

さびの表面科学とホメオパシー (Homeopathy)

山下 正人・三澤 俊平*

姫路工業大学工学部 ☎ 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167

*室蘭工業大学工学部 ☎ 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

(1998年4月28日受理)

Surface Science and Homeopathy for Rust

Masato YAMASHITA and Toshihei MISAWA*

Faculty Of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201

*Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido 050-8585

(Received April 28, 1998)

Rusts of iron and steels have been so familiar to us since the ancient Iron Age. Over the last decades, substantial progress has been made in understanding the formation of rust and its structure. Techniques for controlling the structures and properties of rust layers have also been developed that are capable of protecting steel surfaces from atmospheric corrosion. In this article, we mention first what rusting is, and then the structures including [rust/steel] interfacial structure and protective ability of rust layers. Latest rust controlling technologies are also shown.

1. 鉄がさびるということ

「身から出たさび」。古くから何かと悪い結果の代名詞として使われる“さび”。さびる材料の代表格は鉄である。銅など他の金属でもさびるのであるが、銅のさびである緑青などはその色調からむしろ好まれる場合が多い。したがって、一般にさび (Rust) とは鉄鋼材料のさびをいう。

鉄鋼材料は、強靱で加工性、耐熱性に優れ、しかも地球上に大量に存在し安価であるなど素材として優れている。しかしながら、金属鉄は自然界で安定に存在する酸化鉄を還元して人工的に得るために、地球をおおう大気環境中では熱力学的に不安定であり、容易に酸化物に還る。これが“さびる”ことであり、さびはわれわれの生息環境中の水および酸素 (空気) と鉄の腐食反応生成物である。鉄から代表的なさびであるオキシ水酸化鉄 (FeOOH) へとさびる過程の自由エネルギー変化は、鉄鋼中の各種固相反応の駆動力に比べてはるかに大きい¹⁾ことから、鉄は水と酸化剤が共存する環境中ではきわめて

さびやすいことがわかる。

種々のさび物質を Table 1 に示す。さびの発生の原因となる腐食現象は、金属結合内原子が電解質水溶液を媒体としてイオン化し溶媒和するアノード溶解反応 (電子放出酸化反応) と、酸化剤 (通常溶存酸素と水素イオン) のカソード還元反応 (電子受容反応) が、カップルして進行する電気化学的酸化反応 (局部電池反応) として理解することができる。すなわち、



酸性水溶液 ($\text{pH} < 4$) 中では、反応 (1) と (2) が組み合わされた水素発生型腐食が進行するが、酸性域での腐食生成物の溶解度は大きいので一般には沈殿被膜を生じ難い。弱酸性～中性～アルカリ性水溶液中では、反応 (1) と (3) が組み合わされ、鉄表面への酸素拡散に律速された酸素還元型腐食が進行してさびを生じる。すなわち、溶出した水和第一鉄イオン Fe^{2+}_{aq} は、加水分解、溶存酸素による酸化と環境中に共存する各種腐食性化学種の影響を受けて、Table 1 に示す反応中間体水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、緑さび I、緑さび II) オキシ水酸化鉄、酸化鉄

Table 1 Various rust constituents of iron oxides.

Iron oxide(Mineral)	Fe ³⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	Crystal system	Density(g/cm ³)
Fe(OH) ₂	0	Hexagonal	3.4
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	0.67	Cubic	5.2
α-FeOOH(Goethite)	1.0	Orthorhombic	4.3
β-FeOOH(Akaganite)	1.0	Tetragonal	3.6
γ-FeOOH(Lepidocrocite)	1.0	Orthorhombic	4.1
δ-FeOOH	1.0	Hexagonal	4.2
α-Fe ₂ O ₃ (Hematite)	1.0	Trigonal	5.3
γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite)	1.0	Cubic or Tetragonal	4.9
Green Rust I	0.33	Hexagonal	—
Green Rust II	0.5	Hexagonal	—
Amorphous Rust	(1.0)	Amorphous	—

などからなるコロイドおよび沈殿物を生成するので、鉄表面はしだいにそれらの腐食生成物で覆われてさび層を形成する。常温、大気環境中で一般に認められる鉄鋼の主要結晶性さび成分は、α-FeOOH（ゲーサイト）、β-FeOOH（アカガナイト）、γ-FeOOH（レピドロクロサイト）の3種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe₃O₄（マグネタイト）である。アカガナイトは、Cl を含有することにより構造的に安定となるため、海岸地帯などの塩分が多量に飛来する環境においてその存在が認められる。その他に非晶質さびが存在する。オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定性は異なり、α 相であるゲーサイトが最も安定である。

自由エネルギーの高い不安定な状態にある金属鉄がさびる過程は極めて自然な現象であり、古代に作られた種々の鉄器が数千年もの歳月を経てすべてさびに変わることもよく認められる。しかし、水分または酸素の少ない環境中に保存されていた場合や、腐食性のある環境でも金属鉄表面に生成したさびが環境を遮断し防食性があれば数千年もの長期間でさえ鉄は保護される事例がある²⁾。腐食反応が進行しさびが生成するのは金属の表面であり、したがって表面科学的観点からさびをうまく制御し、さびに保護性を持たせることが工学的にも重要であり、これはさびによるホメオパシー（同種治療）³⁾である。

筆者ら⁴⁻⁶⁾は、耐大気腐食性に優れた耐候性鋼を0.5～26年間にわたって工業地帯および田園地帯の大気中に暴露し、さび層を構成する主要物質をX線回折法により調べた結果、いずれの暴露期間においてもさび層の主要な結晶性構成物質はゲーサイトおよびレピドロクロサイトであり、マグネタイトがわずかに存在することを明らかにした。ゲーサイト、レピドロクロサイト、非晶質さび物質それぞれの質量割合の長期経年変化に注目すると、

暴露開始から2～3年の初期にはレピドロクロサイトが多く、数年～10年の暴露期間では非晶質さび物質の量が多くなり、さらに10～20年以上の長期暴露によりゲーサイトが主成分となることがわかる。長期間にわたり、あたかも生物が成長するように、さびはゆっくりと相変化する。

2. 耐候性鋼の安定さび層

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⁷⁾、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。耐候性鋼のメリットは、自然に生成する安定さび層に保護されるため、塗装などのメンテナンスが不要で、特に長期的観点から塗装に要する人件費を含む膨大な保守管理コストの削減が可能となることである。

このさび層は、外層および内層の二層構造を有しており、防食性を発現する安定さび層は微細なさび粒子が緻密に凝集した内層であり、鋼表面に到達している微細き裂もほとんどないことが観察されている。赤外吸収スペクトル測定および顕微レーザーラマン分光法を用いて、内層と外層を区別して調べると、緻密な内層は主としてゲーサイト（α-FeOOH）型構造さびからなる⁴⁻⁵⁾。これは、前述したさび構成物質の長期経年変化からも理解できる。さらに、ゲーサイトから構成される内層ではCrがFeの格子位置を置換しており、微細なα-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOHすなわち“Cr置換微細ゲーサイト”からなる緻密なさび層が最終安定さび層の実体である⁶⁾。内層の安定さび層がゲーサイト構造を有することは、米国において

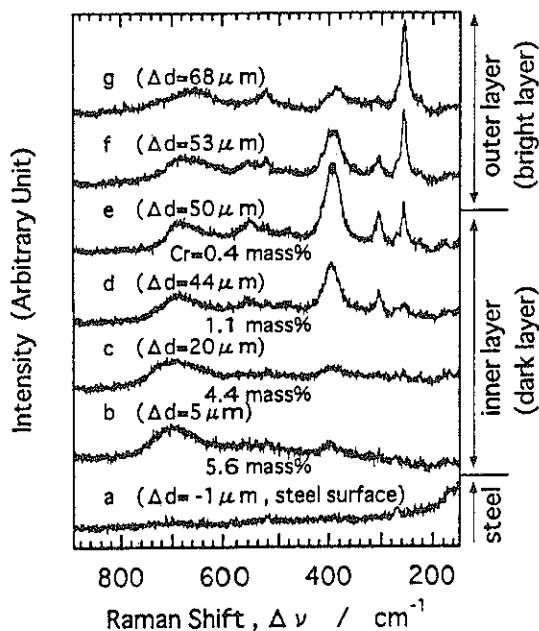


Fig. 1 Raman spectra at the several points with different distances from the [rust/steel] interface, Δd , both in the inner and outer rust layers formed on the weathering steel. The Cr-contents measured by EPMA at several points in the inner layer are also shown.¹⁰⁾

もメスバウアスペクトルの解析などから確認されており、特に微細な結晶から構成されることも指摘されている^{8, 9)}。

安定さび層について [鋼/安定さび] 界面からの距離 (Δd) を変えながらラマンスペクトルを測定した例¹⁰⁾を Fig. 1 に示す。外層ではレピドクロサイトの存在を示す 259 cm^{-1} の特性ピークが明確に認められる。一方、内層では測定点すなわち Δd によりスペクトルの形態および Cr 置換量が連続的に変化している。[内層/外層] 界面に近い位置 (図中 e) で最も強い 395 cm^{-1} のゲーサイトの特性ピークを示し、[鋼/安定さび] 界面に近づくにつれてこの特性ピーク強度は低下する。このことは、Cr 置換微細ゲーサイトの結晶粒径が界面に近づくほどさらに微細になることを示している。すなわち、安定さび層は Cr 置換量が界面に近づくにつれ増加する傾斜組成を有し、界面に近いほどより微細な Cr 置換ゲーサイトが緻密に凝集し防食性が向上していると考えられる。さらに、Cr 置換微細ゲーサイト中の Cr 置換量が増加すると、Fig. 2¹⁰⁾ に示すように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。この性質は、塩分飛来環境で耐候性鋼を使用する場合に特に意義のある防食機能である。すなわち、安定さび層において、鋼との界面

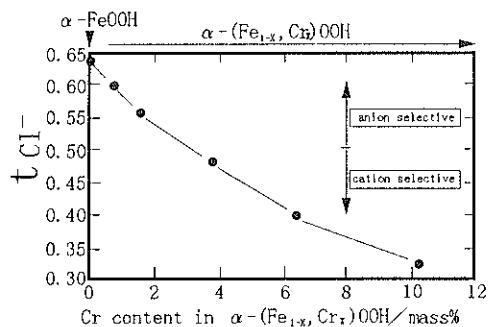


Fig. 2 The transport number of Cl^- , t_{Cl^-} , as a function of Cr content in the synthetic Cr-substituted goethite membrane.^{10, 11)}

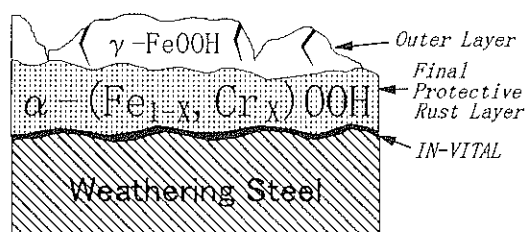


Fig. 3 Schematic illustration of detailed structure of final protective rust layer formed on a weathering steel.¹⁰⁾

に近づくにつれて Cr 置換量が増加するにともない、より微細で緻密な防食さび層となるとともに、 Cl^- 等の腐食性アニオンの透過を抑制する効果¹¹⁾が大きくなる。

Cr 置換微細ゲーサイトと鋼の界面には、極めて薄い Fe_3O_4 層が存在していることが最近明らかになった。この Fe_3O_4 薄層は安定さび層と鋼の間原子価 (Intermediate-Valence) を有しており、界面 (Interface) において両者に隣接した薄層 (Thin Adjacent Layer) としてさびと鋼の密着性を向上させていると考えられることから、著者らは IN-VITAL (INtermediate-Valence Interface Thin Adjacent Layer) と呼んで表示した。前述の大気腐食抑制さび層構造において、いわば鉄が大気環境と反応し酸化物に還る活力 (Vital) をなくした (In; 無を意味する接頭語) 結果、生成したと理解されよう。最終安定さび層の模式図を Fig. 3¹⁰⁾ に示す。IN-VITAL の存在は、耐候性を担う Cr 置換微細ゲーサイト内層を支えている。

以上のように、現在実用化されている耐候性鋼に関しては、Cr 置換微細ゲーサイトが耐候性鋼さび層の最終的な姿であると考えられる。しかしながら、近年開発が進んでいる新しい耐候性鋼には Cr を含まないものがあり¹³⁾、したがって現在の耐候性鋼の規格範囲からはずれる化学組成を有する鋼材の場合には、Cr 置換微細ゲーサイトとは異なる安定さび層の出現も期待される。また、

安定さび層の工学的定義についても近年議論されている³⁸⁾。最終的な安定状態に至らずとも、環境の腐食性が低くさび層の防食性が確保されている場合にも、そのさび層を工学的に安定さび層と定義できるという議論である。例えば、比較的環境のマイルドな地域で35年間暴露した耐候性鋼のさび層は、非晶質さびが主体であることが報告されており³⁹⁾、暴露開始数年以後でさび層の主体が変化していないことが指摘されている。安定さび層の工学的定義については今後十分議論を尽くす必要がある。

3. さびのホメオパシー

21世紀に向けた社会資本の充実が叫ばれる一方で、急速に進む社会の高齢化・労働力不足・財政の逼迫により、社会資本の保守管理がますます困難になりつつある。このような社会情勢の中で、前述の耐候性鋼はメンテナンスミニマム構造用材料としてにわかに注目されてきているが、安定さび層の自然形成に長期間を要することや0.05 mdd (mgNaCl/dm²/d) 以上の塩分飛来環境ではさび層が安定化し難いこと¹²⁾が実用上の問題である。海に囲まれた我が国にとって、これらを解決し、さびを持ってさびを制すさびのホメオパシー技術の確立が特に急がれている。

このような背景の下、新しい耐候性鋼材の開発が活発に行われ始め、従来のCr-Cu-P-Ni系の耐候性鋼を發展させ、Ni-Ca-Cu-P系の海浜用耐候性鋼が提案されている。これは、Niのさび中濃縮による防食性向上効果とCa塩の析出によるpH低下抑制効果を狙ったものである¹³⁾。5年間の大気暴露試験の結果、Fig. 4に示すように、この鋼材が0.15 mdd程度の飛来海塩粒子量でも、さびによる防食性を確保できる可能性を示している。さらに、Niの効果の強調を狙った5% Ni鋼についても、大気暴露試験により海浜地区での防食効果が確認されて

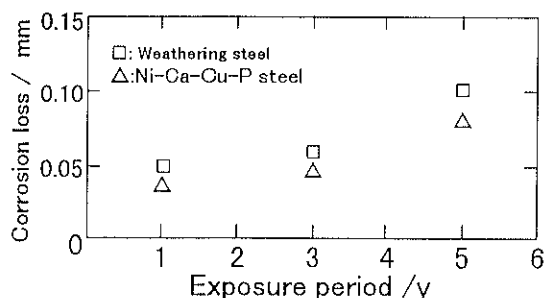


Fig. 4 Difference in the average corrosion loss between conventional weathering steel and Ni-Ca-Cu-P steel in the sheltered exposure test at Muroran.¹³⁾

いる¹⁴⁾。また、Ni-Mo-P系の鋼材が、0.45 mddの飛来海塩粒子量でも従来の耐候性鋼に比べて腐食量を63%に低減したとの報告もある¹⁵⁾。

一方、Cr³⁺およびSO₄²⁻に安定さび層を構成するCr置換微細ゲーサイトを促進育成する効果があることが最近明らかとなってきた¹⁶⁾。Fig. 5に模式図を示すように、SO₄²⁻は鋼の腐食を促進することにより、その後さびを

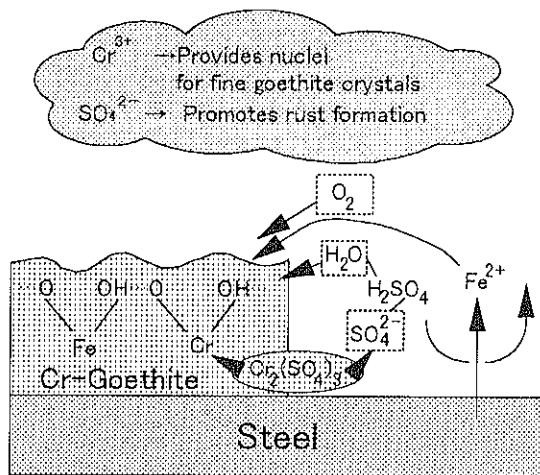


Fig. 5 Schematic of accelerated formation of the final protective Cr-goethite rust layer by coexistence of chromium sulfate.¹⁶⁾

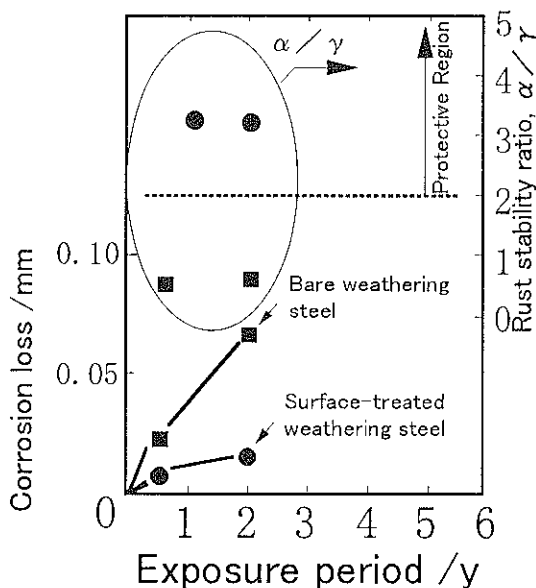


Fig. 6 Corrosion losses and α/γ of bare steel and weathering steel with protective rust promotion treatment exposed at coastal environment, as a function of the exposure period.¹⁶⁾

形成する Fe^{2+} の供給を活発化する。 Cr^{3+} は、 Fe^{2+} 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る。すなわち、 Cr^{3+} および SO_4^{2-} を供給する $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いることにより、Cr 置換微細ゲーサイトからなる安定さび層の人工育成の促進が実用的に可能であることが指摘されている。 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水和物を、溶剤を含んだブチラール樹脂と顔料の混合物に対し 1～数 mass% 添加し、このさび安定化促進処理剤を耐候性鋼表面に厚さ約 15 μm 塗布した後、工業地帯および飛来塩分の多い厳しい環境に暴露した場合の腐食減量および α - FeOOH 型と γ - FeOOH オキシ水酸化鉄の質量比、 α/γ (さび安定化度を評価する指標で、耐候性鋼の裸材の場合に 2 以上で安定化領域にあることが経験的に知られている¹⁷⁾) の経時変化を裸材と比較して Fig. 6 に示す。裸仕様の耐候性鋼に比べて表面処理材では非常に低い腐食減量と 2 以上の α/γ を示している。なお、表面処理材を大気腐食環境に暴露しない場合には、十分な防食性を示さないことがアノード分極法により指摘されている¹⁸⁾。これらのことは早期に Cr 置換微細ゲーサイトからなる安定さび層が形成されたためであると考えられ、透過型分析電子顕微鏡観察により確認されている。ひとたび最終安定さび層が鋼を覆うと、その緻密に凝集した微細結晶の物理的保護作用と塩化物イオンをはじめとする腐食性アニオンの透過を抑制するカチオン選択性により、海塩粒子飛来環境においても優れた耐候性を示すと説明されてい

る¹⁸⁾。今後、そのカチオン選択性による最終安定さび層の防食機能の限界をふまえた耐海塩粒子性が議論されることを期待する。

以上の最近提案されている新しい耐候性鋼材のさびの特徴と飛来塩分量による防食性を、従来鋼と比較して Table 2 にまとめて示す。なお、腐食による外観劣化を低減しつつさび安定化を目指した表面処理法は従来よりいくつか実用されている。それらの基本的な思想は、リン酸塩の効果による耐候性向上^{40, 41)}、カチオン・アニオン複合型皮膜⁴²⁾、さび安定化に有効な種々の顔料の添加⁴³⁾ に大別できる。それらについて、長期大気暴露試験の結果が最近報告されており、長期間にわたり流れさびによる汚染がほとんどないことや腐食減量が小さいことなどが報告^{44~46)} されている。

4. さび層の防食性評価法

最近、様々な分野で測定技術に進歩が見られ、腐食分野においても電気化学的手法を中心とした新しい耐食性評価法が提案されている。その中で、さびの防食性の計測評価に応用されている例をいくつか紹介する。

大気腐食環境において、乾湿繰り返しを伴うことや腐食性物質が飛来・付着するなど腐食条件の変動の影響を受けるので、さびの防食性を評価することは単純ではないが、交流インピーダンス法により鋼の腐食モニタリングと生成さび層の防食性を評価した例を Fig. 7²⁰⁾ に示す。低周波 (10 mHz) のインピーダンスと高周波 (10 kHz)

Table 2 Characteristics and protective ability of atmospheric rusts on steels.

Air-borne salt content	Steel (Alloying system)	Characteristics of rust layer	Corrosion loss/Exposure period
≤ 0.05 mdd	Mild steel	Red coarse rust, Mixture of goethite and lepidocrocite	1.03 mm/26 y ⁴⁾
	Cr-Cu-P-Ni Weathering steel	Dark Cr-substituted goethite	0.36 mm/26 y ⁴⁾
	Mild steel	Red coarse rust, Flake outer rust over thin inner layer	0.05~0.14 mm/5 y(0.15 mdd) ¹³⁾ 0.25~0.75 mm/5 y(0.8 mdd) ^{13), 14)}
	Cr-Cu-P-Ni Weathering steel	Cl in both outer and inner layers	0.05~0.10 mm/5 y(0.15 mdd) ¹³⁾ 0.10~0.70 mm/5 y(0.8 mdd) ¹³⁾
> 0.05 mdd	Ni-Ca-Cu-P	Ni concentrates at rust/steel interface, which protects Cl permeation	0.05~0.08 mm/5 y(0.15 mdd) ¹³⁾ 0.1~0.3 mm/5 y(0.8 mdd) ¹³⁾
	5 % Ni	Cl concentrates in outer layer, Ni in inner layer	0.06 mm/3 y(0.8 mdd) ¹⁴⁾
	Ni-Mo-P	—	55 % of mild steel and 63 % of weathering steel(0.45 mdd) ¹⁵⁾
	Weathering steel with protective rust promotion treatment	Cr-substituted goethite	0.02 mm/2 y(0.4 mdd) ¹⁶⁾ 0.01 mm/0.5 y(0.5 mdd) ¹⁹⁾

mdd=mg NaCl/dm²/d

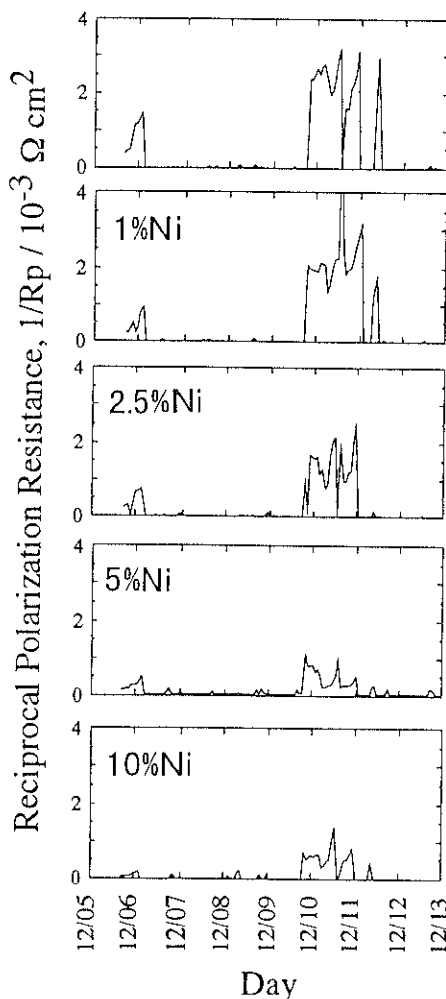


Fig. 7 Corrosion rates ($1/R_p$) of ordinary carbon steel, 1–10 % Ni-containing steels exposed in Okinawa in 1996.²⁰⁾

のインピーダンスの差である分極抵抗の逆数 $1/R_p$ は、腐食速度に対応する。炭素鋼への Ni の添加量が増加するにつれ、沖縄における暴露初期の降雨時に上昇する $1/R_p$ のピーク値は低くなっており、交流インピーダンス法により鋼材の耐大気腐食性の評価が可能であることが示された。なお、Cr の添加効果についても同様の結果が示されている。さらに、3 か月間暴露した鋼材のインピーダンスに Ni 添加の影響が見られたことから、インピーダンスにはさび層の緻密さの差が反映されていることが指摘されている²¹⁾。また、交流インピーダンス応答を電気化学的に解析して、耐候性鋼のさびのイオン透過抵抗と腐食速度の間に負の相関があることが報告されている²²⁾。この相関から、イオン透過抵抗の測定により

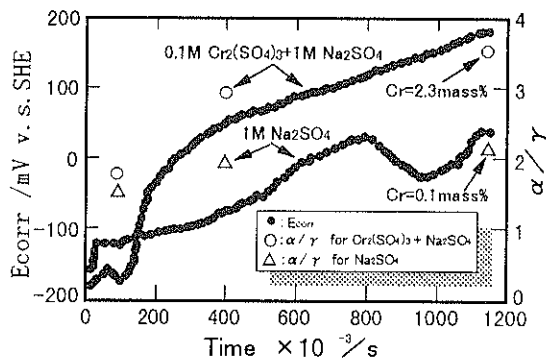


Fig. 8 Time dependence of corrosion potentials, E_{corr} , solid circles, of low-alloy steels under 10 μm -thick layers of 1 M sodium sulfate solution and of the mixture of 10 vol.% 0.1 M chromium sulfate and 90 vol.% 1 M sodium sulfate solutions. Goethite/lepidocrocite ratio, α/γ , open symbols, and Cr contents in the corrosion products formed at the end of measurements are also shown.³⁵⁾

構造物のさび層の防食能力を、現地で評価できることが示されている。

近年、仕事関数の測定に利用される振動容量法として知られているケルビン法²³⁾が、鋼材の大気腐食およびさびの防食性の研究に利用され始めている。この方法の特徴は、被測定物に対し非接触で表面の仕事関数の測定ができることであり、腐食系の状態を乱さず吸着・薄膜水溶液におおわれた金属材料の腐食電位を測定できる。Stratmann ら²⁴⁾が乾湿繰り返しサイクル下の純鉄に関して、Au プローブを用いて腐食電位を測定したのをはじめ、異種金属接触腐食、塗膜下腐食、腐食生成物を伴う腐食等、いくつかの成果が報告されている^{25–34)}。Fig. 8 は Na_2SO_4 水溶液膜およびさらに $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加した水溶液膜で低合金鋼表面を覆った場合の腐食電位 E_{corr} の経時変化である³⁵⁾。時間の経過とともに、生成する鉄さび層が表面を覆い始めるため、 E_{corr} は上昇する。特に $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を含有した場合に大きな E_{corr} の上昇が認められるのは、最終安定さび層である $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ の形成が促進されることにより防食性が高められることによると説明される。

一方、走査振動電極を用いて、さびの防食性を評価した例³⁶⁾がある。3.5 % NaCl 水溶液あるいは 3.5 % $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液の薄膜下で低合金鋼を腐食させ、表面に形成したさび層の 3.5 % NaCl 水溶液中における防食性を腐食電流分布から検討した結果を Fig. 9 に示す。NaCl 水溶液膜下で生成したさび層の場合、大きな腐食電流ピークを示すのに対し、3.5 % $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液膜下ではほとんど電流ピークが認められない。すなわち、3.5 % Cr_2

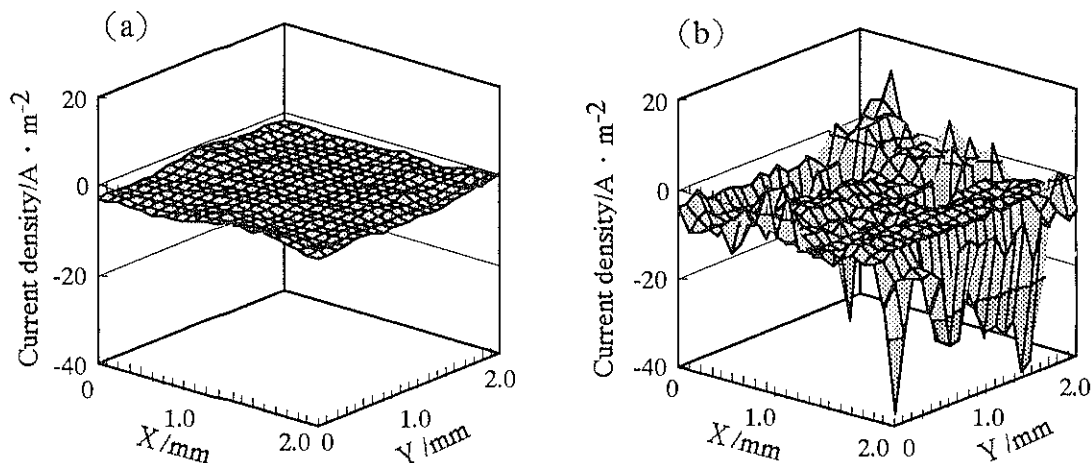


Fig. 9 Corrosion current distributions measured using scanning vibrating electrode technique over two carbon steels in 3.5 % NaCl solution; (a) steel covered with a densely aggregated rust layer formed under thin layer of 3.5 % $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ solution and (b) steel covered with a loosely packed rust layer formed under 3.5 % NaCl solution thin layer.³⁶⁾

(SO_4)₃ 水溶液膜下で生成するさび層の防食性が高いことが指摘され、腐食電流分布の測定がさび層の防食性評価に有効であることを示唆している。

5. おわりに

さびに関するわが国の研究は国際的にみても活発に行われてきており、鉄鋼表面に形成されるさび層の構造と防食機能について多くのことが明らかにされてきた³⁷⁾。しかしながら、天然物質でもあるさびの生成機構を表面科学的立場から理解するには、さらなる研究の進展が必要である。21世紀を間近に控え、大量生産・大量消費の時代から環境に配慮しながらものを大切にす成熟期に入りつつある。さびの表面科学と、さびをもってさびを制すホメオパシー技術の確立は、今後ますますその重要性が高まるであろう。

文 献

- 1) 三沢俊平：建築防災 '94, 9, 2 (1994).
- 2) 長野博夫, 山下正人, 鈴木重夫：材料 44, 1314 (1995).
- 3) 山下正人：材料 47, 215 (1998).
- 4) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫：鉄と鋼 79, 69 (1993).
- 5) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa: Corros. Sci. 36, 283 (1994).
- 6) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平：材料と環境 43, 26 (1994).
- 7) 腐食防食協会編：“防食技術便覧”(日刊工業新聞社, 1986) p. 224.
- 8) D.C. Cook, S.J. Oh and H.E. Townsend: Corrosion 98, NACE International, 343 (1998).
- 9) M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and H.E. Townsend: ISIJ International 38, 285 (1998).
- 10) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平：鉄と鋼 83, 448 (1997).
- 11) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三沢俊平：材料と環境 47, 186 (1998).
- 12) 共同研究報告書第 88 号, 耐侯性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (X X), 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)日本橋梁建設協会, (1993).
- 13) 山本正弘, 紀平 寛, 宇佐美明, 田辺康児, 増田一広, 都築岳史：鉄と鋼 84, 194 (1998).
- 14) 宇佐美明, 山本正弘, 間瀬秀里, 久津輪浩一, 都築岳史, 田辺康児, 井上尚志：材料とプロセス 9, 482 (1996).
- 15) 田中賢逸, 西村俊弥, 鈴木伸一：材料とプロセス 10, 1239 (1997).
- 16) 山下正人, 長野博夫, 幸 英昭, 中村 厚, 三沢俊平：土木学会第 52 年次学術講演会予稿集, 講演番号 A 316, (1997).
- 17) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫：住友金属 47, 4 (1995).
- 18) 岸川浩史, 幸 英昭, 原 修一, 神谷光昭, 山下正人：住友金属 51, 48 (1998).
- 19) 幸 英昭, 岸川浩史, 長野博夫, 中村 厚, 原 修一, 橋本 保, 神田 三, 山下正人：第 44 回材料と環境討論会講演集, B 103 (1997).
- 20) 西方 篤, 山田昭彦, 水流 徹, 宇佐見明, 富田幸男, 後藤正徳：材料と環境 '97 講演集, B 113 (1997).
- 21) 山田昭彦, 西方 篤, 水流 徹, 宇佐見明, 富田幸男, 後藤正徳：第 44 回材料と環境討論会講演集, B 111, (1997).
- 22) H. Kihira, S. Ito and T. Murata: Corrosion 45, 347

- (1989).
- 23) L. Kelvin: Phil. Mag. **46**, 82 (1898).
 - 24) M. Stratmann: Corros. Sci. **27**, 869 (1987).
 - 25) S. Yee, R.A. Oriani and M. Stratmann: J. Electrochem. Soc. **138**, 55 (1991).
 - 26) 水流 徹, 横山 優子, 王 佳: 第39回腐食防食討論会講演集, 47 (1992).
 - 27) O. Albani, S.-M. Huang and R.A. Oriani: Corrosion NACE **50**, 331 (1994).
 - 28) R.T. Atanasoski, S.-M. Huang, O. Albani and R.A. Oriani: Corros. Sci. **36**, 1513 (1994).
 - 29) M. Yamashita, H. Nagano, F. Guillaume and R.A. Oriani: Materials Science Forum **185**, 515 (1995).
 - 30) 宇佐見明, 井上尚志, 田辺康児, 間瀬秀里: 第43回腐食防食討論会講演集, 421 (1996).
 - 31) 田原 晃, 小玉俊明: 第43回腐食防食討論会講演集, 367 (1996).
 - 32) 山下正人, 長野博夫: 日本金属学会誌 **61**, 721 (1997).
 - 33) 土井教史, 山下正人, 長野博夫: 日本金属学会誌 **62**, 64 (1998).
 - 34) M. Yamashita, H. Nagano and R.A. Oriani: Corros. Sci. **40**, 1447 (1998).
 - 35) 山下正人, 土井教史, 長野博夫: 材料と環境 **47**, 384 (1998).
 - 36) 米澤泰輔, 山下正人, 内田 仁, 長野博夫: 第121回日本金属学会講演概要, 456 (1997).
 - 37) 例え ば M. Yamashita and T. Misawa: Corrosion 98, NACE International, 357 (1998); 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: まてりあ **35**, 783 (1996); 松島 巖: “低合金耐食鋼” 日本鉄鋼協会監修 (地人書館, 1995).
 - 38) 紀平 寛, 伊藤陽一, 宇佐見明, 富田幸男: 材料と環境 '98 講演集, 61 (1998).
 - 39) 宇佐見明, 富田幸男, 田辺康児, 齊藤隆穂, 増田一広: 材料とプロセス **11**, 452 (1998).
 - 40) 門 智, 渡辺常安, 加藤忠一, 小笠原正, 増田一広, 酒井利一: 鉄と鋼 **64**, S 306 (1978).
 - 41) 門 智, 渡辺常安, 増田一広: 鉄と鋼 **64**, 328 (1978).
 - 42) 武田 孝, 村尾篤彦, 府賀豊文, 松島 巖: 日本鋼管技報 No. 98, 102 (1983).
 - 43) 今津 司, 栗栖孝雄, 中井陽一, 久野忠一, 石渡正夫, 佐藤忠明: 川崎製鉄技報 **16**, 123 (1984).
 - 44) 渡辺常安, 伊藤陽一, 川端 昇, 神田 三: 表面技術 **47**, 366 (1996).
 - 45) 伊藤陽一, 山口伸一, 増田一広, 加藤忠一: 材料と環境 '98 講演集, B 113 (1998).
 - 46) 金子雅仁, 宮田志郎, 藤田 栄, 安原充樹: 材料とプロセス **11**, 1111 (1998).

Bookstand

表面分析技術選書 X線光電子分光法

日本表面科学会編

(発行 丸善(株) (1998年) A5判 232ページ 定価 (本体 3,600円+税))

本書は、本学会が発行している「表面分析技術選書」シリーズの1つで、「電子プローブ・マイクロアナライザー」と同時に発行された。これまでも、X線光電子分光法に関する解説書はいくつか出版されているが、本書はこれまでのものとは異なり、技術者が実際に分析を行うときに会える技術上の問題や、スペクトル解析の問題点を具体的にどのように対処していくかということに力を入れて書かれている。したがって、従来の解説書ではかなりの量が割かれていた原子論や原理に関しては、本書ではできるだけ基本的な事項の解説のみに抑えて、むしろ試料の調整法や測定方法などの実用的側面に紙面を使っている。また、測定事例も豊富に盛り込まれており、分析技術者がいつも手元に置いて参照するのに適した構成となっている。著者は皆、分析の第一線で活躍している研究者・技術者であり、書かれている内容には最新の情報が盛り込まれている。また、付表として、電子の束縛エネルギーや光イオン化断面積が加えられており、定性分析や定量分析に役立つようになっている。ただ、引用されている測定事例に関する説明が若干説明不足な箇所が散見されるのは、紙面の都合かも知れないが、少々残念である。しかし、現場で実際にX線光電子分光法に携わっている研究者・技術者がいつもそばにおいておきたい書物であることは間違いない。なお、これからX線光電子分光法に携わろうという方にも、どのような試料の分析が可能かということが良く理解できるので、是非一読をお勧めする。

(吉原一紘)