過不働態領域におけるモリブデンアノード酸化皮膜の オージェおよび XPS 分析

瀬尾 眞 浩*, 佐 藤 信 行**, 佐 藤 教 男*

*北海道大学工学部 **東洋製罐グループ総合研究所

Auger and XPS Analyses of Anodic Oxide Films on Molybdenum in the Transpassive Region

Masahiro Seo, Nobuyuki Sato and Norio Sato

**Faculty of Engineering, Hokkaido University*

***Central Research Institute of Tōyō Seikan*

Growth and dissolution of anodic oxide films formed on pure molybdenum in deaerated boric-borate solutions of pH 6.48, 8.42 and 10.43 proceed simultaneously at anodic potentials higher than 0.43 V (HESS). The composition of anodic oxide films formed on molybdenum in the transpassive region was analyzed by Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photo electron spectroscopy (XPS) combined with argon ion sputter-etching. The uppermost layer (about 1 nm) of the anodic oxide films consists of hexavalent Mo (VI) ions, O^{2-} and OH^- ions, whereas low valent Mo (V), Mo (IV) and Mo (III) ions and O^{2-} ions exist in the inner layer (20~1000 nm) whose composition is uniform in depth. The average valency of molybdenum in the inner layer increases from +3.4 to +5 as the solution pH increases from 6.48 to 10.43. The ratio of film dissolution current density i_D to film growth current density i_O also increases with increasing pH of solution. It seems that the composition of inner layer is determined by kinetic parameters of film growth and dissolution.

1. 緒 言

モリブデンはクロムおよびニッケルなどとともに耐食性鉄基合金材料の重要な添加元素の一つである。特にモリブデンの微量添加はステンレス鋼の耐孔食性および耐隙間腐食性を著しく改善することが知られている。それ故、腐食防食の立場から含モリブデン鋼に関する多数の研究^{1)~9)}がおこなわれてきたが、耐食性に及ぼすモリブデンの役割については不明な点が多い。モリブデンは鉄、クロムおよびニッケルに比べて卑な金属であり、これらの金属が不働態となる電位領域でモリブデンは過不働態溶解¹⁰⁾する。このようなモリブデンのアノード溶解特性は含モリブデン鋼表面の皮膜組成および構造に何等かの影響を及ぼし鋼の耐食性向上に寄与するものと思われる。したがって、含モリブデン鋼の耐食性を理解する上にモリブデンのアノード溶解挙動を調べる必要があらう。純モリブデンのアノード溶解に関する電気化学的研究は、

従来から数多くおこなわれているが分極曲線の測定を中心としたアノード溶解機構^{8)~17)}に関するものが主であり、アノード溶解中にモリブデン表面に形成されるアノード酸化皮膜の組成および構造を解析した研究¹⁸⁾は少ない。金属のアノード溶解が過不働態溶解のように、表面皮膜を介しておこなわれる場合には分極曲線の測定のみから溶解機構を論ずることは危険である。特にモリブデンは6価までの種々な酸化状態をもち、アノード溶解挙動も非常に複雑となることが予想される。本研究は上述の観点より、まずモリブデンのアノード溶解中に形成されるアノード酸化皮膜の組成をオージェ電子分光法 (AES) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて調べるとともに、皮膜の成長および溶解挙動についても検討をおこなった。

2. 実験方法

2.1 試料および溶液の調製

実験に用いた試料は、日本電球工業 (株) 製の純度 99.96% のモリブデン板 (0.1×1.0×1.0 cm) である。試料をエメリー紙で順次 0/10 まで研磨しアセトンで超音

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

** 〒240 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22 (Okazawa-cho 22, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan)

波洗浄後、真空度 10^{-4} Pa の石英アンプルに封入し、 1100°C 、24 時間真空焼鈍をおこなった。真空焼鈍後、試料を再びエメリー紙で 0/10 まで研磨し、さらに $0.05\ \mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤でバフ研磨し、アセトンで超音波洗浄をおこなった。

モリブデンのアノード酸化に用いた溶液は pH 6.48, 8.42 および 10.43 のほう酸塩水溶液であり、いずれの溶液においてもほう素濃度が $0.3\ \text{mol/dm}^3$ になるようにほう酸、ほう酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの配合比を変えて調製した。調製溶液は電解セルに直結した溶液溜に入れられ、還元銅カラムを通した精製室素で完全に脱気した後に実験に用いられた。

2.2 モリブデンのアノード酸化

モリブデン試料を電解セル中に固定し、セルの空気を精製室素で完全に置換した後、脱気した pH 8.42 のほう酸塩水溶液を導入し、 $0.2\ \text{A/m}^2$ の一定電流密度で 15 分間試料のカソード還元処理をおこなった。モリブデン表面酸化皮膜をカソード還元で完全に取り除くことは不可能であるが、この条件でカソード還元すると、その後のアノード分極挙動の再現性が良くなる。試料をカソード還元した後、溶液をとりかえ所定の電位で定電位アノード酸化をおこなった。アノード酸化した試料は再蒸留水で洗浄し、室素気流中で乾燥後、空気中での皮膜の組成変化を防ぐため液体室素中に保存した。

2.3 アノード酸化皮膜の組成分析

アノード酸化皮膜のオージェ分析には Physical Electronics 社製 (540 A 型) のオージェ電子分光装置を用いた。試料を装置内の試料ホルダに取り付けた後、装置の真空度を 10^{-7} Pa 以下に保持し、液体室素を外部から試料ホルダ内に流すことにより、あらかじめ試料の温度を約 -150°C に冷却する。試料の冷却はアルゴンイオンスパッタによる試料温度の上昇を避けるためである。試料温度が約 -150°C に到達してから 6.7×10^{-3} Pa の高純度アルゴンガスを導入し、試料表面をアルゴンイオンでスパッタしながらオージェスペクトルの測定をおこなった。オージェスペクトルの測定には $2.0\ \text{kV}$ 、 $40\ \mu\text{A}$ の一次電子ビームと $4\ \text{V}$ 、 $30\ \text{kHz}$ の変調電圧を、アルゴンイオンスパッタには $1\sim 2\ \text{kV}$ 、 $10\sim 20\ \mu\text{A}$ のイオンビームを用いた。また、アノード酸化皮膜の XPS 分析には、Vacuum Generator (株) 製の光電子分光装置 (ESCA-3 型) を用いた。 10^{-7} Pa 以下の高真空中、 $\text{Mg K}\alpha$ 線 ($12\ \text{kV}$ 、 $10\ \text{mA}$) により、 Mo 3d および O 1s 軌道の光電子スペクトルの測定をおこない、皮膜中のモリブデンおよび酸素の存在状態を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 モリブデンのアノード分極曲線

Fig. 1. Anodic steady state polarization curve of molybdenum in deaerated boric borate solutions at 25°C . E_{HESS} is the electrode potential referred to the hydrogen electrode in the same solution.

図 1 は pH の異なるほう酸塩水溶液中でモリブデンを 30 分間定電位アノード酸化したときの定常分極曲線である。図の横軸の電位 E_{HESS} は同じ溶液中の水素電極基準であらわされている。図中の領域 1 は不働態領域、領域 2 と 3 は過不働態領域であり、2 と 3 の区別は後に述べるアノード酸化皮膜の厚さ方向の組成分布の相違から便宜上つけたものである。モリブデンの不働態保持電流および過不働態溶解電流は pH の増加とともに増加する傾向にある。

3.2 モリブデンアノード酸化皮膜のオージェ分析

図 2 は pH 8.42 のほう酸塩水溶液中、 $E_{\text{HESS}} = 0.84\ \text{V}$ (領域 3) で 30 分間アノード酸化した試料のオージェスペクトルである。図 2, a) はアルゴンイオンスパッタ前のオージェスペクトル、b) は $1.0\ \text{kV}$ 、約 $15\ \mu\text{A}$ のアルゴンイオンビームで 40 分間スパッタ後 (皮膜/下地界面) のオージェスペクトルである。モリブデン ($121, 148, 161, 186, 221\ \text{eV}$) および酸素 ($510\ \text{eV}$) のオージェピークのほかに不純物として炭素 ($272\ \text{eV}$) および室素 ($381\ \text{eV}$) のオージェピークが観察される。図 3 に pH 8.42 のほう酸塩溶液中、 $0.84\ \text{V}$ で 30 分間アノード酸化した試料について、酸素およびモリブデンのオージェピーク高さ、 P_{O} ($510\ \text{eV}$)、 P_{Mo} ($186\ \text{eV}$) およびピーク高さ比 $P_{\text{O}}/P_{\text{Mo}}$ とスパッタ時間との関係を示した。 P_{O} および P_{Mo} のスパッタ初期における急激な増加は炭素オージェピークの急激な減少に対応する。図 3 から P_{O} および P_{Mo} がスパッタ時間に対して一定となる領域が観察されるが、これはアノード酸化皮膜が厚さ方向に一定の組成領域を持つことを暗示する。図 4 には過不働態領域の電位で 30 分間アノード酸化した試料について、アノード酸化皮膜中の一定組成に相当するオージェピーク

Fig. 2. Auger spectra for molybdenum anodically oxidized at 0.84 V (HESS) for 30 min in pH 8.42 boric-borate solution.

- a) Auger spectra of the uppermost surface of oxide film.
b) Auger spectra of the oxide film/substrate interface obtained by sputter-etching for 40 min with argon ion beam (1.0 kV, 15 μ A).

Fig. 3. Auger peak to peak height of oxygen P_O (510 eV) and molybdenum P_{Mo} (186 eV) versus sputtering time.

比 P_O/P_{Mo} とアノード酸化電位との関係を示した。なお、領域2の電位で作成した皮膜には明瞭な一定組成領域は認められず、 P_O/P_{Mo} はスパッタ時間に対して徐々に減少する。ここで領域2の皮膜の P_O/P_{Mo} については、図中に模式的に示される操作法により得られる中間値を採用した。図4から領域3の皮膜の一定組成比 O/Mo は溶液 pH の増加とともに増加することが明らかである。図5はアノード酸化皮膜を取り除くに要するスパッタ時間 τ_F の対数値と酸化電位との関係である。

Fig. 4. Plateau values of P_O/P_{Mo} in depth profile of anodic oxide films formed on molybdenum as a function of potential at which the film was formed for 30 min in boric-borate solutions.

Fig. 5. Logarithm of sputtering time τ_F required for film removal versus anodic potential E_{HESS} .

τ_F は皮膜厚に相当し、領域3の皮膜は溶液 pH の増加とともに厚くなる。なお、 τ_F は図中に模式的に示される操作法により決定した。 τ_F から皮膜厚を推定するためには皮膜のスパッタ速度を知る必要がある。皮膜のスパッタ速度は別に測定した皮膜厚と τ_F との関係から求めることができる。図6には多入射角偏光反射解析法^{19),20)}により測定した皮膜厚 L_F とアノード酸化時間 t_p との関係および τ_F と t_p との関係を示した。両関係とも原点を通る直線となり、両直線の勾配比から皮膜のスパッタ速度は 3.5 nm/min と決定される。図5の右側たて軸にはスパッタ速度が皮膜組成および構造に依存しないと仮定し、 τ_F とスパッタ速度から推定した皮膜厚が目盛られている。

領域3の皮膜では皮膜中に P_O/P_{Mo} が一定となる一定組成領域が観察されたが、 P_O/P_{Mo} から組成を推定する

Fig. 6. Film thickness L_F estimated ellipsometrically and sputtering time τ_F required for film removal as a function of anodic oxidation time t_p . The sputtering rate is determined from the slopes of two linear lines.

ためにはモリブデンと酸素のオーグジュピークの相対感度を知る必要がある。しかし、アルゴンイオンスパッタにより皮膜の一成分（例えば酸素）が優先的にスパッタされる場合には、 P_O/P_{Mo} より相対感度を用いて推定される組成は真の値を示さない。そこで、たとえ優先スパッタが生じていても皮膜の真の組成を求めることができるように、化学量論組成既知のモリブデン酸化皮膜（皮膜厚 $\approx \mu\text{m}$ ）を作成し^{*1}、アルゴンイオンでスパッタした際

Fig. 7. Plateau values of P_O/P_{Mo} in depth profile of molybdenum oxide films of known composition (MoO_2 and MoO_3) at different sputtering conditions. X_O/X_{Mo} is the composition ratio of oxide.

*1 粉末標準酸化物 (MoO_2 および MoO_3) をスパッタした場合には、 P_O/P_{Mo} はスパッタ時間とともに単調に減少し、一定組成領域は観察されなかった。これは、粉末酸化物ではスパッタが不均一に進行するためである。

の一定組成に相当するオーグジュピーク比 P_O/P_{Mo} を求め、 P_O/P_{Mo} と皮膜の化学量論組成比 X_O/X_{Mo} との関係より検量線を作成することにした。図7はモリブデン表面上に作成した標準酸化皮膜の検量線である。標準酸化皮膜 MoO_3 はモリブデン試料を乾燥空气中、 570°C で2時間酸化することにより作成し、X線回折の結果から MoO_3 の単相皮膜と同定された。また、 MoO_2 の皮膜は2モルのモリブデン酸ナトリウム水溶液中でモリブデン電極上に 14 A/m^2 の一定カソード電流密度でカソード析出させた皮膜であり、XPS 分析より皮膜の最外層 (0.6 nm 程度) にはモリブデンの6価が存在するが内層は組成が厚さ方向に一定な平均モリブデン価数 3.93 の混相酸化物皮膜と推定された²¹⁾。図7からいずれのスパッタ条件においても P_O/P_{Mo} と X_O/X_{Mo} との関係は直線となり、直線の勾配はアルゴンイオンビームのエネルギーが増加するにつれて増加することがわかる。これはアノード酸化皮膜のモリブデン成分に対する酸素成分の相対スパッタ収率がアルゴンイオンビームのエネルギーが増加するにつれて減少することを暗示する。図8には図7の検量線を用いて求めた領域3の皮膜 (35 nm 以上) の一定組成比 X_O/X_{Mo} をアノード酸化電位 E_{HESS} の関数として示した。 X_O/X_{Mo} は溶液の pH が 6.48 から 10.43 に増加するにつれて 1.7 から 2.5 へと増加する。 X_O/X_{Mo} の増加は皮膜中のモリブデン価数の増加を意味するが、 X_O/X_{Mo} の値から皮膜中のモリブデン価数を推定するためには皮膜中の酸素の存在状態 (O^{2-} あるいは OH^-) を XPS により調べる必要がある。

Fig. 8. Compositions ratio X_O/X_{Mo} for anodic oxide films formed on molybdenum at high positive potentials in the transpassive region.

3.3 モリブデンアノード酸化皮膜のXPS 分析

図9に研磨試料および pH 8.42 のほう酸塩溶液中、 0.44 V 、 0.54 V および 0.74 V で 30 分間アノード酸化した試料の $\text{Mo } 3d\ 3/2$, $5/2$ および $\text{O } 1s$ 軌道の光電子スペ

Fig. 9. XPS spectra of Mo 3d 3/2, 5/2 and O 1s for molybdenum surfaces polished and anodically oxidized at constant potential for 30 min in pH 8.42 boric-borate solution: a) after polishing, b) 0.44 V (HESS) c) 0.54 V (HESS), d) 0.74 V (HESS). Dashed curve shows XPS spectra for reference samples (MoO_3 and Mo).

クトルを示した。図中の点線は比較のための標準試料 (MoO_3 と Mo) の光電子スペクトルである。アノード酸化試料の Mo 3d 3/2 および 3d 5/2 軌道の光電子スペクトルはアノード酸化電位の上昇とともに金属モリブデンの光電子スペクトルから MoO_3 の光電子スペクトルの方向に移動する。このことはアノード酸化皮膜のモリブデンの価数は 6 価よりも低いことを暗示する。また、アノード酸化皮膜の O 1s スペクトルは点線で示されている MoO_3 の O 1s スペクトルに比べて半値幅が 2 倍程大きい。OH⁻ イオン^{*2}は O²⁻ イオンに比べて結合エネルギーが約 2 eV 大きいこと^{22), 23)}からアノード酸化皮膜の O 1s スペクトルは OH⁻ (532.4 eV) と O²⁻ (530.6 eV) スペクトルの重畳したものと考えられる。アノード酸化電位が上昇すると皮膜の O 1s スペクトルの形状変化から皮膜の酸素の存在状態は OH⁻ に比べて O²⁻ の割合が多くなることが示唆される。なお、研磨試料の O 1s スペクトルのピーク位置は OH⁻ イオンの位置に一致しており、このことから研磨試料表面に水酸化物皮膜の存在が予想される。図 10 には pH 8.42 のほう酸塩水溶液中、0.74 V で 30 分間アノード酸化した試料について、アルゴンイオンスパッタにともなう Mo 3d 3/2, 5/2 および O 1s 軌道の光電子スペクトルの経時変化を示した。アルゴンイオンスパッタにより皮膜の Mo 3d 3/2, 5/2 スペクトルは金属モリブデン側に移動する。こ

*2 O 1s スペクトルから金属イオンと結合している結合水 ($\text{Me} > \text{OH}_2$) を OH⁻ イオンと区別することは困難である。ここでの OH⁻ イオンとは結合水を含むものとする。

Fig. 10. Variation in XPS spectra of Mo 3d 3/2, 5/2 and O 1s during argon ion sputter-etching for molybdenum anodically oxidized at 0.74 V (HESS) for 30 min in pH 8.42 boric-borate solution: a) no sputter-etching, b) after removal of 20 nm thickness, c) after removal of 40 nm thickness, d) after removal of 60 nm thickness.

れは皮膜内層に低価数のモリブデンが存在することの他に酸素の優先スパッタによる皮膜の還元の可能性^{*3}を暗示する。また、皮膜の O 1s スペクトルの経時変化から皮膜を 20 nm 以上取り除くと O²⁻ のみのスペクトルとなり、OH⁻ は皮膜の外層にのみ存在することがわかる。したがって、図 8 の $X_{\text{O}}/X_{\text{Mo}}$ の値から酸素の価数を -2 として皮膜のモリブデンの平均価数を求めることができる。領域 3 の皮膜の一定組成領域におけるモリブデンの平均価数は pH の増加とともに 3.4 価から 5 価へと増加する。

図 11 a) の実線は pH 10.43 のほう酸塩溶液中、0.76 V で 30 分間アノード酸化した試料の Mo 3d 光電子スペクトルである。図 8 からこの皮膜内層のモリブデンの平均価数は 5 価と推定される。しかし、皮膜外層にモリブデンの 6 価の存在が予想されるので、図 11 a) のスペクトルから試行錯誤により適度に縮尺した 6 価のスペクトルを差し引くと図 11 a) の白丸および図 11 b) の実線で示されるスペクトルが得られる。このスペクトルは図 11 b) に点線で示される 4 価の標準スペクトルに比べて約 1.5 eV 左に移動しているがスペクトルの形状は全く変わらない。したがって、このスペクトルは 5 価のスペクトルと同定される。図 12 a) の実線は pH 6.48 のほう酸塩溶液中、0.53 V で 30 分間アノード酸化した試料の Mo 3d 光電子スペクトルである。オージェ分析結果から皮膜内層のモリブデンの平均価数は 3.4 と推定される。図 12 a) の白丸および図 12 b) の実線で示されるス

*3 図 7 の検量線を用いる限り、たとえ酸素の優先スパッタがあっても図 8 の $X_{\text{O}}/X_{\text{Mo}}$ は真の組成比を示す。

Table 1. Binding energy of Mo 3d 5/2 for different valent molybdenum ions.

	E_b /eV Mo(o)	ΔE_b /eV			
		Mo(VI)/Mo(o)	Mo(V)/Mo(o)	Mo(IV)/Mo(o)	Mo(III)/Mo(o)
Swartz et al. ²⁴⁾	226.1	6.4	4.8	—	—
Povey et al. ¹⁸⁾	227.5	5.0	—	2.5	1.5
This Work	227.7	4.8	3.1	1.6	0.7

Fig. 11. Deconvolution of Mo 3d spectra for molybdenum anodically oxidized at 0.76 V (HESS) for 30 min in pH 10.43 boric-borate solution. a) Subtraction of Mo (VI) spectra (dashed curve) from the original spectra (solid curve). b) Spectra (solid curve) separated from the original spectra is identified with Mo (V). Mo(IV) spectra (dashed curve) is shown for comparison.

Fig. 12. Deconvolution of Mo 3d spectra for molybdenum anodically oxidized at 0.53 V (HESS) for 30 min in pH 6.48 boric-borate solution. a) Subtraction of Mo (VI) and Mo (V) spectra (dashed and one dot-dashed curves) from the original spectra (solid curve). b) Further subtraction of Mo (IV) spectra (dashed curve). c) Spectra finally separated from the original spectra is identified with Mo (III).

ペクトルは、6 価および 5 価のスペクトルを差し引いたスペクトルである。このスペクトルをさらに 4 価のスペクトルで差し引くと図 12 b) の白丸および図 12 c) の実線で示されるスペクトルが得られる。図 12 c) のスペクトルは 4 価および金属モリブデンのスペクトルの中間に位置し、スペクトルの形状も 4 価のスペクトルに類似することから 3 価のスペクトルと同定される。以上、図 11 および図 12 の操作により 6 価、4 価、0 価の標準スペクトルのほかに 5 価、3 価のスペクトルが得られたことになる。

表 1 には本研究および他の研究者より得られた各酸化状態のモリブデンの結合エネルギー (Mo 3d 5/2) を金属モリブデンを基準に差額 ΔE_b として示した。本研究の

結果は 6 価のモリブデンを除き、Povey ら¹⁸⁾の結果と一致していない。Povey ら¹⁸⁾は標準酸化物 MoO_2 のスペクトルの測定より 4 価のモリブデンの結合エネルギー E_b (Mo 3d 5/2) を 230.0 eV としているが、本研究で標準酸化物 MoO_2 のスペクトルを測定したところ 229.5 eV と 232.5 eV にわずかにピークをもつブロードのスペクトルが得られた。 MoO_2 試料を XPS 装置内で真空熱処理^{*4}したところ図 11 b) に点線で示されるように、

*4 真空度 10^{-7} Pa, 450°C で 19 時間熱処理をおこなった。この条件では MoO_2 は熱力学的に安定である。

229.3 eV と 232.5 eV にはっきりとしたピークをもつスペクトルが得られた。MoO₂ は比較的安定な酸化物であるが表面層 (2~5 nm) は高級酸化物 (5 価あるいは 6 価) に酸化されていると考えられ、MoO₂ 粉末をそのまま測定していると思われる Povey らの結果¹⁸⁾は信頼性に欠ける。仮に、Povey らの 4 価の結合エネルギーを 5 価のそれとすれば、3 価の結合エネルギーは 4 価のそれとなり、本研究の結果と良く一致する。

モリブデン 3d 軌道の標準スペクトルが得られたので、この標準スペクトルをもとに、Asami ら²⁵⁾がおこなった方法を用いてアノード酸化皮膜の実測スペクトルから皮膜の定量分析をおこなうことにする。Mo (III), (IV), (V), (VI) の 3d 5/2 軌道の標準スペクトルのピーク位置における試料スペクトルの高さを Y_{III} , Y_{IV} , Y_{V} , Y_{VI} とすれば、分離された各価数のスペクトルのピーク高さ、 X_{III} , X_{IV} , X_{V} , X_{VI} との間に次式の関係が成立する。

$$Y_{\text{III}} = X_{\text{III}} + k_{\text{III,IV}}X_{\text{IV}} \quad (1)$$

$$Y_{\text{IV}} = k_{\text{IV,III}}X_{\text{III}} + X_{\text{IV}} + k_{\text{IV,V}}X_{\text{V}} \quad (2)$$

$$Y_{\text{V}} = k_{\text{V,III}}X_{\text{III}} + k_{\text{V,IV}}X_{\text{IV}} + X_{\text{V}} + k_{\text{V,VI}}X_{\text{VI}} \quad (3)$$

$$Y_{\text{VI}} = k_{\text{VI,III}}X_{\text{III}} + k_{\text{VI,IV}}X_{\text{IV}} + k_{\text{VI,V}}X_{\text{V}} + X_{\text{VI}} \quad (4)$$

ここで、 $k_{i,j}$ は i 価の標準スペクトルピーク位置における j 価の標準スペクトルの高さを、 j 価の標準スペクトルのピーク高さで割った値 (比例定数) である。各標準スペクトルから $k_{\text{III,IV}} = 0.270$, $k_{\text{IV,III}} = 0.533$, $k_{\text{IV,V}} = 0.297$, $k_{\text{V,III}} = 0.333$, $k_{\text{V,IV}} = 0.452$, $k_{\text{V,VI}} = 0.182$, $k_{\text{VI,III}} = 0.244$, $k_{\text{VI,IV}} = 0.651$, $k_{\text{VI,V}} = 0.297$ となる。試料の実測スペクトルから Y の各値を測定し、(1)~(4) の連立方程式を解くことより X の各値を求めることができる。各標準スペクトルはほぼ同一形状とみなして良く、皮膜中のモリブデンの各酸化状態の存在割合を X の

各値の百分率より算出することができる。表 2 には、種々の電位で作成したアノード酸化皮膜中のモリブデンの酸化状態の存在割合を示した。なお、表 2 の右端の欄には、皮膜の最外層に 6 価が単独で存在し、内層には低価数のものが混合して存在すると仮定し、6 価を除くモリブデンの酸化状態の存在割合から計算した皮膜内層のモリブデンの平均価数を示した。皮膜内層のモリブデンの平均価数は、pH 6.48, 0.53 V で作成した皮膜を除き、オージェ分析から求められた一定組成領域における皮膜のモリブデンの平均価数と非常に良く一致する。XPS 分析で得られる情報は表面付近 (2~3 nm) であるにもかかわらずオージェ分析から得られる皮膜内の結果 (5~150 nm) と良く一致することは皮膜のモリブデンの平均価数がかかなり表面 (2 nm~) から厚さ方向に一定であることを意味する。

3.4 アノード酸化皮膜の成長と溶解

図 13 には pH 8.42 のほう酸塩溶液中、0.64 V および 0.74 V でアノード酸化した試料のアノード電流密度 i_p および皮膜厚 L_F の経時変化を示した。 L_F の経時変化は酸化開始から 15 分前後に折れ曲りを持つ 2 本の直線となる。皮膜中の一定組成領域は酸化開始から 10 分後に顕著に認められ、15 分以降皮膜の成長はほとんど一定組成領域の成長となる。アノード酸化電流密度 i_p は (5) 式で示されるように皮膜の成長電流密度 i_o と皮膜の溶解電流密度 i_D の和である。

$$i_p = i_o + i_D \quad (5)$$

i_o (A/cm²) は皮膜中のモリブデンの平均価数を Z_{Mo} , 皮膜中のモリブデンの密度を ρ_{Mo} (mol/cm³), 皮膜の成長速度を dL_F/dt (cm/s) とすれば (6) 式で与えられる。

$$i_o = Z_{\text{Mo}}F\rho_{\text{Mo}}(dL_F/dt) \quad (6)$$

Table 2. Proportion of peak areas for different valent Mo ions in anodic oxide films on Mo and average valency of Mo ions in the film excluding an uppermost layer containing Mo (VI) ions.

pH	E_{HESS}/V	Proportion of Peak Areas				Average Valency of Mo in Inner Layer
		Mo(III)	Mo(IV)	Mo(V)	Mo(VI)	
6.48	0.53	0.38	0.18	0.19	0.25	3.75
	0.73	0.27	0.37	0.15	0.21	3.85
	0.93	0.20	0.44	0.16	0.20	3.95
8.42	0.49	0.35	0.21	0.23	0.21	3.85
	0.54	0.22	0.30	0.35	0.13	4.15
	0.74	0.13	0.24	0.49	0.14	4.42
	0.94	0.02	0.51	0.27	0.20	4.31
10.43	0.55	0.11	0.22	0.51	0.16	4.48
	0.75	0	0.02	0.90	0.08	4.98
	0.95	0	0.03	0.79	0.18	4.96

Fig. 13. Anodic oxidation current density i_p and film thickness L_F as a function of anodic oxidation time t_p .

Fig. 14. Logarithm of film growth current density i_o and of film dissolution current density i_D after 30 min-anodic oxidation as a function of potential E_{HESS} .

ここで F はファラデー定数である。アノード酸化 30 分後の皮膜について Z_{Mo} は図 8 より、 dL_F/dt は図 13 b) の直線の勾配より、 ρ_{Mo} は化学量論組成の異なるモリブデン酸化物の密度とモリブデンの価数との関係から求めることができる。図 14 には上記の方法により (6) 式を用いて算出した i_o および $i_D = i_p - i_o$ をアノード酸化電

位の関数として示した。皮膜の成長と溶解は 0.43 V^{*} 付近から同時に進行し、 i_o および i_D はともに酸化電位の上昇および pH の増加とともに増加する。XPS 分析結果は皮膜の最外層に 6 価が存在することを示しており、皮膜の溶解は最外層のモリブデンの 6 価が溶液中に溶出することにより進行するものと考えられる。しかし 6 価のモリブデンが単独で溶出するのではなく、特にアルカリ側での溶解では酸素と中間錯体、 MoO_n^{6-2n} を形成して溶出することが予想される²⁶⁾。一般に皮膜の定常溶解において皮膜厚が一定 ($dL_F/dt=0$) の場合には、皮膜/溶液界面で次式の反応が平衡にあると考えられる²⁷⁾。

しかし、モリブデンのアノード溶解 (過不働態) では、 $dL_F/dt \neq 0$ であり (7) 式の平衡は成立せず反応は左から右へと進行する。(7) 式の平衡が成立しない主な原因は水の解離反応により皮膜外層に取り込まれた酸素イオンの一部が 6 価のモリブデンと中間錯体 MoO_n^{6-2n} を形成して容易に溶出するためであろう。図 14 より pH の増加とともに i_D/i_o は増加する傾向にあり、 i_D/i_o の pH 依存性は内層皮膜組成の pH 依存性 (図 8 および表 2) と良く対応している。このことは皮膜内層の組成が速度論的因子によって決定されることを暗示する。皮膜内層の組成がどのような速度論的因子によって決定されるかは次の報告で検討する。

4. ま と め

pH 6.48, 8.42 および 10.43 のほう酸塩水溶液中、過不働態領域において純モリブデン表面上に形成されるアノード酸化皮膜の組成をオージェ電子分光装置および X 線光電子分光装置を用いて調べた結果、次の事実が明らかになった。

- 1) 過不働態領域におけるアノード酸化皮膜の成長と溶解は $E_{HESS}=0.43 \text{ V}$ 付近から同時に進行する。
- 2) 過不働態皮膜の成長速度、 i_o および溶解速度、 i_D はともに pH の増加およびアノード酸化電位の上昇とともに増加し、アノード酸化 30 分後の皮膜厚は $20 \sim 1000 \text{ nm}$ となる。皮膜の成長は主に皮膜内層の成長である。
- 3) 過不働態皮膜の最外層 (1 nm 程度) にはモリブデンの 6 価が、内層には 6 価より低価数のモリブデンが存在する。また、最外層では酸素は OH^- と O^{2-} の混合状態で、内層では O^{2-} の状態で存在する。
- 4) 皮膜内層の組成は厚さ方向に一定であり、内層のモリブデンの平均価数は pH の増加とともに $3.4 \sim 5$ 価 (pH 6.48 $\sim$ 10.43) へと増加する。
- 5) 皮膜内層組成の pH 依存性と i_D/i_o の pH 依存性の良い対応関係から皮膜内層の組成が速度論的因子によって決定されることが示唆される。

*5 0.43 V (HESS) は、 $\text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$ の平衡電位¹⁰⁾、 0.40 V (HESS) にほぼ一致する。

終りにモリブデンアノード酸化皮膜の XPS 測定と有益な御助言を戴いた北海道大学工学部金野英隆氏および多入射角偏光反射解析法による皮膜厚の測定に御協力戴いた同学部大塚俊明氏に深甚なる謝意を表します。

(Received December 3, 1979)

文 献

- 1) K. Sugimoto & Y. Sawada: *Corr. Sci.*, **17**, 425 (1977).
- 2) A. E. Yaniv, J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 490 (1977).
- 3) M. da Cunha Belo, B. Rondot, F. Pons, J. Le Héricy & J. P. Langeron: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1317 (1977).
- 4) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh & H. Okada: *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
- 5) K. Teramoto, K. Asami & K. Hashimoto: *Boshoku Gijutsu*, **27**, 57 (1978).
- 6) 瀬尾眞浩, 佐藤教男: 防食技術, **27**, 647 (1978).
- 7) M. Seo, Y. Matsumura & N. Sato: *Trans. JIM*, **20**, 501 (1979).
- 8) G. Masing & G. Röth: *Werks. u. Korros.*, **3**, 176 (1952).
- 9) A. A. Pozdeeva, E. I. Antonovskaya & A. M. Sukhotin: *Corr. Sci.*, **6**, 149 (1966).
- 10) T. Marković, R. Babić & S. Ibrabimbegović: *Werks. u. Korros.*, **17**, 669 (1966).
- 11) Th. Heumann & G. Hauck: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **71**, 404 (1967).
- 12) L. L. Wikstrom & Ken Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 525 (1969).
- 13) J. W. Johnson, C. H. Chi, C. K. Chen & W. J. James: *Corrosion*, **26**, 238 (1970).
- 14) Th. Heumann & M. Klimmeck: *Werks. u. Korros.*, **22**, 115 (1971).
- 15) M. N. Hull: *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 143 (1972).
- 16) C. M. Daly & R. G. Keil: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 351 (1975).
- 17) M. R. Arora & R. Kelly: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1493 (1977).
- 18) A. Povey & A. A. Metcalfe: *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 73 (1977).
- 19) T. Ohtsuka, K. Schoner & K. E. Heusler: *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 171 (1978).
- 20) 大塚俊明, 佐藤教男, K. E. Heusler: 腐食防食春期学術講演予稿集 (東京), p. 99 (1979).
- 21) 佐藤信行: 北海道大学修士論文 (1979).
- 22) G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper & P. M. Tucker: *J. Chem. Soc. Dalton*, **14**, 1525 (1974).
- 23) T. Dickinson, A. F. Povey & P. M. A. Sherwood: *J. Chem. Soc. Faraday I*, **73**, 327 (1977).
- 24) W. E. Swartz Jr. & D. M. Hercules: *Anal. Chem.*, **43**, 1774 (1971).
- 25) K. Asami, K. Hashimoto & Shimodaira: *Corr. Sci.*, **16**, 387 (1976).
- 26) 佐藤信行, 瀬尾眞浩, 佐藤教男: 腐食防食春期学術講演予稿集 (東京), p. 103 (1979).
- 27) K. J. Vetter & F. Gorn: *Electrochim. Acta*, **18**, 321 (1973).