フッ化物水溶液中において SUS 304 ステンレス鋼に生成した不動態皮膜の耐硫酸腐食性

柴田俊夫*, 山崎 修**, 松浦 修**, 藤本慎司*

Against Sulfuric Acid Attack of Passive Film Formed on SUS 304 Stainless Steel in Fluoride Solutions

Toshio SHIBATA*, Osamu YAMAZAKI**, Osamu MATSUURA** and Shinji FUJIMOTO*

Electrochemical conditions for improving the resistance to active corrosion of SUS 304 stainless steel using potentiostatic pretreatment in a total fluoride concentration of $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ solution with various pH at 303 K were studied. Active corrosion susceptibility after treatment was evaluated by measuring the self-activation time, τ_a , in deaerated $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ sulfuric acid solution at 303 K.

In an acidic fluoride solution, maximum stability is obtained at -0.4 V(SCE) of pretreatment potential in a solution pH of 1.8. XPS analysis of treated steels showed that Cr content extensively increased in the oxide layer of passive film, improving resistance to active corrosion, and F^- ions located in the hydroxide layer, assuming that passive film consists of three layers, hydrocarbon contaminant covering a hydroxide layer of Cr and an underlying Cr and Fe oxide layer.

In a neutral solution, maximum stability is obtained at 0.6 V(SCE) of pretreatment potential in a solution pH of 8.6. Cr enrichment was not seen in the passive film by XPS. Anodic polarization measurements suggest that structural changes in the passive film take place at 0.6 V(SCE) .

In an alkaline solution, however, treated steel can not acquire a high resistance to active corrosion over a wide range of potentials for pretreatment. XPS showed that the hydroxide layer of passive film was very thin compared to that formed in an acidic solution and F^- ions were entirely absent in the passive film.

Key Words: Stainless Steel, Fluoride, Active Corrosion Resistance, Passive Film, X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. 緒 言

ステンレス鋼の耐食性がその表面に生成する不動態皮膜によってもたらされることは良く知られている。不動態皮膜中の Cr 濃度は耐食性に大きく影響し、これは下地合金中の Cr 濃度のみならず、表面処理条件によって変化^{1)~6)}する。柴田ら¹⁾は SUS 304 ステンレス鋼の不動態皮膜の耐食性を、酸性溶液中での自己活性化時間を測定する方法を用いて検討した結果、耐食性は活性態におけるエッチング処理電位およびその後の不動態電位域における不動態化処理電位に依存して変化する事実を見だし、これを不動態皮膜中の Cr 濃度の影響によるものと推定した。その後、硝酸溶液中での不動態化処理による孔食電位の上昇が不動態皮膜中への Cr の濃縮促進によることを明らかにした⁴⁾。

一方、橘ら⁷⁾はフッ化物イオンを含む硫酸ナトリウム溶液中で SUS 304 鋼を定電位アノード分極した後、溶出成分を ICP 分析して、酸性溶液においてフッ化物イオンは Fe 成分を選択的に溶解することを明らかにし、不動態皮膜中への Cr の濃縮促進を示唆した。

そこで本研究では、pH 1.8~13.2 のフッ化物水溶液中において SUS 304 鋼を定電位電解した後、硫酸中での自己活性化時間の測定および XPS (X 線光電子分光法) による表面分析を行い、耐硫酸腐食性が優れる不動態皮膜の生成に及ぼすフッ化物溶液中における電解電位と pH の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には板厚が 0.4 mm の SUS 304 ステンレス鋼 (光輝焼鈍後調質圧延材) を使用した。また、不動態皮膜中への特定成分の濃縮挙動を検討するために、アノード分極測定においては、SUS 304 鋼の他に Fe, Cr, Ni を使用した。Fe は 99.99 mass% 以上、Cr は 99.9 mass% 以上、Ni は 99.7 mass% 以上の純度の市販の試料 (金属板) である。これらの化学組成を表 1 に示す。供試材を $15 \text{ mm}^w \times 50 \text{ mm}^l$ に押し切り切断して試験片とし

* 大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Graduate School of Eng., Osaka Univ. (2-1, Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

** 日本金属㈱ 技術研究所 (〒174-8560 東京都板橋区舟渡 4-10-1)

Technical Research and Development Labs., Nippon Kinzoku Co., Ltd. (4-10-1, Funato, Itabashi-ku, Tokyo 174-8560)

Table 1 Chemical compositions of test materials (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni
SUS 304	0.062	0.57	1.15	0.028	0.003	8.42
Fe	0.0013	≤0.002	0.0004	≤0.002	0.0003	0.0009
Cr	0.004	≤0.005	≤0.005	≤0.005	0.001	≤0.005
Ni	0.014	0.02	0.21	0.005	0.001	Bal

	Cr	Cu	Mo	Fe	O	N
	18.21	0.02	0.01	Bal	0.0052	0.0493
	0.0008	0.0003	≤0.002	Bal	0.03	0.003
	Bal	≤0.005	≤0.005	0.01	0.0248	0.0017
	≤0.005	≤0.005	≤0.005	≤0.005	0.0025	0.0001

Table 2 Composition and pH values of test solutions.

NaF	HF (kmol・m ⁻³)	NaOH	pH
0.05	0.45	0	1.8
0.25	0.25	0	3.1
0.5	0	0	6.8
0.5	0	0.001	8.6
0.5	0	0.01	11.5
0.5	0	0.1	13.2

た。

2. 2 フッ化物水溶液中での定電位電解

比電導度が $2\times10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の蒸留水と46 mass% HF水溶液、NaF、NaOHの特級試薬とを用いて、表2に示すように全フッ化物濃度、 $[\text{F}]_{\text{total}}$ を $0.5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に固定してpHを1.8~13.2に変化させた6種類の試験溶液を調製した。同表のpH値はpH試験紙(MACHEREY-NAGEL社製: PEHANON)での実測値である。定電位電解にはポテンシostat(北斗電工(株)製: HA-151)を使用して、対極にPt板を、照合電極として飽和カロメル電極、SCE(東亜電波工業(株)製: HC-205 C)を用いた。塩橋には飽和KCl/寒天を封入した内径 $5\text{ mm}\phi$ のテフロン製チューブを用いた。また、測定ごとに新しい塩橋に交換した。定電位電解開始30分前から電解終了までArで試験溶液を脱気した。定電位電解は、試験片に湿式機械研磨(SiC研磨紙, #240~#600)、蒸留水洗浄を施し、試験片の端部にSUS304鋼製のリード線をスポット溶接した後、試験片の下部 $15\text{ mm}\times30\text{ mm}^1$ を試験溶液に浸漬して、直後に一定電位に保持して行った。電位域は自然腐食電位、 E_{corr} から1.0までとし、電解時間を1.8ks(30分)とした。これらの処理はテフロン製のビーカーを用いて、溶液温度を303 K(30°C)に保持して行った。定電位電解後の試験片からリード線を取り外し、蒸留水洗浄、大気乾燥を施して、自己活性化時間の測定およびXPSによる表面分析に供した。

2. 3 自己活性化時間、 τ_a の測定

自己活性化時間の測定には $1.0\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液(容量分析用試薬)を用いた。溶液の温度を303 Kに保

持して、試験開始30分前から試験終了までArで脱気した。定電位電解後の試験片を前報⁸⁾で示したアクリル製の電極ホルダーに挿入して接液面積が 1 cm^2 の試験電極を作製した。この試験電極を試験溶液に浸漬し、2. 2項と同様のポテンシostatと飽和カロメル電極、SCEを用いて浸漬直後から自然腐食電位、 E_{corr} を測定した。 E_{corr} が活性化電位まで卑に移行し、水素発生にいたる時間を自己活性化時間、 τ_a とした。

2. 4 フッ化物水溶液中でのアノード分極曲線の測定

不動態皮膜中への特定成分の濃縮を検討するために、フッ化物水溶液中におけるSUS 304鋼およびその主成分であるFe、Cr、Niの分極曲線を測定した。フッ化物水溶液、電解セル、ポテンシostatおよび照合電極は上記2. 2項と同様であり、また電位掃引装置には、ファンクションジェネレーター(北斗電工(株)製: HB-111)を用いた。試験片に湿式機械研磨(#240~#600)を施した後、上記2. 3項と同様にアクリル製のホルダーを使用して試験電極を作製した。アノード分極曲線の測定は試験溶液に試験電極を浸漬して、自然腐食電位、 E_{corr} が安定した後、その電位から $0.33\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ($20\text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$)の掃引速度で1.6 Vまで行った。

2. 5 XPSによる表面解析

定電位電解後の試験片表面に生成した不動態皮膜の組成および皮膜厚さをXPSにより測定した。ただし、試験片の大きさを $10\text{ mm}\times10\text{ mm}$ とした。装置には(株)リガク製XPS-7000スペクトロメーターを用いた。照射X線源は250 WのMg-K α 線、パルスエネルギーは15 eVとした。測定に際して、スパッタリングは行わず、スペクトル分離により組成および皮膜厚さを検討した。

3. 実験結果

3. 1 自己活性化時間、 τ_a の測定

図1に代表例として、pH 8.6のフッ化物水溶液で定電位電解した試験片の $1.0\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中での自己活性化過程における自然腐食電位、 E_{corr} の経時変化を示す。フッ化物水溶液中での電解電位が貴になるほど活性化電位まで到達する時間は長くなり、0.6 Vでは $2.6\times10^5\text{ s}$ (3日間)後においても不動態を保持していた。しかし、0.8 Vおよび1.0 Vでは活性化までの時間は逆に短くなった。また、電解電位が -0.4 V から 0.4 V の範囲では不動態から活性態へ E_{corr} が急速に変化するのに対して、電解電位が0.8 Vおよび1.0 Vでは、 E_{corr} が -0.1 V 付近において一旦停滞後、徐々に卑に変化した。 E_{corr} が -0.42 V の活性化電位に達すると、激しい水素発生が認められた。

図2に酸性から中性のフッ化物水溶液(pH 1.8, 3.1, 6.8)で定電位電解した試験片の $1.0\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中

での τ_a の測定結果を、また図3には中性からアルカリ性(pH 8.6, 11.5, 13.2)での測定結果を示す。酸性から中性の溶液においては電解電位が低電位側(-0.6 Vから-0.4 V)に τ_a のピークが認められた。pH 1.8では-0.4 Vの定電位電解で τ_a が 2.6×10^5 s(3日間)以上になり、耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した。pH が 3.6, 6.8 と上昇すると τ_a のピークは短時間側に

Fig. 1 Potential decay of the test electrode during the self-activation process.

Fig. 2 Relation between the self-activation time, τ_a , and the potential for potentiostatic electrolysis in pH 1.8 to 6.8 fluoride solutions.

変化し、また τ_a がピークを示す電解電位は卑に移行した。中性溶液(pH 6.8, 8.6)では高電位側(0.6 V)に τ_a のピークが認められた。とくに pH 8.6 では、 τ_a が 2.6×10^5 s(3日間)以上になった。アルカリ性溶液(pH 11.5, 13.2)では電解電位の上昇とともに τ_a は長時間側に变化するものの、 τ_a が 2.6×10^5 s(3日間)以上になるような電解電位はなく、耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜は生成しなかった。

3. 2 アノード分極曲線の測定

図4と図5に pH 1.8~13.2 のフッ化物水溶液中で求めた SUS 304 鋼(図4)およびその主成分である Fe(図4), Cr(図5), Ni(図5)のアノード分極曲線を示す。SUS 304 鋼のアノード分極曲線は、酸性溶液(pH 1.8, 3.1)では活性態、不動態および過不動態挙動を示した。pH の上昇とともに、活性態でのピーク電流密度は低下し、また不動態保持電流密度も低下した。中性溶液(pH 6.8, 8.6)では活性態は認められず、酸性溶液と比較すると不動態保持電流密度は小さい。また、pH 6.8 においてのみ約 0.7 V に電流密度のピークが認められた。約 0.5 V から電流密度が増加し、約 0.7 V で極大値を示した後減少し、再度約 1.0 V から増加した。主成分のアノード分極曲線から、約 0.5 V から電流密度が増加する現象は、Cr において認められ、また約 0.7 V から電流密度が減少する現象は Ni において認められた。アルカリ性溶液(pH 11.5, 13.2)では、不動態保持電流密度が中性溶液に比べて上昇しており、pH 6.8 に比べ pH

Fig. 3 Relation between the self-activation time, τ_a , and the potential for potentiostatic electrolysis in pH 8.6 to 13.2 fluoride solutions.

Fig. 4 Effect of pH values on the anodic polarization curve for SUS 304 stainless steel and Fe in fluoride solutions at 303 K.

Fig. 5 Effect of pH values on the anodic polarization curve for Cr and Ni in fluoride solutions at 303 K.

13.2では約1桁大きくなっていた。このように不動態保持電流密度がpHの上昇とともに増加する挙動はCrにおいて認められ、ステンレス鋼表面からCrの選択溶解が生じているものと考えられた。pH 11.5では約0.6

Fig. 6 Comparison of the self-activation time, τ_a , with chemical composition and film thickness of the passive film as a function of potential for potentiostatic electrolysis in pH 1.8 fluoride solution.

V から、pH 13.2では約0.5 V から電流密度が増加した。これらの電位以降に電極表面から O_2 ガスの発生が認められた。

3. 3 XPSによる不動態皮膜の解析

不動態皮膜の厚さ、組成についての解析はAsamiら⁹⁾などと同様の方法^{10,11)}を用いて定量計算した。本研究では、不動態皮膜が表面から順に、炭化水素の汚染層、Crの水酸化物層、FeとCrの混合酸化物層とする3層モデルを仮定した。また、Fの定量に関しては、Fの皮膜中深さ方向の分布および存在状態が不明なので、ここでは定量計算は行わず、皮膜中の F^- 含有量として、F 1sスペクトルの積分強度(arbitrary unit)を示した。

図6から図8にpH 1.8, 8.6および13.2のフッ化物水溶液で生成した不動態皮膜の組成、皮膜厚さと τ_a の測定結果を示す。

pH 1.8(図6)では、-0.4 Vの電解電位において内層の酸化物中のCr分率、 $[Cr^{ox}]/([Fe^{ox}]+[Cr^{ox}])$ が上昇しており、 τ_a も長時間を示している。電解電位が上昇するとともに酸化物中のCr分率は低下し、それともない τ_a も短時間側に移行した。酸化物層の皮膜厚さは、電解電位には関係なく0.5 nm程度であるが、水酸化物層の皮膜厚さは電解電位の上昇とともに増加して、

Fig. 7 Comparison of the self-activation time, τ_a , with chemical composition and film thickness of the passive film as a function of potential for potentiostatic electrolysis in pH 8.6 fluoride solution.

0.4 V でピークを示した。また皮膜内 F^- 量の増減は水酸化物層の皮膜厚さに対応しており、0.4 V でピークを示した。

pH 8.6 (図 7) では、酸化物層の皮膜厚さが 0.8 V で急激に低下して最低値を示した。水酸化物層の皮膜厚さは pH 1.8 で生成した不動態皮膜のそれと比較して非常に薄く、0.8 V まではほぼ一定であるが、0.8 V から増加した。酸化物層の皮膜厚さが最低値を示す 0.8 V において皮膜内 F^- 量がピークを示した。また、酸化物中の Cr 分率は 0.4 V 以降急激に低下した。 τ_a がピークを示す 0.6 V において酸化物中の Cr 分率は上昇しておらず、pH 1.8 (図 6) で生成した不動態皮膜とは異なり、酸化物中の Cr 分率と τ_a の関連性は認められなかった。

pH 13.2 (図 8) で生成した不動態皮膜内には F^- は全く認められなかった。また pH 8.6 で生成した不動態皮膜と同様に、水酸化物層の皮膜厚さは pH 1.8 で生成した不動態皮膜の水酸化物層に比べて非常に薄かった。酸化物層の皮膜厚さは電解電位には影響されずに 0.9 nm 程度であり、また酸化物中の Cr 分率は -0.2 V でピークを示した後低下し、0.2 V からはほぼ一定になった。pH 8.6 で生成した不動態皮膜と同様に、pH 13.2 で生成した不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率と τ_a には関連性

Fig. 8 Comparison of the self-activation time, τ_a , with chemical composition and film thickness of the passive film as a function of potential for potentiostatic electrolysis in pH 13.2 fluoride solution.

が認められなかった。

4. 考 察

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中での τ_a の測定結果から酸性のフッ化物水溶液中では低電位側に、中性では高電位側に τ_a のピークが認められ、耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した。アノード分極曲線および XPS の測定結果から以下の挙動が推察される。

pH 1.8 のフッ化物水溶液中、-0.4 V の定電位電解で、耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した。アノード分極曲線から、この電位において、SUS 304 鋼は活性態のピーク電流を示している。Fe, Ni も同様に活性態にあるが、Cr は E_{corr} が -0.3 V にあり不動態を保持している。このことから、pH 1.8 の溶液中、-0.4 V の定電位電解によって、SUS 304 鋼の表面では、Fe が選択溶解して、不動態皮膜中の Cr の濃縮が促進したものと考えられた。XPS の測定結果からも、-0.4 V で生成した不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率が高くなっていることが確認できた。このように酸化物中の Cr 分率が上昇することによって耐硫酸腐食性が上昇したものと考えられた。また、過去の研究^{12)~14)} から SUS 304 鋼の脱不動態化 pH は約 2 以下と報告されている。しか

シアノード分極曲線から、pH 3.1 溶液においても活性態のピーク電流が認められ、フッ化物イオンにより活性化が促進したことがわかった。酸性溶液中においてはフッ化物イオンの作用により Fe が優先的に溶出して不動態皮膜中の Cr 濃度、すなわち内層の酸化皮膜中の Cr 分率が上昇したものと考えられる。さらに図 6 の結果から、水酸化物層の皮膜厚さの増減と F^- 量の増減には対応が認められ、 F^- は水酸化物層に侵入するものと考えられた。

pH 8.6 のフッ化物水溶液中、0.6 V の定電位電解でも、耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した。アノード分極曲線から、この電位における電流密度は、SUS 304 鋼は $6 \times 10^{-3} A \cdot m^{-2}$ 、Cr は $5 \times 10^{-1} A \cdot m^{-2}$ 、Ni は $1 \times 10^{-1} A \cdot m^{-2}$ 、Fe は $5 \times 10^1 A \cdot m^{-2}$ であり、SUS 304 鋼の不動態保持電流密度は、その主要成分に比べて非常に小さかった。XPS の測定結果から、この電位において生成した不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率は上昇しておらず、また、酸化物層の皮膜厚さの影響も認められなかった。上記 pH 1.8 に認められたように、酸化物中の Cr 分率の上昇とともに耐硫酸腐食性が向上する関係は、pH 8.6 で生成した不動態皮膜に関しては認められなかった。0.6 V で耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した原因は、この電位が過不動態溶解直前の電位であり、また不動態保持電流密度が主要成分のそれに比べ極端に小さいことから、不動態皮膜の構造的な要因、たとえば緻密さなど、が影響したものと推定した。この電位以降に過不動態溶解が開始し、Cr の溶解が活発になり、不動態皮膜中の Cr 濃度(酸化物中の Cr 分率)が急激に減少したものと考えられた。なお、杉本ら^{15),16)}はステンレス鋼の人工不動態皮膜の溶解挙動の検討を行い、不動態域から過不動態域までを構成元素の挙動の違いから不動態電位域を 4 つに分け、それぞれの領域での不動態皮膜の特徴を分類し、上述の τ_a がピークを示す 0.6 V の範囲となる 0.4~0.8 V 付近を Fe, Cr ともに不動態を示す本質的不動態と呼び、最も優れた耐食性を示す電位域であると指摘している。

また 0.8 V で生成した不動態皮膜の皮膜内 F^- 量が非常に上昇した。これは過不動態溶解により電極表面と溶液との界面において金属イオン濃度が上昇し、電気的中性を保つためにフッ化物イオンが沖合から界面へ移動して、界面においてフッ化物塩が生成したためと考えられた。実際に 0.6 V までの電解電位では電解終了後の電極表面には金属光沢が残っていたが、0.8 V では茶色の生成物が生じていた。1.0 V では 0.8 V と同様に電解終了時には電極表面に茶色の生成物が生じていたが、蒸留水洗浄で剝離し除去された。このために 0.8 V で生成した不動態皮膜の皮膜内 F^- 量が上昇し、1.0 V では低下したものと考えられた。

pH 13.2 のフッ化物水溶液中では耐硫酸腐食性が優れる不動態皮膜は生成しなかった。pH 8.6 と同様に τ_a に及ぼす不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率、皮膜厚さの影響は認められなかった。また、アルカリ性のフッ化物水溶液においては F^- が不動態皮膜内に侵入しないことがわかった。橘ら⁷⁾は硫酸ナトリウム溶液中で SUS 304 鋼をアノード分極した場合、始めからフッ化物イオンを含む溶液では皮膜中に F^- が取り込まれるが、アノード分極の途中でフッ化物イオンを溶液に添加しても皮膜中には F^- が入らないことを報告している。すなわち、いったん不動態皮膜が安定に生成すると、 F^- は皮膜中には入らなくなることがわかる。このことから、フッ化物水溶液の pH が高くなるに従い、溶液に浸漬した直後に不動態皮膜が安定に生成して、その後の定電位電解で皮膜内に F^- が侵入しなくなるものと推定した。

5. 結 論

全フッ化物濃度、 $[F^-]_{total}$ を $0.5 \text{ kmol} \cdot m^{-3}$ に固定して pH を 1.8~13.2 に変化させたフッ化物水溶液中において SUS 304 鋼を定電位電解した後、 $1.0 \text{ kmol} \cdot m^{-3}$ H_2SO_4 中での自己活性化時間、 τ_a の測定および XPS による表面分析を行い、耐硫酸腐食性と不動態皮膜の組成および皮膜厚さに及ぼす電解電位と pH の影響について検討した。

酸性のフッ化物水溶液中では低電位側(pH 1.8, -0.4 V)に耐硫酸腐食性の優れる不動態皮膜が生成した。XPS の表面解析から、不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率の上昇が確認され、 τ_a との関連性が認められた。アノード分極曲線の測定から、酸性溶液ではフッ化物イオンの活性溶解を促進する作用により、ステンレス鋼表面の Fe が優先的に溶出して、不動態皮膜中への Cr の濃縮が促進するものと考えられた。また水酸化物層の皮膜厚さの増減と皮膜中の F^- 量の増減には関連性が認められ、 F^- は水酸化物層に侵入するものと考えられた。

中性溶液では高電位側(pH 8.6, 0.6 V)に耐硫酸腐食性の優れた不動態皮膜が生成した。pH 1.8 で生成した不動態皮膜とは異なり、不動態皮膜の酸化物中の Cr 分率と τ_a には関連性が認められず、耐硫酸腐食性に不動態皮膜の構造的な要因が作用したものと推定した。

アルカリ性溶液(pH 11.5, 13.2)では耐硫酸腐食性の優れた不動態皮膜は生成しなかった。また F^- が皮膜内に侵入しないことがわかった。

(Received November 4, 1998 ; Accepted February 15, 1999)

文 献

- 1) 柴田俊夫, 岡本 剛; 防蝕技術, 21, 263 (1972)
- 2) 岡本 剛, 橘 孝二, 柴田俊夫, 星野 清; 日本金属学会誌, 38, 117 (1974)

- 3) 瀬尾眞浩, 佐藤教男; 防食技術, 27, 172 (1978)
 - 4) T. Shibata & M. Tanaka; Extended Abstracts of 4th Japan-USSR Corrosion Seminar, p.13 (Japan Society of Corrosion Engineering, 1985)
 - 5) 柴田俊夫, 頓部洋也; 金属表面技術, 39, 824 (1988)
 - 6) 蝕腐食防食協会編; 防食技術便覧, p. 756 (日刊工業新聞社, 1986)
 - 7) 橘 孝二, 水白雅章, 熊谷由希子; 材料と環境, 42, 762 (1993)
 - 8) 山崎 修; 表面技術, 49, 985 (1998)
 - 9) K. Asami, K. Hashimoto & S. Shimodaira; *Corros. Sci.*, 18, 151 (1978)
 - 10) I. Olefjord & L. Wegrelius; *Corros.Sci.*, 31, 89 (1990)
 - 11) E. De Vito & P. Marcus; *Surf. Interface Anal.*, 19, 403 (1992)
 - 12) 小川洋之, 伊藤 功, 田中潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥; 鉄と鋼, 63, 605 (1977)
 - 13) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北皐彦; 鉄と鋼, 63, 614 (1977)
 - 14) 小野山征生, 辻 正宣, 志谷建才; 防食技術, 28, 532 (1979)
 - 15) K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka & N. Hara; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1586 (1993)
 - 16) 杉本克久; 日本金属学会報, 34, 1042 (1995)
- ~~~~~