

【不動態化現象】

不動態(passivity)とは、金属が電気化学列(emfseries)では卑ないちにあるにも関わらず、非常に遅い速度で腐食する金属の状態をいう。Cr、Al、Ni、Ti、ステンレス鋼などの多くの有用な構造金属材料の耐食性の根底となっている性質である。わずかなアノード電流によって、大きく分極する金属、すなわち卑（活性）な金属またはそのような金属を含む合金が、電気化学的にかなり貴な金属の挙動に近づく場合、その金属は不動態化していると称する。腐食生成物（酸化皮膜）が保護性を有するようになり耐食性が付与される。ステンレス鋼、Ti、Al、この中でもステンレス鋼は特に極薄の不動態皮膜によって耐食性が安定に維持される。酸化剤例えば硝酸などによるステンレス鋼（12%以上のCrを含有する）の不動態化現象は、酸化剤の作用（電子を吸い取る）で、目に見えない透明な厚み 1~3nm の水和オキシ水酸化クロム（他の元素の濃縮はない）が合金表面上に形成される現象である。したがって、酸化力のない環境では不動態皮膜は生成されない。図 2.21 に 1NH₂SO₄ 中でのステンレス鋼の典型的なアノード分極曲線と形態ごとの腐食領域を示す。平衡電位から電位を上昇させていくと、初めに電流は増加するが、ある電位を越えると電流は急激に減少する。電流の低い状態は一定の電位域で持続し、その後再び上昇する。初めの電流が上昇する電位域を「活性態域」、電流が低い値に保持される電位域を「不動態域」、そして再び増加する電位域を「過不動態域」と呼ぶ。この不動態域で保護性に富む、数 nm の不動態酸化皮膜が生成される。Cr の増加とともに、不動態域の拡大及び活性態域における最大電流密度（不動態化臨界電流）の低下がみられる。Cr 以外に不動態皮膜を強化する合金元素として、Ni、Mo、Cu、N、Si、がある。なかでもNとMoは最も優れた働きをし、皮膜の強化だけでなく、再不動態化を強力に促進する。既に述べたように、不動態皮膜はハロゲンイオンの存在、pH の低下、温度の上昇などにより破壊されやすくなる。ハロゲンイオンが局所的に不動態皮膜中の酸素や水酸基と置換して反応速度を増し、保護性を失うからである。

[参考文献 防錆・防食技術総覧：(株)産業技術サービスセンター]