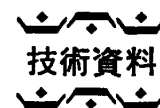


© 1984 ISIJ

最近の表面物性測定技術による ステンレス鋼不働態の解析



杉 本 克 久*

Characterization of Passive Films on Stainless Steels Using Modern Surface Analysing Techniques

Katsuhisa SUGIMOTO

1. 緒 言

金属材料と環境との間の化学反応は金属表面を介して行われるため、表面の性状が異なると反応の種類、形式、機構、速度などが著しく変わってしまうことが多い。そこで、もしも表面の性状を任意にコントロールすることができれば、希望する化学的機能を有する金属材料を任意に得ることができることになる。そのため、表面の性状と機能との関係を知ることが必要になり、surface characterization† という言葉が多くの文献に見られるようになった。すなわち、surface characterization を行い、機能とその性能を支配する因子を明確にし、それに基づいて表面設計ができるようになれば、表面現象を工業的に利用している分野、例えば腐食防食、表面処理、接着、潤滑、摩耗、触媒、電池、センサーなどにおいて、画期的な進歩がもたらされるものと考えられる。なかでも、工業上最も重要な耐食材料であるステンレス鋼に対しては、surface characterization の成果が最も有効に性能の向上に活かされることが期待されているように思われる。

ステンレス鋼に限らず、どのような物質の surface characterization を行う場合にも、(i) 化学組成、(ii) 原子配列や構造、(iii) 電子のエネルギー状態、(iv) 原子の運動状態に関する情報が基本的に必要とされる。そして、これらの情報が同時に、非破壊、非汚染、高感度、短時間で得られることが要求される。特に、ステンレス鋼のように耐食機能と表面性状との関係が問題とされる場合には、その機能が作動している状態での表面性状について検討することが肝要であり、いわゆる in-situ (その場) 測定が不可欠とされている。しかしながら、ステンレス鋼の通常の使用環境である水溶液中で鋼表面の性状を測定解析できる手段は現在のところ極めて限られている。例えば、化学組成分析手段として変調反射分光法、膜厚などの構造解析手段としてエリ

プソメトリー、表面皮膜の半導体特性の解析手段として光電分極法、そして皮膜内の欠陥の輸送特性解析手段としての電極インピーダンス法、があるにすぎない。そのため、現状では、in-situ 測定法のみでステンレス鋼の表面性状全体を解明することは無理であり、試料を水溶液中から取り出してから真空中で表面の分析を行う ex-situ 測定法が多く用いられている。このような ex-situ 測定法としてステンレス鋼の表面解析によく用いられているものは、X線光電子分光法、オージェ電子分光法、2次イオン質量分析法、グロー放電分光法などである。これらの方法はいずれも表面層の元素分析のための手段としては感度が極めて高いので、試料の変質や汚染にさえ注意を払えば、表面組成に関して非常に有益な情報を与えてくれるはずである。

本文においては、比較的新しい表面物性測定手段によるステンレス鋼不働態の解析結果の展望をしたいと考えている。上述のように、surface characterization は本来 in-situ で行われるべきであると思われるので、ここでは in-situ 測定法による結果を中心に解説することにする。そして、in-situ 測定法の至らぬところを ex-situ 測定法による結果で補い、ステンレス鋼の不働態についてできるだけ統一的なイメージが描けるようにした。

2. 最近の表面物性解析技術とその特徴

表面物性測定のための技法は多いが、そのうちステンレス鋼の不働態の解析に適用できるものは限られている。その理由は、ステンレス鋼の不働態皮膜は通常 1.0~5.0 nm という極めて薄い厚さであることと、無定形物質で構成されていることによる。ここでは、ステンレス鋼の不働態の解析に最近用いられているいくつかの新しい方法について、水溶液中で in-situ 測定可能なものとそうでないものに分けて、それらの特徴について簡単に解説しておくことにする。

2.1 In-Situ 測定法

2.1.1 エリプソメトリー

エリプソメトリー (ellipsometry) とは、偏光が表面皮

† 表面層の組成分析や構造解析を含めて、表面構成物質の性格付けをするという意味。

昭和 58 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1983) (依頼技術資料)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

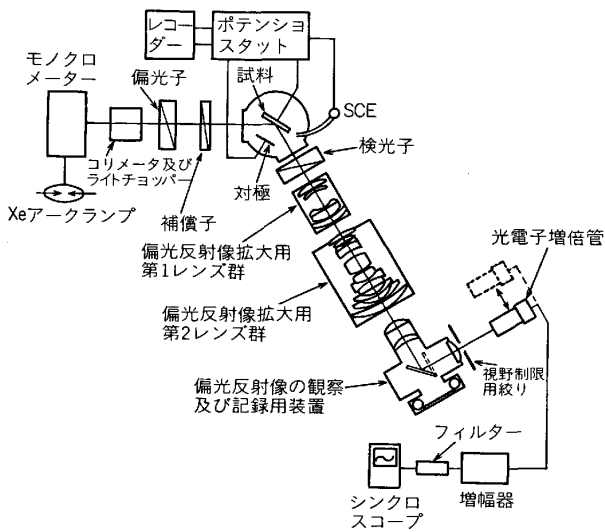


図1 顕微エリプソメーターの光学系¹⁴⁾

膜を有する金属表面上で反射されるときに生ずる偏光状態の変化を解析して、皮膜の厚さや光学定数を求める方法である^{2)~9)}。この方法は、すでに古典的といえるものであるが、しかし今日でも数 nm 以下の厚さの極薄膜の厚さを正確に決定しうる唯一の方法であるため、今なお盛んに利用されている。

この方法をステンレス鋼などの高耐食合金の不働態皮膜の研究に適用するとき一番問題となる点は、この種の合金の不働態皮膜は安定かつ強固であるために合金表面から除去することが難しく、膜厚を計算する上で不可欠なデータである合金素地の光学定数がほとんど求められていないことであつた。この点に関しては、脱水メタノール中で試料表面を機械研磨して表面皮膜を除去し、その直後の表面の光学定数を脱水メタノール中で求める方法¹⁰⁾、および臭素メタノール溶液によつて表面皮膜を剝離したのち直ちにセル内の溶液を脱水メタノールに置換して、この中で皮膜のない表面の光学定数を求める方法¹¹⁾¹²⁾などがくふうされ、多くのステンレス鋼の素地の光学定数が得られるようになった。

従来のエリプソメーターによる測定では試料表面の約 1 cm^2 の面積の皮膜の平均的膜厚しか求められなかつたが、最近では顕微エリプソメーター (microscopic ellipsometry)¹³⁾¹⁴⁾ によつて直径約 $10 \mu\text{m}$ の小部分の上の皮膜の厚さを決定できるようになつた。図1に、顕微エリプソメーターの光学系を示す¹⁴⁾。基本的な光学系は通常のエリプソメーターと同様であるが、検光子の後に偏光反射像拡大用の2種類のレンズ群を有しているところが通常のものとは異なつており、これらのレンズ群によつて約 600 倍の拡大倍率と約 40.6 mm の動作距離が得られている。そのため、多結晶試料の個々の結晶粒上の皮膜の厚さと光学定数を求めることができる。

2.1.2 変調反射分光法

変調反射分光法 (modulated reflection spectroscopy,

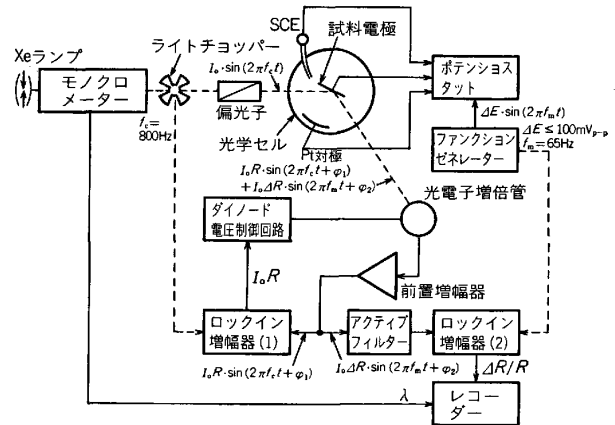


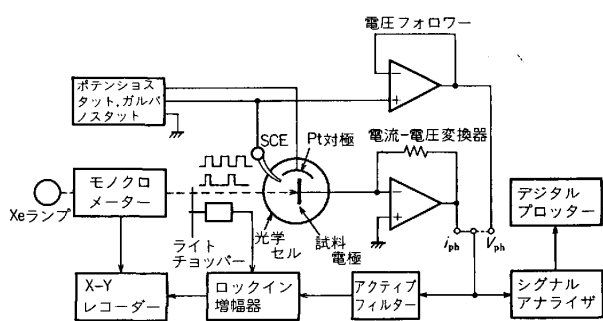
図2 変調反射分光装置のブロック図²¹⁾

py, MRS) では、電位を微小交流変調した状態における電極の表面に可視-紫外域の単色光を入射し、変調反射率変化 $\Delta R/R$ を求める^{15)~17)}。光の波長を連続的に変えることによつて求めた $\Delta R/R$ スペクトルから皮膜構成物質を同定することができる¹⁷⁾¹⁸⁾。また、スペクトルに現れる各物質に固有のピークの強度はその物質の量に依存しているため、これを利用して皮膜組成の定量分析も可能である¹⁹⁾²⁰⁾。さらに、半導体性酸化物で覆われた電極の場合、 $\Delta R/R$ スペクトルは酸化物表面の空間電荷層領域に相当する極く浅い領域 (表面から深さ 0.3~0.5 nm) の組成によつて決定されることが分かっているので²⁰⁾²¹⁾、皮膜をカソード還元法などによつて薄くしながら $\Delta R/R$ スペクトルを採れば、皮膜の深さ方向の組成変化も知ることができる²⁰⁾²²⁾。図2に、変調反射分光装置の1例を示しておいた²¹⁾。

$\Delta R/R$ スペクトルから皮膜構成物質を同定するには、標準物質のスペクトルと照合する方法が便利であり、 $\text{Fe}^{18)20)}$ 、 $\text{Cr}^{18)20)}$ 、 $\text{Ni}^{23)~25)}$ 、 $\text{Mo}^{26)}$ 、 $\text{Co}^{22)}$ などの種々の酸化物、オキシ水酸化物のスペクトルが測定されている。

2.1.3 光電分極法

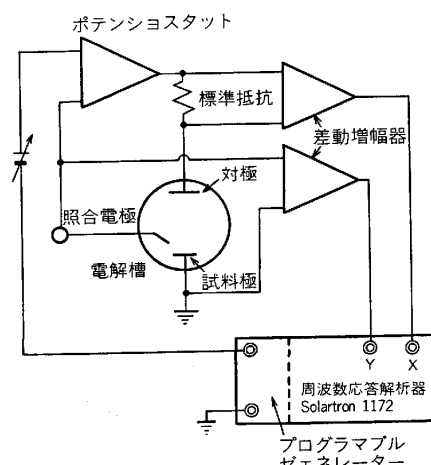
水溶液中に浸漬された半導体性酸化物被覆電極に半導体のバンドギャップの幅以上のエネルギーを持つ光を照射すると、電極の電位に変化が生ずる。また、この電極が定電位分極されているときには、電流に変化が生ずる。このような現象は光電分極 (photoelectric polarization) と呼ばれており、光照射によつて発生した電位差を光電位 (photopotential) V_{ph} 、電流差を光電流 (photocurrent) i_{ph} と称している。 V_{ph} や i_{ph} の符号の大きさは、近似的には酸化物皮膜内のカチオン欠陥濃度とアニオン欠陥濃度の比の対数によつて決まる²⁷⁾。したがつて、 V_{ph} や i_{ph} の極性とその大きさから皮膜内の伝導の形式と欠陥濃度に関する情報を得ることができる。合金の不働態皮膜などの場合には定電位分極下で測定する必要があることから、 i_{ph} が測定されることが多い。n型、p型いずれの半導体においてもフラットバンド電位 E_f と等しい電位にあるときには i_{ph} は流れない (ゼロ) が、

図3 光電分極装置のブロック図²⁸⁾

n型半導体では E_f よりもカソード側に分極されると i_{ph} は負になり、アノード側に分極されると i_{ph} は正になる。逆に、p型半導体では E_f よりもカソード側では i_{ph} は正となり、アノード側では i_{ph} は負となる。従つて、 i_{ph} の極性より酸化皮膜の伝導の型および E_f が分かり、さらに i_{ph} のスペクトルを採れば酸化皮膜のバンドギャップ E_g の値を知ることができる。また、 i_{ph} の発生は皮膜表面近傍の空間電荷層の状態に密接に関係しているので、 i_{ph} の値から皮膜表面近傍の電子状態に関する情報が得られることも特徴の1つである。図3に、光電分極法に使われる装置のブロック図を示しておいた²⁸⁾。この装置では、電位走査時あるいは波長走査時の i_{ph} 、 V_{ph} の連続的変化を検出記録するためにはロックインアンプを、また、 i_{ph} と V_{ph} の応答波形をモニターし解析するためにシグナルアナライザを用いている。

2.1.4 電極インピーダンス法

電極インピーダンス法 (electrode impedance method) とは、電極界面のインピーダンスの周波数変化、すなわち周波数応答特性を測定する方法である²⁹⁾。電極界面インピーダンスの周波数応答特性は電極系の動特性を示しているので、このような特性を測定、解析することによつて電極界面における電荷移動や物質移動に関する情報を得ることができる。合金の不動態化過程においては、幾つかの溶解反応と表面皮膜形成反応が同時に存在し互いに競合しているので、このときの電極インピーダンスの周波数変化の軌跡を求めると、各反応の性質と時定数の違いに応じて種々のタイプの軌跡が現れる。一般に、溶解反応の速度は大きく、皮膜形成反応のそれは小さいことから、これらの反応を軌跡の上から分離することが可能である。不動態化した電極のインピーダンスを測定すると、低周波数側にワールブルグインピーダンス (詳細後述) に相当する軌跡が現れることが知られており、この軌跡から求められるワールブルグ係数の値から不動態皮膜中におけるアニオン空孔の拡散係数を決定することができる³⁰⁾。電極界面のインピーダンスの測定には、最近では周波数応答解析器が使用されている²⁹⁾³¹⁾。周波数応答解析器は、プログラマブルジェネレーター、応答解析用コリレーターおよび解析結果表示用ディスプレ

図4 電極インピーダンス測定装置のブロック図³¹⁾

イを内蔵したデジタル解析器であり、これを用いると $10^{-3} \sim 10^4$ Hz にわたる広い周波数範囲のインピーダンスを簡単にかつ精密に測定することができる。これを用いた界面インピーダンス測定装置の概略を図4に示しておいた³¹⁾。

2.2 Ex-Situ 測定法

2.2.1 X線光電子分光法 (XPS)

XPS においては、試料にX線を照射したとき光電効果によつて外部に放射される光電子の運動エネルギーを測定し、試料物質内部での各準位における電子の結合エネルギーのスペクトルを求める。そして、スペクトルに現れるピークのエネルギー値から物質内部における元素の存在状態を、また、ピークの強度からその元素の存在量を知ることができる。一般に、光電子の脱出深度は数 nm であるので、表面から深さ数 nm までの領域の平均的組成に関する情報が得られる。

最近の XPS による不動態皮膜の分析結果の報告の特色は、分析結果の定量的取り扱いがなされていることである^{32)~35)}。ただし、正確な定量分析を行うためには組成既知の標準試料が必要であるが、表面分析用の標準試料の調整は極めて困難であるので、現状では表面皮膜内の各元素からの電子線のピーク強度比をとり、理論的あるいは実験的に定められたパラメータ値を使つて、各元素の原子組成比を求める半定量的な方法が採用されている^{34)~38)}。

XPS に限らず、ex-situ 測定法で最も注意を払わなければならないことは、試料を腐食環境から取り出してから測定器にセットするまでの間に試料が受ける履歴である。このような測定前の試料の履歴の影響を最小限にするための努力も払われており、そのような装置の1例を図5に示した³⁴⁾³⁵⁾³⁹⁾。この装置では、電解槽は XPS 装置内に取り付けられており、電気化学的分極測定を終えた試料は空気に触れることなく XPS の測定室内に移すことができるようになってきている。また、この装置は走査型オージェマイクロプローブ (SAM) も備えており、

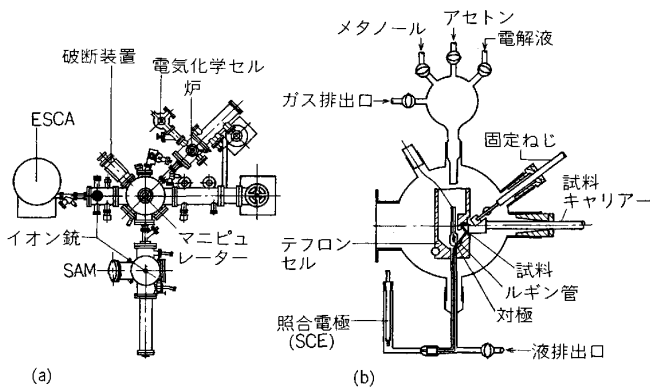


図5 XPS/SAM装置(a)および電気化学的測定セル(b)³⁴⁾³⁵⁾³⁹⁾

XPS測定と同条件でAES測定することも可能であり、表面分析法の複合化という最近の傾向をよく示している。

2.2.2 オージェ電子分光法 (AES)

AESにおいては、試料に電子線、X線、あるいはイオンを照射し、試料内部におけるオージェ遷移によつて放出される電子の運動エネルギーとその強度を測定する。そして、運動エネルギーの値から元素の種類を、また、強度からその元素の存在量を決定する。AESは表面感度が極めて高いことと情報深さが浅い(1.0 nm以下)ことから、イオンスパッタリングなどと組み合わせることで表面皮膜の深さ方向の組成変化の測定に多用されている。情報深さが浅いといつても、通常の方法では下層からの情報が重畳して測定されるため、分析している表面の最外原子層の組成は得られない。このような下層からの情報の影響を除去して表面原子層の組成を決定し、原子層単位で深さ方向の組成変化を明らかにしようとする微分組成分析法も試みられている⁴⁰⁾⁴¹⁾。このように、測定結果の定量的解析法も進歩しつつあるが⁴²⁾、しかし、スパッタリングを併用している場合には、スパッタリングによる表面組成の変化が明確にされていない限り、解析結果は成分濃度の半定量的変化傾向を示すものとして解釈した方がよさそうである。

2.2.3 2次イオン質量分析法 (SIMS)

SIMSでは、 Ar^+ イオンなどの1次イオンビームを試料に照射したとき衝突カスケード過程によつて表面から放射される2次イオンを質量分析し、表面構成元素の定性と定量を行う⁴³⁾。この方法には、感度が極めて高くかつHを含む全元素および同位体の分析が可能という大きな特長があるが、しかし、2次イオン収率が元素の種類や化学状態、共存元素の種類や量、物質の結晶構造、測定雰囲気などによつても変化するため、測定結果の定量的な解釈が難しいことが多い⁴⁴⁾。そのため、不動態皮膜の分析においては、AESやその他の表面分析法と併用されている場合が多い^{44)~46)}。

2.2.4 グロー放電分光分析

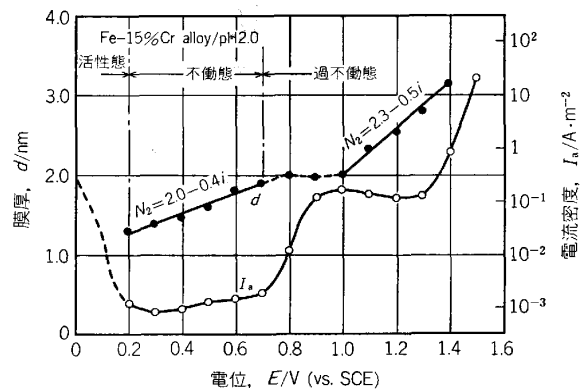


図6 pH 2.0の $1 kmol \cdot m^{-3} Na_2SO_4$ 中におけるFe-15Cr合金の不動態及び過不動態皮膜の厚さ d の電位 E による変化⁴⁸⁾、 I_a は定常アノード電流密度。

グロー放電分光分析 (Glow discharge spectroscopy, GDS)では、Arなどの稀ガス中にある試料表面でグロー放電を起こさせ、生成した Ar^+ イオンによつて表面からスパッタリングされた原子が陽極付近でプラズマを形成して発光した光のスペクトルを測定する⁴⁷⁾。GDSは信号が安定、応答が速い、第3元素の影響が少ない、検量線の直線性が良い、などの特長があるが、しかし、一般にスパッタリング速度が大きく、膜厚の小さい皮膜にはやや適用しにくいために、不動態皮膜の分析に応用された例は極めて少ない⁴⁶⁾。

3. 不動態皮膜の性状

3.1 膜厚

3.1.1 電位の影響

膜厚は、多くの場合、エリプソメトリーによつて決定されている。図6に、pH 2.0の $1 kmol \cdot m^{-3} Na_2SO_4$ 中におけるFe-15Cr合金の不動態及び過不動態皮膜の厚さ d の電位による変化を示す⁴⁸⁾。図中には、膜厚と同時に測定したアノード電流密度 I_a の変化も与えられている。pH 2.0では大きな活性溶解電流が流れ電極面が荒れる恐れがあるので、この測定では活性態域での測定は省き、不動態化完了電位に相当する0.2 V (vs. SCE)から測定を開始している。膜厚の変化についてみると、不動態域では $N_2=2.0-0.4i$ という光学定数($N_2=n_2-k_2i$, N_2 :複素屈折率, n_2 :屈折率, k_2 :消衰係数, i :虚数)を持つ皮膜が1.3 nmから2.0 nmまでほぼ電位に対して直線的に成長することが分かる。過不動態溶解によつて電流が増加する0.8~1.0 Vにおいては、不動態皮膜の溶解と同時に過不動態皮膜への変態が行われ、この間の領域では膜厚は増加しない。過不動態溶解電流がやや減少する1.0 V以上の2次不動態域に入ると、 $N_2=2.3-0.5i$ という光学定数を持つた過不動態皮膜が2.0 nmから3.2 nmまで再び電位に対して直線的に成長する。電位に対する膜厚の増加率は、不動態皮膜よりも過不動態皮膜の方が大きく、不動態皮膜では

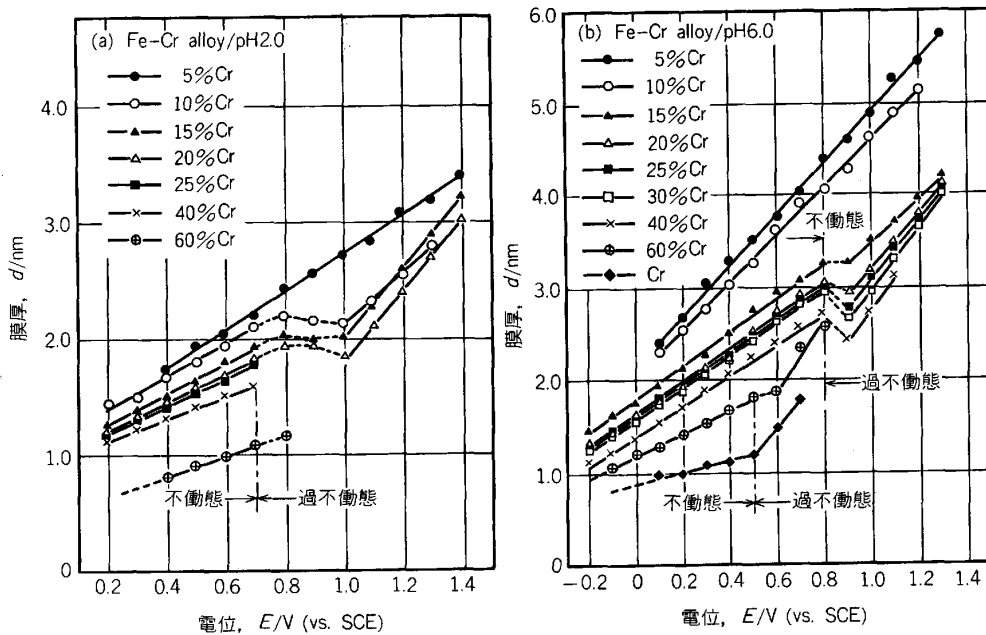


図 7 pH 2.0(a)及び pH 6.0(b)の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中における Fe-Cr 合金の不動態及び過不動態皮膜の厚さ d の電位 E による変化⁴⁸⁾

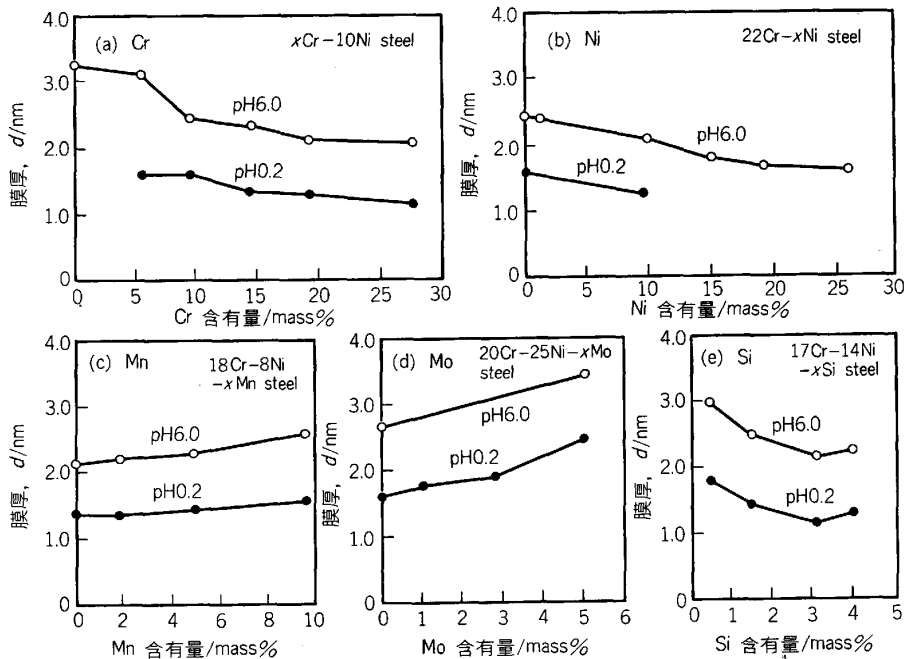


図 8 pH 0.5 の H_2SO_4 及び pH 6.0 の Na_2SO_4 中、 0.5 V (vs. SCE) で生成したステンレス鋼の不動態皮膜の厚さ d と合金元素含有量の関係、(a) Cr⁴⁹⁾ (b) Ni⁴⁹⁾ (c) Mn⁵⁰⁾ (d) Mo⁵¹⁾ (e) Si⁵²⁾。

$1.2 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ 、過不動態皮膜では $2.9 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ であった。これらの値を皮膜内の電場の大きさに直すと、それぞれ $0.83 \text{ GV} \cdot \text{m}^{-1}$ および $0.34 \text{ GV} \cdot \text{m}^{-1}$ となる。このような膜厚増加率の相違はそれぞれの皮膜の組成の違いに依存しており、皮膜の Cr 酸化物含有量が高くなると小さくなり、逆に Fe 酸化物含有量が高くなると大きくなる⁴⁸⁾。図 7 は、上記のような測定を pH 2.0 および 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中で Cr 含有量 5~60% の一連の Fe-Cr 合金について行つた結果を示してい

る⁴⁸⁾。不動態皮膜から過不動態皮膜への遷移は、pH 2.0 の溶液中では 10%Cr 以上の合金に、また、pH 6.0 の溶液中では 15%Cr 以上の合金について認められる。いずれの溶液中においても、合金の Cr 含有量が高くなるほど不動態および過不動態のいずれの皮膜も薄くなること、不動態皮膜の膜厚増加率は合金の Cr 含有量が高くなるにつれて小さくなるのに対して過不動態皮膜のそれは大きくなるのが分かる。これは先に述べた皮膜組成の変化と対応している。

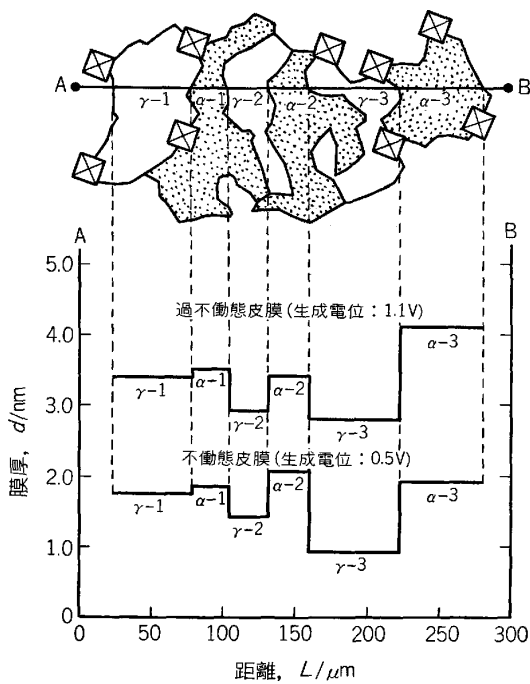


図 9 20Cr-10Ni 2 相ステンレス鋼の組織 (上) と A-B 間における皮膜厚さ d の変化 (下)¹⁴⁾. 溶液は pH 6.0, $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

表 1 図 9 (上) の組織の A-B 間にある結晶粒の組成の EPMA 分析結果¹⁴⁾

結晶粒名	γ -1	α -1	γ -2	α -2	γ -3	α -3
Cr (mass %)	21.0	25.3	20.8	25.2	20.9	25.1
Ni (mass %)	11.9	8.7	11.9	8.5	11.7	8.5

3.1.2 合金元素の影響

ステンレス鋼の不働態皮膜の厚さに及ぼす合金元素の影響を図 8 に示した. この図には, 10Ni 鋼をベースに Cr 含有量を変えた場合 (図 8a)⁴⁹⁾, 22Cr 鋼をベースに Ni 含有量を変えた場合 (図 8b)⁴⁹⁾, 18Cr-8Ni 鋼をベースに Mn 含有量を変えた場合 (図 8c)⁵⁰⁾, 20Cr-25Ni 鋼をベースに Mo 含有量を変えた場合 (図 8d)⁵¹⁾, 17Cr-14Ni 鋼をベースに Si 含有量を変えた場合 (図

8e)⁵²⁾, の膜厚の変化が示されている. 図から分かるように, pH 2.0 および 6.0 のいずれの溶液中においても, Cr または Ni 含有量の増加は膜厚を減少させる. Si は 3% ぐらいまでは添加量の増加とともに膜厚を減少させるけれども, それ以上になると膜厚の増加を起す. Mo および Mn は, 添加量の増加とともに膜厚を増加させる. このように, Mo 添加の場合を除けば, 不働態の耐食性を改善する合金元素の添加は膜厚を減少させる, としてよいように思われる.

3.1.3 組織の影響

前項の膜厚の測定結果は通常のエリプソメトリーによるものであり, 電極面約 1 cm^2 の平均的な膜厚を示しているが, 顕微エリプソメトリーを用いるとステンレス鋼の個々の結晶粒上の不働態皮膜の厚さを知ることができる. 図 9 には, 22Cr-10Ni オーステナイト-フェライト 2 相ステンレス鋼の組織と膜厚の関係を示した¹⁴⁾. 図 9 の上部には組織のスケッチが示されており, この中の A-B 間を走査して測定した. α -1, α -2, α -3 はフェライト結晶粒であり, γ -1, γ -2, γ -3 はオーステナイト結晶粒である. 各結晶粒の組成を EPMA で分析した結果を表 1 に示す¹⁴⁾. 組成は結晶粒ごとに多少違っているが, その違いは極めて小さい. フェライト結晶粒の平均組成は 25.0%Cr, 8.6%Ni, オーステナイト結晶粒では 20.8%Cr, 12.0%Ni であった. 図 9 の下部には, A 点からの距離の関数として, 各結晶粒の上の不働態皮膜および過不働態皮膜の厚さの変化を示した. 不働態および過不働態のいずれの皮膜についても, フェライト結晶粒上の皮膜の方がオーステナイト結晶粒上のものよりも厚いことは共通しているが, しかし, 同じ相の結晶粒であつても個々の結晶粒の上の皮膜の厚さにはかなり違いがあることが分かる. この 2 相ステンレス鋼ではオーステナイト相の不働態維持電流密度の方がフェライト相のそれよりも小さいことから¹⁴⁾, オーステナイト相上の皮膜はフェライト相上の皮膜よりも薄くて緻密で耐食性が良いといえる.

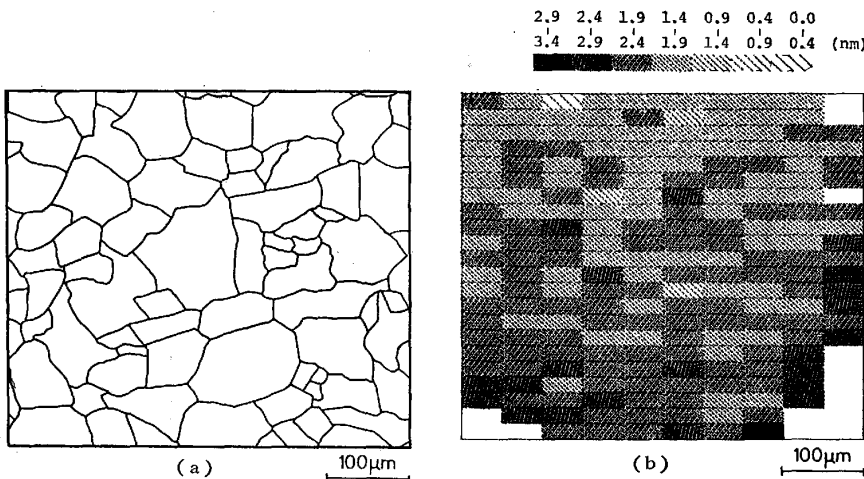


図 10 19Cr-9Ni 鋼の組織 (a) とこの上に生成した不働態皮膜の厚さの分布 (b)⁵³⁾. 不働態化処理条件: $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, 0.3 V(vs.SCE), 5h.

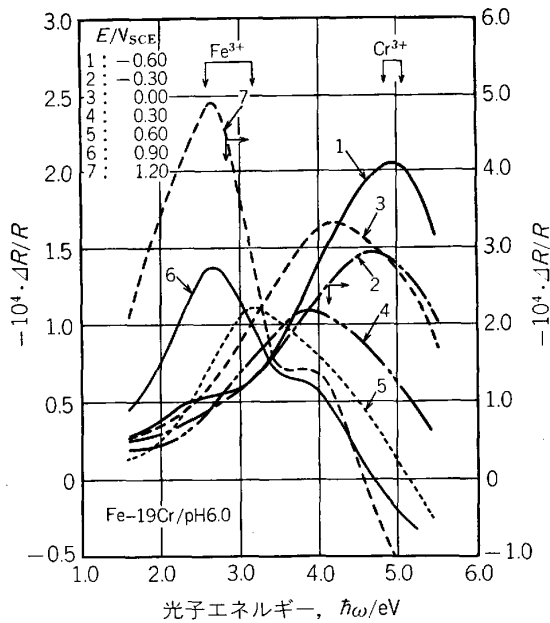


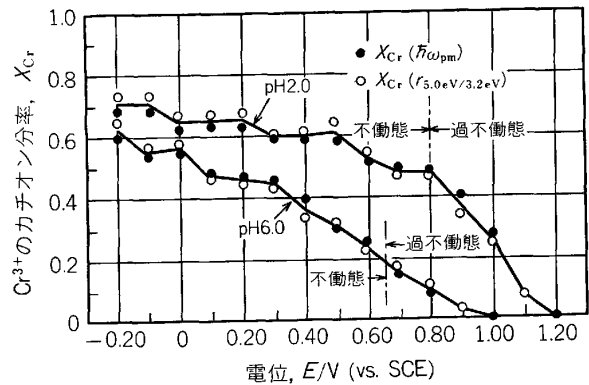
図 11 pH 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中における Fe-19Cr 合金の MRS スペクトルの電位による変化²⁰⁾

次に、単相のオーステナイト鋼について、不働態皮膜の厚さの場所的ミクロ変動を顕微エリプソメトリーで検討した。図 10 は、固溶体の 19Cr-9Ni 鋼の顕微鏡組織 (a) とこの上に生成した不働態皮膜の厚さの分布 (b) を示す⁵³⁾。この場合、不働態化処理は 1 kmol·m⁻³NaCl 中で孔食電位よりも低い 0.3 V (vs. SCE) に 5 h 保持することによって行われた。測定面全体で見ると、0.4 nm から 3.4 nm にわたる膜厚の場所的変動があることが分かるが、さらに個々の結晶粒について見ると、同じ結晶粒内であつても場所によつて膜厚が異なることが認められる。この測定のと、電位を孔食電位以上に上げて孔食を発生させ、ピットの発生点と膜厚の変動との対応関係を調べた⁵³⁾。その結果、ピットは膜厚に差のある場所に発生するが、しかし、膜厚の差の大きさは必ずしも対応していないことが分かった。なお、発生初期のピットの口周辺では、皮膜が一時的に薄くなることも観察された。

3.2 組成

3.2.1 電位による変化

pH 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中における Fe-19Cr 合金の MRS スペクトルの電位による変化を図 11 に示した²⁰⁾。スペクトルの形およびピークの位置は電位によつて著しく変化し、不働態域内の低い電位 (-0.6 V vs. SCE) で得られたスペクトルには 5.0 eV にピークが現れるのに対して不働態域内の高い電位 (0.6 V vs. SCE) で得られるスペクトルには 3.2 eV のピークが現れる。すなわち、不働態域内では電位が高くなるにつれてピークの位置 (光子エネルギー値) は 5.0 eV から 3.2 eV まで連続的に減少する。5.0 eV のピークは Cr



● 最大ピークのエネルギー値 $\hbar\omega_{pm}$ より求めた値
○ 5.0 eV と 3.2 eV のスペクトル強度比 $r_{5.0eV/3.2eV}$ より求めた値
図 12 pH 2.0 および 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中における Fe-19Cr 合金の不働態皮膜の Cr³⁺ イオンのカチオン質量分率 X_{Cr} の電位による変化²⁰⁾。
 $X_{Cr} = Cr^{3+} / (Fe^{3+} + Fe^{2+})$

(Ⅲ) 酸化物に、また、3.2 eV のピークは Fe (Ⅲ) 酸化物にそれぞれ特徴的に認められており、前者は Cr³⁺ イオンの存在に、また後者は Fe³⁺ イオンの存在にそれぞれ起因していることが知られている²⁰⁾。これらのことより、不働態域内の低電位側では皮膜中に Cr³⁺ イオンが多量に存在しており、逆に高電位側では Fe³⁺ イオンが多量に存在していることが推察される。過不働態域の電位 (0.9 および 1.20 V vs. SCE) におけるスペクトルの形は不働態域のものとは著しく異なつており、2.8 eV にピーク、4.0 eV に肩が認められる。このようなタイプのスペクトルは CVD 法で Pt 板上に付けた γ -Fe₂O₃ 皮膜を同じ電位に分極したときにも認められており、皮膜内の電場の大きさに依存して現れるスペクトルと考えられる²⁰⁾。

電位の上昇に伴う皮膜組成の変化をさらに詳しく知るために、pH 2.0 と 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中で電位送り間隔を細かくとつて測定した Fe-19Cr 合金の MRS スペクトルから皮膜中の Cr³⁺ イオンのカチオン分率 (質量分率) X_{Cr} を求めた結果を図 12 に示す²⁰⁾。 X_{Cr} は、最大ピークのエネルギー値 $\hbar\omega_{pm}$ を基に定量する方法 (黒丸) と 5.0 eV と 3.2 eV におけるスペクトル強度の比 $r_{5.0eV/3.2eV}$ を基に定量する方法 (白丸) の 2 通りを使つて求められているが、いずれの方法をとつてもほぼ同じ X_{Cr} 値が得られている。図から明らかのように、pH 2.0 の溶液中で生成した皮膜の方が pH 6.0 の溶液中で生成した皮膜よりも X_{Cr} が大きい。また、いずれの溶液中で生成した皮膜の X_{Cr} も、電位の上昇とともに減少している。例えば、pH 6.0 の溶液中の皮膜の X_{Cr} は -0.20 V (vs. SCE) では 0.62 であるが、1.00 V (vs. SCE) では 0.00 にまで低下する。ただし、注意しなければならないことは、MRS スペクトルから決定されるこのような X_{Cr} の変化は皮膜

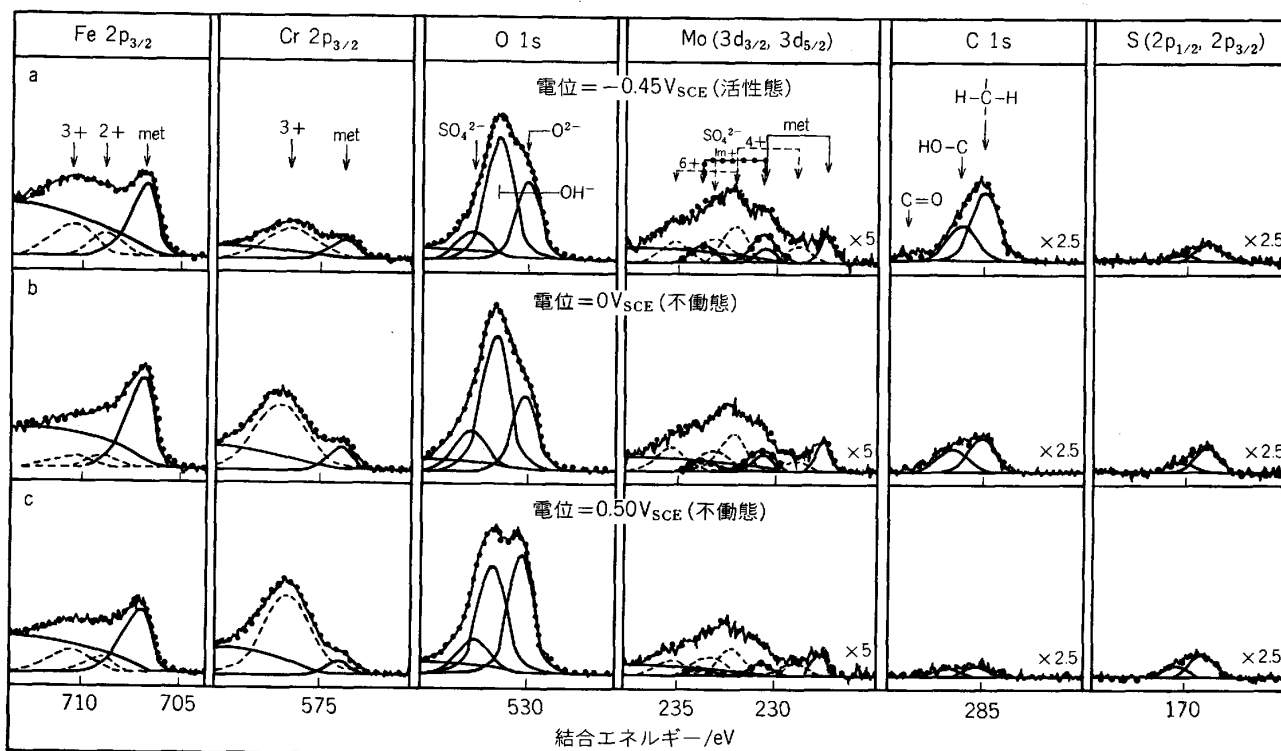


図 13 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で種々の電位で処理した Fe-22.5 Cr-3.3 Mo 合金単結晶 (110) の XPS スペクトル³⁵⁾

の表面層付近の組成変化を示しているものであり、 $X_{\text{Cr}} = 0.00$ となつても皮膜内奥部には Cr^{3+} イオンが存在している可能性は十分ある²⁰⁾。

不動態皮膜内における各元素の存在状態は、XPS によつてかなり詳しく調べられている。しかしながら、測定前に試料が環境から受ける影響について十分な検討を行った上、元素の存在状態を判定している例は少ないように思われる。そこで、ここでは、少なくとも分析前に試料が空気と触れることによつて変質することについて、現状では最も注意を払つていると考えられる図 5 の装置を用いた測定結果³⁵⁾を代表にとつて述べることにする。

図 13 は、Fe-22.5 Cr-3.3 Mo 合金^{†2} 単結晶を $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で活性状態の -0.45 V (vs. SCE)、不動態域の 0 および 0.50 V (vs. SCE) にそれぞれ 6 min 保持したのち、アセトン及びメタノールで洗浄した表面について測定された XPS スペクトルを示す³⁵⁾。 -0.45 V で処理した表面にも酸化状態のスペクトルが観察され、図 5 の装置内でも測定前の洗浄中および分析室への移送中に試料表面が少し酸化されることが示されている。不動態域の電位で処理された表面から得られたスペクトルの特徴は、次のとおりである³⁵⁾。

Cr $2p_{3/2}$ スペクトル: 不動態皮膜中のカチオンは、主として Cr^{3+} イオンであることを示している。

Fe $2p_{3/2}$ スペクトル: Fe は Fe^{3+} および Fe^{2+} イオンとして存在するが、これらの存在量は少ない。

Mo $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ スペクトル: Mo は主として Mo^{6+} および Mo^{m+} ($4+$ と $6+$ の中間の原子価を有する) イオンとして存在している。 Mo^{4+} イオンも不動態域の低電位側で生成した皮膜中には存在するが、高電位側で生成した皮膜中には存在しない。

O $1s$ スペクトル: OH^- 、 O^{2-} 、および SO_4^{2-} と表される状態の酸素が存在する。低電位側では OH^- のピークが大きく、逆に高電位側では O^{2-} のピークが大きい。

S $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ スペクトル: SO_4^{2-} の状態の S が存在する。ただし、存在量は極めて少ない。

C $1s$ スペクトル: 不動態化処理後の表面の洗浄に用いたアセトンおよびメタノール中の H および OH^- と結合した C が存在する。ただし、存在量は極めて少ない。

活性状態および不動態域の多数の電位で試料を処理し、それらについて得た XPS スペクトルから皮膜の主要構成カチオンの分率 (原子分率) の電位による変化を求めた結果を図 14 に示す³⁵⁾。不動態皮膜中のカチオンはほとんどが Cr^{3+} イオンで占められ、不動態域内の低い電位で形成された皮膜ではその分率は約 $70 \text{ at}\%$ に達する。そして、MRS による結果 (図 12) と同様に、電位が上昇すると Cr^{3+} イオンの分率が低下している。また、低い電位では Fe^{3+} イオンの分率が高く Fe^{2+} イオンのそれは低いが、電位が上昇するにつれて Fe^{2+} イオンの分率が増加する。Mo のカチオン分率は活性状態域で形成された皮膜では比較的高いが、不動態域の皮膜では電位が高くなるほど低下する。不動態域の低電位側で形

^{†2} 原子 % 表示では Fe-24.1 Cr-1.9 Mo となる。

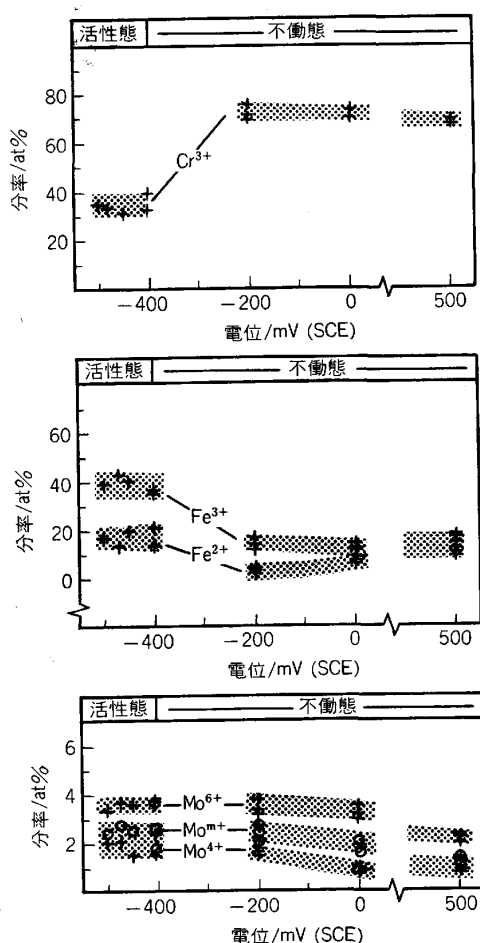


図 14 0.5 kmol·m⁻³ H₂SO₄ 中における Fe-22.5 Cr-3.3 Mo 合金単結晶 (110) の表面皮膜のカチオン原子分率の電位による変化³⁵⁾

成された皮膜中には、前述のすべての酸化状態の Mo が存在している。しかし、Mo^{m+} および Mo⁴⁺ イオンの分率は電位の上昇とともに低下し、高電位側の皮膜では Mo⁶⁺ イオンのみが存在する。

3.2.2 深さ方向の変化

pH 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中で Fe-15Cr 合金を 0.10, 0.50, および 0.90 V (vs. SCE) に 1 h 保持して皮膜を形成させたのち、この皮膜を 0.01 A·m⁻² で定電流カソード還元して膜厚を減少させながら MRS スペクトルの測定を行い、皮膜の深さ方向の組成変化が求められた²⁰⁾。その結果を図 15 に示す。膜厚の減少は、エリブソメーターによつてモニタリングされた。この図から、高い電位で形成される皮膜ほど皮膜表面層の Cr³⁺ カチオン分率 X_{Cr} の低下が大きいことが分かる。X_{Cr} は皮膜内部に行くほど高くなり、皮膜/合金素地界面近くではどの電位で形成された皮膜も約 0.52 というほぼ同じ X_{Cr} 値を示している。このことは、組成が電位に依在して変化するのは皮膜の表面層付近だけであり、皮膜/合金素地界面に近い部分の組成はほとんど電位依存性がないことを意味している。

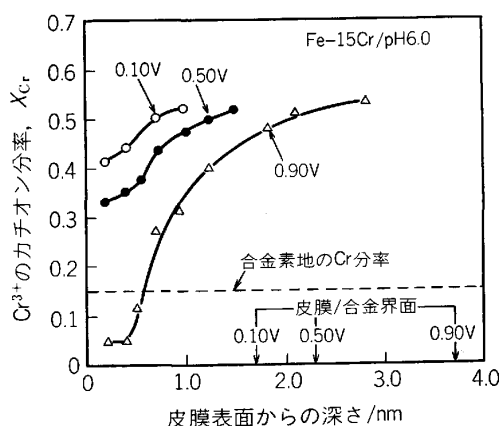


図 15 pH 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中で Fe-15Cr 合金に生成した不働態皮膜の Cr³⁺ イオンのカチオン質量分率 X_{Cr} の深さ方向の変化²⁰⁾

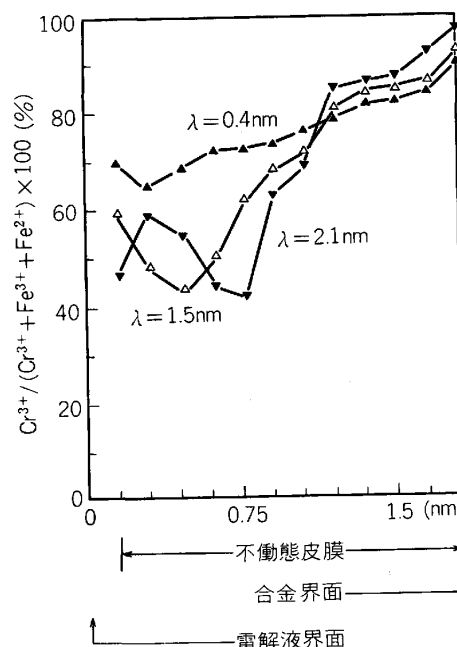


図 16 0.5 kmol·m⁻³ H₂SO₄ 中、0.5 V (vs. SCE) で生成した Fe-22.5 Cr-3.3 Mo 合金単結晶 (110) の不働態皮膜の Cr³⁺ イオンのカチオン分率 Cr³⁺ / (Cr³⁺ + Fe³⁺ + Fe²⁺) の深さ方向の変化³⁵⁾。

XPS, AES, SIMS, GDS など皮膜組成の深さ方向変化を測定する場合には、イオンスパッタリングによつて皮膜を徐々に薄くしていく技法が併用されている。イオンスパッタリングを行うと、それによつて皮膜組成に変化が生ずる恐れがある(選択スパッタリング、ノックオン効果など)ので、そのような影響を評価しておく必要がある。図 16 は、0.5 kmol·m⁻³ H₂SO₄ 中で 0.50 V (vs. SCE) で形成した Fe-22.5Cr-3.3Mo 合金単結晶の不働態皮膜をイオンスパッタリングしながら減衰距離 λ がそれぞれ 0.4, 1.5 および 2.1 nm である電子エネルギー (Fe および Cr の運動エネルギー約 40 eV のオーグメント遷移, 2p および 3p 電子) の測定を行い、

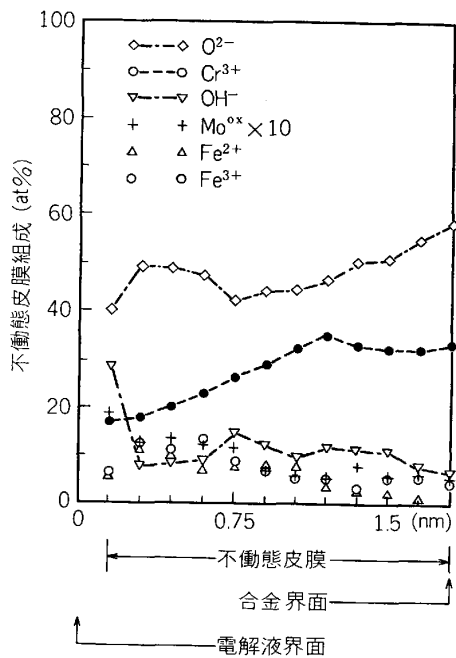


図 17 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, 0.5 V (vs. SCE) で生成した Fe-22.5Cr-3.3Mo 合金単結晶 (110) の不動態皮膜の深さ方向の成分プロファイル³⁵⁾.

各 λ に対する $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ の比の深さ方向の変化を求めた結果を示している³⁵⁾. これによると, 皮膜深部では λ が異なってもほとんど同じ比の値が得られているが, 皮膜表層部では $\lambda = 0.4 \text{ nm}$ に対する結果は明らかに高い値を示している. このことは, 皮膜表層部では実際には Cr^{3+} イオンの存在割合が少ないのに選択スパッタリングのために Cr^{3+} イオンが皮膜表面に富化されていること, および皮膜深層部では始めから Cr^{3+} イオンの割合が多いためにこのような選択スパッタリングの影響がほとんど現れないこと, を示唆している. それゆえ, スパッタリングによる人為的な組成変化の影響を避けつつ皮膜構成元素の深さ方向分布を知るためには, Cr 2p, Fe 2p, O 1s などの高強度電子を測定した方がよいことが分かる.

図 16 と同じ試料について, スパッタリングしながら Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d, および O 1s の各スペクトルを測定し, 皮膜を深さ方向に幾つかの平行層に分け, 各元素の光電子強度の深さ方向変化を基に各層の組成 (at%) を第 1 層から順番に繰り返し計算して求めた結果を図 17 に示す³⁵⁾. この図によると, Cr^{3+} イオンの割合は皮膜表面付近では 17 at% ていどで低いが内部に行くほど高くなり, 皮膜/合金素地界面付近では 32 at% ていどのはぼ一定値になる. Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンの割合は表面付近で高く, 内部に行くほど少なくなる. 酸化状態のモリブデン $\text{Mo}^{\text{ox}} (\text{Mo}^{4+} \sim \text{Mo}^{6+})$ の割合も皮膜表面付近で高く, 内部に行くほど低下する. O^{2-} イオンの割合は表面付近で低く, 内部に行くほど高くなる. 逆に, OH^- イオンの割合は表面付近で高く, 内部

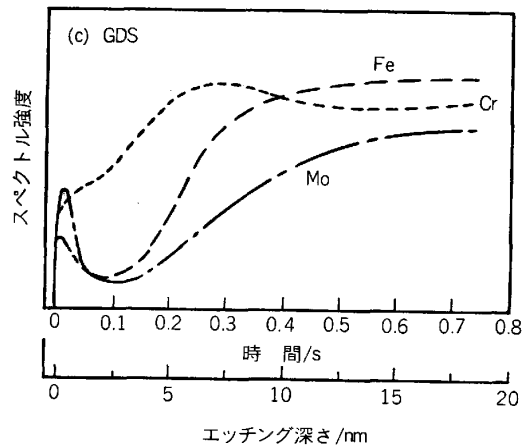
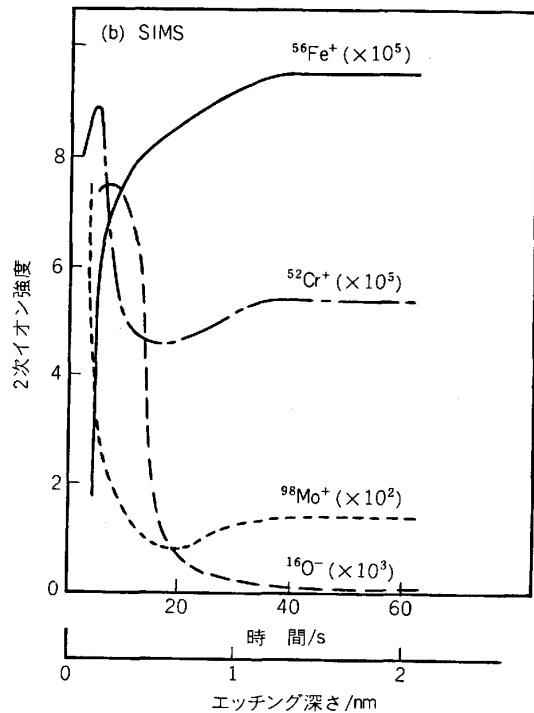
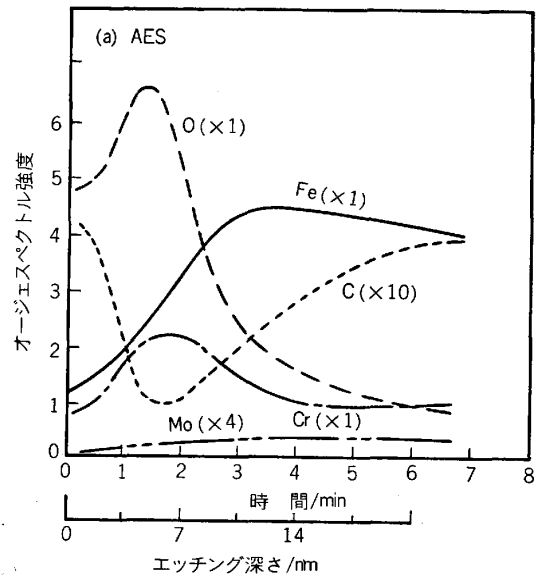


図 18 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCOOH}$ 中, 0.6 V (vs. NHE) で生成した Fe-17Cr-4Mo 合金の不動態皮膜の (a) AES, (b) SIMS, (c) GDS による分析結果⁴⁶⁾.

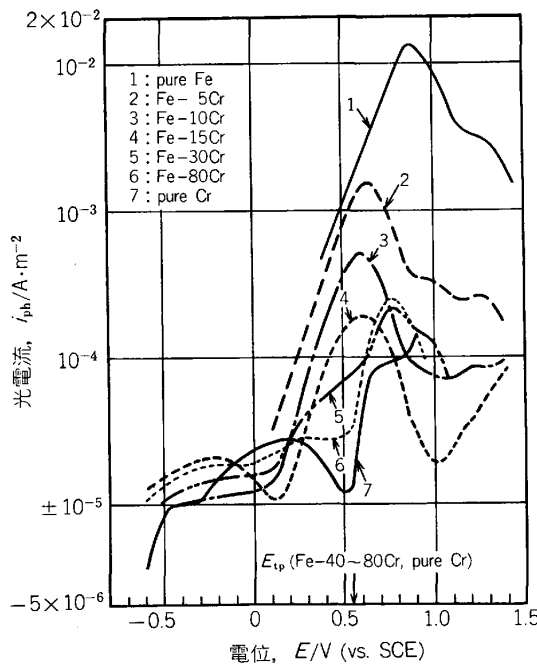


図 19 pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中における Fe-Cr 合金, 純 Fe および純 Cr の光電流 i_{ph} の電位 E による変化²⁸⁾.

に行くほど低くなる。このような各イオンの濃度変化から、皮膜表面付近は Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Mo^{6+} を含むオキシ水酸化物の状態であるが、内部に行くほど酸化物的になり、皮膜/合金素地界面付近では Cr^{3+} イオン以外のイオンの割合は少なく、ここではほぼ Cr_2O_3 とみなせる状態になっていることが推察される³⁵⁾。

含 Mo ステンレス鋼の不働態皮膜内における Mo の存在状態については、この元素が塩化物孔食の抑制に極めて有効であることから、常に高い関心が持たれ多くの研究がなされているが、いまだに明確な結論が得られていない。これは、用いる分析方法によつて Mo に関する情報が大きく変化することに原因がある。その 1 例として、 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCOOH}$ 中で 0.6 V (vs. NHE) で形成した Fe-17Cr-4Mo 合金の不働態皮膜を AES, SIMS および GDS の 3 種類の方法を用いて分析した結果を図 18 に示す⁴⁶⁾。AES による結果 (図 18a) では、従来からいわれているように、皮膜表面付近には Mo はほとんど存在していない^{54)~56)}。逆に、SIMS および GDS の結果 (図 18b および c) では、Mo は表面付近に富化していることになる。前述のように、スパッタリングを併用しているときの組成分布については慎重な取り扱いが必要であるが、図 17 の XPS による結果も併せると、Mo は皮膜表面付近に富化して存在していると考えた方が良さそうである。

3.3 半導体的性質

pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中で測定した一連の

Fe-Cr 合金の光電流 i_{ph} の電位 E による変化を図 19 に示す²⁸⁾。Fe-Cr 合金においては、電位によつて皮膜組成も連続的に変化するので、 $i_{\text{ph}}-E$ 曲線の正確な解釈は難しいが、純 Fe 及び純 Cr の $i_{\text{ph}}-E$ 曲線と比較することにより皮膜の伝導形式を推定することができる。5~20%Cr の Fe-Cr 合金の $i_{\text{ph}}-E$ 曲線の形は純 Fe のそれと類似しており、 $0.1 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs. SCE) の範囲では電位の上昇とともに i_{ph} は著しく増加する。したがつて、これらの合金の不働態皮膜は n 型伝導性を有すると考えられる。25% 以上 Cr を含む合金の $i_{\text{ph}}-E$ 曲線は純 Cr のそれと類似しており、Cr 含有量が増すとともに不働態域における i_{ph} の変化は少なくなる。したがつて、皮膜の伝導形式は、Cr 含有量の増加とともに n 型から p 型に変化すると推察される。一方、 0.6 V (vs. SCE) 以上の過不働態では正の i_{ph} の増加が認められるので、高 Cr 合金であつても過不働態皮膜は n 型伝導性を有すると考えられる。

光電流スペクトルを測定すると皮膜のエネルギーバンドギャップ E_g を求めることができるが、 E_g の値も合金の Cr 含有量によつて変化する。 0.40 V (vs. SCE) で生成した皮膜の E_g は、純 Fe の場合の 2.3 eV から Fe-25Cr 合金の場合の 2.6 eV まで、Cr 含有量が増すとともに大きくなつた²⁸⁾。しかし、このように、Cr 含有量による E_g の変化は、余り大きくはない。

3.4 点欠陥の輸送特性

ステンレス鋼の不働態域のインピーダンス軌跡は、高周波数側では 2 つの容量性半円を示し、そして低周波数側では勾配 45° の直線となるいわゆるワールブルグ応答を示すことが知られている³⁰⁾。ワールブルグタイプの応答が得られるとき、インピーダンスの実部 Z' と角周波数の平方根の逆数 $\omega^{-1/2}$ との間には比例関係が成立し、このときの比例係数 σ はワールブルグ係数と呼ばれている。アニオン空孔の移動で皮膜が成長する場合、 σ と不働態維持電流密度 I_{dc} 、アニオン空孔の拡散係数 D 、皮膜内電場の強さ ϵ 、皮膜/溶液界面の分極性 α との間には、次の関係が導かれている³⁰⁾。

$$\sigma = \frac{1}{I_{\text{dc}}} \times \sqrt{\frac{D}{2}} \times \frac{\epsilon}{1-\alpha}$$

図 20 は、 $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 9.1) 中で 0 , -0.20 , および -0.40 V (vs. SCE) で不働態化させた Type 304 鋼について測定された $Z'-\omega^{-1/2}$ 関係を示している³⁰⁾。いずれの電位においてもよい直線性が成立しており、直線の勾配 σ は電位が高くなるほど小さくなるのが分かる。この場合、 I_{dc} の電位依存性は小さく、かつ、 $\epsilon/(1-\alpha)$ は電位が上昇すると減少することが分かっているため、 σ の電位による変化を支配しているのは D の変化であると考えられる³⁰⁾。 D が電位によつて変化する原因は、皮膜組成が電位によつて変化することにあると推察されている。すなわち、Type 304

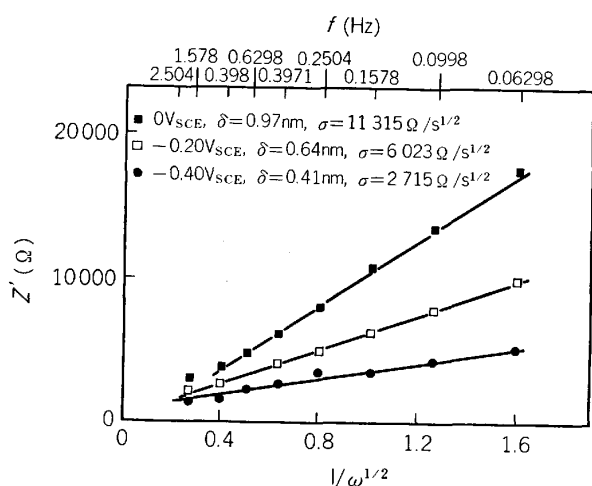


図 20 pH 9.1 の $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 中で不動態化した 304 ステンレス鋼の $Z' - \omega^{-1/2}$ 関係の電位による変化³⁰⁾

鋼の場合、低電位では Cr 酸化物を多く含む皮膜が形成されるが、高電位では Fe 酸化物が多い皮膜が形成される。酸素の拡散係数は Cr 酸化物中よりも Fe 酸化物中の方が大であるので、そのため高電位で形成された皮膜ほど酸素の拡散係数 D が大になると考えられる³⁰⁾。

4. 結 言

ステンレス鋼の不動態皮膜の物性の研究の現状を、新しい測定技術を適用した結果を中心に展望してみた。ステンレス鋼の耐食性に関する諸物性のうち明らかにされているものはいまだわずかであり、ステンレス鋼表面の characterization を行うためには、さらに多くの研究が必要である。今後の問題としては、以下の事柄が指摘できるように思われる。

(1) 測定手段については、in-situ 測定法の改良と開発が望まれる。現存の in-situ 測定法の多くは光学的反射率の測定を行うものであるため、試料表面の荒れや溶液の透明度の低下によつて制約を受けることが多い。また、in-situ 法による組成分析手段の感度は、ex-situ 法によるものよりも低いことが多い。

(2) ステンレス鋼の不動態皮膜は、場所的にもまた深さ方向にも組成及び構造が変化している不均質物質であることに十分留意すべきである。このような不均質性が局部腐食の発生と成長に大きく関与していると考えられるので、今後はこのような不均質性を明らかにしていく測定が望まれる。

(3) 現在、不動態皮膜の化学組成はかなり明らかにされてきているが、分子構造についてはほとんど解明されていない。これは化学組成の分析に電子スペクトルが多く用いられているためであり、今後は振動スペクトルを利用する測定法を適用していく必要がある。

(4) 不動態皮膜内の点欠陥の種類やその濃度、輸送

特性などについては、いまだほとんど解明されていない。不動態皮膜の防食機能は点欠陥の種類や性質に大きく支配されるので、この面の研究を促進する必要がある。

以上のことが解明され、ステンレス鋼表面の明確な characterization が為されたときには、鋼の使用条件に応じた合理的な表面設計が可能になり、安全性の向上と経済性の向上が同時にもたらされるものと考えられる。

文 献

- 1) 杉本克久, 末高 治: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 553
- 2) Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films, ed. by E. PASSAGLIA, R. R. STROMBERG, and J. KRUGER, Symposium Proceedings, Natl. Bur. Stand. Misc. Publ. 256 (1964) [U. S. Gov't Printing Office]
- 3) 木下是雄, 横田英嗣: 応用物理, 34 (1965), p. 782
- 4) J. KRUGER: Corrosion, 22 (1966), p. 88
- 5) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛: 北海道大学工学部研究報告 47 号 (1968), p. 141
- 6) J. KRUGER and P. C. S. HAYFIELD: Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, ed. by W. H. AILOR (1971), p. 783 [J. Wiley and Sons]
- 7) P. C. S. HAYFIELD: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2, ed. by M. G. FONTANA and R. W. STAEBLE (1972), p. 43 [Plenum Press]
- 8) R. H. MULLER and J. KRUGER: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 9, ed. by P. DELAHAY and C. W. TOBIAS (1973), p. 167 [J. Wiley and Sons]
- 9) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 798
- 10) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 204
- 11) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 848
- 12) S. MATSUDA, K. SUGIMOTO, and Y. SAWADA: Trans. JIM., 18 (1977), p. 66
- 13) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 617
- 14) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: J. Electrochem. Soc., 130 (1983), p. 2323
- 15) 原 信義, 杉本克久: 防食技術, 26 (1977), p. 145
- 16) W. PAATSCH: Metalloberfläche, 34 (1980), p. 24
- 17) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 599
- 18) N. HARA and K. SUGIMOTO: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 1328
- 19) 杉本克久: 表面, 19 (1981), p. 43
- 20) N. HARA and K. SUGIMOTO: Passivity of Metals and Semiconductors, ed. by M. Froment (1983), p. 211 [Elsevier Science Publishers B. V.]
- 21) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 992
- 22) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 915

- 23) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 47(1983), p. 31
- 24) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 47(1983), p. 39
- 25) N. HARA and K. SUGIMOTO: Trans. JIM., 24 (1983), p. 236
- 26) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 44(1980), p. 1312
- 27) E. K. OSHE and I. L. ROSENFELD: Zashchita Metallov, 5 (1969), p. 524
- 28) 原 信義, 山田 朗, 杉本克久: 腐食防食協会 '82 春期学術講演大会講演予稿集 (1982), p. 5
- 29) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 19
- 30) C. Y. CHAO, L. F. LIN, and D. D. MACDONALD: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p. 1874
- 31) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会誌, 46(1982), p. 1156
- 32) K. TERAMOTO, K. ASAMI, and K. HASHIMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 57
- 33) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and K. TERAMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 3
- 34) I. OLEFJORD and B.-O. ELFSTROM: Corrosion, 38 (1982), p. 46
- 35) I. OLEFJORD and B. BROX: Passivity of Metals and Semiconductors, ed. by M. FROMENT (1983), p. 561 [Elsevier Science Publishers B. V.]
- 36) K. HIROKAWA and M. OKU: Z. Anal. Chem., 285 (1977), p. 192
- 37) 広川吉之助: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 801
- 38) 橋本功二, 浅見勝彦: 防食技術, 26 (1977), p. 375
- 39) I. OLEFJORD: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 161
- 40) F. PONS, J. LE HÉRICY, and J. P. LANGERON: Surface Sci., 69 (1977), p. 547, 565
- 41) 瀬尾眞浩, 佐藤教男: 防食技術, 27 (1978), p. 647
- 42) 広川吉之助: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 885
- 43) 広川吉之助: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 42
- 44) S. C. TJONG, R. W. HOFFMAN, and E. B. YEAGER: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p. 1662
- 45) S. C. TJONG: Appl. Surf. Sci., 9 (1981), p. 92
- 46) R. BERNERON, J. C. CHARBONNIER, R. NAMDAR-IRANI, and J. MANENC: Corros. Sci., 20 (1980), p. 899
- 47) W. GRIMM: Spectrochim. Acta, 23B (1968), p. 443
- 48) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 181
- 49) 松田史朗, 清水 寛, 杉本克久, 江島辰彦: 第 30 回腐食防食討論会予稿集 (1983), p. 144
- 50) 松田史朗, 清水 寛, 杉本克久: 防食技術, 33 (1984), p. 71
- 51) 松田史朗, 浜野公一, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 808
- 52) 松田史朗, 杉本克久: 防食技術, 32 (1983), p. 512
- 53) 荻原吉章, 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会昭和 58 年度秋期大会一般講演概要 (1983), p. 456
- 54) J. B. LUMSDEN and R. W. STAEHLE: Scr. Metall., 6 (1972), p. 1205
- 55) A. E. YANIV, J. B. LUMSDEN, and R. W. STAEHLE: J. Electrochem. Soc., 124 (1977), p. 490
- 56) H. OGAWA, H. OMATA, I. ITOH, and H. OKADA: Corrosion, 34 (1978), p. 52