The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	反応性塗料を塗布した発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と防食性
Author(s)	山下, 正人; 花木, 宏修; 野村, 豊和 他
Citation	材料と環境. 2017, 66(3), p. 93-98
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/82362
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

材料と環境，66, 93-98（2017）

論　文

反応性塗料を塗布した発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と防食性

山下正人[1),2)]*，花木宏修[1),2)]，野村豊和[1)]，寺谷　亨[3)]，宇木則倫[3)]，
金　暻泰[2)]，藤本慎司[2)]，林　慶知[4)]，松井秀樹[4)]，木村晃彦[4)]

[1)] 株式会社京都マテリアルズ 環境マテリアル研究所
[2)] 大阪大学 大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
[3)] 長瀬産業株式会社 コーティング材料部
[4)] 京都大学 エネルギー理工学研究所

Structure and Corrosion Protection of Rust Layer Formed on Pre-rusted Carbon Steel Covered with the Reactive Paint Coating

Masato Yamashita[1),2)]*, Koushu Hanaki[1),2)], Toyokazu Nomura[1)], Toru Teraya[3)], Noriyasu Uki[3)], Kyung-Tae Kim[2)], Shinji Fujimoto[2)], Yasunori Hayashi[4)], Hideki Matsui[4)] and Akihiko Kimura[4)]

[1)] *Environmental Material Laboratory, Kyoto Materials Co., Ltd.*
[2)] *Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University*
[3)] *Coating Material Division, NAGASE & CO., LTD.*
[4)] *Institute of Advanced Energy, Kyoto University*

*責任著者（Corresponding Author）　〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-39（1-39 Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8245, Japan）
E-mail: m.yamashita@kyoto-materials.jp

Effect of Al ion on the structure and corrosion protection of rust layer on a carbon steel has been examined. It was found that coexistence of Al ion in atmospheric corrosion environment leads to preferential formation of α-FeOOH structure in the rust layer. Addition of Al ion into heavy-duty coating brings the structural change effect to the rust layer; that is, residual rust consisting mainly of β-FeOOH and Fe_3O_4 on salinity-pre-corroded carbon steel can change its structure to α-FeOOH considerably after applying the heavy-duty reactive paint coating. This change in the structure of rust layer results in higher corrosion protection properties of the reactive paint.

Key words : rust, Goethite, Magnetite, atmospheric corrosion, heavy-duty coating

1. 緒　　言

鉄鋼材料は構造物やプラント，機器類に広く用いられており，社会資本を構成する中心的な素材である．一方，鉄鋼材料は地球環境中に豊富に存在する酸素や水と反応し比較的大きい速度で腐食することはよく知られている．その優れた機械的性質や資源としての豊富さなど鉄鋼材料の利用価値は高いが，容易に腐食することが大きな欠点の一つである．

鉄鋼材料の腐食を低減する目的で様々な防食技術が実用的に利用されているが，なかでも塗装は作業性や適用範囲の広さから主要な防食方法の一つである．過去一世紀にわたり大量に鉄鋼材料が使用されており，塗装によりそれらの腐食を抑制してきた．一方，近年塗装した鋼構造物の老朽化が急速に進んでおり，すでに塗膜が劣化し腐食している鋼面に再塗装がなされているものの，劣化した表面には塗料の効果が十分に発揮できない場合も多い．

老朽化した鉄鋼構造物にはすでにさび層が生成している場合が多く，塗装前にさび層を除去する下地調整が施されるが，完全にさび層を除去することは技術的に困難であり，現実にはさび層が残存している状態で塗装されることも多い．さび層が残存したまま塗装を施すと，下地との密着性が確保できないことや，さび層が塗膜の劣化を早める可能性も高い．

残存したさび層は，その構造によって腐食を加速する場合もある．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層構成物質は，α-FeOOH（ゲーサイト），β-FeOOH（アカガネアイト），γ-FeOOH（レピドクロサイト）の3種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe_3O_4（マグネタイト）である．これらのさび層構成物質の量比やさび層の構造的特徴が，鉄鋼材料の腐食挙動に大きな影響を及ぼすことが知られている．

大気環境中における腐食に伴い，レピドクロサイトからゲーサイトに長期間を要してさびが相変化することが指摘されており[1)-3)]，ゲーサイトは乾湿繰り返しサイクルの中でマグネタイトに還元されにくく安定であることが指摘されている[1)]．また，様々な共存イオン種によりさびの構造が変化し，防食機能を発現するとの報告もある．すなわち，さび層の防食性がその構造に影響を受けると考えられるため，さびの構造を制御することによりさび層が腐食を加速することを抑制し，さらに積極的に防食性を持たせることには工学的意義がある．

本研究では，防食塗装により形成する塗膜に特定のイオンを共存させながらさび層を有する炭素鋼に適用し，その後の腐食に伴い生成するさび層の構造と防食性に及ぼす影響を調査することを目的とする．

2. 実 験 方 法

2.1 炭素鋼の腐食促進試験

炭素鋼(SS400)を供試料とした．試料表面をSiC紙#600まで研磨した後，超音波洗浄および脱脂を行い，大気腐食促進試験に相当するSAE J2334[4]に供した．促進試験内容は基本的に乾湿繰り返し試験であり，① 50℃,100%RHに6h，② 25℃の(0.5%NaCl+0.1%$CaCl_2$+0.075%$NaHCO_3$)混合水溶液に0.25h，③ 60℃,50%RHに17.75hのサイクルを繰り返す．一部の供試材では，Al^{3+}イオンを腐食環境に共存させるため，上記③から①に移行する間に1M $Al_2(SO_4)_3$水溶液に供試材を5秒間浸漬し，そのほかの供試材はイオン交換水に5秒間浸漬した．

乾漆繰り返しサイクル終了後に生成したさび層を構成する結晶性鉄酸化物をX線回折(XRD)により解析した．測定にはPhilips X'pert X-ray diffractometerを用い，45kV-40mAでCuターゲットからの特性X線を利用し，さび層が鋼表面に付着した状態のまま測定した．なお，さびを構成する物質が非晶質であるとXRD測定により検出できない．Yamashitaら[1),5)-7)]は，金属イオンの共存により鉄鋼材料のさび層を構成する鉄酸化物の結晶粒径が低減することを指摘している．また，Ishikawaら[8)]は，金属イオンを添加しながら人工的に育成した鉄酸化物の結晶粒が微細になることを報告している．微細結晶からなるさび層構成物質は非晶質さびと呼ばれてきたが，放射光解析などで明らかにされてきたように[9)-11)]，この非晶質さびの本質は結晶性物質であり，本質的に非晶質であるさび物質はほとんどないと考えられる．

2.2 反応性塗料を施した発錆炭素鋼の腐食促進試験

発錆供試材には70×150×3.2mmのブラスト炭素鋼(SS400)をJIS K 5600-7-1中性塩水噴霧試験(SST)に12h供し表面にさび層を育成した後に，容易に脱落するさびのみをワイヤーブラシで除去したものを用いた．

この発錆供試材に乾燥塗膜で1%の$Al_2(SO_4)_3$を含有したエポキシ樹脂系下塗を各層60μm厚さで2層塗装後，変性エポキシ樹脂系中塗を30μm×1層，フッ素樹脂系上塗を25μm×1層塗布し，クロスカットを施したものを反応性塗料試験片とする．各層は塗料として一般的に添加する顔料を含んでおり，エポキシ樹脂系下塗にはZn粉末も含有している．比較のために，市販の重防食塗料であり，変性エポキシ樹脂系下塗を各層50μm厚さで2層塗装後，変性エポキシ樹脂系中塗を30μm×1層，フッ素樹脂系上塗を25μm×1層塗布したものを用い，クロスカットを施し比較塗料試験片とする．

腐食促進試験には，塗膜による環境遮断機能が基本的には高いことからSSTを用いた．

SSTを720h実施した後，腐食の進行を評価するため，クロスカットから発生する塗膜の膨れ幅を求めた．ここで，膨れ幅はクロスカットに沿って10mmピッチで測定点を決定し，その位置での測定値を膨れ幅とした．

試験終了後に生成したさび層について，残存する塗膜を除去せず試験片表面からXRDスペクトルを測定し，塗膜成分に由来しない鉄酸化物の構造を解析した．XRDスペクトル測定には，RINT-TTR Ⅲ /KEを用い，Coターゲットで40kV-/250mAの条件で測定した．スペクトルは統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL 2.4のPDXLリートベルト定量分析プログラムにより解析した．また，できる限りさび層に切断による損傷を与えないように，各試験片を精密砥石により送り速度を低くし発熱を抑制しながら切断し，断面について低加速電圧電界放出型走査電子顕微鏡(Carl Zeiss Ultra 55)を用い加速電圧30kVで観察するとともに，液体窒素レスエネルギー分散型X線分析装置(アメテック株式会社製Genesis APEX2)により主要元素分布を調査した．

3. 実験結果および考察

SAE J2334による乾湿繰り返し試験により生成したさび層のXRDスペクトルをFig.1に示す．乾燥過程後に1M $Al_2(SO_4)_3$に5秒間浸漬した(a)ではゲーサイトの回折が支配的である．また，レピドクロサイトのピーク強度は，乾湿繰り返しサイクルに伴い低減している．

一方，イオン交換水に浸漬した(b)はレピドクロサイトとマグネタイトの強いピークを示す．すなわち，共存イオン種がゲーサイトの生成を促進したと考えられる．

これまでにAlを含有する鋼材に乾湿繰り返し環境下で生成するさび層について，腐食初期段階においては，Alの水酸化物や酸化物が生成するが，腐食サイクルが進むにつれゲーサイトの生成が確認されるとともに，鋼材中のAl含有量の増加とともにアカガネアイトやレピドクロサイトは生成されにくくなるという傾向が報告されてい

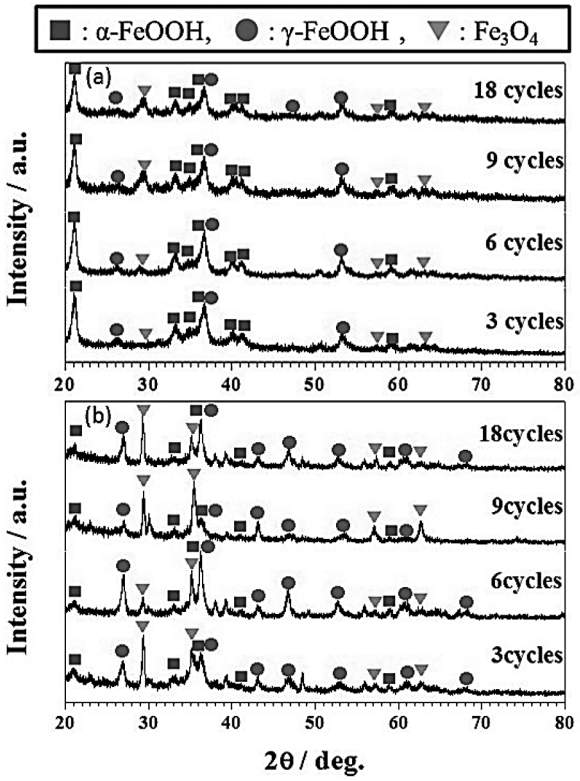

Fig. 1 XRD spectra of rust layers formed on the carbon steel after SAE J2334 wet/dry cycles. (a) and (b) represent 5s dipping in a 1M $Al_2(SO_4)_3$ and in a deionized water after dry stage, respectively.

る[12]．なお，乾湿繰り返しサイクルによる腐食試験[13]や大気暴露試験[14]において，Alを含有する鋼材のさび層が保護的に働くとの報告がある．一方，コロイド状 $Fe(OH)_2$ の酸化過程で SO_4^{2-} が共存すると，その後生成する三価の鉄酸化物がゲーサイト構造をとる傾向があることが指摘されている[15]．これらの報告は，本研究において共存イオン種がゲーサイトの生成を促進した実験結果と矛盾するものではない．

次に，発錆供試材およびSST試験終了後の比較塗料試験片，反応性塗料試験片の外観をFig.2に示す．発錆供試材(a)には手動で容易に除去できないさび層が残存していることがわかる．SST終了後の比較塗料試験片(c)は，さび層が残存した表面に対し塗装していることが影響したと推測され，クロスカット部からの流れさびの発生や塗膜の膨れが多数認められた．すなわち，残存さび層を起点として塗膜下で腐食が進行し，塗膜の膨れが発生するとともに，欠陥部となるクロスカット部からは新たに生成したコロイド状さび粒子が流出し，流れさびを形成したと考えられる．一方，反応性塗料試験片(b)にはクロスカットからのさび流出はほとんどなく，塗膜膨れも明確には認められない．このことから，反応性塗料を塗布した場合，塗膜下で初期に残存していたさび層はその後の腐食の起点となっていないように見える．

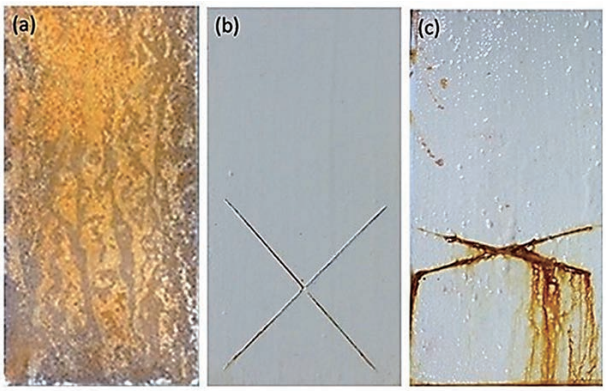

Fig. 2 Surface appearance of carbon steel plate with brief surface-cleaned rust layer formed after 12h salt spray test (a), and those of reactive paint coating (b) and conventional heavy-duty coating (c) specimens after 720h salt spray test. In (a), little adhesive rust was removed by a wire brush before the observation and the coatings.

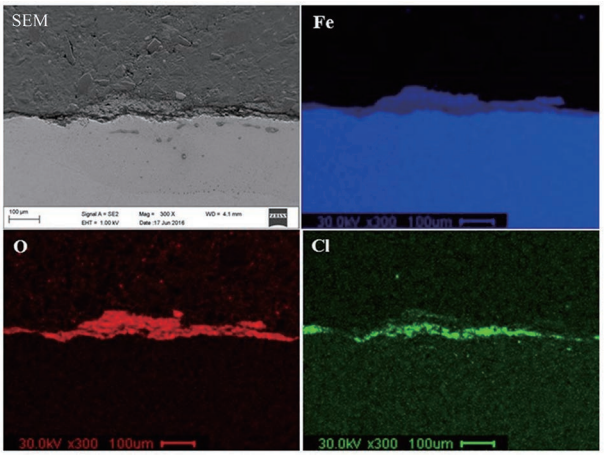

Fig. 3 EDS analysis of rust layer on the carbon steel plate formed after 12h salt spray test. Little adhesive rust was removed by a wire brush before the analysis.

発錆供試材およびSST試験終了後の各試験片のクロスカット部断面の主要元素分布をFig.3～5にそれぞれ示す．Fig.3に示すように，発錆供試材のさび層は数十μmの厚さを持ち，塩化物イオンが多量に含有されていることがわかる．比較塗料試験片では，Fig.4のSEM像からもわかるようにクロスカット部を中心として塗膜の損傷が大きく厚いさび層が生成しており，発錆供試材同様に塩化物イオンの濃縮が認められる．

一方，反応性塗料試験片のクロスカット部近傍では，

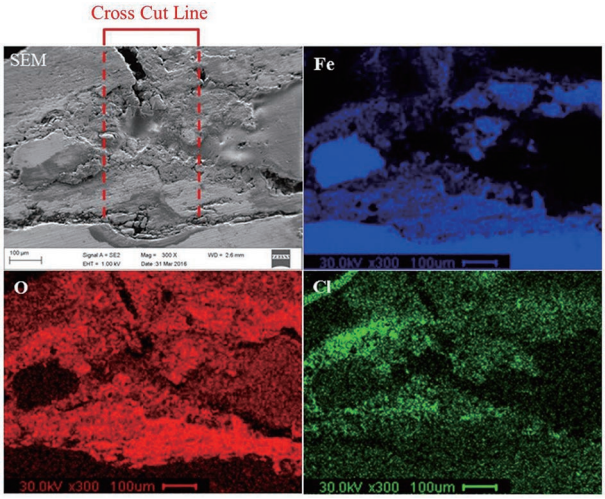

Fig. 4 EDS analysis of rust layer on the carbon steel plate with conventional heavy-duty coating after 720h salt spray test.

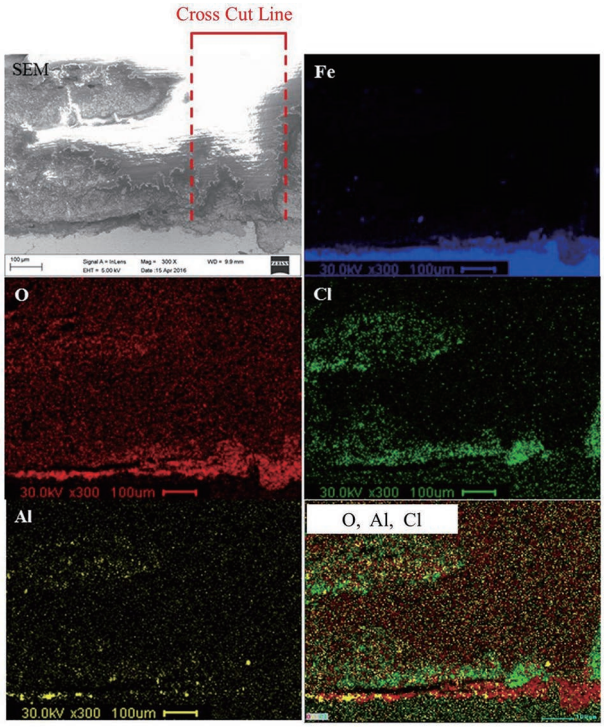

Fig. 5 EDS analysis of rust layer on the carbon steel plate with reactive paint coating after 720h salt spray test.

クロスカット導入時に発生したと考えられる塗膜の損傷が認められるが，Fig.5 の Fe および O の分布を見るとさび層は数十μm 程度であり，塗装前の発錆供試材のさび層厚さに比べてさび厚がほとんど増加していないと考えられる．Cl の分布から，塩化物イオンがさび層直上まで侵入しているが，さび層内の塩化物イオン濃度は低い．一方，Al の分布から，添加した Al^{3+} イオンはクロスカット部近傍のさび層に濃化している．Al^{3+} イオンがさびに濃化すると，結晶性が低下し緻密に凝集したさび層を形成することが報告[12]されており，反応性塗料試験片においても緻密なさび層を形成し防食性を発現していると思われる．

比較塗料試験片および反応性塗料試験片のクロスカットからの塗膜膨れ幅を Fig.6 に示す．比較塗料試験片では数 mm もの大きな膨れ幅が測定されている．比較塗料塗布前の発錆供試材には数十μm の厚い残存さび層が存在しており，塩化物イオンを含むこのさび層が腐食の促進に寄与し，早期に塗膜膨れを発生させたと考えられる．一方，反応性塗料試験片では，測定したすべての膨れ幅はゼロであり，残存さび層上に塗布したにもかかわらず塗膜の膨れが発生していない．前述したように，SST 終了後の反応性塗料試験片に存在するさび層厚さは発錆供試材のさび層厚さとほぼ同等である．これらのことから，反応性塗料試験片のさび層は，比較塗料試験片のそれに比べ，腐食の促進に寄与しない不活性なさび層であり，むしろ腐食を抑制する効果を有するものと考えられる．

発錆供試材および SST 終了後の比較塗料試験片，反応性塗料試験片の XRD によるさび層構成物質の定量結果を Table 1 に示す．塗装前の発錆供試材に残存していたさび層中の結晶性さび成分は，アカガネアイトおよびマグネタイトが主体であり，それぞれ約半分および 3 分の 1 程度を占める．このことから，一定の厚さの塩水膜に覆われた状態で腐食が進行したために塩化物イオンの影響を強く受けるとともに，厚いさびが生成し鋼板表面近傍で酸素活量が低下したため一定量のマグネタイトが生成したものと推測できる．

このさび層が残存した状態で塗装した反応性塗料試験片の SST 終了後のさび層構成物質はゲーサイトが主体であり，アカガネアイトやマグネタイトが著しく減少した．前述したように，塗装前と比較してさび厚がほとんど増加していないため，アカガネアイトやマグネタイトの多くがゲーサイトに変化したと思われる．すなわち，後述するようにアカガネアイトが還元され生成したマグネタイトや既に存在していたマグネタイトが空気酸化しオキシ水酸化鉄に変化する際に，反応性塗料試験片ではゲーサイトが生成したと考えられる．ゲーサイトはオキシ水酸化鉄の異性体の中では還元されにくいためマグネタイトを生成しにくいと考えられる．

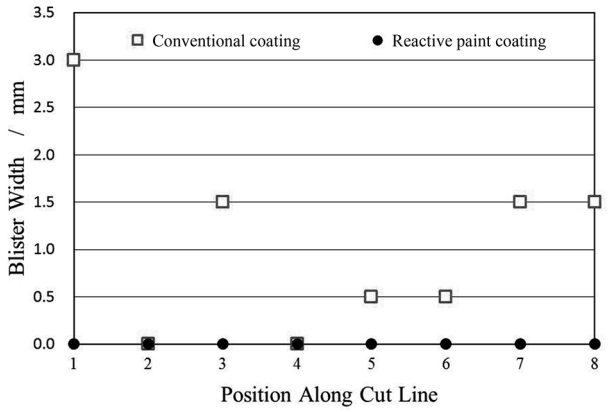

Fig. 6 Blister width measured with 10mm pitch along the cross-cut line of reactive paint coating specimen and that of conventional heavy-duty coating specimen after 720h salt spray test.

Table 1 Crystalline rust constituent of rust layer formed on SS400 carbon steel plate after 12h salt spray test and brief surface-cleaned, and those formed on reactive paint and conventional heavy-duty coating specimens after 720h salt spray test.

Crystalline Rust Constituent	Quantitative XRD Evaluation (%)		
	Salt sprayed carbon steel before coating	Reactive paint coating after 720 SST	Conventional coating after 720 SST
α-FeOOH (Goethite)	11.1	67.4	40.5
β-FeOOH (Akaganeite)	49.3	11.2	7.7
γ-FeOOH (Lepidocrocite)	4.3	12.6	0.4
Fe_3O_4 (Magnetite)	35.2	8.8	51.4

一方，比較塗料試験片においてはマグネタイトが増加しているが，これは比較塗料がゲーサイトの生成を促すものではなく，塗膜の環境遮断性が高いためにさび層への酸素の供給が乏しいことと関連するものと思われる．

一般に，重防食塗料による鋼の防食機構は，鋼表面を環境遮断性の高い有機物膜で覆い，環境中の水，酸素や塩化物イオンなどの腐食性物質が鋼表面に到達することを抑制するものである．そのため，大気腐食環境下で鉄の腐食を律速すると考えられる酸素の還元を担う酸素の活量は鋼表面で低下する．したがって，重防食塗料が発錆していない清浄面を有する鋼に塗布された場合は，カソード反応が著しく抑制されるため長期間にわたり腐食が抑制される．しかしながら，さび層をすでに有している鋼面へ重防食塗料を適用する場合，酸素還元反応とは異なるカソード反応が進行する可能性がある．発錆供試材や比較塗料試験片に見られたように，さび層構成物質の多くがマグネタイト構造やアカガネアイト構造を有している場合，鋼の腐食が抑制されず，むしろ加速され新たなさびを生成すると考えられる．このことは，鉄さびの酸化還元によるカソード反応促進効果が本質的な原因として考えられる．

すなわち，通常大気腐食環境中でカソード反応を担う酸素の還元反応

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^- \qquad (1)$$

は薄膜水溶液下で進行するためバルク水溶液中より速く進行する[16]が，鋼表面に塗膜が存在している場合や緻密なさび層が形成している場合などでは酸素の物質移動が抑制されるためその進行速度が低減する．特に重防食塗料の塗膜で覆われた鋼表面では，その塗膜の環境遮断性は完全ではないものの，酸素還元反応速度は低く抑えられると考えられる．その場合さび層を有する鋼表面でカソード反応を担うのは，

$$Fe^{2+} + 8\,FeOOH + 2e^- \rightarrow 3\,Fe_3O_4 + 4\,H_2O \qquad (2)$$

$$9\,FeOOH + 3\,H^+ + 3e^- \rightarrow 3\,Fe_3O_4 + 6\,H_2O \qquad (3)$$

に示すようなさびの還元反応が主体になる可能性がある．ここで，マグネタイトに還元されるオキシ水酸化鉄は主にアカガネアイトとレピドクロサイトであると考えられる．また，マグネタイトは混合原子価化合物であるため原子価間電荷移動によりゲーサイトなどに比べて電気伝導率が高く，さび表面で式(1)に示す酸素還元反応を進行させる可能性があり，この点からもマグネタイトを多く含むさび層はカソード反応を促進しやすいと言える．

オキシ水酸化鉄が還元されマグネタイトが生成するプロセスで腐食が進行することが塗膜の損傷につながり，塗膜による物質移動抑制効果が徐々に低減すると考えられる．その結果，式(1)の酸素還元反応速度が大きくなる可能性があるとともに，生成したマグネタイトは

$$3\,Fe_3O_4 + 3/4\,O_2 + 9/2\,H_2O \rightarrow 9\,FeOOH \qquad (4)$$

の空気酸化反応でアカガネアイトやレピドクロサイトに再酸化される．このようにして，さびの酸化還元サイクルが進行するため，比較塗料試験片では塗膜下やクロスカット部で腐食が著しく進行したと考えられる．

一方，反応性塗料試験片において，塗膜下で初期に残存していたさび層がその後の腐食の起点となっていないのは，Table1 に示したようにさび層の構造がゲーサイトを主体としているためであると考えられる．前述したように，ゲーサイトは還元されにくいオキシ水酸化鉄であり，反応性塗料試験片では式(2)および式(3)に示すようなさびの還元反応が進みにくい．

Hara ら[17]は，さび層構成物質の量比によりさび層の防食性が異なることを報告しており，Fig.7 に示すようにさび層中のアカガネアイトとマグネタイトの合計質量割合が高い場合（領域Ⅰ）は鋼材の腐食を抑制できず，ゲーサイトが主体のさび層（領域Ⅲ）の場合は鋼材の腐食速度が低下することを示している．

本研究における発錆供試材および SST 試験終了後の比較塗料試験片，反応性塗料試験片のさび層のさび層構成物質割合を Fig.7 にプロットすると，次のことが言える．発錆供試材のさび層はアカガネアイトとマグネタイトの合計質量割合が最も多く領域Ⅰに位置する．比較塗料試験片のさび層は発錆供試材のさび層に比べると領域Ⅲに近づくものの，やはり領域Ⅰに位置し防食性に乏しいさび層に分類される．一方，反応性塗料試験片のさび層は領域Ⅲに分類される．すなわち，上述の議論のように，アカガネアイトとマグネタイトを主体とした防食性に乏しい発錆供試材のさび層が，反応性塗料によりゲーサイトを主体とした防食性を示すさび層に変化したと考えられる．

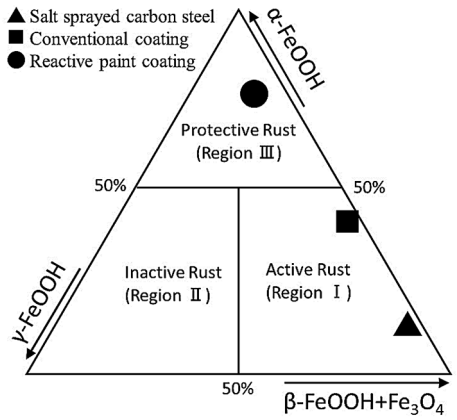

Fig. 7 Ternary diagram of crystalline rust constituents of rust layer formed on SS400 carbon steel plate after 12h salt spray test, and those formed on reactive paint and conventional heavy-duty coating specimens after 720h salt spray test. Active, Inactive and Protective regions of rust layer in literature [17] are also shown. Each specimen was prepared by coating on the rusted carbon steel whose little adhesive rust was removed by a wire brush in advance of coating.

4. 結　　言

防食塗料に特定のイオンを共存させながらさび層を有する炭素鋼に適用し，その後の腐食に伴い生成するさび層の構造と防食性について議論した．その結果，Al^{3+}イオンの共存によりゲーサイトを主体とするさび層が生成する．塗膜に Al^{3+} イオンを含有させた反応性塗料により，塗装前に生成していたアカガネアイトとマグネタイトを多く含有する炭素鋼表面の防食性の乏しいさび層はゲーサイト主体のさび層に変化する．Al を含有したゲーサイト主体のさび層は防食性を示したが，その原因として緻密に凝集することによる環境遮断効果とカソード反応の抑制効果が指摘される．

本研究の一部は京都大学エネルギー理工学研究所 ADMIRE 計画により実施された．

参　考　文　献

1) M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa, *Corros. Sci.*, **36** [2] p.283 (1994).
2) M.Yamashita, H.Nagano, T.Misawa and H.E.Townsend, *ISIJ International*, **38** [3] p.285 (1998).
3) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, *Corros. Sci.*, **47** [10] p.2492 (2005).
4) H.E.Townsend, D.D.Davidson and M.R.Ostermiller, Proc. GALVATECH ' 98, Chiba, p.659 (1998).
5) M.Yamashita, H.Miyuki, H.Nagano and T.Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **43** [1] p.26 (1994).
6) M.Yamashita, T.Misawa, H.E.Townsend and D.C.Cook, *J. Japan Inst. Met.*, **64** [1] p.77 (2000).
7) M.Yamashita, T.Misawa, S.J.Oh, R.Balasubramanian and D.C.Cook, *Zairyo-to-Kankyo*, **49** [2] p.82 (2000).
8) T.Ishikawa, T.Ueno, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and T.Tsubota, *Corros. Sci.*, **45** [5] p.1037 (2003).
9) M. Yamashita, H. Konishi, M. Takahasi, J. Mizuki and H. Uchida, *Materials Science Research International*, Special Technical Publication-1, p.398 (2001).
10) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, *Corros. Sci.*, **45** [2] p.381 (2003).
11) M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki, *ISIJ International*, **42** [12] p.1534 (2002).
12) J.Morimoto, *Master's Thesis*, University of Hyogo, p.81 (2008).
13) T.Nishimura, *Corros. Sci.*, **50** [5] p.1306 (2008).
14) T.Doi, K.Kitamura, K.Nakanishi, K.Kashima, T.Kamimura, H.Miyuki, T.Ohta and M.Yamashita, *J. Japan Inst. Met.*, **74** [1] p.10 (2010).
15) Y. Tamaura, P. V. Buduan and T. Katsura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, [9] p.1807 (1981).
16) M.Yamashita, H.Nagano and R.A.Oriani, *Corros. Sci.*, **40** [9] p.1447 (1998).
17) S.Hara, T.Kamimura, H.Miyuki and M.Yamashita, *Corros. Sci.*, **49** [3] p.1131 (2007).

(Manuscript received July 30, 2016;
in final form October 17, 2016)

要　　旨

炭素鋼さび層の構造と防食性に及ぼすAl^{3+}イオンの影響を調査した．Al^{3+}イオンの共存によりα-FeOOH構造を主体とするさび層が生成することが明らかとなった．重防食塗料にAl^{3+}イオンを共存させた反応性塗料を，塩化物イオンを含む残存さび層を有する炭素鋼に適用した場合，β-FeOOHとFe_3O_4構造を主体とした防食性に乏しい残存さび層が，反応性塗料によりα-FeOOH構造を主体とした防食性を示すさび層に変化した．このようなさび構造の変化がない場合は，さび層の防食性は確認できなかった．

キーワード　さび，ゲーサイト，マグネタイト，大気腐食，重防食塗料