化学ポテンシャル図による水溶液中の鉄複合酸化物生成の推定

田原 晃*, 小玉 俊明*

* 金属材料技術研究所 フロンティア構造材料研究センター

Estimation of Complex Oxide Formation with Iron by Use of Aqueous Chemical Potential Diagrams

Akira Tahara* and Toshiaki Kodama*

* National Research Institute for Metals
Frontier Research Center for Structural Materials

The present study is concerned with the construction of aqueous chemical potential diagrams of multiple metallic elements systems and the interpretation of the equilibrium diagrams to the effect of alloying elements on the stabilization of rust of weathering steels. Among chemical potential diagrams, our attention is focused on E -pH diagrams of bimetallic systems. In the corrosion process of weathering steels it is recognized that stabilization of rust proceeds accompanying the coprecipitation or sorption of minor elements to ferric hydroxide. Since the data are scarce for stability of aqueous reaction the tendency for the coprecipitation and sorption were estimated on the analogy of complex oxide formation based on the high temperature thermodynamical data. New E -pH diagrams of bimetallic systems led to a conclusion that elements beneficial for weathering steels are those forming insoluble complex oxide with iron at relatively low pH. A clear correlation exists between tendencies of complex oxide formation and of coprecipitation and sorption with rust.

Key words : chemical potential diagram, weathering steel, complex oxide, thermodynamical data, E -pH diagram

1. 結 言

鉄の複合酸化物生成は腐食の分野では高温酸化反応、軽水炉発電における腐食生成物（クラッド）の放射化元素の取り込み等の問題と関連して議論されてきた^{1)~3)}。しかし、低合金鋼の耐食性の議論では、これまで複合酸化物の生成と関連づけて議論することはあまりなかった。本研究の目的は、耐候性鋼のさび生成において鉄と添加元素との反応を考察することにより、複合酸化物の生成傾向、共沈傾向あるいは吸着傾向を類推し、耐候性鋼に添加された合金元素の効果に関する知見を得ることにある。

これまで、われわれは水溶液系における複数の金属種の化学的安定度を評価する手段として、化学ポテンシャル図の自動作図化を試みてきた^{4),5)}。この自動作図プログラムを用いることにより、多金属系の E -pH 図、log C -pH 図、pX-pH 図等が温度変化の効果も含めて容易に作図できるようになっている。本論文では、この手法を用いて、耐候性鋼の添加元素と Fe との複合化学ポテンシャル図を作成し、さび形成・安定化と関連すると考えられる添加元素の効果について平衡論の立場から検討する。

2. 湿式反応における化学ポテンシャル図の自動作図^{4),5)}

湿式反応における化学ポテンシャル図の自動化について、以下に Fe-H₂O 系の E -pH 図を例に簡単に説明する。

2.1 水溶液反応におけるパラメータ

水溶液反応での環境因子の記述においてもっとも基本となるパラメータは酸化還元の度合いを表す電位 (E) および酸塩基の尺度としての pH である。これらは電子 (e^-)、およびプロトン (H^+) の化学ポテンシャルと関連している。すなわち、化学ポテンシャル μ と電位 E および pH 間には、

$$\mu(e^-) = RT \cdot \ln a(e^-) = -FE \quad (1)$$

$$\mu(H^+) = RT \cdot \ln a(H^+) = -2.3 \cdot RT \cdot pH \quad (2)$$

なる関係が存在する。ここで、 F は Faraday 定数である。また、 $a(e^-)$ 、 $a(H^+)$ はそれぞれ水溶液中の電子およびプロトンの活量である。

無機水溶液反応を記述する化学ポテンシャル図として種々のものが提唱されているが、金属の腐食反応のように酸化還元反応が関与する場合、 E -pH 図を用いるのがもっとも適切である^{6)~8)}。水溶液中での酸化還元反応や錯体形成反応も pH 依存性を有しているからである。 E -pH 図は縦軸、横軸ともに化学ポテンシャルに関連する変数で目盛られる平面上の相図であるから、化学ポテンシャル図の一種であると見なすことができる。

* 〒 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 (Sengen 1-2-1, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-0047 Japan)

Table 1 Redox reactions of Fe-H₂O system

No	Reaction
1	$2e^- + Fe^{2+} = Fe$
2	$3e^- + Fe^{3+} = Fe$
3	$8e^- + 8H^+ + Fe_3O_4 = 4H_2O + 3Fe$
4	$6e^- + 6H^+ + Fe_2O_3 = 3H_2O + 2Fe$
5	$e^- + Fe^{3+} = Fe^{2+}$
6	$2e^- + 8H^+ + Fe_3O_4 = 4H_2O + 3Fe^{2+}$
7	$2e^- + 6H^+ + Fe_2O_3 = 3H_2O + 2Fe^{2+}$
8	$e^- + 4H_2O + 3Fe^{3+} = 8H^+ + Fe_3O_4$
9	$2e^- + 2H^+ + 3Fe_2O_3 = H_2O + 2Fe_3O_4$

水溶液反応の典型として、Fe-H₂O系を考える。この系で関与する化学種としては、Fe化合物としてFe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe₃O₄, Fe₂O₃が対象となる。また、水溶液環境を記述するためにe⁻, H⁺, H₂Oが系に加えられる。これらの化合物群の中で構成される酸化還元反応の一例が次に示される。これはFeのFe₂O₃への水溶液中での酸化反応である。

このように反応式の中にe⁻が現れるタイプを“E型”とする。この種の反応の可能性は上の例では、5個のFe化合物から2個選ぶことであるから、

$$N_E = {}_5C_2 = 10 \quad (4)$$

と、10組あると考えられる。こうして得られた“E型”反応式をTable 1に示す。ここに示した反応式数は9個と、予測されたものより1個少ない。これはFe³⁺, Fe₂O₃を選んだ場合のようにe⁻を含む酸化還元反応式とは成り得ない場合があるためである。Fe化合物の活量を一定とすれば、これらの反応式に対応する電位式EはpHの関数として表せ、E-pH平面上で自由度1の線群を構成する反応群の候補となる。

次に、E-pH平面で3重点と成りうる反応を考える。この3重点では3種類のFe化合物が共存し、各々の活量を一定とすれば反応の自由度は0となる。3重点に対応する反応式は自由度1のE-pH依存式を2個選び、これらの式からe⁻を消去することにより導くことが出来る。この種の式の個数は考慮すべきFe化合物数をnとしたとき、この中から3個を選ぶ組み合わせに等しいから、反応式の総数は ${}_nC_3 = 10$ 個となるはずであるが、実際にはこれより少ない。

2.2 E-pH図の自動作図

E-pH図の自動作図法についてはいくつかの方法が提唱されてきた。主な方法はa) point-by-point法、b) line el-

limination法⁹⁾、c) convex polygon法^{10)–13)}などである。本研究で提唱するものはあらかじめ3重点のx値(本研究の場合にはpH値である)を決定しておき、3重点での相の安定性を基本的な判定法により決定していくものである。相の安定性評価は上記a法のpoint-by-point法に近いが、判定すべき“point”が限定された3重点pHであり、限られた個数の反応数について判定を行えば十分であることを特徴としている。こうして、3重点での安定性を判定した後、消去されずに残った安定な3重点を結ぶことによりE-pH図は完成する。本研究で使用したアルゴリズムのフローチャート図をFig. 1に示す。

本研究で使用したアルゴリズムは上記aの手法と比較して、1)相の安定性を評価すべき“point”数が極めて限定されるため計算時間が短いこと、また、2)反応性に対する予見をデータとして要求しないことが、有利な点である。さらに、入力データとして関与する化合物の化学式を入力すれば数学的に可能な反応式が自動生成するため、入力形式としては極めて簡略化されているのが本アルゴリズムの大きな特徴となっている。

3. 結果および考察

上記の自動作図プログラムを使用して、Fe, Niが共

Fig. 1 A flowchart for the construction of E-pH diagrams of binary systems.

Fig. 2 Log C-pH diagram of Fe-Ni system; $[Fe]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

存した場合の複合酸化物の溶解度線図, および Fe と複合酸化物を形成する耐候性鋼添加元素を含む系での E-pH 図を作成し, 添加元素の効果について検討した。

3.1 Fe 複合酸化物の溶解度線図

市販の耐候性鋼に使用されている添加元素の中で, Fe と複合酸化物を形成する元素として Ni を例に複合酸化物の溶解度線図を作成した。Fig. 2 に Fe^{3+} イオンと Ni^{2+} イオンが共存する水溶液に対する 298 K の溶解度曲線を示す。ここで, Fe^{3+} の活量は $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ と一定である。さびを念頭に置いているため, 生成する Fe^{3+} 沈殿物は熱力学的には準安定な $FeOOH(\alpha)$ であると仮定する。ただし, 熱力学的な安定相はヘマタイト (Fe_2O_3) である。また, $FeOOH$ の標準化学ポテンシャルの値として $\mu_{298}^0(FeOOH) = -487.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ を採用した¹⁴⁾。

図中の直線(1)は $FeOOH$ の沈殿平衡の境界を示す。この線より酸性側では Fe^{3+} イオンが安定であり, アルカリ側では $FeOOH$ が安定となる。また, 線(3)は $FeOOH$ が存在しない場合の NiO の溶解度線であり, Ni^{2+} イオンの高濃度側で酸化物 NiO が安定な領域となる。水溶液中に Fe^{3+} イオンと Ni^{2+} イオンが共存した場合に生成される, ニッケルフェライト ($NiFe_2O_4$) の溶解度線が図中の太線(2)である。固相/固相平衡のためニッケルフェライト生成反応は遅いと予測されるが, もし鉄さびのように $FeOOH$ が存在する場合には, Ni^{2+} イオンは優先的に取り込まれ, $NiFe_2O_4$ を生成していくことが予測される。

3.2 Fe 複合酸化物生成を伴う E-pH 図

$Fe-H_2O$ 系の E-pH 図は 2 節でも取り上げたが, 本研究においては耐候性鋼のさびを念頭に置いたため, Fe イオンの沈殿物については熱力学的には準安定な $FeOOH(\alpha)$ を仮定する。また, 溶液中のイオンの活量についてはすべて $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ として計算した。第 2 節で説明した手順により 3 重点の相安定性を評価した結果, $Fe-H_2O$ 系の E-pH 図上に現れる反応として,

Table 2 Standard chemical potentials (μ^0) of species at 298 K

Species	State	$\mu^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
H^+	aq	0.000
H_2O	l	-237.178
Fe	s	0.000
Fe^{2+}	aq	-78.867
Fe^{3+}	aq	-4.651
Fe_3O_4	s	-1015.465
FeO_2^{2-}	aq	-295.365
$FeOOH$	s	-487.400
$HFeO_2^-$	aq	-377.800
Ni	s	0.000
Ni^{2+}	aq	-45.567
NiO	s	-211.716
NiO_2	s	-198.700
$HNiO_2^-$	aq	-349.200
$NiOH^+$	aq	-227.616
$NiFe_2O_4$	s	-973.000
Cr	s	0.000
Cr^{2+}	aq	-174.000
Cr^{3+}	aq	-215.000
Cr_2O_3	s	-1058.100
CrO_4^{2-}	aq	-725.820
$Cr(OH)_3$	s	-858.000
$HCrO_4^-$	aq	-764.800
$Cr(OH)_2^+$	aq	-653.000
$FeCr_2O_4$	s	-1345.600
Cu	s	0.000
Cu^+	aq	49.996
Cu^{2+}	aq	65.523
Cu_2O	s	-146.016
CuO	s	-129.700
$HCuO_2^-$	aq	-258.500
$CuFeO_2$	s	-460.433

Fig. 3 E-pH diagram of $Fe-H_2O$ system; $[Fe]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Table 2 に示す 7 つの反応式が残り, Fig. 3 に示す $Fe-H_2O$ 系の E-pH 図が得られる。また, 熱力学¹⁴⁾で用

Table 3 Redox reactions of Fe-H₂O system

Reaction	Potential etc.
$e^- + 1/2 \text{Fe}^{2+} = 1/2 \text{Fe}$	$E = -0.527$
$e^- + \text{H}^+ + 1/8 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 4/8 \text{H}_2\text{O} + 3/8 \text{Fe}$	$E = -0.08648 - 0.05916\text{pH}$
$e^- + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+}$	$E = -0.7689 - 0.05916\text{pH}$
$e^- + 4\text{H}^+ + 1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{Fe}^{2+}$	$E = 1.235 - 0.2366\text{pH}$
$e^- + 3 \text{H}^+ + \text{FeOOH} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+}$	$E = 0.9188 - 0.1775\text{pH}$
$e^- + \text{H}^+ + 3 \text{FeOOH} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$E = 0.2893 - 0.05916\text{pH}$
$\text{H}^+ + 1/3 \text{FeOOH} = 2/3 \text{H}_2\text{O} + 1/3 \text{Fe}^{3+}$	$\text{pH} = 0.84, \text{pK} = -0.49$

Table 4 Redox reactions of Fe-Ni-H₂O system

Reaction	Potential etc.
$e^- + 1/2 \text{Ni}^{2+} = 1/2 \text{Ni}$	$E = -0.3544$
$e^- + \text{H}^+ + 1/2 \text{NiO} = 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Ni}$	$E = -0.1319 - 0.05916\text{pH}$
$e^- + 3/2 \text{H}^+ + 1/2 \text{HfNiO}_2^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Ni}$	$E = 0.5302 - 0.08874\text{pH}$
$e^- + 2\text{H}^+ + 1/2 \text{NiO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Ni}^{2+}$	$E = 1.783 - 0.1183\text{pH}$
$e^- + \text{H}^+ + 1/2 \text{NiO}_2 = 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{NiO}$	$E = 1.297 - 0.05916\text{pH}$
$e^- + 1/2 \text{H}^+ + 1/2 \text{NiO}_2 = 1/2 \text{HfNiO}_2^-$	$E = 0.8982 - 0.02958\text{pH}$
$\text{H}^+ + 1/2 \text{NiO} = 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Ni}^{2+}$	$\text{pH} = 8.22, \text{pK} = 6.22$
$\text{H}^+ + \text{HfNiO}_2^- = \text{H}_2\text{O} + \text{NiO}$	$\text{pH} = 13.47, \text{pK} = 17.47$
$e^- + \text{H}^+ + 3/8 \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 4/8 \text{H}_2\text{O} + 3/8 \text{Ni} + 2/8 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$E = 0.07856 - 0.05916\text{pH}$
$e^- + 4 \text{H}^+ + 3/2 \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{Ni}^{2+} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$E = 1.378 - 0.2366\text{pH}$
$e^- + \text{H}^+ + 1/2 \text{NiO}_2 + \text{FeOOH} = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$E = 1.419 - 0.05916\text{pH}$
$\text{H}^+ + 1/2 \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1/2 \text{Ni}^{2+} + \text{FeOOH}$	$\text{pH} = 6.15, \text{pK} = 4.15$

いた化合物の標準化学ポテンシャルの値は文献 15) の基本データに準拠し、Table 3 にまとめた。Fig. 3 で分かるように、Fe₂O₃ の生成を考慮した場合 (図中一点鎖線の領域) と基本的に同じパターンの E-pH 図を与えるが、FeOOH(α) の領域は Fe₂O₃ が存在する場合より少し狭くなる。

次に、耐候性鋼に添加されている合金元素のうち、Fe と複合酸化物を生成するいくつかの元素 (Ni, Cr, Cu) について同様に E-pH 図を作成し、Fe との相互作用を検討した。例えば、上記の Fe-H₂O 系に Ni が添加された複合系では、Table 3 の反応のほか Table 4 の反応を考慮する必要がある。また、使用した熱力学データは Table 2 に示す。得られた Fe-Ni-H₂O 系の E-pH 図を Fig. 4 に示す。Ni が存在すると、広範囲な pH 域で Fe と複合酸化物 NiFe₂O₄ (スピネル) を生成することが分かる。

同様に、Fe-Cr-H₂O 系、Fe-Cu-H₂O 系についても Table 5, Table 6 の反応を考慮して、Fig. 5 および Fig. 6 の E-pH 図が得られる。図から明らかなように、いずれの合金元素も広範囲な pH 域で Fe と複合酸化物を生成する傾向を有する。Ni および Cr は Fe とそれぞれスピネル型酸化物 (NiFe₂O₄, FeCr₂O₄) を形成する。もし Ni および Cr がスピネル型酸化物としてさび中に存在するならば、前者は貴な電位側に、後者は卑な電位側に濃縮するものと予測され、Ni のスピネル型酸化物 (NiFe₂O₄) は Cr と比べてより広い電位域で安定であることが予想される。高温では、これらスピネルは

Fig. 4 E-pH diagram of Fe-Ni-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Ni}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

いずれも Fe₃O₄ と固溶体を作る。

Ni は E-pH 図から予測されるように幅広い範囲でスピネルを形成し安定化する傾向にある^{16), 17)}。NiFe₂O₄ は Fe₃O₄ と固溶体を作り内層までスピネルは安定化する。これに対して、Fig. 5 に示される Fe-Cr 系 E-pH 図ではスピネル (FeCr₂O₄) の安定域は Cr₂O₃ に挟まれて存在するが、下部の Cr₂O₃ は金属 Fe より卑な領

Table 5 Redox reactions of Fe-Cr-H₂O system

Reaction	Potential etc.
$e^- + 1/2 Cr^{2+} = 1/2 Cr$	$E = -0.8216$
$e^- + H^+ + 1/6 Cr_2O_3 = 3/6 H_2O + 2/6 Cr$	$E = -0.5986 - 0.05916pH$
$e^- + Cr^{3+} = Cr^{2+}$	$E = -0.4249 - 0.05916pH$
$e^- + 2 H^+ + 1/2 Cr_2O_3 = 3/2 H_2O + Cr^{2+}$	$E = 0.2441 - 0.1775pH$
$e^- + 2 H^+ + Cr(OH)_2^+ = 2 H_2O + Cr^{2+}$	$E = -0.04813 - 0.1183pH$
$e^- + 7/3 H^+ + HCrO_4^- = 4/3 H_2O + 1/3 Cr^{3+}$	$E = 1.378 - 0.138pH$
$e^- + 10/6 H^+ + 2/6 CrO_4^{2-} = 5/6 H_2O + 1/6 Cr_2O_3$	$E = 1.29 - 0.0986pH$
$e^- + 8/6 H^+ + 2/6 HCrO_4^- = 5/6 H_2O + 1/6 Cr_2O_3$	$E = 1.155 - 0.07888pH$
$e^- + 5/3 H^+ + 1/3 HCrO_4^- = 2/3 H_2O + 1/3 Cr(OH)_2^+$	$E = 1.253 - 0.0986pH$
$H^+ + 1/2 Cr(OH)_2^+ = H_2O + 1/2 Cr^{3+}$	$pH = 3.18, \quad pK = 3.18$
$H^+ + 1/2 H_2O + 1/2 Cr_2O_3 = Cr(OH)_2^+$	$pH = 4.94, \quad pK = 0.94$
$H^+ + CrO_4^{2-} = HCrO_4^-$	$pH = 6.83, \quad pK = 6.83$
$e^- + H^+ + 1/2 FeCr_2O_4 = 1/2 H_2O + 1/2 Cr_2O_3 + 1/2 Fe$	$E = -0.2608 - 0.05916pH$
$e^- + H^+ + Cr_2O_3 + FeOOH = H_2O + FeCr_2O_4$	$E = 0.3864 - 0.05916pH$
$e^- + 2 H^+ + 1/2 FeCr_2O_4 = Cr(OH)_2^+ + 1/2 Fe$	$E = 0.03142 - 0.1183pH$
$e^- + Cr(OH)_2^+ + FeOOH = H^+ + 2 H_2O + FeCr_2O_4$	$E = -0.198 - 0.05916pH$
$H^+ + 1/4 FeCr_2O_4 = 2/4 Cr(OH)_2^+ + 1/4 Fe^{2+}$	$pH = 4.72, \quad pK = 1.72$
$H^+ + 1/2 H_2O + 1/2 Cr_2O_3 = Cr(OH)_2^+$	$pH = 4.94, \quad pK = 0.94$

Table 6 Redox reactions of Fe-Cu-H₂O system

Reaction	Potential etc.
$e^- + 1/2 Cu^{2+} = 1/2 Cu$	$E = 0.2212$
$e^- + H^+ + 1/2 Cu_2O = 1/2 H_2O + Cu$	$E = 0.4724 - 0.05916pH$
$e^- + 1/2 H_2O + Cu^{2+} = H^+ + 1/2 Cu_2O$	$E = -0.2995 - 0.05916pH$
$e^- + H^+ + CuO = 1/2 H_2O + 1/2 Cu_2O$	$E = 0.6415 - 0.05916pH$
$H^+ + 1/2 CuO = 1/2 H_2O + 1/2 Cu^+$	$pH = 5.68, \quad pK = 3.68$
$e^- + H^+ + 3/8 CuFeO_2 = H_2O + 1/2 Cu + 1/2 Fe^{2+}$	$E = 0.5992 - 0.1183pH$
$e^- + H^+ + 3/4 CuFeO_2 = 2/4 H_2O + 3/4 Cu + 1/4 Fe_3O_4$	$E = 0.2812 - 0.05916pH$
$e^- + Cu^{2+} + FeOOH = H_2O + CuFeO_2$	$E = 0.163 - 0.05916pH$
$e^- + H^+ + CuO + FeOOH = H^+ + CuFeO_2$	$E = 0.8344 - 0.05916pH$
$H^+ + 1/4 CuFeO_2 = 2/4 H_2O + 1/4 Cu^{2+} + 1/4 Fe^{2+}$	$pH = 3.19, \quad pK = 1.19$
$H^+ + 1/2 CuO = 1/2 H_2O + 1/2 Cu^{2+}$	$pH = 5.68, \quad pK = 3.68$

域にあるのであるから、さび中ではこの状態は実現しないと考えられる。スピネルはさびの内層に生成することが予想される。さびの外層はこの図によれば Cr_2O_3 が安定であることを示している。 Cr_2O_3 は実際にはオキシ水酸化物 $CrOOH$ のような形で存在すると考えられる。 Cr_2O_3 が Fe_2O_3 と類似してコランダム型結晶をとり全率固溶することの類似から $CrOOH$ は $FeOOH$ と固溶しあうことが類推される。これは長期間暴露された耐候性鋼においてクロム置換ゲーサイトが見いだされたとする報告^{18),19)}と矛盾するものではない。

一方、Fig. 6 から Cu は Fe_3O_4 の外層に $CuFeO_2$ として内層では金属状の Cu として存在することが予測される。Cu の複合酸化物としては $CuFeO_2$ が現れ、Cu のスピネル型酸化物 $CuFe_2O_4$ の安定域は現れなかった。

さらに、Co, P, Mn についても同様に E -pH 図を

作成した。その結果を Fig. 7~9 に示す。Fig. 7 から Co の挙動は Ni と似ていることが分かる。Fig. 8 から P はリン酸イオンとして作用すると考えられる。アノード溶解して生成した鉄イオン Fe^{2+} が環境中のアニオンと反応して不溶性の塩を生成するとき腐食は抑制される。この種のアニオンは一般にアノード抑制剤となる。リン酸は Fe^{2+} と反応して $Fe_3(PO_4)_2$ を生成する傾向にある²⁰⁾。一方、リン酸は $FeOOH$ にも収着され²¹⁾、また一部 OH^- と置換することが知られる。 E -pH 図からもわかるように弱酸性溶液中で $FePO_4$ を生成する。中性で PO_4 が収着した $FeOOH$ は元来アニオン透過性の性質をカチオン透過性に変化させる²²⁾と言われる。カチオン透過性はさびの保護性にとって有利なことと考えられる。

これに対し、Mn も Fe とスピネル型酸化物 ($MnFe_2$

Fig. 5 E -pH diagram of Fe-Cr-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $[\text{Cr}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fig. 8 E -pH diagram of Fe-P-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{P}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fig. 6 E -pH diagram of Fe-Cu-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Cu}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fig. 9 E -pH diagram of Fe-Mn-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Mn}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fig. 7 E -pH diagram of Fe-Co-H₂O system; $[\text{Fe}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Co}]_T = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

O₄) を生成する傾向はあるものの、Ni、Cr 等とは異なりその生成は比較的高い pH 域に限られるため、耐食性への寄与は小さいことが予測される (Fig. 8 参照)。

室温の水溶液中で生成する腐食生成物は無定形のことが多く、高温酸化反応で得られた熱力学データから推定される反応は必ずしも正確な評価を与えない。たとえば Co²⁺ イオンは鉄さびと反応して必ずしもスピネル形の CoFe₂O₄ を作るとは限らず、多くの場合無定形で吸着されたさび状物質として存在すると考えられる²⁾。それにもかかわらず、この種の化学ポテンシャル図は、定性的な反応傾向を示し、複合酸化物生成に至らなくとも共沈あるいは吸着等の表面反応の傾向を示唆するものと推察する。

4. 結 言

低合金鋼の耐食性に及ぼす添加元素の影響を調べる目

的から、多金属系の E -pH 図を作成した。零次近似的に言えば、低 pH 域で難溶性の複合酸化物を生成する傾向にある添加元素がさび安定化に有効であると推定できる。これは鉄との複合酸化物生成傾向が共沈あるいは吸収着傾向と関連するためであると見ることが出来る。

次のステップとして異種金属イオンが吸収着した鉄さびがどのようなイオン透過性を示すかを、今後考慮していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) T.E. Rummy and D.D. MacDonald: *J. Nucl. Mater.*, **55**, 23 (1975).
- 2) K.A. Didov, K. Ishigure, D. Hiroishi and C. Matsuura: *Nucl. Technol.*, **106**, 177 (1994).
- 3) K. Asahi, M. Kitamura, E. Ibe, Y. Asakura, Yamato and S. Uchida: *Nucl. Sci. Eng.*, **95**, 257 (1987).
- 4) T. Kodama: Proc. Asian-Pac. Corros. Control Conf., **8th**, 98-104 (1993).
- 5) 小玉俊明, 田原晃 (T. Kodama and A. Tahara): 腐食防食 '93 (Proc. JSCE Corrosion '93) B-205, 185 (1993).
- 6) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press (1966).
- 7) M. Pourbaix: *Werks. Korros.*, **11**, 761 (1960).
- 8) G. Charlot: "Qualitative Inorganic Analysis", Methuen and Co., Inc., (1960).
- 9) P.A. Brook: *Corros. Sci.*, **11**, 389 (1971).
- 10) P.B. Linkson, B.D. Philips and C.D. Rowles: *Mineral Sci. Engng.*, **11**, 65 (1979).
- 11) P.B. Linkson, B.D. Philips and C.D. Rowles: *Corros. Sci.*, **19**, 613 (1979).
- 12) M.H. Froning, M.E. Shanley and E.D. Vernik Jr.: *Corros. Sci.*, **16**, 371 (1976).
- 13) P.L. Brown and H. Wanner: "Predicted Formation of Constants using the United Theory Metallic Ion Constants", OECD, NEA (1987).
- 14) O. Kubachewskii, C.B. Alock and P.J. Spencer: "Materials Thermochemistry, 6th ed", Pergamon Press (1993).
- 15) NIST Thermochemical Database: Available from Standard Reference; Data Program, NIST, Gaithersburg, MD 20899-0001
- 16) 西村俊弥, 片山英樹, 野田和彦, 小玉俊明: 材料とプロセス, **12**, 426 (1999).
- 17) 西村俊弥, 片山英樹, 小玉俊明 (T. Nishimura, H. Katayama and T. Kodama): 「第 46 回材料と環境討論会講演集」(Proc. 46th Japan Conf. Materials and Environments), p.127, 腐食防食協会 (JSCE) (1999).
- 18) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 鉄と鋼, **83**, 448 (1997).
- 19) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: マテリア, **35**, 783 (1996).
- 20) T. Kodam: 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.*, **23**, 545 (1974).
- 21) S. Morgan: "Aquatic Chemistry", Wiley Interscience, p.625 (1981).
- 22) H. Kihira: "Electrochemical Phenomena at Interface", H. Ohshima, K. Furukawa ed., Marcel Dekker, New York, p.429 (1998).

(Manuscript received October 20, 1999 ;
in final form January 16, 2000)