

ミクロ・ナノレベルでの腐食現象解析ー 1 炭素鋼の水溶液腐食研究の現状と課題

Understanding Corrosion Phenomena at Micro- and Nano-scales - 1
Present Status and Future Prospects of Corrosion Research on Carbon Steels

東北大学大学院工学研究科
知能デバイス材料学専攻 教授

武藤 泉
Izumi Muto

物質・材料研究機構
構造材料研究拠点 腐食特性グループ
グループリーダー

片山英樹
Hideki Katayama

北海道大学大学院工学研究院
応用化学部門 准教授

伏見公志
Koji Fushimi

1 はじめに

鋼は現代社会を支える基幹材料であり、輸送機器、土木建築物、産業機器などの構造材料として広く使用されている。この際、高強度・高延性であることが重要であり、金属組織の制御と最適化に関する研究が精力的に行われている¹⁾。我が国では、1997年以降、超鉄鋼材料研究 (STX-21) などの大型研究プロジェクトが、次々と実施されてきた。現在も、文部科学省の元素戦略の一環としての「構造材料」プロジェクト、経済産業省の「革新的新構造材料」(NEDO プロジェクト)、内閣府戦略的イノベーションプログラムの一つとしての「革新的構造材料」プロジェクトが進行している。これらのプロジェクトなどから、超強加工プロセスを用いた結晶粒の超微細化²⁾、粗大粒と超微細粒の混粒組織化³⁾、鉄炭化物など硬質第二相の微細分散強化⁴⁾ など、学理と実用化の両面で革新的な成果が得られている。これら高強度鋼の最大の特徴は、ミクロ・ナノのレベルで複雑な組織制御が行われている点である。

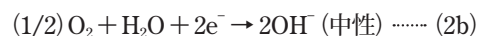
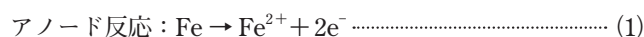
鋼を使用する機器や構造物は、多くの場合、海水、雨水、結露水などによる水溶液腐食のリスクにさらされている。このため、鋼材は化成処理、めっき、塗装などの防食処理を施したうえで使用する必要がある。しかし、鋼材の切断端面や被覆の疵部では、鋼が腐食環境に直接さらされることになる。したがって、鋼材の腐食リスクを適切に管理し信頼性を高めるには、鋼自体の腐食挙動と反応機構を正確に把握する必要がある。

ところで、輸送機器や土木建築物などは比較的大型であるため、腐食現象の評価や解析においては、メートルあるいは

センチメートル単位で損傷評価を行う必要がある。例えば、大気暴露試験では、小さくても 5 cm × 10 cm の平板試験片が用いられる⁵⁾。防食関係のエンジニアは、この大きさの試験片に生じた腐食の特徴から、数十から数百メートルにも及ぶ建築物の腐食損傷を予測し、対策を立案する能力を身につけている。しかし、ミクロ・ナノのレベルで複雑な組織を有する高強度鋼の実用化を考えると、腐食現象をより微視的な視点で解析し、微細組織とマクロ的な腐食損傷との因果関係を定量的に把握することが今後重要になるとと思われる。

鋼材の耐食性評価・解析の基本は、当該環境における腐食減量の測定である。鋼材を腐食試験液に自然浸漬し、試験前後の質量変化を計測するものである。腐食減量を試験時間で割れば、腐食速度となる。堅実な方法であり、多くの場面で使用されているが、試験片の表面積は 10~30 cm² が一般的であり⁶⁾、得られる腐食減量をミクロ・ナノレベルの視点で金属組織と結びつけて考察することは困難である。

腐食は以下の式 (1) (2) に一例を示すように、金属が溶解するアノード反応 (酸化反応) と、水溶液中の化学種が関与するカソード反応 (還元反応) の組み合わせで進行する電気化学的な複合電極反応である。



自然浸漬状態 (腐食電位) では、式 (1) で生成する電子と、式 (2) で消費される電子の数が釣り合っている。試験片に外部電源を接続し、対極を利用して鋼材 (試験片) の電位を腐食電位より高くすると、アノード反応が進行しやすく、カ

ソード反応が進行しにくい状況を作り出すことができる。この際、外部回路に流れる電流と照合電極に対する試験片の電位との関係から、アノード反応速度の電位依存性を計測することができる。同様に腐食電位より電位を低くすることにより、カソード反応速度の電位依存性を計測することができる。これらの反応速度の電位依存性（電流－電位曲線）は、分極曲線と呼ばれ、金属の腐食反応を電気化学的に解析する最も基礎的な手法である。分極曲線を腐食電位まで外挿することにより、自然浸漬状態における腐食反応を電気化学的に解析することができる⁷⁾。しかし、分極曲線の計測においても電極面の大きさは1 cm × 1 cmが一般的であり^{8,9)}、ミクロ・ナノのレベルで耐食性を組織と結びつけて考察することは困難である。

ところで、水溶液腐食の分野では、現在、マクロ的な現象解析からミクロ・ナノレベルでの反応解析へと、研究手法が急速に変化しつつある¹⁰⁻¹³⁾。高強度鋼の実用化においても、これらの新しい解析技術を研究開発に取り込むことが開発鋼の信頼性を向上させるために有益であると考えられる。そのためにも、今までの研究の状況を整理し、今後の研究課題を抽出しておくことは重要であると思われる。そこで、本稿ではマクロ的な解析手法から導かれた炭素鋼の腐食機構と従来の腐食計測・解析技術を概観すると共に、今後の研究課題についても言及する。なお、紙面の関係で、今後の発展が特に期待される新計測法の紹介と水溶液腐食研究の将来展望については、続報に譲ることとする。

2 炭素鋼の腐食機構と研究課題

2.1 材料因子の影響

高強度鋼の多くは、合金元素としての炭素とマルテンサイト変態を利用して、機械特性を向上させている。そこで、こ

の二点に着目して今まで知られている炭素鋼の腐食機構と今後の研究課題を整理する。

教科書や便覧などに紹介されている炭素鋼の腐食機構の多くは、1950～60年代の研究成果である。Sternは¹⁴⁾ pH 1～2の酸性水溶液中で純鉄と0.11% C鋼の腐食速度を浸漬試験により調査し、炭素は鋼の溶解速度を増加させることを見出した（以下、合金組成の%はmass%とする）。分極曲線による電気化学的な解析から、炭素の添加により水素ガス発生のカソード反応が活発になり、その結果として、鋼の溶解速度が増加するものと理解されている。ForoulisとUhligは¹⁵⁾、純鉄 (<0.001% C) と炭素量0.15%以下の鋼に対して、冷間圧延ままと950℃で2時間の焼鈍を施した試験片を作製し、0.12 M HCl中で浸漬試験を行っている ($M: \text{mol dm}^{-3}$ 、以下同様)。その結果、図1に示すように、同一の炭素量でも熱処理状態に依存して腐食速度が大きく異なることを見出している。これは、セメンタイト (Fe_3C) の分散状態の差異に起因して、腐食速度が変化するためであるとされている。すなわち、酸化皮膜に覆われた鋼母地と比較して、セメンタイトの表面では水素イオンの還元反応が起こりやすい。このため、セメンタイトが微細分散している冷間圧延材には、カソード反応サイトが多数存在しているため、大きな腐食速度になると考えられている。一方、焼鈍によりセメンタイトが粗大化した場合には、カソード反応サイトの数が減少するため腐食速度も低下すると理解されている。ClearyとGreeneは¹⁶⁾、純鉄と炭素量1.03%以下の鋼に対して、0.1 M H_2SO_4 中で分極曲線を計測し、鋼表面でのセメンタイトの露出形態と腐食速度との関係を解析している。その結果、セメンタイトの露出面積が少ないほど、鋼の腐食速度が低下することを示している。鋼母地に比べ、炭化物であるセメンタイトは水溶液に溶解しにくい。このため、図2に示すように、ラメラ間隔が広いパーライト組織と狭いパーライト組織では、腐食に伴い新たに露出するセメンタイトの面積が異なり、後者の方がより大きな

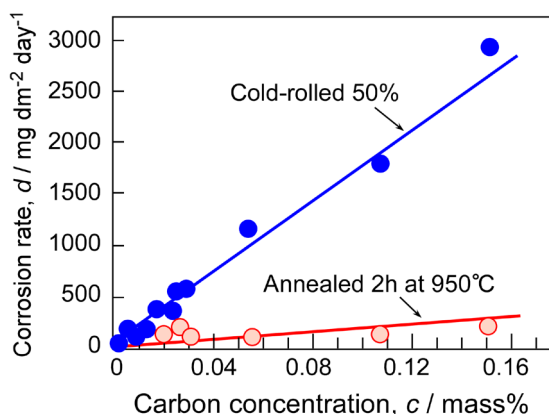


図1 鋼の腐食速度に及ぼす熱処理条件と炭素濃度の影響 (0.1 M NaCl, 298 K)¹⁵⁾

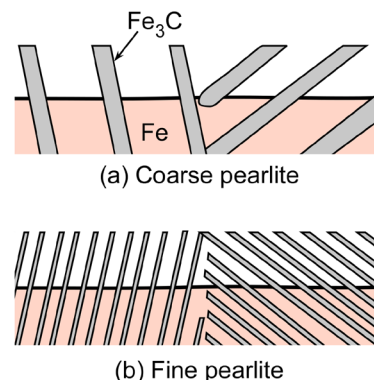


図2 酸性水溶液中でのパーライト組織の腐食に伴うセメンタイトの露出状況の違い¹⁶⁾

腐食速度を示すとされている。さらに、Tomashovは¹⁷⁾、炭化物が析出していない焼き入れままのマルテンサイト組織は、パーライト組織に比較して、硫酸中での腐食速度が小さいことを示している。

近年の高強度鋼に利用されているベイナイト組織の耐食性も調査されている。例えば、Zhangらは¹⁸⁾、パイプライン用のAPI X80鋼 (API: アメリカ石油協会) の各種熱処理材を、NaClやNa₂SO₄を含む酸性土壌を模擬した水溶液 (pH 4.6) に浸漬して腐食挙動を解析している。その結果、ベイナイトとフェライトが混ざった組織は、アシキュラーフェライト組織よりも溶解速度が大きいことを見出している。一方、Zhangらは¹⁹⁾、3.5% NaCl水溶液 (pH約6) 中において、ベイナイト組織は、フェライト・パーライト組織よりも溶解速度が小さいことを示している。ベイナイトはフェライトとセメントタイトの混合組織であり²⁰⁾、その耐食性は熱処理条件に大きく依存するものと思われる。

以上のように、鋼の耐食性は、組織に依存して大きく異なることが知られている。また、酸性水溶液中では、セメントタイトがカソード反応サイトとして働くことも解明されている。しかし、実用的な観点から高強度鋼の耐食性が問題となるのは、pHが中性に近い比較的マイルドな環境である。しかも、主要な腐食原因物質は、海水などを起源とする塩化物イオンである。このような腐食環境でのカソード反応は式 (2b) に示した溶存酸素の還元反応であり、セメントタイトの役割を酸性水溶液中と同一であると見なすにはデータの蓄積が不十分である。しかも、中性付近のpHでは、鋼の表面は保護性のある鉄酸化物の皮膜 (不働態皮膜) に覆われている。このため、耐食性としては、塩化物イオンによる不働態皮膜の破壊と、それに伴うピットの発生と成長に対する「耐腐食性」を評価・解析する必要がある。塩化物イオンによる不働態皮膜の破壊はピンポイントで生じるため、空間分解能の高い手法で発生位置を特定する必要がある。さらに、ピット発生の初期段階を分極曲線により解析するためには、微小な電流を計測する必要がある。

2.2 環境因子の影響

鋼製構造物における腐食は、その使用環境からほとんどの場合、大気環境下で進行する腐食 (大気腐食) が問題となる。大気腐食は降雨や結露、化学凝縮、毛管凝縮などにより表面に形成された薄い水膜 (液薄膜) 下で進行する現象であり、気温や相対湿度、飛来海塩、風向・風速などさまざまな環境因子の影響を受けるため非常に複雑になる。ここでは、腐食におよぼす主な環境因子として気温、相対湿度、付着塩分量、降雨、材料温度、表面に形成される水膜厚さを取り上げ、それぞれの影響について簡単に整理するとともに今後の検討課

題を述べる。

2.2.1 気温および相対湿度の影響

気温は液薄膜の温度に影響することから、理論的には腐食速度は気温の上昇により指数関数的に増加する。しかしながら、実際の大气環境下では晴れの日気温が上昇すると相対湿度は低下する²¹⁾。これは気温が上昇すると液薄膜は乾燥しやすくなることを意味しており、結果的に濡れ時間が減少し腐食は抑制される。また、雨の日など気温の変化が少なく相対湿度が一日中高い値を示す日においても、溶液温度が上昇すると酸素の溶解度が減少することから、気温が高い季節でも必ずしも腐食速度は高くないと考えられる。すなわち、実環境において気温と相対湿度は相互に影響するため、腐食速度におよぼす影響を単純かつ一義的に決めることは非常に難しいといえる。

2.2.2 飛来塩分量・付着塩分量の影響

海から飛来する塩分量 (飛来塩分量) は腐食環境を決定づけるパラメータの一つであり、ドライガーゼ法やウェットキャンドル法によって計測されている²²⁾。飛来塩分量と炭素鋼の腐食量について、石毛ら²³⁾は海浜地域で炭素鋼の長期暴露試験を行い、腐食量がドライガーゼ法で計測した飛来塩分量と非常に高い相関があることを報告している。しかしながら、ドライガーゼ法で計測される飛来塩分量は1ヶ月間の総和であり、その間の環境変化の影響は考慮されていない。広瀬ら²⁴⁾は大気中の塩化物イオン量と鋼材表面に付着した塩化物イオン量とを比較し、図3に示すように両者に正の相関性はみられるもののばらつきが多いことを示した。押川ら²⁵⁾も同様に、試験板に付着した塩化物イオン量とガーゼ法での結果を比較し、付着した塩化物イオン量はガーゼ法で捕集し

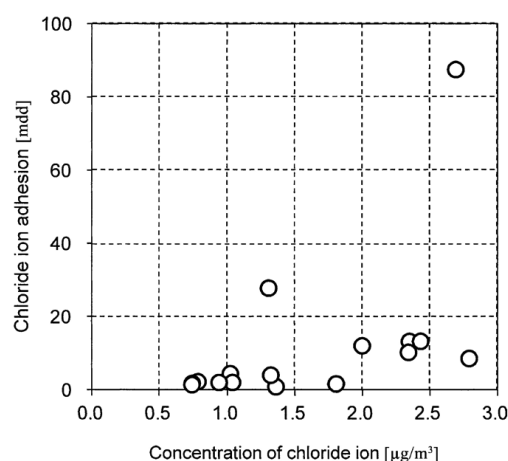


図3 大気中の塩化物イオン濃度と鋼材に付着した塩化物量との関係²⁴⁾
備考: 腐食速度の単位 mdd は、mg/dm²/day の意味。

た量の約60%になることを報告している。すなわち、実際の腐食環境において重要なパラメータである付着塩分量は、飛来塩分量からでは正しく評価することが難しく、実測する必要がある。付着塩分量の計測については、拭き取り法などによる計測が一般的であるが、近年ではACMセンサにより推定した結果も報告²⁶⁾されている。しかしながら、センサ表面が腐食などで変化しセンサ出力に影響がある場合も同じ推定式が適用できるのかという点や長期間使用できないなど不十分な点も多い。今後もより高精度にモニタリングできるセンサや測定手法が期待されるが、最近では気象データから広域での飛来塩分量を推定する計算シミュレーションも報告²⁷⁾されており、付着塩分量の計算シミュレーションが確立されれば実測不要となることからこちらの技術革新も期待される。

2.2.3 降雨の影響

腐食は水と酸素により進行することから、降雨は、金属表面に水分を供給するという点において金属の腐食は加速される。しかしながら、表面に付着した海塩粒子や汚染物質など腐食促進因子を洗い流し腐食を減速させるという効果もあり、腐食過程において相反する役割を有するパラメータである。篠原²⁸⁾は日本全国16カ所で炭素鋼の暴露試験を行い、年平均降雨量と腐食速度との関係を調査した結果、明瞭な関係性がないことを報告しており(図4参照)、腐食に対する降雨の加速と減速の影響が少なからず出ているものと推察される。また、降雨の影響は地域によっても異なる。物質・材料研究機構の腐食データシート²⁹⁾によると、つくばでは降雨の影響を直接受ける環境での炭素鋼の腐食量の方が降雨の影響のない環境での腐食量より大きいのにに対し、海浜地域(銚子、宮古島)ではその結果が逆転することが示されている。これは、飛来塩分量の少ないつくばでは降雨による水分供給で腐食が進行し、銚子や宮古島では降雨による付着塩分の洗浄効果が生じていることを示唆するものである。

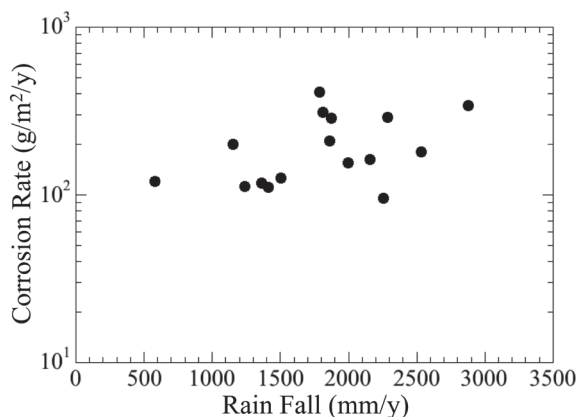


図4 炭素鋼の腐食速度におよぼす雨量の影響²⁸⁾

2.2.4 材料温度の影響

大気腐食においては、降雨による濡れのほか結露による濡れも重要となる。結露は材料温度が気温と相対湿度から決まる露点を下回ったときに表面が濡れる現象であり、これにより表面に液薄膜が形成される。武藤³⁰⁾は結露や材料温度の日変化に着目し、ステンレス鋼の暴露試験とともに屋外における温度および湿度の日変化挙動の調査を行い、ステンレス鋼表面の大気腐食環境が露点、海塩粒子付着量および鋼板温度の日変化により記述・再現できることを報告している。また、Katayama³¹⁾は塩のサイズと分布を制御してあらかじめ付着させた炭素鋼について覆い付き環境下で暴露試験を行い、ラボ内でその腐食挙動の再現を試みた。環境条件として試験片近くの環境の温度と相対湿度、試験片の材料温度の時間変化をプログラミングし、恒温恒湿室内で腐食試験を行った結果を図5に示す。1日後、10日後の屋外での腐食形態およびそのときの腐食域の広がりもほぼ再現できており、大気腐食挙動を検討する上で試験片の材料温度は非常に重要であることを示している。

2.2.5 表面に形成される水膜厚さの影響

表面に形成される水膜厚さと腐食速度との関係について、Tomashov³²⁾は図6に示すように下記の4領域に分類した。

領域Ⅰ(数分子から数十分子層の水膜厚さ)；金属イオンが溶媒和する水分子が不足するために金属の溶解がほとんど起こらない。

領域Ⅱ(1 μm以下の水膜厚さ)；水分子の増加により溶解できる金属イオンが増加し腐食速度が上昇する。

領域Ⅲ(水膜の厚さが酸素の拡散層の厚さ以下)；大気からの酸素拡散が増大することでカソード反応である酸素の還元反応が増加し、腐食速度が上昇する。

領域Ⅳ(水膜厚さが十分厚い場合)；酸素が拡散できる量は

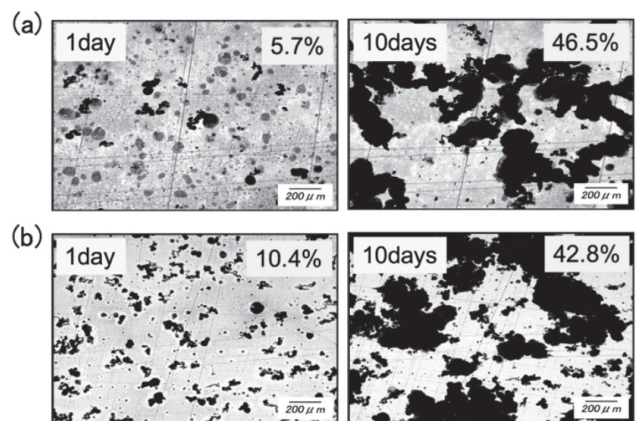


図5 炭素鋼の腐食シミュレーションの結果(写真右の数字は腐食の割合を示す)：(a) 屋外、(b) 恒温恒湿室内³¹⁾

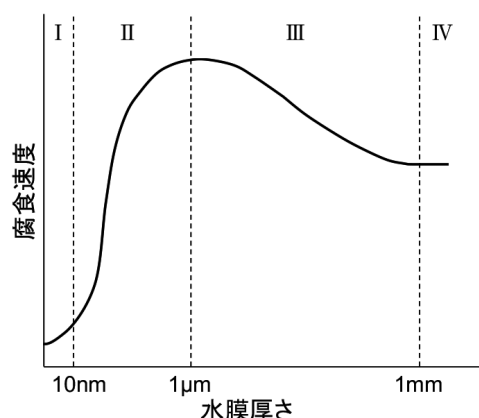


図6 Tomashovによる金属表面に形成される水膜厚さと腐食速度の関係³²⁾

水膜厚さに依存せず一定となり、腐食速度もほぼ一定となる。

大気環境では腐食速度が最大になる水膜厚さが存在し、Tomashovはその厚さを1 μm と報告しているが、示されている図は模式図でありその根拠は明らかではない。Tsuruら³³⁾の実験結果では約20 μm で腐食速度の極大が観測されており、片山ら³⁴⁾が屋外環境での大気腐食モニタリングから水膜厚さと腐食速度の関係を調べた結果では、およそ80 μm の水膜厚さで腐食速度が最大値を示すことが報告されている。

2.2.6 大気腐食挙動解明への課題

これまで述べてきたように、大気環境下での腐食は環境因子が複雑に作用するため、環境因子との関係は未だ十分明らかになっていない。その要因の一つとして、従来の大気腐食の研究が暴露試験や促進試験による腐食評価やさび層の構造分析などマクロレベルな視点かつ定性的な調査がほとんどであることがあげられる。これは大気腐食が液薄膜下での現象であり、そのような環境下で電気化学的な手法を用いることが難しかったことによる。しかしながら、近年では微小キャピラリーセル法³⁵⁾や微小電気化学セル法³⁶⁾といった微小部電気化学法による腐食解析など大気腐食環境にかなり近い環境下での腐食特性評価が可能となっている。元素の微量添加や組織制御により高強度化された材料において、不均一な部分が腐食の起点となりえることから、ミクロ領域での電気化学測定手法は材料の初期の腐食特性評価や挙動解析において強力なツールといえる。

また、鉄鋼材料の大気腐食において、寿命を迎えるまでのほとんどの期間は腐食生成物で覆われているにもかかわらず、その状態での腐食挙動解析はほとんど行われていない。これは腐食生成物が形成されると環境因子の影響がさらに複雑化するためと考えられる。腐食生成物の組成はさらされた環境によって異なり、カソード反応を増大させ腐食を加速す

る場合もあれば、物理的あるいは化学的（イオン選択性など）に母地の炭素鋼の腐食を抑制する場合もある。したがって、大気腐食進行過程での腐食生成物の組成と役割が定性的のみならず定量的にも明らかになれば、耐食性が高く長寿命な革新鋼材の開発にブレークスルーをもたらすと考えられる。

3 従来の腐食解析・計測技術と課題

鋼を各種構造物や機器に使用するにあたり、腐食の観点からどれくらいの期間使用できるか否か（材料寿命）は、その構造物・機器の信頼性確保や鋼種選定のうえでとても重要である。最も確実な材料寿命の求め方は、実際の構造物・機器を実際の環境・条件で使用して、その実績データを流用することであるが、時間的および経済的理由によりその実施は難しい。また、幅広い環境や様々な条件での使用が想定される場合、それらに反映されて実績データのばらつきは際立ってくる。このため、スケールダウンするなどによりモデル的な構造物・機器や鋼そのもののみの実環境暴露試験で大きな腐食の進展動向を調査しつつ、実験室内で様々な腐食加速試験により基礎データが収集されてきた。これらの基礎データの中には、裸の鋼の腐食反応パラメータ（腐食電位、腐食速度、腐食形態など）の他、腐食生成物の情報（生成機構、生成速度、化学組成、構造、電子・イオン伝導性など）が含まれ、様々な解析・計測法により取得されている。“スルメになった烏賊ではどちら向きにどのように泳ぐのかわからないから、生きたままの烏賊を見るのが本筋である”という御意見もあるので、ここでは*in situ*利用可能な腐食解析・測定技術を紹介するとともにその課題について紹介する。

3.1 電気化学法

式(1)(2)で示したように、湿潤環境下での鋼の腐食は、複数の酸化還元反応対が交換して電荷授受を担う複合電極反応として表される。したがって、鋼の腐食パラメータの取得のために様々な電気化学法が用いられる。

3.1.1 腐食電位—時間曲線測定

腐食電位は、水溶液環境に鋼を自然浸漬した際の照合電極に対する電位であり、腐食最中の鋼の電位、またはこれにカップルする酸化剤の還元電位を示している。言い換えると、腐食電位の推移は、アノードとカソードの分担割合やそれぞれの反応活性の変動を意味する。このため、最も基本的な腐食パラメータのひとつとして多くの腐食試験で時間推移が記録される(図7)³⁷⁾。また、腐食電位は、以後紹介する各種電位規制法の基準電位としても使用される。

3.1.2 定電位分極（電流－時間曲線測定）

水溶液環境中、外部回路と対極および照合電極を用いて鋼の電位を腐食電位からずらす（分極する）と、鋼と接触する水溶液ではキャパシタのような界面構造の再構築とともにその充電・放電電流が流れる。その後速やかに、分極の向きと分極の程度に応じて式 (1) (2) どちらかの電気化学反応が起こる。電極界面に反応物が充分あるとき、あるいは生成物が全くないとき、アノード反応およびカソード反応それぞれの電極界面における電荷移動過程が電気化学反応を律速し、Butler-Volmer式で表される電位依存性を示す電流が界面を通過する。

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta'_a}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta'_c}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 i_{corr} は腐食電流であり、鋼の場合、($2 \times$ Faraday 定数) 倍した腐食速度に当たる。 β'_a および β'_c はそれぞれアノードとカソードの電荷移動過程の活性化状態を表現する因子である。式 (3) の右辺第1項はアノード反応電流の、第2項はカソード電流の分担に対応しており、両電流のネットの電流を外部回路に取り出すことができる。腐食中のアノードとカソードの電荷移動過程が十分に速い時、電極界面への反応物輸送あるいは界面からの生成物輸送、すなわち物質輸送過程が電気化学反応電流を支配するようになる。物質輸送過程は拡散、泳動、および対流の効果から成り立っており、電極やセルの幾何学形状に強く依存する。電荷移動過程と物質輸送過程に対応する抵抗は直列に電気化学反応を制限するようであり、鋼の腐食もこれらの因子によって変動する。例えば、腐食生成物として不動態皮膜が鋼の表面を覆うと物質輸送過程が制限されて電気化学反応電流はきわめて小さくなる (図8)³⁸⁾。中性水溶液中、鉄の不動態保持電流は $7 \mu\text{A cm}^{-2}$ になると報告されている³⁹⁾。少し回り道をして述べたが、電位と電流の関係は電気化学反応を解析するうえで基本的な知見を与えるため極めて重要であり、そのため頻繁に測定される。また、

所定状態の酸化皮膜を作製する試料調製法としても定電位分極はよく使用されている。

3.1.3 動電位分極（電流－電位曲線、分極曲線測定）

電位を一定の速度で掃引する動電位分極は、測定された反応電流の時間応答を電位の関数（分極曲線）に変換できるため、電極反応活性の電位（電子エネルギー）依存性を簡便に得るために多用されている。ただし、電気化学反応電流に関わる電極反応素過程は一般に電位変動（電子エネルギー移動）よりも顕著に遅いため、十分に小さい電位掃引速度が用いられている。鋼の分極曲線から得られる重要な腐食パラメータとして、前述の腐食電流やTafel勾配がある (図9)⁴⁰⁾。腐食電位よりも高い電位に分極すると鋼のアノード分担反応が、腐食電位よりも低い電位に分極すると酸化剤のカソード分担電流がそれぞれ顕在化する。これを利用したTafel法から、腐食電位 E_{corr} における両分担電流すなわち腐食電流 i_{corr} を求めることができる。

$$\log |i| = \log i_{\text{corr}} + \beta_a (E - E_{\text{corr}}) = \log i_{\text{corr}} - \beta_c (E - E_{\text{corr}}) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 β_a および β_c は、それぞれアノードとカソードのTafel勾配であり、 β'_a および β'_c の2.303倍の値である。また、腐食電位近傍（およそ $\pm 10 \text{ mV}$ ）の電位掃引に伴う電流変化は直線関数を示すことから、分極抵抗法ではその直線の傾きから腐食電流が求められている。

$$(dE/di)_{E_{\text{corr}}} = i_{\text{corr}} (\beta'_a + \beta'_c) / \beta'_a \beta'_c \dots\dots\dots (5)$$

3.1.4 電気化学インピーダンス分光法

鋼を水溶液に浸漬した際の電極（界面）構造は、最も単純には溶液抵抗、界面キャパシタおよび電気化学反応抵抗の3

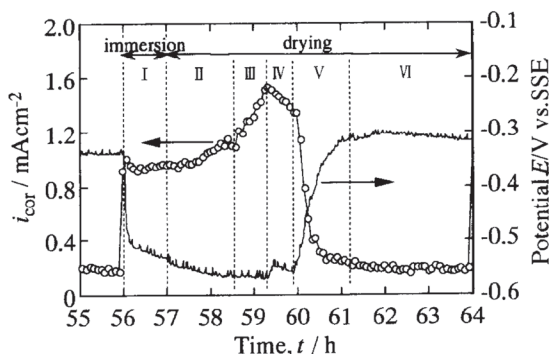


図7 乾湿繰り返し8回目での炭素鋼の腐食電流と腐食電位の時間変化³⁷⁾

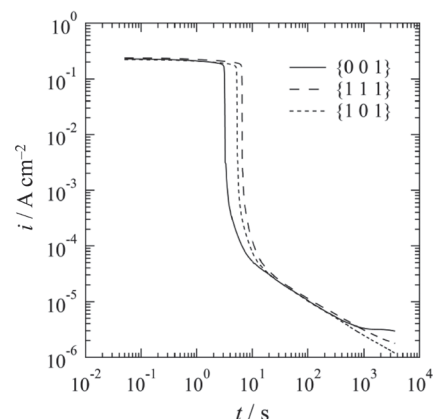


図8 0.05 M H_2SO_4 中、単結晶純鉄電極を1.1 V (SHE) にて定電位分極した際の電流密度-時間曲線³⁸⁾

要素からなる (図10a)。これらを一種の電気的等価回路と見なし微弱な交流電圧振動を重ねた電位で分極すると、交流成分を含む電流応答が得られ、交流電圧と交流電流の比である交流抵抗 (インピーダンス) の周波数応答性から等価回路を構成する各要素を分離・解析することができる。例えば、電極界面の等価回路が図10aに示すRandles型であるとき、高周波数領域で測定されたインピーダンスは溶液抵抗 R_s に、低周波数領域のインピーダンスは反応抵抗 R_{ct} と R_s の和 ($R_{ct} + R_s$) に一致する (図10b)。腐食電位における測定から得られた R_{ct} は腐食抵抗 (dE/di) $_{E_{corr}}$ に他ならない。また、インピーダンスの虚数成分の最大値を与える特性周波数 f_{max} から界面キャパシタンス C を求めることができる⁴¹⁾。

$$C = (2\pi f_{max} R_{ct})^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

鋼の表面を酸化皮膜が覆う場合、 C はその酸化皮膜の電気容量に対応する。 C の値は皮膜の絶縁性に関わるので、不動態皮膜の半導体的性質を検討するうえで重要となっている。

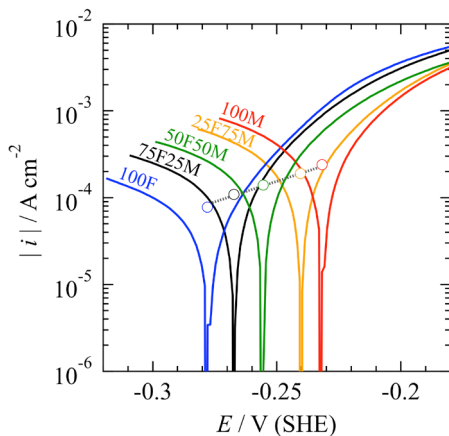


図9 0.1 M H₂SO₄中、フェライト-マルテンサイト二相炭素鋼電極の動電位分極曲線⁴⁰⁾ 電位は、(腐食電位: -0.4V) から貴側に 1 mV s⁻¹にて掃引した。

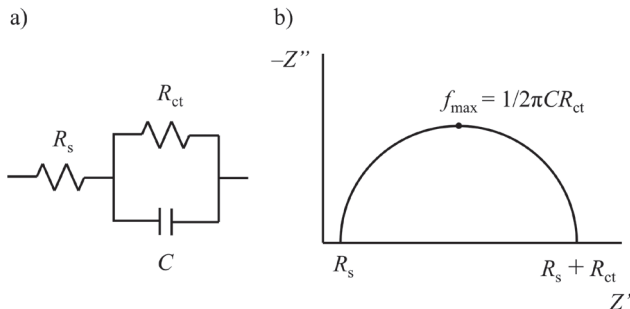


図10 a) Randles型等価回路、b) Nyquist図として表したインピーダンススペクトルの一例
 R_s : 溶液抵抗、 R_{ct} : 反応抵抗、 C : 界面キャパシタンス、 f_{max} : 最大特性周波数、 Z' : インピーダンス実数成分、 Z'' : インピーダンス虚数成分。

3.2 溶液の流れを利用した電気化学法

電解質を十分に含む水溶液中、電気化学反応電流を支配する電荷移動過程のうち泳動の効果は無視できるほど小さくなる。さらに水溶液が層流状態で電極近傍を流れると、電極表面に形成する反応物および生成物の濃度勾配 (拡散層) の厚さは水溶液静止状態と比較して薄くなり、拡散を促進する効果がもたらされる。

回転ディスク電極法やチャンネルフロー電極法などは、拡散層を制御するために対流を利用した電気化学法である。物質輸送過程が電気化学反応を律速する際に流れる電流 (限界電流) の測定は、電極反応物の濃度や拡散係数の定量分析に利用されている。また、電荷移動過程と物質輸送過程の両方が競合して作用する状態での電気化学反応電流の物質輸送過程支配因子依存性から、電荷移動過程電流のみを抽出することもできる (Koutechy-Levich式)⁴²⁾。

回転リングディスク電極法やチャンネルフロー二重電極法は、強制対流の流路に対して効果的に配置した2つの電極を用いる (図11)。これらの電極はバイポテンシオスタットを用いて独立に分極可能であり、上流側に設置した電極 (generator) から発生した腐食生成物 (溶出物) を、下流の電極 (collector) で検出するように用いられる。このため、generatorから輸送される生成物が多少不安定であっても、collector電極で速やかに定量分析できる特徴がある。Heuslerらは、鉄をディスク電極、ステンレス鋼をリング電極とする回転リングディスク電極法を用いて、塩化物イオンを含む溶液中、鉄が局部腐食を発生する萌芽過程において鉄不動態皮膜が Fe^{3+} として溶出することを報告している⁴³⁾。

チャンネルフローなどの強制対流を利用すると、一定の時間を経て試料電極室の下流においてon-lineで腐食溶出物の溶液分析が可能である。特に Al^{3+} や Mg^{2+} など、水溶液中還元できない溶出イオンの分析法として注目されている。OgleらはICP-AESを用いて、0.1 M NaOH水溶液中にさらした溶融亜鉛めっき鋼板から溶出するP、Zn、Mn、Ni種の定量分析事例を報告している⁴⁴⁾。

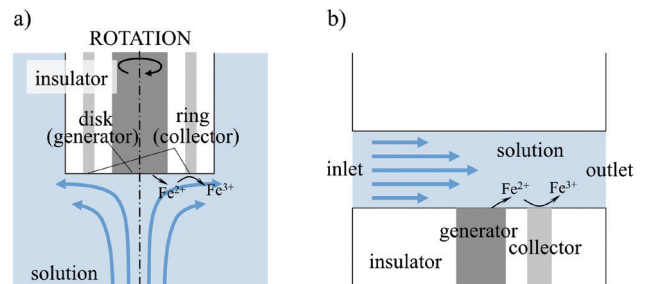


図11 強制対流を使用したa) 回転リングディスク電極法およびb) チャンネルフロー二重電極法の模式図

3.3 物理計測法・物理化学分析法を組み合わせた電気化学法

上述で示したように電気化学法から基礎的な腐食パラメータが得られるが、さらに他の物理・物理化学パラメータを組み合わせるとより詳細な腐食解析が可能となる。電気化学法との併用可能な *in situ* 腐食計測法を以下に紹介する。

3.3.1 質量分析法

銅を水溶液中にさらした際の腐食にともなう質量変化を計測する。均一に腐食が進展する前提で質量変化を表面積と銅の密度で除し、腐食深さを求める。計測法として、試料片を釣り糸に取り付けて天秤から垂らす簡便な方法から、電子ビーム蒸着などにより水晶振動子の片面に取り付ける方法（水晶微量天秤法 QCM）がある（図 12）。これらの質量感度は、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ および $10^{-9} \text{ g cm}^{-2}$ であり、後者は単原子レベルの金属溶解やイオン吸着の分析にも適用可能な感度である。Seo らは、電気化学 QCM を用いて、中性水溶液中の鉄の腐食における式 (1) と式 (2) の分離に成功している⁴⁵⁾。

3.3.2 機械的作用の付与

銅母地を覆う表面皮膜が塑性変形すると、変形部根元の銅母地表面は、直接腐食環境にさらされるようになる。そこで、様々な方法で銅に機械的作用を付与してから、あるいは付与しながら電気化学法を用いて評価する。塗装銅にクロスカットと呼ばれる切り込みを付与した試料片の腐食電位測定は、塗膜下腐食の試験法として常套である。また、定荷重歪みや繰返し歪みなどを負荷した銅を水溶液中にさらし、応力腐食割れや水素脆化などの感受性を検証する腐食加速試験がなされている。

3.3.3 光学法

試料片表面の目視観察は最も簡単な腐食試験法であろう。倍率を上げて観察する場合、光学顕微鏡もよく用いられる。

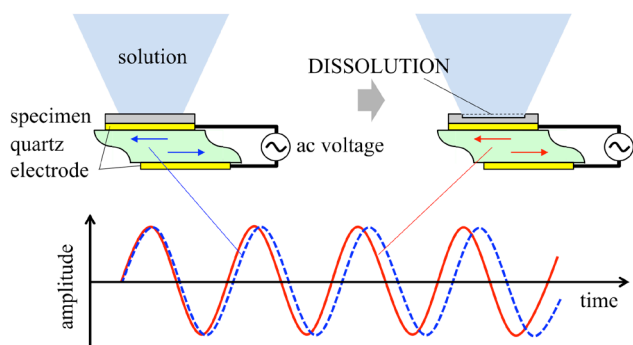


図 12 QCM の動作模式図
交流電圧を印加した水晶振動子の共振周波数は、振動子の負荷軽減により小さくなる。

水溶液は可視光透過性に優れるので、多くの光学的解析・計測が可能である。

共焦点レーザー顕微鏡は、2つのピンホールへの集光調整を利用して焦点位置のみの光学情報を結像するため、水溶液や透明酸化物を介して表面形態を観察することができる他、焦点位置調整の自動制御情報をもとに三次元形状を取得することできる（図 13）。面方向の空間分解能は光学顕微鏡と同様であるが、深さ方向の分解能はフォーカシングに用いる走査ステージの位置決め精度となるためナノ計測も可能である。pH 感受性蛍光物質（fluorescein）を添加した 0.1 M KCl 中、Al 2024 の局部腐食萌芽サイトの *in situ* 観察に利用されるなど⁴⁶⁾、様々な腐食解析・計測に利用されている。

共焦点レーザー顕微鏡と同様に高精度な光学的形状測定法として干渉縞（モアレ）測定がある。Shinohara らは、隙間腐食の *in situ* 観察に適用している⁴⁷⁾。

銅が不動態にあるとき、その表面は化学的に安定な非常に薄い酸化皮膜（不動態皮膜）によって覆われるため、銅の腐食速度は顕著に小さくなる。偏光反射解析法（ellipsometry）は試料表面に斜め照射した単色円偏光が透明媒体を反射する際に楕円偏光となる光学現象を応用した透明媒体の膜厚計測法である。反射する楕円偏光の形状は、環境・媒体自身・母地 3 つの複素光学定数と媒体の厚さによって厳密に決定されるため適切な光学窓を設ける必要があるが、水溶液中で形成する不動態皮膜の膜厚を *in situ* 計測できる十分な計測感度がある⁴⁸⁾。Sato らが、ホウ酸塩緩衝液中、鉄不動態皮膜の膜厚がアノード分極電位とともに増加することを報告して以来⁴⁹⁾、偏光反射解析法は鉄鋼材料をはじめとして様々な金属材料の酸化皮膜厚の *in situ* 測定に利用されている。

赤外分光法は、赤外線を照射された物質内を構成する分子

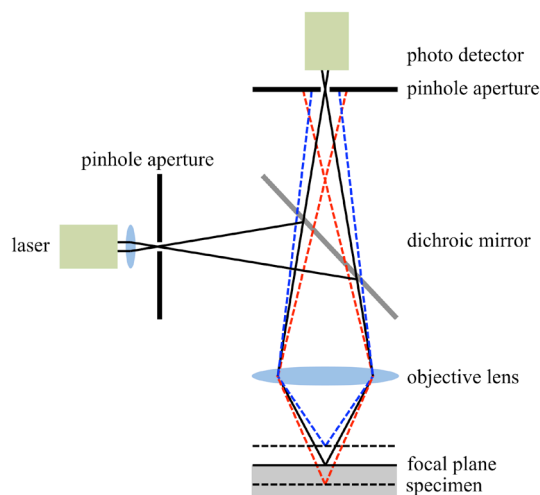


図 13 共焦点光学系の模式図
ピンホールを通過する光学情報のみが結像する。

が運動エネルギー吸収することを利用した化学分析法であり、大気腐食などの腐食生成物の化学構造同定に利用されている⁵⁰⁾。しかし、水分子が強い赤外活性を示すため水溶液中での *in situ* 測定は適さない。

ラマン分光法は入射光とは異なる波長の散乱光が物質の分子構造や結晶構造に依存することを利用した化学分析法であり、可視光を用いれば、電気化学法と併用して腐食の *in situ* 解析・計測に適用可能である。様々な結晶多形（酸化物・水酸化物・オキシ水酸化物など）を有する鉄の腐食生成物を分析することができる。特に大気腐食した鋼表面に形成した腐食生成物や耐候性鋼の酸化皮膜の同定に利用された実績をもつ^{51,52)}。表面増強ラマン分光 (SERS) は銀や金などの微細構造物における共鳴プラズモン振動を利用した高感度化したラマン分光法であり、銀の粒子核をめっきした鋼の上に形成した酸化皮膜について SERS の測定結果が報告されている⁵³⁾。

エネルギーの小さな X 線は水で遮蔽されてしまうが、エネルギーの大きな放射光は多少の水膜を透過するので、X 線回折⁵⁴⁾、X 線散乱⁵⁵⁾、X 線吸収微細構造解析 (XAFS)⁵⁶⁾、メスバウアー分光法⁵⁷⁾、透過像撮影⁵⁸⁾ などによって大気腐食生成物、不働態皮膜、塩被膜などの *in situ* 解析・計測に利用されている。

3.3.4 走査型プローブ法

光や電磁波ビーム以外のプローブを走査することにより腐食している試料片表面の情報を得るのが、走査型プローブ法である (図 14)⁵⁹⁾。走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) の空間分解能は原子レベルであり、試料片表面のナノ形態やナノ形状の観察に用いられている。例えば、電気化学的に制御した単結晶銅表面の溶解挙動⁶⁰⁾や電気化学的に制御した単結晶クロム表面での不働態皮膜の形成の様子⁶¹⁾が観察されている。ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) では、表面局所の仕事関数を計測することから、腐食試料片表面のアノードとカソードの分布の可視化、特に塗膜下腐食⁶²⁾や大気腐食⁶³⁾の進展イメージングに多用されている。大気・真空中で動作するため、原理的な空間分解能は STM・AFM と同様に高い。しかし、水溶液中、試料片表面の局所電位を計測する走査型照合電極法 (SRET)⁶⁴⁾、局部電流密度を計測する走査型振動電極法 (SVET)⁶⁵⁾、局所インピーダンスを計測する局所インピーダンス分光法 (LEIS)⁶⁶⁾ の空間分解能はマイクロオーダーに留まる。走査型電気化学顕微鏡 (SECM) ではプローブである微小電極により水溶液中の電気化学活性種を検出する⁶⁷⁾。拡散の影響を受けるため SECM 自身の空間分解能もマイクロオーダーであるが、二重電極法でもあるので試料片表面近傍に分布する腐食生成物を直接分析することができる他、試料片表面局所的に腐食反応を誘起することできる。

3.4 課題

鋼の腐食の基礎パラメータの解析・計測のために電気化学法は欠くことのできないものとなっている。しかし、鋼表面の電位や局部を流れる電流に分布があっても、一般的な電気化学法のみでは鋼の平均電位あるいは鋼に流れるネットの電流を制御あるいは検出することしかできない。マイクロ組織の不均一性に起因した腐食が懸念される高張力鋼のような鋼の腐食解析・計測には従来のマクロ電気化学法よりもマイクロな電気化学法の適用が望まれる。

このようなニーズに応えるべく、微小キャピラリーセル法^{35,69)}や微小電気化学セル法³⁶⁾といった微小部電気化学法が開発され、鋼の腐食解析・計測に適用されている。いくつかの適用例を続報で紹介する。一方で、微小電気化学法の空間分解能は試料電極の面積にほぼ対応することが知られている。面積が小さくなればなるほど流れる電気化学反応電流も微弱となるため、これを精確に検出する電気化学測定装置 (ポテンシostat) の使用が必須である。しかし、中性水溶液中、可視光の下限波長 380 nm 四方の鉄電極が不働態化した際の電流はちょうど 10 fA であるが、これを現在市販されているポテンシostat を用いて精確に計ることはかなり難しい⁶⁹⁾。すなわち、超高感度な電気化学測定装置の開発がひとつの技術課題となっている。

一方、上述のように様々な光学顕微鏡や走査型プローブ法を電気化学法に組み合わせ、微小領域の腐食に関係する情報を取得する試みがなされているが、腐食環境を付与し、あるいは電気化学法の適用を可能とするためには水溶液の存在が必要である。光学装置にとって水溶液は、大気とは異なる屈折率を持つ媒体であるので、高分解能での観察のためには、屈折率の相違に対応した光学系を用いる必要がある。具体的には高倍率の水浸対物レンズの使用は不可欠である。

走査型プローブ法は、その名の通りプローブを走査しなけ

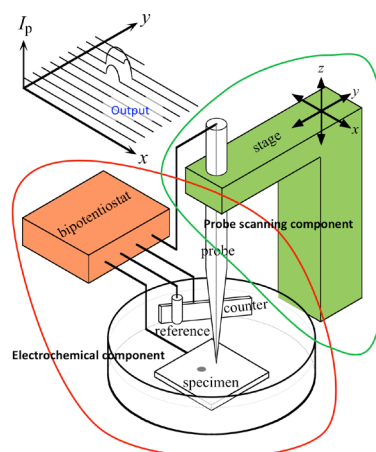


図 14 SECM の装置模式図⁵⁹⁾

ればならないので時間分解能は光学顕微鏡に比べて遥かに劣る。しかし、STM・AFMは原子レベルの空間分解能を持つので、そのプローブに複数の別機能を持たせることで組み合わせた測定法の空間分解能を高めることができる。すでにAFMの装置をベースとするKFM⁶⁴⁾やSECM⁷⁰⁾の適用例が報告されている。また、原子レベルの空間分解能を保持しながら光学顕微鏡の空間分解能(光の回折限界程度)までの広いレンジをカバーする長距離走査が可能になれば、今まで盲点と言われていたメゾスコピックなスケールでのミクロ腐食の解析・分析が大いに進展するものと予想される。総じて、ナノの空間分解能で水溶液中の鋼試料片表面の組成や化学情報を*in situ*計測することが可能なミクロ観察法は開発途上であり、今後の研究動向に注目が集まるところである。

4 おわりに

炭素鋼の水溶液腐食に関して、材料側と環境側から主な影響因子に関して研究の現状を整理した。さらに、解析・計測技術に関して現状を概観した。ここで紹介した解析法や、そこから得られた基礎的な知見が、鉄鋼材料の信頼性向上につながり、優良な社会資本の蓄積につながってきたことは揺るぎのない事実である。今日、我々はその恩恵にあずかっている。しかしながら、中性塩化物水溶液中での局部腐食機構の解明、大気腐食進行過程での腐食生成物の役割など、炭素鋼の腐食現象に関しては、掘り下げるべき課題が残されていることも事実である。

腐食研究において、電気化学的手法は必須な解析技術であり、その有用性は疑う余地がない。腐食研究の深化、さらには鋼材の信頼性向上のため、より一層の発展が望まれる。しかし、高強度鋼の組織がミクロ・ナノのレベルまで微細化している現状を踏まえると、1 cm²オーダーの平均情報として、電流や電位を計測する従来型のマクロスコピックな電気化学計測は、金属組織と結び付けた腐食機構解析という観点では限界に到達していると思われる。冒頭でも述べたように、水溶液腐食の分野では、現在、マクロ的な現象解析からミクロ・ナノレベルでの反応解析へと、研究手法が急速に変化しつつあり¹⁰⁻¹³⁾、それらを鉄鋼研究に積極的に取り込むべきではないかと思われる。紙面の都合上、今後の発展が期待される新技術の紹介と、高強度鋼の水溶液腐食研究の将来展望については続報に譲ることとする。

参考文献

- 1) 岸輝雄：ふえらむ, 20 (2015), 227.
- 2) 辻伸泰：鉄と鋼, 94 (2008), 582.
- 3) 飴山恵, 太田美絵：粉体および粉末冶金, 64 (2017), 3.
- 4) 長滝康伸, 佐藤馨, 細谷佳弘：鉄と鋼, 94 (2008), 553.
- 5) JIS Z 2381 : 2017, 大気暴露試験方法通則.
- 6) JIS G 0591 : 2000, ステンレス鋼の硫酸腐食試験方法.
- 7) 腐食防食協会(編)：材料環境学入門, 丸善, (1993), 252.
- 8) JIS G 0579 : 2007, ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法.
- 9) JIS G 0577 : 2014, ステンレス鋼の孔食電位測定方法.
- 10) 武藤泉, 菅原優, 原信義：Electrochemistry (電気化学および工業物理化学), 79 (2011), 954.
- 11) 千葉亜耶, 武藤泉, 菅原優, 原信義：表面科学, 36 (2015), 18.
- 12) V.Maurice and P.Marcus : Electrochemistry at the Nanoscale, Ed. By P. Schmuki and S. Virtanen, Springer Science + Business Media, New York, NY, (2009), 377.
- 13) 武藤泉, 菅原優, 原信義：まてりあ, 56 (2017), 175.
- 14) M.Stern : J. Electrochem. Soc., 102 (1955), 663.
- 15) Z.A.Foroulis and H.H.Uhlig : J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 522.
- 16) H.J.Cleary and N.D.Greene : Corros. Sci., 9 (1969), 3.
- 17) N.D.Tomashov : Theory of Corrosion and Protection of Metals, Macmillan, New York, NY, (1966), 515.
- 18) L.W.Wang, Z.Y.Liu, Z.Y.Cui, C.W.Du, X.H.Wang and X.G.Li : Corros. Sci., 85 (2014), 401.
- 19) S.Zhang, X.Pang, Y.Wang and K.Gao : Corros. Sci., 75 (2013), 293.
- 20) 牧正志：鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015), 199.
- 21) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明：日本金属学会誌, 65 (2001), 465.
- 22) JIS Z 2382 : 1998, 大気環境の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定
- 23) 石毛篤：2003年ウエザリング技術研究成果発表会報告書, (2003), 85.
- 24) 広瀬望, 武邊勝道, 大屋誠, 佐藤誠：材料と環境, 60 (2011), 524.
- 25) 押川渡：2003年ウエザリング技術研究成果発表会報告書, (2003), 73.
- 26) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人：材料と環境, 44 (1994), 218.
- 27) 須藤仁, 木原直人, 服部康男, 平口博丸：電力中央研究所報告書, N10012 (2011)
- 28) 篠原正：2016年ウエザリング技術研究成果発表会報告書, (2016), 73.
- 29) 物質・材料研究機構：腐食データシート, (2014) 3C.

- 30) 武藤泉, 杉本克久 : 材料と環境, 47 (1998), 519.
- 31) H.Katayama, K.Noda, H.Masuda, M.Nagasawa, M.Itagaki and K.Watanabe : Corros. Sci., 47 (2005), 2599.
- 32) N.D.Tomashov : Corrosion, 20 (1964) 7t.
- 33) T.Tsuru, A.Nishikata and J.Wang : Mat. Sci. Eng., A198 (1995), 161.
- 34) 片山英樹, 野田和彦, 升田博之 : 表面技術, 54 (2003), 1022.
- 35) A.W.Hassel and M.M.Lohrengel : Electrochim. Acta, 42 (1997), 3327.
- 36) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 159 (2012), C341.
- 37) A.Nishikata, Y.Yamashita, H.Katayama, T.Tsuru, A.Usami, K.Tanabe and H.Mabuchi; Corros. Sci., 37 (1995), 2059.
- 38) Y.Takabatake, K.Fushimi, T.Nakanishi and Y.Hasegawa; J. Electrochemical. Soc., 161 (2014), C594.
- 39) N.Sato and G.Okamoto : Electrochemical Passivation of Metals, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry (Eds.) J. O'M. Bockris, R. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, Plenum Press, New York, (1981), 193.
- 40) K.Fushimi, K.Yanagisawa, T.Nakanishi, Y.Hasegawa, T.Kawano and M.Kimura; Electrochim. Acta, 114 (2013), 83.
- 41) 電気化学会 (編), 電気化学測定マニュアル基礎編, 丸善, (2002), 95.
- 42) 電気化学会 (編), 電気化学測定マニュアル基礎編, 丸善, (2002), 125.
- 43) K.E.Heusler and L.Fischer : Werkst. Korros. 27 (1976), 551.
- 44) K.Ogle, A.Tomandl, N.Meddahi and M.Wolpers : Corros. Sci., 46 (2004), 979.
- 45) M.Seo, K.Yoshida and K.Noda : Mater. Sci. Eng. A, 198 (1995), 197.
- 46) M.A.Alodan and W.H.Smyrl : J. Electrochem. Soc., 144 (1997), L282.
- 47) M.I.Abdulsalam and T.Shinohara : Mater. Corros., 57 (2006), 783.
- 48) J.Kruger : Corrosion, 22 (1966), 88.
- 49) N.Sato, T.Noda and K.Kudo : Corros. Sci., 10 (1970), 785.
- 50) A.Raman, B.Kuban and A.Razvan : Corros. Sci., 32 (1991), 1295.
- 51) R.J.Thibeau, C.W.Brown and R.H.Heidersbach : Appl. Spectros., 32 (1978), 532.
- 52) M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa : Corros. Sci., 36 (1994), 283.
- 53) J.Gui and T.M.Devine : Corros. Sci., 32 (1991), 1105.
- 54) J.Robinson and F.C.Walsh : Corros. Sci., 35 (1993), 791.
- 55) M.F.Toney, A.J.Davenport, L.J.Oblonsky, M.P.Ryan and C.M.Vitus : Phys. Rev. Lett., 79 (1997), 4282.
- 56) M.Kimura, T.Suzuki, G.Shigesato, H.Kihira and S.Suzuki : ISIJ Int., 42 (2002), 1534.
- 57) K.Ståhl, K.Nielsen, J.Jiang, B.Lebech, J.C.Hanson, P.Norby and J.Lanschot : Corros. Sci., 45 (2003), 2563.
- 58) T.Rayment, A.J.Davenport, A.J.Dent, J.-P.Tinnes, R.J.K.Wiltshire, C.Martin, G.Clark, P.Quinn and J.F.W.Mosselmans : Electrochem. Commun., 10 (2008), 855.
- 59) K.Fushimi and M.Seo; ISIJ Int., 42 (2002), 1326.
- 60) M.R.Vogt, A.Lachenwitzer, O.M.Magnussen and R.J.Behm : Surf. Sci., 399 (1998), 49.
- 61) V.Maurice, W.P.Yang and P.Marcus : J. Electrochem. Soc., 141 (1994), 3016.
- 62) A.Leng, H.Streckel and M.Stratmann : Corros. Sci., 39 (1994), 1207.
- 63) H.Masuda : Corrosion, 57 (2001), 99.
- 64) P.J.Kinlen, V.Menon and Y.W.Ding : J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 3690.
- 65) M.J.Franklin, D.C.White and H.S.Isaacs : Corros. Sci., 32 (1991), 945.
- 66) R.S.Lillard, P.J.Moran and H.S.Isaacs : J. Electrochem. Soc., 139 (1992), 1007.
- 67) A.J.Bard, F.-R.F.Fan, D.T.Pierce, P.R.Unwin, D.O.Wipf and F.M.Zhou : Science, 254 (1991), 68.
- 68) H.Bohni, T.Suter and A.Schreyer : Electrochim. Acta, 40 (1995), 1361.
- 69) M.M.Lohrengel : Corros. Sci. Technol., 31 (2001), 349.
- 70) J.V.Macpherson and P.R.Unwin : Anal. Chem., 72 (2000), 276.

(2017年8月4日受付)