Ⅲ. 腐食の電気化学測定法の実用 —マイクロ電気化学計測—

武藤 泉*, 菅原 優, 原 信義

東北大学 大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻

Ⅲ. Advanced Electrochemical Methods for Corrosion Study —Micro-scale Polarization—

Izumi Muto*, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara

Graduate School of Engineering, Department of Materials Science, Tohoku University

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
(6-6-02 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan)
E-mail: mutoi@material.tohoku.ac.jp

This paper presents an introduction of the polarization techniques using a micro-scale electrode area. It starts with the information about a capillary-based micro-electrochemical cell and a micro-scale electrode fabricated by a coating method, followed by several characteristic features and existing problems. Finally, the paper provides some applications of micro-scale polarization to corrosion research.

Key words : micro-electrochemistry, electrochemical micro-cell, micro-capillary cell, micro-scale electrode, localized corrosion, pitting, inclusion, stainless steel, carbon steel, Al-Zn-Mg coating

1. は じ め に

水溶液腐食の分野においては, 材料表面の直径 100 μm ほどの微小領域の電気化学的特性を解析することが一般化しつつある¹⁾. 実用材料には非金属介在物, 析出物, 結晶粒界などの多くの不均一要因が存在しており, これら個々の電気化学特性の把握が, 材料全体の腐食現象を理解するために必要不可欠なためである^{2), 3)}.

本稿では, 微小な試験面を用いた分極曲線の計測技術について紹介する. 図1は, この計測手法のイメージである⁴⁾. 材料表面の特定の場所に, 電解液を入れた小さな電気化学セルを置いて, その部分の分極曲線を計測する手法である. 介在物や粒界などの腐食電位や孔食電位を評価することが可能である. 本稿では, この手法を便宜的に「マイクロ電気化学計測」と呼称する. 英語の論文

では, micro-electrochemical polarization, micro-scale polarization, microcapillary technique, minicell technique などと表現されており, 定まった名称は与えられていないようである.

2. 装 置 構 成

2.1 キャピラリー型マイクロ電気化学セル

図2にキャピラリー型マイクロ電気化学セルの模式図と, これを光学顕微鏡に取り付けた実験装置の概略図を示す⁴⁾. マイクロ電気化学セルは, 光学顕微鏡の対物レンズ用レボルバーに, 対物レンズと中心軸が一致するように装着されている. したがって, レボルバーを回転させ試料ステージを上昇させることで, あらかじめ光学顕微鏡で定めた位置に, マイクロ電気化学セルを押しあてることができる. そして, 電解液が接触した部分のみが, 微小な試料極 (WE) となる仕組みである.

キャピラリー型マイクロ電気化学セルには, ガラス管をガラスプラーなどで引き延ばし, 先端部の内径を 100 μm ほどにしたものが用いられることが多い. ガラス管の先端には, シリコンなどの柔らかいゴム状の樹脂を塗布するのが一般的である⁵⁾⁻⁷⁾. これは, ガラス細管を試験片に接触させた際の液漏れを防ぐためである. また, 疎水性のものを使用すると, 樹脂と試験片との間に, 電解液がしみ込みにくくなり, すき間腐食を防ぐことができる.

図2において, ガラス細管は PEEK (Polyetheretherketone, ポリエーテルエーテルケトン) 製の四方ジョイントに取り付けられている. さらに, Pt 対極 (CE) と Ag/AgCl 照合電極 (RE) も取り付けられている. Ag/AgCl 電極⁸⁾は, Ag 細線を塩酸の中でアノード分極するなどして作製でき, 小型化が容易である. ここでは, 照合電極の内部液

図1 実用材料表面の不均一性とマイクロ電気化学セルによる電気化学計測のイメージ⁴⁾ [許可を得て転載]

を保持するために PTFE (Polytetrafluoroethylene, ポリテトラフルオロエチレン) の細管を使用している。また、四方ジョイントには、電解液を導入するためのマイクロシリンジも取り付けられている。

ガラス細管を試験片に密着させる際、細管先端に気泡が残存すると電気化学計測を行うことは不可能である。また、接触時に、ガラス細管内部から試験片表面に電解液が流れ出てしまうことも好ましくない。ガラス細管の先端ギリギリまで電解液を導入し、その状態を維持したまま、ガラス細管を試験片表面に密着させる必要がある。このため、1 μ L ほどの液量の出し入れを制御できるマイクロシリンジを使用することが好ましい。さらに、ガラス細管先端の電解液の位置や液面の形状を拡大鏡などで観察しながら、ガラス細管を試験片表面に密着させる必要がある。キャピラリー型マイクロ電気化学セルは、Suter ら⁵⁾⁻⁷⁾ がその有用性を報告して以来、世界各国で多くの研究者が利用している。しかし、狙った場所に確実に微小な電極面を作製するためには、かなりの熟練が必要である。

また、キャピラリー型マイクロ電気化学セルでは、試料極と照合電極、さらには対極との距離が比較的離れており、正確な電気化学測定には不向きな場合もある。電解液の電気伝導率が小さい場合の電位誤差の軽減・補正や、高い周波数領域での電極インピーダンスの計測と解釈には、装置上の工夫⁹⁾や専門的な知識¹⁰⁾が不可欠であ

る。キャピラリー型マイクロ電気化学セルの利点の一つは、同一試験片表面において、計測場所を少しずつ移動させて、電気化学計測を行うことができる点である。ステンレス鋼の溶接熱影響部の耐食性調査などに適用されている¹¹⁾。

なお、キャピラリー先端に微小な液滴を形成し、この液滴を試験片表面に接触させる微小液滴セル法 (Microdroplet cell technique) も開発されている¹²⁾。この方法は、液滴を移動させ、試験面上の電気化学特性をマッピングすることも可能である。微小液滴セル法の詳細は、伏見らの解説に詳しく述べられている¹³⁾。

2.2 In situ 観察が可能なマイクロ電極

上述したキャピラリー型マイクロ電気化学セルの弱点を改良するとともに、電気化学計測中の電極面を *in situ* 観察できる手法が、Chiba ら¹⁴⁾ により開発されている。図3および図4に、*in situ* 観察が可能なマイクロ電極の写真と計測システムの概略図を示す。この手法の場合、試験片は電気化学計測を行いたい微小領域を残し、それ以外の部分を樹脂で被覆することにより作製する。実体顕微鏡などを使用すれば、比較的容易な作業である。樹脂も通常の電気化学計測に使用している試験片被覆用のもので問題ない。フォトレジストを使用して、複雑な形状の電極を作製する技術も報告されている¹⁵⁾。

被覆した試験片の上に、対極と照合電極を組み込んだ小型の電気化学セルを置く。キャピラリー型マイクロ電気化学セルに比べ、対極と照合電極を試験面に近づけることが容易である。特に、対極として使用する Pt 細線は、試験面に近づけることが非常に容易であり、これにより、*iR* ドロップを小さくすることも可能である^{13), 16)}。

この手法の場合、電解液はスポイトなどで容易に試験面上に導入することが可能であり、失敗はほとんどない。これに対し、キャピラリー型マイクロ電気化学セルでは、セルを試験面に接触させる際に液漏れなどの失敗が生じることが多い。また、キャピラリー型マイクロ電気化学セルでは、電解液が試験面にうまく接触したか否かは、計測した分極曲線と、計測後の試験領域の腐食形態から総合的に判断する必要がある。専門的な知識と経験が不可欠である。これに対し、被覆によるマイクロ電極の場合には、電解液と試験面の接触状態は常に一定であり、個人差などは生じにくい。しかも、*in situ* 観察を行うことで、気泡の残存などの異常がないことを確認したうえで電気化学計測を行うことが可能である。

図2 (a) キャピラリー型マイクロ電気化学セルの模式図、(b) 計測システムの構成⁴⁾ [許可を得て転載]

図3 樹脂被覆により作製したマイクロ電極の例(微量 S 添加ステンレス鋼の MnS 介在物を含む電極面)

図4 その場観察機能付きマイクロ電気化学システム¹⁴⁾
(a)計測システムの構成, (b), (c)水浸対物レンズ, 電気化学セル, 試験片などの位置関係の模式図と外観写真〔許可を得て転載〕

電極面の *in situ* 観察には, 水浸対物レンズを使用する必要がある。試験片が電解液中にあるため, 試験片が空气中に存在することを前提として光学設計された非水浸型の対物レンズでは, レンズ外周部を通過した光は, 空気/電解液界面での屈折により, レンズ中心部を通過した光と同一の位置に焦点を結ばない¹⁷⁾。このため, ピントがぼけた画像になってしまう。水浸対物レンズは非常に高価なため, 使用する電解液の屈折率やレンズの開口径数などを充分吟味してから購入すべきである。また, 試験片表面での物質拡散を阻害しないように, 作動距離の長いレンズを選定する必要もある。

ところで, 樹脂被覆によりマイクロ電極を作製する場合, 電極面積を極端に小さくすると, 電極面上での拡散を電極面に垂直な方向の一次元線形拡散のみで近似することができなくなる。すなわち, 非垂直方向への拡散を考慮する必要が生じる。特に, 電極外周部では, 放射状の物質拡散が生じやすく, この影響を考慮しないと分極曲線を解釈できない場合が生じる^{18), 19)}。このため, 極端な電極面の微小化には注意が必要である。これに対して, キャピラリー型マイクロ電気化学セルでは, ガラス細管の壁面が存在するため電極面外周部においても拡散が横方向に広がることはない。しかし, ガラス細管シール部からの酸素の流入には配慮が必要であるとの指摘が

なされている^{20), 21)}。しかし, いずれの場合も, 電気化学計測において, 電極外周部はそもそも最大の不均一要因であることは否めない。マイクロ電気化学計測のデータの解釈にあたっては, 電極外周部の影響について十分に配慮する必要がある²²⁾。これからマイクロ電気化学計測をはじめると人は, 通常の 1×1 cmの電極サイズから, 徐々に電極面のサイズを小さくしていくことをお勧めする。

2.3 マイクロ電気化学計測の装置

微小な電極面を用いるマイクロ電気化学計測では, どのようなポテンシostatを使用するのも重要な関心事である。電極面が直径 $100 \mu\text{m}$ ほどになると, 計測する電流値はおおむね $10 \sim 100$ pAになることが多い^{23), 24)}。したがって, 微小電流用のポテンシostat²⁵⁾を使用する必要がある。市販されている通常のポテンシostatは, 壊れにくいことも重要な性能の一つである。このため, 試料極, 対極, 照合電極に接続する端子とポテンシostat内部の計測・制御回路の間には, 過電流や過電圧に対する保護回路が入っているものが多い。これらの回路がpAオーダーの電流を常時漏洩している場合もある²⁶⁾。また, 電流や電位計測用の回路自体が, 微弱な電流を消費してしまう場合もある²⁶⁾。このため, 精度の高い $100 \text{ M}\Omega$ ほどの抵抗器(素子)を購入し, ポテンシostatでその両端に 1 V ほどの電位差を加え, オームの法則から計算される電流値になっているのか否かを検証する必要がある。マイクロ電気化学計測を行う場合, 使用しているポテンシostatの性能を熟知していることは重要である。

また, マイクロ電気化学計測では, 電気ノイズをほぼ完全に抑えて電気化学計測を実施する必要がある。ファラデーケージの使用や, ポテンシostatをはじめとする計測装置のコモン²⁶⁾を適切に取るなど, ノイズ対策を徹底的に施す必要がある^{27), 28)}。なお, 動電位分極曲線を計測する場合には, 掃引速度を大きくすると計測される電流値が大きくなり¹⁹⁾, 相対的にノイズが問題にならなくなることが多い。ノイズにより計測がうまくいかないときは, 思い切って電位掃引速度を 200 mV s^{-1} など, 極端に大きくすることも一案である。しかし, 耐食性評価における電位掃引速度の影響に関しては, 別途検討が必要である。 20 mV min^{-1} 程度の通常の電位掃引速度^{29), 30)}で, ノイズの少ない動電位分極曲線を計測できている例は意外に少ない。

3. 計 測 例

3.1 MnS 介在物起点の孔食発生

図5は, $0.0265 \text{ mass\%}$ の微量のSを添加したSUS 304ステンレス鋼(Fe-18Cr-8Ni)の 0.1 M NaCl 水溶液における動電位アノード分極曲線(23 mV min^{-1})と, 分極前後のMnSを含む電極面中央部の光学顕微鏡写真である¹⁴⁾。このアノード分極曲線には, $0.33 \text{ V (vs. Ag/AgCl, 3.33 M KCl)}$ (以下同様)よりも高い電位に緩やかな電流増加が観察される。さらに, この電位域で電流値の急上昇が二回測定されている。緩やかな電流増加はMnS介在物のアノード溶解⁹⁾によるものであり, 二回の電流値の急上昇はピット発生によるものである。図中のAが,

図5 (a) 0.1 M NaCl (298 K) 水溶液中における SUS304 ステンレス鋼の MnS 介在物を含む微小電極面の動電位アノード分極曲線 (23 mV min^{-1}), 介在物の光学顕微鏡写真: (b) 分極前, (c) 分極後¹⁴⁾ [許可を得て転載]

0.41 V で発生し、その後自発的に成長を停止した再不働態化性ピットである。B は、0.51 V で発生し再不働態化することなく溶解が継続した成長性ピットである。

図6および図7に、*in situ* 観察結果の一部を示す¹⁴⁾。MnS 介在物の周囲に見られる多数の球状のものは気泡である。これらは、MnS の溶解に伴い生じることは解明されているが、組成など詳細は不明である。再不働態化性と成長性ピットであるが、どちらも MnS / 鋼境界部から発生している。そして、再不働態化性ピットは、発生直後の 0.5 s は半球状であるが、電流値が低下した 1 s 後は、多角形体(方位性エッチピット)になっている。成長性ピットも発生直後の 0.5 s では半球状(矢印)であるが、その後、発生点の外側に新たな凹みが現れ(5 s, 矢印)、これが大きく成長し MnS をえぐるようにピットになることが分かる。成長性ピットの場合、1 s から 4.5 s の間、表面的には侵食形態は変化しない。しかし、この間もアノード電流が継続して計測されるため、ステンレス鋼内部で溶解が進行しており、その結果、鋼表面が陥没するように凹みが現れたものと考えられる。なお、市販ステンレス鋼の $1 \mu\text{m}$ ほどの MnS 介在物でも、同じメカニズムで孔食が生じることが確認されている³¹⁾。

以上のように、被覆によるマイクロ電極を使用すると、*in situ* 観察が可能のため、電流が視野内のどの部分を流れているのかを推察することができる。また、キャ

図6 SUS304 ステンレス鋼の MnS を起点とする再不働態化性ピット(図 5c, A)の発生・停止過程の *in situ* 観察結果¹⁴⁾ [許可を得て転載]

図7 SUS304 ステンレス鋼の MnS を起点とする成長性ピットの発生過程(図 5c, B)の発生・成長過程の *in situ* 観察結果¹⁴⁾ [許可を得て転載]

ピラリ型マイクロ電気化学セルの場合にも、電極面が非常に小さいため、電子顕微鏡などにより試験後の電極面全体を詳細に観察することが可能である。このため、マイクロ電気化学計測は、局部腐食の起点解明に対して、非常に有効な手段である。

マイクロ電気化学計測は、ステンレス鋼の Cr 欠乏層起因の粒界腐食³²⁾、ステンレス鋼の粒界偏析起因の孔食³³⁾、積層造形で作られたステンレス鋼の腐食機構解析³⁴⁾、Al 合金の陽極酸化における晶出物の影響³⁵⁾、Ti 合金の変形と耐食性との関係解析³⁶⁾ など、多くの分

野への適用が進んでいる。さらに、マイクロ電気化学計測を使用すると、材料表面の腐食起点の種類ごとに、インヒビターの作用機構を議論することも可能である³⁷⁾。なお、Alの晶出物起点の孔食への適用に関しては、非常に多くの研究があり、解説なども執筆されている^{38), 39)}。

3.2 炭素鋼の耐孔食性

マイクロ電極を使用すると、介在物や疵などの腐食起点になりやすいイレギュラーな要因を排除した理想的な表面を試験面とすることが可能である⁴⁰⁾。市販の炭素鋼には、MnSなどの介在物が多数存在するため、1×1 cmほどの比較的大きな電極面を使用する電気化学計測では、MnS起点の耐食性を評価してしまうことになる。これに対し、マイクロ電極を使用すると、介在物の影響を排除した鋼そのものの耐食性を評価することが可能になる。

図8は機械構造用炭素鋼 S45C の NaCl を含むホウ酸-ホウ酸塩緩衝液中での動電位アノード分極曲線(23 mV min⁻¹)である⁴¹⁾。電極面積は、約 100 μm×約 100 μm であり、光学顕微鏡観察で認識できる大きさの MnS は存在しない

図8 NaClを含有するホウ酸-ホウ酸塩緩衝液中(pH 8.0, 298 K)における機械構造用炭素鋼 S45C の MnS 介在物を含まない微小電極面の動電位アノード分極曲線(23 mV min⁻¹)⁴¹⁾
(a) 0.1 M NaCl 含有溶液, (b) 0.5 M NaCl 含有溶液 [許可を得て転載]

領域を電極面として選んでいる。NaCl 濃度が 0.1 M の場合、パーライトには孔食が生じるが、初析フェライトとマルテンサイトには孔食は生じない。NaCl 濃度が 0.5 M の場合、初析フェライトには孔食が生じるが、マルテンサイトには孔食は生じない。したがって、耐孔食性の序列は、(良)マルテンサイト>初析フェライト>パーライト(劣)であることが分かる。なお、この順番は、活性溶解速度の序列と一致しており、マルテンサイト相の高い耐孔食性は低い溶解速度と関連していること、そして、その原因は固溶炭素の存在に起因していることが示されている^{41), 42)}。

このように、マイクロ電極を使用すると、純金属や合金が本来有している電気化学的特性や耐食性を把握することが可能である。アモルファス合金、超高純度金属・合金、高エントロピー合金が備えている高い耐食性の本質を解き明かすために、マイクロ電気化学計測が適用されはじめています。

3.3 Al-Zn-Mg めっき層の溶解挙動

図9は、55mass%Al-Zn-Mg めっき鋼板のめっき相を定電流アノード分極した際の電位の経時変化と電極面を *in situ* 観察した結果である⁴³⁾。電極面の大きさは、約 100 μm×約 100 μm である。アノード分極の開始とともに、Zn が濃化した相(A)と Mg₂Si 相(B)が低い電位域で溶解する。その後、Al が濃化している母相(C)が高い電位域で溶解することが解明されている。Al は Zn よりも卑な金属であるが、このめっき層では両相の溶解電位域が逆転している。図9hに着目すると、母相(Al濃縮)の溶解は、局部腐食的な発生形態であることが分かる。Alを含む表面酸化皮膜の耐孔食性が、溶解開始電位域を決定している可能性がある。

マイクロ電気化学計測により、各相の溶解特性を個別に把握し、Mgをはじめとする合金元素の影響を系統的に解明することで、より高性能なめっき鋼板を開発できるものと期待される。さらに、マイクロ電気化学計測は、材料を均一に溶解させるための金属組織学的な要因の解析にも適用が可能であると思われる。特に、エッチングなどの電解処理技術の高度化にも適用できる計測技術である。

4. おわりに

塩水である海の面積は、地球全体の約7割を占めている。残り約3割の陸地の上では、腐食リスクをかかえた金属材料を使い、人類が文明を築いてきた。塩化物イオンに対する防食技術とそれを支える学理が、文明社会の基盤技術の一つであることは、どんなに時代が進んでも変わらないものと思われる。

ところで、第一原理などの手法を駆使して、合金の耐食性を計算しようという試みが行われている。しかし、現状では、孔食電位などの計算値が実測値と一致することは希である。これは当然である。第一原理計算で扱うモデルの中には不純物も異物も存在していない。しかし、実用材料の中には介在物や不純物が入っている。そして、材料表面のイレギュラーな部分を起点として腐食反応が発生することも広く知られた事実である。

図9 0.1 M NaCl (298 K) 水溶液中における 55mass%Al-Zn-Mg めっき鋼板のめっき層表面の微小領域の定電流アノード分極曲線(電流密度: 15 mA cm^{-2})と電極面の *in situ* 観察結果⁴³⁾ [許可を得て転載]

本稿で紹介したマイクロ電気化学計測の手法は、材料内のイレギュラーな部分がどのようにして局部腐食になるのか、さらには、イレギュラーな部分を排除した理想的な材料表面の特性はどのようなものなのかを評価できる手法である。その意味で、マイクロ電気化学計測は、計算科学による耐食材料設計にも貢献できる技術である。

マイクロ電気化学計測の手法が、局部腐食の研究に適用されるようになってから約 20 年が経過している。諸外国では既に一般的な手法として利用されている。我が国の耐食材料研究の発展のためにも、国内におけるマイクロ電気化学計測のより一層の普及と発展が望まれる。

参考文献

- 1) T. Suter and H. Böhni, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering* (Eds. P. Marcus and F. Mansfeld), CRC Press, Boca Raton, FL, p. 649 (2006).
- 2) 千葉亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, 表面科学, **36**, p. 18 (2015).
- 3) 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, まてりあ, **56**, p. 175 (2017).
- 4) 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, *Electrochemistry* (電気化学および工業物理化学), **79**, p. 954 (2011).
- 5) T. Suter, T. Peter, and H. Böhni, *Mater. Sci. Forum*, **192-194**, p. 25 (1995).
- 6) H. Böhni, T. Suter, and A. Schreyer, *Electrochim. Acta*, **40**, p. 1361 (1995).
- 7) T. Suter and H. Böhni, *Electrochim. Acta*, **42**, p. 3275 (1997).
- 8) A. W. Hassel, K. Fushimi, and M. Seo, *Electrochem. Commun.*, **1**, p. 180 (1999).
- 9) I. Muto, Y. Izumiyama, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C439 (2007).
- 10) I. Frateur, V. M-W. Huang, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, *Electrochim. Acta*, **53**, p. 7386 (2008).
- 11) M. D. Pereda, C. A. Gervasi, C. L. Llorente, and P. D. Bilmes, *Corros. Sci.*, **53**, p. 3934 (2011).
- 12) M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, **42**, p. 3265 (1997).
- 13) 伏見公志, 坂入正敏, 幅崎浩樹, 表面技術, **59**, p. 863 (2008).
- 14) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C341 (2012).
- 15) S. A. Policastro, R. C. Y. Auyeung, F. J. Martin, R. J. Rayne, A. Piqué, A. Lewis, A. Geltmacher, and P. M. Natishanc, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C15 (2012).
- 16) M. M. Lohrengel, A. Moehring, and M. Pilaski, *Electrochim. Acta*, **47**, p. 137 (2001).
- 17) 日本分光学会, 顕微分光法, 講談社, 東京, p. 33 (2009).
- 18) 角谷忠昭, 宮崎 寛, 池田正人, ぶんせき, **11**, p. 779 (1986).
- 19) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大阪武男, 電気化学法-基礎測定マニュアル, 講談社, p. 110 (1989).
- 20) R. Oltra, B. Vuillemin, F. Thebault, and F. Rechou, *Electrochem. Commun.*, **10**, p. 848 (2008).
- 21) L. C. Abodi, O. Dolgikh, H. Terryn, and J. Deconinck, *Electrochim. Acta*, **189**, p. 128 (2016).
- 22) H. Krawiec, V. Vignal, and R. Akid, *Electrochim. Acta*, **53**, p. 5252 (2008).
- 23) I. Muto, D. Ito, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C55 (2009).
- 24) I. Muto, S. Kurokawa, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C395 (2009).
- 25) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, NY, p. 566 (1980).
- 26) 岡村勉夫, 定本 OP アンプ回路の設計 - 再現性を重視した設計の基礎から応用まで, CQ 出版(1990).
- 27) J. O. Howell and R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **56**, p. 524 (1984).
- 28) S. Nomura, K. Nozaki, and S. Okazaki, *Anal. Chem.*, **63**, p. 2665 (1991).
- 29) JIS G 0579: 2007, Method of anodic polarization curves measurement for stainless steels.
- 30) JIS G 0577: 2014, Methods of pitting potential measurement for stainless steels.
- 31) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *Mater. Trans.*, **55**, p. 857 (2014).
- 32) N. Ida, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C779 (2017).
- 33) A. Otake, I. Muto, A. Chiba, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C991 (2017).
- 34) R. F. Schaller, J. M. Taylor, J. Rodelas, and E. J. Schindelholz, *Corrosion*, **73**, p. 796 (2017).
- 35) M. Schneider, T. Liebmman, U. Langklotz, and A. Michaelis, *Electrochim. Acta*, **249**, p. 198 (2017).
- 36) H. Krawiec, V. Vignal, E. Schwarzenboeck, and J. Banas, *Electrochim. Acta*, **104**, p. 400 (2013).
- 37) M. Nishimoto, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C901 (2017).
- 38) 島田隆登志, 大谷良行, 児島洋一, *Furukawa-Sky Review*, **9**, p. 57 (2013).
- 39) F. Andreatta and L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, **203**, p. 337 (2016).
- 40) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, K. Kawano, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C261 (2017).

- 41) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, K. Kawano, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C962 (2017).
42) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, C270 (2015).
43) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara, M. Takahashi, M. Matsumoto, and N. Hara, *Corros. Sci.*, **129**, p. 126 (2017).

(2017 年 12 月 21 日受理)

要 旨

微小電極を用いる分極曲線の計測技術について解説する。まず、キャピラリー型マイクロ電気化学セルと被覆法によるマイクロ電極について紹介し、その後、それらの特徴と計測において注意すべき点を述べる。最後に、マイクロ電気化学計測の腐食研究への適用例を紹介する。

キーワード マイクロ電気化学, キャピラリー型マイクロ電気化学セル, マイクロ電極, 局部腐食, 孔食, 介在物, ステンレス鋼, 炭素鋼, Al-Zn-Mg めっき