



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	防蝕塗料の防蝕性能試験法に関する研究 : インピーダンス測定による防蝕効果の判定法について
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi
Citation	北海道大學工學部研究報告, 20, 25-45
Issue Date	1958-12-18
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40648">https://hdl.handle.net/2115/40648</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	20_25-46.pdf



# 防蝕塗料の防蝕性能試験法に関する研究

インピーダンス測定による防蝕効果の判定法について

諸 住 高

(昭和33年9月30日受理)

## Study on the Testing Method of Protective Property of Anti-corrosive Paint

Evaluation of Protective Value by Impedance Measurement

Takashi MOROZUMI

### Abstract

By applying the previously proposed equivalent circuit to the painted metal, the mathematical formulae of frequency characteristics of its impedance are derived. It was found that capacitance and conductance of the painted metal are related to the area of breakdown as well as to the type of breakdown of the protective film, and that the frequency characteristics of conductance and  $\tan \delta$  vary markedly with the ratio of the porosity of film to the area of breakdown,  $x$ . The porosity of film, the degree of film-deformation and the area of breakdown, which were estimated by analysis of the impedance-frequency characteristics, agreed fairly with the observed ones.

### 1. 緒 言

金属の腐食現象が大部分電気化学的に進行するということは今日一般に承認されていることである。この進行を極力遅滞防止する方法として、(1)環境処理、(2)インヒビターの使用、(3)電気防食、(4)耐食金属の使用、(5)防食塗装等の方法が構じられている。その中でも防食塗装はもつとも簡便な方法として一般に広く実用化されている。

塗装の防食性或いは耐久性については、使用環境に応じて所謂“曝露試験”を行うのが通例となっている。この方法は実際の効果を知るには適切な方法であろうが、其の結果を知るにはかなり長時間を要し、又、結果の判定も単なる視察による為に個人差も入り易く定性的である等のいくつかの欠点を有している。従つて、これらの結果から塗装効果の進歩改善をするための知見を得ることは困難である。現在、防食の為に使用している費用の中で、塗装による場合の金額が相当大きな割合を占めていることを考えると、この効果の判定をより定量化精密化して、その結果塗装技術の進歩或いは塗料品質の向上に資し得ることは非常に望ましいことである。その一つの方策として従来の電気化学試験法を改良して上述の目的に沿うものとするこ

をあげることができる。

元来腐食現象が電気化学的なものであるとするならば、防食塗装の防食性或いは耐久性を電気化学的な方法で試験することは当然考えられる。実際、そのような試みは比較的古くから行われている。例えば、

- (1) 塗装金属の電位を測定する方法<sup>1)~3)</sup>
- (2) 電気抵抗を測定する方法<sup>4)~6)</sup>
- (3) 塗膜を金属面から剝がしてそのイオン選択透過性、電気抵抗又は気孔率を測定する方法<sup>7)~10)</sup>
- (4) 塗膜の損傷位置を探る電気化学的探傷法<sup>11)~15)</sup>

等、今までにも多数の電気化学的試験法が提案されている<sup>16)</sup>。これらの方法には夫々異なつた特色と意義があるからその優劣を一概に論ずることは出来ないが、測定操作が比較的簡便でしかも実際の塗膜の劣化 (breakdown) の状況とよく対応する測定結果が得られるという理由で、塗装金属の電気抵抗を電解質水溶液に浸漬した条件で測定する方法が一般によく使用されている。

この方法は、

金 属 | 塗 膜 | 腐 食 液 | 対 極

という電池を構成して、その内部抵抗を測定するものである。従来は、この電池の両極を一時的に短絡するか或いは既知抵抗を介して接続し、その際の両端子間を流れる電流<sup>9)</sup>又は端子電圧降下<sup>4)~8)</sup>を測定する所謂“直流法”がよく利用されていた。この直流法は測定操作が比較的簡易であるという利点があるが、測定に際しては多少の電流を通ずることになるから電解反応によつて塗膜の劣化を促進したり或いは被膜を補強したりして、自然状態とは全く異なつた状態に於いて測定を行う懼れが多分にある<sup>17)</sup>。

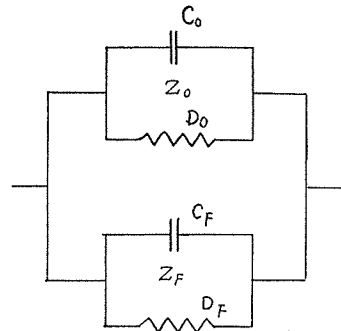
Wormwell と Brasher<sup>18)</sup> は 1950 年にこの様な障害を避けるための一案として“交流試験法”を提案した。彼等は海水に浸漬した塗装鋼板の抵抗と電気容量の時間的変化を 1 kc/s の交流によつて観測し、その結果と塗膜の劣化の進行状況と対応させた。Brasher と Kingsbury<sup>19)</sup> は同じ方法によつて塗料膜の水分吸収量の測定を行なつた。また、最近においては、Shaw と Twiss<sup>20)</sup> が大気曝露又は紫外線照射した塗装鋼板の塗膜の劣化の進行状況を交流法によつて調べた。

これらの方法はいずれも 1 kc/s という固定周波数の交流を使用するもので、周波数を変えて抵抗又は電気容量を測定することは従来あまり関心が払われていなかった。そこで、著者はこの方法を他にさきかけて実施し、抵抗及び電気容量が測定周波数によつて著しく変化し、その周波数特性が浸漬中に著しく変化することを知つた。そこで、その内容を明らかにする目的で等価回路による解析を適用しその解釈を試みた。その結果の一部は既報<sup>21)~23)</sup>に於いて断片的に述べたが、この方法によつて防食塗装試験を行う際の理論的基礎についてはまだ系統的に

述べていないので、ここにこれを報告する。

### 2. 塗装金属電極の等価回路

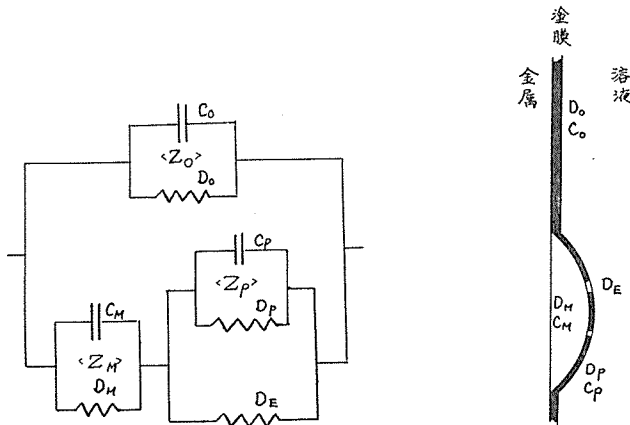
塗装金属電極，例えば塗装鋼板，を海水又は食塩水等の電解質水溶液に長時間浸漬すると，“膨れ” (blistering) 或いは“発錆” (rusting) 等の塗膜の防食効果が劣化する一以下，単に劣化という一現象が起り，同時にそのインピーダンスの減少が観測される。Wormwell と Brasher<sup>18)</sup> は，この際の試片のインピーダンスを劣化が起つた面とまだ起らない面のインピーダンスの並列結合と考えて，劣化に伴う試片のインピーダンスの変化を説明した (第1図)。定性的な見方をする場合には，劣化によつてインピーダンスが減少するのは塗装面にくらべて著しくインピーダンスの小さい金属面が露出するためとしても差支えないが，定量的に扱う場合には，劣化部のインピーダンスを金属面に於ける電極インピーダンスと単純に考えることにはいろいろ不都合がある。例えば，a) 浸漬条件において自然に塗膜を劣化させた試片のインピーダンス一周波数特性は，塗装面を鋭利な刃物で傷をつけて人為的に金属面を露出させた試片のそれとは同一ではない，b) 浸漬条件下に於いて塗装が劣化すると試片の  $\tan \delta$  は塗料本来の  $\tan \delta$  又は金属面の電極インピーダンスの  $\tan \delta$  のいづれよりも大となる等の事実は第1図のような簡単な等価回路によつて説明が出来ない。



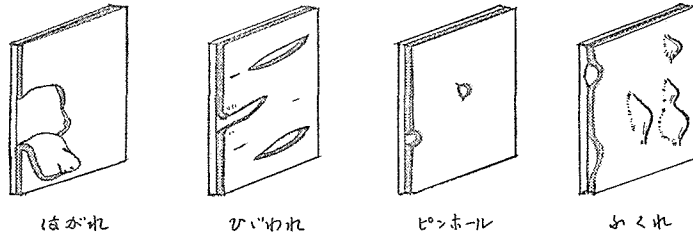
第1図 Wormwell と Brasher の等価回路

岡本と著者<sup>21)</sup> は，Wormwell 等の等価回路を第2図の様に改良し，これによつて塗装金属電極のインピーダンス周波数特性に関する諸実験結果を合理的に説明することに成功した。

この等価回路は塗膜の劣化が膨れの形で起ると仮定して推定したものであるが，この等価回路の妥当性を支持する実験的根拠については，既に前報において述べたからここでは触れな



第2図 岡本と著者の等価回路



第 3 図 塗膜劣化の各種形態

い。唯、この等価回路が膨れ以外のどのような劣化形態とも対応するものであることを明らかにしておく。

第 3 図は実際によく発生する劣化の形態を模型的に示しているが、次のような形態の劣化が起ると塗膜はその保護作用を失う。

- (1) 塗装に不完全な部分があるために生ずる“ピンホール”(pinhole)
- (2) 被塗面が見える程度の大きな“ひびわれ”(cracking)
- (3) 塗膜が擦り取れて下地があらわれる場合(erosion)
- (4) 滲透又は電気滲透作用による水分吸収により塗膜の一部が泡起する場合(膨れ)(blistering)
- (5) 錆が塗膜を破つて表面に現われたり、塗膜を押し上げる場合(rusting)
- (6) 塗膜の一部が塗面から離れてとれる場合(peeling)

これらの中、通常の浸漬条件又は大気曝露条件下で最も起り易い劣化形態は膨れであるが、この場合には勿論第 2 図の等価回路が適用出来る。塗膜が泡起する際には、塗膜中に空孔を新たに生成することも当然ありうる。従つて  $D_E$  というコンダクタンスを等価回路中に加えておいて、 $D_E$  の大きさと空孔の大小とを対応させると都合がよい。ここで  $D_E \rightarrow \infty$  という極限の場合を仮定すれば、金属表面が腐食環境に対して全くむきだしとなるような膨れ以外の劣化の場合も同じ等価回路で表わせることになる。云いかえれば、第 2 図の等価回路を使えば上述のすべての劣化形態の場合の交流特性がわかる。

### 3. 塗装金属電極のインピーダンスの一般表式

第 1 図の等価回路によると塗装金属のインピーダンス  $Z$  は非劣化面のインピーダンス  $Z_0$  と劣化面のインピーダンス  $Z_F$  の並列結合によつて表わされる。従つて

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_0} + \frac{1}{Z_F} \quad [3.1]$$

が成立する。ここで、インピーダンス  $Z$  を常にコンダクタンス  $D$  とキャパシタンス  $C$  の並列結合で表わすと約束すれば、[3.1] 式から、

$$D = D_0 + D_F \quad [3.2]$$

と、

$$C = C_0 + C_F \quad [3.3]$$

の両式が導かれる。

次に劣化面のインピーダンス  $Z_F$  には、第2図の等価回路が適用出来るので、これから次式が導かれる。

$$Z_F = Z_M + \frac{Z_E \cdot Z_P}{Z_E + Z_P} \quad [3.4]$$

但し、 $Z_M$  は金属-液界面の電極反応に基づくインピーダンス、 $Z_P$  は劣化面を蔽う塗膜(空孔部を除く)のインピーダンス、又、 $Z_E$  はその塗膜内の空孔部のインピーダンスである。これらの中、 $Z_E$  は溶液抵抗に基づくものであるから、 $Z_E = 1/D_E$  とおける。

[3.4] 式中の  $Z_M$ 、 $Z_E$  及び  $Z_P$  の代りに夫々の並列等価キャパシタンス及びコンダクタンスを代入し、これを整理すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} 1/Z_F &= D_F + j\omega C_F \\ &= \frac{(D_P + D_E)(D_M^2 + \omega^2 C_M^2) + D_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\}}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \\ &\quad + j\omega \frac{C_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\} + C_P (D_M^2 + \omega^2 C_M^2)}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \end{aligned} \quad [3.5]$$

[3.5] 式の両辺の実数項と虚数項を夫々等置すると、 $D_F$  及び  $C_F$  が求められる。即ち、

$$D_F = \frac{(D_P + D_E)(D_M^2 + \omega^2 C_M^2) + D_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\}}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \quad [3.6]$$

$$C_F = \frac{C_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\} + C_P (D_M^2 + \omega^2 C_M^2)}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \quad [3.7]$$

[3.6] 式及び [3.7] 式を先の [3.2] 及び [3.3] 式に代入すると、 $D$  と  $C$  は夫々次のようになる。

$$\begin{aligned} D &= D_0 + D_F \\ &= D_0 + \frac{(D_P + D_E)(D_M^2 + \omega^2 C_M^2) + D_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\}}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \end{aligned} \quad [3.8]$$

$$\begin{aligned} C &= C_0 + C_F \\ &= C_0 + \frac{C_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\} + C_P (D_M^2 + \omega^2 C_M^2)}{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2} \end{aligned} \quad [3.9]$$

又、 $\tan \delta$  については [3.8] 式と [3.9] 式によつて次式のようになる。

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \frac{D}{\omega C} \\ &= \frac{D_0 \{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2\} + (D_E + D_P)(D_M^2 + \omega^2 C_M^2) + D_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\}}{\omega C_0 \{(D_P + D_E + D_M)^2 + \omega^2 (C_M + C_P)^2\} + \omega C_M \{(D_P + D_E)^2 + \omega^2 C_P^2\} + \omega C_P (D_M^2 + \omega^2 C_M^2)} \end{aligned} \quad [3.10]$$

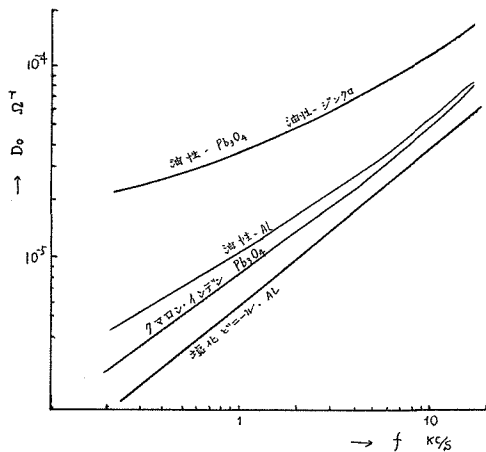
ここで [3.8]、[3.9] 及び [3.10] 式を完全な  $f$  の函数形に導くためには、これらの表式中

に含れる  $D_M$ ,  $C_M$ ,  $D_P$ ,  $C_P$  及び  $D_E$  の周波数特性を知る必要がある。

ところが、金属-溶液界面の電極インピーダンス  $Z_M$  は、対象となる金属と溶液の組合せによつて、

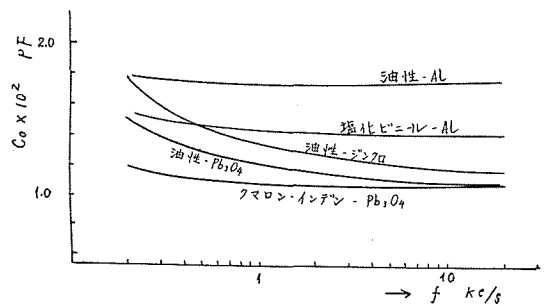
- 1) 電極反応の活性化過程が支配的となる場合、 $Z_M = 1/D_M = \text{const.}$
- 2) 反応関与物質の拡散過程が支配的となる場合、Warburg's impedance (後出)
- 3) 放電反応の前段に放電反応に直接与る物質を生ずる別の反応があつて、後者の反応速度が支配的となる場合
- 4) 電極が不働態被膜で蔽われる場合
- 5) 以上の諸過程の混合支配の場合

等各種の場合があつて、夫々特異の周波数特性を示すことが知られている。<sup>24)</sup>



第4図(a) 各種塗膜のコンダクタンス ( $D_0$ ) 周波数 ( $f$ ) 曲線, 試料面積  $100 \text{ cm}^2$

又、塗膜のインピーダンス、 $Z_0$  又は  $Z_P$ 、についても、第4図に示すように塗膜の種類によつて若干相異がある。



第4図(b) キャパシタンス ( $C_0$ ) 周波数 ( $f$ ) 曲線

それ故、[3.8]~[3.9] 式を更に完全な形の周波数特性表式に変形することは、個々の金属種-溶液-塗料の組合せについて夫々行う以外に方法はない。然しながら、実際の場合にもつとも重要なのは、塗装鉄電極-食塩水系であるから\*、今後はこの系に限定して考察を進めるととする。

#### 4. 塗装鉄電極のインピーダンス

食塩水-塗装鉄電極系の場合次の3つの仮定が可能である。

(1) 3% NaCl 水溶液における鉄電極のインピーダンスの実測結果は第5図のようであるが、近似的にはこれを Warburg インピーダンス<sup>25)</sup>と見做すことができる。即ち、

\* 船底塗料については実用条件、一般防食塗料は塩水浸漬試験の条件に相当する。

$$D_M \doteq D_{M1} f^{\frac{1}{2}} \quad [4.1]$$

$$C_M \doteq C_{M1} f^{-\frac{1}{2}} \quad [4.2]$$

$$\tan \delta_M \doteq \frac{D_M}{2\pi f C_M} \doteq 1 \quad [4.3]$$

但し、これらの式に含まれる  $D_{M1}$  及び  $C_{M1}$  は、夫々 1 kc/s における金属液界面のコンダクタンス及びキャパシタンスとする。 $f$  は周波数 [kc/s] である。

(2) 塗膜のコンダクタンス及びキャパシタンスの実測例は第4図のようであるが近似的にはコンダクタンスは  $f$  に比例して増大し、キャパシタンスは  $f$  に無関係と見做しうる。従つて、

$$D_P = D_{P1} f \quad [4.4]$$

$$D_0 = D_{01} f \quad [4.5]$$

$$C_P = \text{const.} \quad [4.6]$$

$$C_0 = \text{const.} \quad [4.7]$$

ここで、 $D_{P1}$  及び  $D_{01}$  は夫々 1 kc/s における  $D_P$  及び  $D_0$  の値を示す。

(3) コンダクタンス  $D_E$  は塗膜の空孔部を満す食塩水溶液のコンダクタンスであるから、これは周波数によつて全く変化しない。従つて、

$$D_E = \text{const} \quad [4.8]$$

以上の [4.1]~[4.8] 式を前出の [3.8] 又は [3.9] 式に代入すれば、求める  $D$  と  $C$  の周波数特性の表式を求めることが出来るけれども、そのままではいたずらに複雑な表式しか得られない。これを避けるため、なお次のような各種の条件に即応して [3.8] 及び [3.9] 式の簡単化をした上で、これに [4.1]~[4.8] 式を代入することとする。

先ず単位表面積あたりのキャパシタンス  $C_M$  及び  $C_P$  に注目すると

$$C_{M1} \doteq 10 \mu F/cm^2$$

$$C_P \doteq 10^{-4} \mu F/cm^2$$

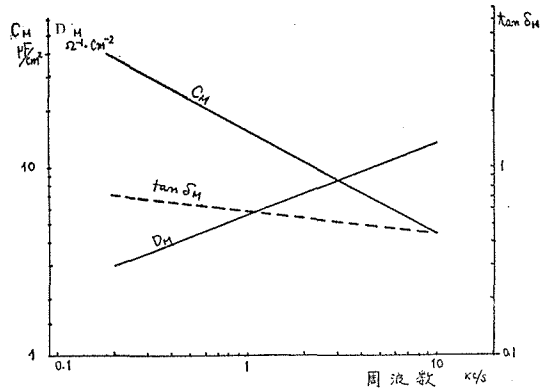
であるから、

$$C_M \gg C_P \quad \text{従つて} \quad \omega^2 (C_M + C_P)^2 \doteq \omega^2 C_M^2$$

とおける。(但し、上掲の  $C_P$  は 0.1 mm—2 回塗一厚の塗膜を仮定している。)

又、単位表面積あたりのコンダクタンスについては

$$D_{P1} \doteq 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-2}$$

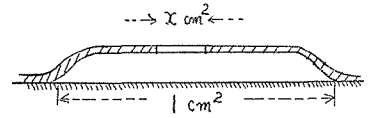


第5図 3% NaCl 水溶液中に於ける鉄電極のインピーダンス

$$D_M \doteq 5 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$D_E \doteq 4 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

となる。(但し、この場合  $D_{P1}$  及び  $D_E$  に対しては 0.1 mm 厚の塗膜層又は溶液層を仮定した)。ここで底面積  $1 \text{ cm}^2$  の



第 6 図

膨れがあつて、その泡起した塗膜の中に断面積  $x \text{ cm}^2$  の空孔部が存在する (第 6 図) と仮定すると、 $x$  の大きさに応じて次の 4 つの場合が起り得る\*

(A)  $x = 1$  の場合

$$D_E \gg D_M$$

$$D_P, C_P \text{ 共に } = 0$$

(B)  $x$  が 1 より小さいが比較的大きな値である場合

$$D_E \gg D_P$$

$$D_E \text{ と } D_M \text{ が近接した値をもつ}$$

(C)  $x$  が中庸の大きさの場合

$$D_E \gg D_P$$

$$D_E \ll D_M$$

(D)  $x$  が極めて小さい場合

$$D_P + D_E \ll D_M$$

$$D_P \text{ と } D_E \text{ が近接した値をもつか } D_P > D_E$$

これらの諸条件を考慮すると、夫々の場合について  $D$  及び  $C$  の周波数依存性に対する表式として、次の各式が導かれる。

[A] の場合:

$$D = D_0 + D_M = D_{01} f + D_{M1} \cdot f^{\frac{1}{2}} \quad [4.8]$$

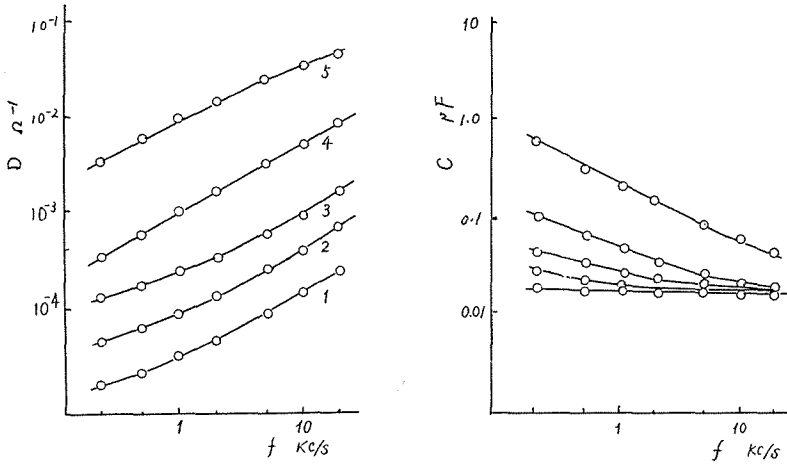
$$C = C_0 + C_M = C_0 + C_{M1} \cdot f^{-\frac{1}{2}} \quad [4.9]$$

塗膜を刃物で傷をつけて金属面を露出させた時には [4.8] 式又は [4.9] 式と全く同じ周波数特性を示すことが見出されている (第 7 図)。

[B] の場合:

$$D = D_0 + \frac{D_E(D_M^2 + \omega^2 C_M^2) + D_M \cdot D_E^2}{(D_E + D_M)^2 + \omega^2 C_M^2}$$

\* [B] と [C] の境界を  $D_E = \frac{1}{20} D_M$ , [C] と [D] の境界を  $D_{P1} = \frac{1}{20} D_E$  が成立するところと考えると, [A] は  $x = 1 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  劣化面, [B]  $1 > x > 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  劣化面, [C]  $6 \times 10^{-3} > x > 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  劣化面, [D]  $5 \times 10^{-6} > x \geq 0 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  劣化面となる。



第7図 人工的に傷つけた試片のインピーダンス

鉛シアナミド亜麻仁油, 1回塗, 3% NaCl 1は無傷, 下から番号の順に傷を大きくしてある

$$D = D_{01} \cdot f + \frac{2 \left( \frac{D_E}{D_{M1}} \right) + \left( \frac{D_E}{D_{M1}} \right)^2 f^{-1}}{2 + 2 \left( \frac{D_E}{D_{M1}} \right) f^{-\frac{1}{2}} + \left( \frac{D_E}{D_{M1}} \right)^2 f^{-1}} \times D_{M1} \quad (4.10)$$

ここで、 $D_{M1}$  及び  $D_E$  は夫々劣化面積及び空孔の断面積に比例する量であるから、 $D_E/D_{M1}$  という無次元量は、前に述べた  $\alpha$  と同様に、劣化部の塗膜の空孔率と密接な関係のある量といえる。[4.10] 式によれば、この  $(D_E/D_{M1})$  が変わると  $D_F-f$  曲線の形状が著しく変化することがわかる。

その両極端の場合としては次の2つの場合が考えられる。

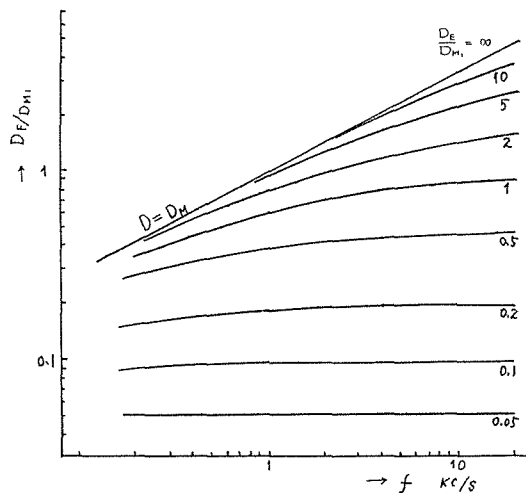
$$D_E/D_{M1} \rightarrow 0, \quad \text{ならば} \quad D_F \rightarrow D_E$$

$$D_E/D_{M1} \rightarrow \infty, \quad \text{ならば} \quad D_F \rightarrow D_M$$

これらの中間の場合は第8図に示すようになる。

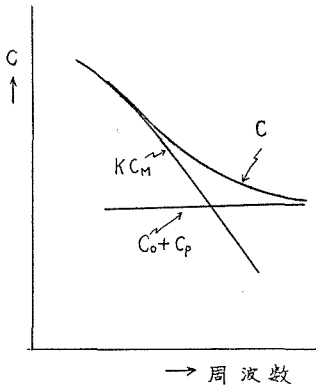
C 対 f 曲線は [3.9] 式から次のように導き出される。

$$C \doteq C_0 + \frac{D_E^2}{(D_E + D_M)^2 + \omega^2 C_M^2} \times C_M + \frac{D_M + \omega^2 C_M^2}{(D_E + D_M)^2 + \omega^2 C_M^2} \times C_P$$

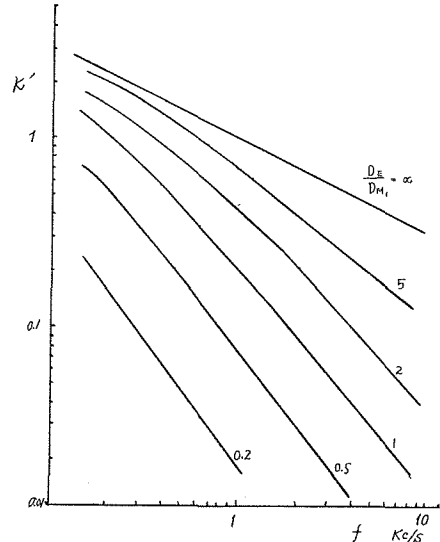


第8図 空孔の比較的大きいふくれの  $D_F-f$  曲線 ([4.10] 式による。)

$$\begin{aligned}
 &= C_0 + \frac{\left(\frac{D_E}{D_{M1}}\right)^2 C_{M1} f^{-\frac{3}{2}}}{2 + 2\left(\frac{D_E}{D_{M1}}\right) f^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{D_E}{D_{M1}}\right) f^{-1}} + \frac{2C_P}{2 + 2\left(\frac{D_E}{D_{M1}}\right) f^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{D_E}{D_{M1}}\right) f^{-1}} \\
 &= C_0 + k' C_{M1} + LC_P \tag{4.11}
 \end{aligned}$$



第9図 C-f 曲線 ([4.11] 式による)



第10図 k' と f の関係 ([4.11] 式による)

この場合の C-f 曲線は第9図のようになる。金属表面のインピーダンスが関係する [4.11] 式の第2項は  $D_E/D_{M1}$  の減少に伴ない著しく小さくなる性質がある (第10図)。従つて、

$$\frac{D_E}{D_{M1}} \rightarrow \infty \text{ の場合は } C_P \rightarrow C_{M1} f^{-\frac{1}{2}} = C_M$$

となるが、 $D_E/D_{M1} \rightarrow 0$  の場合は、

$$C_P \rightarrow C_P$$

となる。

[C] の場合

$$D = D_0 + D_E \tag{4.12}$$

となる。もし  $D_0 < D_E$  ならば

$$D = D_E \tag{4.13}$$

となるから、D は周波数によつて全く変化しない。 $D_0 \sim D_E$  ならば [D] と同じになる。

C については前述の [B] と全く同じように [4.11] 式が適用できる。

[D] の場合

[3.8] 式から

$$D = D_0 + (D_P + D_E) = D_{01} f + D_{P1} f + D_E \tag{4.14}$$

この場合  $(D_{01} + D_{P1})/D_E$  の値によつて  $D-f$  曲線の形状が第 11 図に示すように変化する。

又, [3.9] 式から,

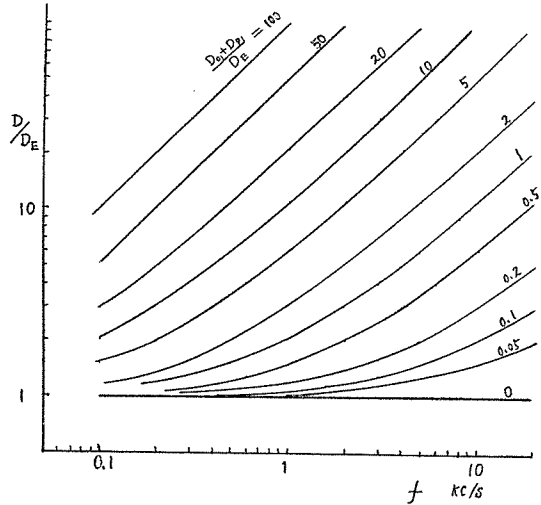
$$C \doteq C_0 + C_P + \frac{(D_P + D_E)^2}{2D_M} \times C_M$$

$$= C_0 + C_P + \frac{(D_{P1}f + D_E)}{2D_{M1}f^{3/2}} \times C_{M1} \quad [4.15]$$

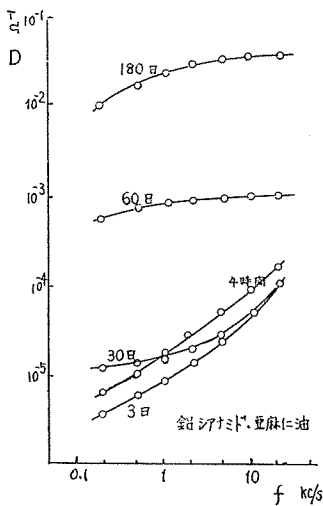
となる。この場合の  $C-f$  曲線は第 9 図と殆んど同様となる。

以上の諸式はインピーダンスを解析して、塗膜の劣化程度を推定する際の基本式となるものでその運用に関しては次節において論ずる。

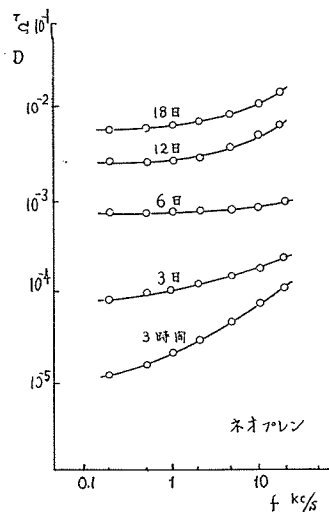
ここで特に指摘しておきたいことは、そのような解析を行わなくとも、実測  $D-f$  曲線の形からその場合の塗膜劣化の形態が略推定出来るということである。もし [A] の型の曲線が観測されるならば塗膜中にピンホールがあるか、塗膜が脱落した部分があつて金属面が露出していることが推定される。膨れが生ずる場合は [B], [C], [D] のいずれかの形をとるが、この際塗膜中に大きな空孔をつくり易い場合は [B] の形をとり、空孔の小さい典型的な膨れを作り易い場合はより [D]



第 11 図・空孔の比較的小さなふくれの  $D-f$  曲線 ([4.14] 式による)



第 12 図 (a) 鉛シアナミド亜麻仁油塗料の  $D-f$  曲線 ([B] 型)



第 12 図 (b) ネオプレン塗料の  $D-f$  曲線 ([D] 型)

に近い形をとることが予想される。第12図(a)は前者に属する鉛シアナミド亜麻仁油塗料を塗装した鋼板の  $D$ - $f$  曲線、第12図(b)は後者に属するネオプレン塗装鋼板の  $D$ - $f$  曲線を示すが、上述の予想に全く一致する結果がえられている。その他、各種の塗料についても全く同様の結果が得られているが、その詳細は次の機会に報告の予定である。

### 5. 交流諸特性値と塗膜の劣化程度との対応

塗膜の劣化程度を指示する特性値として、

- 1)  $D$  と  $C$  (Wormwell と Brasher)
- 2) Capacitive index (Show と Twiss)
- 3)  $D$  と  $C$  の周波数特性とその解析値 (岡本と諸住)

等が提案されている。インピーダンス測定を防食塗装の防食性或いは耐久性の試験に用いる際、測定によつて求められるこれらの諸特性値と実際の塗膜の劣化程度との間に理論的にどのような対応がありうるかが問題になる。以下、この点に関して考察する。

#### (1) $D$ と $C$ (Wormwell と Brasher の方法<sup>18)</sup>)

塗膜が劣化する際塗装金属の  $D$  と  $C$  が同時に増大することを、Wormwell と Brasher は始めて指摘した。しかしこの際の  $D$  と  $C$  の増分、 $D_F$  と  $C_F$  は必ずしも劣化面積  $A$  とは比例関係は成立せず、第13図に示すように  $D_F/A$  と  $C_F/A$  は浸漬時間の経過とともに幾分減少する傾向がある。

また、単位の劣化面積あたりのコンダクタンスとキャパシタンスは、 $D_F = 0.003 \sim 0.015 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$ 、 $C_F = 0.1 \sim 1.0 [\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}]$  であつて、非塗装鋼板の  $D_M = 0.05 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$  と  $C_M = 10 [\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}]$  にくらべるとかなり小さい。

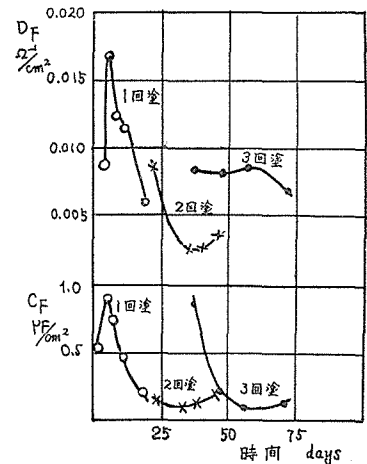
これらの事実に対して、従来何ら適確な説明が与えられていない。然しながら、著者の理論によるとこの現象は次のように説明出来る。

まず、[3.6] 及び [3.7] 式に於いて、 $C_M \gg C_P$  と仮定すると、

$$D_F = \frac{(2X + X^2) D_M}{2 + 2X + X^2} = G D_M \quad [5.1]$$

$$C_F = \frac{X^2 C_M}{2 + 2X + X^2} + \frac{2C_P}{2 + 2X + X^2} = K C_M + L C_P \quad [5.2]$$

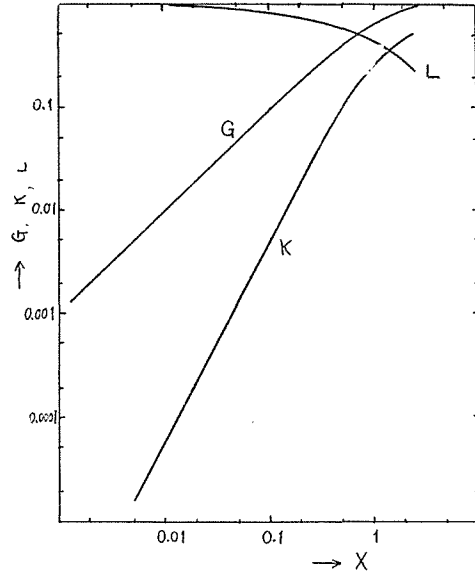
$$\therefore X = \frac{D_F + D_E}{D_M}$$



第13図 単位劣化面積のコンダクタンスとキャパシタンス (Wormwell と Brasher)

これらの式中の  $K, L, G$  という係数と  $X$  との関係は第 14 図のようになる。 $X < 1$  の場合  $L=1$  となるが、 $G$  と  $K$  は  $X$  の減少に伴なつて著しく減少する。ここで  $G$  は  $D_F/D_M$ 、 $K$  は近似的に ( $C_P$  の項を無視すると)  $C_F/C_M$  であるから、 $X$  が小さくなると  $D_F/D_M$  または  $C_F/C_M$  の値はどこまでも小さくなり得ることがわかる。

ここで、 $D_P+D_E$  及び  $D_M$  は夫々塗膜の空孔の大きさ及び劣化面積に比例するから  $X$  は空孔率に比例する量で前出の  $x$  と同じ意味を持つ。 $X$  が小さい程劣化形態は典型的な膨れの形態に近く、又、 $X$  が大きい程ピンホール等の金属面露出型の劣化に近づく。



第 14 図  $G, K, L$  係数と  $X$  の関係

第 13 図の  $D_F, C_F$  の値と前出の  $D_M$  と  $C_M$  の値とから  $G, K$  を求め、 $X$  を逆算すると  $C$  による計算値と  $D$  による計算値はかなり良く一致して  $X$  は  $0.1 \sim 0.5$  という値になる (第 1 表)。仮りに  $D_M \approx 0.05 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $D_E = 4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  とすると空孔の断面積は

$$x = (1 \sim 6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^2 \text{ 劣化面}$$

となる。

第 1 表 第 13 図の実験結果からの  $X$  の推定値

但し  $G = D_F/D_M$ 、 $K = C_F/C_M$ 、 $D_M = 5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $C_M = 10 \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$

塗装回数	$D_F \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_F \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$	$G$	$K$	$X$	
					$D_F$ から	$C_F$ から
I	0.0085	0.52	0.17	0.052	0.17	0.35
	0.017	0.92	0.34	0.092	0.45	0.50
	0.0113	0.75	0.22	0.075	0.23	0.40
	0.0105	0.49	0.20	0.049	0.22	0.32
	0.0055	0.20	0.11	0.020	0.11	0.20
II	0.0082	0.15	0.16	0.015	0.16	0.17
	0.0027	0.05	0.054	0.005	0.054	0.10
	0.0030	0.10	0.060	0.010	0.060	0.14
	0.0040	0.13	0.083	0.020	0.083	0.15
III	0.0080	0.80	0.16	0.08	0.16	0.13
	0.0075	0.13	0.15	0.013	0.15	0.16
	0.0085	0.10	0.17	0.010	0.17	0.15
	0.0060	0.17	0.12	0.017	0.12	0.17

単位劣化面積あたりの  $D_F$  及び  $C_F$  の時間的減少は  $X$  の減少によるものと考えることが出来るとすれば、この間に、塗膜を金属面から引き離す作用が塗膜の中に空孔をつくる作用よりも優位に働いていることが推察される。このことは塗装の劣化が進んでくるとアルカリ型の膨

れが顕著に発達する事実によつて説明出来る。この形の膨れの中には腐食電池反応によつてかなり高濃度のアルカリ水溶液が生成して、これが塗膜と金属との間の接着を弱め、劣化表面を拡大する。これは所謂“アルカリ・クリーピング”という現象であるが<sup>26)</sup>、第12図のような実験結果が得られた理由も恐らくこの作用によるものと推定される。

[5.1] 及び [5.2] 式から、 $D$  と  $C$  が劣化面積と比例するための必要条件是、 $X$  が常に一定であることということがわかる。然しながら、上述の Wormwell らの実験例からもわかるように、塗膜の劣化の進行過程に於いては常に  $X$  という値は変動していると思なされなければならない。従つて、 $D$  又は  $C$  と劣化面積との関係を単純に考えることは明らかに妥当でない。

## (2) 容量示数 Capacitive index (Shaw と Twiss の方法<sup>20)</sup>)

Shaw と Twiss は塗膜の劣化程度を示す量として容量示数—以下、 $C.I.$  と略称す—なる量を定義した。これは任意の時間に測定した直列等価キャパシタンス  $C_S$  と浸漬当初の  $C_S$  との比である。

$$C.I. = \frac{C_S}{C_S} \quad [5.3]$$

$C_S$  と並列等価キャパシタンス  $C$  との間には

$$C_S = C(1 + \tan^2 \delta) \quad [5.4]$$

という関係式が成り立つから、

$$C.I. = \frac{C(1 + \tan^2 \delta)}{C_0(1 + \tan^2 \delta_0)} \quad [5.5]$$

となる。

但し  $\tan \delta_0$  は浸漬当初の塗料膜の  $\tan \delta$  である。油性塗料のように  $\tan \delta_0$  が比較的大きな場合でも約 0.3~0.4 以下、又、クマロンインデン樹脂又は塩化ビニール塗料の場合では 0.1~0.2 以下であるから<sup>23)</sup>、近似的には  $1 \gg \tan^2 \delta_0$  と見做しうる。従つて

$$C.I. = \frac{C(1 + \tan^2 \delta)}{C_0} \quad [5.6]$$

前にあげた  $x$  の種々異なる場合の中、[A] の場合 ( $x=1$ ) は、 $Z_M \ll Z_0$  と仮定して

$$D = D_M \quad C = C_M \quad \tan \delta = \tan \delta_M \doteq 1$$

従つて、

$$[C.I.]_A = \frac{2C_M}{C_0}$$

となり、劣化面積の尺度となる。

[B] 型の場合、( $x$  比較的大)  $f \rightarrow 0$  ならば

$$C \rightarrow C_M \quad D \rightarrow D_M$$

となり [A] の場合と同様になる。

[D] の場合 ( $x$ , 僅少)

$$\begin{aligned} f \rightarrow \infty \quad \text{ならば} \\ D \rightarrow D_0 + D_F \\ C \rightarrow C_0 + C_F \end{aligned}$$

従つて [5.5] 式から

$$[C.I.]_{D, f \rightarrow \infty} = (C_0 + C_F) / C_0$$

となる。この場合は後に述べる塗膜の変形度に相当するものが求められる。

其の他の場合、 $C$  及び  $\tan \delta$  は  $C_M$ ,  $D_M$ ,  $C_F$ ,  $D_F$ ,  $C_0$ ,  $D_0$  及び  $D_E$  等の複雑な函数となり、 $C.I.$  の意味も又、単純なものではなくなる。一般に劣化が進行すると  $C$  及び  $\tan \delta$  は共に増大するから、 $C.I.$  で表わせば塗膜の劣化の進行状態がかなり誇張して表現出来る。然しながら、先にあげた  $C$  より内容は複雑でありながら  $C$  と同様に定性的な指示にしか使えないから、 $C.I.$  を  $C$  にかえて使用したからといつて特に便利になることは考えられない。

### (3) 周波数特性とその解析値 (岡本, 諸任の方法<sup>22)</sup>)

周波数特性を解析すると塗料膜中の空孔の大きさ、塗膜の変形度及び劣化面積を推定できる。

#### a) 塗膜中の空孔の大きさの決定 ( $D_E$ )

空孔の比較的大きな膨れの場合、[4.10] 式によると、

$$f \rightarrow \infty \quad D_F \rightarrow D_E$$

中庸の空孔の場合、[4.13] 式により

$$D_F = D_E$$

比較的小さな空孔の場合、[4.14] 式により

$$f \rightarrow 0 \quad D_F \rightarrow D_E$$

となる。

いずれの場合も、 $D$  が周波数によつて変化しなくなる周波数領域に於いて  $D$  を測定すれば  $D_E$  が求められる。

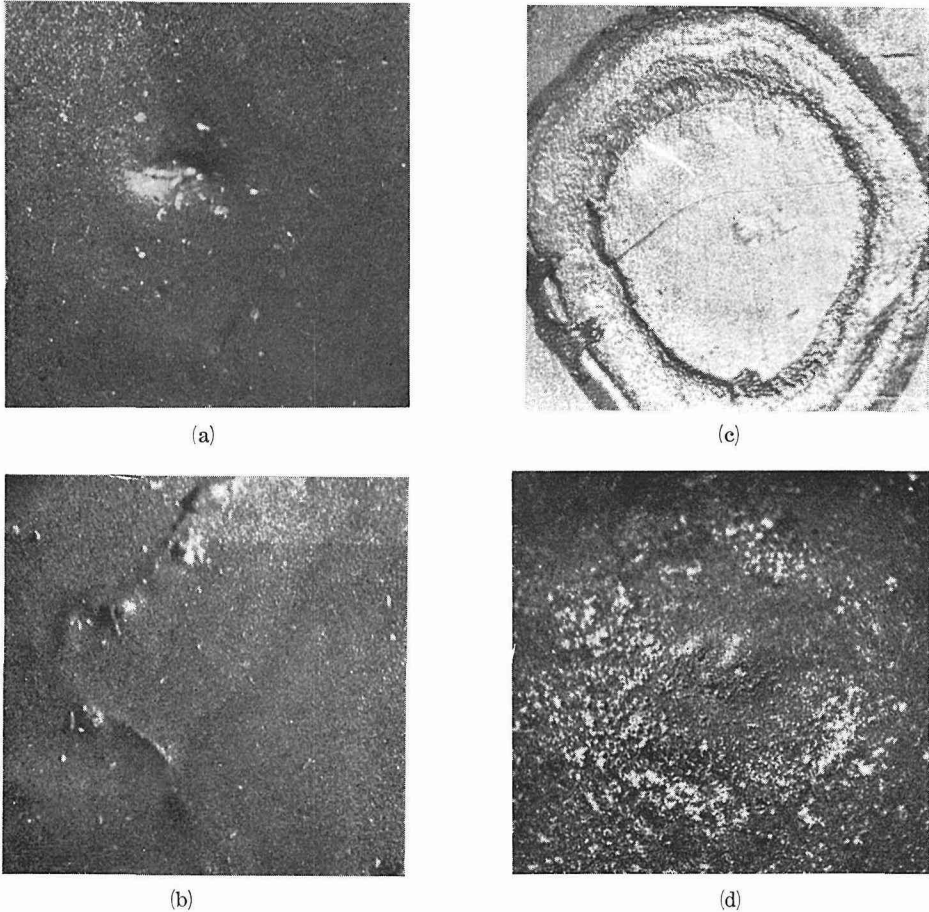
このようにして  $D_E$  がわかれば、空孔の断面積  $a$  が次式によつて求められる。

$$a = \frac{r D_E}{\kappa} \quad [5.7]$$

ここで  $\kappa$  は試験液の比電導度、 $r$  は塗膜の厚さである。

$D_E$  から推定される空孔の大きさは、顕微鏡によらなければわからない程度のものである場合が多いから、 $D_E$  からの推定値を実視によつて確認することは一般に非常に困難である。然しながら著者はネオプレン塗装鋼板を 3% NaCl 水溶液に浸漬して、塗膜の劣化が起り始める比較的初期の段階で発生する酸性型ふくれ (同じ試片を HCl 水溶液に浸漬する場合も同じも

のが見られる) 中の空孔の大きさを  $D_E$  から推定し, 顕微鏡観察によつてこれを確めたことがある (第 15 図)。



第 15 図 酸性型ふくれの実例 (ネオプレン塗装鋼板)  $\times 50$

(a) (b) は  $1/2 N$  HCl 浸漬試片に発生した酸性型のふくれ

(c) は (a) の塗膜をはがしたところ

(d)  $1/2 N$  NaCl 浸漬試片に発生した酸性型ふくれ

夫々, 塗膜の中央に  $1/50 \text{ mm } \phi$  程度の小孔の存在が見られる。この直径は  $D_E$  から推定したものとよく一致した。

#### b) 塗膜の変形度

[4. 11] 式又は [4. 15] 式によれば,

$$f \rightarrow \infty \quad C \rightarrow C_0 + C_p$$

となる。従つて, 周波数に無関係に一定となるような十分高い周波数域に於いて,  $C$  を測定すると, 劣化面及び非劣化面を含む全試料面上の被膜のキャパシタンスが求められる。

平板コンデンサーと仮定し, 表面積を  $A$ , 膜厚を  $r$ , 透電率を  $\epsilon$  とすると, 塗膜のキャパシタンスは次式で与えられる。

$$C = \frac{A\varepsilon}{kr} \tag{5.8}$$

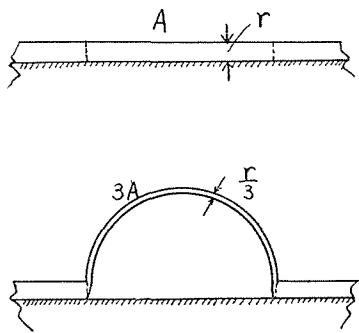
$k$ : 比例常数

従つて、塗膜が泡起したために表面積が増し、且つ厚さが減るといふことがあれば、キャパシタンスは増大するから、ここで

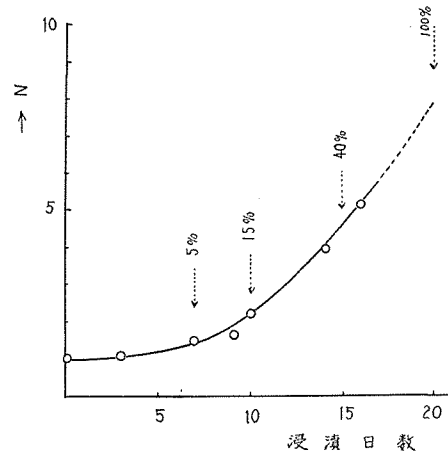
$$N = \frac{C_0 + C_p}{C_0} \tag{5.9}$$

という量を定義すると、 $N$  は塗膜の変形度をあらわす無次元量となる。

例えば、第16図に示すように半球状に均一の厚みで膨れる場合を仮定すると、表面積はもとの3倍となり、従つて塗膜はもとの1/3になる。し



第16図 ふくれによる膜厚と表面積の変化



第17図  $N$ とふくれ発生表面の比率の時間的变化  
(ネオプレン塗装鋼-3% NaCl)  
(傍記の数字は、(ふくれ発生面積)/(全試料面積)の比率)

たがつて半球状の膨れが生ずるとその生成以前のキャパシタンスの9倍に増加する。即ち、全表面に膨れが生ずると  $N=9$  という値になることが予想される。

実際に3% NaCl 水溶液にネオプレン塗装鋼板を浸漬し  $N$  の時間的变化を求め、実視のふくれ発生面積と比較したが、上述の予想と全く一致する結果が得られた(第17図)。

c) 劣化面積の決定

塗膜劣化面に於ける金属-液界面のキャパシタンス  $C_M$  がわかると、これから塗膜の劣化面積が推定出来る。その際  $C_M$  を求めるには次のようなやや混み入つた手順をふまなければならない。先づ  $L=1$  を仮定すると [5.2] 式から

$$KC_M = K'C_{M1} = C - (C_0 + C_p) \tag{5.10}$$

$$\therefore K' = Kf^{-\frac{1}{2}}$$

となるから、実測キャパシタンス  $C$  から、前述のようにして求めた  $(C_0 + C_p)$  を差引くと、 $KC_M$  の値がわかる。ここで  $K$  という係数は  $D_E/D_M$  (但し  $D_E \gg D_p$  と仮定) の函数となるが(第13図)、 $D_E$  は前述の a) によつて既知であるから結局  $D_M$  のみの函数と見做しうる。又、鉄

電極-3% NaCl 系の場合に Warburg インピーダンスを仮定したから

$$D_M \approx \frac{1}{2\pi f C_M}$$

であるし、又、一般に

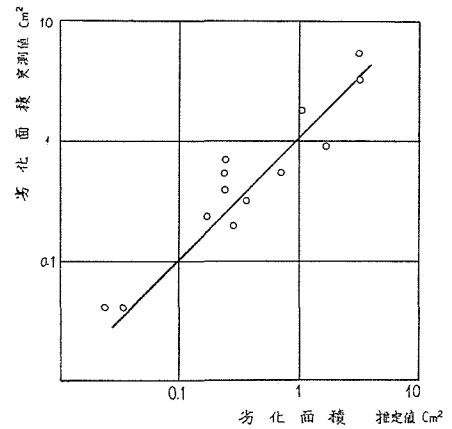
$$D_M \equiv \frac{1}{\tan \delta_M \times 2\pi f \times C_M}$$

となり一定周波数に於いては  $D_M \equiv \varphi(C_M)$  となるから、結局

$$K C_M \equiv F(C_M) = C - (C_0 + C_P) \quad [5.11]$$

なる方程式が成立する。これを Trial and Error の方法によつて解けば  $C_M$  が求まり、第5図の値と比較して劣化面積を求めることができる。

第18図は鉛シアナミド亜麻仁油塗料を塗装した鋼板を長時間 0.5 M/L NaCl 水溶液に浸漬して塗膜を劣化させた後、上の方法と肉眼観察によつて劣化面積を比較した結果である。両者がよく一致した好例である。ところがネオプレン塗装の場合は、上の方法によるものが実際の劣化(膨れ)発生面積よりも幾分小さくなる傾向が見受けられる。この原因は膨れの内部の液がかなりアルカリ性となるため、単位金属面のインピーダンスが幾分増大するためと推察しているが、この点に関しては現在なお検討中である。



第18図 劣化面積の推定値(周波数特性の解析値)と実測値の比較  
(鉛シアナミド亜麻仁油塗料-3%NaCl)

#### (4) $\tan \delta$

劣化開始前に於いて  $\tan \delta$  を測定することの意義は既報に述べた<sup>23)</sup>。塗膜の劣化開始後の  $\tan \delta$  を実測した例があるが<sup>20)</sup>、その意義に関してはまだ何ら明らかにされていない。そこで、 $\tan \delta$  の周波数特性と塗膜の劣化の形態的相異との関連性等を検討する。

$\tan \delta$  の一般表式は [3.10] のようになりに複雑である。そこで  $D$ - $f$  曲線を求めた場合のように、 $x$  (前出) の大きさを種々仮定して簡単化した場合について  $\tan \delta$ - $f$  関係を求めてみる。

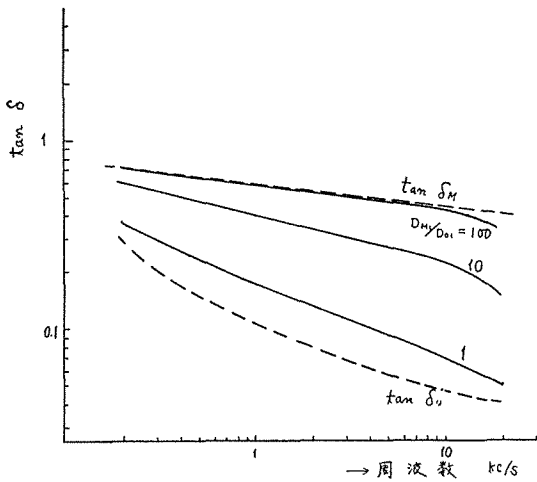
[a]  $x=1$  の場合

$$\tan \delta = \frac{\left(1 + \frac{D_{M1}}{D_{01}}\right) (\tan \delta_M \cdot \tan \delta_0)}{\frac{D_{M1}}{D_{01}} \tan \delta_0 + \tan \delta_M} \quad [5.12]$$

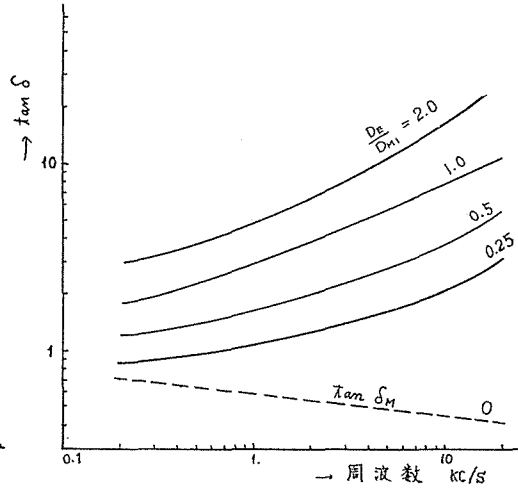
この場合は  $\tan \delta$ - $f$  曲線の形は  $D_{M1}/D_{01}$  の大きさによつて変化するが、

$$\tan \delta_M > \tan \delta > \tan \delta_0$$

という関係が常に成立する (第 19 図)。



第 19 図  $x=1$  の場合の  $\tan \delta$ - $f$  特性 ([5.12] 式による)



第 20 図 空孔が比較的大きなふくれの  $\tan \delta$ - $f$  特性 ([5.13] 式による)

[b]  $x$  が 1 より小さいが比較的大きな場合

$$\tan \delta = \frac{\left(1 + \frac{D_{M1}}{D_{E1}}\right) \tan^2 \delta_M + \frac{D_{M1}}{D_E}}{\tan \delta_M} \tag{5.13}$$

この場合は  $\tan \delta$ - $f$  曲線の形は  $D_M/D_E$  の大きさによつて第 20 図のように変化するが、常に

$$\tan \delta > \tan \delta_M$$

という関係が成立する。

[c]  $x$  が中庸の大きさか極く小さい場合

$$C \cong C_0 + C_P, \quad D_E > D_P + D_0$$

と見做しうる場合は

$$\tan \delta = \frac{D_E}{\omega(C_0 + C_P)} \tag{5.14}$$

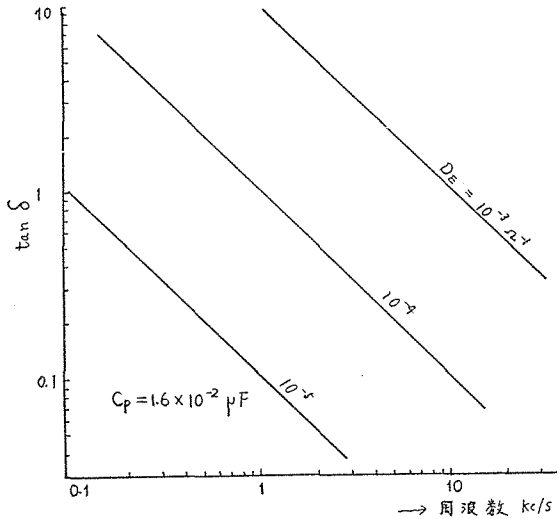
この場合  $C_0 + C_P$  を一定の値に仮定して、 $D_E$  の値を次第に小さくすると  $\tan \delta$  はこれに伴つて減ずる (第 21 図)。

上式の場合は  $\tan \delta$  は周波数に反比例して減少するが、

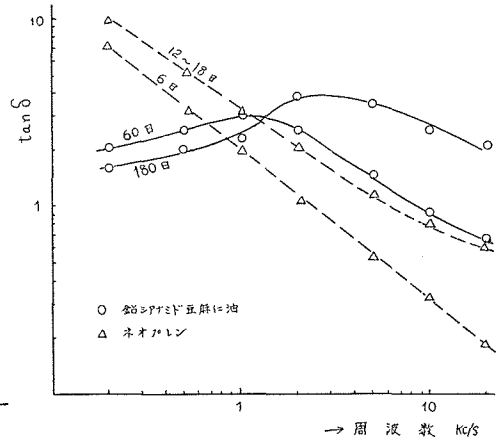
$$D_E \leq D_P + D_0$$

となる場合は

$$\tan \delta = \frac{D_E + D_P + D_0}{\omega(C_P + C_0)} \tag{5.15}$$



第21図 空孔が小さい場合の  $\tan \delta$ - $f$  特性 ([5.14] 式による)



第22図  $\tan \delta$ - $f$  曲線の実測例 (3% NaCl) 傍記の数字は浸漬日数

もし、 $D_E < D_P + D_0$  となれば

$$\tan \delta = \tan \delta_0$$

となり、塗膜の  $\tan \delta$  が観測にかかる。

以上を総括すると  $\tan \delta$ - $f$  曲線の形状は、 $x$ 、即ち泡起した塗膜中の空孔の大きさによって著しく変ることがわかる。第22図はネオプレン塗装鋼板と鉛シアナミド亜麻仁油塗装鋼板を3% NaCl 中に長時間浸漬し、塗膜を劣化させた状態で測定して求めた  $\tan \delta$ - $f$  曲線を示す。前者は [5.15] 式、後者は低周波数域で [5.14] 式に従う特性を示した。ネオプレン塗装は劣化に際し典型的な膨れを示し、鉛シアナミド亜麻仁油塗料は炸錆（錆が膜を破つて表面に出る）という劣化形態の相異を示したが、これは  $\tan \delta$ - $f$  曲線の形状の相異から予期されるところと全く一致した。

## 6. 総 括

以上で塗装金属電極のインピーダンスに関する基礎的考察を終るが、その総括として、在来の交流試験法と著者らが提案した周波数特性を測定する方法の得失を比較する。

測定装置及び測定操作という面から見ると在来法の方が勿論簡易である。単一周波数の測定によつて求められるキャパシタンス、コンダクタンス或いは容量示数 (C.I.) などの諸量は塗膜の劣化形態が異なる場合には、塗膜の劣化程度を比較する尺度とならない。塗膜の劣化程度を比較するには、塗装面の何%が劣化したかという“波及度”とその際の“劣化形態”の両者を明らかにする必要がある。在来法はこの両者を含めた交流特性値を測定しながら、両者のいずれも適確に知り得ないという難点があつた。

著者らの方法によれば、コンダクタンス—周波数特性曲線及び  $\tan \delta$  周波数特性曲線から塗膜の劣化形態を略々推定出来るばかりでなく、キャパシタンス周波数特性曲線を含めてこれら周波数特性を上述の方法によつて解析することにより、劣化面積、劣化塗膜の空孔率及び変形度等、劣化の波及度と形態に関連する諸量を求めることが出来る。

元来、金属の腐食現象は電気化学的であると云つても一種の直流現象であつて、その意味では塗装の防食効果の判定は直流分極特性（従来の直流試験法はこの範ちゆうに入る）によることが望しい。しかし、直流による系の攪乱が塗装金属電極系の場合には致命的であるので、この困難の解決という目的で交流試験法は出発した。しかしながら、単一周波数による交流試験法に於いて得られる結果は、塗膜の防食効果の変動を定性的にしか示し得ないということのため防食効果の定量的判定という本来の目的から一歩退いた感がある。

ここで、新しく周波数特性を測定する方法によつてインピーダンスを解析する手段を見出した結果、防食塗装の試験法としての本来の目的に向つて一歩前進しえたものとする。

終りに本研究の遂行に当り御指導を賜つた岡本剛教授に深く感謝の意を表す。

#### 引用文献

- 1) Burns, Haring: Trans. Electrochem. Soc., **69** (1936), 169.
- 2) Haring, Gibney: Trans. Electrochem. Soc., **76** (1939), 287.
- 3) Wormwell, Brasher: J. Iron & Steel Inst., **162** (1949), 129.
- 4) Young, Gerhardt: Ind. Eng. Chem., **29** (1937), 1277.
- 5) Bacon, Smith, Rugg: Ind. Eng. Chem., **40** (1948), 161.
- 6) Wirth: Korr. u. Metallschutz. **16** (1940), 69, 331.
- 7) Kittleberger, Elm: Ind. Eng. Chem., **44** (1952), 326.
- 8) Kittleberger: J. Phys. Coll. Chem., **53** (1949), 392.
- 9) Wirth, Machu: Werkstoff u. Korrosion (1952), 444, 453.
- 10) Weinmann: Fette Seifen, Anstrichmittel **58** (1955), 507.
- 11) Wistinghausen: 松本氏“塗料便覧”参照.
- 12) 矢野: 色材協会誌, **24** (1951), 81.
- 13) Koester: Corrosion **9** (1953), 159.
- 14) Miltner: Corrosion **9** (1953), 210.
- 15) Kronstein, Ward, Poper: Ind. Eng. Chem., **42** (1950), 1568.
- 16) 岡本: 学振第3回金属防食技術講習会テキスト (1953).
- 17) 岡本, 諸住: 電気化学協会第20回大会にて講演 (1953).
- 18) Wormwell, Brasher: J. Iron & Steel Inst., **164** (1950), 141; **169** (1951), 228.
- 19) Brasher, Kingsbury: J. Appl. Chem., **4** (1954), 62.
- 20) Shaw, Twiss: Official Digest, June (1958), 620.
- 21) 岡本, 諸住: 電化, **23** (1955), 15.
- 22) 岡本, 諸住: 電化, **24** (1956), 259.
- 23) 岡本, 諸住, 山科: 工化, **61** (1958), 291.
- 24) 例えば, Gerischer: Z. physik. Chem. **198** (1951), 286.  
Grahame: J. Electrochem. Soc., **99** (1952), 370 C.
- 25) Warburg: Wied. Ann. **67** (1899), 493.
- 26) O'Driscoll: J. Iron. & Steel Inst., **167** (1951), 293.