

論 文

極低炭素鋼板のりん酸塩処理性および穴あき
腐食に及ぼす鋼中 P の影響

© 1986 ISJ

高尾 研治*・安田 顕*・小林 繁*
市田 敏郎*²・入江 敏夫*Effect of Phosphorus on Phosphatability and Perforation
Corrosion Resistance of Ultra-low Carbon Steel SheetKenji TAKAO, Akira YASUDA, Shigeru KOBAYASHI,
Toshio ICHIDA and Toshio IRIE

Synopsis :

The influence of phosphorus on both the phosphatability and perforation corrosion resistance of ultra low-carbon Al-killed steel sheets were investigated. Results are summarized as follows;

(1) Phosphorus in ultra low-carbon steel sheets was beneficial in refining the grain and increasing the coverage area of a phosphate layer on the steel surface. The steel sheet containing 0.07 wt% phosphorus has excellent phosphatability.

(2) Phosphorus in steel accelerated the pickling rate of the steel in acid solutions. The rest potential of P-containing steels in a zinc phosphating bath moved to noble direction more rapidly than the steels without phosphorus. This fact means that the former shows the higher formation rate of the phosphate layer than that of the latter. The effect is possibly caused by the depolarization due to phosphorus in steel.

(3) The increase in the phosphorus content of steel reduced the weight loss of both bare cold-rolled steel sheets and phosphated ones in cyclic corrosion tests. The addition of phosphorus to steel improved perforation corrosion resistance. This effect was more pronounced in phosphated steel sheets.

(4) Phosphorus in steel also improved perforation corrosion resistance after painting.

1. 結 言

自動車車体軽量化の要請に伴い、高張力冷延鋼板が使用される例が多くなってきた。中でも極低炭素鋼に P を添加し高張力化した鋼板は高 r 値・高延性を示し、自動車車体用鋼板として極めて優れたプレス成形性を有している¹⁾。一方、自動車用鋼板はプレス成形性ととも、りん酸塩処理性・耐食性などの諸特性が、車体防錆の見地から必要とされる。一般に、自動車車体には防錆および美装のため、りん酸塩化成皮膜と 3 層の有機塗膜からなる複合塗装が施されるが、このうち塗装前下地処理であるりん酸塩処理性は、塗装後の美観および耐食性に大きな影響を与えるファクターとして重要視されている。これまで、鋼中 P が鋼板のりん酸塩処理性に及ぼす影響については、若野ら²⁾により表面濃化の影響を中心に検討がなされ、酸化物として存在する P によりりん酸塩結晶の成長が抑制されることが指摘されている。また、

KARGOL ら³⁾は鋼中 P の影響によりりん酸塩皮膜の被覆率が低下すると報告している。しかしながら、これらはいずれも鋼中 C 量が 0.01 wt%~0.05 wt% 程度の低炭素鋼に関するものであつて、鋼中 C 量が 0.002 wt%~0.003 wt% で、鋼板表層への不純物元素の表面濃化量の少ない極低炭素鋼連続焼鈍材において鋼中 P がりん酸塩処理性および耐食性に与える影響についての報告例はみられない。そこで今回、極低炭素鋼板に P を添加した時のりん酸塩処理性について、検討を行った。また、冷延鋼板・りん酸塩処理鋼板および塗装板について、耐穴あき腐食性を調査したので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試鋼

りん酸塩処理性の実験に使用した供試鋼化学成分を、Table 1 に示した。供試鋼は P 含有量を 0.01, 0.04, 0.07 wt% と 3 水準変化させた、C : 0.002 wt%, Nb :

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 21 日受付 (Received Oct. 21, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of samples (wt%) I.

	C	Si	Mn	P	Al	Nb	N
A	0.002	0.028	0.14	0.013	0.008	0.010	0.0046
B	0.002	0.023	0.14	0.039	0.017	0.009	0.0038
C	0.002	0.029	0.14	0.074	0.010	0.010	0.0039

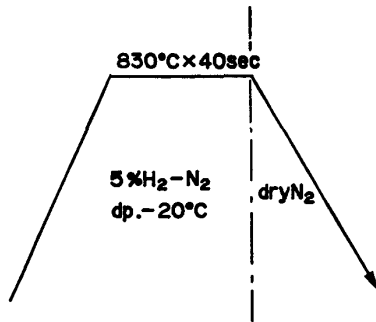


Fig. 1. Annealing condition.

Table 2. Chemical compositions of samples (wt%) II.

	C	Si	Mn	P	Al	Nb	N
Extra low C	0.003	0.010	0.21	0.011	0.065	0.017	0.0014
Extra low C-P	0.003	0.017	0.19	0.067	0.075	0.027	0.0029

0.01 wt% の極低炭素アルミキルド鋼板であり、実験室的に真空溶解・分塊粗圧延 (板厚 30 mm) ・仕上圧延 (加熱温度 1250°C, 熱延仕上温度 880°C, 3 パス, 仕上板厚 3.5 mm) ・硫酸酸洗・冷間圧延 (板厚 0.7 mm) ・電解脱脂を施された後、Fig. 1 に示した連続焼鈍を想定した熱サイクルで焼鈍を行い、試験に供した。

また、耐穴あき腐食性試験用としては、Table 2 に示した成分の板厚 0.8 mm の商用冷延鋼板連続焼鈍材を供試鋼とした。

2.2 りん酸塩処理

りん酸塩処理は市販の ClO₃ 系処理液 (日本ペイント (株) 社製 グラノジン SD2000N-1) を用い、浸漬法により行つた。前処理として、脱脂 (リドリン 200 To, 53°C, 2 min スプレー) → 水洗 (20°C, 30 s スプレー) → 表面調整 (20°C, 20 s スプレー) を行い、りん酸塩処理条件として、1) 処理液中の遊離酸度 2) 促進剤濃度 3) 処理時間を変化させて、りん酸塩処理後のりん酸塩皮膜特性を調べた。遊離酸度は、りん酸塩処理液 10 ml を 0.1 N NaOH で滴定した時、第一終点までに要する量 (cc) であり、浴中の遊離のりん酸濃度を示す値である。本実験において、浴中の遊離酸度の調整は NaOH 溶液を添加することによつて行つた。本実験で使用した

浴中での遊離酸度は、pH と一義的に対応し、次式のよ
うな関係が成り立つた。

$$pH = 2.93 - 0.491 nFA \dots\dots\dots (1)$$

FA : 遊離酸度 (cc)

また、促進剤は NaNO₂ であり、りん酸塩処理液 70 ml をサッカロメーター中に満たし、スルファミン酸を 3 g 加えて、発生した N₂ ガス量 (cc) を促進剤濃度 (Ac) とした。

2.3 りん酸塩皮膜特性評価

りん酸塩処理後のりん酸塩皮膜特性評価は、1) X線回折による P 比 (Phosphophyllite の (100) 面と Hopeite の (020) 面の X線ピーク強度比) の測定⁴⁾、2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による結晶形状観察および析出結晶数の測定、3) 酸素還元電流密度による被覆率の測定⁵⁾ により行つた。酸素還元電流密度測定は、大気開放下、pH 12 の NaOH 水溶液中において、試料を浸漬電位から 480 s/V の走査速度で、カソード分極を行い、-600 mV (vs. S. C. E) の電位で試料のりん酸塩皮膜非被覆部から流れる電流密度を測定することにより行つた。また、りん酸塩処理浴中 (遊離酸度 1.0) の促進剤 NaNO₂ の添加量を変化させてりん酸塩処理を行つた時の、鋼板表面の自然電極電位の経時変化を測定した。

2.4 鋼板の表面分析および酸溶解性調査

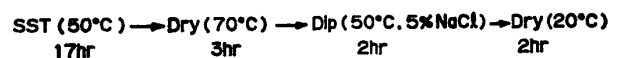
焼鈍後の鋼板表面の深さ方向の元素分布および表面調整後の鋼板表面への吸着元素分布を、ARL 社製 2 次イオン質量分析装置 (IMMA) を用いて測定した。

また、酸中での鋼板の酸溶解性を評価するために、60°C 1 N HCl 溶液中に 10 min 鋼板を浸漬した後の酸洗減量を測定した。

2.5 耐穴あき腐食性評価

冷延鋼板およびりん酸塩処理鋼板の耐穴あき腐食性は、Fig. 2 に示したサイクル腐食試験 (CCT1) 30 サイクル後の腐食減量測定により評価した。また、りん酸塩処理鋼板の一部は、市販のカチオン電着塗料 (パワートップ U-30 グレイ : 日本ペイント (株) 社製) により

CCT I Cycle :



CCT II Cycle :

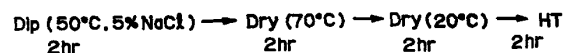


Fig. 2. The schematic diagram of cyclic corrosion tests.

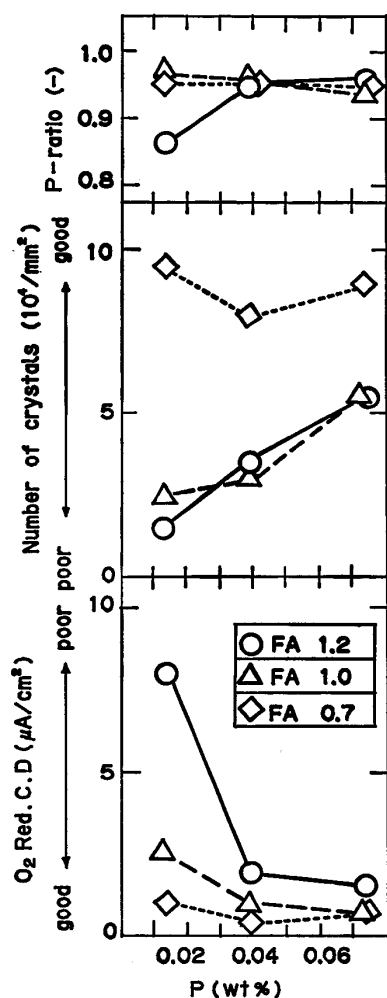


Fig. 3. Effect of phosphorus in steels on phosphatability for zinc phosphate solutions with different free-acid values.

20 μm の電着塗装を施し、180°C で 20 min 焼付けた後、カッターナイフでスクラッチを入れ、Fig. 2 に示したサイクル腐食試験 (CCT2) に供した。CCT2 90 サイクル後のスクラッチ部の最大板厚減少値を測定し、塗装後の耐穴あき腐食性を評価した。

3. 実験結果

3.1 リン酸塩処理性

Fig. 3 に、リン酸塩処理浴中の促進剤濃度を一定にし、遊離酸度を変えた時の、リン酸塩処理 120 s 後の皮膜特性-P 比・析出結晶数および酸素還元電流密度を示した。遊離酸度が 0.7 および 1.0 の時、いずれの鋼板とも P 比および被覆率は良好である。遊離酸度が 1.2 と高くなると、0.01 wt% P 添加鋼の皮膜は、P 比の低下および酸素還元電流密度の著しい上昇がみられる。また、いずれの鋼板についても、遊離酸度が高くなるに従って析出結晶数が減少し、リン酸塩結晶が粗大化する傾向がある。

このように、リン酸塩皮膜特性は、リン酸塩処理浴中の遊離酸度により強く影響を受ける。

しかしながら、鋼中に P を 0.04 wt% 以上含有する鋼板は、遊離酸度が 1.2 の浴で処理しても、P 比の低下や被覆率の減少はみられない。また、析出結晶数も、鋼中 P 含有量の増加に伴い増加する。すなわち、P 添加鋼は、良好なりん酸塩皮膜の得られる浴条件の範囲が広い。

Photo. 1 に、リン酸塩処理 10 s 後の、析出りん酸塩結晶の SEM 写真を示した。0.01 wt% P 添加鋼・0.07 wt% P 添加鋼ともに、遊離酸度 0.8・促進剤濃度 1.5 の条件下で処理したものは、遊離酸度 1.0・促進剤濃度 1.0 の場合と比較して析出結晶数が多い。すなわち、りん酸塩処理初期における結晶の析出は、処理浴中の遊離酸度を高く、促進剤濃度を低くすることにより阻害される。また、鋼中 P 量の違いによるりん酸塩処理性をみると、鋼中 P 量の多いものの方が析出結晶数が多い。特に、遊離酸度 1.0・促進剤濃度 1.0 の条件で、P 量による差が大きい。この条件下で、0.01 wt% P 添加鋼が $0.3 \times 10^4/\text{mm}^2$ と析出結晶数が極端に減少するのに対し、0.07 wt% P 添加鋼は $4.7 \times 10^4/\text{mm}^2$ と 0.01 wt% P 添加鋼を遊離酸度 0.8・促進剤濃度 1.5 で処理した時 ($5.7 \times 10^4/\text{mm}^2$) と同等の析出数になっている。すなわち、鋼中に P が存在することにより、りん酸塩処理初期における結晶の析出が促進されている。

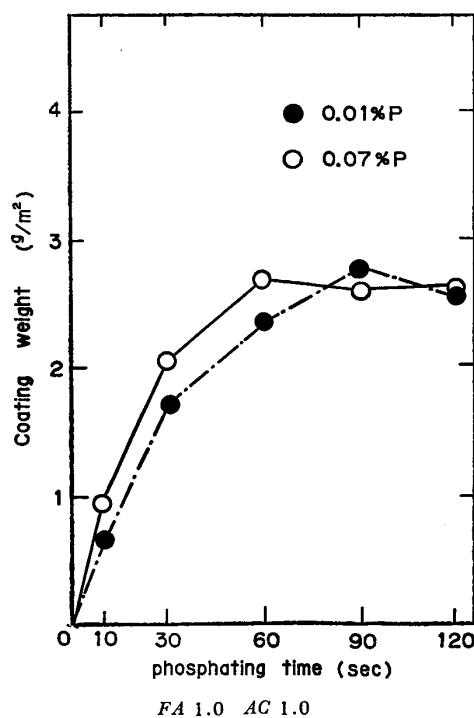
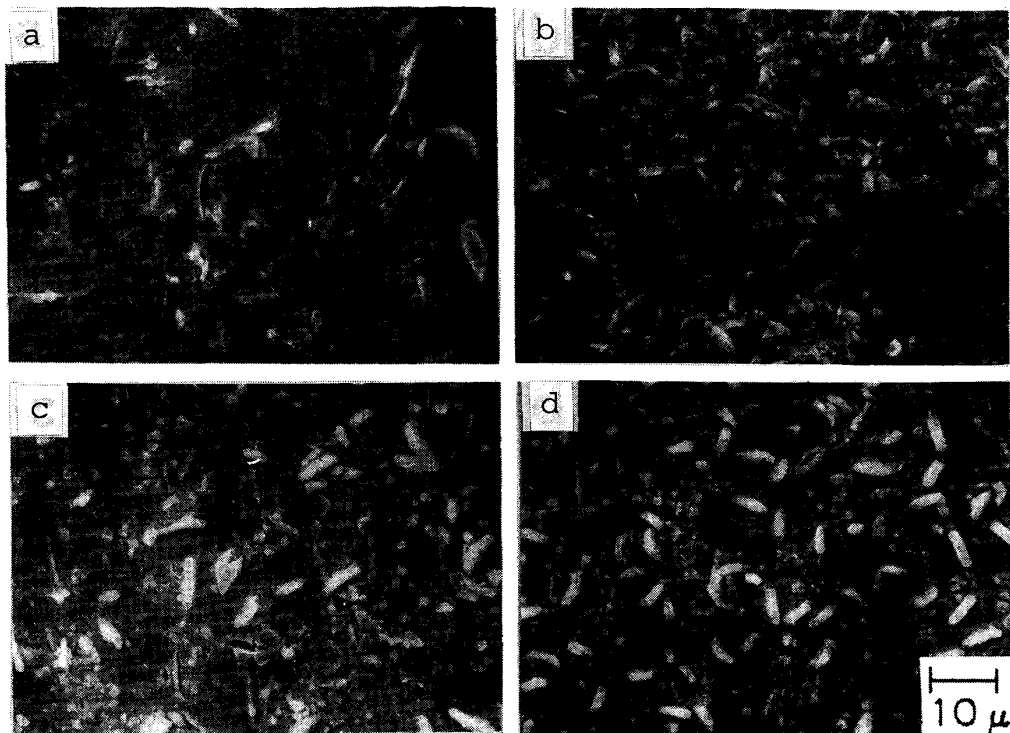


Fig. 4. Changes in coating weight with phosphating time.



Solution	Specimen	Number of crystals
a : FA 1.0 Ac 1.0	0.01% P-steel	$0.3 \times 10^4 / \text{mm}^2$
b : FA 0.8 Ac 1.5	0.01% P-steel	$5.7 \times 10^4 / \text{mm}^2$
c : FA 1.0 Ac 1.0	0.07% P-steel	$4.7 \times 10^4 / \text{mm}^2$
d : FA 0.8 Ac 1.5	0.07% P-steel	$7.2 \times 10^4 / \text{mm}^2$

Photo. 1. Scanning electron micrographs of zinc phosphate on steel after dipping for 10s in zinc phosphate solutions.

Fig. 4 に、遊離酸度 1.0・促進剤濃度 1.0 の処理浴において、処理時間を変えた時のりん酸塩皮膜の付着量経時変化を示した。0.01 wt% P 添加鋼の皮膜重量が飽和するまでに、90 s 要しているのに対し、0.07 wt% P 添加鋼は 60 s ですでに飽和し、りん酸塩処理初期における反応性が高い。SEM 観察によると、初期析出結晶数の多い 0.07 wt% P 添加鋼は、造膜速度も速く、処理 120 s 後においても、0.01 wt% P 添加鋼の皮膜と比較して、ち密で微細な結晶が得られている。つまり、りん酸塩処理初期におけるりん酸塩結晶の析出数によって、120 s 後のりん酸塩皮膜の形態が決定されている。

3.2 りん酸塩処理中の自然電極電位経時変化

りん酸塩処理浴中での鋼板表面自然電極電位の経時変化の一例として、促進剤無添加の浴中での電位変化の測定結果を、Fig. 5 に示した。浸漬直後から時間が経過するにつれ、自然電極電位は卑となる。その後、ピークを迎え、電位はしだいに貴な方向へ推移する。そして、電位の急激な貴方向への移行が起こった後、電位の停滞がみられる。処理浴への浸漬から、電位が卑方向から貴方向へと変化するピークまでに要した時間（ピーク到達

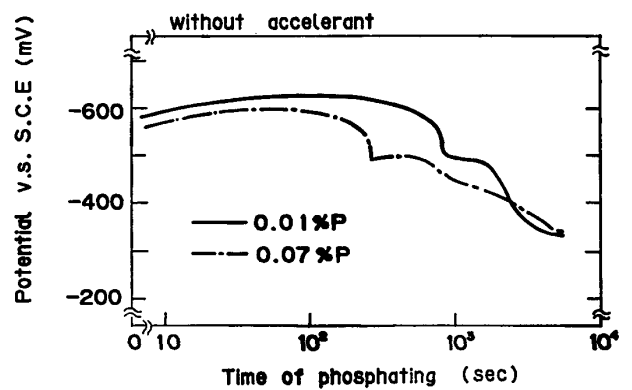
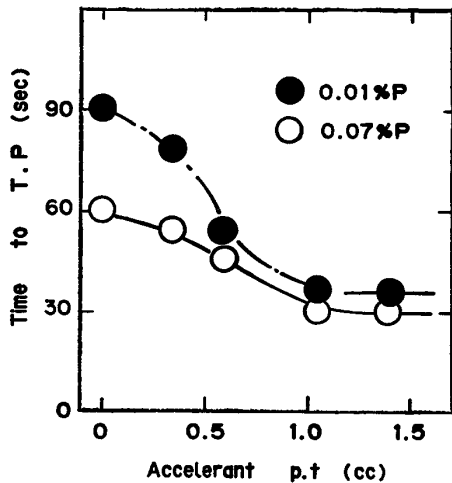


Fig. 5. Change in potential at steel with phosphating time.

時間) を比較すると、0.07 wt% P 添加鋼は 60 s と、0.01 wt% P 添加鋼の 90 s と比べて短い。Fig. 6 に、処理浴中の促進剤濃度を変えた時の、ピーク到達時間を示した。促進剤添加量が増加するに従って、ピーク到達時間は短くなる。また、0.01 wt% P 添加鋼と 0.07 wt% P 添加鋼のピーク到達時間の差は、促進剤濃度が低い領域で顕著であり、促進剤添加量が増加するに従って僅差となる。



T.P: Transfer point on potential
Fig. 6. Relationship between time to T.P and accelerant *p.t.*

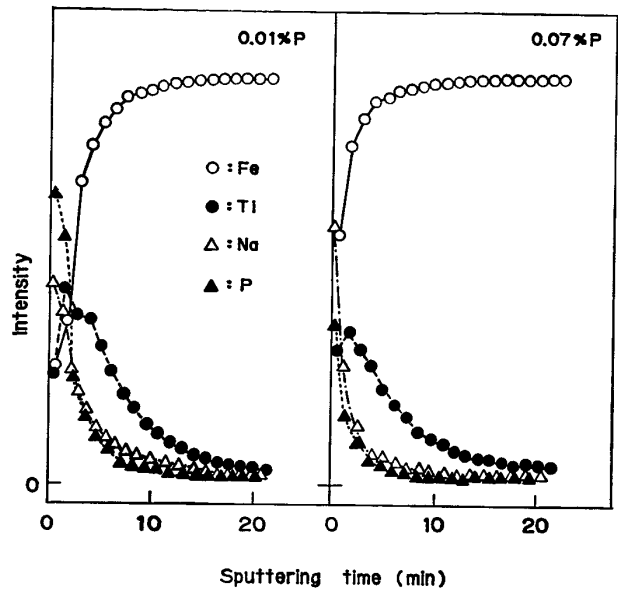


Fig. 8. Depth profiles of the secondary ion intensity on the steel surface after dipping in the solution for chemical activation.

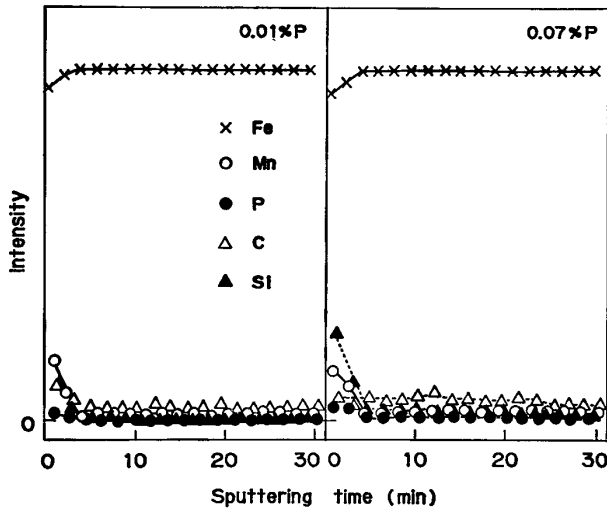


Fig. 7. Depth profiles of the secondary ion intensity on the steel surface after annealing.

3.3 鋼板表面特性

Fig. 7 に、IMMA による熱処理後の鋼板表層の Fe, C, Mn, Si および P の深さ方向の分布を示した。いずれの鋼板も、鋼中元素の表面濃化層は極めて小さい。また、鋼中 P 量による表面濃化状態の差は認められない。

Fig. 8 に、脱脂・水洗後、表面調整液に浸漬された鋼板表層の IMMA による Ti, Na および P の深さ方向の分布を示した。0.01 wt% P 添加鋼・0.07 wt% P 添加鋼とも、鋼板表層に Ti, Na および P の富化層が存在し、表面調整処理によりこれらの元素が吸着している。また、P 添加量の違いによる Ti, Na および P の吸着状態に差はみられない。

Fig. 9 に、1N HCl 60°C 中に 10 min 浸漬した時の、鋼板の酸洗減量の測定結果を示した。鋼中の P 含有量が増加するに従って、酸洗減量は増大する。すなわ

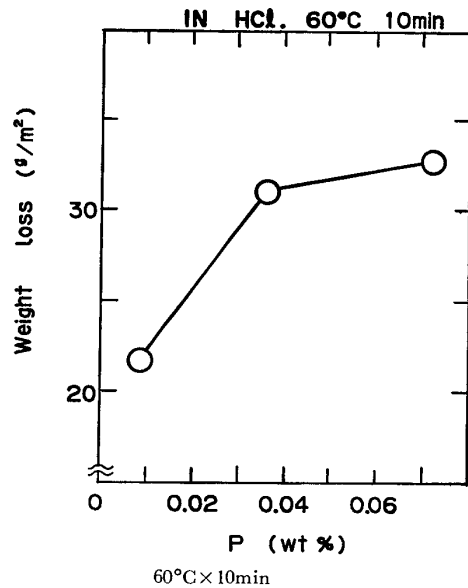


Fig. 9. Effect of phosphorus in steel on pickling weight loss in 1N HCl solution.

ち、鋼中に P が多く存在することは、鋼板の酸溶解性を高める効果をもつ。

3.4 耐穴あき腐食性に及ぼす鋼中 P の影響

Fig. 10 に、冷延鋼板およびりん酸塩処理鋼板の CCT1 30 サイクル後の腐食減量値を、Photo. 2 に CCT 後除錆した鋼板の外観写真を示した。冷延鋼板・りん酸塩処理鋼板ともに、0.07 wt% P 添加鋼の腐食減量値は少なく、鋼中 P 添加による耐穴あき腐食性改善効果がみられた。また、冷延鋼板とりん酸塩処理鋼板を比較すると、りん酸塩処理鋼板の方が、耐穴あき腐食性に

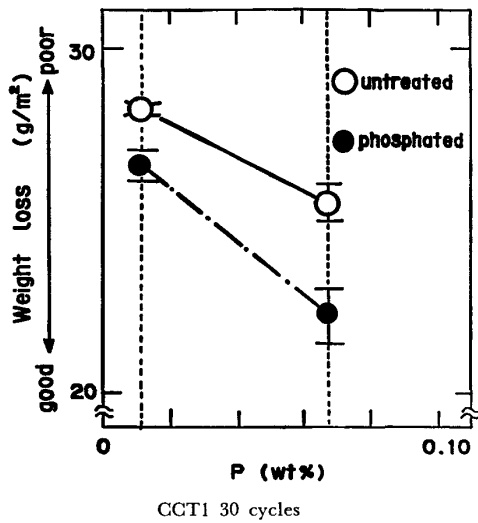


Fig. 10. Effect of phosphorus in steel on weight loss in both bare cold-rolled steel sheets and phosphated ones through cyclic corrosion tests.

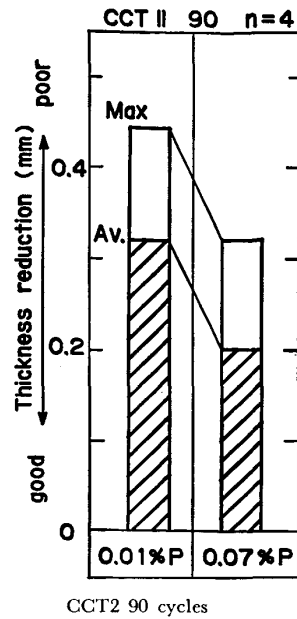
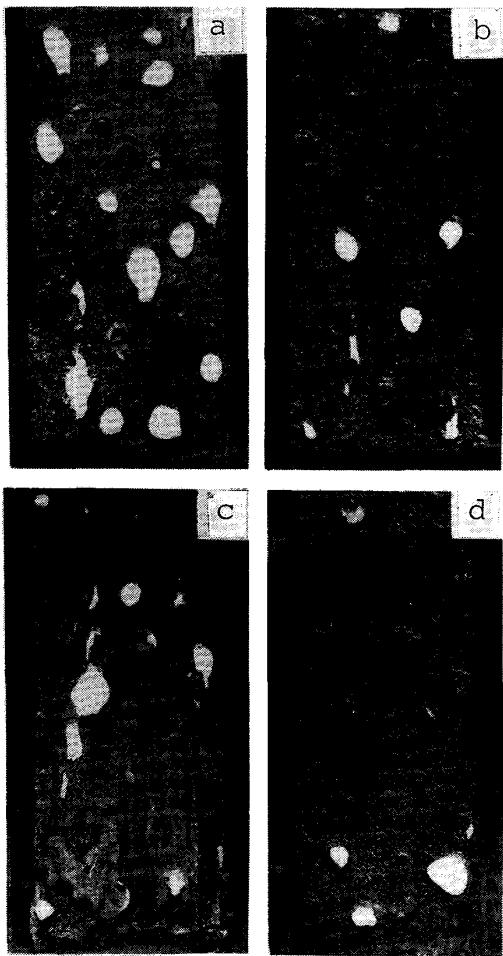


Fig. 11. Effect of phosphorus in steel on thickness reduction of painted steel sheets in cyclic corrosion tests.



a, b : Cold rolled steel sheet
 c, d : Phosphated steel sheet
 a, c : 0.01% P steel
 b, d : 0.07% P steel
 CCT1 30 cycles

Photo. 2. Results of cyclic corrosion tests.

優れる。特に、0.07 wt% P 添加鋼は、りん酸塩処理後の耐穴あき腐食性改善が顕著であり、鋼中P添加によるりん酸塩処理性改善効果と、素地鋼の耐穴あき腐食性改善効果が、相乗的に現れている。

Fig. 11 に、カチオン電着塗装板の CCT2 90 サイクル後のスクラッチ部の板厚減少値を示した。0.07 wt% P 添加鋼の板厚減少値は、0.01 wt% P 添加鋼よりも少なく、塗装後の鋼板についても鋼中P添加による耐穴あき腐食性改善効果がみられた。

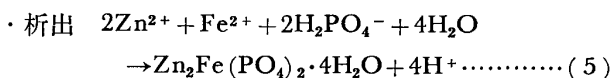
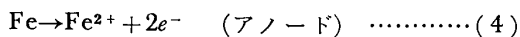
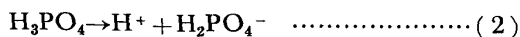
4. 考 察

鋼板のりん酸塩処理性は、鋼板表層の状態に強く影響を受けることが知られている。特に、P 添加鋼については、高露点の雰囲気中で数時間もの焼鈍を施すと、鋼板表層に P が酸化物の形で濃化し、りん酸塩処理時りん酸塩の結晶成長を阻害すると報告されている²⁾。また、鋼板表層の Mn 酸化物はりん酸塩処理性を改善し²⁾、グラファイトの形で存在する C はりん酸塩処理性を劣化させるといわれる⁶⁾。Fig. 5 より、連続焼鈍のような短時間焼鈍された極低炭素鋼板の P, C および Mn の表面濃化層は極めて小さく、鋼中P量によるりん酸塩処理性の差の原因とは考えにくい。

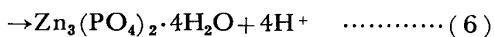
また、りん酸塩処理前の表面調整液浸漬後の鋼板表層への Ti の吸着状態によつて、鋼板のりん酸塩処理性は大きく左右されることが報告されている⁶⁾。Fig. 6 に示したように、0.01 wt% P 添加鋼と 0.07 wt% P 添加

鋼との間に、Ti, Na および P の吸着状態に差はみられず、鋼中 P の存在によるりん酸塩処理性改善効果は、表面濃化元素または表面調整の影響によつて生じたものではなく、りん酸塩処理液中における鋼板の反応性の差に起因すると推論される。

りん酸塩処理反応は、pH 3.0 前後のりん酸塩処理溶液中での鉄の溶解反応(3)、(4)と、それに伴う界面での pH 上昇と Fe²⁺ の増加によるりん酸塩結晶析出反応(5)、(6)より成り立つ。



Phosphophyllite



Hopeite

りん酸塩皮膜形成挙動を、Fig. 5 に示した自然電極電位の経時変化で考えてみる。鋼板をりん酸塩処理液中へ浸漬した直後から、鉄の溶解反応(3)、(4)とりん酸塩結晶析出反応(5)、(6)が起きる。しかしながら、りん酸塩処理初期においては、反応(3)、(4)が反応(5)、(6)を上回るために、自然電極電位は卑となる。その後、りん酸塩結晶析出量が高くなり、鋼板上のりん酸塩皮膜の被覆率が上昇するために、電位はしだいに貴へと変化する。つまり、浸漬から電位が貴から卑へ変化するまでのピーク到達時間は、りん酸塩処理初期における鋼の溶解反応に対する結晶析出のしやすさを示す。浴中の促進剤 NaNO₂ は次の反応で水素イオンを消費し、鋼の溶解反応を促進する復極作用を示すといわれる⁷⁾。

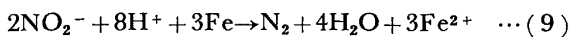
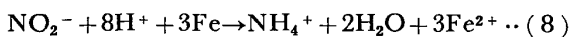


Fig. 7 より、浴中の促進剤が増加するに従つて、ピーク到達時間は短くなり、浴中の促進剤はりん酸塩結晶の造膜速度を速める効果があることがわかる。また、0.01 wt% P 添加鋼と 0.07 wt% P 添加鋼のピーク到達時間の差を比較すると、0.07 wt% P 添加鋼の方が短く、P 添加により造膜速度が速まる。この差は、低促進剤濃度域で顕著であり、P 添加鋼は促進剤濃度の影響を受けにくい。鋼中 P は、りん酸塩処理浴中の促進剤と同様の機能を果たしていると考えられる。

鋼中の P の存在は、酸中での鋼の水素過電圧を低減する効果があることが知られている⁸⁾。つまり、りん酸塩

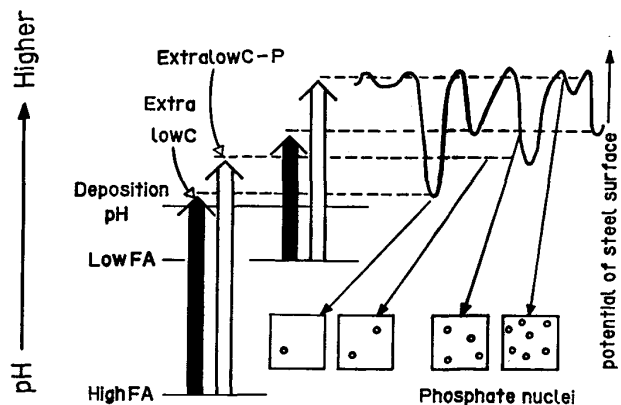


Fig. 12. Schematic diagram for explaining the phosphatability difference between extra-low C steel with P and that of without P.

処理時、反応(3)のカソード反応を促進する。このため、鋼の溶解反応全体が促進される。

Fig. 12 に、りん酸塩処理浴中の遊離酸度の低減および鋼中 P 含有量増加によるりん酸塩処理性改善効果機構を考察し、模式的に示した。りん酸塩処理初期における鋼板-溶液界面近傍の pH 変化を考えると、鋼中 P 含有量の多い鋼は酸溶解性が高く、界面での水素イオンの消費が多いため、pH 上昇幅が大きく、その結果、りん酸塩結晶の生成が容易になる。

また、りん酸塩溶液中における遊離酸度がりん酸塩処理反応に及ぼす影響を考えると、遊離酸度の高い浴の鋼溶解性は高く、したがつて、鋼板-溶液界面近傍における pH 上昇の幅は大きい。しかしながら、りん酸塩結晶析出 pH までの pH の差が大きいため、りん酸塩結晶の析出数が少ない。一方、遊離酸度が低い浴中では、鋼溶解性が低くなるため pH 上昇幅は小さいが、析出 pH までの pH の差が少ないために、りん酸塩結晶の生成が容易になる。

りん酸塩結晶は、鋼板表面の析出ポテンシャルの低い部位に析出する。界面近傍でりん酸塩結晶が生成しやすい場合、鋼板上のわずかなポテンシャルギャップが結晶核生成位置として有効に働くために、初期析出結晶数は多くなると考えられる。

鋼中 P およびりん酸塩処理浴中の遊離酸度が鋼板のりん酸塩処理性に及ぼす効果は、このように説明でき、P 添加鋼は条件の劣る高遊離酸度・低促進剤濃度の処理液中においても、鋼板自身の酸溶解性が高いために、りん酸塩処理性改善効果が現れると推論される。

また、鋼中 P は酸素還元反応が律速になる中性環境下における鋼の大気腐食に対して抑制効果をもつ元素として知られている⁹⁾。本実験においても、P 添加鋼の CCT 後の腐食減量は少なく、極低炭素鋼板においても P 添加

による腐食抑制効果が認められた。

5. 結 言

極低炭素鋼板のりん酸塩処理性および耐穴あき腐食性に及ぼす鋼中Pの影響について検討し、以下の知見を得た。

(1) りん酸塩処理浴中の遊離酸度および促進剤濃度はりん酸塩処理反応に大きな影響を及ぼし、浴中の遊離酸度が高く、促進剤濃度が低くなることにより析出りん酸塩結晶数が減少し、処理後のりん酸塩皮膜特性が劣化する。浴中の遊離酸度を低減し、促進剤濃度を上げることにより改善される。

(2) 極低炭素鋼板にPを添加することにより、りん酸塩処理初期の析出りん酸塩結晶数が増加し、処理中のりん酸塩結晶の成長速度が高まり、りん酸塩処理性改善効果が現れる。

(3) 極低炭素鋼板連続焼鈍材は、鋼中P含有量によらず鋼中元素の表面濃化が少ない。また、りん酸塩処理前に施される表面調整処理後の鋼板表面吸着元素分布に差がみられない。りん酸塩処理性の違いは、りん酸塩処理浴中における反応性の差に起因すると推論される。

(4) 鋼中Pの存在は、酸中における鋼の酸溶解性を

高める。また、りん酸塩処理浴中で促進剤として添加される NaNO_2 と同様の復極効果を示す。極低炭素鋼板の鋼中P量増加によるりん酸塩処理性改善効果は、この復極効果によるものと考えられる。

(5) 鋼中P添加により、耐穴あき腐食性は改善される。特に、この効果はりん酸塩処理後の鋼板に顕著である。また、カチオン電着塗装後の鋼板においても、鋼中P添加による同様の効果がみられる。

文 献

- 1) N. OHASHI, T. IRIE, S. SATOH, O. HASHIMOTO and I. TAKAHASHI: SAE Tech. Paper (1981), 810027
- 2) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 實, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 945
- 3) J. A. KARGOL and D. L. JORDAN: Corrosion, 38 (1982), p. 201
- 4) T. MIYAWAKI, H. OKITA, S. UMEHARA and H. OKABE: Proc. Interfinish 80 (1980), p. 303
- 5) R. W. ZURILLA and V. HOSPADARUK: SAE Tech. Paper (1978), 780186
- 6) 前田重義, 浅井恒敏, 新井信一, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2497
- 7) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 720
- 8) Z. A. FOROULIS and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 1177
- 9) C. P. LARABEE: Corrosion, 15 (1959), p. 526