

## 鉄および鉄合金の不動態について\*

## On Passivity of Iron and Its Alloys

Robert P. Frankenthal

Bell Telephone Laboratories\*\*

This review discusses the nature of passivity of iron and iron-base alloys. It assesses the current state of understanding, defines the areas of agreement and of disagreement in the field, and poses the questions that must be answered to further our understanding.

## 1. 緒言

この報文では種々の環境下での鉄および鉄合金の不動態化機構および不動態皮膜の組成、構造、性質について討論する。また、理論と実験結果との一致しない点を指摘し不動態を理解するために解決しなければならない問題について述べる。第1部は鉄の不動態に関するものである。

鉄に関する仕事の大部分は硫酸溶液中 (1 N, pH=0.3 と 2 N, pH=0.0) とホウ酸ホウ砂溶液中 (pH=6~9) でなされているが両系での実験結果は非常に異なるので、それぞれ1つの章として取り扱い、第3章は他の系での鉄の不動態について考察する。第2部では鉄合金の不動態について、第3部では酸化物の性質について討論する。この報文では“皮膜”という言葉はとくに断らない限り不動態皮膜を意味する。また、すべての電位は標準水素電極基準である。

Flade<sup>1)</sup> は硫酸溶液中で鉄不動態の電位が回路を開いた状態で減衰して行く過程に見られる遷移点、すなわち“Umschlagspunkt”を活性化が突然おきる電位であると記述した。さらに彼は電位が“Umschlagspunkt”に近づいた時にアノード電流を流すと再び鉄が不動態化することに注目した。しかしこの電位を越えてからアノード電流を流すと鉄は活性化する。この電位はそれ以来 Flade 電位と呼ばれるようになった。この電位が定電位下での最大アノード電流に対応する電位、あるいは完全な不動態化がおきる最小の電位、あるいは不動態化した表面が活性化し始める電位に一致するであろうか。この報文では、これらの電位について区別がなされた。

## 2. 鉄の不動態化

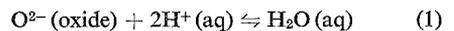
## 2.1 硫酸溶液

この系では不動態化電位、 $E_p^{2-9)}$ より 0.2 V から 0.3 V 以上高い電位領域で研究が多くなされている。しかし  $E_p$  と  $E_p+0.2$  V の間の電位領域では利用できるデータは少ない。 $E_p+0.3$  V 以上の電位では皮膜の厚さが電位の上昇にともない直線的に増加すること、および皮膜のイオン伝導はオーム的ではなく電位の上昇にともない指数関数的に増加することを実験結果<sup>2-8)</sup>は示している。このことは皮膜の伝導が高電場伝導機構に従うことを暗示している。

Vetter<sup>4)</sup> は皮膜が  $Fe_3O_4$  の内層と  $\gamma-Fe_2O_3$  の外層から成り、 $10^6$  V/cm 程度の高電場が  $\gamma-Fe_2O_3$  にかかると考えた。Foley<sup>9)</sup> らは 1.4 V で作られた皮膜には  $\gamma-Fe_2O_3$  (その下には  $Fe_3O_4$  層がある) があることを示した。皮膜の厚さは Vetter と Gorn<sup>9)</sup> によってエリプソメーターを用いて測定されている。0.01 N  $H_2SO_4+0.5$  M  $Na_2SO_4$  溶液中での皮膜の厚さは 1.4 V で  $41\text{\AA}$ 、0.9 V で  $30\text{\AA}$  である。1 N 硫酸中でも皮膜厚はほぼ同じであるが表面がエッチングされるために結果がばらつく。不動態領域全体に渡り、電位と皮膜厚との関係を調べるには、さらに広範囲な研究が必要である。

Vetter<sup>7)</sup> は金属と皮膜および皮膜と溶液界面での過程や皮膜内の電位勾配を考慮することにより皮膜成長の速度論を展開した。彼は鉄の不動態皮膜、 $\gamma-Fe_2O_3$  の組成は皮膜中にかかる電位に依存せず一定であると結論した。このことは次の仮定に基づき予測される。

(1) 酸化物と電解質界面の電位差は (1) 式の平衡反応により決定される。



このことは表面が可逆酸素電極として振舞うことを意味する。

(2) 皮膜中の  $Fe^{3+}$  の移動は (1) 式の反応とは独立である。すなわち (2) 式の反応速度は無視できるほど小

\* 日米コロージョンセミナー課題講演、ハワイ東西センター、1975年3月10~12日

訳者: 瀬尾真浩 (北大工学部腐食研究グループ)

\*\* 600 Mountain Av., Murray Hill, New Jersey 07974 USA

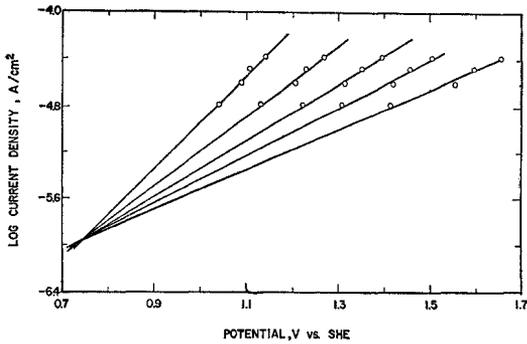


Fig. 1. Data of Weil<sup>3)</sup> replotted as current density vs. electrode potential at constant film thickness. Each line represents a different film thickness. The intersection of the lines is the potential of zero field across the film.<sup>3)</sup>

さい。



(3) 酸化物と溶液界面での過程が速度を決定している。従って皮膜中のイオン移動過程は無視できる。

(4) 定常状態では Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面で熱力学的平衡が成立する。

(5) 鉄と酸化物の系全体に渡り、電子の平衡が成立する。

(6) バンド理論がこれらの非常に薄い皮膜にも適用できる。

しかし、これらの仮定を正当づける実験が必要である。

Weil<sup>9)</sup> は不働態領域で皮膜中に電位勾配があり、皮膜の厚さは皮膜内に一定電場を保持するために電位とともに直線的に増加するという Vetter の考え<sup>2)</sup> を確認した。確認のため Weil はいろいろな電流密度で電気量から求めた皮膜厚さと電位の関係を調べた。各実験は定常状態で  $E_p$  よりも 0.3 V 高い 0.87 V の電位から始められた。 $E_p$  の電位では皮膜があるがその厚さはわからない。Weil は一定皮膜厚のところで電流密度と過電圧との関係を再プロットし、この曲線を皮膜の電場がなくなる過電圧零の所に外挿した。彼は外挿した電位が  $E_p$  であると仮定した。しかし過電圧よりも電極電位を横軸にプロットすると直線はほぼ 0.75 V で交わる (図 1 参照)。この電位は  $E_p$  より 0.2 V 大きい。Vetter<sup>4,13)</sup> は皮膜の厚さが零になる電位を決めるために、Weil によって得られたいろいろな電流密度での皮膜の厚さと電位との曲線を共に交わる場所まで外挿した。Vetter は皮膜零の電位は 0.56 V であり、それが不働態化電位、 $E_p$  であると報告している。しかし Vetter<sup>4,13)</sup> は Weil<sup>9)</sup> の定常状態開始電位が 0.87 V ではなく 0.68 V であると仮定しているようである。したがって定常状態開始電位として

0.87 V をとれば、皮膜零の電位は 0.75 V となり皮膜内の電場零の電位と等しくなり  $E_p$  よりも約 0.2 V 正方向に移っている。もし実験結果が  $E_p$  よりも 0.2 V 高い電位に外挿されるならば、このことは皮膜の厚さがこの電位で零になるのではなく、高電場による皮膜成長機構がこの電位よりも高い電位で成立し、 $E_p$  と  $E_p + 0.2$  V の間の電位領域では異なった機構が適用されることを示している。

上に示されるように Vetter<sup>7)</sup> は筋道の通った仮定に基づき皮膜や皮膜の性質について見解を述べた。Wagner<sup>10)</sup> は酸溶液中での鉄不働態の性質は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2.67</sub>O<sub>4</sub> との間の限られた組成を持つ鉄不足型のマグネタイトの薄い皮膜に依存することをうまく説明した。彼の取り扱いには Vetter の仮定すなわち、皮膜と溶液との界面は可逆酸素電極として振舞い、皮膜中および皮膜と溶液界面を通過する金属イオンの移動はかなり不可逆的であり、不働態領域での皮膜の組成は Fe<sub>2.67</sub>O<sub>4</sub> であるという仮定に基づいている。彼は皮膜と溶液界面での皮膜の組成が Fe<sub>2.67</sub>O<sub>4</sub> に近ければ定常腐食電流は電位に無関係であること、および界面を横切る電位差は電位に依存しないこと (Vetter<sup>7)</sup> と一致する) を理論的に導き出した。不働態化電位 (および活性化電位) は皮膜の組成が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との中間組成になるときの電位と考えられる。しかし筆者は Weil<sup>9)</sup> の結果が  $E_p$  でなく  $E_p + 0.2$  V に外挿されるので皮膜の組成が中間組成をとる電位は  $E_p$  よりも高い電位であると考えた。このことは Wagner の理論の他の部分には影響を及ぼさない。皮膜の組成を電位の関数および皮膜内の位置の関数として調べる実験が必要である。Bloom や Goldenberg<sup>11)</sup> によって指摘されるように水素のような皮膜中の他の成分を検出することも重要である。

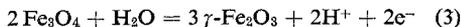
皮膜の電子的な性質はあまり良く理解されていない。Foley<sup>9)</sup> や Bloom および Goldenberg<sup>11)</sup> は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は電子伝導性を示さないと考えた。しかし Vetter<sup>4)</sup> と Makrides<sup>12)</sup> は、交換電流密度は白金<sup>12)</sup> に比べてかなり小さいが、硫酸中で不働態化した鉄上で酸化還元反応を測定している。Vetter<sup>4,13)</sup> は、たとえ皮膜内に電位降下があっても皮膜の電子伝導性が非常によければ可逆的な酸化還元反応が皮膜と溶液界面でおきるであろうと述べている。すなわち、不働態化した鉄表面の電位は溶液中の酸化還元電位と等しくなり皮膜厚もその電位に応じた厚さになると予想される。Makrides<sup>12)</sup> は硫酸中で不働態化した鉄上で Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> の酸化還元反応のアノードとカソードの分極曲線を測定し、皮膜が半導体として振舞うことを見出した。酸化還元系が存在する場合には、皮膜と溶液界面を横切る電位降下は、かけられた電位にとりも変化することが彼の実験結果から示された。この

ことと界面での電位降下は酸化還元系が存在しない場合には電位に無関係であるとする Vetter<sup>4,7)</sup> の考えとは矛盾してはならない。

良電子伝導体上では酸素発生が起きやすいので、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が酸素発生領域で観察されないなら、この酸化物が良電子伝導体であるという主張は疑わしい。酸素発生電位領域では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のみが表面上に観察されることを Foley<sup>9)</sup> らは報告している。しかし数多くの疑問が生ずる。この電位領域では実際に表面が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で被覆されているのか、あるいは試料を電解セルから電子線回折装置に移す際に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に変化する危険性はないか。もし  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が試料を回折装置に移す際にできたものであるならば、酸素発生電位領域でどんな皮膜が表面上に存在するのか。どんな機構によって高い電位では  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の皮膜が破壊されるのか。どのような関係が皮膜破壊電位と酸素発生電位との間にあるのか。これらの問題に答えるには不動態皮膜の性質がどのように電位とともに変化するかを調べる必要がある。

Schwabe と共同研究者<sup>14,16)</sup> は皮膜のない鉄表面の不動態化の速度論を検討した。彼らは、まず金属が活性溶解し、次に吸着単原子層の形成によって不動態化が生じ、それに平行して不動態皮膜の溶解が起きる機構を提案した。最初の 2 反応は電位に依存し両反応の相対速度により金属が活性態にあるか不動態にあるかが決められる。このことは不動態の機構を理解する上で重要な進歩であると筆者は考える。不運にも定電位での電流変化の測定は数秒あるいは数分後に開始されるので電流密度が  $1\text{A}/\text{cm}^2$  から  $10^{-2}\text{A}/\text{cm}^2$  に減衰する初期過程は観察されない。この初期過程は電流が皮膜のない金属表面の活性溶解に対応する値からその値の 1% の値まで減衰する時間、すなわち不動態化過程の重要な部分に相当するため不動態化機構を理解する上にきわめて重要である。このことは 2. B 節でさらに討論される。

Vetter<sup>4,18)</sup> は熱力学的立場から不動態/活性化平衡反応を提出した。



この反応のエンタルピー変化から推定されるこの反応の標準電極電位は Flade 電位や不動態化電位および活性化電位の既知の値とうまく一致する。Hickling<sup>17)</sup> は最近、マグネタイト電極の自然浸漬電位は 1N 硫酸中で  $0.57\text{V}$  であると報告した。マグネタイトはアノード方向およびカソード方向に可逆的に分極される。しかしマグネタイトの電極電位は以前から知られているマグネタイトから鉄あるいは  $\text{FeO}$  への還元可逆電位よりも  $0.6\text{V}$  以上高い。したがってマグネタイトの還元機構に関する研究およびマグネタイトの電位よりも  $0.6\text{V}$  程低い電位領域での還元生成物に関する研究が必要である。

活性態から不動態への変化は逆方向への変化と同じく狭い電位領域よりもむしろ約  $0.3\text{V}$  にわたる広い電位領域で起きることが実験<sup>18,19)</sup> で観察されている。この電位領域では定常電流密度は電位の増加に伴い減少する。また、この電位領域では鉄は  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  として溶解し、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の比、 $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  は電位の増加に伴い増加する。 $0.85\text{V}$  以上では  $\text{Fe}^{3+}$  のみが溶液に見出される。しかしこのことと不動態化機構や皮膜の組成および構造とどのような関係にあるかは明白ではない。したがって  $E_p$  と  $E_p+0.3\text{V}$  の電位領域での電気化学過程についてさらに研究する必要がある。上記の事柄につけ加えて解決しなければならない問題として次の事柄がある。

(1) 不動態化反応は本当に可逆的であるのか。電位を不動態領域から活性態領域に近づけた時、電位にともない  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度比がどのように変化するのか。不動態化電位を正確に測定し不動態化電位に及ぼす pH の効果を調べるには IR による電位降下<sup>20)</sup> や濃度分極および電流分布<sup>21)</sup> を補正することが必要である。

(2) 不動態化電位における皮膜の厚さや組成はどうか。また、厚さや組成はこの電位領域で電位とともにどのように変化するのか。

(3) 不動態化電位での皮膜は既知の組成と熱力学的性質を有する皮膜ではなく未知の組成と構造および性質を有する不安定な皮膜なのか。

(4) この電位領域で不動態化の速度はどのようであるか。

(5) この電位領域で不動態に関する酸化物皮膜機構は可能であるか。あるいは Uhlig<sup>22)</sup>, Hackerman<sup>23)</sup>, Hoar<sup>24,25)</sup> および Frankenthal<sup>26-28)</sup> らの理論を考慮しなければならないか。

(6) 酸化物皮膜機構が成立する  $E_p+0.2\text{V}$  以上の電位領域では皮膜は吸着、移動および拡散過程で成長するのか、あるいは核生成とその成長過程で成長するのか。初期皮膜はどの程度、不動態に寄与するのか。

## 2.2 ホウ砂緩衝溶液

酸溶液中での不動態化電位と活性化電位および Flade 電位の値は同じか非常に近く、電位は溶液の pH と次のような関係<sup>13)</sup>にある。

$$E = 0.58 - 0.058 \text{ pH} \quad (4)$$

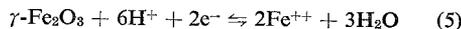
数多くの研究がなされている  $\text{pH}=8.4$  のホウ砂緩衝溶液中での鉄の不動態化電位は (4) 式から  $0.09\text{V}$  と推定される。しかし実際の不動態化電位は  $-0.25\text{V}$ <sup>28)</sup> である。最大アノード電流に対応する電位は  $58\text{mV}/\text{pH}$  だけ変化するが、不動態化試料を開回路の状態に置いた場合に予想される電位は  $163\text{mV}/\text{pH}$  だけ変化する。アノード分極曲線は可逆的<sup>28)</sup>ではない。硫酸溶液中とホウ砂

緩衝溶液中での鉄の分極挙動は異なるが、不働態皮膜は本質的に同じであり、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>9,30)</sup>であることが認められている。

アノード溶解に対応する前不働態電位領域でも皮膜が表面に形成される<sup>28,30,31)</sup>。電子線回折およびカソード還元の結果<sup>9,28,30)</sup>から皮膜はマグネタイトと思われる。Wroblowa<sup>ら</sup><sup>31)</sup>はエリプソメーターの測定から皮膜は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の単分子層か2分子層であると結論した。しかし、厚さにして単分子層から2分子層程度の薄い皮膜についてエリプソメーターの結果から解釈する場合には、電子反射や表面電気二重層の効果を無視することができないことを最近の研究<sup>32,33)</sup>は示しているのでWroblowaらの結論は危険を伴うと思われる。この種の皮膜についてはさらに詳細に同定し不働態化過程でのこの皮膜の役割について知る必要がある。この皮膜は不働態皮膜の前身であり不働態皮膜へと相変化するのか、あるいは不働態皮膜の形成と同時に消滅するのか明らかではない。

不働態皮膜がアノード電流の極大に対応する電位、約 $-0.4\text{ V}$ <sup>28,30,34-36)</sup>で生成し始めるという点については従来の研究で一般的な一致がみられる。 $-0.25\text{ V}$ の不働態化電位<sup>\*1</sup>ではカソード還元曲線は2段の波<sup>30)</sup>から成る。最初の波に対応する皮膜の電荷量は $0.2\text{ mC/cm}^2$ <sup>28,30)</sup>である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (単位胞は $8.4\text{ \AA}$ )とすれば、この値は約 $3\text{ \AA}$ に相当する。NagayamaとCohen<sup>30)</sup>は内層のマグネタイトの電荷量を計算したところアノード酸化の電荷量と第1波のカソード還元電荷量の差は $0.6\text{ mC/cm}^2$ <sup>21)</sup>となった。もし単位胞が $8.4\text{ \AA}$ であるならばこの値は約 $3\text{ \AA}$ の厚さに対応する。

Frankenthal<sup>28)</sup>は内層の厚さの計算に使用したアノード酸化の電荷量は吸着水素の酸化に要する電荷量から差し引かねばならないと考えた。吸着水素の酸化による電荷量は内層の約 $1\text{ \AA}$ の厚さに相当する。全皮膜厚は単位胞の厚さにくらべて小さいのでFrankenthal<sup>28)</sup>はこの皮膜はバルクの酸化物と同じ性質を持つとは考えられないと述べている。なぜならば第2番目と第3番目の最近接原子間の相互作用は異なるし、皮膜中のイオン間のひずみと皮膜と下地の間のひずみも異なり、かつ皮膜中の陽イオンの輸送機構も異なるであろう。したがってバルクの酸化物に基づく不働態化機構は、この電位では無理である。しかしNagayamaとCohen<sup>30)</sup>は近似的に単位胞の厚さを持つバルクの酸化物と見なしている。彼ら<sup>29)</sup>は不働態化過程は可逆的であり不働態化電位は(5)式の平衡反応に対応すると考えた。



熱力学的な討論から彼らは酸化物相の配列や皮膜中の電位分布について考察した。Frankenthal<sup>28)</sup>は不働態化過程は可逆的ではなく不働態化電位は可逆反応に対応しないと報告した。

Bockris<sup>35,36)</sup>らはエリプソメーターの結果から不働態化電位での皮膜の厚さは酸化物の単分子層か2分子層に相当すると推定した。SatoとKudo<sup>37)</sup>は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とした場合に厚さが $9\text{ \AA}$ になると推定した。しかし上述のようにエリプソメーターの結果から皮膜の厚さを計算することは問題があり、再検討<sup>32,33)</sup>する必要がある。

大部分の研究者<sup>28,30,35-43)</sup>は $0\text{ V}$ 以上の電位では不働態皮膜の厚さが電位とともに直線的に増加することを認めている。この直線を皮膜厚さ零に外挿することにより得られる皮膜厚さ零に相当する電位は不働態化電位あるいは最大アノード電流の電位よりも数百 $\text{mV}$ 卑な電位になる。測定した皮膜厚は電位の減少に伴い外挿値よりも急激に減少する<sup>28,30,37,42)</sup>。このことは $E_p$ から $0\text{ V}$ の電位領域で異なった不働態化機構が存在することを示し、Frankenthal<sup>28)</sup>によりその機構について解釈がなされている。また、このことは低電位領域での皮膜はバルクの酸化物と異なるとする彼の示唆と矛盾しない。Bockris<sup>ら</sup><sup>35,36)</sup>は皮膜厚がこの電位領域で電位に依存しないとエリプソメーターの結果を説明した。

Frankenthal<sup>28)</sup>とBockris<sup>35,36)</sup>らは低い電位領域( $E < 0.0\text{ V}$ )での不働態化機構について調べた。短時間(1秒以下)の電流変化の測定からFrankenthal<sup>28)</sup>は不働態化電位で表面がわずかに $1\%$ 、皮膜で被覆されただけで電流が2オーダー減少することを示した。わずかな被覆率で不働態化がかなり起こることを説明するために、彼は金属表面は電気化学的に不均一であるとして不働態に関する優先溶解/優先吸着の機構を提出した。すなわち金属表面サイトは異なった吸着(あるいは反応)のエネルギーを有するから異なった速度で溶出し、不働態化の程度も異なる。彼はサイトの溶解および不働態化の相対速度はキンク>レッジ>テラスの順であると示唆した。このことについて理論と実験結果とが定量的に一致した。Bockris<sup>35,36)</sup>らは、キンクの濃度が速度論を考えるには低すぎること、および理論中に4つの調整可能な変数が入っていることのため、この理論を批判した。しかしFrankenthal<sup>28)</sup>が述べているようにキンク、レッジ、テラスは異なるサイトの一例にすぎず真の表面はもっと複雑である。この理論で最も重要な点は観察される電流と被覆率との関係を表面の不均一性を考慮して初めて説明することが可能となることである。調整可能な変数に関しては、系を換えることによりこれら変数の値を予測することができる。すなわち変数が系の物理的性質により

\*1 この電位は、電位設定後 $10^4\text{ sec}$ のうちに電流密度が $0.1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 以下になるもっとも卑な電位であると定義<sup>29)</sup>されている。

固定されている第2の系<sup>\*2</sup>について理論の検討を試みた結果、理論と実験との間により一致が観察された<sup>28)</sup>。最初、不働態化電位<sup>28)</sup>のみに適用された理論は他の電位にまで拡張された。理論と実験結果との比較から  $E_p$  と  $E_p + 0.2 \text{ V}$  の電位領域では初期不働態化反応を考慮する必要があり、最終的な定常状態は多重層皮膜によって達せられることがわかった。高電位領域では、もはやこの理論は使用できないが実験結果はバルクの酸化物が不働態化機構を考える上に必要であることを示している。

Bockris<sup>35,36)</sup> らは  $-0.4 \text{ V}$  から  $0.0 \text{ V}$  の電位領域では皮膜の厚さは一定であり、不働態化以前の皮膜、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に酸化されることにより不働態化が起きると考えた。彼らの結論はエリプソメーターと電気量の測定結果に基づいている。しかしエリプソメーターの結果の解釈には疑問<sup>32,33)</sup>が生ずる。また、カソード還元の結果にも誤りがあるように思われる。なぜなら定電位で還元する場合には、終点はエリプソメーターで決めているし、電位-時間曲線の第2波に関する定電流カソード還元データの低電流効率のため正しくない。皮膜が形成されない電位から不働態の電位に電位を迅速に変えた場合に、なぜ不働態が  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を經由して生じるのか明らかでない。

以上のことから、 $E < 0.0 \text{ V}$  の低不働態電位領域でさらに詳しい研究が必要である。硫酸溶液系と同様に、この電位領域では以下に示すように多くの解決しなければならない問題がある。

- (1) なぜ、低い電位領域では皮膜厚と電位との関係が高い電位で観察される直線性からずれるのか。
- (2) 不働態化過程は本当に可逆的吗。
- (3) 皮膜の組成や厚さおよび構造はどうか。
- (4) どんな機構で皮膜が生成し表面を不働態化するのか。
- (5) 皮膜が単位胞の厚さより薄ければ、この皮膜とバルクの酸化物との間にどのような関係が存在し、電位の増加に伴いどのように皮膜の変化が起きるのか。

$E > 0.0 \text{ V}$  では皮膜が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であると認め<sup>9,30)</sup>られている。 $0.0 \text{ V}$  の電位は低電位領域の上限であり、また、直線的な厚さと電位の関係が観察される電位領域の下限でもある。Moshtev<sup>34)</sup> はこの電位で容量と電位との関係が折れ曲ることを観察した。

$0 \text{ V}$  以上の電位で皮膜が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であるという点については一般的に一致するが、金属/皮膜の界面から皮膜/溶液の界面までの組成分布や皮膜の成長機構および皮膜内のイオンあるいは電子の移動機構に関しては従来の研

究は必ずしも一致しない。Kruger と Calvert<sup>39)</sup> は  $1 \text{ V}$  で皮膜成長の初期過程 ( $5 \sim 20 \text{ \AA}$ ) を検討し成長が時間の平方根に従う傾向を見出した。しかし彼らはこの過程の本質については検討しなかった。したがってこの電位領域で初期皮膜成長機構を検討し、初期皮膜成長に伴う不働態化の程度を理解するにはさらに研究がなされねばならない。

生成皮膜の成長過程(後期成長過程)に関する多くの研究が報告されている。Cohen と彼の共同研究者ら<sup>29,30,38,44,45)</sup>は次のように考えた。

(1) 皮膜は  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の二層構造を有し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の最外層は鉄が欠乏し、 $\text{Fe}^{3+}$  のいくらかは  $\text{Fe}^{6+}$  に酸化されている。

(2) 皮膜成長の速度則は(6)式で与えられる。

$$i = k \exp(bE - Q/B) \quad (6)$$

ここで  $E$  は電位、 $Q$  は皮膜厚、 $k$ ,  $b$  および  $B$  は定数である。この式は  $\text{Me}$  と  $\text{O}$  との場所の交換が一例同時に起きる場所-交換機構を示している。

(3) 皮膜内の電位勾配は小さく、皮膜の欠陥濃度に関連する主な電位降下は皮膜と溶液界面で生ずる。皮膜成長の速度は電位の関数であり電場の関数ではない。

Ord と共同研究者<sup>46,47)</sup> らは皮膜が上記と類似の2層構造から成ることおよび強電場機構により皮膜が成長し皮膜の両層に電位降下が生ずることを指摘した。

Kruger と Calvert<sup>39)</sup> は皮膜が電子伝導性の良い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の内層と電子伝導性のあまり良くない  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の外層から成り、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が電場を支えることが出来ると考えた。彼らの結果は対数成長速度則にも逆対数成長速度則にも適合する。対数則に乗ることは皮膜の成長が Sato と Cohen の場所交換機構<sup>38)</sup>により起きることを意味する。しかし Kruger と Calvert の結果は  $\log i$  と  $E$  との勾配が pH に依存するが、Sato と Cohen の結果は pH に依存していない。逆対数則はカチオンが皮膜中を移動するのを促進する高電場伝導機構を意味する。

Moshtev<sup>40)</sup> は Sato と Cohen<sup>38)</sup> の仕事を再検討し、いろいろな電流および電位での定常皮膜成長速度は場所交換機構<sup>38)</sup>よりも高電場伝導機構で説明できることを見出した。両者の仕事<sup>39,40)</sup>も非常に注意深くなされており、なぜ異なった結果が得られるのか筆者にはわからない。

Sato ら<sup>43)</sup>は皮膜が内層は無水の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、外層は水和酸化物層から成ると考えた。内層の皮膜の厚さは皮膜を横切る電場により主に決められている。外層の厚さは pH の関数であり、溶液の pH が減少するにつれて薄くなる。水和酸化物層の存在は皮膜中の水の観察に関する初期の報告<sup>42)</sup>からも予想される。

Okura と Hackerman<sup>48)</sup> はカソードパルスの実験から

\*2 最初の系は 2 N, 硫酸中 (pH=0) における  $\text{Fe}-24 \text{ Cr}^{26)}$  合金であり、第2の系はホウ砂緩衝溶液 (pH=8.4) 中での高純度鉄<sup>28)</sup>である。

不動態化電位以上の電位では酸素は皮膜と溶液界面に吸着し、被覆率は電位とともに増加することを結論した。このことは皮膜の最外層に関する Nagayama と Cohen の欠陥構造<sup>30)</sup>と一致するように筆者には思われるが、この欠陥構造は、Ogura や Hackerman らにより見出された酸素吸着が始まる電位よりもかなり高い電位で生ずる。

Lukac<sup>49)</sup> らは不動態皮膜の成長はいくつかの速度則に適合することを見出した。実験結果はいろんな機構で説明されるが、一つの機構だけでは整理がつかない。

$E > 1.1$  V の酸素発生電位領域で存在する皮膜の組成や性質についてはさらに研究する必要がある。Foley<sup>9)</sup> らは電子線回折の結果から、1.49 V では  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりむしろ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在することを見出した。この電位で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在するという疑問はすでに 2.1 節で討論されている。Sato<sup>42)</sup> らは不動態皮膜の厚さは 1.5 V まで電位とともに増加することを見出し、1.5 V 以上では皮膜が破壊されると仮定した。1.5 V までアノード分極した場合には、溶液中に Fe<sup>3+</sup> の存在が認められないことから彼らの結論は支持される。

皮膜成長速度および皮膜の伝導度の温度係数<sup>38,40,46,49-53)</sup>が測定されている。しかしこれらの結果から機構を十分に区別することは難しい。

以上討論された仕事の大部分は注意深くなされたものであるが実験結果やその説明には、まだ多くの相違が見られる。さらに理論および実験の両面からの研究、特に皮膜の半導体的性質や組成に関する研究が必要である。

### 2.3 他の環境

酸化物と塩化物の皮膜は鉄表面の直接酸化あるいは溶液からのアノード析出により鉄上に形成される。前者の例は前節で討論された不動態皮膜である。後者の例は Cohen と共同研究者<sup>45,54)</sup>らの研究の中に見られる。後者の皮膜は金属の腐食をある程度抑えるが、この節では考慮しないことにする。不動態皮膜の組成や性質に及ぼすハロゲンイオンの影響は Kruger<sup>55)</sup> によって報告されているので、ここでは省略する。

2.2 節で述べたようにホウ砂緩衝溶液中の鉄の不動態化電位は (4) 式 (硫酸溶液中の不動態化に関しては成立する) から求められない。Freiman と Kolotykin<sup>56)</sup> は種々のアニオンおよびその混合物を含む溶液中で鉄の不動態化を研究した。ホウ砂と硫酸を含む混合溶液中で彼らは二つのアノード電流の極大と二つの不動態化過程を見出した。すなわち、より卑な電位で観察される溶解と不動態化はホウ砂系での挙動と一致し、より貴な電位で観察される溶解と不動態化は硫酸系での挙動と一致する。彼らは硝酸イオンや酢酸イオンおよび過塩素酸イオンの効果も研究した。これらの結果から不動態化過程は

単に鉄と水との電気化学的反応だけでなくアニオンもこの反応に関与しているように思われる。しかしアニオンが皮膜中に存在するのか、あるいは全反応過程に単に中間体としての役目をするのかは明らかではない。また、不動態化電位とアニオン活量との関係も明らかではない。

残念ではあるがアニオンの種類や活量を変えないで溶液の pH 効果を広範囲にわたり調べることは不可能である。Foley<sup>9)</sup> らは電子線回折の研究から硫酸中やホウ砂緩衝溶液中 および水酸化ナトリウム溶液中で同じ酸化皮膜、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が鉄上に存在することを見出した。しかし彼らの研究からはアニオンやプロトンおよび水のような皮膜中の微量成分を検出することはできなかった。Yolken<sup>57)</sup> らはホウ砂緩衝溶液中で鉄上に形成される不動態皮膜中に水素が存在することを見出した。水素は、たぶん結合水や水和酸化物、FeOOH の一部あるいは  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスピネル格子の一部として存在するであろう。後者については Bloom と Goldenberg<sup>11)</sup> により示唆され、Yolken らによって支持されている。しかし Sato と共同研究者<sup>42,43)</sup>は無水酸化物の内層の上に水酸化物の外層が存在すると考えた。彼らは外層の厚さは pH の関数であり、pH が減少するにつれて薄くなると報告している。pH やアニオンの効果および皮膜中の水素の分布や結合状態についてさらに研究が必要である。不銹鋼に関するこの分野での研究は Okamoto<sup>73)</sup> によってなされており、3 節で討論する予定である。

リン酸溶液<sup>58,59)</sup>クロレート溶液<sup>60)</sup>およびタンクステン酸溶液中<sup>61)</sup>での鉄の不動態化に関する研究も報告されている。とくにいずれの場合にも、アニオンは不動態化過程に皮膜内に入り皮膜の一部として存在している。

## 3. 合金の不動態化

合金の不動態に関しては、アノード分極曲線の型や、不動態化電位および不動態化に要する臨界電流密度、さらに不動態化に及ぼす合金組成の効果を調べた多くの報告がある。しかし、これらの結果は不動態化機構や皮膜の組成および構造あるいは皮膜の物理的、化学的な性質を理解するにはあまり重要な寄与をしていない。

### 3.1 不動態化機構

Oliver<sup>62)</sup> は硫酸中で鉄-クロム合金 (Cr 含量 0% から 18% まで) のアノード分極曲線を測定した。彼は Fe-18Cr 合金を不動態化するには 8 mC/cm<sup>2</sup> 必要であり、皮膜厚は 20 Å であると報告した。King と Uhlig<sup>63)</sup> は Kolotykin<sup>64)</sup> と同じく吸着酸素層が鉄-クロム合金を不動態化すると考えた。Aronowitz と Hackerman<sup>65)</sup> は皮膜が酸素の単分子吸着層から成り、この吸着層をカチオンが通過することにより無定形酸化物が作られると考え

た。また, Uhlig<sup>66,67)</sup> は不動態に関して類似の機構を仮定している。しかし以上の研究は不動態化機構や不動態皮膜の組成および厚さに及ぼす電位の影響を考慮していない。Frankenthal<sup>26-28)</sup> は電位の影響を検討し、皮膜の厚さや組成および電気化学的性質は電位に依存すると結論した。彼は硫酸溶液中の Fe-24Cr 合金の完全な不動態化が、不動態化電位<sup>\*3</sup>で単分子層の吸着皮膜により起きることを見出した。この皮膜は可逆的に生成し消滅する。 $E_p < E < E_p + 0.2 \text{ V}$  の電位領域では単分子層は完全な不動態化を引き起こすが、最終的な定常状態は不可逆的に生成した還元困難な厚い皮膜により達せられる。 $E_p + 0.2 \text{ V}$  以上の電位では不可逆的に生成した皮膜のみがかなりの程度の不動態化を引き起こす。短時間 ( $10^{-2} \sim 10^0 \text{ sec}$ ) の電流変化の測定から、不動態に関する優先溶解/優先吸着の機構<sup>26,27)</sup> (2.2 節参照) の正当性が立証された。低電位領域でのフェライト系およびオーステナイト系不銹鋼の不動態化の速度論的研究はあまりやられていない。

ホウ砂緩衝溶液中での Fe-10Ni や Fe-10Cr および Fe-10Ni-10Cr に関しては、不動態皮膜の定常成長や皮膜の厚さが、Goswami や Staehle<sup>41)</sup> により調べられている。彼らのデータは逆対数則に乗るように思われるが機構を明らかにするには、さらに研究する必要がある。Bulman と Tsung<sup>69,70)</sup> は 316 のオーステナイト系不銹鋼の不動態化挙動を通電電流量とエリブソメトリーを用いて研究した。彼らは皮膜の成長が対数則に乗ることから場所交換機構を提案した。しかし彼らは、不動態化過程に流れた電流量はすべて皮膜の生成に使われると仮定しているし、また、活性化処理<sup>26,68)</sup>により皮膜のない表面が得られると述べている。したがって彼らの結果は疑わしいように筆者には思われる。

### 3.2 組成と構造

McBee と Kruger<sup>71)</sup> は電子線回折により組成の異なる鉄-クロム合金皮膜の構造を調べた。Cr 含量が増加するにつれて皮膜は下地とエピタクシャルな関係を保持することが一般に困難になる。低 Cr 成分の合金では酸化物皮膜の回折図はスピネル構造によく適合するが、高 Cr 成分の合金では回折図を示さない。彼らは Cr 成分が増加するにつれて皮膜が無定形になると結論した。Holliday と Frankenthal<sup>72)</sup> は軟 X 線分光法を用いて同じ合金の皮膜組成を調べた。彼らの結果は皮膜中の Cr の相対含量が Cr 12% のところで、急激に増加することを示している。

岡本と共同研究者<sup>73)</sup>は 304 不銹鋼の不動態皮膜の構造や組成および厚さについて、電気化学的方法や赤外分光

法、トレーサー技術、エリブソメーターおよび X 線電子分光法を用いて研究を行なった。彼らは皮膜の性質が低い電位と高い電位では異なり、皮膜の性質が変化する電位は 0.2 V 付近であると結論した。皮膜組成に関する数多くの変化はこの電位付近で起こる。たとえば  $\text{SO}_4^{2-}$  は高い電位で作られた皮膜中には検出されるが低い電位では検出されない。低い電位で作られた皮膜の含水量は高い電位で作られた皮膜に比べて非常に多い。皮膜中の Cr および Ni の相対含量は 0.2 V 付近の電位で極大となる。

最近、合金の不動態皮膜の厚さ方向の組成分布が X 線光電子分光法 (ESCA) やオージェ電子分光法 (AES)<sup>74-76)</sup> により測定されている。重要な結果がこれらの研究から出てくるように思われる。しかし定量分析用の検量線を作るには皮膜の成分である個々の元素の相対感度を知る必要があるし、また、皮膜を削る際には成分元素の優先剝離の危険性があり注意を要する。

$\text{pH} < 1$ <sup>77)</sup> の溶液中では、いかなる既知のクロム酸化物も安定に存在しないが、金属クロムは  $\text{pH} = 0$  の硫酸中で不動態化する。したがって高酸性溶液中でクロムの不動態化を引き起こす未知の Cr-O 種や未知の構造と熱力学的性質を有するクロム化合物が存在するように思われる。筆者は不銹鋼や鉄-クロム合金 (Cr > 12%) が少なくとも不動態化電位付近の電位で、このような皮膜の生成により不動態化すると主張したい。

不銹鋼中に含まれるモリブデンが孔食や間隙腐食の感受性を抑えることが良く知られている。Hoar<sup>25)</sup> はモリブデンが金属とより卑な鉄酸化物との間に“酸性”の酸化物を形成するか、あるいは鉄酸化物をより安定なガラス状態の構造へと変えるのではないかと示唆した。316 不銹鋼の不動態皮膜の最近の AES 分析結果<sup>75)</sup>は皮膜中にモリブデンの濃縮がないことを示している。さらに皮膜の組成や性質に及ぼすモリブデン含量の影響に関する研究が必要である。また、良い耐食性を有する Si を含んだ鋼についても類似の研究がなされるべきである。

### 3.3 電子的性質

不銹鋼表面皮膜の電子的および半導体的性質は Makrides<sup>78)</sup> や Bianchi と共同研究者<sup>79,80)</sup>により調べられている。Makrides は不動態化した Fe-13Cr 合金上で  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の酸化還元反応を研究した。彼はカソード反応は皮膜により抑制されないがアノード反応は抑制されることを認めた。また、彼は電極と溶液間の電位降下は大部分皮膜中で起きると考えた。Bianchi らは比較的高い温度 ( $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ) で空気酸化により生じた皮膜について研究を行なった。彼らが皮膜上での酸化還元反応を研究することによって皮膜の半導体的性質を調べたことは注目すべきことである。

\*3 彼の報文<sup>26,27,68)</sup>では活性化電位と呼んでいる。

不動態化機構および不動態皮膜の性質に及ぼす合金組成の影響について系統だった研究がなされていないことは明らかである。不銹鋼やクロム鋼について多くの研究がなされているが、いまだに“なぜ12%以上のクロムを含んだ鋼がさびないか”という問題に答えていない。不動態化現象を電気化学的に調べるほかに、次のような研究も必要である。

(1) 合金組成および皮膜組成と不動態化速度および不動態皮膜の安定性ととの関係を調べる。

(2) 金属表面層の電子構造を調べ、この構造がどのように不動態化反応に影響するかを調べる。

(3) 不動態化過程や不動態皮膜の安定性に影響を及ぼす水や水素およびアニオンを含む環境の役割について調べる。

#### 4. 酸化物の性質

不動態に関与すると考えられる酸化物の化学的および構造的な性質の他に電気化学的な性質について前節で討論した。皮膜に関する化学の重要性は Hoar<sup>251</sup> によって強調されている。彼は酸化物の相対的な“酸性度”と“塩基性度”についての重要性や構造の重要性について討論した。後者の一例として彼はガラス状態や無定形の皮膜が結晶性のものより耐食性の良いことを示唆した。Fehlner と Mott<sup>21</sup> は金属の酸化について類似の示唆を行なった。しかし Staehle<sup>22</sup> は鉄およびニッケル酸化物の化学的および電気化学的性質に関する評論の中で構造の重要性については疑問をいっている。

鉄酸化物の化学的性質<sup>22</sup>については、かなり知られているが混合酸化物については、ほとんどわかっていない。

Staehle<sup>22, 23</sup> は最近、酸化物やその混合物の溶解を研究したが、固溶体酸化物については行っていない。したがって酸化物や固溶体酸化物の安定性や溶解の速度論に関する研究が必要である。

不動態皮膜の成長に適用可能な速度則について従来の研究が一致しないことは、薄い皮膜のイオンおよび電子伝導に関する研究が必要であることを暗示している。不動態に及ぼす粒界や欠陥、不純物および電場の影響はどうか。皮膜中に空間電荷層があるのか。もしあるとすれば、それは皮膜の成長速度や性質にどのような影響<sup>24</sup>を及ぼすのか。あるいは Wagner により示唆されるように少なくとも皮膜中に空間電荷層はないのか。最後に、バルクの酸化物からの研究結果は金属や合金上の薄い不動態皮膜にどのように適用することが可能であるか。

#### 文 献

- 1) F. Flade: *Z. physik. Chem.*, **76**, 513 (1911).
- 2) K. J. Vetter: *Z. Electrochem.*, **58**, 230 (1954).
- 3) K. G. Weil: *Z. Elektrochem.*, **59**, 711 (1955).
- 4) K. J. Vetter: *Z. Elektrochem.*, **62**, 642 (1958).
- 5) K. J. Vetter & F. Gorn: *Werks. Korr.*, **21**, 703 (1970).
- 6) K. J. Vetter & F. Gorn: *Z. physik. Chem. N.F.*, **86**, 113 (1973).
- 7) K. J. Vetter: *Electrochim. Acta*, **16**, 1923 (1971).
- 8) J. L. Ord & J. H. Bartlett: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 160 (1965).
- 9) C. L. Foley, J. Kruger & C. J. Bechtoldt: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 994 (1967).
- 10) C. Wagner: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **77**, 1090 (1973).
- 11) M. C. Bloom & L. Goldenberg: *Corr. Sci.*, **5**, 623 (1965).
- 12) A. C. Makrides: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 392 (1964).
- 13) K. J. Vetter: “Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects,” Chap. 6, English Language Edition, Academic Press, New York (1967).
- 14) K. Schwabe: *Werks. Korr.*, **18**, 961 (1967).
- 15) U. Ebersbach, K. Schwabe & K. Ritter: *Electrochim. Acta*, **12**, 927 (1967).
- 16) G. Kreysa, U. Ebersbach & K. Schwabe: *Electrochim. Acta*, **16**, 1489 (1971).
- 17) A. Hickling: *Electrochim. Acta*, **18**, 635 (1973).
- 18) G. Herbsleb & H. J. Engell: *Z. Elektrochem.*, **65**, 881 (1961).
- 19) K. E. Heusler: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **72**, 1197 (1968).
- 20) J. Osterwald: *Z. Elektrochem.*, **66**, 401 (1962).
- 21) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, J. C. Lestrade & H. Takenouti: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1632 (1972).
- 22) H. H. Uhlig: *Corr. Sci.*, **7**, 325 (1967).
- 23) N. Hackerman: *Z. Elektrochem.*, **62**, 632 (1958).
- 24) T. P. Hoar: *Corr. Sci.*, **7**, 341 (1967).
- 25) T. P. Hoar: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 17C (1970).
- 26) R. P. Frankenthal: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 580 (1969).
- 27) R. P. Frankenthal: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1646 (1969).
- 28) R. P. Frankenthal: *Electrochim. Acta*, **16**, 1845 (1971).
- 29) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 670 (1963).
- 30) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).
- 31) H. Wroblowa, V. Brusica & J. O'M. Bockris: *J. Phys. Chem.*, **75**, 2823 (1971).
- 32) J. D. E. McIntyre & W. F. Peck, Jr.: Proc. Symp. Electrocatalysis, p. 212, Ed. by M. W. Breiter, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey (1974).
- 33) B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska & L. H.

- Labiberté: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1596 (1974).
- 34) R. V. Moshtev: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **72**, 452 (1968).
- 35) J. O'M. Bockris, M. Genshaw & V. Brusic: Optical Studies of Adsorbed Layers at Interfaces, Symp. Faraday Soc., No. 4, p. 177 (1970).
- 36) J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic & H. Wroblowa: *Electrochim. Acta*, **16**, 1859 (1971).
- 37) N. Sato & K. Kudo: *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1971).
- 38) N. Sato & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964).
- 39) J. Kruger & J. P. Calvert: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 43 (1967).
- 40) R. V. Moshtev: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **71**, 1079 (1967).
- 41) K. N. Goswami & R. W. Staehle: *Electrochim. Acta*, **16**, 1895 (1971).
- 42) N. Sato, K. Kudo & T. Noda: *Electrochim. Acta*, **16**, 1909 (1971).
- 43) N. Sato, T. Noda & K. Kudo: *Electrochim. Acta*, **19**, 471 (1974).
- 44) N. Sato & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 519 (1964).
- 45) M. Cohen & K. Hashimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 42 (1974).
- 46) J. L. Ord: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 213 (1966).
- 47) F. C. Ho & J. L. Ord: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 139 (1972).
- 48) K. Ogura & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1638 (1973).
- 49) C. Lukac, J. B. Lumsden, Z. Szklarska-Smialowska & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, to be submitted.
- 50) R. V. Moshtev: *Electrochim. Acta*, **15**, 657 (1970).
- 51) N. Sato: *Electrochim. Acta*, **16**, 659 (1971).
- 52) R. V. Moshtev: *Electrochim. Acta*, **17**, 2401 (1972).
- 53) R. V. Moshtev: *Electrochim. Acta*, **16**, 2039 (1971).
- 54) V. Markovac & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 674 (1967).
- 55) J. Kruger: Chemical Breakdown of Passivating Film, this Symposium.
- 56) L. I. Freiman & Ya. M. Kolotyrlin: *Prot. Metals*, **5**, 113 (1969).
- 57) H. T. Yolken, J. Kruger & J. P. Calvert: *Corr. Sci.*, **8**, 103 (1968).
- 58) Ya. M. Kolotyrlin, Yu. A. Popov & A. A. Vasilev: *Sov. Electrochem.*, **9**, 1748 (1973).
- 59) Z. Szklarska-Smialowska & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1393 (1974).
- 60) Z. Szklarska-Smialowska & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1146 (1974).
- 61) C. Lukac, S. Smialowska, J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, submitted.
- 62) R. Olivier: "Passiviteit van Ijzer en Ijzer-Chroom Legeringen," Dissertation Leiden, 1955; Proc. Sixth Meeting CITCE, 1954, Butterworths Scientific Publications, London, p. 314.
- 63) P. F. King & H. H. Uhlig: *J. Phys. Chem.*, **63**, 2026 (1959).
- 64) Y. M. Kolotyrlin: *Z. Electrochem.*, **62**, 664 (1958).
- 65) G. Aronowitz & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 633 (1963).
- 66) H. H. Uhlig: *Corr. Sci.*, **7**, 325 (1967).
- 67) H. H. Uhlig: *Electrochim. Acta*, **16**, 1939 (1971).
- 68) R. P. Frankenthal: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 542 (1967).
- 69) G. M. Bulman & A. C. C. Tseung: *Corr. Sci.*, **12**, 415 (1972).
- 70) G. M. Bulman & A. C. C. Tseung: *Corr. Sci.*, **13**, 531 (1973).
- 71) C. L. McBee & J. Kruger: *Electrochim. Acta*, **17**, 1337 (1972).
- 72) J. E. Holliday & R. P. Frankenthal: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1190 (1972).
- 73) G. Okamoto: *Corr. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 74) N. Takahashi & K. Okada: *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**, 1580 (1972).
- 75) J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *Scripta Met.*, **6**, 1205 (1972).
- 76) J. P. Coad & J. G. Cunningham: *J. Electron Spectr.*, **3**, 435 (1974).
- 77) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," pp. 256-271, English Edition, Pergamon Press, Oxford (1966).
- 78) A. C. Makrides: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 400 (1964).
- 79) G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza & S. Torchio: *Corr. Sci.*, **12**, 495 (1972).
- 80) G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza & S. Torchio: "Localized Corrosion," Ed. by R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger & A. Agrawal, p. 399, NACE, Houston, Texas (1974).
- 81) F. P. Fehlner & N. F. Mott: *Oxid. Metals*, **2**, 59 (1970).
- 82) R. W. Staehle: "Fundamental Studies of Dissolution and Passivity of Alloys and Compounds," Progress Report, ONR Contract #N00014-A-0232-0006, February 28, 1971.
- 83) R. W. Staehle & J. B. Lumsden: Fundamental Studies of Dissolution and Passivity of Alloys and Compounds, U.S. Govt. Report, AD-770858, November, 1973.
- 84) A. T. Fromhold, Jr. & J. Kruger: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 722 (1973).