

ミクロ・ナノレベルでの腐食現象解析-2 炭素鋼の水溶液腐食研究の新展開

Understanding Corrosion Phenomena at Micro- and Nano-scales - 2 New Horizons in 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

伏見公志

Koji Fushimi

北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門 准教授



前報では、炭素鋼の水溶液腐食研究に関して、腐食機構解 明と腐食計測・解析技術の現状を概観し、今後の研究課題を 抽出した。炭素鋼は酸性環境中において、フェライト、マル テンサイト、パーライトなどの金属組織に依存して腐食速度 が異なることが知られているが、その原因は定かではない。 炭化物であるセメンタイトが、腐食のカソード反応を促進す ることが示されているが、鋼材の実用化にとって重要な中性 希薄塩化物水溶液中や大気腐食環境下での役割は解明されて いない。また、環境側の腐食因子としては、気温、相対湿度、 付着塩分量、降雨などのマクロ的な作用因子の影響が主に検 討対象とされてきた。

しかし、今後、次々と実用化を迎える高強度鋼は、超強加 エプロセスを用いた結晶粒の超微細化¹¹、粗大粒と超微細粒 の混粒組織化²¹、鉄炭化物など硬質第二相の微細分散強化³¹ など、今までにない革新的な組成形成の技術が盛り込まれて いる。近年の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。

水溶液腐食の分野においても、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、研究手法を高度化させ ることが急務である。そこで、本稿では、最新のミクロ・ナノ レベルでの腐食現象解析技術をデータと共に紹介し、今後の 高強度鋼の水溶液腐食研究の方向性について展望する。 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



2.1 その場観察機能付きマイクロ電気化学システム

近年、水溶液中で鋼材表面からピットが発生し成長する 過程を、リアルタイムで観察することが可能になってきた。 Chibaらは⁴⁾、あらかじめ光学顕微鏡などにより位置を特定 した300 µm × 200 µm ほどの微小領域の電気化学計測を行い ながら、電極面を倍率×100の水浸対物レンズでin situ 観察 する手法を確立した。図1に電極面の写真の一例を、図2に 光学顕微鏡をベースとした装置の概略図を示す。実験に先立 ち、着目する組織などを有する微小領域のみを残し、それ以 外の部分を絶縁被覆する。図1はステンレス鋼のMnSを含 む微小領域を電極面とした例である。電極面を作製する前に エッチングなどにより金属組織を特定し、圧痕により位置を 特定できるようにしてから、表面をわずかに再研磨するなど



図1 樹脂被覆により作製した微小電極面の例(ス テンレス鋼のMnS介在物を含む電極面)⁴⁾

12



図2 その場観察機能付きマイクロ電気化学システム⁴⁾
(a)システム構成、(b、c)水浸対物レンズ、電解セル、
試験片などの位置関係と外観写真。

の前処理を加えることも可能である。試験片の被覆が完了した後に、微小な対極と照合電極を備えたガラス板を試験面に 密着させる。ガラス板中央の穴に水溶液を入れ、この部分を 電解槽として電気化学計測を行う。そして、水浸対物レンズ を用い、電極面を30画像/秒でハイビジョン撮影する仕組み である。水浸対物レンズを使用することで、溶液/空気界面で の光の屈折がなくなり、鮮明な画像を撮影することができる。

Kadowakiらは⁵⁾、このシステムを使用して、パーライト組 織に生じる孔食発生の初期過程の解析に成功している。図3a は、フェライトーパーライト組織を有する機械構造用炭素鋼 S45Cのパーライト組織の分極曲線である。事前のエッチン グにより、電極面全体がパーライト組織になるように被覆を 行っている。電位の掃引速度は23 mV min⁻¹であり、100 mM のNaClを含有するホウ酸緩衝液 (pH 8.0、298 K)で計測を 行ったものである。炭素鋼の不働態域である-0.1 Vから電位 を掃引したところ、0.537 Vで急激な電流増加が観察された。 この電流増加は、塩化物イオンによる孔食の発生を捉えたも のである。図3bは分極開始直後の電極面の外観であり、この 時は、ピットは生じていない。図3c~eに示すように、ピット



 図3 機械構造用炭素鋼S45Cのパーライト組織における孔食発生挙動⁵⁾
(a) マイクロ電気化学システムによるパーライト組織のみの アノード分極曲線 (100 mM NaCl含有ホウ酸緩衝液、pH 8.0、 298 K、23 mV min⁻¹)、(b-e) アノード分極下での試験片表面の 光学顕微鏡写真: (b) -0.092 V、(c) 0.537 V、(d) 0.540 V、(e) 0.542 V

は0.537 Vで最初のものが発生し、電位(時間)と共に大きく 成長する。0.540 V付近では、最初に発生したものに加え、さ らに多数のピットが発生することが分かった。図4は、図3に 示したピットAの成長過程をビデオ画像から抜き出して時間 経過として整理したものである。この図における0sは0.537 Vである(電位掃引速度:23 mV min⁻¹)。0sから0.25 sまで は、ピットは円形をしているが、それ以降は縦方向に伸びた 角張った形状に変化することが分かった。

図5は図3に示したピットAとBの発生位置と成長挙動を、 事前に撮影しておいたミクロ組織と対応させたものである。 ピットはパーライト組織のラメラの方向に伸びていることが 分かる。Kadowakiらは⁵⁰、電界放出型電子線マイクロアナラ イザー (FE-EPMA) での解析結果から、フェライトとセメ ンタイトのラメラ境界に、局部的に存在する硫黄偏析部を起 点としてピットが発生し、フェライトラメラの優先溶解によ りピットがラメラ方向に伸びた角張った形状になるものと考 察している。



図4 図3のピットAの発生と成長過程のin situ 観察結果⁵⁾



図5 図3のピットAおよびBの発生・成長挙動とパーライト組織と の対応関係⁵

 (a) アノード分極前に撮影した電極面とその周囲のパーライト 組織(3%ナイタール)、(b) アノード分極後の試験面とパーラ イト組織の合成画像、(c、d) 領域Cの金属組織とピット形状の 経時変化、(e、f) 領域Dの金属組織とピット形状の経時変化、 (g、h) 領域Eの金属組織とピット形状の経時変化。 以上のように、その場観察と微小電極を組み合わせた腐食 評価・解析法は、腐食の起点を見つけ出し、そこでの溶解が どのようにマクロ的な腐食損傷に発展して行くのかを解明で きる有用な手法である。ミクロ・ナノのレベルで複雑な組織 制御がなされた高強度鋼の腐食機構解析と高耐食化に向け、 さらなる高分解能化(空間および時間)が期待される。

2.2 走查型電気化学顕微鏡

水溶液中、微小電極プローブを試料片表面近傍で走査する 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) は、微小電気化学法と走査 型プローブ法のハイブリットであり、その発明当初から腐食 のミクロ解析・計測に適用されている⁶⁰。鋼の腐食に関する SECM観察・測定の主な用途として、a) 腐食生成物の検出と 溶解挙動の*in situ* イメージング、b) 不働態表面の*in situ* イ メージング、c) 不働態皮膜局部破壊の追跡が挙げられる。以 下にそれぞれの使用事例を示す。

2.2.1 腐食生成物の検出と溶解挙動の in situ イメージング

鋼の試料片表面から水溶液中に溶出してくる酸化物を、白 金やカーボンなどの不活性電極材料からできた微小電極を用 いて還元あるいはさらに酸化することにより検出する。

$$Fe \rightarrow Fe^{2^+} + 2e^- \qquad (\mathfrak{M}) \qquad (1)$$

この方法を利用した in situ 観察事例として、酸性水溶液中 での純鉄⁷⁷ や Fe-7.5% Al-7% Cr⁸⁰ のアノード溶解イメージン グがある。式 (1) で示された溶解反応が活性な試料片部位の 直上に位置した微小電極に式 (2) で示された検出電流が比較 的多く流れることを念頭に入れて微小電極電流像 (図6) を 整理すると、単結晶ごとの溶解反応活性は明らかに母地結晶 の面方位に依存し {110} < {111} < {001} の順序になること、 および粒界は粒内よりも溶解反応活性が高いことがおわかり いただけると思う。

また、アノード反応生成物の検出のみならず、水素⁹⁾ など のカソード反応生成物を検出した腐食している鋼表面のイ メージングもなされている。図7は0.01 M HCl中にFe-3% Si を自然浸漬した際のプローブ電流像である。{001} 面上でプ ロープ電極に流れる水素検出電流に比べると他の結晶面上に 流れる水素検出電流が大きく、後者がカソードを分担しやす い傾向にあることがわかる。

これらの腐食試料片表面から発生する生成物を検出するこ とによる反応活性分布イメージングにおける空間分解能は強 活性部位の面積増加とともに悪くなる傾向があるので、塗装 鋼板の塗装ピンホールなど強活性部の小さな腐食試料を対象 として観察するのが好ましいと思われる。

2.2.2 不働態表面の in situ イメージング

[Fe (CN)₆]^{3/4}などのレドックスメディエータを添加した 水溶液中、不活性微小電極上でメディエータの酸化 (還元)体 を発生させ、その直下にある試料片表面でこの生成物を元の 還元 (酸化)体に戻す、いわゆるフィードバック過程は、後者 の試料片表面局部の反応活性に強く依存する。これを純鉄¹⁰⁾、 Fe-7.5% Al-7% Cr¹¹⁾、二相鋼¹²⁾などの鉄鋼材料をはじめとし た金属材料の不働態表面に適用し、不働態皮膜の半導体的性 質を評価する試みがなされている。図8aは、pH 8.4ホウ酸塩 緩衝液中、1 V (vs. SHE)で1時間定電位アノード分極する ことにより不働態化した多結晶鉄電極のプロープ電流像で ある。プロープ電極から局部的に発生したメデエータ酸化体

 $14 \quad 15 \quad 16 \\ I_0 / nA \quad 100 \mu m$

図6 0.5 M H₂SO₄水溶液中、0.42 V (vs. SHE) にて定電位分極した Fe-7.5% AI-7% Cr表面の SECM プローブ電流像¹¹⁾ 直径7 µmのカーボン微小電極を1.14 V (vs. SHE) にて定電位 分極しながら、電極間距離を5 µmに保ち、走査した。なお、結 晶粒面方位は EBSD を用いて同定した。 を、不働態皮膜を介して鉄電極で還元しているが、その還元 過程は半導体的性質を示す皮膜内の電子トンネリング確率に 依存する。電子トンネリングしやすい皮膜上では再び微小電 極に戻る還元体濃度が大きいので、プローブ電流は大きくな る。プローブ電流像から、{100} 面上の不働態皮膜は他の面 上に形成する不働態皮膜とは異なり、電子トンネリングしに くいことがおわかりいただけるだろう。これは酸化皮膜がそ の母地の組織や面方位に依存して異なる欠陥・不純物濃度を 有し、また異なる膜厚であることによるものであると説明さ れている。

2.2.3 不働態皮膜局部破壊の追跡

塩化物イオンなどの攻撃性アニオンは鉄鋼材料の孔食を 誘発する作用を示すが、その詳細の反応機構は必ずしも明 確になっているとは言えない。白金などの不活性材料から なる微小電極を用い水溶液中に添加したトリクロロ酢酸 (CCl₃COOH)を還元することにより^{13,14)}、あるいは塩化銀で 覆われた銀 (Ag/AgCl) 微小電極そのものを還元することに より^{15,16)}、微小電極直下に塩化物イオンを局部発生し、鋼上 に形成した不働態皮膜の局部破壊に関する反応機構の解析や 耐性の定量評価が検討されている。図9aはpH 6.5ホウ酸水 溶液中、Ag/AgCl微小電極を用いて不働態化した鉄表面上に 対して塩化物イオンを局部濃化した際の鉄電極と微小電極に 流れた電流-時間曲線である。図9bの微小電極と鉄電極でそ れぞれ消費した電気量の関係などから一連の両電極反応挙 動は3つの素過程に分類できる¹⁶⁾。すなわち、I) 微小電極に AgClの還元電流が流れ塩化物イオンが不働態化した鉄電極 表面上に濃化するが不働態は健全に保持される。II) 局部的



図7 0.01 M HCI水溶液中、自然浸漬したFe-3% Si表面のSECM プローブ電流像¹²⁾ 直径 10 μmの白金微小電極を 0.2 V (vs. SHE) にて定電位 分極しながら、電極間距離 8 μm に保ち、走査した。なお、 Fe-3% Siの結晶粒面方位はEBSD を用いて同定した。 な塩化物イオン濃化環境で不働態皮膜が少しずつFe³⁺とし て溶け出しながら、微小電極と鉄電極の間でFe³⁺とFe²⁺の フィードバック酸化還元反応が繰り返される。III) 微小電極 上のAgClが枯渇し塩化物イオンの供給電流は減衰するが、不 働態皮膜が失われ環境溶液に直接さらされた鉄電極がFe²⁺と して溶解するアノード電流が流れる。I)の期間は不働態皮膜 の局部破壊が開始するまでの誘導期間とみなされるが、図8a の方法で識別した電子トンネリングの起こりやすい不働態皮 膜は誘導時間が短いことが明らかにされている¹⁷⁾。

In situ 顕微偏光反射解析法・エリプン顕微鏡・顕微分 光法

顕微偏光反射解析法は、試料片表面局部に対する偏光反射 解析法を二次元的に繰り返し行うことで、膜厚分布を得る方 法である。Sugimotoらはステンレス鋼が孔食を起こす前の 萌芽の様子を不働態皮膜厚の分布の変化として捉えること に成功している¹⁸⁾。偏光反射解析装置の光学系の光検出器に CCDカメラ(またはCMOSカメラ)を備えたエリプソ顕微鏡は 膜厚分布の動画撮影にも対応可能である¹⁹⁾。観察視野に収まる 微小な試料片を用いることで、電気化学と光学の両測定を同期 させることが可能となる。エリプソ顕微鏡を用いてFushimiら は、硫酸水溶液中、チタンアノード酸化皮膜が、分極電位と面 方位に依存して成長することを報告している(図10)²⁰⁾。さら に、臭化物イオンを含む硫酸水溶液中、チタンアノード酸化 皮膜が局部破壊する直前の萌芽過程において酸化電流の若干 の増加とともに局部破壊サイトの皮膜表面に臭化物イオンが 高濃度に存在することを ex situ のオージェ電子分光法により 突き止めている²⁰⁾。

表面増強ラマン分光 (SERS) では、共鳴プラズモン効果に より、ラマンシグナルが増強するため、水溶液環境中におい てもラマン分光が可能になる²¹⁾。しかし、共鳴プラズモン効 果を得るために、鋼のみよりも高い腐食電位を示す貴金属



 図8 a) pH 8.4ホウ酸塩緩衝液中、1時間、1.0 V (vs. SHE) にて定電位分極 することにより不働態化した多結晶鉄電極表面のSECM プローブ電流 像、b) プローブ電流像を得た同視野の鉄電極表面光学顕微鏡像¹⁰⁾
SECM 測定は、0.03 M K₄ [Fe (CN) ₅] を含む pH 8.4 ホウ酸塩緩衝液中、 不働態鉄電極を 0.1 V (vs. SHE)、直径 10 µm 白金微小電極を 1.2 V (vs. SHE) にて定電位分極しながら、電極間距離を 5 µm に保ち、微小電極 を走査した。面方位はエッチピット法により同定した。



 図9 a) pH 6.5 ホウ酸水溶液中、不働態化した鉄電極と直径180 µmのAg/AgCl 微小電極を 定電位分極した際、両電極に流れた電流の時間変化、b) 微小電極の電位切り替え直 後から、両電極で消費した電気量の対応関係¹⁶⁾ 鉄電極の不働態化は、1時間、0.7 V (vs. SHE) にて定電位分極することにより行い、 不働態化終了後、微小電極の分極電位を0.5 から-0.1 V (vs. SHE) に切り替えた。 をめっきした鋼の表面に形成する腐食生成物が、本来の鋼の 腐食生成物と全く同じものであると言えるか疑問が残る。こ れに対してOhtsukaらは、光学系を洗練すれば、水溶液中の *in situ* ラマン分光測定が可能であることを実証し、鉄不働態 皮膜がFe₃O₄およびγ-Fe₂O₃からなることを示している(図 11)²²⁾。昨今、ラマン分光装置に搭載される分光器が明るく なっており、共焦点系光路の採用や観察位置の走査によるイ メージング機能も進化している。腐食しているありのままの 鋼表面の化学構造を顕微ラマン分光法により見ることができ る日もそれほど遠くないと感じている。

2.4 ケルビンフォース顕微鏡

走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) は、試料表面に近づけた微小なプローブと試料間に発生す る力学的・電磁気的相互作用について、プローブを走査し ながら検出することで試料表面を三次元的に観察する顕微 鏡の総称である。その始まりはIBMチューリッヒ研究所の Binng ら²³⁾ による走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope)の開発であり、さらに彼らは絶縁 体でも測定可能な原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy)を開発し²⁴⁾、STMの応用範囲を飛躍的に拡大 した。SEMやTEMのような電子顕微鏡では、高分解能を確 保するために高真空環境が必要となるが、SPMではプロー ブと試料表面との相互作用が及ぶ条件であれば大気中、液体 中などの環境でも使用可能であるため、微小領域でのさまざ まな情報を得ることができる。現在のSPMでは表面の凹凸 情報のほか、摩擦/粘弾性/磁気/表面電位などの情報を画 像化することが可能となっている。その中でケルビン法とい う測定技術をAFMに応用したものがケルビンフォース顕微



図10 a) 0.05 M H₂SO₄水溶液中、多結晶 99.5% Tiを動電位アノー ド分極した際の電流密度と顕微エリプソ像全体の光強度の電 位依存性、b)自然浸漬電位 (OCP)と各電位における顕微エ リプソ像²⁰⁾ 電位掃引速度は5 mV s⁻¹、顕微エリプソ像はOCPのとき消光 状態となるように初期設定して撮影した。

鏡 (KFM: Kelvin Force Microscope) であり、表面の微小領 域の電位分布測定を行うことができる。腐食分野への適用と して、Schmutzら²⁵²⁷⁾ はKFMにより介在物の分布および介 在物と母材との電位差を測定し、材料の腐食特性を調査して いる。

KFMは形状と電位分布の変化を非接触で捉えることがで きることから、大気腐食の研究に非常に適した手法であると いえる。Stratmannら²⁸⁾はこの点に着目し、KFMにより乾湿 繰り返し環境下での鉄の腐食電位測定を行っている。また、 山下ら²⁹⁾は液薄膜下での炭素鋼の表面電位をKFMにより測 定し、腐食電位におよぼす水溶液膜厚の影響について報告し ている。さらに、升田は液薄膜下での腐食過程における表面 の電位分布変化をKFMにより連続的に観察している³⁰⁾。図 12に0.1 gm⁻²の海塩粒子をあらかじめ付着させた炭素鋼を 相対湿度40%の環境に保持した時のKFM観察像を示す。形 状像で凸になっている場所が海塩粒子の付着している場所で あり、1.5時間後に海塩粒子を起点とした腐食の発生が見ら れる。また、3時間後には海塩粒子を起点とする糸状腐食も 観察されている。糸状腐食について、さらに詳細に観察した 例もある。図13は高純度鉄上に人工海水の液滴を滴下し、相 対湿度35%から45%の低湿度環境に保持したときのKFM連 続観察像である³¹⁾。右下に見られる糸状腐食の先端は電位が 最も低い領域になり、そのすぐ後方部の電位はそれよりやや 高い電位を示している。この結果から、糸状腐食の先端がア ノードで、そのすぐ後方がカソードになることが示唆される。

以上のように、KFMではナノからミクロレベルでの形状 像と電位像を得ることができ、組織間の電位差や微小な介在 物上およびその周辺の電位など腐食の起点となりえる場所の



Raman shift, $\Delta \nu / \mathrm{cm}^{-1}$

図11 pH 8.4ホウ酸緩衝液中、-0.1~0.7Vで1時間定電位分極する ことにより不働態化した鉄表面のin situ ラマンスペクトル²²⁾ 各スペクトルから、不働態化前の裸の鉄表面で得られた in situ ラマンスペクトルを差し引いて示している。



図12 0.1gm⁻²の海塩粒子をあらかじめ付着させた炭素鋼を相対湿度40%の環境に保持 した時のKFM 観察像³⁰⁾、上:形状像、下:電位分布像



図13 人工海水液滴から生じた糸状腐食の連続KFM像³¹⁾、上:形状像、下:電位分布像

特定に有用なツールとなる。しかしながら、現在市販されて いる装置の測定範囲は100 µm × 100 µm 程度のものが主流で あり、腐食の起点から進展までを連続的に観察するには範囲 が狭く、さらなる腐食挙動解析のためには、より広範囲での 測定が望まれる。

今後の展望 -鋼材の腐食リスク軽 減と信頼性向上に向けて一

高強度鋼の開発に対して、電子顕微鏡とEPMAが果たして きた役割は大きい。ミクロなレベルでの金属組織と元素分布

の情報を組み合わせて、機械特性などのマクロな特性の改善 を行うことが金属学の基本である。しかし、水溶液腐食の研 究においては状況が異なる。腐食している金属表面をミクロ ・ナノのレベルで鮮明な画像として捉えることは容易ではな い。さらに、水溶液中のイオン種の濃度分布をEPMAのよう に手軽にマッピングすることも不可能である。腐食・防食の 研究者は、今まではマクロな腐食・侵食形態から、ミクロな 腐食起点の特性を想像するしかなかった。しかし、その場観 察機能付きマイクロ電気化学システム、走査型電気化学顕微 鏡、in situ 顕微偏光反射解析法・エリプソ顕微鏡・顕微分光 法、ケルビンフォース顕微鏡は、今まで想像するしかなかっ

たミクロやナノのレベルでの腐食反応を手に取るように映像 化してくれる新技術である。高強度鋼の腐食研究に必須な技 術であり、今後の発展と実用鋼への適用が期待される。

ところで、屋外環境における鋼材の耐食性を、最も高い精 度で評価できるのは、長期大気暴露試験である。それも実構 造物の部品形状などを模した試験片を用いることが望まし い。しかし、そのようなデータを採取するには、莫大な費用 と長い期間が必要であり、事実上不可能なことが多い。安全 性や信頼性を犠牲にすることなく新規に開発した鋼材をタイ ムリーに市場に投入するためには、耐食性などの耐久性に係 わる特性を、簡便にしかも的確に促進評価することが必要で ある。そのためにも、ミクロ・ナノレベルでの腐食現象解析 手法の発展が望まれる。たとえば、本稿で紹介した手法を駆 使すると、炭化物、フェライト、マルテンサイト、ベイナイト、 残留オーステナイトなど高強度鋼を構成しているミクロ組織 の構成要素ごとの電気化学特性を取得することが可能にな る。合金元素量や熱処理条件などを系統的に変化させて、こ れらの特性値をデータベース化し、有限要素法や境界要素法 などにより、鋼材表面での電位・電流分布を計算することで、 腐食量の経年変化を推定することが可能になると思われる。 さらには、海風が強く吹き海塩粒子が付着しやすい気象条件 と結露水が溜まりやすい鋼材形状の組み合わせなどを計算機 にインプットしたうえで、気温や湿度を変化させた腐食試験 を何十通りも計算機の中で行うことで、腐食リスクのレベル を検証することも可能になると思われる。我が国の産業界の さらなる発展のためにも、ミクロ・ナノレベルでの腐食現象 解析技術の高度化と鉄鋼産業での積極的な活用が望まれる。

参考文献

- 1) 辻伸泰:鉄と鋼, 94 (2008), 582.
- 2) 飴山恵, 太田美絵: 粉体および粉末冶金, 64 (2017), 3.
- 3)長滝康伸,佐藤馨,細谷佳弘:鉄と鋼,94 (2008),553.
- 4) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : J. Electrochem. Soc., 159 (2012), C341.
- 5) M.Kadowaki, I.Muto, Y.Sugawara, T.Doi, K.Kawano and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 164 (2017), C261.
- 6) A.J.Bard, F.R.F.Fan, D.T.Pierce, P.R.Unwin, D.O.Wipf and F.M.Zhou : Science, 254 (1991), 68.
- 7) K. Fushimi and M. Seo : Electrochim. Acta, 47 (2001), 121.
- K.A.Lill : Electrochemical Investigations on the Corrosion Properties of New Classes of Light Weight Steels, Doctoral Thesis of Rhein-Ruhr-University Bochum, (2008), 103.

- 9) K.Fushimi, K.A.Lill and H.Habazaki : Electrochim. Acta, 52 (2007), 4246.
- K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo : ISIJ Int., 39 (1999), 346.
- K.A.Lill, K.Fushimi, M.Seo and A.W.Hassel : J. Appl. Electrochem., 38 (2008), 1339.
- 12) K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. FushimiJ. Electrochem. Soc., 162 (2015), C322.
- D. O. Wipf : Coll. Surf. A-Physico. Eng. Asp., 93 (1994), 251.
- 14) J.W.Still and D.O.Wipf : J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 2657.
- 15) K. E. Heusler and L. Fischer: Werkst. Korros., 27 (1976), 551.
- 16) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo : J. Electrochem. Soc., 147 (2000), 552.
- 17) K.Fushimi and M.Seo : J. Electrochem. Soc., 148 (2001), B450.
- K. Sugimoto, S. Matsuda, Y. Ogiwara and K. Kitamura: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 1791.
- 19) M. Dornhege, C. Punckt, J. L. Hudson and H. H. Rotermund: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C24.
- 20) K.Fushimi, K.Kurauchi, Y.Yamamoto, T.Nakanishi, Y.Hasegawa and T.Ohtsuka : Electrochim. Acta, 144 (2014), 56.
- 21) J. Gui and T. M. Devine : Corros. Sci., 32 (1991), 1105.
- 22) T. Ohtsuka : Mater. Trans., JIM, 37 (1996), 67.
- 23) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Phys. Rev. Lett., 50 (1983), 120.
- 24) G.Benning, C.F.Quate and Ch.Gerber : Phys. Rev. Lett., 56 (1986), 930.
- 25) P.Schmutz and G.S.Frankel : J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 2285.
- 26) P.Schmutz and G.S.Frankel : J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 2295.
- 27) P.Schmutz and G.S.Frankel : J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 4461.
- 28) M. Stratmann : Corros. Sci., 27 (1987), 869.
- 29) 山下正人, 長野博夫: 日本金属学会誌, 61 (1997), 721.
- 30) 升田博之, 片山英樹: 材料と環境, 56 (2007), 154.
- 31) 升田博之: 表面技術, 59 (2008), 812.

(2017年8月4日受付)