

Fe-18Cr 合金上に生成する不働態皮膜のフォト・エレクトロケミカル解析

Photo-Electrochemical Analysis of Passive Films Formed on Fe-18Cr Alloy

大阪大学 (院) 土谷博昭, (工)藤本慎司

1. はじめに

金属・合金の耐環境性は表面に生成する不働態皮膜よりもたらされるため、不働態皮膜の性状を明らかにすることは金属材料の耐環境機能を理解する上で非常に重要である。不働態皮膜の評価・解析には従来からの電気化学測定法や表面分析技術、例えばX線電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)や2次イオン質量分析法(SIMS)などが用いられ、不働態皮膜の化学組成や構造が明らかになってきている。一方、多くの金属・合金の不働態皮膜は半導体薄膜として取り扱えるため、インピーダンス法や光電気化学応答により皮膜の半導体物性に関する情報を得ることが出来る。本報では中性水溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不働態皮膜を光電気化学応答、インピーダンス法により解析した結果を報告する。

2. 実験方法

供試材には真空溶解により溶製・圧延した Fe-18Cr 合金を用いた。参照電極には Ag/AgCl(3.3 M KCl)、対極には Pt を使用した。ホウ酸緩衝溶液中にて所定の皮膜形成電位で定電位分極することにより不働態皮膜を形成し、光電流測定・インピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜は電位や照射光エネルギーなどによって様々な過渡応答を示すことが報告されている¹⁾が、中性水溶液中では Fig. 1 に示すような3種類の過渡応答が見られた。本研究では不働態域の大部分で Fig. 1 に示すような正の光電流が得られ、n 型半導体的挙動を示した。電位を皮膜形成電位より卑な方向へ変化させて各電位で光電流を測定し、光電流が発生しなくなるフラットバンド電位を約-300 mV であると推定した。得られた光電流スペクトルを不働態皮膜が2層構造であるとして解析した¹⁾結果、バンドギャップは2.4 eV 及び3.4-3.5 eV となり電位、分極時間によらず一定であった。

インピーダンス測定により得られた電気容量を Mott-Schottky の関係式に代入しプロットすると、プロットの傾きは正となり n 型的挙動を示した。またプロットの x 切片より求まるフラットバンド電位も約-300 mV となり光応答から求めた値とほぼ一致した。このように中性水溶液中では、酸性水溶液中²⁾とは異なり光応答とインピーダンス挙動が一致することが分かった。またプロットの傾きから求められる皮膜のドナー密度は皮膜形成電位の上昇及び分極時間の増加とともに減少することが分かった。

4. まとめ

- (1) 光電気化学応答では、不働態皮膜が2層構造を有するとして得られた光電流スペクトルを解析した結果、バンドギャップは2.4 eV 及び3.4-3.5 eV となり皮膜形成電位・分極時間によらず一定であることが分かった。
- (2) インピーダンス法より、不働態皮膜のドナー密度は皮膜形成電位の上昇及び分極時間の増加とともに減少することが分かった。

参考文献

- 1) S. Fujimoto et al., Mat. Sci. Forum, 289/298(1998), 989.
- 2) H. Tsuchiya et al., Electrochimica Acta, 47(2002), 4357.

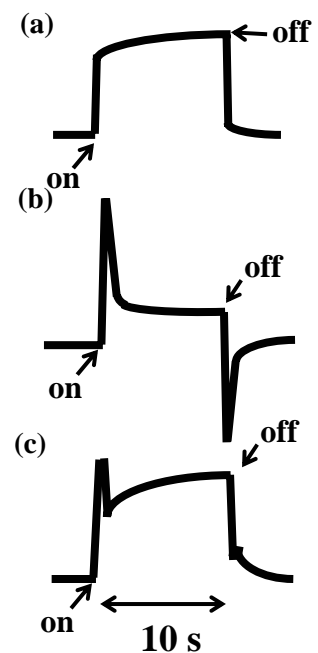


Figure 1 Schematic drawings of examples for the current change in the dark and under photo irradiation.