操作法について^{*1}

梅野秀夫^{*2} 島田 進^{*3} 斎藤 弘^{*4} 高瀬守正^{*2}

Study on Initial Operations for Anodic Protection of Stainless Steel in Sulfuric Acid

Hideo Togano, Susumu Shimada, Hiroshi Saitô and Morimasa Takase

In setting of passivation potential in anodic protection of chemical apparatus, various initial operations, namely, the partial anodic passivation method, the chemical passivation method and the anodic passivation method at room temperature

were investigated using type 316 stainless steel and 30% sulfuric acid. These were carried out in order to suppress the dissolution of metal and the pollution of aqueous solution with the metallic ion dissolved and also to minimize the capacity of potentiostat. The effectiveness of these methods were confirmed experimentally; in the practical applications it is desirable to combine these methods properly.

*1 昭和38年10月17日 第10回腐食防食討論会(宝塚)で一部発表

*2 東京工業試験所第6部 (東京都目黒区中目黒1の58)

*3 元東京工業試験所第6部

*4 千葉工大(学生)

1. 緒 論

鉄系材料の陽極防食に関してはすでに数多くの報告がなされており、特に硫酸と鉄鋼の系については米国においてある程度実用に供されている。ところで、実際の化学装置等の陽極防食に当って液にふれる全金属面を活性から不動態電位に設定するとすれば、一般に不動態化電流は不動態維持電流の $10^3 \sim 10^4$ 倍にも達するため、陽極防食用定電位装置の容量を著しく大きくする必要があるほか、アノード分極曲線の positive loop を越えるまでの金属の激しい溶解による液の汚染は避けたい。

しかし現在までこの問題を取り扱った報告は見当たらないので、硫酸とオーステナイト・ステンレス鋼の系を対象とし、これを解決する方法としての、局所陽極不動態化法、化学的不動態化法および常温陽極不動態化法の適用の可能性について検討を加えた。

局所陽極不動態化法の概要は次のごとくである。たとえば図1に示すタンクAに陽極防食を適用するには、照合電極用ブリッジBと対極Cが完全に浸漬される液位Iまで液を入れる必要がある。この間にIより下の部分が活性化しただとしてもこの部分をまず陽極不動態化すれば、タンク内面全部を対象とする場合に比べ当然ながら、アノード電流もタンク金属の溶解量も著しく低減できる。次に液を目的とする液面まで追加するが、この間は常に定電位装置が作動しているので、空气中で形成された不動態が破壊する前にアノード電流が与えられ、結局比較的わずかな不動態維持電流を追加するだけで設定された不動態電位が保持されるわけである。

化学的不動態化法は液に浸される金属面をあらかじめ化学的に不動態化し、定電位装置を作動させるまでの一時的なつなぎとする方法である。しかし大型の化学装置の全面を化学的に不動態化することは大量の薬品を必要とするので必ずしも実際のでない。そこで、たとえば図1に適用する場合、まず液位Iまでの内面を薬品で化学的不動態化し、薬品を排出して水洗した後対象とする液

をIより少し下まで入れ、次いで上述の局所不動態化法を適用すればよい。これは化学的不動態化法と局所陽極不動態化法の組合せで、これによれば装置金属をほとんど活性化させることなく不動態電位に設定できると思う。

常温陽極不動態化法は、まず常温の液を対象とする装置に入れて不動態化し、次いで液温を所定の温度まで上げる方法である。これにより、金属が最初から活性状態にある最悪の場合でも不動態化電流が少なくてすみ、定電位装置の容量の低減が可能である。もちろんこの方法も、実用に当たっては前2者の方法と適当に組合せることになる。

2. 試料および実験法

実験に用いたステンレス鋼は市販の SUS 32 鋼種、5 mmφ 直棒状線材で、これを 130 mm の長さに切断して試験片とした。材料メーカーによる分析値は C 0.06, Si 0.20, Mn 1.88, P 0.028, S 0.007, Ni 11.83, Cr 17.01, Mo 2.60%, 残り Fe である。

使用した薬品はすべて JIS 1 級で、脱イオン水により所定の濃度に調製した。硫酸濃度は今回の実験では 30% のみを選び、滴定により $\pm 0.5\%$ 以内に調節した。

試験容器には 300 ml 容のトルビーカー状の硬質ガラス器を用い、試験片をはめたゴム栓をこれに装着した。試験片に電流を流す場合はラセン状白金線に対極とし、そのガラス管ホルダーをゴム栓にはめた。この容器はブリッジを介して 25°C に維持した飽和カロメル電極に連結された。試験容器中の硫酸は温度 30°C まではゴム栓の小孔を通じ、30°C 以上ではゴム栓に付けた還流冷却器を通じて空気開放条件とした。

電位の測定には高入力抵抗の真空管電圧計（ブリアンプとして）と電子式指示記録計（6 打点）を組合せて用い、電位の正負にわたる連続的記録にはずらし電圧を記録計入力端子の前に入れた。また電流は固定抵抗を通してその IR 電圧を平衡速度約 1 秒の電子式指示記録計（1 ペン）に入れて測定した。使用したポテンシオスタットは出力管をトランジスタ化した直流直結差動増幅方式の特注品で、出力電流 ± 5 A, 応答速度約 10^{-3} sec の性能を有している。

局所陽極不動態化法の実験では、最初試験片の先端部だけを硫酸中に浸漬し、ポテンシオスタットによりこの部分（局所）を一定の電位で不動態化し、アノード電流が安定したところで硫酸を注加して試験片の浸漬面積を増加させ、不動態化以降の電流経過を比較した。

化学的不動態化法の実験では、その不動態特性を硫酸溶液中における電位の decay 曲線により比較することとし、浸漬直後から 2 時間までの電位を記録した（ただし活性化した場合は活性化後数分まで）。試験容器には

A: タンク, B: 照合電極とブリッジ
C: 対極, D: 定電位装置

図1 陽極防食適用模型図

硫酸約 220 ml を入れ、種々の化学処理を与えた試験片を最大 6 本まで同時に試験した。液を攪拌する場合はマグネチックスターを用い、器底で小形攪拌子を定速度で回転させた。全長 130 mm の試験片は一端から 70 mm まで化学処理し、硫酸中の浸漬深さは 60 mm とした。

3. 局所陽極不動態化法

この実験では混酸*5で酸洗した試験片を用いた。最初試験片の先端 1 cm² だけを硫酸中に浸漬し、ポテンシオスタットにより -600 mV (電位はすべて飽和カロメル電極基準)、2 分間のカソード還元を行ない、電流を切って活性電位が安定化したときにポテンシオスタットにより電位を +400 mV に設定して不動態化した。この場合のアノード電流がほぼ安定に近づいたときに硫酸を注加して試験片の浸漬面積を 8 cm² とした。液の注加に要した時間は 1.5~2 分である。

図 2 はこの実験結果で、28°C と 80°C の 30% H₂SO₄ 中において電位を +400 mV に設定してから 75 分間の見かけのアノード電流の経過を示す (ただし 5~30 分

の間の経過は省略)。なお比較のため、最初から試験片を 8 cm² 浸漬し、カソード還元後電位を +400 mV に設定した場合の経過をも示した。

この結果各温度において局所不動態化の方がほぼ一けた程度不動態維持電流が少なくなることが明らかである。なお図に示すように硫酸の注加に際しては、常温の場合はその間 2 μA 程度のカソード電流が流れるが、80°C の場合はアノード電流が増加する。これは、常温の場合液に新しくふれる金属面の自然電位が設定電位 +400 mV よりも高く、他方 80°C の場合はこの部分の自然電位が設定電位よりも低かったためであろう。なお電流測定には 1 ペン記録計を用いたので、このような急激な電位設定時の瞬間電流値は当然あまり正確ではなく、図のスタート時の各電流値は大体の目安を与える程度である。参考のため、常温の場合、+400 mV 設定後 75 分間の電気量を図から算出してみると、局所不動態化の方は 0.22 mA・min、最初から 8 cm² 浸漬の方は 1.82 mA・min となる。

4. 化学的不動態化法

4.1 化学的不動態化法の選定

化学的不動態化法の実験に使用した試験片はすべて JIS No. 400 まで研摩した後種々の化学処理を施した。処理後の試験片は、特記しないかぎり、速やかに流水洗浄し、乾燥後直ちに硫酸に浸漬して電位記録を開始した。

表 1 は種々の化学的不動態化法の効果を静止の 30°C、30% 硫酸中における電位の decay 状態により比較したもので、各処理条件ごとに数個の試験片の浸漬直後、15, 30, 60, 120 分における最高最低電位を示している。処理記号 1 は研摩したままの化学処理をしないもので、予想どおり浸漬と同時に活性化する。処理 2 は研摩試験片を混酸で酸洗したもので、電位は最初から負で時間とともに単方向へ移るが測定時間内では活性化しなかった。処理 3 は室温の 25% 硝酸中に 1 時間浸漬したもので、明らかに初期電位は相当貴になる。処理 4 は 70°C、5% 重クロム酸ソーダ溶液中に 1 時間浸漬したもので、初期電位はさらに貴となるが、30 分以降では硝酸処理と変わらない。処理 5 と 6 は混酸処理後、それぞれ 70°C と室温の 5% 重クロム酸ソーダ溶液に浸漬したもので、70°C の方が浸漬時間が短いにもかかわらず電位が全般的に高い。

これまでの結果を比べると処理 5 が最も有効であるが、これは酸洗試片に対する結果であり、実装置のステンレス鋼表面では活性化を起こしやすい傷の多いことが予想されるので、活性化傾向の強い新しい研摩面を対象として不動態化処理を選定する方が妥当であると判断した。

図 2 局所陽極不動態化法の効果

*5 硝酸 12, 弗酸 2, 塩酸 2, 水 84 (vol %)

表 1 化学的不動態化法の比較

処 理 号	実験番号	酸 洗	不動態化処理条件	試片数	30°C, 30% H ₂ SO ₄ 中における電位 mV (SCE)				
					直 後	15 min	30 min	60 min	120 min
1	DC 35			2	-290	-298	-300		
2	DC 38	混酸 70°C, 20 min		2	-13~24	-30~-23	-60~-46	-100 ~-46	-132 ~-124
3	DC 35		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	4	331~360	0~10	11~20		
4	DC 7, 32		5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr	2, 3	650~735	57~380	-20~7	-15~18	0~24
5	DC 16, 36	混酸 70°C, 20 min	5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr	3, 3	628~740	632~735	619~722	589~694	527~640
6	DC 16	混酸 70°C, 20 min	5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ R. T. 24 hr	3	595~600	470~529	382~466	246~367	89~224
7	DC 13		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	2	720~750	640~670	609~638	564~594	493~522
8	DC 13		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	2	748~754	627~657	590~624	540~580	462~508
9	DC 13		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	2	(1,000)*	750~793	582~587	489~500	106~404
10	DC 19		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	2	660~678	592~655	558~630	511~597	428~548
11	DC 19		25% HNO ₃ R. T. 1 hr	2	630~647	568~583	539~552	498~514	427~451
12	DC 42		5% HNO ₃ +0.5% K ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 30 min	4	803~816	714~740	550~650	-19~2	-1~11
13	DC 43		5% HNO ₃ +5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr	4	849~872	782~800	710~729	16~25	40~45

* スケールアウトのため明確でない。

表 2 化学的不動態化後の洗浄および放置条件の影響

処 理 号	実験番号	酸 洗	不動態化処理条件	放置および 洗浄条件	試片数	30°C, 30% H ₂ SO ₄ 中における電位 mV (SCE)				
						直 後	15 min	30 min	60 min	120 min
2	DC 38	混酸 70°C, 20 min			2	-13~24	-30~-23	-60~-46	-100~-95	-132~-124
2-1	DC 38	混酸 70°C, 20 min		デシケーター 2 day	2	122~137	-40~-30	-57~-43	-71~-60	-93~-80
2-2	DC 38	混酸 70°C, 20 min		デシケーター 5 day	2	131~202	-23	-40~-38	-57~-50	-70~-60
5	DC 36	混酸 70°C, 20 min	5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr		3	726~740	721~735	709~722	683~694	627~640
5-1	DC 17	混酸 70°C, 20 min	5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr	デシケーター 24 hr	3	324~410	289~376	269~347	242~303	205~259
5-2	DC 17	混酸 70°C, 20 min	5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ 70°C, 1 hr	脱イオン水 24 hr	3	298~309	270~283	250~266	221~239	185~202
7-1	DC 22		標準化法	デシケーター 12 hr	2	673~677	649~650	622	585~587	529~536
7-2	DC 33		標準化法	デシケーター 24 hr	2	474~580	482~573	460~545	433~521	374~473
7-3	DC 46		標準化法	空気開放 5 day	4	251~262	278~306	275~308	263~297	231~270
7-4	DC 33		標準化法	脱イオン水 24 hr	2	338~351	367~370	365	349~359	317~330
7-5	DC 33		標準化法	水道水 24 hr	2	562~603	560~605	518~580	493~558	444~509
7-6	DC 24		標準化法	熱湯と脱脂 綿で洗浄	2	652~658	517~518	470~471	389~390	150~176
7-7	DC 25		標準化法	熱湯と脱脂 綿で洗浄	2	600~660	530~562	492~519	415~462	60~87

処理 7 は研摩面に室温の 25% 硝酸 1 時間処理と 70°C 5% 重クロム酸ソーダ 1 時間処理を連続的に施したもので (これはほぼ MIL-STD¹⁾ の処理に相当する), この程度であれば電位の高さも安定性もほぼ適当と考えられる。処理 8 は重クロム酸ソーダをカリ塩に変えたものでほとんど差は認められない。処理 9 は酸化剤として過マンガン酸カリを用いた場合で, 初期電位は著しく高く約 1,000 mV にも達するが decay 速度は速い。処理 10, 11 は重クロム酸の濃度を 2.5% および 1% に下げた場合で, 5% の時に比べ電位は少し低下する傾向を示す。処理 12, 13 は硝酸と重クロム酸塩による 2 段処理を簡便な 1 段処理にするため両者の混合溶液を用いた場

合で, 処理 12 は E. M. Mahla²⁾ および M. A. Streicher³⁾ が用いた溶液, 処理 13 はこの液の重クロム酸塩濃度と処理時間を増したものである。この方法によると初期電位は少し貴になるが decay 速度が著しく速くなる欠点を示す。

結局, 活性化し易い研摩試験片を対象にすると, 処理 7 の室温 25% 硝酸 1 時間と 70°C 5% 重クロム酸ソーダ 1 時間の 2 段処理が適当な不動態電位と decay 速度を与えるので, 以後この方法を標準法と呼ぶことにする。標準法で処理した試験片を, 30, 50, 80°C における静止および攪拌の 30% 硫酸中に浸漬して decay 曲線 را求めると, そのパラッキは図 3 に示す程度になる。

4.2 化学的不動態の耐久性

上述の実験では化学的不動態化したステンレス鋼を流水洗浄後直ちに硫酸に浸漬したが、不動態処理後の洗浄方法およびその後の放置条件が不動態皮膜に及ぼす影響を検討する必要がある。

表2は静止の30°C、30%硫酸中で行なったこの種の実験結果を表1と同様な方法で示したものである。表2における処理記号2, 5, 7は表1の同一の処理記号に対応している。処理2から2-2までは比較のため酸洗試験片を取り上げて放置時間の影響を検討したもので、この場合デシケータ中での放置時間が長くなると電位は多少貴方向へ移るがその影響は少ない。処理5から5-2は酸洗後重クロム酸ソーダによる不動態化処理を行なったもので、酸洗処理のみの場合とは逆に放置によって電位は初期から全般的に低下する。また放置環境のデシケータ中と脱イオン水中では後者の方が低下の度合が著しい。処理7-1から7-5までは標準法で不動態化したものにつき放置の環境と時間の影響を調べたもので、デシケータ中および空気開放条件では放置時間の長いほど最初から電位が卑となり、脱イオン水はこの場合も悪影響が大きい。しかし水道水*6中では空気中の場合よりも影響が小さいようである。脱イオン水と水道水のこのような影響の差は他の何回かの実験によっても認められた。この原因は明らかではないが、おそらく水道水中の不純物の試験片表面への吸着によるものと思われる。処理7-6と7-7は熱湯と脱脂綿を使って不動態化後の試験片を十分に洗浄したもので、この場合は放置の影響とは異なり、初期電位にはあまり影響しないが電位のdecay速度が著しく速くなる。

以上の実験結果から、少なくとも硫酸を対象とする場合は、ステンレス鋼製実装置の化学的不動態化処理を行なった後なるべくすみやかに硫酸を入れ、陽極防食に切りかえることが望ましい。

4.3 化学的不動態に対する硫酸の流動と温度の影響

化学的不動態に関する上述の実験ではdecay曲線の測定をすべて30°C、30%の静止硫酸中で行なったが、一般に液温の上昇によって不動態は破壊され易くなり、また実装置に硫酸を入れる場合当然硫酸は流動しているので、化学的不動態に対する硫酸の温度と流動の影響を検討した。

図3は30%硫酸の温度30, 50, 80°Cにおいて静止と攪拌の条件を与え、標準法で不動態化した試験片についてdecay曲線を求め、各条件での浸漬直後、15, 30, 60, 120分における電位測定値の最大と最小値をプロットし、それぞれ曲線で結んだものである。ただし80°Cでは短時間で活性化するので、Flade電位、活性化後の最

図3 標準法による化学的不動態に対する硫酸の温度と攪拌の影響

低電位と安定電位もプロットした。したがって図の各線はdecay曲線そのものではなく、同一記号を結ぶ2本1組の線により各条件でのデータのバラツキ度合を示している。

予想されたように温度が高くなるとdecay速度は早くなり、80°Cでは試験片すべてが35分以内に活性化した。この図には示さなかったが60および70°Cにおける同種の測定により、この条件で試験片を活性化させる液温の下限は60°Cと70°Cの間にあることを見いだした。この実験で与えた程度の硫酸の攪拌では、その影響は30~50°Cでほとんど現われていない。しかしそれ以上に温度が上ると次第に液流動の影響が目だつたとえ80°Cになると静止での活性化時間20~35分に対し攪拌では13~19分となる。温度の上昇と攪拌は初期電位にほとんど影響を及ぼさず、また電位のdecay速度に対しては温度の方が攪拌より著しく大きな影響を与えることは明らかである。

図3に示すようなdecay測定結果が求まれば、緒言の化学的不動態化法の説明で述べたように、たとえば図1のごとき実装置で1まで化学的不動態化する場合、この1まで液を入れるのに要する時間と希望する設定電位が決まれば、この装置に液を入れる際のその最高許容温度を知ることができよう。

*6 東京都多摩川水系

5. 常温陽極不動態化法

この方法による不動態化電流の低減は従来の知見から当然のことであるが、途中で液温を上げる操作によりどの程度アノード電流が増大するかについてはデータが見当たらないので実験を行なった。

図4 常温陽極不動態化法の効果

図4はその結果で、混酸による酸洗試験片（浸漬部 3 cm²）を用い、最初 -600 mV、2 分で活性化し、活性電位がおちついた後、ポテンショスタットにより一方は 20°C で +400 mV に、他方は 80°C で +400 mV に設定して不動態化し、20°C の方はアノード電流がほぼ安定化したところで液温の上昇を開始し、約 70 分で 80°C まで上昇させ、それぞれアノード電流の経過を比較した

ものである（ただし 5~40 分の経過は省略）。

常温で不動態化させた方は 80°C に比べ不動態化電流が三けたも低いことは当初から予想されたことであるが、途中で液温上昇によるアノード電流の増加は不動態維持電流の多少の上昇ですみ、しかも所定の高温に到達したときには、最初から高温で不動態化した場合の不動態維持電流とほぼ一致することが認められた。この途中で維持電流の増加の度合は液温の上昇速度が早くなれば多少ふえることが予想されるが、電気量的にはあまり差はないものと思う。

6. 総 括

化学装置の陽極防食に際し、金属の溶解と液の汚染を最少限に抑え、かつ防食用定電位装置の容量を小さくするための初期操作法として、局所陽極不動態化法、化学的不動態化法および常温陽極不動態化法について検討を加えた。対象としてオーステナイト・ステンレス鋼と硫酸の系を選び、この報告では SUS 32 ステンレス鋼と 30% 硫酸を使用した。

実験の結果それぞれの方法についてその有効性を確認したが、実用に当たってはこれらの方法を適当に組合わせて使用することが望ましい。なお他のステンレス鋼種および硫酸濃度については現在実験中である。

実験の過程において、幾つかの理論的に興味ある問題が見出された。たとえば化学的不動態化法において、標準不動態化処理を行なった試験片を空气中に放置すると、放置時間が長いほど硫酸中における自然電位は低下する。また同じく標準処理を行なった試験片を十分洗浄すると、decay 曲線の電位低下速度が著しく速くなる。これらの原因については現在までの実験の範囲では説明が困難であり、陽極不動態とも比較して今後検討を進めたい。

終りに本研究について有益な助言を戴いた九州工業技術試験所重野隼太所長に深く感謝致します。

（昭和 39 年 10 月 9 日受理）

文 献

- 1) USA, MIL-STD-171 A (Ord), Finish No. 5-4-2
- 2) E. M. Mahla & N. A. Nielsen: *Trans. Electrochem. Soc.*, **89**, 167 (1946)
- 3) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 375 (1956)

(14頁より続く)

- 15) H. Göhr & E. Lange: *Z. Elektrochem.*, **61**, 1291 (1957)
- 16) K. J. Vetter: *ibid.*, **62**, 642 (1958)
- 17) G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1571 (1956)
- 18) M. J. Pryor: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 557 (1959)
- 19) H. H. Uhlig: *Z. Electrochem.*, **62**, 626 (1958)
- 20) H. H. Uhlig & P. F. King: *ibid.*, **106**, 1 (1959)
- 21) K. F. Bonhoeffer: *Soviet Electrochemistry*, Vol. II,

p. 210 (1961)

- 22) 塩原, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **28**, 6 (1964)
- 23) 塩原, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **27**, 419 (1963)
- 24) T. Heumann & F. W. Diekötter: *Ber. Bunsenges., Physik. Chem.*, **67**, 671 (1963)
- 25) H. Rocha & G. Lennartz: *Arch. Eisenhüttenw.*, **26**, 117 (1955)
- 26) 塩原, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **28**, 1 (1964)