腐食理論の発展と今後の課題

大 谷 南 海 男*

1. はじめに

腐食は金属と溶液、気体との界面反応に基づき、関係因子が多くて、定量化の困難な現象とされてきた。したがって真の意味での理論は多くない。腐食科学という言葉が定着しないゆえんである。ここでは筆者が理論としての腐食を語るというよりは、今後この分野に優れた理論が生まれるための課題を指摘するに過ぎない。また紙数に限りがあるので、重要な二、三の問題について、現在から将来を展望するにとどめたい。

2. 腐食の電気化学理論の生い立ち⁽¹⁾

(1) 局部電池説

「なぜ亜鉛の腐食速度は純度で変わるのか」1830年のある日、de La Rive(フランス)の抱いたこの疑問は、やがて亜鉛と不純物との間に電池を考えることによって氷解した。これが機縁となって、彼が同年ジュネーブの哲学自然科学協会へ提出した論文が、現在の腐食理論の基礎となって、この分野の古典とされている。

19世紀後半に Faraday の法則(1833), Arrhenius の電離説(1884), Nernst の電極電位など、一連の電気化学の基礎が確立した。この気運に刺激されて、20世紀のはじめ(1901~1903), Palmaer(スウェーデン), Whitney(アメリカ)らは de La Rive の理論を改良し、特に前者は腐食速度の定量化に成功した。この頃には腐食における水素の働きは理解されていたが、最も重要な酸素の働きは見落とされていた。

1923年に至って、Evans^{(2)†}(イギリス)は初めて溶液中の酸素濃度の不均一による腐食の機構を明らかにした。これは通気差説(differential aeration theory)として歴史的に有名である。こうして酸素のもつ二面性、つまり復極剤としての腐食促進作用と、酸化皮膜の形成による腐食抑制作用が明らかになった。

このような電気化学理論の確立と同時に、工業の発展に備えて各種のステンレス鋼、その他が研究、開発されはじめた(表1)。

* 九州大学教授；工学部鉄鋼冶金学教室
Recent Advances and Problems in Corrosion Science;
Namio Ohtani (Department of Iron and Steel Metallurgy,
Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)
1977年7月22日受理

(2) 腐食反応の平衡論と速度論

さて腐食を問題にする場合に、最も基本的な疑問は2つある：「はたして腐食するのか、しないのか」、「腐食するとすれば、その速度は？」この疑問は当然、熱力学的化学平衡論と化学反応速度論の基礎に立って、腐食現象の本質を理解しようとする2つの思想を生んだ。前者は Pourbaix⁽³⁾(ベルギー)の電位-pH図で代表され、後者は Evans, Hoar らケンブリッジ学派、その他による腐食反応の分極曲線の解析と律速過程の決定に代表される。酸性水溶液中の金属の腐食では水素過電圧が重要であるが、これには水素電極反応に関する多くの基礎的研究結果⁽⁴⁾が援用された。こうして腐食の基礎的研究の主流は、反応速度論の分野において科学としての形を整えはじめた。

わが国で本格的な腐食研究が始められたのは1920年ごろにさかのぼるが、岡本 剛を中心とする北大グループの基礎的、電気化学的研究に対して、遠藤彦造を中心とする東北大金研グループや山本洋一らは、材料学的色彩の強い研究を展開した。

3. 当面する問題と今後の課題

ここで話を1961年へ移そう。この年はじめて Evans の国、ロンドンで国際金属腐食会議が開かれ、会議は成功裡に第2回ニューヨーク(1963)に引き継がれた。爾来3年ごとに開かれて、第5回東京(1972)を経て現在に至っている。この気運に呼応して、わが国でも学振腐食防止第97委員会と関係学協会が共催して、1954年に初めて腐食防食討論会を東京で開いた。それ以来、毎年開催して、この分野の進展に備えてきた†。

最近の国際的な研究動向としては、不働態、局部腐食(たとえば孔食、応力腐食割れ)、腐食抑制剤などに研究者の関心が集中しており、いずれも未解決の難問題である。そこで、これらの分野の成果と今後の課題について簡単に展望する。

† U.R.Evans は腐食分野の最長老で、先年米国で彼の名を冠した局部腐食に関する国際会議が開かれた。名著“The Corrosion and Oxidation of Metals”, Edward Arnold, London, (1960)がある。

†† 学振腐食防止第97委員会は発展的解消をとげて、昭和48年12月腐食防食協会が設立された。

表 1 ステンレス鋼の開発と不動態研究の歴史.

年 代	人 名	事 項
1844	M. Faraday (英)	Fe の不動態の酸素吸着説
1872	R. A. Hadfield (英)	低 Cr 鋼の耐酸性の研究
1904	M. L. Guillet, M. A. Portevin (仏)	高 Ni-Cr 鋼の耐酸性の研究
1910	B. Strauss, E. Mauer (独)	Krupp 社で高 Cr-Ni 鋼を開発(マルテンサイト系“VM”, オーステナイト系“VA”)
1911	P. Monmartz (独)	Fe-Cr 合金の耐食性の研究
1912ごろ	H. Brearly (英)	耐食性高 Cr 鋼 (Cr 13%, C 0.24%, Mn 0.30%) の開発 (カナダ特許)
	H. Haynes (米)	高 Cr 鋼 (Cr 20~25%, C 0.1~0.5%) の開発 (アメリカ特許)
1922ごろ	G. Tammann (独)	Fe-Cr 合金の不動態の酸素吸着説
1925	H. Gerding, A. Karssen (独)	不動態理論を解説
1925ごろ	B. Strauss (独)	Fe に Cr% を増し, C% を減すると不動態化しやすいことを認める(吸着説)
	W. J. Müller (独)	Fe の不動態の酸化皮膜説
1927	遠藤彦造 (日)	Fe-Cr 合金の耐食性の研究
	E. R. Evans (英)	Fe-Ni, 18-8 鋼の表面皮膜のはく離に成功(酸化皮膜説)
1929~33	L. Tronsted (独)	エリブソメトリーによるステンレス鋼の表面皮膜の確認
1939~45	H. H. Uhlig (米)	不動態の電子配置説
1941	K. F. Bonhoeffer (独)	不動態の酸化皮膜説
1944	W. H. J. Vernon ら (英)	ステンレス鋼の表面皮膜のはく離に成功. 皮膜中に Cr の濃縮を確認
1946	E. M. Mhala, N. A. Nielsen (米)	化学分析, 電子線回折法により, ステンレス鋼の表面皮膜中に Mo, Cr, Si の濃縮を確認
1956	T. N. Rhodin (米)	“ “ “

(1) 不 働 態

鉄の不動態⁽⁵⁾は Schönbein, Faraday の研究以来, 腐食分野の中心課題となってきたが, 図 1 のフェラーデ電位 (E_f)† と不動態保持電流 (i_k) の意味について論議が続いた. 実測によれば E_f は溶液の pH 値に依存する:

$$E_f = 0.58 - 0.059 \text{ pH (V vs NHE, pH 0~5)} \quad (1)$$

この解釈をめぐって表 1 にみるように, 吸着説と酸化皮膜説が対立して現在に至っている.

吸着説: この仮説では, 不動態は表面活性点への酸素原子の単なる吸着によって生ずる. Uhlig⁽⁶⁾はこの立場から, つぎの酸素の吸着反応における反応熱 (ΔH°) の実測値とエントロピー変化 (ΔS°) の推定値を用いて, 鉄の E_f を説明した:

すなわち $\Delta H^\circ = -314 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 193 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ を用いると $E_f^\circ = 0.56 \text{ V}$ となる. この実測結果から, 彼は鉄の不動態は表面に 1 原子層の酸素原子と, その上に

1 分子層の酸素分子が化学吸着した状態であると仮定した. また彼は Fe-Cr 合金が不動態化しやすい理由を説明する電子配置説⁽⁷⁾を提唱したが, 強い異論がある.

酸化皮膜説: 1927 年に Evans が鉄表面の Fe_3O_4 皮膜を検出して以来, 酸化皮膜説は多くの支持者を得てきた. 特にドイツの Bonhoeffer 一派がその中心となっており, わが国の北大, 岡本グループもこれに近い.

酸化皮膜説では, 初め鉄の E_f は次式で生成される FeO_n の生成電位 e_f とされた:

$$e_f = e_f^\circ + 2.303 RT/2nF \cdot \log[\text{H}^+]^{2n} = e_f^\circ - 0.059 \text{ pH} \quad (4)$$

ところが, どのような鉄の酸化物を仮定しても, e_f の計算値は実測値より卑になって, 式(1)を説明できない(たとえば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $e_f^\circ = -0.06 \text{ V}$). いろいろ考察した結果, E_f を活性態域で生成する低級酸化物が, 不動態域で高級酸化物へ変態するときの変態電位とする仮説が生まれた. Vetter⁽⁸⁾によれば鉄の E_f は式(5)に関係する:

また不動態保持電流 (i_k) は, Fe- H_2SO_4 系では電位に無関係で, pH 値だけに依存する:

$$\log i_k = -0.26 - 0.84 \text{ pH (A/m}^2, 298 \text{ K)} \quad (6)$$

Vetter⁽⁸⁾, 佐藤⁽⁵⁾らは i_k を不動態皮膜の溶解電流と考えて, 不動態域では定常状態における皮膜/溶液界面の電位差が電位変化に無関係に一定と仮定すれば, 式(6)を得ることを示した. この仮定に関しては今後なお検討すべきものであろう.

図 1 希薄硫酸水溶液中で鉄のアノード分極曲線(図式的).

† 不動態化電位ともいわれる.

不動態皮膜の構造・組成と耐食機能：不動態の本質を理解するには、不動態皮膜自体の構造と組成を実証的に研究することが不可欠である。最近では、これまでの電気化学的方法の他に、新しい表面計測法(後述)、たとえばエリプソメトリーなどを用いて、かなり精度のよい研究ができるようになった。また電子線回折法で得られた鉄の皮膜は、不動態域では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、それより高電位では Fe_3O_4 である(表2)。しかし永山ら⁽⁹⁾はカソード還元の際の通過電気量を測定して、外層($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)/内層(Fe_3O_4)から成る不動態皮膜の2層構造説を提出した。これには異論もあるが支持者も多い。

表2 鉄の不動態皮膜。

皮膜生成電位	硫酸酸性溶液	ホウ酸-ホウ砂中性溶液	NaOH アルカリ性溶液
活性態域	酸化物なし	$\alpha\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4 $a=8.40\text{ A}$
不動態域	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a=8.30\text{ A}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a=3.20\text{ A}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a=8.33\text{ A}$
再活性化域	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または Fe_3O_4 $a=8.33\text{ A}$	Fe_3O_4 $a=8.38\text{ A}$	Fe_3O_4 $a=8.40\text{ A}$
酸素発生域	Fe_3O_4 $a=8.39\text{ A}$		Fe_3O_4 $a=8.41\text{ A}$

このように不動態論争では、酸化皮膜説が優勢ではあるが、「皮膜のどのような構造が耐食機能に関係しているのか」という、不動態皮膜の本質に関する知見は必ずしも多くない。

岡本ら⁽¹⁰⁾は $1\text{ NH}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における18-8ステンレス鋼の不動態皮膜について一連の研究を行ない、その構造、組成、厚さを種々の測定法を用いて検討した。その結果、Frankenthal⁽¹¹⁾と同様に、皮膜の性質が電位 0.4 V を境にして異なることを認めた。また皮膜の耐食機能は、その中の結合水と関係があるとする不動態皮膜のモデルを提出した。

さらに多くの人びとによって、鉄の活性態域、不動態域における皮膜の実体、ステンレス鋼への添加元素(Cr, Ni, Mo など)と耐食機能との関係が、新しい表面分析法を用いて検討された⁽¹²⁾。詳細に関しては研究結果の食い違いがみられるが、皮膜の性質は事前の表面処理条件に依存することが考えられる。ともあれ不動態皮膜の本質は、この種の基本的データの集積とともに、次第に明らかにされることであろう。

皮膜形成過程：前記の研究に比べると、この過程の検討はやや立遅れの感があるが、(1)反応速度論的、錯化学的立場と、(2)高温酸化にみられるような物性論的立場とからのアプローチが考えられる。後述するひずみ電

極(3.(3)項)を用いる研究は、この分野を開拓するものとして、今後の発展が期待される。

(2) 金属の溶解と表面構造

環境の苛酷化に伴って、ステンレス鋼などに頻発する孔食は、腐食の実際と理論の両面に深刻な問題を提起した。「なぜ特定の個所だけが腐食するのか」という、表面の特異性を説明しなければならないからである。このためには局所の電位、電流などを測定しなければならないが、従来の電気化学的測定法で用いられるパラメータは、すべて金属表面の平均値を示すに過ぎない難点がある。これは必然的に金属の溶解反応を表面構造と関連させて考える傾向を生んだ。金属表面の複雑な構造から考えても当然の帰結であった。

鉄の溶解反応($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$)についても、化学式にいう「Fe」の実質の意味が検討され、Heusler の機構と Bockris の機構とが提唱された⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。両者には $(\text{FeOH})_{\text{ad}}$ 、つまり鉄表面に吸着するOHの働きについての考え方に相違があって、前者はこれを溶解反応の触媒とみるが、後者は中間体とみる。どの機構が働くかは、試料の加工条件、つまり表面の微細構造に関係する。

金属の溶解と電析、特に電析に関しても、表面のテラス・レッジ・キンク(TLK)模型を用いて、反応経路と律速過程を転位密度、ステップ間隔などの関数として決定する研究が Gerischer⁽¹⁵⁾によって行われた。また Bockris ら⁽¹⁶⁾、春山ら⁽¹⁷⁾は水和金属イオンが金属表面に析出する経路を、ポテンシャル・エネルギーから検討した。前者はこれを HClO_4 水溶液中での Ag^+ の析出に適用して、図2の①→②→③→④を可能な析出経路とした。

溶解は電析の逆反応であるが、電析ほど詳細な研究は少ない。しかし Bass, Howard ら⁽¹⁸⁾の理論的計算によって、鉄の溶解速度がステップ位置でテラス位置より約 10^4 倍はやいことや、溶解速度と空孔との関係(Vermylyea)なども検討された。

図2 金属表面の TLK 模型による溶解、電析機構。

金属溶解のエネルギー論と実測結果からみると、溶解反応では図2の④→⑤→⑥の経路が重要らしく思われる。しかし提案されるモデルには、表面吸着原子数、ステップ密度など、実測の困難な因子を含むことが多くて、どれが正しいかの決め手を欠くうらみがある。この種の研究にみられる理論値と実測値との比較という厚い壁を、どのように突破するかが今後の課題である。このためには単純な構造の表面を作って、それを自由に制御する技術の開発が切望される。

孔食：実用的立場からは、孔食の発生条件、孔食電位(E_c)、誘導期間、添加元素の影響や防止法などの研究は多い。しかし上述の事情からみて、孔食は局部腐食の典型として、腐食分野の最後にまで残る重要問題であろう。

E_c の存在する理由⁽¹⁹⁾に関しては、吸着置換説(Kolotyrkin, Schwenk ら)、腐食生成物の平衡電位説(Vetter)、ピット内部でのイオン輸送説(Schwenk)などが提唱された。前者は E_c より貴電位で、表面皮膜中の酸素が activator (Cl^- , Br^- など) に置換されて、金属が溶解すると考える。理解しやすいが定量的でない欠点がある。しかも同一試料の E_c の値が測定法によって相違することも、 E_c の本質の理解を妨げている。

「ピット内部で何が起きているか」については Hoar⁽²⁰⁾, Streicher らの酸説で説明される。図3にみるように、酸素と Cl^- との競争吸着によって、金属の溶解が起こり、 Cl^- の触媒作用とピット内部での H^+ の増加(pH 値の低下)をもたらす。この機構の確からしさは、Engell, 鈴木らによって、ピット内部での pH 値と電位の低下が実証されていることからわかる。

図3 ピット内部におけるアノード反応。

最も重要な問題、「表面のどこにピットが生ずるのか」という予測は現在まだできない。これは孔食の発生が微視的現象であるのに、表面の構造と反応性に関するわれわれの知識は、巨視的尺度でさえも不十分のために他ならない。

(3) 環境ぜい化とメカノケミストリー

このような事情は環境ぜい化として知られる応力腐食割れ(SCC)や水素ぜい性(HE)の場合には、さらに複雑になる[†]。SCC では応力による金属表面の構造、塑性、化学的性質などの変化が加わるからである。これは当然

メカノケミストリー(mechanochemistry)への関心を高める結果となった^{††}。

現場事故の頻発から、塩化物水溶液中のステンレス鋼、アンモニア中の銅合金などのSCC(写真1)がクローズアップしてすでに久しい。アメリカ、フランスでは1944年以来、数回にわたって国際会議を開き、優れた研究も数多く報告されてきた⁽²¹⁾。

写真1 アンモニア水溶液中でのCu-15% Al合金の応力腐食割れ(大谷, 松本, 俵).
($\times 150 \times 4/5$)

SCCの機構：長い論議の結果、現在では活性経路溶解(active pass dissolution, APD)^{†††}説が有力である。この仮説は Hoar ら⁽²²⁾に始まるが、応力と腐食の協同作用によって、割れ先端で粗大すべり-皮膜破壊-溶解-皮膜補修、再不働態化の諸過程が繰り返されると考える。割れの経路には粒界と粒内がある。

つまりAPDの感受性は、金属に粗大すべりを起こさせる諸要因、たとえば、積層欠陥エネルギーの低下(Swann ら⁽²³⁾)、析出相、変態相(Waber, Edeleanu)、規則性、Portevin-Le Chatelier effect(Swann)の存在などに関係する。この立場から、ステンレス鋼のSCCに対する添加元素の影響が詳細に検討された。

銅合金のSCCについても、ステンレス鋼と同じくtarnish film破壊説(Pugh, Westwood ら⁽²⁴⁾)、転位説(Robertson, Tetelman ら⁽²⁵⁾)などが提唱された。

通常のSCC測定法では、割れ先端に働く真の応力を変数にとれない欠点がある。これを補う手段として、Speidel ら⁽²⁶⁾は高力Al合金/塩化物系に線形破壊力学を適用した。その実測結果を図式的に図4に示した。割れ先端の応力拡大係数の大きい範囲(図の③)では、割れの成長速度はほぼ一定になる。この理由の1つとして、

† 最近ではSCCのなかにHEを含める場合が多い。本来SCCはアノード溶解(腐食)を伴う割れであるが、HEも腐食によってカソードに発生する水素に基づく割れという点では、腐食に誘起されたぜい性(corrosion induced embrittlement)だからである。

†† chemomechanical effect ともいわれる。

††† または stress assisted anodic dissolution.

図4 割れ成長速度と応力拡大係数の関係(図式的).

反応物質の拡散速度に限界値のあることが挙げられる[†]. この手法は高張力鋼の HE に適用されるが, 塑性変形しやすい金属への適用はやや困難である. しかし最近ではステンレス鋼/塩化物系の SCC への適用が検討されつつある.

ひずみ電極⁽²⁷⁾: APD の立場からみれば SCC は, ひずみ電極の性質を現わすものに他ならないが, これに関しては, 既にかかなりの研究がある. Nobe らは Cu/CuSO₄ 系について, 弾性ひずみを与えた場合の過渡的電流変化が Nernst の電位理論に一致することを認めた. Eyring らは同じ系で, 塑性ひずみを与えると, 電位変化には数種の反応が関与するが, 表面皮膜の性質や不純物の影響が大きいことを指摘した. Bockris ら⁽²⁸⁾はひずみ電極のアノード溶解速度が増大する機構を解析して, (1) すべりステップの選択溶解と, (2) ステップの多い高指数面の溶解速度が大きいことを明らかにした. しかし表面皮膜の効果については検討されていない.

最近の研究では, 応力下の金属のアノード溶解電流密度は, 10⁵ A/m² (Al) から 10⁶ A/m² (Fe) に達し, 割れ伝播速度に換算すると約 5×10⁻⁵ m/sec になる. 一般に SCC の速度はこの値より遙かに小さいので, 上述の SCC の多くは APD の公算が大きい.

最近のひずみ電極を用いた一連の研究 (Scully⁽²⁹⁾, Vermilyea⁽³⁰⁾, Staehle, 春山⁽³¹⁾), Swann ら⁽³¹⁾のトンネル腐食機構の適用によって, 応力, ひずみ速度, 表面皮膜の破壊と補修速度, 金属の溶解電流などの関係の定量化が進みつつある. こうして SCC の APD モデルは多くの支持を得たが, 割れ先端での上記の諸過程についての新しい測定法の開発が, 今後の重要課題であろう.

水素ぜい性: これに関する研究は無数で, 最近わが国

でも高張力鋼の遅れ破壊として注目を浴びた^{††}. HE では割れ先端における水素の役割が重要で, これをめぐって原子間結合力, 表面エネルギーの低下, void の形成とその内部の水素ガス圧, 転位と水素の相互作用などについて検討された.

その結果, HE の主たる理論として, (1) 水素ガス圧説, (2) 転位説, (3) 水素吸着説, (4) 格子ぜい化説などが提唱された⁽³³⁾.

金属の破壊理論では, 長さ $2c$ の割れが伝播しようとするときの破壊応力 σ_f は式(7)で与えられる:

$$\sigma_f = \text{const.} [E(\gamma + p)/c]^{1/2} \quad (7)$$

ここに E : 弾性率, γ , p : それぞれ割れの単位面積あたりの表面エネルギーと塑性仕事量である.

水素ガス圧説は最初 Zapffe(1940)らによって提唱され, 転位論の導入によって洗練された形となった. すべて微小空孔, その他の割れ内部に水素が析出して, 水素ガス圧 (10³~10⁵ Atm) を生じ, これが外部応力の効果を助けるものとする (たとえば Tetelman⁽³⁴⁾). しかし鋼の延性が大気圧程度の水素中でも低下すること⁽³⁵⁾や, 水素ぜい性はあっても, ヘリウムぜい性がないことなど, 水素ガス圧説の妥当性を疑う異論がある.

格子ぜい化説⁽³⁶⁾ (lattice decohesion theory), 水素吸着 (表面エネルギー低下) 説⁽³⁷⁾ は金属に吸着, または吸収物質がある場合の, (1) 金属原子間結合力 (σ) の減少, または (2) 表面エネルギー (γ) の低下を重視する. σ と γ との間には式(8)の関係がある:

$$\gamma = \int_{x_0}^{\infty} \sigma(x) dx \quad (x_0: \text{平衡原子間距離}) \quad (8)$$

後者では, 水素の吸着——したがって表面での水素の働き——によって γ が低下して, 式(7)の破壊応力 (σ_f) が小さくなると考えるので, 破壊に対する水素の役割は明瞭である.

これに対して, 前者に属する Troiano⁽³⁶⁾, Oriani⁽³⁸⁾ のモデルでは, 引張り応力のもとで割れ先端に生ずる 3 軸応力場に水素が拡散, 蓄積して σ が減少する. この点では, 格子内での水素の働きを重視する. たとえば Troiano の電子配置説⁽³⁹⁾ では, この σ の減少をつぎのように説明する. 図5の割れ先端の Fe 原子 (図の A-A₀) の 3d 電子軌道へ水素原子の電子がはいり, このために Fe 原子間の反発力を増して σ が減少する. しかし原子間結合力におよぼす水素の影響に関する理論の確立と, その実証は現在なお困難である.

最近では, この種の Decoherence model が有力ではあるが⁽⁴⁰⁾, 上述のように水素の位置——「主役は吸着水素か, 溶解水素か」——についてさき問題がある. 割れの伝播は仕事量 γ の低下によって可能になるとすれば, 吸着過程こそ critical であろう.

HE モデルの正否を判定するための今後の検討課題と

[†] Westwood らは割れに対する表面吸着物質の効果 (後述) を重視する. 高力 Al 合金の粒界割れは水分のある環境で起こりやすいことから, HE 機構 (後述) より APD 機構が働いているようである.

^{††} たとえば鉄鋼基礎共研「遅れ破壊部会」(部会長, 阪大藤田英一)の優れた報告書⁽³²⁾がある.

図5 割れ先端での水素の吸着による原子間結合力の低下モデル.

しては、(1)表面への水素の吸着による σ , γ の変化、(2)割れに対する酸素の阻止効果⁽³⁵⁾、(3)割れ先端付近の水素と転位との相互作用(転位源の活発化、あるいは転位の固着など)、(4)水素化物の形成などの他、(5)割れ先端の Computer modeling⁽⁴¹⁾などの新しい試みなどが挙げられよう。

4. 金属表面に関する基礎的研究の発展

腐食理論の発展の跡をたどると、今後の飛躍のためには、表面の微細構造と反応性の関係を理解することが重要課題である。この達成には多くの分野の研究者の学際的協力が必要であるが、幸いにも表面の基礎的研究は最近とみに活発化した。これは主として超高真空技術の進歩と、各種の表面機器分析装置、すなわち Auger 電子分光法(AES)、IMA, ESCA, 赤外分光法や、物理的測定手段としての LEED, エリプソメトリー、電顕、電界イオン顕微鏡(FIM)、メスバウア分光法などの発達に負うところが大きい⁽⁴²⁾。

エリプソメトリー、AES, ESCA などによる不動態皮膜の研究が、この分野に貴重な収穫をもたらしつつあることは既に述べた。FIM も金属表面の原子配列や欠陥の直接観察には有利である。

金属表面の微細構造と気体分子の吸着状態も LEED によって検討された⁽⁴³⁾。清浄表面の法線方向における原子間隔の5%程度の伸縮、吸着原子による超格子構造の形成と、金属原子の再配列の問題⁽⁴⁴⁾、また表面の格子欠陥を含む数原子の集団が反応の活性点になりやすいなど新しい知見を加えた。

表面における偏析の問題も重要で、不純物原子は表面の弾性ひずみを緩和し、表面エネルギーを低下する場合や、空孔-不純物対の表面への拡散によって表面へ偏析する。この溶質原子の偏析は、当然ながら表面の電子構造、構造変態をはじめ、反応性、機械的性質、特にぜい性に影響する。

1975年ドイツで開かれた「結晶塑性に対する表面効

果」をテーマとする国際会議は、上述のような最近の表面研究の気運にこたえたものである。表面科学(原子配列、電子構造、表面化学、結晶塑性など)をはじめ、機械的性質におよぼす清浄表面、表面皮膜、環境因子の効果が幅広く討議された。

この分野ではすでに Rebinder effect(吸着効果)、Roscoe effect(皮膜効果)、Joffe effect(欠陥効果)、Kramer effect(表面硬化層)など、さまざまな表面効果が認められてきた。それにもかかわらず塑性に関する表面の基本的性質、たとえば「表面は転位の増殖源になるのか、転位の運動を妨害するのか」についても議論が多い。金属/溶液界面の電気二重層における電荷密度の変化と塑性、ぜい性との関係(Latanision)なども興味の深い知見である。詳細については文献⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾に譲るが、このような表面科学分野の情報を貴重な糧として、腐食理論も将来の発展を期待することができよう。

5. おわりに

「腐食理論は大いに進歩しつつあるだろうか」—進歩が遅いとすれば、関係因子が多くて定量化の困難なことにも原因があろう。しかし理論を組み立てるためには、その困難を乗り越えて、単純なモデルを用いて現象の定量化をはかるべきであろう。そのためには新しい研究方法の開発が切望される。だが、それにも増して期待されるのは、いろいろの分野の熱意のある人びとの導入と協同である。この意欲に満ちた人びとの新しい視点からの探求の光に照らされて、複雑な腐食現象もしだいにそのベールを脱ぎはじめることであろう。

文 献

- (1) W.Lynes: J. Electrochem. Soc., **98**(1951), 3c.
- (2) U.R.Evans: J. Inst. Metals, **30**(1923), 239.
- (3) M. Pourbaix: *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions*, Edward Arnold, London, (1949).
- (4) たとえば次の文献参照 J.O'M Bockris: *Modern Aspects of Electrochemistry*, No.1, Butterworths, London, (1959).
- (5) 佐藤教男: 金属学会会報, **7**(1968), 617.
- (6) H.H.Uhlig: *Corrosion and Corrosion Control*; 岡本, 松田, 松島訳: 腐食反応とその制御, 産業図書, (1968), 66.
- (7) H.H.Uhlig: J. Electrochem. Soc., **87**(1945), 193.
- (8) K.J.Vetter: Z. Elektrochem., **59**(1955), 67.
- (9) M.Nagayama and M.Cohen: J. Electrochem. Soc., **109**(1962), 781.
- (10) G.Okamoto: Corr. Sci., **13**(1973), 471.
- (11) R.P.Frankenthal: J. Electrochem. Soc., **114**(1967), 542.
- (12) たとえば, 金属学会第Ⅱ総合分科会: 金属の不動態皮膜の性質と耐食性の関係(シンポジウム), 金属学会シンポジウム講演予稿, (1974.11月).
- (13) K.E.Heusler: Z. Elektrochem., **62**(1958), 582.

- (14) 佐藤教男, 岡本 剛: 金属学会会報, **5** (1966), 590.
- (15) H. Gerischer: Z. Phys. Chem., **201** (1952), 55.
- (16) B. E. Conway and J. O'M. Bockris: Proc. Roy. Soc. Ser. **A 248** (1958), 394.
- (17) S. Haruyama: J. Electrochem. Soc. Japan, **33** (1965), 191.
- (18) D. Howard and T. Pyle: Phil. Mag., **14** (1966), 1179.
- (19) たとえば, 森岡 進, 沢田可信, 杉本克久: 金属学会会報, **7** (1968), 731.
- (20) T. P. Hoar: Trans. Faraday. Soc., **45** (1949), 883.
- (21) たとえば, Ohio State Univ.: *Proc. of Conf., Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE, (1967).
- (22) J. G. Hines and T. P. Hoar: J. Iron Steel Inst., **184** (1956), 166.
- (23) P. R. Swann and J. Nutting: J. Inst. Metals., **90** (1961/62), 133.
- (24) E. N. Pugh and A. R. C. Westwood: Phil. Mag., **13** (1966), 167.
- (25) W. D. Robertson and A. S. Tetelman: *Strengthening Mechanisms in Solids*, ASM, (1960), 217.
- (26) M. O. Speidel and M. V. Hyatt: *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 2, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, (1972), 115.
- (27) たとえば, 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972), 77.
- (28) A. R. Despic, R. G. Raicheff and J. O'M Bockris: J. Iron Steel Inst., **156** (1947), 531.
- (29) J. C. Scully: Corr. Sci., **15** (1975), 207.
- (30) D. A. Vermilyea: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), 405.
- (31) H. W. Pickering and P. R. Swann: Corrosion, **19** (1963), 373t.
- (32) 鉄鋼基礎共研, 遅れ破壊部会: 水素による遅れ破壊の機構, (1975).
- (33) たとえば, 文献 (27), p. 157.
- (34) A. S. Tetelman: *Fracture of Solids*, Interscience, New York, (1963), 671.
- (35) G. G. Hancock and H. H. Johnson: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 513.
- (36) たとえば, J. G. Morlet, H. H. Johnson and A. R. Troiano: J. Iron Steel Inst., **189** (1958), 37.
- (37) たとえば, H. Nichols and W. Rostoker: Acta Met., **2** (1961), 504.
- (38) R. A. Oriani: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 848.
- (39) A. R. Troiano: Trans. ASM, **52** (1960), 54.
- (40) 下平三郎: 金属学会会報, **13** (1974), 779.
- (41) V. S. Yushchenko, A. G. Grivtsov and E. D. Shchukin: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **219** (1974), 162.
- (42) 金属学会第Ⅱ総合分科会: 金属表面の状態分析 (シンポジウム予稿), 金属学会, (1973).
- (43) 恩地 勝: 金属表面の化学, 金属学会セミナー・テキスト, 金属学会, (1971), 10.
- (44) G. A. Somorjai: *Principle of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1972).
- (45) R. M. Latanision and J. T. Fourie (Ed.): *Surface Effects in Crystal Plasticity*, Noordhoff, Leyden, (1977).
- (46) A. R. C. Westwood: *Environment-Sensitive Mechanical Behavior*, Gordon and Breach, N. Y., (1966), 1.