Ni-Cr 合金の不働態皮膜の変調可視紫外 反射分光法によるその場分析*

原 信 義**, 斎 藤 尚 文***, 杉 本 克 久**

**東北大学工学部

***東北大学大学院

In situ Analysis of Passive Films on Ni-Cr Alloys by Modulated UV-visible Reflection Spectroscopy*

Nobuyoshi Hara**, Naobumi Saito*** and Katsuhisa Sugimoto**

**Faculty of Engineering, Tohoku University

***Graduate School, Tohoku University

Modulated reflection spectra of passive films on a series of Ni-Cr alloys (5 to 28 mass% Cr) have been measured in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0. Quantitative relations between the characteristic of spectra and the composition of the films have been derived from spectra for thin composite films of $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ artificially prepared on Pt by MO-CVD technique. From these relations, cationic mass fractions of Cr^{3+} ions, X_{Cr} , of passive films on the alloys were determined.

It was found that passive films on the alloys were composed of Ni(II) and Cr(III) oxides, and that their cationic fractions of Cr^{3+} ions changed remarkably with Cr content of the alloy. That is, the values of X_{Cr} for the films formed at 0.10 V increased from 0.10 for Ni-5 mass% Cr alloy to 0.88 for Ni-28 mass% Cr alloy with increasing Cr content of the alloy. This indicates that Cr^{3+} ions were substantially enriched in the films on the alloys containing more than 15 mass% Cr. The value of X_{Cr} for each alloy was almost independent of potential in the passivity region below 0.5 V. However, in the transpassivity region above 0.6 V, it decreased sharply with increasing potential to reach a value close to the mass fraction of Cr in the alloy at 0.70 V.

1. 緒 言

酸化性環境中における Ni-Cr 合金の耐食性は合金の Cr 含有量が 15 mass% 以上になると著しく向上することは良く知られており^{1)~3)}, Ni-Cr-Fe 系の実用耐食合金である Alloy 600 などには通常 15 mass% 以上の Cr が添加されている⁴⁾。このような Cr 添加による耐食性の改善が合金表面の不働態皮膜の性状の改善によってもたらされることは明らかであり, 不働態皮膜の性質や状態が合金組成及び環境に応じてどのように変化するかを知っておくことは Ni 基ステンレス合金の腐食挙動を理解する上で重要である。そのため, PWR の蒸気発生器管材料として使用されている Alloy 600 及び 800 については, AES, XPS などを使用して真空中で不働態

皮膜を分析した結果をいくつか見ることができる^{5)~8)}。

しかしながら, これらの合金についても, 水溶液中で生成したままの状態の不働態皮膜がどのようなものであるかは, まだ分かっていない。

本研究の目的は, Ni 基ステンレス合金の基本系である Ni-Cr 二元合金の不働態皮膜を変調可視紫外反射分光法を用いて水溶液中で生成したままの状態で分析し, 皮膜の化学組成の電位及び合金の Cr 含有量による変化を明らかにすることである。この方法によれば不働態皮膜の変調反射スペクトルを水溶液中で *in situ* 測定することができる^{10), 11)}, このスペクトルと標準物質のスペクトルとを照合することにより皮膜構成物質を同定することができる^{12)~14)}。さらに, 組成既知の複合酸化物薄膜のスペクトルを基にして検量線が作成されている場合には, 合金の不働態皮膜組成を定量することも可能である¹⁵⁾。そこで本研究では, まず, Cr 含有量を変えた一

* 腐食防食 '85 で発表 (於 東京・機械振興会館)

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

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

Specimen	Cr	C	Si	Mn	P	S	Fe	Co	Cu	Al	Heat-treatment
Pure Ni	—	0.006	0.011	0.0003	<0.01	0.002	0.012	0.070	0.0093	<0.001	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-5Cr	5.0	0.014	0.013	0.0006	—	0.002	0.016	0.016	0.0048	0.001	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-10Cr	9.9	0.006	0.014	0.0006	—	0.005	0.034	0.050	0.0081	0.003	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-15Cr	14.7	0.007	0.015	0.0007	—	0.006	0.033	0.087	0.0125	0.006	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-19Cr	19.4	0.008	0.016	0.0009	—	0.006	0.044	0.016	0.0055	<0.001	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-24Cr	23.9	0.004	0.017	0.0008	—	0.006	0.029	0.015	0.0054	<0.001	1373K, 1.8ks→WQ
Ni-28Cr	28.4	0.007	0.018	0.0008	—	0.010	0.034	0.011	0.0054	<0.001	1373K, 1.8ks→WQ
Pure Cr	Bal.	0.004	0.034	0.0024	0.005	0.008	—	—	0.0083	0.004	1123K, 1.8ks→WQ

連の Ni-Cr 合金の変調反射スペクトルを中性の Na_2SO_4 溶液中において種々の電位で測定した。次に、Pt 板上に MO-CVD 法を用いて作製した $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜の変調反射スペクトルを測定し、スペクトルの特性値と皮膜組成の関係を求めた。そして、この関係に基づく検量線を作成し、これを用いて Ni-Cr 合金の不動態皮膜組成を定量分析した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料としては、5~28 mass% の Cr を含む一連の Ni-Cr 合金、純 Ni 及び純 Cr を用いた。これらの試料の化学組成と熱処理条件を Table 1 に示す。試料の大きさはすべて長さ 25 mm、幅 15 mm、厚さ 2 mm である。試料の表面は、まず SiC 紙で 1500 番まで湿式研磨し、続いてダイヤモンドペースト研磨で鏡面に仕上げた。試料表面はエタノール中で超音波洗浄することにより脱脂した。電極面積として試料表面に $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ をとり、残りの部分はエポキシ樹脂接着剤で被覆した。

検量線を作成に使用した $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜は、MO-CVD 法を用いて Pt 板上に形成した。基板として用いた Pt 板の大きさは長さ 25 mm、幅 15 mm、厚さ 0.5 mm である。Pt 板表面は Ni-Cr 合金と同じ研磨方法で鏡面に仕上げ、沸騰 10 mass% HCl 中に浸漬して表面の不純物を溶解したのち、エタノール中で超音波洗浄することにより脱脂した。MO-CVD 法における反応蒸気源としては $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の混合粉末を用いた。皮膜の形成には、蒸気源と基板を同一の反応容器内で同時に加熱する方法、すなわち閉管法¹⁰⁾を用いた。蒸気源及び基板の加熱温度はいずれも 623K とした。生成する皮膜の厚さは反応蒸気源の質量及び反応時間を調節することにより制御した。

生成した皮膜の厚さは、エリプソメトリーによって決定した。エリプソメトリーの測定は、波長 546.1 nm、入射角 $\pi/3 \text{ rad}$ (60.0°) で行った。エリプソメータ値は消光点法によって求めた。膜厚の解析には、予備実験で

あらかじめ求めておいた Pt 素地の複素屈折率 $N_3 = 2.04 - 4.43i$ と $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ の複素屈折率 $N_2 = 2.0 - 0.0i \sim 2.2 - 0.2i$ を用いた。 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の組成は、変調反射スペクトルを測定したのちに皮膜を $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ の $1.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 溶液にアノード溶解し、原子吸光分光光度法により分析した。皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 (質量分率) X_{Cr} は、皮膜の Ni 含有量 W_{Ni} と Cr 含有量 W_{Cr} より $X_{\text{Cr}} = W_{\text{Cr}} / (W_{\text{Ni}} + W_{\text{Cr}})$ の関係によって求めた。なお、作製した皮膜は極めて薄い (0.8~2.5 nm)、酸化物の示性式や構造に関する詳しい解析はまだ行っていない。

2.2 電解液

電解液としては、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_3BO_3 と $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とを混合して pH 6.0 にした溶液 (以下においては $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 と略す) を用いた。溶液は使用前に 43.2 ks 以上リザーブ中で精製 N_2 を吹き込むことによって脱気した。実験中の電解液の温度は 293K に保持した。

2.3 変調反射スペクトルの測定

変調反射スペクトルは定電位分極下で測定した。試料電極の分極は -0.60 V から開始した。電位は 100 mV の間隔でアノード方向に変化させ、各電位に 3.6 ks 保持した後の電流値及び変調反射スペクトルを測定した。試料電極に $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ を用いた場合には、各電位における保持時間は 0.6 ks とした。照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用い、本文中の電位はすべてこれを基準にして示す。

変調反射スペクトルは 1.6~5.5 eV のエネルギー範囲で測定した。入射光には入射面に平行な直線偏光 (p 偏光) を用いた。入射角は $\pi/3 \text{ rad}$ (60.0°) とした。試料の電位を変調するためにポテンショスタットの設定電位に正弦波交流電圧を重畳した。この変調電圧の周波数は 65 Hz であり、振幅 (ΔE) は不動態域では $400 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ 以下、過不動態域では $100 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ 以下とした。得られたスペクトルは $\Delta E = 100 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ で規格化し、縦軸に

Fig. 1 Anodic polarization curves for Ni-Cr alloys, pure Ni and pure Cr in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0.

$-\Delta R/R$, 横軸に光子エネルギー ($\hbar\omega$) をとって表示した。測定に用いた装置は前報¹⁷⁾と全く同一であり, その詳細については前報¹⁷⁾に述べてある。

3. 実験結果

3.1 Ni-Cr 合金のアノード分極曲線

Fig. 1 に pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni-Cr 合金, 純 Ni 及び純 Cr のアノード分極曲線を示す。これらのアノード分極曲線は電位を 100 mV/3.6 ks の割合で段階的に上昇させて得られたものである。Fig. 1 において, 5~28 mass% の Cr を含む Ni-Cr 合金のアノード分極曲線には $-0.3 \sim 0.5 \text{ V}$ の電位範囲に不働態域, 0.6 V 以上の電位範囲に過不働態域が明瞭に認められる。

3.2 Ni-Cr 合金の変調反射スペクトル

各 Ni-Cr 合金について $-0.6 \sim 0.8 \text{ V}$ の一連の電位で変調反射スペクトルの測定を行い, 各電位における変調反射スペクトルを比較して合金の Cr 含有量の影響を検討した。Fig. 2 に pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中で 0.00 V (a), 0.50 V (b), 及び 0.80 V (c) で得られたスペクトルを示す。測定したままのスペクトルの絶対強度は試料及び電位によって大きく異なっていたので, 図中のスペクトルはすべて 2.0 eV におけるスペクトル強度が等しくなるように規格化して示し, スペクトルの構造とその相対強度の違いを比較できるようにした。2 eV 付近には特別なスペクトル構造は現れないため, 2.0 eV のスペクトル強度で規格化することにより, これより高エネルギー側に現れるピークやトローフの相対強度の変化を明瞭に知ることができる。

まず, 不働態域内の比較的低い電位である 0.00 V におけるスペクトル (Fig. 2 (a)) は, 合金の Cr 含有量が 10~28 mass% の範囲ではほぼ同じ形状であり, 4.8 eV にピーク, 3.0 eV にトローフを示す。このうち, 4.8 eV ピークの強度は合金の Cr 含有量を増すほど大きくなることが分かる。一方, Ni-5Cr 合金のスペクトルだけは純 Ni のそれと良く似ており, 3.8 eV 付近に負のトローフのみを生じる。

次に, 不働態域内の最も高い電位である 0.50 V で得られたスペクトル (Fig. 2 (b)) は, 合金の Cr 含有量が 10 mass% 以上の場合には 5.0 eV と 3.3 eV 付近に二つのピークを生じる。このうち, 5.0 eV ピークは合金の Cr 含有量を増すと共に強度が高くなり, Cr 含有量が 24 mass% 以上の合金では最大ピークになる。Ni-5Cr 合金では, 0.00 V の場合と同様に純 Ni と類似したスペクトルが得られ, 5.0 eV 付近には明瞭なピークは現れない。しかし, 3.2 eV にピークが認められる。

過不働態域の電位である 0.80 V で得られたスペクトル (Fig. 2 (c)) を見ると, 不働態域におけるスペクトルに比べて合金の Cr 含有量による変化は小さいことが分かる。すなわち, 5~19 mass% の Cr を含む Ni-Cr 合金のスペクトルは純 Ni のそれと形状が類似しており, 3.0 eV 付近にピーク, 4.2 eV 付近にトローフを生じる。3 eV 以上の高エネルギー側のスペクトルは合金の Cr 含有量の増加と共に縦軸の値の大きい方向に移動し, Cr 含有量が 24 mass% 以上になると 4.8 eV 付近に小ピークが現れる。しかし, このピークの強度は純 Cr に比べると著しく低い。

著者らは以前に, MO-CVD 法により Pt 板上に作製した Cr_2O_3 皮膜^{15),17)}及び NiO 皮膜¹⁸⁾の変調反射スペクトルを中性の Na_2SO_4 溶液中で測定した。そして, Cr_2O_3 皮膜は 0 V 以下の電位では 5.0 eV に唯一のピークを生じ, 0.2 V 以上の電位では 5.0 eV に最大ピーク, 3.2 eV に小ピークを示すこと^{15),17)}, 及び, NiO 皮膜は $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ の電位範囲においては $2.3 \sim 3.0 \text{ eV}$ に正のピーク, 4.0 eV 付近に負のトローフを生じること¹⁸⁾を明らかにした。これらの結果を参照すると, Fig. 2 に示した Ni-Cr 合金の変調反射スペクトルにおいてほぼ全測定電位範囲にわたって認められる 5.0 eV 付近のピーク, 及び 0.2 V 以上の電位で見られる 3.3 eV 付近のピークはいずれも不働態皮膜中の Cr (III) 酸化物に起因すると考えることができる。また, 0.6 V 以上の過不働態域の電位で現れる 3.0 eV 付近のピークは皮膜中の Ni (II) 酸化物に由来すると考えられる。一方, 0 V 以下の電位において出現する 3.0 eV 付近のトローフは Cr_2O_3 及び NiO 皮膜では認められない構造であり, 皮膜中に Ni (II) 酸化物と Cr (III) 酸化物が同時に存在

(a)

(b)

(c)

Fig. 2 Normalized modulated reflection spectra for Ni-Cr alloys (5 to 28 mass% Cr), pure Ni and pure Cr at 0.00 V (a), 0.50 V (b), and 0.80 V (c) in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ of pH 6.0.

pH 6.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 中で 0.00 V 及び 0.50 V において得られた NiO-Cr₂O₃/Pt 電極の変調反射スペクトルの NiO-Cr₂O₃ 皮膜の Cr³⁺ イオンのカチオン分率 X_{Cr} による変化を Fig. 3 (a) 及び (b) にそれぞれ示した。これらのスペクトルはすべて 2.0 eV のスペクトル強度が等しくなるように規格化して表示してある。測定に用いた各皮膜の厚さ d は、図中に示したように 0.8~2.5 nm の範囲内で異なっていたが、Cr₂O₃ 及び NiO 皮膜の変調反射スペクトルは $d < 3$ nm であれば d を変えてもほとんど変化しないことから^{17),18)}、変調反射スペクトルに対する膜厚の影響は無視できると考えられる。また、予備実験において、皮膜の厚さと光学定数の電位による変化をエリプソメトリーにより調べた結果、これらの値は -0.6~0.6 V の電位範囲ではほとんど変化しないことが判明した。したがって、Fig. 3 で見られるスペクトル構造の電位による変化は、皮膜表面の空間電荷領域の電場強度の違いによってこの領域のエネルギー帯構造が変化すること起因していると推察される¹⁷⁾。

Fig. 3 (a) より、0.00 V における $X_{Cr} > 0.2$ の NiO-Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルは同じ電位における 10 mass% 以上の Cr を含む Ni-Cr 合金のスペクトル (Fig. 2 (a)) と似ており、3 eV 付近にトローフ、5 eV 付近にピークを生ずることが分かる。このうち、3 eV

することによって生ずる特有の構造であると推察される。

3.3 NiO-Cr₂O₃ 複合酸化物皮膜の変調反射スペクトル

Ni-Cr 合金で得られた変調反射スペクトルから不動態皮膜の化学組成を定量的に知るために、Cr³⁺ イオンのカチオン分率 X_{Cr} を系統的に変えた NiO-Cr₂O₃ 複合酸化物皮膜を MO-CVD 法により Pt 板上に形成し、これらの皮膜の変調反射スペクトルが電位及び X_{Cr} によってどのように変化するかを調べた。

Fig. 3 Normalized modulated reflection spectra for NiO-Cr₂O₃/Pt electrodes as a function of cationic mass fraction of Cr³⁺ ions, X_{Cr} , of the NiO-Cr₂O₃ films at 0.00 V (a) and 0.50 V (b) in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ of pH 6.0.

のトローフの位置や強度と X_{Cr} との間には明瞭な対応関係は認められないが、5eV ピークの位置と強度は X_{Cr} に応じて変化する。すなわち、このピークの強度は X_{Cr} を増すと共に大きくなり、同時にピーク位置も僅かずつ高エネルギー側にシフトする傾向がある。Fig. 3 (b)

に示した 0.50 V のスペクトルにおいても、0.00 V の場合と類似したピーク強度の X_{Cr} による変化が認められる。0.50 V においては、 $X_{Cr} > 0.2$ の皮膜は 3.2 eV と 5.0 eV に二つのピークを示し、いずれのピークの強度も X_{Cr} を増すと共に大きくなる。ただし、ピーク強度の X_{Cr} による増加割合は 3.2 eV ピークよりも 5.0 eV ピークの方が大きい。そのため、 $X_{Cr} < 0.5$ の皮膜では 3.2 eV ピークの強度が 5.0 eV ピークの強度より大きい、 $X_{Cr} > 0.5$ の皮膜ではこのピーク強度の関係は逆転する。これらの 0.50 V における NiO-Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルも Ni-Cr 合金のスペクトル (Fig. 2 (b)) と良く似ている。

-0.3~0.5 V の範囲の各電位において NiO-Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルと X_{Cr} の関係を調べた結果、いずれの電位においても変調反射スペクトルと X_{Cr} の間には明瞭な対応関係が認められ、Cr₂O₃ に起因する 5 eV 付近のピークの強度は X_{Cr} を増すと共に大きくなることが分かった。

4. 考 察

4.1 検量線の作成

Fig. 3 から明らかなように、NiO-Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルにおいて皮膜の Cr³⁺ イオンのカチオン分率 X_{Cr} による変化が最も明瞭に現れるのは、Cr₂O₃ に起因する 5 eV 付近のピークの強度である。したがって、 X_{Cr} によるスペクトルの変化を表す特性値としては、2.0 eV のスペクトル強度で規格化した変調反射スペクトルにおける 5.0 eV の相対スペクトル強度 $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ が最適であると考えられる。 $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ は 5.0 eV と 2.0 eV におけるスペクトル強度の比 $((-\Delta R/R)_{5.0\text{eV}} / (-\Delta R/R)_{2.0\text{eV}})$ に等しく、スペクトル強度の比をとることにより試料間の絶対スペクトル強度の違いをキャンセルすることができる。しかし、-0.4 V 以下の電位における NiO-Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルは強度及び負のトローフの位置が Ni-Cr 合金のそれらとは少し異なっていること、及び -0.4 V 付近では 2.0 eV のスペクトル強度がゼロに近い値になることのため、これらの電位では 2.0 eV のスペクトル強度を規格化の基準に用いることは不適當であった。そのため、-0.4 V 以下の電位における検量線は作成しなかった。一方、0.6 V 以上の電位では実測値に基づく検量線を得ることはできないが、0.5 V 以下の電位における $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ と電位の関係曲線を 0.60 V 及び 0.70 V まで外挿することによって $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ の値を推定し、これを用いて $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}-X_{Cr}$ 曲線を作成した。ただし、NiO 及び Cr₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルは 0.70 V まで測定したので、これらの皮膜の $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ には実測値を使用した。こ

Fig. 4 Ratio of $-\Delta R/R$ at 5.0 eV to $-\Delta R/R$ at 2.0 eV, $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$, as a function of cationic mass fraction of Cr^{3+} ions, X_{Cr} , of the $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ composite film at various potentials in $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0.

のようにして求めた $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}-X_{\text{Cr}}$ 曲線の電位による変化を Fig. 4 に示した。

4.2 Ni-Cr 合金の不動態皮膜の化学組成

Ni-Cr 合金の各電位における変調反射スペクトル (Fig. 2) の 5.0 eV の相対スペクトル強度 $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ を求め、対応する電位における $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}-X_{\text{Cr}}$ 曲線 (Fig. 4) から Ni-Cr 合金の $\gamma_{5.0\text{eV}/2.0\text{eV}}$ 値に対応する X_{Cr} 値を決定した。このようにして得られた Ni-Cr 合金の不動態及び過不動態皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} と電位 E の関係を Fig. 5 に示した。いずれの合金の X_{Cr} 値も 2~3 回の実験により得られた平均値である。この図より、 $-0.3\sim 0.5 \text{ V}$ の不動態域においては、いずれの合金の場合にも X_{Cr} は電位の上昇と共に僅かずつ減少すること、及び一定の電位における X_{Cr} は合金の Cr 含有量が増すと共に大きくなることが分かる。10 mass% 以上の Cr を含む合金の X_{Cr} 値は非常に大きく、Ni-15Cr 合金で $X_{\text{Cr}} > 0.4$ 、Ni-28Cr 合金では $X_{\text{Cr}} > 0.8$ となる。一方、0.6 V 以上の過不動態域に入ると X_{Cr} は急激に減少し、合金の Cr 含有量による違いも小さくなる。例えば、Ni-15Cr 合金の X_{Cr} は 0.50 V では 0.41 であるが、0.70 V では 0.11 にまで低下する。このような過不動態溶解に伴う X_{Cr} の減少は不動態皮膜の X_{Cr} が大きい高 Cr 合金において特に著しい。

皮膜組成に及ぼす合金の Cr 含有量の影響をより詳しく知るために、0.10 V 及び 0.70 V における皮膜の

Fig. 5 Cationic mass fraction of Cr^{3+} ions, X_{Cr} , of passive films on Ni-Cr alloys as a function of potential, E , in $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0.

Fig. 6 Cationic mass fraction of Cr^{3+} ions, X_{Cr} , of passive films on Ni-Cr alloys as a function of mass fraction of Cr, X_{Cr}^{B} , of the alloys at 0.10 V and 0.70 V in $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0.

Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} と合金素地の Cr 分率 X_{Cr}^{B} の関係を Fig. 6 に示した。図中の破線は X_{Cr} と X_{Cr}^{B} が等しい場合を表わしており、 $X_{\text{Cr}} > X_{\text{Cr}}^{\text{B}}$ であれば皮膜中に Cr が濃縮していることを意味する。図から明らかなように、不動態域の電位である 0.10 V の場合には、 X_{Cr} は $X_{\text{Cr}}^{\text{B}} = 0.050$ の合金 (Ni-5% Cr) における 0.10 から $X_{\text{Cr}}^{\text{B}} = 0.284$ の合金 (Ni-28% Cr) における 0.88 まで X_{Cr}^{B} を増すと共に急激に大きくなる。また、いずれの合金の皮膜においても $X_{\text{Cr}} > X_{\text{Cr}}^{\text{B}}$ であり、皮膜中に Cr が濃縮していることが明らかである。 X_{Cr} と X_{Cr}^{B} の差 $\Delta X_{\text{Cr}} (= X_{\text{Cr}} - X_{\text{Cr}}^{\text{B}})$ は Cr の濃縮の程度を表すが、この値は $X_{\text{Cr}}^{\text{B}} = 0.050$ の合金では $\Delta X_{\text{Cr}} =$

0.05, $X_{Cr}^B=0.147$ の合金では $\Delta X_{Cr}=0.36$, 及び $X_{Cr}^B=0.284$ の合金では $\Delta X_{Cr}=0.60$ であり, X_{Cr}^B が増すと共に Cr の濃縮の程度は著しく高くなることが分かる。過不働態域の電位である 0.70 V の場合にも, X_{Cr} は X_{Cr}^B を増すほど大きくなるが, いずれの合金の皮膜も X_{Cr} は X_{Cr}^B とほぼ同じであり, この電位では皮膜中への Cr の濃縮は起こらないと考えられる。

ここで, Fig. 5 及び 6 に示されている X_{Cr} の変化は皮膜表面層付近の組成変化を表すものであることに注意しなければならない。なぜならば, 酸化物皮膜で被覆された金属電極の変調反射スペクトルは皮膜/電解液界面の空間電荷領域の化学組成によって決定されるからである¹⁷⁾。水溶液中における酸化物薄膜の空間電荷層の厚さ d_{sc} は 0.3~0.5 nm である^{17), 19)}。一方, Ni-Cr 二元合金の不働態皮膜の厚さはまだ明らかにされていないが, 中性溶液中における純 Ni^{20)~22)}, 純 Cr²³⁾ 及び Alloy 600²⁴⁾ の不働態皮膜は非常に薄く, いずれの金属, 合金の場合にも皮膜の厚さ d は 0.3~1.2 nm の範囲内で電位の上昇と共に僅かずつ増加することが知られている。そこで, 本実験条件下で生成する Ni-Cr 二元合金の不働態皮膜の厚さとその電位による変化がこれらの純金属, 合金の場合とほぼ同じであると仮定すると, 不働態域の低い電位においては d と d_{sc} は同程度の大きさであるので, この時の X_{Cr} は皮膜全体の平均組成を示していると考えることができる。不働態域の高い電位では $d > d_{sc}$ となるので, X_{Cr} は皮膜表面から d_{sc} に相当する深さ (約 0.5 nm) までの組成を示すことになる。ただし, d の最大値を 1.2 nm とすると, この場合でも X_{Cr} は皮膜全体の 1/3~1/2 の表面領域の組成を反映している。過不働態域に入ると d は急激に増加するので^{20), 24)}, この場合の X_{Cr} は皮膜表面からごく限られた深さまでの領域の組成を示すことになる。したがって, Fig. 5 において見られるように高 Cr 合金の皮膜の X_{Cr} が過不働態域で急激に低下するとしても, これは皮膜表面層における変化であり, 皮膜内部では不働態域の場合と同様に Cr が著しく濃縮している可能性は十分ある。

また, Fig. 5 及び 6 に示した皮膜の組成は本実験のように電位を階段状に上昇させて測定した場合に得られるものであり, 電位変化の様式が異なれば皮膜の組成が変化する可能性もある。これらの点については, 今後検討する予定である。

5. 結 論

pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中で生成した Ni-Cr 合金の不働態皮膜並びに Pt 板上に MO-CVD 法で被覆した $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物皮膜の変調反射スペクトルを測定し, これらのスペクトルを解析することに

より不働態皮膜の化学組成に及ぼす皮膜形成電位及び合金の Cr 含有量の影響について検討した。結果は次のようにまとめられる。

1) Ni-Cr 合金の変調反射スペクトルには不働態皮膜中の Cr (III) 酸化物及び Ni (II) 酸化物に起因する特徴的なピークやトロフが現れる。これらの強度は電位及び合金の Cr 含有量に依存して変化する。

2) $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物皮膜の変調反射スペクトルは Ni-Cr 合金の不働態皮膜のスペクトルと良く似ており, いずれの電位においても 5.0 eV に Cr_2O_3 に起因するピークを生ずる。このピークの強度は皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} を増すと共に大きくなる。

3) $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の変調反射スペクトルから得られる 5.0 eV の相対スペクトル強度 $\gamma_{5.0 \text{ eV}/2.0 \text{ eV}}$ と X_{Cr} の関係曲線を検量線として用いることにより, Ni-Cr 合金の不働態皮膜の X_{Cr} を求めることができる。

4) Ni-Cr 合金の不働態皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} は合金の Cr 含有量を増すと共に大きくなる。その値は Ni-15 Cr 合金では $X_{Cr} > 0.45$, Ni-28 Cr 合金では $X_{Cr} > 0.80$ であり, 15 mass% 以上の Cr を含む合金の不働態皮膜中には Cr が著しく濃縮している。

5) Ni-Cr 合金の不働態皮膜の X_{Cr} は電位の上昇と共に僅かずつ減少する。一方, 過不働態皮膜の X_{Cr} は電位上昇に伴い急激に低下し, 0.70 V では合金素地の Cr 分率とほぼ同じ大きさになる。

(Received September 2, 1985)

文 献

- 1) A. P. Bond & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 488 (1960).
- 2) J. R. Myers, F. H. Beck & M. G. Fontana: *Corrosion*, **21**, 277 (1965).
- 3) F. G. Hodge & B. E. Wilde: *Corrosion*, **26**, 146 (1970).
- 4) W. Z. Friend: "Corrosion of Nickel and Nickel-base Alloys," p. 136, John Wiley & Sons (1980).
- 5) H. R. Copson & W. E. Berry: *Corrosion*, **16**, 79t (1960).
- 6) H. R. Copson & W. E. Berry: *Corrosion*, **18**, 21t (1962).
- 7) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk & D. Owen: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 750 (1970).
- 8) K. Hashimoto & K. Asami: *Corr. Sci.*, **19**, 427 (1979).
- 9) M. Seo & N. Sato: *Corrosion*, **36**, 334 (1980).
- 10) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, **20**, 599 (1981).
- 11) 杉本克久: 鉄と鋼, **70**, 637 (1984).
- 12) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **44**, 915

- (1980).
- 13) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **44**, 1312 (1980).
- 14) N. Hara & K. Sugimoto: *Trans. JIM.*, **24**, 236 (1983).
- 15) N. Hara & K. Sugimoto: "Passivity of Metals and Semiconductors," Ed. by M. Froment, p. 211, Elsevier Science Publishers (1983).
- 16) 西永 頌: 表面, **21**, 667 (1983).
- 17) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **43**, 992 (1979).
- 18) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **47**, 31 (1983).
- 19) U. Stimming & J. W. Schultze: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1297 (1976).
- 20) N. Sato & K. Kudo: *Electrochim. Acta*, **19**, 461 (1974).
- 21) C. Y. Chao & Z. Szklarska-Smialowska: *Surf. Sci.*, **96**, 426 (1980).
- 22) C. Y. Chao, Z. Szklarska-Smialowska & D. D. Macdonald: *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 279, 289 (1982).
- 23) K. Sugimoto & S. Matsuda: *Mat. Sci. Eng.*, **42**, 181 (1980).
- 24) 菊地利裕, 松田史朗, 杉本克久: 腐食防食 '85, 99 (1985).