陽極不動態の研究*

J. D. Sudbury**, O. L. Riggs, Jr.** & D. A. Shock**

緒言

金属表面がある環境のもとで不活性である場合「不動態」といわれる。これは (1) 濃硝酸中の軟鋼の不活性、(2) 大気中のアルミニウムの不活性のような現象で示されてきた。この問題は鉄陽極の電位の挙動と電流の関係(陽分極の研究)として長い間電気化学者の興味ある対象であった。不動態の研究には第1図に示すような分極曲線が広く用いられ、曲線Aは陽極電流を増加した場合の電位変化を測定したもので、もし電位を変化し電流を測定するとBのごとき曲線を得る。分極曲線の初めに起る主反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$ で曲線A, Bのaの部分で示される。曲線Bについては電位がより貴となるとbの限界電位に達し電流は急激に減少する。この点は一般に Flade 電位といわれている。cの部分は不動態領域で電位は1V近くもあり、しかもきわめて少ない電流によって生ずる。このときの陽極反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + 3\text{e}^-$ である。d点では電位変化に比して急激に電流が増加する。この点で表面はもはや不動態でなくなり鉄の急速な溶解が起る。金属が不動態であるためにはこの図で示されたcの範囲に電位を保つことが必要である。この方面の研究でもっとも成功を収めた装置は Hickling¹⁾ によって設計され彼はこの装置をポテンシオスタットと称した。今まで多くの研究がこの技術を経済的に実用化する目的で行なわれたがすべて不成功に終わった。Edeleanu^{2,3)}, Berwick⁴⁾ らは一応この目的に近い装置を試作したが実用化に必要な大電流を得るには不備な点があった。本報の「陽分極の研究」は陽極防食の概念をさらに進歩させるためなされた仕事をまとめたもので、陽極防食が理論的に可能な系をより明確とするため多量のデータを求め

第1図 硫酸中の鋼の陽分極曲線
(カロメル電極照合)

を測定したもので、もし電位を変化し電流を測定するとBのごとき曲線を得る。分極曲線の初めに起る主反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$ で曲線A, Bのaの部分で示される。曲線Bについては電位がより貴となるとbの限界電位に達し電流は急激に減少する。この点は一般に Flade 電位といわれている。cの部分は不動態領域で電位は1V近くもあり、しかもきわめて少ない電流によって生ずる。このときの陽極反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + 3\text{e}^-$ である。d点では電位変化に比して急激に電流が増加する。この点で表面はもはや不動態でなくなり鉄の急速な溶解が起る。金属が不動態であるためにはこの図で示されたcの範囲に電位を保つことが必要である。この方面の研究でもっとも成功を収めた装置は Hickling¹⁾ によって設計され彼はこの装置をポテンシオスタットと称した。今まで多くの研究がこの技術を経済的に実用化する目的で行なわれたがすべて不成功に終わった。Edeleanu^{2,3)}, Berwick⁴⁾ らは一応この目的に近い装置を試作したが実用化に必要な大電流を得るには不備な点があった。本報の「陽分極の研究」は陽極防食の概念をさらに進歩させるためなされた仕事をまとめたもので、陽極防食が理論的に可能な系をより明確とするため多量のデータを求め

た。安価な大電流容量の電位制御装置の発展は化学操作の制御、腐食性液の貯蔵の問題など直接的な価値がある。更に本報では保護作用を持つ障壁の性質および不動態の機構に関する進んだ解釈についても述べる。

不動態の理論

不動態の機構については長い間議論されてきたが1959年9月の国際会議で最近の考え方が討論された⁵⁾。ここで不動態を造るためには次のような条件が満たされねばならぬことが一般に認められた。すなわち

- 1) 保護被膜は $100 \text{ \AA}$ 以下でなければならない。
- 2) 被膜を形成するのに必要な電流は 10^{-2} クーロン/cm² 以下でなければならない。
- 3) 被膜は電子導性でなければならない。
- 4) 第1図のような電位対電流の特性を持たねばならない。
- 5) 被膜の生成は非常に早い。
- 6) 不動態化された金属は酸化物である。
- 7) 被膜は疎水性でなければならない。
- 8) 不動態被膜はできるだけ酸に不溶性でなければならない。

不動態の本質についてはこのような一致した意見以外に著しい見解の相違がある。不動態に関する従来の研究をすべて検討したわけではないがこの理論は大体3種に分けることができる。

- 1) 酸化被膜説⁶⁻¹⁹⁾: 鉄が溶解して酸素と反応し保護性の鉄の酸化物を作りこの被膜が化学的並びに物理的な障壁となる。
- 2) 吸着説²⁰⁻²¹⁾: 吸着された酸素のほぼ単分子の層が不動態を起す。
- 3) Hackerman²²⁾ の説: (上記の会議で提案) まず酸素が吸着され、次いで無定形の鉄-酸素組織がゆっくりと形成される。これは、吸着された酸素皮膜中に地金から鉄が移行して生ずるので、この説は他の報告²³⁻²⁵⁾でも相当支持されている。

実験

実験はすべて第2図に示すような基本的回路で行なった。回路の構成は次の通りである。

- 1) 試料を陽極とする。
- 2) 不活性陰極—一般に白金
- 3) 照合電極—カロメル、塩化銀、水素電極等の半電池
- 4) 電位制御装置—照合電極に対し陽極をある電位に

* 訳者: 森 健実 (東京都立大学)

** Continental Oil Co.

(原文) Anodic Passivation Studies. Corrosion, Vol. 16, No. 2, 47 t~54 t (1960) Feb.

第2図 電極—電位—腐食速度—制御装置図

保持する。すなわち照合電極と陽極との間に流れるわずかな電流がシグナルとして働き陽極と陰極とに流れる電流を制御する。

腐食試験装置

装置の概略を第3図に示す。(A)に陽分極した試料を取りつけ、(B)白金電極、(C)照合電極(飽和カロメル電極)で回路を構成する。カロメル電極と試料の金属片は塩化カリ寒天橋(D)で結ぶ。腐食試験槽(E)は溶液

第3図 実験装置の構成

調製槽(F)で適当に処理された液(通気・脱気・薬品添加等)で満す。ガス(G)は1% 苛性カリ(H)、蒸留水(I)およびトラップ(J)を通して供給される。試験液は空気動力モータ、ガラス攪拌羽根(K)で攪拌する。液の加熱は下のヒーターで行なう。装置の電子管部分は電源(M)、電圧計(N)、電源やポテンシオスタットを点滅するスイッチボックス(O)、ポテンシオスタット(P)、真空管電圧計(Q)、マイクロアンメータ(R)、記録計(S)からなっている。ポテンシオスタットはHickling²⁶⁾が使用したものと同様な設計のものをを用いた。なおこれと同様な装置が英国*で製造されている。

試験材料

試験した材料は 302, 304, 310, 316, 405, 410, 446 ステンレスと 1020 軟鋼, チタニウム, アルミニウム, ブロンズ, である(第1表参照)。各試料はまずトルエンで脱脂し次にイソプロピルアルコールで洗浄し, 空气中で乾燥した。腐食試験に先だてて表面を活性化するた

第1表 各種金属の不動態維持に必要な電流密度・持続電流および不動態層の見かけの抵抗

金属材料	電流密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	陽極陰極間の電位 mV	全被膜抵抗 Ω/cm^2
302	2.2	-1,100	500,000
304	3.8	-850	224,000
310	0.5	-1,050	2,100,000
316	0.1	-1,750	17,500,000
405	2.7	-900	333,330
410	10.9	-1,100	100,900
446	0.7	-1,250	1,786,000
軟鋼	15.0	-380	26,000
チタン	0.08	-1,400	17,500,000
ハステロイ B	0.5	90	180,000
カーペンター 20	0.03	-1,400	46,000,000

め 57% 硫酸中で電解的に脱スケールを行なった。

不動態化の手順

装置は実験に先だてて 15 分間あらかじめ通電し, この間に試料と試験液を試験槽に入れる。金属の表面が活性状態にあることを確かめるためその電位を飽和カロメル電極で測定した。たとえば 65% 硫酸中の 316 ステンレスの電位は 360 mV である。Flade 電位を越え金属を不動態化させる電流はポテンシオスタットにより与えるかまたは手動により外部電源で制御された。不動態化した後の不動態電位はポテンシオスタットにより自動的に調節する。実験室的研究の多くは通常のポテンシオスタットによったが金属の表面積が数 cm^2 以上になるとこの種の装置では不動態を維持するための十分な電流を供給することは不可能である。この不動態化の技術を実際の施設に適用する際は(数百 A までの)大容量の電位制御装置を発展させる必要がある。著者等の研究も大きな槽の腐食を制御できる陽極分極法を発展させることを主眼とした。ただこの報告の目的はその方法を詳細に述べるのではなく陽極防食が可能となった結果を述べることにある。Corrosion 誌のこの号に続いて掲載されている 2 報文は陽極防食が適用できる事例について強調している。

実験結果およびその検討

実験の多くは 67% 硫酸溶液中で行なったが, 他の系

第4図 金属の重量減に対する脱スケール時間の影響 (67% H_2SO_4 , 75°F に暴露)

* Shadon Automation & Electronics, Ltd., 6 Cromwell Place, London, S. W. 7, England.

についても同様なデータを容易に得ることができる。

表面処理の影響

再現性のある正確な電位を得るためには実験に先だって試片の表面を活性にしなければならない。表面の活性化は 17 cm^2 の試片に対し 1.5 A (85 mA/cm^2) で電解的に行なった。まず各試料の脱スケールの時間を定めるため一つの材料について 1 min から 10 min まで電解し 1 min ごとの試料を電解後 67% 硫酸に 1 hr 浸漬しその腐食量を測定した (第4図)。この結果から脱スケールの安全な電解時間は 10 min で、金属表面はそこで再現性ある活性電位を示す。たとえば 316 ステンレスの電位は $360 \pm 10 \text{ mV}$ である。

不動態化中の電位変化

試料に陽極電流を流すと電位は貴となり更に電流を増すと試料の溶解量はますます増加しこの増加は Flade 電位まで続く。この点で金属の溶解が突然減少し電位は著しく貴となる。実例として 67% 硫酸 75°F 中の挙動を第5図に示す。図の時間軸上A点でポテンショスタットにより必要な電流が与えられるとこのような突然の電位変化を生ずる。このような 900 mV に及ぶ電位変化は酸中のステンレス鋼で良く見られる例である。ある場合には不動態化電流を与えても電位の変化があまり著しくない。たとえば水酸化リチウムで pH を 9.5 にした高純水中での記録は第6図に示すごとくで約 10 min 後になって初めて約 320 mV の電位移行を示す。このようなゆるやかな応答は NaOH のような他の塩基の特性のよう

第5図 316 ステンレス鋼の不動態化時の電位変化 ($67\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, カロメル電極照合)

第6図 316 ステンレス鋼の不動態化時の電位変化 [$\text{pH } 9.5$ の Li(OH) 溶液中, カロメル電極照合]

第7図 ステンレス鋼の重量減に対する電位の影響 ($67\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, 75°F , 1 hr 浸漬)

に考えられる。第7図は腐食量の減少におけるこのような電位変化の影響を示したもので、不動態化するまで腐食量は増加し不動態化されるとほとんど腐食されなくなる。不動態電位を故意に越える場合は常に金属の陽極的溶解が再び始まりこの場合は金属と液が変色 (黄色または緑色) することにより容易に検知できる。

必要電流密度

Flade 電位で臨界電流値に達すると金属の溶解は停止し電位は不動態領域に入る。この状態を維持するためにはわずかな電流を必要とする。不動態形成のための必要電流を正確に求めることは可能なことであるが実際には必要とする電流値は時間の影響を受けるので不動態を確

第8図 316 ステンレス鋼の不動態化に必要な陽極電流 ($67\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, 75°F , カロメル電極照合)

立するための単位面積当りの電気量の測定の方が電流密度だけよりも意義がある。しかし測定の容易さの点から研究される各系について通常第8図のような曲線が決定された。この曲線は67% 硫酸中の316 ステンレス鋼の不動態を確立し保持するための電流を示したものである。種々異なった条件でこのような曲線を求め必要電流密度が決定された。

硫酸濃度の影響：硫酸の腐食性の極大値が55% 付近にあることは良く知られている。このことを $0.3 \times 3 \times 0.032$ in のステンレス試片の各種濃度硫酸中における1 hr 浸漬試験により確かめた(第9図)。1% および105% 硫酸中における金属の腐食は著しく小さかった。また各対応する濃度で不動態を確立するに要する電流も決定した。この方は腐食曲線とは違って硫酸濃度増大とともに減少する。105% 硫酸中では不動態化するのにほとんど電流を必要としない。

第9図 316 ステンレス鋼の溶解と電流密度に対する硫酸濃度 (75°F) の影響

表面積の影響：小試片の実験値の外挿から大きい槽の必要電流を求めることの可否を検討した。まず304 ステンレス製の同一型で大きさの異なる(表面積の異なる)ビーカーを用いて不動態生成の必要電流および保持電流を測定した。その結果を第10図に示す。各ビーカーとも3 sec で不動態に達し必要な電気量は約 $14 \sim 15 \times 10^{-3}$ クーロン/cm² であった。このデータから不動態の必要

第10図 電流密度対面積

電流密度が全体の表面積に無関係なことが容易にわかる。すなわち実験室のデータを現場の装置に外挿することができる。また後述のごとく不動態を確立する時間を伸ばせる場合は大型容器を不動態化するに必要な電流を下げることも可能となる。

温度の影響：不動態を保持するのに必要な電流に対する温度の影響を第11図に示す(67% 硫酸, 200°F までの302, 304, 316, ステンレスの試験結果)。必要電流密度は温度とともに急速に増加し特に150°F 付近から著しく増大する。これは高温における不動態被膜の溶解度の増大となんらかの関連があるものと思われる。

第11図 ステンレス鋼の不動態保持電流密度に対する温度の影響 (67% H₂SO₄)

金属材料の影響：各種金属について67% 硫酸中で不動態化試験を行なった。その結果不動態を形成した金属を第1表に示す。鉄合金はすべて不動態を形成するが銅を主体としたプラス、ブロンズ、アルミブロンズ等是不動態を形成しない。またチタン、ジルコン、ハフニウム、ニオブ等は耐食性向上のため特殊な装置に使用されているがすべて不動態化される。必要電流密度は金属によって著しく相違し特に316 ステンレスは不動態持続電流が低い。不動態化された場合の陽極、陰極間の電位差は第3列に記載されているがこれから不動態被膜の見かけの抵抗をオームの法則により求めることができる。抵抗値は非常に高く軟鋼の $26,000 \Omega/\text{cm}^2$ からカーペンター20の $46,000,000 \Omega/\text{cm}^2$ にわたっている。後述のごとくこのような高抵抗は陽極防食における大きな throwing power の原因である。

化学環境の影響：ここに報告した結果の多くは67% 硫酸中で行なったが、陽極防食がいかに広く適用できるかを示すために他の幾つかの系についてE対Iの基本曲線を決定し不動態を確立し保持するのに必要な電流密度を推定した。多くの系における不動態化電流と保持電流値は後述のごとく磷酸、硝酸、苛性ソーダ、水酸化リチウム、硝酸アンモン、硫酸アルミニウム等の液中で不動態化が可能ながことが明らかとなった。しかし塩化ナト

リウム、塩酸、塩化第一鉄、沃化水素等の還元性の液中では不可能であった。しかしこれらのある量酸化系の中へ添加した場合は不動態が形成された。たとえば 67% 硫酸に塩化第一鉄を 2,500 ppm まで添加した液で 316 ステンレスは完全に不動態化される。しかし不動態化電流と保持電流は増加し塩化第一鉄 2,500 ppm の場合は不動態化電流は 5 倍、保持電流は 250 倍となる。

攪拌の影響：攪拌が不動態化能に有害な影響を与えないことを示すため二、三の定性的な実験を行なった。事実必要な電流密度は減少し、ある種の環境中では大型攪拌槽の不動態化速度が明らかに早くなるように思われた。

Throwing Power: 陽極防食法が実際の価値を持った

ためには容器や配管の複雑な形に対して防食が可能でなければならない。あらゆる予備試験の結果は陽極防食の電極系の throwing power はきわめて良好であることを示した。このことは前述のように陽極被膜が高抵抗のため

第12図 Throwing power 試験装置

肯定できる。更にこの結論を明らかにするため第12図に示すような実験を行なった。長さ 60 ft、直径 3/4 in の 304 ステンレス鋼管を 13 箇所 180° に折り曲げ、2 箇所 90° に曲げた。遠心ポンプと 20 l の硫酸タンクが酸を配管に循環させるのに用いられた。まず 17 hr 陽極防食を行なわず液を循環して、液中に溶解した鉄を定量する。その結果を第13図に示す。17 hr で溶液中の鉄の量は 1,000 ppm 以上となる。次に酸を除去し水で全

第13図 304 ステンレス鋼管に対する陽極防食の有無の影響 (67% H_2SO_4 , 75°F)

体の系を洗浄し、新たに硫酸を加え陽極防食を実施するため白金、カロメル電極を 3 カ所に設置した。第一の場所では白金、カロメル電極とも循環系からはなれた個所に設備した。この場合 24 hr の試験では液中に鉄は検出されなかった。第二の場合はカロメル電極を取り除き白金電極は 1 の場合と同じ所に設置し陰極および照合電極として共用した。この実験では 90 hr できわめてわずかな鉄の増加が認められた。第三の位置は白金、カロメル電極とも循環系より遠いガラスの槽の中に置かれた。24 hr である程度の鉄が検出されたが腐食度はブランクテストに比較すれば無視できる程度であった。実験後チューブを切断して内面の素地金属、溶接部について腐食状態を調べたが何んら異状が認められなかった。以上の複雑な形状の装置に対する実験から、陽極防食法は可能であるとともに十分実的なものであることが明らかとなった。更に実験中管にそって各所の電位を測定したが電極系の近くで電位が 0.8 V の場合、電極からもっとも離れた所で 0.4 V の電位を示した。しかし両電極とも第1図に示す不動態電位の範囲内にあるので全体の系は不動態を維持した。この結果は後に行なわれた現場試験によって更に立証された。

防食被膜の同定

不動態被膜の性質を電子顕微鏡および電子回折によって調べた。電子回折の利点は電子束の透過力が浅いことである。従って金属表面の数原子層によって電子束が回折される。電子束の透過力は $10 \sim 20 \text{ \AA}^{27)}$ 程度と推定されている。すなわち $10 \text{ \AA}$ の厚さの皮膜は写真フィルムに明瞭な回折像を与える。しかし無定形被膜はこの方法で同定できない。試験したステンレス鋼中電子顕微鏡および電子回折法で調べたのはオーステナイトグループ (310 鋼) だけである。310 鋼に重点を置いたのは回折像が明瞭で不動態の同定が容易なためである。不動態化する前は明瞭なオーステナイトパターンとともに Fe-Ni-

第16図 310 ステンレス鋼、不動態化せず

(電子顕微鏡写真 $\times 22,000$)

クロマイト線の大部分が表われるが不動態化した表面は回折像を示さない(第14, 15 図電子回折写真省略)。このことは不動態化表面が非結晶層の形成によって乱されたことを示す。次の電

第17図 310 ステンレス鋼, Al_2O_3 で
研摩 18 hr 不動態化したもの
(電子顕微鏡写真 $\times 22,000$)

子顕微鏡写真
でこれらの表
面の状態が更
に明らかにさ
れる。パラジ
オン ($1\frac{1}{2}\%$)
を用いて表面
の透明レプリ
カを作りクロ
ム・シャド
ウイングによ
り顕微鏡観察
を行なった。

不動態前後の

写真を第16, 17図に示す。この写真より不動態化した表面は不動態前に比し著しく平滑な面となっていることがわかる。これは高い所が溶解したかあるいは平滑な被膜の沈着によるものであるが電子回折が得られないことから表面は平滑な無定形被膜が沈着したものと考えられる。この予備的な不完全な実験からステンレスの表面では結晶性酸化物は破壊され無定形の不活性な酸化被膜が形成されるものと思う。この問題については更に別報で詳細に報告する²⁸⁾。

陽極分極により生ずる亀裂

陽極分極によりステンレスは応力腐食亀裂を起すといわれている。Hines, Hoar²⁹⁾ らは 150°C の 42% 塩化マグネシウム液中で 18-8 ステンレスの応力腐食亀裂を研究した。彼らは電流密度 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ までの陽分極は亀裂の誘導時間を減少させると結論した。亀裂の生長速度は早くならないが生成する亀裂の数は増加した。Romanov と Dobrolyubov³⁰⁾ は 42% 塩化マグネシウム液中における 18-8 ステンレス鋼の応力腐食速度に対する陽分極、陰分極の効果を研究した。彼らは陽極電流が鋭い先端と無数の分岐を持つ多数の亀裂を生成すると述べている。Logan³¹⁾ は沸騰硝酸アンモニア液中の船舶用鋼板に $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で通電すると著しい結晶粒界腐食を起すことを報告した。またこれらの報告のすべては陰極電流により亀裂が減少することを述べている。以上の研究は直ちに著者等の研究に適用はできない。しかし陽極不動態によって亀裂が生ずることを警告するのには役立っている。この分野において亀裂生成の定性的研究が3年間にわたって実施されてきたが亀裂誘起に関する直接の証拠は認められない。もっとも二、三の観察について論評することはできる。1 個の 18-8 ステンレス製ピーカーを 67% 硫酸で十数回も不動態化し他の 1 個は 9 ヶ月不動態化しともに切断して金属組織を調べたが亀裂の発生を確認できなかった。また throwing power

第18図 67% (重) 硫酸によるステンレス鋼
タンクの陽極防食効果

試験に使用した $3/4$ in チューブと 500 ガロンのミルク罐の地金と溶接部についてさらに実験を行なった。その結果毛髪状の細い亀裂が溶接部に現われた。しかしこのような亀裂はこの槽の外側にも検出された。また多種類のステンレス溶接棒を使って溶接試片を作成し数日間不動態化した重量減も亀裂も生じなかった。これらの結果から陽極防食法は実際に十分安全と思われるが高応力が加わる可能性のある場合にはこの防食法施工前に更に詳細な研究が必要であると考えられる。

500 ガロンの 304 ステンレス製ミルクタンクを用いた 中間試験

今までの研究はほとんど小さい面積について行なわれていたがこの技術に対する可否を定めるため 500 ガロンのステンレスタンクを用いて中間試験を行なった。6 V の鉛蓄電池を電源とし 67% 硫酸を満したタンクの不動態保持のため大容量の電流制御装置が用いられた。必要とする電流はオシロスコープで測定した。タンクの全表面積は 70 ft^2 ($10,000 \text{ in}^2$) である。不動態を確立するのに必要な電流は 4.2 A で約 $1/30 \text{ sec}$ で与えられた。不動態保持電流はほぼ 142 mA ($2 \text{ mA}/\text{ft}^2$) でこれは時間とともに更に減少する。

結 論

1) 陽分極による不動態の生成は多数の酸化系に可能であることが示された。2) 陽極不動態法は大容量の陽極防食装置の発展によって初めて実用化されてきた。3) この方法は硫酸、燐酸、苛性ソーダ、水酸化リチウム、硫酸アルミ、硝酸アンモニア等の腐食性環境に使用され、ステンレス、軟鋼の装置に対し直ちに実用化しうるように思える。4) ある特定の系に対する実験室の結果は直ちに実用的な規模の装置に対し外挿して適用できる。

参 考 文 献

- 1) A. Hickling: *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 27 (1942)
- 2) C. Edeleanu: *Metallurgia*, **50**, 113~116 (1954)
- 3) C. Edeleanu: *Nature*, **173**, (4407) 739 (1954)

- 4) I. D. G. Berwick & U. R. Evans: *J. Applied Chem.*, **2**, 576 (1952)
- 5) Internationale Kolloquium über die Passivität der Metalle, *Z. Elektrochem.*, **62**, Nos. 6 & 7, 619~880 (1958)
- 6) U. R. Evans: Protective Films in Passivity, Passivity Symposium (ibid. reference 5), 619
- 7) J. E. O. Mayne & P. Hancock: *J. Applied Chem.*, **7**, 700~708 (1957)
- 8) W. Feitknecht: Anodische Passivierung und Entpassivierung von Blei in Schwefelsäure, Passivity Symposium (op. cit. reference 5), 795
- 9) K. Huber: Die Struktur der Passivierenden Schichten, Passivity Symposium (op. cit. reference 5), 675
- 10) K. J. Vetter: Dicke & Aufbau von Passivierenden Oxidschichten auf Eisen Passivity Symposium op. cit., reference 5), 642
- 11) U. F. Franck: Instabilitätserscheinungen an Passivierbaren Metallen. p. 646 op. cit. Ref. 5
- 12) U. R. Evans: Metallic Corrosion and Passivity, Edward Arnold and Co., London (1948)
- 13) T. N. Rhodin: *Anal. N. Y. Acad. Sci.*, **58**, 855 (1954)
- 14) H. O. Forrest, E. E. Roetheli & R. H. Brown: *Ind. Eng. Chem.*, **22**, No. 1, 197 (1980)
- 15) C. P. Maitak & N. N. Gratsianskii: *Zhur. Priklad. Khim.*, **24**, No. 5, 545~547 (1951)
- 16) L. Transtac: *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 502 (1933)
- 17) N. P. Fedot'ev & S. Y. Grilikhes: *Zhur. Priklad. Khim.*, **30**, 233~239 (1957)
- 18) W. H. J. Vernon, et al: *J. Iron Steel Inst.*, **150**, 81 (1954)
- 19) C. Endleau: Op. cit. reference 2.
- 20) H. H. Uhlig: The Adsorption Theory of Passivity and the Flade Potential, Passivity Symposium (op. cit., reference 5) p. 626
- 21) R. Burstein, Ch.: Der Einfluss geringer Sauerstoffmengen auf das Verhalten von Metallelektroden, Passivity Symposium, op. cit. reference 5, p. 655
- 22) N. Hackerman: Sorption, Oxidation and Passivity, Passivity Symposium, op. cit. reference 4, p. 632
- 23) M. J. Pryor: Electrode Reactions on Oxide Covered Aluminum, Passivity Symposium, op. cit. reference 4, p. 782
- 24) M. Cohen & A. F. Beck: The Passivity of Iron in Chromate Solutions, Passivity Symposium, op. cit. reference 4, p. 696
- 25) I. Epelboin: Über den Mechanismus der Elektropolienens, Passivity Symposium op. cit. reference 4, 813
- 26) A. Hickling: Op. cit. reference 1
- 27) H. J. Yearian, W. D. Derbyshire et al: *Corrosion*, **13**, No. 9, 597 t~607 t (1957)
- 28) F. G. Rowe, F. H. Meyer, H. F. Nicolaysen & O. L. Riggs: Electron Diffraction and Microscopical Studies of Surfaces on Anodically Polarized Stainless Steels. Submitted for publication in Analytical Chemistry, July 1959
- 29) J. G. Hines: *J. Applied Chem.*, **8**, No. 11, 764~776 (1958)
- 30) V. V. Romanov & V. V. Dabrolyubov: Effect of Cathodic and Anodic Polarization on the Rate of Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steel. Metallovedenie i Obrabotka Metallov, No. 7, 19~21 (1958) July. (Brutcher Translation No. TR 59~6.)
- 31) H. L. Logan: The Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Metals. NBS. Report 6192. Sept. 1958
- 32) Kadaner & Masik: *J. Appl. Chem. USSR.*, **30**, No. 7, 1060~1067 (1957) July

33) M. J. Allen: *Organic Electrode Processes*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958

訳者注: 本文中には文献 32), 33) の記載がない。

討 論

問 C. Forbes, Houston, Texas:

1) 補助電極は陰極であるのになぜ工業装置に Pt が必要か。2) 補助電極は非常に少ない。高電流密度による濃度分極の問題が起りはしないか。

答 J. D. Sudbury, O. L. Riggs, Jr. & D. A. Shock:

1) 私らは白金が不活性で抵抗が少ないので白金を選んだ。すなわち不純物の生成することがない。しかし陰極防食を受けて比較的不活性になる他の材料は用いられる。硫酸中の銅、苛性ソーダ中のニッケルなどは有効であろう。2) 確かに電極は小さい。しかし私らは白金極を計算による必要面積の 3 倍に設計した。濃度分極の問題は照合電極の位置により生じてくる。

もし照合電極が防食電位の範囲外に置かれるならば、定電位装置は throwing power の限度以上に陽分極電流を流すことになり、陰極の付近は直ちに高電流密度となって激しく腐食する。しかし注意すればこのような問題は起らない。

問 F. Mason, Jr., The International Nickel Co., Inc., New York, N. Y.

1) 乱流、流速に対する陽分極の効果いかに。2) 結晶を含む苛性ソーダ浴のような場合のエロージョンと陽分極法の関係いかに。3) ニッケル、高ニッケル合金について陽極分極を行なったか。

答 J. D. Sudbury, O. L. Riggs, Jr., & D. A. Shock:

1) 一般にいわれているように本実験でも流れにより不動態化は促進される。すなわち不動態被膜の生成は流速により増加する。2) 本誌のスルホン化装置に実施した結果が示す通り激しい腐食が著しく減少した。しかし照合電極の寿命が摩耗のため短くなった。3) ニッケル、高ニッケルについては陽分極による不動態化は考えられない。ニッケルの不動態は時々異状な電位を示す。

問 G. A. Marsh, The Pure Oil Co., Crystal Lake, Illinois:

始めに瞬間的に大電流を流し過不動態の範囲まで入り次に徐々に不動態の範囲に戻す方法が可能か。

答 J. D. Sudbury, O. L. Riggs, Jr., & D. A. Shock:

その通り。始めに大電流を通す(この時試料は過不動態範囲)と不動態化する。しかし始めに Flade 電位を越す十分な電流を与えないと不動態は達成されない。また不動態化の最短時間は最大電流密度によって達せられることをつけ加えよう。いいかえればエネルギー(クーロン)消費は時間と電流/単位面積により決定される。