

さびの微細化と鋼材の防食性への添加元素の効果

Fine Structure Rust and the Effect of Alloyed Elements on Corrosion Protection of Steels

大塚俊明 Toshiaki Ohtsuka

北海道大学 大学院工学研究科 材料科学専攻 環境材料学研究室 教授

し はじめに

鋼材が通常の湿潤大気に触れると、必ず鉄さびが生成する。 鉄さびに覆われることにより、鋼表面には種々のことが起こ る。

耐候性鋼は、銅やリンを添加した低合金鋼であり、耐候性 鋼のさび層は特異的に下地鋼の腐食速度を低くする。炭素鋼 の大気腐食速度と比較すると、10年以上経過すると、腐食 量に大きく差がつく。

全国各地の橋梁に曝露された鋼材の板厚減少(腐食損傷) の17年までの経時変化が、土木研究所、(社)日本橋梁建設 協会、(社)鋼材倶楽部の合同で調べられており、その調 査・評価が(社)日本橋梁建設協会、(社)鋼材倶楽部から報 告されている¹⁾。図1に、例として仙台・名取大橋での炭素 鋼ならびに耐候性鋼の曝露材の腐食板厚減少を示す。10年 以上の曝露では、明らかに耐候性鋼の腐食量が、炭素鋼のそ れよりも少なくなっている。鋼の腐食量(板厚減少量、y) の時間変化は経験的に

 $v = At^B$

の式で書き表せる^{2,3)}。ここで、tは曝露時間(年単位)であ り、AならびにBは、環境ならびに鋼材により決まる定数で ある。Bは0<B<1の範囲にある。式(1)を微分して、腐 食速度の曝露時間依存性を示すと、

 $dy/dt = ABt^{(B-1)}$ (2)

図1の結果から、A、Bの回帰値を求め、図1の炭素鋼の腐食 量一時間曲線に対応する100年までの曝露の腐食速度を求め ると、図2のようになる。実曝露期間の17年で、耐候性鋼の 腐食速度は炭素鋼の2/3程度まで下がる。もし、この関係 を100年まで延ばすと、耐候性鋼の腐食速度は $2.2 \mu m y^{-1}$ と、 炭素鋼の半分程度まで減少する。腐食速度が $2.2 \mu m y^{-1}$ ま で下がると腐食進展は無視できるほど小さいと考えて良いで あろう。長期間曝露された耐候性鋼上のさび層が、下地の腐 食を大きく抑制していることが理解できる。ここでは、この さび層の組成・組織と、下地鋼の腐食抑制との関係を考察し ていく。



図1 仙台・名取大橋に17年間曝露された耐候性鋼と炭素鋼の腐食 量(板厚減少)の経時変化



図2 仙台・名取大橋に曝露された耐候性鋼と炭素鋼の腐食速度の経時変化。図1の腐食量一曝露期間の関係を、y=At^Bと回帰して 算出

 $\langle \mathbf{2} \rangle$ 腐食速度を下げるさび層の性状

長期間曝露されたさび層の組成に関して、上述の土木研究 所、日本橋梁建設協会、鋼材俱楽部の3者による全国の41 橋に曝露された鋼材のさび層の組成がX線回折で調べられ た⁴⁾。さび層の約半分は非晶質 (*am*-) FeOOHからなる。残 りのさびの結晶成分を調べると、図3のさび組成3元状態図 に示すように、鋼材の腐食速度の減少ならびに曝露期間とと もに、初期さび (γ -FeOOH+ β -FeOOH+Fe₃O₄)から、 *am*-FeOOHを経て α -FeOOHと変遷していく。上記の3者 共同研究の17年曝露鋼材の保護性の高いさび層の大部分は、 右側中央部 (つまり、*am*-FeOOHと α -FeOOHが1:1程 度の比)の組成となっている。 α -FeOOHがかなり含まれる さび層が、保護的に働く、充分熟成したさびと考えられてい る。

さび熟成が起こらず、初期さびの状態に長期間留まると、 さび層は所謂、「うろこさび」、あるいは「層状はくりさび」 の形態をとる。これらは、異常成長さびと分類され、何らか の補修の対象になる場合である。著者らの調査によると、異 常成長さびは、湿潤が続く環境、あるいは塩化物イオンが多 い環境で生成する⁵⁾。湿潤が続く環境では、成分として Fe_3O_4 が比較的多く、塩化物イオンが多い環境では β -FeOOHの生成が見られる。

石川らは、さびの粒子サイズを、窒素吸着法(BET法)で の粒子比表面積測定から議論した^{6,7)}。図4は、窒素吸着か ら求めたさび粒子の比表面積を、鋼材の腐食量に対して示す。 腐食鋼材は、前述の3者共同研究曝露材である。さび粒子の 比表面積の増加は、さび粒子の径が減少していくことに対応 する。さび粒子の比表面積が大きいほど、つまり平均粒子径 が小さいほど、腐食速度の低減が大きいと言える。ここで、 小さな粒子径からなるさび層が腐食速度を下げたのか、ある



図3 耐候性鋼鋼材のさび組成の熟成による変化の方向

いは鋼の腐食速度が小さくなるとさび粒子が小さくなるのか の因果関係を明らかに述べることは難しい。現象論として、 さび粒子径が小さいことと腐食速度が遅くなることが対応し ている。比表面積から、例えば、さび粒子を球形と仮定する と、さび粒子の直径 (D)を以下の式で概算できる。

D = 6/(SA) d(3)

ここで、dはさびの密度である。 $d=4 g cm^{-3} として、D を$ $計算すると、図4の最大値である<math>SA=100 m^2 g^{-1}$ で、D=15 nm、また、最小値である $50 m^2 g^{-1}$ で、D=30 nmである。このような数10 nm径のさび粒子の間の隙間は、後で述べるイオン選択透過性を示す数nmオーダになると予想される。

さび層による、下地鋼保護性を決める要因として、上の2 つ、つまり、組成としてa-FeOOHが比較的多いこと、なら びに構成するさびの粒子径が小さいことを挙げることができ る。以降、さび層の下地保護性に関して議論する。

3 さび層の成長のモデル

鉄さび層の成長は、図5に示す湿潤-乾燥サイクルでの



図4 17年間曝露された各種鋼材の腐食量 (Corroded amount) と窒 素吸着から求めた比表面積 (SA) との関係

(B) Dry Condition

(A) Wet Condition



図5 湿潤一乾燥サイクルでのさび生成のEvans Model。ここでは、 湿潤状態での還元生成物として、Fe₃O₄を仮定している Evans Modelで説明されている^{8,9)}。つまり、昼間、温度が 高く、湿度が低い状態ではさび層は各種のFeOOHから構成 されおり、さびの成長は止まっている。夜間になると、気温 の低下とともに湿度が増加し、さび層内での結露を招く。さ び層自身の細孔には、相対湿度 (RH) が80%程度でも、水 蒸気からの水分の吸収が起きる。

さびが湿潤状態になると、さび層自体が電解質と酸化剤の 役割を果たす。つまり、さびは下地の鋼に対し酸化剤として 機能する。下地鉄は酸化され、鉄鋼さびは還元される。

> $Fe(metal) \rightarrow Fe(II) (rust) + 2e(metal) \qquad \cdots \cdots \cdots (4)$ $Fe(III) (rust) + e(metal) \rightarrow Fe(II) (rust) \cdots \cdots (5)$

(4) 式の反応で生成するFe(II) はさびのFeOOHと反応する。

(3-x) FeOOH + xFe(II) + 2xH₂O \rightarrow Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_{3-x}(OH)_{3+x} + 2xH⁺(6)

あるいは、(4) 式と(6) 式を合わせて、下地鉄の酸化は、以 下の反応で

> (3-x) FeOOH + xFe + 2xH₂O \rightarrow Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_{3-x}(OH)_{3+x}+ 2xH⁺+ 2xe(7)

還元生成物を作る。

(5) 式の反応のFe (II) の生成はさびであるFeOOHの還元 反応である。この反応をさびの還元反応で書くと、

 $3FeOOH + xH_2O + xe$

 \rightarrow Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_{3-x}(OH)_{3+x}+xOH⁻ ...(8)

となり、下地酸化ならびにさび (FeOOH) の還元で生成す る化学物質は基本的に同じものができる。生成物に関し、 x=1で、さびは水和されたFe₃O₄ (=Fe₃O₄ · 2H₂O:グ リーンラストII) と書ける。(6) 式の反応は、鋼/さび界面 に起きるのに対し、(8) 式の反応はさび内部で起こる。(4) 式と(5) 式、あるいは(7) 式と(8) 式は、電池反応の酸化 還元対であるので、両者は必ずペアで起こる必要がある。場 所が異なる箇所で酸化と還元の反応が対で起こるためには、 電解質である濡れ状態のさびが電子とイオン両方の電気伝導 を示す必要がある。もし、両者の電気伝導性が低い場合には、 (8) 式の還元反応は鋼/さびの界面近傍に限定され、さび層 全体に還元生成物が広がることは起きない。一般には、 FeOOHは電子伝導性が小さい絶縁体であるが、還元が少し でも起こると、Fe(II) とFe(III) との間に電子ホッピング が起こり、電子伝導性が現れると考えられる。

最終的に、(7)式と(8)式を組み合わすと、さび層と下地 鋼との反応を以下のように書ける。 $(9-x) FeOOH + xFe + 2xH_2O$ $\rightarrow 3Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_{3-x}(OH)_{3+x}\cdots\cdots\cdots(9)$

昼間になり、温度上昇とともに湿度が下がると、還元されたさびは、空気中の O_2 で酸化され、もとのさび層であるFeOOHへもどる。

(9) 式の左辺の出発物質にあるさび [(9-x) FeOOH] が、
 湿潤-乾燥1サイクル後には、(10) 式の右辺の (9FeOOH)
 に増加している。(9) 式と (10) 式をまとめると、

 $(9-x)FeOOH+xFe+(1/2)xH_2O+(3/4)xO_2$ $\rightarrow 9FeOOH$ (11)

となり、湿潤-乾燥でのさび層の増加量は

 $\Delta (\operatorname{rust}) = 9/(9-x) \cdots (12)$

と書ける。さびの増加量、つまり成長性は、湿潤環境でどの 程度、さびが還元されるかに大きく依存する。さびの還元生 成物が Fe_3O_4 (あるいはGreen Rust (II))までなら、この時、 x=1であるので、

 $x=1, \Delta (rust)=1.125$ (13)

もし、還元がGreen Rust (I) までいけば、x=2になるの で、

 $\mathbf{x} = 2$, Δ (rust) = 1.286(14)

となる。結論として、腐食を抑制するさび層は、湿潤環境で 還元され難い性質を持っているものから構成されなければな らない。

さびの成長、あるいは腐食進展を決める因子として、さび 層の組成、鋼下地の反応性が考慮される。さび組成に関して は、図3で熟成されたさびに多い成分である α -FeOOHは (5)式あるいは (8)式で表される還元反応を受けづらい。一 方、初期さびに多い γ -FeOOHや β -FeOOHのさびは、比 較的還元反応を起こし易い。逆に言えば、 α -FeOOHは速 度論的に酸化力が低く、 γ -FeOOHならびに β -FeOOHは 酸化力が強い。

下地鋼の反応性は、多分、下地表面に生成する不働態酸化 物皮膜に依存する。安定な不働態皮膜が生成すれば、(4)式 あるいは(7)式で書かれる下地鋼の酸化反応が大きく抑制 される。しかし、例えば、Cl⁻が環境に存在すれば、さび内 部に浸透してきたCl⁻により不働態皮膜が破壊され、酸化反 応が促進される。

797

さび層の成長性を遅くする因子をまとめると、以下の3つ となる。(1)濡れ状態でのさび層の電子伝導性ならびにイオ ン伝導性が低いこと、(2)さび層が還元され難い組成である こと、(3) 鋼表面が不働態酸化物皮膜で覆われ、酸化され難 いこと。

→ さび層による下地鋼の腐食抑制

一般に、表面被覆の防食への寄与は、(1)酸素、水、イオ ンを下地まで透過させないような、物質移動に対する障壁 (barrier)の役目、ならびに(2)下地が不活性になるような 環境を作る役目、が考えられる。(2)では、例として、亜鉛 めっき被覆による、下地鋼のカソード電位への移行や、クロ メート処理被覆による下地鋼のアノード不働態電位への移行 が考えられる。

さび層に関し、(1)のbarrierの効果が言われてきている。 しかし、著者は、水蒸気 (水分子)が容易にさび層内に浸透 していくことから、水分や酸素に対するbarrierとしてのさ び層の働きには疑問をもっている。図6は、上述の3者共同 研究で17年曝露された耐候性鋼上のさび層への水蒸気の吸 収量を測定した結果である¹⁰⁾。さび層は耐候性鋼に付着し ている状態のまま実験に使った。環境を乾燥窒素から、水蒸 気(相対湿度、RH80%)を含む窒素に切り替えた後の、水 蒸気の吸収量を、さび付き鋼の重量測定から求めている。 RH80%での吸収は、さび層内の微細構造への吸着ならびに さび粒子間の微小隙間への凝集に対応している。図5の吸収 量の差異はさび層厚さに対応しており、水蒸気はさび厚さに 比例して吸収される。水蒸気の吸収に伴い、絶縁体である乾 燥状態のさび層の電気伝導度が急激に増加することが確かめ られている¹⁰⁾。水蒸気吸収はほぼ3時間で飽和する。この吸



図6 石狩河口橋、仙台・名取大橋、大峰沢橋に17年間曝露された 耐候性鋼上のさび層への、湿潤窒素(相対湿度、RH80%)から の水蒸気の吸収量の時間変化

収量の経時変化を、有限拡散長さを皮膜厚さに対応させるモ デルを使い、拡散定数 (D) を求めると、

名取大橋での曝露材のさびで、D=7.2 · 10⁻¹¹ m² s⁻¹ 大峰沢橋曝露で、D=4.5 · 10⁻¹¹ m² s⁻¹

石狩河口橋曝露で、D=12・10⁻¹¹m²s⁻¹

となる。この値は、水溶液内のイオンの拡散定数(10⁻⁹m²s⁻¹ オーダー)に比較すると、小さいが、室温での固体内拡散に 比較するとはるかに大きい値である。さび層は水分子に対し ては大きな障壁にはなっていない。また、酸素分子の拡散に 関して考えると、その大きさや、細孔部でのFeOOHとの相 互作用が少ないことから、酸素の侵入に対して障壁にはなら ないと考えられる。しかし、石川らは、さび粒子間の細孔に 水蒸気が凝集すると、酸素分子の侵入が妨げられると提唱し ている。

著者は、さびの役割として、さび層が下地鋼の不働態化を 促す環境を提供しているのではないかと考えている。

さびの役割に関し、次にさび被覆鋼材の電位分布を考察する。ここで、さび層には、湿潤環境で容易に水が侵入することを仮定する。図7にそのモデルと、その時の電位分布を示す。さびであるFeOOH粒子の間の細孔を水溶液が埋めている状態である。さび粒子であるFeOOHとの平衡で、さび粒子の表面の電位 ¢ (rust-sol)が決まる。鋼の電位を ¢ (metal)とすると、鋼とさび層には以下の平衡が成立する。

 $Fe + 2H_2O = FeOOH + 3H^+ + 3e^{-1}$ (15)

反応の電気化学平衡は以下のように書ける。

$$\mu_{\text{Fe}}^{\text{(metal)}} + \mu_{\text{H2O}}^{\text{(rust-sol)}}$$

$$= \mu_{\text{FeOOH}}^{\text{(rust)}} + 3 \mu_{\text{H+}}^{\text{(rust-sol)}} - 3F \phi \text{ (metal)}$$
.....(16)

ここで、 μ_i はi種の化学物質の電気化学ポテンシャルである。(metal)は鋼相、(rust)はさび相、ならびに (rust-sol) はさび層内の水溶液相を示す。 μ_i は化学ポテンシャル (μ_i)



図7 湿潤環境にあるさび被覆鋼材のモデルと電位分布の模式図

と電気ポテンシャルに分けられるので、例えば、 $\mu_{H^+}^{\sim}$ (rust) は以下のようになる。

 $\mu_{H+}^{(\text{rust-sol})} = \mu_{H+}^{(\text{rust-sol})} + F \phi \text{ (rust-sol)}$ (17)

この平衡から、鋼表面と溶液との間には以下の電位が発生している。

 $\phi \text{ (metal)} - \phi \text{ (rust-sol)}$ $= (1/3F) [\mu_{\text{FeOOH}}(\text{rust}) - \mu_{\text{Fe}}(\text{metal})$ $- \mu_{\text{H2O}}(\text{rust}) - 3(2.303) \text{RT}pH] \cdots \cdots \cdots \cdots (18)$

鋼表面にかかるこの電位差は、鋼の表面には不働態酸化物皮 膜が生成しているアノードの電位差に対応するので、鋼表面 には、自発的に生成する不働態皮膜で覆われている状態に なっていると仮定できる。

さび粒子を含む水溶液内での電位差としては、イオンの輸 率の差により決まるメンブラン電位差が発生する。さび粒子 間の間隔が大きい時には、このメンブラン電位差は無視でき るほど小さい。一方、さび粒子間の間隔が分子サイズ程度ま で小さい場合には、さび粒子表面の固定電荷のための溶液内 イオンの選択透過性(図8参照)が発生し、イオンの輸率に 応じたメンブラン電位差が発生する¹¹⁾。

さび粒子間の細孔の径が分子サイズ程度まで小さい場合に 発生するイオン選択透過性は、さび層の腐食抑制作用に影響 する。坂下らによると、FeOOHは、中性水溶液中で正の固 定電荷を持った、陰イオン選択透過性を持つ¹¹⁾。例えば、 海塩からのCl⁻イオンが、容易にさび層を透過して下地鋼面 に到達する。Cl⁻イオンは鋼表面にある不働態皮膜を破壊し、 さび層内の水を酸性化するので、鋼表面を活性化させ、腐食 を増加させる。坂下らによると、多価オキソ酸陰イオンはさ び粒子の表面に吸着し、さび粒子表面の固体電荷を負に変え る。同時にさび層のイオン選択透過性が陽イオン選択透過性 に変る。陽イオン選択透過性では、腐食を活性化するCl⁻イ オンの浸透を妨げるので、さび層による腐食抑制が続く。多 価オキソ酸イオンとして、モリブデン酸イオン、タングステ ン酸イオン、リン酸イオンなどが考えられる。これらのイオ ンは不働態化を促す腐食抑制剤として働くものである。



図8 正の固定電荷によるさび粒子間隙間のイオン選択透過性。正の 固定電荷により、陰イオン(A^{x-})は移動可能であるが、陽イオ ン(M^{y+})は侵入できない



図1に示したように、炭素鋼に比べると、耐候性鋼材の方 が長期間曝露での腐食量は小さい。さび層を分析すると、 FeOOHとして表される組成はそんなに大きくは変らない。 下地鋼に添加された元素はどのような役割を果たしているの だろうか。

長期での耐候性鋼に生成するさびが、非常に緻密である。 例えば、Cuの添加が結晶化を抑えているとの指摘もあ る^{12,13)}。オキシ水酸化鉄、FeOOH、を考えると、不純物と して多くの金属イオンを含むことが可能である14,15)。不純 物として入り込む金属イオンは、オキシ水酸化物の結晶に不 整を与え、結晶性を低下させる。また大きな結晶への成長を 妨げる。耐候性鋼に含まれる添加金属はイオンとしてオキシ 水酸化鉄に含まれ、結晶子の成長を妨げるため、微細な結晶 粒からなるさび層を生成していると考えられる。結晶粒が微 細なほど、粒子間の隙間もより小さくなり、固定電荷の影響 が強くなる。隙間内に水は容易に入り込むことは可能である が、固定電荷によるイオン選択性が高くなるほど電荷の不平 衡が大きくなるため、選択移動するイオンの動きを妨げる電 位が発生し、最終的に塩としての物質の移動は制限される。 Townsendは、8年曝露鋼における腐食量と各種添加元素の 効果を回帰解析で求めた¹⁶⁾。Sはさび保護性に悪影響を及ぼ すが、他のSi、Cr、Cu、Ni、Sn、ならびにPは保護性を上 げる効果があると報告している。石川らは、Ti (IV)、Cr (III)、Cu (II)、Ni (II) がFeOOHあるいはFe₃O₄に添加さ れることで、結晶性が下がり、また結晶子サイズも小さくな ることを報告している¹⁵⁾。

最近では、Ni添加した耐候性鋼が海浜環境でも充分耐食 的に使えると報告され^{17,18)}、多くの橋梁へ適用されてきて いる。Itagakiらは、NiあるいはCo添加鋼から生成された さび層は、通常のFeOOHとは異なり、陽イオン選択透過性 を示すことを報告している¹⁹⁾。

山下らは、湿潤一乾燥サイクルでのさび層生成過程を、放 射光X線を利用したその場回折から追跡した²⁰⁾。かれらは、 Cr添加により、Cr³⁺を含む微細結晶子からなる α -FeOOH が生成することを報告している。Cr³⁺が入ることにより、X 線回折では同定できない微細粒子 α -FeOOHが生成し易く なる。前に述べたように、 α -FeOOHは還元され難い化合 物であるので、湿潤環境での還元割合を小さくし、腐食速度 (さび生成速度)を抑えることができると報告している。

耐候性鋼に添加されるリンは、さび層内ではリン酸イオン として取り込まれる。リン酸イオンは、多価オキソ陰イオン でオキシ水酸化鉄に吸着し、固定電荷を負に変え、オキシ水 酸化鉄のイオン選択性を陽イオン選択透過性に変える。塩化 物イオン、硫酸イオンなどの環境から生成する陰イオンは、 下地不働態皮膜に対して攻撃的であり、不働態皮膜を破壊す る傾向を持つ。これらの環境からの陰イオンの侵入を防ぐこ とになる。さらに、リン酸イオンは不働態化剤として働き、 不働態皮膜の生成を促し、また不働態皮膜を安定化させる。

鉄鋼組織のさび層への影響は理解が難しい。例えば、金属 の結晶粒が微細化するほど、粒界の影響が大きくなり、不働 態皮膜の安定性は下がる。しかし、結晶粒が極端に小さくな り、非晶質に近くなると、不働態皮膜が逆に非常に耐食的に なる。鋼材の組織は、不働態皮膜の安定性に大きく影響する が、さび層の性質にはあまり影響しないと考えられる。さび 層被覆の鋼材の耐食性は、さび層と鋼材上の不働態皮膜との 両方に起因すると考えると、鋼材の組織は、耐食性に影響す ると言える。しかし、正確なデータや考察は少ない。

ිරි සඋත

耐候性鋼で代表されるように、鉄鋼材がさびに被覆される ことにより耐食的になることは良く知られている。さび層が、 防食保護層として働くためには、

- (1) さび層の還元特性
- (2) 下地鋼上の不働態化の性質

に依存する。湿潤環境でのさび層 (FeOOH) の還元反応と 下地鋼の酸化反応は、電池反応の対であるので、2つの反応 の間を繋ぐ、

(3) さび層自身の電解質ならびに電子伝達の性質 も大きく影響する。下地鋼の上の不働態が安定かどうかは、 環境を作っているさび層の性質に大きく影響するので、さび 層の役割は大きい。

さび層の組成によりさび層の還元性(あるいは、下地鋼を 酸化させる能力)が変化する。 α-FeOOHが多いさびほど還 元性は低い。さびが緻密になるほど強くイオン選択透過性が さび層に出現し、イオン透過やその塩の透過が抑えられる。 種々の添加元素がさびに取り込まれると、さび粒子の成長を 妨げ、さびを微細化させる。添加元素がリン酸やモリブデン 酸のような多価オキソ酸陰イオンになる場合には、さび粒子 表面に吸着して、さび層のイオン選択透過性を陽イオン選択 透過性に変える。不働態皮膜を破壊する攻撃性陰イオンの浸 透を妨げる良い効果が現れる。

参考文献

1) 耐候性鋼材の橋梁への適用に関する研究報告書 -17年

目に回収した暴露試験片の調査結果 - (概要編),(社) 鋼材俱楽部,(社)日本橋梁建設協会,(1999)

- 2) JSSRテクニカルレポートNo.73「耐候性橋梁の可能性 と新しい技術」,(社)日本鋼構造協会・鋼橋性能向上研 究委員会・耐候性橋梁部会,(2006),5.
- 3) 文献1), 13.
- 4)塩谷和彦,中山武典,紀平寛,幸英昭,川端文丸,安 倍研吾,楠隆,渡辺祐一,松井和幸:第132回腐食防食 シンポジウム資料 - ミニマムメンテナンス橋構想実現 へのさびサイエンス新展開,腐食防食協会,(2001), 73.
- 大塚俊明,佐藤由起子,上田幹人:第52回材料と環境 討論会講演集,(2005),21.
- 6) 石川達雄: Zairyo-to-Kankyo, 54 (2005), 361.
- 7) T. Ishikawa, M. Kumagai, A. Yasukawa and K. Kandori : Corrosion, 57 (2001), 346.
- 8) U.R. Evans : Corrosion Sci., 9 (1969), 227.
- 9) U.R. Evans and C.A.J. Taylor : Corrosion Sci., 12 (1972), 277.
- 10) T. Ohtsuka and T. Komatsu : Corrosion Sci., 47 (2005), 2571.
- 11) 坂下雅雄,余村吉則,佐藤教男:電気化学,45 (1977), 165.
- 12) I. Suzuki, Y. Hisamatsu and N. Masuko : J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 2211.
- 13) M. Stratmann and H. Streckel : Corrosion Sci., 30 (1990), 681, 697.
- 14) 石川達雄,中山武典: Zairyo-to-Kankyo, 52 (2003), 140.
- 15) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Nakayama : Corrosion Sci., 45 (2003), 1037.
- 16) H.E. Townsend : Corrosion, 57 (2001), 497.
- 17) 宇佐見明, 富田幸男, 紀平寛, 都築岳史, 田辺康児: 材料と環境 '98 講演集, (1998), 65.
- 18)田中賢逸,竹村誠洋,藤田栄,材料と環境 '98 講演集, (1998),67.
- 19) M. Itagaki, R. Nozue, K. Watanabe, H. Katayama and K. Noda : Corrosion Sci., 46 (2004), 301.
- 20) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida : Materilas Transactions, 46 (2005), 1004.

(2007年9月18日受付)

800