

論 文

UDC 669.12 : 546.766-145.2 : 541.131

バフ研磨した純鉄表面皮膜のクロム酸水溶液中における電気化学的性質*

倉知 三夫**・松田 勝彦***・小村 正朗****

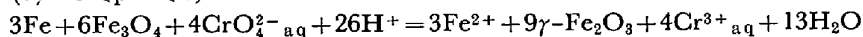
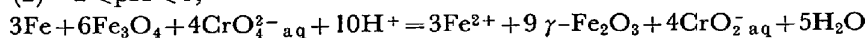
Electrochemical Properties of the Buffed Surface of Pure Iron in Chromate Aqueous Solutions

Mitsuo KURACHI, Katsuhiko MATSUDA, and Masaaki KOMURA

Synopsis:

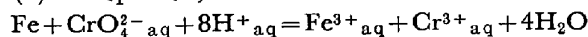
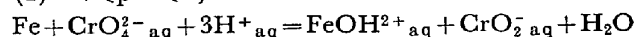
The relations between electrode potentials of buffed surface of iron in chromate solutions and pH values of the solutions were studied in relation to the corrosion region ($\text{pH} < 4$) in the Pourbaix diagram for the Fe-CrO₃-H₂O system at 25°C. The results obtained were as follows:

The buffed surface is covered with thin Fe₃O₄ films. The electrode potentials vary with the pH values and the presence of anions, Cl⁻ and SO₄²⁻. The surface reactions are estimated from the observed pH-potential relations as follows:

(1) $0 < \text{pH} < 2$;(2) $2 < \text{pH} < 4$;

The electrode potentials of the Fe₃O₄ film depend on the presence of anions, Cl⁻ and SO₄²⁻, and on the structure of chromic ion species, and concerned with the solid state electrolyte reaction, i.e. the dissolution of Fe²⁺ ion from iron crystal surface into the thin Fe₃O₄ film.

The Fe₃O₄ film is rapidly dissolved in the solution by the presence of Cl⁻ or SO₄²⁻ ions, and the surface reactions of pure iron without oxide film are estimated from the observed potentials as follows:

(1) $0 < \text{pH} < 2$;(2) $2 < \text{pH} < 4$;

The dissolution reactions and their electrode potentials of pure iron in chromate solutions depend on the structures of both chromic ion and ferric ion species.

(Received July 20, 1971)

1. 緒 言

一般に鉄および鉄鋼材料は酸性水溶液中での耐食性が悪いため、工業的には各種の表面処理が施されている。とくに近年急速に発展した化成処理法に浸漬クロム酸処理法がある¹⁾²⁾。この処理法の場合、Fe と CrO₃ 水溶液とが反応して、Fe と Cr との複合水和水酸化物が生じているといわれている³⁾が、その皮膜生成反応はいまだ明らかではない。また、POURBAIX らの創案⁴⁾⁵⁾による Eh-pH 図は、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上に役立つており、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が生成している⁸⁾ためこれをクロム酸溶液中に浸漬した場合には、いかなる電位が測定されているのか不明の場合が多く、鉄の表面皮膜と溶液中での浸漬電位との関係については、なお検討を要する事項が多い。

よつて本研究では、まず POURBAIX らが指摘したクロ

* 昭和45年11月金属表面技術協会
第42回学術講演会にて発表

** 昭和46年7月20日受付

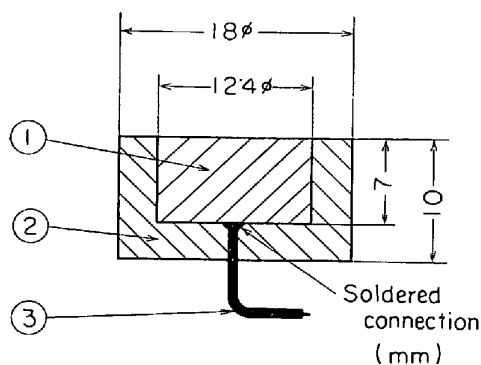
*** 京都大学工学部冶金学教室 工博

**** 京都大学工学部大学院 博士課程

(株)神戸製鋼所 中央研究所

Table 1. Chemical analysis of pure iron in wt%.

Element	(%)	Element	(%)
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



1. Pure iron electrode.
2. Epoxi resin
3. Cu lead wire covered with vinyl resin

Fig. 1. Pure iron electrode.

ム酸溶液中における鉄の腐食領域⁹⁾について、バフ研磨した純鉄を各種のクロム酸溶液中に浸漬して、その浸漬電位を測定し、純鉄表面皮膜のクロム酸溶液中での電気化学的性質について検討を加えることとした。

2. 実験装置および方法

2.1 試料電極

Table 1 に示す組成の純鉄丸棒を、12.4 mm φ × 7 mm に切断し、導線をハンダ付けした後、エポキシ樹脂に埋め込み、Fig. 1 に示すような試片を作成した。この試片をアセトンで脱脂した後、バフ研磨を行ない試料電極として用いた。

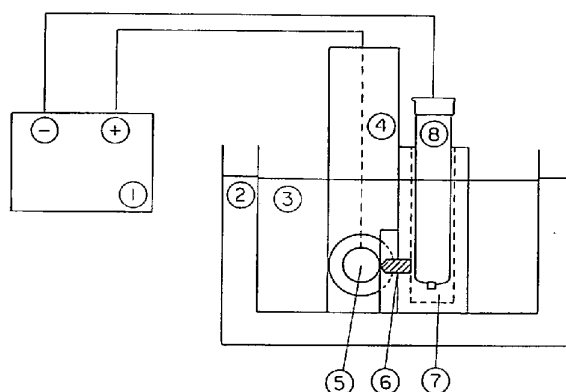
2.2 試験液

無水クロム酸 100 g に純水を加えて 1 l とし、これを 1 mol/l の原液とした。さらにこの原液を倍々にうすめて 1/256 mol/l まで、9 種の濃度の CrO₃ 単純試験液を調製した。また別に塩化カリウム 12 g/l および硫酸カリウム 27.52 g/l を含む各濃度のクロム酸溶液を調製し、それぞれを CrO₃-KCl 系試験液および CrO₃-K₂SO₄ 系試験液とした。

2.3 浸漬電位の測定

浸漬電位測定装置を Fig. 2 に示す。

試験液 250 ml を試験液槽中に入れ、これを恒温槽中に設置し、試験液の温度を 25 ± 1°C に保った。試料電極と照合電極との間は、KCl または K₂SO₄ を含む寒天



- 1 Potential-time recorder (Yokogawa LER-11)
Full scale : 25cm, Sensitivity : 2 or 5 V/Full scale,
Scanning speed : 2cm/min,
Input impedance : 200 kΩ (1V Full scale)
400 kΩ (2V Full scale).
- 2 Thermostat
- 3 Cell and CrO₃-electrolyte
- 4 Holder of electrode (Acryl-resin)
- 5 Testing electrode
- 6 Agar-agar saturated with KCl or K₂SO₄
- 7 Saturated solution of KCl or K₂SO₄
- 8 Reference electrode (Hg/Hg₂Cl₂ or Hg/HgSO₄)

Fig. 2. Schematic layout of apparatus for measurement of electrode potential.

をつめた Luggin 毛細管により接続し、その先端と電極表面との間隔は 3 mm に一定となるようにした。また別に KCl 飽和の Luggin 毛細管の先端を電極表面に直接接触せしめて測定を行なった。

浸漬電位の時間的変化は、横河電機製 LER-11 型電位差記録計を用いて測定記録した。照合電極には飽和カロメル電極または硫酸水銀電極を用いた。測定した電位は、それぞれ(1)または(2)式により標準水素電極電位に換算した。

飽和カロメル電極を照合電極とした場合¹⁰⁾

$$E_h = E_{S.C.E.} + 0.2422 \quad (t = 25^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (1)$$

硫酸水銀電極を照合電極とした場合¹¹⁾

$$E_h = E_{M.M.S.E.} + 0.5855 \quad (t = 25^\circ\text{C}) \dots\dots (2)$$

ただし、 E_h : 対標準水素電極電位、 $E_{S.C.E.}$: 対飽和カロメル電極電位、 $E_{M.M.S.E.}$: 対硫酸水銀電極電位。

試験液の pH 値は堀場製作所製 42-A 型ガラス電極 pH メータを使用し、測定前後の試験液の pH 値を測定しその平均値を採用した。

3. 実験結果

3.1 浸漬電位の時間的変化

各種の試験液中に試料電極を浸漬して、その浸漬電位の時間的変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。なお同図中の各曲線に付した数は試験液中のクロム酸濃度 (CrO₃ mol/l) を示す。

Fig. 3 に示すように、浸漬電位の時間的変化は試験液

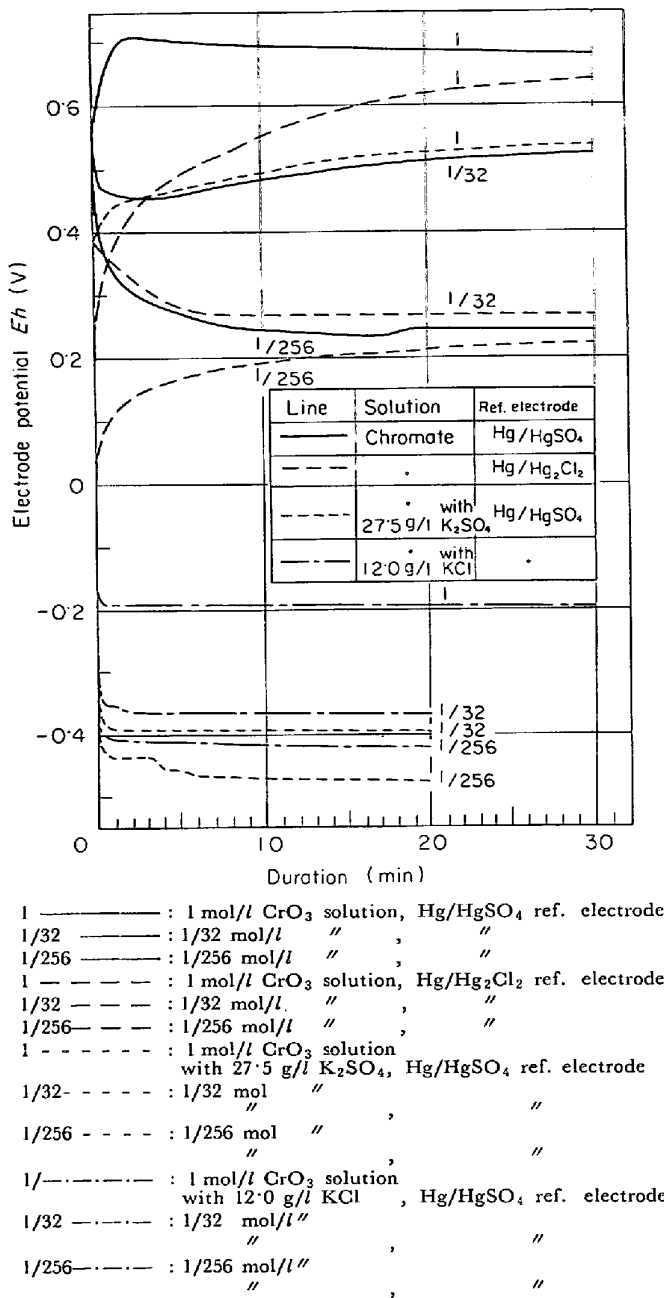


Fig. 3. Variation of electrode potentials with time. の種類によつて異なる。CrO₃ 単純試験液では浸漬後約 10 min 間の間に電位は急激に変化するが、20^分ないし 30 min 後にはほぼ定常値に達する。また CrO₃-K₂SO₄ 系および CrO₃-KCl 系試験液では浸漬直後に電位は急激に変化し、約 10 min 経過後にはほぼ定常値に達する。これらの定常値に達した電位を安定電位と呼ぶこととする。

これらの測定値の再現性は、硫酸水銀電極の場合には比較的良好であるが、飽和カロメル電極の場合には再現性は悪く、かなりのバラツキを生じる。また飽和カロメル電極でも Luggin 毛細管の先端を直接試料電極表面に接触せしめた場合には、測定される電位は異なるが再現性は良好である。

3.2 試験液の pH 値と安定電位との関係

前節の測定条件と安定電位の測定結果とを Table 2 に示す。

また Table 2 の測定値を POURBAIX の Eh-pH 図中に点綴した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に示すように、飽和カロメル電極を照合電極とした場合の測定値には、かなりのバラツキの幅があるがいずれの場合においても、安定電位と pH 値との間には何らかの直線的関係があることが認められる。

CrO₃ 単純試験液中で、硫酸水銀電極および飽和カロメル電極を用いて測定した安定電位は、いずれも、POURBAIX らのいう腐食領域⁹⁾においても、水素発生電位よりも貴重な電位を示している。また安定電位と pH 値との関係は、Fig. 4 中の①および②に示すように、それぞれ $E_{ob} = 0.66 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$ および $E_{ob} = 0.54 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$ なる直線関係が認められる。しかし、飽和カロメル電極で飽和 KCl の寒天をつめた Luggin 管の先端を試料電極表面に密着させた場合の安定電位は、いずれも水素発生電位よりも卑な電位を示しており、安定電位と pH 値との関係は、Fig. 4 中の③および④に示すように、pH 値 2 以下では $E_{ob} = 0.33 - \frac{8}{3} \times 0.0591 \text{ pH}$ 、pH 値 2 以上では $E_{ob} = -0.16 - 0.0591 \text{ pH}$ となり、pH 値 2 を境としてその勾配が変化している。

また CrO₃-KCl 系試験液の場合には、安定電位はいずれも水素発生電位よりも卑な電位を示し、その pH 値との関係は Fig. 4 中の④および⑤に示すように、pH 値 2 以下では、 $E_{ob} = -0.12 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$ 、pH 値 2 以上では、 $E_{ob} = -0.26 - 0.0591 \text{ pH}$ となり、pH 値 2 を境にしてその勾配を異にする。

さらに CrO₃-K₂SO₄ 系試験液の場合には、Fig. 4 中の点線で示した曲線のように、pH 値 1 以下では水素発生電位よりも貴な電位を示すが、pH 値が 1 以上になると電位は急激に卑となり、pH 値 2 以上では CrO₃-KCl 系試験液中における電位と pH 値との関係と同様な傾向を示している。

4. 考 察

バフ研摩した純鉄をクロム酸溶液中に浸漬した場合の安定電位は、3.2 節に示したように、試験液の pH 値と何らかの直線関係を示している。これらの関係について純鉄表面とクロム酸溶液との反応を推定しつつ考察を進めることとする。

(A) 純鉄表面が Fe₃O₄ 皮膜でおおわれている場合
 空気中にある純鉄表面には、約 10~25 Å の Fe₃O₄ 皮膜が生成していることが知られている⁸⁾。いま、試料表

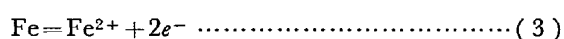
Table 2. Testing conditions and results.

Ref. Electrode	Solution	Conc. (mol/l)	pH	Electrode potential Eh(V)				
				X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	\bar{X}
Hg/Hg ₂ Cl ₂	CrO ₃	1	0.33	0.5652	0.6460	0.6462	0.6872	0.6362
		1/2	0.42	0.5432	0.5292	0.5382	0.5622	0.5557
		1/4	0.65	0.3832	0.3972	0.4252	0.4682	0.4197
		1/8	1.24	0.3882	0.3522	0.4102	0.3322	0.3707
		1/16	1.56	0.3772	0.3412	0.4222	0.2542	0.3487
		1/32	1.80	0.3152	0.2912	0.2702	0.2322	0.2772
		1/64	2.14	0.2602	0.2442	0.2672	0.2622	0.2585
		1/128	2.30	0.1982	0.2350	0.2366	0.2372	0.2268
		1/256	2.62	0.2262	0.2742	0.2590	0.0802	0.2099
Hg/HgSO ₄	CrO ₃	1	0.28	0.6745	0.6515	0.6655	0.6655	0.6643
		1/2	0.44	0.6315	0.6285	0.6605	0.6155	0.6340
		1/4	0.63	0.6225	0.6315	0.6495	0.6565	0.6400
		1/8	1.25	0.4955	0.4625	0.4905	0.5505	0.4998
		1/16	1.50	0.4655	0.4675	0.4775	0.4345	0.4613
		1/32	1.80	0.4145	0.3985	0.4455	0.4265	0.4213
		1/64	2.08	0.3880	0.3880	0.3825	0.3745	0.3833
		1/128	2.35	0.3582	0.2967	0.3418	0.3217	0.3296
		1/256	2.70	0.1342	0.2467	0.2755	0.3129	0.2439
	CrO ₃ + KCl	1	0.42	-0.1895	-0.1895	-0.1895		-0.1895
		1/2	1.10	-0.2555	-0.2555	-0.2555		-0.2555
		1/4	0.69	-0.2295	-0.2245	-0.2545		-0.2362
		1/8	1.45	-0.2545	-0.2625	-0.2545		-0.2572
		1/16	1.42	-0.2995	-0.3145	-0.3045		-0.3062
		1/32	1.88	-0.3545	-0.3695	-0.3745		-0.3662
		1/64	1.99	-0.3545	-0.3645	-0.3645		-0.3612
		1/128	2.39	-0.3895	-0.3745	-0.3295		-0.3812
		1/256	2.99	-0.4295	-0.4245	-0.4195		-0.4245
CrO ₃ + K ₂ SO ₄	1	0.25	0.5385	0.5575	0.4355		0.5105	
	1/2	0.72	0.1955	0.2055	0.2155		0.2055	
	1/4	0.95	0.2155	0.2055	0.4235		0.2815	
	1/8	1.47	-0.3145	-0.3395	-0.3145		-0.3228	
	1/16	2.22	-0.3645	-0.3645	-0.3845		-0.3712	
	1/32	2.35	-0.3945	-0.3945	-0.4045		-0.3973	
	1/64	3.10	-0.4195	-0.4145	-0.4095		-0.4145	
	1/128	3.01	-0.4795	-0.4745	-0.4945		-0.4828	
	1/256	3.74	-0.4645	-0.5045	-0.4745		-0.4812	

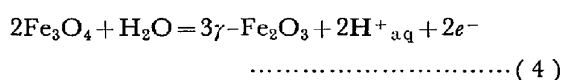
面が Fe₃O₄ 皮膜でおおわれ、これが酸化されて γ-Fe₂O₃ に変化してゆくものとする、試料表面での反応は Fig. 5 のように模式的に表わすことができる。

すなわち、純鉄は Fe₃O₄ 表面皮膜を介して、溶液中の酸化剤としてのクロム酸や水素イオンおよび還元生成物としての 3 価のクロム・イオンや水分子と接していると考えられる。このような電極反応では、

陽極反応として、金属鉄の結晶表面から Fe₃O₄ 皮膜中への Fe²⁺ イオンの溶出反応：

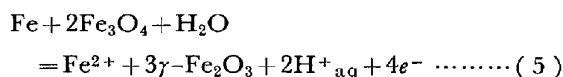


と、Fe₃O₄ 皮膜とクロム酸溶液との界面における電子授受反応：



とが同時に進行するものと考えられる。したがって全陽

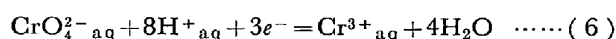
極反応は (3) 式と (4) 式とを組み合わせ



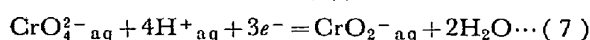
となる。

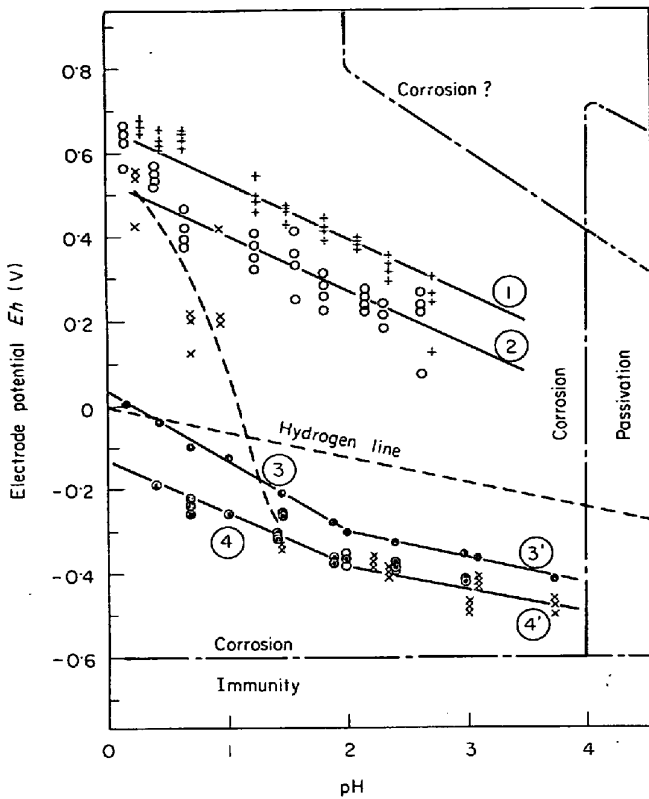
一方、陰極反応としては、溶液の pH 値によつて、還元生成物としての 3 価のクロム・イオン種が変化するものと考えられ、したがって陰極の電子授受反応も pH 値によつて変化する。いま、これらの 3 価のクロム・イオン種が pH 値によつて、Fig. 5 に示すようなイオン種に変化するものと仮定すると、それぞれの pH 領域における陰極反応は次式のようになる。

① pH 値が 2 以下の場合



② pH 値が 2 ないし 4 の場合





+ : Electrode potentials in CrO₃-simple solution measured by Hg/HgSO₄ reference electrode.
 ○ : Electrode potentials in CrO₃-simple solution measured by Hg/Hg₂Cl₂ ref. electrode.

Fig. 4. The relation between electrode potentials of pure iron in chromate solutions and pH values of the solutions in relation to the POURBAIX diagram⁷⁾ for the Fe-CrO₃-H₂O system at 25°C.

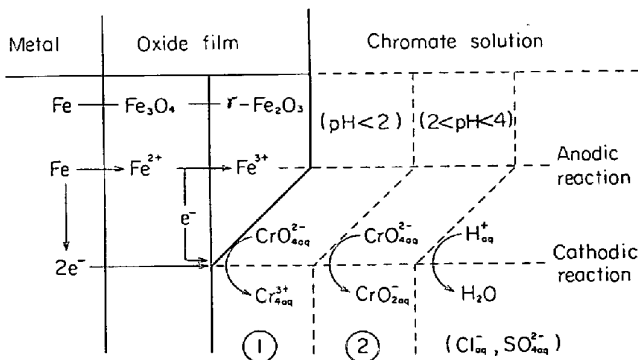


Fig. 5. Schematic diagram of electrode reactions on iron oxide film with chromate solution.

そこで、測定される安定電位は、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純物質ないしは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 値が 2 以下の場合の全電極反応は (5) 式と

- × : Electrode potentials in CrO₃-K₂SO₄ solution measured by Hg/HgSO₄ ref. electrode.
- : Electrode potentials in CrO₃-simple solution measured by Hg/Hg₂Cl₂ ref. electrode which was in contact with the surface of the specimen.
- ⊙ : Electrode potentials in CrO₃-KCl solution measured by Hg/HgSO₄ ref. electrode.

① : $E_{ob.} = 0.66 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.} = E_{Fe/Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3} - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr^{3+}}}$

② : $E_{ob.} = 0.54 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.}$ is the same as ①

③ : $E_{ob.} = 0.33 - \frac{8}{3} \times 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.} = E_{Fe/Fe_{aq}^{3+}} - \frac{8}{3} \times 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr^{3+}}}$

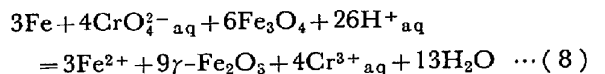
③' : $E_{ob.} = -0.16 - 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.} = E_{Fe/FeOH_{aq}^{2+}} - 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{CrO_2^-}}$

④ : $E_{ob.} = -0.12 - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.}$ is the same as ①

④' : $E_{ob.} = -0.26 - 0.0591 \text{ pH}$
 $E_{est.} = E_{Fe/Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3} - \frac{5}{6} \times 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{12} \times 0.0591 \log \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{CrO_2^-}}$

$E_{ob.}$: observed value, $E_{est.}$: estimated value.

(6)式とを組み合わせると、次式のごとく示すことができる。



この反応の平衡定数 $K_{(8)}$ は

$$K_{(8)} = \frac{a_{Fe^{2+}}^3 \cdot a_{\gamma-Fe_2O_3}^9 \cdot a_{Cr^{3+}}^4 \cdot a_{H_2O}^{13}}{a_{Fe}^3 \cdot a_{Fe_3O_4}^6 \cdot a_{CrO_4^{2-}}^4 \cdot a_{H^+}^{26}} \dots (9)$$

よつて、この電位は

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{(8)} \dots (10)$$

25°C において (9) および (10) 式を展開すると、

$$E_{(8)} = E^0 + \frac{1}{4} \times 0.0591 \log \frac{a_{Fe} \cdot a_{Fe_3O_4}^3}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{\gamma-Fe_2O_3}^6} - \frac{13}{6} \times 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr^{3+}}}$$

*) 内は酸化皮膜中の各化学種活動度を示す。

.....(11)

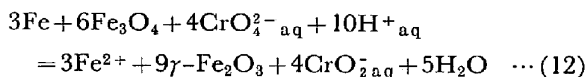
となる。

(11)式の右辺第3項の pH 値による電位勾配への寄与を、Fig. 4 中の測定値と照合してみると、①、②および④の電位と pH 値との直線関係とよく一致する。

ここで、Fig. 4 中の①および②の直線関係が pH 値 2 以上まで続いているのは、CrO₃ 単純試験液中においては、それらの安定電位が水素発生電位よりも貴であり、Fe₃O₄ 皮膜の γ-Fe₂O₃ への変化速度も遅いため、電極界面における水素イオンの消費速度が遅いため、還元生成したクロム・イオン種が Cr³⁺_{aq} となつているためと考えられる。このことは、純鉄表面に Fe₃O₄ 皮膜を化成処理によつて厚く被覆した電極においても認められた¹³⁾。一方、Fig. 4 中の④および⑤に示すごとく、CrO₃-KCl 系試験液中における電位は pH 値 2 を境にして直線関係が異なつている。これは安定電位が水素発生電位よりも卑であるため、Fe₃O₄ 皮膜が γ-Fe₂O₃ へ変化する速度も早く、電極界面における水素イオン濃度の減少が大きく、沖合の pH 値よりも高くなるため、電極界面付近の還元生成したクロム・イオン種は CrO₂²⁻_{aq} となつているものと考えられる。

② pH 値が 2 ないし 4 の場合

この場合の全電極反応は、(5)式と(7)式とを組み合わせ、次式のごとく示すことができる。



また、この反応の電位は①と同様にして次式で示すことができる。

$$E = E^0 + \frac{1}{4} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}} \cdot a^3_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a^6_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}} - \frac{5}{6} \times 0.0591 \text{ pH} + \frac{1}{12} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}\text{aq}}}{a_{\text{CrO}_2^{2-}\text{aq}}} \dots (13)$$

(13)式の右辺第3項の pH 値による電位変化に対する寄与を、Fig. 4 中の測定値と対比してみると、の電位と pH 値との直線関係とほぼ一致する。すなわち pH 値 2 以下の CrO₃-KCl 系および CrO₃-K₂SO₄ 系試験液中で、硫酸水銀電極を用いて測定した安定電位は、(12)式に示すような表面反応の進行を示すものと考えられる。

以上のごとく、純鉄表面が Fe₃O₄ 皮膜でおおわれている場合のクロム酸溶液中に浸漬して生ずる安定電位は(11)式および(12)式に示すごとく、溶液の pH 値に依存するほか、還元生成物としての3価のクロム・イオン種の構造変化ならびにそのクロム酸イオンとの活量比に関

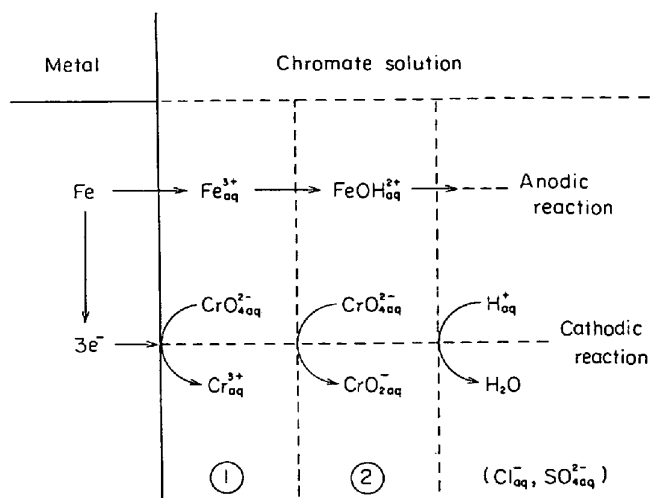


Fig. 6. Schematic diagram of electrode reactions on iron with chromate solution.

係するが、さらに Fig. 4 中の①、②、④および⑤に示されるように、Eh に換算した電位は、照合電極の種類や Cl⁻イオンや SO₄²⁻イオンの存否によつて異なつている。しかし純鉄表面が生成したと考えられる③および③の状態においては、硫酸水銀電極でもカロメル電極を用いても Eh 単位の電位には差異を生じない。酸化皮膜が存在する場合、もし陰イオンの影響がなければ当然一定の値になるべきものであるが、このような差異を生ずるのは、主として酸化皮膜の Fe/Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃/CrO₄²⁻_{aq}, H⁺_{aq} 系の固体電解質電池反応に、溶液中の Cl⁻などの陰イオンが影響するためであると考えられる。

(B) 純鉄表面に酸化皮膜が存在しない場合

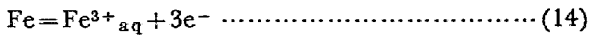
試料表面が(A)の場合と異なり、酸化皮膜を介さず直接クロム酸溶液に接しているとすると、Fig. 6 に示すような表面反応が考えられる。

Fig. 6 に示すように、金属鉄から溶出する3価の鉄イオン種も、クロム酸の還元によつて生ずる3価のクロムイオン種も、溶液の pH 値によつて変化するものとする、陽極反応も陰極反応も pH 値によつて異なり、したがつて全反応の電位も pH 値に依存することは明らかである。

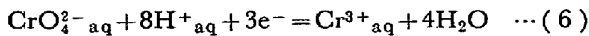
そこで、Fig. 6 に示すような仮定に立つて各 pH 領域での表面反応と電位とを推定してみると次のようになる。

① pH 値が 2 以下の場合

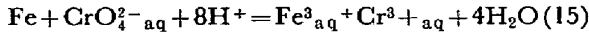
陽極反応としては、純鉄表面から2価の鉄イオンとして溶出する反応と、3価へ酸化される反応とが同時に生ずると考えられるから、全陽極反応としては(14)式のようになる。



陰極反応としては、



したがって、全反応として



また、(15)式の電位は

$$E_{(15)} = E^0 + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}}} - \frac{8}{3} \times 0.0591 \text{pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}}}}{a_{\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}}} (16)$$

で表わされる。

(16)式の右辺第3項の pH 値による電位変化に対する寄与を Fig. 4 中の測定値と対比してみると、③の傾向によく一致する。すなわち、pH 値 2 以下の CrO₃ 単純試験液中で、飽和カロメル電極を照合電極として、飽和 KCl の Luggin 細管を直接試料表面に接触せしめて測定した安定電位と pH 値との関係と一致する。

この測定条件において(16)式をみると、右辺第4項は pH 値 2 以下では、CrO₄²⁻aq が還元されて Cr³⁺aq を生ずる場合、Cr³⁺aq は

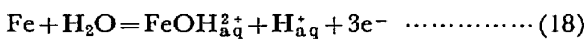
$$\log \frac{(\text{CrOH}_2^{2+})}{(\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}})} = -4.21 + \text{pH} \dots\dots\dots (17)$$

であり¹²⁾、還元生成物は主として Cr³⁺aq である、また電極界面における CrO₄²⁻aq と Cr³⁺aq とは酸化-還元対として存在すると考えられるから a_{CrO₄²⁻aq}/a_{Cr³⁺aq} の比はほぼ 1 に近いと考えられる。したがって右辺第4項はほぼ 0 に近いと考えられる。さらに pH 値 = 0 の点に ③ の直線を外挿した切片の値は、E⁰_{Fe/Fe³⁺aq} = 0.036 V にきわめて近い値を示している。

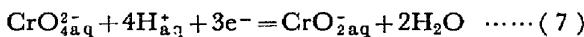
したがって、Fig. 4 中の③に示す安定電位は、純鉄試料表面の酸化皮膜が Cl⁻ イオンによつて破壊され、純鉄表面が直接クロム酸溶液に触れて反応が進行していることを示すものと考えられることができる。

② pH 値が 2 ないし 4 の場合

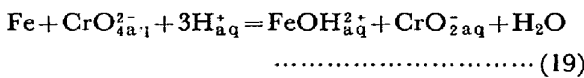
陽極反応は



陰極反応は



よつて、全反応としては



となる。この反応の電位は

$$E = E^0 + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{FeOH}_2^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} - 0.0591 \text{pH} + \frac{1}{3} \times 0.0591 \log \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}}}}{a_{\text{CrO}_2_{\text{aq}}}} \dots\dots\dots (20)$$

となる。

(20)式の右辺第3項の pH 値による電位変化への寄与を Fig. 4 中の測定値と対比してみると、③の傾向とよく一致する。すなわち、pH 値 2 以上の CrO₃ 単純試験液中で、飽和カロメル電極を照合電極として、飽和 KCl の Luggin 細管を直接試料表面に接触せしめて測定した安定電位と pH 値との関係と一致する。

これらの関係は、純鉄表面に Fe₃O₄ 皮膜を化成的に被覆した浸漬電位の最終的な安定電位と pH 値との関係においても認められた¹³⁾。

したがって、pH 値が 2 ないし 4 のクロム酸溶液中における純鉄表面での反応は(19)式のように進行し、(20)式に示す電位がその安定電位となるものと考えられる。

5. 結 言

バフ研磨した純鉄を pH 値 4 以下のクロム酸溶液中に浸漬した場合の純鉄表面とクロム酸との反応を浸漬電位の測定によつて検討した結果、バフ研磨した純鉄表面には Fe₃O₄ 皮膜が生成しており、その電位と pH 値との関係を、POURBAIX の pH-電位図で考察する場合には、単に pH 値のみでなく、溶液中の鉄イオン種およびクロムイオン種の構造変化、溶液中の異種陰イオンの存在、ならびに純鉄と Fe₃O₄ 皮膜との間の固体電解質内の鉄イオンの溶出反応も考慮する必要があることが明らかとなり、一般鉄鋼材料のクロム酸処理法に関して表面皮膜を電気化学的に検討しうる可能性を見出すことができた。

終わりに、終始親切なご協力をいただいた京都大学技官羽村守氏ならびに同、田中督士氏にお礼申し上げます。また、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御礼申し上げます。

文 献

- 1) 岡田秀弥: 金属化学, 4(1967), P. 23
- 2) 大山太郎, 神田勝美: 特許出願公告, 昭44-5286
- 3) D. N. USECHEV and A. T. VAGRAMYAN: Soviet Electrochemistry, 11(1961), P. 108
- 4) M. J. N. POURBAIX: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, (1949) [Edward Arnold and Co.]
- 5) M. J. N. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966) [Rergamon Press]
- 6) J. M. WEST: Electrodeposition and Corrosion Processes, (1965), P. 74 [D. Van Nostrand Co. Ltd.]
- 7) M. J. N. POURBAIX: 前出 4) P. 94 および 5) P. 270
- 8) P. B. SWELL, C. D. STOCKBRIDGE, and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961), P. 933

-
- 9) *M. J. N. POURBAIX*: 前出 5) P. 307
 10) 吉沢四郎編: 電気化学実験法, (1964),
 [いずみ書房]
 11) *L. L. SHREIR*: *Corrosion* Vol. 2, (1963),
 P. 21~25 [George Newnes Ltd.]
 12) *M. J. N. POURBAIX*: 前出 4) P. 98
 13) 倉知三夫, 松田勝彦, 島田一男: 金属表面技術
 22(1971), P. 586
-