電解加工におけるチタン合金表面の不働態被膜の特性と加工への影響

日極 さおり*, 夏 恒**

Characteristics of Passivation Film on Titanium Alloy Surface in Electrochemical Machining and its Effect on Machining

Saori HIZUME, Wataru NATSU

Abstract

In scanning electrochemical machining, in which the shape of the product is formed by scanning a tool with a simple shape, every machining point comes in touch with the current density in the order of low-current-density region, high-current-density region, and low-current-density region. In the machining of titanium alloys, which are prone to passivation, a strong passivation film is formed before the tool moves over the machining point. Therefore, the material cannot be eluted even when it comes in touch with the high-current-density region because of the thick film. In this study, to realize the practical use of scanning electrochemical machining, the thickness and residual stress of the passivation film generated on the surface of titanium alloy were measured. In addition, the effect of the passivation film on machining was investigated and discussed.

Key words : scanning electrochemical machining, passivation film, titanium alloys, current density, residual stress

1. 緒言

科学技術の発展にともない、高機能材料の研究が進み、工業用材料の特性は高度化・高精度化し、新たな加工法が求められる¹⁾。一方、電解加工は化学溶出作用を利用した除去加工法であるため、金属材料の硬さに影響されない、加工速度が速い、工具消耗がないといった利点を持つ²⁾。そこで、電解加工は難削材の加工への利用が再び期待されるようになった。現在生産現場で広く利用されるのは、加工形状に合わせて設計・製作した高価な専用工具を必要とする形彫り電解加工法である。

* 日本ルメンタム株式会社 デバイス開発センタ (神奈川県相模原市中央区小山 4-1-55)

** 東京農工大学 工学府 (東京都小金井市中町 2-24-16)

これに対し、個別部品に特化した特殊工具は不要で、低コストで柔軟な形状加工が実現できる走査電解加工法も近年研究されている。これは、フライス加工のように単純な工具の走査によって形状創成を行う方法であり、多品種少量生産に電解加工の適用範囲を拡大できる。

走査電解加工の例として、小さなノズルから噴出する電解液ジェットに電流を供給し、ノズルを走査して複雑形状の加工を行う電解液ジェット加工が挙げられる^{3,4)}。しかし、この方法には腐食性のある電解液が飛散するという問題がある。一方、Yamamura⁵⁾は、液の供給と回収を行う 2 つのポンプを使用して電解液を制限する同心円筒工具を提案した。また、Endo ら⁶⁾は、吸引ポンプ 1 つのみ

で、電解液領域の制限と極間距離検出が同時に実現する電解液吸引工具を提案した。これらの工具を利用すれば、電解液が飛散せず走査電解加工が実現できる。

吸引工具による走査電解加工では、Fig.1 に示すように工具直下の電流密度は高いが、電極から離れるほど電流密度は小さくなる。この状態で工具を工作物面に走査すると、加工点は低電流密度域、高電流密度域、低電流密度域の順に触れる。不働態になりにくいインコネルなどの材料加工には、大きな問題が発生しないが、不働態になりやすいチタン合金などの加工では、低電流密度域に触れる時間が長くと、加工より先に強固な不働態被膜が生じるため高電流密度域を通過しても材料の溶出ができなくなることが明らかとなっている^{7,8)}。不働態とは、材料表面に酸化被膜ができる状態であり、本研究では、酸化被膜を不働態被膜と呼ぶ。

チタンの不働態被膜の生成に関する研究が報告されている。例えば、Baehre ら⁹⁾は、電解液は酸化被膜形成に重要な役割を果たすため、異なる電解液でのチタン合金の電気化学的溶解挙動を報告し、Wang ら¹⁰⁾は、 NaNO_3 電解液を使用した電解加工でのチタン合金の陽極溶解特性を調査し、それらの溶解挙動を特徴付ける定量的溶解モデルを提案している。一方、走査電解加工に関しては、電解液ジェットの走査速度を高速にすると、低電流密度領域の影響が小さくなり、表面粗さが良好になることが報告されている¹¹⁾。また、筆者ら⁸⁾は電解液領域を小さくするか吸引工具の走査速度を速くす

Fig.1 Current density distribution on workpiece surface

ることにより、低電流域に触れる時間を短くして不働態被膜の影響を低減し、チタン合金の走査加工を実現できると報告している。また、Liu ら¹²⁾は、電解質である NaCl をエチレングリコール溶媒に溶かし、電解液ジェット加工に用いることで、酸化被膜の発生を抑制している。上記の研究は、不働態被膜の発生や抑制に関するもので、不働態被膜の厚さや残留応力などの特性、また、被膜上の電解加工特性は未だに明らかになっていない。

そこで、本研究では、走査電解加工の実用化に向けて、不働態になりやすい材料の代表格であるチタン合金の表面に発生する不働態被膜の厚さや残留応力を調査する。なお、不働態被膜を発生させたチタン合金に対して、電解加工を行い、不働態被膜が加工に及ぼす影響を明らかにする。

2. 不働態化しやすい材料の走査電解加工の問題点

2.1 加工システム

本研究に使用する工具および電解加工システムを Fig.2 に示す。工具は $1 \times 1 \text{ mm}$ の真鍮製棒状電極の周囲をアクリル部品で覆われている。電極端から左右に 4 mm ずつ離れた位置に電解液の流入・流出口が設けられている。電解液が工具下から溢れると装置の腐食などにつながるため、それを防ぐために、電解液の流入口は直径 3 mm と、流出口の 2 mm に比べ大きくなっている。極間距離が広い状態で吸引ポンプを用いて吸引すると空気が吸引されるが、極間距離が狭くなると、極間に流入する空気の速度が速くなり、ベルヌーイの定理より、負圧が生じる。これにより、空気だけでなくタンクから

Fig.2 Machining system

電解液が流入する．このようにして吸引ポンプ一つで電解液は循環する．この時，極間距離によって吸引圧力が異なる^{6,13)}ため，圧力センサーで吸引圧力を測定すれば，極間距離を検出できる．加工開始時の極間距離も吸引圧力によって設定する．工具を動かさずに電圧を印加すると，工具の底面積におよそ等しい範囲が加工される．対して，工具を工作物の加工面に沿って走査すると，工具の底面積以上の領域が加工できる．本論文では，工具の走査は全て Fig.2 に示す X 軸方向のみ行い，Y 軸および Z 軸への走査は行っていない．

電解液は，流入口から流出口に向かって工具底面に介在する．工具直下の電解液の介在領域を調べるため，チタン合金の代わりにガラスプレートを設置し，工具他の装置を取り付け，電解液を流した状態で底面を観察した．その結果，実際に観察された電解液領域を Fig.3 に示す．また，速度 1.5 mm/s まで工具を往復走査した場合の観察実験により電解液の濡れ広がり面積の大きさは変化することなく，一定であることを確認した．電解液が存在する領域に電流が流れるため，電圧印加時には，電解液を介して，図に示した領域で電流が流れることとなる．

2.2 吸引工具を用いた走査電解加工と問題点

Table 1 の条件で行ったチタン合金の電解加工結果を Fig.4 に示す．工作物の加工面は，3 μm のダイヤモンドスラリによるラッピング加工後，24 時間以上室温の空气中に放置して使用した．Fig.4

Fig.3 Electrolyte area under tool electrode

Table 1 Experimental conditions

Electrode material	Brass
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Initial gap	0.07 [mm]
Applied voltage	20 [V]
Pulse width	5 [ms]
Pulse period	50 [ms]
Electrolyte	15 wt% NaCl aq
Flow rate	0.56 [mL/s]

(a) Stationary ECM

(b) Scanning ECM

Fig.4 Cross-sectional shape of machined mark

(a) は工具を動かさず，20 秒間加工した加工痕の測定結果である．(b) は走査速度 0.05 mm/s で X 軸正方向に 3 mm 走査した場合の結果である．これは，走査線上における電極の滞在時間が (a) と等しくなるようにしたものである．形状測定は輪郭形状測定器 (Mitsutoyo, CV-3100S4) によって，電解液流れ方向である X 軸正方向に向かって行った．なお，電極中心の初期位置は X 軸 0 mm としており，以降の図においても同様である．Fig.4 より，走査しない場合には電極下全体が加工可能である

にもかかわらず、走査電解加工では、加工される箇所とされない箇所が生じ、まばらな加工となることが分かる。なお、Fig.4 (a) において左側、電解液の流入側で加工深さが大きい、これは新鮮な電解液が流入することによって加工が進行するためである。電解生成物の除去が行われるよう、十分な流速とパルス電圧を用いているため、途中からは加工量が一定となっていると考えられる。走査によって均一な加工痕が得られなければ、単一工具により目的形状を創成することができない。この原因が不働態被膜にあると考え、次項の方法でその原因を検証した。

2.3 不均一加工が生じる理由と被膜の影響の調査方法

チタン合金は不働態になりやすい材料であるため、不働態被膜が生成されることで加工を妨げ、被膜の破壊によって不均一な溶出が生じること¹⁴⁾が考えられる。走査電解加工でのみ不均一な溶出が生じるのは、電極周囲に広がる電解液により加工が生じる前にも小さな電流が流れ不働態被膜が生成されることが原因であると思われる。実際に吸引工具によるチタン合金の電解加工後の表面を酸素について、電子線マイクロアナライザ（島津製作所社製 EPMA-1720H）により元素マッピングを行った。走査せずに、Table.1 の条件で 20 秒間加工した加工痕を中心として測定した結果を Fig.5 に示す。電極と対向する部分では酸素量が多く、周囲に向かって減少するものの、未加工面よりも多くの酸素が検出された。電極下だけでなく、左側にも酸素が多い部分が分布しているが、電解液流れ方

Fig.5 Elemental mapping results (O) on the surface of titanium alloy after ECM and analysis

向に沿っており、電流密度が比較的高くなる左側で酸素の発生も多くなることが考えられるが、原因は不明である。また、実際に不働態被膜の発生状況やその被膜が走査電解加工に与える影響がまだ明らかになっていない。そこで、被膜が生成すると考えられる低電流密度領域について、不働態被膜の発生状況と厚さ、残留応力を調査する。なお、本報における低電流密度領域は、電極下以外の周囲に広がる電解液によって電流が流れる領域とする。

電極直下の加工が生じる場所の周囲で不働態被膜が生成されるはずであるため、測定箇所は Fig.5 に記号×で示した、加工痕から X 軸正方向に 2～3 mm 程離れた辺りとする。また、被膜は電圧印加時間の影響を受けるため、電圧印加時間は、0 秒（電圧印加なし）、5 秒、30 秒の 3 条件とした。その他は Table 1 と同様である。なお、デューティ比 10 % であるので、パルスオン時間のみの合計は、0 秒、0.5 秒、3 秒となる。

3. 低電流密度領域に生成する不働態被膜の特性

3.1 不働態被膜厚さ

不働態被膜の生成時間が長いほど、被膜は厚くなると考えられる。そこで、電圧印加時間によって実際に被膜が厚く成長しているのかを調査した。工作物として使用した Ti-6Al-4V の場合には、およそ 90 % がチタンであるため、不働態被膜は主に TiO_2 からなることが考えられ、深さが異なる場所の酸素量を比較することで被膜厚さの目安とする。分析元素は、Ti, O, Al, V, C, Cl とし、X 線光電子分光分析装置（日本電子, JPS-9010TR）によるデプスプロファイルを行った。エッチングレートは分析結果の変化が安定するまで 1 秒ごと、その後変化がなくなるまで 5 秒ごととした。エッチングは XPS のエッチング機構を用い、Ar イオンビームを加速電圧 500 V、エミッション電流 8.6 mA の条件で行った。エッチングレートは、 SiO_2 換算で 250 Å/min であり、Ti 単体では 150 ～ 380 Å/min となる。しかし、チタン合金のエッチング量は不明であり、Ti と TiO_2 でも異なるため、正確なエッチングレートは不明である。

分析結果を Fig.6 に示す。Cl についてはいずれにおいても検出されなかったため、載せていない。Ti-6Al-4V の組成を考慮すると、合金内部に実際に 20 % 程度の C を含有していることは考えにくい、半定量分析のアルゴリズムにより C と同定された X 線エネルギーは表面と内部で異なっているため、他の元素とのスペクトルの干渉が生じこのような結果となったと考えられる。しかし、酸素量の変化の傾向をつかむことを目的とした本研究においては問題なく、この結果を用いる。また、Fig.7 に 0 ～ 30 秒までの酸素の結果のみ、全条件まとめて示す。全ての結果において、最表面には炭素が多い結果となった。エタノールで表面洗浄を行ったため、

Fig.6 Depth profile of passivation film

有機残りが生じた、もしくは、電解加工の前加工として、ダイヤモンド砥粒を用いたラッピング加工を行っているため、洗浄後も砥粒が残る、このような結果となったことが考えられる。Fig.6, 7 より、どの条件でも、表面に近いほど、酸素が多く、深くなるほど酸素は少なくなることが分かる。Fig.6 (a) は電圧印加前の面であるが、空気中の酸素と反応し形成された、自然酸化被膜が存在する。Fig.7 より、連続して酸素割合が減少する直前のエッチング時間は、(a) 未加工面ではエッチング時間 5 秒、

(b) 電圧印加時間 5 秒では 8 秒、(c) 電圧印加時間 30 秒では 26 秒であった。この部分が被膜厚さに対応していると思われる。そのため、電圧印加時間 30 秒の場合、チタン合金のエッチングレートは不明であるが、 $150 \text{ \AA}/\text{min}$ と仮定した場合は、厚さは $65 \text{ \AA}$ であり、 $380 \text{ \AA}/\text{min}$ と仮定した場合は、 $165 \text{ \AA}$ である。本研究の実験条件においては、不動態被膜の厚さは数十～百数十 $\text{\AA}$ オーダーと推定できる。また Fig.6 より、その後は (a) で 40 秒、(b) で 60 秒、(c) で 70 秒程度まで酸素が減少し、それに対応するようにチタンは増加しているため、この間は徐々に TiO_2 が減少し金属のチタンが増加している。この分析結果から、電解加工時の低電流密度領域では不動態被膜が形成されており、被膜生成時間が長いほど被膜が厚くなることが明らかとなった。

3.2 被膜の残留応力

被膜の機械特性を知るために、残留応力に着目して調査した。X 線残留応力測定装置 (パルステック工業, $\mu\text{-X360s}$) を用い、試料は前章と同様に電圧印加なし、電圧印加時間 5 秒および 30 秒とした。測定範囲は $\phi 2.0 \text{ mm}$ 、深さ $10 \text{ }\mu\text{m}$ であり、その領

Fig.7 Time when the percentage of oxygen begins to decrease

域の平均値が測定される。なお、3.1 節より被膜厚さは、エッチングレートが $380 \text{ \AA}/\text{min}$ であるとする、最も厚くても $165 \text{ \AA}$ 程度であり、残留応力測定深さよりも薄いため、被膜と母材を合わせた残留応力が測定される。電解加工前の工作物を測定したところ、圧縮応力が測定され、異なる試験片によって $-50 \sim -500 \text{ MPa}$ と差が大きいことが分かった。これは、購入素材の前加工の際に生じる残留応力の影響であると考えられる。圧延工程等、前加工において -500 MPa 程度の圧縮応力が与えられておりラッピングにより残留応力のある層が徐々に取り除かれていくが、ラッピングの深さが異なるため、大きな違いがあったのだと考えられる。そこで、被膜生成前に一度残留応力を測定し、同程度の値が得られた箇所それぞれ 5 秒、30 秒間電圧を印加し、被膜を生成し、再度測定を行うことで、被膜の残留応力を比較する。

測定結果を Fig.8 に示す。未加工面との残留応力の差は、被膜生成時間 5 秒の場合には 12 MPa 、30 秒の場合には 28 MPa である。電解作用により被膜が生成される時間が長くなるほど、すなわち被膜厚さが厚くなるほど残留応力の値は正方向に変化した。このことより、被膜は引っ張り方向に応力が働いていることが分かる。前述のように、これらの残留応力測定は母材を含め、被膜厚さ以上の範囲の平均値であるので、実際には被膜部分にもっと大きな引張応力がかかっていると考えられる。被膜に生じる引張応力は、酸素と結合することによる体積膨張の影響¹⁵⁾であると考えられる。被膜の破壊は微小な孔やクラックにより局所的に発生することが知られ^{16,17)}、このことにより、被膜上では引っ張り方向に力が働き、被膜の局所的な破壊

Fig.8 Measurement result of Residual

につながり、不均一な加工へと至ることが考えられる。

4. 被膜上の電解加工実験と考察

4.1 実験方法と評価方法

生成された被膜上に電極を移動し再度電圧を印加することで、走査電解加工における不動態被膜の影響を実験的に検証した。実験の概略図を Fig.9 に示す。2.1 節で示したように電解液は Fig.3 のように広がっているため、被膜を生成させる電圧印加後に X 軸正方向に 2.5 mm 移動させ、再度電圧を印加した。これにより、Fig.9 に示したように、電解液領域は広がっており、電流が流れるため周囲では被膜が生成されるため、二度目の加工は被膜上で行われる。被膜を生成させる電圧印加時間を 0 から 30 秒まで変化させ、被膜上での加工時間は全条件で 5 秒間とした。その他の実験条件は Table 1 と同様である。被膜生成の電圧印加から電極移動し被膜上加工までの時間は被膜生成時間 0 秒以外の条件では 10 秒とした。その間電解液は流したままであり、電解加工を行う工作物表面は空气中に触れることはない。また、加工後の工作物は、Fig.9 の黄線で囲った辺りを光学顕微鏡 (KEYENCE,

Fig.9 Schematic view of the applied voltage place and photograph area

VW-9000) により撮影し、赤線のように X 軸方向に 0.2 mm 間隔で 3 か所の輪郭形状測定を行うことで評価する。測定ピッチは 0.001 mm である。

4.2 電解加工結果

加工痕の写真例および輪郭形状測定結果から算出した加工量を Fig.10, Fig.11 に示す。Fig.10 の白い四角は工作物に対面する電極部分であり、黒く見える箇所が除去加工の生じた部分である。Fig.11 の加工量は、前節の 3 か所の測定結果から求めた加工断面積の平均である。Fig.10 より、(c) 1 秒よりも被膜生成時間が長くなると、黒く除去加工が生じた点が電極から離れた箇所でも見られるようになり、電極下においても加工されない箇所が生じることが分かる。また、被膜生成時間が長くなるほど被膜は厚くなるが、Fig.11 より、加工量は被膜生成時間が 5 秒まで徐々に減少し、その後は増加する結果となった。0.1 秒、5 秒、30 秒での加工痕の輪郭形状測定結果例を Fig.12 に示す。それらを比較すると、0.1 秒では電極下の全体が加工されているのに対して、5 秒、30 秒の場合には、加工がまばらになっている。0.1 秒と 30 秒では加工量は同等であるが、30 秒の方が加工が生じる範囲が増加し、局所的な加工量も増加していることが分かる。3.2 節より、被膜には引張応力が働くことから、被

膜が厚くなると大きな力で引っ張られ、局所的なクラックや孔が生じやすくなり、加工量が増加するものと考えられる。また、5 秒と 30 秒を比較すると、30 秒の方が加工深さが深くなるのと同時に、除去加工が生じた点の数も、より多く見える。そのため、被膜上での電解加工は、クラックの進展と被膜全体への加工の進展が同時に生じていると考えられる。ただし、25 秒で加工量が急増する理由については不明であり、今後より詳細に調査する必要がある。

4.3 考察

前節および前項の結果より、被膜が厚くなることによる加工の妨げとそこに生じるクラックや孔の発生による加工の促進作用はトレードオフの関係にあると考えられる。20 V では 0.5 秒の低電流密度にさらされることにより加工の妨げが最も大きくなる。それ以上の低電流密度にさらされる時間があると、被膜の成長に比べて破壊されやすくなる要素が大きくなり、徐々に加工量は増加する。被膜が薄い場合には、強固な被膜であり、電流密度

Fig.10 Machined marks on oxide film

Fig.11 Relationship between the removed material and the time of generating film

Fig.12 Contour shape measurement results

が高い箇所が優先的に加工されることになる。一方で、低電流密度時間が長く被膜が厚くなる場合には、電極から離れた場所でも被膜の成長に伴いクラックや孔が発生することで、そこにも電流が流れやすくなり、加工が進行すると考えられる。

ところで、チタン合金の電解加工において工作物表面に発生する不働態被膜の厚さと残留応力、そして不働態被膜が加工特性に及ぼす影響は電解質、溶媒、加工条件によって大きく変化する。本研究は、1種類の電解液しか使用しておらず、加工条件も限られている。今後は、電解液の種類、加工条件とチタン合金の電解加工における不働態被膜の特性、電解加工特性の相関を実験的に、理論的に解明して行くと考えている。

5. 結言

不働態になりやすいチタン合金の電解加工において、低電流密度領域で生成される不働態被膜の厚さや残留応力、また、被膜が加工への影響を実験的に調査し、以下の知見を得た。

- (1) 低電流密度領域にある場所では、不働態被膜が生成され、生成される時間が長いほど不働態被膜は厚くなる
- (2) 本研究の実験条件では、不働態被膜の厚さは数十～百Åオーダーである
- (3) 低電流密度にさらされる時間を長くしたとき、5秒まで加工量が減少するものの、その後は増加する
- (4) 不働態被膜では引張応力が働き、クラックが生じやすくなるため、被膜生成時間が長くなると加工量が増加すると思われる

謝辞

本研究はJSPS 科研費 JP18H01348 の助成を受けたものです。なお、酸化被膜厚さの測定にご協力いただいた山梨県産業技術センター、残留応力の測定にご協力いただいたパルステック工業株式会社に感謝する。

参考文献

- 1) K.K. Saxena, J. Qian, D Reynaerts: A review on process capabilities of electrochemical micromachining and its hybrid variants, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 127 (2018) 28-56.
- 2) E. Uhlmann, B. Mullany, D. Biermann, K.P. Rajurkar, T. Hausotte, E. Brinksmeier: Process chains for high-precision components with micro-scale features, *Annals of the CIRP*, 65, 2 (2016) 549-572.
- 3) M. Kunieda, M. Yoshida, H. Yoshida, Y. kamatsu: Influence of micro indents formed by electrochemical jet machining on rolling bearing fatigue life, *ASME, PED*, 64 (1993) 693-699.
- 4) W. Natsu, T. Ikeda, M. Kunieda: Generating complicated surface with electrolyte jet machining, *Precision Engineering*, 31 (2007) 33-39.
- 5) K. Yamamura: Development of numerically controlled local wet etching, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 3 (2007) 158-161.
- 6) K. Endo, W. Natsu: Proposal and verification of electrolyte suction tool with function of gap-width detection, *International Journal of Electrical Machining*, 19 (2014) 34-39.
- 7) S. Hizume, W. Natsu: Influence of machining conditions on ECM characteristics of titanium alloy in shape generation by scanning tool electrode, *Procedia CIRP*, 68 (2018) 746-750.
- 8) S. Hizume, W. Natsu: Mechanism clarification and realization of scanning electrochemical machining of titanium alloys, *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, 15, 5 (2021), JAMDSM0055.
- 9) D. Baehre, A. Ernst, K. Weißhaar, H. Natter, M. Stolpe, R. Busch: Electrochemical dissolution behavior of titanium and titanium-based alloys in different electrolytes, *Procedia CIRP*, 42 (2016) 137-142.
- 10) Y. Wang, Z. Xu, A. Zhang: Anodic characteristics and electrochemical machining of two typical γ -TiAl alloys and its quantitative dissolution model in NaNO_3 solution, *Electrochimica Acta*, 331 (2020) 135429.
- 11) T. Kawanaka, M. Kunieda: Mirror-like finishing by electrolyte jet machining, *Annals of the CIRP*, 64, 1

- (2015) 237-240.
- 12) W. Liu, Z. Luo, M. Kunieda: Electrolyte jet machining of Ti1023 titanium alloy using NaCl ethylene glycol-based electrolyte, *Journal of Materials Processing Technology*, 283 (2020) 116731.
 - 13) A. Sato, W. Natsu: Proposal and verification of area-limited electroplating with suction tool, *International Journal of Electrical Machining*, 20 (2015) 37-43.
 - 14) 岡田達弘：不働態皮膜の局所的破壊と孔食・動力学的過程, *防食技術*, 36 (1987) 383-392.
 - 15) I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, G. Marx: The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime, *Applied Surface Science*, 222 (2004) 215-225.
 - 16) D.T. Chin, K.W. Mao: Transpassive dissolution of mild steel in NaNO_3 electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 4 (1974) 155-161.
 - 17) M. Datta, D. Landolt: Film breakdown on nickel under transpassive dissolution conditions in sodium nitrate solutions, *Journal of Electrochemistry Society*, 124, 4 (1977) 483-489.

(2021年8月23日受付)