亜鉛めっき鋼板上塗装塗膜の付着性劣化の原因について

小坂 治 男*

Causes for the Deterioration in Adhesion of Painting Films to Zinc Plated Steels

Haruo KOSAKA*

Reliability of the paint coatings on zinc plated steels is not sufficient enough for corrosion prevention, because in spite of the initial good adhesion of the coatings to the base metals, peeling might take place with the lapse of time. This study has been made, therefore, to elucidate the causes for the adhesion failure and to find out the methods to prevent the deterioration of the coatings. Five different paints classified according to the kinds of resins contained were directly applied, with and without zinc chromate corrosion prevention pigment, to the surfaces of electroplated zinc plates, fresh and stored, and hot-dipped plates, respectively. Each specimen was subjected to the salt spray test to accelerate the adhesion failure of the coatings, while the permeability of water for clear paint films was measured separately. Results indicate that water which can pass through the coatings reacts with ZnO and Zn(OH)_2 on zinc metal surfaces to cause liberation of hydrogen and subsequent pin-hole formation in the coatings. Peeling also takes place because the corrosion products push the coatings upward as the corrosion products grow. It is shown that the deterioration of the coatings is accelerated with increasing thickness of the natural oxide layers on zinc surfaces, while zinc chromate can retard the growth of Zn(OH)_2 under the coatings through which adequate amount of water can pass.

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼板は、防せい上の面から広く使用されているが、亜鉛が犠牲陽極として作用するため、亜鉛の腐食環境下では長期間の防せい効果は期待できない。しかしその上を化学的に安定な皮膜で覆うことにより、複合皮膜としての相乗効果が大きく、著しく防せい力が向上することは知られている。

しかし、亜鉛めっき鋼板上に直接に塗装された塗膜は、塗装初期では付着性が良好でも、経時により低下する場合があります、またある環境下では急速な付着力の低下がおこることもあり、一般に付着性については不安定な状態となっている。

この経時付着性劣化防止についての研究は、これまで塗料の樹脂成分、顔料などの組合せや下地処理を含めた塗装系の条件変化による多数の試験片を用意し、塩水噴霧試験などの促進試験の後、良好なものを選び、更にそれらを長期の暴露試験などの実際の環境下での試験を行なった後に、塗料、塗装系の改善が行われていた。この期間を短縮し研究を促進するには、付着性劣化の直接原因を解明する必要がある、これにより重点項目に絞っての研究ができることとなる。

付着性劣化の原因は亜鉛めっき面と塗膜の物性との関連が考えられる。実験方法としては、亜鉛めっき表面は空気と接しているため純亜鉛ではないので、空气中暴露期間の異なる亜鉛めっき試料に、数種類の樹脂系ワニスとを調合し、塗膜厚の差をつけ塗装して試験片とした。更に各使用ワニスにジंकクロメート顔料を添加し同様に試験片を作り、更にジंकクロメート添加塗料を下塗りとし前述の各ワニスを上塗りとした組合せ試験片も作った。これらを劣化促進試験として塩水噴霧試験を行った後、表面の状態を透明塗膜を利用し、顕微鏡を使用して焦点移動により塗膜の表面、内層部、塗膜とめっき面の接面の変化を観察写真記録をとった。同時に基盤目テープ試験で付着力を測定し、更に使用した樹脂系ワニスの各単独塗膜を作り、それらの透湿性を測定し、それぞれの結果をまとめて、総合的に付着力劣化の原因についての解明を行うために実験研究を行ったものである。

2. 実験方法

2-1 試験片

2-1-1 電気亜鉛めっき試料(1)

普通鋼板(SPCI) (150% $\times$ 50%)を硫酸亜鉛めっき浴¹⁾により電気めっきを行い、希硝酸浸せき後乾燥した半光沢めっき仕上げ面でめっき厚平均 6.3 μ とし、めっき後直ちに塗装した。

2-1-2 電気亜鉛めっき試料(2)

同上と同一条件でめっきした試料であるが、めっき後

* 日本大学生産工学部 (〒 275 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Coll. of Industrial Technology, Nihon Univ.

1-2-1, Izumi-cho, Narashino, Chiba 275

50日間デシケーター中に保存した後、塗装を行った。

2-1-3 熔融亜鉛めっき試料

市販の熔融亜鉛めっき鋼板より切り出した試料(寸法同上)で塗装直前に#600エメリーペーパーにて軽く表面を研摩して新しい面を出した。

2-1-4 ビニル樹脂系ワニス

使用材料デンカビニル #1000G(83部), エポサイザー, W-100EL(17部), 他溶剤で調合した。

2-1-5 フェノール樹脂系ワニス

使用材料, 桐油(55部), メタノール1131(45部), 加熱しクッキングを行い, 溶剤を加えて調合した。

塗装時に乾燥剤としてナフテン酸コバルトを使用した。

2-1-6 メラミン樹脂系ワニス

使用材料, メラン11(14部), メラン20(17部), フタルキッド133-60(15部), フタルキッドM132-60(17部), フタルキッド640-50(13部)他溶剤で調合した。

2-1-7 アクリル樹脂系ワニス

使用材料, アルマテックス700(72部), ユーバン20SE-60(18部), アラルダイト6071-50%溶液(10部)他溶剤で調合した。

2-1-8 エポキシ樹脂系ワニス

使用材料, アラルダイト6071-50%溶液(75部), トーマイド410N(25部)他溶剤で調合した。

2-1-9 ジンクロメート添加塗料

前述の5種類の各樹脂系ワニスにジンクロメート顔料(C型)を各1%ずつ添加して5種類の塗料を作った。

2-1-10 試験片の塗装

めっき試料片への塗装は浸せき法によった。ビニル樹脂系及びフェノール樹脂系は常温乾燥, メラミン樹脂系ワニス(130°C, 30分), アクリル樹脂系ワニス(160°C, 20分), エポキシ樹脂系ワニス(170°C, 30分)は焼付けをした。2回塗りの場合も2回焼付けを行った。各試験片とも塗膜厚を均一にするように溶剤で調整を行って, 1回塗りの平均膜厚は上部4 μ , 下部8 μ , 中央部6.2 μ , 2回塗りは上部10 μ , 下部14 μ , 中央部11.2 μ を得て, これを塗膜厚の差による付着性への影響を検討する試料と

した。3種類の素地試料片各2枚ずつに10種類の塗料を1回塗り, 2回塗りをして試験片を作り, 更にジンクロメート含有の各樹脂系塗料の組合せ効果を見るため, 下記のような2回塗り試験片も各2枚ずつ作った。

下 塗 り	上 塗 り
含ジンクロメート エポキシ樹脂系塗料	① ビニル樹脂系ワニス ② メラミン樹脂系ワニス ③ アクリル樹脂系ワニス
含ジンクロメート ビニル樹脂系塗料	① アクリル樹脂系ワニス ② エポキシ樹脂系ワニス
含ジンクロメート フェノール樹脂系塗料	① メラミン樹脂系ワニス ② アクリル樹脂系ワニス ③ エポキシ樹脂系ワニス
含ジンクロメート メラミン樹脂系塗料	① メラミン樹脂系ワニス ② アクリル樹脂系ワニス ③ エポキシ樹脂系ワニス ④ ビニル樹脂系ワニス

2-2 試験方法

2-2-1 付着性試験

付着性の試験は基盤目テープ試験法にて行った。使用したテープは信頼度が高い²⁾と報告されているポリエスパーテープを使用した。

2-2-2 塩水噴霧試験

亜鉛めっき上塗装塗膜の付着性劣化の促進試験には, 塩水噴霧試験が適していると報告³⁾したので従って, JIS Z 2371によって行った。

2-2-3 腐食観察

塗膜上面, 塗膜層内部及び亜鉛めっき面の変化は, 塗膜が透明であるので, 観察ができるため塩水噴霧試験で24時間, 48時間, 72時間経過ごとに目視で大体の観察をし, 異常部分を顕微鏡で焦点を移動させて立体的に観察を行うとともに, 写真に記録し, 比較, 検討の資料とした。

2-2-4 塗膜の透湿試験

試験片作成に使用した5種類のワニスを, 平らなアルミニウムはくはく上に塗り重ね, ビニル樹脂系塗膜184 μ , フェノール樹脂系塗膜122 μ , メラミン樹脂系塗膜354 μ , アクリル樹脂系塗膜334 μ , エポキシ樹脂系塗膜194 μ の厚膜試料をつくり, これを図1のように秤量瓶に蒸留水25mlを入れ, 塗装したアルミニウムはくを上側にして罫りをエポキシ樹脂接着剤で完全に密閉する。次にアルミニウムはくを除去したのであるが, 脱水ブロムおよびヨードメタノールによる方法⁴⁾もあるが, 今回は予備実験で効果のあった塩酸を使用して溶解した。この試料を最初, 温度50°C, 湿度23%の恒温恒湿槽(内部空気強制かくはん)に入れ, 定時に重量測定をして恒量変化の時点より測定値とした。また温度20°C, 湿度15%でも

Fig. 1 Cell for humidity permeation test of painting films.

同様に測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 付着性及び亜鉛表面の変化

3-1-1 ビニル樹脂系塗膜

付着性は各試験片とも初期 100/100 で塩水噴霧試験でめっき面の無変色部は72時間まで 100/100 と変化がなかった。1 回塗り試験では塩水噴霧24時間で各素地試料とも上部の塗膜の薄い部分や端面から変色がおきているのが見られたが、めっき後50日放置の試料は他の2試料の3倍の変色域となり、中央部にもはんだ点状変色が見られた。2 回塗り試験片の塩水噴霧72時間の結果では、めっき後50日放置の試料は他の2試料よりやや変色域が大きい差が少なく、塗膜厚の差が非常に変色に影響していることがわかった。これはめっき後50日間デシケーター中に放置された試料は空気中の酸素による $ZnO^{5)}$ の皮膜が他の試料よりも厚くなったが、この上での塗膜の付着性良好であった。しかし塗膜に通気性があると考えた場合、同一樹脂系塗膜では薄いほど通気性が高くなるので、この結果からめっき面上で ZnO の量が多く、それと反応する物質の透過量の大きいほど反応生成物の量も多くなり、付着力低下、変色が大きくなることが分った。塗膜を透過し亜鉛めっき面の金属亜鉛に直接に作用するものとしては、 O_2 、 H_2O が考えられ、また ZnO と反応するものは H_2O が考えられる。塩水噴霧試験での $NaCl$ は塗膜を透過して直接に亜鉛とは反応しないと考えられるので、主体は H_2O と今回の実験結果より推定される。

ジソクロメート添加の場合、1 回塗り試験片の24時間塩水噴霧で、50日間放置の試料が上部の薄膜の部分、端面よりのわずかな変色域、中央部にも数点変色はんだ点が見られたが、無添加とは変色域の面積が $1/10$ 程度で、2 回塗り72時間塩水噴霧では各試料片とも端面でわずかな変色域となった。ジソクロメートの腐食抑制効果が膜厚を増すごとに増した結果となった。

3-1-2 フェノール樹脂系塗膜

初期付着性は各試料とも 100/100 であったが、塩水噴霧試験により端面部からの変色域が広がり、中央部位でもはんだ点状変色が多く付着性が著しく低下した。2 回塗り試験片でも塩水噴霧48時間で白色腐食生成物を生じ、50日間放置試料は付着力0/100となった。

ジソクロメート添加の試験片は、1 回塗り各試料とも塩水噴霧24時間で端面部付近がわずかに変色し、2 回塗り各試料とも塩水噴霧72時間でわずかに端面部変色するに止まり、付着力は 100/100 と変わらず、各試験片中、最もジソクロメートの抑制効果があった。50日間放置試料にも差がなくなったことは、亜鉛表面に生成した ZnO が H_2O との反応で $Zn(OH)_2$ の生成に対し、ジソクロメートの可溶部の Cr^{6+} が水酸化物の生成を抑止し

たためと考えられる。

3-1-3 メラミン樹脂系塗膜

初期付着性は全試験片とも 100/100 であったが、1 回塗り、2 回塗りの塗膜厚に関係なく、塩水噴霧試験により付着力が低下し、50日放置試料は特に差が大きく、変色域が全面に見られ、白色腐食生成物をも生じて塗膜の自然はく離を起こしていた。

ジソクロメート添加の試験片は、塩水噴霧試験によってめっき面に黒色はんだ点腐食を発生し、腐食抑制の効果はなく、添加により腐食を促進する結果が得られた。

3-1-4 アクリル樹脂系塗膜

初期付着性は全試験片とも 100/100 であったが、1 回塗り各試料とも塩水噴霧24時間で端面部からの変色域が見られるとともに、中央部位にも変色域ができ、白色腐食を発生した。2 回塗り試料も同様な傾向を示し、電気めっき直後塗装、溶融亜鉛めっき、50日放置後塗装の順に変色域の面積が大きくなり、またその順に従って付着性も低下した。ジソクロメート添加による影響は、各試験片に認められなかった。

3-1-5 エポキシ樹脂系塗膜

初期および塩水噴霧72時間後の付着性は 100/100 で変わらず、1 回塗りで上部端面にわずかな変色域が発生した。50日放置試料に小さい変色点数点が発生したが、付着力の試験で差が認められなかった。

ジソクロメート添加の場合、単独塗膜と同様の付着性を示したが、端面よりの変色域が著しく少なくなり、腐食抑制の効果が大きいことが認められた。

3-1-6 下塗りジソクロメート添加塗料と上塗り各樹脂系ワニスとの組合せ塗膜

この実験のねらいは、亜鉛と接する下塗り塗膜に腐食抑制剤のジソクロメートが存在する場合、各樹脂系塗膜の透湿性の差が、それらを組合せることによって、亜鉛面にどのような影響を与えるかを調べるために行なわれたものである。

ジソクロメート添加エポキシ樹脂系塗料を下塗りにし、上塗りアクリル樹脂系塗膜の場合、塩水噴霧72時間で端面からの変色が極めて少なく付着性も初期と同様 100/100 となった。上塗りビニル樹脂系塗膜の場合は、前者よりも端面からの変色域が少なくなった。両方のジソクロメート添加単独2 回塗り塗膜よりも耐食性が優れた結果が得られた。上塗りメラミン樹脂系塗膜の場合は、耐食性での効果は全くなかった。

ジソクロメート添加ビニル樹脂系塗料を下塗りの場合は、上塗りエポキシ樹脂系塗膜、アクリル樹脂系塗膜とも塩水噴霧試験により付着性の低下を示した。

ジソクロメート添加フェノール樹脂系塗料を下塗りの場合、上塗りメラミン樹脂系塗膜では耐食性、付着性とも全く効果がなかった。上塗りアクリル樹脂系塗膜

は、塩水噴霧試験72時間で端面からの変色もなく、めっき後50日放置の試料でも他の2素地試料と同様な付着性、耐食性が得られた。上塗りエポキシ樹脂系塗膜もわずかに前者より端面に変色点が見られたので、劣ると判定されたが、同様な結果となった。

ジクロロメート添加メラミン樹脂系塗料を下塗りの場合、4種類の樹脂の上塗り塗装試験片とも塩水噴霧試験で付着性劣化、めっき面の黒変化などが見られ全く効果のないことが分った。

以上の試験結果をまとめると、素地別での付着性は、電気亜鉛めっき直後> 溶融亜鉛めっき #600 ペーパー がけ> 電気亜鉛めっき後50日間放置、の順で低下していたが、これは空气中で ZnO などの皮膜が生成され、その上に塗装されたので亜鉛の表面変化の影響を受けたものと考えられる。塗料樹脂別単独塗膜では、エポキシ樹脂系> ビニル樹脂系> アクリル樹脂系> フェノール樹脂系> メラミン樹脂系の順で変色が多くなるとともに付着性が低下した。ジクロロメート添加の場合は、エポキシ樹脂系> フェノール樹脂系> ビニル樹脂系> アクリル樹脂系> メラミン樹脂系の順で付着性が低下していた。

これらの結果から、めっき面に対する付着性劣化の要因は塗膜の物性によるものが多く、その中で透湿性が最も大きな要因であり、水分によってジクロロメート中の Cr^{6+} がめっき面に作用することより推察できる。

3-2 顕微鏡写真観察

塗膜がクリアーのため、塗膜表面から亜鉛めっき面までの間、焦点の移動により立体的な観察ができた。

図2はメラミン樹脂系塗膜に発生したピンホールを塗膜表面上で見たものである。初期に 0.1μ 以下の小孔がめっき面と塗膜の接面で塗膜の中に生じて次第に成長して表面に達するとともに口径も大きくなってゆくの観察できた。ピンホールはめっき面に縄状に生じた腐食生成物の山の横から並んで発生することが多く見られた。

図3は塗膜下の亜鉛めっき表面に発生した亜鉛の腐食生成物で、最初、点状の変色が一方に縄状にのび出してゆき、同時に塗膜にピンホールも生じさせていた。この縄状の腐食生成物が発達し、めっき面が全面覆われる時、塗膜はく離を起した。

Fig. 2 Photomicrograph of pin hole in the painting film due to corrosion of zinc.

亜鉛めっき上塗装塗膜のはく離の原因は、亜鉛の腐食によっておこるものであり、顕微鏡観察により腐食にはガスの発生を伴うことが分った。

亜鉛表面の化学変化については、B.J. Aylettが次の反応式⁵⁾を述べている。

(1)式の反応は空气中で極めて速くおき、(2)の反応は水分の存在でおき皮膜となっている、と説明されているように塗装前の亜鉛めっき面は、 $ZnO, Zn(OH)_2$ の皮膜で覆われ、その厚さも広範囲でのばらつきがある。その上に塗装した場合、塗膜に通気性があるならば酸素、炭酸ガス、窒素、水を通すこととなり、この中で亜鉛の腐食と関係のあるのは酸素、水である。腐食には必ずガスの発生を伴うことから次の反応式が考えられる。水の存在の下で、

$Zn(OH)_2$ と H_2O の存在の下で亜鉛は $Zn(OH)_2$ となり水素ガスを発生する。

(3)式の可逆反応は繰返し行われ、目視で酸化亜鉛の白色腐食生成物として確認されるよう進行してゆく。生成された(4)式の $Zn(OH)_2$ は更に金属亜鉛を腐食し、生成物の量が多くなるに従って腐食の進行も加速的に進むので、塗膜の急激な付着力の低下となると推定される。この反応で最も重要な要因は水分であり、 $Zn(OH)_2$ の生成を阻止するのは実験で示されたようにジクロロメートの Cr^{6+} であり 適当な水分の存在の下で作用することよりその存在が推定され、また、顕微鏡写真でピンホールの発生が確認されたことから、(4)式の成立することが考察される。

3-3 透湿試験

透湿度試験法は、プラスチックフィルムなど防湿を目的とした包装材料に JIS Z 0208 で測定法が規定されており、塗膜も同質なものであるので JIS の方法に準じて行われるべきであるが、塗膜は単独膜の作成が困難であり、そのためアルミはく上に塗装して得た皮膜であるので JIS とは逆の減量を求める結果となったが、結果的に

Fig. 3 Photomicrograph of corrosion of zinc under the painting film.

は信頼できる数値を得ることができたと考えられた。

試料を頭初に 50°C に加温し、20°C に下げて重量測定をしたところ測定値の変動が大きかったため、50°C にて恒量変化をするまで待ってデータとした。また 20°C の場合、途中で 50°C に上げ、変動があるかを見たが頭初のような変動はなかった。20°C でも恒量変化をする時点から前と同様にデータとした。

ビニル樹脂系塗膜は 50°C 加温で瓶内部に水の蒸発による内圧がかかっているため、塗膜が柔かいので半球状に膨らみ、温度が下ると下にへこむという現象が見られ、50°C では加温試験中各試料に同じように水蒸気による内圧がかかっていることが分った。このためビニル樹脂系の塗膜は表 1、表 2 でも示されている

ように表面積の測定修正を行った。

表 1 は、50°C で内圧のかかった状態での促進試験として行った結果であるが、メラミンが最も透湿度が高く、ビニルが最も低い値を示していた。

図 4 は 50°C での恒量変化時点からの 12 時間ごとの減

Fig. 4 Weight loss at 50°C (23% humidity).

Table 1 Numerical humidity permeation of painting films.

(at 50°C, 23% humidity)

Type of paints	Baking			Air dry	
	Melamin resins	Acrylic resins	Epoxy resins	Phenolic resins	Vinyl resins
Thickness of painting film (μ)	354	334	194	184	122
Surface area (cm^2)	10.9	10.9	10.9	10.9	13.2
Loss in weight per 120 hours (g)	0.6015	0.4754	0.4964	0.6756	0.6782
$\frac{\text{Loss in weight}}{\text{Surface area}}$ (g/cm^2)	0.0552	0.0436	0.0455	0.0620	0.0514
$\frac{\text{Loss in weight}}{\text{Surface area}} \times \text{thickness of painting film}$ ($\text{g} \cdot \mu/\text{cm}^2$)	19.53	14.57	8.835	11.40	6.268

Table 2 Numerical humidity permeation of painting films.

(at 20°C, 15% humidity)

Types of paints	Baking			Air dry	
	Melamin resins	Acrylic resins	Epoxy resins	Phenolic resins	Vinyl resins
Thickness of painting film (μ)	354	334	194	184	122
Surface area (cm^2)	10.9	10.9	10.9	10.9	13.2
Loss in weight per 98 hours (g)	0.0398	0.0308	0.0503	0.0374	0.027
$\frac{\text{Loss in weight}}{\text{Surface area}}$ (g/cm^2)	0.00365	0.00282	0.00461	0.00343	0.00204
$\frac{\text{Loss in weight}}{\text{Surface area}} \times \text{thickness of painting film}$ ($\text{g} \cdot \mu/\text{cm}^2$)	1.29258	0.94377	0.89524	0.63133	0.24954

量を示したものであるが、直線的に各試料とも減量となっている。蒸留水の減量値で各試料の変化曲線を示した場合、各試料の線が重なるので各試料の実測重量値で減量の状態を示した。

表 2 は 20°C における各試料の減量値であるが、50°C

Fig. 5 Weight loss at 20°C (15% humidity).

の場合とはエポキシ樹脂系とフェノール樹脂系が逆転しているのは内圧の影響と考えられ、常圧でも減量差が出ていることから、今後の測定は促進試験としての加温方式を内圧のかからぬ方法にしなければならぬと考えられる。

図5は20°Cでの恒量変化時点から12時間ごとの減量を示したものであるが、直線的な減量の傾向を示し92時間でも各試料間で差が出ているので、今後の減量測定の温度条件設定についての方向づけができるのではないかと考えられる。

表1、表2では、各樹脂系別に透湿量の大小の差が比較しやすいように数値化して示した。50°Cでは120時間での減量分(g)を、20°Cでは98時間における減量分(g)を気化表面積(cm²)で割り、これに塗膜厚を乗じた(g×μ/cm²)数式の型となったが、これにより容易に各樹脂系の比較ができると考えられる。50°Cと20°Cで減量測定の時間が異なるため比較ができていないが、この測定法自体の今後のための試行を行ったため、今後は時間間隔を決めて測定する必要がある。今回の実験では温度を定めた場合、初期には、重量値の変動が大きかったが、ある時点から変動が少なくなり、変動の少ない減量が行われた。

4. 結 論

亜鉛めっき上塗装塗膜の付着性劣化の原因の中で最も大きい要因は、塗膜の透湿性に起因するものであることが今回の実験において解明されたと考えられる。

塗装前の下地亜鉛表面は、純金属亜鉛ではなく、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの皮膜で覆われた型であり、その皮膜の厚さ、質にも変化があり、その量が大い程、塩水噴霧などの促進試験で、塗膜を透過しての水分の作用のため変化も大きく、付着力の低下も大きくくなっている

と考えられる。

今回の実験で亜鉛表面に生成された酸化亜鉛が水の作用で水酸化亜鉛に変化するのを究明するためにジंकクロメートを使用し効果が得られたが、この場合でも塗膜の透湿性に関係があり、透湿性の過大な時は逆に腐食を起し、適量の水分透過の場合に防せい顔料としての効果のあることも分った。塗料は今回の実験では限られたワニス材料を使用したがつ、同じ樹脂系のワニスでも材料の質、量など異なる場合は、また異なった透湿量を示すと考えられ、更にそれに顔料の添加もあるので個々に製造された塗料は各々で透湿量も異なってくると考えられる。またそれらの塗料の下塗り、上塗りの組合せにより透湿量に変化し、更にそれらの塗膜厚の影響、塗装条件など多数の変動の因子を含んでいるので、それらのことを考慮の上、使用塗料のこれまでの物性の測定に加えて湿量の測定も行つて付着性劣化に対する改善の方向とす透ることが望まれる。

(1978-6-29 受理)

(第56回、第57回、本協会学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) John Kosmos; Metal Finishing Guidebook, 313 (1963)
- 2) 倉林良雄, 小坂治男, 塗谷紘宣, 斉藤宏; 塗膜の付着試験法について(第1報), 本協会第56回講演大会要旨集, p. 140 (1977)
- 3) 小坂治男, 大野茂, 斉藤宏; 亜鉛めっき鋼板上塗装塗膜の付着性に関する研究(第1報), 各種樹脂系塗料の付着性, 本協会第56回講演大会要旨集, p. 144 (1977)
- 4) 佐藤教男, 工藤清勝; 金属腐食の研究, 防食技術, 19, 71 (1970)
- 5) B. J. Aylett; Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, 199 (1973)