鉄さび形成に及ぼす共存さび種の影響

小森 務*, 谷本 亘*, 京野 一章**, 中野 博昭***

* JFE スチール株式会社 スチール研究所

** JFE テクノリサーチ株式会社

*** 九州大学工学研究院 材料工学部門

Effect of Addition of Various Types of Rust Powder on Iron Rust Formation

Tsutomu Komori*, Wataru Tanimoto*, Kazuaki Kyono** and Hiroaki Nakano***

* Steel Research Laboratory, JFE steel Corporation

** JFE techno-research

*** Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

When various types of rust powder coexist on the process of rust occurrence, the feature of the formed rust was investigated. As a result, the rust of the same crystalline morphology as the coexisted rust was formed preferentially. Moreover, the protective rust was formed by coexistence of rust homogeneous as the protective rust formed on weathering steel. Furthermore, by surface treatment of resin mixing the rust which promotes protective rust formation on weathering steel, the protective rust layer was formed under the surface treatment film from the corrosion early stage, and the suppression of corrosion dissolution reaction or the noble of corrosion potential was checked.

Key words : rust formation, coexistence, crystalline morphology, protective rust, preferentially form, surface treatment, corrosion potential

1. 緒 言

鋼は、自然の腐食環境中でさびを生じる。一般的にさびの防食性は小さく、さびによって腐食が促進される場合があり、さび生成は鋼構造物の耐久性の点で好ましくない。このため、長期に使用される鋼では塗装などに代表される防食処理が施される場合が多い。このさびを防食に活用したのが耐候性鋼である。耐候性鋼は、大気腐食環境において緻密なさび層を形成し、腐食速度を著しく低減する鋼材である。耐候性鋼で形成されるさび層の構造および経年でさび結晶構造の変化については、これまでに多くの研究が行われている^{1)~12)}。三沢らは、耐候性鋼で形成されるさび層は、腐食初期段階では熱力学的に安定な α -FeOOH はほとんど形成されず、活性な γ -FeOOH を主体とする粗いさび層が形成され、経年で X 線的非晶質さび（近年では微細な α -FeOOH と考えられている^{7),8)}）の状態を経て、最終的には緻密な α -FeOOH のさび層となることを明らかにしている^{1)~3)}。

しかしながら、緻密な α -FeOOH のさび層が形成された後のさび形成は明らかになっておらず、特に保護なさび層と接する鋼材が腐食することにより新たに形成されるさびに関する報告は少ない¹¹⁾。塩谷らは、27 年間暴露した耐候性鋼のさび断面を詳細に調査し、地鉄と緻密さびの界面に γ -FeOOH が存在しない⁶⁾ことを確認して

いる。すなわち、大気腐食環境において耐候性鋼上で形成された α -FeOOH の緻密なさび層と鋼材の界面では、暴露初期に形成される粗い γ -FeOOH のさびは形成されないと考えられる。

一方、鋼材表面では、大気腐食環境中で形成された水膜中でのアノード反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) とカソード反応 ($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が形成され、空気酸化や乾湿繰り返しなどの影響を受けながら FeOOH などのさびが形成される³⁾。そして、形成されたさび層内においても Evans モデルに代表される γ -FeOOH の還元反応や Fe_3O_4 の再酸化反応により、さび形成が進行することが知られている²⁾。また、さびの結晶構造は、さびが形成される環境条件により大きく影響を受けることが知られている⁴⁾。しかしながら、耐候性鋼におけるさび層の経年変化において、 α -FeOOH が形成されるメカニズムについては十分に解明されていない。

そこで、本研究では「鋼材が腐食してさびが形成される場合、共存するさびの影響を受ける¹³⁾」との仮説を立て、 γ -FeOOH や α -FeOOH が耐候性鋼表面に存在した状態で、乾湿繰り返し環境で腐食させて、新たに形成されるさび結晶構造への影響を調査した。また、前記実験において微細な α -FeOOH 形成を助長する鉄さびの粉末を樹脂と混合して鋼材表面に塗布した耐候性鋼材を大気腐食環境に暴露することにより、耐候性鋼で形成される緻密な α -FeOOH を主体とするさび層を腐食初期から優先的に形成させる可能性について検討した¹⁴⁾。さらに、電気化学的特性の変化を暴露前および保護なさびが形成された耐候性鋼と比較調査することにより、新たに形成されたさび層に及ぼすさび共存の効果について考察した。

* 〒712-8511 倉敷市水島川崎通り 1 丁目 (Kawasakidori 1-chome, Mizushima, Kurashiki, 712-8511 Japan)

** 〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1 番地 (1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba, 260-0835 Japan)

*** 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 (744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan)

2. 実験方法

2.1 供試鋼材および使用したさび

本実験で使用した耐候性鋼の化学組成を Table 1 に示す。本実験で使用した鉄さび粉末は下記のとおりである。

- ・ Rust ① (α -FeOOH)：高純度化学研究所製 / 試薬特級
- ・ Rust ② (γ -FeOOH)：添川化学製 / 試薬特級
- ・ Rust ③ (α -FeOOH 微粒子)：ラボにて製造 (2.1.1 項参照)

Table 2 に Rust ①, ②, ③ のさび結晶の定量分析結果 (XRD による)¹⁾ならびに比表面積測定結果^{15)–19)} (日本ベル製の窒素吸着装置 (BELSORP-28A) を用いて, BET 法により測定)を示す。なお, 参考のために, 大気腐食環境で 16 年間暴露した耐候性鋼の保護性さび層から採取したさびの結果を併記した。また, Fig. 1 に Rust ①, ②, ③ の透過電子顕微鏡 (TEM) 像ならびに電子線回折結果を示す。Rust ①, ② は長さ数 100 nm～数 μ m の細長い結晶からなり, 結晶性が高い。これに対し

Table 1 Chemical composition of the steel samples.

(mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
0.11	0.4	0.9	0.020	0.010	0.6	0.3	0.2

Table 2 Composition and specific surface area (BET method) of the rust in this study.

	(wt%) (m ² /g)					
	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	Ama*	Specific S.A.
Rust ①	83.6	0	0	0	16.4	14
Rust ②	1.0	0	80.3	0	18.7	26
Rust ③	22.0	0	0	0	78.0	174
Protective Rust**	20.8	3.9	9.5	2.3	63.4	93

* : Amorphous = (Rust weight) - (α -FeOOH) - (β -FeOOH) - (γ -FeOOH) - (Fe₃O₄)
 ** : Bare weathering steel exposed to rural environment for 16 years

Fig. 1 TEM images and the electron diffraction patterns of the rust particles used in this study.

て, Rust ③は数 10～数 100 nm の塊状であり, さらに細かい数 nm のさび粒子で構成されている。BET 比表面積は 170 m²/g と大きく, 結晶性が低い。 α -FeOOH が 22%, X 線的非晶質さびが 78% であり, 耐候性鋼の保護性さびに近い状態であると言える。

2.1.1 ラボによる人工さび (Rust ③) の作製方法

純水に還元鉄粉を 130 g/l となるように添加し, 攪拌しながら窒素ガス吹き込みによる脱気を行い, 同時に加熱して液温を 95℃ とした。次いで, 液温を 95℃ に保ったまま酢酸 383 g/l になるように添加して 5 時間保持し, その後室温まで冷却して窒素ガス脱気を終了した。次いで, 40℃ 以下に冷却しながら, 35 質量% 過酸化水素を添加し, 90℃ まで昇温させ, 2 時間 30 分保持後, 室温まで冷却した。この反応液を 250 メッシュのふるいで濾過し, 得られた焦げ茶色のスラリーをエバポレータで減圧濃縮した後, 110℃ で乾燥し, ボールミルで粉碎した後, 120 メッシュのふるいで分級して, Rust ③を得た。

2.2 さび形成過程で共存するさびの影響

2.2.1 実験室の乾湿繰り返し腐食環境で形成されるさびに及ぼす共存するさび種および粒径の影響

鋼材を 20 mm × 20 mm × 6 mm (板厚) に切り出し, 表面を平滑仕上げした後 (▽▽▽), Rust ①, Rust ②および Rust ③を鋼材表面に乗せ (0.15 g/4 cm²), 複合サイクル試験機 (スガ試験機製 ISO-3-CY-R 型) にさびを乗せた試験面を上にした水平の姿勢で置き, 以下に示す条件で 10 日間の腐食サイクル試験 (CCT 試験) を行った。また比較として, さび粉末を乗せないサンプルについても行った。

塩水噴霧* (35℃ /1.5時間) ⇔ 乾燥 (60℃ /1.5時間)

* : 0.1% NaCl 水溶液を使用

試験後のサンプル表面を刷毛でブラッシングして, 実験前にあらかじめ乗せたさび粉末を除去し, 上記腐食試験により新たに形成されたさびの結晶構造を X 線回折法により同定した。さらに, サンプル表面に固着したさびについて, 断面観察を行った。

2.2.2 α -FeOOH 含有樹脂層を塗布した耐候性鋼の大気暴露試験

鋼材を 50 mm × 100 mm × 6 mm (板厚) に切り出し, 表面をショットブラストで Sa 2.5 とした後, 水や酸素などの透過性が高いブチラール樹脂 (積水化学製, BH-BM2) と Rust ③を「樹脂 : さび = 3 : 2」の重量比率で混合し, 乾燥膜厚で約 15 μ m となるようにエアスプレーで塗布した。このサンプルを仰角 30° の雨ざらし環境で屋外暴露した。暴露試験場の離岸距離は 2 m, 飛来塩分量は 0.29 mdd である。また比較として, さびを含有しない樹脂を塗布したサンプルや裸材サンプルを同時に 1 年間暴露試験した。

6 か月間暴露したサンプルの外観観察を行い, 一部のサンプルについて, さび層断面の偏光顕微鏡観察を行った。さらに塗布した樹脂皮膜を剥離して処理膜下に形成されたさび層を X 線回折法で同定した。

2.3 鋼材表面に形成されたさび層の解析方法

さび層の断面観察は、さび表面からカーボン蒸着により導電性を付与し、Coめっきの後にアルミホイールでサンプル表面を覆って保護した後に常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙研磨後にバフ研磨で仕上げ、光学顕微鏡で偏光観察した。さらに、さび層断面を顕微ラマン分光装置（日本分光社製、NR1800）で調査し、さび層中の詳細なさび構造解析を行った。

3. 実験結果

3.1 乾湿繰り返し試験の腐食環境で耐候性鋼上に形成されるさびへの共存さび種の影響

耐候性鋼表面において、乾湿繰り返しにより形成されたさびのX線回折結果をFig. 2に示す。

さびを乗せずに試験したサンプルに形成されたさび層のX線回折スペクトルは、 γ -FeOOHの大きなピークと α -FeOOHおよび β -FeOOHの小さなピークからなり、大気腐食初期に観察されるさびと同様、 γ -FeOOHを主体とするさびが形成されていた。また今回の乾湿繰り返し試験は、塩分を含む水溶液を使い乾湿繰り返し試験を行ったため、塩分環境で観察される β -FeOOHの形成も確認された。

Rust ①を乗せて試験したサンプルでは、主要なピークが α -FeOOHとなり、 β -FeOOHと γ -FeOOHの小さなピークも認められた。またRust ②を乗せて試験したサンプルの場合は、 γ -FeOOHのピークがさらに大きくなった。すなわち、あらかじめ乗せたさび種と同じさび結晶構造のピークが大きくなり、他のさび結晶構造のピーク強度は小さくなった。

Rust ③を乗せて試験したサンプルの場合は、 γ -FeOOHや β -FeOOHのピークは認められず、 α -FeOOHのピークのみが認められた。さらに、 α -FeOOHのピークは非

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of rust formed on weathering steels with various artificial rusts by cyclic corrosion test.

Fig. 3 Cross sectional micrograph and Raman spectra of the rust layer on weathering steels in cyclic corrosion test.

(a) Bare steel <No Brushing>,
(b) With Rust ③ <After Brushing>.

常にブロードであり、結晶性の低い α -FeOOHの生成を示唆している。

Fig. 3に乾湿繰り返し試験により形成されたさびの試験片断面からの偏光顕微鏡観察およびラマン分光分析によるさび結晶構造解析結果を示す。さびを乗せずに試験したサンプルは、さび上層部には偏光層が存在し、 γ -FeOOHが確認された。さび層の下層部である地鉄界面部では偏光部と消光部が混在しているさびが確認された。消光部はX線的非晶質であり、偏光部は γ -FeOOHであった。Rust ③を乗せて試験したサンプルは、乾湿繰り返し試験後にブラッシングしてあらかじめ乗せたさびを完全に除去した。腐食により地鉄近傍で形成されたさびは全て消光層であり、 γ -FeOOHや β -FeOOHは検出されず、 α -FeOOHとX線的非晶質さびのみが確認された。

このように、乾湿繰り返しによる腐食環境にさらされた耐候性鋼表面において、共存するさびと同じ結晶構造をもつさびが優先的に形成されることがわかった。

3.2 大気腐食環境でのさび形成におよぼす α -FeOOH含有樹脂層の影響

Rust ③を混合した樹脂を塗布した耐候性鋼材を屋外に6ヵ月暴露した後のサンプル外観をFig. 4に示す。サンプル表面は、裸材のようなさびによる凹凸はなく滑らかで、暴露前には薄茶色であった色調が全面こげ茶色になり、処理膜下でのさび形成が推定された。

サンプルの断面を偏光顕微鏡にて観察した結果をFig. 5に示す。サンプルの表面には樹脂層が残存しており、樹脂層と鋼材の間に連続的にさびが形成されていた。また、さび層は消光層であり緻密なさびとなっていた。そこで、このさびの組成を調査するために、樹脂層を塩化メチレンで剥離し、鋼材に残存したさびをX線回折で同定した結果をFig. 6に示す。比較として、同時に暴露

Fig. 4 Appearance of samples for six months outdoor exposure.

Fig. 5 Cross sectional micrograph of the rust layer under the resin containing Rust ③ on weathering steel for 6 months outside exposure.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of rust formed on weathering steels for 6 months outdoor exposure

した裸材のさびは、 γ -FeOOH 主体のさびであり、 α -FeOOH ピークは小さく β -FeOOH のピークも確認さ

れた。また、さびを含有しない樹脂を塗布したサンプルでは、さびの形成が少なかったものの、形成されたさびは β -FeOOH および γ -FeOOH であり、 α -FeOOH のピークは非常に小さかった。一方、Rust ③を混合した樹脂を塗布したサンプルでは、 α -FeOOH のさびが形成され、 γ -FeOOH や β -FeOOH の形成が抑制されていた。すなわち、樹脂層だけでは γ -FeOOH と β -FeOOH 形成の抑制効果や α -FeOOH 形成の促進効果はなく、結晶性が低い α -FeOOH の微粒子である Rust ③の添加により、樹脂層と鋼材界面で α -FeOOH を主体とする緻密なさびが優先的に形成されたと考えられる。さらに、前節でのラボにおける乾湿繰り返し試験で形成されたさびの場合と同様に α -FeOOH のピークが非常にブロードであり、実際の大気腐食環境においても Rust ③の効果により微細な α -FeOOH が形成されたと考えられる。

4. 考 察

4.1 Rust ③の効果により大気腐食環境で形成されたさび層の電気化学的特徴

保護性の高い緻密なさびが形成された耐候性鋼の電気化学的特徴に関しては、これまで多くの報告がある^{20),21)}。

腐食電位は、耐候性鋼に保護性の高いさびが形成されれば、鋼材の活性溶解が抑制され、貴化すること²²⁾や腐食電位が -300 mV (vs. S.C.E.) 程度より貴な電位を示す場合は、腐食速度が数 $\mu\text{m}/\text{year}$ 以下と非常に小さくなり、さび層の保護性の増加と対応しているとの報告がある²⁰⁾。

大気腐食に伴うサンプルの腐食電位の変化を Fig. 7 に示す。腐食電位は 25°C の 0.1 モル/l の Na_2SO_4 水溶液に 1 時間浸漬した後に測定した (樹脂を塗布したサンプルは樹脂が付着した状態で測定)。暴露前の裸材の腐食電位は約 -600 mV であり、大気暴露とともに電位は貴になり、1 年間で約 -350 mV に達した。また、さびを含有しない樹脂を塗布したサンプルにおける腐食電位は、裸材の場合よりも変化が小さく、1 年暴露後で -550 mV であった。一方、Rust ③を含有した樹脂が塗布された

Fig. 7 Effect of duration of exposure of various samples on corrosion potential

サンプルの腐食電位は、暴露前に約 -500 mVであり、暴露により急激に電位は貴化して1年間の暴露で約 0 mVに達した。つまり、樹脂中にさびを含有しない場合には腐食電位は貴化が認められず、Rust ③を含有した場合には、樹脂層下に α -FeOOHを主体とするさび層が形成されて、腐食電位が大きく貴化した。すなわち、Rust ③の効果で形成されたさび層によって腐食電位は貴化しており、このさび層が腐食速度の低下をもたらす保護性の高いさび層であることが示唆された。

塩谷らは、アノード分極によりさびの緻密性を評価しており、鋼材に形成されたさび層が粗い場合に比べ、緻密な場合にはアノード電流密度が小さくなることを報告している⁶⁾。

サンプルの暴露前と1年暴露後のアノード分極曲線をFig. 8に示す。アノード分極は前記腐食電位測定後に引き続き、同水溶液中にて電位掃引速度 1 mV/sで測定した。裸材は、暴露前には腐食電位より電位を貴にすると、アノード電流密度は急激に高くなり 10^5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達するが、大気環境に1年間暴露した後は、アノード電流密度が 10^2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度となった。すなわち、暴露前に比べてアノード電流密度が小さくなり、鋼板表面でのアノード反応（鉄の溶解： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）が抑制されたと考えられる。さびを含有しない樹脂を塗布したサンプルの場合は、暴露前が数 10^2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、1年暴露後も約 10^2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と腐食電位近傍でのアノード電流密度の大きな変化はなかったが、Rust ③を含有した樹脂が塗布されたサンプルでは、暴露前の状態でもアノード電流が約 10^3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、裸材に比べて小さかったが、1年間暴露すると数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度までアノード電

Fig. 8 Anodic polarization curves of weathering steels with and without resin layer contained artificial rust when exposed in seaside area

流密度が小さくなった。つまり、Rust ③の影響で樹脂と地鉄界面に形成されたさび層の効果により、アノード電流密度は数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と小さくなったと考えられる。なお、Table 2に参考として示した16年暴露材のアノード電流密度は約 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、前記Rust ③を塗布した暴露サンプルは、16年間暴露して保護性さびが形成された耐候性鋼材と同等レベルまでアノード電流密度が低下した。これより、Rust ③の影響で形成されたさび層は緻密であることが示唆された。

これらのことより、鋼材の大気腐食環境において微細なさび（Rust ③）を共存させることにより、微細なさびが形成され、アノード電流が抑制されることにより、鋼材の腐食電位が貴になったと考えられる。

4.2 Rust ③ (α -FeOOH 微粒子) の特徴

3.2より、さび形成過程で共存させたさびと同種なさびが優先的に形成されることがわかった。しかしながら、 α -FeOOHを主成分とするさびでも、Fig. 5で示したようにRust ①とRust ③を共存させて鋼材を腐食させた実験では、 γ -FeOOHや β -FeOOHなど他の結晶構造のさび形成に違いが生じた。Rust ③とRust ①の違いは、Fig. 1に示すように、結晶の大きさや形態が挙げられる。

一方、田原らは、窒素ガス吸着法によりさび粒子表面への窒素吸着量と吸着層の平均厚さの関係を示すV-tプロット図を作成し、その吸着層が 1 nm以上の直線を外挿して縦軸（吸着層 $=0$ nm）との切片から、マイクロ孔の全容積を算出している。その結果として、大気暴露で形成されるさびはマイクロ孔が発達した微粒子の集合体であることを報告している¹⁶⁾。

2.1でさび粒子の比表面積を測定した窒素吸着装置を用いて、Rust ①およびRust ③のさび粒子表面への窒素吸着量と吸着層の平均厚さを測定した（Fig. 9）。さらに、比較としてFig. 2で示した大気暴露で形成された保護性さびについても調査した。

Rust ①はさび粒子の結晶が大きく比表面積が小さいため、吸着層の厚さに対して吸着窒素量は少なく、しかもほぼ直線的に変化しており、マイクロ孔は発達していないことがわかった。一方、Rust ③はさび粒子が微細で

Fig. 9 t -plots of the rust powder used in this study.

あり、比表面積が大きいため、吸着層の厚さに対して吸着窒素量は多かった。また、吸着層が1 nm以上の外挿直線と縦軸（吸着層=0 nm）との切片は、 $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ （←物質1 g中のマイクロ孔の全容積に相当する液体窒素を0℃、1気圧とした場合の体積）となり、これを測定時の状態である液体窒素の体積に換算して、Rust ③のマイクロ孔の全容積は $0.077 \text{ cm}^3/\text{g}$ と算出された。また、同様に大気暴露環境で形成された保護性さびのマイクロ孔の全容積は $0.054 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、Rust ③は大気腐食で形成された保護性さびの特徴と同様にマイクロ孔が発達したさび粒子であることがわかった。

5. 結 論

耐候性鋼のさびが形成過程において、 $\alpha\text{-FeOOH}$ さびが存在することによる影響を腐食試験装置での乾湿繰返し試験および大気暴露環境で調査した結果、以下のことが明らかになった。

- ①さび形成過程で存在する鉄さびと同じ結晶構造のさび形成が助長される。
- ②耐候性鋼の保護性さびと組成およびさび粒径が同レベルであり、マイクロ孔が形成される人工鉄さびは、微細な $\alpha\text{-FeOOH}$ を優先的に形成し、 $\gamma\text{-FeOOH}$ や $\beta\text{-FeOOH}$ 形成の抑制効果があった。
- ③鉄さびRust ③を含有した樹脂層を塗布した耐候性鋼を大気腐食環境に暴露することにより、樹脂膜下において $\gamma\text{-FeOOH}$ を主体とするさびが形成することなく、緻密な $\alpha\text{-FeOOH}$ を主体とするさびが形成された。
- ④鉄さびRust ③を含有した樹脂層を塗布した耐候性鋼の大気腐食環境への暴露による電気化学的变化として、腐食電位は裸材よりも短期間で貴化し、アノード電流密度は裸材よりも小さくなって、裸材の16年田園環境へ暴露した場合とほぼ同等のアノード電流密度となり、保護性さび状態になった。

以上のことより、耐候性鋼のさび形成過程において、保護性さびと同質の鉄さびを添加することにより、緻密な保護性さび形成を助長し、電気化学的にも早期に保護性さび状態を達成できることがわかった。

なお、本研究を行うにあたり、各種鉄さびの作製にご

協力いただきました日産化学工業(株)中央研究所、太田勇一氏に感謝いたします。また、本論文を執筆するにあたり、ご助言いただきましたJFEスチール(株)スチール研究所、耐食材料研究部長：三田尾眞司氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Ed. Weathering Steel Technology Committee, Taikouseikou-to-Sabisou-no-Genjyou-to-Kadai (JSCE-TC-01), Japan Society of Corrosion Engineering, Tokyo, p.32 (1994).
- 2) S. Misawa, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **6** [5] 325 (2001).
- 3) S. Misawa, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **38**, 408 (1994).
- 4) S. Misawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **32**, 657 (1983).
- 5) S. Misawa, *CAMP-ISIJ*, **14**, 262-265 (2001).
- 6) K. Shiotani, W. Tanimoto, C. Maeda, F. Kawabata and K. Amano, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 67 (2000).
- 7) M. Kimura, K. Suzuki, M. Shigesato, M. Saito, S. Suzuki, H. Kihira, Y. Tanabe and Y. Waseda, *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** [3] 166 (2002).
- 8) M. Yamashita, K. Asami, T. Ishikawa, T. Ootsuka, K. Tamura and S. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 521 (2001).
- 9) M. Yamashita, S. Misawa, H. E. Townsend and D. C. Cook, *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** [1] 77 (2000).
- 10) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagaho and S. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 26 (1994).
- 11) M. Yamamoto, H. Katayama and T. Kodama, *Tetsu-to-Hagane*, **86** [9] 578 (2000).
- 12) S. Kodama, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 3 (2000).
- 13) M. Kiyama, *J. Jpn. Soc. Powder Technol. (Jpn)*, **23** [3] 77 (1976).
- 14) T. Komori, K. Kyono and C. Kato, *Kawasaki Steel Goho*, **35** [1] 38 (2003).
- 15) K. Shiotani, Y. Yamane, F. Kawabata and K. Amano, *CAMP-ISIJ*, **11**, 1109 (1998).
- 16) A. Tahara, H. Katayama, T. Kodama, K. Kishi and M. Yamamoto, *Pro. of JSCE Materials and Environments* 2001, p.313, JSCE (2001).
- 17) T. Ishikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 411 (1997).
- 18) T. Ishikawa, M. Kumagai, A. Yasukawa and K. Kamishima, *The Divisional Meeting on Colloid and Interface Chemistry*, p.158 (2001).
- 19) T. Ishikawa, N. Yoshimoto, A. Yasukawa, K. Torishima, T. Nakayama and F. Yuse, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 155 (2001).
- 20) K. Kashima, S. Hara, H. Kishikawa and H. Miyuki, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 15 (2000).
- 21) T. Kamimura, M. Yamashita, H. Uchida and H. Miyuki, *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** [10] 922 (2001).
- 22) H. Kihira, K. Shiotani, H. Miyuki, T. Nakayama, M. Takemura and Y. Watanabe, *Proc. Jpn. Soc. Civ. Eng.*, No735, I-65, 77 (2003.10).

(Manuscript received February 26, 2013;
in final form June 26, 2013)

要 旨

さび形成過程において種々のさび粉末を共存させた時に形成されるさび形態を調査した。その結果、共存させたさびと同じ結晶形態のさびが優先的に形成された。また、耐候性鋼で形成される保護性さびと同質のさびを共存させることにより保護性さびが形成した。さらに、保護性さびの形成を促進するさびを混合した樹脂を耐候性鋼上に表面処理することにより、腐食初期段階から表面処理膜下に保護性さび層が形成され、腐食溶解反応の抑制や腐食電位の貴化が確認された。

キーワード さび形成、共存、結晶形態、保護性さび、優先形成、表面処理、腐食電位