

メタノール溶液中で形成された鉄の表面皮膜の エリプソメトリーおよび X 線光電子 分光法による解析

細谷 敬三* 杉本 克久**

*日揮株式会社技術開発本部

**東北大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 8 (1995), pp. 833-839

Ellipsometric and XPS Analysis of Surface Films on Iron Formed in Methanol Solutions

Keizo Hosoya* and Katsuhisa Sugimoto**

*R & D Division, JGC Corporation, Yokohama

**Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

Surface films on iron formed in methanol solutions containing various amounts of water with or without 0.1 kmol/m³ LiClO₄ have been analyzed by *in-situ* ellipsometry and *ex-situ* XPS. It was found that surface films having refractive indices n_2 and absorption coefficients k_2 in the range of 1.8~2.2 and 0.25~0.3, respectively, are formed on iron at potentials of the passive state. The values of n_2 and k_2 for passive films on iron obtained in the methanol are smaller than those of passive films formed in aqueous solutions. The refractive index n_2 of the surface film on iron in the methanol became larger with increasing water or dissolved oxygen content. In the deaerated methanol with the water content less than 0.07%, a surface film having a refractive index of 1.7 was formed on iron, and XPS spectrum of this film showed a spectrum which was similar to that obtained from iron methoxide Fe(OCH₃)₃ powder. By the addition of water or oxygen into methanol and also by anodic polarization, the surface film changed from an iron methoxide to an iron hydroxide or oxide. The above mentioned increase of refractive index is considered to be due to the oxidation from a ferrous methoxide to a ferric hydroxide or oxide. Therefore, the passivation of iron in methanol is thought to be brought about by the oxidation of the ferrous methoxide by water or dissolved oxygen.

(Received February 6, 1995)

Keywords: iron, methanol, passive film, ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, methoxide, corrosion, chemical industry, motor vehicle, water, dissolved oxygen

I. 緒 言

メタノール中における金属材料の腐食に関しては、メタノール合成装置⁽¹⁾⁽²⁾やメタノール自動車の燃料供給系の構成材料の腐食を中心に、多くの研究がなされている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。

前報⁽⁷⁾において著者らは、電気化学的分極曲線を中心にして NaCl および LiClO₄ を含むメタノール溶液中の鉄の腐食挙動を調べた。その結果、水を含むメタノール中においては鉄は不動態化し、不動態の安定性はメタノール中の水分、溶存酸素、アニオンの濃度の影響を受けること、メタノール中に存在する微量の水分および溶存酸素は鉄の不動態化を促進するが、水分濃度が1%を超えると活性溶解が起こり不動態化しにくくなることが分かった。また、Cl⁻ や ClO₄⁻ イオンはメタノール中で鉄の不動態を破壊するアニオンとして働くが、その効果は水分および溶存酸素の濃度に依存して変化することが明らかになっ

た。

上述のようなメタノール溶液中における鉄の不動態化と脱不動態化を機構的に説明するためには、電気化学的手法のみでは不十分で、不動態皮膜の性状そのものを解析するための非電気化学手法の併用が必要になる。電気化学的手法以外の方法でメタノール中の鉄の腐食および不動態皮膜を研究した例としては、以下のようなものがある。Sakakibara ら⁽⁸⁾は、0.1 kmol/m³ LiClO₄ を含む非水に近いメタノール溶液中に酸化皮膜を除去した鉄を浸漬すると表面に鉄メトキンドが生成することを X 線光電子分光法(XPS)による解析に基づいて報告している。また、樋口ら⁽¹⁾は、ギ酸を含むメタノール溶液中における軟鋼の表面皮膜の溶解過程を、そして Smith と Mansfield⁽⁹⁾ は NaCl および HCl を含むメタノール溶液中でアノード分極した Ti の不動態皮膜の成長過程を、それぞれエリプソメトリーで測定している。

しかしながら、メタノール中における鉄の不動態皮膜の性状

に及ぼす水分や溶存酸素の影響を系統的に研究した報告はなく、メタノール中における鉄の不動態の実態は明らかではない。そこで、本研究においては、溶液中の金属の不動態皮膜の *in-situ* 解析手段として優れているエリプソメトリーおよび化学種の結合状態情報が得られる XPS 分析を併用し、メタノール中の水分、溶存酸素が鉄の不動態皮膜の性状に及ぼす影響を調べた。

II. 実験方法

実験には板厚 3 mm の純鉄板(純度 99.99 mass%(以後%と記す), C:0.0011, Si:0.005, Mn:0.0004, P:0.0003, S:0.0003, Cr:0.0009, Ni:0.0008, Cu:0.0003, 単位%)から切り出した直径 17 mm の試験片を用いた。試験片は湿式エメリー紙による研磨後、粒径 1 μm までのダイヤモンドペースト研磨によって鏡面に仕上げた。その後アセトン中で超音波洗浄脱脂し、乾燥空気吹き付け乾燥し、1.8 ks 以内に試験に供した。

メタノール溶液の調製は前報⁽⁷⁾と同じ方法で行った。メタノール溶液中で鉄表面に生成する皮膜の光学定数および膜厚をエリプソメトリーで解析した。測定は回転アナライザー型エリプソメーターを使用し、入射光の波長は 546.1 nm, 入射角は 60° とした。エリプソメトリー測定は定電位分極下で実施した。照合電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。本文中の電位はすべて SCE 基準で示す。測定温度は 298 K であった。

鉄試験片を光学窓付ガラス製セルにセットし、セル内を Ar ガスまたは乾燥空気中で置換した後、溶液を導入した。試験片を溶液に浸漬後、 -5 A/m^2 で 600 s カソード還元処理をし、大気中で生成した酸化皮膜を除去した。カソード還元処理を止めた後自然浸漬状態で 1800 s 以上保持し、その後腐食電位から

定電位ステップ法(0.1 V 間隔, 1800 s 保持)によってアノード分極した。各電位において、電位設定後 1800 s 経過後の電流密度およびエリプソメーター値(相対的位相差; Δ , 振幅反射係数比; Ψ)を測定した。

測定したエリプソメーター値(Δ , Ψ)から表面皮膜の光学定数と膜厚を求める計算は、表面皮膜を有する金属表面での偏光反射に関する Drude の方程式を厳密に解く方法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を用いた。表面酸化皮膜のない鉄素地面の光学定数(N_3)は、カソード還元処理を実施した直後の表面について測定したエリプソメーター値(Δ , Ψ)から求めた。メタノール溶液の屈折率(n_1)は、1.331 とした。メタノール溶液中で鉄表面に生成する皮膜の膜厚と光学定数の決定は、鉄表面に光学定数 $N_2 = n_2 - k_2i$ (n_2 : 皮膜の屈折率, k_2 : 皮膜の消衰係数)の皮膜が成長する場合の理論的 Δ - Ψ 曲線と実測した Δ - Ψ 曲線を比較することによって行った。

鉄の表面皮膜の組成を分析するための XPS 分析装置には、MgK α 線を励起 X 線源とする島津製作所製 ESCA750 を用いた。測定は 2.7×10^{-5} Pa 以下の真空度で行った。測定は Fe2p, O1s, および C1s について行った。チャージアップによるピークシフトの補正は C1s ピークの C-H 結合の結合エネルギーを 285.00 eV として行った。O1s および C1s スペクトルは、非線形バックグラウンド補正を行い、Gauss-Lorentz 混合関数を用いピーク分離を行った。メタノール溶液中における鉄試料の調製方法はエリプソメトリーの条件に準じ、それぞれの条件に 1800 s 保持した。メタノール溶液中で調製した鉄試料は、Ar 雰囲気中で乾燥し大気中を経由してすばやく測定真空系に挿入し測定した。市販の鉄メトキシド(Fe(OCH₃)₃, 高純度化学研究所製)を標準物質として用い、Au メッシュに圧粉した試料を作製し、XPS スペクトルを測定した。また、鉄酸化

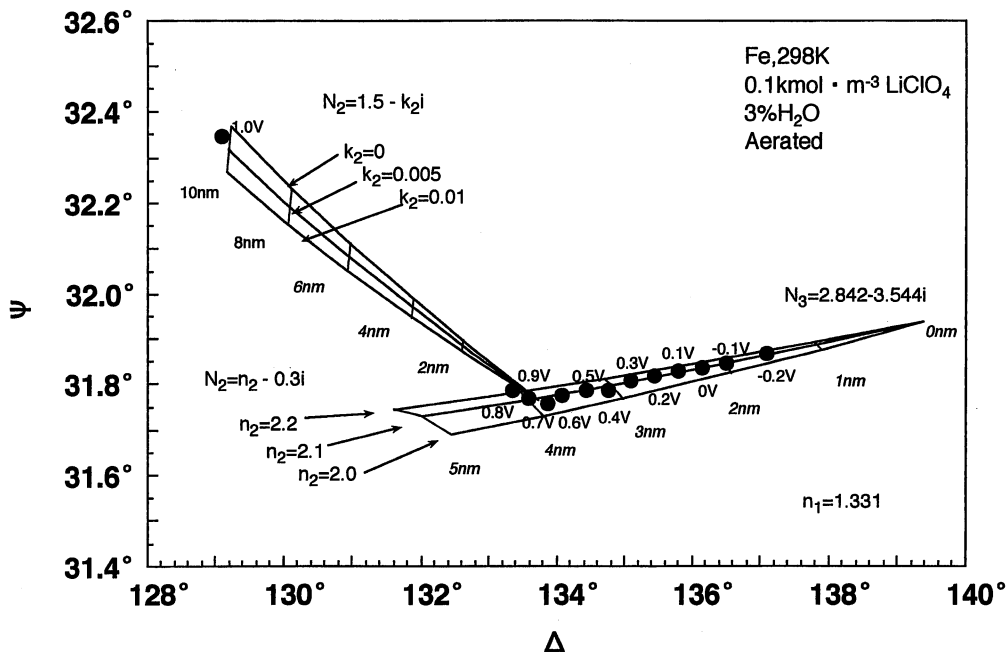


Fig. 1 Experimental Δ - Ψ plot for potentiostatically polarized iron in aerated 0.1 kmol/m³ LiClO₄ methanol solution containing 3% H₂O at 298 K, and calculated Δ - Ψ curves for two-layer-film model.

物および鉄水酸化物の標準スペクトルは文献⁽¹²⁾を参考にした。

III. 結果と考察

1. メタノール中での不動態のエリプソメトリー解析

前報⁽⁷⁾において、メタノール中における鉄の不動態の安定性はメタノール中の水分および溶存酸素の量の影響を受けることを明らかにした。そこで、鉄の不動態皮膜の性質に及ぼす溶液中の水分濃度および溶存酸素の影響を明らかにするために、0.1 kmol/m³ LiClO₄ を含む脱気および空気飽和メタノール溶液において水分濃度を0.05%, 0.5%, および3%とした全部で6種類の溶液を調製した。そして、これら6種類の溶液中において、定電位分極下の鉄表面をエリプソメーターで *in-situ* 測定した。

Fig. 1 に水分濃度3%の0.1 kmol/m³ LiClO₄ を含む空気飽和とメタノール溶液中において鉄をアノード分極したときの $\Delta\psi$ 値の電位による変化を黒丸で示す。図中には $N_2 = n_2 - 0.3i$ という光学定数を持つ皮膜が裸の鉄表面(光学定数 $N_3 = 2.842$

-3.544i) に厚さ0 nm から5 nm まで成長する場合に対応する一群の理論的 $\Delta\psi$ 曲線 ($n_2 = 2.0 \sim 2.2$) を実線で示した。実験点と理論曲線の対応から、鉄表面には-0.2 V から0.8 V まででは $N_2 = 2.1 - 0.3i$ の皮膜が成長し、0.8 V で膜厚は約3.9 nm であることが分かる。また、0.8 V より高電位域においては、 $N_2 = 2.1 - 0.3i$ の皮膜の外側に光学定数 $N_2 = 1.5 - 0.01i$ の皮膜が成長して、二層構造になると考えると、実験点の変化を説明することができる。

他の5種類の溶液中でも同様の測定と解析を行い、表面皮膜の光学定数および膜厚の電位による変化を求めた。脱気溶液中での結果を Fig. 2 に、また空気飽和溶液中での結果を Fig. 3 に示す。これらの図中には、エリプソメトリー測定と同時に測定した分極曲線も示す。

Fig. 2 から、以下のことが明らかになった。すなわち、水分濃度0.05%においては、カソード還元した鉄表面には自然浸漬状態で $N_2 = 1.9 - 0.25i$ の皮膜が膜厚1.7 nm まで成長し、その後アノード分極しても0 V 付近まではほとんど皮膜は成長しなかった。0 V より貴な電位領域では電流密度が急激に高くな

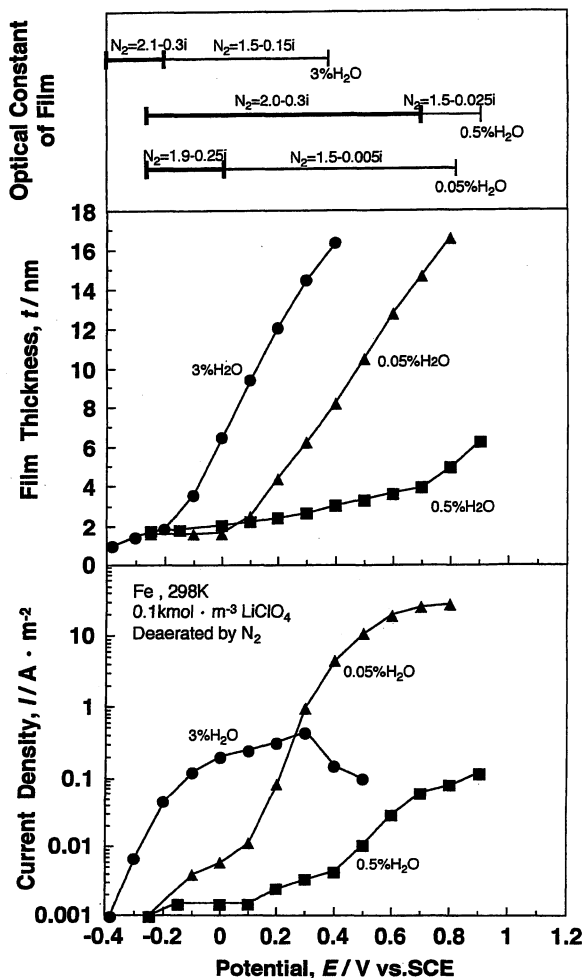


Fig. 2 Optical constant, film thickness, and anodic current density as a function of potential for iron in deaerated 0.1 kmol/m³ LiClO₄ methanol solutions containing 0.05-3% H₂O at 298 K.

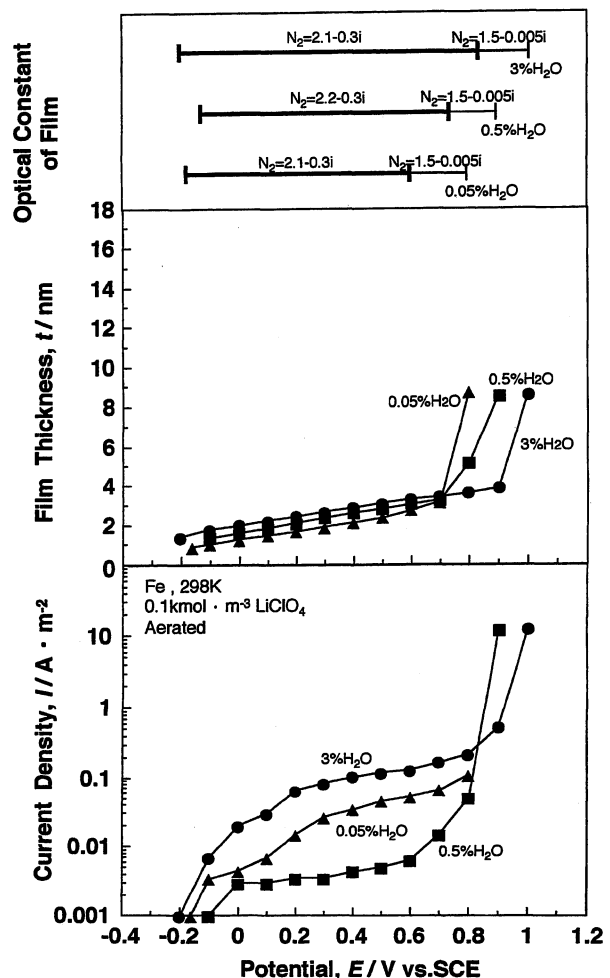


Fig. 3 Optical constant, film thickness, and anodic current density as a function of potential for iron in aerated 0.1 kmol/m³ LiClO₄ methanol solutions containing 0.05-3% H₂O at 298 K.

り、不動態破壊が起きた。これは水分濃度の低いメタノール中においては安定な不動態皮膜が成長しないため ClO_4^- のような腐食性の弱いアニオンも皮膜破壊を起こすと思われる。不動態破壊が起きると $N_2=1.5-0.005i$ の皮膜が外層に厚く成長した。水分濃度0.5%においては、腐食電位から0.7Vまでの電位域では、 $N_2=2.0-0.3i$ の皮膜が成長した。それ以上の電位域で電流密度が上昇すると光学定数 $N_2=1.5-0.025i$ の外層皮膜が成長した。水分濃度3%においては、腐食電位近傍では $N_2=2.1-0.3i$ の皮膜が成長するが、アノード分極すると活性態が現れ電流密度が高くなり、 -0.2 V以上では外層皮膜に相当する光学定数 $N_2=1.5-0.15i$ の皮膜が厚く成長した。このように、 $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ LiClO}_4$ を含む脱気メタノール溶液における鉄表面の皮膜は低電位域では単層皮膜、高電位域では2層皮膜になる。低電位域における $n_2=1.9\sim 2.0$ の皮膜が耐食性のある不動態皮膜に相当するものであり、高電位域における $n_2=1.5$ の外層皮膜は耐食性には寄与しない沈澱皮膜に近いものであると考えられる。低電位側で成長する内層皮膜の屈折率はメタノール中の水分濃度が高いほど大きな値になった。

次に、空気飽和したメタノール溶液中での同様な結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から以下のことが明らかになった。すなわち、いずれの水分濃度においても、腐食電位から0.6V付近の電位までは $N_2=(2.1\sim 2.2)-0.3i$ の皮膜が成長した。皮膜の屈折率 n_2 の値は脱気した溶液の場合に比べると大きく、これは溶液中に溶存酸素が存在すると脱気溶液に比べて溶解電流密度が小さくなり不動態領域が広がる傾向と一致した。腐食電位から0.6V付近までは、皮膜の光学定数は水分濃度によってほとんど変わらなかったが、膜厚は水分濃度が高いほど厚くなった。

$0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ LiClO}_4$ を含む脱気メタノール溶液中においては、水分濃度0.05%および3%のときには明瞭な不動態領域が得られなかった。そこで、脱気条件下でもアノード分極曲線に不動態領域が明確に見られる電解質を含まないメタノール中において、エリプソメトリー測定を行った。本実験で用いたメタノールの電気伝導度は $8 \times 10^{-3} \text{ s/m}$ であり、不動態域の電流密度の小さい領域での定電位分極は可能であった。そのときの皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化および分極曲線を Fig. 4 に示す。水分濃度0.05%においては、腐食電位からアノード分極しても0V付近まではほとんど電流が流れず、0V以上において電流が徐々に大きくなった。このときの鉄表面には、 $N_2=1.85-0.25i$ の皮膜が成長した。水分濃度0.2%のときは、 $N_2=1.9-0.3i$ の皮膜が0.7Vまで成長した。この皮膜の屈折率 n_2 の値は、同じ水分濃度の LiClO_4 を含む脱気メタノール溶液中の皮膜のそれと比べると若干小さかった。水分濃度3%においては、他の水分濃度のときよりも不動態保持電流密度は若干高くなるが活性態は認められず、 $N_2=1.95-0.3i$ の皮膜が0.8Vまで成長した。電解質を含まないメタノール中においては、内層皮膜の屈折率は水分濃度が高くなると大きくなる傾向がある。しかし、膜厚には明瞭な水分濃度依存性は認められなかった。

上述のエリプソメトリーの結果から、溶液中に水分が存在すると不動態皮膜の屈折率は大きくなり、膜厚も厚くなること、溶存酸素が存在すると不動態皮膜の屈折率は大きくなるが膜厚

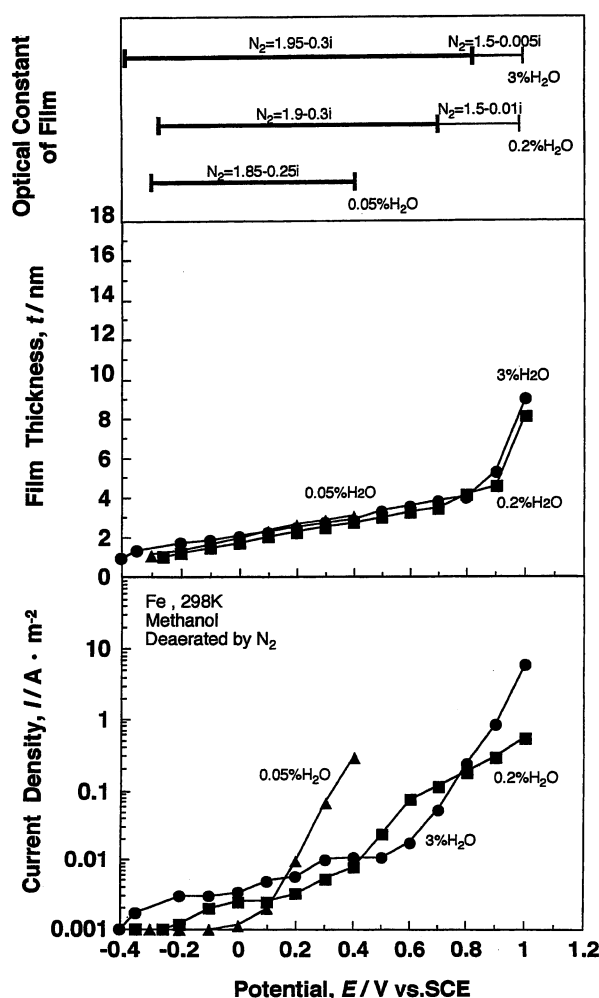


Fig. 4 Optical constant, film thickness, and anodic current density as a function of potential for iron in deaerated methanol containing 0.05-3% H_2O at 298 K.

は若干薄くなることが分かる。分極曲線の測定から明らかのように、メタノール中の微量水分および溶存酸素は鉄の不動態化を促進するが、このような効果は鉄表面に生成する不動態皮膜の屈折率 n_2 の値によく現れており、屈折率の大きい皮膜が生成する条件ほど不動態が安定であるといえる。

次に、メタノール溶液中で生成する不動態皮膜の光学定数と水溶液中で生成する不動態皮膜の光学定数を比較してみる。pH8.45 のホウ酸塩緩衝溶液中で鉄表面に生成する不動態皮膜に関してはいくつかの報告があり⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、不動態皮膜は二層構造で内層皮膜は $N_2=3.0-0.6i$ 、外層皮膜は $N_2=1.8-0.1i$ であるとされている。また、この皮膜を単層の均質な皮膜であると仮定して解析すると、不動態皮膜は $N_2=2.5-0.4i$ 前後であるとの報告⁽¹⁵⁾もある。本研究結果から得られた不動態皮膜の屈折率 n_2 は $1.8\sim 2.2$ 、消衰係数 k_2 は $0.25\sim 0.3$ であるので、水溶液中で生成する不動態皮膜の光学定数に比較して屈折率 n_2 および消衰係数 k_2 が小さい。

一方、Sakakibara ら⁽⁸⁾は、Ar 雰囲気中で研磨した鉄を脱気した $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ LiClO}_4$ 無水メタノール溶液中に浸漬したの

ち、表面に生成した皮膜を XPS で分析し、表面に鉄メトキシド ($\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2$) 皮膜が生成していることを報告している。本研究においても鉄メトキシドが生成すると考えられる条件に近い条件下で、カソード還元処理を止めた直後から開回路状態で鉄表面のエリプソメーター値の変化を測定し、アノード分極初期の鉄表面皮膜の光学定数の変化に着目した。Fig. 5 には、電解質を含まない脱気メタノール中で、カソード還元処理直後の開回路状態および 1800 s 経過後からアノード分極したときのエリプソメーター値の変化とそれらの解析結果を示す。ただし、図中には水分濃度の異なる条件での結果を、カソード還元処理直後の (Δ, Ψ) 値が原点になるように平行移動して同一図面上に示した。水分濃度 0.05% においては、開回路状態ですぐに電位は急激に上昇する。このときのエリプソメーター値の変化は、その後のアノード分極下で生成する皮膜の成長にフィッティングする理論曲線の下側を変化することが分かる。すなわち、開回路状態では、屈折率の小さな皮膜が初期に成長し、時間の経過(いい換えると電位の上昇)に伴い屈折率 n_2 が大きくなりながら成長すると考えられる。アノード分極すると -0.3 V 以上ではほぼ $N_2=1.80-0.25i$ の皮膜になる。同様な傾向は水分濃度 0.2% においても認められ、 -0.1 V 以上では $N_2=1.9-0.3i$ の皮膜が成長した。水分濃度 3% では、成長する皮膜の屈折率は初期から大きく、成長に伴う屈折率の変化は小さかった。水分濃度 0.05% のメタノール中では、開回路状態から分極した直後に生成する皮膜の光学定数は $N_2=1.7-0.25i$ であり、屈折率 n_2 の値が鉄酸化物や水溶液中での鉄不動態皮膜の屈折率の値よりも小さいことから、この皮膜が鉄メトキシド皮膜である可能性が高い。

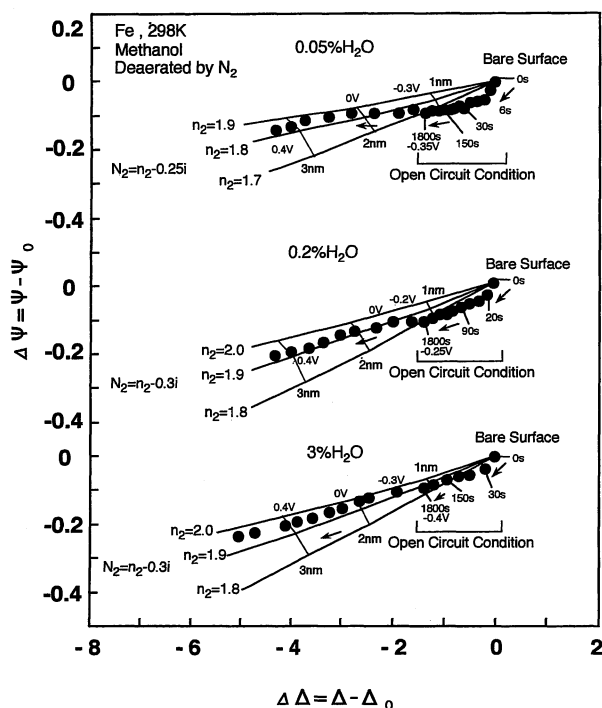


Fig. 5 Experimental $\Delta\Psi$ plots for iron in deaerated methanol containing 0.05-3% H_2O at 289 K under open circuit and potentiostatic polarization conditions, and calculated $\Delta\Psi$ curves for a growing film.

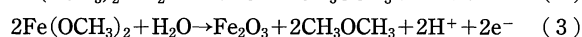
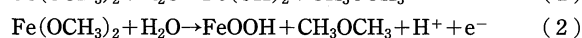
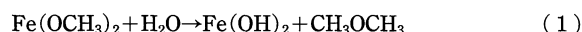
2. メタノール中での不動態の XPS 解析

メタノール中で鉄表面に生成する皮膜の化学種と不動態の関係を明らかにするため XPS 分析を行った。Fig. 6 に、水分濃度 0.07% の脱気メタノールおよび脱気精製水中において、カソード還元処理後 1800 s 自然浸漬した鉄の表面に生成した皮膜および $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ 粉末の Fe2p, O1s, C1s の XPS スペクトルとこれをピーク分離した結果を示す。図から明らかのように、水分濃度 0.07% の脱気メタノール中で生成した鉄の表面皮膜のスペクトルは $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ のスペクトルと類似している。これらのスペクトルと精製水中に浸漬した鉄表面に生成した皮膜のスペクトルとを比較すると、O1s スペクトルに明瞭な違いがある。精製水中生成皮膜は 530 eV に M-O 結合(酸化物)ピークおよび 531.8 eV に M-OH 結合(水酸化物)ピークを示す。一方、脱気メタノール中生成皮膜および $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ の O1s スペクトルには 533.2 eV に特徴的な C-O 結合ピークが現れ、530 eV および 531.8 eV のピークはこれに比べて小さい。したがって、水分濃度 0.07% の脱気メタノール中で生成する皮膜は鉄メトキシドを主成分とする皮膜であると考えられる。Fe2p および C1s スペクトルには、酸化物および水酸化物とメトキシドの差異はあまりなかった。

Fig. 7 には、前と同様に自然浸漬した鉄表面に関して、脱気メタノール中の水分濃度を変えたときの鉄表面皮膜の O1s スペクトルの変化を示す。水分濃度 3% では 533.2 eV の C-O 結合ピークは小さくなり、531.8 eV の M-OH 結合ピークが主ピークであった。

Fig. 8 には、水分濃度 0.07% のメタノール中において脱気状態で腐食電位および 0.4 V において、および通気状態で腐食電位において得られた鉄表面皮膜の O1s スペクトルを示す。水分濃度 0.07% の脱気メタノール中でも 0.4 V にアノード分極すると 533.2 eV の C-O 結合ピークは小さくなり、531.8 eV の M-OH 結合ピークと 530 eV の M-O 結合ピークが顕著になった。また、溶存酸素が存在するときの鉄の腐食電位は -0.1 V であったが、スペクトルの主ピークは 530 eV の M-O 結合によるものであった。

以上の結果から明らかのように、メタノール中の水分および溶存酸素の増加によって、あるいはアノード分極による電位の上昇によって、メタノール中で鉄表面に生成する鉄メトキシド皮膜は鉄水酸化物あるいは酸化物皮膜に変化することが分かる。特に、溶存酸素が存在すると、鉄表面の皮膜には酸化物主体の皮膜になる。すなわち、メタノール中の水分は鉄の表面皮膜を鉄メトキシドを主体とする皮膜から鉄水酸化物あるいは酸化物を主体とする皮膜に変えることによって不動態を安定にすると考えられる。鉄メトキシドの水による酸化反応としては、式(1)~(3)に示すような反応が考えられる。



また、メタノール中の溶存酸素も式(4)の反応により鉄メトキシドを酸化して緻密な酸化物不動態皮膜の形成を促し、水がほとんど存在しないメタノール中でも不動態を安定にすると考えられる。

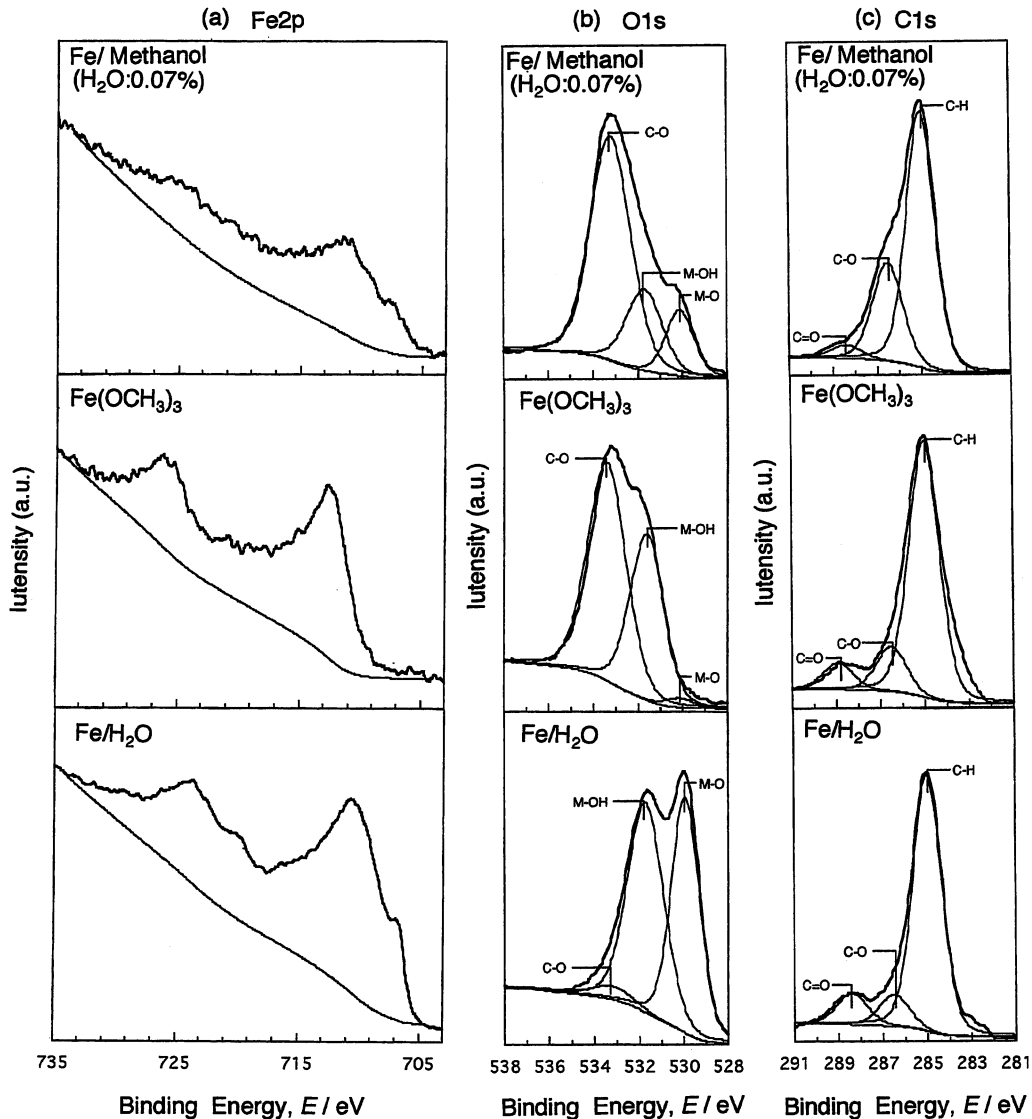


Fig. 6 XPS spectra of Fe2p, O1s, and C1s for surface films on iron immersed in deaerated methanol containing 0.07% H₂O and pure water, and for Fe(OCH₃)₃ powder.

$$2\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CH}_3\text{OCH}_3 \quad (4)$$
 すなわち、メタノール中での鉄の不動態化は、鉄メトキシド皮膜が水分および溶存酸素と反応して水酸化物あるいは酸化皮膜に変わり、緻密な表面皮膜を形成することによって生ずると推察される。

IV. 結 論

メタノール中における鉄の不動態化挙動に及ぼす水分、溶存酸素および電位の影響を調べるために、水分および溶存酸素濃度の異なるメタノールおよび LiClO₄ を含むメタノール溶液中において種々の電位で生成した鉄の表面皮膜をエリプソメトリーおよび XPS で解析した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) メタノール中において鉄をアノード分極したとき、不動

態領域においては屈折率 n_2 が 1.8~2.2 で、消衰係数 k_2 が 0.25~0.3 の単層皮膜が生ずる。アノード分極電位が高くなり、不動態破壊や活性溶解が起きると、屈折率 n_2 が 1.5、消衰係数 k_2 が 0.005~0.15 の外層皮膜が厚く成長し、皮膜は 2 層構造になる。

(2) メタノール中において生成する鉄の不動態皮膜の屈折率および消衰係数は、水溶液中で生成する不動態皮膜のそれらに比較すると小さい。メタノール溶液中の水分濃度が高くなるか、あるいは溶存酸素が存在すると、不動態皮膜の屈折率は大きくなる。

(3) 水分濃度 0.05% の脱気メタノール溶液中においては、自然浸漬状態では鉄表面には鉄メトキシド皮膜が生成している。メタノール溶液中の水分および溶存酸素は、鉄メトキシドの酸化を促進し酸化皮膜を形成する作用がある。

(4) メタノール中の水分濃度が高くなるか、溶存酸素が存在

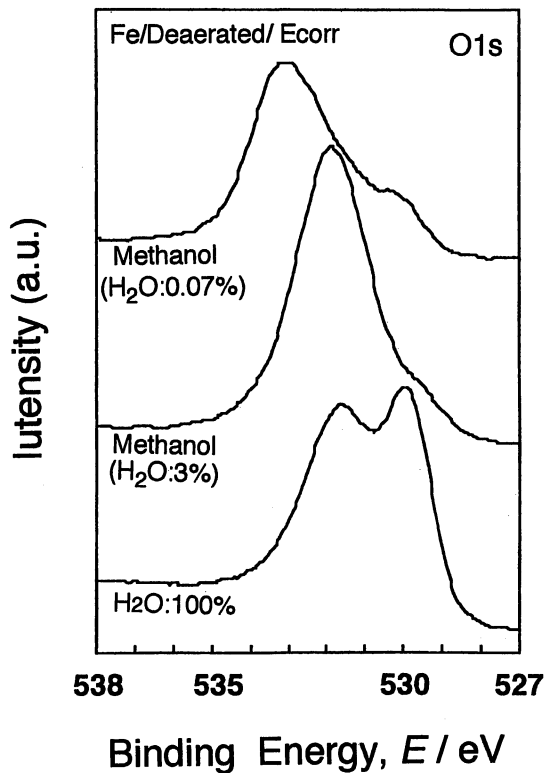


Fig. 7 XPS spectra of O1s for surface films formed on iron in deaerated methanol containing 0.07% and 3% H₂O and deaerated pure water.

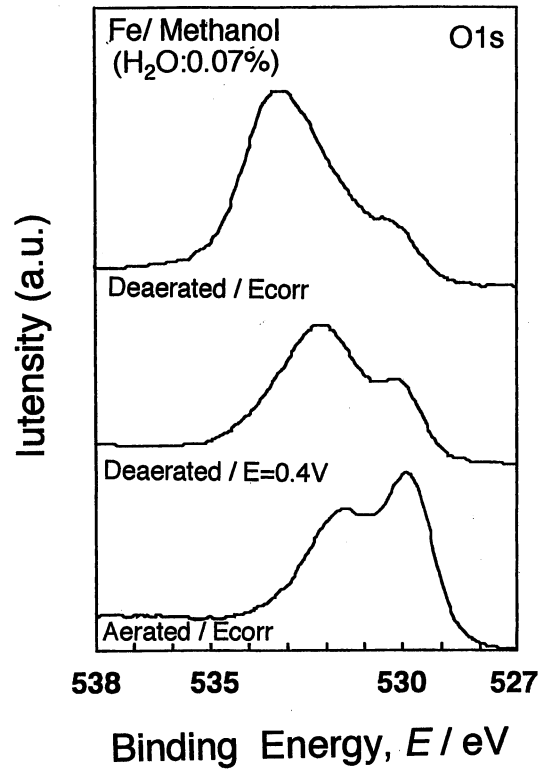


Fig. 8 XPS spectra of O1s for surface films formed on iron at corrosion potentials under deaerated and aerated conditions and at 0.4 V vs. SCE under deaerated condition in methanol containing 0.07% H₂O.

するか、あるいは電位が上昇すると、鉄の表面皮膜は鉄メトキシド皮膜から鉄水酸化物あるいは酸化皮膜になり、不動態は安定になる。不動態皮膜の屈折率の大きさおよび組成と不動態の安定性との間には良い相関関係がある。

文 献

- (1) 樋口征順, 水口俊則, 麻川健一, 片山俊則: 鉄と鋼, **76**(1990), 123.
- (2) E. Heitz: Chem. Ing. Tech., **58**(1986), 357.
- (3) 岩井信夫: 代替エネルギーとしての燃料アルコールの問題・第2集(第7回 AFT 国内委員会編, 平尾 収監修), 開発社, (1980), 1.
- (4) 金 栄吉: 防食技術, **35**(1986), 413.
- (5) 須藤英夫: 自動車研究, **4**(1982), 444.
- (6) 星野 宗, 岩井信夫: 自動車研究, **11**(1989), 178.
- (7) 細谷敬三, 杉本克久: 本誌投稿中.
- (8) M. Sakakibara, N. Saito, H. Nishihara and K. Aramaki: Corros. Sci., **34**(1993), 391.
- (9) T. Smith and F. Mansfeld: J. Electrochem. Soc., **11**(1972), 663.
- (10) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, **39**(1975), 848.
- (11) K. Sugimoto and S. Matsuda: Mater. Sci. Eng., **42**(1980), 181.
- (12) N. Akao, T. Kato, T. Sasaki and K. Sugimoto: J. Electrochem. Soc., **141**(1994), 1199.
- (13) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 951, 1088.
- (14) N. Sato, K. Kudo and R. Nishimura: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 1419.
- (15) 杉本克久, 松田史朗, 一色 実, 江島辰彦, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **46**(1981), 155.