変調分光法によるステンレス鋼の不働態皮膜の分析*

原 信義**, 杉 本 克 久**

**東北大学工学部金属工学科

Analyses of the Passive Films on Stainless Steels
by Modulation Spectroscopy*

Nobuyoshi Hara** and Katsuhisa Sugimoto**

**Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University

In order to gain a better understanding of the change in the chemical composition of surface films on stainless steels as a function of the alloy composition or electrode potential, surface analyses by modulation spectroscopy were performed on a series of Fe-Cr alloys (5 to 70% Cr), 20Cr-25Ni stainless steel and pure metals constituting these alloys (Fe, Cr and Ni) at various anodic potentials in 1M-Na₂SO₄ solution (pH 2.0). On the basis of photon energies and intensities of characteristic peaks in the modulated reflection spectra, the kinds and quantities of constituent species of the films were examined. It was found that a sharp and substantial increase in Cr³⁺ ions in the film of Fe-Cr alloy occurs at potentials in the passivity region with increasing Cr content of the alloy up to 20%. The film composition continuously changes with electrode potential, e. g., the film formed on Fe-20Cr alloy at a potential in the passivity region is mainly composed of chromic oxides and in the secondary passivity region is of ferric oxides. The passive film on 20Cr-25Ni stainless steel has nearly the same composition as that on Fe-20Cr alloy except for containing a small amount of nickel oxides.

1. 緒 言

12%以上のCrを含むFe-Cr合金が不働態化しやすくすぐれた耐食性を示すことから、この合金の不働態皮膜の構造や組成は電子線回折¹⁾、軟X線分光法²⁾、X線光電子分光法³⁾およびオージェ電子分光法^{4,5)}を用いて調べられている。これらの研究結果はいずれも合金のCr含有量の増加とともに不働態皮膜の構造と組成に変化が生ずることを示しているが、これらの研究はすべて不働態化処理ののち空気中に取り出された皮膜について行われたものであり、水溶液中で生成したままの状態の皮膜の構造や組成についてはまだ推測の域を出ない。

そのため本研究では、水溶液中で不働態化したままの状態、一連のFe-Cr合金および20Cr-25Niオーステナイトステンレス鋼の表面を変調分光法を用いて分析し、不働態皮膜の化学組成に及ぼす皮膜形成電位および合金組成の影響を明らかにすることを目的とした。

変調分光法は半導体のバンド構造の研究のために開発

された方法であるが、最近、水溶液中での金属電極の表面現象の研究にも応用されるようになった⁶⁾。この方法によれば電極上に形成される極めて薄い表面層の化学組成も水溶液中に存在するままの状態では分析することができるので、この方法は不働態皮膜の研究手段としても有力な方法である。しかし、この分野における応用例はまだ少なく、PaatschらによるNi^{7,8)}、Fe⁹⁾、Ti¹⁰⁾およびCu¹¹⁾の研究、HeuslerらによるNiの研究¹²⁾およびRozenfel'dらによるFeの研究^{13,14)}があるだけである。

2. 実験方法

試料としては一連のFe-Cr合金(5~70%Cr)、20Cr-25Niステンレス鋼およびこれらの合金の構成成分の純金属(Fe, CrおよびNi)を用いた。試料として用いた純金属および合金の化学組成と熱処理条件を表1に示す。試料の大きさはすべて30¹×20^w×2^t(mm)である。試料の表面をエメリー紙6/0番まで研磨、酸化クロム羽布研磨、ダイヤモンドペースト研磨の順で鏡面に仕上げた後、石油エーテルとエチルアルコール中で超音波洗浄した。電極面積として試料表面に2cm²をとり、あとの部分はエポキシ樹脂で被覆した。

* 1978年5月、本協会'78春期学術講演大会に一部発表

** 〒980 仙台市荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Aramaki, Sendai, 980, Japan)

Table 1. Chemical composition (wt%) and heat-treatment conditions of the specimens.

Specimen	Cr	Ni	C	Si	P	S	Mo	Cu	Mn	Heat-treatment
Pure Iron			0.003	0.006	0.002	0.004	0.008	0.011		As Cast
Pure Chromium	99.29		0.020	0.008	0.001	0.024		0.0005		820°C, 5 min → AC
Pure Nickel		99.96	0.002	0.008			<0.001	0.002		1000°C, 30 min → WQ
Fe-5Cr	5.31	<0.01	0.001	0.01	0.003	0.007	0.01	0.01		830°C, 5 min → WQ
Fe-10Cr	10.70	<0.01	0.001	0.01	0.002	0.008	0.01	0.01		830°C, 5 min → WQ
Fe-15Cr	15.91	<0.01	0.001	0.01	0.002	0.009	0.01	0.01		830°C, 5 min → WQ
Fe-20Cr	21.20	<0.01	0.001	0.01	0.002	0.010	0.01	0.01		830°C, 5 min → WQ
Fe-30Cr	32.30	0.01	0.001	0.03	0.002	0.012	0.01	0.01		1100°C, 60 min → WQ
Fe-40Cr	42.31	0.18	0.002	0.42	0.016	0.019	0.01	0.01		1100°C, 60 min → WQ
Fe-60Cr	58.20	0.16	0.002	0.45	0.011	0.021	0.01	0.01		1100°C, 60 min → WQ
Fe-70Cr	72.10	0.13	0.001	0.48	0.010	0.024	0.01	0.01		1100°C, 60 min → WQ
Fe-20Cr-25Ni	20.06	25.58	0.053	0.54	0.009	0.010			1.53	1050°C, 60 min → WQ

電解液は、少量の H_2SO_4 溶液を添加することによって pH を 2.0 に調整した 1 M- Na_2SO_4 溶液を使用した。溶液は使用前に 2 時間以上リザーバ中で精製 N_2 ガスを吹き込むことによって脱気した。

試料はポテンシostatを用いて電解液中で定電位的にアノード分極した。活性溶解域における試料表面のエッチングを避けるために、各試料の不動態化電位よりも約 200 mV 貴な電位から測定を開始した。電位は 50 mV 間隔でアノード方向に変化させ、各設定電位には 30 分間保持した。各電位における 30 分後の電流値と、特定の電位における変調反射スペクトルを測定した。すべての測定は 20°C で行った。照合電極としては飽和カロメル電極 (SCE) を用い、本論文中の電位はすべて SCE 基準で示す。

変調反射スペクトルを測定するために用いた装置のブロック図を図 1 に示す。光源 (LS) としては 150W のキセノンランプを用いた。キセノンランプからの光はモノクロメータ (MC) によって単色光となり、周波数 f_c (=340 Hz) で動作させたライトチョッパ (C) を通過したのち、光学セル (OC) 中の試料電極 (WE) の表面に入射角 60.00° で入射した。光学セルは入射角を 60.00° に固定した 2 つの窓を有するバイレックスガラス製であり、窓材として石英製のオプティカルパラレルを使用した。試料電極の電位を変調するために、ファンクションジェネレータ (FG) を用いてポテンシostat (PS) の設定電位に周波数 f_m (=20 Hz) の正弦波交流電圧を重ねた。光電子増倍管 (PM) によって検出される反射光強度は 2 台のロックイン増幅器で増幅した。基準周波

Fig. 1. Block diagram of the apparatus for modulation spectroscopy.

数 f_c に同調するロックイン増幅器 (LIA-1) は測定電位における定常反射率 R に比例する信号を、 f_m に同調するロックイン増幅器 (LIA-2) は電位の変調によって生ずる反射率変化 ΔR に比例する信号を増幅した。2 台のロックイン増幅器の出力はアナログ除算器 (DV) に入力し、除算器の出力 $\Delta R/R$ をレコーダ (REC) 上に記録した。

変調反射スペクトルの測定は 1.6~5.9 eV のエネルギー範囲 (波長 $\lambda=210\sim800$ nm) で行った。電極電位の変調振幅 ΔE は不動態域では 400 mV_{p-p} 以下、過不動態域では 100 mV_{p-p} 以下とした。予備実験の結果、 $\Delta E=50\sim400$ mV_{p-p} の場合 $\Delta R/R$ と ΔE の間にはほぼ直線的

な関係が認められたので、得られたスペクトルはすべて $\Delta E = 100 \text{ mV}_{p-p}$ で規格化して示し、スペクトル強度を比較できるようにした。

3. 実験結果と考察

3.1 純 Fe の変調反射スペクトル

1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中における純 Fe のアノード分極曲線と変調反射スペクトルの電位による変化を図 2 (a) および (b) に示す。不働態化電位より約 0.2 V 貴な電位である +0.40 V におけるスペクトルには 3.2 eV に最大ピークが現われ、2.4 および 4.1 eV に肩が認められる。+0.60 V から +1.10 V までの電位で得られたスペクトルはいずれも 3 eV 付近に最大ピークを示すが、そのピークの位置は電位の上昇とともに低エネルギー側に移動し、同時に高エネルギー側のスペクトル強度が低下する。酸素発生電位より約 0.1 V 卑な電位である +1.30 V におけるスペクトルは +1.10 V 以下の電位におけるスペクトルとは著しく異なっており、2.4 eV にブロードな正のピーク、3.4 eV に負のピーク、そして 4.0 eV に正のピークが現われる。この電位におけるスペクトル強度は全体的に高く、特に低エネルギー側においてその傾向が著しい。

Fig. 2. Anodic polarization curve (a) and modulated reflection spectra (b) for iron in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

不働態化した金属電極では金属素地のエレクトロリフレクタンス効果^{15,16)}を無視することができるので、電位の変調による反射率の変化は主として不働態皮膜の光学定数の変調によって生ずると考えることができる¹⁷⁾。不働態皮膜の光学定数は皮膜構成物質に固有の吸収が起こるエネルギー値付近で著しく変化するので、そのような所では電位の変調による光学定数の変調も大きく、変調反射スペクトルにピークなどの特徴的な変化を生ずる。したがって、測定された変調反射スペクトルに現われるピークの位置から皮膜構成物質を同定することができる。

これまでに報告されている Fe 化合物の吸収スペクトルによれば、 Fe^{2+} イオンを含む化合物は可視域ではほぼ透明で特別な吸収帯を示さないが、紫外域に強い電荷移動吸収帯を有しており、その吸収端は約 4.8 eV にある¹⁸⁾。一方、 Fe^{3+} イオンを含む酸化物は約 3 eV にピークを生ずる強い電荷移動吸収帯を有しており、この吸収は 2.4 eV 付近から起こる^{19,20)}。 Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの吸収帯の位置はかなり異なっているので、変調反射スペクトルに現われる特徴的なピークの位置から不働態皮膜中の Fe の酸化状態を知ることができる。

このことを確かめるために、0.1 N- NaOH (pH 12.9) 溶液中における純 Fe の変調反射スペクトルを測定した。その結果を図 3 に示す。-1.00 V から -0.80 V までの低い電位域におけるスペクトルには紫外域に強度の高いピークが現われる。ピークの位置は -1.00 V における 4.7 eV から -0.80 V における 3.6 eV まで電位の上昇とともに低エネルギー側に移行する。この電位域では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは Fe_3O_4 が熱力学的に安定であるので、3.6 eV より高いエネルギー値のピークは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは Fe_3O_4 の存在を示していると考えられる。しかし、ピークの位置が電位に依存して変化することから、この電位域で形成される皮膜中には Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンがともに存在し、それらの割合が電位に依存して変化すると考えられる。-0.60 V より貴な電位域におけるスペクトルには 3.2~2.8 eV にピークが現われる。この電位域では Fe_2O_3 が熱力学的に安定であるので、3 eV 付近のピークは Fe^{3+} イオンの存在に由来すると考えられる。中性のほう酸緩衝液中における純 Fe の変調反射スペクトルにも 3 eV 付近にピークが現われ、 Fe_2O_3 に由来するピークと考えられている¹⁸⁾。

図 2 (b) において、1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中の +1.10 V 以下の電位における変調反射スペクトルはいずれも 3 eV 付近に最大ピークを有しているので、この電位域で形成される不働態皮膜は主として 3 価の Fe 酸化物 (Fe_2O_3) から成っていると考えられる。また 4 eV 付近の肩ないしピークは Fe^{2+} イオンの存在を示すものかもしれない。なぜなら、前述のようにアルカリ性溶液中で

Fig. 3. Modulated reflection spectra for iron at various potentials in 0.1 N-NaOH (pH 12.9).

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは Fe_3O_4 が安定に存在する電位におけるスペクトルに 3.6~4.7 eV にピークが現われるからである。したがって、酸性溶液中での皮膜にも Fe^{2+} イオンが存在すると推察され、さらに 3 eV 付近のピーク的位置が電位によって多少シフトしていることから、皮膜中の Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの割合に電位依存性があると考えることができる。ただし、この 3 eV 付近のピーク位置のシフトについては、皮膜表面におけるエネルギーバンドの湾曲を考慮することによっても説明することができる。すなわち、皮膜の表面に電位に依存してバンドが湾曲する層*が存在するとすれば、Franz-Keldysh 効果**によってその表面層の光吸収曲線はバンドの湾曲

* いわゆる空間電荷層に相当する。Fe の不動態皮膜の表面にこのような層が存在することが Schulz らによって指摘されている²¹⁾。

** 半導体の光物性の分野で光吸収の電界効果として良く知られている。高電場の下におかれた半導体では、トンネル効果によって価電子帯の頂上を越えて禁制帯中にも電子が浸み出すため、本来のバンドギャップより小さなエネルギーの光を吸収して電子遷移が起これ、吸収のブロードニングが起これる²²⁾。

が大きい程低エネルギー側に尾を引くことになり、その結果吸収端の見掛け上のシフトが生ずる。このことは不動態皮膜のもつ半導体的性質と密接に関係していると考えられるので、今後詳しく検討する必要がある。

3.2 純 Cr の変調反射スペクトル

1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中における純 Cr のアノード分極曲線と変調反射スペクトルの電位による変化を図 4 (a) および (b) に示す。不動態および過不動態域のいずれの電位におけるスペクトルにも 5 eV 付近に最大ピークが現われる。このピーク的位置は電位の上昇とともにわずかに低エネルギー側に移動する。また 5 eV ピークの強度は +0.40 V までは電位によってほとんど変化しないが、+0.50 V 以上では電位の上昇とともに大きくなる。+0.40 V 以上の電位におけるスペクトルには 3.1 eV 付近にもピークが現われ、+0.80 V 以上の電位におけるスペクトルにはさらに 3.7 eV 付近にもピークが現われる。これらのピークの強度も電位の上昇とともに大きくなる。

コランダム中の Cr^{3+} イオンの吸収スペクトルには、

Fig. 4. Anodic polarization curve (a) and modulated reflection spectra (b) for chromium in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

2.2, 3.1 および 4.8 eV にピークをもつ配位子場吸収帯と 5 eV 付近から始まり 6.9 eV にピークを生ずる強い電荷移動吸収帯が観察されている^{28,29}。一方, $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の吸収スペクトルには 3.6 eV に吸収ピークが現われる²⁵。したがって, 純 Cr の変調反射スペクトルに現われる 3.1 および 5.0 eV のピークは不働態皮膜中の Cr^{3+} イオンに起因し, 3.7 eV のピークは皮膜中の Cr^{6+} イオンに起因すると考えられる。したがって, 0~+0.6 V において純 Cr 上に生成する不働態皮膜は 3 価の Cr 酸化物で構成されているが, この皮膜中には Cr-OH 結合と Cr-O 結合が存在することが知られているので²⁶, 一般に $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ として表わすことができると考えられる。+0.8 V 以上の電位で生成する過不働態皮膜も主として 3 価の Cr 酸化物から成っているが, この皮膜中には少量の Cr^{6+} イオンが含まれていると考えられる。

3.3 純 Ni の変調反射スペクトル

1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中における純 Ni のアノード分極曲線と変調反射スペクトルの電位による変化を図 5 (a) および (b) に示す。アノード分極曲線からこの溶液中において純 Ni は +1.40 V 以上の電位で二次不働態

化することが推察されるが, 過不働態溶解によって表面が著しくエッチングされるため, +1.40 V 以上の電位におけるスペクトルは測定できなかった。図 5 (b) によると, 測定したすべての電位におけるスペクトルは 3.8 eV 付近で $-dR/R$ の符号が反転し, 2.6~2.9 eV に正のピーク, 4.0~4.6 eV に負のピークを示す。ただし, +0.40 V および +0.60 V におけるスペクトルには明瞭な正のピークは認められない。正負いずれのピークも電位によってその位置と強度が変化する。正のピークの位置は電位の上昇とともに +0.80 V における 2.6 eV から +1.30 V における 2.9 eV まで移動し, 同時にピーク強度は大きくなる。一方, 負のピークの位置は +0.40 V および +0.60 V における 4.1 eV から電位の上昇とともに高エネルギー側に移動し +1.00 V で 4.6 eV に達したのち, +1.10 V 以上では再び低エネルギー側に移動する。負のピークの強度は +0.90 V で最大値を示し, +1.00 V 以上では電位の上昇とともに低くなる。このような負のピークの位置と強度の電位による変化は Paatsch ら^{7,8}が 0.1 N- H_2SO_4 溶液中において入射角 45° で得た結果とほぼ類似しているが, +1.10 V 以上の電位におけるピーク位置の低エネルギー側への移動は彼らの得たスペクトルには見られない。また, 2.6~2.9 eV に現われる比較的強度の高いピークも彼らの得たスペクトルには認められない。これらの相違が生じた原因の 1 つとして, 入射角によって測定感度が異なることが挙げられる。

2 価の Ni 酸化物である NiO は 3.7~4.0 eV に吸収端を有しており^{27,28}, このエネルギー値付近において NiO の複素屈折率の実部 n は 2~3 の間で, 虚部 k は 0~1.2 の間で著しく変化する²⁸。一方, Ni^{3+} イオンを含むコランダム吸収スペクトルには, 3.2, 4.6 および 7.0 eV にピークを生ずる電荷移動吸収帯が観察されている²⁹。図 5 (b) において, 不働態域の電位である +0.40 V および +0.60 V におけるスペクトルには 4.1 eV に負のピークが現れるので, この電位域で形成される Ni の不働態皮膜は 2 価の Ni 酸化物であると考えられる。一方, +0.80 V から過不働態域の +1.10 V までの電位域におけるスペクトルには 2.6~2.8 eV に正のピークが現われ, 負のピークは電位の上昇とともに高エネルギー側に移動し +1.00 V で 4.6 eV になる。したがって, この電位域では皮膜中に Ni^{3+} イオンが存在し, その量は電位が貴なほど多くなると推察される。過不働態溶解速度の大きい電位である +1.30 V におけるスペクトルは 2.9 および 4.0 eV に鋭い正負のピークを有しており, 4.6 eV 付近にも小さなピークを示す。このような特徴を有するスペクトルは皮膜中の Ni_2O_3 に起因することが, 変調反射スペクトルの pH による変化を調べた実験結果

Fig. 5. Anodic polarization curve (a) and modulated reflection spectra (b) for nickel in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

から推察されている²⁹⁾。

3.4 Fe-Cr 合金の変調反射スペクトル

1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中における Fe-20 Cr 合金のアノード分極曲線と変調反射スペクトルの電位による変化を図 6 (a) および (b) に示す。この溶液中における Fe-20 Cr 合金のアノード分極曲線上には不働態、過不働態および二次不働態の各領域が明瞭に現われ、それらの各領域において得られた変調反射スペクトルは互いに異なった特徴を有している。変調反射スペクトルの形および特徴的なピークの位置から、各領域で形成される皮膜の化学組成は以下のように推察される。

(1) 不働態皮膜：不働態域内の +0.40 V 以下の電位におけるスペクトルには 4.8 eV に最大ピークが現われ、4 eV 付近に肩ないし小さなピークが現われる。これらのスペクトルの形は同じ電位域における純 Cr のスペクトル (図 4 (b)) と似ており、最大ピークの位置もほぼ一致している。したがって、この電位域で形成される不働態皮膜は主として $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成っていると考えられる。しかし、4 eV 付近の肩ないし小さなピークは純 Cr のスペクトルには認められず、しかも比較的高エネルギー側にあることから、これらの肩ないしピーク

は皮膜中の Fe^{2+} イオンに由来すると考えられる。ESCA による分析結果も高 Cr 合金の不働態皮膜中には Fe^{2+} イオンがかなり存在することを示している³⁾。同じ不働態域の電位であっても +0.40 V より高い電位では、+0.60 V におけるスペクトルに見られるように 4 eV 付近のピークが低エネルギー側に移動し、そのピーク強度は高くなる。したがって、不働態域内の高い電位で形成される皮膜中には Fe^{2+} イオンに加えて Fe^{3+} イオンも多く存在すると考えられる。

(2) 過不働態皮膜：過不働態域の電位である +0.85 V におけるスペクトルには 3.7 eV に最大のピークが現われ、そのほか 3.0 および 4.8 eV に 2 つの小さいピークが現われる。3.7 eV のピークは皮膜中の Fe^{2+} , Fe^{3+} および Cr^{6+} イオンに由来するピークの一部分が重なり合っているように思われる。一方、3.0 eV と 4.8 eV のピークはそれぞれ Fe^{3+} イオンと Cr^{3+} イオンの存在を示している。3.0 eV ピークの強度が 4.8 eV ピークの強度に比べて高いことから、過不働態皮膜中の Fe^{3+} イオンの量は Cr^{3+} イオンの量より多いと考えられる。

(3) 二次不働態皮膜：二次不働態域の電位である +1.10 V におけるスペクトルには 2.8 eV に最大ピークが現われ、4.5 eV に肩が現われる。このスペクトルの形は同じ電位における純 Fe のスペクトル (図 2 (b)) の形と良く似ている。したがって、二次不働態皮膜の組成は Fe の不働態皮膜の組成と類似していると考えられる。すなわち、二次不働態皮膜は主として Fe_2O_3 から成っていると考えられる。また、4.5 eV に肩が現われることは皮膜中に Cr^{3+} および Cr^{6+} イオンが少量存在することを示しているように思われる。

得られた変調反射スペクトルから皮膜の化学組成を定量的に分析するためには、スペクトルに現われる特徴的なピークの強度を求めなければならない。しかし、ピーク強度を化学種の存在量と関係づけて正確に決定することは難しい。なぜなら、ピーク強度に及ぼす膜厚や下地合金の光学定数などの諸因子の影響を正確に評価することは現段階ではほとんど不可能であるし、しばしばピーク分離すら困難である。そこで、ここでは皮膜組成の変化を概略的に表すために、変調反射スペクトルに現われる最大ピークのエネルギー値 ($\hbar\omega_{m.p.}$) を用いた。

図 7 は、Fe-20 Cr 合金の変調反射スペクトルから求めた $\hbar\omega_{m.p.}$ の電位による変化を示す。図中には、比較のため、純 Fe および純 Cr の変調反射スペクトルから求めた $\hbar\omega_{m.p.}$ も示した。Fe-20 Cr 合金の $\hbar\omega_{m.p.}$ の値は +0.40 V 以下ではほとんど電位に依存しておらず純 Cr の $\hbar\omega_{m.p.}$ 値に近いが、+0.60 V 以上では電位が高くなるにつれて急激に減少し、2 次不働態域内の +1.10 V で純 Fe の $\hbar\omega_{m.p.}$ 値に近くなる。このような

Fig. 6. Anodic polarization curve (a) and modulated reflection spectra (b) for the Fe-20Cr alloy in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

Fig. 7. Changes in the photon energies of the maximum peaks, $\hbar\omega_{m.p.}$, in the modulated reflection spectra for iron, chromium, and the Fe-20Cr alloy as a function of potential in 1 M-Na₂SO₄ (pH 2.0).

$\hbar\omega_{m.p.}$ の変化から, Fe-20Cr 合金の不動態皮膜中に Cr^{3+} イオンが濃縮していることおよび過不動態溶解開始電位 (約 0.8 V) より約 0.2 V 卑な電位である +0.60 V から皮膜組成に変化が生ずることがわかる。過不動態溶解開始電位より卑な電位において皮膜組成に変化が生ずる可能性は電極インピーダンス測定の結果からも推察されている^{80,81)}。

次に, 不動態皮膜の化学組成に及ぼす合金の Cr 含有量の影響を調べるために, Cr 含有量の異なる一連の Fe-Cr 合金 (5~70% Cr) について, 1 M-Na₂SO₄ (pH 2.0) 溶液中における変調反射スペクトルを測定した。

図 8 は, +0.40 V で不動態化した一連の Fe-Cr 合金, 純 Fe および純 Cr の変調反射スペクトルを示す。Fe-

Fig. 8. Modulated reflection spectra for iron, chromium, and Fe-Cr alloys (5 to 40% Cr) at +0.40 V in 1 M-Na₂SO₄ (pH 2.0).

Cr 合金のスペクトルの形は合金の Cr 含有量によって著しく異なるが, Cr 含有量が 10% 以下の合金のスペクトルは純 Fe のスペクトルと似ており, 20% 以上の Cr を含む合金のスペクトルは純 Cr のスペクトルと似ている。合金の Cr 含有量によってスペクトルの強度はほとんど変化しないが, スペクトルに現われる最大ピークの位置は著しく変化する。図 9 は, +0.40 V で測定し

Fig. 9. Changes in the photon energy of the maximum peak, $\hbar\omega_{m.p.}$, in the modulated reflection spectrum and the current density in the passive state, i_{pass} , for Fe-Cr alloys at +0.40V in 1 M-Na₂SO₄ (pH 2.0) as a function of Cr content.

た Fe-Cr 合金の変調反射スペクトルから求めた最大ピークのエネルギー値 ($\hbar\omega_{m.p.}$) の合金の Cr 含有量による変化を示す。図中には, 比較のため, +0.40 V における不動態維持電流密度 (i_{pass}) も示した。Cr 含有量が 0~20% の範囲においては, Cr 含有量の増加とともに $\hbar\omega_{m.p.}$ が著しく高くなり, 同時に i_{pass} は急激に減少する。一方, Cr 含有量が 20~100% の範囲では, $\hbar\omega_{m.p.}$ と i_{pass} の Cr 含有量による変化は小さい。この範囲における Fe-Cr 合金の $\hbar\omega_{m.p.}$ は純 Cr の $\hbar\omega_{m.p.}$ とほぼ等しいことから, 20% 以上の Cr を含む合金の不動態皮膜は主として $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成っていることがわかる。Cr 含有量が 0~20% の範囲における $\hbar\omega_{m.p.}$ の増加とそれに対応する i_{pass} の急激な減少は, 皮膜中の 3 価の Cr 酸化物の量が増え, 主として $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成る皮膜が形成されるにつれて合金の耐食性が改善されることを示している。

図 10 は, +0.85 V における一連の Fe-Cr 合金, 純 Fe および純 Cr の変調反射スペクトルを示す。+0.85 V において, 10% 以上の Cr を含む合金はアノード分極曲線上に過不動態溶解による電流の増加を示す。図 10 によると, 合金の Cr 含有量が増すにつれてスペクトルに現われる最大ピークの強度と $\hbar\omega_{m.p.}$ がともに大きくな

Fig. 10. Modulated reflection spectra for iron, chromium, and Fe-Cr alloys (10 to 70% Cr) at +0.85 V in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

ることがわかる。Cr 含有量の増加による $\hbar\omega_{m.p.}$ の変化は 0~40% の範囲で特に大きい。40% 以上の Cr を含む合金の $\hbar\omega_{m.p.}$ の値は純 Cr の $\hbar\omega_{m.p.}$ の値 (4.9 eV) にほぼ近いことから、これらの合金上には主として $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成る皮膜が形成されたと考えられる。一方、Cr 含有量が 20% 以下の合金のスペクトルには 3 eV 付近に大きなピークが現われ、 Cr^{3+} イオンの存在を示す 4.8 eV のピークは小さくなるかあるいはほとんど認められなくなる。したがって、これらの合金上に生成する皮膜は主として Fe_2O_3 から成っていることが推察される。

図 11 は、+1.10 V で測定した Fe-Cr 合金の変調反射スペクトルの Cr 含有量による変化を示す。この電位において 30% 以下の Cr を含む合金は二次不働態化するが、Fe-30 Cr 合金では 1 mA/cm^2 位の高いアノード溶解電流密度を示し表面がひどくエッチングされるため、スペクトルの測定はできなかった。20% 以下の Cr を含む合金では +1.10 V における電流密度は $20 \mu\text{A/cm}^2$ 以下であり、表面はほとんどエッチングされなかった。図 11 によると、いずれの合金のスペクトルも純 Fe のスペクトルと似ており、2.9 eV 付近に極大ピークを示

Fig. 11. Modulated reflection spectra for iron and Fe-Cr alloys (5 to 20% Cr) at +1.10 V in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

す。しかし、4.5 eV 付近には皮膜中の Cr^{3+} および Cr^{6+} イオンによると思われる肩が現われる。したがって、これらの合金の二次不働態皮膜の主成分は Fe_2O_3 であるが、この皮膜には少量の Cr^{3+} および Cr^{6+} イオンも含まれていると考えられる。

3.5 20 Cr-25 Ni 鋼の変調反射スペクトル

空気中にとり出された 20 Cr-25 Ni 鋼の不働態皮膜中では Ni は 2 価のイオンの状態で存在することが報告されている³²⁾。しかし、水溶液中で生成したままの皮膜中

Fig. 12. Anodic polarization curve (a) and modulated reflection spectra (b) for the 20Cr-25Ni steel in 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0).

における Ni の存在状態についてはまだわかっていない。そこで、20 Cr-25 Ni 鋼の 1 M- Na_2SO_4 (pH 2.0) 溶液中における変調反射スペクトルを測定し、これに基づいて皮膜中の Ni の存在状態を検討した。

図 12 (a) および (b) に、20 Cr-25 Ni 鋼のアノード分極曲線と変調反射スペクトルの電位による変化を示す。アノード分極曲線上には +1.0 V 以上の電位域に二次不働態域が観察されるが、ここでは電流密度が大きく ($\approx 1 \text{ mA/cm}^2$) 表面がひどくエッチングされるため、変調反射スペクトルは測定できなかった。図 12 (b) によると、不働態域の 0 ~ +0.60 V の電位域におけるスペクトルには 4.5 ~ 3.9 eV に最大ピークが現われ、5 eV 付近に肩が認められる。最大ピークの位置 ($\hbar\omega_{m,p}$) は電位の上昇とともに低エネルギー側に移動する。Fe-20 Cr 合金のスペクトル (図 6 (b)) と比較すると、20 Cr-25 Ni 鋼の $\hbar\omega_{m,p}$ の値は同じ電位における Fe-20 Cr 合金の $\hbar\omega_{m,p}$ の値より 0.4 ~ 0.7 eV だけ低くなっている。過不働態域の電位である +0.80 V および +0.85 V におけるスペクトルは、それぞれ 3.6 eV および 3.4 eV に最大ピークを示し、4.9 eV 付近に肩を生ずる。これらのスペクトルの形は過不働態域における Fe-20 Cr 合金のスペクトルと類似している。

不働態域の電位における変調反射スペクトルが 20 Cr-25 Ni 鋼と Fe-20 Cr 合金とで相違していることは、20 Cr-25 Ni 鋼の不働態皮膜中に Ni 酸化物が存在することによって考えられる。しかし、20 Cr-25 Ni 鋼のスペクトルには純 Ni のスペクトル (図 5 (b)) に見られたような 4.1 eV の負のピークは認められないことから、皮膜中の Ni 酸化物の存在量は少ないと考えられる。前述したように 2 価の Ni 酸化物である NiO は約 4 eV に吸収端を有しており、4 eV 以上のエネルギーの光を強く吸収する (吸収係数 $\alpha \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)²⁷⁾。したがって、5 eV 付近までは弱い吸収しか示さない $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成る皮膜に Ni^{2+} イオンが少量含まれるだけでも、皮膜の吸収曲線は低エネルギー側に尾を引くようになり、最大ピークが低エネルギー側に移動する可能性がある。いずれの電位におけるスペクトルにも 5 eV 付近に肩が現われるが、この肩は明らかに Cr^{3+} イオンに由来するものである。

過不働態域における 20 Cr-25 Ni 鋼の変調反射スペクトルは Fe-20 Cr 合金の変調反射スペクトルと類似しており、皮膜中の Ni 酸化物の存在を特徴づけるピークは観察されない。したがって、過不働態域で形成される皮膜中の Ni 酸化物の量もやはり少ないと考えられる。

以上のことから、鋼中にかなりの量の Ni が含まれていても皮膜中に含まれる Ni 酸化物の量はあまり多くないように思われる。18 Cr-8 Ni 鋼の不働態皮膜を ESCA

を用いて分析した研究³⁸⁾においても、皮膜中には Ni はほとんど存在していないことが報告されている。

4. 結 論

酸性の 1 M- Na_2SO_4 溶液 (pH 2.0) 中でアノード分極中の純 Fe、純 Cr、純 Ni、一連の Fe-Cr 合金 (5 ~ 70% Cr) および 20 Cr-25 Ni 鋼の変調反射スペクトルを測定した。得られた変調反射スペクトルに現われる特徴的なピークの位置と強度から表面皮膜の化学組成を推定した。結果は次のようにまとめられる。

(1) 不働態化した純 Fe の変調反射スペクトルには 3 eV 付近に Fe^{3+} イオンの存在を示す特徴的な最大ピークが現われるが、そのほか Fe^{2+} イオンに由来すると考えられる肩ないし小さなピークも存在する。したがって、純 Fe の不働態皮膜は Fe^{2+} イオンを少量含む 3 価の Fe 酸化物から成っていると考えられる。最大ピークの位置 (光子エネルギー値) には電位によるシフトが認められる。このシフトは皮膜中の Fe^{2+} イオンの存在量の変化あるいは皮膜表面におけるエネルギーバンドの湾曲を考慮することによって説明できる。

(2) 不働態域における純 Cr の変調反射スペクトルには 5.0 eV に Cr^{3+} イオンに由来する最大ピークが現われる。過不働態域におけるスペクトルには 5 eV 付近の最大ピークのほかに 3.7 eV に Cr^{6+} イオンに由来する小さいピークが現われる。したがって、純 Cr の不働態および過不働態皮膜はいずれも主成分は 3 価の Cr 酸化物であるが、過不働態皮膜中には少量の Cr^{6+} イオンが含まれていると考えられる。

(3) 不働態域の電位における純 Ni の変調反射スペクトルには Ni^{2+} イオンの存在を示す負のピークが 4.1 eV に現われる。したがって、純 Ni の不働態皮膜は 2 価の Ni 酸化物であると考えられる。過不働態域におけるスペクトルには Ni^{3+} イオンに由来すると考えられる正のピークが 2.6 ~ 2.9 eV に現われ、負のピークの位置も変化することから、過不働態域では電位の上昇とともに皮膜中の Ni^{3+} イオンの量が増加することが推察される。

(4) 不働態域の電位である +0.40 V における Fe-Cr 合金の変調反射スペクトルは合金の Cr 含有量によって著しく変化する。スペクトルに現われる最大ピークの位置の Cr 含有量による変化から、0 ~ 20% の範囲では Cr 含有量の増加とともに不働態皮膜中の Cr^{3+} イオンの存在量が増加することが推察される。

(5) 不働態域における Fe-20 Cr 合金の変調反射スペクトルは 4.8 eV に最大ピークを示し、4 eV に肩ないしピークを生ずる。したがって、この合金の不働態皮膜は主として 3 価の Cr 酸化物から成っているが、皮膜中

には Fe^{2+} イオンも存在すると考えられる。過不働態および二次不働態域ではスペクトルに現われる最大ピークの位置が電位に依存して変化することから、皮膜中の Fe および Cr イオンの酸化状態と存在割合が変化することが推察できる。

(6) 不働態域における 20 Cr-25 Ni 鋼の変調反射スペクトルは Fe-20 Cr 合金のそれと似ているが、最大ピークの位置は Fe-20 Cr 合金と比較して 0.4~0.7 eV だけ低エネルギー側にある。したがって、20 Cr-25 Ni 鋼の不働態皮膜は Fe-20 Cr 合金の場合と同様に主として 3 価の Cr 酸化物で構成されているが、最大ピークの低エネルギー側へのシフトから少量の Ni 酸化物も存在していることが推察される。

(Received April 10, 1978)

文 献

- 1) C. L. McBee & J. Kruger: *Electrochim. Acta*, **17**, 1337 (1972).
- 2) J. E. Holliday & R. P. Frankenthal: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1190 (1972).
- 3) K. Asami, K. Hashimoto & S. Shimodaira: *Corros. Sci.*, **16**, 387 (1976).
- 4) A. E. Yaniv, J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 490 (1977).
- 5) M. da Cunha Belo, B. Rondot, F. Pons, J. Le Hericy & J. P. Langeron: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1317 (1977).
- 6) 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **26**, 145 (1977).
- 7) H. Gobrecht, W. Paatsch & R. Thull: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **75**, 1353 (1971).
- 8) W. Paatsch: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **77**, 895 (1973).
- 9) W. Paatsch: *Surf. Sci.*, **37**, 59 (1973).
- 10) W. Paatsch: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **79**, 922 (1975).
- 11) W. Paatsch: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **81**, 645 (1977).
- 12) K. E. Heusler & K. Schoner: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **77**, 885 (1973).
- 13) A. G. Akimov, I. L. Rozenfel'd & M. G. Astaf'ev: *Zashch. Met.*, **12**, 167 (1976).
- 14) A. G. Akimov, M. G. Astaf'ev & I. L. Rozenfel'd: *Zashch. Met.*, **12**, 321 (1976).
- 15) J. D. E. McIntyre: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering," Vol. 9, Ed. by P. Delahay & C. W. Tobias, p. 61, Jhon Wiley & Sons, New York (1973).
- 16) W. J. Anderson & W. N. Hansen: *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 229 (1973).
- 17) 原 信義, 杉本克久: *J. Electrochem. Soc.* 誌に投稿中
- 18) O. G. Holmes & D. S. McClure: *J. Chem. Phys.*, **26**, 1686 (1957).
- 19) P. C. Bailey: *J. Appl. Phys.*, **31**, 39S (1960).
- 20) K. A. Wickershein & R. A. Lefever: *J. Chem. Phys.*, **36**, 844 (1962).
- 21) U. Stimming & J. W. Schultze: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **80**, 1297 (1976).
- 22) 青木昌治, 福家俊郎: 応用物理, **36**, 422 (1967).
- 23) H. H. Tippins: *Phys. Rev.*, **B1**, 126 (1970).
- 24) D. S. McClure: *J. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).
- 25) G. Kortum: *Z. physik. Chem.*, **33**, 243 (1936).
- 26) G. Bouyssoux, M. Romand, H. D. Polaschegg & J. T. Calow: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **11**, 185 (1977).
- 27) R. Newman & R. M. Chrenko: *Phys. Rev.*, **114**, 1507 (1959).
- 28) R. J. Powell & W. E. Spicer: *Phys. Rev.*, **B2**, 2182 (1970).
- 29) 八巻孝男: 東北大学学士卒業論文 (昭和 53 年 3 月) p. 43.
- 30) K. Sugimoto & Y. Sawada: Proc. 5th Int. Cong. Metallic Corrosion, p. 290, Tokyo (1972).
- 31) K. Sugimoto & Y. Sawada: *Boshoku Gijutsu*, **23**, 63 (1974).
- 32) K. Sugimoto & Y. Sawada: *Corros. Sci.*, **17**, 425 (1977).
- 33) 杉本克久, 岸 興作, 池田重良, 沢田可信: 日本金属学会誌, **38**, 54 (1974).