

鉄系金属およびステンレス鋼の不働態皮膜

藤本 慎司・柴田 俊夫

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(1998年7月22日受理)

Passive Films on Iron Group Metals and Stainless Steel

Shinji FUJIMOTO and Toshio SHIBATA

Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received July 22, 1998)

An overview is provided on the properties and growth of passive films on Fe group metals and stainless steel. The growth kinetics of passive film might be explained by the Cabrera-Mott theory with some modifications. Passivation of stainless steel is characterized by Cr enrichment in the film with some critical Cr content above which the "stainless" passive film is obtained. The existence of the critical content is explained by using a percolation model and a competitive precipitation model. Modification of passive films is also described in terms of obtaining the much higher corrosion resistance and the surface functions.

1. はじめに

金属のアノード酸化皮膜はその構造・組成が金属の種類によって大きく異なるが、鉄系金属と呼ばれる Fe, Cr, Ni など、およびステンレス鋼などのこれらの合金に生成する皮膜は共通な特有の特性を有している。これらは、狭い意味での不働態を形成する金属・合金群で、本特集にて主に取り上げられている、いわゆるバルブメタルとは大きく異なった性質を示す。本稿では、鉄系金属に生成するアノード皮膜を不働態皮膜と記するが、不働態皮膜の特性については簡単にふれ、その形成過程に重点を置いて解説する。不働態皮膜の形成・成長過程については1960年代に数多くの優れた研究があるが、その後は不働態の構造に興味の中心がおかれ、形成過程についてはやや関心が薄れた感がある。しかし近年、以前とは異なった視点での不働態皮膜形成過程に関する考察が行われるようになったので、主に最近の動向を紹介したい。

2. 鉄系金属の不働態皮膜の特徴

不働態皮膜に関する解説は多数あり¹⁻⁷⁾、最近ではそ

の半導体的性質^{8, 9)}や人工不働態¹⁰⁾、あるいは不働態皮膜の改質^{11, 12)}などの観点からまとめられたものが発表されている。不働態に関する理解は過去20年程特に進展が無いと指摘されることが多いが、近年 STM, AFM による観察¹³⁻¹⁶⁾、放射光を利用した X 線吸収端の解析^{17, 18)}などの新しい手段が利用できるようになったことと、固体の電子構造の解明の観点¹⁹⁾から、例えば光電気化学応答を用いた研究²⁰⁻²⁴⁾などが盛んに行われるようになり、不働態の理解への努力が再び活発になりつつあると筆者は感じている。

さて、鉄系不働態皮膜の第1の特徴はその薄さにある。不働態皮膜の厚さは、純 Fe に関して特に詳しく調べられており²⁵⁻²⁸⁾、不働態域での膜厚は分極電位に比例すること、pH が低いほど膜厚は小さいことなどが知られている。Fig. 1 は Seo ら²⁹⁾の報告した純 Cr 不働態皮膜の厚さと電位との関係で純鉄と同様に膜厚は分極電位に比例している。しかしながら、その値は純鉄よりもさらに小さく、また pH が小さい程大きくなっている。電位がさらに貴となると、Cr の場合は過不働態溶解、すなわち Cr⁶⁺イオンの溶解が始まり、保護性の皮膜は消滅する。Fe 系金属・合金では酸素発生電位に達すると、皮膜は電子を容易に通過させて³⁾皮膜上で酸素を発生するよう

E-mail: fujimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp

になり、あるいは酸素酸を形成してそれ以上成長しない。

ところで不働態皮膜の厚さ方向の構造については、内層のバリアー層と外側の多孔質な沈殿皮膜層が存在するとされているが、耐食性は内層によってもたらされると考えられてきた。一方、XPS などを使った測定によると内層酸化物層と外層水酸化物層の2層からなる^{14, 30, 31}と考えられることが多く、酸性溶液中でのステンレス鋼の外層はCrのイオン分率が内層よりもはるかに高い水酸化物となっている。塩化物水溶液中でCl⁻イオンは水酸化物層までは浸入する³⁰と報告されているが、この外層の耐食性に対する働きについて議論されることは少ない。

鉄系金属の不働態皮膜のもうひとつの特徴は、Fe-CrあるいはNi-Cr合金などに限ったことであるが、皮膜中にCrが濃縮することである。Fig. 2はAsamiら³²の報

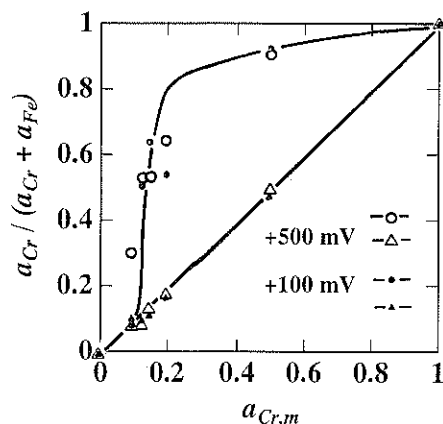


Fig. 1 Thickness of the passive film formed on pure Cr measured by ellipsometry as a function of potential.

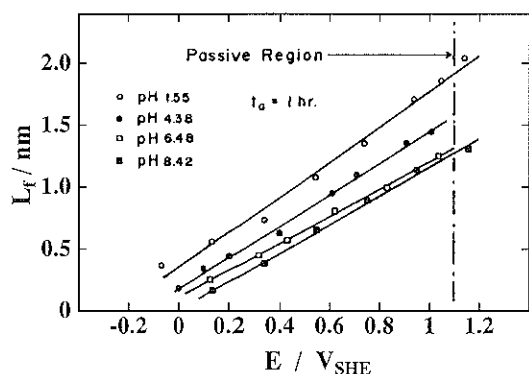


Fig. 2 Changes in the cationic fraction of Cr in the passive film (○, ●) and atomic fraction of Cr in the underlying alloy (△, ▲) on Fe-Cr alloys polarized in 0.5 mol · dm⁻³ H₂SO₄ for 1 h as a function of Cr fraction in the substrate bulk alloys.

告した、Fe-Cr合金の組成と不働態皮膜中のCr濃度の関係で、皮膜中のCr濃度が下地合金中のそれよりも著しく増大している。ステンレス鋼の高耐環境性はこのCrに富んだ不働態皮膜によってもたらされる。ここで注目すべきことは、合金中のCr量が約10%を超えたあたりで皮膜中Cr分率が急増しており、すなわちクロムが選択的に皮膜中に取り込まれるための臨界Cr濃度が存在することである。

3. 不働態皮膜の成長機構

先に述べたように、鉄系金属・合金を定電位分極した時の膜厚は分極電位に比例しており、基本的にはCabrera-Mott³³の高電場下での皮膜成長機構に従う。数多くの研究結果より、不働態皮膜の成長則として対数則と逆対数則とが議論されてきた。すなわち、膜厚δと時間tとの関係として、

$$\text{対数則} \quad \delta = k_a \cdot \log(t + t_0) \quad (1)$$

$$\text{逆対数則} \quad \delta = k_b / \log(t + t_0) \quad (2)$$

が知られている。実際には、通過電流量と電流あるいは電位との関係からこれらの速度則が議論されたが、酸性溶液中では皮膜成長と同時に進行する溶解が無視できないために、溶解電流が電位に依存せず一定であるなどの条件の下で解析されている³⁴⁻³⁶。一方、Feの中性溶液中での不働態皮膜成長に際しては皮膜の溶解が生じないとみなせるので、詳細に解析されている。すなわち、Satoら²⁶が定常な皮膜からさらに成長する過程の皮膜成長則を調べた結果、

$$i = k \exp(\beta E - Q_T/B) \quad (3)$$

となり、この積分型は対数則となる。ここで、iは電流、Eは電極電位、Q_Tは皮膜厚さに換算できる電流量、k、β、Bは定数である。同様の測定がOrdら³⁷、Krugerら³⁸、Moshtevら³⁹によっても報告されているが、対数則、逆対数則のどちらに従うかの判断は困難である。対数則は、逆対数則と比べて物理的意味が不明確であり、反応の見かけの活性化エネルギーが反応の進行とともに増大する場合に成立すると考えられている。Satoは中性水溶液中でのFe不働態皮膜の成長速度則をPlace exchange機構、すなわち金属イオンと酸素イオンの位置交換により物質移動が進行し皮膜が成長すると説明している²⁶。

一方、逆対数則は、イオンが皮膜内の高電場下での移動によって成長するCabrera-Mott機構にあてはまる。すなわち、

$$i = i_0 \exp(\beta E) \quad (4)$$

ここでB = αZF_s/RT、i₀ = kc_v、よってi₀は可動種の濃度に比例し、欠陥濃度c_vがそれにあてはまる。さらにαはいわゆる非対称係数、ZFは移動イオンの電荷、s

はエネルギー障壁を越して移動する単位距離である。このときの見かけの活性化エネルギーの値より、さまざまなイオン移動機構が提案されている。

ところで、Cabrera-Mott 機構で皮膜が成長するときには必ずしも逆対数則に従うとは限らない。Kirchheim⁴⁰⁻⁴² は中性およびアルカリ性水溶液中での Fe-Cr 合金の皮膜成長過程をエリプソメトリーで測定し、それが対数則に従うことを確認した上で、イオン移動は Cabrera-Mott 機構に従うと考え、皮膜成長と界面反応とを組み合わせた皮膜成長を仮定し、イオン移動の媒介となる空孔が電場の強さに対応して増加するとともに、電解質/皮膜界面で生成する欠陥が時間の経過に従い内部に進行して欠陥密度の膜厚方向の分布が変化すると説明している。同様の測定を酸性水溶液中でも行っているが、酸性中では不働態化の極初期段階で成長はとまり、それ以降の膜厚の変化は無いと報告している。このとき最初期の皮膜生成は過飽和溶液からの酸化物質の析出によると説明している。これに関してはステンレス鋼の不働態皮膜中の Cr 濃縮と関わるので後述する。

一方、Macdonald らも高電場下での点欠陥を物質輸送のキャリアと考えて不働態皮膜の成長、破壊挙動を Point Defect Model^{43, 44} として整理し、金属/皮膜および皮膜/電解質界面での点欠陥の生成・消滅を重視した皮膜成長速度式を提案している⁴⁵。ただし、皮膜中の電場は皮膜厚さあるいは分極電位には依存せず、主に金属/皮膜界面での電位差が皮膜成長を律速すると仮定している。Point Defect Model については春名ら⁴⁶の解説にも詳述されているので参照して頂きたい。

4. ステンレス鋼の不働態皮膜

4.1 皮膜中への Cr 濃縮

Fig. 3 は 18-8 ステンレス鋼とその構成元素の分極曲線の概形であるが、Cr がおよそ -0.2 V で完全に不働態化するのに対し、Fe と Ni は約 0.3 V まで活性溶解する。したがってこれら 2 つの電位の間では Fe と Ni が選択的に溶解して Cr のみが不働態皮膜を形成する。柴田ら^{47, 48} はこの電位域での活性溶解と Fe, Ni, および Cr がいずれも不働態となる電位域での不働態化を組み合わせたエッチング・不働態化処理によりステンレス鋼の不働態皮膜中の Cr 濃度が高まり塩化物溶液中での耐孔食性を著しく高めることができると報告している。なお、杉本⁴⁹ は人工不働態皮膜⁴⁹の溶解挙動の検討より、不働態から過不働態までを構成元素の挙動の違いから合計 4 つの電位域に分け、それぞれの領域での不働態皮膜の特徴を分類し、 $-0.2 \sim 0.3$ V 付近を Fe_2O_3 成分の還元溶解域、さらに上述のエッチング・不働態化処理での不働態化電位

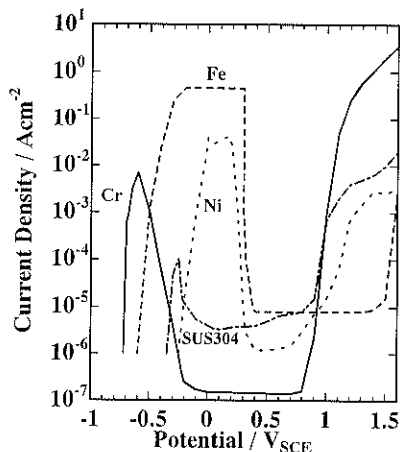


Fig. 3 Typical polarization curves of stainless steel and of its constituent elements; Fe, Ni and Cr in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$.

となる $0.4 \sim 0.8$ V 付近を Fe と Cr の両方が不働態を示す本質的不働態域と呼んでいる。

ところで、実用耐食鋼として、13 Cr 鋼および 18 Cr 系のステンレス鋼があるが、それぞれ、Cr 量がおおよそ 12 mass %, 17 mass % を超すことにより耐環境性が不連続に高まるという経験に基づいて材料開発された。クロム量の増大に伴って耐環境性が不連続に増大することについては古くから⁵⁰経験的に知られているが、いまだに広く認められている説明はない。ここでは、Newman, Sieradzki ら、および Kirchheim の Fe-Cr 合金の不働態化モデルについて紹介する。

4.2 Newman, Sieradzki の Percolation Model

Fe-Cr 合金の不働態化過程を Fe の選択溶解と合金結晶格子中での Cr 原子の配置に関する Percolation Model とを組み合わせるシミュレーションすることによって、ステンレスの不働態化に対する臨界 Cr 量の存在を明らかにする試みである⁵¹⁻⁵⁴。

シミュレーションは 3 次元⁵³まで行われているが、ここでは 2 次元モデル⁵⁴で説明する。Fig. 4⁵⁴のように Fe 原子と Cr 原子が分布しており、合金表面に相当する上の列から順次溶解する。この時の溶解確率を次のように定義する。 $q_{\text{diss}}(\text{Fe})$: 最近接原子が 3 個以下、すなわち表面の鉄, Fe^* , の溶解確率。 $q_{\text{diss}}(\text{Cr})$: 表面の Cr 原子で、同じく表面に存在する最近接あるいは第 2 近接位置の Cr 原子がひとつあるいは 0 である場合の溶解確率。ただし、最近接あるいは第 2 近接位置の Cr 原子が 2 個、すなわち隣接する 2 つの Cr 原子を持つときは溶解確率 0、すなわち不働態化する。表面の Fe^* は確率 $q_{\text{diss}}(\text{Fe})$ で溶解し、表面 Cr は隣が Cr であれば溶解せず、他の

場合は $q_{\text{diss}}(\text{Cr})$ の確率で溶解することになる。Fig. 4 では $q_{\text{diss}}(\text{Fe})=1, q_{\text{diss}}(\text{Cr})=0$ としたときに、表面 Fe はすべて溶解し、Cr はその場に留まって表面からの溶解が

停止する様子を示している。ここで、Cr と Cr を連結した太線は -Cr-O-Cr-O-Cr- のような酸化物ないしは水酸化物を表し、すなわち Cr による不動態皮膜の形成を意味する。 $q_{\text{diss}}(\text{Fe}), q_{\text{diss}}(\text{Cr})$ の値は隣接する原子の種類と数とで様々な値を持たせることが可能であるが、 $q_{\text{diss}}(\text{Fe})=1, q_{\text{diss}}(\text{Cr})=0$ 、すなわち Fe が選択的に溶解し Cr は不動態化する条件で、Cr 濃度を変化させた 65×100 個の原子からなる 2 次元正方格子についてシミュレーションした結果を Fig. 5⁽⁴⁾ に示す。(a), (b) はそれぞれ Cr 分率が 0.38, 0.40 の場合でもとも最下層まで溶解が進行し、すなわち不動態化しなかったことを意味する。一方、(c) に示した Cr 分率 0.42 のときには表面がすべて Cr 原子で覆われたためにこれ以上の溶解はおこらず、不動態化が完了している。(d) は時間とともに溶解する原子の累積数を示しており、Cr 含有量が 38~41% では溶けきってしまい、42% の組成のときに溶解の停止が生じる。多数回の試行の結果、臨界濃度は 41% と 42% の間にあった。この値は、2 次元正方格子の最近接および第 2 近接による Site Percolation 臨界、 $P_c(1, 2) = 0.41$ に対応している。Percolation model^(55~57) は相転移の統計的理論として発展し、磁気変態、ゾル-ゲル遷移などのモデルとして知られている。すなわち、格子点上にラン

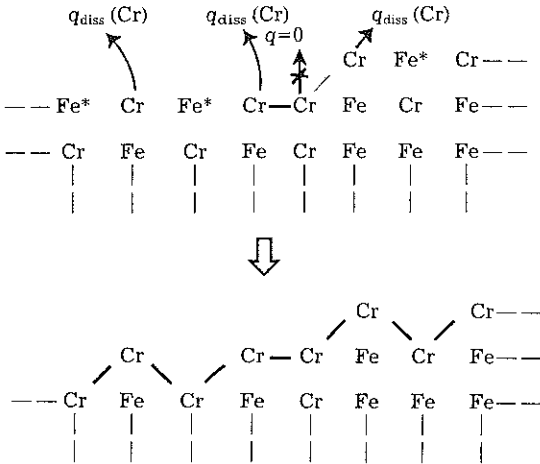


Fig. 4 A model of surface selective dissolution of Fe and passivation of Cr. $q_{\text{diss}}(\text{Cr})$ describes a probability for dissolution of surface Cr. The surface Fe atoms marked Fe* are to dissolve. The heavy lines linking Cr atoms represent the Cr-O-Cr passivating linkages.

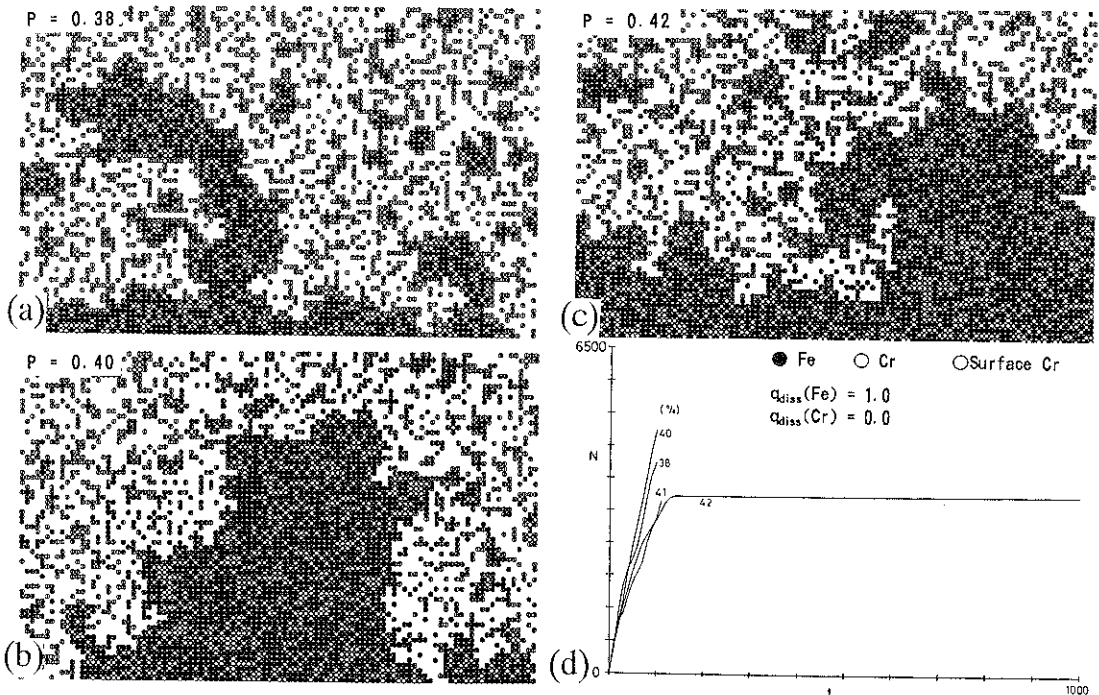


Fig. 5 Two dimensional simulation of dissolution and passivation of Fe-Cr alloy. (a), (b), and (c) are end points of simulation for $q_{\text{diss}}(\text{Fe})=1, q_{\text{diss}}(\text{Cr})=0$ showing onset of passivity at 42%. (d) represents the number of atoms dissolved or oxidized N as a function of the number of time steps t .

ダムに分布するある要素はその存在比が小さいと隣接する同種の要素とともにクラスターを形成するが、その大きさは有限である。さらに存在比が増大すると、無限大のクラスターを形成するようになる臨界濃度が存在する。この臨界値は様々な格子、最近接・第2近接などの連結の度合い、さらに2次元・3次元格子について数値計算等によって求められおり、Fe-Cr合金の結晶形であるb.c.c.格子に関しては、第1、第2近接連結での臨界値は $P_c(1, 2) = 0.175$ 、第1~第3近接連結では $P_c(1, 2, 3) = 0.095$ である。Fujimotoら^{16, 38)}は様々な組成のFe-Cr合金不動態化挙動について、これら2つの臨界に相当する不連続の存在を実験的に明らかにしている。

4.3 KirchheimのFe-Cr合金不動態化モデル

Kirchheim⁴²⁾はFe-Cr合金の不動態皮膜の成長は中性・アルカリ性水溶液中では対数則に従うが、酸性水溶液中では活性溶解の結果生じた過飽和溶液からの酸化物の析出によって皮膜が生成し、それ以降の皮膜成長はほとんど無いことを実験的に確かめている。このとき約10 mass %Cr以上では低Crの場合よりはるかに少ない不動態化臨界電流を示した後に急速にCrが濃縮した不動態皮膜を生成するが、この機構について定性的に次のように考察している。すなわち、FeとCrとを比較すると、溶液中の溶解度と拡散係数はともにFeの方が大きい。したがって、Crの方がわずかな溶解の後に過飽和に達して酸化物の析出が生じる。Fe-Cr合金の場合、両方の成分の溶解が競合し、先に過飽和に達した方が皮膜を析出する^{41, 42)}。Feが多い場合にはFeを主とする皮膜を生成するので不動態化後の皮膜の溶解速度は大きく、したがって不動態化開始時の溶解速度、すなわち不動態化臨界電流密度は大きい。Crが多い場合にはより少ない溶解でCrの過飽和に達してCrを主体とする皮膜を生成し、この時は小さな不動態化臨界電流を示す。したがって、Fe-Cr合金ではCr量の増大にともなって不動態化電流が急に小さくなる臨界Cr量が存在することになる。Kirchheimは実験的に約10 at%Crの臨界値を認めているが、この値をとる定量的な根拠については明らかにされていない。

5. 不動態皮膜の熟成・光照射効果

前節で述べたように、中性・アルカリ性水溶液中では長期間にわたって皮膜成長が続く^{30, 42)}が、酸性水溶液中では定電位保持を継続することにより膜厚がさらに増加する³¹⁾との報告や、変化しない⁴²⁾との報告がある。いずれにしても皮膜の熟成は進行し、ステンレス鋼の場合ではCr濃縮がさらに進行し耐食性が高まる。STM, AFMによる観察では、表面の原子配置が時間の経過とともに

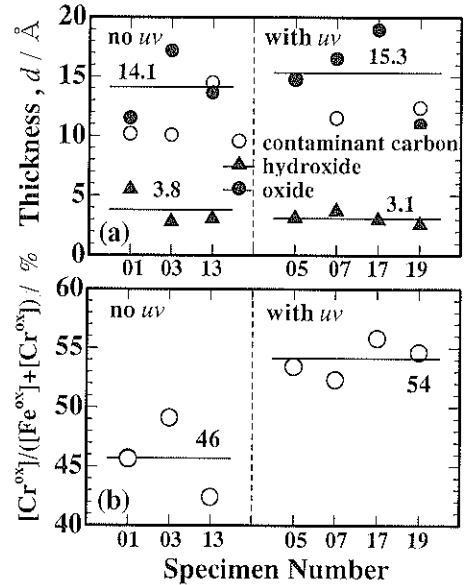


Fig. 6 The thickness, (a), and Cr content in the oxide layer of passive film, (b), formed on SUS 304 stainless steel polarized at 100 mV_{Ag/AgCl} in 3.5 % NaCl with or without UV irradiation.

変化するとの報告もある^{15, 16)}。

ところで、Ni⁵⁹⁾、Fe⁶⁰⁾およびオーステナイト系ステンレス鋼^{61, 62)}の不動態皮膜の形成過程に紫外線を照射することにより、塩化物水溶液中での耐孔食性が向上したとの結果が相次いで報告された。筆者ら⁶³⁻⁶⁵⁾はSUS 304鋼に紫外線を照射して、Cl⁻イオンを含む水溶液中での孔食挙動を詳細に検討したところ、紫外線照射は塩化物イオンによる皮膜破壊を生じにくくするように不動態皮膜を変質させていることを確認した。さらに、皮膜厚さ・組成をX線光電子分光法で測定した結果がFig. 6⁶⁴⁾であり、紫外線照射により不動態皮膜中のCr濃度が増大することを初めて明らかにした。また、Fe-18Cr合金の酸性溶液中での不動態化過程で紫外光照射したところ、さらに著しいCr濃縮と孔食発生電位の上昇が認められた⁶⁶⁾。これらの機構については検討中であるが、光励起により不動態皮膜内のエネルギーバンド構造が変化し、皮膜中Feイオンの皮膜中から皮膜/溶液界面への移動・排出が加速、すなわち不動態皮膜の熟成が促進されているようである。

6. 厚い皮膜（着色皮膜）の生成

さて、ここまでは鉄系金属合金に生成する薄い不動態皮膜について述べたが、ステンレス鋼に厚い皮膜を生成することもできる。工業的にはINCO法^{67, 68)}による着色

皮膜が知られているが、これは厚さ $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の Cr を主体とした酸化物皮膜で、干渉色を呈するのでカラー・ステンレスとして建築内外装材などに用いられている。INCO 法では CrO_3 の酸性浴中でステンレス鋼の溶解と同時に Cr^{6+} イオンが Cr^{3+} イオンへ還元され皮膜を生成すると考えられており、これらの過程は電解プロセスに置き換えることができる^{69, 70)}。一方、沖ら⁷¹⁾はクロム酸を含まない酸またはアルカリ性水溶液中での電解プロセスによって同様の着色皮膜を生成できることを見出した。これは、Cr の過不働態電位域と不働態電位域とを交互に分極することにより、過不働態溶解した $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンをカソード還元して皮膜を生成していると考えられる。一方、藤本ら^{72~74)}は活性電位域にて溶解した Cr^{2+} イオンもしくは Cr^{3+} イオンを不働態電位域にて再酸化ないしは脱水することによっても同様の皮膜を生成することを明らかにした。この化学反応は通常不働態皮膜の生成と同様のアノード過程に基づいている。この方形波電位パルス法で生成する皮膜は、数十 Å 程度の微細組織からなる多孔質である^{74, 75)}。したがって、水分子やイオンを容易に透過させることができるために生成した膜が後続の反応の妨げにならない。皮膜は処理時間に比例して成長し、数 μm にも達する皮膜を生成できることが確認されている。また、同じプロセスにより同様の皮膜が Ni-Cr 合金にも生成できる⁷⁵⁾。さらに、この皮膜のポーラス構造・化学組成は付加電位・パルス幅などを変化させることによって制御可能なうえ、興味深い電気化学的性質を持つので、この構造の特性を生かした形態制御可能な機能性皮膜への応用が期待される。

7. おわりに

これまで、ステンレス鋼など鉄系金属・合金の不働態皮膜には耐環境性以外の機能を求められることがなかったために、表面機能化については特に注目されることはなかった。しかしながら、不働態皮膜は半導体であり、しかもバンド間局在準位や表面準位をもつ複雑な電子構造を有することが知られるようになり、最近では半導体としての不働態皮膜の生成機構・構造に関心が持たれている。今後はこの性質を生かした表面機能化への取りくみがまたれ、そのためには量子化学の観点と、分子軌道法、分子動力学などを導入した解析が必要であろう。

ところで、ステンレス鋼の耐環境性は確かに皮膜中の Cr 濃度を高めることによって改善される。しかもステンレス鋼の腐食損傷の大部分を占める局部腐食は不働態皮膜の局部的欠陥が起点となるので、高 Cr 化のみならず局部破壊を修復する N, Mo の添加など、高合金化が高耐環境性実用材料の開発の基本指針となってきた。し

かし、多種多様な合金元素の添加は金属組織を様々に変化させるので、ひとつひとつの元素が不働態皮膜の生成挙動・性質にどのような効果をもたらすかはあまり明らかでなく、これらの系統的な整理が必要である。一方、局部腐食の起点となる材料の不均一の解消については、応力腐食割れの原因となる粒界炭化物の軽減では大きな成果があったが⁷⁶⁾、酸化物・硫化物などの鋼中非金属介在物を低減することによっても耐局部腐食性は飛躍的に向上する^{12, 77)}。高合金化による不働態皮膜の強化が耐環境性強化に有効であることはいうまでもないが、合金化によらずともこれらの欠陥を軽減して均一な不働態皮膜を生成することにより高耐環境性を得ることが可能で、今後は省資源の社会的要請もあり、素材の清浄化が耐環境性の向上はかる上で重要である。

文 献

- 1) 永山政一：電気化学 **33**, 2 (1965).
- 2) 佐藤教男：日本金属学会報 **7**, 617 (1968).
- 3) 大塚俊明, 佐藤教男：日本金属学会報 **24**, 727 (1985).
- 4) R.P. Frankenthal and J. Kruger: "Passivity of Metals" (The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1978).
- 5) M. Froment: "Passivity of Metals and Semiconductors" (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1983).
- 6) N. Sato and K. Hashimoto: "Passivity of Metals and Semiconductor" (Pergamon Press, Oxford, 1990); Corros. Sci. **31**, 1 (1990).
- 7) K.E. Heusler: "Passivity of Metals and Semiconductor" (Trans. Tech. Pub., Aedermannsdorf, 1995); Mater. Sci. Forum **185-188**, 1 (1995).
- 8) 安住和久, 瀬尾眞浩：電気化学 **64**, 258 (1996).
- 9) 水流 徹：日本金属学会報 **34**, 1047 (1995).
- 10) 杉本克久：日本金属学会報 **34**, 1042 (1995).
- 11) P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam: "Modification of Passive Film" (The Institute of Metals, London, 1994).
- 12) 藤本慎司, 柴田俊夫：表面技術 **47**, 1019 (1996).
- 13) V. Maurice, H. Talah and P. Marcus: Surf. Sci. Lett. **284**, L 431 (1993).
- 14) V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus: J. Electrochem. Soc. **141**, 3016 (1994).
- 15) M.P. Ryan, R.C. Newman, S. Fujimoto, G.E. Thompson, S.G. Corcoran and K. Sieradzki: "Modification of Passive Films", ed. by P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam (The Institute of Materials, London, 1994) p.66.
- 16) M.P. Ryan, S. Fujimoto, G.E. Thompson and R.C. Newman: Materials Science Forum **185-188**, 233 (1995).
- 17) A.J. Davenport: J. Electrochem. Soc. **142**, 725 (1995).
- 18) L.J. Oblonsky, A.J. Davenport, M.P. Ryan, H.S. Isaacs and R.C. Newman: J. Electrochem. Soc. **144**, 2398 (1997).
- 19) 佐藤教男：鉄と鋼 **76**, 1423 (1990).
- 20) H. Gerischer: Corros. Sci. **29**, 191 (1989).

- 21) H. Gerischer: *Corros. Sci.* **29**, 257 (1989).
- 22) 原 信義, 杉本克久: *日本金属学会誌* **52**, 189 (1988).
- 23) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男: *日本金属学会誌* **53**, 479 (1989).
- 24) C. Sunseri, S. Piazza and F. Di Quarto: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 241 (1990).
- 25) M. Nagayama and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.* **109**, 781 (1962).
- 26) N. Sato and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.* **111**, 512 (1964).
- 27) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男: *電気化学* **29**, 701 (1985).
- 28) T. Ohtsuka, K. Azumi and N. Sato: "Passivity of Metals and Semiconductors", ed. by M. Froment (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1983) p.199.
- 29) M. Seo, R. Saito and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1909 (1980).
- 30) W.P. Yang, D. Costa and P. Marcus: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 111 (1994).
- 31) W.P. Yang, D. Costa and P. Marcus: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2669 (1994).
- 32) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corros. Sci.* **18**, 151 (1978).
- 33) N. Cabrera and N. Mott: *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).
- 34) K.J. Vetter: *Z. Electrochem.* **58**, 230 (1954).
- 35) 岡本 剛, 佐藤教男: *日本金属学会誌* **24**, 130 (1960).
- 36) J.L. Ord and J.H. Bartlett: *J. Electrochem. Soc.* **112**, 160 (1965).
- 37) J.L. Ord and D.J. DeSmet: *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1258 (1966).
- 38) J. Kruger and J.P. Colvert: *J. Electrochem. Soc.* **114**, 43 (1967).
- 39) R.V. Moshtev: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 1079 (1967).
- 40) R. Kirchheim: *Corros. Sci.* **29**, 183 (1989).
- 41) R. Kirchheim, B. Heine, H. Fishmeister, S. Hofman, H. Knotte and U. Stolz: *Corros. Sci.* **29**, 899 (1989).
- 42) R. Kirchheim: "Modification of Passive Films", ed. by P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam (The Institute of Materials, London, 1994) p.17.
- 43) C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Macdonald: *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1187 (1981).
- 44) E. Sikora, J. Sikora and D.D. Macdonald: *Electrochim. Acta* **41**, 783 (1996).
- 45) L. Zhang, D.D. Macdonald, E. Sikora and J. Sikora: *J. Electrochem. Soc.* **145**, 898 (1998).
- 46) 春名 匠, D.D. Macdonald: *材料と環境* **47**, 78 (1998).
- 47) T. Shibata and M. Tanaka: *Extended Abstracts of 4th Japan-USSR Corrosion Seminar (Japan Society of Corrosion Engineering, Tokyo, 1985)* p.13.
- 48) 柴田俊夫, 頓部洋也: *金属表面技術* **39**, 824 (1988).
- 49) K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1586 (1993).
- 50) G. Tammann: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **169**, 151 (1928).
- 51) K. Sieradzki and R.C. Newman: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1979 (1986).
- 52) R.C. Newman, T.-M. Foong and K. Sieradzki: *Corros. Sci.* **28**, 523 (1988).
- 53) S. Qian, R.C. Newman, R.A. Cottis and K. Sieradzki: *Corros. Sci.* **31**, 621 (1990).
- 54) S. Qian, R.C. Newman, R.A. Cottis and K. Sieradzki: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 435 (1990).
- 55) V.K.S. Shante and S. Kirkpatrick: *Adv. Phys.* **20**, 325 (1971).
- 56) R. Zallen: "The Physics of Amorphous Solids" (John Wiley and Sons, New York, 1983).
- 57) 小田垣 孝: "パーコレーションの科学" (裳華房, 1993).
- 58) S. Fujimoto, R.C. Newman, G.S. Smith, S.P. Kaye, H. Kheyrandish and J.S. Colligon: *Corros. Sci.* **35**, 51 (1993).
- 59) S. Lenhart, M. Urquidi-Macdonald and D.D. Macdonald: *Electrochim. Acta* **32**, 1739 (1987).
- 60) P. Schmuki and H. Böhni: *Electrochim. Acta* **40**, 775 (1995).
- 61) D.D. Macdonald, E. Sikora, M.W. Balmas and R.C. Alkire: *Corros. Sci.* **38**, 97 (1996).
- 62) C.B. Breslin, D.D. Macdonald, E. Sikora and J. Sikora: *Electrochim. Acta* **42**, 137 (1997).
- 63) 柴田俊夫, 山田智之, 藤本慎司: *日本金属学会誌* **61**, 249 (1997).
- 64) S. Fujimoto, T. Yamada and T. Shibata: *J. Electrochem. Soc.* **145**, L 79 (1998).
- 65) 藤本慎司, 柴田俊夫, 山田智之: *日本金属学会誌* **62**, 527 (1998).
- 66) 河内繁希, 藤本慎司, 柴田俊夫: *日本金属学会 1998 年春期大会にて発表: 日本金属学会誌*, 投稿中.
- 67) T.E. Evans, A.C. Hart and A.N. Skedgell: *Trans. Inst. Met. Finishing* **51**, 108 (1973).
- 68) R. Blower and T.E. Evans: *Sheet Metal Ind.* **51**, 230 (1974).
- 69) 曾根雄二, 吉岡啓一, 柄原美佐子, 橋本 修: *鉄と鋼* **77**, 1367 (1991).
- 70) K. Ogura, M. Sakurai and S. Uehara: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 648 (1994).
- 71) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄: *表面技術* **39**, 505 (1988).
- 72) 藤本慎司, 柴田俊夫, 和田浩司: *鉄と鋼* **77**, 1192 (1991).
- 73) S. Fujimoto, T. Shibata, K. Wada and T. Tsutae: *Corros. Sci.* **35**, 147 (1993).
- 74) S. Fujimoto and T. Shibata: *Materials Science Forum* **185-188**, 741 (1995).
- 75) S. Fujimoto, H. Nakatsu, S. Hata and T. Shibata: *Corros. Sci.* **38**, 1473 (1996).
- 76) 明石正恒: *防食技術* **29**, 142 (1980).
- 77) 滝沢貴久男: *表面技術* **41**, 195 (1990).