反応場を制御した電気化学的腐食測定法

坂入正敏*

* 北海道大学大学院工学研究院

Reaction Area Selected Electrochemical Corrosion Test Methods

Masatoshi Sakairi*

* Faculty of Engineering, Hokkaido University

A reaction area selected electrochemical corrosion test methods, which are used a focusing pulse YAG laser beam irradiation (laser machining) technique and micro-electrochemical cell techniques, were applied to investigate the re-passivation kinetics of metals, atmospheric corrosion behavior of coated steels and hydrogen entry behavior of coated steels. In this paper, the applications of the techniques for evaluation of post welded heat treatment on electrochemical behavior of low C-13%Cr welded joints, re-passivation behavior of titanium in artificial saliva, detection of atmospheric corrosion generated hydrogen and hydrogen permeation efficiency at scratched areas are described.

Key words : area selective measurement, laser local activation, micro-electrochemical cell, re-passivation, hydrogen entry

1. はじめに

腐食はその形態により分類されている¹⁾。腐食の進行している領域とその部分での速度から、材料や装置全体で腐食が均一に進行する全面(均一)的な腐食と、孔食に代表されるその一部で進行する局所的な腐食に大別できる。実用金属材料は、析出物、結晶粒界、溶接部、きずなどが存在するため、その表面は不均一である。腐食は、この不均一性によることから、その場所における腐食開始や機構を解明することが必要となる。

場所を制御して腐食を調査する方法としては、目的の部分以外を樹脂などで被覆する方法、キャピラリ管先端に微小液滴を形成し、その部分を電気化学セルとして使用する微小液滴セル^{2)~9)}、微小電極(電気化学顕微鏡)¹⁰⁾、レーザーで局部的に活性化する方法が用いられている。

著者らは、レーザー照射や微小液滴セルを用いる反応場を制御した腐食測定の開発と腐食への適用を行ってきた。本解説では、微小液滴セルによる溶接 HAZ 部の SCC 発生機構解明に関する研究、レーザー局所活性化による再不動態化挙動の研究およびレーザー加工法により形成しためっき鋼板きず部における水素侵入挙動の研究に関する内容を紹介する。

2. 微小液滴セルを用いる研究

2.1 微小液滴セル^{8), 10)}

微小液滴セルは、キャピラリ管(先端開口部内径が 1 mm 以下のガラスや樹脂でできている細管)の内部もしくはその固定部に対極と参照電極を配置し、その先端に液滴を形成し、この液滴を電気化学セルとして利用するものである。本解説のような微小液滴セルは、スイスの

Böhniら¹¹⁾とドイツの Lohrengelら¹²⁾が 1990 年代後半にほぼ同時期に発表している。両グループのセルは、キャピラリ管先端の構造、メニスカス型(a)とガスケット型(b)、の相違はあるが、そのほかの装置構成などに共通点が多い。Fig. 1 に、キャピラリ管を用いる微小セル法のセル部概略図を示す。

メニスカス型は、Fig. 1(a)に示すようにキャピラリ管先端を試料表面から一定の距離を隔てて配置し、キャピラリ管先端と試料表面の間に電解質溶液の微小な液滴を形成する。これを微小セルとするため、試料電極となるのは、液滴と接する試料接触表面である。その直径は、用いるキャピラリ先端外径にほぼ等しくなる。液滴は、電解質溶液の表面張力(試料とキャピラリ先端の両表面上に接する)と溶液に加わっている重力の釣り合いにより保持される。その形状は両表面に対する溶液の濡れ性、キャピラリ管と試料表面の距離および液滴量に支配されるため、表面積を正確に規定することは困難である。一方で、キャピラリ管先端が試料表面と非接触であるため、

Fig. 1 Schematic outline of micro-droplet cell, (a) meniscus type and (b) gasket type.

* 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 (Nishi8, Kita13, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

微小セルを試料表面方向に走査しやすい特徴を有する。

ガasket型は、Fig. 1(b)に示すようにキャピラリ管先端がシリコンゴムなどのガasketを介して試料表面に接触し、微小セルはその接触部内部に形成される。そのため、ガasketは押し付ける荷重によって変形するが、試料電極の直径は変形したガasketの内径に等しいので電極面積の再現が容易である。一方で、ガasketと試料表面のすき間部のすき間腐食の発生や、微小セルに溶液を導入する際に試料電極上に気泡を残さないようガス抜きに配慮する必要がある。

溶液量が少ないため目的とする電極反応量が大きな場合、溶液の濃度変化を無視できなくなる。この問題を解決するため、溶液フロー型のセルが提案されている。ガasket型については、Lohrengelら¹³⁾が θ 型の断面を有するガラスキャピラリを用いたガasket型キャピラリ微小セルを開発し、溶液の供給と排出を可能としている。メニスカス型については、2つの異径キャピラリを組み合わせる同軸構造とし、溶液を内側から供給し、外側で排出する微小セル(Sf-MDC)をFushimiら¹⁴⁾が開発した。本セルは、液滴を試料に接した状態で連続的に移動出来ることから、めっきによる構造体の作製や局所的な陽極酸化皮膜の形成などに利用されている^{15)–20)}。

2.2 Sf-MDCの溶接 HAZ 部 SCC 発生機構解明への適用²¹⁾

高温酸性環境中において、低炭素の13% Cr マルテンサイト系ステンレス鋼溶接継ぎ手の溶接金属と熱影響部境界近傍で応力腐食割れ(SCC)を起こすことが報告されている^{22), 23)}。溶接後熱処理(PWHT: Post Welded Heat Treatment)を行うことでSCC感受性が改善されることが明らかになっている²⁴⁾。しかし、その機構については不明な点が多かった。この機構を解明するためには、溶接部の局所的な電気化学測定が有効である。割れは、溶接金属端から0.3 mm程度の離れた位置で発生しているため、従来の方法で場所を制御して電気化学測定を行うことは困難であった。そこで、この部分近傍の電気化学測定にSf-MDCを適用した。

Fig. 2にSf-MDCによる電気化学測定の模式図を示す。Sf-MDCを用いて溶接金属端からの距離を変えて液滴を

Fig. 2 Schematic representative of application of Sf-MDC to measure electrochemical behavior at intact surface.

接することで、任意位置における浸漬電位の測定が可能である。本実験で用いた液滴セルは、浸漬電位を測定することを目的としているため2電極構成であり、参照電極としてAg線の表面にAg/Clを被覆して用いた²⁵⁾。なお、本電極で測定した電位は、飽和KCl中のAg/AgCl電極に換算して示した。溶液にはNaClとHCl (pH=4.0)を用い、塩化物イオン濃度を0.1 kmol/m³、温度は室温とした。応力の影響を調査する場合は、4点曲げにより応力を加えた。

Fig. 3(a)にPWHT処理していない、無応力試料の溶接金属端からの距離(X)による浸漬電位の時間変化を示す。X=1 mm以内における浸漬電位が最も卑の電位を示し、溶接金属端から離れるに従って貴側に变化し、母材の浸漬電位に近づいていることがわかる。Fig. 3(b)にPWHT前後の試料におけるX=1 mm以内の浸漬電位変化を示す。図から明らかなように、PWHT処理を行うことで電位は貴側に变化している。このことは、PWHT処理により同じ位置においても耐食性が母材と同程度になることを示唆している。応力を負荷してもPWHTの効果は同様であったが、浸漬電位差は無応力に比較して小さくなった。

PWHTによる浸漬電位変化の理由を調べるため、溶接部近傍の深さ方向元素分析をグロー放電発光分析装置(GDS)により行った²¹⁾。PWHT処理前の試料において、酸化スケール直下にCr/Feの減少が確認された。一方、PWHT処理によりそのような減少はみられなかった。この

Fig. 3 (a) Time variation of rest potential of the intact surface of as-welded joint²¹⁾. (X indicates distance from fusion line) (b) Effect of PWHT on rest potential measured at 0–1 mm from fusion line of the intact surface²¹⁾.

ことから、PWHT 処理により溶接から生じた酸化スケール直下の Cr 欠乏層が消滅していることを明らかにした。

Fig. 4 に溶接部とその近傍の断面模式図を示す。これまでの結果から、可能性のある SCC 発生機構として以下の様な機構を提案した。溶接時に溶接部近傍には厚い酸化スケールと Cr 欠乏層が形成する。応力が負荷されると酸化スケールに素地まで貫通するクラックが形成され、溶液が素地と接するようになる。その結果、耐食性の低い Cr 欠乏層で優先的に孔食が発生し、孔食先端に応力が集中することで SCC の発生に至る。更に、溶接部や母材は浸漬電位(耐食性)が高いため、Cr 欠乏部とその周辺部は一種の異種金属接触腐食のような状況になる。Cr 欠乏部の腐食が加速され、結果として SCC が優先的に発生するようになったと考えられる。

3. レーザ局部活性化を用いる研究

3.1 レーザアブレーション

集光したパルスレーザー光を 1 パルス金属表面に照射すると、反射と吸収が起こる。Scrubby²⁶⁾は、金属に約 10^{12} W/m² のエネルギーの光を照射すると、一部のエネルギーを金属が吸収することで温度が上昇し、熔融による流動とガスやプラズマが発生することで瞬間的に原子やイオンなどが放出され、クレータ状になるレーザーアブレーションが起こると報告している。つまり、高エネルギー密

度レーザー光を照射するとアブレーションにより照射部の金属を選択的に除去でき、非接触で加工できることになる。アブレーションにより表面に生じる圧力は、 10^8 Pa 以上になる。表面に不動態皮膜や陽極酸化皮膜のような膜が存在していても、この圧力により除去可能である^{27), 28)}。Fig. 5 に著者らの使用しているレーザー光照射・電気化学測定装置の模式図を示す。使用しているレーザーは、パルス YAG レーザーで、パルス幅 8 ns、発信周波数 10 Hz である。レンズにより集光することで、照射部の直径は数十 μ m から数百 μ m の範囲で調整可能である。

3.2 再不動態化挙動への適用

多くの実用金属材料は、その表面に存在する厚さ数 nm の不動態皮膜により耐食性を維持している。不動態皮膜は、使用中に破壊除去されるが、その自己修復作用により修復(再不動態化)される。使用環境に存在するアニオンによってこの修復作用が阻害されると、孔食の発生に至る。そのため、各種環境中における再不動態化挙動を調査することは、耐食性を知る上で非常に重要である。

再不動態化挙動を調査する方法として、スクラッチ電極²⁹⁾やギロチン電極などの機械的方法³⁰⁾が古くから用いられているが、工具からの汚染や除去速度が遅いなどの問題があった。近年、パルスレーザーが身近になったことで、パルスレーザー^{31), 32)}が用いられている。

チタンは、生体適合性や耐食性が高いことからの生体材料として盛んに研究されている。しかし、摩耗しやすいため、生体組織との接触で不動態皮膜が容易に破壊される。歯科材料としての使用を考えると、虫歯予防に対して効果があるために歯磨きに含まれている F⁻ により再不動態化が阻害され、予想以上に腐食が進行することが考えられる。そこで、模擬体液中における再不動態化挙動を調査した。溶液には、FMS: 6.8 mol m^{-3} NaCl / 5.4 mol m^{-3} KCl / 4.4 mol m^{-3} NaH₂PO₄ / 17 mol m^{-3} Urea / 0.021 mol m^{-3} Na₂S · 9H₂O / 6.2 mol m^{-3} CaCl₂ (弱酸性) に NaF を添加して用いた。なお、レーザー照射部のみの電流変化を測定するため、陽極酸化皮膜を形成した。その形成条件は、1) 電解研磨後、 0.5 kmol m^{-3} H₃BO₄ / 0.05 kmol m^{-3} Na₂B₄O₇ (pH = 7.4) に浸漬し、 15 A m^{-2} の定電流を印加、2) セル電圧が 5 V に到達した後、600 s の定電圧保持である。

FMS に 24 mol m^{-3} (0.1 mass%) NaF を添加した溶液中で定電位を印加し、定常電流を示した後、1 パルスのレーザー光(照射部直径約 150 μ m)を照射した際に流れる電流の変化を Fig. 6 に示す。レーザー光照射後、電流値は急激に増加し、ピークを示した後、振動を伴いながら照射前の値、不動態状態の電流値、まで減少している。このことから、NaF を添加した FMS 中において照射部は再不動態化したと考えられる。しかし、ピーク電流値は電位が高くなるに従って増加している。更に NaF 濃度が増加すると同じ電位において、ピーク電流は増加した。このことは、NaF により Ti の溶解が加速されていることを意味する。電流変化にみ

Fig. 4 Schematic representative of mechanism of SCC initiation at the intact surface of the as-welded joint²¹⁾.

Fig. 5 Schematic drawing of laser irradiated electrochemical measurement system.

Fig. 6 Anodic current transients after laser beam irradiation of titanium in FMS with $24 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaF}$.

られる振動の原因は不明であり、更なる研究が必要である。図の 1 ms 以降の電流減少部の傾きは、約 -1.5 であり高電場理論から予想される -1 より大きい。Cabreera-Mott の高電場理論³³⁾に従って酸化皮膜が 100% の電流効率で成長する場合、電流-時間曲線の傾きは -1 になること、一般的には -1 より小さくなることが知られている。これよりも急になる場合、再不動態化反応に化学反応など電気化学的な反応以外の反応も並行して起こっている。ここで、チタンは活性な金属であるため、以下に示す水や溶存酸素との直接反応が考えられる³⁵⁾。

生体材料としての使用中には、繰り返し不動態皮膜が破壊されることが予想される。そのため、繰り返し照射した際の再不動態化挙動を調査した。Fig. 7(a) に FMS 中で 1 から 1000 パルスレーザー光を連続照射した際の浸漬電位の時間変化を、Fig. 7(b) に NaF 濃度を変えて 1000 パルスレーザー光を連続照射した際の浸漬電位変化を示す。図の矢印は、1 パルス、100 パルスと 1000 パルス照射終了の時間である。レーザー光を照射すると浸漬電位は卑側へ変化し、照射回数に伴って更に卑側へ変化していることがわかる。照射停止後は、浸漬電位は貴側へ回復していることから、レーザー光照射によって連続的に皮膜が破壊除去された後、照射部は時間の経過とともに再不動態化したと考えられる。NaF 濃度が高くなるに従って、浸漬電位はより卑側に変化し、電位の回復速度が遅くなっている (Fig. 7 (b))。これらのことは、繰り返し不動態皮膜が破壊されるような状況においては、NaF が存在することで再不動態化しにくくなり、溶解が加速されることを意味している。

4. 水素侵入挙動に関する研究

近年、省資源や省エネルギーの観点から輸送機器や社会基盤分野において、高強度鉄鋼材料の利用が強く望まれている。しかし、高強度鉄鋼材料の使用に際しては、水素脆化、特に腐食反応により発生する水素による遅れ破壊 (水素脆化) の問題を解決する必要がある。水素脆化を

Fig. 7 Rest potential change (a) after 1, 100 and 1000 pulses laser beam irradiation in FMS, and (b) after 1000 000 pulses laser beam irradiation in FMS with NaF.

抑制するためには、侵入した水素に対して脆化しにくい組成・組織にすることとともに、水素侵入が困難な鋼材表面 (水素不動態表面) にすることが必要である。特に、耐食性を付与するために Zn めっきなどの表面処理を行うと、そのきず部においては腐食速度が速くなるため、鉄鋼材料単体の腐食で発生する水素より多くの水素が発生し、水素脆化の危険性がより高くなる。めっき層きず部からの水素侵入の挙動を調査することは、高強度鉄鋼材料の水素脆化問題解決のために必要である。

一般的に機械加工によりきずを作製しているが、加工工具からの汚染や面積を正確に制御出来ないなどの問題がある。そこで、きずの作製にレーザー照射を適用した。著者は、腐食により発生し、材料を透過した水素を電気化学的に測定している。きず部直下で測定を行うため、水素の検出と水素導入にはマイクロセルを用いている。

4.1 めっき層きず部の大気腐食による水素侵入挙動³⁵⁾

試料として溶融 Zn めっき鋼板を用い、水素透過面のめっきは研磨により除去し、水素引き抜き面へ Ni めっきを行った。腐食面のめっきは、レーザー加工により面積、

S, を制御したきずを形成した。使用したセルの模式図を Fig. 8(上図：上面からみた図, 下図：断面図)に示す。水素引き抜き側のセルに 1 kmol m^{-3} NaOH 溶液を満たし、作製した試料のきず部がセル上部の穴と重なるように水素引き抜き面を NaOH 溶液と接触させた。その後、水素引き抜き側の水素が測定できる電位 (-30 mV) に設定し、電流が水素を測定するのに十分小さく、ほぼ定常値に達した後(約 24 h 経過後), きず部に 0.01 kmol m^{-3} NaCl+ 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH7.4) を滴下した。腐食試験は相対湿度 70% に飽和 NaCl で調整した容器内で行った。

Fig. 9 にきずのある試料ときずのない試料の乾燥過程における水素透過挙動を示す。両試料とも試験終了後、液滴を滴下した部分に白色の腐食生成物が観察された。きずを形成していない試料においては水素透過電流は測定できないが、きずを形成した試料においては乾燥に従って水素透過電流が上昇し、ピークを示した後、減少している。目視により 7.2 ks 経過後に乾燥したことを確認した。乾燥後も水素透過電流が流れている理由の 1 つは、腐食反応で発生した水素が材料中を透過するのに時間を要するためである。水素透過電流の積分値(電気量)は水素透過量に対応する。電気量はきず部面積の増加に従ってほぼ直線的に増加していた。このことは、材料中への水素侵入効率が変わらないと仮定すると、カソード反応により発生する水素量は、きず部面積(カソード面積)に比例しているといえる。

Fig. 8 Schematic drawing of the corrosion and hydrogen permeation micro-cell³⁵⁾.

Fig. 9 Change in hydrogen permeation current during the corrosion tests³⁵⁾.

4.2 マイクロ電極を用いる電気化学的水素透過試験

使用した装置の模式図を Fig. 10 に示す。水素侵入側の電気化学セルにガasket型の微小電気化学セルを用いた。試料は 4.1 と同様にレーザー加工により片面にきずを形成した Zn めっき鋼板を用いた。

Fig. 11 に液滴セルをきず部と Zn めっきを含むように配置して、水素侵入側を -1.0 V に分極した際の水素透過電流と水素発生電流の変化を示す。S= 1.3 mm^2 試料³⁶⁾ においては、水素発生電流は約 1.1 ks 経過すると増加し始め、それに伴い水素透過電流も約 1.4 ks 後から増加し始める。水素侵入側の分極を停止すると水素透過電流は減少する。水素透過電流と水素発生電流の電流がほぼ定常

Fig. 10 Schematic outline of the electrochemical hydrogen permeation micro-cell.

Fig. 11 Changes in hydrogen permeation current and hydrogen generation current at scratched area of Zn coated steels at -1.0 V ³⁶⁾. S= 1.3 mm^2

Fig. 11 Changes in hydrogen permeation current and hydrogen generation current at scratched area of Zn coated steels at -1.0 V ³⁶⁾. S= 1.3 mm^2

となっている領域の平均値を求めると、それぞれ 27 nA, 615 nA となり、水素侵入効率を求めると 4.5% となる。一方、 $S=3.6\text{ mm}^2$ の試料においては、分極開始直後から水素発生電流は増加し、水素透過電流は約 0.2 ks 後に増加し始める。その後は $S=1.3\text{ mm}^2$ 試料とほぼ同様の変化をしている。しかし、水素透過電流および水素発生電流はともに $S=1.3\text{ mm}^2$ 試料に比較すると大きい。水素透過電流および水素発生電流の平均値はそれぞれ 53 nA, 3580 nA となり、水素侵入効率は 1.5% となる。

きず部からの水素侵入へのめっき層の寄与を調査するため、Zn めっき層のみを -1.5 V と -1.8 V で分極した。その際の水素透過電流と水素発生電流の変化を Fig. 12 示す。 -1.5 V において、水素発生電流は約 $-10\text{ }\mu\text{A}$ であるが、分極前の値である約 5 nA から水素透過電流はほとんど変化はない。本研究で用いた水素透過セルの検出限界は $1\sim 2\text{ nA}$ 以下であり、水素発生電流の平均値が 9637 nA であることから、水素侵入効率は 0.02% 以下であると推測される。一方 -1.8 V において、水素透過電流は分極前の値に比べて僅かに増えている。水素透過電流と水素発生電流の平均値はそれぞれ 4 nA , 24223 nA となり、水素侵入効率も 0.02% 以下となる。同様の測定を研磨した素地鋼板で実施した結果、水素侵入効率は、 -0.8 V で 3.2% 、 -1.0 V で 1.2% と求まった。

以上のことから、水素はきずのない Zn めっき部から

はほとんど侵入しないが、Zn めっきのきず部から高効率で侵入することが明らかになった。このことは、本手法を用いることで場所による水素侵入効率の違いが測定できることを意味している。

5. お わ り に

著者らのこれまで行ってきた反応場(位置)を制御する電気化学的腐食測定の研究について述べた。反応場を制御した腐食測定はまだまだ発展途上である。レーザ照射位置の高精度化、マイクロ電極の微小化と電子線後方散乱回折法による結晶構造解析を高度に組み合わせることで、実用材料でも結晶方位ごとの電気化学測定が可能になる。更に、3D プリントを用いることでこれまで作製できなかった微小電極を作製可能になっているため、より高精度な測定が可能になりつつある。新たな技術を取り入れた、微小領域の腐食計測の発展による腐食現象の理解とその結果による省資源型の耐食材料の開発の一助となれば幸いである。

謝辞

本解説の研究は、金城美咲氏、高木翔悟氏(現大豊工業)、中山俊弥氏(現東芝)が修士論文として行われた。溶接 HAZ 部 SCC 発生機構解明に関する研究は、TenarisNKK Tubes 橋爪修司博士との共同研究によって行われた。めっき鋼板は、(一社)日本鉄鋼協会・材料の組織と特性部会の、表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会、建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明および寿命予測研究会にて配布されたものである。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) *Corrosion Engineer's Handbook (Jpn.)*, p.51, Maruzen (2000).
- 2) H. Böhni, T. Suter and A. Schreyer, *Electrochimica Acta*, **10**, 1361 (1995).
- 3) M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, **42**, 3265 (1997).
- 4) A. W. Hassel and M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, **42**, 3327 (1997).
- 5) T. Suter and H. Böhni, *Electrochimica Acta*, **42**, 3275 (1997).
- 6) M. M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann and J. W. Schultze, *Electrochimica Acta*, **48**, 3203 (2003).
- 7) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C439 (2007).
- 8) K. Fushimi, M. Sakairi and H. Habazaki, *Journal of the surface finishing society of Japan*, **59**, 863 (2008).
- 9) M. Sakairi, T. Murata, T. Kikuchi and K. Fushimi, *Bouseikanri (Rust Prev. Control)*, **53**, 361 (2009).
- 10) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *Journal of the electrochemical society*, **147**, 552 (2000).
- 11) H. Böhni, T. Suter and A. Schreyer, *Electrochimica Acta*, **40**, 1361 (1995).
- 12) M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, **42**, 3265 (1997).
- 13) M. M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann and J. W. Schultze, *Electrochimica Acta*, **48**, 3203 (2003).
- 14) K. Fushimi, S. Yamamoto and R. Ozaki and H. Habazaki, *Electrochimica Acta*, **53**, 2529 (2008).
- 15) M. Sakairi, F. Sato, Y. Goto, K. Fushimi, T. Kikuchi and H. Takahashi, *Electrochimica Acta*, **54**, 616 (2008).
- 16) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi, K. Fushimi and H. Takahashi, *Electrochemistry*, **78**, 11 (2010).
- 17) M. Sakairi, T. Murata, T. Kikuchi and K. Fushimi, *ISIJ International*, **50**, 1466 (2010).

Fig. 12 Changes in hydrogen permeation current and hydrogen generation current at scratched area at -1.5 V .

- 18) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi and K. Fushimi, *Journal of the surface finishing society of Japan*, **62**, 511 (2011).
- 19) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi and T. Kikuchi, *ECS Transactions*, **33**, 57 (2011).
- 20) T. Yamaguchi and M. Sakairi, *Journal of the surface finishing society of Japan*, **65**, 385 (2014).
- 21) S. Hashizume, T. Nakayama, M. Sakairi and K. Fushimi, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 196 (2011).
- 22) A. Gregori, P. Woollin and W. van Gestel, *Stainless Steel World*, **15**[12] 17 (2003).
- 23) S. Hashizume and T. Ono, *Proc. of EUROCORR 2005*, p.31, Lisbon (2005).
- 24) P. Woollin, "Stainless Steel World 2005", *Stainless Steel World*, paper no.45, Maastricht (2005).
- 25) T. Tsuru, M. Itagaki, K. Hashimoto and A. Nishikata, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **37**, 361 (1988).
- 26) C. B. Scruby and L. E. Drain, "Laser Ultrasonics - Techniques and Applications -" Adam Hilger New York, NY (1990).
- 27) M. Sakairi, *Shikizai*, **78**, 72 (2005).
- 28) M. Sakairi, Y. Uchida, K. Itabashi and H. Takahashi, "Progress in Corrosion Research", E. L. Bettini, Nova Science Publishers Inc., p.133 NY (2007).
- 29) P. I. Marshall and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, **23**, 1291 (1983).
- 30) G. T. Burstein and R. M. Organ, *Corrosion Science*, **47**, 2932 (2005).
- 31) M. Itagaki, R. Oltra, B. Vuillemin, M. Keddam, and H. Takenouti, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 64 (1997).
- 32) M. Sakairi, Y. Uchida, K. Itabashi and H. Takahashi, *Corrosion Science*, **47**, 2461 (2005).
- 33) U. R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*, Arnold, p.824, London (1966).
- 34) M. Sakairi, M. Kinjo and T. Kikuchi, *Electrochimica Acta*, **56**, 1786 (2011).
- 35) S. Takagi and M. Sakairi, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 435 (2011).
- 36) S. Takagi and M. Sakairi, *Proc. 59th Jpn. Conf. Materials and Environments*, p.63, JSCE (2012).

(2014年9月30日受理)

要 旨

パルス YAG レーザ照射、微小電気化学セルを用いる反応場を制御した電気化学的腐食測定法は、再不働態化挙動、めっき銅板の大気腐食、大気腐食による水素透過などに適用されている。本論文では、13% Cr 鋼溶接部の耐食性に及ぼす溶接後熱処理の影響、模擬生体溶液中におけるチタンの再不働態化、めっき層きず部の大気腐食による水素透過挙動およびその部分の水素侵入効率に適用した例について紹介する。

キーワード 反応場制御測定、レーザ局所活性化、微小電極、再不働態化、水素侵入挙動