



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	銅および銅合金のアノード溶解におよぼすフィチン酸の影響
Author(s)	能登谷, 武紀; Notoya, Takenori
Citation	北海道大學工学部研究報告, 137, 31-38
Issue Date	1987-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42056">https://hdl.handle.net/2115/42056</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	137_31-38.pdf



## 銅および銅合金のアノード溶解におよぼすフィチン酸の影響

能登谷武紀

(昭和62年6月30日受理)

### The Effect of Phytic Acid on the Anodic Dissolution of Copper and Copper-Zinc Alloys

Takenori NOTOYA

(Received June 30, 1987)

#### Abstract

The effects of phytic acid ( $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ) and calcium phytate ( $Ca_6C_6H_6O_{24}P_6$ ) on anodic dissolution of copper and four different copper-zinc alloys are studied in a sodium borate-boric acid buffer solution at 60°C.

Anodic polarization was made potentiostatically from a corrosion potential up to 0.90 V vs S. C. E. for copper and 0.50 V for brasses in the unstirred solutions containing phytic acid or calcium phytate. In the presence of phytic acid both inhibition and acceleration of anodic dissolution depending on its concentration and pH of the solution were observed, i. e., copper dissolution was inhibited by phytic acid to an extent less than  $10^{-3}$  M of pH 9.2 solution while it was accelerated in the solutions at lower pHs.

Copper-zinc alloys dissolution was accelerated at more than  $10^{-2}$  M phytic acid for 90/10 brass,  $10^{-3}$  M for 80/20 brass, and  $10^{-4}$  M for 70/30 and 60/40 brasses in the pH 9.2 solution. These opposite effects are probably due to the formation of insoluble and soluble chelates of copper-or zinc-phytate on the metal surfaces depending on phytic acid concentration and copper/zinc ratio in the alloys.

The solution saturated with calcium phytate (about  $4 \times 10^{-4}$  M) inhibited the anodic dissolution of both copper and copper-zinc alloys.

#### 1. 緒 言

銅および銅合金は、一般に優れた耐食性および施工性を示すため、特に、建築用配管材料として広く使用されているが、環境により無視し得ない腐食事故を生ずることがある<sup>1)</sup>。例えば、給湯用銅管における最も多い腐食事例は、孔食による漏洩事故である。最近、0.1 ppm(約  $1.5 \times 10^{-7}$  M)程度の低濃度のフィチン酸(イノシトール燐酸エステル,  $C_6H_{18}O_{24}P_6$ )が、銅管の孔食抑制に有効であることが見出され、実環境を模擬したループ試験を経て、現在、実用化されている<sup>2-4)</sup>。

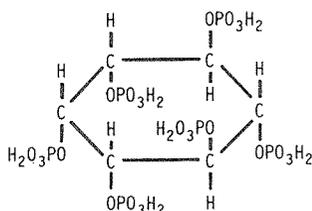
フィチン酸は、カルシウムまたはマグネシウム塩として植物界、特に、穀類に広く分布している天然燐酸塩化合物である。発酵促進剤、酸化防止剤、防腐剤または変質防止剤として、清涼飲料、調味料および加工食品の添加剤として認められており、毒性の点でも問題なく、有効な腐食抑制剤と見なされている。しかし、フィチン酸の添加によって生ずる保護皮膜の性質、その孔食

抑制機構および銅の溶解挙動におよぼす添加濃度の影響については、現在のところ充分明らかにされていない。

本研究は、ほう酸緩衝溶液における銅および4種の銅・亜鉛合金のアノード分極挙動におよぼすフィチン酸の影響を定電位分極法により調べた。更に、フィチン酸カルシウムは、銅および銅合金の腐食に対し、フィチン酸より優れた腐食抑制剤となりうることを示した。

## 2. 実験方法

銅および銅合金に対する腐食抑制剤としてフィチン酸（三井東圧化学株式会社製）およびフィチン酸カルシウム（和光純薬株式会社特級試薬）を使用した。フィチン酸の化学構造を Fig. 1 に示す。フィチン酸カルシウムは、フィチン酸分子中に6個のカルシウムを含む化合物である。試料電極は、99.92%無酸素銅板、90/10 および 80/20 丹銅板、70/30 および 60/40 黄銅板より、12×12×1 mm のサイズに切出し、その表面をカーボラダム紙500番まで研磨後、アセトンにより脱脂して使用した。使用した銅および4種の銅・亜鉛合金の化学組成を Table 1 に示す。



Phytic acid

Fig. 1 Chemical structure of phytic acid.

	Cu	Zn
Copper	99.92	----
90/10 brass	90.06	9.93
80/20 brass	79.57	20.42
70/30 brass	70.62	29.39
60/40 brass	60.22	39.77

Sn, Pb, Fe  $\leq$  0.005

Table 1 Chemical composition of copper and copper-zinc alloys used.

溶液は、主に、0.1 M ほう酸ナトリウムおよび0.1 M ほう酸混合緩衝溶液 (pH 9.2) を使用したが、両者の混合比を変えることにより、pH 8.5, 6.9 および 6.5 の混合溶液も使用した。静止した空気飽和ほう酸系水溶液において、銅電極に対しては、腐食電位から 0.90 V vs S. C. E まで、銅・亜鉛電極に対しては、0.50 V まで、毎分 20 mV づつ階段状にアノード分極することにより、各電極の定常分極特性を測定した。フィチン酸濃度は、 $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$  M の範囲とした。アノード分極中に溶出した銅および亜鉛量は、原子吸光分析法により決定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 pH 9.2 の溶液における銅のアノード分極特性

フィチン酸を含まない 0.1 M ほう酸系緩衝溶液における銅のアノード分極特性を Fig. 2 に示す。銅の腐食電位  $E_{\text{corr}}$  は、溶液温度に依存せず、ほぼ  $-0.11$ ~ $-0.12$  V の範囲であった。アノード分極特性は、I. 活性態電位域 ( $E_{\text{corr}}$ ~0.30 V), II. 不動態電位域 (0.30~0.70 V) および III. 過不動態電位域 (0.70~0.90 V) に分けることができる。I. 電位域において、60°C の溶液では、0.04 および 0.14 V にアノード電流ピークがみとめられた。両ピーク電流は、温度の低下と共に減少したが、後者のピーク電流の減少が著しかった。Strehblow および Titze<sup>5)</sup> は、約 0.05 V よりカソード側電位域では、銅のアノード溶解および  $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜生成反応が起り、これよりアノード側電位域では、 $\text{Cu}_2\text{O}$  が更に  $\text{CuO}$  または  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  へ酸化することを確認した。この事実は、電位の上昇と共に、高次銅酸化物が生成しやすいことを示している。II. 電位域において、銅の不動態保持電流は、温度の上昇と共に増大した。III. 電位域について、0.80 V から急激に増大するアノード電流は、酸素発生反応によるとする説<sup>6)</sup> および  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  の生成によるとする説<sup>7)</sup> があるが、いずれも、ア

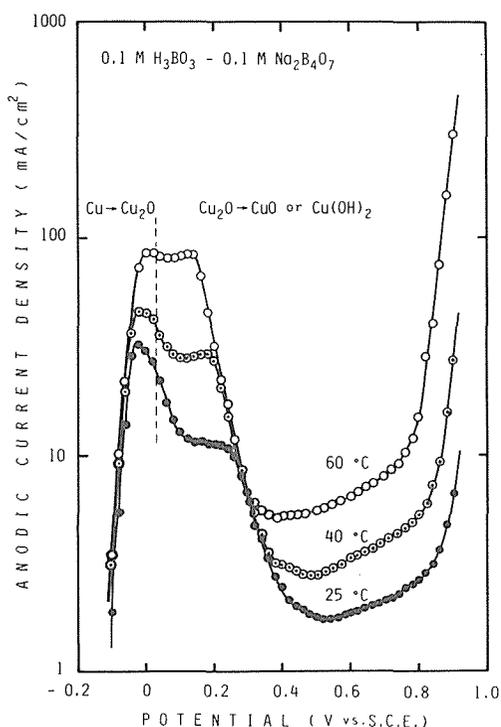


Fig. 2 Anodic polarization curves of copper in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  at three different temperatures.

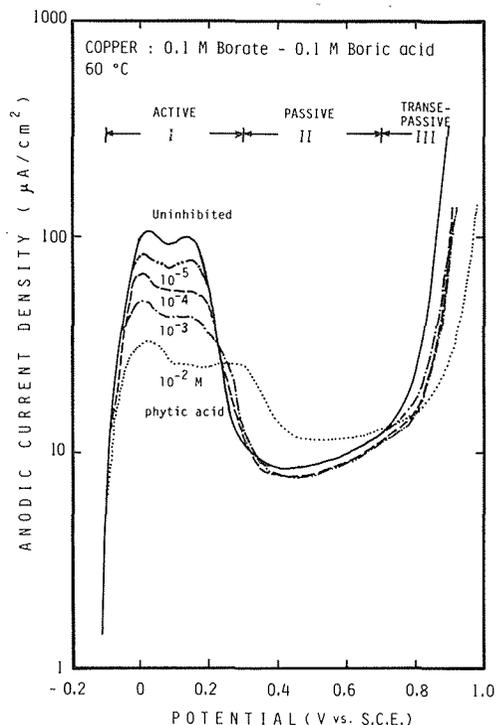


Fig. 3 Anodic polarization curves of copper in 0.1 M borate-0.1 M boric acid solution in the presence of phytic acid at 60 °C.

ノード酸化およびカソード還元に要する電気量に基づく推論によるもので、発生した酸素または、 $\text{Cu}_2\text{O}_3$ を直接確認していない。また、いずれの電位域においても、銅のアノード溶出がみとめられた。

Fig. 3は、銅のアノード分極特性におよぼすフィチン酸の添加効果を示す。I.電位域において、アノード電流は、フィチン酸濃度と共に減少したけれども、II.電位域では、 $10^{-2}$  Mの場合に、いわゆる不働態保持電流に相当するアノード電流は、フィチン酸を含まない溶液のアノード電流より大となった。また、III.電位域におけるアノード電流は、フィチン酸濃度と共に減少した。

Table 2は、アノード分極期間中に流れた電流の分積値から算出したI.およびII.電位域における電気量 $Q$ およびその電気量に基づく腐食抑制率I.E.を示す。I.E. =  $[(Q_0 - Q_i)/Q_0] \times 100$ 、ここで、 $Q_0$ および $Q_i$ は、各々、フィチン酸を含まないおよびこれを含む場合の電気量を表わす。I.電位域における腐食抑制率は、フィチン酸濃度と共に増大し、 $10^{-2}$  Mにおける最大腐食抑制率が52.46%に過ぎない。II.電位域においては、フィチン酸の抑制率は、極めて小さい。

Fig. 4は、活性態および不働態電位域の電

INHIBITOR	C (mol/l)	$Q_1$ (mC/cm <sup>2</sup> )	I.E. (%)	$Q_2$ (mC/cm <sup>2</sup> )	I.E. (%)
Blank	0	79.13	—	12.68	—
Phytic acid	$10^{-5}$	69.87	11.70	11.90	6.15
	$10^{-4}$	57.96	26.75	11.67	7.96
	$10^{-3}$	47.46	40.02	12.14	4.26
	$10^{-2}$	37.62	52.46	13.85	- 9.23

Table 2 Amount of charge passed during anodic polarization in the I region (- 0.10 to 0.30 V) and the II region (0.30 to 0.90 V) in the 0.1 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  of pH 9.2 at 60 °C, and inhibition efficiency based on the amount of charge.

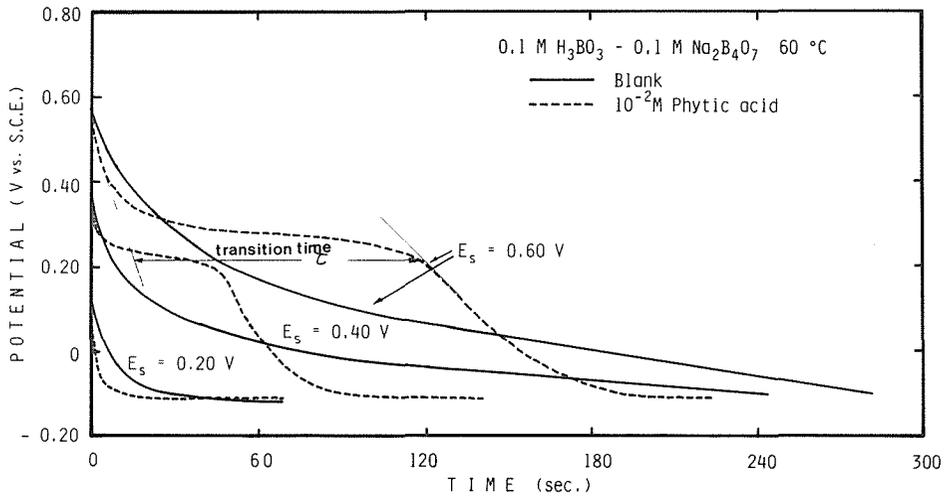


Fig. 4 Open-circuit potential decay curves of copper subsequent to potentiostatically polarized at three different potentials  $E_s$  for 1 hr with and without  $10^{-2}$  M phytic acid in the borate buffer solution.

位  $E_s$  において、1 時間、電解後の開路電極電位の経時変化を示す。フィチン酸を含まない溶液において、銅の電極電位は、時間と共に指数関数的に減衰するけれども、 $10^{-2}$  M フィチン酸を含む溶液においては、約 0.35 V 付近に、電位の停滞がみとめられた。この電位停滞時間  $t$  は、電解電位  $E_s$  が 0.35 V 以上およびフィチン酸濃度が  $10^{-3}$  M 以上で顕著にあらわれた。

Fig. 5は、0.60Vで電解後、測定した電位停滞時間  $t$  と電解時間の関係である。 $t$  は、アノード電解中に銅表面に生成蓄積されたフィチン酸・銅化合物の量に比例する。この結果は、フィチン酸濃度の比較的高い溶液中で生成したフィチン酸・銅化合物は、下地銅化合物との密着性に乏しく、溶液中へ拡散しやすいことを暗示している。

### 3.2 pH 6.5 の溶液における銅のアノード分極挙動

Fig. 6 に pH 6.5 のほう酸系水溶液における銅のアノード分極特性を示す。フィチン酸を含まない溶液における銅のアノード分極特性は、pH 9.2 の溶液に比較し、アノードピーク電流がやや低い値を示した。また、活性電位域および不働電位域は、アノード側へ移行し、それぞれ 0~0.40 V および 0.40~0.90 V であった。 $10^{-5}$  M のフィチン酸は、銅のアノード電流を低下させたけれども、 $10^{-4}$  M では、アノード電流を上昇させた。更に  $10^{-3}$  M では、フィチン酸自体の酸性度および溶液の緩衝力の低下のため、溶液の pH は 3.0 に近くなり、銅のアノード電流は、更に上昇し、アノード溶解を促進させた。

### 3.3 フィチン酸を含む溶液における銅のアノード溶解量

Table 3 は、銅の腐食電位から 0.90 V まで分極する間に溶出した銅溶解量および溶解量に基づく腐食抑制率  $I.E. = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100$  を示す。ここで、 $W_0$  および  $W_1$  は、各々、フィチン

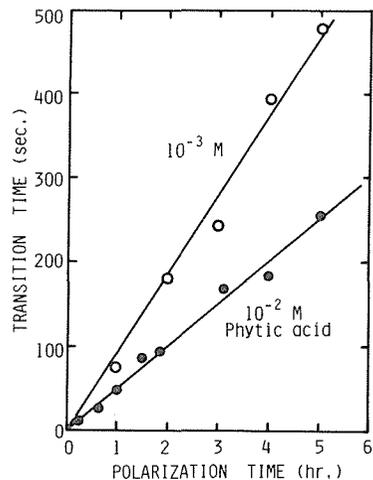
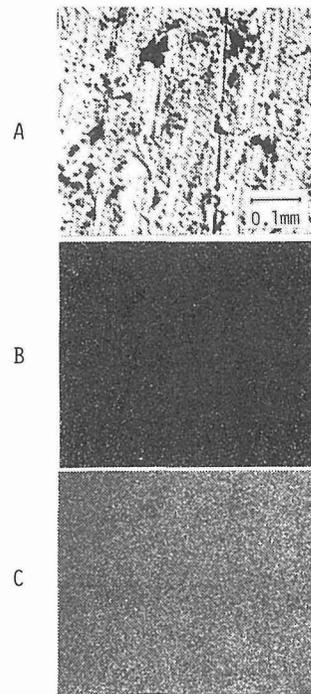


Fig. 5 Relation between transition time and anodic polarization time at 0.60 V in the passive potential region.

pH	Phytic acid(M)	Cu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	I.E.(%)
9.2	0	29.74	----
	$10^{-5}$	26.14	12.1
	$10^{-4}$	22.55	24.2
	$10^{-3}$	19.34	35.0
	$10^{-2}$	19.28	35.2
8.5	0	5.14	----
	$10^{-5}$	3.17	38.3
	$10^{-4}$	2.86	44.4
	$10^{-3}$	6.19	-18.7
	$10^{-2}$	85.70	-156.7
6.9	0	5.56	----
	$10^{-5}$	1.90	65.8
	$10^{-4}$	2.94	47.1
	$10^{-3}$	15.39	-176.8
6.5	0	0.95	----
	$10^{-5}$	3.49	-267.4
	$10^{-4}$	6.19	-551.6
	$10^{-3}$	204.76	-21453

**Table 3** Inhibition data based on copper dissolution during anodic polarization.



**Photo. 1** Microphotographs of copper specimen which had been exposed to 0.1 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in the presence of  $10^{-2}$  M phytic acid at 40 °C for 165 hours. A: x-ray composition image B: Phosphorus distribution C: Copper distribution.

酸を含まないおよびこれを含む場合の銅の溶出量を示す。pH 9.2の溶液では、溶出量がフィチン酸濃度と共に減少したけれども、溶液のpHの低下に伴って、溶出量は増大する傾向を示した。pH 8.5より低いpHの溶液では、 $10^{-3}$  M以上で、銅の溶解を促進した。特に、pH 6.5の場合、低濃度でも、銅の溶解促進がみとめられた。

$10^{-2}$  M フィチン酸を含むpH 9.2の静止溶液に、165時間浸漬後、銅表面の燐の分布をXMAで測定した結果をPhoto. 1に示す。銅表面が、かなり粗であるにもかかわらず、燐は、均一に分布しており、フィチン酸・銅化合物またはその分解生成物が、下地銅酸化物または結晶構造に依存せず、付着していることが判った。

### 3.4 銅および銅-亜鉛合金のアノード分極特性におよぼすフィチン酸およびフィチン酸カルシウムの影響

銅・亜鉛合金のアノード分極特性は、銅のそれとは異なり、不働態化挙動を示さなかった。Fig. 6に、純銅、90/10および80/20丹銅、70/30および60/40黄銅のアノード分極特性を示す。比較のため、フィチン酸カルシウムを含む溶液における銅および90/10丹銅のアノード分極特性も、同時に示した。銅・亜鉛合金のアノード電流は、 $-0.20$  Vから $-0.05$  Vの電位域では、電位と共にほぼ直

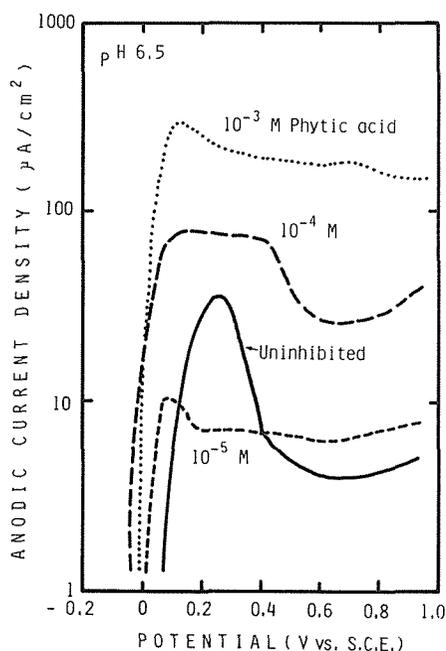


Fig. 6 Anodic polarization curves of copper in the borate buffer solution of pH 6.5 at 60°C.

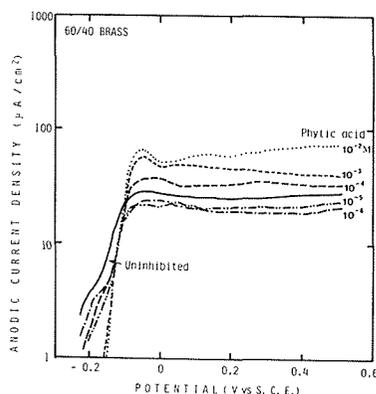


Fig. 7 Anodic polarization curves of 60/40 brass in the absence and presence of different concentrations of phytic acid.

線的に増大したが、よりアノード電位域では、限界電流値を示した。この限界電流値は、銅のアノードピーク電流の約半分値である。90/10丹銅の限界電流値は、0.25 V からやや減少したが、他の銅・亜鉛合金のそれは、アノード電位側でも減少しなかった。

60/40黄銅のアノード分極特性を Fig. 7 に示す。60/40黄銅のアノード電流は、フィチン酸濃度が、 $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  M では、濃度の増加と共に減少したけれども、 $10^{-4}$  M 以上では、濃度と共に増大した。この傾向は、他の銅・亜鉛合金についても同様であった。この挙動は、銅合金に対する他の腐食抑制剤にはみとめられず、フィチン酸特有の現象である。

アノード分極中に、銅・亜鉛合金から溶出した銅および亜鉛成分量およびこれに基づくフィチン酸およびフィチン酸カルシウムの腐食抑制率を各々、Table 4 および 5 に示す。表中のマイナス記号は、溶解促進作用を示す。60/40黄銅に対するフィチン酸の腐食抑制率は、低濃度では、銅および亜鉛成分共、ほぼ等しいけれども、比較的高い濃度域では、銅成分より亜鉛成分の溶解がより強く抑制された。この傾向は、他の銅・亜鉛合金についても同様であった。

フィチン酸による腐食抑制率は、最も高い場合でも、50%以下であるのに対し、フィチン酸カルシウムの腐食抑制率は  $4 \times 10^{-5}$  M (飽和濃度) で、銅に対し 77.8%、銅・亜鉛合金に対しても 50% 以上であった。表中に、脱亜鉛定数  $Z$  を示す。 $Z$  は、次式で示される。

$$Z = (\text{Cu}_a / \text{Cu}^s) \times (\text{Zn}^s / \text{Zn}^a)$$

ここで、 $a$  は、合金中の金属の重量、 $S$  は、溶液中の金属の濃度を表わす。 $Z > 1$  では、脱亜鉛溶解を示し、 $Z < 1$  では、銅の優先溶解を示す。フィチン酸およびフィチン酸カルシウム共に、 $Z$  は 1 に近く、銅および亜鉛の溶解に対する選択性はみとめられなかった。

### 3.5 銅および銅合金の腐食抑制剤としてのフィチン酸

フィチン酸は、孔食傾向を示す水に極く微量添加することにより、銅管の孔食を防止する優れ

## INHIBITION DATA

BRASS	Phytic acid (mol/l)	Copper ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% inhibition	Zinc ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% inhibition	z factor
90/10	0	14.54	—	2.26	—	1.41
	$10^{-6}$	12.88	11.4	1.81	20.0	1.27
	$10^{-5}$	10.71	26.3	1.41	37.8	1.19
	$10^{-4}$	12.07	17.0	1.21	46.7	0.91
	$10^{-3}$	13.48	7.3	2.41	- 6.7	1.63
	$10^{-2}$	14.79	- 1.7	2.77	- 22.2	1.70
80/20	0	16.91	—	3.73	—	0.86
	$10^{-6}$	10.97	35.1	2.26	39.4	1.11
	$10^{-5}$	14.82	12.4	2.43	34.9	0.64
	$10^{-4}$	17.65	- 4.4	2.04	45.5	0.45
	$10^{-3}$	22.40	- 32.4	6.33	- 69.7	1.10
	$10^{-2}$	18.83	- 11.4	8.82	- 136.4	1.83
70/30	0	12.86	—	4.95	—	0.93
	$10^{-6}$	10.31	19.8	3.67	25.8	0.86
	$10^{-5}$	11.68	9.1	3.32	33.0	0.68
	$10^{-4}$	15.71	- 22.2	5.31	- 7.2	0.81
	$10^{-3}$	19.69	- 53.2	6.99	- 41.2	0.85
	$10^{-2}$	18.06	- 40.5	15.82	- 219.6	2.10
60/40	0	10.28	—	5.99	—	0.88
	$10^{-6}$	9.19	10.6	5.34	10.8	0.88
	$10^{-5}$	6.42	37.5	3.87	35.4	0.91
	$10^{-4}$	14.97	- 45.6	6.84	- 14.2	0.69
	$10^{-3}$	18.45	- 79.5	9.25	- 54.4	0.76
	$10^{-2}$	23.44	- 128.0	19.27	- 221.7	1.24

$$z \text{ factor} = \frac{\text{Cu}^a}{\text{Cu}^s} \times \frac{\text{Zn}^s}{\text{Zn}^a} \quad s : \text{in solution} \quad a : \text{in alloy}$$

**Table 4** Amount of copper and zinc dissolved during anodic polarization of copper-zinc alloys and inhibition-acceleration efficiency of phytic acid at different concentrations.

## INHIBITION DATA

METALS	Inhibitor	Copper ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% inhibition	Zinc ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% inhibition	z factor
Copper	0	24.29	—			
	Ca-phytate	5.39	77.8			
90/10 BRASS	0	14.54	—	2.26	—	1.41
	Ca-phytate	4.05	72.1	0.75	69.0	1.68
80/20 BRASS	0	16.91	—	3.73	—	0.86
	Ca-phytate	7.29	56.9	1.47	62.9	0.79
70/30 BRASS	0	12.86	—	4.95	—	0.93
	Ca-phytate	7.86	38.9	1.48	70.1	0.45
60/40 BRASS	0	10.28	—	5.99	—	0.88
	Ca-phytate	5.18	49.6	2.21	63.1	0.77

\* Ca-phytate : ( $< 4 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

**Table 5** Inhibition data of calcium phytate for copper and copper-zinc alloys.

た腐食抑制剤として注目されている。その作用機構は、フィチン酸のもつ優れた金属キレート化作用によるものと考えられる。従来、フィチン酸による孔食抑制機構として提案されている説は、(i)耐食性酸化銅皮膜  $\text{Cu}_2\text{O}$  の形成促進<sup>11)</sup>、(ii)燐を含むフィチン酸もしくはその化合物より成る皮膜の形成<sup>12)</sup> または (iii)  $\text{Cu}_2\text{O}$  外層に青緑色の燐を含むフィチン酸と銅から成る化合物の沈澱皮膜の生成<sup>3)</sup> などである。フィチン酸は、他のインヒビター、例えば、ベンゾトリアゾール等と同様、銅および銅合金表面上に  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ /フィチン酸・銅から成る保護性の多重皮膜を形成すると考えられるけれども、最外層のフィチン酸・銅化合物、例えば  $\text{Cu}^{(II)}\text{-phytate}$  は、密着性に乏しい沈澱物であると推定される。フィチン酸濃度が高い流水中では、銅の溶解が促進される。又、実際、給湯配管系へのフィチン酸添加を停止すると、フィチン酸を含む沈澱性皮膜は流れ去り、それに代って、塩基性硫酸銅、酸化第二銅および水和珪酸銅などが生成し、孔食が生ずることが観察されている<sup>3)</sup>。従って、フィチン酸は、可溶性銅化合物を形成することにより、銅の高次酸化物の生成を妨害すると共に、銅表面の不均一性を除去するため、“マイクロアノード・マクロカソード機構”に基づく、孔食発生を防ぐものと推定される。

フィチン酸の使用に際しては、銅の溶解を促進しないように、フィチン酸濃度および溶液の pH を制御しながら、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  表面に、 $\text{Cu}_2\text{O}$  欠陥部を覆う保護性の  $\text{Cu}^{(II)}\text{-}$ フィチン酸 ( $n < 6$ ) を生成させなければならない。また、フィチン酸は、燐含有炭化水素であることから、バクテリアおよび藻類への栄養源となるため、その濃度を出来るだけ低く抑える必要がある。

#### 4. ま と め

ほう酸系水溶液において、銅および銅合金のアノード分極挙動におよぼすフィチン酸およびフィチン酸カルシウムの影響を調べ、以下の結論を得た。

- (1) フィチン酸は、pH 9.2 の溶液では、濃度の増加と共に銅のアノード溶解を抑制するが、微酸性溶液では、 $10^{-3}$  M 以上の濃度で、銅の溶解を加速する。
- (2) フィチン酸カルシウムは、飽和濃度で、銅および銅・亜鉛合金の溶解を抑制する。
- (3) フィチン酸は、銅の高次酸化物生成電位域において、非結晶性キレート化合物沈澱層を生成するものと思われる。このフィチン酸・銅化合物が、下地の酸化第一銅皮膜の欠陥部を覆うことにより、保護性を示すものと考えられる。
- (4) フィチン酸の使用に際しては、銅の溶解を促進しないように、フィチン酸濃度を低く抑えることが必要である。

#### 参 考 文 献

- 1) 沼田修一, 米本伸一, 紀谷文樹, 山内重徳, 立岩孝彦, 河野浩三: 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, p. 125 (1984)
- 2) 山本博司, 国枝 博: 腐食防食協会'83春期学術講演大会講演予稿集, p. 196 (1983)
- 3) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 34巻, p. 10 (1985) No. 1
- 4) 山本博司, 国枝 博, 太田裕二, 篠原義治: 伸銅技術研究会誌, 24巻, p. 133 (1985)
- 5) H. H. Strecblow and B. Titze: *Electrochim Acta* 25 839 (1980)
- 6) M. Seo, T. Iwata and N. Sato: *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* No. 102, p. 1 (1981)
- 7) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, 40巻, 1172 (1976)
- 8) 能登谷武紀: 防食技術, 27巻, 661 (1978) No. 1
- 9) 能登谷武紀: 防食管理, 26巻, 1 (1982) No. 3
- 10) T. Notoya and G. W. Poling: *CORROSION* Vol. 32, 216 (1976)
- 11) 筧 建彦: 中川防食技報, No. 29, p. 3 (1985)