



Title	中性溶液における鉄不働態皮膜の組成と層構造
Author(s)	西村, 六郎; Nishimura, Rokuro; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 125-137
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41526
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_125-138.pdf



中性溶液における鉄不働態皮膜の組成と層構造

西村 六郎 佐藤 教男

(昭和53年7月8日受理)

The Composition and Layer-Structure of Passive Films on Iron in Neutral Solution

Rokuro NISHIMURA Norio SATO

(Received July 8, 1978)

Abstract

The passive films formed on iron in neutral borate and phosphate solutions of pH 8.42 were investigated by using electrochemical and ellipsometric techniques. From analyses of iron dissolution and δP - δA curve during galvanostatic cathodic reduction of the film, it was found that the passive films formed in these solutions consisted of a deposit layer next to the solution and a barrier layer in contact with the metal. In borate solution, the deposit layer was hydrated iron(III) oxide at relatively noble potentials and hydrated iron (II-III) oxide at less noble potentials. Furthermore, the barrier layer composition changed from iron (II-III) oxide at potentials below the Flade potential to iron (III) oxide at more noble potentials. The thickness of the barrier layer increased nearly linearly with the potential. In phosphate solution, the deposit layer was of the same nature as that in borate solution, but the barrier layer always contained iron (II) ions with the mean oxidation valency $Z_{Fe} = 2.33$.

It was also found for the passive film in borate solution that there was an iron enrichment or depletion at the deposit/barrier interface and that an adsorption layer of OH radical was probably formed at the deposit/solution interface. However, no such adsorption layer and iron depletion (or enrichment) were found in the passive film formed in phosphate solution.

The results were explained by assuming an anion selective property for the film formed in borate solution and a cation selective property for the film formed in phosphate solution.

1. はじめに

鉄の不働態皮膜の研究は Faraday が不働態化の原因として酸化皮膜説を提出して以来、不働態皮膜の実体の究明が数多くの研究者により行なわれ、現在に到っている。

従来、中性溶液中で生成する鉄の不働態皮膜の組成および層構造はカソード還元挙動および熱力学的考察により内層 (Fe_3O_4) と外層 ($\gamma-Fe_2O_3$) を有する二層皮膜構造をとると報告されていた^{1,2)}。しかし、野田ら³⁾の研究によると、鉄の不働態皮膜は3価の鉄イオンからなり、外層は含水

酸化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 内層は水をほとんど含まない酸化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であるとされている。このように, 中性溶液中で生成する鉄の不働態皮膜の組成および層構造に関しては, まだ統一の知見が得られていない実情にある。

本研究では, エリプソメトリーと電気化学的方法を用いて中性ホウ酸塩溶液における鉄の不働態皮膜の組成および層構造を酸化電位の関数として調べ, 皮膜組成分布について新たな知見を得た。さらに, アニオン種による不働態皮膜の組成および層構造への影響を調べるために, 中性リン酸塩溶液中で生成した皮膜の組成および層構造を測定し, 両溶液中で生成した皮膜の結果について比較検討を行なった。

2. 実験方法と手法

2.1 試料の作製と溶液の調製

試料は純度>99.9%のカルボニル鉄で, 試料面積が約 10 cm^2 になるように切り出した。これをエメリー紙で 0/10 まで研磨し, 内部歪を取り除くために 600°C , 15 分間の真空焼鈍を施した。試料とリードステンレス線は Spot welder によって点溶接し, これにガラス管をそう入して蜜ロウで固定し試料電極を作成した。このように作成した試料電極をデシケーター中に保存し, 実験前に電解研磨処理 (水酢酸:70%過塩素酸=20:1, 容積比) を施して平滑な表面を作ってから, 実験に供した。

用いた溶液は 0.3 M ホウ酸溶液と 0.075 M ホウ砂溶液を種々の割合で混合して調製した pH 6.48 と pH 8.42 のホウ酸塩溶液および 0.15 M リン酸-水素ナトリウム溶液と 0.15 M リン酸二水素ナトリウム溶液から調製した pH 8.42 のリン酸塩溶液である。これらの溶液は実験に使用する前に, 精製窒素ガスで溶存酸素を除去された。

2.2 電解セルと実験装置

Fig. 1に電解セルおよび実験装置の配列を模式的に示した。電解セルは内容積が約 100 cc のガラス製で, セル内にはアノード酸化用白金対極 (表面積約 50 cm^2) とカソード還元の際に溶出する鉄イオンのアノード電着を防ぐためにガラスフィルターで隔てられたカソード還元用白金対極 (表面積約 50 cm^2) が取り付けられている。さらに, 電解セルにはセル内の温度を一定にする恒

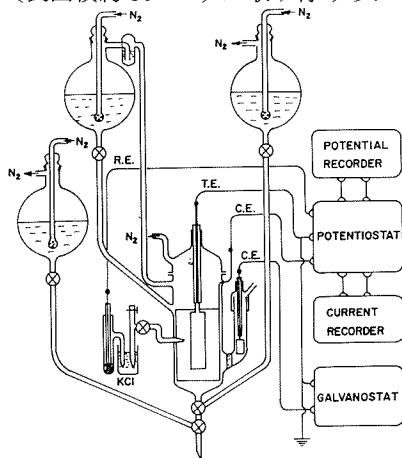


Fig. 1 Electrolytic cell and electric wiring diagram for electrochemical measurement.

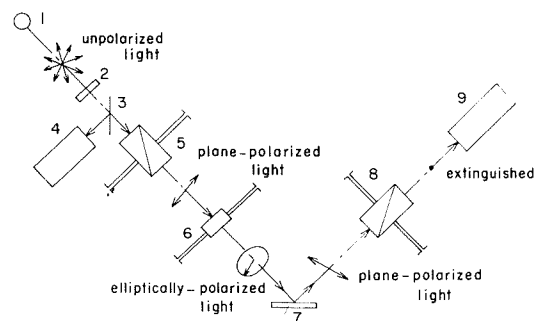


Fig. 2 Schematic representation of an ellipsometer; 1. light source, 2. filter, 3. beam splitter, 4. photomultiplier, 5. polarizer, 6. compensator, 7. specimen, 8. analyser, 9. photomultiplier.

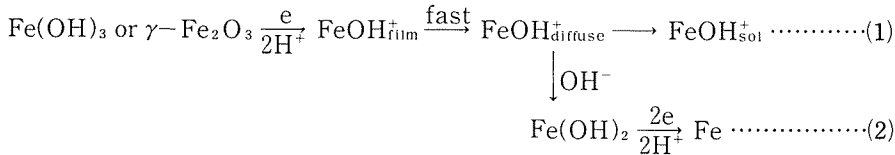
温水 (20°C) が流通するための外套がついている。溶液の導入はセルの上部と下部の両方からできるようになっている。

測定回路は定電位電解装置と定電流電解装置からなり、前者には電位計、電流計および記録計が結線してある。後者は当研究室で製作したものを使用した。定電位電解装置には日亜計器製 HP-E型ポテンシオスタットを電流および電位変化の記録には日立製作所製 VKP-21 型記録計(応答速度 250 mm/0.25 sec) と QPD 53 型記録計を用いた。エリプソメーターは Rudolph 社製 43702-200 E 縦型エリプソメーターである。Fig. 2 にその主要光学素子構成を示した。偏光子のかたわらに設置されている光電子増倍管と検光子を通る反射光測定の電子増倍管と組合せることで、測定中の入射光の強度の変動を補償することができる。実験に用いた光の波長は 5461 Å の緑色光で、入射角は 74.485° である。エリプソメーター用の電解セルは光の通路である光学窓が取り付けられている以外上述の電解セルとほとんど同じである。電位は飽和甘コウ電極照合で測定したが、本文あるいは図中には標準水素電極電位に換算して表示してある。

2.3 定電流カソード還元と化学分析

定電流カソード還元と化学分析を併用して、鉄の不働態皮膜の組成および層構造を調べたのは永山らの研究²⁾がはじめてである。この方法は鉄上に生成した皮膜を定電流カソード還元により還元し、その時に溶出する 2 価の鉄イオンを化学分析で定量することにより還元電気量に対する鉄イオン溶出量を求めるものである。したがって、皮膜の解析に有効である条件は皮膜が 100% の電流効率で還元溶出することである。

野田ら⁴⁾は鉄の不働態皮膜を 100% の電流効率で還元溶出させるには、pH 6.35 のホウ酸塩溶液中での定電流カソード還元であることを見出した。さらに、著者ら⁵⁾は pH 8.42 のホウ酸塩溶液中でのパルス状定電流カソード還元の結果から、鉄の不働態皮膜のカソード還元機構として、次の反応を提出した。



ここで、 $\text{FeOH}_{\text{film}}^+$: 皮膜表層の FeOH^+

$\text{FeOH}_{\text{diffuse}}^+$: 皮膜と溶液の界面に存在する FeOH^+

$\text{FeOH}_{\text{sol}}^+$: 沖合いの溶液に存在する FeOH^+

(1)式の反応は pH 6.48 のホウ酸塩溶液中で進行し、それ以上の高い pH 溶液中では(1)式の反応の他に(2)式の反応が生じ、100% の電流効率で皮膜は還元溶出しなくなる。さらに、皮膜上での水素発生反応が起こる。また、約 pH 6 以下の溶液では、皮膜の還元溶出と同時に皮膜の化学溶解および下地の鉄の溶出が生じる。

以上のことから、本研究では鉄の不働態皮膜の定電流カソード還元(電流密度 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)はすべて pH 6.48 のホウ酸塩溶液中で行ない、その時に溶出した 2 価の鉄イオンをオルトフェナントロリン法で比色定量し、還元電気量に対する鉄イオン溶出量 ($W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡)を求めた。

2.4 エリプソメーターの偏光反射光強度法

エリプソメーターは入射光に対する反射光の偏光状態の変化から、物質の光学定数あるいはその表面に存在する皮膜の屈折率ならびに厚さを測定する方法である。この方法は不働態皮膜のような非常に薄い皮膜 (100 Å 以下) に対する測定感度が高く精度もよいので、金属の腐食研究に広

く利用されるようになった。従来のエリプソメトリーは手動により消光点を求めるため、1回の測定に数十秒の時間を要し、測定の対象はおもに定常状態における表面に限られ、過渡状態あるいは遷移状態を追跡するには不向きである。この難点を克服するとともに測定精度の向上をも図って、測定装置の自動化が試みられている^{6,7)}。一方、従来の装置で過渡現象を追跡しようとする試みも行なわれ^{8,9)}、本研究の偏光反射光強度法がそれである。

この偏光反射強度法は反射光の光強度の変化からエリプソパラメーター（偏光子および検光子方位角）を求めるものである。以下に簡単にこの原理を述べる。入射面に対し45°に設定した1/4波長板を入射光側に置いたエリプソメーター（Fig. 2 参照）において、検光子を透過する光の強度 I は

$$I = I_{max} \{ \sin^2(A - A_o) + \sin 2 A_o \cdot \sin 2 A \cdot \sin^2(P - P_o) \} \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここで、 A 、 P は任意に設定した検光子および偏光子方位角、 A_o 、 P_o は消光点における検光子および偏光子方位角、 I_{max} は最大反射光強度である。(3)式の光強度 I は A 、 A_o および $(P - P_o)$ の複雑な関数であるが、 $A = 0^\circ$ および $A = 90^\circ$ に設定した場合はそれぞれ

$$I_0 = I_{max} \cdot \sin^2 A_o \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$I_{90} = I_{max} \cdot \cos^2 A_o \quad \dots\dots\dots (5)$$

になり、 A_o のみの関数として与えられる。この光強度の時間変化 $I_{0^\circ}(t)$ および $I_{90^\circ}(t)$ を測定すれば消光点に対応する検光子方位角 $A_o(t)$ は偏光子方位角に関係なく、

$$A_o(t) = \tan^{-1} \sqrt{I_{0^\circ}(t) / I_{90^\circ}(t)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

によって求めることができる。

しかしながら、偏光子方位角 P_o を求める式は(3)式から誘導することはできない。そこで、 P_o を求める一つの方法として、Brusic ら⁹⁾は光強度に与える検光子方位角の影響が最小になる検光子方位角 A_{opt} を(3)式より求め、この A_{opt} に対して光強度が偏光子方位角に最も大きく依存する偏光子方位角 P_{opt} を決め、 A 、 P をそれぞれ A_{opt} 、 P_{opt} に設定したときの反射光強度の測定から偏光子方位角の時間変化 $P_o(t)$ を求める方法を行っている。

しかしながら、Fig. 3 に示すように割合広く用いられている 60° 程度の入射角での測定では表面皮膜形式に伴う検光子方位角の変化 δA は小さく、反射光強度の変化は P_o のみの変化に還元することができるが、本研究で用いた 75° 付近の入射角での測定では δA が δP の50%近くにも達し、たとえ $A = A_{opt}$ に設定したとしても反射光強度の変化を一義的に P_o の変化に結びつけることはできない。

そこで、本研究では過渡状態における最初と最終の消光点における偏光子、検光子方位角*を手動で求め、それらの変化に対する光強度変化から過渡状態の消光点における偏光子、検光子方位角を求める方法を提案

* 最初と最後の段階で光強度変化はなく、一定の光強度をとる。

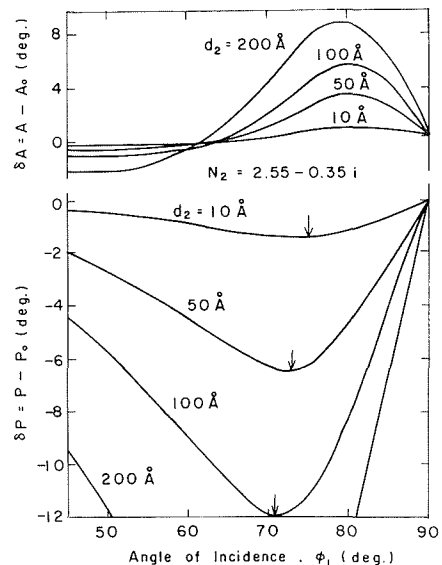


Fig. 3 Variations of δP and δA with the angle of incidence for surface films of different thicknesses. Arrows indicate the principal angles corresponding to the indicated film thickness.

した¹⁰⁾。この方法の長所は(1)反射光の光強度が試料の設置ごとに変化しても影響されない。(2)入射角が小さい所ばかりでなく、偏光子および検光子方位角が大きく変化する大きい入射角でも使える。(3)実験の回数が2回ですむ、などである。この方法で得た結果と手動で得た結果とよい一致をしていることが確かめられている。したがって、定常状態における偏光子、検光子方位角の読みは手動で求め、それらの経時変化の値はこの偏光反射光強度法で求めた。

3. 結果および考察

3.1 光学定数と皮膜厚さ

Fig. 4はpH 8.42のホウ酸塩溶液中で種々の酸化電位で1時間アノード酸化したときに得られた検光子、偏光子方位角の変化を示したものである。ここで、 P_0 、 A_0 は裸の鉄表面(光学定数3.01-3.47 i)を基準とした偏光子、検光子方位角である。図中の点線はアノード分極曲線を示している。また、図中の電位軸はその電位で1時間アノード酸化した際の酸化表面の偏光子方位角の変化に対応した電位を目盛っている。図から明らかのように、 $\delta P - \delta A$ 軌跡は三つの異なる勾配をもつ直線からなることから0.1 Vまでの領域(Passive I とする)、

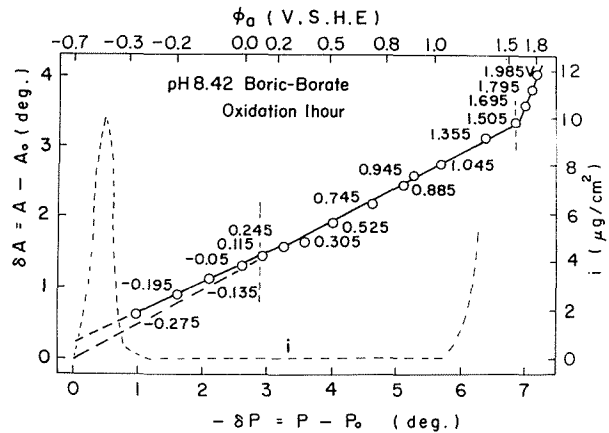


Fig. 4 Change in ellipsometric parameters, P and A, for the passive film formed on iron by potentiostatic oxidation at various potentials for one-hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42. The dashed line is the anodic polarization curve.

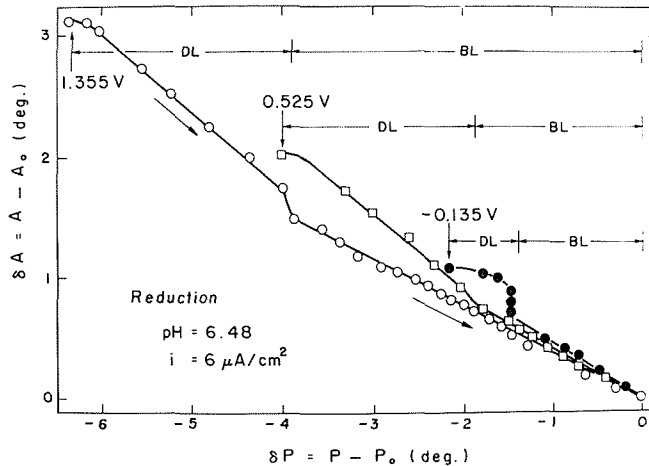


Fig. 5 Change in ellipsometric parameters, P and A, measured by the intensity-following method during cathodic reduction of the passive film on iron in a sodium borate buffer solution of pH 6.48. The film was formed at three different potentials, -0.135V, 0.525V and 1.355V (S. H. E.), in a sodium borate buffer solution of pH 8.42.

0.1 V から酸素発生までの領域(Passive II), 鉄の溶解がはじまる過不働態領域(Transpassive)の三つの領域に区別することができる。この結果から、各領域で生成した不働態皮膜の光学的性質(光学定数)が相違するものと推察される。

つぎに、各領域で生成した不働態皮膜を pH 6.48 のホウ酸塩溶液中で電流密度 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカソード還元した際の還元過程における偏光子および検光子方位角の変化 ($\delta P - \delta A$ 軌跡)を示したのが Fig. 5 である。 $\delta P - \delta A$ 軌跡は二つの異なる勾配をもつ直線からなり、鉄の不働態皮膜は光学的に異なる 2 層構造からなっていることがわかる。ここで、本論文では下地の鉄側の皮膜をバリアー層 (BL, 後節で明らかにするようにこの皮膜に主に電場がかかっている) と呼び、溶

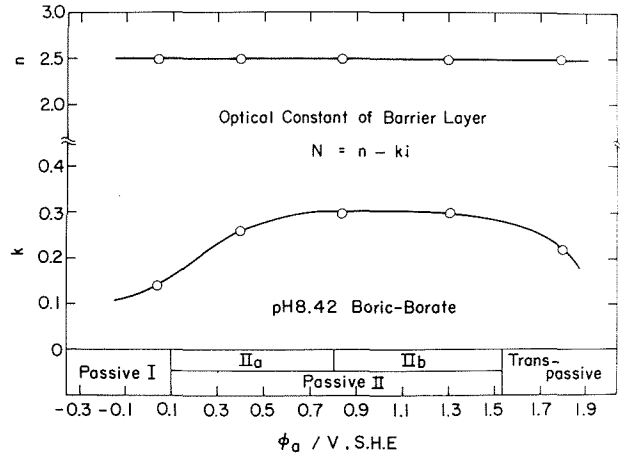


Fig. 6 Optical constants ($N=n-ik$) of the barrier layer at various potentials for wavelength $\lambda=5461\text{\AA}$ and incident angle 74.485° . The passive film was formed on iron by potentiostatic oxidation in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 for one hour.

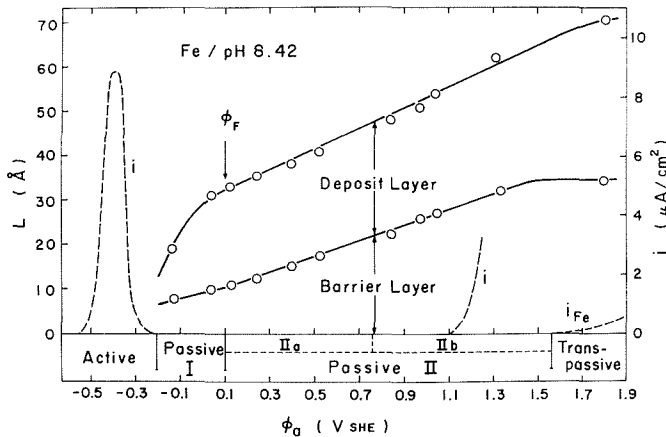


Fig. 7 Thickness estimated by ellipsometry of the barrier layer and the deposit layer as a function of potential. The passive film was formed on iron by potentiostatic oxidation in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 for one hour. Broken line indicates the steady state polarization. Φ_F is the Flade potential.

液側の皮膜を沈殿層 (DL, 生成条件と環境に大きく依存する) と呼ぶことにする。また, 沈殿層とバリアー層の境界で $\delta P - \delta A$ 軌跡の不連続的なズレが認められる。

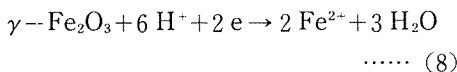
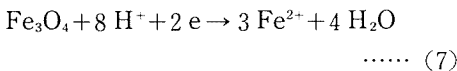
得られた $\delta P - \delta A$ 軌跡から各電位領域のバリアー層の光学定数を求め, 酸化電位に対して示したのが Fig. 6 である。ここで, n は屈折率, k は消衰率を表わしている。バリアー層の屈折率は 2.4~2.6 の範囲にあると考えられており, バリアー層の屈折率 n を 2.50 に固定し消衰率 k の値を求めた。 k は Passive I から Passive II にかけて増加し, Passive II では酸化電位に関係なくほぼ一定値を保つ。さらに, Transpassive になると, k は若干減少している。Passive II のバリアー層の光学定数は Vetter ら¹¹⁾ が求めた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の光学定数とかなりよい一致を示している。一方, 沈殿層の光学定数は Passive I を除いて, 領域に関係なく同一の光学定数 $2.20 - 0.10i$ を得た。この値は Winterbottom¹²⁾ が求めた非晶質の鉄水酸化物の光学定数 ($2.0 \leq n \leq 2.5, k \leq 0.1$) とよい一致を示していることから, 沈殿層は非晶質の鉄水酸化物であると考えられる。

次に, これらのバリアー層および沈殿層の光学定数を用いてバリアー層と沈殿層の厚さを求め, 酸化電位に対して示したのが Fig. 7 である。ここで, Passive I の沈殿層の厚さは光学定数 $2.20 - 0.10i$ を用いて近似的に求めたものである。バリアー層の厚さは Passive I と Passive II では酸化電位に対して異なる勾配で直線的に増えるが, Trans-passive ではバリアー層の厚さはほぼ一定の厚さになる。一方, 沈殿層の厚さは酸化電位に対して若干増加していく傾向にある。

3. 2 皮膜組成と層構造

次に, 各領域における鉄の不動態皮膜組成を調べるために還元電流量に対する鉄イオン溶出量を求めた。

Fig. 8 は Passive I で生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡である。図中の破線は皮膜が Fe_3O_4 ($Z_{\text{Fe}} = 2.67$) および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Z_{\text{Fe}} = 3.00$) と考えたとき, これらの皮膜が次のカソード還元反応



に従って 100% の電流効率で完全に鉄イオン (Fe^{2+}) として還元溶出する時の理論線である。矢印は皮膜が完全に消失し, 下地の鉄が溶出しはじめる点を示している。沈殿層 (DL) の勾配は $Z_{\text{Fe}} = 2.67$ の理論線の勾配に近い値を示し, バリアー層 (BL) の勾配は $Z_{\text{Fe}} = 3.00$ と $Z_{\text{Fe}} = 2.67$ の理論線の勾配の中間値を示している。バリアー層と沈殿層との境界では鉄イオンの急激な溶出量の増加 (鉄イオン濃縮層) が認められ, さらにカソード還元初期に鉄イオンの溶出のおくれが認められる。

Fig. 9 は Passive II の低電位側で生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡, Fig. 10 は

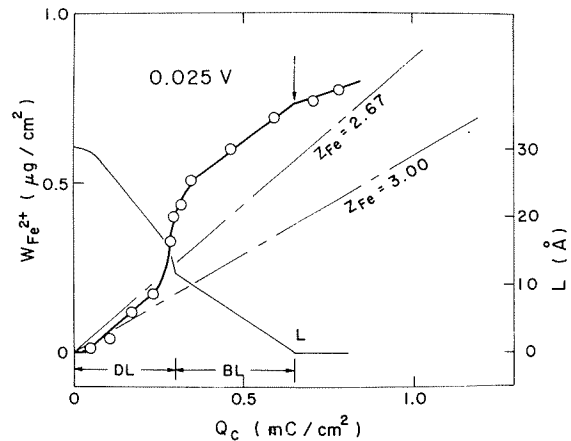


Fig. 8 Change in amount of iron dissolved during cathodic reduction of the passive film on iron. The film was formed at +0.025V (S. H. E.) for one hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 and reduced galvanostatically at $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a sodium borate buffer solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 . Arrow marks a point at which the passive film is completely dissolved.

Passive IIの高電位側で生成した皮膜の $W_{Fe^{2+}}-Q_c$ 軌跡である。Passive IIのバリアー層と沈殿層の勾配は低電位側および高電位側に関係なく $Z_{Fe}=3.00$ の勾配に等しい。しかし、低電位側の皮膜において、バリアー層と沈殿層の境界では鉄イオンの濃縮が認められるが、高電位側での皮膜には逆に鉄イオンの欠乏が認められる。還元初期の鉄イオン溶出のおくれは酸化電位の増加とともに増加している。ここで、Passive IIを沈殿層/バリアー層境界における鉄イオンの濃縮あるいは欠乏から、Passive II_a (鉄イオンの濃縮) と Passive II_b (鉄イオンの欠乏) とに区別する。

Fig. 11は Transpassive で生成した皮膜の $W_{Fe^{2+}}-Q_c$ 軌跡である。沈殿層の勾配は $Z_{Fe}=3.00$ の勾配と等しいが、バリアー層の勾配は $Z_{Fe}=3.00$ と $Z_{Fe}=2.67$ の勾配のほぼ中間になっている。還元初期の鉄イオンのおくれは Passive II_b の皮膜より若干減少し、沈殿層/バリアー層境界の鉄イオンの欠乏はわずかに認められる程度になっている。

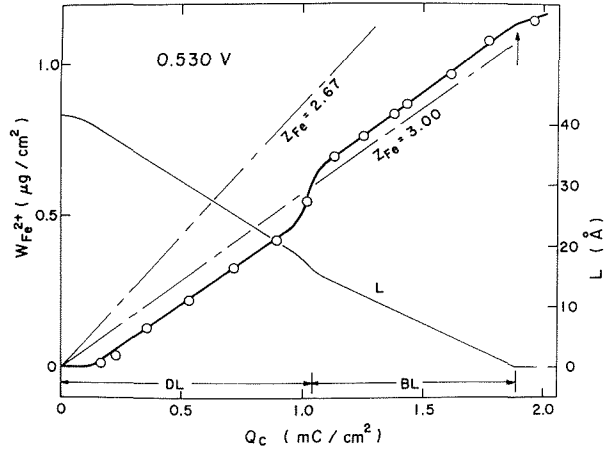


Fig. 9 Change in amount of iron dissolved during cathodic reduction of the passive film on iron. The film was formed at +0.530V(S. H. E.) for one hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 and reduced galvanostatically at $6\mu A/cm^2$ in a sodium borate buffer solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for $\gamma-Fe_2O_3$ and Fe_3O_4 . Arrow marks a point at which the passive film is completely dissolved.

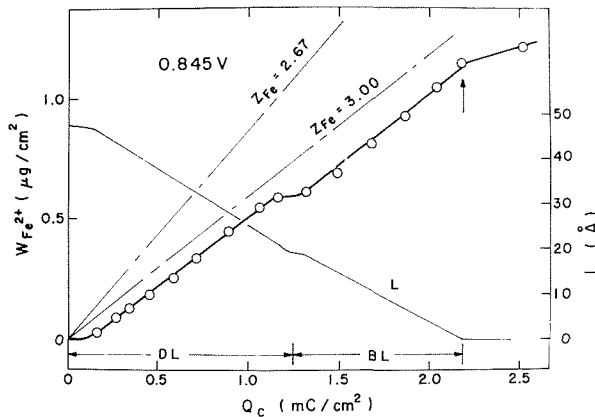


Fig. 10 Change in amount of iron dissolved during cathodic reduction of the passive film on iron. The film was formed at +0.845V(S. H. E.) for one hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 and reduced galvanostatically at $6\mu A/cm^2$ in a sodium borate buffer solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for $\gamma-Fe_2O_3$ and Fe_3O_4 . Arrow marks a point at which the passive film is completely dissolved.

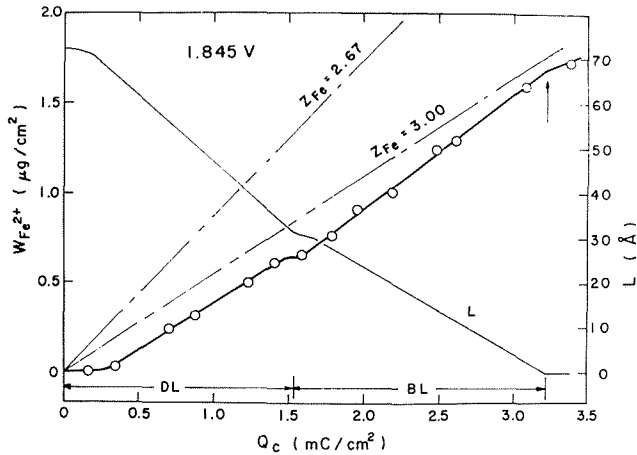


Fig. 11 Change in amount of iron dissolved during cathodic reduction of the passive film on iron. The film was formed at +1.845V (S. H. E.) for one hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42 and reduced galvanostatically at $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a sodium borate buffer solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 . Arrow marks a point at which the passive film is completely dissolved.

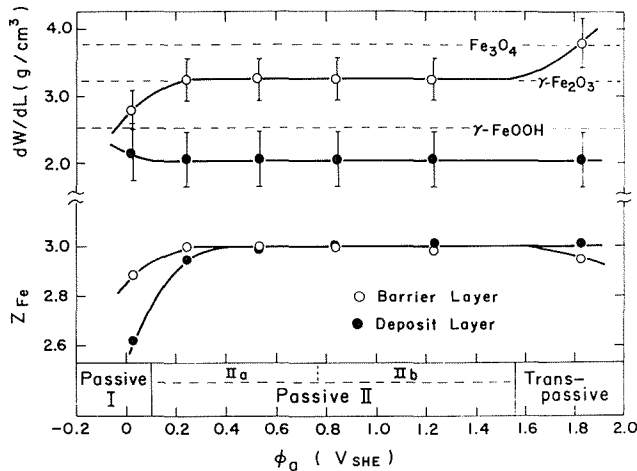


Fig. 12 Iron ion valency Z_{Fe} and iron density dW/dL in the barrier and the deposit layers as a function of potential. The film was formed at various potentials for one hour in a sodium borate buffer solution of pH 8.42.

各領域で生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}}-Q_c$ 軌跡から、沈殿層およびバリアー層の鉄イオンの平均価数を求め、これを酸化電位に対して示したのが Fig. 12 である。図では、 $L-Q_c$ と $W_{\text{Fe}^{2+}}-Q_c$ 軌跡から鉄の密度 dW/dL (g/cm^3) を求めることができ、それを酸化電位に対して示したのも併せてのせてある。図から明らかのように、沈殿層は Passive I を除いて、3 価の水酸化物からなっており、バリアー層は Passive II では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に Transpassive では Fe_3O_4 に近いものになってい

ることが明らかである。

3.3 皮膜にかかる電場

前節までの結果から、鉄の不動態皮膜はバリアー層と沈殿層とに区別でき、Passive I のバリアー層は Fe_3O_4 に近い組成に、Passive II のバリアー層は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の組成になっている。このことと対応して、Fig. 7より Passive I のバリアー層の厚さを厚さ零に外そうすると、その電位は -0.582 V となり、 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$ の反応の平衡電位にはほぼ一致し、Passive II のバリアー層の厚さを同様に厚さ零に外そうすると、その電位は $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ の反応の平衡電位にはほぼ一致する -0.523 V を得る。このことから、バリアー層に電場がかかっていると考えることができる。したがって、Passive I では Fe_3O_4 の生成平衡電位を Passive II では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成平衡電位を基準として過電圧を求めると、Passive I のバリアー層にかかる電場は $6.5 \times 10^6\text{ V/cm}$ 、Passive II では $5.7 \times 10^6\text{ V/cm}$ を得る。また、電場の強さの逆数は過電圧 1 V に対する皮膜厚さを与え、Passive I では 15.4 \AA/V 、Passive II では 17.5 \AA/V となる。

3.4 アニオンの効果

アニオン種による鉄の不動態皮膜の組成および層構造への影響を調べてみよう。Fig. 13 は pH 8.42 のリン酸塩溶液中で 0.845 V で1時間定電位アノード酸化して生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡である。図中には pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で同一条件で生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡もあわせて示してある。リン酸塩溶液中で生成した皮膜の $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡は二つの異なる勾配をもつ直線からなり、皮膜が二層構造をとることがわかる。両 $W_{\text{Fe}^{2+}} - Q_c$ 軌跡を比較すると、リン酸塩溶液中で生成した皮膜には沈殿層とバリアー層の境界にホウ酸塩溶液中で生成した皮膜に認められる鉄イオンの欠乏あるいは濃縮が全く認められない。さらに、この皮膜には還元初期の鉄イオン溶出のおくれおよび皮膜消失後の下地の鉄の溶出が認められない。これらの相違は還元条件が同一であることから考えて皮膜生成時の溶液アニオンの相違によるものと考えられる。

Fig. 14 は上述と同一条件で生成した皮膜のカソード還元過程における $\delta P - \delta A$ 軌跡

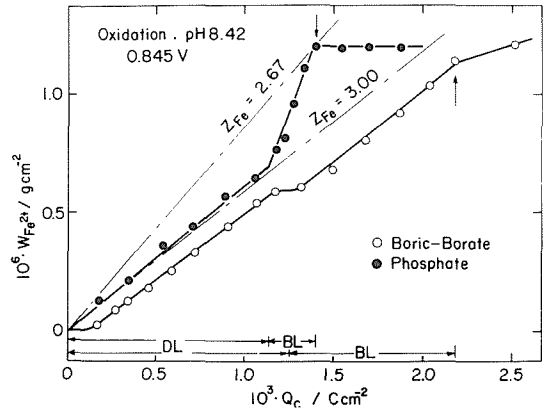


Fig. 13 Change in amount of iron dissolved during cathodic reduction of the passive films formed by one-hour oxidation at $+0.845\text{ V}$ (S. H. E.) in both boric-borate and phosphate solutions of pH 8.42. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . Arrow marks the complete reduction of the film.

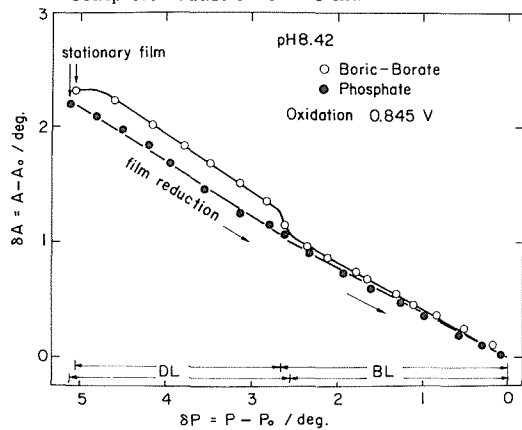


Fig. 14 Change in ellipsometric parameters, A and P , measured by a light intensity-following method during cathodic reduction of the passive films on iron in a boric-borate solution of pH 6.48. The film was formed at $+0.845\text{ V}$ (S. H. E.) for one hour in both boric borate and phosphate solutions of pH 8.42.

Table 1 Mean ionic valency for iron, optical constant, thickness, and oxygen excess at the deposit barrier interface for the passive films formed on iron by potentiostatic onehour oxidation at +0.845 V (S. H. E.) in boric-borate and phosphate solutions of pH 8.42.

pH = 8.42	mean ionic valency of iron Z_{Fe}		optical constant		Thickness (\AA)		Boundary between barrier layer and deposit layer.
	b. l.	d. l.	b. l.	d. l.	b. l.	d. l.	
Phosphate sol	2.33	2.94	2.50-0.35i	2.20-0.14i	18	32	no iron deficiency (no oxygen excess)
BoricBorate sol	3.00	3.00	2.50-0.30i	2.20-0.10i	22	26	iron deficiency (oxygen excess)

である。得られたリン酸塩溶液中で生成した皮膜の $\delta P - \delta A$ 軌跡も二つの異なる勾配をもつ直線からなり $W_{Fe^{2+}} - Q_c$ 軌跡の結果とよい対応関係を示している。以上の得られた結果から、沈殿層とバリアー層の光学定数、鉄イオン価数および厚さ等を両溶液中で生成した皮膜において比較して示したのが Table. 1 である。明らかにアニオンによる不働態皮膜への影響が認められ、特にバリアー層の組成が大きく異なっていることがわかる。

Fig. 15 にはこれらの結果をもとにして皮膜組成、層構造および皮膜内アニオン分布を模式的に示してある。ここで、皮膜内のアニオン分布はオージェ電子分光法から得られたものである。

このように、アニオン種により皮膜組成および層構造が影響されることが明らかとなった。そこで、以下に定性的にこの理由を考えてみる。

坂下ら¹³⁾によると、鉄の沈殿物膜(3価の含水酸化物)はアニオン透過性であると報告されている。しかし、この沈殿物膜にリン酸イオンを吸着させると、これはアニオン透過性からカチオン透過性に変わることが最近の研究でわかった。一方、この沈殿物膜にホウ酸イオンを吸着させても、これはアニオン透過性である。したがって、ホウ酸塩溶液中で生成したアニオン透過性の皮膜では皮膜内を OH^- イオン*が主として拡散あるいは移動し、リン酸塩溶液中で生成したカチオン透過性の皮膜では皮膜内を Fe^{2+} イオンが主として拡散あるいは移動すると思われる。それゆえ、リン酸塩溶液中で生成した皮膜は2価の鉄イオン過剰の皮膜(2価の鉄酸化物に近い組成)に、ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜は2価の鉄イオン不足の皮膜(3価の鉄酸化物の組成)になると考えられる。Fig. 16 は両溶液中で生成した皮膜のイオン透過性の相違を模式的に示したものである。

3.5 還元初期の鉄イオン溶出のおくれ

還元初期の鉄イオン溶出のおくれの原因は明らかでないが、一応次のように考えることができよう。この鉄イオン溶出のおくれは沈殿層/溶液界面で次式の反応で OH^- ラジカルの吸着層

* H_2O_2 イオンは OH^- イオンより大きいため、 OH^- イオンが優先的に拡散あるいは移動する。

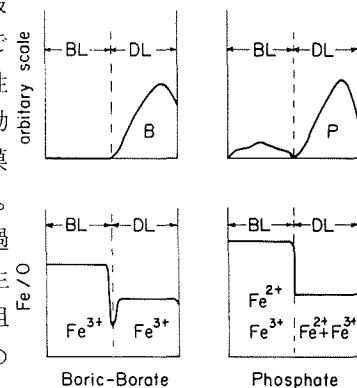


Fig. 15 Schematic depth profile for iron-oxygen ratio and anion in the passive films formed in both boric-borate and phosphate solutions at +0.845 V (S. H. E.) for one-hour.

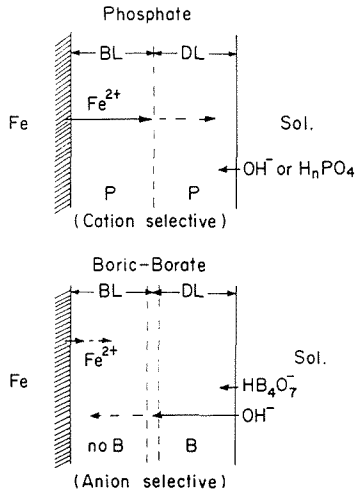
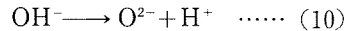


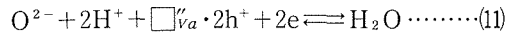
Fig. 16 Schematic representation of the anion-selectivity of the passive film formed in boric-borate solution and the cation-selectivity of the passive film formed in phosphate solution.

TG experiment: $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$,
flowing air: 20ml/min, DTA
experiment: $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, static
air

中で生成した皮膜の場合は、沈殿層内を通ってきた OH^- イオンが沈殿層/バリアー層境界で次式の反応で O^{2-} を生成すると考えられる。



この O^{2-} と Fe^{2+} が化学量論的に反応する沈殿層/バリアー層境界には何も生じない。しかし、 O^{2-} の生成反応速度が Fe^{2+} の生成速度よりも大きく、 O^{2-} のバリアー層内への移動が遅いと沈殿層/バリアー層境界には O^{2-} の濃縮層 (あるいは鉄イオンの欠乏層) が生じるようになる。カソード還元過程の初期では、この過剰の O^{2-} が次式の反応で電子を消費するため鉄イオンの溶出が認められない。



また、沈殿層/バリアー層境界での鉄イオン濃縮層は分極初期に溶液へ溶出した Fe^{2+} が濃縮したものである¹⁶⁾。

一方、リン酸塩溶液中で生成した皮膜の場合は沈殿層内の OH^- イオンの拡散が遅いかあるいは OH^- イオンの沈殿層内の通過する量が非常に小さいため、 Fe^{2+} の生成速度が O^{2-} の生成速度より大きくなり沈殿層/バリアー層境界に何も生じない。したがって、バリアー層に 2 価の鉄イオンが蓄積されるようになり、2 価の鉄酸化物に近い組成のバリアー層が生成するものと思われる。

4. お わ り に

pH 8.42 のホウ酸塩溶液およびリン酸塩溶液中で生成する鉄の不動態皮膜の組成および層構造をエリプソメトリーと電気化学的方法を用いて調べた結果、不動態皮膜は二層構造 (沈殿層とバ

の生成によるものと思われる。



ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜はアニオン透過性のため OH^- イオンが皮膜内に容易に侵入し、沈殿層/溶液界面で(9)式の反応が進行しえるものと考えられる。しかし、リン酸塩溶液中で生成した皮膜はカチオン透過性のために OH^- イオンの皮膜表面層への侵入が妨げられ、(9)式の反応が起こりにくいものと考えられる。また、アニオンの水との親和力 (配位) を考えてみると、ホウ酸イオンは水と配位しやすく、さらにホウ酸イオン同士重合しやすい傾向にある¹⁴⁾。一方、リン酸イオンは中性付近では HPO_4^{2-} の形で主に存在し、これは水とあまり配位しにくいと考えられている¹⁵⁾。このことは、ホウ酸塩溶液中での沈殿層の

表面は $-\text{Fe} < \frac{\text{OH}}{\text{OH}}$ の割合がかなり大きいと思われる、リン酸塩溶液では $-\text{Fe} < \frac{\text{OH}}{\text{OH}} \text{PO}_4 \text{H}^{2-}$ の割合が大部分を占めていると考えられる。このことから、(9)式の反応がホウ酸塩溶液で起こりやすく、リン酸溶液ではおこりづらいことにより、還元初期の鉄イオン溶出のおくれに相違が生じたものと思われる。

3. 6 沈殿層/バリアー層境界

沈殿層/バリアー層境界について考えてみよう。ホウ酸塩溶液中

リアー層)をとり、それらの組成は酸化電位およびアニオン種に大きく依存することがわかった。さらに、本論文では述べなかったが、皮膜組成はアノード酸化時間、溶液 pH および温度にも依存することが明らかになっている。これらのことから、鉄の不働態皮膜は皮膜生成条件および環境に対応した組成および層構造をとると結論される。

従来の金属不働態の研究は熱力学的な観点からなされてきた。しかしながら、本論文で明らかのように、不働態皮膜の組成および層構造は熱力学的なアプローチではもはや説明できず、別な観点からのアプローチ（例えば、動力学あるいは速度論的なアプローチ）による説明が必要であると考えられる。

最近の不働態皮膜研究の動向をみると、機器分析 (AES, XPS 等) による皮膜の組成および構造解析と “*in site*” な状態で皮膜の性質を調べる方法 (変調分光法, 光電位, 光電流測定法) に大別されるようである。前者はアメリカおよび日本が主に、後者はドイツあるいはソ連で行なわれている。このような新しい方法による不働態皮膜の研究により、不働態化現象の解明がさらに一歩前進するものと思われる。

文 献

- 1) H. Göhr and E. Lange : Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem., **61**, 1292 (1957)
- 2) M. Nagayama and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **109**, 781 (1962)
- 3) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 金属学会誌, **37**, 951, 1088 (1973)
- 4) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防食技術, **20**, 525 (1971)
- 5) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男 : 電気化学, **44**, 198, 518 (1976)
- 6) J. L. Ord : Surface Sci., **16**, 155 (1969)
- 7) B. D. Cahan and R. F. Spanier : Surface., **16**, 166 (1969)
- 8) J. Kruger and J. P. Calvert : J. Electrochem. Soc., **114**, 43 (1967)
- 9) V. Bruslic. M. A. Genshaw and B. D. Cahan : Appl. Opt., **9**, 1634 (1970)
- 10) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防食技術, **25**, 83 (1976)
- 11) K. J. Vetter and F. Gorn : Z. Physik. Chem. Neve. Folge., **86**, 113 (1973)
- 12) A. B. Winterbottom : J. Iron and Steel Inst., **165**, 9 (1950)
- 13) 坂下雅雄, 佐藤教男 : 防食技術, **24**, 67 (1975)
- 14) Nils Ingri. et al : Acta. Chem. Scand., **11**, 1034 (1957)
- 15) 佐治考 : 金属表面技術, **28**, 2 (1977)
- 16) 西村六郎, 佐藤教男 : 防食技術投稿中