低質油焚きボイラ蒸発管の硫化腐食と Ni-Cr 合金の プラズマ溶射による防食

中 森 正 治*

* 三菱重工業株式会社高砂研究所

Sulfidation of Water-Wall Tubes in Low Grades Oil Firing Boilers and Its Prevention by Plasma Spray Coating of Ni-Cr Alloy

Masaharu Nakamori*

* Takasago Research & Deveiopent, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd

High temperature corrosion of the water-wall tubes for the low grades oil firing boilers was investigated during operation under low-oxygen combustion condition. Adjacent to the corroded area near the burner, combustion gas contained 0.3~0.6% of oxygen, 0.4~1.0% of hydrogen, hydrogen sulfide and other reducing compounds. The scale deposited on the corroded surface of the water-wall tubes was mainly composed of the metal oxide at outer layer and the metal sulfide at inner layer. Corrosion in these cases was caused by sulfidation reaction of the metal surface with sulfate compounds such as sodium sulfate and unburned carbon in the low oxygen concentration combustion gas. The sulfidation of water-wall tubes in actual boilers can be prevented by Plasma spray coating of 50%Ni-50%Cr alloy.

Key words : oil firing boilers, water-wall tubes, sulfidation, plasma spray coating, Ni-Cr alloy, oxygen concentration, hydrogen sulfide

1. はじめに

重油などの低質燃料油を燃焼するボイラは火力発電設備や工場への蒸気供給源として全国で多数のプラントが稼働している。解説の対象とした発電用大型ボイラは通常図1のように蒸発管より構成される燃焼室と高温高压の水蒸気をつくる過熱器、再熱器およびボイラに送りこまれた給水の昇温を行う節炭器、燃焼用空気の前熱を行う空気予熱器などを主要構成要素としている。ボイラ外の給水加熱器より供給されたボイラ水は節炭器で350°C程度まで昇温された後、蒸発管へ導入され、蒸発管を上昇しつつ、450°C程度まで加熱されて蒸気化した後、過熱器を経て540°C、250気圧程度の過熱蒸気となり蒸気タービンへ送気される。タービンを回転させた水蒸気はボイラ側へ戻されて再熱器で560°C、40気圧程度に再加熱され、再び蒸気タービンの低压側へ送られた後、給水加熱器に戻されるようになっている。以上のような構

造上の特徴から燃焼ガスによる伝熱管の高温腐食損傷はメタル温度が高くなる過熱器や再熱器に生じる場合が大半であった¹⁾。

しかし最近の燃料の多様化とNO_x低減を目的とする低O₂燃焼の影響により低質燃料油を燃焼するボイラの燃焼室バーナ近傍の蒸発管外表面を中心に顕著な減肉が出現する場合がある²⁾。

本報では腐食原因の解明を目的とした実証調査の内容とNi-Cr合金のプラズマ溶射による腐食防止対策について解説した。

2. 実証調査

調査対象としたボイラの一例を図1に示したが、総蒸発量約650 T/H、最高使用圧力(温度)124 kgf/cm²(541°C)の自然循環式ボイラで、燃焼室を構成する蒸発管はボイラ用炭素鋼管STB-42(C<0.32%)で、その内部を流れる高温水は約400°Cに調整されている。このため燃焼ガスと接する炉内側の蒸発管メタル温度は450~460°Cと推定された。

* 〒676 高砂市荒井町新浜 2-1-1 (2-1-1, Niihama, Arai-cho, Takasago, 676 Japan)

図1 調査ボイラの断面図

表1 燃焼ガスの分析結果

位置	上 段	中 段	下 段
CO ₂ %	14.7~14.9	14.1~14.9	14.7~14.9
O ₂ %	1.0~1.6	0.4~0.6	0.3~0.5
SO ₂ ppm	1450	1380	1310
CO ppm	6470~7960	22900~23800	10610~18450
H ₂ ppm	2210~2740	9150~9480	4050~7820
COS ppm	8.4~13	8.0~87	15~48
H ₂ S ppm	13~33	280~310	31~180
CS ₂ ppm	2.9~4.6	2.1~18	2.4~7.6

表2 蒸発管の肉厚測定結果

測定位置	A	B	C	D	E
肉厚(mm)	4.0~4.3	3.8~4.0	4.5~4.7	4.8~4.9	5.7~6.2

A : バーナゾーンより下部
B, C, D : バーナゾーン(下, 中, 上)
E : バーナゾーンより上部

発管の減肉部の付着物は 1.0 mm 程度の厚さで黒褐色から茶色の外観を呈し、管材との境界部には硬質で、脆い黒色のスケールが最大 0.2~0.3 mm の厚さで形成されていた。

一方、健全部では茶色から黄褐色の付着物が 1.0~1.5 mm 程度の厚さで付着していたが管材との境界部には減肉部のような黒色スケールの生成は認められなかった。なお、これら付着物の色調は燃焼室のバーナ部分の上下で明瞭に区分され、燃焼火炎の動きと深く関係していることを示唆していた。さらに、表3にこれら付着物の化学分析、熱分析、および X 線回折結果を示したが、減肉部付着物の表層と中間層は Na-V-O 系化合物、Na₂SO₄、MgSO₄ 及び鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) の酸化物と少量の炭素 (C) から構成されており、550℃ 及び 680℃ に熔融挙動が認められた。

また下層付着物は硫化鉄 (Fe_{1-x}S)、酸化鉄 (Fe₂O₃ etc)、Na₂SO₄、Na-V-O 系化合物、炭素 (C) などからなり、505℃ 及び 675℃ で熔融挙動を示した。

これに対して健全部の付着物は Na-V-O 系化合物、Na₂SO₄、MgSO₄ などで 670℃ で熔融することが確認

2.1 蒸発管炉壁近傍の燃焼ガス分析

図1に示した炉壁部のバーナゾーンの上, 中, 下段に設けたガス採取孔より燃焼ガスを採取して, CO₂, O₂, CO, H₂, COS, H₂S, CS₂ などを分析した。結果を表1にとりまとめたが、燃焼ガス中にはいずれも H₂ や H₂S, が存在し、特に下段から中段では O₂ が 0.3~0.6 % 存在するものの、H₂ も 4000 ppm から 9500 ppm 程度、H₂S も 35 ppm から 300 ppm 程度存在することが確認された。

2.2 蒸発管の減肉状況と外表面付着物

定期検査を利用して実施した燃焼室蒸発管の肉厚測定結果を表2に示したが、バーナゾーン下部の減肉が顕著であり、次いで燃焼室下部が減肉し、上部の減肉は比較的軽微であった。さらにこの結果を基に減肉部とその上部の減肉の比較的軽微な部分 (以下健全部とする) より管外表面の付着物 (以下付着物とする) を採取した。蒸

された。

2.3 減肉部の抜管調査

減肉部の詳細調査を実施するため、バーナゾーン中段の減肉部を中心に約4 m 長さで抜管し供試管とした。

図2に供試管減肉部の代表的な断面を示したが、炉外側の肉厚が6.26~6.29 mm に対して火炎と接する炉内側の肉厚は最小3.27 mm と著しく減肉し、初期肉厚を6.30 mm とすると、最大減肉深さは3.03 mm となり使用期間（6 年間）より年間平均腐食速度はおよそ0.5 mm となった。

図3に供試管減肉部のマイクロ組織例を示したが、燃料灰の下で厚いスケールを生じており、そのスケールは一見硬質で緻密な感じであったが、全体に大きなクラックが存在するとともに、スケール表層から0.1~0.5 mm（スケール全体の1/3~1/2 厚さ）の間には微小な空孔が多数認められた。なお、スケール下の管材には浸炭や

図2 腐食した蒸発管の断面と肉厚

粒界腐食などの異常はみられなかった。一方、健全部は薄くて、緻密なスケールが付着しており、その直下の管材にも組織的異常は認められなかった。

また、図3に減肉部の EPMA による分析結果を併記したが、スケールは管材との境界部で S, Fe, その外層で Fe, O が濃縮し、それぞれ硫化物と酸化物の生成を示すとともに最外層（ガス側）には燃料灰成分である Na, V などの存在が認められた。

図3 腐食した蒸発管の断面組織と EPMA 分析結果

表3 蒸発管付着物の分析結果

Items	Uncorroded	Corroded		
		Outer	Intermediate	Inner
*1				
pH (g/100ml)	3.4	5.8	5.7	3.8
Water sol.Matt. (%)	61.4	31.5	46.4	16.3
Acid insol.Matt. (%)	1.68	3.14	2.10	1.22
Na as Na ₂ O (%)	18.9	6.20	19.5	4.72
Fe as Fe ₂ O ₃ (%)	9.18	12.3	8.81	75.1
V as V ₂ O ₅ (%)	26.7	31.5	35.7	5.28
Cr as Cr ₂ O ₃ (%)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ni as NiO (%)	3.89	11.8	4.15	0.85
Ca as CaO (%)	0.31	0.64	0.36	<0.05
Mg as MgO (%)	3.80	3.45	4.33	0.83
S as SO ₃ (%)	32.6	18.3	22.9	9.50
S as Sulfide (%)	0.19	0.07	0.12	16.3
C (%)	0.12	0.23	0.07	0.94
*2				
Melting point (°C)	670	550 680	640	505 675
*3				
Na ₂ O·V ₂ O ₅ ·5V ₂ O ₅	●	●	●	
Na ₁₀ V ₂₄ O ₆₄	○		○	
Na ₂ SO ₄	●		●	
α-Fe ₂ O ₃		○	○	○
Na ₂ Mg(SO ₄) ₂	○	○	○	○
NiFe ₂ O ₄		○		
Fe ₃ O ₄				●
Fe _{1-x} S				●

*1 Chemical analysis *2 Differential thermal analysis
*3 X-ray diffraction analysis (● : Strong, ○ : Medium, ○ : Weak)

図4 空気・燃料比と燃焼ガス組成

2.4 腐食機構

図4に2%重油燃焼時の空燃比とガス組成の関係をガス温度を1000°Cとして計算した結果を示した。空燃比が1.0以下であれば燃焼ガスはH₂, CO, H₂Sなどが発生し、直接硫化腐食反応が生起する可能性があることがわかる³⁾。

また空燃比が1.0付近では、わずかに燃焼条件が変化したり、局部的に不完全燃焼が生じた場合にはH₂, CO, H₂Sなどが生成することが十分に予想される。

酸素及び硫黄化合物を含む雰囲気中で酸化鉄が生成するか、硫化鉄が生成するかは雰囲気中のO₂分圧とS₂分圧の割合によって決まる。図5に450°CにおけるFe-S-O系平衡状態図を示したが、硫化物が安定して存在するにはS₂分圧に比較しO₂分圧が極めて低いことが条件となる。

一方、実缶腐食部近傍の燃焼ガス中にはSO₂, CO₂, O₂とともにH₂, COやH₂Sなどが存在しており、非平衡な燃焼過程にあるものの、それらが平衡組成に達したとして熱力学的計算を行うと硫化可能な条件となる。しかしながら実缶における腐食部の形態、全体的な空燃比や火災のゆらぎなどを考慮すると直接硫化反応が生じている可能性は少なく、むしろガス雰囲気中のO₂分圧が低い場合、蒸発管表面へ付着した未燃炭素を含む燃料灰中で燃料灰を構成する硫酸塩化合物の一部が次のような還元反応を生じて、管材表面のS₂分圧が増加し、硫化反応を促進した可能性が大きい。

また、(1)式で生じたNa₂Oはガス中のSO₂により再びNa₂SO₄となり次式のようにFeSと反応しSを生成

図5 Fe-S-O系平衡状態図(450°C)

し管材のFeと反応するような反応が繰り返されて腐食が進行していると推定される。

さらに、燃料灰中に含まれるV化合物は通常Na₂SO₄と反応して低融点化合物を形成するとともに金属界面へO₂を供給し酸化を加速するバナジウムアタックを生じる⁴⁾が、本報のように気相中のO₂分圧が低く、燃料灰中に未燃炭素を含むような条件下では低次のバナジウム酸化物として存在することも考えられる。

例えばV₂O₄が存在すると次のごとく反応し、むしろ還元剤として作用して局部的にS₂分圧を上昇させ硫化反応を加速する一因となる。

以上の腐食反応で生じた硫化鉄スケール層はFe_{1-x}Sと同定されたように格子欠陥が多く⁵⁾、このためスケール層中の金属の拡散係数はFe₂O₃などの酸化物に比べ著しく大きくなり⁶⁾、拡散障壁としての機能はほとんど期待できなく腐食速度は著しく増加する。

3. Ni-Cr合金のプラズマ溶射による防食

以上の腐食機構より腐食防止対策としては①燃焼用空気量(空燃比)を増加しO₂不足領域を解消する、②燃焼性のよい良質燃料への変更などが考えられるが、①はNO_xの増加を招く⁷⁾とともに②は発電コストを上昇させるため、その実施は容易でない。また、ボイラの高温腐食対策としてよく利用されるMg系防食添加剤の注入は、その作用機構⁸⁾より還元性環境では防食機能が期待できないため、表面処理による耐食性の付与が最も現実的である。

ボイラ鋼管への表面処理の適用についてはCr拡散浸透処理や耐食性合金の溶射などがある⁹⁾が、ボイラ炉内

表4 ボイラ蒸発管現地溶射工程

での施工性を考慮すると溶射法が最も有利であり、溶射材料としては燃料灰に優れた耐食性を示す 50Ni-50Cr 合金^{10), 11)}をプラズマ溶射にてコーティングする方法を実用化した。

3.1 蒸発管表面への溶射方法の検討

溶射法による表面処理は処理材料の制約が少なく、処理速度が速いなどの特徴¹²⁾を有しており、なかでもプラズマ溶射法は緻密な皮膜を得ることができる¹³⁾が、基材との密着性は機械的な結合にあるため、良好な密着性を得るためには、基材表面を前処理により完全に清浄化するとともに、適当な表面粗度を与えることが必要である。

一方、ボイラ側の条件として構造、溶射範囲、溶射面の材質、腐食程度などがプラントにより異なるため、その特徴を正確に把握し、適切な対策を行う必要がある。

特に燃焼室では各々の蒸発管が隣接して前後左右の各壁を構成するようにパネル化されているため、隣接部などでは適正な溶射角度が十分に確保できず溶射膜質が劣化する懸念がある。このためあらかじめ実缶より抜管した蒸発管パネルを利用し実施工を模擬した実験を行うことによりブラスト条件、溶射角度、溶射距離などと溶射膜組織及び膜厚分布の関係を確認し溶射条件が定められる。

3.2 実缶への溶射

溶射条件などの基礎的な検討を行った後、実缶の燃焼室蒸発管へ溶射を実施することになる。処理面積は対象とする燃焼室の大きさや減肉範囲により異なるが、大きなものは 1000 m² にも達している。

実缶における Ni-Cr 合金溶射工程を表 4 にとりまと

めるとともに以下にその要点を記した。

3.2.1 前処理

溶射対象とする蒸発管表面には燃料灰および酸化鉄や硫化鉄などの腐食生成物が付着しており、これらを完全に除去することが溶射皮膜の密着性を保つためにはぜひとも必要である。通常、ボイラ伝熱面より燃料灰などの付着物を除去する方法としてはハンマーリングや水洗¹⁴⁾、その他いくつかの方法があるが炉内での作業性や溶射前処理としての効果などを考慮してサンドブラストにより実施される。また、蒸発管表面の燃料灰や腐食スケールなどの付着物残留の有無の確認は目視のみでは困難であるため、サルファープリント¹⁵⁾により検査される。

すなわち、印画紙に希硫酸水溶液を含浸させたものを試験紙とし付着物の除去がやや不明確な位置を中心に約 5 分間程度密着させることによって硫化物が存在すれば硫化銀が生成し黄褐色に変色することを利用するものである。以上サンドブラストによる付着物の除去が完全に行われたことを確認した後、スチールグリッドブラストを実施し溶射に必要な面粗度 (R_{max} 60 μm 以上) を確保する。なおブラストに先立ち、溶射範囲外へのブラストを防止するため、非溶射部との境界には鋼板や耐熱テープによるマスキングを行うとともに、燃焼室上部の非溶射部や過熱器官などの付着物が溶射中に落下し、溶射層中に混入することを防ぐため、ビニールシートなどで養生することが重要である。

3.2.2 ボイラ炉内での溶射と膜厚測定

従来、工場での溶射では JIS 作業標準¹⁶⁾を参考にしてグリッドブラスト終了後から溶射着手までの時間は相対湿度 80% 以下で 4 時間以内が目安とされてきた。しかしながらボイラ炉内では前記のような対策にもかかわらず吸湿性が強く、pH の低い燃料灰粉塵が浮遊するとともに管材表面は既に硫化腐食により凹凸を有しているなど、溶射環境としては劣悪な条件下にある。このためグリッドブラストから溶射開始までの時間は湿度、温度、付着物の pH、管材表面の腐食程度を考慮した以下の管理式により管理される¹⁷⁾。

$$X = 4 - 0.1(F - 70) - 0.05(T - 20) - 0.3(4 - \text{pH}) - W \quad (1)$$

但し、X: グリッドブラストより溶射開始までの時間 (Hr), F: 相対湿度 (%), T: 温度 (°C), W: 溶射面の腐食程度による補正係数, pH: 付着物の水素イオン濃度 (pH 4 以上はすべて 4 とする)。

なお、溶射膜厚は別途実施した腐食試験¹⁸⁾を基に 200 μm 以上が目標となる。また、同条件下での溶射皮膜の形成状態を調査するため、同時処理試験片を溶射面の代表的な位置に取り付け、溶射を行いその健全性を確認す

図6 同時処理試験片の断面マイクロ組織と硬度

る。

蒸発管へ溶射した皮膜は目視による検査を行うとともに、あらかじめ校正した電磁式膜厚計を用いて代表的な位置を定点と定めて測定し、経年的なフォローの資料とする。

図6に代表的な同時処理試験片の溶射層断面マイクロ組織を示すとともに溶射層のマイクロビッカース硬さ測定結果を併記したが、溶射層は350～400 μm 厚さで酸化物の混在や空孔も比較的少なく、硬度も250～350 mHvの範囲にありほぼ工場溶射と同などの皮膜が形成されていることがわかる。

3.3 経年劣化調査結果

約1年ごとに実施されるプラントの定期検査を利用して溶射層の腐食程度が検査される。また、検査に際しては溶射層を損なうことなく燃料灰などの付着物を除去する必要があるため、軽くハンマーリングを行い、溶射層に固着した付着物は別途考案したカルボキシメチルセルロースを主成分とする塗布剤¹⁰⁾を利用して除去する。

図7に実プラントにおける溶射皮膜の5年間の腐食減肉傾向例を示したが、溶射皮膜の減肉はほぼ直線的に進行するものの年間の平均腐食速度は最大値側でも30 μm (0.03 mm/Y) 程度であり溶射以前の腐食速度に比較すると顕著な防食効果が認められた。

図8に5年後、従来最も腐食の進行が顕著であった位置で溶射管を抜管しその断面組織およびEPMAによる元素分析を行った結果を示した。溶射粒子間がやや広がりS分が表層より約100 μm 程度侵入するとともに、その他VやNa分などの侵入も多少認められるが溶射層と基材の境界はやや拡大している程度であり基材表面の腐食(内部酸化、内部硫化など)は認められなかった。

3.4 Ni-Cr 合金溶射皮膜の防食特性

溶射皮膜は、通常0.5～8.0%程度の空孔を有する²⁰⁾ため、高温腐食防止皮膜として利用する場合、これら空孔を通じて腐食性成分(酸素、SO₂ガスほか)が侵入し、基材表面を腐食(酸化)させる、いわゆる内部酸化を生じ皮膜の剝離をまねくことが最大の欠点である。本

図7 蒸発管 Ni-Cr 合金溶射皮膜の腐食速度

例の実施に際しても同様の懸念が持たれたが、長期間の使用後もほとんど内部酸化は生じていないことが確認された。

このように溶射法による防食が期待どおりの成果をあげることができたのは、蒸発管が暴露されているガス温度は1000°C以上であるが、内部流体温度は350～400°Cにコントロールされているため管表面温度は450°C程度となり、管外表面に付着した燃料灰の表層は溶融するものの管表面では固化し、封孔効果を発揮し溶射層中への腐食性成分の侵入を抑制したものと考えられる。

なお、長期間使用した溶射皮膜では溶射粒子間がやや拡大しS化合物が侵入していた。したがって、溶射皮膜内においてもS化合物による硫化反応²¹⁾の発生が懸念されるが、これについては今後もさらに詳細な調査を続けることが必要である。

また、ボイラの起動・停止にともなう加熱と冷却の繰り返しで溶射層内へ侵入した燃料灰や腐食生成物と溶射材料であるNi-Cr合金との熱膨張率差により応力が発生し、溶射粒子間をおし広げることにより一層腐食を促進させることが考えられる。このように蒸発管に処理した溶射層は燃料灰の付着と固化により封孔効果が期待されるものの、溶射層自体は腐食性成分の侵入を完全に防ぐことは難しいので、空孔率を低減するような溶射角度の適正化や溶射方法の工夫が重要である。

なお、本解説では溶射材料としてバナジウムアタックや硫化腐食に優れた耐食性を有する50Ni-50Cr合金を利用したが、硫化腐食環境ではAlやSi含有鉄基合金

図8 抜管した溶射蒸発管の断面組織と EPMA 分析結果

も優れた耐食性を有することを確認しており²²⁾、Ni-Cr 合金に比較して、この種安価な合金の利用は今後の検討課題である。

4. ま と め

低質燃料油を使用するボイラ蒸発管に生じた減肉現象と腐食防止方法としての 50Ni-50Cr 合金プラズマ溶射について解説した。内容を要約すると次のとおりである。

(1) 蒸発管腐食部近傍の燃焼ガス中には H_2 、 H_2S 、CO などが含まれ低 O_2 雰囲気にあることが確認されるとともに、腐食部の燃料灰は Na_2SO_4 、Na-V-O 系化合物、未燃炭素などで、その直下の腐食生成物は酸化物と厚く発達した硫化物層から構成されていた。これら諸調査より蒸発管の減肉原因は低 O_2 雰囲気下で未燃炭素などが関与した硫酸塩化合物による高温硫化腐食であるこ

とが明らかになった。

(2) 腐食防止対策として採用したボイラ炉内での 50Ni-50Cr 合金プラズマ溶射の要点は、管外表面に付着した燃料灰と腐食生成物の完全な除去、プラスト処理から溶射までの湿度と時間の管理、溶射皮膜の膜厚管理などにある。それらはあらかじめ実環境を模擬した実験により溶射管理式や付着物除去検査方法、膜厚測定要領などを確立することにより実用化することができた。

以上、溶射による防食方法は溶射方法の自動化や安価な溶射材料の選定などいくつかの検討すべき項目は残っているものの、伝熱性能を阻害することなく、必要な部分に効率よく処置できることから極めて有効であり、今後ともオリマルジョンなど低質燃料油使用ボイラや流動層ボイラ、ゴミ焼却炉などへ利用が拡大すると予想される。

(1995 年 1 月 17 日受理)

文 献

- 1) 例えば, 中森正治, 原田良夫: 腐食防食協会編, 腐食と対策事例集, p.169 (1985).
- 2) 中森正治, 原田良夫: 腐食防食協会第 32 会腐食防食討論会予稿集, p.335 (1985).
- 3) 成田敏夫, 石川達雄, 西田恵三, 中森正治: 学振 123 委研究報告, **28** [2] 239 (1987).
- 4) G. W. Cunningham & A. des. Brasunas : *Corrosion*, **12**, 389 (1956).
- 5) 西田恵三: 鉄と鋼, **61** [3] 411 (1975).
- 6) B. D. Bastow & G. C. Wood : *Oxid. Met.*, **9**, 473 (1975).
- 7) 長井次郎, 石井啓二, 三垣仁志: 火力原子力発電, **39** [12] 1453 (1988).
- 8) 中森正治, 原田良夫: 防食技術, **26**, 615 (1980).
- 9) Yoshio Harada, Shuzou Naitou, Takashi Tsuchiya & Yasufumi Nakazima : MHI Technical Review, June (1981).
- 10) R. B. Dooley, R. C. Kerby & J. R. Wilson : Progr. Rept. No. 2, Defence Research Board Grant, No. 7535-14 (1971).
- 11) H. Lewis : *J. Inst. Fuel*, **39**, 8 (1966).
- 12) 産業調査会: 「さびを防ぐ技術の実際」, p.144 (1984).
- 13) 小林 整: 表面技術, **40** [2] 203 (1989).
- 14) 岩下惣吉, 柏崎正道, 近藤都茂, 原田良夫, 中森正治: 火力原子力発電, **30** [1] 71 (1978).
- 15) JIS G 0560 (1983) 鋼のサルファープリント試験方法.
- 16) JIS II. 8305 (1982) 亜鉛, アルミニウム合金溶射
- 17) 中森正治, 原田良夫, 古屋敷勇助, 溝口 孝: 特許出願中 (特開平-12345).
- 18) 中森正治, 原田良夫: 腐食防食協会, '84 春期學術講演大会予稿集, 160 (1984).
- 19) 中森正治, 原田良夫: 特許第 1261509 号.
- 20) 中平 宏, 中平 晃: '77/8 金属臨時増刊号, 34 (1977).
- 21) E. L. Simon & G. V. Browning : *Corrosion*, **11**, 505 (1955).
- 22) 中森正治, 水田育次, 石川達雄, 成田敏夫: 防食技術, **39**, 597 (1990).