Alloy 600 の不動態皮膜の変調可視・紫外 反射分光法によるその場分析*

武 藤 泉**, 原 信義***, 杉本克久***

** 東北大学大学院 (現在, 新日本製鐵(株)第二技研)

*** 東北大学工学部

In situ Analysis of Passive Films on Alloy 600 by Modulated UV-visible Reflection Spectroscopy*

Izumi Muto**, Nobuyoshi Hara*** and Katsuhisa Sugimoto***

***Graduate School, Tohoku University (Present: Nippon Steel Corporation)*

****Faculty of Engineering, Tohoku University*

Modulated reflection spectra of passive films on Alloy 600 have been measured in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 (pH 2.0 and 6.0), $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 8.45) and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ LiOH (pH 12.8) solutions, respectively. Quantitative relations between the characteristic of spectra and the composition of the films have been derived from the spectra for thin composite films of $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ prepared on Pt by MO-CVD technique. From these relations, cationic mass fractions of Ni^{2+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} ions, X_{Ni} , X_{Cr} and X_{Fe} , of passive films on the alloy were determined. It was found that the cationic mass fractions of passive films on Alloy 600 changed remarkably with potential; for the films formed at pH 2.0, the value of X_{Cr} decreased from 0.7 at 0.0 V to 0.1 at 1.0 V and, at the same time, the value of X_{Fe} increased from 0.05 to 0.3 with increasing potential. This indicates that Cr^{3+} ions are substantially enriched in the passive films and Fe^{3+} ions are in the transpassive films. The value of X_{Cr} for the passive films gradually decreased with increasing pH, while that of X_{Fe} was almost independent of pH.

Key words: modulated reflection spectrum, Alloy 600, passive film, transpassive film, film composition.

1. 緒 言

変調反射分光法¹⁾によれば, 金属, 合金の不動態皮膜を水溶液中で *in-situ* (その場) 分析することができる。すなわち, 不動態皮膜について得られる変調反射スペクトルと標準物質の変調反射スペクトルとを照合することによって皮膜構成化学種を同定することができる^{2)~5)}。また, 組成既知の人工複合酸化物薄膜の変調反射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

不動態皮膜の組成を定量分析することも可能である。すでにこの検量線法によって Fe-Cr 及び Ni-Cr 二元合金の不動態皮膜の組成と合金の Cr 含有量, 皮膜形成電位および溶液の pH などとの間の定量的な関係が解析されている^{6), 7)}。したがって, Ni-Cr-Fe 三元系の Ni 基耐食合金上の不動態皮膜についても, このような定量分析法を用いることにより皮膜組成を *in-situ* 分析することが可能であると考えられる。Alloy 600 などの Ni 基合金^{8)~10)}については, XPS, AES などを使用した不動態皮膜の真空中での分析結果はすでに幾つか報告されているが, 水溶液中で生成したままの状態の皮膜がどのようなものであるかについてはまだほとんど未知のままである。

* 第 34 回腐食防食討論会 (大阪) で発表

** 現在, 〒229 相模原市淵野辺 5-10-1 (Present: 5-10-1, Huchinobe, Sagamihara, 229 Japan)

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

本研究の目的は、代表的な Ni 基耐食合金である Alloy 600 の不働態皮膜を変調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および溶液の pH による変化を明らかにすることである。そのため、まず、この合金の変調反射スペクトルを pH の異なる一連の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 NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 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 Alloy 600 の不働態皮膜組成を定量分析した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料としては市販の Alloy 600 (Cr: 15.95, Fe: 8.42, C: 0.026, Si: 0.34, Mn: 0.30, P: 0.008, S: 0.001, Mo: 0.074, Cu: 0.012, Ti: 0.19, Al: 0.11 mass%) を用いた。試料の大きさは長さ 25 mm, 幅 15 mm, 厚さ 2 mm であり、1373 K で 1.8 ks 加熱後水冷した。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。

検量線の作成に使用した NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 複合酸化物薄膜は、鏡面研磨した Pt 板⁷⁾上に MO-CVD 法を用いて作製した。MO-CVD 法における反応ガス源としては Ni(O₂C₅H₇)₂, Cr(O₂C₅H₇)₃ 及び Fe(O₂C₅H₇)₃ の混合粉末を用い、これを 623 K に加熱することにより反応ガスを得た。基板の加熱温度は 623 K とした。使用した MO-CVD 装置は著者の一人が以前に用いたものと同じである¹¹⁾。

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。測定条件は波長 546.1 nm, 入射角 60.0° である。膜厚の解析には、予備実験であらかじめ求めておいた Pt 素地の光学定数 $N_s = 2.04 - 4.43i$ と NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 皮膜の光学定数 $N_f = 2.1 - 0.0i \sim 2.45 - 0.25i$ を用いた。NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 皮膜の組成は、変調反射スペクトルを測定した後に皮膜を $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ の $1.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₂SO₄ 溶液にアノード溶解し、原子吸光分光光度法によって分析した。得られた皮膜の Ni, Cr 及び Fe 含有量 (W_{Ni} , W_{Cr} 及び W_{Fe}) より皮膜の Ni²⁺, Cr³⁺ 及び Fe³⁺ イオンのカチオン質量分率 (X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe}) を求めた。なお、作製した皮膜は極めて薄い (1~5 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、少量の H₂SO₄ を添加することによって pH を 2.0 に調節した $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ 溶液、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ + $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₃BO₃ 溶液と $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ + $0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂B₄O₇ 溶液とを混合することによって pH を 6.0 に調節した溶液 (以下においては $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ 溶液と略す), pH 8.45 の $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₃BO₃ + $0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂B₄O₇ 溶液 (以下においてはホウ酸塩緩衝液と記す) 及び pH 12.8 の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ LiOH 溶液を用いた。すべての溶液は使用前にリザーバ中で 43.2 ks (12 h) 以上精製 N₂ 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 293 K 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。試料の分極は各溶液中における自然電極電位よりも約 300 mV 卑な電位から開始した。ただし、pH 2.0 の酸性 Na₂SO₄ 溶液中における測定では、活性溶解による試料表面のエッチングを避けるために不働態化完了電位から分極を開始した。電位は 100 mV の間隔で貴方向に変化させ、各電位に 3.6 ks 間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 NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃/Pt を用いた場合には、皮膜の還元溶解を避けるために -0.10 V から分極を開始した。この場合、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、本文中の電位は特に断らない限り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用いた正弦波交流電圧の周波数は 65 Hz であり、振幅 (ΔE) は $200 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ 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 $-\Delta R/R$, 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¹²⁾で用いたものと同一である。

3. 実験結果

3.1 Alloy 600 のアノード分極曲線

Fig. 1 に、pH 2.0 及び 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ 溶液、pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液、並びに pH 12.8 の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ LiOH 溶液中における Alloy 600 のアノード分極曲線を示す。pH 2.0 の Na₂SO₄ 溶液中の活性領域の分極曲線 (点線) は電位を $0.37 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定速度で走査しながら求めたものであり、これ以外の分極曲線はすべて電位を 3.6 ks ごとに 100 mV ずつ段階的に上昇させて得られたものである。Fig. 1 において、pH

Fig. 1 Anodic polarization curves for Alloy 600 in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 2.0 and 6.0, $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ of pH 8.45, and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiOH}$ of pH 12.8.

2.0 の Na_2SO_4 溶液中のアノード分極曲線には活性態域 ($-0.35 \sim 0.00 \text{ V}$), 不動態域 ($0.00 \sim 0.65 \text{ V}$) および過不動態域 ($> 0.65 \text{ V}$) の各領域が明瞭に認められる。pH が 6.0 以上になると活性態域は観察されなくなる。過不動態溶解は pH 6.0 の溶液中では 0.5 V 以上で, pH 8.45 の場合には 0.35 V 以上で生じるが, その速度は pH の上昇と共に低下する。pH 12.8 の LiOH 溶液中では過不動態溶解もほとんど起こらなくなり, 酸素発生反応による電流上昇のみが 0.4 V 以上の電位で認められる。

3.2 Alloy 600 の変調反射スペクトル

pH 2.0 及び 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液, 並びに pH 12.8 の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiOH}$ 溶液中において Alloy 600 電極の変調反射スペクトルを種々の電位で測定し, 変調反射スペクトルに及ぼす電位及び pH の影響を検討した。Fig. 2 に, 各溶液中の不動態域内の低電位側 (a) と高電位側 (b), 過不動態域 (c), 及び酸素発生域 (d) の電位で得られた変調反射スペクトルを示す。変調反射スペクトルに及ぼす pH と電位の影響をそれぞれ分離して明瞭に把握するために,

Fig. 2 Modulated reflection spectra for Alloy 600 in the potential regions of passivity (a), (b), transpassivity (c) and oxygen evolution (d) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 2.0 and 6.0, $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ of pH 8.45, and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiOH}$ of pH 12.8. Potentials, E/V (vs. RHE), are referred to reversible hydrogen electrode in the same solution.

Fig. 2 (a)~(d) の各図中には各々の pH の溶液中の可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode in the Same Solution, RHE) を基準にした電位 (E/V vs. RHE) がほぼ等しい場合のスペクトルを示してある。

Fig. 2 (a) から、不働態域内の低い電位におけるスペクトルの形状は pH によらずほぼ同じであり、4.8 eV 付近に最大ピーク (peak), 3 eV 付近にトロフ (trough) を示すことが分かる。電位が上昇すると 3 eV 付近のトロフは次第に浅くなって消失し、不働態域内の高い電位では、Fig. 2 (b) で見られるように 4.8 eV 付近と 3.6 eV 付近に 2 つのピークが出現する。このうち 4.8 eV ピークの強度は pH が高いほど小さくなる。

過不働態域の電位におけるスペクトル (Fig. 2 (c)) は、pH 2.0~8.45 の溶液の場合には形がほぼ同じであり、3 eV 付近にただ一つのピークを示す。一方、pH 12.8 のアルカリ性溶液中のスペクトルは形状が全く異なっており、2.0 eV に鋭い最大ピーク、3.4 eV および 4.6 eV に小ピークを示す。これと同じ形状のスペクトルは酸素発生域の電位においても観察される (Fig. 2 (d))。pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液中の酸素発生域の電位では 2.5 eV に最大ピーク、2.1 eV 及び 3.2 eV に肩を有するスペクトルが得られる。

Fig. 2 に示した Alloy 600 の不働態皮膜の変調反射スペクトルは、以前に報告した Ni-15Cr 合金⁷⁾の不働態皮膜のスペクトルとはほぼ同じ構造を有している。したがって、Ni-15Cr 合金の場合と同様に、4.8 eV ピークは不働態皮膜中の Cr (III) 酸化物に起因するものであり、また、3 eV 付近のトロフは皮膜中に Ni (II) 酸化物と Cr(III) 酸化物が同時に存在することによって生じているものと考えられる⁷⁾。一方、過不働態皮膜のスペクトルは Ni-15Cr 合金の場合とは少し異なっている。Alloy 600 では 3 eV 付近のピークが Ni-15Cr 合金よりも鮮明であるが、Ni-15Cr 合金で見られた 4 eV 付近の Ni (II) 酸化物に由来するトロフは検出されない。 γ - Fe_2O_3 ¹²⁾ は 3 eV 付近に特徴的な最大ピークを生ずることから、Alloy 600 の変調反射スペクトルが 3 eV 付近に強いピークを生ずるのは過不働態皮膜中に Fe (III) 酸化物が存在するためであると推察される。

中性ホウ酸塩緩衝液中の酸素発生域の電位で得られたスペクトル (Fig. 2 (d)) は、 Ni^{2+} イオンからのアノード電析によって生成する極めて薄い γ - $\text{NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 皮膜 (<1 nm) のスペクトル⁴⁾にほぼ一致しており、アルカリ性 LiOH 溶液中の過不働態域及び酸素発生域の電位で得られたスペクトル (Fig. 2 (c), (d)) は β -Ni(OH)₂ のアノード酸化によって生成する β -NiOOH 皮膜のスペクトル⁴⁾と類似している。

Fig. 3 Changes in modulated reflection spectrum for $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ electrodes with cationic mass fractions of Ni^{2+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} ions, X_{Ni} , X_{Cr} and X_{Fe} , of $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite films at 0.00 V (a) and 0.50 V (b) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0.

3.3 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜の変調反射スペクトル

pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中、0.00 V 及び 0.50 V において得られた $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 電極の変調反射スペクトルを Fig. 3 (a) 及び (b) にそれぞれ示した。測定に用いた各皮膜の厚さ d は 1.0~5.3 nm の範囲内で異なっていたが、スペクトルを求めた $-0.10 \sim 0.60 \text{ V}$ における NiO ⁴⁾, Cr_2O_3 ¹²⁾ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜¹²⁾の変調反射スペクトルは $d < 10 \text{ nm}$ であれば d を変えてもほとんど変化しないことから、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。

Fig. 3 (a) より、0.00 V における $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜の変調反射スペクトルは皮膜の Ni^{2+} , Cr^{3+} 及び Fe^{3+} イオンのカチオン分率 (それぞれ X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe}) の大きさに依存して変化することが分かる。 X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} のいずれかの値が 0.7 以上の皮膜のスペクトル (No. 4, 1 及び 5) は、それぞれ NiO ⁴⁾, Cr_2O_3 ¹²⁾ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹²⁾ 単独皮膜のスペクトルと形状が似ており、これらの各酸化物が特有の構造を生ずるエネルギー (4.0, 5.0 及び 3.2 eV) 付近にトロフやピークを示

す。次に、 X_{Cr} の大きさがほぼ同じ (約 0.4) であり、 X_{Ni} と X_{Fe} の大きさが異なる皮膜のスペクトル (No. 2 と 3) を比較してみると、いずれの皮膜も 4.5 eV 付近に最大ピークを示すが、これより低エネルギー側のスペクトル構造が異なっていることが分かる。すなわち、 $X_{Ni} (=0.44) > X_{Fe} (=0.09)$ の皮膜 (No. 2) は 3 eV 付近にトローフを生ずるのに対して、 $X_{Fe} (=0.44) > X_{Ni} (=0.20)$ の皮膜 (No. 3) はこのエネルギー領域に特別なピークやトローフを示さない。なお、前者のスペクトル (No. 2) はほぼ同じ電位における Alloy 600 のスペクトル (Fig. 2 (a)) と似ている。

Fig. 3 (b) に示した 0.50 V のスペクトルにおいては、いずれの皮膜の場合にも 3 eV 付近にピークが現れ、3.5 eV より低エネルギー側のスペクトルには皮膜組成による著しい違いは見られない。しかし、これよりも高エネルギー側のスペクトルは組成によって変化し、 $X_{Cr} > 0.4$ の皮膜 (No. 1, 2) は 4.8 eV にピークを示し、 $X_{Ni} > 0.7$ の皮膜 (No. 4) は 4.3 eV にトローフを生ずるが、 $X_{Fe} > 0.7$ の皮膜 (No. 5) は特別な構造を示さない。

0.00 V 及び 0.50 V 以外の電位においても変調反射スペクトルと X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} の大きさの間には明瞭な対応関係が認められた。

4. 考 察

4.1 検量線の作成

Fig. 3 から明らかなように、NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 皮膜の変調反射スペクトルにおいて皮膜組成による変化が最

Fig. 4 Ratios of $-\Delta R/R$ at 5.0 eV (a), 3.2 eV (b) and 4.0 eV (c) to the sum of $-\Delta R/R$ at each photon energy as a function of cationic mass fractions of Cr^{3+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} ions, X_{Cr} , X_{Fe} and X_{Ni} , of NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ composite films. Numbers in the figures (b) and (c) denote X_{Cr} and X_{Fe} , respectively.

も明瞭に現れるのは、皮膜を構成する各酸化物が特徴的なピークやトローフを生ずるエネルギー近傍のスペクトル強度である。そこで得られたスペクトルから $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の最大ピーク位置である 3.2 eV のスペクトル強度 $I_{3.2\text{eV}}$ ($=(-\Delta R/R)_{3.2\text{eV}}$), NiO の特徴的なトローフ位置である 4.0 eV のスペクトル強度 $I_{4.0\text{eV}}$, 及び Cr_2O_3 の最大ピーク位置である 5.0 eV のスペクトル強度 $I_{5.0\text{eV}}$ を読み取り, これらの値から次式で定義されるスペクトル強度の比率 $r_{h\omega}$ を求め, 各カチオン分率との対応関係を調べた。

$$r_{3.2\text{eV}} = I_{3.2\text{eV}} / (I_{3.2\text{eV}} + I_{4.0\text{eV}} + I_{5.0\text{eV}}) \quad (1)$$

$$r_{4.0\text{eV}} = I_{4.0\text{eV}} / (I_{3.2\text{eV}} + I_{4.0\text{eV}} + I_{5.0\text{eV}}) \quad (2)$$

$$r_{5.0\text{eV}} = I_{5.0\text{eV}} / (I_{3.2\text{eV}} + I_{4.0\text{eV}} + I_{5.0\text{eV}}) \quad (3)$$

Fig. 4 に, 0.20 V における NiO- Cr_2O_3 - Fe_2O_3 皮膜の変調反射スペクトルから求めた $r_{5.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Cr}}$ (a), $r_{3.2\text{eV}}\text{-}X_{\text{Fe}}$ (b) 及び $r_{4.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Ni}}$ 関係曲線 (c) を示す。図中における破線及び点線は, それぞれ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜⁶⁾ 及び NiO- Cr_2O_3 皮膜⁷⁾ の変調反射スペクトルから求めた $r_{h\omega}\text{-}X_{\text{Me}}$ (Me: Ni, Cr, Fe) 曲線である。Fig. 4 (a) より, $r_{5.0\text{eV}}$ と X_{Cr} の関係は X_{Ni} や X_{Fe} の大きさによらずほぼ単一の曲線で表わされることが分かる。これに対して, Fig. 4 (b) に示した $r_{3.2\text{eV}}$ 値は X_{Fe} のみならず, X_{Cr} 及び X_{Ni} の大きさによっても変化する。しかし, 図中に実線で示したように一定の X_{Cr} 値に対する $r_{3.2\text{eV}}$ と X_{Fe} の関係は一つの曲線で表わされる。Fig. 4 (c) の $r_{4.0\text{eV}}$ 値も X_{Ni} のみならず X_{Fe} や X_{Cr} の大きさに依存するが, やはり特定の X_{Fe} 値に対する $r_{4.0\text{eV}}$ と X_{Ni} の関係は単一の曲線で表わされる。したがって, 変調反射スペクトルより得られる $r_{5.0\text{eV}}$, $r_{3.2\text{eV}}$ 及び $r_{4.0\text{eV}}$ の値から, はじめに $r_{5.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Cr}}$ 曲線を用いて X_{Cr} を決定すると, この X_{Cr} 値に対応する $r_{3.2\text{eV}}\text{-}X_{\text{Fe}}$ 曲線から X_{Fe} を, そして X_{Fe} 値に対応する $r_{4.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Ni}}$ 曲線から X_{Ni} を知ることができる。

そこで, Fig. 4 のような $r_{5.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Cr}}$, $r_{3.2\text{eV}}\text{-}X_{\text{Fe}}$ 及び $r_{4.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Ni}}$ 曲線を各電位ごとに作成し, これらの曲線を検量線として用いることにした。変調反射スペクトルを測定した電位 ($-0.10\sim 0.60$ V) 以外の電位においては, 実測値に基づく検量線を得ることはできないが, $-0.10\sim 0.60$ V の範囲におけるスペクトル強度の比率 $r_{h\omega}$ と電位の関係曲線を $-0.3\sim -0.2$ V, $0.7\sim 0.9$ V まで外挿することによってこれらの電位における $r_{h\omega}$ 値を推定し, これを用いて $r_{h\omega}\text{-}X_{\text{Me}}$ 曲線を作成した。このようにして作成した $r_{5.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Cr}}$, $r_{3.2\text{eV}}\text{-}X_{\text{Fe}}$ 及び $r_{4.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Ni}}$ 曲線はいずれの電位においても Fig. 4 (a)~(c) と同様の特徴を有していた。

4.2 Alloy 600 の不働態皮膜の化学組成

Alloy 600 の各電位における変調反射スペクトルから式 (1)~(3) で定義されるスペクトル強度の比率 $r_{3.2\text{eV}}$,

Fig. 5 Cationic mass fractions of Ni^{2+} (a), Cr^{3+} (b) and Fe^{3+} ions (c), X_{Ni} , X_{Cr} and X_{Fe} , of passive films on Alloy 600 as a function of potential, E , in $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 2.0 and 6.0, $0.15\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.0375\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ of pH 8.45, and $0.1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH of pH 12.8.

$r_{4.0\text{eV}}$, $r_{5.0\text{eV}}$ を求め, 対応する電位における NiO- Cr_2O_3 - Fe_2O_3 皮膜の $r_{5.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Cr}}$, $r_{3.2\text{eV}}\text{-}X_{\text{Fe}}$, $r_{4.0\text{eV}}\text{-}X_{\text{Ni}}$ 曲線から不働態皮膜の Ni^{2+} , Cr^{3+} 及び Fe^{3+} イオンのカチオン分率の値を決定した。各電位で得られた X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} の総和を求めたところ, この値は必ずしも 1 にはならなかったが, 常に 1.0 ± 0.1 の範囲内にあった。以下においては, 得られた X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} の値に基づいて不働態皮膜組成の電位及び pH による変化について考察する。

pH 2.0, 6.0, 8.45, 12.8 の各溶液中における Alloy 600 の不働態及び過不働態皮膜の X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} の電位 E による変化を Fig. 5 (a), (b) 及び (c) にそれぞれ示す。これらの図において, pH 6.0 の Na_2SO_4 溶液中の X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} の電位による変化に着目してみると以下のことが分かる。

X_{Ni} : 不働態域 ($-0.2\sim 0.5$ V) における X_{Ni} は $0.40\sim 0.45$ であり, 電位を変えてもほとんど変化しない。過不働態域 (>0.5 V) に入ると X_{Ni} は電位と共に増加し, 0.8 V では $X_{\text{Ni}}=0.63$ となる。いずれの電位における X_{Ni} 値も合金の Ni 分率 X_{Ni}^{B} (≈ 0.75) より小さく, 皮膜中の Ni は欠乏状態であることを示している。

X_{Cr} : 不働態域内の電位における X_{Cr} は $0.4\sim 0.6$ の範

囲内にあり、電位の上昇と共に徐々に減少する。この領域における X_{Cr} 値は合金素地の Cr 分率 $X_{Cr}^B (=0.160)$ より大きいことから、不働態皮膜中には Cr が濃縮していることが明らかである。過不働態域に入ると X_{Cr} は急激に減少し、0.8 V 以上の電位では $X_{Cr} < X_{Cr}^B$ となる。

X_{Fe} : 不働態域の X_{Fe} は 0.02~0.10 であり電位の上昇と共に増加する傾向があるが、その変化は非常に小さい。この領域の X_{Fe} 値は合金素地の Fe 分率 $X_{Fe}^B (=0.084)$ とほぼ同じ大きさである。過不働態域における X_{Fe} は電位と共に増加し、0.80 V では $X_{Fe} \approx 0.3$ に達する。このことは過不働態皮膜中に Fe が濃縮することを示している。

pH 2.0 の Na_2SO_4 溶液、pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液および pH 12.8 の LiOH 溶液中におけるカチオン分率の電位による変化は、pH 6.0 の Na_2SO_4 溶液の場合のそれと類似している。ただし、カチオン分率の絶対値は pH によって変化する。不働態域における X_{Ni} は pH が高いほど大きくなり、 X_{Cr} は pH が高いほど小さくなるが、 X_{Fe} は pH を変えてもほとんど変化しない。また、pH 12.8 のアルカリ性溶液中における X_{Cr} の電位による減少割合は他の溶液の場合よりも大きく、不働態域内であっても高い電位では $X_{Cr} < X_{Cr}^B$ となる。

ここで、Fig. 5 に示されているカチオン分率の変化は皮膜表面層付近の組成変化を表わ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、酸化物薄膜で被覆された金属電極の変調反射スペクトルは皮膜/電解液界面の薄い空間電荷領域 (厚さ $d_{se} = 0.3 \sim 0.5 \text{ nm}^{(12), (13)}$) の組成によって決定されるからである^{(9), (12)}。Alloy 600 の不働態皮膜の厚さ d は非常に薄いですが、中性ホウ酸塩緩衝液中では $d = 0.3 \sim 1.2 \text{ nm}$ の範囲内で電位の上昇と共にわずかずつ増加する⁽¹⁴⁾。不働態域内の低電位側における d は非常に小さく、 d_{se} と同程度の大きさであるので、この時得られるカチオン分率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。一方、不働態域内の高電位側及び過不働態域では $d > d_{se}$ となるので、カチオン分率は皮膜表面から d_{se} に相当する深さまでの表面層の組成を示すことになる。したがって、Fig. 5 (b) において見られるように皮膜の 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低電位側と同様に Cr が著しく濃縮している可能性は十分にある。

過不働態域内の高い電位及び酸素発生域の電位で形成される皮膜については、対応する電位における検量線を作成することが困難なために、皮膜構成カチオンの存在割合を定量することはできなかった。しかし、これらの電位において得られたスペクトル (Fig. 2 (c), (d)) から、

中性ホウ酸塩緩衝液中の酸素発生域では過不働態溶解により溶出した Ni^{2+} イオンからのアノード電析によって皮膜の表面に薄い $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 層が生成すること、及びアルカリ性 LiOH 溶液中の不働態域の高電位側及び酸素発生域では皮膜中に $\beta\text{-NiOOH}$ が存在することが明らかである。 $\beta\text{-NiOOH}$ は不働態域の低電位側で生成した $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ がアノード酸化されて生ずるものと考えられる⁽⁵⁾。

Alloy 600 の不働態皮膜中に Cr が濃縮することは AES 及び XPS を用いた表面分析によっても確かめられている。Seo と Sato⁽⁹⁾ が種々の pH の溶液中で生成した Alloy 600 の不働態皮膜を AES で分析した結果によると、不働態皮膜中の Cr 濃縮の程度は溶液の pH が低いほど大きくなる。Kawashima ら⁽¹⁰⁾ が H_2SO_4 中の Alloy 600 の不働態皮膜を XPS で分析した結果によると、皮膜の Cr^{3+} イオンのカチオン原子分率は 0.6~0.7 であり、不働態域では電位を変えてもほとんど変化しないが、過不働態域に入ると電位の上昇と共に減少する。いずれの研究においても不働態皮膜中の Fe の存在割合は合金素地の Fe 分率と同程度であることが報告されている。これらの結果は本研究の結果とはほぼ一致している。Hashimoto と Asami⁽⁸⁾ は 393 K の 50 mass% NaOH 溶液中で Alloy 600 上に生成した不働態皮膜を XPS を用いて分析し、不働態皮膜は水和 Cr (III) オキシ水酸化物と水和 Ni (II) オキシ水酸化物から成っているが、過不働態および 2 次不働態皮膜は水和 Ni (II) オキシ水酸化物を主成分とする皮膜であることを明らかにした。この研究は本研究とは溶液の組成及び温度が異なるため単純に比較することはできないが、アルカリ性溶液中の高電位側では Ni の酸化物、水酸化物及びオキシ水酸化物を主成分とする皮膜が形成されるという点において一致している。

Fig. 5 に示した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も変化する可能性がある。

5. 結 論

1) Alloy 600 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われ、これらのスペクトル構造は電位及び pH に依存して変化する。

2) $NiO\text{-}Cr_2O_3\text{-}Fe_2O_3$ 複合酸化物皮膜の変調反射スペクトルは、皮膜の Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 及び Fe^{3+} イオンのカチオン分率 (それぞれ X_{Ni} 、 X_{Cr} 及び X_{Fe}) の大きさによって変化する。 X_{Cr} の大きい皮膜は 5.0 eV 付近にピークを生じ、 X_{Ni} の大きい皮膜は 4.0 eV 付近にトロフを、

そして X_{Fe} の大きい皮膜は 3.2 eV 付近にピークを示す。

3) $NiO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ 皮膜の変調反射スペクトルから 5.0 eV, 3.2 eV 及び 4.0 eV におけるスペクトル強度の比率 (それぞれ $r_{5.0\text{ eV}}$, $r_{3.2\text{ eV}}$ 及び $r_{4.0\text{ eV}}$) を求め, $r_{5.0\text{ eV}}-X_{Cr}$, $r_{3.2\text{ eV}}-X_{Fe}$ 及び $r_{4.0\text{ eV}}-X_{Ni}$ 曲線を検量線として作成することにより, Ni-Cr-Fe 合金の不働態皮膜の X_{Ni} , X_{Cr} 及び X_{Fe} を求めることができる。

4) pH 2.0 の酸性 Na_2SO_4 溶液中における Alloy 600 の不働態皮膜の X_{Cr} は 0.5 以上であり, 不働態皮膜中には Cr が著しく濃縮している。不働態皮膜の X_{Cr} は電位の上昇と共に僅かずつ減少し, また, 同じ電位における X_{Cr} は溶液の pH が高いほど低くなる。不働態皮膜の X_{Fe} はいずれの pH の溶液中においても合金素地の Fe 分率とほぼ同じ大きさであり, 電位の上昇と共にわずかながら増加する。

5) Alloy 600 の過不働態皮膜の X_{Cr} は電位上昇に伴い急激に減少する。一方, X_{Fe} は電位が高いほど増加し, 過不働態皮膜の表面層には Fe が濃縮する。中性ホウ酸塩緩衝液中の酸素発生域の電位では皮膜の表面に薄い $\gamma-NiOOH \cdot 2NiO_2$ 層が生成する。アルカリ性溶液中の酸素発生域の電位で形成される皮膜中には $\beta-NiOOH$ が存在する。

(Received March 22, 1988)

文 献

- 1) 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **36**, 586 (1987).
- 2) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **44**, 915 (1980).
- 3) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **44**, 1312 (1980).
- 4) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **47**, 31 (1983).
- 5) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **47**, 39 (1983); *Trans. JIM*, **24**, 236 (1983).
- 6) N. Hara and K. Sugimoto: *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed. by M. Froment, p. 211, Elsevier Science Publishers B.V. (1983).
- 7) 原 信義, 斎藤尚文, 杉本克久: 防食技術, **35**, 10 (1986).
- 8) K. Hashimoto and K. Asami: *Corros. Sci.*, **19**, 427 (1979).
- 9) M. Seo and N. Sato: *Corrosion*, **36**, 334 (1980).
- 10) A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.*, **25**, 1103 (1985).
- 11) 石川盛夫, 杉本克久: 日本金属学会誌, **11**, 1054 (1987).
- 12) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **43**, 992 (1979).
- 13) U. Stimming and J. W. Schultz: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1297 (1976).
- 14) 菊地利裕, 松田史朗, 杉本克久: 腐食防食 '85, p. 99 (1985).