Fe-Ni 合金不働態皮膜の電気化学的性質に 及ぼす Ni 組成の影響*

奥 山 優** 春 山 志 郎***

Masaru Okuyama and Shiro Haruyama : Effect of Ni Content on Electrochemical Properties of Passive Films Formed on Fe-Ni Alloys. The film thickness, the immersion potential, and the hydrogen evolution reaction on the passivated Fe-Ni alloys were investigated in a borate buffer solution at pH 8.39. The results are discussed in connection with a previous paper in which the composition and structure of passive films were studied by means of coulometry and colorimetric analysis. The following conclusions are obtained :

(1) The exchange current density and the Tafel slope of the hydrogen evolution reaction on the passivated Fe-Ni alloys decrease with increasing Ni content and show abrupt changes at 30 wt% Ni. This is probably due to Ni_3O_4 which remains unreduced on the surface during the cathodic process. (2) The immersion potential of the passivated Fe-Ni alloys is likely to be related with the activity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the outer layer of passive films. (3) There is a hyperbolic relation between film thickness and Ni content in the alloys. This can be explained by assuming that the passive films consist of a fine mixture of Ni and Fe oxides. (4) The corrosion resistivity of the alloys is related with the excess oxygen concentration in the outer layer of the passive films.

(Received December 10, 1973)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において、Fe-Ni 合金の不働態皮膜をクーロメトリにより解析し、その化学組成、構造および皮膜酸化物量の合金組成に対する依存性、pH 変化による影響についての研究結果を報告した。その結果から、Fe-Ni 合金の不働態皮膜量(皮膜厚さ)は Ni 組成に対し双曲線的に減少するが、耐食性の臨界組成いわゆる耐酸限⁽²⁾に相当する 30 wt% Ni 近傍で大きな変化が観測された。しかもこの対応から耐食性の良い合金組成ほど皮膜量が少ないという結果†を導いた。さらに不働態化した Fe-Ni 合金の浸漬電位は、この臨界組成で飛躍的に変化し、従来の二、三の研究報告と一致した。また不働態化した Fe-Ni 合金上での水素発生反応も臨界組成で顕著に変化する。これ等の挙動が、合金下地の電気化学的性質と直接関係づけて議論するよりは、不働態皮膜が生成あるいは成長している条件での挙動として把握する必要があると考えられる。本研究では不働態化した Fe-Ni 合金上での水素発生反応の合金組成による影響を不働態合金表面の性質に関連づけて検討し、不働態皮膜量の Ni 組成依存性を皮膜成長の立場から解析を試みた。さらに浸漬電位についても皮膜組成との関係から議論を進めた。最後にこれらの検討結果から Fe-Ni 合金の耐食性について考察を加えた。

II. 実験方法

試料は前報⁽¹⁾と同一のもの、Ni 重量%として 5, 10, 20, 30, 50, 70 の Fe-Ni 合金を用いた。試料表面積は 5~6 cm² である。試料は 1500 番のエメリー紙で研磨し、トリクロルエチレンで脱脂し、メタノールおよび高純度水噴射により洗浄した。電解液には 0.15 N- H_3BO_3 水溶液と 0.15 N- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液を混合し、pH 8.39 に調製した緩衝溶液を用いた。電解液は貯液槽に保存し、活性銅塔(200°C)を通して精製した窒素ガスを 20 hr 以上通じて脱酸素した。

使用した電解槽は前報⁽¹⁾のものと同一である。

試料を陽極酸化する場合はポテンシオスタットを用い、電流変化は回路に挿入した標準抵抗の両端の電圧として記録計により記録した。この電流-時間曲線を図上積分することにより通過した電気量を求めた。試料を陰極還元するときには、高電圧電池(90 V)と可変高抵抗(数 M Ω)から成る可変電流範囲 5~1000 μA の定電流回路を用いた。定電流分極中の試料の電位変化は、飽和カロメル電極を照合極としてインピーダンス変換器(入力抵抗 $>10^9 \Omega$)を前置した記録計によって測定記録した。

試料はまず気相中で合金表面に生成した酸化物皮膜除去するために 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で 10 分陰極還元を施し、更にポテンシオスタットにより -1200 mV で 50 分還元を続けた。この処理により、充分再現性の良い測定結

** 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)

* 1972 年 5 月第 5 回国際金属腐食会議(5th ICMC, 東京)に一部発表

† Fe-Cr 合金についても臨界組成 12 wt% Cr で類似の現象が見られた^{(4),(5)}。

果が得られた。溶液を交換し、直ちに種々の設定電位で 1 hr 陽極化した。実験後の溶液については Ni^{2+} の吸光分析(ジメチルグリオキシム法)を行なった。溶液交換後、5 min 間電位 decay を測定し、さらに $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で陰極還元を行なった。この際溶解する Fe^{2+} を吸光分析(0-フェナントロリン法)によって分析した。水素発生反応に関する実験を行なう場合は、陰極還元における電位が水素発生領域に達してから、電流を $1000 \mu\text{A}$ に上げ、5 min 保持して後、漸次電流を下げて電位-電流の関係を求めた。実験温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

III. 実験結果および考察

1. 不動態化した Fe-Ni 合金上での水素発生反応

(1) 電位-電流曲線

Fe-Ni 合金を種々の電位で 1 hr ポテンシヨスタットにより酸化したのち陰極還元を行なうと、その電位の時間変化曲線(図では電位-電気量曲線に変換)には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解⁽⁶⁾ と NiO の Ni への還元反応⁽⁷⁾ に基づく二つの電位停滞が現われることはすでに報告した⁽¹⁾。また Fe-Ni 合金の不動態皮膜の構成酸化物としては、この他に Fe_3O_4 と Ni_3O_4 が存在することも前報⁽¹⁾においてクーロメトリーにより推定した。特に純 Ni 電極の不動態皮膜の研究から Ni_3O_4 の生成量を Ni_3O_4 生成時に溶解する Ni^{2+} 量と定量的関係が存在することから推定し、残量として Fe_3O_4 量を決定した。このうち Ni_3O_4 は中性溶液中では非常に還元困難であり、 -1200 mV で 30 min 以上の定電位電解が必要であった。また陰極還元過程において $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 NiO の還元について Fe_3O_4 は容易に Fe へ還元される⁽⁶⁾ ので、水素発生反応は Ni_3O_4 の残存する合金表面で起ると考えられる。

各設定電位で 1 hr 陽極酸化した Ni 合金試料を $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で陰極還元を行ない、電位が水素発生領域に達した後、電流を $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に上げ、5 分間保持し、徐冷に電流密度を下げ、電位の定常値と電流密度の関係、いわゆる Tafel プロットを行なった。Fig. 1~3 にはいろいろな電位で不動態化した 10% Ni, 30% Ni, 70% Ni 合金についての水素発生反応の Tafel の関係を示した。また合金をエメリー研摩処理し、 -1200 mV で 50 min 還元して表面皮膜が除去されたと思われる面における水素発生反応についてのデータも同時に示してある。いずれの場合も Tafel プロットは直線性を示し、合金表面に残存している酸化物 Ni_3O_4 は Fe-Cr 合金における Cr_2O_3 のような絶縁皮膜⁽⁸⁾ ではないことを示している。得られた Tafel 勾配は不動態化電位に依存し、 $100 \sim 160 \text{ mV}/\text{decade}$ の値を持つことがわかる。

(2) 水素発生反応のパラメータの Ni 含有率依存性

各組成の合金上での水素発生反応の Tafel 勾配と pH 8.39 における水素電極の平衡電位($P_{\text{H}_2}=1$), $E = -737 \text{ mV}$

Fig. 1 Potential-current density curves of the hydrogen evolution reaction for 10 wt% Ni alloy.

Fig. 2 Potential-current density curves of the hydrogen evolution reaction for 30 wt% Ni alloy.

Fig. 3 Potential-current density curves of the hydrogen evolution reaction for 70 wt% Ni alloy.

(vs S.C.E.)に外挿して求めた交換電流密度 i_0 を、試料を不動態化した時の酸化電位をパラメータとして合金の Ni 含有率に対しプロットして得られた関係を Fig. 4, Fig. 5

Fig. 4 Effect of content on the Tafel slope of the hydrogen evolution reaction for passivated Ni and Fe-Ni alloys.

Fig. 5 Effect of Ni content on the exchange current density of the hydrogen evolution reaction for passivated Ni and Fe-Ni alloys.

に示した。Tafel 勾配はいずれの場合も Ni 含有率に大きく依存することがわかる。いずれも約 30 wt% 付近で著しい変化を示し、しかも明らかに不動態化電位 E_a が -600 mV 以下と -200 mV 以上の場合で勾配の Ni 含有率依存性は異なっている。しかし、特に $E_a \geq -200$ mV で観測される Tafel 勾配の 30 wt% Ni 付近での変化は不動態皮膜量⁽¹⁾や腐食速度⁽³⁾の Ni 含有率依存性と同じ傾向を示している。また Tafel 勾配は不動態化設定電位が卑であるほど絶対値は小さくなり、800 mV 以上では一定となっている。水素発生反応の起っている不動態化 Fe-Ni 合金表面は、酸化物が残存するとすれば III. 1. (1) で述べたように不動態皮膜中の Ni_3O_4 成分であると考えられる。 Ni_3O_4 の生成する電位は -450 mV であるから、-1200 mV、50 min 還元前処理した合金の場合と、それをさらに $E_a = -600$ mV で不動態化した合金とでは曲線がほぼ一致することは理解でき

る。しかし -450 mV より貴な電位で合金を不動態化すると、Tafel 勾配は不動態化設定電位の上昇にともなって小さな値を示す。この時の合金表面の変化は Ni_3O_4 の生成量の増加によるものと考えられる。

Mackrides⁽⁹⁾ はアルカリ溶液中の純 Ni 上での水素発生反応の Tafel 勾配は活性態で 140 mV/decade、不動態化した場合には 78 mV/decade であることを報告しており、両者の相違は水素電極反応機構の変化によるものと結論している。本実験の pH 8.39 における純 Ni 上の水素発生反応の Tafel 勾配は活性態で 150 mV/decade、 $E_a = 400$ mV で 110 mV/decade で Mackrides の結果と異なっている。純 Ni の活性態と不動態の相違は未還元残留物である Ni_3O_4 によると考えられ、Fe-Ni 合金においても高 Ni 合金ほど Ni_3O_4 は多量に残留している⁽¹⁾。最も一般的に水素発生反応について Volmer-Tafel, Volmer-Heyrovsky 機構を考えれば、 $\alpha = 0.5$ を仮定して Tafel 勾配は最大 120 mV/decade、他は 60 および 40 mV/decade の値をとるものと考えられる。このことから Fe-Ni 合金の活性態および不動態の Tafel 勾配は 161 mV/decade、110 mV/decade でいずれも 120 mV/decade に近く、反応機構が相違するとしても Tafel 勾配の $\alpha = 0.5$ を仮定した値は等しいものと考えられ、Tafel 勾配の相違は通過係数 α の変化に帰着するものと考えられる。このような考え方で α を求めると、前者で 0.37、後者で 0.54 の値を得る。

このような通過係数 α の相違は合金表面上に残存している Ni 酸化物 (Ni_3O_4) によると考えられるので、不動態皮膜中の Ni_3O_4 量と Tafel 勾配との間に定量的な関係が存在するものかどうか検討を試みた。 $E_a = 400$ mV で不動態化した 20% Ni 以下の合金での Tafel 勾配と $E_a = -200$ mV で不動態化した 30% Ni 以上の合金の Tafel 勾配はほとんど一致し、生成 Ni_3O_4 量も 0.5~0.7 mC/cm² の範囲にあった (Fig. 4)。しかしその他の酸化条件でのデータには上のような関係は見出せない。もし残存 Ni_3O_4 量と Tafel 勾配に何らかの関係があったとしてもここで考慮できる Ni_3O_4 量は生成時の量であり、水素発生反応と同時に Ni_3O_4 の還元が僅かではあるが競走反応として起っており、生成 Ni_3O_4 量は合金表面の実際の残存 Ni_3O_4 量と相違していることが考えられる。また裸の合金面での水素発生反応の Tafel 勾配にも Ni 含有率依存性が存在し、これ等の相乗効果によって Tafel 勾配と Ni_3O_4 生成量との定量的関係が得られないものと考えられる。

pH 8.39 における水素発生反応の平衡電位まで Tafel 線を外挿して求めた交換電流密度 i_0 を合金を不動態化した時の設定電位をパラメータに Ni 含有率に対してプロットした結果を Fig. 5 に示した。ここでもやはり二つの典型的な曲線形が得られる。すなわち、不動態化電位 E_a が -600 mV より卑な場合は、 i_0 は Ni 組成に対して双曲線状の依存性を示している。一方、 E_a が -200 mV より貴な電位

では, 30 wt% Ni で極小値を示す 2 次曲線状の曲線形となり, 70% Ni 以上では飽和するような形を示している. 交換電流密度 i_0 に対する不働態化電位の影響は次の通りである. 不働態化電位がより貴になるにつれて, i_0 は 30% Ni 合金までは僅かであるが減少する. 30% Ni 以上の合金では逆に増加し, $E_a = -600$ mV における i_0 よりも大きな値をとる. Fig. 5 に示す交換電流密度の Ni 含有率による変化も Fig. 4 に現われた Tafel 勾配の変化と対応し, 合金表面の残存 Ni_3O_4 によって曲線形が変化していることを示している. $E_a \geq -200$ mV の場合に 30% Ni 合金で極小値が現われる原因は, $E_a \leq -600$ mV で現われる裸の合金面での i_0 の Ni 含有率依存性と残存 Ni_3O_4 量の増加による i_0 の Ni 含有率依存性の和によるものと推定される.

不働態皮膜の存在する合金表面 ($E_a \geq -200$ mV) と裸の表面 ($E_a \leq -600$ mV) での水素発生反応は, $\alpha = 0.5$ を仮定すればいずれも 120 mV/decade の Tafel 勾配を示す反応律速機構を有するものと考えられるが, 交換電流密度は, 前者では Ni 含有率に対して増加し, 後者では逆に減少することがわかった. 水素発生反応機構について Volmer-Tafel および Volmer-Heyrovsky 機構を考慮すると, 120 mV/decade の Tafel 勾配を満足する反応律速機構は三つ考えられ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, 各々の交換電流密度は次の通りである.

(a) Volmer-Tafel 機構; Volmer 反応律速

$$i_0 = 2F \cdot k_V \cdot K^{-\alpha} \cdot P_{\text{H}_2}^{-\alpha/2} \cdot C_{\text{H}^+}^{\alpha} (1 - \theta_0)^{-1} \quad (1)$$

(b) Volmer-Heyrovsky 機構; Volmer 反応律速 ($\theta \ll 1$);

Heyrovsky 反応律速 (θ : 大のとき)

$$i_0 = 2F k_{\text{Vor}} \cdot K^{-2\alpha} \cdot P_{\text{H}_2}^{-\alpha} \cdot C_{\text{H}^+}^{2\alpha} \quad (2)$$

ここで k_V , k_H は各素過程の平衡電位における反応定数であり, K は水の解離定数, C_{H^+} は溶液の水素イオン濃度を表わしている. P_{H_2} は水素ガス分圧でここでは 1 とする. θ_0 は平衡電位における水素原子の吸着被覆度で, ここでは Langmuir 型の吸着を仮定している. i_0 の内容のうち $C_{\text{H}^+}^{\alpha}$ および $C_{\text{H}^+}^{2\alpha}$ の項は Tafel 勾配が変化すれば直接影響を受けるはずの項である. そこで不働態皮膜の生成していない合金面 ($E_a \leq -600$ mV) での水素発生反応の i_0 についてその Ni 含有率依存性に対して検討を加えてみた.

Fig. 6(a) は Tafel 勾配と合金の Ni 含有率の対数をプロットしたもので, ほぼ直線関係を示している. 図から $1/\alpha = 3.1 - 0.29 \log[\text{Ni wt}\%]$ が得られる. 式(1)ないし(2)より $i_0 = k C_{\text{H}^+}^m$ ($m=1$ or 2) で与えられており, もし k (k^* , θ_0 の関数) が一定と考えるならば, 上で得た α と $\log i_0$ をプロットすれば $m \log C_{\text{H}^+}$ (すなわち $-m \cdot \text{pH}$) を勾配とする直線が得られるはずである. Fig. 6(b) にこの様なプロットを試みた. ほぼ直線を示して, その勾配は $-8.3 \sim -8.4$ なる値を得る. この値は使用電解液の pH 8.39 にほぼ一致する. このことは $m=1$ であることを意味するから, 式(1)すなわち Volmer-Tafel 機構の Volmer 反応律速の場合に相当する. また k_V , θ_0 の Ni 含有率依存性がほとんど無

Fig. 6 Relations between Tafel slope and Ni content (a) and between exchange current density and Ni content (b) for hydrogen evolution reaction on active Ni and Fe-Ni alloys.

いことを意味している. 事実 k_V に大きく依存すると考えられる水素原子の吸着エネルギーは, 測定条件によっては多少異なるようではあるが, Ni で 60.2, Fe で 60.5 kcal/mol⁽¹²⁾ とほとんど有意な相違がなく, Fe-Ni 合金上の水素発生反応の i_0 の Ni 組成による変化は通過係数 α の変化によるものと考えられる.

不働態化した Fe-Ni 合金では, i_0 は Ni 含有率によって増加するので, $C_{\text{H}^+}^{\alpha}$ 項の減少に打勝つべき項が存在するものと考えられる. 表面での Ni_3O_4 の存在が, 水素原子吸着エネルギーの増加か, あるいは θ_0 の増加をもたらしているものと考えられるが, Ni_3O_4 の存在量, 被覆率などの複雑さのために定量的な解析を行なうに至らなかった.

以上の実験結果および考察から不働態化した Fe-Ni 合金において 30 wt% Ni 付近で現われる水素発生反応のパラメータの大きな変化は, 残存する Ni_3O_4 に依存するものと考えられる. しかし不働態皮膜の存在しない合金表面でも 30 wt% Ni 付近でパラメータに変化点が見られる. これは反応の通過係数 α の合金の Ni 含有率による変化によるものと考えられ, 合金組成による合金表面の電子状態の変化^{(13)~(15)}に対応することを示すものと考えられる.

2. 不働態 Fe-Ni 合金の浸漬電位

不働態化された Fe-Ni 合金試料の示す浸漬電位は, 合金の耐食性を論ずる上で重要であると考えられるが, その電位規制機構を理解しなければこの問題の解決は困難であると考えられる. しかしながら, 従来ともこれに関する基礎的立場で研究した例は余りないようである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.

Fig. 7 は各 Ni 合金を種々の設定電位で 1 hr 酸化したの

ち、溶液を交換して 5 min 浸漬し、その時の decay 電位を示したもので、酸化設定電位が -400 mV 以上ではほとんど合金の Ni 含有率に依存しない。しかし 0 mV 以上では、 30 wt% Ni 以上の合金では浸漬電位は貴な値を示し、酸化電位が貴なほど浸漬電位との差は大きくなる傾向がある。

Fig. 7 Effect of Ni content on immersion potential at 5 min elapse of decay of passivated Fe-Ni alloys. Passivation was conducted by potentiostat at various potentials for 1 hr.

著者らはさきに⁽¹⁸⁾ pH 8.39 の同一溶液中で不働態化した Fe-Cr 合金の浸漬電位について検討し、浸漬電位と不働態皮膜内の外側層を成す γ -Fe₂O₃ (過剰酸素を含む) の量に対応する還元電気量 Q_C^{Fe} (この層を還元するに要する電気量) との間に 10% Cr 以上の合金では次式が成立することを示した。

$$E = E^*(Cr \text{ wt}\%) + 600 \log Q_C^{Fe} \text{ (mV)} \quad (3)$$

また定電流で不働態皮膜を陰極還元すると観測される電位-電気量曲線も (3) と対応した結果が得られた。このことから不働態 Fe-Cr 合金の浸漬電位を支配しているものは皮膜外側層中の Fe 酸化物の量であることを見出した。しかし (3) の勾配からこの Fe 酸化物量と活量との関係は簡単ではなく、理論的解析が困難であるが、恐らく酸化物層中の過剰酸素の分布、 γ -Fe₂O₃ 濃度の分布に起因した複雑な要素を含むためと考えられる。

Fe-Ni 合金においても生成する不働態皮膜は Ni 酸化物と Fe 酸化物の混合物から成り⁽¹⁾、各酸化物は純 Ni、純 Fe の不働態皮膜酸化物と同一である。このことから Fe-Ni 合金でも化学的、電気化学的に変化を受けやすい成分は Fe 酸化物であると考えられるので、Fe-Cr 合金で行なったと同様な試みを浸漬電位に対して適用した。Fig. 8 は種々の設定電位で不働態化した Fe-Ni 合金を 5 min 浸漬したの

ちの電位と、その後そのまま陰極還元して γ -Fe₂O₃ を還元溶解させるに要した電気量 Q_C^{Fe} との関係をプロットしたものである。いずれの Ni 合金でも電位 $\sim \log Q_C^{Fe}$ は直線関係が成立している。しかし勾配は 20 wt% Ni 以下の合金で $200 \sim 300$ mV/decade で純鉄の場合と一致し、 30 wt% Ni 以上の合金では $400 \sim 420$ mV/decade の 2 種類の値を示している。Fe-Cr 合金の場合の勾配 600 mV/decade とはかなり異なるが、明らかに浸漬電位が γ -Fe₂O₃ 層の量と関係を有することを示している。さらに不働態皮膜の陰極還元過程における電位変化と残存 γ -Fe₂O₃ (過剰酸素を含む) 量 ($Q_C^{Fe} - Q$) との関係を Fig. 9 に示したが、結果は Fig. 8

Fig. 8 Relation between immersion potential and the amount of charge needed for reduction of γ -Fe₂O₃ (Q_C^{Fe}).

Fig. 9 Relation between potential and the amount of residual γ -Fe₂O₃ in passive films during galvanostatic cathodic reduction of passivated Fe-Ni alloys. Passivation was conducted at 500 mV.

と類似の依存性を示していることがわかる。Fig.9 は各種 Ni 合金を 200 mV で 1 hr 定電位酸化したのち、5 min 浸漬後 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で陰極還元を行なった時の電位-時間曲線から得たものである。この勾配の Ni 含有率依存性は浸漬電位の場合も陰極還元過程における場合もほとんど一致しており (Fig.10), 浸漬電位が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層によって支配されていることを示すものと考えられる。このようなプロットでは純 Fe の勾配は 210 mV/decade であり、この勾配に対する各 Ni 合金の勾配の比は、5% Ni で 1.1, 10% Ni で 1.2, 20% Ni で 1.4, 30% Ni で 1.7, 50% Ni で 1.8, 70% Ni で 1.9 である。Fe-Cr 合金では 10% Cr 以上の合金では勾配の比は 2.7 の一定値となる。このことは、Fe-Cr 合金では不働態皮膜外側層中の Cr 酸化物の富化により $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の活量への効果が 10% Cr 以上の合金で同一となるためと考えられる。Fe-Ni 合金でも 30% Ni 以上の合金では一定値に近づくが、Fe-Cr 合金ほどその効果は著しく現われていない。これは Fe-Ni 合金の不働態皮膜における Ni 成分の蓄積が Fe-Cr 合金の場合よりも顕著に起っていない⁽¹⁾ ことに対応するものと思われる。

Fig.10 Effect of Ni content on the slope of potential-log Q_c^{Fe} curves. Q_c^{Fe} is the amount of charge needed for reduction of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in passive films.

森岡ら⁽¹⁹⁾は Fe-Ni 合金の浸漬電位が 30% Ni 合金を境として断続的に変化することから、30% Ni 以下では Fe の性質が、それ以上では Ni の性質が現われると説明している。しかし本実験結果からはいずれの場合も Fe-Ni 合金の浸漬電位は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層によって支配されていて、Ni 酸化物の混合によってその活量に変化する為であると考えられる。Fig.7 で示されるように不働態領域 ($E_a < 800 \text{ mV}$) で酸化した Ni 合金の浸漬電位は 30% Ni で著しい断続性を示していない。また Fe-Ni 合金と純 Ni との連続性も現わ

れていない。 $E_a \geq 800 \text{ mV}$ では浸漬電位は Ni 合金組成によらず一定値を示しているが、この場合は更に表面に NiO_2 が生成し、この酸化物によって引き起こされたものと推定される。結局、不働態化された Fe-Ni 合金は不働態皮膜外層中の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、共存する Ni_3O_4 によって Fe-Cr 合金の場合の Cr_2O_3 と同様にその活性を下げられ、強固な不働態皮膜となる、すなわち耐食性を得るものと考えられる。

3. 不働態皮膜生成量の Ni 含有率依存性

前報⁽¹⁾において Fe-Ni 合金上に生成する不働態皮膜の量(または厚さ)は、Ni 含有率に対し双曲線的に減少し、しかも 30% Ni に急激な変化が現われることを報告した。この 30% Ni における変化は耐食性の臨界組成⁽²⁾ と対応しており、耐食性の良い合金ほど不働態皮膜の厚さが薄いことを示している。この事実是不働態皮膜の性質を決めていると考えられる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (過剰酸素を含む) 層の量の問題でなく、共存する Ni 酸化物との混合による質的なものであることは III.2. でも述べた。不働態皮膜のこのような量や質がどのように決まるか理解することは重要であると考えるので、この問題に対する一つの試みとして、不働態皮膜の成長過程の面から検討を加えてみた。

Fe-Ni 合金の不働態皮膜はクロメトリから Ni 酸化物 (NiO , Ni_3O_4) と Fe 酸化物 (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の混合物から成ることを前報⁽¹⁾ で述べた。簡単化のために Ni 酸化物、Fe 酸化物の各々については各酸化物はイオン伝導性に対して同じ物性を示すものと仮定する†。もしこれらの酸化物がほぼ一定の粒度で均一に混合していると仮定すれば、第 1 近似として Fe 酸化物と Ni 酸化物の直列抵抗としてイオン伝導による抵抗を考えることができるであろう⁽²⁰⁾。不働態皮膜にかかる電場は十分に大きいので††、全皮膜抵抗を R とし、

$$R = R_1^0 V_1 + R_2^0 V_2 \quad (4)$$

で表わされる。 R_1^0 , R_2^0 はそれぞれ単位体積当りの Ni 酸化物、Fe 酸化物の抵抗、 V_1 , V_2 はそれぞれの酸化物の生成体積である。皮膜全体積を V とすれば、

$$V = V_1 + V_2 \quad (5)$$

である。また皮膜中の Ni 酸化物の体積百分率を C とすれば、

$$V_1 = C \cdot V \quad (6)$$

(4)~(6)より、

$$V = \frac{R}{R_2^0 + (R_1^0 - R_2^0)C} \quad (7)$$

故に全皮膜体積 V は、 $C = -R_2^0 / (R_1^0 - R_2^0)$ と $V=0$ を軸とする双曲線で示される。全皮膜体積は皮膜厚さに対応する

† 純 Fe あるいは純 Ni の定電位酸化の際の電流は、いずれの場合も時間の逆数に比例し、各々に生成する酸化物の成長を区別できない。

†† 一般に不働態皮膜にかかる電場は 10^6 V/cm のオーダーである⁽²¹⁾。

ので、酸化設定電位 $E_a=400$ mV, 1 hr 不働態化した場合の皮膜厚さと不働態皮膜中の Ni 酸化物の体積百分率の計算値 (Table 1) を両対数プロットすると, Fig. 11 に示すような勾配 -1 の直線が得られる。この直線が (7) を満足するためには, $R_2^0/(R_1^0-R_2^0)=0.23$ であることが必要である。この結果 $R_1^0=5.4 R_2^0$ を得る。すなわち Ni 酸化物のイオン伝導の比抵抗は Fe 酸化物のその 5.4 倍となることを意味する。純 Ni, 純 Fe の不働態皮膜の $E_a=400$ mV での厚さは, pH 8.39 のホウ酸-ホウ酸ソーダ緩衝溶液中で佐藤らはエリブソメータによる測定から Ni については約 $10 \text{ \AA}$ ⁽²²⁾, Fe については約 $40 \text{ \AA}$ ⁽²³⁾ の数値を与えている。いずれの金属でも臨界不働態化電位は約 -600 mV であり, かつ酸化電位に関し不働態皮膜厚さはいずれも直線的に増加するから, イオン伝導の抵抗は各皮膜厚さの逆数に比例するとすれば, $R_1^0=4 R_2^0$ が与えられる。この結果は Fe-Ni 合金の不働態皮膜からの結果 $R_1^0=5.4 R_2^0$ と一致しない。しかしながら, ここで引用した純 Fe, 純 Ni のデータについては電解研磨処理した表面のデータであり, 材質の相違などによってかなり異なった値を与えることや Fe-Ni 合金の不働態皮膜中の Ni 酸化物の体積百分率の計算

Table 1 The wt% of Ni and vol% of Ni oxides calculated for passive films formed on Fe-Ni alloys by 1 hr potentiostatic passivation at 400 mV.

wt% of Ni in alloy	wt% of Ni in passive film	vol% of Ni-oxides in passive films*
5	5.5	3.4
10	7.9	6.9
20	16	14
30	33	22
50	49	40
70	67	61

* Specific density of Fe-oxides and Ni-oxide are assumed to be 5.0 and 7.5 respectively.

Fig. 11 Relation between film thickness and vol% of Ni oxides in passive films formed on Fe-Ni alloys.

において各酸化物の比重に対し気相酸化物のそれを仮定したりしたことが大きく結果に影響を及ぼすであろうことを考慮に入れば, Fe-Ni 合金の不働態皮膜生成量の Ni 含有率依存性を一つの考え方として以上のように説明を与えることは可能であると考ええる。

このことから不働態皮膜の化学組成および構造が決まると同時に皮膜内の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の活性が 2 次的に決められて行くものと考ええる。

4. 不働態皮膜量の Ni 含有率依存性と耐食性の臨界組成との関係

III. 3. での議論により Fe-Ni 合金の不働態皮膜の生成量がおよそ 30% Ni 付近で急激に減少する原因については皮膜成長過程から説明を試みたが, この現象は耐食性の臨界組成と一致し, 結果的には薄い皮膜ほど耐食性が良いことを示している。同様な現象は Fe-Cr 合金の場合にも 12% Cr 組成近傍で観測された⁽⁴⁾。不働態皮膜の電気化学的性質は III. 2. で扱ったように浸漬電位によって特徴づけられる部分が多いと考えられる。すなわち浸漬電位と不働態皮膜の陰極還元における電位変化の類似性から Fe-Ni 合金の不働態皮膜の性質は皮膜外側層中の過剰酸素を含む $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の量に関係すると考えられる。しかし単に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の量であるといっても浸漬電位を規制していると考えられる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解反応 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$) の平衡電位は, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の活量が 1 より小さければ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 量の少ないほど電位は卑でなくてはならず, 高 Ni 合金ほど貴な値を示す実験結果と矛盾する。このことから不働態皮膜中の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の活量とは, 同一試料では量に比例するであろうが, Ni 組成による活量の変化は量によるものでなく, 質によるすなわち, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層内の過剰酸素の分布ないし濃度の差によるものと推定される。

Fig. 12 は $E_a=400$ mV で 1 hr 酸化した種々の Ni 合金の不働態皮膜外側層の Fe 酸化物 ($Q_{\text{out}}^{\text{film}}$) 中の過剰酸素 (Q_R) の濃度 $Q_R/Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ を合金の Ni 含有率に対してプロットしたもので, 30 wt% Ni 前後でその値が変化していることがわかる。不働態化した Fe-Cr 合金では浸漬電位は (3) の関係が 10 wt% Cr 以上の合金で観測されることを述べたが, この時の $Q_R/Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ の値も Fig. 12 に同時に示した。ここでも 10 wt% Cr 近傍で急変し, 16 wt% Cr 以上ではほぼ一定値を示している。(1) の勾配の意味について議論したように, むしろ $Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ そのものでなく, 外側層 Fe 酸化物中の過剰酸素の分布が重要であると考えられ, この濃度が浸漬電位を規制しているものと推定している⁽¹⁸⁾。 $Q_R/Q_{\text{out}}^{\text{film}}$ の値が Fe-Ni 合金の方が Fe-Cr 合金より全体に小さいことと, 浸漬電位と $\log Q_{\text{out}}^{\text{Fe}}$ の関係 (式 (3)) の勾配が同様な傾向にあること (Fig. 10) から, Fe-Ni 合金の場合もほぼ統一的に外側層 Fe 酸化物中の過剰酸素の濃度の耐食性 (臨界組成) への対応を説明できると考える。過剰酸素の濃度と不働態皮膜量 (または厚さ) との直接的定量的な関連

性は認められないが、Fe-Cr 合金、Fe-Ni 合金とも各々の量は臨界組成で急変している。過剰酸素の多くは不動態皮膜の表面層として存在すると考えられるが⁽²⁴⁾、内部に分布している量に関しては皮膜成長と直接関係があると推定される。例えば、皮膜生成過程における各イオンの泳動速度の差異などによる欠陥ないし過剰酸素の導入と言った原因で両者が結びついているものと推定される。

Fig.12 Effect of Ni or Cr content on ratio Q_R/Q_{out}^{film} .

IV. 結 論

(1) 中性溶液における Fe-Ni 合金上での水素発生反応の Tafel 勾配は 110~161 mV/decade である。勾配の Ni 含有率依存性は前処理の酸化設定電位によって 2 種類に大別される。すなわち酸化電位が -600 mV 以下では Tafel 勾配は 161~150 mV/decade をとり、Ni 含有率に従って双曲線的に減少し、ほぼ 30 wt% Ni 付近で変化するように見える。酸化電位が -200 mV より貴な場合には 30 wt% Ni まで急激に減少し、それ以上では一定値を示し、しかも酸化電位が貴なほど Tafel 勾配の値は低下する現象の 2 種類である。両者の差は前処理酸化電位 -450 mV で生成する Ni_3O_4 が水素発生領域でも未還元状態で残留するためと結論される。

(2) 水素発生反応の交換電流密度 i_0 の Ni 含有率依存性も Tafel 勾配のそれと同様 2 種類に区分された。完全還元面 ($E_a \leq -600$ mV) では、 i_0 は対数的に減少し、この変化は通過係数の Ni 含有率依存性で説明でき、律速段も Volmer-Tafel 機構の Volmer 反応であると推定した。 Ni_3O_4 の存在する場合 ($E_a > -450$ mV) では、30 wt% Ni で極小を示す 2 次曲線的傾向を示す。これは Ni_3O_4 の被覆率は 1 より小さいために裸の面での i_0 の Ni 含有率依存性 (減少) と Ni_3O_4 の生成量の Ni 含有率依存性 (増加) の合成によるものと考えられる。よって 30 wt% Ni で現われる反応パラメータの変化は Ni_3O_4 皮膜の生成による効果の方が大きく、 d -電子状態変化による効果は小さいものと考えられる。結局 30 wt% Ni における Fe-Ni 合金の不動態皮膜の性質の変化に帰着するものと考えられる。

(3) 不動態化した Fe-Ni 合金の浸漬電位は、Fe-Cr 合金と同様 γ - Fe_2O_3 によって支配されると考える。しかし γ -

Fe_2O_3 の量的な変化で電位変化を説明できない。しかしながら γ - Fe_2O_3 中の過剰酸素の濃度をとると電位変化の傾向を説明でき、しかも 30 wt% Ni で急激に増大することがわかった。Fe-Cr 合金でも 12 wt% Cr でこの変化を観測でき、この濃度が直接あるいは γ - Fe_2O_3 の活量を決めていると考え、耐食性を支配するものと推定した。

(4) Fe-Ni 合金の不動態皮膜は Ni 含有率の増加に伴い双曲線的に減少し、30 wt% Ni 近傍で急激な変化が起っているように観測される。この変化は耐食性の臨界組成による変化と対応し、耐食性が良いほど皮膜が薄くなっていると結論される。この原因を一つの試みとして皮膜生成の立場から検討した結果、実験結果をほぼ説明できることがわかった。すなわち、不動態皮膜量は Ni 酸化物と Fe 酸化物の混合物皮膜に成長する場合の両金属イオンの伝導性の差によって決まり、高 Ni 合金ほど生成過程中にイオン欠陥ないし過剰酸素が導入されるものと推定した。

文 献

- (1) 奥山 優, 春山志郎, 長崎久弥: 金属学会誌, **37** (1973), 969.
- (2) G. Tammann and G. Siebel: Z. anorg. allg. Chem., **148** (1925), 297.
- (3) H. H. Uhlig, Editor: *The Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons Inc, New York (1948), 194.
- (4) 春山志郎, 奥山 優, 向 正夫: 電気化学, **36** (1968), 534.
- (5) M. Okuyama, S. Haruyama and K. Nagasaki: Extended Abstracts of the 5th I.C.M.C. (1972, Tokyo), 75.
- (6) M. Nagayama and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 781.
- (7) M. Okuyama and S. Haruyama: Corrosion Sci., **104** (1974), 1.
- (8) 奥山 優, 春山志郎, 長崎久弥: 電気化学, **37** (1969), 862.
- (9) A. C. Makrides: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 1158.
- (10) R. Parsons: Trans. Faraday Soc., **47** (1951), 1332.
- (11) K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, (1961), 476.
- (12) P. Ruetchi and P. Delahay: J. Chem. Phys., **23** (1955), 195.
- (13) H. H. Uhlig: Z. Elektrochem., **62** (1958), 700.
- (14) M. Oikawa: Bull. Chem. Soc. Japan, **28** (1955), 626.
- (15) J. P. Hoare and S. Schuldiner: J. Phys. Chem., **62** (1958), 229.
- (16) G. Armstrong and J. A. V. Butler: Trans. Faraday Soc., **29** (1933), 1261.
- (17) P. L. Bourgault and B. E. Conway: Can. J. Chem., **38** (1960), 1557.
- (18) M. Okuyama, T. Tsuru, S. Haruyama and K. Nagasaki: Denki Kagaku, **39** (1971), 8.
- (19) 森岡 進, 崎山和孝: 金属学会誌, **19** (1955), 31.
- (20) J. Bardeen: J. Appl. Phys., **11** (1940), 88.
- (21) 例えば, 佐藤教男: 金属学会会報, **12** (1973), 661.
- (22) 佐藤教男, 工藤清勝, 三木正義: 金属学会誌, **35** (1971), 1007.
- (23) N. Sato, K. Kudo and T. Noda: Electrochem. Acta, **16** (1971), 1909.
- (24) S. Haruyama and T. Tsuru: Corrosion Sci., **13** (1973), 275.