クロム酸溶液中の純鉄および Fe_3O_4 皮膜の電位

倉知三夫*・松田勝彦**・島田一男***

Electrode Potentials of Pure Iron and Fe_3O_4 Film in Chromic Acid Solutions

Mitsuo KURACHI, Katsuhiko MATSUDA and Kazuo SHIMADA

The electrode potentials of pure iron covered with Fe_3O_4 film in acidic chromate solutions were measured at 25°C in relation to the Pourbaix diagram of $\text{Fe}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system.

The potential at the early stage of immersion showed a stable value corresponding to the oxidizing reaction from Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The relation between the potential and pH value of the solution changed with the structural change of chromic ion species: $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ ($\text{pH} < 2$), $\text{CrO}_{2\text{aq}}^-$ ($2 < \text{pH} < 4$), and $\text{CrO}_{3\text{aq}}^{3-}$ ($4 < \text{pH}$).

The potential at about 30 min. after immersion showed a stable value corresponding to the dissolution of iron. The relation between the potential and pH value changed with the structural change of ferric and chromic ion species: $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ ($\text{pH} < 2$); $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$, $\text{CrO}_{2\text{aq}}^-$ ($2 < \text{pH} < 4$); and $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{aq}}^+$, $\text{CrO}_{3\text{aq}}^{3-}$ ($4 < \text{pH}$).

The observed pH-potential relations were discussed in connection with the electrochemical equilibrium of cathodic and anodic reactions on the surfaces. The electrode potential of the reaction of pure iron with chromic acid solution through the Fe_3O_4 film was found to have a correlation with the anodic reaction of solid electrolyte, i.e., the dissolution of Fe^{2+} from iron crystal surface into the Fe_3O_4 film.

1. 緒 言

鉄および鉄鋼材料は、一般に酸性水溶液中では耐食性が悪く、工業的には各種の表面処理によってその対策が施されている。中でもクロム酸処理法は、近年急速に発展した化成処理法^{1),2)}であるが、その効果はクロム酸処理によって生成した鉄とクロムとの複合水和水酸化物皮膜によるものと考えられている。また、Pourbaixの創案になるpH-電位図^{4),5)}は、水溶液中における金属の平衡反応を熱力学的に理解するのに役立っており、鉄のクロム酸水溶液中における安定性を熱力学的に考察する手段としても活用されている^{6),7)}。

しかし、通常鉄表面には酸化皮膜を生成している⁸⁾ため、これをクロム酸溶液中に浸セキした場合には、いかなる浸セキ電位が測定されているのか不明の場合が多く、鉄の表面酸化皮膜と溶液中での浸セキ電位との関係については、なお検討を要する事項が多い。

よって本研究においては、 Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄試料を用い、クロム酸溶液中における浸セキ電位を測定し、純鉄表面皮膜とクロム酸溶液との反応を電気化学的に検討することとした。

第1表 純鉄試料電極の分析値(重量%)

成 分	(%)	成 分	(%)
Fe	99.95	Al	0.002
C	0.005	Ni	0.01
Mn	tr.	Cr	tr.
Si	tr.	Cu	0.007
P	0.003	O	0.0082
S	0.009	N	0.0033

第2表 Fe_3O_4 皮膜の生成条件⁹⁾

処 理 温 度 :	130°C
処 理 浴 の 組 成 :	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{NaOH} & 960\text{g}, \\ \text{NaNO}_3 & 11.2\text{g}, \\ \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 & 11.2\text{g}, \\ \text{H}_2\text{O} & 1000\text{ml}. \end{array} \right.$
処 理 時 間 :	30 min

* 京都大学工学部(京都府京都市左京区吉田本町)
Faculty of Engineering, Kyoto University.

** 京都大学大学院()
Graduate School, Kyoto University.

*** 川崎製鉄㈱(兵庫県神戸市葺合区脇浜 3-2032)
(Kawasaki Steel Corporation)

2. 実験方法

試料：第1表に示す組成の純鉄丸棒を $12.4\text{ mm}\phi \times 7\text{ mm}$ に切断し、導線を裏面にハンダ付けたのち、エポキシ樹脂に埋め込み、第1図に示すような試片を作成した。この表面をアセトンで脱脂し、バフ研磨後純水およびアルコールにて洗浄、冷風乾燥したものを第2表に示す条件⁹⁾で化成処理を行ない、純鉄表面に Fe_3O_4 皮膜を付して試料とした。なお、第2表の条件で 30 min 処理したものの X線回折線は Fe_3O_4 のピークは明りょうではないが、24 h 間処理を行なった試料では、 $2\theta = 41.4^\circ$ に Fe_3O_4 に対応するピークが認められた。また、皮膜の黒色光沢と友野の報文¹⁰⁾ とから、第2表の条件で化成処理した皮膜は Fe_3O_4 であると考えられる。

クロム酸溶液：クロム酸濃度を一定とし、pH 値を種々変化させるため、まず、 CrO_3 濃度が 1.2 mol/l のクロム酸溶液中に NaOH を加えて、 A_1 ないし A_7 の各クロム酸溶液を調整し、さらに、それぞれを倍々に希釈して、第3表に示すような各種のクロム酸溶液を調整した。なお、 $(A_i) \times \frac{1}{2}$ は $A_1 \sim A_7$ の溶液をそれぞれ2倍に希釈したもの、 $(A_i) \times \frac{1}{16}$ は $A_1 \sim A_7$ の溶液をそれぞれ16倍に希釈した溶液であることを示す。

A: 純鉄電極, A': エポキシ樹脂製ホルダー
B: 塩橋(ルジン毛細管), C: 飽和カロメル電極
D: 電位-時間測定記録計, E: クロム酸試験液
F: 飽和 KCl 溶液, G: 恒温槽,
H: ビニール被覆銅線

第1図 電極電位の測定装置

浸セキ電位の測定：測定装置の結線ならびに試料電極を第1図に示す。

クロム酸溶液は 250 ml とし、直径 $10\text{ cm} \times$ 高さ 10 cm のガラス容器に入れ、恒温槽にて $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。試料の浸セキ電位の時間的な変化は、横河電機製作所製 LER-11 型電位差記録計によって測定記録した。照合電極には飽和カロメル電極を用い、塩橋には KCl 飽和の

第3表 クロム酸試験液の組成と pH 値

クロム酸試験液組成			pH	クロム酸試験液組成			pH
A 1	(NaOH 1M+CrO ₃ 1.2M)/1		0.60	D 1			1.69
A 2	(NaOH 1.2M+CrO ₃ 1.2M)/1		1.45	D 2			2.53
A 3	(NaOH 1.21M+CrO ₃ 1.2M)/1		2.13	D 3			3.03
A 4	(NaOH 1.22M+CrO ₃ 1.2M)/1		3.70	D 4	(A _i) $\times \frac{1}{8}$		3.91
A 5	(NaOH 1.23M+CrO ₃ 1.2M)/1		4.80	D 5	(A の 7 種の液をそれぞれ 8 倍に希釈したもの)		4.66
A 6	(NaOH 1.25M+CrO ₃ 1.2M)/1		5.21	D 6			5.15
A 7	(NaOH 1.45M+CrO ₃ 1.2M)/1		6.10	D 7			6.04
B 1			1.14	E 1			1.90
B 2			1.86	E 2			2.79
B 3			2.44	E 3			3.30
B 4	(A _i) $\times \frac{1}{2}$		3.72	E 4	(A _i) $\times \frac{1}{16}$		3.95
B 5	(A の 7 種の液をそれぞれ 2 倍に希釈したもの)		4.75	E 5	(A の 7 種の液をそれぞれ 16 倍に希釈したもの)		4.58
B 6			5.22	E 6			5.02
B 7			6.15	E 7			5.95
C 1			1.40				
C 2			2.35				
C 3			3.69				
C 4	(A _i) $\times \frac{1}{4}$		3.90		M : 1 g mol.		
C 5	(A の 7 種の液をそれぞれ 4 倍に希釈したもの)		4.73				
C 6			5.19				
C 7			6.11

第2図 浸セキ電位の時間的变化

寒天をつめ、Luggin 管の先端が試料表面に接するようにとりつけた。なお、測定値はすべて次式¹⁾により対標準水素電極電位に換算した。

$$E_h = E_{S.C.E.} + 0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) \quad (t=25^\circ\text{C})$$

バフ研磨した試料および Fe_3O_4 皮膜を付した試料の電位-時間曲線の一例を $\text{pH}=3.30$, CrO_3 濃度 $\frac{1}{10}$ mol/l の試験液の場合について示すと、第2図のようになる。

バフ研磨した試料では、浸セキ直後は貴な電位を示すが、直ちに卑な電位に移行し、約20min経過後はほぼ一定の電位となって安定する。 Fe_3O_4 皮膜を付した試料では、浸セキ後約5min間はバフ研磨した試料の浸セキ直後の電位とほぼ等しい貴な電位を示す。それ以後は徐々に卑な電位に移行し、30min以上経過すると、バフ研磨した試料の安定した電位とほぼ等しい電位となって安定する。このような傾向は他の条件下での測定においても一般的に認められたので、第2図中の曲線(A)の浸セキ直後1ないし5minの間に表われる定常電位を初期電位、曲線(A)および(B)の30min以上経過後の定常電位を安定電位とそれぞれ名付けることとした。

3. 実験結果

3-1 初期電位と pH 値との関係

Fe_3O_4 皮膜を付した試料を、各種のクロム酸濃度および pH 値を有するクロム酸溶液中に浸セキした場合に、浸セキ初期に表われる定常電位（初期電位）とその溶液の pH 値との関係を Pourbaix の Eh-pH 図に点をつすれば、第3図のようになる。

第3図に示すように、初期電位はいずれも水素発生電位よりも貴な電位を示す。また、初期電位と pH 値との間には、かなりのバラツキはあるが、何らかの直線的な関係があり、pH 値3ないし4を境にしてその関係が変化していることが認められる。また、電位は溶液中のクロム酸濃度が高くなるほど貴な電位を示している。なお、第3図中の直線および①、③の番号は、次章4-1の考察で述べる電位変化に関する推定式および反応のモ

第3図 初期電位と pH 値との関係

(図中一点鎖線は Pourbaix の 25°C における腐食、不動態領域の境界線⁷⁾を示す。)

デルを示す第5図中の①、③に対応する。

3-2 安定電位と pH 値との関係

バフ研磨した試料ならびに Fe_3O_4 皮膜を付した試料を、各種クロム酸濃度および pH 値を有するクロム酸溶液中に浸セキした場合に、浸セキ後約30min後に表われる定常電位（安定電位）とその溶液の pH 値との関係を Pourbaix の Eh-pH 図に点をつした結果を、第4図に示す。

第4図に示すように、安定電位のほとんどは水素発生電位よりも卑な電位を示す。また、安定電位と pH 値との間にもかなりのバラツキはあるが、何らかの直線的な関係があり、pH 値2以下、pH 値が2ないし4、および pH 値4以上でそれらの関係が変化していることを示している。さらに pH 値4以下では、溶液中のクロム酸濃度の変化にかかわらず、一定の pH 値のもとでは、電位の変化が認められない。pH 値4以上では電位のバラツキが大きくなるが、クロム酸濃度が高くなるほど貴な電位を示すようになり、水素発生電位よりも貴な電位となることがわかる。

4. 考 察

Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄をクロム酸溶液中に浸セキし、その浸セキ電位を測定した以上の結果から、浸セキ電位には浸セキ初期の定常的な初期電位と、浸セキ直後30min以上経過後の定常的な安定電位とが表われ、前者はバフ研磨したのみの純鉄をクロム酸溶液中に浸セキし

第4図 安定電位と pH 値との関係

(図中一点鎖線は Pourbaix の 25°C における腐食、不動領域の境界線⁷⁾を示す。)

た直後の電位にはほぼ等しく、後者は同じく浸セキ後 30 min 内外での定常電位と等しいことがわかった。また、これらの初期電位ならびに安定電位は、いずれもクロム酸溶液の pH 値と何らかの直線関係があることが判明した。よってこれらの関係について純鉄表面ならびに酸化物表面皮膜とクロム酸溶液との反応を推定し、これらの浸セキ電位と反応との関係について考察を進めることとした。

4-1 初期電位と pH 値との関係について

Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄試料をクロム酸溶液中に浸セキした場合、まず、 Fe_3O_4 皮膜が酸化されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化してゆくことが考えられる。この試料表面での反応は、模式的に 第5図 のように示すことができる。

この場合、陽極反応としては金属鉄と Fe_3O_4 皮膜との界面における Fe^{2+} イオンの金属鉄から Fe_3O_4 皮膜中の溶出反応： $\text{Fe}=\text{Fe}^{2+}+2\text{e}^-$ (1) と、 Fe_3O_4 皮膜とクロム酸溶液との界面における電子授受反応： $2\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}=3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+2\text{H}^+_{\text{aq}}+2\text{e}^-$ (2) とが同時に進行するものと考えられる。したがって全陽極反応は：

一方、陰極反応としては溶液の pH 値によって、還元生成物としての3価のクロムイオン種が変化するものと考えられる。したがって陰極反応の電子授受反応も pH 値によって変化する。いま、これらの3価クロムイオン種が、pH 値によって、第5図に示すようなイオン種に変化するものと仮定すると、それぞれの pH 領域における、陰極反応は次式のようになる。

① pH 値 2 以下の場合：

第5図 Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄表面とクロム酸溶液との電極反応の模式図

② pH 値が 2 ないし 4 の場合：

③ pH 値が 4 以上の場合：

そこで、測定される浸セキ電位は上記の陽極反応と陰極反応とが同時に進行する全電極反応の電位に対応すると考えられ、純鉄ならびにその酸化皮膜には局部電池として作用する不均一部分もきわめて少ないと考えられるから、全電極反応の平衡定数からその電位を推定することができる。

① pH 値 2 以下の場合の全電極反応は(3)式と(4)式とを組み合わせて、次式のごとく示すことができる。

この反応の平衡定数 $K(7)$ は

$$K(7)=\frac{a^3\text{Fe}^{2+}\cdot a^6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}{a^3\text{Fe}\cdot a^9\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}\cdot\frac{a^4\text{Cr}^{3+}\text{-aq}\cdot a^{13}\text{H}_2\text{O}}{a^4\text{CrO}_4^{2-}\text{-aq}\cdot a^{26}\text{H}^+_{\text{aq}}} \cdots(8)$$

よって、この電位は

$$E=E^\circ-\frac{RT}{nF}\ln K \cdots(9)$$

25°C において、(8) および (9) 式を展開すると、

$$E=E^\circ+\frac{1}{4}\times 0.0591\log\frac{a\text{Fe}\cdot a^6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}{a\text{Fe}^{2+}\cdot a^3\text{Fe}_3\text{O}_4}-\frac{13}{6}\times 0.0591\text{pH}+\frac{1}{3}\times 0.0591\log\frac{a\text{CrO}_4^{2-}\text{-aq}}{a\text{Cr}^{3+}\text{-aq}} \cdots(10)$$

(10) 式の右辺第 3 項の pH 値による電位傾斜への寄与を、第3図中の測定値に沿って直線で示すと、第3図の①の A, B, C, D および E のようになり、pH 値 4 以下での測定値の傾向とよく一致する。また、クロム酸濃度による電位変化についても、右辺第 4 項によって説明することができる。第 2 項の固体電解質中の活量の電位傾斜に対する寄与については、目下他の研究手段で検討中であるが、いずれにしても、第3図の①の領域における

注 1) 内は酸化物皮膜中の各化学種の活動度を示す。

第6図 純鉄表面とクロム酸溶液との電極反応の模式図

初期電位と pH 値ならびにクロム酸濃度との関係については、(7)および(10)式で説明しうるものと思われる。

② pH 値が2ないし4の場合の全電極反応は(3)式と(5)式とを組み合わせて、全反応を次式のごとく示すことができる。

また、①と同様にして、この反応の電位は(12)式で示すことができる。

$$E = E^\circ + \frac{1}{4} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^6}{a_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^6} - \frac{5}{6} \times 0.0591 \text{pH} + \frac{1}{12} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}\text{aq}}}{a_{\text{CrO}_2^{2-}\text{aq}}} \quad (12)$$

(12)式を第3図の測定値と対比してみると、何ら対応する傾向は見出せない。しかし、 Fe_3O_4 皮膜がきわめて薄いと考えられるバフ研磨した純鉄表面の浸セキ電位を測定した結果¹²⁾では、(12)式に対応する傾向が見出された。本測定条件における Fe_3O_4 皮膜は比較的厚く、かつ水素発生電位より貴であり、反応速度も遅いため電極表面における水素イオン濃度が沖合のそれと大差ないために(12)式の傾向が表われず、この pH 値の範囲においても、①に述べた(10)式の傾向と一致する結果が得られたものと考えられる。

③ pH 値4以上の場合の全電極反応は、(3)式と(6)式とを組み合わせて求めることができる。

また、この反応の電位は、①と同様にして(14)式で示すことができる。

$$E = E^\circ - \frac{1}{4} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^6}{a_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^6} - \frac{1}{6} \times 0.0591 \text{pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}\text{aq}}}{a_{\text{CrO}_3^{3-}\text{aq}}} \quad (14)$$

(14)式の右辺第3項の pH 値による電位傾斜への寄与を、第3図中の測定値に沿って直線で示すと、第3図の③の A, B, C, D および E のようになり、pH 値4以上

での測定値の傾向とはほぼ一致する。また、クロム酸濃度の増加に伴う電位の貴な方向への上昇も、右辺第4項によって説明できる。したがって、pH 値4以上における浸セキ電位は、(13)式の反応の進行を示すものと考えられる。

また、この反応が進行する領域は、Pourbaix らが指摘している不働態領域に相当しており、この電位には表われないが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の酸化皮膜から溶出する Fe^{3+}aq イオンと $\text{CrO}_3^{3-}\text{aq}$ イオンとの反応なども考慮して不働態領域における表面皮膜の性状はさらに検討を要するものと思われる。

4-2 安定電位と pH 値との関係について

Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄試料も、単にバフ研磨した純鉄試料も、クロム酸溶液中に 30 min 以上浸セキすれば、いずれも、ほぼ同一の電位で定常値に達し、それらの安定電位は等しい。このことから安定電位は、酸化皮膜が溶解して、純鉄表面がクロム酸溶液に直接接して反応が進行していることを示すものと考えられる。そこでこれらの反応を模式的に示すと、第6図のようになる。

第6図に示すようにクロム酸溶液中で生ずる3価のクロムイオン種も、溶出する3価の鉄イオン種も、溶液の pH 値によって変化するものとする、陽極反応も陰極反応も pH 値によって異なり、したがって全反応の電位も pH 値に依存することは明らかである。そこで第6図に示すような仮定に立って各 pH 値の領域での反応と電位とを推定してみると次のようになる。

① pH 値2以下の場合

陽極反応は、純鉄表面から3価の鉄イオンとして溶出する反応、

陰極反応としては、

したがって、全反応として

また、(17)式の電位は

$$E = E^\circ + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}\text{aq}}}{a_{\text{Fe}}} - \frac{8}{3} \times 0.0591 \text{pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}\text{aq}}}{a_{\text{Cr}^{3+}\text{aq}}} \quad (18)$$

で表わされる。

(18)式の右辺第3項の pH 値による電位傾斜の寄与を、第4図中の測定値に沿って直線で示すと、第4図の①のようになり、pH 値0ないし2の範囲でよく一致する。また、この場合にはクロム酸濃度によっては電位変化が少ないのは、純鉄表面での CrO_4^{2-} イオンが還元される速度が早く、 $a_{\text{CrO}_4^{2-}\text{aq}}$ と $a_{\text{Cr}^{3+}\text{aq}}$ との比がほぼ1になっているためと考えられる。このように pH 値2以下で

純鉄表面がクロム酸に接する場合の反応ならびに電位は①7式および①8式に従うものと考えられる。

② pH 値が2ないし4の場合

陽極反応は、

陰極反応は、

よって全反応としては、

となり、この電位は

$$E = E^{\circ} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{FeOH}^{++}_{\text{aq}}}}{a_{\text{Fe}}} - 0.0591 \text{ pH} \\ + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}}}}{a_{\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}}} \quad \cdots \cdots (21)$$

となる。

②1 式の右辺第3項の pH 値による電位傾斜への寄与を、第4図中の測定値に沿って直線で示すと、第4図の②のようになり、pH 値2ないし4の範囲で傾向はよく一致する。この場合もクロム酸濃度による電位変化は比較的小さいが、①と同様の理由によるものと考えられる。この pH 領域における反応は②0式のように進行し、その電位は pH 値と②のように水素発生電位に平行のような直線関係が得られるものと考えられることができる。

③ pH 値が4以上の場合

陽極反応は、

陰極反応は、

よって全反応としては、

となり、この反応の電位は、

$$E = E^{\circ} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^{-}_{\text{aq}}}}{a_{\text{Fe}}} \\ + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}}}}{a_{\text{CrO}_3^{3-}_{\text{aq}}}} \quad \cdots \cdots (24)$$

となる。

②4 式に示すように、②3式の反応では水素イオン濃度の変化に対して電位変化は何ら関係なく、溶出した $\text{Fe}(\text{OH})_2^{-}$ イオンおよび還元によって生じた CrO_3^{3-} イオンの活量によって電位が定まることを示している。第4図に示した pH 値4以上の③に示すごとく、測定値もクロム酸濃度によってかなりのバラツキを示すが、クロム酸濃度の増加による電位の貴方向への上昇が認められる。また、この領域は Pourbaix らのいう不働態領域であり、上記の各イオン種間の反応による表面皮膜の生成も考えられ、さらに詳細な検討を加える必要があるが、pH 値4以上での反応は②3式に従うものと考えられることができる。

5. 結 言

Fe_3O_4 皮膜を付した純鉄を、各種の pH 値を有する酸性クロム酸溶液中に浸セキした場合の浸セキ電位を測定し、純鉄表面ならびに表面酸化皮膜とクロム酸溶液との反応について検討した結果、つぎの事項を明らかにすることができた。

1. 初期電位は、 Fe_3O_4 皮膜とクロム酸との反応に、また、定常電位は純鉄表面とクロム酸との反応に、それぞれ対応する。

2. いずれの電位も、クロム酸溶液の pH 値と何らかの直線関係を示す。

これらの直線関係は、pH 値2以下、pH 値2ないし4、および pH 値4以上の3つの領域に区分される。

3. 上記の3つの pH 値領域における電位の変化は、 CrO_4^{2-} イオンの還元によって生ずる3価のクロムイオン種の構造変化、ならびに溶出する3価の鉄イオン種の構造変化と、それぞれ対応している。

4. 純鉄が Fe_3O_4 皮膜を介してクロム酸溶液と反応する場合、純鉄から Fe_3O_4 皮膜中への Fe^{2+} イオンの固体内溶出反応も、浸セキ電位に関与する。

5. Pourbaix らの指摘するクロム酸溶液中における純鉄の不働態領域 (pH 値4以上) における3価のクロムイオン種は CrO_3^{3-} であり、3価の鉄イオン種は $\text{Fe}(\text{OH})_2^{-}$ である。不働態化表面に関しては、これらのイオン種の相互反応も考慮する必要がある。

終わりに純鉄試料をご提供いただいた株式会社神戸製鋼所中央研究所にお礼申し上げます。(1971-7-29 受理)

文 献

- 岡田秀弥, 金属化学, **4**, 23 (1967)
- 大山太郎, 神田勝美, 特許出願公告昭44-5286
- D.N. Usecheu, A.T. Vagramyan, Soviet Electrochemistry, **11**, 108 (1961)
- M.J.N. Pourbaix, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, (1949) [Edward Arnold & Co.]
- M.J.N. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966) [Pergamon Press]
- M.J. West, Electrodeposition and Corrosion Processes, p. 74 (1965), [D. Van Nostrand Co Ltd.]
- M.J.N. Pourbaix, 前出 4) p. 94 および 5) p. 270
- P.B. Swell, C.D. Stockbridge, and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **108**, 933 (1961)
- Metal Finishing Guide Book, Nathaniel Hall, p. 474 (1963)
- 友野理平, 金属化学, **6**, 63. (1969)
- 吉沢二郎編, 電気化学実験法, p. 28 (1964) [いずみ書房]
- 倉知, 松田, 小村, 日本鉄鋼協会, 鉄と鋼へ投稿中