種々の陰イオン溶液中における鉄不動態皮膜破壊 についての一考察*

荒 牧 國 次**

** 慶應義塾大学 名誉教授

A Consideration on Passive Film Breakdown of Iron in Solutions of Various Anions *

Kunitsugu Aramaki **

** Professor Emeritus, Keio University

Permeation of anions into a passive film of iron was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy of a passivated Fe surface previously immersed in an anion solution for the time before breakdown occurred. Hard base anions like CH_3CO_2^- and F^- were impermeable into the passive film, leading to difficulty in passive film breakdown. However, I^- belonging to soft base anions and SCN^- to soft and hard base anions penetrated into the film. It was believed that I^- inhibits and SCN^- stimulates the anodic process of iron corrosion in an acid solution within a tiny metastable pit forming before breakdown, resulting in suppression and acceleration of passive film breakdown, respectively.

Key words : iron, passive film breakdown, anions, X-ray photoelectron spectroscopy, metastable pit, acid corrosion, hard and soft acids and bases principle

1. 緒 言

前報¹⁾において, Fe 表面上に作製した不動態皮膜の破壊を 14 種類の陰イオンの 0.1 M (mol/dm^3) 溶液中における破壊までの時間 (不動態皮膜の寿命) t_{bd} によって評価し, 不動態皮膜破壊に及ぼす陰イオンの影響を硬いおよび軟らかい酸塩基の法則 (HSAB 則) に基づいて考察した。

不動態皮膜中の主な酸 Fe^{3+} は硬い酸に分類されるので, 陰イオンの塩基としての硬さの尺度 H を用い, $\log t_{\text{bd}}$ との関係を検討した。HSAB 則に基づいた塩基としての硬さ, 軟らかさの尺度から分類した 4 つのグループ, (A) 硬い塩基, (B) 酸化性硬い塩基, (C) 軟らかく硬い塩基および (D) 軟らかい塩基についてまとめると, 各々について直線関係が得られ, 直線的自由エネルギー関係が成立した。グループ (A), (B), (C) については, それぞれ H が大きい硬い塩基ほど $\log t_{\text{bd}}$ が大きく, 硬い塩基ほど皮膜が破壊されにくかった。硬い塩基の性質によって硬い酸 Fe^{3+} と安定な酸塩基結合を作るので拘束され, 皮膜内部に侵入しにくいために破壊されないと考えた。酸化性硬い塩基の陰イオン (B) は酸化インヒビターとして不動態皮膜を再生するので, 全体的に (A) よりも $\log t_{\text{bd}}$ が大きいことも理解できた。これらのグループに対して, (D) 軟らかい塩基の陰イオンは逆で, H が大きいほど $\log t_{\text{bd}}$ が小さくなった。この関係はホウ酸塩緩衝溶液中で測定された孔食電位 E_{pit} の順位とも一致した²⁾。軟らかい塩基は硬い酸 Fe^{3+} と安定な結合を作らないので拘束が少なく, 不動態皮膜への侵入が容易で

あると考えられるが, 侵入した後の破壊に至る過程が説明できない。 I^- は Cl^- よりも H が低く, 侵入しやすいのに破壊しにくい。これは他のグループの挙動と矛盾する。また, (C) の軟らかく硬い塩基の t_{bd} が (A) の硬い塩基よりも全体に低いことも硬い塩基としての性質だけでは説明できない。

本報では, X 線光電子分光法 (XPS) により不動態皮膜内への陰イオンの侵入を調べ, それに基づいて皮膜破壊に及ぼす陰イオンの影響を考察する。また, (D) や (C) の陰イオンの挙動について, 塩基としての軟らかさの尺度を用いて考察する。

2. 実 験

NaCH_3CO_2 , NaF , NaI および NaSCN の特級試薬 (関東化学) を高純度水に溶解して 0.1 M 溶液とした。99.99% Fe (Johnson Matthey Chemicals) 円板電極をエメリー研磨した後, 湿ったフェルト上で 1.0 および 0.3 μm アルミナで研磨した。水中およびエタノール中で超音波洗浄した後, 水洗して直ちに用いた。pH 8.49 のホウ酸塩緩衝溶液中に 30°C で 1 h 浸漬した後, 0.50 V vs. SCE において定電位電解して不動態化した。

この電極を大気開放 0.1 M CH_3CO_2^- , 0.1 M F^- , 0.1 M I^- および 0.1 M SCN^- 溶液中に 30°C で t_{bd} 以前の時間浸漬した後, 水洗, 真空乾燥し, X 線光電子分光計 (JEOL JPS-9010TR) により Fe 2p, O 1s, C 1s, F 1s, I 3d, N 1s および S 2p スペクトルを測定した。皮膜内部の組成変化を知るために Ar^+ スパッタを用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 は 0.1 M CH_3CO_2^- 溶液中に 5 h ($t_{\text{bd}} = 8.91$ h 以前) 浸漬したときの不動態化 Fe 表面の X 線光電子スペクトル

* 材料と環境 2013 (東京, 2013 年) で発表

** 〒 158-0083 世田谷区奥沢 2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158-0083 Japan)

Fig. 1 X-ray photoelectron spectra of components, Fe 2p, O 1s and C 1s for the passivated Fe surface previously immersed in 0.1 M CH_3CO_2^- for 5 h before passive film breakdown. Depth profiles are indicated with the sputtering time, t_s .

ルである。深さ方向の組成変化をスパッタ時間 t_s で示す。 $t_s = 0$ s は不動態皮膜最表面で、 t_s の増加と共に内部の組成を示す。Fe 2p_{3/2} スペクトルにおいて、710.7 eV に Fe^{2+} と Fe^{3+} の重なったピークが $t_s = 30$ s まで明瞭に現れた。707.0 eV に地金の Fe のピークが $t_s = 20$ s から現れ、次第に強くなった。O 1s スペクトルにおいて 532.5 eV に O^{2-} のピークが $t_s = 30$ s まで強く現れ、 $t_s = 50$ s では弱くなった。この結果は $t_s = 50$ s まで不動態皮膜が存在し、それ以上では地金 Fe であることを示唆した。 CH_3CO_2^- を示す C 1s スペクトルにおいて、 $t_s = 0$ s に強い有機 C のピークが見られたが、これは汚染層の C のスペクトルを含むので、全部が CH_3CO_2^- のものではない。それでもこの陰イオンが最表面に存在していることは間違いなく、 $t_s = 2 \sim 5$ s に弱いピークが現れ $t_s = 10$ s では完全に消滅した。また、最表面に CO_2^- のピークが検知された。これらの結果から CH_3CO_2^- は皮膜内部に侵入しにくいと判断した。

0.1 M F^- 溶液中に 1.0 h ($t_{\text{bd}} = 1.93$ h 以前) 浸漬した不動態化 Fe 表面の X 線光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。Fe 2p と O 1s スペクトルは Fig. 1 と比べて基本的な差異がなかった。F 1s スペクトルにおいて、 F^- を示す 684.5 eV のピークは最表面にやや強く、 t_s の増加と共に弱くなったが $t_s = 20$ s まで微弱なピークが検知された。この結果は F^- が CH_3CO_2^- よりも皮膜内部に侵入しやすいことを示した。(A) 硬い塩基のグループの中で SO_4^{2-} は一般に侵食性陰イオンとされ、皮膜内部へ侵入しやすいので、陰イオンの侵入しやすさは $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ となり、これは硬い塩基ほど侵入しにくいことを示している。

Fig. 3 は 0.1 M I^- 中に 0.1 h ($t_{\text{bd}} = 0.15$ h 以前) 浸漬し

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of Fe 2p, O 1s and F 1s for the passivated Fe surface immersed in 0.1 M F^- for 1.0 h before breakdown. Depth profiles are indicated with t_s .

た不動態化 Fe 表面の X 線光電子スペクトルである。Fe 2p および O 1s スペクトルに本質的な変化はなかった。I 3d_{5/2} スペクトルにおける 619.1 eV のピークが $t_s = 50$ s まで現れ、 I^- が皮膜内部に侵入し、地金 Fe 表面に到達していることを示した。既報²⁾において、ホウ酸塩緩衝

Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of Fe 2p, O 1s and I 3d for the passivated Fe surface immersed in 0.1 M I^- for 0.10 h before breakdown. Depth profiles are indicated with t_s .

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Fe 2p, O 1s, N 1s and S 2p for the passivated Fe surface immersed in 0.1 M SCN^- for 0.013 h before breakdown. Depth profiles are indicated with t_s .

溶液中で Cl^- が Fe 不動態皮膜内部へ侵入することが確認されており、(D) 軟らかい塩基の陰イオンは皮膜内部へ容易に侵入することが明らかになった。

Fig. 4 に 0.1M SCN^- 中に 0.013 h ($t_{\text{bd}} = 0.0136$ h 以前) 浸漬した不動態 Fe 表面のスペクトルを示す。表面にピットは観測されなかった。Fe 2p と O 1s スペクトルに変化はなかった。N 1s と S 2p_{1/2} スペクトルにおいて、それぞれ 397.2 と 161.9 eV に SCN^- を示すピークが $t_s = 50$ s まで現れ、 SCN^- が不動態皮膜内部へ侵入しやすいことを示した。

これらの不動態皮膜内部への陰イオンの侵入しやすさに基づいて、その破壊挙動を考察する。(A) 硬い塩基の陰イオンは硬い酸 Fe^{3+} と安定な酸塩基結合を作るために、硬い塩基ほど内部への侵入が妨害され、 $\log t_{\text{bd}}$ が大きく皮膜は破壊されにくい。 H が小さい SO_4^{2-} は侵入が比較的容易で、ある程度破壊しやすい。同様に考えれば、硬い塩基の性質を持つ (B), (C) グループの陰イオンについても硬い塩基ほど破壊しにくい。これらの大部分の陰イオンについては、正の勾配を持つ直線関係が成立することになる。一方、(D) 軟らかい塩基の陰イオンでは H が他の陰イオンより小さく、硬さの性質が弱い。したがって、 Fe^{3+} によって拘束されないので、XPS で確認されたように皮膜内部へ侵入しやすい。

(D) の陰イオンは硬い塩基としての性質が弱いので、軟らかい塩基の性質と破壊の関係を調べるために、 $\log t_{\text{bd}}$ と塩基としての軟らかさの尺度 E_n との関係を Fig. 5 にプロットした。 E_n は陰イオンの酸化の平衡反応から求められた数値で、陰イオンからの電子の放出されやすさを表している^{3),4)}。両者の間に直線関係が得られ、直線的自由エネルギー関係が成立し、軟らかい塩基の陰イオンほど破壊しにくい。この関係が成立するためには、軟らかい塩基が安定な酸塩基結合を作る軟らかい酸の存

Fig. 5 The values of $\log t_{\text{bd}}$ and the average corrosion current density after breakdown, i_{cor}' as a function of the softness, E_n for soft base anions.

在が必要である。しかし、軟らかい酸は裸の Fe 表面であって、常識的には不動態皮膜破壊以前に溶液と接する裸の Fe 表面は存在しない。

ここで、不動態皮膜破壊の過程について一つの考え方を導入する。その根拠として、 Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中における不動態 Fe 電極のアノード分極曲線を測定すると、破壊を示す孔食電位以前に上向きの小さい電流密度のピーク（電流スパイク）が多数現れる^{5),6)}。また、0.1 M F^- 溶液中の自然浸漬電位の時間変化においても、下向きの電位ピークが現れた¹⁾。これらは不動態皮膜破壊の前兆現象と考えられ、皮膜内に侵入した陰イオンが皮膜の欠陥部に集中して皮膜を溶解する。溶解が地金に到達したときに、Fe 地金上に nm オーダーの非常に小さい準安定ピットが生成し、アノード反応

が起こり、電流密度が増加し電位が負方向に移動する。このときに欠陥部を通り抜けてきた水溶液中のホウ酸イオンや添加した陰イオンあるいは電位が高いので水が反応し再不動態化すれば、準安定ピットは補修され皮膜は復元される。こうして電流密度や電位は復元するので前兆現象となる。このときに準安定ピット内では、溶解した Fe^{2+} や Fe^{3+} が部分的加水分解して、たとえば、

のように準安定ピット内の水溶液を酸性にするので、裸の Fe 表面が準安定ピット内に生成する。ここへ陰イオンが作用して準安定ピット内の腐食速度に影響する。

もし、準安定ピット内の腐食を陰イオンが抑制すれば、準安定ピットは成長しないので、欠陥部は補修されて電流密度や電位は元に戻り、破壊の前兆現象として観測される。しかし、腐食が抑制されなければ準安定ピットは成長し、安定ピットとなって不動態皮膜破壊につながる可能性がある。準安定ピット内での腐食速度を測定することは容易ではないと思われる。不動態保持電流密度がこれに対応する可能性があるが、多くの陰イオンでは t_{bd} 以後に最初の分極測定が行われるために、測定値がない。また、測定値があるものでは、 $\log t_{\text{bd}}$ との間に相関性が見られなかった。そこで、 t_{bd} 以後の定常的な局部腐食が進行しているときの腐食電流密度の平均値 i_{cor}' を求め¹⁾、

準安定ピット内の腐食速度に対応するものと考えた。 i_{cor} は安定ピットの成長段階の数値を除いた安定状態の数値を平均した。ピットの大きさは異なるものの、準安定ピット内と同様に安定ピット内は酸性で陰イオンを含み、裸の Fe 表面に陰イオンが作用すると考えたからである。軟らかい塩基の陰イオンについて、 i_{cor} と E_n の関係を Fig. 5 に併せて示す。 E_n の増加と共に i_{cor} が減少し、準安定ピット内で同様な腐食が起こると仮定すると、軟らかい塩基ほど皮膜が破壊されにくいことになる。こうして、軟らかさの尺度が皮膜破壊に関係することになる。

準安定ピット内の腐食速度が不動態皮膜破壊に影響するとすれば、破壊の起こったすべての陰イオン溶液中の i_{cor} が $\log t_{\text{bd}}$ と関係する可能性がある。直線の自由エネルギー関係に従えば⁷⁾、安定ピット内における腐食の反応速度定数の対数が陰イオンの硬さ、軟らかさの尺度と直線関係になるので、 NO_3^- と MoO_4^{2-} 以外の陰イオンについて $\log t_{\text{bd}}$ と $\log i_{\text{cor}}$ の関係をとれば、直線として表されるはずである。この関係を Fig. 6 に示す。多少の分散があるものの両者の間に最少二乗法による直線関係、

$$\log t_{\text{bd}} = -6.79 \log i_{\text{cor}} + 9.98 \quad (3)$$

(相関係数 $r = -0.867$)

が得られ、 i_{cor} の大きいもののほど t_{bd} が小さく、破壊しやすい陰イオンであることが明らかになった。

酸性水溶液中の Fe 腐食のアノード反応は陰イオンの種類によって大きく影響される⁴⁾。(D) 軟らかい塩基に分類される陰イオンでは、 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順に Fe 表面に吸着し、アノード反応を抑制する。不動態皮膜で覆われた電位の高い Fe 表面のピット内の反応であるからアノード反応への影響が重要であり、また、陰イオンの吸着に依存するのも主にアノード反応である。準安定ピット内のアノード反応の抑制がピット発生を抑制するため、この順に破壊が抑制される。これが I^- が皮膜に侵入しやすいのに Cl^- より破壊しにくいことの説明である。

Fig. 6 A relationship between $\log t_{\text{bd}}$ and $\log i_{\text{cor}}$ for the passivated Fe electrode immersed in 0.1 M solutions of various anions.

グループ (A) の硬い塩基の陰イオンは Fe 表面に吸着しないので、 OH^- の吸着を経る過程によってアノード反応が進行し、アノード反応は抑制されないが⁴⁾、陰イオンの侵入が妨害されるので欠陥部での溶解が起こりにくく、破壊も起こりにくい。(B) 酸化性硬い塩基は酸化インヒビターとしての作用により不動態皮膜を再生するので、最も破壊されにくい。これに対して、(C) 軟らかく硬い塩基の陰イオンは酸性水溶液中における Fe 腐食のアノード反応を促進する。これは軟らかい塩基と硬い塩基の両方の性質を持つためである。この促進は非常に大きく、(A) の陰イオンを添加したときの 3 ~ 4 倍に達する⁴⁾。このため、準安定ピット内の腐食速度は大きく、全体に $\log t_{\text{bd}}$ が低く、破壊が起こりやすい。こうして、グループ (C) と (D) の陰イオンについては軟らかさの尺度が不動態皮膜破壊に関連すると考えている。

4. 結 論

種々の陰イオンの 0.1 M 溶液中における不動態皮膜破壊までの時間 t_{bd} と陰イオンの塩基としての硬さの尺度 H との関係は 4 つのグループによって整理された。(A) 硬い塩基、(B) 酸化性硬い塩基および (C) 軟らかく硬い塩基については、硬い酸と硬い塩基の性質によって陰イオンの皮膜への侵入が妨害されるために、硬い塩基ほど皮膜を破壊しにくい。(D) 軟らかい塩基の陰イオンでは、 t_{bd} は H よりも軟らかさの尺度 E_n との間に関係があり、準安定ピット内で起こるアノード反応速度を抑制する陰イオンが破壊を起こしにくく、抑制しない陰イオンが破壊を起こしやすい。また、(C) 軟らかく硬い塩基の陰イオンは準安定ピット内のアノード反応を促進するために、ピット発生につながり、破壊を起こしやすい。このように、(C) および (D) グループの陰イオンについては陰イオンの塩基としての軟らかさの尺度が不動態皮膜破壊に影響する。

参 考 文 献

- 1) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 501 (2013). ; K. Aramaki, Proc. 59th Japan Conference on Materials and Environments, p. 189, JSCE (2012).
- 2) K. Aramaki, M. Mizoguchi and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 394 (1991).
- 3) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954).
- 4) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 334 (2013) ; K. Aramaki, Proc. 58th Japan Conference on Materials and Environments, p. 189, JSCE (2011).
- 5) K. Aramaki and H. Nishihara, *Zairyo-to-Kankyo*, **40**, 608 (1991).
- 6) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **45**, 2639 (2003).
- 7) K. Aramaki, Proc. 60th Japan Conference on Materials and Environments, p. 341, JSCE (2013).

(Manuscript received June 27, 2013;
in final form October 1, 2013)

要 旨

鉄不動態皮膜への陰イオンの侵入をあらかじめ陰イオン溶液中に破壊以前の時間浸漬した不動態化 Fe 表面の X 線光電子分光法によって検討した。CH₃CO₂⁻や F⁻のような硬い塩基の陰イオンは不動態皮膜へ侵入しにくいので、不動態皮膜破壊は起こりにくかった。しかし、軟らかい塩基に属する I⁻や軟らかく硬い塩基の SCN⁻は皮膜に侵入した。I⁻は破壊以前に生成する微小な準安定ピット内における酸性溶液中の Fe 腐食のアノード反応を抑制し、SCN⁻は促進するために、それぞれ皮膜破壊の抑制、促進が起これと考えた。

キーワード 鉄，不動態皮膜破壊，陰イオン，X 線光電子分光法，準安定ピット，酸性腐食，硬いおよび軟らかい酸塩基の法則