水溶液薄膜下で形成したさび層を有する 低合金鋼の NaCl 水溶液中における腐食電流分布

山下 正人 米澤 泰輔[†] 内田 仁

姫路工業大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 10 (1999), pp. 1332-1337

Corrosion Current Distributions in a Low-Alloy Steel Covered with a Layer of Rust Formed under Electrolyte Thin Films in a NaCl Solution

Masato Yamashita, Taisuke Yonezawa[†] and Hitoshi Uchida

Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji 671-2201

The effects of ion species in electrolyte films covering a weathering steel surface on the rust formation and protective ability of the rust in a 3.5%NaCl solution have been examined. Scanning vibrating electrode measurements of corrosion current distributions at the steel surfaces, which are covered with various rust layers formed under the electrolyte thin layers mentioned above, in the NaCl solution, and the structural analyses of the rust layers show the following results. (1) Rust layer as mixture of β -FeOOH, γ -FeOOH and a small amount of α -FeOOH does not prevent metal dissolution. A large number of anode and cathode current peaks are observed. (2) The Cr-substituted goethite layer formed under the electrolyte containing Cr^{3+} and SO_4^{2-} strongly suppresses metal dissolution in the NaCl solution, maybe due to the densely aggregated structure of fine particles of the goethite. (3) The rust layer formed under the electrolyte containing Ni^{2+} and SO_4^{2-} also possesses high protective ability against corrosive Cl^- anion, probably due to an effect inactivating Cl^- in the rust layer as well as its aggregated structure of rust particles. These results indicate that the corrosion rate of steel is closely related to the rust phase and structure controlled by ion species in an electrolyte thin film.

(Received June 7, 1999; In Final Form August 26, 1999)

Keywords: atmospheric corrosion, weathering steel, rust layer, electrolyte thin film, goethite, akaganeite

I. 緒 言

鉄鋼材料は強靱で加工性に富み高温にも耐え、比較的容易に入手できて安価であるなど、素材として優れている特徴を持つため、工業材料としてその重要性はゆるぎないものである。一方、鉄鋼材料は酸素および水の存在する大気環境中において腐食することにより、酸化物や水酸化物、オキシ水酸化物に変化する。この腐食現象は機器や装置の性能、および構造物等の耐久性に重大な影響を与えるため深刻な問題となる。また、地球資源、環境保全の立場から考えても、貴重な資源を長期間使用することは重要な課題である。

大気腐食環境中で高い耐食性を示す耐候性鋼は、Cr, Cu, P, Ni などの大気腐食抑制元素を少量含有する低合金鋼である。普通鋼の約 2 倍以上の大気腐食抵抗性を有しており⁽¹⁾、大気腐食環境中で無塗装で使える耐候性構造用材料として広

く用いられている。耐候性鋼は大気中で長期間使用するあいだに、表面に保護性のある安定さび層を形成して耐候性が向上する。耐候性鋼の安定さび層は、最近の研究⁽²⁾⁻⁽⁴⁾では主として Cr を含有した微細なゲーサイト(α -FeOOH)型構造を有する結晶(Cr 置換微細ゲーサイト)が緻密に凝集したさび層であると報告されている。近年開発された Ni 含有量の高い鋼材では、微細な γ -FeOOH 型結晶が凝集したさび層に防食性があるとの報告もある⁽⁵⁾。また、Cr 置換微細ゲーサイト中の Cr 置換量が増加すると、イオン選択特性がアニオン透過性からカチオン透過性に変化することも指摘されており⁽⁴⁾⁽⁶⁾、塩分飛来環境で耐候性鋼を使用する場合に特に注目すべき防食機能の一つである。

いずれにしても、さび層の構造と防食性には、雨や結露などにより形成される水溶液薄膜下の鋼材の大気腐食過程において、液膜中に存在する溶出金属イオンや大気中から侵入する腐食性物質が大きな影響を及ぼすと考えられる。

本研究では、実用に供されている耐候性鋼表面を種々のイオンを含有する水溶液薄膜で覆い、その後の腐食反応の結果、表面に形成する腐食生成物層の防食性を、腐食性の強い

[†] 姫路工業大学大学院生、現在：(株)神戸製鋼所(Graduate Student, Himeji Institute of Technology, Present address: Kobe Steel Ltd.)

NaCl 水溶液中における腐食電流分布の観点から評価した。得られた知見に基づいて、大気腐食時に形成される水溶液薄膜中の種々のイオンが、形成されるさび層の性状や防食性に及ぼす影響について検討することを目的とする。

II. 実験方法

1. 試験片

試験材は、0.5%Cr-0.3%Cu-0.06%P-0.5%Ni を含有した低合金鋼(溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材: JIS G 3106-95)である。この材料より直径 15 mm 厚さ 2 mm の円板試験片を作製した。試験片表面を #1500 までエメリー研磨した後、アセトン中で超音波洗浄を行い、乾燥させて試験に供した。

2. 水溶液薄膜腐食

種々のイオンを含有する水溶液薄膜下で試験片表面にさび層を形成するために、3.5%NaCl, 3.5%Cr₂(SO₄)₃, 3.5%Na₂SO₄, 3.5%NiSO₄ それぞれの水溶液について 24×3.6 ks の間、水溶液薄膜腐食を行った。Fig. 1 に示すように、水溶液を十分満たした気密性のあるガラス製のチャンパーを用意し、試験片をゴム製の試験片台に乗せ、表面に厚さ 100×10⁻⁶ m の水溶液薄膜を形成する。通常鋼材の大気腐食が進行する際に表面を覆う液膜の厚さは、酸化剤である酸素の拡散層厚さである約 200×10⁻⁶ m を下回るため、腐食電位が多量の水溶液中の場合より上昇することが多い。したがって、大気腐食環境を念頭に置いた本研究では、水溶液薄膜の厚さを 100×10⁻⁶ m とした。水溶液薄膜の形成の際には、水溶液薄膜厚さ h の直接測定は行わず、式(1)から計算した水溶液量を表面全域に滴下した。

$$A \cdot h = M \quad (1)$$

ここで A は試験片の表面積、 M は水溶液の滴下量を示す。水溶液量がごく微量で厳密に計測して注入する必要があるため、マイクロシリンジを使用して各水溶液を直接試験片表面に滴下し、水溶液薄膜を形成する。なお、事前にチャンパー内に水溶液を十分満たした理由は、湿度変化による水溶液薄膜の濃度変化を抑えるためである。水溶液薄膜腐食後に、さ

Fig. 1 Schematic illustration of the electrolyte-film corrosion chamber.

び層を有する試験片表面を、温風にて乾燥させ後述の腐食電流分布測定に供した。なお、乾燥の際には、特に表面の洗浄は行わなかった。

水溶液薄膜腐食後乾燥した試験片表面の状態を、実体顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所, S-2400)で観察した。なお、3.5%NaCl, 3.5%Cr₂(SO₄)₃, 3.5%Na₂SO₄, 3.5%NiSO₄ 水溶液薄膜のもとで形成したさび層をそれぞれ SC 層, CS 層, SS 層, NS 層と呼ぶ。

3. 腐食電流分布測定

水溶液薄膜腐食により表面にさび層を形成した試験片を、約 150×10⁻⁶ m³ の 3.5%NaCl 水溶液に浸漬し、走査振動電極で腐食電流分布を測定した。本研究で使用した走査振動電極装置(株式会社エヌエフ回路設計ブロック製)の概略図を Fig. 2 に示す。本システムは、電位検出系、振動発生系、電極走査系、制御記録系によって構成されている。電極は直径 50×10⁻⁶ m の白金ワイヤで、ガラス絶縁材を介して直径 9×10⁻⁴ m のステンレス製の参照電極内に装着されている。電極部全体は積層圧電アクチュエータに取り付けてある。電極の振動数および振幅はそれぞれ 130 Hz および 10×10⁻⁶ m とし、電極-試験片間距離は 30×10⁻⁶ m とした。電極の走査は、X-Y ステージコントローラでパルスモータを制御して行い、1×10⁻⁴ m ピッチで腐食電流を測定した。

腐食電流分布測定後、試験片表面の状態を実体顕微鏡および SEM により観察した。また、同様の観察を 3.5% C₆H₁₄N₂O₇ (クエン酸水素二アンモニウム) 水溶液中で軽く振動させることにより腐食生成物を除去した後の鋼表面についても行った。

4. さび層構成物質の同定

X 線回折装置(理学電気株, RINT2100PC)を用いて、さび層の同定および定量を行った。定量方法には、採取、洗浄したさび層を粉末にして KCl を標準物質として用いた内部標準法⁽⁸⁾により行った。CoK α 線を用い、2 θ / θ 法により測定範囲を 10~40°, サンプリグ速度を 2° min⁻¹, サンプリグ幅を 0.02°, フィラメント電圧 40 kV 電流 44 mA とした。また、いくつかのさび層については、アルカリ溶融 ICP 発光分光分析により、さび層中の主要元素含有量を測定した。

Fig. 2 Schematic illustration of the scanning vibrating electrode apparatus.

Ⅲ. 実験結果

1. 水溶液薄膜腐食により育成したさび層の性状

さび層の観察により, SC 層は厚いさび層で凹凸が大きく多くの割れが認められる. CS 層は比較的緻密で試験片全体を均一に覆った薄いさび層であり, 後のさび層採取時にははがれにくく密着性の良いことがわかった. SS 層は, SC 層と比較すると凹凸が少ないが, やはり多くの割れが認められる. 一方, NS 層は, CS 層と同様に緻密で均質なさび層であり, 厚さが非常に薄いものの容易には採取できない密着したさび層であった.

各さび層構成物質の質量割合を Fig. 3 に示す. 特徴的なのは, ゲーサイト構造を有するさび層構成物質の割合が薄膜水溶液種により大きく異なることである. CS 層に最も多く検出され, 次いで NS 層に多く認められた. さび層に多くの割れが認められた SC 層および SS 層では, 比較的ゲーサイトの割合が低く, 特に SC 層では約 10% 程度しか認められない. また β -FeOOH (アカガナイト) は SC 層で認められたものの, 他のさび層ではほとんど検出されなかった.

2. 腐食電流分布と試験後のさび層の性状

走査振動電極装置により腐食電流分布を測定した結果を Fig. 4 に示す. SC 層には大きな腐食電流ピークが多数認められ, NaCl 水溶液中で SC 層の防食性が低いことが示唆される. また, SS 層についても SC 層に比べると電流密度は低いものの, 腐食電流ピークが明確に検出された. このことから, さび層に多数の割れが検出された SC 層および SS 層の防食性が低いと考えられる. 一方, CS 層および NS 層で

Fig. 3 Mass ratio of rust constituents evaluated after the electrolyte-film corrosion by comparing the X-ray diffraction intensities of the rust layers formed under the NaCl(SC), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (CS), Na_2SO_4 (SS) and NiSO_4 (NS) solution thin layers.

Fig. 4 Corrosion current distributions over the steel specimens covered with the rust layers formed under the NaCl (a), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (b), Na_2SO_4 (c) and NiSO_4 (d) solution thin layers, measured by the scanning vibrating electrode.

は、ほとんど腐食電流ピークが認められず、塩化物環境中でこれらのさび層は高い鉄鋼の保護性を有することがわかる。このことは、さび層が容易に採取できない緻密で均質なものであったこととも良く一致する。

試験後のさび層を観察した結果、SC 層は NaCl 水溶液中での鋼の腐食によりさらに厚くなっており、腐食電流分布測定前と比較すると凹凸もより大きく、その後のさび層採取時にははがれやすかった。また、さび層の割れはさらに大きくなっており、腐食性の強い Cl^- イオンが鋼表面へ到達し、腐食が進行したと考えられる。SS 層では、さび層表面の凹凸や割れの程度が SC 層より小さいものの、やはり SC 層と同様の傾向を示す。一方、CS 層では厚さや割れなどの表面状態は腐食電流分布測定前とほとんど同様であり、NaCl 水溶液中の Cl^- イオンの浸入を防ぎ腐食を抑制していると考えられる。NS 層ではやや厚さの増加が認められたものの、CS 層と同様にその表面状態が腐食電流分布測定前から大きく変化しておらず、鋼の腐食がほとんど進行しなかったことを裏付けている。

試験後のさび層構成物質の質量割合を Fig. 5 に示す。腐食電流分布測定前に SC, CS, NS 層で認められた約 10~20% の非晶質成分と SS 層で認められた約 15% の Fe_3O_4 が、試験後にはいずれも減少して Fe^{3+} イオンを含む結晶性の FeOOH に変化した。この変化は NaCl 水溶液中における腐食反応にともなって生じたと考えられる。ゲーサイト構造を有するさび層構成物質の割合は、いずれのさび層においても腐食電流分布測定前後で大きな変化は見られなかった。ゲーサイト構造の構成物質は CS 層に最も多く検出され、ゲーサイトの割合と防食性に相関があると考えられる。また、SC, SS, NS 層においては、いずれも試験後にアカガナイトの増

加が見られるが、CS 層ではアカガナイトがほとんど検出されなかった。

3. さび層除去後の試験片表面

SC 層除去後の鋼面観察により、孔食状の腐食ピットが多数観察された。このことは、多数測定された大きな腐食電流ピークと良く一致する。SS 層を除去すると、CS 層除去後の鋼面に比べて浅いものの、腐食ピットが多数観察された。これらの腐食ピットの存在は、SC 層や SS 層において、さび層に割れが多数観察されるとともに、大きな腐食電流が認められたことと良く一致する。一方、CS 層および NS 層を除去すると、鋼面ではほとんど腐食が進行しておらず、腐食電流ピークがほとんど測定されなかったことを考え合わせると、それらのさび層が塩化物環境において防食性を有すると考えられる。

IV. 考 察

1. 種々の水溶液薄膜下で形成するさび層の性状

水溶液薄膜下の腐食により形成するさび層の性状は、液膜中に存在するイオン種により大きく異なることが明らかとなった。SC 層や SS 層は凹凸が大きく多くの割れが認められる剥離しやすいさび層であったのに対し、CS 層や NS 層は比較的緻密で試験片全体を均一に覆った密着性の良いさび層である。

耐候性鋼の安定さび相であるゲーサイト構造を有するさび層構成物質の割合が CS 層に最も多く検出され、次いで NS 層に多く認められたことは注目すべきである。最近、 Cr^{3+} イオンおよび SO_4^{2-} イオンには、耐候性鋼の安定さび層を構成する Cr 置換微細ゲーサイトの促進育成効果があることが明らかとなってきている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。それらのイオンの役割として、 SO_4^{2-} イオンは鋼の腐食を促進することにより、その後さび層を形成する Fe^{2+} イオンの供給を活発化し、 Cr^{3+} イオンは Fe^{2+} イオンが水酸化物として析出し空気酸化される過程において、ゲーサイト結晶の生成サイトとしての役割を担うと考えられている。すなわち、 Cr^{3+} イオンおよび SO_4^{2-} イオンを含む $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液薄膜下では、緻密で密着性の良い Cr 置換微細ゲーサイトからなる安定さび層の育成が促進されることが考えられる。

また、 NiSO_4 水溶液の効果としては、 Ni^{2+} イオンが Cr^{3+} イオンと同様にゲーサイト中に取り込まれて結晶を微細化する効果⁽¹²⁾によりさび層が緻密化することが考えられる。その結果として比較的高い割合でゲーサイトが存在していたと思われる。

Cl^- イオンは一般に鋼の腐食を促進し、層状剥離さびを形成する効果を有することが指摘されている。このことから、SC 層が割れを含む剥離しやすいさび層であったことは理解しやすい。特に、耐候性鋼の安定さび相であるゲーサイトの含有割合は非常に低く、塩化物環境で認められるアカガナイ

Fig. 5 Mass ratio of rust constituents evaluated after the scanning vibrating electrode measurement by comparing the X-ray diffraction intensities of the rust layers formed under the NaCl(SC), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (CS), Na_2SO_4 (SS) and NiSO_4 (NS) solution thin layers.

トや初期さびと考えられる γ -FeOOH の割合が多い。

SS 層中にはアカガナイトは認められず、SC 層に比べるとゲーサイトの含有量が多い。このことは、前述したような SO_4^{2-} イオンの腐食加速効果に関連すると考えられる。亜硫酸ガスを多く含む大気環境での暴露試験において、さび層中にはゲーサイト構造のさび構成物質が多量に認められること⁽¹³⁾も、この結果と矛盾しない。すなわち、大気中の亜硫酸ガスが鋼の大気腐食時に表面を覆う水溶液薄膜中に取り込まれ、空気酸化を受けながら SO_4^{2-} イオンを生成する場合、ゲーサイト構造のさびが生成しやすいと考えられる。放射性の SO_4^{2-} イオンを用いて、 SO_4^{2-} イオンが腐食の活性箇所集まることが指摘されており⁽¹⁴⁾、その箇所ではその後の反応により生成する硫酸が腐食を加速すると考えられている。このことから、 SO_4^{2-} イオンは腐食を促進させる作用を有すると考えられるが、耐候性鋼においては Cr 等の有効元素の効果により集積した SO_4^{2-} イオンが早期に不活性化すること⁽¹⁵⁾も明らかにされており、ゲーサイトが生成した後に Cr^{3+} イオン等の有効な金属イオンが共存すると SO_4^{2-} イオンは不活性になる可能性が指摘できる。

2. 各さび層の NaCl 水溶液中における防食性

前述のように、薄膜水溶液種により形成するさび層の性状が異なることを指摘した。さび層の性状はその防食性と密接に関連していると考えられる。Fig. 4 に示したように、形成したさび層により、腐食電流分布は大きく異なる。

SC 層に大きな腐食電流ピークが多数認められたことから、 Cl^- イオンの共存下で生成するさび層の防食性が低いことが指摘できる。既に述べたが、SC 層が割れを含む剥離しやすいさび層で、耐候性鋼の安定さび相であるゲーサイトの含有割合は非常に低く、塩化物環境で認められるアカガナイトや初期さびの γ -FeOOH の割合が多いことから、 Cl^- イオンの共存下で生成するさび層には防食性を担うさび物質が形成されていないと考えられる。

極めて高い防食性を示した CS 層中には、耐候性鋼の安定さび層を構成するゲーサイトが多く認められ、 Cr^{3+} イオンの共存下で形成されたことから防食性の高い Cr 置換微細ゲーサイトを主体とするさび層であると考えられる。SS 層中にも 50% 以上の割合でゲーサイトが認められたが、腐食電流分布測定結果から指摘されるようにその防食性が乏しいことから、SS 層中のゲーサイトは CS 層中のそれとは異質のものであると考えられる。CS 層と SS 層の形成環境で異なるのはカチオン種であり、 Cr^{3+} イオンを含まない環境下で形成された SS 層中のゲーサイトは Cr を含有していないため、Cr 置換微細ゲーサイトによる防食効果が期待できない。発光分光分析により SS 層中にはほとんど Cr が含有されていなかったのに対し、CS 層中には Cr/Fe で約 4 mass% の Cr が含有されていたことが明らかとなっている。Cr 置換微細ゲーサイトは、その微細で緻密な構造から物理的環境遮断効果による防食機能を発揮すると指摘されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾と

もに、電気化学的イオン選択効果⁽⁴⁾⁽⁶⁾を有する。これらの効果により、NaCl 水溶液中においても CS 層は高い防食性を示したと考えられる。

NS 層も CS 層と同様に、高い防食効果が認められたが、CS 層とは異なり試験後アカガナイトの存在が認められている。水溶液薄膜による腐食過程で、 Ni^{2+} イオンが Cr^{3+} イオンと同様にゲーサイト中に取り込まれて結晶を微細化する効果によりさび層が緻密化する可能性を指摘した。CS 層と同様に NS 層中に多量に存在するゲーサイトに防食効果があるとしても、試験後に塩化物の影響を受けて生成するアカガナイトが認められたことから、その防食効果は CS 層中に存在すると考えられる Cr 置換微細ゲーサイトに比べると低いと思われる。

Fig. 6 に示すように、X 線回折パターンを詳細に見ると、SC 層や SS 層に含有されるアカガナイトは 19.52° 付近に回折ピークを有する正方晶の β -FeOOH 型(JCPDS No. 42-1315⁽¹⁶⁾)であるが、NS 層のアカガナイトは回折ピークが 19.43° 付近および 19.60° 付近の 2 つのピーク対を示し、NS 層中では本質的に Cl^- イオンを含有する単斜晶の $\text{Fe}_{7.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6.35}(\text{OH})_{9.65}\text{Cl}_{1.25}$ 型(JCPDS No. 34-1266⁽¹⁶⁾)が含

Fig. 6 X-ray diffraction spectra of the rust layers formed under the NaCl (a) and NiSO_4 (b) solution thin layers, obtained after the scanning vibrating electrode measurements.

まれる可能性が指摘される。発光分光分析により、NS 層中には Ni/Fe で約 3 mass% の Ni が含有されていたこともこれを支持する。正方晶のアカガナイトは、その結晶内のトンネル状の空隙に Cl^- イオンを取り込み易いが、このアカガナイトを流水洗浄することにより比較的容易に Cl^- イオンが放出されることが指摘されている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。放出された Cl^- イオンは、その後の鋼の腐食に対し活性に作用し、腐食を促進すると考えられる。一方、単斜晶のアカガナイトは、 Ni^{2+} イオンが結晶中に取り込まれることにより正負の電荷平衡が崩れ電気的中性を保てなくなること起因して Cl^- イオンを結晶構成イオンとして本質的に取り込む⁽²⁰⁾。したがって、取り込まれた Cl^- イオンはその後放出されることはなく腐食に対し不活性となる。すなわち、 Ni^{2+} イオンが存在する場合には、 Ni^{2+} イオンの存在量に応じて Cl^- イオンを不活性にする効果がある程度期待でき、NS 層の防食機能の一端を担っていると推察される。

以上のように、薄膜水溶液中に含有されるイオン種は、水溶液薄膜腐食で形成されるさび層の性状と防食性に大きな影響を与えることが明らかになった。特に、 Cr^{3+} イオンや Ni^{2+} イオンは、さび層構成物質の結晶性状とその防食機構にそれぞれ異なる影響を与えることが指摘される。今後さらに種々のイオン種がさび層の形成過程と防食機能に与える影響を解明することは、耐候性鋼をはじめとする耐大気腐食特性に優れた鋼材の開発と防食機能の解明に重要であると考えられる。

V. 結 論

本研究では、耐候性鋼表面に水溶液薄膜を形成し腐食させ、その結果形成するさび層の防食性を走査振動電極を用いて NaCl 水溶液中で評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 水溶液薄膜腐食により形成するさび層の性状と防食性には、薄膜水溶液中のイオン種が大きな影響を及ぼすことがわかった。

(2) Cr^{3+} イオンおよび SO_4^{2-} イオンを含む $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液薄膜下では、緻密で密着性が良く防食性の高いゲーサイト構造を主体とする安定さび層の育成が促進されることが考えられる。

(3) Cl^- イオンを含む水溶液薄膜下で形成したさび層は、割れを含み剥離しやすく防食性の低いさび層であった

(4) Ni^{2+} イオンが存在する場合には、形成するさび層は高い防食性を有しており、防食機能を有するゲーサイトの生成とともに、 Cl^- イオンを不活性にする効果が期待できる。

本研究は、文部省科学研究費補助金(課題番号 10750520)によってなされた。また、(株)鋼材倶楽部ならびに住友金属工業(株)のご協力をいただいた。記して感謝の意を表する。

文 献

- (1) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: *Materia Japan*, **35**(1996), 783-789.
- (2) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: *TETSU-TO-HAGANE*, **79**(1993), 69-75.
- (3) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa: *Corros. Sci.*, **36**(1994), 283-299.
- (4) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: *TETSU-TO-HAGANE*, **83**(1997), 448-453.
- (5) 伊藤 実, 宇佐見 明, 紀平 寛, 富田幸男, 重里元一, 田辺康児: *Proceedings of JSCE Materials and Environments '99*, (1999), 29-32.
- (6) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三沢俊平: *CORROSION ENGINEERING*, **47**(1998), 186-192.
- (7) M. Yamashita, H. Nagano and R. A. Oriani: *Corros. Sci.*, **40**(1998), 1447-1453.
- (8) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: *CORROSION ENGINEERING*, **43**(1994), 26-32.
- (9) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫: *Sumitomo Metals*, **47**(1995), 4-10.
- (10) 山下正人, 長野博夫, 幸 英昭, 中村 厚, 三沢俊平: *Proc. 52nd Annual Meeting of Japan Society of Civil Engineers*, Paper No. A316 (1997).
- (11) 岸川浩史, 幸 英昭, 原 修一, 神谷光昭, 山下正人: *Sumitomo Metals*, **51**(1998), 48-53.
- (12) T. Ishikawa, A. Nagashima and K. Kandori: *Journal of Materials Science*, **26**(1991), 6231-6236.
- (13) A. K. Singh, T. Ericsson, L. Häggström and J. Gillman: *Corros. Sci.*, **25**(1985), 931-945.
- (14) 松島 敏, 上野忠之: *CORROSION ENGINEERING*, **17**(1968), 458-464.
- (15) I. Matsushima and T. Ueno: *Corros. Sci.*, **11**(1971), 129-139.
- (16) JCPDS Diffraction Data, International Centre for Diffraction Data, (1995).
- (17) J. H. Johnston and N. E. Logan: *J. Chem. Soc., Dalton*, (1979), 13-16.
- (18) P. Keller: *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **113**(1970), 29-49.
- (19) A. L. Mackay: *Mineralogical Magazine*, **32**(1960), 545-557.
- (20) J. E. Post and V. F. Buchwald: *Amer. Mineralogist*, **76**(1991), 272-277.