不動態の化学的破壊*

J. ク ル ガ ー**

Chemical Breakdown of Passivity

Jerome Kruger

National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA**

“堤防を食いちぎればねずみだって一国を沈める”

E. Burke

不動態の化学的破壊は、孔食、すき間腐食、粒界腐食のようないろいろな形の局部腐食をひきおこす。したがって、このような恐るべき形の腐食を生ずる過程を理解し、それによってこれらを制御する方法を開発することはきわめて重要なことである。不動態の化学的破壊として、ここでは不動態皮膜および皮膜が破壊する原因となる事象に注目して述べる。破壊がおこり、局部腐食が進行している状況は論議の対象から除外する。したがって、すき間腐食やピットが活性に成長することに関係する問題、たとえばピットの拡大速度、形態、電位、あるいはピット中の組成分布などは、ここでは考慮しない。不動態皮膜の化学的破壊が生じた後のこれら重要な主題については多くの有益な報告がある¹⁻⁶⁾。

この議論の範囲をさらに限定するために、化学的破壊の明確な定義を与えておかなければならない。簡潔に、また議論の焦点をしぼるために、ここでは化学的破壊を皮膜の化学的変質、あるいは不動態皮膜が侵食アノード電流の流れをもはや有効に阻止できなくなるような環境の化学的变化によってもたらされる過程として定義する。不動態皮膜の耐食性を消失させる一つの方法に力学的な破壊がある。これが化学的手段によって行なわれると、あとに述べるようにこの議論の範囲にはいるであろう。力学的破壊がおこるときには、問題は不動態化した金属表面の電位を過不動態領域、あるいは（フラード電位より低い）活性態域へ移したときに起こる活性化過程の議論となる。このような活性化の形式は Hoar⁷⁾ に

よって論じられている。

1. 理論的モデル

不動態皮膜の破壊と、それに伴う孔食や、すき間腐食を導く現象を記述する多くのモデルが提案されている。それらのほとんどは Hoar^{7,8)} によってまとめられている。もちろん、これらのモデルが妥当なものであるためには破壊の現象論を説明するものでなければならない。すべてを網羅するものでないかもしれないし、場合によっては意見のわかれるところがあるかもしれないが、通常、次のような現象が化学的破壊を起こすための必要条件と考えられている。

- 1) ときには臨界孔食電位^{9,10)}といわれる、ある特定の臨界電位 E_c を超えていること*。
- 2) 破壊を開始し、伝播させる作用をもつイオン種 (Cl^- または高原子量のハロゲンイオン) が存在すること。
- 3) 破壊を助長する条件を導入して破壊過程を開始し、孔食やすき間腐食を起こして、この過程を完了するまでのあいだに、誘導時間が存在すること。
- 4) 破壊は局在化した場所におこること。

上の条件を満足すべき破壊のモデルは、1) 吸着イオンの交換 (adsorbed ion displacement), 2) イオンのめぐり込みと浸透 (ion migration or penetration), 3) 化学力学的作用 (chemico-mechanical) の三つのグループに分類することができる。Hoar⁸⁾ がすでに指摘しているように、すべてのモデルには共通の要素があり、もし、破壊の正しいモデルが得られるならば、そのモデルにはおそらく三つのグループのすべての要素を含むであろう。

* 鉄および鉄合金の不動態とその破壊に関する日米セミナー (1975 年 3 月 10~12 日, ハワイ東西センター) での課題講演。訳者: 工藤清勝 (北海道大学工学部)

** Corrosion and Electrodeposition Section, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, USA

* この事情はいくぶん複雑である。Pourbaix¹¹⁾ は耐食電位と名づけたある電位 E_p が存在することを指摘している。 E_c よりも低いこの電位はそれ以下の電位で一度開始した破壊を停止させることのできる電位である。Pessal と Liu¹²⁾ によれば破壊がおこるまでの時間を消去する方法で E_c を決めると $E_c = E_p$ であるという。

う。それぞれのモデルがいかに現象論的要求を満足しているかについて論ずる。

1.1 吸着イオン交換モデル

この一般的なモデルに関しては、二つの機構が提案されている。第一のものは Kolotyrkin¹³⁾ と Uhlig^{14,15)} によって提案されたものである。このモデルは、不働態皮膜を酸素の吸着皮膜（おそらく単分子層）と考える。破壊はより強く吸着する侵食性アニオン（高い分極率を持ち、吸着能力のあるイオンとして塩化物イオンを用いる）が不働態皮膜を構成する酸素と置きかわったときに起こる。ひとたび Cl^- イオンが表面に吸着すると破壊がはじまる。他のアニオンが共存すると、それらは Cl^- と競合吸着して破壊を妨げる。この直接的な証明は Rozenfeld と Maksimtschuk¹⁸⁾ が放射性 Cl^- を用いて行なった。このモデルは、臨界孔食電位をそれ以上の電位で Cl^- が表面に吸着する電位として説明している。 Cl^- のような破壊を促進するイオンの有効性は、それらが競合吸着過程で酸素より、より容易に表面へ吸着するとして説明される。誘導時間に対する侵食性イオン濃度の効果は、このモデルでも説明できるであろうが、誘導時間に及ぼす不働態皮膜の厚さ、あるいは皮膜の熱処理などの重要な影響をこのモデルで説明するのは容易でない。最後に、吸着イオンの交換はおそらく独立した場所、欠陥、介在物など交換が起こりやすい所で生ずるであろうから、この機構は局部腐食には適している。

吸着イオン交換モデルの埒内にはいると考えられる第二のモデルは Hoar と Jacob⁸⁾ によって述べられたものである。しかし、これはイオンのもぐり込みモデルと共通な要素を含んでいる。このモデルでは、少数(3~4個)のハロゲンイオンが不働態皮膜表面上の格子カチオンの周囲に結合して吸着する。このような高エネルギーの錯体の形成の確率は小さいので、その形成には高い活性化エネルギーを必要とする。しかし、いったん形成してしまうと、ハロゲンイオンは不働態皮膜格子からカチオンを容易に除去するであろう（このモデルでは、3次元の不働態皮膜を仮定している）。錯体が最初に形成した所では皮膜は薄くなり、電場の強さが大きくなって他のカチオンが容易に引き出され、より多くのハロゲンイオンが集まり、錯体を形成して溶液側へ移行する。このようにして、いったん破壊が始まると、不働態皮膜は局部的に薄くなり、Hoar の言葉を借りていえば“爆発的に”破壊が進行する。

このモデルは Uhlig と同様に、吸着が起こるための臨界電位を必要とする。また、強く吸着するアニオンも必要である。転移錯体の形成が困難であるために、誘導期間が必要である。事実、このモデルは誘導時間の Cl^- 濃度、温度、電位依存性を説明するために展開された。

また、このモデルは破壊が局在化する特性とも矛盾しない。しかし、このモデルはすべての系に適用しようとは思われない。Ambrose と Kruger¹⁷⁾ は、不働態化した鉄について皮膜の外側での錯体の形成よりは不働態皮膜の格子内での Cl^- の侵入が破壊を加速することを示している。Hoar¹⁹⁾ もまた、彼のモデルに基づいて求めたステンレス鋼における誘導時間の温度依存性が鉄については成立しないことを見だし、浸透モデルを提案している。

1.2 イオンのもぐり込み、または浸透モデル

このグループに属する理論的モデルはすべて不働態皮膜中の侵食性アニオンの浸透を条件とし、アニオンが金属-皮膜界面に達したとき、破壊過程が完成するとするものである。これらのモデルのほとんどは、不働態皮膜を3次元的に考えている。しかし、浸透の形態はモデルによって大幅に異なっている。

一つの極端な例は、かなり古いもので、Evans ら²⁰⁾ によって提案されたモデルである。より最近には、Richardson と Wood^{21,22)} がこの細孔機構を修正し、不働態皮膜中には常に細孔や欠陥が存在し、それが Cl^- の瞬間的浸透を許し、瞬間的に局部腐食を生ずるので、不働態皮膜の破壊はまったく起こらないと結論している。したがって、破壊過程がないのであるから、破壊過程を起こすための誘導時間が存在しないことになる。Richardson と Wood は、表面が侵食性アニオンに曝された瞬間から孔食が実際に進行しているにもかかわらず、孔食の初期段階では、裸の金属面での電流が非常に小さいので、孔食が発生していないように見えるのだと主張して潜伏時間を提案している。この方法で、モデルは誘導時間が存在するという現象論的条件を満足している。このモデルが含むべき他の現象も満足している。このように、細孔や裸の所や被膜の“弱点”は分離した場所なので、腐食は局在化するであろう。臨界電位は細孔の底の裸の金属に吸着するための電位であり、侵食性アニオンの役割は、不思議にも他のモデルのものと同等である。

浸透モデルに属する他の極端な例は、欠陥やある種のイオン交換過程を経て、格子中を侵食性アニオンが移動するモデルである。格子中のイオン移動を含む過程は、いろいろな方法で起こる。Hoar ら²³⁾ は交換過程なしにアニオンが入り込んで“汚染された”不働態皮膜を生ずることを提案している。これが起こる所は、伝導度の高い通路となり、カチオンの流れが大きく、孔食の開始が可能となる。Pryor ら^{24,25)} もアニオンで汚染された皮膜の生成を提案しているが、彼らはカチオン空孔が生成されて、それがイオン伝導度を下げ、破壊を助長すると考えている。他のイオン移動の形式は侵食性アニオンと

O^{2-} または OH^- との交換を含むものである。(I) 式に示すように、この過程はアニオン空孔をも生成し、それがさらに侵食性アニオンを皮膜-金属界面へ移動させるように働く。

このアニオンの格子移動モデルは、破壊の現象論を容易に説明している。臨界電位は、他のすべてのモデルと同様、吸着に必要な電位であるが、この場合は不働態皮膜の外側の界面への吸着である。誘導時間は不働態皮膜を通して侵食性アニオンが浸透するのに必要な時間であり、この浸透は個々の欠陥を介して行なわれるであろうから、破壊の局在化する性質が予期される。ある種の侵食性アニオンの特別な役割は他のモデルによって考えられているものと大差ない。

1.3 化学力学的モデル

このグループにはいる理論的モデルは、化学的に誘起された力による皮膜の破断を考えるもので、おそらく最も新しいものであろう。一つの記述は Hoar⁷⁾ によって簡潔になされている。彼は不働態皮膜の表面に侵食性アニオンが吸着すると、“peptization”が起こるまで溶液界面の表面張力（表面自由エネルギー）が低下すると仮定した。この“peptization”は吸着したアニオンの相互反発力から生ずる。この反発力が十分大きくなると、不働態皮膜は割れ、侵食性アニオンが露出した金属を腐食する。

Sato²⁶⁾ は、このモデルをさらに詳しく検討し、化学力学的破壊の概念を拡張した。彼は高い電場による電気歪の圧力が皮膜の圧縮破壊強度を超えると薄膜の力学的破断が起こりうることを示した。かくして生ずるいわゆる皮膜圧力は次式で与えられる。

$$P - P_0 = \frac{\epsilon(\epsilon - 1)E^2}{8\pi} - \frac{\gamma}{L} \quad (2)$$

ここで P は皮膜圧力、 P_0 は大気圧、 ϵ は皮膜の誘電率、 E は電場の強さ、 γ は表面張力、 L は皮膜の厚さである。

局部腐食を促進して“侵略的”と考えられるイオンは吸着によって (2) 式の表面張力の項を小さくし、皮膜圧力を増加させることが可能である。この理論は、従来の他の理論とは異なり、破壊に対する臨界電位を根本的に吸着には結びつけないで、かわりに、“その電位以上で皮膜圧力が皮膜破壊の臨界圧縮応力を超える臨界電位”と考えている。 Cl^- のような侵略的アニオンの特別な役割は他のモデルと同様に不明瞭であるが、このモデルは他のモデルと異なり、侵食性アニオンのどんな特別な役割も認めていないように見える。このことは、pzc が水銀に類似であり²⁷⁾、おそらく酸化物についても同じであ

ろうことから予想される。誘導期間の存在も、この力学的破壊モデルでは説明困難である。最後に Sato が述べているように、破壊の様子が個々の場所での破断を含むならば、このモデルは腐食が局在化する性質を表現している。

Sato は、彼の力学的破壊理論の記述の中で、ピットが核成長するか消滅するかは、破壊ばかりでなく皮膜の再形成にも依存することを指摘している。この破壊と再生の相互作用の概念は、これから述べる化学力学グループの最後のモデルの基礎となっている。Videm²⁸⁾ は最近、不働態皮膜が孔食へ移行する永久破壊を受けるか否かを決めているのは破壊（彼はとくにそのようにいっていないが、Sato が述べたような力学的なものであろう）と、再不働態化の相互作用であることを提案した。Videm は、臨界孔食電位は破壊と再不働態化との相対速度によって決まるとしている。最も新しい修正された動的破壊-再生モデルとその理論は Ambrose と Kruger²⁹⁾ によるものであり、破壊過程の細部において Videm と異なっている。それは、侵略的アニオンが金属-皮膜界面へ浸透すると破壊が生じるが、界面における皮膜の局部破断は、そこに形成する活性ピット成長中に生じる腐食生物に類似の保護性をもたない低密度物質のポケットによって影響を受けるとしている。ポケットが、金属-酸化物界面で形成しつづけて膨張するにつれて、ポケットの上の皮膜に余分の応力が加わり、結局は皮膜の破壊を生じる。この低密度の物質は、たとえば鉄の場合、 γ -FeOOH と同定された³⁰⁾。侵略的アニオンの特別な役割は、それらが再不働態化の速度に影響を与えることである。このことは最近の再不働態化の直接測定によって証明された^{31,32)}。臨界電位は多数の因子、たとえば侵略的アニオンの吸着、再不働態化の速度、皮膜の力学的性質に影響をおよぼす。この機構は、時間依存段階であるアニオンの浸透過程を含むので誘導時間が存在する。最後に、アニオン浸透がこのモデルの一要素であるため、腐食は独立した場所で起こることが予想される。

2. 開始過程

いろいろな理論的モデルの議論から、いくつかの大幅に異なったモデルでさえ共通の要素を含むことが明らかである。たとえば、実質的にすべてのモデルは吸着過程の存在を仮定している。しかし、一つのモデルをすべての系へ適用しうる確率は低い。したがって、規則的な方法で実験結果をモデルに適合させることは非常に困難である。そこで私は、対立する立場を強調するような実験結果を選んで論ずることにする。このことによって、問題点の明白な定義を与え、新しい観点から実験が刺激されることを期待する。

前に述べた議論の範囲に準じて、開始過程の速度則の議論は、破壊と活性孔食とにつながる誘導時間のみに限定する。次に電位の役割を考察し、最後に開始過程に影響をおよぼす合金組成、構造および環境因子について簡潔な議論を述べることにする。

2.1 開始過程の速度則—誘導期間

前に定義したように、化学的破壊において考慮すべき唯一の速度則は、孔食あるいはすき間腐食の開始を告げる電流の増加に先だてて生ずる誘導期間、あるいは潜伏期間中に起こる速度則である。この誘導期間を説明するために、多数の一致しない考察、実験およびこれらの実験の説明がある。三つの代表的グループを述べよう。実験結果の解釈に競合吸着モデルを用いた Uhlig^{14,15)} や、Rozenfeld¹⁸⁾ らに代表される実験は、誘導期間が報告されていないので除外する。

a) 化学力学的破壊 純 Al の破壊に関する広範囲の研究は、Videm²⁸⁾ によってなされている。彼の主要な結論は次のようなものである。

1) 彼は、Bogar と Foley³³⁾ が Al 合金について示しているように、 E_0 以上の電位で皮膜のある Al を浸した溶液中に Cl^- を添加すると、孔食が発生するまでに潜伏期間が存在することを見いだした。この誘導期間は電位とともに指数関数的に減少し、 Cl^- イオン濃度を約 10 倍大きくすると、一つのピットを生成するまでの時間がほぼ 1/10 に減少する。

2) オートラジオグラフでは、孔食が起こった所だけに Cl^- が存在したことで、 Cl^- 添加後も電極インピーダンス変化が認められなかったことより、彼は Cl^- が徐々に皮膜内にはいり、電導度の変化を生じて酸化皮膜が汚染 (文献 25 参照) され、Al の孔食が開始するとする理論は妥当でないと結論した。

3) 彼はアノード分極中に規則的な電流パルスを測定し、それを局部的欠陥の発生に結びつけた (Fig. 1)。このパルスは、実験溶液中に Cl^- があってもなくても観測されるが、誘導期間が終わって孔食が開始されると、こ

Fig. 1. Periodic potential fluctuations on A—a mild steel surface in 0.1% NaCl solution and B—after 1% NaNO_2 has been added to the NaCl solution. Note how the inhibitor NaNO_2 reduces the pulse intensity.⁴⁰⁾

のパルスの形は著しく、かつ急激に変化する。この結果から、Videm は孔食が不働態皮膜の弱点でただちに開始するので、ピット生成段階は存在しないとする Richardson と Wood²¹⁾ の提案は妥当でないと結論した。

4) Cl^- の役割は本来、破壊を促進するのではなく、動的破壊-再生機構における再生を妨げるものである。同様の結論は Al について Zahavi と Metzger³⁴⁾ によって得られている。

これら Videm の結果は、浸透ではなく、動的破壊-再生理論を支持している。しかし、ピット生成条件を満足する系がいかにして孔食を開始する場所で再不働態化を有効に停止させるに十分な Cl^- をもつ状態に達するかは説明していない。すき間腐食では、すき間が Cl^- の濃縮を助長するので彼の結果は理解できる*。しかし、すき間がない場合には、なぜ孔食開始前のある有限の時間に Cl^- イオンが皮膜中あるいは局部的に環境中で濃縮することなしに再不働態化を突然に阻止し始めるかを理解することは困難である。

b) 転移錯体形成 このグループに属する代表的実験は、Hoar と Jacob⁸⁾ によるものである。彼らのモデルは前に述べた。オーステナイト質ステンレス鋼における彼らの実験データは、誘導時間 τ の逆数は近似的に破壊速度の尺度となることを示している。 $\log \tau$ と Cl^- イオン濃度の対数をプロットすると、破壊速度は Cl^- イオン濃度の n 乗に比例し、 n は 2.5~4.5 となった。活性化エネルギーは、約 60 kcal/mole で、 τ は電位に依存する。 n の値に対する彼らの解釈は、2.5~4.5 個のハロゲンイオンが“転移錯体”を形成し、いったん形成されると (活性化エネルギーが高いのでその形成確率は低い)、モデルの項で述べたような経過で皮膜の破壊が進行する。錯体を形成するのに 2.5~4.5 個のハロゲンイオンと高い活性化エネルギーを必要とするので、Hoar と Jacob はステンレス鋼についてイオン浸透モデルを除外した。しかし、他の系に対しては彼らのモデルは必ずしも成立しない。たとえば、Engell と Stolica³⁶⁾ は軟鋼に対して n は 1 で、 τ は電位に独立であることを見いだしている。このことは、個々の侵略的アニオンが互いに独立に浸透とする浸透モデルを意味している。Foster と Hoar¹⁹⁾ および Ambrose と Kruger¹⁷⁾ は鉄の不働態皮膜に対して浸透モデルを提案している。 n についても、いろいろな値が得られている。Al については Bogar と Foley³³⁾ は n として 4~11 を、一方、Videm は $n=2$

* Wilde³⁵⁾ の孔食およびすき間腐食の速度則は異なるものであり、局部腐食の感受性を評価するには、この二つを分離する必要があるとの警告は、この立場に属する。

Fig. 2. Plots of time to breakdown as a function of film thickness for iron in deaerated 8.4 buffered borate solution containing 0.005N NaCl.¹⁶⁾ a) $\sqrt{t}$, b) $\ln t$ and c) time.

を得ている。明らかに、 n の意味の説明に当たって Hoar と Jacob のような単純な解釈を用いることは注意を要する。

c) 浸透 すべての浸透モデルは、直截的に誘導期間の存在を説明している。この期間は、侵食性アニオンが不動態皮膜を通過するのに要する時間である。この考え方のテストとして、McBee と Kruger¹⁶⁾ は不動態皮膜の厚さと破壊時間との関係を測定する実験を行なった。Fig. 2 に示すように、皮膜が厚くなると破壊に要する時間は長くなる。残念ながら、Fig. 2 からわかるように、厚さと破壊時間との関係は図に示した三つの関数のいずれにもよく合い、特定の関数関係を確立することができなかった。また、Ambrose と Kruger¹⁷⁾ は鉄の不動態皮膜の破壊に浸透過程が含まれることを示すために、カソード還元によって不動態皮膜の一部を除去し、それを Cl^- を含む溶液中で再不働化（皮膜の再成長）させると破壊に要する時間が短縮することを示した。彼らは、これを浸透モデルの証拠と解釈した。すなわち、再成長過程で Cl^- イオンが皮膜中にはいり込み、浸透する距離が短くなったので破壊に要する時間が短縮することになる。最後に、Ambrose と Kruger は、鉄の不動態皮膜を 65°C で 1 時間焼鈍し、室温の系に戻すと、誘導時間は 100 倍以上増加することを示した。したがって彼らは浸透が進行するのに必要な皮膜中の欠陥が焼鈍によって除去されると考えた。同様の結果は、Vermilyea³⁷⁾ が Ta について見いだしているが、Okamoto³⁸⁾ は、ステンレス鋼について反対の結果を報告している（焼鈍は誘導時間を短くする）。これらの結果は、不動態化処理時

間を長くすると誘導期間も長くなるとする他の結果^{17,38)} も含めて、転移錯体モデルを除外するものではない。なぜなら、皮膜中の欠陥の生成、あるいは消滅は皮膜表面で考慮されるものであり、それによって表面での侵食性アニオンの吸着が影響されるからである。

浸透モデルには、二つの大きな実験上の問題がある。第一に、Fig. 1 の小さな電流、または電圧パルスで示されるような微細な破壊が誘導期間全体にわたって連続的に存在するかもしれない。もし、そうならなぜ浸透過程が必要なのであろうか。第二に、皮膜格子中への Cl^- の侵入に二つの対立する実験事実がある。偏光反射分光法¹⁶⁾、電極インピーダンス測定^{24,41)}、オートラジオグラフ法⁴²⁾では Cl^- が徐々に侵入することを示している。一方、オートラジオグラフ法²⁸⁾と電極インピーダンス測定^{28,43)}を用いた他の研究では、皮膜内への Cl^- の侵入はない。

3. 破壊の臨界電位

破壊に対する臨界電位 E_c に関する因子、あるいは基礎となる原因について数多くの実験および議論がある。ここでは、その実用的意義^{11,25,35)}、測定方法^{12,44)}の議論は省略して、その破壊の開始に関する見解、あるいは知見のみを簡潔に別挙してみよう。 E_c の起源に関する種々の説明を列記すると、次のようになる。

3.1 pzc より求めた E_c

ほとんどのモデルは、その第一段階として侵食性アニオンの吸着を条件としている。大まかにいえば、このような吸着が起こる電位は 0 電荷電位 (pzc) 以上の電位である。吸着イオン交換モデルでは、侵食性アニオンが吸着し、それが不動態皮膜を構成するイオンととってかわるのであるから、 E_c のこのような説明な妥当であり、金属の性質とかアニオンの濃度、あるいは温度といった変数はすべて E_c と pzc に影響を与えるであろう（文献 45), 46) 参照）。転移錯体モデルでも E_c を pzc に結びつけている。ただし、この場合は裸の金属面ではなく、不動態皮膜と溶液の界面に対してである。同様に浸透モデルについて Ambrose と Kruger¹⁷⁾ は E_c と pzc の結びつきを提案している。固体電極の pzc、とくに吸着が破壊過程の開始に一致する場合の pzc の測定は困難なので（文献 45) 参照）、 E_c を pzc に関係づける実験的な証明はなかった。Galvele⁴⁷⁾ は、もし E_c が孔食を開始する電位ならば、 E_c と pzc は関係があるかもしれないが、もし、 E_c が孔食を維持する電位ならば、それらは無関係であることを指摘している。

pzc を E_c に関係づける際の大きな問題は、多くのアニオンに対する pzc はアニオンが侵食性であるなしにかかわらず、水銀と似た値をとり、同様に酸化物について

* ステンレスの皮膜が非晶質³⁹⁾であるならば、焼鈍によって結晶化がおり、より多くの拡散の路を生ずるであろう。他方、もし皮膜が結晶性ならば、焼鈍は粒子の成長や格子欠陥の消滅によって、拡散の路を破壊するであろう。

も類似の値をとることである。

3.2 皮膜を破壊する皮膜圧力より求めた E_c

Sato²⁶⁾ は、 E_c をその電位以上で皮膜圧力が皮膜の力学的破壊力を生ずる臨界圧縮応力を超える電位と定義している。電気歪および界面効果より生ずる皮膜圧力 P は (2) 式に示した。この仮定を用いて、Sato は次のような E_c と溶液中のアニオン濃度との関係を導いた。

$$\frac{dE_c}{d \ln a_{MA}} = \frac{8\pi k T \Gamma_{A^-}}{\epsilon(\epsilon+1)E} \quad (3)$$

ここで a_{MA} は塩 MA の活動度、 Γ_{A^-} は A^- の吸着密度、 k は Boltzmann 定数、 T は温度、 E は電場の強さ、 ϵ は皮膜の誘電率である。彼は、共存アニオンに対して Leckie と Uhlig¹⁵⁾ の結果を用い (3) 式からステンレス鋼の不動態皮膜に吸着する侵食性 Cl^- 吸着密度は、防食性 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} イオンと同じ程度であることを計算した。皮膜圧力に E_c を結びつける際の一つの問題は、これらアニオンが酸素イオンとほぼ同じ分極率をもち、それらが酸素イオンと入れかわったとしても誘電強度はほとんど変化しない (数%ぐらい) と考えられるから、 Cl^- のような侵食性アニオンの特別な役割は説明できないことである。これは、破壊が進行しつつある不動態皮膜で予想されるような低濃度の Cl^- についてとくに問題となる⁴⁸⁾。

3.3 再不動態化の速度則より求めた E_c

これは、速度論的な考察をもとにしている。いくつかの研究^{28, 29, 34, 38)} から、Al の皮膜の破壊と再不動態化の間の競合が最終的な破壊の開始を決定する重要な因子であることが知られた。Videm²⁸⁾ は、 E_c の値がこれら二つの過程の相対速度から決まることを提案している。彼はこれに基づいて、再生と破壊が競合する狭い電位範囲を示した。この電位範囲以下の電位では、再生過程が優先し、それ以上では破壊過程が支配的となる。電位は再

Fig. 3. Effect of potential on repassivation rate as shown by changes in film thickness, x , for Ti alloy in 1 N $NaNO_3$ (dashed line) and in 1 N $NaCl$ (dotted line) at -222 and $+706$ mV (SHE) at $25^\circ C$.

Fig. 4. The effect of potential on film growth in the absence and presence of chloride ion (10^{-2} M) in boric acid-sodium tetraborate buffer solution (pH=8.4). Potentials were above E_a^2 (at -0.11 V). Film thickness was measured by ellipsometry. E_a^2 is as defined in the text.¹⁷⁾

不動態化の速度則^{31, 32)}に影響を与えるし (Fig. 3), また Videm やその他の研究者^{29, 34, 38, 47, 49)} が述べているように、局部腐食の開始は破壊と再生との間の動的平衡に依存するので、 E_c の速度論的因子は明白に考慮されねばならない。しかし、より定量的な検討はまだ不十分であり、すぎ間や“閉塞されたセル”が存在しないときに最終的な破壊を生ずるまでのアニオンの濃縮方法を見いだす問題が残っている。

3.4 保護性をもたない皮膜の形成電位より求めた E_c

これはすべての場合に当てはまるものではないが、 E_c を決める一つの可能な電位は、その電位以上で保護性を有しない皮膜を形成、あるいは析出する電位である。Ambrose と Kruger¹⁷⁾ は、鉄の場合これが適用できることを示した。彼らは、 Cl^- を含む pH 8.4 のホウ酸塩溶液中で測った E_c が、Lorenz と Fischer⁵⁰⁾ が求めた鉄の pzc と、 γ -FeOOH を生ずる一連の反応の平衡電位⁵¹⁾ とに等しいことを見いだした。 E_c 以上の電位では、 Cl^- の浸透によって保護性をもたない γ -FeOOH を生ずるような Fe^{2+} のイオン伝導性経路が作られ、 γ -FeOOH が生成すると提案している。 Cl^- 存在下で保護性をもたない皮膜形成におよぼす E_c の影響は Fig. 4 に示す。 E_c のこの種の説明が、他の多くの系に適用できるか否かはこれからの問題である。

4. 合金組成、構造および環境因子

破壊の開始過程に影響を与える合金組成、構造および環境因子の効果に関する数多くの複雑で、かつ対立する結果を議論することは不可能に近い。二つのすぐれた総説が Smialowska^{1, 2)} によって書かれている。ここでは、これらの因子が破壊に対する理論的モデルとどのよ

Fig. 5. Stereographic triangle showing the effect of orientation of iron grains on tendency of pit.⁵⁴⁾ ● Pitting, ○ Non-pitting.

うに関係しているかについて簡潔に述べることとする。

4.1 合金組成

Kolotyrkin³⁾ は、彼の孔食に関する総説の中で、N, Ni, Cr, Mo, とくに Cr と Mo の含量を増加すると破壊は抑制されることを指摘している。これら有益な合金元素の主要な効果は、 E_p を上昇させることである。これは、現象論的にこれらがなぜ有益であるかを説明しているが、それらがどのように作用するかについては答えていない。それらが開始過程を妨害する理由の一つは、拡散の経路がほとんどなく、浸透が困難であるような不動態皮膜の生成による。Hoar⁵¹⁾ は、これら有益な合金元素のいくつかは非晶質（ガラス状）皮膜を生ずることによって浸透を妨害することを報告している。McBee と Kruger³⁹⁾ は、Cr を添加した鉄合金についてこの実験的証拠を与え、浸透の速度が減少することを見いだした⁵²⁾。同様に、Mo は、それを含む合金の皮膜中には見いだされないけれども、破壊を阻止するのに有効であると知られている⁵³⁾。しかし、Ambrose と Kruger²⁹⁾ の測定は、合金に Mo を添加すると再不動態化の速度が増加することを示している。これはたぶん、Mo が溶液相にはいることによるものと思われる。

4.2 合金構造

ここでは合金の表面構造のみを考えることにする。表面構造における三種の可能な変化が研究されている。第一に Kruger⁵⁴⁾ は、鉄の破壊傾向に対する結晶学的方位の効果を調べた。Fig. 5 に示すようにピット生成の傾向は、表面が {110} 面に近づくほど大きい。彼はまた、孔食密度が結晶面によって変化することを見いだした⁵⁵⁾。他の例としては Smialowska ら^{56,57)} による Fe-16Cr 単結晶についての研究がある。彼らは、金属が均一な所と同じくらいに、結晶の亜粒界で核生成が起こることを見いだした。

第二の表面変化は、研まや冷間加工、あるいは変形過程によって欠陥が作られることによって生ずるものであ

る。いくつかの対立する結果が報告されている。Rozenfeld⁵⁸⁾ は、18Cr-9Ni-Ti 鋼を焼鈍して加工歪を除去するとピットの数が増加することを観察し、Randak と Trautes⁵⁹⁾ は 18Cr-8Ni 鋼について冷間加工は、破壊サイトの数を増加させると報告している。

最後に表面の不均一性は、破壊を開始する大きな役割を演ずる。Smialowska ら^{57,60,61)} は、種々の合金について、ピットの核生成が硫化物とかクロム酸化物のような介在物のところで起こることを示す広範囲の実験事実を報告している。Bond ら⁶²⁾ は、純 Al の単結晶中に偏析した微量の金属不純物が破壊の核となることを示している。

吸着や浸透、錯体形成あるいは再不動態化の速度則は表面の不均質性によって影響を受けることが容易に予想されるので、これらの明白な破壊におよぼす表面構造の影響は、ときには矛盾する場合もあるが、いままで議論してきたすべての理論的モデルによって説明することができる。

4.3 環境因子

溶液組成 (pH を含む) と温度とがおもな環境因子となる。これらに関しては、非常に多くの実験があり^{1,3)}、その結果には矛盾するものが多い。しかし、一般的に破壊の傾向は温度および侵食性アニオン濃度と共に増加し、溶液の pH にはあまり依存しない⁶³⁾。溶液中のアニオンの性質は、アニオンの競合吸着があるような状況ではとくに大きな役割を演ずる¹⁵⁾。なにが侵食性アニオンになるかについては、いくつかの対立する実験がある。たとえば、Hoar⁷⁾ は ClO_4^- イオンを Cl^- と同じ侵食性イオンと考えているし、Uhlig はそれを抑制イオンとしている^{15,18)}。モデルについていえば、すべてのモデルが環境に依存すると考えられる。文献にみられるすべての異なった、かつ矛盾する実験結果がいかに種々のモデルに適合するかを詳細に検討することは、この議論の範囲外である。

5. 批判すべき疑問点

いままでの議論にもとづいて、次のような問題点が提示されよう。

- 1) 何が侵食性アニオンを侵略的にしているのか?
- 2) 侵食性アニオンが露出した金属表面に達したとき何が起こるのか?
- 3) 誘導時間について得られた値は、どんな浸透モデルにも合致するのか?
- 4) 腐食生成物が形成する以前の、皮膜のない（無間隙の）表面の破壊過程に、侵食性アニオン濃度がいかにして増加するか?
- 5) 常に pzc が E_p に関係しているのか?

6) 破壊に対する合金化の効果はそれ自体、皮膜や環境や露出した金属表面の性質を変えることによって得られるものか?

7) 破壊における再不働態化の役割は何か?

8) 皮膜圧力の著しい変化は、侵食性アニオンによって生ずるものか?

9) 不働態化した表面で観測されるパルスは、破壊と再不働態化の結果に関連するものか?

契約番号 NAONR 18-89 NRO 36-082 の下に、この研究を支援してくれた海軍省研究所に感謝します。また、ここに述べた多くの考えのもととなった実験を行ない、多くの活気ある有益な討論に加わった Dr. J. R. Ambrose に謝意を表します。

文 献

- 1) Z. Szklarska-Smialowska: *Corrosion*, **27**, 223 (1971).
- 2) Z. Szklarska-Smialowska: "Localized Corrosion," Ed. by Staehle, Brown, Kruger & Agrawal, p. 312, National Ass. Corr. Eng., Houston, (1974).
- 3) Ya. M. Kolotyrkin: *Corrosion*, **19**, 261 (1963).
- 4) P. Forchhammer and H. J. Engell: *Werkstoff u. Korr.*, **20**, 1 (1969).
- 5) W. Schwenk: *Corrosion*, **20**, 1291 (1964).
- 6) R. W. Staehle: Paper on mechanical breakdown presented at Japanese-American Conference on Passivity, Honolulu (1975).
- 7) T. P. Hoar: *Corr. Sci.*, **7**, 355 (1967).
- 8) T. P. Hoar and W. R. Jacob: *Nature*, **216**, 1299 (1967).
- 9) M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieiu Ch. Mertens, J. Meunier, Cl. Vanlengenhaghe, L. de Munck, L. Laureys, L. Neelemans & M. Warzee: *Corr. Sci.*, **3**, 239 (1963).
- 10) H. Kaesche: *Z. physik Chem., N.F.*, **34**, 87 (1962).
- 11) M. Pourbaix: Ref. 2, p. 12.
- 12) N. Pessall & C. Liu: *Electrochimica Acta*, **16**, 1987 (1971).
- 13) Ya. M. Kolotyrkin: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209 (1961).
- 14) H. Bohni & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 15) H. P. Leckie & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 16) C. L. McBee & J. Kruger: Ref. 2, p. 252.
- 17) J. R. Ambrose & J. Kruger: Proc. 4th Int. Cong. on Metallic Corrosion, NACE, Houston, p. 698 (1972).
- 18) I. L. Rozenfeld & W. P. Maksimtschuk: *Z. physik Chem.*, **215**, 25 (1960).
- 19) T. P. Hoar & D. J. Foster: Ref. 2, p. 114.
- 20) U. R. Evans, L. C. Bannister & S. C. Britton: *Proc. Roy. Soc.*, **A131**, 367 (1931).
- 21) J. A. Richardson & G. C. Wood: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 193 (1973).
- 22) J. A. Richardson & G. C. Wood: *Corr. Sci.*, **10**, 313 (1970).
- 23) T. P. Hoar, D. C. Mears & G. P. Rothwell: *Corr. Sci.*, **5**, 279 (1965).
- 24) M. A. Heine, D. S. Keir & M. S. Pryor: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 29 (1965).
- 25) M. J. Pryor: Ref. 2, p. 2.
- 26) N. Sato: *Electrochimica Acta*, **19**, 1683 (1971).
- 27) P. Delahay: "Double Layer and Electrode Kinetics," p. 23, Interscience, New York (1965).
- 28) K. Videm: Kjeller Report KR-149, Institut for Atomenergi, Kjeller, Norway (1974).
- 29) J. Kruger & J. R. Ambrose: NBS Report NBSIR 74-583, September (1974).
- 30) C. L. Foley, J. Kruger & C. J. Bechtoldt: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 994 (1967).
- 31) J. R. Ambrose & J. Kruger: Proc. 5th Int. Cong. on Metallic Corr., NACE, Houston, p. 406 (1975).
- 32) J. R. Ambrose & J. Kruger: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 599 (1974).
- 33) F. D. Bogar & R. T. Foley: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 462 (1962).
- 34) J. Zahavi & M. Metzger: Ref. 2, p. 547.
- 35) B. E. Wilde: Ref. 2, p. 342.
- 36) H. Engell & N. Stolice: *Z. physik Chem., N.F.*, **20**, 113 (1959).
- 37) D. A. Vermilyea: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 485 (1957).
- 38) G. Okamoto: *Corr. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 39) C. L. McBee & J. Kruger: *Electrochimica Acta*, **17**, 1337 (1972).
- 40) W. P. Iverson: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 617 (1968).
- 41) M. J. Pryor: *Corr. Sci.*, **10**, 313 (1970).
- 42) B. Verkerk: Proc. UNESCO Int. Conf. on Radioisotopes in Scientific Research UNESCO/BS/RIC44.
- 43) G. C. Wood: Ref. 2, p. 10.
- 44) S. Smialowska & M. Czachor: Ref. 2, p. 353.
- 45) J. O'M. Bockris & A. K. N. Reddy: "Modern Electrochemistry," Vol. 2, p. 706, Plenum Press, New York (1970).
- 46) S. D. Argade & E. Gileadi: "Electrosorption," Ed. by E. Gileadi, p. 87, Plenum Press, New York (1967).
- 47) J. R. Galvele, S. M. de Micheli, I. L. Muller, S. B. de Waxler & I. L. Alanis: Ref. 2, p. 580.
- 48) H. S. Parker & C. A. Harding: *J. American Ceramic Soc.*, **53**, 583 (1970).
- 49) K. J. Vetter & H. H. Strehlow: Ref. 2, p. 240.
- 50) W. J. Lorenz & H. Fischer: *Electrochimica Acta*, **11**, 1597 (1966).
- 51) T. P. Hoar: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 17C

- (1970).
- 52) C. L. McBee & J. Kruger: Work presented at Japanese-American Conf. on Passivity, Honolulu (1971).
- 53) J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *Scripta Metall.*, **6**, 1205 (1972).
- 54) J. Kruger: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 736 (1959).
- 55) J. Kruger: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 654 (1963).
- 56) M. Janik-Czachor & Z. Szklarska-Smialowska: *Corr. Sci.*, **8**, 215 (1968).
- 57) A. Szummer, Z. Szklarska-Smialowska & M. Janik-Czachor: *Corr. Sci.*, **8**, 827 (1968).
- 58) I. L. Rozenfeld: *Korrzija i Zachita Metallov*, Lokanyje konosionnyje, Izd. Metallurgia (1970).
- 59) A. Randak & F. W. Trautes: *Werkstoff u. Korr.*, **21**, 97 (1970).
- 60) Z. Szlarska-Smialowska, A. Szummer & M. Janik-Czachor: *Brit. Corr. J.*, **5**, 159 (1970).
- 61) M. Smialowska, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik & A. Szummer: *Corr. Sci.* **9**, 123 (1969).
- 62) A. P. Bond, G. F. Bolling & H. A. Domian: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 773 (1966).
- 63) W. Schwenk: *Werkstoff u. Korr.*, **19**, 791 (1968).