Ti-Ni 形状記憶合金の表面皮膜のエリプソメトリーによる解析*

高橋卓也** 松田史朗*** 杉本克久****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 4 (1989), pp. 415-421

Ellipsometric Analysis of Surface Films Formed on Ti-Ni Shape Memory Alloy*

Takuya Takahashi**, Shiro Matsuda*** and Katsuhisa Sugimoto****

In order to investigate the relationship between corrosion resistance and the nature of surface films on a Ti-Ni shape memory alloy in aqueous solutions, ellipsometric measurements have been performed *in-situ* on the alloy under anodic polarization in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $3.0 \text{ mass}\% \text{ NaCl}$ at 293 and 363 K. The chemical composition of these films was also analyzed by ESCA.

From the ellipsometric measurements, it was found that both the refractive index and the extinction coefficient of optical constant for the films formed in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 363 K were smaller than those formed at 293 K, whereas the films formed at 363 K were considerably thicker than those formed at 293 K. In the case of $3.0 \text{ mass}\% \text{ NaCl}$, both the refractive index and the extinction coefficient of optical constant for the films formed at 363 K were also smaller than those formed at 293 K. The thickness of films was also larger at 363 K. After pitting corrosion occurred in the solution, the optical constant became smaller and the thickness increased abruptly.

The cationic fraction of Ni^{2+} of the films formed at 363 K in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ was larger than that of films formed at 293 K at any potentials examined. The changes in the optical constant and the protective nature of the films with temperature were closely related to that in the cationic fraction of Ni^{2+} of the films.

(Received November 24, 1988)

Keywords: titanium-nickel shape memory alloy, corrosion, surface film, ellipsometry, optical constant, film thickness

I. 緒 言

Ti-Ni 系形状記憶合金(Ti-Ni SM 合金)は、強度、変形の安定性および繰り返し寿命などの機械的性質が Cu 系形状記憶合金などの他の系統の合金に比べて優れており、そのため、工業は元より医学、歯学などの分野においても広く実用化のための研究が進められつつある。このような応用面の拡大に伴い、この合金の安定な使用を保証する上でこの合金の耐食性に関する情報も次第に重要になって来ている。例えば、整形外科の分野では金属インプラント材として Ti-Ni SM 合金の生体内への移植が盛んに研究されており、生体適合性と共に細胞毒性の強い金属イオン、特に Ni^{2+} イオンの溶出が検討されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また、工業分野においては、Ti-Ni SM 合金製パイプ継手が航空機や高級船艦内の配管のみならず海底油田の送油管の補修用にも

使用され始めており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、近い将来海水に対する耐食性の保証が問題になる可能性がある。

しかしながら、Ti-Ni SM 合金の腐食に関する研究は、現在のところ極めて少なく、僅かに増子ら⁽⁶⁾の研究が見られるだけである。増子らは、 H_2SO_4 および生理食塩水中における Ti-Ni SM 合金の CDC 図を作成して、腐食挙動について検討しており、 H_2SO_4 中では、この合金は純 Ti よりも活性化しにくいが一たび活性化すると溶解速度は純 Ti よりも著しく大きいこと、および、この合金は生理的食塩水中において局部腐食感受性があること、などを報告している。このような腐食挙動の原因を明らかにするためには、この合金の耐食性を支配している表面皮膜の性状について知る必要があると考えられる。

本論文においては、このような見地から、 H_2SO_4 および NaCl 水溶液中において Ti-Ni SM 合金表面に定電位の生成する皮膜の厚さと光学定数を、形状記憶効果による

* 1986年4月日本金属学会東京大会に発表

** 東北大学工学部学生、現在：(株)日立製作所日立研究所(Under Graduate Student, Tohoku University, Sendai. Present address: Hitachi Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi)

*** 東北大学工学部金属工学科、現在：住友金属鉱山(株)中央研究所(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Central Research Laboratories, Sumitomo Mining Co. Ltd., Ichikawa)

**** 東北大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

変形前の温度である 293 K (20°C) および変形後の温度である 363 K (90°C) においてエリプソメトリーによって *in-situ* (その場) 解析した。また、皮膜の厚さや光学定数の変化と皮膜の組成との関係を検討するために、ESCA による皮膜の分析も行った。

II. 実験方法

1. 試料

試料としては、Ni 含有量 50.55 at% (55.61 mass%) の組成を持つ Ti-Ni SM 合金板を用いた。この合金の素地面の光学定数を求めるために行ったトライボエリプソメトリー⁽⁷⁾⁽⁸⁾用の試料として厚さ 1.8 mm の板材から直径 19 mm の円形試片を、また、表面皮膜の性状を調べるための電気化学的エリプソメトリー用の試料として 15 mm × 25 mm の長方形の試片を、それぞれ切出して用いた。また、ESCA による表面分析用の試料として厚さ 0.9 mm の板材から 6 mm × 15 mm の長方形の試片を切出して用いた。すべての試片には、真空中 ($< 1.33 \times 10^{-2}$ Pa (10^{-4} Torr)) で 1173 K (900°C), 3.6 ks (1 h) 加熱の熱処理を施した。また、すべての試片表面はダイヤモンドペースト研磨によって鏡面に仕上げた。

2. トライボエリプソメトリー

Ti-Ni SM 合金素地面の光学定数は、トライボエリプソメトリー⁽⁷⁾⁽⁸⁾によって求めた。すなわち、十分に脱気したメタノール中において試料表面を機械的に研磨して表面皮膜を擦り取り、露出した素地面のエリプソメータ値 (相対的位相差: Δ , 振幅減衰比の $\tan^{-1}$: Ψ) を直ちに測定した。

3. エリプソメトリー

使用したエリプソメータは、溝尻光学工業所製 DV-36M 型 (特注) である。測定には、キセノンランプからの白色光をモノクロメータに通して得た波長 546.1 nm の単色光を用いた。入射角は 60.00 deg とし、試料表面のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の測定は、通常の消光法で行った。

実測のエリプソメータ値から表面皮膜の厚さと光学定数を求めるためには、厳密な Drude 方程式を解いて求めた理論的 Δ - Ψ 曲線上に実測値を記入して、実測値の変化と最も良く合う理論曲線から膜厚と光学定数を決定する方法を用いた。

4. 電気化学的測定

電解槽には、光学的測定用の 2 個の窓を有するバイレックスガラス製のものを使用した。光学窓は、入射角が 60.00 deg になるように設置した。窓材としては、光学ガラス (BK-7) 製オプティカルパラレルを用いた。電解液としては、293 K (20°C) および 363 K (90°C) の 0.5 kmol·m⁻³

H₂SO₄ と 3.0 mass% NaCl 溶液を使用した。いずれの溶液も、使用する前に 7.2 ks (2 h) 以上 N₂ ガスを通じて脱気した。溶液の温度は、電解槽へ巻きつけたリボンヒーターへの入力を調整することによって制御した。試料はポテンシヨースタットを用いて定電位的に分極した。照合電極には、293 K (20°C) における SCE を用いた。本文中の電位は、すべて 293 K の SCE 基準で示す。

5. 表面粗さの測定

363 K の 0.5 kmol·m⁻³ H₂SO₄ 中においてアノード分極されている試料は、溶解により表面粗さが増加する。したがって、エリプソメータ値におよぼす表面粗さの影響を調べるために、触針式粗さ計 (東京精密製、サーフコム 5A 型) による表面粗さの測定を行った。測定にあたっては、縦倍率 5000~50000 倍、横倍率は 100 倍とした。表面粗さは、粗さ計で測定した断面曲線の高さ ($R_{\max}$, 単位 nm) で評価した。

表面粗さによるエリプソメータ値の誤差を補正するための基準試料として、Ti-Ni SM 合金をダイヤモンドペーストで鏡面研磨したのち、混酸 (10 mass% HF + 5 mass% HNO₃) によってエッチングすることにより $R_{\max}$ を 20~160 nm の間で数段階に変化させた試料を作製した。そして、これらの試料の空気中におけるエリプソメータ値 (Δ , Ψ) と $R_{\max}$ との関係を求め、この関係を利用して分極試験中の試料の表面粗さがエリプソメータ値に及ぼす影響を補正した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

6. ESCA 分析

ESCA 装置としては AEI 製 200 型を用いた。イオン化源は、AlK $\alpha_{1,2}$ であった。Ti および Ni は 2p_{3/2} 電子、O は 1s 電子の各スペクトルを測定した。各電子の結合エネルギーは、バックグラウンドの Cls 電子のスペクトルピークを 285.0 eV として補正した。試料室の真空度は 1.33 × 10⁻⁵ Pa、温度は常温であった。

III. 実験結果および考察

1. Ti-Ni SM 合金素地面の光学定数

トライボエリプソメトリー装置⁽⁷⁾⁽⁸⁾を用いて、脱水および脱気したメタノール中で空气中酸化皮膜を有する Ti-Ni SM 合金試片の表面を研磨しながらエリプソメータ値 (Δ , Ψ) を測定した。研磨により Δ は増加、 Ψ は減少する方向に変化したが、研磨開始後 180~240 s でいずれの値もほぼ一定値に達した。したがって、180~240 s の研磨によって Ti-Ni SM 合金の皮膜はほとんど除去され、平滑な合金素地面が得られたと考えられる。それゆえ、この研磨時間におけるエリプソメータ値から計算した光学定数を Ti-Ni SM 合金素地面の光学定数とした。研磨時間 180~240 s の Ti-Ni SM 合金表面のエリプソメータ値の平均値は

$\Delta = 143.77 \pm 0.11$ deg, $\Psi = 30.56 \pm 0.27$ deg であり、これらの値から Ti-Ni SM 合金素地面の光学定数として $N_3 = 3.37(\pm 0.01) - 3.43(\pm 0.05)i$ が得られた。本実験では、Ti-Ni SM 合金表面上の皮膜の厚さと光学定数を求める計算においては、Ti-Ni SM 合金の素地面の光学定数としてこの値を使用した。

2. H_2SO_4 中で生成する皮膜

(1) 293 K (20°C) で生成する皮膜の厚さと光学定数

Ti-Ni SM 合金を $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中でアノード分極する場合、生成する皮膜の厚さと光学定数が電位によってどのように変化するかについて調べた。

Fig. 1 は、293 K (20°C) の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中において、Ti-Ni SM 合金電極を自然電極電位 (-0.15 V) から 1.8 V までアノード分極した場合のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の電位による変化を Δ - Ψ 平面上にプロットした結果を示す。図中には、実験点の軌跡と共にこの軌跡と最も良く合致する理論曲線も示してある。なお、試料電極の電位は 0.1 V 間隔で高電位方向に送り、各電位に 3.6 ks (1 h) 保持した後にエリプソメータ値を測定した。また、定常アノード電流の測定も同時に行った。

Fig. 1 における実験値の軌跡と理論曲線の対応から次のことが推定される。空气中で鏡面研磨した試料電極を 293 K (20°C) の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中に自然浸漬した状態で、電極表面には光学定数 $N_2 = 1.80 - 0.30i$ 、厚さ 1.3 nm の空气中生成皮膜が存在しており、そのため試料は自己不働態化している (A 点)。このような自然浸漬状態から -0.1 V へと僅か 0.05 V アノード分極するだけで、空气中生成皮膜は直ちに水溶液中におけるアノード酸化皮膜へと変態した (A 点 $\rightarrow$ B 点の変化)。さらにアノード分極を進めると、 $-0.1 \sim 0.8 \text{ V}$ の電位域では、実測値の軌跡は皮膜の光学定数を $N_2 = 2.50 - 0.58i$ とした場合の理論曲線に最も良く適合していた。また、 $1.2 \sim 1.7 \text{ V}$ では、 $N_2 = 2.50 - 0.43i$ とした場合の理論曲線に最も良く適合していた。 $0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ では、遷移的な変化を示した。

Fig. 1 から求められる膜厚と電位の関係を、エリプソメ

Fig. 1 Δ - Ψ plot for Ti-Ni SM alloy electrode anodically polarized in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 293 K.

Fig. 2 Surface film thickness, d , and anodic current density, I_a , as a function of potential, E , for Ti-Ni SM alloy electrode in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 293 K.

トリー測定と同時に求めた定常アノード分極曲線と共に Fig. 2 に示した。 $-0.1 \sim 0.8 \text{ V}$ の電位域では光学定数 $N_2 = 2.50 - 0.58i$ の皮膜が 0.7 nm から 3.0 nm まで $2.6 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で、 $1.2 \sim 1.6 \text{ V}$ では $N_2 = 2.50 - 0.43i$ の皮膜が 3.9 nm から 4.9 nm まで $2.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で、それぞれ電位に対してほぼ直線的に成長する。 $0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ の遷移領域での膜厚成長率はほぼ $2.3 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ である。 1.6 V 以上の電位域では急激な膜厚の増加が生じ、 1.7 V で 5.9 nm になる。すなわち、膜厚の電位による増加率は 0.8 V を境にして高電位域では低電位域よりやや小さくなり、また、光学定数の消費係数 k_2 (虚数部) はこの電位を境にして小さくなるのが分かった。

このようにして得られた Ti-Ni SM 合金のアノード酸化皮膜の光学定数は、ほぼ同じ条件で測定された純 Ti のアノード酸化皮膜の光学定数 ($n_2 = 2.00 \sim 2.50$, $k_2 = 0.00 \sim 0.03$)⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾ と比べると、消費係数 k_2 の値が極めて大きいことが特徴的である。また、本実験における測定電位範囲 ($-0.1 \sim 1.8 \text{ V}$) においては、純 Ti のアノード酸化皮膜には光学定数や膜厚の増加率に電位による変化がないが⁽¹¹⁾⁽¹⁶⁾、Ti-Ni SM 合金の場合にはこれらに電位による変化が現われる。このような Ti-Ni SM 合金のアノード酸化皮膜の性状の変化は、皮膜中の Ni に起因するものと考えられる。すなわち、Ti-Ni SM 合金では 0.8 V において皮膜の光学定数および膜厚の電位による増加率の変化が生ずるが、この電位は $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中における Ni-H₂O 系の熱力学的平衡電位を考えると、NiO から Ni₃O₄ への変化が起こりうる電位に相当している⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。したがって、皮膜中の Ni は 0.8 V を境にして低電位側では Ni(II) の状態に、また高電位側では Ni(III) かあるいはそれ以上の原子価の状態にあると考えられる。定常アノード分極曲線においても 0.8 V 付近を境にして電流の電位による変化

の様子が異なり、低電位側では電位が増すほど電流密度は増加し、逆に高電位側では電位が増すほど減少する傾向がある。なお、0.0~1.5 V の領域のアノード電流値 ($1.0 \sim 2.3 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) は、純 Ti の場合のそれ ($1.3 \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)⁽¹¹⁾ に比べておよそ 1 桁くらい大きい。すなわち、合金中の Ni は表面皮膜の耐食性を大きく低下させている。

(2) 363 K (90°C) で生成する皮膜の厚さと光学定数

Fig. 3 に、363 K (90°C) の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ において Ti-Ni SM 合金電極を自然電極電位 (-0.15 V) から 1.4 V までアノード分極した場合のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の変化を示す。また、種々の光学定数を持つ皮膜が膜厚を増す場合の Δ - Ψ 曲線の理論的变化も示した。測定においては、まず始めに試料電極を 293 K の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中に自然浸漬し、この温度で自然電極電位が安定した後に自然浸漬のまま溶液の温度を 293 K から 363 K へ上昇させた。試料電極のアノード分極は、363 K において自然電極電位が安定した後に行った。このような条件下でアノード分極されている試料は、溶解により表面粗さが増加する。したがって、エリプソメータ値におよぼす表面粗さの影響を調べ、表面粗さによるエリプソメータ値の誤差を補正した。Fig. 3 中に示した電位によるエリプソメータ値の変化は、表面粗さ補正後の値である。

試料表面に存在している光学定数 $N_2 = 1.80 - 0.40i$ 、厚さ 2.6 nm の空气中生成皮膜 (A 点) は、溶液の温度を 293 K から 363 K に上昇させると、屈折率 n_2 および消衰係数 k_2 が共に減少して $N_2 = 1.48 - 0.08i$ となり、膜厚は 15 nm に増加した (B 点)。この状態からアノード分極を開始すると、皮膜は直ちにアノード酸化皮膜へと変態を開始

し、-0.1~0.2 V では、 $N_2 = 1.38 - 0.12i$ の皮膜が厚さ 5 nm から 26 nm まで成長した。0.2~0.4 V ではこの皮膜が光学定数 $N_2 = 1.33 - 0.12i$ の皮膜へと変態し、膜厚は 26 nm から 41 nm まで増加した。0.4~0.7 V では、皮膜の光学定数が大きく変化し、光学定数は $N_2 = 1.33 - 0.12i$ から $N_2 = 1.52 - 0.11i$ になった。0.7~1.0 V では、 $N_2 = 1.52 - 0.11i$ の皮膜が厚さ 37 nm から 70 nm まで成長した。1.0~1.4 V では、皮膜の光学定数は $N_2 = 1.52 - 0.11i$ から $N_2 = 1.42 - 0.04i$ まで変化し、膜厚は、70 nm から 92 nm まで増加した。

上記のようにして求めた膜厚と電位の関係を、エリプソメトリー測定と同時に得た定常アノード分極曲線と共に Fig. 4 に示した。皮膜の光学定数および膜厚増加率は、電位領域によって著しく異なっていることが分かる。すなわち、-0.1~0.2 V では、光学定数 $N_2 = 1.38 - 0.12i$ の皮膜が $70 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で、0.2~0.4 V では、この皮膜が $N_2 = 1.33 - 0.12i$ の皮膜へ変態しながら $90 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で成長する。0.4~0.7 V では、皮膜の光学定数が $N_2 = 1.33 - 0.12i$ から $N_2 = 1.52 - 0.11i$ へと大きく変化し、この電位域での膜厚の正確な決定は困難であった。0.7~1.0 V では、 $N_2 = 1.52 - 0.11i$ の皮膜が $110 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で成長した。1.0~1.4 V では、光学定数は $N_2 = 1.51 - 0.11i$ から $N_2 = 1.42 - 0.04i$ に次第に変化し、膜厚はおよそ $55 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で増加した。

このようにして解析した 363 K における Ti-Ni SM 合金のアノード酸化皮膜の光学定数は、293 K における皮膜のそれと比較して実数部 (屈折率 n_2) および虚数部 (消衰係数 k_2) が共に小さい。この様な屈折率が小さくかつ厚い皮膜は、含水量が多く、かつ粗雑な構造を有している Ni の過不働態皮膜について報告されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。したがって、293 K の場合に比べて電位による膜厚増加率は約 40 倍、また、定常アノード電流密度は 293 K の場合と比較して約

Fig. 3 Δ - Ψ plot for Ti-Ni SM alloy electrode anodically polarized in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 363 K.

Fig. 4 Surface film thickness, d , and anodic current density, I_a , as a function of potential, E , for Ti-Ni SM alloy electrode in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 363 K.

100倍くらい大きいことを考え合せると、363 Kにおいて生成する皮膜は、含水量が多く粗雑な構造のために、293 Kで生成する皮膜に比較して防食性が劣っていると推察される。また、363 Kにおいても定常アノード電流密度の電位依存性が0.4 V付近を境にして変化している。すなわち、0.4 Vよりも低電位域ではアノード電流密度は3~4 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ではば一定値であるが、0.4 Vよりも高電位域では電位が増すほど減少し、およそ0.5 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ほどの値になる。このような電流密度の変化と、皮膜の屈折率の増加とは対応関係があり、高電位域では皮膜が緻密化してそのため屈折率が増す傾向にあると考えられる。この様な皮膜性状の電位による変化も293 Kの場合と同様に、皮膜中のNiに由来するものと考えられる。

3. NaCl 水溶液中で生成する皮膜

(1) 293 K (20°C) で生成する皮膜の厚さと光学定数

Ti-Ni SM 合金を3.0 mass% NaCl 中でアノード分極する場合、生成する皮膜の厚さと光学定数が電位によってどのように変化するかについて調べた。

Fig. 5 は、Ti-Ni SM 合金電極を293 K (20°C) の3.0 mass% NaCl 中において-0.4 V から0.5 V までアノード分極した場合のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の電位による変化を Δ - Ψ 平面上にプロットした結果を示す。図中には、実験点の軌跡と共にこの軌跡と最も良く合致する理論曲線も示してある。なお、電位は、0.1 V 間隔でアノード方向に送り、エリプソメータによる測定は、各電位に3.6 ks (1 h) 保持した後にいった。

Fig. 5 における実験値の軌跡と理論曲線との対応から次のことが推定される。空気中で鏡面研磨した試料を293 K (20°C) の3.0 mass% NaCl 中に自然浸漬した状態 ($E_{\text{corr}} = -0.34$ V) では、試料電極表面には、光学定数 $N_2 = 1.80 - 0.40i$ 、厚さ0.8 nmの空気中生成皮膜が存在している。試料電極を-0.4 V からアノード分極すると、空気中生成皮膜は-0.3 V まで分極される間に水溶液中で生成するアノード酸化皮膜へと変態する。実測値は、-0.3~

Fig. 6 Surface film thickness, d , and anodic current density, I_a , as a function of potential, E , for Ti-Ni SM alloy electrode in 3.0 mass% NaCl at 293 K.

0.1 V の電位域では、 $N_2 = 2.80 - 0.80i$ の理論曲線に最も良く適合する。0.1 V において、試料電極には孔食が発生した。この電位以上における実測値は、皮膜の光学定数を $N_2 = 2.60 - 0.50i$ とした場合の理論曲線に次第に近づくように変化する。

このようにして求められた膜厚と電位の関係を、エリプソメトリー測定と同時に求めた定常アノード分極曲線と共に Fig. 6 に示した。293 K の3.0 mass% NaCl 中では、孔食発生前の-0.3~0.1 V においては光学定数 $N_2 = 2.80 - 0.80i$ の皮膜が1.1 nm から2.4 nm まで3.2 $\text{nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で成長する。また、孔食が発生した0.1 V 以上の電位では、光学定数の小さな腐食生成物の堆積のために屈折率と消費係数が共に減少する傾向にあり、皮膜の光学定数は $N_2 = 2.80 - 0.80i$ から $N_2 = 2.60 - 0.50i$ へと変化した、膜厚は2.4 nm から3.5 nm まで増加する。

(2) 363 K (90°C) で生成する皮膜の厚さと光学定数

Fig. 7 は、Ti-Ni SM 合金電極を363 K (90°C) の3.0 mass% NaCl 中において-0.4 V から0.2 V までアノード分極した場合のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の変化を理論曲線と共に示す。測定においては、まず始めに試料電極を293 K の3.0 mass% NaCl 中に自然浸漬し、この温度において自然電極電位 (-0.34 V) が安定した後に自然浸漬のまま溶液の温度を293 K から363 K へ上昇させた。試料電極のアノード分極は、363 K において自然電極電位 (-0.45 V) が安定した後にいった。

293 K の3.0 mass% NaCl 中に自然浸漬された状態では、試料表面には光学定数 $N_2 = 1.80 - 0.30i$ 、厚さ1.5 nmの空気中生成皮膜が存在している。溶液の温度が293 K から363 K へ上昇すると、この皮膜の膜厚は3.5 nm まで増加する。この状態からアノード分極を開始すると、-0.3 V まで分極する間に光学定数 $N_2 = 2.20 - 0.18i$ のアノード酸化皮膜へと変化する。さらにアノード分極を進めると、

Fig. 5 Δ - Ψ plot for Ti-Ni SM alloy electrode anodically polarized in 3.0 mass% NaCl at 293 K.

Fig. 7 Δ - Ψ plot for Ti-Ni SM alloy electrode anodically polarized in 3.0 mass% NaCl at 363 K.

-0.3~0.1 V の電位域では、実測値は皮膜の光学定数を $N_2=2.20-0.18i$ とした場合の理論曲線に最も良く適合した。また、0.1 V において試料電極に孔食が発生したが、この電位以上においては、実測値は皮膜の光学定数を $N_2=1.70-0.05i$ とした場合の理論曲線に次第に近づくような変化をした。

なお、本測定のように定常分極曲線から孔食電位を求めよう場合には、363 K の孔食電位の値は 293 K の場合と同じ値となった。しかし、動電位法(電位送り速度: $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)によって孔食電位を求めた場合には、293 K においては 0.60 V、また 363 K においては 0.28 V という値が得られ、この場合には孔食電位は温度が高くなるほど卑になる傾向がみられた。このように、この合金の孔食特性は電位送り速度に依存している。

Fig. 7 から求められる膜厚と電位の関係を、エリブソメトリー測定と同時に求めた定常アノード分極曲線と共に Fig. 8 に示した。363 K の 3.0 mass% NaCl 中では、孔食発生前の -0.3~0.1 V の電位域では光学定数 N_2

Fig. 8 Surface film thickness, d , and anodic current density, I_a , as a function of potential, E , for Ti-Ni SM alloy electrode in 3.0 mass% NaCl at 363 K.

= $2.20-0.18i$ の皮膜が 2.2 nm から 5.6 nm まで $8.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ の割合で成長する。また、孔食が発生した -0.1 V 以上の電位では光学定数の小さな腐食生成物の堆積が著しいために皮膜の光学定数の屈折率と消費係数は共に大きく減少し、 $N_2=1.70-0.05i$ の皮膜が 12.0 nm まで成長する。

363 K の 3.0 mass% NaCl 溶液中で孔食発生前の不動態域において生成する皮膜は、263 K の同じ溶液中で生成する皮膜と比較すると、光学定数の屈折率および消費係数が小さい。これは、皮膜の含水量の増加と多孔質化による(19)(20)と推察される。図中に示すように、363 K における不動態維持電流密度が 293 K におけるよりも約 10 倍くらい大きいのも、このような理由によると考えられる。また、孔食発生後は皮膜の光学定数の屈折率と消費係数は共に小さくなったが、これは堆積腐食生成物の量が多くなったためと考えられる。

(3) ESCA による皮膜組成の分析

Ti-Ni SM 合金の表面皮膜の光学的性質の変化を皮膜組成の変化に基づいて検討するために、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で皮膜形成処理した試料表面の ESCA 分析を行った。

皮膜中における Ti, Ni および O の酸化状態と存在量を調べるために、Ti-Ni SM 合金に、293 K および 363 K の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で、0.2, 0.7 および 1.3 V で 3.6 ks の皮膜形成処理を施した。そして、これらの試料の ESCA スペクトルについて、Ti, Ni, および O に由来するピークの結合エネルギー値およびピークの面積比を求めた。

Ti $2p_{3/2}$ スペクトルについては、293 K および 363 K のいずれの温度でアノード酸化した試料においても、 Ti^{4+} に由来する 458.5 eV の強いピークと金属 Ti に由来する 453.7 eV の弱いピーク(21)-(23)から成ることが分かった。453.7 eV のピークは合金素地からの情報であり(21)-(23)、したがって、アノード酸化皮膜中の Ti は、 Ti^{4+} の状態で存在する事が分かった。Ni $2p_{3/2}$ スペクトルについては、いずれの試料のスペクトルにも Ni^{2+} に由来するピークが 855.4 eV に、金属 Ni に由来するピークが 852.0 eV に認められた(24)(25)。また、O $1s$ スペクトルについては、いずれの試料のスペクトルにも M-O 結合に由来する強いピーク(530.2 eV)と M-OH 結合に由来する 531.6 eV の肩が認められた。

Fig. 9 は、 Ti^{4+} に由来する 458.5 eV のピークと Ni^{2+} に由来する 855.4 eV のピーク面積比から、 Ni^{2+} のカチオン分率を Carter ら(26)および Brillson と Cesar(27)による方法で求めた結果を示す。これより、皮膜中の Ni 含有量は、電位の上昇と共にしだいに増加することが分かる。しかし、293 K および 363 K のいずれの温度においても、0.2 V で生成する皮膜中の Ni 含有量は極めて少なく、その分率は 0.1 以下である。前述のように、皮膜中の Ni はこのように少量であっても表面皮膜の光学的性質に大きな影

Fig. 9 Ni^{2+} cationic fractions, X_{Ni} , of surface films on Ti-Ni SM alloys anodically polarized in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 293 and 363 K.

響を与える。とくに、含水量が少なく TiO_2 に近い組成と構造を有すると考えられる 293 K の皮膜の光学定数の大きな消費係数は、明らかに Ni^{2+} のドーピング効果によると考えられる。溶液の温度の影響については、293 K よりも 363 K において生成する皮膜の方がより多くの Ni を含有することが分かる。すなわち、363 K における合金の耐食性の劣化の原因は、皮膜中の Ni 含有量の増加による皮膜の防食性の低下にあることが推察される。

空气中生成皮膜について調べた結果も、Fig. 9 中に△印で示した。空气中生成皮膜の Ni^{2+} カチオン分率は、0.2 V で生成したアノード酸化皮膜よりも多い。空气中生成皮膜とアノード酸化皮膜とは光学定数が著しく異なっているが、その原因は皮膜組成の違いにあることが分かる。

IV. 結 論

(1) 脱水および脱気したメタノール中でのトライボエリプソメトリーによって、Ti-Ni SM 合金素地の光学定数として $N_2=3.37-3.43i$ という値を得た。

(2) 293 K の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で Ti-Ni SM 合金を -0.1 V から 1.7 V までアノード分極すると、光学定数 $N_2=2.50-0.58i$ から $N_2=2.50-0.43i$ の皮膜が 0.7 nm から 5.9 nm まで成長する。363 K において -0.1 V から 1.4 V までアノード分極したときには、光学定数 $N_2=1.38-0.12i$ から $N_2=1.42-0.04i$ の皮膜が 5 nm から 92 nm まで成長する。363 K における皮膜は、293 K における皮膜よりも防食性に乏しい。

(3) 293 K の $3.0 \text{ mass}\% \text{NaCl}$ 中で Ti-Ni SM 合金をアノード分極すると、 -0.3 V から 0.1 V の間では光学定数、 $N_2=2.80-0.80i$ の皮膜が 1.1 nm から 2.3 nm まで成長する。0.1 V 以上では孔食が生ずる。0.1 V 以上では皮膜の光学定数は $N_2=2.60-0.50i$ へと変化する。363 K においてアノード分極したときには、 -0.3 V から 0.1 V の間で

は光学定数 $N_2=2.20-0.18i$ の皮膜が 1.9 nm から 6.0 nm まで成長する。0.1 V 以上で孔食が生じ、皮膜の光学定数は $N_2=1.70-0.05i$ へと変化する。いずれの温度においても、孔食発生後に大きな膜厚の増加がみられる。

(4) 293 K および 363 K の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中において生成する皮膜中の Ni^{2+} のカチオン分率は、電位が高くなるほど大きくなる。363 K の皮膜中の Ni^{2+} のカチオン分率は、293 K の皮膜より大きい。皮膜中の Ni 量の増加は、皮膜の防食性を低下させる。

文 献

- (1) 宮城正和：日本金属学会誌，24(1985)，69.
- (2) L. S. Castlemen, S. M. Motzkin, F. P. Alicandri and V. L. Bonavit: J. Biomed. Mater., 10(1976)，695.
- (3) 大西啓靖，辻 栄治，浜田 糾，宮城政和，鍋島隆治，浜口建紀，岡部紀和，小池達也：生体材料，1(1983)，19.
- (4) J. D. Harrison and D. E. Hodgeson: Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Press, (1975)，517.
- (5) 鈴木雄一：日本金属学会会報，22(1983)，730.
- (6) 黄 雲碩，増子 昇，田村祐一，第32回腐食防食討論会予稿集，札幌，(1985)，17.
- (7) 松田史朗，杉本克久：日本金属学会誌，45(1981)，203.
- (8) K. Sugimoto and S. Matsuda: J. Electrochem. Soc., 130(1983)，2323.
- (9) 松田史朗，杉本克久，沢田可信：日本金属学会誌，39(1975)，848.
- (10) S. Matsuda, K. Sugimoto and Y. Sawada: Trans. JIM, 18(1977)，66.
- (11) 松田史朗，細谷敬三，杉本克久：日本金属学会誌，50(1986)，999.
- (12) C. K. Dyer and J. S. Leach: J. Electrochem. Soc., 125(1978)，23.
- (13) C. K. Dyer and J. S. Leach: J. Electrochem. Soc., 125(1978)，261.
- (14) D. Laser, M. Yaniv and S. Gottesfeld: J. Electrochem. Soc., 125(1978)，358.
- (15) C. P. De Pauri, M. C. Giordano J. O. Zerbino: Electrochim. Acta, 28(1983)，1781.
- (16) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato: J. Electrochem. Soc., 132(1985)，787.
- (17) 原 信義，杉本克久：日本金属学会誌，47(1983)，39.
- (18) N. Hara and K. Sugimoto: Trans. JIM, 24(1983)，236.
- (19) 大塚俊明，安住和久，佐藤教男：旭硝子工業技術奨励会研究報告，41(1982)，197.
- (20) P. W. T. Lu and S. Srinivasan: J. Electrochem. Soc., 125(1978)，1416.
- (21) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johanson, A. Fahlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, 30(1969)，1835.
- (22) D. Simon, C. Perrin et J. Bardolle: C. R. Acad. Sc. Paris, 238(1976)，299.
- (23) R. K. Quinn and N. R. Armstrong: J. Electrochem. Soc., 125(1978)，1790.
- (24) K. S. Kim and R. E. Davis: J. Electron Spectrosc., 1(1972/73)，251.
- (25) 杉本克久，岸 興作，池田重良，沢田可信：日本金属学会誌，38(1974)，54.
- (26) W. J. Carter G. K. Schweitzer and T. A. Carlson: J. Electron Spectrosc., 5(1975)，827.
- (27) L. J. Brillson and G. P. Ceasar: Surface Sci., 58(1976)，457.