

田園および海浜で暴露した耐候性鋼上のさび層微細構造の解析

山本 正弘*・片山 英樹*・小玉 俊明*

Microstructural Analysis of Rust Layers on Weathering Steels Exposed at Rural and Coastal Areas

Masahiro YAMAMOTO, Hideki KATAYAMA and Toshiaki KODAMA

Synopsis : Weathering steel has been widely used for the bridge materials because of its superior atmospheric corrosion resistance. It has been, however, pointed out that the amounts of corrosion are greater used in coastal area than rural area. In order to clarify the differences of corrosion resistance between rural and coastal area, rust layers were analyzed in details by combining with FIB (Focused Ion Beam) and electron microscope. Analytical results indicate as follows:

Inner layer of the rust exposed in rural area consists of multiple layers and thickness of each layer is less than $2\mu\text{m}$. These layers have different composition and degree of enrichment in alloying elements, especially chromium. Though these layers consist of mainly FeOOH fine particles, crystalline FeOOH layer exists between fine particle layers. Rust layer exposed in coastal area did not show such multiple-layer structure. The layer consists of crystalline β -FeOOH and FeOOH fine particles. The crystalline β -FeOOH is not a single crystal but is an aggregation of ordered fine rust particles. A size of the fine particles of rust exposed in coastal area is not much different from that exposed in rural area. Major differences existed are structure and packing state of fine rust particles.

Key words : atmospheric corrosion; rust; weathering steel; microstructure; electron microscope.

1. 緒言

耐候性鋼は、大気腐食環境で塗装せずに使用しても優れた耐食性を示すため、メンテナンスを低減できる鋼材として近年橋梁の素材にその適用が増加してきている¹⁾。耐候性鋼の橋梁への無塗装使用が増加してきた中で、海岸に近い環境では腐食量が増加し、層状に剥離するさびを形成することが指摘され²⁾、海浜部で優れた耐食性を示す新たな低合金鋼の開発も進んでいる^{3,4)}。

耐候性鋼が塗装せずに優れた耐食性を示す理由については、国内に導入された初期より数多くの研究がなされてきた。岡田らは、耐候性鋼のさび層を偏光顕微鏡により観察し、内層は偏光顕微鏡で消光し、外層は偏光する2層構造であることを示した⁵⁾。また、内層はX線的に非晶質なスピネル型酸化鉄層で一様に覆われており、この層に合金添加元素が濃縮しているために優れた耐食性を示すと結論づけた。

同時期に鈴木らは、屋外暴露した耐候性鋼のさびと人工的に合成したさび粒子をBET法により解析し、耐候性鋼や含銅鋼のさび粒子の比表面積が大きいことを示した⁶⁾。この結果より彼らは、さび粒子の「ちみつさ」に関して考察し、耐候性鋼が耐食性を有する理由として、さび粒子のサイズが小さく、そのすき間の体積を小さくする作用を持

つことを推定している。

その後、長期間の暴露試験材の解析が行われ、P添加した耐候性鋼では、内層と外層の界面にPの濃化層があり、これが FePO_4 で構成されていることや⁷⁾、内層がCrに一部置換された α -FeOOHにより構成されることが示された⁸⁾。さらに山下らは、スポットレーザーを用いたラマン分光法により、内層の中でも厚み方向で構造が変化していることを示した⁹⁾。

ところで、これまでの耐候性鋼のさび層に関する研究は、ちみつなさび層を有し、耐食性も優れた材料に関してのものが主体であり、現在問題となっている耐候性鋼がその性能を発揮しない場合、すなわち海岸地域でのさび層の研究は少なかった。筆者らは、海浜部での耐候性鋼の劣化挙動を明らかにするために、田園地帯で長期間暴露され保護的なさびを有する試験材を塩化物イオンが存在する溶液中に浸漬し、劣化していく過程を明らかにした¹⁰⁾。また、Rincónらは南米の各国で短期間暴露した鋼材のさび層を解析し、海岸部ではマグネタイト主体のさび層で形成され、田園地帯では α 、 γ -FeOOH主体のさびであることを示した。しかしながら、海岸部といえども、気象因子の違いによりさび層の構成が異なっていることも示している¹¹⁾。

このように、実際の海浜部で形成されたさび層と田園地帯で形成されたさび層が異なっていることはよく知られて

平成12年3月13日受付 平成12年6月1日受理 (Received on Mar. 13, 2000; Accepted on June 1, 2000)

* 金属材料技術研究所フロンティア構造材料センター (Frontier Research Center for Structural Materials, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

いるが、そのマイクロ構造の違いに関して詳細に解析した例は少なく、その差異も明確ではない。そこで本論文では、電子顕微鏡による構造解析を中心として、田園地帯並びに海浜部で比較的長期間にわたり暴露された試験片上に形成されたさび層の構造を詳細に解析した結果に関して報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

神奈川県相模原市新日本製鐵(株)旧第2技術研究所構内において、約35年間暴露試験を行った耐候性鋼(以下田園材)、並びに沖縄県宜野湾市海浜部で5年間覆い付き暴露試験を行った耐候性鋼(以下海浜材)を新日本製鐵(株)殿のご厚意によりご提供いただき、供試材とした。成分は両者ともJIS-SPA相当のP添加耐候性鋼である。

2.2 さび層のマクロな解析

供試材のさび層をはぎ取り、X線回折によりさびの構成化合物を測定した。また、さびを接着剤で固定した後、断面を研磨して光学顕微鏡により観察した。

2.3 電子顕微鏡による観察

供試材を切り取り、収束イオンビーム(FIB)加工装置により、電子顕微鏡用薄膜試験片を作製した。田園材では地鉄・さび層界面を薄膜化できたが、海浜材のさび層はもろく、地鉄界面より数十 μm 離れた部位のさび層の薄膜試験片が得られた。

作製した薄膜試験片は、電界放出型200kV透過電子顕微鏡により観察し、制限視野電子線回折により化合物同定を行った。回折像を得るためのビーム径は約1nm ϕ である。回折パターンの解析は、 αFe のパターン解析結果よりカメラ長を補正し、鉄酸化物の回折強度パターンは、EMSON-line¹²⁾のデータを用いて解析した。また、EDXにより微小部の元素分析も行った。

3. 実験結果

3.1 さび層のマクロな解析

供試材の外観写真をFig. 1に示す。田園材は表面も、ちみつなさび層に覆われ、さび層の密着性も高い。海浜材はさび層がリン片状に剥がれやすく、非常に厚いさびになっている。これらの断面写真をFig. 2に示す。田園材は厚さ約100 μm のさび層であり、小さなクラックは認められるが空隙は少ない。海浜材は厚さ約500 μm のさび層であり、内部に大きな空隙が存在している。また、海浜材のさび層中には無数のクラックが存在し、埋め込み時にできた可能性もあるが、田園材に比べ剥離しやすいさび層である。

両供試材より採取したさびのX線回折結果をFig. 3に示す。田園材は $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ のみが検出されたが、海浜材ではこれらも検出されたが、 $\beta\text{-FeOOH}$ が主成分で Fe_3O_4 も少し検出された。この結果は Cl^- イオンの多い環境では $\beta\text{-FeOOH}$ が生成しやすいというこれまでの結果と一致する¹³⁾。

3.2 田園材の電子顕微鏡観察結果

FIBにより作製した田園材の地鉄/さび層界面の薄膜試験片の全体像をFig. 4に示す。図中のAで示した部位とFの上部で色が黒く見える部位は地鉄である。Fの領域は地鉄がたこつば状に腐食し、その中にさびが詰まっている部位である。図より、さび層は複数の層状になっていることが明らかである。図中BからEは異なった層と考えられ、

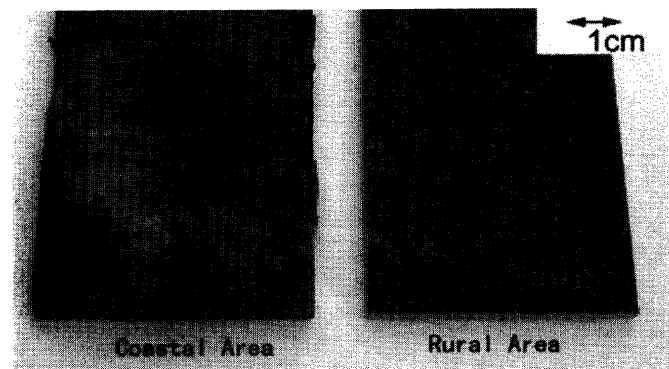


Fig. 1. Appearances of exposed samples.

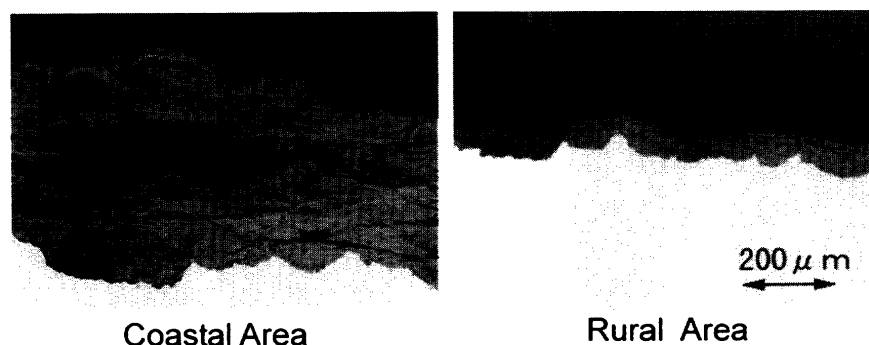


Fig. 2. Cross-section of rust layers of exposed samples.

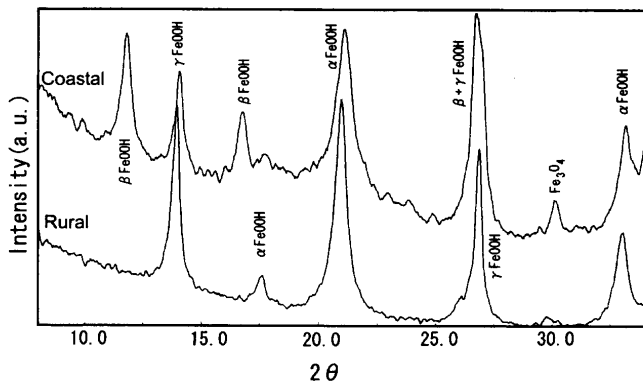


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of rust layers.

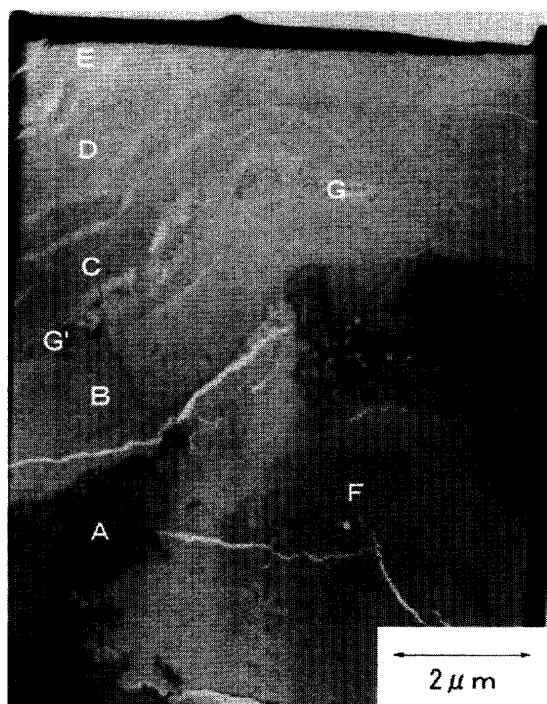


Fig. 4. TEM image of rust layer exposed in rural area.

Bが最も地鉄に近い。それぞれの層の厚みは $2\mu\text{m}$ かそれ以下である。また、図中GとG'を結ぶ層は、Bで示した層とCで示した層に挟まれ、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚みで結晶性のさび粒子が並んだ形で層を構成している。

Fig. 4中のB部を拡大した像を回折像と合わせてFig. 5に示す。図では微細な粒子が不規則に存在しているように観察され、回折像はリング状であった。電子線回折でリング状のパターンが得られるのは電子線のビーム径の範囲内で結晶性の粒子でないことを意味し、以下そのような状態を非晶質的という。

また、Fig. 4中のG部の拡大像と電子線回折によるパターンをFig. 6に示す。図の中心にあるさび粒子は幅約 $0.1\mu\text{m}$ 、長さ約 $0.6\mu\text{m}$ の大きさで、その回折パターンも結晶性であることを示している。解析した薄膜試験片の中では、図中に示した結晶が最も大きく、この層はこの結晶より小さなサイズの結晶が並んだ状態で存在していた。

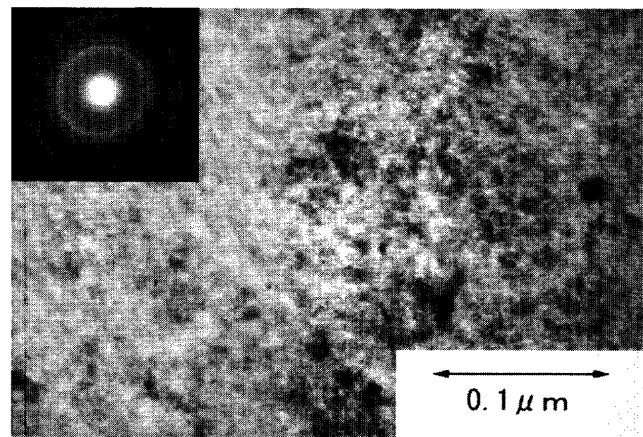


Fig. 5. Diffraction pattern and TEM high resolution image of portion B.

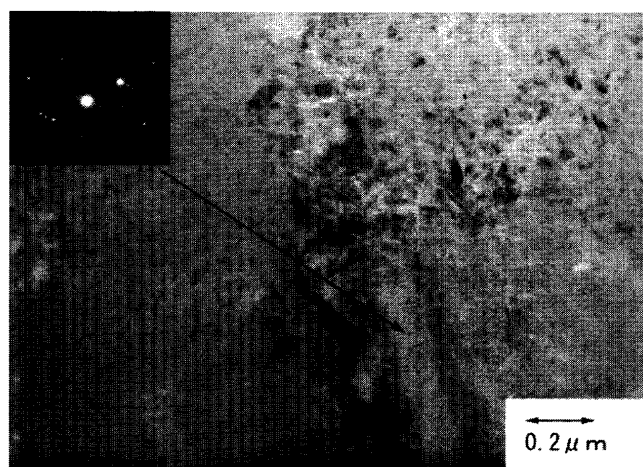


Fig. 6. Diffraction pattern and TEM high resolution image of portion G.

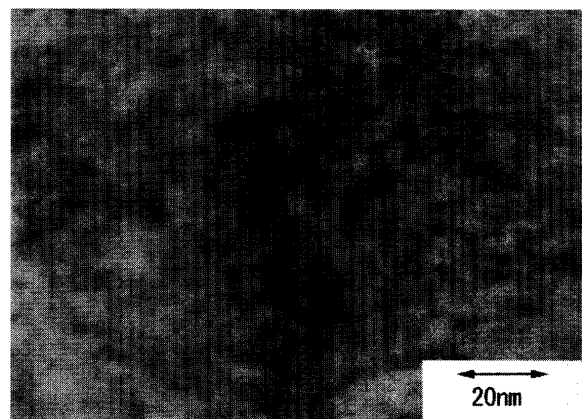


Fig. 7. TEM high resolution image of rust particles of portion B.

Fig. 5で示した領域 (Fig. 4ではB) を画像が得られる限界の50万倍に拡大して観察した結果をFig. 7に示す。図中の小さな粒子がそれぞれのさび粒子と考えられる。サイズは 10nm 以下で、形は球形か少しひずんだ球形である。それぞれの粒子の明確な輪郭は得られなかったが、図で分かるように黒っぽい部分 (粒子が密に詰まっている部分) と

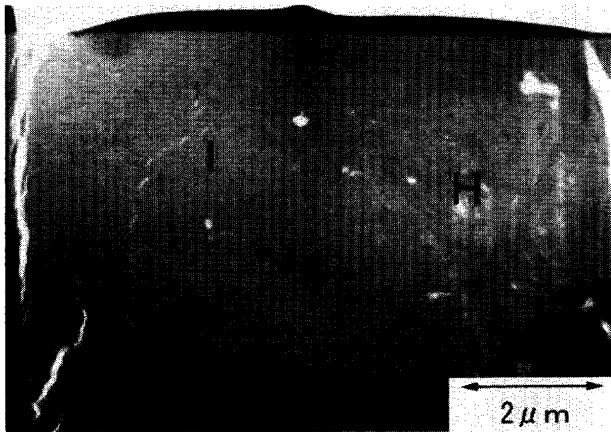


Fig. 8. TEM image of rust layer exposed in coastal area.

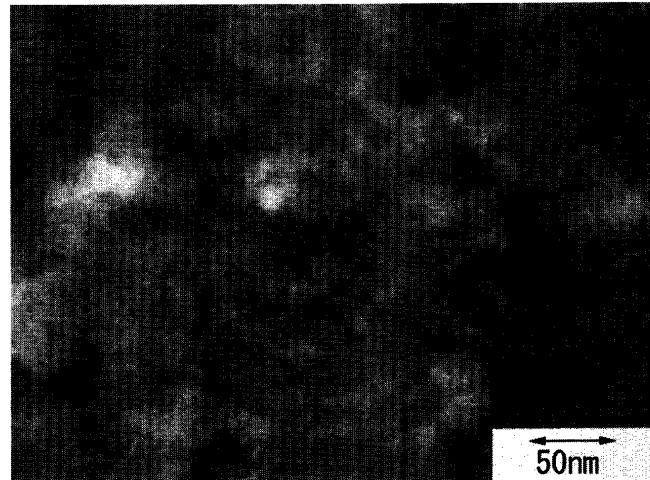


Fig. 10. TEM high resolution image of rust particles at portion I.

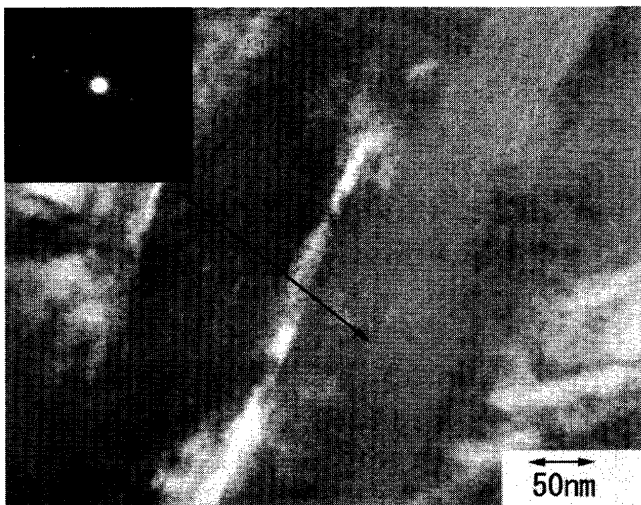


Fig. 9. Diffraction pattern and TEM high resolution image of portion H.

白っぽい部分（すき間があいた部分）が存在する。その他のCからEとFの領域でも高倍率の観察を行ったが、粒子のサイズや詰まり方などはほぼ同様であった。

3.3 海浜材の電子顕微鏡観察結果

Fig. 8は海浜材の薄膜試験片の電子顕微鏡写真である。さびがもろく、FIBによる薄膜化が難しかったために、電子顕微鏡で透過像が得られる厚みは約 $2\mu\text{m}$ 程度であった。この倍率で観察した範囲では、田園材でみられた様な多層構造は認められなかった。図中Hの部位は結晶状の粒子が存在し、Iの部位では結晶状の粒子は観察されず、均一にさびが分布している。Iの部位で得られた回折パターンはリング状であり、結晶性ではなく非晶質的であった。

Hの部位を拡大し、電子線回折パターンと合わせてFig. 9に示す。結晶状のさびは長手方向が約 $2\mu\text{m}$ 、幅方向が約 $0.2\mu\text{m}$ 程度の針状の結晶であり、これらがすき間をあけてランダムに重なって存在している。白く見える部位は結晶間のすき間で、田園材に比べて大きい。電子線回折の結果は、図に示すようにスポットがはっきりとせず、ぼやけた像が得られたため、この結晶が単結晶でないことが推定さ

Table 1. Composition of rust identified by diffraction patterns and Cr/Fe ratio of observed portion.

Portion	Structure	Cr/Fe Ratio %
A	$\alpha\text{Fe}(120)$	1.48
B	αFeOOH	2.25
C	$\alpha + \gamma\text{FeOOH}$	1.07
D	$\alpha + \gamma\text{FeOOH}$	0.88
E	$\alpha + \gamma\text{FeOOH}$	4.87
F	Magnetite + γFeOOH	1.61
G	$\alpha(-5,1,6) + \gamma(1,0,0)\text{FeOOH}$	0.83
H	βFeOOH	-
I	$\alpha + \gamma + \beta\text{FeOOH}$	-

れる。結晶部の拡大像からは、約 1nm 程度の微小粒子が長手方向に規則的に並んでいる様子が確認できた。約 1nm の大きさの粒子が観察されることは、原子の配列像ではなく数十個の原子が集合した微小粒子が規則的に配列しているものと考えられる。電子線回折でぼやけたスポットが観察されたことと、微少な粒子が並んだ状態が観察されたことより、低倍率で観察された結晶状の粒子は、 1nm 程度の微細なさび粒子が規則的に並んだ構造になっていると考えられる。

Fig. 8の非晶質的なさびが存在するI部を高倍率で観察した結果をFig.10に示す。粒子の輪郭が明瞭でないのではっきりとした像は得られなかったが、球状もしくはひずんだ球状のさび粒子が重なっている状態が観察できた。さび粒子の径は、Fig. 7で示したのものより大きなものも一部存在するが、同じ程度のサイズの粒子も多く存在し、電子顕微鏡で非晶質的と考えられる部分のさび粒子のサイズには田園材と海浜材で大きな差はない。

3.4 各部の構造解析結果

Fig. 4のAからG、並びにFig. 8のH、Iの部位における回折像の解析とEDXによる元素分析結果をTable 1に示す。AからFにおいては、Fe、O、Cr以外にS、Siが極微量検出され、H、Iでは、Fe、O以外にNa、Clに該当するピークが極微量検出されたが、それぞれ解析できるレベル以下であった。また、Cr以外の合金添加元素、Cu、Ni、Pのピークはいずれ

の部位でも検出されなかった。表では、Fe以外で解析できたCrに関してFeとの原子比率を%で示している。

Aの部位は、 α -Feであり、Crの原子比率は1.48%で、実際の添加量約0.5%よりは少し大きい、解析の誤差も含め、添加した量が検出されていると考えられる。B層は地鉄に最も近いさび層であり、 α -FeOOHで構成され、Crの原子比率は2.25%で地鉄より濃化している。また、C層では α -FeOOHと γ -FeOOHで構成され、Crの原子比率は1.07%で濃化度合いが低い。今回の解析で地鉄より最も離れた層であるE層のCr濃化度合いが原子比率4.9%と最も高かった。結晶性のG層では α -FeOOHと γ -FeOOHの結晶がそれぞれ検出された。これはさび粒子の結晶が小さく、2つの結晶にまたがって電子線が照射されたためと考えられる。またこの結晶性の部位のCr原子比率は計測した中で最も低かった。

また、海浜材のさびにおいては、結晶が認められた領域Hでは β -FeOOHのみが検出された。非晶質的な領域Iでは α , β , γ -FeOOHがそれぞれ検出された。

4. 考察

4.1 田園材のさび層

FIBによる薄膜加工ではイオンビームで両面を研削するため、薄膜試験片に厚みの差が生じないため、すじ状の色の違いはさび層の中に組成もしくは密度の違う層が存在するためと考えられる。これまで耐候性鋼で保護性を持つさび層は2層構造を取ることが示されていたが^{5,8)}、今回の結果より、内層と考えられていた層は1つの層ではなく非常に薄い複数の層で構成されていることが分かった。これらの層の厚みが2 μ m程度であること、さび層全体の厚みが100 μ m程度で内層はその約半分であること、また今回観察した供試材が約35年間暴露されていたこと等から、これらの層は、1年間に1層から数層形成されていて、形状的にも樹木の年輪に似ている。大気腐食における環境変化は、1日の気温と湿度の変化、年間の気候変化、大気飛来物質などの長期的変動などがある。今回の結果からは、これらの層が形成された過程を断定することはできないが、層の数や厚みから考えて、年間の気候変化によると考えるのが妥当である。

Table 1に示したように、各層は組成的に異なっており、B層のように α -FeOOHのみの層もあれば、 γ -FeOOHと共存している層もある。長野らは、常温で生成するさびの最終安定物質が α -FeOOHであると考え、時間の経過とともに変化するとしている¹⁴⁾。今回の結果でも、地鉄に近いB層が α -FeOOHを主体として構成されているため、その考えを指示することもできる。しかしながら、さびの生成過程で、内側のさびが最も古く形成されたものか、最も新しく形成されたものかは、これまでの研究で明らかにされて

おらず、仮に外側の層が古いさび層とすれば、 γ -FeOOHも数十年のオーダーでは安定に存在する化合物であることになる。また、今回の観察で、地鉄に挟まれた「たこつぼ」状の部分から γ -FeOOHとマグネタイトが検出され、 α -FeOOHは検出されていない。そのため、長期間でこれらのさびが α -FeOOHに変化するとは考えにくい。いずれにしても、さび層が形成される時間的推移を今後検討していく必要がある。

また、Fig. 4中のGの層は、さびの小さな結晶粒子が並んだ状態になっている。その上下の層が非晶質的であるため、この層の形成過程で上下の層と異なる環境になっていたものと推定される。人工さびを合成し、大気腐食で生じたさびと比較する研究は詳細に進められており、溶液の組成やpHにより生成される化合物が異なることや添加イオン種の違いにより結晶のサイズが異なることが知られている^{15,16)}。単結晶が並んだ層と非晶質的な層が同一の時期に形成されたとは考えにくく、これらの層の形成した時期が異なり、かつその時の環境条件が違っていたと推定される。そして、この様な微細な結晶性の層が長い年月暴露された供試材より認められることは、一度形成されたさび層が再溶解を経て他の構造に変態した結果とは考え難く、一度形成されたマイクロなさび層は、数十年オーダーの期間ではほとんど変化せずに存在していることが示唆される。

さらに、Fig. 4中のFで示した「たこつぼ」状の部位では、 Fe_3O_4 が γ -FeOOHとともに存在していた。ただし、この部位でも結晶状の粒子は認められず、Fig. 7に示したような10nm以下の粒子のみであった。酸化数の低い2価のFeイオンを含む Fe_3O_4 が地鉄に近い部位で検出されたことは熱力学的にも妥当な結果と考えられる。

今回の解析結果で、Crの濃化度合いは層ごとに異なっており、それが連続的でないことが特徴的である。また、解析した部位の中で地鉄より離れた層で最も濃化度合いが高かった。また、結晶性の粒子が存在する領域ではCrは濃化していない。これは幸らが示したCrの存在により、錆の粒子が微細化する結果に対応している¹⁷⁾。さらに彼らが提案するカチオン透過性能を発揮する場合、界面より離れた層に存在することは意味が大きく、耐候性鋼の耐食性が発揮できる要因の一つであろう。しかしながら、Crが逆にバルクより少なくとも微細な粒子で構成される層が存在していることや、層ごとにCr濃化度合いが異なること、また、界面より離れた層でCr濃度が高かったことに関しては、今回の結果だけで説明することは不十分で、今後の詳細な検討が必要である。

また、紀平らの示したPの濃化層³⁾は、内層・外層の界面近傍と考えられ、今回の解析領域より離れた部位にあたる。FIBを用いた解析をその領域において行うことでさび層の微細構造がより明らかにできるものと予想される。

さらに、地鉄とさび層の界面を詳細に観察してみたが、

Table 2. Summary of analytical results.

Exposed Area	XRD	Portion	TEM image x8,000	TEM image x100,000 >	Electron Diffraction	Cr Enrichment
Rural	α, γ	E	Uniform layer (1 μm)	Fine particles ($\sim 10\text{nm}$)	Ring, α, γ	\uparrow
		D	Uniform layer (2 μm)	Fine particles ($\sim 10\text{nm}$)	Ring, α, γ	\downarrow
		C	Uniform layer (1 μm)	Fine particles ($\sim 10\text{nm}$)	Ring, α, γ	\downarrow
		G	Crystals (0.5 $\mu\text{m} <$)	Crystals (0.1x0.6 $\mu\text{m} <$)	Spot, α, γ	\downarrow
		B	Uniform layer (2 μm)	Fine particles ($\sim 10\text{nm}$)	Ring, α	\uparrow
		F	Uniform layer	Fine particles ($\sim 10\text{nm}$)	Ring, M, γ	± 0
Coastal	α, β, γ, M	A	Crystalline Fe	-	Spot, αFe	± 0
		H	Crystal (1 $\mu\text{m} >$)	Crystals consist of fine particles ($\sim 1\text{nm}$)	Blurred spot, β	N.D.
		I	Uniform layer (2 $\mu\text{m} >$)	Fine particles ($\sim 20\text{nm}$)	Ring, α, γ	N.D.

α ; αFeOOH , β ; βFeOOH , γ ; γFeOOH , M; Fe_3O_4 , XRD; X-ray diffraction
Cr Enrichment; \uparrow Enriched, \downarrow Decreased, ± 0 Same as bulk composition, N.D. Not detected

今回の結果では、山下らが呼んだIn-Vitalな層の存在¹⁸⁾は確認できなかった。電子顕微鏡では実際のさび層のごく一部しか観察できないので、今後より多くの解析結果を総合的に判断していく必要があると考える。

4.2 海浜材のさび層

海浜材のさび層では、比較的大きな結晶性のさび層と微細粒子で構成されるさび層が検出された。結晶性のさび層は、 $\beta\text{-FeOOH}$ で構成され、それ自身が単結晶ではなく、1 nm程度の微細なさび粒子が規則的に並んだ状態であった。この様なさび結晶が形成されることは、さびコロイドの凝集過程とそれに及ぼすCl⁻イオンの影響と考えられる。また、微細粒子で構成される層Iでは、さびの粒子サイズは田園材に比較して倍程度の違いしかなく、さび粒子の大きさが特に異なっていることは認められなかった。

以上、電子顕微鏡により解析した結果をまとめると、海浜材のさびと田園材のそれとでは、さびを構成する最も小さな粒子の大きさは数 nm から数十 nm で、両者の違いは少ない。それよりは、さび粒子の構造、すなわち海浜材に $\beta\text{-FeOOH}$ が存在することや、田園材のごく薄い層からなる多層構造になっていること、並びに海浜材で微細なさび粒子が結晶的に並んでいることなどのさび粒子の詰まり方の違いが大きい。

5. 結言

田園地帯と海浜地帯で形成された耐候性鋼のさびのミクロな構造を電子顕微鏡による解析を中心として行った。

今回得られた結果を、Table 2にまとめた。これらの解析により明らかになったことを以下にまとめる。

(1) 田園地帯で長期間暴露された耐候性鋼の内層は、単純な1層構造ではなく、2 μm 以下の多数の層により構成される。

(2) これらの層は構造も異なり、合金添加元素のCrの濃化度合いも層ごとに異なっていて、隣り合う層でも濃化している層と減少している層が存在する。また一部には結晶性の層も存在し、さび層が形成された時の環境因子の違いが影響していると推定される。

(3) 海浜部で暴露された耐候性鋼上の浮きさびにはミクロな層構造は認められず、微細なさび粒子が結晶的に配列した $\beta\text{-FeOOH}$ と微細なさび粒子がランダムに集まった層により構成される。これらのさびを構成する最小のさび粒子の大きさには田園地帯のものと違いは少なく、さび粒子の構造とさび粒子の詰まり方に差異が大きい。

本研究にあたり、暴露試験材の提供にご協力いただいた元新日本製鐵鉄鋼研究所(現:日鐵テクノリサーチ)加藤忠一氏、FIBによる加工と電子顕微鏡の観察に関し、ご指導・ご協力いただいた日立サイエンスシステムズ、植木泰光氏、電子線回折の解析をご指導いただいた日鐵テクノリサーチ、船木秀一氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M.Yamamoto and T.Kodama: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 155.
- 2) 建設省土木研究所, (社) 鋼材倶楽部, (社) 日本橋梁建設協会: 耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX), 土木研究所, つくば, (1993).
- 3) H.Kihira, S.Ito, S.Mizoguchi, T.Murata, A.Usami and K.Tanabe: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 30.
- 4) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 111.
- 5) H.Okada, Y.Hosoi, K.Yukawa and H.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 355.
- 6) I.Suzuki, N.Masuko and Y.Hisamatsu: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **19** (1970), 79.
- 7) H.Kihira, S.Ito and T.Murata: *Corros. Sci.*, **31** (1990), 77.
- 8) T.Misawa, M.Yamashita, K.Matsuda, H.Miyuki and H.Nagano: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 69.
- 9) M.Yamashita, H.Miyuki, H.Nagano and T.Misawa: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 448.
- 10) H.Katayama, M.Yamamoto and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 41.
- 11) A.Rincón, O.T. de Rincón, C.Haces, N.R.Furet and F.Corvo: *Corrosion*, **53** (1997), 835.
- 12) EMSONline: <http://cimewww.epfl.ch/CIOL/ems.html>
- 13) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 45.
- 14) H.Nagano, M.Yamashita and S.Sizuki: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **44** (1995), 1314.
- 15) T.Misawa, K.Hashimoto and S.Shimodaira: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **23** (1974), 23.
- 16) N.Masuko and Y.Hisamatsu: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **17** (1968), 465.
- 17) H.Miyuki, M.Yamashita, M.Fujikawa and T.Misawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 186.
- 18) M.Yamashita, H.Miyuki, H.Nagano and T.Misawa: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 36.