日本金属学会誌 第 45 巻 第 6 号 (1981) 581~587

リン酸塩溶液およびホウ酸塩溶液における鉄表面不働態皮膜

西村 六郎* 工藤 清勝* 佐藤 教男**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 6 (1981), pp. 581~587

Passive Films on Iron in Phosphate and Borate Solutions

Rokuro Nishimura*, Kiyokatsu Kudo* and Norio Sato**

The passive films formed on iron in neutral, alkaline phosphate and alkaline borate solutions were investigated by using electrochemical and ellipsometric techniques. Chemical analyses of iron ion dissolved from the film and ellipsometric measurements of δP - δA curve during galvanostatic cathodic film reduction have shown that the passive films formed in these solutions consist of a deposit layer next to the solution and a barrier layer in contact with the metal. The oxidation state of iron ion in the deposit layer is in the iron (III) state and is scarcely affected by pH and anions in the solution. The barrier layer composition, however, depends on pH and anion species. In borate solutions, the barrier layer composition changes from ferric oxide (pH 8.42) to magnetite-like oxide (pH 11.50) with increase of solution pH. On the other hand, its composition in phosphate solutions contains iron (II) ions giving rise to the mean oxidation valency, $Z_{Fe}=2.33$ in the pH range of 8.42 to 12.60. It has been found that depletion or enrichment of iron ions occurs at the deposit/barrier layers interface in borate solutions of pH 8.42 and 11.50 with the degree of depletion or enrichment being dependent on pH. No iron depletion or enrichment, however, is found in the passive films formed in phosphate solutions. The results are explained in terms of the ion permselective property of the passive films formed in phosphate and borate solutions.

(Received December 4, 1980)

I. 緒 言

著者らは、中性ホウ酸塩溶液中で生成する鉄の不働態皮膜が含水酸化物である沈殿層(溶液側)と電場をささえ、酸化物であるバリアー層(金属側)の二層構造をとり、それらの組成が酸化電位⁽¹⁾および酸化時間⁽²⁾に依存することを明らかにした。さらに、熱力学的には考えることができない鉄イオンの欠乏層あるいは濃縮層が沈殿層/バリアー層界面に存在することを見出した。これらの結果から、鉄の不働態皮膜は熱力学的に一義的に決定される組成および層構造をとるのではなく、環境および生成条件に応じた皮膜形態を示すものと推測される。

そこで、本研究では pH およびアニオン種による鉄表面不働態皮膜の形態への影響を明らかにすることを目的として、中性・アルカリ性リン酸塩溶液およびアルカリ性ホウ酸塩溶液中で生成した不働態皮膜の組成および層構造を電気化学的方法とエリプソメトリーで調べたので報告する。

II. 実験方法

試料は純度 99.9% 以上のカルボニル鉄で、実験に供する前に 873 K, 900 s (15 min) 間真空焼鈍後、電解研磨処理(氷酢酸:70% 過塩素酸=20:1)を施こした。溶液は 0.15 kmol/m³ NaHPO₄ 溶液と 0.15 kmol/m³ Na₃PO₄ 溶液を種々の割合で混合して pH 8.42~pH 12.60 に調製したリン酸塩溶液および 0.3 kmol/m³ ホウ酸溶液と 75 mol/m³ ホウ砂溶液で調製した pH 6.48 および pH 8.42 と、固形の NaOH を添加して調製した pH 11.50 のホウ酸塩溶液で、これらの溶液は実験前に精製窒素ガスで溶存酸素を除去した。

実験手順として、電解研磨試料を pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で前処理還元して裸の表面をえてから、所定の溶液で 3600 s (1 h) の定電位アノード酸化を行った。アノード酸化終了後、ただちに溶液を交換し、pH 6.48 のホウ酸塩溶液中で電流密度 60 mA/m² で定電流カソード還元を行い、鉄イオン溶出量および還元電位変化を測定した。上述

* 北海道大学工学部, 現在: 工業技術院中国工業技術試験所防錆技術研究室 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. Present address: Corrosion Engineering Division, Government Industrial Research Institute of Chugoku, Kure)

** 北海道大学工学部理学第二講座 (Electrochemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

の操作はすべて窒素雰囲気で行い、実験温度は 293.1 ± 0.1 K である。電位測定には飽和甘コウ電極を用いたが、本文中の電位は標準水素電極照合 (SHE) に換算してある。

エリプソメーターは Rudolph 製 Type 43702-200 E で、光源は波長 546.1 nm の緑色光で、入射角は 1.300 rad (74.485°) である。定常状態における偏光子 (P) と検光子 (A) の方位角の読みは手動で求め、遷移状態での P と A の方位角の読みは光強度法⁽³⁾より求めた。

III. 結 果

1. 皮膜内鉄イオン分析

種々の pH (pH 8.42~pH 12.60) のリン酸塩溶液および pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で生成する不動態皮膜の組成および層構造を調べるために、還元電流量に対する鉄イオン溶出量を pH 6.48 のホウ酸塩溶液中で定電流カソード還元により求めた。この溶液は 100% の電流効率で皮膜を還元溶出させる⁽⁴⁾。

Fig.1 は pH 8.42 のリン酸塩溶液中で 0.245, 0.845 および 1.245 V (酸素発生電位) で生成した皮膜の鉄イオン溶出曲線である。一点鎖線は Fe_3O_4 ($Z_{\text{Fe}}=2.67$) および Fe_2O_3 ($Z_{\text{Fe}}=3.00$) の皮膜が 100% の電流効率で完全に鉄イオン Fe^{2+} として溶出するときの理論線である。矢印は皮膜が完全に消失し、下地の鉄が溶出しはじめる点を示している。えられた鉄イオン溶出曲線は 2 つの異なる傾きをもつ直線からなり、皮膜が二層構造をとることがわかる。ここで、溶液側の皮膜を沈殿層 (DL), 金属側の皮膜をバリアー層 (BL) と呼ぶことにする。図から明らかなように、酸化電位に関係なく沈殿層はほとんど 3 価の鉄イオンからなり、バリアー層はかなりの割合で 2 価の鉄イオンを含むこ

Fig.1 Change in amount of iron ion dissolved from passive films during cathodic film reduction. The films were formed on iron at 0.245, 0.845 and 1.245 V for 1 h in phosphate solution of pH 8.42 and reduced galvanostatically at 60 mA/m² in borate solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for Fe_2O_3 ($Z_{\text{Fe}}=3.00$) and Fe_3O_4 ($Z_{\text{Fe}}=2.67$). Arrow marks the complete reduction of the film.

とがわかる。また、皮膜が消失した後の下地鉄の溶出および沈殿層/バリアー層界面での鉄イオンの濃縮および欠乏は認められず、さらに、還元初期の鉄イオン溶出のおくれは 1.245 V の酸素発生電位で生成した皮膜にのみ生じている。これらの結果は pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で生成した皮膜の結果と大きく相違している。pH 10.00 リン酸塩溶液中で生成した皮膜の鉄イオン溶出曲線は pH 8.42 のリン酸塩溶液中で生成した皮膜の結果と同様である。

Fig.2 は pH 11.50 のリン酸塩溶液中で 0.645 V で生成した皮膜の鉄イオン溶出曲線である。えられた結果は還元初期の鉄イオン溶出のおくれが不動態領域で生成した皮膜でもみられる以外は、pH 8.42 のリン酸塩溶液中で生成した皮膜の結果と同じである。pH 12.60 のリン酸塩溶液中で 0.595 V で生成した皮膜の鉄イオン溶出曲線は pH 11.50 の皮膜の場合と同様である。

Fig.2 Change in amount of iron ion dissolved from passive films during cathodic film reduction. The film was formed on iron at 0.645 V for 1 h in phosphate solution of pH 11.50 and reduced galvanostatically at 60 mA/m² in borate solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for Fe_2O_3 ($Z_{\text{Fe}}=3.00$) and Fe_3O_4 ($Z_{\text{Fe}}=2.67$). Arrow marks the complete reduction of the film.

次に、pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で -0.155, 0.645 および 1.045 V (酸素発生電位) で生成した皮膜の鉄イオン溶出曲線を Fig.3 に示す。図から明らかなように、皮膜が二層構造をとることがわかる。低電位 (-0.155 V) で生成した皮膜は両層に 2 価の鉄イオンを含むことがわかる。酸化電位が高くなると、沈殿層は 3 価の鉄イオンからなるが、バリアー層は酸化電位に関係なく 2 価の鉄イオンを含む。沈殿層/バリアー層界面では低電位側で鉄イオンの濃縮が、高電位側では鉄イオンの欠乏が認められる。また、還元初期の鉄イオン溶出のおくれは、酸素発生電位で生成した皮膜に認められる。pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で生成した皮膜⁽¹⁾と比較すると、バリアー層の組成および還元初期の鉄イオン溶出のおくれの挙動に大きな相違がある。

さらに、皮膜消失後の下地鉄からの鉄イオン溶出挙動を

Fig. 3 Change in amount of iron ion dissolved from passive films during cathodic film reduction. The films were formed on iron at -0.155 , 0.645 and 1.045 V for 1 h in borate solution of pH 11.50 and reduced galvanostatically at 60 mA/m^2 in borate solution of pH 6.48. Broken lines indicate the theoretical cathodic dissolution for Fe_2O_3 ($Z_{\text{Fe}} = 3.00$) and Fe_3O_4 ($Z_{\text{Fe}} = 2.67$). Arrow marks the complete reduction of the film.

みると、ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜では皮膜消失後の鉄イオン溶出がみられるが、リン酸塩溶液中で生成した皮膜の場合には皮膜消失後の鉄イオンの溶出が全く認められない。

2. エリプソメトリー

Fig. 4 は pH 8.42 (0.845 V) および pH 11.50 (0.645 V) のリン酸塩溶液中で生成した皮膜のカソード還元過程における δP - δA 軌跡である。ここで、 P_0 と A_0 は裸の鉄表面 (光学定数 3.01 – $3.47 i$) を基準とした偏光子と検光子の方位角の読みである。図から明らかなように、 δP - δA 軌跡は 2 つの異なる傾きをもつ直線からなり、鉄イオン溶出曲線の結果と対応関係がある。すなわち、皮膜が二層構造で

Fig. 4 Change in ellipsometric parameters, P and A , measured by the intensity-following method during cathodic reduction of passive films on iron in borate solution of pH 6.48. The films were formed at 0.845 V in phosphate solution of pH 8.42 and at 0.645 V in phosphate solution of pH 11.50.

とすることがこの結果からも明らかとなる。また、両溶液中で生成した皮膜は、 δP - δA 軌跡の傾きがわずかに異なり、皮膜の質的相違が推定される。

Fig. 5 は pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で生成した皮膜の δP - δA 軌跡である。 δP - δA 軌跡はバリアー層の皮膜では直線であるが、沈殿層の場合は曲線になっている。これは pH 8.42 のホウ酸塩溶液における低電位 (前報⁽⁵⁾で示した Passive I の領域) で生成した皮膜の δP - δA 軌跡と同じである。また、バリアー層の δP - δA 軌跡は酸化電位に関係なく一致している。

Fig. 5 Change in ellipsometric parameters, P and A , measured by the intensity-following method during cathodic reduction of passive films on iron in borate solution of pH 6.48. The films were formed at 0.045 and 0.845 V in borate solution of pH 11.50.

IV. 考 察

1. 皮膜組成と層構造

III.1 節で示した種々の鉄イオン溶出曲線から、沈殿層およびバリアー層の鉄イオン価数を求めることができる。沈殿層の鉄イオン価数はアニオン種および pH に関係なく $Z_{\text{Fe}} \approx 3.00$ の値をとり、3 価の鉄イオンからなることがわかった。しかし、ホウ酸塩溶液の皮膜では、低電位側の沈殿層に 2 価の鉄イオンが認められる。次に、バリアー層の鉄イオン価数を pH に対して示したのが Fig. 6 である。ここで、Fig. 6 のバリアー層の鉄イオン価数は試験溶液の水素電極に照合した電位 $E_{\text{HES}} = 1.343 \text{ V}$ で生成した皮膜についてえられたものである。図から明らかなように、ホウ酸塩溶液で生成したバリアー層組成は pH の増加とともに 2 価の鉄イオンを含むようになる。しかし、リン酸塩溶液で生成したバリアー層組成は pH に関係なくほぼ一定となるが、その組成はホウ酸塩溶液でのバリアー層組成と比較して非常に小さく、2 価の酸化物に近い組成となっている。

また、沈殿層/バリアー層界面において、ホウ酸塩溶液の皮膜では pH に関係なく鉄イオンの濃縮 (低電位側) および欠乏 (高電位側) が認められる⁽¹⁾。しかし、リン酸塩溶液

Fig.6 Iron valency in the barrier layer as a function of pH. The film was formed on iron by potentiostatic oxidation for 1h in phosphate and borate solutions of various pH at $E_{\text{Hess}}=1.343$ V.

の皮膜の場合には pH および酸化電位に関係なく、鉄イオンの濃縮あるいは欠乏が認められない。還元初期の鉄イオン溶出のおくれは中性ホウ酸塩溶液では不働態電位域および酸素発生電位域で生成した皮膜について、またアルカリ性ホウ酸塩溶液では酸素発生電位域で生成した皮膜について認められる。一方、中性リン酸塩溶液では酸素発生電位域生成皮膜について、またアルカリ性リン酸塩溶液については不働態電位域および酸素発生電位域生成皮膜について認められる。すなわち、還元初期の鉄イオン溶出のおくれの pH 依存はアニオン種により逆になっている。

以上のことから、鉄の不働態皮膜はアニオン種および pH に応じた皮膜形態をとることが明らかである。これらについて、後節でより詳細に考察する。

2. 光学定数と皮膜厚さ

種々の条件でえられた δP - δA 軌跡から、沈殿層およびバリアー層の光学定数を求めることができる。Table 1 は $E_{\text{Hess}}=1.343$ V での生成皮膜の沈殿層およびバリアー層の光学定数を pH とアニオン種に対して示したものである。リン酸塩溶液中で生成した皮膜において、沈殿層およびバリアー層の光学定数が pH 11.00 を境にして多少異なる。これは両層の組成が pH に関係なく同じであることから、皮膜の質的な相違によると推測される。そこで、

Table 1 Optical constants of the barrier and the deposit layers. The films was formed on iron by potentiostatic oxidation for 1h in phosphate and borate solutions of various pH at $E_{\text{Hess}}=1.343$ V.

Solution	Deposit layer	Barrier layer
Phosphate pH 8.42, pH 10.00 pH 11.00, pH 12.60	2.20-0.14i 2.20-0.02i	2.50-0.35i 2.50-0.42i
Borate pH 8.42 ⁽⁵⁾ pH 11.50	2.20-0.10i —	2.50-0.30i 2.50-0.45i

Pourbaix ダイアグラムにならない、 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{PO}_4$ 系の電位-pH ダイアグラムを Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_3O_4 , FePO_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 系について作製した⁽⁶⁾。

その結果、酸性側ではリン酸鉄 $\{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, \text{FePO}_4\}$ が、中性付近ではリン酸鉄および酸化物(あるいは水酸化物)の両方が生成する可能性があり、さらに、アルカリ側ではリン酸鉄の生成は起こりえず、酸化物あるいは水酸化物のみが生成することが予想される。さらに、オージェ電子分光法によるリンのオージェ電子ピーク強度から、pH 11.00 以下で生成した沈殿層とバリアー層にリンが含まれ⁽⁷⁾、pH 11.00 以上では沈殿層にのみリンが含まれ、その量は pH 11.00 以下での沈殿層内のリン含有量より小さいことがわかった。以上のことから、光学定数の相違はリン酸鉄の有無によるものと考えられる。

一方、ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜では、バリアー層の光学定数が pH によって大きく相違する。これは前節の皮膜組成から明らかのように、2価の鉄イオンの有無によるものである。すなわち、バリアー層内に2価の鉄イオンが存在すると、バリアー層の電子伝導性が増加し、その結果、消衰率 k が大きくなると考えられる。同様なことが、pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で 0.845 V で種々の酸化時間でえられたバリアー層の組成と光学定数との関係にもみられる⁽²⁾。pH 11.50 の沈殿層の光学定数は δP - δA 軌跡が曲線となるため、求めることができない。pH 8.42 の低電位側(Passive I 領域)⁽⁵⁾で生成した皮膜において、沈殿層の δP - δA 軌跡も同様に曲線になるが、酸化時間の増加につれて δP - δA 軌跡は直線になり沈殿層の光学定数が求められるようになり、さらに、バリアー層の水の含有量が酸化時間とともに減少する⁽²⁾。このことから考えて、 δP - δA 軌跡が曲線になるのは沈殿層の水の含有量が大きいことによるものと推測される。

以上のえられた光学定数から、沈殿層およびバリアー層の厚さ($E_{\text{Hess}}=1.343$ V)を求め、それらを pH に対して示したのが Fig.7 である。ここで、pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で生成した沈殿層の光学定数は近似的に pH 8.42 のホウ酸塩溶液中での高電位側(Passive II 領域)⁽⁵⁾での沈殿層の光学定数 2.20-0.10i を用いて計算した。図から明らかのように、沈殿層およびバリアー層の厚さは pH およびアニオン種によらずほぼ一定になっている。沈殿層は分極初期にアノード溶出した鉄イオンより生成することから⁽²⁾、分極前に鉄イオンが溶液中に存在したり、あるいは分極初期のアノード溶出する鉄イオン量が大きく異なると、その厚さは大きく影響される。それゆえ、本研究では分極前の溶液に鉄イオンが存在しないようにするとともに、分極後の不働態化時間(アノード溶出する鉄イオン量に影響する)⁽⁸⁾を1~2秒に制御したことにより、沈殿層の厚さがほぼ一定になったものと考えられる。また、pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で生成した沈殿層の厚さが若干相

Fig.7 Thickness estimated by ellipsometry of the barrier and the deposit layers as a function of pH. The film was formed on iron by potentiostatic oxidation for 1h in phosphate and borate solutions of various pH $E_{\text{HESS}}=1.343$ V.

違ふのは、上述で示したように、その光学定数が δP - δA 軌跡から求めることができず、pH 8.42 のホウ酸塩溶液で生成した沈殿層の光学定数を用いて近似的に求めたことによるものと思われる。一方、バリアー層の厚さは皮膜生成過電位が一定ならば環境条件によらず一定の厚さになると考えられる。

3. 皮膜のイオン選択性

以上みてきたように、アニオン種および pH により皮膜組成(特にバリアー層)が大きく相違する。この節ではこの理由を皮膜のイオン選択性の観点から検討する。

種々の金属イオン沈殿物膜 (precipitate film) はイオン選択性を示し、吸着イオン種により、そのイオン選択性は変化することが知られている⁽⁹⁾。そこで、アニオン選択性を有する 3 価の鉄の沈殿物膜を作製し、それにリン酸イオンおよびホウ酸イオンを吸着させたときのイオン選択性を膜電位測定によって調べた。膜電位の測定法については文献⁽⁹⁾を参照されたい。沈殿物膜へのアニオンの吸着には pH 8.42 のホウ酸塩溶液およびリン酸塩溶液を用いた。Fig.8 にアニオンを吸着した鉄の沈殿物膜の中性塩化ナトリウム水溶液中における膜電位 ($\Delta\phi$) と $\log(C_{\text{II}}/C_{\text{I}})$ との関係を示した。ここで、 $C_{\text{II}}/C_{\text{I}}$ は膜両側の NaCl 濃度比である。図から明らかなように、ホウ酸イオンを吸着した沈殿物膜は負の傾きをもち、アニオン選択性を示すが、リン酸イオンを吸着した沈殿物膜は正の傾きを取り、カチオン選択性であることがわかる。このことから、ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜はアニオン選択性を、リン酸塩溶液中で生成した皮膜はカチオン選択性を示すと推測される。

以上の沈殿水酸化鉄膜のイオン選択性の相違から、ホウ酸塩溶液およびリン酸塩溶液中で生成した皮膜組成について、次のように定性的に考えることができる。ホウ酸塩溶液中で生成した皮膜では皮膜内を OH^- イオンが主に拡散

Fig.8 Membrane potentials arising across a Fe (III) hydroxide membrane separating two NaCl solutions at concentrations $C_{\text{II}}=10$ mol/m³ and $C_{\text{I}}=0.1\sim100$ mol/m³. The membrane used was precipitated on a cellulose sheet by using NaOH as basic solution.

あるいは泳動し、 OH^- イオンの供給が充分であるためにバリアー層内に 2 価の鉄イオンが認められず⁽²⁾、3 価の鉄イオンのみが存在すると推測される。しかしながら、pH が高くなると、バリアー層内に 2 価の鉄イオンが含まれるようになる。これは、3 価の沈殿物膜は等選択性点 (point of iso-selectivity, pH_{pis}) である pH 10.3 を境にしてアニオン選択性からカチオン選択性に変化することから⁽⁹⁾、pH 11.50 のホウ酸塩溶液中で生成した皮膜はアニオン選択性の度合いが弱まると考えられる。このために、 OH^- イオンの供給が不十分になり、バリアー層内に 2 価の鉄イオンが存在するようになると考えられる。

一方、中性リン酸塩溶液中で生成した皮膜の場合には、カチオン選択性を示すと考えられることから、 Fe^{2+} イオンが主に拡散あるいは泳動すると思われる。しかし、 Fe^{2+} イオンのような多価の陽イオンは沈殿物膜を拡散することは困難であるとされる⁽⁹⁾ ことから、高電場下にあるバリアー層内での移動のみが可能であると考えられる。従って、 OH^- イオンの供給があまりないために、バリアー層に 2 価の鉄イオンが過剰に存在するようになり、バリアー層の組成が 2 価の酸化物の組成に近いものとなると考えられる。また、pH に対してバリアー層の組成が一定なのは、リン酸イオンを含む沈殿物膜の等選択性点が pH 8.42~12.60 の範囲にないことを暗示し、イオン選択性の変化がないことによると推定される。しかしながら、IV.2 節で示したように、pH 11.00 以上で生成した皮膜内のリン酸イオン量が pH 11.00 以下で生成した皮膜内のリン酸イオン

量に比べて減少していることから、pH 11.00 以上で生成した皮膜のイオン選択性は、pH 11.00 で生成した皮膜のカチオン選択性と比べてカチオン選択性の度合いが弱まり、アニオン選択性により近いものになると考えられる。

4. 鉄イオン溶出のおくれと沈殿層 / バリヤー層界面

還元初期の鉄イオン溶出のおくれは先に溶液 / 沈殿層界面で次式の反応で生成する $\text{OH}^\cdot$ ラディカルあるいは O^- の吸着によるものと考えた⁽²⁾。

or

以下に、上式の反応の pH およびアニオン種の依存性について考えてみよう。

沈殿層は含水酸化物であることから、その表面は次の二つの型のどちらかをとると考えられる⁽¹⁰⁾。ここで、アニオン X は 1 価の場合を示したが、多価の場合にも適用できる。

リン酸イオンおよびホウ酸イオンのようなオキシアニオンはアニオン重合型を、ハロゲンイオンはアニオン置換型をとると考えられている⁽¹⁰⁾。沈殿層表面がリン酸イオンおよびホウ酸イオンで完全にアニオン重合型になっていると、 OH^- イオンは沈殿層表面に近づき難くなり、 OH^- イオンの皮膜内への拡散あるいは泳動が困難となると推測される。このような状態では、還元初期の鉄イオンの溶出のおくれは認められないと考えられる。そこで、次に、これらアニオンの水との親和力を考えてみると、ホウ酸イオンは水と配位しやすく、さらにホウ酸イオン同士重合しやすい傾向にある⁽¹¹⁾。リン酸イオンは中性溶液では HPO_4^{2-} の形で、アルカリ性溶液では PO_4^{3-} で主に存在し、 HPO_4^{2-} は水との親和力は小さく、 PO_4^{3-} は HPO_4^{2-} より水との親和力が大きいことが知られている⁽¹²⁾。

以上のことから、中性ホウ酸塩溶液の場合には、沈殿層表面は $-\text{Fe} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ の割合がかなり大きくなっていると思われる。また、 $\text{OH}^\cdot$ ラディカルあるいは O^- の生成反応が容易に起こると考えられる。しかし、pH 11.50 のホウ酸塩溶液の皮膜では前節の考察からわかるように、カチオン選択性の度合いが強まり沈殿層表面への OH^- イオンの接近が pH 8.42 の場合と比較して困難となると考えられる。その結果、不動態電位領域での皮膜に還元初期の鉄イオン溶出のおくれが認められない。酸素発生領域での皮膜では、酸素発生過程で生成する $\text{OH}^\cdot$ ラディカル⁽¹³⁾ あるいは O^- によ

り鉄イオンの溶出のおくれが生ずるものと考えられる。リン酸塩溶液で生成した皮膜に関して、中性では沈殿層表面は $-\text{Fe} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{PO}_4\text{H}^{2-} \end{array}$ が大部分を占め、 $\text{OH}^\cdot$ ラディカルあるいは O^- の生成反応が抑制されるために、不動態領域での皮膜には鉄イオン溶出のおくれが認められない。酸素発生領域での皮膜では pH 11.50 のホウ酸塩溶液の場合と同様に考えることができるため、鉄イオン溶出のおくれが生じるようになる。アルカリ性になると、 PO_4^{3-} が水との親和力を強くもつようになるために、沈殿層表面は $-\text{Fe} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ の割合が増加すると考えられる。従って不動態電位領域の皮膜から、鉄イオン溶出のおくれが認められるようになる。

次に、沈殿層 / バリヤー層界面について考えてみよう。ホウ酸塩溶液で生成した皮膜では沈殿層内を拡散(あるいは泳動)してきた OH^- イオンが沈殿層 / バリヤー層界面で次式の反応により O^{2-} を生成すると考えられる⁽²⁾。

この O^{2-} と Fe^{2+} が化学量論的に反応すると沈殿層 / バリヤー層界面には何も生じない。しかし、 O^{2-} の生成速度が Fe^{2+} の生成速度よりも大きく、 O^{2-} のバリヤー層内への移動が遅いと沈殿層 / バリヤー層界面に O^{2-} の濃縮層(あるいは鉄イオンの欠乏層)が生ずるようになる[†] と考えられる。 O^{2-} の生成速度は皮膜のイオン選択性あるいは沈殿層表面の状態に依存するため、pH 11.50 のホウ酸塩溶液の皮膜の O^{2-} の濃縮量は pH 8.42 の皮膜に比べて小さくなる。鉄イオンの濃縮層は分極初期に溶液へ溶出した Fe^{2+} イオンが濃縮したもので、 OH^- イオンの供給が Fe^{2+} の供給より小さいために生じると考えられる。これは酸化時間の増加とともに減少し、沈殿層の成長に寄与している⁽²⁾。

一方、リン酸塩溶液の皮膜については、沈殿層内の OH^- イオンの拡散が遅いかあるいは OH^- イオンの沈殿層内への侵入量が小さいために、 Fe^{2+} の生成速度が O^{2-} の生成速度よりも大きくなり沈殿層 / バリヤー層界面には何も生じない。

カソード還元最終段階での下地の鉄の溶出は、ホウ酸塩溶液で生成した皮膜を還元した際にみられるが、リン酸塩溶液で生成した皮膜を還元したときにはみられない。カソード還元時の条件が全く同一であることから考えて、これは皮膜内に存在しているリン酸イオンが裸の鉄表面に吸着し、下地の鉄の溶出を抑制するものと思われる⁽⁷⁾。

V. 結 言

中性・アルカリ性リン酸塩溶液およびアルカリ性ホウ酸

† O^{2-} の濃縮あるいは鉄イオンの欠乏により、次式の反応が起こり、電子を消費するものと考えられる。
 $\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\square_{\text{va}}''} 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
 ここで、 $\square_{\text{va}}''$: 鉄イオンの空孔
 h^+ : ホール(正孔)

塩溶液中で生成した鉄表面不働態皮膜の組成、層構造および厚さを電気化学的方法とエリブソメトリーを用いて調べた結果、次のことがわかった。

(1) 鉄イオン溶出曲線と $\delta P-\delta A$ 軌跡から、鉄の表面不働態皮膜は中性およびアルカリ性溶液中ではアニオン種および pH に関係なく、沈殿層(溶液側)とバリアー層(金属側)の二層構造をとる。

(2) 沈殿層の組成はアニオン種および pH に関係なくほぼ 3 価の鉄イオンからなっているが、バリアー層の組成はそれらに大きく依存し、中性・アルカリ性リン酸塩溶液でのバリアー層は 2 価の酸化物に近い組成 ($Z_{Fe} \approx 2.33$) をとり、アルカリ性ホウ酸塩溶液でのバリアー層では酸化電位に関係なく 2 価の鉄イオンを含むようになり、中性ホウ酸塩溶液でのバリアー層が 3 価の鉄イオンのみからなるものと相違する。

(3) バリアー層の皮膜厚さはアニオン種および pH に関係なく、一定過電位のもとでは同じ厚さになる。

(4) 還元初期の鉄イオン溶出のおくれは、中性ホウ酸塩溶液では不働態電位域および酸素発生域生成皮膜で生じ、アルカリ性ホウ酸塩溶液では酸素発生域生成皮膜のみに生じる。しかし、リン酸塩溶液では、還元初期の鉄イオン溶出のおくれは中性では酸素発生電位域生成皮膜だけに生じ、アルカリ性では不働態電位域および酸素発生電位域生成皮膜で認められる。

(5) 中性・アルカリ性リン酸塩溶液で生成した皮膜において、沈殿層/バリアー層界面には鉄イオンの欠乏あるいは濃縮が全く認められないが、中性・アルカリ性ホウ酸塩

溶液では、低電位側で鉄イオンの濃縮が、高電位側で鉄イオンの欠乏が認められる。

(6) 沈殿水酸化鉄膜の膜電位測定から、中性リン酸塩溶液で生成した皮膜はカチオン選択性を、中性ホウ酸塩溶液中での皮膜はアニオン選択性を示す。pH が高くなると、アルカリ性ホウ酸塩溶液で生成した皮膜はカチオン選択性に変化するあるいはアニオン選択性の度合いが弱まると推測される。アルカリ性リン酸塩溶液中での皮膜は逆にカチオン選択性の度合いが弱まると考えられる。このような皮膜のイオン選択性の相違および沈殿層表面の状態から、上述の結果が定性的に説明される。

文 献

- (1) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **40**(1976), 118.
- (2) 西村六郎, 佐藤教男: 防食技術, **24**(1978), 457.
- (3) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男: 防食技術, **25**(1976), 83.
- (4) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男: 電気化学, **44**(1976), 198, 518.
- (5) N.Sato, K.Kudo and R.Nishimura: J.Electrochem. Soc., **123**(1976), 1419.
- (6) 西村六郎: 博士論文, 北海道大学(1977).
- (7) 西村六郎, 佐藤教男: 防食技術, **26**(1977), 305.
- (8) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男: 防食技術, **20**(1971), 525.
- (9) 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, **28**(1979), 450.
- (10) 佐藤教男: 防食技術, **21**(1972), 107.
- (11) N.Ingri, G.Lagerström, M.Frydman and L.G.Sillen: Acta. Chem. Scand, **11**(1957), 1034.
- (12) 佐治 考: 金属表面技術, **28**(1977), 2.
- (13) J.P.Hoare: *The Electrochemistry of Oxygen*, John Wiley, New York, (1968), 86.