

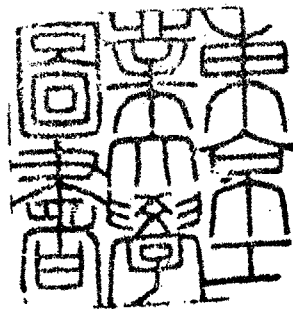
論文 / 著書情報
Article / Book Information

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

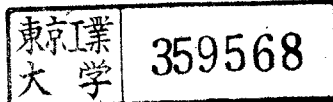
春山志郎教授



東京工業大学院金属工学専攻

博士課程 2029

水流 徹



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ってもその厚さ、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、電気化学的測定と同時にその蒸着膜の電気抵抗の変化を連続測定するという、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、実験された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、クロノポテンシオ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学問的にも興味深いFeの不動態皮膜について主にレジストメトリーとクロノポテンシオメトリーにより、詳細な解析をおこなひ、Fe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・検討をおこなつた。

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 |
| | 2-1-1 | レジストメトリー |
| 8. | 2-1-1 | 抵抗測定法と誤差 |
| 11. | 2-1-3 | クロノポテンシオメトリー |
| 12. | 2-2 | 実 験 方 法 |
| | 2-2-1 | 試 料 |
| 14. | 2-2-2 | 実験装置および電解槽 |
| 16. | 2-2-3 | 電解液 |
| 18. | 2-2-4 | 測定回路 |
| | 2-2-4-1. | 定電位回路 |
| 19. | 2-2-4-2 | 定電流回路 |
| | 2-2-4-3 | 抵抗測定回路 |
| 21. | 2-2-4-4 | 電位走査回路 |
| | 2-2-5 | 分 析 |
| 24. | 2-2-6 | 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 |
| | 3-1-1 | 緒 言 |
| | 3-1-2 | 実 験 方 法 |
| 26. | 3-1-3 | 実 験 結 果 |
| 28. | 3-1-4 | 考 察 |
| 29. | 3-1-5 | 結 言 |
| 31. | 3-2 | Ti の アノード酸化皮膜 |
| | 3-2-1 | 緒 言 |
| | 3-2-2 | 実 験 方 法 |
| 32. | 3-2-3 | 実 験 結 果 |
| | 3-2-4 | 考 察 |
| 36. | 3-2-5 | 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. レジストメリーとクロノポテンシャル図.
 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_c^{III} における反応.
 62. 4-2-4-2. 停滞電位 E_c^{II} と E_c^I における反応.
 64. 4-2-4-3. クロメ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リーと
 クロノポテンシオメリー.
 75. 4-3-4-2. 酸化過程でおこる反応
 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.
79. 4-4. Bi のアノード酸化皮膜
 4-4-1. 緒 言.
 4-4-2. 実験方法.
 4-4-3. 実験結果.
 81. 4-4-4. 考 察.
 4-4-4-1. 生成する酸化物の決定.
 4-4-4-2. レジストメトリーによる解析.
 85. 4-4-5. 結 言.
87. 4-5. ま と め.

第 5 章

Fe, Ni, Cr のアノード酸化皮膜.

89. 5-1. Fe のアノード酸化皮膜
 5-1-1. 緒 言.
 5-1-2. 実験方法.
 90. 5-1-3. 実験結果および考察.
 5-1-3-1. 不働態皮膜のカソード還元過程.
 93. 5-1-3-2. Fe のアノード酸化過程.
 96. 5-1-3-3. 不働態皮膜のアノード酸化過程.
 97. 5-1-4. 結 言.
98. 5-2. Ni のアノード酸化皮膜.
 5-2-1. 緒 言.
 5-2-2. 実験方法.
 99. 5-2-3. 実験結果.
 5-2-3-1. 定電流酸化・還元.
 101. 5-2-3-2. 定電流繰り返し分極の影響.
 103. 5-2-4. 考 察.
 5-2-4-1. Ni 酸化物にフッ素のクロロポテンシオメトリ.
 106. 5-2-4-2. Ni 酸化物のレジストメトリーによる解析.
 107. 5-2-4-3. 酸化物の性質と不働態皮膜
 110. 5-2-4-4. Ni 酸化物の酸化・還元過程.
 112. 5-2-5. 結 言.
113. 5-3. Cr のアノード酸化皮膜
 5-3-1. 緒 言.
 5-3-2. 実験方法.
 114. 5-3-3. 実験結果
 5-3-3-1. 定電流酸化・還元

- 116. 5-3-3-2. Cr の電流-電位曲線
- 119. 5-3-4. 考 察
- 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
 - 6-1-1. 緒 言
 - 6-1-2. 実験方法
 - 127. 6-1-3. 実験結果
 - 6-1-3-1. 定電流酸化・還元
 - 129. 6-1-3-2. Ag の電流-電位曲線
 - 130. 6-1-4. 考 察
 - 6-1-4-1. 定電流酸化・還元過程の反応
 - 133. 6-1-4-2. レジストナトリーによる解析
 - 135. 6-1-5. 結 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. 定電流酸化・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.

第7章 総 括

150. 第1編の参考文献

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 |
| | 2-2. | 実験方法 |
| 158. | 2-3. | 実験結果 |
| | 2-3-1. | カソード還元過程の電位と
コンダクタンスの変化 |
| 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 |
| | 2-3-4. | コンダクタンス変化の温度依存性 |
| 165. | 2-4. | 考 察 |
| | 2-4-1. | 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釈 |
| 166. | 2-4-2. | γ - Fe_2O_3 のカソード還元過程 |
| 169. | 2-4-3. | テロメトリーの適用 |
| 170. | 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 |
| 171. | 2-4-4-2. | Fe_3O_4 還元過程のpH依存性 |
| 174. | 2-4-4-3. | 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 |
| | 3-3-1. | 定電位酸化 |
| 189. | 3-3-2 | 定電流カソード還元 |
| | 3-4 | 考 察 |
| | 3-4-1. | テ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. | 蒸着膜の焼鈍の影響 |
| 200. | 3-4-4. | Fe_3O_4 の還元電流効率 |

201.	3-4-5.	γ - Fe_2O_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役割.
219.	4-3-5.	ヒゲ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.	実験方法と解析の概要.
	5-2-1.	実験方法.
230	5-2-2.	交流法における解析の概要.
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.
249	第6章	総 括
254.		第2編の参考文献

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

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の性質で済むが、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ういわゆる不動態現象は、18世紀後半に Keir, Wenzel, Schönbein らによってそれぞれ独立に観察され、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（エリフソメトリー）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、金属不動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、金属のアノード酸化により生成する酸化皮膜（いわゆる陽極化成皮膜）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)電気化学的方法：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^{3~5)}と奥山の Fe 系合金, Wakkad⁶⁾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。界面イニヒータンス測定¹⁰⁾は誘電率から膜厚を計算し、またイニヒータンスの酸化物による変化等を調べるために Al, Ta, Ag¹¹⁾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十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だすのは危険であり、

他の測定法と組み合わせて実験する方が望ましい。

(2)光学的な方法：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楳田偏光解析法(エリフソメトリー)は極めて薄い皮膜(数Å)の測定が可能であり、最近広く使用され、Sato¹⁵⁾らの一連の Fe の不飽和

皮膜やCoの報告¹⁶⁾の他、Fe¹⁷⁻¹⁹⁾に関するもの、Cu²⁰⁾などの報告がある。この方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、脱水ヨードメタール²¹⁾等で剥離する方法は²²⁾Al、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大きい。

(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²⁴⁾がある。Ag上のAg₂Oに適用されたが、500Å以上の厚さが必要であり、また空気に暴露されるため、ア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²⁵⁾のみである。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が考えられる。

(5) その他の方法：最近開発され、実用化しつつある測定法²⁶⁾にオージェ電子分光法(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²⁷⁾されている。また赤外分光法²⁸⁾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の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、各方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。

それぞ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、溶液中で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の不動態皮膜の構成・性質を明らかにし、その酸化物を比較することにより、不動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. 測定法の概要.

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 cm 中 w cm の導体が厚さ t 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。 (σ ; 比抵抗 ohm·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触であれば、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 (C/cm²) 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/cm³)

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。

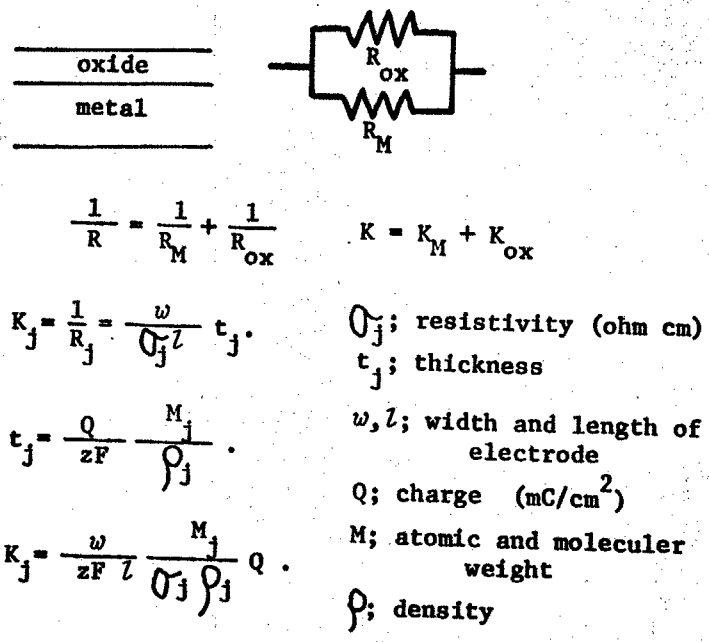
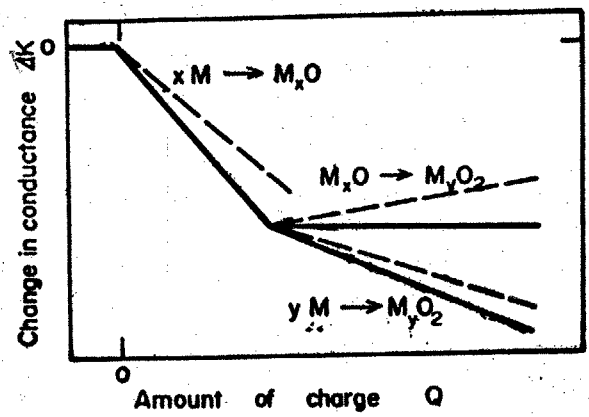


Fig.2-1. A scheme of electrode covered with oxide and its equivalent electric circuit.



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



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

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

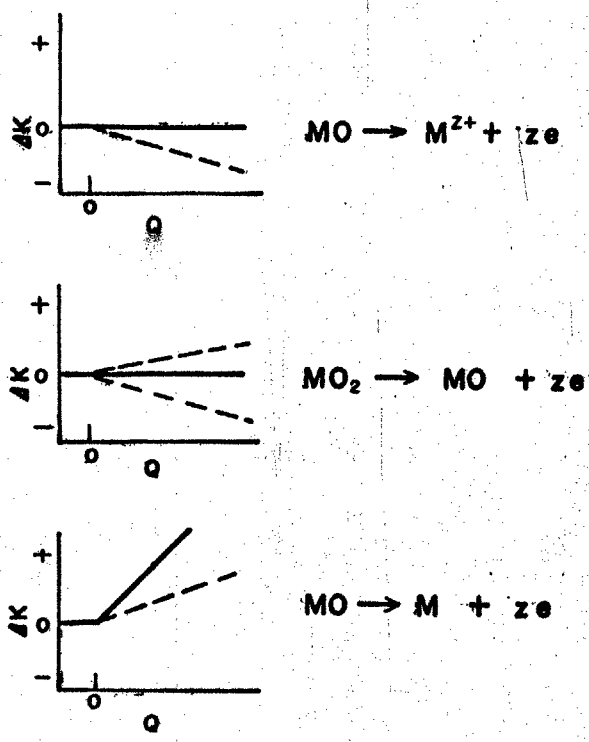
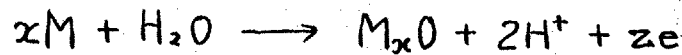


Fig.2-3. Schematic diagrams of conductance change during cathodic reduction.

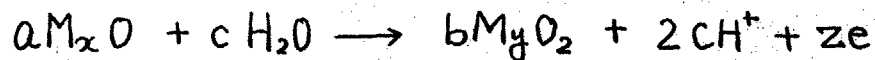


の反応によるコンダクタンス変化は次式で与えられる。

$$\Delta K = \frac{w}{zFl} \left(\frac{M_{ox}}{\sigma_{ox} \rho_{ox}} - \frac{x M_M}{\sigma_M \rho_M} \right) \cdot Q \quad (2-5)$$

(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ンダクタンス増加がおこり、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

$$\Delta K = \frac{w}{zFl} \left(\frac{b M_{ox2}}{\sigma_{ox2} \rho_{ox2}} - \frac{a M_{ox1}}{\sigma_{ox1} \rho_{ox1}} \right) \cdot Q \quad (2-6)$$

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ンダ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、コンダ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、通常の交流ホイートストーンブリッジの一辺に試料を入れ非平衡にして、その出力を増巾・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、ブリッジの可変辺 R_v を動かしたのち固定して測定にはいる。測定終了後、試料辺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)式の定数を決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決定して補間したとき、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100 Ω に及ぶことはないので出力電圧範囲がせばまり、誤差はるつと減りする。試料の抵抗は10~数10 Ω 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、測定感度の才が重要である。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の出力変化が大體 $0.5 \sim 2 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$ 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によって、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。

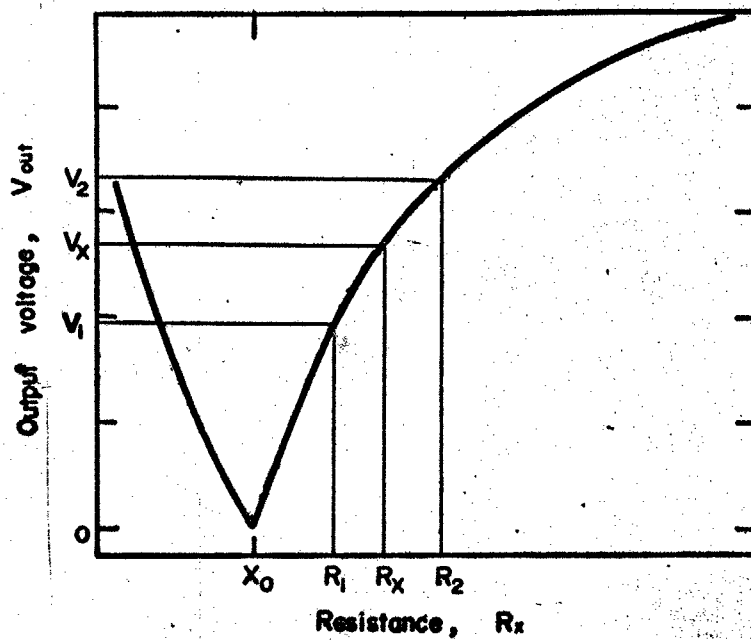


Fig.2-4. Schematic diagram for output voltage of a A.C. Wheatstone bridge.

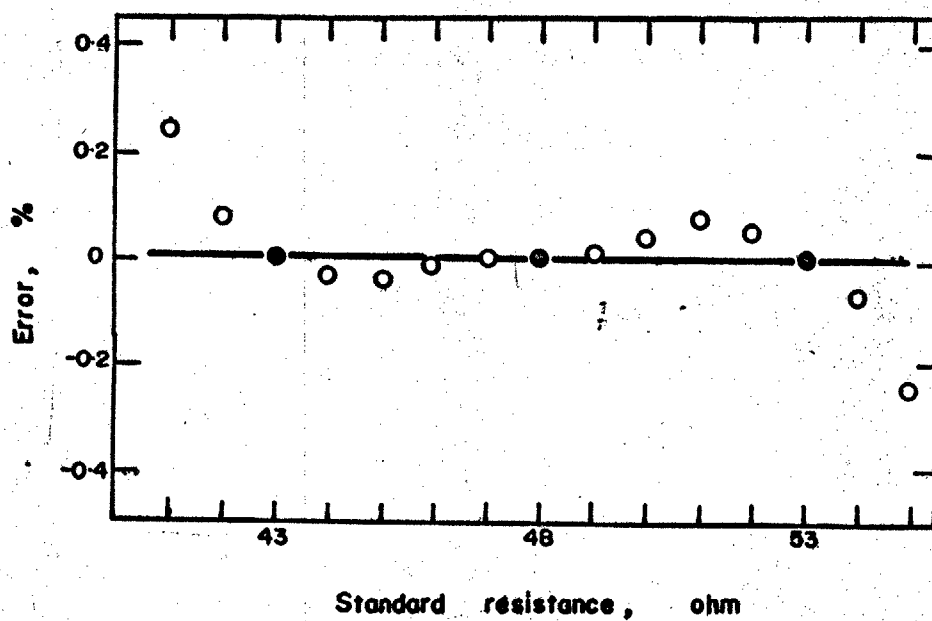
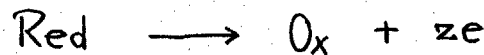


Fig.2-5. Errors in the estimation of resistance by the equation (2-7).

2-1-3 クロノポテンシオメトリー

クロノ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つた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。 例えは、



の反応において、この電気化学反応が十分に速いとき、電極電位は

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

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。 反応によって一オが生じはじめ、他が消失してしうとき、 $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ は $+\infty$ から $-\infty$ 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、 $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ 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、還元を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

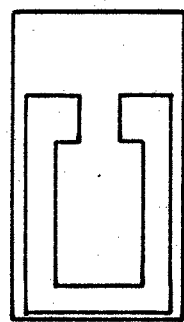
試料は、表 2-1 に示す純度の金属を $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr の真空度で Fig. 2-6 に示す電極パターンを $50 \times 24 \times 0.17$ のガラス基板に蒸着した。Fig. 2-6 (a) は $6 \times 0.4 \text{ cm}^2$ の電極面積で、 $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着したとき、 $10 \sim$ 数 10 ohm の抵抗になる。また Ag と Pb についてはアード酸化により生成する酸化物の量が多く、蒸着膜を厚くしなければならぬが、抵抗測定が困難なため、Fig.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

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く、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、焼鈍、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

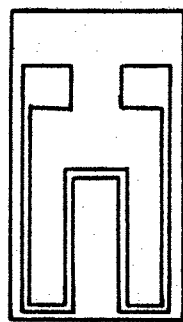
注1) 蒸着膜の厚さは、抵抗測定の他に次のような制限がある。平均厚さがあまりにも薄いときには、蒸着膜は連続とならず、島状構造³⁰⁾になる。蒸着速度・基板温度などの条件によって異なるが、 500 \AA 以上の厚さであれば、十分に連続膜が得られる。また厚さが伝導電子の平均自由行程より薄くなると、表面での反射の効果が大きくなって、抵抗が急に増加しはじめる。(寸法効果)^{30,31)} この影響を除くには、厚さを平均自由行程より大きくすればよい。平均自由行程は大きな値を持つ Ag で 570 \AA 、他の金属では $200 \sim 300 \text{ \AA}$ 以下である。³¹⁾ したがって、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%	Cu; 99.9998%	Fe; >99.9%	Ag; 99.98%
Ti; >99.5%	Sn; 99.999%	Ni; >99.8%	Pb; 99.9999%
Zn; 99.996%	Bi; >99.9%	Cr; >99.3%	



(a) 6 x 0.4 cm²



(b) 12 x 0.1 cm²

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^{注2)}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^{注3)}で覆い、所定の電極面積になるようにした。

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、金属によっ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くための貯蔵槽、および電解槽とからなる。それらの各部分は全てガラス管によりエックを通じて連絡され、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) アルゼライト VL-10. (常温乾燥用) タムラ化研

注3) セメンタイン・ハイスーパー. (速乾用)

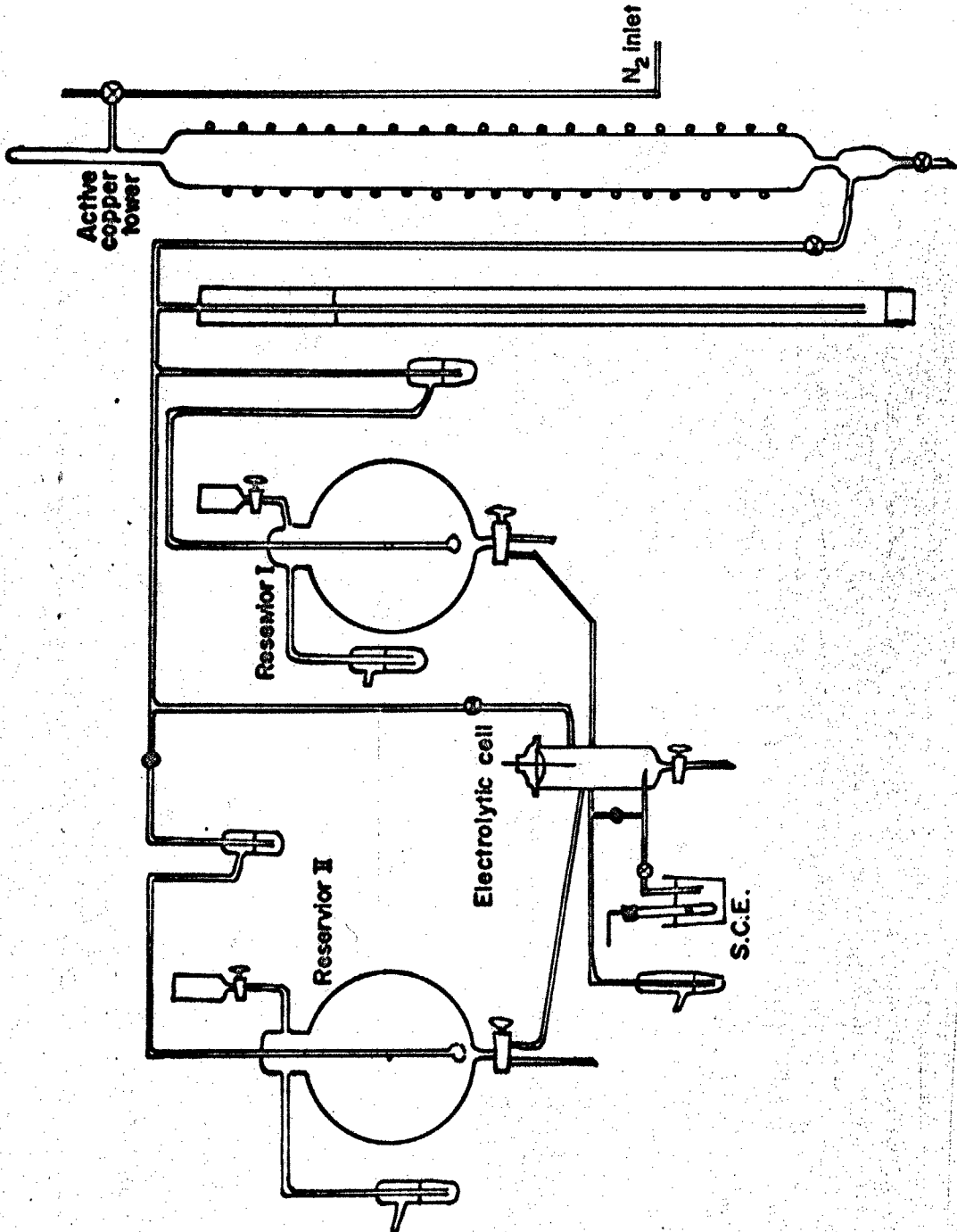


Fig.2-7. Schematic diagram of experimental apparatus.

廃棄は、空気の混入を避けるため蒸留水のはいたトラップを通しておこなった。

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ホースでおおい、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本のタング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タクト測定端子とし、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。ルジウム管の先端は、直径約1mmで試料にはほぼ接触するまで近づけた。電解液の交換はすべてストロークで窒素気流中でおこなわれるので、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。

実験温度は特に断わらない限り、室温である。

2-2-3 電解液

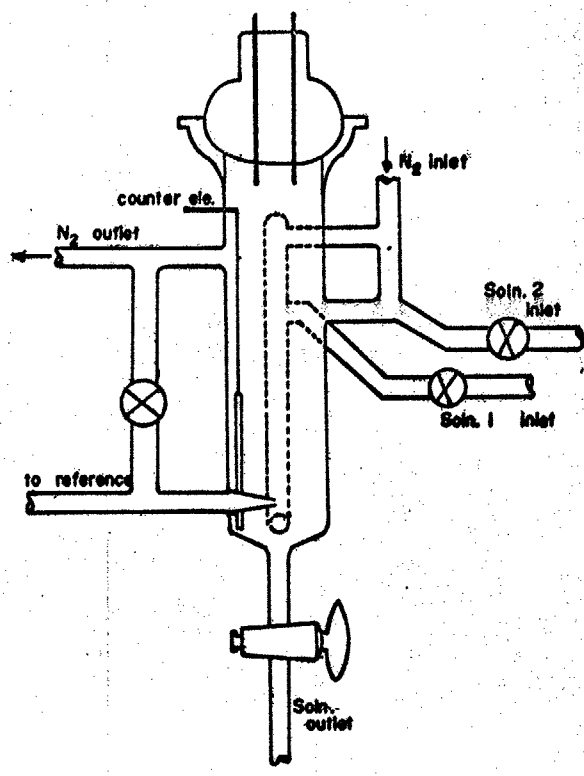


Fig.2-8. Scheme of electrolytic cell.

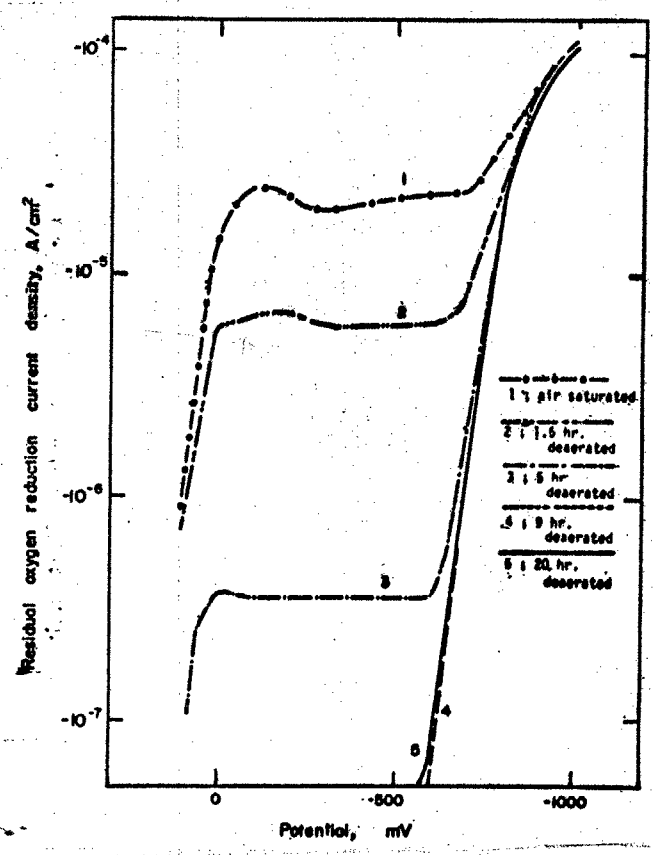


Fig.2-9. Effect of deaeration on the reduction current density of dissolved oxygen.

電解液は 0.15N ほう酸水溶液と、0.15N ほう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、よりはっきりした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存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^{注4)}のときの最小の電流密度の 0.5% 以下であって、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^{注4)}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、その両端の電圧降下を入カインピーダンス 10^7 ohm の記録計で記録した。この電圧を電流に換算して、電気量はフロウメーターによって図上積分して求めた。

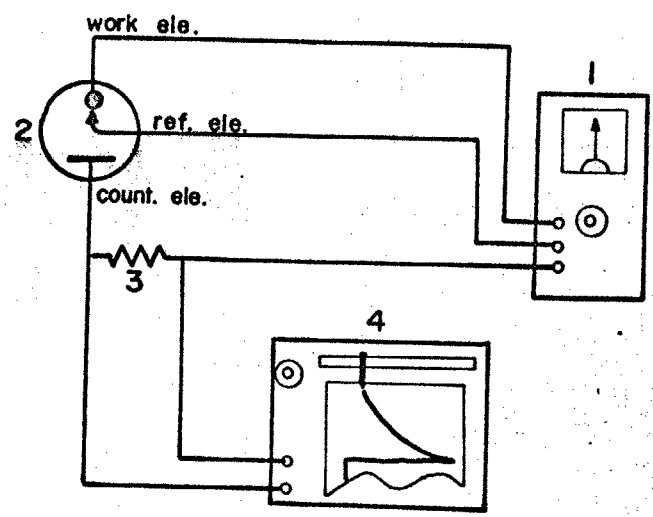
2-2-4-2 定電流回路

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 ($0 \sim 5 \text{ K ohm}$) 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。電位測定は演算増中器によって入カインピーダンスの高い ($> 10^8 \text{ ohm}$) 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

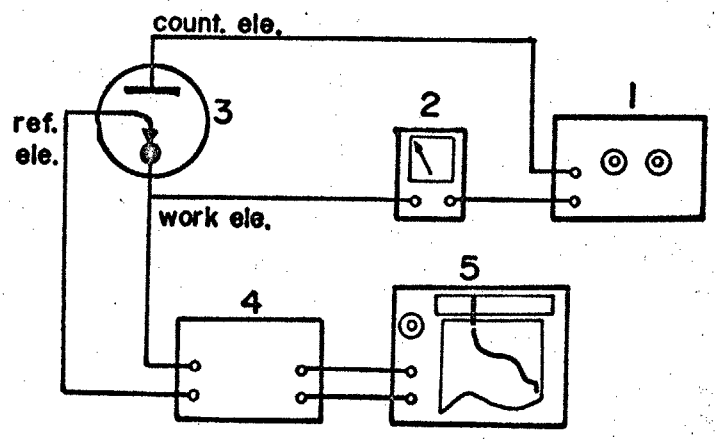
図 2-12 に抵抗測定回路を示す。 1000 Hz の正弦波交流発振器、ブリッジ本体、標準抵抗箱、および交流増中器から成り、抵抗変化をブリッジの非平衡出力として記録計で連続測定した。一回の測定が終る度毎に標準抵抗によって回路定数を求めた。抵抗測定の際、試料極の両端にかかる電圧は $\pm 2 \text{ mV}$ 以下で、これによる酸化物の量・性質の変化は認められなかった。

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^{注5)}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体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ジェネレーター注7)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。

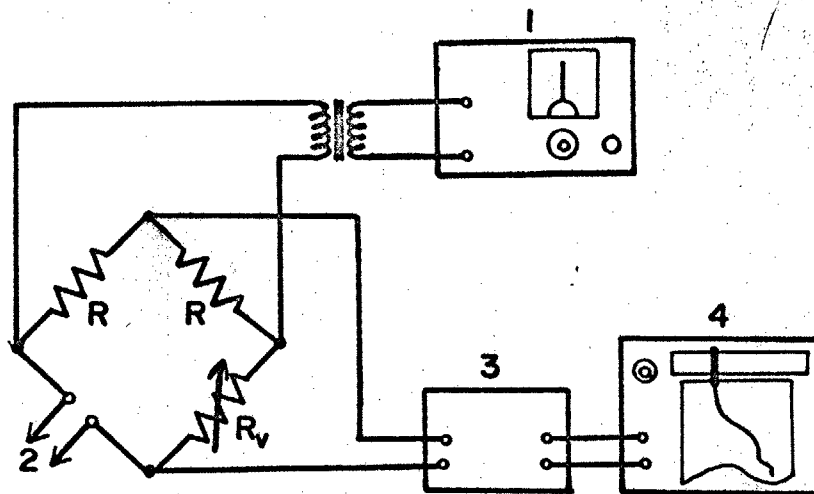
2-2-5 分析

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、 $\gamma-Fe_2O_3$ と Fe_3O_4 との還元反応の差異に留意した。微量であるために0-フェナントロリン法1,32)により吸光分析した。発色剤は0.3 wt% 0-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るは、その電流は界面の二重層を通過するための容量成分を含まなければならない。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のは当然である。図2-14はpH 8.39の溶液で十分に還元された鉄の試料で周波数を100~10kHzまで変えたときの測定される抵抗値を1000Hzのときとの比にしたもので、ブリッジ内の2個のトランス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。

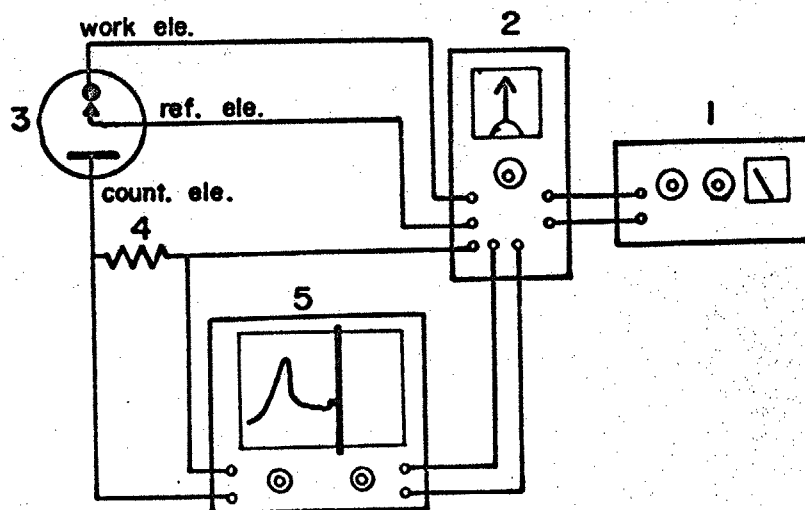
注6) 興和電子工業製 FG-101

注7) NF回路製 FG-104TA



- 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-Y plotter

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

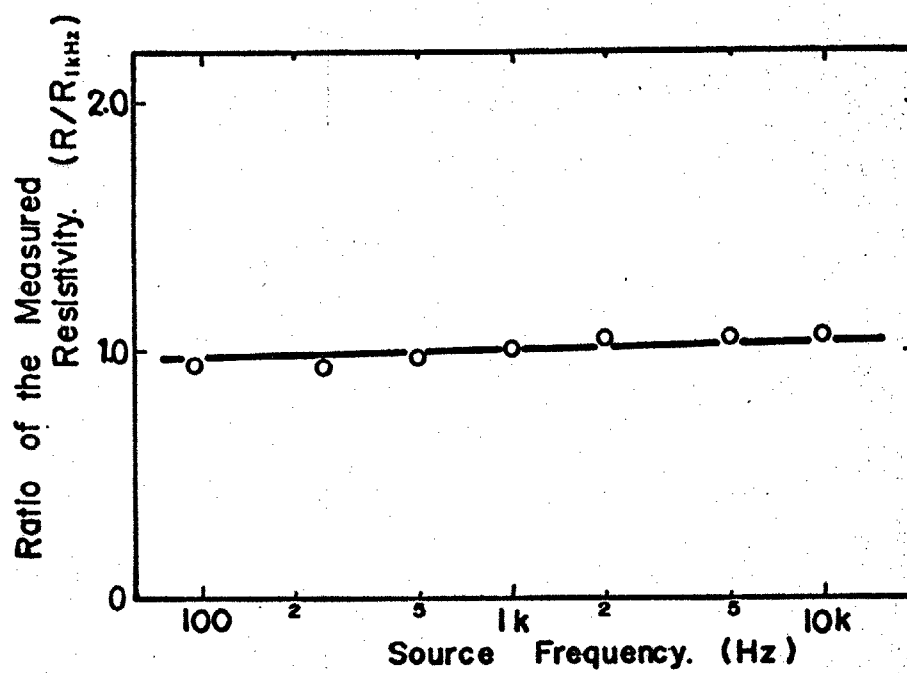


Fig.2-14. Effect of the frequency in A.C. bridge on the resistance of film electrode measured in a solution.

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 480 m 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。

鉛については定性分析³²⁾をおこなった。発色剤は 0.005% ジチラン-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。参照極とルジニ管の間に電解液を中間液として配し、それぞれ塩橋ではないである。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った。

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のアノード酸化皮膜

3-1-1 緒言

Alは空气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などとともに入ルメタルと呼ばれ、AlおよびAl合金の耐食性の一因³³⁾となっている。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、アノード酸化による酸化物とその反応がはっきりとわかっているAlにレジストメトリ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³⁴⁾、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。また溶液中で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($6 \sim 7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pH 8.39の溶液を使用した。

3-1-3 実験結果

図3-1は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流アノード酸化したときの電位とコンダクタン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ゆく。Al の化成皮膜を形成させる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思われる蒸着膜の破壊(基板から蒸着膜が剝離した)がおこった。

一方、コンダクタンスの変化も直線的に減りする。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コンダクタン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とする。

Fig 3-2 は pH 8.39 の溶液で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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、アノード電流を切断して生成した酸化皮膜を自然溶解させた時の電位とコンダクタン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。

一方コンダクタン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コンダクタンスはほとんど変化しない。

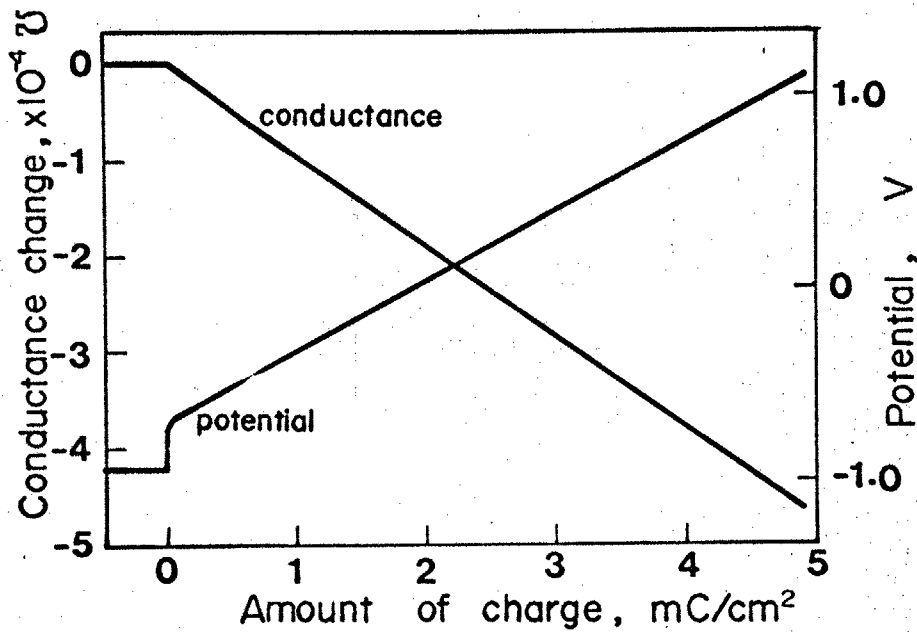


Fig.3-1. Change in potential and conductance during anodic oxidation of Al. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH \sim 6.80)

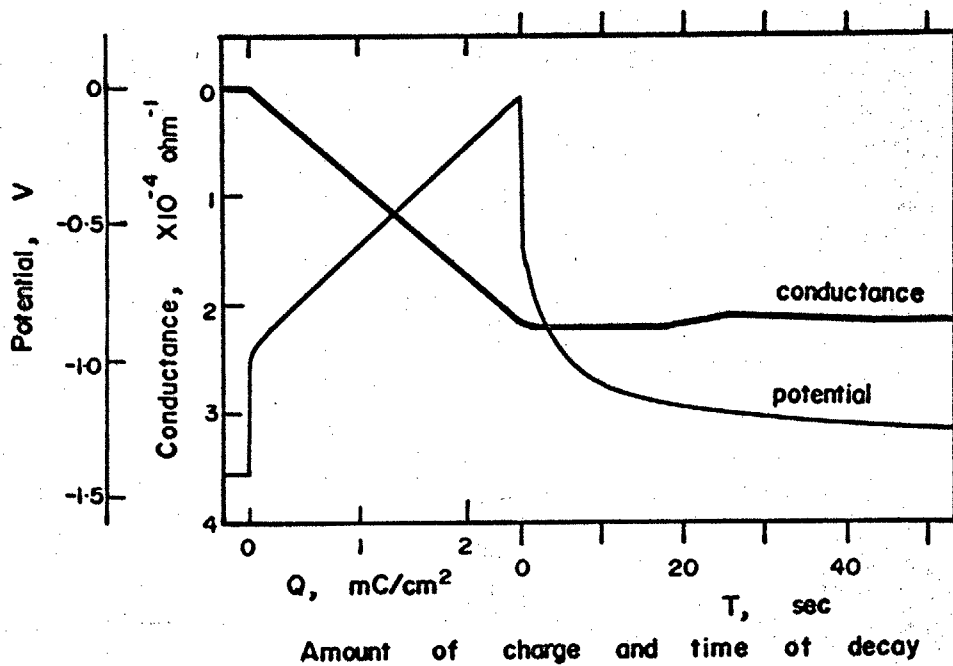


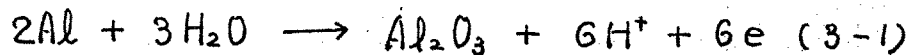
Fig.3-2. Change in potential and conductance during anodic oxidation and open-circuit decay. (c.d. $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 6.80)

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—ホウ酸ナトリウム溶液中で生成する皮膜は γ - Fe_2O_3 と同じ構造のスピネル型 γ - Al_2O_3 又は γ' - Al_2O_3 であるといわれている。¹⁰⁾ また電子線回析により γ - Al_2O_3 の回析報告や 20V 以下では boemite が生成し、580~600V で γ および γ' - Al_2O_3 が得られるという報告がある。いずれの報告も Al_2O_3 又は水酸化物の $\text{AlO}(\text{OH})$ が生成するとしている。^{10, 33~35)}

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³³⁾ (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 $Z = 6$, $\alpha = 2$ 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(ピンホールなど)の部分が盛り上がりガラス基板より剝離していた。これはカソード電流で発生した H_2 がピ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剝離するものと考えられる。

$$\Delta k/\Delta Q = 8.45 \times 10^{-4} \text{ mho}/(\text{cm}^2/\text{cm}^2)$$

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ければ $\frac{\rho}{\Sigma} = 3$ であるから上の計算値を使用してもよい。

実験によるインダクタンスの勾配は $8.42 \sim 7.26 \times 10^{-4} \text{ mho}/(\text{cm}^2/\text{cm}^2)$ で平均 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 のアノード酸化は、ほぼ 100% の電流効率で Al_2O_3 または 3価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インダ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価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、インダ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、測定されるインダクタンスに酸化物層によるインダ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インダクタンスは減りやすくなるはずである。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ばわかった。

- (1) アノード酸化により、 Al 上には Al_2O_3 または 3価の水酸化物が生成する。この酸化物はカソード還元によつては還元されない。アノード酸化により電位およびインダクタンスは直線的に変化する。

(2)レジ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、またアノード酸化皮膜を化成してインデンサーとして使用する研究も^{36,37)}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³⁹⁾がある。

本節では、中性溶液中で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 実験方法

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

化物についてはカソ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 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流酸化・還元したときの電位 およびコンダクタンスの変化と 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、コンダ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。カソード還元では、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。コンダクタンスもほぼ電位に対応して変化し、コンダ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ダクタンスが減少する。

酸化・還元 の第2回目以降については、アノード酸化の挙動が異なる。酸化初期の $-1.1 \sim -1.2 \text{V}$ にやや短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。またコンダクタンスの変化は初期に増加し、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 ,

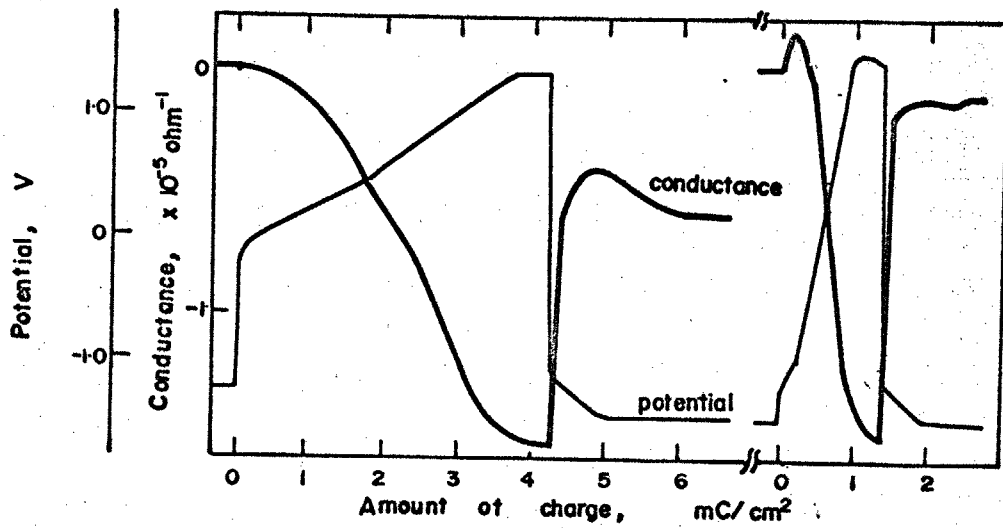
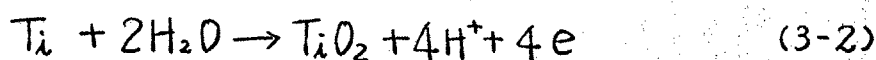


Fig.3-3. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ti. (c.d. $50\mu\text{A/cm}^2$, pH 8.39)

$Ti_n O_{2n-1} \cdots TiO_2$ 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 以外の酸化物が存在すると電解コンデン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)} また酸素発生のおこる割合が増加し、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 $\sigma = 10^{14}$ ohm-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} ohm-cm であるが $TiO_{1.9995}$ で 10 ohm-cm, $TiO_{1.995}$ で 1.2 ohm-cm, $TiO_{1.75}$ では 10^{-2} ohm-cm になるという。

TiO_2 の生成反応と平衡電位は次のようになる。



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

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

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

一オ、Fig 3-3 で第1回目のアノード酸化のコンダクタンスの勾配は、 $2 \sim 5 \times 10^{-6}$, 第2回目以降は $3 \sim 4 \times 10^{-5}$ である。一オ、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が、その原因について現在まだ十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。一ホ、カソード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ソード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っても、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ったが、低級酸化物 TiO はいわゆる metallic oxide⁴⁴⁾ で、その比抵抗は 2.5×10^{-4} ohm-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につぎのようになる。

(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) 中性溶液中で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、完全にはなくなるしない。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。カソード還元の変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の性質として、酸化物が安定で容易に還元されないことが挙げられる。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ン伝導性については測定されていない。

第 4 章

Zn, Cu, Sn, Bi のアノード酸化皮膜

4-1. Zn のアノード酸化皮膜

4-2. Cu のアノード酸化皮膜

4-3. Sn のアノード酸化皮膜

4-4. Bi のアノード酸化皮膜

4-5. ま と め

4-1 Znのアルド酸化皮膜

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に変化する。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として析出する。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らない中性溶液中でZnの酸化・還元をおこない、レジストメトリー、クロノポテンシオメトリーと他の電気化学的解析法とを併用して、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で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)ポテンシャル図

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、 $-1.2 \sim -1.0V$ 付近で停滞するが、(この電位を E_a' とする)しばらくすると直線的に上昇し始める。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' 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 $50 \sim 100 mV$ 以上もあり、かなりはきりしている。一オ、コンダクタンスの変化は、酸化初期と還元終了付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' 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、還元の終了時点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 $50 \mu A/cm^2$ で電位停滞 E_a' が終わった時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の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 $10 \mu A/cm^2$ から $200 \mu A/cm^2$ まで変えて酸化したときの電位

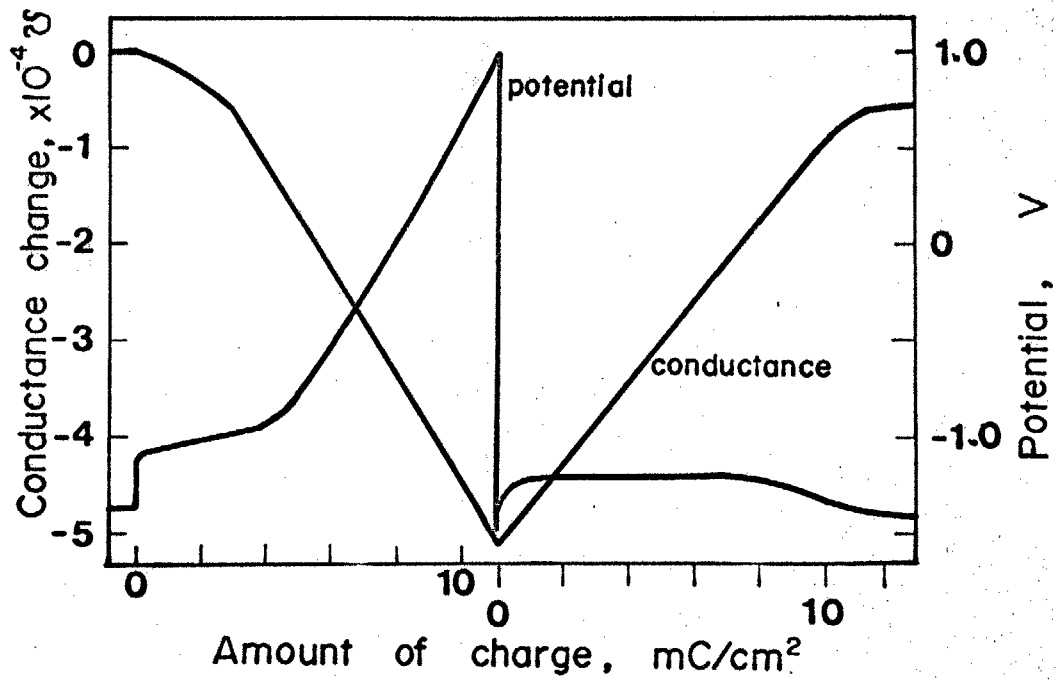


Fig.4-1. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Zn. (c.d. 100 μ A/cm², pH 8.39)

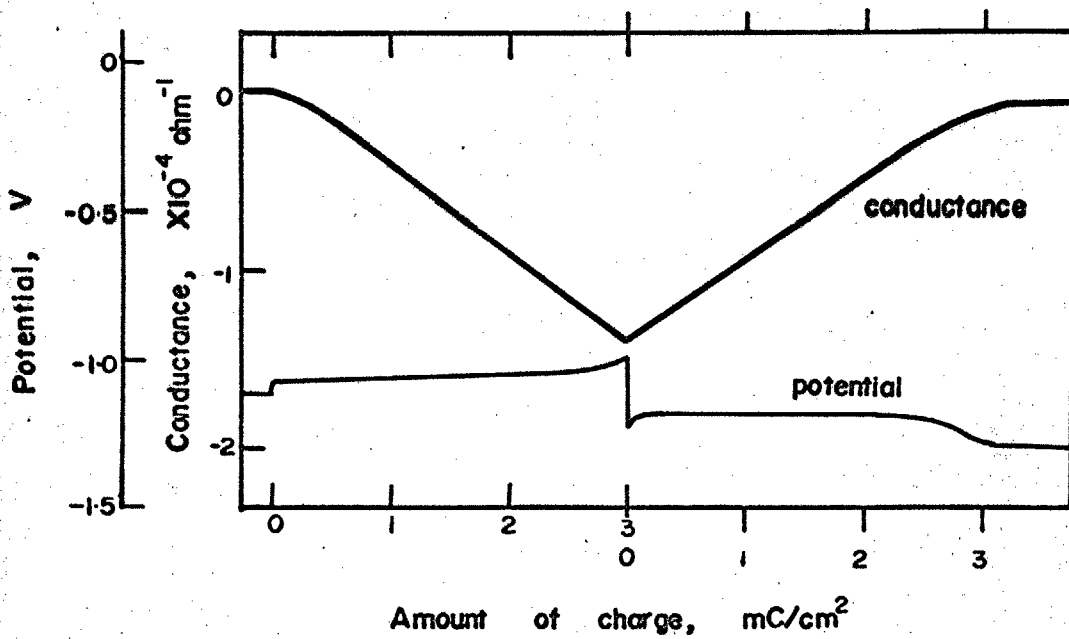


Fig.4-2. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Zn. (c.d. 50 μ A/cm², pH 8.39, interrupted the oxidation at lower potential range.)

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始める電流量が小さくなる。 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ぞれ正・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—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 $-1.5V$ で酸化物を十分に還元して水素発生させて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、 $-1.075V$ 付近にピークがあり、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 $-1.1V$ 付近までは小さい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。^{10,46)} 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

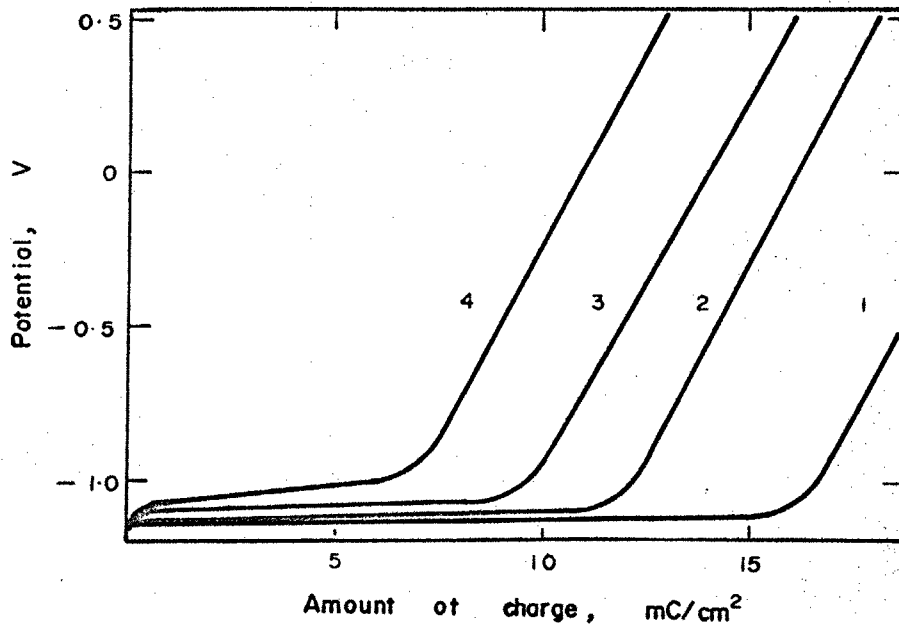


Fig.4-3. Change in overpotential with the amount of charge passed at different current density. (1, 10; 2, 35; 3, 75; 4, $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

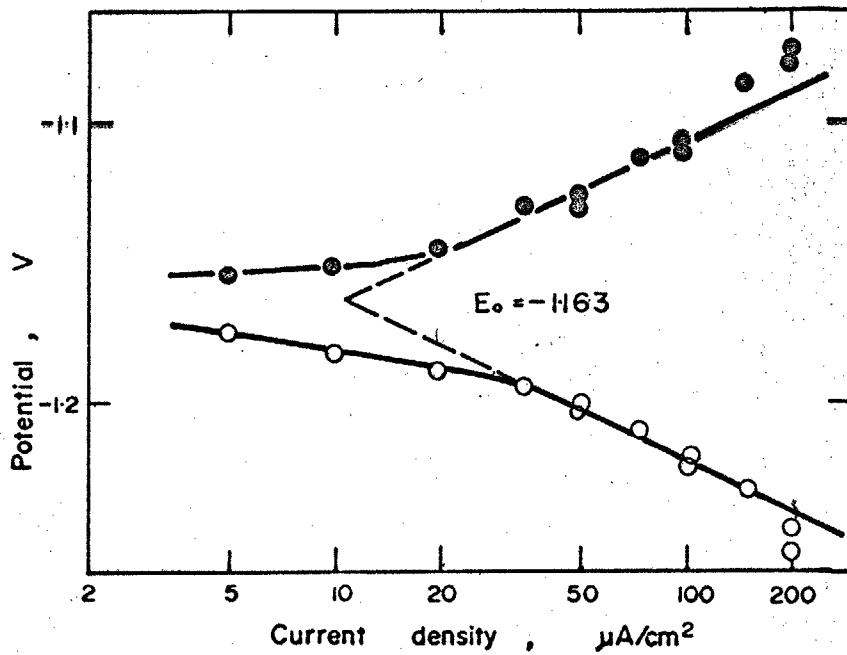


Fig.4-4. Tafel relation of the arrest potentials. E_a^1 , ●; E_c^1 , ○;

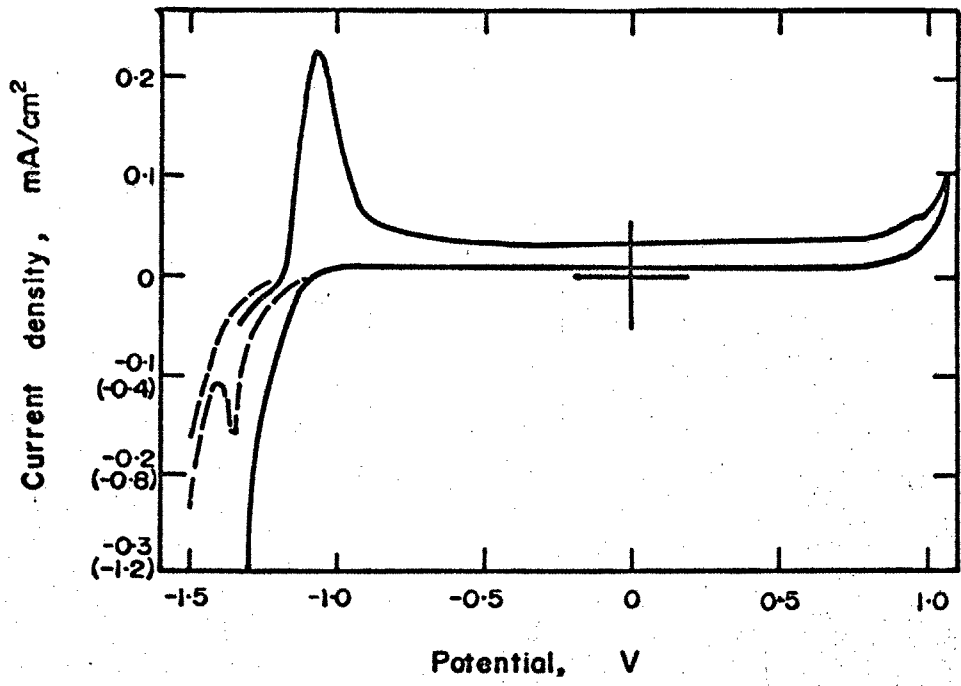


Fig.4-5. Potential - current density curve of Zn.
(sweep rate 360 sec/V, pH 8,39)

表面の方位による不動態特性に関する報告もある。⁴⁷⁾ 一亦、 $1N-Na_2CO_3$ 中では活性溶解はなく、 ZnO が生成し、これは $NaOH$ 中で生成したものの $1/10 \sim 1/100$ の厚さであるが、抵抗が大きく均一な皮膜である。また、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。⁴⁶⁾

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のべる理由から、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ン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しはじめるとすれば、第2章で述べたようにコンダクタンスの勾配が、酸化数の変化にともなって変わるはずである。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ぬが、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。

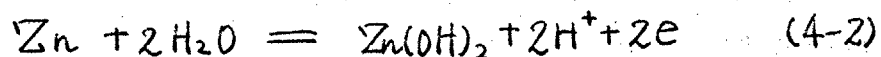
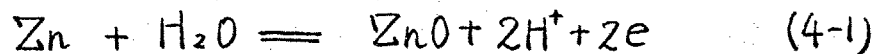
(2) 電位走査の結果、酸化側では酸素発生以前に、1個の電流ピークがあらわれないこと (Fig 4-5)。更に昇方向への電位走査においても、このピークより高い電位では常に酸化電流が流れていることは、このピーク電位以上の電位で還元されるような酸化物は生成しておらず、一種類の酸化物

のみが生成していることを示している。

(3) 還元 の 電位 停 滞 が 1 回 しか お こ ら な い こ と (Fig 4-1)。 また 前 半 の 電位 停 滞 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 ン 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 ン 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 い す け れ が お こ る と 考 え ら れ る。



こ れ ら の 反 応 に よ る コ ン 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。

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

$$\rho = 17.12, \quad M_{\text{ZnO}} = 81.38, \quad \rho_{\text{ZnO}} = 5.606$$

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

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

こ こ で、 ZnO , Zn(OH)_2 の 常 温 に お け る 比 抵 抗 が わ か ら な い が、 ZnO の 160°C で $9.34 \times 10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ と い う 報 告⁴⁸⁾ 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⁴⁹⁾ が あ る。

また水酸化物の比抵抗については、一般的にいて酸化物より大きい。

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

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

となる。一方、コンタクトの勾配の平均値は、酸化側で

$5.22 \times 10^{-4} \text{ mho}/\text{mC}$ 、還元側で $5.02 \times 10^{-4} \text{ mho}/\text{mC}$ 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がわかった。

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り、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 $b = \frac{59.1}{\alpha n} \text{ mV}/\text{decade}$ (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る。

図4-4において、酸化・還元の Tafel 勾配は それぞれ

$b_a = 56 \text{ mV}/\text{decade}$, $b_c = 59 \text{ mV}/\text{decade}$ 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、電流はみ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

$$\text{Zn/ZnO} \quad E_0 = -1.208 \text{ V (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

$$\text{Zn/Zn(OH)}_2 \quad E_0 = -1.169 \text{ V (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

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り、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始めるのは、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荷量に比

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。⁴⁹⁾ $\alpha \neq 0.5$ の場合には、アノード側(α_a)とカソード側(α_c)との和が1にならなければならない。 $(\alpha_a + \alpha_c = 1)$ 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。

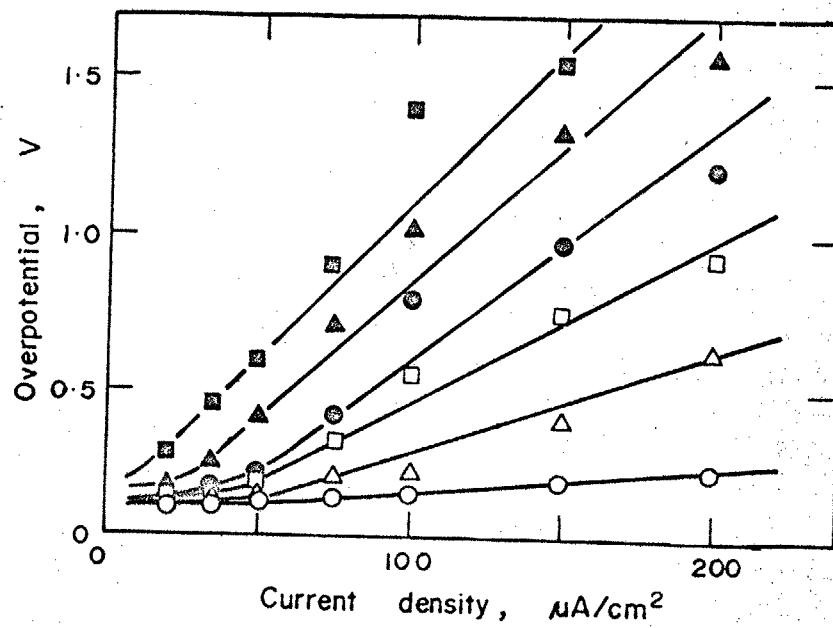


Fig.4-6. Relation between overpotential and current density at the same amount of charge passed. (\circ , 6; Δ , 8.4; \square , 10; \bullet , 10.8; \blacktriangle , 12; \blacksquare , 13.2 mC/cm^2)

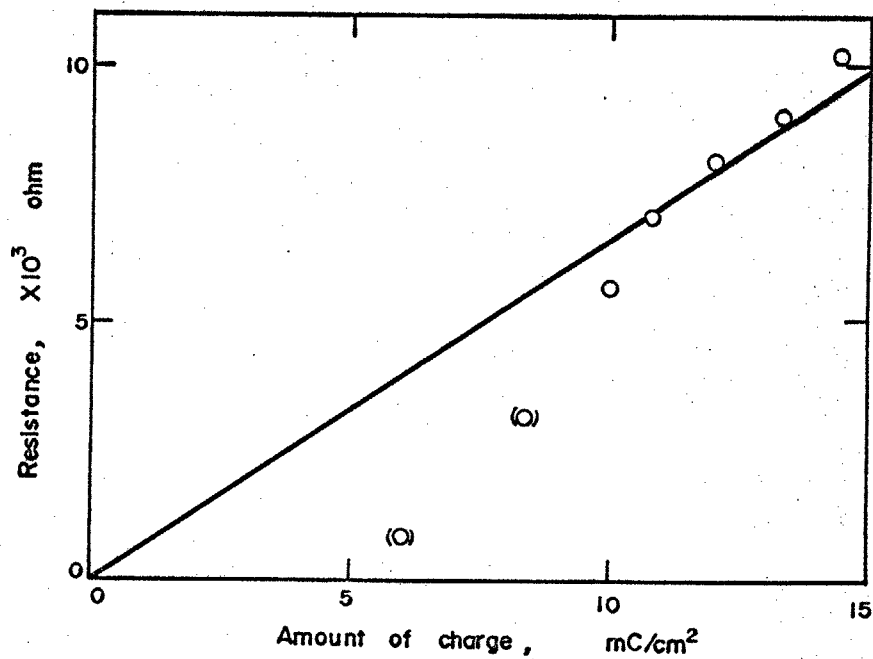


Fig.4-7. Polarization resistance of zinc hydroxide formation

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、 $6.4 \times 10^3 \text{ ohm}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$ で $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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 結言

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) アノード酸化により、中性溶液中で Zn 上に生成する酸化物は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の厚さ方向への比抵抗は、 $3.9 \times 10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ で、その皮膜はルーズな、あるいは多孔質であって、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。また水溶液中で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⁵¹⁾。その定量的研究はあまりない¹⁰⁾。従来の研究によってアノード酸化による酸化物として Cu_2O 、 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ などが報告されている^{6,51,52)}。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⁵³⁻⁵⁵⁾があり、その存否について、まだはっきりした結論はできていない。

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°C で 30 分間焼鈍をおこなった。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鈍し、60% リニ酸溶液で数分間電解研磨し、表面を鏡面にしたものをを使用した。板状試料の焼鈍

については、焼鈍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 コン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、はっ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} があらわれる。 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。

コンダクタンスは、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変わ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^{II} においてはコン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^{II} から E_c^{III} への遷移点とよく対応している。また E_c^{III} から E_c^{IV} への遷移でコンダクタンスが急激に減少した後、ほぼ一定値となる。酸化初期のコン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、コン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ンダクタンスの急変はおこらない。以上の点から、この急

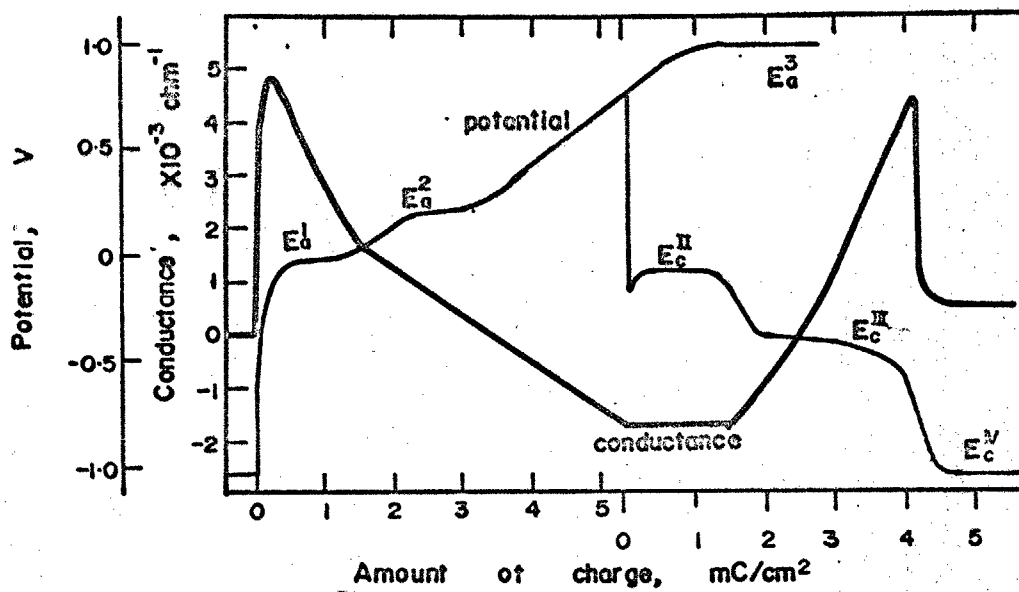


Fig.4-8. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cu. (c.d. $20 \mu\text{A/cm}^2$, pH 8.39)

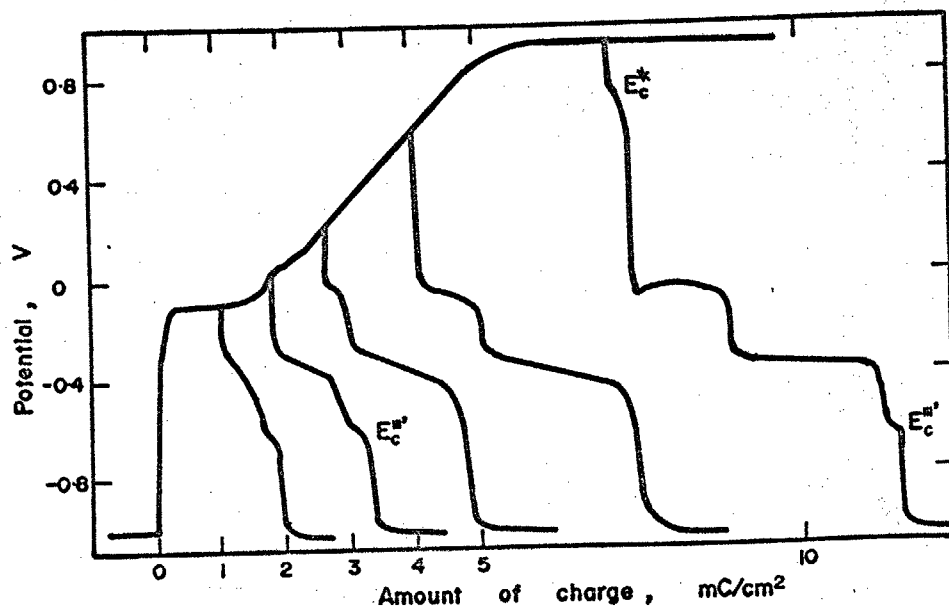


Fig.4-9. Change in potential during galvanostatic oxidation and reduction of Cu. (c.d. $20 \mu\text{A/cm}^2$, pH 8.39)

激なコンダクタンスの変化は裸のCu表面に付・吸着する水素に関係するもの
 注1) 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^{II} があらわれる。 E_c^{II} 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 $E_c^I, E_c^{II}, E_c^{III}$ の出現し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^2 と E_c^I , E_a^3 と E_c^{II} 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 は還元的全電気量

注1) 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
 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^{56,57)}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
 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\AA ³¹⁾ でほぼAgに
 近い値を持ち、他は 200\AA 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 $10\sim$ 数 $100\text{ }\Omega\text{cm}$ の抵抗値にあるためには $500\sim 1000\text{\AA}$
 以下にしな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
 になってしまったためであろうと考えられる。

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_c^1 をあまり大きく越えない範囲についてのみ、 $Q_a = Q_c^{total}$ が成立する。このことは酸化の際の溶解または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-電位曲線を示す。 -0.075 V 付近にピークがあり、その後酸素発生 (1.0 V 付近) までほぼ一定の電流である。この電流ピ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_c^1 と E_c^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ソード還元すると 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} , $Q_c^{III'}$ 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^1 は 0.6 V 以上であらわれ、第2の停滞電位 E_c^{II} は 0 V 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} も電位とともに増加するが、 -0.1 V 付近に極大を示す。 $Q_c^{III'}$ は -0.1 V と $+0.8 \text{ V}$ 付近でのみあらわれる。還元に必要な全電気量 $Q_c^{total} (= Q_c^I + Q_c^{II} + Q_c^{III} + Q_c^{III'})$ は酸化電位が -0.2 V 以下の場合を除いて常に酸化電気量 Q_a より小さい。

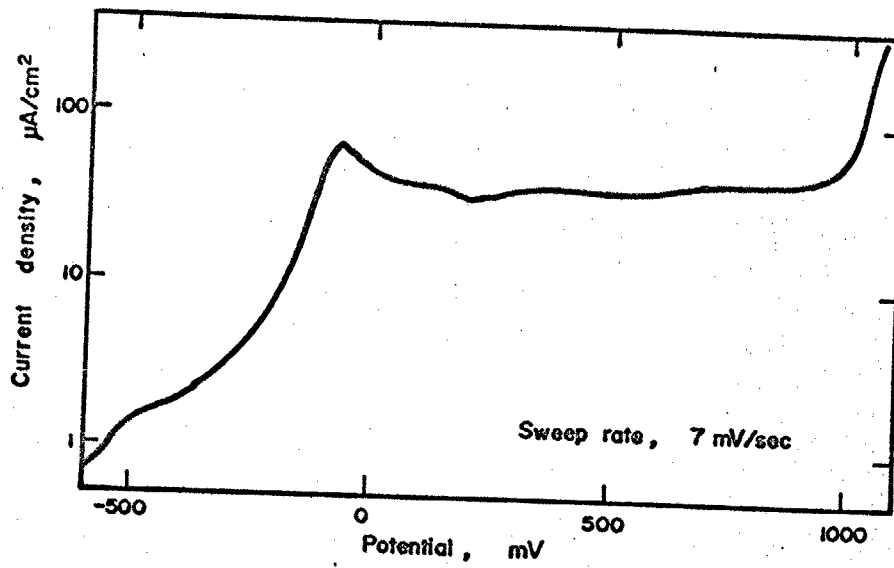


Fig.4-10. Potential - current density curve of Cu.
(sweep rate 142 sec/V, pH 8.39)

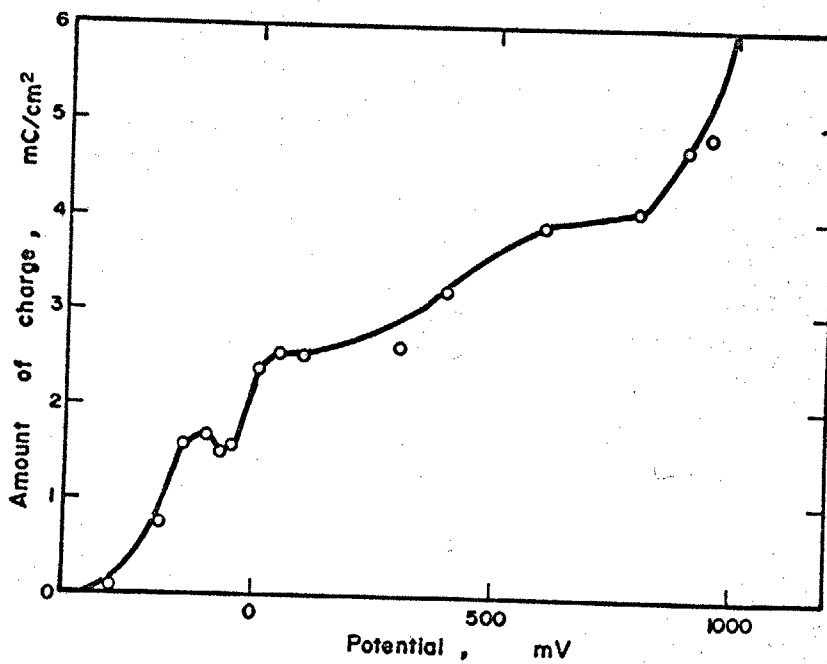


Fig.4-11. Effect of oxidation potential on the amount of anodic charge passed during 5 min oxidation.

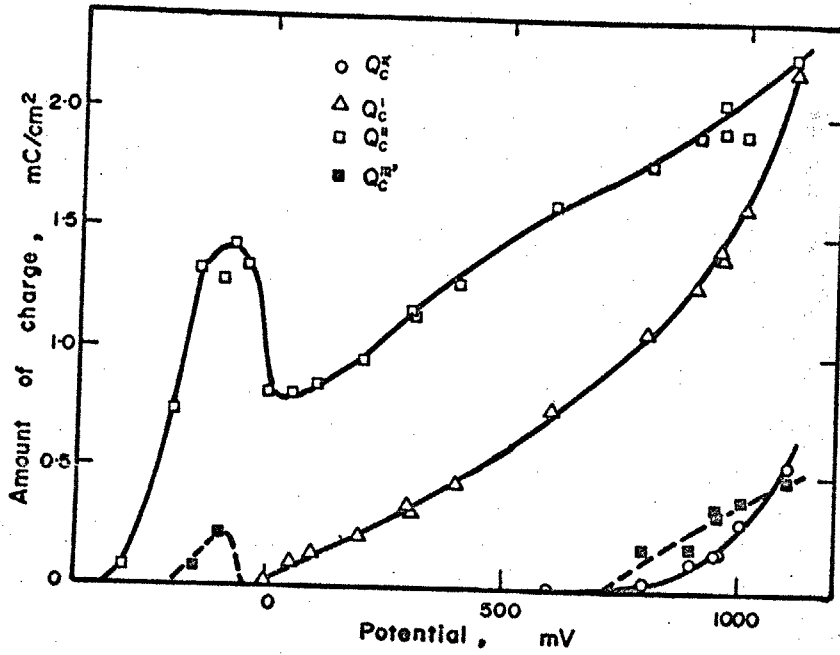


Fig.4-12. Effect of oxidation potential on the amount of cathodic charge required for the arrest potentials.

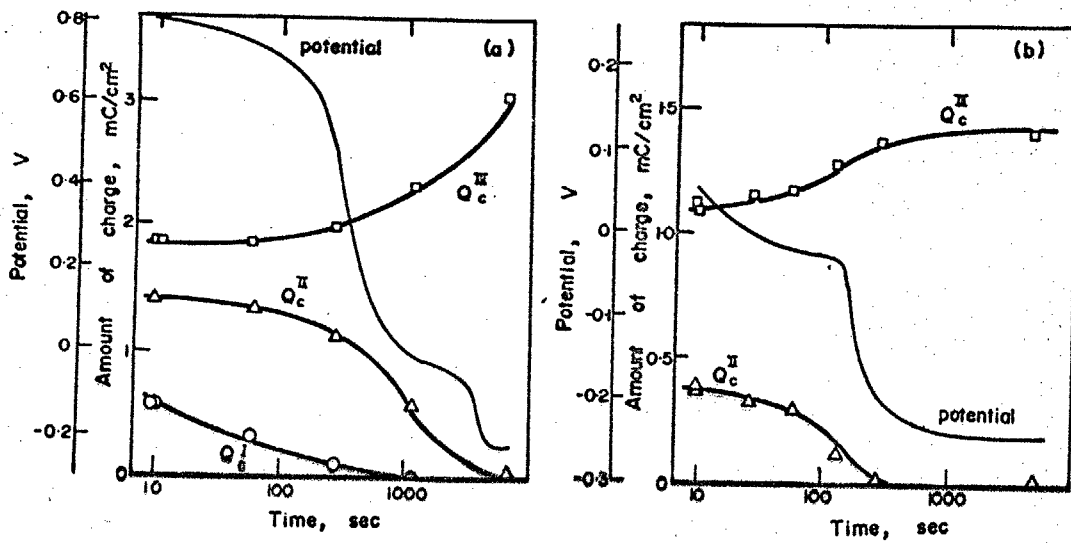


Fig.4-13. Change in potential and the cathodic charge required with time with open-circuit decay. (a) 0.95V, (b) 0.30V oxidation.

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

4-2-3-3 酸化物の溶液中での自然崩壊

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 ($20 \mu A/cm^2$) 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つの電位停滞があらわれるが、低い電位にあらわれる2つの電位停滞は 0.3V 酸化後の decay にあらわれる電位停滞と同じである。

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ン種間の酸化・還元反応のいずれかがカップルした混成電位が変化してゆくものと考えられる。

一オ、定電流分極における停滞電位は、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 の停滞と E_c^I が、-0.05V 付近での第2の停滞と E_c^{II} が、また -0.25V 付近の第3の停滞と E_c^{III} とが、それと対応しているとみることが出来る。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るれば、酸化物が表面を完全に覆っていない低電位程溶解量が多いはずである。ところが、定電位、定電流ともに低電位範囲では $Q_a = Q_c^{total}$ 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。一オ、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酸化され、^{注3)} -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。一オ 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}) は変化しなかったため、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^{II} , -55 mV/pH ; E_c^{III} , -65 mV/pH ; E_c^{IV} , -67 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って 5 時間以上の decay によっても 0.02 mC/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設定は無視できる。

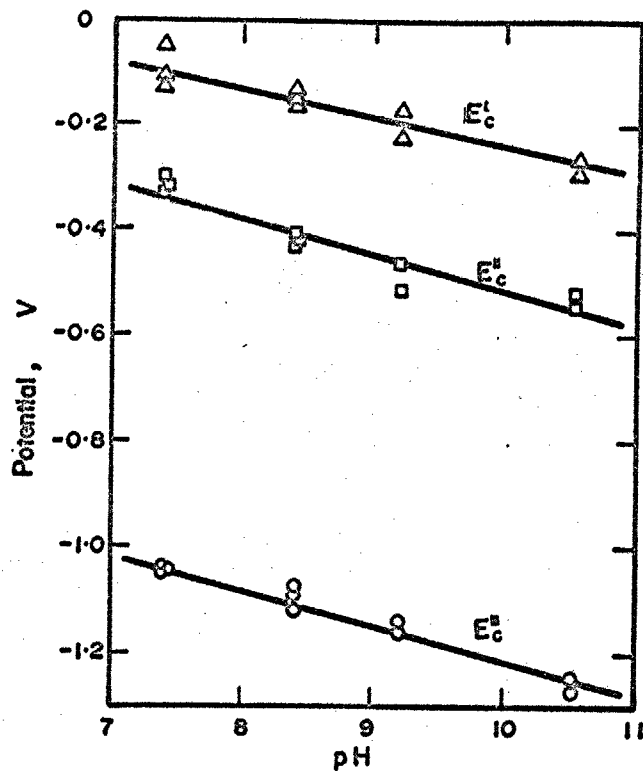


Fig.4-14. pH dependence of the arrest potentials of Cu oxides.

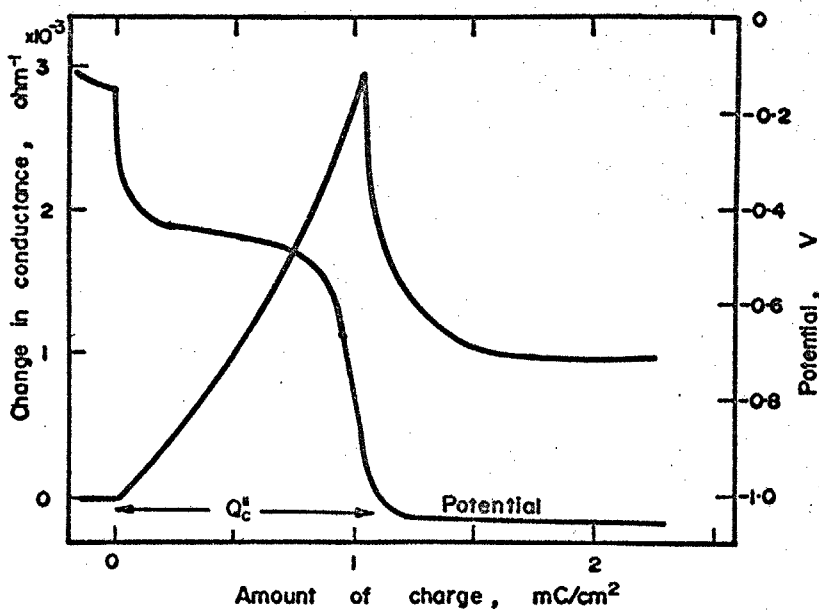


Fig.4-15. Change in potential and conductance during galvanostatic reduction. (passivated 0.0V for 5min)

約 60 mV/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)であることを示している。^{注4)} また E_c^{IV} についても、その pH 依存性が約 60 mV/pH であることから水素発生反応であることがわかる。

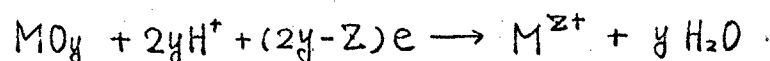
4-2-4 考察

4-2-4-1 停滞電位 E_c^{III} における反応

Fig. 4-8 の電位とコンダクタンス変化において、停滞電位 E_c^{III} におけるコンダ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} への遷移域でのコンダ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} でおこ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 0V 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ンダクタンス変化を Fig. 4-15 に示す。コンダクタンスの勾配は、 $2.80 \times 10^{-3} \text{ mho}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$ となる。コンダ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 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 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。

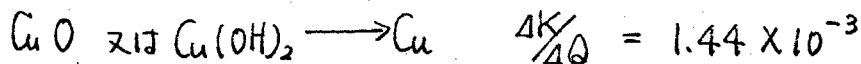


$$E = \text{const.} - \frac{2y}{2y-z} \times 0.059 \text{ pH}, \quad \frac{dE}{d\text{pH}} = \frac{2y}{2y-z} \times 0.059 (\text{V/pH})$$

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 e の係数は常に H^+ の係数に等しく、 $\frac{dE}{d\text{pH}} = 0.059 (\text{V/pH})$ になる。

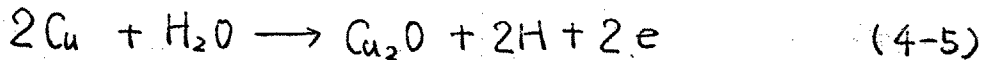
Cu_2O_3 が考えられる。しかし、これらの酸化物の比抵抗はきわめて大きく、(2-5)式の酸化物項は無視しうる値となる。上記の酸化物が還元されるときの勾配 $\frac{\Delta K}{\Delta Q}$ は、 $M_{\text{Cu}} = 63.54$, $\sigma_{\text{Cu}} = 1.72 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$

$\rho_{\text{Cu}} = 8.94 \text{ g/cm}^3$ 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。

一オ. 熱力学データ⁵⁰⁾より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. $20 \mu\text{A/cm}^2$)

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 -0.25V という電位停滞とよく一致する。また Fig. 4-8 の E_c^{II} 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。

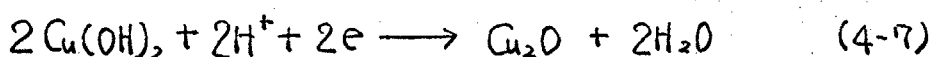
レジストメトリ-の結果は、この電位停滞でコンダクタンスがほとんど変化しないことから、 E_c^{II} における反応が酸化物/金属の反応でないことを示している。また電位の pH 依存性は還元溶解を否定しているので、ここで考えられる反応は酸化物/酸化物の反応である。 Cu_2O_3 は考えにくいので CuO または $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の Cu_2O への還元反応であろうと推定される。奥山⁵⁸⁾は、中性溶液での定電流酸化・還元実験で、本実験でいう、 E_a^2 と E_c^{II} を Tafel プロット

トシ、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



$$E_0 = -0.068\text{V} \text{ (vs S.C.E., pH 8.39)}$$



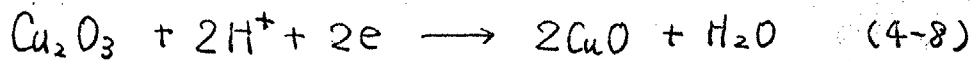
$$E_0 = +0.010\text{V} \text{ (vs S.C.E., pH 8.39)}$$

となる。 $E_c^{\text{II}} = -0.08 \sim -0.10\text{V}$ (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) であり、open-circuit potential decay が大体 -0.05V 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。 $\text{Cu}(\text{IV})$ についても、濃いアルカリ溶液中で Cu_2O_3 が生成するという報告が Müller⁵³⁾ によってなされて以来、その存否は確認されていない。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 $\text{Cu}(\text{III})$ 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} で起こったのでは、 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 0.75V 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 クロメトリーに基づく酸化皮膜の構成

上述したように、それぞれの電位停滞帯での反応が決定されたので、クロメトリー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 付近から生成しはじめ、その量は電位とともに増加してゆくことがわかる。

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

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

(2-3) 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 は mC/cm^2)

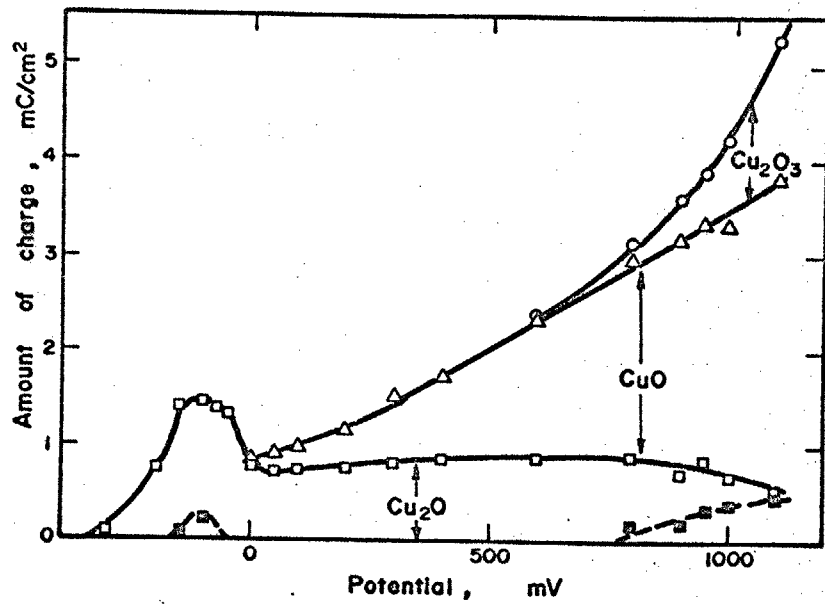


Fig.4-16. Constitution of oxide film formed by potentiostatic oxidation for 5min.

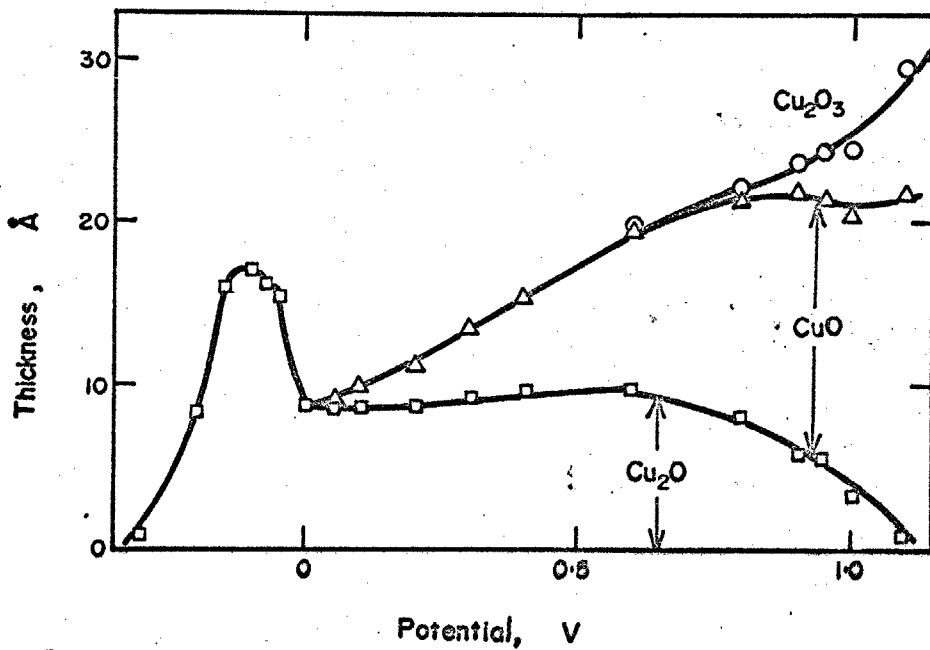


Fig.4-17. Effect of oxidation potential on the thickness of oxide layers formed by potentiostatic oxidation for 5min.

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

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

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

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巾に変わ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^{I} が減りする。(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つの原因が考えられる。 (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) で見ても

Q_c^{I} 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

って存在する。Miller⁵⁵⁾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、

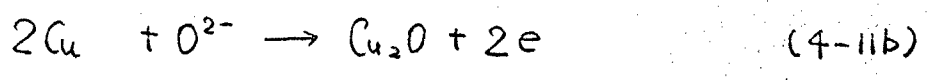
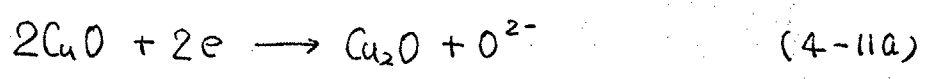
Cu_2O_3 が生成しながら直ちに溶解をおこしているものと考えられる。

次におこる Q_c^{II} の減りと Q_c^{III} 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	(Å)	----	----
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。



前節と同様にクー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。 $(Q_c^{\text{total}}$ の減少について奥山⁵⁸⁾は2価酸化物の溶解と脱落によるものとしている。) したがって、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ダクタンスの勾配はおおまかに2つに分けられる。それぞれの部分の勾配は、酸化条件(電流密度)、試料の履歴などでばらつきがみられるが、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 以降CuOのみの生成として分離しておこなうのではなく、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) アノード酸化により、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 $10\sim 30\text{\AA}$ である。

(2) Cu酸化物の定電流反応は $\text{Cu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ と順次酸化数が低下してゆく。レジストメトリーの結果は $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ではイオンタクトリスが一定で、 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 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 $\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 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おこり電位変化とともに反応の比率が変化する。

4-3 Sn のアノード酸化皮膜

4-3-1 緒言

Sn のアノード挙動は、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を持たれ、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、Sn 自体の耐食性が問題になる。¹⁰⁾ 従来の研究は強酸・強アルカリ溶液中あるいは食酸・果実酸溶液中での腐食およびア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。^{59, 60)}

本実験では中性溶液中での Sn のア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ノ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。^{注5)} 溶液は pH 8.39 で、空气中で生成した酸化物を完全に還元してから実験した。

注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 に電位とコン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。一オ. コン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。還元時のコン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近い値である。還元の終了を示す電位変化とコン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で酸素発生域ではコン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 は空気中で生成した酸化物を還元することなく、そのままアノード酸化したときの変化である。酸化のコン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}) のみがあり、還元すると前二図と同様の勾配 (4.6×10^{-4}) を示す。また空気中で生成した酸化物を還元するときのコンダクタンス変化は、アノード酸化により生成したものを還元する場合と同様の变化を示す。これらのことは上記の酸化過程の相違にかかわらず、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

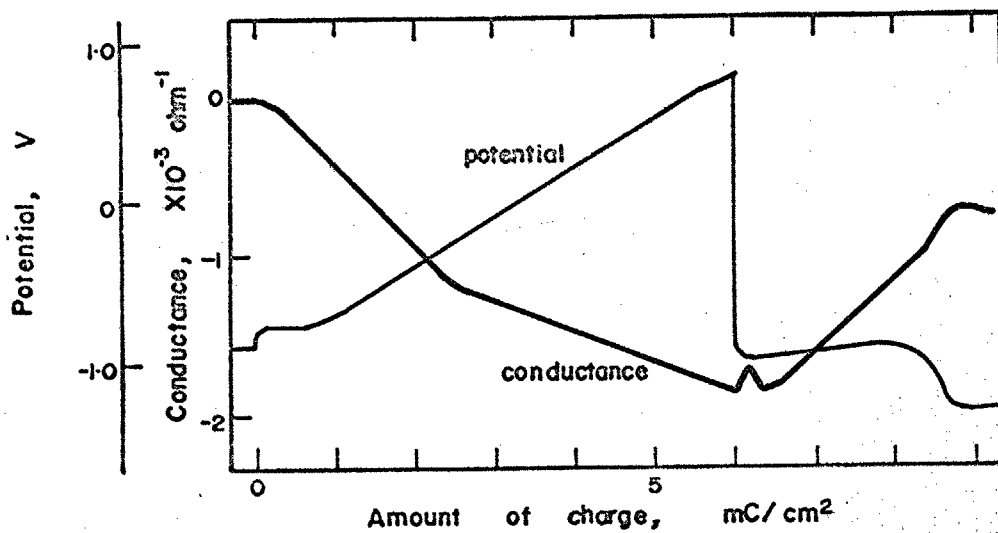


Fig.4-18. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn. (c.d. $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

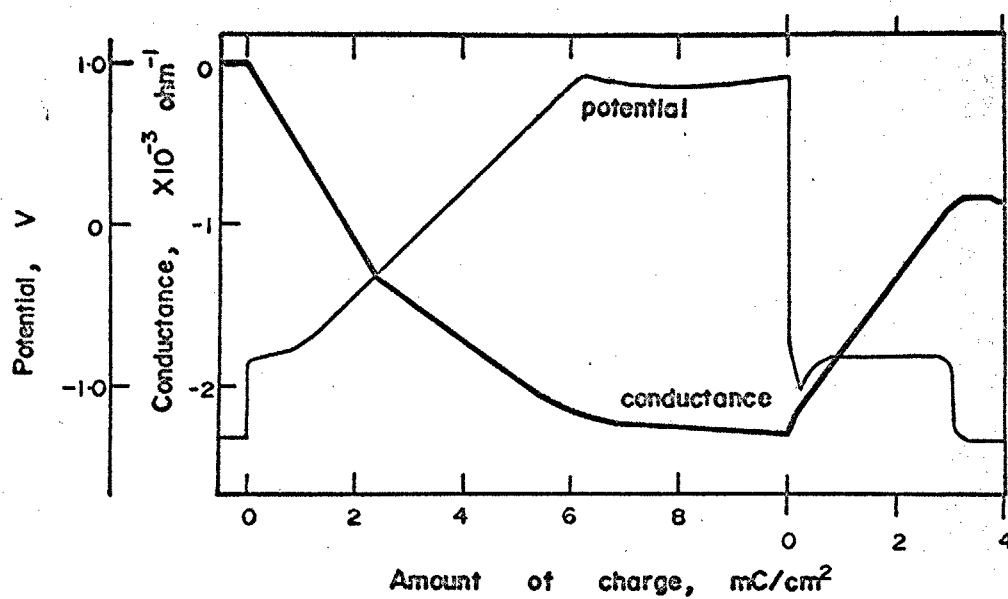


Fig.4-19. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, anodic oxidation was taken upto oxygen evolution.)

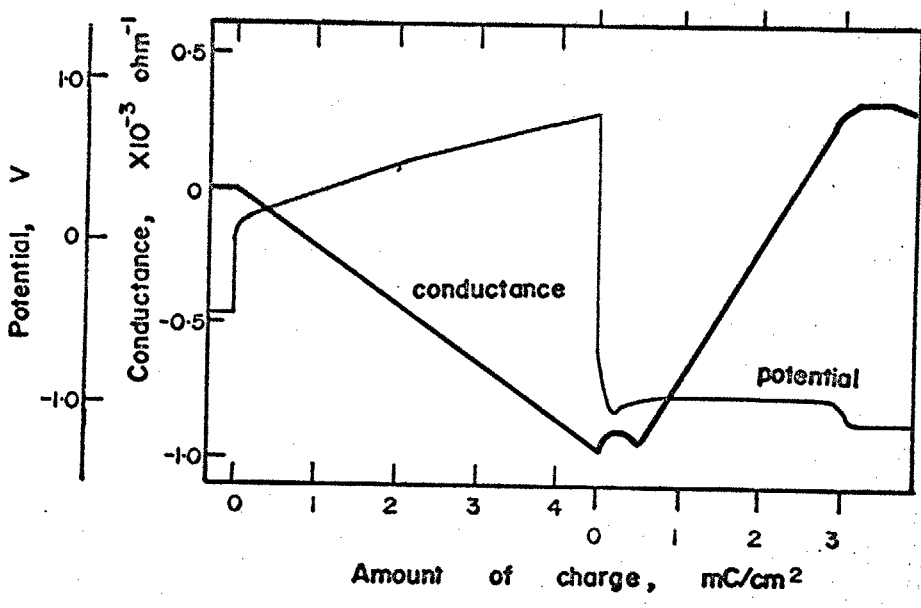


Fig.4-20. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Sn with air-formed oxide. (c.d. 20 μ A/cm²)

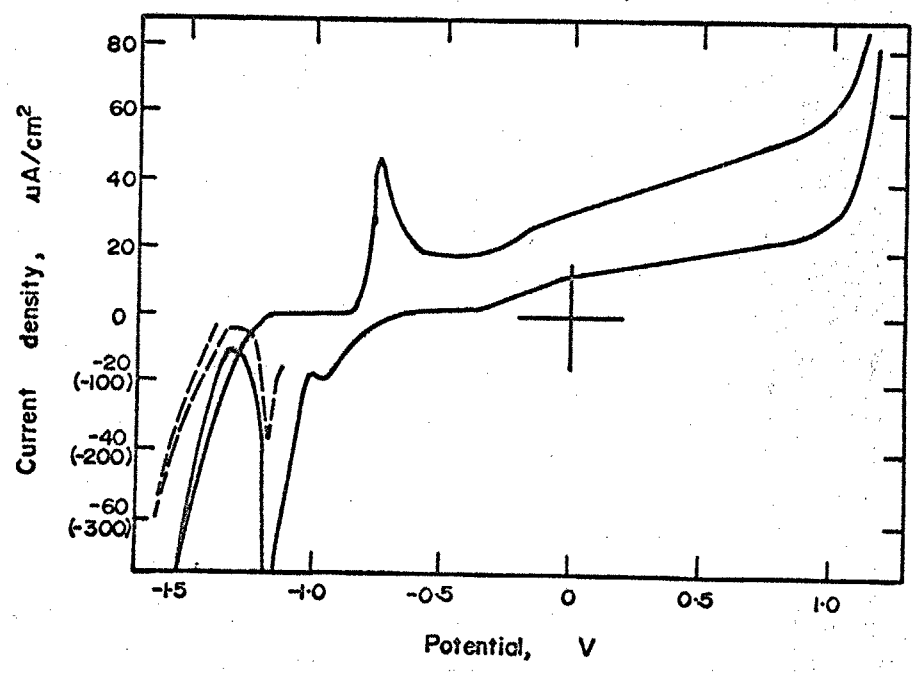


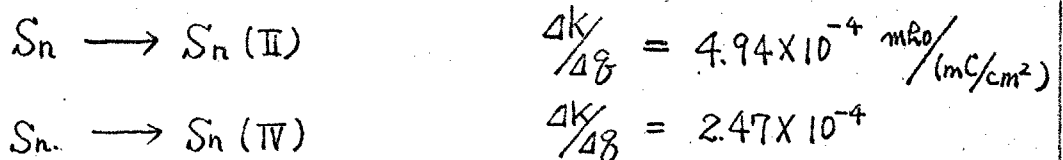
Fig.4-21. Potential-current density curve of Sn. (sweep rate 105sec/V, pH 8.39)

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。昇方向への走査では $-0.7V$ までアノード電流が流れ、 $-0.98V$ にカソード電流のめずやかなピークと $-1.15V$ 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ワ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 , $Sn(OH)_x$ 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、コンダ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 $M_{Sn} = 118.69$, $\rho_{Sn} = 7.28 \text{ g/cm}^3$, $\sigma_{Sn} = 11.4 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ の数値を代入して計算すると次のようになる。

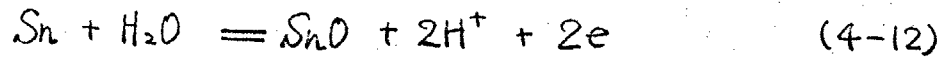


定電流還元時のコンダクタンス勾配の実験値は $4.6 \sim 5.2 \times 10^{-4}$ であるから、還元されるのは2価の酸化物であることがわかる。

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ンダ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 $SnO \rightarrow Sn$ の反応がおこ

っていることがわかった。

熱力学的データ⁵⁾より、 Sn/SnO の平衡電位を計算すると



$$E_0 = -0.841\text{V (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

となる。還元停滞電位 $-0.9 \sim -0.95\text{V}$ は過電圧を考慮に入れるとこの平衡電位 E_0 に極めて近い値である。

4-3-4-2 酸化過程でおこる反応

アノード酸化過程の前半におけるコニダクタンスの勾配は、 $4.9 \sim 5.5 \times 10^{-4}$ 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 $-0.75 \sim -0.8\text{V}$ で、 Sn/SnO の平衡電位に近い値である。

これらの結果より、アノ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。

アノード酸化の後半部ではコニダクタンスの勾配が $2.1 \sim 2.2 \times 10^{-4}$ 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していることになる。⁽⁶⁰⁾ Wakkad らによる極めて低い電流密度 ($0.06 \sim 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) でのスポンジ状 Sn の定電流酸化実験によると $0.1\text{M}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 11.5) および $0.1\text{M}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (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

なかつたものと思われ、レジスト×トリ- によって $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (又は SnO_2) 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、も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。一オ、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っては還元されない。同様の報告が Salt⁶⁾らによってなされている。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、複数の酸化物が存在する場合は、それぞ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 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 合金ではそれぞ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。その故酸化・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り返しの影響が顕著にあらわれる。この現象は、奥山・春山³⁾らの $\text{Fe}-\text{Cr}$ 合金の研究で明らかにされている。一亦、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) カソード還元によって 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 のアノード酸化皮膜

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。 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 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^(63,64) されている。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⁽¹⁰⁾ 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100V⁽¹⁰⁾ まで上昇する。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⁽¹⁰⁾ ので実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 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流酸化・還元したときの電位 およびインダクタンスの変化を示した。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。カソード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⁽¹⁰⁾ 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

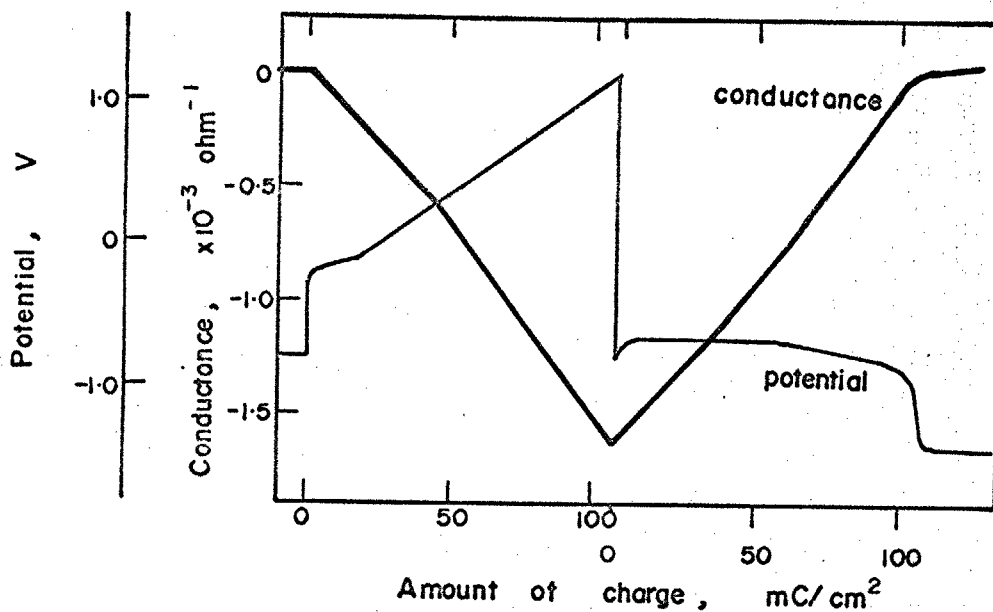


Fig.4-22. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Bi. (c.d. $200 \mu\text{A/cm}^2$, pH 8.39)

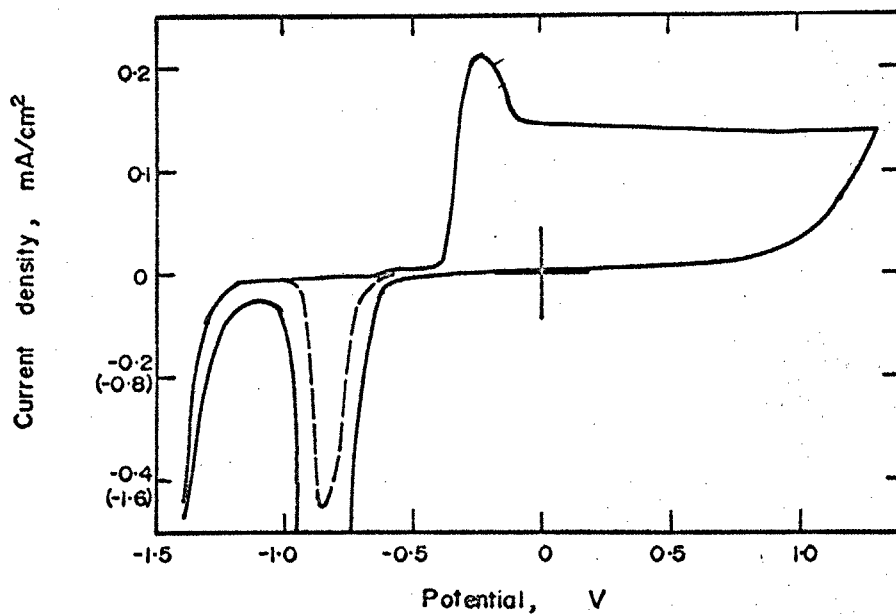


Fig.4-23. Potential-current density curve of Bi.
(sweep rate 500 sec/V , pH 8.39)

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。一オ、コニダクタンスは、酸化・還元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ンスまで戻る。コニダクタンス変化の勾配は、酸化と還元でほぼ一致する。また、電位変化曲線と還元の終了を示す電気量とコニダクタン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、電位の変化とコニダクタン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 sec/V の走査速度で電位走査したときの電流密度-電位曲線を示している。-0.26V 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、+1.3V でも酸素発生による電流増加はみられない。昇方向への電位走査では -0.1 ~ -0.2V までアノード電流が流れ、-0.83V でカソード電流ピークがあらわれる。

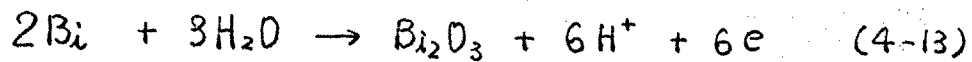
4-4-4 考察

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滞は明瞭で、水素発生電位への移行も明瞭である。一オ、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 B_i に還元されることを示している。さらに還元の電位停滞が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。酸化および還元反応は B_i 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。一オ、アノード酸化初期およびカソード還元に見える停滞電位は $-0.18 (200 \mu A/cm^2) \sim -0.28 V (50 \mu A/cm^2)$

で、還元停滯電位は $-0.5(50 \mu\text{A}/\text{cm}^2) \sim -0.65\text{V}(200 \mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 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滯電位とカソード停滯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⁵⁰⁾よりその平衡電位を計算すると次の様になる。



$$E_0 = -0.366\text{V} \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

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 Bi /酸化物 および 酸化物/酸化物の平衡電位が全てアノード停滯電位の実験値より貴である。それ故 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×トリ-による解析

Fig. 4-22 の例におけるエンタワ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。反応を (4-13) とし (2-5) 式に $M = 208.98$, $\rho = 120 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $\rho = 9.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ を代入して計算すると次の値になる。

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

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ぎの 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 価の Bi_2O_3 である。このときエンタワタンスの勾配は 2.05×10^{-5} と計算され、実験値とよく一致する。

しかし、 B_iO_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 $B_{i_2}O_3$ が生成することなく直接 B_i から B_iO_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 $B_{i_2}O_3$ であり、レジストメトリの結果は他の原因で計算値と異ってしまつた。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ンダクタンスの勾配が減り、(b) B_i 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

$B_{i_2}O_3$ の常温における比抵抗の報告はないが、 225°C で $\rho = 2.38 \times 10^8$ ohm.cm⁴⁸⁾ である。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に従つて hole 又は伝導電子数が増加し、比抵抗が減り、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} ohm.cm 以上の比抵抗であるが、 $TiO_{1.9995}$ では 10 ohm.cm, $TiO_{1.995}$ では 1.2 ohm.cm, $TiO_{1.75}$ では 10^2 ohm.cm という低い比抵抗になるといわれている。⁴³⁾ $B_{i_2}O_3$ について酸化物全体に電導性があると仮定し、上記実験値を代入して $B_{i_2}O_3$ の比抵抗を計算すると、

$\rho_{B_{i_2}O_3} \approx 3.05 \times 10^{-5}$ ohm.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 $B_{i_2}O_3$ 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

B_i の比抵抗は、 120×10^{-6} ohm.cm⁴⁸⁾ と報告されている。通常の

金属より 1~2桁大きく、半金属または半導体といわれる所以である。

B_{i_2} は小塊になっ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 B_{i_2} の不純物による比抵抗の変化は特に Sn, Pb が著しく、Ag, Au によつてはほとんど変化しない。

Table 4-2 は B_{i_2} 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数の格子不整を持ち、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、 B_{i_2} の蒸着膜の比抵抗が増加していることは十分に考えられる。

今、 $B_{i_2}O_3$ が生成し、実験値を説明するためには、 B_{i_2} の比抵抗は、 $240 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$ 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 B_{i_2} 上に生成する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 $B_{i_2}O_3$ が生成し、カソード還元によつてほぼ完

注6) 例えば Fe 蒸着膜は 600°C, 30min 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_2 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。 B_2O_3 上では酸素発生はおこりにくい。

(2) 酸化・還元の際のコン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ン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あり、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クがあり、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 $10\sim 30\text{\AA}$ 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 は皮膜の内側層にあり、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との Bi まで戻る。

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、それぞれの酸化物はカソード還元により、ほぼもとの状態まで戻ることがわかった。またそれぞれ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。それ故、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、その金属上での水素過電圧が大きく、 $\text{Oxide} \rightarrow \text{Metal}$ 反応と水素発生反応が明瞭に分離できる。それ故、今後、より精密なワーロメリーの適用が期待できる。

これらの金属の中性溶液中での腐食との関連についてみると、それぞれの金属イオンの溶解度が小さいため、元来腐食量のあまり大きくない金属であるが、さ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のアノード酸化皮膜

5-1-1 緒言

Feは現在最も多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 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で十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、実験はポテンシオスタット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、さらに定電流でアノード酸化してからカソード還元する実験もおこなった。還元の際に溶出するFeイオンの量は、0-7e

ナントロリン法によって吸収分析した。

5-1-3 実験結果 および 考察

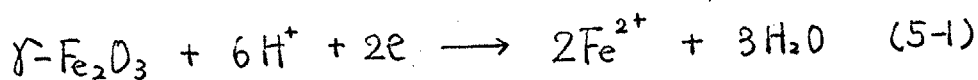
中性溶液中で生成するFeの不動態皮膜については数多くの研究がある^{1,2)}ので、ここでは主にレジストメトリーの結果をこれまでの研究結果によって説明することを試みる。

5-1-3-1 不動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 mA/cm^2 で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、それぞれ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、コン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。コン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ン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イオンの分析からほぼ100%の電流効率によっておこなわれていることがわかった。

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

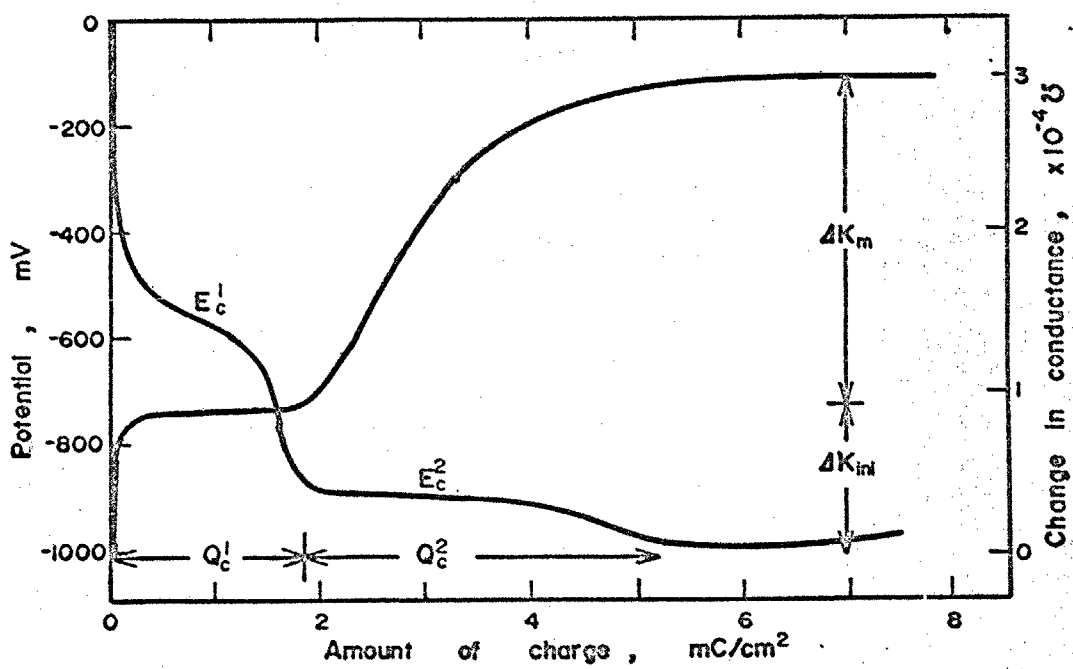


Fig.5-1. Change in potential and conductance during cathodic reduction of passivated Fe. (c.d. $20 \mu\text{A/cm}^2$, pH 8.39)

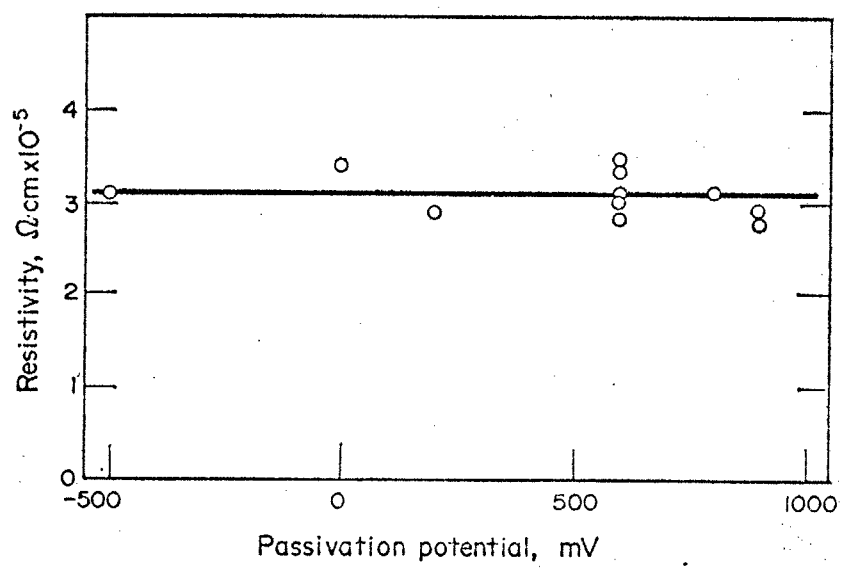
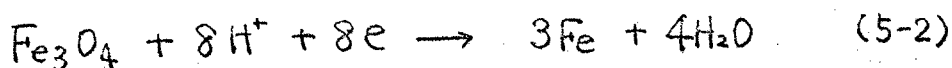


Fig.5-2. Apparent resistivity of inner oxide layer calculated from Q^m .

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



レジストメトリの解析において電流効率が100%でない場合にはコ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でのコ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)

$$\Delta K_m = 1.87_1 \times 10^{-4} \times Q^m \quad \text{mho} \quad (5-3a)$$

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^{1,65)}

$$\Delta K_m = 1.87_6 \times 10^{-4} \times Q^m \quad \text{mho} \quad (5-3b)$$

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ずれも実験値を満足させない。

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。

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

この計算式によって、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 $\sigma_m = 3.1 \times 10^{-5} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 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。電位およびコンダクタンスはほぼ一定のままである。

なお Region I でのコンダクタンスの急激な変化については、この領域^{注1)}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ダクタンスの急激な変化も類似の現象かもしれない。

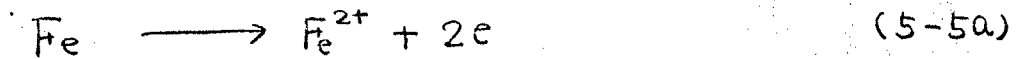
5-1-3-2 Fe のアノード酸化過程

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ダ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。このときコンダクタンスは減り、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ダクタンスは増加する。それ故、この電位停滞では活性溶解と

注1) 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。

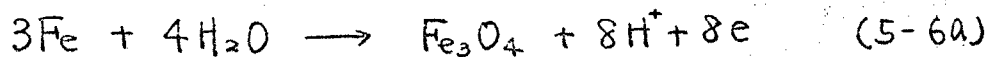
ともに Fe_3O_4 の生成がおこなわれていることを示唆する。

活性溶解反応 (5-2) 式によるコンタクタンスの勾配を計算すると、



$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 2.50 \times 10^{-4} \frac{\text{m}\Omega}{(\text{mC}/\text{cm}^2)} \quad (5-5b)$$

となる。一オ、 Fe_3O_4 の生成による勾配は次のようになる。



$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 1.676 \times 10^{-4} \frac{\text{m}\Omega}{(\text{mC}/\text{cm}^2)} \quad (5-6b)$$

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ン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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元は先立って、急激なコン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 不動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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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、水酸化物として沈澱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ゆくのか、という酸化物層形成初期の問題は、本実験によっては判定できなかった。

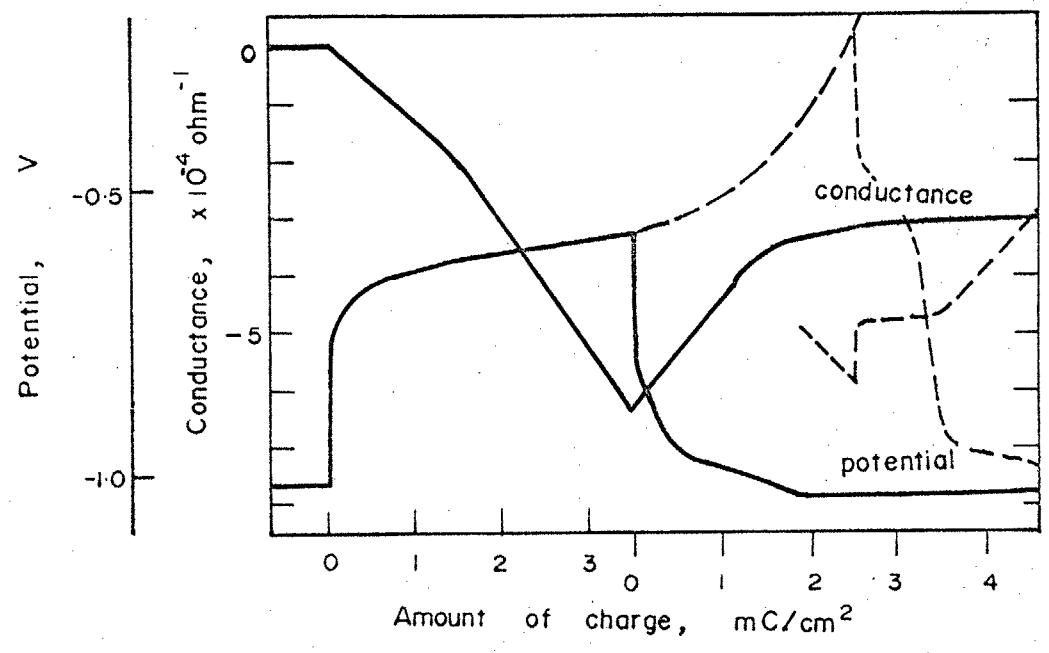


Fig.5-3. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Fe. (c.d. 50 μ A/cm², pH 8.39, polarized from active region.)

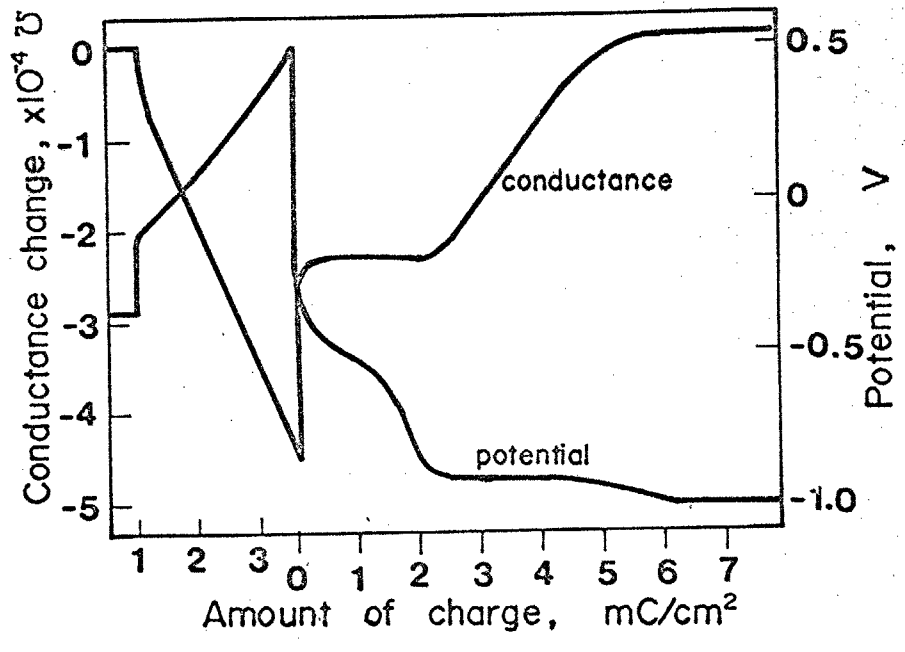
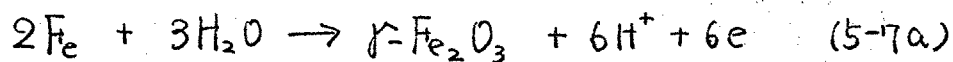


Fig.5-4. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Fe. (passivated at -0.30V for 15min and galvanostatically oxidized and reduced at 20 μ A/cm²)

5-1-3-3 不動態皮膜のアノード酸化過程

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。カソード還元過程は、5-1-3-1 で述べたと同様であることがわかる。一斉、ア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、



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

一斉、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 $1.67 \sim 1.68 \times 10^{-4}$ になるはずである。^{注2)} 不動態皮膜のクー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の不動態酸化皮膜についてまとめると。

(1) Feの不動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 γ - Fe_2O_3 層が還元溶解する。その後、内側層の Fe_3O_4 が還元されるが、一部は金属Feへ、一部は Fe^{2+} イオンになり、溶出する。

(2) インテグリティの変化と電位の変化は極めてよく一致し、クーロメト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 γ - Fe_2O_3 が生成しはじめることがわかった。

(4) 不動態皮膜で覆われたFeを定電流アノード酸化すると、 Fe_3O_4 と γ - Fe_2O_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して 多くの研究がある。さらに Ni - Cd, Ni - Fe などのアノード電池の正極として使用されるため、アルカリ溶液中での 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、クロム^{4,6,66)}ポテンシオメトリー、エリトロメトリー^{67,68)} およびその他の方法⁸⁾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。しかしながら、各研究者により、またそれぞれ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。また酸性溶液中での不働態現象に関する報告は多数あるが、中性溶液中での報告は数少ない。

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 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカソード還元を 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、カソード還元したときの電位とインダクタンスの変化を示したものである。電位はアノード酸化では、 $-0.4 \sim -0.5\text{V}$ に停滞を示すが、停滞電位は明確でない。カソード還元では $-0.7 \sim -0.8\text{V}$ で電位停滞を示す。酸化終了の電位が $0 \sim 0.2\text{V}$ までの範囲ではこの還元の電位停滞があらわれる。インダクタンスはアノード酸化により、ほぼ直線的に減りする。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。インダクタンスは酸化開始前の値までは戻らない。

Fig. 5-6 は、ア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インダクタンスの変化である。カソード還元の電位停滞が、 $+0.7\text{V}$ 付近にあらわれるが、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。インダクタンスは、酸化側で直線的に増加するのは前図と同様であるが、酸素発生に至るとインダクタンスの変化は極めて小さくなる。またカソード還元では $+0.7\text{V}$ 付近の電位停滞ではインダクタンスはほとんど変化せず、電位が大きく変化しはじめるとインダクタンスが急激に減少し、再び

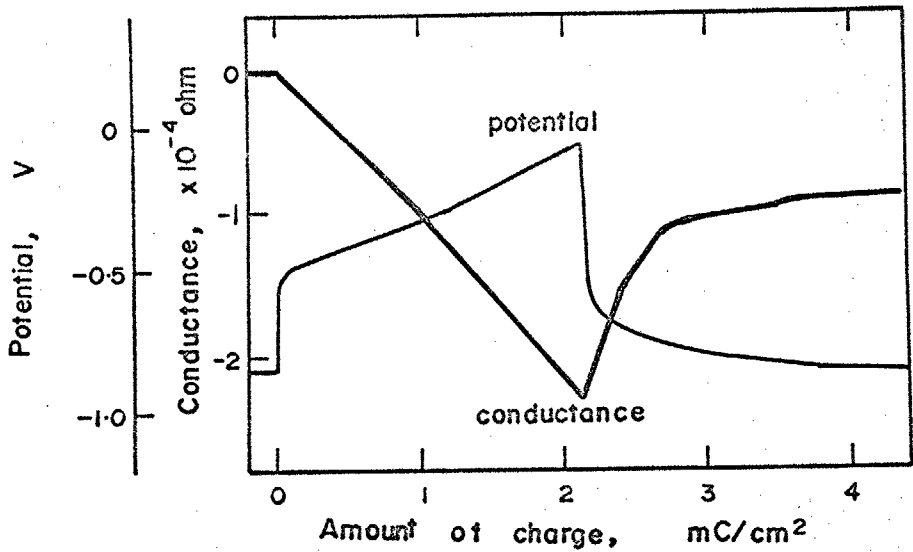


Fig.5-5. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, lower potential range.)

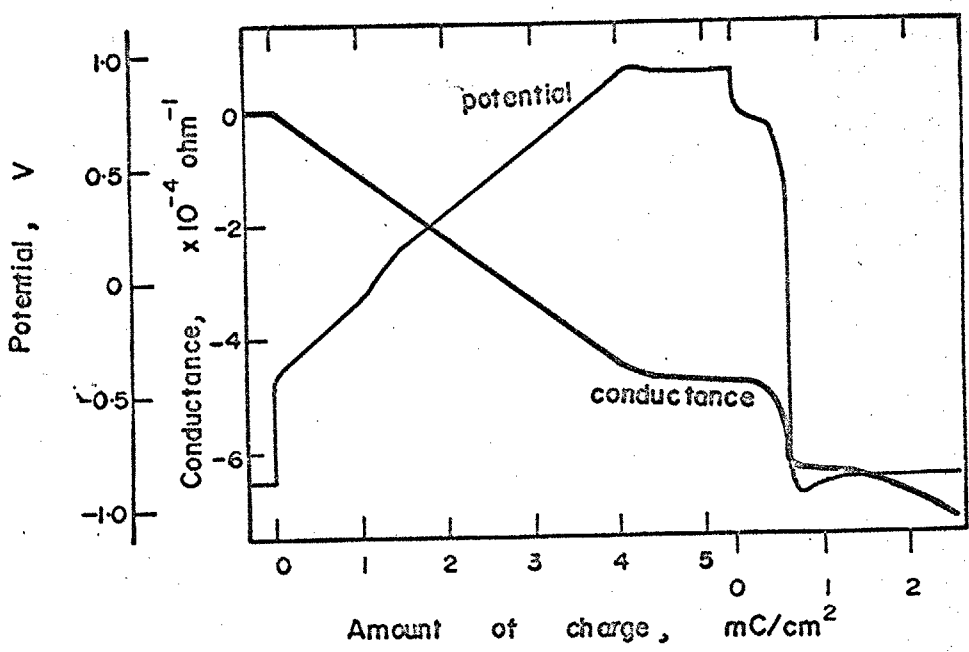


Fig.5-6. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

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コンダクタニク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、水素発生電位でのコンダクタニク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、コンダクタニクスが除々に減りする。しかし、減り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おこ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コンダクタニク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、 σ コンダクタニクス変化にはその効果がはっきりとあらわれている。即ちコンダクタニクスは酸化開始の値まで回復せず、還元後のコンダクタニクスは繰り返し回数が増すにつれて減少してゆく。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变化をする。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、 $+0.75 \sim +0.8V$ でおこる。コンダクタニクスの変化は直線的に減少するが、 $-0.1 \sim +0.1V$ の間においてコンダ

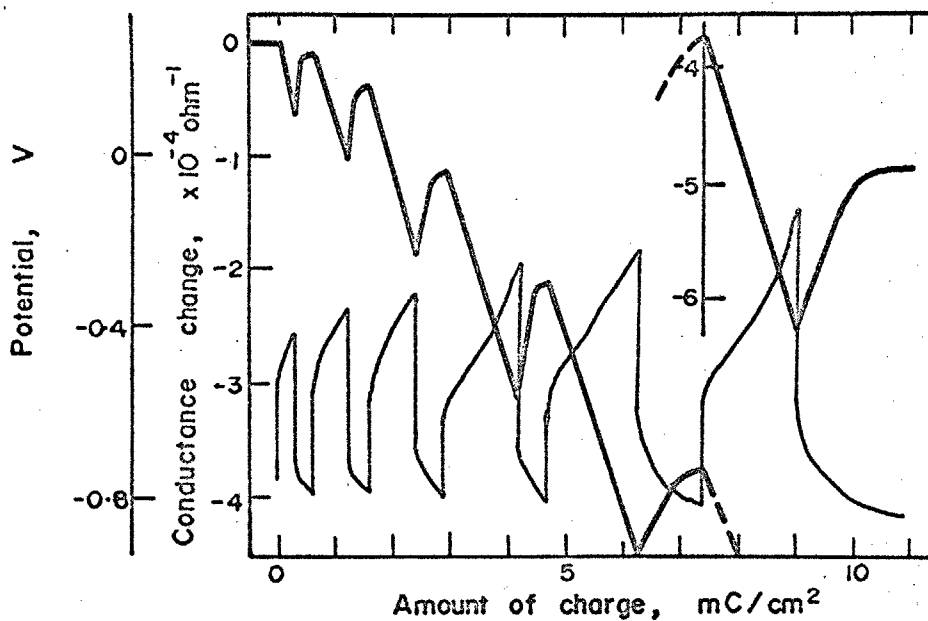


Fig.5-7. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, alternate oxidation and reduction within lower potential range.)

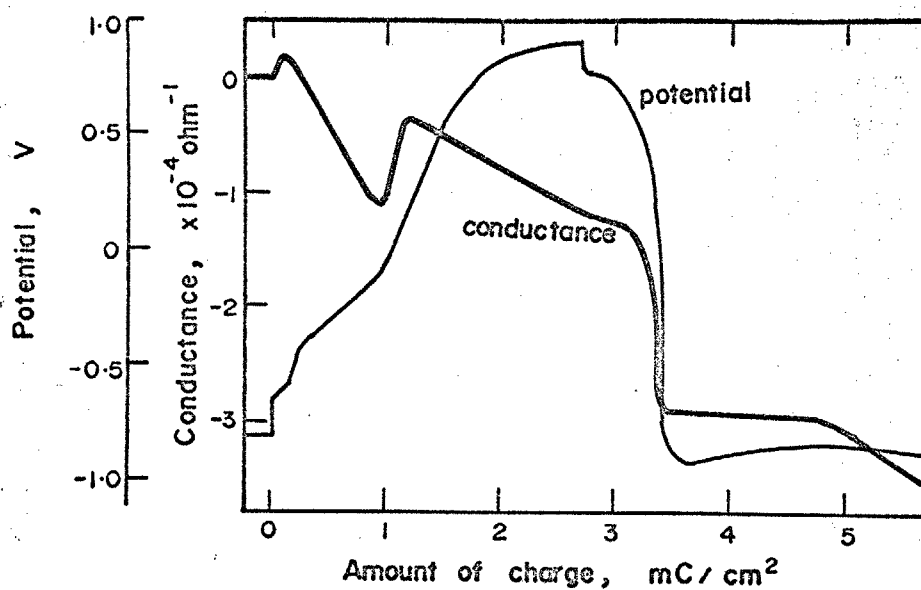


Fig.5-8. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, the specimen was once oxidized upto oxygen evolution before this cycle.)

クタンスが増加しはじめる。一定量の増加の後、再びコンダクタンスは直線的に減少する。還元における挙動は第1回目の酸化・還元 (Fig. 5-6) とほぼ同じである。アノード酸化側でのコンダクタンスの増加量は、還元側でおこるコンダクタンスの急激な減少量より、やや少ないが、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ノード酸化の途中で、コンダクタンスが急激に増加し終った時点でカソ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あらわれる。コンダクタン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に E_a^1, E_a^2, E_a^3 および E_c^1, E_c^2, E_c^3 と記号をつけたのが 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ノポテンシオメトリー

中性から弱アルカリ性溶液中でのアノード酸化により Ni 上に生成する酸化物についていくつかの報告がある。Wakkad⁶⁾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 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) のアノ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ゆくという。岡本・佐藤³⁾は各種の pH における Flade 電位の考察および、アルカリから

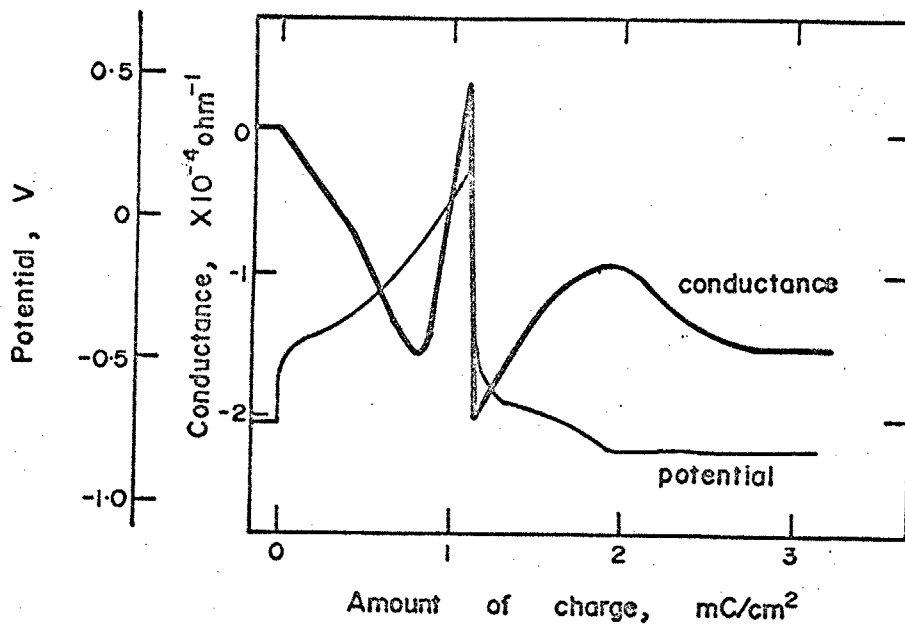


Fig.5-9. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ni. (c.d. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, oxidation was interrupted and reduced after the abrupt change in conductance)

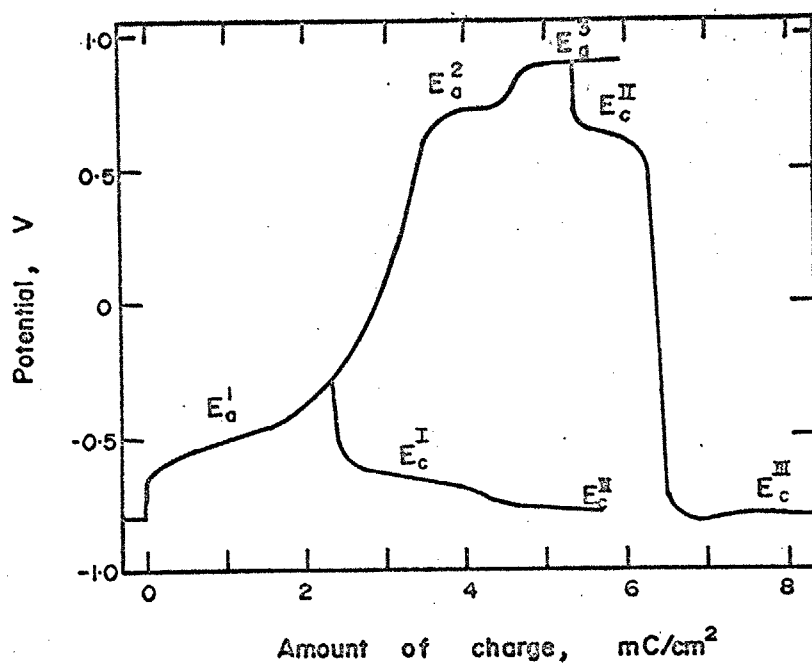
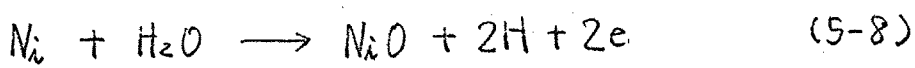


Fig.5-10. Schematic representation of arrest potentials appeared during galvanostatic polarization of Ni.

弱アルカリ性溶液中でのクロ)ポテニオメトリー から酸化物として NiO , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 を考え、Flade電位を NiO/Ni_3O_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)ポテニ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)ポテニオメトリーによる解析結果から中性溶液中でのNiおよびFe-Ni合金の不動態皮膜中の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。

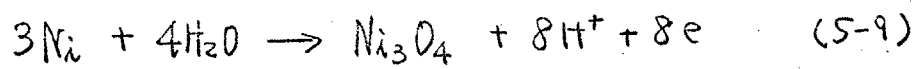
低い電位範囲での繰り返し実験でわかるように E_a^I と E_c^I が対応した酸化・還元反応による電位停滞であると思われる。酸化物を NiO とすれば平衡電位は熱力学的データ⁵⁰⁾より次のように求められる。



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

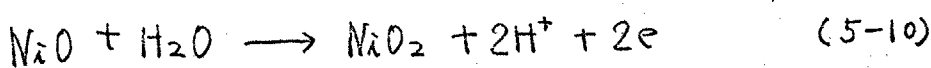
この平衡電位は E_a^I と E_c^I の中間で反応の過電圧を考慮すれば、納得できる値である。また、 NiO 以外の酸化物の平衡電位は(5-8)よりかなり高い値である。

E_a^I を越え E_c^2 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 $-0.35V$ 付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。

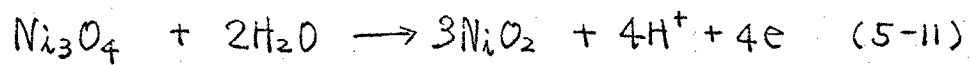


$$E_0 = -0.432V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

E_c^2 は E_c^F と対応する反応で次の2つの反応が考えられる。

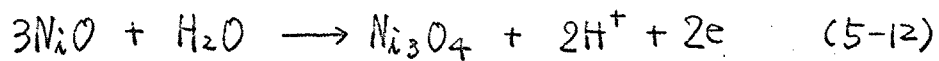


$$E_0 = 0.502V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$



$$E_0 = 0.663V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

奥山らは E_a^I 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かと結論している。低い電位域で生成した NiO は (5-10) 式と次式で、 E_a^I から E_a^{II} に至る電位で高次酸化物へ変化する。



$$E_0 = 0.138V \text{ (vs. S.C.E., pH 8.39)}$$

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・還元のコニダクタン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 $M = 58.71$,

$$D_{\text{Ni}} = 7.24 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \rho_{\text{Ni}} = 8.85 \text{ g/cm}^3 \text{ を代入すると}$$

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 3.17 \times 10^{-4} \text{ mho/(cm}^2/\text{cm}^2) \quad (5-13)$$

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 $80 \sim 90\%$ の電流効率でおこっていることばかりである。また水素発生電位でのコニダクタン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、コニダクタンスが減少してゆくことから、 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・還元を繰り返すによって、酸化側の勾配が大きくなっていくことから、 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 F_a^2 を越えてアノード酸化を続けるとコンダクタン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。還元過程のコンダクタンスの急激な減少は Fig. 5-8, 9にも共通し、また酸化におけるコンダクタン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の不動態皮膜の本質的性格の一つを明らかにしていると思われるので、次節で定性的に述べることにする。

5-2-4-3 酸化物の性質と不動態皮膜

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、酸素分圧の増加に伴って減少する。

$1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で $\sigma_{NiO} = 10^{-0.5} \sim 10 \text{ ohm.cm}$ 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プロトンが入り、 NiO の比抵抗を減少させることは、

十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 は Gray⁽⁶⁹⁾ 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 acceptor 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 酸化物のコンダクタン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 Ni_3O_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 の還元が終了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ンダクタンスが減少する。一方、酸化では酸素吸着がおこりはじめの電位または $\text{NiO} \rightarrow \text{NiO}_2$ 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ンダクタンスが増加する。

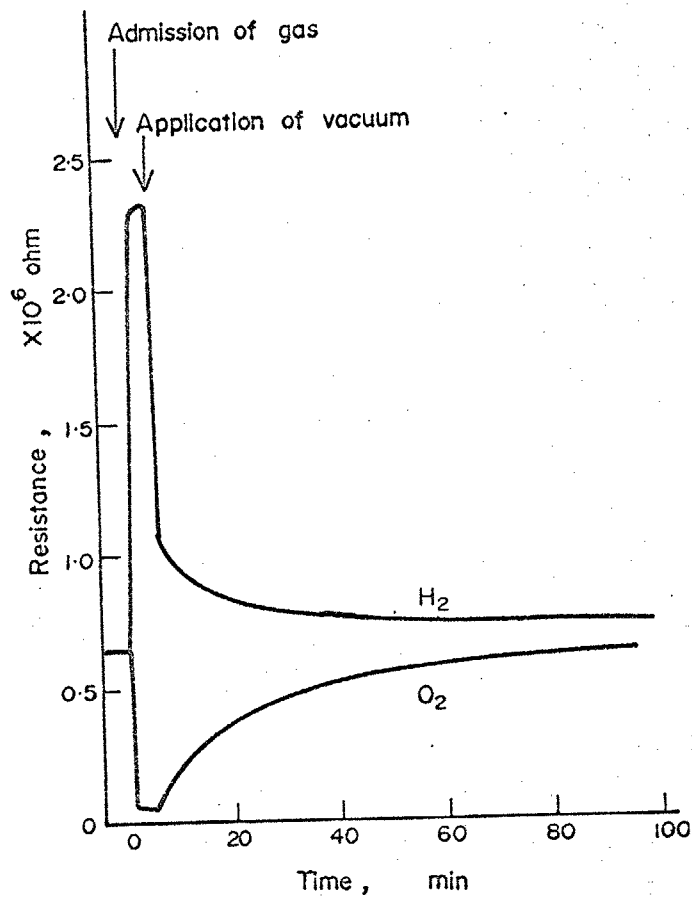


Fig.5-11. Change in resistance of thin Cu_2O film with adsorption and desorption of gas. (T.J.Gray)

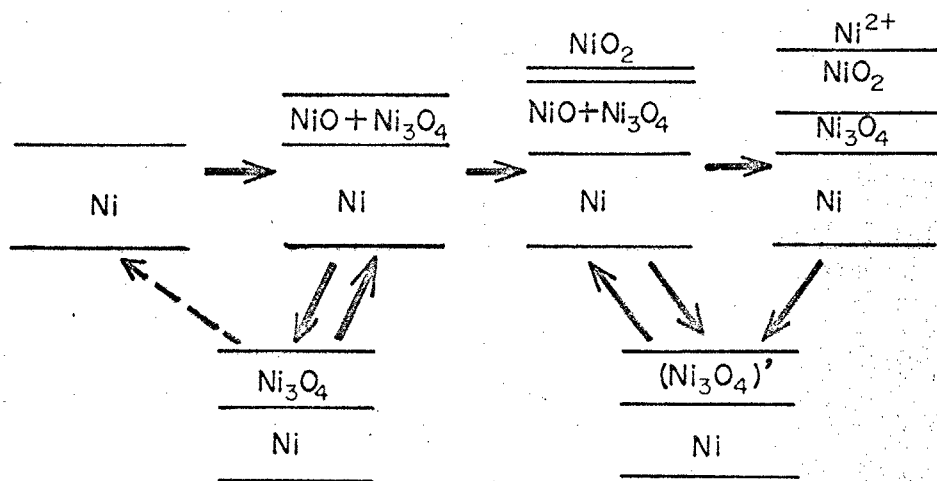


Fig.5-12. Scheme of the oxide films on Ni.

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ン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。

Bockris⁶⁸⁾らは、Niの不動態皮膜をエリトロメトリーにより解析し、不動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動態皮膜が存在し、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、本実験ではコンダクタンスの測定により直接的に皮膜の電氣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、不動態皮膜となるが、Feは酸素吸着により皮膜のコンダクタンスが減少することによって不動態皮膜が性格づけられていること。またアノード酸化過程でのコンダクタンス変化が急激におこること、など未だ十分に説明できないし、不動態皮膜の構造とコン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。それぞれ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 Ni₃O₄ 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 Ni₃O₄ 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、Ni₃O₄ の残る状態から酸化すると NiO と Ni₃O₄ が再び生成するが、繰り返し回数が増すと Ni₃O₄ 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 Ni₃O₄ から NiO₂ が生成し、酸化の進行に伴って NiO₂ の厚さが増加し、NiO が消失する。この状態から還元すると、NiO₂ → (Ni₃O₄)' の反応が起こり、エンダクタンスの急変がみられる。一方、NiO, Ni₃O₄, NiO₂ の3種の酸化物の存在は、Fig. 5-9 でエンダクタンスの急変の後に NiO の還元がおこることが、電位およびエンダクタンス変化からわかる。(Ni₃O₄)' 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⁵⁾らは、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^{6,67)}らは電解研磨後定電流還元するが、1N-H₂SO₄ 中で 150 μA/cm² で10分間の定電流還元をおこなっている。本実験では、H₂SO₄ 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が強烈的な条件であるため、蒸着膜の破壊がおこることなどから、(Ni₃O₄)' を完全に還元除去することはできなかった。

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をアノード酸化するとNiO, Ni₃O₄, NiO₂が生成する。カソード還元により、NiOはNiへ、NiO₂は(Ni₃O₄)'へ還元されるが、Ni₃O₄および(Ni₃O₄)'は容易に還元されない。

(2) (Ni₃O₄)'はその表面の酸素吸着などにより、比抵抗が大きく変化する。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トリー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のアニード酸化皮膜

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。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での分極挙動を調べるにとどまり、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、酸性溶液中であつても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。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ンダクタン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 $+0.1 \sim 0V$ 付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。コンダクタンス変化は酸化前半では増加がおこるが電位が $0.5V$ 付近に停滞すると直線的に減少しはじめる。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ンダクタンスが急激に減少する。酸化・還元におけるコンダクタン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。これは空气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る。

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ので表面に残っている³⁾。それ故、裸の金属 Cr 表面から実験を出發させるには、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 $-0.7V$ 付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

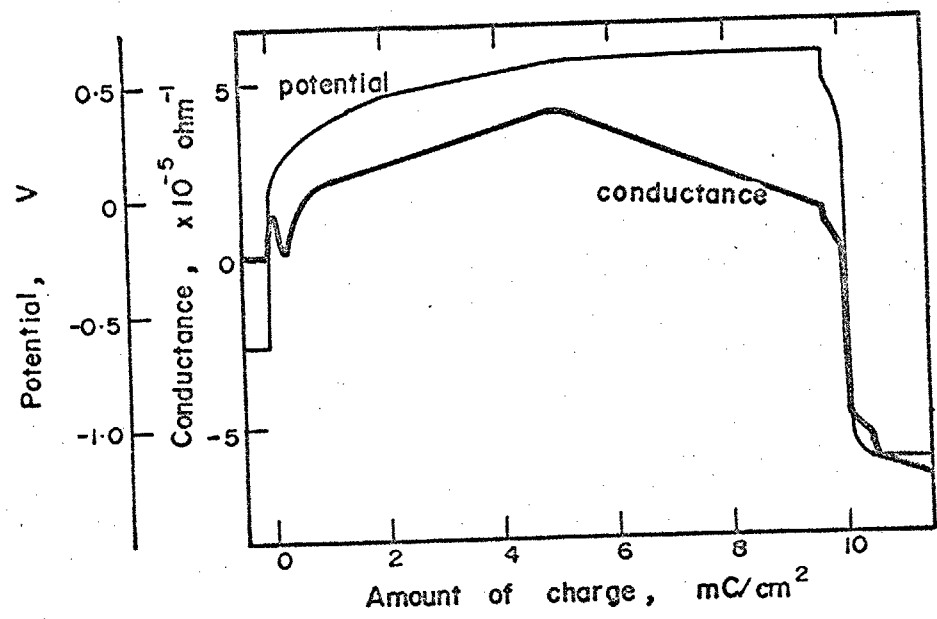


Fig.5-13. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. 50 μ A/cm², pH 8.39)

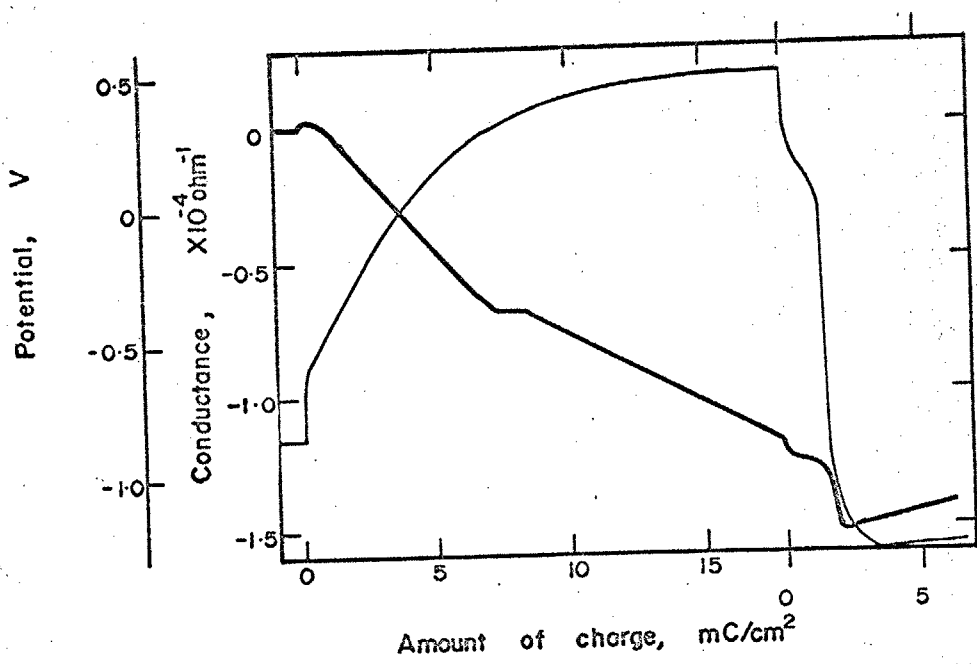


Fig.5-14. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. 50 μ A/cm², pH 8.39, after cathodic reduction in 0.1N H₂SO₄)

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になる。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を観察した直後に、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インダクタンスの変化である。0.5V 付近の電位停滞に至るまでの電気量が増加し、インダクタンスもアノード酸化の前半で減少している。インダクタンスが一時的に停滞したあとの変化は電位・インダクタンス共に前図 (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 インダクタン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、この範囲でのインダクタン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

中性溶液中での 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 付近にわずかな電流のピークが見られ、0.4V 付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 付近までが不働態で、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

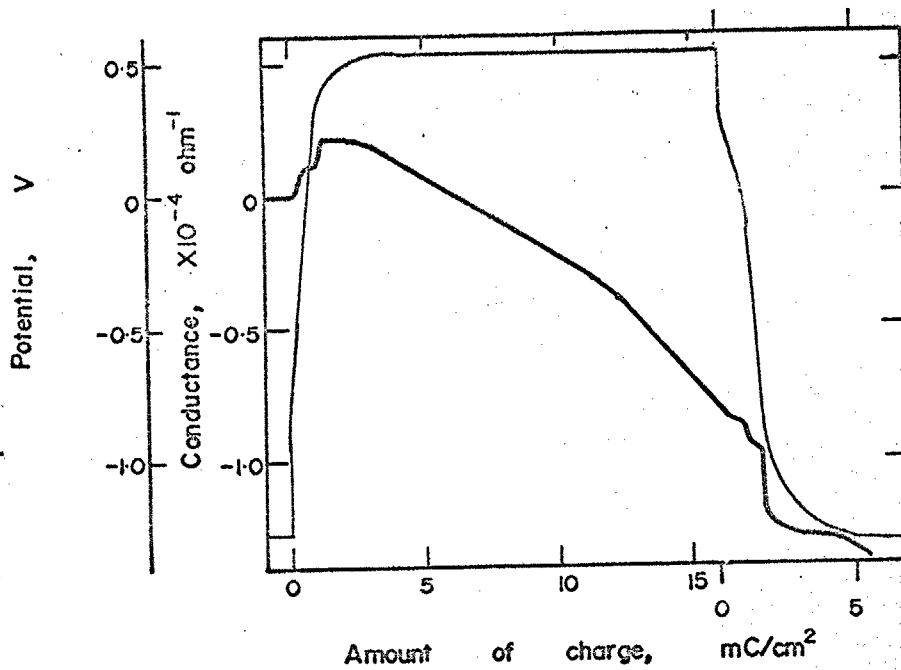


Fig.5-15. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cr. (c.d. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39, after alternate oxidation and reduction for several times.)

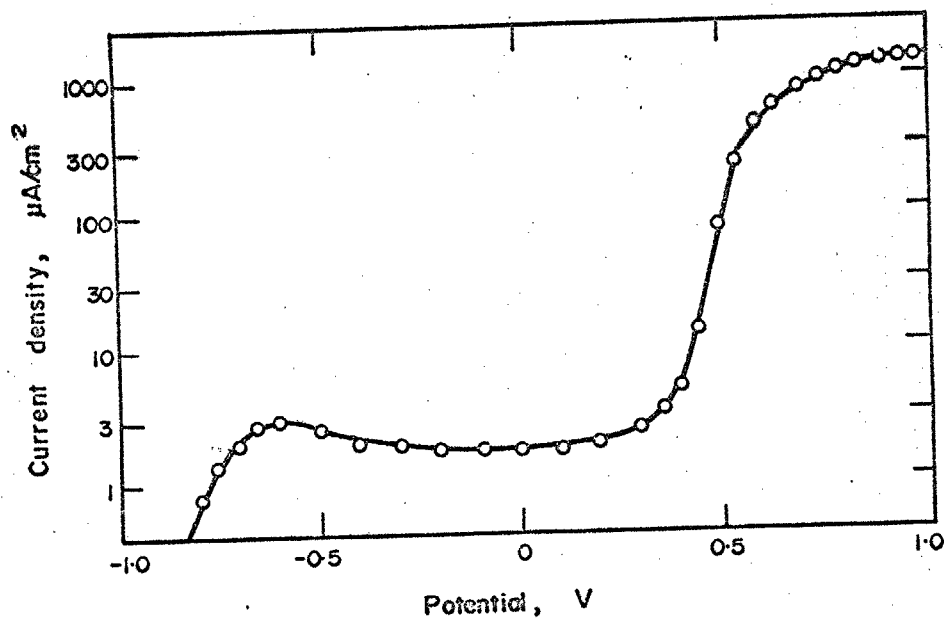


Fig.5-16. Potential-current density curve of Cr. (after 2min potentiostatic polarization, pH 8.39)

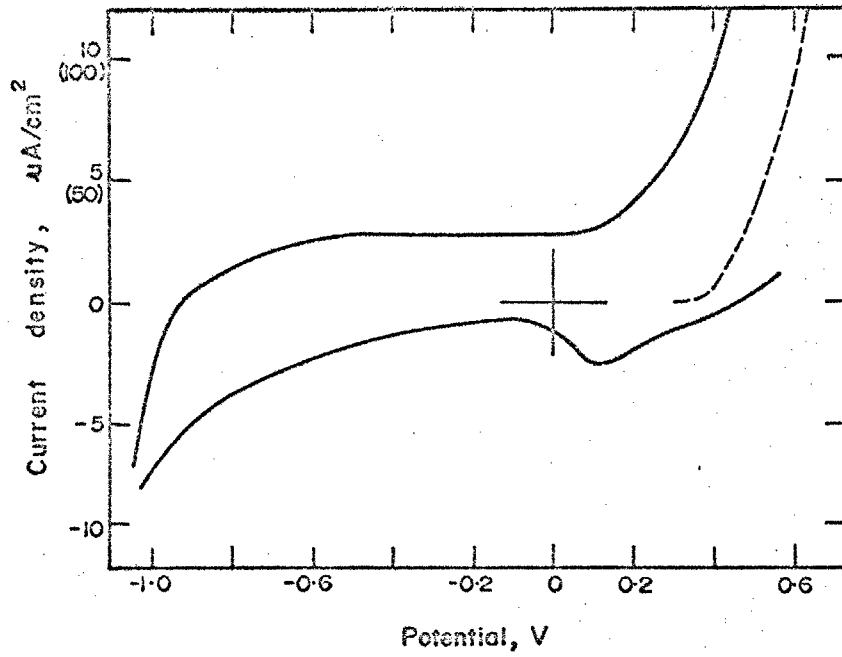


Fig.5-17. Potential-current density curve of Cr in a solution of pH 8.39. (sweep rate 90sec/V, after reduction in 0.1N H_2SO_4)

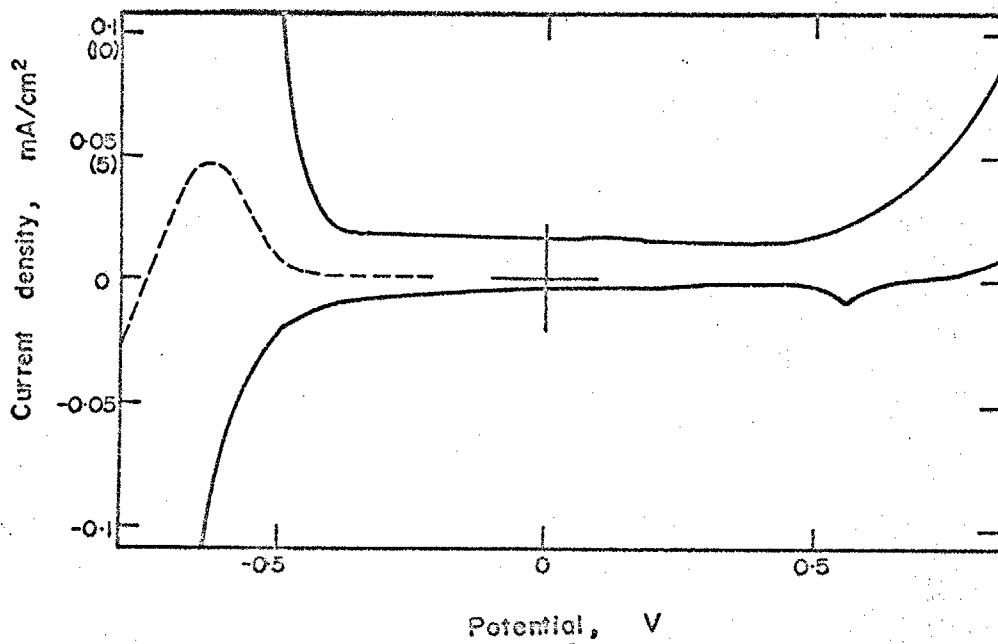


Fig.5-18. Potential-current density curve of Cr in 0.1N H_2SO_4 . (sweep rate 90sec/V)

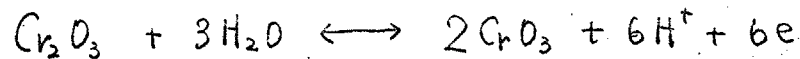
の溶液中で 90 sec/V の走査速度で電位走査したときの電流-電位曲線を示したものである。酸化物を除去したにもかかわらず、アノード側には活性溶解を示す電流ピークはみられない。また過不働態溶解を示す電流の立ち上がりは 0.1 V 付近にある。カソード側には 0.1 V 付近に低い電流ピークがみられる。これは定電流還元の際に $0.1 \sim 0 \text{ V}$ 付近にみられる電位停滞と同じで過不働態酸化物の還元反応と考えられる。Fig. 5-18 は $0.1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 中での電位走査の結果で走査速度は 90 sec/V である。 -0.64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

Cr の不働態皮膜がほとんど還元されると酸化・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 を比較すると明瞭である。Fig. 5-14 では表面に酸化物が存在しないため、 0.5 V 付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の溶解がおこなっていることがわかる。この過不働態溶解^{注)}はCrO₃の生成に伴うCr⁶⁺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ノード側の電位停滞および7-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ることが考えられている。



$$E_0 = 0.564 \text{ V (vs S.C.E., pH 8.39)}$$

またCrO₃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。本実験ではこれらを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いてCr₂O₃、CrO₃が生成するときのインダクタンスの勾配は $M = 51.996$, $\sigma = 17 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $\rho = 17.14 \text{ g/cm}^3$ を(2-5)に代入すると次式のように計算される。

$$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3; \quad \frac{4k}{4Q} = 9.86 \times 10^{-5} \quad \frac{\text{mgO}}{(\text{mC/cm}^2)}$$

$$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_3; \quad \frac{4k}{4Q} = 4.93 \times 10^{-5} \quad \frac{\text{mgO}}{(\text{mC/cm}^2)}$$

一方、実験結果はCr₂O₃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はいない。本節ではCrO₃からCr⁶⁺への溶解と書いたのは、Cr⁶⁺かCrO₄²⁻か或いは他の形のイオンであるかは不明だが6価の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ノード酸化ではコンダクタンスは予想と逆に増加している。一オ、カソード還元においても CrO_3 が還元されるとコンダクタンスが減少する。それ故、過不動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 Ti_2O_3 , ReO_3 , NbO などとともにいわゆる metallic oxide と呼ばれ、室温で 2.5×10^{-4} ohm·cm という金属と同程度の比抵抗⁴⁴⁾ を持っている酸化物である。また CrO_2 は水溶液中での酸化では生成せずに CrO_3 が先に生成するともいわれるが Cr_2O_3 と CrO_3 の混合酸化物とも理解されているので、過不動態酸化物 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⁴⁰⁾ できる。

以上の仮定に従えば、レジ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 をアノード酸化すると一部が CrO_2 となり、コンダクタンスが増加する。また CrO_3 の還元によって CrO_2 とみなされる層が消失するためにコンダクタンスは減少する。

一オ、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、その比抵抗が減少する。それ故 Cr_2O_3 上の酸素分圧が変化するためにコンダクタンスが増減する。 Cr_2O_3 の比抵抗は 345°C で 12.65×10^2 ohm·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され得る。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、両者の効果によってコンダクタン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るが、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ったためである。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、腐食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 中でカソード還元すると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きイオンタナニスが増加する。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はアノード酸化により、 Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ からなる不働態皮膜が生成する。カソード還元により、 $\gamma-Fe_2O_3$ は Fe^{2+} へ還元溶解し、 Fe_3O_4 は一部が Fe へ、一部が Fe^{2+} 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。レジストメトリーとクロノポテンシ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もできる。その詳細は第2編に述べる。

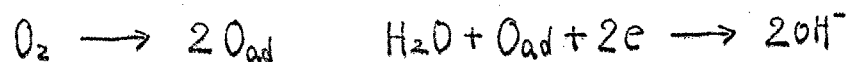
(2) Niはアノード酸化により、 NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 が表面に生成する。カソード還元により、 NiO は Ni へ、 NiO_2 は $(Ni_3O_4)'$ へ還元されるが、 Ni_3O_4 および $(Ni_3O_4)'$ は容易に還元されない。 $(Ni_3O_4)'$ への酸素吸着などにより、Ni上の酸化物の電気的性質が著しく変化する。これについて p-type 半導体への酸素吸着現象との類似性が指摘される。

(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 へ還元されるが、 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が、水素発生型の活性腐食がおこる。 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, Ta, Mo, W, Zr などにおいておこるものである。それ故、これらの金属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⁽⁷²⁾と皮膜が溶解の barrier⁽⁷³⁾になるとする皮膜説とが平行して論じられてきた。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 変化するのに対応し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 10^{-33} 倍から 10^{-67} 倍^{注4)}の変化に相当する。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十分にうなづける。一、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

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O_{ad}]}{[O_{ad}^0]} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}$$

電位が 1~2V 変化することは η 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、 $\log \Delta P_{O_2} \approx -33 \sim -67$ となる。即ち、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, Pb また Al の場合にも 酸化から還元の際に、
 2V に近い電位の変化のみならず、
 酸化物に比べて導電率には変化が
 認められていない。これは酸化物または還元物の比抵抗が極めて
 大きいため変化が測定されな
 るのであ
 る。このように比抵抗が大
 きい酸化物は、顕著な不動態効果
 を示さない。逆にいえば酸素
 が酸化物の電気的性質を変える
 ことについての、不動態が明瞭にあら
 われると考えられる。

しかしながら、 Fe_3O_4 , TiO_2 は n-type 半導体で酸素吸着は比抵抗を増加させ、 SnO , Cr_2O_3 は p-type 半導体で比抵抗を減少させることなど多くの説明されるべき問題が今後解決されるべき課題である。

第 6 章

Ag, Pb のアノード酸化皮膜

6-1 Ag のアノード酸化皮膜

6-2 Pb のアノード酸化皮膜

6-3 ま と め

6-1 Agのアルド酸化皮膜

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 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Zn}$, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cd}$ 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⁾ したがって、AgおよびAg酸化物についてはアルカリ溶液中での実験が多く、 Ag_2O , Ag_2O 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。^(7, 77, 78)

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がわかる。したがって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始めるために、水素発生電位ま

で定電流還元した。溶液を交換してから実験を始めた。

6-1-3 実験結果

6-1-3-1 定電流酸化還元

Fig. 6-1 は 2 mA/cm^2 で 硫酸化還元時の電位とユニダクタニスの変化を示したものである。アノード酸化時の電位は、 $+0.32 \sim +0.35 \text{ V}$ の間で停滞し (Region a) その後急激に電位が上昇し、ピークを示す。このピークは電流密度が大きいほど明瞭である。電位はその後 $0.55 \sim 0.6 \text{ V}$ までほぼ一定値に停滞する (Region b)。アノード酸化をこの電位で止ると電位は再び上昇し、 $0.9 \sim 0.95 \text{ V}$ で停滞し、表面より気泡が発生する。この電位停滞は酸素発生によるものである。酸素発生電位より Region b からカソード還元すると $0.4 \sim 0.45 \text{ V}$ で電位停滞がみられ (Region c) さらに $0.18 \sim 0.2 \text{ V}$ に電位停滞がおこる (Region d)。その後 $-1.2 \sim -1.5 \text{ V}$ まで急激に電位が変化し、電極表面より水素が発生する (Region e)。1回目の定電流酸化還元サイクルを終った試料表面は金属光沢が失われ、表面が著しく黒化しているのが肉眼でも観察される。これは Ag 酸化物が Ag に還元される際に layer by layer に還元されないで、小さな核を形成して還元されるのであろうと考えられる。

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 へ移る電位のピークに対応してユニダクタニスの変化が反転して増加し始めるが、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

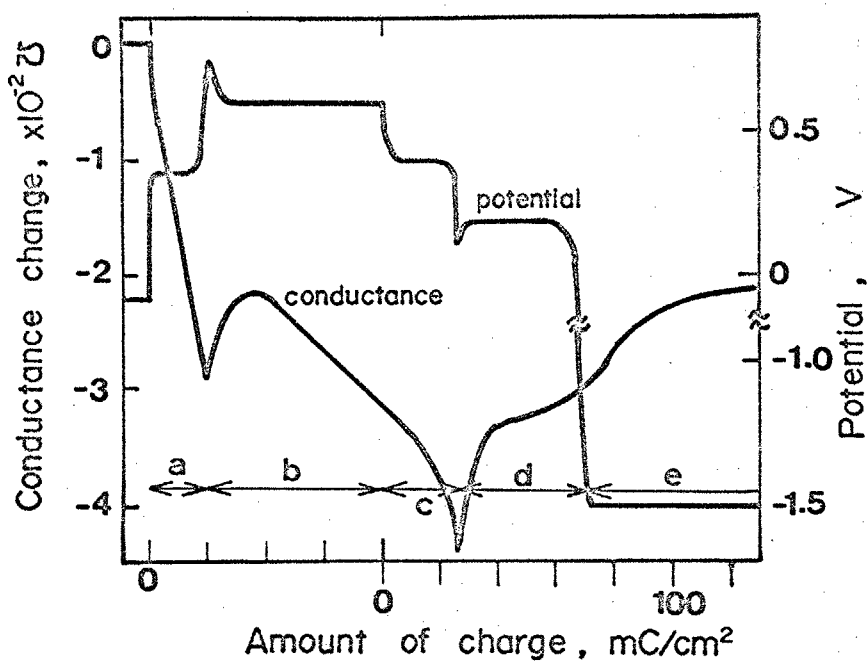


Fig.6-1. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Ag. (c.d. $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.1N NaOH)

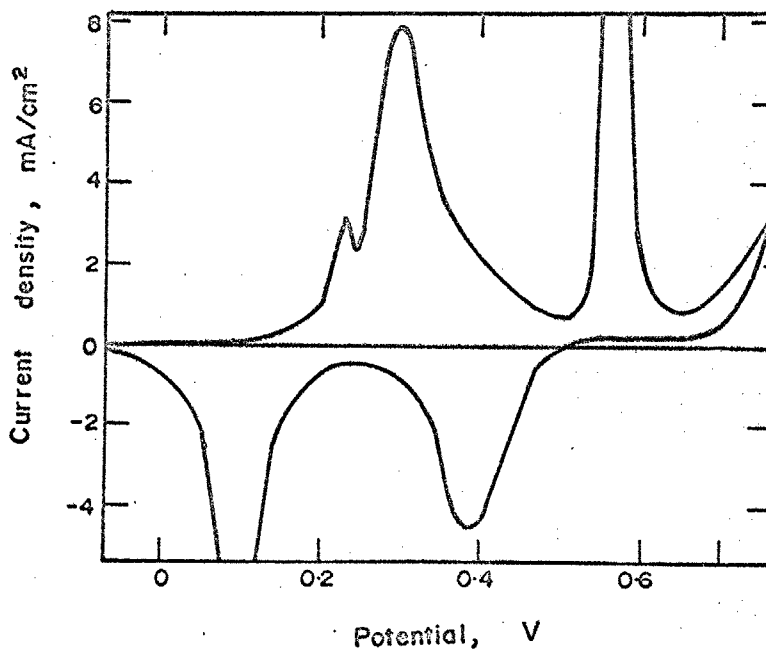


Fig.6-2. Potential-current density curve of Ag in 0.1N NaOH .
(sweep rate $500\text{sec}/\text{V}$)

ない。カソード還元すると Region C の初期はコンダクタン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 でコンダクタンスの変化が反転し急激に増加する。その後は直線的に増大し、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, の直線部分のコンダクタンスの勾配は再現性が良く、ほぼ一定の値になる。この Region d 以降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、⁷⁹⁾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、エタリ-研磨した試料を紫外灯スタンド(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・電位およびコンダクタンスには特別の変化は認められなかったため、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、光照射によるコンダクタン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。アノード電流ピークは 0.25V と 0.3V 付近に 2 個、0.57V 付近で 1 個あらわれる。0.3V 付近の 2 個のピークは Fig. 6-1 の

2番目の電位停滞に対応する。またカソード電流ピークもそれぞれ Fig. 6-1 の還元停滞電位に対応することはそれぞれ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 板をエリ紙 1500 巻で研磨し、トリクレン中で超音波洗浄・脱脂後、メタノール・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出した後、蒸留水を噴射して電解液を除き、口紙でかくく脱水した。実験終了後の試料は空气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

アルカリ性溶液中でのアノード酸化により、Ag 上に生成する酸化物

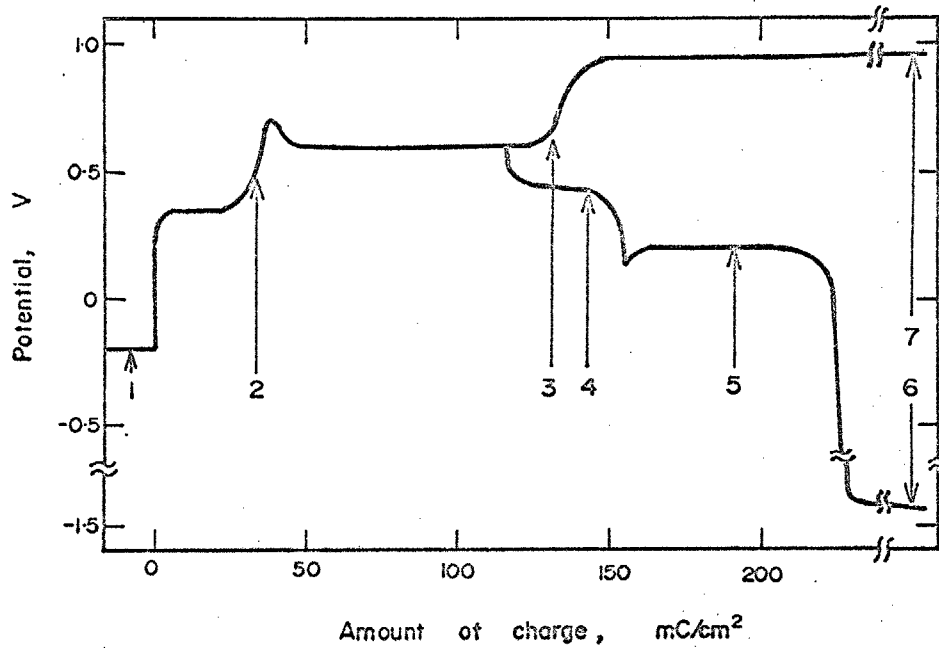


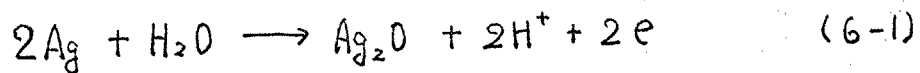
Fig.6-3. Scheme for potential change of Ag. (Numbers indicate the points analysed with X-ray diffraction summarized in Table 6-1.)

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

Number of sample.	Diffraction peaks from		
	Ag	Ag ₂ O	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。

アノ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。



$$E_0 = 0.164\text{V (vs S.C.E., pH 13)}$$

この平衡電位はアノード酸化の停滞電位 $0.32 \sim 0.35\text{V}$ と近く、また電位走査のアノード電流ピーク約 0.3V と近い値である。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²⁾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。

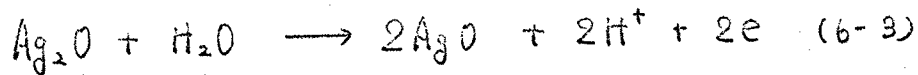
アノード酸化における2番目の電位停滞は Ag_2O から AgO への酸化反応²⁾であると考えられている。Jones²⁾らは初期には Ag_2O から AgO への酸化の電流効率は 30%、その後 1% まで低下し、 $\text{Ag} \rightarrow \text{AgO}$ の反応はないとしている。しかしながら 70% から 99% 近い電流効率で酸素発生がおこりながら、電位が $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ に拘束され、その後の酸素発生に至ると $0.2 \sim 0.25\text{V}$ 以上の電位変化がおこることを説明できない。次節で述べる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 が認められるので Ag_2O の全てが 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。



$$E_0 = 0.259\text{V (vs S.C.E., pH 13)}$$



$$E_0 = 0.389\text{V (vs S.C.E., pH 13)}$$

酸化の電位停滞は2つの平衡電位より高いのでどちらとも決めがたい。

また還元時の反応についても(6-2), (6-3)の逆反応のいざれであるかは(7)ポテンシオメトリーの結果からだけでは判定できない。

それ故、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ジ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Ag₂O₃については本実験では認められなかった。

6-1-4-2 レジ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、先づコンダクタンスが直線的に減少する後半について考察する。

コンダクタン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。Ag → AgOの反応のときのコンダクタンスの勾配は次のように計算される。

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

一オ、実験値は $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ となり大体一致する。それ故

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出来る。

還元最初の電位停滞(Region c)では、コンダクタンスは減少して

いる。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か
 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 Ag_2O の比抵抗を求めると ($M_{\text{Ag}_2\text{O}} = 123.9$, $\rho_{\text{Ag}_2\text{O}} = 7.44$
 g/cm^3) $\rho_{\text{Ag}_2\text{O}} = 6.54 \sim 8.99 \times 10^{-2} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ という値になる。これは
 Trirsk らの $1.2 \times 10^{-2} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ より大きいが McMillan の粉末を如圧
 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。⁸¹⁾

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 の比抵抗の小さな Ag_2O に変化するために増加がおこるが
 Ag_2O の全部が Ag_2O 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。

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

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_4O
 が生成していることになる。しかし Ag_4O についてはその存在の確

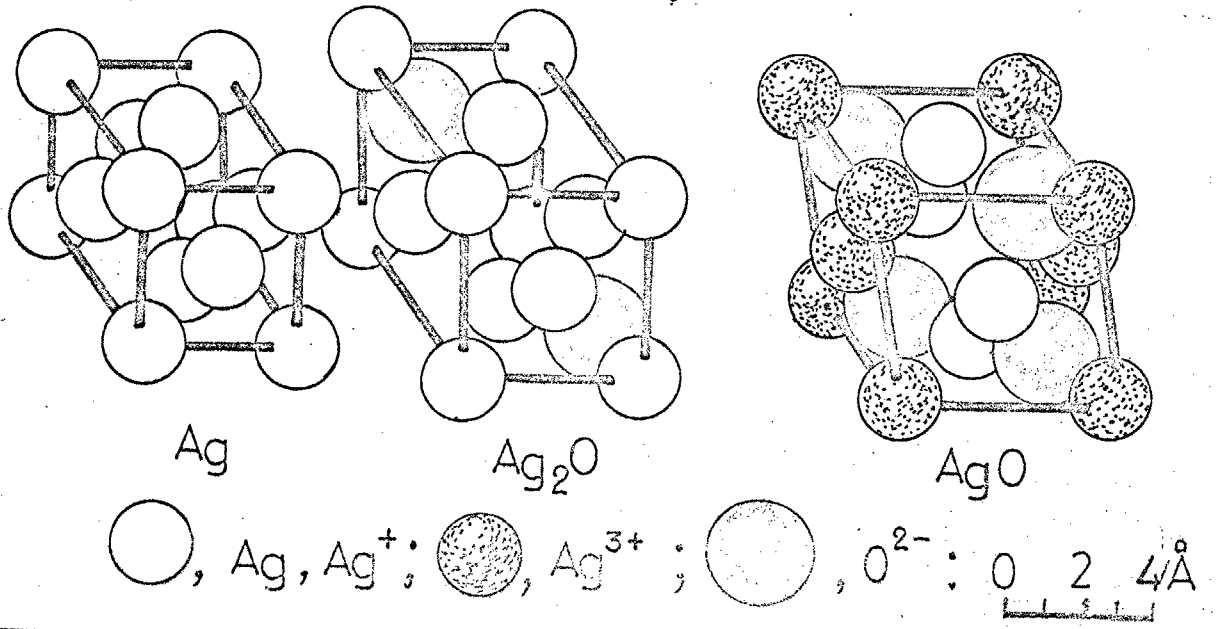
注1) Ag_2O は $\text{Ag}(\text{II})$ からなる酸化物ではなく、 $\text{Ag}(\text{I})$ と $\text{Ag}(\text{II})$ がそれぞれ
 層状に積み重って f.c.c. 格子を作り、その中に 4 個の酸素イオンが入っ
 ている。比抵抗が小さいのは酸素イオン数が化学量論組成より過
 剰または不足なためであるかと推定されている。⁸¹⁾

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. 格子を作る。^{注2)} この構造は金属 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形成されるのではないかと考えられている。⁷⁾ 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比抵抗が増加するためであろうと説明される。

5-1-5 結言

以上の結果 および考察から 0.1N-NaOH 溶液中で生成するアノード酸

注2) Ag, Ag_2O, AgO の結晶モデルを下図に示す。 Ag_2O は金属 Ag の f.c.c. 格子が約 20% 拡大した 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) レジ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。 $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ の反応のイオン伝導率の勾配から求められ
る AgO の比抵抗は $6.54 \sim 8.99 \times 10^{-2} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ である。

(3) Ag_2O の生成, Ag_2O の還元初期についてのレジストメトリーの結果は
十分に説明することができなかった。

6-2 Pbのアノード酸化皮膜

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)} 例えば硫酸中でのアノード酸化により、 $PbSO_4$ 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 上で酸素の発生がおこる。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。一オ、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。⁷⁾

本節では0.1N-NaOH溶液中での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99.9999%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の溶解を確認するためにジ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 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流酸化・還元をおこなったときの電位とユングワタニスの変化を示したものである。アノード酸化で3回

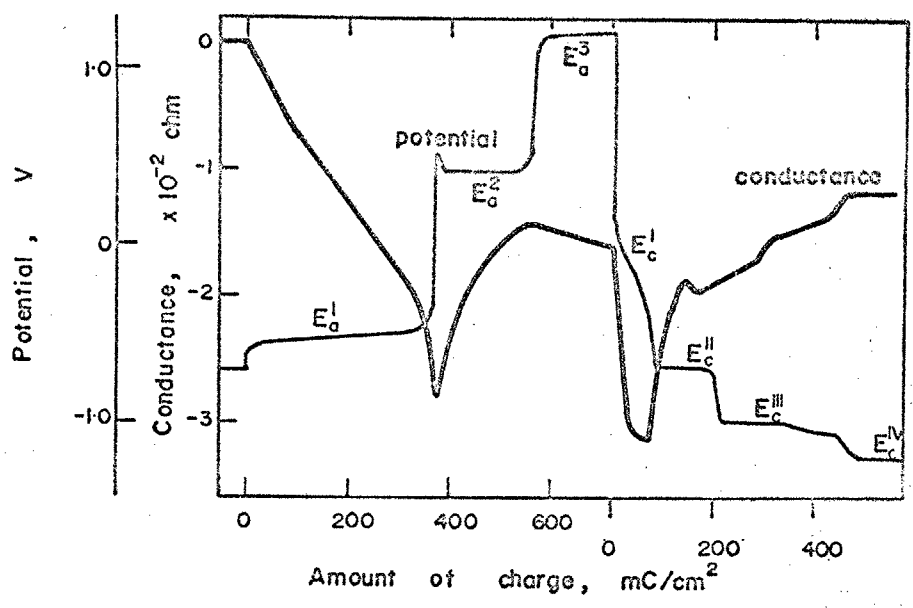


Fig.6-4. Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Pb. (c.d. 3mA/cm^2 , 0.1N NaOH)

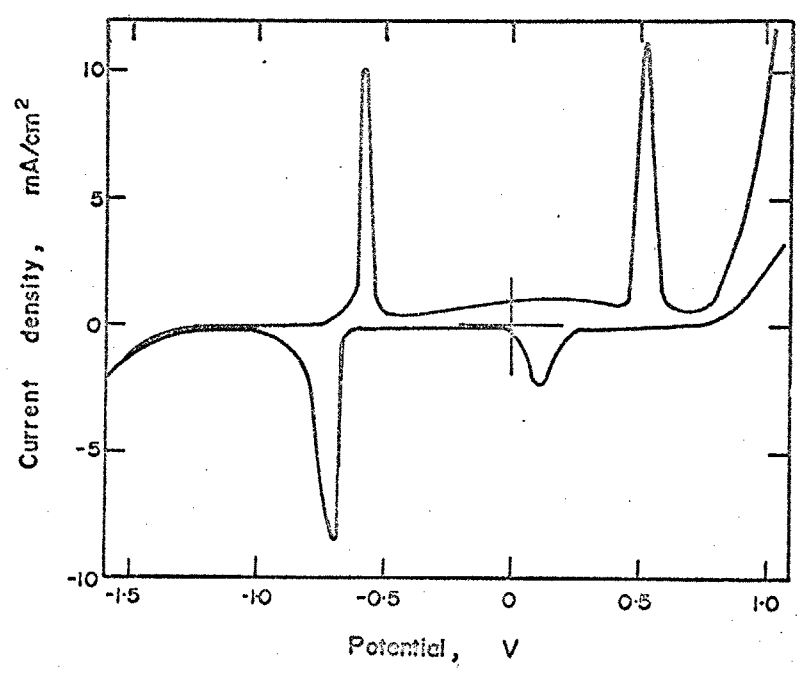


Fig.6-5. Potential current density curve of Pb in 0.1N NaOH . (sweep rate 900sec/V)

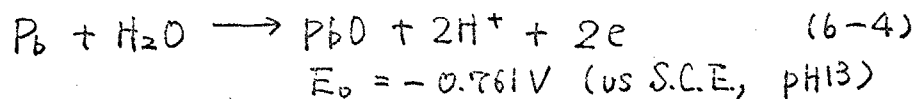
の、カソード還元で4回の電位停滞がみられる。それぞれに $E_a^1 \sim E_a^3$, $E_c^1 \sim E_c^4$ と記号をつける。ユニタクタニスの変化はかなり複雑である。Agと同様にアノード電位ピークに対応したピークがあり、カソード還元初期にユニタクタニスの減少がみられる。

Fig. 6-5 は電位走査法による電流-電位曲線で 900 Sec/V の極めて遅い走査速度である。アノード側に -0.58 V , $+0.55 \text{ V}$ に電流ピークがみられ、カソード側では $+0.07 \text{ V}$, -0.70 V にピークがある。走査速度を増すと $-1.15 \sim -1.20 \text{ V}$ に新たなピークがあらわれる。これらの5つのピークは定電流酸化・還元における停滞電位 $E_a^1, E_a^2, E_c^1, E_c^2, E_c^3$ にそれぞれ対応している。

Pbイオンの定性分析の結果によると、ア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起こっていない。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^{注3)}が^{注3)}おこるものと思われる。

以上の結果より各停滞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。

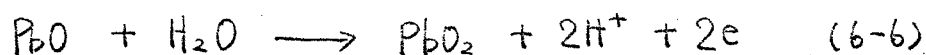
酸素発生電位でのPbの溶出はほとんどおこっていない。

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ピークも $-0.58V$ 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くせなくなるためであろう。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。



$$E_0 = -0.347V \text{ (vs. S.C.E., pH13)}$$



$$E_0 = 0.066V \text{ (vs. S.C.E., pH13)}$$

Jones ⁷⁾らは $PbO \rightarrow PbO_2$ の反応のみを考えているが、レニストクストリーの結果では $PbO \rightarrow PbO_2$ によるイン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。それ故(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われている。

カソード還元反応については E_c^I が $PbO_2 \rightarrow PbO$, E_c^{II} が $PbO \rightarrow Pb$, E_c^{III} は Pb の水素化物の生成であるという。しかしながら E_c^{III} 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、酸化物 \rightarrow 金属 Pb の反応であろう。 E_c^N 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-による解析

PbO は比抵抗の大きな^{40,82)}酸化物である。PbOの生成する場合のイオンダクタニスの勾配を計算すると次のようになる。

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 3.76 \times 10^{-5} \quad \text{mR}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$$

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 $9.08 \times 10^{-5} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ と報告⁴⁸⁾されている。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 $\sigma = 10^4$ という報告⁸³⁾もある。この比抵抗は PbO_2 の製法法の差異によらず、非化学量論組成酸化物が生成し、その範囲は $\text{Pb}_{0.87} \sim \text{PbO}_2$ の酸素欠乏型の n -type 半導体であるといわれる⁴⁰⁾。 $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$ がおこるときのイオンダクタニスの勾配は次の様に計算され、イオンダクタニスが増加することになる。

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 1.10 \times 10^{-5} \quad \text{mR}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$$

実験値の勾配はこの10倍程度である。

一方、 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$ の反応ではイオンダクタニスは減少し、 $\sigma_{\text{PbO}_2} = 1 \times 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ としたとき、

$$\frac{\Delta k}{\Delta Q} = 1.2 \times 10^{-5} \quad \text{mR}/(\text{mC}/\text{cm}^2)$$

で、実験値のイオンダクタニスが増加する部分の勾配は $1 \sim 0.45 \times 10^{-5}$ であるから、 PbO_2 生成の電流効率が異なるとみなすことができる。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ういことがわかった。

カソード還元時のコンダクタンス変化は複雑であるが、 $PbO_2 \rightarrow PbO$ でコンダクタンスが減少する。その後は酸化物から金属への反応でコンダクタンスは増加する。 E_c^{II} について水素化物の生成という報告があるが、コンダクタン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 レジストメトリーの適用限界

Ag_2O , PbO の生成する際のコンダクタンスの勾配は、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。レジ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、これらの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ジ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ンダクタン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。

一オ、 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が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、試料の特定の箇所にかんが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。このような場合はもはやコンダクタン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、レジストメトリ-の結果を十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、 $0.1N-NaOH$ 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) アノード酸化により 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。またアノード酸化により、 Pb は溶液中へ溶解する。カソ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) レジストメトリ-の結果は、 $Pb \rightarrow PbO$, $PbO \rightarrow PbO_2$, $Pb \rightarrow PbO_2$ の変化を定性的に説明できた。カソード還元でおこる反応については十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、厚い酸化物皮膜が主に二次元的に成長する場合、レジストメトリ-は昇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 の電流酸化・還元の手動について総合的に論ずる。

(1) Ag はアノード酸化により、 $Ag \rightarrow Ag_2O$, $Ag_2O \rightarrow AgO$, $Ag \rightarrow AgO$ 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 $AgO \rightarrow Ag_2O$, $Ag_2O \rightarrow Ag$ の反応で完全に元の金属まで還元される。レジ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 $6.54 \sim 8.99 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であることがわかった。

(2) Pb はアノード酸化により $Pb \rightarrow PbO$, $PbO \rightarrow PbO_2$, $Pb \rightarrow PbO_2$ 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 $PbO_2 \rightarrow PbO$ 以外についてははっ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、アノード酸化では、 Pb の溶解がおこるが、カソード還元では酸化物の還元溶解はほとんどおこらないことがわかった。

Ag , Pb とともにアノード酸化において電位バビークを示した後、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^(9,10)。しかしながら、本章のレジストメトリーの結果に見る様に 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、アノード酸化により、周縁部から酸化物が二次元的に拡大し、その間は電位はほぼ

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挙に全面を覆ってしまうため、抵抗過電圧による電位の上昇である。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、全体の過電圧が減少する。

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、その結果に基づいて、実験された各金属ゲルマニウム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ノポ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 のアノード酸化皮膜を調べた。Zn 上のアノード酸化皮膜は $Zn(OH)_2$ で定電流酸化・還元によりほぼ100%の電流効率で反応する。 $Zn(OH)_2$ の比抵抗を推定した。Cu 上のアノード酸化皮膜は 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 上のアノード酸化皮膜は SnO と $Sn(OH)_4$ 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のアノード酸化皮膜を調べた。Feは Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から成る不動態皮膜が生成し、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+} へと還元される。 Fe_3O_4 の比抵抗を推定算出した。Niは NiO , Ni_3O_4 , NiO_2 から成る不動態皮膜が生成し、 NiO はNiへ、 NiO_2 は $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ へ還元されるが、 Ni_3O_4 および $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ は容易に還元されない。 $(\text{Ni}_3\text{O}_4)'$ 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 の不動態皮膜と過不動態では 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。この現象と不動態との関連を示唆した。

第6章では、0.1N-NaOH中でのAg, Pbのア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ともに定電流酸化過程で電位ヒ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した金属は、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。(1)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(AI, Ti)。これには極めて安定で、ち密な酸化物が生成するTiなど

も含まれるであろう。(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もとの金属に戻るグループ (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する。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ープはそれぞれに対応した特徴的な電位およびインダクタンス変化の曲線になる。各グループに属する金属は、金属自体の性質(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。それ故、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、異なるグループ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ったが、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であることを示している。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、反応および酸化物皮膜に何らの影響も与えずに同時測定することに成功

した。クロノポテン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。またレジ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での実験に限らず、真空中や特定ガス雰囲気中での固相-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: Electrochem. 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: 防蝕技術, 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: *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) 例之ば 金属学会会報, 11, No.11 (1972)
- 27) 例之ば 金属学会シンポジウム予稿(東大版), 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, No.38 (1962)
- 37) 長崎, 石田: 軽金属, No.25, 79 (1957), No.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(東大版), 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) 例之は 玉虫 "電気化学", 東京化学同人, (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.Feitknight & 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: 日本物理学会誌, 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: Metalloberflache, 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) サムソフ監修 "酸化物便覧", 日ノ通信社 (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.Urlig 氏. 本編参照.
- 73) K.F.Bonheffer, K.J.Vetter 氏. 本編参照.
- 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働態皮膜 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ンとして溶出し、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動態皮膜であり、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、不動態を定義するのに一般に二通りの方法がある。^(1,2) 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が予想されるのに、実際的には著しく耐食的である場合にこの金属は、不動態化したという』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(例えばPb) 塩化物皮膜(例えばAg)などの塩皮膜や水酸化物の塊状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、この金属は不動態化したという』

本論文第2編でいう不動態および不動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に扱うこととする。

Feが、濃硝酸中で不動態化する現象は、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、“不動態”(passivity)と名付けられ、以来多くの研究がなされてきた。不動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 Uralig^{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 不働態に関する主要な研究は Flade 電位の観測以来、⁵⁾ Bonhoeffer 学派によって一連の研究がなされ、酸性溶液中での Flade 電位の測定、⁶⁾ 不働態皮膜の二重層説の提出、^{7,8)} 9,10) による解釈がなされてきた。¹¹⁾ また酸化皮膜の剥離による研究、¹²⁾ Nagayama と Cohen によるフーロメトリーと化学分析による研究がある。最近では Sato らによるエリフソメトリーの応用や、^{13~17)} トレーサーによる H や O の追跡、^{18~20)} 21) 界面インピーダンスの測定^{22,23)} などの他に、急速に進歩した機器分析技術を用いたオーグメント電子分光法 (AES)、²⁴⁾ X線光電子分光法 (ESCA)、赤外分光法等による報告がある。

最近、²⁵⁾ Wagner は Fe の不働態化について前不働態皮膜である Fe_3O_4 が化学量論組成よりずれてゆく過程で、その表面が $Fe_{3-\Delta}O_4$ 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、不働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。

不働態皮膜の構成について、¹⁵⁾ 現在 Sato らの主張する皮膜単一層、^{16,17)} 非水²⁶⁾和および水和3価酸化物=重層、2価イオン濃縮層等の各説があるが、²⁷⁾ 筆者らは レジストメトリーとフーロメトリーおよび化学分析の結果から、¹²⁾ 基本的には従来の Nagayama ら、⁸⁾ Vetter らのいう皮膜二重層説を一貫して主張してきた。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働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の不動態皮膜の組成・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章は不動態皮膜の組成・構造等をクーロメトリー、レジストメトリー、
或いはエリフソメトリーによって解析する際の出発点ともなる不動態皮膜
のカソ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、不動態化電位 および下地Fe層による不動態皮膜量の
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章では溶液中での不動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
不動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動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、 α -Fe₂O₃³⁰⁾ また Fe₃O₄³¹⁾, γ -Fe₂O₃³¹⁾, α -Fe₂O₃³¹⁾ 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 Fe²⁺ を水溶液から陽極析出させることにより、3価の酸化物、水酸化物を作り、そのカソード還元挙動が Markovac³²⁾ ら、Nagayama³³⁾ ら、Hashimoto³⁴⁾ らによりそれぞれ調べられている。一方、Fe 不動態皮膜については、Hancock³⁵⁾ らによる γ -Fe₂O₃ から Fe への直説還元説や Weil¹⁰⁾ らによる γ -Fe₂O₃ の一部が Fe₃O₄ に還元されるとの説に対し、Nagayama¹²⁾ らは クロメトリーと化学分析によって γ -Fe₂O₃ の Fe²⁺ への還元溶解と Fe₃O₄ の Fe への還元が分離しておこることを報告した。⁽⁴⁻¹⁷⁾ しかし、最近 Sato¹⁷⁾ らは エリフメトリーと化学分析から中性溶液中⁽¹⁴⁾ では γ -Fe₂O₃ の一部が Fe₃O₄ 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価である⁽¹⁷⁾ という説等を提出した。

本章では Nagayama¹²⁾ ら、Sato¹⁷⁾ 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 17cm² の圧延純鉄板を 800°C、4時間水素気流中で焼鈍した後、氷酢酸

と70%過塩素酸混合溶液(20:1)中で低温で数秒間づつ電解研磨した板状試料も使用した。以上の前処理を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-ホウ酸ナトリウム混合溶液で pH 8.39 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 pH 8.39 の溶液中で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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、またはその他の電位で 30 分間定電位酸化した後、異なる pH の溶液で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流カソード還元をおこなった。

温度の影響は全て pH 8.39 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、電解槽ともに槽中の温度計で監視した。

溶出した Fe^{2+} イオン量は、 Fe_2O_3 の還元終了時点で一旦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溶液を交換したものを 0-フェナントロリン法により、吸光分析した。

2-3 実験結果

2-3-1 カソード還元電位とコンダクタンスの変化

pH 8.39 の溶液中で 0.60V で 30 分間定電位酸化した後、 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流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 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

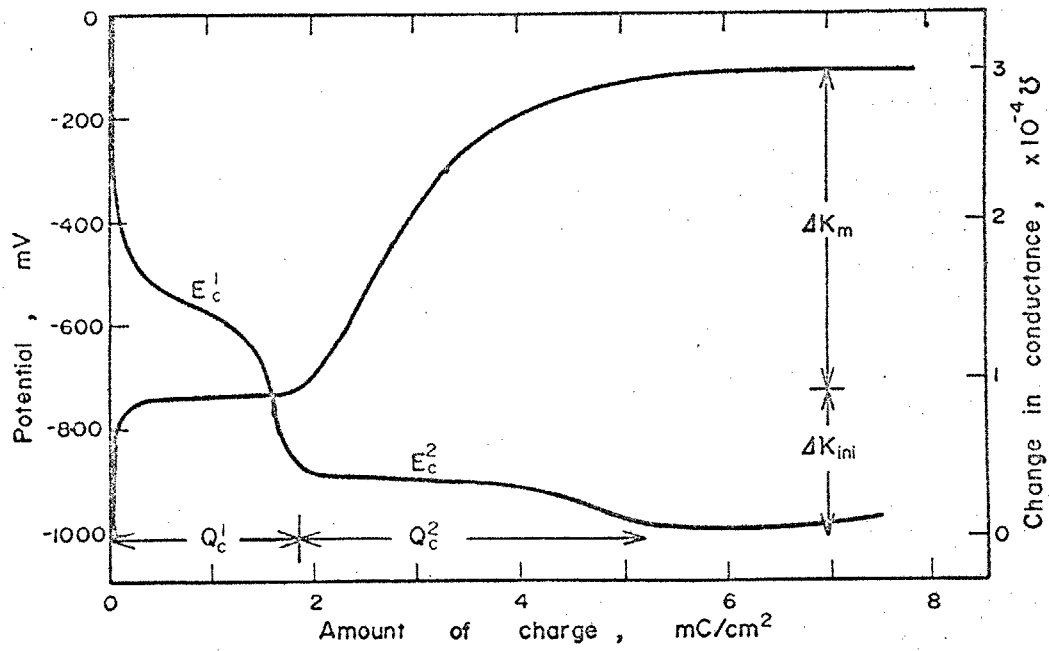


Fig.2-1. Change in potential and conductance during cathodic reduction of passivated Fe. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

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

2-3-2 電位およびコンダクタンス変化の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 $20 \mu A/cm^2$ の定電流還元をおこなったときの電位変化(a)とコンダクタンス変化(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 については 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。コンダクタンスの変化については、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 に関係なくコンダクタンスは一定であり、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、即ちコンダクタンスが減少する。またコンダクタン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。

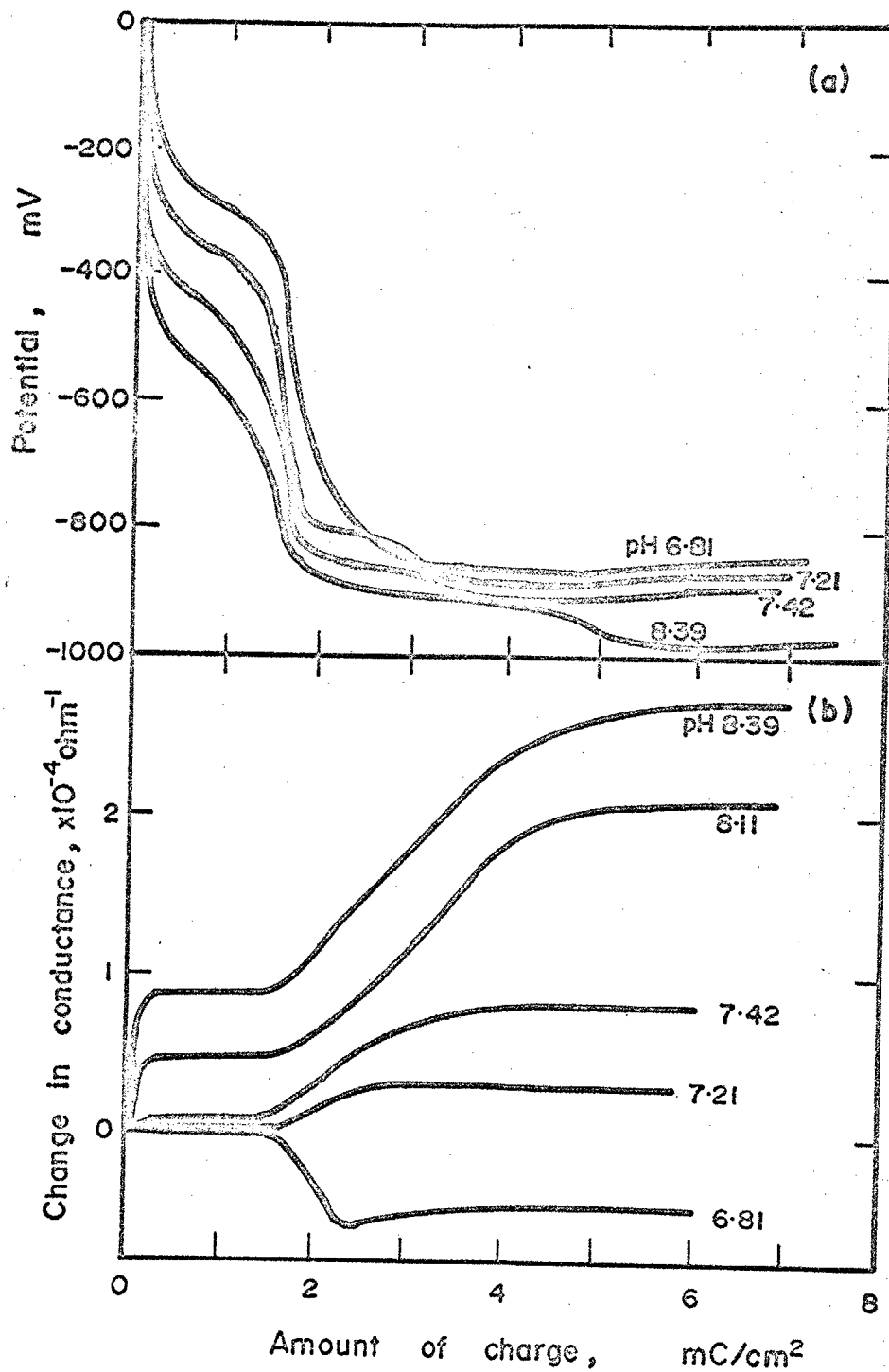


Fig.2-2. Change in potential (a) and conductance (b) during cathodic reduction. Passivated at 0.50V in a solution of pH 8.39 and reduced at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

2-3-3 カソード還元中の溶出 Fe^{2+} イオン量の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 $10 \mu A/cm^2$ の定電流カソード還元をおこなった際の電位変化 (a) および溶出 Fe^{2+} イオン量 (b) を示したものである。電位変化は Fig. 2-2(a) とほぼ同様である。溶出 Fe^{2+} イオン量は 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 $\gamma-Fe_2O_3$ の Fe^{2+} への還元溶解の理論曲線である。還元初期に Fe^{2+} の溶出の遅延が、いず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 $W_{sol}^2 (\mu g/cm^2)$ 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 ユニダクタンス変化の温度依存

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 $20 \mu A/cm^2$ の定電流還元をしたときのユニダクタンス変化を Fig. 2-4 に示す。ユニダクタン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ユニダクタンス増加量 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みられない。

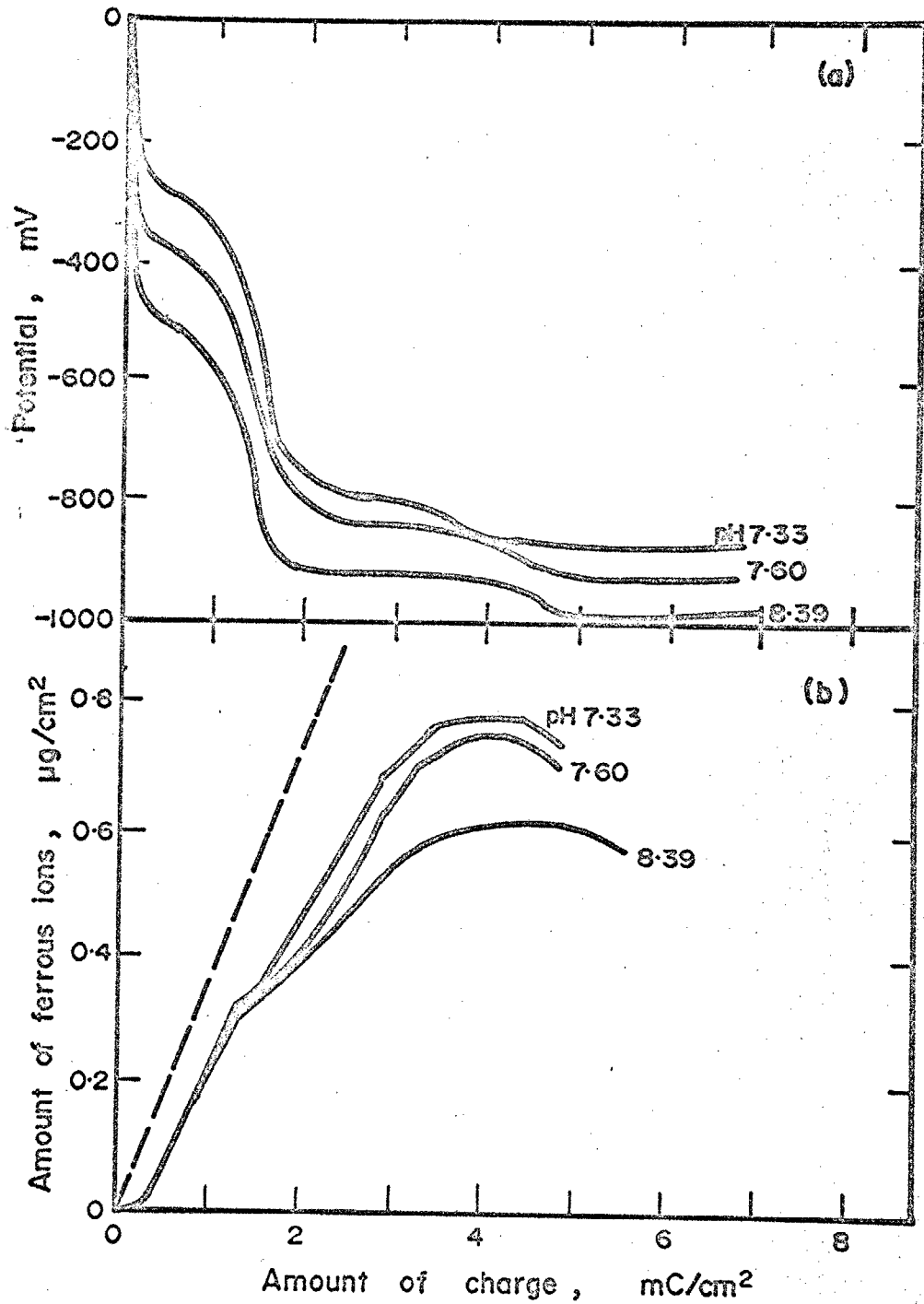


Fig.2-3. Change in potential (a) and the amount of ferrous ion dissolved (b) during cathodic reduction. Passivated at 0.30V in a solution of pH 8.39 and reduced at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

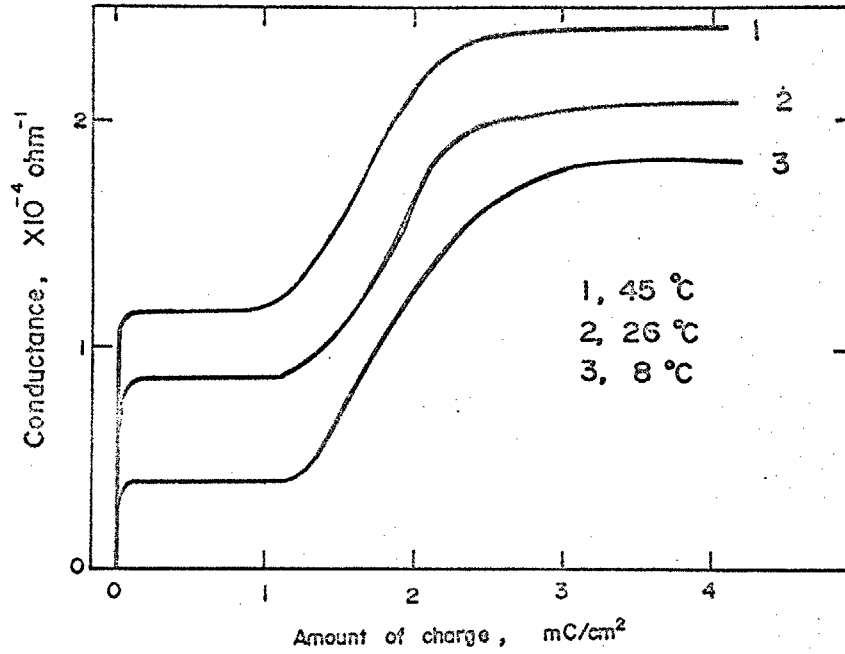


Fig.2-4. Change in conductance during cathodic reduction.
Passivated at 26°C and reduced at different temperature.

2-4 考察

2-4-1 Fe不働態皮膜のカソード還元過程に対する最近のいくつかの解説.

カソ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。それ故、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ソード還元過程に注目して考察を進めることにする。

本節では先づ不働態皮膜のカソード還元過程についての最近のいくつ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。

Nagayama と Cohen は、⁽²⁾ 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、 $Fe/Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ 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 $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow Fe^{2+}$ 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 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ で副次反応として水素発生反応と極めてわずかな $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ 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 $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ 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 $\gamma-Fe_2O_3$ の Fe 欠乏層と考え、 $Fe_x^6 \cdot Fe_{2-2x}^{3+} \cdot O_x \cdot O_3$ 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いれられ、エリフロメトリーによる H_0 と

36) Ord の結果. Hashimoto らの結果. 34) また Bartlett もこれを支持している. 37)

一オ. Sato, Kudo と Nada は 現在までいくつかの カソ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 不動態皮膜中の Fe²⁺ は全て 3価の状態であるということである.^{注1)} 彼等は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がカソード還元される際に Fe²⁺ への溶解と同時に Fe₃O₄ への還元がおこるという説を提出した. 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 Fe²⁺ へ還元溶解すると報告した.¹⁶⁾ また. この pH では 裸の Fe の腐食溶解がおこるため. イニヒターとして As₂O₃ を添加し. 5.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で -0.55 V (vs. N.H.E) まで還元すれば 還元溶出量と酸化電荷量が一致すると報告している.^{16, 17, 38)} 彼等は エリフソメトリ- 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のカソード還元過程

Fig. 2-3 (b) によってわかる様に. E_c' における溶出 Fe²⁺ 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 によって影響されない. 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 コニダクタニスについても (Fig. 2-2 (a)) E_c' では pH の変化にかかわらず.

注1) 最近の金属学会三ニホ三ウ4 (1974. 11. 東大阪)²⁶⁾ では. 低い電位で生成した不動態皮膜には内側層と外側層にサニドイッチされた Fe²⁺ の濃縮層があるという結果を提出している.

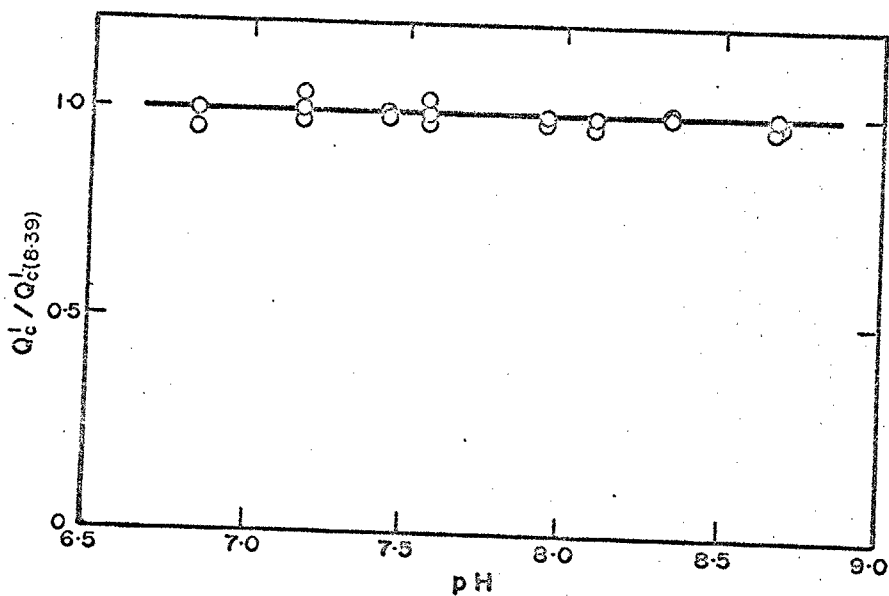


Fig.2-5. Effect of pH on the amount of charge passed during the first potential arrest, Q_c^1 . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

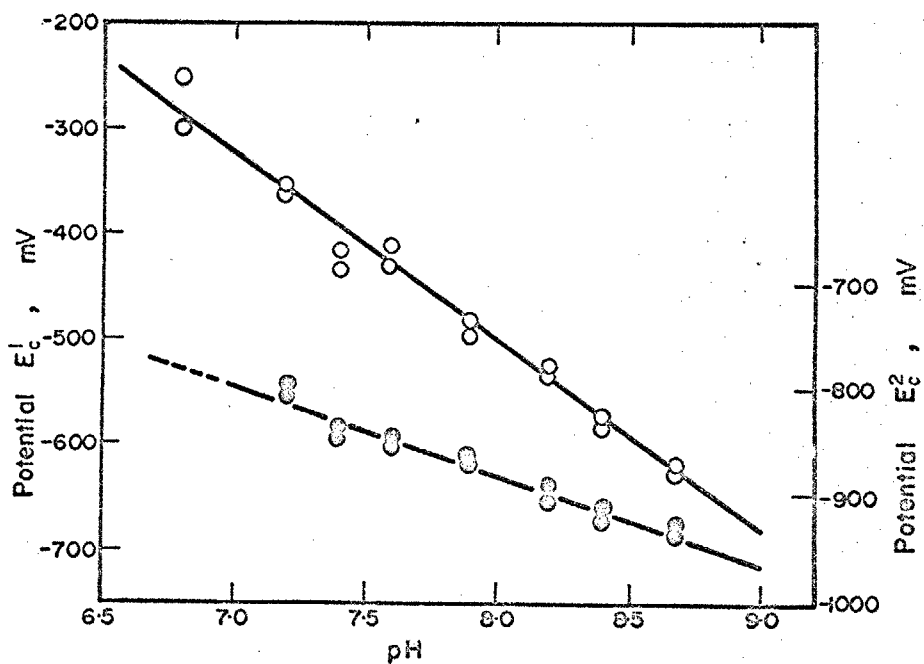
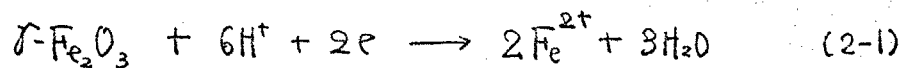


Fig.2-6. pH dependence of the first (O) and the second (●) arrest potentials.

一定である。以上の結果は γ - Fe_2O_3 の還元機構が pH によつては変化していないことを示しており、 E_c' 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。

γ - Fe_2O_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。



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

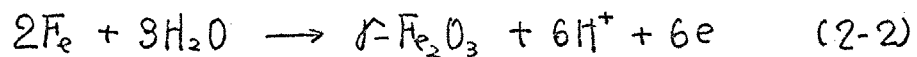
Fig. 2-6 の O 印は E_c' の pH 依存を示したもので、極めてよい直線性を示しその勾配は -181 mV/pH で計算値 (2-2) とほぼ一致する。以上により E_c' における反応は (2-1) による γ - Fe_2O_3 の Fe^{2+} への還元溶解であることが確認された。

E_c' において イオンダクタン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、かな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、 $1 \sim 10 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 以上の比抵抗であろうと推定される。また前節で触れた Sato らの γ - Fe_2O_3 の還元により、 Fe_3O_4 が生成する⁽¹⁴⁾ 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_c' でイオンダクタン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 γ - Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合した酸化物であれば、 γ - Fe_2O_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、全体のイオンダクタンスが減少するはずである。ところが、イオンダクタンスが一定であることは最初に反応する γ - Fe_2O_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) という不動態皮膜の二重層構造を支持する。

2-4-3 γ -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。それ故、酸化の電流効率は 100% であり、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+} イオン量 W_{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_{sol}^1 (mC/cm^2) とあらわす。ここで E_c の電位停滞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 Nagayama¹²⁾ らも報告している。この差 $Q^{\text{ex}} = Q_c^1 - Q_{\text{sol}}^1$ は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外に何か還元されていることを示しており、Nagayama³⁹⁾ らは 6 価 Fe イオン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。不動態皮膜のいわゆる外側層、即ち E_c の停滞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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と過剰酸素の和とであらわされるの

で外側層の生成に要する電気量は (2-3) 式になる。

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

一方、内側層については、酸化物種、反応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。

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

以上の手法により、 Q_a 、 Q_c' 、 W_{sol}' 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る。

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

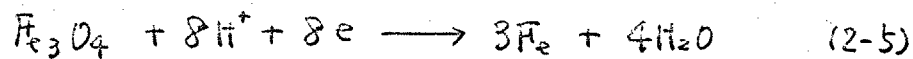
Göhr と Lange の熱力学考察による不働態皮膜の二重層説以来、皮膜は外側に Fe_2O_3 、内側に Fe_3O_4 を置くモデルによって解析が続けられてきた。ところが Sato らは外側に水和、内側に非水和のそれぞれ3価の Fe 酸化物という皮膜説を^{15~17)}提案した。その論拠として (1) 低pH (6.35) で還元すれば溶出 Fe^{2+} の勾配が一定で3価の理論曲線と一致すること (2) イニヒターの添加により最大溶出 Fe^{2+} 量が酸化電気量を全と3価の酸化物として計算した値に一致することを挙げている。

しかしながら、(1)については低pH溶液では下地 Fe の腐食があるために、 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は裸のFe
 についてのみに有効で、皮膜の還元溶解には全く影響を与えないとは考
 えにくい。畢竟、彼等の結果では、溶出 Fe^{2+} の勾配が変化している。
 またHashimoto³⁴⁾らの実験では3価酸化物である δ - $FeOOH$, δ - Fe_2O_3
 とともにその還元電位停滯は明瞭で、 E_c^1 で還元されると報告している。
 内側層の酸化物について、Kruger⁴⁰⁾らは電子線回折により、Holt³⁶⁾とOrd³⁶⁾らはエリフソ
 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 であろうと考えられる
 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

Nagayama¹²⁾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+} の溶出がおこなっており、(2-5)式では Fe_3O_4 の還元反応を説
 明できない。また還元電流量 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つ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の低下にともなつて W_{sol}^2 が増加しているのがわかる。一方、 E_c^2
 におけるユニタクタニスの変化は、Fig. 2-2(b)を E_c^1 におけるユニタクタン
 スを基準に書き直したFig. 2-8でわかる様に ΔK_m がpHの低下により

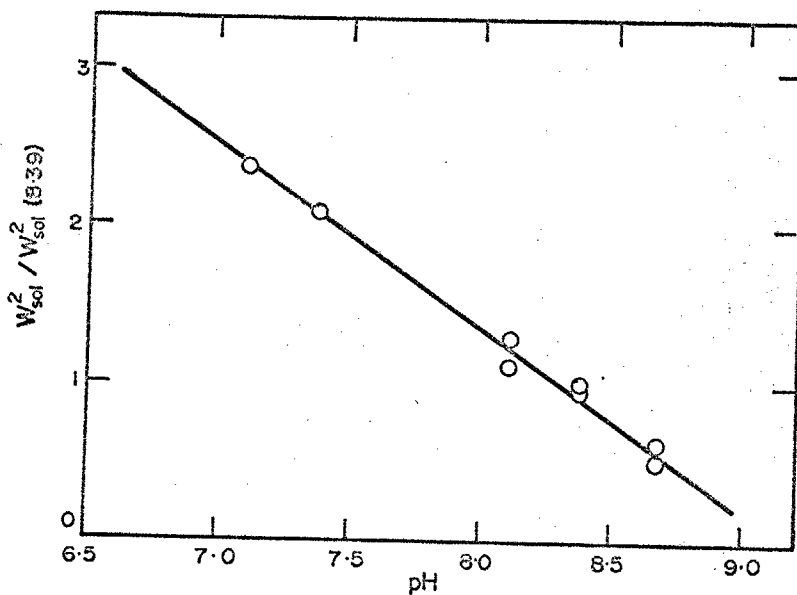


Fig.2-7. Effect of pH on the amount of ferrous ion dissolved during the second potential arrest, W_{sol}^2 . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

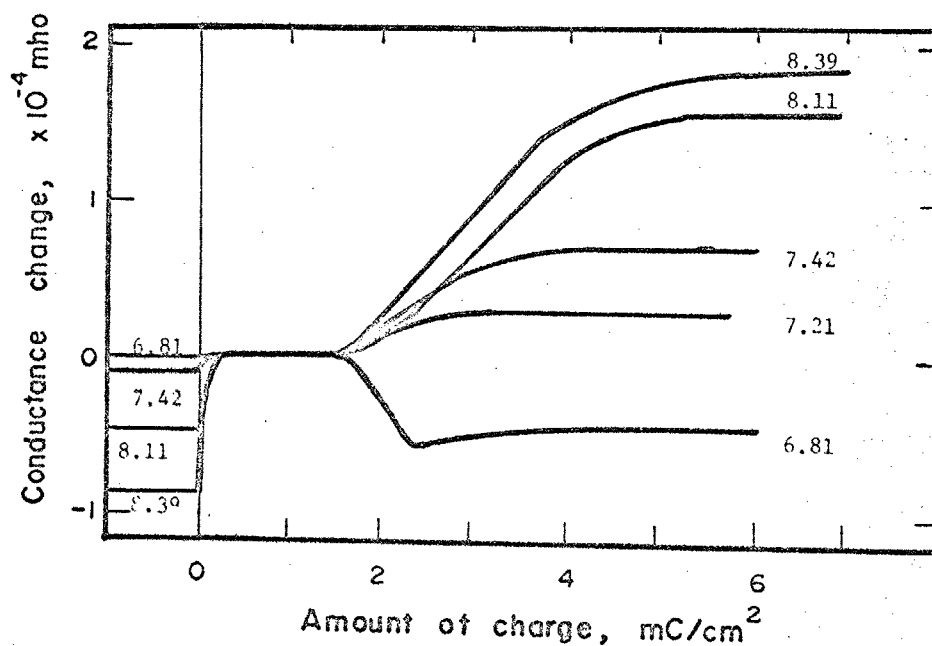
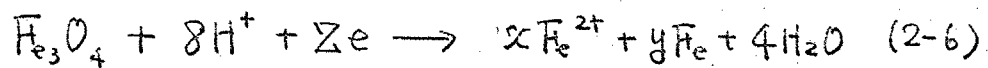


Fig.2-8. Effect of pH on the conductance change. (Potentiostatic passivation 0.50V 30min pH 8.39. Cathodic reduction $20 \mu A/cm^2$)

減少し、pH6.81では $\Delta k_m < 0$ となっている。第1編2-1で述べた様にコンダ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。それ故に Fe_3O_4 の還元は次の一般式であらわすことができる。



また化学量論関係より係数 $x \cdot y \cdot z$ は次の簡単な関係がある。

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

2-4-3節のクーロムトリーにより、 Fe_3O_4 の酸化生成量 Q^m はわかっているため、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。それ故に 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。

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

x は $0 \leq x \leq 3$ であるからpH6.5以下では $x=3$ 、pH9.0以上では $x=0$ であると期待される。しかし、これより低いpHでは裸のFeの腐食がおこるため、またpH9以上では Fe^{2+} の溶解度が極めて低いので、 E_c^1 で溶出した Fe^{2+} が水酸化物として析出するため、精確

な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 β が減少するため、 Fe_3O_4 皮膜全体を還元するのに必要な電気量 Q_c^2 も減少するはずである。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るとよい。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 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+} として還元溶解するので、このユニダクタニスの減少は 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} ohm·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+} として溶出する。それ故溶出による分を Fe_3O_4 のユニダクタニスとして大きく見積り過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った Fe 層のみのユニダクタニスを K_{Fe} とし、pHによる Fe への還元率を前出の y とすれば、

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

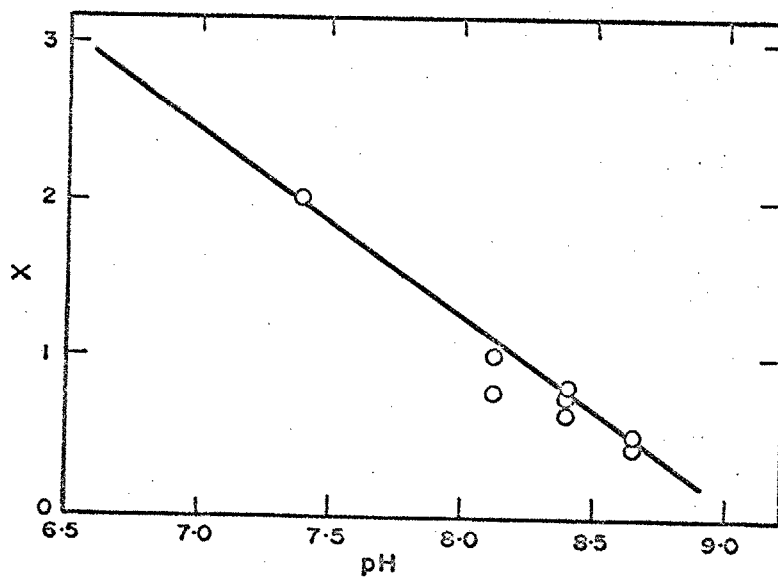


Fig.2-9. Effect of pH on the coefficient x in the reaction (2-6).

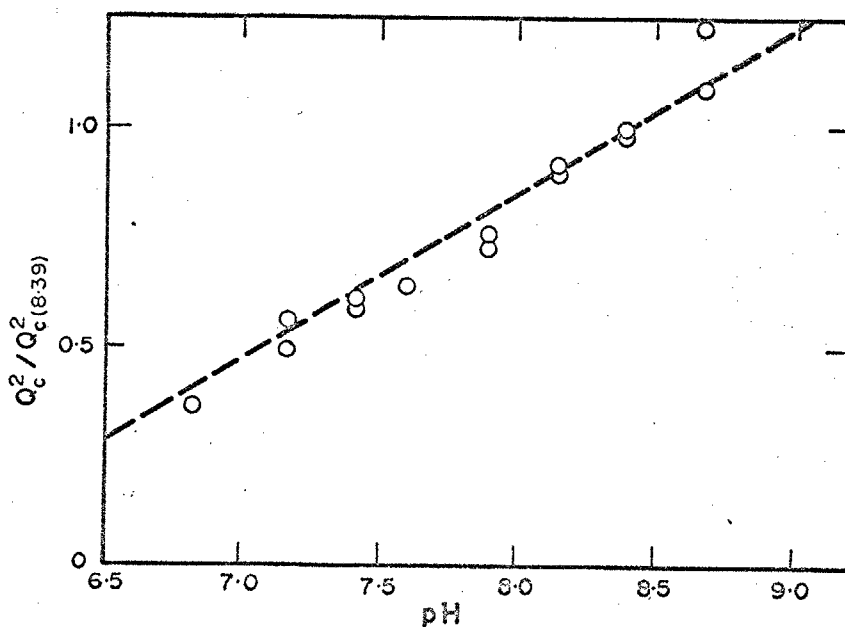


Fig.2-10. Effect of pH on the amount of charge passed during the second potential arrest, Q_c^2 . Dashed line is calculated from the reaction (2-6) and the relation (2-9). (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

Fe_3O_4 層のコンダクタンス k_m は酸化条件が同一で一定である。

$$k_m = \frac{\omega}{8FE} \times \frac{M_m}{F_m \sigma_m} \times Q^m \quad (2-11)$$

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^2 における全体のコンダクタンス変化は

$$\Delta k_m = k_{\text{Fe}} - k_m \quad (2-12)$$

Δk_m の計算値が実験とほぼ等しくなる様な σ_m を求めると 2×10^{-4} ohm.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あらわしたとき ●EP はこのようにして計算された値であり、○EP は実験値である。1 個の σ_m の仮定により、実験値の各 pH 範囲についてかなりよい一致を示すのは、 σ_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 σ_m はほぼ $1.5 \sim 2 \times 10^{-4}$ ohm.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、 $250 \sim 1700^\circ\text{K}$ で温度にほとんど関係なく $\sigma_m = 4 \times 10^{-3}$ ohm.cm という報告がある。⁴²⁾ 溶液中で不働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 桁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^{II} 、残りが Fe^{2+} 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初期に電位およびコンダクタン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、電位およびコンダクタン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かわかる。 Δk_{ini} の原因となる被

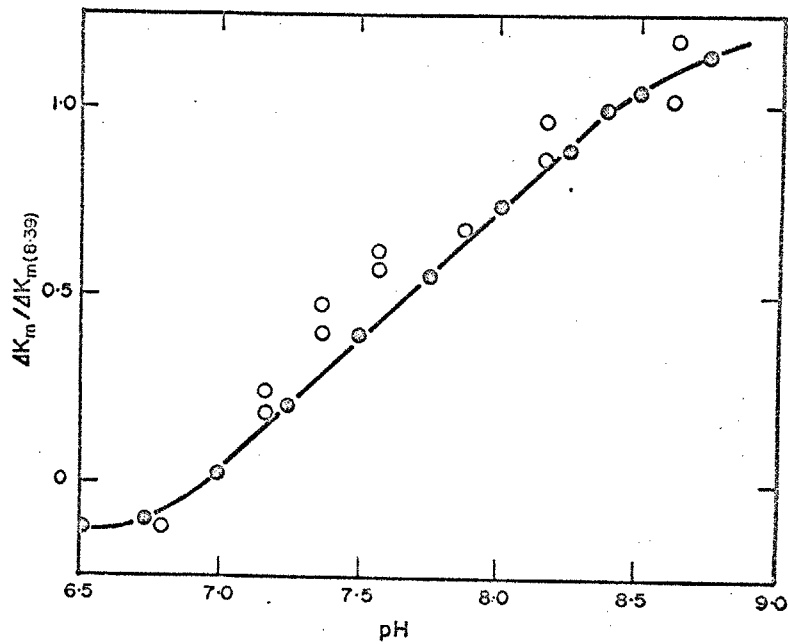


Fig.2-11. Effect of pH on the amount of conductance change during the second arrest, K_m . Solid circles were calculated from the relation (2-9) and assuming the specific resistivity of Fe_3O_4 as 2×10^{-4} ohm·cm. (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

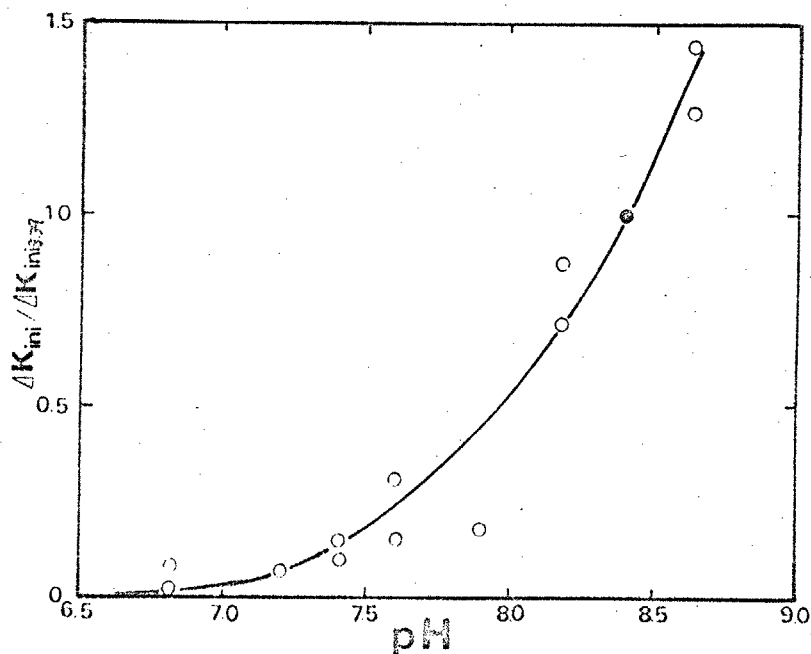


Fig.2-12. Effect of pH on the amount of initial conductance change, ΔK_{ini} . (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

還元物質が皮膜内部に存在するならば pH によって どれ程の影響をうけるかは考えにくいので、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 0.50V 30分間定電位酸化後、異なる pH の溶液中で還元したとき、還元初期のユニダクタン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_c^1 におけるユニダクタンスにしてある。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 の低下にともなって $\Delta k = 0$ 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} が著しく減少するため、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 -0.30V 15分間定電位酸化後、 $20 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ 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。この還元初期のユニダクタンス変化を 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} でその量を与えられ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、不動態皮膜のユニダクタン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。

この物質^{注2)}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、

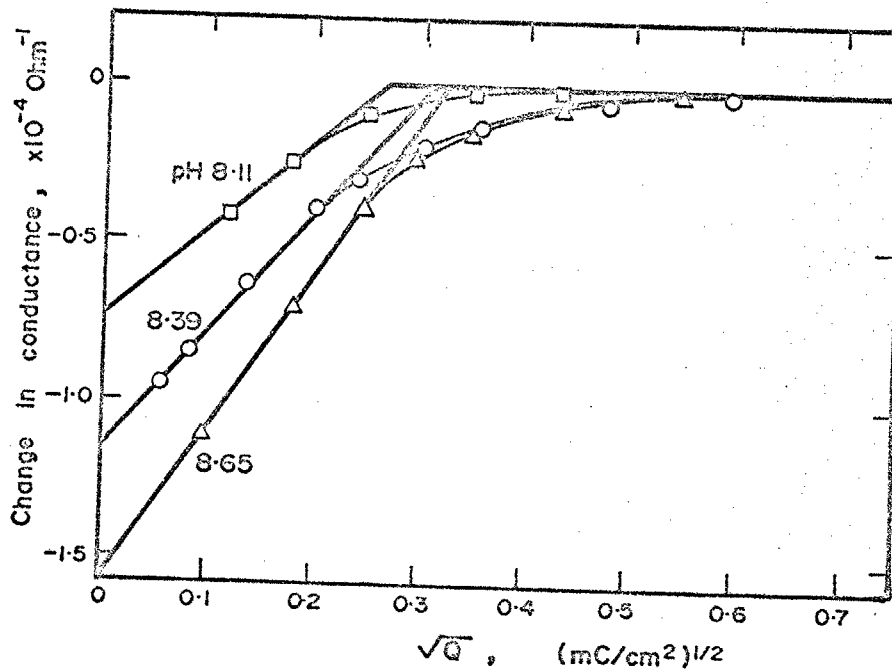


Fig.2-13. Change in conductance at the initial stage of cathodic reduction. Passivated at 0.50V in a solution of pH 8.39 and reduced at $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a solution of various pH.

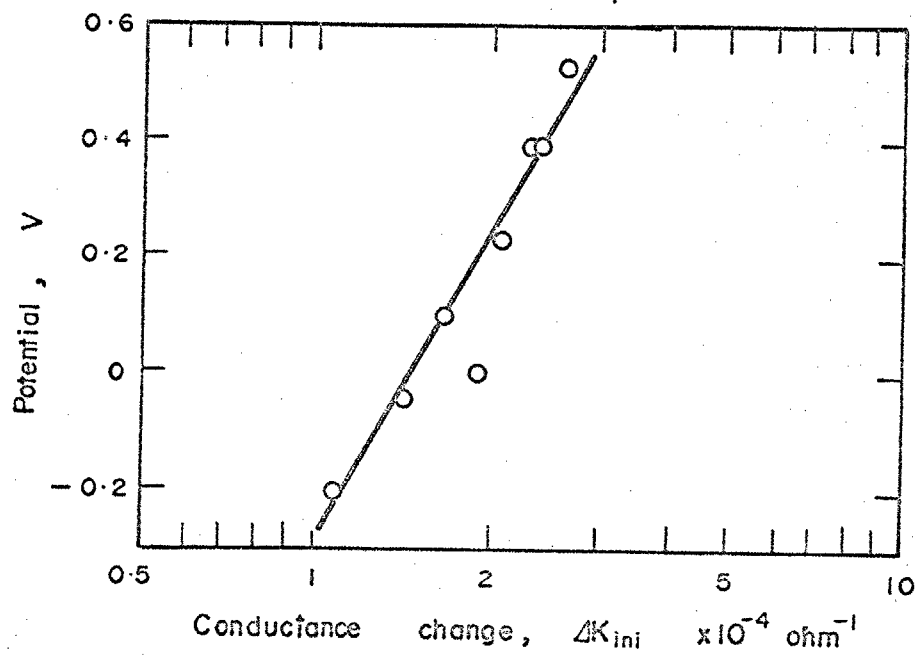


Fig.2-14. Relation between the potential just before the cathodic reduction and the initial conductance change.

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す物質は存在しない。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。皮膜内部を原因としているとは考えられないからである。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般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受け、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 $Q^{ex} = Q_0^i - Q_{sol}^i$ 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 によっ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、その比対数をとり、pH に対して示したのが Fig. 2-16 である。 $\Delta k_{ini} \propto \sqrt{Q_{ad}}$ の関係も考慮に入れると 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(インダクタンス変化量)と OH^- 濃度 即ち $\log \Delta k_{ini}$ と pH が比例関係を示すものと思われる。このインダクタンスの初期変化および吸着酸素量の問題は レジストメ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ので、第4章において再び考察する。

②) 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 $20 \sim 5 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ である。 Q_{ad} は $0.05 \sim 0.2 \text{ mC/cm}^2$ 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。

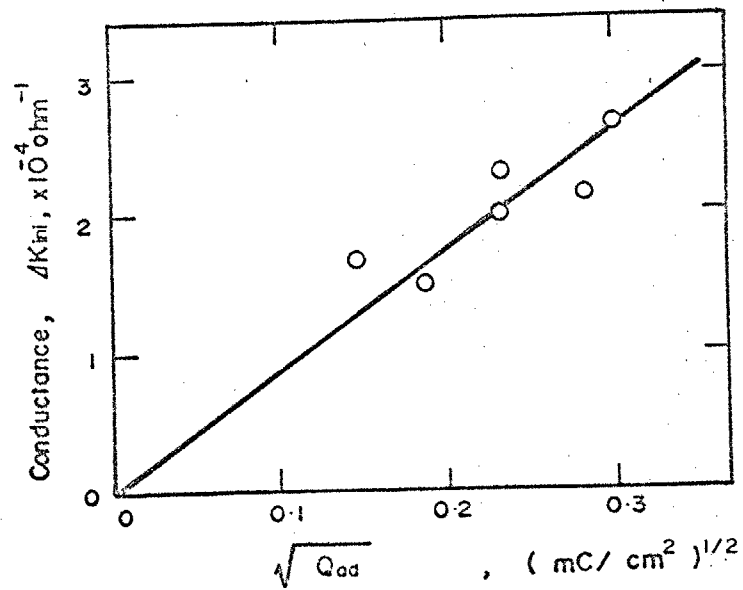


Fig.2-15. Relation between the initial conductance change and the amount of adsorbed oxygen.

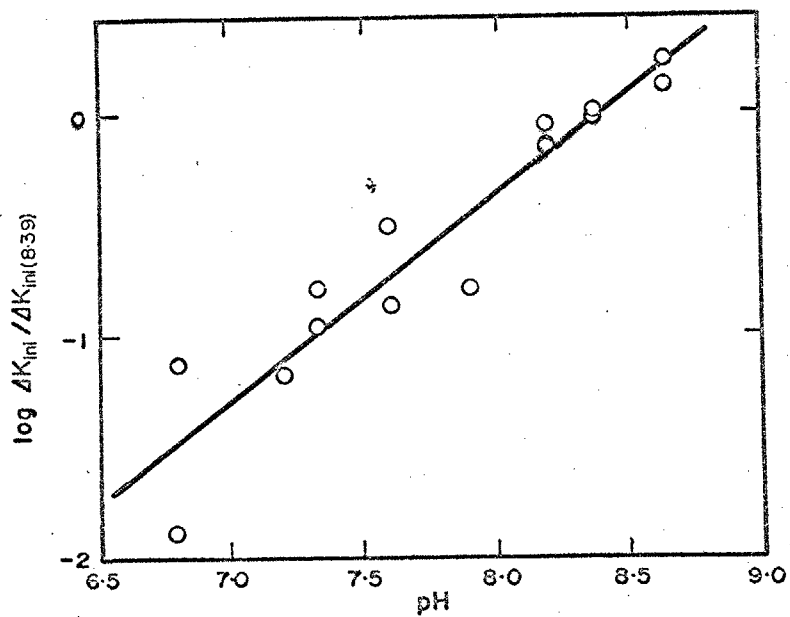


Fig.2-16. Effect of pH on the initial conductance change, K_{ini} .
(The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39)

2-4-6 カソード還元 の 温度依存性

Fig. 2-17は Fig. 2-4を E' のコンダクタンスを基準にして書きなおしたもので、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 $[Q_{ad}]/[O_{ad}](26^\circ\text{C})$ をアレニウス・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化エネルギーは 10.2 kcal/mole で、これは酸化物への酸素吸着・脱離の活性化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・脱着の活性化エネルギーは Winter⁴³⁾ により 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がるが、酸素の吸着熱としては妥当な値であろう。

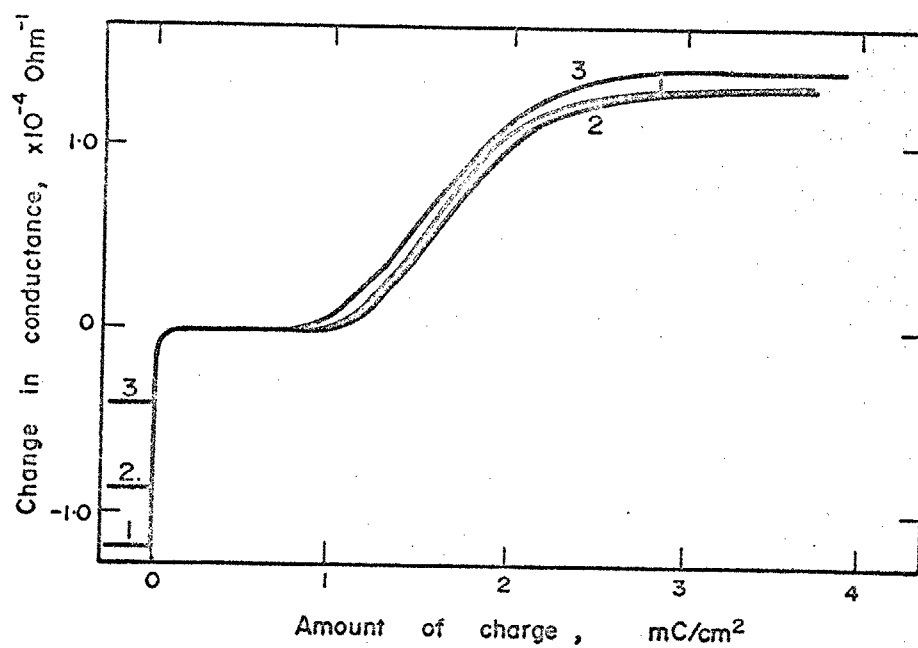


Fig.2-17. Effect of temperature on the conductance change. Passivated at 0.50V and 26°C, and reduced 1, 45°C; 2, 26°C; 3, 8°C.

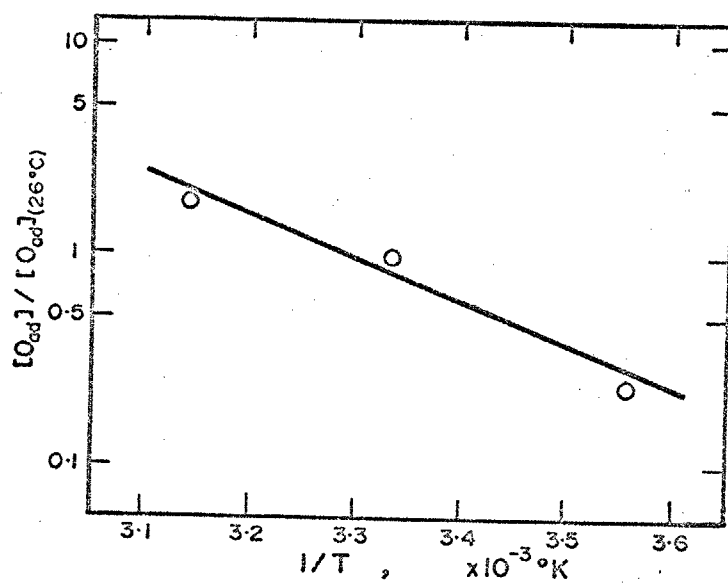
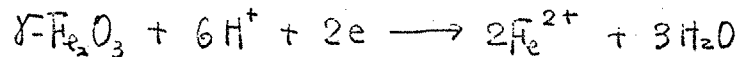


Fig.2-18. Arrhenius plot of the amount of adsorbed oxygen. (The value in ordinate is the ratio to that of pH 8.39.)

2-5 結言

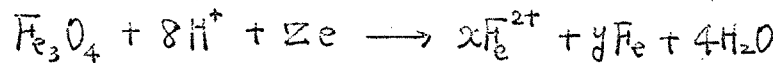
以上、第2章で得られた結果および考察をまとめると、

(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によって変化する。 $x = 10.8 - 1.20\text{pH}$ ($6.5 < \text{pH} < 9.0$) で知られる。 Fe_3O_4 の比抵抗は気相で生成した結晶よりかなり小さく $2 \times 10^{-4} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 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

不動態皮膜の組成および構造は厚さが極めて薄いこともあって、直接的手段によっては現在まで測定されていない。また不動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、皮膜溶解速度が小さく、不動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⁽¹²⁾カソード還元挙動から不動態皮膜の組成と構造を推定し、報告した。

中性溶液中で生成する不動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Fe不動態皮膜のカソード還元挙動はNagayamaら或いはSatoらの解析において仮定されたとは異なることがわかった。それ故、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ーロメトリーによる解析から、不動態皮膜の構造と組成を調べることを目的としている。

また不動態皮膜の酸化物と下地金属との関係は、その方位関係が、Fe⁽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Fe蒸着膜の焼鈍・非焼鈍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得たので、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 $600^{\circ}C$ 30分間 水素気流中で焼鈍して使用した。一部の試料は $250^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ 30分間 水素気流中で焼鈍したもの および 焼鈍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り洗浄後、気相で生成した酸化物を除去するために $20 \mu A/cm^2$ 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、 $20 \mu A/cm^2$ でカソード還元し、 Fe_2O_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-フェナントロリン法で吸光分析した。

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数関数的に減少する。 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なり電流が大きいが、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 になることは電子伝導性酸化物成長の目安とされており、本実験でも不働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^{注)}実行した。

電流密度—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せら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。また焼鈍なし、250°C、300°C

注) 例えば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、これらの事故をチェックすることができる。

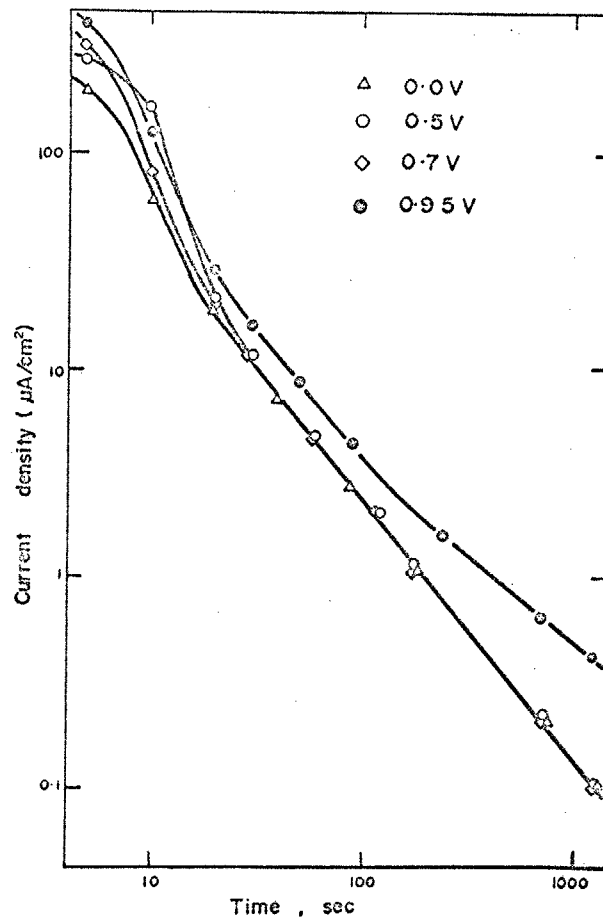


Fig.3-1. Change in current density with time at potentiostatic passivation.

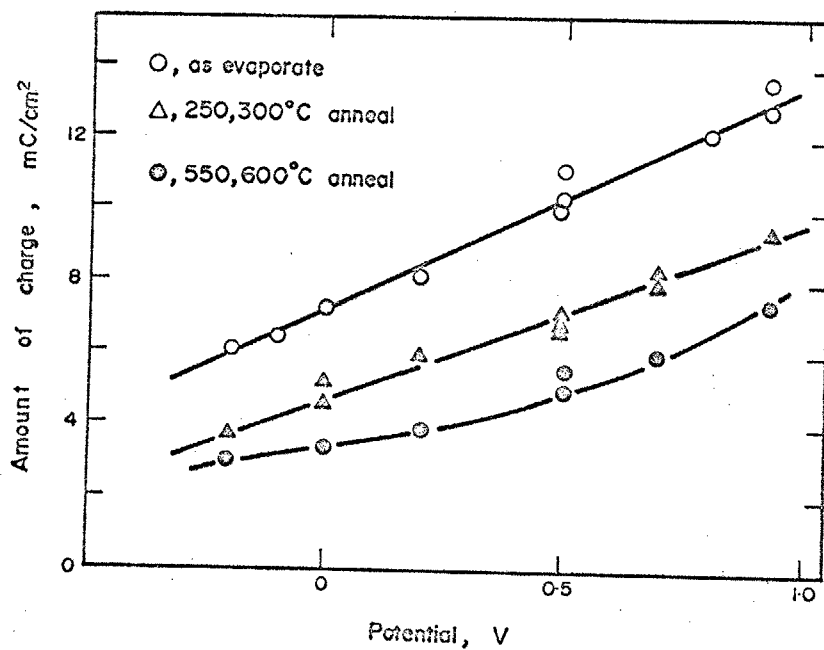


Fig.3-2. Effect of passivation potential on the amount of charge passed during potentiostatic passivation, Q_a .

焼鈍の試料の酸化電気量も Fig. 3-2 に示してある。酸化電気量が焼鈍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分間定電位酸化した後、 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流還元したときの電位およびインダクタンスの変化を示す。両曲線の形状は酸化電位によって影響さぬが各停滞電位も同じである。酸化電位の上昇によって Q_c^1 , Q_c^2 および Δk_{ini} , Δk_m がそれぞれ増加しているのがわかる。

Fig. 3-4 は焼鈍しない試料を 0.5V で 30分間定電位酸化後、 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流還元したときの電位およびインダクタンス変化で 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 と水素発生電位の電位停滞が分離されない。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 における電位停滞の消失は焼鈍と関連していると思われ、圧延板をそのまま電解研磨した試料ではほとんど E_c^2 と水素発生電位は分離できないが、圧延板を 800°C 4時間焼鈍した試料では両停滞電位は明瞭に分離される。

Fig. 3-5 は焼鈍しない試料のインダクタンス変化 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のかわかる。250°C, 600°C 焼鈍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

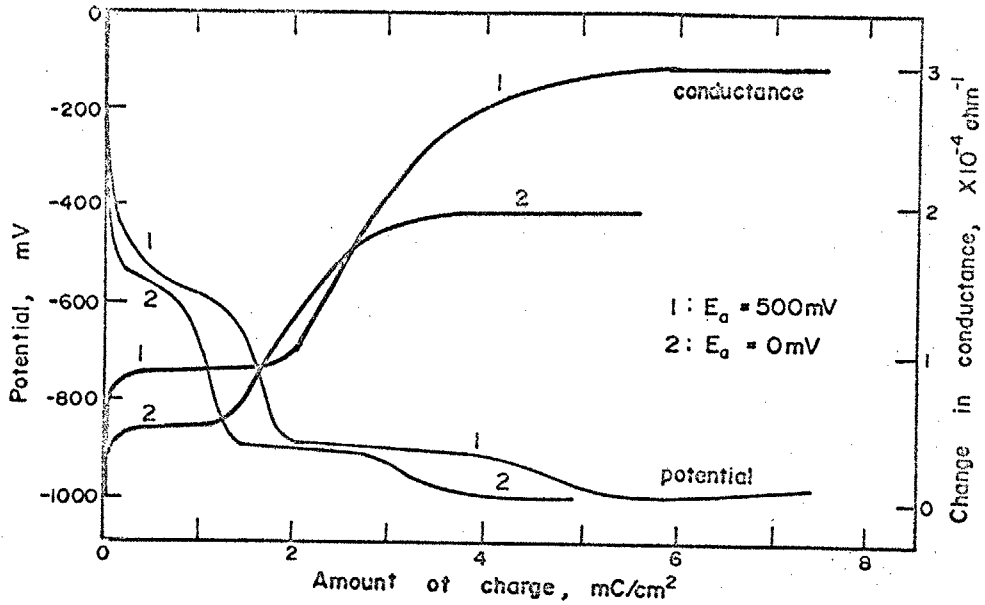


Fig.3-3. Change in potential and conductance during cathodic reduction at $20 \mu\text{A/cm}^2$. Passivated at 0.50 or 0.0V for 30min.

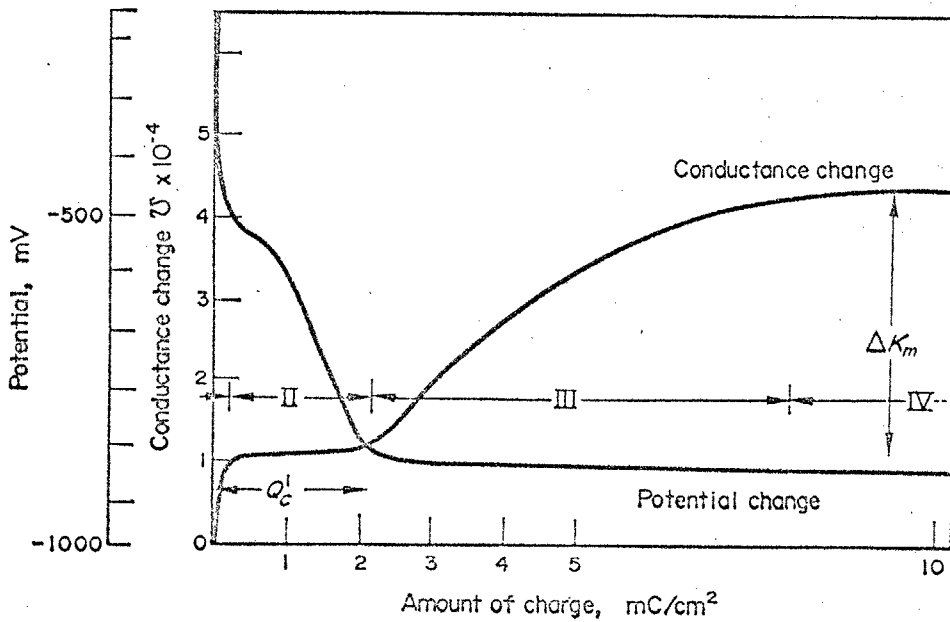


Fig.3-4. Change in potential and conductance during cathodic reduction at 20 A/cm^2 . Passivated at 0.50V for 30min, specimen did not anneal.

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動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 焼鈍をした試料の各酸化電位で生成した不動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。Sato⁽¹⁷⁾ らも エリフソメトリーにより二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 価 Fe 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焼鈍による差異も含めて示したものである。焼鈍により酸化物量は減りがあるが、その効果は外側層よりも内側層が大きい。この焼鈍の影響については後節において考察する。

3-4-2 レジ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^{out} , 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、 Fe_3O_4 の比抵抗を計算することができる。

$$\Delta K = \frac{w}{\sum Fl} \left(\frac{\sum M_{Fe}}{\sigma_{Fe} \rho_{Fe}} - \frac{M_{Ox}}{\sigma_{Ox} \rho_{Ox}} \right) \cdot Q \quad \text{(第 1 編 2-5)}$$

$$\sigma_m = \frac{M_m}{\rho_m} \left(\frac{1}{\frac{y M_{Fe}}{\sigma_{Fe} \rho_{Fe}} - \frac{\sum Fl}{w} \cdot \frac{\Delta K_m}{Q^m}} \right) \quad (3-1)$$

(但し、添字 m は Fe_3O_4 をあらわし、y は第 2 章 (2-7) 式の係数である。)
他は第 2 編 2-1 参照

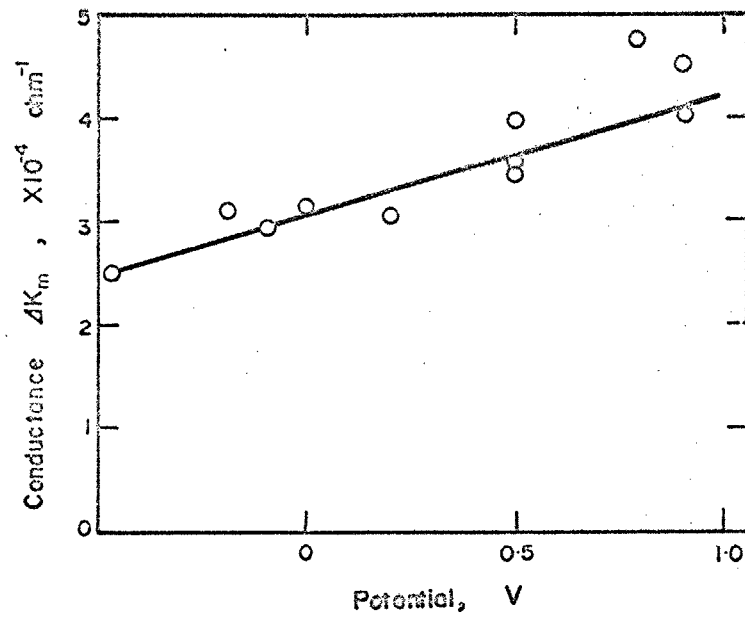


Fig.3-5. Effect of passivation potential on conductance change, ΔK_m .

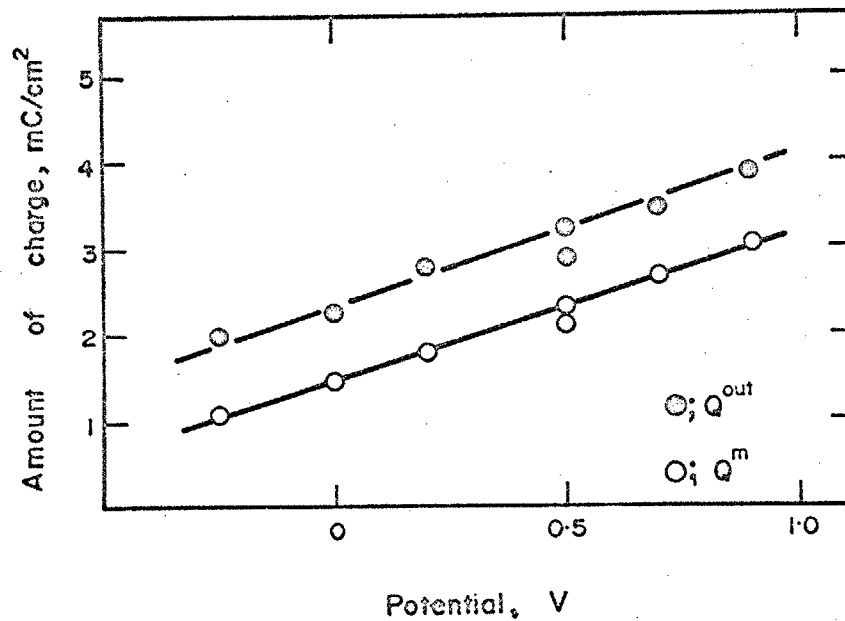


Fig.3-6. Amount of inner (O) and outer (⊙) oxide layer. (specimens annealed at 600°C for 30min.)

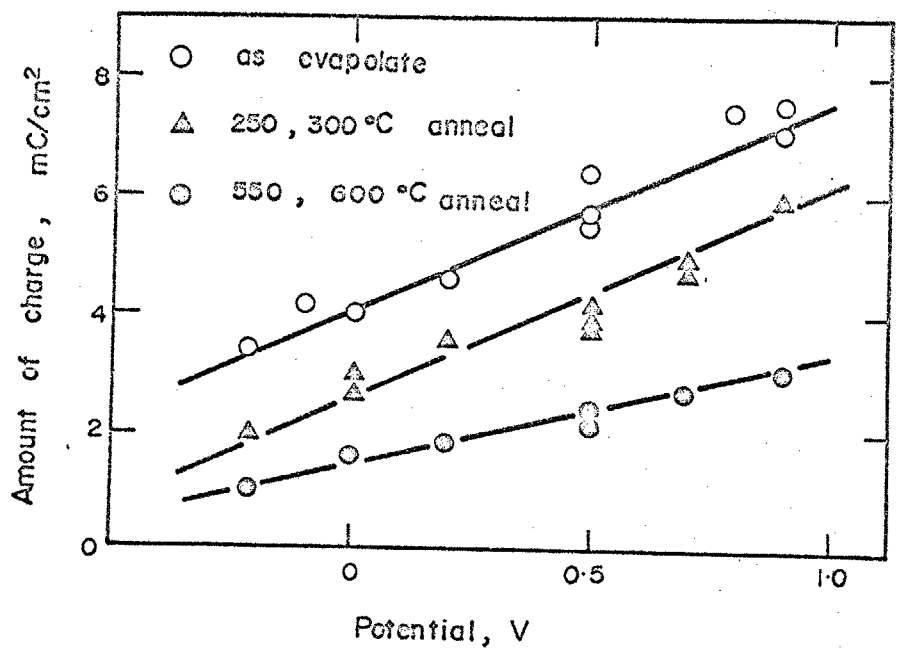


Fig.3-7. Effect of passivation potential on the amount of inner oxide layer.

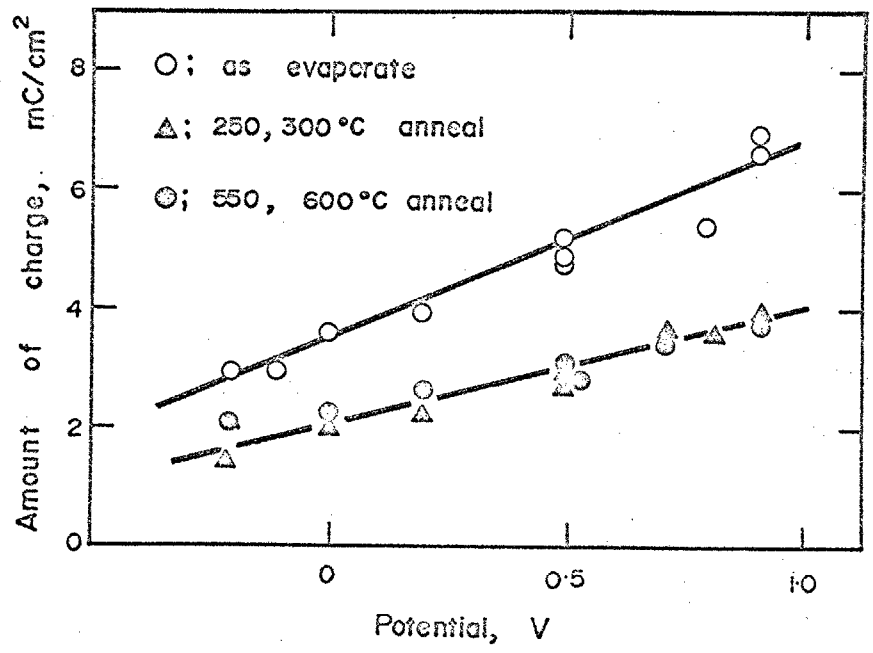
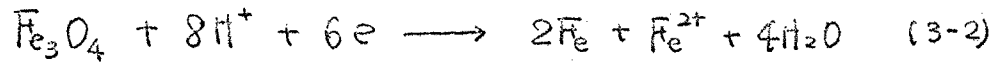


Fig.3-8. Effect of passivation potential on the amount of outer oxide layer.

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 $\frac{2.3}{3}$ が金属へ還元されることが計算されるが、以下の計算では $\frac{2}{3}$ が 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 $M_m = 231.5$, $M_{\text{Fe}} = 55.85$, $\rho_m = 5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Fe}} = 7.87 \text{ g/cm}^3$, $\sigma_{\text{Fe}} = 9.78 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $y = 2$, $Z = 8$ ^(注2) を代入すると次式を得る。

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

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 焼鈍の試料については前章を仮定した $\sigma_m = 2 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ とみなすことができる。一方、焼

鈍しない試料については $\sigma_m = 6.5 \times 10^{-5} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ と求められる。酸化物

の比抵抗が下地金属の焼鈍によって、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。^{44, 45)} 一方、高温における実験 ($1180 \sim 1460^\circ\text{C}$) 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⁴⁶⁾がある。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) 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。

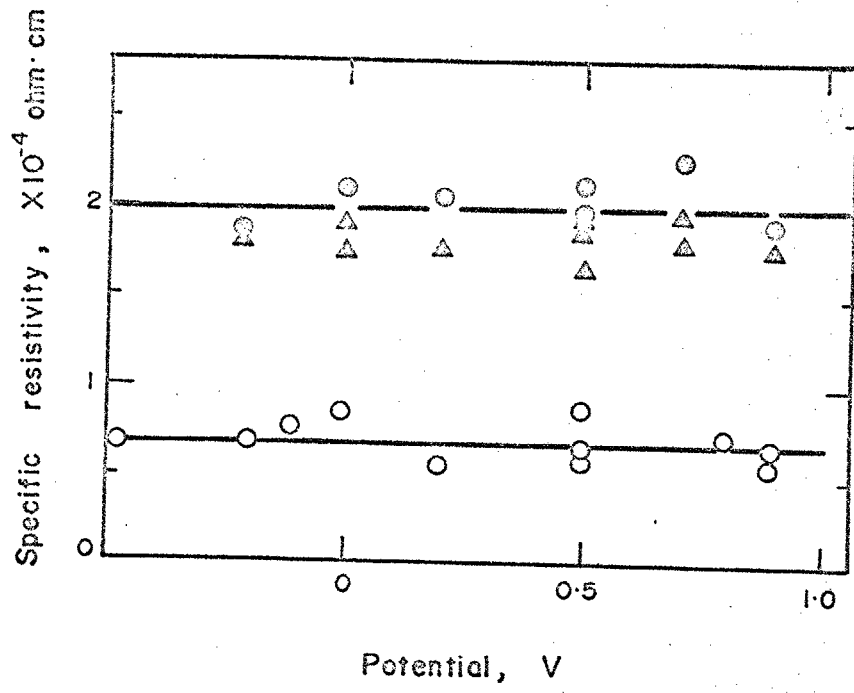


Fig.3-9. Specific resistivity of Fe_3O_4 estimated from the relation (3-3).

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 γ - Fe_2O_3
 層をはさんで接しており、酸化条件の大部分は γ - Fe_2O_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 の比抵抗の変化としては
 みられぬのであろう。

25)

緒論でも触れた様に、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 $Fe_{3-\Delta}O_4$ とて($\Delta=0$ で
 Fe_3O_4 , $\Delta=\frac{1}{3}$ で $Fe_{2.67}O_4$ 即ち γ - Fe_2O_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完了する
 という。そしてFlade電位以上では Fe_3O_4 と $Fe_{2.67}O_4$ (γ - Fe_2O_3)の
 2相が存在し、それぞれの組成は Fe^{2+} イオンの濃度勾配を持つという。
 この説明は $1100^\circ C$ 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
 化することはなく、外側層の γ - Fe_2O_3 または吸着酸素がなければ、不働
 態化はおこらない。この現象は $\Delta=\frac{1}{6}$ を超えて酸化物の表面が、
 γ - Fe_2O_3 と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れる様に、 γ - Fe_2O_3 は
 いわゆる過剰酸素として3価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らど

から、Wagnerのいう、 Fe_3O_4 から $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ 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 蒸着膜の焼鈍の影響

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、著しく変化する。^{46, 47)} 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分焼鈍後、300°C 50分焼鈍後、および600°C 50分焼鈍後について^{注2)} 焼鈍前の抵抗値との比として示したものである。焼鈍によって、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なり、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。一亦、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ゆく。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 焼鈍によって、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。一亦、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れなかつたので、標準熱処理は550°C または600°C 30分の焼鈍とした。

結晶粒界は、ある程度しか減少しない。600°C 焼鈍では空孔・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りうる。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、表面の欠陥が減りうることになる。皮膜量は焼鈍によって著しく減りうる。(Fig. 3-7, 3-8) これは Fe 基層の欠陥が皮膜量と特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。 Fe 単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⁽⁴⁰⁾という。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。一亦、酸化物中の結晶粒界や⁽⁴⁸⁾転位はカチオンの拡散・溶出の easy path になる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ろう。

前節の Fe_3O_4 の比抵抗の算出において Fe 下地の比抵抗 σ_{Fe} を、bulk量に等しいと仮定して計算した。しかし、Table 3-1にみられる様に焼鈍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分焼鈍において蒸着膜の Fe の比抵抗が bulk比抵抗になるとすれば、第1近似として焼鈍し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 σ_m を計算すると $1.8 \times 2.1 \times 10^{-4}$ になり、焼鈍した試料の実験値とおおむね一致する。 $1.8 \times 2.1 \times 10^{-4}$

第一編の名金属の比抵抗についても再検討する必要がある。第一編で用いられた金属のうち、 Fe , Ni , Cu については焼鈍した。

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

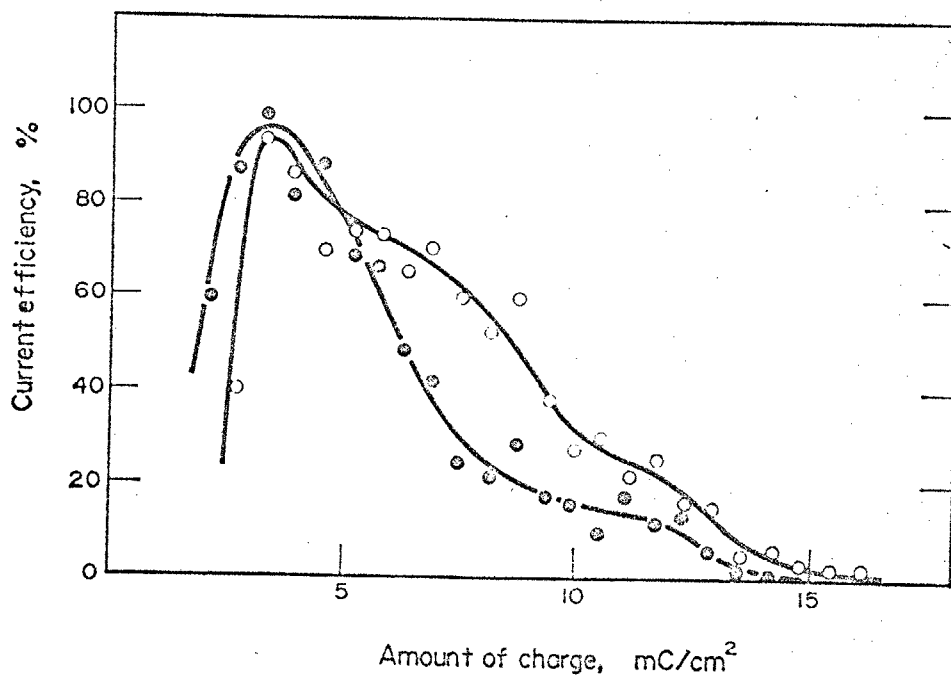


Fig.3-10. Change of the current efficiency during the cathodic reduction of Fe_3O_4 .

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、あまり問題ないと思われる。Fe, Cr, Al については、極めて酸化されやすく、かつ酸化物がカソード還元においてほとんど除去できないため、焼鈍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 焼鈍をおこなった試料では停滞電位 E_c^2 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 の還元に必要な電気量 Q_c^2 とて求めることができる。一亦、本章で採用したクロマトリーによる解析から Q^m が求められているので、還元の特効電流効率は、 $\frac{2}{6} \frac{Q_c^2}{Q^m} \times 100\%$ とて計算できる。本実験では600°C 焼鈍の蒸着膜試料および800°C 焼鈍の純鉄板ではともにその電流効率は75~95%である。

焼鈍しない試料については Q_c^2 を求めることはできない。そこで、コニダクタン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る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、焼鈍により 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、より水素過電圧が増加しているとみなすことができる。

これは、次章で述べるしけ結晶ではより一層明瞭で、 E_c^2 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、また重要であるが、その詳細については今後に残された課題である。

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^1 と溶出 Fe^{2+} 量 W_{sol}^1 を電気量に換算した Q_{sol}^1 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り急激にその量が増加しているのびわかる。

Fig. 3-12 は Q^{ex} と Q^{out} から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_{3+4}$ の形に計算して (12) 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。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はできなかった。

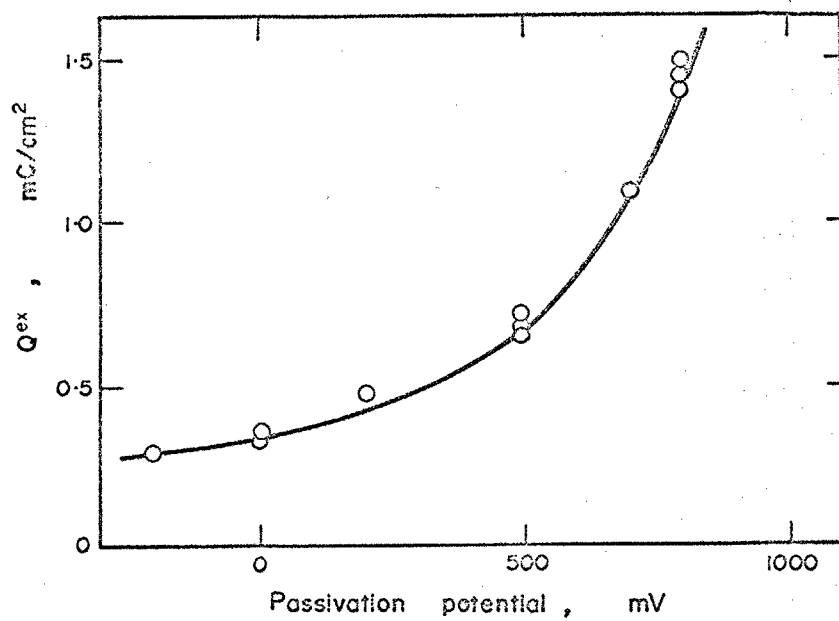
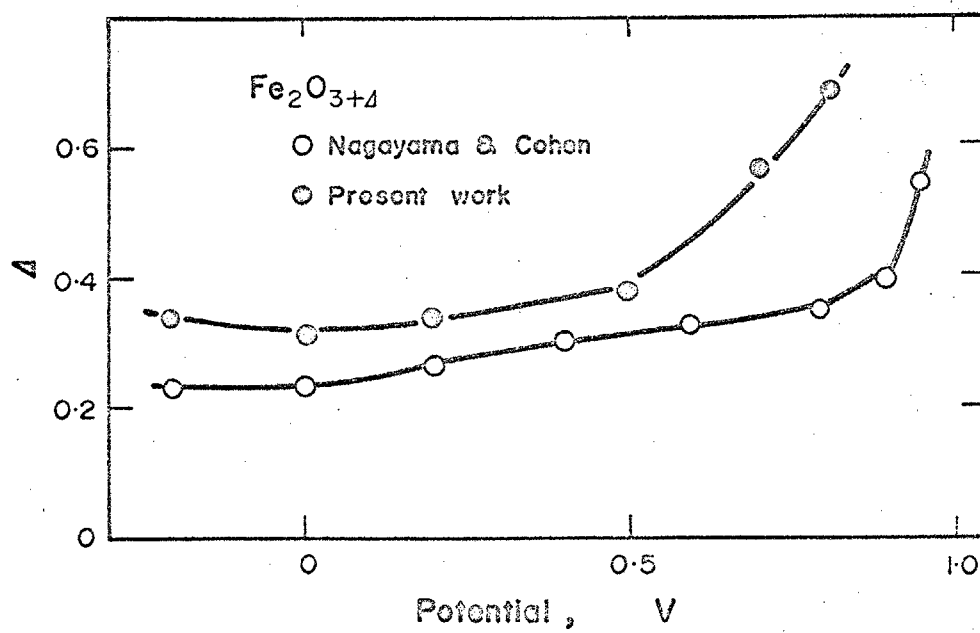


Fig.3-11. Effect of passivation potential on the amount of excess oxygen, Q^{ex} .



3-5 結言

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

(1) 中性溶液中での Fe の不働態皮膜は 内側層が Fe_3O_4 、外側層が $\gamma-Fe_2O_3$ 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) クロメトリーを適用することにより、不働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 $\gamma-Fe_2O_3$ 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) 不働態皮膜の 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 ohm.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 を焼鈍することにより、不働態皮膜量、特に内側層の酸化物量は減り、これは蒸着膜の抵抗が焼鈍により減り、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 のカソード還元電流効率、焼鈍した試料で 75~95%、焼鈍しない試料では 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、 $\gamma-Fe_2O_3$ と過剰酸素を非化学量論組成 $Fe_2O_{3+\Delta}$ 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

不働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動態皮膜は、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こる反応は Fe および不動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たこともあってあまり深く研究されていない。⁴⁹⁾ 最近 Haruyama と Ogura らは中性溶液中での自然崩壊は $\gamma-Fe_2O_3$ と Fe_3O_4 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¹²⁾いたため決め手を欠いている。また Nagayama らも中性溶液中での自然崩壊を $\gamma-Fe_2O_3$ 層の欠陥(本論文でいう過剰酸素)を埋める反応、 $\gamma-Fe_2O_3$ 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⁵⁰⁾考え、Pryor 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、不動態皮膜の崩壊は、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、それぞれ不動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Fe不働態皮膜の自然崩壊をクーロメ
リーとレジストメ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Fe₂O₃結晶を電極として
不働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 実験方法

試料は前章と同じく蒸着膜電極で 600°C 30分水素気流中で焼鈍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。実験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 -0.3V で15分間定電位酸化し、さらに $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.8V まで定電流酸化した。電位が 0.8V に到達した時点で電流を切断して開回路電位変化 (open circuit potential decay) および ユニダクタニスの変化を追った。ある時間経過後、今度はカソード電流 ($20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$) で定電流還元し、その結果をクローミーとレジストメトリーにより解析した。アノード酸化の手順がやや複雑であるが、定電位酸化のみでは potential decay 開始初期の電位およびユ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、本方法によった。

Fe 単結晶による実験は塩化鉄の水素還元により生長させた Fe 単結晶を使用し、成長炉から出した後別の炉において $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ の3時間以上水素気流中で焼鈍をおこなった。試料の両端を白金の封じ込まれたガラス管に支持し、エポ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加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 実験結果 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 potential 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、溶存酸素量) 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 とコンダクタンス変化を 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 の速度が著しく異なっていることがわかる。これは Nagayama¹⁰⁾ によっても定電位酸化時間の長短により decay 速度が変化する¹⁰⁾ことが報告されている。 $5 \mu A/cm^2$ 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 $5 \mu A/cm^2$ に達した時 (5~10分後) の状態にほぼ等しいと考えられる。その後、流れる電流量は皮膜全体量の 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 曲線およびコンダクタンス変化も 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、コンダクタンスもほぼ同様に増加する。

Fig. 4-3 は decay 前 および decay 後 $20 \mu A/cm^2$ で定電流還元

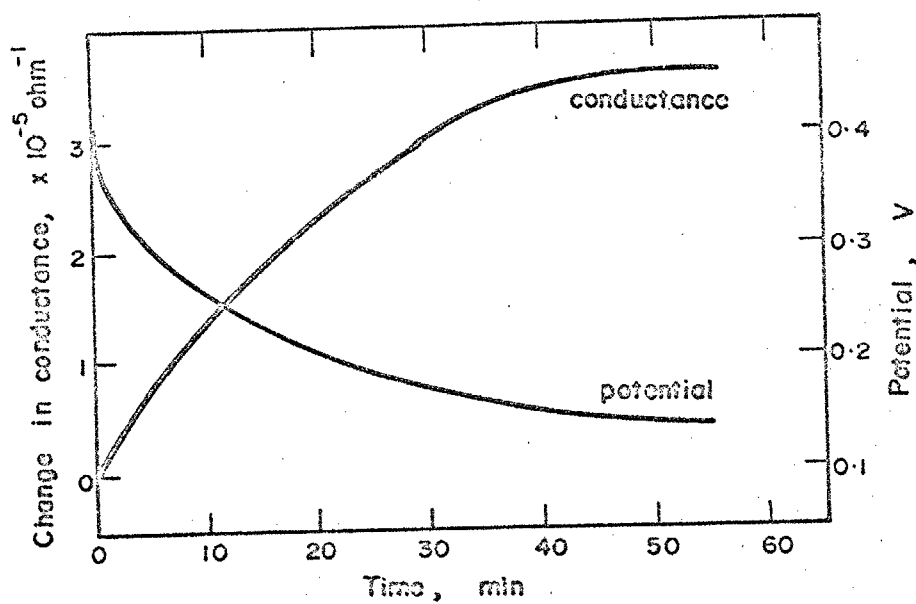


Fig.4-1. Change in potential and conductance during open-circuit decay. (potentiostatic passivation; 0.80V 30min)

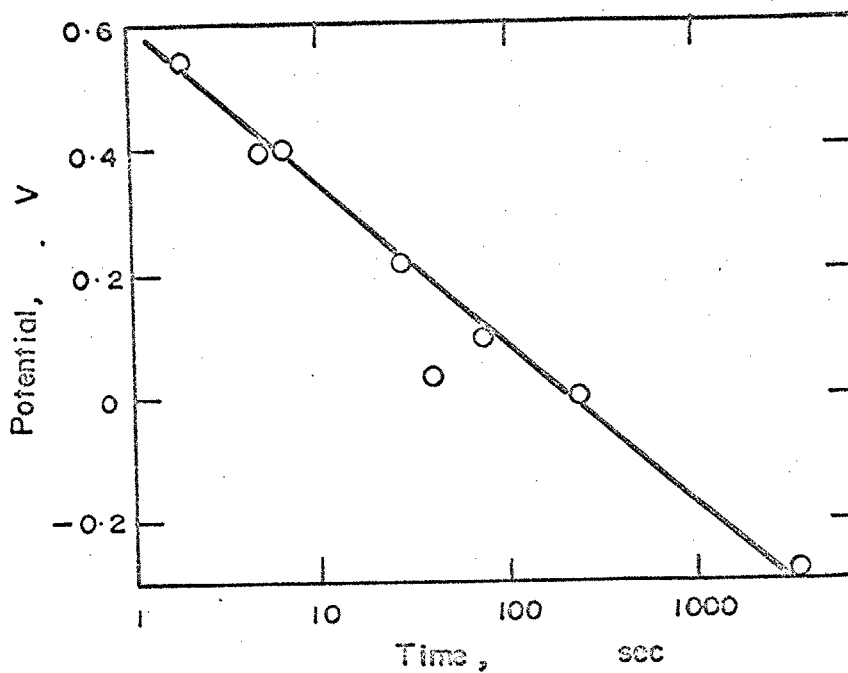


Fig.4-2. Change in potential during open-circuit decay. (Passivated -0.30V for 15min and galvanostatically oxidized to 0.80V at 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.)

したときの電位およびコンダクタンス変化をやや模式的に示したものである。
decay による次の量の変化することがわかる。

(1) Δk_{ini} の減少。 Δk_{ini} は decay 時間 または 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 はほとんどかわらないので 外側層の $\gamma-Fe_2O_3$ 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コンダクタンスの一定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を示している。 decay による Δk_m の増加量を $[\Delta k_m]_{decay}$ とあらわすことにする。(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 吸着酸素はカソード反応により減少してゆく。

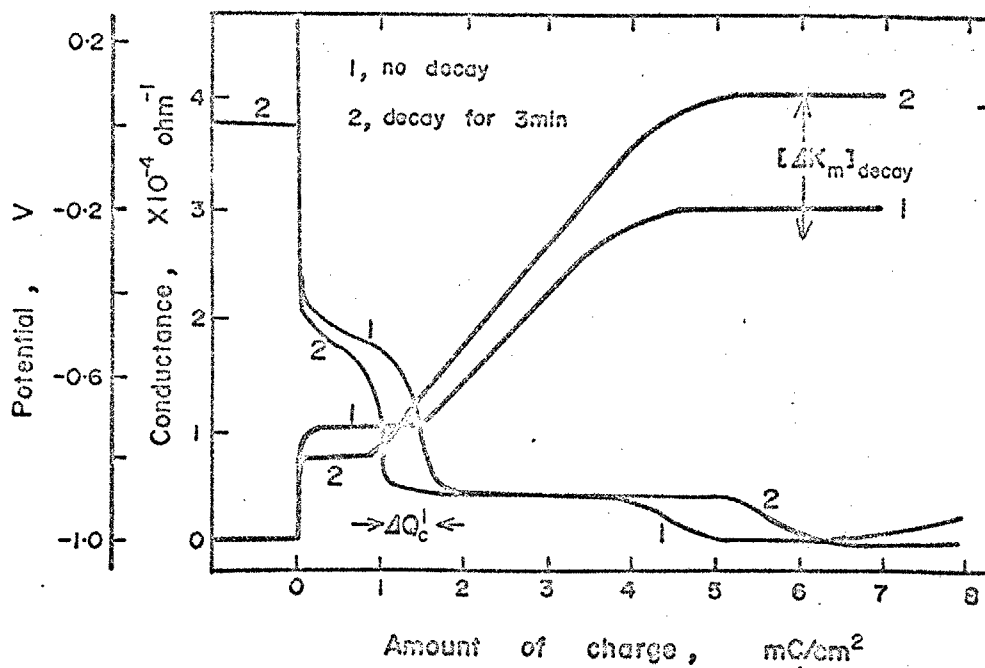


Fig.4-3. Change in potential and conductance during galvanostatic reduction after open-circuit decay.

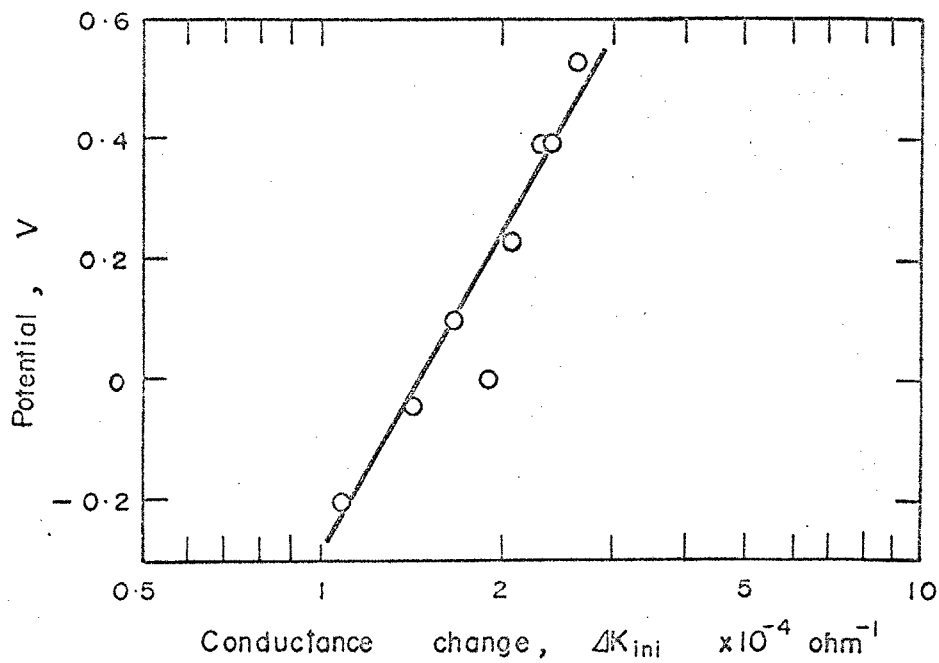


Fig.4-4. Relation between the potential just before reduction and the initial conductance change.

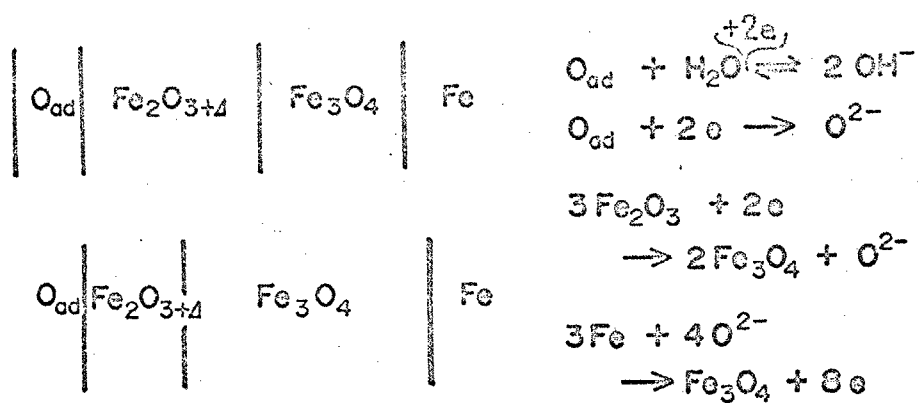


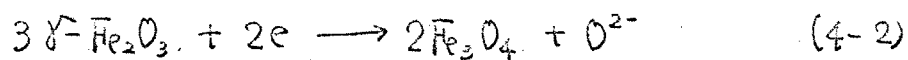
Fig.4-5. Scheme for potential decay of passivated Fe.

また $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も Fe_3O_4 へと還元される。^{注)} この二つのカソード反応と等しい量のアノード反応により 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。

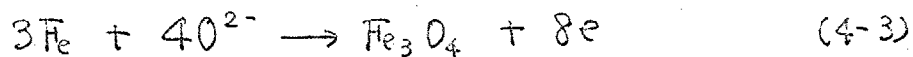
4-3-2 Decay による皮膜量の変化

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見えることができる。

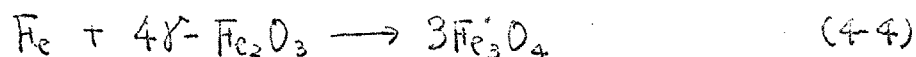
カソード反応



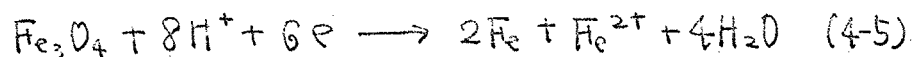
アノード反応



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。



次のようなクーロ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) 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 Ogura⁵⁰⁾ も報告している。それ故 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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る。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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、ユニダクタンスと電気量の関係は、 $\sigma_m = 2 \times 10^{-4} \text{ or m.cm}$ を用いて

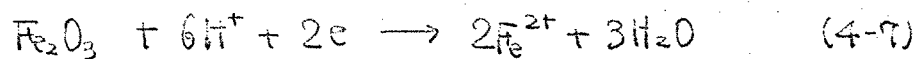
$$\Delta K = 1.40 \times 10^{-4} \cdot \Delta Q \quad \text{注2)}$$

だから、ユニダクタンス変化より求めた decay による Fe_3O_4 の増加量 ΔQ_m^k は

$$\Delta Q_m^k = [\Delta K_m]_{\text{decay}} / 1.40 \times 10^{-4} \quad (\text{mC/cm}^2) \quad (4-6)$$

カソード反応の (4-1) が $A \text{ mC/cm}^2$ 、(4-2) が $B \text{ mC/cm}^2$ 、それぞれおこる。(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

$$B = \frac{2F x}{3} \quad \text{— 方定電流アノード還元反応}$$



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、 $y' = \frac{B}{F}$ 。

アノード反応の電気量は $(A+B) \text{ mC/cm}^2$ 、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 $C = 6Fy$ 。

$$\begin{aligned} C &= 6Fy = 6F(y' + y'') = 6F\left(\frac{B}{F} + \frac{A+B}{8F}\right) = \frac{3}{4}(9B+A) \\ &= \frac{3}{4}A + \frac{9}{2}F \cdot \frac{\Delta Q_c^i}{2F} \end{aligned}$$

$$C = \frac{3}{4}A + \frac{9}{4}\Delta Q_c^i$$

注2) この計算値 ΔQ_m^k および後述の 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っ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、 $\Delta Q^m = \frac{4}{3}\Delta Q_m^k = \frac{4}{3}\Delta Q_m^r$ の関係がある。

Cはコンダクタンス変化から求められる。 $C = \Delta Q_m^k$ 。 —亦、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による吸着酸素の消失量は $\Delta Q_{ad} = A = \frac{4}{3} (\Delta Q_m^k - \Delta Q_m^r)$ 。

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りするのがわかる。

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おこらない中性溶液中においては不動態化した Fe の耐食性の一つの目安とみなすことのできる量で、それを支配する反応についてはまだ十分に説明されていない。

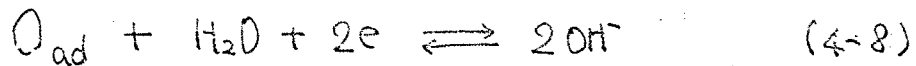
Table 4-1. Change in ΔK_m and Q_c^1 during open circuit potential decay

and estimated values of ΔQ_m 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^r 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

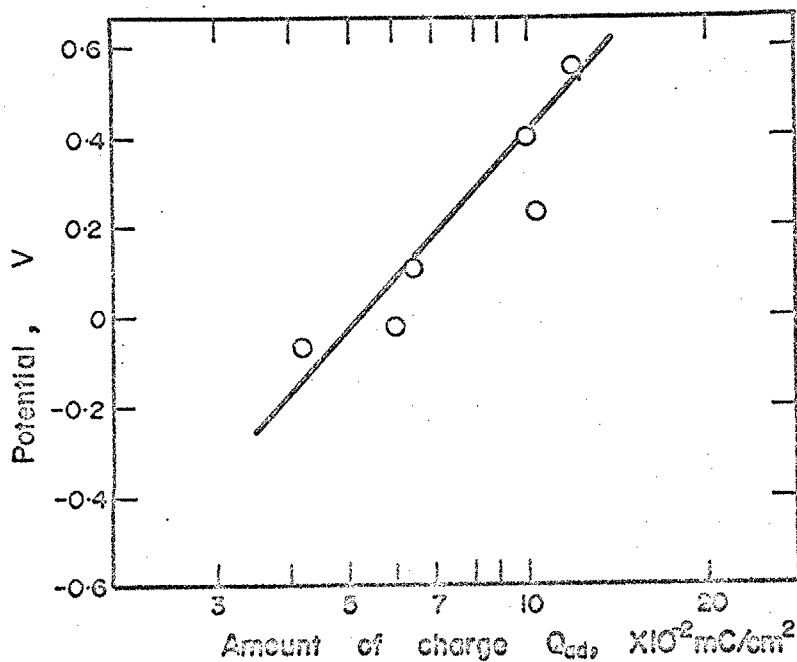
い。

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ンダクタンス増加 Δk_{ini} とは $E \propto \log \Delta k_{ini}$ の関係がある。 また第2章で明らかになった様に、 $\Delta k_{ini} \propto \sqrt{Q_{ad}}$ 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。 一亦、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、(0.5V 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 ΔQ_{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で、Fig. 4-6 である。 ややばらつきが大きいが、 $E \propto \log Q_{ad}$ 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は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.

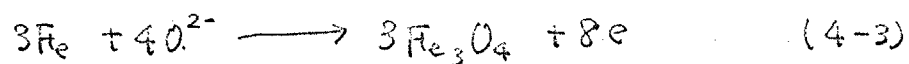
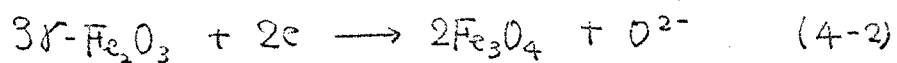
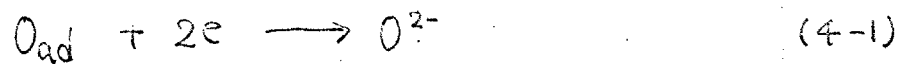


$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln [O_{ad}] - 0.059 \text{ pH} \quad (4-9)$$

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 $\log \Delta K_{im} \propto \text{pH}$ の関係も $\log Q_{ad} \propto \text{pH}$ と書くことにより説明できる。ただし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ぬ。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)式の平衡により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の実験でわかる様に極めて速い反応である。それ故界面の電位を(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されていると考えるのが妥当であろう。それ故電位は次の反応の混成電位になっているものと思われる。



また decay の速度を決めるのは上記のそれぞれの反応速度とアニオンまたはカチオンの移動過程である。

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反応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/酸化物界面 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

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。

不動態皮膜の電位について Vetter⁵⁾ 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ぞれ決定される。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。そして不動態皮膜電極の電位は酸化物表面の組成と電流によつてのみ決定され皮膜の厚さ、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 η_{ox} は 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 200 mV で $E_{M/ox} = const.$ と仮定したとき皮膜内の電場は一定とならず、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と考えれば Vetter 説においても解釈不可能ではないうが、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と思われる。

4-3-4 Fe 不動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とがあることは、緒論において触れた。³⁾ Urdig³⁾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ったの、酸素の不対電子との間にイオン結合に加え、共有結合を生じる。そのため、酸素がM-O₂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十分に説明できないFlade電位についても実験値とは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Urdigらのいう金属への直接の吸着ではなく、酸化皮膜(γ-Fe₂O₃)上への吸着である。

Feの酸化物皮膜が不働態としての役割を果たすには、この吸着酸素が極めて重要であると思われるので、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γ-Fe₂O₃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1編5-1)、-0.6Vでの定電位酸化ではともにFe₃O₄のみの皮膜で不働態化は終わっていない。このとき吸着酸素によるユニダクタニスの変化はみられない。それ故、FeまたはFe₃O₄への酸素吸着によってγ-Fe₂O₃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Fe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ユニダ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。しかしながらクロ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、酸素の脱離によって $2 \times 10^{-4} \text{ ohm-cm}$ の良導体に変化したとしても、還元初期のコンダクタンス増加量 ΔK_{ini} 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 の比抵抗の増加以外にもコンダクタン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コンダクタンスが増加する。この現象はほとんどの金属についてみられ、溶液が蒸留水であっても同様であり、またコンダクタンスの増加量は金属の種類によりほぼ一定である。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、或いは配向によっ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、コンダクタンスが回復すると考えることができる。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、その存否によって、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った。このような電気的性質の変化はレジストメトリによっ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

52)

ひげ結晶の電気化学的挙動は春山らによって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。

Fe₂O₃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試料とほぼ同様の挙動を示す。Fe₂O₃結晶は電極面積の正確な決定が困難であるため、同一Fe₂O₃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。それ故、本実験の試料は全て試料の全電流、全電気量によってみらわした。(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、電位をポテンシオスタットで拘束したまま90%_{2cm}のねじり加工を2回す早く切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图上積分した)はそれぞれ0.88μC, 0.83μCである。

また最終的に加工が終わ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Fe面上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おこるが、この電気量は10~5μC/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5~10μC/cm²であるから二重層の充電は無視することができる。また試料表面積を0.1cm²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(注3)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

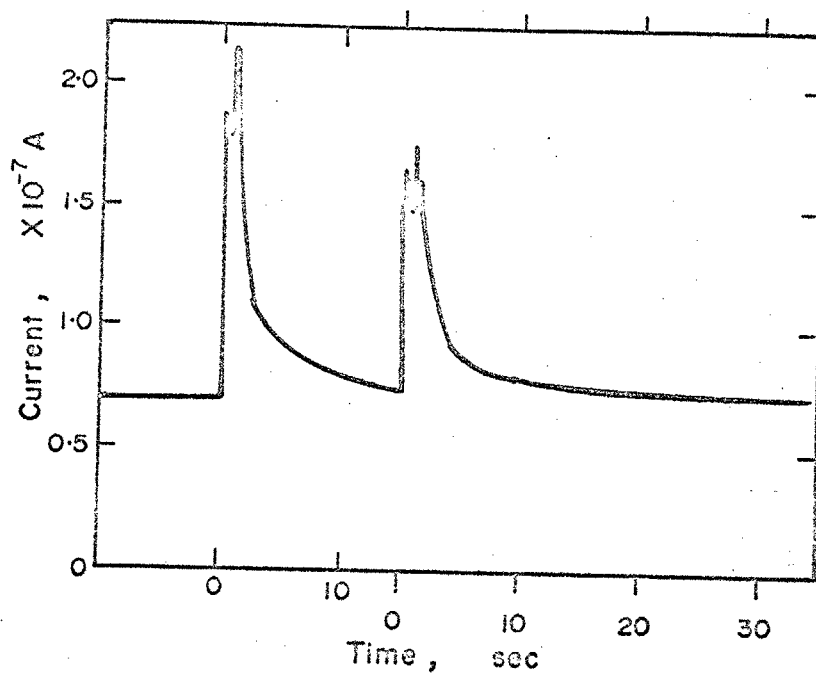


Fig.4-7. Current decay of the passivated Fe whisker with mechanical deformation. (Passivated at 0.50V and deformed by twist 45°/cm)

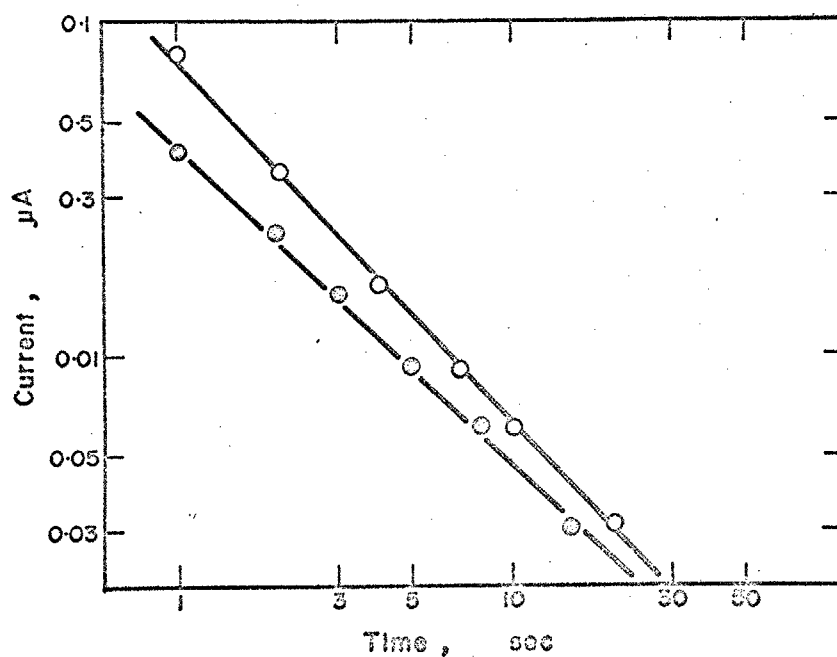


Fig.4-8. Current decay of the passivated Fe whisker after mechanical deformation.

示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 30~45/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 50~80mV 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かったために、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ノード電流が増加する。そのため、混成電位系のアノード部分分極曲線が増加するため、混成電位は卑へず下る。しかし、新生金属面が皮膜で覆われるに従いアノード電流は減少する^{注4)}ため混成電位は貴方向へ移動し、元の状態へと戻る。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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元がおこることになる。しかし、前述の様に測定限界以下の

注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 0.1~0.05% である。

注4) Haruyama と Asawa⁵³⁾ は可逆電極系の Cu/Cu^{2+} で Cu に塑性変形を与え、その時の電位変化を同様にして解釈している。しかし、彼等の実験は可逆系で Cu の析出溶解反応であるが、本実験は混成電位でアノード、カソード反応が異なっていること本質的な差異である。

注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のが期待された。

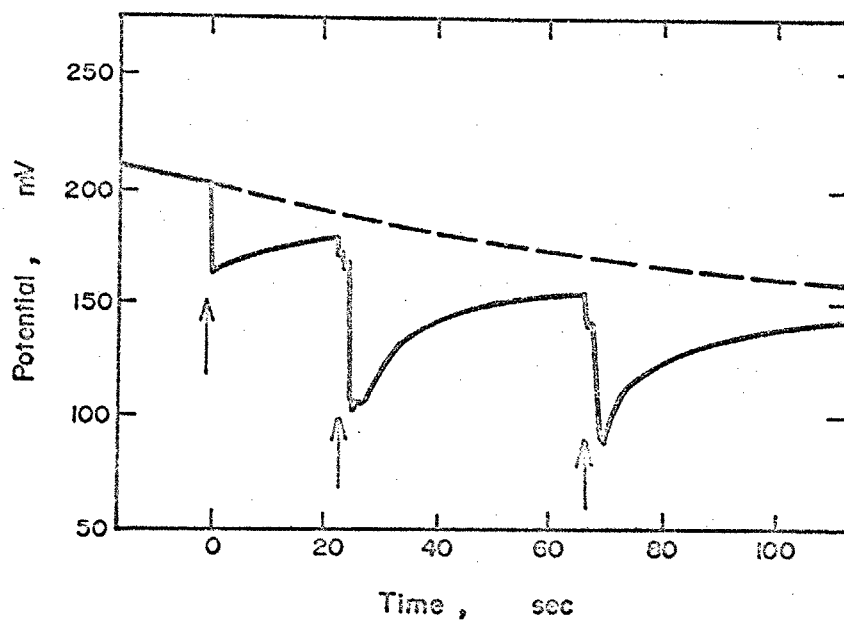


Fig.4-9. Potential decay of the passivated Fe whisker after mechanical deformation.

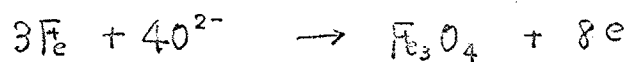
電気量であるためにそれらの量の変化は確認できなかった。

ひげ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、ぬじり加工を40えたが、電位の変化は検出されなかった。この状態では金属の溶解と水素の還元とがおこることが期待されたが、^{注5)}電位測定精度が±5mV程度になるために(この状態は-0.8V付近に電位があり、しかも経時変化あるため感度を上げられなかった)測定できなかったものと思われる。

4-4 結言

以上の結果および考察からFe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った。

(1) potential decay によって不動態皮膜の組成が変化し、浸漬電位が低下する。この decay における反応は



のカッポル反応とともに 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ジストメトリーによって確認され、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、電位を決めるのは decay における皮膜中の固相反応であると思われる。不動態皮膜の電氣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させられている

とがレジストメトリ-によつてはじめて明らかにされた。

(3) Fe 単結晶を電極として使用し、ねじり電圧を加えることにより動態皮膜を機械的に破壊した。定電位酸化中の電圧により、アノード電流が一時的に増加するが、すぐにもとの電流値にもどる。

この間の電流変化は皮膜形成電流であることがわかった。一オーム回路状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。これは膜内のアノード・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ポータン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 不働態では測定方法、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。

界面イニポータンスの測定法には交流ブリッジ法と正弦波充電法 (イテ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。^{55,56)} Sugimotoら⁵⁷⁾ および森岡ら⁵⁸⁾ は 18-8 ステンレス鋼をポテンシostat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、その不働態皮膜の交流応答を測定している。^{20,58)} Epelboin らは Fe, Ni の活性溶解、不働態、過不働態溶解域の広い周波数範囲の交流応答から負のイニポータン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う、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

試料はそれぞれ水素気流中で焼鈍した 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。定電流カソ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分後からポテンシオスタットで交流分極し、その電流応答を2現象オシロスコープ⁷⁰ または 2ペンレコーダーで記録した。

交流分極回路を Fig. 5-1 に示す。ポテンシオスタットと対極の間に自作の微小電流計を入れ、オシロスコープ⁷⁰ または記録計の電流測定端とし、電位変化はポテンシオスタット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ンセルするためにそれぞれポテンシ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。交流電圧はポテンシオスタットと参照極の間に入れ、ポテンシオスタットの制御電位を直接振らせた。この方法は従来のポテンシオスタットと交流ブリッジの併用法^{55~57)} 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、しかも発振器の出力インピ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。ただポテンシオスタット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、また微小電流増中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 1Hz から 200kHz まで実験したが 20kHz 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 5~10kHz までの測定で十分であった。

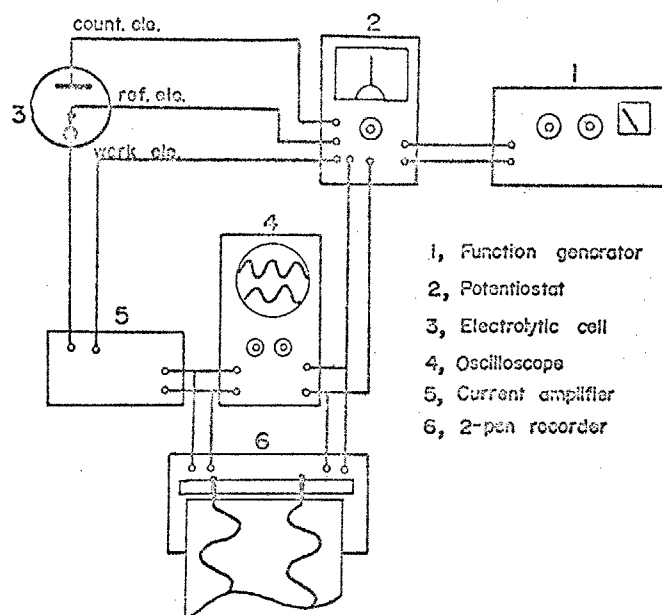


Fig.5-1. Electrical circuit diagram to measure the A.C. response of the electrode covered with oxide.

試料にかかる交流電圧は $\pm 5 \text{ mV}$ 以内である。周波数が 10 kHz から 0.1 Hz または 0.05 Hz までは 2 現象オシロスコープにより、 0.1 Hz または 0.05 Hz 以下では 2 ペンレコーダーにより 0.002 Hz 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応答の測定は、いわゆる界面イニピーダンス^{59~61)}の測定として多くの研究者によって研究されてきた。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_{dl} は電極/溶解界面の電気二重層容量、 R_r は反応抵抗、 Z_w は Warburg イニピーダン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り得られる。 Fig. 5-2 の等価回路の合成イニピーダンス Z を周波数をパラメーターとして複素平面にプロット⁶²⁾すると一般に Fig. 5-3 に示すイニピーダンス軌跡が得られる。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、誘電体や界面イニピーダンスの解析では Cole-Cole プロ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_{dl} 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、 R_r と C_{dl} 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ピーダンス^{注1)}は簡単な計算より原点より始り、直径 R の半円となることがわかる。

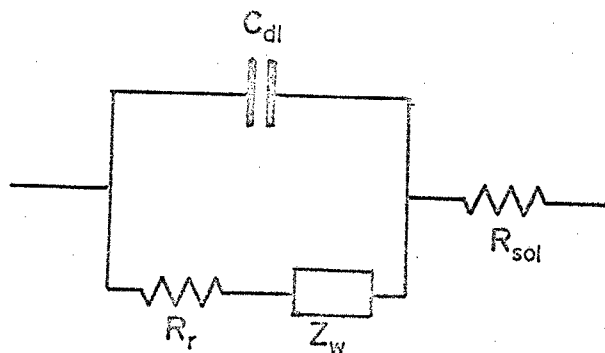


Fig.5-2. Equivalent circuit of electrode. (Without oxide.)

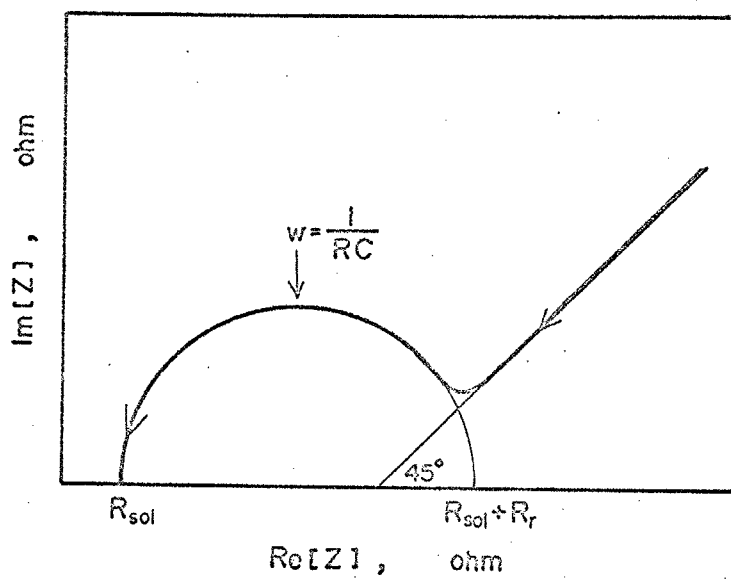


Fig.5-3. Impedance locus of the electrode represented in Fig.5-2.

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る。

皮膜で覆われている電極系に対する界面 イニピーダンス^(63, 64)の測定はあまり数多くない。Lorecek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 valve 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は表現

注) RC並列結合の合成イニピーダンス Z は $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$ であらわされる。

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' - jZ'' \quad (5-1)$$

上式より ω を消去すると $Z' = RZ^2 / (Z'^2 + Z''^2)$

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、直径 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 $\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = \frac{R}{2}$

$$\omega CR = 1 \quad \text{または} \quad 2\pi f CR = 1 \quad (5-3)$$

それ故、半円の直径 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、実験回路の 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 $R_j C_j$ をどの様に選ぶ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、Epelboin は、 Fe のアード溶解について、Fig. 5-5, 5-6 に示す結果を得て図内に示す等価回路を提案している。また N_2 の過不飽和溶解についても測定し、負のインダクタンスを報告している。彼らの等価回路に出てくるインダクタン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飽和皮膜を 1 または 2 組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応答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ンピーダンス軌跡を数値計算より求め^{注2)} 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

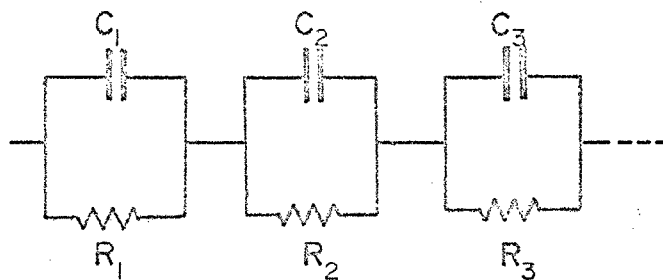


Fig.5-4. Equivalent circuit for the passive oxide layer. (Lovrecek)

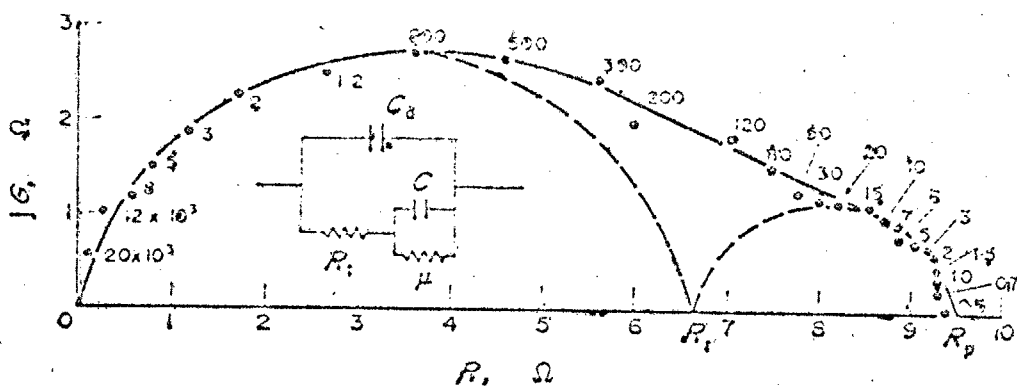


Fig.5-5. Impedance locus of a Fe anode. (I.Epelboin)

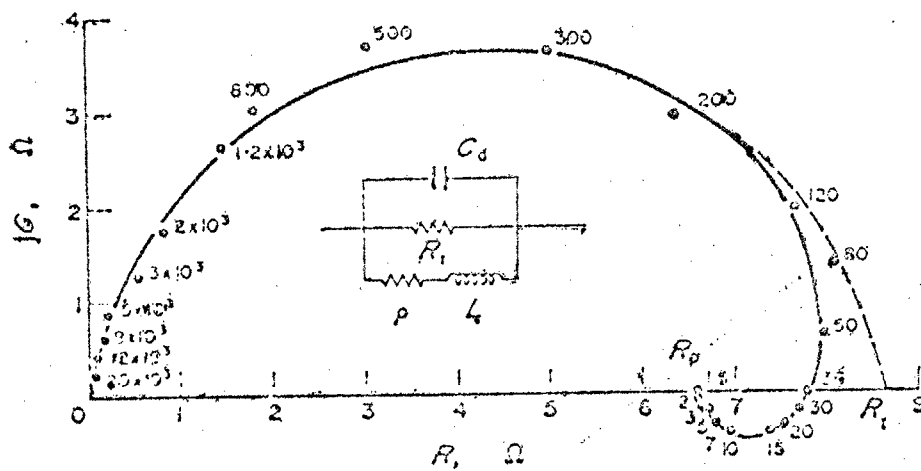


Fig.5-6. Impedance locus of a Fe anode. (I.Epelboin)

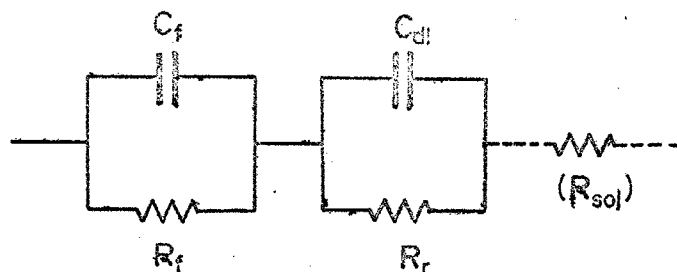


Fig.5-7. Equivalent circuit of the electrode covered with oxide. Impedance of the oxide film, C_f, R_f ; that of oxide/solution, C_{dl}, R_r .

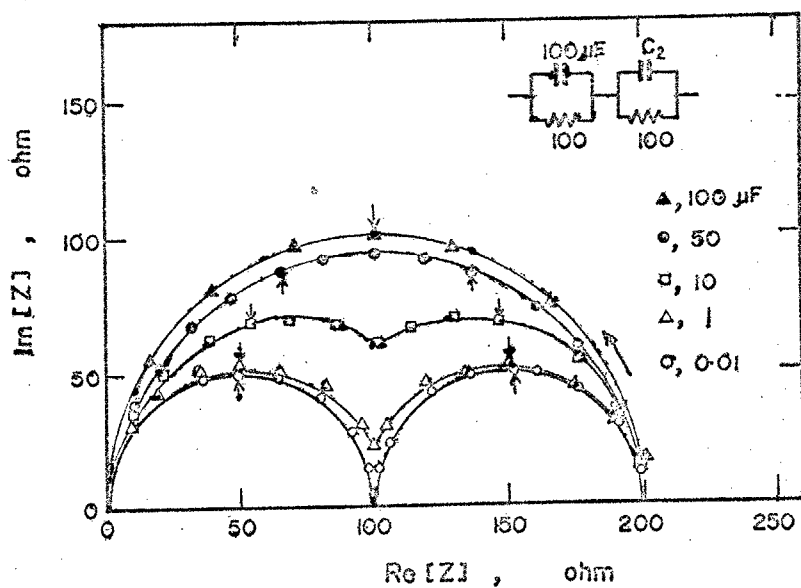


Fig.5-8. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7. ($R_r = R_f$ and changing the time constant, arrow indicates the direction of increasing frequency.)

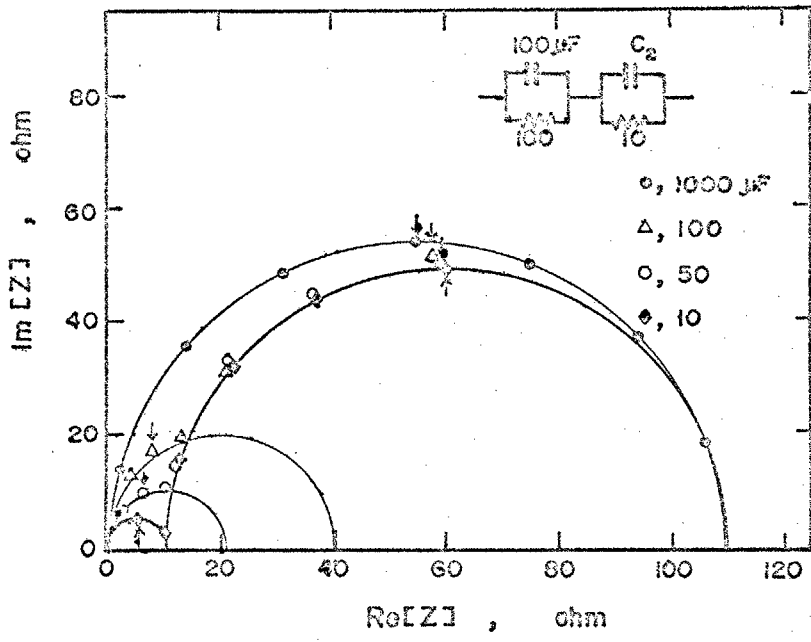


Fig.5-9. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7. ($R_f = 10R_r$ and changing the time constant)

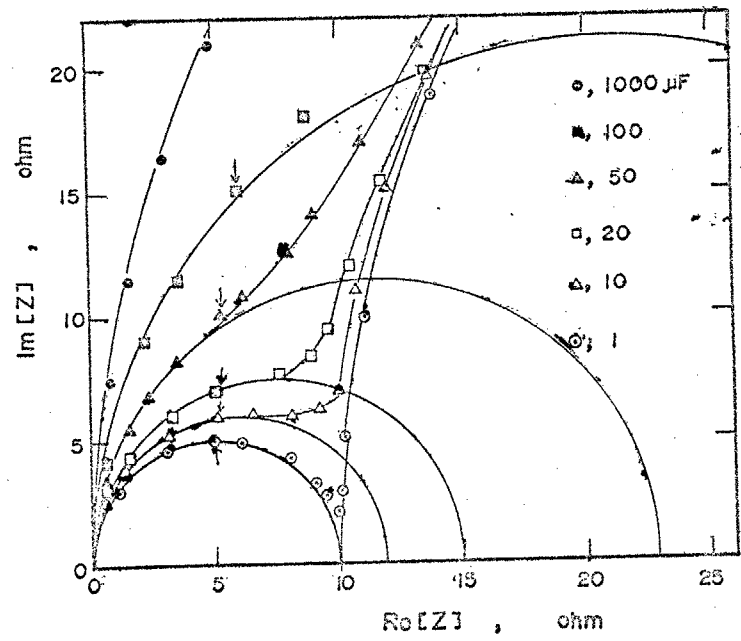


Fig.5-10. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7. ($R_f = 10R_r$ and changing the time constant.)

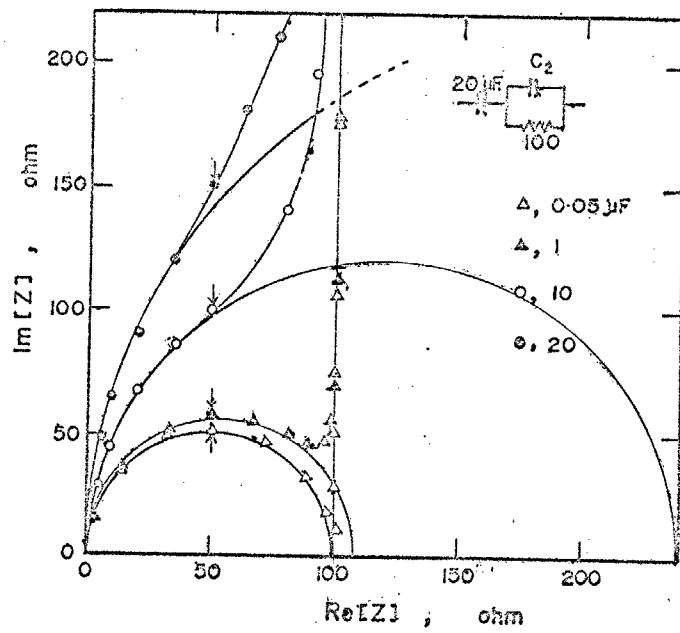


Fig.5-11. Impedance locus of the circuit represented in Fig.5-7.
 ($R_f \rightarrow \infty$ and changing the time constant.)

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を計算を求めることができる。

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ゆくため、Rの推定に大きな誤差を生じること、成分の時定数の位置が半円の頂点よりずれるためC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ニ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個が無限大になったと解釈

注2) $R_1 C_1$ および $R_2 C_2$ の各並列結合の直列接続としたとき、全体の合成イニピーダンスZは $Z = Z_1 + Z_2 = \sum_j \operatorname{Re} [Z_j] + j \sum_j \operatorname{Im} [Z_j]$ である。

$$Z = \sum_j \frac{R_j}{1 + \omega^2 C_j^2 R_j^2} - j \sum_j \frac{\omega C_j R_j^2}{1 + \omega^2 C_j^2 R_j^2} \quad (5-4)$$

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ニピーダンス軌跡としてプロットする。

すなわち Fig. 5-9 から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な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/溶液界面のイニヒータース

Fig. 5-12 (a), (b) および Fig. 5-13 (a), (b) はそれぞれ 0.5V および 0.8V 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、イニヒーター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 $1 \sim 5\text{kHz}$ 以上ではほとんど容量成分はなく、このときの抵抗値 $1 \sim 3\text{ohm}$ は試料と参照電極のルビジウム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 または 400 ohm の半円の一部を構成し、頂点付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 \sim 300 kohm を持ち、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 \sim 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づくか否かで判定する必要があるが、イニヒータース軌跡が小さくとも 200 \sim 400 ohm の半円と 200 kohm 程度の半円との2個から構成されているといえる。Fig. 5-9 にみられる様に両円の直径の比率が著しく異なる場合、また

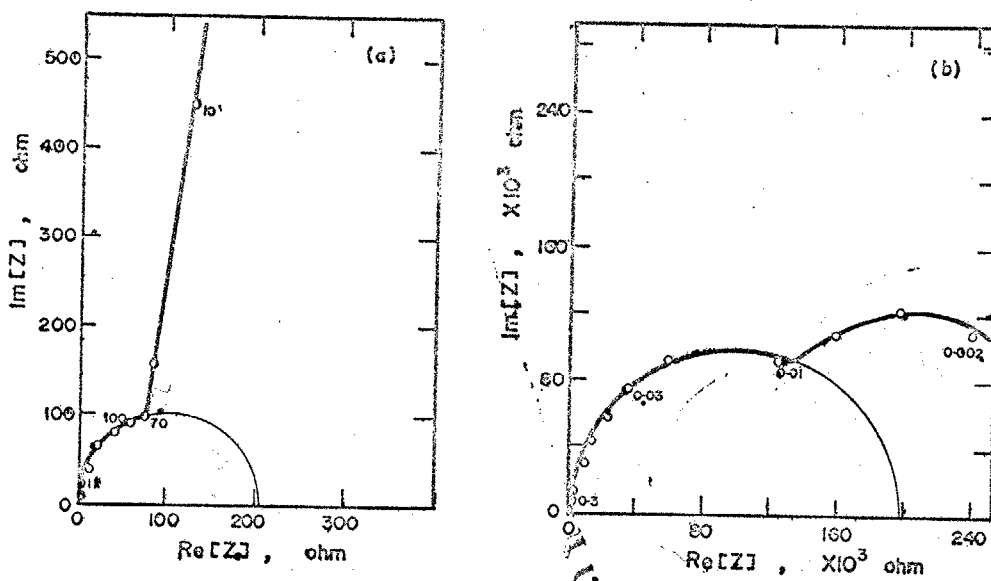


Fig.5-12. Impedance locus of Cu electrode oxidized at 0.50V
 (a) high frequency range, (b) very low frequency range.
 (Numbers in the figure represent the frequency.)

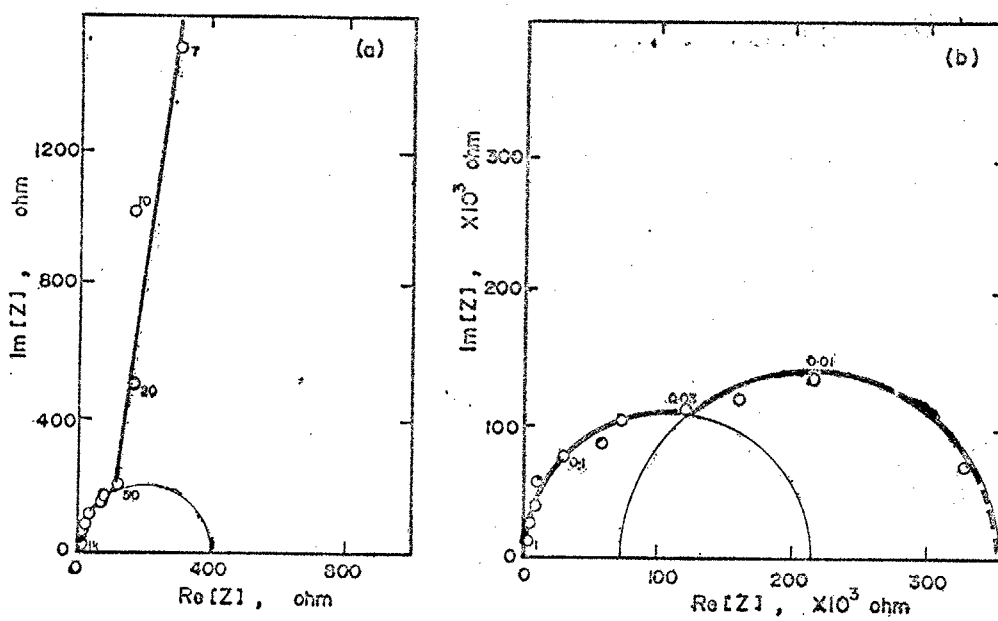


Fig.5-13. Impedance locus of Cu electrode oxidized at 0.80V
 (a) high frequency range, (b) very low frequency range.

それぞれの RC 並列回路の時定数が接近する場合には、特に小円の直径は実際の 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、直径を約半分、時定数を立ち上りのすこし前の点にとれば、

$$C = \frac{10^6}{2\pi f_0 R_0} \quad (\mu\text{F}/\text{cm}^2) \quad (5-5)$$

R_0 : 半円の推定直径 (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 と同様に直径 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推定した 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/溶液界面のイニピーダンスである。Cu 酸化物の場合にはこれを実験的に証明する証拠は現存ない。しかしながら $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ の容量は並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ほぼ等しい(一般に $5 \sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 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、特別に速い反応および特別遅い反応を除いて一般には反応抵抗は数 ohm から数百 ohm である。もし酸化物/溶液界面のイニピーダンスが大円で表示されるとすれば、反応抵抗が $100 \sim 200 \text{Kohm}$ となり、極めて考えにくい値となる。また Haruyama⁶⁶⁾ と Masamura による $\text{PbO}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	10.6	21.2	79.6	10.3	53.1

インピ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、
100~200 ohm 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に近似されている。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。そのためインピーダンス軌跡は 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 層のそれぞれの誘電率の差異に対応していると考えることが出来る。

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)
とすれば、酸化物皮膜の容量は次式で与えられる。⁵⁴⁾

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon \times 10^6}{4\pi \times 9 \times 10^{11} t} \quad (\mu\text{F/cm}^2) \quad (5-7)$$

Cu_2O の誘電率は $\epsilon = 9.6 \sim 10.26$ 、 CuO は $\epsilon = 10.68$ である。

それぞれの酸化物の厚さを第 3-2 節から求め、容量を計算すると

$$0.5\text{V}, \quad \text{Cu}_2\text{O}, \quad 9.1 \mu\text{F/cm}^2, \quad \text{CuO} \quad 10 \mu\text{F/cm}^2$$

$$0.8\text{V}, \quad \text{Cu}_2\text{O} \quad 11.3 \mu\text{F/cm}^2, \quad \text{CuO} \quad 9.1 \mu\text{F/cm}^2$$

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があり、空間電荷層を全し、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 E_e/E_0 酸化物/溶液界面のイニピーダンス

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ーダン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明瞭ではないが、半円を示すであろうことは推定できる。

⁶⁶⁾ Haruyama と Masamura は Fe_3O_4 を電極として酸性溶液中の環境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ーダンス軌跡を得た。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/溶液界面のイニピーダンスで Fe_3O_4 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、時定数および容量を Table 5-2 にまとめて示した。抵抗は 40~300 Ω cm 容量は 5~20 $\mu F/cm^2$ と求められる。小円が酸化物/溶液界面のイニピーダンスを示すのであれば、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

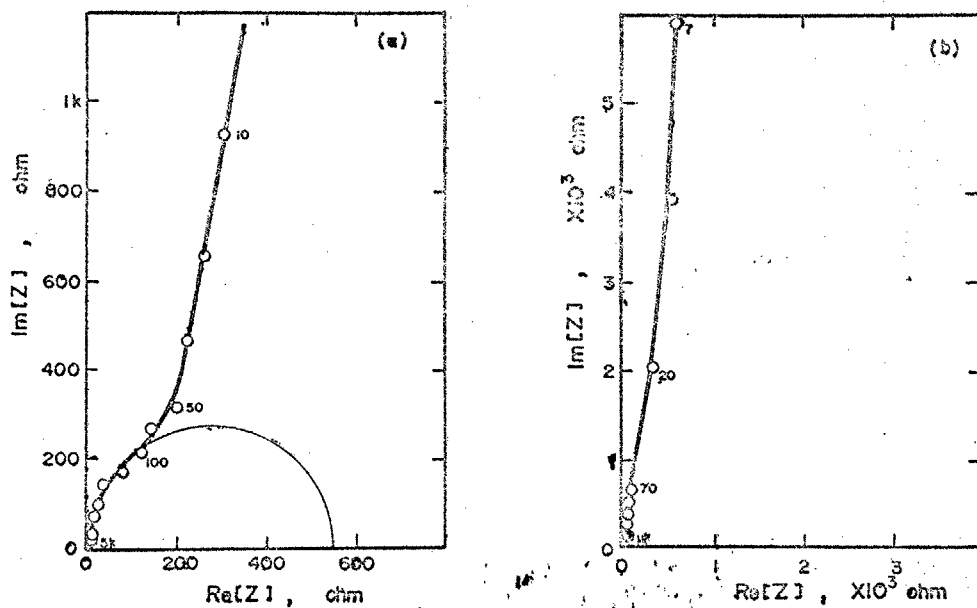


Fig.5-14. Impedance locus of Fe electrode passivated at (a) 0.85V and (b) 0.30V.

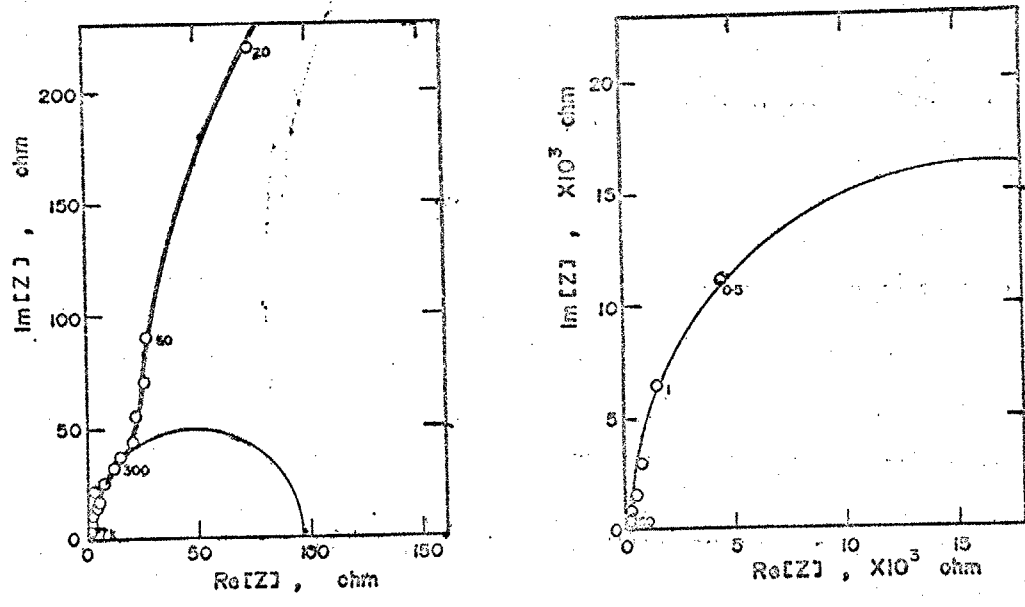


Fig.5-15. Impedance locus of Fe electrode passivated at -0.30V.

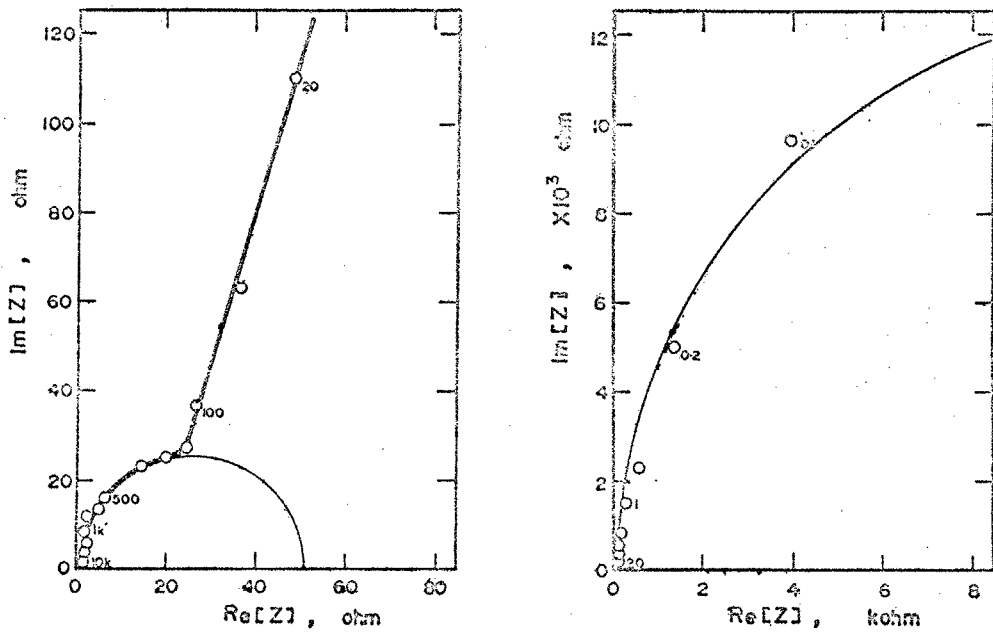


Fig.5-16. Impedance locus of Fe electrode passivated at -0.47V.

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・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・還元と考えられるが、その交換電流密度は $7 \sim 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 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、不飽和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象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せることにより、金属/酸化物/溶液系の交流的な等価回路を RC 並列結合回路を 2 組またはそれ以上直列接続した回路によってあらわされることがわかった。各並列回路の組の時定数が異なれば、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し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周波数より容量を計算することができ、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、漏洩のあるコ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、イニピーダンス軌跡から求められる値より小さい。

③ R_c の交流応答のイニピーダンス軌跡も Cu とほぼ同様の結果が得られ、界面のイニピーダンスと皮膜のイニピーダンスが軌跡上でほぼ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、その交換電流密度は $7.5 \sim 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と求められた。

(4) 本章の結果は、酸化物を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を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。

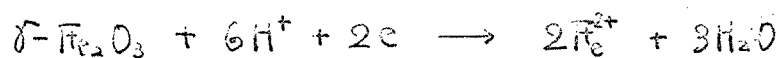
第 6 章

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ソ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層の焼鈍により酸化物量が増え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μげ結晶を復元し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、インピ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 δ -Fe₂O₃ および過剰酸素により構成され、 δ -Fe₂O₃ のカソード還元反応は



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価のFe酸化物ではなくFe₃O₄である。Fe₃O₄の還元反応はpHによって異なり、

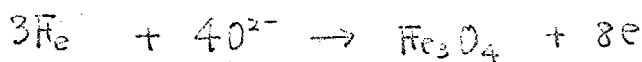


で一般にあらわされ、一部がFe⁰へ、残りがFe²⁺へと還元する。上記反応の係数 α は $\alpha = 10.8 - 1.20\text{pH}$ ($6.5 < \text{pH} < 9.0$) であらわされる。不動態皮膜のFe₃O₄の比抵抗は気相で生成した結晶よりかなり小さく、

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) 下地層の焼鈍により、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鈍により、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での自然崩壊は



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 片に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ノード電流が流れるが、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卑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・カソード反応の混成電位として説明された。

第5章では (1) Cu , Fe の交流応答のインピーダンスの軌跡は RC 並列結合回路を 2 組以上直列に接続した等価回路でみらわされることを実験値と数値計算より示した。 (2) 実験結果から、高周波域で 1 個の半円がみらわれ、これが酸化物/溶液界面の電気二重層容量と反応抵抗に対応し、超低周波数域でみられる 1 または 2 個の直径の極めて大きな半円は、酸化物皮膜の容量で、溝状のあるコンデン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 1kHz 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氣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たいくつかの 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 Urelik は Fe 上に M-O_2 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はするが、不働態皮膜としての重要性は小さいという。またカソード還元の際にみられる Fe 酸化物は不働態皮膜 (吸着酸素皮膜) が崩壊するときを生じたものである。また Kolotylnik 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ンダクタンスが減少し、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動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、吸着説でカ点の置かれる金属から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動態崩壊のほぼ全体を抑制していると考えられる。吸着説は不動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十分な結果を得ることができなかった。しかし、吸着説では矛盾が目立つ不動態皮膜の崩壊、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 $\text{Fe}_{3-\frac{1}{2}}\text{O}_4$ になったとき不動態化し、その後 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層と其の間に Fe^{2+} 濃度の勾配があるという。この説は Fe_3O_4 の高温 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 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もいわれ、また $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は低温でしかも水が共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 のみでは不動態化しないこと、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (酸素の吸着とはほぼ同時と思われる) の生成によって不動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編の各所を取りあげ検討してきた。 ここでは彼等の皮膚内の電荷および電場の分布について述べる。 彼等の3価Feの2層皮膚では、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、皮膚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、皮膚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 Fe_2O_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膚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。

皮膚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/溶液界面の電位変化を計算し、皮膚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膚の性質を研究することができると思われる。

第2編の参考文献

- 1) V.Brusic: "Oxides and Oxide Films", Vol.1, Chap.1, Ed. by J.W.Diggie, 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, 岡本: 北大工研究報告, No.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.Moshtev: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 72, 452 (1968)
- 24) 例之は 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) 例之は 春山,水流: *ibid.*, p84 (1974)
- 28) 水流,春山: 電気化学大会講演要旨(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) 例之ば 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、森園: 金属学会誌, 33, 239 (1969)
- 58) I.Epelboin & 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) 例之ば 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、未熟な筆者をあたためて励まし、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、小室登助手をはじめ、春山研究室の皆様にも深く感謝します。

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。