

アルコール+酸溶液中における金属材料の腐食

榊 孝*¹
石 井 徹*²

Corrosion of Various Metallic Materials in Alcohol-HCl-H₂O Solutions

Takashi SAKAKI
Tooru ISHII

The corrosion behaviors of carbon steel(SS400), stainless steel(SUS304), titanium(Ti) and zirconium(Zr) in alcohol-HCl-H₂O solutions were investigated by performing electrode impedance measurement, polarization curve and immersion corrosion test, and the following results were obtained.

Corrosion rate in acidic alcohol solutions increases with decreasing chain length of the alcohol in the following order; methanol>ethanol>n-butanol. This finding can be mainly explained by the increase of the dielectric constant as the physicochemical property. When HCl and H₂O were both in alcohol solutions, the corrosion rate of various metallic materials increased with increasing HCl content, but decreased with increasing H₂O content in order to form the protective passivation film. H₂O/H⁺ mol ratio in alcohol solutions is a factor which is very important for the passivation reaction process of metals. Titanium and zirconium in particular are easily passivated under H₂O/H⁺ >1.5 in methanol solutions and H₂O/H⁺ >0.4 in ethanol solutions and consequently their corrosion rates decreased remarkably. This finding can be used as a corrosion attack prevention method.

Furthermore, the corrosion resistance measured by the electrode impedance correlated closely to the corrosion rate estimated from the immersion corrosion test of various metals. Therefore, it is found that electrode impedance measurement is expected to be widely used as a rapid corrosion rate measurement method not only in aqueous solution but also in anhydrous solution such as alcohol.

1. 緒 言

非水溶液中において金属材料が激しく腐食することはよく知られており、当社においても本環境における腐食は多く発生している。しかしながら、非水溶液環境における腐食機構に関する文献は極めて少ない¹⁾⁻³⁾。このため、腐食防食技術の深化を目的に、非水溶液中における一連の腐食の研究に着手した。最初に研究に用いた非水溶液(有機溶媒)は、誘電率が大きく、電気化学測定が比較的容易と想定されるアルコール(メタノール, エタノール, n-ブタノール)である。

アルコールの代表例であるメタノールに関しては、有機化学工業における製品の原料あるいは溶媒として多く使用されており、また自動車燃料用混合物としても注目されている。その観点からメタノールの腐食性については幾つかの文献が見られる⁴⁾⁻⁹⁾。一方、炭素数の多いエタノール、プロパノール、n-ブタノールについては重要な化学製品であるにもかかわらず、その腐食性に関する文献は極めて少ない¹⁾。従って、各種金属材料の腐食に及ぼすアルコール種、即ちアルコールの炭素数の違いによる影響については不明な点が多いのが実情である。

無機塩や塩酸を含むアルコール環境において、チタン(Ti)やジルコニウム(Zr)が応力腐食割れを起こ

* 1 技術センター 生産技術室

* 2 技術センター プロセス開発室

すことが知られている¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。その割れ発生には酸濃度と水分濃度が影響することから、それら金属の活性態/不動態の遷移状態に関与する現象であると推定されるが、その詳細は明確にはされていない。

また、水溶液環境において、電気化学的手法である交流インピーダンス法は腐食速度の迅速な測定方法であることが知られ、一部では腐食モニタリング手法としての適用例があるが¹⁵⁾⁻¹⁶⁾、非水溶液中における適用性に関する報告は極めて少ない⁹⁾。

そこで、本研究においては、HCl及び水分濃度を調製したアルコール（メタノール、エタノール、n-ブタノール）溶液中における各種金属材料（炭素鋼、SUS304、チタン、ジルコニウム）の電気化学的試験および浸漬腐食試験を実施した。その知見を基に、金属材料の腐食に及ぼすアルコール種の影響、 H_2O/H^+ モル比を変化した際における不動態化性の可否について、ならびに交流インピーダンス法による腐食速度の迅速な測定方法の適用性などについて考察した。

2. 実験方法

[1] 試料

試料としては市販の炭素鋼 (SS400)、ステンレス鋼 (SUS304)、チタン (Ti) およびジルコニウム (Zr) を用いた。交流インピーダンス測定および直流分極測定では、Fig.1のように切り出したものを試料とし、柄の部分には試験液が直接接触しないように、テフロンシールテープで被覆した。試験面は測定直前に、#400乾式研磨紙にて研磨した。浸漬試験では、概寸 35mm × 15mm × 3mmに切り出した試料を、#400まで湿式研磨した後、#500乾式研磨紙で研磨し、脱脂・乾燥したものをを用いた。



Fig 1 Geometry of the specimen used in electrochemical measurement

[2] 試験液

無水アルコール（試薬特級品）に塩化水素ガスを吹き込むことにより、約 15% HCl 含有無水アルコール溶液とし、これに適量のアルコールと純水を加えることにより、試験液を調製した。実験に供したアルコール種は、メタノール、エタノールおよび n-ブタノールである。試験温度は、交流インピーダンス測定、直流分極測定および浸漬腐食試験ともに、室温（液温度 \approx 293K (20°C)) とした。

[3] 試験装置

交流インピーダンス測定および直流分極測定装置は、北斗電工製 HZ-7000 である。

3. 実験結果

[1] 炭素鋼 (SS400) の腐食¹⁷⁾

(1) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの軌跡は、経時的に変化することから、浸漬後 18ks (5h) 経過するまでのインピーダンス軌跡の経時変化を測定した。その一例としてメタノール系 (0.1N-HCl + 0 ~ 10mass% H_2O) における結果を Fig.2 に示す。非水溶液系では浸漬してしばらく経過した後、インピーダンス値（腐食抵抗値）は急激に低下した。10mass% 含水系におけるインピーダンス値は、浸漬後やや上昇し、その後、低下するが、非水溶液系よりは若干高くなる。このことから、水は SS400 の腐食を抑制する効果があることを示唆している。図示していないが、エタノール系 (0.1N-HCl + 0 ~ 10mass% H_2O)、n-ブタノール系 (0.1N-HCl + 0 ~ 10mass% H_2O) においても、その挙動は Fig.2 と似かよっているが、メタノール系に比べてインピーダンス値が大きい傾向にあることから、腐食性は弱いことが予想される。

(2) 浸漬腐食試験

腐食速度は、浸漬 18ks (5h) 後の試料の質量減少値から算出した。Fig.3 に各種アルコール系における炭素鋼 (SS400) の腐食速度を示す。メタノール系では、水濃度が低い環境ほど腐食速度が大きく、水がある程度系内に存在すると、腐食速度は小さくなる傾向を示す。エタノール系やブタノール系でも同様の傾向が見られるが、メタノール系に比べその変化は小さい。ただし、水が 10mass% 以上存在すると、腐食挙動は同様ではない。後述するが、水の誘電率はアルコールに比べはるかに大きく、酸の解離は促進される。その反面、水の存在により金属水酸化物あるいは酸化物を形

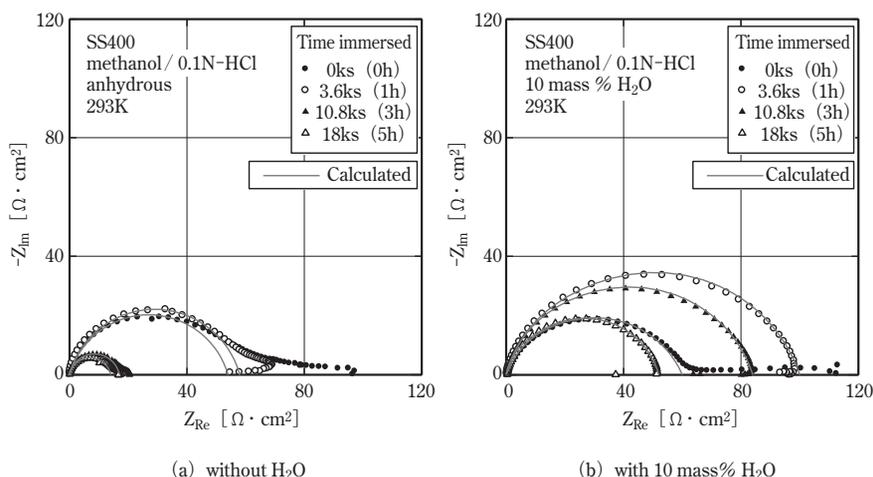


Fig 2 Impedance diagrams for carbon steel (SS400) in methanol-0.1N-HCl solutions without H₂O and with 10 mass% H₂O at 293K

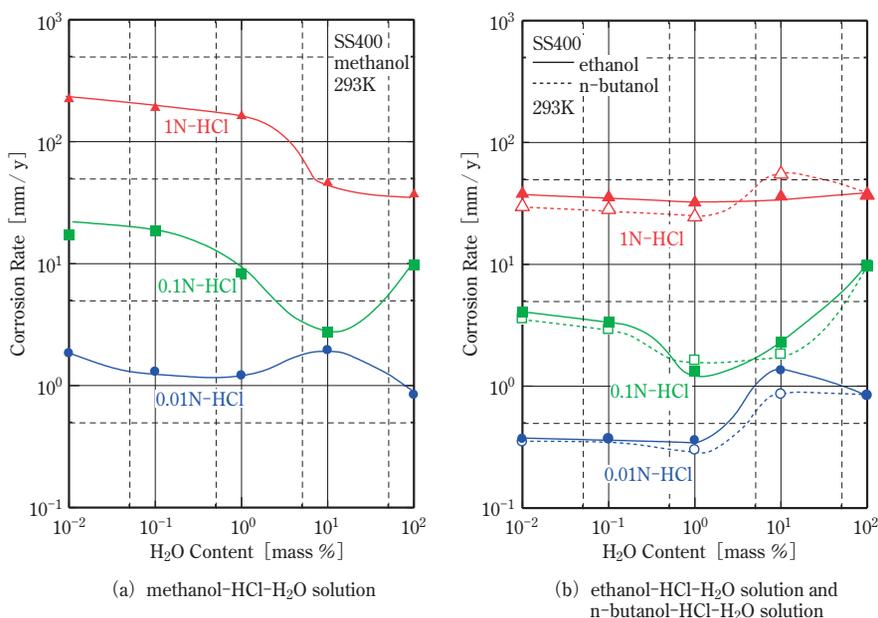


Fig. 3 Effect of H₂O on corrosion rate of carbon steel (SS400) in alcohol-HCl-H₂O solutions for 18ks (5h) at 293K

成し、金属表面を保護する作用もあるため、このような複雑な腐食挙動を示すものと考えられる。酸濃度については、いずれのアルコール種においても、水溶液での挙動と同様、酸濃度の増加とともに腐食速度も増大する。

[2] ステンレス鋼 (SUS304) の腐食¹⁸⁾

(1) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの軌跡は、炭素鋼と同様に、浸漬後 18ks (5h) 経過するまでのインピーダンス軌跡の経時変化を測定した。その一例としてメタノール系 (0.01N-HCl + 0 ~ 10mass% H₂O) における SUS304

の結果を Fig.4 に示す。非水溶液系では約 3.6ks (1h) で安定化した。10mass% 含水系では、18ks (5h) 経過しても安定化しない。10mass% 含水系でのインピーダンス値 (腐食抵抗値) は、非水溶液系に比べて 2桁ほど大きく、時間と共に更に大きくなる。これは、水の存在によって SUS304 が不動態化し易くなることを示唆している。図示していないが、エタノール系 (0.1N-HCl + 0 ~ 10mass% H₂O)、n-ブタノール系 (0.1N-HCl + 0 ~ 10mass% H₂O) においても、その挙動は Fig.4 と似かよっているが、メタノール系に比べてインピーダンス値は大きい傾向にあることから、腐食性は弱いことが予想される。

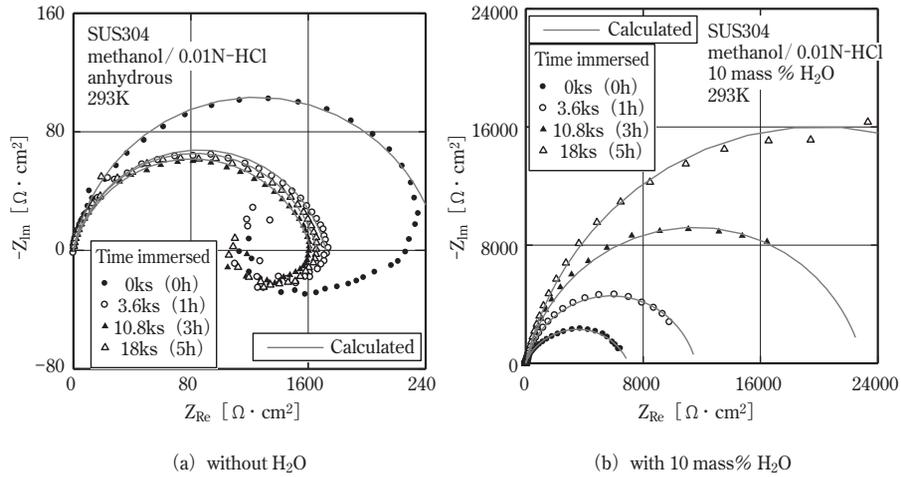


Fig 4 Impedance diagrams for stainless steel (SUS304) in methanol-0.1N-HCl solutions without H₂O and with 10 mass% H₂O at 293K

(2) 浸漬腐食試験

腐食速度は、浸漬 18ks (5h) 後の試料の質量減少値から算出した。Fig.5 にメタノール系及びエタノール系における SUS304 の腐食速度を示す。水濃度が非常に低い (10^{-2} mass% H₂O) 環境では、不動態皮膜が形成されないため、SUS304 の腐食速度は大きい。水濃度が高くなると、不動態皮膜が形成され、腐食速度は急激に低下する。Anna¹⁹⁾ はメタノール + 0.1M-LiClO₄ + 0.01N-HCl 溶液中における SUS304L の分極曲線に及ぼす水分添加の影響を調べ、5mass% H₂O 添加で不動態化するのを認めており、本結果とも一致している。

酸濃度については、水溶液での挙動と同様、酸濃度の増加とともに腐食速度も増大する。SUS304 の脱不動態化 pH は 2.0 とされており²⁰⁾、これは水溶液系では 0.01N-HCl に相当し、Fig.5 から明らかなように不動態化によって耐食性を有することが分かる。本試験においては、0.1N-HCl 水溶液 (pH = 1.0) でも腐食がほとんど進行していないのは、試験時間が 18ks (5h) と短く、大気中で形成された酸化皮膜が未だ残存しているためと推定される。エタノール系における腐食速度はメタノール系に比べて小さく、この腐食挙動は炭素鋼と同様である。

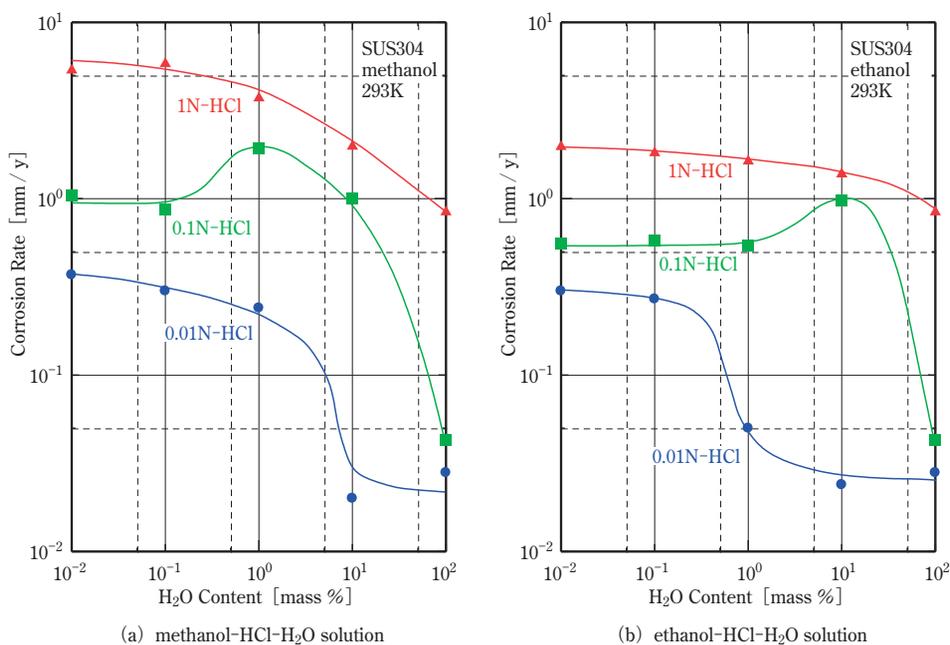


Fig. 5 Effect of H₂O on corrosion rate of stainless steel (SUS304) in alcohol-HCl-H₂O solutions for 18ks (5h) at 293K

[3] チタン (Ti) の腐食

(1) 交流インピーダンス測定

チタンは、浸漬してから安定化するまで少し時間を要するため、浸漬後 180ks (50h) 経過するまでのインピーダンス軌跡の経時変化を測定した。なお、交流インピーダンス法は、測定中電位が一定となるように試料電位を規制するため、チタンの場合、自然浸漬電位の経時変化と異なる挙動を示す。そこで、試料を多数同時に浸漬して、時間毎にそれぞれの試料を用いてインピーダンスを測定した。インピーダンス軌跡から求めた腐食抵抗値を Fig.6 に示す。浸漬直後が最も低く、その後、経時的に上昇し、72ks (20h) 程度で安定する。また低周波数まで測定しても、半円は実数軸 (横軸) と交差することはなく、半円は閉じないとい

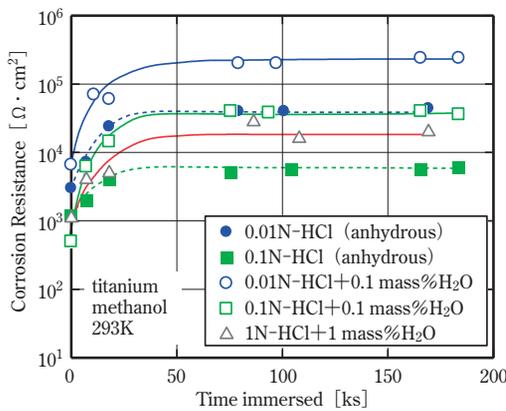


Fig. 6 Change in corrosion resistance with immersion time of titanium (Ti) in methanol-HCl-H₂O solutions for 180ks (50 h) at 293K

うことも、チタンのインピーダンス軌跡の特徴である。この軌跡を描く理由は、界面電気容量が非常に大きくなっているためである。腐食時の界面容量は、SS400 や SUS304 では概ね 50 ~ 500 μF/cm² 程度であったが、チタンでは 500 ~ 10,000 μF/cm² まで上昇する。この界面電気容量増加現象について、渡辺ら²¹⁾ は、水溶液系におけるチタンの腐食挙動の研究において考察している。チタンの電位が活性溶解域に移行するに従って、チタンの電気二重層容量は大きくなり、その原因は内部ヘルムホルツ層の吸着水素量の増大にあるとしている。

(2) 浸漬腐食試験

当初、浸漬時間は SS400 や SUS304 と同様に 18ks (5h) としたが、浸漬前に形成された酸化皮膜の強固さによって腐食速度への影響にばらつきがみられたため、チタンの浸漬時間は 259ks (72h) とした。メタノール系及びエタノール系におけるチタンの腐食速度に及ぼす水濃度の影響を、Fig.7 に示す。水が殆ど存在しない領域では、いずれの HCl 濃度においても激しく腐食する。しかし、水濃度の影響は顕著であり、水濃度が高くなると不動態化が起り、腐食は著しく抑制される。HCl 濃度が高くなると、不動態化に必要な水濃度も高くなる。

[4] ジルコニウム (Zr) の腐食

(1) 交流インピーダンス測定

ジルコニウムについても、交流インピーダンス測定

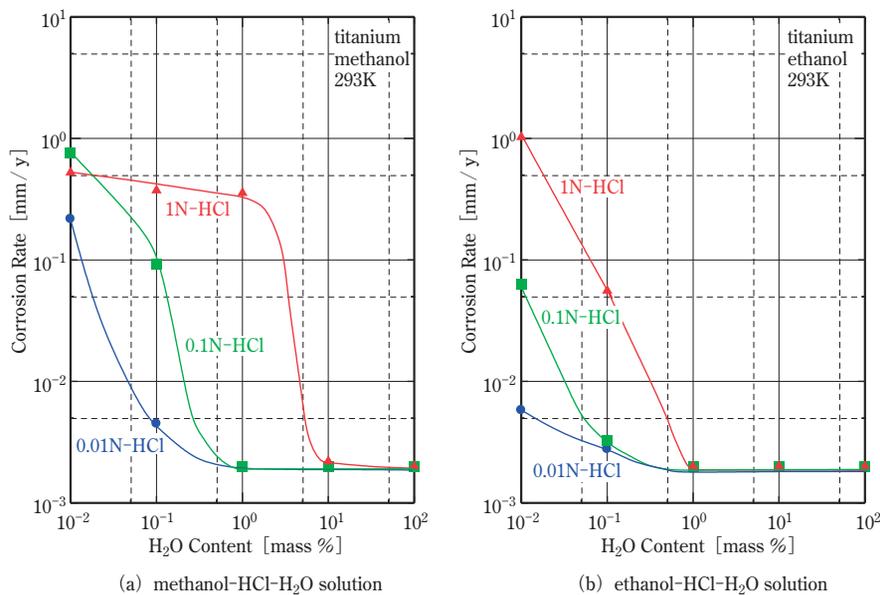


Fig. 7 Effect of H₂O on corrosion rate of titanium (Ti) in alcohol-HCl-H₂O solutions for 259ks (72 h) at 293K

時間は、チタンと同様に安定化するまでに時間を要するため 252ks (70h) とした。インピーダンス軌跡から求めた腐食抵抗を Fig.8 に示す。浸漬直後が最も高く、その後低下する。この傾向はチタンとは逆である。またチタンでは、インピーダンス軌跡の半円が閉じないという特徴があったが、ジルコニウムは誘導性を描くことが多く、ステンレス鋼に近い軌跡である。界面電気容量は、経時的に大きくなるが、チタンと比べると低い。

(2) 浸漬腐食試験

浸漬時間はチタンと同様に 259ks (72h) とした。メタノール系及びエタノール系におけるジルコニウムの腐食速度に及ぼす水濃度の影響を、Fig.9 に示す。

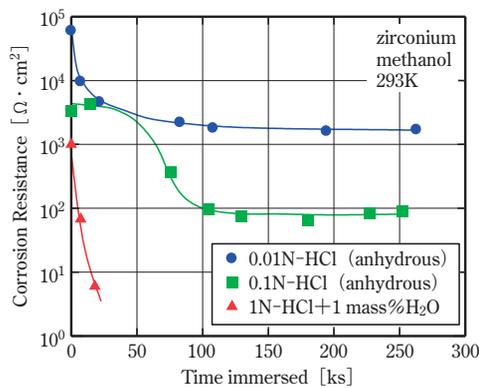


Fig. 8 Change in corrosion resistance with immersion time of zirconium (Zr) in methanol-HCl-H₂O solutions for 252ks (70 h) at 293K

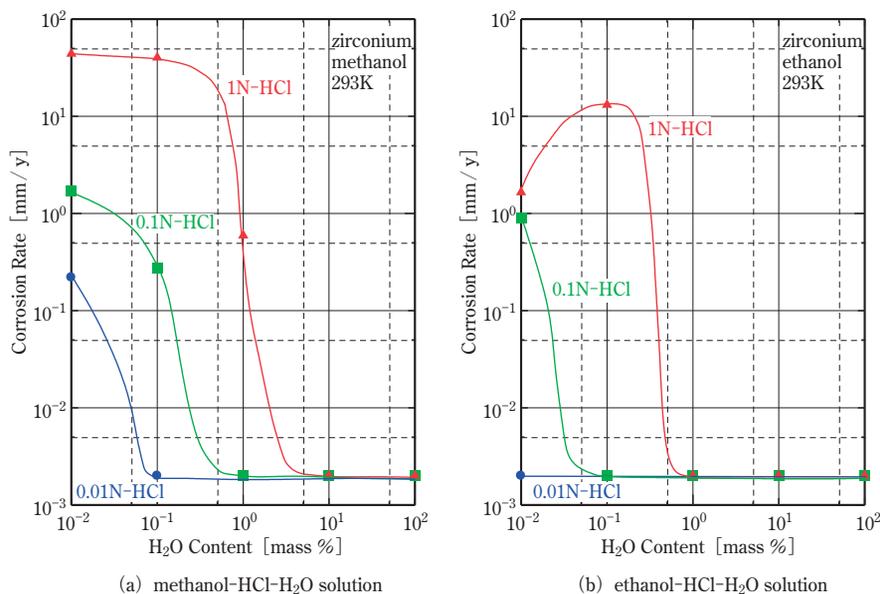


Fig. 9 Effect of H₂O on corrosion rate of zirconium (Zr) in alcohol-HCl-H₂O solutions for 259ks (72 h) at 293K

ジルコニウムは耐塩酸材料として用いられているが、水が殆ど存在しない領域では、いずれの HCl 濃度においても激しく腐食し、その腐食速度はチタンよりも遥かに大きい。チタンと同様、水濃度の影響は顕著であり、低塩酸 (0.01N) 溶液ではチタンよりも低水分で不動態化し、腐食速度は著しく低下する。

4. 考 察

[1] 腐食に及ぼすアルコール種の影響

各種金属材料の腐食はアルコール種によって大きく異なっている。その理由を解明するには各種アルコールと水の腐食に関与すると思われる主要物性を知る必要があり、Table 1 に示す。アルコール中の溶存酸素は水に比べて7~9倍ほど大きく、溶存酸素による腐食への影響は水溶液より大きいと考えられる。また、アルコールの比誘電率、比導電率、粘度などによってもアルコールの腐食性は変化することが示唆される。Fig.3 に示した炭素鋼の腐食速度を縦軸に、またアルコール炭素数を横軸に整理し直すと Fig.10 (a) のように示される。腐食速度はアルコールの炭素数の増加と共に減少する。Fig.10 (b) には縦軸に比誘電率を示しているが、比誘電率はアルコールの炭素数の増加と共に減少しており、腐食挙動と一致している。即ち、腐食に及ぼすアルコール種の影響は、主としてアルコール溶液中における酸のイオン解離能力、即ち比誘電率に支配されているものと推察される。

Table 1 Physicochemical properties of water and alcohol at 298K

| | methanol | ethanol | n-butanol | water |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Dielectric constant | 32.6 | 24.3 | 17.1 | 78.5 |
| Solubility of oxygen [mol/ L] | 9.28×10^{-3} | 9.02×10^{-3} | 7.89×10^{-3} | 1.10×10^{-3} |
| Specific conductivity [S/ cm] | 1.6×10^{-1} | 4.3×10^{-2} | 5.9×10^{-3} | 5.6×10^{-1} |
| Dynamic viscosity [mPa·S] | 0.61 | 1.19 | 2.95 | 1.00 |
| Diffusion coefficient H ⁺ [cm ² / s] | 1.3×10^{-5} | 4.1×10^{-6} | 1.1×10^{-6} | 8.7×10^{-5} |

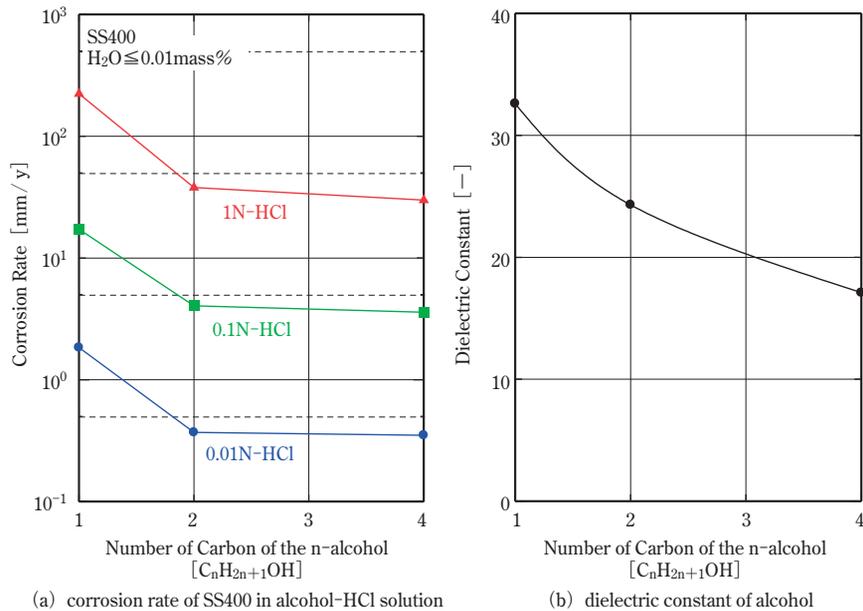


Fig.10 Dielectric constant and corrosion rate of carbon steel (SS400) in primary alcohols different chain length (methanol, ethanol, n-butanol) with addition of HCl (0.01N, 0.1N and 1N) for 18ks (5 h) at 293K

[2] 腐食に及ぼす H₂O / H⁺モル比の影響

各種金属材料の腐食速度は、酸濃度が増すほど増加し、水濃度が増すほど減少する傾向が見られた。金属材料の腐食は、主としてその金属が活性領域に維持されるか、あるいは不動態に維持されるかによって決定される。その一例としてメタノール+0.01N-HCl+0~15mass% H₂O 溶液中におけるチタン (Ti) の分極曲線を Fig.11 に示す。0.01N-HCl 系では水濃度が 0.3mass% 以下では活性溶解のみであり 0.5mass% 以上で初めて不動態領域が見られるようになる。図示していないが、0.1N-HCl 系では、0.8mass% 以上、0.5N-HCl 系では、1.9mass% 以上、1N-HCl 系では 4mass% 以上で不動態領域が見られた。このように、アルコール溶液中において金属材料が不動態化するには、H₂O / H⁺モル比が重要な因子であることが示唆された。そこで、これまでのメタノール溶液中における各種金属材料の腐食速度を縦軸に、H₂O / H⁺モル比を横軸として整理し直すと Fig12 のとおりである。

アルコール中において不動態化し難い炭素鋼 (SS400) やステンレス鋼 (SUS304) では、腐食領域と防食領域は明確に分離し難い。一方、不動態化し易いチタン (Ti) やジルコニウム (Zr) では明確に現れ、メタノール系では H₂O / H⁺モル比が 1.5、図示していないが、

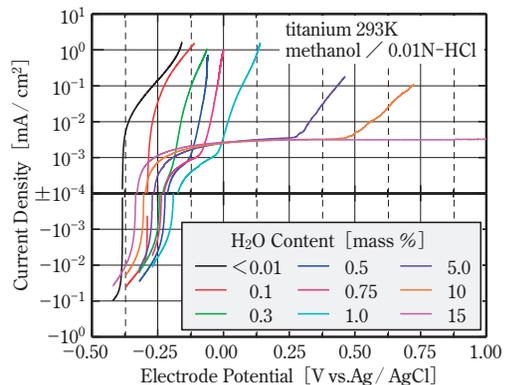


Fig.11 Polarization curves for titanium (Ti) in methanol-0.01N-HCl-H₂O solutions at 293K

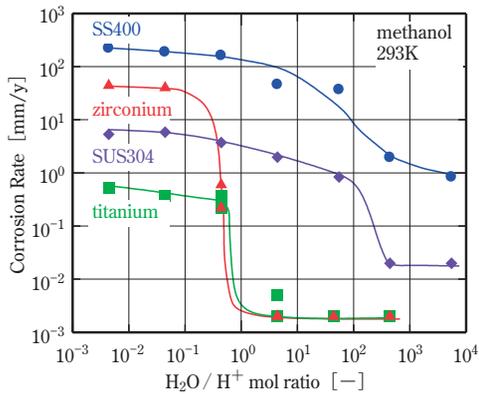


Fig.12 Effect of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ mol ratio on corrosion rate of various metallic materials in methanol-HCl- H_2O solutions at 293K

エタノール系では 0.4 を越えると腐食速度は著しく低下する。この挙動は、分極曲線における不動態化の可否に必要な $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ モル比の関係とも一致している。

[3] 腐食抵抗と腐食速度の相関性

腐食抵抗の逆数は、腐食のし易さを表わしている。すなわち、下式の関係が成り立つはずである。

$$r_{\text{corr}} = K/R$$

ここで、 r_{corr} : 腐食速度 [mm/y] or [A/cm²]、R: 腐食抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]、K: 比例係数 [mm/y · $\Omega \cdot \text{cm}^2$] or [V] である。

交流インピーダンス法により得られた腐食抵抗の逆数と、浸漬試験により求めた腐食速度との関係を、Fig13 に示す。なお、横軸の腐食抵抗の逆数値は、炭素鋼とステンレス鋼の場合には 3.6ks (1h) 毎に 18ks (5h) まで測定した腐食抵抗の逆数の平均値、チタンとジルコニウムの場合には約 36ks (10h) 毎に 180ks (50h) まで測定した腐食抵抗の逆数の平均値とした。

これらのデータを基に、最小 2 乗近似して求めた直線の傾き (比例係数:K) は、Table 2 のとおりであり、

また決定係数 (R^2 値) も 0.92 ~ 0.97 であり相関性は極めて良好である。

炭素鋼 (SS400) やステンレス鋼 (SUS304) の K 値は 0.0297V であり、水流らが報告している種々の水溶液中での鋼の K 値 (0.0209V)¹⁶⁾ より少し高い値である。また、西方によると高温熔融塩環境では熔融塩の種類が異なると K の値が大きく変化することが報告されている²²⁾。今回のアルコール系での K 値が水溶液系に比べて高い理由は、定かではないが、水溶液系とは腐食反応機構が異なるためと推察される。

ジルコニウムのデータ点数は少ないものの直線関係が認められ、ジルコニウムの K 値 (0.0215V) は SS400 や SUS304 に比較的近い値を示した。

一方、チタン (Ti) の K 値 (0.274V) は、炭素鋼 (SS400)、ステンレス鋼 (SUS304) およびジルコニウム (Zr) よりもかなり大きい値を示す。この原因は現在のところ不明であるが、チタンが活性溶解するときには、金属界面に水素化物皮膜が形成される¹⁹⁾ と考えられることから、この皮膜の抵抗が腐食抵抗にプラスされ、相関係数を押し上げている可能性がある。

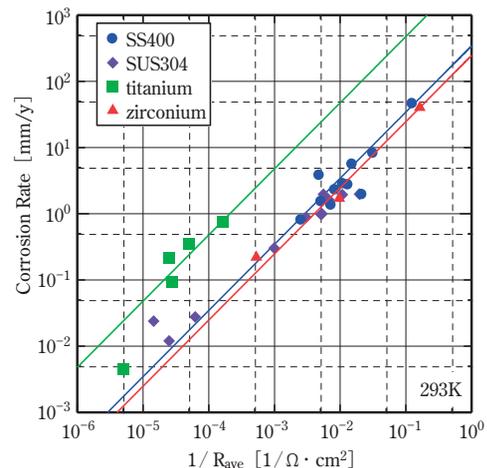


Fig.13 Relationship between reciprocal resistance, $1/R$ obtained from impedance diagram and corrosion rate in alcohol-HCl- H_2O solutions at 293K

Table 2 Proportionality constant values obtained by relationship between reciprocal resistance ($1/R$) and corrosion rate in alcohol-HCl- H_2O solutions at 293K

| Metallic material | Proportionality constant value K | |
|--|--|---|
| | V | $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mm} / \text{y}$ |
| carbon steel (SS400) stainless steel (SUS304) | 0.0297 Calculated as dissolution of M^{2+} | 345 |
| titanium (Ti) | 0.274 Calculated as dissolution of M^{2+} | 4769 |
| zirconium (Zr) | 0.0215 Calculated as dissolution of M^{4+} | 247 |

いずれにしても、各種金属材料の腐食速度は、腐食抵抗の逆数と良好な相関関係が認められることから、交流インピーダンス法は腐食速度の迅速判定法(約1.8ks (0.5h) で測定可能)として有効な手段となると考えられる。

5. 結 言

アルコール+酸溶液中における金属材料の腐食挙動を交流インピーダンス法、直流分極法および浸漬腐食試験により調べた。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

[1] アルコール+酸溶液中における各種金属材料の腐食速度は、水溶液に比べて大きい。また、腐食に及ぼすアルコール種の影響は、炭素数が小さいほど大きい。その腐食性の差異は、主としてアルコールの誘電率の違いに起因しているものと推定される。

[2] 各種金属材料の腐食速度は、酸濃度が増すほど増加し、水濃度が増すほど減少する傾向にある。アルコール溶液中において金属材料が不動態化するには、 H_2O/H^+ モル比が重要な因子である。不動態化し易いチタン (Ti) やジルコニウム (Zr) は、メタノール系においては H_2O/H^+ モル比が1.5、エタノール系においては0.4を越えると不動態化により腐食速度は著しく低下する。この知見により腐食を防止することが可能となる。

[3] 浸漬腐食試験で得られた各種金属材料の腐食速度は、腐食抵抗と良好な相関性がある。したがって、交流インピーダンス法は、水溶液系と同様に非水溶液系(アルコール系)においても腐食速度の迅速な測定方法として極めて有用である。

参考文献

- 1) Peter Hronsky, *Corrosion*, 37 (3), 161-170 (1981)
- 2) J.J.Demo, *Corrosion*, 24 (5), 139-149 (1968)
- 3) Ewald Heitz : *Corrosion of Metals in Organic Solvents in Advances in Corrosion Science and Technology*, Fontana, M.G. and Staehle, R.W., ed, (Plenum Press, New York), 4, 149-243 (1974)
- 4) 松倉亀雄、佐藤一昭、小甲康二、鉄と鋼、62 (8)、1025-1034 (1976)
- 5) 戸嶋茂郎、水流 徹、春山志郎、中川善隆、広瀬祐輔、日本金属学会誌、54 (9)、1018-1023 (1990)
- 6) 戸嶋茂郎、水流 徹、中川善隆、広瀬祐輔、日本金属学会誌、55 (4)、419-423 (1991)
- 7) 細谷敬三、杉本克久、日本金属学会誌、59 (6)、646-652 (1995)
- 8) 細谷敬三、杉本克久、日本金属学会誌、59 (8)、833-839 (1995)
- 9) 細谷敬三、杉本克久、日本金属学会誌、61 (3)、209-215 (1997)
- 10) 瀬川重忠、森 憲二、高村 昭、下瀬高明、防食技術、13 (5)、214-217 (1964)
- 11) I.D.Meshcheryakova, T.P.Kashcheeva, and M.L.Rutkovskii, *Translated from Zashchita Metallov*, 6 (3), 286-289 (1970)
- 12) G.C.Palit and K.Elayaperumal, *Corrosion*, 32 (7), 276-282 (1976)
- 13) D.J.Simbi and J.C.Scully, *Corrosion*, 53 (4), 298-305 (1997)
- 14) 春名 匠、山本雅則、柴田俊夫、日本金属学会誌、63 (10)、1327-1331 (1999)
- 15) 水流 徹、春山志郎、防食技術、27 (11)、573-579 (1978)
- 16) 水流 徹、前田 龍、春山志郎、防食技術、28 (12)、638-644 (1979)
- 17) 石井 徹、榊 孝、腐食防食学会主催 第61回材料と環境討論会、439-442 (2014)
- 18) 榊 孝、石井 徹、腐食防食学会主催 第61回材料と環境討論会、443-446 (2014)
- 19) P.L.DE.ANNA, *Corrosion Science*, 25 (1), 43-53 (1985)
- 20) 小野山征生、辻 正宣、志谷健才、防食技術、28 (10)、532-539 (1979)
- 21) 渡辺 孝、内藤浩光、中村 泰、日本金属学会誌、50 (8)、734-739 (1986)
- 22) 西方 篤：材料と環境、48 (11)、686-692 (1999)

