二元合金の選択溶解と表面濃縮

瀬 尾 眞 浩*

*北海道大学工学部腐食研究グループ

Selective Dissolution and Surface Enrichment of Binary Alloys

Masahiro Seo*

*Corrosion Research Group, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Sapporo, 060 Japan

This review deals with selective dissolution and surface enrichment of binary alloys subjected to anodic polarization in aqueous solution. The theoretical and experimental aspects of selective dissolution were described on the basis of volume diffusion mechanism. Furthermore, the corrosion resistivity of iron base alloys was discussed from the point of view of selective dissolution of iron component followed by chromium-enrichment in the alloy layer near to the film/alloy interface.

1. はじめに

相対的に貴な合金成分 A と卑な合金成分 B からなる単相二元合金を水溶液中でアノード溶解すると B 成分が選択的に溶解し、A 成分の表面濃縮 (B 成分の表面欠乏) が生ずる。合金成分の表面濃縮及び欠乏の程度は合金の耐食性に大きな影響を及ぼす。Pickering と Wagner¹⁾ は Cu-Au 合金及び Cu-Zn 合金の選択溶解に関して、表面近傍の地下側の相互拡散過程を考慮した体積拡散機構を提案した。表面に濃縮する合金成分は、この場合 Au 及び Cu などの貴な金属成分であるため、表面に主に金属状態で存在すると考えられ理論的な取り扱いも比較的容易である。一方、ステンレス鋼などの実用鉄基合金では、水溶液腐食環境下において Fe 及び Ni などに比べて卑な金属である Cr が耐食性の良い不働態皮膜²⁾を形成して濃縮する。この場合、Fe 成分の選択溶解に伴う Cr 成分の表面濃縮と皮膜形成とが同時に進行し、取り扱いは非常に複雑となる。しかし鉄基合金の不働態化には、Fe 成分の選択溶解^{3), 4)}が必ず先行しており、鉄基合金の耐食性に Fe 成分の選択溶解が直接関係していることは言うまでもない。

ここでは、まず二元合金の選択溶解に関する体積拡散機構を説明し、機構のより一般的な取り扱い並びに典型的な実験結果を紹介するとともに、Fe 成分の選択溶解

と鉄基合金の耐食性との関係について考察を行った。

2. 選択溶解機構

2.1 可能な選択溶解機構⁵⁾

一般に、固体の溶解反応は表面の不均一を考慮した KLT モデルで説明される。二元合金 AB の選択溶解反応に関して可能な機構⁵⁾を図 1 に示した。図 1 a) は表面のキンクサイトからアドアトムあるいはアディオンを経て、金属イオンとして一旦溶解した A 及び B 成分のうち、貴な A 成分が表面に再び金属状態となって析出する溶解析出機構である。b) は卑な B 成分がキンクサイトからアドアトムあるいはアディオンを経て金属イオンとして溶液中に選択溶解する一方、貴な A 成分がキンクサイトからアドアトムとなって比較的容易に表面を拡散し、表面の一部に二次元のバッチ状に集積し、更に三次元の結晶へと成長する表面拡散機構である。しかし A 成分の表面拡散が比較的遅い場合、表面のキンクサイトはすべて A 成分で占められ、キンクサイトからの B 成分の選択溶解は困難となり、溶解の過電圧は増加する。過電圧の増加は c) に示されるようにより大きな活性化エネルギーを必要とするテラスサイトからの B 成分の選択溶解をもたらす。テラスサイトからの B 成分の選択溶解は表面に過剰な原子空孔及び空孔対を形成し、更にこれらの原子空孔及び空孔対は合金バルクへと拡散し合金表面近傍の相互拡散を促進する。c) の機構が Pickering と

* 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-13 Jo, Nishi-8 chome, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

図1 二元合金 AB の選択溶解反応に関する可能な機構⁵⁾

Wagner¹⁾により提案された体積拡散機構である。a) 及び b) の機構では、表面に純A成分のみからなる層が形成されるが、c) の機構では B 成分の選択溶解の程度に応じて、合金表面の深さ方向に組成が連続的に変化する拡散層が形成されるはずである。Pickering ら^{1), 6)~8)}は定電流条件下で選択溶解を行った Cu-Au 合金及び Cu-Zn 合金の表面に形成されるスポンジ状の多孔質層の解析の結果、c) の機構が支配的であると結論している。a) の機構は Cu-30 Zn 合金の自然腐食状態⁹⁾でみられ、自然浸漬時間が長くなると一度溶出した Cu^+ イオンが合金表面に金属銅として析出する。a) と b) の機構の区別は、溶液の攪拌及び溶液の交換により析出挙動が影響されるかどうかをみればよい。

2.2 Pickering と Wagner の体積拡散機構¹⁾

図2に示されるように、組成が最表面からバルクにかけて深さ方向に一定である二元合金 AB について、定電流条件下で B 成分が選択的に溶解し、A 成分が金属状態で表面に濃縮する場合を考えてみる。この場合、初期条件は (1) 式で与えられる。

$$X_B = X_B^b, \quad x \geq 0, \quad t = 0 \quad (1)$$

ここで、 t は選択溶解時間、 x は合金最表面からバルクへの深さ、 X_B は深さ x における B 成分のモル分率、 X_B^b は合金バルクにおける B 成分のモル分率であ

図2 二元合金の選択溶解により形成される拡散層の模式図

る。Pickering と Wagner は t 秒後の短時間のうちに合金最表面の B 成分のモル分率、 X_B^s がゼロとなると仮定し、(2) 式の境界条件を用いた。

$$X_B^s = 0, \quad x^s = ut > 0, \quad u(\text{一定}) = iV_m / z \cdot F \quad (2)$$

ここで、 x^s は t 秒後の界面の移動距離 (cm)、 u は界面の移動速度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)、 i は選択溶解電流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 V_m は合金のモル容積 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)、 z は合金成分が金属イオンとして溶解する際の電荷数、 F は Faraday 定数である。合金/溶液界面が平坦であり、B 成分の合金内部から最表面への補給が体積拡散により進行し、合金の相互拡散定数、 D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) が組成及び深さに依存しないと仮定すれば、Fick の第二法則より (3) 式が成立する。

$$\partial X_B / \partial t = D \partial^2 X_B / \partial x^2, \quad x \geq x^s \quad (3)$$

(3) 式を (1) 式の初期条件及び (2) 式の境界条件のもとで解き、更に $t \gg D/u^2$ (すなわち $x^s \gg D/u$) の条件のもとで式を簡略化すると (4) 式が得られる。

$$X_B / X_B^b = [1 - \exp\{-u(x - x^s)/D\}], \quad x \geq x^s = ut \quad (4)$$

(4) 式は B 成分の深さ方向の濃度分布が指数関数で表されることを示している。また、図2に示されるように最表面 ($x = x^s$) における濃度分布を直線近似して得られる拡散層の有効厚さ、 δ と u 及び D との間に (5) 式の関係が成立する。

$$\delta = D/u \quad (5)$$

すなわち、拡散層の有効厚さ、 δ は合金の相互拡散定数 D と界面の移動速度 u の比で決定される。さらに、 $x^s \gg D/u$ の条件のもとで溶解した B 成分の単位面積当たりの全モル数 n_B ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) は (6) 式で与えられる。

$$n_B = (utX_B^b)/V_m + (X_B^b/V_m) \cdot (D/u) \quad (6)$$

(6) 式の右辺第一項は界面の移動により溶解した B 成分のモル数、第二項は B 成分の溶液/合金界面への拡散により溶解したモル数である。また、 $t \ll D/u^2$ の条件での n_B は (7) 式で与えられる⁹⁾。

$$n_B = (2X_B^b/V_m) \cdot (Dt/\pi)^{1/2} \quad (7)$$

$t \ll D/u^2$ は下地の拡散層の厚さが時間的に成長する初期の非定常溶解に相当し、 $t \gg D/u^2$ は下地拡散層の厚さが一定となる定常溶解に相当する。定常溶解では B 成分と A 成分はバルクの組成割合で溶解すると考えられる。

2.3 体積拡散機構のより一般的な取り扱い

Pickering と Wagner は境界条件として (2) 式の特
殊な条件を用いている。合金最表面の組成, X_B^s がゼロ
に至るまでの短時間における B 成分の深さ方向の濃度分
布を求めるには (2) 式の代わりに (8) 式の一般的な境
界条件を用いる必要がある。

$$u(\text{一定}) = iV_m/zF = D \partial X_B / \partial x \quad (8)$$

(3) 式を (1) 式の初期条件及び (8) 式の境界条件を用
いて厳密に解くと (9) 式が得られる¹⁰⁾。

$$\begin{aligned} X_A/X_A^b = 1 + (u^2 t / \pi D)^{1/2} \exp(-x^2/4Dt) + 1/2(1 - ux/D) \\ + 2u^2 t / D \exp\{-u(x - ut)/D\} \cdot \operatorname{erfc}\{(x - 2ut)/2(Dt)^{1/2}\} \\ - \frac{1}{2} \operatorname{erf}\{x/2(Dt)^{1/2}\} \end{aligned} \quad (9)$$

つぎに, 二元合金 AB が定電位条件下で選択溶解する
場合について検討する。この場合, 拡散過程を考慮した
合金の選択スパッタに関する理論式¹¹⁾を適用することが
できる。定電位選択溶解に伴う 溶液/合金界面の移動速
度, $u(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ は (10) 式で与えられる。

$$u = V_m(k_A X_A^s + k_B X_B^s), \quad k_B > k_A \quad (10)$$

ここで, k_A 及び k_B は A 成分及び B 成分の溶解速
度定数 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) であり, 最表面の組成 X_A^s 及
び X_B^s には依存せず電位のみの関数とする。深さ x の
座標の原点を移動する界面 ($x^s=0$) にとれば (3) 式の
代わりに (11) 式が成立する。

$$\partial X_B / \partial t = D \partial^2 X_B / \partial x^2 - u \partial X_B / \partial x, \quad x > x^s = 0 \quad (11)$$

(11) 式は界面から深さ x における微少部分 dx での B
成分の物質収支の式にほかならない。つぎに, 界面での
B 成分の物質収支から (12) 式が成立する。

$$D \partial X_B / \partial x + u X_B^s - V_m k_B X_B^s = 0, \quad x = x^s = 0, \quad t > 0 \quad (12)$$

さらに, (10) 式の u を (12) 式に代入すると (13) 式
が得られる。

$$D \partial X_B / \partial x - V_m X_B^s (k_B - k_A) (1 - X_B^s) = 0 \quad (13)$$

X_B^s の時間変化を求めるには (11) 式及び (13) 式の解
が必要である。式を簡単化するために, 以下の無次元変
数を用いることにする。

$$L = (u/D)x, \quad M = u^2 t / D \quad (14)$$

従って, (11) 式と (13) 式は次式のように簡単化され
る。

$$\partial X_B / \partial M = \partial^2 X_B / \partial L^2 - \partial X_B / \partial L \quad (15)$$

$$\partial X_B / \partial L - Q X_B = 0, \quad L = 0, \quad M > 0 \quad (16)$$

ここで Q は (17) 式で与えられる。

$$Q = \{(k_B - k_A)(1 - X_B^s)\} / \{k_A(1 - X_B^s) + k_B X_B^s\} \quad (17)$$

(15) 式及び (16) 式を以下の二つの初期条件のもとで
解く必要があるが, Q が変数であるため解析的には不可
能である。

$$\left. \begin{aligned} X_B &= X_B^b, \quad M=0, \quad L=0 \\ X_B &= X_B^b, \quad M>0, \quad L \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

しかし, 数値的な繰返し法を用いると X_B^s の時間変
化及び深さ方向の濃度分布を求めることができる。ま
ず, Q を定数と仮定し, (15) 式と (16) 式を解くと
(19) 式が得られる。

$$\begin{aligned} X_B(L, M) / X_B^b = 1 - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L+M}{2M^{1/2}} \right) + \frac{Q}{Q-1} \cdot \right. \\ \left. \exp(-L) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{L-M}{2M^{1/2}} \right) \right] + \frac{(2Q-1)}{2(Q-1)} \cdot \\ \exp\{QL + Q(Q-1)M\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{L-(2Q-1)M}{2M^{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

つぎに, 時間 t における X_B^s のみかけの値を仮定し,
(17) 式より Q を求め, 更にこの Q を (19) 式に代入
して X_B^s を求める。 X_B^s の値が一定の値に収束するま
で, この操作を繰返し, 最終的に時間 t における X_B^s
の真の値を求める。 X_B^s の真の値が求まると (19) 式よ
り時間 t における深さ方向の濃度分布も求めることがで
きる。 $M \rightarrow \infty$ の場合, $1 > Q > 0$ より (19) 式は次式で
近似される。

$$X_B(L, \infty) / X_B^b \approx \left\{ 1 - \frac{Q}{Q-1} \exp(-L) \right\} \quad (20)$$

$M \rightarrow \infty$ は B 成分及び A 成分がバルク組成の割合で溶
解する定常溶解に相当する。(20) 式で表わされる濃度
分布は (4) 式と類似の指数関数となる。定常溶解にお
ける最表面の組成, $X_B^s(0, \infty)$ は (20) 式より

$$X_B^s(0, \infty) = \frac{X_B^b}{1-Q} \quad (21)$$

となり, さらに (17) 式の関係より (22) 式が成立する。

$$X_B^s(0, \infty) = X_B^b / \{X_B^b + k_B / k_A (1 - X_B^b)\} \quad (22)$$

以上, 定電流及び定電位条件下で二元合金 AB を選択溶
解した場合の体積拡散機構に基づく深さ方向の濃度分布
に関する理論式を導いた。つぎに, これらの理論式を用
いて数値計算した結果について述べる。

2.4 深さ方向の濃度分布の計算例

図 3 は定電流条件下で選択溶解する二次元合金 AB に
ついて, (9) 式を用いて計算した合金最表面の A 成分の
モル分率, X_A^s の時間変化の一例である。計算に用いた
条件は $X_A^b = 0.3$, $u = 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $D = 2.5 \times 10^{-15}$
 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 及び $4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で
ある。 $z=2$, $V_m = 7.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ として界面の移動速
度, u を溶解電流密度, i に換算すると, $i = 1.8 \times 10^{-3}$
 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。図 3 より D の値が増加するにつれて
 X_A^s が特定の値に到達するまでの時間は長くなる。図 4
には, (9) 式を用いて計算した $X_A^s = 1.0$ における A
成分の深さ方向の濃度分布を示した。拡散層の有効厚さ
 δ は D の増加に伴い増加し, (5) 式の関係を満足して

図3 二元合金 AB の定電流選択溶解に伴う合金最表面の A 成分のモル分率, X_A^s の時間変化

図4 定電流選択溶解より合金表面に形成される拡散層の深さ方向の濃度分布

いる。合金の相互拡散定数 D が $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下では、拡散層の有効厚さ δ は 1.0 nm 以下となり合金の相互拡散は無視される。図5は定電位条件下での選択溶解に関して、(19)式を用いて計算した深さ方向の濃度分布の時間変化の一例である。計算には $X_B^b = 0.5$, $k_B/k_A = 4$, $V_m = 7.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $u_i = 10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $D = 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ なる条件を用いた。なお、 u_i は溶解開始時における界面移動速度であり、(10)式の X_B^s の値を 0.5 とした時の u の値である。図5より溶解時間の増加すなわち M の値の増加に伴い X_B^s は減少し、合金の拡散層の厚さは増加するが、 $M=5.0$ 以上で深さ方向の濃度分布は一定となり定常溶解となる。 $M=5.0$ における最表面のB成分のモル分率, X_B^s は約 0.2 であり、

図5 定電位選択溶解に伴い合金表面に形成される拡散層の深さ方向の濃度分布の時間変化¹¹⁾

(10) 式から $u = 6.4 \times 10^{-11} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。さらに、この u の値を用いて、 $M=5.0$ を t に換算すると定常溶解に到達するまでに要する時間として $t = 1.22 \times 10^8 \text{ s}$ が求まる。また、定常溶解における拡散層の有効厚さは $L=1.5$ であり、これを x に換算すると 23 nm となる。 u の時間変化から計算される定常溶解に到達するまでに溶解した合金層の厚さは約 100 nm となり拡散層の有効厚さの約 4 倍である。図3～図5の計算例及び(5)式の関係から明らかなように、界面の移動速度 u が $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ から $10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲 ($i = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) で合金の拡散層の有効厚さが 1 nm 以上となるためには合金の相互拡散定数 D の値として $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ から $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲が必要である。室温における合金の相互拡散定数 D は測定されていないが、高温におけるデータを活性化エネルギーを考慮して室温まで外挿して求めた相互拡散定数の推定値 ($10^{-50} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下) は極めて小さく拡散層の厚さは無視される。しかし、選択溶解反応により合金表面近傍の相互拡散定数が室温までの外挿値に比べて極めて大きくなり、選択溶解が合金の体積拡散機構により進行する実験的証拠^{6)~9)}が得られている。

3. 典型的な実験結果

3.1 Cu-Au 合金

図6は Cu-13Au 合金を硫酸塩水溶液中で定電位選択溶解させた際の電流時間曲線¹²⁾の一例である。溶解電流は初期に急激に減少するが、1時間後には $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ のオーダーとなり、ほぼ定常状態に到達する。Au成分の溶解は認められず、溶解した Cu^{2+} イオンの化学分析より算出した溶解電流密度 (○) と電流計で測定した溶解電流密度 (△) とは良く一致している。図7は組成の異なる Cu-Au 合金の定常状態における電流電位曲線¹²⁾である。電流電位曲線には電流密度が電位に依存し

図6 硫酸塩水溶液中における Cu-13 Au 合金の定電位選択溶解に伴う電流時間曲線¹²⁾

図7 硫酸塩水溶液中における Cu-13 Au 合金及び Cu-18 Au 合金の定常電流電位曲線¹²⁾

図8 拡散層形成の模式図¹²⁾

ないプラトー領域と電流が急激に立ち上がる臨界電位が存在する。臨界電位以上では、光学顕微鏡による合金試料の断面の観察より数 μm から数 $10\mu\text{m}$ に及ぶ多孔質の拡散層^{9), 12)}が形成されていることが判明した。図7の電流電位曲線を説明するために、図8に合金拡散層の模式図¹²⁾を示した。プラトー領域では、選択溶解に伴い平坦な拡散層が形成されるが、臨界電位以上では平坦な拡散層は不安定となり多孔質の拡散層が形成され、選択溶解は主に凹部から進行する。多孔質層の凸部における拡散層の厚さは時間とともに増加するが、凹部における拡散層の厚さは一定と考えられる。何故、臨界電位以上で多孔質層が形成されるかについては明らかではないが、合金元素の原子半径の相違による拡散層内の応力発生及び選択溶解の結果、表面に生成する過剰空隙の拡散層内の不均一な分布が拡散層の変形及びクラックを引き起

図9 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中、定電流 ($i=5\times 10^{-3}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 選択溶解により Cu-Au 合金表面に形成された多孔質拡散層のX線回折結果¹³⁾

図10 冷間加工試料と焼鈍試料との電流時間曲線の比較¹²⁾

こし、局部的活性溶解パスが形成されることにより多孔質層が成長するものと予想される。図9は $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸中、定電流条件下で選択溶解させ表面に多孔質な拡散層を形成した Cu-Au 合金のX線回折結果^{12), 13)}である。純 Au の (111) 面に相当する Bragg 角, 2θ は約 38.2° であるが, Cu と固溶体を形成すると格子定数の変化より, Au 成分の Bragg 角, 2θ は高角度側にずれる。従って, Cu-Au 合金の組成と Bragg 角, 2θ との間に検量線を作成すれば, 2θ の時間的な変化から多孔質層の組成変化がわかる。いずれの組成の Cu-Au 合金においても、選択溶解が進行するにつれて、多孔質層の平均組成は Au に富化する。しかし、Cu-22 Au 合金の選択溶解後期 ($1.2\times 10^3\text{ s}$ 以上)を除き、多孔質層の平均組成は $X_{\text{Au}}=1.0$ に到達せず、バルク合金組成に応じて特定の値に落ち着く。この結果は、Cu-Au 合金の選択溶解が図1c)で示される体積拡散機構により進行することを裏付ける実験的証拠の一つである。図10に冷間加工した Cu-13 Au 合金の選択溶解電流時間曲線¹²⁾を焼鈍した Cu-13 Au 合金と比較して示した。冷間加

図 11 Cu-30 Zn 合金の定電流 ($i = 1 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) アノード溶解中における各成分の部分電流, i_{Zn} 及び i_{Cu} の時間変化⁹⁾

図 12 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 水溶液中, $1 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流密度で Cu-30 Zn 合金から溶解した ^{65}Zn の γ 線放射強度, I_{Zn} と溶解時間の平方根, $t^{1/2}$ との関係⁹⁾

工した試料は焼鈍試料に比べて多数の欠陥を有し, 相互拡散定数も大きいことが予想される。Cu-Au 合金の選択溶解が体積拡散機構で進行するものとなれば選択溶解電流は冷間加工試料の方が大となるであろう。図 10 の結果は, 冷間加工した試料の溶解電流が焼鈍試料に比べて約 5 倍大きくなることを示しており, Cu-Au 合金の選択溶解が体積拡散機構で進行することを証明するもう一つの実験的証拠である。以上述べた Cu-Au 合金の選択溶解と類似の挙動は Cu-Zn 合金¹⁴⁾, Cu-Al 合金⁵⁾,

Ag-Pd 合金⁵⁾及び Ni-Pd 合金⁵⁾などで観測されている。

3.2 Cu-Zu 合金

図 11 は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 水溶液中における Cu-30 Zn 合金 (α -真鍮) の選択溶解について, ^{65}Zn 及び ^{64}Cu の γ 線放射同位元素を用いて, Zn 及び Cu の溶解量を放射化分析法により測定し, 各成分の溶解部分電流 (i_{Zn} 及び i_{Cu}) の時間変化を調べた結果⁹⁾である。溶解初期には Zn 成分のみが選択的に溶解するが, i_{Zn} は時間とともに減少し, i_{Cu} は逆に増加し, 5 分後に定常溶解となる。図 12 に溶解した ^{65}Zn の γ 線強度 I_{Zn} (counts $\cdot\text{s}^{-1}$) と溶解時間の平方根, $t^{1/2}$ との関係⁹⁾を示した。溶解の初期には直線関係が成立し (7) 式を満足している。従って, 直線の勾配より (7) 式を用いて Cu-30 Zn 合金の相互拡散定数 D を推定することが可能である。表 1⁹⁾に Cu-30 Zn 合金の相

表 1 Zn 成分の部分電流, i_{Zn} の時間変化から推定される Cu-30 Zn 合金表面近傍の相互拡散定数, D 及び拡散層の有効厚さ⁹⁾, δ

$E/V(\text{SHE})$	$i/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	δ/nm
-0.105	1×10^{-5}	8.4×10^{-16}	5.9
-0.100	2×10^{-5}	9.5×10^{-16}	3.3
-0.090	3×10^{-5}	8.7×10^{-16}	2.4

相互拡散定数の推定値及び (5) 式より求めた拡散層の有効厚さ δ を示した。 D の値は約 $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーであり, 室温における合金の相互拡散定数としては極めて大きな値である。

4. 合金表面近傍の相互拡散促進効果

Pickering と Wagner¹⁾ は選択溶解の結果, 合金表面近傍の相互拡散が促進される可能性について検討を行った。特定成分の選択溶解は合金表面に過剰な原子空孔及び空孔対を生成する。これらの空孔及び空孔対は表面から合金内部へ拡散していくが, 選択溶解が進行する限り, 空孔及び空孔対の表面からの供給は持続される。空孔対生成の Gibbs の自由エネルギー¹⁵⁾は $-12 \sim -17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり, 質量作用の法則より室温付近では空孔対生成が支配的である。通常, 空孔対の拡散は原子空孔の拡散に比べて数オーダー大きいと考えられる。例えば, 純 Cu について室温付近の空孔対の拡散定数, $D_{\square}$ ¹⁶⁾ ($1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) は原子空孔の拡散定数, $D_{\square}$ ¹⁶⁾ ($3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) に比べて非常に大きい。従って選択溶解の結果生成した空孔対が合金表面近傍の相互拡散を促進することが予想される。

Pickering と Wagner¹⁾ は空孔対の合金内部への拡散について Fick の第二法則を適用し、空孔対の深さ方向の濃度分布は合金表面層に形成される拡散層の厚さに比べて充分大であり、拡散層内で空孔対濃度は、ほぼ一定とみなされる結論を得た。合金の全サイトのうち空孔対が占めるサイトの割合を $X_{\square}$ とし、 $D_{\square}$ は組成に依存しないと仮定すれば、合金表面近傍の相互拡散定数 D は (23) 式で表わされる。

$$D = D_{\square} X_{\square} \quad (23)$$

(23) 式を用いて Cu 成分の選択溶解により促進される Cu-Au 合金表面近傍の相互拡散定数を推定してみる。 $X_{\square} \leq 0.01$ 及び $D_{\square} = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とおけば $D \leq 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となる。 $i = 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流密度で Cu 成分が選択溶解するとすれば定常溶解における合金表面拡散層の有効厚さは (5) 式より $\delta \leq 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ となる。選択溶解により合金表面近傍の相互拡散が促進され、拡散層の厚さが数 nm 以上となる結果は In-Zn 合金¹⁷⁾, Sn-Zn 合金¹⁷⁾ 及び Cu-Ni 合金¹⁸⁾ についても報告されている。しかし、これらはいずれも合金成分の溶解量(あるいは部分電流)の時間変化より推定されており拡散層の厚さを直接測定した結果ではない。拡散層が多孔質となり数 μm から数十 μm に及ぶ場合には X 線回折, EPMA などの手法が有効である。一方 (5) 式が成立する臨界電位以下の平坦な拡散層の厚さはたかだか数十 nm であり、この場合、オージェ電子分光法 (AES) 及び X 線光電子分光法 (XPS) などの表面分析法にアルゴンなどの不活性ガスイオンによるスパッタ法を併用して拡散層を解析することが必要である。表面解析手法を用いて拡散層を解析した例^{19), 20)} は少ないが、今後選択溶解に伴う合金表面拡散層形成の詳細を明らかにするためには、各成分の溶解速度の測定と表面解析手法による拡散層の解析の両面より検討する必要がある。

5. 鉄基合金の選択溶解と耐食性

近年, AES 及び XPS などの表面解析手法によりステンレス鋼などの鉄基合金表面上に形成される不動態皮膜の解析^{2), 3), 21)~27)} が行われている。その結果, 鉄基合金の高耐食性は表面不動態皮膜中への Cr 成分の濃縮によるものであり、特に Cr オキシ水酸化物²⁾ が皮膜の耐食性を支えていると考えられている。また、フェライトステンレス鋼及びオーステナイトステンレス鋼に微量の Mo (2~3%) を添加すると著しく耐食性が向上することが知られている。Mo は不動態皮膜中に濃縮しておらず、Mo の効果は不思議とされている。Mo の添加は活性態における溶解電流を著しく減少させ再不動態化を促進する。Fe 及び Cr 成分が活性溶解する電位領域では Mo は不動態であり、ステンレス鋼を活性態に保持

すると鋼表面に Mo の濃縮がみられる。水溶液中に MoO_4^{2-} イオンを添加すると鋼の耐食性が向上するところから、含 Mo ステンレス鋼の耐食性は一度溶出した Mo が MoO_4^{2-} イオンとして鋼表面の活性溶解サイトに吸着して鋼の溶解を抑え不動態化を容易にすると考えられている²²⁾。しかし苛酷な腐食環境では、 MoO_4^{2-} イオンの添加は鋼への Mo の直接添加に比べてそれほど有効ではない²⁴⁾。最近の Olefjord による含 Mo ステンレス鋼表面の XPS 分析結果^{26), 27)} は活性態及び不動態いずれにおいても皮膜直下の下地側に Mo 及び Cr 成分が金属状態で濃縮することを示した。特に下地側の Cr 成分の濃縮は図 13 に示されるように含 Mo 鋼の方が大であり、下地側において Mo と Cr 成分の相乗効果²⁶⁾ がみられる。Mo 及び Cr 成分の下地側における金属状態での濃縮は Fe 成分の選択溶解によるものと考えられる。不動態領域におけるステンレス鋼からの Fe 成分の選択溶解は γ 線放射同位元素を用いた放射化分析

図 13 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で不動態化したフェライトステンレス鋼の表面不動態皮膜直下で金属状態で存在している Cr 成分のバルクに対する相対濃縮比²⁶⁾ $X_{\text{Cr}}^f / X_{\text{Cr}}^b$, X_{Cr}^f 及び X_{Cr}^b はそれぞれ皮膜直下及びバルクにおける Cr 成分のモル分率である。

の結果^{2), 4)}からも支持される。

従来、ステンレス鋼などの鉄基合金の耐食性は表面に形成される不動態皮膜の保護機能に着目して検討されている。しかし、いったん皮膜が局部的に破壊された場合、皮膜直下の下地側の組成及び性質が活性サイトにおける再不動態化に寄与する。皮膜直下の下地側の組成が Cr 成分に富化している程、活性サイトにおける Fe 成分の選択溶解は抑制され再不動態化は容易になるであろう。また、不動態領域において皮膜はたえず局部的に破壊と補修が繰り返えされているとすれば、不動態保持電流の中味は皮膜の局部破壊サイトにおける溶解電流の総和であり、下地側における Cr 成分の濃縮は不動態保持

電流を減少させるであろう。Olefjord^{26), 27)} は Fe 成分の選択溶解の結果、鋼の下地側に Mo 及び Cr 成分が富化した金属間化合物表面相 (σ 及び χ 相) が形成され、含 Mo ステンレス鋼の高耐食性は金属間化合物相の熱力学的安定性に起因するものと考えている。ステンレス鋼に Ni^{26), 27)}, Nb²⁸⁾, W²⁸⁾ などを添加すると、Mo ほどではないが活性態の溶解電流を減少させ不働態化を促進する。これらの添加元素は、いずれも皮膜中では欠乏しており、Ni 成分は下地側に濃縮^{26), 27)} し、Nb 成分は Cr 成分の濃縮を促進する相乗効果²⁸⁾ を持つ。従って、これらの添加元素による耐食性の向上は皮膜よりむしろ下地側に起因するものと考えられる。今後、鉄基合金の耐食性に関し下地側の受け持つ役割を明らかにするためには、これらの添加元素が下地表面近傍の相互拡散にどのような影響を及ぼすかを検討する必要がある。

6. おわりに

以上、体積拡散機構に基づく合金の選択溶解と表面濃縮について主に述べた。水溶液系での実用合金の腐食では、溶解析出機構で選択溶解が進行する場合の方が多いであろう。例えば、鉄基合金で Fe 及び Cr 成分の溶解が同時に進行し、一度溶解した Cr 成分が水酸化物あるいは酸化物として析出する場合である。この場合には下地合金側には拡散層は形成されない。ステンレス鋼表面不働態皮膜の組成が主に Cr オキシ水酸化物²⁾である事実は溶解析出機構を支持する。しかし、下地側にも Cr 成分の濃縮^{26), 27)} が認められており、下地側の相互拡散の寄与は無視できない。鉄基合金の乾食では、下地側の相互拡散が大きい程、Cr 成分の表面への供給が容易であり Cr 成分の選択酸化の結果、緻密な耐食性の良い Cr 酸化皮膜が形成される³⁰⁾。一方、湿食では下地側の相互拡散が小である程、Fe 成分の選択溶解による Cr 成分の表面濃縮が促進される。すなわち、選択溶解と選択酸化では下地側の相互拡散の寄与は逆になる。

今後、水溶液中における実用合金の耐食性に関し、皮膜のみならず下地側に着目した研究が行われることを期待する。なお、表面拡散機構の詳細について述べなかったが、これについては Kaiser^らの総説を参照されたい。
(1983 年 9 月 30 日 受理)

文 献

- 1) H. W. Pickering & C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, No. 7, 698 (1967).
- 2) K. Asami, K. Hashimoto & S. Shimodaira: *Corros. Sci.*, **18**, No. 2, 151 (1978).
- 3) C. Leygraf, G. Hultquist, I. Olefjord, B.-O. Elfström, V. M. Knyazheva, A. V. plaskeyev &

- Ya. M. Kolotyrkin: *Corros. Sci.*, **19**, No. 5, 343 (1979).
- 4) Ya. M. Kolotyrkin: *Electrochim. Acta*, **25**, 89 (1980).
- 5) H. Kaiser & H. Kaesche: *Werk. u. Korros.*, **31**, 347 (1980).
- 6) H. W. Pickering: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, No. 2, 143 (1968).
- 7) H. W. Pickering: *ibid.*, **117**, No. 1, 8 (1970).
- 8) J. E. Holliday & H. W. Pickering: *ibid.*, **120**, No. 4, 470 (1973).
- 9) A. P. Pchel'nikov, A. D. Sitnikov, I. K. Marshakov & V. V. Losev: *Electrochim. Acta*, **26**, No. 5, 591 (1981).
- 10) B. D. Bastow, D. P. Whittle & G. C. Wood: *Oxid. Met.*, **12**, No. 5, 413 (1978).
- 11) P. S. Ho: *Surf. Sci.*, **72**, No. 2, 253 (1978).
- 12) H. W. Pickering & P. J. Byrne: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, No. 2, 209 (1971).
- 13) H. W. Pickering & Y. S. Kim: *Corros. Sci.*, **22**, No. 7, 621 (1982).
- 14) H. W. Pickering & P. J. Byrne: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, No. 11, 1492 (1969).
- 15) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solid," p. 78, McGraw Hill Inc. New York.
- 16) R. Ramstetter, G. Lampert, A. Seeger & W. Schüle: *Phys. Stat. Sol.*, **8**, 863 (1965).
- 17) V. V. Losev, A. P. Pchel'nikov, Ya. B. Skuratnik & A. D. Sitnikov: *Proc. 3rd Japan-VSSR Seminar on Electrochemistry*, **2**, 292 (1979).
- 18) J. O'M. Bockris, B. T. Rubin, A. Despic & B. Lorreck: *Electrochim. Acta*, **17**, No. 5, 973 (1972).
- 19) J. Gniewek, J. Pezy, B. G. Baker & J. O'M. Bockris: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, No. 1, 17 (1978).
- 20) 瀬尾眞浩, 世良雄二, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **47**, No. 9, 752 (1983).
- 21) J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *Scr. Metall.*, **6**, 1205 (1972).
- 22) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh & H. Okada: *Corrosion*, **34**, No. 2, 52 (1978).
- 23) M. Seo & N. Sato: *Trans. ISIJ*, **19**, No. 8, 504 (1979).
- 24) K. Sugimoto & Y. Sawada: *Corros. Sci.*, **17**, No. 5, 425 (1977).
- 25) K. Hashimoto, K. Asami & K. Teramoto: *Corros. Sci.*, **19**, No. 1, 3 (1979).
- 26) I. Olefjord: *Mater. Sci. Eng.*, **42**, 161 (1980).
- 27) I. Olefjord & B.-O. Elfstrom: *Corrosion*, **38**, No. 1, 46 (1982).
- 28) 金 鎮 源, 瀬尾眞浩, 佐藤教男, 門 智: 腐食防食協会春期大会講演予稿集, 東京 p. 11 (1982).
- 29) R. Goetz, C. Boband & D. Landolt: *Proc. 8th ICMC*, **1**, 247 (1981).
- 30) 新居和嘉: "金属材料の高温酸化と高温腐食", 腐食防食協会編, p. 63, 丸善 (1982).