

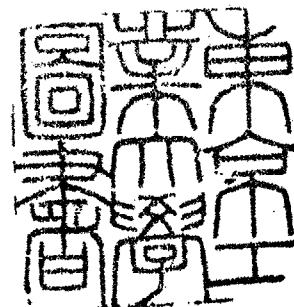
論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属蒸着膜によるアノード酸化皮膜の研究
Title(English)	
著者(和文)	水流徹
Author(English)	TOORU TSURU
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第732号, 授与年月日:1975年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:春山志郎
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第732号, Conferred date:1975/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

金属蒸着膜によるアノード酸化皮膜の研究

指導教官

春山志郎教授



東京工業大学院金属工学専攻
博士課程 2029

水流徹

東京工業大学 359568

はじめに

金属の表面に生成する酸化物皮膜は、金属の化学的安定性と密接に関連し、腐食・防食、表面処理などの広い分野の基礎的な問題の一つとなっている。これらの酸化物皮膜の研究は、電気化学的手法が導入されて以来、その平衡論的、速度論的考察がなされ、新たな発展を遂げた。しかししながら、常温の大気中、あるいは水溶液中で生成する酸化物はそのほとんどが極めて薄く、最近急速に発達した機器分析技術によつてもその厚さ、組成、構造、電気的性質等は十分に解明されていない。

本論文では、金属の蒸着膜を電極として、電気化学的測定とともにその蒸着膜の電気抵抗の変化を連續測定するという、いわゆるレジストメトリーの方法を新たに開発・応用して、主に中性溶液中で生成する種々の金属のアノード酸化皮膜およびFeの不動態皮膜について研究した。

本論文は、第1編『レジストメトリーによるアノード酸化皮膜の研究』と第2編『レジストメトリーによる鉄不動態皮膜の研究』に分けられている。

第1編は、実験で用いた11種類の金属を4つのグループに大別してそれぞれの金属に生成する酸化物をレジストメトリーとクロメトリーの立場から解析し、同時にレジストメトリーによる解析の妥当性を検討した。特別な例外を除いてレジストメトリーによる解析が可能であり、クロム・デンショメトリーとの併用により、酸化物の生成・還元反応について多くの新しい知見を得た。

第2編は、実用上極めて重要なまた學問的にも興味深い F_e の不動態皮膜について主にレジストメトリーとクロノボテンショメトリーにより、詳細な解析をおこない、 F_e 不動態皮膜の構成、還元機構、電気的性質等について、多くの新たな知見を得、現在提出されている不動態皮膜説との比較・検討をおこなった。

第1編 レジストメトリーによるアノード酸化皮膜の研究

1. 第1章 緒論.

第2章 実験方法

5. 2-1 測定法の概要

レジストメトリー.

8. 2-1-1 抵抗測定法と誤差.

11. 2-1-3 クロノボテンシオメトリー.

12. 2-2 実験方法.

14. 2-2-1 試料

実験装置および電解槽.

16. 2-2-2 電解液

測定回路

18. 2-2-3 走電位回路

走電流回路

19. 2-2-4-1 抵抗測定回路.

2-2-4-2 電位走査回路.

21. 2-2-4-3 分析

24. 2-2-4-4 参照電極.

第3章

Al, Ti の アノード酸化皮膜

25. 3-1 Al の アノード酸化皮膜

緒言

26. 3-1-1 実験方法

結果

27. 3-1-2 実験結果

察

28. 3-1-3 実験察

言

29. 3-1-4 実験言

結

30. 3-1-5 実験結

言

31. 3-2 Ti の アノード酸化皮膜

緒言

32. 3-2-1 実験方法

結果

33. 3-2-2 実験結果

察

34. 3-2-3 実験察

言

35. 3-2-4 実験言

結

36. 3-2-5 実験結

言

37. 3-3 まとめ.

第4章

 Zn, Cu, Sn, Bi のアノード酸化皮膜

38.	4-1	Zn のアノード酸化皮膜.
	4-1-1.	緒言
	4-1-2.	実験方法
39.	4-1-3.	実験結果
	4-1-3-1	レジストメトリーとクロノポテンシオメトリ
	4-1-3-2	電流密度と過電圧.
41.	4-1-3-3	電流-電位曲線
	4-1-4	考 察.
	4-1-4-1	レジストメトリーによる解析.
46.	4-1-4-2	停滞電位の Tafel 関係.
47.	4-1-4-3	$Zn(OH)_2$ の比抵抗の推定.
49.	4-1-5	結 言.
51.	4-2	Cu のアノード酸化皮膜
	4-2-1	緒言
	4-2-2.	実験方法
52.	4-2-3	実験結果
	4-2-3-1.	定電流酸化・還元
55.	4-2-3-2.	定電位酸化と定電流還元
58.	4-2-3-3.	酸化物の溶液中での自然崩壊.
59.	4-2-3-4.	還元停滞電位の pH 依存性.
61.	4-2-4	考 察.
	4-2-4-1	停滞電位 E_{o}^{III} における反応.
62.	4-2-4-2	停滞電位 E_{o}^{II} と E_{o}^I における反応.
64.	4-2-4-3	クロメトリーに基づく酸化皮膜の構成.
66.	4-2-4-4	Decay による酸化物組成の変化.
68.	4-2-4-5	定電流酸化過程.
69.	4-2-5	結 言.
70.	4-3	Sn のアノード酸化過程.
	4-3-1	緒言
	4-3-2	実験方法
71.	4-3-3	実験結果
74.	4-3-4	考 察
	4-3-4-1	還元反応のレジストメトリーと クロノポテンシオメトリー.
75.	4-3-4-2	酸化過程における反応
76.	4-3-4-3	アノード酸化で生成した酸化皮膜の 構成.

77. 4-3-5

結 言.

78. 4-4.

Bi の アノード酸化皮膜

緒 言.

実験方法.

実験結果.

考 察.

生成する酸化物の決定.

レジストメーターによる解析.

結 言.

81. 4-4-4.

4-4-4-1.

4-4-4-2.

4-4-4-3.

4-4-4-4.

4-4-4-5.

4-4-5.

4-5.

Fe, Ni, Cr の アノード酸化皮膜.

Fe の アノード酸化皮膜

緒 言.

実験方法.

実験結果および考察.

不働態皮膜のカソード還元過程.

Fe の アノード酸化過程.

不働態皮膜のアノード酸化過程.

結 言.

89. 5-1.

5-1-1.

5-1-2.

5-1-3.

5-1-3-1.

5-1-3-2.

5-1-3-3.

5-1-4.

98. 5-2.

5-2-1.

5-2-2.

5-2-3.

5-2-3-1.

5-2-3-2.

5-2-4.

5-2-4-1.

5-2-4-2.

5-2-4-3.

5-2-4-4.

5-2-5

Ni の アノード酸化皮膜.

緒 言.

実験方法.

実験結果.

定電流酸化・還元.

走電流繰り返し余極の影響.

考 察.

Ni 酸化物にフリッテのケルホテシオメトリ.

Ni 酸化物のレジストメーターによる解析.

酸化物の性質と不働態皮膜.

Ni 酸化物の酸化・還元過程.

結 言.

113. 5-3.

5-3-1.

5-3-2.

5-3-3.

5-3-3-1.

Cr の アノード酸化皮膜

緒 言.

実験方法.

実験結果.

走電流酸化・還元.

116.	5-3-3-2.	Cr の 電流一電位曲線 考 察
119.	5-3-4.	
122.	5-3-5.	結 言.
123.	5-4.	ま と め.
第6章		Ag, Pb の アノード酸化皮膜
126.	6-1.	Ag の アノード酸化皮膜 緒 言.
	6-1-1.	実験方法
	6-1-2.	実験結果
127.	6-1-3.	定電流酸化・還元
	6-1-3-1.	
129.	6-1-3-2.	Ag の 電流一電位曲線
130.	6-1-4.	考 察
	6-1-4-1.	走電流酸化・還元過程の反応
133.	6-1-4-2.	レジストナトリ-による解析.
135.	6-1-5	緒 言.
132.	6-2.	Pb の アノード酸化皮膜.
	6-2-1.	緒 言
	6-2-2.	実験方法
	6-2-3.	実験結果および考察
	6-2-3-1.	走電流酸化・還元過程の反応
141.	6-2-3-2.	レジストメトリーによる解析.
142.	6-2-3-3.	レジストメトリーの適用限界.
143.	6-2-4	結 言
144.	6-3.	ま と め.
146.	第7章	總 括.
150.	第1編。参考文献	

第2編. レジストメトリーによる鉄不働態の研究.

154.

第1章 緒 論.

第2章 Fe不働態皮膜のカソード還元過程.

157.

2-1.

緒 言.

実験方法

実験結果

カソード還元過程の電位と

コンダクタンスの変化.

158.

2-2.

2-3.

2-3-1.

カソード還元過程の電位と

160.

2-3-2.

電位およびコンダクタンス変化の

pH依存性.

162.

2-3-3.

カソード還元中の溶出 Fe^{2+} イオン量の

pH依存性.

165.

2-3-4.

コンダクタンス変化の 温度依存性.

考 察.

Fe不働態皮膜の カソード還元過程に

対する最近のいくつかの解説.

166.

2-4-1.

$Fe - Fe_2O_3$ の カソード還元過程.

167.

2-4-2.

アーロメトリーの適用.

168.

2-4-3.

Fe_3O_4 の カソード還元過程.

170.

2-4-4.

内側層酸化物種の検討

171.

2-4-4-1.

Fe_3O_4 還元過程の pH 依存性.

174.

2-4-4-2.

レジストメトリーによる 解析.

176.

2-4-5.

カソード還元初期の反応

182.

2-4-6.

カソード還元の 温度依存性.

184.

2-5

結 言.

第3章 Fe不働態皮膜の組成と構造.

185.

3-1.

緒 言.

186.

3-2.

実験方法.

187.

3-3.

実験結果

189.

3-3-1.

走電位酸化

191.

3-3-2

走電流カソード還元

197.

3-4

考 察

200.

3-4-1.

アーロメトリーによる 皮膜量の計算

191.

3-4-2.

レジストメトリーによる 解析.

197.

3-4-3.

蒸着膜の 燐銅の影響.

200.

3-4-4.

Fe_3O_4 の 還元電流効率.

201.	3-4-5.	$\mu\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の過剰酸素量。
203.	3-5.	結 言。

第4章 不動態皮膜の自然崩壊と機械的破壊

204.	4-1.	緒 言。
206.	4-2.	実験方法。
207.	4-3.	実験結果および考察。
	4-3-1.	Decay による 各測定量の変化。
212.	4-3-2.	Decay による 皮膜量の変化。
214.	4-3-3.	Decay における 電位と酸化物の関係。
217.	4-3-4.	Fe不動態皮膜における 吸着酸素の割合。
219.	4-3-5.	ひげ結晶による 不動態皮膜の 機械的破壊。
224.	4-4.	結 言。

第5章 酸化物で覆われた電極の交流応答

227.	5-1.	緒 言。
	5-2.	実験方法と 解析。概要。
	5-2-1.	実験方法。
230.	5-2-2.	交流法における 解析。概要。
239.	5-3.	実験結果 および 考察。
	5-3-1.	Cu/Cu酸化物/溶液界面の インピーダンス
244.	5-3-2.	Fe/Fe酸化物/溶液界面の インピーダンス
247.	5-4.	結 言。

第6章 総 括

第2編 参考文献

第 1 編

レジストメリーによるアーノド酸化皮膜
の研究

第 1 章

緒 論

金属材料の化学的性質は、熱力学的には金属bulkの性質であるが、その化学変化の速度は、金属表面の構造および性質に強く依存する。金属表面の特性として、表面の結晶方位、結晶粒界、転位などの表面欠陥、巨視的凹凸などがあげられるが、現実にはAuを除いてすべての金属は常温の大気中・水溶液中において極く薄い酸化物皮膜により表面を覆われている。この酸化物皮膜の厚さおよびその性質が金属の化学的安定性を決定している場合が多い。とくに金属材料の腐食現象ではこの表面の酸化物皮膜の自己修復作用が皮膜の厚さおよび性質とともに材料の耐食性を決定する重要な因子となっている。

鉄が濃硝酸中で溶解を停止するといふいわゆる不働態現象は、18世紀後半に Keir, Wenzel, Schönbein らによってそれ各自独立に観察され、Faraday により鉄表面に生成したうすい酸化物皮膜によるものとして説明された。しかしながらこのうすい酸化物皮膜の存在の直接的証拠は、1930年に Tronstad により、光学的方法（エリヤソメトリー）を用いて初めて与えられた。その後、金属腐食に電気化学の理論と手法が導入され、金属不働態の電気化学的研究が腐食の分野における中心的課題となってきた。

一方、金属のアーノード酸化により生成する酸化皮膜（いわゆる陽極酸化皮膜）は耐食、耐摩耗あるいは装飾用皮膜として広く用いられ、金属材料の表面処理の重要な分野を形成している。

本論文ではレジストメトリーという新しい測定法を、アーノード酸化皮膜の性質を研究するために開発・応用し、各種の金属の酸化・還元反応および酸化物皮膜の構成とその電気的性質を究明することを目的

とした。

アーノード酸化皮膜はほとんどの場合、厚さが極めて薄く、また非晶質の含水酸化物である場合が多いので溶液から気相または真空中に移すことにより、変質する恐れがあるために、その測定法は非常に限定される。

以下にこれまで採用された測定法の長・短所を簡単に述べ本論文で使用された測定法と比較する。

(1)電気化学的示法：定電流または定電位酸化・還元法は測定条件により影響を受ける場合があるが、電位・電流密度・電気量およびその経時変化より、反応の種類から皮膜の厚さ構造まで解析できる。この種の実験では、Nagayama^{1,2)}らのFe、春山と奥山のFe系合金、Wakkad³⁾のNi、その他の金属、Jones⁷⁾らのAg、Pbなど多くの研究がある。

Potential decay 法は酸化物の浸漬電位の経時変化を調べるもので、岡本⁸⁾らのNi、前川⁹⁾らのFe酸化物の報告がある。¹⁰⁾界面イニピータニス測定は誘電率から膜厚を計算し、またイニピータニスの酸化物による変化等を調べるために Al, Ta, Ag,¹¹⁾などの厚い酸化物には広く応用されているが、Fe^{12~14)}などの極めて薄い皮膜の測定では充分な解析がなされていない。

その他電位走査法などがある。以上の電気化学的測定法は極めて有効である場合が多いが、1種類の実験のみで結論を下すのは危険であり、他の測定法と組み合わせて実験する方が望ましい。

(2)光学的方法：光干渉法などの方法は厚い皮膜の厚さの測定には有効であるが皮膜の組成・構造についての情報は得られない。各種の光学測定法の中で横円偏光解析法(エリフロメトリー)は極めて薄い皮膜(数Å)¹⁵⁾の測定が可能であり、最近広く使用され、Sato¹⁵⁾らの一連のFeの不働態

⁽¹⁶⁾ 皮膜や Co の報告の他、⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ Fe に関するもの、⁽²⁰⁾ Cu などの報告がある。この手法は水溶液中で同時測定が可能であり、追従速度、計算の複雑さの問題を解決すれば今後さらに広く使用されるであろう。

(3) 化学分析法：皮膜を剥離し、化学分析する方法で、脱水ヨードメタノール等で剥離する方法は ⁽²¹⁾ Al, ⁽²²⁾ Fe などに用いられ ⁽²³⁾ Cu についても実験されている。しかし、剥離された皮膜の組成や構造が変質している恐れがある。

(4) X線、電子線回折法：X線はかなり厚い皮膜について回折強度の変化より、皮膜厚を求めた例がある。⁽²⁴⁾ Ag 上の AgO_x に適用されたが、500 Å 以上の厚さが必要であり、また空気に暴露されたため、アーノード酸化皮膜への適用は限定される。電子線回折も比較的厚い皮膜には有効であるが薄い皮膜については Fe に関する実験のみである。⁽²⁵⁾ 今後は低速電子線回折(LEED)などの応用が考えられるが、薄い皮膜は非晶質である場合が多く、また真空中に暴露されることにより、皮膜が変質することも考えられる。

(5) その他の手法：最近開発され、実用化されつつある測定法にオーニエ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(ESCA)、イオンマイクロアナリシス(IMA)などがある。最近、Fe またはステンレス鋼の AES、或いは ESCA による研究が報告されている。⁽²⁶⁾ また赤外分光法⁽²⁷⁾ を応用した実験もある。これらの方法は Fe などの金属或いは O の結合状態または分布等を知るためにには極めて有効で今後の発展が期待されるが、試料を真空または気相中に保持するため同時測定が不可能で皮膜が変質する恐れがある。

以上述べたように、各手法はそれぞれに長所短所を持つために、現

在では、できるだけ各方法を併用する方向に進みつつある。

われわれの提出したレジストメトリーは、金属蒸着膜を電極とし、蒸着膜の電気抵抗を連続測定しつつ、電気化学的測定を行うもので、反応および酸化物の性質に影響を与えることなく、溶液中の同時測定が可能である。本論文第1編は、新たに開発されたレジストメトリーという測定法の可能性と問題点を調べ、併せて11種類にわたる金属のアーノード酸化皮膜の性質を知るために、レジストメトリーと電気化学的測定法による解析を試みたものである。

第1編第2章以下の構成は次の通りである。

第2章は本論文第1編・第2編で用いた実験法の共通の手段について、その概要および試料・装置等について述べ、測定誤差についても触れた。

第3章は中性溶液中で生成するAl, Ti のアーノード酸化皮膜についてその酸化特性を調べた。

第4章では、中性溶液中のZn, Cu, Sn, Bi のアーノード酸化皮膜についてその酸化・還元特性を調べ、酸化物皮膜の構成を明らかにした。

第5章では Fe, Ni, Cr の不働態皮膜の構成・性質を明らかにし、その酸化物を比較することにより、不働態現象について検討した。

第6章では 0.1N-NaOH 中で生成するAg, Pb のアーノード酸化皮膜についてその酸化・還元挙動を調べ、またレジストメトリーの限界を検討した。

第7章では、第3章から第6章までの結果を総括し、それぞれの金属酸化物を比較した。

第 2 章

実験方法

2-1. 測走法の概要.

2-2 実験方法

2-1 測定法の概要

2-1-1 レジストメトリー

一般に長さ $l\text{cm}$ 中 $w\text{cm}$ の導体が厚さ $t\text{cm}$ であるとき、その抵抗 R およびコンダクタンス K は

$$K = \frac{1}{R} = \frac{wt}{\sigma l} \quad (2-1)$$

であらわされる。 $(\sigma$; 比抵抗 $\Omega\text{hm}\cdot\text{cm}$)

また図 2-1(a)のように 2 つ以上の導体が接触しているとき、その接触界面がオーム接觸であれば、図 2-1(b)のようにそれぞれの抵抗の並列接続による等価回路であらわされ、コンダクタンスはそれぞれの和になる。

$$K = K_M + K_{ox} \quad (2-2)$$

金属の電気化学的な酸化・還元反応によって、金属、酸化物（一般には複数）またはその両者の厚さが変化するが、反応が均一に起るとすると、 j 番目の層の厚さの変化と電気量 $Q(\text{C}/\text{cm}^2)$ との関係は次式であらわされる。

$$\Delta t_j = \frac{Q}{ZF} \cdot \frac{M_j}{\rho_j} \quad (2-3)$$

F : Faraday 定数 ρ : 密度 (g/cm^3)

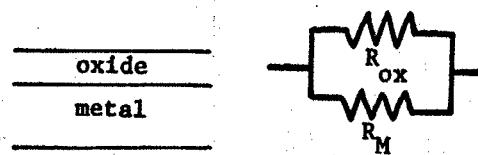
M : 分子量 または 原子量

Z : 反応に関与する電子数

j 層のコンダクタンスの変化は次のようになる。

$$\Delta K_j = \frac{w}{ZFl} \cdot \frac{M_j}{\sigma_j \rho_j} \cdot Q \quad (2-4)$$

いくつかの典型的な酸化反応におけるコンダクタンス変化と電気量の関係を図 2-2 に、還元反応の例を図 2-3 に示した。



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_M} + \frac{1}{R_{ox}} \quad K = K_M + K_{ox}$$

$$K_j = \frac{1}{R_j} = \frac{w}{\sigma_j l} t_j \quad t_j; \text{ thickness}$$

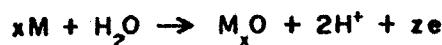
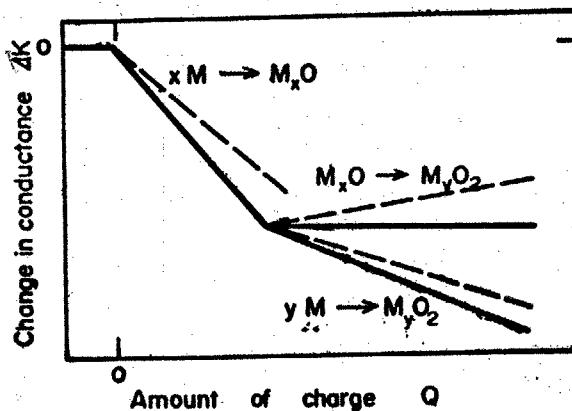
$$t_j = \frac{Q}{zF} \frac{M_j}{\rho_j} \quad w, l; \text{ width and length of electrode}$$

$$K_j = \frac{w}{zF l} \frac{M_j}{\sigma_j \rho_j} Q \quad Q; \text{ charge } (\text{mC/cm}^2)$$

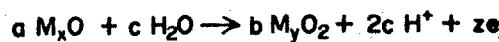
M; atomic and molecular weight

ρ ; density

Fig. 2-1. A scheme of electrode covered with oxide and its equivalent electric circuit.



$$\Delta K = \frac{w}{zFI} \left(\frac{M_{ox}}{\sigma_{ox} \rho_{ox}} - \frac{x M_M}{\sigma_M \rho_M} \right) \cdot Q$$



$$\Delta K = \frac{w}{zFI} \left(\frac{b M_{ox2}}{\sigma_{ox2} \rho_{ox2}} - \frac{a M_{ox1}}{\sigma_{ox1} \rho_{ox1}} \right) \cdot Q$$

Fig. 2-2. Schematic diagram of conductance change during anodic oxidation.

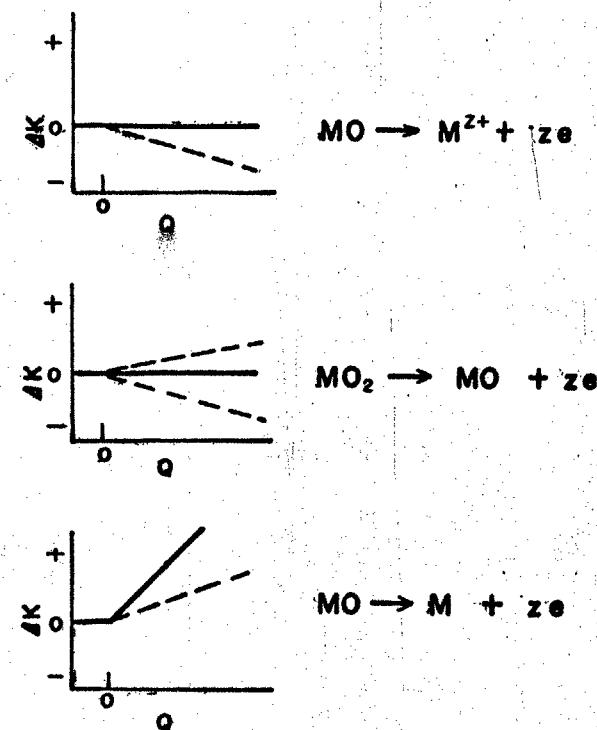
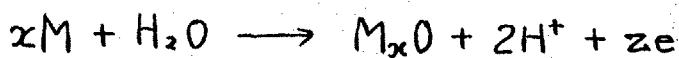


Fig. 2-3. Schematic diagrams of conductance change during cathodic reduction.

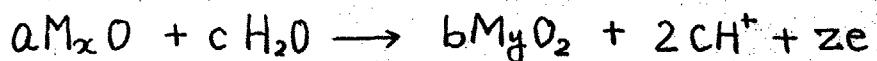


の反応によるコニタクタンス変化は次式で与えられる。

$$\Delta K = \frac{w}{\Sigma Fl} \left(\frac{M_{ox}}{\sigma_{ox} P_{ox}} - \frac{xM_M}{\sigma_M P_M} \right) \cdot Q \quad (2-5)$$

(ox, M はそれぞれ酸化物、金属を示す添字である。)

ここで、一般に $\sigma_M \sim 10^{-5} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ であるが、 σ_{ox} は酸化物の種類により $10^{-5} \sim 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と広く分布している。
 $\sigma_{ox} \gg \sigma_M$ のときはカッコ内の酸化物項が無視できて、図 2-2 の実線のようになる。
 $\sigma_{ox} \approx \sigma_M$ では酸化物層の厚さの増加によるコニタクタンス増加がおり、破線に示すようにその勾配は小さくなる。
また金属から直接高次の酸化物が生成するときにも、低級酸化物に比べて勾配は小さくなる。



の酸化物と酸化物の反応の場合には

$$\Delta K = \frac{w}{\Sigma Fl} \left(\frac{bM_{ox2}}{\sigma_{ox2} P_{ox2}} - \frac{aM_{ox1}}{\sigma_{ox1} P_{ox1}} \right) \cdot Q \quad (2-6)$$

で与えられる。酸化物の比抵抗がともに著しく大きいときは、図の実線に示すようにコニタクタンスは変化しないが、どちらかの酸化物の比抵抗が小さければ、コニタクタンスの勾配が正または負になってあらわれる。
還元反応の場合にもほぼ同様になり、その例を図 2-3 に示す。

2-1-2 抵抗測定法と誤差

抵抗変化は、連続測定するためには、通常の交流ホイートストンブリッジの一辺に試料を入れ非平衡にして、その出力を増幅・整流して記録計で記録した。

一般にブリッジの出力電圧 V_{out} は、平衡点 X_0 からずれるに従って

図2-4のような曲線を示し、次式で与えられる。

$$R_x = a + \frac{c}{b + V_{out}} \quad (2-7)$$

出力が V_x になるように、ブリッジの可変抵抗 R_x を動かしたのち固定して測定にはいる。測定終了後、試料皿に標準抵抗を入れ出力が V_x をはさむ範囲で標準抵抗値の出力を測定して、(2-7)式の定数を求めればその中間値の抵抗を計算することができる。

図2-5は○印の3点を標準点として定数を求めて補間したとき、それ以外の点の標準抵抗値と補間値との誤差を示したもので、3点の間では、0.05%以下の誤差である。実際の測定においては抵抗変化がこの図のように100mΩに及ぶことはないので出力電圧範囲がせばまり、誤差はさらに減りする。試料の抵抗は10~数10mΩであるから、測定されるコンダクタンスの絶対値の誤差は $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$ である。

しかししながら、本実験において問題となるのはコンダクタンスの絶対値ではなく、相対値、即ちある値からの変化分であるから、測定感度の方が重要である。

雑音による読みとり誤差を含めて出力電圧は $\pm 0.4 \text{ mV}$ 以内で測定され

る。一方、コンダクタンスは試料の全抵抗によって異なるが、1mVの出力変化が大体 $0.5 \sim 2 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$ に対応するのでコンダクタンスの測定感度はおおむね $1 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$ である。即ち相対値としてのコンダクタンス測定誤差は $1 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$ 以下である。抵抗測定の誤差は、上記のようであるがレジストメトリーによると、酸化物の電導度の寄与が認められるのは酸化物の種類によって異なるが、その比抵抗が $10 \sim 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 以下のときである。

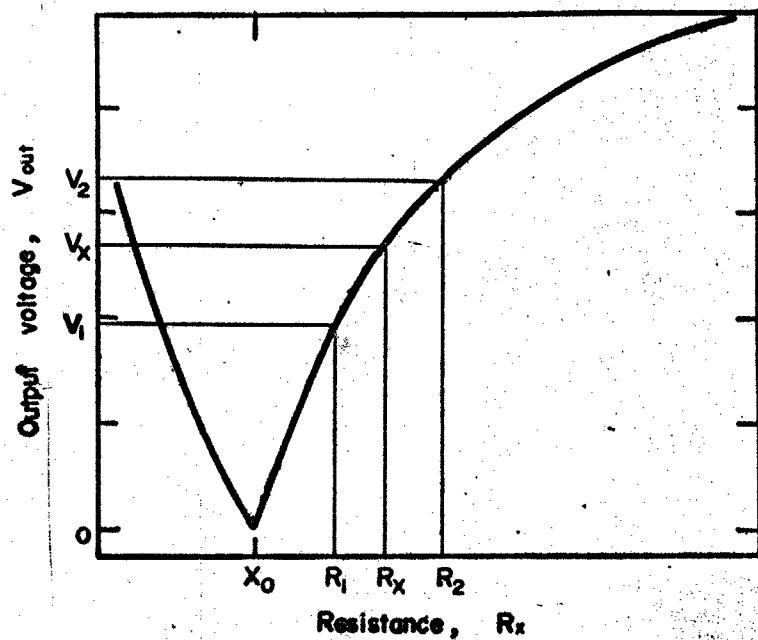


Fig.2-4. Schematic diagram for output voltage of a A.C. Wheatstone bridge.

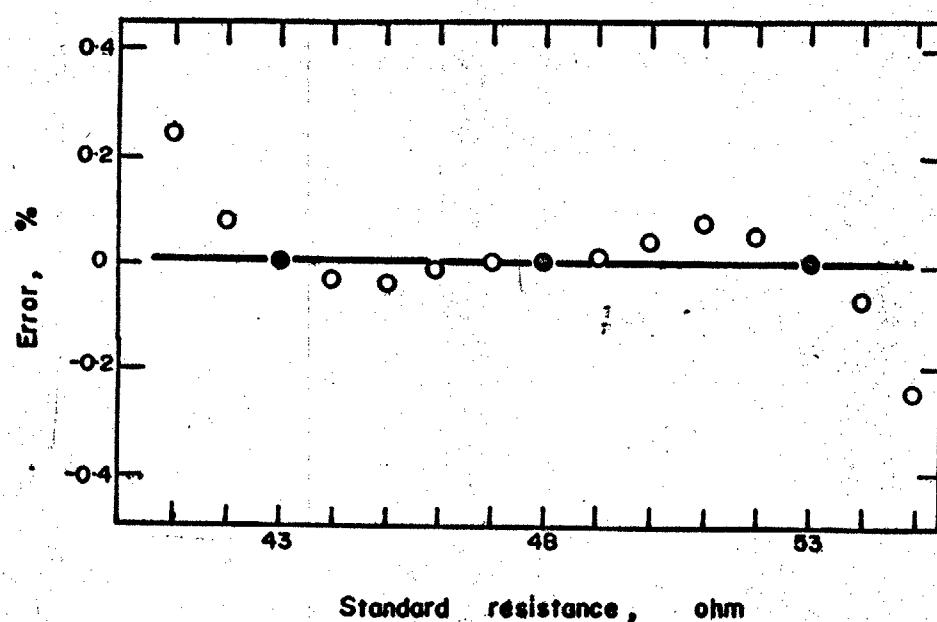
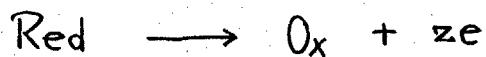


Fig.2-5. Errors in the estimation of resistance by the equation (2-7).

2-1-3 クロ) ポテンシオメトリー

クロ) ポテンシオメトリーは、一定電流あるいは時間についてある定形で変化する電流を与えたとき、時間の関数としての電極電位の変化を測定する方法である。例えば、



の反応において、この電気化学反応が充分に速いとき、電極電位は

$$E = E_0 + \frac{0.059}{z} \log \frac{[O_x]}{[\text{Red}]} \quad (2-8)$$

というNernstの式であらわされる。本実験のように、固相が反応に係っている場合は活量であらわすべきであろう。反応によって一オホが生成はじめ、他が消失してしまふとき、 $[O_x]/[\text{Red}]$ は +∞ から -∞ まで変化するので、反応の開始・終了の前後に電位が急変することになる。この間の電気量が反応物質の量をあらわし、電流効率がわかれば定量することができる。また、 $[O_x] = [\text{Red}]$ のときの電位は、その反応の平衡電位を与えるので（過電圧がなければ）停滞電位との関連から反応を決定することもできる。勿論、近接した電位での競争反応があつたり、非常に大きな過電圧を要する場合は誤差や、誤判断のもとになるので注意する必要がある。

この方法は表面皮膜を定電流還元する場合に非常に有用であり、還元の終点を求める電極電位が電極の表面の状態にきわめて敏感であるため単分子層皮膜でも検出できる程、感度が高い。²⁹⁾ また定電流法は通過電気量 ($Q = i \cdot t$) を精度よく測定できるのも長所である。

2-2 実験方法

2-2-1 試料

試料は、表 2-1 に示す純度の金属を $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr の真空度で Fig. 2-6 に示す電極パターンを $50 \times 24 \times 0.17$ のガラス基板に蒸着した。Fig. 2-6 (a) は $6 \times 0.4 \text{ cm}^2$ の電極面積で、 $500 \sim 2000\text{\AA}$ の厚さに蒸着したとき、 $10 \sim$ 数 10 ohm の抵抗になる。また Ag と Pb についてはアーノード酸化により生成する酸化物の量が多く、蒸着膜を厚くしなければならないが、抵抗測定が困難なため、Fig. 2-6 (b) に示す $12 \times 0.1 \text{ cm}^2$ のパターン(注1) を使用した。厚さが $1000\text{\AA} \sim 1 \mu\text{m}$ で $10 \sim$ 数 10 ohm になる。

ガラス基板との密着性は Cr を除いてあまり強固でないものが多々、それらは大量の水素発生反応を表面でおこなわせると、基板から剥離する。剥離の対策としては基板表面のより一層の清浄化、焼鉈、Cr、Si などのガラスとの密着性のよい金属を下地として蒸着することなど

注1) 蒸着膜の厚さは、抵抗測定の他に次のような制限がある。平均厚さがあまりにも薄いときには、蒸着膜は連続とならず、島状構造になる。³⁰⁾ 蒸発速度・基板温度などの条件によって異なるが、 500\AA 以上の厚さがあれば、充分に連続膜が得られる。また厚さが伝導電子の平均自由行程より薄くなると、表面での反射の効果が大きくなり、抵抗が急に増加しはじめる。(寸法効果)^{30,31)} この影響を除くには、厚さを平均自由行程より大きくすればよい。平均自由行程は大きな値を持つ Ag で 570\AA 、他の金属では $200 \sim 300\text{\AA}$ 以下である。³¹⁾ それ故、通常の金属では厚さが大体 500\AA 以下にならないように注意すればよいことになる。

Table 2-1. Purities of the metals for the electrodes.

Al; 99.998%

Ti; > 99.5%

Zn; 99.996%

Cu; 99.9998%

Sn; 99.999%

Bi; > 99.9%

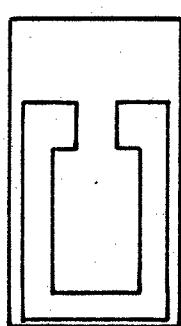
Fe; >99.9%

Ni; >99.8%

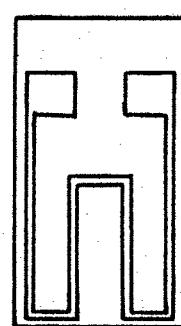
Cr; >99.3%

Ag; 99.98%

Pb; 99.9999%



(a) $6 \times 0.4 \text{ cm}^2$



(b) $12 \times 0.1 \text{ cm}^2$

Fig. 2-6. Electrode patterns for evaporated film electrode.

である。

このようにして得られた蒸着膜の表面は、曇りのない鏡面を示した。一般には、電解研磨面を表面粗度1.0~1.2としているので、蒸着膜の表面粗度は全て1.0として計算した。

試料の両端には、導電塗料によってリード線を接続し、その上、および電極以外の不要な露出部をエポキシ樹脂系接着剤で覆い、所定の電極面積になるようにした。
注2)
注3)

試料は全てデシケーター中に保存し、実験の直前に2回蒸留水を噴射・洗浄し、さらに電解槽内で電解液で洗った。

分析、その他の必要から、板状試片も一部使用した。これらは、圧延板より所定の電極面積になるように切り出し、エメリー紙で1500番まで研磨し、金属については電解研磨して用いた。

2-2-2 実験装置 および 電解槽

実験装置は、Fig. 2-7に示すように、窒素ガスを精製するための活性銅塔、電解液を貯蔵し、溶解している酸素を完全に除去ための貯蔵槽、および電解槽とからなる。それらの各部は全てガラス管によりエックを通して連絡され、空気の侵入がないように考慮されている。

電解槽は常に窒素気流で充され、また溶液中の酸素は精製窒素ガスの細かい気泡を常に通じることによって除去される。ガスの

注2) アルセライト LE-10. (常温乾燥用) タムラ化研

注3) セメンタイン・ハイスクバー. (速乾用)

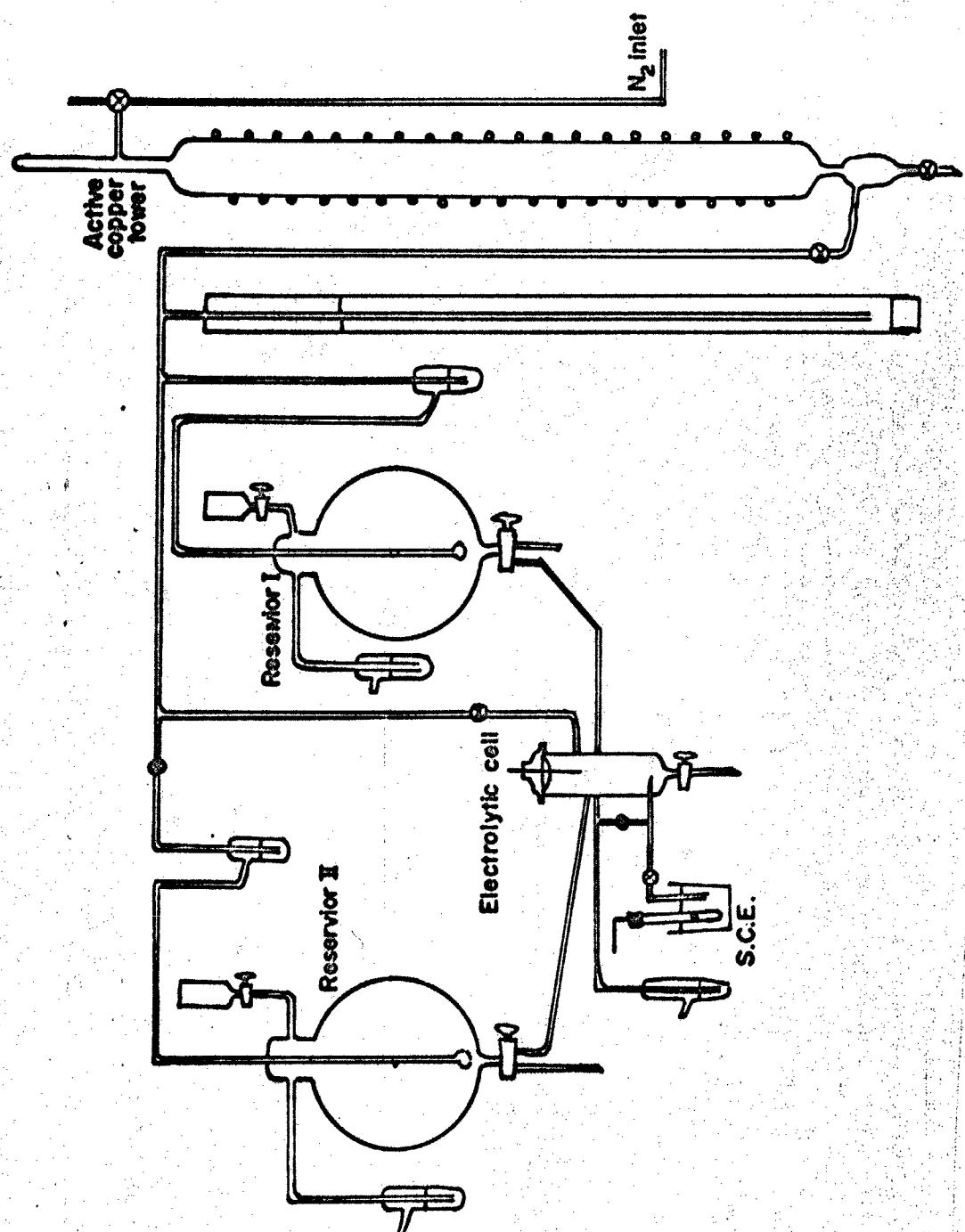


Fig. 2-7. Schematic diagram of experimental apparatus.

密閉は、空気の混入を避けるため蒸留水のはいったトラップを通しておこなつた。

溶液温度を変える実験では、フラスコ型の貯液槽を使用して、全体をウォーターバスに入れて貯液槽内の温度計により温度を制御した。さらに電解槽をヒーターhosで温め、槽中の温度を測定しながら実験した。この方法では温度制御は困難であるが5分以内では±1°Cに保持できうるので、測定の大半がこの時間内に終るようにした。

電解槽の細部をFig. 2-8 に示す。ハイレックスガラス製で、液量は約30ccである。電解槽の蓋から出ている2本のタンクステン線で試料の両端から出ているリード線を保持してコンダクタンス測定の端子とし、さらに一方を定電位または定電流回路の試料極とした。アノード酸化のときには電解槽内の白金板を対極としたが、カソード還元では対極で発生する酸素ガスの影響を除くために、試料極とは別の管内につるされた白金線を対極とした。この管にも常に窒素ガスを流して発生する酸素ガスが試料極へ混入するのを防いだ。レジン管の先端は、直徑約1mmで試料にほぼ接触するまで近づけた。電解液の交換はすべてストップcockで窒素気流中でおこなわれるが、このときの空気の混入はない。また異なるpHの溶液を交互に使用する際にも、電解槽への注入口が独立しているので、注入以前に両液が混和することはない。

このような装置を2組作り、適宜、交互に使用した。

実験温度は特に断らない限り、室温である。

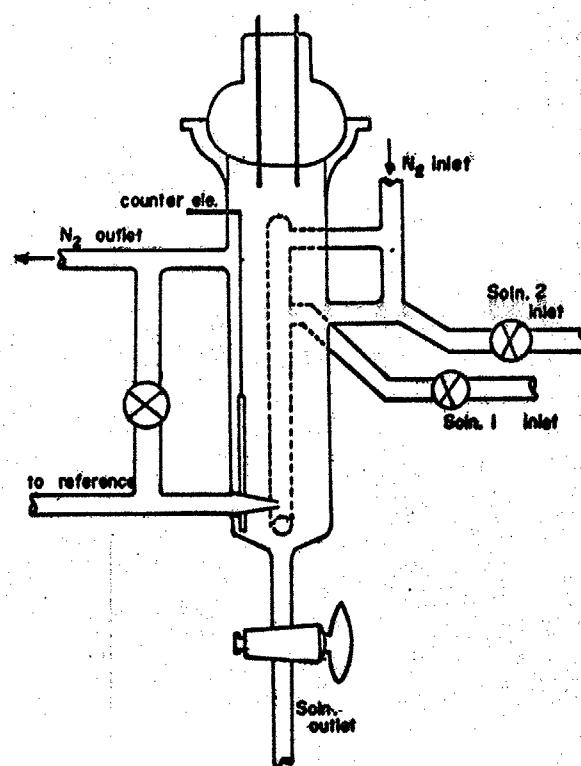


Fig.2-8. Scheme of electrolytic cell.

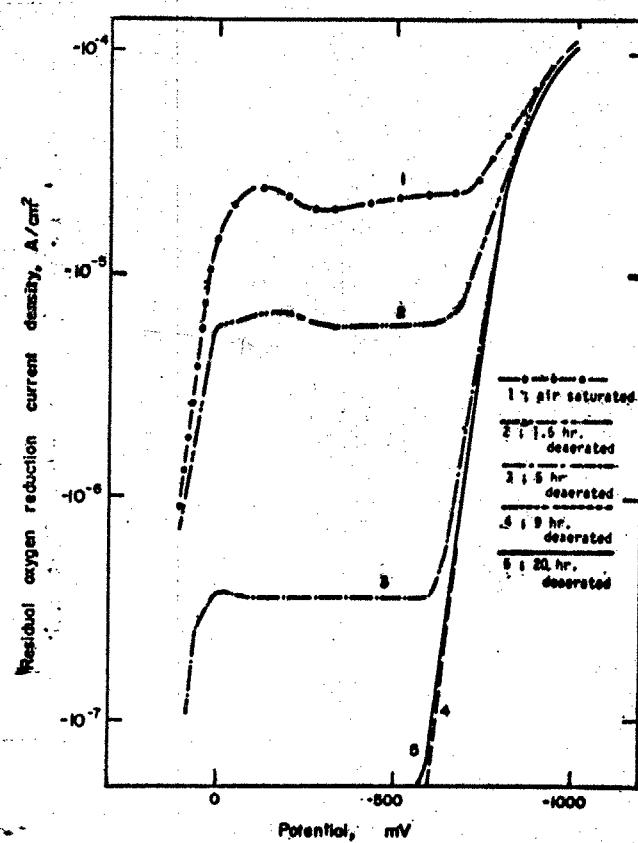


Fig.2-9. Effect of deoxygenation on the reduction current density of dissolved oxygen.

電解液は 0.15N ホウ酸水溶液と、0.15N ホウ酸ナトリウム水溶液を混合し、所定の pH にして使用した。特に pH 8.39 の混合溶液は緩衝性にすぐれ、鉄の不動態皮膜の溶解速度が著しく小さいので、鉄以外の系にも標準溶液としてほとんどの場合に使用した。

Ag, Pb については、よりはっきりして皮膜の形成をさせるために 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を使用した。

貯液槽に保存された電解液は、24時間以上 精製窒素ガスで脱酸素した。このようにして得られた電解液中に溶解している酸素量は電流値に換算して $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であり、これは定電流還元のときの最小の電流密度の 0.5% 以下である。溶存酸素の還元反応は無視できる。

電解液に用いた試薬はすべて特級試薬であり、使用した水はすべて 2 回蒸留水である。

2-2-4 測定回路

2-2-4-1 定電位回路

定電位回路は Fig. 2-10 に示すように 日亜計器製 NP-250 型 または HP-E500 型 ポテンシオスタットを用い、電流の時間変化を測定した。

注4) 空気飽和から精製窒素ガスで脱酸素をおこなったときの、酸素の還元電流を示したのが Fig. 2-9 である。(pH 8.39, Pt 電極) これより 9 時間以上の脱酸素によって、酸素還元の限界電流は $5 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下となり、測定不能になる。それ故、20 時間以上の脱酸素により、酸素還元電流は $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下になると考えてよい。

電流の測定には対極側に既知の標準抵抗を直列に入れ、その両端の電圧下降を入力インピーダンス $10^7 \Omega\text{hm}$ の記録計で記録した。この電圧を電流に換算して、電気量はプロセスメーターによって図上積分して求めた。

2-2-4-2 定電流回路

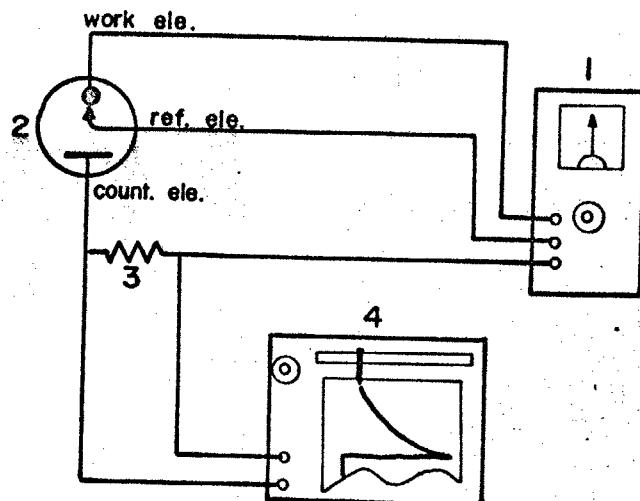
定電流回路は図2-11に示すように、自作のガルバノスタットを使用した。このガルバノスタットの安定性は常用の電流値では負荷抵抗の変化($0 \sim 5 \text{ k}\Omega\text{hm}$)に対し、 0.1% 以内で 3 mA 以上では、 1% 以内である。またスイッチにより簡単に電流値をステップ状に変えること、分極の方向を変えることができる。電位測定は演算増幅器によって入力インピーダンスの高い($> 10^9 \Omega\text{hm}$)ボルテージフォロワーを前置して、記録計により、電位の時間変化を記録した。実験データの整理上、時間軸は全て電気量に換算して表示した。

2-2-4-3 抵抗測定回路

図2-12に抵抗測定回路を示す。 1000 Hz の正弦波交流発振器、ブリッジ本体、標準抵抗箱、および交流増幅器から成り、抵抗変化をブリッジの非平衡出力として記録計で連続測定した。一回の測定が終る度毎に標準抵抗によって回路定数を求めた。

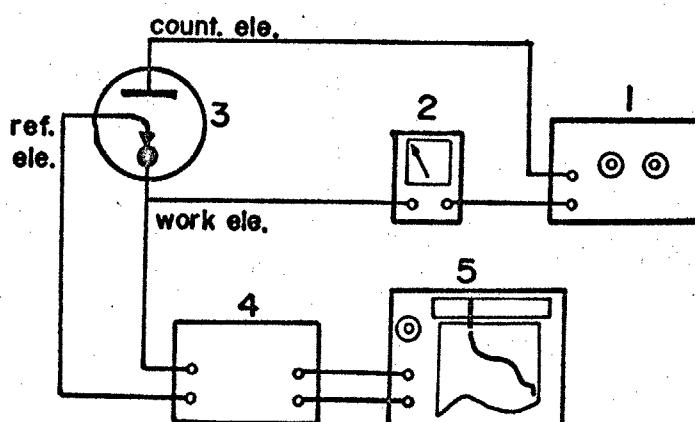
抵抗測定の際、試料極の両端にかかる電圧は $\pm 2 \text{ mV}$ 以下で、これによる酸化物の量・性質の変化は認められなかった。

水溶液をバイパスして抵抗測定の信号電流が流れる可能性があるが、これをチェックしたが認められなかった。即ち、測定される抵抗の変化は全て蒸着膜自身の抵抗変化によるものである。



1, Potentiostat 2, Electrolytic cell
 3, Standard resistor 4, Recorder

Fig.2-10. Diagram of electrical circuit for potentiostatic polarization.



1, Galvanostat 2, μA meter 3, Electrolytic cell
 4, Voltage follower 5, Recorder

Fig.2-11. Diagram of electrical circuit for galvanostatic polarization.

2-2-4-4 電位走査回路

電流—電位曲線の形状を簡便に知るために、いくつかの金属について電位走査法を使用した。図2-13にその回路を示す。^{定注6)}

電位回路とほぼ同じで電位走査信号源にはファンクションセネレーター^{主り}または超低周波発振器を使用してできるだけ走査速度を遅くした。

電位と電流はX-Y記録計によって記録させた。

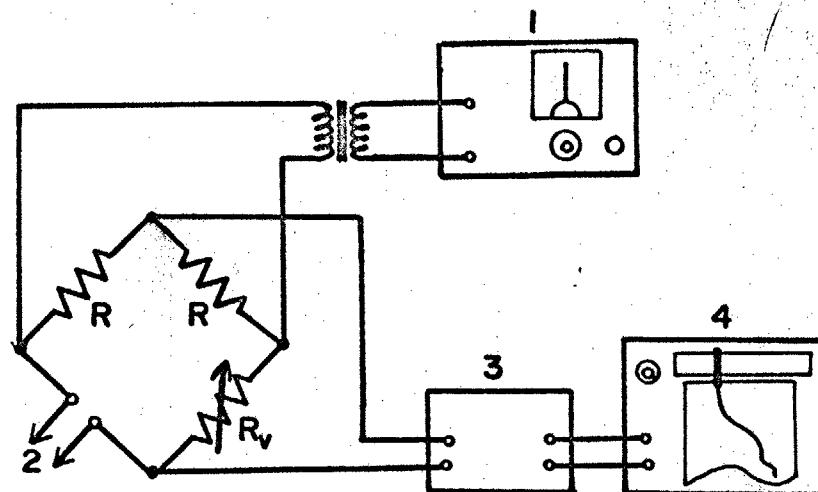
2-2-5 分析

鉄の不働態皮膜の実験では、酸化・還元の際に溶出する Fe^{2+} イオンを分析した。特に、定電流還元では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 との還元反応の差異に留意した。^{1,32)}微量であるためにO-フェナントロリン法により吸光分析した。発色剤は0.3% O-フェナントロリン水溶液200ml

^{注5)} 水溶液を流れる交流成分があるとすれば、その電流は界面の二重層を通過するため容量成分を含まなければならぬ。それ故、ブリッジの周波数を変えれば測定される抵抗が変化するはずである。図2-14はpH 8.39の溶液で充分に還元された鉄の試料で周波数を100~10kHzまでえたときの測定される抵抗値を1000Hzのときとの比にしてるので、ブリッジ内の2個のトランジスタの交流特性を考慮に入れれば、周波数依存はほとんどないといえる。即ち、この測定において水溶液中をバイパスする電流はない。

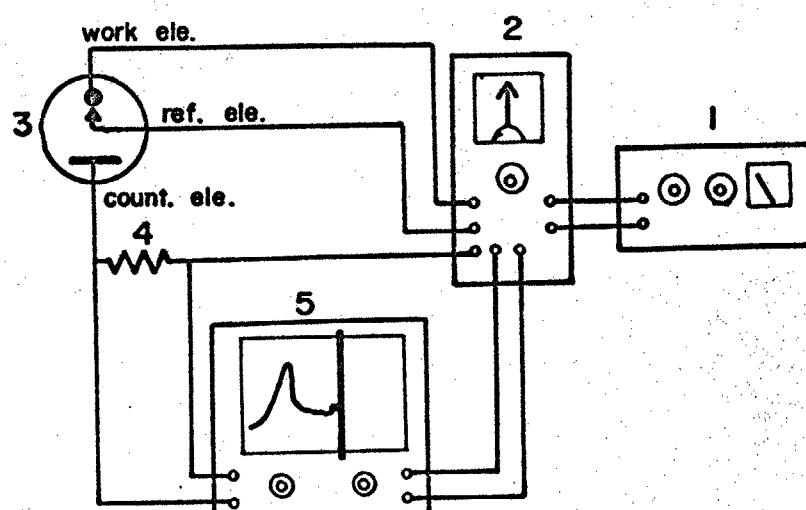
^{注6)} 興和電子工業製 FG-101

^{注7)} NF回路製 FG-104 TA



1, Oscillator (1 kHz) 2, connected to electrode or standard resistance box
 3, Amplifier and rectifier 4, Recorder

Fig.2-12. Diagram of electrical circuit for conductance measurement.



1, Function generator 2, Potentiostat 3, Electrolytic cell
 4, Standard resistor 5, X-Yploter

Fig.2-13. Diagram of electrical circuit for linear potential sweep.

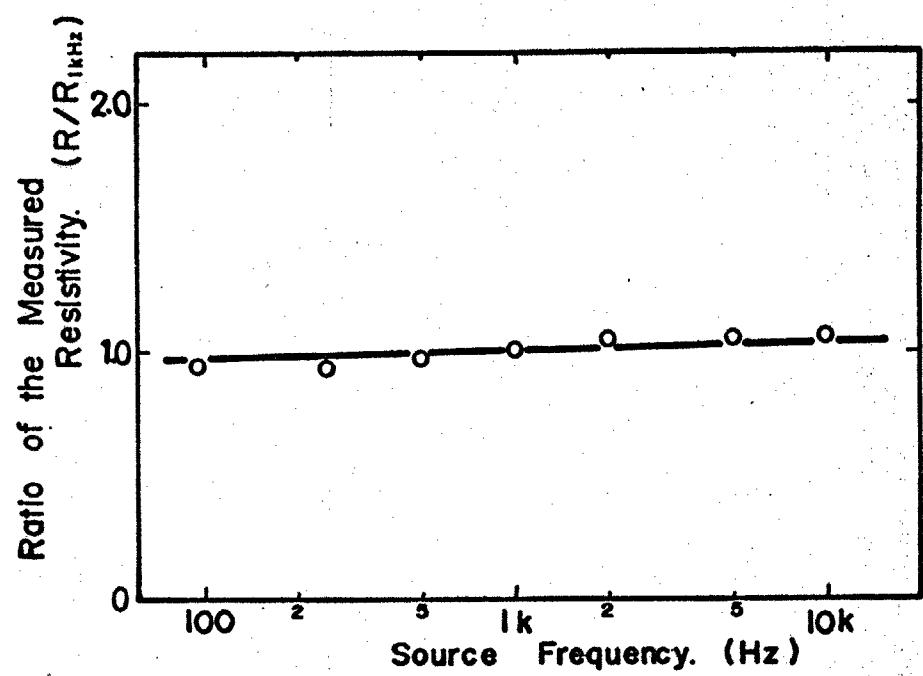


Fig.2-14. Effect of the frequency in A.C. bridge on the resistance of film electrode measured in a solution.

還元剤として再結晶塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 300ml, 30%酢酸水溶液を合わせて 1l とした。試験液へ発色剤 5ml を加えて、全量を 50ml として 24 時間後に 5cm のセルで波長 480m μ の可視光で吸光度を測定した。あらかじめ求めた検量線から Fe^{2+} の量を算出した。吸光分析器は島津-コタキ製作所のもので測定誤差は 0.02 ppm である。

³²⁾ 鉛については定性分析をおこなった。発色剤は 0.005% ジテリゾン-クロロホルム溶液で、約 10ml の発色剤に Pb^{2+} を抽出・発色させた。

2-2-6 参照電極

全ての実験で、飽和カロメル電極を用いた。参照極ヒレジニ管の間に電解液を中間液として配し、それぞれ塗橋でつないである。全てのデータ中の電位表示は飽和カロメル電極基準によつた。

第 3 章

Al, Ti の アノード酸化皮膜

3-1 Al の アノード酸化皮膜

3-2 Ti の アノード酸化皮膜

3-3 まとめ

3-1 Alのアーノード酸化皮膜

3-1-1 緒言

Alは空気中で極めて短時間のうちに表面が安定な酸化物で覆われてしまう。また、アーノード酸化によって酸化物をかなりの厚さまで厚くすることも可能であり、いわゆる陽極化成皮膜として実用上重要な位置を占め、多くの研究がなされてきた。¹⁰⁾一方、このようにして生成した酸化皮膜は非常に強固で、水溶液中でも容易に還元されないので、TaやTiなどとともにバーレブメタルと呼ばれ、AlおよびAl合金の耐食性の一因となっている。³³⁾また、多くの実験では表面に酸化物のある状態から出発するため、表面皮膜の組成・構造の研究を複雑なものとしている。

本節では、アーノード酸化による酸化物とその反応がはつきりとわかっているAlにレジストメトリーを適用することによって、レジストメトリ-の妥当性について検討する。

3-1-2 実験方法

試料は99.998% Alの蒸着膜で、電解液はpH 6.80のホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合液である。Al酸化物の溶解速度は酸性とアルカリ性で増加し、中性付近で最小になる。pH 6.80の溶液では皮膜溶解電流密度が $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となるため、印加電流(皮膜生成速度)に比較して溶解の影響を無視できる。また溶液中の皮膜溶解の影響を見るためには溶解速度のやや大きな($6\sim7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)pH 8.39の溶液を使用した。

3-1-3 実験結果

図3-1は $20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流アノード酸化したときの電位とエニタクタニスの経時変化を通過電気量に対して示したものである。電位は通電初期の皮膜による ohmic drop のための急激な上昇を除いて、電気量に対して直線的に増加していく。Alの化成皮膜を形成させた場合などでは皮膜内をスパークが飛び絶縁破壊がおこる程高い電位まで酸化物が成長しつづける。本実験では電位がまだあまり高くない(2V以下)範囲において、酸化物の生成に伴う応力によるとと思われる蒸着膜の破壊(基板から蒸着膜が剥離した)がおこった。

一方、エニタクタニスの変化も直線的に減少する。蒸着膜が破壊すると実質電流密度の低下によって電位上昇がゆるやかになると同時にエニタクタニスも急激に減少してゆく。(破壊によって伝導性が失われ抵抗が増加するため) それ故、以下の実験結果および考察は破壊がおこる充分前の範囲に限ることにする。

Fig 3-2はpH 8.39の溶液で $20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流アノード酸化し電気量が $2.5\text{ mC}/\text{cm}^2$ に達した時点で、アノード電流を切離して生成した酸化皮膜を自然溶解させた時の電位とエニタクタニスの変化を電気量および溶解時間に対して示したものである。アノード酸化によって電位は直線的に増加するが、pH 6.80に比べてその勾配はやや小さい。また自然溶解の電位の decay はかなり速く浸漬電位に至る。

一方エニタクタニスは酸化により直線的に増加し、その勾配は pH 6.80の場合とほぼ一致する。自然溶解によってはエニタクタニスはほとんど変化しない。

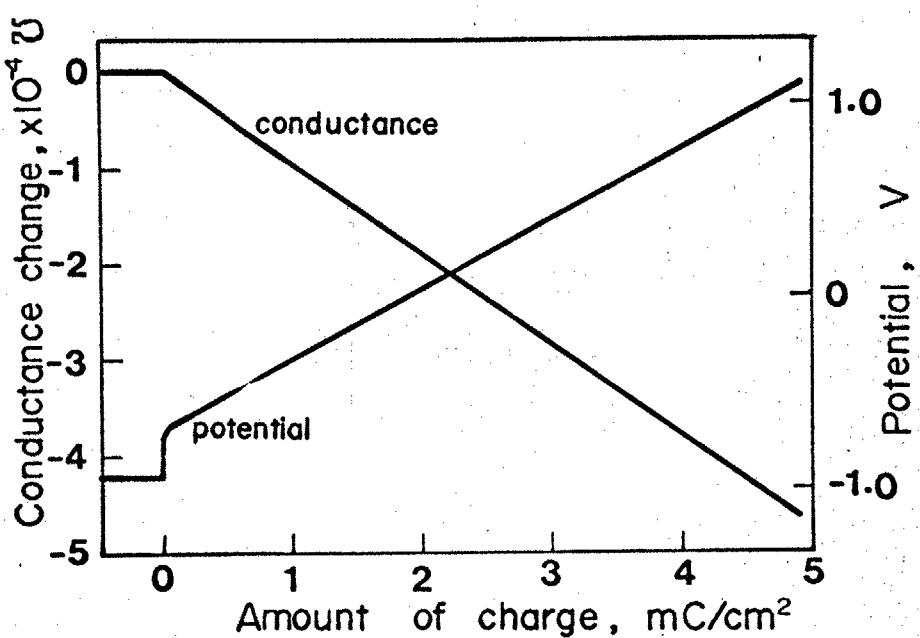


Fig.3-1. Change in potential and conductance during anodic oxidation of Al. (c.d. $20 \mu A/cm^2$, pH 6.80)

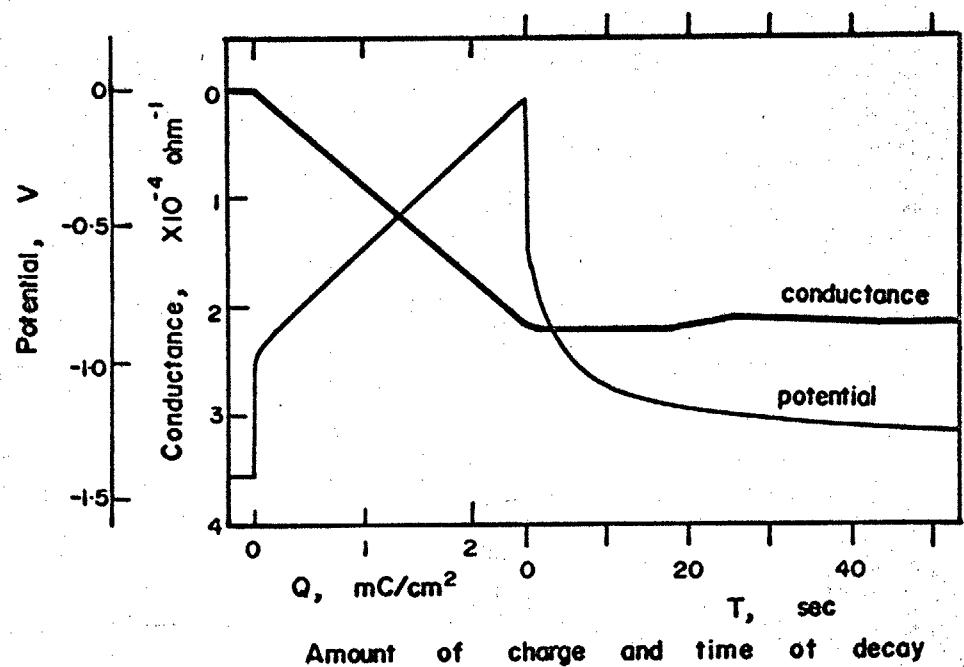


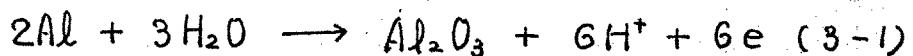
Fig.3-2. Change in potential and conductance during anodic oxidation and open-circuit decay. (c.d. $20 \mu A/cm^2$, pH 6.80)

生成した酸化物をカソード還元すると、電位は急激に低下するが、
短時間のうちに蒸着膜が破壊されるのが観察された。
注)

3-1-4 考察

Al 上に生成する酸化皮膜は実用性の上からも多くの研究がなされてきた。中性溶液であるホウ酸一ホウ酸ナトリウム溶液中で生成する皮膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同じ構造のスピネル型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又は $\delta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁰⁾ であるといわれている。また電子線回析により $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回析報告や 20V 以下では boemite が生成し、580~600V で γ および $\delta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ が得られるという報告がある。^{10, 33~35)} いすれの報告も Al_2O_3 又は水酸化物の AlO(OH) が生成するとしている。

本実験で生成する酸化物が Al_2O_3 とすれば次のような反応になる。



Al_2O_3 の比抵抗は生成条件にもよるが $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ と極めて大きく(2-5)式で酸化物の項に比べて無視し得る値になる。(2-5)式に $M = 26.98$, $\sigma_{\text{Al}} = 2.75 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $\rho_{\text{Al}} = 2.698/\text{cm}^3$ の数値を入れ $Z = 6$, $x = 2$ とすると次のように計算される。

注) 破壊の初期を観察するために低い電流密度で短時間カソード還元した試料を干渉顕微鏡により観察した。蒸着膜の巨視的欠陥(ヒンホールなど)の部分が盛り上がりガラス基板より剥離していた。これはカソード電流で発生した H_2 がヒンホールなどから基板と蒸着膜との間に侵入しその圧力で蒸着膜が盛り上がり剥離するものと考えられる。

$$\frac{\Delta K}{\Delta Q} = 8.45 \times 10^{-4} \text{ mho/(cmC/cm²)}$$

またこれは生成する酸化物が AlO(OH) または Al(OH)_3 であっても、その比抵抗が金属 Al に比較して充分大きいければ $\frac{\Delta K}{\Delta Q} = 3$ であるから上の計算値を使用してもよい。

実験によるエンタクタンスの勾配は $8.42 \sim 7.26 \times 10^{-4} \text{ mho/(cmC/cm²)}$ ² 平均 8.35×10^{-4} であるから、計算値と非常によく一致する。即ち、これは Al のアーノード酸化は、ほぼ 100% の電流効率で Al_2O_3 または 3 倍の水酸化物が生成していることがわかる。また pH 8.39 の溶液でもほぼ同様のエンタクタンスの勾配が得られたことは pH によって生成する酸化物の個数および電流効率は影響を受けないことを示している。また皮膜を自然溶解させたとき、エンタクタンスはほとんど変化しない。もし酸化物の比抵抗が小さく、測定されるエンタクタンスに酸化物層によるエンタクタンスが含まれているとすれば、皮膜の自然溶解により測定されるエンタクタンスは減少するはずである。それ故、この結果は Al 上に生成する酸化物の比抵抗は極めて大きいことを示している。

3-1-5 結言

以上の結果および考察から、中性溶液中で Al 上に生成する酸化物について次のことがわかった。

- (1) アーノード酸化により、Al 上には Al_2O_3 または 3 倍の水酸化物が生成する。この酸化物はカリード還元によっては還元されない。
- アーノード酸化により電位およびエンタクタンスは直線的に変化する。

(2) レニストメトリーによって生成する酸化物の酸化数が3価であり、
アノード酸化の電流効率がほぼ100%であることがわかった。

3-2 Ti のアノード酸化皮膜

3-2-1 緒言

Tiは軽量で、そのすぐれた耐食性から単金属で実用に供され、^{36,37)}またアノード酸化皮膜を化成してエニデンサーとして使用する研究もおこなわれてきた。また最近貴金属特にRuを被覆したTi電極が変形しない不溶性陽極としてDe Nova社で開発され、食塩電解その他の電解工業に大きな変革を与えたが、これはその表面の RuOと TiO₂の混晶の耐食性によるものと考えられている。

Tiは濃硫酸中で Feと同様に active-passiveの挙動を示し、希硫酸中でも active-passiveになり、干渉色を示す酸化物が生成する。^{10,38)}表面に生成する酸化物は耐食性の点からも研究されてきたが市販のTiでは含まれている不純物または酸化物の性質の本質的相違からか、アノード酸化により酸素発生が比較的容易におこる。これは理想的な valve-metalからのずれとして考えられ、その原因についていくつかの報告がある。³⁹⁾

本節では、中性溶液中のアノード酸化によって生成する酸化物について若干の考察を加える。

3-2-2 實験方法

試料は純度99.5%以上のスポンジTiを真空蒸着したものを使用し電解液はpH 8.39のホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合液である。気相で生成したTiの酸化物は中性の水溶液中ではほとんど還元されない。それ故、本実験では気相で生成した酸

化物についてはカーリード還元処理をおこなわずに実験に使用した。

3-2-3 実験結果

Fig 3-3 は、気相酸化物があるままの試料を 50 mA/cm^2 で定電流酸化・還元したときの電位およびコンタクタンスの変化と1回以上酸素発生電位まで酸化し、その後還元した試料の2回目以降の変化を示したものである。

第1回目のアノード酸化で、電位は最初の ohmic drop による急激な上昇とその後の直線的な増加および酸素発生による電位停滞がみられる。一方、コンタクタンスは初期はややゆるやかに、その後ほぼ直線的に減少し、酸素発生に至るとほぼ一定となる。カーリード還元では、電位の急変のあと $-1.1 \sim -1.4 \text{ V}$ にかけてゆるやかな電位停滞を示して水素発生電位に至る。コンタクタンスもほぼ電位に対応して変化し、コンタクタンスの急激な増加、ゆるやかな増加があるが、水素発生の初期にはコンタクタンスが減少する。

酸化・還元の第2回以降については、アノード酸化の導動が異なる。酸化初期の $-1.1 \sim -1.2 \text{ V}$ にやや短かい電位停滞があらわれるが、酸化電気量が第1回目に比べて著しく少くなる。またコンタクタンスの変化は初期に増加の後、その後減少するが、その勾配は大きくなっている。2回目以降の酸化電気量は還元電気量（水素発生電位に至るまでの電気量）と大体等しくなる。

3-2-4 考察

Ti の酸化物は、気相中の高温の実験によると TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ,

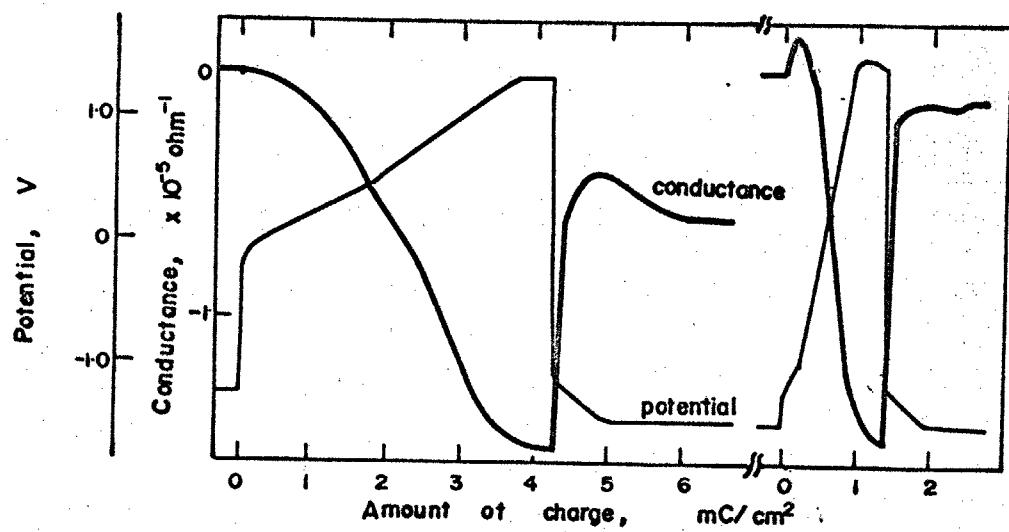
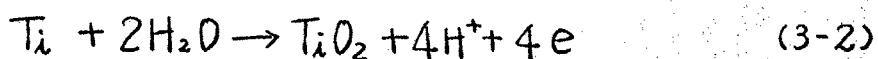


Fig.3-3. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ti. (c.d. $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

Ti_mO_{2n-1} … TiO_2 などの酸化物があるといわれている。⁴⁰⁾ 化成皮膜では TiO_2 が生成し、また TiO_2 以外の酸化物が混在すると電解ユニタリーサーに使用した場合漏洩電流が大きくなり、誘電率が減少し性能が低下する。^{36,37)} また酸素発生のおよぶ割合が増加し、酸化物生成の電流効率が低下する。

TiO_2 は熱力学的に安定な酸化物で rutile, anatase, brookite の 3種があり、化成処理によって耐食性を増加させる場合には rutile が一番望ましく anatase, brookite 或いは低級酸化物が存在すると耐食性が向上しないといわれている。⁴¹⁾ また TiO_2 の電気的性質については、室温で比抵抗は $\sigma = 10^{14} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$ であるが温度が上昇すると著しく低下する。⁴²⁾ また非化学量論組成酸化物を作り、組成によって比抵抗が極めて広い範囲で変化する。Verway⁴³⁾によると、 TiO_2 は化学量論組成では $10^{10} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$ であるが $TiO1.9995$ で $10 \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$, $TiO1.995$ で $1.2 \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$, $TiO1.75$ では $10^{-2} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$ になるといつ。

TiO_2 の生成反応と平衡電位は次のようになる。



$$E_0 = -1.573V (\text{vs S.C.E.}, \text{pH } 8.39)$$

また酸化物の比抵抗が著しく大きいとしたとき、計算されるユニタリクタンス変化は、 $M = 47.90$, $\sigma_{Ti} = 4.2 \times 10^{-6} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$, $\rho_{Ti} = 4.54 \text{ g/cm}^3$ を (2-5) 式に代入すると次のようになる。

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 4.34 \times 10^{-4} \frac{\Omega \text{m}}{(cm^2/\text{cm}^2)}$$

一方、Fig. 3-3 で第1回目のアーノード酸化のユニタリクタンスの勾配は、 $2 \sim 5 \times 10^{-6}$, 第2回目以降は $3 \sim 4 \times 10^{-5}$ である。一方、カソード還

元の際のコンダクタンスは急激に変化してその勾配は決められない。

これらの実験値は前記の計算値と著しく異っているか、その原因について現在まだ充分な説明はできない。以下は結果を説明するための定性的な考察である。

本実験でTiは第1回目のアノード酸化以前に既に気相で生成した酸化物で表面が覆われている。アノード酸化によりかなり容易に酸素発生電位に到達し(あまり大きな過電圧を要せずに)その電位に停滞することは、その電位においてさえも酸化物が比較的よい導電体であること、即ち皮膜が TiO_2 以外に低級酸化物を含んでいることを示唆している。それ故、第1回目のアノード酸化での反応は気相酸化物中に含まれていた低級酸化物が酸化される反応である。またコンダクタンスの減少は低級酸化物層が TiO_2 へと変化してゆくためのものである。酸化の進行によって酸化物表面の電位が酸素発生電位になると過電圧の小さな低級酸化物上で優先的に酸素発生がおこる。一式、カーノー還元反応は低級酸化物の一部がTiへ還元され、或いは低級酸化物へ還元される反応である。第2回目以降については前回のカーノー還元で残った低級酸化物の酸化とTiからも一部酸化がおこるであろう。

以上の直感的説明によつても、還元電気量が毎回ほぼ一定で、コンダクタンス変化との対応がつき難い。また、ここでは考慮に入れなかつたが、低級酸化物 TiO はいわゆる metallic oxide⁴⁴⁾で、その比抵抗は $2.5 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と金属に近い値である。それ故、金属側に TiO があり、順次みかけの酸化数が異り、連続的に TiO_2 に至る酸

化物層とその電気的性質を考えること等、さらに検討する必要がある。

3-2-5 結言

中性溶液中でのTiの定電流酸化・還元の結果および考察をまとめるとつきのようになる。

(1) 気相で生成した酸化皮膜を持つTiを定電流酸化・還元すると、第1回目のアノード酸化では酸化物中の低級酸化物が酸化される。

酸化皮膜は、低級酸化物を含み、酸素発生がかなり容易におこる。

(2) カソード還元により、還元反応がおこるが酸化物全体からみると、皮膜はほとんど還元されていない。酸素発生電位まで至った酸化物をカソード還元するとき還元電気量はほぼ一定である。

(3) レジストメトリーの結果で酸化・還元反応を定性的に説明することができる。

3-3 まとめ

本章で得られた結果をまとめ、AlとTi上に生成する酸化物の共通する性質について検討する。

(1) 中性溶液中のアノード酸化により、Alは Al_2O_3 または3価の水酸化物が生成し、その表面を覆う。この酸化物の比抵抗は極めて大きく、またカソード還元によっては還元されない。

(2) Tiの酸化皮膜は TiO_2 以外の低級酸化物を含み、低級酸化物はアノード酸化により TiO_2 へと酸化されるが、完全にはならぬ。これら低級酸化物が存在するため、皮膜の比抵抗が低下し、比較的低い電位で酸素発生がおこる。カソード還元の導動がみられるが、皮膜の大部分は還元されない。

AlとTiのアノード酸化皮膜での共通的性質として、酸化物が安定で容易に還元されないことなどが挙げられる。この性質は実用上も重要であり、化成処理によって金属表面を覆うことがなされている。また電気的性質として比抵抗の大きさも挙げられるが、本実験では比抵抗がある程度以上大きい場合は、比抵抗の推定が不可能であることおよびこの測定される比抵抗(電導性)の大部分を電子伝導性が負い、いわゆる酸化速度等に直接的に関係するイオニ伝導性については測定されていない。

第 4 章

Zn, Cu, Sn, Bi の アード酸化皮膜

4-1. Zn の アード酸化皮膜

4-2 Cu の アード酸化皮膜

4-3 Sn の アード酸化皮膜

4-4 Bi の アード酸化皮膜

4-5 まとめ

4-1 ズルのアノード酸化皮膜

4-1-1 緒言

Znは鉄の陰極防食の犠牲陽極やいくつかのアルカリ一次電池の負極として使用されている。¹⁰⁾ またその酸化物のZnOは金属過剰型の典型的なn型半導体で、化学量論組成からのずれの程度によって電導度が変化する。アルカリ溶液中では active-passive 挙動を示し、強アルカリ溶液中のactive領域で、 $Zn(OH)_4^{2-}$ として溶解し、 $Zn(OH)_2$ のルーズな白い皮膜にて析出する。 passive領域では、内側にZnOと思われる数μmの厚さの皮膜が生成する。このZnOは数種の色を呈するがそれは干渉色ではなく、ZnO中の過剰のZnに依るものといわれている。^{45,46)} 本節ではあまり厚い酸化物をつくるない中性溶液中でZnの酸化・還元をおこない、レジストメトリー、クロロホテンシオメトリーと他の電気化学的解析法と併用して、その酸化物について検討する。

4-1-2 実験方法

試料は、99.996% Znの蒸着膜で電解液はpH 8.39のホウ酸-ホウ酸ナトリウム溶液を使用し、気相で生成している酸化物を除くために、定電流で充分還元した後、実験をはじめた。各種の電流密度での酸化・還元実験は、前記純度のZn板より切り出して、1500番エメリー紙で研磨したものを使用した。また電位走査法によって実験した電位領域内の反応に見当をつけた。

4-1-3 実験結果

4-1-3-1 レジストメトリーとクロロテンニシャル図

図4-1に定電流酸化・還元をしたときの電位とコンダクタンスの変化を示す。酸化において電位は、-1.2~1.0V付近で停滞するが（この電位を E_a^1 とする）しばらくすると直線的に上昇はじめる。還元に切り換えると電位は急激に変化してかなりはつきりしたオーバーシュートを示した後、一定の電位に停滞する。（この電位を E_c^1 とする）。この電位停滞は、酸化のとき流れた電気量とほぼ同程度まで続いて次の水素発生電位に移るがこのときの電位の移行は50~100mV以上もあり、かなりはつきりしている。一方、コンダクタンスの変化は、酸化初期と還元終了附近を除いて直線的に減少、増加する。注意すべきは、酸化の際の電位上昇の割合が変化するところでもコンダクタンス変化は直線的に減少すること、還元停滞電位 E_c^1 から水素発生電位への遷移とコンダクタンスが一定値に近づく点がほぼ一致していること、還元の終了時におけるコンダクタンスが酸化開始前の値までほぼ回復することである。

図4-2は50mA/cm²で電位停滞 E_a^1 が終った点で還元したもので、還元停滞電位、コンダクタンスの変化の様子などFig.4-1の場合と同様で、酸化・還元の通過電気量はほぼ等しい。これは酸化反応および酸化物が電位停滞域と電位の直線的上昇域とで同一であることを示している。

4-1-3-2 電流密度と過電圧

電流密度を10mA/cm²から200mA/cm²まで変えて酸化したときの電位

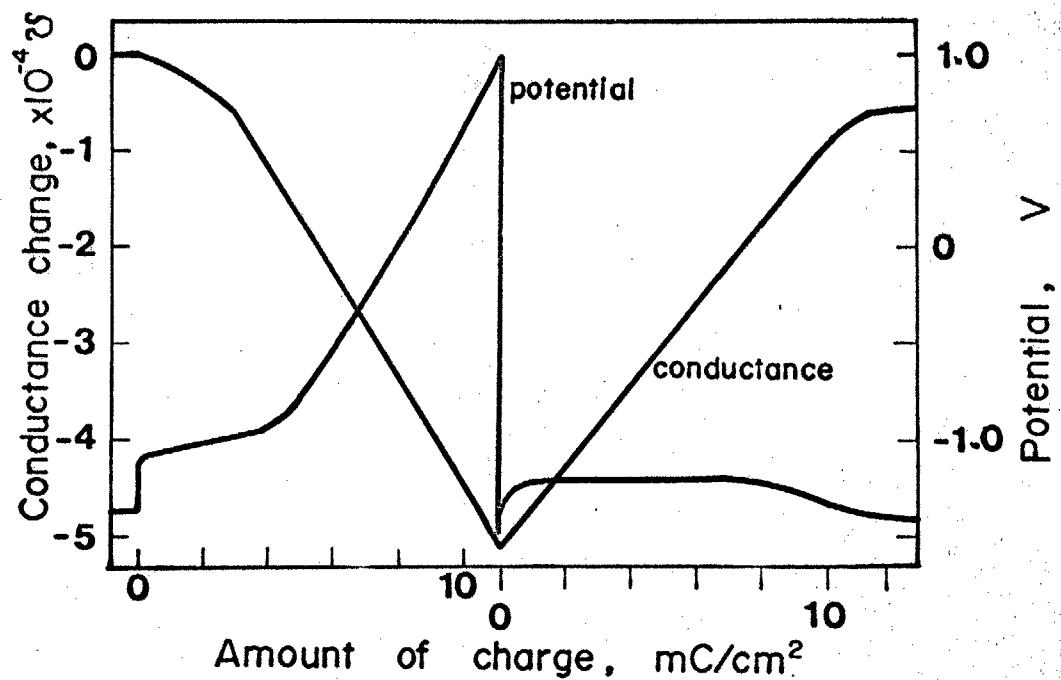


Fig.4-1. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Zn. (c.d. $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

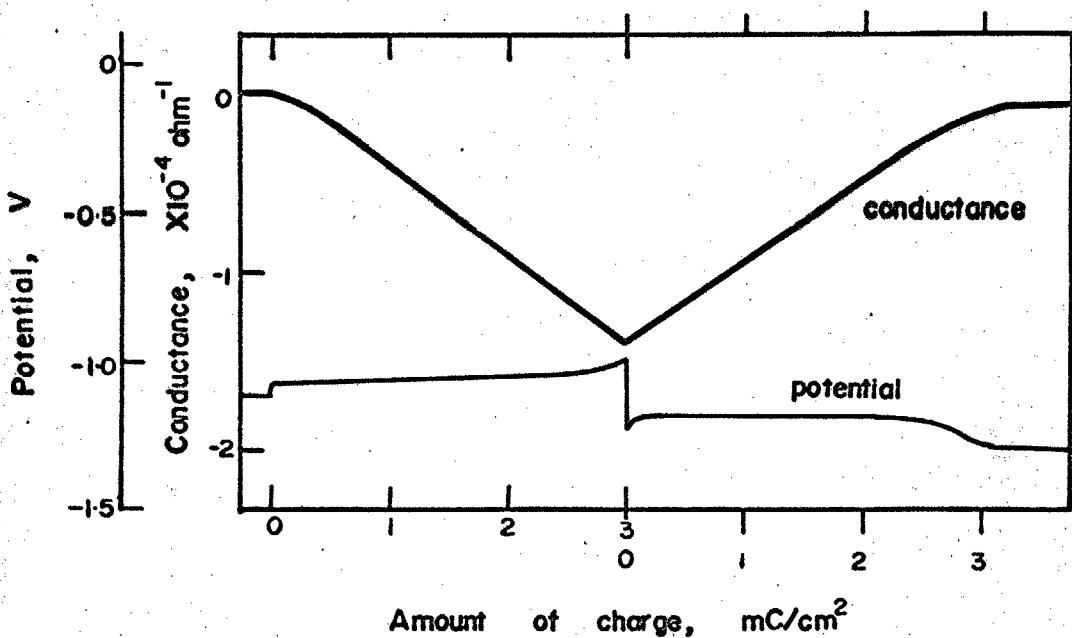


Fig.4-2. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Zn. (c.d. $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39; interrupted the oxidation at lower potential range.)

の変化をFig. 4-3に示す。曲線の形状は基本的には変わらないが E'_c が高電流密度ほど貴になり、電位が直線的に上昇しはじめる電気量が小さくなる。 E'_a と E'_c について Tafel プロットをすると Fig. 4-4 のようになり、高電流密度の部分を除いて Tafel 関係がかなりよく成立し、両直線部分の勾配の絶対値がほぼ等しいことから E'_a と E'_c でおこる反応が同じ反応のそれそれ正・逆反応であることがわかる。この反応の平衡電位は $-1.163V$ 、交換電流密度は $10 \mu A/cm^2$ と求められ、また Tafel 勾配は酸化側で $56 mV/decade$ 、還元側が $59 mV/decade$ である。

4-1-3-3 電流一電位曲線

Fig. 4-5 は $360 sec/V$ の走査速度で電位走査したときの電流-電位曲線である。電位走査の前に $-1.5V$ で酸化物を充分に還元して水素発生させ、酸化物を除去した後、その電位から走査を開始した。貴方向への走査では、 $-1.075V$ 附近にピークがあり、その後は酸素発生直前まで平坦である。一方、卑方向への走査では、 $-1.34V$ にピークがあり、その後は水素発生へと続く。また、このとき折り返し電位から $-1.1V$ 付近までは小さなながらも酸化電流が流れていることに注意すべきである。

4-1-4 考察

4-1-4-1 レジストメトリーによる解析

アルカリ性溶液 ($1N-NaOH$) 中での Zn の陽分極においては、まず活性溶解がおこり、その後 $Zn(OH)_2$ が析出し、さらに ZnO となって不働態化するといわれている。⁴⁶⁾ この ZnO は過剰の Zn を含む非化学量論酸化物で比抵抗は小さく、種々の色を呈する。⁴⁶⁾ また単結晶によって

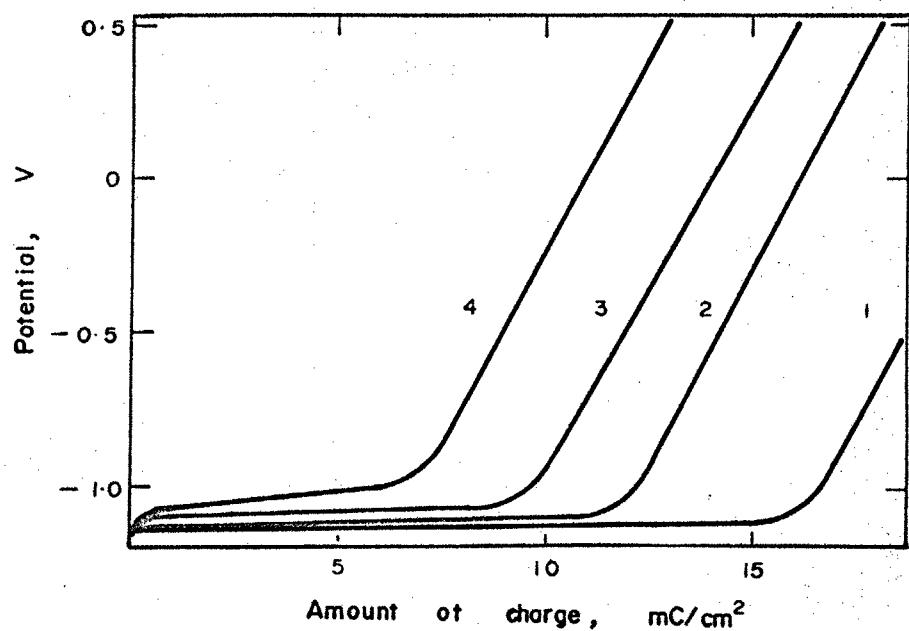


Fig.4-3. Change in overpotential with the amount of charge passed at different current density. (1, 10; 2, 35; 3, 75; 4, 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

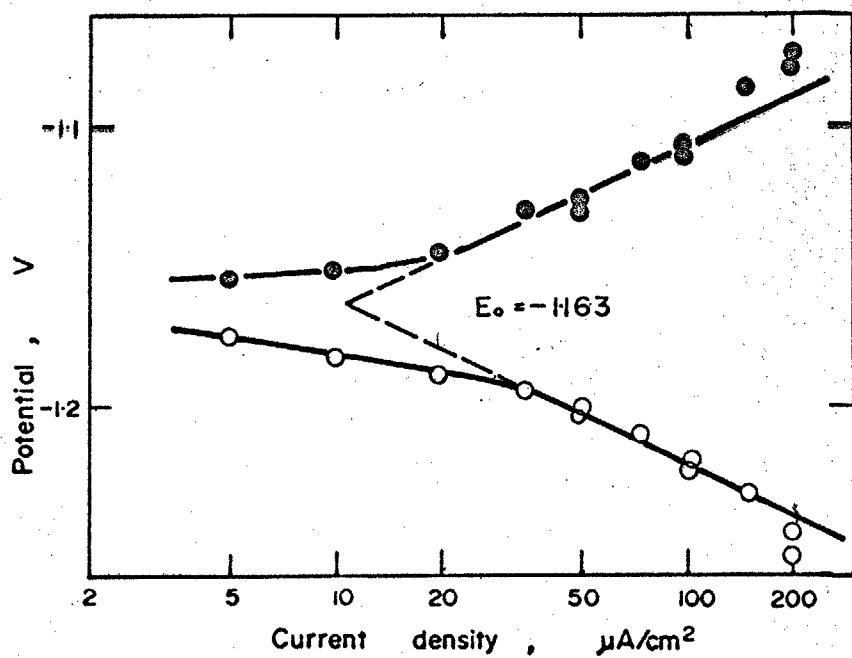


Fig.4-4. Tafel relation of the arrest potentials. E_a^1 , ● ; E_c^1 , ○;

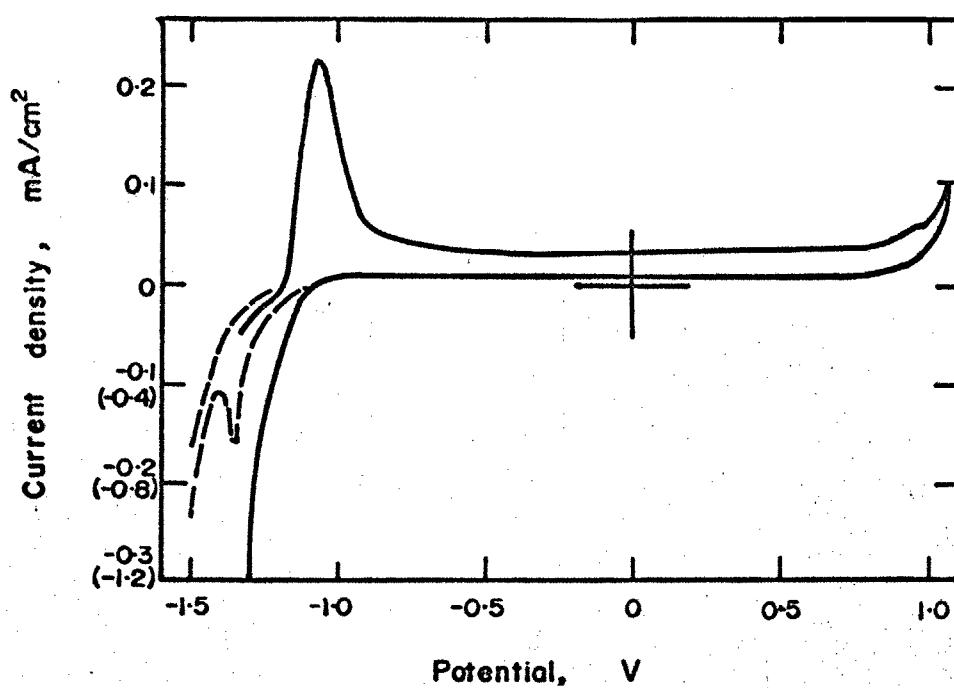


Fig. 4-5. Potential - current density curve of Zn.
(sweep rate 360 sec/V, pH 8.39)

表面の方位による不働態特性に関する報告もある。⁴⁷⁾ 一方、 $1N-Na_2CO_3$ 中では活性溶解ではなく、 ZnO が生成し、これは $NaOH$ 中で生成したものとの $1/10 \sim 1/100$ の厚さであるが、抵抗が大きく均一な皮膜である。また、⁴⁸⁾ 化学量論組成に近い酸化物で白色であるといわれている。

本実験では、試料表面の色が変化する程厚い酸化物は生成せず、表面は常に金属光沢のままであったので、酸化物の存否や色は肉眼によっては判定できなかった。

ここでは、レジストメトリーによる解析を中心に酸化・還元においておこっている反応について考察する。

定電流酸化の際の電位変化曲線は2つの直線部分から成っているが、次に述べる理由から、酸化の全過程は単一の酸化反応であることがわかった。

(1) 両直線の遷移域の前後でコニダクタンスの変化が一様であること。
(Fig 4-1)。もし酸化数の異なる酸化物が生成はじめるとすれば、第2章で述べたようにコニダクタンスの勾配が、酸化数の変化にともなって変わるのはずである。もし電位変化を反応機構の変化として説明するとしたら、同一価数(例えば ZnO と $Zn(OH)_2$)の酸化物間の変化としなければならないが、還元停滯電位が同一で酸化電位のみ変化することは、極めて考えにくいことである。

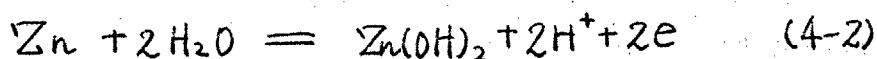
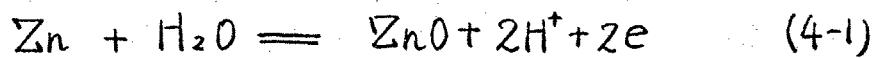
(2) 電位走査の結果、酸化側では酸素発生以前に、1個の電流ピークしかあらわれないこと(Fig 4-5)。更に卑方向への電位走査においても、このピークより高い電位では常に酸化電流が流れていることは、このピーク電位以上の電位で還元されるような酸化物は生成しておらず、一種類の酸化物

のみが生成していることを示している。

(3) 還元の電位停滯が1回しかおこらないこと(Fig 4-1)。また、前半の電位停滯のみで酸化を止めたときにも、ほぼ同じ還元曲線が得られること(Fig 4-2)は、酸化の全領域において、同じ酸化物が生成していることを示している。

コニダクタンス変化の勾配についてみると、Fig 4-1, 4-2 でわかるように、その絶対値はほとんど同じである。また酸化電気量と還元電気量は、 $\pm 10\%$ の範囲内で一致し、コニダクタンスの変化量も酸化と還元で $\pm 5\%$ 以内で一致する。これらのことは表面に生成した酸化物は溶液中に溶けないでほとんど全て金属まで還元されることを示している。

定電流の酸化・還元によって次の2つの反応のはじめかがおこると考えられる。



これらの反応によるコニダクタンス変化は(2-5)式に次の数値を代入することによって計算できる。

$$Z=2, \quad \chi=1, \quad M_{\text{Zn}}=65.37, \quad \sigma_{\text{Zn}}=5.9 \times 10^{-6}$$

$$\rho=7.12, \quad M_{\text{ZnO}}=81.38, \quad \rho_{\text{ZnO}}=5.606$$

$$M_{\text{Zn}(\text{OH})_2}=99.395 \quad \rho_{\text{Zn}(\text{OH})_2}=3.503$$

$$\omega=0.4 \quad l=6.0 \quad F=9.65 \times 10^4$$

ここで、 ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の常温における比抵抗がわからないが、 ZnO が⁴⁸⁾ 160°Cで $9.34 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ という報告⁴⁹⁾ および非化学量論組成の程度により、 $10 \sim 10^7 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ という報告がある。

また水酸化物の比抵抗については、一般的にいって酸化物より大きい。

今、比抵抗を一番小さい $\rho_{ZnO} = 10 \Omega\text{m}\cdot\text{cm}$ にとってみても、(2-4)式の酸化物の項は無視できる値となり、計算値は

$$\frac{\Delta K}{\Delta Q} = 5.38 \times 10^{-4} \text{ mho/mC} \quad (4-3)$$

となる。一方、ユニタクタンスの勾配の平均値は、酸化側で $5.22 \times 10^{-4} \text{ mho/mC}$ 、還元側で $5.02 \times 10^{-4} \text{ mho/mC}$ となり、かなりよく計算値と一致する。

以上のことから、 Zn はアノード酸化により、2価の酸化物または水酸化物が生成し、そのほとんどがカソード還元により金属まで還元されることわかった。

4-1-4-2 停滞電位のTafel関係

電気化学反応において、濃度過電圧が大きくなく、逆反応が無視できる電位範囲では、過電圧の大部分が活性化過電圧となり、次のTafel関係が成立する。

$$\eta = \frac{-RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{-RT}{\alpha n F} \ln i = a + b \log i \quad (4-4)$$

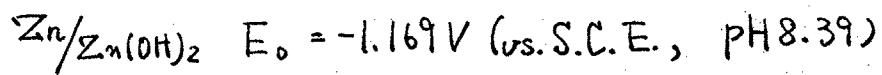
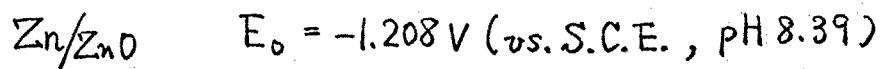
i_0 ; 交換電流密度, α ; 移動係数, n ; 反応に関与する電子数
係数 b は Tafel 勾配と呼ばれているもので $b = \frac{59.1}{\alpha n} \text{ mV/decade}$ (25°C) の
値を持ち、この Tafel 関係より電気化学反応の重要なパラメーターである。
交換電流密度 i_0 および移動係数 α と反応電子数 n の積を求めることができます。

図4-4において、酸化・還元の Tafel 勾配はそれぞれ
 $b_a = 56 \text{ mV/decade}$, $b_c = 59 \text{ mV/decade}$ となり、ともに $\alpha n = 1$ である。

(注) 移動係数 α を0.5とおけば、 $n=2$ となり、反応は2価の酸化物の生成・還元反応となり、前節の結果と一致する。

Tafel曲線の酸化側と還元側の直線部分を延長した交点の電位は、その反応の平衡電位を与える。電流は2かけの交換電流密度を与える。

平衡電位について 酸化物の熱力学データ⁵⁰⁾から計算すると



一方、実験により求められた平衡電位は $E_0 = -1.163 \text{ V}$ であるから、生成している酸化物は Zn(OH)_2 であることがわかる。

4-1-4-3 Zn(OH)_2 の比抵抗の推定

金属の表面を酸化物または水酸化物がおおってしまうと、電流は酸化物層を通して流れなければならなくなる。新たに酸化物の抵抗過電圧を生じる。Fig. 4-1, 4-3で電位が直線的に上昇しはじめるのは、酸化物に完全におおわれてしまったための抵抗過電圧が生じたためであると考えられる。

一般に、溶解がおこらないとき酸化物の厚さは通過電気量に比

(注) 移動係数を0.5とする仮定は一般的によく使われる仮定である。 $\alpha \geq 0.5$ の場合には、アーノード側(α_a)とカソード側(α_c)との和が1にならねばならない。 $(\alpha_a + \alpha_c = 1)$ 本節の場合は $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ とする仮定で、Tafel勾配 b_a, b_c ともに説明できるので、この仮定が妥当であることを示している。

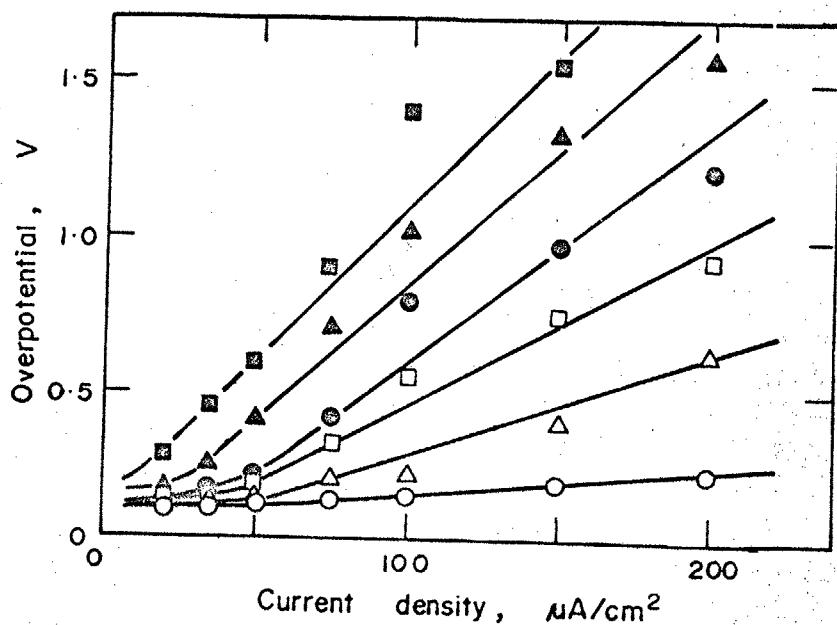


Fig.4-6. Relation between overpotential and current density at the same amount of charge passed. (\circ , 6; Δ , 8.4; \square , 10; \bullet , 10.8; \blacktriangle , 12; \blacksquare , 13.2 mC/cm^2)

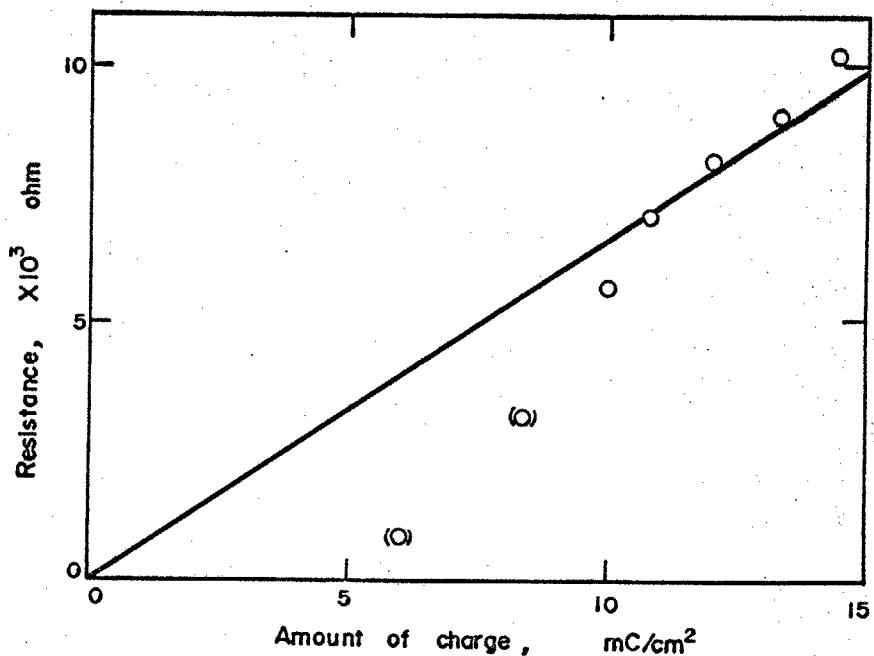


Fig.4-7. Polarization resistance of zinc hydroxide formation

例し、厚さ方向の皮膜抵抗は厚さに比例する。一方、過電圧は皮膜抵抗と電流の積である。Fig. 4-3 で 各厚さ(電気量)における過電圧をそれぞれの電流密度に対して示したのが Fig. 4-6 である。ややばらつきはあるが 原点付近を通る直線となる。低い電流密度で、電気量の小さい部分では直線にのらないが、これは後に述べるように皮膜がまだ完全に表面を覆っていないためである。この直線の勾配は、それぞれの厚さ(電気量)における皮膜の厚さ方向への抵抗を示すもので、各電気量に対する抵抗を示したもののが Fig. 4-7 である。原点からの直線の勾配は、 $6.4 \times 10^3 \text{ ohm}/(\text{mC/cm}^2)$ で Zn(OH)_2 の密度を 3.05 としたとき 比抵抗は $3.9 \times 10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ となる。

電気量の小さな領域では 抵抗が前記の直線より小さくなるが、これは酸化物が表面を完全に覆いつくしていないため、その部分を優先的に電流が流れ、均一な皮膜の抵抗過電圧を示していないためである。表面を完全に覆いつくすに要する電気量がかなり大きく、その厚さが 10~数10分子層にも達することは、生成している水酸化物はルーズな皮膜、或いはかなり多孔質の皮膜であることを示している。

4-1-5 緒言

以上の結果、および考察から 次のようなことがわかった。

(1) アード酸化により、中性溶液中で Zn 上に生成する酸化物は Zn(OH)_2 である。この酸化物は定電流の酸化・還元によって、ほぼ 100% の効率で反応し、溶液中へは溶けださない。

(2) 酸化・還元反応の Tafel 関係より 平衡電位は $-1.163V$ (vs. S.C.E) で、

交換電流密度は、約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることがわかった。

(3) Zn(OH)_2 の厚さ方向への比抵抗は、 $3.9 \times 10^{10} \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ で、その皮膜はレーズな、あるいは多孔質であつて、酸化物が完全に表面を覆いつくすのにはかなりの電気量を必要とする。

4-2 Cu のアーノード酸化皮膜

4-2-1 緒言

Cu は貴金属の一つとして多くのすぐれた性質を持ち、単体あるいは合金として多方面で使用されている。また水溶液中の電気化学的研究においては比較的不活性な固体電極としてよく使用される金属である。Cu の電気化学的性質の一つとして、弱酸性からアルカリ性の溶液中で表面に酸化物が生成することが知られているが⁵¹⁾、その定量的研究はあまりない。従来の研究によってアーノード酸化による酸化物として Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$ などが報告されている。^{51), 52)} またアルカリ性溶液中で酸素発生電位では、 Cu_2O_3 が生成するという報告があり⁵³⁾⁻⁵⁵⁾、その存否について、まだはっきりした結論はない。

本実験では、あまり研究されていない中性溶液中で Cu の表面に生成する酸化物についてレジストメトリーと他の電気化学的手法で解析し、酸化物の化学組成、構造および電気化学的性質を明きらかにすることを目的とした。

4-2-2 実験方法

試料は 99.9998% の無酸素銅を真空蒸着した蒸着膜試料と板状の試料を使用した。蒸着膜試料はガラス基板との密着性を増すために、 H_2 気流中 $300^\circ C$ で 30 分間焼金した。また、板状試料は無酸素銅板より切り出し、エメリー紙で研磨後、蒸着膜試料と同一条件にするために焼金し、60% H₂O₂ 水溶液で数分間電解研磨し、表面を鏡面にしたものを使用した。板状試料の焼金

については、焼鉈しないものとの差異はみられなかった。

実験は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充分カソード還元し、気相で生成した酸化物を除去してから溶液を交換しておこなった。

4-2-3 実験結果

4-2-3-1 定電流酸化・還元

定電流酸化・還元の際の電位 および コニダクタンスの変化を Fig. 4-8 に示す。酸化側で 3 つの停滞電位 E_a^1 , E_a^2 , E_a^3 がみられるが、 E_a^2 については電流密度、前処理試料の個性等により、はつきりしない場合が多い。一亦、酸素発生以前の電位で還元すると、3 つの停滞電位 E_c^{I} , E_c^{II} , E_c^{IV} がみられる。 E_a^3 または E_c^{IV} では長時間分極しても電位はほとんど変化せず、表面に小さな気泡が観察されるので、これらの停滞電位はそれぞれ酸素発生 および 水素発生によるものであることがわかる。

コニダクタンスは、酸化の初期に急激に上昇した後、直線的に減少する。前半と後半ではその勾配がわかるが遷移点は明確でない。一亦、還元では、還元の停滞電位 E_c^{I} においてはコニダクタンスは変化しないが、次の停滞電位で直線的に増加する。この変化は E_c^{I} から E_c^{II} への遷移点とよく対応している。また E_c^{II} から E_c^{IV} への遷移でコニダクタンスが急激に減少した後、ほぼ一定値となる。酸化初期のコニダクタンスの急増については、溶液を交換し、付・吸着した水素を除いた後、浸漬電位から酸化をはじめると、コニダクタンスの増加量はかなり小さくなる。また気相で生成した酸化物のついたままでアノード酸化すると酸化初期のコニダクタンスの急変はおこらない。以上の点から、この急

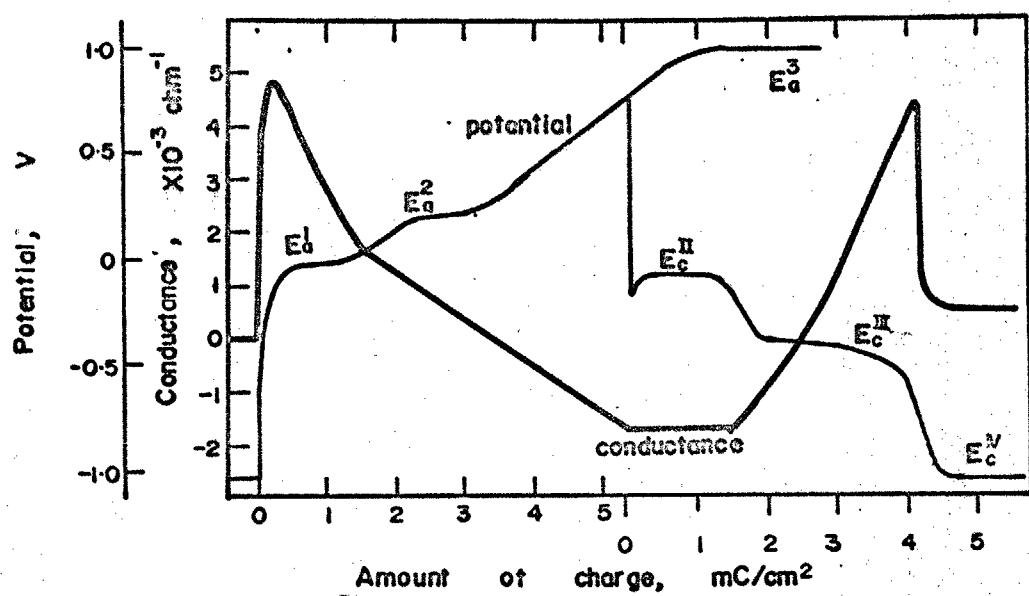


Fig.4-8. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cu. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

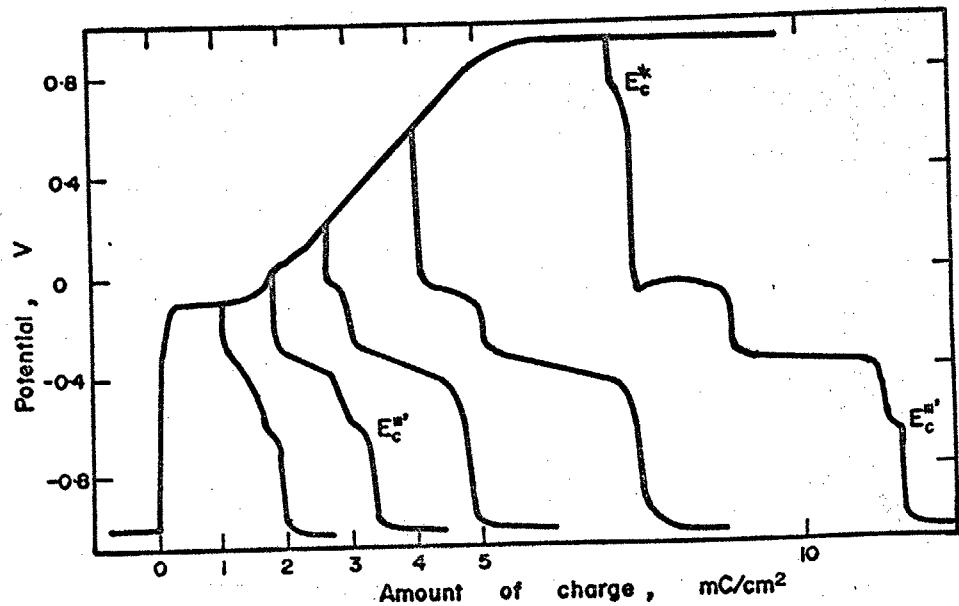


Fig.4-9. Change in potential during galvanostatic oxidation and reduction of Cu. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

激なコニタクタンスの変化は裸の Cu 表面に付・吸着する水素に関するもの
(注)
 と思われる。

Fig.4-9 に各種の電位まで定電流酸化し、還元したときの電位変化を示す。酸素発生をおこなったものでは、新たな停滞電位 E_c^I と E_c^{III} があらわれる。 E_c^{III} については、酸化電位が低い場合にもあらわれるが、この電位停滞は不明瞭で再現性に乏しい。還元の停滞電位 E_c^I , E_c^{II} , E_c^{III} の出現ははじめる酸化電位をその停滞電位と対応させると、 E_a^I と E_c^{III} , E_a^I と E_c^{II} , E_a^I と E_c^I がそれぞれ対応していることが予想される。電気量についてみると、酸化終了までの通過電気量 Q_a は還元の全電気量

(注) 一般に清浄な金属薄膜表面へのガス吸着によって金属の抵抗が
56.57)
 変化することは、例えば超高真空中での Ni への H₂ 吸着実験などで知られている。この原因としては、(i) 吸着により金属から吸着種へ、またはその逆方向への電子移動がおこり、金属の電子数が変化すること、(ii) 電子が表面で鏡面反射する確率が変化するためである。後者は膜厚が電子の平均自由行程より大きくなれば、全抵抗に対する表面の寄与率は小さくなる。また前者についても、全電子数が膜厚に比例して増加するのでその寄与率は低下するはずである。本研究で Cu についてのみ顕著な影響があらわれたのは (i) Cu 中の電子の平均自由行程が 420 Å でほぼ Ag に近い値を持ち、他は 200 Å 前後またはそれ以下であること。(ii) Cu の比抵抗が小さく試料を 10~数 100 Ωm の抵抗値にするためには 500~1000 Å 以下にしなければならないこと、から膜厚が平均自由行程に近い値になってしまふためであろうと考えられる。31)

Q_c^{total} (E_c^N に到達するまでの通過電気量) より常に大きいか等しい値である。酸化電位が E_a^I をあまり大きく越えない範囲についてのみ、 $Q_a = Q_c^{\text{total}}$ が成立する。このことは酸化の際の溶解子たる還元溶解があることを示している。

4-2-3-2 定電位酸化と定電流還元

Fig. 4-10 に 142 sec/V の走査速度で電位走査したときの電流密度一電位曲線を示す。-0.075V 附近にピーコークがあり、その後酸素発生 (1.0V 附近まで) ほぼ一定の電流である。この電流ピーコークを示す電位および酸素発生電位はそれぞれ定電流酸化の際の停滞電位 E_a^I と E_a^3 によく対応している。

各電位で 5 分間定電位酸化したときの酸化電気量 Q_a を Fig. 4-11 に示す。電位走査のピーコーク電位に対応して Q_a の増加がみられるがそれ以上では電位の上昇とともに電気量も増加する。定電位酸化終了後、溶液を交換して生成した酸化物を定電流カリード還元すると Fig. 4-8, 4-9 で示したと同様の電位-電気量曲線が得られる。各電位停滞の間に流れる電気量をそれぞれ Q_c^I , Q_c^{II} , Q_c^{III} , Q_c^{IV} とし、酸化電位に対してプロットしたのが Fig. 4-12 である。第 1 の停滞電位 E_c^I は 0.6V 以上であらわれ、第 2 の停滞電位 E_c^{II} は 0V 以上であらわれる。これらの電位停滞の電気量 Q_c^I と Q_c^{II} はともに電位が上昇するにつれて増加する。一方、 Q_c^{III} と電位とともに増加するが、-0.1V 附近に極大を示す。 Q_c^{IV} は -0.1V と +0.8V 附近でのみあらわされる。還元に要する全電気量 Q_c^{total} ($= Q_c^I + Q_c^{II} + Q_c^{III} + Q_c^{IV}$) は酸化電位が -0.2V 以下の場合を除いて常に酸化電気量 Q_a より小さい。

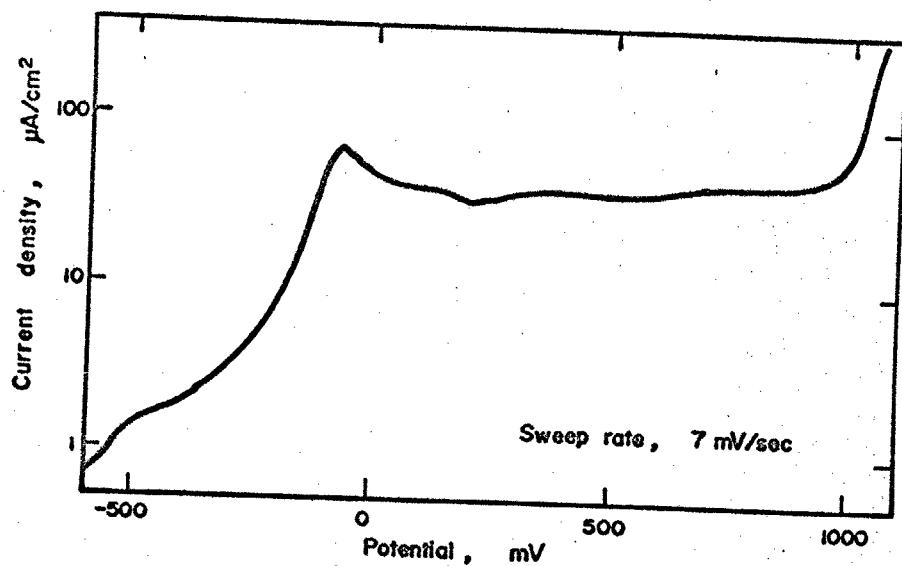


Fig. 4-10. Potential - current density curve of Cu.
(sweep rate 142 sec/V, pH 8.39)

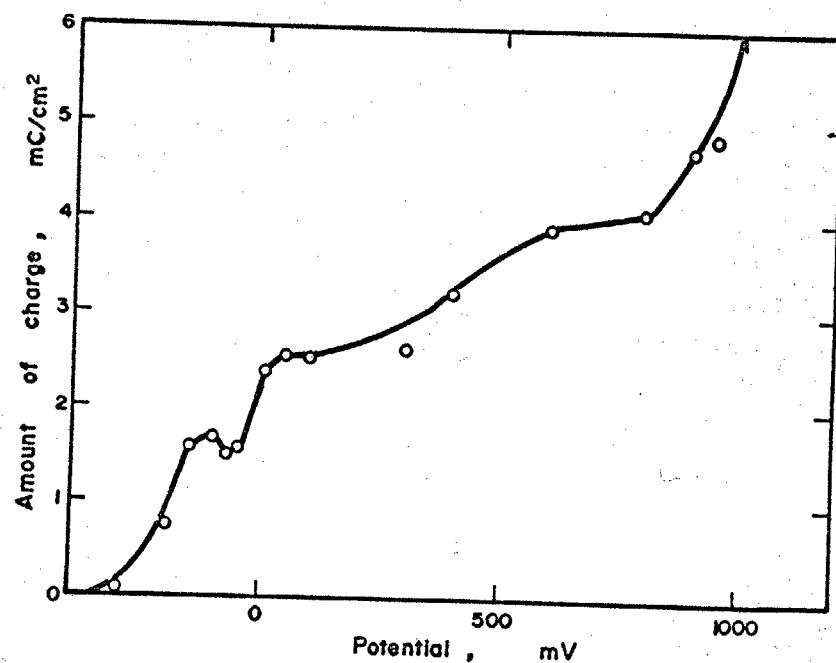


Fig. 4-11. Effect of oxidation potential on the amount of anodic charge passed during 5 min oxidation.

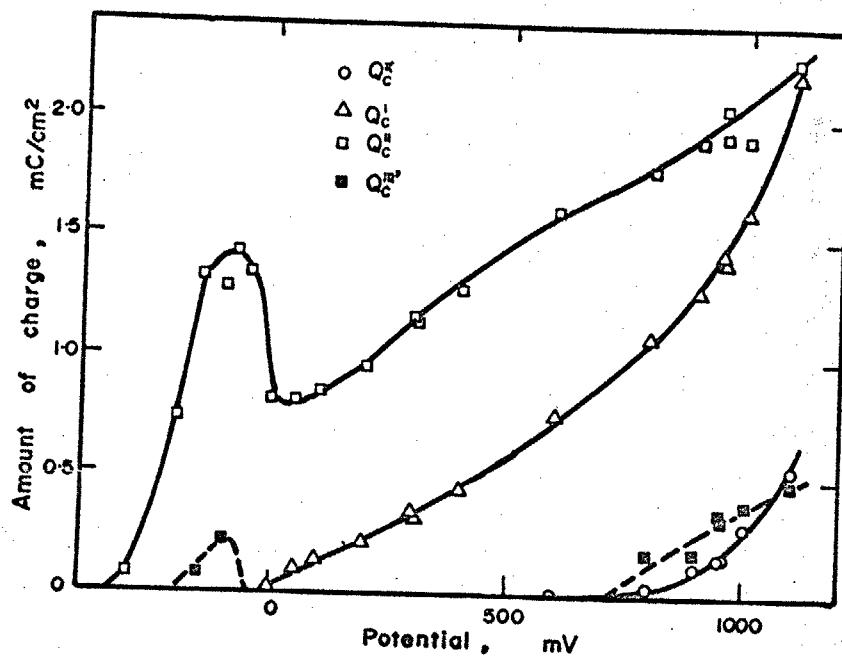


Fig. 4-12. Effect of oxidation potential on the amount of cathodic charge required for the arrest potentials.

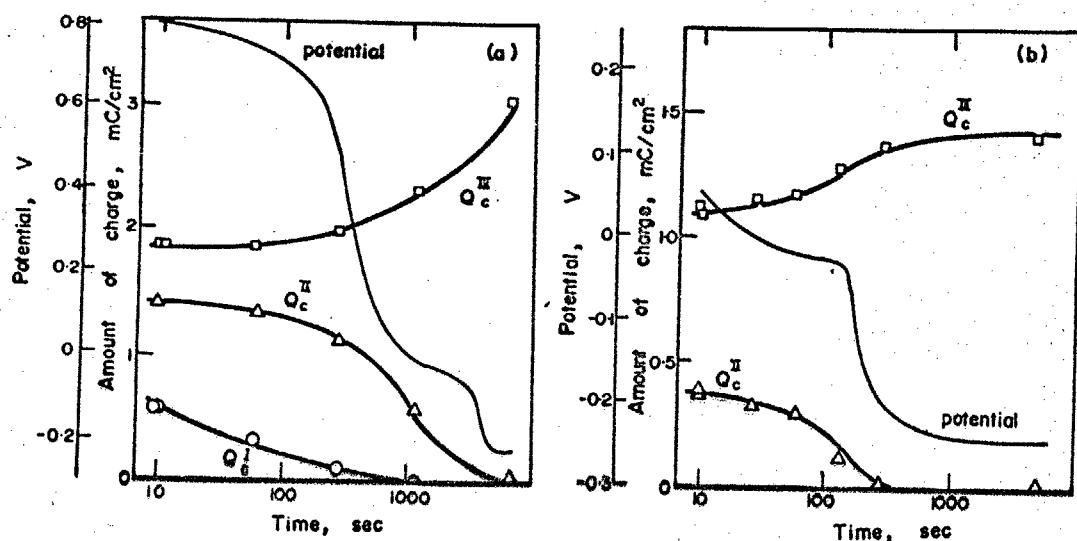


Fig. 4-13. Change in potential and the cathodic charge required with open-circuit decay. (a) 0.95V, (b) 0.30V oxidation.

この差 ($Q_a - Q_c^{\text{total}}$) は酸化物の溶解量をあらわしている。^{注2)}

4-2-3-3 酸化物の溶液中の自然崩壊

0.3V および 0.95V で 5 分間 定電位酸化し、溶液を交換後 溶液中に放置してその電位変化(potential decay)を記録した。decay 開始後適当な時間から定電流還元($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)し、還元電気量の変化を調べた。

Fig 4-13(a) は 0.95V 酸化、(b) は 0.3V 酸化のものである。

0.95V 酸化後の decay では、3 つの電位停滯があらわれるが、低い電位にあらわれるのは 2 つある。0.3V 酸化後の decay にあらわれるのは 1 つである。

一般に表面に酸化物の存在する電極の示す開回路電位の変化(open-circuit potential decay)は、酸化物/酸化物、酸化物/金属、酸化物/溶液内のイオン、および溶液中のイオニ種間の酸化・還元反応のいずれかが カップルした 現成電位が変化していくものと考えられる。

一式、定電流分極における停滯電位は、その反応の平衡電位に各種の過電圧が加わったものである。これらの電位については後節で考察するが、decay 曲線の 0.7 ~ 0.8V の停滯と E_c^I が、-0.05V 付近での第2の停滯と E_c^{II} が、また -0.25V 付近の第3の停滯と E_c^{III} とが、それに対応しているとみることができる。3 時間以上 decay させても

注2) 金属からの直接溶解があるとすれば、酸化物が表面を完全に覆っていない低電位程溶解量が大きいはずである。ところが、定電位、定電流ともに低電位範囲では $Q_a = Q_c^{\text{total}}$ となるので、金属からの直接溶解ではないことがわかる。

-0.25V以下に電位は低下しない。一方、酸化物を完全に還元したCuをopen-circuit decayさせると、Cuは溶液中に残存していた酸素によって^{注3)}酸化され、-0.25V付近まで電位が上昇する。これはpH 8.39の溶液でCu上に生成する安定な酸化物が示す電位が-0.25V付近にあることを示唆している。

適当な時間のopen-circuit potential decay後の各還元電気量についてみると、 Q_c^{I} は第1の電位停滞の後消失し、 Q_c^{II} は第2の電位停滞後消失する。一方 Q_c^{III} は第2の電位停滞で増加するが、第3の電位停滞では一定である。また Q_c^{II} と Q_c^{III} の和はほぼ一定である。これについては後節において考察する。

4-2-3-4 還元停滞電位のpH依存性

pH 8.39の溶液で定電流酸化後、溶液を異なるpHに交換して定電流還元をおこなった。それぞれの還元停滞電位のpH依存性をFig. 4-14に示す。それぞれの停滞電位はpHの増加に伴って直線的に低下する。還元されるpHが異っても、各電位停滞に要する電気量(Q_c^{II} , Q_c^{III})は変化しなかったので、pHによる還元の反応機構の変化はないといえる。各電位のpH依存性は $E_c^{\text{I}}, -55 \text{ mV/pH}$; $E_c^{\text{II}}, -65 \text{ mV/pH}$; $E_c^{\text{III}}, -67 \text{ mV/pH}$ であった。 E_c^{II} および E_c^{III} のpH依存性が

注3) 溶存酸素によってCu上に生成する酸化物の量は極めて微量であつて5時間以上のdecayによつても 0.02 mg/cm^2 以下の酸化物しか生成しない。それ故、非常に長い時間のdecay実験を除いて、溶存酸素による酸化物量測定の誤差は無視できる。

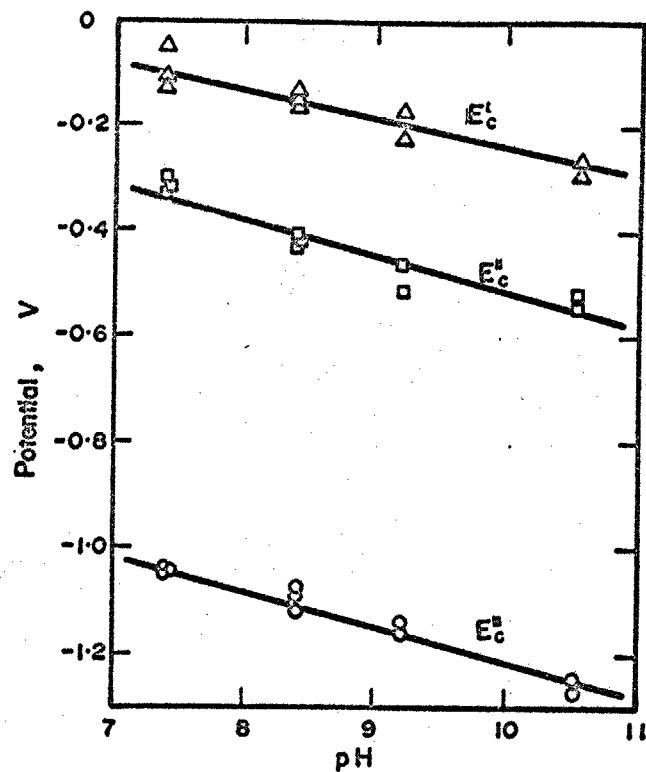


Fig.4-14. pH dependence of the arrest potentials of Cu oxides.

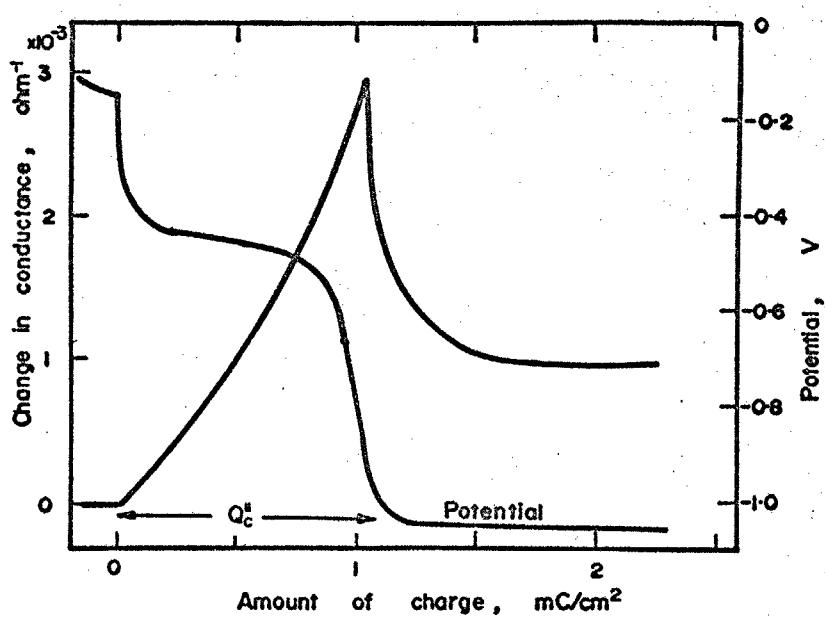


Fig.4-15. Change in potential and conductance during galvanostatic reduction. (passivated 0.0V for 5min)

約 $60 \text{ mV}/\text{pH}$ であることは、これらの反応が酸化物の還元溶解反応ではなく、固体間の反応（酸化物/酸化物、酸化物/金属）であることを示す。^{注4)} また E_c^{IV} についても、その pH 依存性が約 $60 \text{ mV}/\text{pH}$ であることから水素発生反応であることがわかる。

4-2-4 考察

4-2-4-1 停滞電位 E_c^{III} における反応

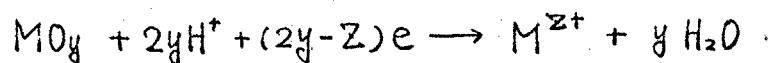
Fig. 4-8 の電位とコニタクタンス変化において、停滞電位 E_c^{III} におけるコニタクタンスの直線的増加について先づ考察する。（ E_c^{III} から E_c^{IV} への遷移域でのコニタクタンス変化については前述したように（4-2-3-1）水素の効果と考えられるため、以下では触れないこととする。）

E_c^{III} における反応以外の反応および酸化物の影響を除くために、 E_c^{III} の電位停滞を示す 0 V で 5 分間定電位酸化した試料を $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流還元したときの電位とコニタクタンス変化を Fig. 4-15 に示す。

コニタクタンスの勾配は、 $2.80 \times 10^{-3} \text{ mho}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$ となる。コニタクタンスがこのように著しく増加するのは、還元生成物が金属 Cu であることを示している。

中性溶液中で生成する酸化物は Cu_2O , CuO , Cu(OH)_2 および

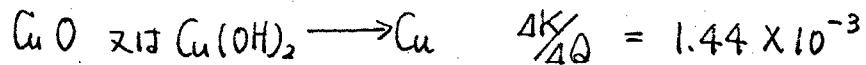
^{注4)} 一般に酸化物の還元溶解反応は次の式でかける。



$$E = \text{const.} - \frac{2y}{2y-z} \times 0.059 \text{ pH}, \frac{dE}{dpH} = \frac{2y}{2y-z} \times 0.059 (\text{V}/\text{pH})$$

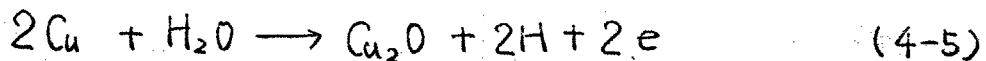
一方、イオンとしての溶解がなければ（固相 \leftrightarrow 固相反応では）上式の z の係数は常に H^+ の係数に等しく、 $dE/d\text{pH} = 0.059 (\text{V}/\text{pH})$ になる。

Cu_2O_3 が考えられる。しかし、これらの酸化物の比抵抗はきわめて大きく、(2-5)式の酸化物項は無視しうる値となる。上記の酸化物が還元されるときの勾配 $\frac{\Delta K}{\Delta Q}$ は、 $M_{\text{Cu}} = 63.54$, $\sigma_{\text{Cu}} = 1.72 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, $\rho_{\text{Cu}} = 8.94 \text{ g/cm}^3$ を代入すると



となる。これより停滞電位 E_c^{III} での反応は Cu_2O の Cu への還元であることがわかる。

一方、熱力学データより⁵⁰⁾ 平衡電位を計算すると



$$E_0 = -0.266 \text{ V} (\text{vs S.C.E., pH 8.39})$$

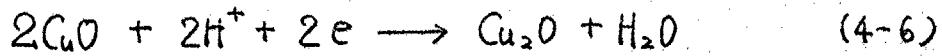
となる。この電位は停滞電位 $E_c^{\text{II}} = -0.39 \text{ V}$ (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) と過電圧を考慮に入れるとよく一致しており、更に open-circuit potential decay の -0.25 V という電位停滞とよく一致する。また Fig. 4-8 の E_c^{III} における勾配も Fig. 4-15と同じで、定電位酸化と定電流酸化による酸化物の相違はないことがわかる。

4-2-4-2 停滞電位 E_c^{I} と E_c^{II} における反応。

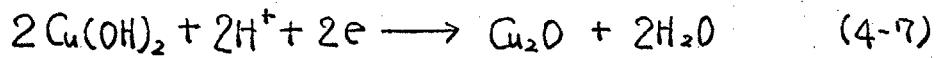
レニストメトリーの結果は、この電位停滞でコニケクタンスがほとんど変化しないことから、 E_c^{II} における反応が酸化物/金属の反応でないことを示している。また電位の pH 依存性は還元溶解を否定しているので、ここで考えられる反応は酸化物/酸化物の反応である。 Cu_2O_3 は考えにくいで Cu または $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の Cu_2O への還元反応であろうと推定される。⁵⁸⁾ 奥山は、中性溶液での定電流酸化・還元実験で、本実験でいう、 E_a^2 と E_c^{II} を Tafel ロット

トし、その交点の電位から $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}_2\text{O}$ の反応を推定しているが、 E_a^{II} の再現性の点から多少問題がある。

熱力学データより、平衡電位を計算すると



$$E_a = -0.068\text{ V} (\text{vs S.C.E., pH } 8.39)$$

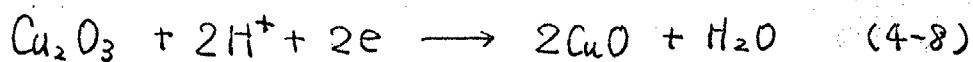


$$E_a = +0.010\text{ V} (\text{vs S.C.E., pH } 8.39)$$

となる。 $E_c^{\text{II}} = -0.08 \sim -0.10\text{ V}$ (c.d. $20 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$) であり、open-circuit potential decay が大体 -0.05 V であることから E_c^{II} における反応は、 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ であろう。

還元停滞電位 E_c^{I} は、溶液中の或いは酸化過程で生成した酸素の還元電位よりも高く、やはり酸化物/酸化物の反応であり、 CuO よりも高次の酸化物である。Cu(IV)についても、濃いアルカリ溶液中で Cu_2O_3 ⁵³⁾ が生成するという報告が Müller によってなされて以来、その有否は確証されていない。しかし、最近の Miller⁵⁵⁾ による 1N-NaOH 中での ring-disk 電極による実験では、酸素発生のはじまる直前から Cu(IV) による電流を観測している。本実験での電位停滞は、定電位法で酸素発生以前からあらわれており、高級酸化物 Cu_2O_3 を考えなければ説明できない。

$\text{Cu}_2\text{O}_3 / \text{Cu}_2\text{O}$ の反応が E_c^{I} でおこったのでは、 CuO が Cu_2O にサニドイッテされた状態となり考えにくいので、 E_c^{I} における反応は、 $\text{Cu}_2\text{O}_3 / \text{CuO}$ であろう。 Cu_2O_3 の熱力学データはないが、open-circuit decay の停滞電位が約 0.75 V であることから、平衡電位もその近傍であろうと思われる。



4-2-4-3 クロメトリ-に基づく酸化皮膜の構成

上述したように、それそれの電位停滞での反応が決定されたので、クロメトリ-による解析から皮膜の構成を次のような関係を用いて知ることができる。

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3} = 3Q_c^{\text{I}} \quad (4-9a)$$

$$Q_{\text{CuO}} = 2(Q_c^{\text{II}} - Q_c^{\text{I}}) \quad (4-9b)$$

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O}} = Q_c^{\text{III}} - Q_c^{\text{II}} \quad (4-9c)$$

$$Q_{\text{sol}} = Q_a - Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3} - Q_{\text{CuO}} - Q_{\text{Cu}_2\text{O}} = Q_a - Q_c^{\text{total}} \quad (4-9d)$$

ここで、 $Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3}$ 、 Q_{CuO} 、 $Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は Cu_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O がそれぞれ金属状態から生成するに要する電気量で、 Q_{sol} は酸化中に溶解した酸化物の電気量をあらわしている。Fig. 4-12 に示したデータより、定電位で 5 分間酸化したとき生成する酸化物の電気量を各酸化電位について示したのが Fig. 4-16 である。これより Cu_2O は -0.1V 付近で極大を示すがそれ以上の電位ではほぼ一定量存在する。一方、 CuO は 0V 付近から、 Cu_2O_3 は 0.6V 付近から生成はじめ、その量は電位とともに増加していくことがわかる。

酸化物の生成電気量より、それそれの密度がわかれば酸化物層の厚さを推定できる。

$$t_j = \frac{M_j}{ZFP_j} \cdot Q \quad (2-3)$$

$$(2-3) \text{ に } \rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6.10 \text{ g/cm}^3, \rho_{\text{CuO}} = 6.45, \rho_{\text{Cu}_2\text{O}_3} = 6.30$$

(Cu_2O_3 の密度は不明であるが、 Cu_2O と CuO の中間と仮定する) と分子量および反応電子数を代入すると次式を得る。 $(Q \text{ は } \text{mC/cm}^2)$

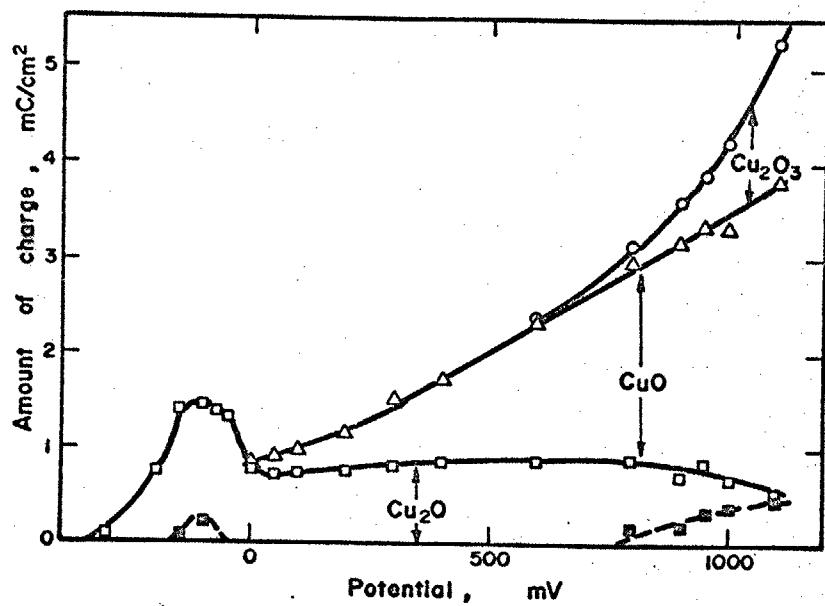


Fig.4-16. Constitution of oxide film formed by potentiostatic oxidation for 5min.

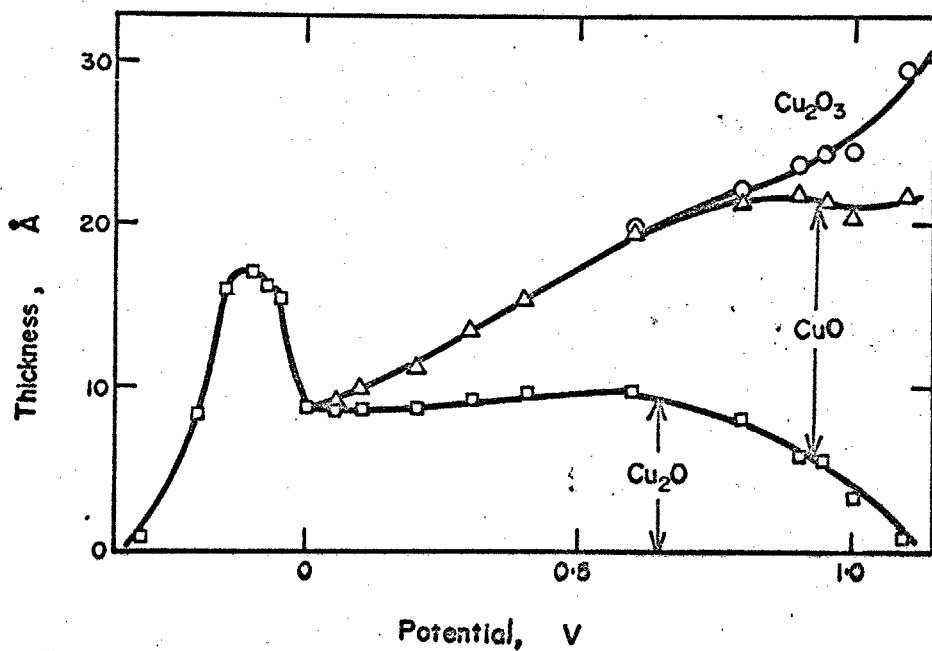


Fig.4-17. Effect of oxidation potential on the thickness of oxide layers formed by potentiostatic oxidation for 5min.

$$t_{\text{Cu}_2\text{O}_3} = 4.8 \times 10^{-8} \cdot Q \text{ (cm)} \quad (4-10a)$$

$$t_{\text{CuO}} = 6.39 \times 10^{-8} \cdot Q \quad (4-10b)$$

$$t_{\text{Cu}_2\text{O}} = 11.49 \times 10^{-8} \cdot Q \quad (4-10c)$$

Fig. 4-16 の結果を 各酸化物層の厚さに換算し、酸化電位に対して示したのが Fig. 4-17 である。酸化物層の厚さは $10 \sim 30 \text{ \AA}$ である。

また Table 4-1 は定電流と定電位酸化で大体等しいと考えられる条件にしたとき、生成酸化物の厚さを示したものである。酸化物の構成と厚さが、その生成条件によって大目に変っていないことがわかる。

4-2-4-4 decay による酸化物組成の変化

Fig. 4-13 に示すように decay によって酸化物皮膜の組成が変化していることがわかるが、decay 中の変化について考察する。

decay により、 Q_c^{II} が減少する。(Fig. 4-13(a)) ことについては、

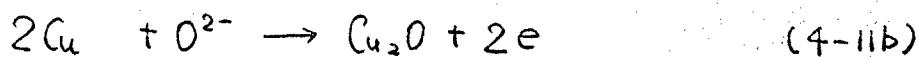
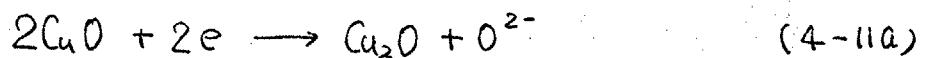
(i) Cu_2O_3 の還元 又は分解 (ii) Cu_2O_3 の化学溶解の 2 つの原因を考えられる。(i)については $\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CuO}$ または $\text{Cu}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CuO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の反応を考える。(しかし Fig. 4-13(a) で見て Q_c^{II} の減少に対応する Q_c^{II} の増加はみられないことより、 Cu_2O_3 の還元・分解はおこっていない)。一方、化学溶解は $\text{Cu}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}^{3+} + 6\text{OH}^-$ でおこり、 Cu^{3+} は溶液中で不安定であるから、 Cu^{2+} になつて存在する。⁵⁵⁾ Miller による split-ring disk 電極による実験では、 Cu_2O_3 の生成域で Cu^{3+} の還元による電流が測定されており、 Cu_2O_3 が生成しながら直ちに溶解をおこしているものと考えられる。

次における Q_c^{II} の減少と Q_c^{II} の増加については次の (a), (b) の反応のカップルと考えられる。

Table 4-1. Effect of potentiostatic and galvanostatic oxidation on the thickness of Cu oxide layers.

oxide	potentiostatic oxidation		galvanostatic oxidation upto 0.80V.	
	0.80V	5min	c.d. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Cu_2O_3	0.72	(\AA)	---	---
CuO	13.29		11.89	11.50
Cu_2O	8.04		8.28	3.79

oxide	potentiostatic oxidation		galvanostatic oxidation upto oxygen evolution and hold 5min.	
	1.0V	5min	c.d. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Cu_2O_3	4.32		2.59	3.02
CuO	16.87		13.42	14.44
Cu_2O	3.45		2.41	3.45



この全反応は次の様にあらわされる。



前節と同様にクロメトリーを適用すると、decayによる Q_c^{II} の減少量 $(\Delta Q_c^{\text{II}})_{\text{decay}}$ は、 Q_c^{III} の増加量 $(\Delta Q_c^{\text{III}})_{\text{decay}}$ に等しく。
 $Q_c^{\text{total}} = Q_c^{\text{II}} + Q_c^{\text{III}}$ はdecayによらず一定でなければならぬ。

Fig. 4-13 からそれぞれの decay 時間後の $(\Delta Q_c^{\text{II}})_{\text{decay}}$ と $(\Delta Q_c^{\text{III}})_{\text{decay}}$ がほぼ等しく、 $Q_c^{\text{total}} = Q_c^{\text{II}} + Q_c^{\text{III}}$ はやや減少するが、ほぼ一定である。
 $(Q_c^{\text{total}})^{58}$ の減少について奥山は2価酸化物の溶解と脱落によるものとしている。) それ故、decayにおける反応は Cu と CuO の酸化・還元反応により、 Cu_2O が増加する反応であることがわかる。 Cu_2O は、この溶液中で安定であることから CuO が全て消費されると、電位はそれ以上変化しないし、 Cu_2O のその後の増加もおこらない。

4-2-4-5 定電流酸化過程

Fig. 4-8 の定電流酸化過程のコンタクトタンクスの勾配はおおまかに2つにわけられる。そのうちの部分の勾配は、酸化条件(電流密度)、試料の履歴などではじつさがみられるが、前半の勾配は、4-2-4-1節で計算された1価酸化物の生成の勾配よりやや小さく、後半は2価の生成に近い。これより、定電流酸化過程は E_a^2 以前は Cu_2O のみ、 E_a^2 以後 CuO のみの生成として分離しておこるのではなく、1価と2価の酸化物の生成が混在し、前半と後半ではその生成比率が変化しているものと考えられる。

4-2-5 結言

以上の結果 および 考察より、中性溶液中で生成する Cu の酸化物について次のことがわかった。

(1) アード酸化により、Cu 表面に生成する酸化物は Cu_2O , CuO および高い酸化電位では Cu_2O_3 である。 Cu_2O は $-0.1V$ 付近に生成量のピークがあり、以後電位によらずほぼ一定量生成する。一方、 CuO は $0V$ 付近から、 Cu_2O_3 は $0.60V$ 付近から生成し、その量は酸化電位の上昇とともに増加する。酸化物の厚さは $10\sim30\text{ \AA}$ である。

(2) Cu 酸化物の定電流反応は $Cu_2O_3 \rightarrow CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$ と順次酸化数が低下していく。レジストメトリーの結果は $CuO \rightarrow Cu_2O$ ではコニタクタニスが一定で、 $Cu_2O \rightarrow Cu$ では計算値とよく一致する。

(3) 溶液中で、酸化物を decay させると Cu_2O_3 はほとんど化学溶解し、 CuO は $Cu + CuO \rightarrow Cu_2O$ の反応で消失する。中性溶液中で安定な Cu 酸化物は Cu_2O である。

(4) 定電流酸化過程では Cu_2O と CuO の生成がほとんど同時に起こり電位変化とともに反応の比率が変化する。

4-3 Sn のアーノード酸化皮膜

4-3-1 緒言

Snのアーノード挙動は、実用耐食材料としてのSn単金属の他にスズめっき鋼板(ブリキ)として、耐食性の観点から興味が持たれ、特にブリキにおいては、Snが下地のFe腐食の犠牲陽極とはならないため、¹⁰⁾ Sn自体の耐食性が問題になる。^{59,60)} 従来の研究は強酸・強アルカリ溶液中あるいは食酸・果実酸溶液中の腐食およびアーノード挙動を調べたものが多く、Snの2価と4価の酸化物・水酸化物の生成が報告されている。

本実験では中性溶液中のSnのアーノード酸化による酸化物生成挙動をレジストメトリーとクロロポテンシオメトリーによって調べることを目的とした。

4-3-2 実験方法

試料は、99.999%のSnを真空蒸着した蒸着膜と1mmの圧延材から切り出した板状試料を使用した。溶液はpH 8.39で、空気中で生成した酸化物を完全に還元してから実験した。

^{主5)} 蒸着膜の膜厚を極めて大きくしたとき、表面が白色に曇ることがあった。このような現象は、Zn, Pbで稀にあったが、他の金属では見られなかった。蒸着量・基板温度・蒸着速度などの種々の条件で現れたり、現れなかったりするが、このような試料は表面粗度が増加している可能性があるため、実験には使用しなかった。

4-3-3 実験結果

Fig. 4-18 に電位とコニダクタンスの変化を示す。 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流酸化・還元において電位は酸化初期に $-0.75 \sim -0.8 \text{ V}$ で短時間の電位停滞を示した後、直線的に上昇する。還元は初期に電位のゆるやかな over shoot があり $-0.9 \sim -0.95 \text{ V}$ で停滞がおこり、その後 -1.4 V 付近の水素発生電位に移る。一方、コニダクタンス変化は酸化側では、前半と後半でその勾配が変化する。前半の勾配は $5.5 \times 10^{-4} \text{ mho}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$ で後半は 2.1×10^{-4} である。この勾配の変化点付近でも電位は直線的に上昇するのみである。還元時のコニダクタンス変化の勾配は $4.6 \sim 5.2 \times 10^{-4}$ で酸化の前半のときにはほぼ一致する。還元の終了を示す電位変化とコニダクタンスが変化しなくなる電気量とはほぼ一致するが（還元電気量 Q_c' とする） Q_c' は全酸化電気量より常に小さく、酸化前半の電気量にはほぼ等しい。Fig. 4-19 は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で酸素発生電位まで酸化したときの酸素発生域ではコニダクタンスの勾配が極めて小さくなるが、この領域以外では前図とはほぼ同様の変化をする。また還元終了時の電位変化が明瞭になる。Fig. 4-20 は空气中で生成した酸化物を還元することなく、そのままアード酸化したときの変化である。酸化のコニダクタンスの勾配は、Fig. 4-18, 4-19 に見られる後半の勾配 (2.2×10^{-4}) のみがあらわれ、還元すると前二図と同様の勾配 (4.6×10^{-4}) を示す。また空气中で生成した酸化物を還元するときのコニダクタンス変化は、アード酸化により生成したものと還元する場合と同様の変化を示す。これらのこととは上記の酸化過程の相違にかからず、還元過程は変化していないことがわかる。

Fig. 4-21 に電位走査法による電流-電位曲線を示す。 -0.74 V に

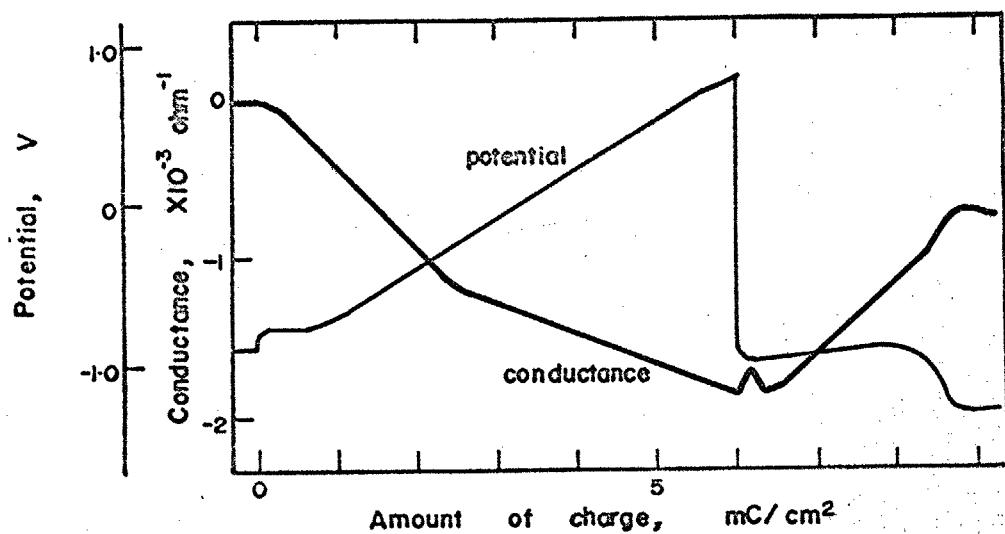


Fig.4-18. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn. (c.d. $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

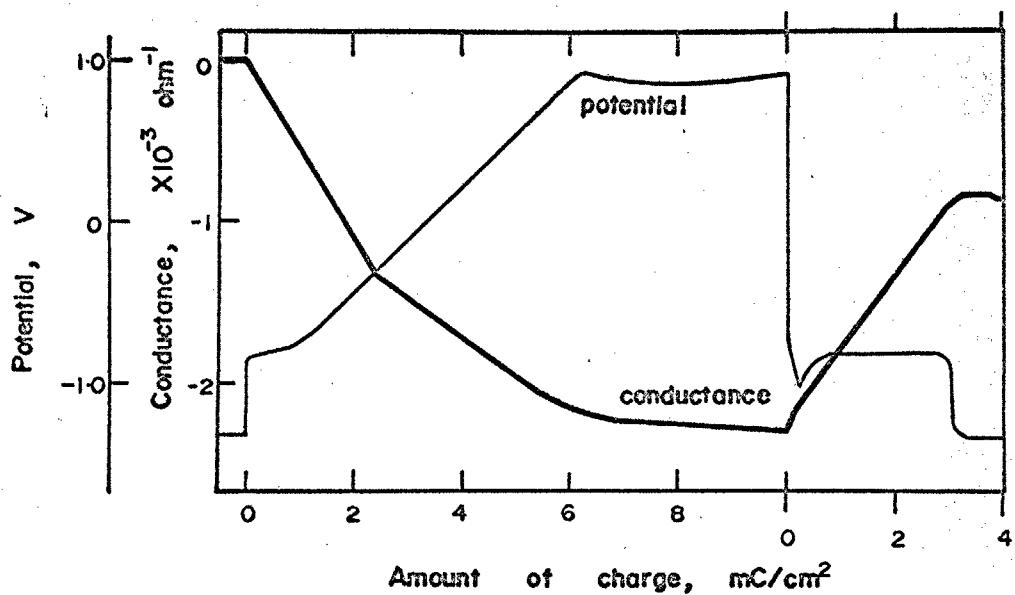


Fig.4-19. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, anodic oxidation was taken upto oxygen evolution.)

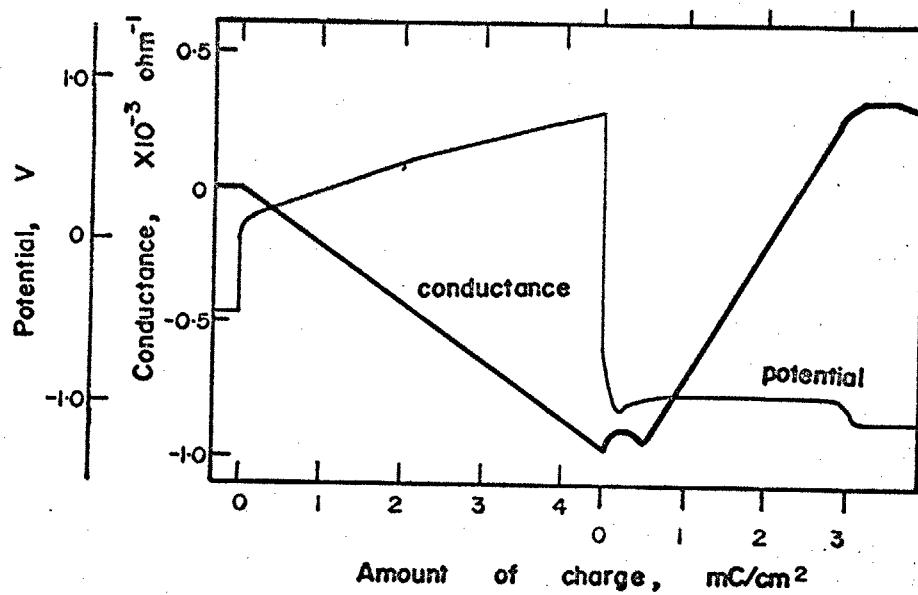


Fig.4-20. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn with air-formed oxide. (c.d. $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

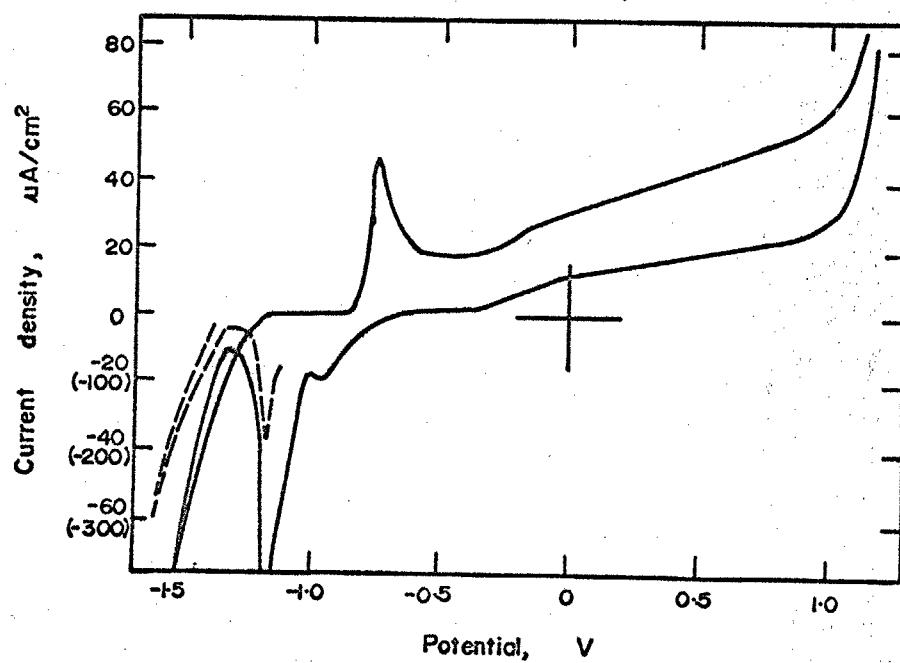


Fig.4-21. Potential-current density curve of Sn.
(sweep rate 105sec/V, pH 8.39)

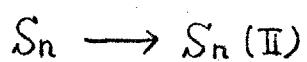
アノード電流ピークがあり、-0.2Vから緩慢な電流増加がおこり、酸素発生へつながる。卑方向への走査では-0.7Vまでアノード電流が流れ、-0.98Vにカソード電流のわずかなピークと-1.15Vに大きなピークがあらわれる。

4-3-4 考察

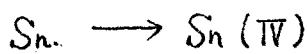
4-3-4-1 還元反応のレジストメトリーとクロロポテンシオメトリー

Sn 上にアノード酸化により生成する酸化物は SnO , Sn(OH)_2 , SnO_2 , Sn(OH)_4 が一般に考えられており、3価の酸化物の報告もある。¹⁰⁾ これらの酸化物・水酸化物は金属 Sn に比べて極めて大きな比抵抗であるので、コニタクタンスの勾配に対しては Sn の酸化数のみが問題となる。(2-5)式

に $M_{\text{Sn}} = 118.69$, $S_{\text{Sn}} = 7.28 \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{Sn}} = 11.4 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, の数値を代入して計算すると次のようになる。



$$\frac{\Delta K}{\Delta \varphi} = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mho}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$$



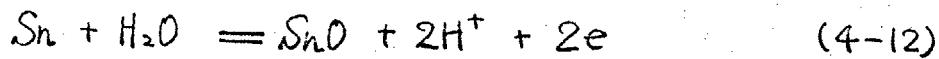
$$\frac{\Delta K}{\Delta \varphi} = 2.47 \times 10^{-4}$$

定電流還元時のコニタクタンス勾配の実験値は $4.6 \sim 5.2 \times 10^{-4}$ であるから、還元されるのは2価の酸化物であることがわかる。

Salt と Thomas⁶¹⁾ はエメリー研磨した Sn を室温、空气中で1時間、19時間酸化させた時生成する酸化物をカソード還元して、本実験とほぼ同様な電位-電気量曲線を得ている。本実験において空气中で生成した酸化物をそのまま還元した場合と、アノード酸化によって生成した酸化物の還元が全く同様な電位およびコニタクタンス変化を示すことは、還元される酸化物が同一であることをあらわしている。室温、空气中で生成する酸化物は SnO であるので、還元過程では $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}$ の反応がおこ

つていることがわかった。

熱力学的データより、 Sn/SnO の平衡電位を計算すると⁵⁰⁾



$$E_\circ = -0.841V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

となる。還元停滞電位 $-0.9 \sim -0.95V$ は過電圧を考慮に入れるとこの平衡電位 E_\circ に極めて近い値である。

4-3-4-2 酸化過程における反応

アード酸化過程の前半におけるコニダクタニスの勾配は $4.9 \sim 5.5 \times 10^{-4}$ であり、前節の $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn(II)}$ 反応の計算値と一致する。また酸化初期の電位停滞は $-0.75 \sim -0.8V$ で、 Sn/SnO の平衡電位に近い値である。これららの結果より、アード酸化の前半では $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}$ の反応により、 SnO が生成していることがわかる。

アード酸化の後半部ではコニダクタニスの勾配が $2.1 \sim 2.2 \times 10^{-4}$ であることから $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn(IV)}$ の反応であることがわかる。⁶²⁾ 奥山によると、定電流酸化の全過程において溶解した Sn^{2+} , Sn^{4+} はほとんど検出されていない。それ故、この $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn(IV)}$ の過程で Sn^{4+} としての溶解は考えなくてよいので、4価の酸化物または水酸化物が生成することになる。Wakkad らによる極めて低い電流密度 ($0.06 \sim 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)⁶⁰⁾ でのスピニジウム Sn の定電流酸化実験によると $0.1M-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 11.5) および $0.1M-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9.2) の溶液でそれぞれ $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{Sn(OH)}_4$ の反応に対応する2つの電位停滞を観察している。本実験では電流密度が彼等の1000倍近くもあり、過電圧が大きくなるために、 $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn(OH)}_4$ 又は $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn(OH)}_4$ の電位停滞があらわれ

すかつたものと思われるが レジストメトリー によって $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (又は Sn_2O_3) が生成していることが確認された。また コンダクタンスの勾配が変化するあたりの電位は $-0.35 \sim -0.40 \text{ V}$ であり、これは $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_4$ の平衡電位に近い。酸素発生領域において コンダクタンスの勾配が低下するのは 酸素発生によって 酸化物生成の電流効率が低下するためである。

4-3-4-3 アノード酸化で生成した酸化皮膜の構成

アノード酸化により、先づ SnO が生成する。さらに酸化を続けると、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ が生成する。カソード還元において一定量の SnO の存在が認められることより、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の生成は $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}$, $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$ の経路でおこり、しこれが完全に逐次反応ならば、外見上 $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$ の反応と等価になり、定常状態で SnO の量は一定になる。アノード酸化を酸素発生領域までおこない、その電位に保持しても (Fig. 4-19) 酸素発生以前でアノード酸化を停止しても (Fig. 4-18, 4-20) 還元電気量は $2.5 \sim 3 \text{ mC/cm}^2$ と一定である。さらにアノード酸化におけるコンダクタンスの勾配が変化するまでの通過電気量 (SnO の生成電気量) は $2.2 \sim 2.5 \text{ mC/cm}^2$ で酸化過程の後半では SnO の生長はほとんど起っていないことがわかる。一方、気相で生成した SnO 皮膜を持つ試料がアノード酸化の後半のコンダクタンス勾配のみを示すことは $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$ の直接反応ではないことを示す。

アノード酸化過程で生成した $\text{Sn}(\text{OH})_4$ はカソード還元によつては還元されない。⁶⁾ 同様の報告が Salt らによつてなされてゐる。それによると Sn を電解研磨すると鏡面が得られるが、表面は 1000 \AA 程度の皮膜で覆われおり、この皮膜はカソード還元されず、酸にも容易に溶け

ない。電解研磨の強酸化条件では $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の生成は充分考えられるので本実験においてもカソード還元された表面には $\text{Sn}(\text{OH})_4$ が残存しているであろう。酸化物皮膜の構造を考えるとき、複数の酸化物が存在する場合は、それそれの酸化物が層状構造であるか、各酸化物の混合した単一層であるかが問題になる。本実験の Sn のように酸化物のうち還元されるものとされないものがある場合について考えてみる。例えば Fe-Cr 合金ではそれそれの酸化物の混合層が生成するが、Cr 酸化物は還元されないで表面に残る。再び酸化すると残存した Cr 酸化物のまわりを混合酸化物が埋めることになる。そん故 酸化・還元を繰り返すと表面に Cr 酸化物が濃縮されることになり、酸化還元の挙動に繰返しの影響が顕著にあらわれる。³⁾ この現象は、奥山・春山らの Fe-Cr 合金の研究で明らかにされている。一式、層状酸化物で外側の酸化物が還元されない場合は内側の酸化物については酸化・還元が可逆におこり、繰り返しの効果ははっきりとはあらわれない。Sn の酸化還元挙動は繰り返し回数にあまり依存しないので、酸化物の構造は層状であると思われる。即ち、内側層が SnO、外側層が $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の二重層構造である。しかし外側層はち密な皮膜ではなく還元過程での脱落などが考えられる。

4-3-5 結言

以上の結果および考察から、中性溶液中で生成する Sn の酸化物について次のことがわかった。

(1) アノード酸化により、Sn 上に生成する酸化物は SnO と $\text{Sn}(\text{OH})_4$ で

あり、 $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{Sn(OH)}_4$ の反応で順次酸化される。酸化過程で生成する SnO の量は常にほぼ一定で酸化電位に依存しない。

(2) カリード還元によって SnO は Sn へ還元されるが、 Sn(OH)_4 は還元されず表面に残る。

(3) 酸化皮膜の構造は二層構造で内側層が SnO で外層側は、 Sn(OH)_4 である。

4-4 Bi のカーボン酸化皮膜

4-4-1 緒言

Bi は室温の空气中では安定な酸化物 Bi_2O_3 におおわれ、この酸化物は水溶液中でもかなり安定である。 Bi/Bi_2O_3 の示す平衡電位の pH 依存性より pH 指示電極や当量点指示電極として検討・実験されている。^(63, 64) 中性あるいはアルカリ性溶液で電解すると厚い皮膜を生成し、干渉色があらわれる。また酸素発生はほとんどおこらず、定電流で分極すると電圧が数 10 から 100 V まで上昇する。⁽¹⁰⁾ Bi はまた電池の電極としても研究されてきたが、放電特性が劣っているので实用化はされていない。

本実験では中性溶液中における Bi - 酸化物の定電流酸化・還元特性を調べ検討した。

4-4-2 実験方法

試料は 99.9% 以上の純度の Bi 小塊を真空蒸着したものを使用し、実験の直前に充分定電流還元して、空气中で生成した酸化物を除去してから実験を開始した。電解液は pH 8.39 の溶液である。

4-4-3 実験結果

Fig. 4-22 に $200 \mu A/cm^2$ で定電流酸化・還元したときの電位およびエニタクタニスの変化を示した。Zn とほぼ同様の挙動である。電位は酸化初期にやや停滞し、その後直線的に増加する。カーボン還元に移ると急激な電位の低下があり、over shoot を示した後、還元の電位停滞があらわれる。酸化電気量とほぼ等しい電気量でかなり明瞭な電位の移行を示して水素発生電位に至る。このような挙動は、電流密度

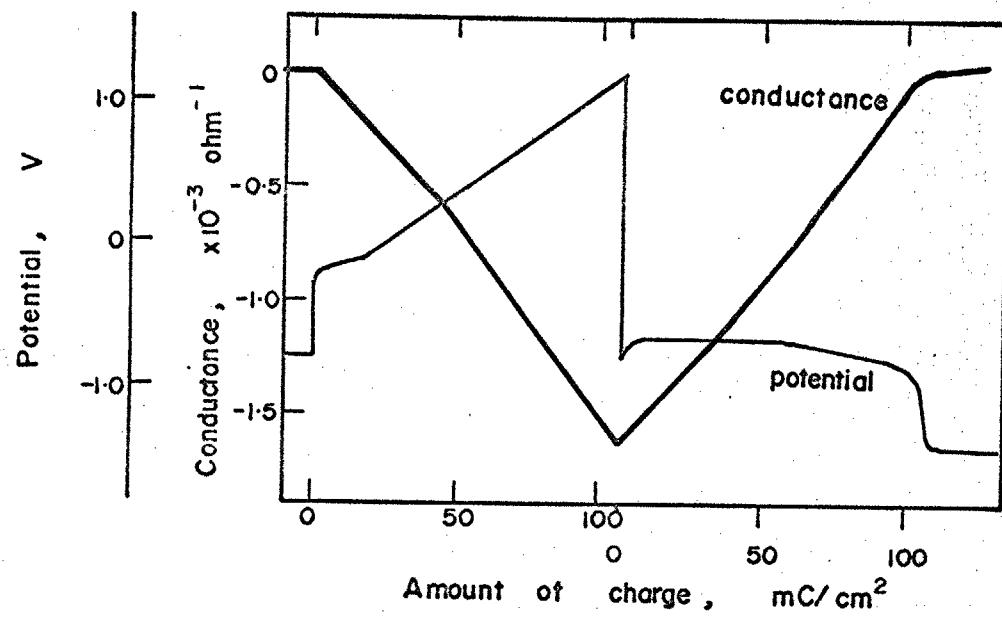


Fig.4-22. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Bi. (c.d. $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

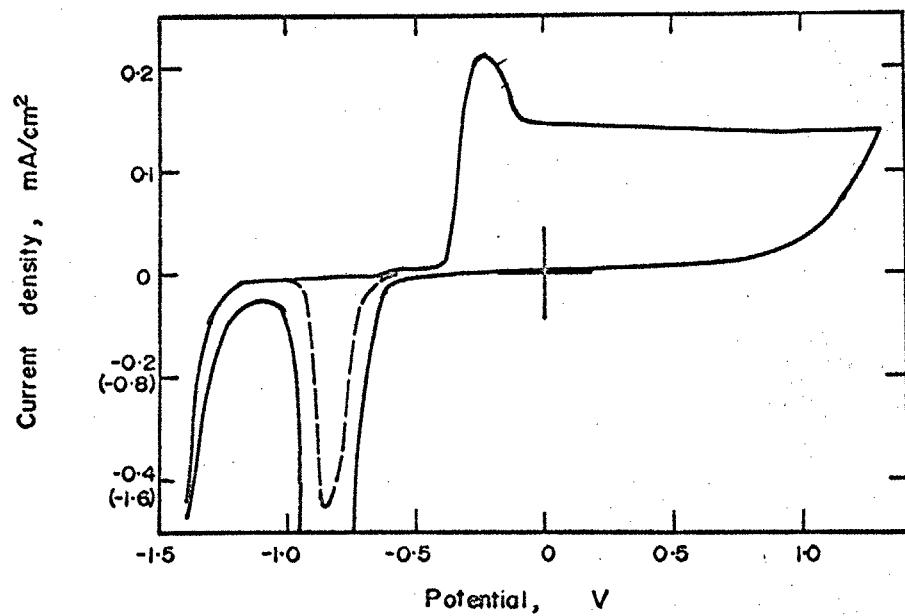


Fig.4-23. Potential-current density curve of Bi.
(sweep rate 500sec/V, pH 8.39)

を変えても過電圧が変化するのみで、本質的には変化しない。一方、コニダクタニスは、酸化・還元とともに直線的に減り、増加し、還元の終了した点ではほぼ酸化開始前のコニダクタニスまで戻る。ユニダクタニス変化の勾配は酸化と還元でほぼ一致する。また電位変化曲線で還元の終了を示す電気量とエンダクタニスが変化しなくなる電気量とほとんど一致する。以上の結果は電位の変化とユニダクタニスの変化が極めてよく一致していることを示している。

Fig. 4-23 は $500 \text{ sec}/\text{V}$ の走査速度で電位走査したときの電流密度-電位曲線を示している。 -0.26 V でアノード電流ピークがみられるが、その後、ほぼ一定の電流が流れ、 $+1.3 \text{ V}$ でも酸素発生による電流増加はみられない。卑方向への電位走査では $-0.1 \sim -0.2 \text{ V}$ までアノード電流が流れ -0.83 V でカソード電流ピークがあらわれる。

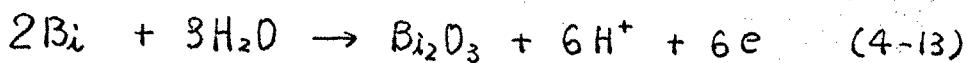
4-4-4 考察

4-4-4-1 生成する酸化物の決定

Fig. 4-22において還元の電位停滯は明瞭で、水素発生電位への移行も明確である。一方、酸化電気量と還元電気量が一致することは、酸化溶解、還元溶解および酸化物の化学溶解のいずれもおこらず、生成した酸化物はすべて金属 Bi に還元されることを示している。さらに還元の電位停滯が 1 回しかおこらないこと、および電位走査法で 1 個のカソード電流ピークしかあらわれないことは酸化物が 1 種類であることを示唆しているので、酸化および還元反応は Bi と酸化物の直接の酸化・還元反応を考えればよいことになる。一方、アノード酸化初期およびカソード還元に現れる停滯電位は $-0.18 (200 \mu\text{A}/\text{cm}^2) \sim -0.28 \text{ V} (50 \mu\text{A}/\text{cm}^2)$

で、還元停滞電位は $-0.5(50\text{mA/cm}^2) \sim -0.65V(200\text{mA/cm}^2)$ である。一方、電位走査法による電流ピークは $-0.26V$ と $-0.83V$ である。これらの電位はそれぞれ アノード、カソード方向に過電圧を含んでいることから、酸化物の生成平衡電位はアノード停滞電位とカソード停滞電位の中間にあるものと考えられる。

Bi_2O_3 の熱力学的データより⁵⁰⁾ その平衡電位を計算すると次の様になる。



$$E_\circ = -0.366V \text{ (vs. S.C.E., pH8.39)}$$

この平衡電位は実験値の中間の値である。また Bi_2O_3 より高次の酸化物については $\text{Bi}/\text{酸化物}$ および $\text{酸化物}/\text{酸化物}$ の平衡電位が全てアノード停滞電位の実験値より貴である。そのため Bi 上に生成する酸化物は Bi_2O_3 で、定電流酸化・還元によりほぼ 100% の電流効率で反応する。

4-4-4-2 レジストメトリーによる解析

Fig. 4-22 の例におけるエンタクタンスの勾配は酸化側が 1.9×10^{-5} 、還元側が 1.8×10^{-5} である。酸化側の実験値は $1.6 \sim 2.8 \times 10^{-5}$ で平均 2.1×10^{-5} 還元側は $1.7 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ で平均値は 1.9×10^{-5} である。反応式 (4-13) と (2-5) 式に $M = 208.98$, $\Omega = 120 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, $S = 9.8 \text{ g/cm}^3$ を代入して計算すると次の値になる。

$$\frac{\Delta K}{\Delta g} = 4.09 \times 10^{-5} \text{ mho/(mC/cm}^2)$$

この数値は実験値の約 2 倍である。

以上の結果に対してつきの 2 つの解釈が可能である。

(1) 生成する酸化物は Bi_2O_3 ではなく、6 倍の Bi_6O_3 である。このヒキシングクタニスの勾配は 2.05×10^{-5} と計算され、実測値とよく一致する。

しかし、 Bi_2O_3 についてはその存在が報告された例はなく、さらに安定酸化物といわれる $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ が生成することなく直接 Bi から Bi_2O_3 が生成することは極めて考えにくいことである。

(2) 生成する酸化物は $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ であり、レジストメトリーの結果は他の原因で計算値と異なってしまった。その原因として (a) 酸化物の比抵抗がかなり小さくその効果によりコニタクタンスの勾配が減少する。 (b) Bi の蒸着膜の比抵抗が計算値で使用した数値よりも大きくなっている。

考えられるそれぞれの原因について以下簡単に考察する。

(a) 酸化物の比抵抗

$\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ の常温における比抵抗の報告はないが、 225°C で $\rho = 2.38 \times 10^8$ $\Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ である。⁴⁸⁾ 一般の酸化物では比抵抗の温度係数は負であるから常温ではこれよりやや大きいであろう。酸化物組成が化学量論組成からずれると従って hole 又は 伝導電子数が増加し、比抵抗が減少する。例えば前章で実験した酸化物では化学量論組成の TiO_2 は、 $10^{10} \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗であるが、 $\text{TiO}_{1.9995}$ では $10 \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ 、 $\text{TiO}_{1.995}$ では $1.2 \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ 、 $\text{TiO}_{1.75}$ では $10^{-2} \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ という低い比抵抗になるといわれている。⁴³⁾ $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ について酸化物全体に電導性があると仮定し、上記実測値を代入して $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ の比抵抗を計算すると、

$\rho_{\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3} = 3.05 \times 10^{-5} \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ となる。この数値はあまりにも小さすぎ、また酸化物全体がこのような非化学量論組成であることは考えにくい。また $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ の非化学量論組成に関する報告はない。

(b) 蒸着膜の比抵抗

Bi の比抵抗は、 $(20 \times 10^{-6}) \Omega\text{m} \cdot \text{cm}$ と報告されている。⁴⁸⁾ 通常の

金属より 1~2 衡 大きく、半金属 または 半導体といわれる傾向である。

Bi は小塊になつていて 蒸着の際に表面に生成している気相での酸化物を除去することができなかつたので 蒸着膜中に酸化物が混入し、比抵抗を増加させる可能性がある。また Bi の不純物による比抵抗の変化は特に Sn, Pb が著しく、 Ag, Au によってはほとんど変化しない。

Table 4-2 は Bi に Sn または Pb が溶解したときの比抵抗の変化を示したもので 1% 以下の不純物で約 5~6 倍の比抵抗の増加がみられる。⁴⁸⁾ さらに蒸着膜は一般に極めて多數の格子不整を持つてあり、特に空格子点や結晶粒界は比抵抗を著しく増加させる。^{注6)}

以上のことから、 Bi の蒸着膜の比抵抗が増加していることは充分に考えられる。

今、 Bi_2O_3 が生成し、実験値を説明するためには、 Bi の比抵抗は、 $240 \times 10^{-6} \Omega\text{m.cm}$ となり、これは報告されている値の 2 倍である。

以上の原因 (a) (b) について当然その両者が影響しているであろうが、数値の上から考えて (b) の効果が大であり、主な原因であると思われる。

4-4-5 結言

以上の結果および考察から 中性溶液中で Bi 上に生成する酸化物について次のことがわかった。

(1) アード酸化により Bi_2O_3 が生成し、カソード還元によってほぼ完

注6) 例えば Ta 蒸着膜は $600^\circ\text{C}, 30\text{min}$ の H_2 気流中での焼鈍で、比抵抗値が焼鈍前の 50~60% までに低下する。(第2編第3章参照)

Table 4-2. Effect of impurity on the specific resistivity of Bi.

impurity Sn%	resistivity $\times 10^{-6}$ ohm·cm	impurity Pb%	resistivity $\times 10^{-6}$ ohm·cm
0.0	123		
0.1	142.6	0.3	170.4
0.3	386.4	0.4	252.5
0.5	583.1	0.5	359.7
0.6	628.4	0.55	496.8
0.95	604	0.7	529.1
2.7	432.8	1.0	570
4.4	300	1.6	590

全に B_i まで還元される。酸化・還元の電気量はよく一致し、電流効率はほぼ 100% で反応が進行する。 Bi_2O_3 上では酸素発生はおこりにくい。

(2) 酸化・還元の際のコニダクタンスは直線的に増減し、その勾配は酸化・還元で等しい。還元が終了したとき コニダクタンスはほぼもとの値にまで戻る。しかし、勾配は計算値の半分でその原因として、主に蒸着膜の比抵抗の増加が考えられる。

4-5まとめ

本章で得られたZn, Cu, Sn, Bi のアノード酸化皮膜に関する知見をまとめ、それらの酸化皮膜の共通点について検討する。

(1) Zn上に生成するアノード酸化皮膜は $Zn(OH)_2$ である。この酸化物は定電流酸化・還元によりほぼ100%の電流効率で反応する。溶液中で安定な酸化物は $Zn(OH)_2$ である。

(2) Cu上に生成するアノード酸化皮膜は Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 である。 Cu_2O は-0.1V付近に生成量のピーカーがあり、実験された全電位範囲でほぼ一定量生成する。 CuO は0V付近から Cu_2O_3 は0.6V付近より生成し、酸化電位が上昇するとともに増加する。酸化物層の厚さは10~30Åである。 Cu 酸化物はカソード還元により、順次還元され、Cuまで戻る。溶液中で安定な酸化物は Cu_2O である。

(3) Sn上に生成するアノード酸化皮膜は SnO と $Sn(OH)_4$ である。 SnO は皮膜の内側層であり、その量は酸化電位によらず一定である。カソード還元により、 SnO は還元されるが $Sn(OH)_4$ はほとんど還元されない。

(4) Bi上に生成するアノード酸化皮膜は Bi_2O_3 である。 Bi_2O_3 はカソード還元によってほぼ完全にものBiまでもどる。

以上の結果より、Zn, Cu, Sn, Pbは中性溶液中におけるアノード酸化によって1種または数種の酸化物から構成される酸化皮膜が形成されるが、それらの酸化物はカソード還元により、ほぼもの状態まで戻ることがわかった。またそれらの酸化物はかなり大きな比抵抗を持っている。しかし、その比抵抗は前章のAlおよび本章のBiの

様に過電圧のほとんど全てを皮膜抵抗で負って酸素発生が容易におこらない程の大きさではなく、過電圧が上昇すれば酸素発生は比較的容易におこる。 その故、定電流酸化においては、結局酸素発生電位に到達して皮膜の厚さはほぼ一定におさまることになる。 これらの金属は、その金属上で水素過電圧が大きく、 Oxide → metal 反応と水素発生反応が明瞭に分離できる。 それ故、今後、より精密なクロメトリーの適用が期待できる。

これらの金属の中性溶液中の腐食との関連についてみると、その他の金属イオンの溶解度が少ないので、元来腐食量のあまり大きくない金属であるべからに表面に安定な酸化物・水酸化物が形成されるために腐食速度が低下するものと考えられる。

第 5 章

Fe, Ni, Cr の アノード酸化皮膜

5-1 Fe の アノード酸化皮膜

5-2 Ni の アノード酸化皮膜

5-3 Cr の アノード酸化皮膜

5-4 まとめ

5-1 Feのアーノード酸化皮膜

5-1-1 緒言

Feは現在最も大量に使用されている金属で実用上からもその腐食・耐食性は重要な問題である。またFeの示す passivity は実用上の重要性はもちろん、極めて薄い酸化物層が果す耐食性への役割やその構造など種々の興味深い問題を提供し、不働態研究の中心課題となっている。

本論文は第2編において Fe の不働態皮膜についての詳細な実験と考察をおこなっているので、本節ではレジストメトリーの Fe のアーノード酸化皮膜への適用の可否と酸化物のこれまでに知られている性質とレジストメトリーとの関係について簡単に考察し、次節以下で述べる Ni, Cr のアーノード酸化皮膜との関連をつけることにする。

5-1-2 実験方法

試料は 99.9% 以上の純度の Fe を真空蒸着した後、600°C で 30 分間、水素気流中で焼鈍した。焼鈍後の試料もきれいな鏡面である。電解液は pH 8.39 のホウ酸 - ホウ酸ナトリウム混合溶液で、試料は実験開始直前に定電流 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充分にカソード還元して、気相で生成した酸化物を除去した。Fe の定電流アーノード酸化では、中性溶液であっても活性溶解の電流ピークを越え不働態化するまでにかなりの Fe の溶解がおこる。それ故、実験は ホーテニシオスターによって各不働態化電位で、30 分間不働態化し、定電流 ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) でカソード還元した。また、-0.30V で 15 分間不働態化した後、さらに定電流でアーノード酸化してからカソード還元する実験をおこなった。還元の際に溶出する Fe イオンの量は、0-7%

ナントロリン法によって吸光分析した。

5-1-3 実験結果 および 考察

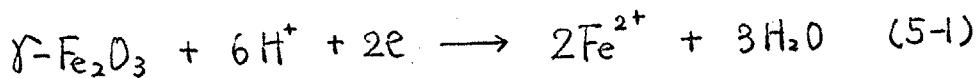
中性溶液中で生成するFeの不働態皮膜については数多くの研究がある。ここでは主にレジストメトリーの結果とこれまでの研究結果によって説明することを試みる。^{1,2)}

5-1-3-1 不働態皮膜のカソード還元過程

Fig. 5-1 は +0.50V で 30分間定電位酸化後、 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカソード還元したときの電位とコニダクタンスの変化を示したもので、それからの変化より還元過程を4つに分けることができる。

Region I； 還元開始と同時に電位が急速に低下する一方、コニダクタンスは急激に増加する。

Region II； 電位は -0.50～-0.60V で或る時間の停滞を示した後、次の電位停滞へ移る。コニダクタンスはこの間ほとんど変化しない。この領域では Fe^{2+} の溶解が認められることから、次の反応により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が還元溶解していることがわかる。



レジストメトリーの結果は、酸化物層が還元溶解により消失してもコニダクタンスが変化しないことより、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の比抵抗がかなり大きいであろうことを示している。またこの領域での還元反応は溶出したFeイオニの分析からほぼ100%の電流効率によっておこっていることがわかった。

Region III； -0.90V 前後で電位停滞を示す。コニダクタンスは、ほ

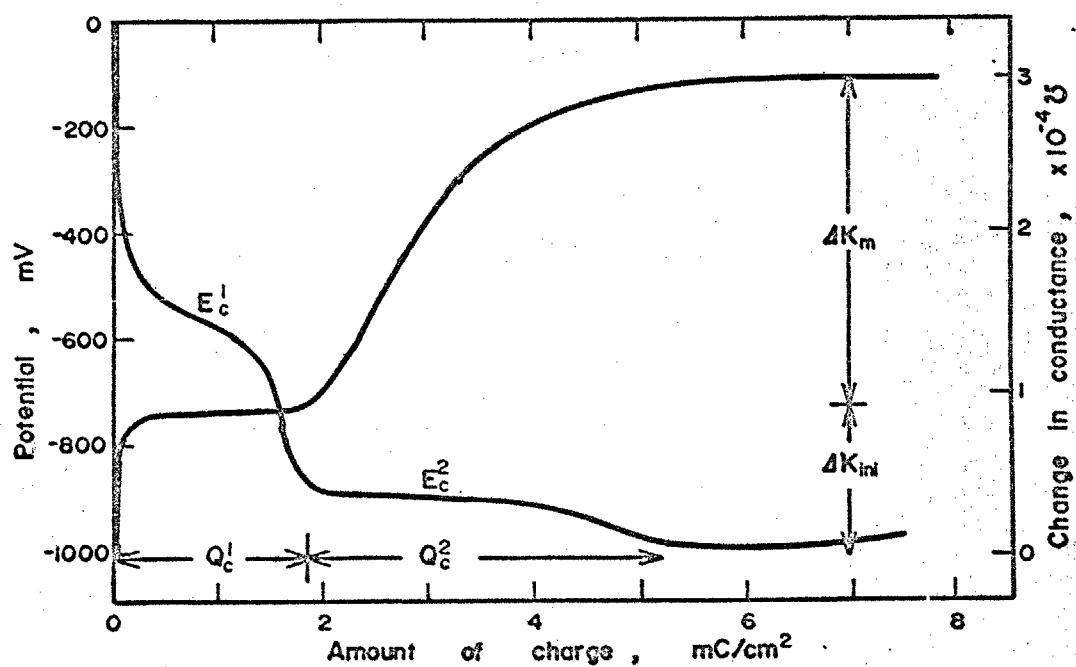


Fig.5-1. Change in potential and conductance during cathodic reduction of passivated Fe. (c.d. $20 \mu A/cm^2$, pH 8.39)

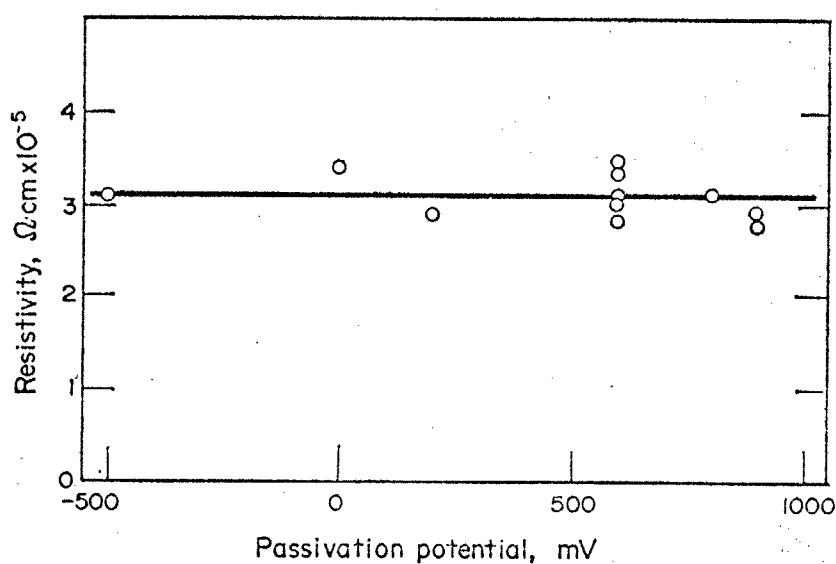
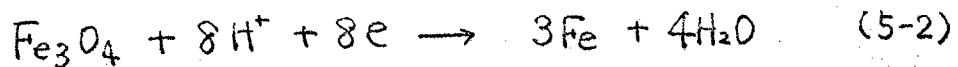


Fig.5-2. Apparent resistivity of inner oxide layer calculated from Q_c^m .

ほぼ直線的に増加する。この領域でおこる反応について種々の意見が出てきた。^{1,2)} Nagayama と Cohen は次の反応が40~50%の電流効率でおこっていると考えた。



レジストメトリーの解析において電流効率が100%でない場合にはエンダクタンスの勾配から反応機構を論議することはできない。それ故、次のような解析をおこなった。次編で述べるクロメトリーによる解析から不働態化によって生成した Fe_3O_4 量を求め、 Q^m とし、Fig. 5-1における Region III でのエンダクタンス増加量を ΔK_m とする。 ΔK_m は全ての Fe_3O_4 が Fe に還元されたことによる増加量であるから (2-5) 式に Q^m 、 ΔK_m およびその他の数値を代入すれば、(2-5) 式が恒等的に成立するはずである。 $M_{\text{Fe}} = 55.85$ 、 $\sigma_{\text{Fe}} = 9.8 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\rho_{\text{Fe}} = 7.87 \text{ g/cm}^3$ とし、 Fe_3O_4 の比抵抗を無視したとき (Q^m は mC/cm^2 とする)

$$\Delta K_m = 1.87 \times 10^{-4} \times Q^m \quad \text{mho} \quad (5-3a)$$

Fe_3O_4 の比抵抗を $\sigma_m = 10^{-2} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\rho_m = 5 \text{ g/cm}^3$ としたとき

$$\Delta K_m = 1.87 \times 10^{-4} \times Q^m \quad \text{mho} \quad (5-3b)$$

となる。この関係に ΔK_m または Q^m のいずれかを代入して他方を求めていざれど実測値を満足させない。

そこで Q^m と ΔK_m が既知の量であるから (2-5) 式を次のように変形して比抵抗 σ_m を求めた。

$$\sigma_m = \frac{M_m}{\rho_m} \times \frac{1}{\left(\frac{x M_{\text{Fe}}}{\sigma_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}}} - \frac{\Delta K_m}{w} \cdot \frac{1}{Q^m} \right)} \quad (5-4)$$

この計算式によつて、各酸化電位で 30 分間不働態化したときの Fe_3O_4

層の比抵抗を示したのが図5-2である。比抵抗は $\rho_m = 3.1 \times 10^{-5} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と電位によらず一定で、この数値は気相中で生成している Fe_3O_4 よりも極めて小さいものである。しかしながら第2編で詳細に述べるように、 Fe_3O_4 はカソード還元により、一部が金属Feへ、一部が Fe^{2+} イオンに溶解する。それによる補正を入れると比抵抗は $2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と計算される。

Region IV; Fe_3O_4 の還元が終了し、金属Fe表面での水素発生反応である。電位およびコンタクタンスはほぼ一定のままである。

なお Region I でのコンタクタンスの急激な変化については、この領域で還元されるのは、皮膜表面に吸着している酸素であると考えられるので吸着酸素量と結びついた現象と思われる。これと同様な現象は Ni, Cr でもみられ、また Ti の還元初期に見られるコンタクタンスの急激な変化も類似の現象かもしれない。

5-1-3-2 Fe のアノード酸化過程

Fig.5-3 は、カソード還元により、表面に酸化物の存在しない Fe を定電流酸化したときの電位とコンタクタンスの変化を示す。Fe は中性溶液でも $-0.6 \sim -0.5 \text{ V}$ において活性溶液によるとみられる電位の停滞がみられる。このときコンタクタンスは減少する。しかしながら、この電位停滞が終らないうちにカソード還元すると Fe_3O_4 の還元の電位停滞を示してコンタクタンスは増加する。その故、この電位停滞では活性溶解と

注) この現象の詳細な解析は、第2編 第2章 および第4章でおこなっている。

ともに Fe_3O_4 の生成が起こっていることを示唆する。

活性溶解反応(5-2)式によるコニタクタンスの勾配を計算すると、



$$\frac{4k}{4Q} = 2.50 \times 10^{-4} \quad \text{mho/(mC/cm²)} \quad (5-5b)$$

となる。一方、 Fe_3O_4 の生成による勾配は次のようになる。



$$\frac{4k}{4Q} = 1.676 \times 10^{-4} \quad \text{mho/(mC/cm²)} \quad (5-6b)$$

実験値は $2.05 \sim 1.85 \times 10^{-4}$ であるから (5-5b) と (5-6b) のほぼ中間の値である。即ち、Feにおいては活性溶解反応といわれている領域であっても表面に酸化物が生成していることがわかる。またFig.5-3 の破線は活性溶解による電位停滞を越えて定電流酸化を続けた後、定電流還元したときの電位およびコニタクタンスの変化をやや模式的に示したものである。活性溶解の電位停滞領域では、 Fe_3O_4 の還元しかみられないが、それ以上の電位まで酸化すると Fe_2O_3 の還元に先立って、急激なコニタクタンスの増加がみられ、より高い電位で定電位酸化した場合とはほぼ同様の挙動を示している。それ故、定電流酸化による Fe 不働態皮膜の生成の順序は Fe の活性溶解と Fe_3O_4 の生成とそれに続いて Fe_2O_3 が生成することがわかる。しかしながら、活性溶解が先行した後、水酸化物として沈殿して酸化物生成の原因となるいわゆる dissolution-precipitation model であるのか、それとも、活性溶解と酸化物(Fe_3O_4)の生成が平行しておこり、酸化物の被覆率が増加していくのか、という酸化物層形成初期の問題は、本実験によつては判定できなかつた。

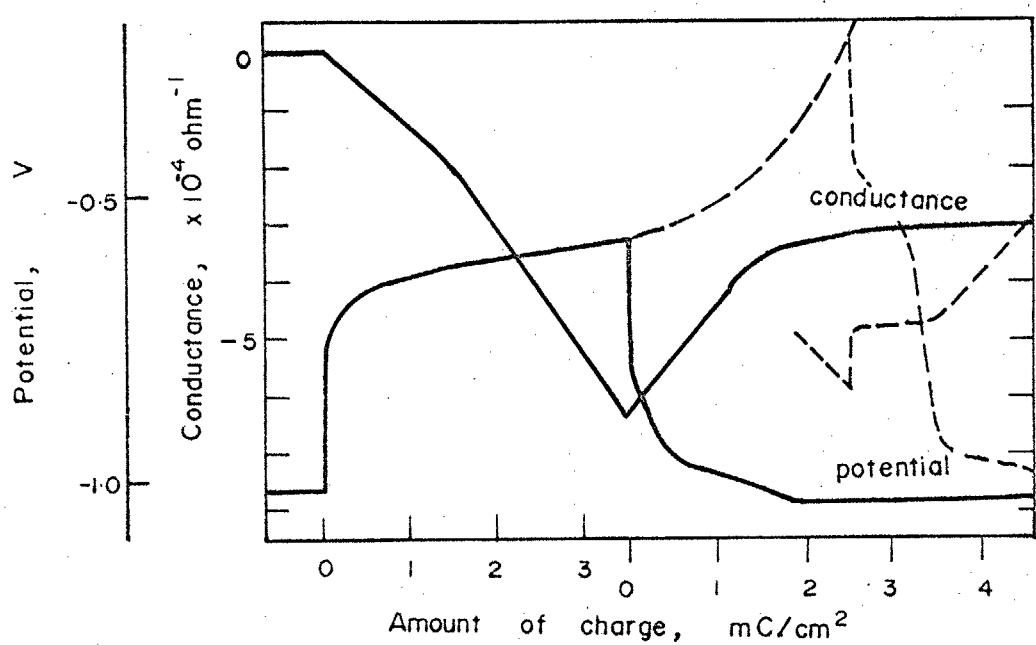


Fig. 5-3. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Fe. (c.d. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, polarized from active region.)

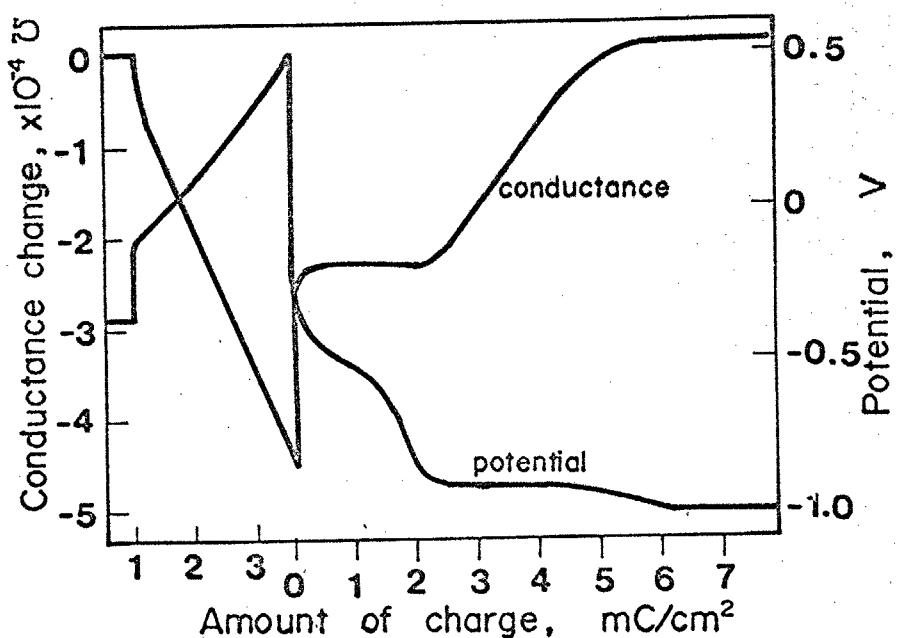
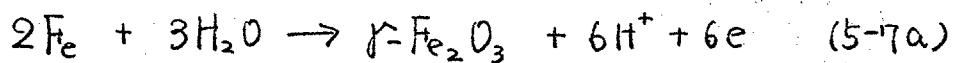


Fig. 5-4. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Fe. (passivated at -0.30V for 15min and galvanostatically oxidized and reduced at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

5-1-3-3 不動態皮膜のアーノード酸化過程

Fig. 5-4 は、 $-0.30V$ で15分間定電流酸化した試料を $20 \mu A/cm^2$ の定電流でアーノード酸化を続け、電位が $+0.80V$ に至ったとき、電流の方向を逆転してカソード還元したときの電位とコンダクタンスの変化を示したものである。カリード還元過程は、5-1-3-1 で述べたと同様であることがわかる。一方、アーノード酸化過程を見ると、電位は初期の ohmic drop の部分を除いてほぼ直線的に上昇する。またコンダクタンスも直線的に減少し、その勾配は前処理としての定電位酸化の電位、または時間を変えてもほぼ一定で、 $1.50 \sim 1.55 \times 10^{-4}$ である。

アーノード酸化反応が全て $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成であると仮定すれば、



$$\frac{\Delta K}{4Q} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mho}/(\text{mC/cm}^2) \quad (5-7b)$$

一方、全て Fe_3O_4 の生成反応であれば、(5-6a,b) で 勾配は 1.676×10^{-4} となる。両反応の勾配がほぼ等しいため、アーノード酸化の反応量の比率を知ることはできない。しかし、どちらかの反応がおこっても、Fe の酸化電流効率が 100% であれば、勾配は $1.67 \sim 1.68 \times 10^{-4}$ (注2) になるはずである。不動態皮膜のクロメトリーによる解析の結果では、皮膜の外側層である $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は全酸化皮膜量(皮膜蓄積電気量)の 5~15% の過剰酸素を含んでいる。Fe に注目し、その酸化電流効率を考えると、5~15% 過剰酸素の生成は 85~95% の電流効率と考えなければならぬ。それ故、勾配の計算値は $1.42 \sim 1.59 \times 10^{-4}$ となり、実測値と極めてよく

注2) 第2編、第2章 および第3章 参照

一致する。

5-1-4 結言

以上に述べた範囲内で中性溶液中で生成するFeの不働態酸化皮膜についてまとめると、

- (1) Feの不働態皮膜をカソード還元すると、先づ吸着酸素が還元され、次に外側層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層が還元溶解する。その後、内側層の Fe_3O_4 が還元されますが、一部は金属Feへ、一部は Fe^{2+} イオニになり、溶出する。
- (2) コニタクタニスの変化と電位の変化は極めてよく一致し、ケーリーによる解析を併用することによって、皮膜の構造・性質を詳細に調べることが可能である。
- (3) 表面に酸化物をもたない金属Feを定電流アノード酸化すると、活性溶解による電位停滞がみられるが、活性溶解と同時に皮膜(Fe_3O_4)の形成が進行していること、またさらに酸化を続けると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成はじめることがわかった。
- (4) 不働態皮膜で覆われたFeを定電流アノード酸化すると、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同時に過剰酸素が一定の割合で生成していることがわかった。

5-2 Ni のアーノード酸化皮膜

5-2-1 緒言

Ni は耐食性材料として、あるいは耐食性皮膜として、またはオーステナイトステンレス鋼の重要な成分として多量に使用され、また Fe と同様に active-passive の遷移が明瞭であるために、その耐食性や不働態に関する多くの研究がある。さらに Ni-Cd, Ni-Fe などのアルカリ電池の正極として使用されるため、アルカリ溶液中の Ni および Ni 酸化物の電気化学的挙動が研究されてきた。¹⁰⁾

Ni の不働態皮膜の研究は、クロロポテニミメトリー、エリチツメトリーおよびその他の方法で、また各種の溶液中で多くの研究者によって研究されてきた。^{4~6, 66) 67(68)} しかししながら、各研究者により、またそれらの方法によって生成した酸化物の種類、平衡電位、皮膜の役割等の解釈が異っており、Ni の不働態皮膜に対する統一的な解釈はまだ出されていないのが現状である。また酸性溶液中の不働態現象に関する報告は多数あるが、中性溶液中の報告は数少ない。

本節では中性溶液中で生成する Ni の不働態皮膜について、レジストメトリーによる解析を中心に Fe の不働態皮膜との関連から、皮膜の性質および役割について考察する。

5-2-2 実験方法

試料は 99.8% の Ni を真空蒸着し、約 400°C で 1 時間以上、蒸着装置内で真空焼鈍をおこなった。電解液は pH 8.39 のホウ酸 - ホウ酸ナトリウム混合溶液である。試料は気相中で生成した酸化物を除去す

るために $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカリード還元を 1 時間以上したあと、溶液を交換してから実験を開始した。

5-2-3 実験結果

5-2-3-1 定電流酸化・還元

Fig. 5-5 は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で -0.1V まで定電流酸化し、カリード還元したときの電位とユニタクタニスの変化を示したものである。電位はアーノード酸化では、 $-0.4\sim-0.5\text{V}$ に電位停滞を示すが、停滞電位は明確でない。カリード還元では $-0.7\sim-0.8\text{V}$ で電位停滞を示す。酸化終了の電位が $0\sim0.2\text{V}$ までの範囲ではこの還元の電位停滞があらわれる。ユニタクタニスはアーノード酸化により、ほぼ直線的に減少する。還元でも直線的に増加するが、その勾配は酸化側より大きい。しかし、勾配はすぐにゆるやかになり、変化しなくなる。ユニタクタニスは酸化開始前の値までは戻らない。

Fig. 5-6 は、アーノード酸化を酸素発生電位までおこなったときの電位とユニタクタニスの変化である。カリード還元の電位停滞が、 $+0.7\text{V}$ 附近にあらわれるが、その後は水素発生電位まで電位が低下する。 $+0.7\text{V}$ の還元停滞電位での電気量は、アーノード酸化の時間が短い範囲ではその電気量に依存するが、還元電気量はある一定量以上には増加しない。ユニタクタニスは酸化側で直線的に増加するのは前図と同様であるが、酸素発生に至るとユニタクタニスの変化は極めて小さくなる。またカリード還元では $+0.7\text{V}$ 附近の電位停滞ではユニタクタニスはほとんど変化せず、電位が大きく変化しはじめるとユニタクタニスが急激に減少し、再び

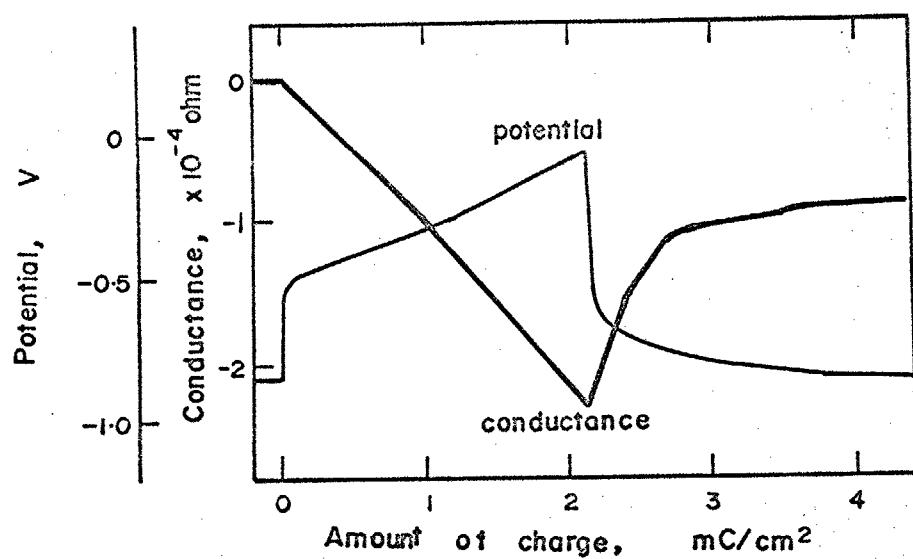


Fig.5-5. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, lower potntial range.)

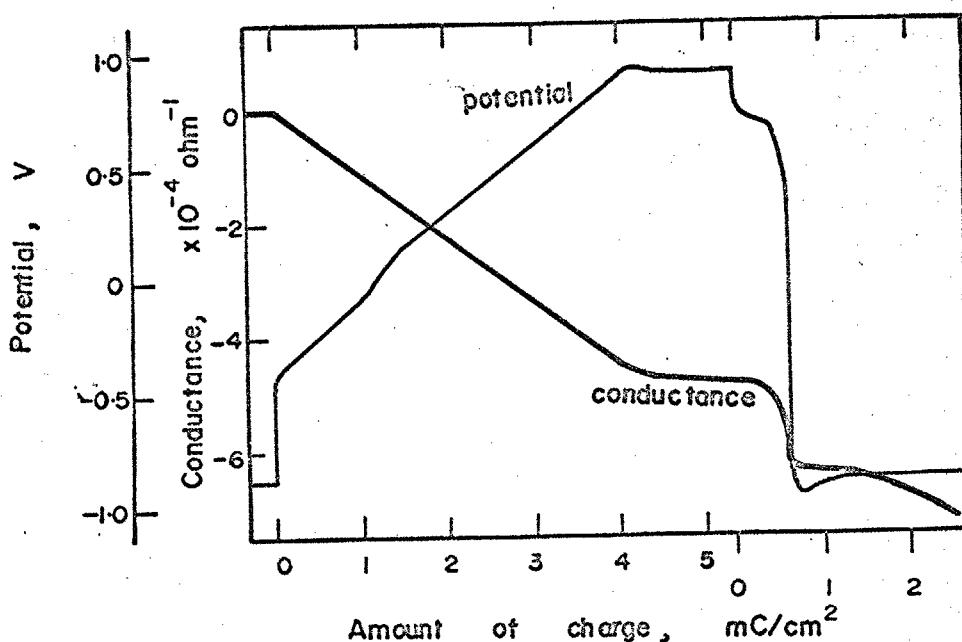


Fig.5-6. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

変化しなくなる。水素発生電位における長時間の還元の際のユニタクタニス変化は一様ではないが、一般的に次のことがいえる。(1)酸化終了電位が低いときは、水素発生電位でのユニタクタニスは極めてゆっくりと増加して一定値になる。(2)酸素発生電位まで酸化したものは、ユニタクタニスが除々に減少する。しかし、減少ののち反転して増加するものもある。

5-2-3-2 定電流繰り返し分極の影響

Ni については極めて還元されにくい酸化物が生成するといわれている。それ故、定電流酸化・還元を繰り返せば、還元されにくい酸化物の蓄積があることが予想される。Fig. 5-7は低い電位範囲(<-0.1V)で酸化・還元を繰り返したときの電位とユニタクタニスの変化を示したものである。この図では電位変化については蓄積効果は目立たないが、その勾配がやや急になり、一方ユニタクタニス変化にはその効果がはっきりとあらわれている。即ちユニタクタニスは酸化開始の値まで回復せず、還元後のユニタクタニスは繰り返し回数が増すにつれて減少していく。このような繰り返しの影響も還元側での時間(電気量)が長くなると、その効果が小さく短い場合は影響が大きい。これは蓄積される酸化物が水素発生電位において極めて遅い反応速度ではあるが還元されることを示している。

Fig. 5-8 は酸素発生電位まで酸化した試料の繰り返し酸化・還元を示すもので、第2回目以降はほぼこれと同様の変化をする。このような酸化・還元を何回も繰り返すと酸素発生の停滞電位が2段階に分かれるようになる。この停滞は、+0.75 ~ +0.8V である。ユニタクタニスの変化は直線的に減少するが、-0.1 ~ +0.1V の間におりてユニタ

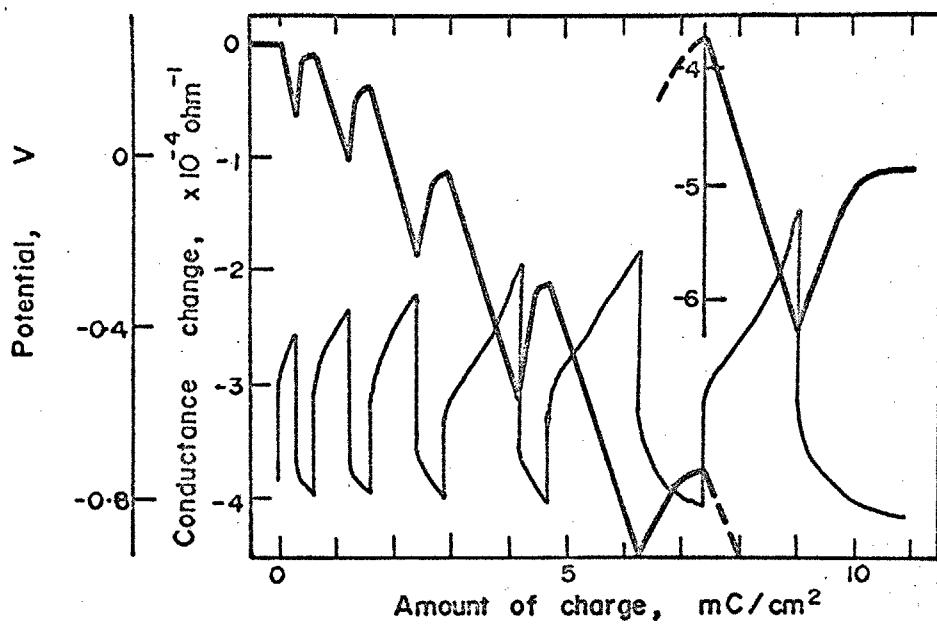


Fig.5-7. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, alternate oxidation and reduction within lower potential range.)

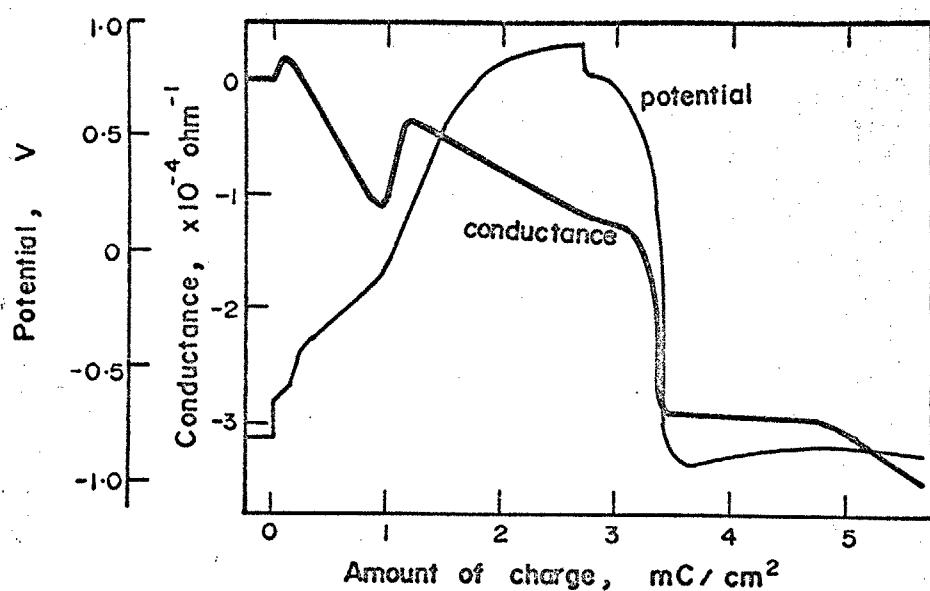


Fig.5-8. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, the specimen was once oxidized upto oxygen evolution before this cycle.)

クタニスが増加はじめると、一定量の増加の後、再びエニタクタニスは直線的に減少する。還元における導動は第1回目の酸化・還元(Fig. 5-6)とほぼ同じである。アード酸化側でのエニタクタニスの増加量は、還元側におけるエニタクタニスの急激な減少量より、やや少いが、ほぼ対応する量である。

Fig. 5-9は、Fig. 5-8と同様な履歴を持つ試料をアード酸化の途中で、エニタクタニスが急激に増加し終った時点でカリード還元したもので、先づ電位は急激に低下し、低い酸化終了電位実験でみられた還元の電位停滞がみられる。エニタクタニスは急激な減少の後、上記の電位停滞に対応して増加するが、その後はわずかな減少または変化しなくなる。

以上の結果の各停滞電位の関係をまとめ、次の考察において便利なよう^うに E_a^1, E_a^2, E_a^3 および E_c^I, E_c^II, E_c^III と記号をつけておけば Fig. 5-10 である。以下この記号を使用する。

5-2-4 考察

5-2-4-1 Ni酸化物についてのクロロポテニミオメトリー

中性から弱アルカリ性溶液中のアード酸化により Ni 上に生成する酸化物についていくつか報告がある。⁶⁾ Wakkad らによる 0.1N-NaOH および 1N-Na₂CO₃ 中での微少電流密度(0.56~1.66 $\mu A/cm^2$) のアード酸化実験によると Ni/NiO, NiO/Ni₃O₄, Ni₃O₄/Ni₂O₃, Ni₂O₃/NiO₂ および NiO/NiO₂ の反応に対応する電位停滞がみられ、電流密度が大きくなると Ni₃O₄, Ni₂O₃ の関与する電位停滞が順次消失していく。

岡本・佐藤⁸⁾は各種の pH における Flade 電位の考察およびアルカリから

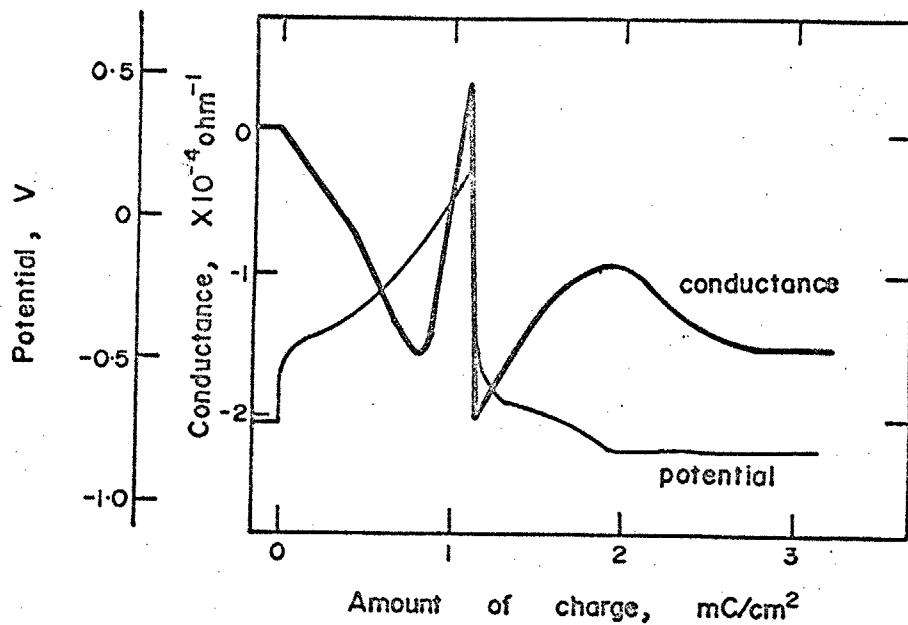


Fig.5-9. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, oxidation was interrupted and reduced after the abrupt change in conductance)

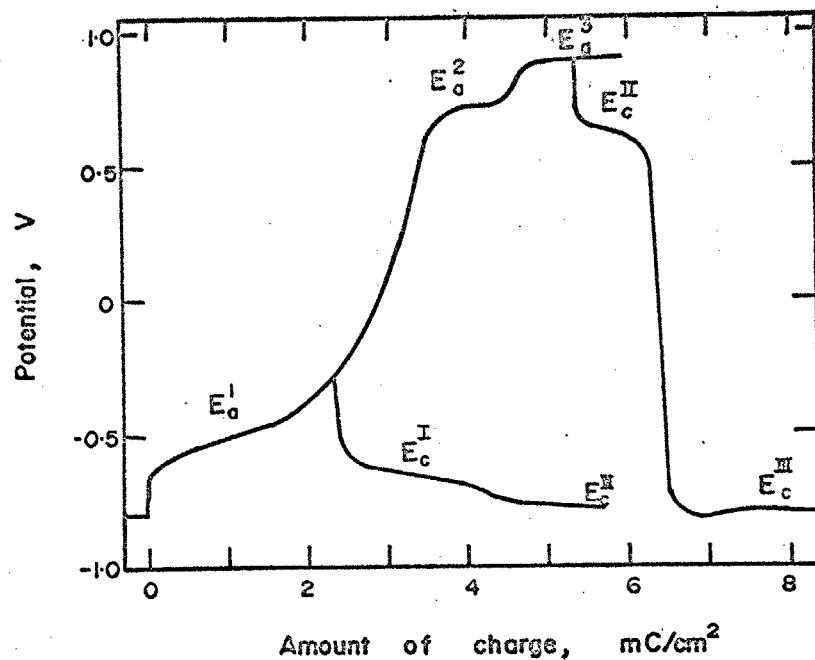


Fig.5-10. Schematic representation of arrest potentials appeared during galvanostatic polarization of Ni.

弱アルカリ性溶液でのクロロホテニミオメトリーから酸化物として NiO , Ni_3O_4 ,

Ni_2O_3 を考え、Flade 電位を $\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{O}_4$ の平衡電位としている。また。

Sato et al.^{66,67)} は中性溶液中でも主にクロロホテニミオメトリーの結果から

NiO , Ni_2O_3 から成る皮膜を考えている。一方、Okuyama と Haruyama^{4,5)}

はクロロホテニミオメトリーによる解析結果から中性溶液中の Ni および

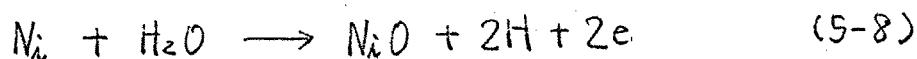
Fe-Ni 合金の不働態皮膜中の Ni 酸化物は、 NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 から

成ると報告している。

本節では奥山らの説⁵⁾を中心に、各停滞電位について検討を加える。

低い電位範囲での繰り返し実験でわかるように E_a^I と E_c^I が対応した酸化・還元反応による電位停滞であると思われる。酸化物を NiO と

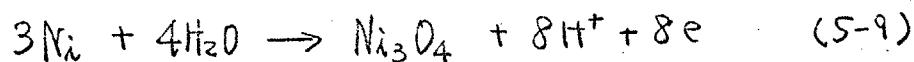
すれば平衡電位は熱力学的データ⁵⁰⁾より次のように求められる。



$$E_0 = -0.627V \text{ (vs S.C.E., pH 8.39)}$$

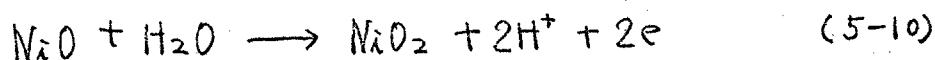
この平衡電位は E_a^I と E_c^I の中間で反応の過電圧を考慮すれば、納得できる値である。また、 NiO 以外の酸化物の平衡電位は(5-8)よりかなり高い値である。

E_a^I を越え E_a^II に到達するまでの範囲では、 Ni_3O_4 または Ni_2O_3 が生成していると考えられる。奥山らはこの間の -0.35V 附近に電位停滞を認め、 Ni_3O_4 の生成であると報告している。

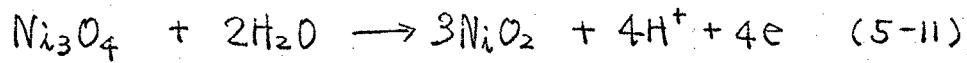


$$E_0 = -0.432V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

E_a^II は E_c^{II} と対応する反応で次の 2つの反応が考えられる。

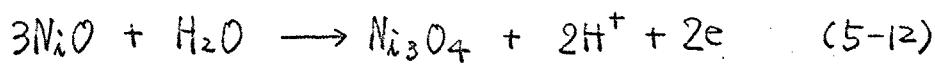


$$E_0 = 0.502V \text{ (vs.S.C.E., pH8.39)}$$



$$E_0 = 0.663V \text{ (vs S.C.E., pH8.39)}$$

奥山らは E_a^2 および E_c^{II} の Tafel 勾配がそれぞれ 30 mV/decade , 25 mV/decade であることなどから、(5-11)式による反応であると結論している。低電位域で生成した NiO は (5-10)式と次式で、 E_a^2 から E_a^2 に至る電位で高次酸化物へ変化する。



$$E_0 = 0.138V \text{ (vs S.C.E., pH8.39)}$$

Niにおいては、酸化・還元の際の電位停滞が明瞭でなく、水素発生とともに還元される酸化物もあるので、クロメトリーによる皮膜厚の測定には多くの困難がある。

5-2-4-2 Ni酸化物のレジストメトリーによる解析

低い電位範囲における酸化・還元のユニタクタニスの勾配は酸化側で $1.5 \sim 1.9 \times 10^{-4}$ で還元側は $2.5 \sim 2.8 \times 10^{-4}$ である。 E_c^{I} における反応が (5-8)式による NiO の還元であれば、そのときの勾配は (2-5)式に $M = 58.71$, $\rho_{Ni} = 7.24 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, $\rho_{Ni} = 8.85 \text{ g/cm}^3$ を代入すると

$$\frac{dK}{dQ} = 3.17 \times 10^{-4} \text{ mho/(mc/cm²)} \quad (5-13)$$

となる。これは前記実験値とかなりよく一致する。即ち、 E_c^{II} における反応は (5-8)式による NiO の還元が 80~90% の電流効率でおこっていることである。また水素発生電位でのユニタクタニスの増加があまり大きくないこと、Fig. 5-7 にみられるように繰り返しにより、ユニタクタニスが減少していくことから、NiO 以外の酸化物が還元されないで蓄積され

ていることがわかる。

酸化側の勾配については、3価の酸化物が生成するとき 2.11×10^{-4} 、4価の酸化物が生成するとき 1.58×10^{-4} と計算され、生成する酸化物の比抵抗を考慮に入れないければ 3～4価の酸化物が生成していることになる。しかし、酸化・還元の繰り返しによって、酸化側の勾配が大きくなってしまうことから、 NiO の生成比率が増加してゆくことがわかる。

Fig. 5-7 の様に E_a^2 を越えてアーノード酸化を続けると コニタクタニスの勾配は小さくなる。これは (5-11) 式による NiO_2 の生成および酸素発生が主反応となり、金属 Ni 層の酸化が減少するためである。還元過程のコニタクタニスの急激な減少は Fig. 5-8, 9 にも共通し、また酸化におけるコニタクタニスの急増とも結びつけて考えられるが、定量的な説明はできなかった。しかし、この現象は Ni の不衡態皮膜の本質的性格の一つをあらわしていると思われるで、次節で定性的に述べることとする。

5-2-4-3 酸化物の性質と不衡態皮膜

NiO は NaCl 型の結晶構造を持つ酸化物であるが、酸素分圧の高い条件下では、 Ni_{1-y}O の金属不足型の酸化物となる。そのため P-型半導体となり、比抵抗は 温度の上昇、酸素分圧の增加に伴って減少する。

$1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で $\sigma_{\text{NiO}} = 10^{-0.5} \sim 10^{-0.8} \text{ m.cm}$ という比抵抗の報告⁴⁰⁾ がある。また低温における電導の大部分は 不純物によるもので、transition metal では完全に純粋な酸化物はできないといわれている。⁴⁴⁾ また NiO に異なる原子価 (1価または 3価) の原子を dope することによって 比抵抗を減少させることもできる。水溶液中で生成する酸化物にアロトニが入り、 NiO の比抵抗を減少させることは、

充分に考えられることである。

NiO 以外の酸化物についてはその半導体特性に関するデータがなく不明であるが、ここでは NiO と同じく金属不足型の P-type 半導体と仮定する。

半導体表面にガス吸着がおこると半導体の電導度が変化する。

Fig. 5-11⁽⁶⁹⁾ は Gray らの実験で Cu 蒸着膜を酸化してつくった Cu_2O 半導体薄膜に O_2 または H_2 を吸着・脱離させたときの抵抗の変化を示したものである。 Cu_2O は P-type 半導体であるが、これに O_2 が吸着すると electron accepter となるために bulk の hole 濃度が増加し、電導度が増加する。即ち抵抗が減少する。一方 H_2 は表面で electron donor となるため、hole 濃度は減少し、抵抗を増加させる。 ZnO や Fe_3O_4 の様に n-type 半導体では P-type 半導体と逆であり、 O_2 の吸着は carrier 濃度を減少させ、 H_2 は carrier 濃度を増加させる。

本実験における Ni 酸化物のコニダクタニスの急激な変化は上記の現象と結びつけて考えることができる。即ち、 NiO_2 からの還元により生成する酸化物は低い電位領域で生成する $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ と異なる電気的性質を持っている。 $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ とする。 NiO_2 の還元が終ると電位が水素発生電位まで変化するので、酸化物/溶液界面の酸素分圧が著しく低下するため P-type 半導体の $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ の電導度が低下して測定されるコニダクタニスが減少する。一方、酸化では酸素吸着がおこりはじめめる電位までは $\text{NiO} \rightarrow \text{NiO}_2$ の反応がはじまる電位付近から界面の酸素分圧が上昇してコニダクタニスが増加する。

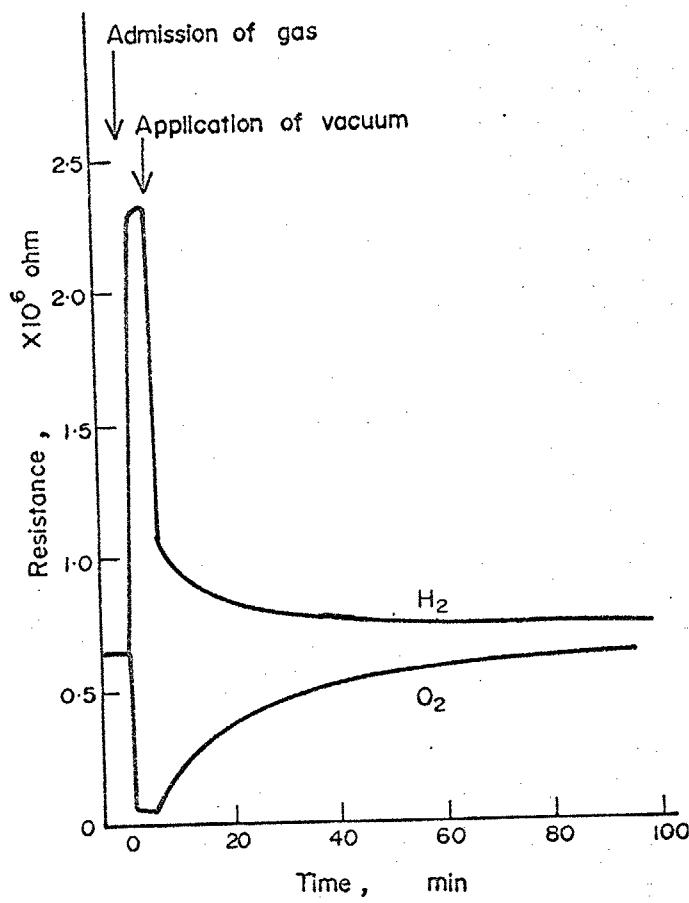


Fig.5-11. Change in resistance of thin Cu_2O film with adsorption and desorption of gas. (T.J.Gray)

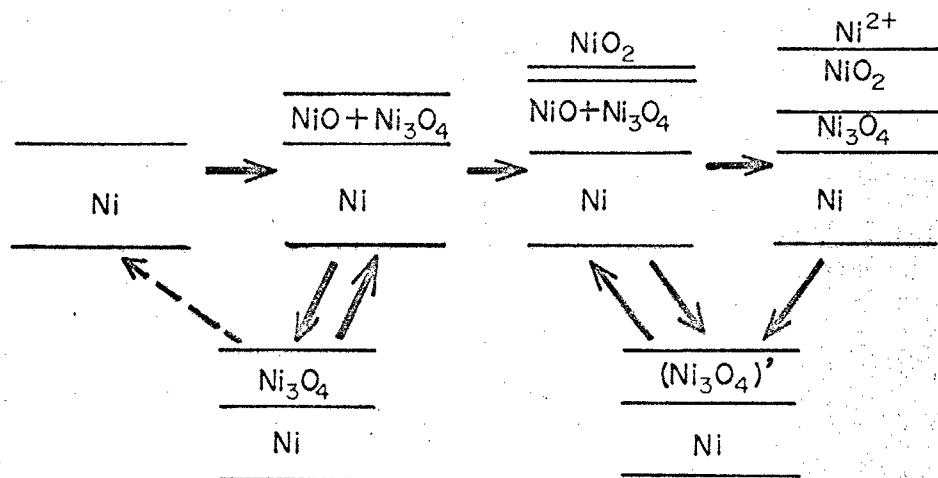


Fig.5-12. Scheme of the oxide films on Ni.

類似の現象は次節で述べるCrについてもおこる。また前節および第2編で述べるように、 Fe_3O_4 はn-type半導体であり、その表面で吸着した酸素が還元されるとコニダクタンスが急激に上昇する現象も上記の説明で解釈できる。

Bodoris ⁶⁸⁾らは、Niの不働態皮膜をエリアリメトリーにより解析し、不働態は酸素が金属表面に吸着するだけではおこらないこと、溶解-析出機構による前不働態皮膜が存在し、その皮膜の電気伝導度が電子伝導性の良導体に変化することによって金属の溶解が抑えられると報告している。彼等は皮膜の光学定数の変化という間接的手段で電導度の変化を推定しているが、本実験ではコニダクタンスの測定により直接的に皮膜の電気的性質の変化を測定することができた。

しかしながらいくつかの問題点が残っている。例えば、Niは皮膜の電子伝導性が増加することにより、不働態皮膜となるが、Feは酸素吸着により皮膜のコニダクタンスが減少することによって不働態皮膜が性格づけられていること。またアーノード酸化過程でのコニダクタンス変化が急激におこること、など未だ充分に説明できないし、不働態皮膜の構造とコニダクタンスの定量的な関係を得ることは今後に残された課題である。

5-2-4-4 Ni酸化物の酸化・還元過程

前節までに明らかになったNi酸化物の酸化・還元過程について得られた結果をまとめて模式的に示したのがFig. 5-12である。

裸の金属Niから出発し、上段を右へ酸化が進行する。それまでの段階での還元は下段になる。以下にそれぞれの段階について簡単に述べる。

裸の金属 Ni を酸化すると表面に NiO と Ni_3O_4 が生成する。この酸化物が二重層か両者の混合した単一層かはわからない。この段階で還元すると NiO は金属 Ni へ還元されるが Ni_3O_4 はほとんど還元されない。しかし長時間の還元では金属 Ni まで戻る。一方、 Ni_3O_4 の残る状態から酸化すると NiO と Ni_3O_4 が再び生成するが繰り返し回数が増すと Ni_3O_4 が蓄積されてくるために酸化反応における NiO の反応比率が増加する。酸化をさらに高い電位まで続けると、 NiO および Ni_3O_4 から NiO_2 が生成し、酸化の進行に伴って NiO_2 の厚さが増加し、 NiO が消失する。この状態から還元すると、 $\text{NiO}_2 \rightarrow (\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ の反応がおこり、エニタクタニスの急変がみられる。一方、 NiO 、 Ni_3O_4 、 NiO_2 の3種の酸化物の存在は、Fig. 5-9 でエニタクタニスの急変の後に NiO の還元がおこることが、電位およびエニタクタニス変化からわかる。 $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ は非常に還元されにくい酸化物で -1.0V で 1 時間の定電位還元をおこなった試料でも Fig. 5-9 と同様の挙動がみられた。

注3) 奥山ら⁵⁾は、出発基準面を得るために -1.6V で 1 時間以上の定電位還元をおこない、また Sato ら^{6), 7)}は電解研磨後定電流還元するか $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中で $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 10 分間の定電流還元をおこなっている。本実験では、 H_2SO_4 中の還元は表面状態を荒す可能性があることや、定電位での還元も水素発生の強烈な条件であるため、蒸着膜の破壊があこることなどから、 $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ を完全に還元除去することはできなかっ。

5-2-5 結言

以上の結果および考察から中性溶液中で生成するNiの不働態皮膜について次のことがわかった。

(1) Niをアード酸化すると NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 が生成する。カソード還元により、 NiO はNiへ、 NiO_2 は $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ へ還元されますが、 Ni_3O_4 および $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ は容易に還元されない。

(2) $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ はその表面の酸素吸着などにより、比抵抗が大きく変化し、Niの不働態皮膜の特質となっている。この比抵抗の変化をレジストメントリ-によって直接測定することができた。

(3) この比抵抗の変化はNi酸化物をP-type半導体と仮定し、酸素の吸・脱着反応から定性的に説明することができた。

5-3 Crのアーノード酸化皮膜

5-3-1 緒言

Crは表面に安定な酸化物を作り、秀れた耐食性を示す。しかし、直接金属単体で使用されることはほとんどないが、耐食耐腐耗性Crめっきとして広く用いられるほか、鉄鋼の耐食性を増すためにFe-Cr合金、またはFe-Cr-Ni合金として使用されている。特にいわゆるオーステナイト系ステンレス鋼のFe-Cr-Ni合金は耐食性、機械的性質ともに秀れ、極めて広範囲に実用されている。^{1) 2)} この合金の耐食性・不働態に関する実験はいくつかあるが、そのほとんどが酸性溶液中の分極挙動を調べるためにビオリ、中性溶液中で生成する不働態皮膜の構造や組成に関する電気化学的研究は奥山・春山³⁾らの報告があるのみである。

CrはFeと同様に容易に不働態化する金属であるが、その不働態化電流はFeに比較して著しく小さく、酸性溶液中であってもFeの $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ の電流密度で不働態化する。表面に生成する酸化物は Cr_2O_3 であるといわれており、この酸化物の極めて薄い皮膜により不働態が保持されている。またCrは酸素発生以前の電位で Cr^{6+} として溶解する過不働態(trans-passive)が観察される。

本節では中性溶液中で生成するCrの不働態皮膜についてその性質や電気化学的挙動をレジストメトリーによる解析を中心に検討する。

5-3-2 実験方法

試料は、電解Cr(>99.3%)を真空蒸着したものを使用した。電解液はpH 8.39のホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合溶液を使用したが、表面

の酸化皮膜を除去するために、 $0.1N-H_2SO_4$ 溶液も使用した。

5-3-3 実験結果

5-3-3-1 定電流酸化・還元

Fig. 5-13 は蒸着した試料を前処理としてのカソード還元をしないで、定電流酸化・還元をおこなったときの電位とコニダクタニスの変化を示したものである。電位は急激に上昇した後、やや直線的に上昇し、緩慢に +0.5V 付近の停滞電位に近づく。カソード還元では +0.1~0V 附近に電位停滞があらわれ、その後急速に水素発生電位になる。コニダクタニス変化は酸化前半では増加がおこるが電位が 0.5V 附近に停滞すると直線的に減少はじめる。また還元においては、電位停滞を示している間はあまり変化しないが、電位停滞が終り、水素発生電位へ移るときコニダクタニスが急激に減少する。酸化・還元におけるコニダクタニス変化の勾配の大きさや変化量は個々の試料に依存する。こゝには空気中または真空蒸着の際に生成している酸化物の量がそれぞれの試料によって異なるためであろう。

アノード酸化または空气中での酸化によって生成した Cr 酸化物は中性溶液中のカソード還元ではほとんど還元されないで表面に残っている。³⁾ それ故、裸の金属 Cr 表面から実験を出発させるには、この酸化物を除去する必要がある。本実験では $0.1N-H_2SO_4$ 溶液中で $100 \mu A/cm^2$ でカソード還元をおこなった。このとき -0.7V 附近に電位停滞を示した後、再び電位が低下し、表面から水素が発生する。この水素発生はカソード電流を切っても進行し、長時間放置すると溶液が着色するので、酸性溶液中

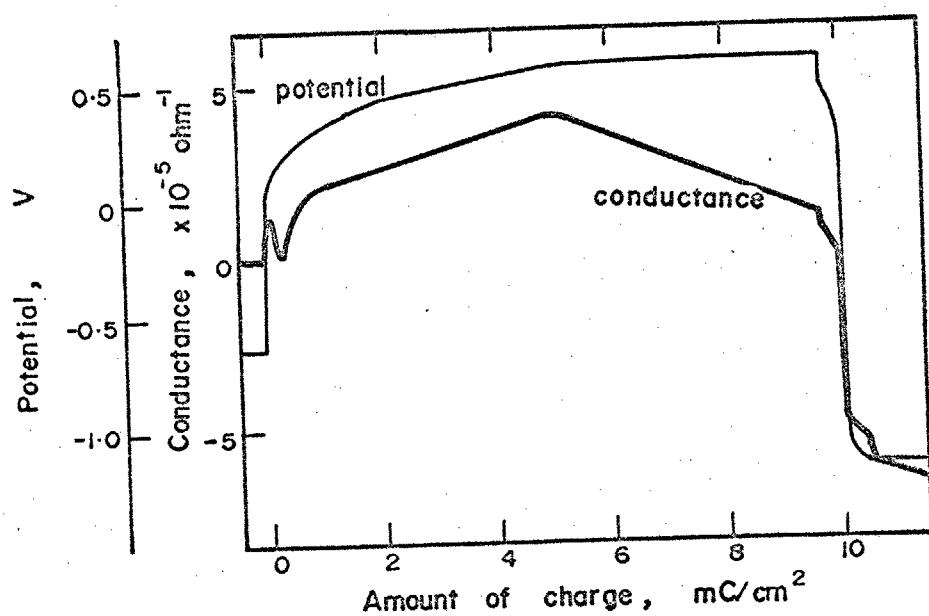


Fig.5-13. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

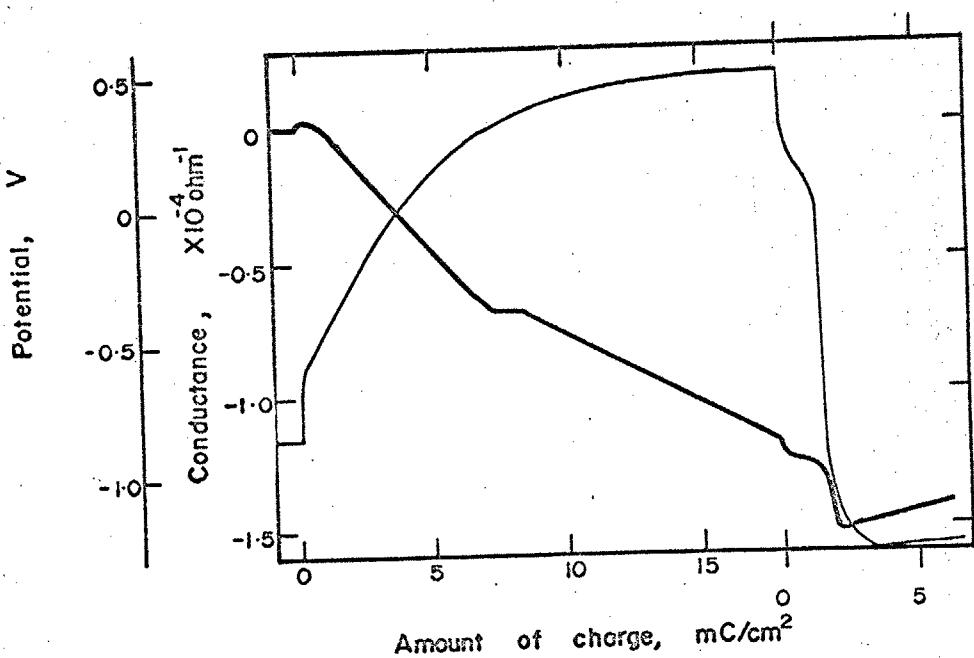


Fig.5-14. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, after cathodic reduction in 0.1N H_2SO_4)

では Cr は水素を発生しながら溶解するいわゆる水素発生型腐食が進行することができる。そのために蒸着膜表面が荒れるおそれがあるので、本実験では水素発生の観察せん直後にホウ酸-ホウ酸ナトリウム溶液に交換して、その後の腐食の進行を防いだ。

Fig. 5-14 は 0.1N-H₂SO₄ 中で酸化物を除去した後、pH 8.39 の溶液で定電流酸化・還元をおこなったときの電位とコニタクタニスの変化である。0.5V 付近の電位停滞に至るまでの電気量が増加し、コニタクタニスもアーダー酸化の前半で減少している。コニタクタニスが一時的に停滞した後の変化は電位・コニタクタニス共に前図 (Fig. 5-13) とほぼ同様である。

Fig. 5-15 は pH 8.39 の溶液で数回の定電流酸化・還元を繰り返した後の電位およびコニタクタニスの変化を示したものである。酸化の停滞電位に至るまでの電気量が極端に小さくなると同時に、この範囲でのコニタクタニスの増加が見られる。その後の変化は前 2 図とほぼ同様である。

5-3-3-2 Cr の電流-電位曲線

中性溶液中の Cr の分極曲線はあまり測定されていない。Fig. 5-16 は定電位法によって電位設定 2 分後の電流値を測定した Cr の電流-電位曲線である。これより、-0.6V 附近にわずかな電流のピークが見られ、0.4V 附近から急速に電流が増加し、限界電流に達する。この電流の急増は酸素発生によるものではなく、いわゆる過不働態溶解であり、長時間この電位で分極すると溶液が着色する。-0.5V から 0.2V 付近までは不働態で、分極 2 分後の電流値であるにもかかわらず不働態保持電流は、約 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と極めて小さい。

Fig. 5-17 は、0.1N-H₂SO₄ 中で酸化物を除去した後、pH 8.39

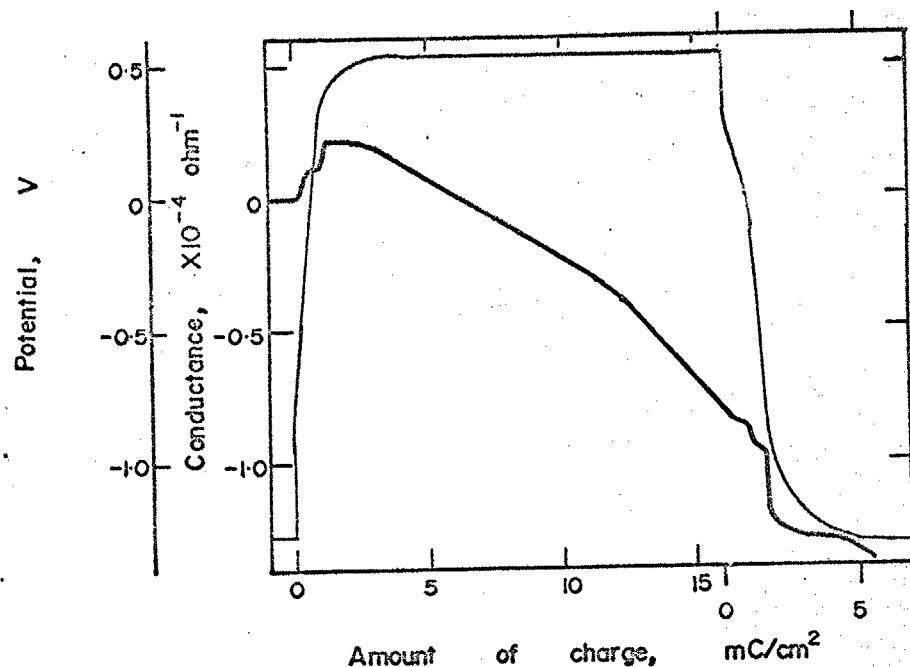


Fig.5-15. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. 50 μ A/cm², pH 8.39, after alternate oxidation and reduction for several times.)

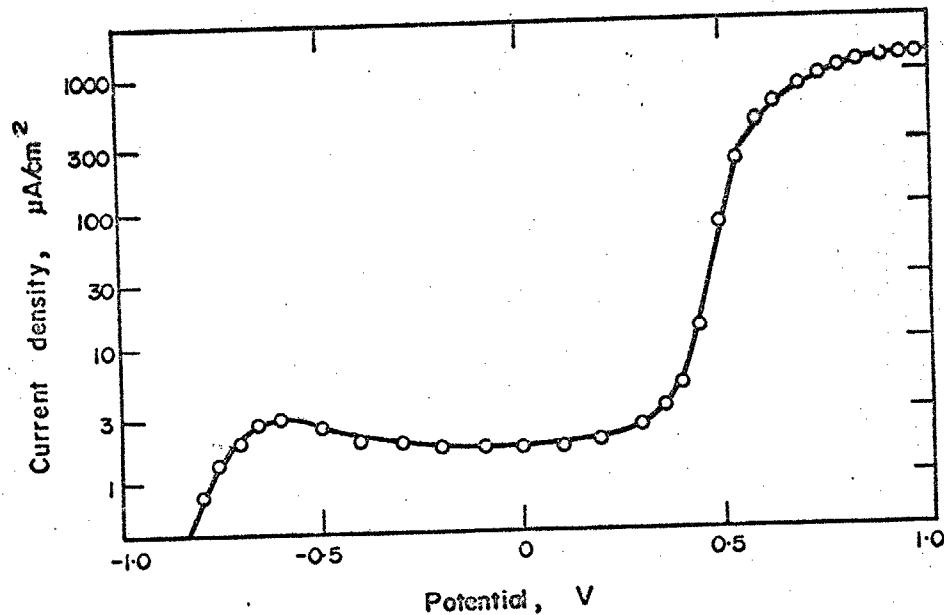


Fig.5-16. Potential-current density curve of Cr. (after 2min potentiostatic polarization, pH 8.39)

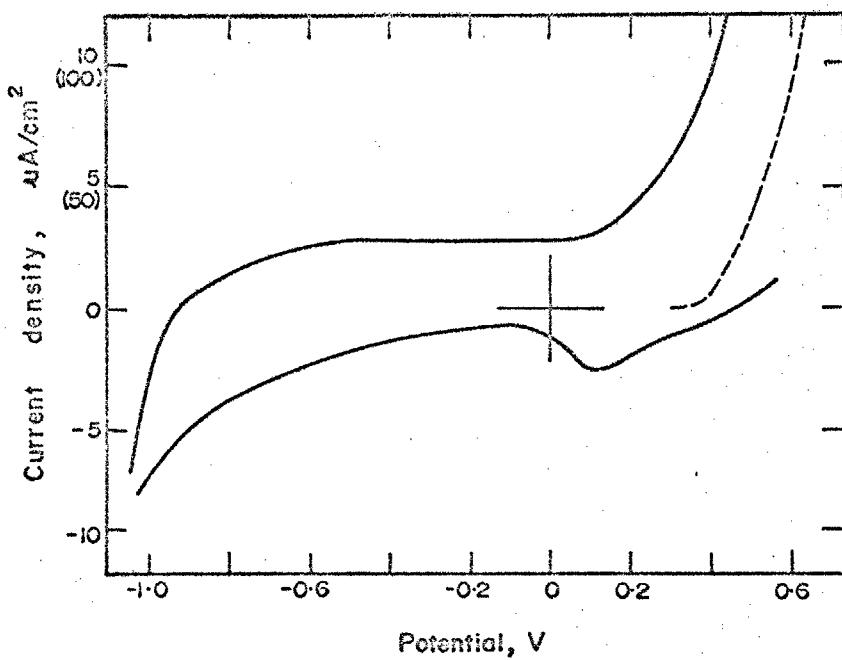


Fig. 5-17. Potential-current density curve of Cr in a solution of pH 8.39. (sweep rate 90sec/V, after reduction in 0.1N H_2SO_4)

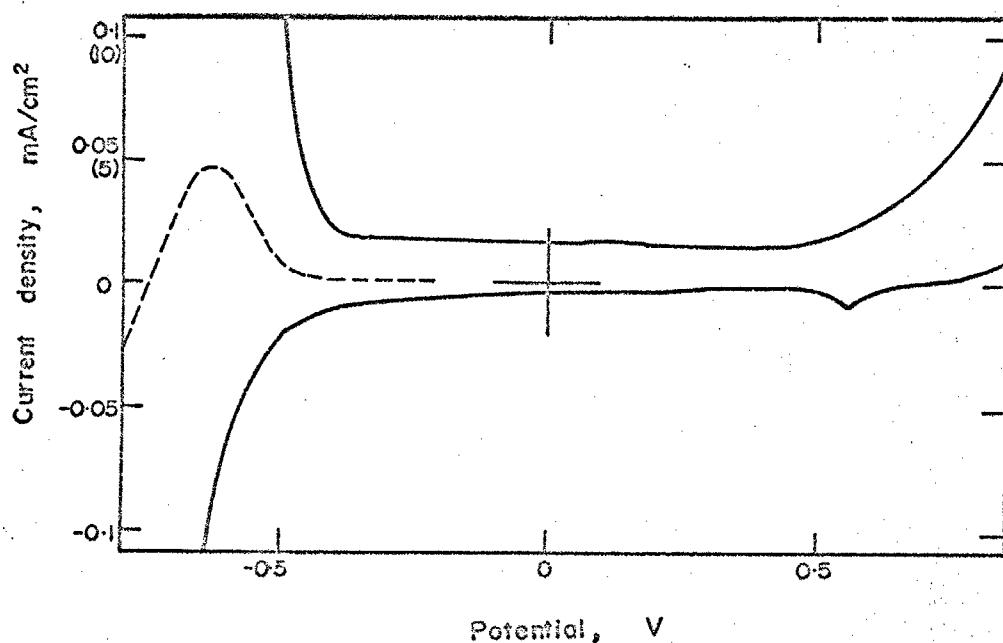


Fig. 5-18. Potential-current density curve of Cr in 0.1N H_2SO_4 . (sweep rate 90sec/V)

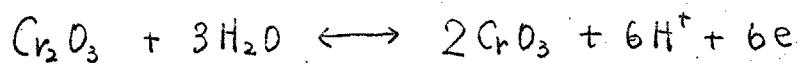
の溶液中で $90 \text{ sec}/\text{V}$ の走査速度で電位走査したときの電流-電位曲線を示したものである。酸化物を除去したにもかかわらず、アノード側には活性溶解を示す電流ピークはあらわれない。また過不働態溶解を示す電流の立ち上がりは 0.1 V 附近にある。カソード側には 0.1 V 附近に低い電流ピークがあらわれる。これは定電流還元の際に $0.1 \sim 0\text{ V}$ 附近にあらわれる電位停滞と同じで過不働態酸化物の還元反応と考えられる。Fig. 5-18 は $0.1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中での電位走査の結果で走査速度は $90 \text{ sec}/\text{V}$ である。 -0.64 V 附近に活性溶解の電流ピークがあらわれ、 $-0.4 \sim +0.5\text{ V}$ の範囲が不働態域とみなされる。カソード側では 0.55 V 附近に極めて小さな電流ピークがあらわれる。不働態保持電流は中性溶液中よりやや大きく $15 \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。

5-3-4 考察

Cr の表面を覆っている酸化物 Cr_2O_3 は電気化学的にかなり安定であり、奥山ら³⁾の中性溶液での Fe-Cr 合金の不働態皮膜のカソード還元では Fe 成分のみが還元されるものと解釈している。

Cr の不働態皮膜がほとんど還元されずに酸化・還元の繰り返しで酸化物が蓄積される様子は Fig. 5-14, 5-15 を比較すると明白である。Fig. 5-14 では表面に酸化物が存在しないため、 0.5 V 附近の電位停滞に至るまでに $6 \sim 8 \text{ mC}/\text{cm}^2$ の電気量を要する。一方 Fig. 5-15 では、既に表面が酸化物で覆われているために、 $1 \sim 2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ の電気量で停滞電位に到達する。その故、裸の Cr 表面に生成する Cr_2O_3 の皮膜量は大体 $4 \sim 5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 以下であろう。

0.5V付近にあらわれる電位停滞は過不働態溶解によるもので、高い電流密度で、この電位で長時間分極を続けると溶液が一部着色することからも Cr の溶解がおこっていることがわかる。^{注)} この過不働態溶解は CrO_3 の生成に伴う Cr^{6+} への化学溶解によるものである。またカソード還元における電位停滞とアーロード側の電位停滞およびクロメトリーによる解析から過不働態皮膜は次の反応によって生成および還元されていふことが考えられている。



$$E_\circ = 0.564V(\text{vs S.C.E., pH } 8.39)$$

また CrO_3 の還元電気量が電流密度に依存し、酸化の電位停滞における分極時間とはあまり関係のないことから、過不働態酸化物の厚さは定電流酸化においては電流密度に、定電位酸化においては酸化電位に依存するものと思われる。本実験ではこれらと定量的に説明できる関係は求められなかった。レジストメトリーの結果につれて Cr_2O_3 , CrO_3 の生成するときのエンダクタンスの勾配は $M = 51.996$, $\sigma = 17 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$, $\rho = 17.14 \text{ g/cm}^3$ を (2-5) に代入すると次式のように計算される。

$$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3; \frac{dK}{dQ} = 9.86 \times 10^{-5} \text{ mho/(mC/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_3; \frac{dK}{dQ} = 4.93 \times 10^{-5} \text{ mho/(mC/cm}^2\text{)}$$

一方、実験結果は Cr_2O_3 の直接生成が起ると考えられる Fig. 5-14 の前半

^注 過不働態溶解の機構については現在あまりよくわかっていない。本節では CrO_3 から Cr^{6+} への溶解と書いたのは Cr^{6+} の CrO_4^{2-} の或いは他の形の付であるかは不明だが 6 個の Cr という意味である。

でその勾配は 1.4×10^{-5} , CrO_3 が生成していると考えられる Fig. 5-13, 14, 15 の後半で $0.3 \sim 0.5 \times 10^{-5}$ である。また Cr_2O_3 が存在する場合のアーノード酸化では コニダクタニスは予想と逆に増加している。一方、カソード還元においても CrO_3 が還元されると コニダクタニスが減りする。そん故、過不働態において生成している酸化物は比抵抗のかなり小さな酸化物が存在するものと推定される。

CrO_2 は TiO , ReO_3 , NbO などとともにいわゆる metallic oxide と呼ばれ、室温で $2.5 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ という金属と同程度の比抵抗を持ったいる酸化物である。⁴⁴⁾ また CrO_2 は水溶液中の酸化では生成せずに CrO_3 が先に生成するとともいわれるが、 Cr_2O_3 と CrO_3 の混合酸化物とも理解されているので、過不働態酸化物 CrO_3 が Cr_2O_3 上に生成している状態は CrO_2 が一部生成しているものと考えることができる。⁴⁰⁾

以上の仮定に従えば レミストメトリーの結果は次の様に定性的に説明される。 Cr_2O_3 が生成している Cr をアーノード酸化すると一部が CrO_2 となり、コニダクタニスが増加する。また CrO_3 の還元によって CrO_2 となざる層が消失するためにコニダクタニスは減りする。

一方、次の様な解釈も存在するであろう。 Cr_2O_3 は p-type 半導体であり、酸素の吸着により、その比抵抗が減りする。それ故 Cr_2O_3 上の酸素分圧が変化するためにはコニダクタニスが増減する。 Cr_2O_3 の比抵抗は 345°C で $12.65 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ であり、酸素分圧による比抵抗の変化の大きさによっては十分測定せん得る。しかしながら、 Cr_2O_3 への酸素吸着は CrO_2 の生成と全く独立な現象ではなく、両者の効果によてコニダクタニスの増減がおこっているものと推察される。

以上の考察は多くの仮定や推論を含んでいながら、実験の初期条件の差異が大きく、測定された結果を定量的に扱うことができなかつたためである。0.1N-H₂SO₄中での酸化皮膜の除去についても腐食反応に移行するため表面の荒れ、腐生成物の沈殿などの可能性があり、これらを解決して均一な初期条件を得ることが今後の課題である。

5-3-5 結言

以上の結果、および考察から、中性溶液中で生成するCrの不働態皮膜について次のことがわかった。

- (1) Crの不働態皮膜は Cr₂O₃ であり、過不働態皮膜は CrO₃ である。過不働態皮膜の量はほぼ一定である。
- (2) 0.1N-H₂SO₄ 中でカリード還元すると Cr₂O₃ 皮膜は除去され、水素発生型の腐食がおこる。Cr表面に存在する Cr₂O₃ の皮膜量は 4~5 mg/cm² 以下である。
- (3) Cr₂O₃ が酸化され過不働態になるとニタリニスが増加する。これは CrO₂ と考えられる層の生成、p-type 半導体である Cr₂O₃ への酸素の吸着として説明できる。

5-4まとめ

第5章で得られた結果をまとめ、Fe, Ni, Crの不働態皮膜について、その共通点、相違点を総合的に検討する。

(1) Feはアーノード酸化により、 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からなる不働態皮膜が生成する。カソード還元により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe^{2+} へ還元溶解し、 Fe_3O_4 は一部がFeへ、一部が Fe^{2+} となって溶解する。不働態皮膜の電気的性質が表面の吸着酸素量によって著しく変化する。レニストメトリー（クロロホテンミオメトリー）を併用することにより、Feの不働態皮膜の構成・性質を詳しく調べることができる。その詳細は第2編に述べる。

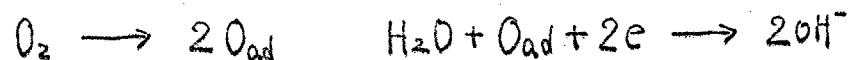
(2) Niはアーノード酸化により、 NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 が表面に生成する。カソード還元により、 NiO はNiへ、 NiO_2 は $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ へ還元されますが、 Ni_3O_4 および $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ は容易に還元されない。 $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ への酸素吸着などにより、Ni上の酸化物の電気的性質が著しく変化する。これについてP-type半導体への酸素吸着現象との類似性が指摘される。

(3) Crはアーノード酸化により、 Cr_2O_3 が生成し、過不働態では CrO_3 を経て Cr^{6+} の溶解がおこる。 CrO_3 は Cr_2O_3 へ還元されますが、 Cr_2O_3 はほとんど還元されない。しかし、0.1N- H_2SO_4 でカソード還元することにより Cr_2O_3 を除去することができると、水素発生型の活性腐食があこる。 Cr_2O_3 を酸化すると比抵抗がかなり小さくなる現象がある。これは CrO_2 の生成、P-type半導体への酸素吸着による説明が可能である。

以上の結果に基づいて、不働態皮膜について簡単に考察する。

いわゆる典型的な不働態は、d遷移元素と呼ばれている鉄族・白金族およびCr, Nb, Ti, Mo, W, Zrなどにおいておこるものである。それ故これらの中の不働態化については従来より吸着による電子状態の変化を重視する吸着説と皮膜が溶解の barrier になるととする皮膜説とが平行して論じられてきた。⁽⁷²⁾ 本章では典型的な不働態化金属であるFe, Cr, Niを扱ったがこれらの金属の酸化物に共通するのは、その比抵抗がかなり小さな酸化物が生成すること、および表面の酸素によってその比抵抗が変化することである。これはカソード還元の際、電位が1~2V変化するのに応じて比抵抗が変化しているが、この電位変化を単純に酸素分圧に換算すると、 P_{O_2} が⁽⁷³⁾ 10^{-33} 倍から 10^{-67} 倍の変化に相当する。^(注4) 勿論平衡において P_{O_2} は1気圧以上にならないし、溶解酸素分圧以下にはならないが、この電位変化が酸化物の電気的性質を左右することは充分にうなづける。一方、前章

^(注4) 酸素の還元が次の反応によっておこり、第1段を律速とする。



過電圧は第1段が負うことになり、 O_{ad} の濃度が平衡値よりずれることになる。このずれをNernstの電位式によって計算すると

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O_{ad}]}{[O_{ad}^{\circ}]} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{\circ}}$$

電位が1~2V変化することはりが1~2V変化するとみなされ、それにより酸素分圧の変化は、 $\log 4P_{O_2} \approx -33 \sim -67$ となる。⁽⁷⁵⁾ この電位変化の全てが酸素分圧(吸着酸素濃度)の変化によるとしたとき、 P_{O_2} の変化は 10^{-33} 倍から 10^{-67} 倍となる。

で扱った金属 Zn, Cu, Sn, ① また Al の場合にも 酸化から還元の際に、
2V に近い電位の変化がみられることにもかかわらず コニダクタニスには 変化が
あらわれていない。これは酸化物には 化物の比抵抗が極めて
大きいため変化が測定されない である。このように比抵抗が大
きい酸化物は、顕著な不働態効果 はない。は 逆にいえば 酸素
が酸化物の電気的性質を変えるも についての 不働態が明瞭にあら
わると考えられる。

しかしながら、 Fe_3O_4 , TiO_2 は type 半 本で酸素吸着は比抵
抗を増加させ、 MnO , Cr_2O_3 は P- で 比を 減少させることな
ど多くの 説明されるべき問題があ 今後解決するべき課題である。

第 6 章

Ag, Pb の ピード酸化皮膜

6-1 Ag の ピード酸化皮膜

6-2 Pb の ピード酸化皮膜

6-3 まとめ

6-1 Ag のアーノード酸化皮膜

6-1-1 緒言

Ag は貴金属としての用途以外に工業用材料として電気接点や銀電池の電極等に広く使用されている。特に銀電池は AgO-Zn , AgO-Cd などのアルカリ電池の正極として Ag を使用し、放電特性にすぐれている。¹⁰⁾ その故、Ag および Ag 酸化物についてのアルカリ溶液中での実験が多く、 Ag_2O , AgO の電気化学的挙動や性質について多くの報告がなされている。^{7, 11, 74-76)} 一方、高級酸化物である Ag_2O_3 については、その^{77, 78)} 存在が疑われており、いくつかの報告はあるが確認されていない。また Ag_4O については存在する可能性はあるが、まだその報告はない。

本節では 0.1N-NaOH 溶液中で Ag を定電流・還元し、Ag および Ag 酸化物の電気化学的挙動を調べた。

6-1-2 実験方法

試料は 99.98% の Ag を Fig. 2-6(b) の電極パターンに真空蒸着した。これは Ag 酸化物が極めて多量に生成するため、基層である金属蒸着膜を厚くしても抵抗変化が測定できるようにするためである。電解液は 0.1N-NaOH 溶液を使用した。また Ag 酸化物は厚い皮膜となり、試料表面の色が変化するのでわかる。その故 各酸化物が生成した段階、または還元された段階で溶液から取り出し、X線回折により、酸化物の同定をおこなった。X線回折に使用した試料は前記の純度の Ag 板で 1500番でエメリー研磨後、脱脂、洗浄したものである。

実験は 表面状態を一定にしてからはじめるために、水素発生電位ま

で定電流還元して、溶液交換してから実験始めた。

6-1-3 奥野一果

6-1-3-1 定電流酸化還元

Fig. 6-1 は 2 mA/cm^2 で酸化電位とエニダクタニスの変化を示したもので、+0.32 ~ +0.35V の間で停滞し (Region a)、その後急速に電位が上昇し、ピークを示す。このヒークの大きさ、または電流密度が大きいほど明瞭である。電位はその後 $-0.55 \sim -0.61$ V にはほぼ一定値に停滞する (Region b)。アード酸化をこの電位で続けると、再び上昇し $-0.9 \sim -0.95$ V で停滞し、表面より気泡が発生する。故にこの電位停滞は酸素発生によるものである。酸素発生電位までは Region b からカーボン還元すると $-0.4 \sim -0.45$ V で電位停滞がみられ (Region c)、さらに $-0.18 \sim -0.2$ V に電位停滞がある (Region d)。その後 $-1.2 \sim -1.5$ V まで急速に電位が変化し、電極表面より水素が発生する (Region e)。1回目の定電位が変化し、電極表面より水素が発生する。Region a では酸素発生電位までは直線的に減少する。ユニダクタニスの変化は、Region a では直線的に減少する。Region a から b へ移る電位のヒークに対応してユニダクタニスの変化が反転して増加はじめると、極大を示した後、再び直線的に減少する。また酸素発生電位ではユニダクタニスはほとんど減少しない。

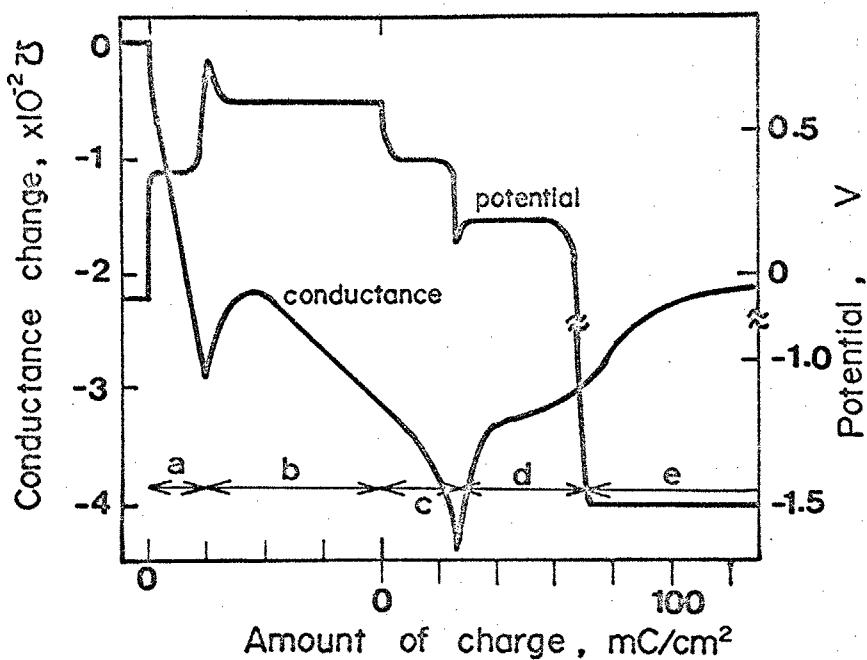


Fig.6-1. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ag. (c.d. $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.1N NaOH)

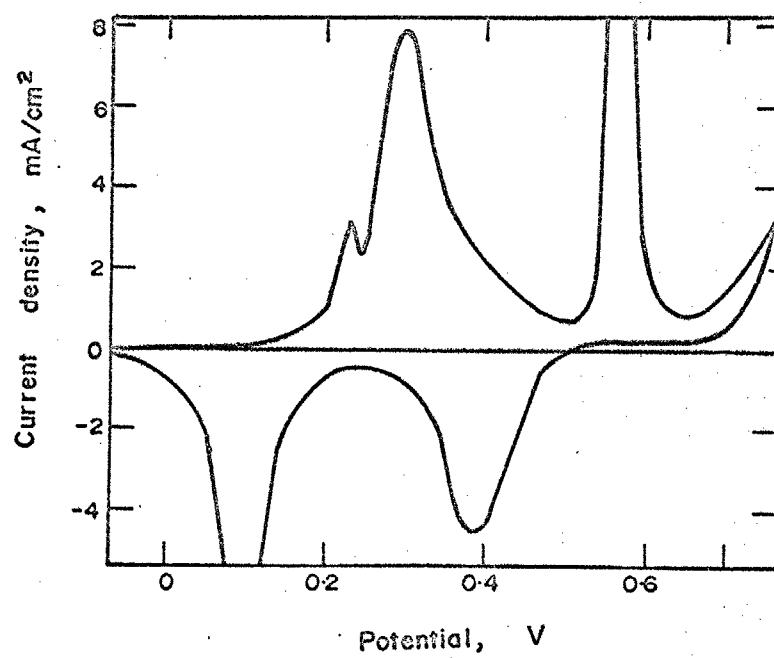


Fig.6-2. Potential-current density curve of Ag in 0.1N NaOH.
(sweep rate 500sec/V)

るい。カリード還元すると Region C の初期は コニタクタニスが直線的に減少する。Region C の後半から Region d に移行する直前まで 勾配がやや大きくなり、Region d で コニタクタニスの変化が反転し 急激に増加する。その後は直線的に増加し、Region d の終りで 勾配がやや大きくなる。Region d の 直線部分の勾配およびその後の変化は 試料によって異なる。しかしながら、Region a, b, c, の直線部分の コニタクタニスの勾配は 再現性が良く、ほぼ一定の値になる。この Region d 以後における再現性の悪さは 表面の荒れに 関係すると思われる。

Ag 酸化物は 光照射により、酸化物の生成速度が変化する。
 本実験では その効果を見るために、エメリー研磨した試料を 燈光灯スタンド(20W)と 室内灯で 照射した時と、消灯時の定電流で、
 0.74Vまで 酸化し、還元した時の電気量の差を調べた。光照射を
 した場合、酸化・還元電気量ともに 15~8% の増加を示した。しかし、酸化物
 組成・電位 および コニタクタニスには 特別の変化は 認められなかつた。
 全ての実験は 通常の明るさの室内で おこなった。光照射の影響は、
 興味深い問題で、定電位酸化中に光照射によって 電流・電気量の変化を
 求めるとか、光照射による コニタクタニスへの影響を調べることなどは、
 今後の課題である。

6-1-3-2 Ag の電流-電位曲線

Fig. 6-2 は 500 sec/v の走査速度で 電位走査したときの 電流密度-電位曲線である。アーチ電流ヒークは 0.25V と 0.3V 付近に 2個 0.5V 付近で 1個 あらわれる。0.3V 付近の 2 個のヒークは Fig. 6-1 の

2番目の電位停滞に対応する。またカリード電流ピークもそれとFig. 6-1 の還元停滞電位に対応することはそれがその電位を対応させることによってわかる。

6-1-3-3 X線回折による酸化物の同定

Agは表面が黒くなる程の厚い酸化物皮膜が生成する。それ故、X線回折による酸化物の同定を試みた。試料はAg板をエターニー紙1500番で研磨し、トリクロレン中で超音波洗浄、脱脂後、エターニー、蒸留水を噴射し、洗浄した。気相の酸化物を除くために 1 mA/cm^2 で2分間カソード還元して所定の電位・時間まで定電流酸化または還元した。試料は電解槽から取りだした後、蒸留水を噴射して電解液を除き、口紙でよく脱水した。実験終了後の試料は空気中で酸化物の変化がおこらないように4時間以内にX線回折を終えた。

Fig. 6-3はそれぞれの試料の分極を終った電位と電気量を示し、矢印と数字はTable 6-1の試料番号と対応している。Table 6-1にX線回折の結果をまとめて示す。

この結果からRegion Aは Ag_2O の生成、bは AgO の生成、cは AgO の還元、dは Ag_2O の還元であり、Ag酸化物はカソード還元で全て還元されてしまうことがわかる。

6-1-4 考察

6-1-4-1 定電流酸化・還元過程における反応

アルカリ性溶液中のアノード酸化により、Ag上に生成する酸化物

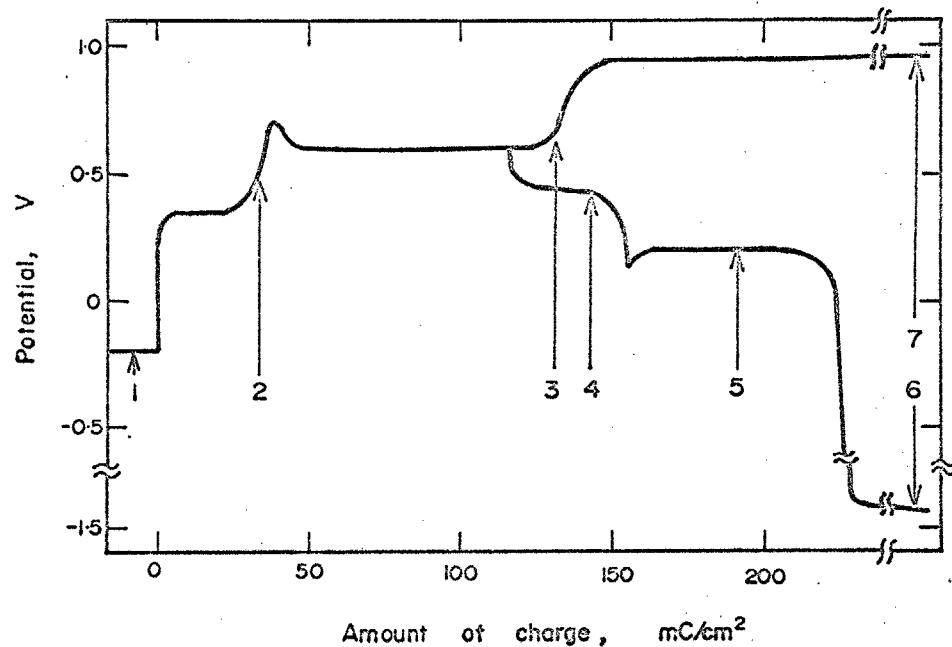


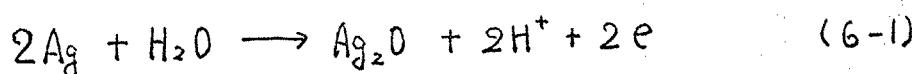
Fig. 6-3. Scheme for potential change of Ag. (Numbers indicate the points analysed with X-ray diffraction summarized in Table 6-1.)

Table 6-1. Results of X-ray diffraction of Ag and its oxides.

Number of sample.	Diffraction peaks from		
	Ag	Ag_2O	AgO
1.	very strong	no	no
2.	very strong	medium	no
3.	very strong	very weak	medium
4.	very strong	weak	weak
5.	very strong	weak	no
6.	very strong	no	no
7.	strong (diffused)	weak	weak

については、アルカリ電池との関連から多くの報告がある。本節ではこれらの報告を参考にして酸化および還元過程でおこる反応について考察する。

アード酸化の最初の電位停滞における反応は Table 6-1 の結果からも Ag_2O の生成と考えられる。



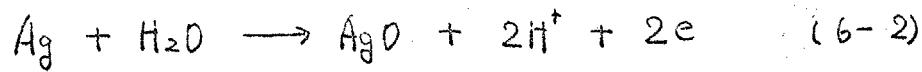
$$E_\circ = 0.164\text{V} (\text{vs S.C.E., pH } 13)$$

この平衡電位はアード酸化の停滞電位 $0.32 \sim 0.35\text{V}$ とも近く、また電位走査のアード電流ピーク 約 0.3V とも近い値である。電流密度が $1 \sim 2 \text{mA/cm}^2$ であるため過電圧が大きくなっている。また還元の2番目の停滞電位(Region d)および電位走査における2番目の電流ピークはそれぞれ $0.18 \sim 0.2\text{V}$, 0.1V となり、この電位でおこる反応も(6-1)の反応であろう。これはX線回折の結果からも同様に結論される。

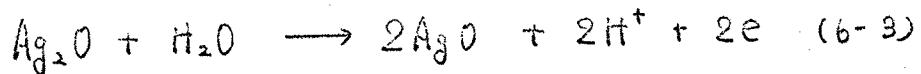
アード酸化における2番目の電位停滞は Ag_2O から AgO への酸化反応であると考えられている。Jones らは初期には Ag_2O から AgO への酸化の電流効率は 30%、その後 1%まで低下し、 $\text{Ag} \rightarrow \text{AgO}$ の反応ではないとしている。しかしながら 70%から 99% 近い電流効率で酸素発生がおこりながら、電位が $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ に拘束され、その後の酸素発生に至ると $0.2 \sim 0.25\text{V}$ 以上の電位変化がおこることを説明できないし、次節で述べるレジストメトリーの結果とも一致しない。またX線回折によると Region b および c で弱いながらも Ag_2O の認められるので Ag_2O の全が AgO に変化するとはいえないことになる。

X線回折の結果から AgO の生成が認められるので、次の2つの

先づ考えらる。



$$E_\circ = 0.259V \text{ (vs S.C.E., pH 13)}$$



$$E_\circ = 0.389V \text{ (vs S.C.E., pH 13)}$$

酸化の電位停滯は 2つの平衡電位より高いのでどちらとも決めかたい。

また還元時の反応についても (6-2), (6-3) の逆反応のいずれであるか

は (クロロ) ヘキサニオメトリの結果からだけでは判定できない。

その故、 AgO の生成および還元反応 および AgO 生成初期の電位ピークの起源については 次節で レミストメトリーによる 解析において検討する。また Ag の高次酸化物である Ag_2O_3 については 本実験では 読められなかつた。

6-1-4-2 レミストメトリーによる解析

AgO の生成する Region b を前半と後半に分け、先づユニタクタニスが直線的に減少する後半について考察する。

ユニタクタニスが これ程大きく変化するのは 反応に金属 Ag が関与することを示唆している。 $\text{Ag} \rightarrow \text{AgO}$ の反応のときの ユニタクタニスの勾配は 次のように計算される。

$$\frac{\Delta K}{\Delta Q} = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mHO}/(\text{mC/cm}^2)$$

一方、実験値は $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ となり 大体一致する。その故ここでは (6-2) 式に従って AgO が Ag より生成していると考えることができる。

還元の最初の電位停滯 (Region C) では、ユニタクタニスは 減少して

いは。もし前の酸化反応の逆ならば Ag が生成するために コニダクタニスは当然、増加するはずである。故に Region C における反応は、 Ag_2O から Ag への直接還元ではなく、 Ag_2O が Ag_2O に還元されていることわかる。このときのコニダクタニスの直線部分の勾配は $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-4}$ である。 Ag_2O の比抵抗は極めて大きいのでこの項を無視して コニダクタニスの勾配より AgO の比抵抗を求めると ($M_{\text{AgO}} = 123.9$, $\rho_{\text{AgO}} = 7.44 \text{ g/cm}^3$) $\rho_{\text{AgO}} = 6.54 \sim 8.99 \times 10^{-2} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ という値になる。これは Thirsk らの $1.2 \times 10^{-2} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ より大きいが McMillan の粉末を加圧成型した試料の $14 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ より小さく妥当な値であると思われる。^{注1)}

Region b の前半におけるコニダクタニスの極大については比抵抗の大きな Ag_2O が比抵抗の小さな AgO に変化するために増加がおこるが Ag_2O の全部が AgO に転換しないうちに Ag からの直接酸化がはじまるために再び コニダクタニスは減少する。

Region a における反応は Ag_2O の生成である。このときのコニダクタニスの勾配を計算すると次のようになる。

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mho/(mC/cm}^2)$$

実験値は $9.4 \sim 1.01 \times 10^{-4}$ で計算値の約 2 倍である。即ち Ag_{40} が生成していることになる。しかし Ag_{40} についてはその存在の確

注1) AgO は Ag(II) からなる酸化物ではなく、 Ag(I) と Ag(III) がそれで層状に積み重って f.c.c. 格子を作り、その中に 4 個の酸素イオニが入っている。比抵抗が小さいのは 酸素イオニ数が化学量論組成より過剰または不足ためであろうと推定されている。⁸¹⁾

証がなく電位についても不明であり、この結果については説明すること
はできなかった。もう一つの考察の方向として Ag_2O の構造がある。

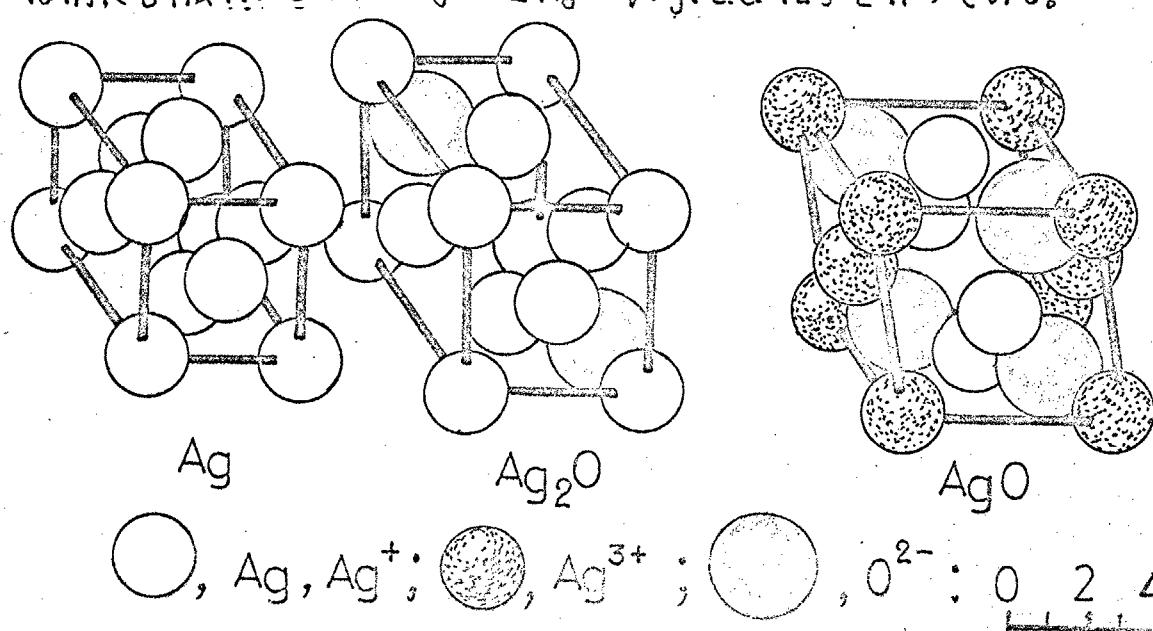
Ag_2O は Ag^+ が f.c.c. 格子を作り、 O^{2-} が四面体位置にあって b.c.c.
注2)

格子を作る。この構造は金屬 Ag の構造に非常に近くまた Ag 中の酸素
の易動度が大きいことから、 Ag_2O は O が金属中へ侵入することによって
(7)
形成されるのではないかと考えられている。もしこのような過程で酸化が
進行するならば、上記の実験結果で計算値よりも大きな勾配になるのは Ag^+
へ酸化される電気量よりも深い範囲まで抵抗が増加するためであろう
と説明される。

5-1-5 総言

以上の結果および考察から 0.1N-NaOH 溶液中で生成するアトード酸

注2) Ag , Ag_2O , AgO の結晶モデルを下図に示す。 Ag_2O は金屬 Ag の f.c.c. 格子が約 20% 扩大した f.c.c. 格子で、その四面体位置に O^{2-} が 2 個入る。 AgO は前にも触れたように、 Ag^+ と Ag^{3+} が f.c.c. 格子を作っている。



化皮膜について次のことがわかった。

(1) Ag のアーノード酸化により生成する酸化物は Ag_2O , AgO である。

また還元は $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ の反応である。この結果は X線回折の結果からも確認された。

(2) レニストメトリーの結果は AgO の生成, $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ の反応についてよく一致した。 $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ の反応のコニタクタニスの勾配から求められる AgO の比抵抗は $6.54 \sim 8.99 \times 10^{-2} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}$ である。

(3) Ag_2O の生成, Ag_2O の還元初期についてのレニストメトリーの結果は充分に説明することができなかった。

6-2 Pb の アーノード 酸化皮膜

6-2-1 緒言

Pb は 鉛蓄電池の電極として広範囲に使用されており、酸性溶液中での電気化学的挙動はよく研究されている。^{2,10)} 例えば硫酸中のアーノード酸化により、 PbSO_4 が生成して不働態化し、その後 PbSO_4 は PbO_2 に変化する。 PbO_2 は電気的に良導体であるので PbO_2 上で酸素の発生がある。また PbO_2 は金属と同程度の良導体で酸化性雰囲気にも安定であるため、電解工業において不溶性陽極としても広く使用されている。一方、アルカリ溶液中では PbO 、 PbO_2 が生成することが知られている。¹²⁾

本節では 0.1N-NaOH 溶液中の Pb および Pb 酸化物の電気化学挙動と性質を調べる。

6-2-2 実験方法

試料は 99.999% の Pb を Fig. 2-6(b) の電極パターンに真空蒸着した。電解液は 0.1N-NaOH 溶液である。Pb 酸化物の同定に Ag と同様な方法で X 線回折をおこなった。また Pb の溶解を確認するのに ミテゾニによる比色分析をおこなった。実験は前処理として水素発生電位に至るまで定電流還元の後、溶液を交換してから実験を始めた。

6-2-3 実験結果 および 考察

6-2-3-1 定電流酸化・還元過程の反応

Fig. 6-4 は 3 mA/cm^2 で定電流酸化・還元をおこなったときの電位とユニタクタニスの変化を示したものである。アーノード酸化で 3 回

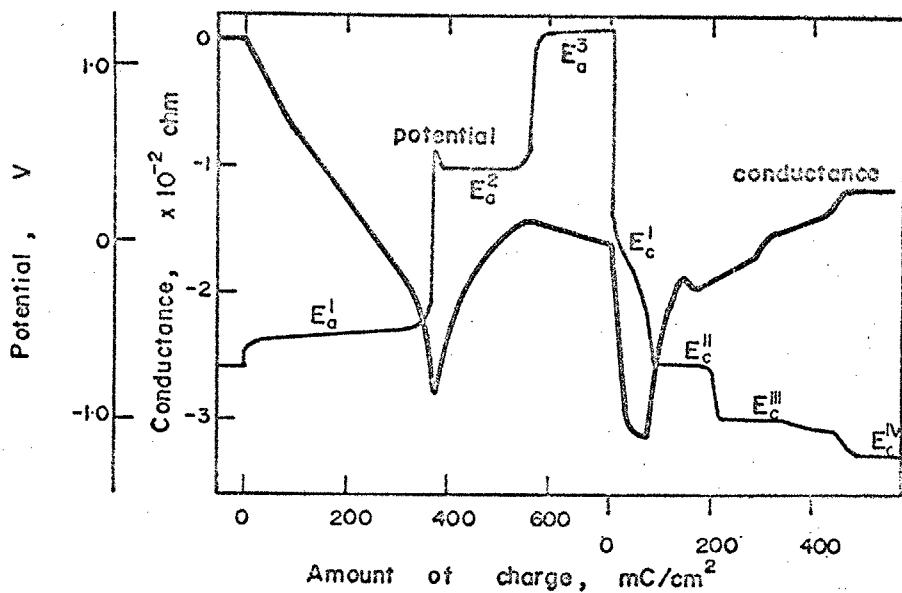


Fig.6-4. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Pb. (c.d. $3\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.1N NaOH)

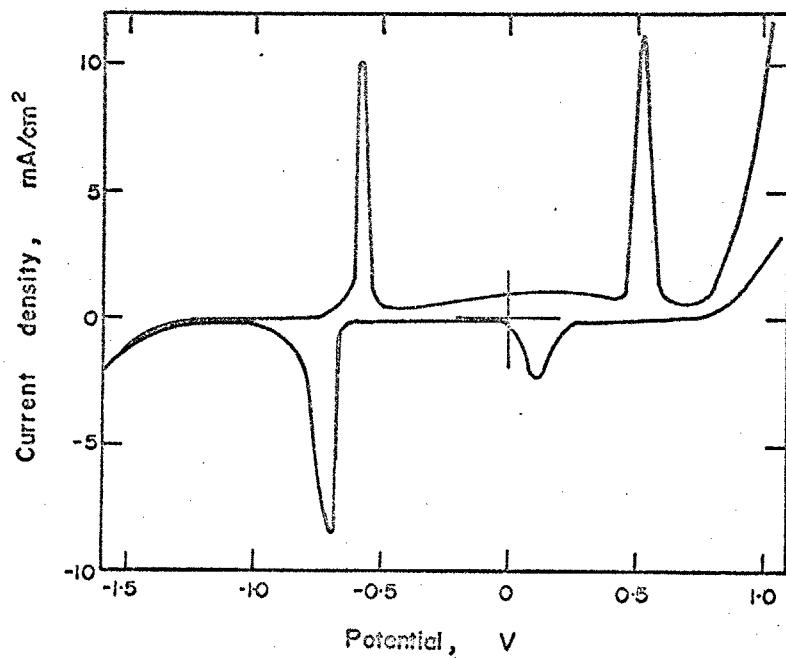


Fig.6-5. Potential current density curve of Pb in 0.1N NaOH .
(sweep rate 900sec/V)

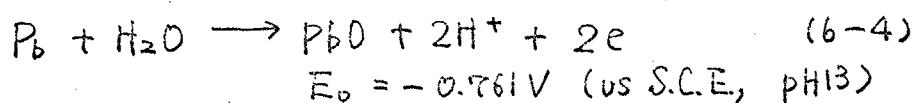
の、カソード還元で4回の電位停滯がみられる。それそれに $E_a^1 \sim E_a^3$, $E_c^1 \sim E_c^4$ と記号をつける。ユニタクタニスの変化はかなり複雑である。 Ag と同様にアーノード電位ピーケに対応したピークがあり、カソード還元の初期にユニタクタニスの減少がみられる。

Fig. 6-5 は電位走査法による電流-電位曲線で 900 Seg/V の極めて遅い走査速度である。アーノード側に -0.58V, +0.55V に電流ピーカーがみられ、カソード側では +0.07V, -0.70V にヒークがある。走査速度を増すと -1.15 ～ -1.20V に新たなヒークがあらわれる。これら5つのヒークは定電流酸化・還元における停滯電位 $E_a^1, E_a^2, E_c^1, E_c^2, E_c^3$ にそれを対応している。

Pb イオンの定性分析の結果によると、アーノード酸化過程では溶解した Pb イオンが認められたが、カソード還元においてはほとんど溶解はないといえない。X線回折では酸化物による回折線はみられたが、酸化物を同定することはできなかった。²⁾また酸素発生を長時間おこなった試料は、酸化物からの回折線が diffuse になったことから酸化物の結晶粒の微細化がおこるものと思われる。^{注3)}

以上の結果より各停滯電位における反応について考察する。

E_a^1 では Pb の溶解と PbO の生成であるといわれる。¹⁾



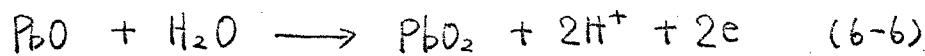
注3) 酸化物結晶粒の微細化はアーノード酸化により溶解した Pb が酸素発生電位で PbO_2 として表面に陽極析出するためにおこるものと考えられる。酸素発生電位での Pb の溶出はほとんどおこっていない。

実験における停滞電位は約-0.5Vで電位走査法による電流ヒークも-0.58Vでありよく一致する。 E_a^1 の電位停滞の時間(電気量)は電流密度に依存し、ある程度以下の電流密度では次の段階へ進まなくなる。これは $PbO \rightarrow Pb^{2+}$ の反応がおこり、その反応が速いため表面を酸化物で覆い尽せなくなるためである。またPb板による実験では E_a^1 で生成する酸化物は赤茶色である。

E_a^2 における反応は PbO_2 の生成である。



$$E_a = -0.347V \text{ (vs.S.C.E., pH13)}$$



$$E_a = 0.066V \text{ (vs.S.C.E., pH13)}$$

Jones ⁷⁾ は $PbO \rightarrow PbO_2$ の反応のみを考えているが、レジストメトリーの結果では $PbO \rightarrow PbO_2$ によるコニダクタンスの増加に続いて $Pb \rightarrow PbO_2$ に伴う減少がみられる。そのため(6-5)式の反応が E_a^2 の前半でおこり、後半では $Pb \rightarrow PbO_2$ がおこっていることがわかる。

E_a^3 は酸素発生反応で酸素と思われる気泡の発生が観察される。 E_a^2 および E_a^3 まで酸化した試料の表面は黒カッ色の酸化物でおおかれている。

カソード還元反応については E_a^4 が $PbO_2 \rightarrow PbO$, E_a^5 が $PbO \rightarrow Pb$, E_a^6 は Pb の水素化物の生成であるといふ。しかしながら E_a^6 での水素化物の生成は電位的にも疑問があり、この電位の試料のX線回折では酸化物からの回折線がみられることからも、酸化物 → 金属Pbの反応であろう。 E_a^7 では水素発生が観察されることにより、水素発生による電位停滞である。

6-2-3-2 レジストメトリーによる解析

PbO は比抵抗の大きな酸化物である。 PbO の生成する場合のエンタクタニスの勾配を計算すると次のようになる。

$$\Delta K_{AQ} = 3.76 \times 10^{-5} \text{ mho/(mc/cm²)}$$

一方、実験値は $3.2 \sim 7 \times 10^{-5}$ で実験値が計算値より大きい場合が多い。これは Ag_2O にもみられた現象であるので次節で考察する。

PbO_2 は電気伝導度の極めて大きな酸化物でその比抵抗は金属と同程度の $9.08 \times 10^{-5} \text{ ohm.cm}$ と報告されている。⁴⁸⁾ また PbO_2 には α 、 β - PbO_2 の2種の同素体があり、 α - PbO_2 は $\sigma = 10^{-3}$ β - PbO_2 は $\sigma = 10^{-4}$ ⁸³⁾ という報告もある。この比抵抗は PbO_2 の製作法の差異によらず、非化学量論組成酸化物が生成し、その範囲は $PbO_{1.87} \sim PbO_2$ の酸素欠乏型の n-type 半導体であるといわれる。⁴⁹⁾ $PbO \rightarrow PbO_2$ がおこるときのエンタクタニスの勾配は次の様に計算され、エンタクタニスが増加することになる。

$$\Delta K_{AQ} = 1.10 \times 10^{-5} \text{ mho/(mc/cm²)}$$

実験値の勾配はこの10倍程度である。

一方、 $Pb \rightarrow PbO_2$ の反応ではエンタクタニスは減少し、 $\sigma_{PbO_2} = 1 \times 10^{-4} \text{ ohm.cm}$ ⁵⁰⁾としたとき。

$$\Delta K_{AQ} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mho/(mc/cm²)}$$

で、実験値のエンタクタニスが減少する部分の勾配は $1 \sim 0.45 \times 10^{-5}$ であるから、 PbO_2 生成の電流効率が異なることがわかる。特に高電流密度では電流効率が低下し、酸素発生電位に移行しやすくなるかかった。

カーボード還元時のコニダクタニス変化は複雑であるが、 $PbO_2 \rightarrow PbO$ でコニダクタニスが減少する。その後は酸化物から金属への反応でコニダクタニスは増加する。 E_c^{III} について水素化物の生成という報告があるが、コニダクタニスが増加することから、水素化物の生成は考えられない。

6-2-3-3 レミストメトリーの適用限界

Ag_2O , PbO の生成する際のコニダクタニスの勾配は、実験値が計算値より大きいものがあり、 Ag_2O においてはほぼ2倍であった。レミストメトリーの解析に従うなら Ag_4O , Pb_2O を考えねばならない。勿論、これら酸化物の存在する可能性は考えられなくないが、他の実験結果と一致しない。

第3章から第5章までの実験において レミストメトリーにより 結果の大部分を説明できたことは逆にいえば"コニダクタニスの 加成性が成立することより酸化物皮膜がほぼ均一に生成し 成長していた証拠である。

一方、 Ag , Pb は肉眼で観察できる程の厚い酸化物で覆われるが、金属板試料を使用してアーノード酸化する際に 電流線分布の高い試料の外縁から酸化物が生成し中央へ向って拡ってゆくのが観察された。蒸着膜試料でも同様な事情であるとすれば、試料の特定の数ヶ所にかなりの厚さを持つ酸化物の結晶核が生成し、厚さ方向への成長と同時に二次元的に拡がってゆくことになる。このような場合にはもはや コニダクタニスの並列結合によって説明することは不可能で 酸化物層に対する抵抗の直列結合によって 解析した方がよいと思われる。

以上のような理由から酸化物が金属を全面的におおい、ほぼ均一に

厚さを増してゆく型の酸化物成長を示さない Ag_2O , PbO については、レニストメトリーの結果を充分に説明することはできなかった。

6-2-4 結 言

以上の結果および考察より、 $\text{O}_2/\text{N}_2-\text{NaOH}$ 中で Pb 上に生成する酸化物について次のことがわかった。

(1) アード酸化により Pb は PbO , PbO_2 におおわれる。この酸化物はかなり厚く、表面の色が変化するのが肉眼によっても観察される。またアード酸化により、 Pb は溶液中へ溶解する。カリード還元によって酸化物は全て Pb まで還元され、酸化物の還元溶解はおこらない。

(2) レニストメトリーの結果は、 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}$, $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$, $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$ の変化を定性的に説明できた。カリード還元でおこる反応については充分な説明はできなかった。しかし PbH_4 の水素化物は生成しない。

(3) Pb , Ag の如く、厚い酸化皮膜が主に二次元的に成長する場合、レニストメトリーは異なる方向からの解析が必要である。

6-3まとめ

本章で得られた結果をまとめ、 Ag と Pb の定電流酸化・還元の挙動について総合的に論ずる。

(1) Ag はアトード酸化により、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$, $\text{Ag} \rightarrow \text{AgO}$ の反応でかなり厚い酸化物が生成する。これらの酸化物はカソード還元により $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ の反応で完全に元の金属まで還元される。レニストメトリーは一部適用できないところもあったが、電極反応と極めてよく一致した変化を示し、 AgO の比抵抗は $6.54 \sim 8.99 \times 10^3 \text{ ohm.cm}$ であることがわかった。

(2) Pb はアトード酸化により $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}$, $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$, $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$ の反応でかなりの厚さの酸化物が生成する。カソード還元反応は $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}$ 以外についてははつきり反応を決定することはできなかった。しかし、カソード還元により、酸化物は完全に元の金属まで完全に還元されること、還元の際に Pb の水素化物は生成しないこと、アトード酸化では、 Pb の溶解があつたが、カソード還元では酸化物の還元溶解はほとんどあらわれないことがわかった。

Ag , Pb とともにアトード酸化において電位がピークを示した後、次の反応の停滞電移へ移行する。このような現象は他にはほとんど見られない。この現象について高次酸化物の生成・分解による説明がある。^{P, 10)} しかしながら、本章のレニストメトリーの結果を見る様に Ag , Pb とともに最初に生成し表面を覆う酸化物の比抵抗が大きく、次に生成する酸化物の比抵抗は極めて小さい。また Pb 板試料の観察では、アトード酸化により、周縁部から酸化物が2次元的に拡大し、その間は電位にはほぼ

一定である。酸化物が表面を覆い尽すと同時に電位の上昇が始まる。これは比抵抗の大きな酸化物の厚い層が一層に全面を覆ってしまうためで、抵抗過電圧による電位の上界である。低級酸化物上で次の高級酸化物が生成するが、これは低級酸化物内部への核発生・成長で高次酸化物が金属面まで内部へ向って成長し、その後、この酸化物も2次元的に成長するとすれば、電流は比抵抗の小さい酸化物により、バイパスが形成されたことになり、全体の過電圧が減り可る。

第 7 章

總 括.

本章では、第3章から第6章で得られた結果を総括し、その結果に基いて、実験された各金属グループ間の酸化物の電気化学的諸性質の相違について考察し、レジストメトリーとクロロホテニシオメトリーによる解析の問題点について検討する。

第3章では Al と Ti について中性溶液中でアーノード酸化により生成する酸化物の定電流酸化・還元挙動を調べた。Alは Al_2O_3 または3価の水酸化物がほぼ100%の電流効率で生成し、その酸化物の比抵抗は極めて大きく、カソード還元によっては還元されない。Tiの酸化皮膜は、 TiO_2 以外の低級酸化物を含み、これらの低級酸化物はアーノード酸化により TiO_2 へ酸化されるが、完全には消失しない。低級酸化物が存在するために皮膜全体の比抵抗が減少し、比較的低い電位で酸素発生がおこる。カソード還元では皮膜はほとんど還元されない。Al, Ti のアーノード酸化皮膜は酸化物が極めて安定で容易に還元されない。また酸化物の比抵抗は極めて大きい。

第4章では、Zn, Cu, Sn, Bi のアーノード酸化皮膜を調べた。Zn上のアーノード酸化皮膜は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ で定電流酸化・還元によりほぼ100%の電流効率で反応する。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の比抵抗を推定した。Cu上のアーノード酸化皮膜は Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 で酸化電位による皮膜の構成・厚さの変化を明らかにした。Sn上のアーノード酸化皮膜は SnO と $\text{Sn}(\text{OH})_4$ で SnO の量は酸化電位によらず一定であり、 SnO のみが可逆的に酸化・還元されることがわかった。Biのアーノード酸化皮膜は Bi_2O_3 でカソード還元により、ほぼ完全にもとのBiに戻る。これらの酸化物は酸素発生が容易におこるが比抵抗はかなり大きい。

第5章ではFe, Ni, Crのアーノード酸化皮膜を調べた。Feは Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ から成る不働態皮膜が生成し、カソード還元により、 $\gamma-Fe_2O_3$ は Fe^{2+} へ還元溶解し、 Fe_3O_4 は一部がFeへ、一部が Fe^{2+} へと還元され Fe_3O_4 の比抵抗を確定算出した。Niは NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 から成る不働態皮膜が生成し、 NiO はNiへ、 NiO_2 は $(Ni_3O_4)'$ へ還元されますが、 Ni_3O_4 および $(Ni_3O_4)'$ は容易に還元されない。 $(Ni_3O_4)'$ によって皮膜の電気的性質が著しく変化することがわかった。Crは Cr_2O_3 の不働態皮膜と、過不働態では CrO_3 が生成することが明らかになった。 Cr_2O_3 は酸化により比抵抗が小さくなる。これらの酸化物の比抵抗は比較的小さく、酸素分圧の変化により比抵抗が変化する。この現象と不働態との関連を示唆した。

第6章では、0.1N-NaOH中のAg, Pbのアーノード酸化皮膜を調べた。Agは Ag_2O , AgO が生成し、カソード還元により再びAgまで還元される。 AgO の比抵抗を求めたが、極めて小さい値で、これまでの報告とほぼ一致した。Pbは PbO , PbO_2 が生成し、再び完全に還元される。 Pb の水素化物は生成せずアーノード酸化過程ではPbの溶解が起こることがわかった。Ag, Pbとともに定電流酸化過程で電位ピークがみられるがそれは比抵抗の大きな酸化物中に比抵抗の小さな酸化物が、核発生・成長することから説明した。

以上のように本論文で実験された金属は、それぞれの酸化物の電気化学的諸性質より、4つのグループに大別された。(i) 酸化物が極めて大きな比抵抗を持ち、カソード還元によって容易に還元されないグループ(Al, Ti)。これには極めて安定で、ち密な酸化物が生成するTaなど

を含まねるであろう。(ii) 酸化物の比抵抗は大きいが、比較的容易に酸素発生がおこり、カソード還元によってほぼ完全にその金属に戻るケル-フ^o(Zn, Cu, Sn, Bi)。(iii) 酸化物の比抵抗がかなり小さく、酸素分圧などの影響で比抵抗がかなり大きく変化し、いわゆる不動態皮膜となる(Fe, Ni, Cr)。(iv) 比抵抗の著しく異なる酸化物が生成するため、電位ピークを生じる(Ag, Pb)。このように電気化学的性質の異なるグル-フ^oはそれに対応した特徴的な電位およびユニタクタンス変化の曲線になる。各グル-フ^oに属する金属は、金属自身の性質(例えば結晶構造、電気的諸性質、周期律上の位置など)よりも、当然のことながら、酸化物の性質によって分類される。そのため、溶液のpH、溶質の種類などの環境や酸化条件等を変えたとき、生成する酸化物の種類・性質が変化すれば、異なるグル-フ^oへ移動する金属があらわれるものと思われる。本論文では電流密度の変化を除いて、ほとんど酸化物の生成条件を変えなかつたが、生成条件の変化は、酸化物の性質を多角的に知るためにも、今後の課題である。

Ag, Pbの酸化過程の一部および還元過程についてレジストメトリーの結果の解析が困難であった。これは厚い酸化物層が、2次元的に成長する場合については異なる等価回路による解析が必要なことを示している。また金属—酸化物界面の問題も今後検討すべき課題である。

しかしながら本論文ではレジストメトリーによってアーノード酸化、あるいはカソード還元において、現在までは間接的にしか測定されていなかった金属および酸化物層の厚さの変化をより直接的にしかも、反応およびおよび酸化物皮膜に何らの影響も与えずに同時に測定することに成功

した。クロロホテニシオメトリーと併用することによって、より詳細な反応の解析が可能になり、特に反応が水素、酸素発生などと競合し、クロロメトリーが適用できない場合にも、反応の効率などを求めることができた。またレニストメトリーによっていくつかの酸化物について現在までbulk量としてしか知られていなかった比抵抗を求めることができた。この方法は水溶液中の実験に限らず、真空中や特定ガス雰囲気中の固相一ガス反応についても適用でき、例えば重量変化測定との併用により、一層精密な実験、解析ができると思われる。

第1編 の 参考文献

- 1) Nagayama & M.Cohen: J. Electrochem. Soc., 109, 781 (1962)
- 2) Nagayama & M.Cohen: *ibid.*, 110, 670 (1963)
- 3) 春山, 奥山, 向: 電気化学, 36, 534 (昭43)
奥山, 春山, 向: *ibid.*, 37, 137 (昭44)
奥山, 春山, 長崎: *ibid.*, 37, 862 (昭44)
M.Okuyama, T.Tsuru, S.Haruyama & K.Nagasaki: Denki Kagaku,
39, 8 (1971)
- 4) 奥山, 春山: 金属学会誌, 37, 969 (1973)
- 5) M.Okuyama & S.Haruyama: Corros. Sci., 14, 1 (1974)
- 6) S.E.S.Wakkad & S.H.Emara: J.Chem. Soc., 3504, 3508 (1953)
- 7) P.Jones, H.R.Thirsk & W.F.K.Wynne-Jones: Trans. Faraday Soc.,
52, 1003 (1956)
- 8) 岡本, 佐藤: 金属学会誌, 23, 662, 721, 725 (1959)
- 9) 前川, 中島: *ibid.*, 28, 684 (1964)
- 10) L.Young "Anodic Oxide Films", Academic Press, N.Y., (1961)
- 11) Z.Takehara, Y.Namba & S.Yoshizawa: Electrochim. Acta, 13, 1395 (1968)
- 12) 小林, 永山, 佐藤: 電気化学, 25, 199 (昭42)
- 13) K.Sugimoto & Y.Sawata: Boshoku Gijutsu, 23, 63 (1974)
杉本, 沢田: 防錆技術, 20, 264 (1971)
- 14) R.V.Moshotev: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 72, 452 (1968)
- 15) 工藤, 佐藤, 岡本: 北大工研究報告, No.47, 141 (1968)
N.Sato, K.Kudo & T.Noda: Corros. Sci., 10, 785 (1970)
N.Sato & K.Kudo: Electrochim. Acta, 16, 447 (1971)
N.Sato, K.Kudo & T.Noda: *ibid.*, 16, 1909 (1971)
野田, 工藤, 佐藤: 金属学会誌, 37, 951, 1088 (1973)
- 16) 大塚, 佐藤: 電気化学大会講演予稿, C219 (1974)
大塚, 佐藤: 金属学会シンポジウム予稿, p97 (1974)
- 17) J.Kruger & J.P.Calvert: J. Electrochem. Soc., 114, 43 (1967)
- 18) J.O'M.Bockris, M.A.Genshaw, V.Brusic & H.Wroblowa: Electrochim. Acta,
16, 1859 (1971)

- 19) J.L.Ord & D.J.DeSmet: J. Electrochem. Soc., 113, 1258 (1966)
- 20) 吉村, 山下: 第20回腐食防食討論会講演要旨集, C205 (1973)
- 21) M.J.Pryor & D.S.Keir: J. Electrochem. Soc., 102, 370 (1955)
- 22) J.E.O.Mayne, J.W.Menter & M.J.Pryor: J. Chem. Soc., 3229 (1950)
- 23) G.I.Finch, A.G.Quarrell & H.Wilman: Trans. Faraday Soc.,
31, 1051 (1935)
- 24) J.Burbank & C.P.Wals: J. Electrochem. Soc., 111, 1002 (1964)
- 25) C.L.Foley, J.Kruger & C.J.Bechtoldt: ibid., 114, 994 (1967)
- 26) 例えば 金属学会会報, 11, №11 (1972)
- 27) 例えば 金属学会シンポジウム予稿(東大阪), p89, 90, 92, 93 (1974)
- 28) H.Ebiko & W.Suetake: Corros.Sci., 10, 111 (1970)
- 29) E.Gileadi & B.E.Conway "Modern Aspect of Electrochemistry", Vol.3,
Ed. by J.O'M.Bockris, B.E.Conway, Butterworth, (1964)
- 30) 日本学術振興会編 "薄膜工学ハンドブック", オーム社, (1964)
- 31) 近角, 橋口編 "物質の電気的性質", 材料科学講座4, 朝倉書店, (1969)
- 32) 分析化学会編 "微量分析", 共立出版, (1960)
- 33) S.Tajima, N.Baba & M.Shimura: Electrochim. Acta, 12, 955 (1967)
- 34) 宮下: 修士論文, 東京工業大学, 1970
- 35) 永山, 田村: 電気化学, 36, 34, 499 (1968)
- 36) 宮田, 小山: 理研報告, №38 (1962)
- 37) 長崎, 石田: 軽金属, №25, 79 (1957), №26, 70 (1957)
- 38) M.Stern & H.Wissenberg: J.Electrochem. Soc., 106, 755, 759 (1959)
- 39) H.A.Johansen, G.B.Adams,Jr., & P.Van Rysselberghe:
J. Electrochem. Soc., 104, 339 (1957)
- 40) P.Kofstad: "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity
in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, N.Y., (1972)
- 41) 下郡、佐藤、泊里、青木: 金属学会シンポジウム予稿(東大阪), p99 (1974)
- 42) R.J.H.Clark "The Chemistry of Titanium and Vanadium",
Elsevier Pub., Amsterdam, (1968)
- 43) E.J.W.Verwey: Philips Tech. Rev., 9, 46 (1947)

- 44) D.Adler "Solid State Physics", Vol,21, Ed. by F.Seitz, D.Turnbull & H.Ehrenreich, Academic Press, N.Y., (1968)
- 45) H.Fry & M.Whitaker: J. Electrochem. Soc., 106, 606 (1959)
- 46) K.Huber: *ibid.*, 100, 376 (1953)
- 47) R.F.Ashton & M.T.Hepworth: Corros., 24, 50 (1968)
- 48) E.W.Washburn: "International Critical Table", Vol.1,
McGraw-Hill, N.Y., (1929)
- 49) 例えば 王虫 "電気化学", 東京化学生産, (1967)
- 50) M.Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions",
Permagon Press, London, (1966)
- 51) A.Hickling & D.Taylor: Trans. Faraday Soc., 44, 262 (1948)
- 52) W.Feitknecht & H.W.Lenel: Helv. chim. Acta, 27, 775 (1944)
- 53) E.Muller: Z. Elektrochem., 13, 133 (1907), cited in ref. 55).
- 54) A.M.S.ElDin & F.M.A.ElWahab: Electrochim. Acta, 9, 113 (1964)
cited in ref. 55)
- 55) B.Miller: J. Electrochem. Soc., 116, 1675 (1969)
- 56) 金属表面技術協会編 "金属表面科学 I" 金属表面技術講座1, 朝倉書店 (1969)
- 57) Y.Mizushima: J. Phys. Soc. Japan, 15, 1614 (1960)
水島: 日本物理学誌, 15, 631 (1960)
- 58) 奥山: 小山工業高等専門学校研究紀要, No.6, 93 (1973)
- 59) W.Machu, A.M.Azzam & G.M.Habashi: Metalloberfläche, 9, 58A (1955)
- 60) S.E.S.ElWakkad, A.M.S.ElDin & J.A.ElSayed: J. Chem.Soc., 3103 (1954)
- 61) F.W.Salt & J.G.N.Thomas: Nature, 178, 434 (1956)
- 62) M.Okuyama: Private communication, Apr. 1974
- 63) H.O.Dickinson & E.A.Rudge: J. Soc. Chem. Ind., 68, 101 (1949)
- 64) K.Schwabe: Z. Elektrochem., 53, 125 (1949)
- 65) サムソナ監修 "酸化物便覧", 日文出版社 (昭45)
- 66) 佐藤, 工藤, 三木: 金属学会誌, 35, 1007 (1971)
- 67) N.Sato & K.Kudo: Electrochim. Acta, 19, 461 (1974)

- 68) J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy & B.Rao: J. Electrochem. Soc.,
113, 1133 (1966)
A.K.N.Reddy, M.G.B.Rao & J.O'M.Bockris: J. Chem. Phys.,
42, 2246 (1965)

69) T.J.Gray: Nature, 162, 260 (1948)

70) 塩原、沢田、森岡: 金属学会誌, 27, 419 (1963)

71) R.P.Frankenthal: J.Electrochem. Soc., 114, 542 (1967),
116, 530, 1646 (1969)

72) H.H.Uhlig 5. 第2編参照.

73) K.F.Bonheffer, K.J.Vetter 5. 第2編参照.

74) N.Sato & Y.Shimizu: Electrochim. Acta, 18, 567 (1973)

75) T.P.Dirkse: J. Electrochem. Soc., 106, 920 (1959)

76) C.P.Wales & J.Burbank: ibid., 106, 885 (1959)

77) T.P.Dirkse: ibid., 106, 453 (1959)

78) T.P.Hoar & C.K.Dyer: Electrochim.Acta, 17, 1563 (1972)

79) R.S.Perkins, B.U.Tilak, B.E.Conway & H.A.Kozlowska:
ibid., 17, 1471 (1972)

80) P.Jones & H.R.Thirsk: Trans. Faraday Soc., 50, 732 (1954)

81) J.A.McMillan: J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 28 (1960)

82) L.Heijne: Philips Res. repts. Suppl., No.4, (1961)

83) W.Mindt: J.Electrochem. Soc., 116, 1076 (1969)

第 2 編

レジストメトリーによる 鉄不動態皮膜 の研究

第 1 章

緒 論

Feは構造用金属材料として最も多量に使用されているが、イオニ化系列からみればかなり卑な金属で、水に接触すると、容易に水和イオニとして溶出し、腐食する。しかし、通常Fe表面は酸化物または水酸化物の保護皮膜を生じ、腐食が抑制される。Feの表面皮膜中で最も保護能力の大きなものはいわゆる不働態皮膜であり、これが安定に存在し得る環境条件の下ではFeはあたかも貴金属のような挙動をする。

現在、不働態を定義するのに一般に二通りの方法がある。一つは全く実用的な見地から腐食的性質に着目した定義で、他は理論的にその電気化学的性質に注目したものである。

前者の場合は、『ある環境で金属が熱力学的には当然腐食すべきことと予想されるのに、実際的には著しく耐食的である場合にこの金属は、不働態化した』といふ。この定義は極めて広範囲の現象を包括しており、酸化物皮膜のみならず、硫酸皮膜（例えはP）塩化物皮膜（例えはAg）などの塩皮膜や水酸化物の洗浄皮膜等による腐食速度の低下などの現象も含まれる。

後者の定義はやや複雑で、『一般に非常に卑な電位を示す金属が、貴金属と同様な電気化学的挙動を示すとき、この金属は不働態化した』といふ。

本論文第2編でいう不働態および不働態皮膜は全て後者の定義により、極めて薄い酸化物についてのみ扱うこととする。

Feが、濃硝酸中で不働態化する現象は、18世紀末、KeirあるいはWenzelによって初めて報告され、Schönbein (1836) により、『不働態』(passivity)と名付けられ、以来多くの研究がなされてきた。不働態の原因については19世紀にFaraday (1836) によって提唱された

酸化皮膜説と、遷移金属原子内のd-軌道の不対電子に着目したUhlig^{3,4)}らの酸素吸着説があり、現在では各種の実験事実から酸化皮膜説による解釈が一般におこなわれている。

近年のFe不動態に関する主要な研究は Flade電位の観察以来、 Bonhoeffer学派によって一連の研究がなされ、酸性溶液中の Flade 電位の測定、⁵⁾ 不動態皮膜の二重層説の提出、それにによる解釈がなされてきた。⁶⁾ また酸化皮膜の剥離による研究、^{7,8)} NagayamaとCohenによる^{9,10)} クロメトリーや化学分析による研究がある。¹¹⁾ 最近では Satoらによる¹²⁾ エリフロメトリーやトレーサーによるHやOの追跡、界面イニゼータニスの測定などの他に、急速に進歩した機器分析技術を応用したオーディエ電子分光法(AES)、^{13~17)} X線光電子分光法(ESCA)、^{18~20)} 赤外分光法等²¹⁾ による報告がある。^{22,23)}

最近、Wagnerは Fe の不動態化について前不動態皮膜である Fe_3O_4 の化学量論組成よりずれてゆく過程で、その表面が $Fe_{3-x}O_4$ となり $\Delta \approx \frac{1}{6}$ の前後で電極電位が著しく変化することを示した。この説では従来説明できなかった Flade 電位についてよく説明されるが、不動態化後の皮膜の組成や構造等についてはほとんど触れていない。²⁵⁾

不動態皮膜の構成について現在 Satoらの主張する皮膜單一層、非水和および水和3価酸化物二重層、2価イオン環縮層等の各説があるが、筆者らは レジストメトリーとクロロテニニオメトリー²⁶⁾ および化学分析の結果から基本的には従来の Nagayama ら、Vetter らのいう皮膜二重層説を一貫して主張してきた。²⁷⁾ また皮膜のカソード還元過程の一部が pH に^{28,29)} より変化すること、皮膜表面の吸着層が不動態現象の極めて重要な鍵を

29)

握っていることを報告してきた。

本論文の第2編は現在争点の一つとなっている中性溶液中で生成するFeの不働態皮膜の組成・構造等について筆者らの実験および報告を整理し、考察を加えたものである。

本編第2章以下は次の各章から成る。

第2章は不働態皮膜の組成・構造等をケーロメトリー、レジストメトリー、或いはエリフロソメトリーによって解析する際の出発点となる不働態皮膜のカリード還元過程についてpHの影響、温度の影響を検討し、皮膜内側層の Fe_3O_4 の還元過程がpHによって変化することを明らかにした。

第3章では、不働態化電位および下地Fe層による不働態皮膜量の変化を調べ、皮膜の組成・構造および性質の差異を検討した。

第4章では溶液中の不働態皮膜の自然崩壊について電位の減衰中の皮膜組成の変化を明らかにした。また皮膜の機械的破壊について、若干の検討をおこなった。

第5章では酸化物で覆われた電極系の交流応答を解析し、金属/酸化物/溶液系の等価回路とその意味について検討した。

第6章は各章で得られた結果を総括し、中性溶液中で生成するFeの不働態皮膜を総合的に論じた。

第 2 章

Fe 不働態皮膜の
カソード還元過程

2-1 緒言

Fe 酸化物のカソード還元挙動は、クロノポテンシオメトリーによる不働態皮膜のカソード還元による解析の基礎であり、従来 Cohen らにより³⁰⁾ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ また Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の挙動が研究され、その基本的な反応、効率、電位変化が求められている。また Fe^{2+} を水溶液から陽極析出させることによって 3 倍の酸化物、水酸化物を作り、そのカソード還元挙動が Markovac ら、Nagayama ら、Hashimoto らによってそれぞれ調べられている。一方、 Fe 不働態皮膜については、Hancock らによる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から Fe への直説還元説や Weil らによる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部が Fe_3O_4 に還元されるとの説に対し、Nagayama らは クロメトリと化学分析によつて Fe_2O_3 の Fe^{2+} への還元溶解と Fe_3O_4 の Fe への還元が分離しておこることを報告した。³¹⁾ しかし、最近 Sato らは エリフロメトリと化学分析から中性溶液中では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部が Fe_3O_4 に還元され、さらに Fe へ還元されるという説、弱酸性溶液中では皮膜が全部還元溶解し、皮膜中の Fe は全て 3 倍である^{32) 33) 34) 35) 36)} という説等を提出了。

本章では Nagayama ら、Sato らの各説を再検討し、カソード還元機構の pH による影響と温度による影響を調べ、その過程を明らかにすることを目的とした。

2-2 実験方法

試料は第 1 編で述べた蒸着膜電極を 600°C 、30 分水素気流中で焼鈍したものを使用した。また化学分析の精度を増すために、電極面積が約 17 cm^2 の圧延純鉄板を 800°C 、4 時間水素気流中で焼鈍した後、水酢酸

と70%過塩素酸混合溶液(20:1)中で低温で数秒間つつ電解研磨した板状試料も使用した。以上の前処理とした板状試料は蒸着膜電極とはほぼ同様の電気化学的挙動を示した。

電解液はホウ酸一ホウ酸ナトリウム混合溶液でpH8.39を基準にして、その混合比率を変えてpHを調整した。実験の前後にpHメーターによりpHのチェックをおこなった。

実験は気相中で生成している酸化物を除去するためにpH8.39の溶液中で 20 mA/cm^2 の定電流で30分カソード還元した後、溶液を交換して0.50V、またはその他電位で30分間定電位酸化した後、異なるpHの溶液で 20 mA/cm^2 の定電流カソード還元をおこなった。

温度の影響は全てpH8.39の溶液を使用し、26°Cで定電流酸化(0.60V, 30分)後、温度の異なる溶液中で定電流還元した。温度は貯液槽、電解槽とともに槽中の温度計で監視した。

溶出した Fe^{2+} イオン量は、た Fe_2O_3 の還元終了時点での溶液を交換したものと、板状試料については還元の進行の種々の時点での溶液を交換したものとO-フェナニトロリニ法により吸光分析した。

2-3 実験結果

2-3-1 カソード還元の電位とコニダクタニスの変化

pH8.39の溶液中で0.60Vで30分間定電位酸化したあと、 20 mA/cm^2 で定電流カソード還元したときの電位とコニダクタニスの変化をFig. 2-1に示す。電位は、-0.55V付近に停滞を生じ(E_c^1) 次に-0.90V付近で再び停滞し(E_c^2)、その後水素の-1.0V付近の電位へと移行する。 E_c^1 および E_c^2 の電位停滞の

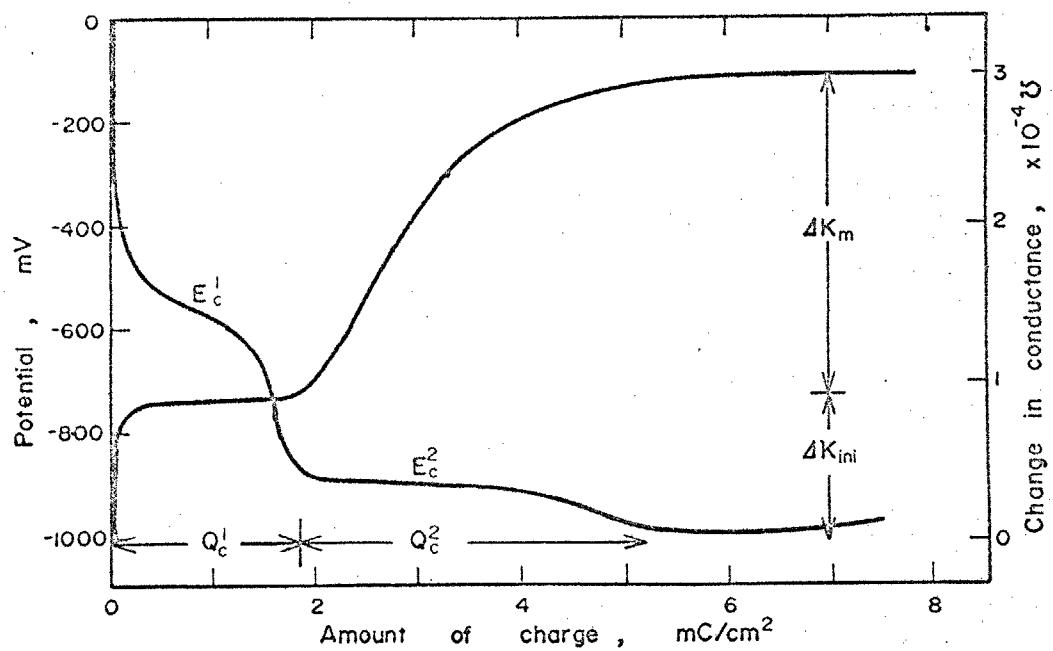


Fig. 2-1. Change in potential and conductance during cathodic reduction of passivated Fe. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

の間に流れる電気量をそれぞれ Q_c^1 , Q_c^2 とする。コニダクタニス変化は、電位変化と極めてよく一致しており、還元初期にコニダクタニスの急激な増加があり、続いて停滞電位 E_c^1 ではコニダクタニスは変化しない。停滞電位 E_c^2 でコニダクタニスは増加し、水素発生電位になると、コニダクタニスは再び変化しなくなる。還元初期のコニダクタニス増加量を ΔK_{ini} , E_c^2 における増加量を ΔK_m と名付ける。西曲線の再現性は極めてよい。

2-3-2 電位およびコニダクタニス変化のpH依存性

Fig. 2-2 は pH 8.39 の溶液で 0.50V, 30分間定電位酸化した後、異なる pH の溶液中で 20 mA/cm^2 の定電流還元をおこなったときの電位変化(a)とコニダクタニス変化(b)を示したものである。電位変化についてみると、 E_c^1 は pH の低下とともに電位が貴方向へ移行しているが、 Q_c^1 につき pH によらずほぼ一定であるのがわかる。一方、 E_c^2 は pH の低下により貴方向へ移行し、 Q_c^2 も pH の低下により電気量が減少する。また停滞電位 E_c^2 は pH が 7.0 以下では決め難くなってくる。コニダクタニスについては、還元初期の急激な増加量 (ΔK_{ini}) は pH の低下とともに減少する。停滞電位 E_c^1 では pH に関係なくコニダクタニスは一定であり、当然ながらその間の電気量 (Q_c^1) も pH に依存しない。しかし、 E_c^2 における pH の影響は明瞭である。 ΔK_m は pH の低下とともに減少し、pH 6.81 では負の値、即ちコニダクタニスが減少する。またコニダクタニスがほぼ一定になるまでの電気量 Q_c^2 も pH の低下とともに減少しているのがわかる。

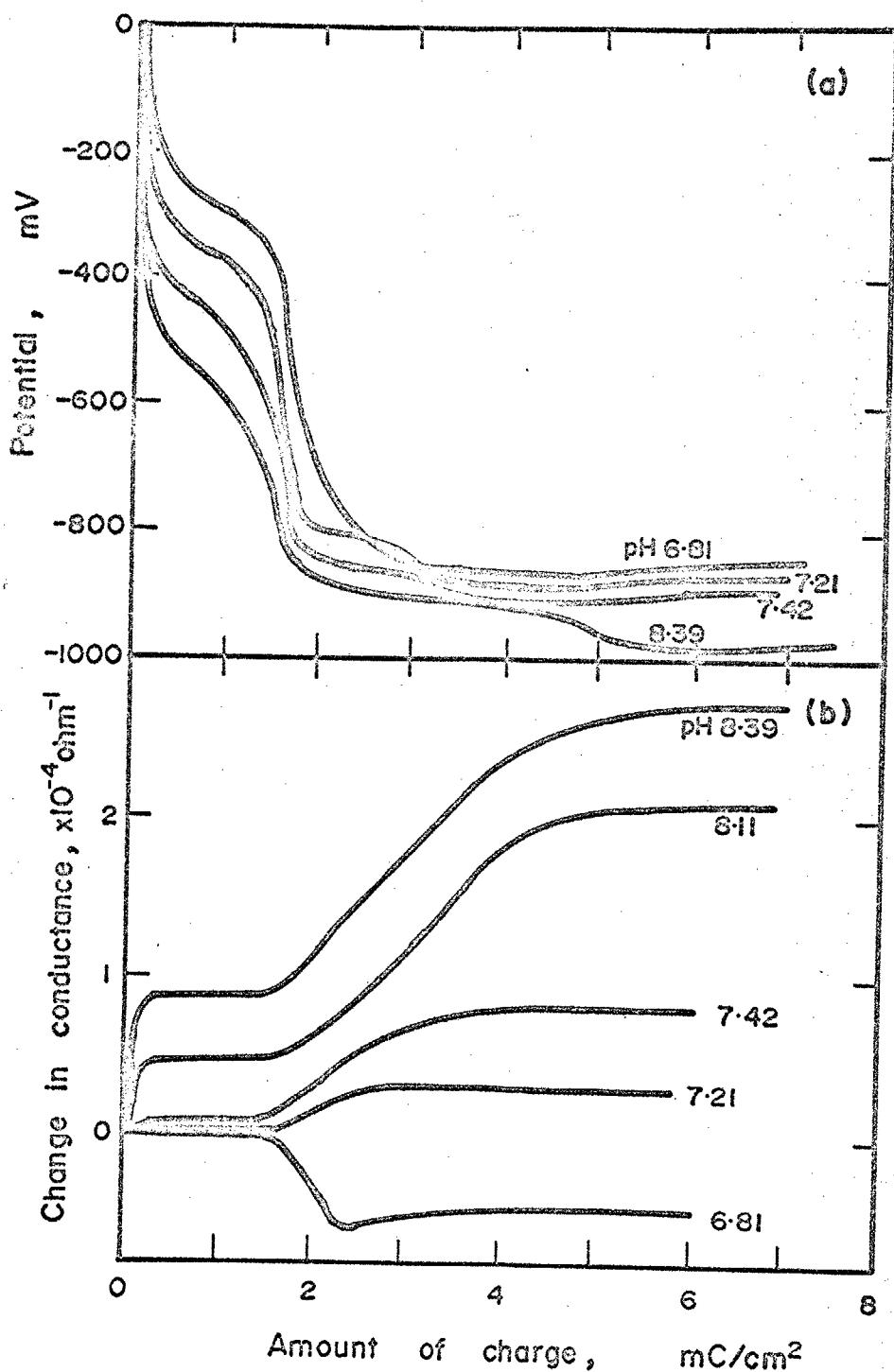


Fig. 2-2. Change in potential (a) and conductance (b) during cathodic reduction. Passivated at 0.50V in a solution of pH 8.39 and reduced at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

2-3-3 カリード還元中の溶出 Fe^{2+} イオニ量のpH依存性

Fig. 2-3 は pH 8.39 の溶液で 0.30 V 30 分定電位酸化後、異なる pH の溶液で $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流カリード還元をおこな、た際の電位変化(a) および溶出 Fe^{2+} イオニ量(b) を示したものである。電位変化は Fig. 2-2(a) とはほぼ同様である。溶出 Fe^{2+} イオニ量は E_c^1 の電位停滞では pH による差異は認められない。図中の破線は後節に述べる Fe_2O_3 の Fe^{2+} へ α 量元溶解の理論曲線である。還元初期に Fe^{2+} の溶出の遅山が いすれの場合も観察されるが、その後の曲線の勾配は理論曲線とほぼ一致している。停滞電位 E_c^2 においては曲線の勾配は E_c^1 におけるよりも小さくなるが pH の増加とともに勾配は小さくなる。最大の溶出量を示す点は電位が E_c^2 から水素発生へ移行する点にはほぼ対応している。この停滞電位 E_c^2 における溶出 Fe^{2+} 量を $W_{sol}^2 (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ とする。水素発生電位に至った後は、 Fe^{2+} 量は次第に減少する。これは溶出した Fe^{2+} が水素発生とともに今度は金属 Fe に還元析出するためである。

2-3-4 コニダクタニス変化の温度依存

pH 8.39 の溶液中 26°C で、0.50 V, 30 分間定電位酸化した後、45, 26, 8°C の溶液で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流還元をしたときのコニダクタニス変化を Fig. 2-4 に示す。コニダクタニス変化の基本的な様子はほとんど影響を受けないが、初期のコニダクタニス增加量 ΔK_{ini} が温度の低下とともに減少しているのが目立った特徴である。還元停滞電位には、ほとんどその影響はあらわれない。

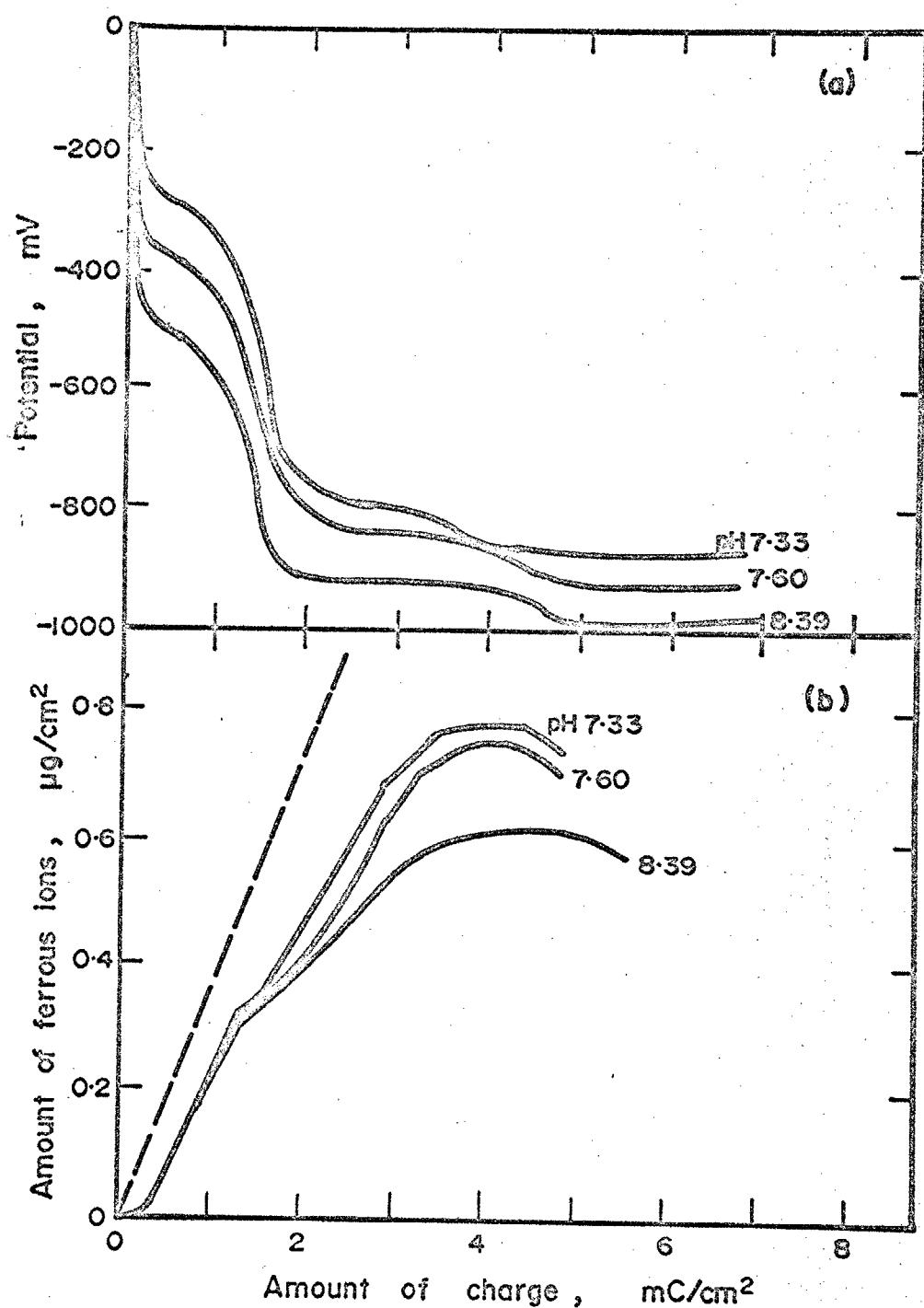


Fig. 2-3. Change in potential (a) and the amount of ferrous ion dissolved (b) during cathodic reduction. Passivated at 0.30V in a solution of pH 8.39 and reduced at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

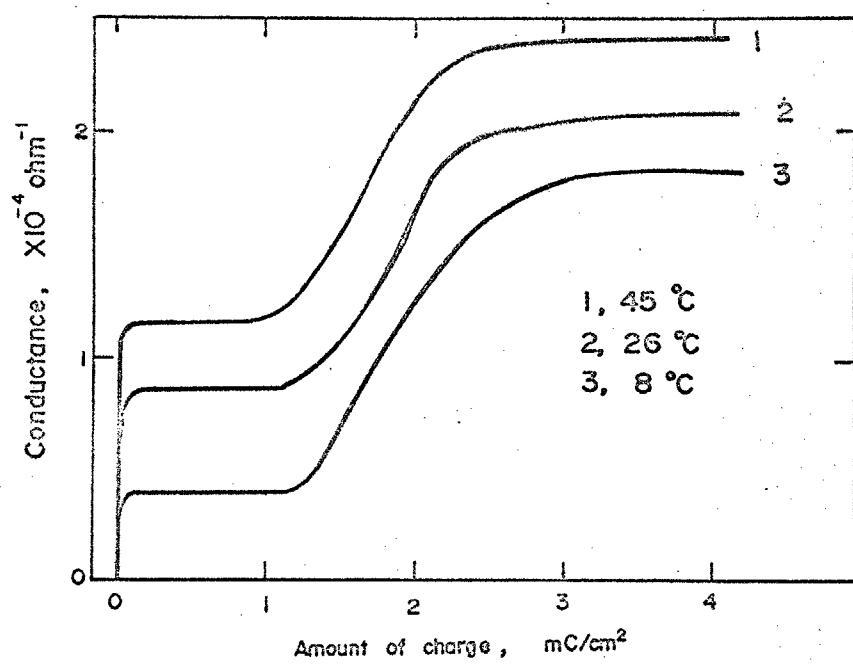


Fig. 2-4. Change in conductance during cathodic reduction.
Passivated at 26°C and reduced at different temperature.

2-4 考察

2-4-1 Fe不働態皮膜のカリード還元過程に対する最近のいくつかの解説

カリード還元機構を論ずる場合、還元過程は酸化物皮膜の構成と表裏一体の関係にある。その故に皮膜の構成を無視しての議論は不可能であるが、以下ではできるだけカリード還元過程に注目して考察を進めるにとにする。

本節では先づ不働態皮膜のカリード還元過程についての最近のいくかの説と報告を紹介、検討し、以下の考察における比較・検討の参考とする。

⁽¹²⁾ Nagayama と Cohen は、pH 8.41 のホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合溶液中で定電位酸化・定電流還元をおこない、Fig. 2-1 と同様の電位変化曲線を得た。また化学分析により Fig. 2-3(b) と同様の結果を得たが、我々の結果よりも E_c^2 における溶出 Fe^{2+} 量が少くない。彼らは Fe 不働態皮膜の基本的構成は、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の二重層構造であるという認識の下に E_c^1 における反応を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ とし、その還元電流効率がほぼ 100% であり、 E_c^2 における反応は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ で副次反応として水素発生反応と極めてわずかな $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ 反応を考えている。この溶液系では定電位酸化の際の反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 以外には皮膜生成反応が全てであるので、酸化電気量 Q_a と還元電気量 Q_c^1 および E_c^1 の電位領域での還元溶出した Fe^{2+} 量 W_{sol}^1 から皮膜を構成する各酸化物層の厚さをクーロメトリーによって求めた。また Fig. 2-3(b) にもみられる E_c^1 初期の Fe^{2+} 溶出の遅れについて $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe 欠乏層と考え、 $\text{Fe}_x^6 \cdot \text{Fe}_{2-2x}^{3+} \cdot \text{O}_x \cdot \text{O}_3$ という一般式を提出している。

以上の説は現在でも広く受け入れられ、エリヤソメトリーによる H_2 と

Ord の結果、Hashimoto らの結果、また Bartlett もこれを支持している。
(36) (37)

一方、Sato, Kudo と Nada は 現在までいくつかの カリード還元機構と皮膜構造を提出してきたが、その基本的な認識は 不働態皮膜中の Fe³⁺
 は全て 3 倍の状態であるということである。彼等は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が カリード還元される際に Fe^{2+} への溶解と同時に Fe_3O_4 への還元がおこるという説⁽¹⁴⁾を 提出した。その後、pH 6.35 のホウ酸-ホウ酸ナトリウム溶液中では、全ての酸化物が 100% の電流効率で Fe^{2+} へ還元溶解すると報告⁽¹⁵⁾した。また、この pH では裸の Fe の腐食溶解がおこるため、イニヒビターとして As_2O_3 を添加し、 $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で -0.55V (vs. N.H.E) まで還元すれば 還元溶出量と酸化電気量が一致すると報告している。^{(16), (17), (38)} 彼等はエリプソメトリーによって外側層と内側層を分離しているが、この遷移点が電位変化と充分に対応しておらず、それについての納得できる説明はまだない。

2-4-2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のカリード還元過程

Fig. 2-3 (b) によてわかる様に、 E'_c における溶出 Fe^{2+} イオン量の勾配は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の理論曲線（図中の破線）とほぼ一致し、pH によらず影響されない。Fig. 2-5 はこれをもっと明瞭に示したもので、 Q'_c の pH 依存性を pH 8.39 のときの Q'_c との比であらわしたものである。またコニタクタニスについても (Fig. 2-2(a)) E'_c では pH の変化にかかります。

注1) 最近の金属学会三ニボシウム (1974.11. 東大阪) では、低い電位で生成した不働態皮膜には内側層と外側層にサニドイッテされた Fe^{2+} の濃縮層があるという結果を提出している。
(26)

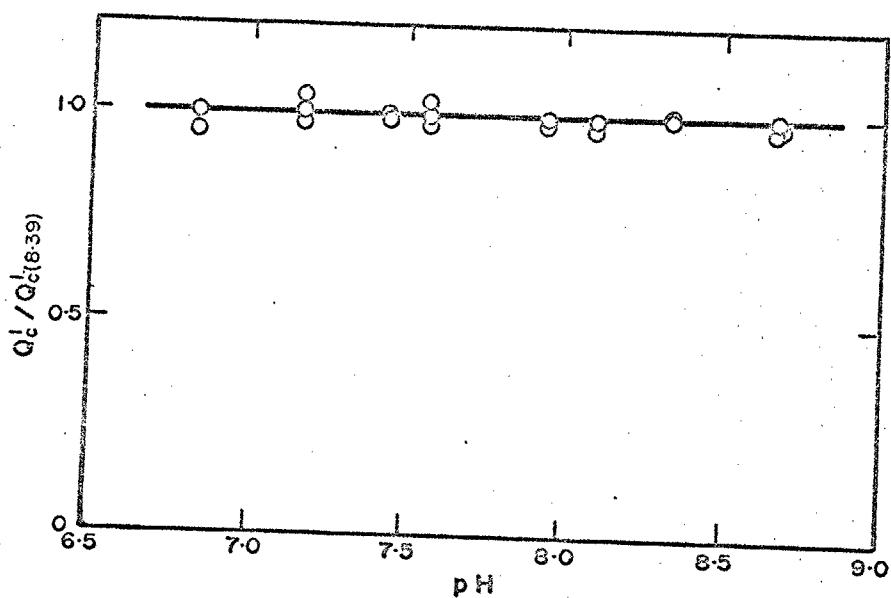


Fig. 2-5. Effect of pH on the amount of charge passed during the first potential arrest, Q_c^1 . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

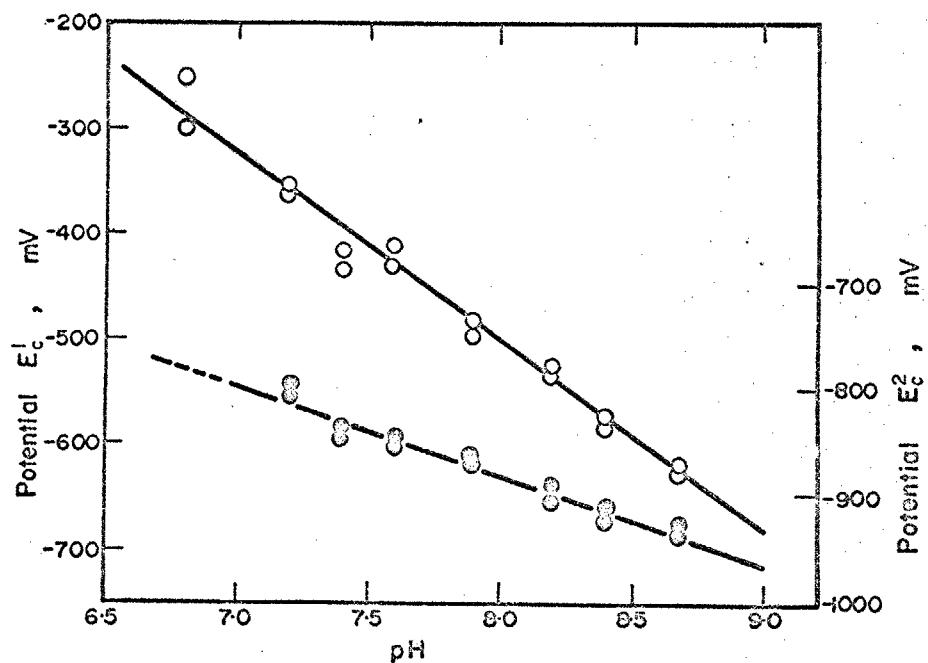
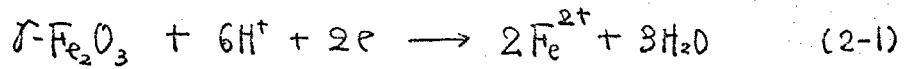


Fig. 2-6. pH dependence of the first (Q) and the second (O) arrest potentials.

一定である。以上の結果は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元機構が pHによっては変化していないことを示しており、 E° の pHによる変化は、反応それ自体の pH 依存性であることがわかる。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解反応は(2-1)であらわされ、その pH 依存性は(2-2)で -177 mV/pH と計算される。



$$\frac{dE}{dpH} = -\frac{6 \times 2.303 RT}{2 \times F} = -177 \text{ mV/pH} \quad (2-2)$$

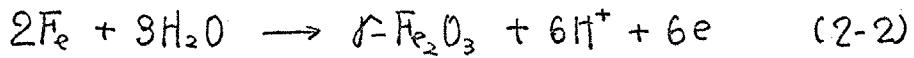
Fig. 2-6 の○印は E° の pH 依存を示したもので、極めてよい直線性を示し、その勾配は -181 mV/pH で計算値(2-2)とほぼ一致する。以上により E° における反応は(2-1)による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{2+} への還元溶解であることが確認された。

E° において エニダクタニスはほとんど変化しない。還元溶解においてその変化がないことは第1編 Fig. 2-3(a) の様に酸化物の比抵抗が、かたり大きいことを示しており、本実験の精度からすくなくとも、1~100cm² 以上的比抵抗であろうと推定される。⁽¹⁴⁾ また前節で触れた Sato らの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元により、 Fe_3O_4 が生成するという説は溶出 Fe^{2+} 量の勾配がほぼ 100% に近いこと、後節で触れる様に Fe_3O_4 の比抵抗はかなり小さいため、 Fe_3O_4 が生成すれば E° でエニダクタニスに変化が現われるはずであり、肯定することはできない。さらに不動態皮膜の構造についてみると例えば $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の混合した酸化物であれば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元溶解により Fe_3O_4 層の連続性が小さくなるため、全体のエニダクタニスが減少するはずである。ところが、エニダクタニスが一定であることは最初に反応する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が他の酸化物にほとんど影響を与えないこと

を示しており、外側に $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、内側に他の酸化物 (Fe_3O_4) という不働態皮膜の二重層構造を支持する。

2-4-3 クロメトリ-の適用

酸化電位が 0V 以上 0.95V 以下であれば、定電位酸化の際の Fe^{2+} の溶出は検出されず、また酸素の発生もおこらない。そのため、酸化の電流効率は 100% である。酸化電気量 Q_a は全て酸化物皮膜の形成に使用されたことになる。いわゆる外側層である $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は前節で述べた様に、(2-1) によって全て還元溶解するので溶出 Fe^{2+} イオニ量 $W_{\text{sol}}^1 (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ が $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量である。Faraday の法則によって $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1 mole あたり、2電子反応として W_{sol}^1 を電気量に換算し、 $Q_{\text{sol}}^1 (\text{mC}/\text{cm}^2)$ とあらわす。ここで E_c^1 の電位停滯において最初から最後まで 100% の電流効率で (2-1) 反応がおこるとすれば $Q_c^1 = Q_{\text{sol}}^1$ であるはずであるが、結果は常に $Q_c^1 > Q_{\text{sol}}^1$ である。これは Nagayama らも報告している。この差 $Q^{\text{ex}} = Q_c^1 - Q_{\text{sol}}^1$ は $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外に何かが還元されていることを示しており、Nagayama らは 6 個 Fe イオニとカチオン空孔と呼んでいるが、本論文では奥山らに従って『過剰酸素量』 Q^{ex} と呼ぶことにする。 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成反応は次の式であらわされる。



この反応は (2-1) 式の 3 倍の電気量を必要とするので、 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が Fe より生成するのに必要な電気量は Q_{sol}^1 の 3 倍である。不働態皮膜のいわゆる外側層、即ち E_c^1 の停滯電位で還元される酸化物は測定される量としては化学量論組成の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素の和とあらわされる。

で外側層の生成に要する電気量は(2-3)式にある。

$$\begin{aligned} Q^{\text{out}} &= 3Q_{\text{sol}}^{\prime} + Q^{\text{ex}} \quad (Q^{\text{ex}} = Q_c^{\prime} - Q_{\text{sol}}^{\prime} \text{ だから}) \\ &= 2Q_{\text{sol}}^{\prime} + Q_c^{\prime} \end{aligned} \quad (2-3)$$

一方、内側層については、酸化物種、反応とともにここでは不明であるが、酸化電流効率が100%であるから、内側層の酸化生成に要する電気量 Q^m は Q_a と Q^{out} の差である。

$$\begin{aligned} Q^m &= Q_a - Q^{\text{out}} \\ &= Q_a - 2Q_{\text{sol}}^{\prime} - Q_c^{\prime} \end{aligned} \quad (2-4)$$

以上の手法により、 Q_a , Q_c^{\prime} , W_{sol}^{\prime} が測定量であるので、内側層と外側層の生成電気量を計算することができます。

2-4-4 Fe_3O_4 のカソード還元過程

2-4-4-1 内側層酸化物種の検討

Göhr と Lange の熱力学考察による不動態皮膜の二重層説以来、皮膜は外側に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、内側に Fe_3O_4 を置くモデルによって解析が続けれれてきた。ところが Sato らは外側に水和、内側に非水和のそれを含む 3 値の Fe 酸化物という皮膜説を提案した。^{15~17)} その論拠として (1) 低 pH (6.35) で還元すれば溶出 Fe^{2+} の勾配が一定で 3 値の理論曲線と一致すること (2) イニヒビターの添加により最大溶出 Fe^{2+} 量が酸化電気量を全て 3 値の酸化物として計算した値に一致することを挙げている。しかしながら、(1)については低 pH 溶液では下地 Fe の腐食があるため Fe^{2+} の溶出量はあまり信用できない。この下地 Fe の腐食は彼等の結果にもあらわれているが、酸化物が全部消失してはじめて腐食が始

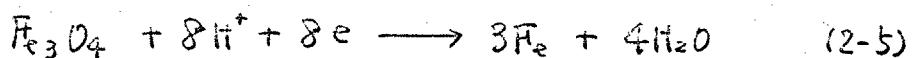
と彼等は主張している。(2)についてはイニヒビターの効果が裸のFeについてのみ有効で、皮膜の還元溶解には全く影響を与えないことは考えにくい。事実、彼等の結果では、溶出 Fe^{2+} 勾配が変化している。

³⁴⁾またHashimotoらの実験では3価酸化物である $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とともにその還元電位停滯は明瞭で、 E° で還元されると報告している。

³⁵⁾内側層の酸化物についてKrugerらは電子線回折により、HoとOrdらはエリヤソメトリーにより、それぞれ Fe_3O_4 であると報告している。また本論文でも後節で述べる様に内側層の酸化物の比抵抗はかなり小さく Fe_3O_4 であると考えられるので以下では酸化物は Fe_3O_4 として考察を進める。

2-4-4-2 Fe_3O_4 還元過程のpH依存性

³⁶⁾Nagayamaらは E_c^2 における Fe_3O_4 の還元反応を次式であるとして解析をおこなっている。



この反応が彼等の実験したpH 8.41以外でもおこなっているならば、 E_c^2 のpH依存性は 59 mV/pH になるはずである。ところがFig. 2-6にみられる様に E_c^2 のpH依存性は 98 mV/pH である。さらにFig. 2-3(b)でわかる様に E_c^2 において Fe^{2+} の溶出があこっており、(2-5)式では Fe_3O_4 の還元反応を説明できない。また還元電気量 Q_c^2 がpHの低下とともに減少することも還元効率の変化によては説明されない点である。

Fig. 2-7は E_c^2 で溶出する Fe^{2+} 量 W_{sol}^2 をpH 8.39を基準にあらわしたものでpHの低下にともなって W_{sol}^2 が増加しているのがわかる。一方、 E_c^2 におけるコニタクタニスの変化は、Fig. 2-2(b)を E_c^1 におけるコニタクタンスを基準に書き直したFig. 2-8でわかる様に $4K_m$ がpHの低下により

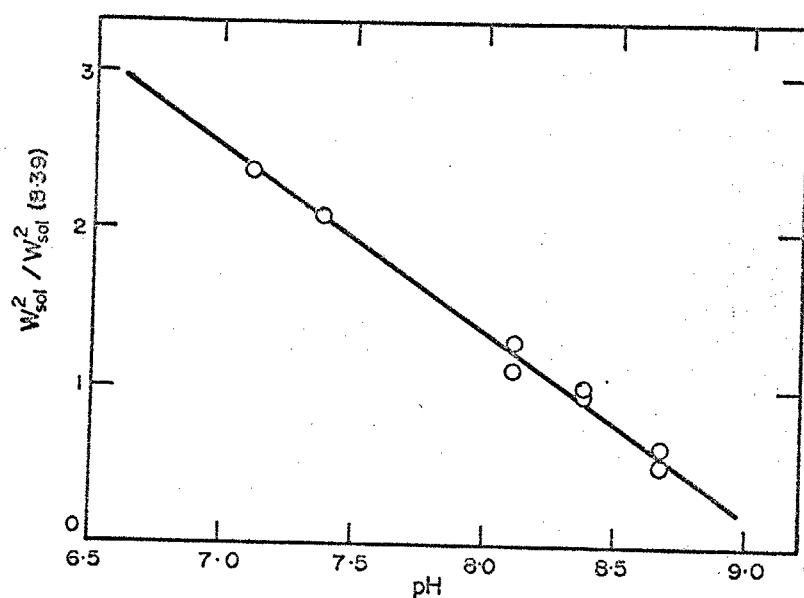


Fig. 2-7. Effect of pH on the amount of ferrous ion dissolved during the second potential arrest, W_{sol}^2 . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

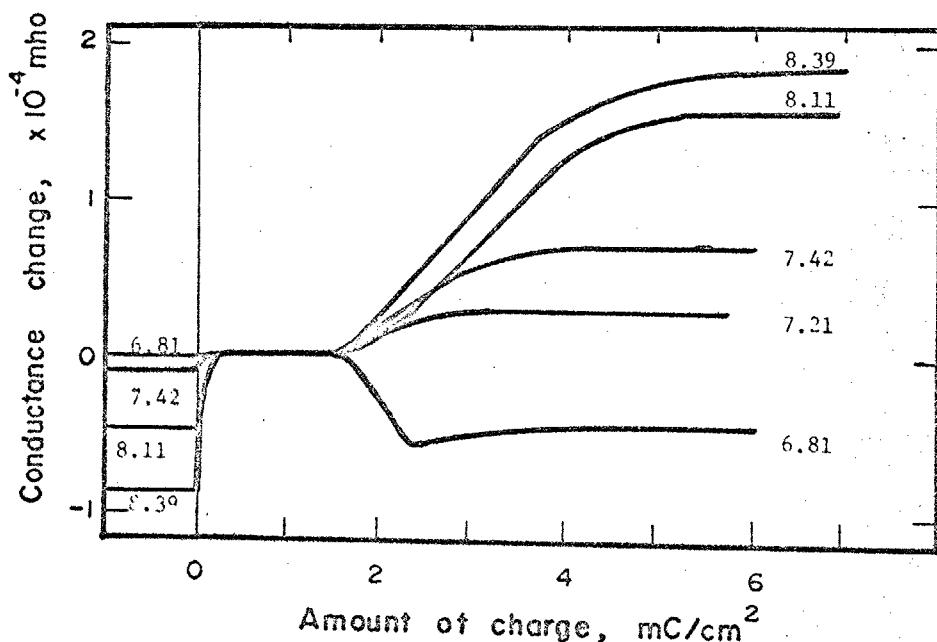
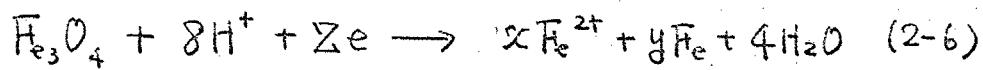


Fig. 2-8. Effect of pH on the conductance change. (Potentiostatic passivation 0.50V 30min pH 8.39. Cathodic reduction 20 μ A/cm²)

減少し、pH 6.81 では $\Delta k_m < 0$ となっている。第1編 2-1 で述べた様にコンタクタンスの大きな変化は一般に酸化物が金属へ還元される時の変化量に対応しているが、この図より pH の低下によって金属 Fe へ還元される量が減少していることがわかる。

以上の結果は、 Fe_3O_4 の還元は一部が Fe へ、残りが Fe^{2+} へと反応し、その反応の比率が pH によって変化することを示している。そのため Fe_3O_4 の還元は次の一般式でみらむことができる。



また化学量論関係より 係数 x, y, Σ は次の簡単な関係がある。

$$x + y = 3, \quad \Sigma = 8 - 2x \quad (2-7)$$

2-4-3 節の クーロントリーにより、 Fe_3O_4 の酸化生成量 Q^m はわかるので、内側層に含まれる Fe 量 W^{in} は Q^m から Faraday の法則により、計算することができる。そのため E_c^2 における溶出 Fe^{2+} 量 W_{sol}^2 と W^{in} により、係数 x は次の関係がある。

$$\frac{x}{3} = \frac{W_{sol}^2}{W^{in}} \quad (2-8)$$

これと W_{sol}^2 および W^{in} より係数 x を計算し、その pH 依存性を示したのが Fig. 2-9 である。この x の pH 依存性は次の実験式であらわされる。

$$x = 10.8 - 1.20 \text{pH} \quad 6.5 < \text{pH} < 9.0 \quad (2-9)$$

x は $0 \leq x \leq 3$ であるから pH 6.5 以下では $x = 3$ 、pH 9.0 以上では $x = 0$ であると期待される。しかし、こより低い pH では裸の Fe の腐食があるため、また pH 9 以上では Fe^{2+} の溶解度が極めて低いため、 E_c^1 で溶出した Fe^{2+} が水酸化物として析出するため、正確

今実験は期待できない。

一方、(2-6)式でわかる様に、溶出 Fe^{2+} 量の比率 α が増加するに従って係数 α が減少するため、 Fe_3O_4 表膜全体を還元するのに必要な電気量 Q_c^2 も減少するのである。Fig. 2-10 は Q_c^2 の pH による変化を pH 8.39 を基準にあらわしたものである。図中の破線は (2-9), (2-7) 式より α の pH 依存性を計算して、電気量比に換算したもので、溶出 Fe^{2+} 量 W_{sol}^2 から計算したものと考えてよい。両者は極めてよい一致を示し、 Fe_3O_4 の還元反応が (2-6), (2-9) 式に従って一部が Fe へ残りが Fe^{2+} へと還元していることがわかる。

2-4-4-3 レジストメトリーによる解析

Fig. 2-8 に示される様に ΔK_m は pH の低下とともに減少し、pH 6.81 では $\Delta K_m < 0$ になっている。前節の考察より、この pH では、 Fe_3O_4 の大部分が Fe^{2+} にて還元溶解するので、このユニタクタニスの減少は Fe_3O_4 の比抵抗がかなり小さいものであることを示唆している。筆者らは前に pH 8.39 の溶液中での Fe_3O_4 の還元反応を (2-5) 式と仮定して、 Fe_3O_4 の比抵抗を計算し、 3.1×10^{-5} $\Omega \text{cm} \cdot \text{cm}$ という値を報告した。⁴¹⁾ しかしながら Fig. 2-9 に示される様に pH 8.39 の溶液では Fe_3O_4 はその $\frac{1}{3}$ の Fe が Fe^{2+} にて溶出する。それ故溶出による分の Fe_3O_4 のユニタクタニスとして大きく見積りすぎていたことになる。

Fe_3O_4 の生成条件が一定であるから、酸化生成量 Q^m は各 pH の還元においても一定である。還元によって厚くなつた Fe 層のみのユニタクタニスを K_{Fe} とし、pH による Fe への還元率を前出の α とすれば、

$$K_{\text{Fe}} = \frac{w}{8F\ell} \times \frac{\gamma M_{\text{Fe}}}{\sigma_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}}} \cdot Q^m \quad (2-10)$$

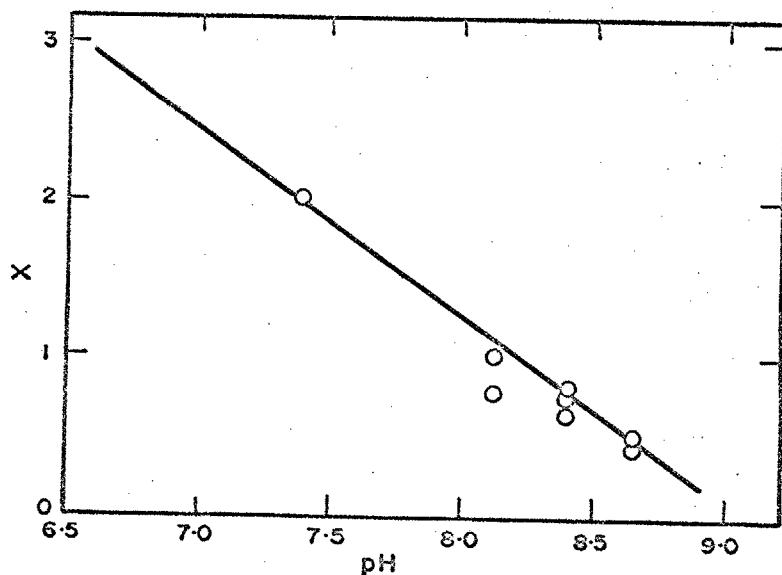


Fig. 2-9. Effect of pH on the coefficient x in the reaction (2-6).

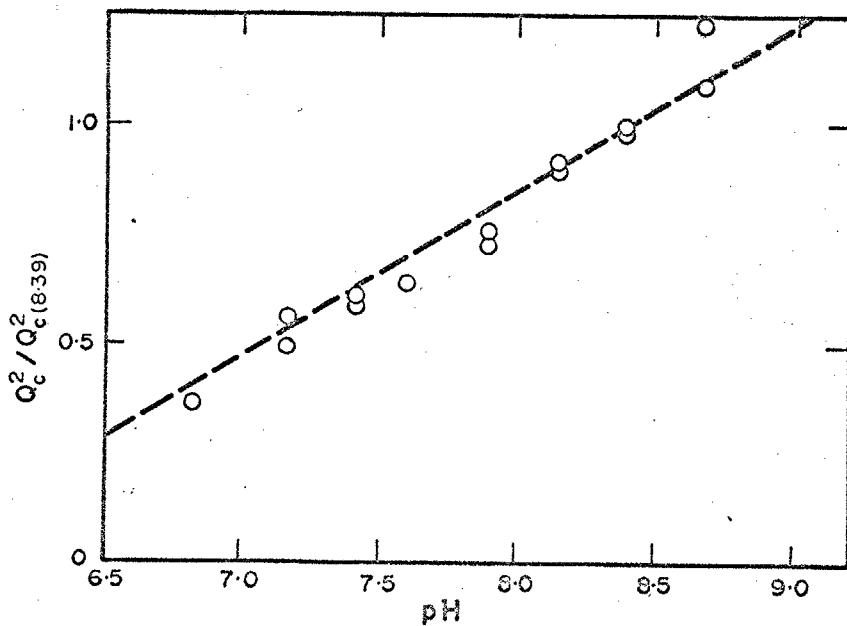


Fig. 2-10. Effect of pH on the amount of charge passed during the second potential arrest, Q_c^2 . Dashed line is calculated from the reaction (2-6) and the relation (2-9). (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

Fe_3O_4 層のコニダクタンス K_m は 酸化条件が同一で一定である。

$$K_m = \frac{\omega}{8F\ell} \times \frac{M_m}{S_m O_m} \times Q^m \quad (2-11)$$

いずれの pH の溶液でも、還元により Fe_3O_4 は消失するので E° における全體のコニダクタニス 变化は

$$\Delta K_m = K_{\text{Fe}} - K_m \quad (2-12)$$

ΔK_m の計算値が実測とほぼ等しくなる様な O_m を求めると $2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ である。Fig. 2-11 は ΔK_m を pH 8.39 を基準にその比率としてみられたとき ○EP はこのようにして計算された値であり、○EP は実測値である。1 個の O_m の仮定により、実測値の各 pH 軸図についてかなりよい一致を示すのは、 O_m の仮定の妥当性、pH による還元反応機構の変化を支持しているといえる。さらに次章で明らかになる様に O_m はほぼ $1.5 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と計算され、本節における仮定値と一致する。

Fe_3O_4 の比抵抗については、250~1700°K で 温度にほとんど関係なく $O_m = 4 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ という報告がある。⁽²⁾ 溶液中で不衡態皮膜として生成した Fe_3O_4 の比抵抗は 気相中の Fe_3O_4 結晶より 1 行小さいことがわかる。以上の結果より、 Fe_3O_4 の比抵抗が極めて小さく、その還元過程が pH により、変化して、一部が Fe^{2+} へ、残りが Fe^{2+} へと還元されることがわかった。

2-4-5 カソード還元初期の反応

Fig. 2-1 において カソード還元の初期に 電位 および コニダクタニス が急激に変化する。これは皮膜中で初期に還元されるものが、その還元反応により、電位およびコニダクタニスを著しく変えていることを示唆している。さらに Fig. 2-8 または Fig. 2-12 に見られる様に ΔK_{ini} は pH の低下によって減少するのがわかる。 ΔK_{ini} の原因となる被

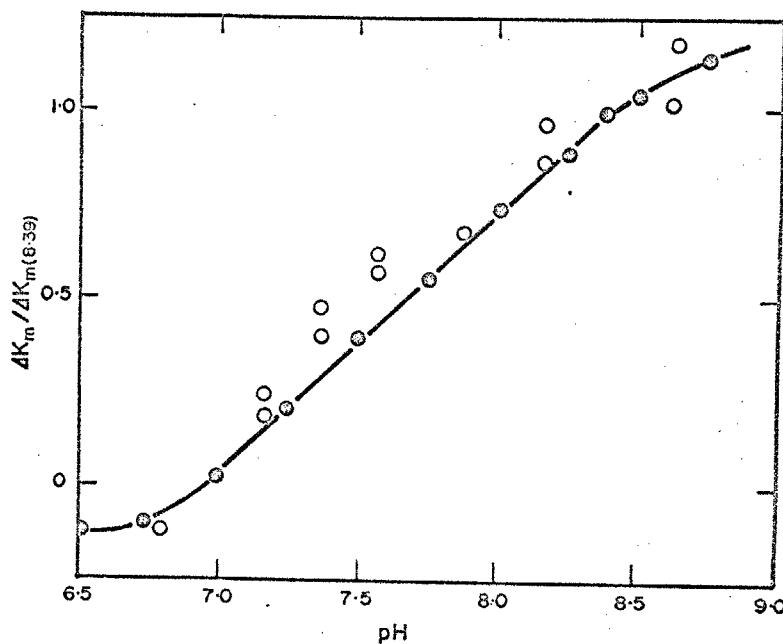


Fig. 2-11. Effect of pH on the amount of conductance change during the second arrest, K_m . Solid circles were calculated from the relation (2-9) and assuming the specific resistivity of Fe_3O_4 as $2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$. (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

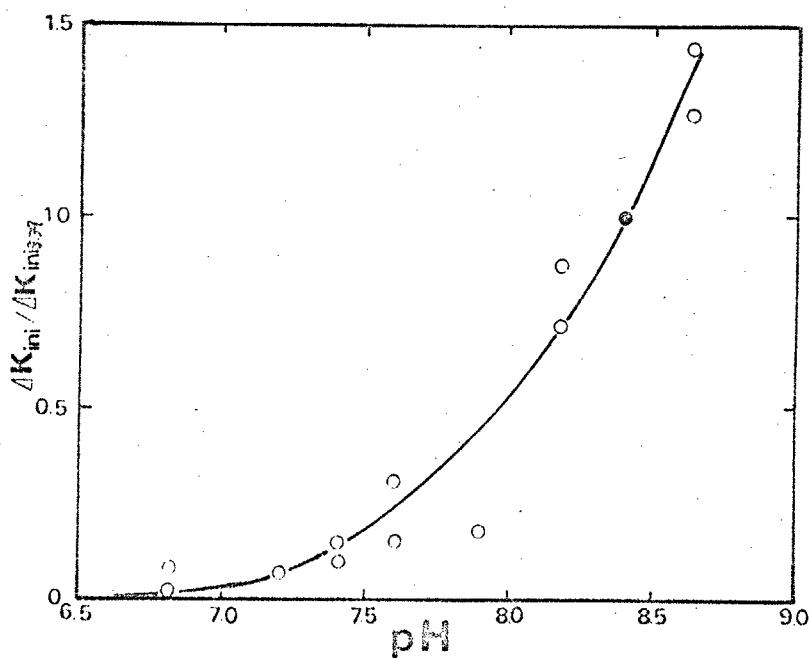


Fig. 2-12. Effect of pH on the amount of initial conductance change, ΔK_{ini} . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

還元物質が皮膜内部に存在するならば pH によってこれ程の影響をうけるとは考えにくいので、この物質は皮膜表面にあるものと考えられる。

pH 8.39 の溶液で 0.50 V 30 分定電位酸化後、異なる pH の溶液中で還元したとき、還元初期のコニダクタニス変化について示したのが Fig. 2-13 である。この図は横軸を通過電気量の平方根、縦軸の基準は E_0' におけるコニダクタニスとしてある。還元初期については $\Delta K \propto \sqrt{Q}$ の関係がきわめてよく成立している。さらに pH の低下とともに $\Delta K = 0$ の直線との交点の電気量（この電気量を Q_{ad} と名付ける）が減少しているのがわかる。しかし、pH が低下すると ΔK_{ini} が著しく減少するのに、低 pH では Q_{ad} を精確に求めることは困難である。また後章に述べる実験で、pH 8.39 の溶液で -0.30 V 15 分間定電位酸化後、 $20 \mu A/cm^2$ である電位まで定電流酸化後、定電流還元するときの還元直前の電位と ΔK_{ini} の関係を示したのが Fig. 2-14 である。 ΔK_{ini} は還元直前の電位と非常によく対応しているのがわかる。この還元初期のコニダクタニス変化を Fig. 2-13 と同様に通過電気量の平方根に対してプロットし、両直線の交点より、 Q_{ad} を求め、 ΔK_{ini} に対してプロットしたのが Fig. 2-15 である。これより ΔK_{ini} と $\sqrt{Q_{ad}}$ が比例関係にあるのがわかる。

以上の結果を総合すると Q_{ad} でその量を与えらるる還元初期に反応する物質について次のことがわかった。

(1) その物質が存在することにより、不動態皮膜のコニダクタニスが著しく低下させられていること。

(2) Q_{ad} と ΔK_{ini} は平方根の関係があり、 Q_{ad} は pH の低下により減少する。また電位が上昇すると Q_{ad} も増加する。

注2) この物質については、酸化物表面に吸着している酸素と考えるのが。

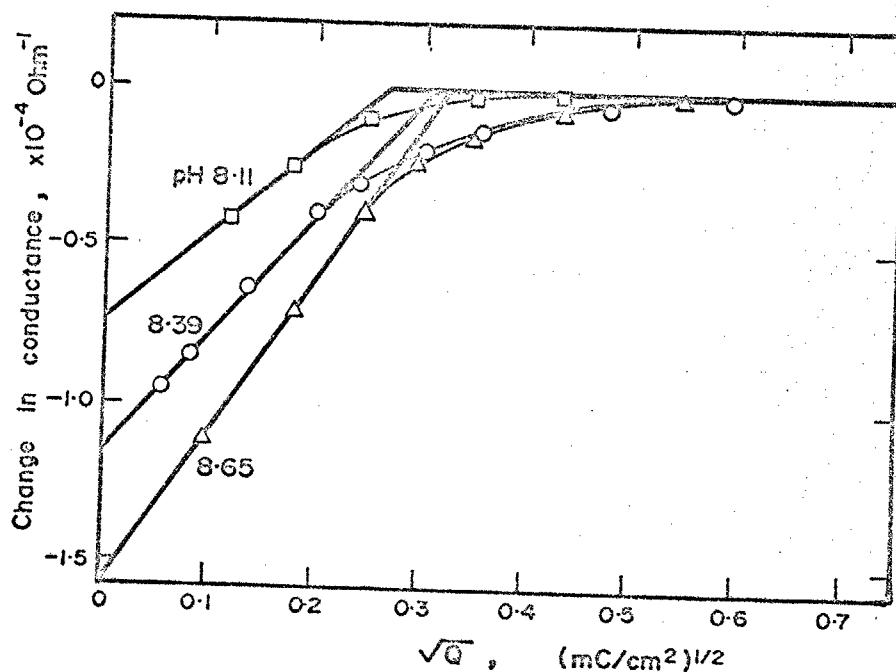


Fig. 2-13. Change in conductance at the initial stage of cathodic reduction. Passivated at 0.50V in a solution of pH 8.39 and reduced at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

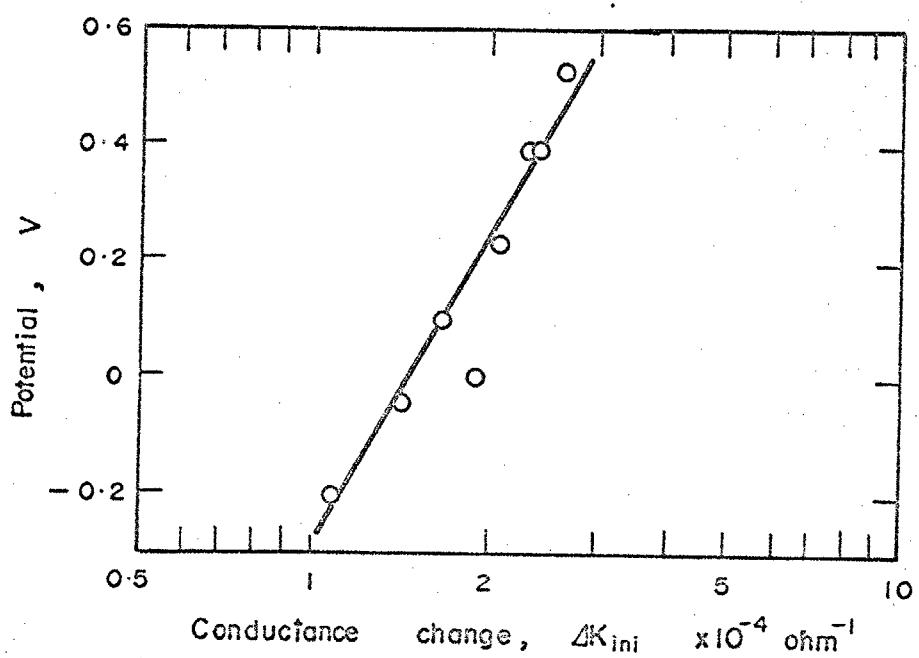


Fig. 2-14. Relation between the potential just before the cathodic reduction and the initial conductance change.

最も妥当と思われる。なぜなら 溶液側にこのような反応をおこなう物質は存在しないし、またpH変化に直ちに追従できる程の反応速度は、常温の固相反応では考えにくいため、皮膜内部を原因としているとは考えられないのである。この吸着酸素と前に述べた過剰酸素との関係は量的にみても全面的に同一物ではない。吸着酸素量は pHにより著しく影響をうけ、その量は $0.05 \sim 0.2 \text{ mC/cm}^2$ 程度である。一方、過剰酸素量はその定義から $Q^{\text{ex}} = Q_0^{\text{i}} - Q_{\text{sol}}^{\text{i}}$ で当然吸着酸素量を包含するものであるが、その量は第3章で述べるように $0.3 \sim 1.5 \text{ mC/cm}^2$ で酸化電位には依存するが、還元の際のpHによつてはほとんど変化しない。それ故 過剰酸素量の大部分は皮膜中に存在しているもので、その一部が表面の吸着酸素であろうと考えられる。

pH 8.39における ΔK_{ini} を基準にし、その比 α 対数をとり、pHに対して示したのが Fig. 2-16 である。 $\Delta K_{\text{ini}} \propto \sqrt{Q_{\text{ad}}}$ の関係を考慮に入ると Fig. 2-16 は吸着酸素と溶液の OH^- は極めて速く平衡になるために 吸着酸素量(ユニタクタニス変化量)と OH^- 濃度 即ち $\log \Delta K_{\text{ini}}$ と pH が比例関係を示すものと思われる。このユニタクタニスの初期変化および吸着酸素量の問題は レニストベトリーによる実験ではじめて提起されたもので、不動態皮膜の性質を決める重要な point の一つであると思われる所以、第4章において再び考察する。

3) 物質以外にも電気二重層の充・放電が考えられるが、その電気量はせいぜい $20 \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。 Q_{ad} は $0.05 \sim 0.2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ の範囲であるので Q_{ad} は電気化学的に還元される物質であると考えるべきである。

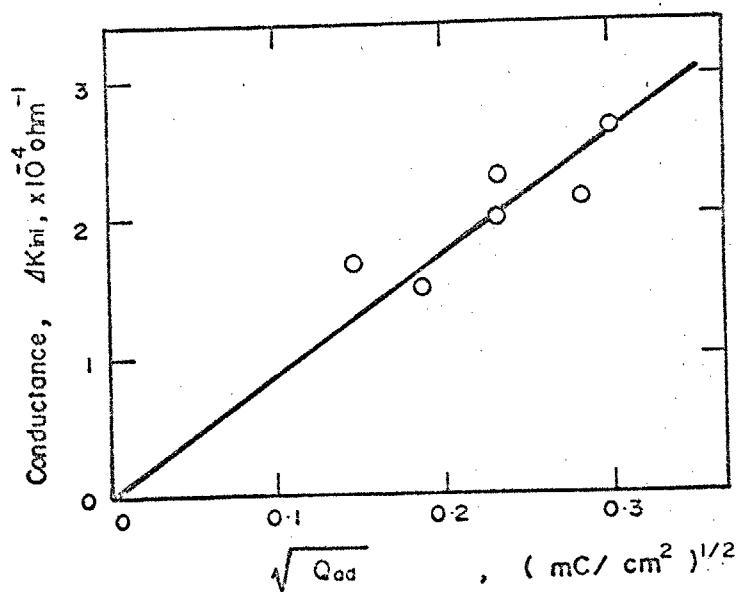


Fig.2-15. Relation between the initial conductance change and the amount of adsorbed oxygen.

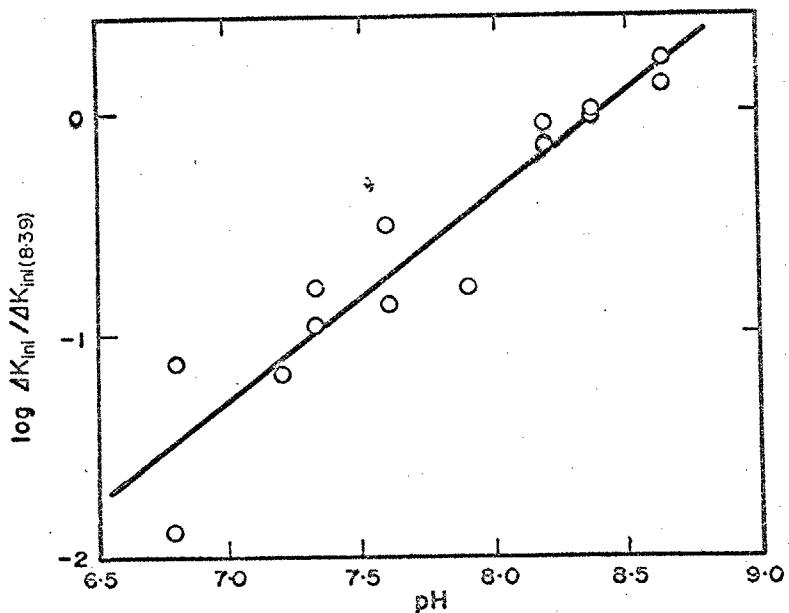


Fig.2-16. Effect of pH on the initial conductance change, K_{ini} .
(The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

2-4-6 カリード還元の温度依存性

Fig. 2-17は Fig. 2-4を E° のコニダクタンスを基準にして書きなおすしたもので、この図より温度に影響を受けるのは ΔK_{ini} のみで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 の還元はほとんど影響を受けないことがわかる。

前節で述べたように $\Delta K_{ini} \propto \sqrt{Q_{ad}}$ の関係があるので、26°Cのときの ΔK_{ini} を基準に吸着酸素濃度比 $[Q_{ad}]/[O_{ad}]$ (26°C) をアルレニウス・プロットしたのが Fig. 2-18である。このとき求められるみかけの活性エネルギーは 10.2 kcal/mole で、ことは酸化物への酸素吸着・脱離の活性エネルギーとみなされる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への気相における酸素の吸・脱着の活性エネルギー⁴³⁾は Winter によると 12 kcal/mole と測定されている。気相と液相で比較の対照として問題はあるが、酸素の吸着熱としては妥当な値であろう。

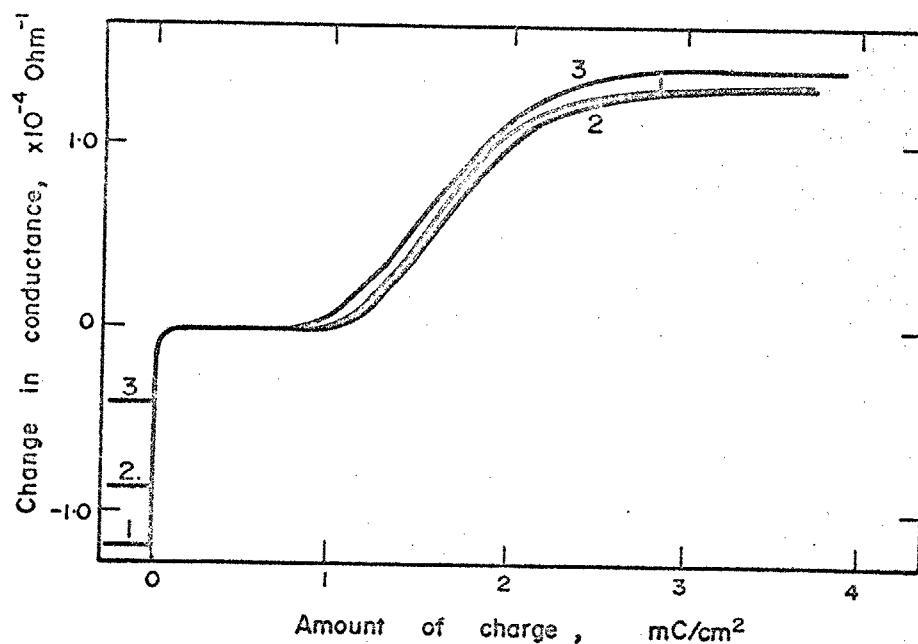


Fig.2-17. Effect of temperature on the conductance change. Passivated at 0.50V and 26°C, and reduced 1, 45°C; 2, 26°C; 3, 8°C.

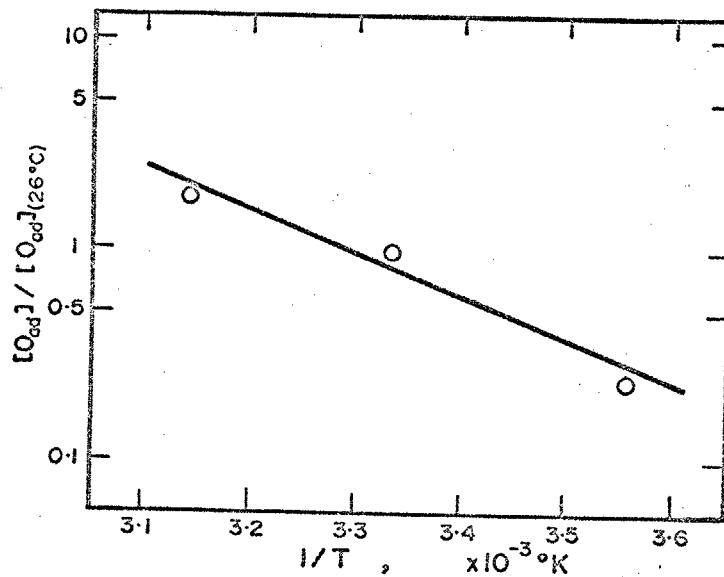
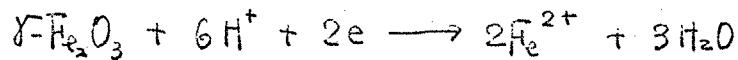


Fig.2-18. Arrhenius plot of the amount of adsorbed oxygen. (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

2-5 結言

以上、第2章で得られた結果および考察をまとめると、

(1) 不働態皮膜の外側層は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および過剰酸素から成り、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は pH、温度に影響されることなく



の反応によってほぼ 100% の電流効率で還元溶解する。

(2) 内側層の酸化物は 3価の Fe 酸化物ではなく、 Fe_3O_4 である。 Fe_3O_4 は、



の反応により、一部が Fe に残りは Fe^{2+} に還元され、その比率は pH によって変化し、 $x = 10.8 - 1.20 \text{pH}$ ($6.5 < \text{pH} < 9.0$) であらわされる。 Fe_3O_4 の比抵抗は気相で生成した結晶よりも小さく $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm} \cdot \text{cm}$ である。

(3) 不働態皮膜の表面には 吸着酸素が存在し、その存在により不働態皮膜の電導性が低下させられている。この吸着酸素量は pH、電位、温度により著しく変化する。吸着酸素の吸着熱は 10.2 Kcal/mole と計算された。

第 3 章

Fe 不働態皮膜の組成と構造

3-1 緒言

不働態皮膜の組成および構造は厚さが極めて薄いこともあり、直接的手段によつては現在まで測定されていない。また不働態皮膜の研究の多くがより厳しい腐食条件の酸性溶液中でなされてきたことも測定を困難にしてきた。そのため比較的に、皮膜溶解速度が小さく、不働態皮膜がより厚い中性溶液中での研究がおこなわれ、Nagayama らはカソード還元挙動から不働態皮膜の組成と構造を推定し、報告した。⁽¹²⁾

中性溶液中で生成する不働態皮膜の組成と構造の酸化電位による変化^{(14)~(17)}は前記の Nagayama らおよび Sato らの主としてカソード還元法による研究があるだけである。しかし、前章の結果より凡て不働態皮膜のカソード還元挙動は Nagayama ら或いは Sato らの解析において假定されたとは異なることがわかった。そのため、本章では前章で説明されたカソード還元挙動より主としてクロメトリーによる解析から、不働態皮膜の構造と組成を調べることを目的としている。

また不働態皮膜の酸化物と下地金属との関係は、その方位関係が、凡て⁽⁴⁰⁾単結晶の電子線回折によって調べられているだけである。本章の実験において凡て蒸着膜の焼鉈・非焼鉈により生成する酸化物の量が異なるという興味深い結果がでたので、それについても若干の検討を加える。

3-2 実験方法

試料は Fe を真空蒸着したものを 600°C 30分間 水素気流中で焼鉛して復用した。一部の試料は 250°C , 300°C 30分間 水素気流中で焼鉛したもの および 焼鉛しないものも使用した。

電解液は pH 8.39 のホウ酸 - ホウ酸ナトリウム混合液である。

試料は蒸留水噴射によつて洗淨後、気相で生成した酸化物を除去するため $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で30分間カソード還元し、溶液を交換した後、一定の酸化電位で30分間定電位酸化した。その溶液を交換し、 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカソード還元し、 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元終了点で Fe^{2+} 分析と Fe^{2+} の電析を防止するために再び溶液を交換した。溶出した Fe^{2+} 量は O-フェナントロリニ法で吸光分析した。

3-3 実験結果

3-3-1 定電位酸化

Fe を定電位酸化するとその電流密度は時間の経過とともに指數関数的に減少する。Fig. 3-1 は 0V から 0.95V の各電位で 30 分間定電位酸化したときの電流密度の経時変化を両対数表示したものである。酸化初期の部分は装置および分極回路の影響で若干の相違があるが、約 10 秒以降は勾配が -1 の曲線で電流密度が減少する。分極曲線から予想される様に 0V から 0.7V までは 30 分後の電流密度はほとんど酸化電位に関係ない。0.95V の曲線は他とやや異り電流が大きいが、これは酸素発生が含まれている可能性がある。そのため、以後の実験は 0.9V 以下で酸化した。この両対数のプロットの勾配が -1 になること^{2,12)}電子伝導性酸化物成長の目安とされており、本実験でも不動態皮膜生成のチェックとして各実験についてこのプロットを実行した。^(主)

電流密度一時間曲線を図上積分することにより、定電位酸化の通過電気量 Q_a を求めることができる。定電位酸化後の溶液中には Fe^{2+} イオンが検出されず、他に酸化反応は存在しないので、この酸化電気量は全て皮膜の形成に費されたとみることができる。Fig. 3-2 は Q_a を酸化電位に対してプロットしたもので電位とともに電気量が増加し、皮膜が電位とともに厚くなっているのがわかる。また焼鉛なし、250°C, 300°C

^(主) 例えは電解液に参照電極側から Cl^- 等が混入している場合や、装置の回路系の異常により定電位回路が発振している場合にはこのプロットの勾配が異なるため、それらの事故をチェックすることができます。

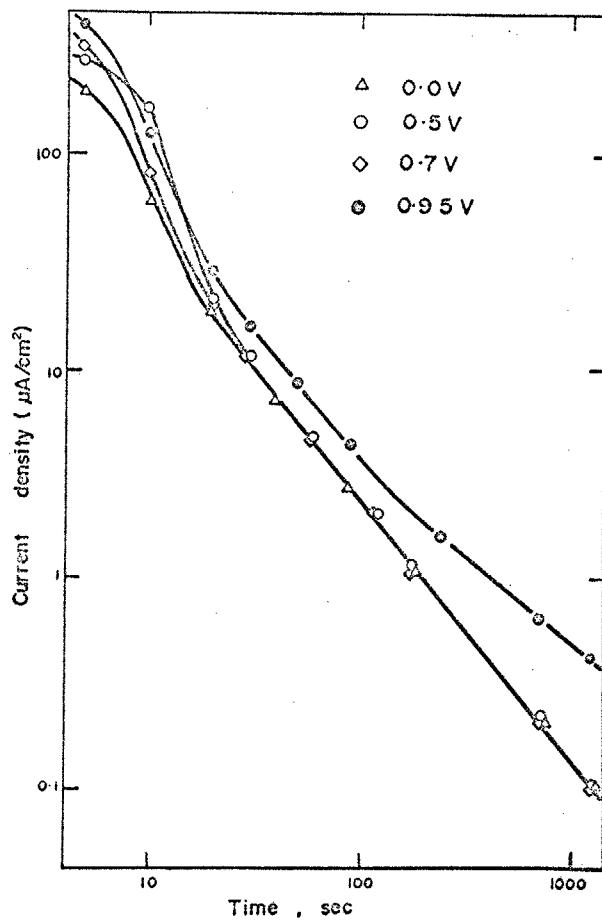


Fig.3-1. Change in current density with time at potentiostatic passivation.

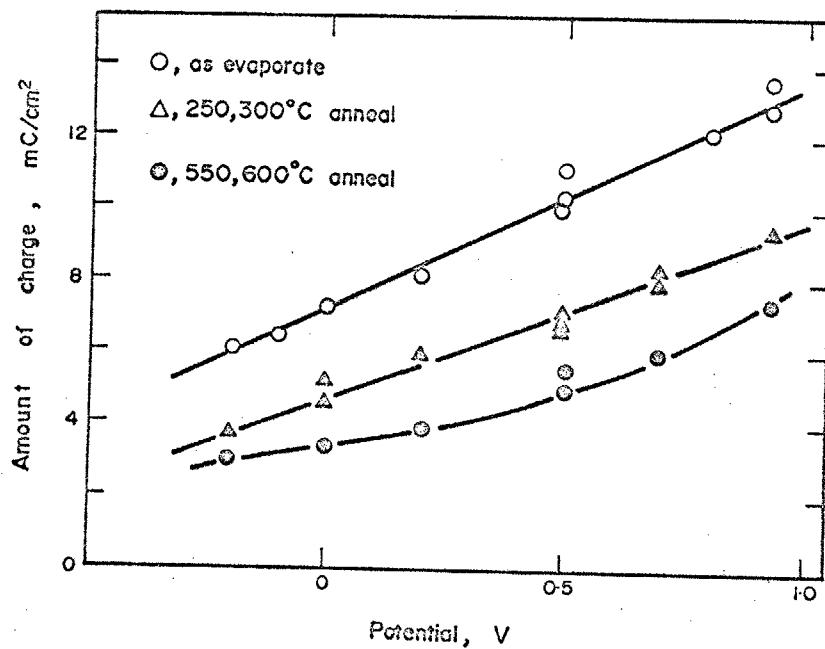


Fig.3-2. Effect of passivation potential on the amount of charge passed during potentiostatic passivation, Q_a .

焼鉄の試料の酸化電気量もFig. 3-2に示してある。酸化電気量が焼鉄によって減少しているのがわかる。

3-3-2 定電流カソード還元

Fig. 3-3 に $0.5V$ と $0V$ で 30 分間 定電位酸化して後、 $20 \mu A/cm^2$ で定電流還元したときの電位およびエニタクタニスの変化を示す。両曲線の形状は酸化電位によって影響さるが、各停滯電位も同じである。酸化電位の上昇によって Q_c^1 , Q_c^2 および ΔK_{ini} , ΔK_m がそれをおよび増加しているのがわかる。

Fig. 3-4 は焼鉄しない試料を $0.5V$ で 30 分間 定電位酸化後、 $20 \mu A/cm^2$ で定電流還元したときの電位およびエニタクタニス変化で Fig. 3-3 とその大部分が同様の変化をしている。ただし Q_c^1 が若干増加し、 E_c^2 と水素発生の電位停滯が分離されない。また ΔK_m がやや増加し、一定値に近づくまでの勾配がゆるく、その電気量も増加している。 E_c^2 における電位停滯の消失は焼鉄と関連していると思われ、圧延板をそのまま電解研磨して試料ではほとんど E_c^2 と水素発生電位は分離できないが、圧延板を $800^\circ C$ 4 時間 焼鉄した試料では両停滯電位は明瞭に分離される。

Fig. 3-5 は焼鉄しない試料のエニタクタニス変化 ΔK_m を酸化電位に対してプロットしたもので ΔK_m も酸化電位の上昇とともに増加するがわかる。 $250^\circ C$, $600^\circ C$ 焼鉄の試料についてもほぼ同様の関係が得られた。

3-4 考察

3-4-1 クロメトリーによる皮膜量の計算

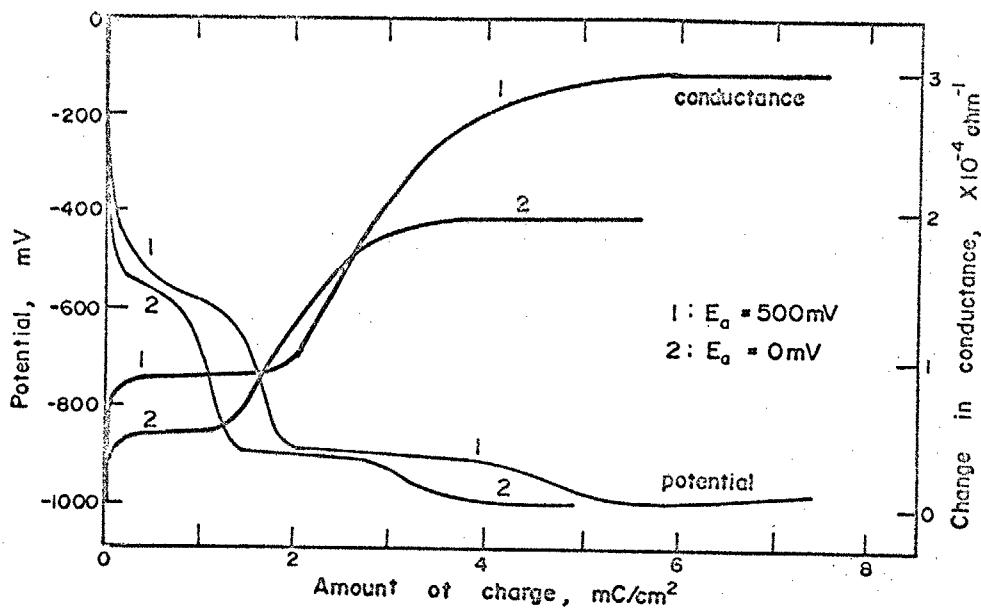


Fig. 3-3. Change in potential and conductance during cathodic reduction at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Passivated at 0.50 or 0.0V for 30min.

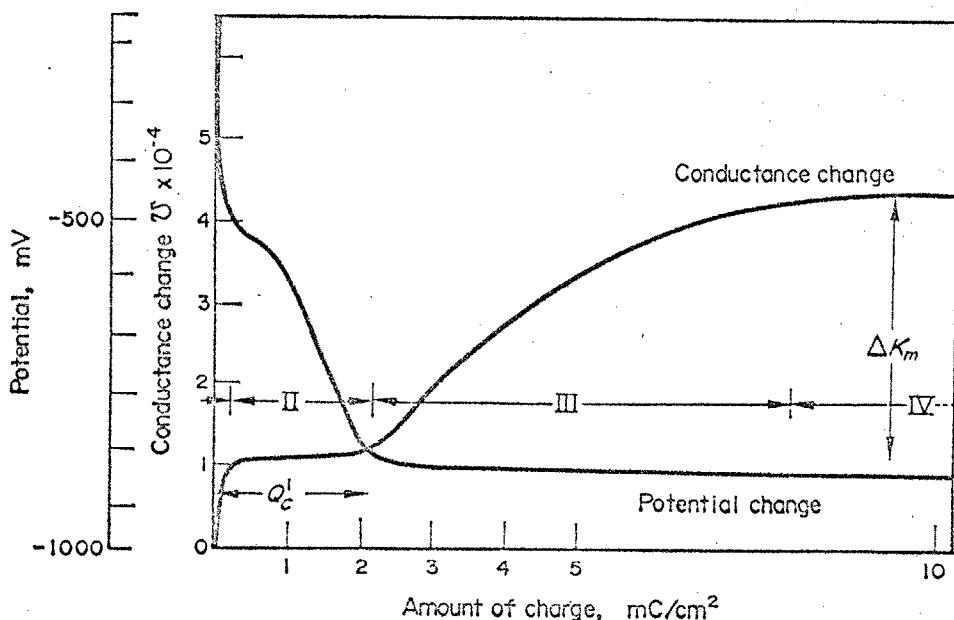


Fig. 3-4. Change in potential and conductance during cathodic reduction at $20 \text{ A}/\text{cm}^2$. Passivated at 0.50V for 30min, specimen did not anneal.

前章 2-4-3 に述べた クロメトリーを適用し、各酸化電位における不傷態皮膜の内側層と外側層を形成するに要する電気量を計算することができる。

Fig. 3-6 は 600°C 煉鉄とした試料の各酸化電位で生成した不傷態皮膜の内側層と外側層の電気量を示したもので、両層ともに電位が上昇するとその量が増加する。⁽¹⁷⁾ Sato らも エリフロメトリーによりニ重層構造とその酸化物量の電位依存性を得て、内側層を非水和の 3 倍 Fe₃O₄ 酸化物の『硬い皮膜』、外側層を水和して水を多量に含む『軟かい皮膜』と表現し、内側層の電位依存性が大きいことから皮膜内の電場の大部分を負うと報告している。

Fig. 3-7 および 3-8 は それぞれ皮膜の内側層および外側層の電気量の酸化電位による変化を 煉鉄による差異も含めて示したものである。 煉鉄により 酸化物量は減りあれば、その効果は外側層よりも内側層が大きい。この 煉鉄の影響については 後節において考察する。

3-4-2 レニストメトリーによる解析

クロメトリーによる解析から Q^{sat} , Q^m を求めることができた。そこで第 1 編 (2-5) 式を次の様に変形して、Fe₃O₄ の比抵抗を計算することができる。

$$\Delta K = \frac{w}{ZFL} \left(\frac{xM_{Fe}}{\sigma_{Fe} s_{Fe}} - \frac{M_{ox}}{\sigma_{ox} s_{ox}} \right) \cdot Q \quad (第 1 編) \quad 2-5$$

$$\sigma_m = \frac{M_m}{s_m} \left(\frac{1}{\frac{y M_{Fe}}{\sigma_{Fe} s_{Fe}} - \frac{ZFL}{w} \cdot \frac{\Delta K_m}{Q^m}} \right) \quad (3-1)$$

(但し、添字 m は Fe₃O₄ をあらわし、y は第 2 章 (2-7) 試の係数である。)
他は第 2 編 2-1 参照

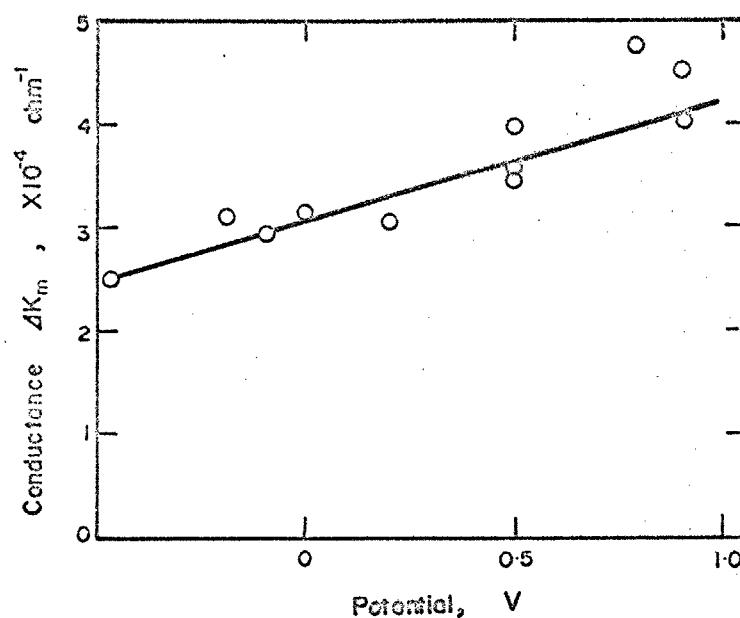


Fig.3-5. Effect of passivation potential on conductance change, ΔK_m .

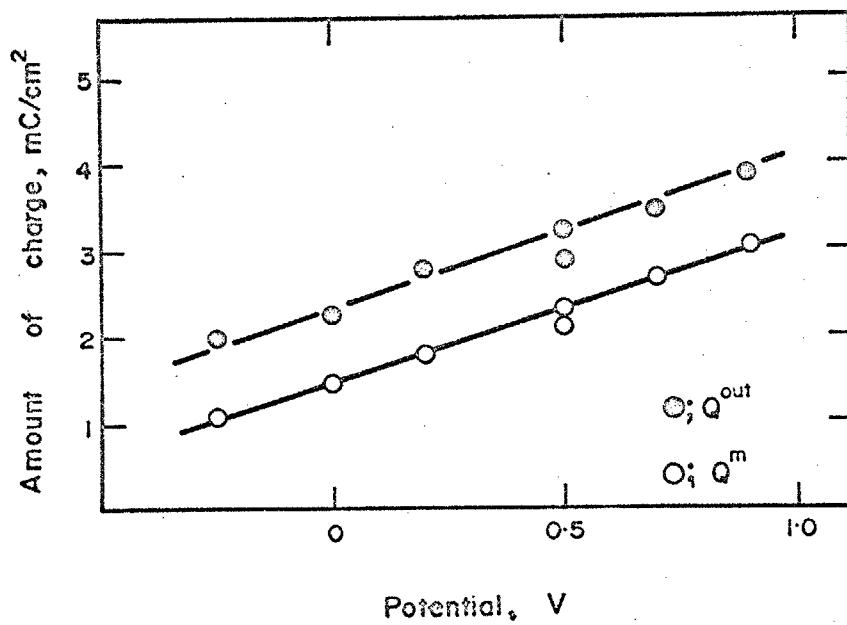


Fig.3-6. Amount of inner (O) and outer (◎) oxide layer. (specimens annealed at 600°C for 30min.)

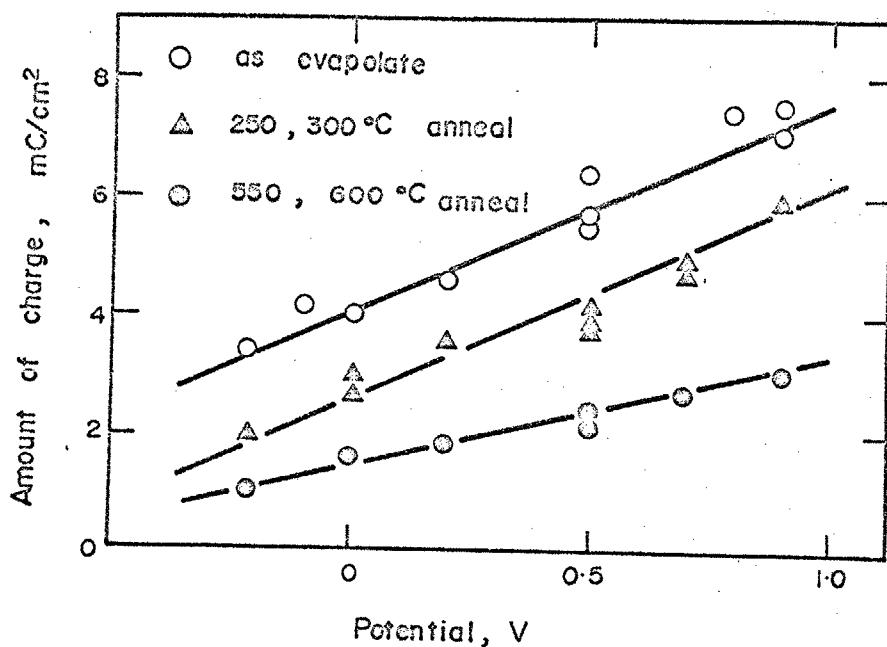


Fig.3-7. Effect of passivation potential on the amount of inner oxide layer.

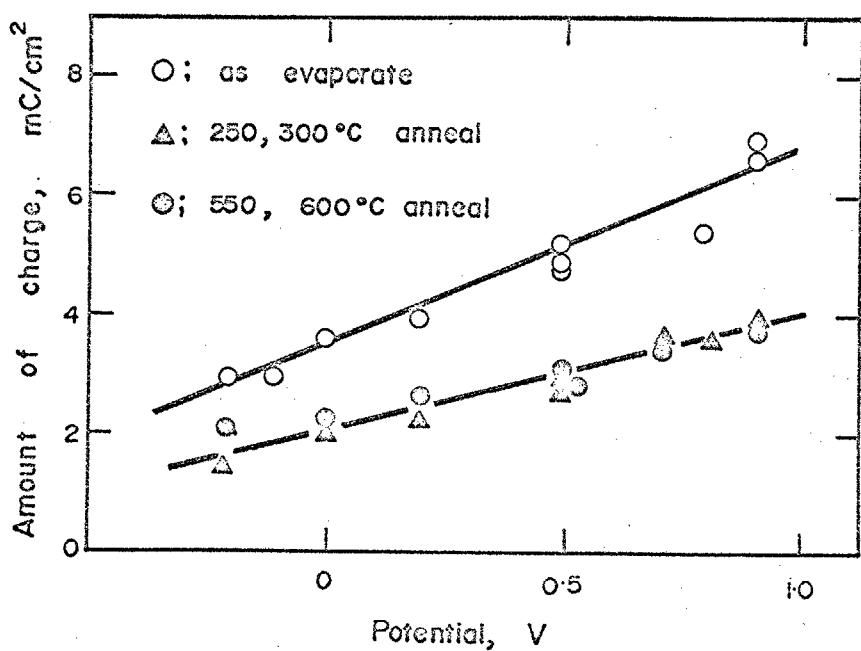
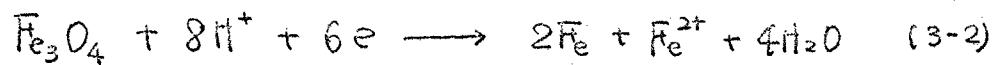


Fig.3-8. Effect of passivation potential on the amount of outer oxide layer.

前章において Fe_3O_4 は pH 8.39 の溶液中では Fe_3O_4 に含まれる Fe の $\frac{2}{3}$ が金属へ還元されることが計算される。以下の計算では $\frac{2}{3}$ の Fe へ、 $\frac{1}{3}$ が Fe^{2+} へ還元される次の反応によるものとした。



(3-1) 式に $M_m = 231.5$, $M_{\text{Fe}} = 55.85$, $\rho_m = 5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Fe}} = 7.87 \text{ g/cm}^3$, $\sigma_{\text{Fe}} = 9.78 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$, $y = 2$, $Z = 8$ ^(注2) を代入すると次式を得る。

$$\sigma_m = 46.3 \times \left(\frac{1}{1.45 \times 10^{-6} - 11.56 \times 10^6 \times \frac{4 \text{K}_m}{Q_m}} \right) \quad (3-3)$$

それぞれの測定値について σ_m を計算して示したのが、Fig. 3-9 である。

かなりのばらつきがあるが、600°C および 250°C, 300°C 燃鉛の試料については前章で仮定された $\sigma_m = 2 \times 10^{-4} \text{ ohm.cm}$ とみなすことができる。
一方、燃鉛しない試料については $\sigma_m = 6.5 \times 10^{-5} \text{ ohm.cm}$ と求められる。酸化物の比抵抗が下地金属の燃鉛によって、2倍から3倍も変化することは、極めて考えにくいことである。この点については次節において考察する。
しかしながら、下地金属の影響を除けば、酸化物の生成条件である酸化電位によらず、比抵抗は一定である。

Fe_3O_4 は第1編第5章で簡単に触れた様に n-type 半導体であると報告されている。^{46, 45)} 一方、高温における実験 (1180~1460°C) では $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ とあらわされる金属不足型では、酸素分圧に依存し、 $y = 10^{-1} \sim 10^{-3}$ という報告がある。⁴⁴⁾ しかし、いずれの場合にもその電気伝導の大部分はスピネ

注2) Q^m が酸化生成電気量であるため、生成している Fe_3O_4 のモル数の計算には $Z = 8$ を使用しなければならない。

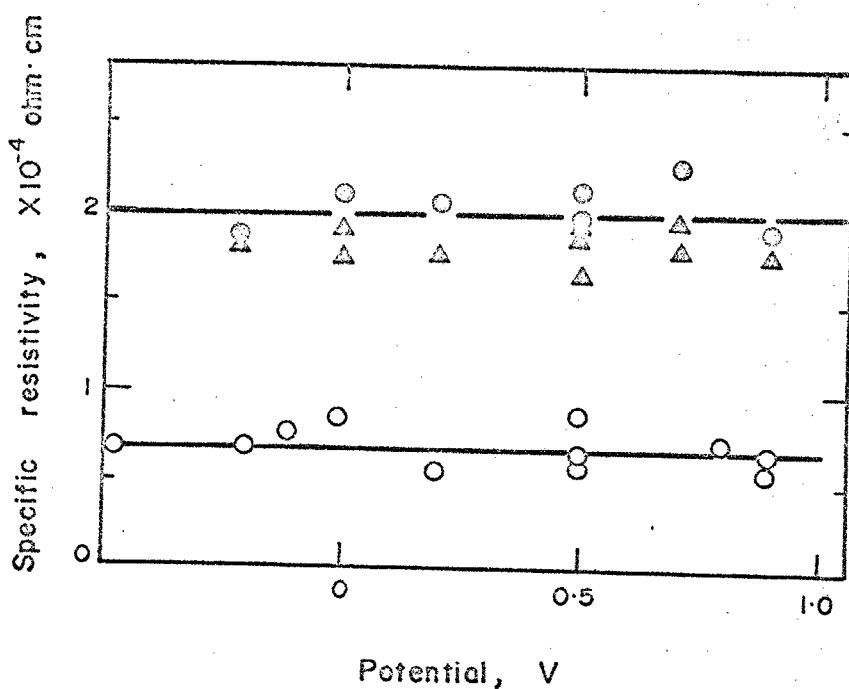


Fig.3-9. Specific resistivity of Fe_3O_4 estimated from the relation (3-3).

ル格子内の Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子交換 または電子のhopping であろうとされて
44, 45)
 いる。もし、 Fe の不働態皮膜が Fe_3O_4 の単一層ならば 酸化電位の差異に
 よって Fe_3O_4 の組成が種々の非化学量論組成になり、 Fe_3O_4 の組成は、酸
 化電位に密接に関連するであろう。しかし、 Fe_3O_4 は溶液との間に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 層をはさんで接しており、酸化条件の大部分は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層の過剰酸素
 または吸着酸素として吸収されるために、 Fe_3O_4 の比抵抗の変化については
 あらわれないのである。

25)

織論でも触れた様に、Wagner は最近、Flade 電位に対する熱力学的説明を発表した。それは Fe_3O_4 の組成を $\text{Fe}_{3-\Delta}\text{O}_4$ として ($\Delta=0$ で
 Fe_3O_4 , $\Delta=\frac{1}{3}$ で $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ 即ち $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である) $\Delta \approx \frac{1}{6}$ の前後で
 平衡電位が著しく変化するので、 $\Delta=\frac{1}{6}$ の組成で不働態化が見了する
 という。そして Flade 電位以上では Fe_3O_4 と $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の
 2相が存在し、それからの組成は Fe^{2+} イオンの濃度勾配を持つという。
 この説明は 1100°C 以上の高温における Fe_3O_4 の挙動から推論されたもの
 であるが、本論文の実験結果とも一致する点がある。即ち、第1編
 5-1 で述べた様に Fe を活性態から定電流酸化すると、活性溶解と
 同時に Fe_3O_4 皮膜が形成されている。しかし、 Fe_3O_4 のみでは不働態
 化することなく、外側層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または吸着酸素がなければ、不働
 性化はあこらない。この現象は $\Delta=\frac{1}{6}$ を超えて酸化物の表面が
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にてカソード還元にあらわれていると考えることができる。
 しかしながら前章の結果、および後節において触る様に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は
 いわゆる過剰酸素として 3 個以上の高次の酸化数でその一部が存在する
 こと、カソード還元曲線において停滞電位が明瞭に分離することなど

から、Wagnerのいう、 Fe_3O_4 から $Fe_{2.67}O_4$ への遷移領域は極めて狭い範囲でかなり急激にその組成が変化しているであろうと考えられる。

3-4-3 蒸着膜の焼鉄の影響

真空蒸着においては基板表面でほとんど瞬間的に結晶が組み立てられるので、結晶格子が不完全で多量の格子不整を含む。⁴⁶⁾ この格子不整の量は、蒸着速度、基板温度、および蒸着金属の再結晶温度等によって、^{46, 47)} 著しく変化する。これらの格子不整は、熱処理によって消滅・減少する。

Table 3-1 は蒸着膜の抵抗変化の割合を蒸着直後、20時間後、250, 300°C, 30分焼鉄後、300°C 50分焼鉄後、および 600°C 50分焼鉄後について^{注2)} 焼鉄前の抵抗値との比として示したものである。焼鉄によって、蒸着膜の抵抗は大きく減少し、蒸着膜内部の格子不整が著しく減少することがわかる。

蒸着膜の電気抵抗に対する格子不整の寄与は、その種類によって異り、空孔、格子間原子、結晶粒界では大きく転位などでは小さい。一方、これらの欠陥の消滅は、空孔・格子間原子では再結晶温度以下でも、拡散によって消滅するが、結晶粒界や転位は再結晶の進行によって急速に消滅していく。この様な欠陥の種類によるその消滅の相違から、

Table 3-1 および Fig. 3-7, 3-8 の結果は以下の様に説明される。250, 300°C 焼鉄によって、蒸着膜内部の空孔・格子間原子などが、消滅し、抵抗は著しく減少する。一方、蒸着膜表面に出ている転位や、

注2) 550°C 30分、600°C 30分、600°C 50分の差異はほとんどあらわれなかつたので、標準熱処理は 550°C または 600°C 30分の焼鉄とした。

結晶粒界は、ある程度しか減少しない。600°C 焼鉄では空孔・格子間などとともに、再結晶によって転位や結晶粒界も減少する。この後者の効果は、抵抗にはあまり著しい影響は与えないが、表面の欠陥が減少することになる。皮膜量は焼鉄によって著しく減少する。(Fig.3-7, 3-8) これは基層の欠陥が皮膜量と共に内側層の量と密接な関連を持つことを示している。金属とその上に生成する酸化物との間には epitaxy が成立する場合とそうでない場合がある。压電結晶による実験では、酸化物の多くは下地金属と一定の方位関係をもつといふ。酸化物と下地 Fe との間に密接な epitaxy が成立していれば、表面の結晶粒界や転位が酸化物中に保存される可能性が大きい。一方、酸化物中の結晶粒界や転位はカチオニの拡散・溶出の easy path になるとといわれているので、下地の欠陥によって酸化物の生成量が増加するのである。

前節の Fe_3O_4 の比抵抗の算出において Fe 下地の比抵抗 ρ_{Fe} を、bulk 量に等しいと仮定して計算した。しかし、Table 3-1 にみられる様に焼鉄によって抵抗は約半分にまで低下する。それ故、正確な厚さと抵抗値より、比抵抗を算出し、それを用いなければならぬ。ここで 600°C 30 分焼鉄において蒸着膜の Fe の比抵抗が bulk 比抵抗になるとすれば、第 1 近似とし焼鉄ではない蒸着膜の比抵抗は、bulk 値の約 1.8~1.9 倍になる。 $(3-3)$ 式の計算にこれを代入して Fe_3O_4 の比抵抗 ρ_m を計算すると $1.8 \sim 2.1 \times 10^{-4}$ になり、焼鉄した試料の実験値とおむね一致する。

第一編の各金属の比抵抗についても再検討する必要がある。第一編で使用された金属のうち、Fe, Ni, Cu. については焼鉄した。

Table 3-1. Effect of heat treatment on resistance of evaporated films.

Ratio of resistance	As evaporate	After 20h in air	250, 300°C 30min anneal	300°C 50min anneal	600°C 50min anneal
R/R_0	1.0	1.0, 1.0, 0.99	0.71, 0.66	0.61, 0.60 0.58	0.57, 0.53 0.52
Mean	1.0	1.0	0.68	0.60	0.54

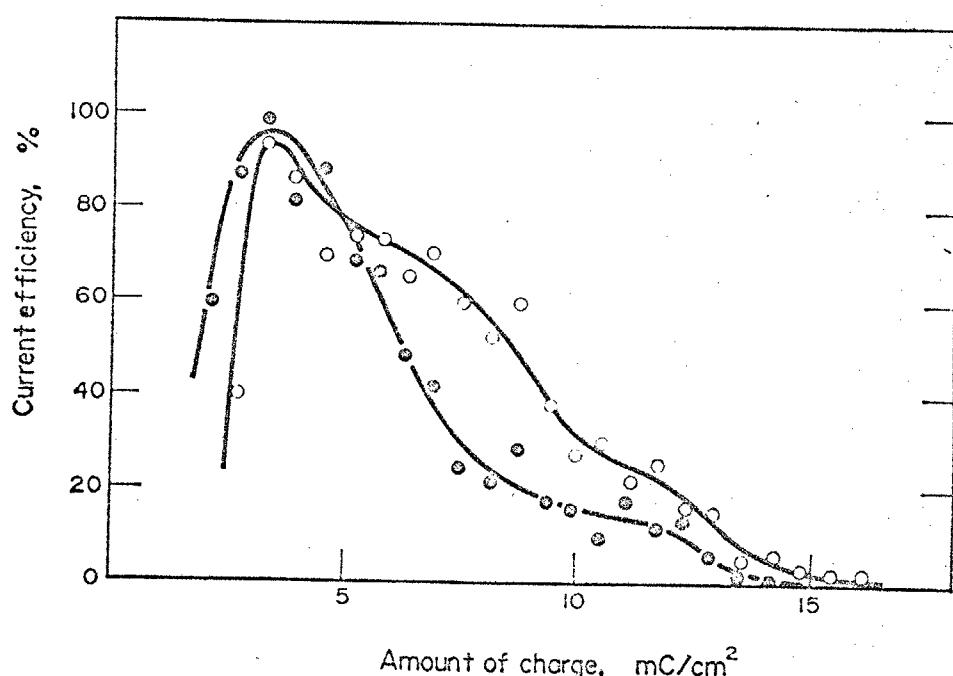


Fig. 3-10. Change of the current efficiency during the cathodic reduction of Fe_3O_4 .

また、 Zn , Sn , Pb については再結晶温度があまり高くないため、あまり問題ないとと思われる。 Ti , Cr , Al については、極めて酸化されやすく、かつ酸化物がカリード還元によってほとんど除去できないため、焼鉄には工夫が必要である。

3-4-4 Fe_3O_4 の還元電流効率

Fe_3O_4 の還元される電位では水素発生、溶出している Fe^{2+} の Fe への還元析出がおこり得る電位である。600°C 焼鉄をおこなった試料では、停滞電位 E° と水素発生電位とはかなり明瞭に分離されるので、 Fe_3O_4 の還元に要した電気量 Q_c° として求めることができます。一方、本章で採用したクロメトリーによる解析から Q^m が求められているので、還元のトータルな電流効率は、

$$\frac{\frac{2}{3}Q_c^{\circ}}{Q^m} \times 100\%$$
 にて計算です。本実験では600°C 焼鉄の蒸着膜試料および800°C 焼鉄の純鉄板ではともにその電流効率は75~95%である。

焼鉄しない試料については Q_c° を求めることはできない。そこで、コニタクタニス変化の勾配からこれを求めた。Fig. 3-10は還元開始後、 Fe_3O_4 の還元による勾配を30秒毎に計算し、プロットしたものである。 Fe_3O_4 の還元が始まると電流効率は非常に高くなるが、すぐに効率は低下する。ほぼ完全に還元を終までの平均の電流効率は30~40%である。

Fe_3O_4 の還元反応以外の反応は、ほとんどが、水素発生である。それ故、焼鉄により Fe_3O_4 が還元されやすくなると考えるよりも、欠陥の少ない Fe 表面の方が、より水素還電圧が増加しているとみなすことができる。これは、次章で述べるいわゆる結晶ではより一層明瞭で、 E° と水素発生電位の差はほぼ80~100mVあり、その電位変化も極めて明瞭である。

また Fe_3O_4 の還元電流効率は 90~100% になる。それ故、水素過電圧と金属電極の表面状態は極めて密接な関連があるものと思われる。この問題は極めて興味深く、また重要な問題であるが、その詳細については今後大継された課題である。

3-4-5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の過剰酸素量

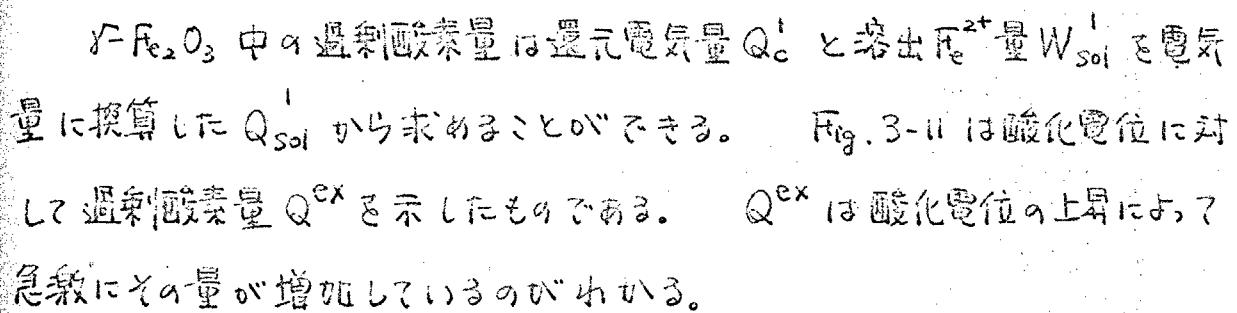
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の過剰酸素量は還元電気量 Q_c^i と溶出 Fe^{2+} 量 W_{sol}^i を電気量に換算した Q_{sol}^i から求めることができる。 Fig. 3-11 は酸化電位に対して過剰酸素量 Q^{ex} を示したものである。 Q^{ex} は酸化電位の上昇によつて急激にその量が増加しているのがわかる。

Fig. 3-12 は、 Q^{ex} と Q^{out} から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_{3+\delta}$ の形に計算して非化学量論数 Δ を酸化電位に対して示したもので、同時に Nagayama らの結果も同様の表示に換算して示した。⁽¹²⁾ 非化学量論数 Δ は Nagayama らでは 0.23~0.55、本実験では 0.3~0.7 である。これらの結果は非化学量論組成としてはやや大きすぎる感もあるが、厳密にはこれより各酸化電位における吸着酸素量を差し引く必要がある。この過剰酸素または非化学量論酸化物についてその役割等は十分に解明することができなかった。

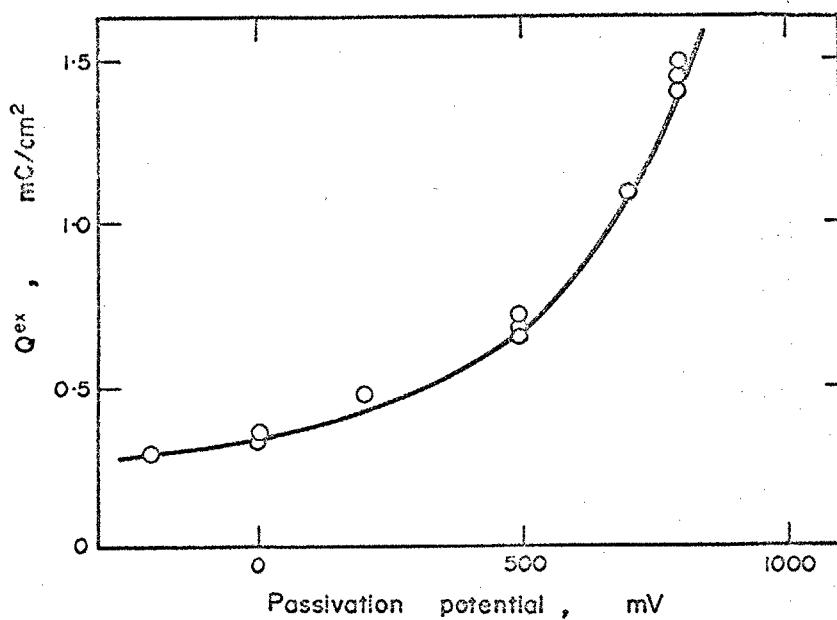
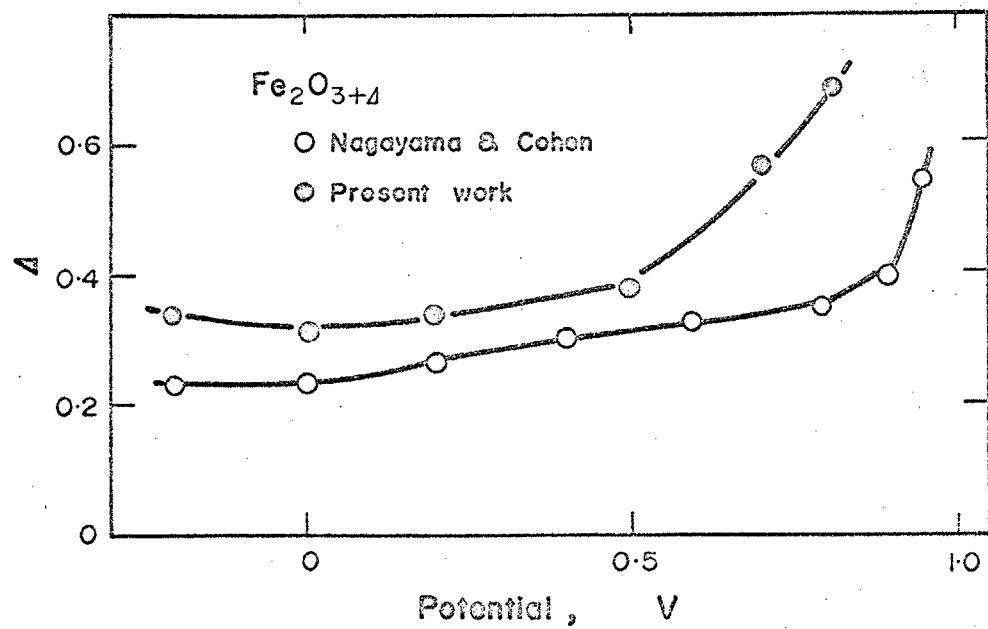


Fig. 3-11. Effect of passivation potential on the amount of excess oxygen, Q_{ex} .



3-5 結言

以上の結果 および 考察より Fe 不動態皮膜の組成と構造について次のことがわかった。

(1) 中性溶液中の Fe の不動態皮膜は 内側層が Fe_3O_4 、外側層が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素から成っており、その表面には 吸着酸素が存在する。

(2) クロメトリ-を適用することにより、不動態皮膜を構成する各層の電気量を求めることができた。内側層の Fe_3O_4 、外側層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素の量は、酸化電位が上昇するとともに増加することがわかった。

(3) 不動態皮膜の Fe_3O_4 の 比抵抗をレジストメトリーにより推定し、 2×10^4 $\Omega\text{cm} \cdot \text{cm}$ という値を得た。この比抵抗は酸化電位によらずほぼ一定である。

(4) 下地となる Fe を焼鉄することにより、不動態皮膜量、特に内側層の酸化物量は減少する。これは蒸着膜の抵抗が焼鉄により減少すること等から下地表面の欠陥との関連であると推定された。

(5) Fe_3O_4 のカリード還元の電流効率は、焼鉄した試料で 75~95%、焼鉄しない試料では 30~40% であることがわかった。

(6) 過剰酸素量は 酸化電位の上昇により、急激に増加し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素を 非化学量論組成 $\text{Fe}_2\text{O}_{3+\Delta}$ であらわしたとき $0.3 < \Delta < 0.7$ の範囲であることがわかった。

第 4 章

不動態皮膜の自然崩壊と 機械的破壊

4-1 緒言

電気化学的、或いは化学的に形成された不働態皮膜は、酸化電流を断つか、または酸化剤のない環境に移されると自然に皮膜の崩壊がおこり、遂には腐食が始まる。この自然崩壊の速度およびそのときにおける反応は Fe および不働態皮膜の耐食性を決める重要な因子の一つであり、実用上も重要な問題であるが、近年の多くの研究が皮膜の化学溶解速度の大きな酸性溶液中でなされていてあまり深く研究されていない。⁴⁹⁾

最近 Haruyama と Ogura らは中性溶液中の自然崩壊は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 への還元と Fe の Fe_3O_4 への酸化の混成であることを報告しているが、彼等の測定では Fe_3O_4 の増加量が判然としないため、¹²⁾ 結果を欠いている。また Nagayama らも中性溶液中の自然崩壊を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層の欠陥（本論文でいう過剰酸素）を埋める反応、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元、および Fe の酸化の同時反応として Fe^{2+} を溶液に加えることにより decay が加速されることを報告している。また decay における電位については、Haruyama と Ogura らは前述の反応の混成電位と考え、Pryor ⁵⁰⁾ は過剰酸素と皮膜内の正孔の反応による電位の減衰であると考えている。

一方、不働態皮膜の崩壊は、自然崩壊以外にも孔食(pitting-corrosion) すきま腐食(crevice corrosion) 応力腐食割れ(stress corrosion cracking) などの実用上、極めて重要な問題があり、それ不働態皮膜の局部的破壊の機構、皮膜の補修および局部的な腐食速度の加速等、複雑で興味深い問題を数多く含んでいる。

本章では中性溶液中における凡不動態皮膜の自然崩壊を X-コメトリーとレミストメトリーによって解析し、崩壊中における皮膜組成の変化とその反応を定量的に明らかにした。また凡ての結晶を電極として不動態皮膜の存在条件下でねじり加工を与え、皮膜の機械的破壊とその補修の簡単な実験と考察をおこなった。

4-2 奥駿方法

試料は前章と同じく蒸着膜電極で 600°C 30分水素気流中で、焼純したものを使用した。電解液は pH 8.39 に調整したホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合溶液である。奥駿は定電流還元により気相で生成した酸化物を除去した後、溶液を交換して -0.3 V で 15 分間 定電位酸化し、さらに $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.8 V まで 定電流酸化した。電位が 0.8 V に到達した点で電流を切離して開回路電位変化 (open circuit potential decay) および コニダクタニスの変化を追った。ある時間経た後、今度はカソード電流 ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) で定電流還元し、その結果をクロメトリーとレジストメトリーにより解析した。アーノード酸化の予傾きや複雑であるが、定電位酸化のみでは potential decay 開始初期の電位およびコニダクタニスが測定不能なため、誤差が大きくなり、一方定電流酸化のみでは酸化初期に Fe^{2+} の溶解がおこるため、酸化電気量に誤差を生じる。また次節に述べる decay 速度の問題もあり、本手法によった。

Fe ひげ結晶による奥駿は塩化鉄の水素還元により生長させた Fe ひげ結晶を使用し、成長炉から出した後別の炉において $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$ 3時間以上水素気流中で焼純をおこなった。試料の両端を白金の封じ込まれたガラス管に支持し、エボキシ系樹脂で不要な部分を覆い、電極とした。電解槽中で窒素雰囲気のまま、試料にねじり加工を施えられるように工夫した。測定される電流値が小さいために、自作の微小電流計により電流を測定した。

4-3 奥駿結果 および 考察

4-3-1 Decay による各測定量の変化

電気化学的に不働態化した試料の、開回路電位減衰 (open circuit potential decay, 以下簡単に potencial decay という) は、皮膜の生成条件および環境条件 (例えば溶液の pH、溶解酸素量) によって異なる。本実験においても +0.5V 30分間定電位酸化後の potential decay とコニダクタニス変化を Fig. 4-1 に、また前節で述べた定電位・定電流酸化後の potential decay を Fig. 4-2 に示す。両図より、potential decay の速度が著しく異っていることがわかる。これは Nagayama ⁽¹⁰⁾ らによると、定電位酸化時間の長短により decay 速度が変わることを報告している。5 mA/cm² の定電流酸化でその電位が 0.8V に達したときの不働態皮膜は、0.8V の定電位酸化で電流密度が 5 mA/cm² に達した時 (5~10 分後) の状態にはほぼ等しいと考えられる。その後、流れする電気量は皮膜全体量の 1~0.5% である。decay 速度があまりに遅い場合には、長時間の decay を必要とし、外部からの酸素の侵入、抵抗測定回路の変動等、誤差の大きくなる可能性があったこと、および前節に述べた理由により、本実験では decay の速い定電位・定電流法によって酸化した。

前述の方法により酸化した不働態皮膜の potential decay 曲線およびコニダクタニス変化を Fig. 4-1 と本質的に同様であった。電位は Fig. 4-2 に見る様に、経時時間の対数に比例して低下し、コニダクタニスもほぼ同様に増加する。

Fig. 4-3 は decay 前 および decay 後 20 mA/cm² で定電流還元

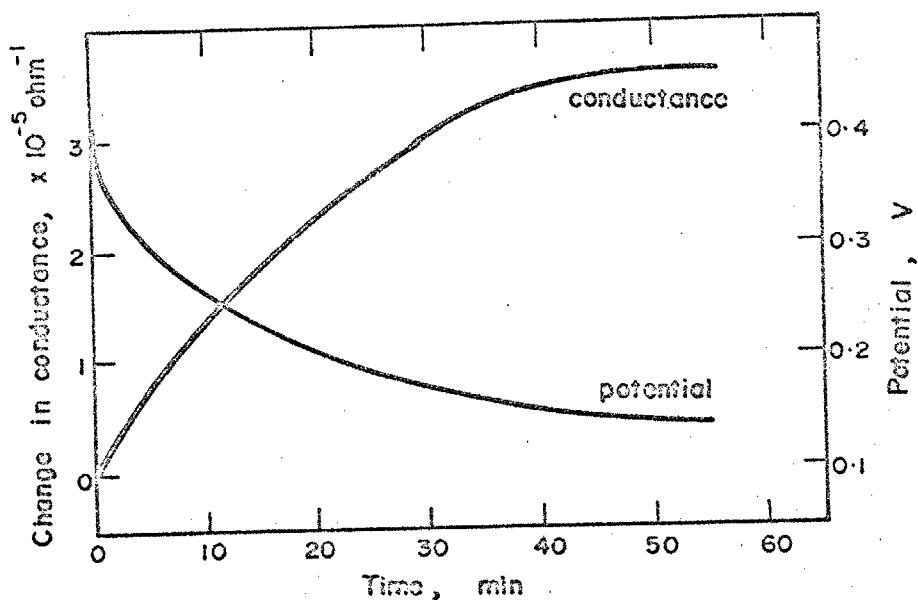


Fig.4-1. Change in potential and conductance during open-circuit decay. (potentiostatic passivation; 0.80V 30min)

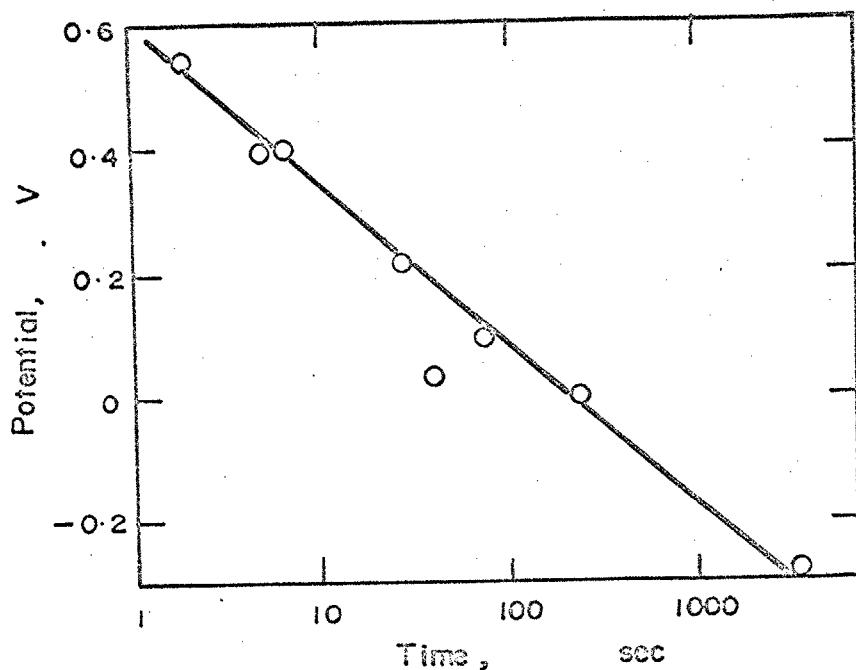


Fig.4-2. Change in potential during open-circuit decay.
(Passivated -0.30V for 15min and galvanostatically oxidized
to 0.80V at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.)

したときの電位およびエニダクタンス変化をやや模式的に示したものである。
decay によって次の量が変化することがわかる。

(1) ΔK_{ini} の減少。 ΔK_{ini} は decay 時間までは定電流還元直前の電位に著しく依存する。 Fig. 4-4 は ΔK_{ini} の対数と還元直前の電位の関係を示したもので 吸着酸素量がほぼ 0 になる $-0.5 \sim -0.6$ V では ΔK_{ini} はほとんど測定できない値になる。

(2) Q_c^1 の減少。 還元停滞電位 E_c^1 はほとんど変わらないので 外側層の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が全て消失しているわけではない。 Q_c^1 の減少にともなってエニダクタンスの一周期である期間も短くなる。 この Q_c^1 の decay による減少量を ΔQ_c^1 とする。

(3) Q_c^2 の増加。 還元停滞電位 E_c^2 は decay によってもほとんど変化しないが、還元電気量 Q_c^2 は増加する。 Q_c^2 の増加量は decay 中の反応で Fe_3O_4 が増加した量と対応する。しかし、 Q_c^2 は前章でも述べたように電流効率が 75~95% であり、その効率が変動する危険があるため以下の計算においては使用しなかった。

(4) ΔK_m の増加。 ΔK_m の増加も Fe_3O_4 が decay 中の反応により増加したことと示している。 decay による ΔK_m の増加量を $[\Delta K_m]_{decay}$ とあらわすこととする。(Fig. 4-3 中の $[\Delta K_m]_{decay}$ をあらわす矢印は E_c^1 における ΔK_{ini} の減少分まで含まれることをあらわしたもの)

以上の結果および前章までの不動態皮膜の構造・組成に関する知見より decay による皮膜の変化を Fig. 4-5 の様に模式的にあらわすことができる。 decay により 吸着酸素は カリード反応により減少してゆく。

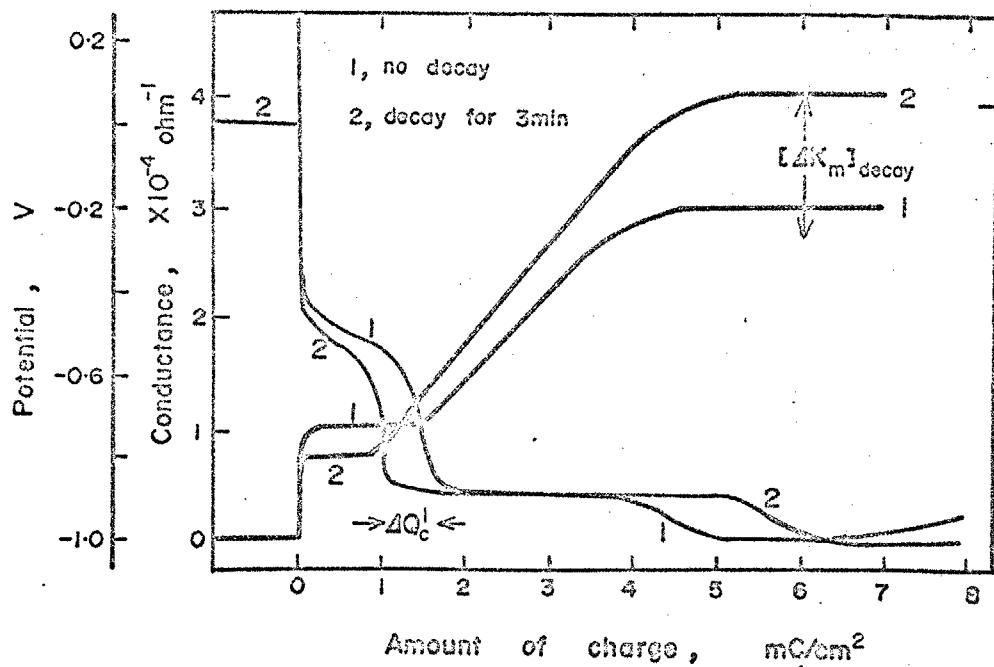


Fig.4-3. Change in potential and conductance during galvanostatic reduction after open-circuit decay.

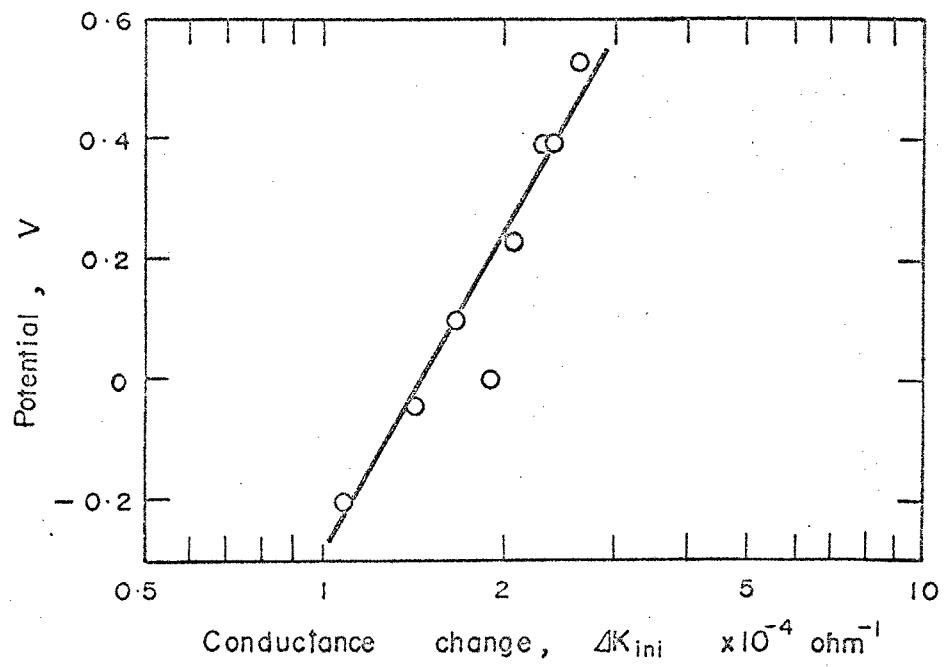


Fig.4-4. Relation between the potential just before reduction and the initial conductance change.

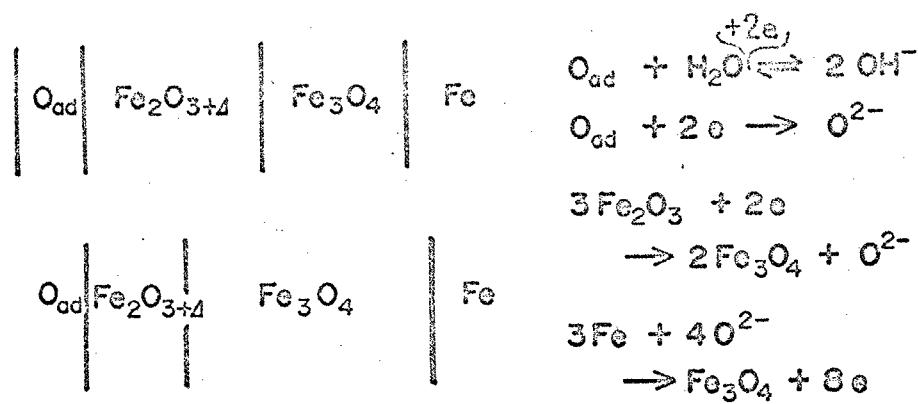


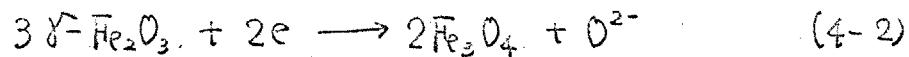
Fig. 4-5. Scheme for potential decay of passivated Fe.

また $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も Fe_3O_4 へと還元される。この二つのカリード反応と等しい量のアーノード反応により Fe が Fe_3O_4 へ酸化されてゆく。また酸化物表面の吸着酸素は溶液中の OH^- と平衡にあり、この平衡が皮膜表面の電位と密接に関連している。

4-3-2 Decay による皮膜量の変化

Decay における反応は過剰酸素の還元、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元、Fe の酸化の反応で次の様に書くことができる。

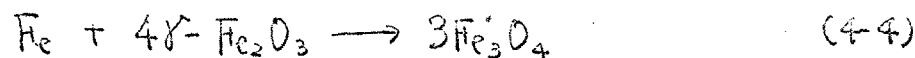
カリード反応



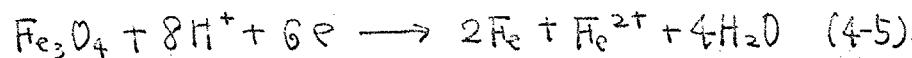
アーノード反応



過剰酸素の反応を別にすれば (4-2), (4-3) は次の全反応であらわされる。



次のような式はメトリ-による解析をおこなって皮膜量の変化を推定した。 Fe_3O_4 の還元反応は第2章より



注1) 長時間の potential decay をおこなった後の溶液でも、その溶液中には Fe^{2+} は検出されない。これは Ogura らも報告している。それ故に Fe_2O_3 または Fe_3O_4 の化学的、電気化学的溶解は無視することができ、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減少量は全て Fe_3O_4 へ還元されたとみなすことができる。

としたとき、ユニタクタニスと電気量の関係は、 $\bar{Q}_m = 2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ を用いて

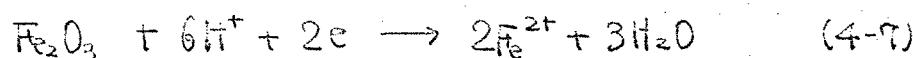
$$4K = 1.40 \times 10^{-4} \cdot \Delta Q$$

注2)

だから、ユニタクタニス変化より求めた decay による Fe_3O_4 の増加量 ΔQ_m^K は

$$\Delta Q_m^K = [\Delta K_m]_{\text{decay}} / 1.40 \times 10^{-4} \quad (\text{m}^2/\text{cm}^2) \quad (4-6)$$

カソード反応の (4-1) が $A \text{ m}^2/\text{cm}^2$ 、(4-2) が $B \text{ m}^2/\text{cm}^2$ 、それから
おこる。 (4-2) により x モルの Fe_2O_3 が消失するに要する電気量は
 $B = \frac{2F}{3}x$ 。一方定電流カソード還元反応



において x モル分だけ反応電気量が減少する (ΔQ_c^I)。
 $x = \Delta Q_c^I / 2F$ 。

(4-2) 式によって生成する Fe_3O_4 のモル数 y' は、 $y' = \frac{B}{8F}$ 。

アーノード反応の電気量は $(A+B) \text{ m}^2/\text{cm}^2$ 、生成する Fe_3O_4 のモル数 y''
は $y'' = (A+B)/8F$ 。

(4-1)、(4-2)、(4-3) 反応で生成した Fe_3O_4 の全量は $y = y' + y''$ 、
この全量が (4-5) で還元される。その電気量を C とすれば $C = 6Fy$ 。

$$\begin{aligned} C &= 6Fy = 6F(y' + y'') = 6F\left(\frac{B}{8F} + \frac{A+B}{8F}\right) = \frac{3}{4}(9B+A) \\ &= \frac{3}{4}A + \frac{9}{2}F \cdot \frac{\Delta Q_c^I}{2F} \end{aligned}$$

$$C = \frac{3}{4}A + \frac{9}{4}\Delta Q_c^I$$

注2) この計算値 ΔQ_m^K および後出の ΔQ_m^r とともに (4-5) に従って還元するときに必要な電気量であつていわゆる皮膜蓄積電気量 Q^m と等価ではない。この量に換算するには、 $\Delta Q^m = \frac{1}{3}\Delta Q_m^K = \frac{1}{3}\Delta Q_m^r$ の関係がある。

C はコニダクタニス変化から求められる。 $C = 4Q_m^k$ 。一方、還元電気量の変化より求められる量を $\Delta Q_m^r = \frac{9}{4} \Delta Q_c^1$ とすれば、decay における吸着酸素の消失量は $\Delta Q_{ad} = A = \frac{2}{3} (4Q_m^k - \Delta Q_m^r)$ 。

以上の計算結果を Table 4-1 にまとめて示した。それぞれの数値はいずれも妥当な値であり、吸着酸素量は電位が低下するに従ってその量が減少するのがわかる。

ただ、この計算に使用された数値は測定精度の限界であって（特に電位曲線より求めた Q_c^1 ）絶対値をそのまま信頼できるわけではない。しかしながらこれらの計算結果が矛盾なく整理されることとは、仮定された反応が正しかったものと考えてよい。

4-3-3 Decay における電位と酸化物の関係

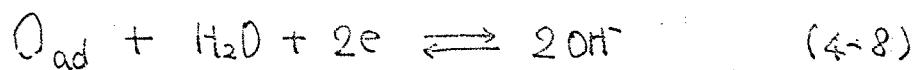
ここで decay において測定される電位および decay 速度を支配する反応について考察する。特に decay 速度は皮膜の化学溶解があくらなり中性溶液中においては不動態化した Fe の耐食性の 1 つの目安となる量で、それを支配する反応についてはまだ充分に解明されていない。

Table 4-1. Change in ΔK_m and Q_c^1 during open circuit potential decay and estimated values of ΔQ_m^k and ΔQ_{ad} .

Potential V	ΔK_m $\times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$	ΔQ_c^1 mC/cm^2	ΔQ_m^k mC/cm^2	ΔQ_m^Y mC/cm^2	ΔQ_{ad} mC/cm^2
0.54	80	0.02	0.06	0.05	0.01
0.40	320	0.09	0.23	0.21	0.03
0.225	590	0.18	0.42	0.41	0.02
0.10	860	0.25	0.62	0.56	0.07
-0.008	950	0.28	0.68	0.63	0.07
-0.04	1100	0.32	0.79	0.72	0.09

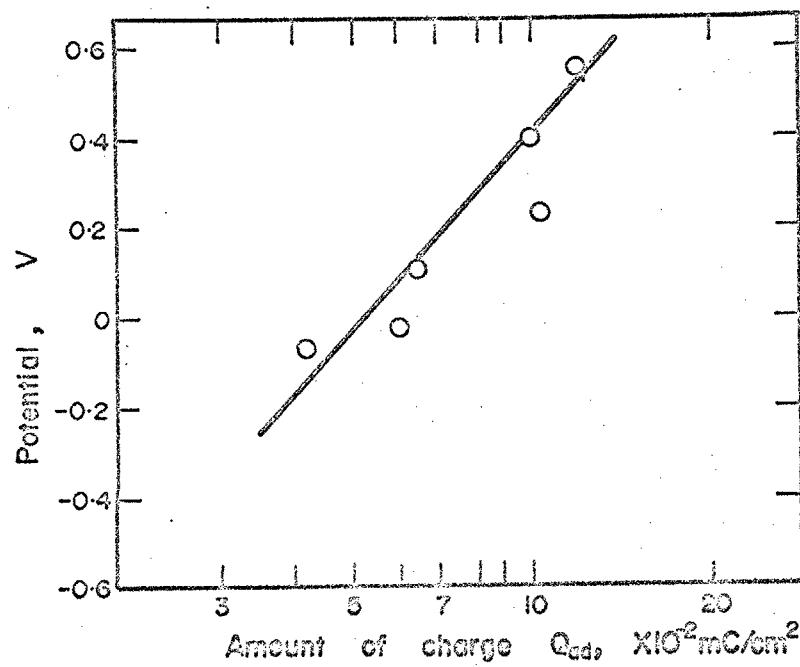
い。

先づ吸着酸素と電位の関係について検討する。Fig. 4-4 に示した様に還元開始直前の電位と還元初期のコニタクタニス增加 ΔK_{ini} とは $E \propto \log \Delta K_{ini}$ の関係がある。また第2章で明らかになつた様に、 $\Delta K_{ini} \propto \sqrt{Q_{ad}}$ の関係があるため、還元直前の電位と吸着酸素量には $E \propto \log Q_{ad}$ の関係があるものと考えることができる。一方、前節の実験において生成した全酸素吸着量を 0.13 mC/cm^2 と仮定し (0.5 V 定電位酸化後の吸着酸素量は $Q_{ad} = 0.1 \text{ mC/cm}^2$ であった。第2章参照) 求められた $4Q_{ad}$ を用いて各電位で還元直前に表面に残っている吸着酸素量をプロットしたのが Fig. 4-6 である。ややはらつきが大きいが、 $E \propto \log Q_{ad}$ の関係が成立しているのがわかる。これより電位と吸着酸素量の間に密接な関係があることがわかる。皮膜表面において



の反応があり、これが平衡にあるとすれば、

Fig. 4-6. Relation between the potential just before reduction and the amount of adsorbed oxygen.

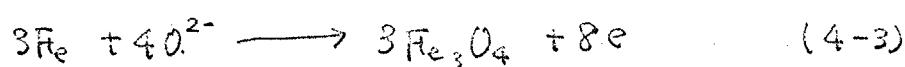
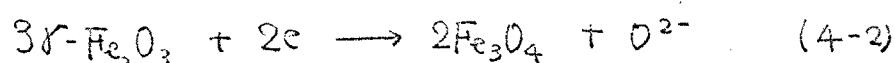
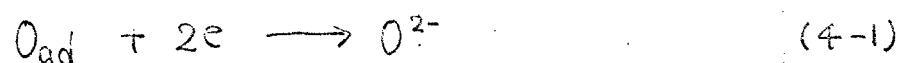


$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln [O_{ad}] - 0.059 \text{ pH} \quad (4-9)$$

の関係が成立する。pHが一定であるから前述の $E \propto \log Q_{ad}$ の関係を説明することができる。さらに第2章において得られた $\log K_{inj} \propto \text{pH}$ の関係も $\log Q_{ad} \propto \text{pH}$ と書くことによって説明できる。ただ、この場合還元開始前の電位がpHによらず一定でなければならない。以上により吸着酸素量と電位の間には極めてよい対応関係があり、(4-8)式の平衡に従って吸着酸素量または電位が規制されていることがわかった。

電位と吸着酸素量の関係は(4-8)式の平衡によって説明することができたが、それではこの電位または平衡を決める反応は何であろうか。

(4-8)式の反応は固相/溶液界面の反応で、pHの実験においても極めて速い反応である。そのため界面の電位を(4-8)反応が決定するのではなく、電位によって(4-8)式の吸着酸素量が決定していると考えるのが妥当であろう。そのため電位は次の反応の混成電位に相当するものと思われる。



またdecayの速度を決めるのは上記のそれを含む反応速度とアニオンまたはカチオニの移動過程である。

第5章の交流法による測定では、低い周波数域で極めて大きな抵抗があることが示唆された。本章の実験は開回路状態、第5章では不動態化電位に保持された状態と若干の相違はあるが、Fe/酸化鉄界面或いは酸化物/酸化物界面に極めて大きな反応抵抗があり、decayに

おいてその固相反応が律速となっているものと考えられる。

不働態皮膜の電位について Vetter は次のような説を提出している。
 金属/酸化物界面に $E_{M/Ox}$, 酸化物内の電圧降下 η_{Ox} , 酸化物/溶液界面に $E_{Ox/Sol}$ の電位差があり, $E_{M/Ox}$ は $M^{z+}_{(metal)} \rightleftharpoons M^{z+}_{(oxide)}$ の反応により, $E_{Ox/Sol}$ は $H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons O^{2-}_{(oxide)} + 2H^+_{(aq)}$ の反応によってそれとも測定される。後者の反応は酸化電位により酸化物表面の組成が変化するため, $E_{Ox/Sol}$ も酸化電位により変化する。そして不働態皮膜電極の電位は酸化物表面の組成と電流によってこの η 測定され, 皮膜の厚さ, 皮膜内部の組成等にはよらない。また皮膜内の電場はほぼ一定である。この説は Wagner 説につながる興味深いもので, この説に従って本章の結果について検討する。

Potential decayにおいては外部電流は流れないが, (4-1), (4-2), (4-3) 式による皮膜内電流があるため皮膜は分極され $\eta_{Ox} \neq 0$ である。Vetter のいう $O^{2-}_{(ox)} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O$ の反応において $O^{2-}_{(ox)}$ が O_{ad} と対応するとすれば各電位における ΔK_{ini} から O_{ad} の相対量が計算され, $E_{Ox/Sol}$ の相対値を求めることができる。このようにして求めた $E_{Ox/Sol}$ の変化量はせいぜい 200mV で, $E_{M/Ox} = \text{const.}$ と仮定したとき皮膜内の電場は一定となりず, 電極電位にやや依存する。これは Vetter 説と矛盾する。皮膜電流が膜厚に依存するを考えれば Vetter 説によても解釈不可能ではないが, 金属/酸化物界面および酸化物内部の反応が全て平衡で酸化電位と無関係とすることに無理があると思われる。

4-3-4 Fe 不働態皮膜における吸着酸素の役割

不働態化現象について酸化皮膜説と酸素吸着説があることは、緒論において触れた。³⁾ Urlich らによる酸素吸着説は不働態化する金属の多くが遷移金属で、それらは d 軌道に不対電子を持つため、酸素の不対電子との間にイオニ結合に加えて共有結合を生じる。そのため、酸素が $M-O_2$ として遷移金属に極めて強い化学吸着をして準安定な化学吸着皮膜を生じる。そのため金属の溶解速度が減少する。また吸着によって金属に吸着する水分子が排除される。この説によると酸化皮膜説では充分に説明できない Flade 電位についても実測値とほぼ一致する計算値が得られる。

本論文で述べた吸着酸素は Urlich らのいう金属への直接の吸着ではなく、酸化皮膜 ($\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$) 上への吸着である。

Fe の酸化物皮膜が不働態との役割を果すには、この吸着酸素が極めて重要であると思われる所以、以下にその性質、効果等をまとめて述べる。

先づ、その生成については $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ と密接に関連している。active 領域からの低い電位範囲での定電流酸化(第 I 編 5-1), -0.6 V での定電位酸化ではともに Fe_3O_4 のみの皮膜で不働態化は終っていない。このとき吸着酸素によるエニタクタニスの変化はみられない。それ故、 Fe_2O_3 には Fe_3O_4 への酸素吸着によって $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成し、不働態化が完了するとみなすことができる。

吸着酸素量は、不働態皮膜(或いは電極系を含めて)の電気的性質を著しく変えている。これは吸着酸素を還元することにより試料のエニタクタニスが大きく変化することより明らかである。

第1編第5章においてはこの現象を Fe_3O_4 の半導体特性から Ni , Cr と比較して述べた。しかしながらターメトリ-によって求められた Fe_3O_4 層全体が酸素の吸着によって絶縁体になり、酸素の脱離によつて $2 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ の良導体に変化したとしても、還元初期の ユニタ"クタニス 増加量 4 Kini の $\frac{1}{2}$ から $\frac{1}{3}$ にしかならない。それ故酸素吸着による Fe_3O_4 の抵抗の増加以外にもユニタ"クタニスを増加させるものがあることを示している。例えば金属蒸着膜を水溶液に浸すと蒸着膜のユニタ"クタニスが増加する。この現象はほとんどの金属についてみられ、溶液が蒸留水であつても同様であり、またユニタ"クタニスの増加量は金属の種類によらずほぼ一定である。この現象の原因は不明であるが、金属に水分子が配向することによる金属層内部の電導機構の変化、或いは配向によつて表面電導性が増加することなどが考えられる。不動態皮膜はその表面に酸素が吸着することにより、水分子が排除されている。そして吸着酸素が還元されると再び水分子が配向し、ユニタ"クタニスが回復するまと考えることができ。この説明は直感的でこれまでの解析と基本的に矛盾する可能性があり、今後さらに検討する必要がある。しかしながら吸着酸素が不動態現象と密接に関連し、その存否によつて不動態皮膜を含めた電極系全体の電気的性質が著しく変化することがわかつた。このような電気的性質の変化はレニストメトリーによつてはじめて見出されたものである。

4-3-5 ひげ結晶による不動態皮膜の機械的破壊

ひげ結晶の電気化学的挙動は春山らによつて Cu , Fe のひげ結晶について一連の研究がなされ報告されている。本節では Fe ひげ結晶を電極と

としてその表面に生成した不働態皮膜をねじり加工により機械的に破壊したときの挙動について簡単に述べ考察する。

たとえば結晶を定電位(+0.5V)で不働態化し、定電流カソード還元すると他のFe試料とはほぼ同様の挙動を示す。 たとえば結晶は電極面積の正確な決定が困難であるため、同一たとえば結晶試料については電気量の増減等を知ることはできるが、他の試料あるいは板状試料等との比較は困難である。 そのため、本実験の試料は全て試料の全電流、全電気量によってあらわした。(0.01mmの正方形断面で表面積は約0.1cm²)

Fig. 4-7 は 0.5V で 30 分間定電位酸化後、電位をホテニミオスターで拘束したまま 90%_{2cm} のねじり加工を 2 回す早くかえた時の電流の経時変化を示したものである。 このとき流れた電気量(定常電流を越えた電流値を面上積分した)はそれぞれ 0.88 μC, 0.83 μC である。

また最終的に加工が終ったとみられる電流の最後のピークからの電流値の経時変化を両対数プロットしたのが Fig. 4-8 でそれぞれ勾配は -1.1, -0.95 となり、ほぼ -1 の酸化皮膜成長の電流変化とみなすことができる。これは、ねじり加工によって皮膜が破壊し、新たに露出した金属面に皮膜が成長していることを示している。

金属新生面の出現によって電気二重層の充電があるが、この電気量は 10~5 μC/cm² と推定される。 一方、皮膜のない金属 Fe への皮膜形成電気量は 5~10 mC/cm² であるから二重層の充電は無視することができるのである。 また試料表面積を 0.1 cm² とした時、上記の皮膜形成電流が流れることから 45%_{2cm} のねじり加工により 0.1~0.5% の新生金属表面が露出し、新たな皮膜形成がそこでおこり、破壊された皮膜が補修さ

(注3)

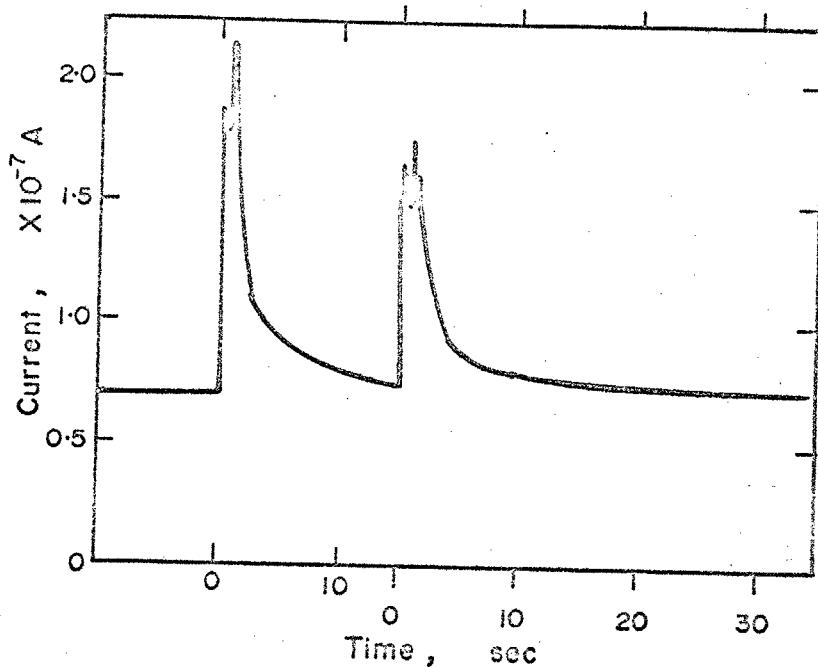


Fig.4-7. Current decay of the passivated Fe whisker with mechanichal deformation. (Passivated at 0.50V and deformed by twist $45^\circ/\text{cm}$)

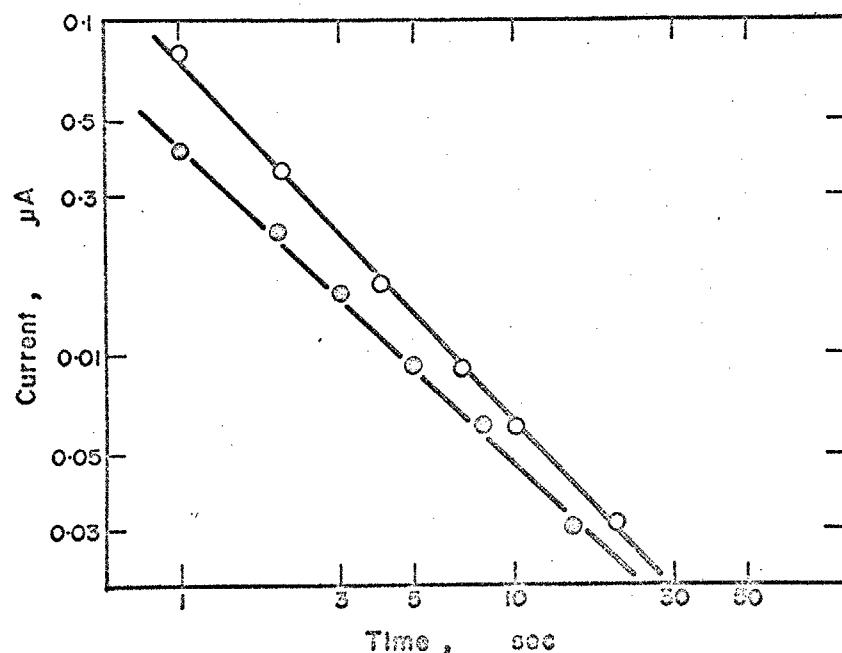


Fig.4-8. Current decay of the passivated Fe whisker after mechanichal deformation.

ることを示している。

次に 0.5V、30分間定電位酸化後、回路を開いて potential decay をさせながら $30 \sim 45^{\circ}/\text{cm}$ のねじり加工を加えたときの電位の経時変化を Fig. 4-9 に示す。電位は卑方向へ 50~80 mV 急激に変化した後、通常の potential decay 曲線に沿う方向へ decay する。

加工前の電位変化は開回路状態で外部電流がないために、皮膜内部の酸化還元反応によって電位が低下するが、加工により新生金属面で金属の溶解または皮膜の形成によるアーノード電流が増加する。そのため、環成電位系のアーノード部分分極曲線が増加するため、環成電位は卑へずれる。しかし、新生金属面が皮膜で覆われるに従いアーノード電流は減少するため、環成電位は貴方向へ移動し、元の状態へと戻る。^(主4) この反応におけるカソード反応は溶液系に反応種が存在しないため吸着酸素の還元と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元があることにある。しかし、前述の様に測定限界以下の

^(主3) ねじり加工が理想的におこなわれたとき計算される新生金属面の面積増加は 0.1~0.25% である。

^(主4) Haruyama と Asawa は可逆電極系の Cu/Cu^{2+} で Cu に塑性変形を与えた時の電位変化を同様にして解説している。⁵³⁾ しかし、彼らの実験は可逆系で Cu の析出溶解反応であるが、本実験は環成電位でアーノード、カソード反応が異っていることの本質的な差異である。

^(主5) 前出の Haruyama と Asawa による Cu/Cu^{2+} では塑性変形により溶解速度が増加することを報告している。本実験でもアーノード反応の Fe の活性溶解速度の増加により、電位が卑方向へ移行するか期待された。

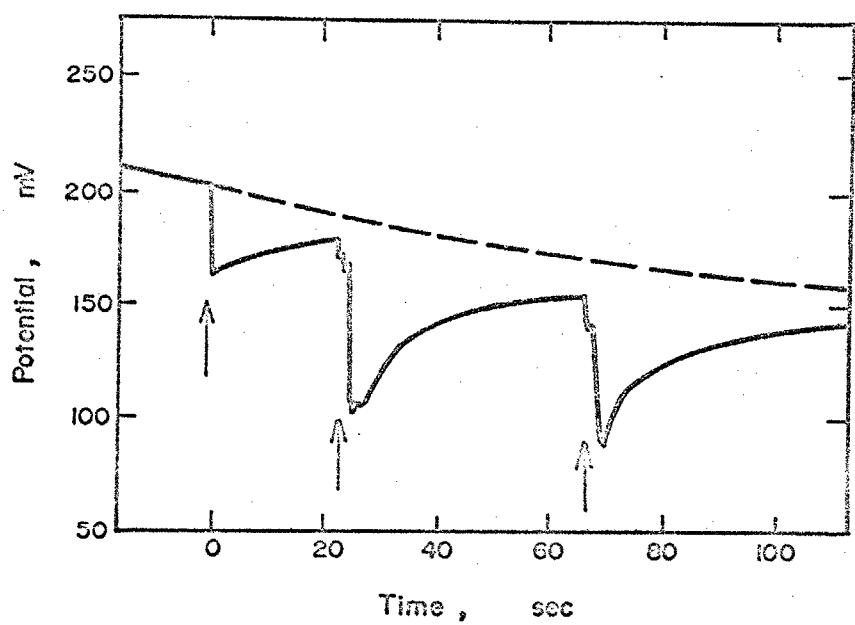


Fig.4-9. Potential decay of the passivated Fe whisker after mechanichal deformation.

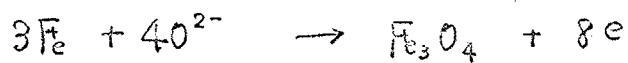
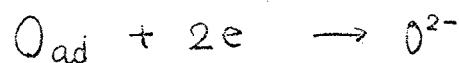
電気量であるためにそれらの量の変化は確認できなかった。

いわゆる結晶を定電流還元により完全に酸化物を除去した状態で回路を開き、ねじり加工を加えたが、電位の変化は検出されなかつた。
この状態では金属の溶解と水素の還元とがあつることが期待されたが、
電位測定の精度が±5mV程度になるために(この状態は-0.8V附近に
電位があり、しかも経時変化あるため感度を上げられなかつた)測定で
きなかつたものと思われる。
(注5)

4-4 結言

以上の結果および考察から不動態皮膜の自然崩壊 および機械的破壊について次のことがわかつた。

(1) potential decay によって不動態皮膜の組成が変化し、環境電位が低下する。このdecayにおける反応は



のカップル反応とともに Fe_3O_4 を生成する。吸着酸素量、 Fe_2O_3 量の減少と Fe_3O_4 量の増加がクロメトリーとレニストメトリーによつて確認され、それらの量的関係も定量的に説明された。

(2) Decay 中の電位と吸着酸素量の関係は溶液中の OH^- との平衡であらわすことができた。しかし、電位を求めるのは decay における皮膜中の固相反応であると思われる。不動態皮膜の電気的性質は吸着酸素が皮膜表面に存在することによって著しく変化せられてゐる

とがレジストメトリーによってはじめて明らかにされた。

(3) Fe ひげ結晶を電極として使用し、ねじり加工を加えることにより樹脂皮膜を機械的に破壊した。定電位酸化中の自己加工により、アーチ電流が一時的に増加するが、すぐにその電流値にもどる。

前者の電流変化は皮膜形成電流であることがわかった。一方、開回路態では電位が負方向へ急激に変化した後、緩慢に回復する。これは膜内のアーチド・カソード反応により説明される。

第 5 章

酸化物で覆われた電極の

交流応答

5-1 緒言

酸化物皮膜を持つ電極のイニヒードニスはいくつかの金属について研究され、特に厚い絶縁性の酸化物を生成する Al, Taなどでは、皮膜厚の測定にも使用されている。⁵⁴⁾ しかし、極めて薄い皮膜である Fe 不動態では測定方法、実験結果の解析およびその解釈は極めて不十分で納得できるものは少ない。

界面イニヒードニスの測定法には交流ブリッジ法と方形波充電法（イデニシャル応答の測定法）があり、解析の簡便さから交流ブリッジ法が広く使用されている。Sugimoto^{55), 56)} や森岡ら⁵⁷⁾ は 18-8 ステンレス鋼をポテンシオスタットにより電位規制し、さらに独立に交流ブリッジを組み合わせ、その不動態皮膜の交流応答を測定している。Epelboim^{20, 58)} らは Fe, Ni の活性溶解、不動態、過不動態溶解域の広い周波数範囲の交流応答から負のイニヒードニスを含む興味深い結果を報告している。

本章では Fe と Cu について定電位酸化により酸化物皮膜に覆われている電極系の交流応答を求め、その意味を解析して皮膜の性質を調べることを目的にいくつかの実験と計算をおこない、その結果について若干の考察をおこなった。

5-2 実験方法と解析の概要

5-2-1 実験方法

試料はそれを水素気流中で焼純した Cu 板と Fe 板で既に述べた方法（第1編 4-2-2, 5-1-2 および第2編 2-2）で電解研磨

した。電解液は pH 8.39 のホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合溶液である。定電流カーリード還元により気相で生成した酸化物を除去したあと定電位酸化した。定電位酸化30分後からホテニミオスタッフで交流分極し、その電流応答をオシロスコープ。または 2 ペニレコードで記録した。

交流分極回路を Fig. 5-1 に示す。ホテニミオスタッフと対極の間に自作の微小電流計を入れ、オシロスコープ。または記録計の電流測定端とし、電位変化はホテニミオスタッフに内蔵のボルテージフォロワーの出力を電位測定端とした。電流、電位ともに直流成分をキャニセルするためにそれをホテニミオメーターにより逆バイアスをかけ交流分の測定精度をあげた。交流電圧はホテニミオスタッフと参照極の間に入し、ホテニミオスタッフの制御電位を直接振らせた。この方法は従来のホテニミオスタッフと交流ブリッジの借用法にみられた規制電位および交流電流のあいまいさを防ぎ、与えられた交流電圧のすべてが参照電極を基準に試料極を分極し、しかも 電振器の出力イニヒーダンスが大きくても問題にならないことなど種々の利点がある。ただホテニミオスタッフの出力応答特性が十分に速くない場合は、高周波域で位相のずれを生じ、また微少電流増幅器も非常に高い周波数では位相のずれの生じる恐れがある。そのため全測定回路を組みあげ、実験とできるだけ近い条件で容量、誘導性の少ない抵抗によって全周波数範囲、特に高周波域での電流・電圧の位相のずれを十分にチェックしておく必要がある。本実験では 1 Hz から 200 kHz まで実験したが 20 kHz 以上では位相のずれを生じた。皮膜の存在する本実験の電極系では 5 ~ 10 kHz までの測定で十分であった。

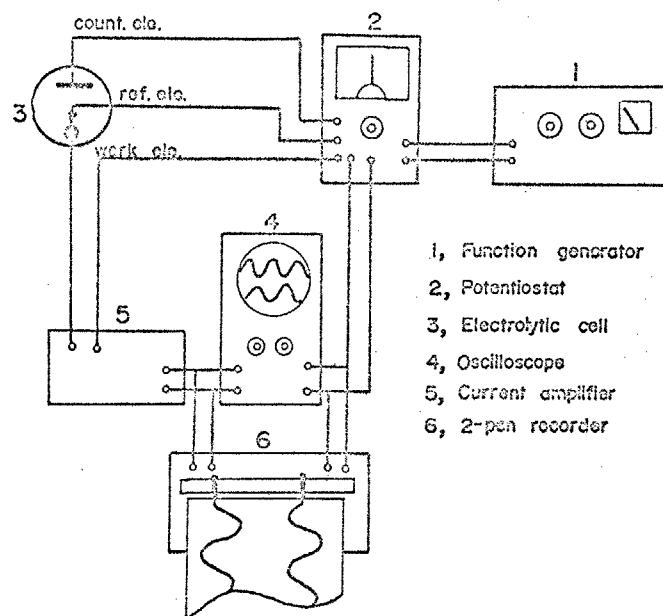


Fig. 5-1. Electrical circuit diagram to measure the A.C. response of the electrode covered with oxide.

試料にかかる交流電圧は ±5mV 以内である。周波数が 10kHz から 0.1Hz または 0.05Hz までは 2 現象オミロスコープ^{59~61)}により、0.1Hz または 0.05Hz 以下では 2 ペニレオーダー⁶²⁾により 0.002Hz まで測定した。

5-2-2 交流法における解析の概要

種々の電極系における交流伝導の測定は、いわゆる界面イニヒータニスの測定として多くの研究者によって研究されてきた。^{59~61)} 皮膜の存在しない一般の電極系は Fig. 5-2 の等価回路であらわされる。 R_{sol} は溶液抵抗、 C_{de} は電極 / 溶解界面の電気二重層容量、 R_t は反応抵抗、 Z_w は Warburg イニヒータニスで溶液中の拡散によるもので Fick の拡散の第 2 法則を解くことによって得られる。 Fig. 5-2 の等価回路の合成イニヒータニス Z を 周波数をパラメーターとして複素平面にプロットすると一般に Fig. 5-3 に示すイニヒータニス軌跡が得られる。⁶²⁾ このベクトル軌跡は自動制御関係ではよく使用されているが、誘電体や界面イニヒータニスの解析では Cole - Cole 70° コットと呼ばれることが多い。⁶⁰

Fig. 5-3 は Fig. 5-2 の等価回路から次の様に理解することができる。低周波域では電流は C_{de} をほとんど流れないために、 Z_w のみが周波数依存し、その勾配は 45° の直線になる。一方、高周波域では、 Z_w はほとんど無視できて R_t と C_{de} の並列結合に R_{sol} の直列結合として表示される。 RC の並列結合回路の合成イニヒータニスは簡単な計算より原点より始り、直徑 R の半円となることがわかる。^{注)}

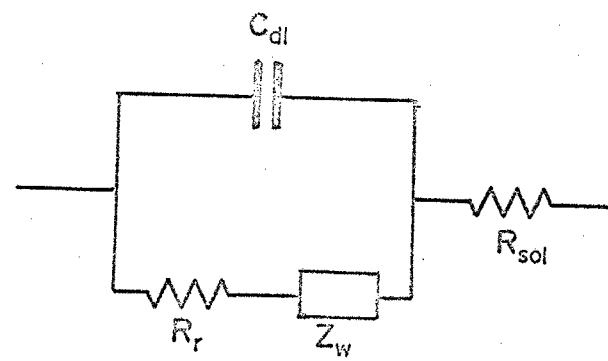


Fig.5-2. Equivalent circuit of electrode. (Without oxide.)

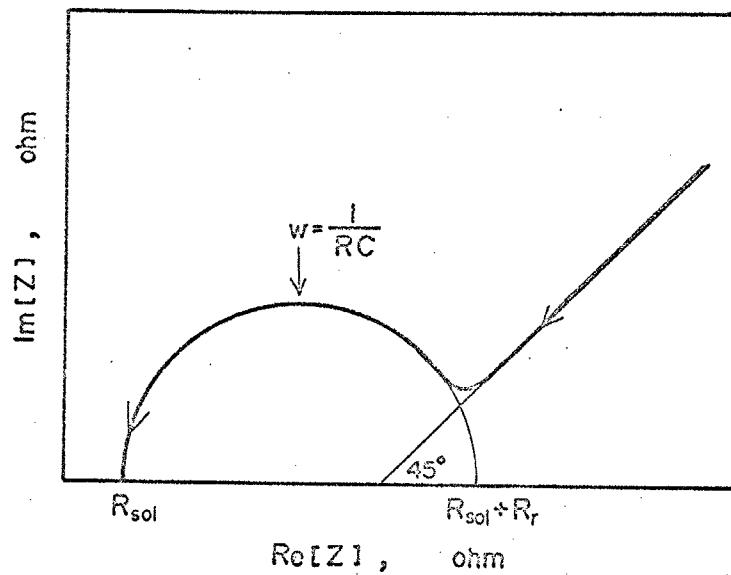


Fig.5-3. Impedance locus of the electrode represented in Fig.5-2.

この様な表示法により、電気化学的に重要なパラメーターである反応抵抗、交換電流密度 または 反応速度定数、電気二重層容量等を求めることができ。

皮膜で覆われている電極系に対する界面イニヒー ダニスの測定は
63, 64)

あまり多くない。 Lorrecek らは、 HNO_3 および H_2SO_4 中で⁶⁵⁾ 化学的に生成・保持されている Fe, Ni の不働態皮膜について Young らの用いた *valence mental* における酸化物皮膜のモデルを用いて解析を試みた。それによると不働態皮膜の厚さ方向への性質は均一ではなく、電気的性質が場所によって変化するため、集中定数系回路によって表現

注) RC 並列結合の合成インヒー ダニス Z は $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$ で求められる。

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' - j Z'' \quad (5-1)$$

上式より ω を消去すると $Z' = R Z'' / (\sqrt{Z'^2 + Z''^2})$

故に $(Z' - \frac{R}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R}{2})^2 \quad (5-2)$

この式は Z' を横軸、 Z'' を縦軸にとると、原点を一端とし、中心が横軸上にあり、直徑 R の円の方程式である。また $Z' = \frac{R}{2}$ のとき、即ち半円の頂点は $Z''^2 = (\frac{R}{2})^2$ より

$$\frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = \frac{R}{2}$$

$$\omega C R = 1 \quad \text{または} \quad 2\pi f C R = 1 \quad (5-3)$$

それ故、半円の直徑 R 、半円の頂点を与える周波数 ω または f より、RC 並列回路の C を計算することができる。

できず、分布定数系で書かねばならない。Fig. 5-4 は彼等の採用した簡単な分布定数系モデルで R_j と C_j の並列結合が直列に接続されたものとみなす。各成分は周波数に依存しない。各成分の回路の時定数 $R_j C_j$ を適当に決め、実測回路の R_s, C_s に対応して、周波数依存性を計算し、実際に測定された R_s, C_s と比較している。この計算は極めて繁雑で、電子計算機によって計算しているが、時定数 $R_j C_j$ などの様に選じたかによって計算結果は異り、選ばれた時定数に対する十分納得できる説明はなされていない。

20/58)

一方、Epelboim は、Fe のアーロード溶解について、Fig. 5-5, 5-6 に示す結果を得て、内に示す等価回路を提案している。また Ni の過不働態溶解についても測定し、負のイニヒータニスを報告している。彼らの等価回路に出てくるイニヒータニスは電気化学反応においては極めて考えにくい成分である。

本実験における解析では、不働態皮膜を 1 まには 2 種の集中定数系回路であらわされるとし、基本的には Lovrecek らと同様の Fig. 5-7 の等価回路を採用した。ここで C_f, R_f は皮膜の容量および抵抗で C_{dl}, R_r は酸化物 / 溶液界面の電気二重層容量と反応抵抗である。先づ、この様な等価回路であらわされる回路系の交流元倍の基本的なパターンを知る必要がある。

以下にそれぞれの成分の抵抗値と時定数が異なる場合のイニヒータニス軌跡を數値計算より求め、Fig. 5-8, 5-9, 5-10 に示した。
(矢印の方向に周波数が増加する)

Fig. 5-8 は両成分の抵抗が等しい場合で、両者の時定数が

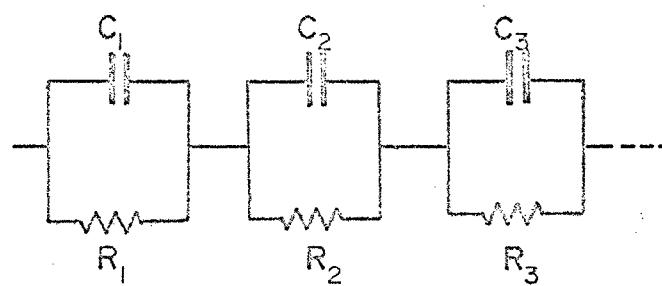


Fig.5-4. Equivalent circuit for the passive oxide layer. (Lovrecek)

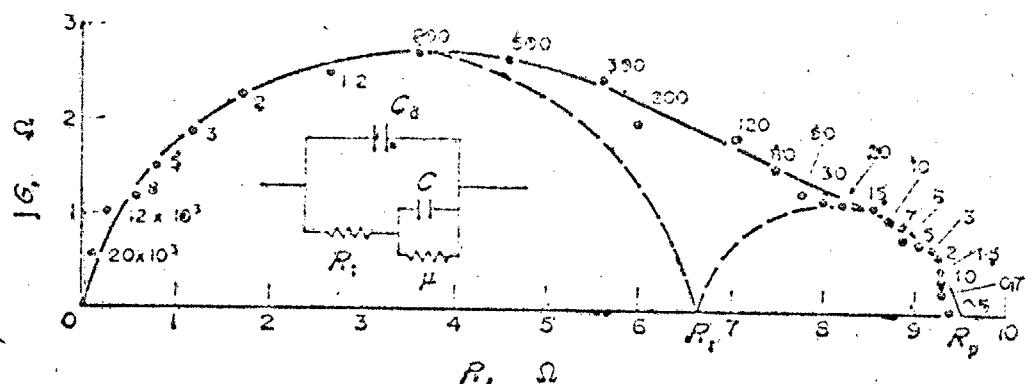


Fig.5-5. Impedance locus of a Fe anode. (I.Epelboin)

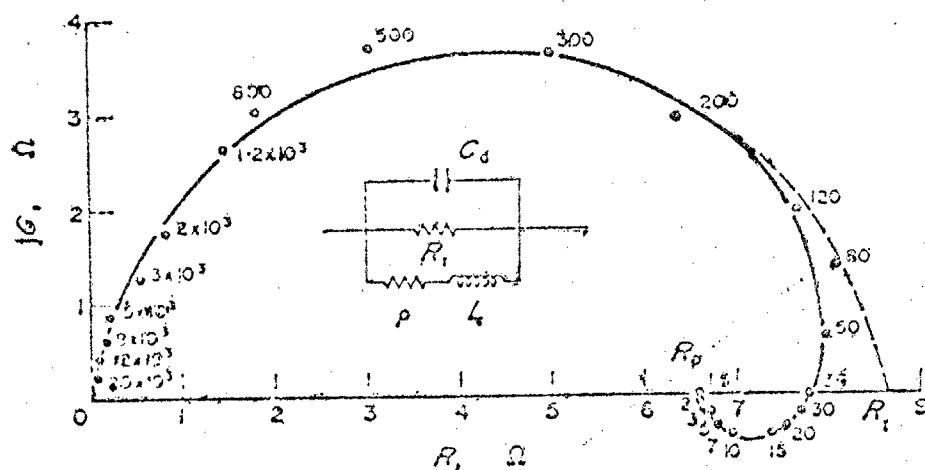


Fig.5-6. Impedance locus of a Fe anode. (I.Epelboin)

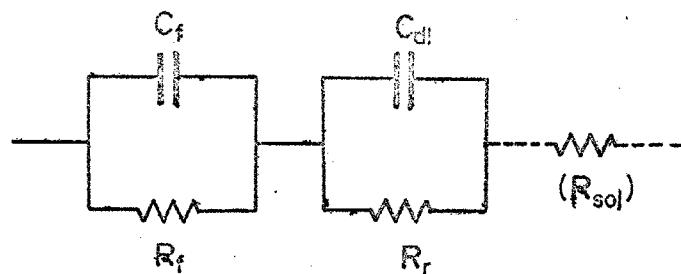


Fig.5-7. Equivalent circuit of the electrode covered with oxide.

Impedance of the oxide film, C_f, R_f ; that of oxide/solution, C_{dl}, R_r .

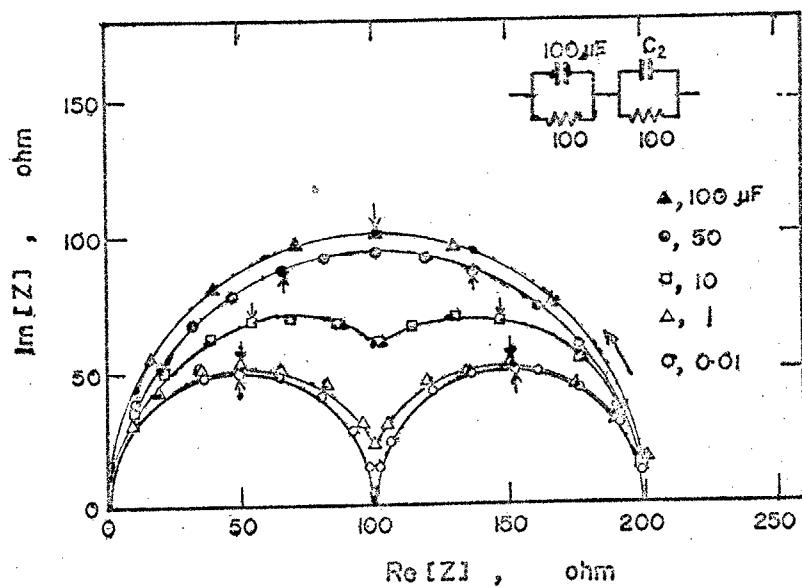


Fig.5-8. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7.

($R_r = R_f$ and changing the time constant, arrow indicates the direction of increasing frequency.)

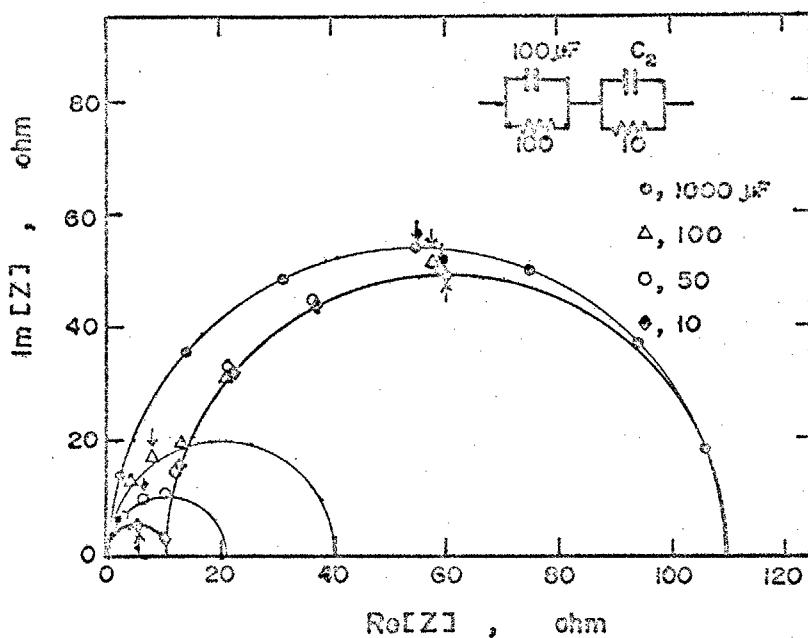


Fig.5-9. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7.

$(R_f = 10R_r$ and changing the time constant)

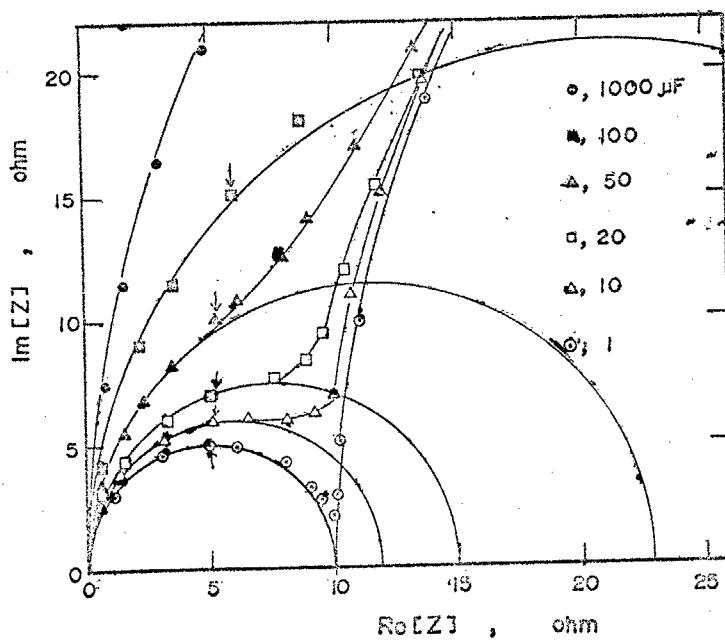


Fig.5-10. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7.

$(R_f = 10R_r$ and changing the time constant.)

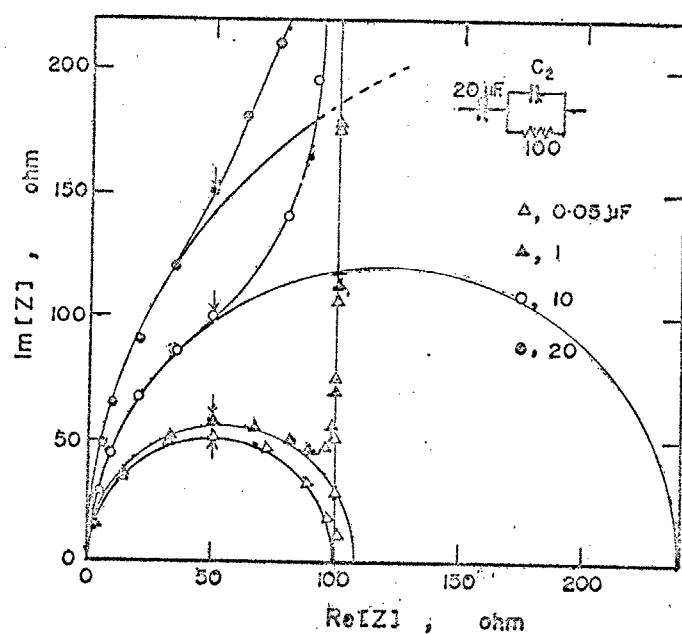


Fig.5-11. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7.
 $(R_f \rightarrow \infty$ and changing the time constant.)

完全に等しい場合は 1 個の半円となり、時定数の差が大きくなるに従い中央がへこみはじめ、最終的には 2 個の完全な半円となる。この半円の頂点の周波数は丁度時定数の逆数となっているため、頂点の周波数と半円の直径よりそれぞれ C, R を計算で求めることができます。

Fig. 5-9 は抵抗が 10 倍異なる場合で大小 2 個の円ができるのは Fig. 5-8 と同様である。また時定数の大小が逆転すれば大小の円の位置関係も逆転する。(Fig. 5-9 の場合小円が右側にできる。) Fig. 5-10 は Fig. 5-9 の小円の部分を拡大して示したものである。ここで注意を要するのは両成分の時定数が接近するに従って軌跡に沿って描いた半円の直径が増大していくため、R の推定に大きな誤差を生じることと、成分の時定数の位置が半円の頂点よりずれるためその推定値も誤差を生じることである。

Fig. 5-11 は図中に示した等価回路のインピーダンス軌跡である。この等価回路は Fig. 5-7 の並列抵抗の 1 個が無限大になると解釈

主 2) R_1C_1 および R_2C_2 の各並列結合の直列接続としたとき、全体の合成インピーダンス Z は $Z = Z_1 + Z_2 = \sum_j R_e [Z_j] + \sum_j I_m [Z_j]$ である。

$$Z = \sum_j \frac{R_j}{1 + w^2 C_j^2 R_j^2} - j \cdot \sum_j \frac{\omega C_j R_j^2}{1 + w^2 C_j^2 R_j^2} \quad (5-4)$$

この式の、 C_j, R_j にそれぞれ仮定された数値を代入し、各周波数における実数部、虚数部を複素平面上にインピーダンス軌跡としてプロットする。

すれば Fig. 5-9 からも予想される軌跡である。

並列回路の成分の数が増した場合には、それぞれの成分の時定数が異れば成分の数だけ半円が描かれることになる。

5-3 実験結果 および 考察

5-3-1 Cu/Cu酸化物 / 溶液界面のイニピーダンス

Fig. 5-12(a), (b) および Fig. 5-13(a), (b) は それぞれ 0.5 V および 0.8 V 30分間定電位酸化後 それぞれの電位における交流応答を測定し、イニピーダンス軌跡を描いたもので (a) は 周波数の高い領域 ($> 10 \sim 1 \text{ Hz}$)、(b) は 周波数の極めて低い領域である。

周波数の高い領域で 1~5 kHz 以上ではほとんど容量成分ではなく、このときの抵抗値 1~3 Ωm は 試料と参照電極のリミニ管先端との間の溶液抵抗 R_{sd} である。高周波領域の測定点は直 径 200 までは 400 Ωm の半円の一部を構成し、頂点附近から容量成分が急増してほぼ直線的に立ち上っている。しかしながら、この直線部分も極めて低い周波数の測定点とつながって Fig. 5-12(b), 5-13(b) に示す様に半円の一部を構成していることがわかる。この半円の直 径は前記に比べ約 10^3 倍の直 径 200~300 $\text{k}\Omega\text{m}$ を持つ。同程度の 2 個の半円であることを示している。最も低い周波数 0.01~0.002 Hz の測定点の軌跡を半円とみなすか否かは、もっと低い周波数で測定点が実数軸に近くか否かで判定する必要があるが、イニピーダンス軌跡が小さくとも 200~400 Ωm の半円と 200 $\text{k}\Omega\text{m}$ 程度の半円との 2 個から構成されていふといえる。

Fig. 5-9 にみられる様に 半円の直 径の比率が著しく異なる場合、また

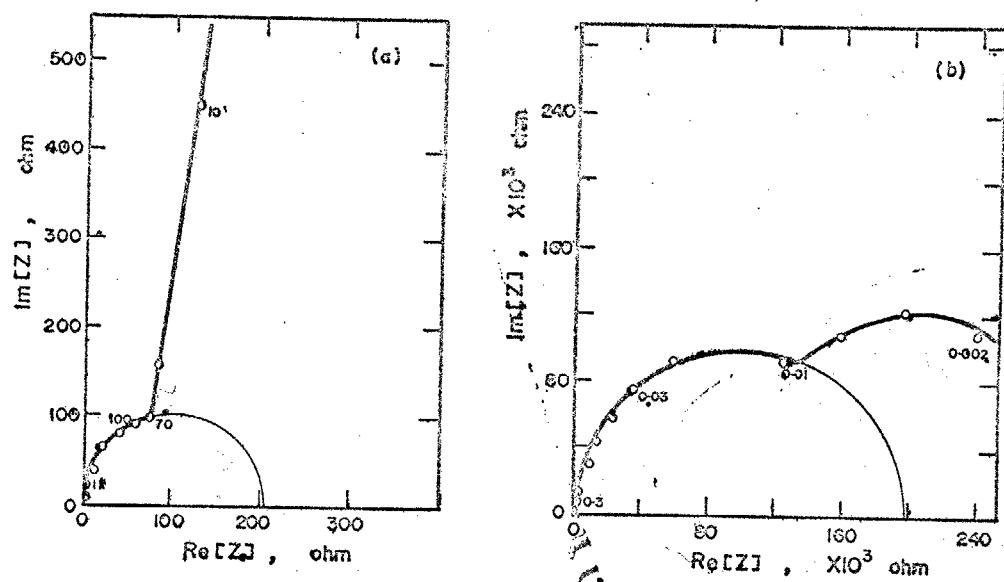


Fig. 5-12. Impedance locus of Cu electrode oxidized at 0.50V
 (a) high frequency range, (b) very low frequency range.
 (Numbers in the figure represent the frequency.)

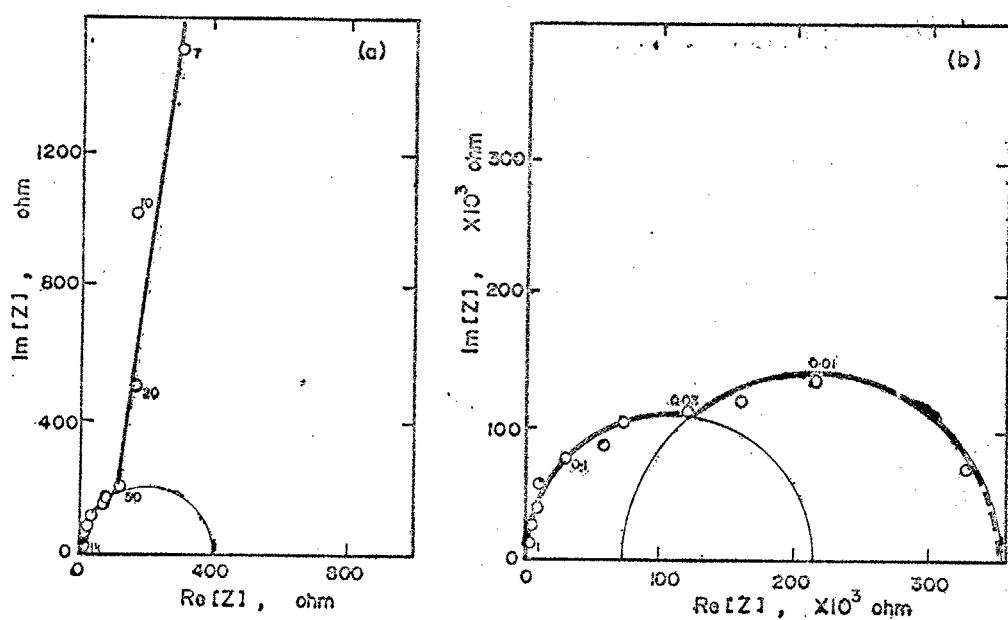


Fig. 5-13. Impedance locus of Cu electrode oxidized at 0.80V
 (a) high frequency range, (b) very low frequency range,

それぞれの RC 並列回路の時定数が接近する場合には、特に小円の直徑は実際の RC 回路の R より大きくなり、数倍から 10 倍にもなる。そのため正確な R および時定数の決定は困難で誤差を伴いやすい。
Fig. 5-9 の類推から小円の場合、直徑を約半分、時定数を立ち上がりのすこし前の点にとれば、

$$C = \frac{10^6}{2\pi f_0 R_0} \quad (\mu F/cm^2) \quad (5-5)$$

R_0 : 半円の相当直徑 (cm)

f_0 : 時定数を与える周波数 (1/sec)

により容量を計算できる。また大円の場合、2 個の大円の合成とすれば、Fig. 5-8 と同様に直徑 R および時定数を与える周波数も移動する。

Table 5-1 は以上のようにして算定した R_0, f_0 およびその容量の計算値をまとめたものである。

以上の結果は次の様に理解される。

(1) 小円は酸化物/溶液界面のインピーダンスである。Cu 酸化物の場合にはこれを実験的に証明する証拠は現在ない。しかしながら $10 \mu F/cm^2$ の容量は普通に測定されている電極/溶液界面の電気二重層容量には等しい(一般に $5 \sim 20 \mu F/cm^2$ とされている)。そのときの抵抗はこの界面における反応抵抗と考えられるが、特別に遅い反応 および 特別速い反応を除いて一般には反応抵抗は数 Ωcm から数百 Ωcm である。もし酸化物/溶液界面のインピーダンスが大円で表示されるとすれば、反応抵抗が $100 \sim 200 K\Omega cm$ となり、極めて考えにくい値となる。また Haruyama と Masamura による PbO_2 , Fe_3O_4 の実験結果も同様の 2 個の大小の半円が得られ、pH 依存等より、やはり小円を酸化物/溶液界面の

Table 5-1. Estimated values of R, f and C from
impedance measurements of Cu/Cu oxide/soln..

	Oxidation potentials, V				
	0.50			0.80	
R (ohm)	100	150k	200k	150	150k
f (Hz)	150	0.05	0.01	100	0.02
C (μ F/cm ²)	10.6	21.2	79.6	10.3	53.1

インヒーダンスとしている。それ故酸化物/溶液界面での反応抵抗は、 $100 \sim 200 \Omega\text{m}$ であるといえる。この反応抵抗を与える反応については、Cu 酸化物の溶解、或いは還元と酸化物生成であると考えられる。この反応を酸化物の生成・還元反応で反応電子数を 2 と仮定したとき、この反応の交換電流密度は

$$i_0 = \frac{RT}{nF \cdot R} \quad (\text{A/cm}^2) \quad (5-6)$$

(R はガス定数)

で求められ、 $3 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ となる。

(2) 大円は酸化物皮膜の容量である。一般に酸化物皮膜を持つ電極は酸化物を誘電体とする平行板コンデンサーで近似されている。しかし理想的なコンデンサーではなく、Fig. 5-7 に示す様に R_f の漏洩抵抗を持つ。そのためインヒーダンス軌跡は R_f を直径とする半円になる。Fig. 5-12(b), 5-13(b) を 2 個の半円の合成とみるならば、 Cu_2O 層と CuO 層のそれそれの誘電率の差異に対応していると考えることができる。

酸化物の誘電率を ϵ とし、真空の誘電率を ϵ_0 、皮膜の厚さを t (cm)⁵⁴⁾ とすれば、酸化物皮膜の容量は次式で与えられる。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon \times 10^6}{4\pi \times 9 \times 10^9 t} \quad (\mu\text{F/cm}^2) \quad (5-7)$$

Cu_2O の誘電率は $\epsilon = 7.6 \sim 10.26$ 、 CuO は $\epsilon = 10.68$ である。

それそれの酸化物の厚さを第 1 編 3-2 から求め、容量を計算すると

$$0.5V, \quad \text{Cu}_2\text{O}, \quad 9.1 \mu\text{F/cm}^2, \quad \text{CuO} \quad 10 \mu\text{F/cm}^2$$

$$0.8V, \quad \text{Cu}_2\text{O} \quad 11.3 \mu\text{F/cm}^2, \quad \text{CuO} \quad 12.1 \mu\text{F/cm}^2$$

となり、Table 5-1 で計算される容量は 2~3 倍になっている。これは計算においては酸化物の誘電率を気相で生成した bulk oxide の

値を用いたが、水溶液中で生成した酸化物には、水が何らかの形で包含され、または水酸化物に近い形態になっている可能性が大きい。水酸化物の誘電率はわかっていないが、水の誘電率が異常に大きいことから、これらの酸化物の誘電率が気相中で生成したものより大きくなることは十分考えられる。さらに酸化物層内部に組成の不均一性があり、空間電荷層を生じ、実質的に電場を負う層の厚さが酸化物層全体の一部分になっていることも考えられる。

5-3-2 Fe / F₂酸化物 / 溶液界面のイニピ-タニス

Fig. 5-14, 5-15, 5-16 はそれぞれ 0.85, 0.30, -0.30, -0.47 V で 30 分間定電位酸化後の交流応答をイニピ-タニス軌跡として示したものである。Fe については超低周波数域を測定しなかったため、Cu の場合ほど低周波数域の半円が眼鏡ではないが、半円を示すであろうことは推定できる。

Haruyama と Masamura は Fe₃O₄ を電極として酸性溶液中の環頃電位に電位を拘束して交流応答を測定し、ほぼ同様の 2 つの半円から成るイニピ-タニス軌跡を得た。⁶⁶⁾ そして pH が低下すると小円の半径が小さくなるという。これより小円が酸化物 / 溶液界面のイニピ-タニスで Fe₃O₄ の溶解反応であると結論した。本節の実験結果の小円について、前節と同様な解析により抵抗、時間数 および 容量を Table 5-2 にまとめて示した。抵抗は 40 ~ 300 ohm、容量は 5 ~ 20 $\mu F/cm^2$ と求められる。小円が酸化物 / 溶液界面のイニピ-タニスを示すとすれば、界面の二重層容量 および 反応抵抗 の値として納得できる

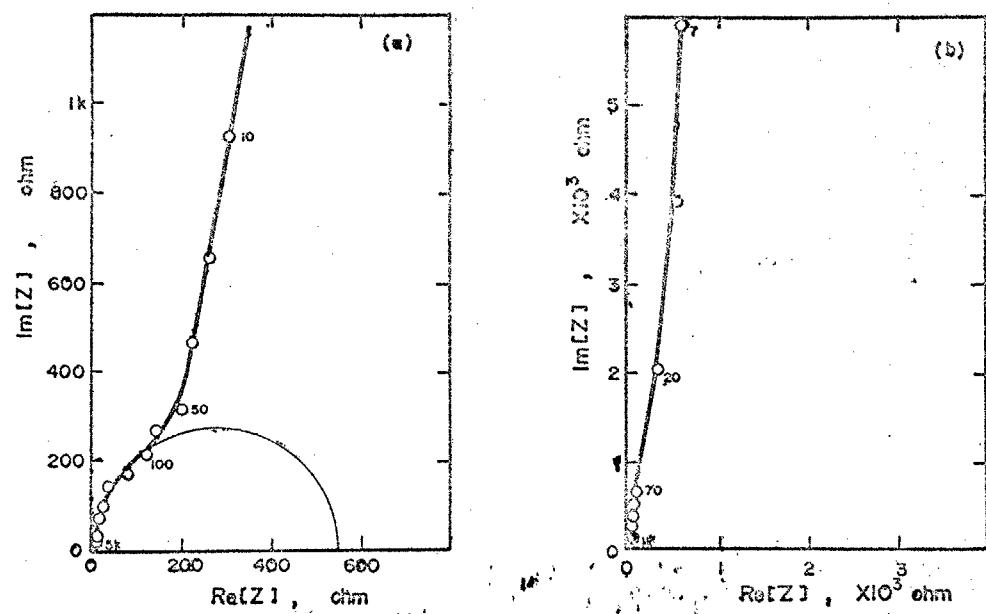


Fig. 5-14. Impedance locus of Fe electrode passivated at (a) 0.85V and (b) 0.30V.

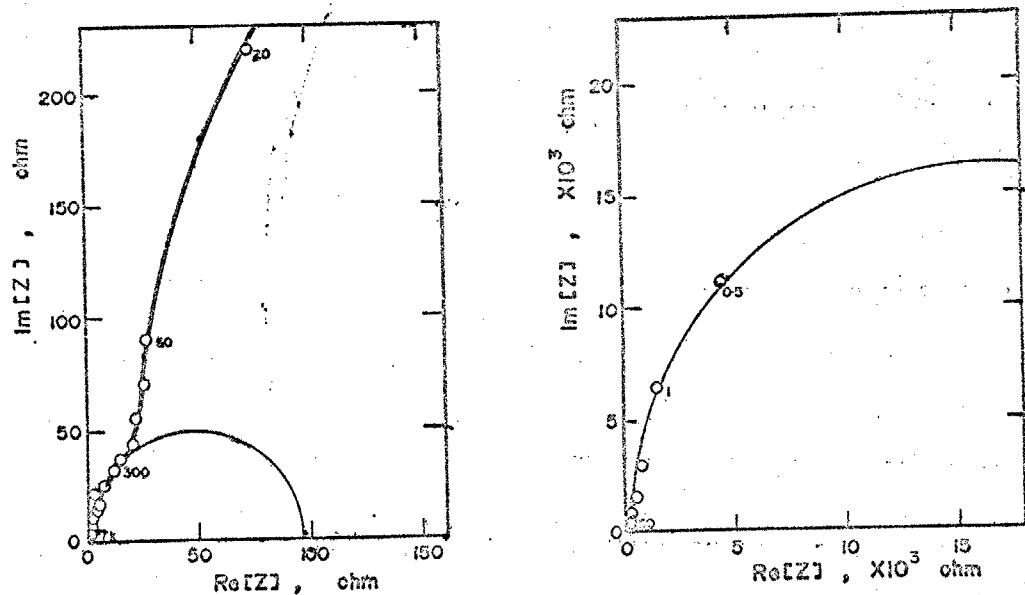


Fig. 5-15. Impedance locus of Fe electrode passivated at -0.30V.

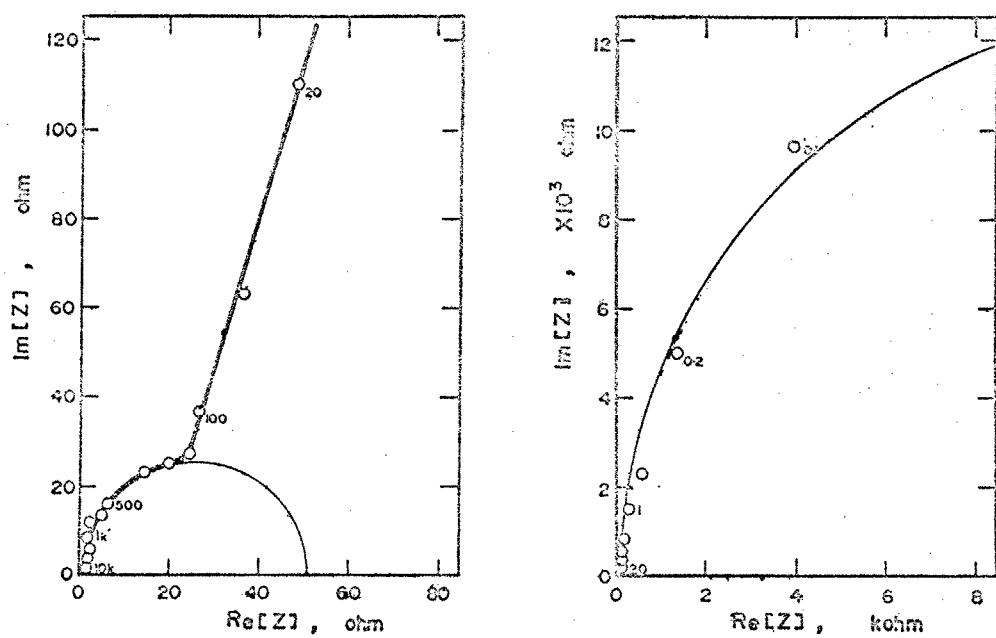


Fig. 5-16. Impedance locus of Fe electrode passivated at -0.47V.

Table 5-2. Estimated values of R , f and C from the impedance measurements of passivated Fe.

	Passivation potential, V			
	+0.80	+0.30	-0.30	-0.47
R (ohm)	300	---	50	40
f (Hz)	100	---	300	200
C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	5.3	---	10.6	19.9

値である。反応抵抗については、酸化物の溶解・生成反応 または
酸化物表面への酸素の吸着・脱着反応が考えられる。電極表面での電位
変化に追従している反応は O_{ad} の酸化・還元と考えられますが、その交換
電流密度は $7 \sim 1 \times 10^{-4} A/cm^2$ と計算され、妥当な値であるが、電位の上
昇 即ち吸着酸素濃度が増加するに従って 反応抵抗が増加する結果
となっており、酸化物上への酸素吸着の特異現象であろうと思われ、不
働態において電位の上昇にもかかわらず金属の溶解速度が抑制される事
實と考えあわせると興味深い現象である。

5-4 結 言

以上の実験結果および考察より Cu および Fe の酸化物で覆われた電極
系の交流応答について次のことがわかった。

(1) Cu, Fe の交流応答のインピーダンス軌跡を描かることにより、
金属/酸化物/溶液系の交流的な等価回路を RC 直列結合回路で 2 組
またはそれ以上直列接続した回路によってあらわせることができた。
各並列回路の組の時定数が異れば、その合成インピーダンスは、インピーダンス軌跡上に分離された 2 個またはそれ以上の半円とてあらわされる
ことを数値計算によって示し、実際の電極系でもそれが実験により確認
された。

(2) Cu の交流応答のインピーダンス軌跡は 高周波数域で 1 個、超低
周波数域で 1 ないし 2 個の半円を描く。半円の直径および頂点の同
比数より、容量を計算することができる。軌跡の小円は 酸化物/溶
液界面のインピーダンスで、計算で得られる容量は ほぼ電気二重層容量

に等しい。一方、大円は酸化物の容量で、漏洩のあるエンデンサーとして理解されるが、厚さより計算される容量は、イニヒー・ダニス軌跡から求められる値より小さい。

(3) Fe の交流応答のイニヒー・ダニス 軌跡も Cu とはほぼ同様の結果が得られ、界面のイニヒー・ダニスと皮膜のイニヒー・ダニスが軌跡上では分離されることがわかった。酸化物/溶液界面の反応は酸化物表面での酸素の酸化・還元反応で、その交換電気密度は $7.5 \sim 1 \times 10^{-4} A/cm^2$ と求められた。

(4) 本章の結果は、酸化物で覆われた電極系の交流応答の解析は一般におこなわれている 1 KHz における測定のみによる解析では不十分であることを示し、広い周波数範囲、特に超低周波数域における交流応答まで測定することにより、酸化物皮膜の電気的性質を解析することができるることを示している。

第 6 章

總 括

本論文第2編においては、中性溶液中で生成するFeの不動態皮膜を、いくつかの実験方法により検討し、その組成・構造 および 電気的性質等について明らかにした。 第2章では不動態皮膜の解析における出発点ともいえるカリード還元過程を検討し、反応機構が pH によって異なることを明らかにした。 第3章では不動態皮膜を構成する各酸化物量の電位依存性を調べ、また下地Fe層の焼純により酸化物量が変化することを明らかにした。 第4章では不動態皮膜の水溶液中における自然崩壊について実験し、potential decay 中の反応 および 各酸化物量の変化を明らかにした。 またひげ結晶を用いて不動態皮膜の機械的破壊についても実験した。 第5章では酸化物で覆われた電極系の交流応答を調べ、インヒーダンス軌跡よりその等価回路が 2組以上のRC並列結合回路を直列に接続したものであらわされることを示した。

本論文第2編の第2章以下の各章の主要な結論は次のとおりである。

第2章では (1) 不動態皮膜の外側層は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および過剰酸素により構成され、 $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のカリード還元反応は



の反応により、ほぼ 100% の電流効率で還元溶解する。 この反応は pH、還元時の温度にも影響されない。 (2) 内側層の酸化物は 3 倍の Fe 酸化物ではなく Fe_3O_4 である。 Fe_3O_4 の還元反応は pH によって變り

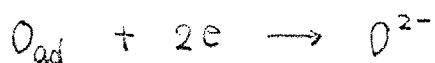


で一般にあらわされ、一部が Fe へ、残りが Fe^{2+} へと還元する。 上記反応の係数 x は $x = 10.8 - 1.20 \text{pH}$ ($6.5 < \text{pH} < 9.0$) であらわされる。 不動態皮膜の Fe_3O_4 の比抵抗は気相で生成した結晶よりも小さく、

2×10^{-4} ohm·cm である。 (3) 不動態皮膜の表面には、吸着酸素が存在し、その存在により不動態皮膜全体の電気伝導性が著しく低下せられている。この吸着酸素量は pH、電位、温度等によって変化する。不動態皮膜への酸素の吸着熱は 10.2 Kcal/mole である。

第3章では、(1) 不動態皮膜の構成が Fe_3O_4 の内側層と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素の外側層から成り、その量はいずれも酸化電位の上昇によって増加することがわかった。 (2) 内側層の Fe_3O_4 の比抵抗はほぼ 2×10^{-4} ohm·cm で、酸化電位に依存しない値である。 (3) 下地層の焼鉄により、不動態皮膜量、特に内側層の Fe_3O_4 の量が減少する。これは下地 Fe 層の表面の欠陥と関連すると推定された。また Fe_3O_4 の還元電流効率も焼鉄により、変化することがわかった。 (4) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素を非化学量論組成 $\text{Fe}_2\text{O}_{3+\delta}$ であらわすと $0.3 < \delta < 0.7$ の範囲であった。

第4章では、(1) 不動態皮膜の溶液中の自然崩壊は



のカップル反応で、ともに Fe_3O_4 を増加させる反応であることがわかった。吸着酸素量、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減少と Fe_3O_4 量の増加が確認され、それらの量的関係の変化が説明された。 (2) Decay 中の電位減衰について、吸着酸素と溶液中の OH^- との平衡が電位と密接に関連していることがわかった。 (3) Fe ひげ結晶表面に不動態皮膜を生成させ、ねじり加工により機械的に破壊させるとアーノード電流が流れだが、その

ほとんどが 皮膜形成電流であることがわかった。開回路状態で皮膜を破壊すると 電位が零方向へ変化した後回復する。これは、皮膜の補修にともなうアノード・カソード 反応の還成電位として説明された。

第5章では (1) Cu, Fe の交流応答のイニシエータニスの軌跡は RC 並列結合回路を 2 組以上直列に接続した等価回路であらわされることを実測値と数値計算より示した。 (2) 実験結果から、高周波域で 1 個の半円があらわれ、これが酸化物 / 液液界面の電気二重層容量と反応抵抗に対応し、超低周波数域であらわれる 1 または 2 個の直徑の極めて大きな半円は、酸化物皮膜の容量で、構造のあるユニティニサーにより近似される。 (3) 酸化物で覆われた電極系の交流応答は 従来おこなわれてきた 1 kHz の測定だけでは 不十分で、超低周波数域まで測定することによって 酸化物の反応と電気的性質を知ることができることがわかった。

最後に本論文第 2 編で得られた結果と、これまでに発表されていくつかの Fe 不働態説を比較・検討し 各説について若干の意見を述べたい。

先づ吸着説について Ugelig は Fe 上に M-0.02 の化学吸着層ができることが不働態の原因で、酸化物は 吸着酸素との反応で生成するが、不働態皮膜との重要性は小さいという。またカリード還元の際にあらわれる Fe 酸化物は 不働態皮膜(吸着酸素皮膜)が崩壊するときに生じたものである。また Kolotyrkin は 吸着説の立場から 不働態域においても 溶解は 金属からの直接溶解であるとしている。これらの 吸着説に対して 本論文第 1 編 5-1 の実験結果や、不働態化した Fe を 定電流酸化することによって コニダクタニスが減少し、その勾配は Fe_3O_4 と Fe_2O_3

の生成によって説明されることと矛盾する。しかしながら本論文において不働態皮膜に酸素が吸着することによって皮膜の電気的性質が著しく変化することを明らかにした。これは彼等のいう金属表面への酸素吸着とは若干異っており、吸着説で力点の置かれている金属イオンへの移行の抑制よりも、酸化物への金属の酸化、酸化物中の拡散、および酸化物の溶解等の不働態崩壊のはば全体を抑制していると考えられる。

吸着説は不働態化の初期に対しては説得力を持つ説であるが、本論文ではその説について充分な結果を得ることができなかつた。しかし、吸着説では矛盾の目立つ不働態皮膜の崩壊、カソード還元について本論文ではいわば新たな吸着説を提出し、それらの反応について説明することができた。

皮膜説については Wagner 説と Sato 説について述べる。

Wagner 説は Fe_3O_4 皮膜表面が $\text{Fe}_{3-\frac{1}{2}}\text{O}_4$ になったとき不働態化し、その後 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層とその間に Fe^{2+} 濃度の勾配があるという。この説は Fe_3O_4 の高温(1100~1400°C)における非化学量論組成の実験結果を基に計算を進めている。しかし、 Fe_3O_4 は高温においては金属不足型の半導体であるが、常温ではn型または真性半導体といわれ、また $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は低温でしかも水が其存しなければ生成しないことなど、いくつかの問題点を持っている。本論文においては Fe_3O_4 のみでは不働態化しないこと、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (酸素の吸着とほぼ同時と思われる)の生成によって不働態化がおこることは Wagner 説と一致するが、彼は考慮していない $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の非化学量論組成が得られた。この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の非化学量論組成と吸着酸素量には密接な関係があるものと考えられるが、本論

文においてはその定量的関係を得ることはできなかった。

最後に Sato 説について。彼等の説については本論文第2編の各所で取りあげ検討してきた。ここでは彼等の皮膜内の電荷および電場の分布について述べる。彼等の 3 値 Fe の 2 層皮膜では、内側に非水和酸化物、外側に水和酸化物が存在する。内側層は、電導度が極めて悪く、皮膜内電場の大部分を負っている。ところが、外側層は水和物で水を含んでおり、そのプロトンがドナーまたはアクセプターとなるため、皮膜の電導度が大きく電場はほとんどない。この説明は極めて直感的なものであり、本論文の実験結果と大巾に異っている。本論文の結果は内側層の Fe_3O_4 の電導度は極めて大きく外側層の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層はかなり大きな比抵抗であった。さらに吸着酸素が存在する場合とカソード還元により消失した場合とでは皮膜の電気的性質が異なるため、カソード還元の際に測定される比抵抗からアノード酸化の際の電位分布を一概に決めることはできない。

皮膜の電位分布については Vetter の説があり、本論文の吸着酸素量の推定結果より、酸化物 / 液界面の電位変化を計算し、皮膜内の電場を求めたが、彼の説とは一致しなかった。本論文で得られた電気的性質の変化はより直接的なデータであるため、今後さらに他の実験方法と結びつけて酸化物皮膜の性質を研究することができると思われる。

第2編 の 參考 文 献

- 1) V.Brusic: "Oxides and Oxide Films", Vol.1, Chap.1, Ed. by J.W.Diggle, Marcle Dekker Inc., N.Y. (1972)
- 2) 前田: "電極の化学", 技報堂, (1961)
- 3) H.H.Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley, N.Y. (1963)
H.H.Uhlig & P.F.King: J.Electrochem. Soc., 106, 1 (1959)
- 4) Ya.M.Kolotyrkin: Z. Elektrochem., 62, 664 (1958), cited in ref.1)
- 5) F.Flade: Z. physik. Chem., 76, 513 (1911)
- 6) U.F.Frank: Z. Naturforsch., 4a, 378(1949)
- 7) H. Göhr & E.Lange: Z. Elektrochem., 61, 1291 (1957)
- 8) K.J.Vetter: ibid., 62, 642 (1958)
- 9) K.E.Heusler, K.G.Weil & K.F.Bonhoeffer: Z. physik. Chem. N.F., 15, 149 (1958)
- 10) K.G.Weil & K.F.Bonhoeffer: ibid., 4, 175 (1955)
- 11) U.R.Evans: J. Chem. Soc., 1020 (1927)
- 12) M.Nagayama & M.Cohen: J. Electrochem. Soc., 109, 781 (1962)
110, 670 (1963)
- 13) 工藤, 佐藤, 國本: 北大工研究報告, №.47, 141 (1968)
- 14) N.Sato, K.Kudo & T.Noda: Corros. Sci., 10, 785 (1970)
- 15) N.Sato & K.Kudo: Electrochim. Acta, 16, 447 (1971)
- 16) N.Sato, K.Kudo & T.Noda: ibid., 16, 1909 (1971)
- 17) 野田, 工藤, 佐藤: 金属学会誌, 37, 951, 1088 (1974)
- 18) G.Okamoto & T.Shibata: Nature, 206, 1350 (1965)
- 19) K.Kudo, T.Shibata, G.Okamoto & N.Ssato: Corros. Sci., 8, 809 (1968)
- 20) H.T.Yolken, J.Kruger & J.P.Calvert: ibid., 8, 103 (1968)
- 21) B.Agius & J.Siejka: J.Electrochem. Soc., 120, 1019 (1973)
- 22) I.Epelboin & M.Keddam: Electrochim. Acta, 17, 177 (1972)

- 23) R.V.Moshfev: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 72, 452 (1968)
- 24) 例えば 金属学会シンポジウム予稿(東大阪), p89, 90, 92, 93 (1974)
- 25) C.Wagner: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 77, 1090 (1973)
- 26) 西村, 工藤, 佐藤: 金属学会シンポジウム予稿(東大阪), p87 (1974)
- 27) 例えば 春山, 水流: *ibid.*, p84 (1974)
- 28) 水流, 春山: 理系大会講演要旨(札幌), B203 (1973)
- 29) T.Tsuru & S.Haruyama: Submitted to Corros. Sci.
- 30) H.G.Oswin & M.Cohen: J. Electrochem. Soc., 104, 9 (1957)
- 31) C.D.Stockbridge, P.B.Sewell & M.Cohen: *ibid.*, 108, 928, 933 (1961)
- 32) V.Markovac & M.Cohen: *ibid.*, 114, 674, 678 (1967)
- 33) M.Nagayama & S.Kawamura: Electrochim. Acta, 12, 1109 (1967)
- 34) K.Hashimoto & M.Cohen: J. Electrochem. Soc., 121, 37, 42 (1974)
- 35) P.Hancock & J.E.O.Mayne: J. Chem. Soc., 4167, 4172 (1958)
- 36) F.C.Ho & J.L.Ord: J.Electrochem. Soc., 119, 139 (1972)
- 37) J.H.Bartlett: Electrochim. Acta, 16, 1841 (1971)
- 38) N.Sato: Boshoku Gijutsu, 23, 535 (1974)
- 39) 春山, 奥山, 向: 電気化学, 36, 534 (昭43)
- 40) C.L.Foley, J.Kruger & C.J.Bechtoldt: J. Electrochem. Soc., 114, 994 (1967)
- 41) S.Haruyama & T.Tsuru: Corros. Sci., 13, 275 (1973)
- 42) D.Adler "Solid State Physics", Vol.21, Ed. by F.Seitz, D.Turnbull & H.Ehrenreich, Academic Press, N.Y., (1968)
- 43) E.R.S.Winter: J. Chem. Soc., 3824 (1955)
- 44) P.Kofstad "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, N.Y., (1972)
- 45) 河口 "半導体の化学", 丸善, (1974)
- 46) 日本学術振興会編 "薄膜工学ハンドブック", オーム社 (1964)
- 47) 三宅 "薄膜の基礎技術", 朝倉書店, (昭43)
- 48) J.V.Cathcart, G.F.Petersen & C.J.Sparks: "Surface and Interface" Vol.1, p333.
- 49) S.Haruyama, K.Ogura & K.Nagasaki: J.Electrochem. Soc. Japan, 37, 38 (1969)
- 50) M.J.Pryor: J.Electrochem. Soc., 106, 557 (1959)
- 51) K.J.Vetter: Electrochim. Acta, 16, 1923 (1971)

- 52) 例えば 高林、金子、春山: 金属学会講演概要(東大阪), (1974)
 S.Haruyama & M.Kaneko: Submitted to Corros. Sci.
- 53) S.Haruyama & S.Asawa: Corros. Sci., 13, (1973)
- 54) L.Young "Anodic Oxide Films", Academic Press, London, (1961)
- 55) K.Sugimoto & Y.Sawada: Boshoku Gijutsu, 23, 63 (1974)
- 56) 杉本, 沢田: 防蝕技術, 20, 264 (1971)
- 57) 塩原、沢田、森岡: 金属学会誌, 33, 239 (1969)
- 58) I.Epelboim & M.Keddam: J.Electrochem. Soc., 117, 1052 (1970)
- 59) P.Delahay "New Instrumental Method in Electrochemistry", Chap.2,
 Interscience Pub., N.Y., (1954)
 K.J.Vetter "Electrochemical Kinetics", Academic Press, N.Y., (1967)
- 60) 例えば Grahame の 数学的解析.
 D.C.Grahame: J. Electrochem. Soc., 99, 370C (1952)
- 61) 春山: 電気化学, 39, 536, 658 (1971)
- 62) J.H.Sluyters: Rec. Trav. Chim., 79, 1092 (1960)
 J.H.Sluyters & J.J.C.Oomen: ibid., 79, 1101 (1960)
- 63) B.Lovrecek & M.Metikos: Corros. Sci., 8, 437 (1968)
- 64) B.Lovrecek & S.Lipanovic: ibid., 10, 865 (1970)
- 65) L.Young: Trans. Faraday Soc., 51, 1250 (1955)
- 66) S.Haruyama & K.Masamura: Private communication, (1974)

謝　辞

本論文をまとめるにあたり、卒業研究以来、未熟な筆者をみだりかく励まし、終始熱心に御指導いただいた春山志郎教授に深く感謝いたします。

実験をすすめるにあたり、種々の助言、協力をいただいた金子正己助教授、小室登助手をはじめ、春山研究室の皆様に深く感謝します。

また、卒業研究として本論文第4章の一部の実験に協力していただいた井上佳男君、試料作成に便宜を計っていただいた金属工学科小林睦弘技官、X線分析に協力していただいた東工大附属工業高校中村豊久教諭、種々の有益な示唆をいただいた小山工業高専奥山優博士に深く感謝します。