鉄-ニッケル合金表面組成におよぼす表面調整の影響

大 竹 康 久, 工 藤 清 勝, 佐 藤 教 男

北海道大学工学部理化学第二*

Effect of Surface Preparation on the Surface Composition
of Fe-Ni Alloys

Yasuhisa Otake, Kiyokatsu Kudo and Norio Sato

Faculty of Engineering, Hokkaido University*

An investigation has been carried out of the surface preparation of Fe-Ni alloys for corrosion and passivity study which often requires the alloy surface having practically the same composition as that of substrate alloy. Ellipsometric measurements of a 50Fe-50Ni alloy show that the surface prepared by electropolishing is optically different from the one prepared by mechanical polishing. ESCA spectroscopic measurements reveal that the electropolished surface layer of 50Fe-50Ni alloy contains no nickel, whereas both nickel and iron is present in the mechanically polished surface layer. Depletion of nickel at the electropolished alloy surface is also shown by anodic passivation and cathodic reduction of the surface. Air-formed oxide films on mechanically polished Fe-Ni alloys can be removed by cathodic reduction in a borate buffer solution of pH 6.45. The optimum current density and time for the cathodic reduction are given for various alloy composition. Mechanical polishing followed by cathodic reduction seems to be preferable to electropolishing followed by cathodic reduction for the alloy surface preparation in passivity study.

1. 緒 言

金属の不働態化現象を, 電気化学的手法およびエリブソメトリーなどの手段を用いて研究する際, 前処理により下地組成と同様の組成を持つ表面を得ることは非常に重要である。合金試料の場合, 前処理として純金属と同様に電解研磨¹⁾, 機械研磨²⁻⁴⁾および化学研磨などが行なわれている。しかし合金成分の溶解速度の違いなどから, それらの処理法により表面が下地組成と異なる組成に変化する可能性が考えられる。また研磨後, 空気酸化により生じた皮膜を下地表面を荒すことなく取り除くためのカソード還元条件を, 組成の異なる合金試料について検討する必要がある。

本研究は, 鉄-ニッケル 2 元合金を用い, 電解研磨と機械研磨とにより得られた試料表面を電気化学的手法, エリブソメトリーおよび ESCA を用いて比較検討した。また, 研磨後空気酸化により生じた皮膜を取り除くための最適処理条件を, 電気化学的手法およびエリブソメトリーにより調べた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

試料は厚さ 1 mm の純度 99.9% の Fe, Ni と, 真空溶解後 900°C で厚さ 1 mm に圧延した 10%Ni, 30%Ni, 50%Ni, 70%Ni, 90%Ni の 7 種の組成の金属板を用いた。試料は 1.2×2 cm の大きさに切り出し, エメリー紙で 0/10 まで研磨後 800°C で 15 分間真空焼鈍を施し, ただちに γ 相 (面心立方格子) に固定するため急冷した。その後ガラス管に固定してデシケーター中に保存した。

2.2 研 磨 法

電解研磨は, 氷酢酸と 70% 過塩素酸混合液 (容積比 5:1) の研磨液を使用し, 0.5 A/cm² の電流密度で行なった。

機械研磨は, 粒径 0.3 μ その後 0.05 μ のアルミナ研磨剤でバフ研磨し, 表面についている研磨剤を取り除くためアセトン中で 20 分間以上超音波洗浄を施し, その後さらにアセトンで噴射洗浄を行なった。

2.3 電気化学的測定とエリブソメトリー

電解研磨, 機械研磨の前処理による表面状態の変化を調べるため, 鉄, ニッケルの重量割合が等しい 50Fe-50

* 〒060 札幌市北区北13条西 8 丁目 (Nishi-8-chome, Kita-13-jo, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

Ni 合金試料を用いた。

電気化学的測定では、電解研磨あるいは機械研磨された試料を電解槽に取り付け、まず pH 8.45 の硼酸-硼酸ナトリウム溶液中 -0.9 V の定電位で 20 分間カソード還元したのち、新たに交換された pH 8.45 の溶液中において種々の設定電位で 1 時間アノード酸化を行ない、この際の酸化電気量を測定した。

エリプソメトリーは波長 $5461\text{ \AA}$ の緑色光を用い、 $1/4$ 波長板の進相軸を 45° に固定したエリプソメーター⁵⁾を用い、偏光子方位角 P と検光子方位角 A とを調整して消光点を求める方法で行なった⁵⁾。入射角は 73.308° である。電解研磨、機械研磨試料を電解槽に取り付け、反射光が正しく受光器にはいるよう位置を調整したのち、電気化学的手法と同様の条件でカソード還元を行なった。還元終了後の試料を新たに交換された pH 8.45 の溶液中、種々の設定電位で 1 時間アノード酸化を行ない、これら還元時酸化時の表面状態の変化をエリプソメーターで追跡した。

2.4 裸表面を得るための処理条件調査

2.2 で述べたと同様のバフ研磨を各試料について施し、研磨後空気酸化により生じた皮膜を取り除くため、pH 6.45 の硼酸-硼酸ナトリウム溶液中電流密度と還元時間を変えて定電流カソード還元を行なった。その時の表面状態をエリプソメーターで測定し、還元終了後 pH 8.45 の溶液に交換し、 0.6 V の定電位で 1 時間アノード酸化を行ない、種々の還元時間に対応する 1 時間アノード酸化時の電気量の変化を調べた。

定電位電解は日亜計器製 HP-E 型ポテンショスタットを、電流および電位変化の記録には日立製作所製 VKP-21 H 型記録計と QPD 53 型記録計とを用いた。実験時の温度は $20^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、電極電位は飽和甘汞電極に照合して測定した。実験中電解セル内の溶液はすべて窒素飽和の状態になっている。

3. 実験結果および考察

3.1 試料表面の前処理による影響

50% Ni 合金試料について、電解研磨、機械研磨後カソード還元して得られた表面をエリプソメーターにより測定した。Fig. 1 に試料表面の P と A の読み、ならびにそれに対応するパラツキの程度を示す。電解研磨からカソード還元して得られた面と、機械研磨からカソード還元して得られた面とでは明白に差のあることがわかる。Table 1 に測定した P と A の平均値から算出した下地の光学定数、ならびにバフ研磨後 pH 6.45 の溶液中 $5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 5 分間還元した純鉄と、同種の溶液中 $150\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 20 分間還元した純ニッケルの下地の光学定数を示す。電解研磨、機械研磨により得られた面が

Fig. 1. Ellipsometric parameters A and P measured for cathodically reduced surfaces of electropolished (●) and mechanically polished (○) specimens of 50Fe-50Ni alloy: Dotted lines constitute calculated $A-P$ maps for various optical constants $N = n - ik$.

Table 1. Optical constants measured by ellipsometry of cathodically reduced iron, nickel and 50Fe-50Ni alloy surfaces in a borate buffer solution: Iron and nickel were mechanically polished and cathodically reduced at $5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for iron and at $150\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for nickel in a borate buffer solution of pH 6.45. 50Fe-50Ni alloy was electropolished or mechanically polished before being cathodically reduced at -0.9 V in a borate buffer solution of pH 8.45.

Sample (w/w %)	Optical constant N-Ki
pure Fe	3.51-3.59i
50Fe-50Ni (E.P.)	3.24-3.62i
50Fe-50Ni (M.P.)	2.91-3.63i
pure Ni	2.28-3.32i

下地組成と異なっているか否かを比較検討すると、消費率 k は電解研磨、機械研磨で得られた面ともに差は見られないが、屈折率 n は、電解研磨で得られた面が機械研磨で得られた面より純鉄の値に近いことがわかる。このことより電解研磨にて得られた面は、下地組成より鉄に富んだ面に变化しているものと推定される。この推定を確認するため電解研磨、機械研磨後カソード還元を施していない表面状態のスペクトル測定を、 AlK_{α} 線を用いた ESCA により行なった。Fig. 2 に ESCA による表面測定結果を示す。鉄、ニッケル原子のエネルギーレベル

Fig. 2. ESCA spectrum of mechanically polished surface (M.P.) and an electropolished surface (E.P.) of 50Fe-50Ni alloy. The surface was subjected to no further treatment.

から $M_{2,3}$ 殻より出てくる電子の運動エネルギーは $FeM_{2,3}=1431$ eV, $NiM_{2,3}=1419$ eV である。機械研磨により得られた面では鉄、ニッケル両者のピークが認められるが、電解研磨により得られた面では、ニッケルが出てくる運動エネルギーに対応する光電子放電ピークが認められない。すなわち電解研磨面の表面層におけるニッケル濃度はきわめて小さいことがわかる。このことは、電解研磨での鉄イオンとニッケルイオンの溶解速度の違いから、表面層にあるニッケルイオンが優先的に溶解したためによるものと推察される。

3.2 アノード酸化皮膜の前処理による影響

電子計算機により、実測の P と A に最も適合する屈折率 n 、消衰率 k および皮膜厚を同時に解く方法⁶⁾によって、アノード酸化皮膜の光学定数を決定した。Table

Table 2. Optical constants of anodic oxides formed on iron, nickel and 50Fe-50Ni alloy by potentiostatic one-hour oxidation in a borate buffer solution of pH 8.45: Before oxidation, 50Fe-50Ni alloy was electropolished (E.P.) or mechanically polished (M.P.), and iron and nickel were mechanically polished.

Sample (w/w %)	Optical constant N-Ki
pure Fe	2.60–0.45i
50Fe-50Ni (E.P.)	2.70–0.65i
50Fe-50Ni (M.P.)	2.75–0.60i
pure Ni	2.85–0.25i

2 に電解研磨、機械研磨を施した 50% Ni 合金表面をアノード酸化して得た皮膜の光学定数と、機械研磨を施した純鉄および純ニッケル表面をアノード酸化して得た皮膜の光学定数とを示す。電解研磨、機械研磨面上に作ったアノード酸化皮膜の光学定数を比較すると、電解研磨面上に作った皮膜は n, k とも純鉄のアノード酸化皮膜の値に近いことがわかる。このことから、電解研磨面上に作ったアノード酸化皮膜は鉄酸化物の多いものであると推察されるが、これはまた Table 1 で述べたように、電解研磨を施した面が下地組成より鉄に富んだ組成に変化していることから予想されることである。Fig. 3 は pH 8.45 の溶液中で 1 時間アノード酸化により 50% Ni 試料表面に生じた皮膜について、エリプソメトリーより求めた皮膜厚と酸化電位との関係を示したものである。卑の電位領域では電解研磨、機械研磨ともあまり大きな皮膜厚の差は見られないが、電位が貴になると、電解研磨を施した試料の皮膜は機械研磨を施した試料の皮膜より厚くなる。

Fig. 3. Thickness estimated by ellipsometry of the anodic oxide film formed on 50Fe-50Ni alloy by potentiostatic one-hour oxidation in a borate buffer solution of pH 8.45 as a function of potential: Before oxidation, the surface was electropolished (E.P.) or mechanically polished (M.P.).

Fig. 4 は、pH 8.45 の溶液中で 1 時間酸化時の全アノード酸化電気量と酸化電位との関係を示したものである。測定した全不働態電位域で、電解研磨を施した試料が機械研磨を施した試料より大きな酸化電気量を示すことがわかる。なお不働態電位域での同電位における 1 時間酸化後の皮膜厚および酸化電気量は、純鉄が純ニッケルより大きいことが報告されているので^{7,8)}、Fig. 3, Fig. 4 の結果は、電解研磨を施した面が下地組成より鉄に富んだ面に変化していることを示すものと推定され

Fig. 4. Amount of charge passed during potentiostatic one-hour oxidation in a borate buffer solution of pH 8.45 as a function of potential: Before oxidation, the surface was electropolished (E.P.) or mechanically polished (M.P.), and then cathodically reduced at -0.9 V in a borate buffer solution of pH 8.45.

Fig. 5. Anodic current of 50Fe-50Ni alloy in one hour of potentiostatic oxidation in a borate buffer solution of pH 8.45 as a function of potential in the passivity region: Before oxidation, the surface was electropolished (E.P.) or mechanically polished (M.P.) and then cathodically reduced at -0.9 V in a borate buffer solution of pH 8.45.

る。Fig. 5 は pH 8.45 の溶液中で 1 時間酸化後の電流密度と酸化電位との関係を示したものである。前報^{7,8)}で示した純鉄と純ニッケルの定常分極曲線を比較すると、不働態電位域における電流値は鉄よりニッケルのほうが大きい。さらに純ニッケルの場合にはこの電流値が増加していくが、純鉄の場合一定である。本実験の結果は、電解研磨を施した面の電流値が機械研磨を施した面の電流値より小さく、また電解研磨試料での電流の増加が機械研磨試料ほど顕著ではない。したがってこのこと

からも、電解研磨を施した面は下地組成より鉄に富んだ組成に変化していると推定される。この事実をさらに確かめるために、アノード酸化した状態を ESCA で測定した。

Fig. 6 に電解研磨、機械研磨後 pH 8.45 の溶液中 -0.9 V の電位で還元、その後 0.6 V の電位で 1 時間アノード酸化した際の 50% Ni 合金の表面状態を ESCA で測定した結果を示す。Fig. 2 の結果と異なり、電解研磨を施した試料にも鉄およびニッケル両方のピークが認められる。ESCA の場合光電子が出てくる平均深さは、表面から約 $20 \sim 30 \text{ \AA}$ のところである⁹⁾。したがって、Fig. 3 で示したエリプソメトリーによる皮膜厚測定の結果からみて、Fig. 6 に示した結果は酸化皮膜の状態を示しているものと判断してよいと思われる。鉄、ニッケル両方のピークが現われることから、皮膜中には鉄イオン、ニッケルイオンともに含まれている。皮膜中の鉄イオン、ニッケルイオンの割合を比較するの一つの手段として、ピークの高さの比をとってみると、電解研磨、機械研磨とも $\text{FeM}_{2.3}/\text{NiM}_{2.3} \approx 1$ となり、差は見られない。しかしこの結果は、必ずしも皮膜中に鉄イオン、ニッケルイオンが下地組成 (50 Fe-50 Ni) と同じ割合だけ含まれていることを示すものではない。なぜなら ESCA の場合、一定波長の $\text{AlK}\alpha$ 線による電子放出の割合が元素により違うこと、放出した電子の量が試料通過中にエネルギー損失を起こすこと、および放出電子量のアナライザー通過割合も運動エネルギーにより若干異なること

Fig. 6. ESCA spectrum of the anodic oxide film formed on 50Fe-50Ni alloy by potentiostatic one-hour oxidation in a borate buffer solution of pH 8.45: Before oxidation, the surface was electropolished (E.P.) and mechanically polished (M.P.) and then cathodically reduced at -0.9 V in a borate buffer solution of pH 8.45.

などが考えられ、ピークの高さの比から鉄イオン、ニッケルイオンの量を定量化するには大きな問題があるためである。結果的には、アノード酸化皮膜の ESCA の測定では、電気化学的測定、エリプソメトリーにより見られたような電解研磨、機械研磨による差はみられなかった。

3.3 空気酸化皮膜除去

以上の実験より、下地組成と同様の組成を持つ表面を得るための前処理法としては機械研磨のほうがよいと判断される。次に鉄-ニッケル合金試料をバフ研磨後、空気酸化により生じた皮膜を下地表面を荒すことなく取り除くための条件を捜してみた。Fig. 7 に 50% Ni 試料を用い電流密度、還元時間は一定にし、溶液の種類を変えてカソード還元したときの、pH 8.45 の溶液中一定の電流密度で酸化したときの定電流アノード分極曲線を示す。溶液の pH が低くなるにつれて活性態付近での電位停滞が長くなる。また不働態電位域において電位が貴に移行するに従い、大きな電気量を示す。このことは pH の低い溶液で還元した場合、空気酸化により生じた皮膜が完全に取れ、その後下地の溶解が起こり表面が荒れるために表面積が増えたこと、または pH が高い溶液で還元した場合、皮膜が完全に除去されず、一部残存していたことなどによるものと考えられる。

Fig. 7. Change in potential as a function of charge passed during galvanostatic oxidation of 50Fe-50Ni alloy at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a borate buffer solution of pH 8.45: Before oxidation, the mechanically polished surface was galvanostatically reduced in a solution of pH 8.45 (—), pH 6.45 (---) and 0.1 N H_2SO_4 (-·-·-).

Fig. 8. Change of the amount of charge required for potentiostatic one-hour oxidation of 70Fe-30Ni and 30Fe-70Ni alloy at 0.6 V in a borate buffer solution of pH 8.45 and change of the ellipsometric parameter δP caused by cathodic reduction as a function of time for the cathodic reduction of the surface. The cathodic reduction was performed at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a borate buffer solution of pH 6.45.

鉄の酸化皮膜は、pH 6.45 の溶液中で定電流カソード還元を行なうと完全に除去されるので⁸⁾、カソード還元溶液として pH 6.45 の硼酸-硼酸ナトリウム溶液を使用し、還元時間による還元面の変化およびアノード酸化電気量の変化を、エリプソメトリーと電気化学的手法を用いて測定した。Fig. 8 にその測定結果を示す。縦軸に $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で還元したときの偏光子 P の変化量 ΔP^* と種々の還元時間のうち pH 8.45 の溶液中 0.6 V の定電位で 1 時間アノード酸化したときの全酸化電気量、横軸にカソード還元時間を取ってある。カソード還元時間と偏光子 P の変化量との関係を見ると、30% Ni においては還元時間とともに ΔP は減少していき約 10 分で最低になり、さらに還元時間を長くしていくと逆に増加していく。一方 70% Ni では、ゆるやかな減少ののち 20 分前後で最低となり、それ以後ほとんど変化が見られない。還元時間と酸化電気量との関係を見ると、30% Ni では還元時間を長くしていくにしたがって酸化電気量は増加し、ほぼ 10 分前後で定常に達し、さらに還元時間を長くするとまたわずかながら増加の傾向を示す。一方 70% Ni では、酸化電気量は 20 分前後で定常値に達し、その後還元時間を長くしてもほとんど変

* $\Delta P = P - P_s$, P = 測定時の偏光子 P の読み
 P_s = 定常に達したときの偏光子 P の読み

Table 3. Conditions of cathodic reduction for eliminating air-formed oxide films in a sodium borate-boric solution of pH 6.45.

Sample (w/w %)	Current density ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Reduction time (min)
pure Fe	5	5
90Fe-10Ni	10	5
70Fe-30Ni	10	10
50Fe-50Ni	10	15
30Fe-70Ni	10	20
10Fe-90Ni	20	25
pure Ni	150	15

化しない。このように ΔP および酸化電気量が定常に達する時間と増加しはじめる時間とはよく一致する。定常値に達したのちの ΔP の増加¹⁰⁾ および酸化電気量の増加は、空気酸化により生じた皮膜が完全に除去され、その後下地の溶解による表面の荒れが起こるために現われる現象と考えられる。したがってバフ研磨後、表面を荒すことなく空気酸化皮膜を取り除き裸表面を得るためには ΔP が最小に達し、同時に酸化電気量が定常値に達したときの還元時間を用いるべきであると判断される。

以上 30% Ni, 70% Ni 以外の試料に関して、同様の方法で pH 6.45 の還元溶液を用い、最適カソード還元条件を決定した。これらの最適条件を Table 3 に示す。試料中の鉄の割合が増すに従い、短い還元時間と小さな電流密度で空気酸化皮膜は除去されるが、ニッケルの割合が増すに従い、長い還元時間と高い電流密度を要す。このことは、純粋な酸化物中のカチオンの拡散係数から求められる易動度の順序が以下に示すように¹¹⁾、鉄とニ

ッケルとでは大きく相違することから説明できるかもしれない。すなわち、試料中のニッケルの割合が増すと、空気酸化により生じた皮膜中に易動度の小さいニッケルイオン量が増し、したがって高い電流密度と長い還元時間を要するものと思われる。Table 3 の条件で得られた面が裸面とすると、Fig. 7 の結果は、pH 8.45 の溶液中で還元した場合皮膜は完全に除去されず、一部表面に残存することを暗示している。0.1 N H_2SO_4 の溶液中では皮膜が完全に除去され、下地の溶解が起こっているものと考えてよからう。

一度生成したアノード酸化皮膜は、純鉄の場合硼酸系の溶液中で完全にカソード還元されるが^{5,8,12)}、純ニッケルの場合は最初の還元状態にもどらず、表面に酸化物が残存する⁷⁾。ただしニッケルのアノード酸化皮膜は、1 N 硫酸溶液中で定電流還元 ($i_e=150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) すると完全に除去できることが報告されている⁷⁾。鉄-ニッケル合金の場合、カソード還元法によりアノード酸化皮膜を除去することは、鉄酸化物とニッケル酸化物の還元条件

が異なることよりきわめて困難である。したがって、一度アノード酸化された試料を再び実験に供するときには新たにバフ研磨を施し、Table 3 の条件でカソード還元するのが適当である。

4. ま と め

鉄-ニッケル 2 元合金を用い、下地組成と同様の組成を持つ裸の面を得るための条件を、電気化学的手法、エリプソメトリーおよび ESCA を用いて調べた。前処理として電解研磨を施すと鉄に富んだ表面層ができ、下地組成と異なる。このことは一般の合金試料についても考えられることで、合金試料の場合電解研磨よりむしろ機械研磨を行なうのが適当と考えられる。

バフ研磨後、空気酸化により生じた皮膜をカソード還元法により除去することはできるが、その処理条件は試料組成により異なる。従来行なわれている合金の不働態皮膜の研究では、組成の異なる試料を同一の条件でカソード還元して空気酸化皮膜を取り除いているが、これは適当な還元法とは考えられない。本研究では、鉄-ニッケル合金の各組成に関し、最適カソード還元条件を決定した。また一度酸化した合金試料を再度実験に供する際には、新たにバフ研磨を施すべきである。

最後に、本研究における ESCA の測定は、国際電気株式会社にご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

(1973 年 9 月 28 日受理)

文 献

- 1) G. Okamoto & T. Shibata: *Corros. Sci.*, **10**, 371 (1970).
- 2) G. Economy & R. Speiser: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 337 (1961).
- 3) Dale O. Condit: *Corros. Sci.*, **12**, 451 (1972).
- 4) F. Zucchi & G. Gilli: *Corros. Sci.*, **12**, 699 (1972).
- 5) N. Sato & K. Kudo: *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1971).
- 6) 工藤清勝, 佐藤教男: 北大工学部研究報告, No. 61, 45 (1971).
- 7) 佐藤教男, 工藤清勝, 三木正義: 日本金属学会誌, **35**, 1007 (1971).
- 8) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男: 防蝕技術, **20**, 39 (1971).
- 9) Y. Baer, P. E. Heden & J. Hedmar: *Solid St. Commun.*, **8**, 1479 (1970).
- 10) 野田哲二: 学位論文.
- 11) "American Institute of Physics Handbook" (Ed. D. E. Gray), pp. 9-78, McGraw-Hill, New York (1963).
- 12) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).