



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	銅管に対する淡水の孔食性を判定する電気化学的加速試験法（BNF迅速試験法）の適用とその限界
Author(s)	能登谷, 武紀
Citation	北海道大學工學部研究報告, 146, 1-10
Issue Date	1989-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42188
Type	departmental bulletin paper
File Information	146_1-10.pdf



銅管に対する淡水の孔食性を判定する電気化学的加速 試験法 (BNF 迅速試験法) の適用とその限界

能登谷武紀

(昭和 63 年 12 月 20 日受理)

Application of the Electrochemical Test Method for Copper Tubes (BNF Rapid Test) to Evaluate Pitting Propensity of Waters and Its Limitations

Takenori NOTOYA

(Received December 20, 1988)

Abstract

Evaluation of pitting corrosion propensity of supply waters was made by use of the BNF electrochemical cell which was developed by British Non-Ferrous Metals Technology Centre to determine the water capability to support Type I pitting in copper tubes. Twenty five different waters tested include tap waters, natural well waters, artificial waters having different chemical compositions and dilute NaCl solutions in the presence of organic corrosion inhibitors for copper. The cell assembly, condition of operation, interpretation of the results, advantages and shortcomings of the BNF cell are described. The common types of pitting corrosion in copper tubes were classified. Feasibility of the BNF cell application was examined to waters prone to Type II pitting which is most prevalent type of pitting corrosion in Japan. It was concluded that the BNF cell showed the pitting propensity of waters susceptible to Type I pitting but it was not sensitive for those of Type II pitting. It is suggested that morphology and coverage of corrosion products formed on the center and surrounding anode elements in the BNF cell determine the water corrosive aggressiveness in copper tubes.

1. 緒 言

わが国では、銅管は給水給湯配管、空調機器管、暖房配管および冷凍機器管などに広く使用されている。そのほとんどは、支障なく使われているが、稀に、無視出来ない腐食事故が報告されている。銅管の腐食事例は、潰食、孔食、応力腐食割れ、疲労割れなどに分類されている。この中で、潰食および孔食の占める割合が大きい。潰食は、流動条件に依存することから、その対策は、流速の低下および配管システムの改善により行なわれている⁽¹⁾。しかし、孔食は、その発生に及ぼす因子の影響が複雑であるため、孔食を完全に防止するには至っていない。また、種々の

型の孔食に適用可能な試験法も確立されていないという状況にある。

数年前の調査結果⁽²⁾によると、わが国における銅管漏洩事故の中で、孔食が原因と見られるものは、約 12% を占めている。この孔食事故は、Type II 孔食によるものが多く、Type I 孔食によるものは、比較的少ない。しかし、最近、Type I 孔食事例が増える傾向にある。

Type I 孔食機構は、Type II のそれとは異なり、製造工程に由来する管内面の炭素質皮膜と関係があるといわれている。

従来の孔食判定法は、数ヵ月を要する大規模な装置を必要としたが、最近、イギリスの British Non-Ferrous Metals Technology Centre で、簡便な淡水孔食傾向判定試験装置 (BNF Electrochemical Cell) が開発され、市販されている⁽³⁾。この電解セルは、銅表面近傍を孔食発生条件に近づけることにより、銅表面に Type I 型孔食発生を促進しようとするものである。米国、イギリス、オランダ、ベルギーの孔食損傷の大部分は、Type I 孔食によるものである⁽⁴⁾。この BNF セルは、淡水の Type I 孔食傾向判定のための加速試験法として開発されたものである。

一方、BNF 電解法とは異なる新しい電気化学的孔食試験法の開発も試みられている⁽⁵⁾。更に、従来、孔食に対する影響が独立の孔食因子から、孔食傾向を判定するダイアグラムも提案されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。例えば、Lucey⁽⁷⁾ のノモグラムは、孔食因子として、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、ナトリウムイオン、水素イオン濃度および溶存酸素量の組合せにより、水の孔食傾向を判定出来るとしている。しかし、ノモグラムに基づく孔食傾向関係式は、限られた濃度範囲内でしか使用出来ず、孔食因子は、ノモグラムを作成した人により異なるなどの欠点がある。

本研究は、BNF セルによる孔食傾向判定試験法の概要を紹介すると共に、実際に孔食を経験した水道水、自然井水および模擬水道水の孔食傾向判定試験を試みた。更に、水に皮膜形成型インヒビターを添加した場合に、Type I 孔食に類似の孔食が起り得るか否かを確認するために、銅管の腐食抑制に最も効果的であると考えられる 5 種の実用有機インヒビターを含む水の孔食性を検討した。特に、この BNF 電解法が、水の Type II 孔食傾向を判定出来るか否かについて検討した。

2. 代表的な孔食の型

銅管に生ずる孔食の型は、次の 4 種類に分類することが出来るが⁽⁸⁾⁽⁹⁾、大部分の孔食は、Type I および Type II であり、Type III および Type IV の発生は、稀である。各々の孔食の特徴を以下に示す。

2. 1 Type I

- (i) 孔食は、比較的大きく、半球形または円盤型である。
- (ii) 硬水の冷水中で生ずる。
- (iii) 炭酸カルシウムおよび塩基性炭酸銅から成るマウンドを形成し、緑または緑青色を呈する。その下に孔食が発生している。
- (iv) 孔食部以外の表面は、酸化第一銅皮膜で覆われ、腐食生成物により緑がかっている。
- (v) 炭素質皮膜の存在と関係がある。

Pourbaix⁽¹⁰⁾ および Lucey⁽¹¹⁾ は、水中の銅管の電位測定により、管内面の電位が約 50 mV vs S. C. E. より低い場合は、Type I 孔食は生じないことを指摘した。また、100 mV 以上の電位では、通常、孔食を受けやすい条件となる。

2. 2 Type II

- (i) 孔食は、深く、狭い。枝分れしているものもある。

- (ii) pH 7.4 より低い軟水で生じやすく、 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ の比が 1 より小さな温水で生ずる⁽⁹⁾。
溶性シリカ濃度の高い地域で生ずるといわれている。
 - (iii) 塩基性硫酸銅のマウンドを形成し、緑青色を呈する。濃茶または暗色の腐食生成物で覆われていることもある。
 - (iv) 孔食以外の表面は、酸化第二銅を含む黒っぽい均一な層または白色～灰色の析出物に覆われている。
- 馬場ら⁽¹²⁾は、銅管の電位が、150 mV 以上になると Type II 孔食が発生すると述べている。

2. 3 Type III

- (i) 孔食は、半球形。
- (ii) 溶存物質が少ない水で生ずる。
- (iii) 孔食が密な場所では、かさばった腐食生成物を伴う。マウンドの色は、Type I より青い。

2. 4 Type IV

- (i) 初期には、小さな孔食が多数、均一に生成する。周辺部が急速に成長し、融合して、全面腐食になる。
- (ii) 孔食傾向の低い水で発生する。
- (iii) 配管の肉厚方向に成長せず、漏水事故を起さないが、青水の原因となる。
- (iv) 孔食中には、酸化第一銅が詰っているが、マウンドはない。
- (v) 孔食以外の部分は、酸化第一銅の上に炭酸カルシウムと塩基性炭酸銅が生成する。
- (vi) 緑色の塩基性塩の生成により、縞模様をつくる。

3. Type I 孔食事例

1～2年の短期間に漏洩事故を起した給湯用被覆銅管にみとめられた Type I 孔食断面状況を Photo 1 に示す。この事故管は、JISH3300 C1220 の燐脱酸銅管であり、使用水には、 HCO_3^- 96, SO_4^{2-} 21, Cl^- 14 mg/l が含まれ、その pH は 6.8 であった。(Table 1, Cの水)。事故管内面は、塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を主体とする緑青色スケールで覆われていた。特に、漏洩部には、粒状スケールのマウンドが形成されていた。この粒状の物質は、Type I 孔食を起した水を使用した際に、BNF セル内の周辺エレメント上に析出した粒状成物とその形態がよく似ている。孔食内部には、軟かな Cu_2O および CuCl がみとめられ、典型的な Type I 孔食とみなすことが出来る。

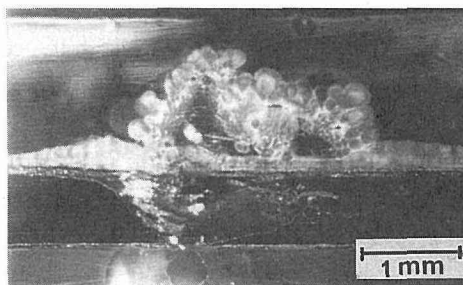


Photo. 1 Cross-sectional view of Type I pit.

4. BNF 電解セル孔食判定試験法

4. 1 原理

膜電池形成理論⁽⁸⁾に基づき、12個のエレメントとよばれる銅線断面電極に流れる電流の分布状況から、淡水の孔食傾向を判定する。12個のエレメント中、中央に位置する1個のみに、 Cu^+ イオンの拡散を妨げる障害物を設置する。この障害物は、従来、孔食の原因とみなされてきた銅管内面の炭素質皮膜に相当するものである。また、この障害物は、孔食の入口部に存在する Cu_2O 皮

膜の代りとなるものである。孔食開始初期段階に、この Cu_2O 皮膜が生成することによって、その下に存在する Cu^+ イオンに富む電解液をバルク溶液から隔離する働きをする。炭素質皮膜や Cu_2O 皮膜の他にも、金属石鹼またはポリスチレン膜は、銅管の電位上昇を助長することにより、孔食発生を促進することが確認されている。

非孔食性の水では、各々のエレメントを流れる電流は、ほぼ同一であるのに対し、孔食性の水では、印加電流の大部分が、中央エレメントに集中する。従って、銅管表面が、全面溶解を示すか、孔食になるかの本質的な違いは、銅腐食生成物膜電池が局部的に形成されるか否かによる。

4. 2 電解セルの構造および操作⁽¹³⁾

BNF 電解セルの構造を Fig. 1 に示す。電解セル内容量は、約 30 ml である。室温において、試験水 2 l を 20 ml/h ~ 2 l/min の範囲の流速で循環させながら、12 個の直径 1.2 mm の燐脱酸銅線断面アノードに、外部電源から全電流 15 μA を 100 時間流す。100 時間後、並列に結線された 12 個のアノードエレメント各々を流れる電流を記録する。中央アノードエレメント上に膜と同じ機能を果たす半球形の底面をもつガラス管が設置されている。丸底ガラス管の適用は、簡便であり、再現性の良いデータを得ることが出来る。各エレメントは、510 Ω の固定抵抗と直列に接続されており、この抵抗間の電位降下を測定することにより、エレメントに流れている電流を算出することが出来る。

4. 3 孔食傾向値の判定

淡水の孔食傾向値は、全電流に占める中央アノードエレメントを流れる電流の割合 P で表わされる。

$$P = (i_c / \Sigma i_n) \times 100$$

$$n = c, 2, 3 \dots 12$$

ここで、 i_c および i_n は、各々、定電流電解の 100 時間後に中央エレメントおよび周辺エレメントを流れる電流値である。BNF 技術センターのデータによると、孔食性判定の目安として、中央エレメントを流れる電流の全電流に対する割合が、20% 未満は、非孔食性、20~50% は境界域、50~70% は、かなり腐食性、70% 以上は、極めて腐食性の強い水として、4 段階に分類している。

4. 4 BNF セルの長所と短所

この装置の長所は、短期間 (100 時間) に、少量の試験水 (2 l) を小型で簡便な方法で孔食傾向の判定が出来る点である。一方、短所は、測定結果にバラツキがみとめられることがあり、その原因は明らかにされていない。孔食メカニズムが異なると考えられる Type III 孔食の孔食傾向の判定には適さないことが確認されている。装置がアクリル製であり、ネジ止めなどに機械的強度が充分でない点および温度制御が出来ないため、孔食発生環境の温度と一致しないことなど改良の余地は少くない。

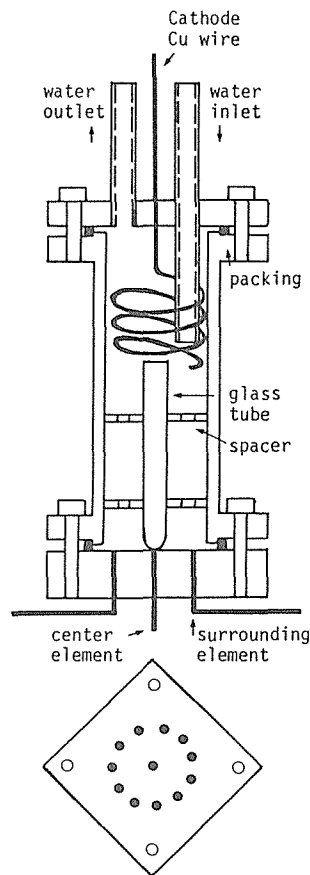


Fig. 1 BNF electrochemical cell

5. 試験結果および考察

5. 1 孔食傾向値による判定

電解初期に、各エレメントを流れる電流は、同一ではないが、 $0 \sim 2 \mu\text{A}$ の範囲である。孔食傾向を示さない水では、電解終了時まで、ほぼこの値が保持される。Type I 孔食感受性を示す水では、電解数時間後に、中央エレメントを流れる電流が増大し始め、1～2 日後には、数 μA に達する。増大した電流は、電解中、減少することはない。周辺エレメントを流れる電流は、いずれも $1 \mu\text{A}$ 以下である。Type I 孔食感受性を示す水に対し、各エレメントを流れる電流の経時変化の典型的な例を Fig. 2 に示す。

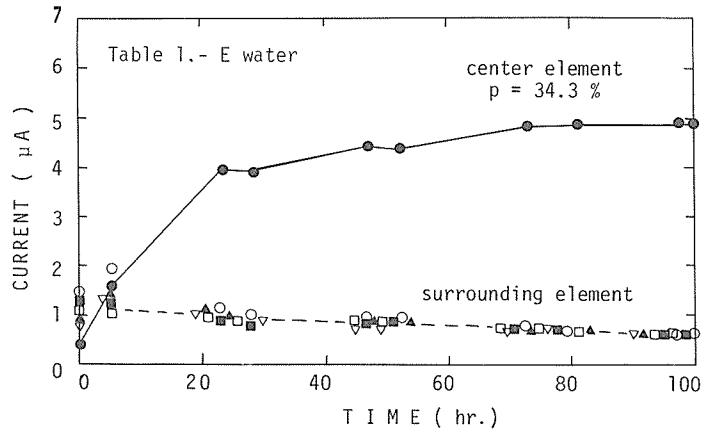


Fig. 2 Current change with electrolysis time in an aggressive water.

水質成分の異なる 20 種の模擬水道水、水道水および天然井戸水、インヒビターを含む 5 種の塩水について得られた孔食傾向判定結果をグループ毎に Table 1 に示す。

表中、A の水における孔食の型は不明であるが、実際に孔食を経験している。中央エレメントへの電流集中度 P は、約 62% であり、最も高い孔食傾向値を示した。試みに、中央エレメント上の丸底ガラス管を除いて試験を行った結果、 P の値は、最も低い値が 1%，最も高い値が 16% となり、銅イオンの拡散を防ぐ遮蔽物の必要性を確認した。この水には、モリブデン酸塩およびト

Table 1-(a) Chemical composition of the waters used and proportion of total current passed by central anode element.

	A	B	C	D	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	F ₁	F ₂	G	H ₁	H ₂	H ₃
Type of Pit		Type I	Type I	Type II										
p H	7.3	6.5												
conductivity	372	117												
alkalinity		38.2												
HCO ₃ ⁻	87	46.7	96.0	36.6	19.2	153.6	76.8	153.6	36.6	153.6	76.8	0	0	0
total hardness		61.6												
Ca hardness	49	44												
Mg hardness		17.6												
Cl ⁻	19	17.4	14.0	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	0	0	42.6	42.6	42.6	85.2
SO ₄ ⁼	39	1.6	21.1	76.8	76.8	38.4	76.8	76.8	76.8	76.8	0	76.8	153.6	76.8
NO ₃ ⁻		7.5												
SiO ₂	11	32.0												
total Fe	0.61													
inhibitor	Mo 37 TTA 0.8													
HCO ₃ ⁻ / SO ₄ ⁼	2.23	29.2	4.55	0.476	0.25	4.00	1.00	4.00	0.476	2.00				
p (%)	61.7	33.8 38.2	28.1 30.6 33.6	4.5 5.9 6.5 10.1 11.8 19.2	11.1	22.1	25.7	34.3	3.8 4.9 5.1	4.2 7.7	33.6	4.4	3.7	4.7

chemical component : mg/l conductivity : $\mu\text{S}/\text{cm}^2$

Table 1-(b)

	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	J	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
Type of Pit	Type II	Type II	Type II	Type II	Type II	no pit					
pH	7.0	7.0	6.8	6.9	7.4	7.1					
conductivity	295	140	107	185	70	153					
M alkalinity	35	18.0	34.0	22.5							
HCO ₃ ⁻	35	18.0	28.0	22.5		26					
total hardness	83				48.0						
Ca hardness	68			32.5	31.0	33					
Mg hardness			27.0								
Cl ⁻	33	35.0	9.5	26.5		14	58	58	58	58	58
SO ₄ ⁼	30.5		8.4	29.0	13.0	31					
NO ₃ ⁻											
SiO ₂	21.5	52.5	4.5	13.5	14.5	13					
total Fe	0.05			0.1	0.1	0.1					
inhibitor							PA 66.0	P-TDT 31.2	TBZ 20.1	BTA 11.9	TTA 13.3
HCO ₃ ⁻ /SO ₄ ⁼	1.15		3.33	0.77		0.84					
p (%)	6.3 10.4	5.9 6.9	3.1 6.9	2.3 3.7	4.4 8.5	5.9 6.0	1.1 2.1	3.3 4.2	4.7 13.6	13.6 15.9	38.0 40.4

リルトリアゾール混合インヒビターが含まれているが、酸化剤として作用する Fe³⁺ イオンが多く含まれている。これらの皮膜形成型インヒビターによる皮膜の弱点部に孔食が発生した可能性もある。孔食発生原因は、水質ばかりでなく、システム上の問題もあり、いずれが主因であるか、今後検討を要する。

BおよびCは、天然の地下水である。この水に曝された銅管に、典型的に Type I 孔食がみとめられた。(前述, Photo 1.) Bの水に対する P の値は、34~38%, Cの水に対する P の値は 28~43%と比較的高い孔食傾向値を示した。これらの値は、BNF 電解法仕様に記載されている値 (50~70%) より小さいけれども、実際に孔食が全く認められない水で得られた値 (数%) と比較すると、著しく高く、また再現性もあり、Type I 孔食傾向を示す値を見出すことが出来る。更に、これらの水では、エレメント上に、Type I 孔食傾向の水に特徴的な粒状の析出物がみとめられた。

Dは、Type II 孔食傾向を示す典型的な組成の模擬水道水である⁽¹²⁾。この水の P 値は、4.5~19.2%の範囲にあり、比較的低い値であると共に、バラツキがみとめられる。D グループの水において、中央エレメント上の丸底ガラス管を除いて試験を行っても、P の値には、影響がみとめられなかった。Mattsson ら⁽¹¹⁾によると、Type II 孔食は、Cl⁻ イオン濃度が低く、HCO₃⁻/SO₄⁼ 比が 1 より小さな軟水に発生する傾向が強い。D および E₁ の HCO₃⁻/SO₄⁼ 比は、それぞれ、0.476 および 0.250 で、1 より小さいけれども、P の値は小さかった。

一方、E₂, E₃ および E₄ の HCO₃⁻/SO₄⁼ 比は、1 以上であるが、孔食傾向値は、22~34%と比較的高い値を示した。この水における Type II 孔食経路は、イオン比に依存しないことを示している。

F₁ および F₂ は、Cl⁻ イオンを含まない水であるが、これらは、いずれも 3.8~7.7%の低い値を示した。更に、Gは、SO₄⁼ を含まず、HCO₃⁻ および Cl⁻ イオンのみを含む水であるが、P の値は、33.6%と比較的高い値を示した。

H₁, H₂ および H₃ は、HCO₃⁻ を含まず、SO₄⁼ および Cl⁻ のみを含む水である。これらは、いずれも 4%前後の低い値を示した。

I グループの水は、いずれも銅管に Type II 孔食がみとめられた水であるが、その P 値は、2.

3~10.4%と低い値を示した。

Kグループは、銅および銅合金の腐食に対する最も効果的な実用インヒビター 1 m mol/l を含む稀薄塩化物水溶液 (Cl^- 58 mg/l) である。K₁, K₂, K₃, K₄ および K₅ は、各々、フィチン酸 (PA), 6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン 2, 4-ジチオール・ナトリウム塩 (P-TDT), チアベンダゾール (TBZ), ベンゾトリアゾール (BTA) およびトリルトリアゾール (TTA) を各々、 10^{-4} mol/l 含む水である。これらのインヒビターは、銅表面上に、保護性の多重皮膜 ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -インヒビター錯体) を形成すると考えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これらのインヒビターの化学構造を Fig. 3 に示す。Kグループは、P 値の低い、PA, P-TDT とその値の高い BTA, TTA に分けられ、TBZ

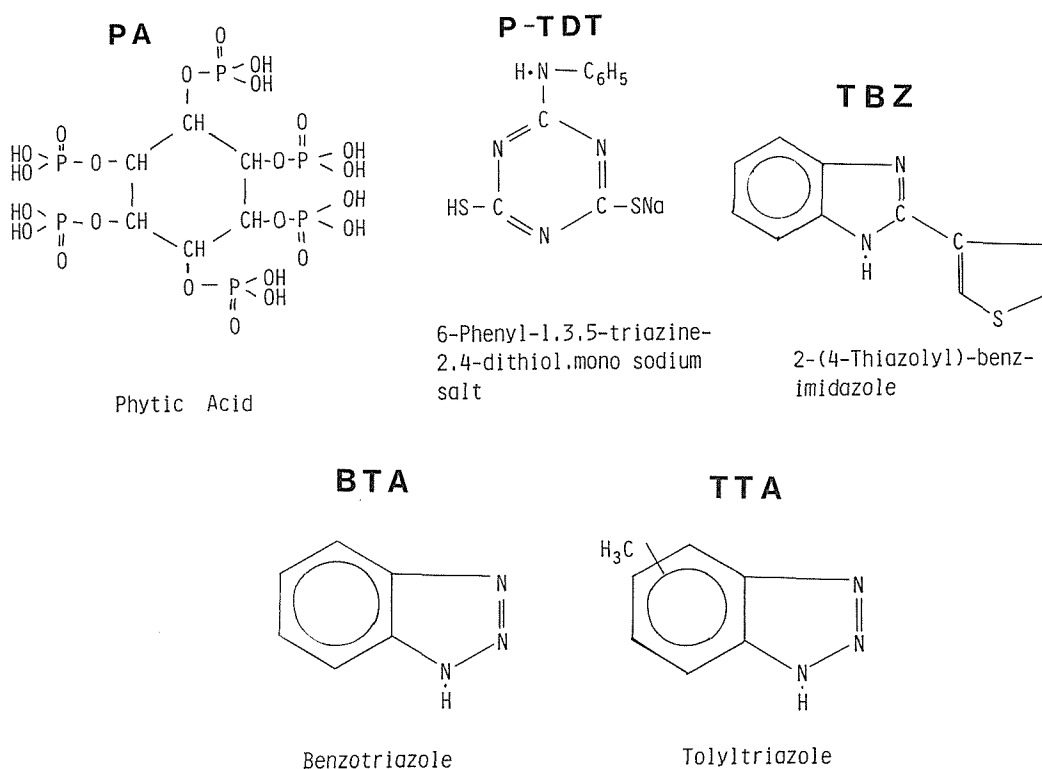


Fig. 3 Chemical structure of inhibitors used.

は、その中間の値を示したが、P 値にバラツキがみとめられた。PA および p-TDT は、銅表面に比較的密着性に乏しい銅錯化合物を形成することにより、表面の不均一溶解を抑制する。BTA および TTA は、下地銅酸化物の欠陥部を補強すると共に、緻密で密着性の優れた皮膜を形成するため、銅表面に優れた保護性を与える。しかし、侵食性アニオンを含むより酸化性の環境では、インヒビターの添加により孔食発生を促進する危険性は、否定出来ない。

以上の結果から、BNF 電解セルによる孔食傾向判定試験法では、水中に HCO_3^- イオンのような銅酸化皮膜形成を促進させる因子を含む水に対し、孔食傾向値 P は、比較的高い値を示し、 SO_4^{2-} および Cl^- イオンのように、皮膜破壊促進因子を含む水に対し、P 値は低い値を示す。前者は、皮膜形成型インヒビターを含む場合も、同様に高い P 値を示す。

この P の値を、実際の孔食事例と比較すると、Type I 孔食に対しては、比較的高い安定した値を示すものの、Type II 孔食に対しては、孔食傾向値にバラツキがみとめられ、孔食事故との相関

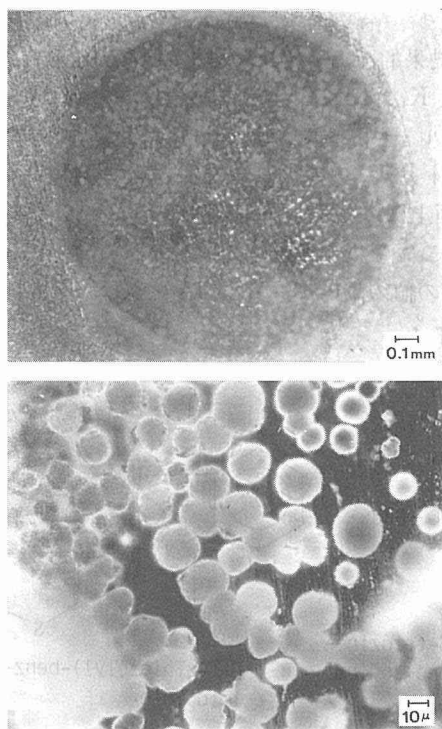


Photo. 2 Granular deposits formed on the center element in the typical Type I pit propensity water (Table 1-B)

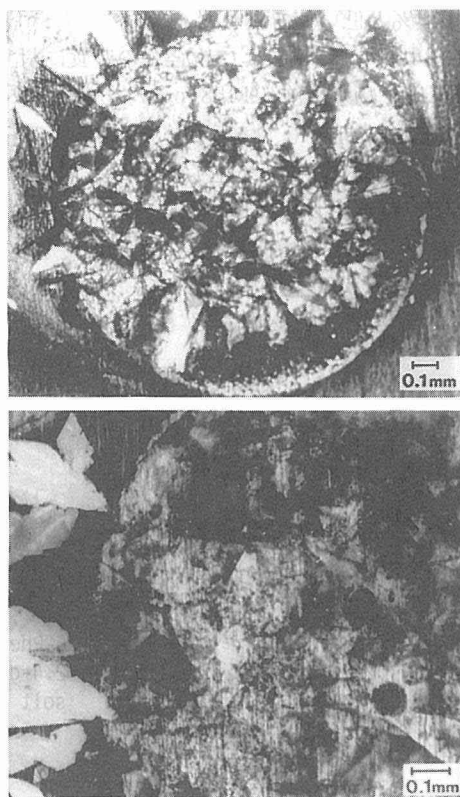


Photo. 3 Leaf-like deposits formed on the center element in the artificial Type II pit propensity water (Table 1-D).

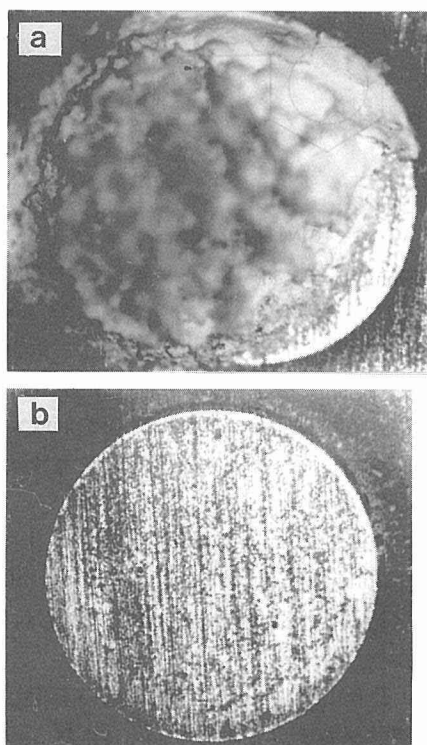


Photo. 4 (a) Bulky deposit formed on the surrounding element in Type I pit propensity water.
(b) No deposits formed on the surrounding element in non-pitting water.

性に乏しかった。

Goodman⁽¹⁷⁾は、水質成分上、Type I 孔食感受性の強い人工孔食水を調製し、BNF 電解試験を行った結果、その水の P 値は、予想した値より低く、中程度の侵食性と判定した。この人工水は、 Cl^- 30, SO_4^{2-} 90, Na^+ 63, Ca^{2+} 120 ppm を含み、全硬度 300 ppm, 全アルカリ 300 ppm であった。人工孔食水として、 NaHCO_3 , CaCl_2 および CaSO_4 溶液を使用した場合には、高い P 値が得られるものと予想されるけれども、実験では、低い値が得られた。

BNF 電解法は、室温で行うように設計されており、構造上、温度を上げて実験することは出来ない。わが国で発生する割合の高い Type II 孔食は、温水で生じやすいことから、試験温度を上昇（例えば、60℃）して測定することが望ましい。高温で得られる P の値は、表中の値と異なる可能性があるものと思われる。

5. 2 エレメント上の析出物の形態

中央エレメントへの電流集中度は、電解中に各々のエレメント上に析出する腐食生成物の形態およびエレメント表面の腐食状況を観察することによって推定することが出来る。

Type I 孔食を経験した自然水では、Photo. 2 に示すように、中央エレメントは、粒状の緻密な凝集物によって覆われている。このような嵩のある腐食生成物は、孔食上のマウンドに相当し、その下に、 Cu^+ イオンに富む液だめを保つ役割りを果すものと考えられる。一方、Type II 孔食感受性を示す模擬水道水では、Photo. 3 に示すように、中央エレメントは、鱗片状の結晶性生成物によって覆われた。この析出物は、形態上、 Cu^+ イオン拡散障壁とはならないであろう。Type I 孔食傾向を示す水では、周辺エレメントは、Photo. 4-a に示すような密着性の緑色腐食生成物で覆われるのに対し、孔食傾向値の低い水では、周辺エレメントは、Photo. 4-b に示すように、暗灰色の薄い緻密な酸化膜に覆われ、緑色腐食生成物は、みとめられなかった。

BNF 電解法のような微小定電流電解法において、電極表面析出物の形態を観察することにより、淡水の孔食傾向判定が可能であると思われる。

6. 結 論

水質成分の異なる 25 種の模擬水道水、水道水、天然井戸水および有機インヒビターを含む水に対し、BNF 電解法による孔食傾向判定試験を行った。

- (1) この試験法は、淡水の Type I 孔食傾向判定には有効であるが、Type II 孔食傾向判定には、有効なデータが得られなかった。
- (2) Type II 孔食傾向の判定には、Type II 孔食の発生しやすい温水環境を模擬した 60℃程度の恒温条件を保つ装置上の工夫が必要であると考えられる。
- (3) 電解後、エレメント上に析出する腐食生成物の形態およびその表面状況は、水質に敏感に依存し、実際の孔食経験との相関性が顕著にみとめられた。微小電流電解法による電極表面観察により、淡水の腐食性の判定が可能であると推定される。
- (4) 皮膜形成有機インヒビターを含む水は、中央エレメントへの電流集中度が高くなる傾向を示すため、孔食傾向判定に当っては、注意が必要である。

引用文献

- (1) 銅管腐食対策技術委員会編「建築配管用銅管腐食対策指針」日本銅センター（1987）
- (2) 沼田修一、山内重徳、米木伸一、立岩孝彦、紀谷文樹、河野浩三 空気調和・衛生工学会学術論文集（1984）p. 125

- (3) Industrial Corrosion 3 (1985) No. 4, 15
- (4) H. S. Campbell B. N. F Miscellaneous Publication (1982) Aug. No. 574
- (5) M. Akkaya and J. R. Ambrose Mat. Perform. 26 (1987) No. 3, 9
- (6) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳 伸銅技術研究会誌 26 (1987) 81
- (7) V. F. Lucey Proc. Symp. Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building JCDA (1982) 86
- (8) V. F. Lucey Br. Corros. J 2 (1967) 175
- (9) E. Mattsson and A. M. Frederiksson ibid 3 (1986) 246
- (10) M. Pourbaix CORROSION 25 (1969) No. 6, 267
- (11) V. F. Lucey BNF Research Report RRA 1866 BNF Metals Research Centre, Oxfordshire, England May (1984)
- (12) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 防食技術 30 (1981) No. 2, 113
- (13) 能登谷武紀, 藤井哲雄 ibid 35 (1986) 241
- (14) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄 ibid 34 (1985) No. 1, 10
- (15) T. Notoya and G. W. Poling Corrosion 32 (1976) No. 6, 216
- (16) 奥村実, 宮崎松生, 森邦夫, 中村儀郎 日本化学会誌 (1977) No. 6, 786
- (17) P. D. Goodman BNF Paper S392.9 BNF Metals Research Centre, Oxfordshire, England, June (1981)