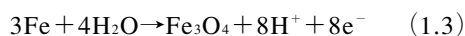
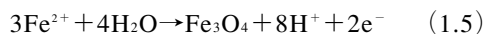
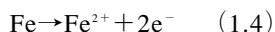


1.3 湿食反応の駆動力¹⁻⁹⁾

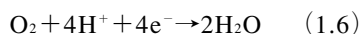
腐食反応は水という極性物質を介して起こる電気化学反応である。例えば Fe が湿食反応により Fe₃O₄ を生成する反応のうちアノード反応は次式のようになる。



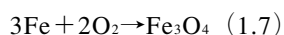
これはまた、特に弱酸性では次の2段のアノード反応を経て進行する。



カソード反応を酸素還元反応とすると

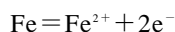


全反応としては



となり、乾食反応 (1.1) と同じであり、全反応としての駆動力は湿食も乾食反応も同じになる。しかし常温での乾食反応は無視できるくらいに小さいのに対して、湿食反応は十分その速度が検知できる程度の速度を有している。水という極性物質を得て、電気化学反応が可能となり、常温でも酸化反応が加速されるとみなせる。

電気化学反応の駆動力を乾食反応における酸素ポテンシャルに類似したパラメータとして平衡電位を考える。このためには通常反応式を左辺 (反応系) が還元体に、また右辺 (生成系) が酸化体となるように記述する (酸化形式という)。



反応の ΔG° はそれぞれ次式で表される。

$$\Delta G^\circ_{(1.3)} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 8 \Delta G^\circ_{\text{H}^+} + 8 \Delta G^\circ_{\text{e}^-} - 3 \Delta G^\circ_{\text{Fe}} - 4 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^\circ_{(1.4)} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{2+}} + 2 \Delta G^\circ_{\text{e}^-} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}}$$

電気化学反応の熱力学ではさらに次の規約が加えられる。

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} \equiv 0$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{H}^+} + \Delta G^\circ_{\text{e}^-} - 1/2 \Delta G^\circ_{\text{H}_2} \equiv 0$$

また、水溶液イオンのエントロピーは第三法則に基づく絶対エントロピーではなく次の規約に基づいて定義されている。

$$S^\circ_{\text{H}^+} \equiv 0$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{\text{H}^+} + \Delta S^\circ_{\text{e}^-} - 1/2 \Delta S^\circ_{\text{H}_2} \equiv 0$$

この定義により次の関係を得る。

$$\Delta G^\circ_{\text{e}^-} = 1/2 \Delta G^\circ_{\text{H}_2} \equiv 0$$

これらの規約を加えると、反応 (1.3), (1.4) に対する反応の駆動力として ΔG° は次のようになる。

$$\Delta G^\circ_{(1.3)} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 4 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^\circ_{(1.4)} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{2+}}$$

この定義から、H⁺は比熱 c_p も定義零となる。電極電位は酸化形式で表された反応の ΔG° に対して、これを zF で割った値として得られる。

$$E^\circ = \Delta G^\circ / (zF)$$

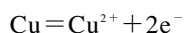
ここで z は関与する電子の化学量論数、 F は Faraday 定数である。反応 (1.3), (1.4) に対して、それぞれ $z=2,8$ であるから、次の関係を得る。

$$\Delta E^\circ_{(1.3)} = (\Delta G^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 4 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) / (8F) = -0.085\text{V} (298\text{K})$$

$$\Delta E^\circ_{(1.4)} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{2+}} / (2F) = -0.44\text{V} (298\text{K})$$

このようにして得られる電位は標準酸化還元電位と呼ばれる値に一致する。水溶液イオンの熱力学値が水素反応を零とする規約に基づいていることから、この電位シリーズは水素電極基準電位とも呼ばれ、単位としては V vs. SHE で記される。

同様に Cu の Cu²⁺ イオンとしての水溶液溶解反応は



$$\Delta E^\circ_{(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})} = \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} / (2F) = +0.205\text{V} (298\text{K})$$

で与えられる。代表的な金属とその典型的なイオンの標準酸化還元電位の関係は表1.1に示している。この電位の系列がいわゆるイオン化傾向と一致し、負な値を示す金属ほどイオン化傾向が大きい。ここでは乾式反応での金属と金属酸化物が共存するときの酸素ポテンシャルが併記されるが、イオン化傾向と酸化傾向には緩い平行関係がみられる。

文 献

- 1) W.M.Latimer : "Oxidation Potential", 2nd ed., Prentice-Hall (1952).
- 2) W.M.Latimer : "Recent References to Thermodynamic Data", University of California (1954).
- 3) A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan : "Standard Potentials in Aqueous Solution", IUPAC, Marcel Dekker (1985).
- 4) S.G.Bratsch : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1 (1989).
- 5) L.G.Sillen, A.E.Martel : "Stability Constants", Chemical Society, London (1964) ; "Stability Constants", Supplement, Chemical Society (1971).
- 6) A.E.Martel, R.M.Smith : NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes : Version 4.0 ; NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database : Version 4.0 ; <http://www.nist.gov/srd>.
- 7) P.L.Brown, H.Wanner : "Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation", OECD NEA (1987).
- 8) H.Wanner : *Radiochimica Acta*, 44/45, 325 (1988).
- 9) M.Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston (1966).

1.4 電位-pH図の作図原理

水環境にある金属の化学平衡を状態図として表現するには電極電位とpHを軸とする座標を用いるのが最も合理的であり、この種の状態図は“電位-pH図”または“プルバー図”とよばれる^{1,2)}。電位-pH図の具体例としてFe-H₂O系図を図1.4に示す。ここではFe-H₂Oというシステムで、鉄化合物としては

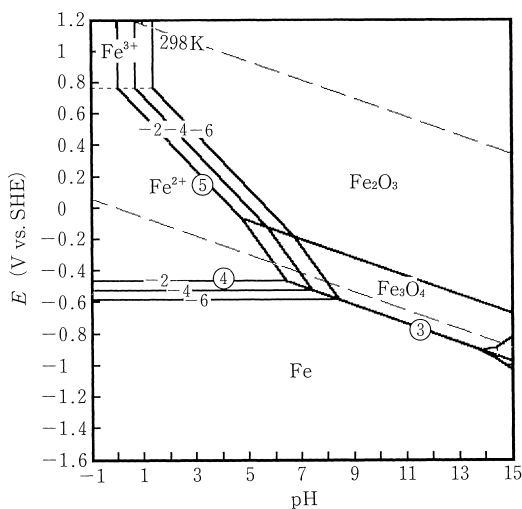


図1.4
Fe-H₂O系の電位-pH図

Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe₂O₃, Fe₃O₄, HFeO₂⁻が関与する物質であるとする。水の電気化学反応であるということから、H₂O, H⁺, e⁻がさらに加えられる。電位-pH図の作図では通常、希薄溶液を前提としており、次の水の解離平衡が成立し、OH⁻はこれに束縛され生成する物質として扱うため、反応式の取り扱いでは独立物質とは見なさない。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14.0} \quad (25^\circ\text{C})$$

図1.4の線③はFeとFe₃O₄との固相共存状態を表し、これに対応する反応式は(1.3)式で与えられ、対

応する酸化還元電位は

$$E = E^{\circ}_{(1.3)} - 0.0591 \text{pH} = -0.085 - 0.0591 \text{pH} \quad (298\text{K})$$

となる。この場合、電位はpHの関数とはなるが、Fe化合物の活量に関する項は含まれない。図1.4の線④はFe（金属）とFe²⁺（水中イオン）の共存を示す線であり、反応式は（1.4）式で与えられ、対応する平衡関係はNernst式により

$$E = E^{\circ}_{(1.4)} + 0.295 \log a_{\text{Fe}^{2+}} = -0.440 + 0.295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

で与えられる。ここで a はイオンの活量であり、重量モル濃度（mol kg⁻¹）に活量係数補正を施したものであるが、希薄溶液ではモル濃度と同一とみなせる。

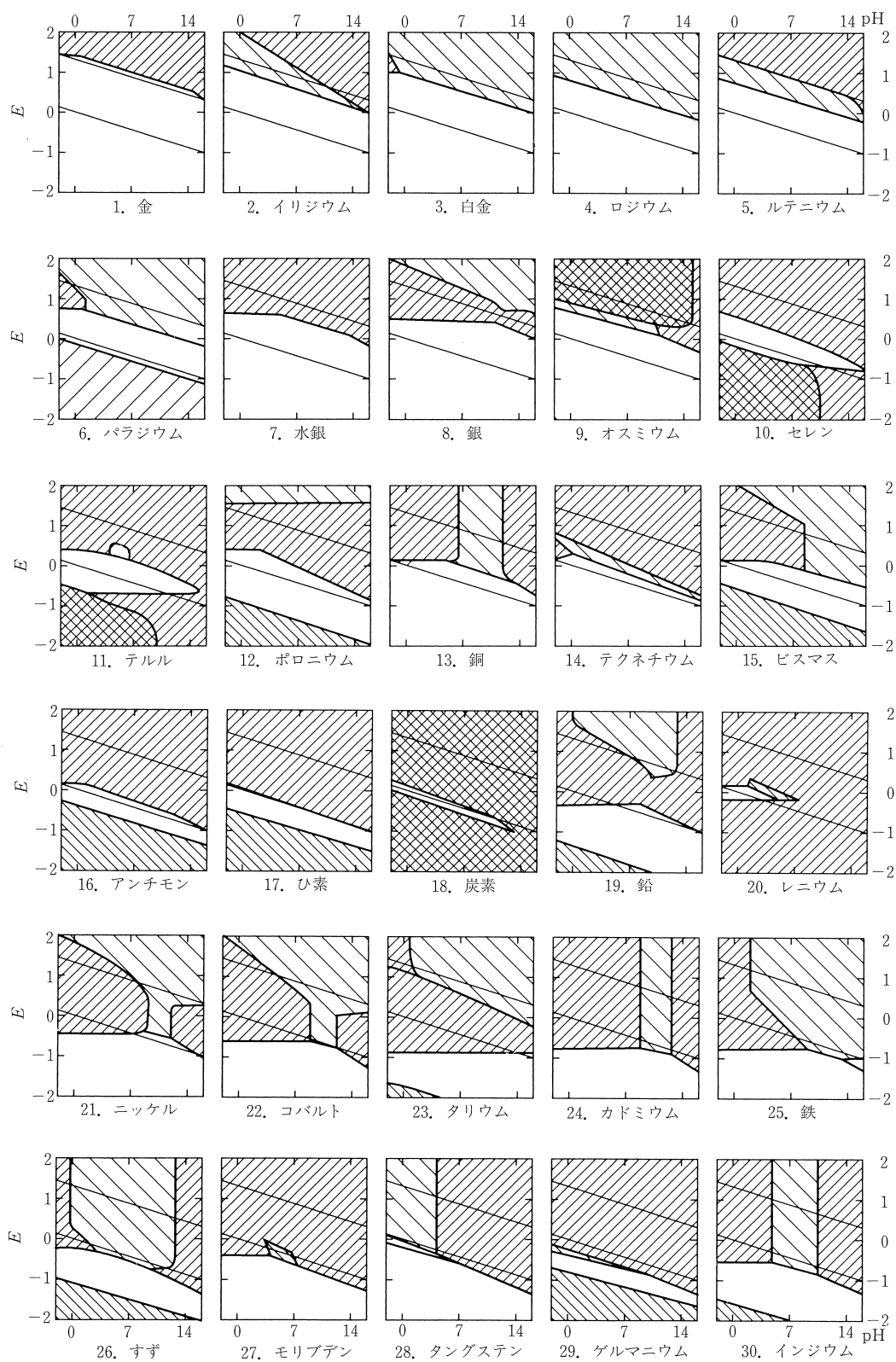
図1.4における線③および④については具体例で示したが、物質の標準生成ギブスエネルギー ΔG_f° （すなわち化学ポテンシャル μ° ）が既知であるならば、これらの物質を含むあらゆる化学反応式に対して反応のギブスエネルギー変化 ΔG° を求めることができる。固体や気体などのギブスエネルギー ΔG_f° は標準温度（25℃）の値についてはかなりデータが完備しているし、また水溶液イオンについてはかなりのものをデータ集に見出すことができる^{3,4)}。したがって、e⁻を含む反応式に対しては E° を、またこれを含まない式に対しては平衡定数 K を求めることができる。反応式を導くことは数学の問題であるが、導かれた多くの反応式は化学的には無意味なものである。相安定の視点から化学的に意味のある反応を選び出し、与えられた E , pH において安定な相を決定して順次計算していく。このようにして電位-pH図は一定の手順に従って描くことができる。

線④は Fe²⁺の活量 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ に依存するため、本来、 E と pH 以外に軸が必要となるが、電位-pH平面上では表現するときには $a_{\text{Fe}^{2+}}$ （通常 $\log a_{\text{Fe}^{2+}}$ ）をパラメータとして複数の平行線を引いて表現する。腐食の分野で電位-pH図を利用する場合には、溶解金属イオン濃度の総和、すなわち分析濃度（ C_M で表す）として $10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ とすることが多い。図中では $\log C_M$ に対応する数値でもって区別する。すなわち図1.4に書き込まれた -2, -4, -6 なる数値は平行線がそれぞれ $C_M = 10^{-2}$, 10^{-4} , $10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ に対応する線であることを示している。

金属イオンの分析濃度 C_M が $10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ と仮定して描いた線図において、金属状態が優勢となる領域は不感域と定義される。事実上この領域で腐食は起こらない。逆に $C_M \geq 10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ で金属イオンが優勢となる領域を腐食域、また酸化物や水酸化物など固体塩が安定な領域が不動態域と定義される。このような単純な割り切りでもって不感域、腐食域および不動態域の3域に区分して図示した電位-pH図の簡略形式を、特に腐食図と呼ぶことがある。これらの3域はあくまで熱力学計算により得られた電位-pH図に基づくPourbaixによる定義であり、詳細においては現実とかけ離れたものである場合もあることに注意する必要がある。各種金属に対する電位-pH図の集大成としてはPourbaixのAtlasが有名である¹⁾。図1.5はAtlasに示された電位-pH図の要約ともいえるべき腐食図の一覧である²⁾。

文 献

- 1) M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston (1966).
- 2) M.Pourbaix: *Werks. u. Korros.*, **11** 761 (1960).
- 3) D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, R.H.Schumm, I.Halow, S.M.Bailey, K.L.Churney, R.L.Nuttall: "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.11, Suppl.2 (1982).
- 4) NIST Thermochemical Database: Available from Standard Reference Data Program, NIST, Gaithersburg, MD 20899-0001.



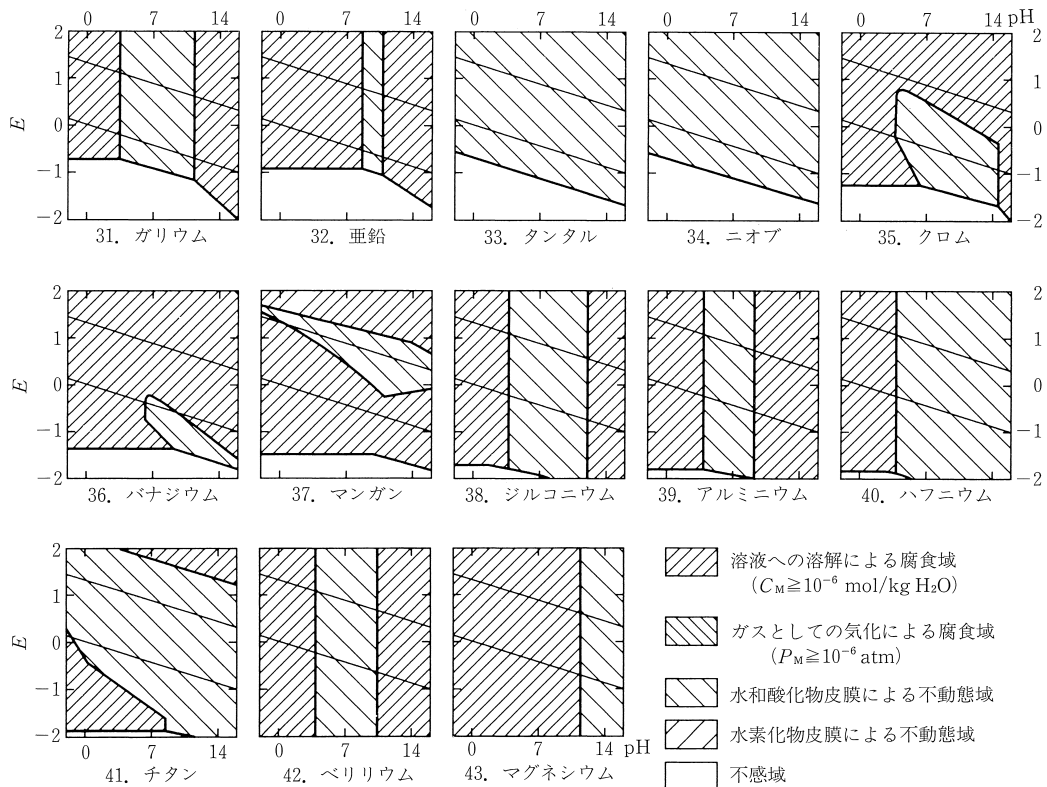


図1.5 電極電位-pH図の集成 ($C_M = 10^{-6}$)²⁾

1.5 電位-pH図と実環境腐食

金属上に固体塩が生成するケースとして、Pb上に生成する $PbSO_4$ や PbO_2 がある。Pourbaixの定義では、 $PbSO_4$ や PbO_2 生成域は不動態域になる。しかしPb/ $PbSO_4$ / PbO_2 の間の酸化還元反応は鉛電池における主反応であり、電池反応にも使われるくらいにその速度は高い。一方、Al、Ti、Zrなどバルブ金属は酸性溶液中で、Pourbaixの定義では腐食域に対応する。しかし多くの場合これらの金属は実用上、不動態化とみなしてよく、腐食速度は無視できる程度に小さい。さらに電位-pH図は不動態化金属の局部腐食発生を予測したり説明することが苦手である。このように不一致が起こるのは、電位-pH図が基礎とする熱力学が反応速度について、また生成する固体塩が緻密であるか多孔質であるかといった物性に関する情報をまったく与えないからである。

図1.6は塩化物を含む溶液中における鉄の実測電位-pH図であり不感域、腐食域、不動態域の外に不完

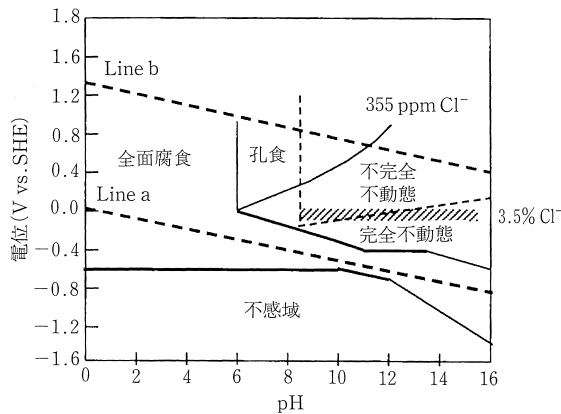


図1.6
酸化物を含む水溶液中での
Feの実測電位-pH図

全不動態および孔食域が出現する。この環境中で腐食域は拡大し、不動態域が侵食され局部腐食域が現れる。一方、 Cl^- の存在を考慮して熱力学計算により電位-pH図を描いても、その影響が図の上で現れ

ることは少ない。すなわち、電位-pH図は希釈溶液理論に基礎をおいているが、希薄な塩化物濃度範囲で、Feや他の遷移金属のクロロ錯体が熱力学的安定域として観察されることはない。

Cl⁻の影響が電位-pH図上に表れる数少ない例として、Cu-Cl⁻-H₂O系があり、これを図1.7に示す。銅

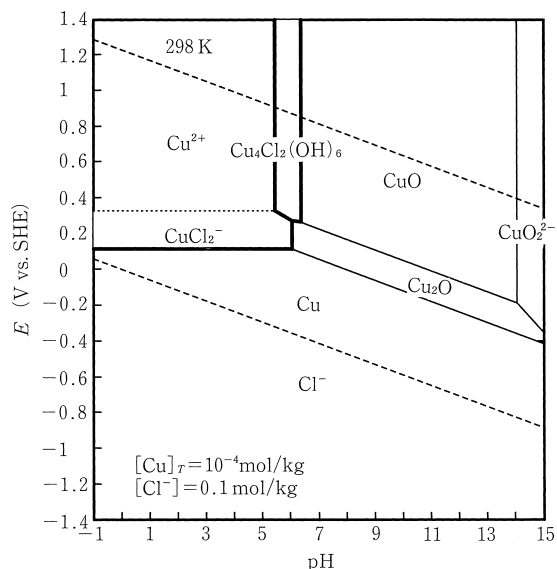


図1.7

Cu-Cl-H₂O系電位-pH図. 全Cu濃度 $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, 全Cl濃度 0.1 mol kg^{-1} . 食孔内ではCu, CuCl_2^- , Cu_2O が共存状態にある.

の場合、Cl⁻が存在しない場合、アコ錯体としては不安定であった1価イオンが CuCl_2^- のようなクロロ錯体あるいは CuCl のような固体塩として酸性域で安定に存在する。同時にクロロ錯体の生成は銅の電位を卑化させる。図1.7のように $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ と仮定するとき、Cuの電位は $\text{Cu}/\text{CuCl}_2^-$ 0.113 V vs. SHE, また $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}_2\text{O}$ が共存するpHは5.5であると計算される。食孔の内部はCl⁻が濃縮し、さらにpHの低下していることが示されているが、ここに示す電位および pH値は食孔内部の電位とpHを模擬しているものと考えられた。通常、孔食電位は食孔外部のバルク溶液で測定される。Cl⁻をおおよそ $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 含み、pH7程度の水道水中で観測される孔食電位はおおよそ300mV vs. SHE である。食孔外部の健全部では CuO が安定であり、内部の $\text{Cu}/\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}_2\text{O}$ の3相安定な電位とpH条件と外部測定の電位とpHの差は、*iR* 降下などの加算によるものと考えられる。これに対し、鉄やステンレス、あるいはアルミニウムなどの孔食電位の意義は平衡論的議論では明快な理論的根拠は得られず、速度論的考察や Cl⁻の局部的濃縮考察が必要である。

文 献

- 1) P.B.Linkson, B.D.-Philips, C.D.Rowles : *Minerals Sci. Eng.*, **11**, 65 (1979).
- 2) P.B.Linkson, B.D.-Philips, C.D.Rowles : *Corros. Sci.*, **19**, 613 (1979).
- 3) P.A.Brook : *Corros. Sci.*, **11**, 389 (1971).
- 4) M.H.Froning, M.E.Shanley, E.D.Vernik Jr. : *Corros. Sci.*, 371 (1976)

1.6 錯体を含む系での電位-pH図

実環境における腐食反応の解析手段として電位-pH図を利用するには、水環境に存在するイオンの影響までを考慮に入れた図を準備する必要がある。淡水や海水などの環境で実用上重要となるイオンは炭酸イオン (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-})、および硫化物イオン (H_2S , HS^- , S^{2-}) である¹⁻⁴⁾。これらのイオンはそれ自身のpH依存性の解離平衡反応を有する。また硫化物イオンは酸化反応により単体硫黄あるいは硫酸イオンとなる。これらの酸化還元電位もpH依存性があるため、Sを含む系の電位-pH図の作成は単純系に比べてかなり複雑になる。炭酸塩系はCそのものが CO_2 や CH_4 などの酸化還元平衡が関与するものとして、そのような図も書くことができるが、炭酸塩の還元速度はきわめて遅いのでこれを無視して作図する。同様に有機錯体の影響を記述するときには、有機錯体が酸化還元反応に対して不活

性であると仮定する。このように錯体を含む系では完全な平衡状態の達成は考えない。速度論的効果をもとに、任意性を含める。

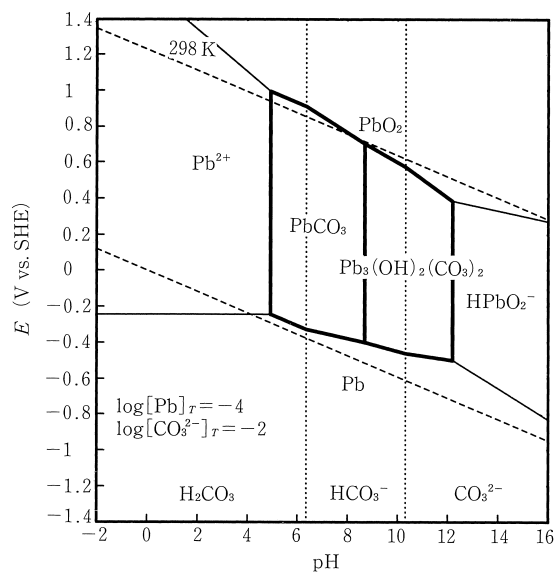


図1.8 Pb-CO₃-H₂O系電位-pH図. 全Pb濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 全炭酸濃度 0.01 mol kg⁻¹.

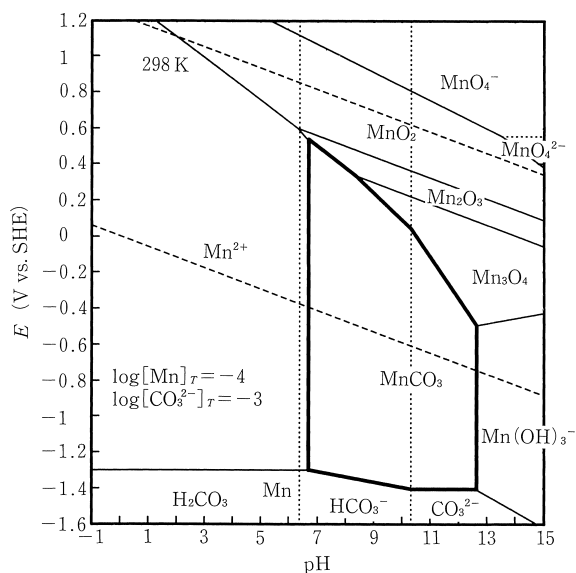


図1.9 Mn-CO₃-H₂O系電位-pH図. 全Pb濃度 10^{-3} mol kg⁻¹, 全炭酸濃度 10^{-3} mol kg⁻¹.

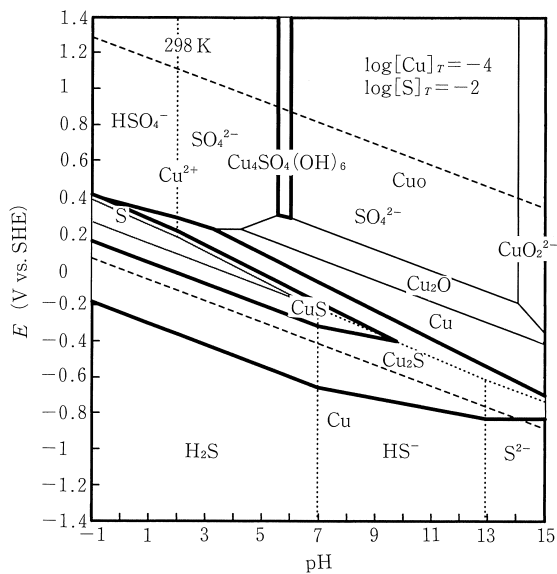


図1.10 Cu-S-H₂O系電位-pH図. 全Cu濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 全S濃度 10^{-2} mol kg⁻¹.

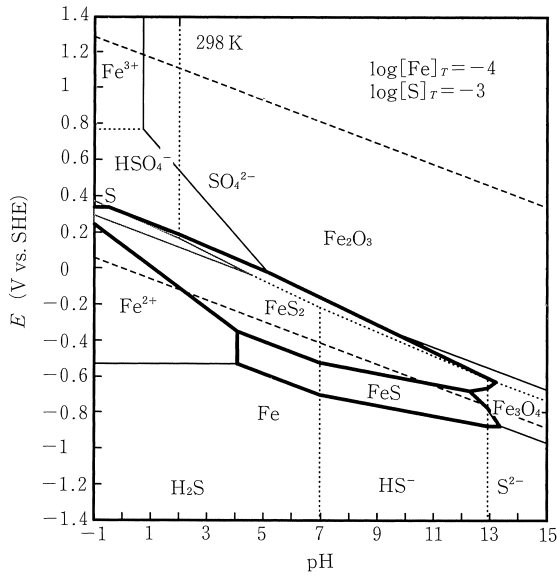


図1.11

Fe-S-H₂O系電位-pH図. 全Fe濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 全S濃度 10^{-3} mol kg⁻¹.

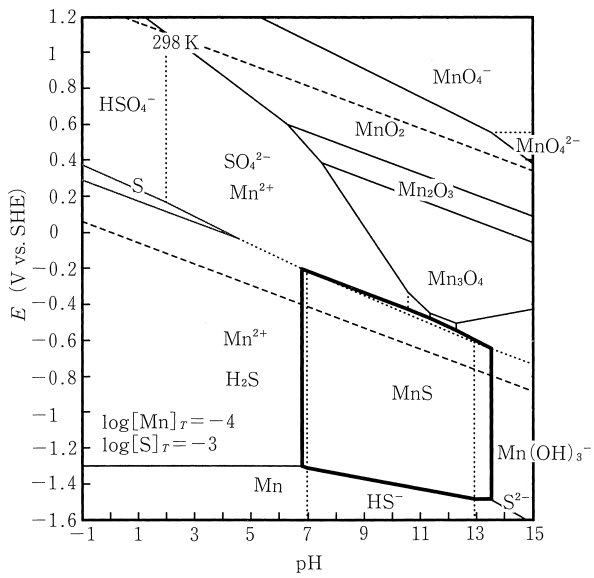


図1.12

Mn-S-H₂O系電位-pH図. 全Mn濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 全S濃度 10^{-3} mol kg⁻¹.

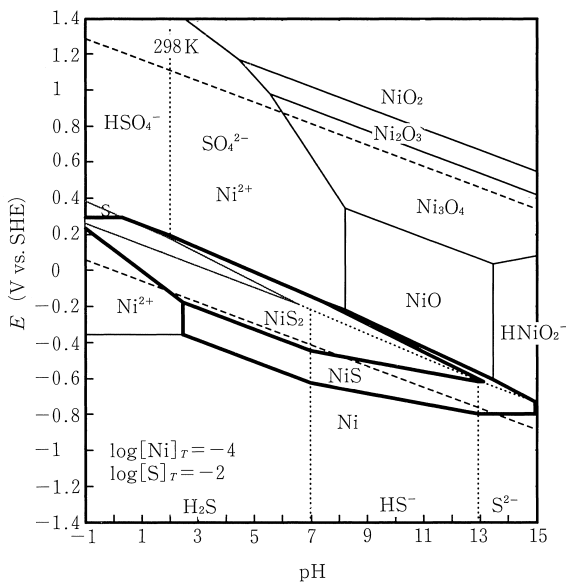


図1.13

Ni-Fe-S系電位-pH図. 全Ni濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 全S濃度 10^{-2} mol kg⁻¹.

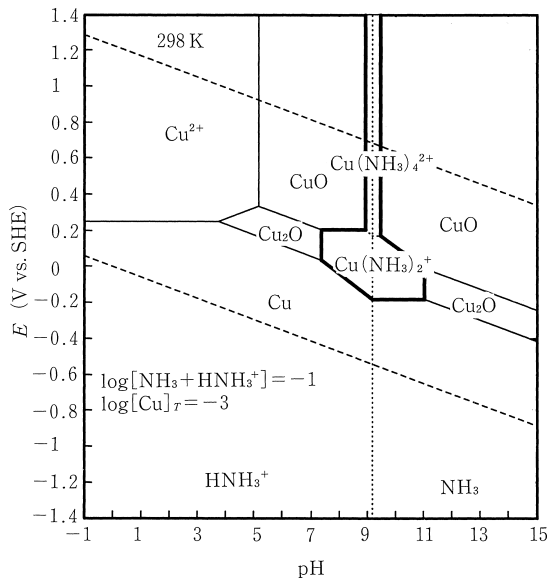


図1.14
Cu-アンモニア-H₂O系電位-pH図. 全Cu濃度 $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, 全アンモニア濃度 $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

図1.8～図1.14に種々の環境下における電位-pH図を示す. 炭酸塩環境における金属の挙動を示す典型としてPbおよびMnに対応する図をそれぞれ図1.8および9に示す. 鉛の大気や淡水環境中における主要腐食生成物は PbCO_3 であり, これによりPbの耐食性が得られている. 炭酸塩が存在しない環境では不動態化しない. 硫化物を含む環境中におけるCu, Fe, MnおよびNiの電位-pH図をそれぞれ図1.10, 11, 12および13に示す. 銅のように貴な金属に特徴的なことは, 硫化物, CuS や Cu_2S の安定域の上方および下方に金属銅 (Cu) の安定領域が現れることである (図1.10). 腐食の視点では下方のCu/Cu₂S共存線が重要である. 銅は硫化物が存在しない環境中では, Cu/Cu₂O共存線に近い電位を示すが, 硫化物が存在すると下方のCu/Cu₂S共存線の電位まで卑化する²⁾. このように硫化物環境で, 特に溶存酸素がない環境で銅はその貴金属的性質は失われ, 鉄と同程度に卑な金属と化してしまう. Mn/MnS (図1.12)については鋼中の非金属介在物としてのMnSの挙動を説明するうえで重要である. MnSは酸化溶解しやすく, 硫酸を生成する.

実環境, 特に地質学的に重要な環境での各種電位-pH図を多く掲載したものととして文献5)があり, 腐食の分野での応用価値も高い.

図1.14はアンモニアを含む環境におけるCuの電位-pH図である. アンモニアは有機錯体と同様に, それ自身酸化還元反応に対して不活性であると仮定する. 銅のアンミン錯体は $\text{pH}=9.2$ (HNH_3^+ の pK_a)で最も安定であり, この近傍でCuOやCu₂Oの皮膜は錯体として溶解傾向にある. とくにCu(II)よりもCu(I)との錯形成が優勢であり, 膜は内層から破壊されることが推定される.

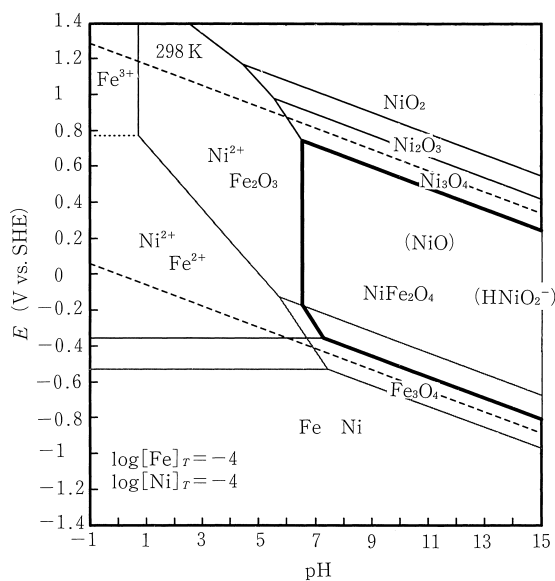


図1.15
Fe-Ni-H₂O系電位-pH図. 全Fe濃度 $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, 全Ni濃度 $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$.

図1.15はFeとNiの2種の金属を含む環境での電位-pH図である。この場合は錯形成を含むものではないが、電位-pH図の作図手法は錯形成の場合と同様である。FeとNiはスピネル型複合酸化物を生成し、これがステンレスやFe-Ni合金の腐食挙動に影響するものと考えられる⁶⁾。

文 献

- 1) R.M.Garrels, C.L.Christ: "Solutions, Minerals and Equilibria", A Haper International (1965).
- 2) J.Horvath, M.Novak: *Corros. Sci.*, **4**, 159 (1964)
- 3) 小玉俊明: 第77回腐食防食シンポジウム, 腐食防食協会 (1988).
- 4) T.Kodama: Proc.Asian-Pac.Corros.Control Conf., 8th, p.98 (1993).
- 5) 電気化学協会編: "電気化学便覧", 第4版 (1985).
- 6) H.Inaba, H.Yokokawa: *J.Phase Equilib.*, **17** (4), 278 (1996).

1.7 高温水のイオンの熱力学値

高温水中における腐食対策は、火力・原子力発電周辺、ボイラー関連、油井・地熱関連と特にエネルギー開発と関連した分野でその必要性が高い。高温水の電位-pH図の作成にあたっての最大の課題は、イオンの熱力学値の温度依存性を評価することにある。通常の化学熱力学データ集では、標準温度($T_0=298\text{K}$)における値のみしか与えられていない。任意温度でのある物質のギブスエネルギー $G(T)$ を評価するには、比熱 c_p が温度関数として与えられているとき次式を用いることができる。

$$\Delta G(T) = \Delta G(T_0) - (T - T_0) \Delta S(T_0) + \int \Delta c_p dT - \int \Delta c_p / T dT$$

ここでは反応に対応する変化分を表している。また c_p は定圧比熱であり、典型的には次式で表され、固体や気体に対して実用される。

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (1.8)$$

また目的とする温度に至るまでに(T_0 から T に至る温度範囲に)相転移があるときには、転移温度 T_{tr} 、転移熱 H_{tr} に関するデータが必要である。固体や気体について500K以下では Δc_p を一定とする近似で十分である。さらに比熱項を無視しても大きな誤差を与えない。

$$\Delta G(T) = \Delta G(T_0) - (T - T_0) \Delta S(T_0) + \Delta c_p (T - T_0) - T \Delta c_p \ln (T / T_0)$$

これに対して水中のイオン種については、373Kを超えると Δc_p を一定とする近似も使用できない。高温水中におけるイオンの熱力学パラメータはデータ集などにも与えられないため、何らかの推定を行う必要がある¹⁾。

水溶液イオンのエントロピーは第三法則に基づく絶対値ではなく、水素イオン H^+ のエントロピー S を規約により零と定義することから相対的に決定される値である。また標準水素電極の電位、および水素イオン H^+ の ΔG° 、 ΔH° 、 S° 、 c_p などの値すべてが規約により零と定義されている。水溶液イオンの関与する電気化学反応の起電力を水素電極基準で測定し、さらにこの起電力の温度依存性を求めることができるならば、このイオンのエントロピーを算出することができる²⁾。

$$zF (\partial E / \partial T)_p = (\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$$

イオンのエントロピー S のデータは標準的なデータ集にも散見されるが、 ΔG° などのデータと比してその収録数は圧倒的に少ない。未知な場合にはLatimerらの示すイオン半径を関数とする経験則から推定することができる^{3,4)}。イオンの高温 ΔG° を推定する場合、乾式反応で行われるように、たとえ400K程度であっても c_p の効果を無視することはできない。これは水の誘電率の温度依存性がイオン化の ΔG° の変化に関与しているためである。イオンの高温エントロピーおよび比熱はCriss & Cobbleらの提唱した経験的な法則に基づいて推定されることが多い⁵⁾。これはイオンの絶対エントロピー S°_{abs} を次式のように常用エントロピー S°_{conv} の関数として定義する。

$$S^\circ_{\text{abs}} = S^\circ_{\text{conv}} + zS^\circ_{\text{abs}}(\text{H}^+) = S^\circ_{\text{conv}} - 20.9z \quad (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{単位})$$

ここで z はイオンの電荷であり、常用エントロピー S°_{conv} はLatimerからNIST Dataなどのデータ集で用いられている規約である。このように定義されるイオンの絶対エントロピーを用いるとき、イオンの高温での絶対エントロピーが次式により求められるというものである⁵⁾。

$$S^{\circ}_{\text{abs}}(T) = a(T) + b(T) S^{\circ}_{\text{abs}}(298\text{K}) \quad (1.9)$$

ここに $a(T)$, $b(T)$ は温度の関数であるとともにイオンのタイプによって異なる値が与えられている。このエントロピー対応原理 Correspondence Principle とは、似たようなイオンのエントロピーの温度変化は類似の傾向をもって変化するという経験的な法則である。これらは不連続関数であるため計算機用には不便であることから、連続関数化する試みもある⁷⁾。またこの経験則に基づく数表もある⁸⁾。いずれにせよこの方法は、イオンエントロピーの推定法と組み合わせると応用が広い。データ集にはイオン種に関して定圧比熱 c_p が記載されることがないが、通常対応原理から、高温でのエントロピーが得られれば、次式を用いて $\Delta G(T)$ が求められる。

$$\Delta G(T) = \Delta G(T_0) - [T\Delta S(T) - T_0\Delta S(T_0)] + (T - T_0) / \ln(T/T_0) [\Delta S(T) - S(T_0)]$$

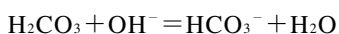
この原理のように、イオンのエントロピーが温度関数として与えられたならば、次式より温度関数としての比熱が評価でき、さらには高温ギブスエネルギーも計算が可能となる。

このエントロピー対応原理は元来473K以下で認められた経験則であるが、573Kまでも外挿された値が示されている。この外挿には問題があるものの、他に有効な推定方法がない場合にはこれが用いられる。

Cobbleらは、電荷均衡原理 (Principle of Balance of Identical Like Charge) なる熱力学データの高温への外挿法を示した⁹⁾。類似イオンは類似した温度変化をするという経験則であり、化学反応式をこの原理に合致するように書き改めて用いる。この原理に合致する反応に対しては、その反応の比熱変化は一次近似で零と ($\Delta c_p = 0$)、またもう少し近似を上げる場合には $\Delta c_p = \text{const}$ と仮定してよい。たとえば、



のような酸解離反応式は



のように左右の辺の電荷が均衡する形式に書き改める。そのうえで反応の温度変化を評価する。これら2式の平衡定数の差は温度係数のよく知られている水の解離定数 K_w となるから、電荷均衡反応形式で評価しても、結果的には酸解離平衡に対する安定度を求めることができる。 K_w の正確な温度依存性は Mesmer により与えられる¹⁰⁾。しかしこの手法はいかなる反応に対しても適用できるわけではなく、高温水腐食全般に応用できるほど汎用性はない。さらにエントロピー値が不明の場合にその推定値を与えるものでもない。

イオンの高温熱力学値の推定は、実用性からみても経験則に依存することが多い。一方で、適用温度として本来423K以下で定義されたパラメータを無理やりに573Kまでも外挿して適用するといったことが行われてきた。しかし573K以上の高温水では経験則以上の物性モデルに基づく評価が必要である。この場合、静電エネルギーに依存する部分は古典的なBornモデルに基づいている。すなわちイオンを取りまく水の誘電率の温度依存性によって引き起こされるイオンの静電エネルギー変化が、イオンのギブスエネルギー変化に対応するというものである¹¹⁾。

これまでは、イオン種の生成自由エネルギーは、ほとんどの場合Criss-Cobbleの対応原理を用いて計算されてきた。しかし、最近Helegeson-Kirkham-Flowers (HKF) は、440K以上で同方法よりも精度の優れた計算モデルを提唱した^{12,13)}。これは静電エネルギーの評価はBornモデルを継承し、非静電項については独自の半実験式を提唱した。このHKFモデルに基づき、高温でのイオン種の ΔG を計算により求め、高温電位-pH図を作成したとする報告がある。ただしHKFモデルでは各イオンにつき多くのパラメータ値を必要とし、現時点で汎用的な手法となるまでには至っていない¹⁵⁾。

文 献

- 1) R.J.Fernandez-Pini, H.R.Corti, M.L.Japas: "High Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties", CRC Press (1992).
- 2) M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston (1966).
- 3) W.M.Latimer: "Oxidation Potential", 2nd ed., Prentice-Hall (1952).
- 4) W.M.Latimer: "Recent References to Thermodynamic Data", University of California (1954).
- 5) C.M.Criss, J.W.Cobble: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5385, 5390 (1964).
- 6) A.J. de Bethune: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 672 (1961).

- 7) D.F.Taylor : *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 808 (1978).
- 8) H.E.Barner, R.V.Schererman : “Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species”, Wiley-Interscience (1978).
- 9) J.W.Cobble, R.C.Murray Jr., P.J.Tuner, K.Chen : “High Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution”, EPRI NP-2400, Project 1167-1 (1982).
- 10) C.F.Mesmer, R.E.Mesmer : *Am. J. Sci.*, **281**, 935 (1981).
- 11) M.Born : *Zeitschr. Physik.*, **1**, 45 (1920).
- 12) H.C.Helegeson, D.H.Kirkham, G.C.Flowers : *Am. J. Sci.*, **281**, 1249 (1981).
- 13) J.C.Tanger, H.C.Helegeson : *Am. J. Sci.*, **288**, 19 (1988).
- 14) 平野秀朗, 黛正巳, 黒沢辰雄 : 防食技術, **31**, 517 (1982).
- 15) D.D.MacDonald : AECL-4139 (1972).

1.8 高温水中の電位-pH図

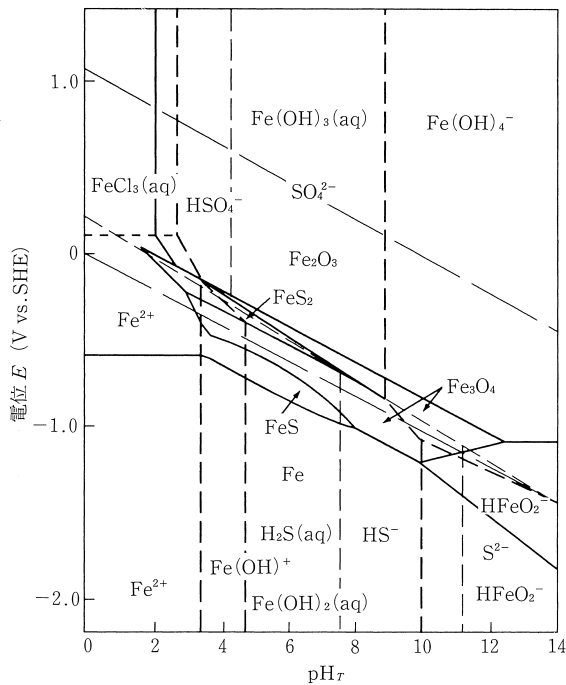


図1.16

523KにおけるFe-S-H₂O系電位-pH図.
全Fe濃度 10^{-4} mol kg⁻¹, 硫化物態
S10ppm, 硫酸態S 10^{-6} mol kg⁻¹.

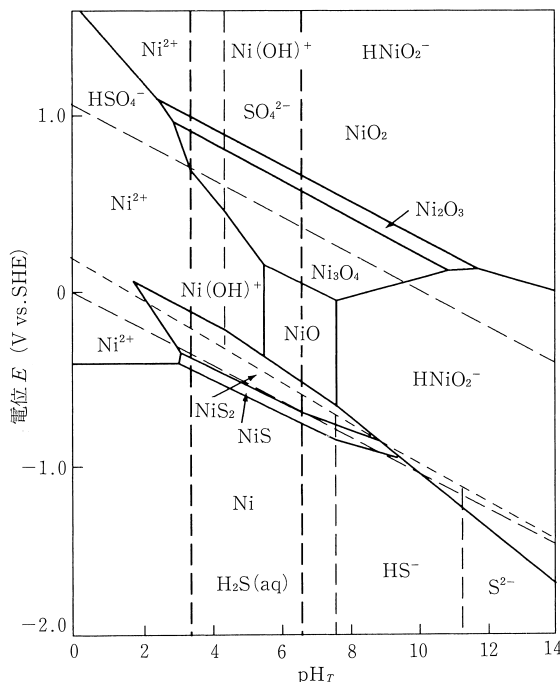


図1.17

523KにおけるNi-S-H₂O系電位-pH図.
全Ni濃度 10^{-6} mol kg⁻¹, 硫化物態
S10ppm, 硫酸態S 10^{-6} mol kg⁻¹.

図1.16 および 図1.17 は、523K の硫化物環境における鉄およびニッケルの電位-pH図の概略を示している¹⁾。高温水中の電位-pH図はパターンとしては常温のものと大差はないが、例に見られるようにアルカリ性域でヒドロキシアニオンの安定域が拡大し、結果として不動態域が狭くなるとする報告が多い¹⁻⁴⁾。しかし、水の中性点pHも変化することに注意する必要がある。例えば常温では中性点はpH7であり、1N NaOH水溶液ではpOH=0であるから、 $pK_w = pH + pOH$ の関係からpHはほぼpH14である。しかし、523Kでは $pK_w = 11.2$ になるため中性点はpH5.6に、1N NaOH水溶液のpHは11.2となる。高温水のアルカリ側pHは常温で推定される値よりずっと低い値になるが、 pK_w の温度依存性のためである。

高温水での一般的な傾向として多価イオンの生成が抑制されることがある。これは水の誘電率の低下と関連して、イオン化エネルギーが大きくなるためである。硫酸も SO_4^{2-} までの解離は進みにくくなる。 $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$ の523Kにおける pK_a は5.2となり、硫酸も弱酸的挙動を示す。このような酸塩基特性の変化が高温水での腐食挙動に大きく影響することが予測される。

文 献

- 1) D.D.MacDonald, B.C.Syrett : *Corrosion*, **33**, 471 (1979).
- 2) D.D.MacDonald : AECL-4139 (1972).
- 3) G.M.Chen, K.Aral, G.J.Theus : Computer Calculated Potential-pH Diagrams to 300°C, EPRI NP-3137, Vol.1-3 (1983).
- 4) J.B.Lee : *Corrosion*, **37**, 467 (1981).