不 働 態 及 び 局 部 腐 食*

Z. A. Foroulis**

Passivity and Localized Corrosion*

**Exxon Research and Engineering Company

Passivity and localized corrosion is discussed using iron, iron-chromium, iron-chromium-nickel alloys and aluminum as examples. A brief description is given of the prevailing ideas regarding the nature of the passive film and the processes by which its protective properties are lost when breakdown of passivity and localized corrosion occurs.

1. 緒 言

不働態は、数々の金属及び合金の表面の状態を意味し、腐食性環境との相互作用により、特殊な性質をもつ表面皮膜の形成によって特徴づけられる。皮膜の形成によって、金属または合金表面は、腐食に対して抵抗を示すようになる（不働態化）。不働態化現象は、多くの活性な金属及び合金を、工業材料としてうまく利用するための基礎である。不働態の破壊は、孔食、すきま腐食、粒界腐食または応力腐食割れのような局部腐食によって起こる。

2. 不働態の定義

18世紀初頭、鉄は、希硝酸中では、すぐに反応するけれども、濃硝酸中では、外見上腐食しないことが観察された¹⁾。この耐食の状態は、鉄を濃硝酸から取り出し、希硝酸に浸漬させた時にも保たれていることが分かった。この鉄の耐食の状態を“不働態”状態と呼んだ²⁾。Faraday は³⁾、これと同様の鉄の不働態が、アノード分極によっても得られることを示した。

最も広く受け入れられている不働態の定義は、Uhlig⁴⁾によって、次のように記述されている。すなわち、標準電位系列において、活性な金属が、その系列において貴な金属（貴な電位、腐食速度が小さい）の電気化学的挙動を示すとき、不働態であるという。不働態を示す金属及び合金の例として、酸化性環境におけるクロム、ニッケル、ステンレス鋼、鉄、アルミニウム、チタンなどの

図1 定電位アノード分極曲線の図解

金属があげられる。不働態を示す系は、図1に示される型の分極曲線を示すことによって特徴づけられる。

この図は、電位に対する電流の変化を示す定電位分極曲線である。この曲線の下部分は、金属が活性で腐食している電位域を示す。曲線の中央部は、不働態域として知られ、Flade 電位または不働態化電位 (E_p) によって活性域と分けられている。不働態域では、金属は不働態であり、その溶解速度は、 I_p で示され、これは極めて小さい。より高い電位になると、不働態域は、いわゆる破壊電位によって終了する。破壊電位では、その電位からより大きな電流が流れ、局部腐食が開始する。この現象については、次の項で詳しく述べる。

この図は、C. Wagner⁵⁾ によって報告されたもので、不働態について、広い意味での現象論的定義を示している。その主旨は、次のとおりである。金属の電位を、より正の方向へ、換言すれば、よりアノード値へ増加させ

* この論文は、1985 年 5 月 23～27 日にわたり開催された第4回 アジア太平洋腐食会議で行った基調講演をまとめたものである。

** P.O. Box 101, Florham Park, New Jersey 07932, U.S.A.

*** 訳者：能登谷武紀 北海道大学工学部金属工学科 (〒060 札幌市北区北十三条西八丁目)

ていくと、アノード溶解速度が、低いアノード電位で観察される値より小さな値へ急に減少する。その電位に到達したとき、金属は、不働態になる。このアノード溶解速度の減少は、熱力学的には金属の溶解傾向が高いにもかかわらず、不働態皮膜が形成されるためによって起こる。

3. 不働態皮膜の性質

鉄、クロム、鉄-クロム及び鉄-クロム-ニッケル合金のような金属及び合金上の不働態皮膜の性質は、過去数十年にわたり、文献において、議論的となってきた。この不働態皮膜の性質に関しては、二つの共通した見方がある。まず、第一に不働態皮膜は、金属酸化物のような難溶性反応生成物から成る三次元的拡散障壁層であり、これが金属または合金とその環境とを分離することによって、金属または合金の溶解速度を低下させるという見解である。第二に、不働態は、二次元的化学吸着皮膜に起因するという見方である。例えば、酸素またはその他の化学吸着種皮膜が、金属の活性溶解に必要な通常の吸着水分子と置換することによって、アノード溶解速度を低下させるという見解である。

不働態鉄に対する三次元理論または酸化物皮膜理論を支持する論文は、Evans⁴⁾及びVernon⁵⁾による不働態鉄からの薄い酸化皮膜の分離にはじまり、過去60年間にわたる一連の広範囲な実験結果によって証明されている。この酸化皮膜は、剝離させた皮膜を検査し、分析するために、不働態鉄を沃素-沃化カリウム水溶液または沃素-メチルアルコール溶液中に浸漬して、不働態皮膜を溶液表面上に浮上させる方法で得られた。Mayneとその共同研究者達^{6),7)}は、鉄から分離した皮膜を電子線回折によって調べた。この鉄は、前もって通気した水酸化ナトリウム溶液またはクロメート中で不働態化させたものである。彼らは、この皮膜の主成分として、 γ - Fe_2O_3 が存在することを報告した。

このような初期の実験に引続き、かなりの期間、鉄の不働態に関する研究は、鉄の不働態化電位(Flade電位)の測定^{8)~10)}及び定電位電位・電流曲線^{11)~14)}に関する研究へと方向づけられた。多くの研究者達^{15)~17)}によって行われたこの方面の研究及びこれに関連した研究は、鉄の活性化または不働態化とそのpH依存性を調べることにより、Flade電位の再現性を明らかにした。その結果、不働態鉄のFlade電位測定値が、3種の既知の鉄酸化物、すなわち、 FeO 、 Fe_3O_4 または Fe_2O_3 ¹⁴⁾について、どの組合わせの鉄/鉄酸化物電極系に対する理論電位値よりも、約0.66Vも貴であることが分かった。この理論値と実験値のずれは、酸化物・皮膜理論の提唱者により、理論的に説明された。彼らは、酸化皮膜中¹⁸⁾に、高

い電位勾配(10^6 V/cm)が存在すること、または、 γ - Fe_2O_3 皮膜は、下地の Fe_3O_4 層と平衡¹⁹⁾にあると想定した。

過去20年間に、直接観察が可能な、進歩した実験法を導入することによって、鉄の不働態に関する理解は、かなり深められた。不働態化する前に超高真空中で調製した鉄表面¹⁹⁾を用いた数々のエリプソメトリーによる研究及び不働態化した鉄箔²⁰⁾の電子線回折による研究によって、Krugerは、不働態皮膜が三次元的結晶格子をもつことを強く示唆した。更に、ラジオトレーサー法により、不働態皮膜が、その外層に水素を含むことを示した¹⁸⁾。Sato並びに共同研究者^{21),22)}及びO'Grady²³⁾による最近の研究によると、鉄上の三次元的な不働態皮膜は、完全な化学量論的酸化物皮膜でないという証拠をあげている。O'Gradyのメスバウアースペクトルによる研究では、鉄上の不働態皮膜は、無定形または多分、ポリマー状に結合していることを示した。鉄上の不働態皮膜中に“結合水”が存在するという証拠がSatoらによって示された。これらの研究者達は、実験事実に基づき、鉄上の不働態皮膜に対する種々のモデルを提案した。皮膜中には、非化学量論的組成が存在すること及びアニオンが含まれていることなどを明らかにした。

酸素または無機の酸化性アニオンが、鉄表面上に吸着するという見解^{24),25)}には、証明が必要であり、化学量論的または非化学量論的酸化物の存在なしに鉄が不働態に達するに十分な根拠は、やや弱い。その根拠は、主として鉄に対するFlade電位についての熱力学的計算に基づく²⁴⁾ものであると同時に、鉄上の不働態皮膜が、 NaOH 溶液中で、クロマイト(CrO_2^-)をクロメート(CrO_4^{2-})に酸化させることができるという事実に基づいている²⁶⁾。

鉄の不働態皮膜についてのクロメトリー測定¹⁾によると、約 0.01 C/cm^2 の皮膜厚は、表面粗度を4とすると吸着酸素の約3分子層に相当する。更に、種々の不働態化アニオン、例えば、 CrO_4^{2-} 、 NO_2^- などを含む水溶液中で不働態化した鉄に対し、そのFlade電位及び不働態皮膜厚(クロメトリー測定に基づく)は、アノード分極から得られたものと同じであると報告されている。これらの観察結果は、酸素または酸化性のアニオンのような他の溶媒種の吸着が、鉄の不働態化をひき起こすに充分であると主張する考え方に対して、非常に弱い資料となる。吸着によって鉄を不働態化させるためには、単分子層の一部(すべてのキンク部分を塞ぐに必要)または最悪の場合でも、単分子層(金属表面を完全に覆うために必要)で充分不働態が達せられなければならない。

吸着-皮膜理論にとって強味である一つの資料は、クロム及び鉄-クロム合金について認められる。 $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ における鉄-クロム合金を用いたFrankenthal²⁷⁾のク

ロメトリー研究において、不働態化するに十分な最小の皮膜厚は、 $360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、これは、約 30% の被覆率に相当する。不働態に達するためのクロム上の不働態皮膜は、単分子層でも、それ以下でも構わないことが Gershaw 及び Sirohi²⁸⁾ によって示された。しかし、彼らは、エリブソメトリー、定電位法及びクロメトリーによる研究によって、 Cr_2O_3 の単分子層が表面を覆った時点で、クロムは不働態化すると結論した。

鉄・クロム及び鉄-クロム-ニッケル合金の不働態開始に関係する最初の皮膜の性質が如何なるものであろうとも、不働態化電位 (Flade 電位) より貴の電位では、不働態皮膜は時間と共に厚くなり、更に、カソード還元抵抗が増大するという事は、明白な実験事実である。また、少なくとも定常状態において、より安定な形では、これらの合金の不働態皮膜は、酸化物の形をとることも、疑問の余地はない。

これらの合金の安定な不働態皮膜は、大部分、非結晶(無定形)酸化物^{28)~32)}であり、水溶液環境^{33), 34)}からプロトンさえ取込んでいるという証拠が続々とあげられている。例えば、McBee と Kruger³⁰⁾ は、電子線回折を用いて、数種の鉄-クロム合金の不働態皮膜の構造を決定し、不働態皮膜は、クロムの増大と共に非結晶性になり、そのことはまた、耐食性を向上させることを示した。Hoar²⁹⁾ は、非結晶の不働態皮膜の方がより耐食的であると指摘した最初の人物であり、この考え方は、更に広がり、他の人々によっても論ぜられた。しかしながら、非結晶酸化物皮膜が、明らかに有利であるにもかかわらず、依然として、これらの合金上に形成された不働態皮膜の化学的及び構造上の性質について、研究者間で完全な一致をみていないという点を指摘しなければならない。

最後に、アルミニウムの例をみてみよう。アルミニウムは、標準電位列の中では、非常に活性な金属であるが、空気または水にさらすと容易に不働態化する。アルミニウム上の不働態皮膜は、約 2~10 nm ($20\sim100 \text{\AA}$) の厚さをもつアルミニウム酸化物から成ることが一般に容認されている。この酸化皮膜の化学的及び構造上の性質は、環境及び皮膜形成過程の条件(温度、電圧)に依存する。空気中で生成した皮膜及び室温の水の中にさらすことによって生成した皮膜では、アルミニウム上の不働態皮膜の外側に非結晶皮膜から成る非結晶酸化物であり、非結晶皮膜は、擬似ペーマイトに変わるという点で、妥当な合意が得られている。擬似ペーマイトは、ペーマイトに比べて、あまりはつきりしない結晶型を示し、長時間、低温にさらすと³⁶⁾ $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ³⁵⁾、またはバイヤライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) に変わる。

不働態皮膜についての他の二、三の重要な性質は、その

機械的性質と電気的性質である。柔軟性をもった不働態皮膜は、残留応力または外部から加えられる応力により、不働態が機械的に破壊するのを防ぐ傾向があるという理由から、一般に好ましいと考えられている。種々の金属及び合金を使った Bubar 及び Vermilyea³⁷⁾ の研究では、非結晶の不働態皮膜は、結晶性のものより柔軟性に富んでいることを示している。しかし、この点については、任意の合金系に対して一般的な結論を引出すためには、更に研究を重ねる必要がある。

不働態皮膜について、理論上及び實際上極めて重要なもう一つの性質は、電気伝導性である。多くの金属及び合金上の不働態皮膜を用いて、酸化還元反応を行うことができることは、よく知られている^{38)~40)}。しかし、電気的性質並びに不働態皮膜を通る伝導機構については、依然として、議論の余地あるテーマである。この件に関する解説記事の中で、Sato⁴¹⁾ は、多くの金属及び合金に関する現在の知識によれば、不働態皮膜の電気的性質は、半導体から絶縁体の範囲にまたがり、不働態皮膜が充分薄い場合、酸化還元反応は、電子トンネル機構によって進行すると指摘している。

4. 不働態皮膜生成及び成長機構

不働態皮膜生成機構は、まず厚さが $20\sim30 \text{\AA}$ 程度の極めて薄い不働態皮膜が形成され、これに引続き不働態皮膜が厚くなるものと考えられている。文献に報告されている研究のほとんどが、この初期不働態皮膜の生成機構を取扱っている。皮膜の成長過程については、余り広範囲に研究されていないためか、よく理解されていない。

皮膜生成過程に対しては、これまで二つの重要な機構が提案されている。第一の機構は、溶解-沈殿機構^{41), 42)}として知られており、皮膜生成が起こる表面で、金属イオンが飽和濃度に達するまで、活性溶解がどんどん進むものと仮定する。この機構は、Muller⁴¹⁾ が最初に提案したものであるが、広くは受け入れられていない。これより広く支持されているのは、二番目の皮膜生成^{43)~45)}機構であり、アノード溶解と皮膜生成が、同時に起こると仮定する。この種の機構では、金属または合金の溶解は、皮膜に覆われていない表面で起こる。

不働態皮膜成長機構は、充分に明らかにされていないし、文献に報告されている結果は、幾分矛盾している。Vetter⁴⁶⁾ 及び Weil⁴⁷⁾ は、硫酸中の鉄の不働態皮膜成長が、逆対数則に従うことを見出したけれども、Nagayama と Cohen⁴⁸⁾ 並びに Brasher と Kingsbury⁴⁹⁾ は、各々、中性溶液及びクロメート溶液中の鉄の皮膜成長は、対数則に従うと報告している。一方、最近、Gershaw と Sirohi²⁸⁾ は、クロム上の不働態皮膜

成長は、対数則にも、逆対数則⁵⁰⁾にも従わないことを見出した。

観測される不働態皮膜成長速度を説明するために、二つの理論モデルが頻繁に使われている。逆対数則を説明するために、Cabrera 及び Mott⁵¹⁾ によって提案された電場補助イオン伝導モデルが使われ、対数則を説明するために、Sato 及び Cohen⁵²⁾ によって示された置換モデルが使われている。しかし、これらのモデルが観察された速度論すべての面を説明するのに適当か否かについては、疑問の余地があり⁵³⁾、当然のことながら、不働態皮膜成長^{54), 55)}機構について、我々の理解を深めるためには、更に、理論的研究が必要であり、恐らく速度論的測定以外の方法、例えば、スペクトル解析法などを用いた実験的研究が必要であると思われる。

5. 不働態破壊

緒言でも述べたように、不働態の破壊は、孔食、すき間腐食、粒界腐食及び応力腐食割れのような局部腐食を生じさせる。一般に、不働態皮膜は、保護層として、次のような過程によって損傷をうけ、または除去される。すなわち、電気化学的脱不働態化として知られている不働態のアノード破壊、化学的脱不働態化、化学的皮膜溶解、多孔性皮膜の下地侵食、酸化物の還元溶解及び機械的応力などである。

アノード破壊は、不働態破壊のごく普通の型である。これは、侵食性アニオンの存在する中性及びアルカリ性溶液中で認められる。アノード破壊または電気化学的脱不働態化は、不働態破壊の最もありふれた型なので、これに重点をおくことにする。不働態破壊の他の型については、一般に余り重要ではないので、簡単にふれることにする。化学的脱不働態化は、侵食性アニオンの存在する酸性環境における電気化学的皮膜溶解と関連性がある。化学的皮膜溶解には、酸化物不働態皮膜の直接溶解が含まれ、酸性またはアルカリ性の強い溶液において、特殊な金属/溶液系にしか起こらない。不働態皮膜下地溶解は、腐食性溶液にさらされている金属の皮膜に細孔がある場合に起こる。その場合、細孔の底部及び皮膜と金属の間で溶解が進行するため、酸化物の結合がゆるめられ、結局、剝離に至る。不働態皮膜の還元溶解は、不働態破壊のもう一つの機構であり、幾つかの例で示されているように、不働態鉄酸化物が除去されるために起こる。還元溶解過程を進行させるためのアノード電流は、外部電源によって供給されるか、または、鉄が溶解している場所の金属面から供給される。

最後に、残留応力または引張り応力などの機械的応力は、不働態皮膜に機械的損傷を与えることになり、しばしば応力腐食割れの発生につながる。この現象は、非常

に重要であるが、この解説の主旨から外れる。

次の項では、アノード不働態破壊を特徴づけるために見出された幾つかの主要な観察結果について、簡単に論ずると共に、不働態の破壊を防止したり、または最小限にとどめるための方法を指摘することにする。また、観察結果を説明するために提案された幾つかの重要な理論あるいはモデルを簡単に紹介しよう。しかし、この解説では、これらの現象を詳しく論じないため、読者は、この問題に関する広汎な文献^{41), 50), 57)}を参照してほしい。

6. 不働態破壊の実験的側面

通常、孔食またはすき間腐食の原因となるアノード不働態破壊は、発生した孔食またはすき間の初期過程及び伝播または成長過程として記述されている。

6.1 不働態破壊過程の開始

アノード不働態破壊の開始は、幾つかの主要な実験観察結果によって特徴づけられる。

a. その電位またはそれよりアノード側電位で不働態破壊が起こる臨界電位 E_c が存在する。臨界電位より低い電位では、金属は、不働態のままである。 E_c は、孔食電位または、破壊電位として知られているが、この電位は、幾つかの方法によって測定することができる。例えば、定電位法、定電流法及び機械的表面引っかき法などである。鉄、鉄-クロム合金、18-8 型ステンレス鋼及びアルミニウムに対する臨界電位の典型的な値を表 1 に

表 1

金属/合金	孔食電位, V (SHE)		文献番号
	0.1 NaCl	1 M NaCl	
Iron	0.48*		60)
Fe-12 Cr	0.20		61)
Fe-30 Cr	0.62		61)
Fe-18 Cr		0.34~0.38	62)
Fe-18 Cr-1 Mo		0.40~0.46	62)
Fe-18 Cr-2 Mo		0.40~0.56	62)
Fe-18 Cr-5 Mo		0.76~0.80	62)
18-8 Stainless Steel	0.26		61)
Aluminum	-0.37		63), 64), 65), 66)

* in 0.5 M SO_4^{2-}

示す。一般に、孔食電位は、鉄系合金に対しては、合金量と共に増大し、アルミニウムの孔食電位は、ずっと低い値をとる。

図 2 は、あらかじめアノード酸化した純アルミニウムの準動電位法によって得られた 0.1 N KCl 溶液における臨界孔食電位を示している。破壊電位は、孔食が開始し、電流が上昇し始める最も低い電位を示す。図 3 は、

図2 あらかじめアノード処理した純アルミニウムの 25°C, 0.1 N KCl 溶液中における定電位腐食電位の典型例

図3 臨界孔食電位 (0.2 V) 近傍における表面引きかけによる電流変化

表面引きかけ法によって決定した 0.1 M NaCl における Fe-18Cr-1Mo 合金の臨界電位を示す。+0.200 V より低い電位では、表面を引掻くことによって変化する電流は、急速に不動態電流密度の値まで減少し、不動態が保たれる。+0.200 V の臨界電位では、引掻きの後、再不動態化するような挙動を示すけれども、電流が増大し続け、孔食が発生する。図4は、0.1 N NaCl における 18-8 型ステンレス鋼の破壊電位及び Na_2SO_4 添加効果を示す。この破壊電位は、 SO_4^{2-} 濃度の増大と共に増大する。この効果は、Leckie 及び Uhlig により、塩化物イオンの吸着を妨害する SO_4^{2-} イオンの競合吸着及び不動態破壊の開始によるものと解釈された。

図5は、18-8 型ステンレス鋼の不動態破壊に及ぼす 0.1 N NaNO_3 中の塩化ナトリウム濃度増大の影響を示す。 Cl^- が存在しないと、破壊電位を示さないことから分かるように不動態破壊は起こらない。塩化物イオンが存在する場合、その濃度が 1 M 及び 0.5 M では、それぞれ 0.2 及び 0.4 V の電位で不動態破壊が起こ

図4 0.1 M NaCl 溶液中における 18-8 ステンレス鋼の定電位分極曲線に見られる Na_2SO_4 添加による皮膜破壊電位 E_c の貴化 (25°C)

図5 NaCl の含有量を変えた 0.1 M NaNO_3 溶液中における 18-8 ステンレス鋼の定電位分極曲線 (25°C)

る。また、このデータは、 Cl^- 濃度が低いときに、酸化性の NO_3^- は、NaCl 濃度が 0.4 M 及び 0.5 M に対し、それぞれ 0.6 及び 0.7 V の電位で、この合金を再不動態化させることを示している。活性化アニオン及び不動態化アニオンの共存下における合金の再不動態化電位は、抑制電位 E_i とよばれている。

表1に示してあるデータは、定電位アノード分極曲線から得られたものである。臨界電位または破壊電位は、侵食性アニオン濃度の増大及び温度の上昇と共に減少することが分かった^{65)~68)}。臨界電位に及ぼす pH の影響については、一般に一致していない。ある系では、その影響が小さいが、別の系では、その影響が大きいと報告されている。

b. 不動態破壊の開始は、不動態皮膜破壊及び孔食開

図6 3 M KCl 溶液 (25°C) 中で -0.81 V (SCE) 及び -0.82 V (SCE) に保持した純アルミニウムの典型的電流-時間曲線

始までに要する時間を示す誘導期間の存在によって特徴づけられる。図6は、孔食核発生のための潜伏時間の存在を示す。この図は、ほぼ中性の pH においてアノード酸化したアルミニウムの電流に及ぼす臨界破壊電位 ($E_c = 0.81\text{ V}$) 及びその電位より低い電位における Cl^- 添加効果を示す。潜伏時間と呼ばれる時間 τ は、電流の増大及び孔食はすぐには発生するものではなく、孔食が開始するためにある時間が必要であることを示す。この誘導時間は、電位の減少^{77), 78)}、温度の低下^{79), 80)}、そして侵食性イオン濃度^{79)~81)}の低下と共に長くなることが明らかにされている。自然条件で核生成した孔食の自然腐食電位は、少なくとも誘導時間の間は、破壊電位 (E_c) より貴になっていた筈である。

c. 3番目の観察結果は、破壊過程の開始及び伝播には、 Cl^- またはその他のハロゲンイオンのような侵食性アニオンが必要であるということである。以前は、一般に塩化物イオンだけが侵食性イオンであると考えられて

表2

金属/合金	侵食性アニオン	文献番号
Iron	Cl^-	69)
	Br^-	70)
	I^-	70)
	ClO_4^-	71)
	SO_4^{2-}	60)
Stainless Steel	Cl^-	61), 72)
	Br^-	72)
	SCN^-	73)
Aluminum	Cl^-	63), 64), 65), 66)
	Br^-	63)
	I^-	63)
	ClO_4^-	74)
	NO_3^-	75)
	SCN^-	76)

いた。しかし、後になって、硫酸イオン、過塩素酸イオン、硝酸イオンなどのような無害のアニオンと考えられていたものも、不働態破壊を起こしうることが分かった。表2に、不働態を破壊させる侵食性アニオンについての典型的なデータを集めた。この表から、この論文で注目している極めて不活性の酸化物を形成する金属及び合金に対し、強酸のアニオンのみが、不働態破壊をひき起こすのに有効であると結論できる。

d. 4番目の重要な実験観察結果は、不働態の破壊及び孔食の開始は、常にと言うわけではないが、極めて局部的な位置に起こることが観察されている。不働態破壊は、酸化皮膜のきず、介在物、粒界、第二相析出物の位置に起こりやすい。

これまでの数々の項目で論じた不働態破壊過程に関する重要な実験観察結果を図7にまとめた。図7の左上 (I) のグラフは、アノード不働態破壊電位 E_c の動電位法による定義を示す。この破壊電位は、電流が、不働態電流

図7 皮膜破壊プロセスに基づく分極曲線の型

値を超えて増加する電位であり、その電位を超えると孔食が発生する。この図の左下 (III) のグラフには、活性化アニオンと不働態化アニオンが、共に試験溶液中に存在する場合のアノード破壊電位 (E_c) 及び抑制電位 (E_i) を示してある。右下 (IV) のグラフは、臨界破壊電位における不働態破壊過程の開始に対する潜伏時間 τ の定義を示している。

右上 (II) のグラフは、破壊電位を超えた後に、かなり活性な電位まで繰返し、電位を掃引させた。折返し電位掃引曲線は、かなりのヒステリシスを示し、電流が元の不働態電流値に減少する電位を E_R とする。 E_R は、

再不働態化または保護電位として知られている。 E_R と E_c の間の電位においては、孔食は伝播するけれども、新たに発生はしない。 E_R より低い電位では、孔食は発生も伝播もしない。 E_c より高い電位では、孔食が発生し、伝播する。

再不働態化電位 E_R の存在は、孔食が発生してから、アノード方向へ電位を掃引させる間に、閉塞アノードが形成されることにより生ずるもので、電位を折返す間に、この曲線は、閉塞アノードを特徴づける径路をたどる。

6.2 不働態破壊過程の伝播

孔食発生過程の場合のように、破壊過程で始まる孔食または腐食すき間の伝播あるいは成長は、四つの重要な実験観察結果によって特徴づけられる。次の項目では、これらのことについて述べる。

a. この過程では、孔食またはすき間が成長を続ける最も低い電位である再不働態化電位または保護電位 E_R が存在する。 E_R は、酸性度及び塩化物濃度⁸²⁾と共に変化する孔食内部表面の実測電位に近いと言われている。

b. 多数の実験観察結果、孔食及びすき間内部の溶液は、バルクの溶液よりもずっと低い pH 及びより高いイオン濃度にあることを示している。例えば、ほぼ中性の pH を示すバルク溶液中にさらされた鉄及びアルミニウムの孔食内部では、pH が 3.5 という低い値が測定されている。同様に、304 型ステンレス鋼に生成した孔食では、pH が 1 より低く、塩化物イオン濃度は、6.2 M もの高い値になっていることが分かっている⁸³⁾。

c. 孔食またはすき間内部及びその周辺部の金属表面上の電流と電位の分布は、孔食またはすき間の伝播にとって重要である。孔食内部では、活性状態が保たれ、不働態金属の電流密度より最大 6 桁も大きな電流密度が観測されている。不働態にある外部と、活性な孔食内部の間の分極は、ほとんど全部、外部の不働態表面が分担している。

図 8 は、0.05 M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0.56\text{M NH}_4\text{Cl}$ 溶液に浸漬されたステンレス鋼上に形成された部孔食の内及びその周辺部電解液におけるアノード及びカソード電流分布を示す。この図は、Rosenfeld 及び Danilov⁸⁴⁾ の研究で紹介されたものであるが、ほとんどの分極が、孔食のまわりの不働態域におけるカソード反応で起こっていることを示している。塩化物溶液中で、304 型ステンレス鋼に自然発生した孔食に関する Jones 及び Wilde⁸⁵⁾ による研究でも、孔食またはすき間アノードは、ほんの 2, 3 mV しか分極されないのに比べ、外部の不働態カソードは、試料の腐食電位全体に対し、150 mV 以上分極されることを示している。この事実は、以前に得られた結論⁸²⁾とも一致し、再不働態化

図 8 0.05 M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0.56\text{M NH}_4\text{Cl}$ 中におけるオーステナイト系ステンレス鋼のピットの中及び周辺での電流分布

電位または保護電位 E_R が、孔食内部の金属表面の電位に極めて近いことを示す。

不働態表面上での酸素還元は、通常、カソード反応である。自然に発生した孔食のまわりの不働態表面は、カソード反応を維持できなければならない。このことは、不働態皮膜が、適当な電子伝導性をもっていることが必要であることを意味する。例えば、アルミニウム及びアルミニウム-マグネシウム合金上に生成する不働態酸化皮膜は、良好な電子伝導体ではない。この事実は、恐らく、これらの合金の孔食電位が低いにもかかわらず、海水中では優れた耐食性を示すものと思われる。

d. 最後に述べる重要な実験観察結果は、再不働態化電位 E_R 、閉塞アノード電位 $E_{\text{corr}\cdot A}$ 及び孔食の自然成長の間の関係についてである。

塩化物溶液において、再不働態化電位 (E_R) 及び閉塞した孔食の腐食電位 ($E_{\text{corr}\cdot A}$) の間の関係は、ほぼ次式で表すことができる。

$$E_R \simeq E_{\text{corr}\cdot A} + \eta \simeq E_{\text{corr}\cdot A} + \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (1)$$

ここで η は、外部の不働態表面と対になることによって、閉塞アノードに生ずるアノード活性化過電圧である。 β_a は、アノード Tafel 定数 ($\approx 30\text{ mV}$)、 i_a 及び i_0 それぞれアノード電流密度及びアノード交換電流密度である。

式 (1) から、電位が 2, 3 mV 低い値に移動しただけでも、 E_R は、孔食内の金属のアノード溶解速度を減少させるのに顕著な影響をもつことが分かる。例えば、電位が 30 mV 及び 60 mV 活性側の E_R へ移動すると、孔食内部のアノード溶解 (アノード電流密度) は、各々、10 倍及び 100 倍減少することになる。

孔食またはすき間が成長するため、または、その活性を持続するために閉塞アノード部から腐食生成物が連続

図9 304 鋼ステンレス鋼の隙間のアノード分極と不働態皮膜のカソード分極

的に移動する。従って、腐食生成物が、アノード溶解反応により連続的に供給されるために、閉塞セル内部の酸性度及び塩化物塩濃度が維持される。孔食内部のアノード溶解速度が少しでも減少すると、閉塞アノードの活性は、著しく低下する。

再不働態化電位または保護電位 E_R は、閉塞アノード内の酸性度及び塩化物塩濃度の増大と共に減少するため、 E_R は、金属または合金に特有な性質ではなく、合金を特性づける際には注意して用いねばならない。孔食及びすき間腐食の両方に対して、最も不変の E_R の値は、主な合金元素の塩化物塩が飽和している溶液におけるその合金の腐食電位と一致するであろう。

6.3 不働態破壊理論またはモデル

次の項では、アノード不働態破壊過程を説明するために提案された最も重要な理論またはモデルを簡単に紹介する。

6.3.1 競合吸着モデル

この理論は、Uhlir⁶⁴⁾ 及び Kolotyrkin⁶⁵⁾ によって示されたもので、金属表面上の侵食性アニオンの競合吸着が、不働態破壊及び孔食開始に対する重要な条件であると考えられる。このモデルによると、孔食は、金属表面上で侵食性アニオンと酸素のような既に吸着している不働態化種と置換することによって開始する。また、その他のアニオンが存在する場合には、それらのアニオンは、表面の特定の位置で Cl^- と競争し、不働態破壊を抑制するものと考えている。

6.3.2 酸化皮膜のきず及び欠陥部における皮膜侵入

このモデルは、後述のすべてのモデルに共通していることであるが、不働態皮膜は、三次元的であるとする。このモデルは、最初、Evans⁶⁶⁾ によって提案され、その後 Richardson 及び Wood⁶⁷⁾ により、再び強調され

たものである。侵食性アニオンは、皮膜材料そのものには少しも侵入しないが、きずまたはその他の欠陥部に入り込むことによって、金属の腐食を促進する。多くの場合、孔食核生成が、幾分でも酸化皮膜中の欠陥の存在と関係があることを示す証拠はたくさんある。皮膜の欠陥は、酸化皮膜中に、以前から存在しているか、あるいは、皮膜破壊及び再不働態化という動的な過程によって、絶えずつくられるであろう。

6.3.3 アニオン移動モデル

幾つかの機構が提案されており、侵食性アニオンが、欠陥またはある種のイオン交換過程により酸化物格子を通して移動する。例えば、Hoar⁸⁸⁾ は、塩化物イオンを含む溶液において、臨界電位以上の電位で、電場により活性化されたアニオンが、不働態酸化皮膜の一つの点で、皮膜の中へ入り込むことを示唆した。アルミニウムに対するアニオン移動及び酸化物皮膜汚染モデルが、Pryor⁸⁹⁾ によっても提案された。彼らは、アニオン移動が、皮膜のイオン伝導性を低下させ、破壊を促進するカチオン空孔を生成することを示唆した。このモデルは、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- または SCN^- のような多原子侵食性アニオンの影響を観察した結果と矛盾しない。これらのイオンが、固体の酸化物層を通して移動するとは、想像し難いことである。

6.3.4 化学的-機械的モデル

Hoar⁹⁰⁾ は、不働態皮膜表面上に、侵食性イオンが吸着するため、界面の張力を低下させ、“コロイド化”に至るものと考えた。この“コロイド化”は、吸着したアニオンの相互反発力によるもので、遂には、不働態酸化皮膜に割れを生じさせ、金属を腐食性アニオンにさらすことになる。Sato⁹¹⁾ は、このモデルをより詳細に検討し、発展させた。

6.3.5 錯体-溶解モデル

このモデルは、Hoar⁸⁰⁾、Foroulis 及び Thubrikar⁸¹⁾、Foroulis⁹²⁾、Dallek 及び Foley⁹³⁾ によって論じられた。不働態皮膜/溶液界面上の少数の侵食性アニオンの吸着が、酸化物格子カチオンと反応して活性化された可溶性錯体を形成するものと仮定した。アルミニウムの場合、 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^-$ のような錯体が形成されるが、その寿命は短く、再び生成される。従って、この錯体が最初に形成された場所の酸化物皮膜は薄くなり、薄くなった場所のアノード電場は、より強くなるので、更に錯体形成反応が加速されやすく、不働態皮膜が局部的に薄くなって穴があくまで、同じ位置で酸化物溶解が促進される。最近発表された文献^{94)~96)} には、局部的位置で、不働態皮膜が薄くなる現象に対し、電気化学的証明がなされている。

不働態破壊は、孔食のほかに、粒界腐食⁷⁰⁾、すき間腐

食^{97),98)} 及び応力腐食割れ⁹⁹⁾ のような別の型の腐食の原因となる。

不働態破壊過程に対し、上に述べたモデルは、いずれも、ある程度、1種の金属または数種の金属及び合金-環境系に対し、実験的な証明がなされている。すべての金属、合金系及び侵食性アニオンについての実験結果に対して説明しうる統一的な不働態破壊モデルはまだ報告されていない。現在、使用可能な表面分析法を使った研究を一層行う必要があり、将来この目的が達成されるものと思われる。

7. 不働態破壊の防止

不働態破壊傾向を防止または最小にするために、三つの主な対策が考えられている。まず、ステンレス鋼では、Cr, Ni, Mo, Si などの合金元素含量を増大することによって合金の改良を行っている。これらの元素は、破壊電位を上昇させる^{100,101)}。次に、不働態そのものを強化し、不働態破壊傾向を抑制するインヒビターの使用である。最後に、定電位法によりアノード電位を Flade 電位より高く、そして破壊電位より低く制御する方法である。

文 献

- 1) H. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control" John Wiley, New York p. 58 (1963).
- 2) C. Schonheim: *Pogg. Ann.*, **37**, 390 (1836).
- 3) C. Wagner: *Corr. Sci.*, **5**, 751 (1965).
- 4) U. R. Evans: *J. Chem. Soc.*, 1024 (1927).
- 5) W. Vernon, F. Wormwell and T. Nurse: *J. Chem. Soc.*, 621 (1939).
- 6) J. Mayne and M. Pryor: *J. Chem. Soc.*, 1831 (1949).
- 7) J. Mayne, J. Menter and M. Pryor: *J. Chem. Soc.*, 3229 (1950).
- 8) F. Flade: *Z. Physik. Chem.*, **76**, 513 (1911).
- 9) U. F. Frank: *Z. Naturforsch.*, **4a**, 378 (1949).
- 10) K. F. Bohnhoeffer: *Z. Elektrochem.*, **47**, 147 (1941); K. G. Weil, and K. F. Bohnhoeffer: *Z. Phys. Chem.*, **4**, 175 (1955).
- 11) J. H. Bartlett: *Trans. Electroch. Soc.*, **87**, 521 (1945); J. H. Bartlett and L. Stephenson: *J. Electroch. Soc.*, **99**, 504 (1952).
- 12) K. F. Bohnhoeffer, and Vetter, K. J.: *Z. Physik. Chem.*, **196**, 127 (1950).
- 13) K. J. Vetter: *Z. Elektroch.*, **55**, 675 (1951); **56**, 106 (1952).
- 14) H. Beinert, and K. F. Bohnhoeffer: *Z. Elektroch.*, **47**, 536 (1941).
- 15) B. Kabanov, and D. Leikis: *Acta Physichem. USSR*, **21**, 769 (1946).
- 16) B. B. Losev and B. Kabanov: *Zh. Fiz. Khim.*, **28**, 824, 914 (1954).
- 17) G. H. Cartledge: *Z. Elektrochem.*, **62**, 684 (1958).
- 18) K. Vetter: *Z. Elektroch.*, **62**, 642 (1958).
- 19) H. Göhr, and E. Lange: *Z. Elektroch.*, **61**, 1291 (1957).
- 20) C. L. Foley, J. Kruger, and C. L. Bechtold: *J. Electroch. Soc.*, **114**, 994 (1967).
- 21) T. Noda, K. Kudo and N. Sato: *Z. Phys. Chem. N.F.*, **98**, 271 (1971).
- 22) K. Kudo, T. Shibata, G. Okamoto, and N. Sato: *Corros. Sci.*, **8**, 809 (1968).
- 23) W. E. O'Grady: *J. Electroch. Soc.*, **127**, 555 (1980).
- 24) H. H. Uhlig: *Z. Elektroch.*, **62**, 626 (1958).
- 25) B. Kabanov, R. Burstein and Frumkin: *Discussions Faraday Soc.*, **1**, 259 (1947).
- 26) H. Uhlig, and T. O'Connor: *J. Electroch. Soc.*, **102**, 562 (1955).
- 27) R. P. Frankenthal: *ibid.*, **116**, 580 (1969).
- 28) M. A. Gershaw, and R. S. Sirohi: *ibid.*, **118**, 1558 (1971).
- 29) T. P. Hoar: *ibid.*, **117**, 17c (1970).
- 30) C. L. McBee, and J. Kruger: *Electrochimica Acta*, **17**, 1337 (1971).
- 31) G. Okamoto: *Corrosion Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 32) J. S. Leach: *Surf. Sci.*, **53**, 257 (1975).
- 33) G. Okamoto, and T. Shibata: *Nature*, **206**, 1350 (1965).
- 34) G. Okamoto, et al., Proc. 2nd Internat. Congress Metallic Corrosion, p. 558, Nat. Assoc. Corr. Eng., Houston, TX, 1966.
- 35) W. Vedder, and D. A. Vermilyea: *Trans. Farad. Soc.*, **65**, 561 (1969).
- 36) R. S. Alwitt: *J. Electroch. Soc.*, **121**, 1322 (1974).
- 37) S. F. Bubar and D. A. Vermilyea: *J. Electroch. Soc.*, **113**, 892 (1966).
- 38) K. J. Vetter: *Z. Elektroch.*, **55**, 274 (1951).
- 39) K. J. Vetter: *Z. Physik. Chem.*, **202**, 1 (1953).
- 40) U. F. Franck and K. G. Weil: *Z. Elektrochem.*, **56**, 814 (1952).
- 41) W. J. Muller: *Z. Elektrochem.*, **30**, 401 (1922).
- 42) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy and B. Rao: *J. Electroch. Soc.*, **113**, 1133 (1966).
- 43) K. Schwabe: *Electrochim. Acta*, **3**, 186 (1960).
- 44) U. Ebersbach, A. Schwabe, and K. Ritter: *Electrochim. Acta*, **12**, 927 (1967).
- 45) W. A. Muller: *J. Electroch. Soc.*, **107**, 157 (1960).
- 46) K. J. Vetter: *Z. Elektroch.*, **58**, 230 (1954).
- 47) K. G. Weil: *Z. Elektrochem.*, **59**, 711 (1955).
- 48) M. Nagayama and M. Cohen: *J. Electroch. Soc.*, **109**, 781 (1962).
- 49) D. M. Brasher and A. H. Kingsbury: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1214 (1958).
- 50) J. Kruger, and J. P. Calvert: *J. Electroch. Soc.*, **114**, 43 (1967).

- 51) N. Cabrera and N. Mott: *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1949).
- 52) N. Sato and M. Cohen: *J. Electroch. Soc.*, **111**, 52 (1963).
- 53) A. T. Fromhold: in "Passivity of Metals", R. Frankenthal and J. Kruger, Eds., The Electroch. Soc., Princeton (1978), p. 59.
- 54) D. J. Wheeler, B. D. Cahan, C. T. Chen, and E. Yeager: *ibid.*, p. 546.
- 55) J. W. Schultze: *ibid.*, p. 82.
- 56) "Passivity of Metals and Semiconductors", N. Fromant, ed., Elsevier, Amsterdam, 1983.
- 57) J. Kruger, in "Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Based Alloys", R. Staehle and H. Okada, Eds., Nat. Assoc. Corr. Eng., Houston, TX (1976), p. 91.
- 58) J. R. Galvele, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1204 (1978).
- 59) M. Janik-Czachor, G. G. Wood and G. E. Thompson: *Brit. Corr. J.*, **15**, 154 (1980).
- 60) K. J. Vetter and H. H. Strehblow: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **75**, 449 (1970).
- 61) J. Horvath and H. H. Uhlig: *J. Electroch. Soc.*, **115**, 791 (1968).
- 62) E. A. Lizlovs and A. P. Bond: *J. Electroch. Soc.*, **122**, 719 (1975).
- 63) H. Kaesche: *Z. Physik., Chem., N.F.*, **34**, 87 (1962).
- 64) H. Böhni, and H. H. Uhlig: *J. Electroch. Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 65) Ya. M. Kolotyrkin: *J. Electroch. Soc.*, **108**, 209 (1961).
- 66) Z. A. Foroulis and M. J. Thubrikar: *Electrochim. Acta*, **21**, 225 (1976).
- 67) Z. A. Foroulis and M. J. Thubrikar: *Werkst. Korros.*, **26**, 350 (1975).
- 68) H. Leckie and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 69) T. Suzuki and Y. Kitamura: *Corrosion*, **28**, 1 (1972).
- 70) B. Kabanov, R. Burstein and A. Frumkin: *Discussions Faraday Soc.*, No. 1, 259 (1947).
- 71) Ya. M. Kolotyrkin and L. I. Freiman: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **162**, 376 (1965).
- 72) L. I. Freiman and Ya. M. Kolotyrkin: *Corros. Sci.*, **5**, 199 (1965).
- 73) Ya. M. Kolotyrkin, *et al.*: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **148**, 1106 (1963).
- 74) A. B. Ijzermans: *Corros. Sci.*, **10**, 607 (1970).
- 75) L. I. Freiman and Ya. M. Kolotyrkin: *Z. Metall.*, **2**, 488 (1966).
- 76) J. R. Galvele and S. M. DeMichelli: *Corros. Sci.*, **10**, 795 (1970).
- 77) S. M. DeMichelli and J. R. Galvele: *Metal-lurgia-ABM*, **27**, 589 (1971).
- 78) A. Broli, H. Holtan and T. B. Andreassens: *Werkst. Korros.*, **27**, 497 (1976).
- 79) N. Sato, T. Nakagawa, K. Kudo, and M. Sakashita: "Localized Corrosion" p. 447, NACE, Houston, TX (1974).
- 80) T. P. Hoar and W. R. Jacob: *Nature*, **216**, 1299 (1967).
- 80) T. P. Hoar, and W. R. Jacob: *Nature*, **216**, 1299 (1967).
- 81) Z. A. Foroulis and M. J. Thubrikar: *J. Electroch. Soc.*, **122**, 1962 (1975).
- 82) M. Pourlaix: *Corrosion*, **27**, 449 (1971).
- 83) T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura: *Corrosion*, **29**, 18 (1973).
- 84) I. L. Rosenfeld and I. S. Danilov: *Corros. Sci.*, **7**, 129 (1967).
- 85) D. A. Jones, and B. E. Wilde: *Corros. Sci.*, **18**, 631 (1978).
- 86) U. R. Evans, L. C. Bannister and S. C. Britton: *Proc. Roy. Soc.*, **A132**, 367 (1931).
- 87) J. A. Richardson and G. C. Wood: *J. Electroch. Soc.*, **120**, 193 (1973).
- 88) T. P. Hoar, D. C. Mears and G. P. Rothwell: *Corros. Sci.*, **5**, 279 (1965).
- 89) M. A. Heine, D. S. Keir and M. S. Pryor: *J. Electroch. Soc.*, **112**, 29 (1965).
- 90) T. P. Hoar: *Corros. Sci.*, **7**, 335 (1967).
- 91) N. Sato: *Electrochimica Acta*, **19**, 1683 (1971).
- 92) Z. A. Foroulis: *J. Electroch. Soc.*, **123**, 841 (1976).
- 93) S. Dalbek, and R. T. Foley: *J. Electroch. Soc.*, **123**, 1775 (1976).
- 94) K. E. Heusler and L. Fischer: *Werkst. Korros.*, **27**, 697 (1976).
- 95) M. Janik-Czachor: *Werkst. Korros.*, **30**, 255 (1979).
- 96) H. H. Strehblow, B. Titze and B. P. Loechel: *Corros. Sci.*, **19**, 1047 (1979).
- 97) E. B. E. Wilde and Williams: *Electrochem. Acta*, **16**, 1971 (1971).
- 98) G. C. Wood, *et al.*: in "Passivity of Metals", R. P. Frankenthal and J. Kruger, Eds., The Electrochem. Soc., Princeton, NJ (1978), p. 973.
- 99) B. F. Brown: in "Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", J. C. Scully, Ed., North Atlantic Treaty Organization, Brussels (1971), p. 186.
- 100) B. Wilde and E. Willimas: *J. Electroch. Soc.*, **118**, 1057 (1971).
- 101) E. A. Lizlovs and A. P. Bond: *Corrosion*, **31**, 219 (1975).
- 102) V. A. Gilman and Ya. M. Kolotyrkin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **153**, 640 (1962).