ニ ッ ケ ル の 不 働 態 化 機 構*

— 高 級 酸 化 物 皮 膜 説 —

岡 本 剛** 佐 藤 教 男**

Go Okamoto and Norio Sato : Passivation of Nickel in Acid Solution —Higher Oxide Film Theory—. It has been pointed out in our previous paper that the Flade potential of nickel is the equilibrium potential of the redox reaction of $3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$ and that the passive film is composed of these two oxides. For the purpose of clarifying the role of this double oxide film on the passivation of nickel, the transition phenomena from the active to the passive state were investigated by means of an electrochemical technique, and a generalized theory of passivity was presented from the kinetic standpoint. It can be expected that passivation would result when the metal surface is covered with a compact film which has the character of self-repairing action. The defects of the double oxide film of NiO and Ni_3O_4 can be repaired by the electrode reaction of $\text{Ni}^{2+} + 2\text{NiO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2e$, because the rate of this reaction increases with increasing the concentration of nickel ion resulting from the active dissolution at the defects. Such a repairing electrode reaction cannot be kinetically expected on the single oxide film of NiO, so that no passivation results from the formation of this film. It is assumed in general for the passivation of metals in corrosive solution that the passive film should always be composed of oxides in which the valency of metal ions is higher than that of the metal ions dissolved from the active defects into the solution. The passivation of iron and chromium could also be explained by this higher-oxide-film theory.

(Received July 17, 1959)

I. 結 言

前報⁽¹⁾においてニッケルの Flade 電位は $3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$ の平衡電位として説明出来ることを示し、不働態化は高級酸化物皮膜の生成によつておこるものと推定した。本報ではさらに不働態化と活性化の過度現象をしらべ、不働態化の原因となる高級酸化物皮膜の役割を考察した。

金属の不働態化機構に関して従来報告されている説は、主に平衡論の立場から考察されたものであつて、いずれの説も実験結果を十分に説明し得るものではない。著者らはニッケルの不働態に関する一連の実験結果⁽¹⁾をもとにして、速度論的観点から金属の不働態化に関する一般論（高級酸化物皮膜説）を提案した。この高級酸化物皮膜説はニッケルのみならず、鉄およびクロムの不働態をも説明し得るものである。

II. 実 験 結 果

使用した試料溶液、電解槽および分極装置は前報⁽¹⁾のそれらと同様である。実験はすべて純窒素 ($\text{O}_2 < 0.001\%$) 飽和条件下の静止溶液で行った。試料の電位は飽和甘汞電極に照合して真空管電位計で測定し、この値を標準水素電極電位に換算した。

不働態化の分極特性：酸性およびアルカリ性溶液中のニッケルの定電位定常アノード分極曲線を Fig.1 に示す。図中の E_f は Flade 電位を示し、 E_β は電極反応 β の平

衡電位である⁽¹⁾。

$$E_\beta = +0.11 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (2)$$

$$E_f = +0.48 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (4)^{(1)}$$

これらの分極曲線からわかるように Flade 電位は必ずしも活性態と不働態との明瞭な境界電位ではなく、たとえば

Fig.1 Stationary anodic polarization curves of nickel in acidic and alkaline solution obtained by using a potentiostatic method.

Electrolyte: 0.5mSO_4^{2-} , saturated with N_2

Specimen: Electrolytic nickel

Temperature: 25°

$1\text{nH}_2\text{SO}_4$ 中で不働態を安定に保持するにはニッケルの電位を E_f より約 0.25V 貴な電位に保たなければならない。またアルカリ性溶液中では活性態と不働態との区別が認められず、自然電極電位から酸素発生電位に到る広い電位

** 北海道大学工学部

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 岡本, 佐藤: 本誌, 23(1959), 662.

域で小さな一定電流値を示す。

定電流条件下の不動態化：一定アノード電流のもとで不

Fig. 2 Passivation curve of nickel under a constant current. Electrolyte: $0.5\text{ m K}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ n H}_2\text{SO}_4$, pH=3.1, Specimen: Electrolytic nickel, Current density: $i = 3.25\text{ ma/cm}^2$, Temperature: 25° .

不動態化に要する時間 t_p は電流密度 i に依存し, Landsberg-Hollnagel⁽⁴⁾ の実験によるとニッケルでは

$$t_p \sim 1/(i - i_0)^2 \quad (5)$$

の関係が成立する。これに対して鉄⁽⁵⁾およびクロム⁽³⁾では

$$t_p \sim 1/(i - i_0) \quad (6)$$

Fig. 3 Effect of pH on the minimum current density for the passivation of nickel at 25° . Electrolyte: pH=0.45~4.1, 0.5 mSO_4^{2-} ; pH=6.6, $0.5\text{ mSO}_4^{2-} + 0.1\text{ m}(\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4)$ O=electrolytic nickel melted in vacuum. Δ =commercial nickel plate Ni: $\log i_0 = k - 0.83\text{ pH}$, Fe: $\log i_0 = k' - 0.43\text{ pH}$, 25° K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer⁽⁵⁾. Cr: $\log i_0 = k'' - 0.46\text{ pH}$, 20° , Th. Heumann⁽³⁾.

の関係が認められている。

(5) および (6) 式の i_0 は不動態化に要する最小電流値を示し, Fig. 1 の定常分極曲線における活性態の飽和電流値に対応する値である。ニッケルについて, この飽和電流の実測値は, Fig. 3 に示すように,

$$\log i_0 = -1.10 - 0.83 \text{ pH} \quad (\text{A/cm}^2) \quad (7)$$

であらわれ, その pH 依存性は鉄⁽⁵⁾およびクロム⁽³⁾の場合の約 2 倍である。

定電位条件下の不動態化：定電位装置を用いて $1\text{ nH}_2\text{SO}_4$ 中のニッケルの電位

を活性態の $+0.30\text{ V}$ から不動態域の -0.80 V へ変化させた際の電流-時間曲線を Fig. 4 に示す。初期のおそい電流減少は活性溶解に対応するもので, この時間は活性態の電位 $+0.30\text{ V}$ に保持する時間が長いと短くなる。後期の急速な電流減少は不動態への変態を示す。この後期のほぼ

対数的な電流減少は Fig. 5 に示すように, 不動態の定常状態に到るまで長時間に亘って観察される。

活性化の過渡現象：不動態ニッケル

が自然に活性化する場合に E_f および E_β で電位停滞を示すことはすでに報告した⁽¹⁾。定電位装置を用いて活性化させた際の電流変化を追跡すると, Fig. 6 に示すように, 電氣的二重層放電終了後カソード方向の一定電流が認められ, これに

Fig. 4 Potentiostatic passivation in $1\text{ nH}_2\text{SO}_4$ at 25° . The potential was changed from $+0.30\text{ V}$ to $+0.60\text{ V}$. (a) after keeping the specimen for 3 minutes at 0.30 V , (b) after keeping the specimen for 30 minutes at 0.30 V .

いて電流はアノード方向にvari, 急速に増大し, 極大値を経て活性態の定常値に到る。

III. 考 察

1. ニッケルの不動態化機構 (高級酸化物皮膜説)

水溶液中においてニッケルをアノードに分極すると, Fig. 7 の図式的な分極図より予想されるように, まず溶解反応 α が進行する。

$$E_r = -0.250 + 0.0295 \log a_{\text{Ni}^{2+}}, 25^\circ \quad (9)$$

Fig. 5 Potentiostatic passivation curve of nickel in $1\text{ nH}_2\text{SO}_4$ at 25° . Specimen, Electrolytic nickel. The potential was changed from $+0.300\text{ V}$ to $+0.800\text{ V}$. $E_\beta = +0.081$, $E_f = +0.453\text{ V}$.

Fig. 6 Potentiostatic activation curve of the passive nickel. Electrolyte: $0.25\text{ nH}_2\text{SO}_4 + 0.375\text{ mK}_2\text{SO}_4$, pH=1.55; Specimen: Electrolytic nickel; Temperature: 25° . The potential was changed from $+0.800\text{ V}$ to $+0.300\text{ V}$. $E_\beta = -0.020\text{ V}$, $E_f = 0.392\text{ V}$.

ここで表面溶液層内のニッケルイオン濃度 $a_{\text{Ni}^{2+}}$ が酸化物または水酸化物の溶解積をこえると, 電極反応とは無関係に表面溶液層内で沈澱反応 ω によつて沈澱皮膜が生ずる。

- (2) K.J. Vetter: Z. Elektrochem., **56**(1952), 106.
- (3) Th. Heumann, F.W. Diekötter: Z. Elektrochem., **62**(1958), 745.
- (4) R. Landsberg, M. Hollnagel: Z. Elektrochem., **58**(1954), 680.
- (5) K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer: Z. Physik. Chem. N.F., **4**(1955), 175.

この沈澱皮膜 NiO は E_β より貴な電位域ではニッケル

Fig. 7 Schematic potential-current curve of nickel for passivation in the acidic solution of constant pH.

表面に接した状態で安定に存在し得るので、もし NiO 皮膜によつてニッケル表面が完全に被覆されるならば、この電位域でニッケルは不働態化するはずで

ある。

$$E_\beta = +0.108 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (11)$$

しかしながら酸性溶液中においては次に述べるように、NiO の単一酸化皮膜はニッケル表面を完全に被覆する能力をもたない。

すなわち、NiO 皮膜の欠陥部分で裸のニッケル表面が溶液に接した場合を考え、この部分で進行する電極反応 α および β の速度 i_α および i_β の大きさ

$$i_\alpha = i_\alpha^0 \exp [2\alpha F(E - E_\alpha)/RT] \quad (12)$$

$$i_\beta = i_\beta^0 \exp [2\alpha F(E - E_\beta)/RT] \quad (13)$$

を比較すると、各々の交換電流密度 i_α^0 と i_β^0 および透過係数 α の相違を無視すれば、Fig. 8 の平衡電位-pH 図より予想されるように、酸性溶液中では $(E - E_\beta) < (E - E_\alpha)$ であるから $i_\alpha \gg i_\beta$ となる。従つて金属表面のニッケル原子

Fig. 8 Equilibrium potential-pH diagram of nickel in aqueous solution at 25° .

は NiO 皮膜を形成するよりはむしろニッケルイオンとして溶解するので、皮膜の欠陥部分が補修されることはほとんど期待できない。この部分のニッケルイオン濃度が再び溶解積をこえたと沈澱反

面の不均一性を考慮すれば、このような皮膜の局部的欠陥は常に発生するものと考えられるので、NiO の沈澱皮膜が生じてはニッケルが不働態化されない事実は理解出来る。これに対してアルカリ性溶液中では $i_\alpha \ll i_\beta$ であるから、皮膜の欠陥部分は反応 β によつて急速に補修される。

酸性溶液中でさらに電位を貴方向に変化させるとニッケル表面に接した沈澱皮膜 NiO と、表面溶液層内のニッケルイオンは電極反応 f および γ によつて高級酸化物 Ni_3O_4 に変化する。

$$E_f = +0.48 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (15)$$

$$E_\gamma = +0.836 - 0.118 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{Ni}^{2+}}, 25^\circ \quad (17)$$

別に詳細に論ずる予定であるが、 E_f より貴な電位域で生成する表面酸化皮膜は定常状態において $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{O}_4$ /溶液の配列をとる二重酸化物皮膜となる。

ニッケルの表面がこの二重酸化物皮膜でおおわれると、NiO 単一皮膜の場合と異なり、皮膜に欠陥が生じて、次に述べるように、この欠陥部分は自然に補修される。すなわち、皮膜の欠陥部分で活性溶解反応 α が進行すると、この附近の溶液内でニッケルイオン濃度は増加し水素イオン濃度は減少する結果^{*1}、(17) 式の E_γ は卑方向に移動するので、 γ のアノード反応速度 i_γ

$$i_\gamma = i_\gamma^0 \exp [2\alpha F(E - E_\gamma)/RT] \quad (18)$$

は増大する。欠陥部分での活性溶解速度が大きければ大きいほど皮膜の生成速度は大となるので、この電極反応 γ は皮膜補修反応として有効であることがわかる。また γ は沈澱反応 ω と違ってニッケル内電子の関与する電極反応であるから、生成した酸化物は表面に密着した皮膜を形成する。

強酸性溶液中では、Fig. 8 の平衡電位-pH 図から予想されるように、 E_f 附近の電位で皮膜補修反応 γ の速度が小さいので、Fig. 1 の定常分極曲線にみられるように、 E_f よりかなり貴な電位域まで分極しなければ完全に不働態化しない。Fig. 7 の分極図には表面溶液内のニッケルイオン濃度の減少に伴つて γ のアノード分極曲線が貴方向に移動する様子を示した。電極反応 γ はまた次の項で述べるように、不働態化過程において重要な役割を持つものと考えられる。一般に活性態において 2 価イオンの形で溶解する金属は、2 価より高級な酸化物が金属表面において安定に存在し得る電位域でなければ、ニッケルの場合の電極反応 γ に対応するような皮膜補修反応は存在し得ないので、不働態化能力を持つ皮膜は少なくとも $8/3$ 価 (Me_3O_4) 或いは 3 価 (Me_2O_3) の高級酸化物でなければならない。

2. 実験結果の解釈

定電流条件下の不働態化：一定アノード電流を与える

*1 電解質溶液中の電導は最も移動し易いイオンの移動によつて行われる。水素イオンは移動度が大きいので、金属のアノード溶解に伴つて表面溶液層内のニッケルイオン濃度は増加し、水素イオン濃度は減少する。

と、まずニッケルの電位は溶解電流 i に対応する電位 E まで分極される。表面溶液層内のニッケルイオン濃度および pH 値の増大に伴って電極反応 γ の平衡電位 E_r が E より卑になると γ のアノード反応によつてニッケルは急速に不動態化する。電流が小さいこの条件が満たれないので、不動態化には必要な最小電流値 i_0 が存在する。

E_r の卑方向への移動が主にニッケルイオン濃度の増加によつておこる場合には、表面溶液層内のニッケルイオンが一定濃度に達すると、すなわち一定の電流量が与えられると不動態化するので、不動態化時間 t_p はほぼ (6) の関係を満足する。これに対して水素イオン濃度の減少がより効果的な場合には、濃度勾配の形成に伴う水素イオンのニッケル表面への逆拡散を考慮しなければならないので、ニッケル表面溶液層内の水素イオンが一定濃度に減少するまでの時間 t_p と、電流値との間には (5) の関係が導かれる (7)。ニッケルでは (5) の関係が成立するので、水素イオン濃度の減少が不動態化の主な原因になっているものと判断される。これに対して鉄とクロムでは金属イオン濃度の増加が不動態化の主原因と考えられる*2。この推定はまたニッケルの不動態化に要する最小電流値 i_0 の pH 依存性が鉄やクロムの場合より大きいことからみても妥当なものと考えられる。

不動態化の途中でニッケルの表面において Ni, NiO, Ni₃O₄ および溶液 (H₂O, Ni²⁺) の 4 相が互に境界を接して共存する状態では、相律から予想されるように、電流はほとんど電極反応 f および γ のアノード反応に用いられ、従つて表面が完全に酸化物でおわれるまで、ニッケルの電位はこれらの反応の分極電位 E_f にとどまる。表面酸化皮膜が Ni/NiO/Ni₃O₄/溶液の配列をとると、電流は皮膜厚さの成長に用いられるので、電位は皮膜厚の増大と共に急速に貴方向に変化する (6)。

定電位条件下の不動態化: Fig. 4, 5 の不動態化曲線は、急速な不動態化反応 γ が進行するには、活性溶解によつて表面溶液層内のニッケルイオン濃度、および pH 値の増大が必要である事実を示すものである。不動態化が始まつて後の長時間に亘る対数的な電流減少は、皮膜欠陥部分の補修および皮膜の成長過程と考えられる。

定電位条件下の活性化: 不動態ニッケルの電位を活性態の電位へ移すとまず f のカソード反応によつて酸化皮膜の還元がこの電位で定まる一定速度で進行する。この電位では皮膜の補修作用がないので、欠陥部分で裸のニッケルが露出すると、電流はアノード方向の活性溶解に変わり、急速に増大する。アノード方向の電流が最大値を経て再び減少するのは、ここで再び NiO の沈澱皮膜が生成することによるものと考えられる。

3. 鉄およびクロムの不動態

鉄およびクロムの活性態における溶解のイオン価は 2 価

(6) 岡本, 佐藤: 本誌, 投稿予定

(7) H. Sand: Phil. Mag., **6**(1901), 1, 45. cf(4).

*2 t_p と i との関係は必ずしも金属の種類によつて一義的に定まるとは限らない。例えば前田の実験〔前田正雄: Private communication〕によると、鉛は酸性溶液中では (5) 式、中性溶液中では (6) 式が成立する。このような結果は上述の説明から当然予想されることである。

であるから、上述の不動態化機構から考えてこれらの金属は 2 価より高級な酸化物の形成される電位域でなければ不動態化しないことになる。

従つて鉄の場合には常温でもつとも安定な酸化物は Fe₃O₄ であるから、次の電極反応が Flade 電位を決定するものと推定される。

Göhr-Lange⁽⁸⁾ の計算によると、この反応の平衡電位は実測の Flade 電位

$$E_{f(\text{obs})} = +0.580 - 0.058 \text{ pH} \quad (20)$$

にほぼ一致する。

また鉄の不動態化反応および皮膜補修反応は

$$E_{r(\text{Fe})} = +0.496 - 0.116 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}, 25^\circ \quad (22)$$

で示される。

同様にクロムの Flade 電位を決定する反応および皮膜補修反応は各々

$$E_{f2(\text{Cr})} = -0.179 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (25)$$

$$E_{r(\text{Cr})} = +0.013 - 0.118 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{Cr}^{2+}}, 25^\circ \quad (27)*4$$

であると推定される。

Müller-Cupr⁽⁹⁾ によるとクロムの Flade 電位*3 の実測値 $E_{f(\text{obs})}$ は、

$$E_{f(\text{obs})} = -0.190 - 0.060 \text{ pH} \quad (28)$$

であり、(25) の $E_{f2(\text{Cr})}$ とよく一致する。

Rocha-Lennartz⁽¹⁰⁾ によるとクロムの活性化電位*3 の実測値 $E_{a(\text{obs})}$ は

$$E_{a(\text{obs})} = -0.22 - 0.116 \text{ pH} \quad (29)$$

で示される。この pH 依存性は従来説明の困難な事実であつたけれど、活性化電位を皮膜補修反応 $\gamma_{(\text{Fe})}$ の消失する電位と考えると説明出来る。 $E_{f(\text{obs})}$ と $E_{r(\text{Cr})}$ との間の約 0.23V の差はクロム酸化物の熱力学的数値の不正確さによるものと考えられる。

IV. 結 論

金属の不動態化現象において、上述の皮膜補修作用の意

(8) H. Göhr, E. Lange: Z. Elektrochem., **61**(1957), 1291.

(9) E. Müller, V. Cupr: Z. Elektrochem., **43**(1937), 42.

*3 Müller-Cupr は不動態クロムが自然に活性化する際の decay curve における停滯電位を測定して (28) の値を得た。Rocha-Lennartz は Potentiostate を用いて活性化する電位を測定し (29) の値を得た。前者は不動態クロムの平衡電位、すなわち Flade 電位であり、後者はその測定法から考えて皮膜補修作用の消失する電位を示すものと判断される。

(10) H. J. Rocha, G. Lennartz: Arch. Eisenhütt., **26**(1955), 117.

義は強調すべきことである。不働態皮膜の形態に関して従来、皮膜は緻密な酸化皮膜であるとする考え⁽¹¹⁾、酸化皮膜には欠陥があるけれど、生じた欠陥は連続的に補修されるために不働態が保持されるとする考え⁽¹²⁾とが報告されている。表面酸化皮膜は、もし自己補修能力を持つならば、理想的な定常状態において当然緻密な皮膜になるはずであるから、皮膜に欠陥があるか否かは問題とすべきことではなく、皮膜が自己補修能力を持つか否かが不働態化に際して重要な意味を持つものである。単に熱力学的観点

*4 クロム酸化物に関する熱力学的数値は M. J. N. Pourbaix: *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions*, London Edward-Arnold Co. (1949) によつた。CrOOH については実測値がないので、 $\mu_{\text{CrOOH}} = \mu_{\text{Cr(OH)}_3} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ を用いた。

(11) K. J. Vetter: *Z. Elektrochem.*, **55**(1951), 274.

(12) U. R. Evans: *Metallic Corrosion, Passivity and Protection* Edward Arnold Co., London (1948).

だけから考えると、金属の表面酸化皮膜はすべて、その生成反応

の平衡電位より貴な電位域にあれば、欠陥部分の補修能力を持つことになるけれど、一般に腐食性環境における金属の活性溶解反応 $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne$ の速度は (30) 式の酸化皮膜生成反応の速度よりはるかに大きいので、この反応は皮膜補修として有効ではない。速度論的観点からみて、有効な皮膜補修作用は溶解した金属イオンが表面酸化皮膜に変化するような電極反応でなければならない。このような反応によつて生成する酸化物は活性溶解のイオン価より高級な酸化物になるから、腐食性金属の不働態化に対して次の一般論が導かれる。一般に、“腐食性環境中で不働態化能力を持つ皮膜は、活性態における金属溶解のイオン価より高級な酸化物皮膜である”。