



溶解度計算により推定した亜鉛めっき鋼板 腐食生成物中の保護皮膜成分

田村 紘基*

A Protective Film Component among Corrosion Products on Galvanized Steels Estimated
by Solubility Calculations

Hiroki TAMURA

Synopsis : Galvanized steels are used extensively in atmospheric environments because of their high resistance to corrosion as well as their low cost of production. The corrosion resistance arises from the slow corrosion rate of the zinc layer that covers the steel (coating and shielding effect) and the low corrosion potential of zinc which keeps the steel under a reducing condition as long as zinc remains (sacrifice effect). However, detailed examination of the corrosion processes has shown that galvanized steels exhibit some corrosion resistance after the disappearance of metal zinc by corrosion. This effect has been ascribed to a protective nature of corrosion products from the zinc layer. It is important to establish the protective components of corrosion products for the elucidation of corrosion mechanisms and for the development and improvement of corrosion protection technologies. In this investigation, zinc oxide, zinc carbonate, basic zinc carbonate, and zinc ferrite were chosen as model corrosion products, it was noted that protective films must have very low solubilities and very low dissolution rates for them to persist, and their dissolution properties were examined by solubility calculations. The solubilities of zinc oxide, zinc carbonate, and basic zinc carbonate are similar and very large, indicating that these would be dissolved away in atmospheric environments. A further corrosion product, zinc ferrite, is not a major component, but can be formed as a thin layer by the corrosion of the zinc-steel alloy phase. The solubility product of zinc ferrite was estimated from thermodynamic data and its solubility was calculated. The solubility is very small and it can be concluded that zinc ferrite is the most likely protective film component among the zinc compounds described above.

Key words : galvanized steel; corrosion; protective film; zinc ferrite; dissolution; solubility.

1. 緒言

亜鉛めっき鋼板は、大気環境下で最も実用的な鉄鋼材料として一般的に使用されている。これは亜鉛めっきが、経済性に優れるのみならず、鉄鋼の保護のために優れた機能をもっていることによる。その保護機能は次のような亜鉛の特性に由来している。まず、亜鉛の腐食速度は鉄鋼に比べて極めて遅い。このため金属亜鉛が鉄鋼表面を長期にわたり被覆し、大気から鉄鋼を遮蔽する（被覆遮蔽効果）。次に、亜鉛の腐食電位が鉄鋼のそれよりも低いことがあげられる。腐食はまず電位の低い亜鉛において起こるが、たとえそのために一部被覆が破れ鉄鋼が露出したとしても、亜鉛が残存する限り電位は亜鉛の腐食電位に保たれ、金属鉄は腐食しない（犠牲防食効果）。以上の二つは、古くから亜鉛めっきによる鉄鋼の保護効果としてよく知られている¹⁾。しかし、さらに詳細に腐食挙動を検討したところ、金属亜鉛が腐食により消失した後も腐食抑制効果の持続することがわかった²⁾。これは、亜鉛めっき層の腐食生成物が皮膜となって保護効果を発揮するためと考えられている。

腐食生成物の皮膜による保護効果は、Fig. 1 に示すように皮膜が腐食反応過程のいずれかを抑制するためとして説明できる³⁾。すなわち、金属表面の腐食領域では金属Mがアノード酸化により金属イオン M^{2+} として溶液中に溶けだし、それが酸化物や難溶性の塩として析出し皮膜を形成する。一方、金属イオンを溶出しない部分は薄い不働態皮膜に覆われ、分子状酸素が金属から電子を受け取り、カソード還元によって水酸化物イオンを生ずる。このカソード反応とアノード反応はカップルし、系全体の電気的中性が保たれる。したがって、不働態皮膜が大きな電気抵抗をもち電子の通過が阻止されれば腐食は停止する。溶液側では、腐食によりアノード室に M^{2+} の生成によるプラス電荷、カソード室に水酸化物イオンの生成によるマイナス電荷が生ずるので、皮膜を横切ってカチオン C^+ とアニオン A^- が移行して各室の電気的中性を維持する。したがって、皮膜がイオン透過性をもたないならば、腐食はやはり停止する。これから、腐食生成物の皮膜の電子伝導性やイオン透過性を小さな値に制御できれば保護皮膜とすることができると考えられる。しかし、腐食生成物の皮膜は溶液への溶解度をもち、溶液と平衡を保つように溶解するので、その

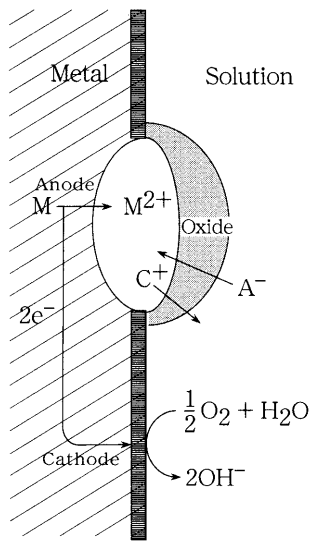


Fig. 1. Corrosion processes of metal at the metal-aqueous solution interface.

持続性や安定性も考慮しなければならない。つまり、初め保護皮膜が生成しても、その後腐食反応が抑制されると金属イオンや塩基が十分供給されないの、外部から皮膜成分の補給がない限り皮膜は溶け去り、再び腐食が起こる。したがって、保護皮膜としては腐食が抑制されても皮膜が維持持続されること、すなわち溶解度が小さく溶解反応速度が小さいことが必要で、これはすべてに優先する必須の特性である。そこで、保護皮膜の重要な特性評価の一つとして金属酸化物の酸溶解反応が研究されている⁴⁻¹⁴⁾。

亜鉛めっき鋼板の腐食生成物の主要成分として(水)酸化亜鉛、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、塩基性硫酸亜鉛、塩基性塩化亜鉛などが知られている¹⁵⁾。腐食生成物中の保護機能をもつ成分を突き止めることは、防錆機構の解明ならびに防錆技術の改善、開発のために重要である。このため本研究では、保護機能をもつ候補物質としてこれらの化合物とともに亜鉛フェライトを選び、水への溶解度を計算し溶解反応特性を評価した。その結果から保護皮膜となりうる成分を推定した。

2. 方法

2.1 亜鉛めっき鋼板腐食生成物

亜鉛めっき層の腐食生成物として、一般的に知られている酸化亜鉛 (ZnO)、炭酸亜鉛 (ZnCO₃)、塩基性炭酸亜鉛 (Zn(OH)_{1,2}(CO₃)_{0,4})¹⁵⁾ を選んだ。腐食生成物中に多量に含まれる成分ではないが、亜鉛-鉄合金相の腐食によって生成する可能性のある成分として亜鉛フェライト (ZnFe₂O₄) についても検討した。

2.2 溶解度の計算

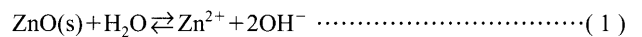
これらの物質と水酸化鉄(III)の溶解度積、二酸化炭素の気液分配平衡定数 (Henry 定数)、炭酸の解離定数、溶存亜鉛

鉛錯体および溶存鉄錯体の安定度定数など各種平衡定数については、亜鉛フェライトの溶解度積以外 Aquatic Chemistry, 2nd Ed.¹⁶⁾ 所載の値を採り、本研究の定義に合わせて換算した。亜鉛フェライトの溶解度積については報告値がないので、熱力学データ^{17,18)} から推算した。これらの平衡定数値から各腐食生成物の溶解度を pH の関数として計算した。

3. 結果

3.1 酸化亜鉛の溶解度

酸化亜鉛の溶解反応平衡式は次式で与えられる。



溶解度積 $K_{s, \text{ZnO}}$ の定義とその値は次式のようにになる¹⁶⁾。

$$K_{s, \text{ZnO}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16.6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \dots\dots\dots (2)$$

水中で亜鉛イオンはアコイオン Zn^{2+} の他次式に示す種々のヒドロキソ錯体の形で溶存し、それらは $\beta_{1, \text{Zn}} \sim \beta_{4, \text{Zn}}$ の安定度定数をもつ¹⁶⁾。

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{ZnOH}^+, \\ \beta_{1, \text{Zn}} &= [\text{ZnOH}^+]/([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]) \\ &= 10^{5.04} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2(\text{aq}), \\ \beta_{2, \text{Zn}} &= [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]/([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2) \\ &= 10^{11.1} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_3^-, \\ \beta_{3, \text{Zn}} &= [\text{Zn(OH)}_3^-]/([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3) \\ &= 10^{13.6} \text{ mol}^{-3} \text{ dm}^9 \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-}, \\ \beta_{4, \text{Zn}} &= [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]/([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4) \\ &= 10^{14.8} \text{ mol}^{-4} \text{ dm}^{12} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

酸化亜鉛の溶解度 S は、溶存亜鉛化学種の濃度の総和として次式のように表せる。

$$\begin{aligned} S &= [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] \\ &\quad + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

次の手順により酸化亜鉛の溶解度を計算した。

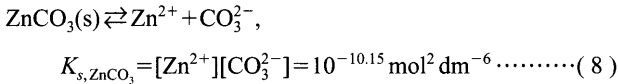
1. pH を指定し水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を定める。
2. 水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ から水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を定める。
3. (2) 式から亜鉛アコイオン濃度を求める。
4. (3)~(6) 式から各ヒドロキソ錯体の濃度を求める。

5. 溶存亜鉛化学種全濃度として(7)式により溶解度 S を計算する。

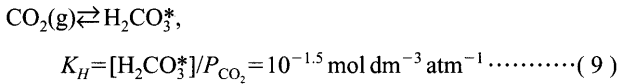
pHの関数として計算した酸化亜鉛の溶解度を Fig. 2 に示す。酸化亜鉛の溶解度はpHとともに低下し、pH 9~10でほぼ一定になり、より高いpHで再び溶ける。

3.2 炭酸亜鉛の溶解度

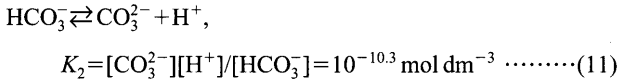
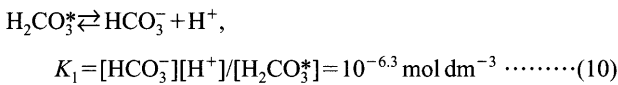
炭酸亜鉛の溶解反応と溶解度積は次式で与えられる¹⁶⁾。



この溶解反応には、気相の二酸化炭素と水中の炭酸化学種が関与することを考慮する。まず二酸化炭素の気液平衡はHenryの定数 K_H によって次式のように定義される¹⁶⁾。



ここで P_{CO_2} は大気中の二酸化炭素分圧で $10^{-3.5} \text{ atm}$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ は溶存二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と炭酸 H_2CO_3 の濃度の和で、大気と平衡にある水では $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である。水中の炭酸化学種の酸解離平衡は次式で与えられる¹⁶⁾。



(9)~(11)式を組み合わせると

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 K_2 K_H P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \dots\dots\dots(12)$$

いま、系は大気に開放されているものとすれば、大気中の二酸化炭素分圧は一定だから、(12)式から炭酸イオン濃度はpHのみによって定まることがわかる。

次の手順により溶解度を計算した。

1. pHを指定し水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を定める。
2. (12)式から炭酸イオン濃度を求める。
3. (8)式から亜鉛アコイオン濃度を求める。
4. (3)~(6)式から各ヒドロキソ錯体の濃度を求める。
5. 溶存亜鉛化学種全濃度として(7)式により溶解度 S を計算する。

計算結果を Fig. 2 に示す。炭酸亜鉛の溶解度はpHとともに低下し、pH 9~10でほぼ一定になり、より高いpHで再び溶ける。

3.3 塩基性炭酸亜鉛の溶解度

溶解反応と溶解度積は次のとおりである¹⁶⁾。

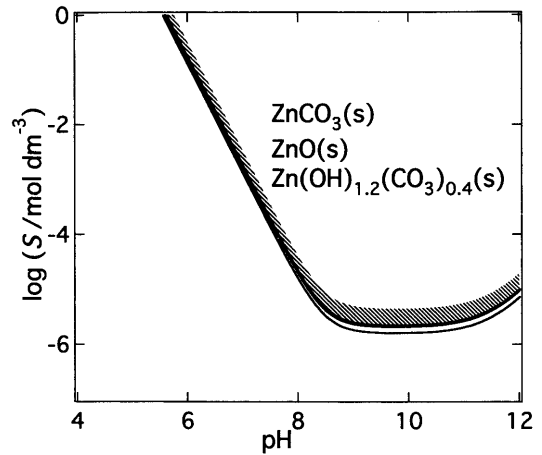
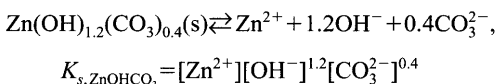


Fig. 2. Solubilities of zinc oxide, zinc carbonate, and basic zinc carbonate as a function of pH. Curves: ZnCO₃(s) (top), ZnO(s) (middle), and Zn(OH)_{1.2}(CO₃)_{0.4}(s) (bottom)

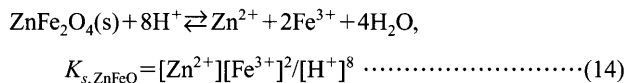
$$= 10^{-14.2} \text{ mol}^{2.6} \text{ dm}^{-7.8} \dots\dots\dots(13)$$

塩基性炭酸亜鉛の溶解度 S は、指定した pH について水酸化物イオン濃度と炭酸イオン濃度を(13)式に代入して亜鉛アコイオン濃度を計算し、(3)~(6)式から各ヒドロキソ錯体濃度を求め、(7)式により溶存亜鉛化学種濃度の総和を取ることによって求めた。

計算結果を Fig. 2 に示す。塩基性炭酸亜鉛の溶解度はpHとともに低下し、pH 9~10でほぼ一定になり、より高いpHで再び溶ける。

3.4 亜鉛フェライトの溶解度

溶解反応と溶解度積は次のように定義できる。



この溶解反応の標準Gibbs自由エネルギー変化 ΔG° は、各成分の標準生成自由エネルギー G_f° から次式により求められる。

$$\Delta G^\circ = G_f^\circ \text{Zn} + 2G_f^\circ \text{Fe} + 4G_f^\circ \text{H}_2\text{O} - G_f^\circ \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - 8G_f^\circ \text{H} \dots\dots\dots(15)$$

化学便覧¹⁷⁾ から $G_f^\circ \text{Zn} = -147 \text{ kJ/mol}$ 、 $G_f^\circ \text{Fe} = -4.7 \text{ kJ/mol}$ 、 $G_f^\circ \text{H}_2\text{O} = -237 \text{ kJ/mol}$ 、 $G_f^\circ \text{H} = 0$ 、他の文献¹⁸⁾ から $G_f^\circ \text{ZnFe}_2\text{O}_4 = -1063.5 \text{ kJ/mol}$ 。したがって、 $\Delta G^\circ = -40.9 \text{ kJ/mol}$ 。これから

$$K_{s,\text{ZnFeO}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15}$$

$$= 1.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15}$$

溶解度を計算するために、フェライトと平衡にある亜鉛イオンと鉄イオンの濃度は水酸化亜鉛や水酸化鉄(III)の溶解度より小さい、すなわち水酸化亜鉛や水酸化鉄(III)の析出は起こらないものと仮定する。

フェライトの溶解度を S とすれば、(7)式から得られる溶存亜鉛化学種全濃度は溶解度 S に等しい。したがって、

$$[Zn^{2+}] = S / (1 + \beta_{1,Zn}[OH^-] + \beta_{2,Zn}[OH^-]^2 + \beta_{3,Zn}[OH^-]^3 + \beta_{4,Zn}[OH^-]^4) \dots\dots\dots(16)$$

鉄イオンは、アコイオン Fe³⁺ の他次式に示す種々のヒドロキソ錯体の形で溶存し、それらは β_{1,Fe} ~ β_{4,Fe} の安定度定数をもつ¹⁶⁾。

$$Fe^{3+} + OH^- \rightleftharpoons FeOH^{2+},$$

$$\beta_{1,Fe} = [FeOH^{2+}] / ([Fe^{3+}][OH^-]) = 10^{11.8} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \dots\dots\dots(17)$$

$$Fe^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+,$$

$$\beta_{2,Fe} = [Fe(OH)_2^+] / ([Fe^{3+}][OH^-]^2) = 10^{22.3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^6 \dots\dots\dots(18)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3(aq),$$

$$\beta_{3,Fe} = [Fe(OH)_3(aq)] / ([Fe^{3+}][OH^-]^3) = 10^{30} \text{ mol}^{-3} \text{ dm}^9 \dots\dots\dots(19)$$

$$Fe^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_4^-,$$

$$\beta_{4,Fe} = [Fe(OH)_4^-] / ([Fe^{3+}][OH^-]^4) = 10^{34.4} \text{ mol}^{-4} \text{ dm}^{12} \dots\dots\dots(20)$$

溶存鉄化学種全濃度は 2S に等しいので、

$$[Fe^{3+}] = 2S / (1 + \beta_{1,Fe}[OH^-] + \beta_{2,Fe}[OH^-]^2 + \beta_{3,Fe}[OH^-]^3 + \beta_{4,Fe}[OH^-]^4) \dots\dots\dots(21)$$

これらの亜鉛アコイオンと鉄アコイオンの濃度 (16), (21) 式をフェライトの溶解度積の式 (14) に代入することにより

$$S = \{K_{s,ZnFeO}[H^+]^8 (1 + \beta_{1,Zn}[OH^-] + \beta_{2,Zn}[OH^-]^2 + \beta_{3,Zn}[OH^-]^3 + \beta_{4,Zn}[OH^-]^4) (1 + \beta_{1,Fe}[OH^-] + \beta_{2,Fe}[OH^-]^2 + \beta_{3,Fe}[OH^-]^3 + \beta_{4,Fe}[OH^-]^4)^2 / 4\}^{1/3} \dots\dots\dots(22)$$

フェライトの溶解度を (22) 式により pH の関数として計算した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 には、先に計算した酸化亜鉛、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛の溶解度も示す。フェライトの溶解度は pH 8.6 で最小になり、いずれの pH においても酸化亜鉛、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛の溶解度よりはるかに小さい。

酸化亜鉛の溶解度はフェライトと溶解平衡にある亜鉛イオン濃度よりはるかに大きく、水酸化亜鉛の溶解度はこれよりさらに大きいものと考えられる。また水酸化鉄(III)の溶解度を溶解度積の値 (K_{s,Fe(OH)₃} = 10^{-38.7} mol⁴ dm⁻¹²)¹⁶⁾ に基づいて計算したところ、やはりフェライトと平衡にある鉄イオン濃度より大きかった。したがって、フェライトの溶解平衡条件下では水酸化亜鉛と水酸化鉄(III)は析出しなしいとした上記の仮定は満足されている。

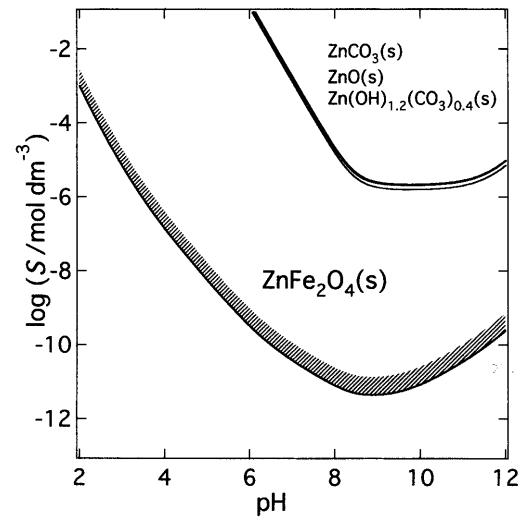


Fig. 3. Solubility of zinc ferrite as a function of pH.

4. 考察

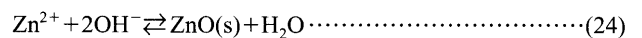
酸化亜鉛、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛および亜鉛フェライトが保護皮膜として安定に存在する可能性について検討する。

大気中の二酸化炭素と平衡にある純水中では (10) 式の反応が主体で、水素イオン濃度は炭酸水素イオン濃度に等しいものと近似できる。さらに (9) 式から [H₂CO₃*] = 10⁻⁵ mol dm⁻³ だから、純水の pH は 5.7 と計算できる。しかし実験室の蒸留水の pH は、室内で用いる塩酸や硝酸など揮発性の酸の蒸気の影響で 5 前後を示すことが多い。環境中の水についても、硫黄酸化物、窒素酸化物などによる汚染のため 5 以下の pH を示すことが珍しくない。亜鉛の腐食生成物である酸化亜鉛、炭酸亜鉛および塩基性炭酸亜鉛がそのような水と接触すると、その溶解度は 1 mol dm⁻³ を超える (Fig. 2)。これは極めて大きな値で、これらの腐食生成物は、雨水にあたりたり、流水に触れると簡単に洗い落とされてしまうものと考えられる。

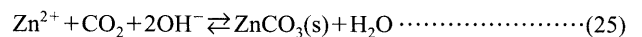
次に、これらの化合物が持続して存在する条件について考える。金属亜鉛は次式により酸化される。



このとき亜鉛イオンとともに水酸化物イオンが生成することがわかる。ついで、次式により酸化亜鉛あるいは炭酸亜鉛が析出する。

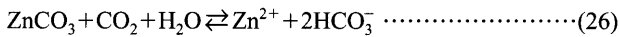


または



これから、酸化亜鉛は水酸化物イオンによって直接、炭酸亜鉛は二酸化炭素が水酸化物イオンによって炭酸イオンへ

中和されることによって析出することが明らかである。二酸化炭素があっても塩基がなければ、炭酸亜鉛は次式のように二酸化炭素によって溶解する。



このように亜鉛の酸化物や炭酸塩が持続的に存在するためには亜鉛イオンとともに塩基が存在しなければならない。しかし上記のように、環境としての大気や水からは二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸の供給はあっても塩基の供給は期待できず、また金属上でも酸素の供給がない箇所では腐食が起こらず塩基と金属イオンが供給されない。つまり、これらの化合物は、その大きな溶解反応を上回る激しい腐食反応により構成成分の補給を受けて存在しており、腐食を抑制しているとは言えない。

以上から、亜鉛の酸化物や炭酸塩が鉄鋼の効果的な保護皮膜になることは考え難い。

Fig. 3 から、亜鉛フェライトは酸化亜鉛や炭酸亜鉛より遥かに小さい溶解度をもつことが明らかである。フェライトは、溶解度が小さいので腐食反応が停止しても長期間維持されるものと考えられ、酸化亜鉛や炭酸亜鉛に比べ、少なくとも保護皮膜としての安定性あるいは持続性については優れている。そこで亜鉛めっき鋼板の腐食によって亜鉛フェライト皮膜が形成される可能性について検討した。

2価重金属イオン M^{2+} を含む鉄(II)塩水溶液にアルカリを加え、生じた水酸化物ゲルを空気によって数十°Cで穏やかに酸化するとスピネル型フェライト MFe_2O_4 が生成する¹⁹⁾。その溶解度が小さいのでこの反応は廃水からの重金属イオンの除去処理に応用される²⁰⁻²¹⁾。また原子炉冷却水系の放射化の原因として、鉄鋼の腐食により溶出した鉄(II)イオンと放射性コバルト(II)イオンからコバルトフェライトを形成することが考えられ、コバルトイオンの共存下で水酸化鉄(II)ゲルを硝酸塩で酸化してコバルトフェライトを合成し、反応条件と組成、粒子サイズ、粒子形態との関係が検討された²²⁾。

亜鉛-鉄鋼界面の合金相が酸素により腐食するとき、金属亜鉛は亜鉛イオンとともに水酸化物イオンを生成する(23)式。金属鉄も同様に鉄(II)イオンと水酸化物イオンを生成し、したがってこの系は亜鉛イオンおよび鉄(II)イオンのアルカリ溶液と見なせ、湿式のフェライト生成反応系に類似している。空気により鉄(II)水酸化物ゲルが酸化されれば、共存する亜鉛イオンを取り込んでフェライト化するであろう。亜鉛フェライトは、これまで亜鉛めっき鋼板の主要(多量)腐食生成物とは認められていないが¹⁵⁾、薄い合金相の厚さに対応しごく薄い皮膜として存在している可能性がある。その量が少ないとしても、防食に果たす役割が小さいとは限らない。例えば鉄の不動態皮膜は、数ナ

ノメートルの厚さしかもたずそのキャラクタリゼーションは容易ではないが、保護効果は極めて大きい。

耐候性鋼は銅などの金属との合金で、そのさびが大きな保護性をもつことを利用している。このような合金金属イオン存在下で生成したさびは、微粒子化し、結晶化しにくいことが明らかにされている^{23,24)}。コバルトフェライトの合成でも、対応する条件下で生成するマグネタイトに比べ粒子サイズははるかに小さいことがわかった²²⁾。このような腐食生成物は、緻密な皮膜を形成することにより鉄鋼に対し大きな保護性を発揮するものと考えられる。

亜鉛フェライトが実際に大きな保護機能をもつかどうかは今後の検討課題であるが、本研究では、亜鉛めっき鋼板の腐食生成物のうち、亜鉛フェライトは溶解度が最も小さく、保護皮膜としての安定性、持続性の条件を最もよく満足することを示した。

本研究は、日本鉄鋼協会「表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会(主査:水流 徹)」の援助を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 防食技術便覧, 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 233.
- 2) S.Fujita and H.Kajiyama: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 115.
- 3) 佐藤教男: 電極化学(下), 日鉄技術情報センター, 東京, (1994), 374.
- 4) J.W.Diggel: *Oxides and Oxide Films*, Vol. 2, ed. by A.J.Bard, Marcel Dekker, New York, (1973), 281.
- 5) M.A.Blesa, P.J.Morando and A.E.Regazzoni: *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1994), 13.
- 6) R.M.Cornell and U.Schwertmann: *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, (1996), 267.
- 7) H.J.Engell: *Z. Phys. Chem.*, **7** (1956), 158.
- 8) R.Furuichi, N.Sato and G.Okamoto: *J. Jpn. Chem. Soc.*, **68** (1965), 1178.
- 9) D.A.Vermilyea: *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1067.
- 10) M.Seo and N.Sato: *Boshoku Gijutsu*, **25** (1976), 161.
- 11) T.Tsuru, T.Zaitu and S.Haruyama: *Denki Kagaku*, **49** (1981), 119.
- 12) N.Valverde: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988), 1072.
- 13) H.Tamura, S.Takasaka and R.Furuichi: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 397.
- 14) H.Tamura, N.Ito, M.Kitano and S.Takasaka: *Corros. Sci.*, **43** (2001), 1675.
- 15) C.Leygraf and T.E.Graedel: *Atmospheric Corrosion*, Electrochem. Soc. Ser., Wiley, New York, (2000), 331.
- 16) W.Stumm and J.J.Morgan: *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, (1981), 204-206, 241-246.
- 17) 改訂4版化学便覧, 日本化学会, 丸善, 東京, (1993), II-288, II-300.
- 18) NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982) Suppl. 2, II-181.
- 19) M.Kiyama: *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, **23** (1976), 77.
- 20) S.Shimizu: *Hyomen*, **15** (1977), 564.
- 21) Y.Tamura and T.Katsura: *Yosui to Haisui*, **28** (1986), 147.
- 22) H.Tamura and E.Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.*, **90** (1982), 100.
- 23) R.Furuichi, N.Sato and G.Okamoto: *Chimia*, **23** (1969), 455.
- 24) S.Misawa, K.Hashimoto and S.Shimodaira: *Boshoku Gijutsu*, **23** (1974), 17.