研 究

電気化学的手法による SPS 技術により作製した SUS304 ステンレス鋼の腐食特性

砂田 聡^{☆1}, 植吉 泰朗^{☆2}, 巻野勇喜雄^{☆3}, 真島 一彦^{☆1}^{☆1} 富山大学大学院理工学研究部, ナノ・新機能材料学域 ナノマテリアル・システムデザイン学系, 〒930-8555 富山市五福 3190.^{☆2} 富山大学工学部学生, [現: 日本高周波鋼業株, 〒101-0032 千代田区岩本町 1-10-5].^{☆3} 大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Corrosion Characteristics of SUS304 Stainless Steel Produced by SPS Process through Electrochemical Method

Satoshi Sunada^{☆1}, Yasuaki Ueyoshi^{☆2}, Yukio Makino^{☆3} and Kazuhiko Majima^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆2} Undergraduate Student, University of Toyama,

[Present Address: Nippon Kosyuh Steel CO., LTD., 1-10-5 Iwamoto-cho, Tiyo-da-ku, Tokyo 101-0032, Japan].

^{☆3} Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received June 8, 2007

SYNOPSIS

The corrosion behavior of SUS304 specimen produced by spark plasma sintering (SPS) has been studied through electrochemical tests such as polarization curve measurement, electrochemical reactivation ratio measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), compared to those of specimens produced by the conventional ingot metallurgy process (I/M) and the powder metallurgy process (P/M).

The corrosion current density (i_{corr}) of the SPS specimen has a tendency increasing with a decrease in electrochemical corrosion potential (E_{corr}). The corrosion resistant of the SPS specimen was inferior to that of the I/M specimen because of carbon diffusion from a graphite punch rod while it was improved by removing the surface file through polishing.

The electrochemical reactivation ratio of the SPS specimen without polishing was 27.4%, which was significantly higher compared to 0.13% for the I/M specimen because of its poor passivation film.

The R_{ct} value of the SPS specimen without polishing was 0.09 times as large as that of the I/M specimen, while it became 0.63 times for the SPS specimen with polishing. This result well agrees with the i_{corr} value obtained by the electrochemical polarization test.

KEY WORDS

stainless steel, spark plasma sintering, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy

1 緒 言

ニアネットシェイプ加工法の1つである粉末冶金法により作製されたステンレス鋼は一般溶製法(以降 I/M と記す)と比較して複雑形状を有した製品を作製可能であり, 加工コストを大幅に削減できる。このため, 一般構造用部品や自動車部品など複雑形状品を作るために利用されており, その応用性の度合いからこの方法のさらなる需要拡大が期待されている。焼結体の製造方法としては常温で金型に入れた粉末を上下パンチ棒で圧縮成形し, それを焼結炉で焼結させる通常成形法(以降 P/M と記す), 粉末に圧力をかけて金型に射出成形し, そのまま焼結する Metal Injection Molding 法(以降 MIM 法と記す)などがある。この製造法の中で特に MIM 法で製造された焼結

体は機械的な性質が I/M 材に近いことが報告されている^{1,2)}。このため, 近年ではさまざまなステンレス鋼製品を作製する際に利用されている。また, 著者らの研究室においても過去に MIM 法により作製された 304 ステンレス鋼は一般溶製材(以降 I/M 材と記す)と非常に近いことを過去に報告した³⁾。

一方, 低温かつ迅速焼結が可能であり, 同時に結晶粒成長を抑制できる Spark Plasma Sintering (以降 SPS と記す)法が近年注目されている。加圧を伴う焼結方法は, 焼結密度を大きくできることにメリットがある。しかしながら, ステンレス鋼でもっとも重要である腐食挙動については, ほとんど報告がないのが現状である。そこで本研究では SPS 法により作製された SUS304 ステンレス鋼の耐食性を電気化学的測定方法

Table 1 Chemical composition of Type304 stainless steels used in this experiment (mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
I/M	0.06	0.43	1.1	0.033	0.003	8.52	18.3	0.11	Bal.
P/M	0.007	1.08	0.62	0.021	0.003	10.58	18.44	0.06	Bal.
SPS	0.02	0.98	1.98	0.045	0.019	10.83	16.04	0.60	Bal.

を用いて検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

本実験で使用した試料は Table 1 に示す化学組成の I/M 材, P/M 材および SPS 材である。I/M 材は市販の厚さ 2 mm の板材を縦 15 mm, 横 25 mm に切断して試料とした。冷間圧延および切断によって形成した加工誘起マルテンサイトの影響を除去するために, 1353 K に 3.6 ks 間保持し, 液体窒素中に焼入した。P/M 材は金型に SUS304 ステンレス粉末およびバインダーとして ACRAWAX を 1 mass% 混合したスラリーを入れ, 成型圧力 588 MPa にて圧縮成型した。圧粉体は 673 K で 3.6 ks 脱脂を行った後に, 真空雰囲気, 1473 K にて 3.6 ks 焼結を行った。上記のようにして得られた試料に関して前処理として試料表面を #80 番から #2000 番までの耐水エメリー紙を用いて湿式研磨し, アルコール洗浄後, アセトン中で 300 s 間超音波洗浄を行った。超音波洗浄後, 試料をホルダーに装着し, 反応面積 (1×10^{-4}) m^2 を残してシリコンラバーを塗布し, 絶縁した。この試料を電気化学的測定に用いた。

Fig.1 Experimental apparatus for the SPS system configuration.

Fig.1には本実験でSPS材を作製する際に用いた装置の模式図を示した。SPSによる試料作成の際には, まずBNコーティングされたグラファイト製ダイスに SUS304 ステンレス鋼粉末を入れた後に, 圧力が10Pa以下になるように真空引きした。次に成形圧力40 MPaを加え, 同時に試料付近のダイス温度が1123 Kになるよう電流値を制御し, 粉末ステンレス鋼を焼結密着させて作製した。焼結時間は600 sとした。本実験では作製された SPS 材の上に付着した BN 材の影響も合わせて調査するためにそのまま電極面として用いる試料と, #80 番から #2000 番までの耐水エメリー紙を用いて湿式研磨し, BN 材を除去した試料を用意した。これら過程で作製された SPS 材は P/M 材および I/M 材と同じ方法でアセトン中で 300 s 間超音波洗浄を行った。超音波洗浄後, 試料をホルダーに装着し, 反応面積 (1×10^{-4}) m^2 を残してシリコンラバーを塗布した。この試料を電気化学的測定に用いた。

2.2 分極曲線の測定

SPS法により作製されたSUS304ステンレス鋼のカソード反応およびアノード反応の基本的特性を調べるために分極曲線を測定した。用いた試験装置図をFig.2に示した。本測定システムは, 恒温槽中にアノード室とカソード室からなる 2×10^{-4}

Fig.2 Schematic diagram of apparatus for the electrochemical measurement.

m^{-3} の H 型電解槽, 中間槽, Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KCl}$) 照合電極をブリッジ, 塩橋でつなぐことによって構成されている. 試料電極, 白金電極, および照合電極はポテンシostatに接続し, さらにポテンシostatをパーソナルコンピュータに接続することによって実験結果を自動記録するようにした. なお, 本論文の電位は全て Ag/AgCl 電極電位を基準に示した.

試験水溶液には $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた. 試験前にあらかじめ 298 K に保持しながら純窒素ガスで十分に脱酸素した. この電極を試験溶液に 1.8 ks 間浸漬した後, ポテンシostatおよび付属のコンピュータで -0.8 V から 1.2 V まで掃引速度 $0.5 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で掃引し電流密度を記録した.

2.3 電気化学的再活性化率の測定

SPS法により作製された SUS304 ステンレス鋼における不動態皮膜の健全性を調べるために電気化学的再活性化率の測定を行った. 試験溶液には JISG0580 に基づいて $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KSCN}$ 混合水溶液を用いた. 電位を腐食電位からアノード方向に掃引し不動態皮膜を形成させた後, 電位をカソード方向に掃引し活性領域を通過させた. このとき測定された往路の活性領域における最大アノード電流密度と復路の最大アノード電流密度を次式に代入することによって再活性化率を求めた.

再活性化率 (%) =

$$\frac{\text{復路の活性領域における最大アノード電流密度 (A} \cdot \text{m}^{-2})}{\text{往路の活性領域における最大アノード電流密度 (A} \cdot \text{m}^{-2})} \times 100 \quad (1)$$

2.4 電気化学インピーダンス分光法

電極界面の等価回路をシミュレートし, 律速過程の解析や腐食のメカニズム等の解析に, 電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy: 以降 EIS と略記する) がしばしば用いられている. この方法により電極界面における諸現象を電氣的な等価回路にシミュレートし, 等価回路を構成するパラメータの値を決定することができる.

試験溶液には $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた. 試験溶液は, 上述した同様の方法で脱酸素を施し, 温度を 298 K に保った. 試験開始前に予め電極を 1.8 ks 間保持した後, 自然浸漬電位を測定した. このときの自然浸漬電位で電位を規制し, 振幅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ V}$ の交流電圧を重畳した. 交流電圧の周波数を 100 kHz から 1 mHz まで, 1 decade 毎に各 5 点周波数を変化させてインピーダンスを測定した. 得られたインピーダンスの実部ならびに虚部の値を複素平面上に描いた. この場合, 虚部のマイナスが第 1 象限と第 2 象限になるように描いた. 測定値として描かれた複素平面上のインピーダンス軌跡を後述する解析法により解析し, 電極界面の情報を示すパラメータをコンピュータでシミュレートし, 決定した.

3 実験結果および考察

3.1 分極曲線

SPS法により作製された SUS304 ステンレス鋼のカソード反

応およびアノード反応の基本的特性を調べるために分極曲線を測定した. Fig.3 には本実験で用いた試料の分極曲線を示した. 縦軸は Ag/AgCl 照合電極基準における電位を示しており, 横軸は電流密度を対数で示している. 本実験で用いたいずれの試料においても SUS304 ステンレス鋼によく見られる活性領域, 不動態領域, 過不動態領域から構成される分極曲線を示した. 本実験の測定範囲では, いずれの試料ともに活性領域は -0.8 V から -0.24 V 付近であった. カソード分極曲線では, I/M 材および研磨処理を施した SPS 材は曲線がほぼ重なっているため同規模のカソード反応が起こっていると考えられる. これに対して, 焼結後研磨処理を行っていない SPS 材および P/M 材のカソード分極曲線は I/M 材と比較して複極しており I/M 材よりも反応規模が大きいことが考えられる. これは試料表面に存在する不純物の影響が考えられる. 一方, アノード分極曲線では, I/M 材および研磨処理を施した SPS 材, P/M 材, 研磨処理を施していない SPS 材の順番にアノード反応が促進している. また, これに伴い自然浸漬電位が各試料によって異なった値を示していることが明らかとなった. これらのことから各試料における耐食性は活性領域で異なると考えられる. そこで, この要因をより詳細に調べるために, 腐食電位における腐食速度を, Tafel 外挿法によって求めた腐食電流密度 i_{corr} をパラメータとして比較検討した.

Fig.4 には腐食電位 E_{corr} と腐食電流密度 i_{corr} の関係を示した. 各試料の E_{corr} は I/M 材の場合 -0.34 V , 研磨処理を施した SPS 材の場合 -0.35 V , P/M 材の場合 -0.39 V , 研磨処理を施していない SPS 材の場合 -0.43 V であった. 一方, 各試料の i_{corr} は I/M 材の場合 $0.31 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 研磨処理を施した SPS 材の場合 $1.30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, P/M 材の場合 $8.44 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 研磨処理を施していない SPS 材の場合 $14.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった. この結果より E_{corr} が低い試料ほど i_{corr} が大きくなる傾向を示すことが明らかになった. この要因を考察するために Evans の分極特性図を用いた. Fig.5 に

Fig.3 Polarization curves of SUS304 stainless steels produced by I/M, P/M and SPS process in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Fig. 4 Influence of corrosion current density on natural electrode potential for SUS304 stainless steels produced by I/M, P/M and SPS process.

Fig. 5 Schematic illustration of Evans diagram for Fig. 4.

はEvansの分極特性図に基づいて本実験で用いた試料のアノードおよびカソード分極曲線の関係を模式図として示した。 E_{corr} が低い試料ほど i_{corr} が大きくなる傾向は、Fig. 5に示す分極特性図で説明できる。すなわち、 E_{corr} が低い試料ほどアノード反応が促進していると考えられる。この要因は、焼結材に含まれる空隙が、アノード極となる面積を増加させる作用があるためと考えられる。また、研磨処理を施していないSPS材の場合、グラファイト製ダイスから浸炭によりCが試料表面に多く存在し、それがアノード反応を促進したのと考えられる⁴⁾。

不働態領域では、Fig. 3に示したように、いずれの試料においても不働態領域は -0.24V 付近から 1.0V 付近の範囲であった。不働態領域においても活性態領域と同じく各試料によって電流密度に大きな差があると考えられた。そこで不働態領域における電位 0.4V における電流密度を腐食速度を示すパラ

Fig. 6 Current densities at 0.4V vs. Ag/AgCl ($3.33\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{ KCl}$) of SUS304 specimens produced by I/M, P/M and SPS process.

メータとして、不働態被膜が存在する場合の各試料の腐食速度を比較検討した。Fig. 6には各試料の電位 0.4V における電流密度を示した。 0.4V における電流密度はI/M材の場合 $0.046\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、研磨処理を施していないSPS材の場合 $2.54\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、P/M材の場合 $5.01\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、研磨処理を施したSPS材の場合 $0.23\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ であった。これらのことからI/M材が最も電流密度が低く、研磨処理を施したSPS材はI/M材と比較して5.0倍とわずかに大きかった。これに対してP/M材および研磨処理を施していないSPS材はそれぞれI/Mと比較して55.2倍、108倍大きいことから、研磨処理を施したSPSと比較しても電流密度に大きな差があることが明らかとなった。この要因の1つとしてP/M材の場合は空隙が、研磨処理を施していないSPS材の場合はBNや浸炭による不純物の影響と考えられる。以上のことからSPS材は表面層を除去することにより十分な耐食性が得られるものと考えられる。

3.2 電気化学的再活性化率測定

SPS法により作製されたSUS304ステンレス鋼における不働態皮膜の健全性を調べるために電気化学的再活性化率測定を行った。上述したように測定は電位を腐食電位からアノード方向に掃引し不働態皮膜を形成させた後、電位をカソード方向に掃引し活性態領域を通過させた。このとき測定された往路の活性態領域における最大アノード電流密度と復路の最大アノード電流密度から再活性化率を求めた。しかし、既報⁹⁾と同じく復路の最大アノード電流密度が測定できず、再活性化率が求まらない状態があった。そこでFig. 7に示すように既報⁹⁾で新しく採用した電流量をモニタリングしながら往復分極曲線を3回連続で測定し、さらにアノード電流を反応面積($1\times 10^{-4}\text{ m}^2$)当たり 50C 通電させた後に再度往復分極曲線を3回連

Fig.7 Schematic diagram of cyclic potentiodynamic polarization measurement.

Fig.8 Influence of anodic quantity of electricity on reactivation ratios for SUS304 stainless steels produced by SPS process.

続で測定する方法を採用した。

Fig.8にはSPS材の電気化学的再活性化率に及ぼす通電電量の影響を示した。研磨処理を施していないSPS材の再活性化率は4回目の測定で40.6%, 5回目の測定で38.2%, 6回目の測定で27.4%であった。一方, 研磨処理を施したSPS材の再活性化率は4回目の測定で4.19%, 5回目の測定で2.97%, 6回目の測定で2.66%であった。このように研磨処理を行ったSPS材は再活性化率比較的低く安定していたが, 研磨処理を施していないSPS材は測定を6回行っても再活性化率が減少傾向にあった。このことから4回目から6回目の平均をとり比較検討することは妥当でないと考えられた。そこで本実験では6回目の測定で得られた再活性化率を算出し詳細に比較検討した。

Fig.9には各試料の6回目の測定で得られた電気化学的再活性化率を示した。各試料の電気化学的再活性化率はI/M材の場合0.13%, 研磨処理を施していないSPS材の場合27.4%, P/M材の場合1.52%, 研磨処理を施したSPS材の場合2.66%であった。これらのことからP/M材および研磨処理をしたSPS材は

Fig.9 Electrochemical reactivation ratios after subjected to 6 times cyclic potentiodynamic polarization measurement for SUS304 stainless steels produced by I/M, P/M and SPS process.

再活性化率が低くステンレス鋼が本来有する不働態皮膜の安定性示していると考えられる。一方, 研磨処理を施していないSPS材の場合再活性化率が27.4%と高く, 不働態皮膜が均一でないと考えられる。この要因の1つとして分極曲線から得られた結果と同様にBN材および浸炭が影響していると考えられる。以上の結果から分極曲線の結果と同じようにSPS材は表面層を除去することにより十分な耐食性が得られるものと考えられる。

3.3 電気化学インピーダンス分光法

電極界面の現象を電気的な等価回路でシミュレートし, 律速過程の解析や腐食のメカニズム等の解析にEIS法がしばしば用いられている。本実験ではEIS法を利用して電極界面での等価回路を構成するパラメータの値を求めた。Fig.10には本実験で用いた試料の自然浸漬電位 E_{corr} におけるNyquist線図を示した。横軸がインピーダンスの実軸成分を示しており, 縦軸がインピーダンスの虚軸成分を符号を反転して示している。すべての試料において電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_{dl} から構成される容量性半円を示した。各試料の容量性半円において $\text{Im } Z$ が最小となった周波数はI/M材の場合6.31 Hz, 研磨処理を施したSPS材の場合10.0 Hz, P/M材の場合15.8 Hz, 研磨処理を施していないSPS材の場合158 Hzをそれぞれ示した。Fig.10に示したような電荷移動過程における中間吸着体反応を伴うインピーダンス軌跡は杉本ら⁶⁻⁸⁾, Epelboin⁹⁻¹¹⁾ら, Armstrongら¹²⁻¹⁴⁾, Keddamら¹⁵⁻¹⁷⁾, 原ら¹⁸⁾, 板垣ら¹⁹⁾によって導出されている。著者らはこれらを参考にしてすでに理論式である(1)式を導出している³⁾。そこで, この(2)式のインピーダンスと測定で得られるインピーダンス軌跡が一致するように各々のパラメータの値を試行錯誤法により決定した。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + (j\omega\tau_0)^\gamma}{R_{\text{ct}}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i(1 + j\omega\tau_i)} \quad (2)$$

Fig.10 Nyquist diagrams of SUS304 stainless steels produced by I/M, P/M and SPS process under natural electrode potential.

ここで Z は電極インピーダンス, R_{ct} は電荷移動抵抗, C_{dl} は電気二重相容量, j は虚数単位, ω は規制電位に重畳する交流成分の角周波数, γ は $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内で変化する電極面の粗さ¹⁸⁾に起因する補正パラメータ, τ_0 は時定数であり, R_{ct} と C_{dl} の積で算出され, 高周波数側に現れる容量性半円頂点周波数を f_0 とした場合 $\tau_0 = (2\pi f_0)^{-1}$ で表せる. また, R_i は, 誘導性および容量性中間吸着体反応に伴う緩和過程の抵抗値, τ_i はその緩和過程の時定数をそれぞれ示している. 上記の方法で各時点における電極インピーダンス軌跡から R_{ct} のパラメータを決定した.

Fig.11には(2)式を用いて算出した各試料の電荷移動抵抗 R_{ct} を示した. 各試料の R_{ct} はI/M材の場合 $234 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, 研磨処理を施していないSPS材の場合 $21.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, P/M材の場合 $49.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$, 研磨処理を施したSPS材の場合 $149 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ であった. これらのことから研磨処理を施したSPS材はI/M材の0.63倍のわずかな差しかないのに対して, 研磨処理を施していないSPS材はI/M材の0.09倍の抵抗しかなく耐食性に劣っていることが確認できた. この結果は上述した分極曲線における活性領域の結果とよく一致している. 以上のことからSPS材は表面層を除去することにより十分な耐食性が得られ, SPS固有の圧力を伴う焼結方法の有効性が確認された.

4 ま と め

本報の主要な結果を要約すると次の通りである.

- (1) 分極曲線から得られた E_{corr} および i_{corr} は, E_{corr} が低い試料ほど i_{corr} が大きくなる傾向を示す.
- (2) SPS焼結材は, BNおよびカーボングラファイトパンチ棒からのCの拡散により, 溶製材と比べ耐食性が劣る.
- (3) 研磨処理を施したSPS材は表面層を除去することで十分な耐食性が得られる.
- (4) 電気化学的再活性化率を比較すると研磨処理を施していないSPS材の場合再活性化率が27.4%と高く, 不働態皮膜が

Fig.11 Charge transfer resistances of SUS304 specimens produced by I/M, P/M and SPS process.

均一でないと考えられる.

- (5) 各試料のEIS法から得られた電荷移動抵抗 R_{ct} を比較すると研磨処理を施していない場合SPS材はI/M材の0.09倍の小さな抵抗しかなく耐食性に劣っているが, 研磨処理を施した場合SPS材はI/M材の0.63倍のわずかな差に改善されることが確認できた. この結果は分極曲線から求まる腐食電流密度 i_{corr} の結果とよく対応している.

文 献

- 1) M.Matsuda and H.Miura: "Application of Heterogeneous Microstructure to Ultrahigh Strengthening Sintered Low Alloy Steels", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000)20-23.
- 2) H.Miura: "Fabrication of High Performance Sintered Materials Through PIM", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000)315-319.
- 3) S.Sunada, T.Yamamoto, K.Majima and N.Nunomura: "Comparison of Corrosion Behavior among I/M, P/M and MIM SUS304 Stainless Steels by Electrochemical Method", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 52(2005)551-561.
- 4) K.Kanmo, S.Sunada, K.Majima, M.Ishida and Y.Takeda: "Electrochemical Characteristics of Fe-Cu-C Sintered Steels", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 53(2006)661-666.
- 5) S.Sunada, K.Majima, S.Ishida, K.Kanno and Y.Takeda: "Influence of the Manufacturing Process on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 Stainless Steel as Mechanical Structural Material", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 52(2005)537-543.
- 6) K.Sugimoto: "Fundamental Aspects of Localized Corrosion",

- Kinzoku hyomen gijyutsu, **32**(1981)355-365.
- 7) K.Sugimoto: "Electron Transfer Chemistry of Materials", The Japan Institute of Metals, (2003)134-138.
- 8) K.Sugimoto and M.Yuki: "Electrochemical Impedance Diagrams of Alloy 600 at Active-Passive Transition Potentials", J. Japan Inst. Metals, **46**(1982)1156-1163.
- 9) I.Epelboin, M.Keddam and J.C.Lestrade: "Faradaic Impedances and Intermediates in Electrochemical Reactions", Faraday Disc. Chem. Soc., **56**(1974)264-275.
- 10) I.Epelboin and M.Keddam: "Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance", J. Electrochem. Soc., **117**(1970)1052-1056.
- 11) I.Epelboin, M.Keddam and H.Takenouti: "A Model of the Anodic Behavior of Iron in Sulphuric Acid Medium", Electrochimica Acta, **20**(1975)913-916.
- 12) R.D.Armstrong: "Relaxation Times for Adsorption Coupled with A Homogeneous Reaction in Solution", J. Electroanal. Chem., **22**(1969)49-53.
- 13) R.D.Armstrong and M.Henderson: "Impedance Plane Display of a Reaction with an Adsorbed Intermediate", J. Electroanal. Chem., **39**(1972)81-90.
- 14) R.D.Armstrong and R.E.Firman: "Impedance Plane Display of a Reaction with a Solution Soluble Intermediate", Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem., **45**(1973)3-10.
- 15) M.Keddam, O.R.Mattos and H.Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance I. Experimental Results and Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)257-266.
- 16) M.Keddam, O.R.Mattos and H.Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance II. Determination of the Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)266-274.
- 17) M.Keddam, J.-F.Lizee, C.Pallotta and H.Takenouti: "Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium I. Impedance Approach", J. Electrochem. Soc., **131**(1984)2016-2024.
- 18) Y.Hara: "Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy", Japan Society of Corrosion Engineering, (2004) 19-28.
- 19) M.Itagaki and K.Watanabe: "Relation between Adsorption and Electrochemical Impedance in Anodic Dissolution of Metal", DENKI KAGAKU, **65**(1997)758-764.