

アルミニウムの腐食のおはなし その8

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum Ⅷ

島田 隆登志
Takatoshi Shimada大谷 良行
Yoshiyuki Oya兒島 洋一
Yoichi Kojima

1. はじめに

アルミニウムは、身近な家庭用品から、車両、船舶、航空機などの輸送機器に至るまで多種多様な用途で使用されている。こうした用途ごとに必要とされる特性は異なるため、より多くの用途に対応するべく、“複合化”によりアルミニウムに様々な特性が付加されている場合が多い。ここでの複合化には、他の金属、プラスチック、セラミックスなどを組み合わせた文字どおりの一般的な“複合材料”から元素を固溶した母相に化合物が分布した“アルミニウム合金”までの幅広い意味をもたせている。複合化は、機械的特性を用途に整合させるのみならず、使用環境における腐食挙動・耐食性にも様々な特徴を与える¹⁾。複合化された材料を構成する各物質の電気化学特性を知ることは、その材料の腐食挙動を理解する上での道標となる。たとえば異種金属接触腐食事例の解析において、まず当該する各金属の電気化学特性を問題とするのは周知のとおりである。しかしながら、アルミニウム合金はもとより、アルミニウム基複合材料においても、それらを構成する各物質は微細に分散していることが多い。しかるに各々の電気化学特性を検討しようにもなかなか手が出せず、はがゆい思いをすることは少なくない。このはがゆさを解消する手法の1つとして微小電極法がある。“おはなし その8”では、微小電極法を用いてアルミニウム基複合材料を電気化学的に検討した例を紹介する。

2. 微小電極法

一般的なマクロサイズ電極を用いた電気化学測定法では、試料の測定面積は1 cm²程度であり、この測定エリア内の平均的特性を得ることができる。これに対して微小電極法では、試料の測定サイズは約100 μm以下であり、材料を構成する微細な物質の電気化学特性を得ることができる。微小領域を測定する方法は、試料自身の微小化とプローブの微小化との2つに分類できる²⁾。試料

自身を微小化するために、人の手により高精度にμmオーダーの反応領域を残してマスキングするのは、米粒に文字を書くのに匹敵する手先の器用さが要求される。そのため、フォトレジストなどにより反応領域を残してマスキングする方法が用いられる³⁾が、時間を浪費してしまう。時間の節約という点で、μmオーダーの反応領域における電気化学測定には、微小化したプローブを用いたほうが好適であるのは、直感的に理解していただけると思う。

プローブ型の微小電極法であるLuggin-Harber管を利用してセル中に2つの照合電極を設置し、1つの照合電極が組み込まれたプローブで試料表面上を走査する走査型照合電極法(scanning reference electrode technique : SRET)、および試料上の微小プローブを垂直振動させる走査型振動電極法(scanning vibration electrode technique : SVET)は、水溶液環境中における試料表面の電位分布を与えてくれる^{4),5)}。また、非接触型のプローブを走査させる走査型ケルビンプローブ法(scanning kelvin probe : SKP)は、通常の浸漬型照合電極の使用が困難な水膜環境下における試料表面の電位分布をもたらしてくれる⁶⁾。試料電極表面と微小プローブ電極のファラデー反応電流として検出・利用する走査型電気化学顕微鏡(scanning electrochemical microscope : SECM)は、電位分布に加えて電流分布も与えてくれる⁷⁾⁻¹⁰⁾。さらに、反応領域部分のみに液滴を形成させるキャピラリセル法は、自然電位測定、定電位分極、動電位分極、サイクリックボルタンメトリーなど通常のマクロサイズ電極における電気化学測定のすべてを行うことができ、局所領域における電気化学特性を知ることができる。たとえばキャピラリセル法によりステンレス鋼表面における孔食の発生は、MnS/マトリックスの境界部におけるマトリックスの優先溶解に関係することが見出されている¹¹⁾。

本稿では、上記の微小電極法全ての有用性を紹介するには不十分であるため、キャピラリセル法およびSECMのアルミニウムへの適用例に焦点を絞らせていただきたい。

3. キャピラリセル法

3.1 キャピラリセルの概要

ここで紹介するキャピラリは、先端開口部の内径が1 mm以下のガラスなどでできた小径管である。キャピラリそのものは、三電極系電気化学セルの照合電極に組み合わされる Luggin-Harber 管に代表されるように100年以上前から利用されているが、キャピラリ自身が電気化学セルとして利用されるようになったのは、1990年代後半からである^{12), 13)}。キャピラリセルの概略を図1に示す。ここで用いられるキャピラリは、試料電極表面に電解質溶液を供給するための配管、電解質溶液を保持するセル構造体の一部、および試料表面の微小領域を試料電極として限定するシールとしての三役を担っている。これらは、キャピラリ先端/試料電極の構造から、メニスカス型とガスケット型の2つに大別できる¹⁴⁾。

メニスカス型は、キャピラリ先端を表面から一定の距離を隔てて配置し、試料とキャピラリとの間に微小な液滴を形成することから、微小液滴セルとも呼ばれる。この型において、キャピラリ先端および試料表面に対する溶液の濡れ性、キャピラリ接近距離、液滴量が液滴形状およびサイズを決定するため、電極面積を一定に保持することが比較的困難である。しかしながら、キャピラリ先端が試料表面と非接触であるため、試料表面方向に走査しやすい利点を持つ。一方、ガスケット型は、キャピラリ先端と試料が接触しているため、セルは接触部の内側に形成される。キャピラリ先端にはシリコンなどの弾性体が塗布されている。キャピラリ先端を押し付ける角度や荷重にさえ注意すれば、電極面積の再現が容易である。しかしながら、測定の都度、試料表面部位に微小セルを形成する必要があるため、走査性は比較的低い。

これらのキャピラリセルを用いることにより、試料の

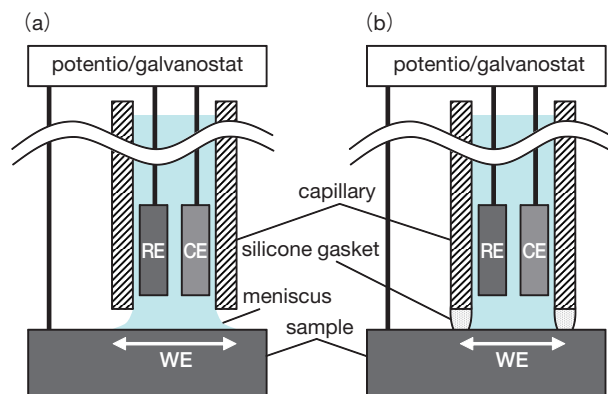


図1 キャピラリセルの模式図。(a) メニスカス型、(b) ガスケット型

Fig. 1 Schematic illustration of capillary cells. (a) meniscus type, (b) gasket type.

局所的な電気化学的情報を得るのみならず、次の利点もある¹⁵⁾。

- (a) 測定部分のみが溶液に露出するため、測定部分以外は清浄な表面が維持される。
- (b) 電解液の量がわずかである。
- (c) 溶液をフローさせることが可能である^{16), 17)}。

この他の様々な利点の詳細は、他の文献^{2), 15)-18)}をご参照されたい。3.2.節以降では、適用例を紹介する。

3.2 ノイズ解析

直径40 μm のガスケット型キャピラリセルにより測定した0.1 M NaCl水溶液中における η -MgZn₂相を含むAA7010-T76の分極曲線を図2に示す¹⁹⁾。図2(a)において、-0.05 ~ 0.85 Vで不動態保持電流密度が観測され、それ以上貴な電位で孔食による急激な電流増加が観測される。一見なんの変哲もない分極曲線で、わざわざキャピラリセルで測定する意味を疑いたくなるが、拡大して見ることによりキャピラリセルの威力が発現する。図2(a)中に破線の四角形で示した不動態領域の拡大図を図2(b)に示す。なお、図2(b)の横軸は電流密度ではなく電流であることに注意されたい。複数見える電流ピークは、自然電位(=-0.78 V)²⁰⁾が卑である η -MgZn₂相の溶解

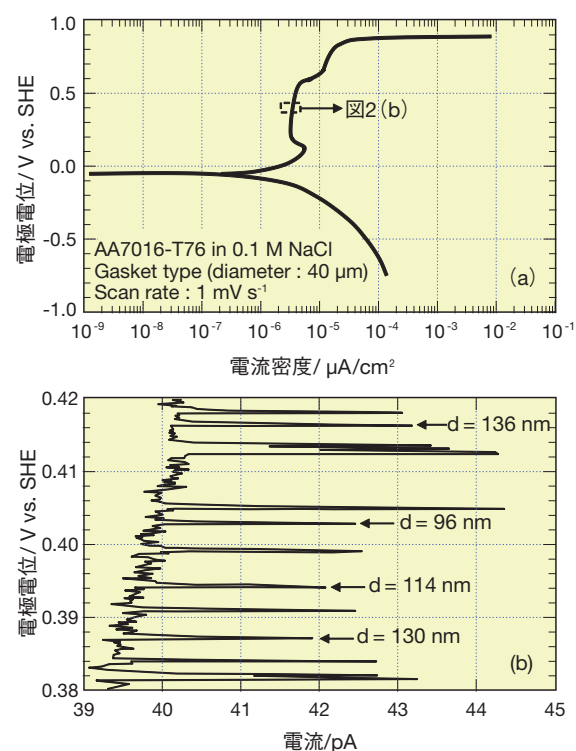


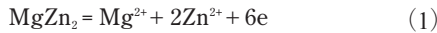
図2 (a) ガスケット型キャピラリセル(直径: 40 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中における η -MgZn₂相を含むAA7010-T76の分極曲線。(b) 図2(a)の部分拡大図

Fig. 2 Polarization curve of AA7010-T76 containing η -MgZn₂ phase in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 40 μm). (b) Partial enlargement of Fig. 2(a).

に対応するものとして次の仮定①～④を設ける。

①個々のMgZn₂粒子の溶解は、すべて個々の電流ピークに対応する。

②MgZn₂は次式で溶解する。



③MgZn₂の原子数密度は $9.9 \times 10^{21} \text{ atoms cm}^{-3}$ である²¹⁾。

④MgZn₂はアスペクト3:1の回転楕円体である¹⁹⁾。

1つの電流ピークの電気量 ΔQ は、ピーク高さ ΔI およびピーク幅 Δt から次式で求められ、

$$\Delta Q = \frac{1}{2} \Delta I \Delta t \quad (2)$$

仮定①より、 ΔQ は一つのMgZn₂粒子のアノード反応を内容とする。

仮定②より、MgZn₂のそれぞれの原子のアノード反応が2電子反応であるから、 ΔQ と電気素量 e からアノード溶解した原子数 N が次式より求められ、

$$N = \frac{\Delta Q}{2e} \quad (3)$$

仮定③より原子体積は約 $1 \text{ nm}^3/10$ 原子で、溶解したMgZn₂粒子の体積 V_{MgZn_2} が次式より得られる。

$$V_{\text{MgZn}_2} = \frac{1 \text{ nm}^3}{10} N \quad (4)$$

仮定④よりMgZn₂粒子の長軸方向における直径 d は次式で表される。

$$d = \sqrt[3]{6V_{\text{MgZn}_2}} \quad (5)$$

測定できる最小 ΔI を0.1~0.2 pAとすると、これに対応して検出できる最小の d は50 nm ($\Delta I \approx 0.14 \text{ pA}$)程度になる。図2 (b) 中のいくつかのピークについて、上記の式(2)~(5)より求められた d を図中に示す。これらの d は100 ~ 150 nm程度であり、TEMで観察される粒子径²²⁾とほぼ一致する。同様の解析を 1 cm^2 のマクロサイズ電極で行った場合を考える。図2 (a) における不働態保持電流は数 μA になる。 ΔI の検出限界を100 nAとすると、検出できる最小の d は4.5 μm 程度となり、nmサイズの粒子は計測できないことを意味する。キャピラリセルを用いて電極サイズを μm オーダーに微小化することにより、nmオーダーの極微小の化合物が“電気化学的に見える”ようになる。

3.3 腐食電位分布

溶液をフローできる直径200 μm のメニスカス型キャピラリセルを用いて、ろう付け加熱後のAA4045/AA3003/AA7072クラッド材の板厚方向の腐食電位分布を測定した結果を図3に示す²³⁾。用いた電解液は酢酸(CH_3COOH)でpH3に調整した0.526 M NaCl水溶液である。AA4045部分では-0.47 V、AA3003部分では約

-0.5 Vである。犠牲材となるAA7072表面では-0.59 Vの腐食電位が、心材に向かうとともに貴化する。一般的に、アルミニウム合金クラッド材における犠牲材の犠牲防食効果は、深さ方向の電位分布に対応する。この深さ方向の腐食電位分布をマクロサイズ電極を用いて測定するには、数十回のエッチングあるいは研磨と電位測定とを繰り返さねばならないが、キャピラリセルを用いることによって、こうした時間と手間を省くことができる。

直径100 μm のガスケット型キャピラリセルを用いて測定した、酢酸緩衝溶液(pH5.9)中における摩擦圧着された6000系アルミニウム合金/非合金鋼の腐食電位分布を図4に示す²⁴⁾。横軸は接合面を基準(= 0)とし、正の値がアルミニウム合金側、負の値が鋼側である。アルミニウム合金側において、接合面に向かうに連れて電位が貴化し、接合面よりもアルミニウム合金側において、局所的に電位が卑になる部分が見られる。一方、鋼では、場所に依存せずほぼ同程度の腐食電位になる。アルミニウム合金と鋼を摩擦圧着した場合、Fe-Al系化合物が形成される^{25), 26)}。これらの化合物は、接合面より100 μm 以内の領域に形成される²⁷⁾が、アルミニウム合金側で電位が卑になる部分は、接合面から300 μm 程度離れた部分である。そのため、アルミニウム合金側における局所的な電位の卑化は、摩擦圧着によって生じた熱が大きく影響するものと考えられる²⁴⁾。このように、接合による熱影響部の電気化学特性を検討するのにも、キャピラリセルは有用である。

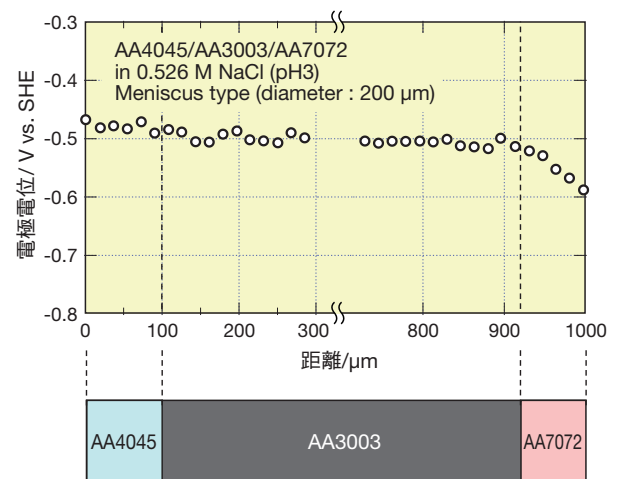


図3 溶液をフローできるメニスカス型キャピラリセル(直径: 200 μm)により測定した0.526 M NaCl水溶液(pH3)中におけるろう付け加熱後のAA4045/AA3003/AA7072クラッドアルミニウム合金の板厚方向の腐食電位分布

Fig. 3 Corrosion potential profile at cross-section of AA4045/AA3003/AA7072 clad aluminum alloy after brazing heating in 0.526 M NaCl solution (pH3) using a meniscus type capillary cell (diameter : 200 μm) with the flowing electrolyte.

3.4 金属間化合物の電気化学特性

直径20～60 μm のガスケット型キャピラリーセルを用いて、0.1 M NaCl水溶液中におけるAA7075に関して、その代表的な化合物である MgZn_2 、 Mg_2Si 、 Al_3Fe 、 Al_2Cu 、および Al_2CuMg について測定した分極曲線を図5(a)～(c)に示す²⁰⁾。これらの各図にはAA7075のマトリックスの分極曲線もあわせて示す。AA7075マトリックスよりも卑な腐食電位を有する Mg_2Si と MgZn_2 とを比較してみる(図5(a))。 Mg_2Si の腐食電位は、 MgZn_2 よりも約0.3 V卑である。こうした腐食電位からは、

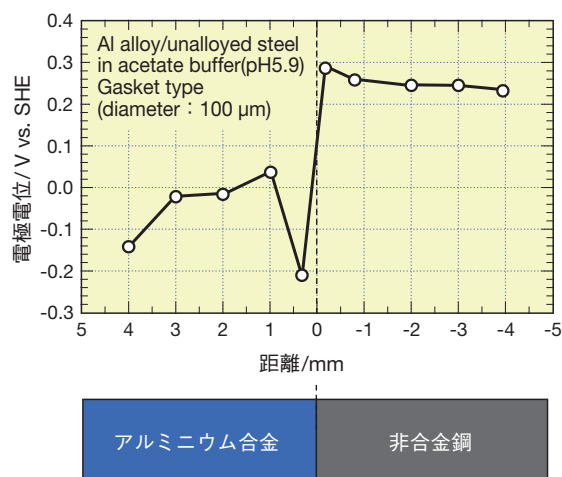


図4 ガスケット型キャピラリーセル(直径: 100 μm)により測定した酢酸緩衝溶液(pH5.9)中における摩擦圧着された6000系アルミニウム合金/非合金鋼の腐食電位分布

Fig. 4 Corrosion potential distribution of friction welded 6000 series aluminum alloy/unalloyed steel in acetate buffer solution (pH5.9) using a gasket type capillary cell (diameter: 100 μm).

Mg_2Si の方が MgZn_2 よりもアノード溶解が活発であるかのように思えるかもしれない。しかし、AA7075マトリックスの腐食電位付近のアノード分極曲線を見ると、 MgZn_2 のアノード電流密度は Mg_2Si よりも二桁以上大きい。この現象は、合金組成をもとに、腐食電位データ²⁷⁾を活用して類推するのは困難である。各化合物・固溶体の分極曲線を見て始めて考察でき、それらが当該金属に実際に分布しているものについて測定されたものであれば、考察の信頼性は確たるものとなる。次に、マトリックスよりも貴な腐食電位を有する Al_2Cu と Al_3Fe とを比較する(図5(b))。これらの貴な化合物はカソード反応の活性サイトになる²⁸⁾ため、孔食の発生および成長を促し²⁹⁾、カソード腐食を誘起しうる³⁰⁾。そのため、防食設計を考える上でこれらの化合物には、非常に注意が払われる。分極曲線にもどると、 Al_2Cu の腐食電位は Al_3Fe のそれよりも卑であるが、AA7075マトリックスの腐食電位付近におけるカソード電流密度は Al_2Cu の方が Al_3Fe よりも一桁近く大きい。図5(a)で見られたアノード反応の大小と同様に、自然電位の卑貴のみからではカソード電流の大小まで判断できないことを理解いただけたと思う。さらに、 Al_2CuMg については自然電位やその組成からでは予測できない特異な電気化学特性を示す(図5(c))。 Al_2CuMg はマトリックスよりも卑な腐食電位を示すが、孔食電位はマトリックスよりも非常に貴なため、カソードサイトになり得る。この分極挙動は、 Al_2CuMg においてAlとMgが選択的に溶解すること起因する^{31), 32)}。この選択溶解により、 Al_2CuMg は純Cuに近い組成になるため、純Cuとほぼ同等の孔食電位(0.211 V)になる。つまり、 Al_2CuMg の腐食挙動は経時変化するこ

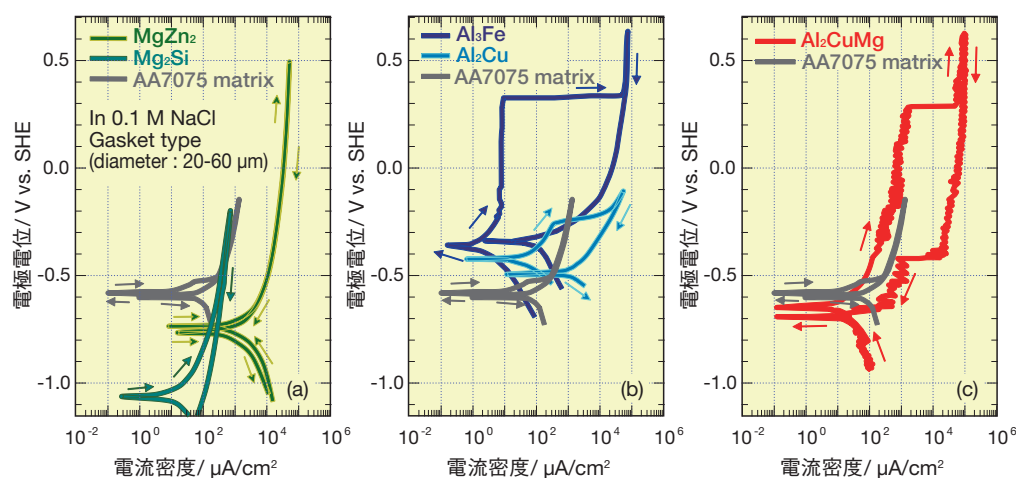


図5 ガスケット型キャピラリーセル(直径20～60 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中におけるAA7075に代表される各種化合物(MgZn_2 、 Mg_2Si 、 Al_3Fe 、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg)およびAA7075マトリックスの分極曲線

Fig. 5 Polarization curves of chemical compounds (MgZn_2 、 Mg_2Si 、 Al_3Fe 、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg , and AA7075 matrix) represented by AA7075 and AA7075 matrix in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 20-60 μm).

とを意味する。

N. Birbilisらによってまとめられたキャピラリセルを用いて測定した各種化合物の電気化学特性を図6に示す²⁰⁾。繰り返しになるが、自然電位の卑および貴という観点のみからでは、アノードおよびカソード電流密度の大きさを判断できず、電気化学的考察として不十分におわることが分かる。さらに、これらの値はある瞬間における電気化学特性を反映しているのみであり、AlCu₂Mgのように時間とともに電気化学特性が変化することは考慮されていないことに注意されたい。図6に示した電気化学特性は、アルミニウム合金中に存在する無数の化合物の一部であり、キャピラリセルの出番はこれからと思われる。

4. SECM

4.1 SECMの概要

SECMの装置構成を図7に示す。微小プローブ電極、試料電極、Pt対極および照合電極の四電極がバイポテンシオスタットに接続されている。微小プローブ電極は直径10 μm程度のPtなどの不溶性電極をガラスに封入し、端部を露出させた円形ディスク電極である。微小プローブ電極と試料電極の電極電位はそれぞれ独立に制御でき、試料電極が自然浸漬状態でも種々の電位に保持された場合でも観察できる。定電位保持された微小プローブ電極は試料電極表面との距離を数十μm程度の一定に保ちながら走査され、試料電極の電気化学反応に伴う生成物をファラデー電流として検出する。こうして試料電極表面の反応活性分布を測定できる。

アルミニウム合金表面のSECM観察原理を模式的に図8に示す。この図では、Al-Si合金試料電極が10 mM K₄[Fe(CN)₆]を添加した0.5%NaCl水溶液中において自然浸漬状態で腐食している。即ち、母相表面でAl→Al³⁺+3e⁻のアノード反応、Si上でO₂+2H₂O+4e⁻→4OH⁻およびFe³⁺+e⁻→Fe²⁺のカソード反応が起こっている。0.8 Vに保持された微小プローブ電極が走査され、試料電極表面のFe³⁺+e⁻→Fe²⁺のカソード反応が起こっているSiからなる場所にさしかかると、微小プローブ電極でFe²⁺→Fe³⁺+e⁻のアノード反応を内容とするファラデー電流が検出される。このときK₄[Fe(CN)₆]は、試料電極と微小プローブ電極との電流を仲立ちしており、こうした役割を担う電解液への添加剤はメディエータと呼ばれる。伏見らはこうしたメディエータを使わず、Si上の2H⁺+2e⁻→H₂のカソード反応のH₂を直接測定している³³⁾。これ以上のSECMの詳細は他報⁷⁾⁻¹⁰⁾を参照いただきたい。

4.2 測定例

測定例として、微小プローブを1次元的に走査して検出されたプローブ電流を図9に示す。供試材は、Al-1mass%Mn合金にCuを0, 0.5, または1.0mass%添加した各心材の片面にAl-7.5mass%Si合金をクラッドしたブレイジングシートを用い、2枚のシートのろう材面どうしを重ね合わせてろう付け加熱したものである。合わせ板のろう付け面を中心とした断面を4.1項と同じ電解液に晒し、微小プローブをろう付け面に垂直な方向に走査した。Cu添加量とともにプローブ電流は増大するが、その程度は心材よりもろう付部において顕著になっている。心材へのCu添加が、ろう付部の腐食速度の増大を

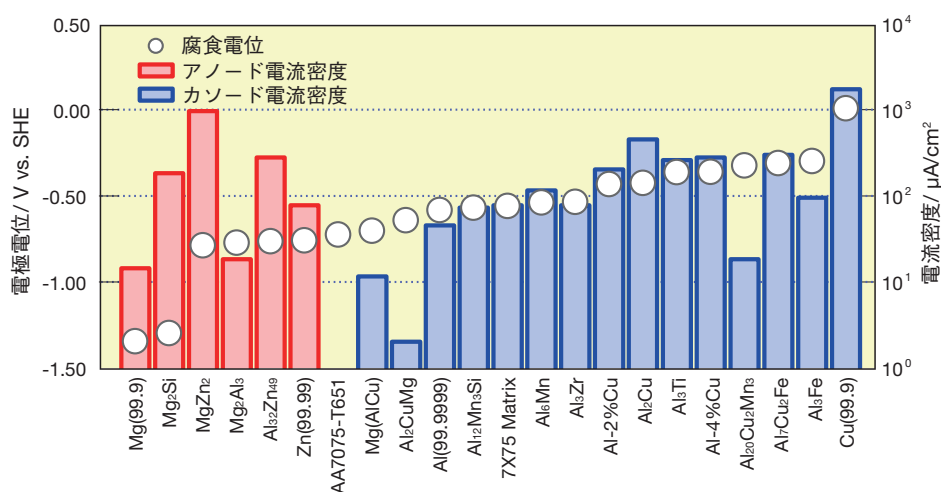


図6 ガasket型キャピラリセル(直径20～60 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中における各種化合物の電気化学特性(腐食電位およびAA7075-T61の腐食電位における電流密度)

Fig. 6 Electrochemical properties (corrosion potential and current density at corrosion potential of AA7075-T61) of chemical compounds in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 20-60 μm).

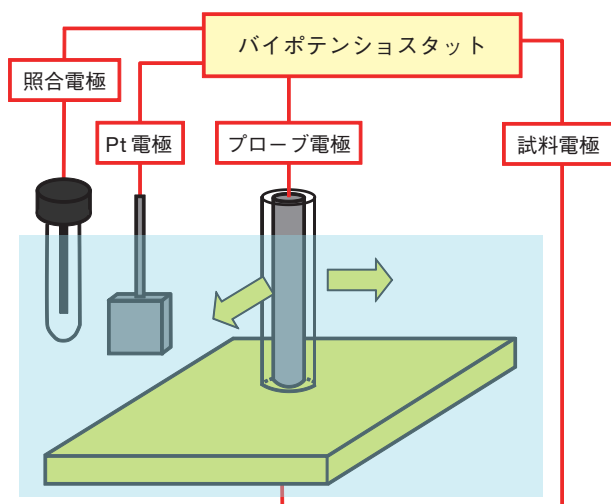
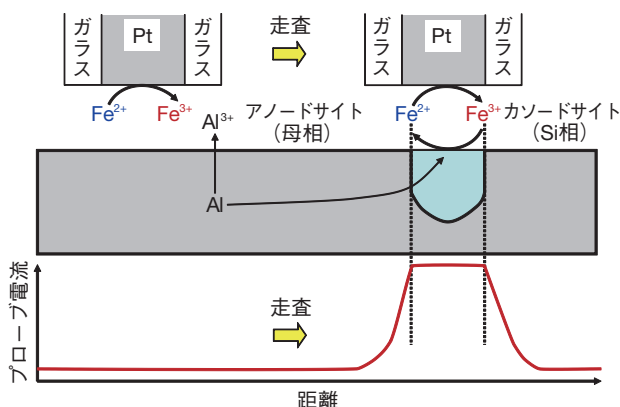


図7 SECMの模式図

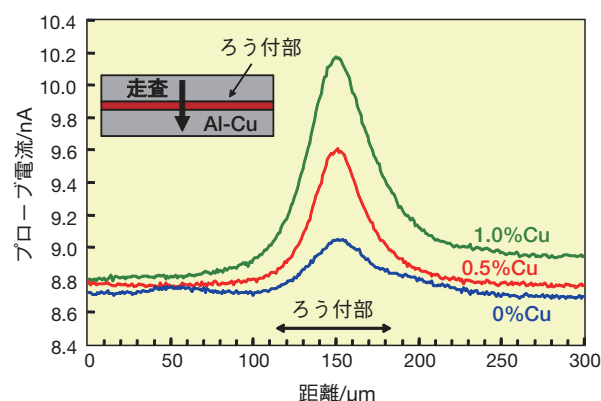
Fig. 7 Schematic illustration of SECM system.

図8 0.5%NaCl + 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液中におけるAl-Si合金表面とSECMの微小プローブ電極表面の電気化学反応。 $K_4[Fe(CN)_6]$ はメディエータ。Fig. 8 Electrochemical reactions on surface of Al-Si alloy and microprobe electrode in 0.5%NaCl + 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ solution. $K_4[Fe(CN)_6]$ is used as a mediator.

誘引することが*in-situ*測定で示されている。この他に、Al-Si合金のSi相上におけるカソード反応³⁴⁾、AA2024の金属間化合物上における溶存酸素の還元反応³⁵⁾、純Al (99.45%および99.9995%)上に形成される自然酸化皮膜の欠陥の検出³⁶⁾、金属間化合物の溶解反応^{37), 38)}、アルミニウム上に塗布された導電ポリマおよび金属リッチプライマの防食作用^{39), 40)}などについて検討されており、局部腐食の発生あるいは成長に関係付けられている。

5. おわりに

キャピラリセルおよびSECMが腐食・防食分野に利用されて約20年経過する。しかしながら、そのセルの作製や測定方法は紙面だけでは伝えきれないノウハウによ

図9 0.5%NaCl + 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液中におけるAl-1mass%Mn-Cu/Al-7.5mass%Siアルミニウムクラッド材のろう付け部のSECMの微小プローブ電流Fig. 9 SECM probe current on brazed area of Al-1mass%Mn-Cu/Al-7.5mass%Si clad aluminum alloy in 0.5%NaCl + 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ solution.

るところが多く、先駆的開発者各位の思惑を満たすほどには普及してこなかったのが実状である。本稿のご一読を賜ったことに著者一同、深謝致すとともに、測定上の困難さを補って余りある有用な情報がこれらの手法によって得られることをご理解頂ければ、さらにこのような魅力のある手法に挑んでいただけたならば、望外の喜びとさせていただく次第である。

参考文献

- 1) 軽金属学会 研究委員会 表面技術部会：研究部会報告書 No.22, アルミニウム合金の表面処理性に及ぼす金属間化合物の影響(その1)調査報告, 軽金属学会, (1990), 2.
- 2) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル 実践編, 丸善, (2002), 26.
- 3) R.C. Alkire and K.P. Wong : Corros. Sci., **28** (1988), 411.
- 4) H.S. Isaacs and B. Vyas : Electrochemical Corrosion Testing, p.3 (ASTM, STP 727, 1981)
- 5) H.S. Isaacs : Corros., Sci., **28** (1988), 547.
- 6) A. Tahara and T. Kodama : Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997), 717.
- 7) コンスタンツェ・ドンナー (著), 村主欣久 (訳)：表面技術, **59** (2008), 876.
- 8) A.J. Bard, F.R.F. Fan, J. Kwak and O. Lev : Anal. Chem., **61** (1989), 132.
- 9) A.J. Bard, F.R.F. Fan, D.T. Pierce, P.R. Unwin, D.O. Wipe and F. Zhou : Science, **254** (1991), 68.
- 10) 珠玖仁, 大屋博昭, 末永智一：表面技術, **51** (2000), 46.
- 11) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara : J. Electrochem. Soc., **154** (2007), C349.
- 12) H. Böhm, T. Suter and A. Schreyer : Electrochim. Acta, **40** (1995), 1361.
- 13) M.M. Lohrengel : Electrochim. Acta, **42** (1997), 3262.
- 14) 伏見公志, 坂入正敏, 幅崎浩樹：表面技術, **59** (2008), 863.
- 15) M.M. Lohrengel, A. Moehring and M. Pilaski : Electrochim. Acta, **47** (2001), 137.
- 16) M.M. Lohrengel, A. Moehring and M. Pilaski : Fresenius' J. Anal. Chem., **367** (2000), 334.
- 17) K. Fushimi, S. Yamamoto, H. Habazaki and H. Konno : ChemPhysChem, **10** (2009), 420.

- 18) 青木幸一, 森田雅夫, 堀内勉, 丹羽修: 微小電極を用いる電気化学測定法, コロナ社, (1998), 4.
- 19) J. Wloka and S. Virtanen : Surf. Int. Anal., **40** (2008), 1219.
- 20) N. Birbilis and R.G. Buchheit : J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B140.
- 21) J.-K. Park and A.J. Ardell : Metall. Trans. A, **14A** (1991), 1957.
- 22) J. Wloka, G. Bürklin and S. Virtanen : Electrochim. Acta, **53** (2007), 2055.
- 23) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki and H. Habazaki : Electrochim. Acta, **53** (2008), 2529.
- 24) M. Schneider, U. Langklotz, A. Michaelis and B. Arnold : Surf. Int. Anal., **42** (2010), 281.
- 25) S. Fukumoto, H. Tsubakino, M. Aritoshi, T. Tomita and K. Okita : Mater. Sci. Technol. **18** (2002), 219.
- 26) S. Fukumoto, H. Tsubakino, M. Aritoshi, T. Tomita and K. Okita : Scr. Mater., **42** (2000), 807.
- 27) J.R. Davis : "Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys" ASM, (1999) 28.
- 28) J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit and D.E. Peebles : Corros. Sci., **35** (1993), 185.
- 29) 児島洋一, 本川幸翁, 大谷良行: Furukawa-Sky Review, **7** (2011), 38.
- 30) M. Büchler, T. Watari and W.H. Smyrl : Corros. Sci., **42** (2000), 1661.
- 31) R.G. Buchheit, L.P. Montes, M.A. Martinez, J. Michael and P.F. Hlava : J. Electrochem. Soc., **146** (1999), 4424.
- 32) R.G. Buchheit, M.A. Martinez and L.P. Montes : J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 119.
- 33) 伏見公志, 幅崎浩樹, 大谷良行, 児島洋一: 材料と環境講演集 (2007), D-315.
- 34) Furukawa-Sky Review, **4** (2008), 70.
- 35) A. Maljusch, C. Senöz, M. Rohwerder and W. Schuhmann : Electrochim. Acta, **82** (2012), 339.
- 36) I. Serebrennikova, S. Lee and H.S. White : Faraday Discuss, **121** (2002), 199.
- 37) A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf and S. Norgren : Electrochem. Solid-State Lett., **8**, (2005), B21.
- 38) R. Oltra, A. Zimmer, C. Sorriano, F. Rechou, C. Borkowski and O. Néel : Electrochim. Acta, **56**, (2011), 7038.
- 39) J. He, D. Battocchi, A.M. Simões, D.E. Tallman and G.P. Bierwagen : ACS Symp. Ser., **962**, (2007), 8.
- 40) A.M. Simões, D. Battocchi, D.E. Tallman and G.P. Bierwagen : Corros. Sci., **49**, (2007), 3838.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)

技術研究所



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)

技術研究所



児島 洋一 (Yoichi Kojima)

技術研究所