



入門講座

専門用語-鉄鋼材料編-4

電位-pH図

西方 篤

東京工業大学工学部金属工学科 助教授

Atsushi Nishikata

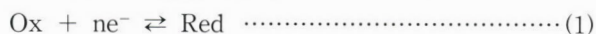
Potential - pH Diagram

1 はじめに

電位-pH図は、縦軸に電極電位、横軸にpH(水素イオン指数、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ 、 $[\text{H}^+]$: 水素イオン濃度)をとり、金属の水溶液中での熱力学的安定領域(金属、金属イオン、金属水酸化物あるいは金属酸化物)を書き込んだ等温平衡図である。この図は金属の水溶液腐食を平衡論の立場から検討する際にしばしば用いられる。M. Pourbaixが金属の電位-pH図を集大成したことからプルベ・ダイアグラム(Pourbaix diagram)¹⁾とも呼ばれる。本稿では電位-pH図の作成方法と使い方について解説する。

2 平衡電位とネルンストの式

ある金属を電極(電子伝導体)として水溶液(イオン伝導体)に浸漬したとき、両者の界面ではある電位差を生じる。この電位差(厳密には内部電位^{*1}差)を電極電位あるいは単に電位と呼ぶ。特に、平衡反応により電極電位が決定される場合を平衡電極電位(あるいは単に平衡電位)と呼ぶ。電位-pH図を作成する際、平衡電位と反応に含まれる物質の活量(濃度)の関係式が必要となる。そこで、次の平衡反応を例にとり、この関係式を導出してみよう。



ここで、Oxは酸化体(Oxidant)、Redは還元体(Reductant)、 n はこの反応に含まれる電子数、 e^- は電子を表す。この平衡反応で、左から右への反応は電子を受け取る反応、すなわち還元反応であり、その逆は電子を放出する反応、すなわち酸化反応である。平衡状態では式(1)の両辺の化学ポテンシャル μ の和が等しい。

$$\mu_{\text{Ox}} + n\mu_{\text{e}^-} = \mu_{\text{Red}} \quad \cdots (2)$$

化学ポテンシャルは次式のように活量に依存しない項 μ^0 と依存する項 $RT\ln a$ に分けられる。

$$\mu = \mu^0 + RT\ln a \quad \cdots (3)$$

ここで、 R は気体定数(8.31J/molK)、 T は絶対温度、 a は活量で、 μ^0 を標準化学ポテンシャルと呼ぶ。また、電子の化学ポテンシャル μ_{e^-} は平衡電位 E により次のように定義できるものとする。

$$\mu_{\text{e}^-} = -FE \quad \cdots (4)$$

式(3)、(4)の関係を式(2)に代入して整理すると式(5)が得られる。

$$E = E^0 - (2.303RT/nF) \log(a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}}) \quad \cdots (5)$$

$$E^0 = -\Delta G^0/nF \quad \cdots (6)$$

$$\Delta G^0 = \mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 \quad \cdots (7)$$

ここで、 E^0 は反応に含まれるすべての物質が標準状態にあるときの平衡電位で、標準電極電位(standard electrode potential)と呼ばれ、自由エネルギー変化 ΔG^0 により式(6)で与えられる。式(5)、(6)はネルンストの式と呼ばれ、平衡電位と反応に含まれる物質の活量そして反応の標準自由エネルギー変化との関係を表す重要な式である。

電位-pH図では、平衡反応式を H_2O と H^+ を含めた形式で表すため、一般式である式(1)を式(8)のように書き換えておく。



この平衡反応により決定される平衡電位 E はネルンストの式により次のように与えられる。

$$E = E^0 - 2.303RT/nF \log(a_{\text{Red}}^b a_{\text{H}_2\text{O}}^c / a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}^+}^m) \quad (9)$$

$$E^0 = -\Delta G^0/nF \quad \cdots (10)$$

$$\Delta G^0 = (b\mu_{\text{Red}}^0 + c\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - a\mu_{\text{Ox}}^0 - m\mu_{\text{H}^+}^0) \quad \cdots (11)$$

電極電位は、以上述べたように、金属/水溶液界面の内部電位差として定義されるが、異なる相間の内部電位差を

*1 真空無限遠を基準としたときの物質内部の電位²⁾

直接測定することは不可能である²⁾。そこで、実際には標準水素電極を基準電極とし、これに対する相対的な電位を電極電位として用いる。すなわち、金属Mと金属イオン M^{n+} の平衡反応($M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$)を例にとると、電極電位は図1で表される電池の起電力として与えられる。ここで標準水素電極(SHE: Standard Hydrogen Electrode)とは水素イオンの活量 $a_{H^+}=1$ ($pH=0$)の電解液に1atmの H_2 を吹き込み、そこに白金電極を浸漬したガス電極である。平衡反応式は次式となる。



水素電極の電極電位 $E_{(H_2/H)}$ はネルンストの式により次のように与えられる。

$$E_{(H_2/H)} = E^0_{(H_2/H)} - (2.303RT/2F) \log(P_{H_2}/a_{H^+}^2) \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$E^0_{(H_2/H)} = -1/2F(\mu^0_{H_2} - 2\mu^0_{H^+}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$P_{H_2}=1\text{atm}$, $a_{H^+}=1$ で、 $\mu^0_{H_2}=0$ より、SHEを基準($E_{(H_2/H)}=0$)にすることは $E^0_{(H_2/H)}=0$ であり、標準状態(1atm)における水素イオンの標準化学ポテンシャルをゼロ($\mu^0_{H^+}=0^{*2}$)と約束(convention)することである。すなわち、 H^+ の標準状態での化学ポテンシャルを全イオンの化学ポテンシャルの基準としている。金属M/金属イオン M^{n+} 平衡系($M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$)の E^0 を表1に示す。イオン化傾向の小さい金属ほど高い E^0 値をとることがわかる。

3 電位-pH図の作成

3.1 金属、金属イオン、金属水酸化物の安定領域

25°Cにおける鉄の電位-pH図を実際に作成してみよう。

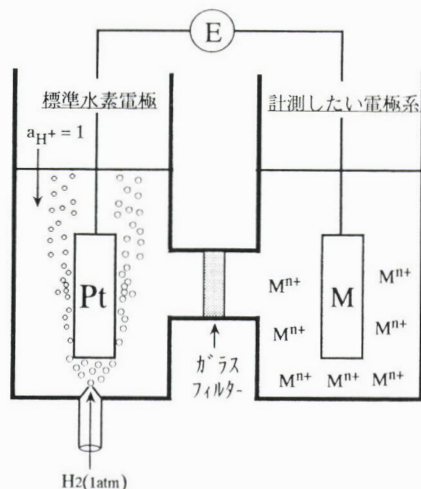


図1 電極電位を計測するための電池
電極電位は標準水素電極に対する電池の起電力として与えられる

単純化のため、鉄は金属(Fe)、金属イオン(Fe^{2+})、金属水酸化物($Fe(OH)_2$)のいずれかの状態をとるものとしよう。電位-pH図上にそれぞれの安定領域を書き込むためには、 Fe/Fe^{2+} 、 $Fe/Fe(OH)_2$ 、 $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ の3つの境界線を決定する必要がある。

① Fe/Fe^{2+} の境界線

式(8)の平衡反応に $Ox=Fe^{2+}$ 、 $Red=Fe$ 、 $a=b=1$ 、 $m=c=0$ 、 $n=2$ を入れることにより Fe/Fe^{2+} の平衡反応式が次のように得られる。



この反応の平衡電位 E は式(9)、(10)、(11)から

$$E_{(Fe/Fe^{2+})} = E^0_{(Fe/Fe^{2+})} + (2.303 RT/2F) \log a_{Fe^{2+}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$E^0_{(Fe/Fe^{2+})} = -(\mu^0_{Fe} - \mu^0_{Fe^{2+}})/2F \quad \dots\dots\dots (17)$$

表2^{1,3)}の μ^0_{Fe} 、 $\mu^0_{Fe^{2+}}$ の値を式(17)に代入すると、 $E^0_{(Fe/Fe^{2+})} = -84900/2 \times 96500 = -0.440\text{V}$ が得られる。 $E_{(Fe/Fe^{2+})}$ は $a_{Fe^{2+}}$ に依存することから、境界線を決定するときには、 Fe^{2+} の活量を決める必要がある。電位-pH図では、希薄溶液を

表1 金属/金属イオン系の標準電極電位 E^0 (25°C)

M/ M^{n+}	E^0 (V)	M/ M^{n+}	E^0 (V)
Li/ Li^+	-3.045	Co/ Co^{2+}	-0.277
K/ K^+	-2.925	Ni/ Ni^{2+}	-0.250
Ca/ Ca^{2+}	-2.866	Sn/ Sn^{2+}	-0.136
Na/ Na^+	-2.714	Pb/ Pb^{2+}	-0.126
Mg/ Mg^{2+}	-2.363	H/ H^+	0.000
Al/ Al^{3+}	-1.662	Cu/ Cu^{2+}	0.337
Zn/ Zn^{2+}	-0.763	Hg/ Hg^+	0.789
Cr/ Cr^{3+}	-0.74	Ag/ Ag^+	0.799
Fe/ Fe^{2+}	-0.440	Au/ Au^{3+}	1.50

表2 Cu、Fe、Ni化合物および H_2O の標準化学ポテンシャル μ^0 (25°C)ただし、 Ni_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO_2 は水和した酸化物の値

	化学種	μ^0 (kJ/mol)		化学種	μ^0 (kJ/mol)
Cu	Cu	0	Ni	Ni	0
	Cu^{2+}	+65.0		Ni^{2+}	-48.2
	$HCuO_2^-$	-257.0		$HNiO_2^-$	-349.2
	Cu_2O	-146.3		$Ni(OH)_2$	-453.1
	$Cu(OH)_2$	-356.9		Ni_3O_4	-711.9
Fe	Fe	0	H	Ni_2O_3	-469.7
	Fe^{2+}	-84.9		NiO_2	-215.1
	Fe^{3+}	-10.6		H_2	0
	$HFeO_2$	-379.2	O	H^+	0
	$Fe(OH)_2$	-483.5		O_2	0
	$Fe(OH)_3$	-694.5		H_2O	-237.2

*2 イオンの化学ポテンシャルの絶対値は求まらないが、相対値を求めることはできる。イオンを扱う電気化学では、水溶液系における共通イオンである水素イオンの標準化学ポテンシャルを基準とし、各イオン種の相対的な化学ポテンシャルを用いる。

仮定して活量係数 $\gamma=1$ とし、 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ を濃度 $[\text{Fe}^{2+}]$ に置き換えて扱う。ここでは $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-6}\text{kmol/m}^3$ のときの境界線を描いてみよう。式(16)より、この濃度での平衡電位は $E_{(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})} = -0.440 + (2.303 \times 8.31 \times 298 / 2 \times 96500) \log(10^{-6}) = -0.617\text{V}$ となる。すなわち図2の①線が Fe/Fe^{2+} の境界線となる。この線上が Fe と 10^{-6}kmol/m^3 の Fe^{2+} が平衡状態(式(15)の右方向の反応速度と左方向の反応速度が釣り合っている状態)にあることを意味する。そして、この線より上の領域(高電位側)が Fe^{2+} の安定領域、下の領域(低電位側)が Fe の安定領域となる。これは Fe^{2+} を含む水溶液中での Fe の電気分解を思い浮かべると理解しやすい(図3)。図3(a)は Fe 電極を陽極(高電位側)にして電気分解した場合で、 Fe は酸化されて Fe^{2+} になる。逆に、図3(b)は陰極(低電位側)として電気分解した場合で、還元反応が起こり Fe^{2+} は Fe として析出する。すなわち、この平衡線より上では式(15)の反応は左方向に進み Fe^{2+} が安定となり、下では逆に右方向に反応が進み Fe が安定となる。

② $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ の境界線

式(8)中に $\text{Ox}=\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Red}=\text{Fe}$ 、 $a=b=1$ 、 $m=c=2$ 、 $n=2$ を入れることにより $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ の平衡反応式が次のように得られる。



式(9)によりこの反応の平衡電位を書き表すと

$$E_{(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2)} = E_{(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2)}^0 - 2.303RT/2F \log(1/a_{\text{H}^+}{}^2) \quad \cdots (19)$$

$$E_{(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2)}^0 = -1/2F(\mu_{\text{Fe}}^0 + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0) \quad \cdots (20)$$

ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe は純粋な固相なので $a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}=a_{\text{Fe}}=1$ 、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は厳密には純水の蒸気圧に対する水溶液の蒸気圧の比として表されるが、電位-pH図では希薄溶液を仮定して

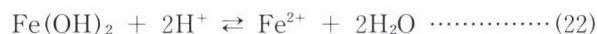
$a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ として計算される。式(20)中の各物質の μ^0 に表2の値を代入して $E_{(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2)}^0$ を計算すると -0.047V となる。従って、式(19)は式(21)となる。

$$E_{(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2)} = -0.047 - 0.059\text{pH} \quad \cdots (21)$$

ただし、 25°C では $2.303RT/F=0.059$ で、 $\text{pH}=-\log[\text{H}^+]$ である。この境界線は図2の②線に相当する。この線より上では酸化方向(式(18)の左方向)に反応が進行するため $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が安定になる。一方、下側では還元方向(右方向)に反応が進行するため Fe が安定になる。

③ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ の境界線

Fe^{2+} と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はともに Fe の酸化数は $+2$ をとり、電子の授受を含まない次のような化学平衡反応となる。



平衡条件(両辺の化学ポテンシャルの和が等しい)から

$$\Delta G^0 = -2.303RT \log K = -2.303RT \log(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{H}^+}{}^2) \quad \cdots (23)$$

$$\Delta G^0 = \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0 = -75.8\text{kJ/mol} \quad \cdots (24)$$

ここで K は平衡定数である。同様に、 $a_{\text{Fe}^{2+}}=[\text{Fe}^{2+}]=10^{-6}\text{kmol/m}^3$ とおき、式(24)を式(23)に代入すると式(25)が得られる。

$$\text{pH}=9.65 \quad \cdots (25)$$

この平衡は電子授受がないため境界線は電位軸に平行(③線)となる。この線より酸性側では、式(22)から平衡は右側に進むため Fe^{2+} が安定になり、アルカリ性側では逆に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定領域になる。

以上、 Fe 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のうちの2つずつの組合せの安定領域について述べたが、全体としては次のようになる。例えば、 Fe の安定領域は①線より下で、かつ②線より下の領域である。そして Fe^{2+} の安定領域は①線より上で、かつ③線の左の領域となる。残った領域が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定領域である。

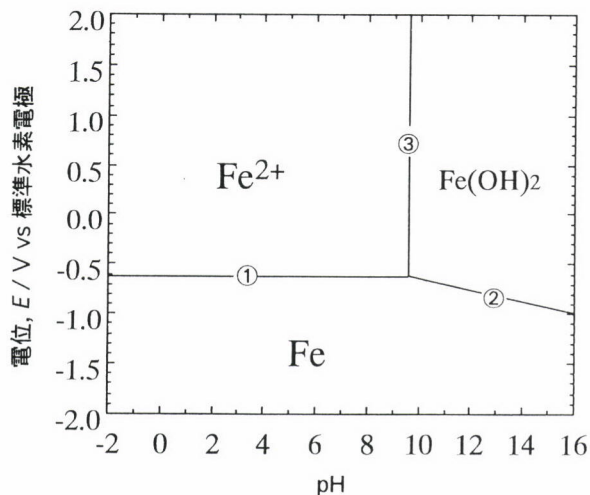


図2 Fe の電位-pH図 (25°C)
 Fe 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のみを考慮、 $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-6}\text{kmol/m}^3$

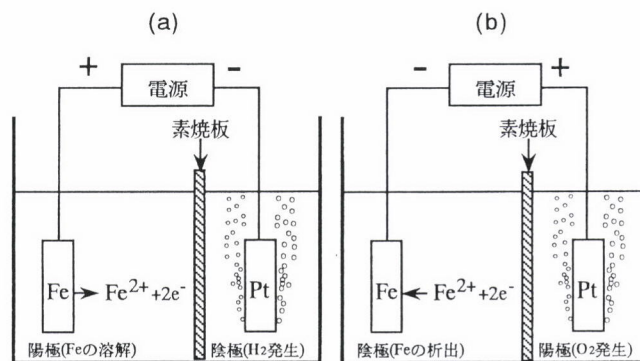


図3 Fe^{2+} を含む水溶液中での電気分解の模式図
 Fe 電極を (a) 陽分極、(b) 陰分極

3.2 水の安定領域

腐食反応が進行するためには環境中に存在する酸化剤の酸化力が重要となる。一般環境での酸化剤としては、 H^+ と O_2 が考えられる。これらは H_2O と平衡反応を形成するため H_2O の状態図を作る必要がある。ここで、水の電気分解を思い浮かべよう。例えば、2枚の白金電極を硫酸溶液中に浸して両電極間に電圧を印加する。印加電圧が小さいときには何も起きないが、ある電圧に達すると陰極から H_2 、陽極から O_2 が発生し始める。この電圧が H_2O の分解電圧である。すなわち、 H_2O は分解電圧以下では安定であり、それ以上では分解して H_2 と O_2 に変わる。従って、 H_2O の安定領域を考える場合、④ H_2O/H_2 (実際には水の解離による H^+/H_2)平衡と⑤ O_2/H_2O 平衡を考える必要がある。以下に、それぞれの平衡反応および平衡電位を示す。

④ H^+/H_2 の境界線



$$E_{(H^+/H_2)} = E^0_{(H^+/H_2)} - (2.303RT/2F) \log P_{H_2}/a_{H^+}^2 \\ = -0.059pH \quad \dots\dots\dots (27)$$

⑤ O_2/H_2O の境界線



$$E_{(O_2/H_2O)} = E^0_{(O_2/OH^-)} - (2.303RT/4F) \log a_{H_2O}^2/P_{O_2}a_{H^+}^4 \\ = 1.228 - 0.059pH \quad \dots\dots\dots (29)$$

ただし、 $E^0_{(H^+/H_2)}=0$ で、 $P_{H_2}=P_{O_2}=1\text{atm}$ としている。式(27)、(29)は図4の④、⑤線となる。すなわち④線より上では式(26)は酸化方向に進み $H^+(H_2O)^{*3}$ が安定となる。一方、④線より下では逆に、還元方向に進むため H_2 が安定となる。同様に、 O_2 に関しては、⑤線より上では O_2 が安定となり、

下では H_2O が安定となる。つまり④線と⑤線の間の電圧が H_2O の分解電圧に相当する。④線と⑤線の間の領域は H_2O の安定領域であり、④線より下では H_2O は H_2 に、⑤線より上では H_2O は O_2 に変わる。

以上の結果から、水素イオンが酸化剤(自らが還元される)として働くのは④線より下の領域で、一方、酸素が酸化剤として働くのは⑤線より下の領域となる。

4 電位-pH図の見方

4.1 金属の熱力学的安定状態

鉄を例にとり、電位-pH図の読み方について説明しよう。図5は3価の鉄のイオン種および化合物まで含めた鉄の電位-pH図である。図2では単純化のため Fe 、 Fe^{2+} 、 $Fe(OH)_2$ のみを考えたが、ここでは Fe^{3+} 、 $Fe(OH)_3$ 、 $HFeO_2^-$ を含めて電位-pH図を作成した^{*4}。これらの物質の標準化学ポテンシャルが既知なので、図2と同様に境界線が決定できる。電位-pH図は大きく3つの領域(金属、イオン、水酸化物)に分けられる。金属(Fe)状態での安定領域を不活態(immunity)、イオン(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $HFeO_2^-$)状態での安定領域を活性態(active)、水酸化物($Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$)状態での安定領域を不働態(passive)と呼ぶ。不活態領域は熱力学的に金属がまったく腐食しない領域、活性態領域は金属がイオンとして水溶液中に溶け出し腐食が進行する可能性のある領域、不働態領域は金属が酸化され水酸化物(あるいは酸化物)となる可能性のある領域である。活性態および不働態領域はいずれも熱力学的には腐食

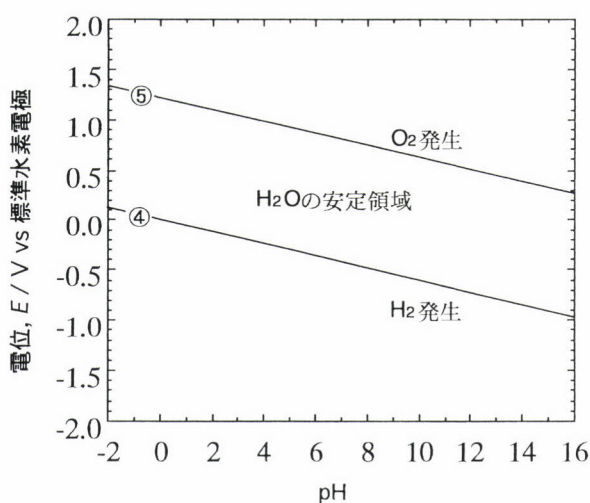


図4 H_2O の電位-pH図(25°C)
 $P_{O_2}=P_{H_2}=1\text{atm}$

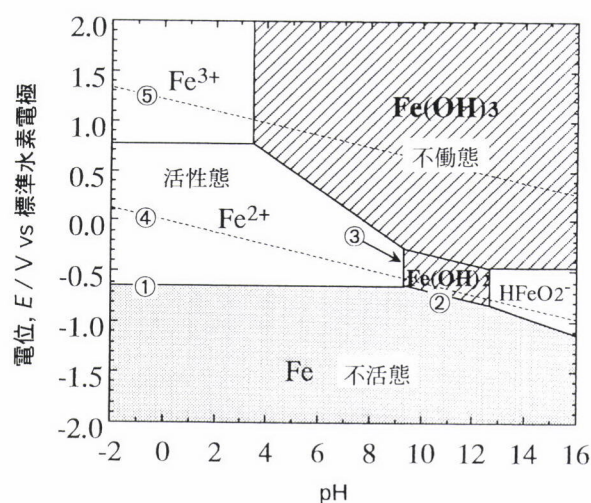


図5 $Fe-H_2O$ 系の電位-pH図(25°C)
 $[Fe^{2+}]=[HFeO_2^-]=10^{-6}\text{kmol/m}^3$ $P_{O_2}=P_{H_2}=1\text{atm}$

*3 H^+ と H_2O の間には、 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ の解離平衡が存在するため、 H^+ の安定領域は H_2O の安定領域でもある。

*4 電位-pH図では、固相の化合物を金属水酸化物あるいは水和酸化物として描く場合と、非水和の金属酸化物として描く場合がある。例えば Fe では、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ あるいは Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等とする。

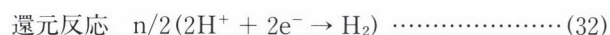
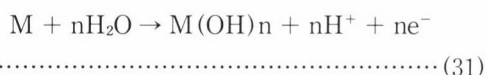
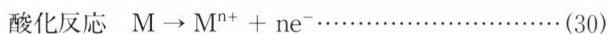
が進行する可能性のある領域である。ただし、活性態領域では金属表面は裸のままであるため、かなり大きな速度で腐食することが予想される。これに対して、不動態領域では表面が水酸化物あるいは酸化皮膜により覆われているため、もし緻密で保護性ある皮膜が生成されれば大幅な腐食速度の減少が期待できる。(ただし、どのくらいの速度で腐食が進行しているかは平衡論からは知ることができない。実際の腐食速度が知りたい場合には速度論的検討が必要となる。)

以上述べたように、環境のpHとその金属の基準電極^{*5}に対する電位(腐食電位と呼ぶ)を測定してやれば、現在、金属が不動態、活性、不動態のうちどの領域にあるかを電位-pH図から簡単に読み取ることができる。

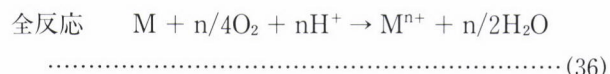
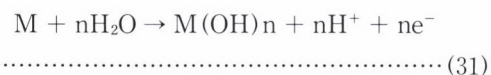
4.2 腐食反応の進行の可能性

前節では金属(材料側)の水溶液中での安定状態について述べたが、実際には腐食は材料と環境の組合せにより生じる。そこで水(環境側)の安定性についても考えなければならない。金属が金属イオン(式(30))あるいは金属水酸化物(式(31))になる反応は酸化反応である。従って、この反応を自発的に進めるためには酸化剤が必要となる。一般環境では H^+ (式(32))および O_2 (式(35))が金属腐食の酸化剤となり、金属Mの腐食反応は以下のように表される。

・水素イオンが酸化剤となる場合：



・酸素が酸化剤となる場合：



金属が腐食するためには金属の酸化反応と酸化剤の還元反応とが同時に進行する必要がある。次に、Fe、ニッケル(Ni)および銅(Cu)を例にとり、腐食反応の進行する領域を説明しよう。

図5、6、7は、Fe、Ni、Cuの電位-pH図(これらの図も表2の μ^0 の値を使って図2と同様な手順で作図することができる。)を示す。それぞれの図中には図4の H_2O の安定図を重ね書きしている。式(32)の H^+ の還元反応が進行する領域は前述したように④線より下の領域である。従って、 H^+ が酸化剤として腐食が進行する領域、すなわち式(33)あるいは式(34)の反応で腐食が進行する領域は、図中の①線あるいは②線より上で、かつ④線より下の領域となる。Feの場合、 $-2 < pH < 16$ のすべてのpH領域で、 H^+ との反応による腐食が熱力学的に進行する可能性があることをこの図は意味している。一方、Niの電位-pH図(図6)をみると、①線、②線より上で、かつ④線より下の領域は $pH < pH_{①④}$ とな

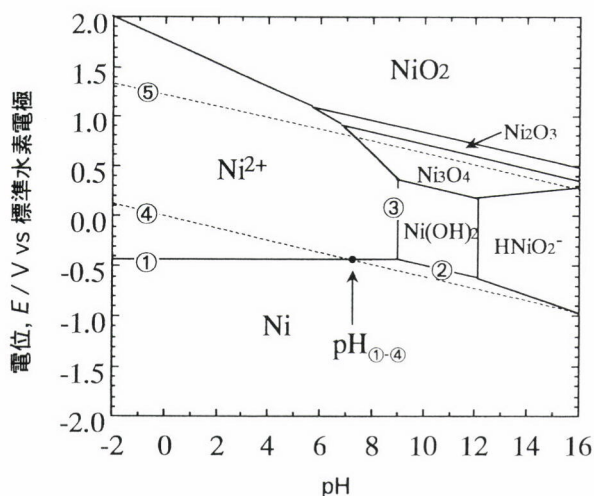


図6 Ni-H₂O系の電位-pH図(25°C)
[Ni²⁺] = [HNiO₂⁻] = 10⁻⁶ kmol/m³ P_{O₂} = P_{H₂} = 1 atm

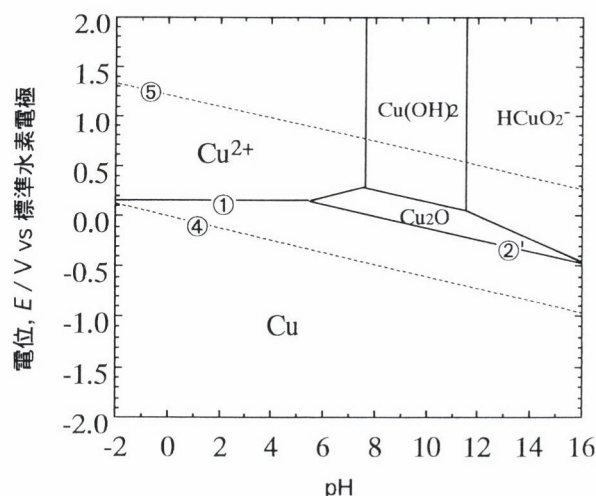


図7 Cu-H₂O系の電位-pH図(25°C)
[Cu²⁺] = [HCuO₂⁻] = 10⁻⁶ kmol/m³ P_{O₂} = P_{H₂} = 1 atm

*5 電位の安定性や取り扱いの困難さから、標準水素電極のようなガス電極は実際には基準電極としては使わず、飽和銀/塩化銀電極や飽和カロメル電極が基準電極として使われる。これらの基準電極の電位は25°Cにおいて標準水素電極に対してそれぞれ0.199V、0.241Vであることがわかっているので、測定された電位は標準水素電極基準に換算できる。

る。すなわち、①線と④線の交点で決まる $\text{pH}_{①④}$ より酸性側でのみNiと H^+ との腐食反応(式(33))が起こる可能性があることをこの図は意味している。ただし、①線が Ni^{2+} の濃度により変化するため(式(16))、①線と④線の交点である $\text{pH}_{①④}$ は Ni^{2+} 濃度により変わる。また、Cuの電位-pH図(図7)では、①線、②'線より上で④線より下の領域は、すべてのpH範囲で存在しない。これは H^+ によるCuの腐食反応は熱力学的には進行しないことを意味する。これに対して、 O_2 が還元される電位(⑤線より下)は H^+ に比べて高いため、金属の酸化反応(式(30)および式(31))が進行する領域(①線、②線より上の領域)と酸素が還元される領域(⑤線より下の領域)との共通領域が、Fe、NiおよびCuのすべてのpH範囲で存在することから、式(36)および式(37)の反応は、すべてのpH範囲で起きる可能性があることを読み取ることができる。

5 おわりに

電位-pH図は電気化学の教科書や腐食工学の入門書でよく解説されている。これらの中では、電解質溶液論、電極平衡論に関する電気化学の基礎や腐食工学の基礎をまず解説し、その応用として電位-pH図の説明が登場する場合が多い。本稿では紙面の都合上、これらの基礎の部分の詳細な説明なしで電位-pH図の解説に入ったためわかりに

くい部分があったかもしれない。より詳しくは電気化学の教科書等^{2,4,5)}を見ていただきたい。また、本稿では、鉄、ニッケルそして銅の電位-pH図を紹介したが、その他の金属に関してはM.Pourbaixによる平衡図集を参考にさせていただきたい¹⁾。

電位-pH図を使った腐食の平衡論の解説を行ったが、前述したように、平衡論からは材料の腐食速度に関する定量的な情報は得られない。腐食・防食の研究に興味のある方は、是非、腐食の速度論について書かれた解説、入門書等^{2,4,5)}も参考にさせていただきたい。

最後に、本稿を執筆する機会を与えていただきました本誌編集委員会の関係者の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, N.Y., (1966)
- 2) 喜多英明, 魚崎浩平 : 電気化学の基礎, 技法堂, (1983)
- 3) W. M. Latimer : The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, N.Y., (1952)
- 4) 増子昇, 高橋正雄 : 電気化学-問題とその解き方-, アグネ, (1993)
- 5) 水流徹 : 現代の電気化学, 新星社, (1990), 89.

(1997年9月26日受付)