



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	クロム酸-クロム酸塩溶液中の不働態鉄の表面状態
Author(s)	永山, 政一; Nagayama, Masaichi; 川村, 静夫 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 35, 483-493
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40750">https://hdl.handle.net/2115/40750</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_483-494.pdf



# クロム酸-クロム酸塩溶液中の 不働態鉄の表面状態

永山 政一  
川村 静夫  
大竹 好美

## The Surface State of Passive Iron in Chromic Acid-Chromate Solutions.

Masaichi NAGAYAMA  
Shizuo KAWAMURA  
Yoshimi OTAKE

### Abstract

The anodic polarization curves and the dissolution rates of passive iron at static potentials were measured in chromic acid-chromate solutions of various pHs between 1.24 and 8.74. The polarization curves for pH values lower than 3 were vary similar to those of iron-chromium alloys obtained in acid solutions not including chromate ion. They are characterized by the existence of a first current break at potential  $E_b$  (0.9 V vs. S. C. E.), a second break at  $E_0$  due to oxygen evolution and a region of constant current extending between them. The dissolution rate of passive iron observed at static potentials (below  $E_b$ ) is much smaller than that obtained above  $E_b$ . These facts are explained by the concept that chromic oxide in the passive film begins to dissolve as chromate ion when the potential approaches  $E_b$  and it is almost completely replaced by  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the potential region above  $E_b$ . Change of the anodic polarization characteristics with the rise of pH is interpreted as being due to the decrease in the Cr-content of the film and to the lowering of the potential  $E_0$ . The conclusions described above were checked by the colorimetric determination of Cr in the passive film by the use of an electrochemical technique.

### 目 次

I 緒 言 .....	2
II 実験方法 .....	2
(1) 試料および溶液 .....	2
(2) 分極曲線の測定 .....	3
(3) 鉄溶解電流の測定 .....	3
III 実験結果 .....	3
(1) 鉄溶解速度に対する pH の影響 .....	3
(2) 分極曲線に対する pH の影響 .....	5

IV 考 察 .....	6
V 分析化学的検討 .....	8
(1) 分析 方 法 .....	9
(2) 電位と皮膜 Cr 含量との関係 .....	9
VI 総 括 .....	10

## I. 緒 言

クロム酸塩は中性水溶液中の Fe の腐蝕抑制剤の代表的なものであり、また最近では種々の金属の表面処理剤としても盛んに用いられるようになった。クロム酸塩の抑制作用は、Fe 表面にいわゆる不働態皮膜を生じ下地の金属を腐蝕環境から保護することにある。生成した不働態皮膜の実態は未だ十分に明らかではないので多数の人々によって研究が続けられている。たとえば、Hoar & Evans<sup>1)</sup> はクロム酸塩溶液中に長時間浸漬した Fe 試料の皮膜をヨード・メタノール法によって剥離し、これに少量の Cr<sup>3+</sup> 化合物が含まれていることを示した。Cohen & Beck<sup>2)</sup> および Brasher & Kingsbury<sup>3)</sup> は最近これを追試して同様の結果を報告している。Powers & Hackerman<sup>4)</sup> および Brasher & Stove<sup>5)</sup> は、放射性 Cr<sup>51</sup> を含むクロム酸塩溶液中において Fe がかなりの程度の Cr をその表面に保持し、これが水洗滌によって除去しにくいことを述べた。飯高・三宅・飯盛<sup>6)</sup> および Mayne & Pryor<sup>7)</sup> は電子廻折法によって皮膜を調べ、これが主として  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを示した。その際 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在は確認できなかったが、Pryor は Cr<sup>3+</sup> 化合物がもし存在しているとしても、その含量が 10% 以上でなければ検出しえないことを指摘している。このようにして、多くの研究者はクロム酸塩溶液中の Fe の不働態化機構に関し Evans 等の提出した皮膜説、すなわち  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成皮膜の不溶性に帰しているが、これに対して Uhlig<sup>8),9)</sup>、Cartledge<sup>10)</sup> 等はこれと全く異なる概念、すなわち吸着説を提案し、不働態はクロム酸イオンまたは酸素の単分子吸着によるものと考えている。何れにせよ生成する不働態皮膜は極めて薄いので、両者の説を簡単に検証することは難しい。これに関し、Tronstad<sup>11)</sup> は偏光を用いる光学的な方法により、また岡本・永山・三谷<sup>12)</sup> は交流周波数解析法により何れも数 10 Å 程度の厚さを推定している。この結果は、前者の説にとって有利であろう。

本研究は、クロム酸塩溶液中の Fe のアノード分極挙動を調べることによって、Fe 不働態の表面構造並びにその機能を推定しようとしたものである。

## II. 実 験 方 法

### (I) 試 料

0.1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> と 0.1 M H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液を混合し、pH 1.2~8.7 の範囲において種々の pH の溶液を調整してこれを試験溶液とした。Fe 試料としては、熔融処理したカルボニル純鉄の板（見かけの面積 10 cm<sup>2</sup>）を使用した。これは、先ず % 番のエメリー紙で磨き、0.5 mmφ の Pt リード

線を上部に点熔接する。Pt線をガラス管に封じたのち、Fe試料を20% HNO<sub>3</sub>溶液でエッチし、これをさらに濃 HNO<sub>3</sub>溶液中で不働態化する。次いでこれを手早く水洗した後、クロム酸塩溶液(各試料溶液と同一組成)に温室で約1週間浸漬保存する。

### (2) 分極曲線の測定

使用した電解槽は、容量200 ml、これに150 mlの試料溶液を入れる。不働態 Fe 試料をこれに挿入し、Ptを対極として電解する。試料極の電位は飽和甘汞極に照会して測定するが、その際溶液が KCl 溶液によって汚染されないように塩橋には試料溶液を満しておく。試料のアノード分極-電流曲線は、電子管式定電位電解装置(最大電流 ± 100 mA, 安定度 ± 2 mV/day)を使用し、種々の一定電位における定常電流値を測定して求める<sup>13)</sup>。その際、Ptカソードは試料溶液と接触しており、その表面で  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  の反応が生起する恐れがあるので、予備の塩橋を介して外部予備分極回路より適当なアノード電流を重畳して、この反応を防止する。実験はすべて空気にさらした条件で行なったが、クロム酸塩はその実験濃度(0.1 M)において充分大きな酸化力を有するので、酸素が溶存していてもその酸化力の影響は殆んどないものと思われる。

### (3) 鉄溶解電流の測定

自然浸漬およびアノード分極を与えた状態において、Fe<sup>3+</sup>イオン溶出速度を測定し、Faraday 則によってこれを  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  反応の電流に換算した。クロム酸塩液液中に含まれる Fe<sup>3+</sup>イオンの定量は次のようである<sup>14)</sup>。

150 mlの試料溶液に対し順次1 mlの HCl 溶液(1:1)と1 mlの KMnO<sub>4</sub> 溶液(0.5%)を加え、存在する Cr<sup>3+</sup>を CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に変化させる。次に充分量のアンモニヤを加えて Fe(OH)<sub>3</sub>の沈澱を完成させてから、エタノール1 mlを加え沸点近傍に保持して MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 沈澱を充分凝集させる。MnO<sub>2</sub> 沈澱は微量の Fe(OH)<sub>3</sub>のコレクターとして働くのである。全沈澱を濾別し、濾紙上でこれを水およびアセトンで洗う。次に5 mlのチオシアン酸塩試薬(1.5 M KCNS 100 ml + 1:1 HCl 40 ml + acetone 250 ml + H<sub>2</sub>O 100 ml)を少量ずつ加え沈澱を完全に溶かし、これと洗液とを10 mlのメスフラスコに集め、濾紙をさらに試薬で洗滌して液がフラスコの標線まで来るようにする。比色は日立製光電分光光度計により、480 mμの波長で行なった。予備実験の結果、クロム酸塩溶液より上記の方法による Fe<sup>3+</sup>の分離は極めて完全であり、充分満足すべき結果を得た。

## III. 実験結果

### (1) 鉄溶解速度に対する pH の影響

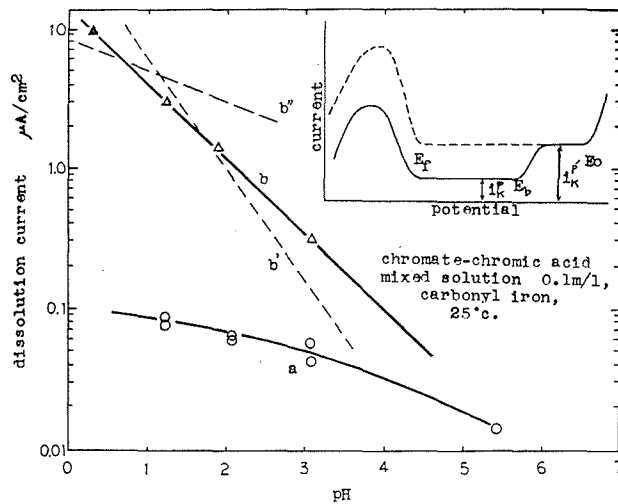
自然浸漬の状態における鉄溶解電流と pH との関係を表1に示す。試料の電位は与えられた実験溶液の pH 値に対応して種々の値をとっているが、実験時間中全く変動しなかったため試料の表面状態はそれぞれ充分定常状態にあったものと判断される。Franck & Weil<sup>15)</sup>

**Table 1.** Relation between pH of chromate solution and dissolution rate of passive specimen.

pH	Time (hr)	Dissolution rate (mg/cm <sup>2</sup> . per hr)	Dissolution current (μA/cm <sup>2</sup> )	Potential volt (vs. S. C. E.)
1.24	65	$9.16 \times 10^{-5}$	0.088	+0.745
1.24	63	$8.09 \times 10^{-5}$	0.078	+0.765
2.09	65	$6.41 \times 10^{-5}$	0.066	+0.625
2.09	63	$6.35 \times 10^{-5}$	0.060	+0.629
3.09	65	$5.04 \times 10^{-5}$	0.048	+0.538
3.09	63	$6.03 \times 10^{-5}$	0.058	+0.570
5.43	63	$1.43 \times 10^{-5}$	0.014	+0.363

0.1 M, 25°C, aerated condition.

の提出した基礎的概念によれば、この溶解電流 (Fe→Fe<sup>3+</sup> 反応の電流) はいわゆる不動態皮膜保持電流  $i_k^p$  に相当し、不動態化電位  $E_f$  より酸素発生電位  $E_0$  に至るかなりの幅の広い電位域に互ってほぼ一定の値を有する。自然浸漬状態において生起している表面反応は Fe→Fe<sup>3+</sup>+3e (アノード反応) および Cr<sup>6+</sup>+3e→Cr<sup>3+</sup> (カソード反応) であり、生成した Cr<sup>3+</sup> は一部 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として不動態皮膜の形成にあずかるものと考えられる。Table 1 に明らかなように溶解速度  $i_k^p$  は pH の増大と共にほぼ直線的に減少し、



- a, o—spontaneous dissolution current of iron in chromate solutions  
 $i_k^p = 0.0981 - 0.0166\text{pH} \quad (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$   
 b, Δ—dissolution current of iron in chromate solutions in the potential range from  $E_f$  to  $E_0$   
 $\log i_k^p = -3.89 - 0.558\text{pH} \quad (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$   
 ▲—dissolution current of iron in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution in the potential range from  $E_f$  to  $E_0$   
 b, b'—relation between  $i_k$  and pH obtained by Vetter and Weil for passive iron electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> buffer solutions, respectively

**Fig. 1.** Effect of pH on the dissolution current of passive iron in the two potential regions above and below  $E_0$ .

$$i_k^p = 0.098 - 0.017 \text{ pH } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$$

の関係が成立する。

この  $i_k^p$  の値は、Fig. 1 に示したように、クロム酸塩を含まない他種の溶液（例えば  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液<sup>16),17)</sup> と比べると、著しく小さな値を有する。またクロム酸塩溶液の pH を極めて小さな値に外挿したときに予想される  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  という値は、Olivier<sup>18)</sup> が 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中の 10% Cr-Fe 合金に対して得た値と同程度である (Fig. 2)。

## (2) 分極曲線に対する pH の影響

クロム酸塩溶液中において、自然浸漬電位から酸素発生電位に互ってアノード分極曲線を

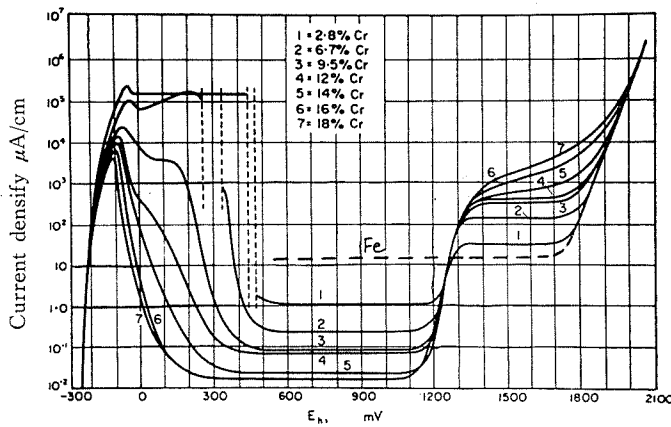


Fig. 2. Anodic polarization curves of Fe-Cr alloys obtained in 10 per cent sulphuric acid solution (by R. Olivier).

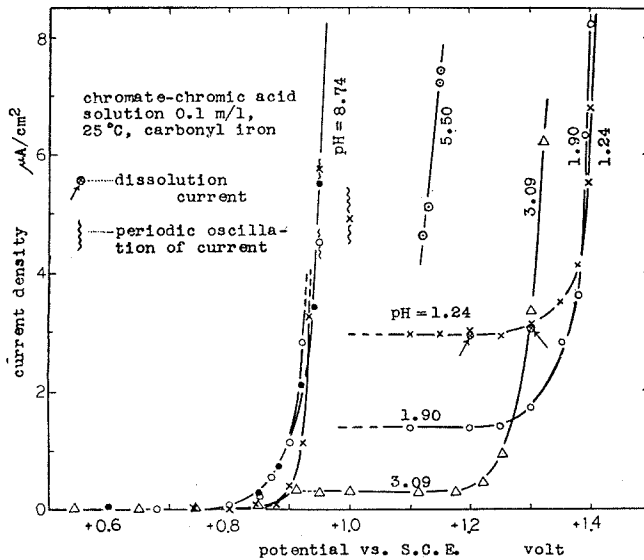


Fig. 3. Effect of pH on the anodic polarization curve of passive iron in chromic acid-chromate solutions.

求め、これに対する pH の影響を調べた (Fig. 3)。どの pH についてもほぼ 0.9 volt (vs. S. C. E.) のところで急激な電流の立上りが認められる。以下この電位を  $E_0$  と呼ぶことにする。pH=1~3 の場合 0.9~1.0 volt の範囲において周期的に変動する不安定な電流 (Fig. 3 中に波型の線で示す) が現われるが、電位をさらに上げると減少して定常値  $i_k'$  (Fig. 2 参照) に落ち着く。 $i_k'$  の値は 1.0 volt より酸素発生電位まで電位に無関係に一定である。

溶液中の  $Fe^{+++}$  含量の分析を行なったところ、この電流は  $Fe \rightarrow Fe^{+++}$  の溶解電流に対応するものであることが判った (Fig. 3 ⊗ ←印)。 $i_k'$  は pH 増大と共に減少し、大凡

$$\log i_k' = 1.11 - 0.558 \text{ pH } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$$

なる関係に従う。

上述の分極曲線に現われる酸素発生電位  $E_0$  は pH の関数であって pH 増大と共に卑電位の方向に変化し、溶液の pH が 8 程度になると前述の 'break' の起った電位  $E_0 = 0.9$  volt の領域に一致してくる (Fig. 3)。このような事実および  $i_k'$  の値が pH 増大と共に著しく小さくなることから、電流  $i_k'$  のプラトーは pH 3 以下では殆んど認められなくなる。 $E_0$  と pH との関係例えば電流  $5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  のところで求めると、Fig. 4 のようになり、

$$dE/d\text{pH} = 0.059 \text{ volt}$$

この関係は多数の金属の酸素過電圧の測定において報告されたものと一致している。

#### IV. 考 察

上述の実験結果にみられる最も顕著な事実は、アノード分極曲線において電流の急激な上昇の起る一つの特性電位  $E_0$  が見出されたことである。この電位の特徴は、殆んど pH に無関係に一定の値 (+0.9 volt) をとり、また Fe-クロム酸系の場合にのみ現われることである。通常の水溶液中で Fe の分極測定を行なっても、このような電位の存在は認められない。

しかし、Fe-Cr 合金の場合には、通常の溶液すなわちクロム酸塩イオンを含まない溶液中でも、上述の Fe-クロム酸溶液の場合と類似した分極特性を示すことが知られている (Fig. 2)。すなわち、Fe-Cr の合金の限界特性電位は上述の  $E_0$  の値に殆んど一致し<sup>19)</sup>、しかも pH によって変化しないのである<sup>20)</sup>。多くの研究者の調べたところによれば、 $E_0$  を越えた電位域では Fe-Cr 合金中の Cr は  $\text{CrO}_4^{--}$  イオンとして容易に溶解する。したがって電位  $E_0$  を不動態表

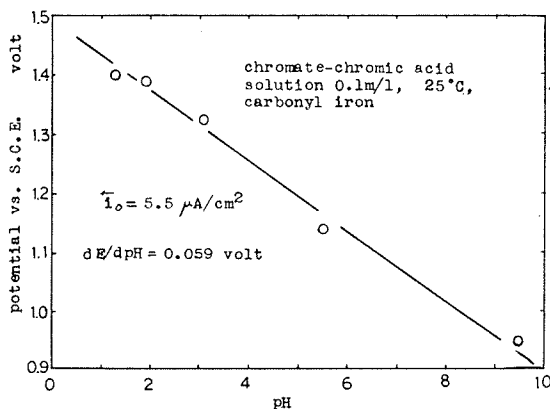


Fig. 4. Effect of pH on the potential of iron anode in the region of oxygen evolution.

面皮膜中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が  $\text{CrO}_4^{2-}$  として酸化溶解する電位と見なし、不働態皮膜の破壊電位 (break down potential) と呼んでいる。

このようにして、本実験の条件下において Fe 表面に形成された不働態皮膜も、Fe-Cr 合金の場合と同じように  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  との混成皮膜であり、特性電位  $E_b$  における電流上昇は上述のような皮膜破壊によるものと考えうる。いま簡単のため、この皮膜破壊反応の過電圧が極めて小さく、 $E_b$  がその平衡電位に極めて近いものと考えてこれを計算する。 $E_b$  の pH に依存しない性質を考慮すると皮膜破壊反応として、例えば



を考慮するのが妥当である。反応に関与する各物質の標準化学ポテンシャル<sup>21)</sup>を

$$\mu^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -250,000 \text{ cal}$$

$$\mu^\circ(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = -171,600 \text{ cal}^{22)}$$

$$\mu^\circ(\text{HCrO}_4^-) = -171,560 \text{ cal}$$

$$\mu^\circ(\text{Fe}^{3+}) = -3,120 \text{ cal}$$

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -56,560 \text{ cal}$$

とし、 $E_b$  の表式を算出すると

$$E_b^H = 1.323 + 0.0197 \log [\text{HCrO}_4^-] + 0.0262 \log [\text{Fe}^{3+}] \text{ volt (vs. N. H. E.)}$$

実験条件より  $[\text{HCrO}_4^-] = 0.1 \text{ M}/\ell$ 、また  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ M}/\ell$  と仮定すると、結局

$$E_b^{\text{cal}} = +0.897 \text{ volt (vs. S. C. E.)}$$

この値は実験で求めた破壊電位とよく一致している\*。

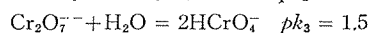
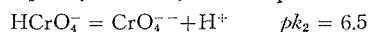
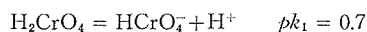
このような考察により、特性電位  $E_b$  より卑 (領域 A) およば貴の電位域 (領域 B) では、皮膜の組成が異なっているものと見なしうる。すなわち

$$\text{領域 A) } < 0.9 \text{ volt) } \cdots [\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3]$$

$$\text{領域 B) } > 1.0 \text{ volt) } \cdots [\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$$

電位が 0.9 volt を超えれば  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は殆んど完全に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  によって置換されてしまうと考えるの

\* 上記の計算において、溶液中におけるクロム酸塩イオンの状態を  $\text{HCrO}_4^-$  と仮定した。これが実験条件と一致するかどうかを検討するため、このイオンと他の形のイオン又は分子との間の平衡関係<sup>23)</sup>



を用い、これらの種々のイオン又は分子の存在割合が pH によってどのように変わるかを調べた (Fig. 5)。その結果 0.1 M/ℓ の濃度では、 $\text{HCrO}_4^-$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の形のものが大部分を占めることが判った。この両者の間の反応には  $\text{H}^+$  イオンが含まれていないので上述の皮膜差を反応式の  $\text{HCrO}_4^-$  を  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  に置きかえても pH 依存性は現われなし、また  $E_b$  の計算値にも殆んど生じない。従って上述の反応方程式の仮定は充分に妥当と思われる。

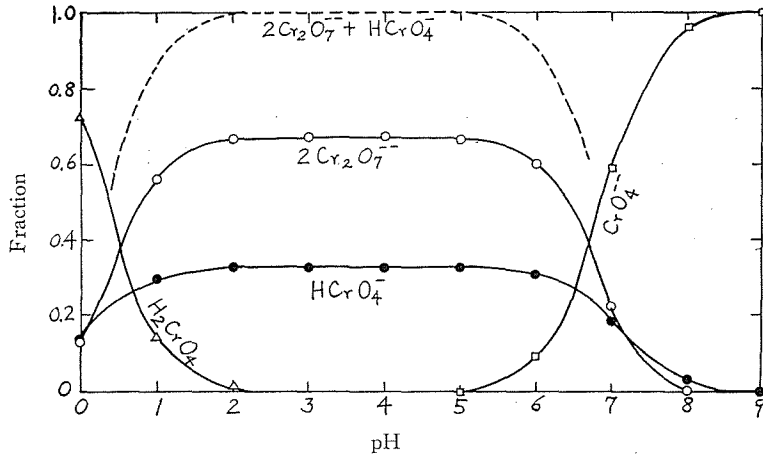


Fig. 5. Fractions of chromate species as a function of pH (total concentration 0.1 mols/l).

である。AおよびBの中間領域において、不安定な変動電流が観測されたのは、局所的に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が生成および溶解を繰返すことによるものであろう。

さて Franck & Weil<sup>15)</sup> の概念によれば、本実験において観測された溶解電流  $i_k$  および  $i_k'$  は、それぞれ上記の混成皮膜および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜の  $\text{Fe}^{3+}$  としての溶解速度に対応するものである。 $i_k'$  の意義に関するこのような仮定は、5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=0.3) における同一 Fe 試料の不働態保持電流  $9.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  が  $i_k'$ -pH 曲線の外挿値とよく一致するので (Fig. 3) 充分妥当と考えられる。pH の小さな領域における  $i_k$  の値が  $i_k'$  のそれに比べて著しく小さな理由は皮膜の組成に差があるためとして理解すべきである。

さて、 $i_k$ -pH 曲線の傾斜は  $i_k'$ -pH 曲線のそれに比べてかなり小さく、pH 増大と共に次第に接近して pH が 5 より大きなところでは殆んど一致してしまう。これは、混成皮膜中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量が pH と共に減少するとすれば理解しうるものであるが、そのような事実は、すでに放射性同位元素を用いた実験に基づき二三の研究者によって報告されている<sup>3),4),5)</sup>。つまり、上記の実験事実は混成皮膜の溶解速度が Cr 含量の低下と共に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の単一皮膜のそれと同程度のものになっていくことを意味するのである。

以上の推論により、クロム酸塩溶液中で Fe 表面に生じた不働態皮膜中には、多少共 Cr が含まれており、しかもそれが溶液成分  $\text{CrO}_4^{2-}$  の還元型である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の形で含まれていることが明らかである。しかもその結果、皮膜の溶解電流 (または不働態保持電流) を著しく減少させるなど、これが Fe 不働態の挙動に対し大きな役割を果している。これらの事実は、Evans 等の提出した不働態皮膜説の正当性を支持する有力な根拠をあたえるものと思う。

## V. 分析化学的検討

上述の結論において、クロム酸塩溶液中で生ずる Fe の不働態皮膜が Cr をその成分とし

て含み、これが特性電位  $E_0$  より貴な電位では溶出し去ることを仮定している。そこでこの点を確かめるために化学分析によって皮膜内の Cr の消長を調べた結果を述べる。

### (1) 分析方法

クロム酸塩溶液より不働態 Fe 試料を引き上げ、これに蒸留水を吹き付けて十分に洗滌した後、II(2)項で述べたと同様な電解槽(ただし容量のごく小さなもの)中に挿入する。次に硼酸-硼砂混合液(pH=8.4) 20 ml を満して試料が完全にこれに浸るようにする。その際、試料の自然電位は+0.2 volt (vs. S. C. E.) 程度であり浸漬時間と共に徐々に卑方向に移動するが、活性化することはない(この際の活性化電位は約-0.5 volt)<sup>15)</sup>。そこで定電位電解装置を用いて試料に+0.7 volt の電位を与えておき、溶液に 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を約 1 ml 添加してしばらくの間よく攪拌する。次いで電位を徐々に上昇して 1.2 volt とし、30 分間この電位に放置した後、分極回路を切らないまま溶液を電解槽下部のストップコックを経て流出させる。電解槽内部を少量の蒸留水で洗滌し洗液を流出溶液と合わせて比色分析用のサンプルとする。

上述の操作の意義を説明すると次のようになる。先ず試料を蒸留水で洗うと表面に付着しているクロム酸塩溶液が除去されるが、この際不働態皮膜の Cr 成分が溶出することはない\*。試料を先ず中性水溶液中に入れたのは、自己活性化を防止するためであって、一旦不働態電位域の定電位を与えてから、不働態皮膜の溶解更新を促進するためさらに硫酸を加えて酸性としたのである。Cr の溶出は電位  $E_0$  以下では Cr<sup>3+</sup> として、 $E_0$  より貴電位ではクロム酸イオンとして起るものと考えられる。最終電位 1.2 volt に少なくとも 15 分保持すると Cr の溶出は完全であった。

Cr の比色分析は Diphenylcarbazide 法<sup>14)</sup>によった。その概略は次のようである。すなわち、前述の試料溶液に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて、その最終濃度が約 0.2 N になるようにし、さらに少量の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液を加えて Fe<sup>+++</sup> の色を消す。次に 0.1 NKMnO<sub>4</sub> 溶液 1 滴を加えて煮沸し、溶存 Cr<sup>3+</sup> イオンを CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンにまで酸化する。溶液量が 20 ml 程度になるまで煮つめ、0.4% NaN<sub>3</sub> 溶液 1 ml を加えて MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> の色を消してから放冷する。これに 1 ml の 0.25% Diphenylcarbazide 溶液を加えて全量を 25 ml とし、540 mμ の波長で比色定量する。測定最適 Cr 含量は 0.2~10 γ であった。

### (2) 電位と皮膜 Cr 含量との関係

濃硝酸で不働態化し、水洗した試料をクロム酸塩溶液(pH=1.24)中に浸漬し、時間的に Cr 含量がどのように変化するかを追跡した(Fig. 6)。Cr 量は浸漬 10 分位の間に急速に増大するが、その後は極めて徐々に増加するに過ぎない。かなりのバラツキはあるが、定常状態では約 0.4 μg/cm<sup>2</sup> 程度の含量である。

次に試料をクロム酸塩溶液(pH=1.24)中に長時間放置し、自然電位に関してはほぼ定常状態に到達させてから、 $E_0$  近傍の種々の一定電位を約 30 分与え、分極回路を閉じたまま試料を

\* 試料を洗滌後蒸留水中に長時間浸漬しても Cr 溶出は殆んど検出されない。

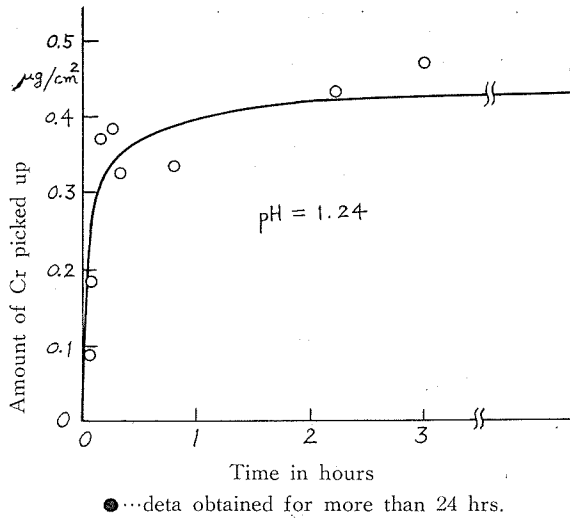


Fig. 6. Relation between the amount of Cr in the passive film and the time of immersion.

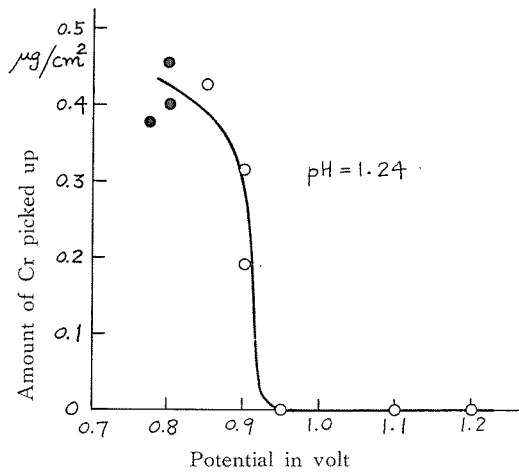


Fig. 7. Effect of potential on the amount of Cr in the passive film.

溶液から取出して手早く水洗する。測定した Cr 含量と分極電位との関係は Fig. 7 のようになって、明らかに前述の特性電位  $E_b=0.9$  volt 近傍で Cr 量が急激に減少し零に到達する。

## VI. 総 括

クロム酸-クロム酸塩水溶液 (pH 1.24~8.74) 中において、不働態 Fe のアノード分極曲線および自然不働電位における Fe 溶解電流を測定し次の結果を得た。すなわち、分極曲線はとくに pH<3 の場合、クロム酸を含まない通常の酸溶液中における Fe-Cr 合金のそれによく似ている。曲線には、 $E_b=0.9$  volt および酸素発生が始まる電位  $E_o$  ( $E$  より貴) のところに電流の

立上りが見られ、両電位の間には電流一定の領域が存在する。この電流 ( $i_c'$ ) は  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  としての溶解電流に相当するが、これと自然電位 ( $E_b$  より卑) における溶解電流 ( $i_c$ ) とを比較すると後者が著しく小さい。これらの事実を、クロム酸塩溶液中で Fe 表面に生ずる不働態皮膜中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の消長を考慮して説明した。すなわち、電位  $E_b$  以下では、皮膜は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  の組成を有するが、 $E_b$  以上の電位域では  $\text{HCrO}_4^-$  イオンとしての溶出が起り、皮膜は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の単一組成を有するようになる。特性電位  $E_b$  を境として分極挙動が変化することは、このように組成の異なる皮膜が存在するためとして理解しうる。これらの結果は、実際に皮膜中の Cr 含量を測定する手段によって確かめられた。以上の実験事実に基づいて、在来のクロメートによる不働態化の機構を批判し、Evans 等の皮膜説の立場を支持した。

なお本研究の遂行に当り、とくにその初期において岡本教授の御指導を受けた。記して感謝の意を表する。

#### 参 考 文 献

- 1) T. P. Hoar and U. R. Evans: J. Chem. Soc., (1932) 2476.
- 2) M. Cohen and A. F. Beck: Z. Electrochem., **62**, 696 (1958).
- 3) D. M. Brasher and A. F. Kingsbury: Trans. Faraday Soc., **54**, 1214 (1958).
- 4) R. A. Powers and N. Hackerman: J. Electrochem. Soc., **100**, 314 (1953).
- 5) D. M. Brasher and E. R. Stove: Chem. & Ind. (1957) 171.
- 6) I. Itaka, S. Miyake and T. Imori: Nature, **139**, 156 (1937).
- 7) J. E. O. Mayne and M. J. Pryor: J. Chem. Soc., (1949) 1831.
- 8) H. H. Uhlig and A. Geary: J. Electrochem. Soc., **101**, 215 (1954).
- 9) H. H. Uhlig and P. F. King: Ibid. **106**, 1 (1959).
- 10) G. Cartledge: Ibid. **104**, 420 (1957).
- 11) L. Tronstad: Trans. Faraday Soc., **29**, 502 (1933).
- 12) 岡本 剛・永山政一・三谷幸男: 電化, **24**, 69 (昭31).
- 13) H. Gerischer, and K. E. Staubach: Z. Physik. Chem., **6**, 118 (1956).
- 14) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience, New York (1950).
- 15) M. Nagayama, M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **110**, 670 (1963).
- 16) K. Weil and K. F. Bonhoeffer: Z. Physik. Chem., N. F., **4**, 175 (1955).
- 17) K. J. Vetter: Z. Elektrochem., **59**, 67 (1955).
- 18) R. Olivier: Dissertation Leiden (1955), Passivierende Film u. Dickschichten, Springer-Verlag, Berlin (1956) p. 32.
- 19) G. Masing, T. Heumann and H. Jesper: Arch. Eisenhüttenw. **25**, 16 (1954).
- 20) I. Antonovskaya and A. M. Sukhotin: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **76**, 1842 (1958).
- 21) W. M. Latimer: Oxidation Potentials, Prentice-Hall, New Jersey (1958). p. 245.
- 22) H. Göhr and E. Lange: Z. Elektrochem., **61**, 1291 (1957).
- 23) G. Charlot: L'analyse Qualitative et les Reactions en Solution, Masson et Cie Editeurs (1957).