Fe-Ni 合金の不働態皮膜*

奥 山 優** 春 山 志 郎***

Masaru Okuyama and Shiro Haruyama : Passive Films Formed on Fe-Ni Alloys.

The thickness and chemical composition of passive films formed on Fe-Ni alloys with various Ni contents were estimated by means of coulometry at potentiostatic-anodic oxidation and galvanostatic-cathodic reduction. The amounts of Fe^{2+} and Ni^{2+} dissolved during the oxidation and reduction were determined by colorimetric analysis. The passive films were found to consist of a mixture of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO and Ni_3O_4 . At the potentials over 800 mV, NiO_2 was formed from Ni_3O_4 . The thickness of the passive films increased almost linearly with the anodic potential and was estimated to be 15~81 Å. The film thickness was also found to increase with increasing Ni content, showing a critical value at 30 Ni wt%. This tendency is similar to the dependence of corrosion resistivity on Ni content. The Ni content in surface oxide films enriched during the passivation in lower pH solutions, while no enrichment occurred in higher pH solutions.

(Received March 26, 1973)

I. 緒 言

Fe-Ni 合金は工業用材料としてかなりの用途をもっているが、Fe-Cr 合金、Fe-Cr-Ni 合金などに比べると強い腐食環境では、耐食性がやや劣ることから耐食性に関する詳細な研究はあまり行なわれていない。しかし d 遷移金属間の合金の一例として、Ni 組成が 30 wt% になると耐食性が著しく向上する、いわゆる臨界組成が存在するので^{(1)~(3)}、合金組成と不働態皮膜の関係、およびそれらと耐食性の関係を論ずる上で重要な合金の一つであり、酸性溶液においては陽分極特性や腐食電位などについて幾つかの測定結果がある。森岡ら⁽⁴⁾は硫酸水溶液における一連の Fe-Ni 合金の電位スウィープ実験および自然腐食電位の測定により、30 wt% Ni 以上の合金では、自然腐食電位が Ni に基づく貴な電位を示して、耐食性が向上するものとしている。この種の研究ではさらに Economy ら⁽⁵⁾の実験がある。ホウ酸-ホウ砂緩衝溶液における不働態皮膜の成長に関する研究は、工藤ら⁽⁶⁾、Goswami ら⁽⁷⁾によってエリブソメータを併用して行なわれている。Ni の不働態の研究^{(8)~(9)}から中性溶液中でも皮膜成長と同時に多量のニッケルの溶解が認められ、Fe-Ni 合金についても同様なことが期待される。

耐食性に及ぼす合金組成などの効果を明らかにするには不働態皮膜の化学組成、構造、化学的性質および電気化学的性質などの知見が必要であるが、そのような研究は殆んど行なわれていない。本報では Fe-Ni 合金の不働態皮膜をカソード還元法により解析し、その還元挙動が成分金属である Fe および Ni の不働態皮膜の重ね合せで説明できることを示した。特に、純 Fe の不働態皮膜のカソード還元によるクロメトリーに関し、皮膜を単層で扱う^{(10)~(11)}か二重層で扱う^{(18)~(20)}か議論の余地があるが、本報ではこれまで通り二重層として扱い、上の結果に基づいて Fe-Ni 合金の不働態皮膜の組成、構造を解析し、合金組成の影響、酸化電位依存性、溶液の pH による変化などの電気化学的性質について検討し、合金組成と耐食性の関係について考察を加える。

II. 実 験 方 法

試 料：電解ニッケル、電解鉄をタンマン炉で溶融し、合金としたもので、Ni 重量%で、5, 10, 20, 30, 50, 70 の 6 種類の試料を作製した。作製した合金ロッドは熱間圧延し、これより表面積約 6 cm² となる様に枝付き短冊型に切り出した。試料は全て 1500 番のエメリー紙で磨いて、トリクロルエチレンで脱脂した。

** 東京工業大学工学部、現在：小山工業高等専門学校 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address : Oyama Technical College, Oyama)

*** 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1970 年 5 月電気化学協会第 37 回大会に一部発表

(1) H.H. Uhlig : *Corrosion and Corrosion Control*, Ed. by Wiley, New York, (1963).

(2) R. R. Sayano and K. Nobe : *Corrosion Nace*, **25** (1969), 260.

(3) 長崎久弥, 染野 檀, 陳 超明, 花沢英雄 : 金属学会誌, **30**(1966), 709.

(4) 森岡 進, 崎山和孝 : 金属学会誌, **19**(1955), 31.

(5) G. Economy, R. Speiser, F. H. Beck and M. G. Fontana : *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 337.

(6) 工藤清勝, 佐藤教男 : 電気化学協会第 38 回大会講演要旨(1972.4. 大阪), 219.

(7) K. N. Goswami and R. W. Staehle : *Electrochim. Acta*, **16**(1971), 1895.

(8) M. Okuyama and S. Haruyama : Submitted to *Corrosion Sci.*

(9) 佐藤教男, 工藤清勝, 三木正義 : 金属学会誌, **35**(1971), 1007.

(10) N. Sato, K. Kudo and T. Noda : *Corrosion Sci.*, **10**(1970), 785.

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

電解液：0.15 N ホウ酸水溶液と 0.15 N ホウ酸ソーダ水溶液を適量混合して、目的の pH となるように pH メータを使用して電解液を調製した。電解液は貯液槽中に保存され、酸素還元電流の妨害を極力抑えるために、精製窒素ガスを 20 時間以上通して脱酸素を行なった。精製窒素ガスは市販の高純度ガスを 200°C に熱した活性銅塔を通して脱酸素したもので、酸素還元電流で $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であった。

電解槽：電解槽はパイレックス製の直径 2.5 cm の円筒型で、Fig. 1 にその概略図を示す。蓋の部分はボールジョイントとなっており、中央から試料を吊すリード線が設置されている。両側の白金板は、試料を陽分極するときに対極として使用される。試料を還元する場合には、対極から発生する酸素の影響を除くために、電解槽はさらに底部で連絡した直径 1 cm の側管を設け、この中に設置した白金円筒板を対極として用いた。実験中は絶えず精製窒素ガスを電解槽内上部に通じ、電解液は貯液槽からガラス管、ストップコックを通して空気に触れずに導入、交換を行なった。

Fig. 1 Schematic diagram of the electrolytic cell

実験操作および測定回路：エメリー研摩および脱脂を行なった試料は、メタノール噴射、高純度水噴射により洗浄し、電解槽に挿入した。Ni 不働態皮膜に関する研究から気相中で生成する Ni 酸化物 (Ni_3O_4) は還元困難であるので⁽¹²⁾⁽¹³⁾、あらかじめ pH 8.39 の電解液中で -1200mV の定電位により、すべての場合につき 50 分間陰極還元を行なった。電解液で数度洗浄したのち、いろいろな設定電位で 60 分間陽分極を行なった。分極はポテンシオスタットにより行ない、その時の電流変化は回路に挿入した抵抗 (491Ω) の両端の電圧降下として記録計を用いて測定記録した。通電電流量 (酸化電流量) はこの電流 - 時間曲線をグラニメーターにより図上積分することにより求めた。

(12) D.E.Davies and W.Barker : Corrosion, **20**(1964), 47 t.

(13) A.C.Makrides : J.Electrochem. Soc., **113**(1966), 1158.

酸化実験に用いた電解液は、分析のために排出し、新たな電解液を導入し、導入してから 5 分後に一定電流で陰極還元し、電位の時間変化を記録した。定電流回路は、高電圧積層電池 (90 V) と高抵抗 (可変数 $\mu\Omega$) より成り、電位は高入力抵抗をもつ直流演算増幅器 ($>10^9 \Omega$) を前置した記録計により記録した。照合極には飽和カロメル電極を使用し、液温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

分析：試料を陽分極した際は、実験後の電解液について Fe^{2+} , Ni^{2+} の定量分析を吸光光度法により行なった。陰極還元実験では Ni^{2+} の溶解は認められないので、 Fe^{2+} のみ分析した。 Fe^{2+} については 0-フェナントロリン法で波長 $480\text{m}\mu$ を用い Ni^{2+} についてはジメチルグリオキシム法で波長 $380\text{m}\mu$ を使用した。分析誤差は、前者で 0.02 ppm、後者で 0.004 ppm であった。 Fe^{2+} と Ni^{2+} が同時に溶解する場合は、技術上の問題で両者を分離できず、 Ni^{2+} 分析にとって Fe^{2+} の妨害の少ない $520\text{m}\mu$ を用いて行なったが、感度は 0.1 ppm であった。

III. 実験結果

1. 陽分極曲線

pH 8.39 の緩衝溶液中で十分還元処理を行なった各種の合金を溶液交換後、1 時間ポテンシオスタットで定電位酸化すると、電流は時間の経過と共に減少する。Fig. 2 には電流密度の時間変化を代表的な組成の合金と設定電位について示してある。5~20 wt% Ni 合金では、ほとんどの酸化電位領域で、電流密度と時間の両対数プロットの勾配は -1 となる。30 wt% Ni 以上の合金では、設定電位が -400

Fig. 2 Current density-time curves in potentiostatic polarization of three Fe-Ni alloys

mV 以下と 600 mV 以上の領域と -400~600 mV の領域の二つに別れ、前者では勾配はほぼ $-1/2$ 、後者では -1 に近い値を示している。この勾配の電位領域による変化は、純ニッケルのそれと類似している⁽¹⁴⁾。皮膜成長則によれば、勾配 $-1/2$ で Cabrera と Mott による逆対数則⁽¹⁵⁾であり、勾配 -1 は対数則による皮膜成長である。Goswami らの⁽¹⁶⁾は同一条件における 10% Ni 合金についての皮膜成長が、逆対数則であることを指摘している。しかし Fe-Ni 合金でも特に高 Ni 合金では不働態領域でニッケルの溶解が起るので、電流-時間曲線から皮膜成長則を議論するのは、少々危険が伴うものと考えられる。

2. 陽極酸化過程における Ni の溶解

Fe-Ni 合金を pH 8.39 の溶液中で陽分極した時に溶解するイオンは吸光分析の結果、 Fe^{2+} と Ni^{2+} である。全試料に対して各設定電位で 1 時間分極した後の溶解した Fe^{2+} と Ni^{2+} について分析した結果、-600~1000 mV の範囲での酸化では Fe^{2+} の溶解は認められなかった。しかし Ni^{2+} の溶解はこの領域でも検出された。-600 mV 以下では Fe^{2+} と Ni^{2+} が同時に溶解することが認められた。これらの結果を酸化電位に対しプロットして Fig. 3 に示した。-600 mV より卑な電位では、電位が卑なほど Ni 溶解量は増加し、この傾向はむしろ低 Ni 合金の方が大きい。それより貴な電位では、Ni 成分のみ溶解し、高 Ni 合金ほど Ni 溶解量は大きな値を示す。また溶解量は不働態領域では酸化電位にほぼ直線的に増加する傾向をもつことがわかる。しかし -400 mV の値は -200 mV の値よりもやや大きな値を示している。これは純 Ni でも観測されており⁽¹⁷⁾、純 Ni の場合と同様に溶解機構の変化によるものと

Fig. 3 The amount of electric charge corresponding to nickelous ions dissolved during 1 hr at potentiostatic oxidation of Fe-Ni alloys (Q_s^{Ni})

考えられる。10% Ni 以下の合金では Ni の溶解はほとんど検出されなかった。

3. 陰極還元曲線

各設定電位で 1 時間陽分極し、溶液を交換したのち、pH 8.39 の同一溶液で $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で陰極還元を行なった。このときの電位の時間変化を電位-電気量曲線に書き改めて、いわゆるクーロメトリーによる解析を行なった。合金の Ni 組成および酸化設定電位の領域によって三つの電位停滞が観測される。Fig. 4 には、10 wt% Ni 合金と 50 wt% Ni 合金の 2 種類について酸化電位が 0 mV と 1000 mV において 1 時間酸化したのち、陰極還元したときの電位-電気量曲線を示したものである。酸化電位が 600 mV より卑な場合には、純 Fe と同様に -500 mV 付近で電位停滞が現われている。これは明らかに電位的には次式に従う $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解に基づくものと考えられる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

Fig. 4 Potential-electric charge curves in the galvanostatic reduction of the passivated Fe-Ni alloys

還元過程における分析の結果は、 Fe^{2+} のみが検出され、(1)の反応が起っていることを裏付けている。この還元波に続いて -650~-700 mV で電位が停滞する領域がみられる。これは Ni 含有量の大きな合金ではより明確となり、純 Ni でもはっきりと確認されること⁽¹⁴⁾から、

に基づく還元反応であると結論できる。また酸化電位を 800 mV 以上に上げると、その陰極還元曲線の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元波の上に 700 mV 付近に電位停滞が認められる。これも純 Ni で観測されるもの⁽¹⁴⁾と同一であり、

なる反応によるものと結論される。純 Ni に比べこの還元

(14) 奥山 優, 春山志郎, 長崎久弥: 電気化学協会第 37 回大会講演要旨(1970.5. 東京), C-3.

(15) N. Cabrera and N. F. Mott: Rep. Progr. Phys., 12 (1948), 163.

(16) K. N. Goswami and R. W. Staehle: Extended Abstracts of the 5th I.C.M.C. (1972.5. 東京), 99.

(17) 奥山 優, 春山志郎, 長崎久弥: 電気化学協会第 39 回大会講演要旨(1972.3.), D-23.

(18) M. Nagayama and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., 109 (1962), 781.

(19) 春山志郎, 奥山 優, 向 正夫: 電気化学, 36 (1968), 534.

波の電気量は小さく、 NiO_2 の生成が起りにくいことを示している。結局、還元曲線からは、純 Fe、純 Ni 上に生成する酸化皮膜が同時に Fe-Ni 合金上に生成していることを意味している。

4. 陽分極および陰分極曲線への溶液 pH の影響

あらかじめ pH 8.39 の緩衝溶液中で陰極還元処理した合金試料を pH の異なる溶液中で定電流により電位が 500 mV に達するまで陽分極を行なった。溶液の pH は、5.18, 7.14, 8.39, 8.90 の 4 種類である。pH 5.18, 7.14 の溶液では、Ni の溶解が著しいために電流密度を $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とし、pH 8.39 と 8.90 の場合には $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を用いた。

Fig.5 には pH 5.18 における陽極酸化の電位 - 電気量変化を示した。Ni 含有量の大きな合金ほど酸化電気量は小さい。

Fig.6 には pH 8.90 の溶液における電位 - 電気量曲線を示したが、やはり、同様な傾向が見られる。とくに pH の低い溶液では、酸化電気量の大部分が溶解に基づいてい

Fig.5 Potential-electric charge curves in anodic oxidation of Fe-Ni alloys in the solution of pH 5.80
Current density : $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Fig.6 Potential-electric charge curves in the anodic oxidation of Fe-Ni alloys in pH 8.90 solution
Current density : $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

る。Fig.7 は、各溶液で酸化したときに溶解した Fe^{2+} と Ni^{2+} 量の分析結果を合金の Ni 含有率に対してプロットした図で、低 Ni 側では Fe^{2+} の溶解が大きく、高 Ni 側では Ni^{2+} の溶解が多量に見られる。図には全溶解量も示したが、低 Ni 合金ほど全溶解量は大きい。pH がアルカリ側では、溶解量は極端に減少し、とくに Fe の溶解はどの場合も観測されない。

種々の pH の溶液で陽極酸化した試料は直ちに pH 8.39 の溶液と交換し、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で陰極還元を行なった。Fig.8 に pH 5.18 の溶液中で陽極酸化を行なった合金試料を陰極還元したときの電位 - 電気量曲線に関する代表的なものを幾つか掲げた。この場合も、いずれの試料についても -500 mV で電位停滞が観測され、続いて -650

Fig.7 The amount of electric charge corresponding to Fe^{2+} and Ni^{2+} dissolved during the galvanostatic polarization of Fe-Ni alloys in solutions with different pH values
Current density : $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Fig.8 Cathodic reduction curves of passivated Fe-Ni alloys
Anodic oxidation : at $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in pH 5.80 solution and cathodic reduction : at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in pH 8.39 solution

～700 mV でも電位停滞が起る。これらの還元反応はそれぞれ γ -Fe₂O₃ の還元溶解(式(1)), NiO の還元(式(2))に対応し、実験に使用した pH 範囲で生成する Fe-Ni 合金の不動態皮膜の化学組成には本質的な相違が無いことを意味している。

IV. 考 察

1. クーロメトリーによる酸化物皮膜量の算出

陽極酸化の際に Ni²⁺ が溶解すること、陰極還元の際の電位-電気量曲線に現われる停滞電位の熱力学的考察から、Fe-Ni 合金の表面に生成する酸化物皮膜は、その成分金属である純 Fe、純 Ni 上に生成する酸化物皮膜と同一のものであるから、おのおのの金属の不動態酸化物皮膜についてのクーロメトリーによる解析をそのまま利用する⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

全皮膜生成電気量 Q_a^{film} は、全酸化電気量 Q_a と陽極酸化時の溶解量 Q_s との差から算出される。

$$Q_a^{\text{film}} = Q_a - Q_s \quad (4)$$

$$Q_s = Q_s^{\text{Ni}} + Q_s^{\text{Fe}} \quad (5)$$

ここで、 Q_s^{Ni} 、 Q_s^{Fe} は各々 Ni²⁺ と Fe²⁺ の溶解電気量である。中性～アルカリ性溶液中では酸化電位が -600～1000 mV の範囲では Fe²⁺ の溶解はない($Q_s^{\text{Fe}}=0$)。Fig. 9 には Q_a^{film} の酸化電位依存性について示してある。各合金についてかなりばらつきが見られるが、いずれの場合も酸化電位に対し、ほぼ直線的に増加している。しかし低 Ni 合金では 800 mV 近辺で極小値を示す傾向があり、この現象は中性溶液における Fe-Cr 合金についても観測されている⁽²⁰⁾。

Fe-Ni 合金上に生成する酸化物を陰極還元曲線から求めてみる。Fig. 10 は、酸化電位による三つの典型的な還元曲線を概略的に示したものである。 γ -Fe₂O₃ の還元溶解に基づく電気量は、図中で Q_c として示されている。このとき同時に Fe²⁺ が検出されるから、式(1)に基づく反応が

Fig. 9 The amount of electric charge for the formation of oxide films during 1 hr potentiostatic oxidation

Fig. 10 Schematic potential-electric charge curves in the cathodic reduction of the passivated Fe-Ni alloys
The solution is of pH 8.39 for anodic and cathodic polarization

起っていることがわかる。この Fe²⁺ は 1 電子反応によって生成するので、分析量を電気量に換算すると $Q_c^{\text{Fe}^{2+}}$ となる。またこの還元過程では式(1)の反応が 100% 起っているのでなく、皮膜表面近傍に存在する過剰酸素の還元も同時に起っているので⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾、この量を Q_R とすると、還元電気量 Q_c は結局、

$$Q_c = Q_{\text{Fe}^{2+}} + Q_R \quad (6)$$

で与えられる。それ故、生成している γ -Fe₂O₃ の量をこの酸化物の生成電気量で表現すれば、

$$Q_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^{\text{film}} = 3 Q_{\text{Fe}^{2+}} \quad (7)$$

となる。この過剰酸素は皮膜内、とくに γ -Fe₂O₃ 内にも多少分布していると考えられるので⁽²¹⁾、 Q_R と $Q_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^{\text{film}}$ を分離せず、皮膜外層の Fe 酸化物 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ として表わすと、

$$Q_{\text{out}}^{\text{film}} = Q_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^{\text{film}} + Q_R = 2 Q_{\text{Fe}^{2+}} + Q_c \quad (8)$$

となる。 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ を酸化電位に対してプロットした結果を Fig. 11 に示した。各 Ni 合金とも酸化電位に対して増加するが、0 mV 付近までの増加率と、それより貴な電位領域の増加率とは異なっていて、後者の方が小さく、高 Ni 合金ではむしろ一定値を示している。多量の NiO₂ 生成がみられる酸化電位 1000 mV では、ほとんどの場合 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ は急激に増大している。

還元曲線 (Fig. 10) の -650～-700 mV で観極される還元波から NiO 量を求める。この波の大きさを Q_c とすると反応は式(2)に基づくから、NiO の生成電気量 $Q_{\text{NiO}}^{\text{film}}$ は、

$$Q_{\text{NiO}}^{\text{film}} = Q_c^{\text{NiO}} \quad (9)$$

で与えられる。 $Q_{\text{NiO}}^{\text{film}}$ を酸化電位に対してプロットした図を Fig. 12 に示した。NiO 量も酸化電位にわずかではあるが比例して増加する。しかし 600 mV 以上では一定値に近づく傾向が現われている。

(20) 奥山 優, 春山志郎, 長崎久弥: 電気化学, **37**(1969), 862.

(21) M. Okuyama, T. Tsuru, S. Haruyama and K. Nagasaki: Denkkikagaku, **39**(1971), 8.

Fig. 11 The amount of electric charge required for the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ containing excess oxygen ($Q_{\text{out}}^{\text{film}}$) at various potentials

Fig. 12 The amount of electric charge required for the formation of NiO during 1 hr potentiostatic polarization of Fe-Ni alloys in pH 8.39 solution

NiO_2 が生成しない不働態領域 ($E_a < 750 \text{ mV}$) で、クロロメトリーにより解析できない酸化物として Ni_3O_4 と Fe_3O_4 が存在することが期待される ($Q_a^{\text{film}} > Q_{\text{out}}^{\text{film}} + Q_{\text{NiO}}^{\text{film}}$)。これらの量は陰極還元曲線によるクロロメトリーでは分離できないが、 Ni_3O_4 の生成に関して不働態領域における Ni 溶解の研究の結果⁽¹⁷⁾, $E_a \geq -450 \text{ mV}$ では Ni_3O_4 は次式の機構に従って Ni^{2+} の溶解を伴って生成し、これによって Ni^{2+} の量の酸化電位依存性を説明できると考えられるので、次式の反応によって溶解量を算出する。

Ni_3O_4 と Ni^{2+} の生成量は、生成電流量表示で 4 : 1 に相当するので、 $Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ を次式に従って算出した。

$$Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}} = 4\{Q_s^{\text{Ni}}(E_a) - Q_s^{\text{Ni}}(-450 \text{ mV})\} \quad (12)$$

ここで、 $Q_s^{\text{Ni}}(E_a)$, $Q_s^{\text{Ni}}(-450 \text{ mV})$ は () 内の電位において 1 時間陽極酸化した際に溶解する Ni^{2+} の生成電流量 ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$) で表示したものである。これまでの純 Ni, 純 Fe への類似性から、この関係が Fe-Ni 合金でも成立すると考えると、 $Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ および $Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ を分離することがで

きる。Fe-Ni 合金に応用した結果を Fig. 13 に与えた。いずれの量も酸化電位に対し直線的に増加する傾向を示すが、高 Ni 合金では $Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ についてほとんど一定値を示し、 $Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ は勾配はかなり大きく、70 wt% Ni 合金の $E_a > 400 \text{ mV}$ では $Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}} > Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ となっている。

Fe-Ni 合金を 800 mV より貴な電位で陽分極した場合の還元曲線は Fig. 10(B) に概略的に示されており、700 mV 付近で現われる還元波の電流量 $Q_c^{\text{NiO}_2}$ から、この反応が式 (3) に従って起るとして、 NiO_2 の生成電流量 $Q_{\text{NiO}_2}^{\text{film}}$ は、

$$Q_{\text{NiO}_2}^{\text{film}} = 3 Q_c^{\text{NiO}_2} \quad (13)$$

で表わされる。この結果を Fig. 14 に示した。純 Ni の場合に比べ、800 mV における酸化でもわずかな NiO_2 量し

Fig. 13 The amount of electric charge required for the formation of Ni_3O_4 and Fe_3O_4 during 1 hr potentiostatic polarization of Fe-Ni alloys in pH 8.39 solution

Fig. 14 The amount of electric charge required for the formation of NiO_2 during 1 hr potentiostatic polarization of Fe-Ni alloys in pH 8.39 solution

か生成せず、900mV に至ってやっと増加し始め、高 Ni 合金ほどその量は多くなる。また各 Ni 合金では 1200mV より貴な電位では飽和する様相を呈し、その値はほぼ Ni 含有率に比例しており、 NiO_2 が表面を覆ってしまうほど生成するのではなく、単に皮膜中の Ni_3O_4 が NiO_2 に転化するものと考えられる。

結局、中性溶液中で生成する Fe-Ni 合金の不動態皮膜の構造は、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (過剰酸素を含む) の二重構造と NiO と Ni_3O_4 の二重構造の混合物であると考えられる。また酸化電位が 720mV より貴になると、表面に NiO_2 が生成するが、単に Ni_3O_4 皮膜が NiO_2 に転化するだけで、表面を覆うことはないと考えられる。この事は次のように考察される。生成する Ni_3O_4 が全て NiO_2 に変化すると考えると、Ni イオン当りの生成電気量の比は、 $\text{NiO}_2 : \text{Ni}_3\text{O}_4 = 1.5$ である。Fig. 14 より $E_a = 1000\text{mV}$ で 100% 変化すると、その時に生成したであろう Ni_3O_4 量は 20% Ni : 0.87, 30% Ni : 1.2, 50% Ni : 1.7, 70% Ni : 2.6 mC/cm^2 と計算される。ところで不動態領域で生成している Ni_3O_4 生成電気量は Fig. 13 で求めているから、この量が酸化電位に対してほぼ直線的に増加する事実を考慮し、 $E_a = 1000\text{mV}$ に外挿してこの時の Ni_3O_4 量を求めると、20% Ni : 0.8, 30% Ni : 1.3, 50% Ni : 1.8, 70% Ni : 2.6 mC/cm^2 を得る。70% Ni の値は異なっているが、他はほとんど一致し、Fig. 14 で観測される NiO_2 生成電気量の $E_a \geq 1000\text{mV}$ での飽和と Ni 含有率依存性は、 Ni_3O_4 の生成量に起因するものと考えられる。5 および 10% Ni 合金でも NiO_2 がわずかに生成しているが、この場合も不動態皮膜内に Ni_3O_4 の生成があると予想される。しかし Fig. 13 には 5 および 10% Ni 合金での Ni_3O_4 量は実験誤差内として示していない。

2. 不動態皮膜と合金組成の関係

Fe-Ni 合金では、30 wt% Ni は耐食性が急激に向上する臨界組成、いわゆる耐酸限として知られている。従来から活発にこの原因をめぐって議論されている。それ故、前節で算出した諸酸化物量が、合金の Ni 含有率に対しどのように変化するか検討を加えた。Fig. 15 は全酸化物皮膜量 Q_a^{film} を Ni 含有率に対してプロットしたもので、高 Ni 合金ほど薄い皮膜が生成することを示している。また、ほぼ 30~40% Ni 付近で急激な減少が現われている。しかも酸化電位が低いほど変化点は低 Ni 合金側へ移行しているのがわかる。結局、耐食性が良いほど皮膜量は小さいことを示しており、耐食性は皮膜の絶対量ではなく、性質によることを意味している。

さらに皮膜中の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 量 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ と Ni_3O_4 量 $Q_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^{\text{film}}$ を Fig. 16 に、Ni 含有率に対してプロットした。 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ については、Ni 含有率に対して双曲線的な減少の仕方をしているが、必ずしも 30 wt% Ni 付近で急激な変化は示していない。しかし Ni_3O_4 量はこの臨界組成でやや変化する傾向が見られる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減少の仕方は、Fe-Cr 合金の場合と類似しており、耐食性と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 1 次的な関係は見

Fig. 15 Effect of Ni content on the amount of electric charge required for the formation of oxide film formed during 1 hr potentiostatic oxidation in pH 8.39 solution

Fig. 16 Effect of Ni content on the amount of electric charge required for the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (containing excess oxygen) and Ni_3O_4 in the passive films at 1 hr potentiostatic polarization in pH 8.39 solution

出せない。むしろ Ni_3O_4 量は耐食性が良いほど増加していることから、Fe-Cr 合金の不動態皮膜中の Cr_2O_3 のような役割⁽¹⁹⁾を果たすことが想像される。

3. 不動態皮膜の Ni 組成

前報⁽²¹⁾において、Fe-Cr 合金の耐食性は、過剰酸素を含む $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層によって決まるものであり、その存在量によるものでなく、むしろ Cr_2O_3 の混合による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層の活性の低下によるものであると結論したが、この場合には明らかに Cr_2O_3 が中性溶液では電気化学的に不活性であ

り、不働態皮膜中で Cr_2O_3 が相対的に富化することが、ある程度原因になっていることは予想されることである。Fe-Ni 合金では、陽極酸化過程で Ni の溶解が起り、その結果として安定な Ni_3O_4 が生成すると考えられる。 Ni_3O_4 は十分陰分極を行えば還元できるので⁽¹⁴⁾、Fe-Cr 合金とは違った皮膜組成を有することが期待される。

pH 8.39 の緩衝溶液中で、30% Ni 合金について $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度を用いて酸化、還元を交互に繰返して電位-時間(電気量に換算)曲線の変化を調べた。Fig. 17 は、NiO の還元終了電位まで陰分極し、液を交換して 600 mV まで陽分極を行なう過程を数度繰返したもので、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解に基づく波(式(1))は、わずかに小さくなるが、Fe-Cr 合金に比べて減少量は著しく小さい⁽¹⁹⁾。このことは Fe-Ni 合金では不働態皮膜中の Ni 酸化物の濃縮が Fe-Cr 合金の Cr 酸化物の場合よりも小さいことを暗示している。そこで Fe-Ni 合金の不働態皮膜中の Ni 酸化物の濃度を試算してみた。pH 8.39 の緩衝溶液中で酸化電位 400 mV で酸化した時の各 Ni 合金に生成する不働態皮膜について試

Fig. 17 Potential-electric charge curves in the alternate repeat of galvanostatic polarization of 30 wt% Ni alloy at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in pH 8.39 solution
Number indicates the sequence of experiments

Table 1 Ni weight and volume percent in passive films formed on Fe-Ni alloys during 1 hr passivation at 400 mV in the pH 8.39 solution

wt% of Ni in alloy	wt% of Ni in passive film	Volume % of Ni-oxide in passive film	Thickness (Å)
5	5.5	3.4	81
10	7.9	6.9	69
20	16	14	63
30	33	22	45
50	49	40	36
70	67	61	27

It was assumed that density of Fe-oxides is 5.0 and that of Ni-oxide 7.5

みた。皮膜中の Ni 酸化物の含有率は、母合金の重量%と直接比較できるように皮膜を構成する全金属イオン(Ni イオン、Fe イオン)に対する Ni イオンの重量比を各酸化物量のデータを用いて求めた。試算の結果は Table 1 に掲げている。この表の結果から、不働態皮膜中の Ni 含有率は、母合金の重量%とそれほど相違しておらず、殆ど Ni 成分の富化は起っていないことを示している。

4. 不働態皮膜生成量におよぼす pH の影響

Fe-Ni 合金の不働態皮膜の生成に対して、pH の変化が本質的な皮膜構造の変化をもたらさないと考えられる。そこで、酸化過程で溶解する Fe^{2+} および Ni^{2+} 量を分析して真の皮膜量を式(4)から求めれば、IV.1 節で行なったクロマトリーの解析がそのまま利用できると考えられる。すなわち、過剰酸素を含む $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成電気量 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ は式(7)より、NiO の生成電気量 $Q_{\text{NiO}}^{\text{film}}$ は式(9)より求められる。 Ni_3O_4 と Fe_3O_4 は共存すると考えられるが、区別できないので、残量 $Q_{\text{in}}^{\text{film}}$ とした。Fig. 18 に四つの異なる pH で生成した Fe-Ni 合金の不働態皮膜量について示してある。各組成の Ni 合金についての酸化物皮膜量が溶液 pH に関して系統的関係が見出されないのは、陽極酸化実験に使用した電流値が相違するために低 pH で特に大きな過電圧を負うためであろう。しかし皮膜量の合金組成依存性は pH によって影響を受けると考えられる。過剰酸素を含む $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 量 $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ は、合金の Ni 含有率に対し、pH 5.80 では一定値を示し、pH が大きくなるにつれて合金の Ni 含有率に対して減少する。

Fig. 18 Effect of Ni content on the amount of oxides in the passive films which were galvanostatically formed in the solutions with different pH values
Current density: $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in pH 5.80 and 7.14 solutions
Current density: $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in pH 8.39 and 8.90 solutions

NiO 量はいずれの pH についても Ni 含有率に依存せず一定であり、低 pH ほどその量は小さい。Ni₃O₄ と Fe₃O₄ の量 Q_{in}^{film} も Q_{out}^{film} と同じ傾向を示す。結局、全皮膜量 Q_a^{film} は低 pH では合金 Ni 含有率には無関係に一定値を、高 pH では減少していき、しかも 20% Ni と 50% Ni の間に大きな変化点が推測される。また pH によらず 50% Ni ではほぼ同じ酸化皮膜量を示しているが、これは低 pH で溶解する Ni²⁺ と Fe²⁺ 量の比がほぼ合金の組成に近い事実と溶解絶対量の少ないことによるものと考えられる。

Fe-Ni 合金の不働態皮膜においても Ni 酸化物は Fe 酸化物に比べ化学的に不活性であるが、Fe-Ni 合金の耐食性は Ni 酸化物が表面を覆うことにより向上しているのではなく、Ni 酸化物の存在が Fe 酸化物の耐食性を向上させることによると考えられる。この効果が単に物理的なものか、あるいは複合酸化物の生成によるものかははっきりしない。いずれにしても皮膜中の化学的に弱い成分の Fe 酸化物で外側層である γ -Fe₂O₃ が不働態皮膜の溶解特性を決めていると考えられる。そこで各 pH についての不働態皮膜量に対する Q_{out}^{film} の比を合金の Ni 含有率に対してプロットしてみた (Fig. 19)。多少のばらつきと 30% Ni のデータが欠けてはいるが、合金の Ni 含有率の大きなほど、比は減少する傾向を示す。また変化点は低 pH ほど低 Ni 側に移行し、pH 5.80 ではこの比の合金 Ni 含有率依存性はないような様相を呈している。これは低 pH で生成する不働態

皮膜では Ni 酸化物の濃縮が起っており、耐食性の変化点 (臨界組成) が低 Ni 側に移行する⁽¹⁾⁽²²⁾原因となっているものと考えられる。

V. 結 論

(1) Fe-Ni 合金の不働態皮膜は、構成金属である純 Fe、純 Ni に生成する酸化物を成分とする酸化物から成ると考えられる。Fe 酸化物に関しては Fe₃O₄ と γ -Fe₂O₃ の二重構造と Ni 酸化物に関して NiO と Ni₃O₄ の二重構造の混合物から成り、表面には過剰酸素が γ -Fe₂O₃ と分離できない状態で存在すると考えられる。

(2) 酸化電位が 800 mV より貴な電位では、不働態皮膜上に NiO₂ が生成すると考えられる。その生成量は合金の Ni 含有率に対応し、表面を完全に覆うことはない。Ni₃O₄ との量的関係から考えて NiO₂ は Ni₃O₄ から転化するものとする。

(3) 中性溶液中で生成した Fe-Ni 合金の不働態皮膜量は、合金の Ni 含有率に対して双曲線的に減少し、ほぼ 30% Ni 付近で変化点が現われるような曲線形を示す。このとき皮膜を構成する Fe 酸化物も同じ傾向を示すが、この場合には、必ずしも 30% Ni で急変するという証拠は現われない。

Ni 酸化物は逆に Ni 含有率に対して増加し、30% Ni での変化が顕著に現われる。

(4) 中性溶液中の不働態皮膜の Ni 含有率は、その母合金のそれとはほぼ一致し、酸化、還元繰返し極値によってもそれほど変化は見られない。これは皮膜中の Cr 成分が蓄積する Fe-Cr 合金とは異なる。

(5) Fe-Ni 合金の不働態皮膜量は、生成時の溶液の pH によって著しい影響を受ける。pH 8.39 以上では、皮膜量は Ni 含有率に対して双曲線的に減少し、30% Ni 近傍で急激に変化しているが、pH がそれより小さくなると、変化点は低 Ni 合金側に移行し、しかも 20% Ni 以下の合金の皮膜量は、Ni 含有率や pH に対してあまり依存せず、外側層の γ -Fe₂O₃ の量は、全皮膜量と類似した傾向を示す。低 pH 溶液では、皮膜内に Ni 酸化物の濃縮が起っているものと考えられる。

(6) 合金の耐食性は、不働態皮膜外側層中の最も耐食性をもたない酸化物の化学的ないし電気化学的性質によって決まると考えられ、Fe-Ni 合金では、Ni₃O₄ に比べ化学的性質の弱い γ -Fe₂O₃ が耐食性を左右する。皮膜中の γ -Fe₂O₃ の含有率による量の変化は厳密には耐食性のそれと一致しないが、pH 8.39 以上ではほぼ 30% Ni 付近に変化点が現われ、低 pH 溶液ではさらに低 Ni 合金側に移行する。

Fig. 19 Effect of Ni content on the ratio of Q_{out}^{film} versus Q_a^{film} at various pH' values
 Q_a^{film} : the amount of electric charge needed for the formation of passive films
 Q_{out}^{film} : the amount of electric charge needed for the formation of γ -Fe₂O₃ containing excess oxygen

(22) H.H.Uhlig: Z. Elektrochem., 62(1958), 700.