アノード酸化ジルコニウムの交流インピーダンス

諸 住 高*, 森 谷 誠**

*北海道大学工学部

A. C. Impedance of Anodically Oxidized Zirconium*

Takashi Morozumi** and Makoto Moriya**

**Faculty of Engineering, Hokkaido University

A. C. impedance of the potentiostatically anodized zirconium was measured in ammonium nitrate solution. The frequency range covered widely from 10^{-2} to 10^4 Hz by adopting an unified procedure. Sinusoidal A. C. voltage with fixed amplitude less than 5 mV was applied in the potential setting branch of the potentiostat circuit and the A. C. signals of the current flowing between the specimen and the auxiliary electrode, as well as that of the output voltage of oscillator, were picked up with a 2ch. wave memory unit. Displayed data with a tape puncher was processed by computerized curve-fitting and calculation procedures.

At the potential region less noble than 1 V, in which the electrode process was only the growth of anodic oxide film, the impedance was almost linearly proportional to inverse frequency. In this potential region, the phase angle was almost 90° and the impedance had capacitive nature. The capacitance changed slightly with frequency in general, but a small dispersion was found nearby frequency of several or several tens Hz. The dispersion which showed a distributed relaxation-time spectrum was explained with the ionic relaxation mechanism. In the potential region nearby 1.4 V, the impedance became resistive at lower frequency and it was attributed to the Faradaic process of the oxygen evolution.

1. 緒 言

電極インピーダンス測定が金属不動態の有力な研究手段であることはいうまでもない。当初は可聴域の測定に限定されていたが、最近では低周波数側に測定域を拡張した広帯域の測定が行われるようになり^{1)~3)}、興味ある知見が提示されている。その一例は活性態過程に基づく「インダクタンス」であり、不動態についても数 Hz 前後の周波数域における分散があり¹⁾、必ずしも明確な解釈がつけられていない。

最近の研究対象は鉄あるいは不銹鋼などに集中しているが、ジルコニウムは古くから他のバルブ金属とともに測定対象とされている^{4), 5)}。中性溶液中のアノード分極による不動態皮膜成長はいわゆる逆対数則に従い⁶⁾、この点では他の金属の場合と共通であり典型的な不動態系である。また、酸素発生電位でも酸化皮膜の破壊は伴わず、皮膜を過ぎる電子のトンネル伝導が酸素発生速度を

支配するという特徴がみられる⁷⁾。在来のインピーダンス測定は可聴域に限定されているので、周波数域を 10^{-2} Hz 程度まで拡張し、他の不動態金属の特性との比較を試みた。従来は、低周波数域と可聴域の測定方法を変えて測定した例が多いが、この研究では全周波数域を一貫した装置と方法によって測定し、その精度を上げるため計算機によるデータ処理を行うなどの試みをした。実測例によって、それらの有用性を実証した。

2. 実験方法

2.1 試料電極と電解液の調製

試料として原子炉級の純ジルコニウムを使用した。厚さ 1 mm の圧延板材から、 15×15 mm の短冊型に柄をつけた形に切出し、 1 cm^2 の作業面を残して他の部分を蜜ろうと熱硬化性ポリエチレンで被覆した。アセトン洗浄、過塩素酸-氷酢酸浴中で電解研磨し、水洗してから電解液につけて実験に供した。

電解液には通常、1 N 硝酸アンモニウム水溶液を使用した。市販特級試薬と 2 回蒸溜水によって調製した。

2.2 測定装置と操作

図 1 にブロック線図で示すような測定システムを使用

* 腐食防食協会 '78 春期学術講演大会で発表 (於東京機械振興会館)

** 〒060 札幌市北区北十三条西八丁目 (Kita 13-jo, Nishi 8-chome, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

Fig. 1. Block diagram for wide-frequency range measurement of A.C. impedance.

した。

電解セルの部分の構造は通常の電気化学測定の場合と大差がないが、漏洩電流あるいは電磁誘導を極力少なくするため、セル全体を軟鋼板の箱のなかに収容し、セルの保温は外部の恒温槽から一定温度の水をセルの外套に循環する方式によっている。セルの中には試料電極のほか、定電位分極用と交流測定用を兼ねた白金網対極と、照合電極が収容されている。主要な配線はすべて同軸ケーブルを使用している。

定電位分極に市販のポテンシオスタットを使うと、その回路のインピーダンスが設定電位、電流によって変化したり、思わぬ浮遊容量の影響が出る可能性もある。それらの適正な評価と補正が困難であるので、電流増幅部

を含めて演算増幅器を用いて自製した。

このポテンシオスタットの電位設定部に、関数発生器より振幅数 mV 程度の一定電圧の正弦波交流を重ね合わせ、試料と対極間の電流と、関数発生器出力信号を2チャンネル・ウェーブメモリにデジタル化して同時記録した。ウェーブメモリの性能はサンプリング時間 $2\mu\text{sec}$ ~ 1sec 、サンプリング点数 1000/チャンネルであった。

なお、上記の演算増幅器は増幅率変動 -3dB 以内の帯域を 200kHz 程度になるような条件で使用した。

2.3 データ処理

記録データはインタフェースを介して、ASCII コードを使い、テープパンチャーで紙テープにさっ孔し、ディスプレイした。この測定記録されたデータには雑音、波形の歪、ドリフトなどが含まれるため、直視による解析では相当大きな誤差を生ずるおそれがある。そこで、北海道大学大型計算機 (FACOM, 230-75) によって、オフライン処理を行った。図2のフローチャートに示すように、記録した電圧と電流の波形を最小自乗法により、雑音、歪とドリフトを除去し、きれいな正弦波に整形し、整形波を使って位相差と振幅比を計算した。

以上の測定方法によって、一連の周波数特性測定を行う場合、1測定点の紙テープさっ孔に約 8min 、したがって 10^{-2} から $25 \times 10^3\text{Hz}$ の周波数範囲には約 5h とかなりの時間を要する。したがって、本研究の場合は約 1d にわたって定電位分極して、十分に定常化した試料

Fig. 2. Flow-chart of computerized data processing.

について測定を行うこととした。

3. 実験結果

既報⁷⁾に述べたように、硝酸アンモニウム水溶液中における動電位分極曲線は図3に示ようになる。酸素発生電位以下の電位領域、すなわち 1 V vs Ag-AgCl より卑の電位においては、電流はほとんどすべてが酸化皮膜の成長反応

に費される。この電流は卑電位側から貴方向に走査するときに走査速度に比例して観測されるが、反対方向に走査した場合、あるいは再び貴方向に走査する場合でも先に到達した最高の貴電位に帰るまでゼロとなることで上述のことが立証される。

1.2~2 V の電位領域になると、(1) の反応のほかに

による酸素発生反応が起こる。この領域のある電位に止めておくと、若干の減衰はあるが酸素発生はかなり長い時間にわたって持続して起こる。しかし、電位を卑側にずらしたり、あるいは 2 V 以上の高い電位に分極すると、酸素発生は事実上停止してしまう。この性質は電子トンネル伝導が酸素発生速度を支配すると考えれば解釈できる。このような電位領域によるインピーダンスの変化にまず注目して検討した結果は次のようである。

3.1 酸化皮膜成長のみが起こる電位域のインピーダンス

図4、5と6は、酸素発生を中心とする3つの電位域の測定結果を、それぞれ、インピーダンス、位相角および並列等価容量として、代表的な例について示している。

0 V は酸素発生電位以下に分極した場合の例であって、1 V 付近までは定性的に同様の特性である。インピーダンスは大まかにいえば周波数の -1 乗に比例して変化する。位相角は約 85° で 90° に近く、容量成分がイン

Fig. 3. The polarization curve obtained by the anodic potential sweep method.

ピーダンスを支配することを示す。酸素発生域を越えた電位、たとえば 2.5 V でも同様の特性を示している。

インピーダンスは、一見、全域にわたって一本の直線で表わされるようにみえるが、よくみると数 Hz 付近のところに水流、春山¹⁾が指摘したような小さな屈曲があ

Fig. 4. Impedance-frequency characteristics of potentiostatically anodized zirconium.

Fig. 5. Phase angle of potentiostatically anodized zirconium as a function of frequency.

Fig. 6. Parallel-equivalent capacitance versus frequency.

ることがわかる。この屈曲は容量についてみると、さらにはっきりする。容量は全般の周波数変化は比較的緩やかであるが、高周波数側に落込みがあり、さらに数 Hz 付近を中心として Debye 分散に似た小さな分散がみられる。たとえば 1 kHz のように一定周波数で比較すると、容量の逆数値は分極電位にほぼ比例して変化し、電位が貴になると皮膜が厚くなることと対応している。

高周波数側の落込みの原因は試料電極とルギン管尖端までの電解液の溶液抵抗によるものである。インピーダンスを高周波側に外挿すると抵抗的な性格になり、抵抗値が求められる。この抵抗を直列結合的なものとして補正計算すると、容量の落込みは解消する。この抵抗値の測定温度による変化をしらべてみると、電解質溶液の抵抗とよく一致する。

数 Hz 付近にみる小さな分散については後述する。

3.2 酸素発生電位域のインピーダンス

前述の各図に示した 1.4 V 分極の場合の測定値は、酸素発生電位域の典型的なものである。低周波数域のインピーダンスが -1 乗の曲線からはずれ、低周波数になるにつれ一定値となり、また、この部分の位相角は 0° に近く抵抗的な性格のインピーダンスとなるなど、純粋に不働態である場合と異なった特性を示す。並列等価容量については精度が悪いのではっきりしないところも若干あるが、周波数の減少に伴って増大の傾向がみられる。

このような低周波の特性が皮膜本来のものであるか、あるいは酸素発生の Faraday 過程によるものかをみるために次のような実験を行った。試料電極を 1.4 V に分極してほぼ定常状態になってから、分極電位は卑側にずらせてインピーダンスを測定した。酸化皮膜の成長を止めた状態で、酸素過電圧を変えてインピーダンスにたいする影響をみようという狙いである。図 7 は一定周波数

Fig. 7. Capacitance of pre-anodized specimen at 1.4 V vs Ag-AgCl as a function of potential at which it was successively polarized.

Fig. 8. Effect of subsequently set potential on phase shift of zirconium electrode pre-anodized at 1.4 V vs Ag-AgCl.

の容量にたいする後の分極電位の影響を示したものであるが、容量は全く変化せず皮膜成長が停止していることを示している。図 8 は位相角についての測定結果を示しているが、後の分極電位を 1.2 または 1.0 V まで卑側にずらせただけで、低周波数側の抵抗的な性格をもつインピーダンスは酸素発生を伴わない場合の容量的なインピーダンスに戻っている。すなわち、容量的なインピーダンスは皮膜に由来するが厚さのみに関係し、それ以外の意味では分極電位そのものの影響はうけていない。低周波数側のインピーダンスは酸素発生反応に伴って生ずるものであって、これが存在する場合の電極インピーダンスは上の 2 種類のインピーダンスが並列に結合したものと単純に考えてよい。

抵抗的インピーダンスが Faraday 過程によるとすれば、それは分極抵抗と一致するはずである。電流電位曲線を

$$i = k \exp \{f(E)\} \quad (3)$$

という一般的な表式で表わせば、分極抵抗はその微分となるので

$$\partial E / \partial i = 1 / i \cdot f'(E) \quad (4)$$

となる。(4) 式は (3) 式を Taylor 展開してからその第 2 項までをとり、さらに指数項を展開し第 1 近似のみをとることによって導かれる。電子トンネル伝導の場合は電子の有効質量と仕事関数の積となるが、台形のバリアを仮定する場合は未知数が多く簡単に求められない。しかし、Tafel の式が成立する場合は $f'(E) = RT/zF$ で表わされる。図 4 の結果では低周波数に外挿した抵抗 ($= \partial E / \partial i$) $= 6.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。その時の電流 i は $1.7 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ が観測されており、両者の積は 120

Fig. 9. Dielectric relaxation of anodized zirconium at various temperature (electrode potential; 0 V vs Ag-AgCl).

Fig. 10. Arrhenius plot of relaxation time.

mV 程度になる。酸素発生反応の Tafel 定数として、一応妥当な値である。

3.3 温度の影響

容量の分散などにたいする温度の影響をしらべるために次の実験を行った。60°C において 0 V に分極してほぼ定常状態にしてから、分極電位をそのままにしておいて、温度を 50, 40, 30, 20°C と逐次下げて、各温度におけるインピーダンスを測定した。インピーダンスと位相角についてはあまり明確な差が認められなかったが、並列等価容量については温度上昇とともに分散の中心周波数が高周波数側に移動する傾向が認められた。

図 9 は溶液抵抗についての補正を行ったのち、各周波数の容量 C と高周波外挿値 C_∞ との差を求め、低周波外挿値 C_0 と C_∞ の差を単位として、相対値の形で周波数特性を作図したものである。これによって、温度による分散の中心の移動をわかり易くしてある。分散の中心に相当する緩和時間を Arrhenius プロットしたのが図 10 であって、これから緩和機構の活性化エネルギーを求めると、やく 10.7 kcal/mole となる。

4. 考 察

4.1 集中定数系回路モデルの適用性について

古くには不働態金属の電極インピーダンスについて、損失角が広い周波数範囲にわたってほぼ一定となる事実をめぐって論議が集中したことがある。たとえば、Young⁹⁾ は Scholte と van Gél¹⁰⁾ の多層モデルによって、指数関数的な空間電荷分布を仮定して理論的説明を試みたが、その後、この考え方は提案者自身によって放棄されており、イオン移動過程のなかに上述の性質が本質的に含まれるという考え方に傾いている。Harrop と Campbell¹⁰⁾ は種々の酸化物等を比較して、誘電損失の大きさは禁止帯の幅と関係があるとしている。

このような性質のほかには容量にみられる Debye 分散についての議論がある。対数インピーダンスと対数周波数の関係を示す曲線で見ると、小さな屈曲としてその存在を知ることができる。水流ら¹⁾ は鉄の不働態について同様の屈曲の存在を認め、この分散を 2 組の容量-抵抗並列結合を直列に結んだ、単純な Maxwell モデルによって解釈した。それぞれの素子定数の分極電位依存性から、それぞれを不働態皮膜内と皮膜-溶液界面の電気二重層に帰属するものとし、抵抗の高いほうが電気二重層側にあたるとした。このため、直流分極については、定常状態で電気二重層に大半がかかると結論している。

著者がジルコニウムについて得た測定結果は、対数インピーダンス-対数周波数曲線の中間部分に屈曲があり、全体として上述の不働態鉄の特性に非常によく似ている。したがって、類推によればジルコニウムの場合も、皮膜-溶液界面の電気二重層に主要な分極原因があることになる。しかし、既報⁹⁾ した定電位過渡特性の測定結果と解析によれば、このような類推は次の理由によって妥当でない。定電位過渡特性、すなわち、定電位下のアノード電流の時間的減衰はいわゆる逆対数則の特徴を示し、強電場効果を持つイオン電導が不働態皮膜成長を支配する律速機構となっている。このような機構による場合は、電流（直流）は皮膜の溶液側と金属側の両界面間の電位差よりも、皮膜内に形成する電場によって支配される。電流と電場の関係は非直線的であって、電場がある大きさに達するまでは電流は微弱で変化は小さいが、それを超えるとともに電流が急速に増大する。定電位分極下にアノード酸化が行われる時、分極の当初に十分に大きな電場があるうちは大きな電流が流れて皮膜成長が起こる。しかし、皮膜が成長すると皮膜の両界面間の電位差が変らなくても、電場が小さくなるため上述の非直線性によって電流が急速に減少する。比較的短い時間のうちに、電流は微小の値にまで減衰し、皮膜厚さに関してはほとんど定常に達した状態となる。この状態であっても皮膜の両界面間の電位差、いいかえれば皮膜抵

Fig. 11. Comparison between experimental and theoretical Debye plot.

抗にもつづく過電圧は変わらず外部回路を通じての分極を止めない限り持続する。

単純 Maxwell モデルによる場合には、緩和時間スペクトルは鋭い線スペクトルになる。そうでない場合には、緩和時間はある幅のある分布スペクトルを持つてくる。緩和時間分布関数 $k(\tau)$ を Gauss 関数で表示すると、

$$k(\tau) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\tau} \exp \left\{ - \left(b \log \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 \right\} \quad (5)$$

となる。 τ_0 は最大の分布をもつ緩和時間であり、 b はスペクトルの広がりに関する定数である。著者らの測定結果にたいし、 b 値を種々想定して分散の計算値を比較し、 $b \approx 0.35$ 程度の値がもっともよく合うことを知った (図 11)。集中定数系回路を表わされる単純な Maxwell モデルであれば、理論的には $b = \infty$ であり、近似値としても b は少なくとも 2 より大きな値を示さなければならない。

4.2 イオン緩和機構による解釈

多層構造を仮定せず、単一のマイクロ機構によって Debye 分散を再現する提案はいくつもある。そのうちで当面の周波数域での分散にたいしては、いわゆるイオン緩和機構がもっとも適合するに思われる。正負イオンから電気的に中性の系において、一方のイオンが静止し、他方が動くことができ、その移動が Eyring 過程による場合、緩和機構として働き、交番電場下ではイオン移動の追従可能な緩和時間を境として分散現象が起こる。

種々の誘電体物質についてこの種のイオン移動過程が論じられているが、とくに、ガラスについては多くの検討が行われている (たとえば Owen の総説¹¹⁾ 参照のこと)。低周波数域においては二つの違ったモードの分散があるが、その一つは microfissure 説¹²⁾、Space charge 過程説¹³⁾ (SiO_2 薄膜)、単一可動キャリア Space charge 説¹⁴⁾ などにみるように、容量と損失角が異常に低周波数において増大する場合である。数 Hz 付近にこ

の分散の影響をみることは珍しくないが、それよりさらに低い周波数にわたって分散が続く。

Heroux¹⁵⁾ は可動性イオンの少ないリチウムボロシリケート・ガラスを使って、このような異常分散を抑制した状態で別の型の分散を見出し、この分散をイオン緩和機構で説明した。Li 量によって分散周波数が異なるが、6.9% Li の時、常温で 1~10 Hz を中心として分散をみており、低周波誘電率 ϵ_0 の高周波誘電率 ϵ_∞ にたいする比は約 1.5 と、著者らのジルコニウム酸化皮膜とよく似た結果をえている。

Davies et al.¹⁶⁾ その他^{17), 18)} は、ジルコニウム酸化皮膜成長反応において、 O^{2-} が可動イオンとなり、 Zr^{4+} はほとんど動かないことをマーカー試験などによって示している。上のイオン緩和機構を構成する素地は十分もっているといえる。緩和時間については $\tau = (\pi/\omega_0) \times \exp(V/kT)$ であって、隣接サイトへ移る前のサイトにおける振動周波数、ポテンシャル衝壁の高さ V と温度 T によって支配されることが、絶対反応速度論に基づいて導かれている。緩和時間が高温になるほど短いほうに移動する理由が説明できる。また、イオン緩和機構は本来は単一緩和時間を持つ単純 Debye 分散を導くが、もし、エネルギー衝壁の高さ V にある分布があれば緩和スペクトルの広がりを生ずることを十分説明できる。上述のリチウムボロシリケートの場合、 b 値として 0.38~0.55 がえられている。

Debye 分散を起こす荷電粒子として、電子と双極子があるが、それらの関与する分散はたとえば数 MHz と非常に高いところにある。また、異原子価イオンをドーブしたイオン結晶における、そのイオンと空孔とによる双極子形成モデルによる解釈があるが、その緩和時間は数 kHz 領域にあるので¹⁹⁾、一応除外してよいであろう。

4.3 不働態の雑音発生現象との関連

岡本ら^{20)~22)} は不銹鋼を定電位分極した際の雑音を測定し、15 Hz 付近にピークが現われ共鳴的な雑音発生が起こることを示した。上述したような分散は自励発振の機構として働きうるので、雑音発生も同じ機構、すなわち、イオン緩和機構そのものに原因があると推察する。

(Received August 15, 1978)

文 献

- 1) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, **41**, 306 (1977).
- 2) 原 信義, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, **40**, 1304 (1976).
- 3) I. Epelboin & M. Keddam: *Electrochimica Acta*, **17**, 177 (1972).
- 4) L. Young: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 632, 842 (1959).

- 5) P. J. Harrop & J. N. Wanklyn: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1133 (1964).
- 6) 諸住 高, 森谷 誠: 防蝕技術, **19**, 436 (1970).
- 7) T. Morozumi & M. Moriya: Proc. 5th Int. Cong. on Met. Cor., 322 (1974).
- 8) L. Young: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1250 (1955).
- 9) J. W. A. Scholte & W. C. van Geel: *Philips Res. Reports*, **8**, 47 (1953).
- 10) P. J. Harrop & D. S. Campbell: *Thin Solid Film*, **2**, 273 (1968).
- 11) A. E. Owen: *Prog. Ceram. Soc.*, **3**, 110 (1963).
- 12) J. N. Wanklyn & D. R. Sylvester: A.E.R.E. report M/R 2344 (1957).
- 13) P. J. Burkhardt: *I.E.E.E. Trans. Electron Dev.*, **13**, 268 (1966).
- 14) P. M. Sutton: *J. Amer. Cer. Soc.*, **47**, 188, 219 (1964).
- 15) L. Heroux: *J. Appl. Phys.*, **29**, 1639 (1958).
- 16) J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle & F. Brown: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675 (1965).
- 17) J. C. Banter: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 508 (1967).
- 18) O. Flint & J. H. O. Varley: *Nature*, **19**, 145 (1957).
- 19) R. G. Breckenbridge: *J. Chem. Phys.*, **16**, 959 (1948); **18**, 913 (1950).
- 20) 岡本 剛, 杉田 徹, 西山貞雄, 橘 孝二: 防食技術, **23**, 439 (1974).
- 21) 西山貞雄, 橘 孝二, 岡本 剛, 杉本 徹: 防食技術, **23**, 445 (1974).
- 22) G. Okamoto, K. Tachibana, S. Nishiyama & T. Sugita: Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, 106 (1976).