高耐食性表面処理鋼板の開発動向と防錆機構解明への取り組み

西 方 篤^a^a 東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Recent Advances in Coated Steel Sheets and the Corrosion Protection Mechanism

Atsushi NISHIKATA^a^a Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)**Keywords** : Coated Steel, Corrosion Resistance, Surface Treatment

1. はじめに

鉄は大気環境において錆やすく、鉄鋼材料を使用するときには防食対策が必要となる。表面処理は鋼材の防食技術として古くから使われてきた。ステンレス鋼や耐候性鋼のような一部の鋼材を除き、鉄鋼材料は、めっき、化成処理、塗装などの表面処理を施して使用される。我が国の表面処理鋼板の生産量の推移を図1に示す。1980年代から生産量が大きく伸び、1990年以降は1400～1600万トンの間で推移し、2004年には1700万トン台を記録している(この図は2002年までを表示している)。特に、Znめっき鋼板の増加が大きい。これは自動車用および建設用の需要が増えたためである。

省資源、省エネルギー、地球環境保護などから鋼材の長寿命化やリサイクル性が要求されているため、今後、表面処理の役割はますます重要となる。この10年の間にも、Zn-Al系の新しいタイプの高耐食性めっきが種々開発されている。また、Al系めっきも Mg_2Si を含有するめっきの開発が進行中である¹⁾。一方、Zn系めっきの耐食性発現機構に関する知見の蓄積がすすみ、促進試験条件の国際規格化も日本発で確立した。

図1 各種表面処理鋼板の生産量の推移

本小特集では、Zn-Al系溶融めっき鋼板、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板、そしてAl系溶融めっき鋼板の開発動向を紹介するとともに、Zn系めっき鋼板の耐食性発現機構や腐食促進試験法の国際規格化について紹介する。紙面の都合上、化成処理や塗装については除き、めっき鋼板に絞って解説する。

本総説では、めっき鋼板の開発動向を簡単に述べ、防食機構解明に関する最近の取り組みを紹介し、最後に、ZnおよびZn系めっき鋼板の腐食について概説する。

2. めっき鋼板の開発動向

2.1 自動車用めっき鋼板

車体用の表面処理鋼板には、防錆以外に、優れたプレス成型性や溶接性が要求される。さらに、化成処理性や電着塗装性なども付与する必要がある。これらに対応するため種々の表面処理鋼板が開発されてきた。

1970年代から1980年代において、国内では、電気Zn系めっき鋼板の開発が主流であった。付着量が20～30 g/m²の電気Zn-Ni合金やZn-Fe合金めっき鋼板が開発され、これらは急速に普及した。

1990年代に入ると、国内では、自動車メーカーの自主的防錆目標(10年間穴あきなし、5年間外観錆なし)のため、Zn-Ni、Zn-Fe合金めっきに替わって、合金化溶融Znめっき鋼板(GA)が開発され、使用されるようになり、現在に至っている。GAは、鋼板に溶融Znめっきを施した後、合金化炉で加熱し、FeをZnめっき層中に拡散させ、めっき層中のFe濃度を10 mass%程度に高めたZn-Fe合金めっき鋼板である。めっき付着量は40～60 g/m²で、耐食性、プレス成型性、溶接性に優れている。

一方、欧州においては、局部防錆が主流であったが、1990年後半に、廃車のリサイクル問題から、長期防錆の要求が高まり、冷延鋼板を厚目付けの電気Znめっき鋼板(EG)に替えた。その後、コストダウンのために溶融Znめっき鋼板(GI)が採用されるようになり、現在に至っている。

2. 2 建材用めっき鋼板

工場や倉庫などの屋根や外壁材として、熔融 Al めっき鋼材や熔融 55 %Al-Zn めっき鋼材が使用されている。これらは表面に優れた保護性の Al_2O_3 皮膜が形成されるため、Zn めっき鋼板に比べ、優れた耐食性を有する。また、ステンレス鋼に Al や Zn をめっきした鋼材が開発され^{2)~4)}、高級屋根材などに使われ始めている。

一方、住宅用めっき鋼材としては、スチールハウスの構造躯体(柱、梁など)として、付着量の多い熔融 Zn めっきした軽量形鋼が使われている。スチールハウスは、木造のツーバイフォーの枠材をスチールに置きかえた住宅である。1990 年代の住宅基準法の改正により、構造躯体に板厚 1 mm 前後の熔融 Zn めっきした軽量形鋼が使用できるようになり、今後、スチールハウスの市場の拡大が期待される。最近、耐食性をさらに向上させるため Mg を 3 % 程度添加した熔融 Zn-Al-Mg 合金めっきも開発されている^{5),6)}。

また、文部科学省「元素戦略」プロジェクト「亜鉛に替わる熔融 Al 合金系めっきによる表面処理鋼板の開発(東工大 水流徹主査)」では、亜鉛に替わる Al-Si-Mg 系めっき鋼板の開発が、東工大、東北大、物質・材料開発機構の共同研究として進行中である¹⁾。亜鉛のクラーク数(0.004 %)は、Cr (0.02 %), Ni (0.01 %), Cu (0.01 %) に比べて小さく、可採年数が 22 年程度とされており、Zn 系めっきに替わるクラーク数の大きな金属によるめっきの開発が望まれる。現在までに、めっき膜自体の耐食性および下地鋼板に対する犠牲防食特性の両面から、Al-Mg₂Si 擬共晶組成が最適であること、既存の Zn 系めっき鋼板と同等あるいはそれ以上の性能を有することを明らかにしており、Zn めっき鋼板の代替として将来期待される。

3. 防食機構解明の取り組み

新しい高耐食性めっき鋼板の開発には、既存のめっきの防食機構を解明することが重要である。国内において過去 10 年間、産学官が連携して、めっき鋼板の防錆機構に関する活発な議論が行われた。日本鉄鋼協会の「材料の組織と特性部会」では、研究会を発足させ、Zn 系めっき鋼板の防錆機構解明を目的に共同研究を実施した。これら研究会において、メーカー各社に蓄積されていた知識が産学官で共有され、Zn 系めっき鋼板の解明すべき防錆機構に関する検討事項が絞られた。以下に両研究会における活動を簡単に紹介する。

2001 ~ 2004 年度「表面処理鋼板の防錆機構解明及び寿命設計研究会(東工大 水流徹主査)」⁷⁾では、7 大学、1 独立行政法人および鋼材メーカーが参加し、表面処理鋼板における腐食生成物の役割と腐食環境の評価技術に焦点を当て、腐食生成物の生成機構、物性、機能などについての基礎的な研究が行われ、腐食生成物の生成条件、組成あるいは半導体特性、化学的安定性などを明らかにした。また、腐食生成物による鋼材の防錆作用とその機構について、 Zn^{2+} およびいくつかの金属イオンの防錆効果を明らかにした。今後、これらの成果は、省資源・省エネルギー・リサイクル性などを考慮に入れた新たな表面処理鋼板の開発における指針になるものと思われる。表面処理鋼板の寿命評価・寿命設計に関しては、材料

が暴される環境の腐食性の評価技術とモニタリング技術に関して大きな進展が得られ、寿命評価と寿命設計に対する新たな確実な手法を確立した⁷⁾。

2005 ~ 2008 年度「建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明及び寿命予測研究会(NIMS 篠原正主査)」⁸⁾では、55 %Al-Zn 合金めっき塗装鋼板を中心に Zn めっき塗装鋼板を対象材料として、切断端面での腐食機構および寿命予測に関する体系的研究が行われた。この研究会は 10 大学と 1 独立行政法人が研究を実施し、8 鋼板メーカーが協力する体制で行われた。研究の内容は、長期暴露した 55 %Al-Zn 合金めっき塗装鋼板および Zn めっき塗装鋼板の断面観察や電気化学的評価、また、新しい試験片の促進試験により、両めっき塗装鋼板の端面腐食機構の違いを明らかにした。さらにプライマー中に含まれるクロメートによる防錆効果についても検討し、次世代のクロメートフリー塗装鋼板の設計指針を提示した。

次節では、これらの研究会で得られた知見を含めて、Zn と Zn 系めっき鋼板の腐食現象について概説する。

4. Zn 系めっき鋼板の腐食劣化

4. 1 亜鉛の腐食

4. 1. 1 平衡論的解釈

Zn の標準電極電位($E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 V$)は $Fe(E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.440 V)$ に比べ約 0.3 V 低い。このため、酸性溶液中での腐食速度は、Zn のほうが大きい。例えば、25 °C の 0.5 M 硫酸溶液中での Zn の腐食減量(24 h)は約 60 mg/cm²、Fe は約 5 mg/cm² となり、Zn のほうが一桁以上大きい。

一方、大気環境に暴露された Zn と Fe の腐食速度は、Zn のほうが小さいことが知られている。図 2 は、種々の大気環境に 2 年間暴露された Zn と Fe (鋼)の腐食減量の比較である。これは米国とカナダにおける 48 か所での暴露試験の結果である⁹⁾。図中の点線が Zn と鋼の腐食量が等しいラインである。すべての測定点が点線より下にあることがわかる。暴露試験は鋼の平均腐食速度で最大 400 倍異なる環境において行われたが、そのすべての環境で Zn の腐食速度は鋼の 1/10 ~

図 2 米国およびカナダの 48 ヶ所の大気環境に 2 年間暴露された Zn と Fe (鋼)の腐食減量の比較⁹⁾

1/100 である。

酸性環境と中性環境での両者の腐食挙動の違いは、腐食生成物皮膜の有無により説明される。25℃におけるZnの電位-pH図¹⁰⁾を図3に示す。比較のため、Feの電位-pH図¹⁰⁾を図4に示す。熱力学的観点からは、ZnとFeともに中性環境では水酸化物(酸化物)皮膜が安定である。一方、酸性環境では、両者ともに皮膜は形成されず、それぞれのイオンの安定領域となる。このことから、酸性環境では標準電極電位の順列どおりの腐食速度を示す。一方、中性環境で逆転するのは腐食生成物皮膜の形成に起因するものと考えられる。

そこで、Znの腐食生成物に関して、もう少し詳細に安定性を見てみよう。Pourbaixが集大成した電位-pH図¹⁰⁾に書き込まれているZnの腐食生成物は、図3に示したように、

図3 Znの電位-pH図(25℃)¹⁰⁾
(すべてのイオンの活量を 10^{-6} とした。)

図4 Feの電位-pH図(25℃)¹⁰⁾
(すべてのイオンの活量を 10^{-6} とした。)

Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , HZnO_2^- , ZnO_2^{2-} であるが、一般大気環境に暴露された場合には、Znの炭酸塩や塩基性炭酸塩、海浜大気環境では塩化物や塩基性塩化物なども一緒に検出される場合が多く、それらの皮膜が高耐食性の要因であるとも言われている。

図5は炭酸塩(ZnCO_3)、塩基性炭酸塩($\text{ZnCO}_3\text{Zn}(\text{OH})_2$)を含む電位-pH図を示す¹¹⁾。図中、Znの安定領域に、それぞれの炭酸の安定領域が、酸性側で H_2CO_3 、中性で HCO_3^- 、アルカリ性側で CO_3^{2-} と、重ねて書き込まれている。炭酸は、空気中の炭酸ガスが水に溶解することにより形成されるため、亜鉛の炭酸塩類は、大気腐食環境で最も一般的な腐食生成物となる。

ここで、炭酸塩系の腐食生成物とZnOの安定領域を比較してみよう。 $\text{Zn}^{2+}/\text{ZnCO}_3$ の境界線はpH 6.1で、 $\text{Zn}^{2+}/\text{ZnO}$ の境界線はpH 7.5となり、 ZnCO_3 皮膜がZnOより低pH側まで安定である。また、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ は、pH 7.2~9.1の範囲で安定となり、ZnOより多少ではあるが低pH側まで安定となる。これらの炭酸塩系を含めた腐食生成物の熱力学的な安定性は、酸性側からアルカリ性側にかけて、 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{HZnO}_2^-$ となる。特に、中性大気環境では、ZnO(あるいは $\text{Zn}(\text{OH})_2$)に加え、 ZnCO_3 や $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ の炭酸塩系腐食生成物が混在することが予想され、これらが耐食性に及ぼす役割が重要である。

一方、海浜大気環境では、炭酸塩系だけでなく、塩化物系の腐食生成物が形成される。縦軸に塩化物イオンの活量の対数を、横軸にpHをとったZnの等温平衡図を図6に示す¹²⁾。ここでは、 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ の境界線を実線で、 $\text{ZnO}/\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ の境界線を破線で示している。中性環境で、塩基性の塩化物塩($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$)が、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO より安定であることがわかる。実塩化物環境に暴露されたZnの腐食生成物には、これらの塩基性塩化物塩とZnの水酸化物あるいは酸化物が混在することが知られている。

4. 1. 2 速度論的解釈

腐食反応は、金属材料のアノード溶解(あるいはそれに引き続き起こる酸化物形成)と環境中の酸化剤の還元反応の組み合わせにより進行する。そして、自然腐食では、それらの

図5 炭酸塩系腐食生成物を含む亜鉛の電位-pH図(25℃)¹¹⁾
(すべてのイオンの活量を 10^{-4} 、炭酸の総量を 10^{-2} とした。)

速度が等しい状態で進行するため、両者のうち遅い方が腐食速度を決定することになる。ここでは、FeとZnの腐食反応を、アノード反応とカソード反応に別けて述べる。

Feのアノード溶解に関しては、数多くの報告がある。酸性溶液および中性の塩化物溶液中でのFeの電流-電位曲線には明確なTafel領域があらわれ、その勾配は40 mV/decadeであることが知られている^{13),14)}。また、その勾配から、Feのアノード溶解は、Bockris機構により説明されている¹³⁾。一方、Znのアノード溶解に関しても多くの報告があるが、その多くは電池の分野で行われたもので、アルカリ性溶液中でのものが多い。酸性から中性での報告を表1に示す。

Bockris機構で説明される40 mVに比べると、そのTafel勾配は小さい値をとる傾向がある。Tafel勾配は、 $2.030RT/aF$ (a : 電荷移動係数) で表されることから、30 mVの勾配は、 $2.030RT/2F = 60 \text{ mV}$ (25℃) から、 $a = 2$ となり、これは反応が可逆であることを意味し、Znのアノード溶解が電荷移動律速ではなく、Znイオンの脱離拡散律速になっている可能性を示唆するものである。Znのアノード分極曲線を中性のNaCl水溶液中で測定すると、印加した電圧に対してアノード電流は急激に立ち上がる。すなわち、過電圧が極めて小さくなる。結果として、小さなTafel勾配を与える。実際に30 mV以下になることもしばしばあるが、このように小さいTafel勾配は、一般的な溶解機構では説明し難い。溶解

図6 塩化物系腐食生成物を含む亜鉛の等温平衡図(25℃)¹²⁾
 $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6}$

表1 酸性および中性溶液中での亜鉛のアノード溶解
 $(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-)$ のTafel勾配

溶 液	Tafel 勾配 (mV/decade)	文 献
1M HCl	25	15)
1M H ₂ SO ₄	42	15)
0.1M Na ₂ SO ₄ (pH 1.5)	30	16)
1M NaCl (pH 3.8)	25	17)
1M Na ₂ SO ₄ (pH 3.8)	38	17)
0.1M NaCl (pH 5.3)	30	15), 18)

メカニズムはいずれにせよ、中性環境において、Znは、Alと異なり、不働態化によりアノード溶解反応が著しく抑制されることはない。

次に、Zn表面上でのカソード反応速度を考えてみよう。pH 4以下の酸性環境では、腐食反応を起こす酸化剤は、主にH⁺となる。Zn上での水素の還元反応機構に関しては、酸性からアルカリ性まで広いpH領域で研究が行われ、そのTafel勾配は、120 mVと報告されているものが多い^{15),19)~22)}。この値は、他の金属でも報告されている値であり、H⁺の還元反応では最も一般的である。また、Zn表面上での、この反応の交換電流密度は、酸性溶液中で $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ と報告されている^{19)~21)}。他の金属と比較すると、例えば、Feで $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、Niで $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であり、Zn上でのH⁺の還元速度はかなり遅いことがわかる¹⁹⁾。

中性からアルカリ性環境では、腐食反応の酸化剤はO₂となる。Zn上のO₂の還元機構もH⁺と同様に、多くの研究報告がある^{23)~26)}。一般的に、酸素の還元反応は、次式で表すように、過酸化物を中間体として、2段階で起こることが知られている。

例えば、燃料電池の酸素極の触媒にも使用されるPtの場合には、2段階目の反応が速いため、式(1)、(2)は連続的に起こり、見かけ上、1段で還元が終了する。一方、Auの場合には、2段階目の反応が遅く、酸素の還元曲線を測定すると、2段階となる。Zn上でも2つの還元波が観察され、Au同様、2段階目が遅いことが知られている^{23)~26)}。図7にはZn上での酸素還元波を示す²⁶⁾。これらは中性の0.05 M NaCl水溶液中で回転電極により測定したものである。酸素の還元が1段階(4電子反応)で起きるか2段階(2電子反応)で起きるかは、中間体であるH₂O₂(中性)あるいはHO₂⁻(アルカリ性)の安定性によるため、電極の種類だけでなく、溶液のpHあるいはアニオンにも大きく依存することが知られている。図7の亜鉛上での還元曲線には、研磨直後(実際には薄い酸化皮膜は存在)に測定したものと、この溶液内に浸漬し、600 rpmで1.8 ks間、回転させながら腐食した後に測定したものを一緒に示す。1段階目、2段階目の限界電流値は、回転速度の1/2

図7 0.05 M NaCl水溶液中で回転電極により測定した亜鉛電極上の酸素の還元曲線(25℃)²⁶⁾

電位走査速度: $5 \times 10^{-4} \text{ V/s}$, 回転速度: 600 rpm,
 黒: 研磨直後, 白: 同溶液中で1.8 ks腐食

乗に比例することから、両電極ともに溶液内の酸素の拡散過程が律速している。また、回転リング・ディスク電極により、1段階目で過酸化水素が検出され、2段階目に入ると検出されないことが確認されている。さらに、重要なことは、研磨直後のZnよりも腐食生成物を有するZnのほうが、1段階目の反応が抑制されていることである。これは腐食生成物の影響である。ただし、2段階目の限界電流値は、両者で変わらないこと、2段階目の限界電流値から計算される酸素の拡散係数は、 $3.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、報告されている値とほぼ一致する。一方、Feのカソード分極曲線を中性のNaCl溶液で測定すると、1段階の酸素の拡散限界電流があらわれ¹⁴⁾、Fe上での酸素の還元反応は十分速いものと考えられる。以上、Znの大気環境での腐食速度がFeよりも小さい理由は、腐食生成物によるアノード反応の抑制より、むしろカソード反応の抑制効果であると考えられる。さらに、Feは乾湿繰り返し環境では、乾燥過程でFe(II)の酸化物がFe(III)の酸化物に酸化され、引き続き起こる湿潤過程でこれが酸化剤となるため、大気腐食では、乾湿繰り返しにより腐食が加速されることが知られている²⁷⁾。これもFeの大気腐食速度が他の金属に比べ大きいことの理由の一つであるかも知れない。

4. 2 Zn系めっき鋼板の耐食性と犠牲防食特性

図8は、北米を走行した実車の最大侵食深さの変化である²⁸⁾。Znめっき鋼板の劣化過程は $\tau_1 \sim \tau_4$ に分類される。すなわち、 τ_1 はZnめっき層で鋼全面が覆われている期間、 τ_2 は部分的にめっき層が消失し下地鋼板が露出されている期間で、ここではZnの犠牲防食作用により下地鋼板の腐食が抑えられている。 τ_3 はめっき層が全面的に消失し、亜鉛の腐食生成物により下地鋼板が防食されている期間である。最後に τ_4 は、Znによる防食作用が消失し、下地鋼板の腐食が開始する期間である。 τ_3 の期間の存在は、実験室内での乾湿繰り返し試験と交流法による腐食モニタリングでも確認されている²⁹⁾。また、 τ_3 の期間における、Znの腐食生成物から溶出するZnイオンのインヒビター効果についても研究会において見出されている⁷⁾。

高耐食性めっき鋼板は、めっき膜自体の耐食性は勿論、下地鋼板に対する犠牲防食性も要求される。これらの特性はトレードオフの関係にあることが多い。すなわち、めっき膜に

図8 Znめっき鋼板の腐食の進行過程(北米において実車で計測)²⁸⁾

τ_1 : Znめっきの腐食期間、 τ_2 : Znによる犠牲陽極防食期間、 τ_3 : 亜鉛腐食生成物による防食期間、 τ_4 : 下地鋼板の腐食期間

傷が付き下地鋼板が露出した箇所あるいは切断端面では、下地鋼板の防食のために、めっき金属がアノードとして働き、犠牲になって溶出しなければならない。高耐食性めっきは、一般に腐食しにくいので、犠牲防食作用が弱いのが一般的である。Alめっき鋼板などは、その典型的な例である。Znめっきが優れているのは、めっき膜としての耐食性は腐食生成物によるカソード反応の抑制作用により発現すること、そして鋼とガルバニック対が形成されると、犠牲防食のためのアノード反応を十分供給できることである。

5. おわりに

高耐食性めっき鋼板の開発動向と最近の防錆発現機構に関する取り組み、そして、ZnおよびZnめっき鋼板の腐食機構に関するこれまでの知見について述べたが、表面処理鋼板には、さらに化成処理や塗装の過程があり、防錆機構はより複雑である。今後、ますます資源、エネルギー、環境を考慮した高耐食性表面処理鋼板の開発が求められる中、産学官が連携した体制での研究開発が期待される。

(Received November 9, 2010)

文 献

- 1) 文部科学省「元素戦略」プロジェクト、亜鉛に替わる溶融Al合金系めっきによる表面処理鋼板の開発、<http://al-coating.jp/>.
- 2) 吉崎布貴男, 三吉泰史, 服部保徳, 安藤敦司; 第20回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.121 (2000).
- 3) 山口伸一, 真木 純, 大森隆之; 第20回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.125 (2000).
- 4) H. Kawaguchi, K. Watanabe and T. Kittaka; *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **42**, 55 (1998).
- 5) A. Komatsu, H. Izutani, T. Tsujimura, A. Andoh and T. Kittaka; *Tetsu-to-Hagane*, **86**, 534 (2000).
- 6) M. Kurosaki, Y. Morimoto, A. Takahashi and K. Nishimura; *CAMP-ISIJ*, **14**, 717 (2001).
- 7) 表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書(日本鉄鋼協会, 2005).
- 8) 建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明及び寿命予測研究会報告書(日本鉄鋼協会, 2009).
- 9) X. G. Zhang; *Corrosion and Electro-chemistry of Zinc* p.246 (Plenum Press, 1996). Corrosiveness of various atmospheric test sites as measured by specimens of steel and zinc, in *Metal Corrosion in the Atmosphere*, STP 435, p.360 (American Society for Testing and Materials, 1968).
- 10) M. Pourbaix; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* 2nd ed. (National Association of Corrosion Engineers, 1974).
- 11) D. C. W. Kannangara and B. E. Conway; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 894 (1987).
- 12) 林 公隆, 辻川茂男; 材料と環境, **50**, 292 (2001).
- 13) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy; *Modern Electrochemistry-2* (Plenum Press).
- 14) 西方 篤; 電気化学, **67**, 879 (1999).
- 15) N. S. Berke and J. J. Friel; *STP* 866, 143, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1985).
- 16) M. Gmytryk and J. Sedzimir; *Corros. Sci.*, **7**, 683 (1967).
- 17) L. M. Baugh; *Electrochim. Acta*, **24**, 657 (1979).
- 18) G. W. Walter; *Corros. Sci.*, **16**, 573 (1976).

- 19) H. Kita ; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1095 (1966).
- 20) A. J. Bard (ed.) ; *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. IX, Part A (Marcel Dekker, 1982).
- 21) M. Gmytryk and J. Sedzimir; *Corros. Sci.*, **7**, 683 (1967).
- 22) L. M. Baugh; *Electrochim. Acta*, **24**, 669 (1979).
- 23) C. Deslousis, M. Duprat and C. Tulet-Tournillon ; *J. Electroanal. Chem.*, **181**, 119 (1984).
- 24) K. G. Boto and L. F. G. Williams ; *J. Electroanal. Chem.*, **77**, 1 (1977).
- 25) M. R. Tarasevich, A. Sadkoesky and E. Yeager ; *Oxygen Electrochemistry*, in comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol.7, B. E. Conway (eds.), p.301 (Plenum Press,)
- 26) A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru ; *J. Electroanal. Chem.*, **585**, 142 (2005), 西方 篤, A. P. Yadav, 水流 徹 ; 日本鉄鋼協会第146回秋季講演大会論文集, 1265 (2003).
- 27) U. R. Evans ; *Nature*, **206**, 980 (1965), U. R. Evans ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **37**, 1 (1960). D. Gilroy and J. E. O. Mayne ; *Br. Corros. J.*, **1**, 102 (1965), U.R. Evans ; *Corros. Sci.*, **9**, 813 (1969).
- 28) S. Fujita ; *Proc. GALVATECH '98*, ISIJ, 686 (1998).
- 29) A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru ; *Corros. Sci.*, **46**, 361 (2004).
- ~~~~~