



## ギ酸銅(II), 酢酸銅(II)水溶液中におけるリン脱酸銅管の腐食挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 腐食防食協会 公開日: 2018-02-26 キーワード (Ja): 銅, 蟻の巣状腐食, 有機カルボン酸, ギ酸銅, 酢酸銅, 腐食量, 分極曲線 キーワード (En): 作成者: 境, 昌宏, 渡邊, 純也 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009552">http://hdl.handle.net/10258/00009552</a>

ギ酸銅(Ⅱ), 酢酸銅(Ⅱ)水溶液中におけるリン  
脱酸銅管の腐食挙動\*

境 昌宏\*\*, 渡邊 純也\*\*\*

\*\*室蘭工業大学 もの創造系領域

\*\*\*室蘭工業大学 機械航空創造系学科

Corrosion Behavior of Phosphorous Deoxidized  
Copper Tubes in Copper(Ⅱ) Formate and  
Copper(Ⅱ) Acetate Solution\*

Masahiro Sakai\*\* and Junya Watanabe\*\*\*

\*\*College of Design and Manufacturing  
Technology, Muroran Institute of Technology

\*\*\*Department of Mechanical, Aerospace and  
Material Engineering, Muroran Institute of  
Technology

\*材料と環境 2016 (つくば, 2016年)で発  
表

\*\*, \*\*\*, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1  
Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan)

## 1. 緒言

銅は一般的に耐食性に優れる金属であるため、水と接する熱交換器や配管の材料として広く用いられている。耐食性に優れる銅であるが、使用環境によっては腐食、特に局部腐食が生じることがある。局部腐食のうち、その発生・進展メカニズムが解明されていないものの一つに「蟻の巣状腐食」がある。これまでの研究で、蟻の巣状腐食はギ酸、酢酸などの有機カルボン酸を含む湿潤環境下にさらされた銅表面で発生することが分かっている<sup>1)-6)</sup>。微細な腐食孔が蟻の巣のように不規則に枝分かれしながら進展するという他の腐食には見られない特徴を有する。また、蟻の巣状腐食の腐食孔の中には、亜酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )が存在することも明らかとなっている<sup>2)</sup>。しかしながら依然として、この腐食がなぜこのような複雑かつユニークな腐食形態をとるのかという問いに対する明確な解答は得られていない。能登谷ら<sup>1),2)</sup>は、蟻の巣状腐食が複雑に入り組んだ形態になる原因として、銅と有機カルボン酸との錯化合物が酸素により酸化され、その際に生成する亜酸化銅によって、食孔内壁の弱点部に微細割れが生じるためと説明している。宮ら<sup>6)</sup>も腐食孔の枝分かれは、食孔内部に生成する亜酸化銅の体積膨張により腐食孔内壁にき裂が生じることが原因と推定している。ただし、宮らは亜酸化銅の生成は銅錯体の加水分解によるものとしており、その点は能登谷らの説明とは異なる。能登谷、宮らいずれの説明においても、食孔内に存在する亜酸化銅は銅と有機カルボン酸からなる錯体から生じるも

のとしている。能登谷，宮らが述べている銅の錯体が亜酸化銅形成の前に食孔内に存在するかどうかは実験で確かめられておらず，議論の余地が残されている。しかし，蟻の巣状腐食の食孔内部で溶出した銅イオンは陽イオンであり，この陽イオンと電気的中性条件が成り立つために，溶液中の陰イオンであるカルボン酸イオンが食孔内部に泳動してくると考えるのが自然である。このことから，蟻の巣状腐食の食孔内には，亜酸化銅が生じる前に，銅イオンと有機カルボン酸イオンとが共存した濃厚溶液が存在するものと予測される。

そこで本研究では，蟻の巣状腐食メカニズム解明の一助となることを期待し，蟻の巣状腐食の食孔内部環境を模擬することを意図して，銅と有機カルボン酸からなるギ酸銅(Ⅱ)，酢酸銅(Ⅱ)水溶液を用いて腐食試験を行った。これら水溶液中に純銅管の一種であるリン脱酸銅管を浸漬し腐食挙動を調べた。また，上記水溶液中でリン脱酸銅管のアノード分極曲線の測定を行い，ギ酸銅，酢酸銅水溶液中におけるリン脱酸銅管の電気化学的特性についても調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 浸漬試験方法

供試材には長さ 100mm の JIS H3300 で規定された C1220 リン脱酸銅管 (Cu:99.95%, P:0.028%,  $\phi 9 \times t 0.28$  mm) を用いた。試験水は，ギ酸銅(Ⅱ)四水和物 ( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，関東化学製，以下，ギ酸銅)，および酢酸銅(Ⅱ)一水和物 ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，和光純薬製，以下，酢酸

銅)をイオン交換水に溶解することで作製した。試験水濃度はギ酸銅，酢酸銅それぞれ  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ， $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  が 1000ppm となるように調整した。このようにして作製した試験水の初期 pH は，ギ酸銅溶液が 5.53，酢酸銅溶液が 5.96 となった。浸漬試験は，既報<sup>7)</sup>にて著者らがギ酸，酢酸水溶液を用いて実施した方法に準じて以下のように行った。外寸 110×83×33mm の角型スチロール製ふた付き容器に試験水を 150mL 入れ，供試材 3 本を容器の底に水平に浸漬した。このとき容器内の水面高さは約 20mm となり，外径 9mm の銅管は完全に試験水中に没する状態となった。定期的にその場観察を行い，試験開始から 14，26，42 日後に試料を試験水から引き上げ乾燥し，光学顕微鏡による表面観察を行った。さらに，試料の試験前重量  $W_0$  [mg]，希硫酸中で超音波洗浄して腐食生成物を除去した後の重量  $W_1$  [mg]を精密電子天秤にて測定し，試料全表面積を  $S$  [ $\text{cm}^2$ ]として，次の式を用いて腐食量を算出した。

$$\text{腐食量} [\text{mg}/\text{cm}^2] = (W_0 - W_1) / S$$

重量測定後，表面観察から腐食が生じていると思われる箇所を切断し，樹脂埋め・研磨を行って光学顕微鏡，さらに一部 SEM を用いて断面観察を実施し，腐食発生状況を調べた。

## 2.2 分極曲線

供試材および試験水は 2.1 と同じものを用いた。分極曲線の測定は，ポテンシオスタット（北斗電工(株)製，HZ-5000）を用いた動電位法により行った。参照電極には飽和 KCl 中 Ag/AgCl 電極（SSE 電極，以下特に断りがない限り本文中

の電位は本電極を基準とする)を, 対極には白金を用いた. 大気開放, 液攪拌条件下で, 自然電位から+2000mVまで掃引速度 0.5mV/sで掃引し, アノード分極曲線を測定した. 高純度窒素による脱気, 液攪拌条件下でも同様の測定を行った. 酢酸銅溶液の方は, 掃引速度を 0.05, 0.1, 1mV/s, 試験水濃度を 100, 10000ppmとした場合のアノード分極曲線の測定も行った.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 浸漬試験結果

Fig.1 にギ酸銅, 酢酸銅水溶液中に浸漬した試料の外観を示す. Fig.1 には特に変化が顕著であった浸漬から 1 週間後までの試料外観を示した. ギ酸銅水溶液に浸漬した試料は, 浸漬 1 時間後には表面の一部が茶褐色に変色し始めた. その後時間の経過とともに茶褐色の変色領域が拡大していき, 1 日後にはほぼ全面が茶褐色に変色した. さらに 7 日後には変色部の色が濃くなっていた. 一方, 酢酸銅水溶液中に浸漬した試料は, 浸漬 1 日後に表面の一部が茶褐色に変色するものの, ギ酸銅水溶液に浸漬した試料に比べるとその変色速度は明らかに遅いことが分かる. 7 日後には変色領域が試料全体に広がるが, 一部まだ初期の金属光沢が残っている箇所も確認された.




Fig.1

既報<sup>7)</sup>において著者らは 1000ppm ギ酸, 酢酸水溶液中で同様の浸漬試験を行っている. そのときも今回と同様に試料表面が茶褐色へ変色する様子を確認しているものの, その変色速度は今回のときと比べると遅く, 試料全体が茶褐色

に変色するのに2週間以上を要した。今回の試験水はギ酸，酢酸イオンだけでなく銅イオンを多く含む。このことから，水中の銅イオンが酸化剤としての役割を果たし，酸化皮膜形成を促進したため，茶褐色への変色がギ酸，酢酸水溶液のときに比べて，速やかに生じたものと思われる。




Fig.2

Fig.2にギ酸銅，酢酸銅水溶液中に浸漬した銅管断面観察結果を示す。ギ酸銅溶液に浸漬した試料の場合，浸漬14日後に深さ方向に約100  $\mu\text{m}$ 進展した細い腐食孔が観察された。浸漬26，42日後の試料断面からは，腐食孔が不規則に枝分かれした典型的な蟻の巣状腐食が確認された。また，浸漬26，42日後いずれの試料も腐食孔は管肉厚を貫通していた。浸漬26日間で肉厚280  $\mu\text{m}$ の銅管を貫通したことから，侵食速度は少なくとも3.9 mm/yとなる。これは腐食速度の標準値である0.1 mm/y<sup>8)</sup>と比べると約40倍であり，かなり速いことが分かる。

酢酸銅溶液に浸漬した試料には，いずれの浸漬期間においても，枝分かれの少ない半球状に近い形状の腐食が発生していた。Fig.2の断面観察から測定した最大腐食深さは浸漬14，26，42日後それぞれ約80，70，130  $\mu\text{m}$ となった。Fig.2より，ギ酸銅，酢酸銅溶液に浸漬した銅管いずれにも腐食が発生するが，その形態は大きく異なることが分かる。著者らは既報<sup>7)</sup>において，ギ酸，酢酸雰囲気中に銅管を暴露する試験を行っている。その際にも今回と同様にギ酸の場合は食孔が不規則に枝分かれした典型的な蟻の巣状腐食が，酢酸の場合は半球状の食孔が生じることを確認している。今回，銅イオンを含む溶

液中に銅管を浸漬したが，ギ酸銅，酢酸銅溶液中で発生した腐食形態はそれぞれギ酸，酢酸雰囲気中に暴露したときのものと同様であった．このことから腐食形態を変化させる要因は，ギ酸，酢酸などの有機カルボン酸種の違いに起因することが明らかとなった．

Fig.2 に示す 42 日間浸漬試料断面の□部分を SEM で観察した結果を Fig.3 に示す．ギ酸銅，酢酸銅溶液に浸漬した試料いずれも腐食孔先端は銅が数  $\mu\text{m}$  程度の細かい網目状に侵食されていることが分かる．ギ酸銅および酢酸銅溶液中で発生する腐食形態は，巨視的に見ると，Fig.2 に示すように，ギ酸銅の方は枝分かれした蟻の巣形状，酢酸銅の方は半球状と異なって見える．しかしながら，腐食部先端を微視的に見ると，ギ酸銅，酢酸銅溶液に浸漬した試料いずれも，銅が非常に細かな網目状に侵食されていることが判明した．

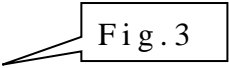

A rectangular box containing the text "Fig.3" with a pointer on the left side.

Fig.4 に浸漬試験後の腐食量を示す．ギ酸銅，酢酸銅溶液に浸漬したいずれの試料も，浸漬日数の増加とともに腐食量が増大した．ギ酸銅と酢酸銅とを比較すると，いずれの浸漬日数においても，ギ酸銅に浸漬した試料の腐食量は酢酸銅に浸漬した試料の腐食量よりも 2 倍以上大きくなった．Fig.2 の断面観察から求めた最大侵食深さもギ酸銅の方が酢酸銅よりも大きく，Fig.3 の全腐食量もギ酸銅の方が酢酸銅よりも大きくなった．以上より，ギ酸銅溶液の方が酢酸銅溶液よりも銅に対する腐食性が高いと言える．Gilra<sup>9),10)</sup>はギ酸，酢酸を含む大気中での銅の腐食量を調べており，酢酸よりもギ酸を含む大気中での銅の腐食量の方が大きいという結果を得て

A rectangular box containing the text "Fig.4" with a pointer on the left side.

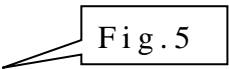
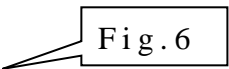
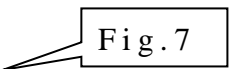


いる．今回はギ酸銅，酢酸銅水溶液中での浸漬試験のため，試験環境は気相と液相で異なるものの，ギ酸，酢酸を含む環境中での銅の腐食量の大小関係については定性的に Gil らの結果と一致した．

### 3.2 分極曲線測定結果

Fig.5 に掃引速度  $0.5\text{mV/s}$  で測定した  $1000\text{ppm}$  ギ酸銅，酢酸銅溶液中でのアノード分極曲線を示す．ギ酸銅溶液中での分極曲線は，脱気の有無にかかわらず，単調に増加する形状を示した．酢酸銅溶液中での分極曲線は，脱気した場合はギ酸銅と同じく単調増加となった．一方，大気開放下で測定した場合，電位  $900\text{mV}$  付近に電流密度値が急激に減少後再び増加する屈曲点が現れた．この屈曲は，酢酸銅溶液中，大気開放下で測定した分極曲線のみで出現したことから，溶液中の溶存酸素が関与しているものと推察される．

Fig.5 に示した大気開放下の酢酸銅溶液中で測定した分極曲線に出現する屈曲についてさらに調査するため，酢酸銅溶液の濃度を  $100$ ， $10000\text{ppm}$  に変えて分極曲線の測定を行った．その結果を Fig.6 に示す．溶液濃度  $10000\text{ppm}$  では  $1000\text{ppm}$  とほぼ同じ電位に屈曲が出現しているが，溶液濃度  $100\text{ppm}$  では屈曲は出現せず，単調に増加するのみであった．このことから，屈曲の出現は溶液濃度に依存していることが分かる．さらに Fig.7 には，溶液濃度は  $1000\text{ppm}$  で統一し，掃引速度を  $0.05$ ， $0.1$ ， $1.0\text{mV/s}$  に変えた場合の分極曲線を示す．いずれの分極曲線にも屈曲が現れているが，掃引速度  $0.05\text{mV/s}$  を除

A callout box containing the text "Fig.5".A callout box containing the text "Fig.6".A callout box containing the text "Fig.7".

き,掃引速度が遅いほど屈曲開始電位が低下し,屈曲時の電流減少幅が増大していることが分かる.このことから,大気開放下での酢酸銅溶液中で出現する分極曲線の屈曲は,掃引速度依存性もあることが分かった.


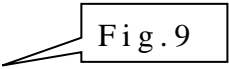
A callout box containing the text "Fig. 8".

Fig.8 には, Fig.7 に示す掃引速度  $0.05\text{mV/s}$  での分極曲線測定中の試料表面をその場観察した結果を示す. Fig.8 に示す試料表面の様子は, Fig.7 の  $0.05\text{mV/s}$  の分極曲線に示す番号のときに観察を行ったものであり, Fig.8 に示す各写真左上の番号は Fig.7 の分極曲線上の番号と対応している. 掃引開始直後である 1 の地点では銅の金属光沢を有しているが, 2 の地点では金属光沢が失われ変色しつつある. 屈曲開始直前の地点 3 では全面が濃い茶褐色へと変色し,それが屈曲終了点である地点 4 まで継続する. 屈曲点終了後,さらに電位を上げていくと(地点 5, 6), 次第に茶褐色変色が薄くなっていく. 地点 7 以降では表面に孔のようなものも観察された. Fig.8 に示した試料を試験水から引き上げ乾燥後に観察したものを Fig.9 に示す. Fig.9(a)より, 茶褐色変色部の中に黄土色の斑点が多数出現しているのが分かる. この黄土色斑点部を拡大観察すると, Fig.9(b)に示すようにその中心に微細な孔が空いていることが分かった. Fig.7 で見られる分極曲線の屈曲は, Fig.8, 9 の表面観察結果をふまえて考察すると, 銅管表面にある程度の厚さを有する酸化皮膜が急激に生成し,それが銅のアノード溶解を抑制するため電流値の急減が分極曲線上に現れたものと推定される. さらに電位を上昇すると皮膜の溶解に加え,皮膜弱点部にピットが生じることでアノード電流が

A callout box containing the text "Fig. 9".

増加し，最終的には Fig.9 に示すような皮膜中に多数のピットが存在する表面を有したものと推察する．大気開放下でのギ酸銅溶液中での分極曲線は，溶液濃度や掃引速度を変えても Fig.9 のようなピットは出現せず，表面が茶褐色に変色するのみであった．Fig.2 に示すように，ギ酸銅と酢酸銅溶液中に浸漬した銅管は，異なる腐食形態を有するが，その要因として銅表面に形成される酸化皮膜の性状が異なることが考えられる．上述したように，大気開放下でのアノード分極曲線には，酢酸銅溶液中で測定した場合にのみピットが見られ，ギ酸銅溶液中ではピットは観察されなかった．このことから，酢酸銅溶液中で形成される酸化皮膜はギ酸銅溶液中で形成される酸化皮膜よりも保護性に劣ることが推定される．ギ酸銅，酢酸銅溶液中で形成される酸化皮膜の保護性の違いが，ギ酸銅，酢酸銅溶液中で発生する腐食の形態を変化させる要因の一つであると推察される．

#### 4. 結言

有機カルボン酸銅であるギ酸銅(Ⅱ)，酢酸銅(Ⅱ)水溶液中での銅の腐食挙動を調べるため，1000ppm ギ酸銅，酢酸銅溶液中でリン脱酸銅管の浸漬試験，およびアノード分極曲線測定を行った．以下に本研究で得られた結果を示す．

- (1) ギ酸銅(Ⅱ)，酢酸銅(Ⅱ)水溶液中にリン脱酸銅管を浸漬すると，ギ酸銅水溶液中では不規則に枝分かれした蟻の巣状腐食が，酢酸銅水溶液中では枝分かれの少ない半球状食孔が発生する．

- (2) ギ酸銅(Ⅱ)水溶液中で発生する蟻の巣状腐食は同濃度のギ酸水溶液中で発生する蟻の巣状腐食よりも進展が速く、今回の実験では26日間の浸漬で肉厚0.28mmの管を貫通するほどであった。これは腐食速度に換算すると3.9mm/yに相当する。
- (3) ギ酸銅水溶液中での銅のアノード分極曲線は、脱気の有無にかかわらず単調増加であるのに対し、酢酸銅水溶液中でのアノード分極曲線には、大気開放時に酸化皮膜形成に由来する屈曲が出現する。

#### 謝辞

本実験に用いた供試材は古河電気工業株式会社よりご提供いただいた。ここに記して感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) T. Notoya, T. Hamamoto and K. Kawano, Sumitomo light metal technical report, **30**, 123(1989).
- 2) T. Notoya, T. Hamamoto and K. Kawano, *Boshoku Gijutsu*(presently *Zairyo-to-Kankyo*), **37**, 110(1988).
- 3) K. Nagata, *Journal of the JCBRA*, **31**, 135(1992).
- 4) H. Baba and T. Kodama, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 233(1995).
- 5) K. Miya, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 438(2012).
- 6) K. Miya, H. Kawarai and H. Matsuoka, *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **42**, No.479, 917(1993).

- 7) M. Sakai and K. Shirahata, Proceeding of JSCE Materials and Environments 2015, 173(2015).
- 8) Japan Society of Corrosion Engineering, Introduction to Materials Ecology (Jpn.) (材料環境学入門), Maruzen, p.274(1993).
- 9) H.Gil and C.Leygraf, *J.Electrochem.Soc.*,**154**, C611(2007).
- 10) H.Gil, C.Leygraf and J.Tidblad, *J .Electrochem.Soc.*,**158**, C429(2011).

Fig.1 Specimen appearances immersed in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions.

Fig.2 Cross-sectional optical micrographs of specimens immersed in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions for 14, 26 and 42 days.

Fig.3 Cross-sectional SEM micrographs of specimens immersed in (a) copper formate and (b) copper acetate solutions for 42 days; magnified square shown in Fig.2.

Fig.4 Weight loss of specimens after immersion test in copper formate and copper acetate solutions.

Fig.5 Anodic polarization curves of specimens in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions at 0.5mV/s.

Fig.6 Anodic polarization curves of specimens in aerated 100, 1000, 10000ppm copper acetate solutions at 0.5mV/s.

Fig.7 Anodic polarization curves of specimens in aerated 1000ppm copper acetate solutions at 0.05, 0.1, 0.5 and 1.0mV/s.

Fig.8 In-situ observation of specimen surface during the anodic polarization measurement in

1000ppm copper acetate solutions at 0.05mV/s shown in Fig.7.

Fig.9 Specimen surface after the anodic polarization measurement in 1000ppm copper acetate solutions at 0.05mV/s; (a) overview, (b) magnified square shown in Fig.9(a).

Ant nest corrosion of copper occurs in organic carboxylic acid such as formic and acetic acid. Hence, it is predicted that organic carboxylic acid anions coexist with dissolved copper ions inside the pit of ant nest corrosion. In this paper, we present the results of immersion tests of phosphorous deoxidized copper tubes in copper( II ) formate and copper( II ) acetate aqueous solutions to investigate the corrosion behavior of copper in the solution containing both copper and carboxylate ions. Ant nest corrosion with irregularly branched tunnels developed for copper tubes immersed in copper formate solution, while a semispherical pit developed for copper tubes immersed in copper acetate solution. Especially, rapid progress of the corrosion in copper formate solution led to perforation of the copper tube with 0.28mm thickness in 26 days. The propagation of this corrosion corresponds to the corrosion rate of 3.9mm/y. Moreover, anodic polarization curves of the copper tube in copper formate and copper acetate solutions were measured. The anodic current density in copper formate solution increased monotonically with applied potential, while the anodic polarization curves in aerated copper acetate solution showed a drop-off in current density originating from the formation of an oxide film.



Key words : copper, ant nest corrosion, organic carboxylic acid, copper formate, copper acetate, weight loss, polarization curve

#### 要旨

銅の蟻の巣状腐食はギ酸や酢酸のような有機カルボン酸環境下で生じる。このことから、蟻の巣状腐食の食孔内部では、有機カルボン酸アニオンと溶出した銅カチオンとが共存していることが予測される。本研究では、銅イオンとカルボン酸イオンの両者を含む溶液中での銅の腐食挙動を調べるために、ギ酸銅(Ⅱ)、酢酸銅(Ⅱ)水溶液中でリン脱酸銅管の浸漬試験を行った。ギ酸銅水溶液中に浸漬した銅管には不規則に枝分かれした蟻の巣状腐食が発生し、酢酸銅水溶液中に浸漬した銅管には半球状の食孔が発生した。特にギ酸銅水溶液中で発生したこの腐食は進展速度が早く、26日間の浸漬で肉厚0.28mmの銅管を貫通した。これは腐食速度に換算すると3.9mm/yとなる。さらに、ギ酸銅、酢酸銅溶液中での銅のアノード分極曲線も測定した。ギ酸銅溶液中でのアノード分極曲線は単調増加であったのに対し、酢酸銅溶液中でのアノード分極曲線には大気開放時において、酸化皮膜形成に由来する電流密度の減少領域が現れた。

キーワード 銅, 蟻の巣状腐食, 有機カルボン酸, ギ酸銅, 酢酸銅, 腐食量, 分極曲線

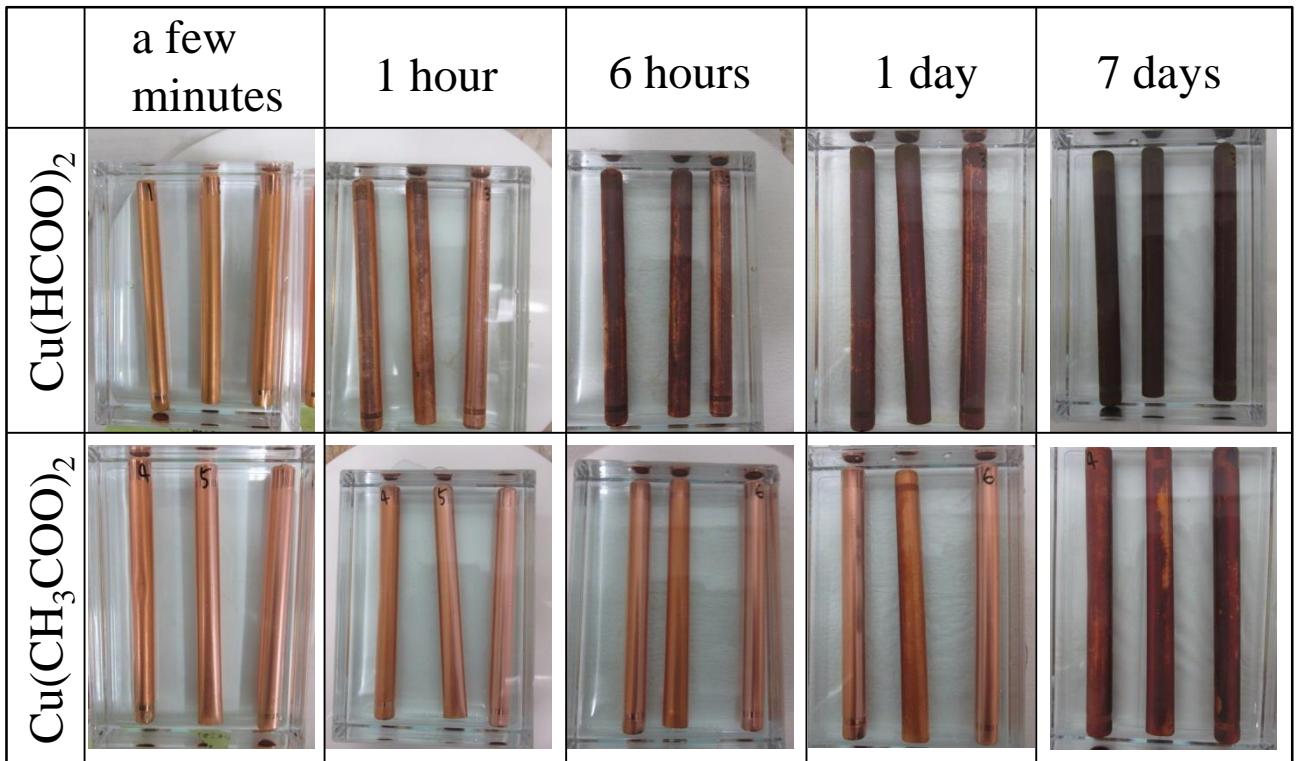


Fig.1 Specimen appearances immersed in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions.

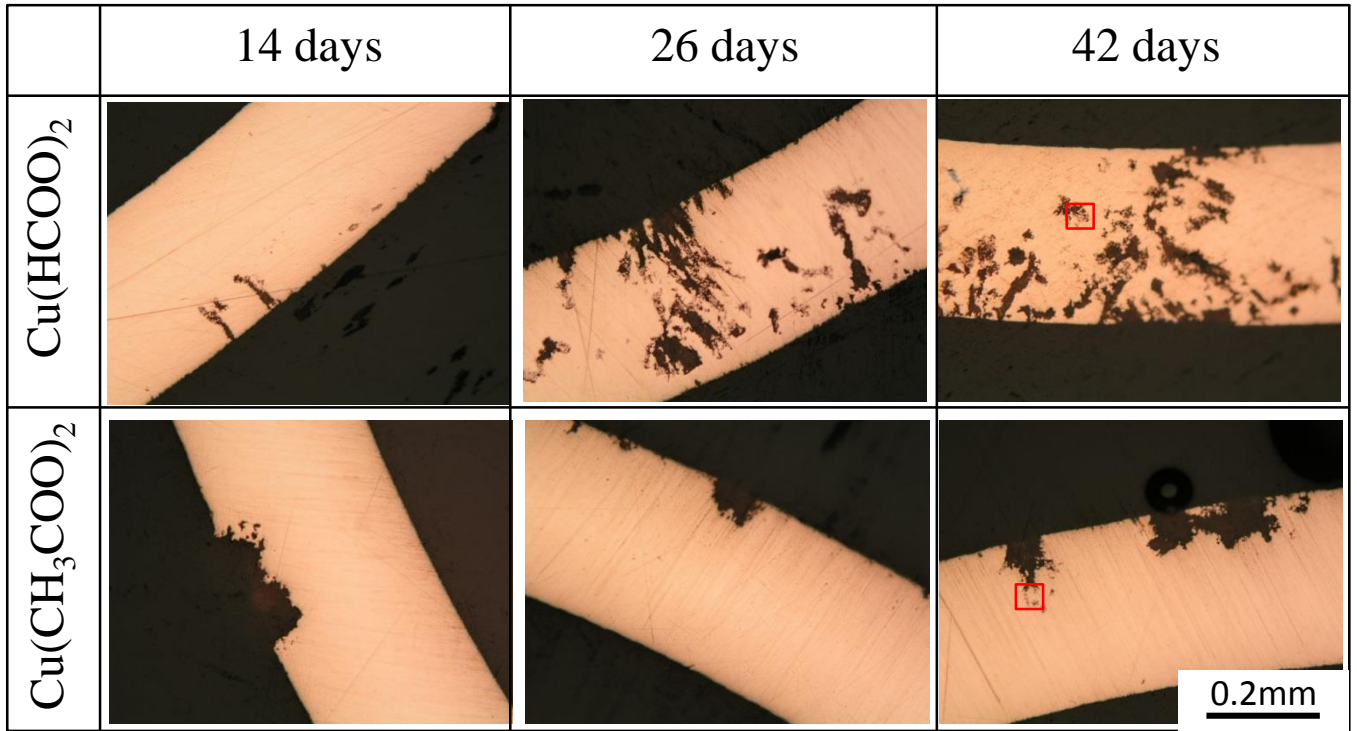


Fig.2 Cross-sectional optical micrographs of specimens immersed in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions for 14, 26 and 42 days.

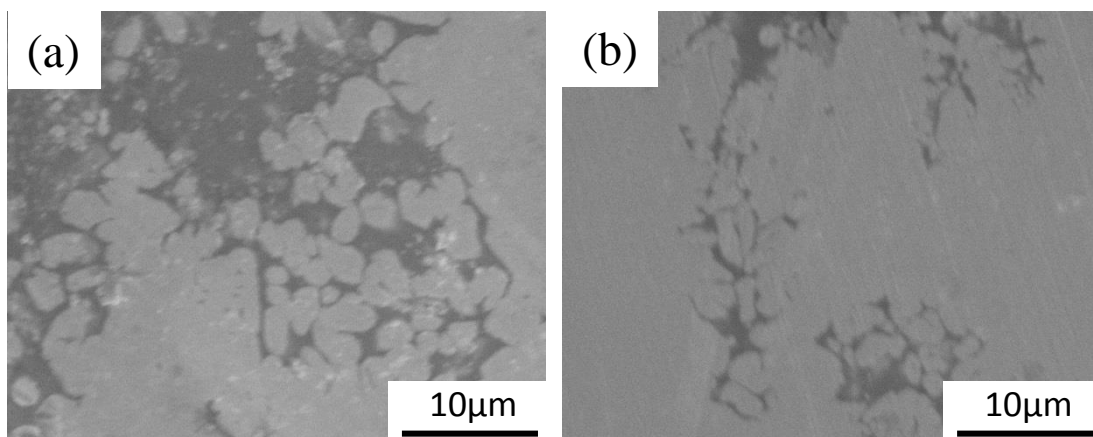


Fig.3 Cross-sectional SEM micrographs of specimens immersed in (a) copper formate and (b) copper acetate solutions for 42 days; magnified square shown in Fig.2.

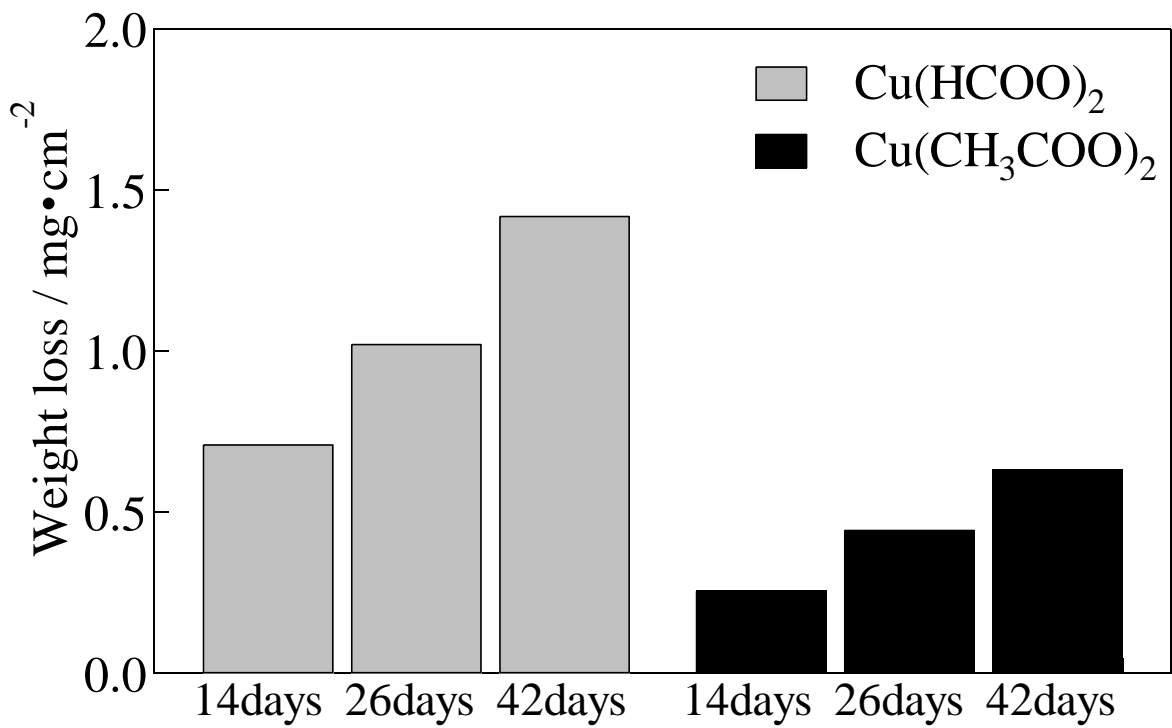


Fig.4 Weight loss of specimens after immersion test in copper formate and copper acetate solutions.

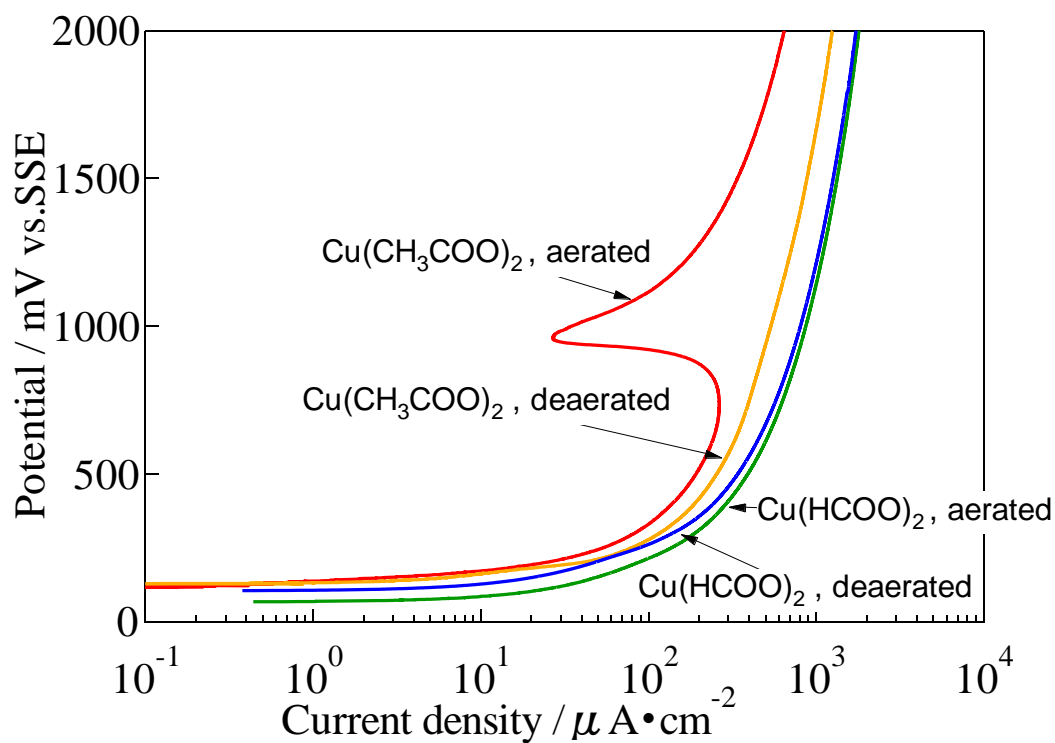


Fig.5 Anodic polarization curves of specimens in 1000ppm copper formate and copper acetate solutions at 0.5mV/s.

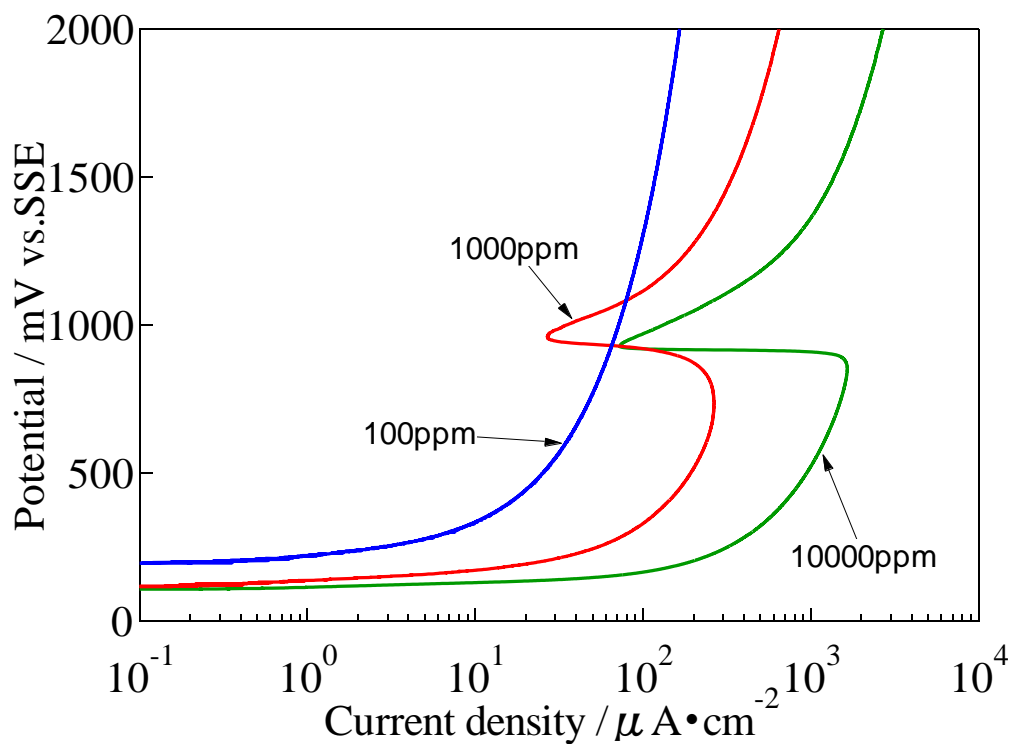


Fig.6 Anodic polarization curves of specimens in aerated 100, 1000, 10000ppm copper acetate solutions at 0.5mV/s.

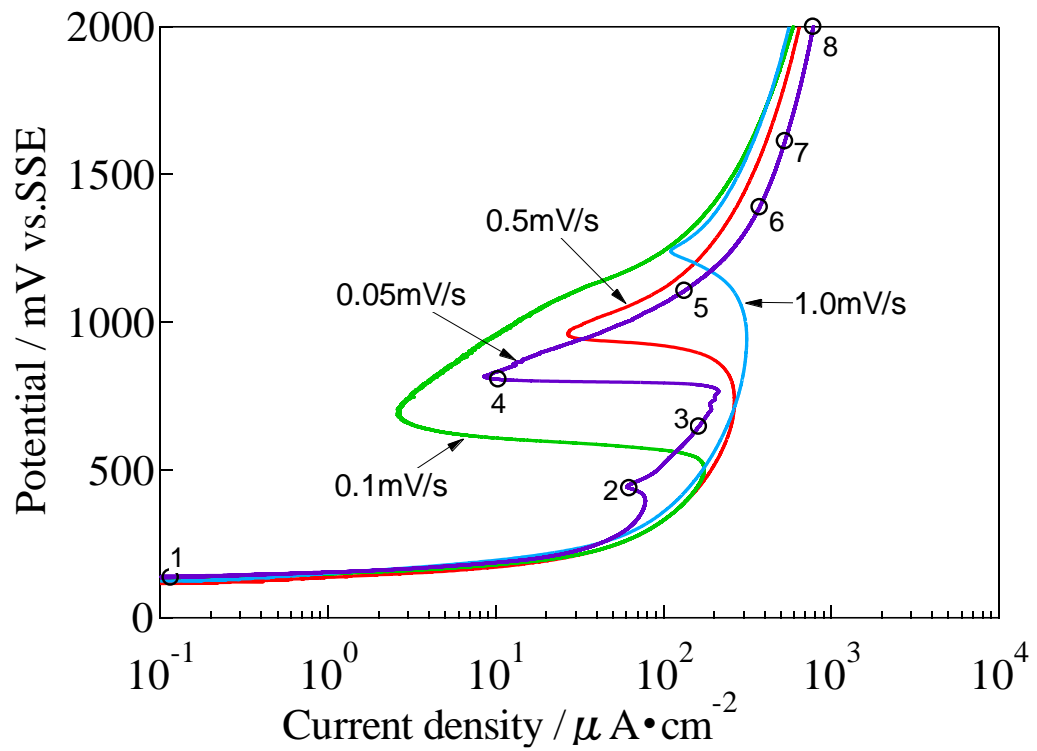


Fig.7 Anodic polarization curves of specimens in aerated 1000ppm copper acetate solutions at 0.05, 0.1, 0.5 and 1.0mV/s.



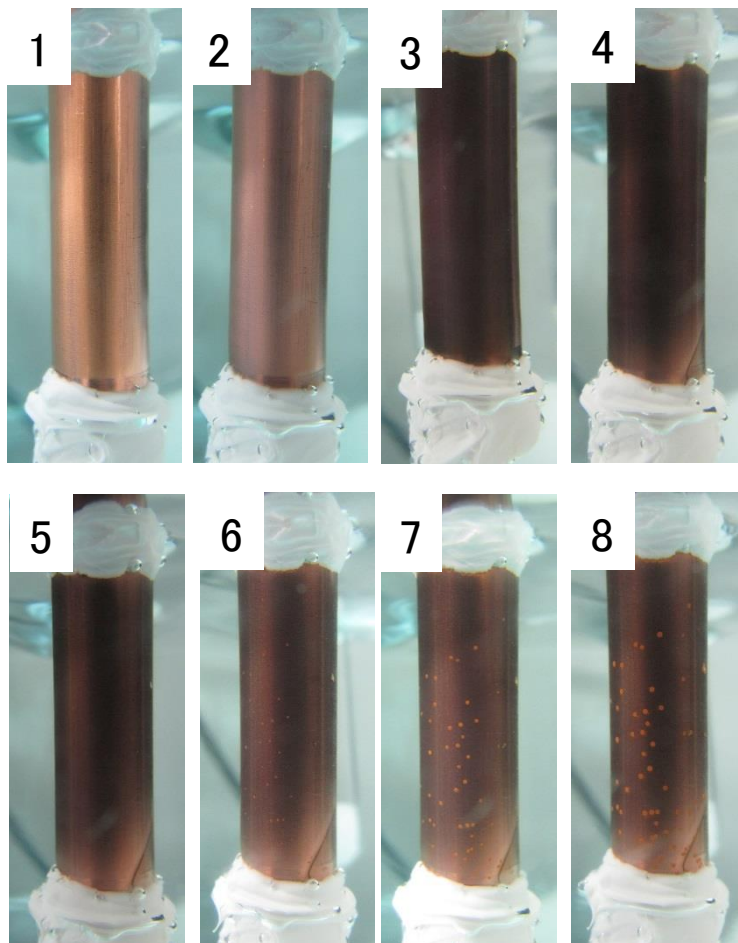


Fig.8 In-situ observation of specimen surface during the anodic polarization measurement in 1000ppm copper acetate solutions at 0.05mV/s shown in Fig.7.

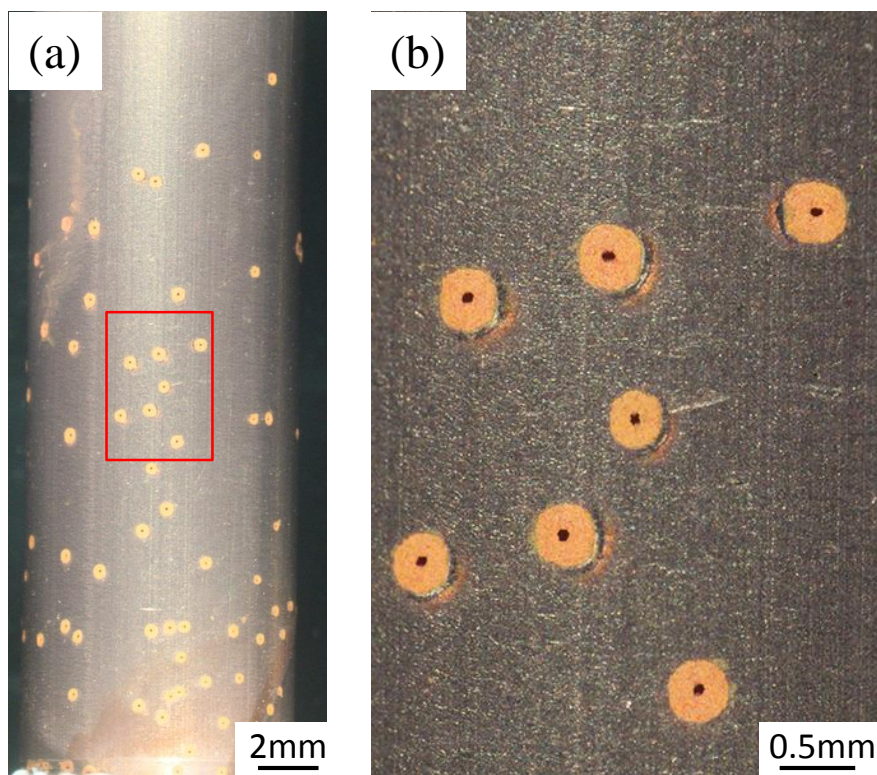


Fig.9 Specimen surface after the anodic polarization measurement in 1000ppm copper acetate solutions at 0.05mV/s; (a) overview, (b) magnified square shown in Fig.9(a).