

欠陥を付与した塗装ステンレス鋼板のインピーダンス特性†

片山英樹^{††} 八木和人^{††}
西方篤 水流 徹

東京工業大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 1 (1995), pp. 50-56

Impedance Characteristics of Organic-Coated Stainless Steel Sheet with an Artificial Scratch

Hideki Katayama, Kazuto Yagi,
Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo

The AC impedance method has been applied to the study of degradation processes of organic-coated SUS304 stainless steel with a macroscopic line defect. A corrosion test of the coatings was conducted by 0~7 day exposures to 0.5 kmol/m³ NaCl solutions containing 3 vol% H₂O₂. The impedance was measured in 0.5 kmol/m³ NaCl solution over the frequency range of 10 mHz to 100 kHz. For the comparison with the impedance results the delaminated area of the coating from the substrate was determined by a delamination test with an adhesive tape after the corrosion test.

The delamination propagates in the direction normal to the macroscopic line defect during the corrosion test and a thin water layer is formed under the delaminated coatings. The equivalent circuit can be constructed by a parallel combination of the circuits for a macroscopic defective part and for delaminated part. The later can be expressed by one dimensional distributed constant circuit. The parameters in the equivalent circuit were determined by the fitting of the theoretically calculated curve to the impedance data. The calculated double layer capacitance well correlates with the actual delaminated area.

(Received June 29, 1994)

Keywords: corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, organic coating, stainless steel, transmission line circuit, distributed constant circuit, sodium chloride solution, delamination, defect

I. 緒 言

塗装金属の腐食試験はクロスカットなどの巨視的欠陥を付与した試料を用いて行われる場合が多く、腐食試験後の塗膜の密着性の評価は剥離試験などの破壊的な方法により行われるのが一般的である。一方、近年、塗膜の非破壊的ないくつかの評価法が提案され⁽¹⁾、中でも交流インピーダンス法は測定が簡便なことから多くの研究者によって利用されるようになった⁽²⁾⁽³⁾。特に、最近、折れ点周波数を利用した塗膜剥離率の決定⁽⁴⁾⁽⁵⁾や、容量成分の測定による塗膜吸水過程の追跡⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾など、交流インピーダンス法による興味深い研究が報告されている。しかしながら、これまでの交流インピーダンス法による塗膜評価は巨視的欠陥を付与しない状態で行ったものがほとんどであり、欠陥が存在する場合の塗膜劣化過程でのインピーダンス特

性は必ずしも明確にされていない。

一般に巨視的欠陥が存在する場合、塗膜の剥離はこの部分から進行し、剥離した金属/塗膜界面には薄い水膜が形成される。この界面に微小振幅の交流電圧を印加すると、欠陥部から水膜を通して流れ込む(出す)電流は欠陥部からの距離とともに減少することが予想される。このような系のインピーダンス特性を解析するためには分布定数型の等価回路が有効である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

本研究は線状の巨視的欠陥を有する塗装ステンレス鋼板の塗膜剥離過程を交流インピーダンス法により追跡し、得られたインピーダンス特性からその等価回路を決定することを目的とする。さらに得られた回路定数により塗膜剥離の評価を試みる。

II. 伝送線(Transmission Line: TML)回路モデル

長さ a 、幅 $W(W \ll a)$ の巨視的欠陥をカッターナイフにより付与した塗装ステンレス鋼板の腐食試験後の塗膜/ステンレス鋼板界面の模式図およびその等価回路をFig. 1に示す。付与し

† 1993年10月日本金属学会秋期大会において発表
†† 東京工業大学大学院生

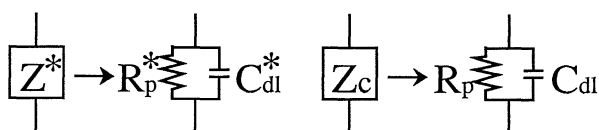
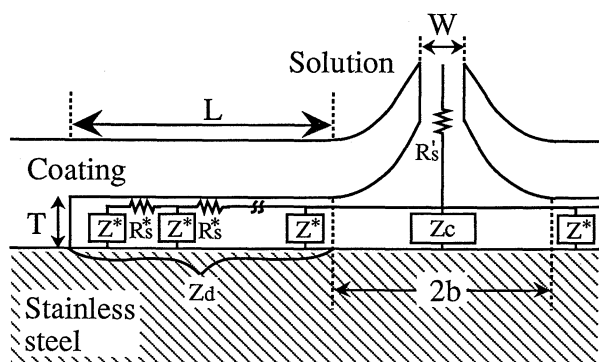


Fig. 1 Scheme of delamination of organic-coated stainless steel and one-dimensional distributed constant equivalent circuit. Z_d and Z_c are impedances of delaminated and macroscopic defective parts, respectively.

T ; water layer thickness of delaminated part, L ; length of delamination, b ; length of macroscopic defect, W ; width of artificial defect, R_s^* ; solution resistance per unit length, Z^* ; impedance per unit length, R_p^* ; polarization resistance per unit length, C_{dl}^* ; double layer capacitance per unit length.

た欠陥部周辺の塗膜は図のように塑性変形しており、実際に下地金属が露出している幅(2b)はカッターナイフの幅(W)より大きい。腐食試験後の試料の人工欠陥部をエポキシ樹脂で被覆してインピーダンスを測定したところ、被覆しない試料より全周波数領域でインピーダンスが数桁増加したことから、剝離した塗膜自身の抵抗および容量はここでは考慮していない。したがって腐食試験による塗膜剝離は線状の人工欠陥を中心としてその両側に進行すると考える。本論文では下地金属が露出した塗膜欠陥部を巨視的欠陥部(幅2b)、腐食試験により塗膜剝離を起こした部分を剝離部(幅L)と呼ぶ。

巨視的欠陥部は比較的に厚い水膜が存在するため集中定数型の等価回路により表すことができる。この部分の界面インピーダンスを Z_c とする。一方、その先には薄い水膜からなる剝離部が存在する。この部分は電流線の分布を考慮するため、分布定数型の等価回路により表す必要がある。その部分の全インピーダンスを Z_d とすると、 Z_d は Fig. 1 に示すように Z^* および R_s^* の伝送線回路により表すことができる。ここで Z^* は単位長さ当たりの界面インピーダンスであり、 R_p^* と C_{dl}^* の並列回路で表される。 R_p^* 、 C_{dl}^* および R_s^* はそれぞれ単位長さ当たりの分極抵抗、電気二重層容量、溶液抵抗である。本論文のパラメータのうち、単位長さ当たりの量を表すものには(*)を付した。

次に、伝送線回路部分のインピーダンス特性について考える。Fig. 2 は Fig. 1 の伝送線回路の微小部分を表したものである。巨視的欠陥部の中心から x の点における電圧と電流をそれぞれ V, I とすると、 dx 先では電圧降下と漏洩電流のため $V-dV, I-dI$ となる。この電圧降下 dV および漏洩電流 dI は、

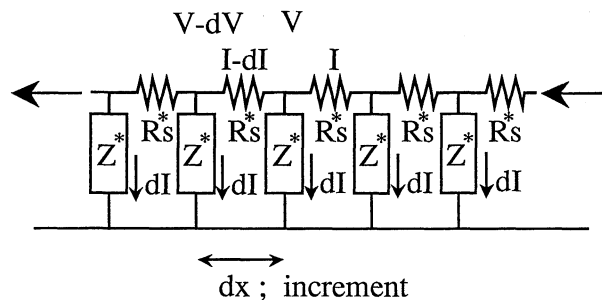


Fig. 2 Scheme of small increments of Z_d in Fig. 1.

$$-dV = IR_s^* dx \quad (1)$$

$$-dI = (V/Z^*) dx \quad (2)$$

と表される。これを整理すると

$$-(dV/dx) = IR_s^* \quad (3)$$

$$-(dI/dx) = V/Z^* \quad (4)$$

$$1/Z^* = 1/R_p^* + j\omega C_{dl}^* \quad (5)$$

ここで、 ω は角周波数で $\omega = 2\pi f$ (f : 周波数) である。式(3)、(4)から分布定数型回路の定常状態における基礎方程式である次式が得られる。

$$(d^2V/dx^2) = R_s^* V/Z^* \quad (6)$$

$$(d^2I/dx^2) = R_s^* I/Z^* \quad (7)$$

これらを $x=0$ で $I=I_0$, $x=L$ で $I=0$ の境界条件で解くことにより全インピーダンス Z_d は式(8)により与えられる。

$$Z_d = (R_s^* Z^*)^{1/2} \coth \{L\rho^{1/2}/(Z^* T)^{1/2}\} \quad (8)$$

$$R_s^* = \rho/T \quad (9)$$

ここで、 ρ は溶液の比抵抗、 T は剝離部の水膜の厚さである。式(8)中の \coth 項は、 $L(R_s^*/Z^*)^{1/2} \rightarrow \infty$ のときに1に近づく。すなわち、 L あるいは R_s^* が大きくなるほど、また式(5)より高周波数になるほど、 \coth 項は1に近づく。したがって、 $L(R_s^*/Z^*)^{1/2}$ が大きいときには Z_d は式(10)となる。

$$Z_d \approx (R_s^* Z^*)^{1/2} = (R_s^* |Z^*|)^{1/2} \exp(j\theta/2) \quad (10)$$

ここで、 θ は Z^* の位相差の項($\theta: 0^\circ \sim 90^\circ$)である。式(10)からボード線図上では θ は最大で 45° までしか変化しないことを意味し、この θ の最大値が 45° 以上にならないことが分布定数型のインピーダンス挙動の特徴の一つである。言い換えると剝離部の水膜を通して流れ込む(出す)電流が距離 x とともに小さくなることを意味する。

一方、 $x \rightarrow \infty$ では、 \coth 項は $\coth(x) \rightarrow 1/x$ となる。すなわち、 L および R_s^* が小さいとき、あるいは、低周波数になるにつれて $\coth \{L(R_s^*/Z^*)^{1/2}\} = 1/\{L(R_s^*/Z^*)^{1/2}\}$ となる。したがって $L(R_s^*/Z^*)^{1/2}$ が小さい場合には Z_d は式(11)となる。

$$Z_d \approx Z^*/L = (|Z^*|/L) \exp(j\theta) \quad (11)$$

式(11)から θ は最大で 90° まで下がるのがわかる。これは一般に水溶液中で測定される集中定数型の挙動で、電流線が剝離部の先端まで均一に分布していることを意味する。

したがって、界面インピーダンスは欠陥部のインピーダンス Z_c と剝離部のインピーダンス Z_d との並列結合で表されるので、全インピーダンス Z は式(12)となる。

$$Z = R_s^* + Z_d Z_c / (Z_d + Z_c) \quad (12)$$

ここで R_s^* は塗膜の欠陥部分から溶液沖合いまでの溶液抵抗で

ある。

Fig. 3 および Fig. 4 は b を一定として, L および T を変化させたときのインピーダンス特性を計算により求めたものである。例えば, Fig. 3 で L が 10^{-3} m の場合, 40 Hz より高周波領域では θ は 45° 付近に停滞し, $\partial \log |Z| / \partial \log f = 1/2$ となり分布定数型の特徴的な挙動を示す。40 Hz より低周波では, θ は -45° を越え -90° 付近まで下がり, $\partial \log |Z| / \partial \log f = 1$ となり典型的な集中定数型の挙動となる。すなわち, これは 40 Hz 以下の周波数では電流線が均一になることを示している。

また, T の値が小さい場合, 例えば Fig. 4 の $T=10^{-8}$ m の水膜の場合には, θ の周波数依存性を見ると明らかのように, 高周波と低周波に 2 つの異なる時定数を持つインピーダンスが現れる。これは次のように説明することができる。水膜が薄いとき, 高周波では電流線が剝離部の水膜中に入り込めないため, 集中定数部のインピーダンス Z_c のみが現れる。一方, 周波数が低くなると電流は次第に剝離部先端へと流れ込むため, Fig. 1 の伝送線回路部分のインピーダンス Z_d が現れる。したがって, このような条件では Z_c と Z_d の分離が可能である。ただし, $b=5 \times 10^{-5}$ m, $L=10^{-4}$ m では, T が 10^{-5} m 以上になると高周波領域でも剝離部に電流が流れ込むため, Z_d のインピーダンス挙動だけが全周波数領域で現れる。

式(8)から界面インピーダンス Z^* および溶液の比抵抗 ρ が一定の場合, インピーダンス Z_d は $L/T^{1/2}$ により決定される。Fig. 5 は $L/T^{1/2}$ の値を一定にし, L と T の値を変化させた

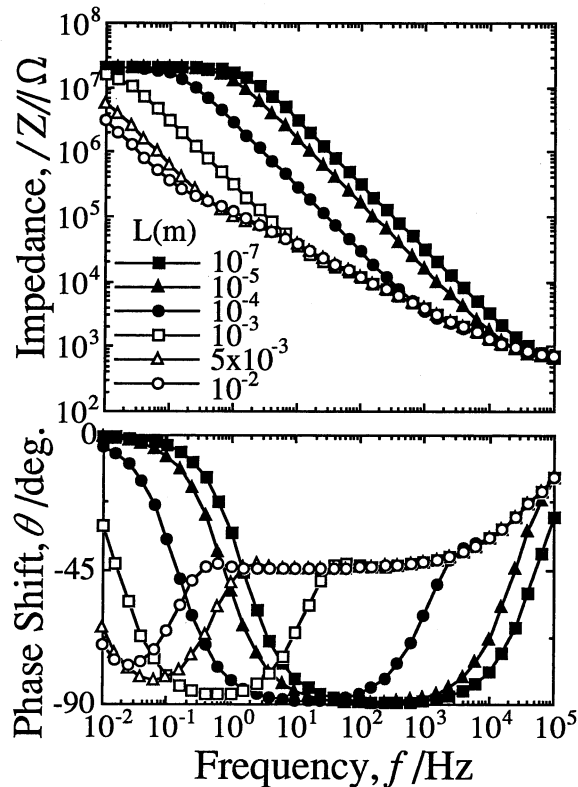


Fig. 3 Simulated impedance daigram as a function of delamination length, L , based on the model shown in Fig. 1. $T=5 \times 10^{-7}$ m, $b=5 \times 10^{-5}$ m, $\rho=0.214 \Omega\text{m}$.

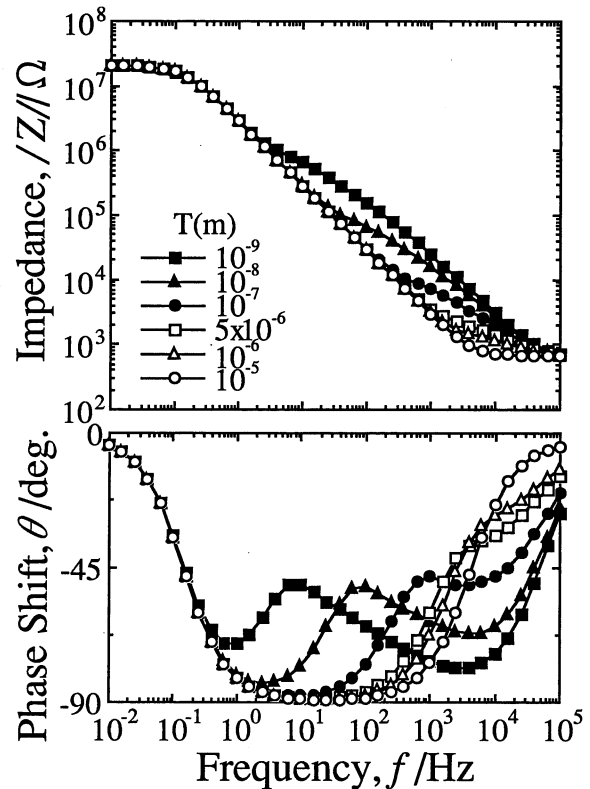


Fig. 4 Simulated impedance diagram as a function of water layer thickness of delaminated area, T , based on the model shown in Fig. 1. $L=10^{-4}$ m, $b=5 \times 10^{-5}$ m, $\rho=0.214 \Omega\text{m}$.

ときのインピーダンス挙動である。位相差から明らかのように分布定数型から集中定数型へと移行する周波数(θ が -45° を越す周波数)はすべて約 100 Hz 付近にあり, 伝送線回路で表される水膜部の電流線の分布状態は $L/T^{1/2}$ の比により決まることがわかる。この周波数は L が大きくなるほど, また, T が小さくなるほど, 低周波数側へと移行することが Fig. 3 および Fig. 4 からわかる。

III. 実験方法

1. 塗膜剝離のモデル実験

Fig. 6 にモデル試料の外観図を示す。下地金属として, SUS304 ステンレス鋼板を #2000 のエメリー紙で研磨して使用した。塗膜の代わりにアクリル板を用い, 剝離部厚さを調節するため下地のステンレス鋼板との間にマイラーシートをはさんだ。なお, 巨視的欠陥部の大きさは $(10^{-3}) \times (2 \times 10^{-3}) \text{m}^2$ とした。

実験条件として以下に示す 2 種類の形状パラメータの設定を行った。

(1) 剝離部厚さ T_{md} を一定 (2×10^{-4} m) とし, 剝離部幅 L_{md} を 5×10^{-2} , 10^{-2} , 5×10^{-3} m と変化させた場合

(2) 剝離部幅 L_{md} を一定 (5×10^{-2} m) とし, 剝離部厚さ T_{md} を 10^{-3} , 2×10^{-4} , 7×10^{-5} m と変化させた場合

インピーダンス測定は, 周波数 10 mHz ~ 100 kHz, 振幅

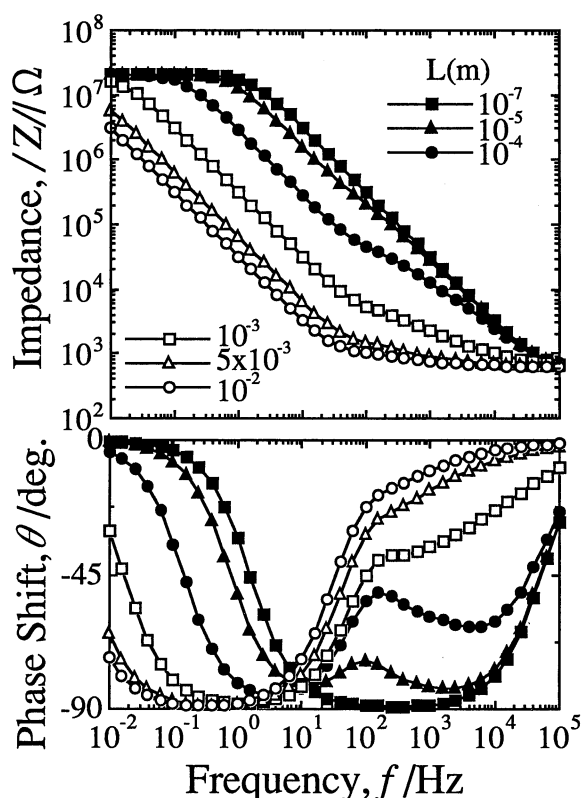


Fig. 5 Simulated impedance diagram as a function of delamination length, L , at a constant ratio $L/T^{1/2}$ of 7.1, based on the model shown in Fig. 1. $b=5 \times 10^{-5}$ m, $\rho=0.214 \Omega\text{m}$.

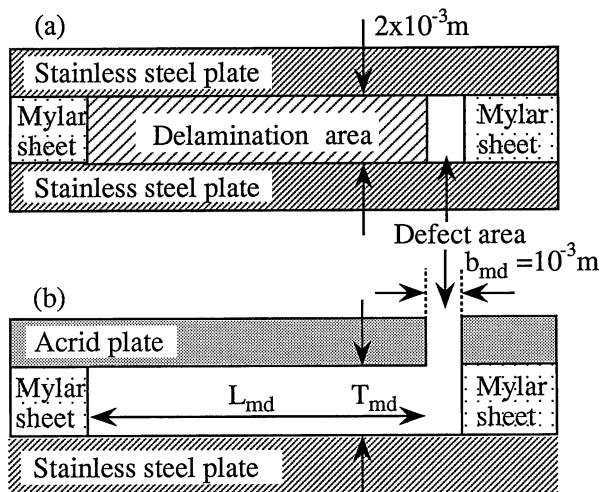


Fig. 6 Scheme of the model specimen for simulating a degraded organic-coated stainless steels. (a); top view, (b); side view. L_{md} : length of delamination, T_{md} : thickness of delamination, b_{md} : length of macroscopic defect.

10 mV で $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 (比抵抗 $\rho: 0.284 \Omega\text{m}$) で行った。

2. 巨視的欠陥を付与した塗装ステンレス鋼板のインピーダンス測定

試料: SUS304 ステンレスみがき鋼板に黒色, 常温型, エポキシ樹脂系塗膜を塗装したものを試料として用いた. 試料は $(2 \times 10^{-2}) \times (5 \times 10^{-2}) \text{ m}^2$ の板状に切りだし, 脱脂後カッターナイフによって直線状の欠陥 (長さ: 5×10^{-3} m, 幅: 3×10^{-5} m) を付与した.

測定手順: 腐食試験は, $3 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{O}_2$ を含む $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 水溶液に所定の時間浸漬することにより行った. 腐食試験後, 交流インピーダンス測定を $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 水溶液中で行い, その後剥離試験を行った. 交流インピーダンス測定はモデル実験と同様の条件で行った. また, 剥離試験⁽¹¹⁾は測定面積 10^{-4} m^2 に対して 2×10^{-3} m の間隔で碁盤目状に切り欠きを入れた後, 市販のテープにより行った.

IV. 実験結果および考察

1. 塗膜剥離のモデル実験

Fig. 7, Fig. 8 は Fig. 6 に示した塗膜劣化を模擬した試料のインピーダンスの測定結果である. 点は実験値で実線は伝送線回路モデルからの計算値である. ここでの計算は周波数分散による係数 α (frequency dispersion factor)⁽¹²⁾ を考慮している.

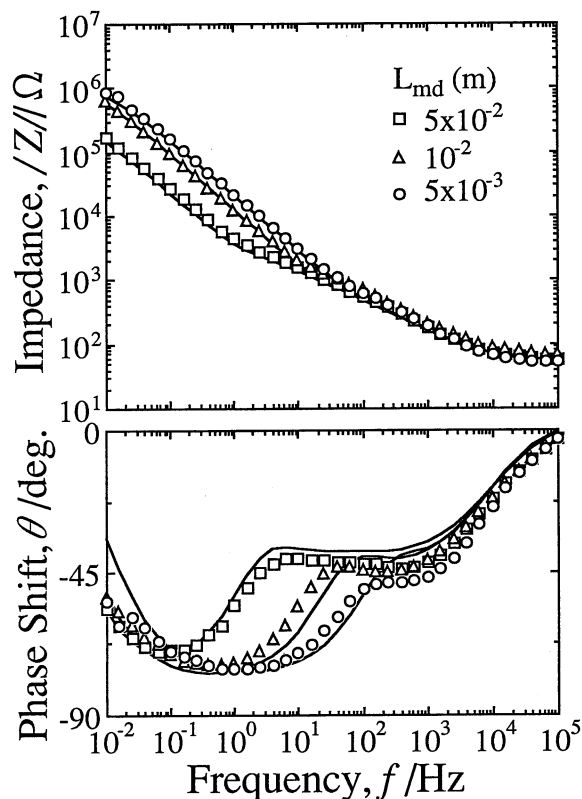


Fig. 7 Experimental impedance diagram shown as marks for model specimen of Fig. 6 as a function of delamination length, L_{md} , and calculated curves based on the equivalent circuit of Fig. 1. $T_{md}=2 \times 10^{-4}$ m, $b_{md}=10^{-3}$ m.

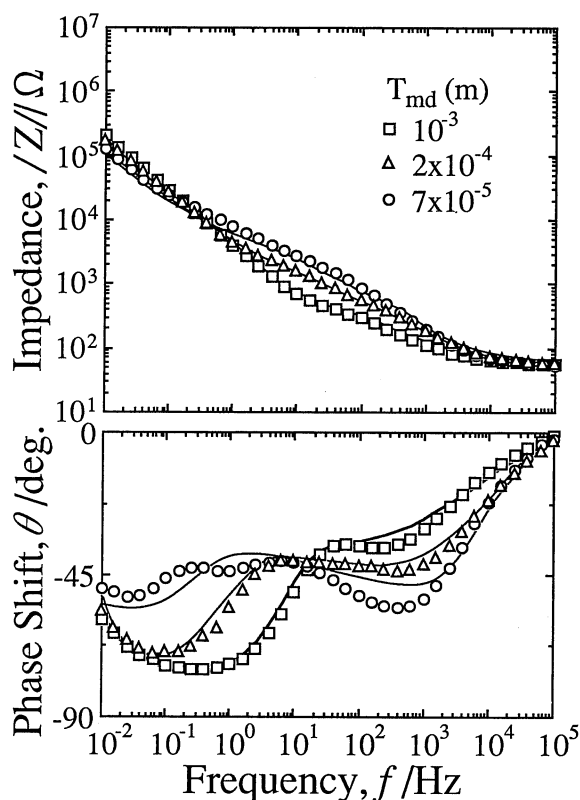


Fig. 8 Experimental impedance diagram shown as marks for model specimen of Fig. 6 as a function of delamination thickness, T_{md} , and calculated curves based on the equivalent circuit of Fig. 1. $L_{md}=5 \times 10^{-2}$ m, $b_{md}=10^{-3}$ m.

すなわち、インピーダンス Z^* , Z_c は

$$Z^* = R_p^* / \{1 + (j\omega C_{dl} R_p^*)^{\alpha}\} \quad (13)$$

$$Z_c = R_p / \{1 + (j\omega C_{dl} R_p)^{\alpha}\} \quad (14)$$

のように書き換えられる。α は一般に 0~1 の値をとり、電極表面の不均一性に起因するものとされている。ここでは、薄い水膜の溶液抵抗に起因する電流の分布(伝送線回路)以外の原因で生じる電流の不均一性を α により表す。

Fig. 7 の実験は $b_{md}=10^{-3}$ m, $T_{md}=2 \times 10^{-4}$ m として L_{md} を変化させたときのインピーダンス挙動である。分布定数型から集中定数型に移行する周波数は $L_{md}=5 \times 10^{-2}$, 10^{-2} , 5×10^{-3} m でそれぞれ 4 Hz, 40 Hz, 200 Hz と L_{md} が短くなるにつれて高くなっており、集中定数型、すなわち電流が剥離部先端まで均一に分布するようになる周波数が高周波数側にずれることがわかる。

Fig. 8 の実線は $b_{md}=10^{-3}$ m, $L_{md}=5 \times 10^{-2}$ m として、 T_{md} を変化させたものである。特徴的なのは低周波数側のインピーダンスは T_{md} に依存していない点である。一方、θ は高周波数側で -45° 付近までしか変化しておらず、分布定数型のインピーダンス特性を示している。また、分布定数型から集中定数型に移行する周波数は T_{md} が厚くなるにつれて高くなっており、集中定数型の領域が拡大している。

また、モデル実験における測定値と Fig. 1 の等価回路による計算結果が良く一致することから、Fig. 6 で示される形状の

電極のインピーダンスが伝送線回路モデルにより表されることを示している。

次に、低周波数領域の集中定数型をカーブフィッティングすることにより求めた電気二重層容量 C_{dl} と Fig. 6 中の L_{md} との関係を図 9 に示す。 L_{md} と C_{dl} の間にはよい相関があることがわかる。以上の結果から、単位面積当たりの電気二重層容量の値をあらかじめ決定しておけば、この方法により求めた C_{dl} から剥離部の幅 L または剥離面積を決定できることがわかる。

2. 巨視的欠陥のある塗装ステンレス鋼板のインピーダンス特性

3 vol% H_2O_2 を含む 0.5 kmol/m³ NaCl 水溶液で腐食試験後、試料を取り出し、0.5 kmol/m³ NaCl 水溶液中で測定したインピーダンス特性を図 10 に示す。点は実験値、実線は式(13)、式(14)を用いてカーブフィッティングした結果である。腐食試験前(0 d)のインピーダンスは塗膜剥離が起きていないこと、巨視的欠陥を付与しないときのインピーダンスより全周波数領域で 3~4 オーダー小さいことから、巨視的欠陥部の挙動に相当する。100 kHz~10 mHz の周波数範囲で $\log|Z|$ vs. $\log f$ のプロットの傾きは約 -1 となり、θ は -90° 付近まで下がる。すなわち集中定数型の挙動を示す。一方、腐食試験後の試料(1 d~7 d)のインピーダンスには、高周波数領域($10^5 \sim 10^2$ Hz)と低周波数領域($10^2 \sim 10^{-2}$ Hz)に位相差の極小が現れる。Fig. 1 の等価回路の解析から高周波数のインピーダンスは Fig. 1 の Z_c に相当し、低周波数は剥離部の薄い水膜の部分のインピーダンス Z_d に相当するものと思われる。ただし、腐食試験 7 d 後の試料は高周波数領域で分布定数型の挙動を示していることから、剥離部の水膜の厚さ T が厚くなり、 L の値も長くなっていることが推測できる。また、7 d 後の試料は剥離がかなり進行しているので、一次元モデルによるシミュレーションは困難となり、二次元モデルで取扱う必要がある。

また、図より、モデルによる計算値は実験値をかなり正確に

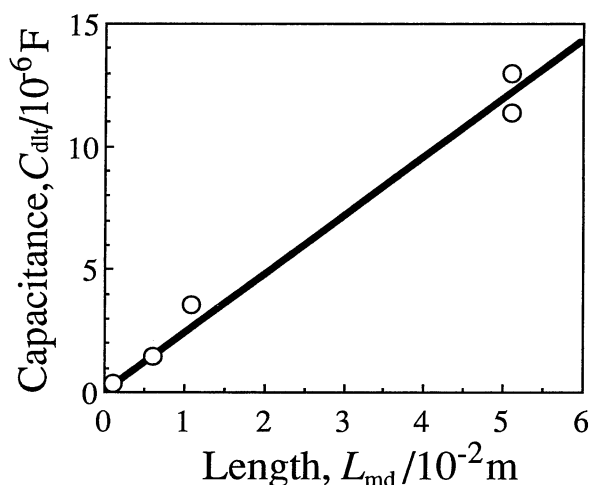


Fig. 9 Relationship between capacitance measured by impedance method and length of delamination of model specimen of Fig. 6.

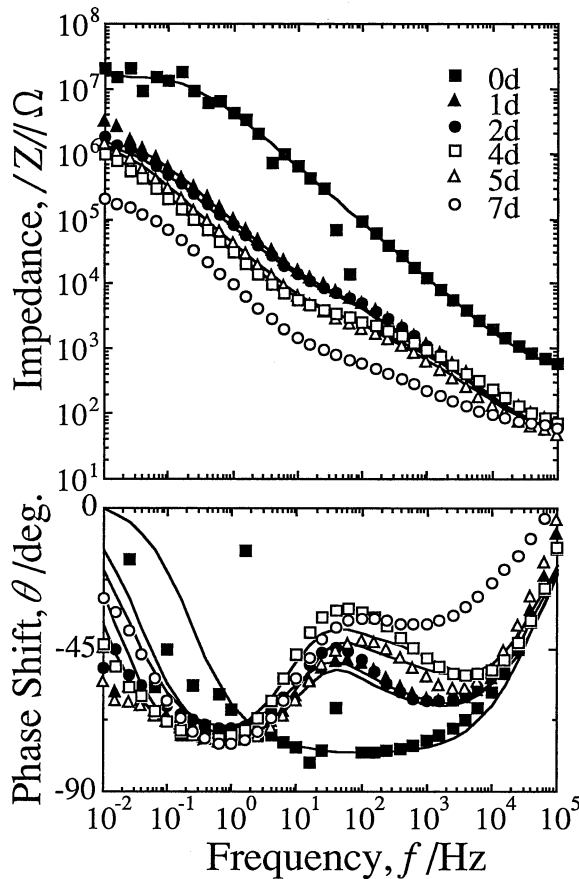


Fig. 10 Impedance diagram for organic-coated stainless steels after 0~7 days exposures to 0.5 kmol/m³ NaCl solution containing 3 vol% H₂O₂. Solid lines are calculated on the basis of the model of Fig. 1. The following parameters were used for fitting; $R_p^* = 2.04 \times 10^5 (\Omega m)$, $C_{dl}^* = 5 \times 10^{-4} (F/m)$, $R_p = 1.02 \times 10^3 (\Omega m)$, $C_{dl} = 10^{-4} (F/m)$, $R_s = 0.605 (\Omega m)$, $\rho = 0.214 (\Omega m)$. The others are shown in Table 1.

シミュレートできることがわかる。Table 1 にそれぞれの計算に用いたパラメータを示す。ただし、フィッティングは電流線の分布状態を決めるパラメータ $L/T^{1/2}$ と集中定数部の幅 b を変化させることにより行った。その他のパラメータは腐食試験前(0 d)の値を用いた。また、 α の値はこの範囲では他のパラメータにあまり影響しない。

得られたパラメータから次のことがわかる。腐食試験前の集中定数部(巨視的欠陥)の幅 b は約 $5 \times 10^{-5} m$ であるのに対し、1 d の腐食試験で約 $5 \times 10^{-4} m$ に成長する。しかし、さらに腐

Table 1 The parameters used for the fitting of Fig. 10.

t(day)	α_1	$L/T^{1/2}(m^{1/2})$	α_2	$b(10^{-5} m)$
0	0.86	1.41×10^{-4}	0.86	5
1	0.87	0.55	0.86	50
2	0.83	0.79	0.86	50
4	0.85	0.98	1.0	50
5	0.88	0.92	0.9	50

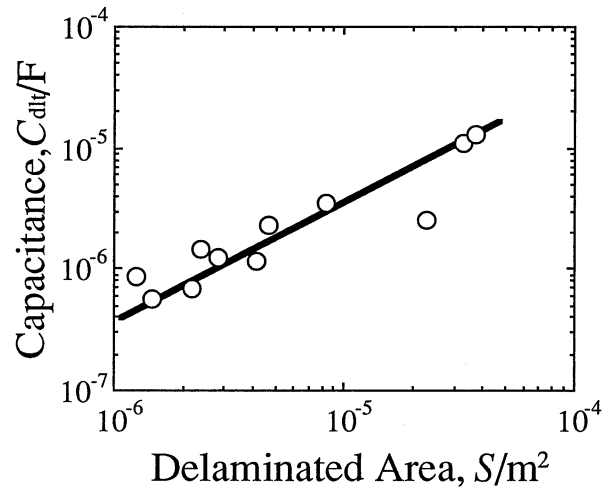


Fig. 11 Relationship between the double layer capacitance measured by impedance method and the delaminated area determined by the delamination test.

食試験を行ってもこの部分の幅は変化しない。一方、分布定数部の形状パラメータである $L/T^{1/2}$ は腐食時間とともに大きくなる。テープによる剝離試験から得られた L を用いて $L/T^{1/2}$ から T の値を計算すると、腐食試験 2 d 後で $T = 1.44 \times 10^{-7} m$ 、4 d 後で $T = 8.41 \times 10^{-7} m$ 程度となり、剝離の進行とともに水膜も厚くなるのがわかる。以上のように伝送線回路モデルによる解析により、剝離面積だけでなく剝離部の形状の推定も可能となる。

3. 塗装ステンレス鋼板の劣化の評価

腐食試験後の剝離面積を得られたインピーダンスから求める方法としては次の方法が考えられる。

(1) 全周波数領域でのインピーダンスを式(12)を用いてカーブフィッティングすることにより、各パラメータ値を決定する。これにより直接 $(L+b)$ を決定できる。

(2) 中間周波数から低周波数領域におけるインピーダンスのみをカーブフィッティングすることにより C_{dl} を決定し、この値から剝離面積を求める。 C_{dl} が剝離幅に比例することは Fig. 9 のモデル実験結果により示されている。

(1)の方法は直接剝離面積を得ることができるが、パラメータの数が多くなるため現在までのところ正確なフィッティングが困難である。したがって、ここでは(2)の方法により剝離の評価を試みた。(2)の方法では、中間周波数~低周波数領域のみのインピーダンスをフィッティングに使用するため電流線の分布を考慮する必要がない。

塗装ステンレス鋼板の剝離試験による剝離面積と低周波部のフィッティングから求めた電気二重層容量との関係を Fig. 11 に示す。傾きはほぼ 1 となっており、剝離面積と電気二重層容量の間に 1 対 1 の関係があることがわかる。

V. 結 論

塗膜劣化を模擬したモデル試料および線状の巨視的欠陥を付

与した塗装ステンレス鋼板の交流インピーダンス測定を行い、得られたインピーダンスを伝送線回路モデルにより解析した結果、次のことがわかった。

(1) 剥離部の電流線分布を考慮した一次元伝送線回路モデルを含む等価回路により、劣化した塗装ステンレス鋼板のインピーダンス挙動を説明することができる。

(2) 提案した等価回路に基づき、インピーダンスデータをカーブフィッティングすることにより得られた容量から剥離面積を推定することが可能である。

塗装ステンレス鋼板を提供していただきました(株)NKK 鉄鋼研究所 西村俊弥氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 関根 功編著：防食塗膜の最新評価法，槇書店，(1991)。
- (2) G. W. Walter: Corrosion Sci., **26**(1986), 681.
- (3) F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet and M. W. Kendig: Corrosion Sci., **26**(1986), 735.
- (4) 浅利満頼，水流 徹，春山志郎：防食技術，**36**(1987)，134.
- (5) 水流 徹：電気化学，**57**(1989)，194.
- (6) D. M. Brasher and A. H. Kingbury: J Appl. Chem., **4**(1954), 62.
- (7) G. W. Walter: Corrosion Sci., PART I, **32**(1991), 1059.
- (8) G. W. Walter: Corrosion Sci., PART II, **32**(1991), 1085.
- (9) 西方 篤，熊谷草平，水流 徹：材料と環境，**43**(1994)，82.
- (10) 八木和人，片山英樹，西方 篤，水流 徹：日本金属学会秋期大会講演概要，(1993)，435.
- (11) JIS ハンドブック“塗料”：日本規格協会，K-5400.
- (12) F. Mansfeld, M. W. Kendig and W. J. Lorentz: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 290.