不動態, 不動態皮膜の研究の進歩と将来

大 塚 俊 明*

* 北海道大学大学院工学研究院

The State of the Art on Passivation and Passive Films

Toshiaki Ohtsuka *

* Faculty of Engineering, Hokkaido University

The recent investigation on passivation and passive oxide film of metals was reviewed. The development of analytical techniques and apparatuses are introduced. In the recent two decades, Raman spectroscopy, SPM, and radiation X-ray spectroscopy are widely applied. For the passive oxide films on iron, the composition of γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ has been detected. The following themes were discussed; mechanism of the oxide film growth and dehydration of the passive oxide film. Future prospects on the investigation on passivation and passive oxide film were described in which development of the in-situ techniques in sub nm levels with a quite high response was stressed.

Key words : passivation, passive oxide film, in-situ technique, iron, spectroscopy

1. は じ め に

最近の不動態ならびに不動態皮膜の研究の進展は, 基礎理論としては大きなものはあまり見当たらない. 皮膜の成長理論に関し, Vetter^{1), 2)}, Heusler³⁾あるいは佐藤らにより展開された, 皮膜内電場によるイオンマイグレーション電流と界面電流との組み合わせで導かれた皮膜成長に関する基礎理論^{4), 5)}に, 欠陥濃度を加えて解析したMaconaldらのpoint defect modelの展開^{6) - 8)}がある. また, 不動態皮膜解析において, 結晶性半導体電極で展開されている理論を, 不動態酸化物に適用してきたが, 最近では半導体酸化物を結晶性のそれではなく, 非晶質半導体として取り扱うべきとの指摘がでてきている⁹⁾. 結晶性半導体として, キャパシタンス (C) - 電位 (E) の関係をMott-Schottky式 (C^{-2} vs. Eの関係式) で解析すると, その時の不純物濃度 (具体的にはn型半導体のドナー濃度, あるいはp型半導体のアクセプター濃度) が 10^{27} m^{-3} オーダーになる. この高濃度は 1 nm^3 に1個以上の局在化準位が存在することに対応し, 準位間の平均距離は 1 nm 以下になる. 結晶性半導体ではこのような高濃度の局在準位が存在することはあり得ないこと, ならびに 1 nm 以下の準位間距離では電子のトンネリングが可能となり, 準位が局在化している条件に合わなくなる. しかし, 非晶質半導体のモデルでは簡単な解析ができていない.

ここでは, 取り扱い可能な現状の不動態皮膜モデルに関し, 解説する.

2. 不動態化ならびに不動態皮膜の分析

不動態化の研究は, 電気化学測定装置の発展と, また, 不動態皮膜の研究は表面分析装置の発展と大きく関係している.

1950年代: 定電位分極装置 (Potentiostat) の開発と, 活性態-不動態遷移の安定的測定.

1960年代: 計算機による複素計算の簡単化によるエリプソメトリー (偏光反射解析法) の一般利用^{10) - 17)}.

1970年代: 周波数応答解析器 (FRA) の開発と電気化学インピーダンス (EIS) 測定の簡便化^{18) - 21)}. 光電子分光 (XPS)^{22) - 27)}, オージェ電子分光 (AES)^{28), 29)}などの電極表面のex-situ電子分光分析の応用.

1980年代: 表面増感ラマン散乱分光 (SERS) などの分子振動分光法の応用^{30) - 32)}.

1990年代: 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の応用^{25), 33), 34)}, ならびに放射光設備によるX線分光ならびにX線回折の応用^{35) - 37)}.

他に, 一般的にならなかったが, 1970年代からメスバウアー分光, 2次イオン質量分光 (SIMS), グロー放電分光 (GDS) などとも応用されてきている.

これらの分析機器の発展には, 電気デバイスと検出素子の大きな発展が寄与している. PotentiostatやFRAには, 安定なアナログ集積回路 (IC) チップの供給が大きく貢献した. 真空管時代のPotentiostatは非常に発信し易い不安定で装置であったが, ICを使うと電気回路知識に詳しくない電気化学者でも容易にPotentiostatが作れるようになっていく. FRAの復旧には, 上記の安定なPotentiostatとともに, 交流応答を簡便に解析できるデジタル技術の進歩の貢献が大きい. 計算機ならびにデジタルメモリーの発展は測定のデジタル化でのデータ記録

* 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 (Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

の容易さ、その後の解析の容易さを大きく進展させている。また、デジタル化により、データ積算によるシグナル/ノイズ比 (sn 比)³⁸⁾を大幅に向上できるようになった。sn 比の改善は、対ノイズ対策というアナログ時代の一歩の課題を簡単に解放してくれている。データ積算を行うためには、検出系の高感度化による検出時間の短縮が大きく貢献している。

2000 年以降の機器に関する大きな発展があまり見えない。現状は、上記の測定法をより多くの系に適用しているのが現状であろう。具体的には各種合金系の種々の環境での不動態皮膜の解析に向けられており、例えば、ステンレス鋼上の不動態皮膜には Cr が大幅に濃縮することが見出されている。

最近の解析による測定結果の例を鉄不動態皮膜に関して紹介する。Ohtsuka らは、通常のラマン散乱分光を用い、中性ホウ酸塩水溶液中の鉄不動態皮膜を in-situ 測定した³⁹⁾。Fig. 1 にその結果を示す。Fig. 1 は、不動態化鉄電極面からのラマン散乱スペクトルから、水溶液からのラマンスペクトルを差し引いたスペクトルである。散乱光の集光系に共焦点系光学系を用いてなるべく周りの環境 (水溶液) からの散乱光を取り込まないように工夫されたが、それでも水溶液内にあるホウ酸イオンのラマンピーク強度は不動態皮膜からのラマンバンドよりは約 1000 倍程度に、周りの水溶液からの散乱背景光でも 100 倍程度になる。Fig. 1 のデータを得るためには、30 分間

Fig. 1 (A) In-situ Raman spectra of iron passive oxide film and (B) ex-situ Raman spectrum of the iron electrode passivated at 0.7 V. The iron was passivated at individual potentials for 1 h before the in-situ Raman measurement. Ex-situ Raman spectrum was measured in air immediately after removal from the electrolyte.

の積算を行っている。Ohtsuka らは、そのスペクトルを Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 のそれに対応していると予測している。

Davenport らは放射光 X 線の反射回折から求めた鉄不動態皮膜の回折パターンから構造として、 Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 の少し変形したものを予想している^{36), 37)}。同様に、Kruger は Fe の XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy) から、鉄の不動態皮膜は γ - Fe_2O_3 に近いものと予想している⁴⁰⁾。Fig. 2 に Kruger らの鉄不動態皮膜の XANES スペクトルを微分 (dI/dE ; I は吸収強度, E は横軸のエネルギー) したものと、標準的な酸化物のそれを示す。微分スペクトルは γ - Fe_2O_3 に近い事が見出せる。

3. 不動態皮膜の成長と熱力学

不動態皮膜の厚さの成長は、皮膜内の電気化学ポテンシャル ($\bar{\mu}_i$) の勾配を駆動力とする皮膜内のイオン電流 (i_{ox})、皮膜/水溶液界面の電位差 ($\Delta E_{\text{ox/aq}}$) で決まる金属カチオンの溶解電流 (i_{corr}) で決まる¹⁾⁻⁵⁾。ここで、電気化学ポテンシャルは化学ポテンシャルの項と電位の項に通常分けられるので、その勾配は化学ポテンシャル (μ) の勾配と電位 (E) の勾配 (電場, F) で書くことができる。

$$\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = \frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

厚さ数 nm の不動態皮膜において、化学ポテンシャルの酸化物内での勾配は小さいと考えられるので、皮膜内のイオン電流は主に皮膜内電場を駆動力とするイオン・マイグレーションにより決まると考えられる^{41), 42)}。皮膜内

Fig. 2 (A) Derivative of XANES spectra for the oxide film on iron passivated in nitrite and chromate solution and (B) derivative of XANES spectra of metallic iron, γ - Fe_2O_3 and FeOOH.

電場 (F) は、皮膜の金属側と水溶液側との電位差 (ΔE_{ox}) と皮膜厚さ (d) で近似的に表される。皮膜内のイオン電流は金属 / 酸化物を横切るイオン電流に等しいと考えられ、同時に外部回路で観測される電流 (i) に等しいとみなせる。

$$F = \Delta E_{\text{ox}} / d \quad (2)$$

定常状態では、

$$i = i_{\text{ox}} = i_{\text{corr}} \quad (3)$$

となり、皮膜成長は無く、皮膜厚さは一定の定常厚さになる。一方、 $i_{\text{ox}} > i_{\text{corr}}$ の条件では、皮膜成長が起こる。 i_{ox} と i_{corr} の差は、以下の酸化物生成反応に対応した電流 ($i_{\text{O}^{2-}}$) となる。

ここで、添字 aq はその化学物質が水溶液内に、ならびに ox は酸化物内に存在することを示している。

$$i_{\text{O}^{2-}} = i_{\text{ox}} - i_{\text{corr}} \quad (5)$$

皮膜内電場が非常に大きいとき ($F = 10^6 - 10^7 \text{ V cm}^{-1}$) には、 i_{ox} は電場の指数関数ならびに移動化学種の濃度に比例する (高電場下でのイオン・マイグレーション・モデル)。

$$i_{\text{ox}} = i_{\text{ox}}^0 \exp [(z_{\text{ox}} F a / RT) F] \quad (6)$$

ここで、 i_{ox}^0 は、電場が無い時での交換電流に対応し、移動化学種の濃度を含む項である。F はファラデー定数、R は気体定数である。移動化学種としては、各種イオンの空孔や格子間イオンなどの格子欠陥の濃度に対応する。また、 a は移動化学種の安定点から次の安定点までの距離の半分 (活性化距離) であり、 z_{ox} は移動化学種の価数である。

i_{corr} と $i_{\text{O}^{2-}}$ は酸化物と水溶液相との界面を横切る、正電荷を持つ化学種と負の電荷を持つ化学種の界面移動反応であるので、界面の電位差の関数である。

金属カチオンの溶解反応は、

正電荷化学種が移動するアノード電流であり、界面電位差 ($\Delta E_{\text{ox/aq}}$) の増加とともに増加する。

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{corr}}^0 \exp (\alpha_a z_a F / RT) \Delta E_{\text{ox/aq}} \quad (8)$$

ここで、 α_a は電荷移動係数 ($0 < \alpha_a < 1$)、 z_a は移動化学種の荷数である。

負電荷化学種が移動するカソード反応である酸化物生成電流は以下に示される。

$$i_{\text{O}^{2-}} = i_{\text{O}^{2-}}^0 \left\{ -\exp [(\alpha_c n_c F / RT) (\Delta E_{\text{ox/aq}} - \Delta E_{\text{ox/aq}}^{\text{pH}})] + \exp [(1 - \alpha_c) n_c F / RT] (\Delta E_{\text{ox/aq}} \Delta E_{\text{ox/aq}}^{\text{pH}}) \right\} \quad (9)$$

ここで、 α_c は電荷移動係数 ($0 < \alpha_c < 1$)、 n_c は移動化学種の荷数である。また、 $\Delta E_{\text{ox/aq}}^{\text{pH}}$ は、皮膜成長 (あるいは減少) がなく、皮膜厚さが定常である時の界面電位差である。その電位差では $i_{\text{O}^{2-}}$ が “ゼロ” であるので、反応 (3) がその pH の水溶液内で擬似的に平衡に達している時の電位である。反応 (4) の平衡電位は溶液 pH の関数で書くことができる。

$$\Delta E_{\text{ox/aq}}^{\text{pH}} = \Delta E_{\text{ox/aq}}^0 - 2.303 (RT/F) \text{pH} \quad (10)$$

電極系に加えられた電位 E は、

$$E = \Delta E + E_{\text{M/MmOy}}^0$$

で表わすことができる。ここで、 $E_{\text{M/MmOy}}^0$ は酸化物で被われている電極系の平衡電位であり、 ΔE は平衡電位からの変位となる。

$$\Delta E = \Delta E_{\text{M/ox}} + \Delta E_{\text{ox}} + \Delta E_{\text{ox/aq}} \quad (11)$$

と書ける。ここで、 $\Delta E_{\text{M/ox}}$ は金属 / 酸化物界面でのイオン移動に伴う過電圧である。3つの過電圧の寄与を決めるのは実際にはかなり難しい。第一の近似として、イオン電流は酸化物内のイオン移動により律速されるので、金属 / 酸化物界面の過電圧 $\Delta E_{\text{M/ox}}$ は無視できるほど小さいと考えられている。

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ox}} + \Delta E_{\text{ox/aq}} \quad (12)$$

以上の関係を、電位、pH を関数として整理すれば、例えば、定電位あるいは定電流酸化時の電流や皮膜厚さの経時変化、定常状態での電流の pH 依存性、皮膜厚さの電位の pH 依存性が求まる。実際には、電流は非常に精度良く測定できるが、皮膜厚さの精度があまり高くないので、上の予測を確かめるのは簡単ではない。仮定を入れていくと以下のように皮膜成長過程の近似が可能である。この近似を比較的精度良く皮膜厚さが求められている鉄の不動態皮膜の結果と比較する。

3.1 定常状態での電流と皮膜厚さ

皮膜厚さが一定である定常状態を仮定すると、反応 (4) は平衡に達していると仮定できる。それ故、式 (9) の酸化物生成電流は

$$i_{\text{O}^{2-}} = 0 \quad (13)$$

とおける。酸化物 / 水溶液界面での反応 (4) が平衡であることから、定常状態での界面電位差は式 (10) で決まり、溶液 pH により変化する。その時のカチオンの溶解電流は、式 (8) に式 (10) の界面電位差を入れて、

$$\log i_{\text{corr}} = \log (i_{\text{corr}}^0) + [\alpha_a n_a F / (2.303) RT] \Delta E_{\text{ox/aq}}^0 - \alpha_a n_a \text{pH} \quad (14)$$

と書くことができ、さらに定常状態では、

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{ox}} = i \quad (15)$$

が成立するので、定常状態での観測電流 (i) と溶液 pH の関係は、以下のように整理できる。

$$\log i = \log i_0 - \alpha_a n_a \text{pH} \quad (16)$$

この式は、酸性水溶液で成立し、純鉄に関しては

$$d(\log i) / d \text{pH} = -\alpha_a n_a = -0.84 \quad (17)$$

と報告されている^{1),43)}。定常状態での皮膜厚さの電位依存性は、電場が単純に式 (2) で書けると仮定すると、以下のように pH の関数として書ける。

$$d = \Delta E_{\text{ox}} \left(\frac{z_{\text{ox}} F a}{RT} \right) \left(\ln \frac{i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{ox}}^0} + \frac{\alpha_a z_a F}{RT} \Delta E_{\text{ox/aq}} - 2.303 \alpha_a z_a \text{pH} \right)^{-1} \quad (18)$$

皮膜内の電位差 (ΔE_{ox}) は加えたアノード電位に比例するので、皮膜厚さは電位とともに増加する。皮膜厚さの pH 依存性は、後半の括弧の項は正になるので、pH の増加とともに、皮膜厚さが増加することが予想できる。Fig. 3 に、pH 3.1 リン酸塩水溶液と pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中の擬定常状態での鉄不動態の酸化物皮膜厚さと電流密度を示す⁴⁴⁾。上の予測にはほぼ一致している。

3.2 定電位制御下で $i_{\text{corr}} \sim 0$ と近似できる場合

i_{corr} がゼロ、つまり酸化物皮膜からの金属カチオンの溶解が無視できるほど小さい場合には、観測される電流 i は全て皮膜生成に使われる。この条件下で、一定電位で酸化した場合、電流の対数が時間 (t) の対数の比例

Fig. 3 Thickness of oxide layer and current density of iron electrode passivated in pH 3.1 phosphate and pH 8.4 borate solution under pseudo-stationary state.

Fig. 4 Reciprocal of thickness ($1/d$) vs. logarithmic current during potentiostatic passivation of Nd-Fe-B permanent magnet in pH 8.4 borate solution.

し, $\log(i)$ vs. $\log(t)$ の傾きは “-1” となる。また, 一定電位下では皮膜厚さの逆数 ($1/d$) が $\log(i)$ に比例して減少していく。Fig. 4 に, Nd-Fe-B の永久磁石を pH8.4 ホウ酸塩水溶液中で定電位不動態化した時の皮膜厚さの逆数 ($1/d$) と電流の対数 ($\log(i)$) の関係の電位による変化を示す⁴⁵⁾。 ($1/d$) vs. $\log(i)$ の関係は, 電位が高くなるにつれて, 傾きが小さくなる。また, 電流の低い方へ外挿すると, 式 (6) の i_{ox}^0 に対応する点に収束する。

3.3 定電流制御下で電位, 皮膜厚さ変化

一定電流制御下では, 加えた電流 (i) は皮膜内マイグレーションイオン電流 (i_{ox}) として流れ, 一部はカチオン溶解電流 (i_{corr}) となり, もう片方は酸化物生成電流 (i_{o2-}) となり皮膜を直線的に増加させる。

$$i = i_{ox} = i_{corr} + i_{o2-} \quad (19)$$

この皮膜の増加と同時に電位上昇が起こる。定電流制御下ではカチオン溶解電流と酸化物生成電流には一定の割合で配分されており, 界面電位差 ($\Delta E_{ox/aq}$) は一定値にある。皮膜と電位は直線的に過不動態域あるいは酸素発生電位域まで増加する。Fig. 5 は鉄に関し, 一定速度で

Fig. 5 Non-steady growth of passive oxide film on iron. The iron electrode was passivated at 0.0 V (vs. Ag/AgCl/ Sat. KCl) in pH 8.4 borate solution for 1000 s, followed by anodic sweep to 0.9 V at $2 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}$.

電位を増加させた結果である。最初の電位制御下 (段階 (A)) では, 界面電位差が極めて小さくなっている。電位走査初期 (段階 (B)) では, 差が, 電位増加とともに界面電位差が増加する。界面電位差が一定に達すると (段階 (C)), その後は電流が一定となり, 直線的な電位, 皮膜厚さの増加をみることができる。

4. 不動態皮膜は酸化物か水酸化物か?

水から反応して生成する不動態酸化皮膜が, どの程度水が水和しているかは昔からの注目点である。例えば, Davenport らは変形した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 構造を EXAFS の測定から, Ohtsuka らも同様にラマン散乱分光から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ の構造を仮定しており, 鉄不動態皮膜は酸化物からなると報告されている。チタンのアノード酸化物に関しても, ルチル型 TiO_2 あるいはアナターゼ型の TiO_2 がラマン分光から検出されている。鉄の 3 価の水酸化物を考えると, 水溶液中で沈殿させ放置すると, 通常は各種の FeOOH で安定化する。 FeOOH から Fe_2O_3 への脱水反応は大気圧下, $250 - 300^\circ\text{C}$ の温度で起こる。

100°C 以下で上の反応を起させるには, 水の活量を低下させる必要があり, 水溶液中では起き難いと考えのが普通である。Ohtsuka らは, Fe^{2+} イオンが存在する中性ホウ酸水溶液中で純鉄を一定電位で不動態化させ, 生成する皮膜は比較的屈折率が高い nm レベルの内層と, 屈折率が低い 10 nm 以上まで生成する外層からなること, また, 外層の厚さは水溶液内に加えた Fe^{2+} の濃度に比例することをエリプソメトリー測定から求めた。その実験結果を Fig. 6 に示す⁴⁶⁾。外層は in-situ 石英結晶微量重量測定 (EQCM) ならびラマン分光から, 水和された FeOOH からなると求められる。内層は, Fe^{2+} が溶液内に存在しない時と同じ不動態皮膜であり, 2 程度の屈折率から酸化物層と考えられる。外層の FeOOH は, 溶液内の Fe^{2+} のアノード沈殿で生成したものであるのに対し,

Fig. 6 Effect of Fe^{2+} in pH 8.4 borate solution on growth of passive oxide film during potentiostatic oxidation at 0.8 V (vs. Ag/AgCl/Sat. KCl) for 900 s.

(21)

内層の固い不動態皮膜は多分下地鉄の酸化から生成したものと考えられる。

外層がさらに成長していくと、鉄さびになっていくと予想される。

明らかに内層は、さび層などで考えられている外層の FeOOH とは異なり、酸化物からなっていると考えて良いであろう。さびに近い外層はオキシ水酸化物であり、この膜が水溶液内で酸化物へ変わっていくことはない。一方、内層の不動態皮膜は酸化物に近いものである。内層は、しかし、水との反応で生成した皮膜であるので通常は水酸化物あるいはオキシ水酸化物になるはずであるが、何らかの脱水作用が働いているであろう。室温での水酸化物、オキシ水酸化物から脱水して酸化物になる機構として、皮膜内の電場が脱水反応に関与していると著者は考えている。オキシ水酸化物の脱水反応として、以下のように書けるであろう。

電荷が非対称、つまり、双局子モーメントあるいは分極子モーメントが存在する化合物では、その安定性は電場の影響を受ける。化学反応の平衡が電場により変化する現象は Wien Effect として知られている。有名な例は、酢酸の酸解離定数が電極面近傍の電場で変化するすることである。皮膜の厚さ-電位関係から不動態皮膜内の電場は、 10^6 – 10^7 V cm $^{-1}$ 程度と予想されているので、この電場は反応 (23) の脱水反応を促進するに十分に大きいと考えて良いであろう。

5. 今後の展望

不動態皮膜に関し、その基本的な防食機能は、組成や厚さなどとは関係なく、電流-電位-時間の関係を求めれば予測可能である。しかし、不動態化表面が均一でなく、一部に弱い部分が生成すると局部腐食に発展する。金属表面や環境を完全に均一にすることは不可能であるので、不均一な状態でも不動態を維持できるような、不動態化の環境条件が広い材料を作る必要がある。ステンレス鋼に関し、杉本は真に安定な不動態皮膜が存在する電位域として、低い方は Fe(III) 酸化物が Fe^{2+} イオン

として還元溶出を始める電位から高い方は CrO_4^{2-} イオンが過不動態溶解を起こり出す電位までとしている⁴⁷⁾。塩酸性では、大凡 0.6 から 0.9 V (vs. Ag/AgCl/3.3 M KCl) となる。

局部腐食の発生起点に関し、材料側の局所電気化学測定から最近調べられている。発生起点の典型例はマンガンの硫化物であり、析出マンガン硫化物が溶解して初期食孔を作り、その孔内での溶液性状の金属イオンの高濃度化、塩化物イオンの孔内への泳動、最終的に高濃度の金属塩化物化合物の加水分解反応による溶液の酸性化が起こり、孔食の進展に繋がっていく⁴⁸⁾。マンガン硫化物を代表とする表面析出物を少なくしていくと、孔食が抑制されていくことが指摘されている。

不動態ならびに不動態皮膜の研究における腐食の課題は局部腐食の抑制であるので、局部腐食の発生のメカニズムの解明である。上の Chiba らの結果⁴⁸⁾はこの機構解明に大きく貢献している。Chiba らの解析では、微小部の解析は ex-situ 条件での SEM などの真空中で行われている。腐食研究では、水溶液内で起こる反応は水溶液内で解析することが望まれている。それ故、水溶液内にある電極表面を nm レベルで測定できる測定技術の開発が必要である。SPM (走査型プローブ顕微鏡) は充分その資格があるが、Probe の走査速度がまだ不十分であり、孔食時のピット発生を追跡に充分に追従できていないのが現状である。秒単位で走査画面を描写できる高速 SPM が in-situ 条件での水溶液内での電極表面に応用できることが望まれる。光学技術では、位相差検出によりサブ nm レベルの厚さ方向の分解能は可能になっているが、回折限界以下の横方向の分解が可能になれば不動態皮膜の局所構造解析が可能となろう。

参考文献

- 1) K. J. Vetter and G. Gorn, *Electrochim. Acta*, **18**, 321 (1973).
- 2) K. J. Vetter and F. Gorn, *Werkst. u. Korrosion*, **21**, 703 (1973).
- 3) K. E. Heusler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1197 (1968).
- 4) Toshiaki Ohtsuka, *Zairyo-to-Kankyo*, **37**, 228 (1988).
- 5) P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 145 (2001).
- 6) C.-Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1187 (1981).
- 7) D. D. Macdonald and M. Urquidí-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2395 (1990).
- 8) D. D. Macdonald, S. R. Biaggio and H. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **239**, 170 (1992).
- 9) F. DiQuarto, F. La Mantia and M. Santamaria, *Progress in Corrosion Science and Engineering I, Modern Aspects of Electrochemistry*, **45**, 231 (2011).
- 10) C. C. Streinz, J. W. Wagner and J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 711 (1992).
- 11) Zijie Lu and D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **53**, 7696 (2008).
- 12) N. Sato, T. Noda and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **19**, 471 (1974).
- 13) N. Sato, K. Kudo and T. Noda, *Corros. Sci.*, **10**, 785 (1970).
- 14) T. Ohtsuka and K. E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 319 (1978).
- 15) T. Ohtsuka and A. Ohta, *Mater. Sci. Eng. A*, **198**, 169 (1995).
- 16) T. Ohtsuka and H. Yamada, *Corros. Sci.*, **40**, 1131 (1998).
- 17) N. Hara, S. Matsuda and K. Sugimoto, *ISIJ Intern.*, **31**, 154 (1991).
- 18) I. Epelboin, M. Keddam, P. Mirebeau and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, C334 (1979).
- 19) K. Noda, T. Tsuru and S. Haruyama, *Corros. Sci.*, **31**, 673 (1990).
- 20) K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, *Transact. Japan Inst. Met.*, **27**,

- 382 (1986).
- 21) N. Hara, K. Sugimoto and Y. Sawada, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **40**, 1304 (1976).
 - 22) G. Okamoto and T. Shibata, *Passivity of Metals*, Ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger, The electrochem. Soc., Princeton (1978) 646.
 - 23) K. Konno, M. Nagayama, *The electrochem. Soc.*, **585** (1978).
 - 24) P. Keller and H. H. Strehblow, *Corros. Sci.*, **46**, 1939 (2004).
 - 25) V. Maurice, W. - P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3016 (1994).
 - 26) E. Akiyama, K. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **39**, 1451 (1997).
 - 27) I. Olefjord, *Mater. Sci. Eng.*, **42**, 161 (1980).
 - 28) M. Seo, R. Sato and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **12**, 1909 (1980).
 - 29) M. Seo, Y. Matsumura and N. Sato, *Mater. Transact. Japan Inst. Met.*, **20**, 501 (1979).
 - 30) J. C. Rubim and J. Dunnwald, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 327 (1989).
 - 31) T. Ohtsuka, *Mater. Transact. Japan Inst. Met.*, **37**, 67 (1996).
 - 32) T. Ohtsuka, J.-J. Guo and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2473 (1986).
 - 33) M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L164 (1994).
 - 34) I. Diez-Perez, P. Gorostiza, and F. Sanz, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, B348 (2003).
 - 35) G. G. Lomg, J. Kruger and M. Katayama and D. R. Black, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, C314 (1983).
 - 36) A. J. Davenport and M. Sansone, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 750 (1995).
 - 37) M. F. Toney, A. J. Davenport, J. L. Oblonsky, M. P. Ryan and C. M. Vitus, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4282 (1997).
 - 38) 1 回のシグナル s を M 回積算すると、積算シグナル (S) は M に比例して増加する。一方、ランダムな周期を持つノイズ n を M 回積算すると、積算ノイズ (N) は $M^{0.5}$ に比例して増加する。 M 回積算後の SN 比は、1 回の測定のス n 比より、 $M^{0.5}$ に比例して改善される。例えば、同じ測定を 100 回行って積算すると、 s と n とが同程度であっても、100 回積算後には、 S は N の 10 倍になる。
 - 39) T. Ohtsuka and K. Taneda, *ECS Trans.*, **16**[52], 125 (2009).
 - 40) J. Kruger, *Corros. Sci.*, **29** 149 (1989).
 - 41) N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 472 (1940).
 - 42) H. Cabrera and N. F. Mott, *Reo. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1949).
 - 43) N. Saato and T. Noda, *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1977).
 - 44) K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, *Denki-Kagaku*, **53**, 700 (1985).
 - 45) Y. Nunoko, T. Ohtsuka, and T. Sakamoto, *Corros. Sci.*, **49**, 4005 (2007).
 - 46) T. Ohtsuka and H. Yamada, *Corros. Sci.*, **40**, 1131 (1998).
 - 47) K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 375 (2008).
 - 48) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, C511 (2013).

(2014 年 1 月 6 日受理)

要 旨

最近の金属不動態化ならびに不動態皮膜の研究に関してレビューした。また、最近の分析手法ならびに装置を紹介した。最近 20 年ではラマン分光法、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、ならびに X 線分光が広く使われるようになってきている。鉄の不動態皮膜に関しては、 γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 の組成が検出されている。以下の点に関して議論された：不動態酸化皮膜の成長機構ならびに不動態皮膜の脱水和。不動態化ならびに不動態皮膜の研究における将来の課題として、十分に速い応答を持ち、サブ nm レベルでの in-situ 測定手法の開発が望まれる。

キーワード 不動態, 不動態皮膜, その場分析法, 鉄, 分光