

アルカリ性溶液中におけるモリブデンの過不働態溶解電位域でのインピーダンス応答

板垣昌幸 鈴木達朗† 渡辺邦洋

東京理科大学理工学部工業化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 8 (1995), pp. 827-832

Impedance Responses of Molybdenum at Transpassive Dissolution Potentials in Alkaline Aqueous Solution

Masayuki Itagaki, Tatsuo Suzuki and Kunihiro Watanabe

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Chiba

The kinetics of transpassive dissolution of the Mo electrode has been investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Nyquist plots of impedance responses corresponding to transpassive dissolution of Mo in aqueous alkaline solutions (pH10~12) show a capacitive loop at $-0.4\text{ V} \sim -0.1\text{ V}$ vs. SSE and an apparent Warburg impedance above 0 V. A theoretical model is proposed that takes into account the electrochemical reaction at the metal/electrolyte interface and the diffusion of dissolved Mo(VI) ions. The comparison of the theoretical electrochemical impedance with experimental data leads to the conclusion that not only electrochemical reaction at the interface but also diffusion process of dissolved species determine the total reaction rate above 0 V. The surface concentration of Mo(VI) ions calculated by the present theoretical model is more than 10^2 mol/m^3 , when the diffusion process influences the electrochemical impedance responses and polarization curves.

(Received December 19, 1994)

Keywords: molybdenum, alkaline solutions, transpassive dissolution, electrochemical impedance spectroscopy, Warburg impedance

I. 結 言

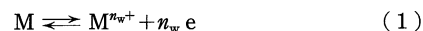
ステンレス鋼は耐食性合金としてさまざまな環境で用いられる。ステンレス鋼の主要元素は鉄、クロム、ニッケルなどであるが、少量のモリブデンを添加することで耐孔食性が著しく向上することが広く知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また鉄モリブデン二元系合金について、Ambrose⁽⁴⁾は酢酸溶液中における再不働態化挙動を調べ、モリブデン添加により鉄イオンの溶解が抑制されることを報告している。ステンレス鋼の耐食性に対するモリブデンの役割を解明するためには、モリブデン自体の電気化学的挙動を調べるのが重要となる。水溶液中におけるモリブデンの電極挙動に対してこれまでに数多くの研究⁽⁵⁾⁻⁽¹²⁾がなされており、溶液の種類にかかわらず溶解するイオン種はMo(VI)で一致しているが、皮膜組成に関してはMo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI)とまちまちであり統一した見解を得ていない。また、モリブデンはステンレス鋼が不働態域となる電位において過不働態溶解を示し、モリブデン酸化物自体は耐食性を持たない。モリブデン含有ステンレス鋼の耐孔食性に対して、橋本ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は、孔食発生時に可溶性モリブデン酸化物が孔食起点を覆うことで拡散障壁となり、その生成物下において他の

金属酸化物が生成することで孔食の成長を抑制すると説明している。すなわちモリブデン添加による耐食性を調べるためには、モリブデンの溶解機構とその速度を詳細に調べ、他の合金元素の電極挙動と比較することが有効となる。よって本報ではモリブデンの耐孔食性に関する基礎研究として、比較的単純な系であるアルカリ性溶液中における純モリブデンの過不働態溶解機構の速度論的解析を電気化学的インピーダンスの測定により行う。モリブデンの電気化学的インピーダンスは、1977年にArmstrongら⁽¹⁵⁾により測定されているが、定性的な説明がなされているのみであり、速度定数を求めるなどの速度論的解析はなされていない。

II. 理 論

1. 電極界面での電気化学反応

イオン溶解反応と生成したイオンの脱離の拡散が反応速度を混合で律速する金属電極のファラディックインピーダンスを導く。Fig. 1に過不働態溶解する金属電極反応の模式図を示す。金属Mが酸化皮膜 MO_x を介して溶解する反応式は以下のよう書くことができる。



この反応において右向きの反応速度定数を k_1 、左向きの反応速度定数を k_{-1} とすると($k_1 = k_{10} \exp(b_1 E)$)、 b_1 はターフェル係

† 東京理科大学理工学部大学院生

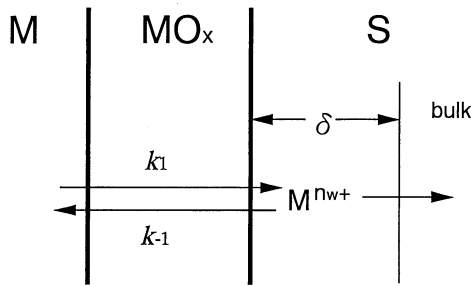


Fig. 1 Scheme of transpassive dissolution of metal. M, MO_x and S mean the metal, oxide and electrolyte solution, respectively. δ represents the thickness of diffusion layer. k_1 and k_{-1} mean the dissolution rate constant and reverse reaction rate constant, respectively.

数, E は電極電位), 電極に流れる電流密度 i_F は以下となる.

$$i_F = n_w F \{k_1 - k_{-1}c(0)\} \quad (2)$$

ここで, F はファラデー定数, $c(0)$ は電極表面における境界層(厚さ L) 内での M^{n+} の濃度を意味する. $c(0)$ の時間変化は電極表面での物質収支から以下となる.

$$L(dc(0)/dt) = k_1 - k_{-1}c(0) - J(0) \quad (3)$$

ここで, 溶液内での電極表面からの垂直方向を z 軸とすると, $J(0)$ は $z=0$ での M^{n+} の拡散のフラックスを意味する.

定常状態では

$$dc(0)/dt = 0 \quad (4)$$

であり, バルクでの M^{n+} 濃度を 0 とし, 拡散層(厚さ δ) 内での濃度勾配を直線で近似すると,

$$J(0) = DC(0)/\delta \quad (5)$$

となる. ここで D は M^{n+} の溶液内での拡散定数である. よって, 式(4), (5) から定常状態での M^{n+} の表面濃度 $C(0)$ は以下となる.

$$C(0) = k_1 / (k_{-1} + D/\delta) \quad (6)$$

さらに式(2)から, 式(6)を次式に代入することで定常での電流密度 I_w を計算することができる.

$$I_w = n_w F \{k_1 - k_{-1}C(0)\} \quad (7)$$

2. 溶解イオンの拡散過程

拡散が関与する電極での電気化学的インピーダンスはワールブルグインピーダンスと呼ばれ, 理論的に解が得られている⁽¹⁶⁾. 本報では, Gabrielli⁽¹⁷⁾の解析にならい, 溶解イオンの拡散過程が電極反応に寄与するときの溶解反応のインピーダンスを導く.

M^{n+} の溶液内での拡散挙動はフィックの第2法則で表される.

$$\partial c(z)/\partial t = D(\partial^2 c(z)/\partial z^2) \quad (8)$$

電極電位が正弦波状に微小変調する場合, $c(z)$ は以下で表される.

$$c(z) = c_0(z) + \Delta c(z) \quad (9)$$

$$\Delta c(z) = |\Delta c(z)| \exp(j\omega t) \quad (10)$$

ここで, j は虚数, ω は電位変調の角速度を意味する. 式(8), (9), (10)から

$$\partial \Delta c(z)/\partial t = D(\partial^2 \Delta c(z)/\partial z^2) \quad (11)$$

となり式(11)を $\Delta c(z)$ について解くと,

$$\Delta c(z) = A \exp\{z(j\omega/D)^{1/2}\} + B \exp\{-z(j\omega/D)^{1/2}\} \quad (12)$$

となる. ここで, A と B は定数であり, 境界条件によって決まる値である. 溶液沖合いでの M^{n+} 濃度は 0 であることから,

$$\Delta c(\delta) = 0 \quad (13)$$

であり, 式(12)に代入することで以下の関係を得る.

$$A/B = -\exp\{-2\delta(j\omega/D)^{1/2}\} \quad (14)$$

さらに, 式(14)を式(12)に代入して

$$\Delta c(z) = -2B \exp\{-\delta(j\omega/D)^{1/2}\} \cdot \sinh\{(z-\delta)(j\omega/D)^{1/2}\} \quad (15)$$

となる. 次にフィックの第1法則から

$$\Delta J(0) = -D(\partial \Delta c(z)/\partial z)|_0 \quad (16)$$

の関係式となり, 式(15)を代入すると,

$$\Delta J(0) = 2BD(j\omega/D)^{1/2} \exp\{-\delta(j\omega/D)^{1/2}\} \times \cosh\{-\delta(j\omega/D)^{1/2}\} \quad (17)$$

となる. 式(15), (17)から, 電極表面での M^{n+} のフラックスと濃度の関係は以下となる.

$$\Delta J(0)/\Delta E = G(\Delta c(0)/\Delta E) \quad (18)$$

$$G = -(j\omega D)^{1/2} \coth\{-\delta(j\omega/D)^{1/2}\}$$

3. 溶解および拡散過程の混合律速でのファラディックインピーダンス

式(2)を第1次項までテーラー展開すると

$$\Delta i_F = n_w F \{[b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} C(0)] \Delta E - k_{-1} \Delta c(0)\} \quad (19)$$

となり, ファラディックインピーダンス Z_F は,

$$1/Z_F = \Delta i_F / \Delta E = n_w F \{[b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} C(0)] - k_{-1} \Delta c(0) / \Delta E\} \quad (20)$$

となる. 次に式(3)もフーリエ変換の後, 同様に第1次項までテーラー展開すると

$$j\omega L \Delta c(0) = \{b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} C(0)\} \Delta E - k_{-1} \Delta c(0) - \Delta J(0) \quad (21)$$

となり, 以下の式に変形される.

$$(j\omega L + k_{-1})(\Delta c(0)/\Delta E) + \Delta J(0)/\Delta E = \{b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} C(0)\} \quad (22)$$

式(18)と式(22)より $\Delta J(0)/\Delta E$ を消去すると

$$\Delta c(0)/\Delta E = (b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} C(0)) / (j\omega L + k_{-1} + G) \quad (23)$$

が得られ, 式(23)を式(20)に代入することで溶解と拡散過程が混合律速となる電極のファラディックインピーダンスを計算することができる.

III. 実験方法

1. 分極曲線の測定

セルには4つフラスコを用いた. 試料極用材料には, Mo(多結晶, 純度99.96%以上)のロッド(底面積 $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$)を用いた. この電極材料をカチオン電着塗装で被覆した後エポキシ樹脂に埋め込み, 断面(底面)を電極表面とした. 対極には白金, 参照極には Ag/AgCl/飽和 KCl 電極(SSE)を使用した. 以下本報中の電位は SSE を基準として示す. 試料極はエメリ紙2000番まで研磨し, メタノールおよび2回蒸留水で洗浄した後, 測定に用いた. 溶液として, 0.05 kmol/m^3 四ほう酸ナトリウム溶液と 1 kmol/m^3 水酸化ナトリウム溶液を所定の比率で混合し, pH を 10, 11, 12 に調製したものを用いた.

分極曲線の測定では、試料極を -1.2 V に分極することで気相中で生成した酸化物を還元除去し、その電位から貴な方向へ 0.1 V/min の走査速度で電位を変化させ、応答電流を記録した。

2. 電気化学的インピーダンスの測定

セル、電極および溶液は分極曲線の測定と同様である。試料極の電位の制御および電流の測定はポテンショスタットにより行い、周波数応答解析装置(FRA, NF5020)により電気化学的インピーダンスを決定し、卓上コンピュータに取り込んだ。 -0.4 V から 0.3 V までの所定の電位に試料極を分極し、電流値が定常になった後、 10 mHz から 10 kHz までの周波数範囲で電気化学的インピーダンスを測定した。

IV. 実験結果

1. 分極曲線

Fig. 2 に pH10~12 の溶液中における過不働態電位域での Mo の分極曲線を示す。 -0.5 V から 0 V にかけて電位とともに電流が急激に増加しており、pH が大きくなると電流値が増加する。 0 V より貴な電位では、電流は頭打ちとなり pH 依存を示していない。また、この電位域において溶液を攪拌することで電流値の増加が観察されることから、ここでの反応速度には反応種の拡散過程が関与していることがわかる。また、この電位域での Mo 電極上の生成物は緻密な酸化物ではなく、黒色のゲル状酸化物である。すなわち、Mo によるステンレス鋼の耐食性の向上は Mo 酸化物自体の耐食性によるものではなく、橋本ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が報告したように Mo 酸化物と他の合金元素酸化物の生成速度と溶解速度の関係に起因するものである。

2. 電気化学的インピーダンス

$-0.4\sim 0.3\text{ V}$ に分極した Mo 電極の電気化学的インピーダンスの複素平面表示を Fig. 3 に示す。 -0.4 V (a)でのインピーダンスは1つの容量性半円を示す。 -0.2 V (c)、 -0.1 V (d)と電位が貴になるにつれ、容量性半円の半径が小さくなり、低周波数域に第2の容量性半円の一部が現れる。電位が 0 V よ

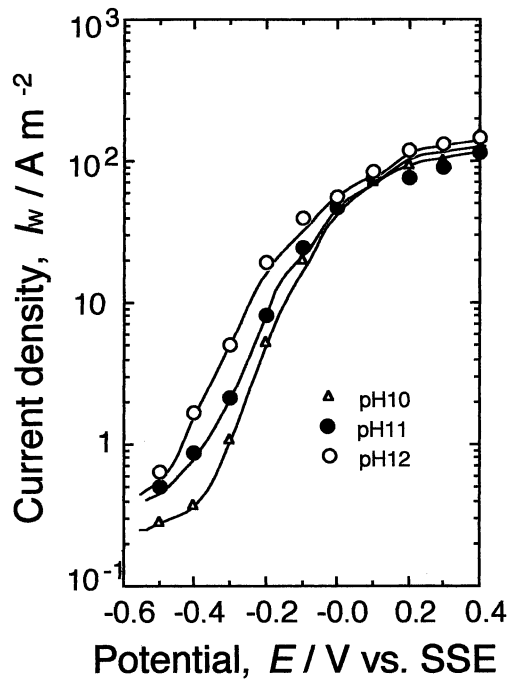


Fig. 2 Experimental results of polarization curves of Mo in solutions of various pHs.

り貴になると、低周波数域において、周波数が小さくなるに従い 45° の傾きで増加する拡散のワールブルグインピーダンスが観察され、Armstrongら⁽¹⁵⁾による測定結果と定性的に一致する。この実験結果は、 0 V より貴な電位域では反応速度が溶液内のイオンの拡散に律速されることを意味する。また $0\sim 0.3\text{ V}$ ((e)~(h))においても、高周波数域で観察される容量性半円の半径は電位とともに小さくなる。

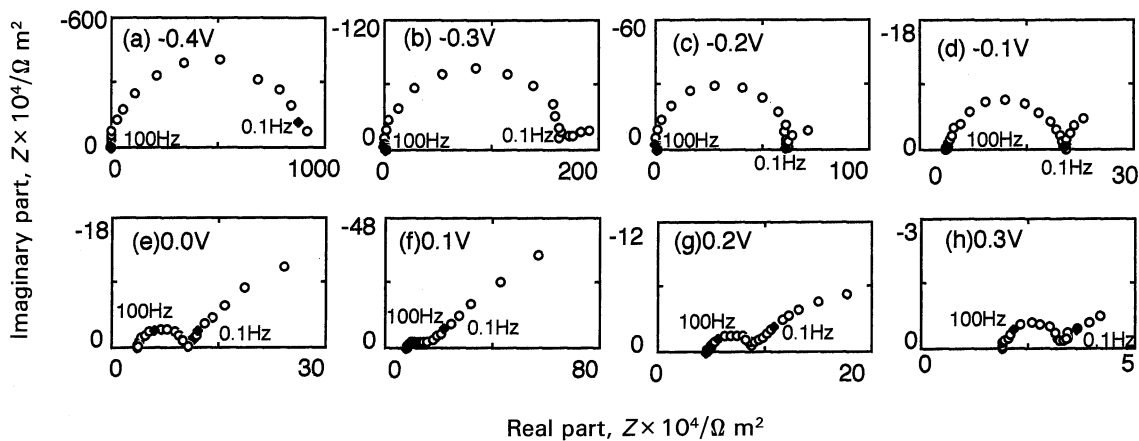
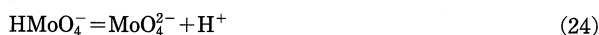


Fig. 3 Experimental results of electrochemical impedances of Mo at various electrode potentials in the solution of pH12.

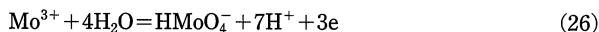
V. 考 察

1. 電気化学的インピーダンスと分極曲線に対するシミュレーション

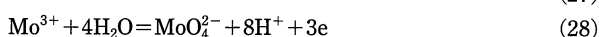
Mo の溶解イオン種として 3 価と 6 価のイオンが考えられるが熱力学的データ⁽¹⁸⁾よりそれぞれのイオン種の反応と平衡定数は以下ようになる。



$$\log \left\{ \frac{(\text{MoO}_4^{2-})}{(\text{HMoO}_4^-)} \right\} = -6.00 + \text{pH} \quad (25)$$



$$0.0197 \log \left\{ \frac{(\text{HMoO}_4^-)}{(\text{Mo}^{3+})} \right\} = E - 0.193 + 0.1379 \text{ pH} \quad (27)$$



$$0.0197 \log \left\{ \frac{(\text{MoO}_4^{2-})}{(\text{Mo}^{3+})} \right\} = E - 0.311 + 0.1576 \text{ pH} \quad (29)$$

6 価のイオン HMoO_4^- と MoO_4^{2-} を比較すると, pH10 以上では (HMoO_4^-) に対する (MoO_4^{2-}) の比は式(25)から 10^4 以上となり, 6 価のイオンとしては MoO_4^{2-} として存在する。また Mo^{3+} と MoO_4^{2-} の安定性を比較すると, 電極電位 -0.4 V (pH10) では

$$\log \left\{ \frac{(\text{MoO}_4^{2-})}{(\text{Mo}^{3+})} \right\} \approx 44 \quad (30)$$

となり, ほとんど Mo^{3+} は存在しないことがわかる。よって, ここでのイオン種は MoO_4^{2-} であると考えられる。最終生成物は 6 価のイオンであることから, 式(1)において $n_w = 6$ とすることができる。また, 式(1)の反応は多数の素反応で構成されていると考えられる。しかしながら, Mo 電極上に生成する酸化物としては 3 価から 6 価のさまざまな価数のものが報告されており⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾, XPS などの表面分析⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾では複数の価数を持つ酸化物の混合皮膜となることが報告されているなど複雑なため, 中間体となる電極上に生成している酸化物を決定することはできない。よって, 本報では素過程を考慮せず, 式(1)において全反応速度 k_1, k_{-1} を仮定することによりシミュレーションを行う。金属の過不働態溶解の電気化学的インピーダンス応答に対する解析は, これまでに Cr⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾, Ni⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾ について行われているが, 本報のように拡散過程を考慮して解析されているものはない。

式(20)に従い任意の反応パラメーター (Table 1) を仮定することで, Fig. 3 の電気化学的インピーダンス応答をシミュレーションした結果を Fig. 4 に示す。すべての電位における測定結果に対して形状および周波数依存とも一致していることがわかる。Fig. 4(f) において, 低周波数側のインピーダンスが傾き 45° のほぼ直線となっており, Fig. 4(e), (g), (h) では低周波数で頭打ちとなっている。これは拡散層の厚さ δ に起因する相違であり, δ が大きくなるとより明確な直線になる。本報では静止した溶液中に静止した電極を浸漬して測定を行っており, 実験的に δ を制御していないため, δ の値にばらつきができたが, 回転リングディスク電極またはチャンネルフロー電極⁽²⁵⁾を用いることにより δ を制御したより詳細な実験を行うことができる。なお, pH10, 11 の溶液中においても Fig. 3 と

Table 1 The rate constants and some parameters. $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $b_{-1} = 0$, $L = 10^{-9} \text{ m}$.

Potential (V)	k_1 (mol/m ² s)	k_{-1} (m/s)	b_1 (V ⁻¹)	C_{dl} (F/m ²)	δ (m)
(a) pH10					
-0.3	2×10^{-6}	10^{-7}	6	3	5×10^{-5}
-0.2	10^{-5}	5×10^{-7}	19	5	6×10^{-5}
-0.1	5×10^{-5}	2×10^{-6}	19	3	6×10^{-5}
0.0	7×10^{-4}	10^{-5}	5	8	7×10^{-5}
0.1	1.1×10^{-3}	10^{-5}	6	2	8×10^{-5}
0.2	8×10^{-4}	5×10^{-6}	10	30	6×10^{-5}
0.3	8×10^{-4}	3×10^{-6}	19	60	7×10^{-5}
(b) pH11					
-0.4	2×10^{-6}	10^{-7}	2.5	2.5	5×10^{-5}
-0.3	5×10^{-6}	5×10^{-7}	19	3	6×10^{-5}
-0.2	2×10^{-5}	5×10^{-7}	19	9	6×10^{-5}
-0.1	7×10^{-5}	2×10^{-6}	19	3	6×10^{-5}
0.0	7.5×10^{-4}	10^{-5}	5	7	7×10^{-5}
0.1	1.2×10^{-3}	10^{-5}	2	8	8×10^{-5}
0.3	8×10^{-4}	3×10^{-6}	19	30	7×10^{-5}
(c) pH12					
-0.4	4×10^{-6}	10^{-7}	6	3	5×10^{-5}
-0.3	1.2×10^{-5}	5×10^{-7}	10	4	6×10^{-5}
-0.2	4.5×10^{-5}	7×10^{-7}	8	5	6×10^{-5}
-0.1	8×10^{-5}	7×10^{-7}	14	3	6×10^{-5}
0.0	8×10^{-4}	10^{-5}	5	4	7×10^{-5}
0.1	1.3×10^{-3}	10^{-5}	2	4	8×10^{-5}
0.2	10^{-3}	5×10^{-6}	4	7	7×10^{-5}
0.3	8×10^{-4}	3×10^{-6}	19	30	7×10^{-5}

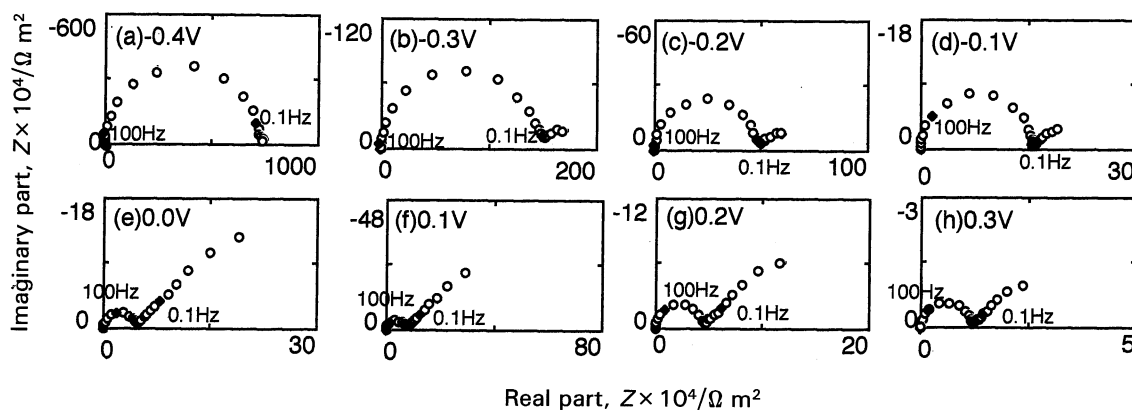


Fig. 4 Simulated results of electrochemical impedances of Mo at various electrode potentials in the solution of pH12. The rate constants and parameters refer to Table 1.

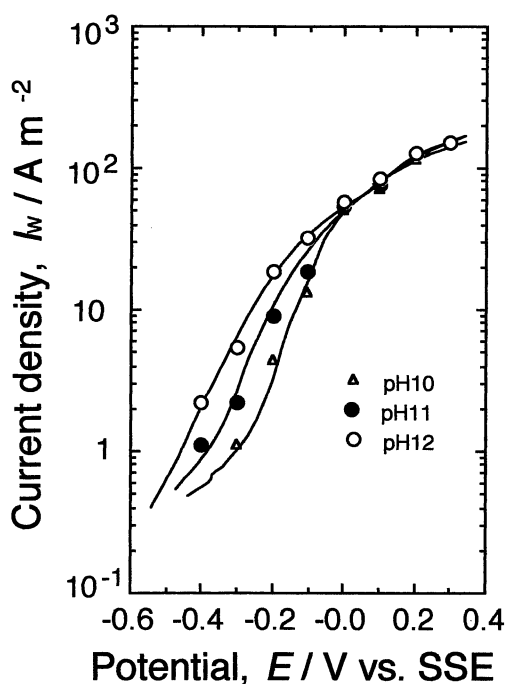


Fig. 5 Simulated results of polarization curves of Mo in solutions of various pHs. The rate constants and parameters refer to Table 1.

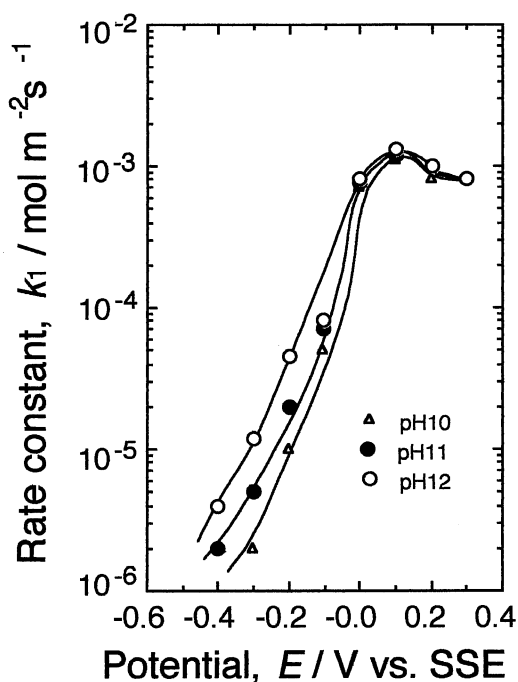


Fig. 6 Simulated results of dissolution rate constant k_1 at various electrode potentials. The rate constants and parameters refer to Table 1.

同様の測定および Fig. 4 と同様のシミュレーションを行っているが、測定結果は定性的に Fig. 3 と同様の結果となるため、シミュレーションに使用した反応パラメーターのみを Table 1 に示す。

Fig. 5 に、式(7)を用いて計算した定常状態での電位-電流曲線を示す。ここで、Fig. 5 のシミュレーションに使用した各反応パラメーターを Table 1 に示す。電位 $-0.4 \sim 0$ V では pH が大きくなると電流が大きくなり、0 V より貴な電位では電流値がほとんど pH 依存を見せしておらず、Fig. 2 に示した実験結果とよい一致を示している。

2. 溶解速度と Mo(VI)イオンの表面濃度

Fig. 6 に、シミュレーションの結果から得られた、各溶液中における溶解反応の速度定数 k_1 を電位に対してプロットした図を示す。この速度定数 k_1 は全反応速度から拡散過程の影響を取り除いた式(1)の右向き反応のみの速度を意味する。Fig. 2 に示した電位-電流曲線と比較すると、 -0.4 V から 0 V にかけての k_1 の増加は I_w よりも急激になっている。また、 k_1 は 0.1 V でピークとなり、さらに貴な電位では k_1 は減少する。このピークが現れる原因は本実験のみからでは明らかにすることはできないが、電極表面に多量に存在する Mo(VI)イオンの沈殿皮膜が式(1)の右向き反応を抑制することによって推察される。Fig. 7 に、シミュレーションの過程で得られた Mo(VI)イオンの表面濃度 $c(0)$ を示す。溶液の pH に関わらず、電位とともに $c(0)$ の値が増加している。Fig. 3 において、0 V より貴な電位で拡散のワールブルグインピーダンスが現れているが、同様に pH10, 11 の溶液中での測定結果においても 0 V より貴重な電位で拡散のワールブルグインピーダンスが観

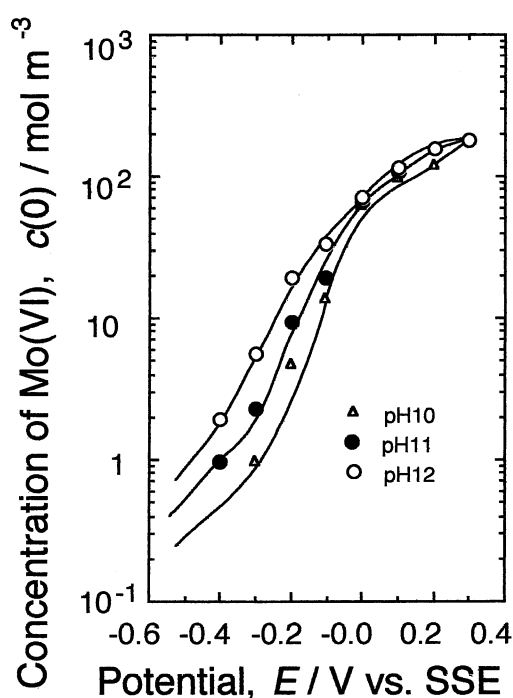


Fig. 7 Simulated results of surface concentration of Mo(VI), $c(0)$, at various electrode potentials. The rate constants and parameters refer to Table 1.

察される。Fig. 7 において、0 V では $c(0)$ は 10^2 mol/m³ となっており、Mo(VI)イオンの表面濃度が 10^2 mol/m³ を越えると、電極反応速度に対する拡散の影響が顕著となる。

VI. 結 論

文 献

分極曲線と電気化学的インピーダンスの測定により、アルカリ性溶液中における Mo の過不働態溶解機構を調べた結果、以下の結論を得た。

分極曲線において -0.5 V より貴な電位で過不働態溶解による電流増加が観察され、 -0.5 V から 0 V の電位領域では pH の増加により溶解が加速され、 0 V から 0.4 V では電流値は pH 依存を示さない。過不働態電位域に保持された Mo 電極の電気化学的インピーダンスは、複素平面において容量性半円を示し、その半径は電位とともに小さくなる。また、 0 V から 0.3 V の Mo 電極では明確な拡散のワールブルグインピーダンスを示す。6 価のモリブデンイオンの溶解反応と拡散過程が混合で律速する Mo 電極のファラディックインピーダンスの理論式を導き、シミュレーションを行った結果、実験結果と良い一致を示した。シミュレーション結果から 0 V より貴な電位では分極曲線、電気化学インピーダンスに対する拡散の寄与が顕著となり、 0 V での Mo(VI) イオンの電極表面濃度は 10^2 mol/m^3 と計算された。

本報では、Mo の過不働態溶解に対して、比較的単純な反応が起こるアルカリ性溶液中における解析を行った。ステンレス鋼に対する Mo の耐食性に関する本研究の発展として、塩化物イオンなどのハロゲンイオンを含む溶液中での解析、他の合金元素の不働態化および溶解反応の解析との比較、Fe-Mo 二元系合金に対する解析、これまでに行われている Mo 含有ステンレス鋼の耐食性に関する報告との比較検討、などが挙げられる。また、本報で導いた拡散、溶解混合律速での電気化学的インピーダンスの解析法は、他の金属の過不働態溶解機構、拡散が関与する金属のアノード溶解機構、電池用電極材料の電極挙動の解析などにも適用できるものと考えられる。

- (1) A. E. Yaniu, J. B. Lomdsen and R. W. Staehle: J. Electrochem. Soc., **124**(1977), 490.
- (2) 橋本功二: 防食技術, **28**(1979), 352.
- (3) J. M. Kolotyrkin: Corrosion, **19**(1963), 261.
- (4) T. R. Ambrose: *Treatise on Material Science and Technology*, Vol 23, Academic Press, NY, (1983), 175.
- (5) V. A. Lavrenka and A. A. Pen'kov: Russ. J. Phys. Chem., **37**(1963), 551.
- (6) Th. Heumann and G. Hauch: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **71**(1967), 404.
- (7) L. L. Wikstrom and K. Nobe: J. Electrochem. Soc., **116**(1969), 525.
- (8) J. W. Johnson, C. H. Chi, C. K. Chen and W. J. James: Corrosion, **26**(1970), 238.
- (9) T. V. Chukalousskaya, N. D. Tomashov and V. D. Manskaya: Zashchita Metallov, **20**(1984), 864.
- (10) A. F. Povey and A. A. Metcalfe: J. Electroanal. Chem., **84**(1977), 73.
- (11) 瀬尾眞浩, 佐藤信行, 佐藤教男: 防食技術, **29**(1980), 281.
- (12) 中村豊久: 東京工業大学学位論文, (1985), 56.
- (13) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: Corros. Sci., **19**(1979), 857.
- (14) 橋本功二: 日本金属学会会報, **18**(1979), 362.
- (15) R. D. Armstrong, M. F. Bell and A. A. Metcalfe: J. Electroanal. Chem., **84**(1977), 61.
- (16) D. D. Macdonald: *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, NY, (1977), 265.
- (17) C. Gabrielli: *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Schlumberger Technical Report, (1984), 15.
- (18) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, (1966), 272.
- (19) R. Knoedler and K. E. Heusler: Electrochim. Acta, **17**(1972), 197.
- (20) R. D. Armstrong and M. Henderson: J. Electroanal. Chem., **40**(1972), 121.
- (21) R. D. Armstrong and K. Edmonson: Electrochim. Acta, **18**(1973), 937.
- (22) I. Epelboin and M. Keddam: Electrochim. Acta, **17**(1972), 177.
- (23) H. G. Feller, H. J. Ratzler-Scheibe and W. Wendt: Electrochim. Acta, **17**(1972), 187.
- (24) M. Keddam, H. Takenouti and N. Yu: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 2561.
- (25) 板垣昌幸, 西方 篤, 水流 徹: 材料と環境, **40**(1991), 254.