金属腐食理解のための電位-pH図の利用とその限界

大塚 俊 明^a^a 北海道大学 大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Potential-pH Diagram for Understanding the Metallic Corrosion and its Limitation

Toshiaki OHTSUKA^a^a Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)**Keywords** : Corrosion, Potential-pH Diagram, Iron, Cobalt, Standard Reduction Potential, the Nernst Equation

1. はじめに

電位-pH図(所謂, プールベ・ダイヤグラム (the Pourbaix diagram))¹⁾は, 電気化学平衡から計算されたものであり, 腐食理解の最初に必ず紹介されるものである。腐食系は混成電位電気化学系であり, また非平衡状態のものであるので, 平衡からの計算とは合わない場合も多いが, 腐食の大凡の状態の理解には有用なものである。非平衡系の状態を平衡計算から類推するものである。使用には種々の注意が必要である。

なお, 本稿では, 熱力学取り扱いを簡単にするために腐食生成物として, 酸化物や水酸化物を仮定している。標準生成自由エネルギーが知られた化合物に関しては, 全て計算が可能である。

2. 平衡電位の定義

腐食反応は, 基本として酸化・還元反応であるので, 電気化学で取り扱うことが可能である。温度, 圧力一定条件下で, 相平衡にある, 還元方向基準で書いた反応系の電位は,

反応系の電気化学ポテンシャルが“0”になる状態が決まる。なお, 本稿では, 平衡の電気化学反応式は国際純正・応用化学連合(IUPAC)基準に従い還元方向で記す。

$$\sum_j v_j \tilde{\mu}_j - \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (2)$$

ここで, $\tilde{\mu}_i$ ならびには $\tilde{\mu}_j$ は, 各々, 反応系ならびに生成系にある化学種 X_i ならびに Y_j の電気化学ポテンシャル, v_i ならびに v_j は化学量論数である。電気化学ポテンシャルを化学ポテンシャル(μ_i)と電気ポテンシャル($z_iF\phi$)の項からなるとする通常の定義

$$\tilde{\mu}_{i(\text{or } j)} = \mu_{i(\text{or } j)} + z_{i(\text{or } j)}F\phi \quad (3)$$

に従うとして, 式(2)に代入すると, 平衡電位が求められる。ここで, $z_{i(\text{or } j)}$ は, 化学種 i (or j)の正負を含む電荷数であり, ϕ はその化学種の存在する相の電気ポテンシャルである。代入の結果, 平衡電位は以下の式, 即ち Nernst の式になる。

$$nFE = -\Delta G = -\Delta G^0 - RT \left(\sum_j v_j \ln a_j - \sum_i v_i \ln a_i \right) \quad (4)$$

n は反応(1)の反応電子数であり, $a_{i(\text{or } j)}$ は化学種の活量を示す。また, ΔG は以下の式で定義される反応(1)のギブス自由エネルギー変化である。 ΔG^0 は反応(1)において, 各反応物質が標準状態にある時のギブス自由エネルギー変化である。

$$\Delta G = \sum_j v_j \mu_j - \sum_i v_i \mu_i \quad (5)$$

ここで, (4)式の電位の基準としては, 標準水素電極(SHE)を0Vとして使っている。つまり, 活量が“1”である水素イオンの化学ポテンシャルを“0”と定義しており, 水素分圧が標準圧(1 atm)での以下の水素発生反応における白金電極を0Vと定義している。

電解質水溶液中のイオンに関しては, 個々のイオンの活量は決めることができないので, 通常, 電解質塩の平均活量で代用している。

3. 腐食系の平衡電位

3.1 金属/金属イオン

金属(M)/水溶液系の溶解反応を以下に書くと,

その電位は式(4)の Nernst の式を使って

$$E = -\frac{1}{nF} \Delta G^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right) \quad (8)$$

となる。ここで, 金属の標準還元電位を $E^0 = -(\Delta G^0/nF)$ と定義すると, 以下の式となる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right) \quad (9)$$

純金属Mの活量は通常“1”と仮定されるので, 平衡電位は金属イオンの活量の関数となる。腐食系での電位-pH図では,

金属イオン濃度として、 $10^{-6} \text{ mol kg}^{-1} (\text{M})$ を仮定することが通常である。また、希薄溶液では、活量を濃度に置き換えることが可能であるので、298 Kの標準温度を使い、電位 E を V (vs. SHE) 単位で表すと、

$$E = E^0 - (0.355/n) \dots\dots\dots (10)$$

となる。

3. 2 金属／金属酸化物

金属(M)／金属酸化物($\text{MO}_{n/2}$)／水溶液系(H_2O)の反応を以下に書くと、

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{M}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{(n/2)}}{a_{\text{MO}_{n/2}} a_{\text{H}^+}^n} \right) \dots\dots\dots (11)$$

固相である純金属ならびに酸化物の活量ならびに溶媒である水の活量を“1”とおき、さらに298 Kの標準温度を仮定すると、 $E/\text{V vs. SHE}$ は以下のようになり、

$$E = E^0 - 0.0591 \text{ pH} \dots\dots\dots (12)$$

平衡電位は水溶液 pH の関数となる。このような平衡電位は、溶液と接している外側の酸化物相の生成平衡電位に対応する。内層の金属相側には別に酸化数が低い酸化物皮膜が生成する可能性があるが、通常の電位-pH 図には表れてこない。

3. 3 金属イオン／金属酸化物

金属イオン濃度が上がると、沈殿反応で固相の酸化物が生成する。実際には、水溶液内での沈殿反応では金属水酸化物が生成するが、ここでは簡単化のために酸化物生成を使って記す。

溶解・沈殿平衡の式は、

$$K_s = \frac{a_{\text{MO}_{n/2}} a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (14)$$

酸化物ならびに水の活量を“1”とし、希薄溶液なので溶液の活量が濃度に等しいとおいて、 $a_{\text{M}^{n+}} = 10^{-6} \text{ M}$ とすると、

沈殿が始まる pH が求められる。

$$\text{pH} = \text{p}K_s + 6 \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 $\text{p}K_s = -\log K_s$ である。反応(13)の沈殿反応は電子の授受がないので、電位には依存しない反応である。

沈殿反応でも、金属イオンの価数を伴って沈殿を起す場合がある。例えば、鉄／水溶液系では、

また、クロム／水溶液系では、

の反応で示することができる。この場合には、相平衡のラインは溶解種であるイオンの活量と pH 両方の関数となる。例えば、反応(16)では、以下の式になり、

$$E = E^0 - \frac{(2.303)3RT}{F} \text{pH} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} \dots\dots\dots (18)$$

298 K では、平衡電位は pH に対して $0.177 \text{ V (pH)}^{-1}$ の割合で減少し、 Fe^{2+} イオンの活量に対して、 $0.059 \text{ V decade}^{-1}$ の割合で減少する。

4. 鉄の電位-pH 図

前節で示したような計算をもとに引かれる電位-pH 図の例として、鉄の場合を図1の左図に示す。鉄の場合には、溶解種として、 Fe^{2+} と Fe^{3+} ならびにアルカリ側のオキソ酸イオンがあるので、少し複雑になるが、上に述べた例にならい、相平衡のラインを引くことが可能となる。図の点線(a)ならびに(b)は、各々、 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ならびに $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の反応の平衡電位である。

Fe の電位-pH 図から、Fe の腐食に関して、プールべらは、以下の3つの領域に分けることを提案している¹⁾。

- (1) 不感域 (immunity region)：電位が非常に低く、金属状態の鉄が安定な領域：腐食はほとんど起きない。
- (2) 腐食域 (corrosion region)：鉄は溶液中のイオン状態が安定な領域：鉄の腐食が続いていく。

図1 鉄の電位-pH 図と、酸素脱気された水溶液中での鉄の電位-電流曲線
同曲線は pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中ならびに pH 3.1 リン酸塩水溶液中での結果である²⁾。

図2 コバルトの電位-pH 図と、酸素脱気された水溶液中での鉄の電位-電流曲線
同曲線は pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中での結果である³⁾。

(3) 不動態域 (passive region)：鉄の酸化物が安定な領域：鉄の腐食が抑制されている。

5. 電位-pH 図を使った腐食の予測と防食

図1の鉄に関する電位-pH 図を使って、鉄がある水溶液環境に浸漬された状態で、腐食を受けるかどうかの大まかな予測が可能となる。そのためには、以下の3つの測定をされることが望ましい。

- (1) 環境の水溶液の pH
- (2) 環境の水溶液中での鉄の開回路電位 (E_{OCP}) (自然電位あるいは腐食電位とも呼ばれる) の測定
- (3) 環境の酸化・還元電位 (E_{redox})：白金、炭素電極のような非分極性電極を環境の水溶液中に差し込み、その電位を測定する。この種の電極は電極製造メーカーから酸化還元電極として市販されている。

水溶液 pH と E_{OCP} から、鉄が電位-pH 図中の3つの領域のどこにあるかが判断できる。さらに、 E_{OCP} が E_{redox} よりかなり卑電位側にある場合には、鉄電極がアノード側に大きく分極を受けている可能性があり、比較的腐食速度が大きいと予測できる。

腐食域にある鉄は、かなりの速度で腐食を受けていると予想されるので、防食が必要になる。例えば、図1の点A (大気開放下にある弱酸水溶液中の鉄試片) では、鉄は腐食域にあり、腐食がかなりの速度で進行すると予想される。腐食防止の手法として、3つの可能性がある。1つは、電位を負側に持っていき、不感域の状態に移行することで防食される。所謂カソード防食に対応し、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムなどの卑金属接触による犠牲陽極による防食法、あるいは外部電源から負電流の付加による防食法が実際に適用されている。2つ目は、電位を正側に移行し、不動態域に持っていく防食法である。アノード防食に対応するが、一般的には、酸化性インヒビターあるいは不動態化剤の添加による防食がなされる。3つ目は、水溶液環境をアルカリ側に持っていき、不動態域まで移行させることであるが、環境の変更はあまり

实际的ではないであろう。

A 点において、水溶液内に酸素以外の酸化剤が存在しない場合には、腐食反応でアノード反応に対となるカソード反応として酸素の還元反応が予想される。このような系では酸化剤である酸素を取り除けば、かなり腐食が抑制されることが予想される。

6. 電位-pH 図の限界

電位-pH 図は、平衡をもとにした熱力学計算の結果である。実際の腐食系は、混合電位系であるので、例えば腐食電位は平衡電位には対応しない。また、腐食進展は反応速度で決まるので、電位-pH 図は腐食速度に関しては無力である。

図1の右側に、窒素置換で酸素を取り除いた系での、電流 (腐食速度) - 電位関係 (分極曲線) を示す。図には、pH 8.4 のホウ酸塩水溶液ならびに pH 3.0 のリン酸水溶液中の純鉄の結果を示す²⁾。中性水溶液では、電位-pH 図では腐食域が存在しないが、実際には低い電位側に腐食域に対応する活性態が表れている。一方、pH 3.0 の溶液では、電位-電流関係の図に活性態ならびの不動態の電位域が明瞭に表れ、電位-pH 図にも同様な電位域が予測されており、またその電位域の電位もほぼ一致している。

図2に、コバルトの電位-pH 図と、実際の電流-電位関係を示す。電流-電位関係は、酸素を取り除いた pH 8.4 のホウ酸塩水溶液中で測定されたものである³⁾。 Co^{2+} の濃度を 10^{-6}M と仮定した電位-pH 図上には低い電位側の不動態域 (1次不動態) を予測していない。 Co^{2+} 濃度を高い濃度を仮定すると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の被覆による不動態が予測できる。それ故、電位-電流曲線と電位-pH 図と比較から、皮膜組成は、低い電位側の不動態 (1次不動態) が $\text{Co}(\text{OH})_2$ の水酸化物が生成し、高い電位側の不動態 (2次不動態) では $\text{Co}(\text{OH})_3$ の水酸化物が生成していると予想される。大塚らは、1次不動態では CoO による被覆を、また、2次不動態に関して、 CoO が内層に Co_2O_3 が外層に存在していることを推定している⁴⁾。ここで、コバルトの酸化物に関して、非化学量論化合物であ

る Co_2O_3 の標準生成自由エネルギーの正確な値は知られていない。

図 1 の鉄の例ならびに図 2 のコバルトの例で示すように、電位-pH 図は皮膜組成をおおよそ正しく推定できる。しかし、中性溶液中での活性態の存在を予測していない。これは、電位-pH 図は酸化物生成を、沈殿平衡から予測しているためである。実際の不動態皮膜の生成は速度論によるところが大であり、皮膜生成速度と皮膜溶解速度の比から決まると考えられる。不動態皮膜生成に関して、平衡論からの類推には限界があることを理解すべきである。

皮膜の構成に関しては、酸化物被覆電極の平衡電位は一番外側の酸化物の組成で決まるものである。内層にどのような酸化物があるかは議論できない。しかし、熱力学的予測は可能である。電位を反応 (20) で関与させると、電位による酸素ポテンシャルの変化を書くことができる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \quad (21)$$

ここで、 P^0 は標準圧であり、通常は 1 atm をとる。 E^0 は、反応 (20) の標準ギブス自由エネルギー変化から決まる電位であり、298 K では、 $E^0 = 1.229 \text{ V vs. SHE}$ である。式 (21) は、電極表面の酸素分圧が電位とともに上昇することを示している。ここで、平衡熱力学から少し外れ、酸化物皮膜内側の酸素ポテンシャルの分布を考えてみる。層界面でのみ平衡が成立し、1 つの酸化物層中では、両側の界面間には酸素ポテンシャル差が存在すると仮定すると、酸化物皮膜は、金属側から酸化数の低い酸化物から順に並ぶことが予想される。

図 3 に、例として室温での鉄の酸化物の予想を示す。界面での平衡を考えると、一番内側では、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ との平衡酸素分圧とそれに準じた電位になっており、中間には $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の平衡酸素分圧、一番外側にはその時の電位に準じた平衡酸素分圧が存在する。ここでは、層界面の平衡を考え、酸化物層内は、電位分布とそれに準じた酸素ポテンシャルの分布がある、非平衡の状態を考えている。電位を上げていった時に生成する順番で、内側から酸化物が並ぶことになる。

鉄を大気開放下にある水溶液に浸漬させた時の腐食挙動が電位-pH 図の予測に一致するかどうかを考えてみる。電位-pH 線図の予測は pH 3-10 の弱酸性から中性領域では、pH 7 以下では腐食域、それ以上の pH では不動態域となる。

しかし、実際の鉄の大気開放下にある水溶液中の腐食挙動は異なるものになっている。図 4 に大気開放下の水溶液中での鉄の腐食速度の溶液 pH による変化を示す^{5),6)}。pH 3-10 の水溶液中では、鉄はさび層に被われ、その腐食速度は pH に依存せずにほぼ一定となる。大気開放下の pH 3-10 の水溶液環境で、鉄は腐食域、より具体的には活性溶解域にあり、鉄は Fe^{2+} の形のイオンで溶解する。

しかし、溶液中に酸素があると、溶け出た Fe^{2+} は直ちに酸化されて Fe^{3+} になる。

Fe^{3+} は、 Fe^{2+} の溶解度と比較すると、pH 3 以上で溶解度が極めて小さくなるので、酸素による酸化の後にさびとして沈殿を起す。

pH 3-10 の間では、鉄は腐食域にありながら、固相のさび層で被われている状況となる。この沈殿さび層は、水和の程度が大きいもので、不動態皮膜とは異なり腐食抑制効果は少ない。実際に大気環境下で鉄の不動態化が見られるのは、pH 10 以上の弱アルカリ領域のみである。

鉄のアノード活性溶解反応と対になるカソード反応は、pH 3 以上の溶液では、反応 (20) の酸素還元反応である。図 4

図 4 大気開放下の水溶液中での鉄の腐食速度
0.5 M の硫酸イオンを含む水溶液中で、(○)分極抵抗測定からの推定値⁵⁾、ならびに(●)酸素消費量からの推定値⁶⁾

図 3 鉄表面に生成する酸化物皮膜内の電位分布と酸素分圧分布の模式図

の腐食速度が pH に依存しない理由は、腐食反応が酸素分子の溶液内での拡散で律速されているためと考えられている。一方、pH 3 以下では、腐食速度が pH の減少とともに増加する。鉄溶解のアノード反応と対になるカソード反応が水素発生反応に変わるためである。ここで、酸性水溶液内での水素発生反応は、

と記すことができる。この反応は、反応(19)と熱力学的には同じ平衡電位であるが、速度論的には、反応(19)が H_2O からの反応であるのに対して、反応(25)は H^+ からの反応であるので、異なるものである。一方、図 1 では、鉄の溶解反応(反応(22))ラインと水素発生反応のラインは、図には表れていないが、おおよそ pH 9 で交差する。つまり、pH 9 以下では水素発生反応が溶解反応と対になることが可能である。 Fe^{2+} 濃度を上げて計算すると、式(8)で示されるように、電位は上昇し、水素発生反応との交差点は低 pH 側に移行するが、pH 3 程度までにはならない。この実際の腐食速度の pH 依存性と平衡論とのずれを理解するためには、速度論に基づく過電圧を考慮する必要がある。実際の腐食系においては酸素還元拡散電流より H^+ からの水素発生反応の電流が大きくなるためには、ある程度の過電圧が必要である。

最後に、電位-pH 図における、陰イオンの効果を考えてみる。一般に陰イオンの効果を考慮していないので、実際の腐食とは大きな差異を生む。例えば、銅の場合には銅-塩化物イオンが銅-水よりも安定な錯イオンを作るので、溶解反応や沈殿生成反応の平衡に影響を与える。この場合、錯イオンの安定度定数(stability constant)を加えることで平衡計算が可能であり、一定濃度の錯体形成イオンを含む電位-pH 図を作ることが可能となる。一方、鉄の場合、高濃度の場合を除き、塩化物イオンと安定な錯イオンは作らない。しかも、塩化物イオンは不動態酸化皮膜に対して攻撃性化学種とし

て働き、不動態皮膜の局所破壊に伴う腐食電流の増加(孔食で代表される局部腐食)を不動態域で引き起こす。この局部腐食を熱力学的計算から予測することは困難である。電位-pH 図に孔食発生のような不均一腐食の予測を入れることはできない。

7. ま と め

腐食反応に関係する平衡論熱力学計算から引かれる電位-pH 図の概略と腐食への応用を説明した。

- (1) 水溶液腐食系において、その溶液の pH、その溶液の酸化還元電位、ならびにその溶液中での対象金属の自然電位を測定すると、電位-pH 図との比較からその金属が腐食を受けるか、受けないかの見極めができる。
- (2) 腐食域にある場合、防食するための手法を電位-pH 図から提案可能である。
- (3) 実際の腐食の進展は、電気化学反応速度で決まるので、電位-pH 図からは腐食進展の速度を決めることはできない。また、塩化物イオンのような不均一腐食を起す陰イオンがある場合には、電位-pH 図は適用できないことが多い。

(Received December 5, 2012)

文 献

- 1) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibrium (Pargamon Press, Oxford, 1966).
- 2) N. Sato, T. Noda, K. Kudo ; *Electrochim. Acta*, **19**, 471 (1974).
- 3) 大塚俊明 ; 日本金属学会誌, **40**, 124 (1976).
- 4) N. Sato, T. Ohtsuka ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1735 (1978).
- 5) 大塚俊明, 佐藤教男 ; 防食技術, **31**, 336 (1982).
- 6) G. W. Whitemen, R. P. Russell, V. J. Altieri ; *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 665 (1924).