

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶融塩金属腐食の電極反応論的研究
Title(English)	
著者(和文)	西方篤
Author(English)	ATSUSHI NISHIKATA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1510号, 授与年月日:1983年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:春山志郎
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1510号, Conferred date:1983/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

溶融塩金属腐食の
電極反応論的研究

東京工業大学金属工学専攻

西方 篤

はじめに

熔融塩は水にくらべて蒸気圧が低く、かつ分解電圧が大きいため、化学的に安定であり、多くの物質をよく溶かすすぐれた溶媒である。そこで従来工業的に広く利用され、現在なお多方面への利用が期待されている。一例を挙げると電解浴として工業的に用いられている塩化物、フッ化物などのハロゲン浴では、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウムなどの電解採取や、アルミニウム、チタニウム、ホウ素などの電解精製が行われている。硝酸塩は熱処理浴として広範囲に利用されてきている他に、HTS (NaNO_2 (0.40) - NaNO_3 (0.07) - KNO_3 (0.53)) は高温用の良好な熱媒体として知られている。さらに最近では、原子力の分野で FLIBE と呼ばれるフッ化物浴 (Li_2BeF_4) に ThF_4 および UF_4 を溶かし、液体核燃料兼冷却材として用いる 熔融塩増殖炉 (MSBR) の研究も行われている。また、炭酸塩は熔融塩型燃料電池としてリン酸型燃料電池の次世代の燃料電池として期待されており、その他にも石炭ガス中に含まれるイオウの脱硫剤として利用するプラント試験も進められている。以上 熔融塩の利用されている一例を挙げたが、この他にも有機合成反応触媒としての応用、太陽エネルギーなどの貯熱材としての応用、廃ガス処理などの反応媒体としての応用、メッキ、各種金属の電解

製造用電解浴としての利用など期待されるころは多い。しかしこれら各方面での利用上、最も問題となることは、材料と溶融塩との共存性である。また、溶融塩腐食は、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、フッ化物などの工業的に利用されている溶融塩中だけでなく、よく知られているガスタービンやボイラー中での硫酸塩腐食あるいは、バナジウムアタックなどの高温腐食の原因としても問題となっている。

そこで本論文では、第1編において、塩化物、炭酸塩そして硫酸塩を取り上げ、これら溶融塩中での金属材料の腐食を従来しばしば行われてきた平衡論的立場からでなく、速度論的立場から考察する。

第2編においては、溶融塩中における電解反応あるいは腐食現象を基礎的に理解する上で重要となる金属/溶融塩界面の電気化学的性質を、主として定電流ダブルパルス法による電荷移動速度および二重層容量の測定結果に基づいて考察する。

1. References

- (1) 吉沢四郎, 電気化学Ⅱ, 共立出版 (1974)
- (2) A.T.Kuhn ed., : Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, (1975).
- (3) 溶融塩, 熱技術研究会編, Fundamentals of Molten Salt Thermal Technorogy. (1980).
- (4) 溶融塩増殖炉-MSBR研究の進歩と開発への展望-, 日本原子力学会(1977)
- (5) S.N.Flengas, A.Block-Bolten, Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 2, p69.
- (6) W.Sundermeyer : Chem.Ber., 97 (1964), 1069.

目 次

1 編 溶融塩中における金属の腐食の電気化学的研究

1 章 序論	1
1-1 腐食の電気化学	2
1-2 まとめ	14
1-3 文献	15
2 章 塩化物中における金属腐食の電気化学的研究	
2-1 緒言	16
2-2 実験方法および測定法	18
2-2-1 測定セル	18
2-2-1-1 電解液	18
2-2-1-2 試料極	20
2-2-1-3 参照極	23
2-2-1-4 対極	24
2-2-2 測定法	24
2-2-2-1 電位走査法	24
2-2-2-2 回転電極	25
2-3 結果と考察	30
2-3-1 酸素ガスの存在しない水蒸気ふん囲気での金属の腐食	30
2-3-1-1 カソード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響	30
2-3-1-2 アノード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響	37
2-3-1-3 腐食速度(重量減)に及ぼす水蒸気分圧の影響	37
2-3-2 塩化物中における溶存酸素(O_2), O_2^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} イオンの電気化学的挙動と酸素電極	41
2-3-2-1 酸化物イオンの酸化反応	41
2-3-2-2 白金電極上での酸素の還元波	46
2-3-3 ニッケルの腐食に及ぼす酸素の影響	58
2-3-3-1 乾燥酸素の影響	58
2-3-3-2 水蒸気を含む酸素の影響	62
2-3-3-3 酸素の還元波に及ぼす水蒸気の影響	62
2-4 結言	65
2-5 文献	68

3章	「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における金属腐食の電気化学的研究	
3-1	緒言	69
3-2	実験方法	
3-2-1	電解液	71
3-2-2	試料極, 対極	71
3-2-3	参照極	71
3-3	結果および考察	
3-3-1	「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における金属腐食のカソード反応	74
3-3-1-1	白金によるカソード分極曲線	74
3-3-2	「塩化物-炭酸塩」混合塩中でのニッケルのアノード溶解挙動	82
3-3-3	「塩化物-炭酸塩」混合塩中での金属の腐食機構	89
3-3-4	炭酸塩中におけるニッケルのアノード溶解挙動	91
3-3-5	炭酸塩中における金属の腐食	95
3-3-6	塩化物中における, $\text{Ni, O}^{2-} / \text{NiO}$ 電極	98
3-3-7	炭酸塩中における $\text{Ni, O}^{2-} / \text{NiO}$ 電極	104
3-3-8	塩化物中における Ni (OH)_2 電極	108
3-4	結言	112
3-5	文献	114
4章	「塩化物-硫酸塩」混合塩および「硫酸塩」中における金属腐食の電気化学的研究	
4-1	緒言	116
4-2	実験方法	120
4-2-1	電解液	120
4-2-2	電極	120
4-3	結果と考察	121
4-3-1	硫酸塩腐食のカソード反応	121
4-3-2	塩化物, 硫酸塩混合組成の腐食重量減への影響	133
4-3-3	硫酸塩中における金属腐食の水蒸気分圧および酸素分圧の影響	140
4-3-4	硫酸塩-バナジウム酸化物混合系における金属の腐食	143
4-4	結言	148

5 章	電気化学的手法を用いた各種溶融塩中での金属・合金の耐食性の評価と食速度のモニタリング	
5-1	緒言	152
5-2	実験方法および測定法	154
5-2-1	分極抵抗法	154
5-3	結果と考察	158
5-3-1	溶融塩中における分極抵抗法による腐食のモニタリング	158
5-3-2	塩化物中におけるFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo合金化の効果	160
5-3-2-1	塩化物中におけるFe, Niのアノード分極曲線に及ぼすCr, Mo合金化の影響	160
5-3-2-2	分極抵抗法により測定された塩化物中におけるFe, Niの腐食速度に及ぼすCr, Mo添加の影響	163
5-3-3	炭酸塩中のFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo添加の影響	165
5-3-3-1	炭酸塩中における, Fe, Niのアノード分極曲線に及ぼすCr, Moの影響	165
5-3-3-2	分極抵抗法により測定された炭酸塩中におけるFe, Niの腐食速度に及ぼすCr, Moの添加の影響	169
5-3-4	硫酸塩中のFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo添加の影響	175
5-3-4-1	各種合金のアノード分極曲線の測定と酸化皮膜の保護性	175
5-3-4-2	分極抵抗法による硫酸塩中の腐食速度の測定	181
5-4	結言	187
5-5	文献	190
6 章	総括	191

2 編	電位走査法および定電流ダブルパルス法によるLiCl—KCl共晶熔融塩中におけるM/M ^{z+} の電極反応の研究	196
1 章	序論	196
2 章	電位走査法および定電流ダブルパルス法によるLiCl—KCl共晶熔融塩中におけるM/M ^{z+} の電極反応の研究	200
2-1	緒言	200
2-2	実験方法および測定法	202
2-2-1	電解セル	202
2-2-2	測定法	205
2-2-3	定電流ダブルパルス法の説明	206
2-3	結果と考察	210
2-3-1	金属/金属イオン可逆電極	210
2-3-2	電位走査法による分極曲線の測定	210
2-3-3	定電流ダブルパルス法による交換電流密度	234
2-3-4	放電過程の活性化エネルギー	246
2-3-5	電気二重層容量	253
3 章	総括	268
	文献	271

1 編 熔融塩中における金属腐食の電気化学的研究

第 1 章 序論

第 2 章 「塩化物」中における金属腐食の電気化学的研究

第 3 章 「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における
金属腐食の電気化学的研究

第 4 章 「塩化物-硫酸塩」混合塩および「硫酸塩」中における
金属腐食の電気化学的研究

第 5 章 電気化学的手法を用いた各種熔融塩中での金属・合金の
耐食性の評価と腐食速度のモニタリング

第 6 章 総括

1章 序論

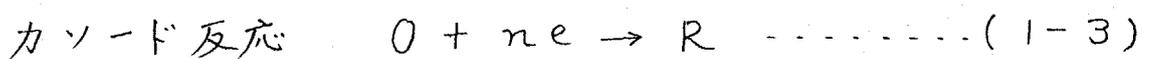
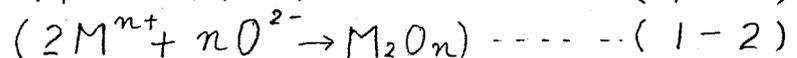
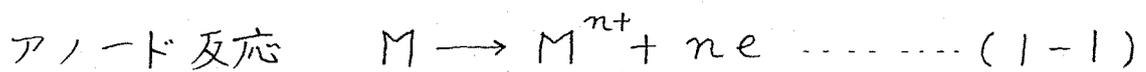
現在までの溶融塩腐食の研究は、高温腐食を対象とした塩化物と硫酸塩との混合塩あるいは、硫酸塩と五酸化バナジウム混合塩、あるいはこれら3つの混合塩系によるものがほとんどであり、研究内容は、SEM, EPMA, XMAなどを用いた腐食表面観察や表面分析と腐食試験を組み合わせたものがほとんどである。腐食試験としては、下に示す様な多くの方法が提案されているがそれぞれ一長一短があり、それぞれの方法に対する評価が学振123委員会⁽¹⁾において検討されている。

- 1) Burner rig^{例(2)(3)}試験や Dear rig⁽⁴⁾試験などの燃焼試験
- 2) Salt coat⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾試験や Salt shower⁽⁸⁾試験などの塗布試験
- 3) 浸漬試験⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾
- 4) 酸素消費量測定試験⁽¹²⁾

この様に溶融塩腐食の研究は測定法が限られており、新しい測定法が期待される。そこで水溶液系で一般的に用いられている電気化学的方法の適用が興味を持たれるところである。そこで、次に腐食の電気化学的考え方について簡単に述べる。

1-1. 腐食の電気化学

水溶液中における金属の腐食は、Wagner および Traud⁽¹³⁾ による混成電位説により、電気化学的に説明される。混成電位説によると、腐食反応は、電気的中性条件に拘束されたアノード反応とカソード反応の自発的同時反応である。一般にアノード反応は金属の溶液中へのイオン化反応あるいはそれに伴う酸化物形成反応であり式(1-1)で示されるように電子を放出する反応である。それに対しカソード反応は、溶液側にある酸化剤(O)の還元反応であり、式(1-3)で示されるように電子を受け取る反応である。従って、全体の反応は(1-4)式で表わされる。



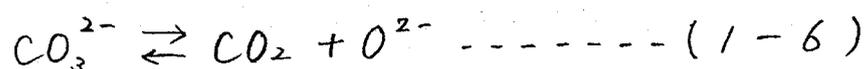
水溶液中の腐食では、カソード反応は多くの場合、水素イオ

ンあるいは溶存酸素の還元であり、ともに pH の影響を強く受ける。M. Pourbaix は、熱力学的データに基づき、腐食に関係するアノード反応およびカソード反応の可逆電位を pH に対して書き、化学種の安定領域を書き込んだ図、すなわち電位 - pH 図を作成した。この図によると、電位と pH が決まると、金属が反応してイオン (corrosion) になるか、あるいは酸化物 (passive) を生成するか、全く反応しない状態 (immunity) にあるのかをひと目で知ることができる。

熔融塩系における腐食反応は、水溶液におけると同様に、電気化学機構により理解することができる。この場合、pH に対応する量は pO^{2-} であり、pH - 電位図の代わりに、Littlewood らにより式 (1-5) に示す酸 - 塩基平衡に基づく pO^{2-} - 電位図が作成された。



塩化物浴においては、オキシアニオン系と異なり、浴自身との酸 - 塩基平衡は存在せず溶質として溶けている酸化物イオン⁽¹⁵⁾によって塩基度が決定される。Fig. 1-1 は Littlewood らによって作製された 1073 K の KCl 中での Ni の E - pO^{2-} 図である。また炭酸塩においては式 (1-6) の酸 - 塩基平衡が存在し P_{CO_2} を制御することで pO^{2-} を決定することができる。



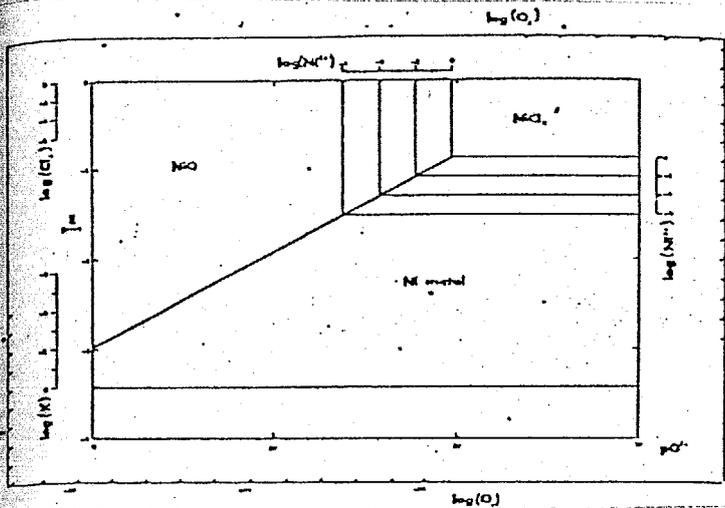


Fig. 1-1
 E/pO_2 diagram for the system Ni-KCl at 1023 K. (15)

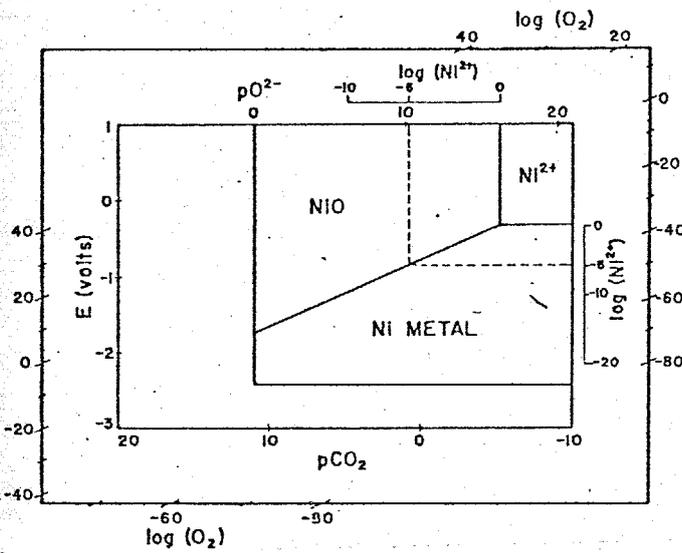


Fig. 1-2
 E/pO_2 diagram for the system Ni-ternary eutectic carbonate at 873 K. (16)

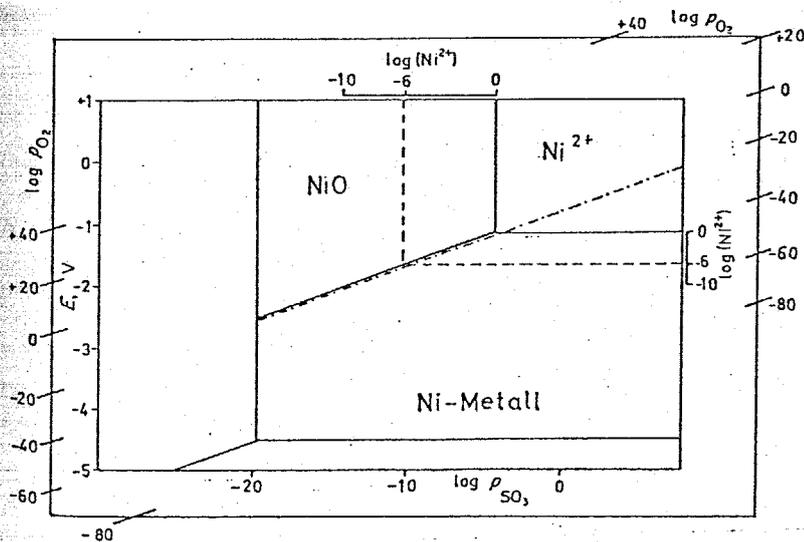
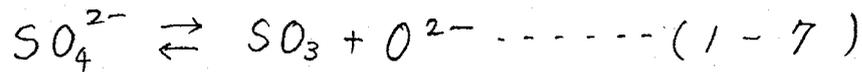


Fig. 1-3
 E/pO_2 diagram for the system Ni-ternary eutectic sulfate at 873 K. (17)

Fig. 1-2 は Jany⁽¹⁶⁾ により作製された三元系炭酸塩中での Ni の $E-pO^{2-}$ 図である。さらに硫酸塩では、式 (1-7) の酸-塩基平衡が存在し pSO_3 を制御する



(17)

ことで pO^{2-} を決定することができる。Fig. 1-3 は Rahmel により作製された硫酸塩中での Ni の $E-pO^{2-}$ 図である。以上ニッケルに対しての3つの溶融塩に対しての $E-pO^{2-}$ 図を示したが、他の金属に対しても同様の線図がすでに作製されている。以上の様に、この $E-pO^{2-}$ 図から金属が平衡論的にどのような状態にあるかを知ることができるが、反応速度について情報は得られない。また酸化物が安定だからといって、その皮膜がどの程度保護性があり、拡散障壁として働くかはわからない。実際溶融塩系では、ハロゲン化物を除いてほとんどの場合酸化物が熱力学的には安定となる。しかし生成される酸化物は、保護性があまりよくない場合が多い。そこでこの $E-pO^{2-}$ 図はある程度の目安になるものの、これから得られる腐食についての知見には限界がある。そこで電気化学的手法により速度論的立場から腐食を取り扱うことが重要となる。次に腐食速度についての電気化学的考え方を簡単に述べる。

腐食系の電気化学的挙動(分極曲線)を模式的に Fig. 1-4 に示す。これは腐食系を構成する各反応の電流と電位の関係

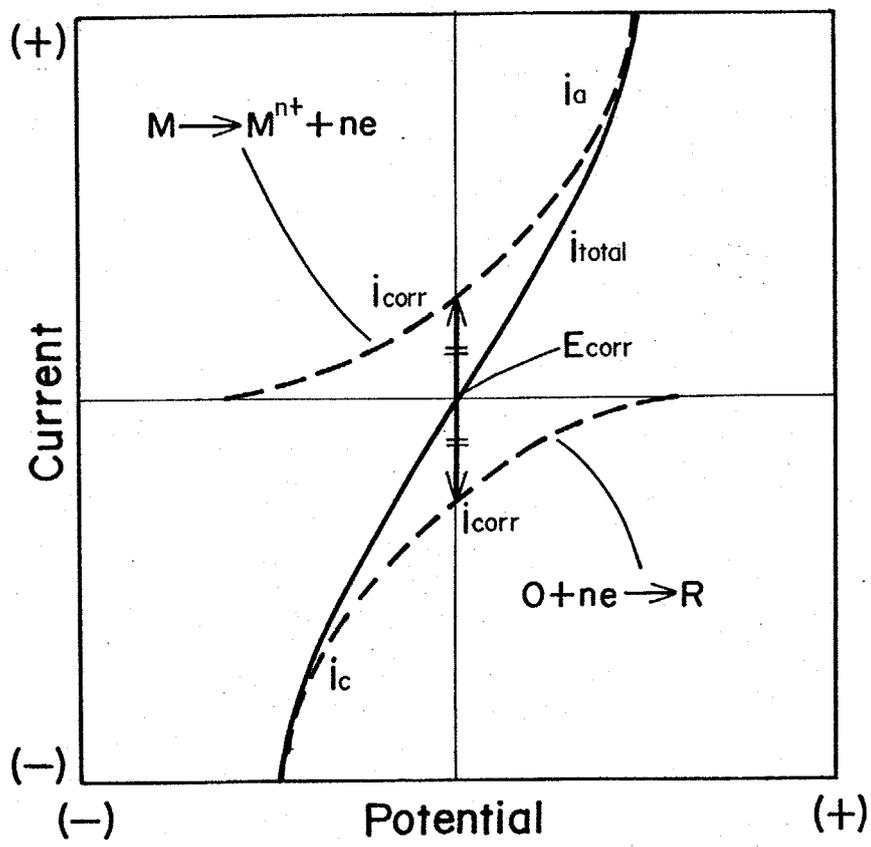


Fig. 1-4 Schematic polarization curves of corrosion system

を示している。 i_a は部分アノード電流と呼ばれ式(1-1)で示される金属のイオン化による電流, そして i_c は部分カソード電流と呼ばれ式(1-3)で示される酸化剤の還元による電流を表わしている。界面反応律連の場合, i_a および, i_c は Butler-Volmer の式を用いて(1-8)(1-9)の様に表わされることが知られている。

$$i_a = i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F \eta}{RT}\right) \dots (1-8)$$

$$i_c = -i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F \eta}{RT}\right) \dots (1-9)$$

i_{corr} : 腐食電流, n : 電荷数, α : 移動係数

F : フラデー定数, R : 気体定数, T : 温度

η : 過電圧 ($=E - E_{corr}$), E_{corr} : 腐食電位,

(注: 正確な用語法では, $E - E_{corr}$ は過電圧ではない) が, 便宜上過電圧と呼ぶことにする。

自発的腐食状態ではアノードおよびカソード反応が同じ速度で起きているので $|i_a| = |i_c|$ となる電位が腐食電位となる。図中の E_{corr} で示した電位である。そしてその電位での電流 $i_a(E_{corr}) = -i_c(E_{corr})$ が腐食電流 i_{corr} となる。ただし一般に, 外部に取り出せる電流と電位の曲線, すなわち測定できる電流-電位曲線は i_a と i_c の和であり, 図中の実線で示される電流-電位曲線である。それを式で表わすと, (1-10)である。

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n a n_0 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha c n c F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1-10)$$

従って電流-電位曲線から直接腐食電流 i_{corr} を測定することは出来ないが、電流-電位曲線から i_{corr} を推定する方法にはターフェル外挿法や分極抵抗法、交流法などの分極抵抗を測定する方法などがある。

以上の様に腐食反応はアノード反応とカソード反応の組み合わせにより電気化学的に説明することが出来るが、腐食反応は、かならずしも Fig. 1-4 で示されるようにアノードおよびカソード反応ともに界面反応律速になる場合ばかりではなく拡散が反応に寄与してくる場合も多い。特に高温においては、界面反応が極めて速いため、反応速度は拡散によって支配される場合が少くない。そこで腐食のパターンを部分電流-電位曲線の模式図を使って説明すると次のようになる。

(1) カソード反応支配型腐食

これはカソード反応の速度によって腐食速度が律速される場合である。Fig. 1-5 にそのときの部分電流-電位曲線の例を示す。酸化剤濃度が小さい場合、カソード反応は、酸化剤の拡散により律速されるようになる。この様なときのカソード電流-電位曲線は図の様に限界電流となり、この電流は(1-11)式で表わすことが出来る。 C_0 は酸化剤の bulk での濃度、 D_0 は酸化剤の拡散係数、 δ : 定常拡散層の厚さ

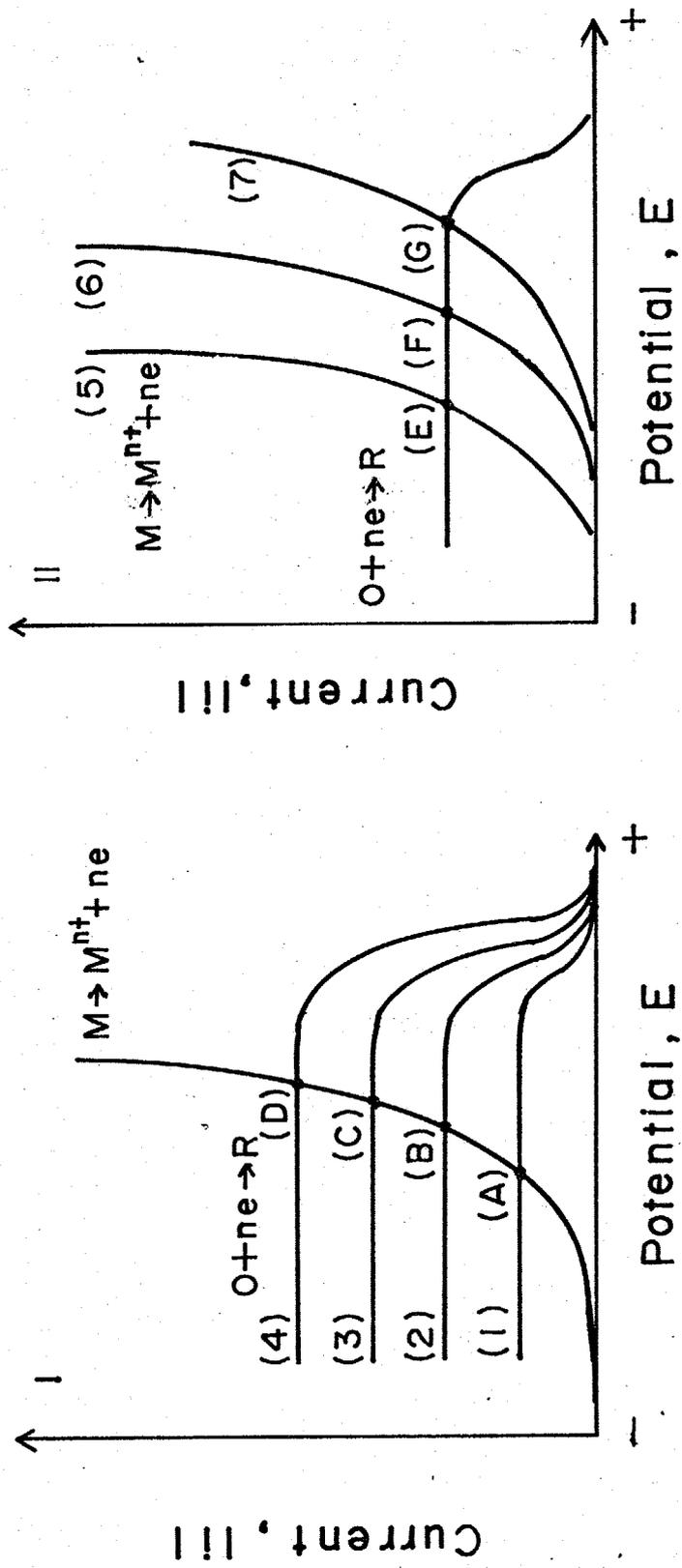


Fig. 1-5 Schematic diagrams for metallic corrosion under cathodic control

$$i_{lim} = \frac{nFC_0D_0}{\delta} \quad \text{----- (1-11)}$$

図(I)は酸化剤濃度を(1)~(5)の順に大きくした場合で、限界電流は(1-11)式から bulkでの濃度に比例する。腐食電位は、図中の交点の電位で表わされるから、濃度を増加するにつれて 貴な方向に移動し腐食電流は(A)→(B)→(C)→(D)の順に大きくなり、その i_{corr} はカソードの限界電流 i_{lim} に等しくなる。図(II)は酸化剤濃度を一定としておきアノード反応すなわち金属の溶解速度を例えばインヒビターを入れることにより(5)→(6)→(7)の順に抑制した場合、あるいは合金化することなどによりアノード溶解を抑制した場合である。図でわかるように腐食電位は溶解を抑制するに従って貴な方向に移動するが腐食電流は(E)→(F)→(G)と限界電流により決定されており、腐食電流は変化しない。すなわち、腐食電流 i_{corr} はカソードの拡散限界電流に等しくなる。

(2) アノード反応支配型腐食

これはアノード反応の速度によって腐食速度が決定される場合である。Fig. 1-6がそのときの部分電流-電位曲線である。これは Fig. 1-5 のカソード支配のときの逆の場合であり、例えば金属表面に保護性のない酸化物皮膜が生成され、皮膜内の拡散が律速する場合にこのようになる。この場合は

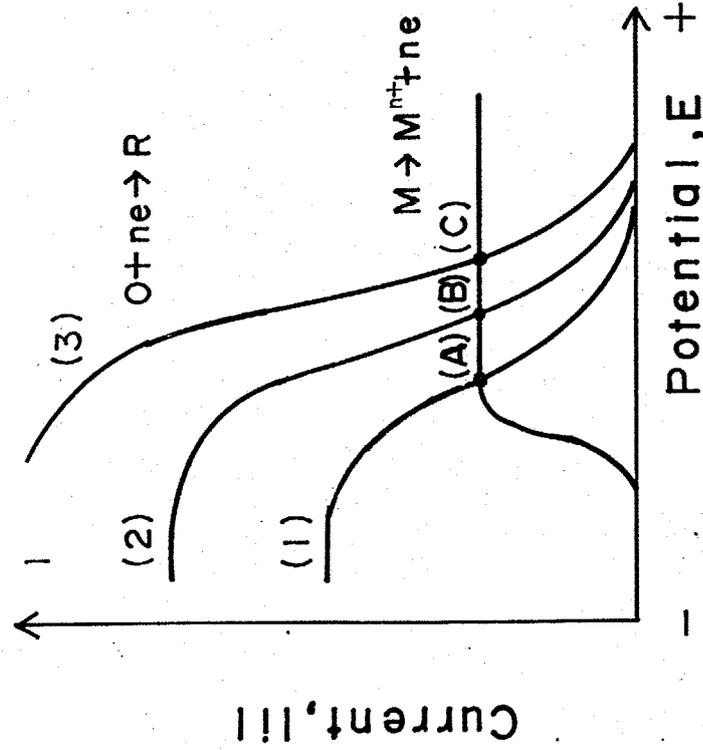
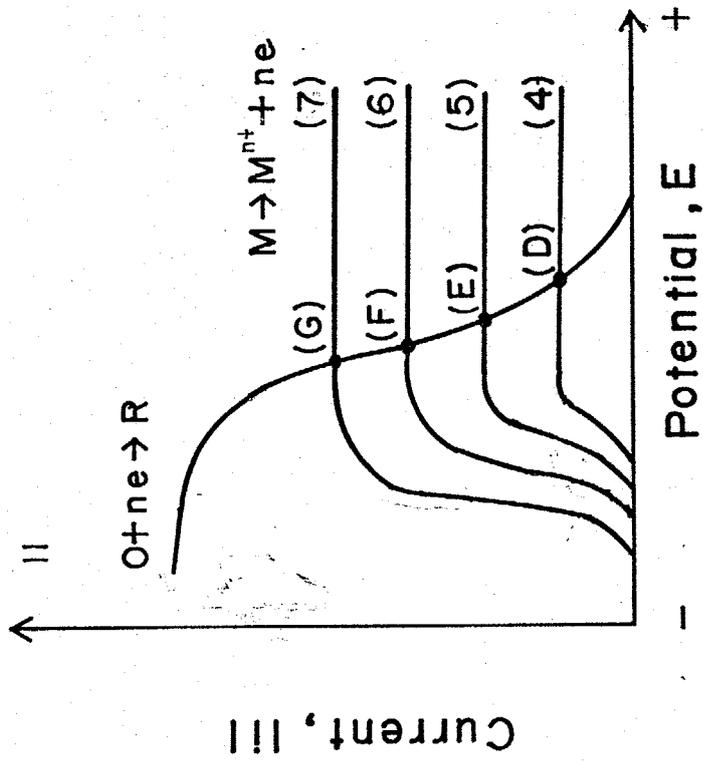


Fig. 1-6 Schematic diagrams for metallic corrosion under anodic control

図〔I〕に示す様に酸化剤の濃度が変わっても腐食速度は変化しない。従って完全にアノード支配の腐食の場合腐食電流 i_{corr} はアノードの限界電流に等しくなる。

(3) アノード・カソード混合支配型腐食

これは(1)(2)の場合の中間で、腐食電流がアノード、カソード両方に影響される場合で Fig. 1-7 に部分電流-電位曲線を示す。図〔I〕がカソード電流が変化する場合であるが腐食電流は酸化剤の濃度が大きくなるに従って(A)→(B)→(C)と腐食速度が大きくなるが、カソードの限界電流とは一致していない。図〔II〕はアノード電流が変化した場合であるが(4)→(5)→(6)と溶解が抑制されると(D)→(E)→(F)の順に腐食速度は減少する。この様にアノード・カソードいずれの速度が変わっても腐食速度は変化する。ただし混合支配の場合もアノード支配に近い混合支配あるいはカソード支配に近い混合支配がある。

以上の様に分極挙動から見た腐食のパターンは大きく分けて3つに分かれ、腐食がどのパターンになるかは分極曲線を測定することにより簡単に知ることができ、それを知ることが腐食機構を検討し、防食対策を考える上でも重要である。

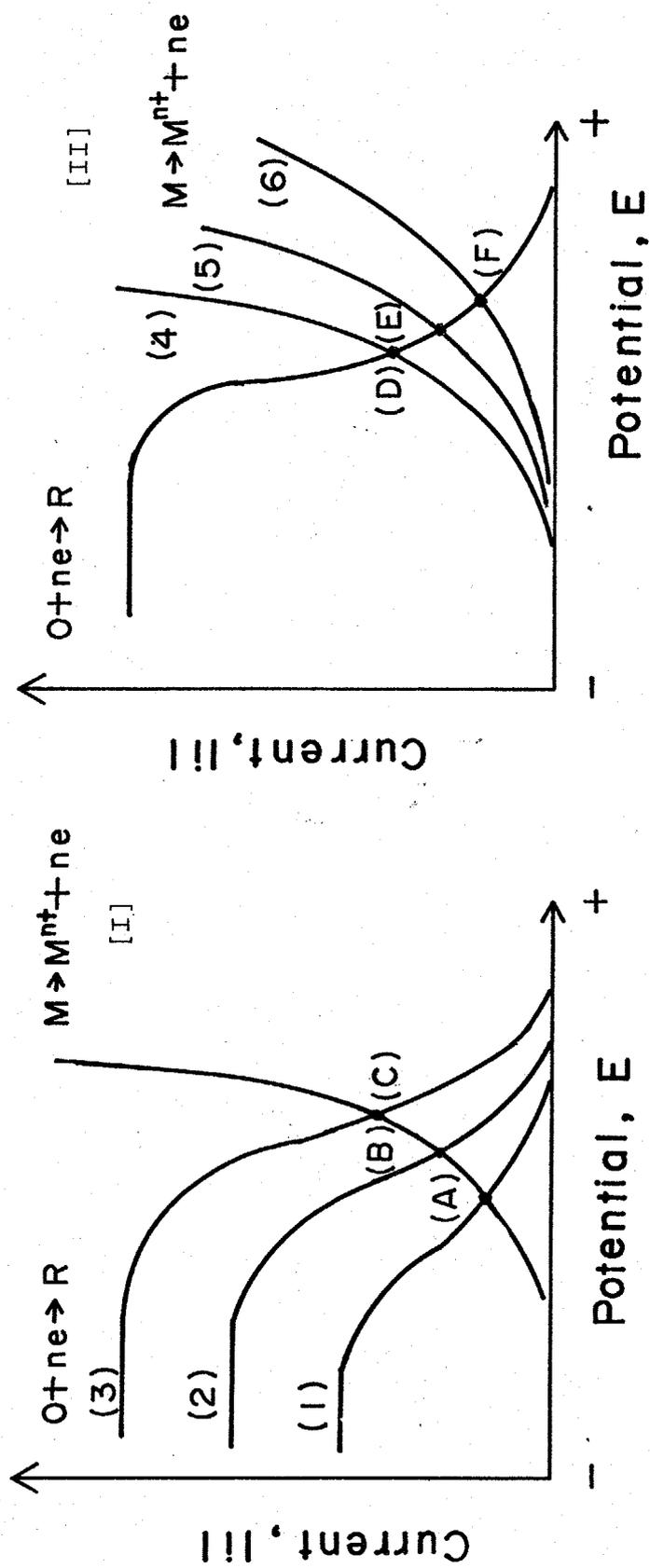


Fig. 1-7 Schematic diagrams of metal corrosion systems under mixed control.

1-2. まとめ

溶融塩腐食あるいは高温腐食の研究は、用いることのできる測定法が限られており、その考察は平衡論的立場からのものが多い。そこで本研究では速度論的立場から溶融塩腐食を取り扱うため、電気化学的測定を行い、その結果に基づいて腐食機構について検討した。

2章では、塩化物中の酸素および水蒸気のカソード還元曲線を測定し、酸素および水蒸気の金属の腐食に及ぼす影響を検討した。

3章では、塩化物-炭酸塩混合塩および純粋な炭酸塩中の金属の腐食反応を決定し、腐食速度に及ぼす塩組成の影響、ならびに酸素分圧の影響などを検討した。

4章では、塩化物-硫酸塩および純粋な硫酸塩中の金属の腐食反応を決定し、腐食速度に及ぼす塩組成、酸素分圧ならびに水蒸気分圧の影響を検討した。

5章では、塩化物、炭酸塩、および硫酸塩中での Fe 、 Ni 腐食に及ぼす Cr 、 Mo の影響を、カソード溶解電流測定、ならびに腐食速度の電気化学的モニタリング法のひとつである分極抵抗法を用いて評価し、電気化学的モニタリング法の溶融塩中で有効であるかどうかを検討した。

1-3 References

- (1) 武田修三, 宮川大海 : 耐蝕金属材料研究委員会報告, 11 (1970), 171.
- (2) P.A.Bergman : Corrosion, 23 (1967), 72.
- (3) R.Viswanathan : ibid., 24 (1968), 359.
- (4) A.V.Dean : N.G.T.E. Report, (1964).
- (5) E.L.Simons ,G.V.Browing and H.A.Liebhafsky : Corrosion, 11 (1955), 505t.
- (6) J.A.Goehel and F.S.Pettit : Met.Trans., 1 (1970), 1943.
- (7) 梶山文夫, 川上正博, 後藤和弘 : 鉄と鋼, 64 (1978), 5955.
- (8) J.W.Schultz : MCIC Report, 75-27, (1975), 335.
- (9) 原田広史, 山崎道夫 : 鉄と鋼, 63 (1977), 5922.
- (10) H.T.Shirly : J.Iron steel Inst., 182 (1956), 144.
- (11) 日下邦男, 觀見州宏 : 鉄と鋼, 57 (1971), 614.
- (12) W.J.Greenert : Corrosion, 18(1962), 57t.
- (13) C.Wagner, W.Traud : Z.Electrochem., 44 (1938), 391.
- (14) M.Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966), Pergamon Press, Oxford.
- (15) R.Littlewood : j.Electrochem.Soc., 109 (1962), 525.
- (16) M.D.Ingram and G.J.Janz : Electrochim.Acta, 10 (1965), 783
- (17) A.Rahmel : Electrochim.Acta, 13 (1968), 495.

2章	塩化物中における金属腐食の電気化学的研究	
2-1	緒言	16
2-2	実験方法および測定法	18
2-2-1	測定セル	18
2-2-1-1	電解液	18
2-2-1-2	試料極	20
2-2-1-3	参照極	23
2-2-1-4	対極	24
2-2-2	測定法	24
2-2-2-1	電位走査法	24
2-2-2-2	回転電極	25
2-3	結果と考察	30
2-3-1	酸素ガスの存在しない水蒸気ふん囲気での金属の腐食	30
2-3-1-1	カソード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響	30
2-3-1-2	アノード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響	37
2-3-1-3	腐食速度(重量減)に及ぼす水蒸気分圧の影響	37
2-3-2	塩化物中における溶存酸素 (O_2), O_2^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} イオンの電気化学的挙動と酸素電極	41
2-3-2-1	酸化物イオンの酸化反応	41
2-3-2-2	白金電極上での酸素の還元波	46
2-3-3	ニッケルの腐食に及ぼす酸素の影響	58
2-3-3-1	乾燥酸素の影響	58
2-3-3-2	水蒸気を含む酸素の影響	62
2-3-3-3	酸素の還元波に及ぼす水蒸気の影響	62
2-4	結言	65
2-5	文献	68

2-1. 緒言

純粋な NaCl-KCl 溶融塩は、アノードで塩素発生 (標準電極電位 0.838V (vs. Ag|Ag(I))) が起こり、カソードでアルカリ金属の析出 (-2.372V) が起こるための理論分解電圧が 3V 以上と極めて大きく、その上蒸気圧が低く化学的に安定であり、高温溶媒として最適である。塩化物浴中の電気化学的研究例としては大きく次の3つに分けられ本論文でもこれら3つについて検討した。2章では①②について結果を報告し③については第2編で報告する。

① 酸素電極の研究

② 金属の腐食の研究

③ 金属の放電速度と電気二重層構造の研究

塩化物中で (2-1) で示すような可逆な酸素電極が可能であれば、水溶液系の水素電極の様に基準電極としての利用も可能



になる。これらの研究報告はいくつかあり、Littlewood と

(1) Argent は 973K の NaCl-KCl 浴で酸素分圧および酸化物イオンの活量を変えて可逆電位を測定し、酸素分圧の対数および酸化物イオン活量の対数に対し可逆電位をプロットした結果、図は直線を示し、その傾きは $\log P_{\text{O}_2}$ に対して $n=4$ となるものの、 $\log a_{\text{O}^{2-}}$ に対しては $n=2$ よりむしろ $n=1$

に近くなると報告している。また 723 K の LiCl-KCl 浴において Wrench と Inman⁽²⁾ は (2-1) で示される可逆反応は成立しないことを報告し、その原因として peroxide イオン (O_2^{2-}) が塩化物中で安定に存在することを述べている。また逆に、Kanzaki と Takahashi⁽³⁾ は 723 K の LiCl-KCl 浴中で $\log a_{O^{2-}}$ に対し $n=2$ の傾きの直線を示し (2-1) で示される単純な可逆反応となっていることを報告し、同時に O_2^- , O_2^{2-} イオンが塩化物中で安定でないことを報告している。酸素電極の研究と並行して、塩化物中において peroxide イオン (O_2^{2-}), superoxide イオン (O_2^-) が安定に存在するかどうかは多くの研究者によって検討されている点であるが、はっきりとした結論がでていない。酸素 (O_2) を含めた O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} の電気化学的挙動を検討することは酸素電極の研究にとってだけでなく、腐食の研究にも大変重要である。そこで本研究では腐食現象を意識しながら、酸素電極を分極測定により電気化学的に検討した。

塩化物浴中での金属の腐食の研究は高温腐食の立場から極めて重要であるが電気化学的研究例は極めて少ない。沼田⁽⁴⁾ と春山は 723 K の LiCl-KCl 浴中に硝酸塩を添加し、Ni 電極の分極挙動から硝酸イオンが金属に対し酸化剤として働き腐食を引き起こすことを報告している。その他には腐食を目的

とした電気化学的研究は見当たらない。塩化物はそれ自体、腐食反応の酸化剤として働かないか、多くの場合不純物として存在する酸素および水蒸気が酸化剤として働く事が考えられる。そこで本研究では、塩化物溶融塩中の金属腐食に及ぼす酸素および水蒸気の影響を電気化学的に調べ、腐食機構を検討する。

2-2. 実験方法および測定法

2-2-1. 測定セル

測定は、原則として 973K の等モル NaCl-KCl 共晶溶融塩を電解液として使用しているが、回転電極を用いた測定だけは電極の作成上の理由から 723K の LiCl (0.59 mol 分率)-KCl (0.41 mol 分率) 共晶溶融塩を用いて行っている。以下電解液の前処理方法および電極の作製方法を述べる。

2-2-1-1. 電解液

Fig. 2-1 に示す様に電解液は、NaCl; 23g, KCl; 18g を高純度アルミナ管(内径 35, 長さ 150mm) 中で混合し、それをさらにシリカ管(内径 45mm, 長さ 500mm) に入れ、参照極、対極をセットした後、473K で 1 昼夜真空乾燥し、さらに真空に引きながら炉を昇温させ溶解し 973K に保持し測定に用いる。NaCl-KCl の浴の場合には、LiCl 浴に比べて吸湿性は少なく Laitinen らの行った塩化水素処理を行わなくても、真

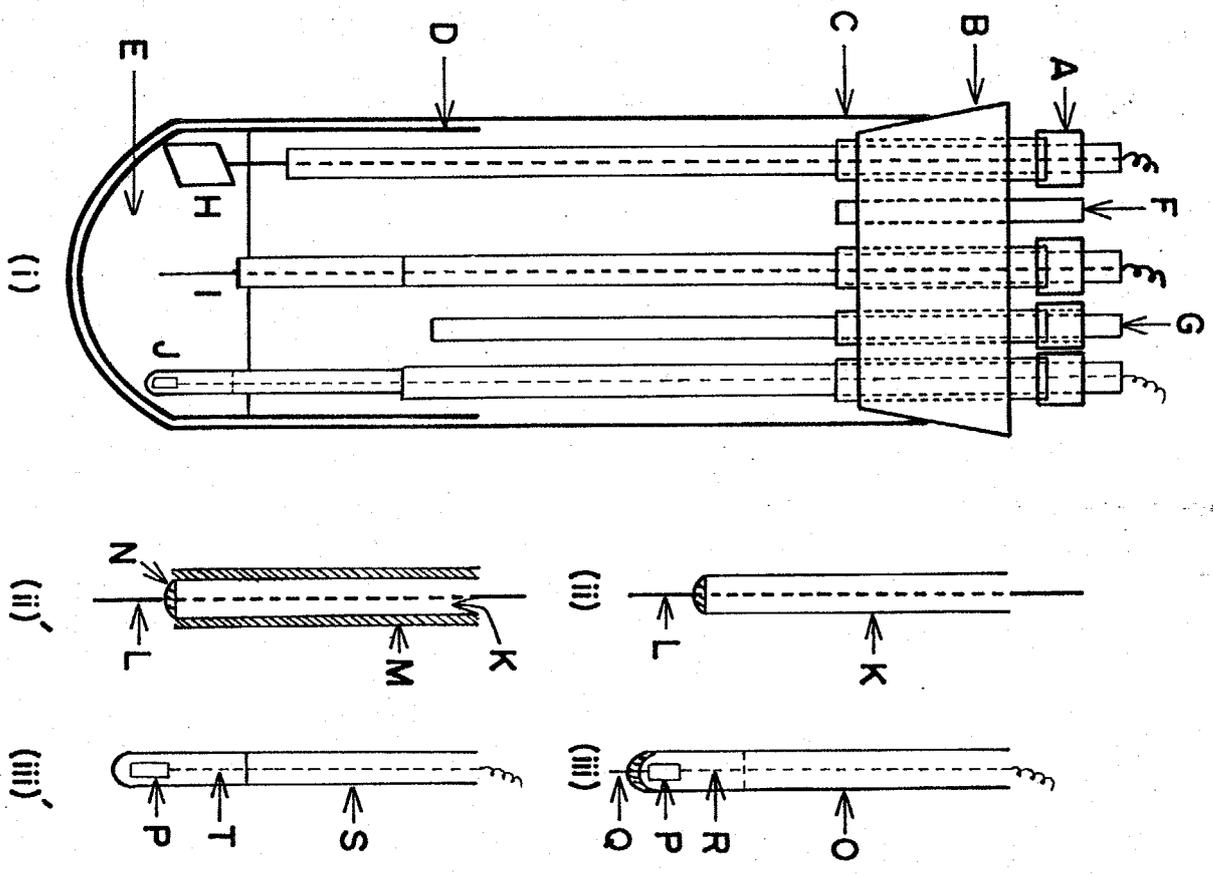


Fig. 2-1 Experimental cell for molten chlorides.

- (i) Experimental cell
- (A) Silicon rubber
- (B) Rubber plug
- (C) Silica tube
- (D) Alumina tube
- (E) Electrolyte
- (F) Gas outlet
- (G) Gas inlet
- (H) Counter electrode
- (I) Working electrode
- (J) Reference electrode
- (ii) Working electrode (LiCl-KCl, 773K)
- (K) Pyrex glass
- (L) Specimen sealed Pyrex glass
- (M) Alumina tube
- (N) Alumina cement
- (iii) Reference electrode (LiCl-KCl, 773K)
- (O) Sodium glass
- (P) Ag plate
- (Q) Asbestos fiber sealed sodium glass
- (R) LiCl-KCl-AgCl, (0.1)
- (iii)' Reference electrode (NaCl-KCl, 973K)
- (S) Mullite tube
- (T) NaCl-KCl-AgCl, (0.1)

空乾燥のみで比較的低い残余電流を得た。この組成の塩化物浴の密度は 1.56 g/cc と知られており、電解液の容積は約 26 cc である。

次に 723 K の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴の場合は Fig. 2-1 に示す様に LiCl ; 18.76 g , KCl ; 22.92 g を高純度アルミナ管中で混合し、その管をパイロックスガラス管に入れ参照極、対極をセットした後、 473 K で1昼夜真空乾燥し、さらに真空で炉を昇温し溶解し 723 K あるいは 773 K に保持し測定に用いる。電解液の容積は約 25 cc である。この場合の残余電流を Fig. 2-2 に示した。以前沼田らが行った塩化水素処理の結果と比較して電位走査速度が本測定の方がかなり速いにもかかわらず、ほとんど同じくらいの残余電流を示している。 HCl 処理を行うと、セル内部の電極やリード線などの消耗が激しいため、本研究では、真空溶解のみで同程度残余電流が得られたので、 HCl 処理を行わずに測定に用いている。

2-2-1-2. 試料極

高温の溶解塩の実験の場合、最も問題になるのが試料極の被覆である。これまでの研究では、アルミナセメントによる被覆や、メニスカスによる面積の評価などで測定が行われることが多いが、アルミナセメントは、溶融塩の浸透が激しくとも被覆材にはならないことが分った。また溶融塩は壁をはい

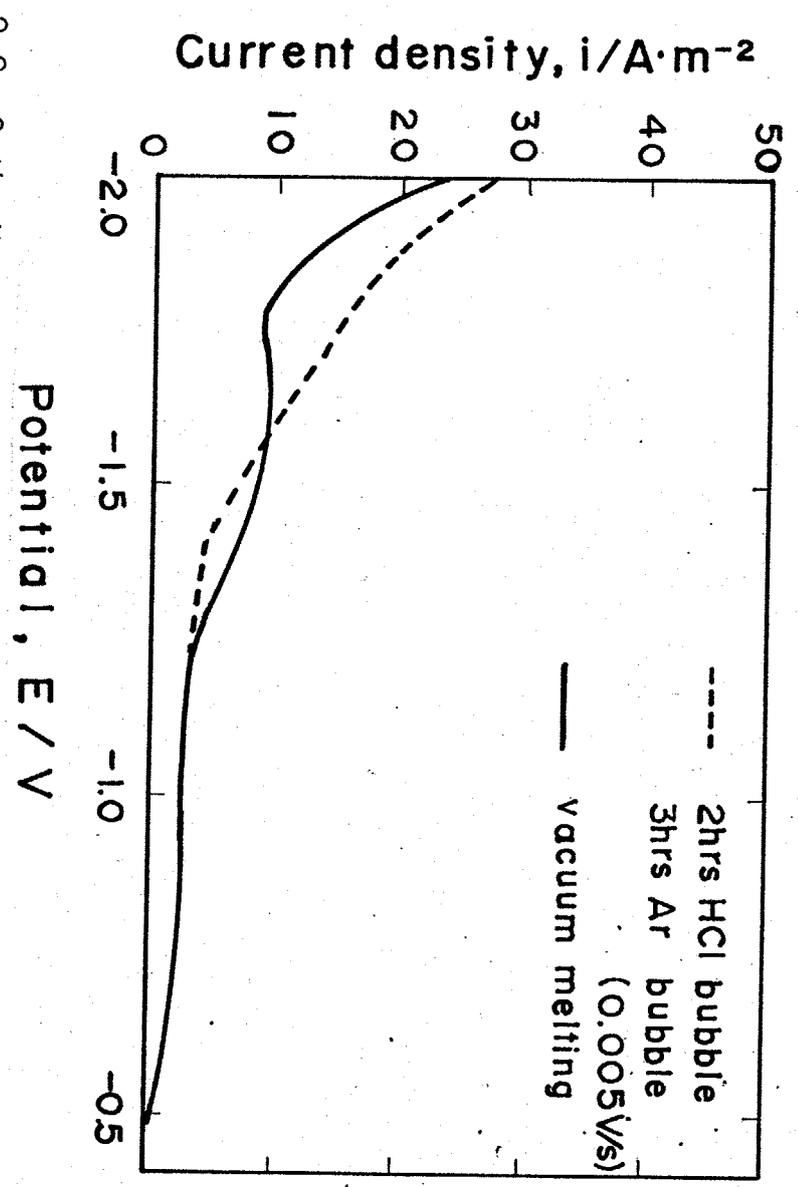
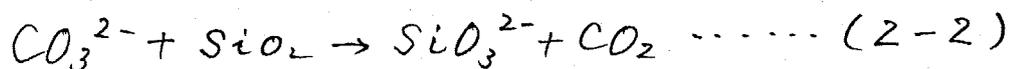


Fig. 2-2 Cathodic polarization curves of Ni in LiCl-KCl melt at 973K.

上かる性質があるため、メニスカスによる面積の評価では信頼性に乏しい。またメニスカス部分では酸素などのガスの輸送が内部に比べて遅いため測定された電流値は、あいまいなものになる。そこで本研究では、Fig. 2-1 (ii) で示す様な方法により試料の被覆を行った。直径0.5 mmのPt, Niを以てFe線を試料の酸化を防ぐため真空中で外径3 mmのパイレックス管中に封じ込み、試料長さを15 mm (電極面積約0.24 cm²)で切断し、1500番までエメリー紙で研磨しトリクロルエチレンおよびメタノールで超音波洗浄し試料極としている。パイレックス管の軟化と熔融塩による浸食を防ぐため (ii)' で示した様にパイレックス管の回りをアルミナ管で保護し底部をアルミナセメントで固めている。またアルミナセメントは水ガラスの量が多いと熔融塩を汚染する恐れがあるので量をなるべく少なくしている。特に水ガラスは炭酸塩を添加すると(2-2)式に依りシリカが溶解して激しく炭酸ガスを発生するので特に注意が必要である。



また723, 773 Kでの測定では、パイレックス管は塩化物によってアタックを受けないため、特別に管の回りをアルミナ管により保護せずに用いている。この様な方法で作成した試料極は極めて電流値の再現性が良く電極表面積の評価も簡単であり、かつ信頼性が高い。また、測定後の試料を調べても

熔融塩のパイレックス管内部への浸透もまったくなく、この温度の試料の被覆方法としては最良の方法であると思われる。しかし973Kが使用限度であり、それ以上の温度ではパイレックスガラス管を使用することはかなり困難となる。

回転電極として用いている試料は Fig. 2-4の(2)に示した様に0.5mmの直径のPtあるいはNi線を真空中で外径4mmのパイレックスガラス管に封じ込みこれをダイヤモンドカッターで切断し断面をエリ紙で1500番まで磨きトリクリン・メタノールで超音波洗浄し試料極として用いる。電極面積は約 $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ である。

2-2-1-3. 参照極

NaCl-KCl 熔融塩で使用される参照極として良く用いられるものは、銀・銀付電極や白金・白金付電極があるが、本研究では0.1mol分率AgClを含むNaCl(0.45)-KCl(0.45)-AgCl(0.1) / Ag電極系を参照極として用いた。

参照極として最も重要なものは、測定に用いる電解液と参照極内部の電解液の隔離方法である。実験当初はムライト管の底に0.1mm程度の穴を開け底に高純度アルミナウール、高純度カオウールを詰めたものを用いたが電位の再現性が良くなく、銀イオンの流出の可能性のあることから、最終的には Fig. 2-1 (iii)'で示した様な内径3mm、肉厚0.05mmのムライト管をそのまま隔壁として用いた。ムライトは Na^+ 伝導体であることが知られている

が、本研究で用いた Na^+ カチオンの大量にある溶融塩系では、抵抗も比較的 low、参照極としては極めて良い電位安定性と再現性を示し、寿命もかなり長いものと思われる。(本研究では 10 時間以上の測定は行っていないのではっきりとした寿命ほどの程度がわからない。) また、723 K、773 K の $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 溶融塩でも Fig. 2-1 の (iii) で示す様に LiCl (0.53 mol 分率) - KCl (0.37 mol 分率) - AgCl (0.1) / Ag 電極系を参照極として用いたが、電解液の隔離は、内径 4 mm 外径 6 mm のソーダガラス管に、高純度アスベストろ紙を封じ込んだもので行った。本章での電位はすべて Ag / AgCl (0.1) 基準で示した。

2-2-1-4. 対極

対極には、 $20 \times 30 \times 0.5$ mm の白金板を用いているが、分極の際、対極での反応が問題になる場合、特に試料極のカソード分極を行うとき、対極上では不純物の O^{2-} イオンの酸素発生反応が起こるため、この様なときには、対極はムライ管で隔離した。

2-2-2. 測定法

測定は、電位走査法により、塩化物中の電流-電位曲線を測定した。特に拡散の影響を調べるためには、回転電極を用いた。

次に測定に用いた (1) 電位走査法 (2) 回転電極、について簡単に述べる。

2-2-2-1. 電位走査法

測定回路は、関数発生器、(興和電業製Fg-101)ポテンシostat
(日厚計測製NPG-303)そしてX-Yレコーダー(理研電子製F-32)を用い
ファンクションジェネレーターによりポテンシostatの設定電位を走査し
そのときの電流および電位をX-Yレコーダーに記録した。

電気化学反応が電荷移動律速の場合1章でも述べたが、電流
は電位に対し指数関数で増加する。一方拡散が律速する過程では
電流は電位に対しピークを生じ、このピークは、可逆系の場合(2-3)で
示される様に電位走査速度の平方根に比例し、かつ反応物質の濃
度に比例する。

$$i_p = 0.4463 n F A C_0^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \dots (2-3)$$

v ; 電位走査速度 C_0^* ; 物質Oのbulkの濃度, D_0 ; 物質Oの拡
散係数

また吸着の様に電極表面に生成された物質が反応する場合にも
同様に電流ピークを生じ、これは電位走査速度に比例することが知
られている。この様に電位走査法を用いると反応の濃度依存性、
律速段階の検討をすることが出来る。

2-2-2-2. 回転電極

浴中の化学種が電極表面で電子受授を行うためには、溶液
から電極へ輸送されなければならない。すなわち、電気化学反
応は電荷移動過程と物質移動過程(場合によっては、界面あるいは
その近傍における化学反応)からなる。回転電極は、この物質移動過

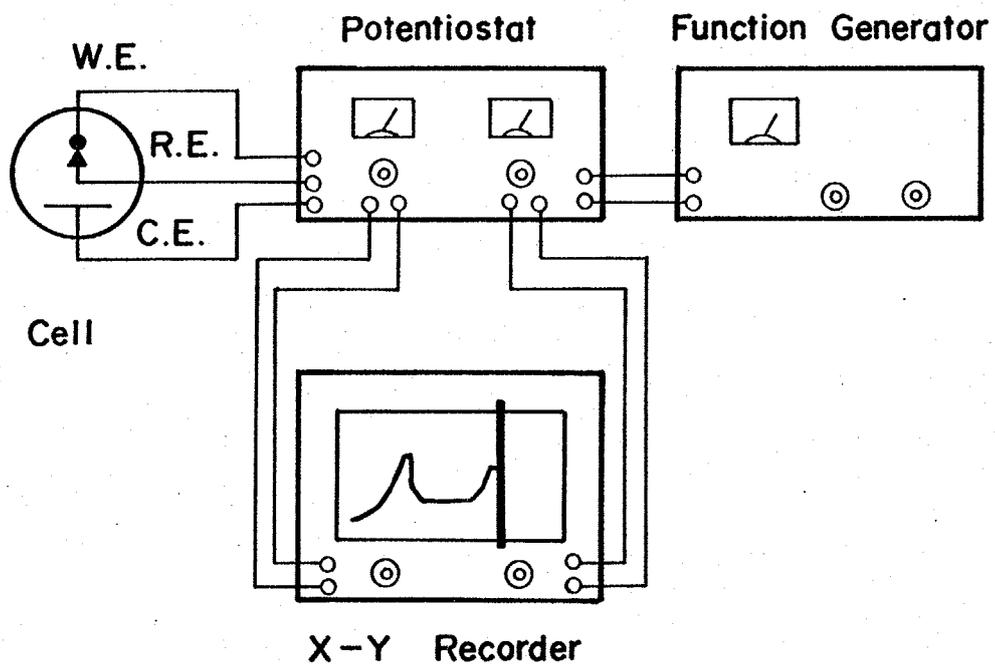


Fig. 2-3 Schematic diagram for potential sweep method.

程を流体力学的に制御しようとするもので、Levichにより理論的解析がなされて以来、回転円板電極 (Rotating Disk Electrode, RDE) が電極反応の研究に広く用いられるようになった。

回転電極の原理は電極を電解質水溶液中で回転させたときに起こる液流と流体力学的に解析し、更に液流が存在する条件下で拡散について方程式を解き、電極界面での拡散 flux を電流に換算するというものである。物質 j の flux J_j は (2-4) 式の様に表わすことができ、第一項が拡散、第二項が、電気泳動、第三項が対流

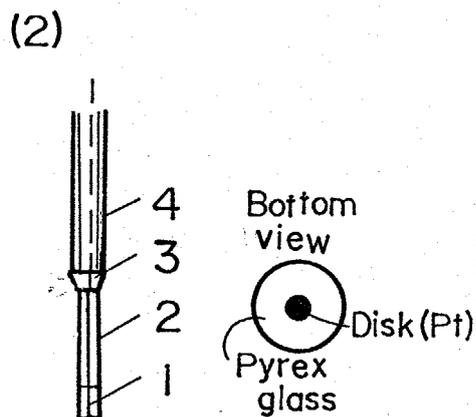
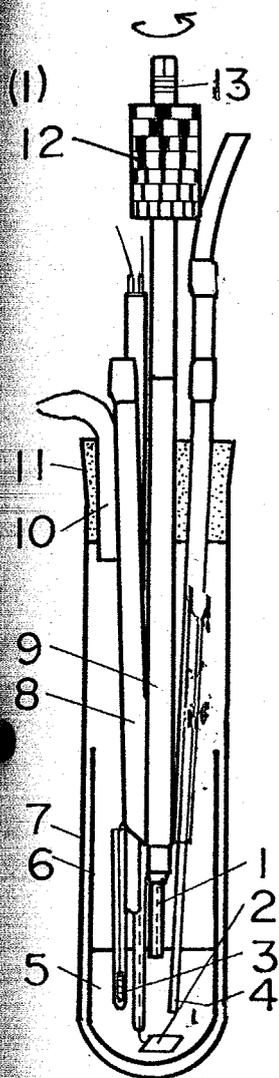
$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad \dots (2-4)$$

による項である。通常電気化学測定では電気泳動の項は無関係電解質を大量に加えることにより無視できる。特に熔融塩では完全イオン融体なので無視できる。その結果 (2-5) の convective-diffusion equation が得られる。

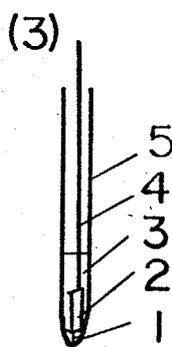
$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial C_j}{\partial y} \quad \dots (2-5)$$

ここで Fig 2-4, に回転電極近傍の溶液の流れを模式図で示したか、電極表面の中心から円周方向への流速を v_r , 垂直方向の流速を v_y とベクトルで表わすと、それらは流体力学取り扱いから電極の回転速度に対し (2-6) (2-7) で示される。この式を (2-5) に代入すると (2-8) 式になる。この方程式は Levich により

$$v_r = 0.51 \omega^{3/2} \nu^{1/2} r y \quad \dots (2-6)$$



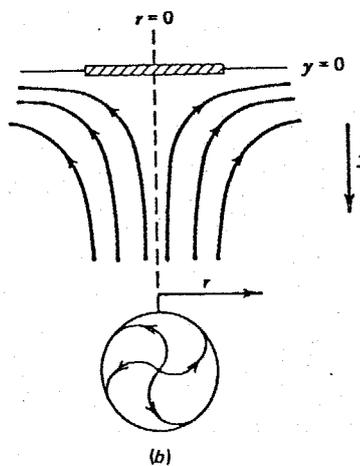
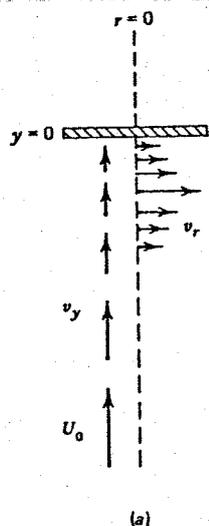
Working electrode



Reference electrode

- (1)
1. Working electrode
 2. Pt counter electrode
 3. Reference electrode
 4. Gas-inlet silica tube
 5. LiCl-KCl melt
 6. Alumina crucible
 7. Pyrex glass tube
 8. Pyrex solute inlet tube
 9. Silica holder tube
 10. Gas-outlet pyrex tube
 11. Rubber plug
 12. Strobo scope
 13. Ni lead wire

- (2)
1. Pt or pure Ni wire
 2. Pyrex glass tube
 3. Alumina cement
 4. Alumina tube
- (3)
1. Asbestos
 2. Ag plate
 3. LiCl(0.53)-KCl(0.37)-AgCl(0.1)
 4. Ag wire
 5. Sodium glass



9. 2-4 A Experimental cell for RDE

B (a) Vector representation of fluid velocities near disk electrode

(b) Schematic resultant streamlines

$$\nu y = -0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2 \dots\dots (2-7)$$

ω ; 角速度 = $2\pi f$ (回転速度), ν ; 動粘度 = η (粘性係数/密度)

すでに解拆されており、結果のみを示すと拡散による限界電流は(2-8)式で表わすことができる。

$$i_{lim} = 0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \dots (2-8)$$

この式は Levich の式と呼ばれ、拡散による限界電流は濃度に比例し、回転速度の平方根に比例することを示している。また拡散層の厚さも計算により求められ (2-9) 式の様に表わすことができる。すなわち、拡散層の厚さは回転速度の平方根に逆比例する。

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \dots\dots (2-9)$$

しかし、(2-8) (2-9) 式が成り立つためには回転円板が以下の条件を満たしていなければならない。

- 1) 円板半径が境界層の厚さに比べ十分大きい
- 2) 電解セル(容器)の大きさは円板半径に比べ十分大きい。
- 3) 電極表面の凹凸は境界層の厚さに比べ十分小さい。
- 4) 回転数は、乱流になるレイノルズ数以下の値にする。

$$(Re = r^2 \omega / \nu < 10^5)$$

本研究で作成した回転電極により、723K の LiCl-KCl 中の金属イオンの拡散係数を測定し、電位走査法による結果⁽⁶⁾や他の研究者によって測定された結果と比較したか極めて良い一致を示したことから本研究で用いた回転電極が熔融塩中でも十分使用可能

であることが分る。

2-3, 結果と考察

2-3-1, 酸素ガスの存在しない水蒸気雰囲気での金属の腐食

2-3-1-1, カソード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響

973KのNaCl-KCl浴中における水蒸気の還元波を測定するため、アルゴンを取りかきガスとして水蒸気をセル中に送り込み、そのときのカソード分極曲線を鉄およびニッケル電極により測定した結果を Fig. 2-5(a), (b)に示す。腐食電位からカソード方向へ分極すると、Fe, Niともに-1.0V ~ -1.5V付近でほぼ限界電流に近い状態となり、さらに分極を続けると電流の急激な増加が観察された。また、Fig. 2-6は973KのLiCl-KCl浴中においてNi電極を用いて測定した水蒸気の還元波である。浴組成および温度が異なるにもかかわらず測定された分極曲線は、ほぼ同じ形状のものが見られた。これらの限界電流と水蒸気分圧に対しプロットしたのが Fig. 2-7である。

(ただし、水蒸気分圧の低い場合には、-1.5Vより卑な電位で続いて起こる反応のため完全に限界電流とならないのですべて-1.4Vの電流値をプロットしている。) 限界電流は、Fe, Niともに水蒸気分圧にほぼ比例して増加した。またLiCl-KCl浴はNaCl-KCl浴に比べ温度が200K低いにもかかわらず限界電流は約2倍大きな値となっており、リチウムを含む浴中での水

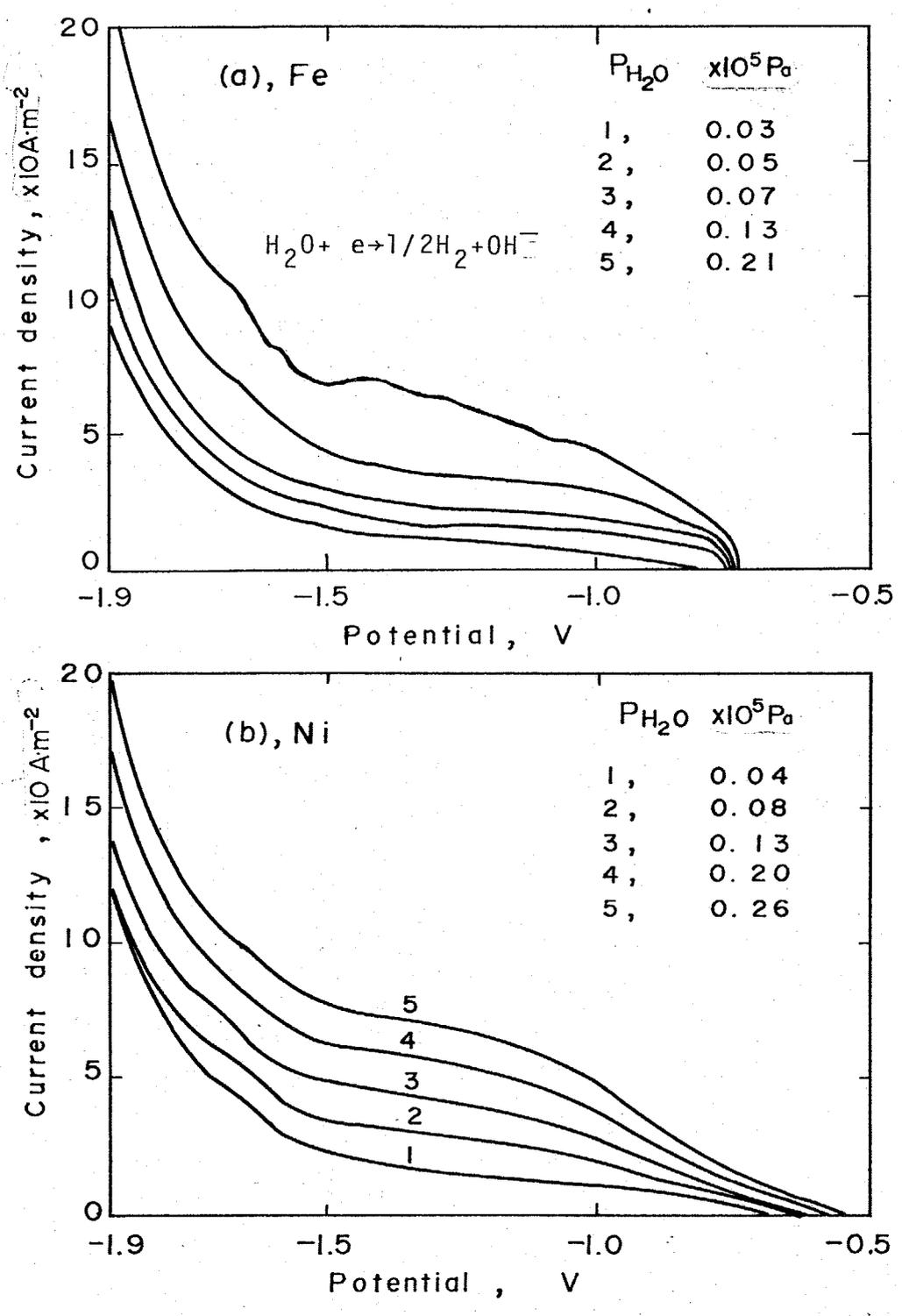


Fig. 2-5 Effect of P_{H_2O} on cathodic current vs. potential of Fe (a) and Ni (b) in NaCl-KCl melt. Atmosphere; Ar, Sweep rate; 0.020 V/s

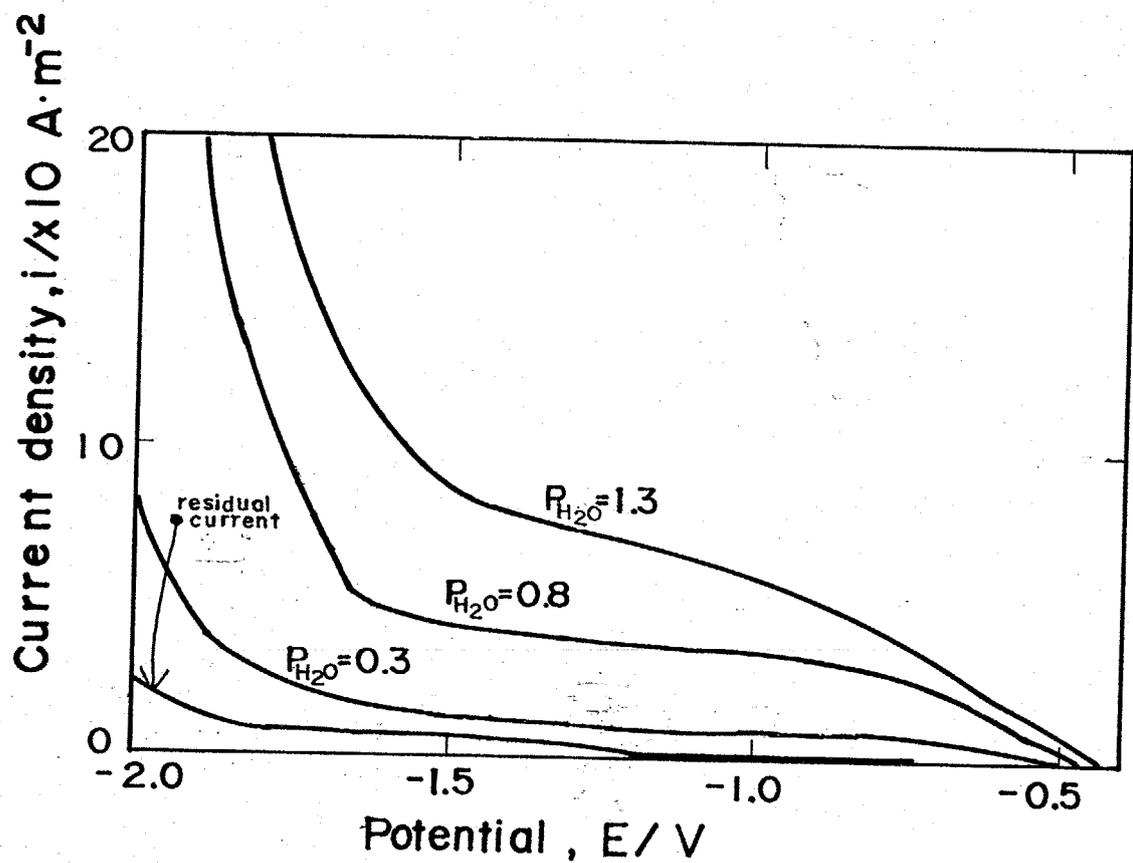


Fig. 2-6 Effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on cathodic polarization curves of Ni electrode in LiCl-KCl melt at 773k. Atmosphere; Ar, Sweep rate; 0.020 V/s.

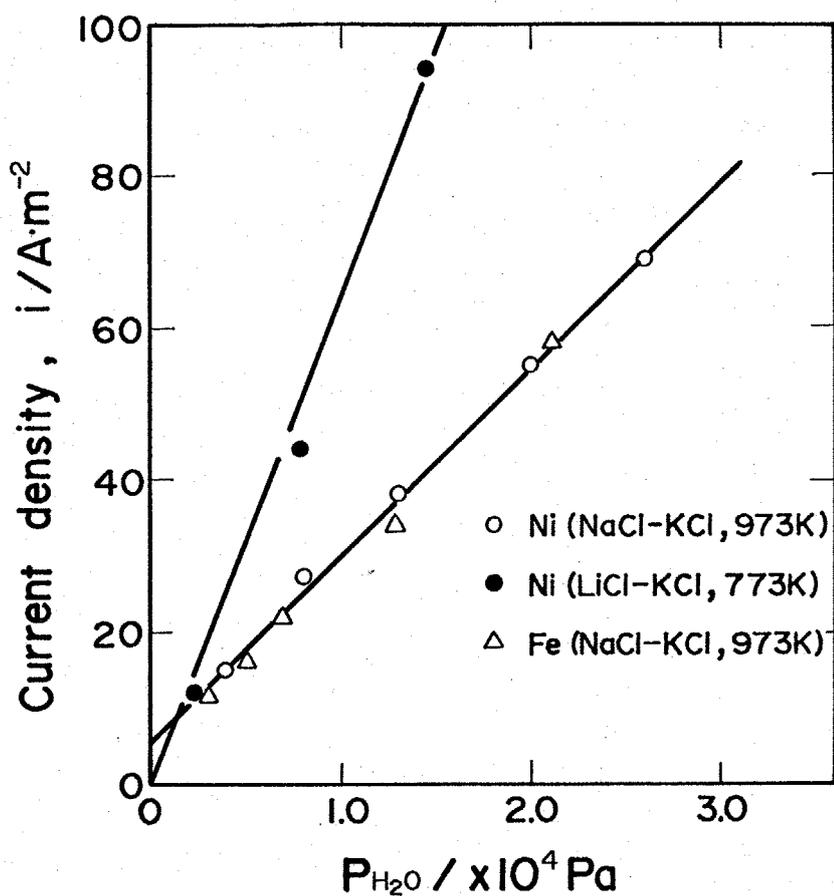


Fig. 2-7 Plots of current density (at -1.4V) of Ni and Fe electrode against $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in NaCl-KCl melt at 973K and LiCl-KCl melt at 973K.

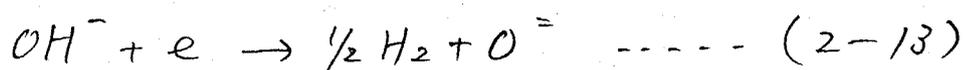
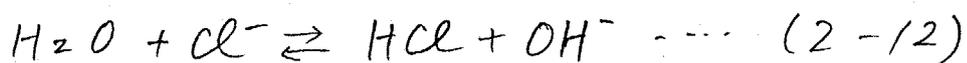
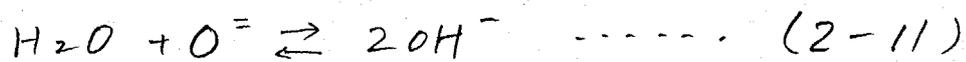
蒸気の溶解度がかなり大きいことを示している。Fig. 2-8は、水蒸気分圧 1.7×10^{-4} Paの浴中で -0.5 V \sim -1.6 Vの電位範囲で電位走査速度を変化させて得られた Cyclic Voltammogramである。

これらの電流-電位曲線は、すべて2回目の走査を記録している。電位走査速度が速くなるにつれて電流値は増加している。Fig. 2-9は白金回転円盤電極を用いて 723 Kの LiCl-KCl 中で測定した分極曲線であるが -1.5 V付近の限界電流は回転速度の増加とともに、増加することが観察された。

以上の結果から -1.5 V付近の反応は、明らかに拡散が関与する反応であり、(2-10)式で示される様な反応が起こり、溶存水分の拡散律速に近い状態になっているものと思われる。



さらに -1.5 Vより卑な電位での反応も水蒸気分圧を増すにつれて増加すること、ならびに高橋ら⁽⁷⁾が、 723 Kの LiCl-KCl 共晶塩中で水酸化物イオンの還元波を測定し -1.5 Vより卑な電位で水酸化物イオンが還元されることを報告していることから、ここでの反応は、(2-11)、(2-12)で示される平衡により生成された OH^- イオンが (2-13) 式の様に還元されているものと思われる。



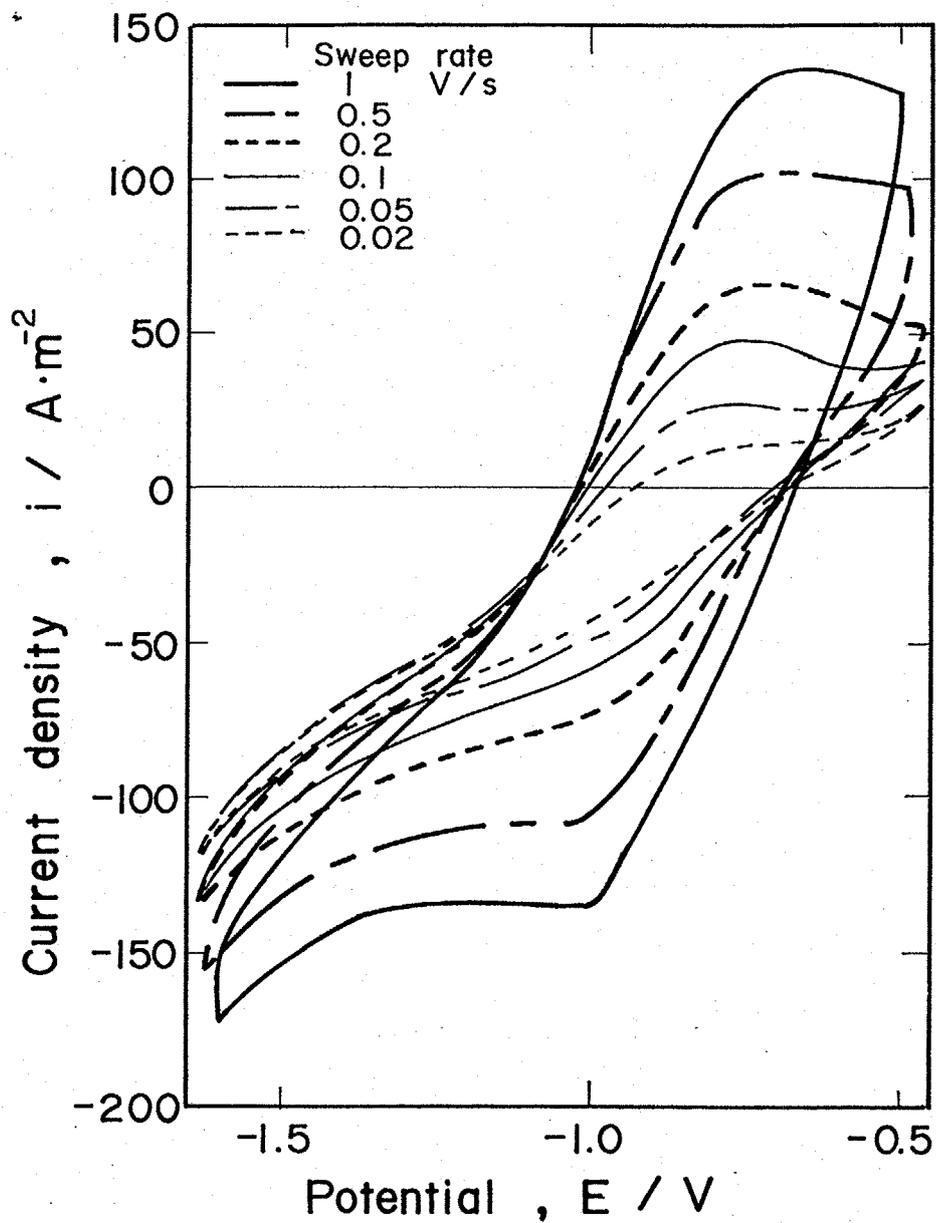


Fig. 2-8 Dependence of cycle voltamogram for Ni on potential sweep rate in NaCl-KCl melt at 973K. $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^4 \text{Pa}$

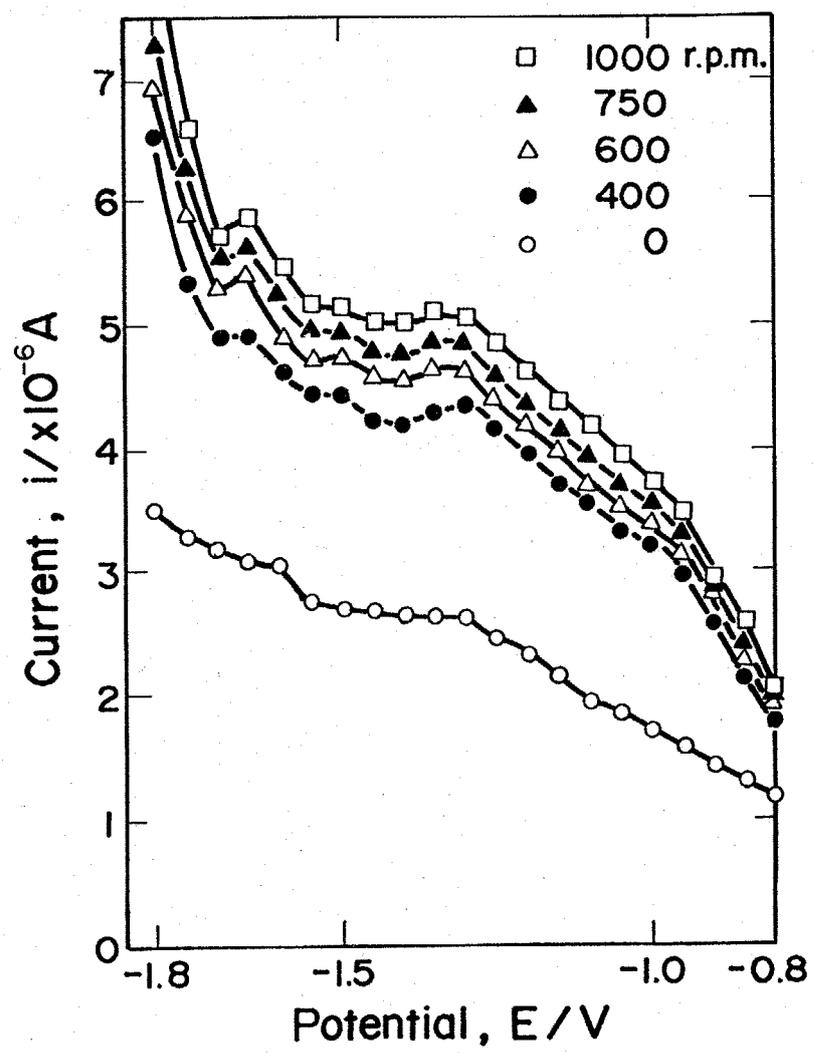


Fig. 2-9 Dependence of residual current on Pt micro disk electrode on rotating speed in LiCl-KCl melt at 723K.

2-3-1-2, カソード分極曲線に及ぼす水蒸気分圧の影響

Fig. 2-10 は水蒸気分圧の異なる NaCl-KCl 浴中でのニッケルのカソード溶解曲線を 0.020 V/s の電位走査速度で測定したものである。この結果から、水蒸気はカソード溶解速度に、ほとんど影響を与えないと考えられる。

2-3-1-3, 腐食速度 (重量減) に及ぼす水蒸気の影響

溶存水分のカソードの還元波の測定から酸素ガスの存在しない条件下では、水蒸気が金属に対しての酸化剤になり得る可能性があることが分かった。そこで水蒸気分圧を変えてニッケル、鉄の腐食速度を重量減により測定したのが Fig. 2-11 である。NaCl-KCl 浴中では、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ で Ni が 0.1 A/m^2 , Fe が 3.3 A/m^2 と、Fe は、非常に水蒸気により腐食されやすいという結果が得られた。また、 973 K の LiCl-KCl 浴中でのニッケル、鉄の腐食重量減は、 973 K の NaCl-KCl 浴と比べて著しく大きく、例之は $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ で Ni が 0.8 A/m^2 と NaCl-KCl 浴の 8 倍、Fe が約 18 A/m^2 と約 3 倍近い値となっている。この結果からリチウム塩は水蒸気存在下での腐食性が著しいことが分かる。また、鉄がニッケルに比べて水蒸気の影響を受けやすいのは、鉄の可逆電位がニッケルに比べて約 -0.250 V 卑にあるためであり、それを内部分極曲線の模式図を使って説明したのが Fig. 2-12 である。前に述べたように、水のカソード還元曲線は金属の種類に殆んど依存しない。

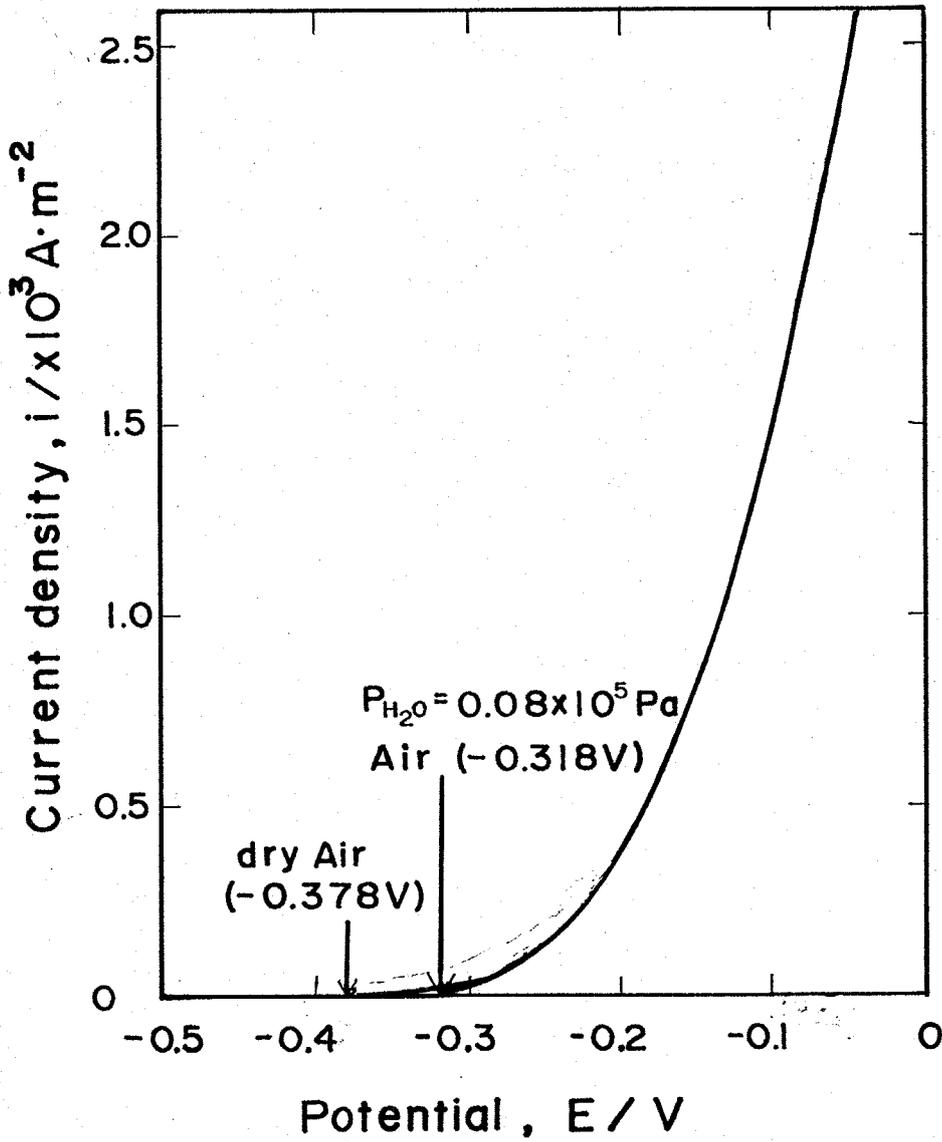


Fig. 2-10 Effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on anodic dissolution of Ni in NaCl-KCl melt at 973K. Atmosphere, Air, Sweep rate; 0.020 V/s.

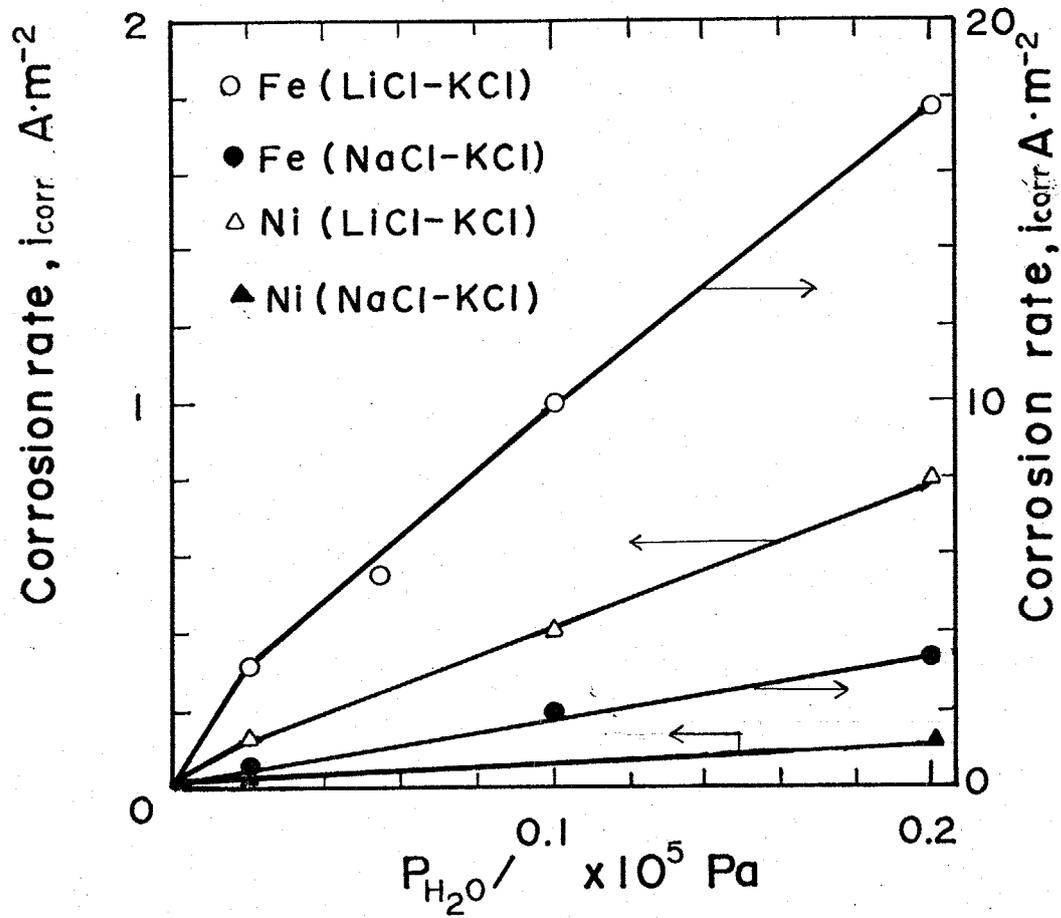


Fig. 2-11 Effect of P_{H_2O} on corrosion rate (weight-loss) of Fe and Ni in eutectic LiCl-KCl and equimolar NaCl-KCl melts at 973K.

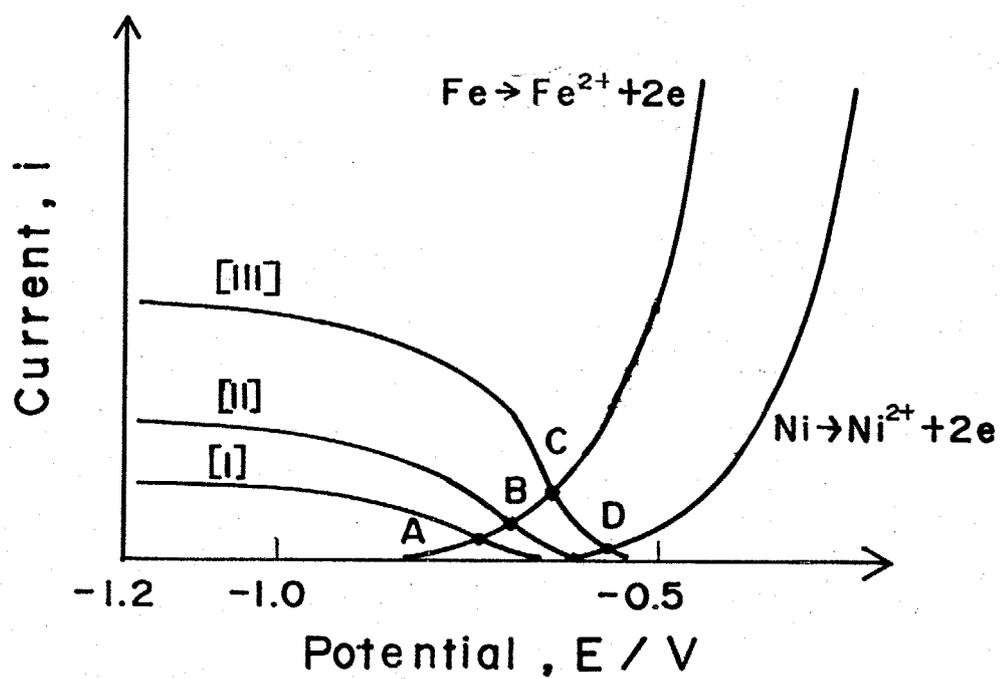


Fig. 2-12 Schematic diagrams of partial polarization curves of Ni and Fe in NaCl-KCl under various P_{H_2O} . $P_{H_2O}; [I] < [II] < [III]$

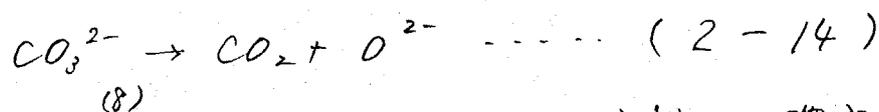
鉄、ニッケルのアノード溶解曲線は図に示されるように、可逆電位が鉄の方が卑なことから、より卑な電位で溶解する。〔I〕〔II〕〔III〕の順で水蒸気分圧を上げるとカソード電流が増加し、鉄では A, B, C 点の順で腐食速度が増加する。それに対し、ニッケルでは〔I〕,〔II〕の水蒸気分圧の腐食速度は極めて小さく、〔III〕になってはじめて D 点であらわされる腐食速度を示すが、鉄の C の腐食速度に比べるとかなり遅い速度となるわけである。

2-3-2, 塩化物中における溶存酸素 (O_2), O_2^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} イオンの電気化学的挙動と酸素電極。

酸素 (O_2), O^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} イオンの電気化学的挙動を知ることは、酸素電極の可逆性を検討するためだけでなく、腐食機構を考える上で極めて重要である。そこでまず、塩化物中での、これらの化学種の電気化学的挙動を検討した。

2-3-2-1 酸化物イオンの酸化反応

Fig. 2-13 は塩化物中での酸素の電極反応を調べるため、 Na_2CO_3 0.2 mol% 含む 973K の $NaCl-KCl$ 溶液中で $-0.15 \sim +0.40V$ の電位範囲で Pt 電極を用い Cyclic Voltammetry による測定を行った結果である。炭酸塩イオンは (2-14) 式に従い、全て酸化物イオンに



分解することがジルコニウム電池を用いた測定から確認されており、従って炭酸塩の添加は酸化物の添加と等価である。また、

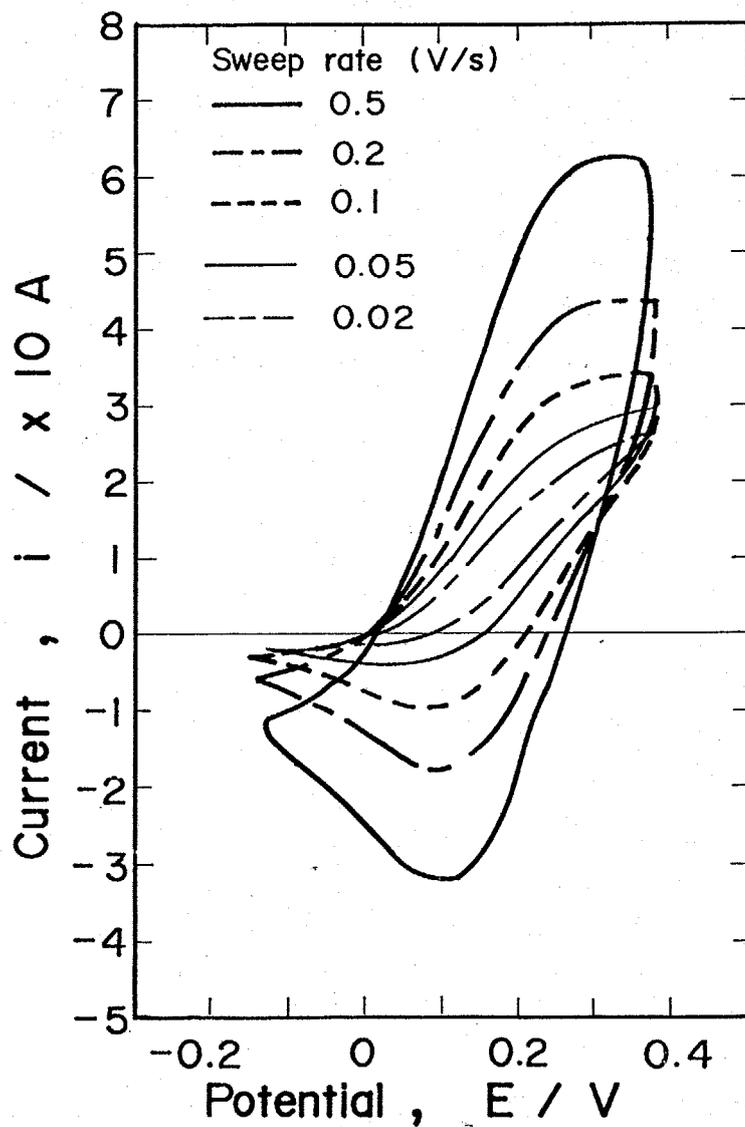


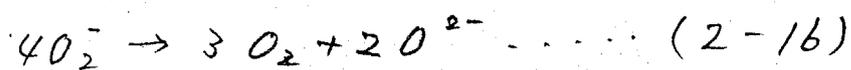
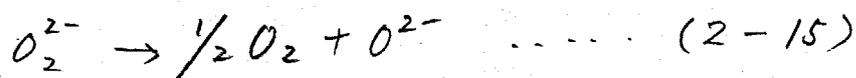
Fig. 2-13 Cyclic voltammogram of Pt electrode in NaCl-KCl melt containing Na_2CO_3

(0.2 mol%) at 973K.

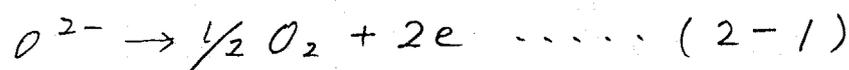
Atmosphere $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^3 \text{ Pa}$.

同様に 723 K の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴中に Li_2O を添加して行った結果が Fig. 2-14-(a) である。両者の浴ともに可逆な一対のアノード、カソードピークが得られた。(+0.4 V 以上では Pt の溶解が起こることが確認されている。) このアノードピークについて、回転電極を用いて回転速度依存性を調べたのが Fig. 2-14-(b) で、この限界電流は回転速度の平方根に比例して増加することが分った。また Fig. 2-14-(c) は電位走査速度の平方根に対し、アノードピーク電流をプロットしたものであるが良好な直線を示した。Fig. 2-15 はこのピーク電流を Li_2O 添加濃度に対してプロットしたものであるが、濃度に対してほぼ比例して増加することが確認

された。⁽⁹⁾ 高橋らは、 Li_2O (oxide), BaO_2 (peroxide), KO_2 (superoxide) の三種類の酸化物を添加し、Fig. 2-7 と同じプロットをし、同様に直線となり、それらの傾きが 2:2:1 になっていることから塩化物中においては peroxide (O_2^{2-}) および superoxide (O_2^-) は (2-15) 式 (2-16) 式により完全に分解し O^{2-} イオンだけが安定であることをアノードピークは (2-1) 式で示される単純な酸素発生反応であることを



報告している。



本測定結果も酸素イオン添加に対し、その濃度に比例した一つのピークしか示していないことから、やはり酸化反応としては (2-1) 式で示

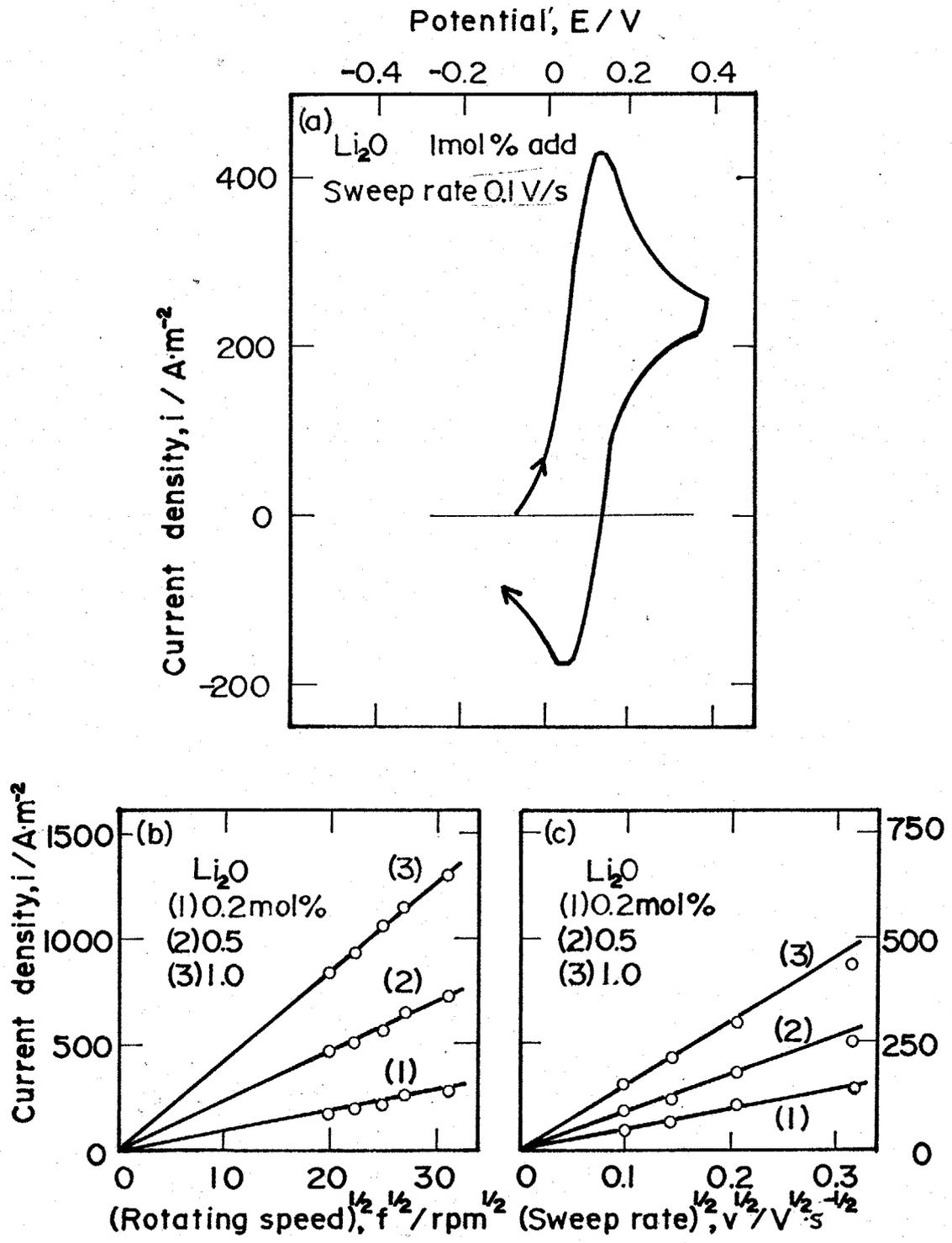


Fig. 2-14 (a) Cyclic voltammogram on Pt in LiCl-KCl melt containing Li_2O . Atmosphere; Ar.
(b) Limiting currents of O_2 oxidation vs. square root of rotating speed.
(c) Peak currents for O_2 oxidation vs. square root of sweep rate.

[Li ₂ O] mol%	Sweep	R.D.E.
0.2	0.31	0.16
0.5	0.29	0.07
1.0	0.24	0.06

Table. 2-1 Diffusion coefficient of O²⁻ ion in LiCl-KCl melt at 723K.

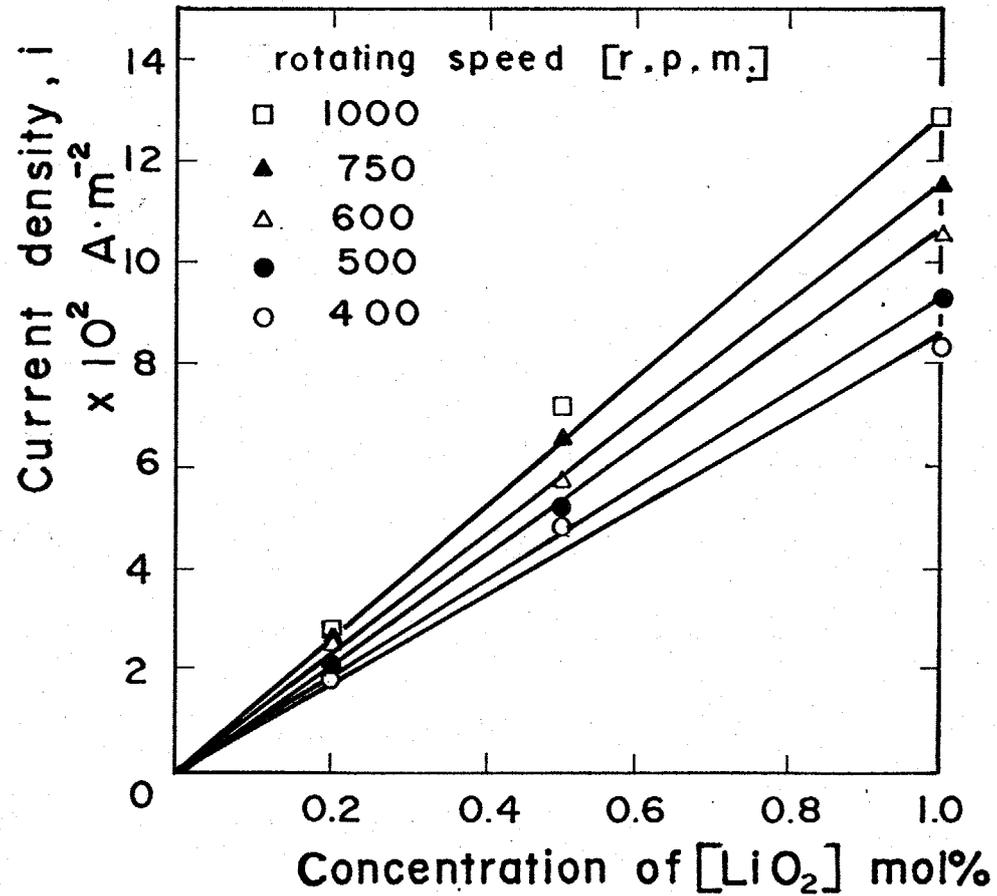


Fig. 2-15 Plots of limiting current density against concentration of [Li₂O] in LiCl-KCl melt at 723K.

される単純な酸素発生反応であると考えられる。そこで Fig. 2-6の結果から 723K の LiCl-KCl 中での O^{2-} イオンの拡散係数を電位走査法 (Sweep) と回転電極法 (RDE) から (2-3) (2-8) 式を使って計算した結果を Table 2-1 に示した。次に酸素イオンを添加しない純粋な塩化物中における酸素の還元反応を検討した。

2-3-2-2, 白金電極上での酸素の還元波

Fig. 2-16 は酸素分圧の異なる 973K の NaCl-KCl 浴中における酸素の還元波を白金電極を用いて測定したものである。浸漬電位は酸素分圧を大きくするに従って異なる方向に移動した。分極曲線は 2つの部分から成り浸漬電位から OD 付近 (領域 I) で限界電流を示し、さらに分極を続けると電流は電位に対しほぼ直線的に増加する領域 (II) が現れる。領域 I の限界電流を酸素分圧に対してプロットしたのが Fig. 2-17 の白丸である。図から限界電流は酸素分圧に比例して増加することが明らかである。また Fig. 2-18 は 723K の LiCl-KCl 浴中で $P_{O_2} = 1 \times 10^5$ Pa の酸素分圧におけるこの限界電流の回転速度依存性と白金回転ディスク電極を用いて調べたものであるが、回転速度を増加するに従い、限界電流も増加する。Fig. 2-19 は回転速度の平方根に対して限界電流をプロットしたものであるが、限界電流は回転速度の平方根に比例し Levich の式に従うことが分った。以上の結果から、領域 I では酸素ガスが塩化物中に分子状態 (O_2) で溶解し、それが電極上で還元され、反応は溶解 O_2 の拡散によって律速されているものと考え

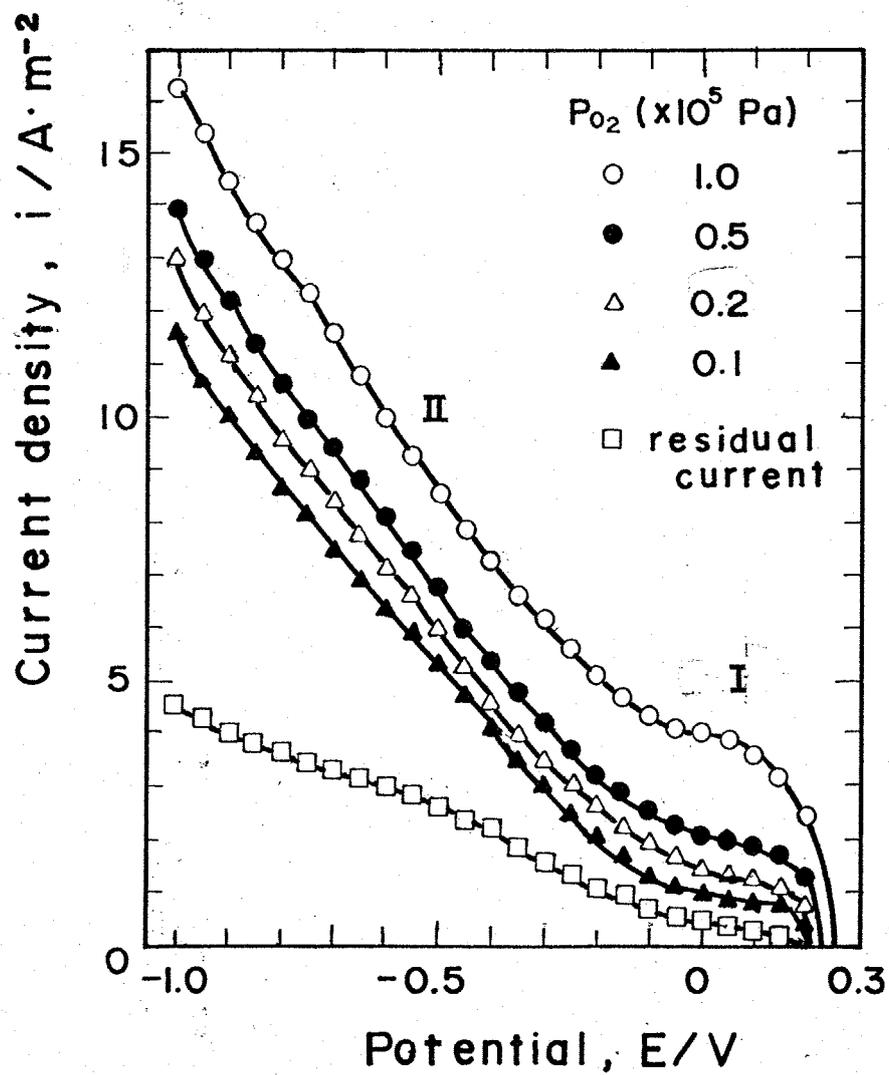


Fig. 2-16 Oxygen (dry) reduction wave on Pt in NaCl-KCl melt at 973K. sweep rate; 0.020 V/s.

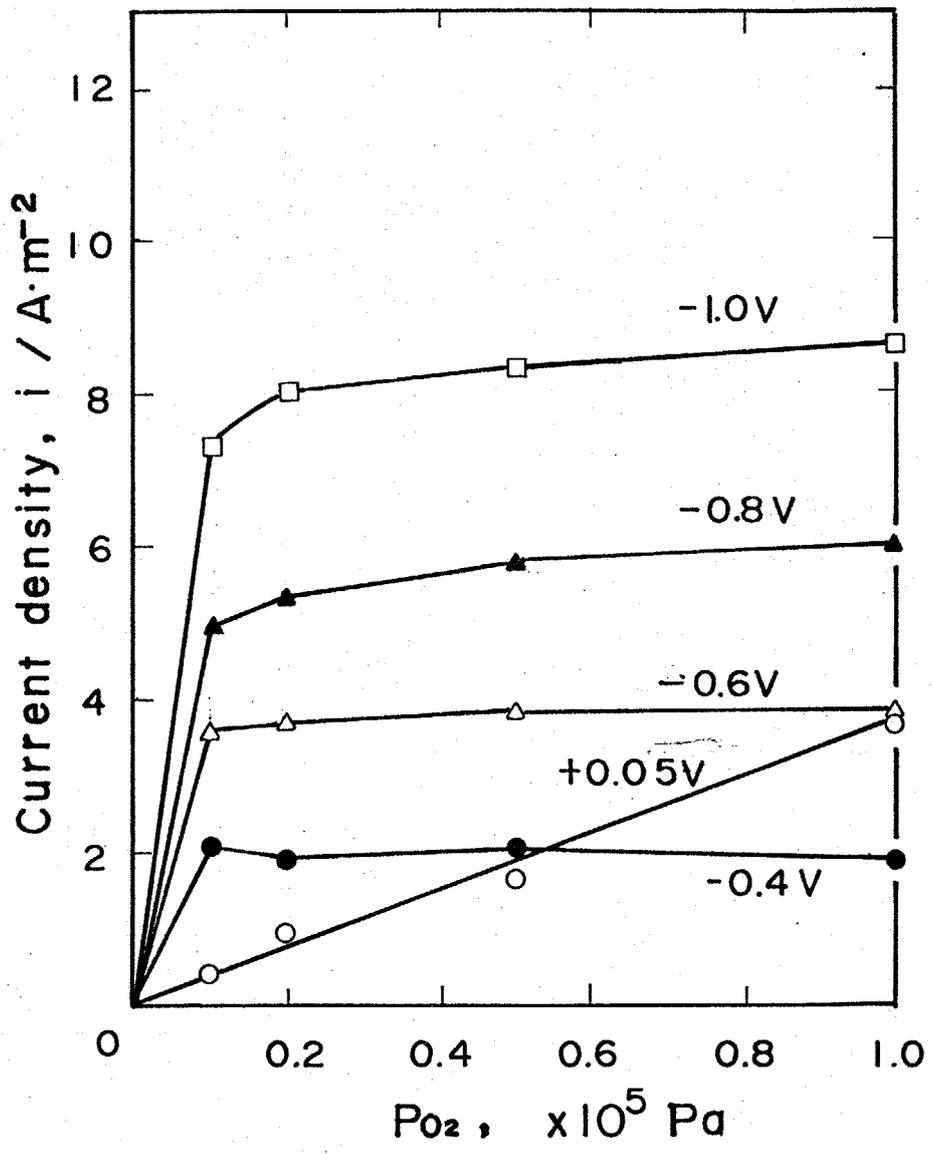


Fig. 2-17 Dependence of current density on P_{O_2} in NaCl-KCl melt at 973K.

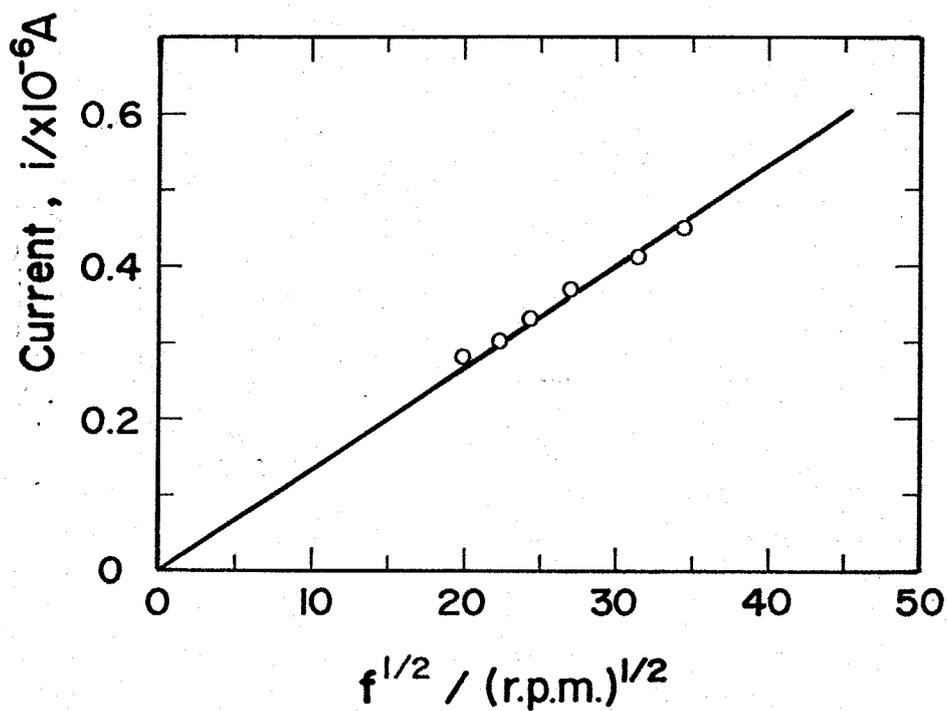
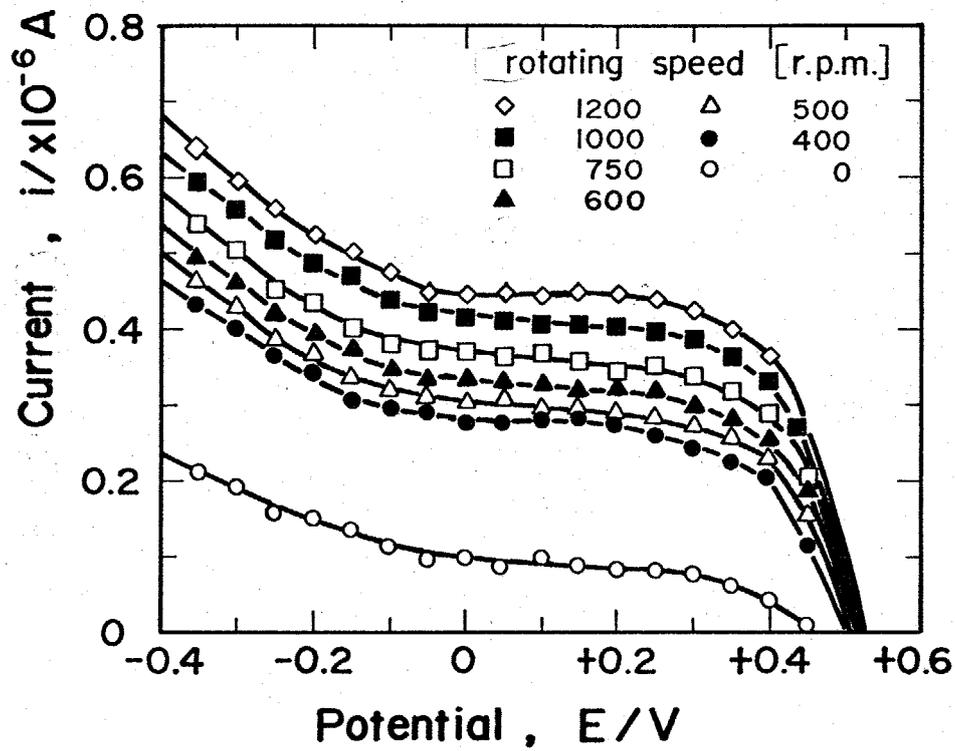


Fig. 2-18 Dependence of oxygen reduction current of Pt micro electrode on rotating speed in LiCl-KCl melt at 723K. Atmosphere; O_2 .

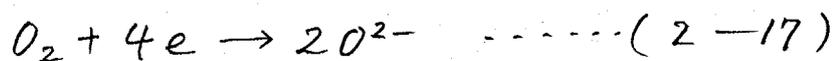
Fig. 2-19 Plots of limiting current (at +0.2 V) against $f^{1/2}$

えられる。Fig. 2-20, Fig. 2-21は、酸素分圧が 1×10^5 Pa のときの酸素の還元波の電位走査速度依存性を調べたものであるが、走査速度を速くするに従って電流は増加し最初にあられるピーク電流は電位走査速度の平方根にほぼ比例することから電位走査法によっても拡散律速によるものであることが確認された。一方、領域 [II] における、各電位での電流の酸素分圧依存性を Fig. 2-17 に示す。ただし、本図では残余電流および領域 [I] での限界電流と差し引いてプロットしている。酸素が 0.1×10^5 Pa 存在すると電流は急激に大きくなるが、それ以上分圧を上げても電流はほとんど変わらない。また Fig. 2-18 の回転速度依存性を見ると、領域 [I] での電流分を差し引くと領域 [II] ではほとんど回転速度による影響を受けないことが分かった。従って領域 [II] では界面化学反応律速となっているが、あるいは、吸着酸素または白金の酸化物など、電極表面生成物の還元反応と考えられる。

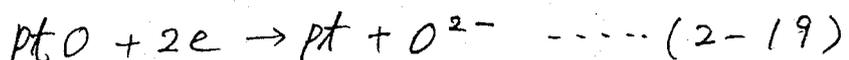
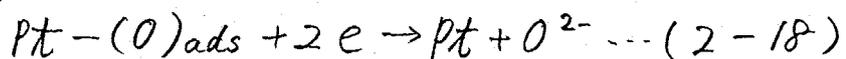
以上の結果をまとめると、領域 [I][II] で起きている反応として次の3つのモデルが考えられる。

Scheme 1,

領域 [I]



領域 [II]



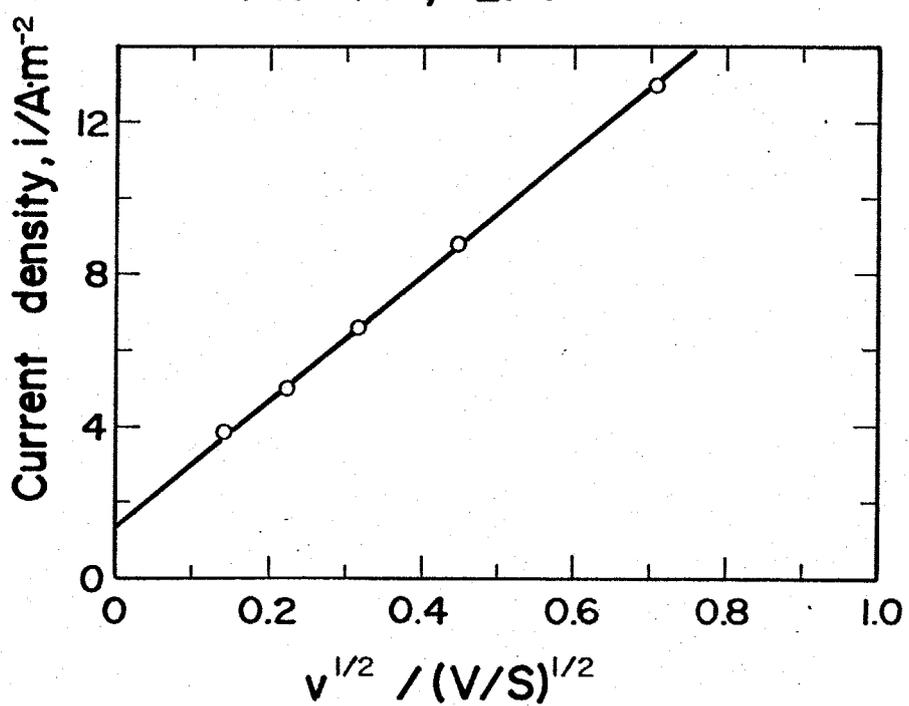
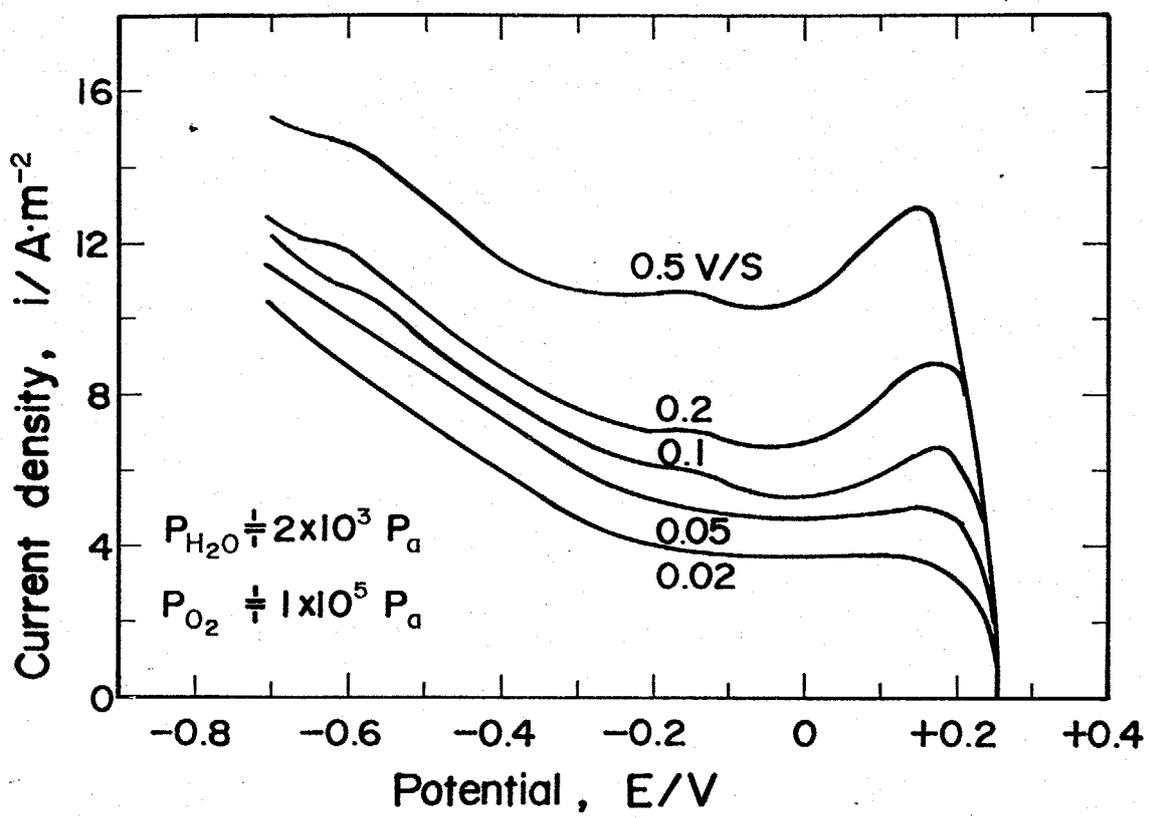


Fig. 2-20 Dependence of oxygen reduction current of Pt electrode on sweep rate in NaCl-KCl melt at 973K. Atmosphere; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

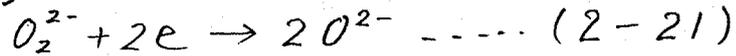
Fig. 2-21 Plots of peak current (at +0.15 V) vs. $v^{1/2}$.

Scheme 2.

領域 [I]



領域 [II]

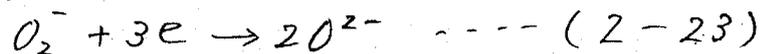


Scheme 3.

領域 [I]



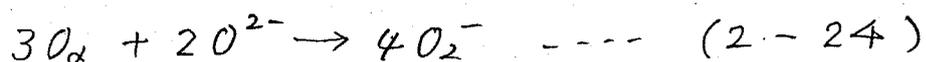
領域 [II]



すなわち、領域 [I] で酸素 (O_2) がどこまで還元されるかが問題であり、Scheme 1 では酸素イオン (O^{2-}) まで還元され、Scheme 2 では superoxide イオン (O_2^-) まで、Scheme 3 では peroxide イオン (O_2^{2-}) まで還元されると考えている。そこでこれらを検討するために酸素イオン添加による影響を調べた。

2-3-2-3, 酸素の還元波に及ぼす酸化物イオンの影響

Fig. 2-22 は酸素の還元波に及ぼす酸化物イオンの影響を調べたものである。溶解が速いということより O^{2-} の添加は炭酸ナトリウムで行っている。酸化物の添加によって領域 I の限界電流が増加するが、酸化物イオン (O^{2-}) 自体は、これ以上還元されることがないので、添加した酸化物イオンと酸素により (2-24) (2-25) 式のように superoxide イオン, peroxide イオンが生成され、そのいずれかが (2-23) (2-21) 式に従って還元されたものと思われる。



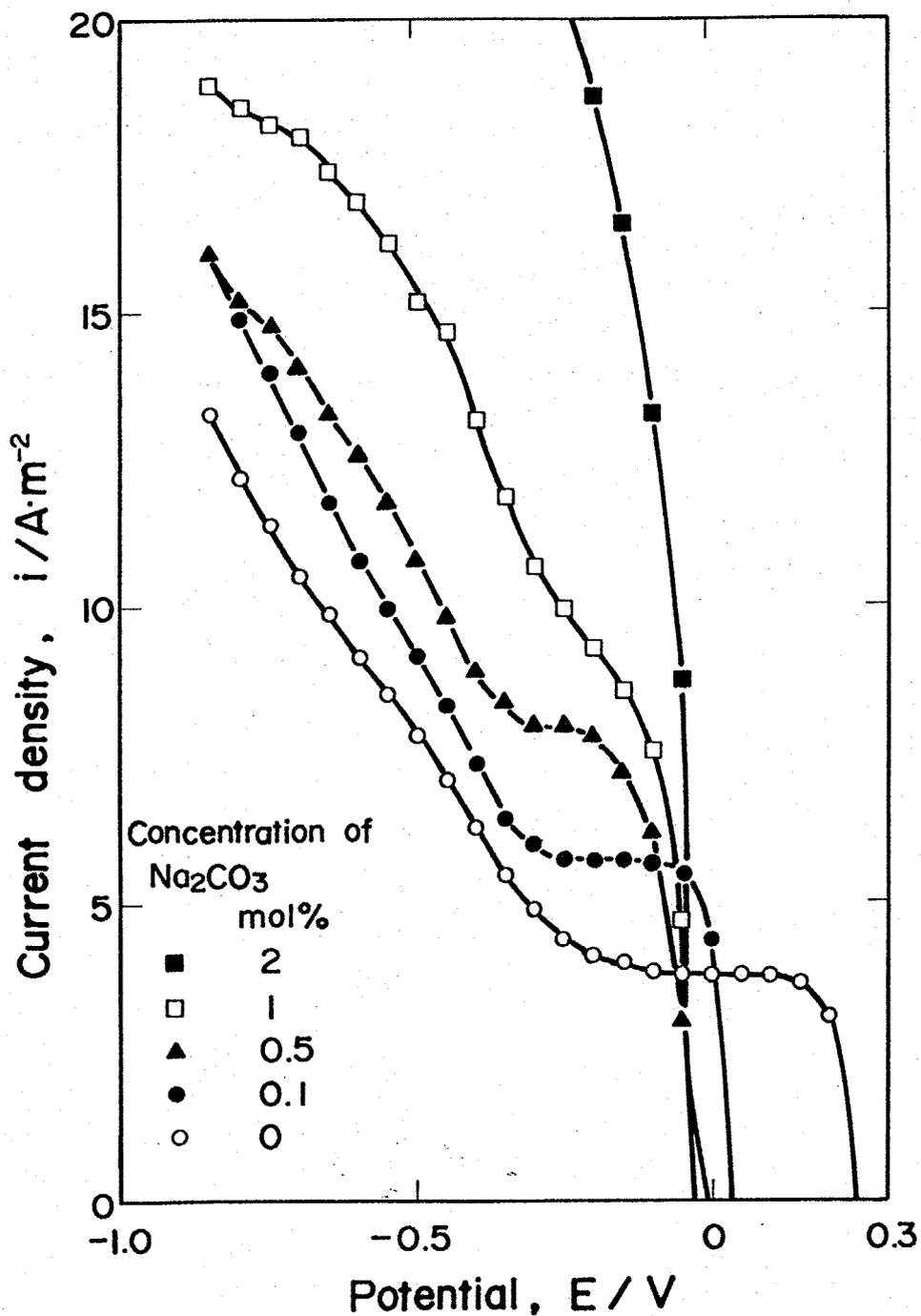
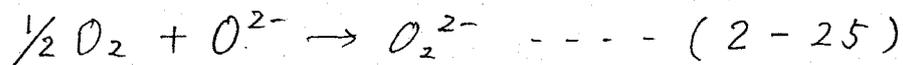
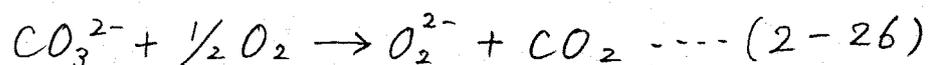


Fig. 2-22 Effect of $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ on oxygen reduction wave of Pt in molten NaCl-KCl melts at 973K.
 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$, Sweep rate; (0.020 V/s)

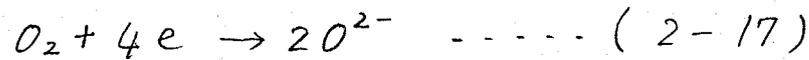


そこで、scheme 3 は領域 [I] の電位では、superoxide, peroxide イオンともに還元されないのび酸化物イオン添加により限界電流が変化しないはずであり、そこでこのモデルは適当でない。また領域 [II] においては、酸化物イオン 0.1, 0.5 mol% の添加で全電流は増加するが、領域 [I] の増加分を差し引くと領域 2 の正味の電流はほとんど増加していないことになる。すなわち領域 [II] の電流は酸化物イオン依存性がないことから、scheme 2 も適当でない。従って反応としては scheme 1 が適当である。領域 [I] が酸化物イオン濃度の増加で限界電流が増加するのは O_2^- , O_2^{2-} イオンが、この領域で O_2 と同時に還元されるためである。さらに炭酸塩イオン添加量が 1 mol% になると、電流が急激に大きくなるのは、 Na_2O の溶解度が 0.5 mol% 程度のため炭酸塩イオンが安定に存在するようになり (2-26) 式の反応により O_2^{2-} 量が急激に増すためと考えられる。従って炭酸イオンの活量の大きい浴では、酸素の還元は (2-25) 式で示される O_2 の還元による全電流への寄与は小さく、ほとんど (2-26) 式で生成される O_2^{2-} イオンの還元によるものが主となるものと思われる。

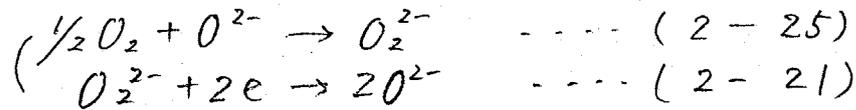
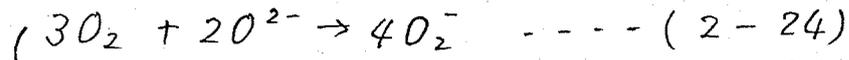


以上をまとめると、領域 [I], [II] では次の様な反応が適当であると思われる。

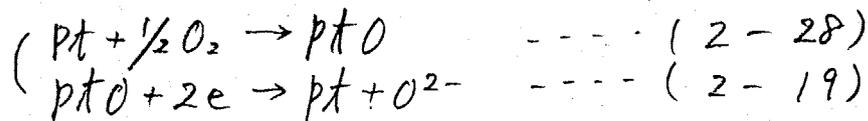
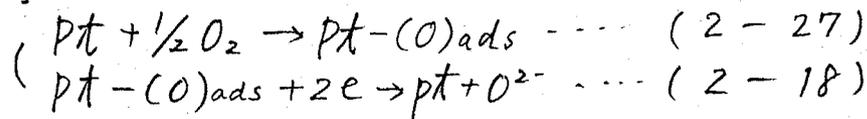
領域〔I〕



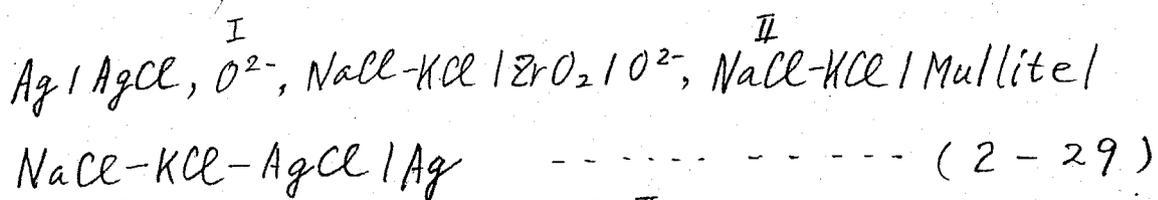
浴中に酸素イオンが存在する場合



領域〔II〕



さらに塩化物中において O_2^- , O_2^{2-} イオンが安定に存在し得るかどうかを下のような電池を用いて検討した。この電池はすでに塩化物中における酸素イオンの活量の測定に用いることが可能であることを報告す⁽⁸⁾みである。この電池の起電力は (2-30) 式で表わされる。



$$emf = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O^{2-}}^{II}}{a_{O^{2-}}^I} \quad \dots\dots (2-30)$$

Fig. 2-23 に その結果を示すが、極めて定性的ではあるが、wet Argas で bubbling すると起電力は、 $-0.275V$ に安定し、さらに wet O_2 gas で bubbling を開始すると、起電力は マイナスに変化し、 $-0.335V$ に安定する。すなわちこれは酸素ガスの存在により浴中の酸素イオンの活量が下がったことを意味してお

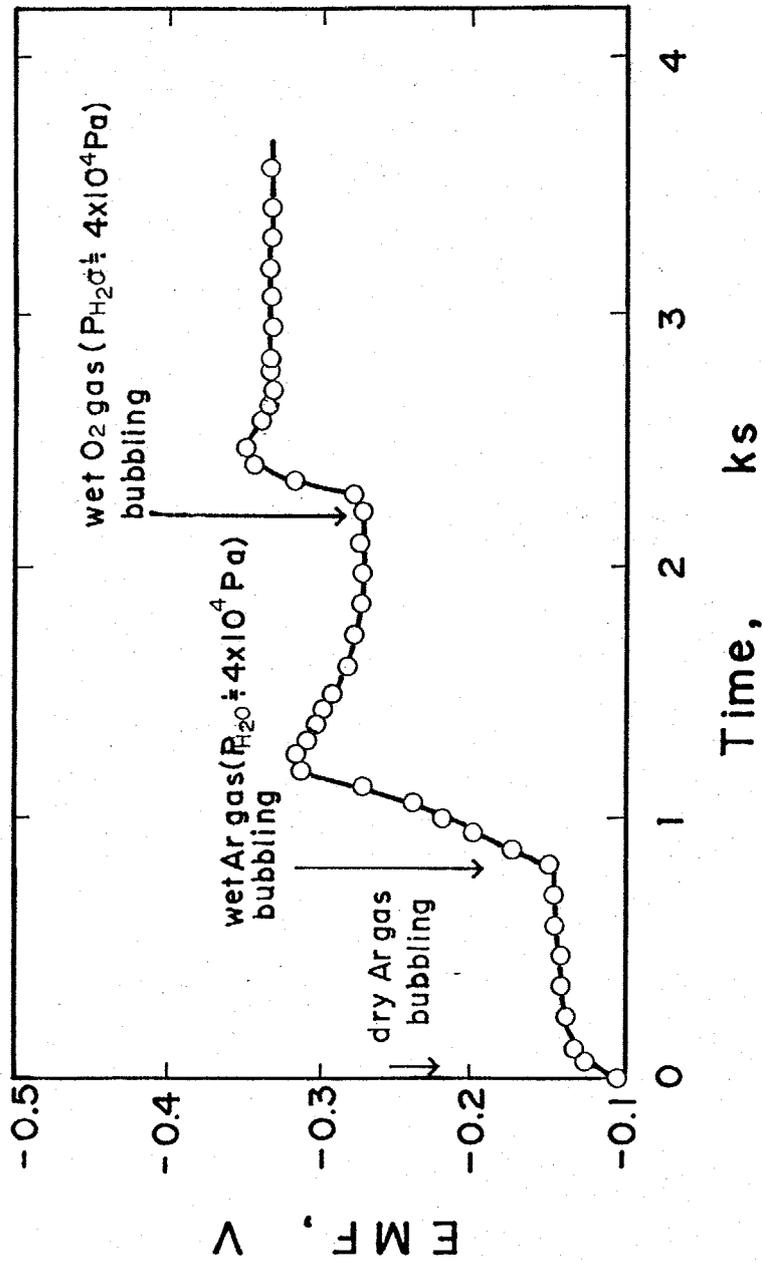
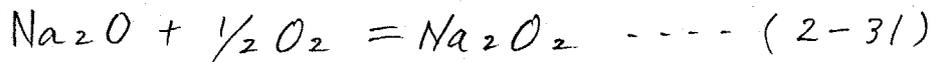


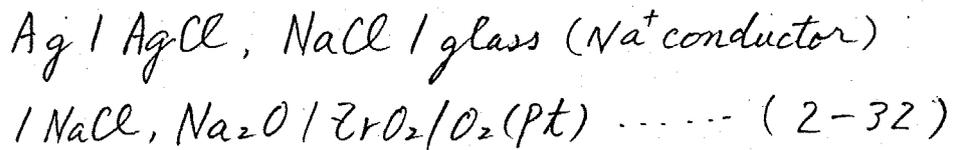
Fig: 2-23 Change in EMF with time

り、酸素イオンが酸素と反応し、superoxide, peroxide イオンに変化したことを示すものである。

K. H. Stern and Rm. Panayappan⁽¹⁰⁾ は 1103 K の $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 浴中で $0.1 \sim 10^6 \text{ atm}$ の酸素分圧範囲で下で示される反応が起こり



peroxide イオンが形成されることを、下に示される様な電池を用いて確認すると同時に



マメトリックな方法および、溶融塩を急冷固化し、化学分析によって peroxide イオンが形成されることを報告している。また、N. S. Wrench and D. Inman⁽²⁾ も 723 K の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴を急冷し、分

析した結果 peroxide イオンが存在していることを報告している。その他に、M. L. Deanhardt and Kurt H. Stern,⁽¹¹⁾ J. Goret,⁽¹²⁾

や J. Goret and B. Tremillion⁽¹³⁾ は電流-電位曲線の結果から塩化物中で peroxide イオンが安定に存在できることを報告している。

従って、緒言でも触れたが、多くの研究者によって酸素電極の可逆電位が単純な (2-1) 式の反応に従わないという報告がされている。これは酸化物イオンの添加により、部分アノード電

流の増加のみならず、Fig. 2-22で明らかなように部分カソード電流も O_2 , O_2^{2-} イオンの還元により増加するためである。

2-3-3, ニッケルの腐食に及ぼす酸素の影響

2-3-3-1, 乾燥酸素の影響

Fig. 2-24は、それぞれ乾燥したアルゴン、空気そして酸素雰囲気中のニッケルのカソード分極曲線である。腐食電位は酸素分圧で貴な方向に移動し、電流も増加している。また電流-電位曲線はほぼ直線となり、白金で測定した分極曲線と比較して、領域[I]の限界電流はニッケルのカソード溶解に隠れて現われないものの、各電位での電流はほぼ等しく、白金電極上とほぼ同様な酸素の還元反応が起こっているものと思われる。それ故、ニッケルの腐食のカソード反応は前段に述べた溶解した酸素の還元と、吸着酸素の還元によるものであると考えられる。

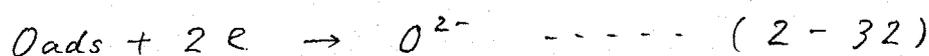
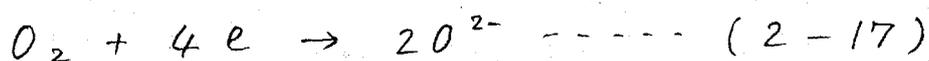


Table. 2-2は、乾燥したアルゴン、空気および酸素雰囲気における973KのNaCl-KCl浴中でのニッケルの5時間浸漬時の腐食重量減を測定し、腐食速度に換算したものである。アルゴン雰囲気ではニッケルはまったく腐食しないのに対し、空気雰囲気では、 $0.08 A/m^2$ の腐食速度を示し、酸素では $0.30 A/m^2$ の腐食速度を示し、酸素

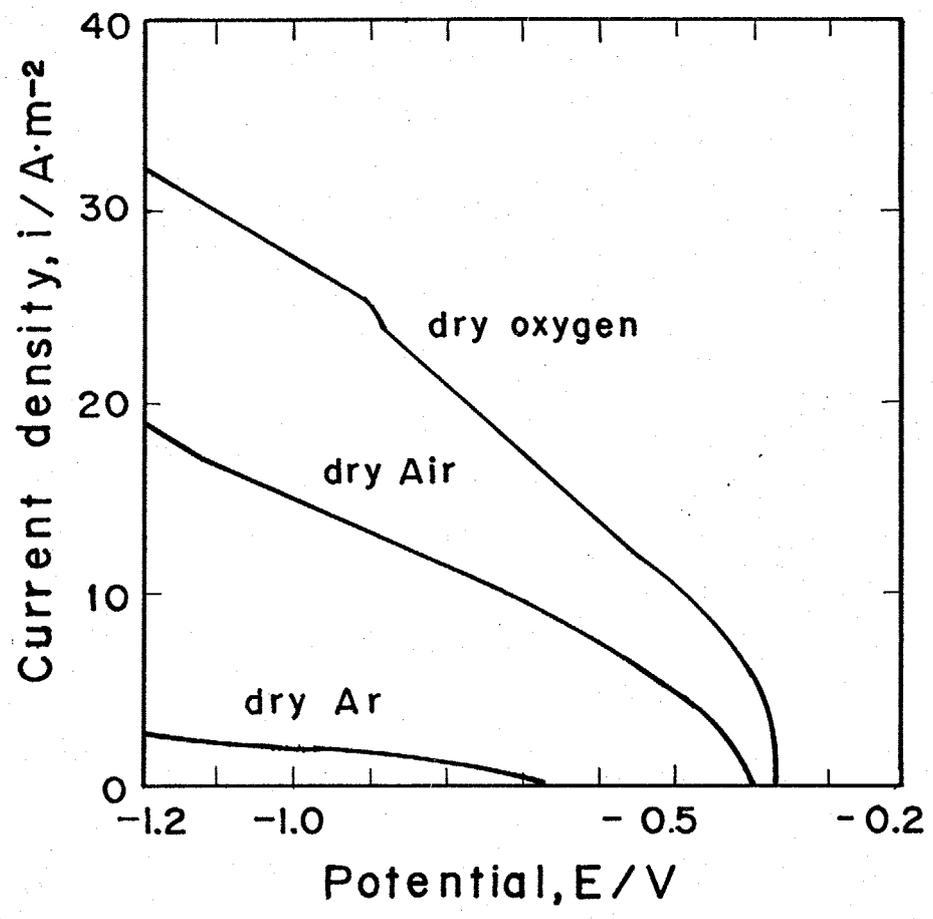


Fig. 2-24 Cathodic polarization curves of Ni electrode under the various dry gas atmosphere in NaCl-KClmelt at 973K. Sweep rate 0.020 V/s

gas	i_{corr} (A/m ²)
Ar	0
Air	0.8
Oxygen	3.0

Table. 2-2 Effect of P_{O_2} on corrosion rates
(weight-loss) of Ni in NaCl-KCl melt.

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\times 10^5$ Pa)	i_{corr} (A/m ²)	
	Air	O_2
0	0.8	3.0
0.02	1.8	6.7
0.09	2.0	—

Table. 2-3 Effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on corrosion rates
(weight-loss) of Ni in NaCl-KCl melts.

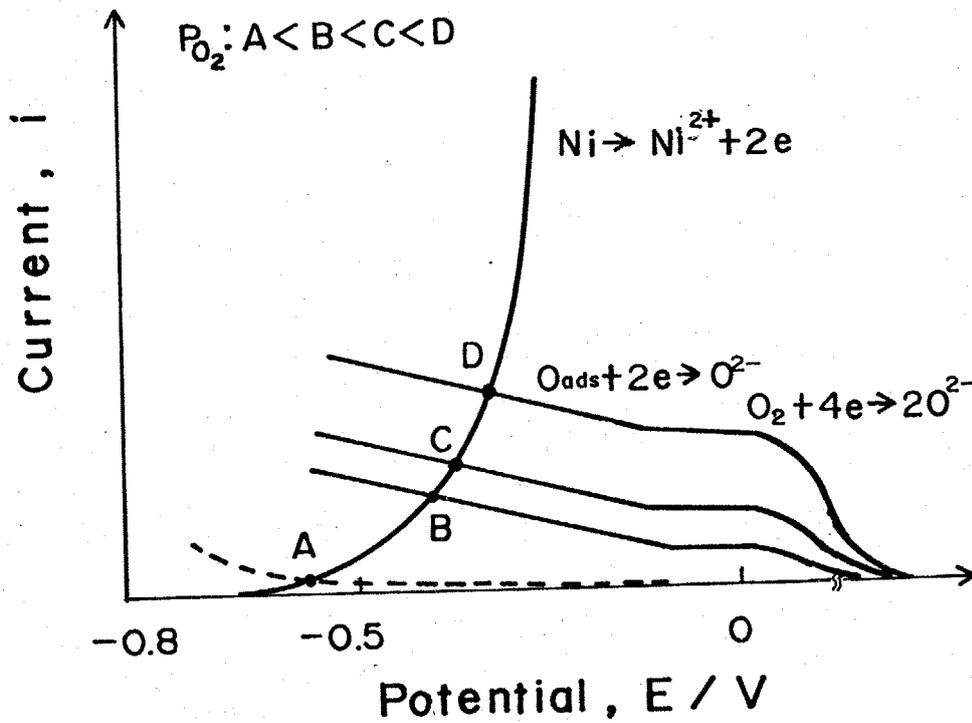


Fig. 2-25 Schematic diagrams of partial polarization curves of Ni in NaCl-KCl under various oxygen partial pressure, $P_{\text{O}_2}: \text{A} < \text{B} < \text{C} < \text{D}$

分圧の上昇で腐食速度が増加している。Fig. 2-25は酸素分圧の増加によってニッケルの腐食速度が増加する様子を部分分極曲線を用いて説明した図である。酸素分圧を $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ と増すと、腐食速度が図の様に増加する。

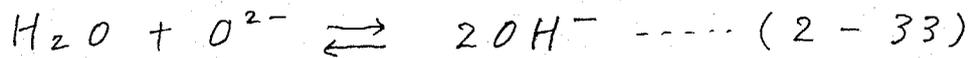
2-3-3-2, 水蒸気を含む酸素の影響

Table. 2-3は、酸素と水蒸気の共存雰囲気でのニッケルの腐食速度を腐食重要減から換算したものである。例之は乾燥した空気雰囲気では $0.8 A/m^2$ の腐食速度に対し水蒸気が $0.02 \times 10^5 pa$ 存在するだけで腐食速度は2倍以上の $1.8 A/m^2$ となる。しかし、さらに水蒸気を $0.09 \times 10^5 pa$ にしても腐食速度は $2.0 A/m^2$ とそれほど大きな変化はない。また、酸素雰囲気においても水蒸気の影響は同様に大きい。前節で酸素が存在しない状態での水蒸気のニッケルの腐食に及ぼす効果は、 $973K$ の $NaCl-KCl$ 浴においては $p_{H_2O} = 0.2 \times 10^5 pa$ ですえ約 $0.1 A/m^2$ と極めて小さいのに対し、酸素が存在すると水蒸気の及ぼす影響は、大きくなることが分った。そこで次節では白金電極を用いて酸素の還元波に及ぼす水蒸気の影響を調べた。

2-3-3-3, 酸素の還元波に及ぼす水蒸気の影響

水蒸気を浴中に吹き込むと浴中の酸素イオンの活量がどのように変化するかを(2-29)の電池を用いて測定したのがFig. 2-15であるが、dry Argasを bubbling しているときの起電力が $-0.150 V$ で wet Argasで bubbling をはじめると起電力は急激にマイナス

方向に移り、 $-0.275V$ で安定した。すなわち水蒸気により浴中の酸素イオン濃度が減少することを意味し、(2-33)式の様な平衡が存在することを示している。



また、Combesらは⁽¹⁷⁾1000KのNaCl-KCl浴中で(2-33)式の平衡定数が

$$K' = X_{O^{2-}} P_{H_2O} / (X_{OH^-})^2 = 4.0 \pm 0.4 \times 10^{-2} \quad \text{(2-34)}$$

X ; mol fraction scale P_{H_2O} ; atm

であることを報告している。Fig. 2-26は酸素分圧を約 $0.8 \times 10^5 \text{ pa}$ と一定として、水蒸気分圧を $0 \sim 0.13 \times 10^5 \text{ pa}$ まで変化させたときの電流-電位曲線である。乾燥した $0.8 \times 10^5 \text{ pa}$ の酸素分圧のガスに $0.04 \times 10^5 \text{ pa}$ の水蒸気を加えると領域「II」の電流が大きくなり、2つのピーク領域「II」'「II」"があらわれる。しかし、この領域の電流はさらに水蒸気分圧を 0.08 , $0.13 \times 10^5 \text{ pa}$ と増加してもそれほど大きくならない。この結果は腐食重量減測定結果と極めてよく対応している水蒸気の存在により領域「II」での還元速度が増大するのは、吸着酸素、あるいは酸化物の還元速度が(2-35)(2-36)式に示すように水蒸気の存在により速くなるためと思われる。



また、 $-0.7V$ より卑な電位(領域III)で水蒸気分圧を大きくす

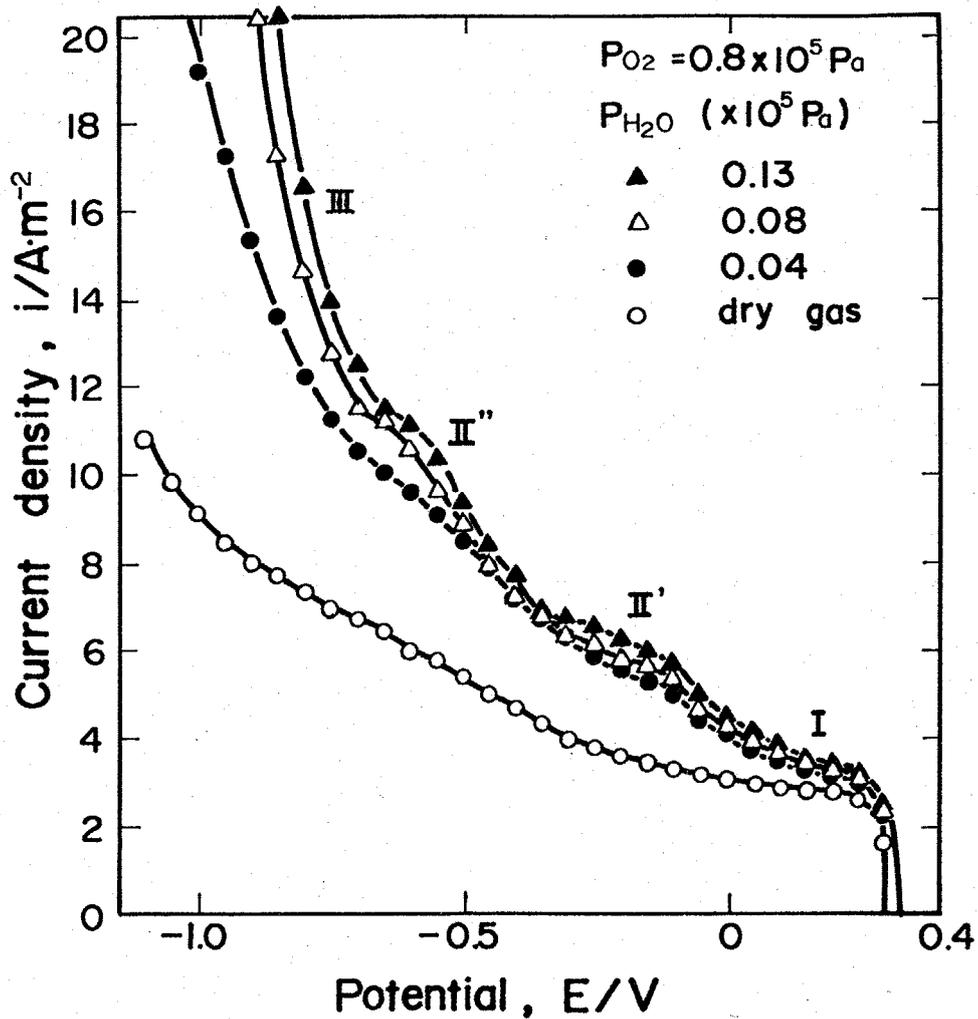


Fig. 2-26 Effect of P_{H_2O} on oxygen reduction wave on Pt electrode in NaCl-KCl melts at 973K. Sweep rate; 0.020 V/s, $P_{O_2} = 0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$.

らに従って急激に電流が増加するのは、前節で述べた様に水の還元がこの電位付近から始まるためであり、酸素に直接関係した反応ではない。

2-4 結言

- ① NaCl-KCl 浴中の酸素電極を電流-電位曲線測定により検討した結果、アノードは $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e$ の単純なガス発生反応が起こっていることが分かった。一方カソードの酸素の還元波は単純ではなく $\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$ の反応で示される限界電流とそれより卑な電位で連続して吸着酸素の還元による電流の増加が起こる。また、この酸素還元による限界電流は酸化物イオン添加により増加する。すなわちこれは $\frac{1}{2}O_2 + O^{2-} \rightarrow O_2^{2-}$ の反応により、peroxide イオンが生成され、それが溶存酸素 (O_2) と同時に還元されるため限界電流が増加したものと考えられる。よって塩化物中では酸化物イオン添加により、カソード電流にも影響を与えるため単純な $\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightleftharpoons O^{2-}$ 式に基づく可逆電極は成立しないものと思われる。

- ② 塩化物中において水蒸気の還元波を測定した結果、水蒸気が鉄、ニッケルの酸化剤になり得ることが分かった。

腐食重量測定をした結果、NaCl-KCl浴では、鉄はニッケルに比べて、かなり水蒸気の影響を受ける。さらに、LiCl-KCl浴では水蒸気による影響は極めて大きいことが分かった。

- ③ NaCl-KCl浴中でニッケル、鉄あるいはそれらの合金の腐食への酸素の影響を知りため白金およびニッケルで酸素の還元波を測定し酸素の還元電位はニッケル、鉄の溶解電位に比べて極めて貴であり、腐食に影響を与えることが分かった。
- ④ 酸素の還元波に及ぼす水蒸気分圧の影響を調べたところ、水蒸気の存在により酸素の還元速度が加速されることがわかった。これは腐食重量減の測定とよく対応した。
- ⑤ 塩化物中の酸素、水蒸気および水酸イオンの還元電位を Fig. 2-27 にまとめて示した。酸素の還元が $Ag/AgCl(0.1)$ 基準にして 0V 付近、吸着酸素が 0V より卑な電位、また -0.5V 付近から水蒸気が還元されはじめ、-1.7V 付近から OH^- イオンが還元されはじめることが分かった。

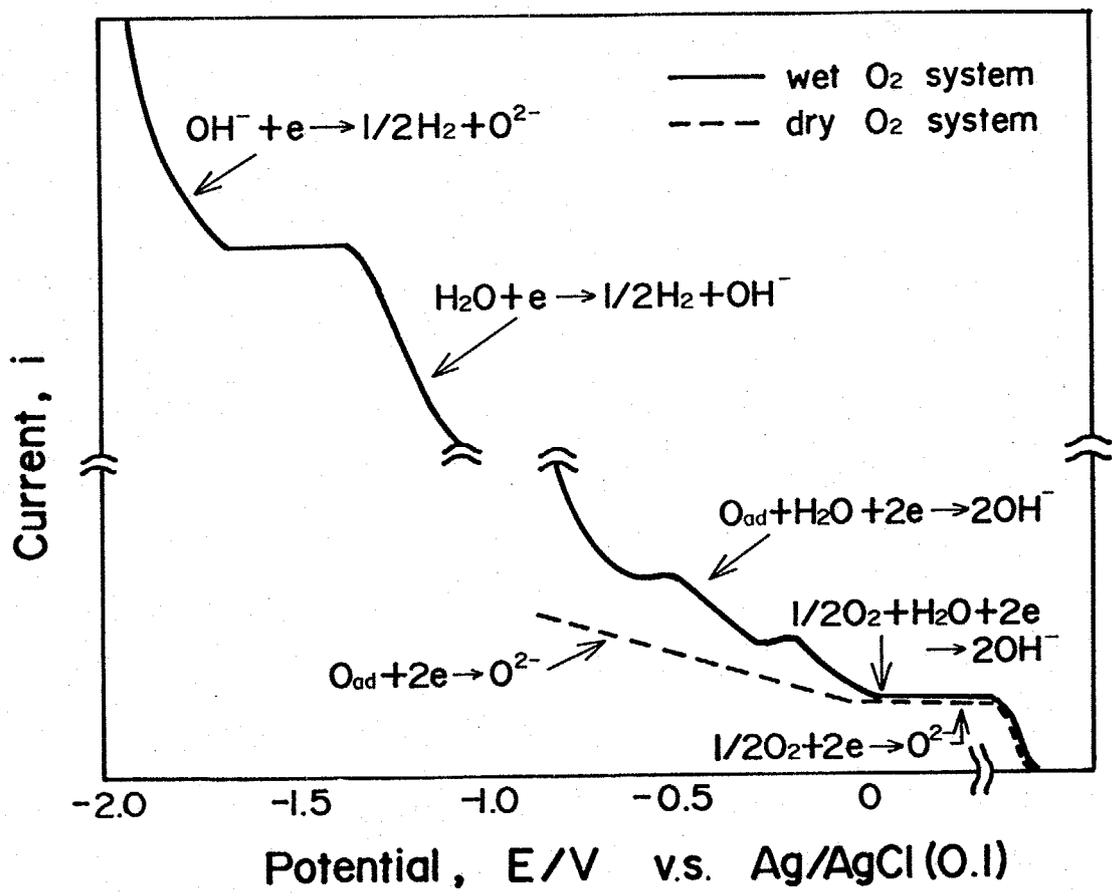


Fig. 2-27 Schematic diagrams of reduction waves of H_2O , O_2 , and OH^- in $NaCl-KCl$ melts.

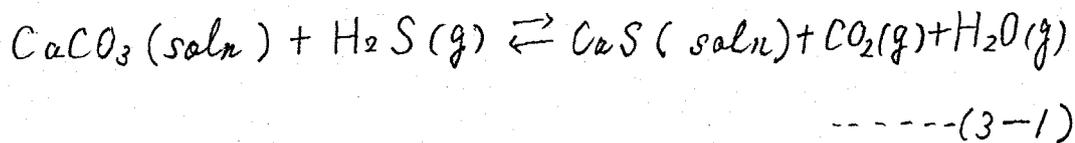
2-5 References

- (1) R.Littlewood and E.J.Argent : Electrochim.Acta, 4 (1961), 114.
- (2) N.S.Wrench and D.Inman : J.Electroanal.Chem., 17 (1968), 319.
- (3) Yasushi Kanzaki and Masao Takahashi : J.Electroanal.Chem., 58 (1975),339.
- (4) 沼田博雄, 春山志郎 : 日本金属学会誌, 42 (1978), 882 .
- (5) V.G.Levich : "Physicochemical Hydrodynamics" (1962) Prentice-Hall,Engiewood Cliffs.
- (6) 嶋谷康彦, 西方 篤, 春山志郎 : 日本金属学会58年春季大会講演
- (7) Yasushi Kanzaki and Masao Takahashi : J.Electroanal.Chem., 58 (1975),349.
- (8) 門馬昭彦, 春山志郎 : 日本化学会誌 (1982), 1029 .
- (9) Yasushi Kanzaki Kazuo Kogawa, Seiji Yano, Osamu Matumoto and Masao Takahashi : Denki Kagaku, 43 (1975),278.
- (10) Kurt H.Stern and Rm. Panayappan : J.Electrochem.Soc. 124 (1977),641.
- (11) M.L.Deanhardt and Kurt H.Stern : J.Electrochem. Soc., 124 (1977),641.
- (12) J.Goret : Bull.Soc.Chim.,France, (1964),1074.
- (13) J.Goret and B.Termillon : Bull.Soc.Chim.,France, (1966),67.
- (14) R.Combes, J.Vedel and B.Termillion : C.R.Acad.Sci.Ser.C273, (1971),1740.

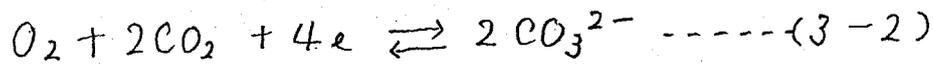
3 章	「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における金属腐食の電気化学的研究	
3-1	緒言	6 9
3-2	実験方法	
3-2-1	電解液	7 1
3-2-2	試料極, 対極	7 1
3-2-3	参照極	7 1
3-3	結果および考察	
3-3-1	「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における金属腐食のカソード反応	7 4
3-3-1-1	白金によるカソード分極曲線	7 4
3-3-2	「塩化物-炭酸塩」混合塩中でのニッケルのアノード溶解挙動	8 2
3-3-3	「塩化物-炭酸塩」混合塩中での金属の腐食機構	8 9
3-3-4	炭酸塩中におけるニッケルのアノード溶解挙動	9 1
3-3-5	炭酸塩中における金属の腐食	9 5
3-3-6	塩化物中における, $\text{Ni, O}^{2-} / \text{NiO}$ 電極	9 8
3-3-7	炭酸塩中における $\text{Ni, O}^{2-} / \text{NiO}$ 電極	1 0 4
3-3-8	塩化物中における Ni (OH)_2 電極	1 0 8
3-4	結言	1 1 2
3-5	文献	1 1 4

3-1. 緒言

燃料ガスとして H_2-CO_2 混合ガスを用い、酸化剤ガスとして $Air(O_2)-CO_2$ 混合ガスを用いた溶融炭酸塩型燃料電池は発電効率がよく、その上、石炭ガスを利用出来るという利点からリン酸型燃料電池とともに期待されている。また石油や、天然ガスに代わる燃料として注目されている Low. B.T.U. fuel gas (Producer gas, Water gas, blue gas, etc.) 中には硫化水素がかなり含まれており燃焼の際に加速酸化の原因となるため硫化水素を取り除く必要がある。最近、溶融炭酸塩による硫化水素の吸収プラントが検討され、溶融炭酸塩が (3-1) に従って硫化水素を極めてよく吸収することが確認された。しかし炭酸塩の融点や硫化水素の吸収効率を



考え合わせると使用温度は $873K \sim 973K$ と高温になり接触する金属容器材料などの腐食が問題になっている。現在までに報告されている炭酸塩中での電気化学的研究は燃料電池関係で酸素電極に関連した研究と、金属及び合金の腐食関係の研究がある。Borucka と Sugiyama は、炭酸塩中での酸素電極の全体の反応は (3-2) で示される反応であることを電位測定により明らかにした。



また Appleyby と Nicholson⁽²⁾ は酸素の還元度を測定し、酸素 (O_2) は、電気化学的に活性でなく、炭酸塩との反応によって生成された superoxide イオン (O_2^-) や peroxide イオン (O_2^{2-}) が還元されると報告している。また金属の腐食という立場から、Ingram と Jang⁽¹⁰⁾ は炭酸塩中におけるニッケル、鉄、銀、金および白金の E_{I/CO_2} 図を作り、腐食を熱力学的に考察している。さらに Jang⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ や Conte は金、白金、銀、ニッケル、金-20%パラジウム合金のアノードおよびカソード分極挙動を調べている。このように炭酸塩中で電気化学的に腐食を検討した例は極めて少ない。本章では、電位走査法 および腐食重量減測定により、炭酸塩、塩化物混合塩 および炭酸塩中の金属の腐食反応 および腐食機構を検討する。

* CO (27.0%), H_2 (14.0%), CH_4 (0.04%), H_2S (0.65%),
 CO_2 (5.0%), H_2 (51.34%), H_2O (20%),

3-2. 実験方法

3-2-1 電解液

電解液は、等モル組成の Na_2CO_3 : 26.5 g, Li_2CO_3 : 18.5 を高純度アルミナタンマン管中 (内径 35 mm 長さ 150 mm) で混合し、それらにさらにシリカ管 (内径 45 mm, 長さ 500 mm) に入れ、参照極、対極をセットした後、473 K で 1 昼夜真空乾燥し、さらに真空に引きながら炉を 673 K まで昇温し、その後乾燥以 O_2 ガスあるいは Ar ガスなどセル中に満たし、473 K まで昇温させ溶解し測定に用いた。ナトリウム-リチウム炭酸塩は等モル共晶であり、融点は、770 K である。真空溶解しないのは、炭酸塩イオンが分解しないようにするためである。なお電解液の容積は比重が $2.029 \pm 0.003 \text{ g/cc}$ と報告されているので、約 22.5 cc である。

3-2-2 試料極、対極

試料極および対極は前章の塩化物中で用いたものと同様である。

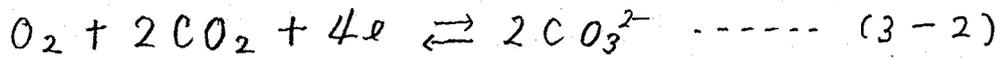
3-2-3 参照極

炭酸塩中で一般に用いられている参照極は次の2つがあり、いづれも安定で、かつ可逆な電位を示すことが分っている。

(1) CO_2 / O_2 ガス電極 ^{(11) (12)}

これは電解液と同組成の炭酸塩に、白金板を浸漬させ

CO₂ガスとO₂ガスを2:1で混合したガスを吹き込み次の反応により電位を決定する方法である。



(2) Ag/Ag₂SO₄ (0.1) 参照極

炭酸塩と同組成のカチオンを持つ硫酸塩中に0.1 mol fraction 硫酸銀を加えたものにAg線を浸漬した。いわゆるAg/Ag⁺型の参照極である。本測定では2つの参照極を用いて測定を行ったが、ガス電極の方が理論的に液間電位が小さいが電位の安定性はAg/Ag⁺イオンの方が、はるかによい。また実際液絡として後述するが、ムライト管(Na⁺伝導体)を用いると硫酸銀でもそれほど液間電位を生じないことから最終的には、Ag/Ag⁺参照極を用いた。

参照極でもう一つの問題は、電解液と、参照極内液とを隔離する液絡である。本測定では、はじめムライト管(10×7×100)の底に約0.5mmの径の穴を開けその穴にアスベストファイバーを通しその回りをアルミナセメントで埋めて、このアスベストファイバーを液絡としたが、アルミナセメントは、多孔質であるため、参照極内部の銀イオンが溶出する恐れがある。そこで本研究では、塩化物浴で用いた内径3mm,内厚0.05mmのNa⁺イオン輸率1のムライト管をそのまま用いた。

本文中の電位あるいは図中の電位は特にことわりのない限り

り、 $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4(0.1)$ 基準で示した。なお塩化物中には、 $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4(0.1)$ 参照極を用いるため $\text{Ag}|\text{AgCl}(0.1)$ 参照極と $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4(0.1)$ 参照極との電位差を塩化物中に2つの参照極を浸漬して測定したところ 0.655V を示した。この測定では、液間電位が多少心配であるが、ムライト管がナトリウムイオン伝導体であることと、炭酸塩、硫酸塩、塩化物ともにナトリウムイオンはカチオン $\text{mol}\%$ で50%と大量に存在するため活量がほぼ一定となっているので、それほど液間電位が生じないものと考えている。実際塩化物中、そして炭酸塩中、あるいは4章で述べるが硫酸塩中での分極曲線と比べると、両参照極の電位差 0.655V といふのは信頼性のある値と思われる。

3-3. 結果および考察

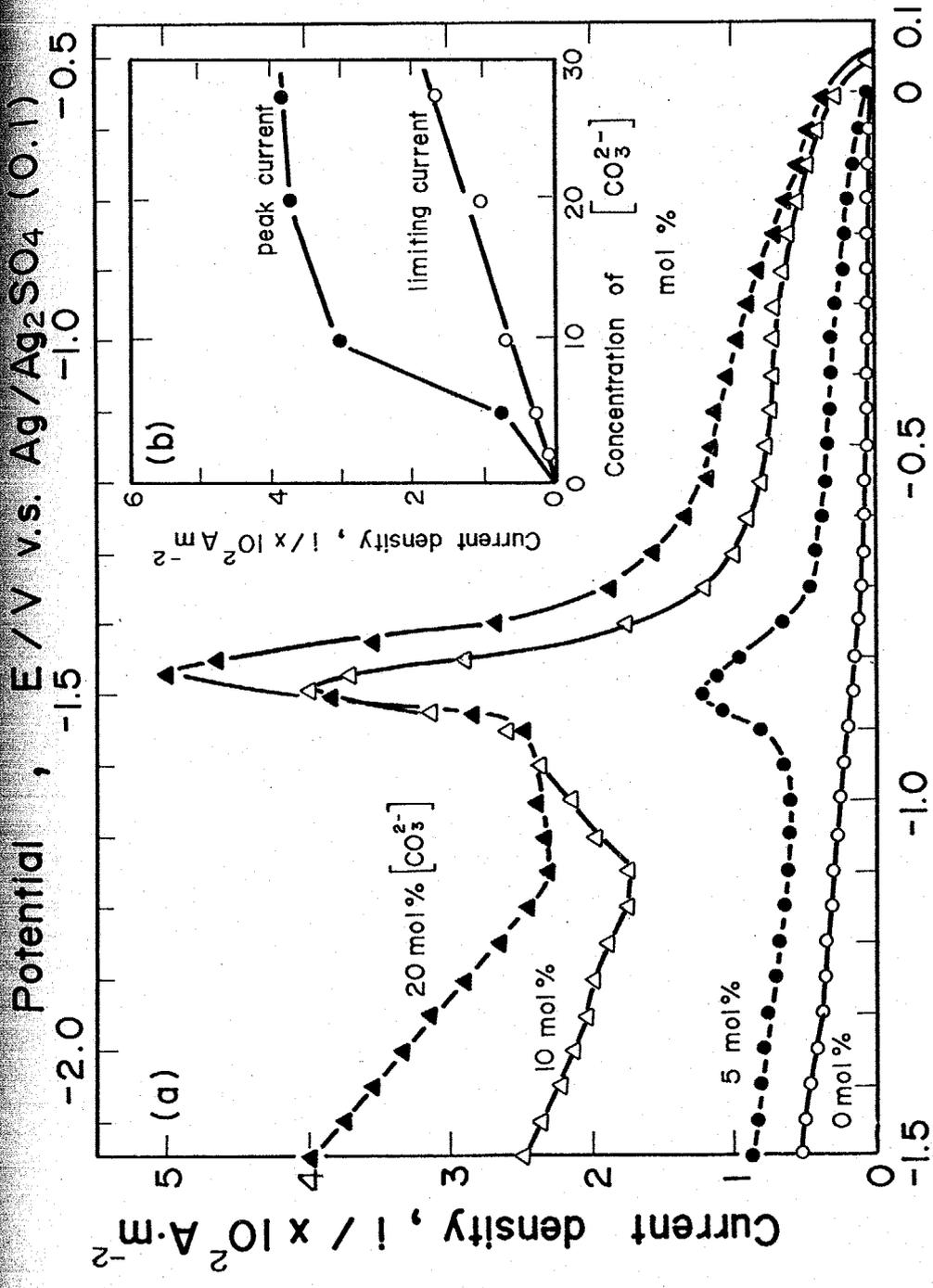
3-3-1 炭酸塩、塩化物混合塩および炭酸塩中における金属の腐食のカソード反応

3-3-1-1 白金によるカソード分極曲線

2章の Fig. 2-22で NaCl-KCl 浴へ Na_2CO_3 を 2 mol% まで添加したときのカソード分極曲線の結果を示し、酸素と酸化物イオンから生成された peroxide イオンが還元されることを述べた。ここでは Fig. 3-1 にさらに 5 mol% ~ 20 mol% まで ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) を添加したときの白金のカソード分極曲線を示した。浸漬電位から、カソード方向に分極すると -1.1V ($\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{sat})$) で 限界電流領域(I) となり、さらに分極を続けると -1.5V 付近に大きなセークを生じ領域(II)、 -1.7V より卑な電位領域(III) では再び電流の増加が起こる。

(1) 領域 (I)

-1.1V の限界電流を炭酸塩イオン濃度に対しプロットしたのが (b) 図である。限界電流は炭酸塩イオン濃度にほぼ比例して増加した。また Fig. 3-2 は $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 中の白金のカソード分極曲線を酸素分圧を変えて測定したものである。限界電流は酸素分圧を大きくすると増加することが分った。以上の結果より、2章においても述べた様に、ここでの反応は酸素 (O_2) の還元でなく、(3-3) によって生成される peroxide



Potential, $E / \text{V v.s. Ag} / \text{AgCl} (0.1)$

Fig. 3-1 (a) Effect of carbonate ion on cathodic polarization curves of Pt electrode in NaCl-KCl melt at 973K. $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$. Sweep rate; 0.020 V/s.

(b) Dependence of peak current and limiting current on concentration of carbonate ion

ion (O_2^{2-}) の還元反応 (3-4) である。

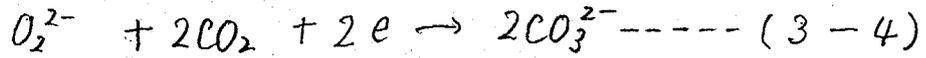
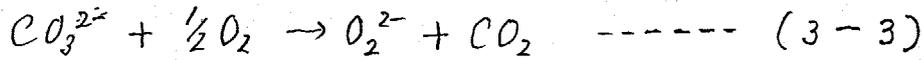


Fig. 3-3 には $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ 中の白金のカソード分極曲線を $P_{O_2} = 1 \times 10^4 \text{ pa}$ とし炭酸ガス分圧を $1 \sim 9 \times 10^4 \text{ pa}$ と変化させて測定したものであるが、はっきりと限界電流とならず、炭酸ガス分圧を小さくすると多少電流が大きくなるがそれほど大きく変化もしない。炭酸ガス分圧の影響は微妙で、(3-3)により炭酸ガス分圧を下げると O_2^{2-} イオンは増えるものの(3-4)式からその還元速度は遅くなるため結果として炭酸ガス分圧にあまり依存しないものと思われる。従って炭酸塩中の酸素の還元は (O_2) 自身の還元ではなく、炭酸塩との反応によって生じた (O_2^{2-}) イオンの還元反応であると考えられる。勿論 (O_2) も還元されるが、高温のため酸素分子としての溶解度は小さいため、その電流値は小さく、 O_2^{2-} イオンの還元波に隠れてしまうものと思われる。Appleby と Drunen は、各種炭酸塩中の酸素の溶解度を測定し、例えば $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ 浴では、1023K で $(3.57 \pm 0.61) \times 10^{-6} \text{ mole m}^{-3} \text{ pa}^{-1}$ 、1073K で $(5.57 \pm 0.27) \times 10^{-6}$ 、1123K で $(8.36 \pm 0.46) \times 10^{-6}$ と全ての浴で温度の上昇するにつれて酸素の溶解度が大きくなることを報告し、酸素はガスとしてよりは、むしろ炭酸塩イオン

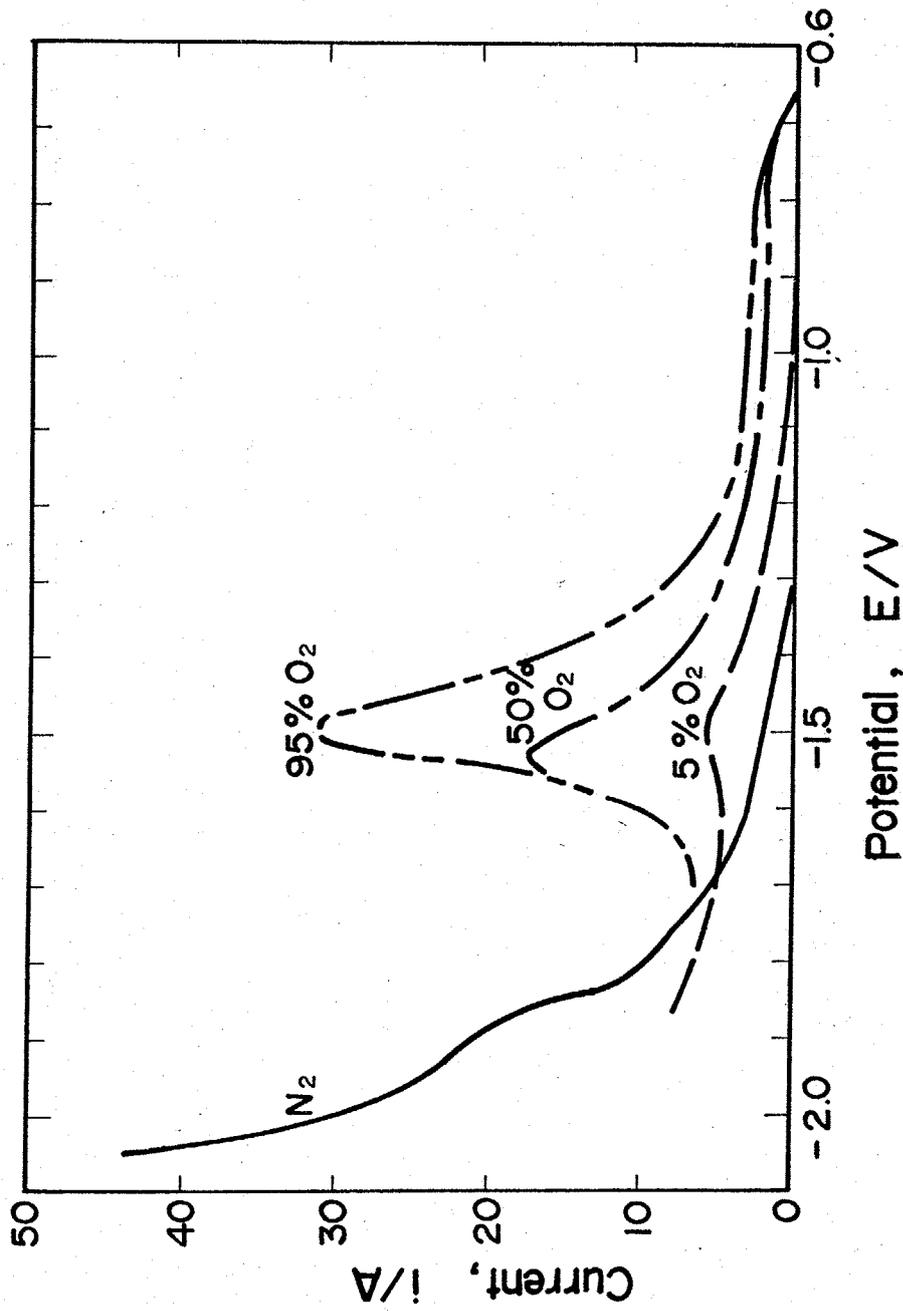


Fig. 3-2 Effect of P_{O_2} on cathodic polarization curve of Pt electrode in Na_2CO_3 melt at 973K . Sweep rate ; 0.020 V/s .

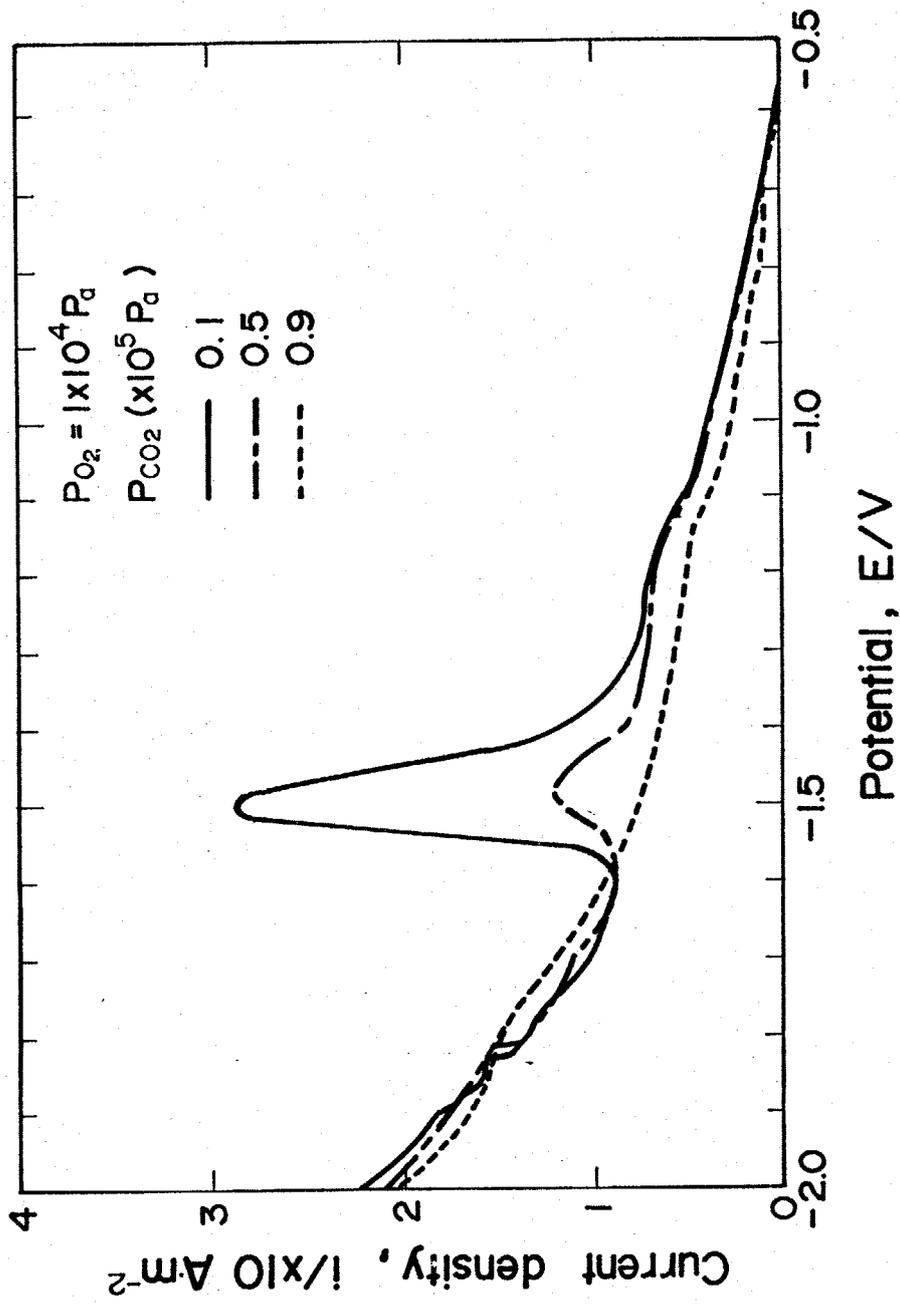
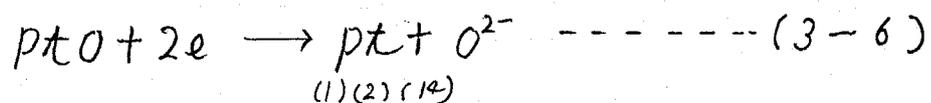


Fig. 3-3 Cathodic polarization curves of Pt in $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ melt at 973K. Sweep rate ; 0.020 V/s.

との反応により O_2^- , O_2^{2-} イオンとして溶解していると述べている。

(2) 領域 (II)

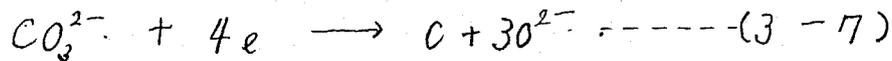
Fig. 3-1 (b) に $-1.5V$ 付近のピークの炭酸塩イオン濃度依存性を示す。領域(I)の限界電流と異なり炭酸塩イオンが 10 mol/l を越えると一定値に近づく。また Fig. 3-2 から、酸素分圧を大きくするとピーク電流も増加する。さらに Fig. 3-3 から、炭酸ガス分圧を小さくしても増加する。このピークは $-0.5 \sim -2.0V$ で繰り返し電位スイープを行うと2度目のスイープでは完全に消えてしまうことと、他の金属ではこれに対応する様な大きなピークは観察されないことから、このピークは白金の表面にできた酸化物の還元によるピークと思われる。たとえば (3-5) (3-6) で表わされる。



ただし Appleby と Nicholson は領域(I)については本論文と同様に O_2^{2-} イオンの還元と考えているが、このピークは O_2^- イオンの還元反応と考えている。しかしその生成自由エネルギーから考えて O_2^{2-} イオンが O_2^- イオンより貴な電位において還元されるのは考えにくい。

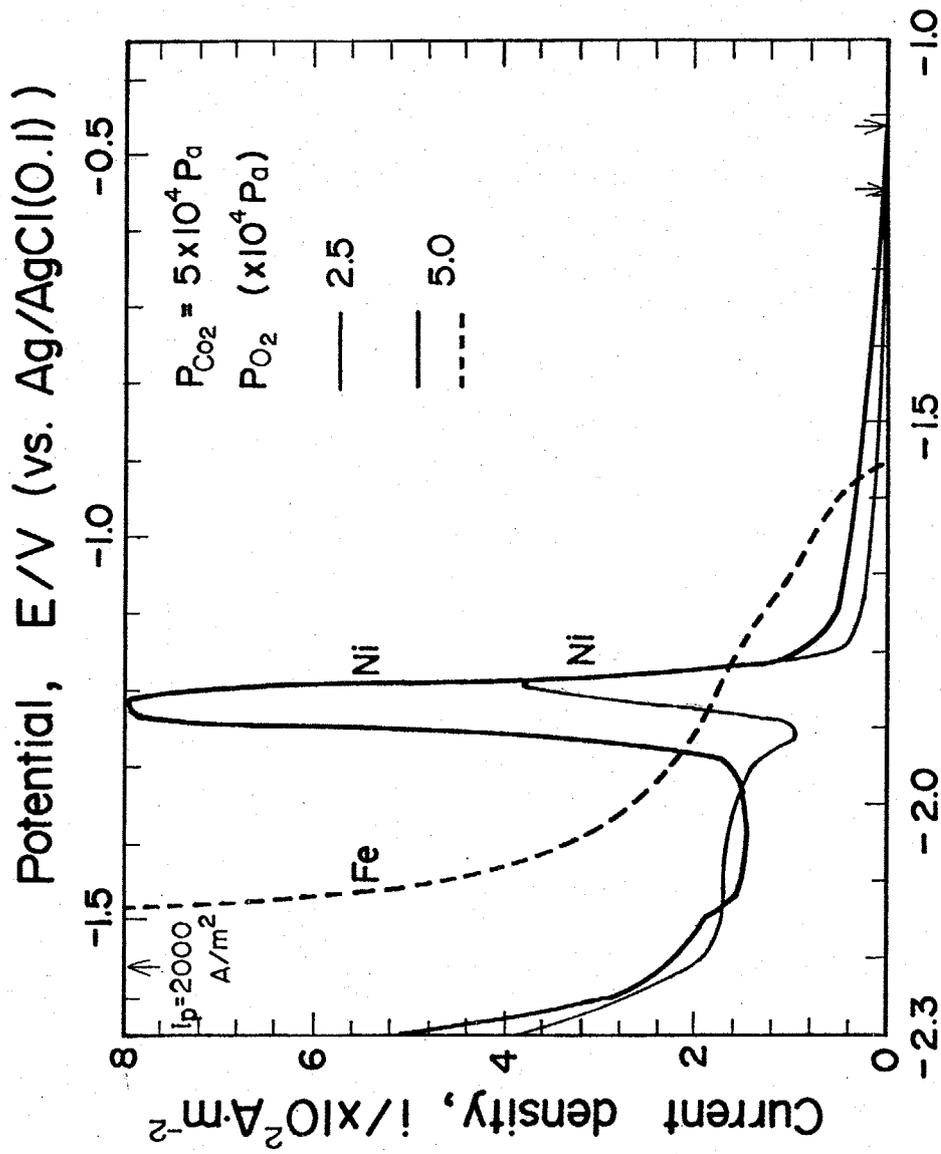
(3) 領域 (III)

Fig. 3-1を見ると炭酸塩イオンを増加するに従ってこの領域の電流も大きくなっている。また Jang⁽¹⁵⁾らは金電極を用いて 1023K の炭酸塩中でのカソード分極曲線を測定し、 Li_2CO_3 で -1.7V 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ で -2.0V 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ で -2.0V 、 Na_2CO_3 では -2.2V から電流が急激に大きくなり、この電位で、炭素が電極上に生成されることを報告している。そこで領域(III)での反応としては(3-7)が考えられる。



3-3-1-2 鉄、ニッケル電極によるカソード分極曲線

Fig. 3-4 は、鉄、ニッケル電極で測定したカソード分極曲線である。測定は浸漬1時間後に行っている。ニッケルでは腐食電位から -1.8V まで電流は徐々に増加し -1.8V になると急激に増加し恐らく(3-7)式に従って炭酸イオンが還元されているものと思われる。ニッケルで -1.86V 、鉄で -2.1V で生じるピークは、表面に生成された NiO 、 FeO の還元ピークである。 NiO の還元ピークについては3-3節で詳しく検討している。ここで腐食に最も関係のある腐食電位から -1.8V までの電流に注目しよう。これは Fig. 3-4 に示されるように酸素分圧を増加すると電流が大きくなることから、さらに前節の白金のカソード分極曲線から判断して(3-4)式で示される peroxide イオンの還元であると考えられる。



Potential, E/V (vs. Ag/Ag₂SO₄ (0.1))

Fig. 3-4 Cathodic polarization curves of Ni and Fe in Na₂CO₃-Li₂CO₃ melt at 973K.

3-3-2. 炭酸塩, 塩化物混合塩中でのニッケルのアノード溶解挙動

Fig. 3-5は酸素雰囲気におけるNaCl-KCl溶融塩中でのニッケルのアノード溶解電流に与える Na_2CO_3 の影響を添加量0.30 mol%まで測定したものである。添加量を増加するに従って、腐食電位は、貴な方向に移動し、溶解電流は減少した。塩基度が上昇するに従って、アノード溶解電流が減少するのは、式(3-8)の活性溶解で溶け出した Ni^{2+} と炭酸塩イオンの分解で生成された O^{2-} イオンが式(3-9)に従って反応し電極表面にNiOが形成され、活性溶解が抑制されるためである。

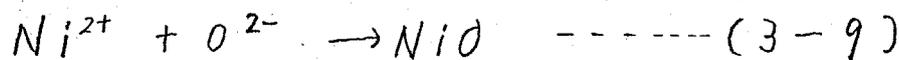
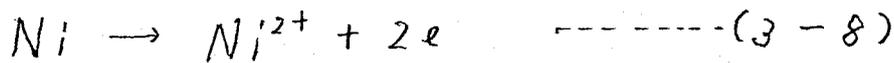


Fig. 3-6は、炭酸ガス雰囲気中で炭酸塩イオンをさらに50 mol%まで添加したときのものである。0.1 mol%までは、活性溶解がかなり抑制されているが、さらに添加量を増加すると5 mol%では-0.4V付近に $6.6 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ のピークが現われ、このピークは10 mol%, 20 mol%と添加量を増すにつれて増加した。以後このピークを *first peak* と呼ぶ。このピークは Li_2O 1 mol%を添加したときにも、あらわれるので炭酸塩イオンにより生じたものではなく、酸化物イオンによるものと考えられる。また50 mol%炭酸塩を添加したときには-0.2Vにも *second peak* を生じ

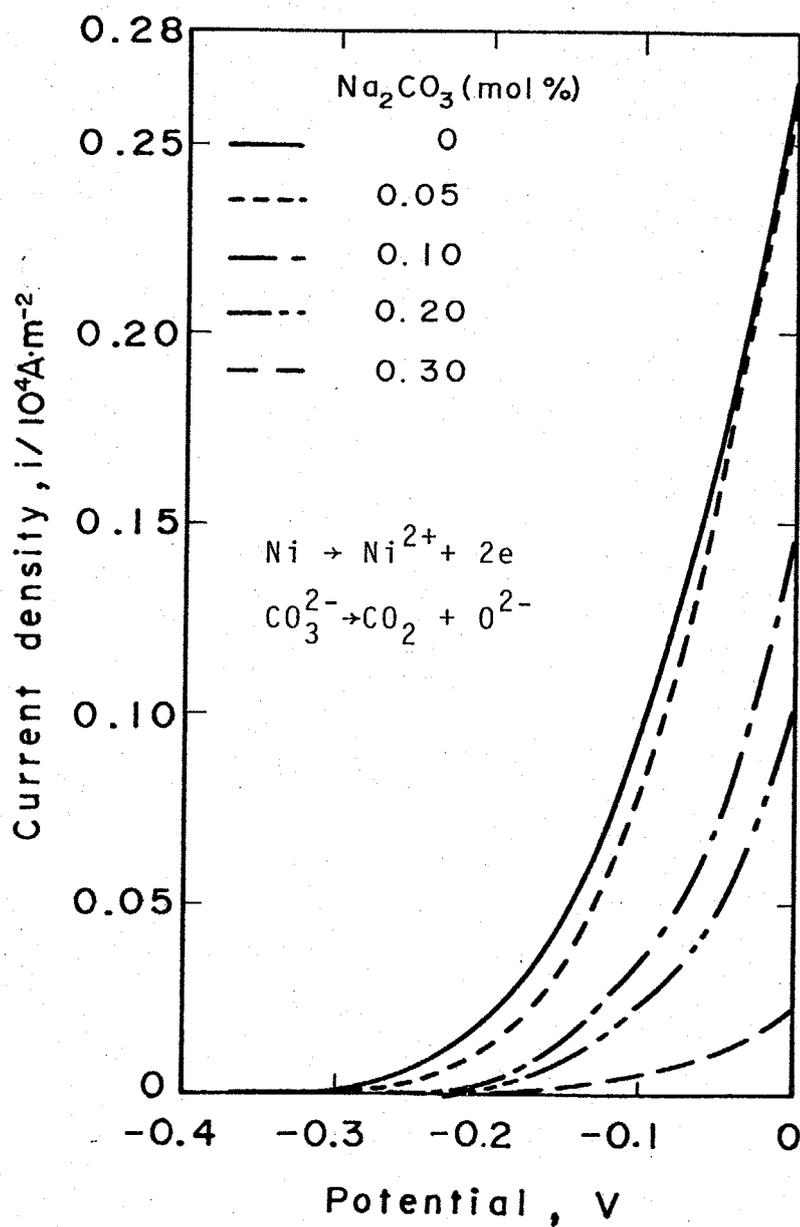
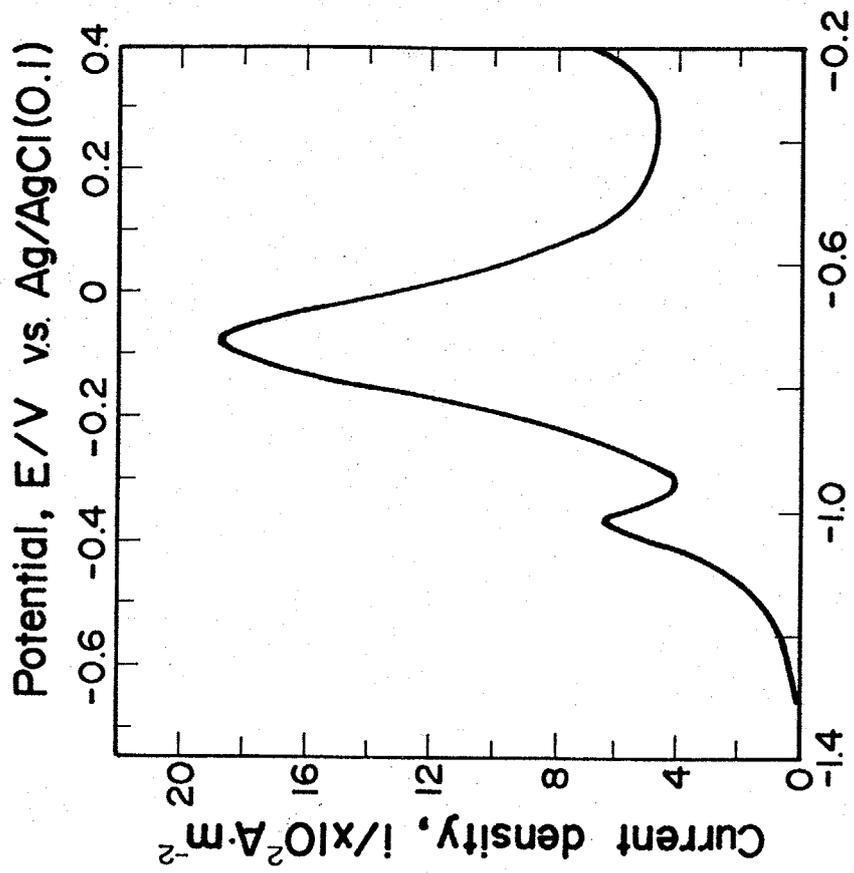
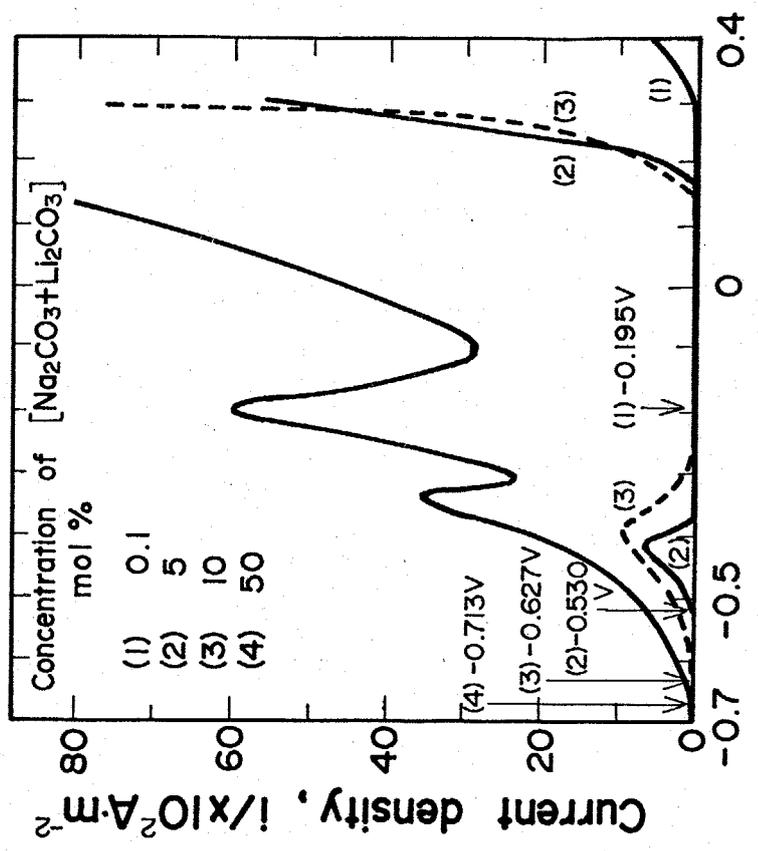


Fig. 3-5 Effect of Na_2CO_3 addition on anodic dissolution current of Ni in NaCl-KCl melt. Sweep rate; 0.020 V/s.



Potential, E/V vs. Ag/AgSO₄(O.I)

Fig. 3-7 Anodic polarization curve of Ni in Na₂CO₃-Li₂CO₃ melt at 973K. P_{CO₂} = 1x10⁵ Pa. Sweep rate ; 0.010 V/s.



Potential, E/V vs. Ag/AgCl(O.I)

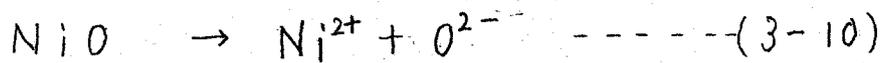
Fig. 3-6 Anodic polarization curves of Ni in NaCl-KCl melts containing carbonate ion at 973K. P_{CO₂} = 1x10⁵ Pa, Sweep rate ; 0.010 V/s.

る。Fig. 3-7 は炭酸ガス雰囲気における純粋な炭酸塩中でのニッケルの浸漬後1時間のアノード分極曲線を測定したものである。参照極は $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4(0.1)$ 基準を用いているが、 $\text{Ag} / \text{AgCl}(0.1)$ 基準での電位も上に示した。純粋な炭酸塩中においても、塩化物、炭酸塩混合塩と同じ様な電位に2つのピークを生じるが、ピークの電流値は50%塩化物~50%炭酸塩に比べて小さくなっている。Ni電極でこれら2つのアノードピークが現われることは Jang and Conte の結果と良く一致している。この様に酸化物の添加は0.3 mol% ぐらいまでは溶解を抑制するのに対しさらに添加すると逆にアノード電流が増加するという結果になっている。これは腐食重量減測定にも同様な結果が得られている。Table 3-1 は酸素雰囲気において、塩化物の炭酸塩濃度を変えたときの浸漬5時間後のニッケル腐食重量減を測定し平均腐食速度 (i_{corr}) に換算したものである。無添加の場合 0.30 A/m^2 の腐食速度に対し、0.1 mol% の添加で 0.13 A/m^2 と減少し、0.5 mol% では 0.03 A/m^2 と減少する。しかし 1 mol% では腐食速度は増加し 0.32 A/m^2 、2 mol% では 0.35 A/m^2 となる。この様に酸性浴と塩基性浴とは明らかに異った溶解機構を示す。この原因は塩化物中では酸化物イオンの活量が低い場合と高い場合とでは表面に生成される NiO 皮膜の溶解機構が異なるためであると考えられる。

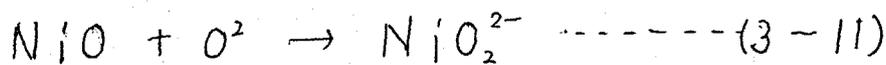
Concentration of Na_2CO_3 (mol%)	i_{corr} (A/m^2) from weight loss
0	3.0
0.1	1.3
0.5	0.3
1.0	3.2
2.0	3.5

Table. 3-1 Effect of concentration of Na_2CO_3
on corrosion rates of Ni in NaCl-
KCl melt. Atmosphere ; O_2

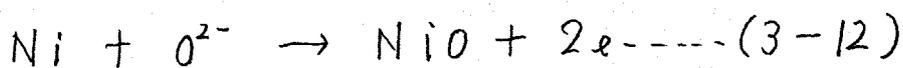
すなわち O^{2-} イオンの活量が低い場合には NiO は (3-10) 式で示される様な *acidic fluxing*



を起し、よって O^{2-} イオンの活量が大きくなるに従って溶解度は小さく、溶解速度は遅くなり、Fig. 3-5 で示した様に電流がしだいに小さくなる。それに対し酸化物イオンの活量の高い場合は NiO は (3-11) で示される様な *basic fluxing*



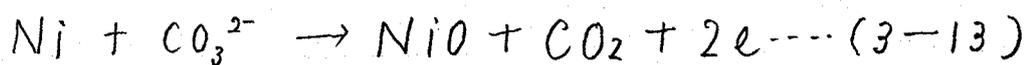
を起し、よって酸素イオンの活量が大きくなるに従って溶解度は大きく、溶解速度は速くなり、Fig. 3-6 で示した様に再びアノード溶解電流が流れはじめ $-0.4V$ 付近にピークを生じる。さらに炭酸塩中で $-1.2V$ (vs. $Ag/Ag_2SO_4(0.1)$) で15分間保持した Ni 電極上に黒い密着性の良い NiO が生成されていることは X線分析により確認された。そこでこの first peak の反応は次の (3-12) に示される。



この様に酸化物が *acidic-basic fluxing* を示すことは硫酸塩中においても報告されている。Stroud と Rapp は⁽¹⁶⁾ Na_2SO_4 中への Al_2O_3 や Cr_2O_3 の溶解度を Na_2O の活量を変えて測定し、活量の小さいところでは *acidic fluxing* が起り、活量の大きいところでは *basic fluxing* が起り、

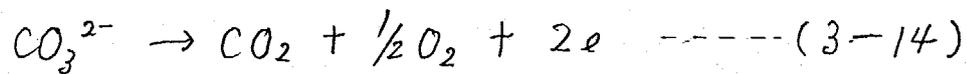
その結果、例えば Al_2O_3 では $-\log a_{Na_2O}$ が約 8.4 のところで溶解度の極小となる場所が存在することを報告している。

次に *second peak* であるが、炭酸塩中で $-0.8V$ (vs. $Ag|Ag_2SO_4$ 0.1)) で 15分保持した、Ni 試料は淡緑色の密着性のわるい NiO 皮膜で覆われる。この皮膜は簡単に剥離でき、その下は電解研磨後の試料の様に金属光沢を示す。この電位で Ni を 2.58 KS 電解しその電気量と、その腐食生成物を取り除いた腐食重量減と比較した結果ニッケルはちょうど 2 価で溶解していることが明らかとなった。またこの電位では酸化物生成と同時に電極表面から激しくガス発生していることから *second peak* での反応は Ni と CO_3^{2-} が (3-13) 式に従って反応し NiO を生成し炭酸ガス発生しているものと思われる。



れる。ガス発生を伴うため密着性の良い皮膜が生成されないが Ni を炭酸塩中で *second peak* より貴な電位である $-0.5V$ (vs. $Ag|Ag_2SO_4$ 0.1)) で 15分保持した試料には、 $0.8V$ で保持した試料と異なり、密着性の良い緑色の厚い NiO 皮膜が生成していることが、X線分析により確認され、ガス発生もほとんど観察されなくなる。そこで *second peak* は密着性の良い厚い NiO が生成することにより電流が急に減少すること

によるものと思われる。さらに Fig. 3-6 で 5 mol% , 10 mol% CO_3^{2-} を含む場合 +0.1V 付近から電流が急激に上昇するのは、ガス発生によるもので 50 mol% CO_3^{2-} では second peak の後にすぐに電流が上昇するがこれは (3-14) で示される反応によるものである。



3-3-3 炭酸塩, 塩化物混合塩中での金属の腐食機構

Fig. 3-8 は酸素ガスの存在する NaCl-KCl 浴中でのニッケルの腐食速度に及ぼす炭酸塩イオンの影響を、分極曲線測定の結果及び腐食重量減の結果を考慮して、アノード、カソード部分分極曲線により模式的に示したものである。上図は Na_2CO_3 0.5 mol% までの添加の場合で、この添加量では、炭酸塩イオンは全て酸化物イオンに分解している。この範囲ではカソード側の酸素の還元波は炭酸塩イオン添加により少し電流値は増加する。それに対してアノード側の活性溶解は酸化物イオンの添加量を増すに従って (1) (2) (3) の様に溶解が抑制される。腐食電位はアノード、カソードの部分分極曲線の交点となり結果として、酸化物の添加量を増すに従って A → B → C とアノード側に移動する。また腐食速度も A → B → C と減少する。また (3) の場合腐食電位が、かなり貴になるので、アノード電流には添加した酸化物イオンからの酸素発生反応

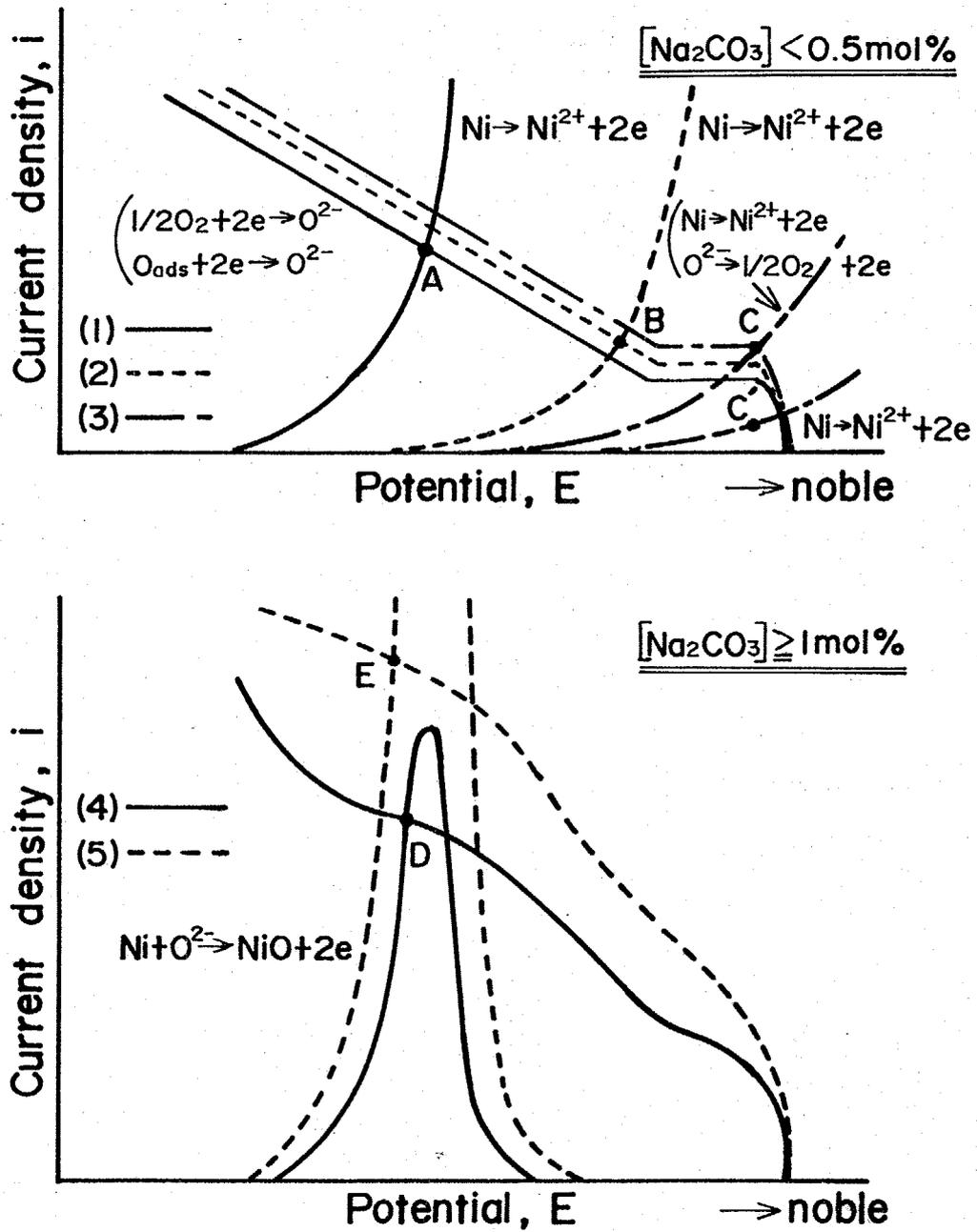


Fig. 3-8 Schematic diagrams of partial polarization curves for Ni in NaCl-KCl containing carbonate ion. $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5$ Pa, Concentration of carbonate ion; (1) < (2) < (3) < (4) < (5).

も含まれており、真の腐食速度はC臭ではなくC'臭となり、かなり腐食速度は小さくなる。さらに1mol%以上の炭酸塩イオンを添加した場合を下图に示す。この添加量になると恐らく炭酸塩イオンも溶融塩中に安定に存在出来るようになり、カソードの酸素の還元液は極めて大きくなり、アノード反応も0.4V付近にピークを生じる様になり、腐食速度は、炭酸塩イオン塩イオンを添加するに従ってD臭→E臭へと移動し、C臭に比べて極めて大きな腐食速度となる。また腐食電位もC臭に比べ、ひじょうに昇る電位へと移動している。

3-3-4 炭酸塩中におけるニッケルのアノード溶解挙動
炭酸塩中における炭酸ガス $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の雰囲気の中を Fig. 3-7 に示す。また Fig. 3-9 に炭酸ガス分圧によりアノード分極曲線がどのように変化するかを示す。この分極曲線は浸漬1時間後に測定したものであるが、炭酸ガス分圧が高いほど、すなわち酸化物イオンの活量が小さいほど *first peak*, *second peak* とともに大きくなっている。また窒素雰囲気では、浸漬後1時間とともに腐食電位は、貴な方向に移る。これは時間とともにニッケル表面が酸化物により覆われて溶解が、抑制されるためと思われる。そのため窒素雰囲気では、*first peak* はあらわれない。この結果から純粋な炭酸塩中では、塩化物中とは異なり Ni 酸化物は *basic fluxing*

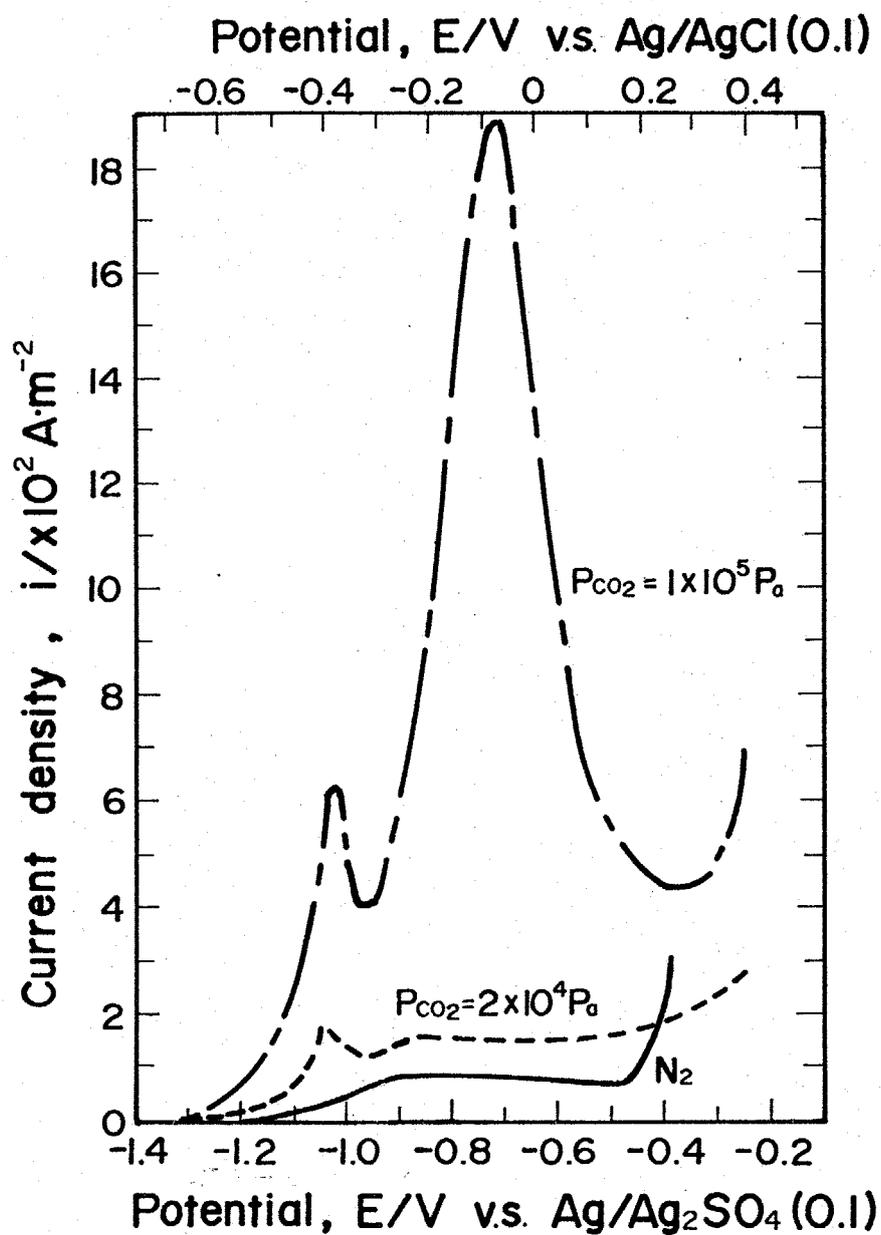
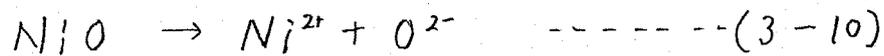
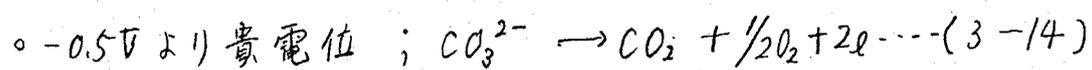
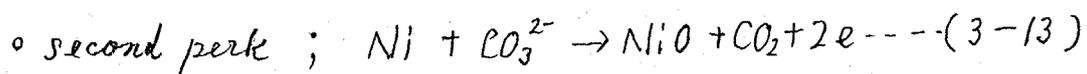
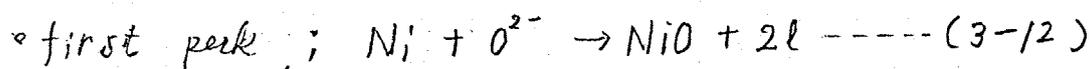


Fig. 3-9 Effect of P_{CO_2} on anodic polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ melt at 973K. Sweep rate ; 0.010 V/s.

は起こさず (3-10) 式の様に *acidic fluxing* を起こしていると考えられる。



また Fig. 3-10 は、炭酸塩 ($p_{\text{CO}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 中でニッケルを、*first peak* 反応の起こる -1.2 V ($\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 (0.1)$) に 15 分保持したものと、*second peak* の -0.5 V ($\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 (0.1)$) に 15 分保持したものを取り出し、超音波洗浄し、表面についての炭酸塩を取り除いた試料を、純粋な dry Ar 雰囲気中の塩化物中で、カソード還元したものである。いづれの場合も -1.0 V に小さいピークと、 $-1.55 \sim -1.65 \text{ V}$ に大きなピークを生じた。ピークの値は、 -0.5 V に保持したもののほうが、いづれも大きくなっている。これらのピークは 3-3-6, 3-3-8 節で述べる様に -1.0 V が $\text{Ni}(\text{OH})_2$, -1.65 V が NiO の還元ピークであり炭酸塩中で表面被膜としてそれぞれが生成されることが確認された。2章でも述べたがこれらの反応を、まとめると



以上の様に、炭酸ガス分圧が高いほど、炭酸塩イオンは分解しにくくなり、酸化物イオンの活量は低くなり、ニッケルは、溶解しやすくなる。

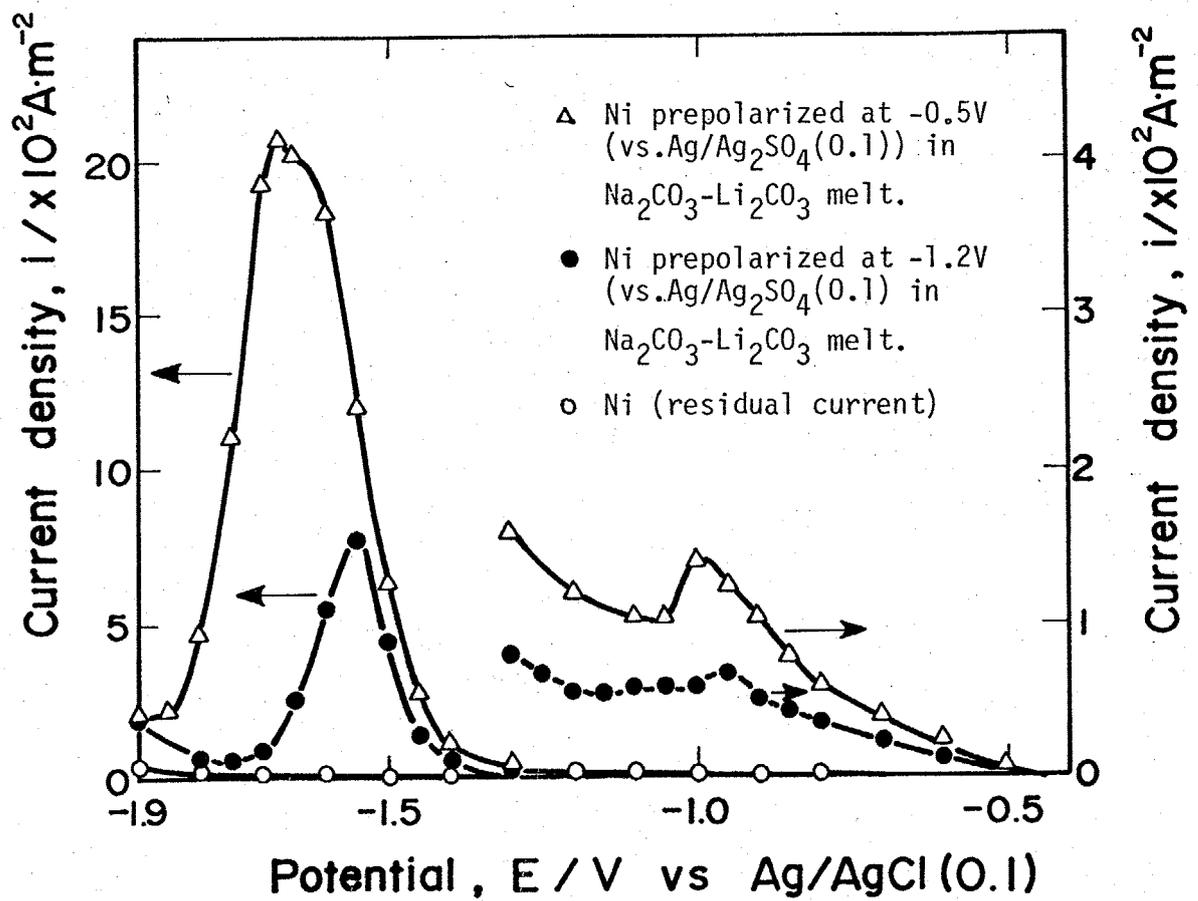
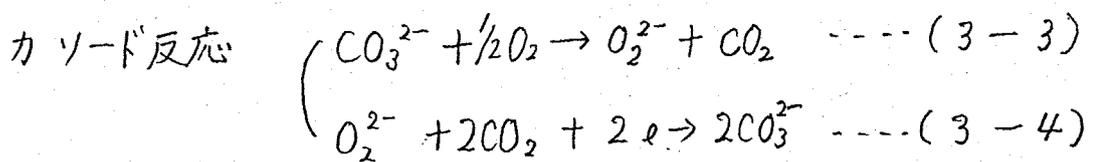
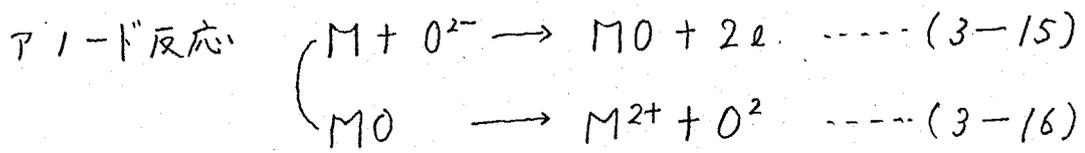


Fig. 3-10 Cathodic polarization curves of Ni prepolarized for 0.9 ks at $-0.5 V$ and $-1.2 V$ (vs. $Ag/Ag_2SO_4(0.1)$) in $Na_2SO_4-Li_2SO_4$ melt in $NaCl-KCl$ melt.

3-3-5 炭酸塩中における、金属の腐食

炭酸塩中における金属の腐食反応は 下式の様に表わすことができる。



分極曲線測定の結果からアノード反応は炭酸ガス分圧の影響を大きく受け、カソード分極曲線は酸素分圧の影響を大きく受けることが分った。そこで鉄を用いて酸素分圧および炭酸ガス分圧雰囲気での腐食重量減を調べた。酸素分圧を変えて測定したものが Fig. 3-11 である。確かに腐食速度は、酸素分圧が大きくなるほど大きくなっている。Fig. 3-12 は N_2 雰囲気と CO_2 雰囲気の重量減を測定したもののだが、これも炭酸ガス雰囲気の方が、極めて大きな腐食速度を示している。

以上の結果から炭酸塩中における金属の腐食の機構を部分分極曲線を用いて模式的に説明したのが Fig. 3-13 である。それぞれ、アノード、カソード部分分極曲線の交点の腐食電位であり、そのときの電流が腐食電流であり腐食速度に対応する。(1)は 酸素分圧が一定で、炭酸ガス分圧を変化させた場合で、分圧を A → B → C の順で低くすると、カソード分

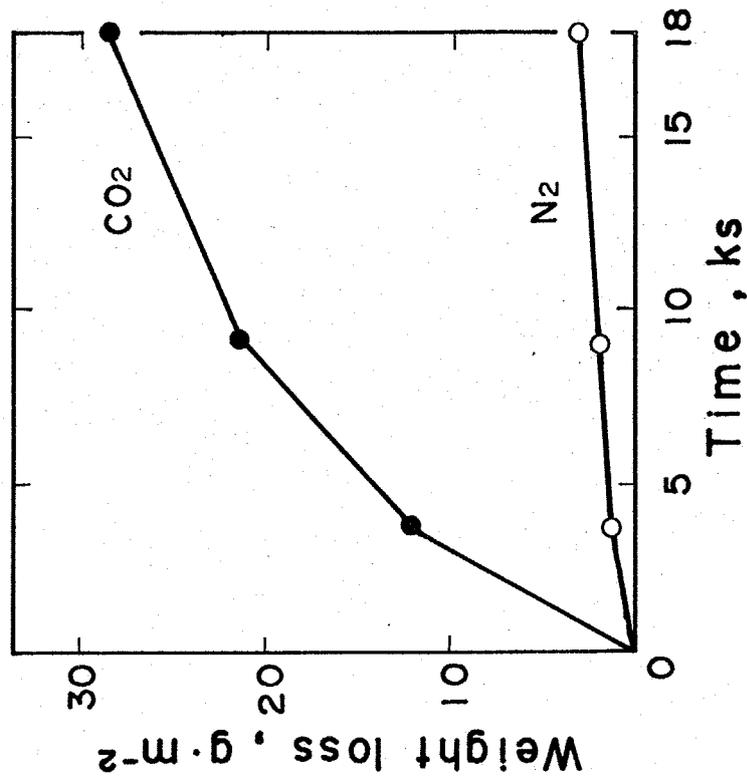
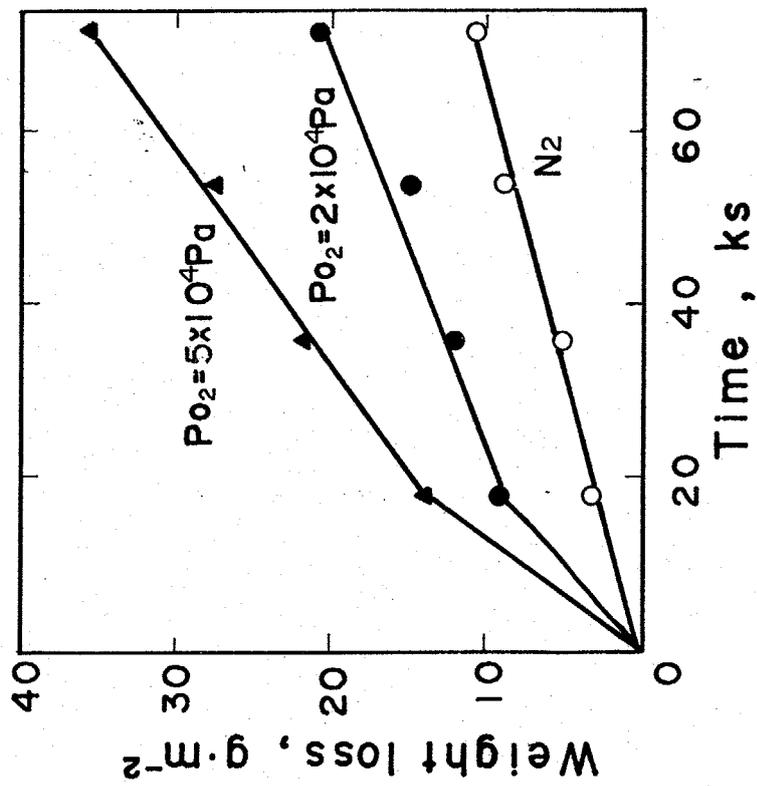


Fig. 3-11 Weight change of Fe with time in equimolar Na₂CO₃-Li₂CO₃ melt at 973K.
 Fig. 3-12 Weight change of Fe with time in equimolar Na₂CO₃-Li₂CO₃ melt at 973K.

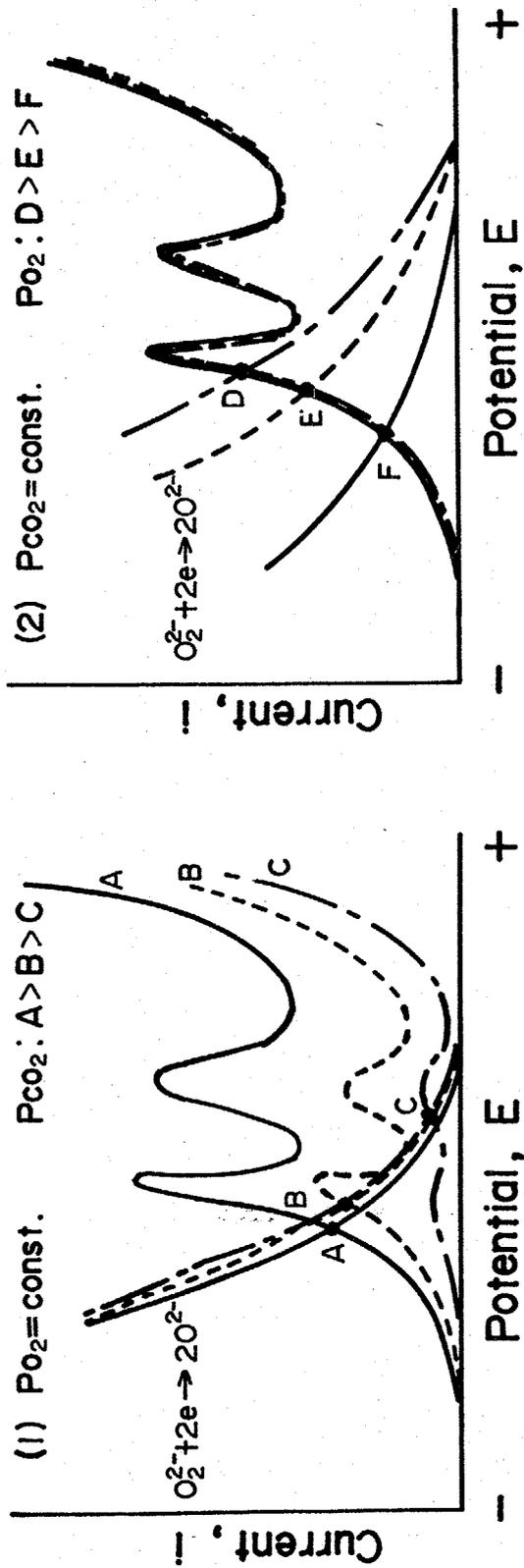
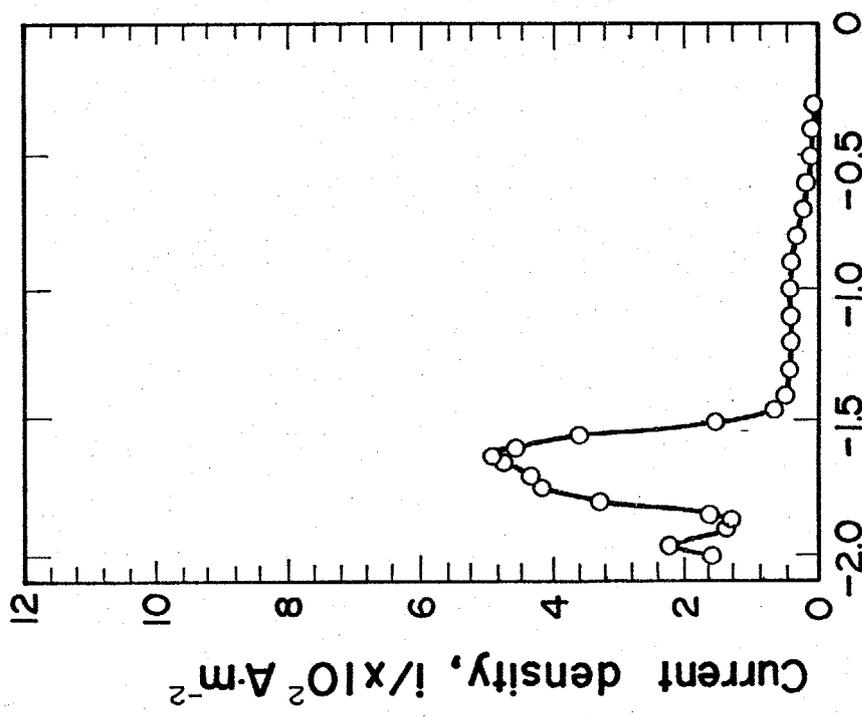


Fig. 3-13 Schematic diagrams for partial polarization curves of Ni in molten carbonate (1) $P_{O_2} = \text{const.}$, $P_{CO_2}: A > B > C$, (2) $P_{CO_2} = \text{const.}$, $P_{O_2}: D > E > F$.

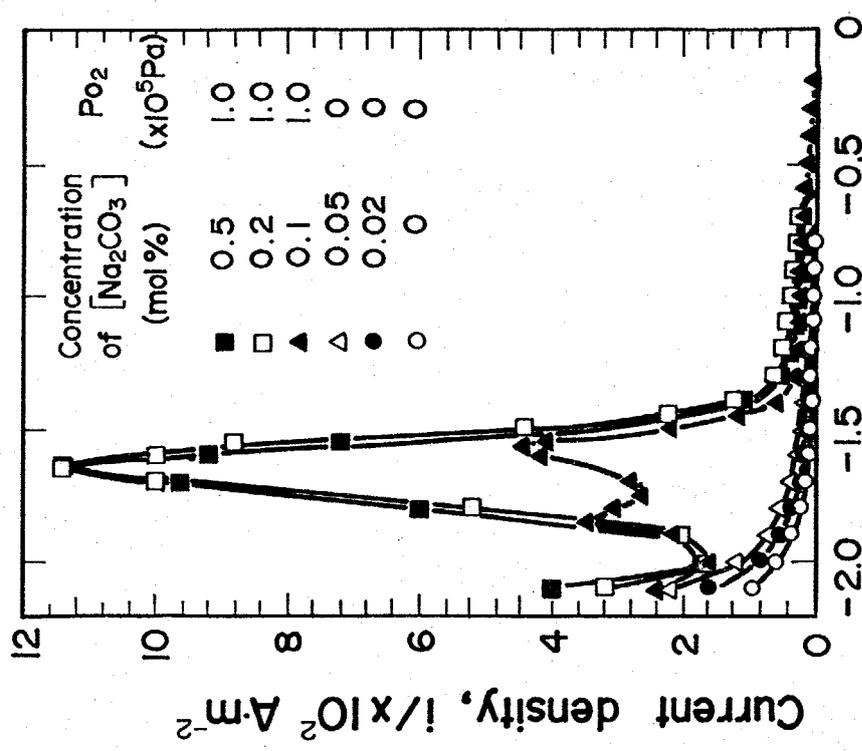
極曲線は ほとんどの影響を受けず、アノード溶解電流が図の標に小さくなり、結果として腐食電位は交点 A, B, C の標に、炭酸ガス分圧を下げるにつれて 貴な電位へと移り、腐食速度も減少する。(2)は、炭酸ガス分圧を一定にし、酸素分圧を変化させたときの部分分極曲線である。アノード側は、酸素分圧に依存しない。カソード側は酸素分圧を大きくするほど、大きくなるので 腐食電位は酸素分圧を小さくするに従って D → E → F の順で、(1)とは逆に卑な方向に移り腐食速度も減少する。すなわち、炭酸ガス分圧の高いときには、腐食は、カソード支配となり、炭酸ガス分圧が低いときには、アノード支配の腐食となる。

3-3-6 塩化物中における Ni, O²⁻ / NiO 電極

Fig. 3-14-(a) は Ni のカソード分極曲線を 分極電位 -2.1V まで測定したもので、酸素ガスが存在しない場合酸化物イオンを 0.05 mol% 添加しても -1.5V までの 電流電位曲線に変化は見られない。-1.5V より卑な電位では 酸化物イオンが残留水蒸気と反応して OH⁻ イオンを生じるため多少電流が増加している。それに対し酸素が存在すると -1.0V 付近の電流は増加する。これは前にも述べたように酸素の還元による電流増加である。また -1.6V 付近には極めて大きなピークを生じ、このピークは 0.2 mol% Na₂CO₃ 添加で約 11 A/cm² となり、それ以上



Potential, E/V v.s. Ag/AgCl(O.I)



Potential, E/V v.s. Ag/AgCl(O.I)

Fig. 3-14 (a) Effect of concentration of Na_2CO_3 and oxygen gas on cathodic current density of Ni electrode obtained after 3.6ks immersion in NaCl-KCl melts at 973K. Sweep rate : 0.020 V/s.
 (b) Cathodic polarization curve of Ni electrode oxidized in oxygen gas atmosphere for 54ks at 973K. Sweep rate : 0.020 V/s. Atmosphere ; Ar.

添加しても大きくならなかった。但しこれらの分極曲線は、すべて熔融塩にNi電極を浸漬 1時間後に測定したものである。さらにFig. 3-14-(b)は、973K、 $P_{O_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の酸素ガス気相中でニッケルを15分気相酸化し、表面にNiOを生成し、それを電極としてAr雰囲気中のNaCl-KCl浴中で還元したものであるがFig. 3-14と同様に-1.6V付近に大きな還元ピークを生じた。それ故このピークはNiOの還元によるものと思われる。

次にFig. 3-15, Fig. 3-16は炭酸塩イオン1mol%を含む N_2 雰囲気中のNaCl-KCl浴中のニッケル電極のCyclic Voltammetryの結果である。これらの分極曲線は、Cyclicに3回分極したときの3回目の分極曲線である。-1.45Vにカソードピークを生じ、1.3Vに小さなアノードピーク、そして-0.45Vに大きなアノードピークを生じた。-0.45Vのアノードピークは前節の(3-12)式で示したように $Ni + O^{\ominus} \rightarrow NiO + 2e^-$ (3-12)であり-1.45Vに生じるピークがFig. 3-14で-1.6V付近に生じる大きなピークに相当する。ピーク電位の異なるのは、ピーク電流値が、両者でかなり差があるためである。

Fig. 3-15はアノード方向の折返し電位を変えて測定したものであるが、-0.45Vのピーク電位の前、すなわち-0.6Vで電位を折返したときには、-1.45Vのピークは小さくなり、かつピーク

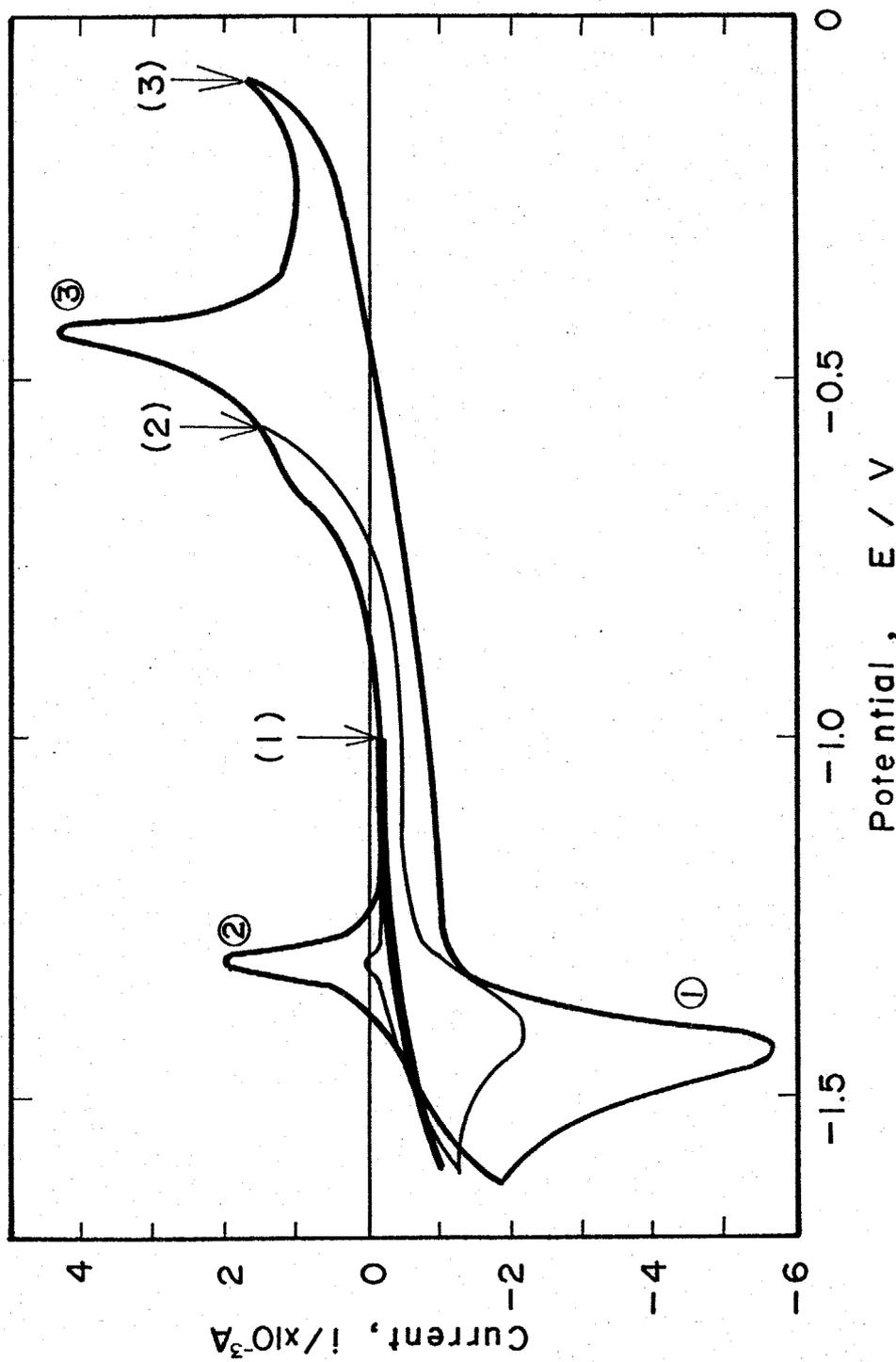


Fig. 3-15 Effect of the potential Sweep range on cathodic peak current for Ni electrode in NaCl-KCl melt. Atmosphere ; N₂ Sweep rate ; 0.020 V/s.

電位は貴な方向にずれた。また $-1.0V$ で折返すとカソードピークは全く観察されなかった。Fig. 3-16 は逆にカソード方向の折返し電位を変えて測定したものであるが、カソードのピーク反応の起こる電位より貴な $1.0V$ で折返すと、アノードピークは全く観察されなかった。また Fig. 3-17 に電位走査速度を変えて測定したが、カソードピークは電位走査速度にほぼ比例して増加した。よってこのカソードピークは $-0.45V$ で起こる (2-47) 式の逆反応が起きているものと思われる。

また $-1.3V$ のアノードピークは、電位走査速度が遅いときには、殆んどあらわれないことから、 $NaCl-KCl$ 中に可溶性の生成物が酸化される反応であり、恐らくカソード反応で電極表面の O^{2-} イオンの活量が上昇するため、表面にアルカリ酸化物を生成し、それが $-1.3V$ で電気化学的に酸化されてはるものと思われる。よって $Ni + O^{2-} \rightleftharpoons NiO + 2e$ の反応に、それぞれのアノード、カソードピーク電位が約 $-1.0V$ と極めて離れており、完全な可逆反応とはなっておらず、準可逆反応となっている。

(17)
Feng and Melendres は Li_2O を含む $723K$ の $LiCl-KCl$ 中で金属/金属酸化物電極の可逆性を Cyclic Voltammetry で研究した結果 Fe, Cu, Co では可逆反応になるのに対し、 Ni は準可逆反応になることを報告しており, Kaitinen and

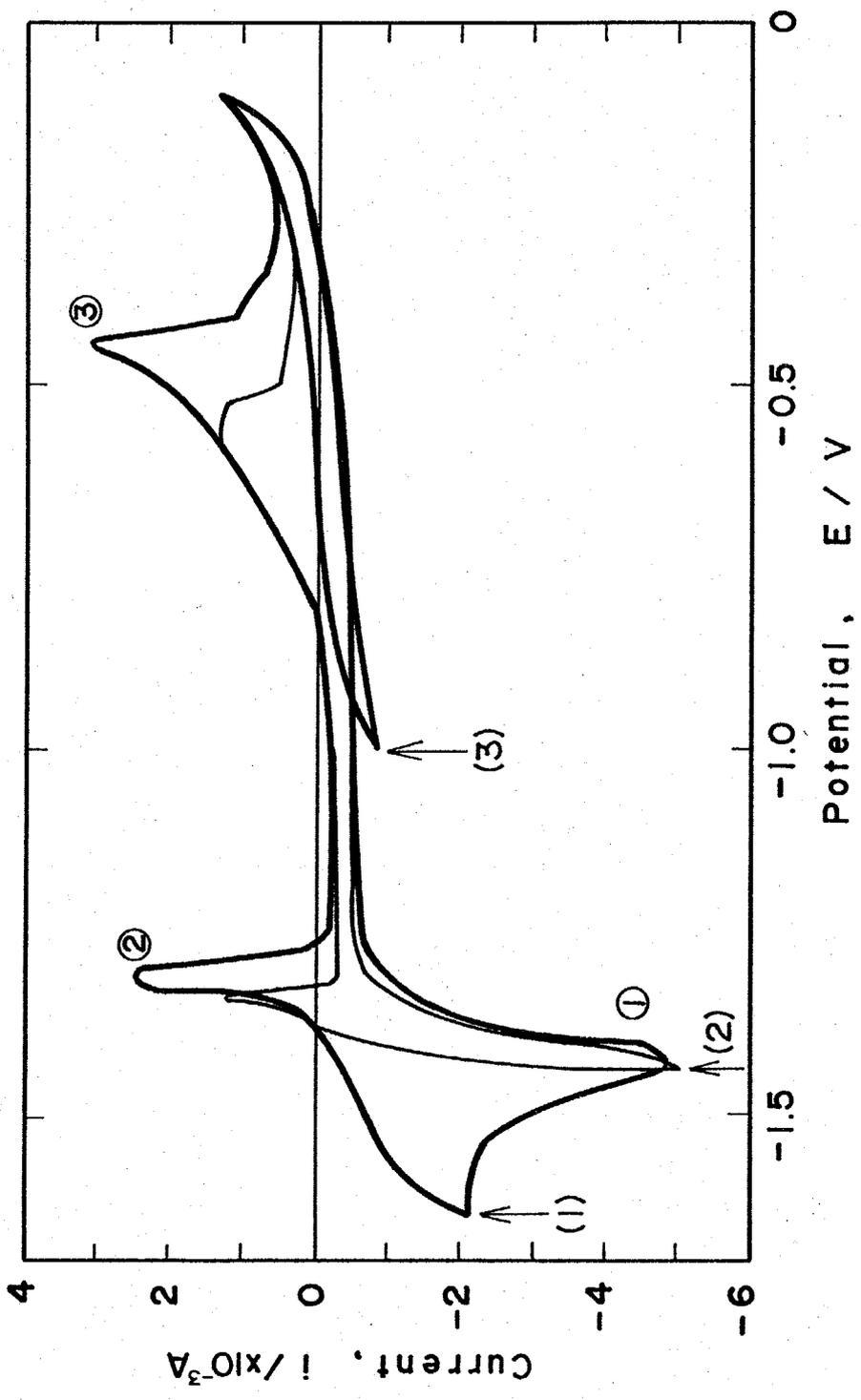
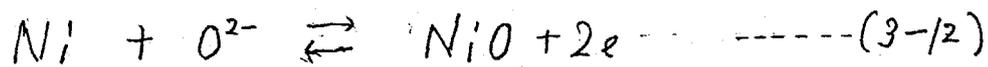


Fig. 3-16 Effect of the potential sweep rate range on anodic peak current for Ni electrode in NaCl-KCl melt, Atmosphere ; N₂ Sweep rate ; 0.020 V/s.

(18) Bhatia は Ni/NiO , O^{2-} 電極の起電力測定を行った結果、やはり 準可逆系になっていることを報告しており、これらの結果は本測定結果とよく一致している。

3-3-7 炭酸塩中における $Ni, O^{2-}/NiO$ 電極

炭酸塩中においても酸化物を含む塩化物中と同様に(3-12)式で示されている $Ni, O^{2-}/NiO$ 電極が可能であることが



確認された。それが Fig. 3-18 である。これは電位走査速度を変えて測定したものであるが、酸化物を含む塩化物中で測定された Fig. 3-17 と同様の電流-電位曲線が得られている。但し、炭酸塩中では $-0.9V$ ($Ag/Ag_2SO_4 (0.1)$) に 1 つ余計にピークを生じるが、これは前節で述べた様に炭酸塩イオンとニッケルの反応によるものであり、塩化物では生じないものである。またカソードでの NiO の還元ピークは炭酸塩の方が約 $0.4V$ ほど貴な電位で生じている。Fig. 3-19 はカソードでの折返し電位を変えたものであるが、カソードピークの前で折り返すとアノードでのピークはまったく生じず、アノードピークとカソードピークが対応していることを示している。しかし、塩化物中よりはアノードとカソードのピークは接近したものの $-0.65V$ 程度離れており炭酸塩中においても $Ni, O^{2-}/NiO$ 電極は可逆電極であるとは言えない。

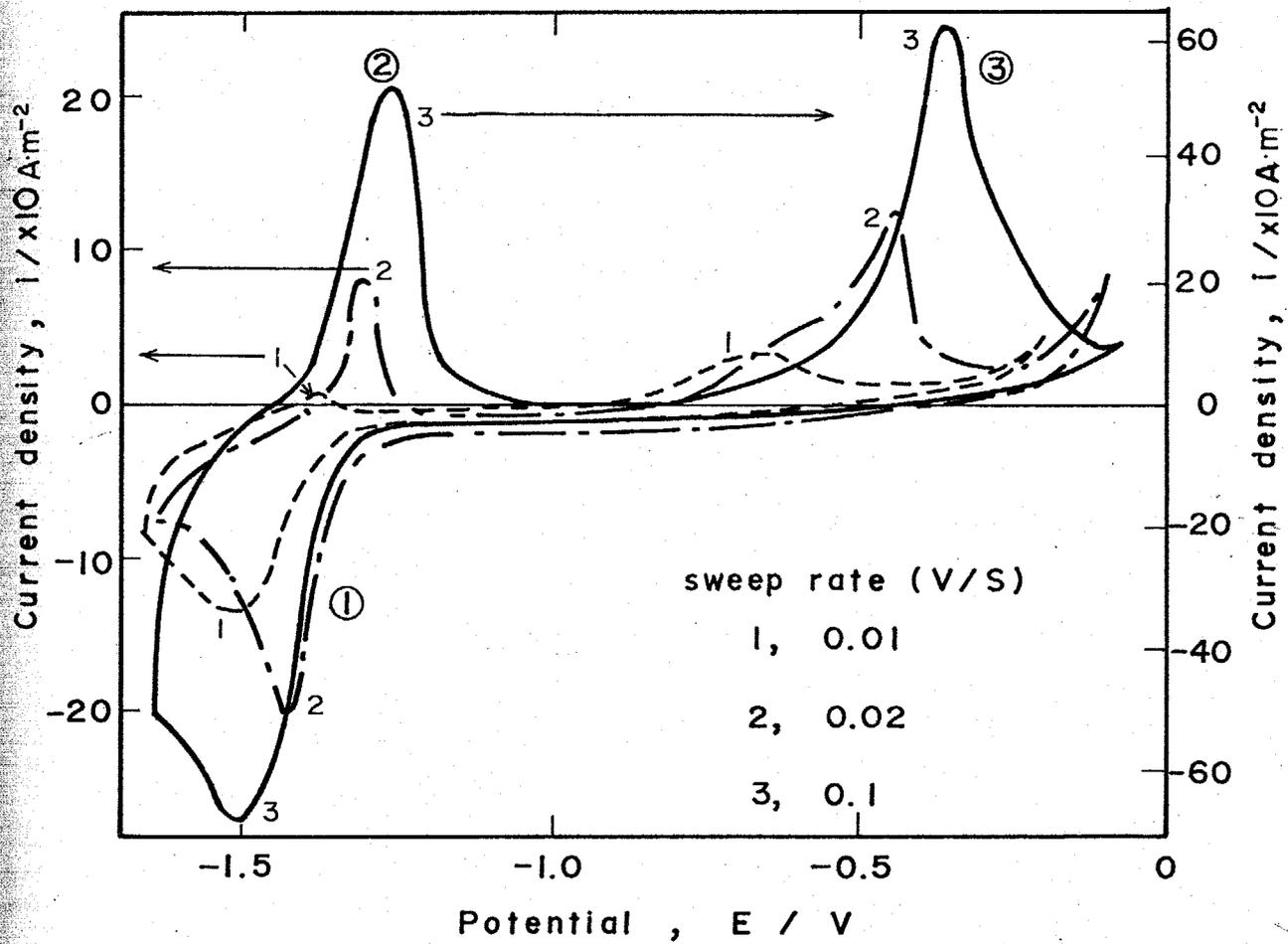


Fig. 3-17 Effect of the potential sweep rate on the peak currents for Ni electrode in NaCl-KCl melt.

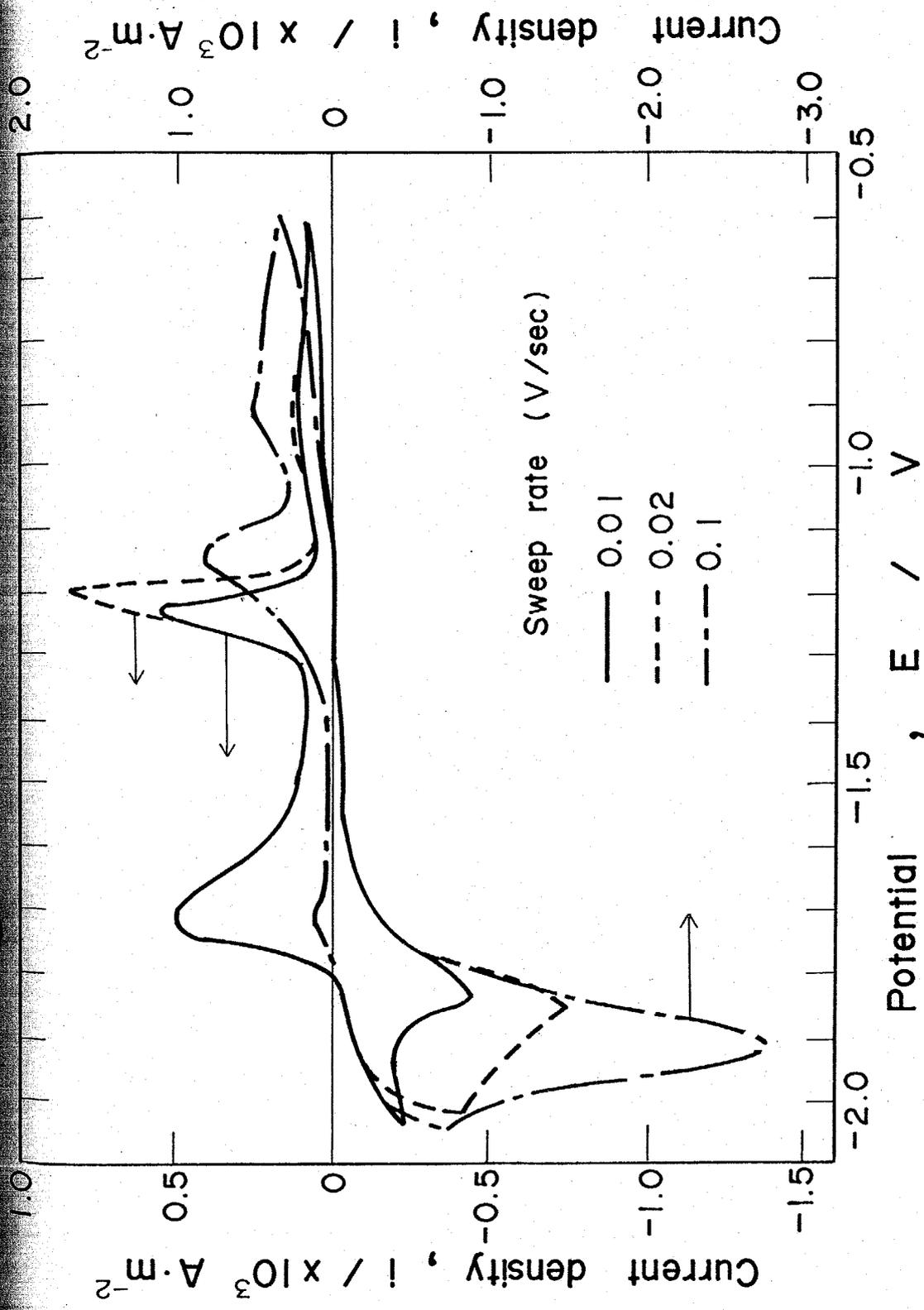


Fig. 3-18 Dependence of polarization curves of Ni on sweep rate
 in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ at 973K. Atmosphere ; N_2

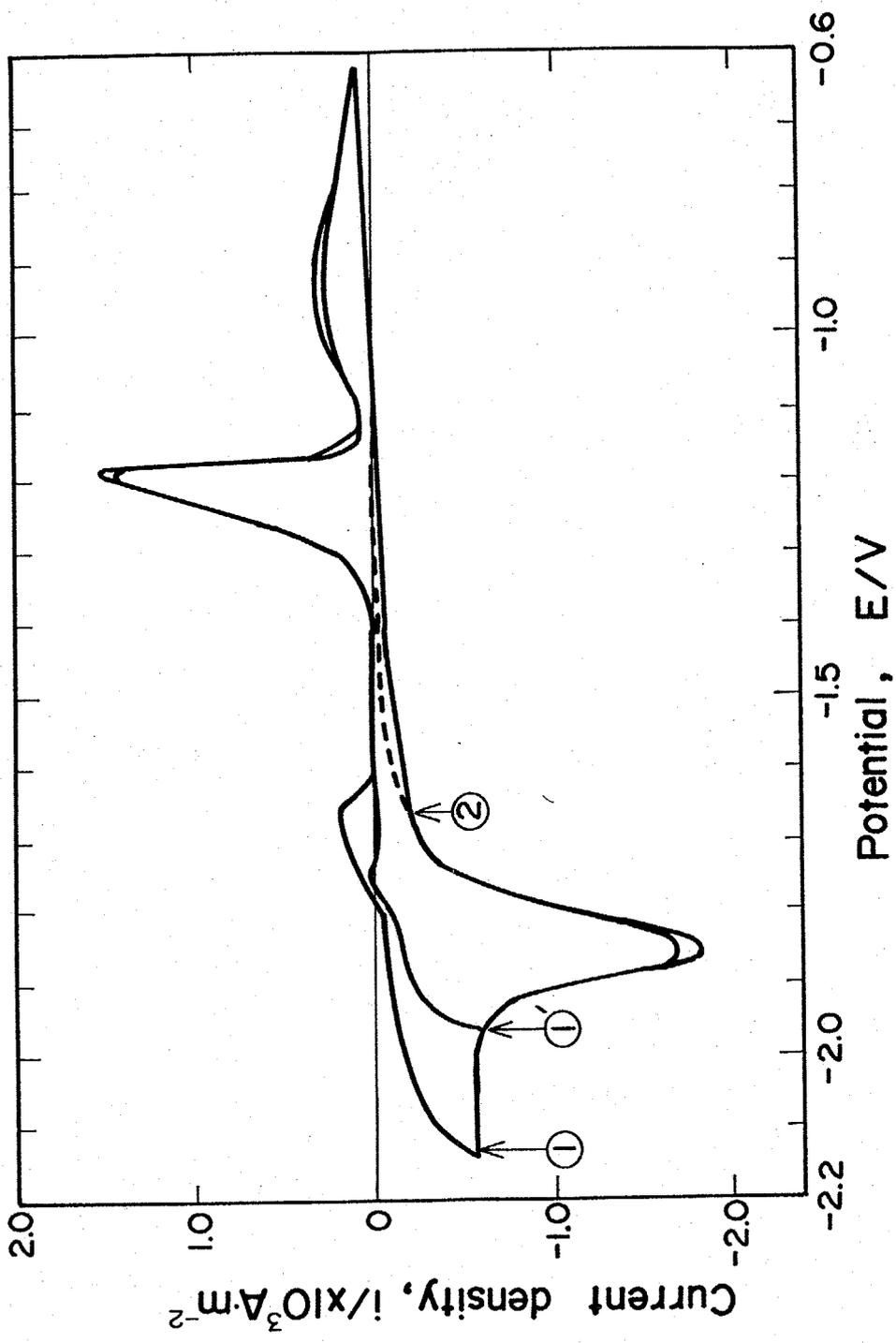
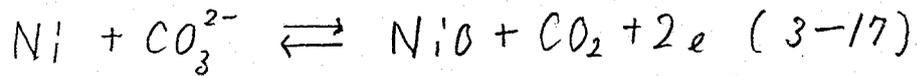


Fig. 3-19 Polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ at 973K.

全体の反応としては(3-12)式は炭酸塩中では炭酸塩イオンとの平衡も含めた(3-17)式で表される。このためにカソードピーク電位が塩化物中のものからずれたものと思われる。



2-3-8 塩化物中に於ける $\text{Ni}, \text{OH}^- / \text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極

Fig. 3-20 は水蒸気分圧 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ の NaCl-KCl 浴中のニッケルのカソード分極曲線に及ぼす酸素の影響を調べたものである。2章で H_2O , および OH^- の還元波が測定されることを示した。水蒸気 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ に酸素を $0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 加わると(2)の曲線で示されるように -0.9V 付近に $86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のピークがあらわれ、酸素分圧を $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ にするとこのピークは約 $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達するが、それ以上酸素分圧を大きくしてもほとんど変化はない。また場合によっては、ピークでなく(3)の様に限界電流の型をとることもある。(5)(6)は酸素分圧 $0.75 \times 10^5 \text{ Pa}$ で測定したものであるが(5)が1回目の走査、(6)が続けて行った2回目の走査での結果である。2回目の走査ではピークは完全に消えてしまい酸素のまったく存在しない(1)の分極曲線と、まったく同じものとなる。またこれは水蒸気分圧を大きくすると大きくなることから、金属表面に生成されたニッケルの水酸化物または吸着酸素の還元と考えられる。

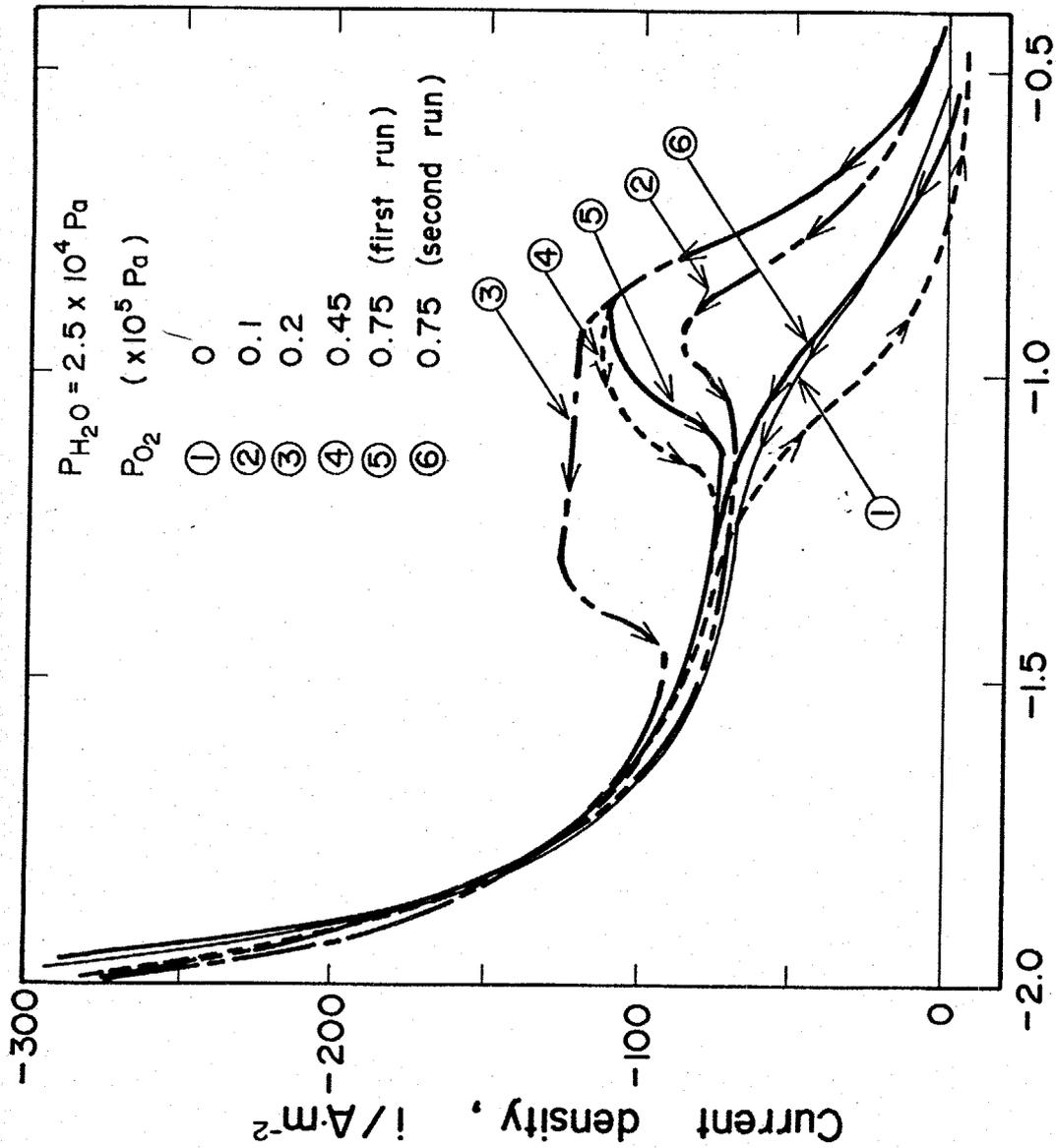
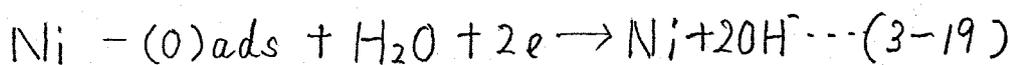
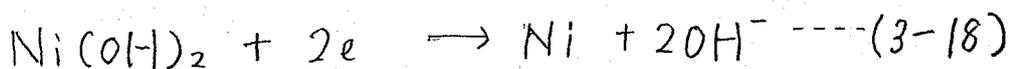


Fig. 3-20 Effect of P_{O_2} on cathodic polarization curves of Ni electrode in NaCl-KCl melt, at 973K.



さらに Fig. 3-21 は KOH を 0.1 mol% 添加したときのニッケルのアノード分極曲線であるが -0.6V 付近に大きなピークを生じる。Fig. 3-22 は 酸化物 (Na_2CO_3 0.2 mol%) と水蒸気 ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} 1.7 \times 10^4 \text{Pa}$) の中でのニッケルの浸漬電位近傍の Cyclic Voltammogram を測定したものである。水蒸気と酸化物イオンが存在すると (2-35) 式から水酸化物イオンが生成される。アノードピークは Fig. 3-21 の KOH を加えたときと同じ -0.6V に生じカソードピークは Fig. 3-20 のカソードピークと同じ 0.9V に生じる。

この様にアノードとカソードで生じたピークは可逆なピークであり OH^- イオンの影響を大きく受けることから (3-18) の可逆反応が起きている可能性が強い。またカソードピークは吸着酸素の還元としては電気量が大きい。この様に塩化物中では 酸化物イオンと水との平衡により水酸化物イオンが極めて安定に存在できることから、特に水蒸気分圧が高いときにはニッケルの水酸化物が生成されるものと思われる。

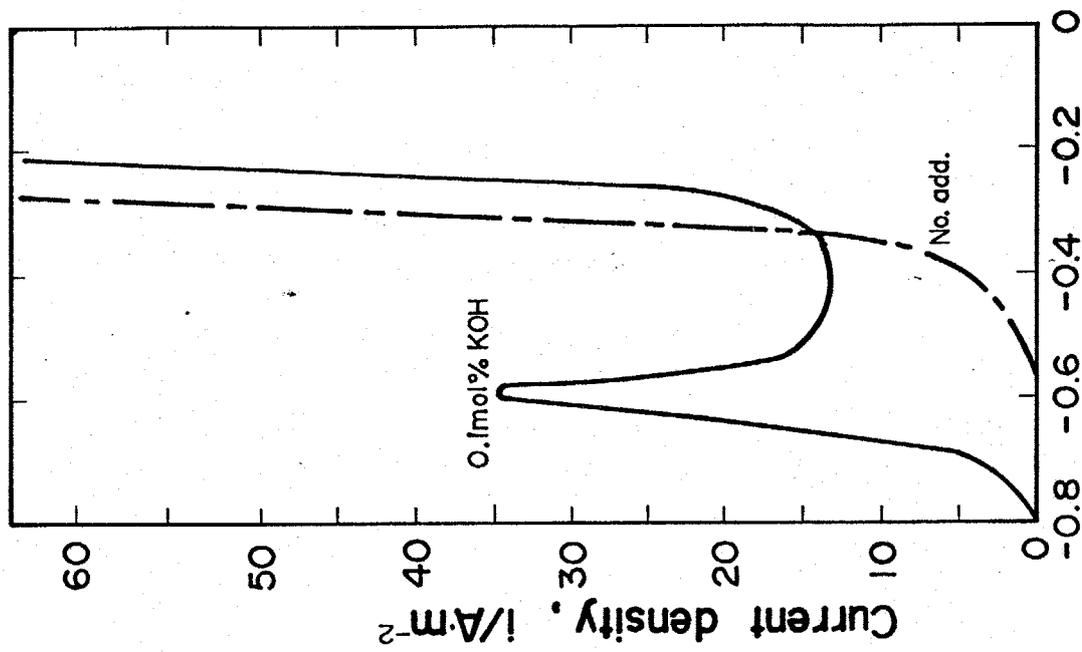


Fig. 3-21 Effect of KOH addition on anodic polarization curves of Ni in NaCl-KCl melts at 973K. Sweep rate 0.010V/s.

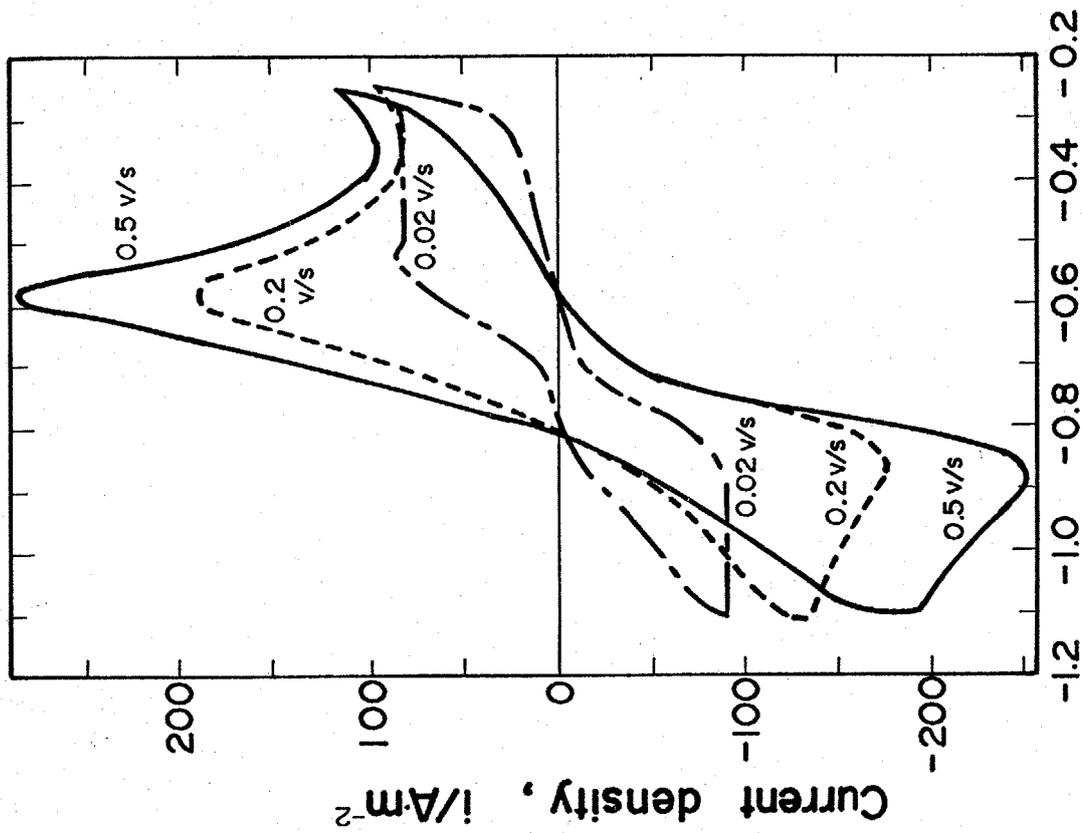


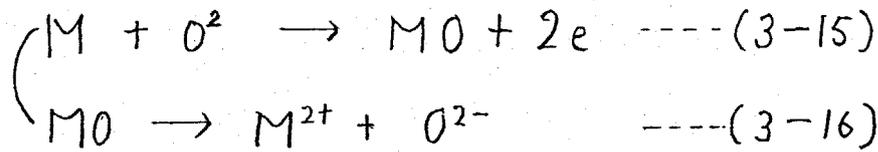
Fig. 3-22 Dependence of cyclic voltammogram for Ni on potential sweep rate in NaCl-KCl containing Na_2CO_3 at 973K. $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^4$ Pa

3-4. 結言

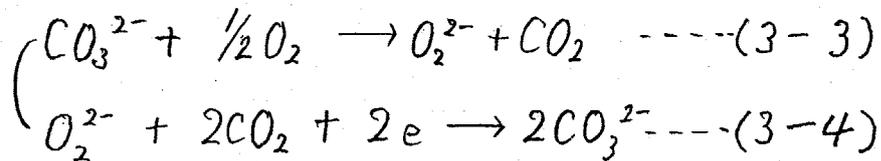
炭酸塩中において、金属の腐食を分極曲線および分極抵抗法により検討した結果 次の事が明らかになった。

①腐食反応は アノード、カソードに分けて下の様に示される。

アノード反応



カソード反応



②腐食は 炭酸ガス分圧が高い場合、カソード支配となり、炭酸ガス分圧が低い場合は、アノード律速となる。

③塩化物中のニッケルのアノード溶解に及ぼす炭酸塩イオン添加の影響を調べた結果 0.3 mol% 添加までは活性溶解を抑制する。さらに炭酸塩イオンの添加量を増すと再び -0.4V 付近に溶解のピークが生じ、このピークは炭酸塩イオン添加量を増すにつれて大きくなる。腐食重量減をニッケルで測定した結果、0.5 mol% Na_2CO_3 までは重量減は添加量を増すに従って減少するが、1 mol%、2 mol% 添加すると逆に腐食量が増加した。この結果は分極測定結果と極めて対応している。この様な挙動をとるのは

表面に生成される酸化物の *acidic fluxing, basic fluxing mode* で説明することができる。

④ 酸化物を含む 塩化物中および 炭酸塩中で、ニッケルの酸化物電極の酸化還元反応 $\text{Ni} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiO} + 2e$ が確認された。しかし反応は準可逆反応である。

⑤ 塩化物中に OH^- イオンを加えると $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e$ の可逆電極が形成されることが確認された。

3-5 References

- (1) A.J.Appleby and S.B.Nicholson : J.Electroanal.Chem., 53 (1974),105.
- (2) A.J.Appleby and S.B.Nicholson : J.Electroanal.Chem.,83 (1977),309.
- (3) G.J.Janz, F.Colom and F.Saegusa : J.Electrochem.Soc., 107 (1960),581.
- (4) G.J.Janz and F.Saegusa: *ibid.*, 108 (1961),663.
- (5) G.J.Janz, A.Conte and E.Neuenschwander : Corrosion, 19 (1963),292t.
- (6) G.J.Janz and A.Conte: *ibid.*, 20 (1964),237t.
- (7) G.J.Janz and A.Conte : Electrochim.Acta, 9 (1964),1269
- (8) H.J.Davis and D.R.Kinniburgh : J.Electrochem.Soc., 117 (1970),392.
- (9) A.Borucka and S.Sugiyama : Electrochim.Acta, 13 (1968), 1887
- (10) M.D.Ingram and G.J.Jang : *ibid.*, 10 (1965),783.
- (11) Yu.K.Delimarskii, V.F.Grischenko and A.V. Gorodyskii : Ukr.Khim.Zh., 31 (1965),32.
- (12) Yu.K.Delimarskii, V.F.Grischenko and V.I.Shaporal : Ukr.Khim.Zh.,36 (1970),136.
- (13) A.J.Appleby and C.Van Drunen : J.Electrochem.Soc., 127 (1980),1655.
- (14) A.J.Appleby and S.B.Nicholson : J.Electroanal.Chem., 112 (1980),71.
- (15) M.D.Ingam, B.Baron and G.J.Janz :Electrochim.Acta, 11 (1966),1629.

- (16) W.P.Stroud and R.A.Rapp :Preprint for Atlanta ECS meeting, October (1977).
- (17) X.K.Feng and C.A.Melendres : J.Electrochem.Soc., 129 (1982),1245.
- (18) H.A.Laitinen and B.B.Bhatia : ibid., 167(1960),705.

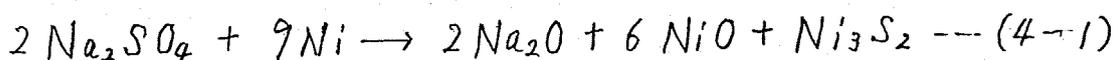
4 章 「塩化物-硫酸塩」混合塩および「硫酸塩」中における 金属腐食の電気化学的研究	
4-1 緒言	116
4-2 実験方法	120
4-2-1 電解液	120
4-2-2 電極	120
4-3 結果と考察	121
4-3-1 硫酸塩腐食のカソード反応	121
4-3-2 塩化物, 硫酸塩混合組成の腐食重量減への影響	133
4-3-3 硫酸塩中における金属腐食の水蒸気分圧および酸素分圧の影響	140
4-3-4 硫酸塩-バナジウム酸化物混合系における金属の腐食	143
4-4 結言	148

4-1. 緒言

従来、高温材料の開発は高温クリープ強度にすぐれた材料の開発を目ざしてきた。しかしジェットエンジンやガスタービンの動翼部や、ボイラーなどの燃焼機関においては、燃料中に含まれる、イオウ、バナジウムや、ナトリウムなどのアルカリ金属イオンなどが燃焼し、酸化されて低融点のバナジウム酸化物や、アルカリ硫酸塩を生成し、金属材料表面に付着し、激しい腐食をひき起こすことが指摘され、これらの環境中では機械的強さよりは、むしろ溶融塩あるいは溶融酸化物に対する耐食性が重要になっている。特に省エネルギーが問題になっている現在、熱効率を上げるために燃焼温度をひき上げようとする動きがあり、なお一層金属材料の腐食が問題になってくる。現在まで硫酸塩腐食に関する研究例は膨大なものがある。研究の多くは SEM, EPMA, XMAなどを用いた腐食表面観察や表面分析と、Burner rig 試験、腐食灰塗布試験 あるいは浸漬試験などの腐食重量変化との組み合わせによるものである。そしてこれらの研究結果から多くの硫酸塩加速酸化機構の平衡論的考察がなされてきた。その中で代表的なものとしては (a) sulfidation モデル (b) acidic-basic fluxing モデル (c) 保護性酸化皮膜の機械的破壊モデルなどがある。それぞれのモデルを簡単に説明すると次の様になる。

(a) sulfidation モデル

このモデルは、 Na_2SO_4 が金属材料と反応して、硫化物を生成し、これが保護性酸化皮膜の破壊または形成を妨害し腐食を加速するといふものである。例えばニッケルの場合(4-1)式の様に硫酸塩と反応して NiO と Ni_3S_2 を生じ

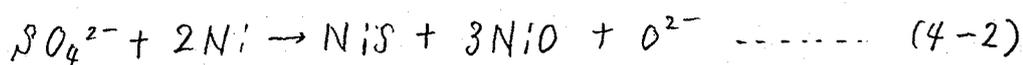


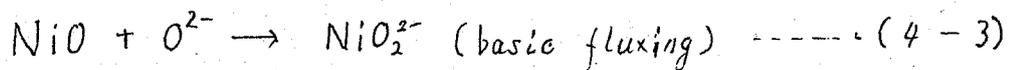
この Ni_3S_2 は母相の Ni と低融点(918K)の共晶体を生成し、このために保護性の良い酸化皮膜が形成されなくなるわけである。またとくに耐食性にとって重要な成分である Cr は直接硫化物、またはクロム酸塩へ変化し、保護性酸化皮膜を形成しなくなる。すなわち sulfidation モデルは硫化物の生成により、保護性の良い酸化皮膜の生成を障害するといふモデルである。

(b) acidic - basic fluxing モデル

このモデルは、酸化物の溶解に注目しているモデルで例えば Ni では、金属/溶融塩界面では溶融 Na_2SO_4 は(4-2)に従って Ni によって還元されるため局部的に O^{2-} イオンの活量が増大し、 NiO 皮膜は(4-3)に従って NiO_2^{2-} になって溶解する。これを basic fluxing と呼ぶ。

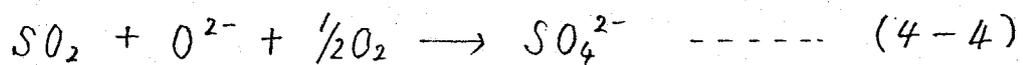
金属/溶融塩





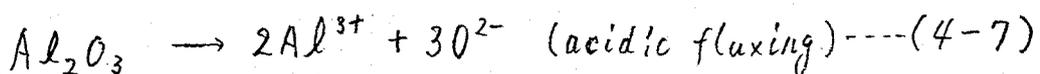
また溶融塩 / ガス界面では (4-4) 式の様に酸素分圧が高いため酸化物イオンの活量がバルクに比べて低くなっている。そこでこの界面で (4-5) の様に多孔質 NiO の析出が起こる。

溶融塩 / ガス界面



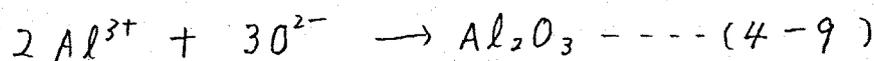
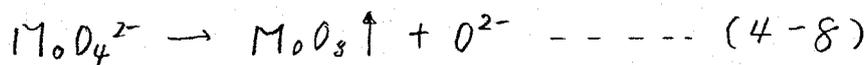
また Al_2O_3 形成合金の場合、Mo、W などを多量に含むと金属 / 溶融界面では MoO_3 酸化物は basic fluxing (4-6) を起こし O^{2-} イオンを減少させると Al_2O_3 は逆に acidic fluxing (4-7) を起こし溶融塩中に溶解する。

金属 / 溶融塩界面



またこれらは溶融塩 / ガス界面では (4-8) (4-9) に従って多孔質の Al_2O_3 の析出が起こる。

溶融塩 / ガス界面



すなわち このモデルは酸化物皮膜が容易に溶融塩中に溶解し、保護性の皮膜が形成されず、加速酸化が起こるという

モデルである

(C) 保護性酸化皮膜の機械的破壊モデル

このモデルは 酸化皮膜中に成長とともに割れが入り、それにより、保護性の酸化皮膜が、失なわれるというモデルである。以上現在までに提案されてきた硫酸塩腐食機構の代表的な3つのモデルを紹介したが、これらは、いずれも保護性の酸化性皮膜が生成されないために、加速酸化が引き起こされるという点では、一致している。安定した保護性酸化皮膜が、生成される場合、腐食速度は、酸化皮膜中の金属イオンの拡散速度により決定されるが、保護性酸化皮膜が生成されない場合は 腐食はカソード反応支配、すなわち酸化剤の還元反応支配になる可能性が大きいため、腐食反応機構を知り、その律速段階を決定することが重要である。そこで平衡論的取り扱いとともに速度論的な取り扱いが必要となる。高温腐食を、電気化学的手法を用いて、速度論的に検討した例はいくつかあるものの、高温での電気化学測定の困難さや、化学平衡反応や 電気化学反応の複雑さから十分な成果が、あがっていないのが現状である。そこで本研究では、電気化学的に硫酸塩腐食を取り扱い、その腐食反応を明確にするとともに 律速段階を検討し 硫酸塩腐食機構を 速度論的立場から 考察する。

4-2. 実験方法

4-2-1 電解液

電解液は 等モル組成の Na_2SO_4 : 27.5g , Li_2SO_4 : 21.3g を高純度アルミナタンマン管 (内径 35mm, 長さ 150mm) 中で混合し、それらをさらにシリカ管 (内径 45mm, 長さ 500mm) に入れ 参照極、対極をセットした後 573K で 1 昼夜真空乾燥し、さらに真空に引きながら、炉を 773K まで昇温させ、その後乾燥アルゴンガスをセル中に満たし 973K まで昇温し溶解し測定に用いた。なお電解液の容積としては約 24cc である。

4-2-2 電極

電極は、参照極、対極および試料極ともに炭酸塩に用いたものと同様である。この章での電位はすべて Ag_2SO_4 (0.1) 基準で示している。

4-3 結果と考察

4-3-1 硫酸塩腐食のカソード反応

硫酸塩中における金属腐食のカソード反応を検討するため 973K の純粋な NaCl-KCl 浴中に硫酸塩を添加し、そのときのカソード分極曲線とニッケル電極を用いて測定した。(電位測定は $\text{Ag} / \text{AgCl} (0.1)$ で行ったが $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 (0.1)$ 基準電位も下に示した。以後電位はすべて $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 (0.1)$ 基準で述べる。) その結果が Fig. 4-1-(a) である。硫酸塩イオンを 2.0 mol% まで添加しても、電流-電位曲線は -2.1V 付近までは、まったく残余電流と同じで、変化がない。しかし -2.1V より卑な電位においては、硫酸塩イオンの増加と、ともに電流も急激に増加する。すなわち硫酸塩イオンは -2.1V より卑な電位で還元されている。このように硫酸塩イオン自体の還元電位は極めて卑になるため硫酸塩イオンは直接金属腐食の酸化剤にはならないことが分った。また硫酸塩イオンは炭酸塩イオンに比べて塩化物⁽¹⁸⁾中で比較的安定であることが potentiometric 実験により確認されている。それによる $2\text{mol}\%$ まで Na_2SO_4 を添加したときの浴中の酸化物イオンの活量を測定したところ浴中の酸化物イオンの活量の増加は、確認されなかった。すなわち (4-10) 式の平衡定数は、2章で述べた (4-11) 式で示される、炭酸塩イオンの酸塩基平衡定数に比べて、極めて小さいことを示し

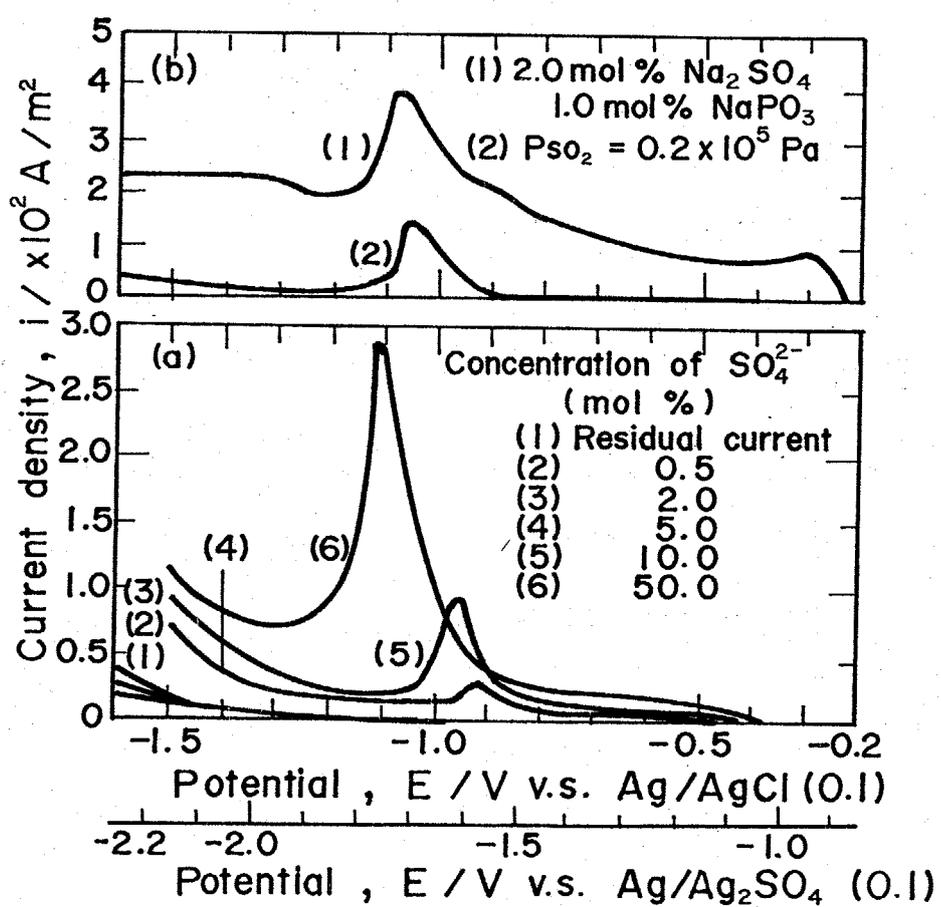
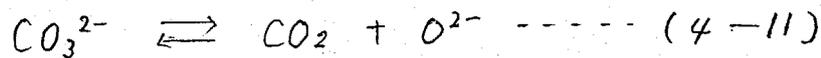
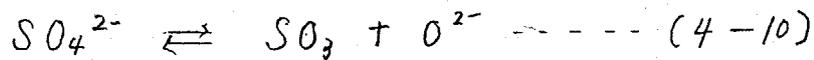
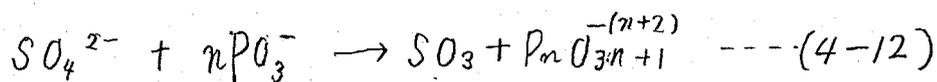


Fig. 4-1 Cathodic polarization curves of Ni in NaCl-KCl melt at 973K. Sweep rate ; 0.010 V/s

ている。

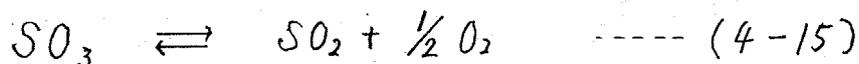


Inmanらによると(4-10)式の平衡定数は 10^{-2} 以下であると報告している。すなわち硫酸塩イオンは、メタリン酸塩の様に強い酸がない限り塩化物中で安定に存在し得るということになる。



そこで次に硫酸塩イオンとメタリン酸塩イオンを添加し硫酸塩イオンを(4-12)式に従って分解したときのカソード分極曲線がFig. 4-1-(b)の曲線(1)である。これは Na_2SO_4 を2.0 mol%, NaPO_3 を1.0 mol%添加し、すぐに測定したものである。Fig. 4-1-(a)の曲線(3)で示される様に硫酸塩イオン2 mol%だけでは電流-電位曲線では-2.1Vまでまったく衰えないのに対しメタリン酸塩イオン1.0 mol%程度の添加により、(b)-(1)で示される様にカソード電流は極めて大きくなり、腐食電位も大きく貴な方向に移動する。そのときの分極曲線は浸漬電位から分極すると-1.3V付近まで限界電流を生じさらに分極を続けると電流は大きく増加し-1.9V付近に大きなピークを生じる。メタリン酸塩のみを添加した場合この様な限界電流及びピークを生じないことから、これは明らかに硫酸塩イオンの分解によって生じた SO_3 あるいはガス平衡(4-15)

において生じた SO_2 によるものである。



また Fig 4-1-(b) の曲線(2)には 純粋な塩化物中に亜硫酸ガス $0.2 \times 10^5 Pa$ を入れた ときの カソード分極曲線を示したが、同様に $-1.7V$ 付近にピークを生じた。ただしピークより貴な電位における限界電流は (b)-(1) に比べて極めて小さい電流となっている。次に今までは硫酸塩イオンの添加の量が 2mol% までだったが、さらに硫酸塩イオンだけを 5mol%, 10mol%, 50mol% 添加したのが、(a)の (4) (5) (6) である。硫酸塩イオンは (4) (5) は 等モル ($Li_2SO_4 + Na_2SO_4$) を、また (6) だけは 等モル ($K_2SO_4 + Na_2SO_4$) を添加している。(6) だけ電流-電位曲線が多少ずれたのはこのためであると思われる。硫酸塩イオン濃度が高くなると、メタリン酸塩イオンが共存しなくとも、分極曲線は 同じ様な電位に、限界電流とピークを生じる。すなわち硫酸塩イオンは炭酸塩イオンと比べると安定であるが、濃度が高くなると (4-10) の平衡により分解により生じた SO_3 が 熔融塩中に存在し、この様な分極曲線になるものと思われる。腐食電位も 2mol% までは変化しないが 5mol% 以上では、かなり貴な電位となることから硫酸塩の存在により、かなり腐食速度が速くなると予想される。また Fig 4-2 はこのピーク電流を硫酸塩イオン濃度に対しプロットしたものである。

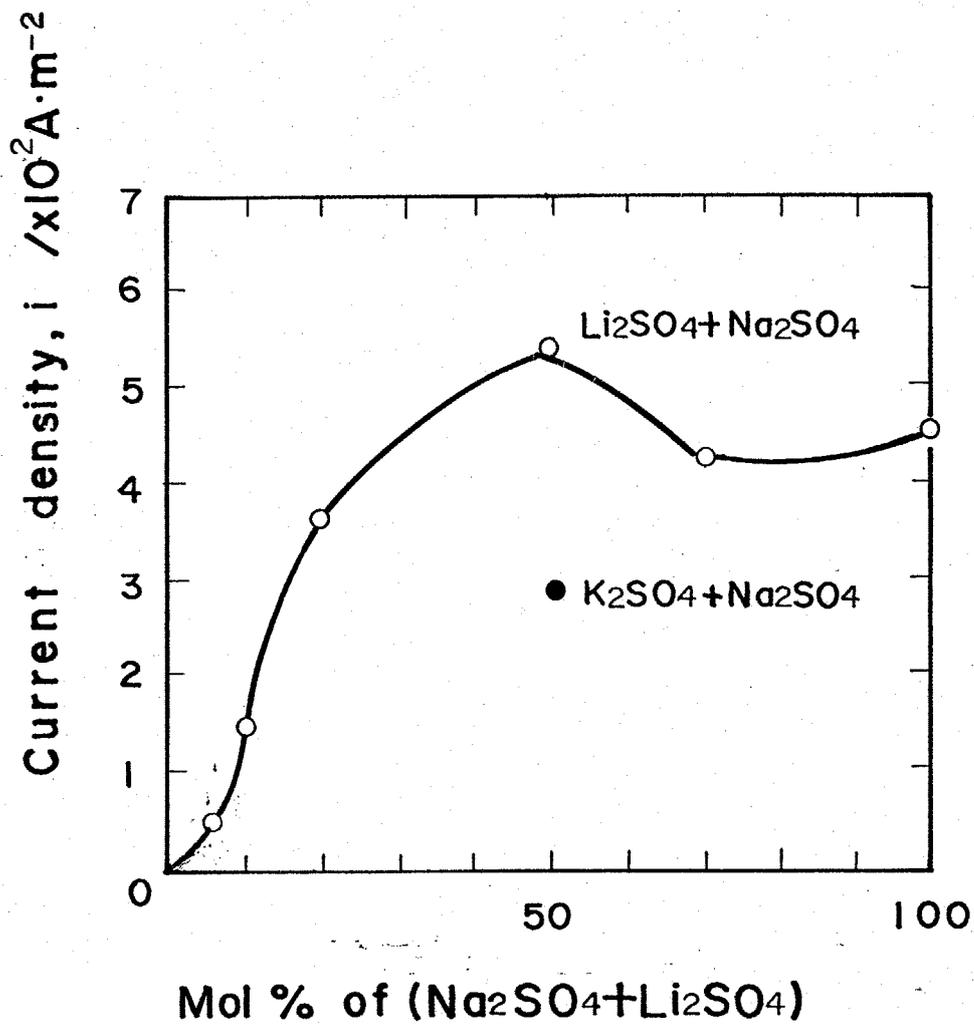


Fig. 4-2 Plots of peak current densities vs. concentration of sulfate ion in NaCl-KCl melt, at 973K .

20 mol% を越えるピークの値は約 $400 \mu\text{m}^2$ と一定値に近づく。また 50 mol% で硫酸塩の添加を リチウム塩と カリウム塩で行ったが リチウム塩の方がピークの値は 2倍程度になった。また限界電流値も大きく、リチウム塩の方が硫酸塩イオンは分解しやすいものと思われる。また限界電流の方も硫酸塩イオンの濃度とともに増加している。そこで Fig 4-3 はこれらの限界電流ならびにピーク電流の電位走査速度依存性を調べたものである。限界電流は電位走査速度の平方根に比例し、ピーク電流は電位走査速度に比例した。よってこの限界電流は拡散律速によるもので、ピークは表面生成された皮膜の還元あるいは、ガス分子などの吸着物質の還元反応であると思われる。そこで Fig 4-4 は鉄電極を用いてこのピークの経時変化を測定したものであるが鉄もニッケル同様に Fig 4-5-(A) に示した様に、ピークの電位は多少違うものの、同じ様な電流-電位曲線を示す。このピークは浸漬後すぐに測定すると(1)の様にほとんど、あらわれず 1.8 ks, 3.6 ks と時間が経過するに従い大きくなり、3.6 ks 以上ではほとんど一定値となる。また Fig. 4-5-(B) に白金の分極曲線を示したが、限界電流は Ni, Fe 同様に生じるものの、ピークは、ほとんど生じないことから、このピークは表面の腐食生成物の還元反応であると思われる。例えば 金属の酸化物, 水酸化物, あるいは

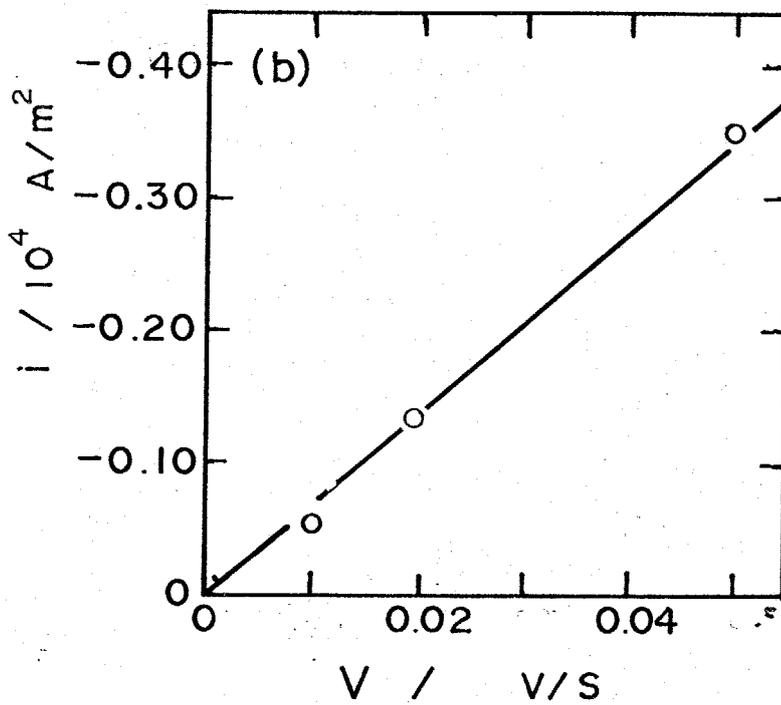
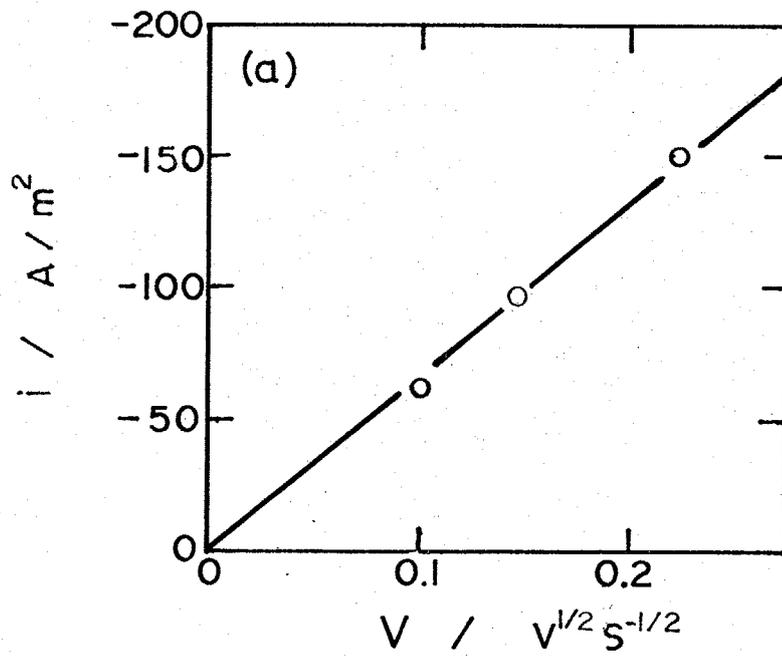


Fig. 4-3 Dependence of (a) limiting current density and (b) peak current density on sweep rate.

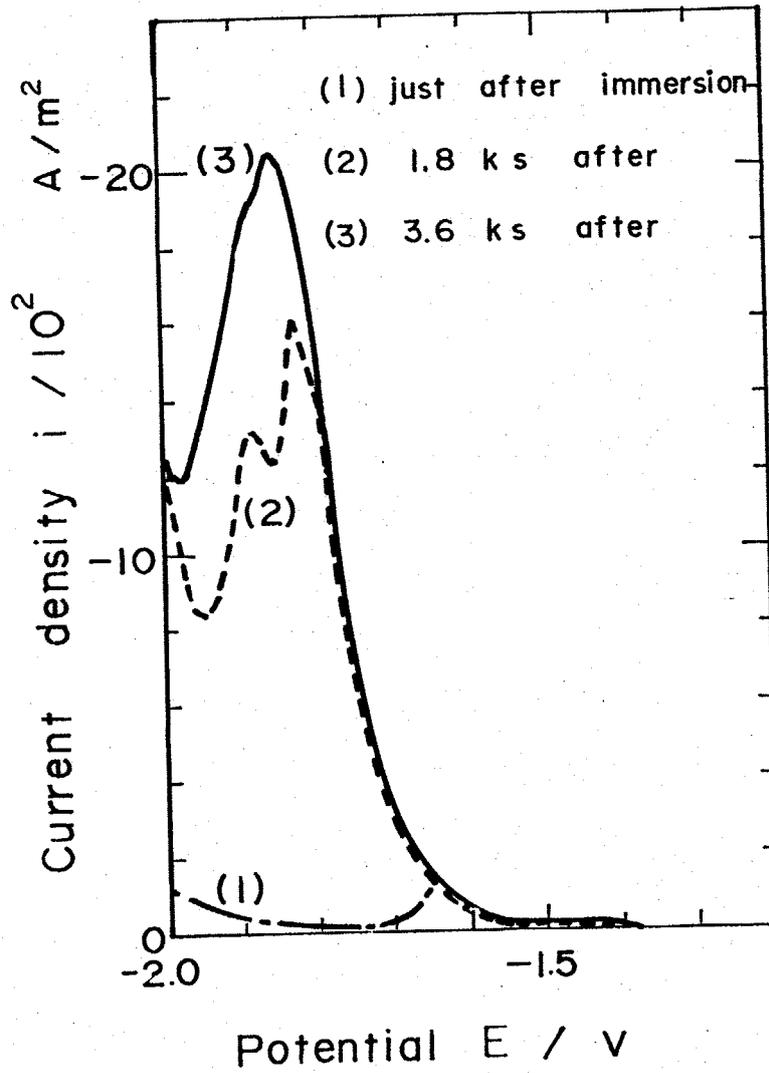


Fig. 4-4 Effect of immersion time on cathodic peak current density of Fe in molten $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$. Scan rate ; 0.010 V/s, Atmosphere ; Ar.

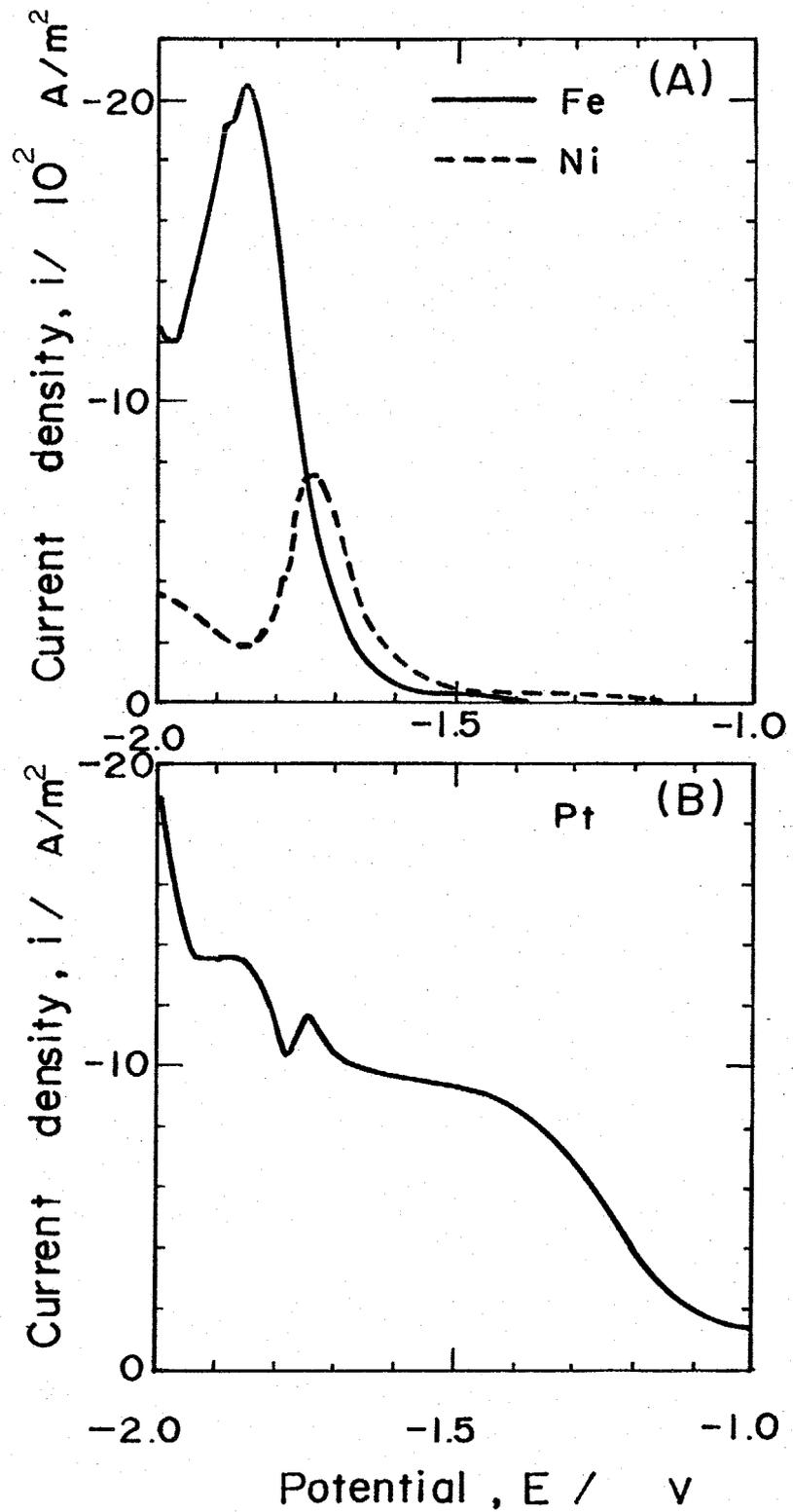
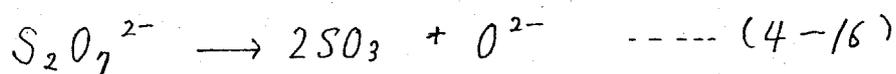


Fig. 4-5 Cathodic polarization curves of Fe, Ni and Pt in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt, at 973K. Sweep rate ;0.010V/s.

硫化物の還元反応であると思われる。Fig. 4-6 は硫酸塩中に
 30分浸漬したニッケルを取り出し超音波洗浄し、硫酸塩を
 完全に取り除き、その試料を純粋な Ar 雰囲気中の NaCl-KCl 中
 で還元したものである。Ag/AgCl (0.1) 基準で $-0.95V$ (first peak)
 および $-1.5V$ に (second peak) にピークを生じる。second peak は
 2章でも述べた様に NiO の還元であり、これは硫酸塩中のカ
 ソード分極曲線では硫酸塩イオンの還元波に隠れて、あらわ
 れないが、実際塩化物中で還元すると、あらわれ、硫酸塩中
 においても確かに NiO が形成されていることが、わかる。また
 first peak が硫酸塩中の Ag/Ag₂SO₄ (0.1) 基準で $-1.55V$ 付近に
 あられる。今検討中のピークであるが、これは恐らく 2章
 でも述べた様に Ni(OH)₂ の還元によるものと思われる。X線
 による結果では、水酸化物は検出されず、恐らく結晶化して
 いないと考えられる。またこの 2つの NiO と Ni(OH)₂ のピーク
 比を考えると、炭酸塩に比べて硫酸塩中では Ni(OH)₂ の量
 が比較的多くなっている。次に腐食に最も関係のある拡散
 限界電流が SO₃ によりどの様に変わるかを定性的に検討
 したのが Fig. 4-7 である。ピロ硫酸を添加することにより
 (4-16) 式で SO₃ を生成しそのときのカソード分極曲線を測



定するものであり、雰囲気は乾燥アルゴンで、測定は (1) が

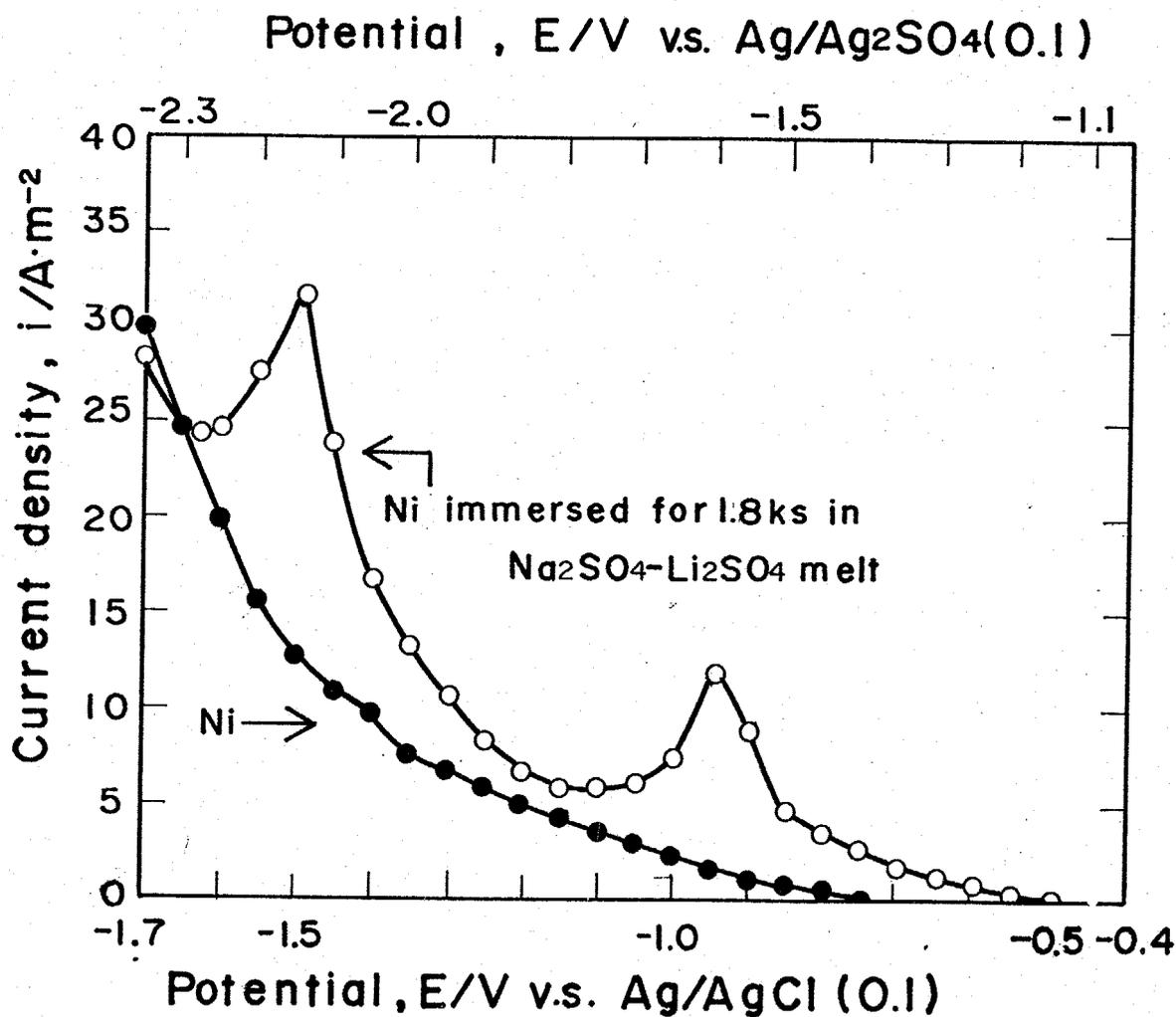


Fig. 4-6 Cathodic polarization curves of Ni and Ni immersed for 1.8ks in Na₂SO₄-Li₂SO₄ melt in NaCl-KCl melt at 973K. Atmosphere ; Ar, Sweep rate, 0.010v/s.

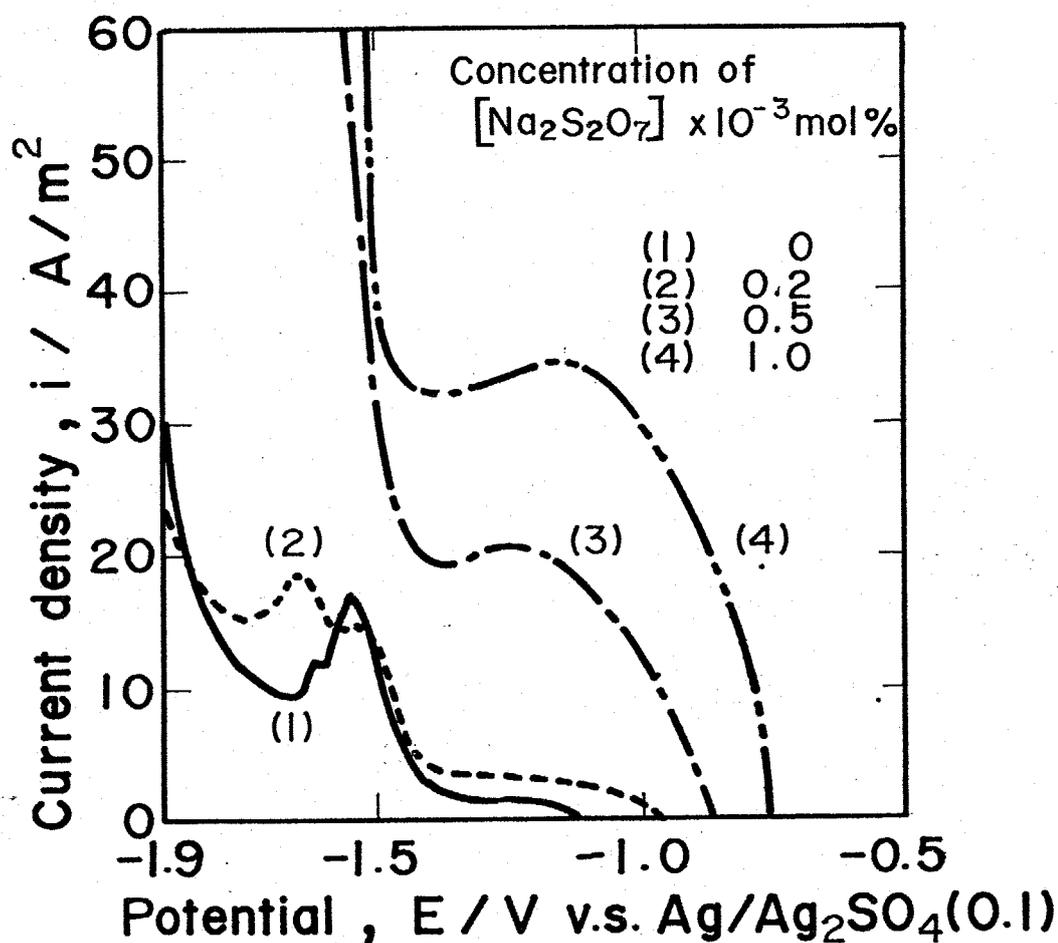
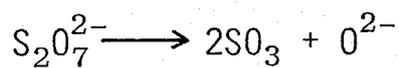
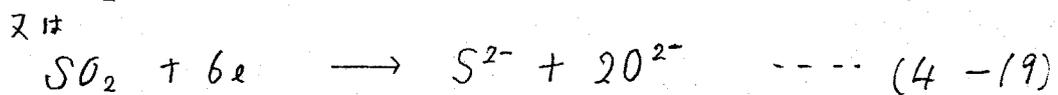
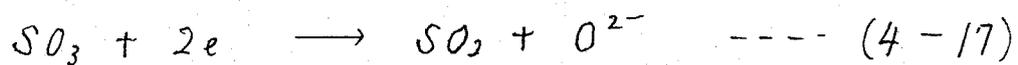


Fig. 4-7 Effect of concentration of pyrosulfate ion on cathodic polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973K. Atmosphere ; Ar. Sweep rate ; 0.010V/s.

試料浸漬10分後、その他は5分後の値である。よってピークの値は他のデータより小さくなっている。ピロ硫酸塩イオン添加により、この限界電流は大きく増加した。そこで実際にセル雰囲気中の SO_2 , SO_3 分圧と亜硫酸ガスにより、コントロールした分極曲線を測定した。Fig. 4-8 は塩化物に 1 mol% Na_2SO_4 添加し酸素分圧を 0.2×10^5 Pa と一定とし、亜硫酸分圧を 0, 0.1, 0.2×10^5 Pa と変化させたときのカソード分極曲線である。この様に亜硫酸分圧を大きくするに従って、限界電流は大きくなり、 0.2×10^5 Pa になると、はっきりと限界電流を示さなくなる。また Fig. 4-9 は硫酸塩中で、ニッケル電極を用い、雰囲気と酸素分圧 0.2×10^5 Pa と変えたときのカソード分極曲線であるが、限界電流、ピーク電流ともに亜硫酸分圧が増加するに従って大きくなっている。そこでこの限界電流は、硫酸塩イオンの分解により生成された SO_3 および SO_2 の還元反応であり、それ等の拡散律速になっているものと思われる。反応としては下式が考えられる。



4-3-2 塩化物, 硫酸塩 混合組成の 腐食重量減への影響

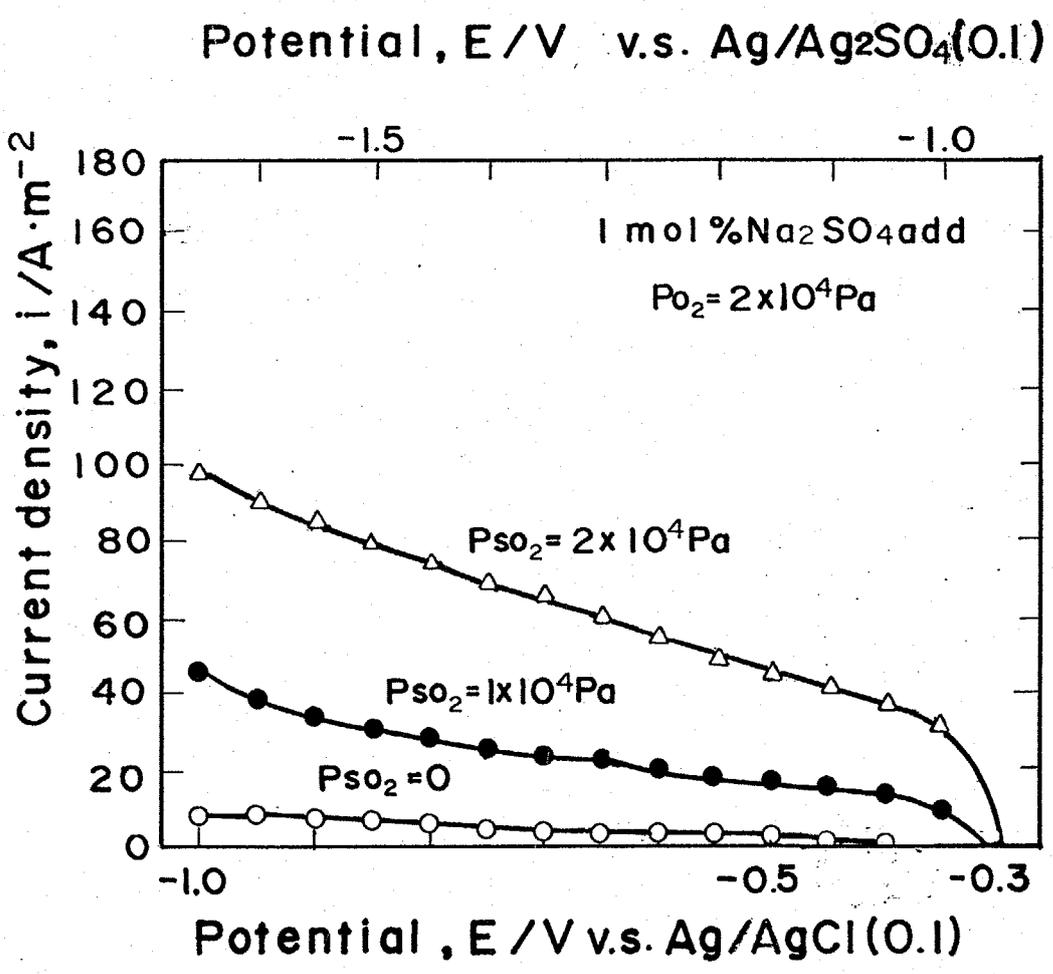


Fig. 4-8 Effect of P_{SO_2} on cathodic polarization curves of Ni in NaCl-KCl containing Na₂SO₄ (1mol%) at 973K. Sweep rate ; 0.010V/s.

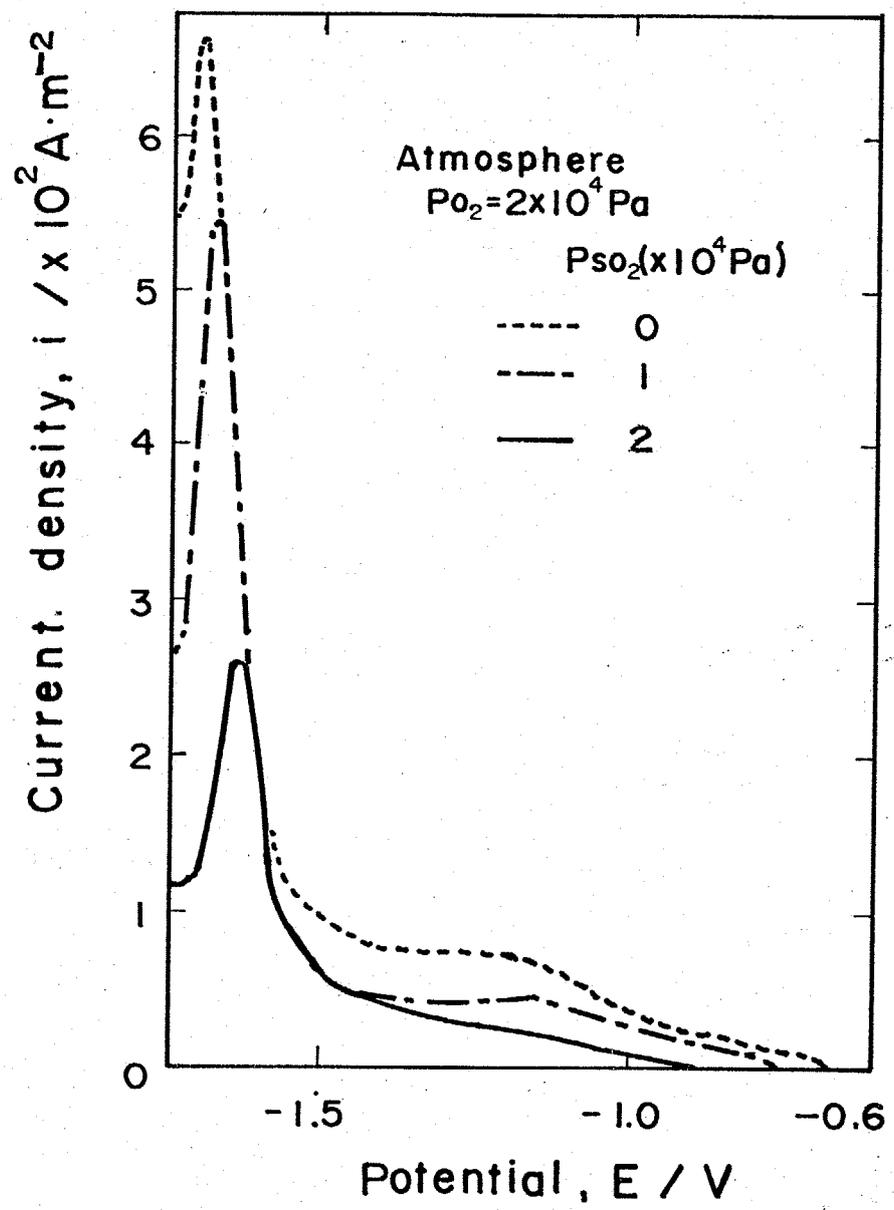


Fig. 4-9 Effect of P_{O_2} on cathodic polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973K.

硫酸塩腐食が 硫酸塩イオンの分解により生じる SO_3 および SO_2 が原因となることが 前節で明らかになった。そこで塩化物、硫酸塩の塩組成が、ニッケル、鉄の腐食速度にどのように影響あるかと 腐食重量減測定により調べたのが Fig. 4-10 である。腐食速度は、5時間浸漬した試料の腐食重量減から平均腐食電流を計算している 腐食速度としては、鉄が、ニッケルに比べて10倍以上大きくなっている。また特徴的な事はニッケルは純粋な塩化物中ではほとんど腐食せず、硫酸塩添加量が増すにつれて、腐食速度が大きくなり、純粋な硫酸塩中では約 $4 A/m^2$ 程度の速度になるのに対し、鉄では純粋な塩化物中では腐食速度は極めて低いが、5 mol% 硫酸塩を添加すると腐食速度は $35 A/m^2$ と急激に増加しそれ以上添加しても多少ばらつきは、あるものの それ程腐食速度は、変化をしない。このことを部分分極曲線を使って説明すると、Fig. 4-11 の様になる。すなわち硫酸塩イオンを大量に添加すると溶融塩中の酸化物イオンの活量が上昇するため、鉄、ニッケルともにアノード溶解電流は抑制されていく。カソード侵食は、酸化剤となる SO_3 , SO_2 が硫酸塩イオン添加により増加するため、カソード電流は逆に大きくなる。結果として、鉄では、(a) に示したように硫酸塩イオン 5 mol% 添加をすると A → B と急激に腐食電流(部分アノード電流と部分カソード電流の交

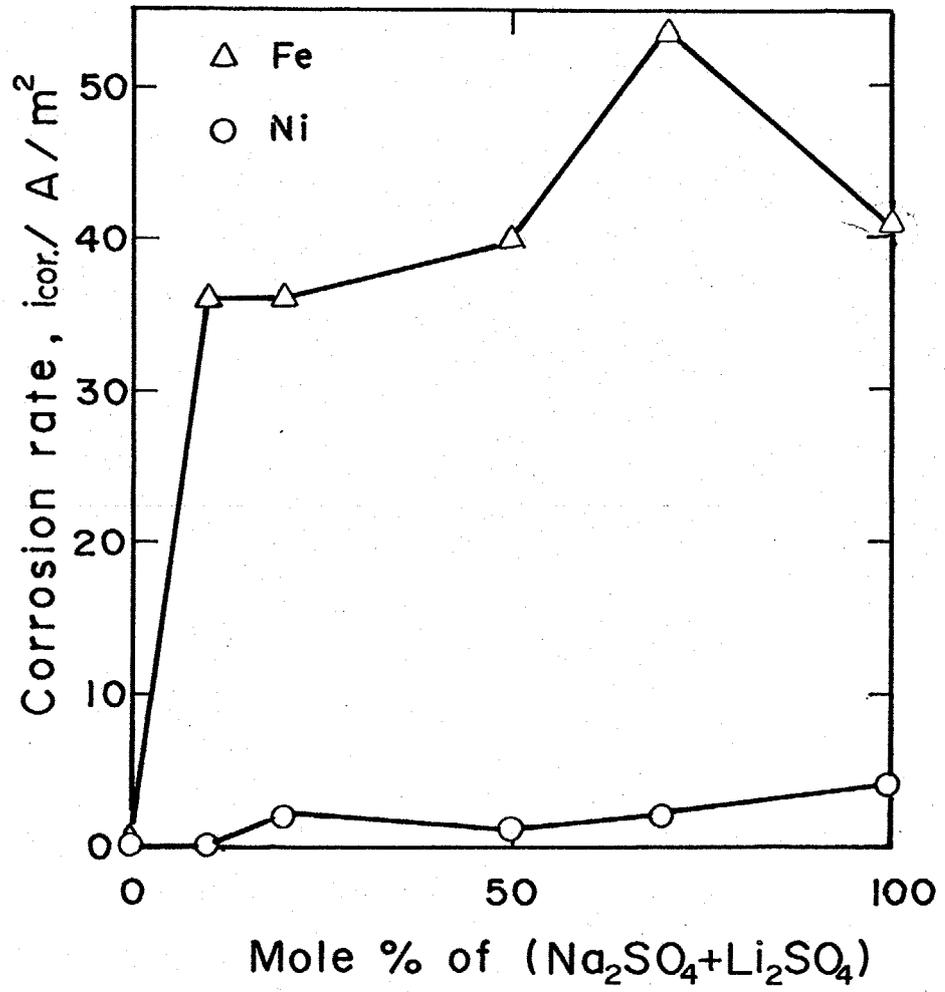


Fig. 4-10 Effect of sulfate ion on corrosion rates of Ni and Fe in NaCl-KCl melts., Atmosphere Ni ; Ar+H₂O (1.2×10^4 Pa) Fe ; Ar+H₂O (0.2×10^4 Pa),.

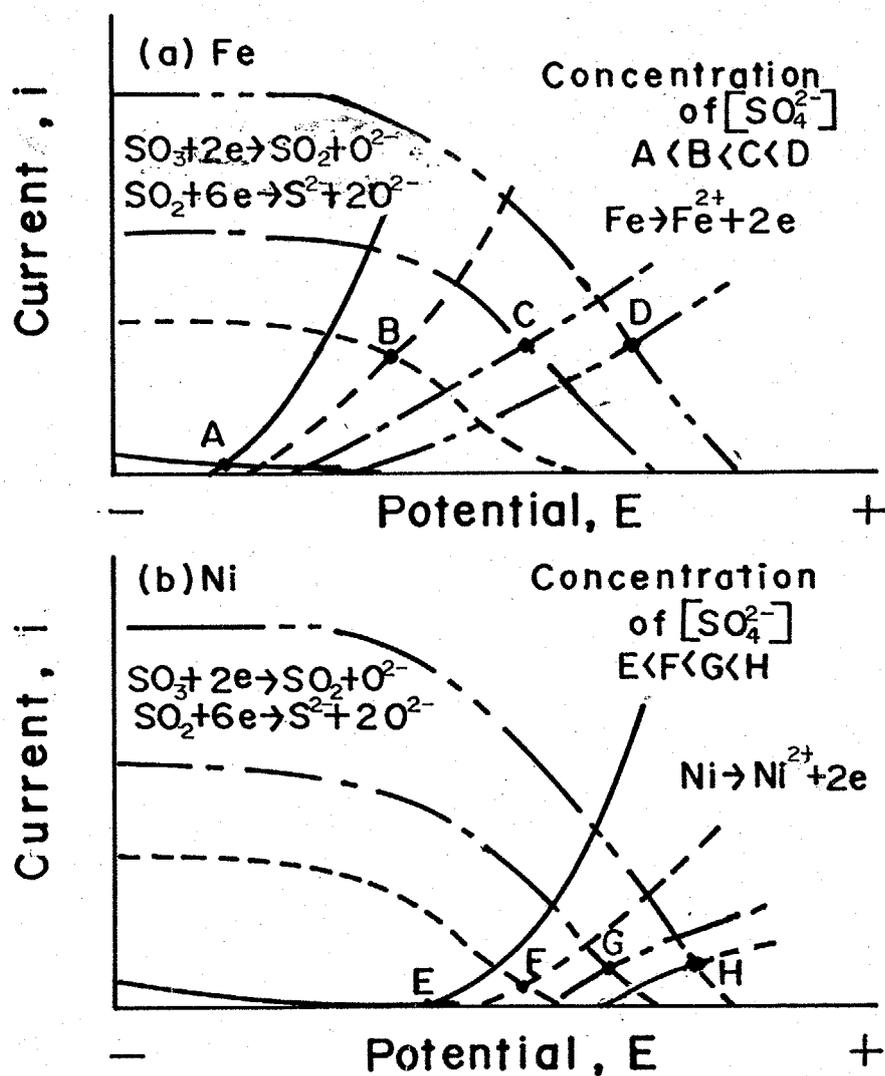


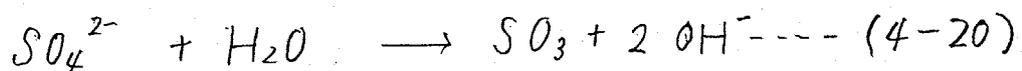
Fig. 4-11 Schematic diagrams of partial polarization curves of (a) Fe and (b) Ni
 (NaCl-KCl)+(Na₂SO₄-Li₂SO₄) melts,
 concentration of sulfate ion ; $A < B < C < D$
 $E < F < G < H$

点の電流)は大きくなるが一方、ニッケルでは、カソード反応速度は鉄とそれほど衰らないと思われるが、アノード溶解反応が鉄より 200mV 近く、貴な電位でおこるため、部分アノード分極曲線は (b) の標になり、硫酸塩イオン添加量を E → F → G → H の順で増加すると、それに従って腐食電流は、図に示される様に大きくなるという結果になる。硫酸塩および塩化物混合塩組成と合金の腐食速度の関係は、いくつかの報告があるが⁽²⁰⁾宮川らは、Inconel 751 (14.53Cr, 6.52Fe, 2.39Ti, NiBal.) M252 (19.58Cr, 10.33Co, 9.48Mo, 2.41Ti, NiBal.) は $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\% \text{NaCl}$, U500 (19.10Cr, 18.31Co, 4.70Mo, 2.68Al, 2.68Ti, NiBal.) では、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{NaCl}$ において最も腐食が激しい。これに対し Inconel 718 (20.14Cr, 16.61Fe, 3.13Mo, 5.23(Nb+Ta), NiBal.) では $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (30 \sim 70)\% \text{NaCl}$ の広い組成範囲で最大の腐食減量を示すが、他の3合金のように極端に大きな腐食減量を示す領域はみられない。この様に合金により、塩組成との関係は、まちまちで組成依存性の理由は十分明らかになっていないと報告している。この理由としては、硫酸塩濃度が上がると、カソード反応速度は大きくなるが、アノード反応が抑制されるため、アノード反応とカソード反応のバランスで腐食速度が決定されるためこのようになるのであって部分分極曲線によってよく説明がつかない。一般的に言えば、硫酸塩イオン

が増加するに従って腐食速度が大きくなる場合、あるいは、硫酸塩 rich な領域に最大腐食減量がある合金は、カソード支配型の腐食であり、保護性酸化皮膜のできにくい合金といえる。例えば、宮川らの行った合金のうち、これにあてはまるのは Cr 量の最も少ない Inconel 751 ならびに Mo の量が多い M252 がそれである。後部で述べるが、確かに Cr 量が少い程、そして Mo 量が多いほど、保護性皮膜はできにくい。

4-3-3 硫酸塩中における金属腐食の水蒸気分圧および酸素分圧の影響

Fig. 4-12 は腐食のカソード反応である、 SO_2 、 SO_3 の還元反応による限界電流の水蒸気分圧の影響をニッケルを用いて調べたものである。限界電流は水蒸気分圧を増加させると大きくなり、腐食電位は貴な方向に移動した。これは水蒸気により (4-20) 式に示されるように硫酸塩イオンが分解され SO_3 、 SO_2 が生成されるためと思われる。また、Fig. 4-13 は、-1.7V 付近のピーク電流



の水蒸気分圧依存性を調べたものであるが、これも水蒸気分圧を大きくするに従って大きくなる。この分極測定結果から、水蒸気は腐食速度に大きく影響を与えることが予想される。

次に、限界電流およびピーク電流に及ぼす酸素分圧の影響をプロットしたのが Fig. 4-14 であるが、水蒸気に比べて、

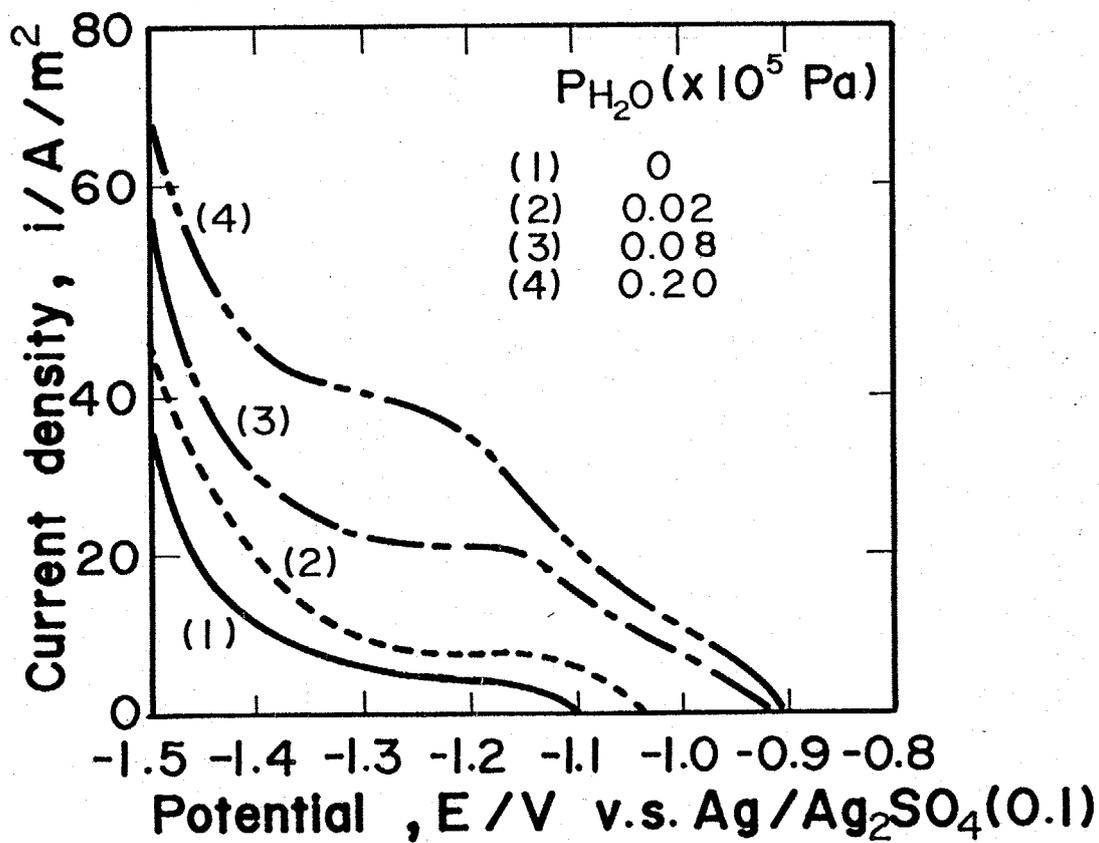
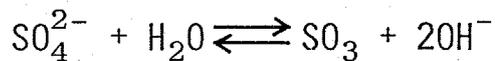


Fig. 4-12 Effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on cathodic polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973K, Atmosphere ; Ar, Sweep rate ; 0.010V/s.

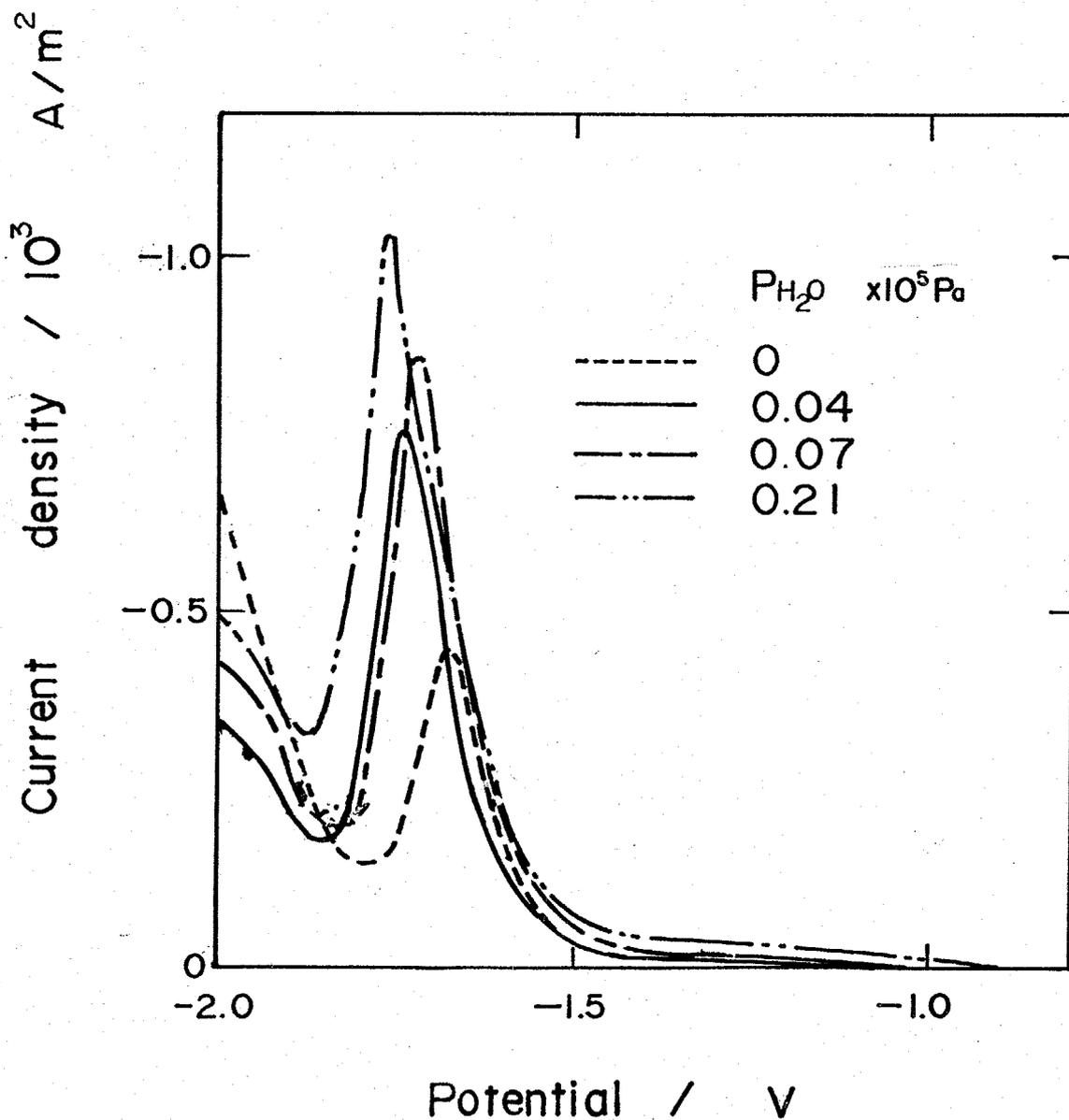


Fig. 4-13 Effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on cathodic peak

current density in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt.

Atmosphere ; Ar,, Sweep rate 0.010V/s.

酸素分圧依存性は、ひじょうに小さい。そこで実際に酸素分圧および、水蒸気分圧で、腐食速度が、どのように影響されるかを腐食重量減から測定したのが Fig. 4-15 である。結果は水蒸気分圧増加に対しては、腐食速度も急激に大きくなり、酸素分圧を増加させても、腐食速度は多少大きくなる程度で、ほとんど変化しないといってもよい。この様に実際の重量減測定は分極測定の結果と極めてよい一致を示した。この結果から、硫酸塩腐食にとって、水蒸気の存在は、塩化物中のように、溶存水分自身が酸化剤になるということだけでなく硫酸塩付着を分解し強力な酸化剤である SO_3 , SO_2 を生成するという点で水蒸気の影響は他の溶融塩と比べ、はるかに重要となる。

以上、硫酸塩中での金属の腐食は酸素消費型の腐食ではなく、硫酸塩自身から、酸化剤 (SO_3 , SO_2) が生成されるという点で塩化物あるいは炭酸塩中での金属の腐食と異なる点である。

4-3-4 硫酸塩-バナジウム酸化物混合系における 金属の腐食

硫酸塩腐食とならんでバナジウム酸化物付着による、いわゆるバナジウムアタックモタービンや、ボイラーの腐食の大きな問題のひとつである。そこで塩化物中にバナジウム

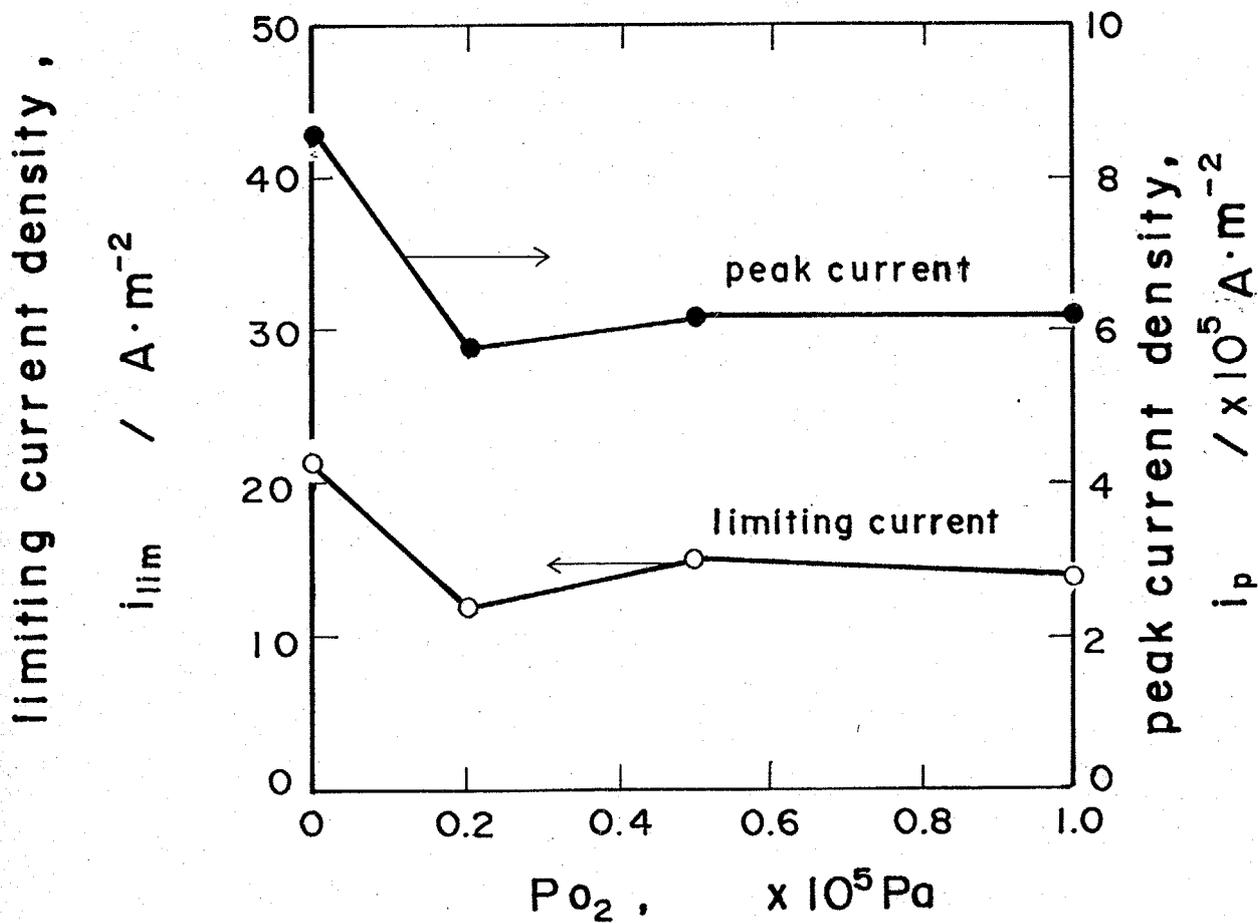


Fig. 4-14 Dependence of limiting current density and peak current density on P_{O_2} in Na_2SO_4 - Li_2SO_4 melt at 973K. $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7 \times 10^3 \text{ Pa}$.

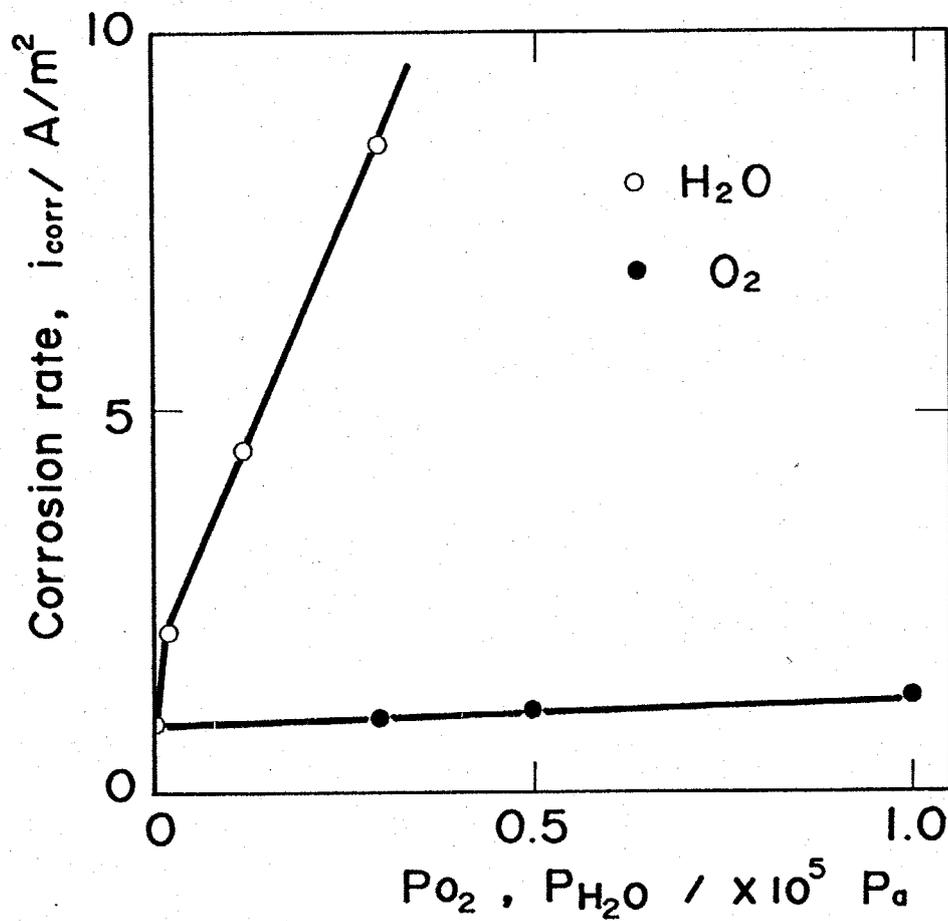
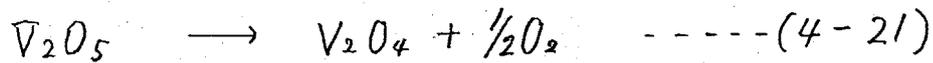
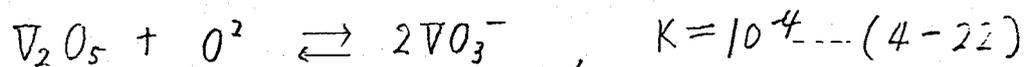


Fig. 4-15 Effect of P_{O_2} and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on corrosion rate of Ni in Na_2SO_4 - Li_2SO_4 melt at 973K.

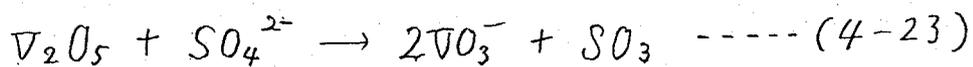
酸化物 (V_2O_5) を 0.04 mol% まで添加したときの、カソード合極
 曲線を、白金電極を用いて測定したのが Fig. 4-16 である。
 これは、アルゴン雰囲気中の NaCl-KCl に V_2O_5 を添加したも
 のである。電流は濃度を増すに従って増加する。この分極曲線
 の形状および、還元電位から判断して、2章で示した酸素の
 還元波と極めて類似しているが微量添加にもかかわらず、電
 流が極めて大きくなっている。恐らく V_2O_5 は (4-2) に従って
 塩化物中で V_2O_4 と O_2 に分解し、この酸素の還元波が測定さ
 れたものと思われる。しかし 1×10^5 po の平衡酸素分圧で測



定された塩化物中の還元波と比較しても、Fig. 4-16 の還元波は、
 アルゴン雰囲気にもかかわらず、0.04 mol% 程度の V_2O_5 添加で
 それよりも大きな電流が流れている。この様に V_2O_5 の腐食
 は、みずからが分解により生成する酸素が酸化剤になり、
 激しい腐食を引き起こすと考えられる。また V_2O_5 は塩化物
 中で (4-22) の様な ⁽²²⁾ 酸基平衡をとることが知られており、
 硫酸塩イオンを共存すると、(4-23) 式に示されるように、



硫酸塩イオンに対し酸として働き、強い酸化剤である SO_3 、
 SO_2 を生じ、 V_2O_5 の分解反応 (4-23) から生じる酸素 O_2 と、とて



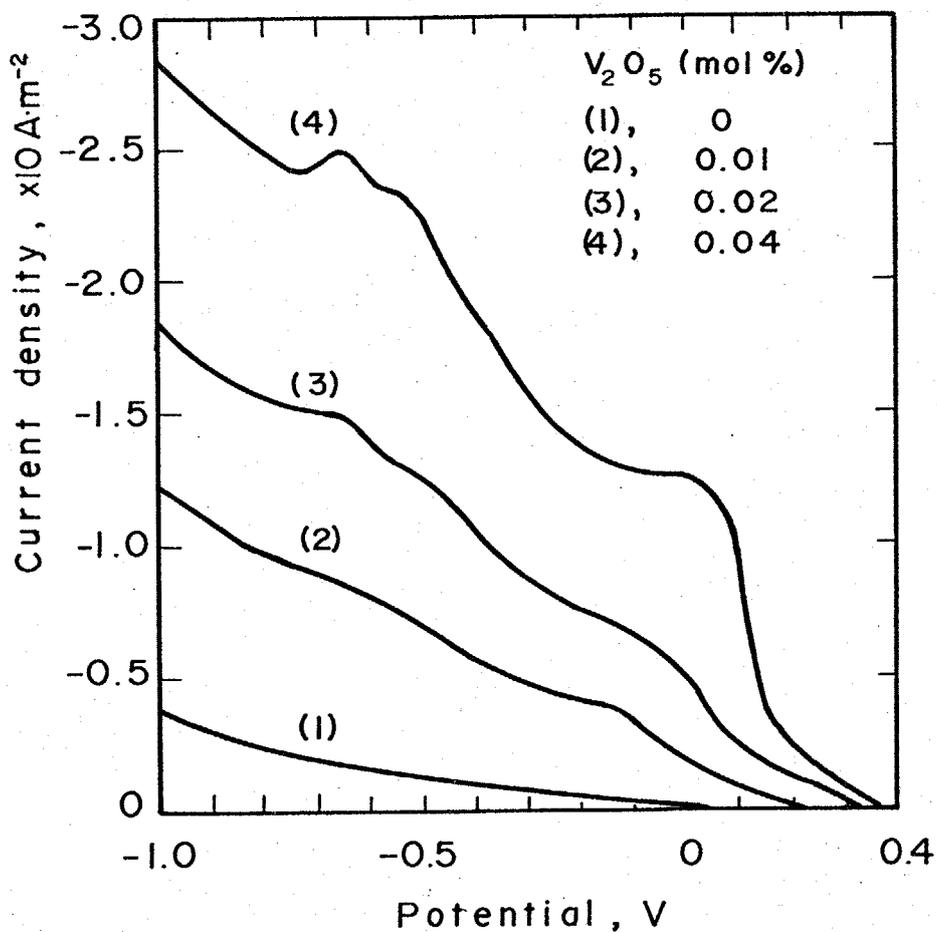


Fig. 4-16 Effect of V_2O_5 addition on cathodic current vs. potential in NaCl-KCl melt at 973k. Sweep rate ; 0.020V/s.

F. O.

に極めて強力な酸化性雰囲気を作り出すものと考えられる

4-4 結言

硫酸塩及び塩化物中での分極曲線の測定ならびに、分極抵抗法による腐食速度のモニタリングの結果、次のことが明らかとなった。

1) 硫酸塩中で、金属の腐食のアノード反応は、酸化皮膜を通しての金属のイオン化反応で、カソード反応は硫酸塩自体は直接金属とは反応せず、硫酸塩イオンの分解によって生じた SO_3 , SO_2 の還元反応となる。よって硫酸塩イオンに対して酸として働く、メタリン酸塩、 V_2O_5 などが共存すると硫酸塩イオンは分解されて、激しい腐食が起こる。

2) 塩化物と硫酸塩の混合塩中でのニッケルの腐食は硫酸塩の量が増すにつれて腐食量が増大した。また鉄は 5% 硫酸塩添加で腐食量は急激に増加するが、それ以上添加しても腐食量はそれ程増加しない。これは、硫酸塩濃度が増すと、酸化剤となる SO_3 , SO_2 が増加するため、カソード電流は増加するが、アノード溶解速度は逆に抑制されるため、この様な塩組成依存性を示した。ためて、実際他の研究者によって測定された結果も合金によって塩組成依存性は異なり、かつ複雑である。これらの現象は部分アノード、カソード

分極曲線を用いて、電気化学的に説明できる

3) 硫酸塩腐食に及ぼす酸素分圧の影響は、塩化物や、炭酸塩に比べて極めて小さく、酸素消費型の腐食でないことが明らかとなった。また水蒸気分圧による影響は、極めて大きく、これは水蒸気が硫酸塩イオンを分解し SO_3 , SO_2 を生成するためであることが、分った

4) 硫酸塩中での金属の腐食の律速段階は、ニッケルや鉄の場合酸化皮膜内の金属イオンの拡散律速、アノード反応支配に完全にはなっておらず、カソード反応である SO_3 , SO_2 の還元反応との混合律速になっていると思われる。一方合金中の Cr 濃度が大きくなるとかなり保護性のよい皮膜が生成され、アノード反応支配に近い腐食になると、思われる。しかし実際のタービンやボイラーなどの過酷な腐食条件下では、機械的な保護皮膜の剥離や熱/冷却サイクルによる酸化皮膜の脱離が起こりやすいため、完全にアノード反応支配となることはおぼろしく、カソード反応が重要となってくる。

4-5 References

- (1) P.A.Bergman : Corrosion, 23 (1967),72.
- (2) R.Viswanathan : ibid., 24 (1968),359.
- (3)
- (4) E.L.Simons, G.V.Browning and H.A.Liebhafsky : Corrosion, 11 (1955),505t.
- (5) 原田広史, 山崎道夫 : 鉄と鋼, 63 (1977), 922.
- (6) H.T.Shirley : J.Iron steel Inst., 182 (1956),144.
- (7) E.L.Simons, G.V.Browning and H.A.Liebhafsky : Corrosion NACE, 11(1955),505.
- (8) J.A.Goebel and F.S.Pettit : Met.Trans., 1 (1970),1943.
- (9) J.A.Goebel and F.S.Pettit : ibid., 4(1973),261.
- (10) J.B.Johnson, J.R.Nicholls, R.C.Hurst and P.Hancock : Corrosion.Sci., 18 (1978),527,543.
- (11) A.R.Mcilree, H.T.Micheis and P.E.Mrris : Corrosion 31 (1975),441.
- (12) David A.Shores and W.C.Fang : J.Electrochem.Soc. 128 (1981),346.
- (13) B.W.Burrows and G.J.Hills : Electrochim.Acta, 15 (1970), 445.
- (14) A.Rahmel : Chemie-Ing.-Techn., 41 (1969),169.
- (15) K.E.Johnson and N.A.Laitinen : J.Electrochem.Soc., 110 (1963),314.
- (16) A.Rahmel : Corrosion Sci., 13 (1973),833.
- (17) G.Baudo, A.Tamba and G.Bombara : Corrosion, 26 (1970),193.
- (18) 門馬昭彦, 春山志郎 : 日本化学会誌, 42 (1978), 882.
- (19) D.M.Wrench and D.Inman : Electrochim.Acta, 12 (1967),1601.
- (20) 小林紀夫, 品田豊, 西茂澈 : 日本金属学会講演概要(1982),349.

- (21) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代丈 : 学振123委員会研究報告, 20(1979), 219.
- (22) R.Molina : Thèse Paris (1961).

5 章	電気化学的手法を用いた各種溶融塩中での金属・合金の耐食性の評価と食速度のモニタリング	
5-1	緒言	152
5-2	実験方法および測定法	154
5-2-1	分極抵抗法	154
5-3	結果と考察	158
5-3-1	溶融塩中における分極抵抗法による腐食のモニタリング	158
5-3-2	塩化物中におけるFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo合金化の効果	160
5-3-2-1	塩化物中におけるFe, Niのアノード分極曲線に及ぼすCr, Mo合金化の影響	160
5-3-2-2	分極抵抗法により測定された塩化物中におけるFe, Niの腐食速度に及ぼすCr, Mo添加の影響	163
5-3-3	炭酸塩中のFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo添加の影響	165
5-3-3-1	炭酸塩中における, Fe, Niのアノード分圧曲線に及ぼすCr, Moの影響	165
5-3-3-2	分極抵抗法により測定された炭酸塩中におけるFe, Niの腐食速度に及ぼすCr, Moの添加の影響	169
5-3-4	硫酸塩中のFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo添加の影響	175
5-3-4-1	各種合金のアノード分極曲線の測定と酸化皮膜の保護性	175
5-3-4-2	分極抵抗法による硫酸塩中の腐食速度の測定	181
5-4	結言	187
5-5	文献	190

5-1. 緒言

溶融塩中における腐食速度の測定は、従来腐食重量減によるものがほとんどである。例えば高温腐食として問題になっている硫酸塩腐食あるいはバナジウムアタックなどでは Burner rig 試験、腐食灰塗布試験あるいは浸漬試験などのいくつかの試験方法はあるものの結局どの試験方法も腐食重量変化の測定によるものである。重量変化測定以外の方法としては酸素消費量測定⁽¹⁾により腐食速度を測定した例があるが、この方法も酸素消費型の腐食には適用できるが、それ以外の腐食に対しては適用できない。

水溶液系においては、電気化学的腐食のモニタリング方法として、交流インピーダンス法、クロスタツ法、分極抵抗法などが用いられており、効果をあげている。溶融塩系ではこの様な試みは、まったくされておらず、唯一本研究室において、773Kの硝酸イオンを含む LiCl-KCl 溶⁽²⁾において交流インピーダンス法を適用した例と 533Kの $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 溶⁽³⁾中で分極抵抗法を適用した 2件だけである。本論文では 4章までに塩化物、炭酸塩そして硫酸塩中での腐食が混成電位説により説明できることを示した。そこで本章では、それぞれの溶中で金属の腐食のモニタリングに分極抵抗法の適用が可能であることを示す。また、溶融塩中での酸化皮膜の成長は気相酸化の場合とは異なり、ある程度の厚さまで成長すると、皮膜成長速度は酸化物の溶融塩への溶解速度と等くなり酸化皮膜はこれ以上厚く成長

しない。そのときの皮膜を通しての金属イオンの溶解電流を酸化皮膜保持電流と呼び、この値が合金の耐食性にとって極めて重要となる。そこで本研究では各合金のアノード分極曲線から酸化皮膜保持電流を測定し材料の耐食性の評価を試みる。

一方、高温腐食の防食法として、ドロマイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、Mg化合物などの高融点化合物を燃料中に添加し、腐食生成物の融点を高め腐食反応を抑制しようとする方法、あるいは材料面から考えれば Al, Si, Cr などの耐熱被膜処理などが行われているが、最も一般的に研究されているのは合金化による耐食性材料の開発であり、高温での耐食材料としては ニッケル、鉄、コバルト基がほとんどである。そこで本研究では ニッケル基および鉄基合金を用い、Ni-Cr、Ni-Cr-Al の合金化効果を分極抵抗法およびアノード分極測定により調べ、溶融塩中での材料の耐食性の評価に電気化学的手法が有効であるかを検討する。

5-2, 実験方法および測定法

測定に用いたセルは 2~4 章で示したものと同一である。試料は、純ニッケル, 純鉄, 純モリブデン, Fe-Cr 合金 (Fe-5Cr, Fe-9.5Cr, Fe-15Cr, Fe-25Cr), Inconel 600 Incoloy 800, René 77, Hastelloy B, Hastelloy C, Hastelloy N を用いた。合金の化学組成は Table 5-1 に示す。測定は分極抵抗法により 5 時間の腐食速度の経時変化を記録し、その後試料のアノード分極曲線と腐食電位から電位走査速度 0.00 V/s で測定した。このようにして得られたアノード分極曲線および分極抵抗法により材料の耐食性の評価を行った。

5-2-1, 分極抵抗法

1 章で述べたかアノード部分電流, カソード部分電流は (1-8) (1-9) で表わすことができる。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp(\alpha_a n_a F \eta / RT) \quad \dots (1-8)$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp(-\alpha_c n_c F \eta / RT) \quad \dots (1-9)$$

アノード電流を正とすると全体の電流は (1-10) で表わせる。

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[\exp(\alpha_a n_a F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c n_c F \eta / RT) \right] \quad \dots (1-10)$$

過電圧 η が小さいところつまり, $RT/\alpha n F \gg \eta$ では (1-10) を展開し第二項以下を無視することかでき, (1-11) で表わすことができる。

Alloy	Ni	Fe	Cr	Mo	Ti	Co	Al
Inconel 600	Bal.	8.6	15.7	—	—	—	—
Incoloy 800	32.5	46	21	—	—	—	—
René 77	Bal.	1.0	15	5.2	3.5	18.5	4.3
Hastelloy B	Bal.	5.0	<1.0	28.0	—	<2.5	—
Hastelloy C	Bal.	5.5	15.5	16.0	—	<2.5	—
Hastelloy N	Bal.	4.0	7.0	16.3	—	—	—

Table. 5-1 Chemical composition (mass%)

$$\begin{aligned}
 i &= i_{\text{corr}} \left(1 + \frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta - 1 + \frac{\alpha_c n_c F}{RT} \eta \right) \\
 &= i_{\text{corr}} \left(\frac{(\alpha_a n_a + \alpha_c n_c) F}{RT} \eta \right) \dots (5-1)
 \end{aligned}$$

ここで過電圧 η を電流で割った値を分極抵抗 R_p と呼び(5-1)'の様に表わせる。

$$i/\eta = 1/R_p = i_{\text{corr}} (\alpha_a n_a + \alpha_c n_c) F / RT \dots (5-1)'$$

すなわち、この式は過電圧 η が小さければ電流と過電圧は直線関係になり、その傾き、分極抵抗の逆数が腐食速度 i_{corr} に比例することを示している。

$$\eta = 2.3 RT / \alpha n F \dots (5-2)$$

(5-2)を(5-1)'に代入すると(5-3)式が得られる

$$1/R_p = 2.3 i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{\eta_a} + \frac{1}{\eta_c} \right) \dots (5-3)$$

従って、アノード、カソードのターセル勾配 η_a , η_c を測定し、分極抵抗を測定すれば(5-3)式より腐食速度 i_{corr} を計算により求めることができる。この式は Stern および Geary により腐食反応を構成する金属のアノード反応および酸化剤のカソード反応のそれぞれが電荷移動反応が律速する場合の式である。しかし溶融塩腐食ではターセルの式が広い電流範囲で成立しない点に問題があり、正確な η_a , η_c を実測することは困難である。Ohno および Haruyama⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、一般的な混成電位系について次の様な分極抵抗 R_p の関係式を導いた。

$$\Delta \eta_m / \Delta i = R_p = K / i_m \quad \dots (5-4)$$

$$K = \left(\frac{\partial \ln i_a}{\partial E} \right)_{E=E_m} - \left(\frac{\partial \ln i_c}{\partial E} \right)_{E=E_m} \dots (5-5)$$

E_m は混成電位, $\Delta \eta_m (= E - E_m)$ は分極による電位変化, Δi は分極による電流を示す。すなわち (5-4) (5-5) は、電荷移動律連でない場合も一般に、部分分極曲線の半対数プロットの浸漬電位における勾配から $R_p \sim i_{corr}$ 関係式の比例定数が決まることを示している。すなわち $i_{corr} = K / R_p$ の関係は反応機構によらず一般的に成立することがわかる。しかし式 (5-5) からわかるように K の値は浸漬電位における部分分極曲線の電位依存性に依存し、また部分分極曲線は一般に測定は困難である。それ故 K の値は、分極抵抗をさびに重量減などから測定した腐食速度と比較して実験的に決定するのが現実的である。

分極抵抗の測定は電位をその時点における浸漬電位から ± 10 mV スイプし、電流-電位曲線を X-Y レコーダに記録し、電流-電位曲線の浸漬電位における勾配から分極抵抗を求めた。電位スイプは関数発生器のランフ波出力を、ポテンシostat 設定電位端子に加えて行った。電位スイプ速度は浸漬電位の時間変化に比べ十分速い速度であり、かつ二重層容量の充電電流が無視できるための条件から 5×10^{-4} V/s とした。

5-3. 結果と考察

5-3-1. 溶融塩中における分極抵抗法による腐食のモニタリングの可能性

前節で述べた様に分極抵抗法により腐食のモニタリングが可能であるかどうかの基準は、測定された分極抵抗の逆数 R_p^{-1} と腐食重量減から計算された腐食電流 i_{corr} が比例関係にあるかどうか、すなわち Stern-Geary の式 (5-6) に従うかである。

$$R_p = K / i_{corr} \quad \dots \dots \dots (5-6)$$

そこで、各種溶融塩中で R_p^{-1} と i_{corr} を測定しそれぞれの対数をプロットしたのが Fig. 5-1 である。図中で白三角印で示されたプロットは硝酸塩体系を含む LiCl-KCl 中で交流インピーダンス法を用いて測定されたものであり、係数 K は 0.038 V が得られた。 K の値は温度とアノード、カソード分極曲線の Tafel 勾配により決まる定数であり、従って溶融塩の種類、温度あるいは腐食雰囲気 (カソード反応の種類) により変化する。この点か水溶液系の腐食に比べて複雑になる点である。Fig. 5-1 は白三角印を除いてすべて温度は 973 K で、分極抵抗法により測定されている。塩化物、硫酸塩、炭酸塩いずれも傾き 1 の直線上にあり、Stern-Geary の式に従うことが明らかになったから、その係数 K は図中に示したように浴の種類により大きく変わっている。また、同じ塩化物浴においても腐食環境に酸素が存在する場合と水蒸気のみの場合では K の

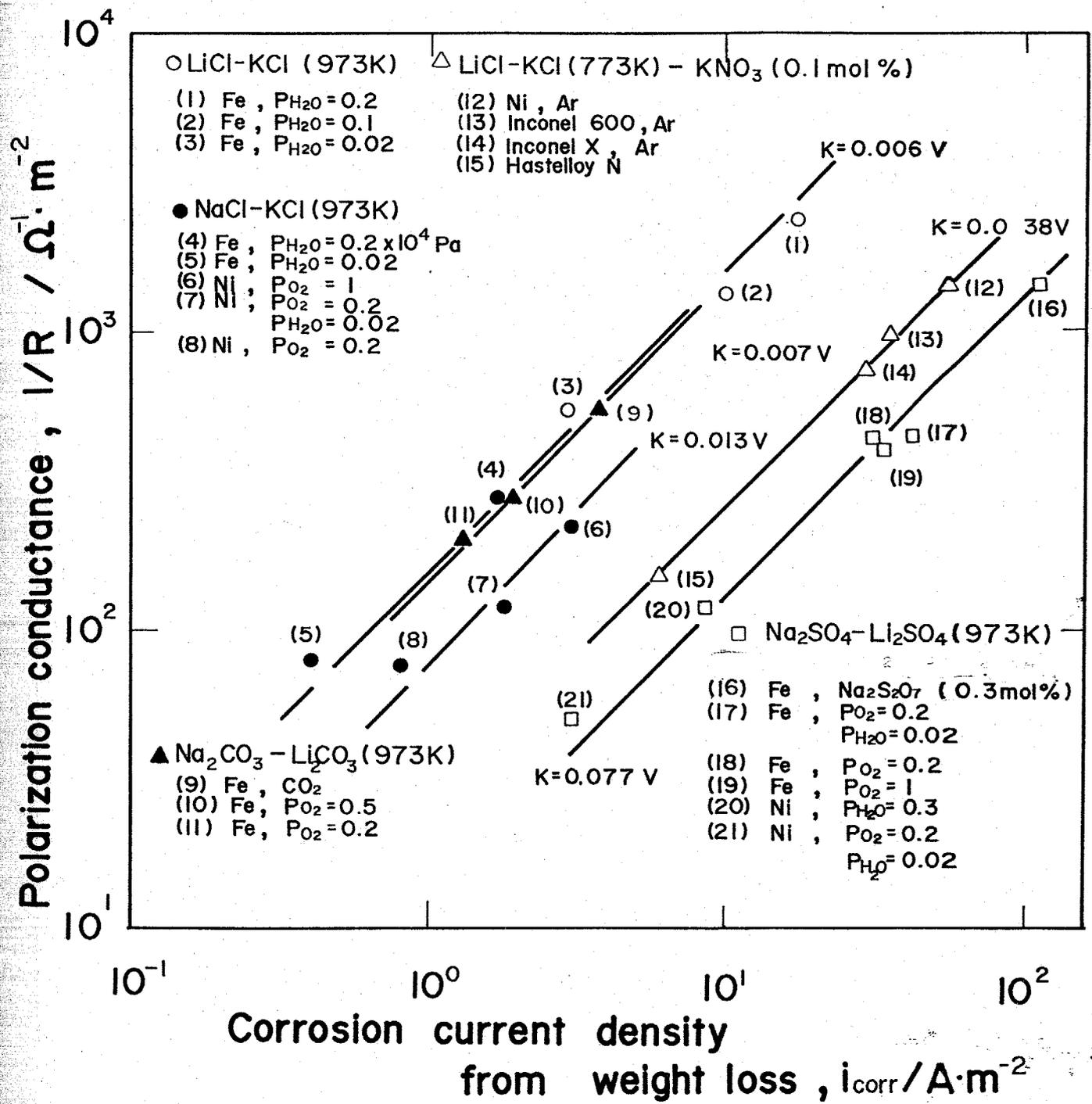


Fig. 5-1 Relationship between polarization conductance and corrosion current density from weight loss. ($P_{O_2}, P_{H_2O} : \times 10^5 Pa$)

値は $0.013V$ と $0.006V$ と約2倍違ってきている。しかし、いずれにせよ、Stern-Geary 式の検証には $1/R_p$ と 腐食速度が比例することが重要であり、 k の値はそれぞれの浴の種類ならびに腐食条件について Fig 5-1 の様なプロットを決定すればよい。以上の結果が、塩化物、炭酸塩、硫酸塩ともに分極抵抗法の適用が有効であることがわかった。そこでこの方法とノード分極曲線を用いてニッケルおよび鉄の腐食に対する Cr, Mo 合金化の効果と各溶融塩について検討を行う。

5-3-2, 塩化物中における Fe, Ni の腐食に及ぼす Cr, Mo 合金化の効果

5-3-2-1, 塩化物中における Fe, Ni のノード分極曲線に及ぼす Cr, Mo 合金化の影響

Fig. 5-2 には $70\mu\text{m}$ 量の異なる鉄-クロム合金の浸漬5時間後のノード溶解曲線を、水蒸気を $2 \times 10^3 \text{Pa}$ 含む空気雰囲気中で電位走査速度 $0.001V/s$ で測定したものである。クロム量を増すに従って腐食電位は異なる方向に移動し、純鉄に比べて 15Cr では約 $0.3V$ 量の電位となる。しかし電流-電位曲線の傾きはそれほど変化していない。恐らく Cr の酸化物皮膜によって溶解が抑制されているものと思われる。

Fig. 5-3 は ニッケルおよび Hastelloy N, Hastelloy B のノード分極曲線を測定した結果である。モリブデンを 16.3%, 28.5% 含む Hastelloy N, B 合金では溶解が抑制されることがわかった。

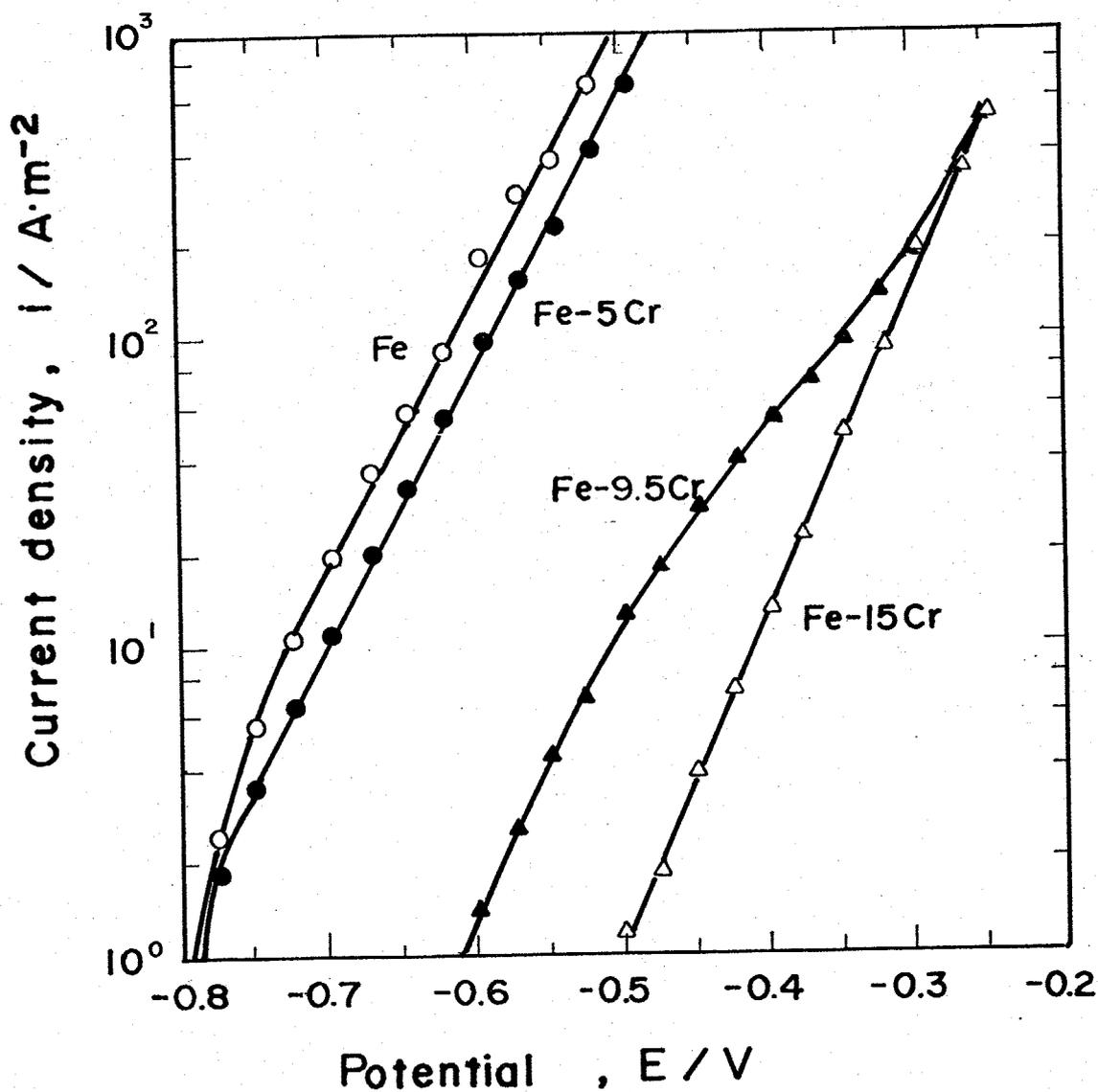


Fig. 5-2 Effect of Cr- content on anodic polarization curves of Fe in NaCl-KCl melt at 973K. Atmosphere ; Air, ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2\times 10^3$ Pa). Sweep rate 0.001V/s.

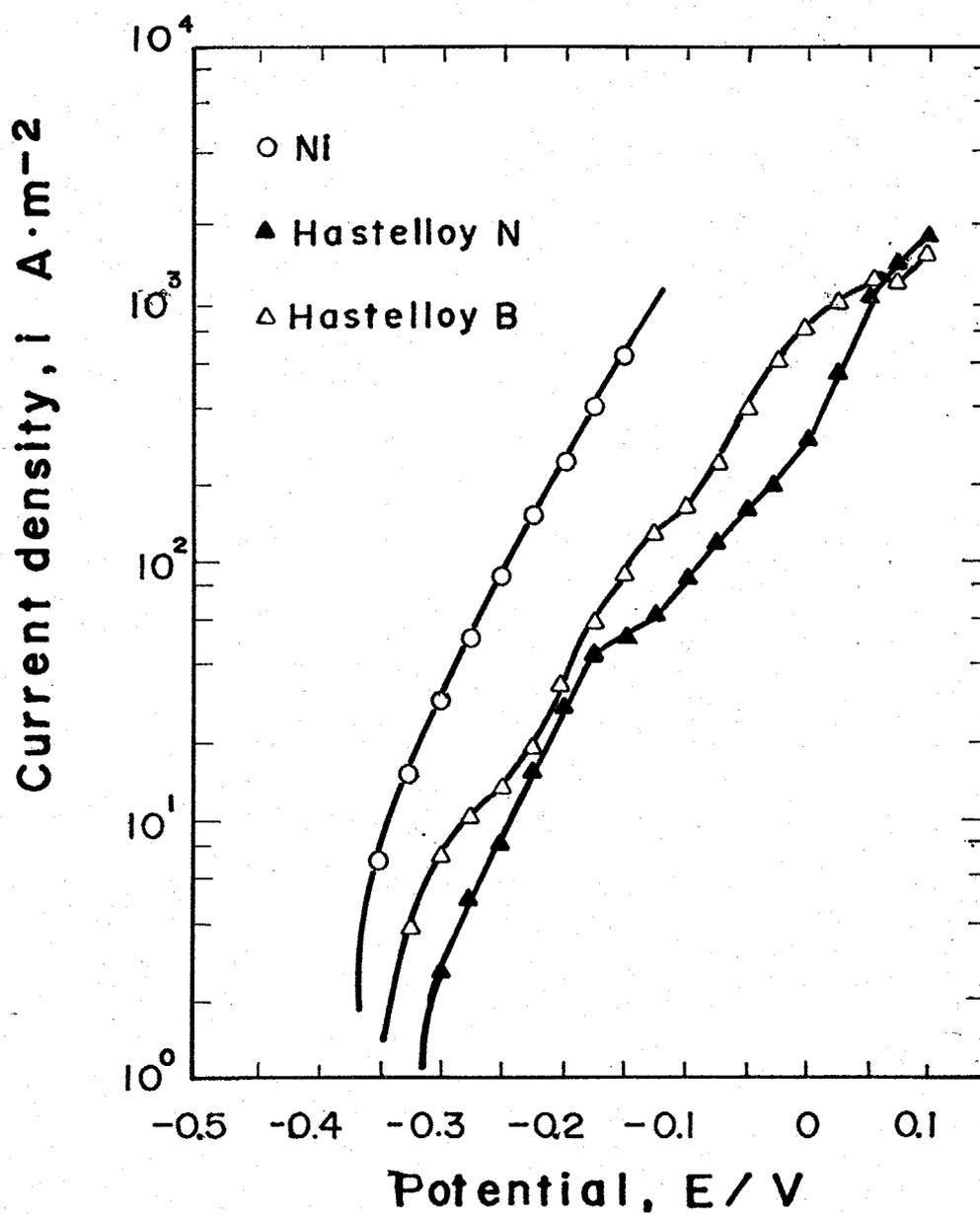


Fig. 5-3 Effect of Mo-content on anodic polarization curves of Ni in NaCl-KCl melt at 973K, Atmosphere ; Air, ($P_{H_2O}=2 \times 10^3$ Pa), Sweep rate 0.001V/s.²

Hastelloy Nは原子力の溶融塩増殖炉として用いられるフッ化物浴用に開発された合金であり、フッ化物浴中ではモリブデンとの合金化により耐食性が改善されることが知られている。フッ化物と同じハロゲン系である塩化物浴においてもモリブデンはアノード溶解の抑制効果が多少あるもののそれほど多くを期待できない。しかし特長的事は、3章、4章で述べる炭酸塩、硫酸塩のオキソニオン系の溶融塩ではモリブデンとの合金化により保護性のよい酸化皮膜は生成されず耐食性が極めて悪くなるのに対し、ハロゲン系のフッ化物浴として本測定の場合においては、逆に耐食性は改善されるという結果がでている。

5-3-2-2. 分極抵抗法により測定された塩化物中におけるFe, Niの腐食速度に及ぼすCr, Mo添加の影響

Fig. 5-4は水蒸気を含む空気雰囲気中のNaCl-KCl (973K)中における鉄および鉄-70%合金の腐食電位の経時変化と、腐食電流の経時変化である。腐食電位は純鉄およびFe-5Cr合金ではほとんど同じなのに対し、9.5Cr, 15Cr合金では浸漬後急激に貴な方向に移動する。これは初期に70%の酸化皮膜が生じたためだと思われる。そして約3ksで-0.6V付近で電位はほぼ安定する。また、腐食速度は純鉄で約1.6 A/m², 5Cr添加で約1/2, 9.5Cr, 15Crで約1/4になり、70%により腐食速度の減少することがわかった。

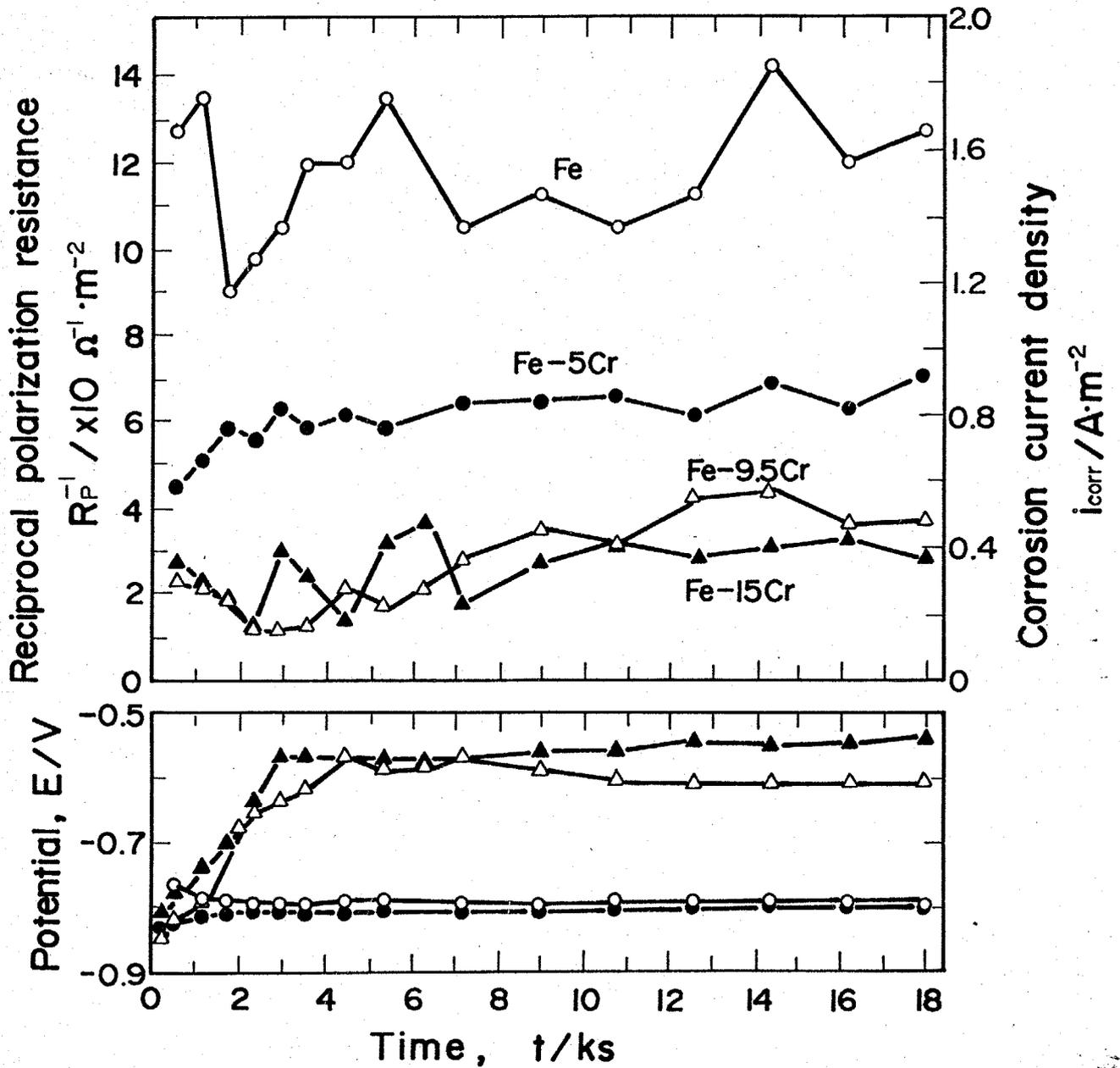


Fig. 5-4 Change in corrosion current density and corrosion potential of Fe and Fe-Cr alloys with time in NaCl-KCl melts at 973K. Atmosphere ; Air ($P_{H_2O} = 2 \times 10^3$ Pa).

Fig. 5-5はNi, Hastelloy N, Hastelloy Bの腐食電位ならびに腐食速度の経時変化を測定したものである。Moの添加により腐食速度は多少減少するが、それほど大きな効果でない。同じハロゲン系であるフッ化物で耐食性が良いのは温度が $-773 \sim 973\text{K}$ の範囲と、本測定より低いといふことと、フッ化物浴はHeガス雰囲気であり酸化性の雰囲気でないために、この様な結果となったものと思われるが、オキシアニオン系の溶融塩中のようにMoは少なくとも悪影響を与えない。Cr, Moの影響ともに分極曲線の結果と、分極抵抗法の結果がよく対応したものが得られている。

5-3-3, 炭酸塩中のFe, Niの腐食に及ぼすCr, Mo添加の影響

5-3-3-1. 炭酸塩中における, Fe, Niのノード分極曲線に及ぼすCr, Moの影響

Fig. 5-6は $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-4} \text{pa}$ の炭酸塩中に5時間浸漬後のFe-Cr合金を腐食電位からノード分極したものである。15Cr程度ではノード溶解はほとんど抑制されておらず、25Crになると溶解のピーク電流は 500A/m^2 (純鉄) から 60A/m^2 と約 $1/10$ の値となり、不動態領域においては純鉄が 240A/m^2 に対し、25Cr合金は 30A/m^2 となり溶解が可成り抑制される。Fig. 5-7は水蒸気を含む空気雰囲気中の炭酸塩中で

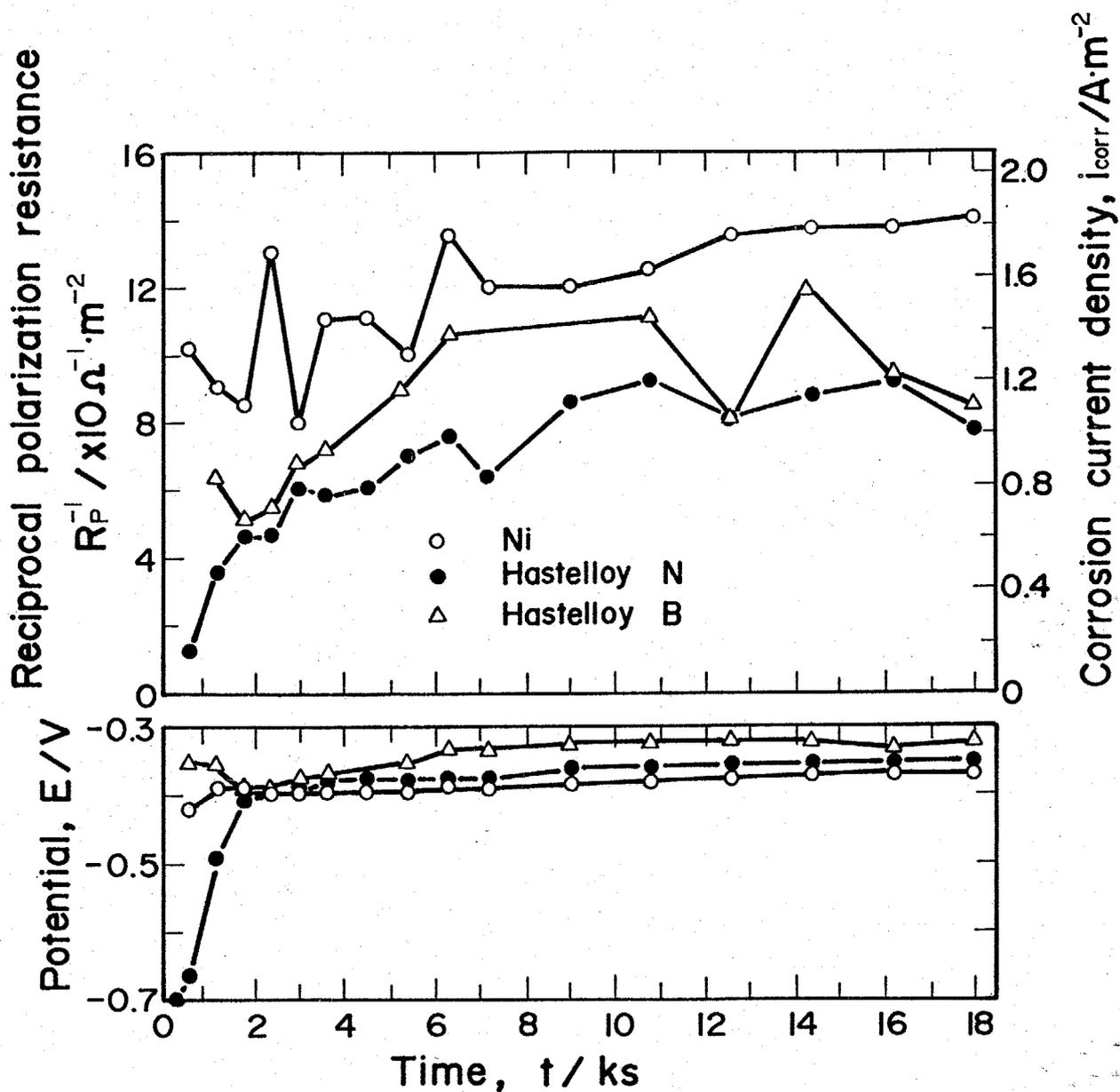


Fig. 5-5 Change in corrosion current density and corrosion potential of Ni, Hastelloy-N and Hastelloy-B with time in NaCl-KCl melt at 973K. Atmosphere ; Air ($P_{H_2O} = 2 \times 10^3$ Pa).

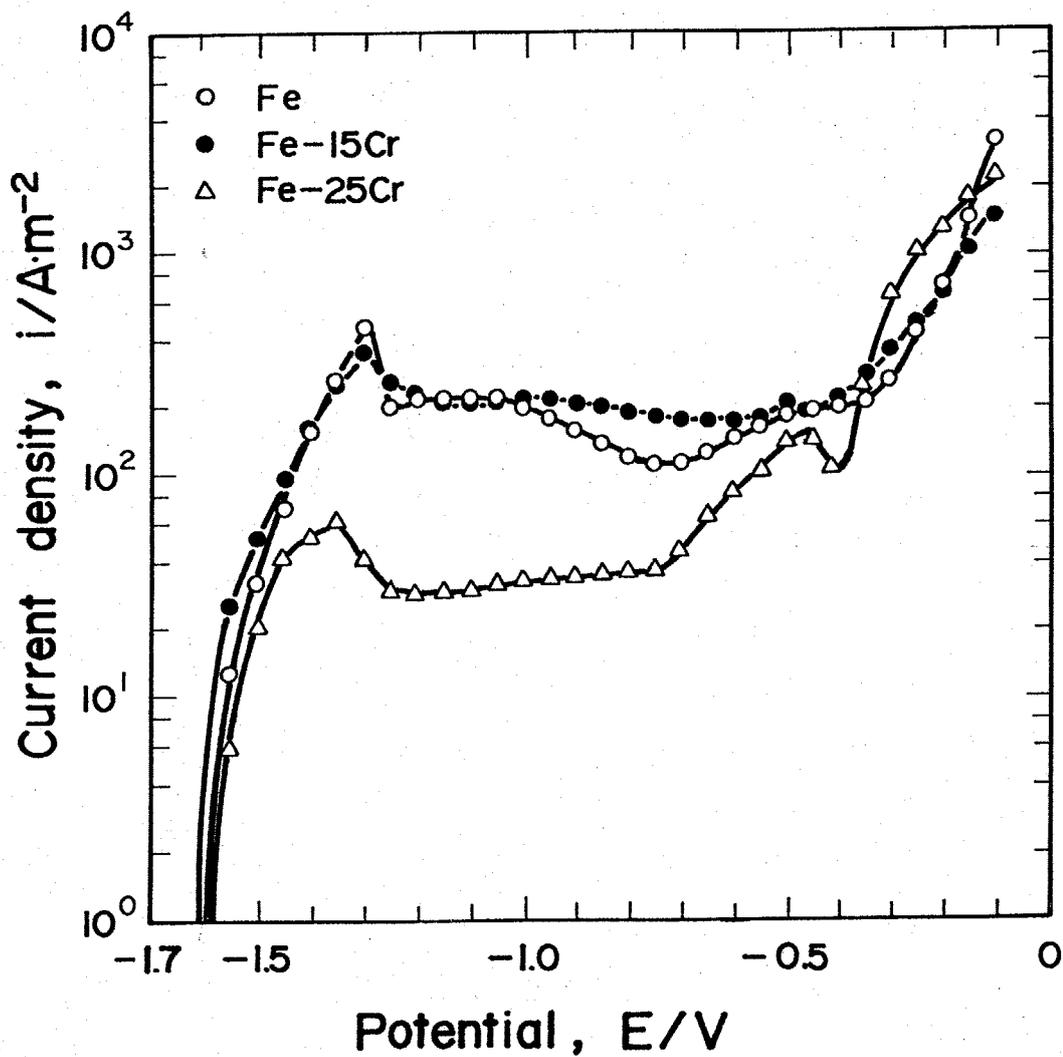


Fig. 5-6 Effect of Cr-content on anodic polarization curves of Fe base alloys in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ melt at 973K. $P_{\text{O}_2} = P_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^4$ Pa. Sweep rate ; 0.001V/s.

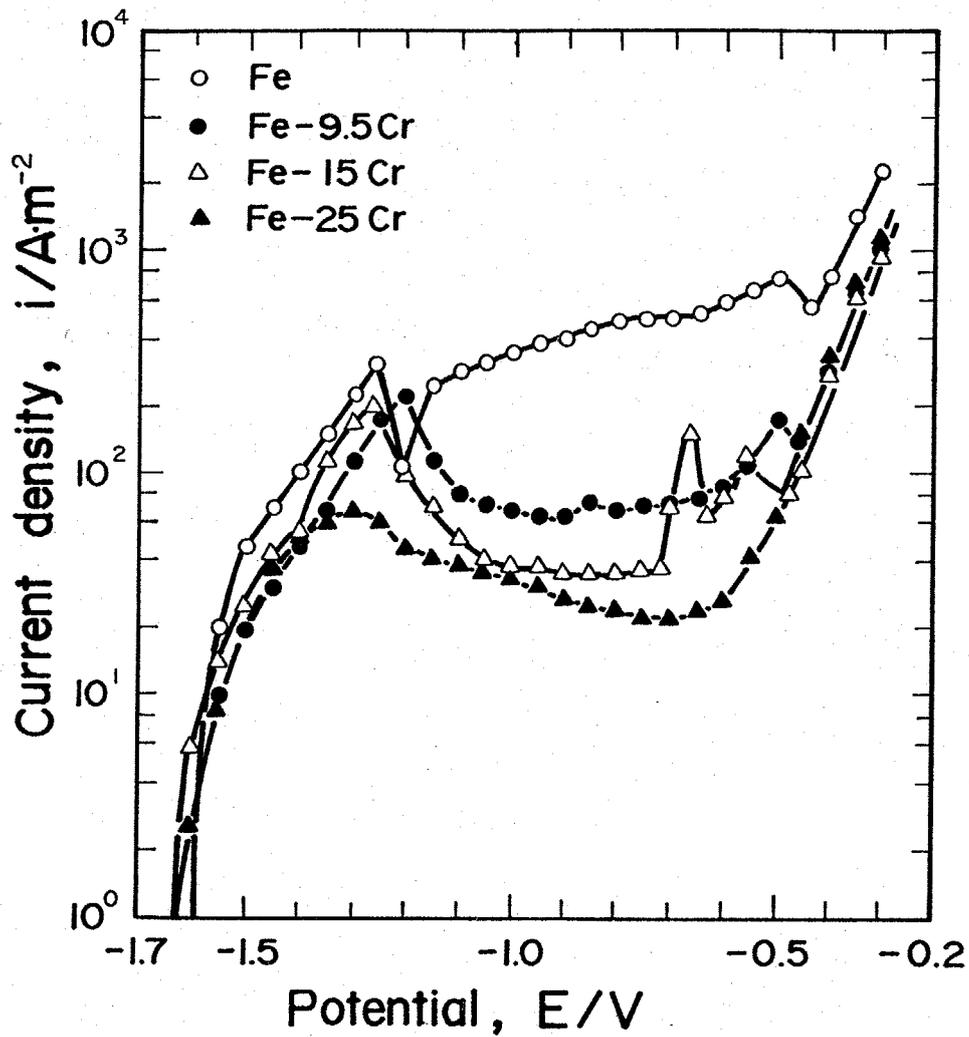


Fig. 5-7 Effect of Cr- content on anodic polarization curves of Fe base alloys in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ melt at 973K.
 Atmosphere ; Air, ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \times 10^3$ Pa), Sweep rate 0.001V/s

測定した結果である。炭酸ガスが供給されないため浴中の塩基度は Fig. 5-6 の条件よりも高くなっている。従って Fig. 5-6 の鉄と Fig. 5-7 の鉄の分極曲線を比較すると溶解のピークは前者で 500 A/m^2 、後者では 300 A/m^2 と小さくなっているのに対し、不働態における電流は逆に後者の方が大きくなっている。しかし、炭酸ガスが存在しない場合も 15Cr までは溶解のピークはそれほど小さくならず約 $200 \sim 300 \text{ A/m}^2$ であり 25Cr になって、はじめて 60 A/m^2 と減少する。これに対し不働態電流は 9.5Cr 添加を極めて小さくすることがわかった。

Fig. 5-8 は $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ の炭酸塩中に 5 時間浸漬後の ニッケル, Hastelloy N, Hastelloy B 合金を腐食電位からアノード分極したものである。Hastelloy N では溶解のピークは純ニッケルより大きくなり、そのピークの前にモリブデンの溶解によると思われる小さな“こぶ”が観察される。Hastelloy B になると、もはや不働態化は示せず。溶解電流が電位とともに増加するのみであり、モリブデンの酸化物が炭酸塩中ではまったく溶解を抑制しないことを示している。

5-3-3-2, 分極抵抗法により測定された炭酸塩中における Fe, Ni の腐食速度に及ぼす Cr, Mo 添加の影響

Fig. 5-9 は $p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ の炭酸塩中での Fe, Fe-15Cr, Fe-25Cr 合金の腐食電位の経時変化と分極抵抗法が

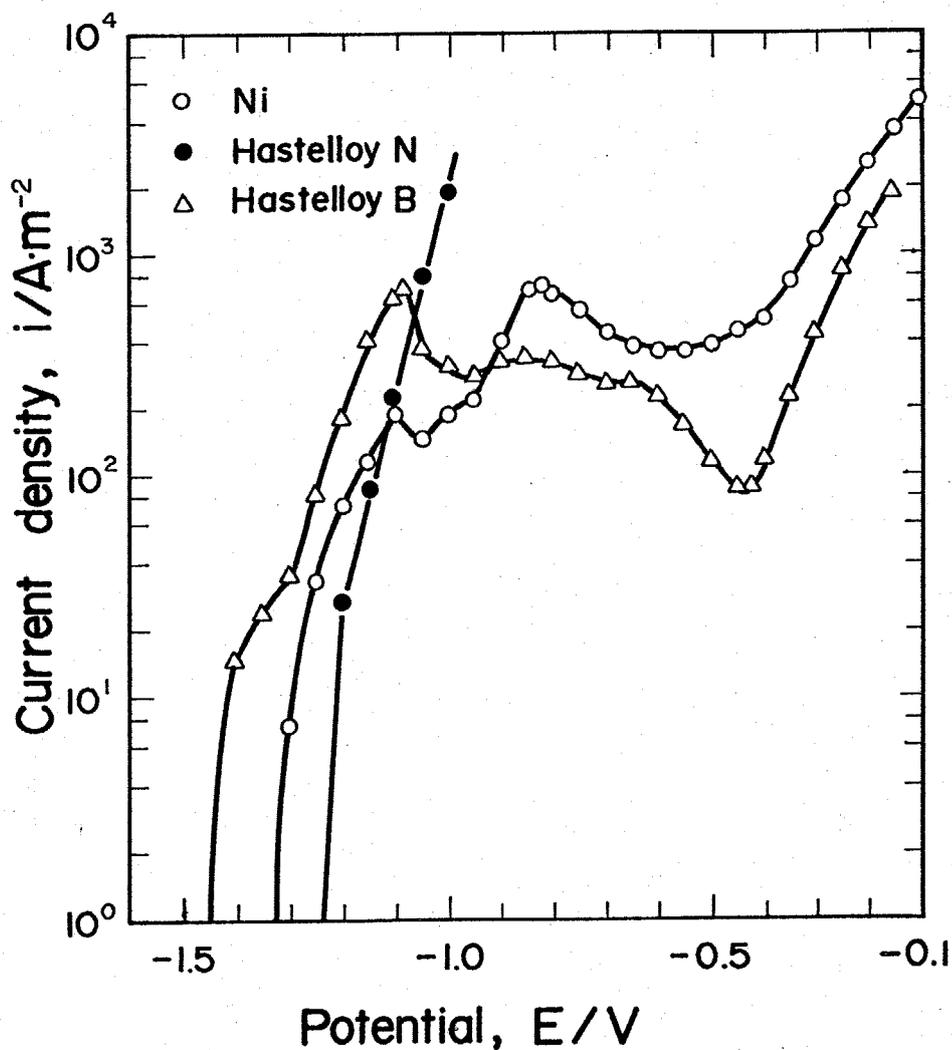


Fig. 5-8 Effect of Mo-content on anodic polarization curves of Ni in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ melt at 973K.
 Atmosphere ; $P_{\text{O}_2} = P_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$, Sweep rate ; 0.001V/s.

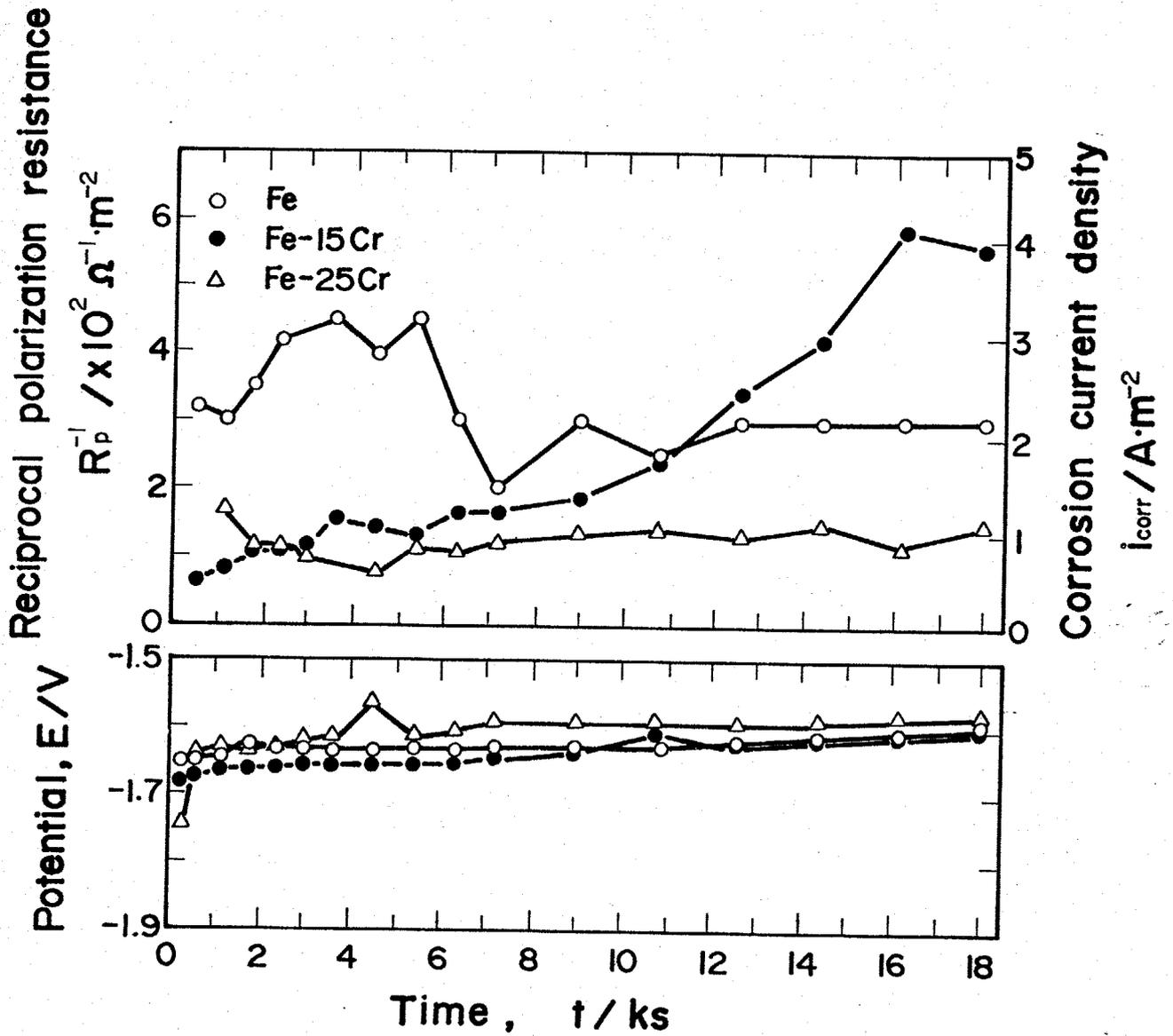


Fig. 5-9 Change in corrosion current density and corrosion potential of Fe and Fe-Cr alloys with time in Na_2CO_3 - Li_2CO_3 melts at 973K. Atmosphere; $P_{O_2} = P_{CO_2} = 5 \times 10^4 Pa$

ら求められた腐食電流の経時変化を18ksまで測定したものである。腐食電位はFe, Fe-15Cr合金では浸漬後徐々に貴な方向へ移動し、10ks後には両者ほとんど同じ電位となる。それに対しFe-25Cr合金は、浸漬後急激に腐食電位は貴な方向に移動し、その後徐々に貴の方向へと変化する。電位は他の2つに比べてさらに貴な電位となる。この様にFe-25Crの腐食電位が最も貴になるのは、 Cr_2O_3 の生成により溶解が抑制されるためであると思われる。腐食電流の経時変化に対する Cr 添加の効果は少ないが、変動が抑制される傾向が見られ、Fe-25Crでは腐食速度が遅くなっている。Fig. 5-10は、水蒸気を含む空気雰囲気中で測定したものであるが Cr 添加により腐食速度は抑制されている。これまでの結果によると Cr 添加により炭酸塩中では腐食速度が遅くなっているが、しかし、期待されたほど大きな効果はない。これまでの測定は浸漬後18ksまでと短時間の測定しかしていないが、特に炭酸ガス分圧の低い浴では金属表面に生成される皮膜が十分に厚くなり溶解のピークが時間とともに小さくなり、不働態化する可能性がある。Fig. 5-11にその例を示した。これは乾燥空気雰囲気でのFe, Niの腐食速度の経時変化を52ksまで測定したものである。ニッケルでは、20ksで腐食速度が突然小さくなり、腐食電位もそれに対応して急に -1.4V から -1.2V に変化している。これは明らかに表面に保護性皮膜ができて不働態化した

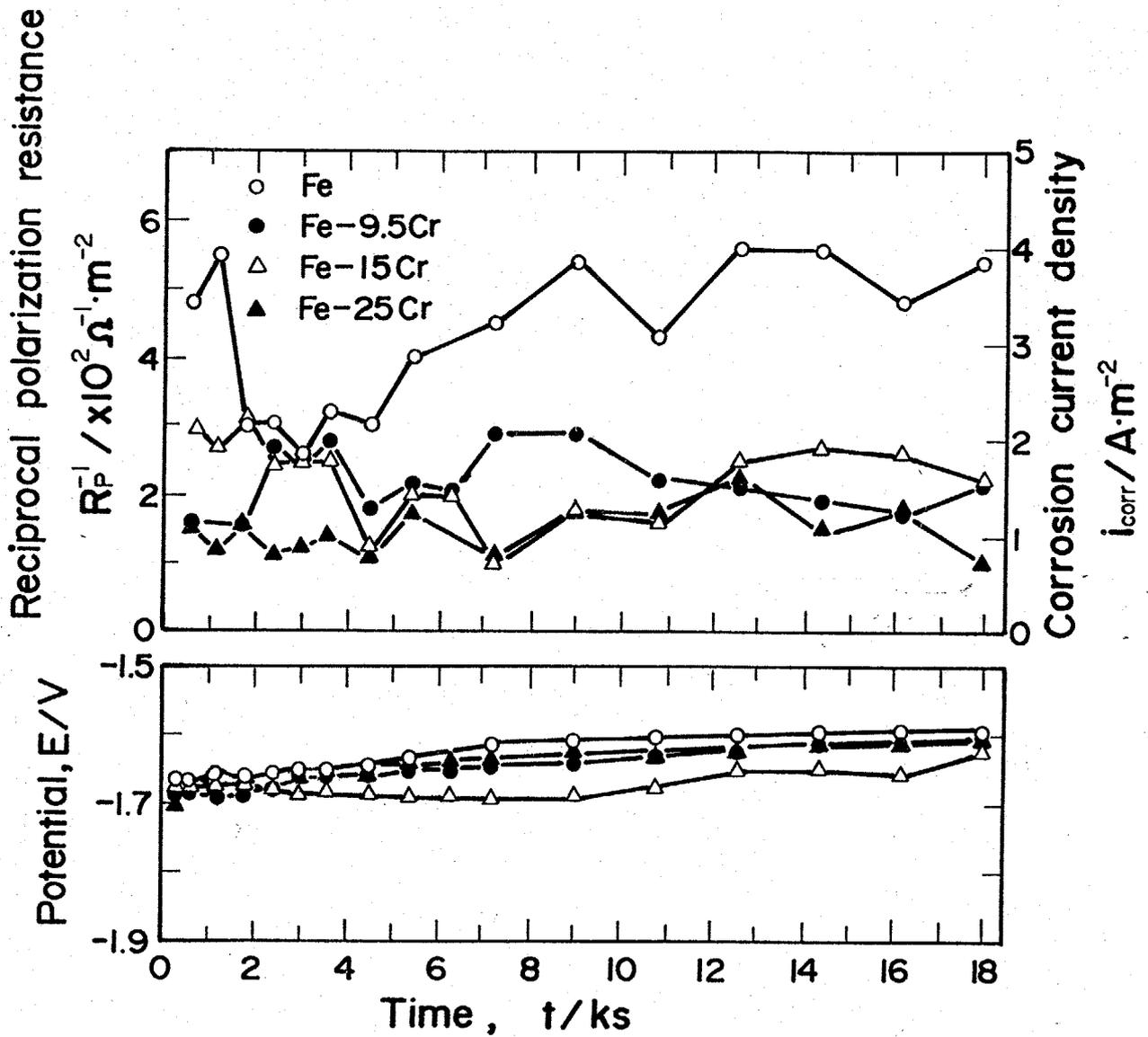


Fig. 5-10 Change in corrosion current density and corrosion potential of Fe and Fe-Cr alloys with time in Na_2CO_3 - Li_2CO_3 melts at 973K. Atmosphere ; Air ($P_{H_2O} = 2 \times 10^3 Pa$).

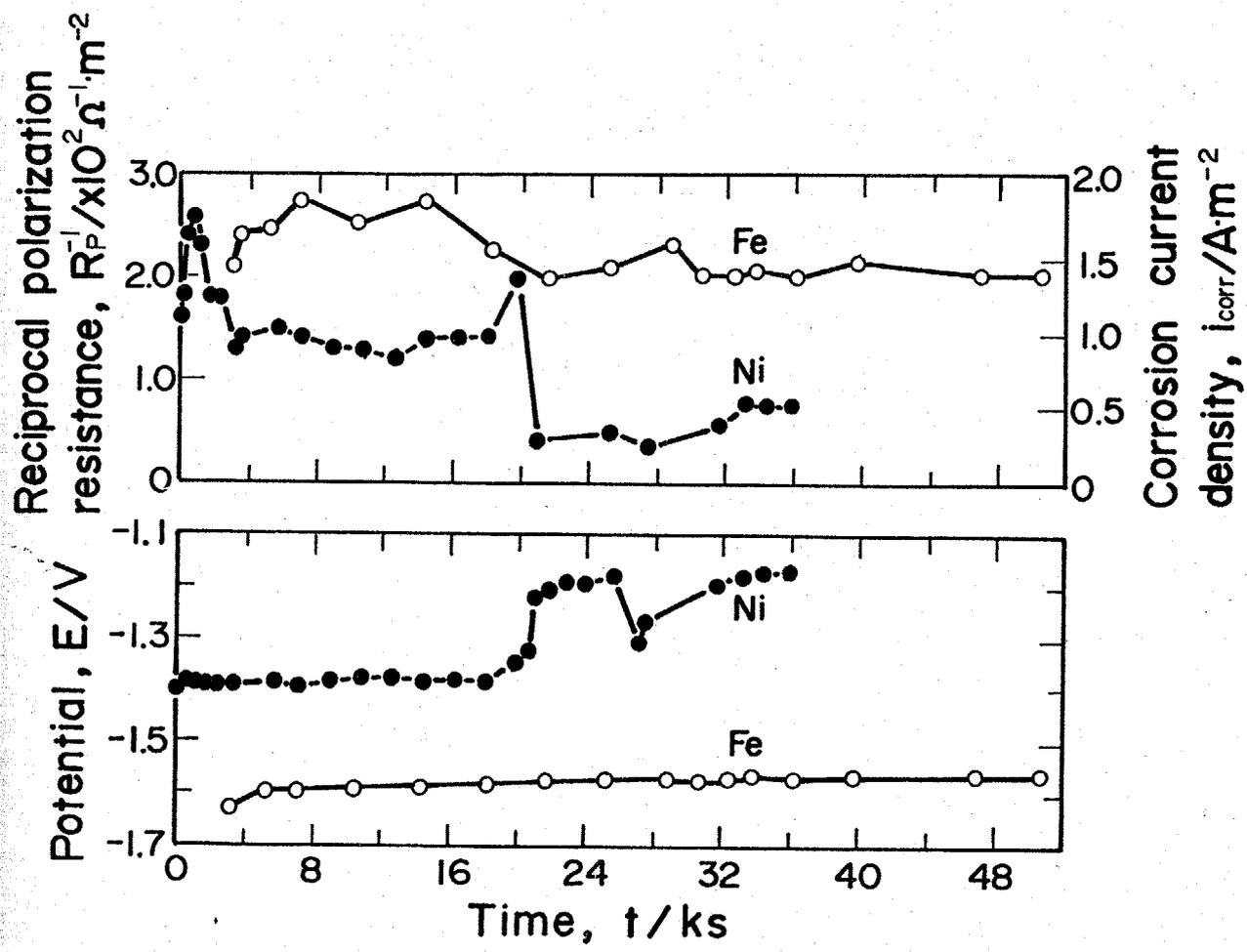


Fig. 5-11 Change in corrosion current density and corrosion potential of Fe and Ni with time in $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ melts at 973K. Atmosphere ; Air

たためであり、その様子も Fig. 5-12 に部分分極曲線で模式的に説明している。すなわち、炭酸塩中では腐食初期においては Cr の影響は少ないが、長時間後に不働態化するカソード支配型の腐食となり、Cr による防食効果が大きくなる可能性はある。

Fig. 5-13 は $p_{CO_2} = p_{O_2} = 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 雰囲気における炭酸塩中のニッケルの腐食への Mo の添加効果を調べたものである。Hastelloy N, Hastelloy B とともに純ニッケルに比べて大きな腐食速度を示す。この結果はカソード分極測定結果とよく対応しており、炭酸塩中においては Mo による合金化には腐食に悪影響をもたらす。

5-3-4. 硫酸塩中の Fe, Ni の腐食に及ぼす Cr, Mo 添加の影響

5-3-4-1. 各種合金のカソード分極曲線の測定と酸化皮膜の保護性

Fig. 5-14, Fig. 5-15 は浸漬 5 時間後の各合金のカソード分極曲線を腐食電位から電位走査速度 0.001 V/s で測定したものである。Fig. 5-14 は、純鉄、純ニッケルおよびこれらの合金のカソード分極曲線に及ぼす Cr の影響を調べたものである。純鉄、純ニッケルを腐食電位から貴な方向へ分極すると、純鉄では、活性溶解が、多少見られるものの、ニッケルでは、はつきりあられなかった。 -0.5 V までの電位では酸化皮膜を通しての金属イオンの溶解が起きているものと思われるが、電流は一定とならず、電位に対してニッケルが約 1.15 V/decade 、鉄が

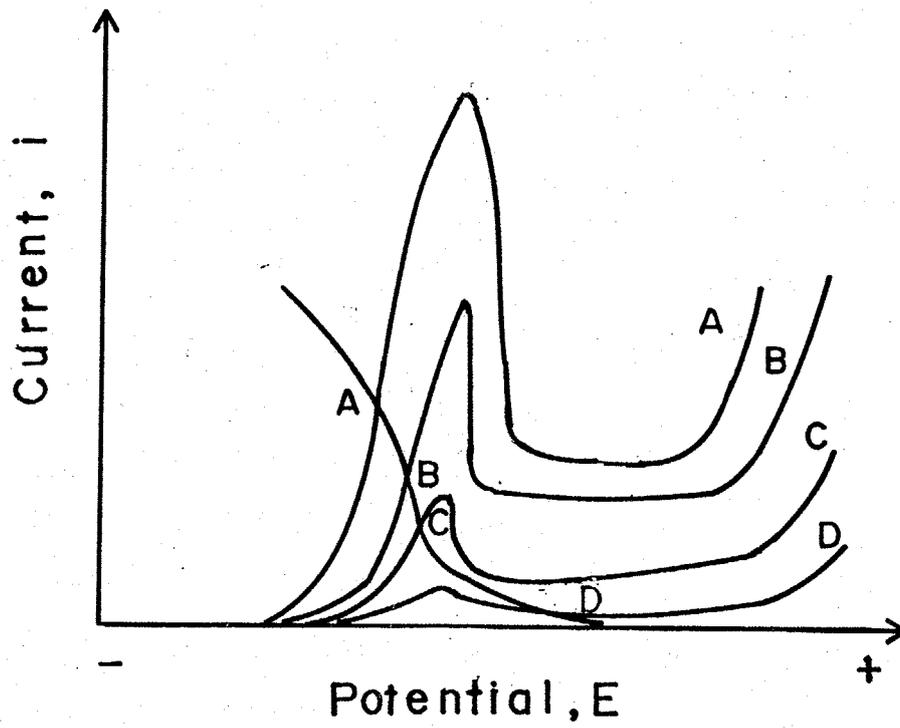


Fig. 5-12 Schematic diagrams of partial polarization curves of metal in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ melt. immersion time ; $t_A < t_B < t_C < t_D$.

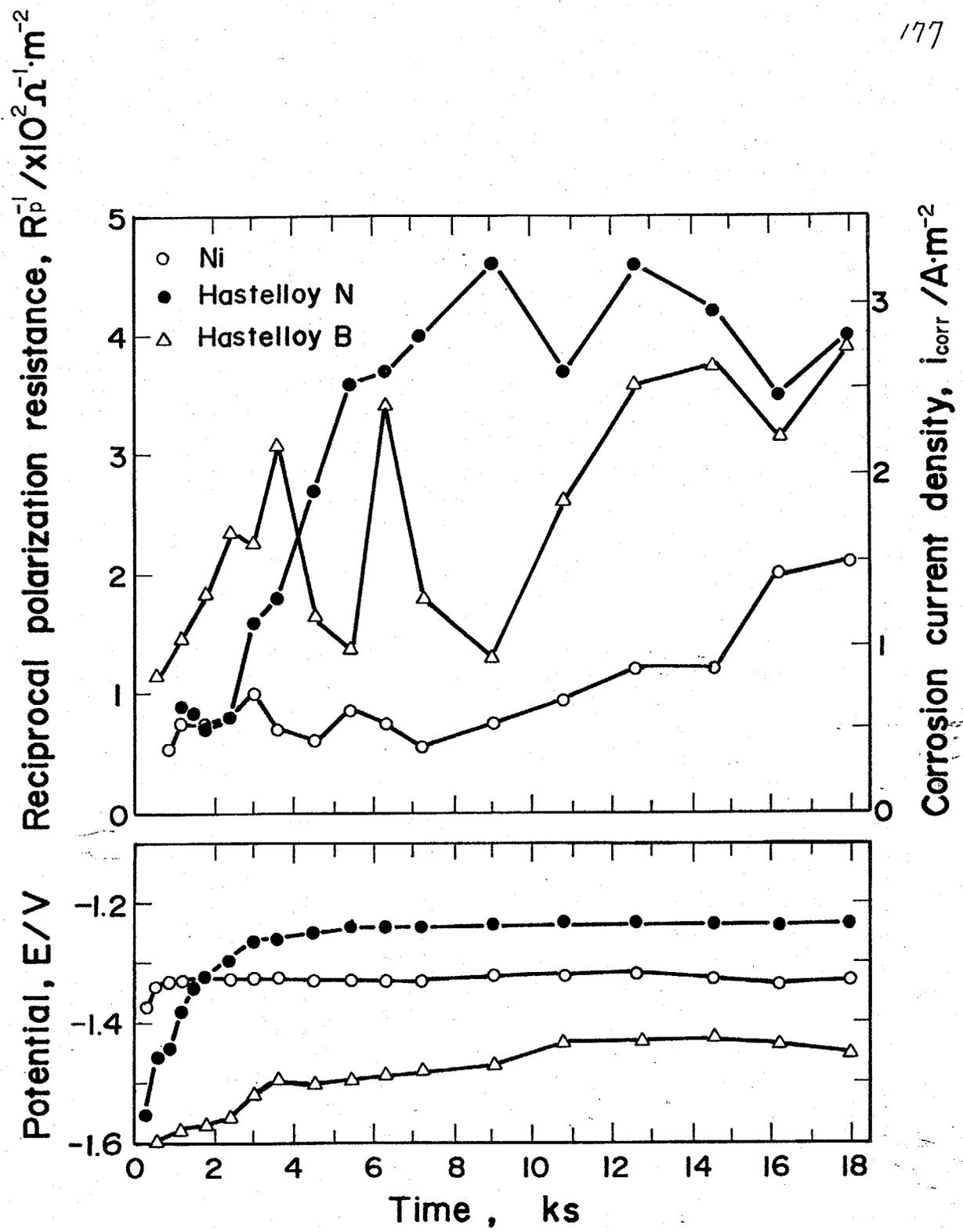


Fig. 5-13 Change in corrosion current density and corrosion potential of Ni, Hastelloy-N and Hastelloy-B with time in $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ melt at 973K. Atmosphere ; $P_{O_2} = P_{CO_2} = 5 \times 10^4$ Pa.

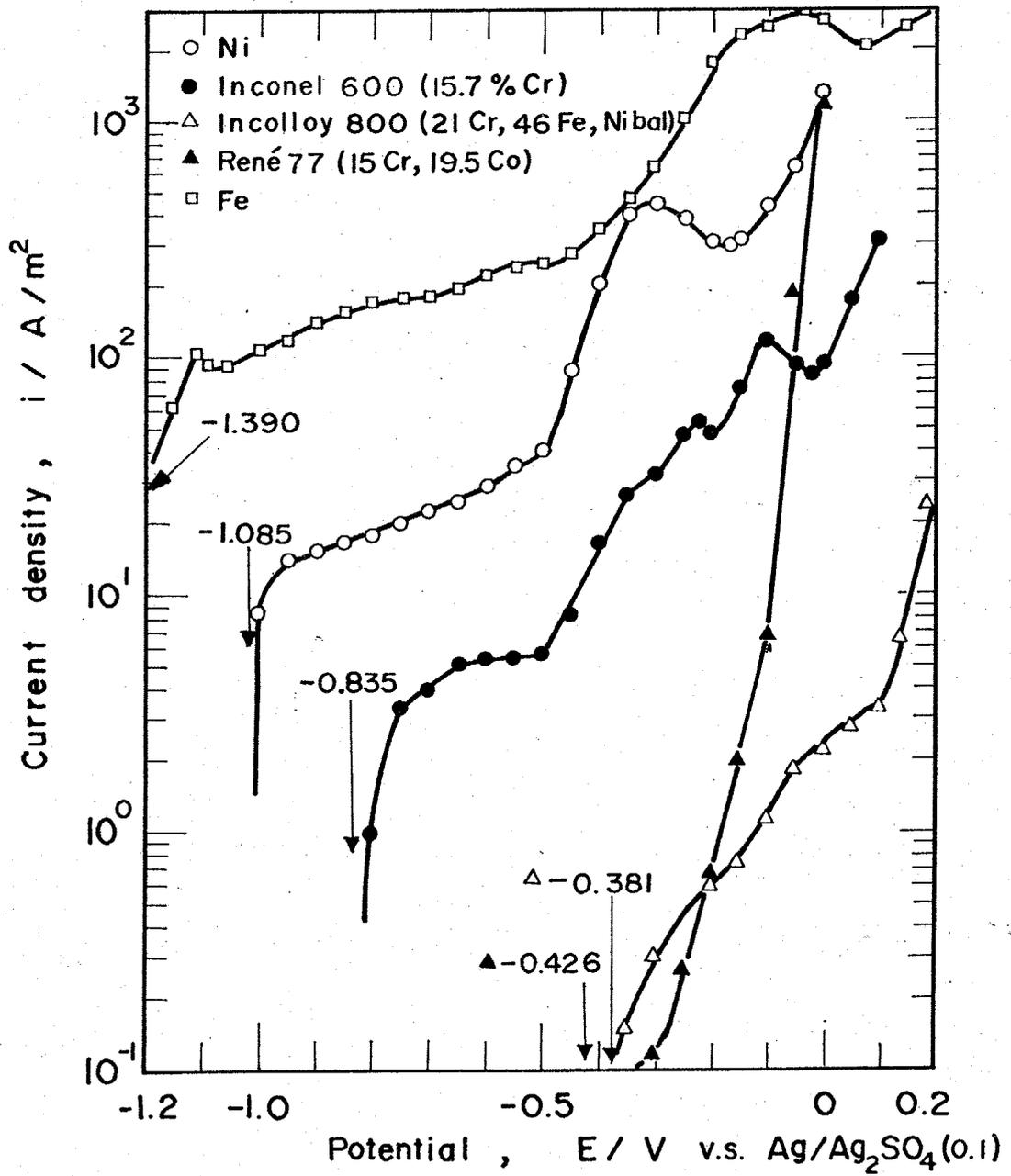
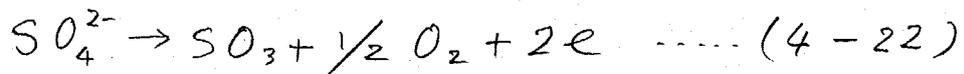


Fig. 5-14 Anodic polarization curves of Ni, Fe and Ni alloys in $Na_2SO_4-Li_2SO_4$ melt at 973K. Atmosphere ; Air, $P_{H_2O} = 2.0 \times 10^3$ Pa Sweep rate ; 0.001V/s.

約 1.0 V/decade の傾きを持ち、いくらか電位依存を示す。これは、保護性のよい皮膜によって全面覆われてない証拠である。さらに分極を続けると、 -0.5 V から電流が急激に増加し ニッケルでは -0.3 V 、鉄で 0.0 V 、ニッケル-クロム合金の Inconel 600 では -0.25 V と -0.1 V にピークを生じた。この電位領域では、それぞれの表面の酸化物がさらに高次の酸化物に酸化されるものと思われる。さらに 0 V より貴な電位になると硫酸塩自体が酸化され SO_3 と O_2 が発生する



ため、電流の急激な上昇が見られる。それぞれの金属の表面に生成される酸化皮膜を通じた金属イオンの溶解電流を比較すると純 Fe で $100 \sim 200 \text{ A/m}^2$ 、純ニッケルで $10 \sim 20 \text{ A/m}^2$ とニッケルでは、1けた小さい電流となっている。またニッケルに Cr を 15.7% 添加した Inconel 600 では約 5 A/m^2 と純ニッケルよりさらに小さくなっている。さらに Cr を 2% 添加した Fe, Ni 基合金の Incolloy 800 ではアノード電流はさらに小さくなるため、腐食電位が -0.38 V と極めて量になりカソード電流に隠れて皮膜保持電流はあられなかった。この結果から硫酸塩中で生成する酸化皮膜は Cr 量が増すに従って保護性が良くなることが明らかとなった。また Cr 量が 15% の René 77 の場合 Co が 18.5% 含まれているため Incolloy 800 と同様に腐食電位は -0.426 V と量となり、皮膜保持電流も極めて小さい。

Fig. 5-15 は Ni のアノード特性に及ぼす Mo の影響を調べたものである。

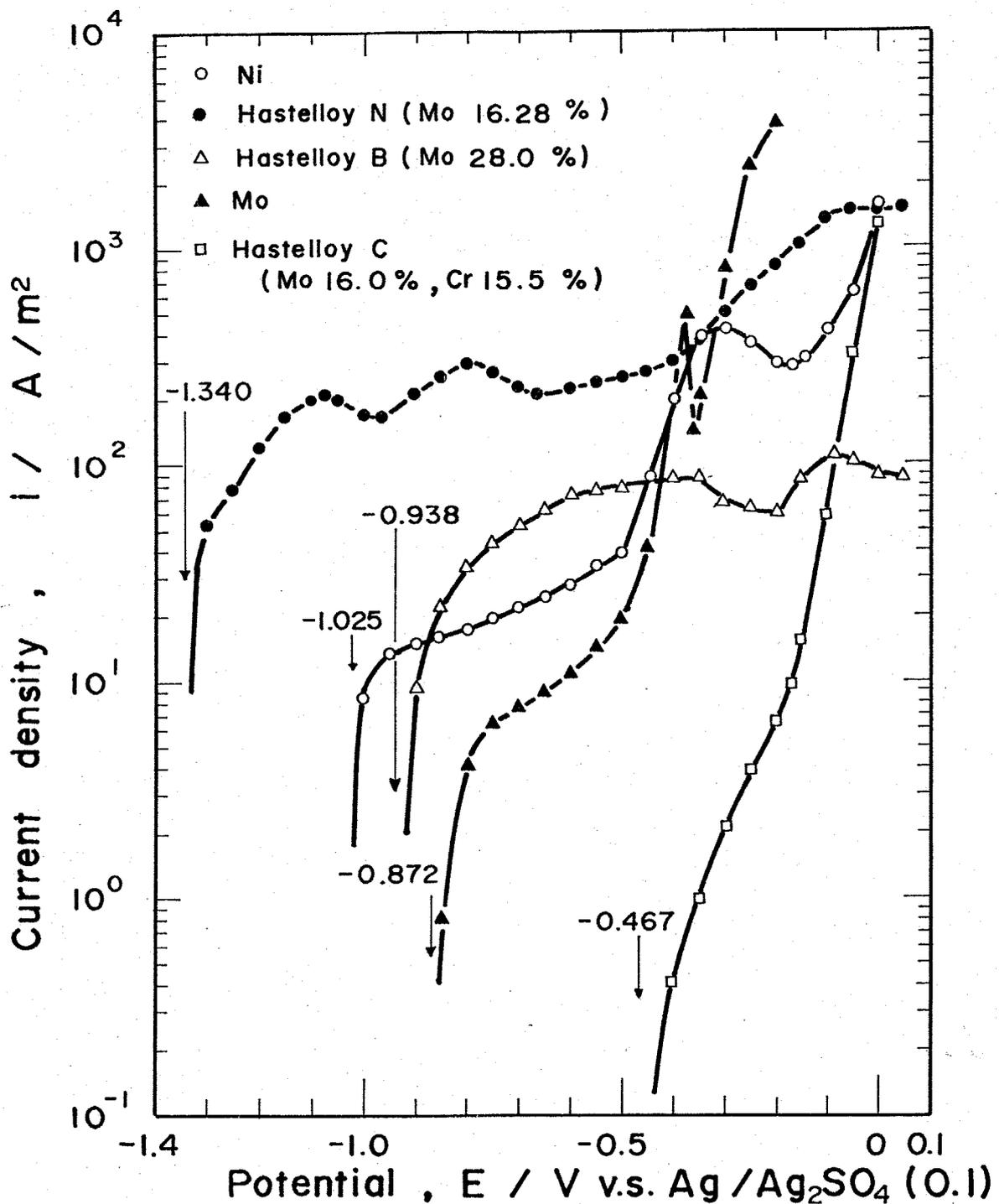


Fig. 5-15 Anodic polarization curves of Ni, Mo and Ni alloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973K. Atmosphere ; Air, ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$) Sweep rate ; 0.001V/s.

純ニッケルに対し、16.28% Moを含む Hastelloy N では、腐食電位は、 $-1.340V$ と極めて卑な電位を示し、溶解電流も 1 order 以上大きな値となっている。しかしさらに Mo を 28.0% 含む Hastelloy B では、溶解電流は Hastelloy N よりはいさか、純ニッケルよりは大きな値となっている。また純 Mo のアノード溶解速度は純ニッケルより多少小さくなっていることから Mo 量が多くなればそれにつれて耐食性が悪くなるというわけではなく、この効果は複雑で少量の添加ではむしろ腐食速度をかなり大きくするものと思われる。しかし Hastelloy C の様に Mo が Hastelloy N と同程度含まれていても Cr が 15.5% 含まれるとかなり耐食性が良くなる結果が得られた。

以上の結果から硫酸塩中においては塩化物中と違い金属表面は酸化物によって覆われているが、高 Cr 合金を除いて、皮膜を通しての金属イオンの溶解電流は $5 \sim 300 A/m^2$ と水溶液中での不動態保持電流と比べて極めて大きい。しかしこれは硫酸塩中においてのみ見られる現象ではなく、3章で述べた炭酸塩中においても例えば鉄で $200 \sim 300 A/m^2$ 、鉄-15Cr 合金で $200 A/m^2$ 、鉄-25Cr 合金 $30 A/m^2$ と極めて大きい電流値を示し、硫酸中でのみ保護性の皮膜が生成されないというわけでない。

5-3-4-2 分極抵抗法による硫酸塩中の腐食速度の測定

Fig. 5-16 は純鉄、純ニッケルおよびそれらの合金の腐食電位

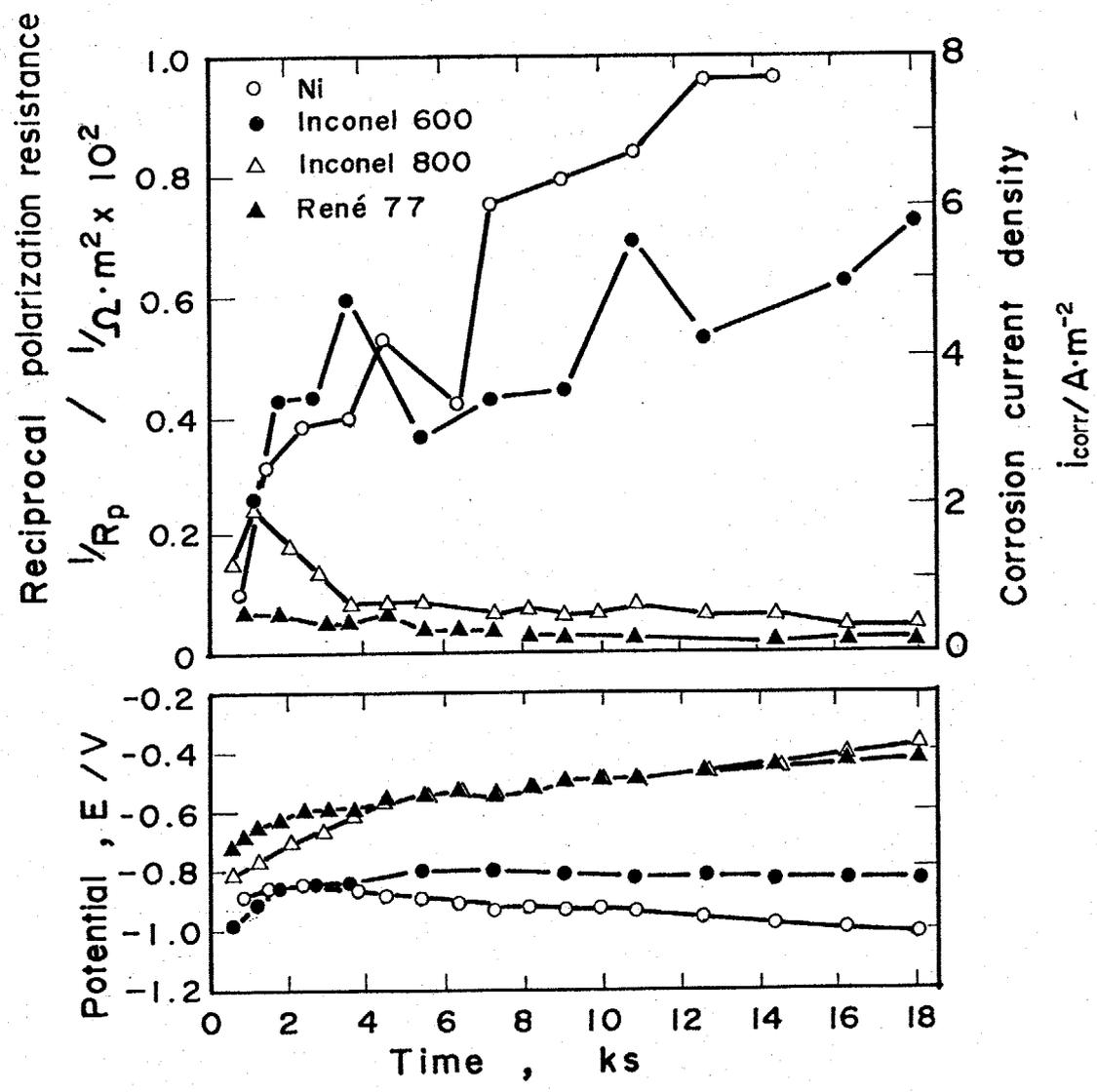


Fig. 5-16 Change in corrosion current density and corrosion potential of Ni and Ni alloys with time in $Na_2SO_4-Li_2SO_4$ melt at 973K. Atmosphere ; Air , ($P_{H_2O}=2.0 \times 10^3$ Pa).

および腐食速度に及ぼすCr添加の影響を調べたものである。純Niの腐食電位は、時間とともに卑な方向に移動し、これに対応して腐食速度は大きくなり典型的な加速酸化現象が観察された。時間とともに腐食速度が大きくなりかつ腐食電位が卑になるのは、アノード溶解電流が大きくなることを意味しており、これは初期にできた保護皮膜が時間とともに break away するものであると思われる。Cr量が15.7%のInconel 600の場合純Niほどではないが、やはり腐食電位は時間とともに卑な方向に移動し腐食速度は大きくなっている。Cr量が2%のIncolloy 800では腐食電位は逆に時間とともに貴な方向に移動し、腐食速度は次第に小さくなった。これはCr量が2%になると時間の経過とともに安定な酸化皮膜が生成されるためで、Incolloy 800はFeが46%含まれているにもかかわらず、(純Feの分極抵抗の逆数は平均 $500 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ でNiよりけた大きくなること測定された。) 耐食性が良くなることから、ほとんどのCr量によって耐食性が決定されているものと思われる。Fe-CrあるいはNi-Cr合金ではCr量の少ないときにはスケール内層にスピネル型の酸化物が生成され耐食性が向上することを知り得ており、Cr量が20%を超え(7)(8)と安定な Cr_2O_3 皮膜ができ耐食性がさらに良くなることが知られている。これらの事実は本測定のアノード分極曲線や

分極抵抗の結果と非常によく対応している。

また、René 77の場合 Cr量は15%と Inconel 600と変わらないにもかかわらず Coが18.5%含まれることにより耐食性は極めて良好で Incolloy 800と同程度の腐食速度を示し Coの添加によっても耐食性が改善されること⁽⁷⁾が明らかになった。宮川⁵は、Ni-Co-20Cr alloyの Co添加量を変えた試料に Na₂SO₄の塗布試験を行った結果本測定結果と同様に耐食性が向上することを報告している。

Fig. 5-17は Moの影響を調べたものである。MoやWは、固溶強化型元素であり、機械的性質を向上させるためには、必要な元素であるが、一般的には、高温腐食に対しては悪影響を及ぼす元素であると言われている。確かに本測定結果でも、Hastelloy N, Hastelloy Bでは腐食電位は純Niより、かなり卑な電位となり、腐食速度も純Niよりかなり大きくなっている。しかし 15.5Crを含む Hastelloy Cでは腐食電位は、純Niより貴な電位をとり、時間とともに貴な方向に移動し、耐食性の良い皮膜が生成されている様子を示している。腐食速度も、純Niより小さくなっている。また Fig. 5-16の Inconel 600 (Ni base, 15.7Cr)と Fig. 5-17の Hastelloy C (Ni base, 15.5Cr, 16.00Mo)の腐食電位を比較すると、Cr量が同じにもかかわらず、Moを16.00%含む Hastelloy Cの方が

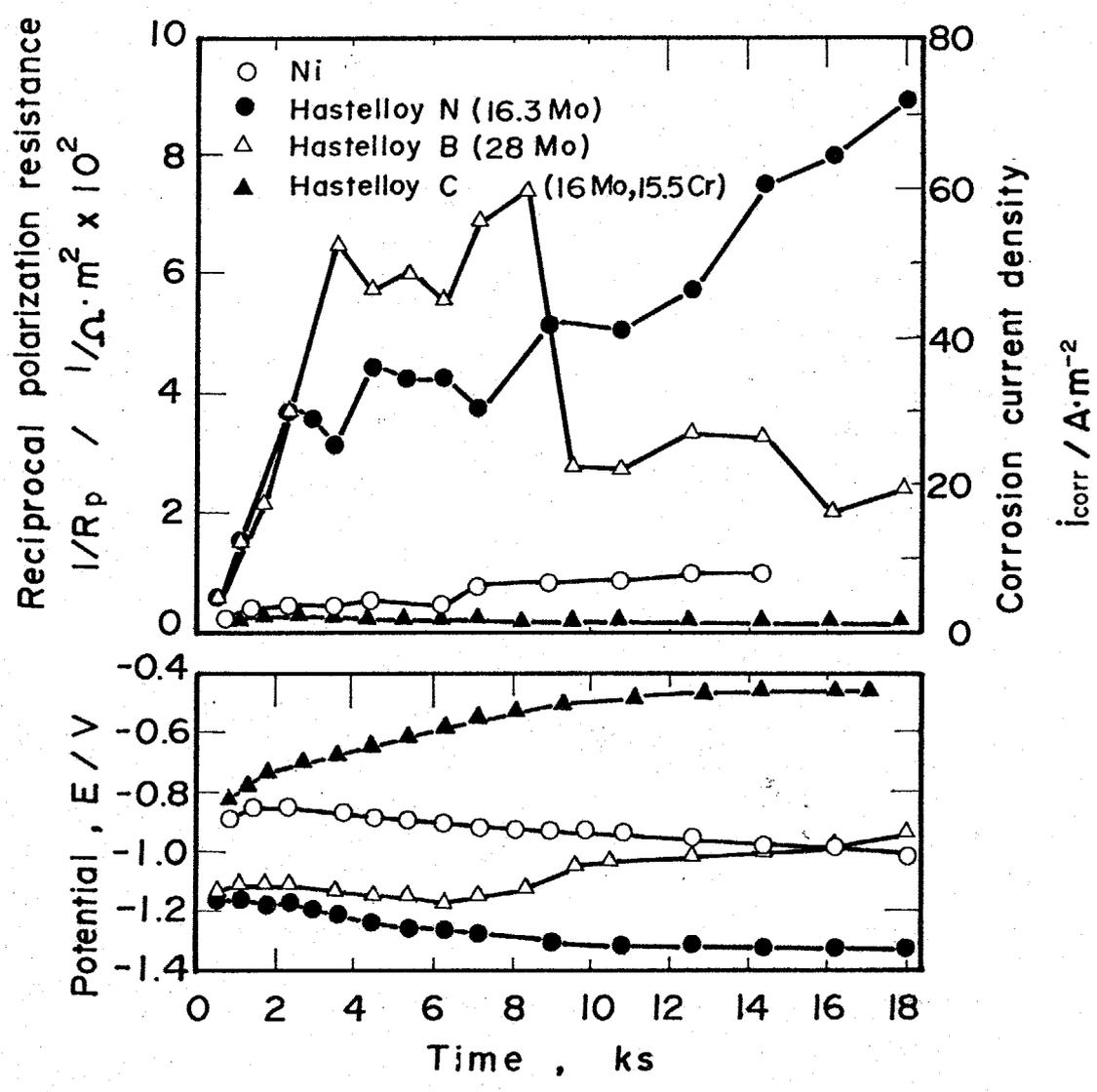


Fig. 5-17 Change in corrosion current density and corrosion potential of Ni and Ni alloys with time in $Na_2SO_4-Li_2SO_4$ melt at 973K. Atmosphere ; Air, ($P_{H_2O}=2.0 \times 10^3$ Pa). Sweep rate ; 0.001V/s.

腐食電位が時間とともに貴な方向に移動し、耐食性の良い皮膜が生成されていることがわかる。また、腐食抵抗も Hastelloy Cの方が良くなっていることから、この様に Cr が 15% 程度含まれる場合、かならずしも Mo が悪影響を及ぼすとは限らないと思われる。⁽⁹⁾ 実際最近バーナリック試験の結果でも Mo は有害でないという報告もあり必ずしもこの効果については一致していないところがあり、細かい点については今後検討する必要はあるが、特別の場合を除いて一般的には Mo は高温腐食に対しては悪影響を及ぼすようである。

いずれにせよ Cr が高温腐食に対して有効な元素であることは間違いなく、バナジウム アタックや硫酸塩腐食に対しては ⁽¹⁰⁾ (40~50) Ni - (50~60) Cr がこの種の腐食に最も優れていることが報告されている。また、合金元素の効果を示す評価式がいくつか提案されているが研究者によって異なり高温腐食に対する合金元素の影響がかなり複雑である事を示している。

$$\text{(Lewis-Smith)} = \%Cr + 0.7(\%Al + 1.5\%Ti) \dots (4-23)$$

$$\text{(Renty)} = \%Cr + 3.8(\%Al - 5) + 2.0(\%W) - 1.25(\%C) - 1.5(\%Mo - 1) \dots (4-24)$$

$$\text{(Stetson-Moor)} = \%Cr + (\frac{1}{2})\%Al - \%Mo \dots (4-25)$$

5-4. 結 言

塩化物, 炭酸塩, 硫酸塩中での金属および合金の耐食性を, アノード分極測定および分極抵抗法により検討した結果, 次のことがわかった。

- (1) 973Kの NaCl-KCl , LiCl-KCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$,
 そして $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 中において分極抵抗法により ニッケル, 鉄
 の腐食速度の測定を試みた結果, 分極抵抗と腐食重量減から
 測定された腐食電流の間には Stern-Geary の式が成立し,
 各溶融塩中で分極抵抗法による腐食速度のモニタリングが可能で
 あることがわかった。Stern-Geary の式の係数 K は各溶融塩
 で異なり, また同じ溶融塩においてもアノード反応が違つて変わ
 ってくる。測定された K の値は次の通りである。

NaCl-KCl	H_2O 雰囲気	$K = 0.006 \text{ V}$
	O_2 雰囲気	$K = 0.013 \text{ V}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$		$K = 0.007 \text{ V}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$		$K = 0.077 \text{ V}$

- (2) 973Kの NaCl-KCl 中における Fe, Ni のアノード溶解速
 度にはばす Cr, Mo 添加の影響を調べた結果, Cr, Mo
 とともにアノード溶解を抑制することがわかった。

- (3) 分極抵抗法を用いて 973Kの NaCl-KCl 中の Fe, Ni の
 腐食速度にはばす Cr, Mo 添加の影響を調べた結果, Cr,

Moとともに腐食速度を小さくするが、その効果は小さい。これは塩化物中での腐食がカソード支配に近い腐食となっていることによるものと思われる。

- (4) 973Kの $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 中におけるFe, Niのアニード溶解速度に及ぼすCr, Mo添加の影響を調べた結果、Crは25%になるとその効果ははっきりあらわれ、溶解電流そして不働態保持電流が減少する。それに対し、Moはむしろ極めて悪い効果を与え、Hastelloy Bでは不働態化すら起こさない。
- (5) 973Kの $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 中におけるFe, Niの腐食速度を分極抵抗法により測定し腐食速度へのCr, Mo添加の効果を検討した結果、アニード分極曲線と傾向がよく一致し、Crにより腐食速度は小さくなるがMoは極めて悪影響を及ぼすことがわかった。
- (6) 973Kの $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中におけるFe, Niのアニード溶解速度に及ぼすCr, Mo添加の影響を調べた結果、Crの添加量が増すにつれて、アニード溶解電流は小さくなることがわかった。一方Moの添加はアニード溶解電流を増加させることがわかり、Mo添加により保護性皮膜が生成されないことが明らかとなった。
- (7) $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中のニッケル基合金の腐食速度を分極抵抗法により測定した結果、Cr量が20%とこえると極めて耐食

性が良くなる事が明らかになった。また Mo は 硫酸塩腐食には、悪影響を及ぼすことが、わかった。これらの結果は、従来の、燃焼試験や、腐食灰塗布試験などによる結果とよく対応している。

5-5 References

- (1) W.J.Greenert : Corrosion, 18 (1962),57t.
- (2) 沼田博雄, 春山志郎 : 日本金属学会誌, 42 (1978), 882.
- (3) 西方 篤, 沼田博雄, 春山志郎 : 日本金属学会誌, 45 (1981), 610.
- (4) M.Stern and A.L.Geary : J.Electrochem.Soc., 104 (1957),56.
- (5) I.Ohno and S.Haruyama : Surface Technology, 13 (1981),1.
- (6) I.Ohno and S.Haruyama : Proc. 10th.World Congress on Metal Finishing, Ed. S.Haruyama, The Metal Finishing Society of Japan, (1980),P152
- (7) 吉塚正行, 宮川大海, 藤代丈 : 学振123委員会研究報告書 20 (1979), 219.
- (8) R.Viswanathan : Corrosion 23 (1967),72.
- (9) G.J.Santoro : Oxid. Met., 13 (1979),405.
- (10) 原田良夫, 阿部堅司 : 防食技術 20 (1971), 516.
- (11) H.Lewis and R.A.Smith : Proc. 1st.International Congresson Metallic Corrosion (1961) 202.

6 章, 総括(1編)

本章では、2章から5章で得られた結果を総括する。

2章では、973 KのNaCl-KClあるいはLiCl-KClの塩化物熔融塩中における金属の腐食加速因子と考えられる溶存酸素および水の還元波を電位走査法により測定した。その結果、酸素のカソード還元電位は、0 V (vs. Ag/AgCl(0.1)) より貴な電位であることが分った。これは塩化物中の鉄、ニッケル、クロムやそれらの合金の腐食電位に比べて極めて貴な電位であるため、酸素は腐食の酸化剤と働らくことが分った。また還元反応は $\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$ の単純な反応であり、還元波は限界電流を示す。その酸素分圧依存性そして電極の回転速度依存性から、熔融塩中に分子状態で溶解した酸素(O_2)の拡散律速反応であることがわかった。さらに、-0.2 V 付近より卑な電位においては吸着酸素の還元波も観察された。次に水のカソード還元波を測定した結果、還元は、-0.5 V 付近から起こり、-1.5 V 付近で限界電流となり、酸素に比べて、より卑な電位で起こる。金属腐食への影響は、NiよりFeの腐食電位が卑なため、より水蒸気の影響を受けやすい。また、LiClを含む塩化物中では水の溶解度が大きいため、Ni, Feなどの金属あるいは、それらの合金は、さらに大きく影響を受けることが、電流-電位曲線の測定あるいは、腐食重量減測定により、明らかになった。さらに酸素の還元速度

に対する水蒸気の影響を調べた結果、dryな酸素に比べて 2×10^3 Pa 程度のわずかな水蒸気を含むだけで、還元速度は約2倍になった。しかしさらに水蒸気分圧を上げても還元速度は大きくなりなかつた。これらの結果は、腐食重量測定の結果と極めて良い一致を示し、水蒸気の存在により酸素の還元速度は加速されることが明らかになった。また、Ni, Fe は塩化物中ではアノード分極により活性溶解を起し、不働態化はしない。以上の結果から、塩化物中における金属の腐食はカソード支配の腐食であり、酸素や水の還元速度によって腐食が律達されていると考えられる。

3章では、「塩化物-炭酸塩」混合塩および「炭酸塩」中における金属の腐食反応ならびに腐食機構を電気化学的に検討した結果次の事が明らかになった。炭酸塩を含む塩化物中あるいは炭酸塩中の腐食のカソード反応は炭酸塩イオンの還元反応ではなく、炭酸塩イオンと酸素との反応によって生じる peroxide イオン (O_2^{2-}) の還元反応 ($O_2^{2-} + 2e \rightarrow 2O^{2-}$) となることが明らかとなった。一方、ニッケルのアノード溶解反応を検討した結果、塩化物中に炭酸塩が存在すると、炭酸塩イオンの分解によって生じた酸化物イオンのためニッケルの活性溶解は炭酸塩イオン濃度とともに抑制される。しかし炭酸塩イオン濃度が 0.5 mol% を超えると -0.4V (vs. Ag/AgCl (0.1)) 付近に再び溶解のピークが生じ、このピークは炭酸塩イオン添加量

を増すにつれて大きくなる。腐食重量減をニッセルで測定した結果、0.5 mol% Na_2CO_3 までは重量減は添加量を増すに従って減少するが、1 mol% 以上添加すると逆に腐食量が増加した。この結果は分極測定の結果と極めて良く対応している。この様な挙動をとることは表面に生成される酸化物の *acidic fluxing*, *basic fluxing* モデルで説明することができる。炭酸塩中における金属の腐食は炭酸ガス分圧が高い場合は、酸化物イオンの活量が低いためカソード支配の腐食となり、酸素分圧が大きくなるに従って腐食速度は大きくなる。これに対し炭酸ガス分圧が低い場合はアノード支配の腐食に近い腐食となると考えられる。

4章では、「塩化物-硫酸塩」混合塩および「硫酸塩中における金属の腐食反応ならびに腐食機構を電気化学的に検討した結果、次の事が明らかになった。硫酸塩系の金属の腐食のカソード反応は、硫酸塩イオンの還元反応とはならず、硫酸塩イオンの分解によって生ずる SO_3 , SO_2 の還元となる事が明らかになった。また腐食に対する酸素分圧と水蒸気分圧の影響を分極曲線測定および腐食重量減測定により調べた結果、酸素分圧を変えてもほとんど影響がないのに対し水蒸気分圧を大きくすると腐食速度が極めて増大することがわかった。これは、水が硫酸塩イオンに対して酸として働くため硫酸塩イオンを分解し SO_3 , SO_2 分圧を高める効果のあることが分極曲線測定により明らかになった。この様に硫酸塩

腐食は、硫酸塩イオン自身の分解によつて生じる SO_3 , SO_2 が酸化剤となるため、外部からの酸化剤の侵入なしで腐食が起こるといふ点で他の塩化物、炭酸塩腐食と異なる。

5章では、Ni, Fe への Cr, Mo の合金化による耐食性への効果を調べるためアノード分極ならびに分極抵抗法による測定を行った。アノード分極曲線により、各溶融塩中で各合金がどの程度保護性の良い酸化皮膜を生成するかを評価することができる。塩化物中においては Cr, Mo との合金化により、Fe, Ni のアノード溶解電流は抑制されることがわかった。炭酸塩中においては Cr によって溶解は抑制されるものの Mo が入ると保護性のよい皮膜が生成されないため溶解電流が極めて大きくなることがわかった。硫酸塩中においても炭酸塩の場合と同様に、Cr との合金化によりアノード溶解は抑制されるが、Mo 添加は、かえって溶解電流を大きくすることがわかった。

塩化物、炭酸塩および硫酸塩中における金属の腐食速度の経時変化を電気化学的腐食速度の測定法のひとつである分極抵抗法によりモニタリングした結果、測定された分極抵抗の逆数は腐食重量減から得られた腐食電流と比例関係にある、すなわち Stern-Geary 式を満足することがわかった。このことから、塩化物、炭酸塩、硫酸塩中において金属腐食のモニタリングに分極抵抗法が有効であることが明らかになった。そこでこの方法を用いて Fe および Ni について Cr, Mo の合金化効果を検討した結果、塩化物中においては Cr

あるいは、Moの添加により、腐食速度は小さくなるが、腐食がカソード支配に近いため、その効果は比較的小さいことが分った。炭酸塩中でのCr添加の効果は腐食初期においては、塩化物と同様に腐食がカソード支配に近いためCrより腐食速度は多少遅くなる程度である。それに対しMo添加の効果は逆で、腐食速度は増大した。一方、硫酸塩中においては、Cr添加は、極めて有効であり、特に20mass%以上のCrが入ると密着性の良い皮膜が生成され耐食性が極めて改善されることがわかった。さらにMoの効果はCrとはまったく逆で、耐食性を極めて悪化させることが明らかになった。これらの結果は腐食重量測定で得られた他の研究者の結果と極めてよく対応している。以上の結果、Crはすべての溶融塩中に対して有効であるが、Moは、すでにフッ化物溶液には有効であることが知られているように、ハロゲン溶液に対してはある程度効果が期待できるのに対し、オキシオキシの溶液に対してはかえって悪影響を及ぼす。

以上、第1編においては、溶融塩中において金属の腐食反応の解析、腐食のモニタリングならびに材料の耐食性の評価に、電気化学的手法が極めて有効であることを明らかにした。

2 編 電位走査法および定電流ダブルパルス法によるLiCl-KCl共晶
熔融塩中における M/M^{z+} の電極反応の研究

第1章 序論

第2章 電位走査法および定電流ダブルパルス法によるLiCl-KCl
共晶熔融塩中における M/M^{z+} の電極反応の研究

第3章 総括

1章、序論

現在までの金属 / 熔融塩界面の研究は、大きく分けて次の2つから成る。まず第一に電気二重層容量および $P. Z. C.$ (Potential of Charge) の測定、ならびにそれに基づく金属 / 熔融塩界面の構造に関するモデルの研究である。同じイオン伝導性である水溶液においては、電気二重層構造は、Sternにより提案された様に、ヘルムホルツ層と拡散二重層から成ると理解されている。それに対し、水分子のような中性分子が存在しない濃厚溶液と考えられる熔融塩系では、どのような界面構造をとるのか極めて興味深いところであり、かつ、電位反応を理解する上で、ひじょうに重要である。Frumkin, Ukshe と Karpachev^{(1)~(4)} は塩化物浴中の液体金属の界面張力を電気毛管法により測定した結果、電位に対して逆放物線型となり、界面張力の極大値となる電位、すなわち $P. Z. C.$ を求めた。その結果の一部を Table 1-1 に示した。また Ukshe⁽⁴⁾ らは交流インピーダンス法により、電位-容量曲線を測定し容量は電位に対して放物線となることを示し、その最少値となる電位が電気毛管法による結果と比較的よい一致を示すことを報告している。彼らの測定した両者の値を Table 1-1 に示した。ただし、本測定結果と対応させるため、電位基準を $773K$ の $Ag/AgCl(0.1)$ 基準にしてある。この結果をみる

Electrode metal	$E_{\text{cap min}}$ from double-layer capacitance/potential curves	$E_{\text{ec max}}$ from electrocapillary curves
Bi	(3) -0.68 973K, NaCl/KCl	(3) -0.84 693K, LiCl/KCl
Al	(3) -1.48 973K, NaCl/KCl	(2) -0.86 1023K, LiCl/KCl
Pb	(1) -1.02 723K, LiCl/KCl	(1) -1.04 723K, LiCl/KCl
Cd	(3) -1.12 973K, NaCl/KCl	(3) -1.14 723K, LiCl/KCl
Sn	(3) -0.64 973K, NaCl/KCl	(3) -0.67 723K, LiCl/KCl
Ag	(4) -0.70 1273K, NaCl/KCl	(2) -0.71 1323K, LiCl/KCl

Table 1-1 The potentials of Zero Charge (after Ukshe et.al.)

と P.Z.C. は金属の種類によってあまり変化しない。またその電位の値は、金属/金属イオンの可逆電位に比べてかなり卑な電位になっている。さらに UKshe は容量に及ぼすカチオン、アニオン種類の影響を検討し、カチオン種による影響は大きく、またアニオン種による影響は Na^+ , Li^+ 塩化物では見られるが、 K^+ , Cs^+ ではその影響は小さいことを報告している。また容量は温度依存性があることも報告している。以上のロシアグループの研究結果に基づき、測定された容量が、大きく電位依存することと正の温度依存性があることなどがら次のような2つのモデルを提案している。まず第一に、
 Bukun と UKshe⁽⁵⁾ は界面から、プラスイオンの層とマイナスイオンの層が交互に並んで電気二重層を形成していると考え、一方、Sotnikov と Esin⁽⁶⁾ は水溶液系の拡散二重層がイオンの Boltzman 分布に従って分布し形成されているのに対し、カチオンベークンシーが Boltzman 分布して二重層を形成しているというモデルを提案している。以上のロシアグループの一連の仕事に対し、Inman⁽⁷⁾ や Laitinen^{(8) (9)} は交流法、ボルテージステップ法、定電流ダブルパルス法を用いて、容量-電位曲線を測定し理想分極特性電極で測定されたもの(純粋な塩化物中)は容量の電位依存性は小さく、Frankin や UKshe によって測定された結果と対立している。さらに Inman は

金属/金属イオン可逆電極で測定された容量-電位曲線は、理想分極電位で測定されたものとは大きく異なり、濃度の増加に従って（電極電位が貴になるに従って）容量が極めて大きくなることを報告し、可逆電極で測定される容量は、電気化学的に活性な金属イオンの吸着容量を含むものであると報告している。このように金属/溶融塩界面の構造に関する研究には、いまだに明らかでない点が多い。

その分野は金属/金属イオン電極の電極反応速度論の研究である。溶融塩中での反応速度は、水溶液に比べて極めて速いため定常法による測定は不可能である。そこで一般には
 (4) (8)~(14) (15) (16)~(18)
 交流インピーダンス法、ボルテージステップ法、交流ダブルパルス法、
 (19)
 そして、フライデー整流法などの非定常法によって行われている。

その編では 673~773K の LiCl-KCl 共晶溶融塩中での
 Pt | Pt²⁺, Fe | Fe²⁺, Ni | Ni²⁺, Cu | Cu⁺, Ag | Ag⁺, Zn | Zn²⁺,
 として Bi | Bi³⁺ 電極の交換電流速度、およびその活性化エネルギー、電気二重層容量、イオンの拡散係数と定電流ダブルパルス法を用いて求める。

2章	電位走査法および定電流ダブルパルス法によるLiCl—KCl 共晶熔融塩中におけるM/M ²⁺ の電極反応の研究	200
2-1	緒言	200
2-2	実験方法および測定法	202
2-2-1	電解セル	202
2-2-2	測定法	205
2-2-3	定電流ダブルパルス法の説明	206
2-3	結果と考察	210
2-3-1	金属/金属イオン可逆電極	210
2-3-2	電位走査法による分極曲線の測定	210
2-3-3	定電流ダブルパルス法による交換電流密度	234
2-3-4	放電過程の活性化エネルギー	246
2-3-5	電気二重層容量	253

2章

2-1. 緒言

溶融塩は、高温においての安定性がよいことから従来、熱処理浴や電解浴として用いられてきた。さらに最近では、エネルギー工学や化学工学の分野においても溶融塩は高温における熱媒体および反応担体として利用されており、また溶融塩を用いた高融点金属の電解採取あるいは表面処理法も注目されている。しかし、ジェットエンジンやガスタービンの高温腐食の原因として溶融硫酸塩が考えられており、溶融塩に対する金属材料の耐食性が問題となっている。これらの溶融塩中における電解反応あるいは腐食現象を理解するためには、金属/溶融塩界面の電気化学的諸性質を知ることが必要であるが、現在、電気二重層容量ならびに充電速度などに関する知見は極めて少ない。

溶融塩中での電極反応は水溶液中に比べ極めて速く定常法による測定では強く拡散の影響を受け、交換電流密度を求めることは、殆んど不可能であり、交流インピーダンス法や定電流ダブルパルス法などの非定常法による測定が必要である。交流インピーダンス法による溶融塩中の電極反応速度の研究例として

(8) Laitinen と Osteryoang, Laitinen と Gaur, Hills と
 (10) Bockris Hills と Johnson, Ukshe と Bukun, Hill と Lee,
 (11) (12) (13)
 (14) 沼田と春山ら および その他の研究者によっても行なわれている。

これに対して定電流ダブルパルス法は、交流インピーダンス法より速い反応に適した測定法であり、かつ測定時間が短時間であるという利点をもっているにもかかわらず、溶融塩系に適用した例は、Laitinen と Rae, Boutaillon と Barber⁽¹⁶⁾ によるものだけである。そこで本章では 673—773K の LiCl-KCl 共晶溶融塩中での Pt/Pt²⁺, Fe/Fe²⁺, Ni/Ni²⁺, Cu/Cu⁺, Ag/Ag⁺, Zn/Zn²⁺, そして Bi/Bi³⁺ 電極の交換電流密度およびその活性化エネルギー、電気二重層容量および、イオンの拡散係数を定電流ダブルパルス法を用いて求めた。

2-2 実験方法および測定法、

2-2-1 電解セル

2-2-1-1 電解液

電解液である LiCl-KCl 共晶塩は 著しい吸湿性を示すため、 473K で一昼夜真空乾燥した後、真空中で溶解し 473K に保持し、その後乾燥アルゴンを通して測定を行った。この前処理による残余電流は -1.4V で $4\text{A}/\text{m}^2$ となり、 HCl で電解液を処理して得られたものと、ほぼ同じであった。

金属イオンの添加は Pt , Ag , Zn , Bi ではそれぞれ K_2PtCl_4 , AgCl , ZnCl_2 , BiCl_3 の無水特急試薬が市販されているので、これを用いた。また Ni は特級の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 473K で真空脱水した無水 NiCl_2 を用いた。 Fe , Cu , Mo , W は適当な添加物がないので、溶融塩中に、あらかじめ浸漬させておいた。純鉄線、純銅線、純モリブデン線および純タングステン線をアノ溶解して用いた。

2-2-1-2 電極

ダブルパルス用の試料極は 固体電極では市販の直径 $5 \times 10^{-4}\text{m}$ Pt , Fe , Ni , Ag , Cu 線をそれぞれ外径 $4 \times 10^{-3}\text{m}$ のパイプガラス管あるいは、外径 $6 \times 10^{-3}\text{m}$ のソーダガラス管に真空中で封じ込み、垂直に切断し、この断面をエメリー紙で1500番まで研磨し、トリクレソ、メタールで超音波洗浄し実験に用いた。

電極面積は約 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ である。Fig. 2-1 に示すように同じ形の電極を約 $3 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 離して対向させ、両極の中間の位置に $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (0.1 \text{ mol fraction})$ の参照極を固定した。参照極は 1 編の 2 章で用いたものと同じである。Zn, Bi の液体電極は、直径 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ のタングステン線をパイレックスガラス管に封じ込み、垂直に切断しこの断面をエメリー紙で 1500 番まで研磨し、タングステン電極上に Zn, Bi を溶融塩中で電析あるいは、Zn, Bi の液体金属プール中にタングステン電極を浸漬させ、電極上に球上の Zn, Bi をつけたものを電極としている。その様な方法で作製した電極の電位が Zn, Bi の液体金属プールの電位と等しくなっているかは常に、チェックをしたが数 mV のずれが生じる程度であり、タングステンが不活性電極として働いていることがわかる。同様の実験を白金上でも行ったが、白金は亜鉛、ビスマスと合金を作り易いため、電極電位は Zn, Bi の液体金属プールと比較して 0.1V 近く貴な電位を示した。そこで測定はすべてタングステンと用いた。また電極面積の評価は、電極を急冷後固まった球状電極の寸法を測定して面積を求めた。対極には試料極の数千倍の面積を有する Zn, Bi の液体金属プールを用いた。令極曲線測定用の試料曲は直径 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の金属線をガラス管に封じ込んだものを用いたが、詳しい作製方法は 1 編 2 章に述べている。

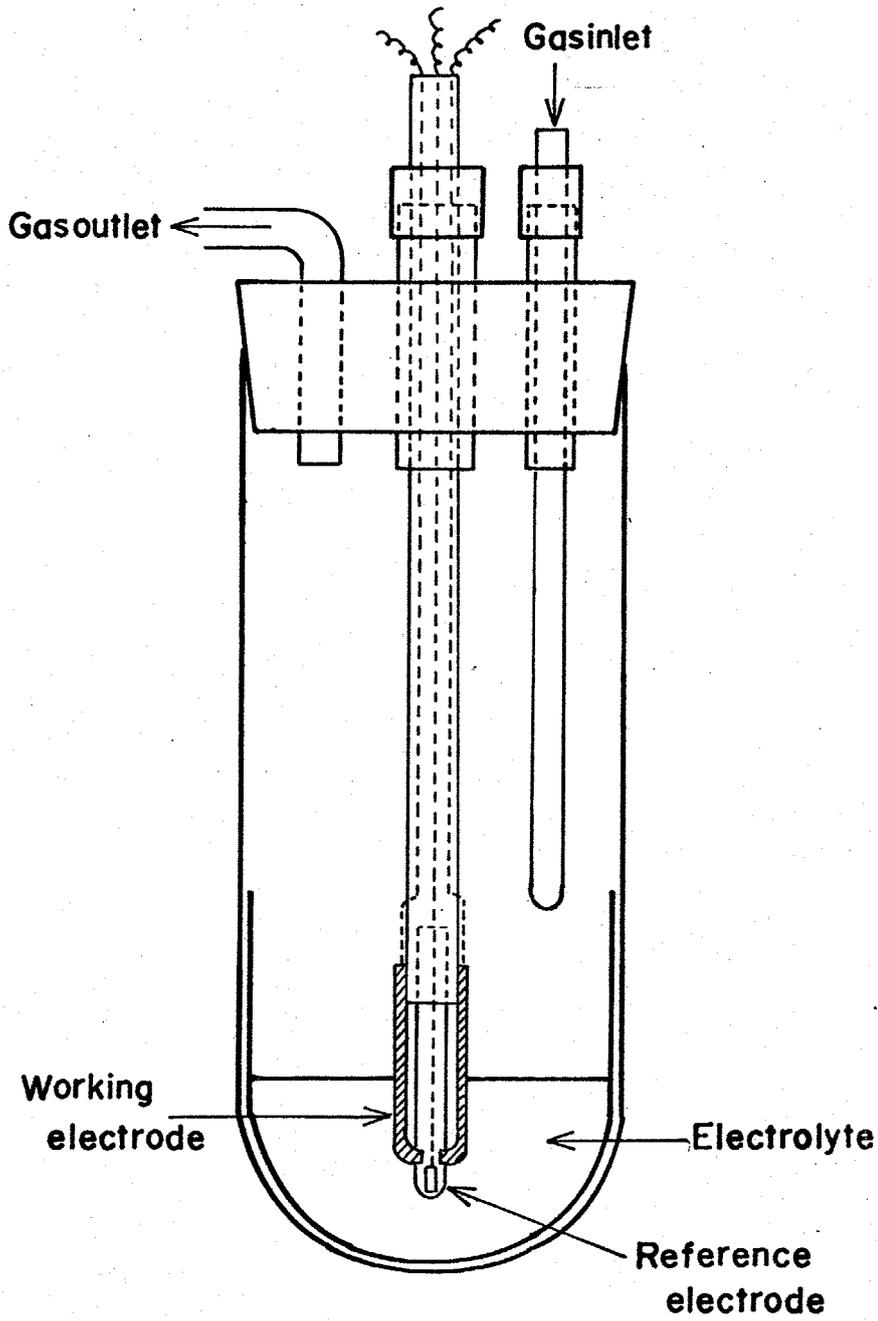


Fig. 2-1 Experimental cell for double pulse method.

電極面積は、約 $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ である。対極には試料極と同じ金属で面積が数10倍のものを用了。参照極は $\text{Ag}|\text{AgCl} (0.1)$ 電極である。

2-2-2 測定法

測定は、Pt, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, Bi, Mo, W の9種類の金属と、それぞれ金属イオンとで形成される電極、 M/M^{2+} の可逆性を、金属イオン濃度範囲 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \% \sim 2 \times 10^{-1} \text{ mol} \%$ で Nernst plots することにより確認し、標準電極電位 (mol fraction scale) を外挿により求めた。さらに電位走査法により金属イオン濃度を変えて金属のアード溶解曲線とカソード析出曲線の測定を行い、式(2-1)を用いて各金属イオンの 773 K $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴中での拡散係数を決定した。

$$i_p = 0.602 n F A C_0^+ (n F | R T)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (2-1)$$

A : 電極面積, C_0^+ : bulk での酸化体の濃度 n : 電荷数

v : 電位走査速度 D_0 : 酸化体の拡散係数

この式は反応生成物が、電極表面に析出する時の式である。ただし、平板電極の式であり、本測定に用いたものは円柱電極なので、多少の誤差が含まれる。また、回転円盤電極を用いて、723 K の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴中の金属イオンの拡散係数も求めた。方法については、1編2章に述べた。

以上の方法で可逆電極が、確認された系に対して、定電流

ダブルパルス法を用いて、放電速度ならびに、二重層容量の決定を試みた。次にダブルパルス法について簡単に説明する。

2-2-3 定電流ダブルパルス法の説明

定電流ダブルパルス法は Fig. 2-2(2) に示す2つの連続する定電流方形波パルスを電極間に印加するもので、第1パルス電流 i_1 は $2 \sim 8 \times 10^{-6}$ A の短い大電流パルスで、主として、電気二重層の充電に用いられる。そして第2パルスは、 1×10^{-4} A の比較的長い、低電流パルスで、この電流は、主として、電極反応に用いられる。Fig. 2-2-(1) は電極間に (2) のような定電流を印加したときの、電位応答を示したものであるが、A は第1パルスで、電気二重層が完全に充電されず、第2パルスの一部が残りの充電に使われているため、 $t = t_1$ 以後にその値に増加がみられ、C は逆に第1パルスで、電気二重層が過充電状態にあるため、 $t = t_1$ 以後にその値に減衰がみられる。B は第1パルスにより電気二重層が完全に第1パルス電流に対応する活性化過電圧まで、丁度充電されている状態を示し、 $t = t_1$ で $(di/dt) = 0$ となる。B のような条件が得られると式 (2-2)、式 (2-3) により電気二重層容量および交換電流密度を計算することが可能になる。

$$Cdl = i_1 t_1 / \eta_0 \quad \text{--- (2-2)}$$

$$i_0 = RT i_2 / n F \eta_0 \quad \text{--- (2-3)}$$

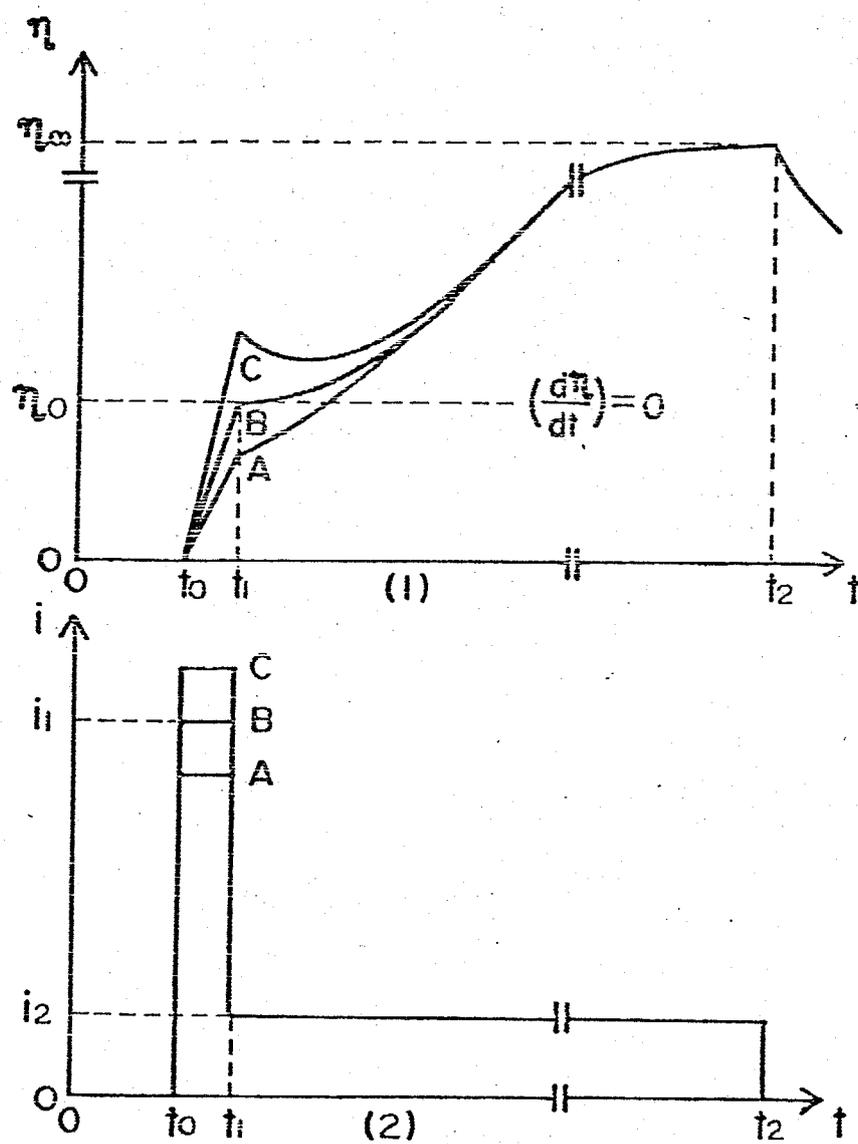


Fig. 2-2 Galvanostatic double pulse method
(Schematic)
(1) Potential transient curve.
(2) Applied double pulse.

本研究では、 i_0 = パルス電流値と、パルス中および、 i_0 = パルス中を固定し、 i_0 = パルス電流値を調節し、 i_0 のように、 $(di/dt)_{t_1} = 0$ になる条件を試行錯誤法によりみつけ出した。また t_1 以後に過電圧が上昇するのは、反応が起り始め、拡散による過電圧が大きくなるためである。しかし実際、熔融塩系では、反応が極めて速いため $2 \sim 8 \times 10^{-6}$ s i_0 = パルスで、すでに反応が起るため、測定した過電圧 η_0 の中には拡散の過電圧が含まれてしまう。そこで本研究では、松田と De la hay らによって提案されたプロットを用いた。この方法によると過電圧 η_0 と i_0 = パルス t_1 との関係は式(2-4)のようになり、さらに t_1 が十分に小さい条件では式(2-5)のように変形できる。

$$-\eta_0 = (RTi_2/nF i_0) \left[1 + (4Ni_0/3\pi^{1/2}) t_1^{1/2} + (1-9\pi/32)(4Ni_0/3\pi^{1/2}) t_1 + \dots \right] \quad (2-4)$$

$$-\eta_0 \approx (RTi_2/nF) \left[1/i_0 + (4N/3\pi^{1/2}) t_1^{1/2} \right] \quad (2-5)$$

$$i_0 = -RTi_2/nF \eta_{t_1} \rightarrow 0 \quad (2-6)$$

$$N = (1/nF) (1/C_0^* D_0^{1/2} - 1/C_R^* D_R^{1/2}) \quad (2-7)$$

ここで、 C_0, C_R : 酸化体, 還元体の濃度, D_0, D_R : 酸化体還元体の拡散係数 によって式(2-5)より、 η_0 vs. $t_1^{1/2}$ をプロットし、その傾きから式(2-7)により拡散係数、切片 ($t_1 = 0$) から拡散の影響を含まない、交換電流密度 i_0 を式(2-6)により求めることができる。また電気二重層容量は式(2-8)の $t_1 \rightarrow 0$ に外挿したと

きの $C_{de} (t, \rightarrow 0)$ が、真の電流 = 重層容量となるはずである。

$$\begin{aligned} C_{de} &= i_1 t_1 / \eta = (i_1 t_1 n F / RT i_2) [1/\alpha_0 + (4N/3\pi^{1/2}) t_1^{1/2}]^{-1} \\ &= (nF/RT (i_1/i_2)) (i_1 t_1) [1 + (4N i_0 / 3\pi^{1/2}) t_1^{1/2}]^{-1} \end{aligned}$$

----- (2-8)

式 (2-8) を変形すると

$$i_2 / i_1 t_1 = (nF i_0 / RT C_{de}) [1 + (4N i_0 / 3\pi^{1/2}) t_1^{1/2}]^{-1}$$

----- (2-9)

よって $i_2 / i_1 t_1$ vs $[1 + (4N i_0 / 3\pi^{1/2}) t_1^{1/2}]^{-1}$ をプロットし
 $t_1 \rightarrow 0$ から式 (2-9) により、真の C_{de} を求めることができる。

2-3 結果と考察

2-3-1, 金属/金属イオン可逆電極

Fig. 2-3 は、金属イオンを $2 \times 10^{-2} \text{ mol \%}$ から $2 \times 10^{-1} \text{ mol \%}$ 添加したときの電極電位の濃度依在性を示す。Pt/Pt²⁺, Fe/Fe²⁺, Ni/Ni²⁺, Cu/Cu⁺, Ag/Ag⁺, Zn/Zn²⁺ および Bi/Bi³⁺ はいずれも Nernst の式に従う直線を示し、それぞれが可逆であることが明らかになった。Nernst plots の直線をモル分率 1 の濃度まで外挿し、標準電極電位 E_x^0 を求めた結果を Table 2-1 に示した。これは銀/銀イオン電極の標準電極電位を基準として示している。Table 2-1 には Laitinen と Lui⁽²⁰⁾ が 723K の LiCl-KCl で測定した標準電極電位を示したが、Pt, Fe, Ni, Cu の固体金属は極めて良い一致を示している。それに対し、Zn, Bi の液体金属では数 10 mV 電位がずれているが、液体金属は固体金属と比較し、酸化されやすいことが原因で研究者により、値がばらついている。測定が狭い濃度範囲からの外挿のため、多少誤差が含まれてくることを考えれば、まず正確な値が測定されているものと思われる。また Mo, W についても測定を行ったが、この濃度範囲においては、可逆電位を示さなかった。

2-3-2 電位走直法による分極曲線の測定

Fig. 2-4 ~ Fig. 2-8 は金属イオン濃度が $1 \sim 40 \times 10^{-2} \text{ mol \%}$

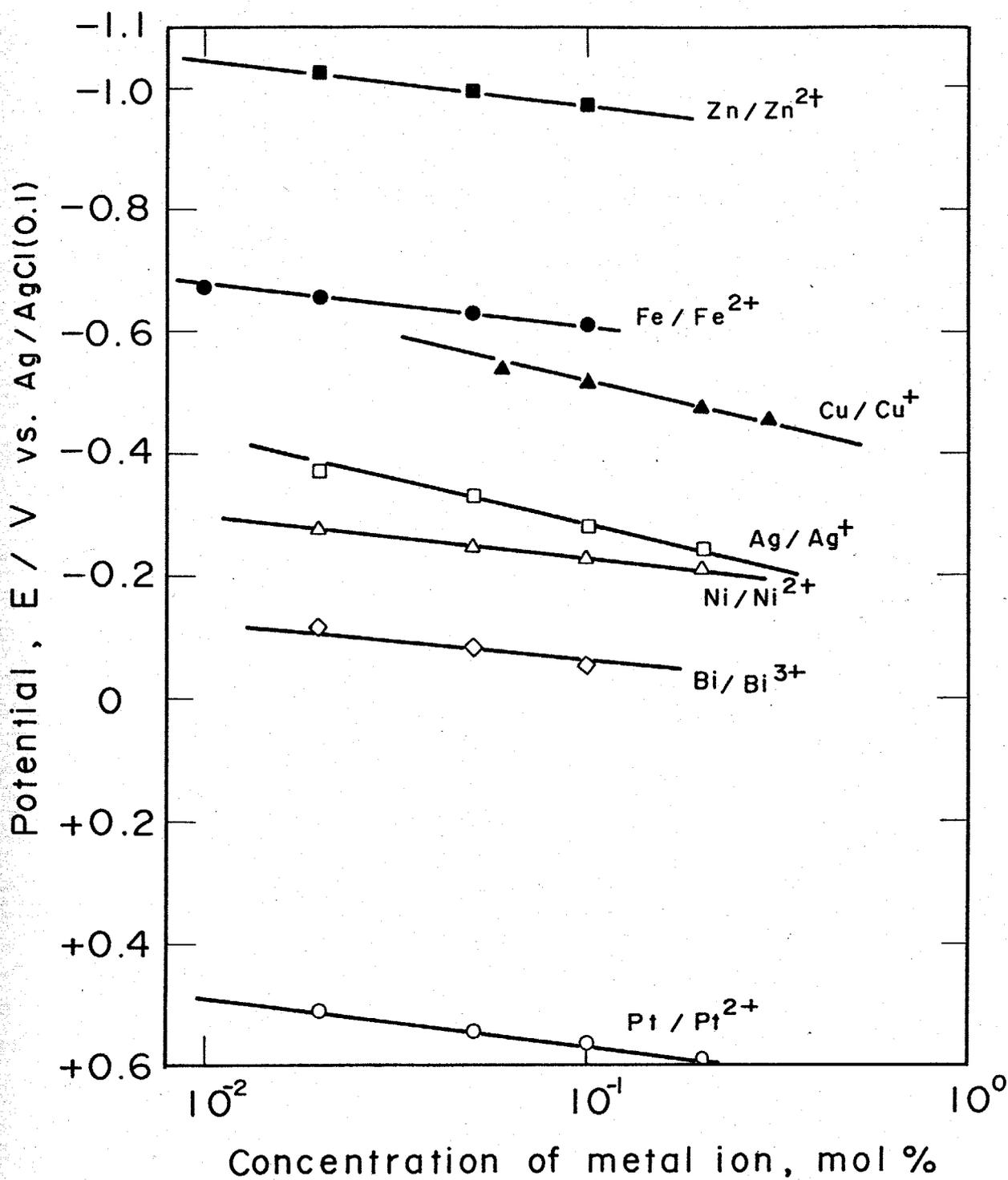


Fig. 2-3 Nernstian plots of M/M^{Z+} electrodes in LiCl-KCl eutectic melt at 773K.

	This work, $E_x^\circ(\text{Ag}), \text{V}$	Laitinen et al., $E_x^\circ(\text{Ag}), \text{V}$
Pt	0.639	0.637
Fe	-0.537	-0.535
Ni	-0.161	-0.158
Cu	-0.220	-0.214
Ag	0.000	0.000
Zn	-0.897	-0.929
Bi	-0.052	-0.035

Table 2-1 Standard electrode potentials of M/M^{Z+}
in LiCl-KCl melt at 773K.

のときの、Pt, Fe, Ni, Cu, Agの5種類の金属のカソード、およびカソード分極曲線を 0.02 V/s の電位走査速度で、測定したものである。すべての金属について同じような傾向の分極曲線が、得られた。カソード側は電位走査速度の速いときにはピーク電流を示し、電位走査速度が遅くなると限界電流となった。このカソードのピーク電流を各金属イオン濃度に対してプロットしたのが、Fig. 2-9 ~ Fig. 2-13である。各図ともに電位走査速度を変えて測定している。白金を除いて他の金属のカソードのピークあるいは限界電流は、添加した金属イオンの濃度に比例して増加することがわかった。ただし、これらの分極曲線の測定は、金属イオンの濃度の大きいとき、あるいは、電位走査速度が遅いときには、カソード分極で電極表面に金属がデントライトに析出し、電極面積が大きくなるため、測定ごとに試料を代えて行っている。ただし白金電極だけは、1つの試料ですべて測定を行っているため、 Pt^{2+} イオンの濃度が大きくなるにしたがって電流が大きくなったと思われる。次にFig. 2-14 ~ Fig. 2-18はカソードピーク電流の電位走査速度依存性と各濃度で調べたものである。いづれの金属もピーク電流は電位走査速度の平方根に比例することが、明らかになった。さらにFig. 2-19 ~ Fig. 2-21は 723 K のLiCl-KCl中で回転円盤電極を用いて、Pt, Ni, Agカソードの限界電流

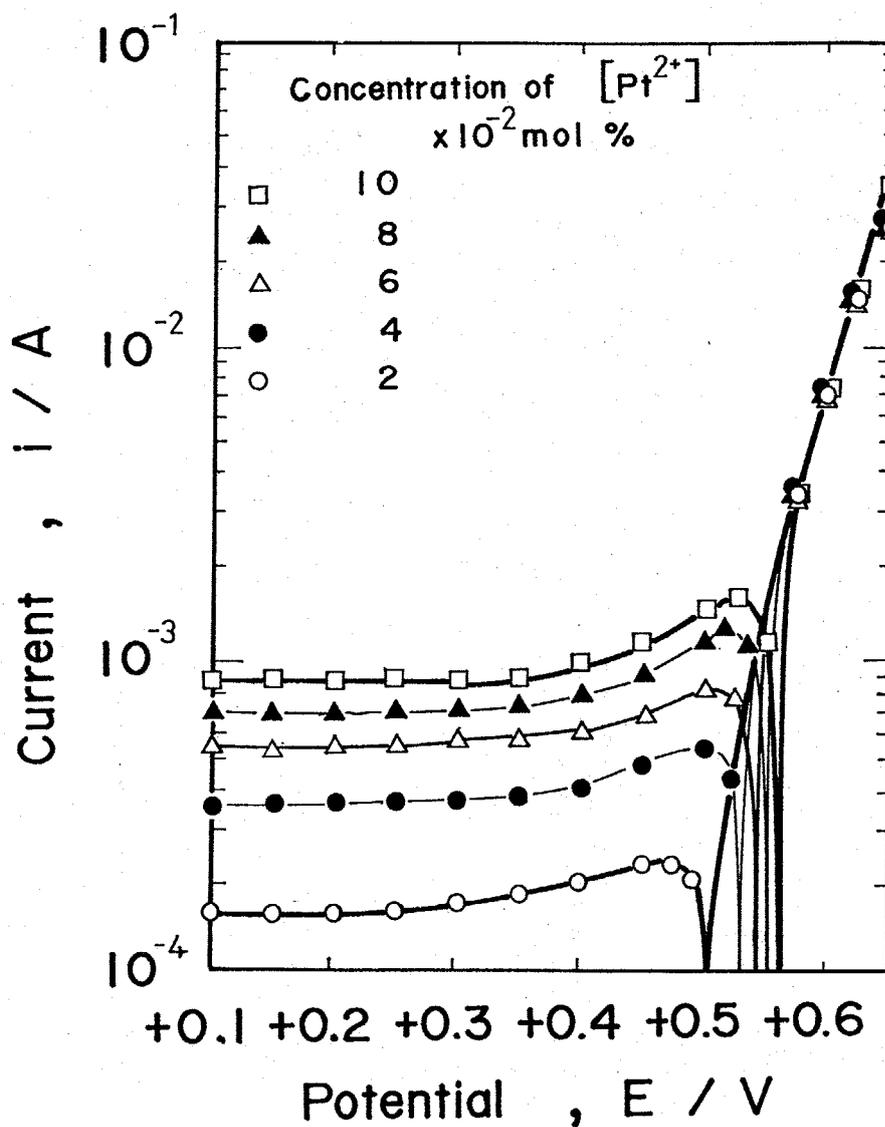


Fig. 2-4 Polarization curves of Pt in LiCl-KCl melts at 773K. Electrode surface area ; $2.4 \times 10^{-5} m^2$. Sweep rate ; 0.020V/s.

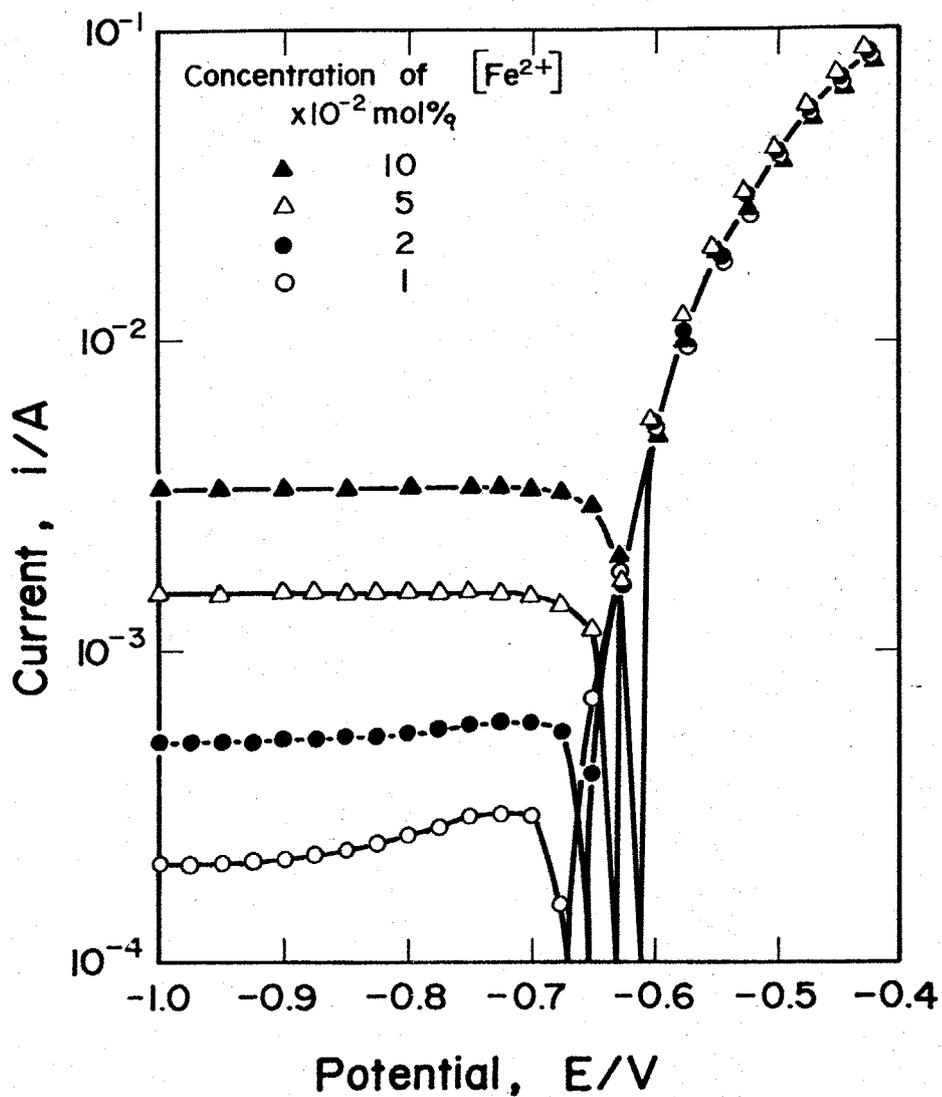


Fig. 2-5 Polarization curves of Fe in LiCl-KCl melts at 773K. Electrode surface area ; $2.4 \times 10^{-5} m^2$. Sweep rate ; 0.020V/s.

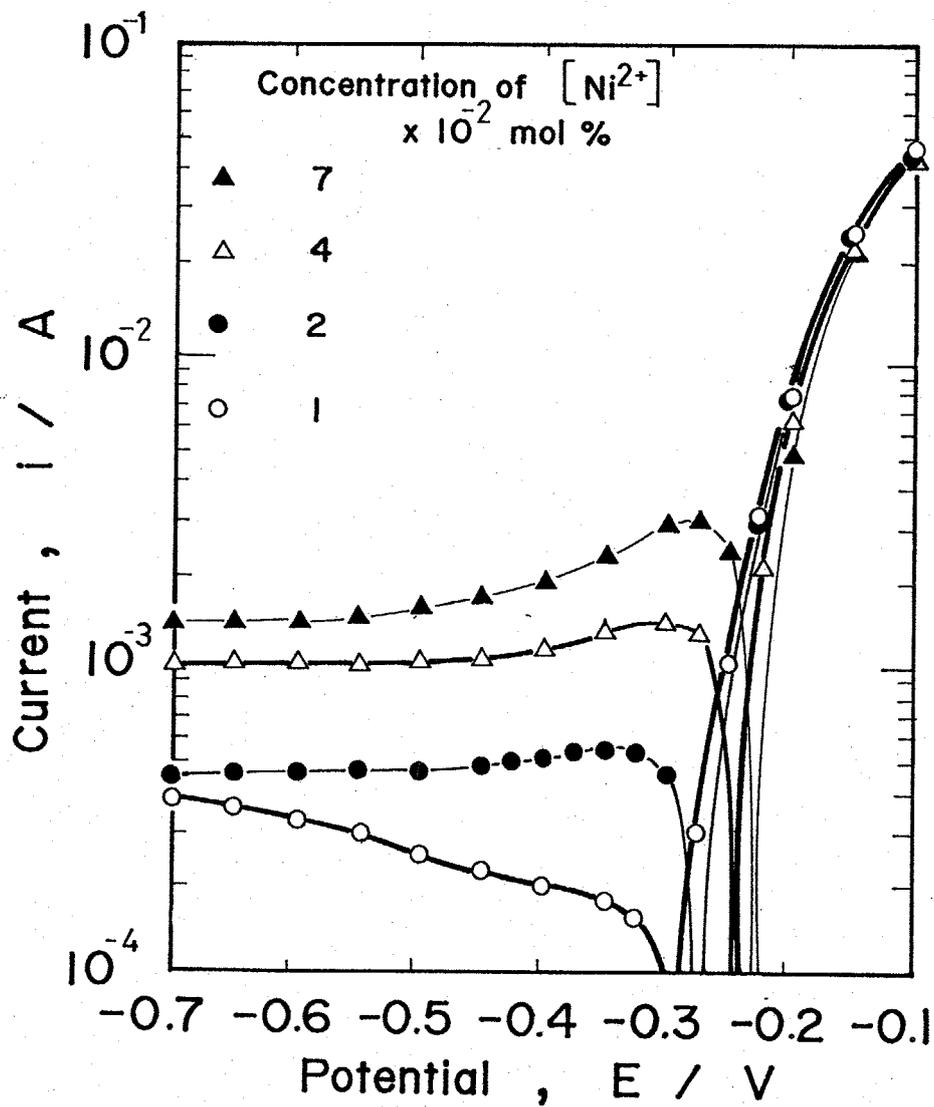


Fig. 2-6 Polarization curves of Ni in LiCl-KCl melts at 773K. Electrode surface area ; $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. Sweep rate ; 0.020V/s.

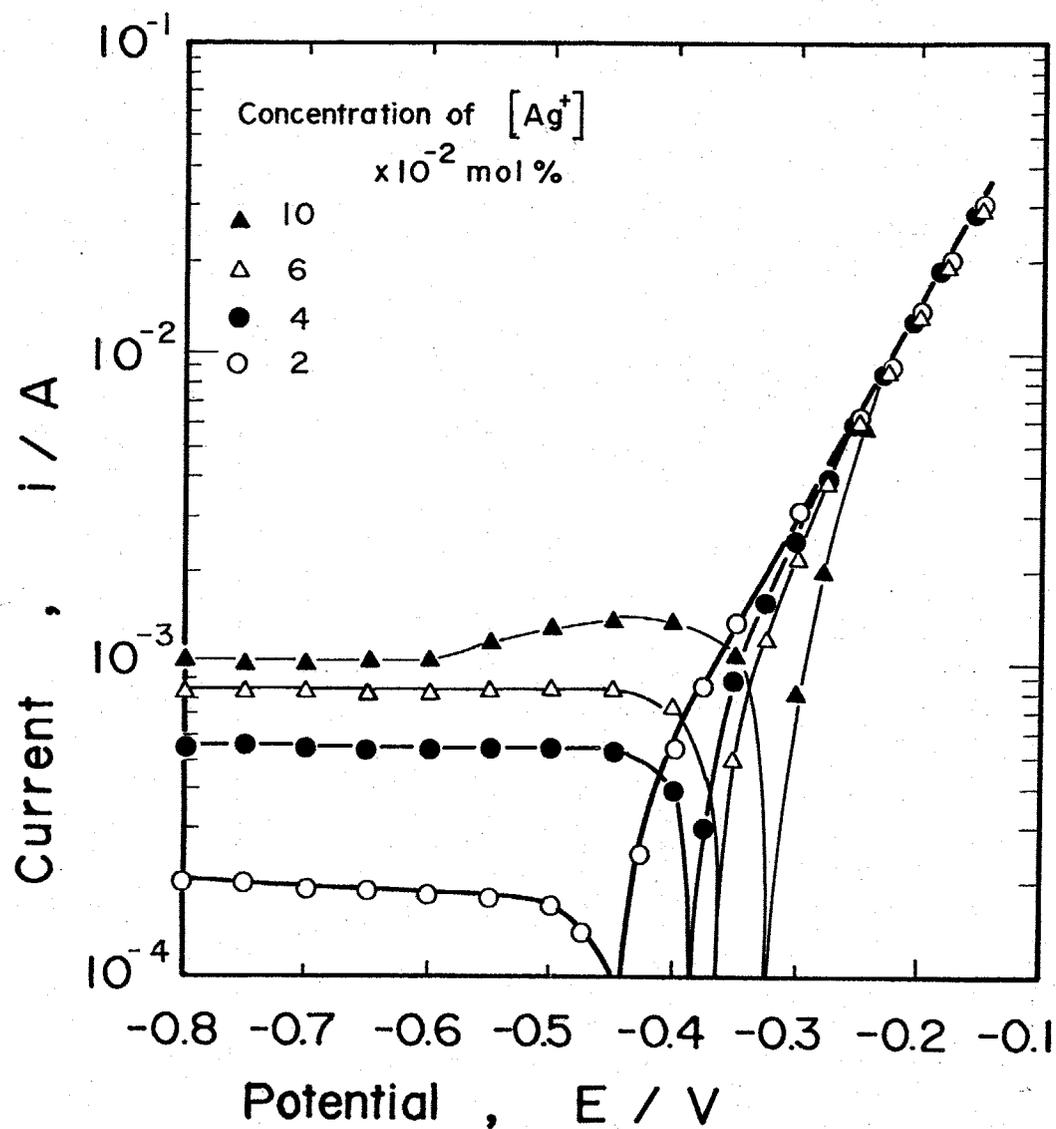


Fig. 2-7 Polarization curves of Ag in LiCl-KCl melts at 773K. Electrode surface area ; $2.4 \times 10^{-5} m^2$. Sweep rate ; 0.020V/s.

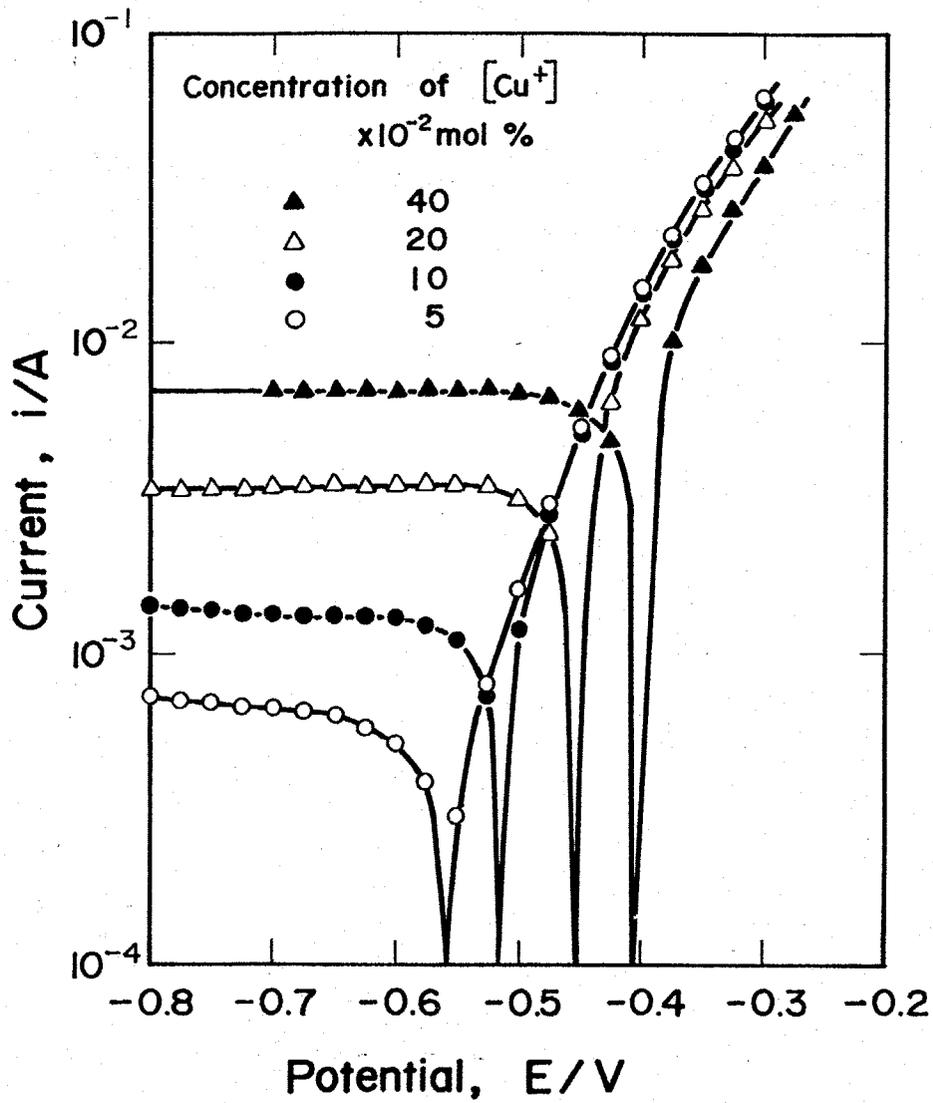


Fig. 2-8 Polarization curves of Cu in LiCl-KCl melts at 773K, Electrode surface area ; $2.4 \times 10^{-5} m^2$, Sweep rate ; 0.020V/s.

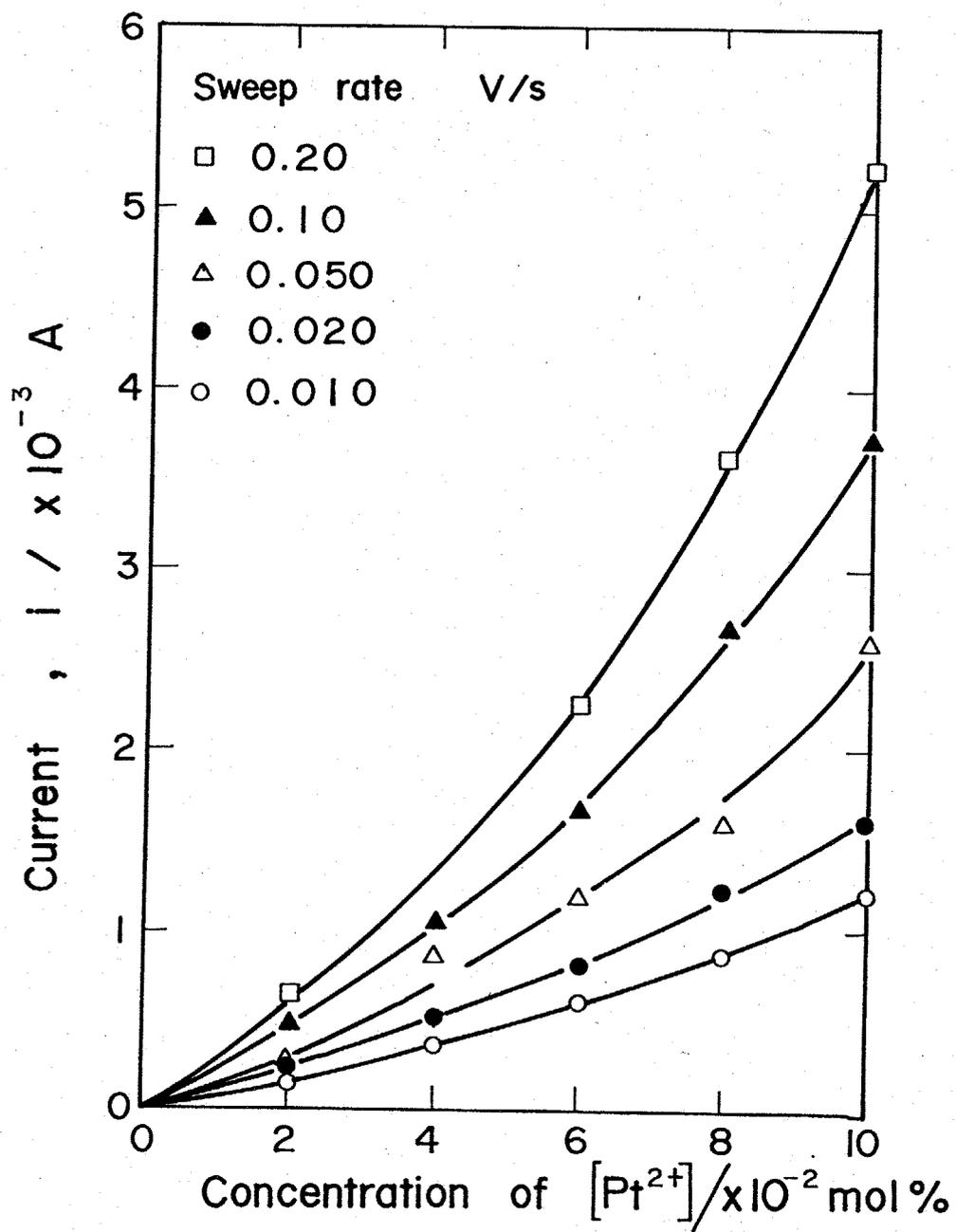


Fig. 2-9 Dependence of cathodic peak current on concentration of $[\text{Pt}^{2+}]$ in LiCl-KCl melts at 773K.

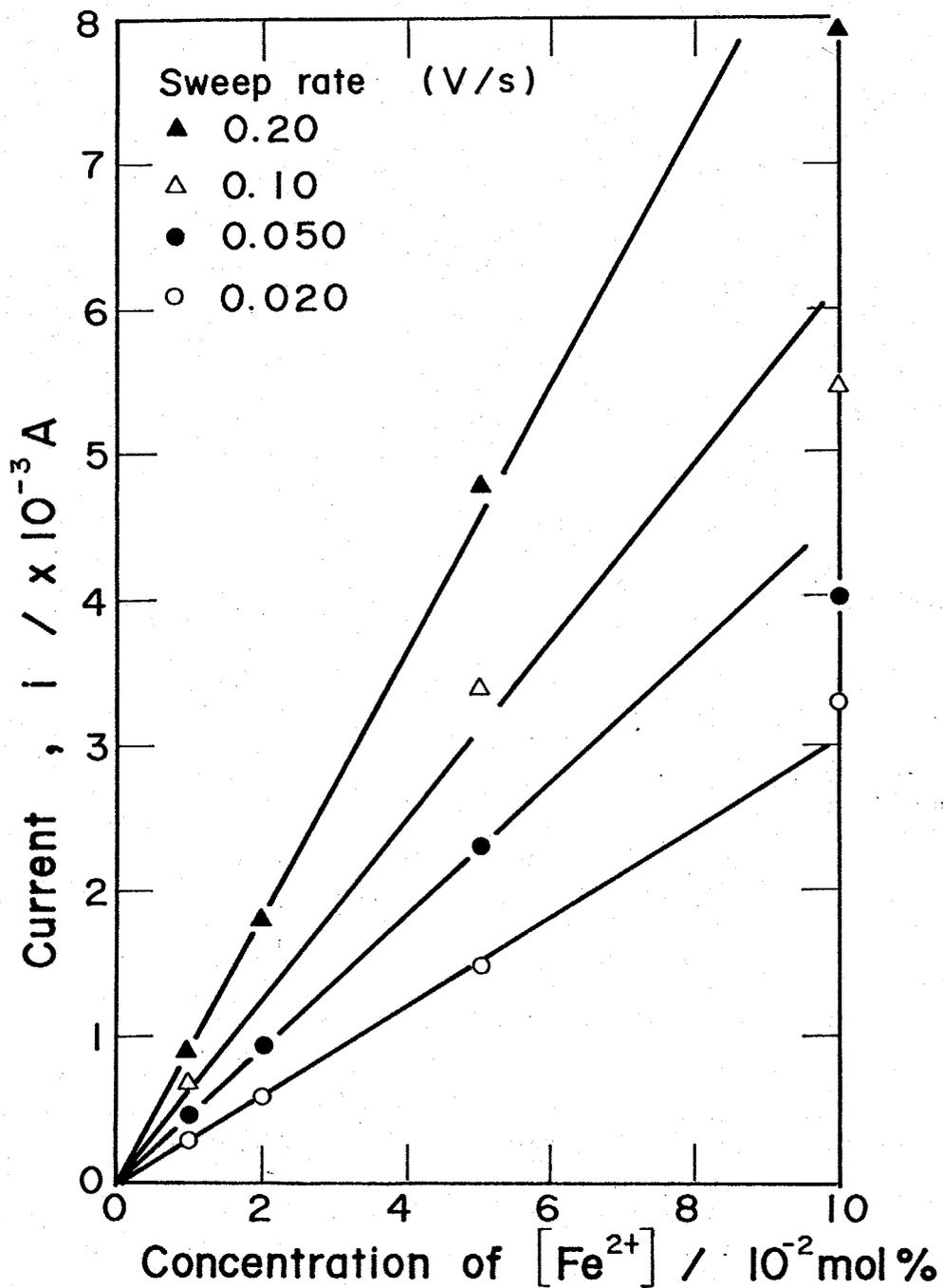


Fig. 2-10 Dependence of cathodic peak current on concentration of $[\text{Fe}^{2+}]$ in LiCl-KCl melts at 773K.

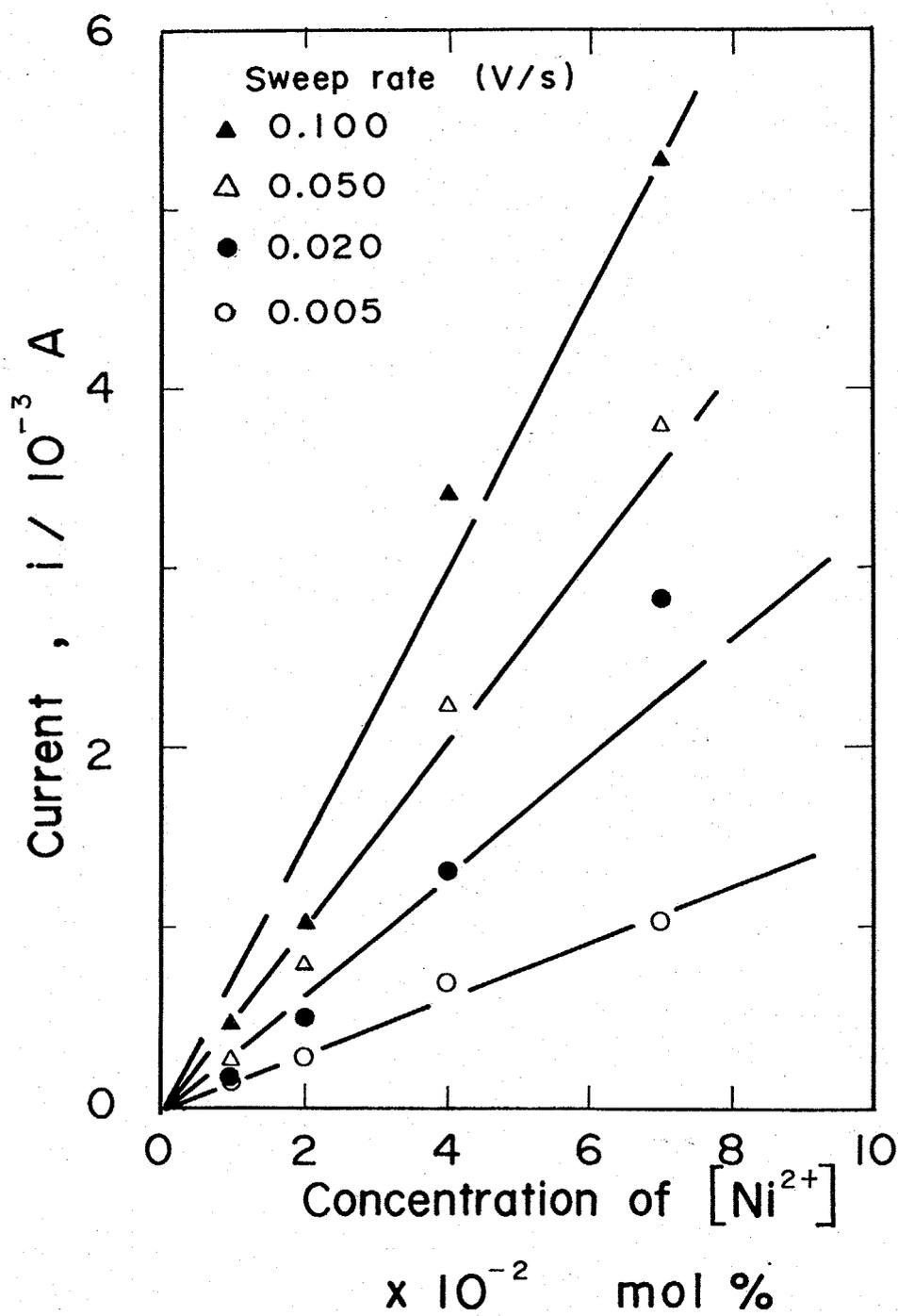


Fig. 2-11 Dependence of cathodic peak current on concentration of $[\text{Ni}^{2+}]$ in LiCl-KCl melts at 773K.

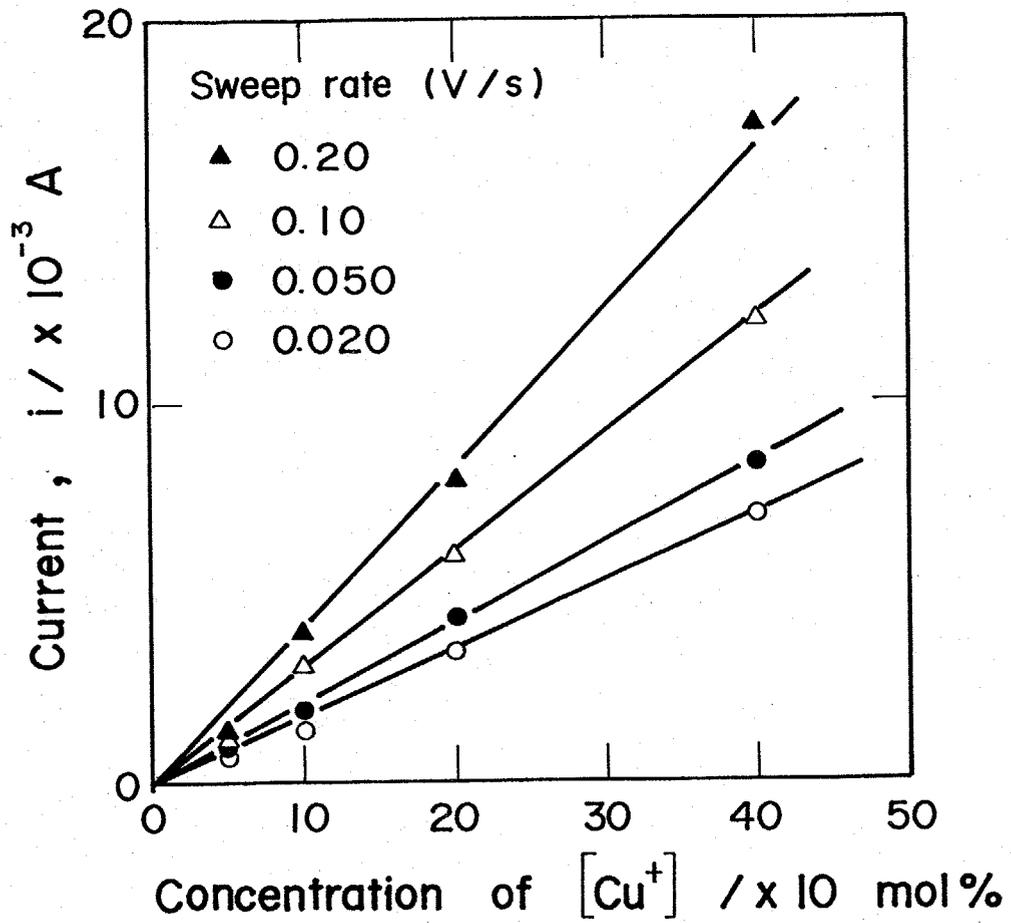


Fig. 2-12 Dependence of cathodic peak current on concentration of $[\text{Cu}^+]$ in LiCl-KCl melts at 773K.

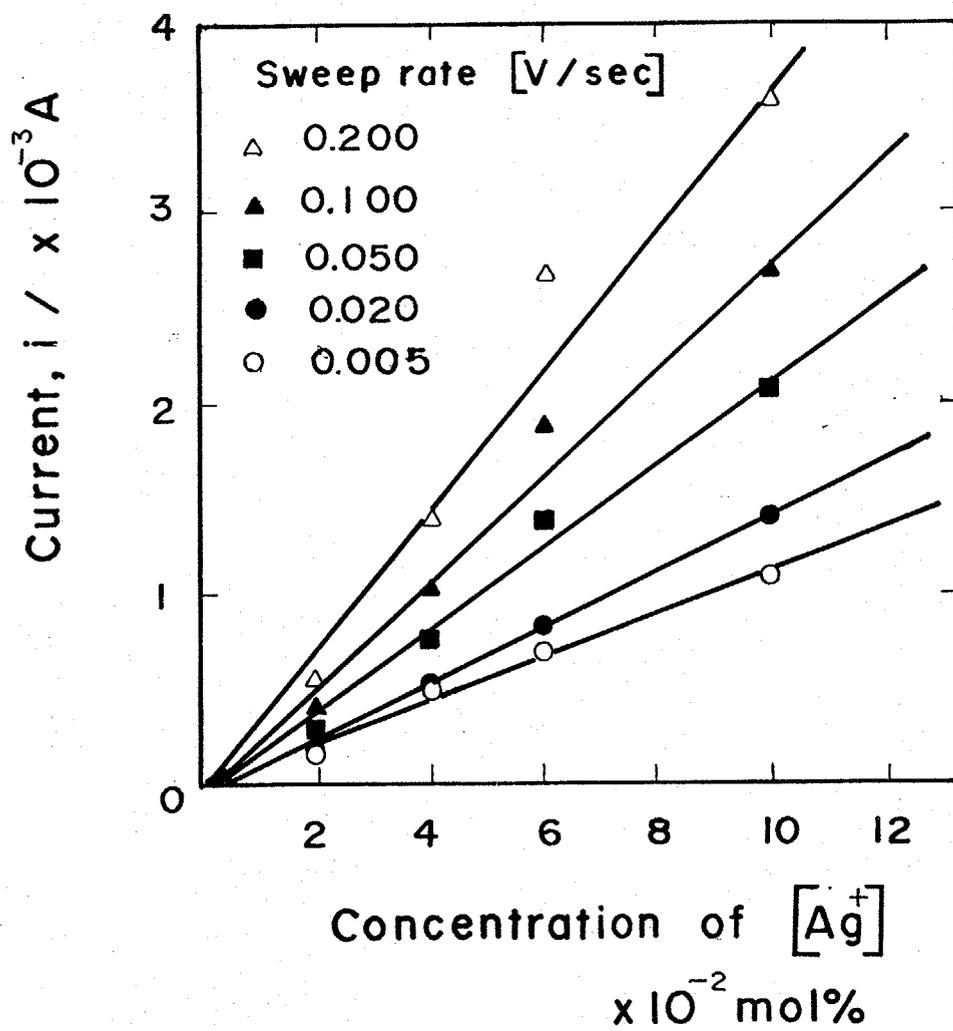


Fig. 2-13 Dependence of cathodic peak current on concentration of $[\text{Ag}^+]$ in LiCl-KCl melts at 773K.

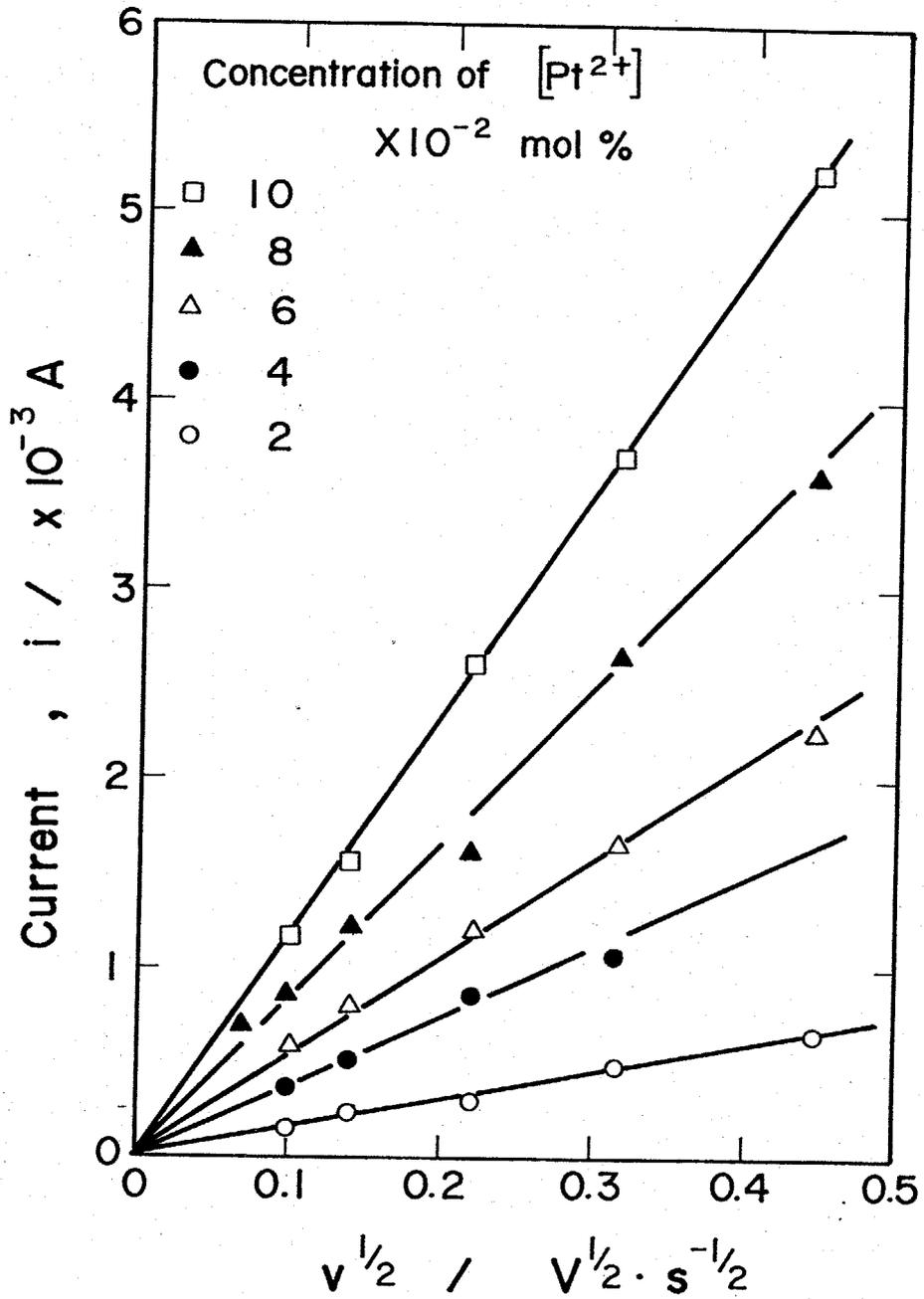


Fig. 2-14 Dependence of cathodic peak current on sweep rate in LiCl-KCl melts at 773K.

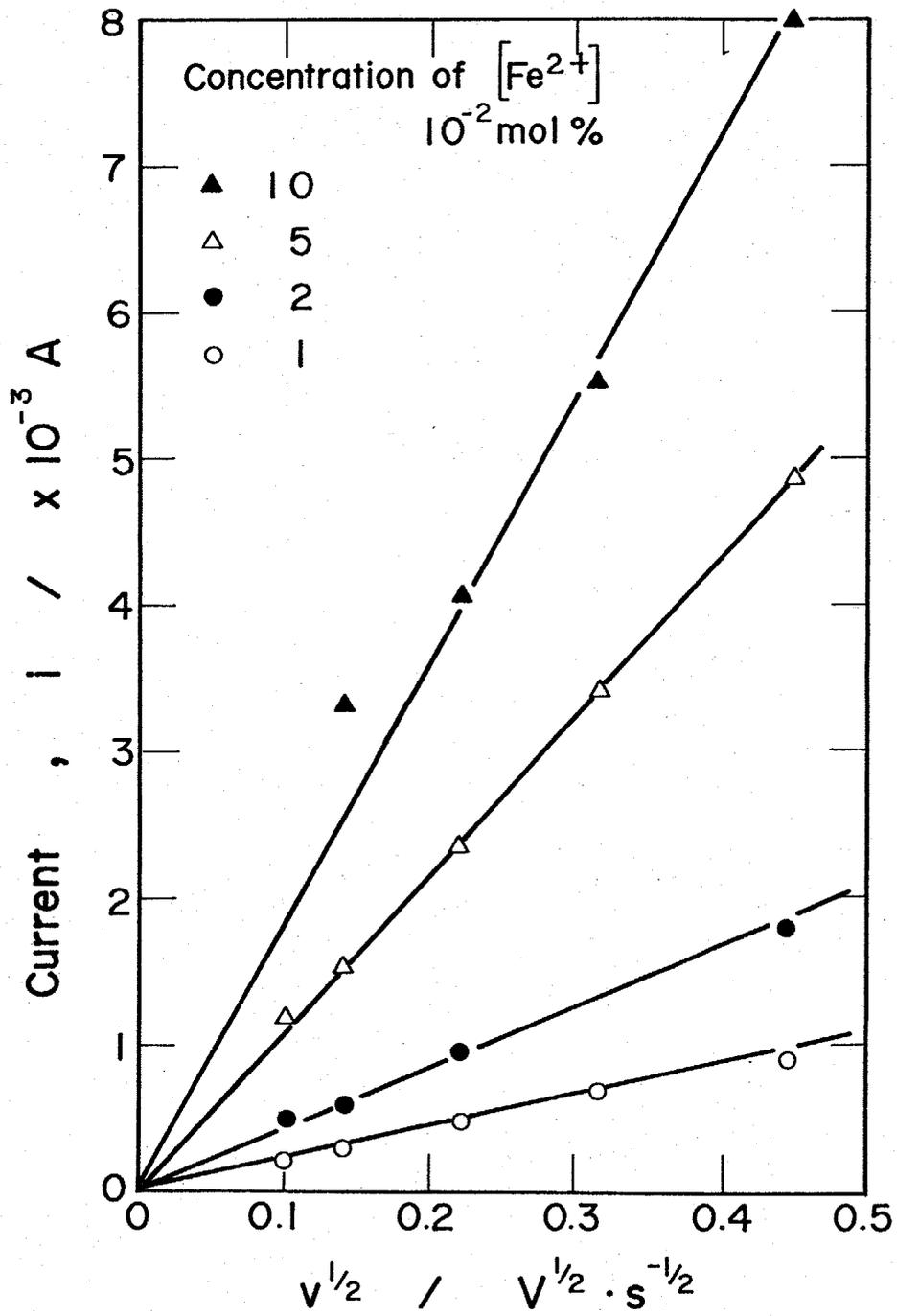


Fig. 2-15 Dependence of cathodic peak current on sweep rate in LiCl-KCl melts at 773K.

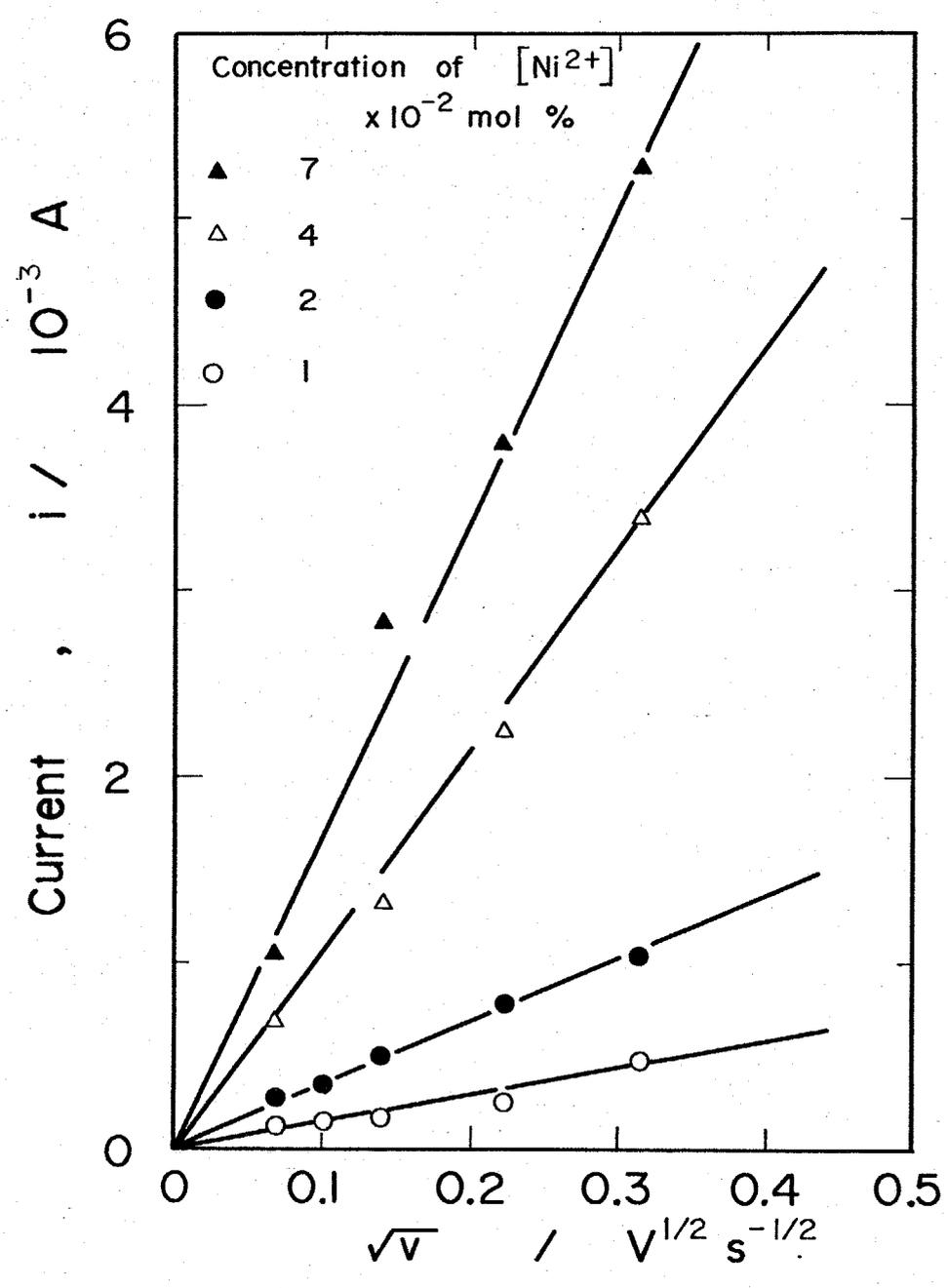


Fig. 2-16 Dependence of cathodic peak current on sweep rate in LiCl-KCl melts at 773K.

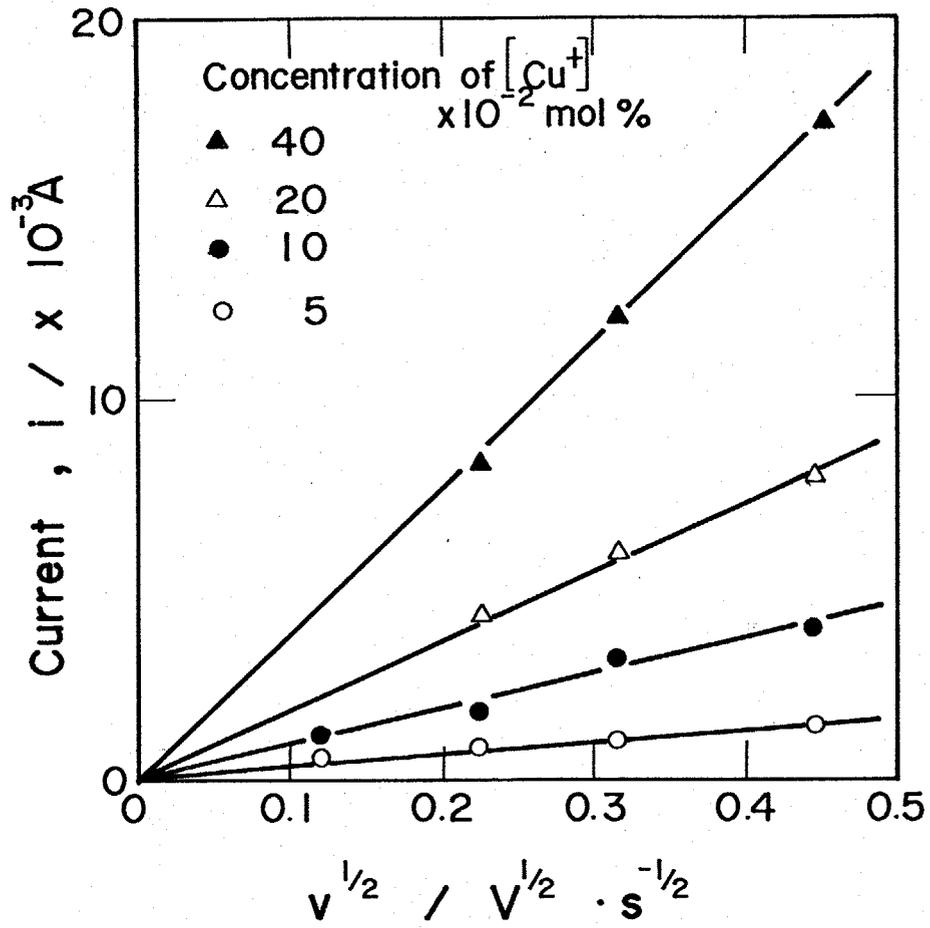


Fig. 2-17 Dependence of cathodic peak current on sweep rate in LiCl-KCl melts at 773K.

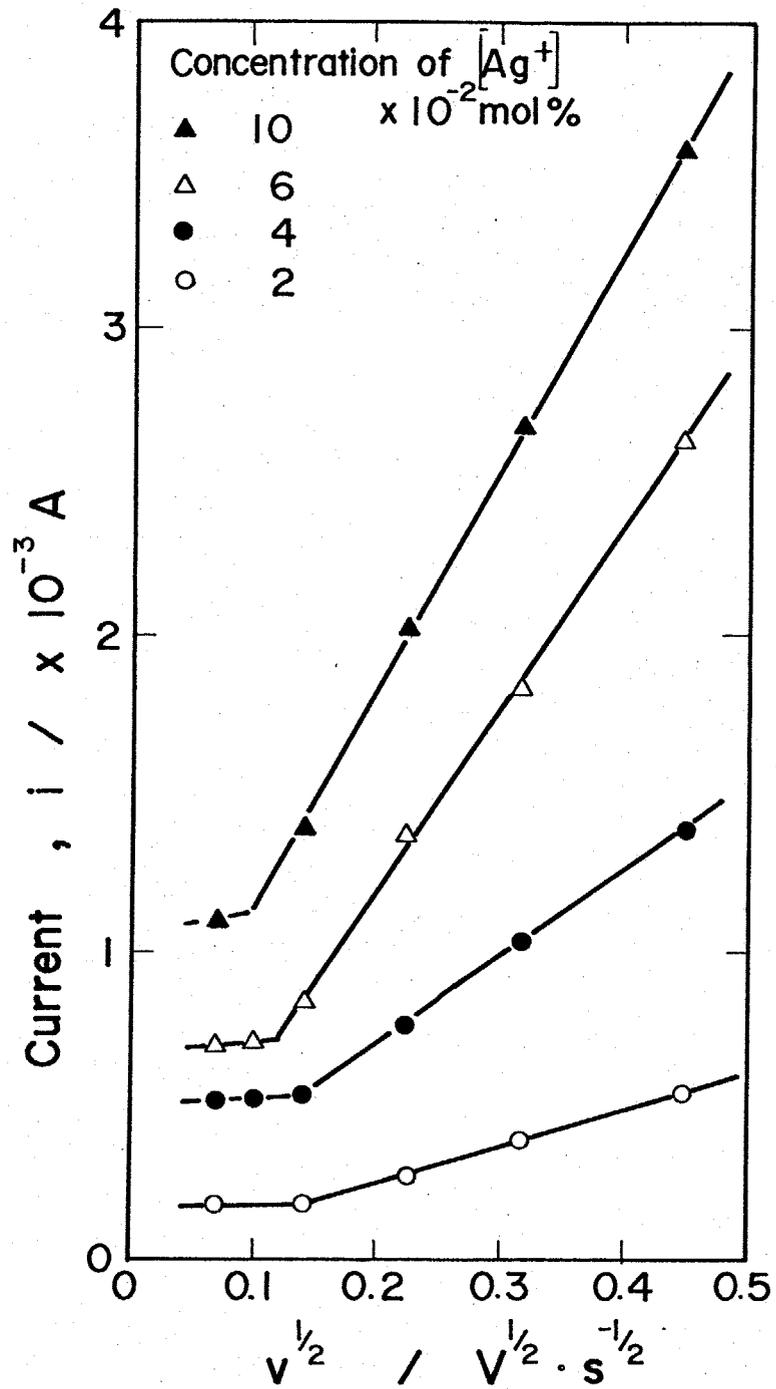


Fig. 2-18 Dependence of cathodic peak current on sweep rate in LiCl-KCl melts at 773K.

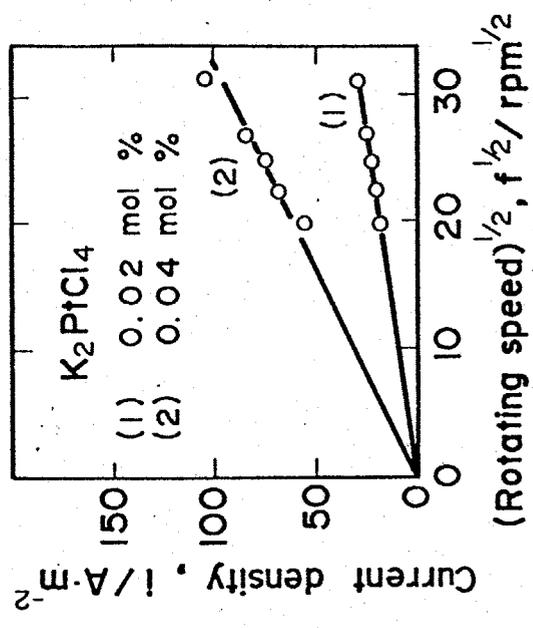


Fig. 2-19
 Dependence of cathodic limiting current density of Pt on rotating speed in LiCl-KCl melts at 723K.

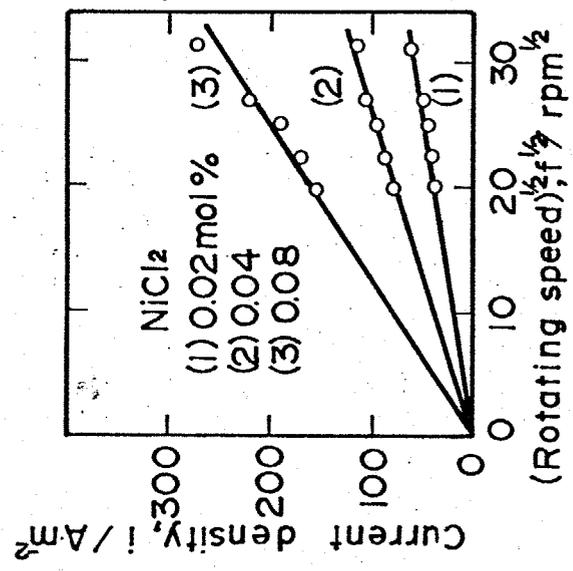


Fig. 2-20
 Dependence of cathodic limiting current density of Ni on rotating speed in LiCl-KCl melts at 723K.

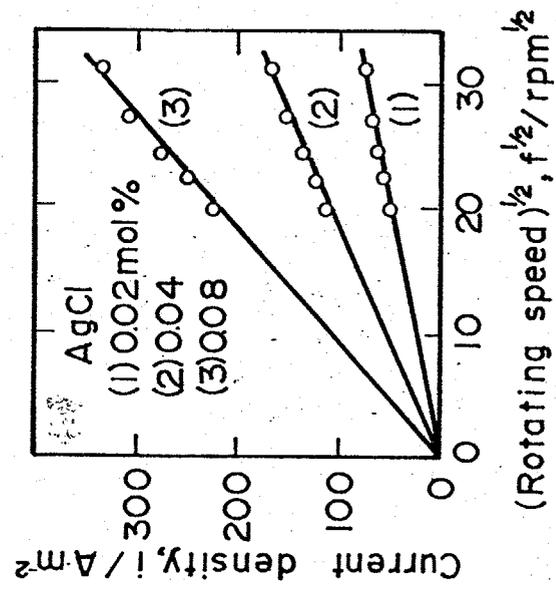


Fig. 2-21
 Dependence of cathodic limiting current density of Ag on rotating speed in LiCl-KCl melts at 723K.

の回転速度依存性を調べたものである。いずれも回転速度の平方根に比例して増大し Levich の式が成り立つ。以上の結果から、カソード分極では金属の析出反応が、金属イオンの拡散律速で起きていると言える。またピーク電位に注目すると、ほとんど可逆電位に近いことから、わずかな分極に対しても拡散の影響が大きくなるものと思われる。以上、電位走査法の結果から式 (2-1) を用いて、また回転円盤電極の結果から 1 編の 2 章の式 (2-8) を用いて各イオンの拡散係数を計算し、まとめたのが Table 2-2 である。この中に後で述べる 2-3-3 節のダブルパルス法の結果も一語に含まれている。電位走査法による測定が 773K で、回転電極法の場合は 727K と温度が異なるので、両者を比較することは、できないが Inman⁽²¹⁾ は電流ステップ法で 723K LiCl-KCl 共晶塩中の Pt^{2+} の拡散係数を測定し、 Pt^{2+} 濃度が $1.1 \times 10^{-3} \sim 3.02 \times 10^{-3} \text{K mol/m}^2$ の範囲で $D_{Pt^{2+}}$ ⁽²²⁾ は $0.91 \times 10^{-9} \sim 0.57 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ と報告している。また Schmidt は白金電極を用いたポーログラフィの結果 723K の同浴中で $D_{Ni^{2+}} = 2.4 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, $D_{Ag^+} = 3.3 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ と報告している。さらに Laitinen⁽²³⁾ は 712/ポテンシオメトリにより、 $D_{Ag^+} = 2.6 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, Delimarski⁽²⁴⁾ は $D_{Ag} = 8 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ を報告し、本測定結果は、まずこれ等の値と比較的良好一致を示している。

($\times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$)

mol%	Pt		Fe		Ni		Cu		Ag			
	P.S.	D.P.	R.D.E.	P.S.	D.P.	P.S.	D.P.	P.S.	D.P.	P.S.	D.P.	R.D.E.
0.02	0.27	0.75	0.27	2.1	1.9	1.5	1.1	0.83	27	7.5	27	2.7
0.04	0.41		0.61			3.6		0.85	56	8.6		3.7
0.05		0.26		2.2	2.8		1.0		57		17	
0.10	0.66	0.67		1.6	1.4		0.5	0.90	61	13	11	3.8

P.S. ; potential sweep D.P. ; double pulse
 R.D.E. ; rotating disk electrode (723K)

Table 2-2 Diffusion coefficients obtained by potential sweep,
 double pulse and rotating disk electrode methods.

次に、アノード側のアノード溶解曲線は、白金では狭いながらもターフェル直線域があらわれる。また銀においてもターフェル直線域があらわれ、他の鉄、ニッケル、銅では直線領域は、あらわれない。塩化物中での金属溶解に際して、ターフェルの直線領域が、あらわれるか、どうかは、以前から議論されている。⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾

Pion telli らは Pb, Ni, Cu, Al, Sn, Cd, Zn はその金属塩化物浴および、それに KCl を添加した浴中で活性化過電圧が、あらわれないことを報告している。本測定結果においてもターフェル直線領域のあらわれる金属 (Pt, Ag) とあらわれない金属 (Fe, Ni, Cu) があるが、ニッケルイオンを含まない 723K の LiCl - KCl 中でアノード分極すると Fig. 2-22 に示すように、直線領域があらわれる。しかし、回転速度依存性を調べると、Fig. 2-22 に示すように、回転速度を大きくすると、電流値が大きくなり、浸漬電位も回転によって異なる方向に移る。本測定に用いた回転電極は、残念ながら装置の都合上 1000rpm までしか測定できないが、アノード溶解電流は、回転によって確かに影響を受けている。この結果からアノード溶解曲線は、ターフェル直線領域があらわれて、いるように見えるが、実際には、溶解した金属イオンと塩素依りによって生じた complex イオン (例えば $NiCl_4^{2-}$, $CuCl_4^{2-}$) の脱離、律速に依存しているものと思われる。塩化物中では、

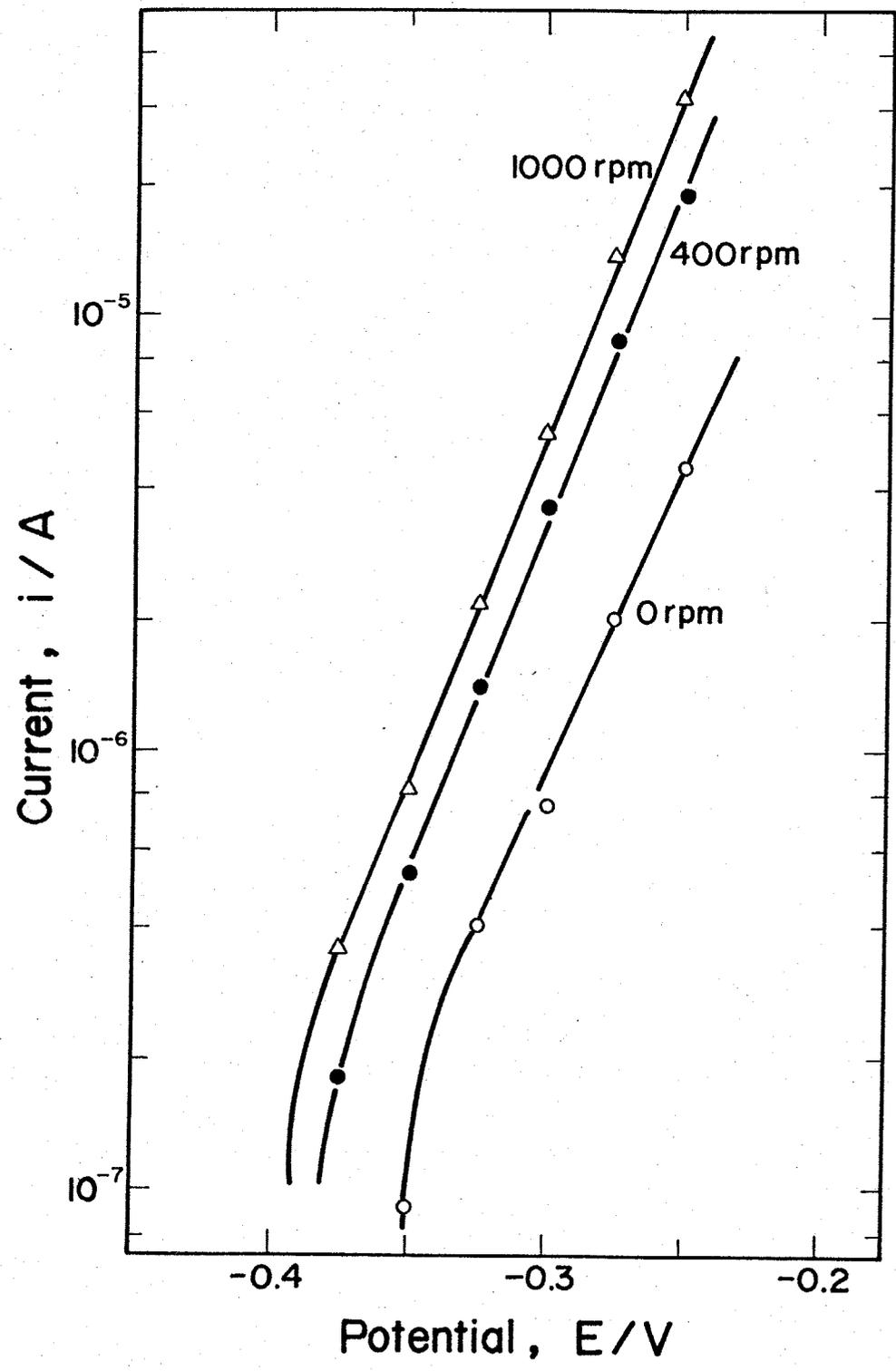


Fig. 2-22 Dependence of anodic dissolution of Ni-microelectrode on rotating rate in LiCl-KCl melts at 723K.

金属イオンが塩素イオンと complex を作ることは、吸収スペクトル測定から確認されている。(28) (29) (30) (31) 脱離律連の場合は、酸素の拡散律連のように、電極表面濃度が、ゼロとならず、この様に電位に対して電流が、ある勾配をもって変化し、条件によって狭い範囲で分極曲線に直線領域が、あらわれることは、有り得る。以上熔融塩中での分極曲線は、アノード、カソード分極ともに強く拡散の影響を受けていることが、明らかとなり、定常法による放電速度の測定は、不可能であることが、分る。そこで定電流ダガルパルス法を用い放電速度の測定を試みた。

2-3-3、定電流ダガルパルス法による交換電流密度

定電流ダガルパルス法により測定された放電の過電圧 η_0 は、パルス幅によって変化し、拡散の影響を受けている可能性があり、真の放電の過電圧を求めるためには、式(2-5)で示したように、測定された過電圧 η_0 をパルス幅の平方根に対してプロットし $\tau \rightarrow 0$ に外挿する必要がある。Fig. 2-23 ~ Fig. 2-29 に Pt, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn および Bi についての結果を示したが、いずれも良好な直線を示し、この直線の勾配から式(2-5)(2-7)を用いて各イオンの拡散係数を各濃度に対し求め Table 2-2 に示した。濃度により多少のばらつきは、あるものの、電位走査法あるいは、回転円盤電極法で求

$$-\eta = \frac{RT}{nF} i_2 \left(\frac{1}{i_0} + \frac{4N}{3\pi^{1/2}} t_1^{1/2} \right)$$

$$N = \frac{1}{nF} \left(\frac{1}{C_0 D_0^{1/2}} + \frac{1}{C_R D_R^{1/2}} \right)$$

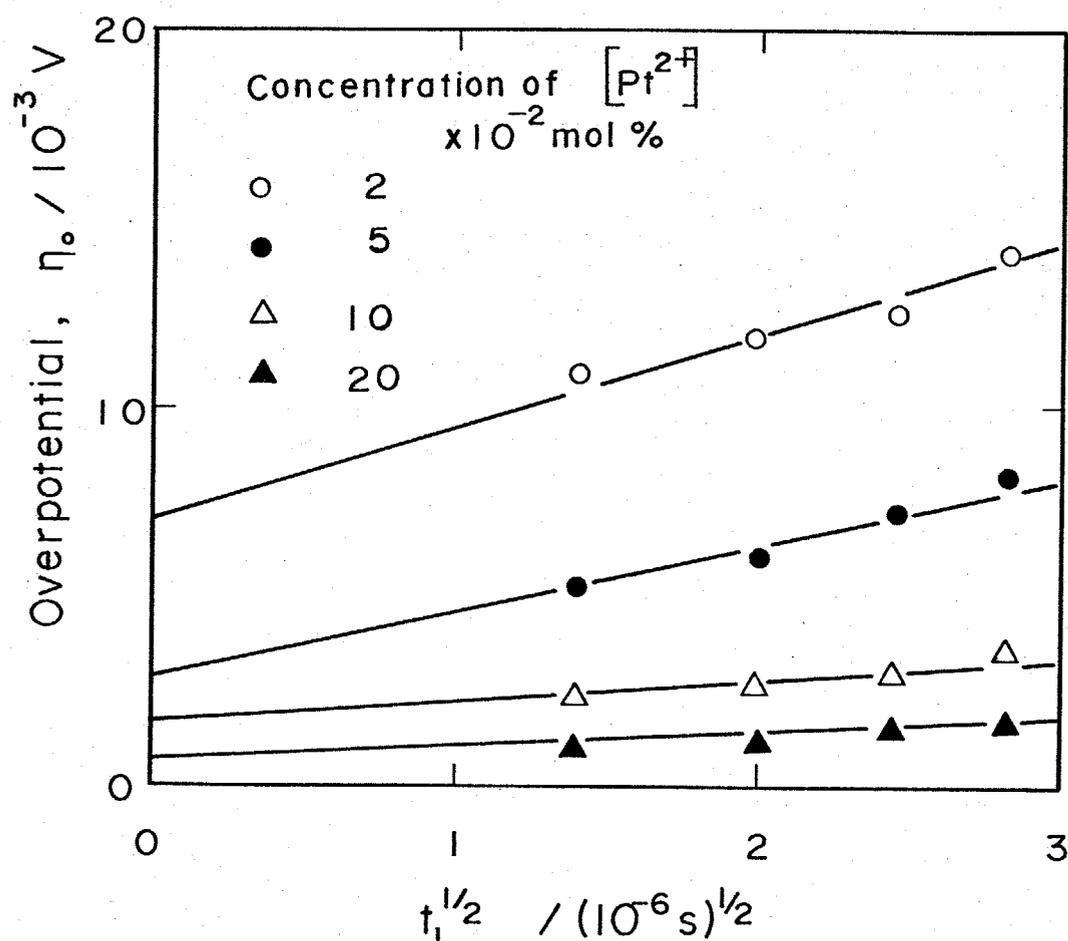


Fig. 2-23 Plots of overpotential η_0 against t_1 for Pt/Pt²⁺ electrode in LiCl-KCl melts at 773K, $i_2 = 3 \times 10^3 \text{ A/m}^2$.

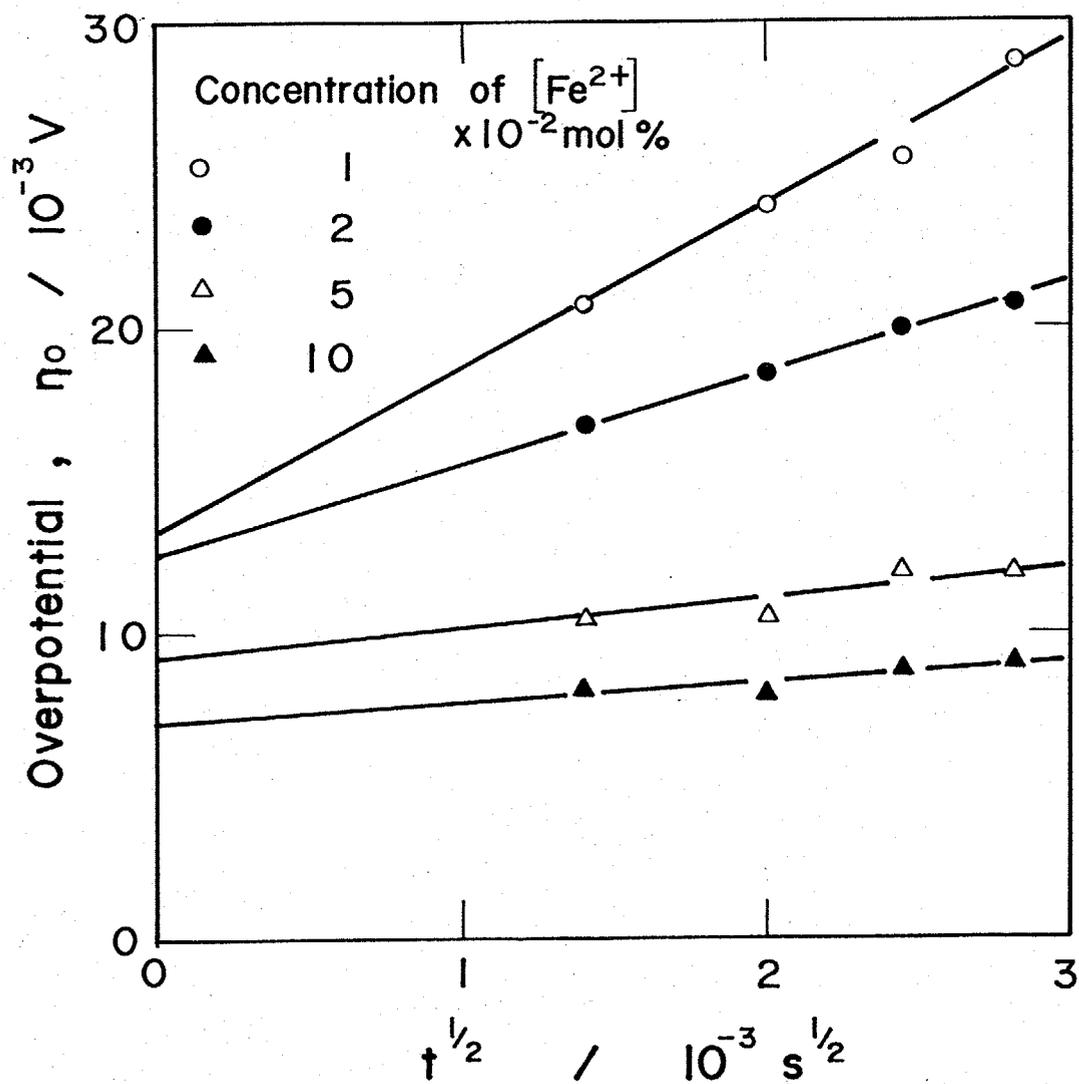


Fig. 2-24 Plots of the overpotential η_0 against $t_{1/2}$ for Fe/Fe²⁺ electrode in LiCl-KCl melts at 773K, $i_2 = 6 \times 10^3$ A/m².

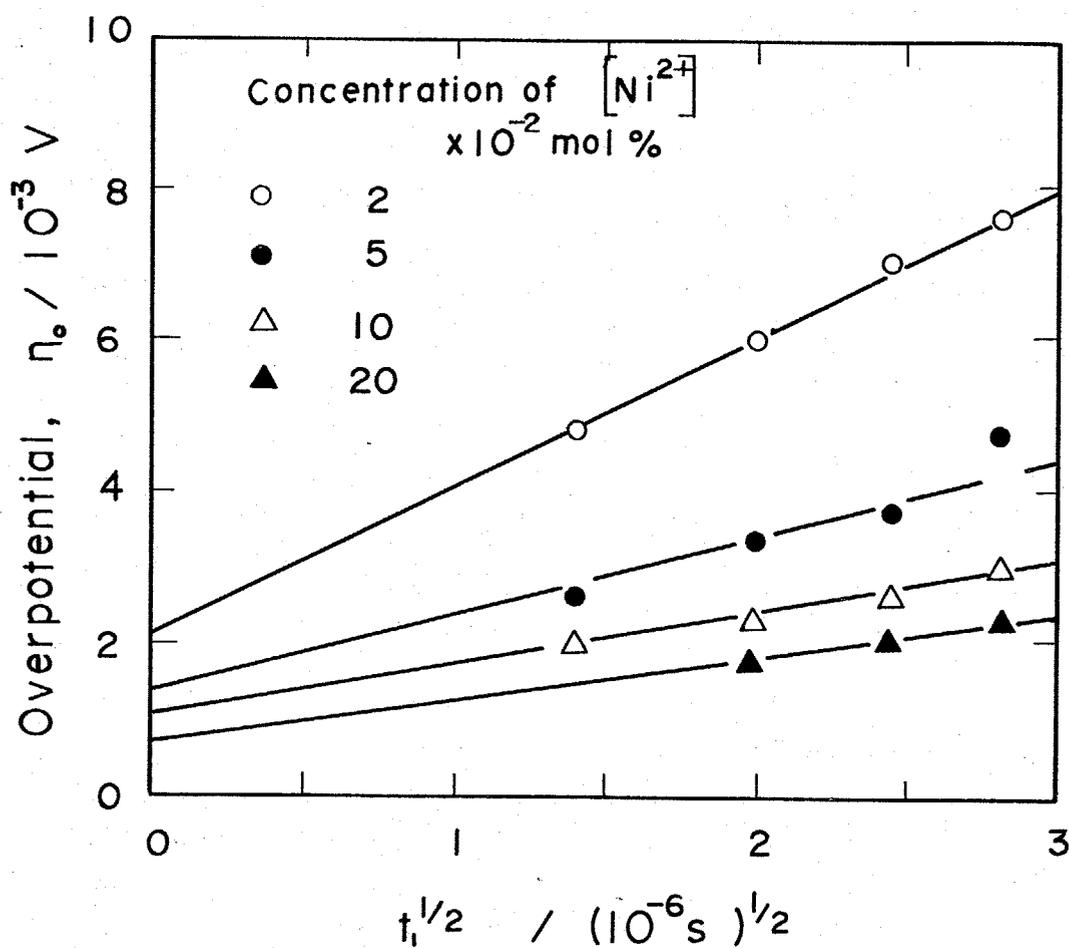


Fig. 2-25 Plots of overpotential η_0 against t_1 for Ni/Ni²⁺ electrode in LiCl-KCl melts at 773K. $i_2 = 3 \times 10^3 A/m^2$.

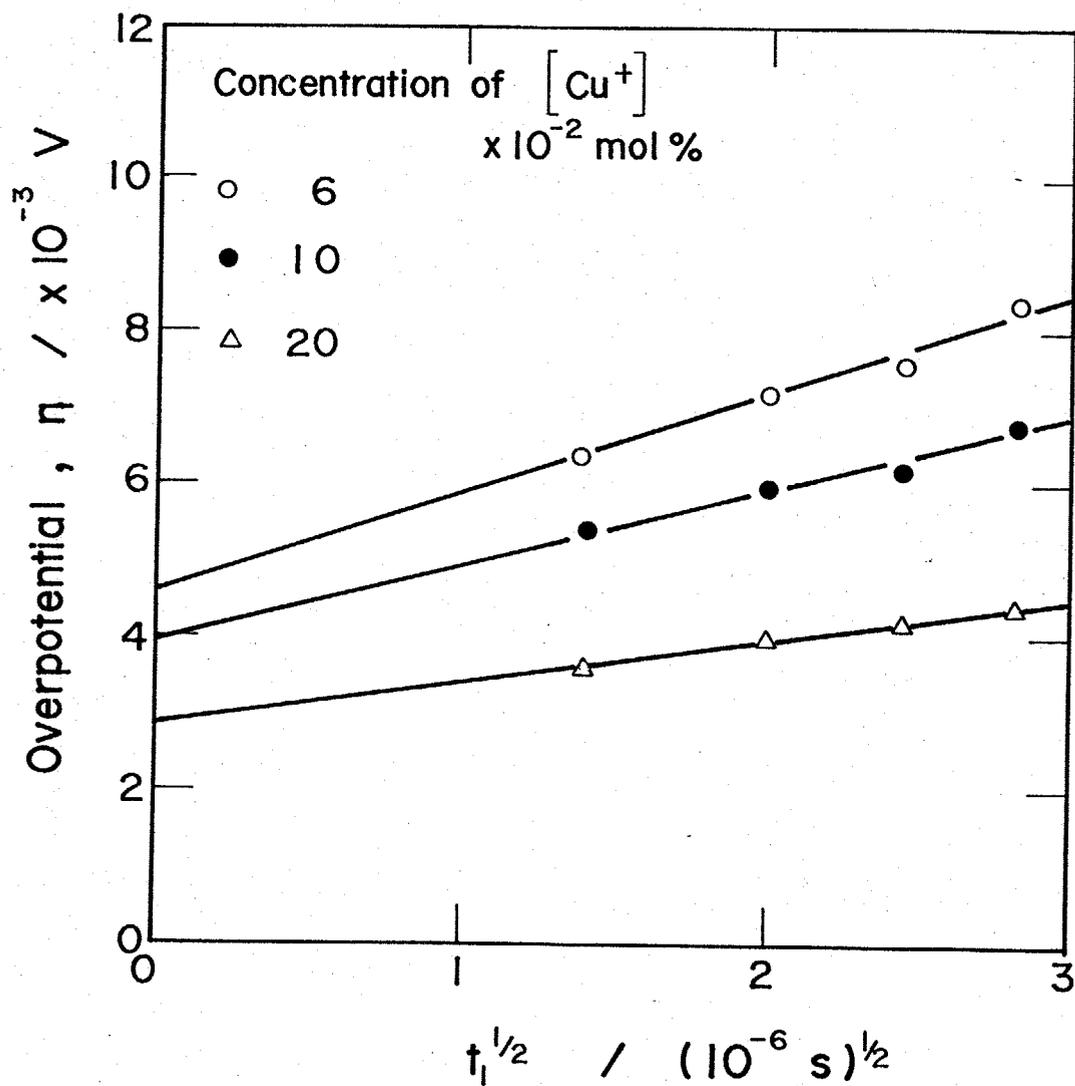


Fig. 2-26 Plots of overpotential η_0 against t_1 for Cu / Cu⁺ electrode in LiCl-KCl melts at 773K, $i_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$.

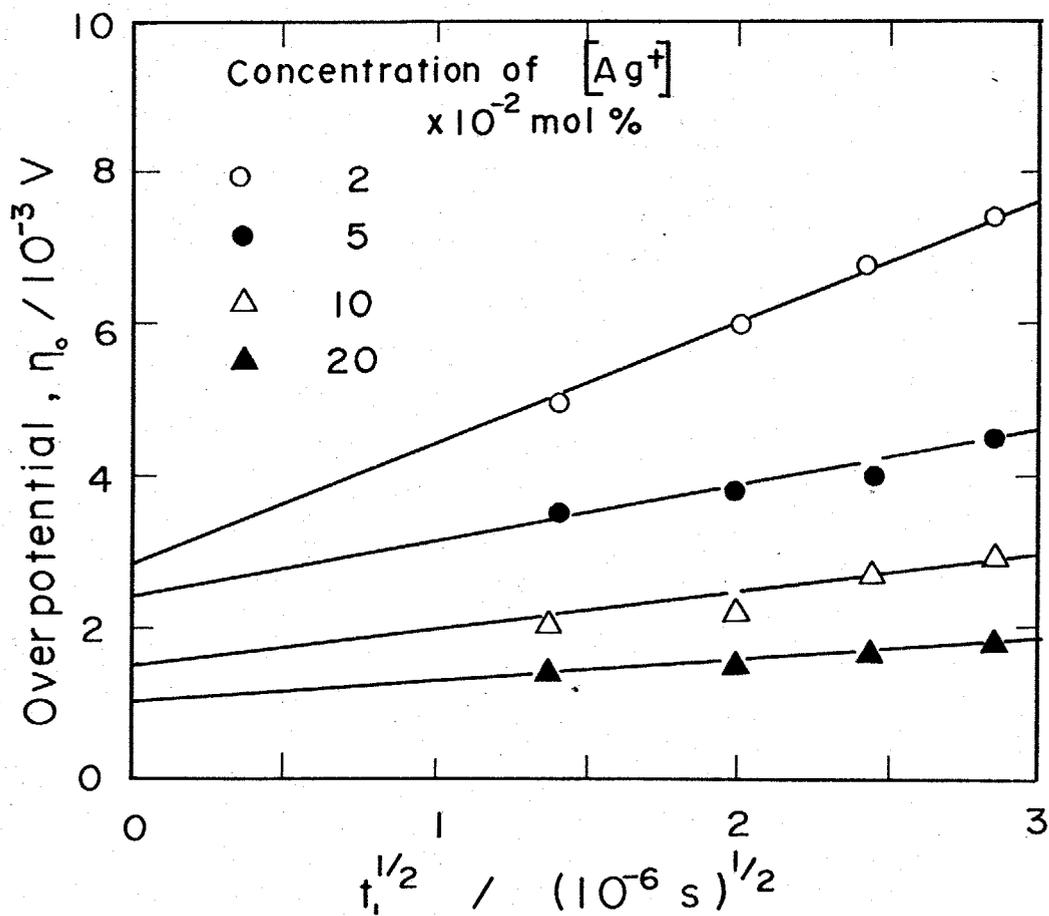


Fig. 2-27 Plots of overpotential η_0 against t_1 for Ag/Ag⁺ electrode in LiCl-KCl melts, at 773K. $i_2 = 3 \times 10^3 A/m^2$.

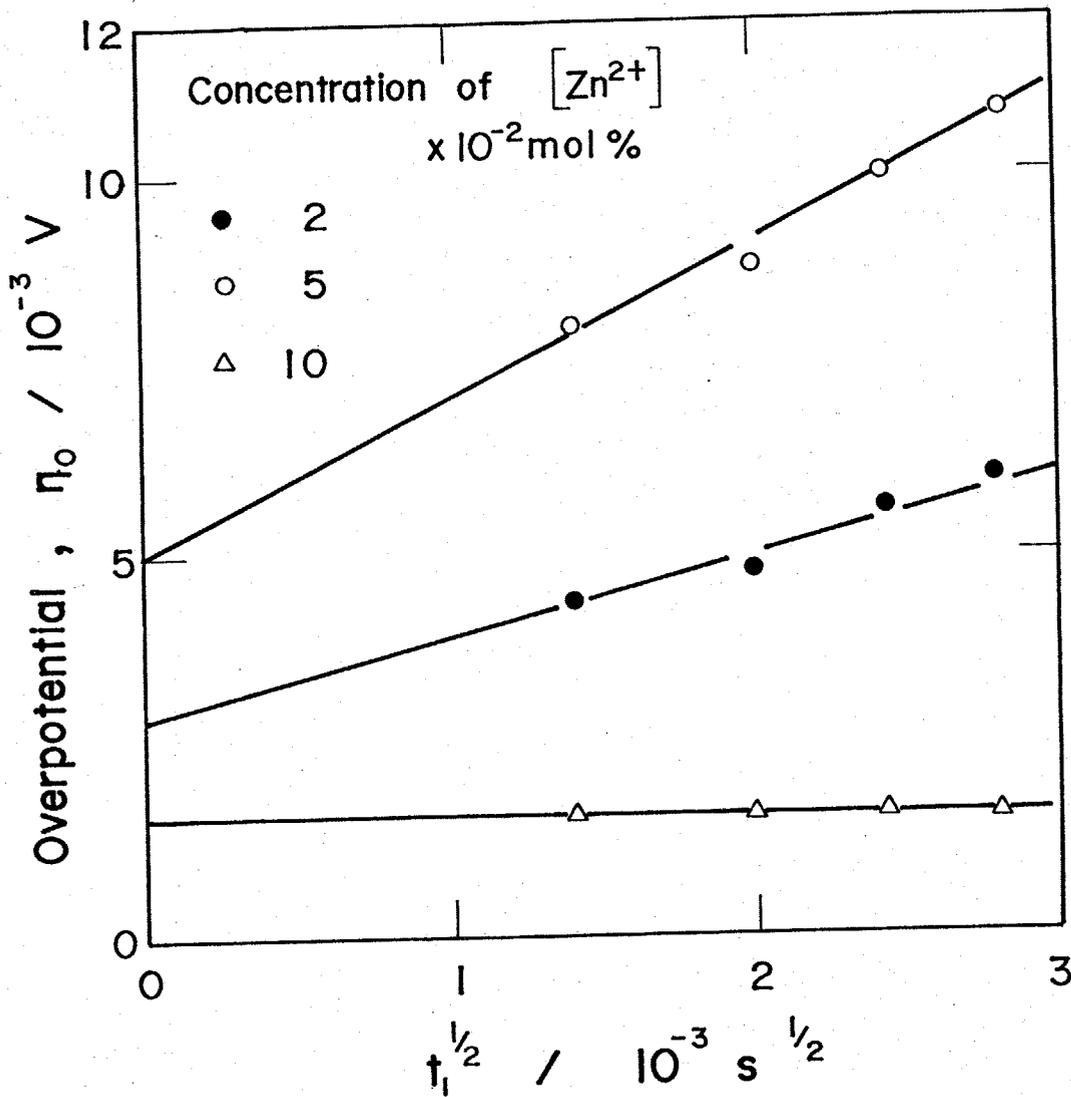


Fig. 2-28 Plots of overpotential η_0 against t_1 for Zn/Zn²⁺ electrode in LiCl-KCl melts at 773K. $i_2 = 5.5 \times 10^3 A/m^2$.

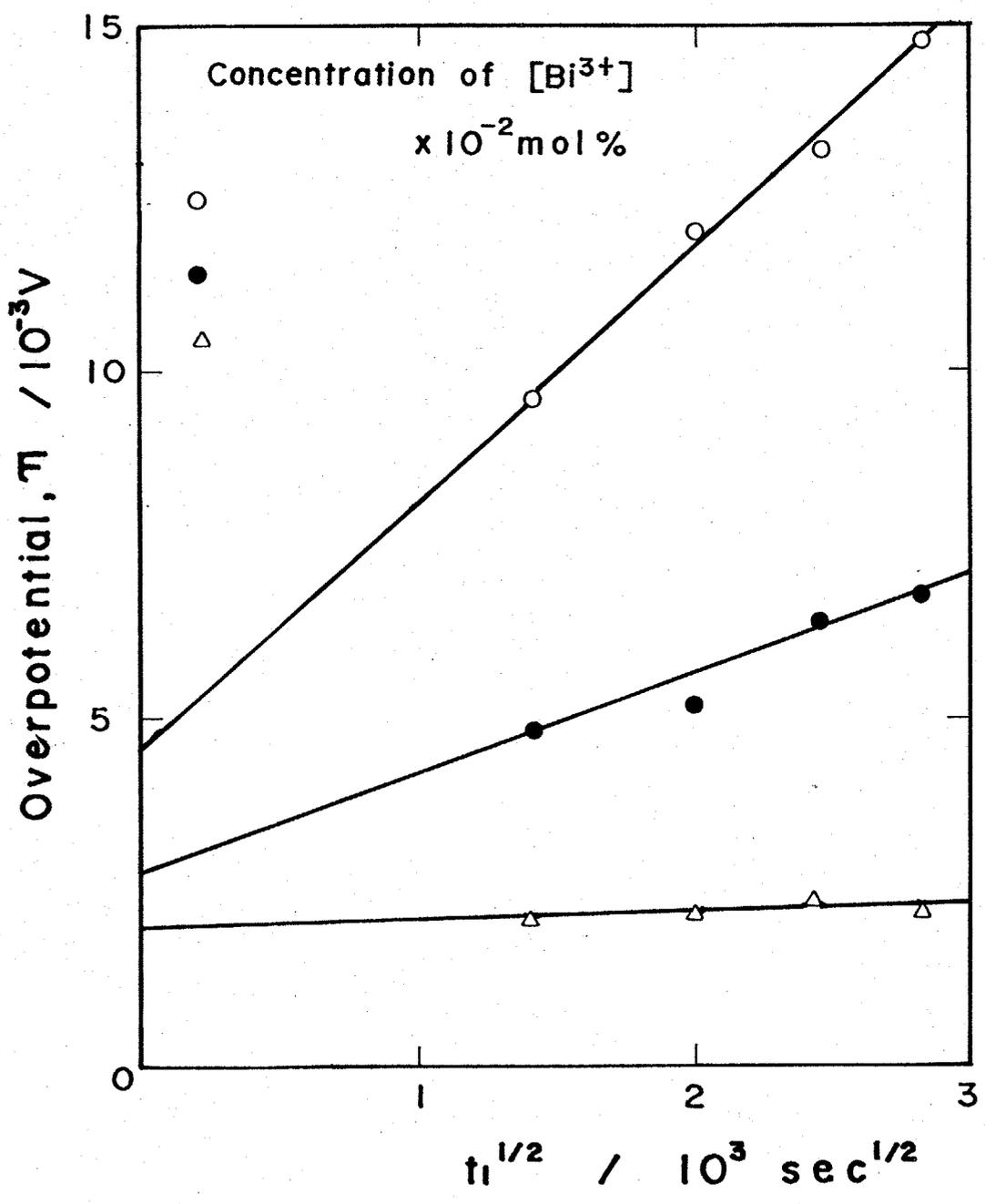


Fig. 2-29 Plots of overpotential η against t_1 for Bi/Bi^{3+} electrode in LiCl-KCl melts at 773K. $i_2 = 9.5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$.

めた値と比較的良好一致を示すことから、この系への式(2-5)の適用が妥当であると思われる。そこで Fig. 2-23 ~ Fig. 2-29 で外挿した真の放電の過電圧 η , $\rightarrow 0$ を式(2-6)に代入し交換電流密度 i_0 を求めその対数を各イオン濃度の対数に対しプロットしたのが、Fig. 2-30 である。交換電流密度は各金属イオン濃度 $2 \times 10^{-2} \text{ mol\%} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ mol\%}$ の範囲で $10^4 \sim$ 数 10^5 A/cm^2 と極めて速い放電速度を示している。またこれ以上の金属イオン濃度では、放電抵抗が溶液抵抗に比べ、極めて小さくなるため測定は不可能であった。

いま放電反応が単純な一段階放電であると仮定すると、 i_0 は式(2-10)で表わされる。

$$i_0 = n F k_0 C_R^\alpha C_O^{(1-\alpha)} \quad \text{---- (2-10)}$$

ここで、 k_0 : 反応速度定数 α : 移動係数

よって Fig. 2-30 の傾きは式(2-11)のように表わすことができ、これより移動係数 α を求め、Table 2-3 に示した。

$$\alpha (\log i_0) / 2 (\log C_O) = 1 - \alpha \quad \text{--- (2-11)}$$

また Table 2-3 には、金属イオン濃度 / mol 分率まで外挿した標準交換電流密度 i_0 および標準速度逆数も示した。白金だけが移動係数が 0.10 と極めて小さいことから、白金では単純な一段階放電でなく、多段階放電反応機構をとるもの

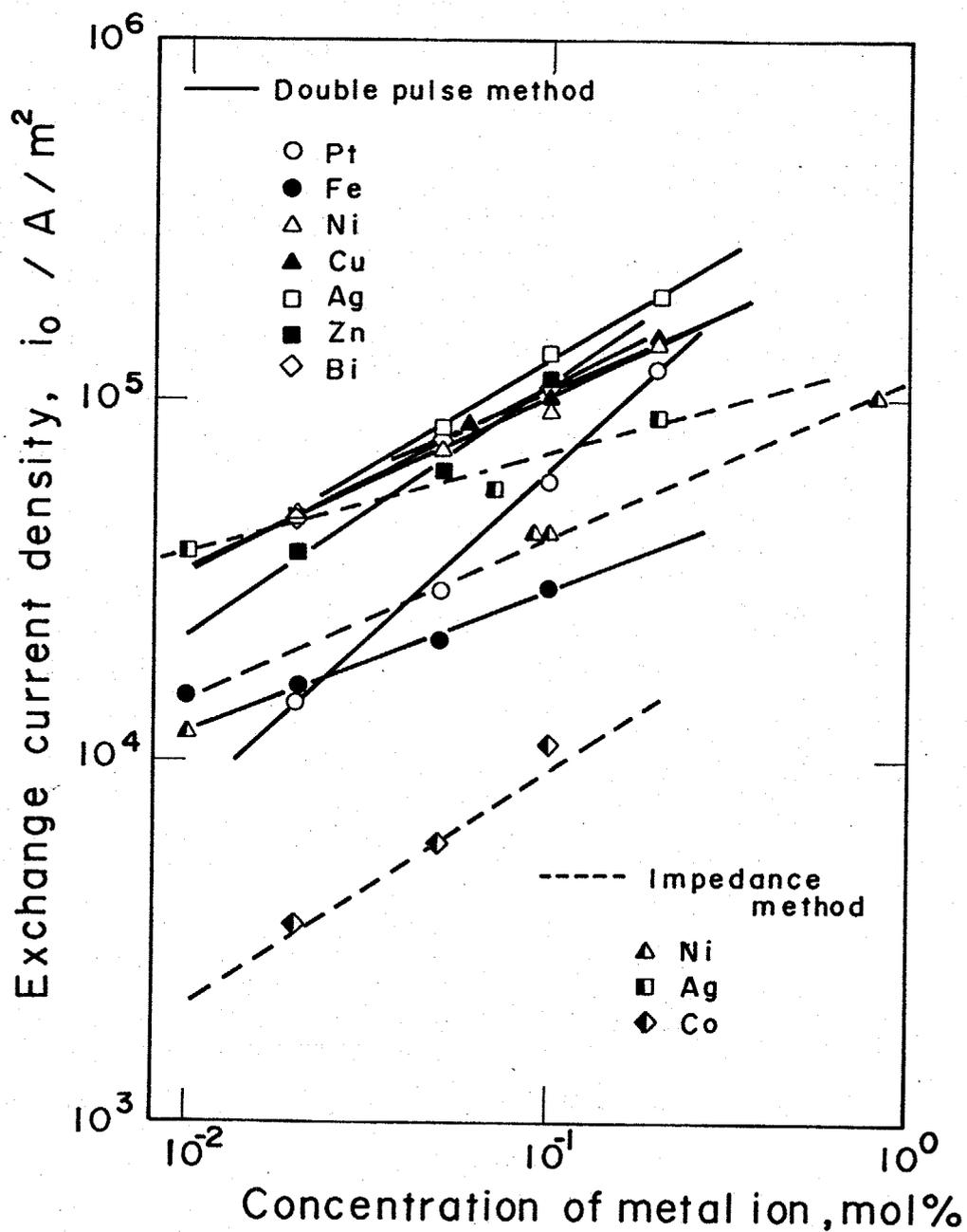


Fig. 2-30 Exchange current densities of M/M^{2+} electrodes at various concentration of metal ion in LiCl-KCl eutectic melt at 773 K.

	Pt	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Bi
α	0.10	0.64	(0.39)	0.52(0.51)	0.54	0.42(0.75)	0.32	0.50
$i_0 (\times 10^6 \text{ A/m}^2)$	37	0.38	(0.70)	2.8(0.83)	2.5	7.6(0.48)	14	3.6
$k_0 (\times 10^{-5} \text{ m/s})$	370	0.66	(0.31)	7.6(0.24)	13	56(0.12)	67	6.6
$E_a (\text{kJ/mol})$	137	55	—	46	21	13	0	—

Table 2-3 Transfer coefficients, standard exchange current densities, standard rate constants (773k) and activation energies for M/M^{z+} electrodes. (Impedance data are listed in parentheses.)

と思われる。また Fig. 2-30⁽¹⁴⁾には 沼田らによって交流インピーダンス法により測定された Ni, Ag, Co の交換電流密度を破線で示した。交換電流密度は、ダブルパルス法の $\frac{1}{2}$ 程度の大きさになっている。また移動係数も Table 2-3 に括弧内に示したが、ニッケルは 0.51 と良く一致しているが Ag では 0.75 と、かなり異っている。Laitinen⁽¹⁶⁾らも 723K の LiCl-KCl 共晶塩中で交換電流密度および、移動係数を定電流ダブルパルス法を用いて測定した。その結果、移動係数
 は、それぞれ Pt: $\lambda = 0.27$, Ni: $\lambda = 0.25$, Ag: $\lambda = 0.16$
 Zn: $\lambda = 0.16$ と、なると報告しており、Pt を除いて本測定より小さい値となっている。この原因は温度の違いも考えられるが、彼らは第1パルス幅を 1×10^{-6} S に固定して測定を行い本測定のように外挿を行っていない。そこで低濃度側でかなり拡散の影響が現われ、結果として λ の値が、小さくなったものと思われる (ただし彼らは第1パルス幅により過電圧が変わる原因について拡散以外の他の η はセスが第1パルス内で起こっていると述べ、Matsuda による式 (2-5) がこの系には、適用できないと主張し、本測定とは相反している)

そこで拡散の影響の比較的少ない高濃度側 (2×10^{-1} mol %) で比較すると本測定では、Pt ($i_0 = 1.9 \times 10^4$ A/m²), Ni ($i_0 = 9.3 \times 10^4$), Ag ($i_0 = 16 \times 10^4$), Zn ($i_0 = 12 \times 10^4$), Laitinen らの値は Pt ($i_0 = 5 \times 10^4$ A/m²)

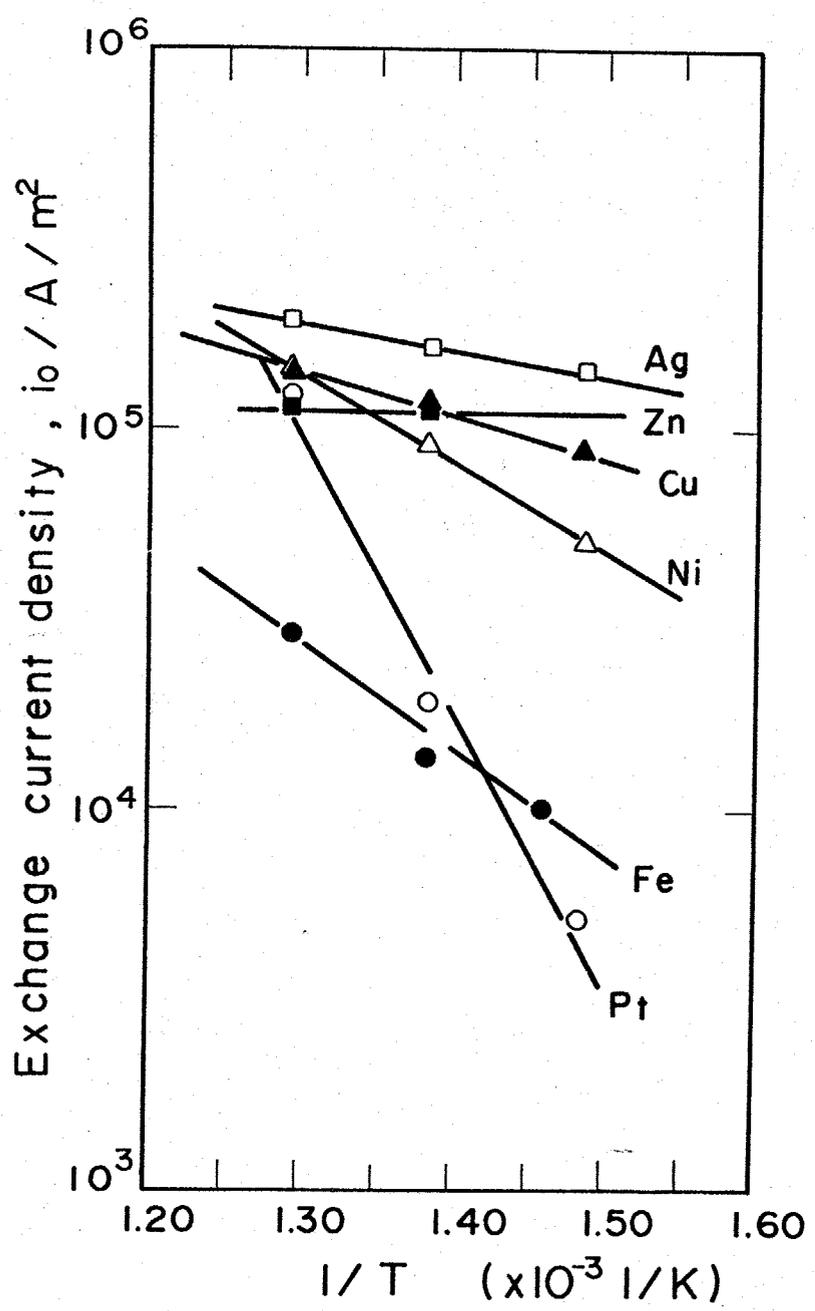
Ni ($i_0 = 9.32 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$), Ag ($i_0 = 16.0 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$),
Zn ($i_0 = 12 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$), と比較的良い一致を示す。

2-3-4 放電過程の活性化エネルギー

Fig. 2-31 は定電流ダブルパルス法により測定された交換電流密度 i_0 の対数を $1/T$ に対してプロットしたものである。交換電流密度は式(2-12)のアレニウスタイプの式で表わすことができる。

$$i_0 = i_0^A \exp(-E_a/RT)$$

従って、この図の直線の傾きから放電過程のみかけの活性化エネルギー E_a を求め Table 2-3 に示した。結果としては融点の高い金属ほど大きな活性化エネルギーを持つことが分かった。そこで Fig. 2-32 は各金属の放電のみかけの活性化エネルギーを融解熱に対してプロットしたものである。融解熱は金属原子の結合エネルギーに対応する量である。測定されているのが、みかけの活性化エネルギーにもかわらず融解熱と放電のみかけの活性化エネルギーの間には良好な相関関係が得られた。(ここで測定されたみかけの活性化エネルギーの物理的な意味は欄外に説明した。) 従って測定されたみかけの活性化エネルギーは金属原子間の結合エネルギーと密接な関係があることがわかる。一般に、氷溶液中における金属の析出・溶解過程は、溶液側の拡散を無視すれば放電過程と結晶化過程(溶解側からみれば金属原子間の結合を切る過程)から成ると考えられている。従って、活性化エネルギー



g. 2-31 Arrhenius plots of exchange current densities of M/M^{z+} electrodes in LiCl-KCl eutectic melt.

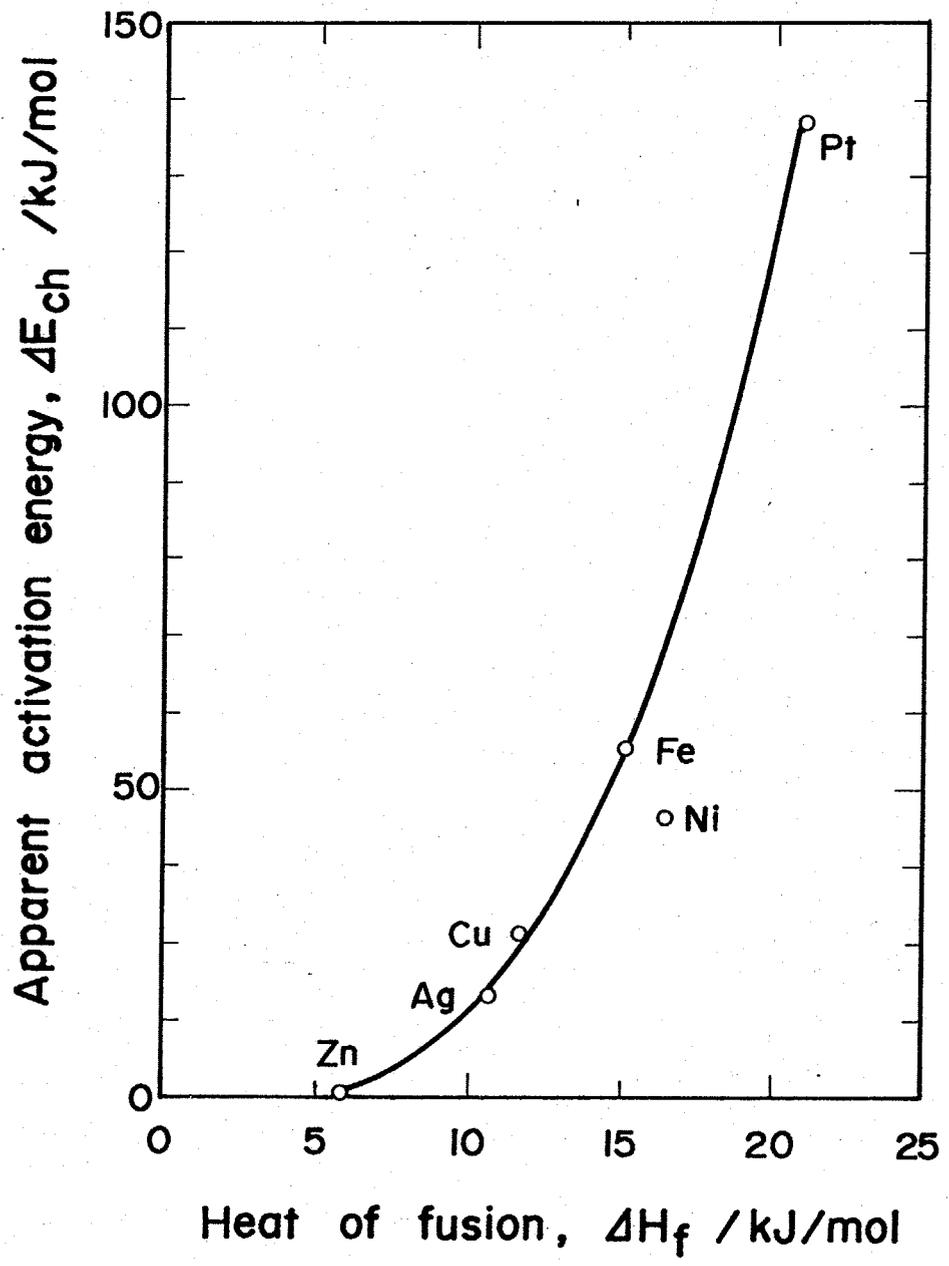


Fig. 2-32 Correlation between apparent activation energy for charge transfer and heat of fusion of metal.

の測定結果から判断して、塩化物中の金属の析出・溶解に伴う放電過程は、エネルギー的には吸着金属原子が生成する過程（溶解側からいえば、吸着金属原子の結合を切る過程）が大きく寄与していると考えられる。次に、Fig. 2-33は pre-exponential 項 i_0^A の対数を融解熱に対してプロットしたものである。活性化エネルギーと同様に i_0^A も融解熱に対応して増大する。活性化エネルギーがエンタルピー項であるのに対し、pre-exponential 項は、頻度因子と呼ばれ、Eyringらによる遷移状態理論によると式(2-13)のようにエントロピー項を含む。

$$i_0^A = zF \frac{kT}{h} e^{+(\Delta S^\ddagger)^\ddagger R} \quad \text{----- (2-13)}$$

k : ボルツマン定数, h : プランク定数, $(\Delta S^\ddagger)^\ddagger$: 遷移状態のエントロピー変化

放電過程において、エントロピーが金属により大きく変わるとは考えにくい。実際このような現象は、他の物性値をアレンバウス型の式で整理した場合にも見られ“compensation effect”と呼ばれている。すなわち、活性化エネルギーが大きくなることにより交換電流密度は小さくなる。これを補償するように活性化エントロピー項が i_0 を大きくする方向に働き、結果として、活性化エネルギーが大きくなると、pre-exponential 項も大きくなる。従って、測定された金属の交換電流密度は $10^4 \sim$ 数 10^5 A/m² 以内に入る結果となっている。

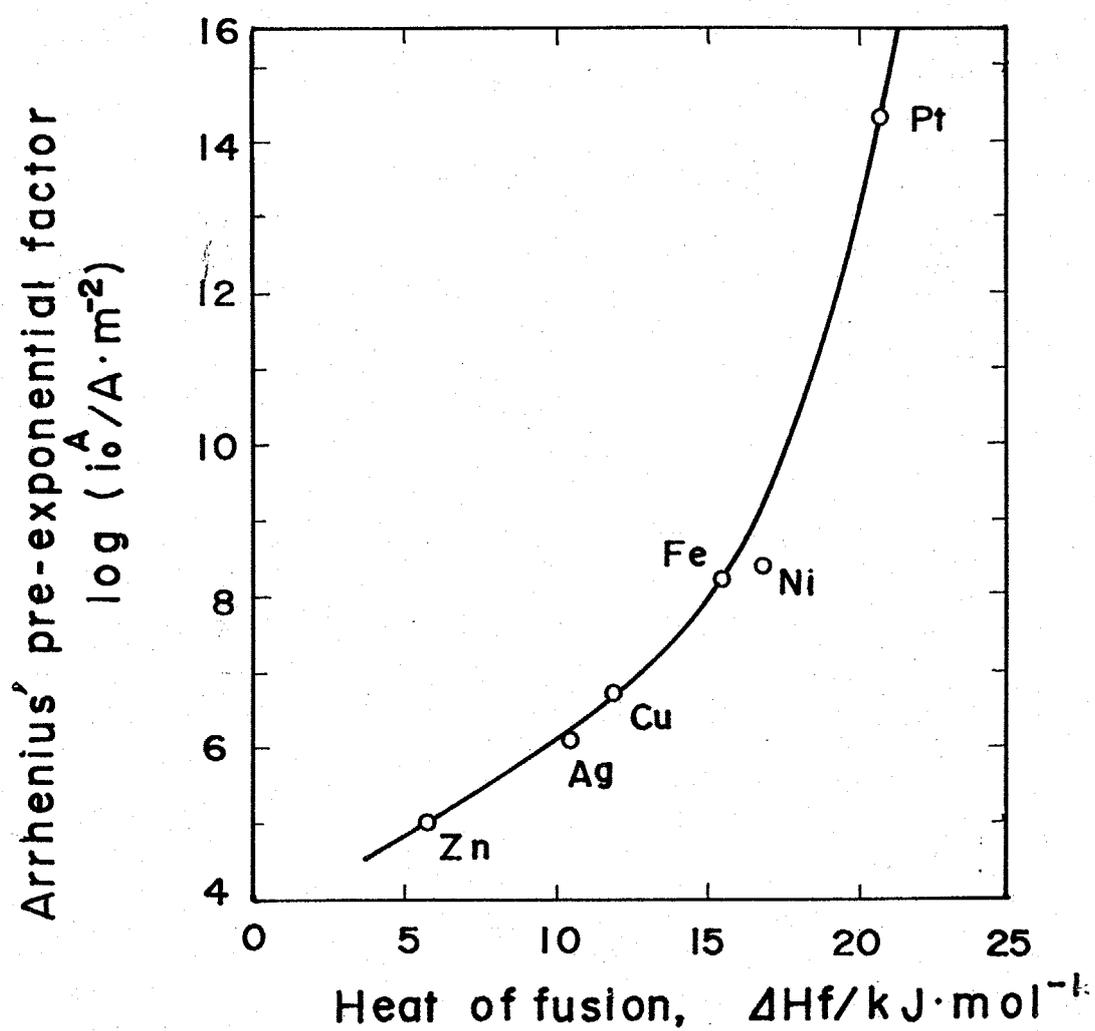


Fig. 2-33 Correlation between Arrhenius' pre-exponential factor for exchange current densities and heat of fusion of metal.

(欄外)

電荷移動過程の活性化エネルギーを測定するには電極電位 E どのように規定するか問題である。一般的には、参照極に対しての電位 E を一定にする方法、過電圧 η を一定の条件にする方法で典型的なものが交換電流密度の温度依存性を測定する方法である。いずれの方法も測定される値は、みかけの活性化エネルギーであり、前者では参照極の反応熱に関する項を含む。本測定では後者の方法を用いて電荷移動過程のみかけの活性化エネルギーを求めた。従ってその物理的意味を明らかにする。

話を簡単にするために、交換電流密度の代わりに標準反応速度定数 k_s° を用いる。 k_s° は式(2-14)で表わされる。

$$\begin{aligned} k_s^\circ &= \lambda (kT/h) \exp[-(\Delta G^{\circ\ddagger})_n / RT] \exp(-\alpha n F \phi_m^\circ / RT) \\ &= \lambda (kT/h) \exp[-(\Delta G^\ddagger)_n / RT] \exp[(1-\alpha) n F \phi_m^\circ / RT] \\ &\dots\dots\dots (2-14) \end{aligned}$$

λ : 透過係数 $(\Delta G^{\circ\ddagger})_n$: 標準活性化自由エネルギー ϕ_m° : 標準電極電位

\rightarrow $(\Delta G^{\circ\ddagger})_n = (\Delta H^{\circ\ddagger})_n - T(\Delta S^{\circ\ddagger})_n$ であるから式(2-14)は式(2-15)になる。

$$\begin{aligned} k_s^\circ &= \lambda (kT/h) \exp[-(\Delta H^{\circ\ddagger})_n / RT] \exp[(\Delta S^{\circ\ddagger})_n / R] \exp \\ &\quad (-\alpha n F \phi_m^\circ / RT) \dots\dots\dots (2-15) \end{aligned}$$

$(\Delta H^{\circ\ddagger})_n$: 活性化エンタルピー, $(\Delta S^{\circ\ddagger})_n$: 活性化エントロピー

ここで活性化エネルギーは $\Delta(PV)$ が無視できるので活性化エントロピーと等しくなる。そこで式(2-15)の対数を取り、 $1/T$ で微分すると式(2-16)のようになる。

$$\frac{\partial (\ln k_s^\circ)}{\partial (1/T)} = -\frac{(\Delta H^{\circ\ddagger})_n}{R} - \frac{\alpha n F \phi_m^\circ}{R} - \frac{\alpha n F}{RT} \frac{\partial \phi_m^\circ}{\partial (1/T)}$$

$$= -\frac{(\Delta H^{\ddagger})_m}{R} - \frac{\alpha \Delta G^\circ}{R} - \frac{\alpha T}{R} \Delta S^\circ$$

$$= -\frac{(\Delta H^{\ddagger})_m}{R} - \frac{\alpha}{R} \Delta H^\circ \dots \dots (2-16)$$

ΔG° , ΔS° , ΔH° ; 反応の標準自由エネルギー, エンタルピー, エンタルピー

従って測定される活性化エネルギーは真の活性化エネルギー $(\Delta H^{\ddagger})_m$ よりも反応のエンタルピーに αE かけた分だけ大きくなる。

2-3-5, 電気二重層容量

式(2-9)に従って i_2/i_1 を $[1 + (4Ni_0/3\pi^{1/2})i_1^{1/2}]^{-1}$ に対してプロットしたのが Fig 2-34 ~ Fig 2-40 である。これらの直線の $i_1 \rightarrow 0$ への外挿値から真の電気二重層容量 C_{dl} を求め Table 2-4 に各金属イオン濃度に対して示した。また Fig 2-41 では C_{dl} の対数を濃度の対数に対してプロットした。図からわかるように、金属イオン濃度増加に伴って C_{dl} は大きくなる。さらに Fig 2-42 は C_{dl} の対数を各金属イオン濃度の可逆電位に対してプロットしたものであり、可逆電位から電位を貴にするとともに C_{dl} は急激に増加することに観測される。ここで、この結果では C_{dl} は電位に依存しているか、それとも、金属イオン濃度に依存しているのかを区別することはできない。以前、本研究室の沼田らによる交流法による測定では Fig. 2-43 に示すように、金属イオンを添加しない準理想分極状態でのニッケルの C_{dl} は、電位依存をほとんど示さないのに対し、金属イオンを添加すると C_{dl} は急激に大きくなり電位依存を示す。これらと同じ結果が、Inman⁽⁷⁾らによっても液体鉛電極を用いて測定されている。その結果を Fig. 2-44 に示した。従って理想分極特性の電極の C_{dl} は電位依存を示さず、可逆電極においては電位依存を示すというよりむしろ、電気化学的に活性な金属イオンの濃度に依存すると考え方がよいであろう。

さらに、Fig. 2-45 は温度の異なる浴中での pt/pt^{2+} の i_2/i_1

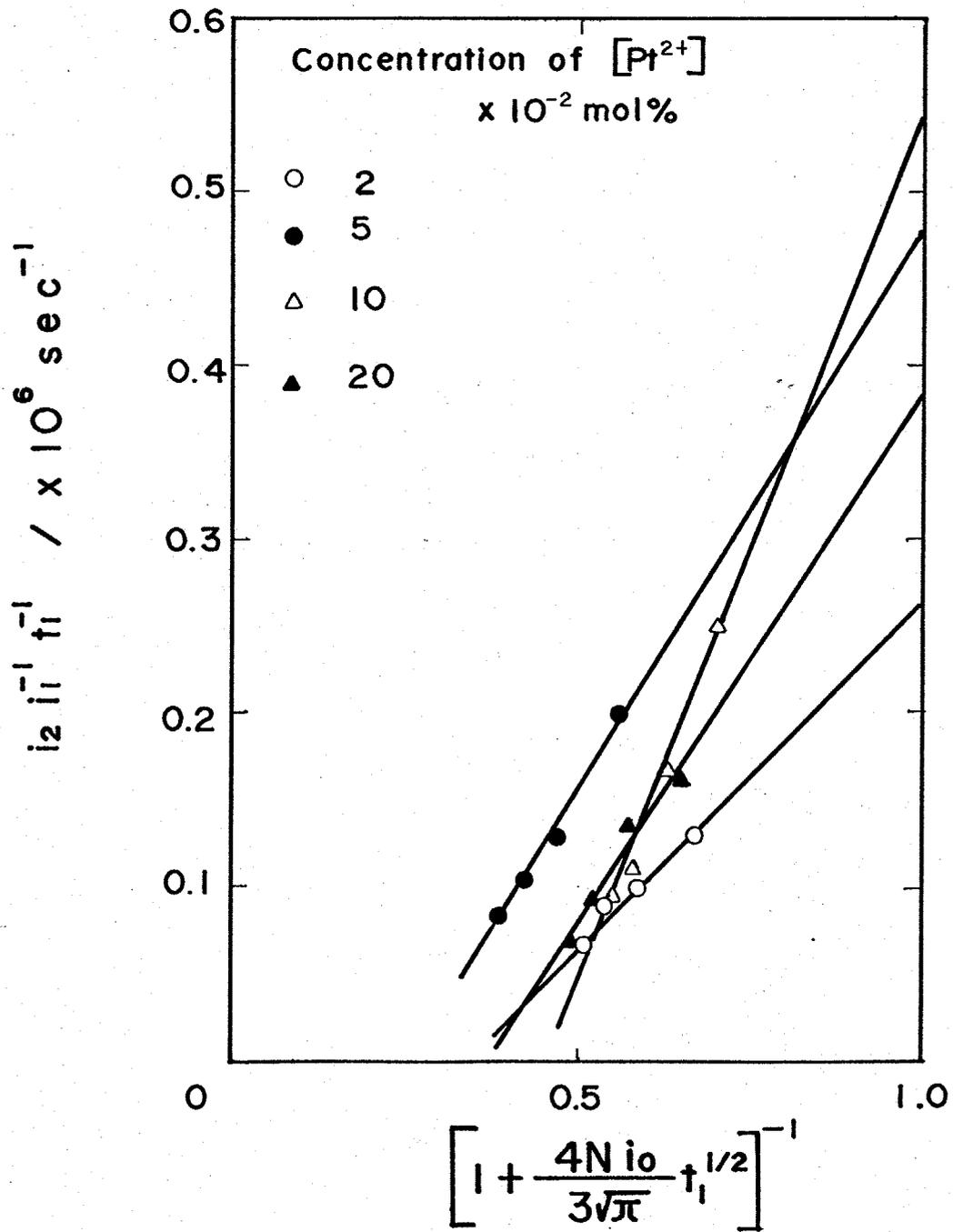


Fig. 2-34 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4N i_0}{3\sqrt{\pi}} t_1^{1/2} \right]^{-1}$

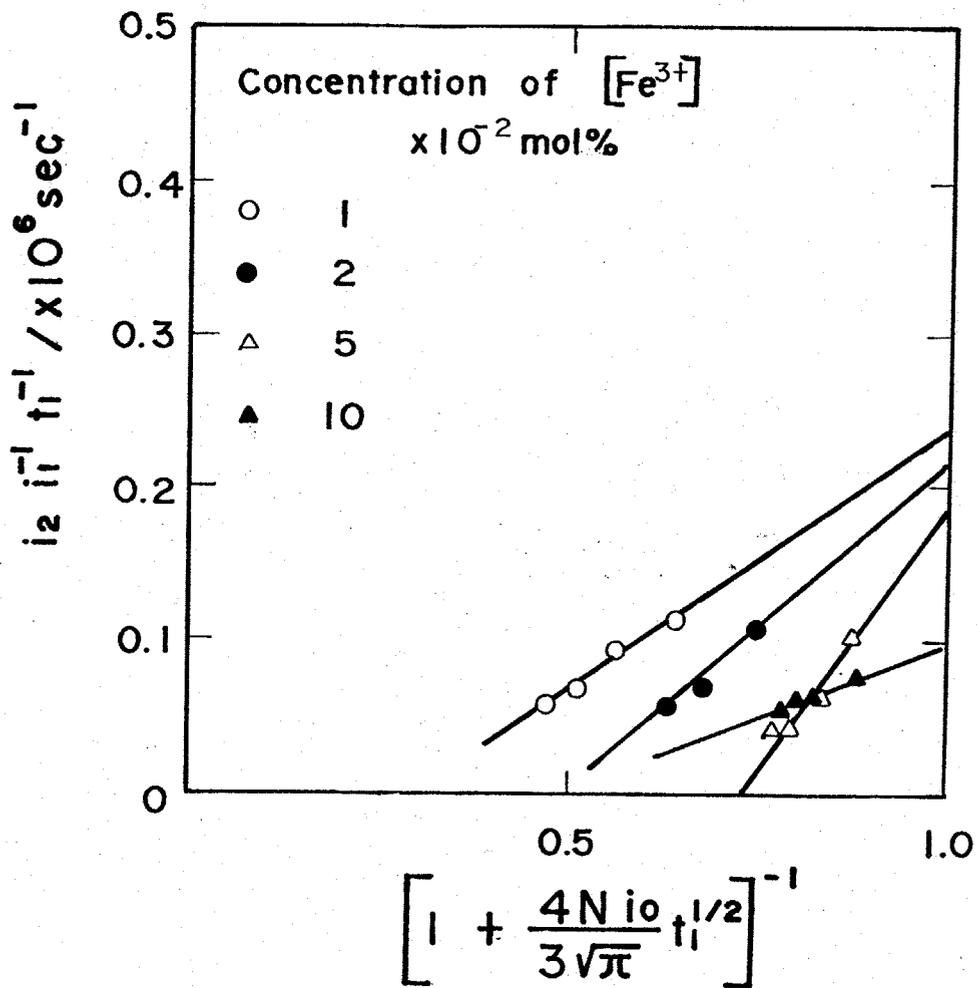


Fig. 2-35 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4N i_0 t_1^{1/2}}{3\sqrt{\pi}} \right]^{-1}$

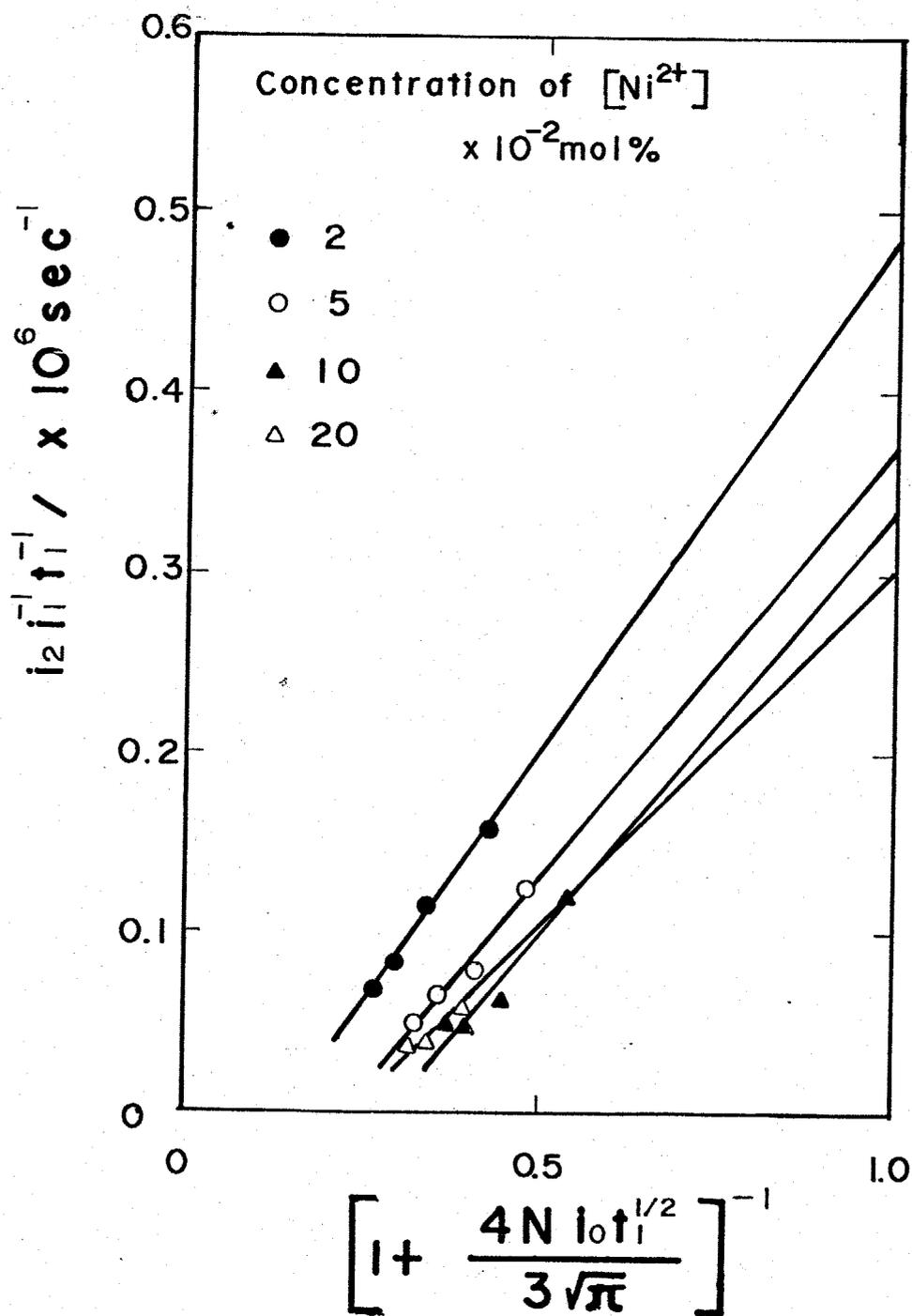


Fig. 2-36 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4N i_0 t_1^{1/2}}{3\sqrt{\pi}} \right]^{-1}$

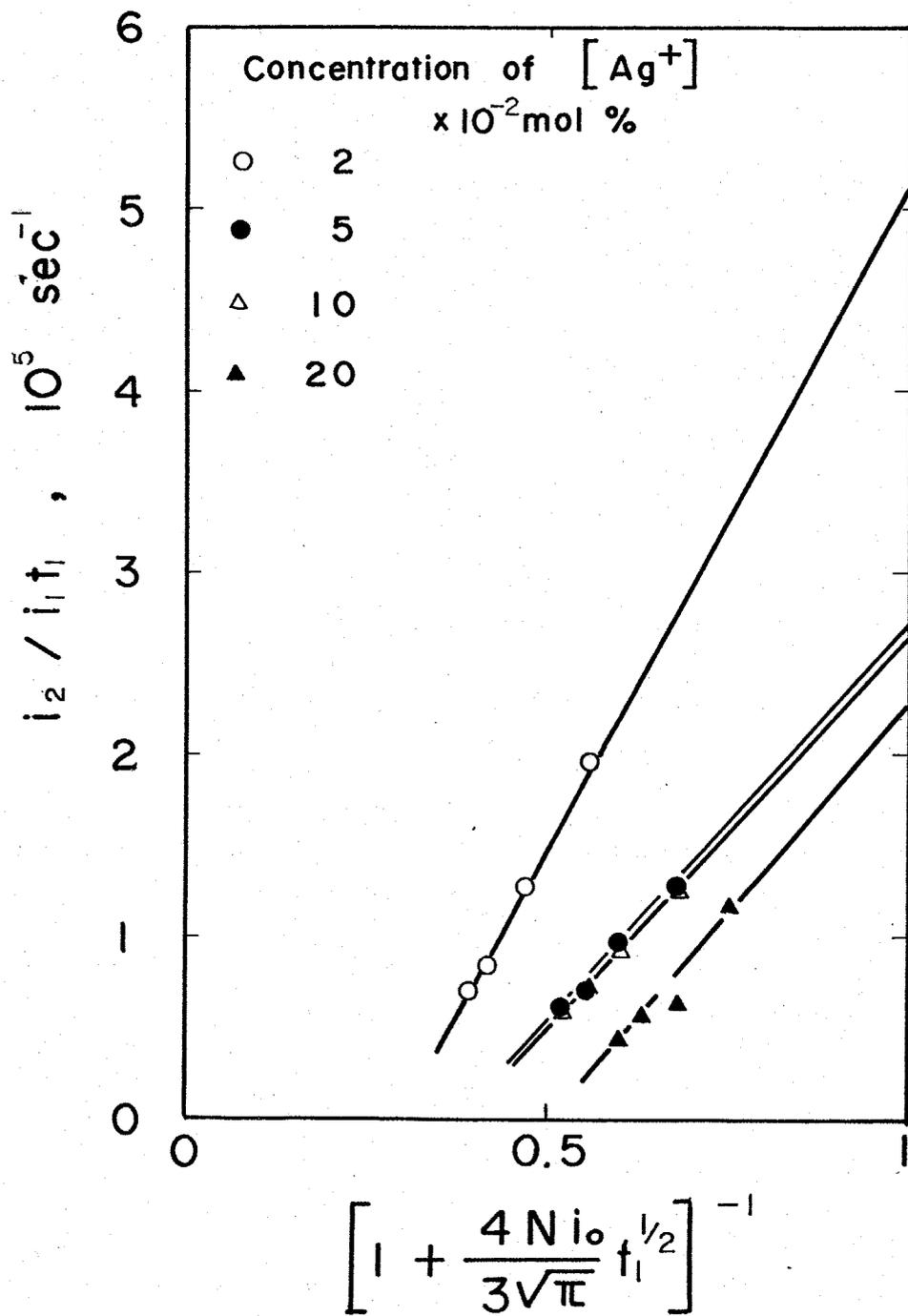


Fig. 2-37. Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4 N i_0}{3 \sqrt{\pi}} t_1^{1/2} \right]^{-1}$

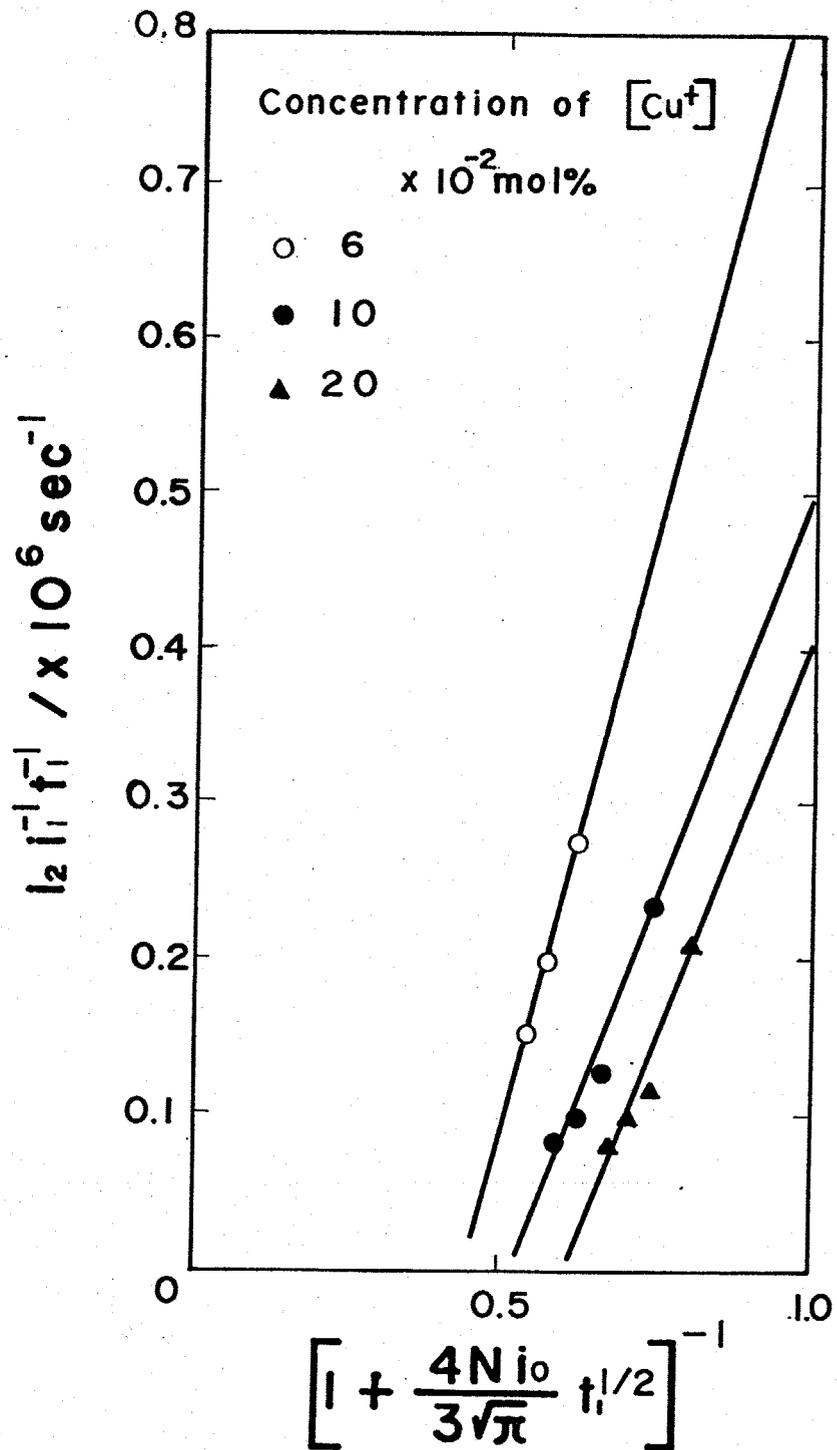


Fig. 2-38 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4Ni_0}{3\sqrt{\pi}} t_1^{1/2} \right]^{-1}$

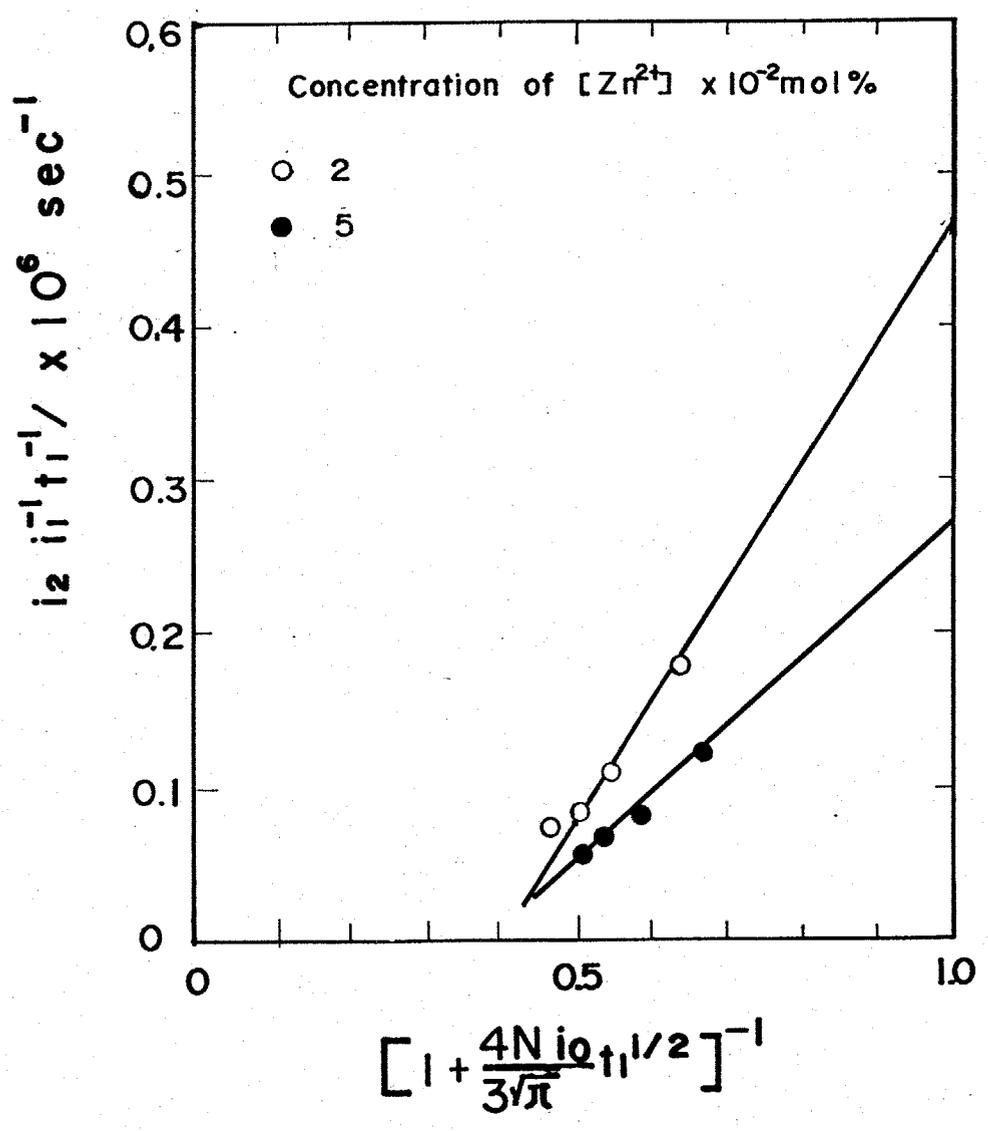


Fig. 2-39 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $[1 + 4Ni_0 t_1^{1/2} / 3\pi^{1/2}]^{-1}$

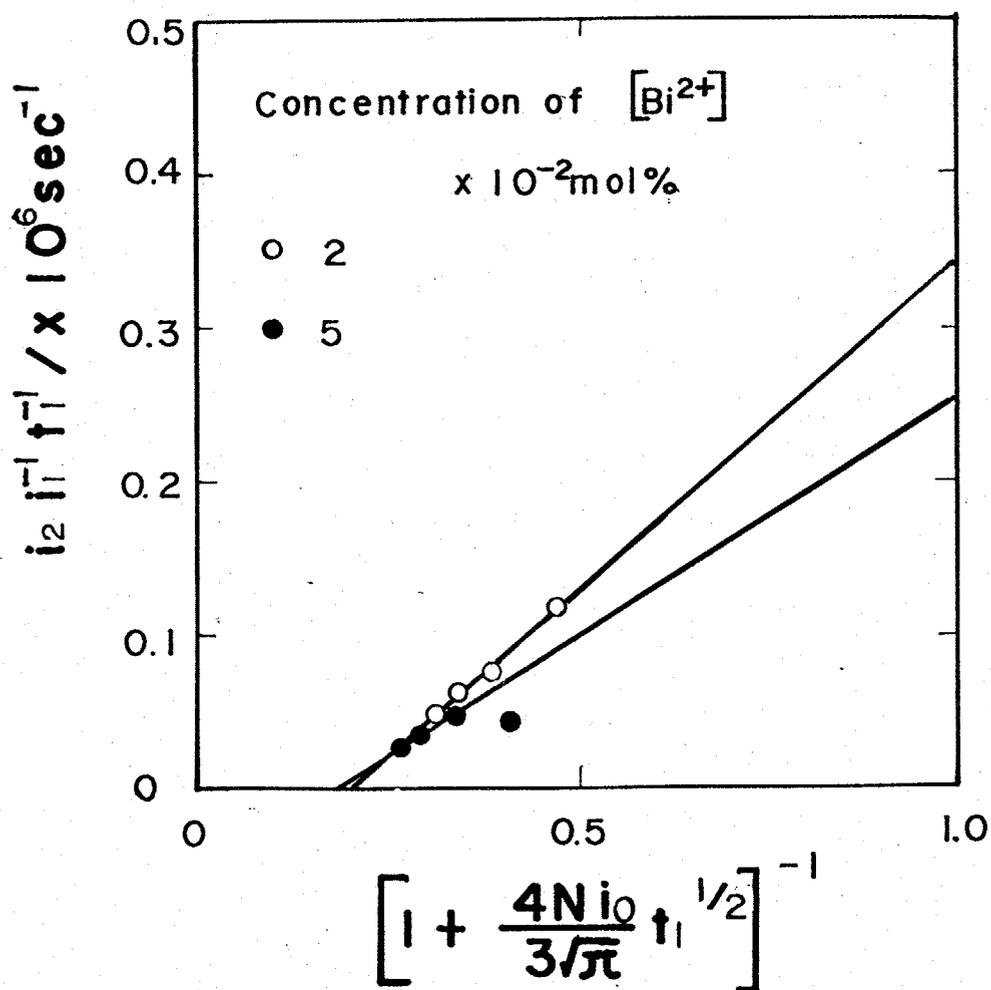


Fig. 2-40 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $\left[1 + \frac{4N i_0 t_1^{1/2}}{3\sqrt{\pi}} \right]^{-1}$

Mn ⁺ (mol%)	Pt	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Bi
0.10	—	1.91	—	— (5.63)	—	— (132)	—	—
0.20	1.64	2.24	(5.71)	3.00	—	2.04(124)	2.34	6.02
0.50	2.16	3.41	(267)	5.98	1.50	4.58	6.89	7.44
0.10	3.26	8.72	(565)	8.53(49.0)	2.89	7.45	—	—
0.20	9.90	—	—	—	5.06	12.5(230)	—	—

Table 2-4 Interfacial capacitance of M/M^{z+} electrodes in eutectic LiCl-KCl melt, F/m²
(Impedance data are listed in parentheses)

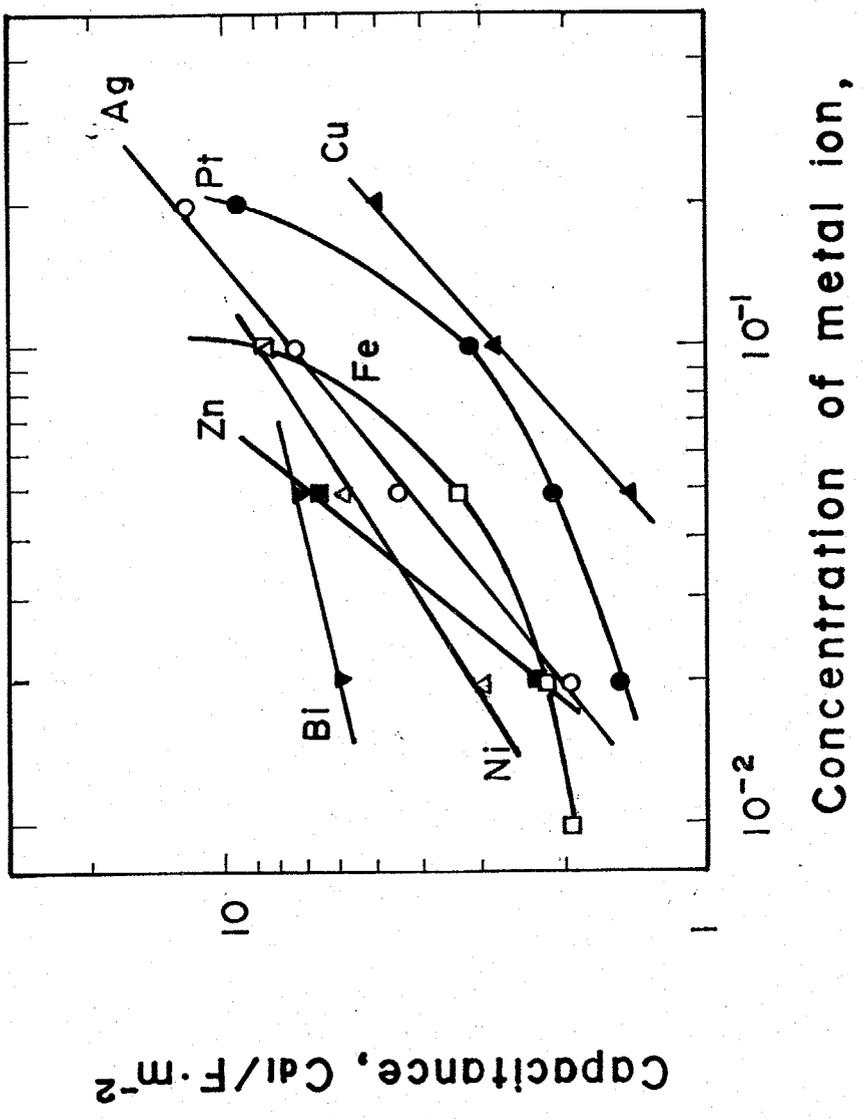


Fig. 2-41
 Dependency of interfacial capacitance
 on concentration of metal ion at 773 K.

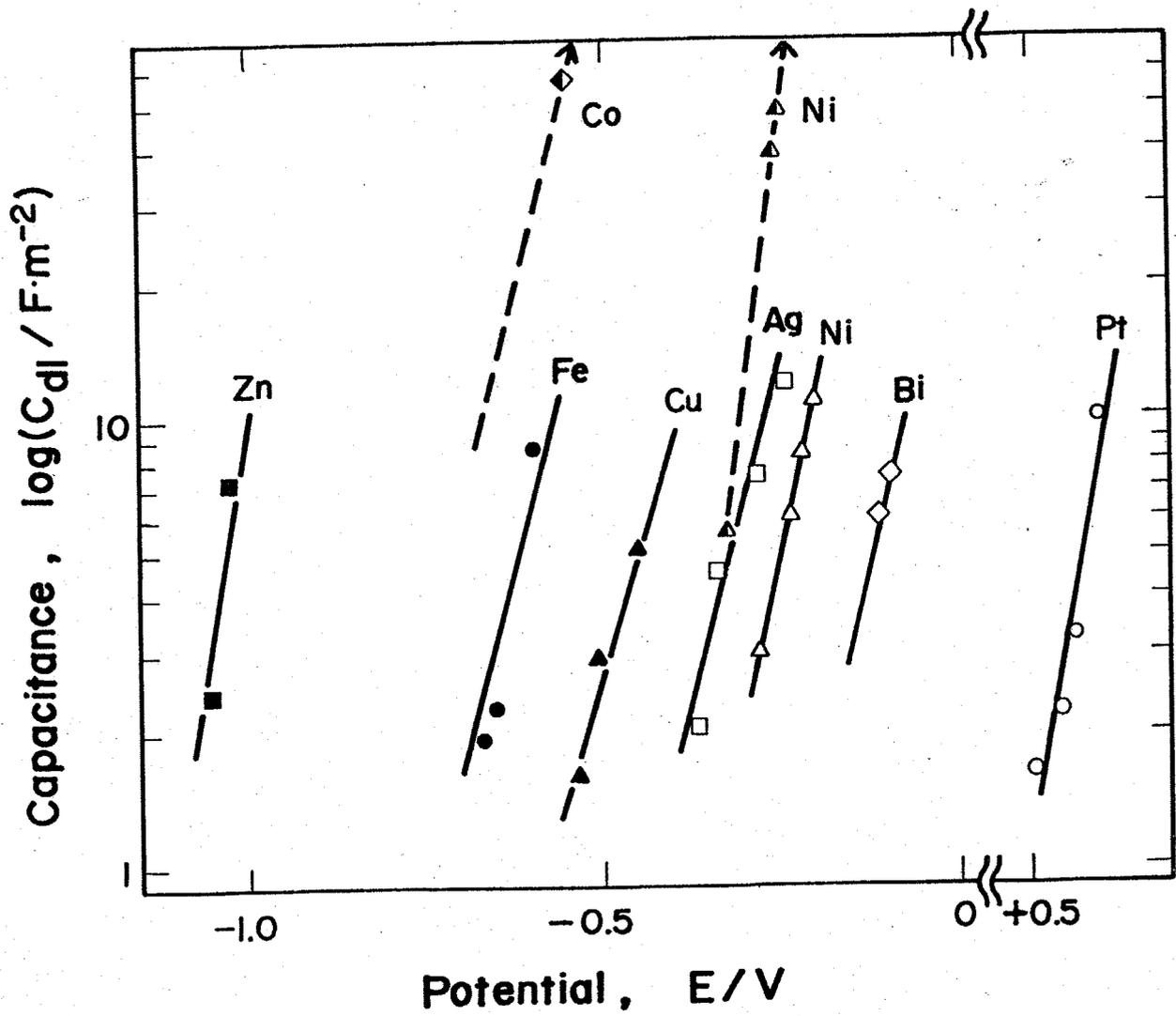


Fig. 2-42 Dependency of interfacial capacitance of M/M^{Z+} electrode on potential.

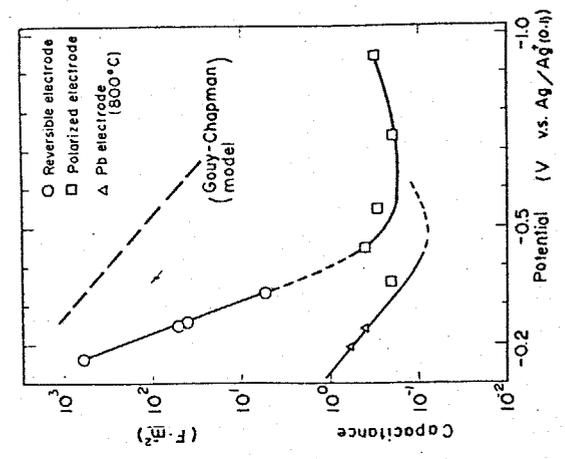


Fig. 2-43 Potential dependency of electrical double layer capacitance on Ni reversible electrode Ni pseudo-ideal, polarized and ideal polarized Pb liquid electrode. (after Frumkins et. al.) (1073K) (7)

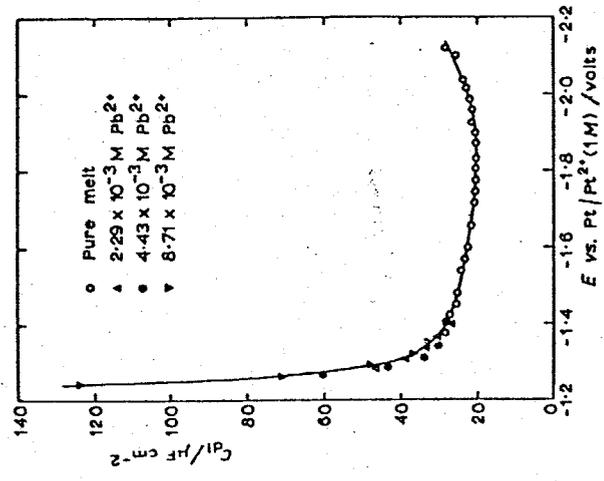


Fig. 2-44 Capacitance-potential curve of Pb electrode in LiCl-KCl melt at 773K. (after Inman et. al.) (14)

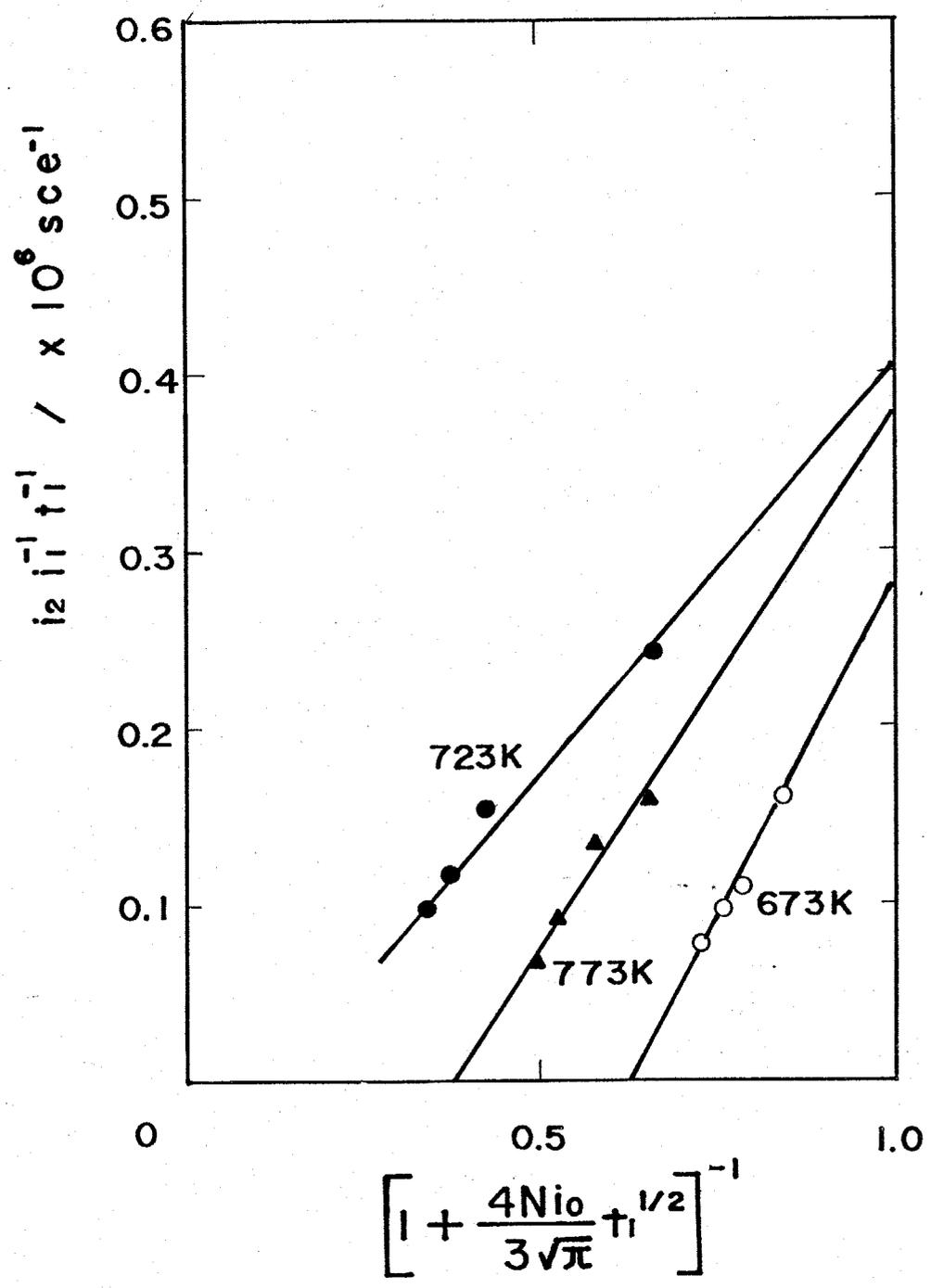


Fig. 2-45 Plots of $i_2/i_1 t_1$ vs. $[1 + 4Ni_0 t_1^{1/2} / 3\pi^{1/2}]^{-1}$ on Pt/Pt²⁺ electrode.

i, t_1 を $[1 + (4Ni_0 / 3\pi^{1/2}) t_1^{1/2}]^{-1}$ に対しプロットした図である。同様のプロットを他の金属に対しても行い、 C_{dl} を求め Fig. 2-46 に 温度 に対してプロットした。この様に 温度 に対して正の依存性を示した。この結果は他の研究者による結果とよく一致している。従って、理想分極電極を用いて測定した場合には、電位依存性がほとんどないことから 界面構造は水溶液中でのヘルムホルツ層のような compact layer から成っていると考えられる。実際、溶融塩のような濃厚溶液中では拡散二重層タイプになることは考えにくいから、この結果は妥当である。これに対し、可逆電極における C_{dl} は極めて大きく金属イオン濃度の影響を受ける。これは、恐らく、金属と溶液中の電気化学的に活性な金属イオンの間での交換速度が極めて速いため、金属イオンと金属の間には、静電力以外の Interaction が存在し、界面には一種の吸着に近い状態が存在し、これによる容量成分が、理想分極特性電極で測定された静電的容量成分に加わるため大きな容量が測定され、かつ、濃度に大きく依存するものと思われる。

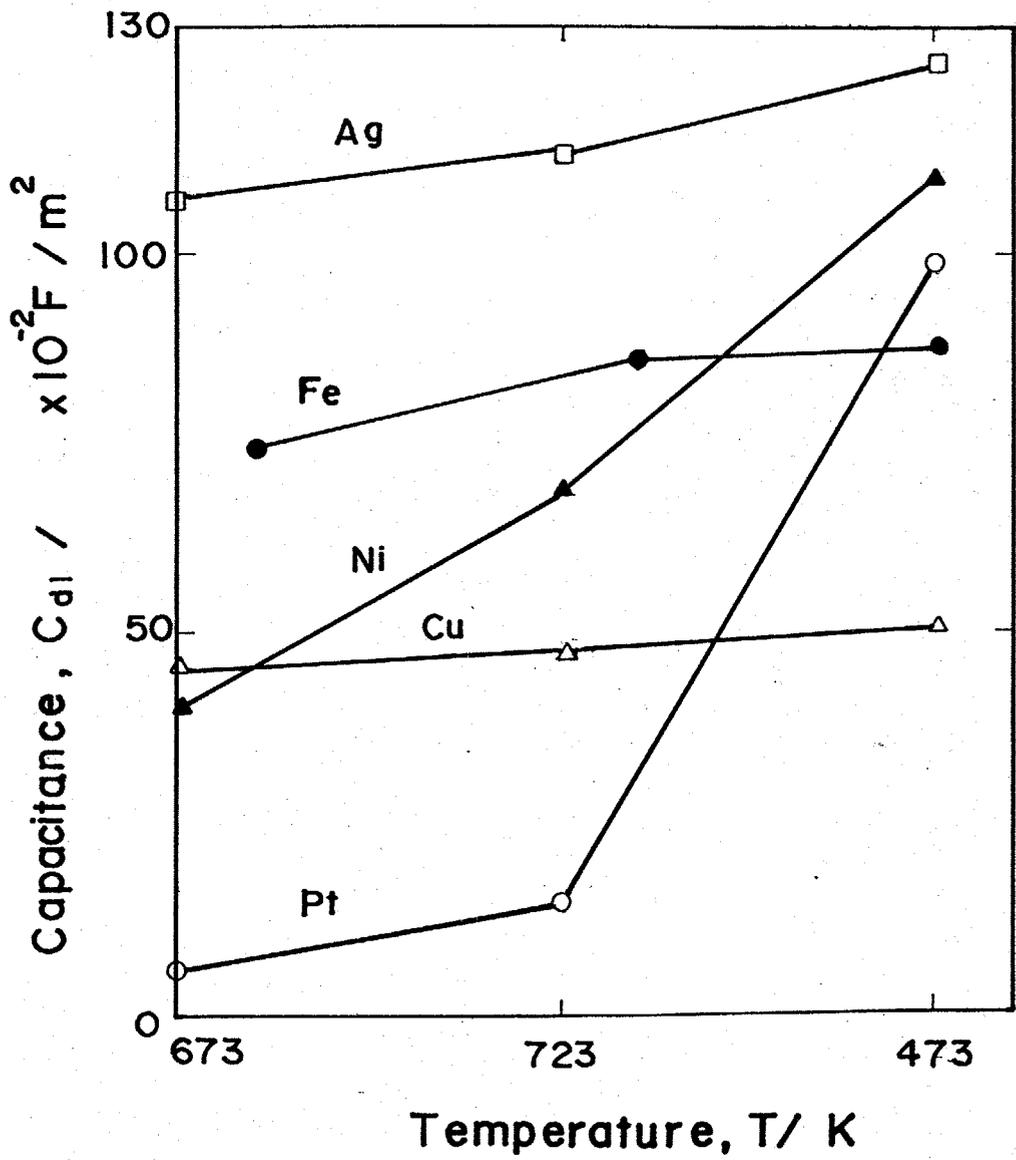


Fig. 2-46 Dependence of capacitance on temperature.

3章 総括 (2編)

2編では、電位走査法および定電流タングスタム法を用いて Pt/Pt^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Ni/Ni^{2+} , Cu/Cu^+ , Ag/Ag^+ , Zn/Zn^{2+} , Bi/Bi^{3+} 電極の交換電流密度およびその活性化エネルギー、電気二重層容量、イオンの拡散係数を測定し次の結果が得られた。

(1) Pt/Pt^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Ni/Ni^{2+} , Cu/Cu^+ , Ag/Ag^+ , Zn/Zn^{2+} , Bi/Bi^{3+} , Mo/M^{3+} , W/W^{n+} 電極の Nernst plots と金属濃度範囲 $1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1}$ mol% で行った結果, Mo/Mo^{3+} , W/W^{n+} 電極を除く7つの金属/金属イオン電極は Nernst の式に従いこの濃度範囲で可逆電位を示すことが明らかになった。また Nernst plots の外挿から mol fraction scale の標準電極電位を求めた結果 Laitinen によって測定された結果と極めてよい一致を示した。

(2) 電位走査法により金属/金属イオン電極系のポラログラムおよびカソード分極曲線を測定した結果、カソード側は金属イオンの拡散律連となる限界電流を示し、それらの拡散係数と電位走査法および、回転円盤電極を用いて測定した結果、両者はよい一致を示し、それらの値は、他の研究者によって得られた結果とも比較的よい一致を示した。また、カソード分極曲線も回転円盤電極を用いると回転速度の影響を受け、かなり拡散の影響があるものと思われる。この結果から定常法

による放電速度の測定は不可能であることがわかった。

- (3) 定電流ダブルパルス法を用いた金属/金属イオン電極の放電の過電圧 η_0 を測定した結果、 η_0 は第一パルス幅 τ_1 に依存することになった。そこで拡散を考慮した Matsuda-Delahay の式を用いて $\tau_1^{1/2}$ に対し η_0 をプロットした結果、直線となり、この傾きから計算された各金属イオンの拡散係数は、回転電極や電位走査法で得られた値と比較的よい一致を示し、松田-Delahay の式がこの系で適用できることがわかった。そこで $\tau_1 \rightarrow 0$ に外挿した η_0 の値から拡散を含まない放電の過電圧 $\eta_0(\tau_1 \rightarrow 0)$ が求められ、この値から交換電流密度 i_0 が各金属イオン濃度に対して測定され、移動係数 α が求められた。

- (4) 交換電流密度の温度依存性から放電の活性化エネルギー E_a を求めた結果、Pt (137 kJ/mol), Fe (55 kJ/mol), Ni (46 kJ/mol), Cu (21 kJ/mol), Ag (13 kJ/mol), Zn (0 kJ/mol) が得られた。活性化エネルギーを各金属の融解熱に対してプロットすると、両者には相関関係が得られた。これより、活性化エネルギーと原子の結合エネルギーが密接な関係にあることがわかり、金属の析出、溶解に伴う放電過程のエネルギー的には吸着金属原子が生成する過程あるいは溶解側からいへば吸着金属原子が脱着する過程に支配されているものと考えられる。

- (5) 電気二重層容量を測定した結果、容量は金属イオン濃度が

大きくなるに従って大きくなり、金属イオン濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol \%}$
 $\sim 2 \times 10^{-1} \text{ mol \%}$ の範囲で容量は $1 \sim 10 \text{ F/m}^2$ と極めて大き
い値となる。これは吸着容量が含まれている可能性が大きい。

References

- (1) N.G.Bukun and E.A.Ukshe : Russian J.Phys.Chem., 37 (1963), 750.
- (2) S.Karpachef and A.Stromberg : Zh.Fiz.Khim., 18 (1944), 47.
- (3) E.A.Ukshe, N.G.Bukun and D.I.Leikis : Zh.Fiz.Khim., 36 (1962), 2322.
- (4) E.A.Ukshe, N.G.Bukun, D.I.Leikis and A.N.Frumkin : Electrochim.Acta, 9 (1964), 431.
- (5) N.G.Bukun and E.A.Ukshe : in Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten Salts and Slags. (Proceedings 3rd All-Soviet Conference, May 1966), Khimiya, Leningrad, 1968, pp.214-223.
- (6) A.I.Sotnikov and O.A.Esin : ibid., 1968, pp209-214.
- (7) A.D.Graves and D.Inman : J.Electroanal.Chem., 25 (1970), 357.
- (8) H.A.Laitinen and R.A.Osteryoung : J.Electrochem.Soc., 102 (1955), 598.
- (9) H.A.Laitinen and H.C.Gaur: ibid., 104 (1957), 730.
- (10) D.L.Hill, G.L.Hills, L.Young and J.O'M Bockris : J.Electroanal.Chem., 1 (1959), 79.
- (11) G.J.Hills and K.E.Johnson : J.Electrochem.Soc., 108 (1961), 1013.
- (12) E.A.Ukshe and N.G.Bukun : Zh.Fiz.Khim., 35 (1961), 2689.
- (13) D.L.Hill, K.W.Fung, S.Hsieh and H.C.Lee : J.Electroanal. Chem., 38 (1972), 57.
- (14) 沼田博雄, 春山志郎 : 日本金属学会誌, 43 (1979), 866.
- (15) H.A.Laitinen and D.K.Roe : Collection Czech.Chem.Comm.,

- 25, (1960), 3095
- (16) H.A.Laitenen, R.P.Tischer and D.K.Roe : J.Electrochem. Soc., 107 (1960), 546.
- (17) J.Bouteillon, J.De Lapinay and M.J.Barbier : J.De Chim. Physique, 71 (1974), 346.
- (18) J.Bouteillon and M.J.Barbier : Electrochim. Acta, 21 (1976), 817.
- (19) D.L.Hill, K.W.Fung and H.L.Lee : J.Electroanal. Chem., 38 (1972), 67.
- (20) H.A.Laitenen and C.H.Liu : J.Amer. Chem.Soc., 80 (1958), 1015.
- (21) A.D.Graves, G.H.Hills and D.Inman : Advance Electrochem. Electrochem.Eng., 4 (1966), 117.
- (22) E.Schmidt : Electrochim.Acta, 8 (1963), 23.
- (23) H.A.Laitenen and W.S.Ferguson : Analyt.Chem., 29 (1957), 4.
- (24) J.K.Delimarski, B.F.Markow and L.S.Berenblum : Z. Fis. Chim., (SSSR), 27 (1953), 1848.
- (25) R.Piontelli, B.Rivoita and G.Montatelli : Z.Electrochem. 59 (1955), 64.
- (26) R.Piontelli, G.Sternheim and M.Francini : J.Chem.Phys., 24 (1956), 1113.
- (27) R.Piontelli and G.Sternheim : ibid., 23 (1955), 1971.
- (28) C.R.Boston and G.P.Smith : J.Chem.Phys., 62 (1958), 409.
- (29) D.M.Gruem and R.L.McBeth : ibid., 63 (1959), 393.
- (30) B.R.Sundheim and G.Harrington : J.Chem.Phys., 31 (1959), 700.
- (31) G.N.Papatheodorou and G.P.Smith : J.Inorg. Nucl.Chem., 35 (1965), 481.

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、卒業研究以来、終始熱心に御指導
いただいた春山充郎教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、種々の助言をいただいた水流徹助教
授、小室登助手、沼田博雄助手に深く感謝いたします。

卒業研究として本論文第3章および第4章の一部の実験に協力
していただいた 嶋谷康彦氏・神尾明貴氏に感謝いたします。

論文作製にあたり、協力していただいた 高野晋一氏、橋本浩二
氏、内田義昭氏をはじめ 春山研究室の皆様へ感謝いたします。