

偏光変調－反射赤外吸収分光法による水溶液中 Zn 及び Zn-5%Al めっき表面のその場観察

西原 克浩*・松本 雅充*・木本 雅也*・工藤 赳夫*・内田 仁*²

In-situ Surface Observation of Zn and Zn-5%Al Alloy in Aqueous Solution by Polarization Modified Infrared Reflection Absorption Spectrometry

Katsuhiro NISHIHARA, Masamitsu MATSUMOTO, Masanari KIMOTO, Takeo KUDO and Hitoshi UCHIDA

Synopsis : The metal/liquid interface of Zn and Zn-5% Al alloy in aqueous solution has been investigated by means of polarization modified infrared reflection absorption spectrometry (PM-IR-RAS) as an *in-situ* surface observation technique. The experimental set up consists of an *in-situ* cell in which the aqueous solution is introduced and an optical system for PM-IR-RAS, which is designed so that spectra can be obtained during exposure of the metal sample to aqueous solution in an *in-situ* cell.

It was found that surface OH at/or near Zn and Zn-5% Al alloy in aqueous solution was presented more than Pt. After immersion in water, a precipitated layer of Zn(OH)₂ was detected on the surface of Zn-5% Al alloy coating, but it was not detected on Zn. Aluminum in Zn coating would prevent Zn(OH)₂ from changing into ZnO.

Key words : PM-IR-RAS; polarization measurement; metal-solution interface; Zn-Al alloy coating; corrosion resistance; OH stretching vibrations; aqueous solution.

1. 緒言

Znめっきは、Znが鋼材よりも腐食（酸化）されやすい電気化学反応を利用した鋼材に対する防錆技術の一つである。そして、融点420°C以上の温度で融けたZn浴中に鋼材を浸漬して製造する溶融Znめっき鋼板は、ZnめっきにAlを添加すると、Znのみの場合に比べて、めっき層の腐食が抑制されることが特徴であり、現在は、ZnにAlを5%添加した溶融Zn-Alめっき鋼板などが商品化されている¹⁾。

ZnめっきにAlを添加することによって、酸素のカソード還元反応が抑制されること²⁾、また、腐食生成物中におけるZnOの生成が抑制されることなどが明らかにされている³⁾。さらに、ZnOはn型半導体の性質を示し、カソード反応抑制機構に乏しいことも示されている⁴⁾。しかし、水溶液中のめっき表面におけるAlの作用機構についてはほとんど明らかにされていない。最近、Ohtsukaらは、ラマン散乱分光法により、大気中におけるZn系合金めっきの腐食反応をその場観察し、ZnCl₂·4Zn(OH)₂生成プロセスにおけるAlの効果を示した⁵⁾。また、Zhuらは、今回我々が用いた高感度反射赤外吸収分光(IR-RAS)法により、NaCl存在下において、CO₂濃度がZnの腐食に及ぼす影響を調べ、CO₂濃度の増加と共に、生成される腐食生成物の主成分がZnO、ZnCl₂·4Zn(OH)₂及び2ZnCO₃·3Zn(OH)₂に変

化することを明らかにした⁶⁾。

しかし、これらの研究は大気中における検討であり、水溶液中金属表面における界面現象は明らかにされていない。そこで、本研究では、水溶液中におけるZnめっき上の腐食生成物形成に関与し、かつ赤外吸収分光法(FT-IR法)により検出可能であるOH基に着目し、偏光変調－反射赤外吸収分光法(PM-IR-RAS法：Polarization Modified Infrared Reflection Absorption Spectrometry)を用いて、水溶液中に浸漬されたZnめっき表面のその場観察を行った。さらには、溶液から取り出したZnめっき表面について、大気中でPM-IR-RASスペクトルを測定した。また、それらの結果からめっき耐食性を向上させる機構に及ぼす影響について考察した。

2. 実験

2.1 偏光変調－反射赤外吸収分光法(PM-IR-RAS法)

金属は赤外光に対する反射率が高いため、ほぼ同じ強度で存在する入射光と反射光が互いに干渉して、表面に定常波を形成する。従って、偏光方向を入射面と平行にした赤外光(p偏光)を大きな入射角で入射すると、p偏光が金属表面に作る定常波の強い電場によって、金属上薄膜の赤外吸収スペクトルが高感度に測定される。ただし、表面選

平成18年6月13日受付 平成18年8月21日受理 (Received on June 13, 2006; Accepted Aug. 21, 2006)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Res. & Develop. Lab., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 兵庫県立大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, University of Hyogo)

振律により、分子内振動に伴い変化する双極子の表面に垂直な成分のみがp偏光の作る表面電場と作用して赤外吸収を生じ、平行な成分は吸収に寄与しない。また、p偏光の作る電場は表面から遠ざかると共に弱くなり、逆に、偏光方向を入射面と垂直にした赤外光(s偏光)の作る電場は次第に強まる。PM-IR-RAS法では、表面に直接吸着している分子や表面からやや離れて存在する分子が同時に検出されるが、表面に束縛されている分子の吸収強度は、偏光方向により変化し、等方的な媒質の吸収強度は変化しない。従って、気体や液体中のZnめっき表面について、p偏光とs偏光の差スペクトルを測定すると、赤外光の強度が雰囲気中に吸収されて極端に弱くならない限り、窓材、水溶液及び大気を含んだ雰囲気中の信号は除去され、表面からほぼ100 nm以内の距離に存在する化学種の吸収だけが選択的にかつ高感度に得られる⁷⁾。

2.2 水溶液中及び大気中Zn系金属表面の状態分析

PM-IR-RAS測定は、Bio-Rad社製FT-IR装置(QS-300)とSpecac社製角度可変高感度反射測定用付属装置(Monolayer Grazing Angle)で行った。また、KRS-5製赤外偏光子とリニアライズ広帯域MCT検出器を使用した。水溶液中Znめっき表面のPM-IR-RASスペクトルは、自作した水溶液中その場観察セルを用いて測定した(Fig. 1)。その場観察セルは、ステンレス製容器の内部がCaF₂製赤外窓材によって大気から遮断される構造であり、この密閉された空間には、ステンレス製容器の液体のin/out口より、外部から水溶液を環流させることができる。水溶液の環流には排出/吸引同期シリンジポンプを使用し、密閉空間の水圧が一定に保たれた状態で、in側からout側に水溶液が環流される。試料はその場観察セルに入れ、ステンレス容器中に純水を充填してから、その上にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)スペーサー、CaF₂製赤外窓材、フッ素ゴム板及びステンレス製カバーを載せてネジ止めする。この時、ステンレス製容器と赤外窓材の間隔、すなわち水溶液の液層厚みは、水溶液の圧力で約100 μm程度まで広げられるように軽く固定する。測定時は、赤外窓材を試料に押しつけた状態でステンレス製容器に固定した。つまり、測定時と水溶液環流時における赤外窓材と試料の間隔は、ステンレス製カバーを固定するネジと水溶液の圧力で調節した。PM-IR-RASスペクトルは、試料と赤外窓材の接触部周辺(推定:液厚1 μm以下)にて測定した。赤外光は、45°の入射角でCaF₂製の赤外窓材越しにZnめっき表面に照射し、同じく45°方向に反射される赤外光を検出した。

実験には、耐食性が異なる試料として、純Zn板、純Pt板及び実機製造されたZn-5%Alめっき鋼板を使用した。これらを15 mmφに打ち抜き、端面のバリ取りを行い、アセトンで超音波洗浄した。そして、まず、大気中のAu板をバックグラウンドとして、大気中金属表面のPM-IR-RASスペクトルを測定し、初期状態の金属表面にOH基が検出

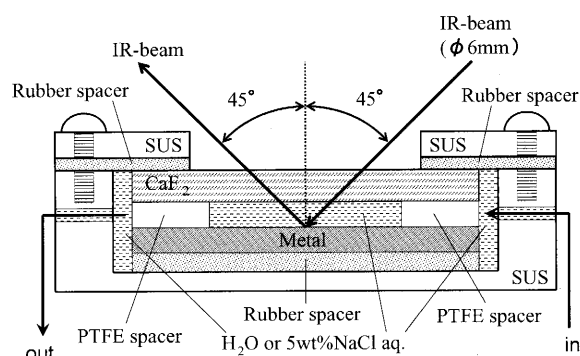


Fig. 1. Schematic drawing of *in-situ* cell.

されないことを確認した。この時の赤外光の入射角は50°であり、p偏光及びs偏光にてそれぞれ測定した。そして、この試料をその場観察セルにセットして、まず、毎分1 mLで5分間ほど純水を流し、次に、毎分1 mLで10分間ほど純水または5 wt% NaCl水溶液を環流し、最後に、毎分1 mLで5分間ほど純水を流した後、赤外窓材をステンレス製容器に固定し、CaF₂窓材越しの大気中Au板をバックグラウンドとして、水溶液中金属表面のPM-IR-RASスペクトルを測定した。なお、今回は、5 wt% NaCl水溶液を流した場合も、直前に純水を環流して測定中の腐食進行を抑制した状態に保ち、S/N比向上のために積算回数を増やして測定した。ただし、得られた結果については、S/N比を除いて、5 wt% NaCl水溶液を流した直後にそのまま測定した場合と同じであることを確認している。水溶液中での測定後、試料をその場観察セルから取り出し、純水による超音波洗浄を2回繰り返した後、乾燥窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。そして、初期状態と同じ条件で、大気中金属表面のPM-IR-RASスペクトルを測定した。なお、皮膜成分の同定に用いたZn及び粉末(市販品)のIRスペクトルは、サーモエレクトロン製赤外吸収分光装置(Nicolet 8700)と1回反射型ATR測定用付属装置(Smart Orbit)を使用し、ATR(Attenuated Total Reflection)法で測定した。測定には、ダイヤモンド製ATR結晶とDTGS検出器を使用し、大気をバックグラウンドとして、ATR-IRスペクトルを測定した。

3. 結果

3.1 純水中におけるZn系金属表面

Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板について、純水中で測定した金属表面のPM-IR-RASスペクトルをFig. 2に示す。純水中では、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板のいずれにも、偏光方向に関係なく、3600~3000 cm⁻¹付近と1600 cm⁻¹付近にピークがみられる。これらのピークは、OH伸縮振動ピークとOH変角振動ピークに帰属される⁸⁾。OH伸縮振動ピークは、OH基の存在状態を反映して、そのピーク位置、半値幅及び強度が変化するので、検出されたOH伸縮振動ピークは、OH基の存在状態を反映したガ

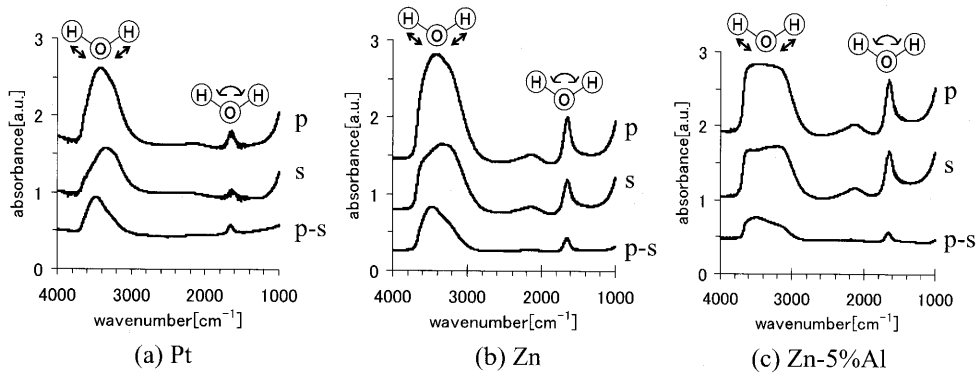


Fig. 2. PM-IR-RAS spectra of the metal surface in H₂O.

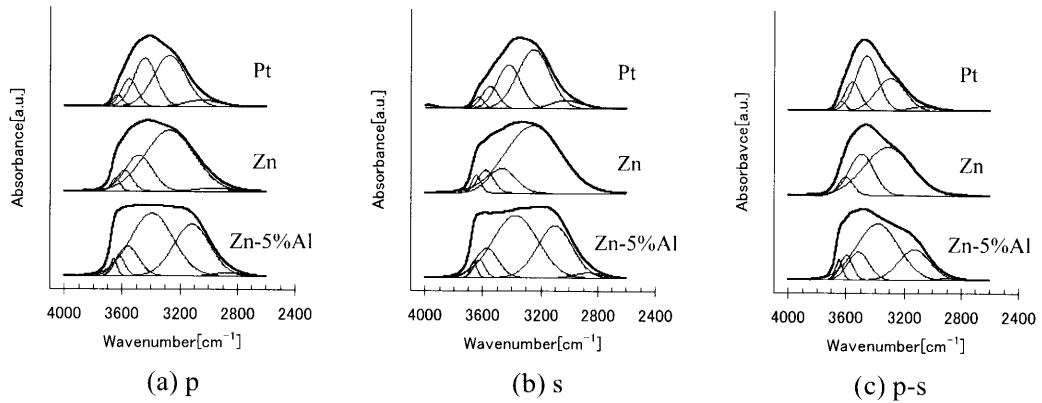


Fig. 3. OH stretching vibration band on PM-IR-RAS spectra of the metal surface in H₂O.

ウス型吸収ピークをいくつか重ね合わせられたものと考えられる⁹⁾。そこで、カーブフィッティング法により、OH伸縮振動ピークを最小数のガウス型吸収ピークに分離して、スペクトル解析を行った。その結果をFig. 3に示すが、p偏光、s偏光及びp偏光とs偏光の差スペクトルのいずれにおいても、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板の順に半値幅が大きくなっている。IRスペクトルの半値幅は、伸縮振動ピークを構成する成分の多様性を反映するので、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板の順にOH基の存在状態が複雑化していることがわかる。また、PM-IR-RAS法では、p偏光によって金属表面近傍に存在するOH基の吸収強度は増大するが、雰囲気中のOH基、すなわち等方的な媒質である水分子のOH基による吸収強度は偏光方向に依存せず一定に観測される。つまり、偏光方向により位置、強度及び半値幅が変化するOH基の伸縮振動ピークは、OH基と金属表面の結合状態（配向角や結合距離など）、金属上皮膜生成物（水酸化物）の構造及び金属表面近傍に存在する水分子の状態（距離や配列など）などを反映していると考えられる。Pt板とZn板では、3500~3400 cm⁻¹付近のピーク成分において、p偏光に比べてs偏光の強度が相対的に減少している。従って、このピーク成分は金属表面近傍に存在するOH基の存在状態を反映し、p偏光とs偏光において最も吸収強度の大きい3300~3200 cm⁻¹付近の

ピーク成分が水分子のOH基によるものと考えられる。ただし、この3300~3200 cm⁻¹付近のピーク成分はp偏光とs偏光の差をとっても残存しており、媒質中よりも多くの水分子が金属表面近傍に存在していると考えられる。これに対して、Zn-5%Alめっき鋼板におけるOH伸縮振動ピークは、Pt板やZn板とは異なるピーク成分に分離され、s偏光のピーク強度がp偏光に比べて全体的に減少しており、めっき上に赤外光を吸収する皮膜が形成されて、赤外光の反射率が低下していると考えられる。つまり、p偏光とs偏光の差スペクトルは、純水中でめっき上に形成された皮膜による吸収スペクトルを示し、3700~3500 cm⁻¹付近、3400~3300 cm⁻¹付近及び3200~3100 cm⁻¹付近の各ピーク成分が皮膜中におけるOH基の3つの存在状態を反映していると考えられる。

続いて、純水から取り出して水洗及び乾燥後、大気中で測定した金属表面のPM-IR-RASスペクトルをFig. 4に示す。純水中では、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板いずれにも、表面近傍に多くのOH基がみつめられたが、大気中では、Zn-5%Alめっき鋼板上においてのみ、OH基の伸縮振動ピークが3500 cm⁻¹付近にみられる。このピーク位置は、純水中のめっき上に形成された皮膜中のOH基によるピーク成分の位置と同じである。従って、純水中のZn-5%Alめっき上には、めっき表面とOH基が結合して、

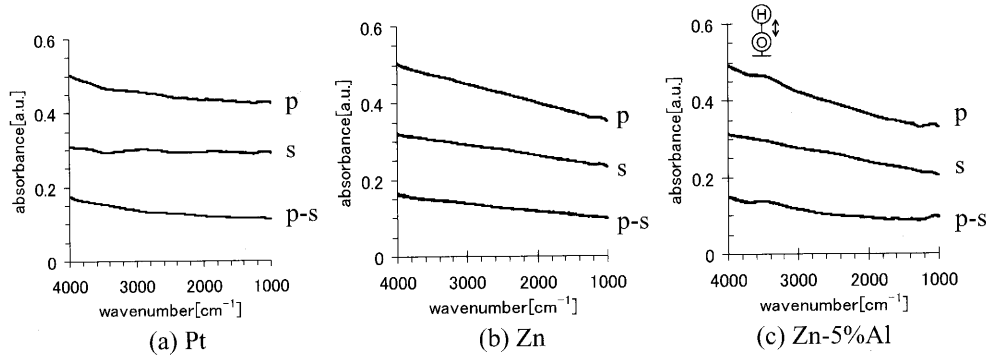
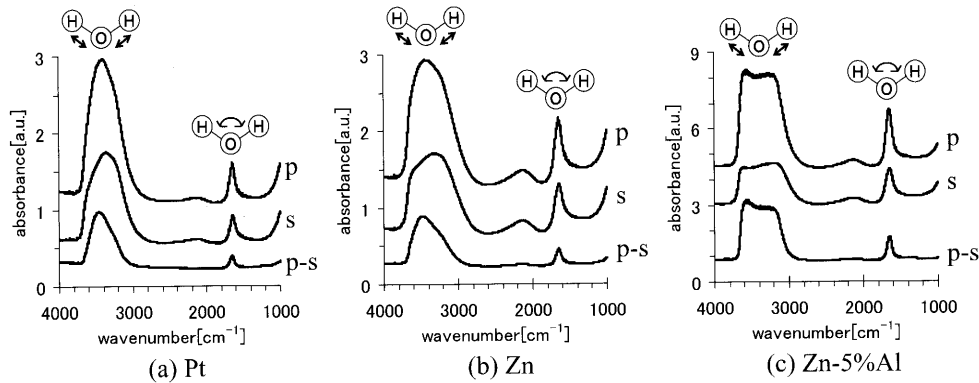
Fig. 4. PM-IR-RAS spectra of the metal surface in air after immersion in H₂O.

Fig. 5. PM-IR-RAS spectra of the metal surface in 5 wt% NaCl aqueous solution.

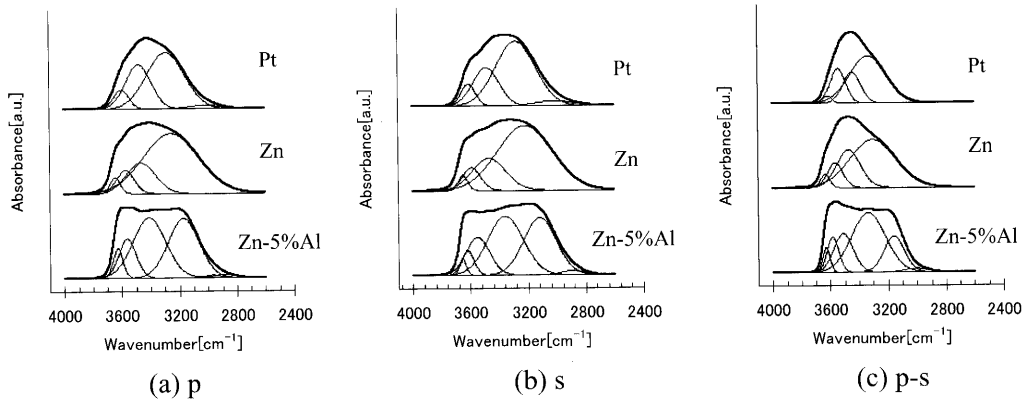


Fig. 6. OH stretching vibration band on PM-IR-RAS spectra of the metal surface in 5 wt% NaCl aqueous solution.

安定化したZn-OH結合もしくはAl-OH結合が形成されたと考えられる。ただし、Zn上とAl上に形成される皮膜の主成分と考えられる非晶質の水酸化物に起因するOH基の伸縮振動ピークの半値幅は共に大きく、その位置も近接しているため、本実験における測定条件では、両者を分離することはできない。また、不安定な非晶質Zn(OH)₂が脱水反応により変化すると考えられているZnOは、本実験におけるIRスペクトルの波数範囲では同定できないので、その存在を否定することはできない。これに対して、Pt板とZn板は、純水中において、Zn-5%Alめっき鋼板と同様に、多くのOH基が表面近傍に存在していたが、いずれも吸着によって表面に束縛されていた水分子によるものであ

り、表面と反応するまでに至らなかったと考えられる。

3・2 5 wt% NaCl水溶液に浸漬したZn系金属表面

5 wt% NaCl水溶液中で測定したPt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板表面のPM-IR-RASスペクトルをFig. 5に示す。純水中で測定した場合と同様に、全ての試料について、偏光方向に関係なく、OH伸縮振動ピークとOH変角振動ピークがみられる。また、純水中と同様のスペクトル解析を行った結果をFig. 6に示す。Pt板では、純水中と同じく、3500~3400 cm⁻¹付近のピークにおいて、p偏光に比べてs偏光の強度が減少している。つまり、5 wt% NaCl水溶液中のPt板上には、水溶液中のCl⁻イオンの存在に関係なく、吸着によって表面近傍に多くの水分子が存在して

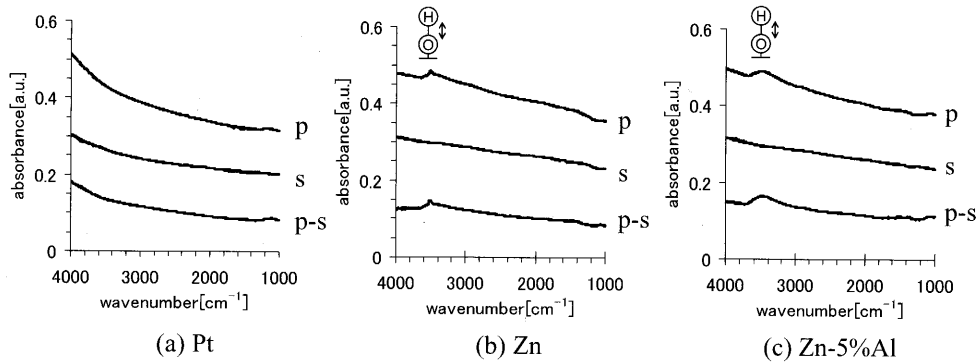


Fig. 7. PM-IR-RAS spectra of the metal surface in air after immersion in 5 wt% NaCl aqueous solution.

いるものと思われる。一方、Zn板とZn-5%Alめっき鋼板では、特定のピーク成分だけでなく、s偏光のピーク強度がp偏光に比べて全体的に減少している。つまり、5 wt% NaCl水溶液中ではZn-5%Alめっき上だけでなく、Zn上にも赤外光を吸収する皮膜が形成されて、赤外光の反射率が低下していると考えられる。ただし、5 wt% NaCl水溶液中のCl⁻イオンの存在によって、Zn上に形成された皮膜は、同じ水溶液中のZn-5%Alめっき上のもとは異なり、3400~3200 cm⁻¹付近と3700~3500 cm⁻¹付近の各ピーク成分に対応する二つのOH基の存在状態を有すると考えられる。

続いて、5 wt% NaCl水溶液から取り出して水洗及び乾燥後、大気中で測定した金属表面のPM-IR-RASスペクトルをFig. 7に示す。純水中から取り出した場合と異なり、Zn-5%Alめっき上だけでなく、Zn上においても、3600~3500 cm⁻¹付近にピークがみられる。これらのピーク位置は、5 wt% NaCl水溶液中においてZn上及びZn-5%Alめっき上に形成された皮膜中のOH基によるピーク成分の位置と同じであるが、形状が異なる。そこで、純水に浸漬してZn-5%Alめっき上に形成された皮膜の場合と共に、PM-IR-RASスペクトルにおけるp偏光とs偏光の差スペクトルをFig. 8に示す。また、皮膜成分を同定するために、X線回折により成分が同定された市販品のZnさび粉末について測定したATR-IRスペクトルをFig. 9に示す。3700~3000 cm⁻¹付近、1500~1300 cm⁻¹付近及び1200~600 cm⁻¹付近のスペクトル形状から、5 wt% NaCl水溶液に浸漬したZn板上にはZnCl₂·4Zn(OH)₂が生成され、純水及び5 wt% NaCl水溶液に浸漬したZn-5%Alめっき鋼板上には2ZnCO₃·3Zn(OH)₂が生成されたことが推定される。従って、5 wt% NaCl水溶液中のZn-5%Alめっき上には、純水中と同様に、Zn-5%Alめっき表面とOH基が反応して、安定化したZn-OH結合もしくはAl-OH結合が形成されており、Zn上においても、水溶液中のCl⁻イオンの存在によって安定化したZn-OH結合が形成されていると考えられる。これに対して、Pt板だけが、5 wt% NaCl水溶液中においても多くのOH基が表面近傍に存在していたにも関わらず、こ

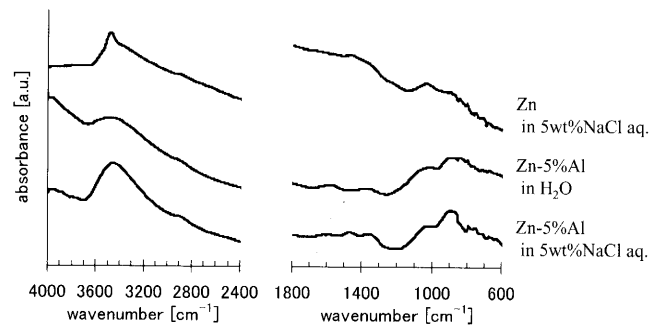


Fig. 8. PM-IR-RAS spectra (p-s) of the metal surface in air after immersion in aqueous solution.

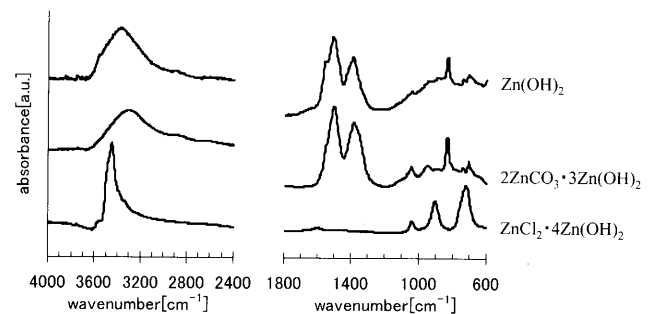


Fig. 9. ATR-IR spectra of Zn rust powder.

れらは吸着によって水分子を束縛しただけの状態であり、表面と反応するまでには至らなかったと考えられる。

4. 考察

4.1 Al元素ならびにCl⁻イオンがZnめっき上OH基の存在状態に及ぼす影響

OH基の存在量を推定するために、p偏光とs偏光の差スペクトルにおけるOH伸縮振動ピーク強度を算出し、金属ごとに比較した結果をFig.10に示す。純水中では、Zn上とZn-5%Alめっき上がほとんど同じで、Pt上よりも大きい(Fig.10a)。従って、純水中のPt上に比べて、Zn上とZn-5%Alめっき上には、表面近傍に多くのOH基が存在していることがわかる。しかしながら、純水中から取り出して水洗及び乾燥したZn-5%Alめっき上にはOH基が検出さ

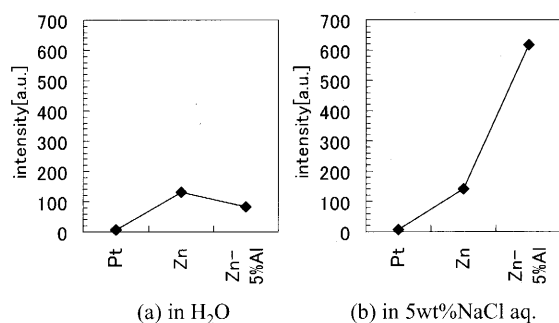


Fig. 10. Intensity of OH stretching vibration band on PM-IR-RAS spectra (p-s) of the metal surface in aqueous solution.

れるが、Zn上には検出されない(Fig. 4)。Okaらは、ZnめっきにAlを添加すると、Znの腐食生成物がZnOに変化せず、Zn(OH)₂のまま存在しやすいと報告している²⁾。従って、純水中のZn表面と結合したOH基は、純水から取り出して乾燥する過程において、脱水作用によって、Zn(OH)₂からZnOへと変化したために大気中では検出されず、一方、Zn-5%Alめっき表面と結合したOH基は、Znめっき中のAl元素により、安定化したZn-OH結合もしくはAl-OH結合が形成されたために、純水から取り出して乾燥させてもOH基が検出されたものと考えられる。

5wt%NaCl水溶液中のp偏光とs偏光の差スペクトルにおけるOH基の伸縮振動ピーク強度は、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板の順に大きく、純水中に比べてZn-5%Alめっきだけが強度の増大が著しい(Fig.10b)。純水中と同様に考えると、5wt%NaCl水溶液中では、Pt板、Zn板及びZn-5%Alめっき鋼板の順に表面近傍に多くのOH基が存在していることが推定される。ただし、5wt%NaCl水溶液から取り出して水洗及び乾燥した後においては、Zn-5%Alめっき上だけでなく、Zn上にもOH基が検出される(Fig. 7)。Leygrafらは、層状構造をとるZn(OH)₂の層間に陰イオンが入り込むことにより、大気中で安定な塩基性塩を形成すると報告している¹⁰⁾。従って、5wt%NaCl水溶液中のZn表面近傍に存在するOH基とZn表面が反応してZn-OH結合を形成し、その層間にCl⁻イオンが入り込むことによって、純水中で形成された場合よりもZn-OH結合を安定化させていると考えられる。また、Zn-5%Alめっき鋼板においては、Znめっき中のAl元素の効果に加えて、Cl⁻イオンがZn-OH結合もしくはAl-OH結合の層間に入り込むことにより、Zn-5%Alめっき表面と反応したOH基が、純水中よりも多く安定化していると考えられる。

4.2 Al元素ならびにCl⁻イオンが耐食性に及ぼす影響

ZnにAlを加えることにより、Znめっき鋼板のめっき耐食性が向上することは広く認められている。Okadaらは、種々の金属イオンを含んだZnSO₄水溶液をアルカリ中和することによって生成した擬似腐食生成物を用いた検討か

ら、Alを加えることにより、脱水反応によるZnOの生成が抑制されることを明らかにした¹¹⁾。また、Okaらは、Znめっきに種々の合金元素を加えて、塩水噴霧試験を行った結果、Alを加えると耐食性が向上し、腐食生成物中におけるZnOの生成が抑制されることを示した。絶縁体であるZn(OH)₂は電気伝導性が低く酸素の還元反応を抑制する効果がある。一方、ZnOはn型半導体でありその電気伝導性からカソード反応抑制効果に乏しいとされる³⁾。しかしながら、生成初期のZn(OH)₂は非晶質であり、大気環境下ではあまり安定ではなく、脱水してZnOへと変化していくか、環境中に存在するCO₃²⁻イオンやCl⁻イオン等の陰イオンをZn-OH層間に取り込んだ層状構造の塩基性塩を形成することにより安定化するとされている⁴⁾。

本研究の結果、純水中では、Zn及びZn-5%Alめっき上には、Ptに比べて、表面近傍に多くのOH基を有すること、5wt%NaCl水溶液中になるとさらに増加することが明らかとなった。また、乾燥後では、純水に浸漬させたZn-5%Alめっき上にはのみOH基が認められ、Zn上には存在しないこと、さらに、5wt%NaCl水溶液に浸漬させた場合は、Zn上及びZn-5%Alめっき上共にOH基がすることが明らかとなった。

Zn板の場合、純水に浸漬させただけでは検出されなかったOH基が、5wt%NaCl水溶液に浸漬することによって認められたのは、表面にZnCl₂·4Zn(OH)₂が生成されたためと考えられる(Fig. 8及び9)。また、Zn-5%Alめっき鋼板の場合、純水中に浸漬させただけでOH基が確認されたのは、表面に2ZnCO₃·3Zn(OH)₂が生成されたためと考えられる(Fig. 8及び9)。以上のことから、Zn-5%AlがZnに比べて耐食性に優れるのは、めっき上により安定なOH基が生成され、その結果、ZnOの生成が抑制されることが一因と考えられる。

5. 結言

偏光変調-反射赤外吸収分光(PM-IR-RAS)法を用いて、水溶液中のZn表面及びZn-5%Alめっき表面近傍におけるOH基の存在状態をPt表面近傍の場合と対比させながら調査した結果、以下の知見を得た。

(1) Zn及びZn-5%Alめっき共に、純水中の金属表面近傍には、Ptに比べて、表面に束縛されたOH基が多く存在する。

(2) 乾燥後、Zn-5%Alめっき上のみOH基が認められたことから、Zn上に比べて、より安定なZn-OH結合もしくはAl-OH結合がZn-5%Alめっき上に形成されている。

(3) 5wt%NaCl水溶液中及び乾燥後共に、純水中に比べて、表面近傍に存在するOH基が増大した。乾燥後のZn上にはZnCl₂·4Zn(OH)₂、また、Zn-5%Alめっき上には2ZnCO₃·3Zn(OH)₂が認められたことから、OH基の増大に

はこれらの寄与が大きいと思われる。

(4) Zn-5% Alめっき鋼板の耐食性が高いのは、安定したOH基を多く形成し、ZnOの生成を抑制したものと考えられる。

文 献

- 1) 住宅の腐食・防食Q&A, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (2004), 184.
- 2) J.Oka, H.Asano, M.Takasugi and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1980), A57.
- 3) Y.Hoboh: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **42** (1991), 160.
- 4) D.J.Blickwede: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 821.
- 5) T.Ohtsuka and M.Matsuda: *Corrosion*, **59** (2003), 407.
- 6) F.Zhu, X.Zhang, D.Persson and D.Thierry: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2001), B19.
- 7) 末高 治: 表面赤外およびラマン分光, 末高 治編, アイピーシー, 東京, (1990), 7.
- 8) M.I.Tejedor-Tejedo and M.A.Anderson: *Langmuir*, **2** (1986), 205.
- 9) P.Calandra, E.Caponetti, D.C.Martino, P.D'Angelo, A.Minore and V.T.Liveri: *J. Molec. Struct.*, **522** (2000), 170.
- 10) C.Leygraf and T.Graedel: *Atmospheric Corrosion*, Wiley, Hoboken, (2000), 131.
- 11) H.Okada, K.Yamamoto and I.Ito: *Proc. Int. Cong. Metall. Corros.*, JSPS, Tokyo, (1972), 275.