



入門講座

鋼の防錆・防食技術-2

鋼の大気中での腐食

Corrosion Behaviors of Steels in Atmospheric Environments

篠原 正

Tadashi Shinohara

(独) 物質・材料研究機構

材料信頼性評価ユニット

グループリーダー

1 はじめに

ビル、橋梁などの社会資本に使われる構造材料や電気・電子材料の多くは大気環境中で使われることが多く、腐食は薄い水膜下で進む。このような腐食形態は「大気腐食」と呼ばれ、腐食は、降雨時や高湿度下での結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。このため、腐食挙動は、金属全体が常に水溶液と接している没水環境中とは異なる。したがって、種々の環境条件（温度、湿度、付着物の種類や量、腐食性ガス濃度、など）やその環境下での腐食挙動を把握することが必要となる。しかしながら、大気中においては、電流経路を確保することが難しく、従来のような電気化学的手法の適用が困難であるとされてきた。近年、これを克服するため、ACM型腐食センサ、インピーダンス法、QCMなど、多くの測定手法が提案され、腐食挙動の解析あるいはモニタリングに適用されるようになってきた。これらについては別途解説¹⁾しているのでそれを参照していただきたい。

本稿では、そうした環境腐食性のモニタリング・評価手法によって明らかにされてきた水や付着物の役割を中心に、大気腐食の特徴について解説する。

2 大気腐食現象

2.1 大気状態の分類

乾燥した雰囲気にある清浄な金属表面であっても、すでにnmオーダー厚さの空気酸化皮膜が生成している。図1に非常に薄い水膜から肉眼視できる厚い水膜に至るまでの水膜厚さに対する腐食速度の変化をTomashovモデル²⁾として示す。領域Iは数分子層の水が吸着している場合で、まだ電解質溶液の特性が現れる連続した液膜ではなく、“乾き大気腐食”に相当し、酸化皮膜形成の腐食速度を示す。領域IIは10～100分子層の水の吸着による腐食で“湿り大気腐食”に相当する。

液膜が厚くなって電解質溶液として機能するようになると、腐食が電気化学反応によって進行しやすくなり、腐食速度が急激に増大する。領域IIIはさらに液膜が厚くなった場合で、溶存酸素の金属表面への補給が遅れるため腐食速度が低下する。これよりさらに液膜が厚くなる領域IVは、金属表面に液滴が凝集した状態、すなわち肉眼で見える液膜が表面に存在するようになった状態で、“ぬれ大気腐食”に相当する。

2.2 水の役割

2.2.1 水膜の形成

付着物を強電解質とし、所定の相対湿度(RH)と平衡する水膜の組成や厚さ(d)を、熱力学的データをもとに計算できるようになった^{1,3)}。臨界湿度(飽和水溶液と平衡する相対湿度(RH)で、これ以上のRHで塩が吸湿し水膜を作る)が低い塩ほど、より低い湿度から水膜が形成され、腐食性は厳しくなる。

海塩をNaCl-MgCl₂系とした場合、これが吸湿してできる水膜における各イオンの濃度(m)および水膜厚さ(d)におよぼすRHの影響を図2^{1,4)}に示す。海塩中のNaClが析出

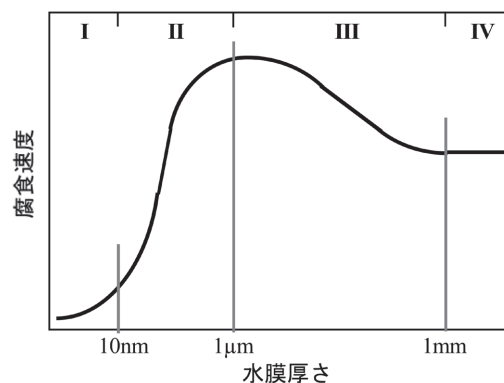


図1 Tomashov モデルの概略

する低湿度側では d は $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ に留まる。これに対して、NaClが溶解する75%RH以上になると、 d は急激に上昇し $3 \sim 30 \mu\text{m}$ に達する。海塩付着量(W_s)が 10^{-4}g/m^2 の時には、付着物なしと差はないが、それ以上の W_s では、 W_s が多いほど同じRHでの吸着水量が多くなる。このように、 $W_s \leq 10^{-4}\text{g/m}^2$ の場合に W_s の影響が見られないという挙動は、ACM型腐食センサによる測定⁴⁾とも一致する。

自動車用めっき鋼板のサイクル試験(Cyclic Corrosion Test: CCT)では、腐食促進物質としてNaClが使われている。これは、付着塩として道路に散布される融雪塩を想定しているからである。しかし、NaClの臨界湿度は76%と比較的高い。実環境での付着物として海塩を考えることが多いが、この中に含まれる MgCl_2 の臨界湿度は33%とかなり低く、結露が問題となる通常の大気腐食においてはむしろNaCl以上の腐食促進物質であるといえる。噴霧液を実海水や人工海水などにして、付着物や結露条件に関してより実情を反映したものとするべきであろう。

2.2.2 腐食速度(CR)と水膜厚さ(d)の関係

細矢ら⁵⁾あるいは篠原ら⁴⁾は、炭素鋼あるいは鉄を蒸着させたQCMに種々の量の海塩を付着させ、鉄の腐食速度(CR)におよぼす水膜の組成あるいは厚さの影響を検討した(図3)。このときの水膜の組成および d は、熱力学的手法^{1,3,4)}(2.2.1節参照)により推定した。CRは、 $d=56\mu\text{m}$ までは d

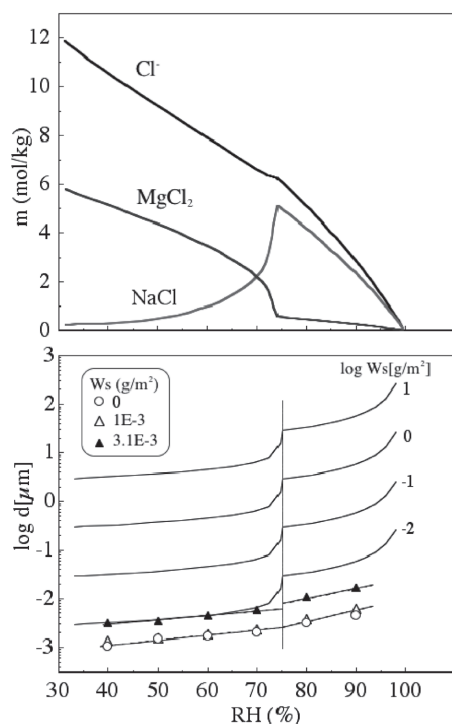


図2 海塩が吸湿してできる水膜における各イオンの濃度(m)と水膜厚さ(d)におよぼすRHの影響(文献^{1,4)}の図を編集したもの)

が大きくなるにつれて大きくなり、 $d=56\mu\text{m}$ で最大($CR=0.28\text{mm/y}$)となったのち、 $d \geq 170\mu\text{m}$ では d によらず $CR \approx 0.16\text{mm/y}$ となった。この値は、水溶液中での鉄の腐食速度にほぼ等しい。なお、CRが d =数十 $\sim 100\mu\text{m}$ で最大になることは山本ら⁶⁾あるいはNishikataら⁷⁾によっても報告されている。

以上のように、CRが最大となる水膜厚さ(d)は $d=10 \sim 100\mu\text{m}$ とする場合が多く、Tomashovモデル²⁾(図1)での $d \approx 1\mu\text{m}$ に比べて、かなり大きい。

種々の濃度のNaCl水溶液を用いた塩水噴霧試験(Salt Spray Test: SST)において、Pt/Pt対電極のインピーダンス測定から水膜の液抵抗を測定し、これと噴霧液の導電率とから水膜厚さを推定したところ、百数十 μm 程度であった。また、SSTでのCRは塩水の濃度に依存する⁸⁾ので、このCRと水膜厚さの範囲を図3中に示した。SSTでのCRは、結露下での腐食速度よりかなり大きく、沖縄における台風環境下での腐食速度(図3中に「台風10号」と示した矢印)に相当する⁸⁾。

2.2.3 ステンレス鋼の発錆におよぼす水膜の影響

鉄の大気腐食については、2.2.2節で述べたように、相対湿度(RH)が高いほど水膜厚さが増し、腐食性が厳しくなる。これに対して、ステンレス鋼においては、RHが30 $\sim 50\%$ で孔食が発生し、RH $\geq 70\%$ ではむしろ孔食が発生しない⁹⁾。これは、低湿度ほど水膜が薄くなって、Cl-濃度が上昇するためと考えられる。

ACMセンサを用いて検討した、各種ステンレス鋼の発錆域を図4¹⁰⁾に示す。鋼種ごとに付着海塩量の下限界値があり、海塩の多い環境ほどその下限界値の高い鋼種を用いればよい。また、海塩の多くなった時点でステンレス鋼を洗浄し、付着海塩量を下限界値以下にしてやれば、より低級な鋼種でも発錆を免れる。

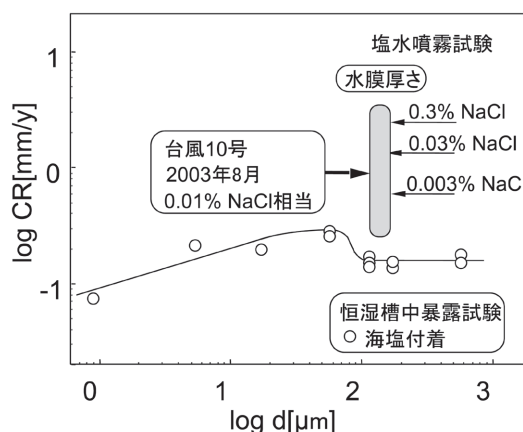


図3 鉄の腐食速度(CR)におよぼす水膜厚さ(d)の影響(文献⁴⁾と¹⁰⁾のデータを編集)

2.3 環境条件の影響

2.3.1 温度の影響

大城戸ら¹¹⁾は、QCMにアルミニウムを蒸着し、その腐食初期における水膜厚さ (d) と腐食速度 (CR) の関係を調べ、 CR におよぼす温度依存性は見られないことを示した。これは、温度が上昇することにより水膜への酸素の溶解が困難になること、また腐食生成物が表面を覆うことによりアノード反応が抑制されるためであるとしている。

これに対して、長期間暴露した低合金鋼に関しては、腐食速度 (CR) は温度に依存し、温度の低下とともに CR も低下することが報告され^{12,13)}、室温付近では30℃の変化に対して CR は一桁変化する¹²⁾。温度が30℃低下すると CR は1/10になる¹³⁾とされる。また、その温度依存性は合金組成に依存する¹³⁾。

2.3.2 風の影響

風の作用は主として2つに分類される。第一は大気中の化学組成の変化であり、工業地帯や海洋などから大気汚染物質 (海塩、 SO_x 、 NO_x 、など) を運搬し腐食性を高める。第二は見かけの露点を変化させる作用であり、風が吹くと結露しにくくなる。

海塩粒子は海面上を吹く風によって生成され、海面上には定常的に粒径0.1～40 μm の粒子が浮遊している¹⁴⁾。その分布は対数正規分布に従い¹⁴⁾、風速が速いほど平均粒径が大きくなる。こうした海塩粒子が風で運ばれ、空気の移動と同じ速さで輸送される¹⁵⁾。ガーゼを用いるJIS法あるいはISO法ではこのような海塩粒子が捕捉される。また、中田ら¹⁶⁾は、沖縄県において飛来海塩におよぼす海岸からの距離と地上高さを調査し、

$$\text{飛来海塩量 (mdd)} = 1.3 + 5.1 \log [\text{高さ (m)}]$$

$$\text{高さ2mでの飛来海塩量 (mdd)} = 2.1 - 0.5 \log [\text{距離 (m)}]$$

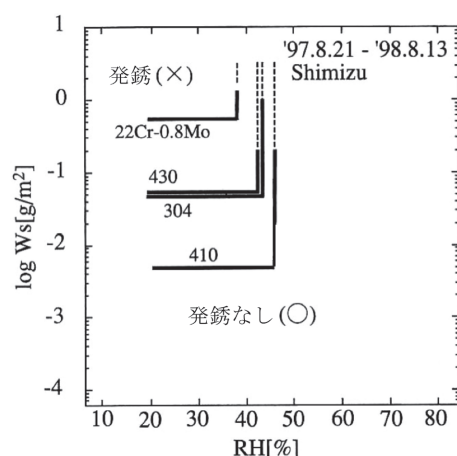


図4 各種ステンレス鋼の発錆域

という関係を得ている。こうした風による海塩の輸送に関しては、流体力学的なモデル計算が試みられている^{15,17)}。

風が非常に強い時には、海塩粒子が風の力によって押しながされる。粒径30～40 μm のものが最も風に動かされやすい¹⁴⁾とされ、この大きさは浮遊している海塩粒子の上限に近い。すなわち、この粒径範囲の粒子は、通常の風ではほとんど輸送されないが、非常に強い風によって海面に落下する前にごく海岸に近い範囲の陸地まで到達する。この時の風の力はベルヌーイの式¹⁸⁾で表され、風速の2乗に比例し、その総和は海風エネルギー比例数 ($\alpha * D$)¹⁹⁾ に比例する。図5は、ACMセンサを用いて測定した、千葉市の構造物²⁰⁾ (海から500m) および静岡市清水で折戸湾に面した構造物¹⁰⁾ (海から3m) の軒天における海塩付着量 (Ws) と $\alpha * D$ との関係を示したものである。 $Ws > 0.1g/m^2$ の場合には Ws と $\alpha * D$ とには良い相関があり、千葉での Ws - $\alpha * D$ 関係は清水でのそれを高 $\alpha * D$ 側に平行移動したものとなっている。これらの結果と異なり、西原での構造物 (海から4km) においては、 Ws は0.3～2g/m²であるにもかかわらず、明瞭な Ws - $\alpha * D$ の相関は見られなかった。これは、西原の海からの距離 (4km) が大きすぎて、巨大な海塩粒子が届かなかったためと考えられる。ここでの大きな Ws は、上述した風で輸送された海塩粒子が付着したものである。

3 促進腐食試験

塩水噴霧試験は、最も一般的な促進腐食試験法で、JIS (JIS Z 2371、"塩水噴霧試験方法": 5% NaCl, 35℃、噴霧) をは

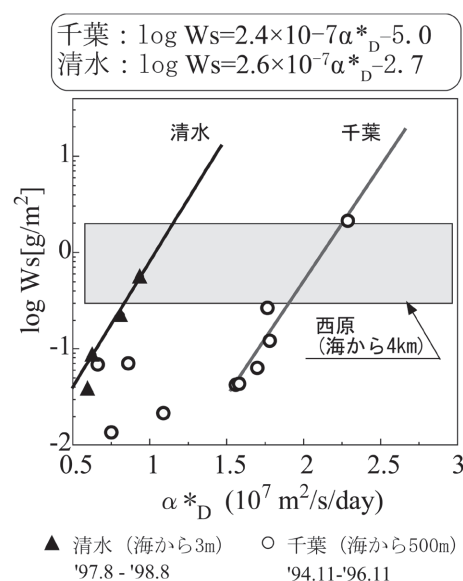


図5 軒天における海塩付着量 (Ws) と海風エネルギー比例数 ($\alpha * D$) との関係

じめ世界各国で規格化されている。しかし、この方法では、塩水が常に金属表面を流れているので、降雨あるいは結露に被われる実環境とは異なっている。2.2.2節で述べたように、SSTでの腐食速度は結露下での腐食速度よりかなり大きく(図3)、沖縄における台風環境下での腐食速度に相当する⁸⁾。また、この方法では、試験片の表面に常に塩水が衝突するので、ぬれ/乾きをくり返す通常の大気中と異なるばかりでなく、エロージョン・コロージョンに感受性の大きい亜鉛には厳しすぎる条件を与える。例えば、自動車用亜鉛系めっき鋼板の促進試験をSST条件下で行った場合、本来なら耐食性をもたらす亜鉛の腐食生成物が流失してしまうため、実環境とは異なり、めっき鋼板の方が冷延鋼板より耐食性が劣ってしまう²¹⁾。

SST後に乾燥期間および湿潤期間を入れ、より実際の大気環境に近いものにしたいのがサイクル試験である。自動車用亜鉛系めっき鋼板においては、その塗膜膨れ挙動²²⁾や鉄さび組成²³⁾が、CCT中の湿潤率(1サイクル中でのぬれ期間(SSTと“湿潤”の和)の時間割合)に大きく依存する。比較的乾燥した環境で生じる外観腐食に対しては湿潤率が低い条件下で、また比較的湿った環境で生じる鋼合わせ部での腐食は湿潤率が高い条件下で、それぞれ行った場合に再現性がよいとされる²²⁻²⁴⁾。

4 実際の暴露試験

4.1 屋外環境での腐食挙動

環境腐食性分類法は、現在、ISO 9223で規定されているものが主流となっている。これは、全世界52箇所で行われた直接暴露試験(雨が降る状態で、南斜め上向きに暴露)結果をもとに、各種金属の腐食量を6段階に区分する手法である。しかし、暴露場はヨーロッパ地域が中心になっているため、アジア地域に適した評価・分類法の規格化が強く望まれている。このため、日本においては、ISO9223を補完するための腐食性区分法の規格化を目的として、国内25箇所での炭素鋼(SM400)および亜鉛の1年間の暴露試験が実施された²⁵⁾。その結果を対数正規分布として図6に示す。両金属の腐食速度は、亜熱帯に属する宮古島および宮古島海岸を除いて、対数正規分布に従う。その他、環境因子についても調査がなされ、温度および湿度が正規分布に従い、飛来海塩粒子量、硫酸化物量、ぬれ時間(TOW)および降水量が対数正規分布に従うとされる。これらの結果を基になされた腐食性分類の例を表1に示す。

従来の暴露試験は降雨が直接当たる形式で行われることが多かったが、近年は降雨の作用がおよばない条件となる実構造物の部位において腐食の程度を定量把握することの重要性

が指摘され、覆い付き暴露試験法²⁶⁾の他、実建材構造を模擬した試片²⁷⁾や構造シミュレート体²⁸⁾を用いた暴露試験が行われるようになってきている。

4.2 屋内環境の腐食挙動

実際の工業化(プレハブ)住宅内の種々の部位にACMセンサを設置しそこでの腐食性調査を行った²⁹⁾。ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)センサとは、炭素鋼(アノード)の上に絶縁層を介してAgペースト(カソード)を印刷したもので、この異種金属対に流れる短絡電流を測定することにより、環境に関する情報を実時間的に測定することができる。ACMセンサの日平均電気量(Q)と海塩相当付着量(Ws)との関係を図7に示す。年間平均湿度が最も高い部位(部位7)とそれが最も低い部位(部位6)、および月間平均湿度が最も高い'95.8の部位(部位7)とそれが最も低い'95.2の部位(部位6)についてRHの分布を求め、種々の「海塩」付着量における日平均電気量(Q)を算出した。その結果を、Qの取り得る範囲として図7中広幅線で示した。同じ「海

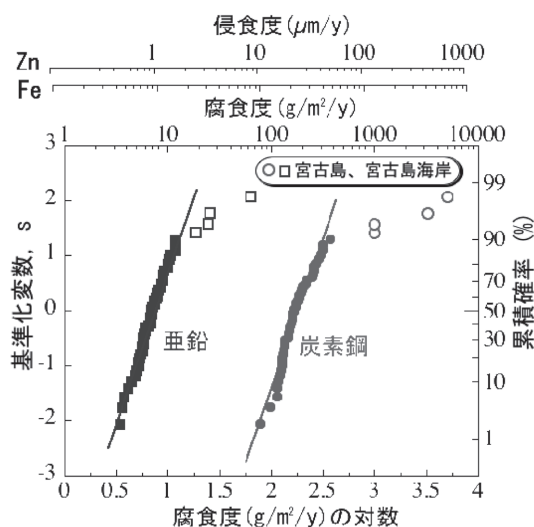


図6 国内25箇所での炭素鋼(SM400)および亜鉛の1年暴露試験結果の対数正規プロット

表1 日本における環境腐食性分類の例

程度	小	やや小	中	やや大	大	極めて大
区分	$\leq \mu - 1.64\sigma$	$\mu - 1.64\sigma \sim \mu - 0.84\sigma$	$\mu - 0.84\sigma \sim \mu + 0.84\sigma$	$\mu + 0.84\sigma \sim \mu + 1.64\sigma$	$\mu + 1.64\sigma \sim \mu + 3\sigma$	$> \mu + 3\sigma$
比率	5.05%	15.00%	59.90%	15.00%	5.05%	0.13%
Feの腐食度(g/m²)	≤ 103.9	$103.9 \sim 135.8$	$135.8 \sim 238.2$	$238.2 \sim 311.8$	$311.8 \sim 491.5$	> 491.5
Znの腐食度(g/m²)	≤ 4.08	$4.08 \sim 5.29$	$5.29 \sim 9.15$	$9.15 \sim 11.88$	$11.88 \sim 18.52$	> 18.52
海塩粒子量(mdd)	≤ 0.015	$0.015 \sim 0.036$	$0.036 \sim 0.232$	$0.232 \sim 0.563$	> 0.563	
硫酸化物(mdd)	≤ 0.020	$0.020 \sim 0.028$	$0.028 \sim 0.057$	$0.057 \sim 0.079$	> 0.079	
ぬれ時間(h)	≤ 2190	$2190 \sim 2645$	$2645 \sim 3934$	$3934 \sim 4752$	> 4752	

塩」付着量であっても、たとえば $Ws = 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{g/m}^2$ では Q は月ごとに100倍程度異なっており、この縦軸方向の変動は「RH条件からみた腐食性」を表わすといえる。ただし、1年間での広幅線の幅はかなり狭く、このように長期の場合には「付着物からみた腐食性」に比べ「RH条件からみた腐食性」の影響は小さいといえる。

図7中右縦軸に目盛ったのは、左縦軸の Q に対応する鉄およびZnの腐食速度 (CR (mm/y)) である²⁹⁾。屋内の鉄およびZnの腐食速度はそれぞれ $5 \sim 6 \mu\text{m/y}$ および $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m/y}$ 程度であり、鉄のそれは屋外 (部位10) の14%である。このように低い腐食速度は横軸に示した付着量 (Ws) が少ないことに対応している。

このように、閉鎖的な環境において、付着物量が少ないことに由来して腐食速度が小さくなることは橋梁の箱桁でも観察されており、沖縄の港湾にかかる橋梁の箱桁内部では、2年間たってもほとんど腐食がみられなかった³⁰⁾。

一方、雨がかりはないが外気にさらされる環境では、海塩が洗い流されずに蓄積されるので、腐食性が増すことがある。図8はFe-CuおよびFe-P二元系合金の腐食量 (W (g/m²))²⁶⁾ を屋外環境と覆い付き環境とで比較したものである。海塩の影響の少ないつくばでは屋外の方が腐食量が大きいが、海塩の影響が大きい銚子および宮古島では、覆い付きの方が大きく、4倍に達することもある。

4.3 さびの影響

田園地帯から海洋性大気環境に属す6箇所の暴露地において最長4年間までの直接暴露試験および覆い付き暴露試験を

実施し、炭素鋼の腐食挙動におよぼすさびの腐食抑制効果について検討した³¹⁾。

1か月の暴露期間においては、その侵食深さ (X_M) におよぼすさびの影響は小さいと考えられるので、 X_M を所定の期間積算したものをさびの影響がない場合の侵食深さ (X^*) とした：

$$X^* = \sum T X_M \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\sum T$ は所定の期間の積算を表す。

暴露期間が1～4年間のものの X と X^* の関係を図9に示す。山中湖と宮古島を除いて、 $X^* > 10 \sim 20 \mu\text{m}$ となった場合に $(X/X^*) < 1$ となり、さびの腐食抑制効果があらわれた。しかもこの $X-X^*$ の関係はほぼ1本の広幅線に乗る。宮古島でも短期間 (1年まで) あるいは $X < 102 \mu\text{m}$ ($X^* < 180 \mu\text{m}$) であれば、また山中湖でも3年以降あるいは $X > 45 \mu\text{m}$ ($X^* >$

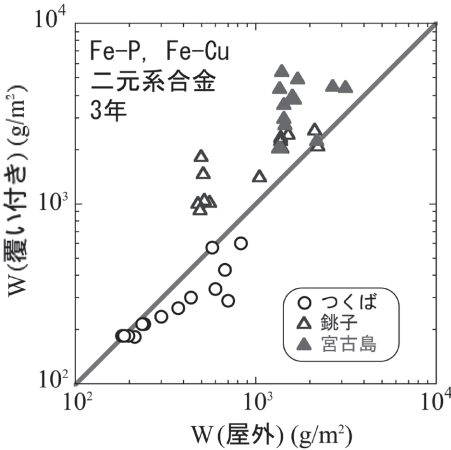


図8 Fe-Cu および Fe-P 二元系合金の3年暴露試験結果の、屋外環境と覆い付き環境との比較 (文献²⁶⁾ のデータを編集)

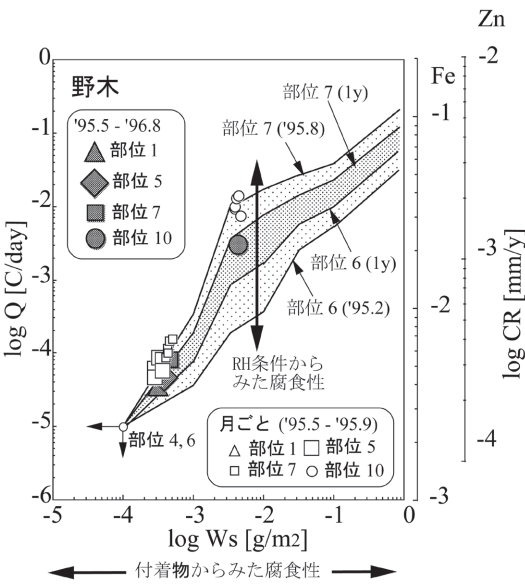


図7 実際工業化住宅内の種々の部位に設置したACMセンサの、日平均電気量 (Q) と海塩相当付着量 (Ws) との関係

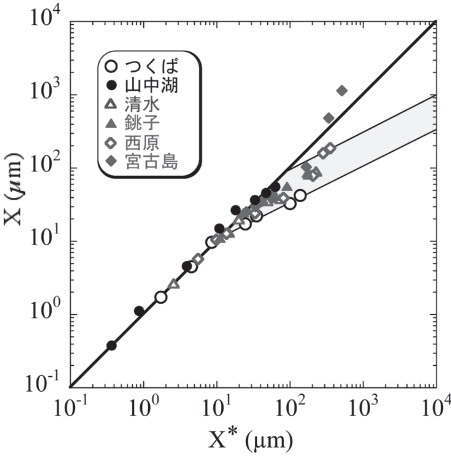


図9 1～4年間暴露した際の、実際暴露試験結果 (X) と積算腐食量 (X^*) との関係

50 μ m)であれば、それぞれ広幅線に乗る。以上のように、霧の影響がないか、あるいは環境がとくに厳しくない限り、さびの腐食抑制効果があらわれる。霧の影響があっても、さびが厚くなるとさびの腐食抑制効果が霧の効果より勝り、上述の広幅線に乗ってくる。

5 まとめ

水や付着物の役割を中心に、大気腐食の特徴について解説した。新しい測定手法・評価手法の適用によって、大気腐食機構やこれにおよぼす各種因子の影響についての解明が進んできている。しかし、腐食挙動は金属表面での電解質溶液(水膜)の状態に依存し、実際の「腐食」は時々刻々変わる腐食挙動の総和として観察される。水膜の状態に影響を与える因子は多種多様であり、それらの影響を十分理解するためには、長期にわたる大気腐食のモニタリングやデータの収集が必要である。

参考文献

- 1) 篠原正：ふえらむ, 11 (2006) , 215.
- 2) N.Dtomashov : “Atmospheric Corrosion of Metals”, MacMillan, (1966) , 367.
- 3) 押川渡, 篠原正, 元田慎一: Zairyo-to-Kankyo, 52, (2003) 293.
- 4) 篠原正, 元田慎一, 押川渡: 材料と環境, 54 (2005) 375.
- 5) 細矢雄司, 篠原正, 押川渡, 元田慎一: Zairyo-to-Kankyo, 54 (2005) 391.
- 6) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明: 金属学会誌, 65 (2001) 465.
- 7) A.Nishikata, I.Ichihara, Y.Hayashi and T.Tsuru : J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1244.
- 8) 中野敦, 押川渡: 材料と環境, 60 (2011) 135.
- 9) 押川渡, 糸村昌祐, 篠原正, 辻川茂男: Zairyo-to-Kankyo, 49 (2000) 690.
- 10) 元田慎一, 篠原正, 鈴木揚之助, 辻川茂男: Zairyo-to-Kankyo, 50 (2001) 162.
- 11) 大城戸忍, 石川雄一: Zairyo-to-Kankyo, 47 (1998) , 476.
- 12) 紀平寛: 第145回腐食防食シンポジウム資料, (2004) , 43.
- 13) 鹿毛勇, 塩谷和彦, 竹村誠洋, 小森務, 古田彰彦, 京野一章: Zairyo-to-Kankyo, 55 (2006) , 152.
- 14) 季刊 化学総説, 大気の化学, 日本化学会編, (2000) 10, 132.
- 15) 海洋物理I, 海洋科学基礎講座I, 海洋科学基礎講座編集委員会編, 東海大学出版会, (1990) , 212.
- 16) 中田潮雄, 森田大, 辻川茂男: 第47回材料と環境討論会講演集, (2000) , 17.
- 17) 加藤央之: 第159回腐食防食シンポジウム資料, (2007) 16.
- 18) G.K.Batchelor 著, 橋本英典, 松信八十男ほか共訳: 「入門 流体力学」, 東京電気大学出版局, (1972) , 156.
- 19) 田中誠, 町田洋人, 江成孝文, 遠藤三朗: 腐食防食'96, (1996) , 417.
- 20) 篠原正, 元田慎一, 鍋島宏司, 鈴木揚之助, 辻川茂男: Zairyo-to-Kankyo, 48 (1999) , 796.
- 21) 黒川重男, 番典二, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, 72, (1986) , 223.
- 22) 黒川重男, 番典二, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, 72, (1986) , 1111.
- 23) 藤田栄, 梶山浩志, 山下正明, 西本昭彦: 鉄と鋼, 81, (1995) , 564.
- 24) 梶山浩志, 藤田栄, 藤井和美, 酒井政則: Zairyo-to-Kankyo, 55 (2006) , 356.
- 25) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託「開発成果標準化フォローアップ等標準化調査研究事業」(新発電関連要素機器の長期耐久性及び寿命予測標準化に関する調査研究) 平成17年度成果報告書, (財) 日本ウェザリングテストセンター編, (2006) 金-1.
- 26) 物質・材料研究機構編 構造材料データシート 腐食データシート No.4A Fe-P, Fe-Cu 二元系合金 大気腐食特性データシート, (独) 物質・材料研究機構編, (2008)
- 27) 野村広正, 本田和彦, 西岡良二: 材料とプロセス, CAMP-ISIJ, 日本鉄鋼協会, (1997) , 602.
- 28) 中田潮雄, 森田大: 第44回材料と環境討論会講演集, (1997) , 147.
- 29) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 辻川茂男: 材料と環境, 47 (1998) , 651.
- 30) 寥金孫, 松井繁憲, 串田守可, 篠原正, 藤野陽三: 材料と環境, 54 (2005) , 383.
- 31) 篠原正: CAMP-ISIJ, 23 (2010) , 1219.

(2012年1月30日受付)