偏光解析法による鉄表面不働態皮膜の研究

野田 哲二* 工藤 清勝* 佐藤 教男*

Tetsuji Noda, Kiyokatsu Kudo and Norio Sato : Ellipsometric Study of the Passivation Film on Iron in Neutral Solution. The anodic passivation film formed on iron in neutral borate-buffer solution has been studied by using ellipsometric, electrochemical, and gravimetric techniques. The film can be dissolved from its outer surface by applying a cathodic current in borate-buffer solution at pH 6.35 in which the reductive dissolution,

proceeds at 100 per cent current efficiency. Ellipsometric measurements carried out during the galvanostatic-cathodic reduction of the film in this solution reveals that the film consists of two layers, an inner layer with the optical constant $3.0-0.5i$ and an outer layer with the constant $1.8-0.1i$. It is also shown that the density of the inner layer is in agreement with that of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The inner layer thickness increases linearly with the passivating potential, and the potential extrapolated at zero thickness of the inner layer corresponds to the equilibrium potential of the anodic formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

The outer layer, however, is not directly related to the anode potential.

Thermo-gravimetric measurements indicate that the film contains some amount of water which is concentrated in the outer layer. The average composition of the outer layer is estimated as $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

A film model is proposed in which the inner layer of anhydrous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is the cause of the potential drop in the film producing a field intensity of $5.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$ and the outer layer of hydrous ferric oxide depends on the solution environment and passivation process.

(Received March 12, 1973)

I. 緒 言

鉄の表面に生ずる不働態皮膜は、金属の不働態化現象の研究と関連して古くから種々の方法により調べられてきた。特に中性溶液中で生成した皮膜については、最近、多くの報告がみられる。Nagayama と Cohen⁽¹⁾は、電気化学的方法をたくみに利用し、中性溶液中で生ずる鉄の表面不働態皮膜のカソード還元挙動を調べ、この結果から皮膜は内層が Fe_3O_4 で外層が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の二層構造をとると推定した⁽¹⁾。さらに、光学的方法による最近の研究でも皮膜の二層構造が指摘されている⁽²⁾。

しかしながら、著者らは、前報において、皮膜のカソード還元挙動を化学分析法により詳細に調べた結果、内層と考えられていた低級酸化物質層は、カソード還元の際に、皮膜自体の変化によって生じたものであって、皮膜は、むしろ3価の鉄の酸化物質あるいは含水酸化物質のみからなると考えた方が妥当であることを示した⁽³⁾⁽⁴⁾。さらに前報⁽⁴⁾において、著者らは鉄の不働態皮膜の組成分析のための新しいカソード還元法を開発した。このカソード還元法は、皮膜

の性質を変化させずに、外側より順次皮膜を還元溶解するものであって、皮膜の層構造を詳細に調べるための有力な手段を与えるものである。

本報告では、中性溶液中でアノード酸化によって生成する表面不働態皮膜の構造についてのより詳細な知見を得るために、前報で開発したカソード還元法と、最近、金属表面皮膜の有効な研究手段として開発されてきたエリプソメトリー法とを併用して皮膜の厚さならびにその光学定数を測定し、さらに、熱天秤解析法によって皮膜の含水量を調べ、これらの結果をもとにして、不働態皮膜の組成および層構造を明らかにしたものである。

II. 実験方法

1. 試 料

試料には純度 99.9% 以上のカルボニル鉄を用いた。エリプソメトリー用の試料は、厚さ 1 mm の板から柄つきの $14 \times 14 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、エメリー紙で 0/6 番まで研摩した後、 600°C で 15 分間の真空焼鈍を施した。柄にステンレス線を点溶接後、氷酢酸-過塩素酸混合液で電解

* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

(1) M. Nagayama and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., 109(1962), 781; 110(1963), 670.

(2) F. C. Ho and J. L. Ord : *ibid.*, 119(1972), 139.

(3) N. Sato, K. Kudo and T. Noda : Electrochim. Acta, 16(1971), 1909.

(4) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防蝕技術, 20(1972), 525.

研磨を行ない、無水メタノール洗浄後、直ちに実験に使用した。微量熱天秤解析に用いた試料は、 $10\mu \times 5\text{cm} \times 12\text{cm}$ の大きさの薄膜である。表面を石油エーテルで脱脂した後、焼鈍をかねて水素圧 4 Torr, 800°C で 1 時間水素還元を行なってから実験に使用した。

2. 溶 液

溶液は $\text{pH} = 6.35 \sim 8.42$ の 0.15 N ホウ酸ホウ砂混合水溶液で、精製窒素ガスを十分に通じてから ($> 24\text{hr}$) 使用した。

3. エリプソメトリー法

使用したエリプソメーターは、当研究室で製作したものである。光源には理化学用水銀灯の緑光 ($5461\text{\AA}$) を用いた。皮膜厚の測定は、補正板 ($1/4$ 波長板) を固定し、偏光子 P および検光子 A の変化を追跡する方法を採用した⁽⁵⁾。

電解セルは、内容積が約 100 cc のガラス製で、2 個の溶液溜めとガラス管で連結されている。セル内面は、表面積が約 5cm^2 の白金対極板を有し、また、側面には直径 20 mm, 厚さ 1.5 mm の透明石英ガラスの光学窓を 2 個とりつけてある。なお、試料面への入射角は、 $73^\circ 17'$ である。

試料を電解セルに取り付け、まず $\text{pH} = 8.42$ のホウ酸塩溶液中で $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流カソード還元を行ない、裸の鉄表面を作って、これを出発基準面とした⁽⁶⁾。ついで、溶液を新しい溶液に交換し、不働態域の一定電位で 1 時間アノード酸化した後、直ちに $\text{pH} = 6.35$ のホウ酸塩溶液に交換、洗浄し、 $5.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流でカソード還元を行なった。このカソード還元条件下では、前報⁽⁴⁾において示したように、皮膜の還元溶解が 100% の効率で進行する。上述の条件下での酸化-還元サイクルにおいて、試料電極の電流と電位の経時変化を測定すると同時に、エリプソメーターによって試料表面の厚さならびに光学定数の測定を行なった。

なお、 $\text{pH} = 6.35$ のホウ酸塩溶液に $4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ のヒ素イオンを添加すると、皮膜のカソード還元の際に、皮膜還元後の裸の鉄表面からの鉄の溶解が抑制され、したがって皮膜還元溶出鉄量の測定から皮膜内全鉄量を測定することができる⁽³⁾⁽⁴⁾。本実験では、必要に応じて、このヒ素イオンを添加した溶液を用いて皮膜内全鉄量を測定した。溶出鉄量は、オルトフェナントロリン法によって比色定量した。

実験はすべて室温で行ない、電位は飽和甘汞電極照合で測定した。定電位電解装置は、日亜計器製 HP-E 型ポテンチオスタットを、電位および電流の記録には日立製 QPD-73 型卓上記録計を使用した。エリプソメーターの測定値の解析は北大大型計算機センター、ファコム 230-60 型電子計算機を利用した。

4. 微量熱天秤解析法

皮膜の加熱脱水量の測定は、Cahn 社製 RG 型自記式電気天秤を用いた。天秤の感度は $4\mu\text{g}/\text{div}$ を用いた。前処理を施した試料を II.3. で述べたと同じ方法により不働態化し、表面を蒸留水で噴射洗滌した後、ろ紙で十分水分を除いて天秤につり下げた。試料の重量は約 700 mg である。室温で約 7 時間真空脱気し、さらに数回アルゴン置換を行なって、 $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ まで排気した。この操作の後、あらかじめ所定の温度に昇温しておいた炉を引き上げ、真空排気下で加熱脱水を行なった。重量が一定値に達した後、炉を下げて室温で重量を測定し、加熱前の重量との差より脱水量を求めた。次に炉をさらに昇温し、再び加熱脱水を行なった。昇温は脱水による重量減少が認められなくなるまで続けた。加熱脱水後、試料を水素圧 4 Torr, 800°C で 1 時間水素還元を行なって、還元酸化物より皮膜内酸素量を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 鉄のアノード酸化挙動と皮膜蓄積電気量

Fig.1 はカソード還元した試料を、 $\text{pH} = 8.42$ の溶液中で 1 時間定電位アノード酸化した時のアノード酸化電気量と溶出鉄量とを酸化電位の関数として示したものである。ここで、活性溶解電位域、鉄イオン溶解がほとんど認められなくなる不働態電位領域ならびに鉄の溶解が再び顕著になる過不働態電位域は明瞭に区別される。酸素発生が始まる約 $+0.9\text{V}$ (sec) より卑な電位では、アノード酸化電気量 Q_a より鉄溶解量 W_{Fe} に相当する電気量を差引くと、皮膜形成に使われた電気量 Q_f が求められる。Fig.2 では、不働態域での皮膜蓄積電気量 Q_f を酸化電位に対してプロッ

Fig.1 Amount of anodic charge passed and iron dissolved during potentiostatic one-hour oxidation as functions of potential in borate-buffer solution at $\text{pH} 8.42$ at 25°C . I.P. = incomplete passivity, T.P. = transpassivity

(5) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛: 北大工研報, **45** (1968), 21.

(6) N.Sato and K.Kudo: *Electrochim. Acta*, **16** (1971), 447.

Fig. 2 Comparison of the film charge Q_f coulometrically estimated by anodic oxidation and the film charge $Q_{f(\text{chem})}$ calculated from the amount of iron W_{Fe} in the film assuming Fe (III) oxide: W_{Fe} was estimated by the cathodic reduction at $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 6.35 containing $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ of As_2O_3 as inhibitor

トしてある。この図には、また、皮膜をカソード還元し、鉄の化学分析によって求めた皮膜電気量⁽⁴⁾ $Q_{f(\text{chem})}$ をも示してある。不働態域では、皮膜蓄積電気量は酸化電位に対してほぼ直線的に増加する。

2. エリプソメトリー法による皮膜厚測定

(1) 皮膜のカソード還元挙動

鉄のアノード酸化皮膜を定電流でカソード還元すると、皮膜の還元溶解の電流効率は、還元電流密度および溶液の pH に大きく依存し、電流密度 $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では pH=6.35 のホウ酸塩溶液中で溶解の電流効率が 100% になることはすでに示した⁽³⁾⁽⁴⁾。ここでは、このカソード還元挙動を利用し、生成した皮膜を pH=6.35 の溶液中(ヒ素を含まない)で定電流還元して皮膜を外側から溶解させ、これに伴う皮膜の光学的パラメーターの経時変化をエリプソメーターによって測定した。

Fig. 3 は、pH=8.42 の溶液中、+0.655 V (sec) で生成した皮膜が、pH=6.35 の溶液中で定電流カソード還元される際の偏光子 P および検光子 A の読みの変化を示す。この図にはまた、不働態域の種々の電位で鉄をアノード酸化した時の 1 時間後の P と A の値も示してある。ここで、 P_0 , A_0 は裸の鉄表面(光学定数: $3.52-3.54i$)に対応する偏光子および検光子の読みである。この図において、1 時間アノード酸化の際の P, A の定常値の軌跡と皮膜が外側から還元溶解してゆくカソード還元の際の P, A 変化とは異なっていることがわかる。このことは、皮膜が、アノード酸化時の定常値 P, A 曲線から予想される均一組成の皮膜ではなく、カソード還元時の P, A 曲線が示すように、光学定数の異なる二層皮膜であることを示すものである。この

Fig. 3 Change in ellipsometric parameters, P and A, during the cathodic reduction of passive film at $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution at pH 6.35: The open circle $\circ$ indicates P and A during the reduction, and the solid points, $\bullet$, $\blacktriangle$, $\blacksquare$ and $\blacktriangledown$, are for films formed by potentiostatic one-hour oxidation at various potentials in borate-buffer solution at pH 8.42

図より実測の P, A 曲線に一致する光学定数を求めると、最初に還元溶解する外側の皮膜については、

$$N_2 = (1.8 \pm 0.1) - (0.1 \pm 0.05)i \quad (1)$$

で、内層の光学定数は、

$$N_1 = (3.0 \pm 0.1) - (0.5 \pm 0.1)i \quad (2)$$

となる。なお、この図の 1 時間アノード酸化後の定常 P, A 測定値から皮膜を単一層と仮定して求められる皮膜の平均光学定数は、 $N = 2.55 - 0.35i$ である。

Table 1 は、Fig. 3 より得られた内層および外層の光学定数と、波長 $5461 \text{\AA}$ の光について従来測定されている鉄の酸化物、水酸化物の光学定数との比較を示したものである。表より内層の光学定数は、 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のほぼ中間の値である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の光学定数は報告されていないが、ここで測定された内層の光学定数は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のそれに対応するものと思われる。また、外層は非晶質の水酸化物に近いことがわかる。

Fig. 4 は、Fig. 3 の結果をもとにして、カソード還元溶解の際の皮膜厚の減少を通電電気量の関数として示したものである。なお、この図には還元溶出鉄量の変化も同時に示してある。図中、破線で示した W_{Fe}^T は皮膜がすべて 3 価の鉄の酸化物からなるとして、それが 100% の電流効率で還元溶解する場合の予想曲線である。皮膜は、還元初期に溶解の遅れが認められるが、その後は 100% の電流効率で還元溶解する。著者らは前報において、皮膜が 3 価の鉄の酸化物あるいは水酸化物のみからなるとする実験的証拠を示したが⁽³⁾⁽⁴⁾、Fig. 4 でみられるように、皮膜が消失するところで溶出鉄量が W_{Fe}^T に等しくなることから、皮膜内の鉄イオンのほとんどが 3 価のイオン状態にあることがわかる。

いま、皮膜を $\text{Fe}_{(\text{oxide})}^{3+}$ とすると、皮膜の還元溶解反応が $\text{Fe}_{(\text{oxide})}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}_{(\text{sol})}^{2+}$ であることから、 $\text{Fe}_{(\text{metal})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{oxide})}^{3+}$

Table 1 Optical constants of iron oxides and anodic passive films for wavelength $\lambda=5461 \text{ \AA}$

Magnetite, cubic	
2.58–0.28 i^*	Leberknight and Lustman (1939) ⁽⁷⁾
2.5–0.3 i	Winterbottom (1950) ⁽⁸⁾
2.39–0.249 i	Bockris et al. (1971) ⁽⁹⁾
Hematite	
3.20–0.97 i^*	Leberknight and Lustman (1939) ⁽⁷⁾
3.46–1.07 i	Winterbottom (1950) ⁽⁸⁾
2.88–0.378 i	Bockris et al. (1971) ⁽⁹⁾
Amorphous oxide	
2.5–0.0 i	Winterbottom (1950) ⁽⁸⁾
(2.0 $\leq n \leq 2.5$, $k < 0.1$)	Kodama (1972) ⁽¹⁰⁾
1.87	
Anodic oxide film	
2.6–0.4 i	Ord and DeSmet (1966) ⁽¹¹⁾
2.55–0.35 i	Kudo et al. (1968) ⁽⁵⁾
Outer oxide film	
(1.8 $\pm$ 0.1)–(0.1 $\pm$ 0.05) i	present work
Inner oxide film	
(3.0 $\pm$ 0.1)–(0.5 $\pm$ 0.1) i	present work

*interpolated

Fig. 4 Change in film thickness and amount of iron dissolved during the cathodic reduction of the film at $5.6 \mu \text{ A/cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 6.35 : The film was potentiostatically formed for one hour at +0.655 V(sec) in borate-buffer solution at pH 8.42

+3e の皮膜生成反応にはカソード還元の場合の3倍の電気量を要する. すなわち, Fig. 4 において, 皮膜のカソード還元電気量 $Q_c \times 3 =$ 皮膜蓄積電気量 Q_f なる関係が成

Fig. 5 Change in film thickness as a function of the film charge decreasing during the cathodic reduction

Table 2 Density, ρ , and thickness-charge ratio, L/Q , calculated from the lattice constants of ferric oxides and hydroxides

Compound	Cell constant (Å)	ρ (g/cm³)	L/Q (Å·cm²/mC)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.30		
$\square_8\text{H}_0\text{Fe}_{64}\text{O}_{96}$	8.34 ⁽¹²⁾	4.91 ± 0.4	5.62 ± 0.4
$\square_0\text{H}_{12}\text{Fe}_{60}\text{O}_{96}$		4.71 ± 0.4	5.98 ± 0.4
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$5.24^{(13)}$	5.20
$\gamma\text{-FeOOH}$	$a = 3.06^{(14)}$ $b = 12.4$ $c = 3.87$	4.01	7.65
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$	$a = 5.08^{(15)}$ $b = 9.4$	3.29	10.08
Inner layer			5.86 ± 0.2
Outer layer			13.2 ± 1.2

立する. したがって, Fig. 4 の横軸の Q_c を Q_f であらわすと, 皮膜が生成する際の, 皮膜厚 L と皮膜蓄積電気量 Q_f との関係が得られる. Fig. 5 は, この関係を示したものである. Fig. 5 より皮膜厚の生成電気量当りに対する変化は, それぞれ, 外層については,

$$(L/Q_f)_2 = 13.2 \pm 1.2 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2 / \text{mC} \quad (3)$$

内層については,

$$(L/Q_f)_1 = 5.86 \pm 0.2 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2 / \text{mC} \quad (4)$$

となる. これらの結果と種々の酸化物および水酸化物についてその格子定数より求めた L/Q との比較を Table 2 に

(7) C.E. Leberknight and B. Lustman : J. Opt. Soc. Amer., **29** (1939), 59.

(8) A.B. Winterbottom : J. Iron Steel Inst., **165** (1950), 9.

(9) J.O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusie and H. Wroblowa : Electrochim. Acta, **16** (1971), 1859.

(10) T. Kodama : Extended Abstracts; The Fifth International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, (1972), 87.

(11) J.L. Ord and D.J. DeSmet : J. Electrochem. Soc., **111** (1966), 1258.

(12) W.B. Pearson : Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1958), 1015; Landolt-Börnstein, **6**, Aufl., Bd. I. Teil 4, Springer Verlag, (1955), 135.

(13) Hand Book of Chemistry and Physics, Ed. by C.D. Hodgman, R.C. Weast and S.M. Selby, Chem. Rubber Co., Cleveland, Ohio USA, (1956), 532.

(14) R.W.G. Wyckoff : Crystal Structures, Vol. 1, John Wiley, New York, (1963), 290.

(15) K.M. Towe and W.F. Bradley : J. Colloid Interface Sci., **24** (1967), 384.

示す。なお、この表において、 γ - Fe_2O_3 の構造として、無水の形、 $\square_8\text{Fe}_{64}\text{O}_{96}$ と空格子点がすべて H^+ で置換された形、 $\square_0\text{H}_{12}\text{Fe}_{60}\text{O}_{96}(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O})$ を採用している⁽¹⁶⁾。この表より内層の L/Q は γ - Fe_2O_3 の値とよく一致していることがわかる。また、外層は Fe_2O_3 1 モル当り、1.8 モル以上の水を含む含水酸化鉄であることが予想される。

(2) アノード酸化皮膜厚

Fig. 6 は、上述のように、エリプソメトリーで求めた 1 時間酸化後の全皮膜厚および内層の厚さを酸化電位に対してプロットしたものである。この図にはまた、Fig. 2 の皮膜蓄積電量 Q_f および前報の方法を用いた皮膜の化学分析から求めた皮膜電気量 $Q_{f(\text{chem})}$ の値もプロットしてある。なおこの図で、 Q_f と $Q_{f(\text{chem})}$ は、内層の $L/Q = 5.86 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ を用いて厚さに換算した値 L_{Q_f} , $L_{Q_{f(\text{chem})}}$ で示してある。また、 L_{average} は、皮膜が $N = 2.55 - 0.35i$ の平均光学定数の均一組成の構造を仮定して求めた皮膜厚である。

Fig. 6 Thickness of the film formed on iron by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solution at pH 8.42 as a function of potential: L_{inner} and L^T indicate respectively the inner layer thickness and the total film thickness estimated by ellipsometry. L_{average} is the thickness ellipsometrically estimated by using the average optical constant of the film. L_{Q_f} is calculated from coulometrically estimated film charge Q_f and $L_{Q_{f(\text{chem})}}$ from chemically estimated film charge $Q_{f(\text{chem})}$ assuming γ - Fe_2O_3

Fig. 6 で、内層の皮膜厚を零まで外挿すると、電位の値として約 -0.76 V を得る。この値は、次式に示すように、 γ - Fe_2O_3 の生成平衡電位⁽¹⁷⁾に非常に近い値である。

ここで、電気化学的に求めた皮膜厚 L_{Q_f} , $L_{Q_{f(\text{chem})}}$ をこの電位に外挿して $L_{Q_{f0}}$ とし、 $L_{Q_f} - L_{Q_{f0}}$ および $L_{Q_{f(\text{chem})}} - L_{Q_{f0}}$ を各酸化電位に対して求め、内層の厚さ L_{inner} と比

Fig. 7 Comparison between L_{inner} , $(L_{Q_f} - L_{Q_{f0}})$ and $(L_{Q_{f(\text{chem})}} - L_{Q_{f0}})$. $L_{Q_{f0}}$ is the coulometric thickness extrapolated at the potential, -0.757 V (sec) , at which the inner layer thickness is zero, as shown in Fig. 6

較すると、Fig. 7 のようになる。この図の結果から、電気化学的に求めた内層とみられる皮膜厚、 $(L_{Q_f} - L_{Q_{f0}})$ および $(L_{Q_{f(\text{chem})}} - L_{Q_{f0}})$ は共に光学的に求めた内層厚、 L_{inner} とほぼよく一致していることがわかる。すなわち、

$$L_{\text{inner}} \approx L_{Q_f} - L_{Q_{f0}} = L_{Q_{f(\text{chem})}} - L_{Q_{f0}} \\ = 5.86 \times (Q_f - Q_{f0}) = 5.86 \times (Q_{f(\text{chem})} - Q_{f0}) \quad (6)$$

となる。なお、 Q_{f0} は $L_{Q_{f0}}$ に相当する電気量である。

上式より $(Q_f - Q_{f0})$ が内層、 Q_{f0} が外層に相当する皮膜電気量とみなすことができる。ここで、 Q_{f0} は一定の値をとるので、外層は、酸化電位に無関係にほぼ一定の厚さの皮膜であると考えられる。したがって、過電圧のほとんどは、内層の γ - Fe_2O_3 に存在するものと判断される。

Fig. 7 から、内層内の平均電場は、

$$\partial E / \partial L_1 = (5.60 \pm 0.45) \times 10^6 \text{ V/cm} \quad (7)$$

となる。

以上のように、pH=8.42 の中性ホウ酸塩溶液中で生成した鉄の不動態皮膜は、過電圧のほとんどが存在する内層の γ - Fe_2O_3 と酸化電位にほぼ無関係な外層の含水酸化鉄からなることがわかった。

3. 鉄の不動態皮膜中の水の分析

次に、上述したような構造を有する鉄の不動態皮膜が、実際にどの程度の水を含む皮膜であるかを熱天秤解析法によって調べた。

Fig. 8 は、アノード不動態皮膜の真空加熱脱水過程の一例を示したものである。脱水は、約 500°C で終了する。この図より室温 $\sim 120^\circ\text{C}$ と $120 \sim 500^\circ\text{C}$ との二つの温度域において脱水の進行する 2 種の水の存在を区別することができる。柴田らのステンレスの不動態皮膜⁽¹⁸⁾、および古市らの含水酸化鉄の加熱脱水の結果⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ から判断すると、

- (18) 柴田俊夫, 岡本 剛: 北大工研報, **35**(1964), 307.
- (19) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛: 工化誌, **68**(1965), 1175.
- (20) G. Okamoto, R. Furuichi and N. Sato: Electrochim. Acta, **12**(1967), 1287.

(16) M.C. Bloom and L. Goldenberg: Corr. Sci., **5**(1965), 623.

(17) H. Göhr and E. Lange: Z. Elektrochem., **61**(1958), 1291.

Fig. 8 Weight decrease due to water desorption from the passive film in vacuum as a function of temperature: The film was formed on iron with the true surface area 155 cm^2 by potentiostatic one-hour oxidation at $+0.50 \text{ V}$ (sec) in borate solution at pH 11.50

120°C 以下の脱水は物理吸着水, $120 \sim 500^\circ\text{C}$ での脱水は化学結合水によるものと考えられる。したがって, 全脱水量は,

$$TW_{H_2O} = 1W_{H_2O} + 2W_{H_2O} \quad (8)$$

であらわされる。ここで $1W_{H_2O}$ は物理吸着水量, $2W_{H_2O}$ は化学結合水量を示す。なお, アノード皮膜の加熱脱水後, 水素還元によって求めた無水の皮膜内酸素量は, アノード酸化皮膜蓄積電量から皮膜が Fe_2O_3 として計算される酸素量と約 20% の誤差内で一致した。

Fig. 9 は, pH=8.42 の中性ホウ酸塩溶液中, 1 時間のアノード酸化によって生成した不動態皮膜の含水量を酸化電位に対してプロットしたものである。室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ で脱水した全脱水量 TW_{H_2O} は, 工藤らのトリチウム水を用いて求めた皮膜中の水分量⁽²¹⁾ とよい一致を示している。

前節の結果より, Fig. 9 に示した化学結合水量の大部分は外層に含まれていると考えられる。外層の皮膜は 3 価の鉄の含水酸化物であるから, その構造を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とし

Fig. 9 Amount of water in the film formed by potentiostatic one-hour oxidation of iron in borate-buffer solution at pH 8.42 as a function of passivating potential

Fig. 10 Amount of bound water in the outer layer represented as $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a function of passivating potential

て, Fig. 9 の化学結合水量より n を求めると, Fig. 10 のようになる。なお, この図の外層の含水量は, 内層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が Fe_2O_3 1 モル当り, 最大 0.2 モルの水を含む⁽¹⁶⁾ と仮定した際の値である。この図より外層の平均組成は, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$ となる。この水分含量は, 外層の $L/Q = 13.2 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ の値ならびに Table 2 の参考値から判断して, ほぼ妥当な値と考えられる。したがって, 皮膜の外層は, ほぼ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の構造をとっているものと推定される。

4. 皮膜構造のモデル

上述の結果から, 中性溶液中における鉄のアノード不動態皮膜は, Fig. 11 に示すような二層皮膜構造をとるものと考えられる。内層は, ほぼ無水の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり, その厚さは電位とともに増大する。外層は, ほぼ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の組成であらわされる含水酸化鉄で, この厚さは電位に依存

Fig. 11 Model of anodic oxide film on iron schematically showing distribution of potential $\Delta\phi$, and number density of Fe^{3+} , O^{2-} , H_2O , H^+ and OH^- in the film. The inner layer is $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the outer layer is hydrous ferric oxide

(21) K.Kudo, T.Shibata, G.Okamoto and N.Sato: Corr.Sci., 8(1963), 809.

せず、前報で示した⁽⁴⁾ように、むしろ溶液内の Fe^{2+} イオン濃度に影響される。すなわち、外層は、溶液内に Fe^{2+} イオンが存在する時は、

あるいは

の反応によって成長する⁽²²⁾。

上述の二つの皮膜層の境界は、図に示すように、明確ではなく、互いに拡散していると考えられる。しかしながら、皮膜生成の過電圧の大部分は、内層に存在し、したがって内層は極めて高い電場 ($5.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$) のもとにおかれている。

これらの結果より、鉄の不動態化の原因は、この内層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成によるものと推定される。

IV. 結 言

中性溶液中における鉄のアノード不動態皮膜の構造を前報で開発したカソード還元法とエリプソメトリー法との併用ならびに熱天秤解析法等によって調べた。その結果をまとめると次の通りである。

(1) 皮膜が 100% の電流効率で還元溶解する条件下で、皮膜をカソード還元し、皮膜厚減少の過程をエリプソメト

リー法で測定した結果、鉄のアノード不動態皮膜は、内層がほぼ無水の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で外層が 3 価の鉄の含水酸化物からなることが明らかになった。皮膜の光学定数は、内層が $N_1 = 3.0 - 0.5i$ 、外層が $N_2 = 1.8 - 0.1i$ である。

(2) 1 時間酸化で生成した内層の厚さは、酸化電位に対して直線的に増加し、厚さが零になる電位は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成平衡電位に一致する。すなわち、定常状態における皮膜成長の反応は、

であらわされる。

(3) 内層の厚さが酸化電位に対して直線的な関係があるに対して、外層の厚さは、酸化電位に依存せずほぼ一定である。この結果から、皮膜生成の過電圧は、そのほとんどが内層に存在することがわかる。この内層にかかる電場の強さは、 $5.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ である。

(4) 熱天秤解析法による皮膜内水分量の測定結果から、外層の組成は、ほぼ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であらわされることがわかった。なお、外層の厚さは前報で示したように、溶液環境条件に依存するものである。

(5) 以上の結果より、中性溶液中における不動態皮膜の層構造モデルを提出した。なお、このモデルより、古くより論議されてきた鉄の不動態化の原因は、ほとんど無水の内層酸化物皮膜の生成によるものと推定される。

(22) M. Nagayama and S. Kawamura: *Electrochim. Acta*, **12**(1967), 1109.