高温腐食研究への固体電解質センサーの適用

大塚 伸夫*

* 住友金属工業株式会社鉄鋼技術研究所

Application of Solid Electrolyte Sensors to Hot Corrosion Studies

Nobuo Otsuka*

*Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

Chemical/electrochemical aspects of hot corrosion of metals and alloys were reviewed with an emphasis on solid electrolyte sensors. Phase stability diagram was constructed for the fused sodium sulfate melt at 1173 K, based on the acid-base nature of the melt. Emphasis was placed on the dissolution reaction of major oxide scales in the melt. Cathodic reactions in the melt as well as reaction traces for the hot corrosion of preoxidized nickel were demonstrated for an example. Roles of vanadate/chromate anions on hot corrosion were referred in terms of dissolution reaction of protective oxide scale and cathodic reaction in the melt.

Key words: hot corrosion, sulfate-induced hot corrosion, oxide solubility, molten salt chemistry, fused salts, Rapp and Goto model, acidic dissolution, basic dissolution, basicity

1. 緒言

燃焼ガス中で金属材料表面に熔融塩が付着することにより生ずる材料の腐食は、高温腐食 (hot corrosion)^{1)~3)} と呼ばれる。例えば、火力発電用ボイラチューブでは、燃焼スラグが管表面に付着し、熔融することで腐食損傷が生ずることが知られている¹⁾。航空機用・発電用ガスタービンの動翼部においても、とくに海上を飛ぶ航空機のジェットエンジンや沿岸に設置された発電用ガスタービンの動翼部を中心に激しい腐食損傷が認められる場合がある^{2),3)}。これらの損傷は、熔融塩薄膜が鋼表面に付着し、保護性酸化被膜を劣化・破壊する結果生ずる^{2),3)}といわれた。

材料の耐食性評価には、試験片に所定の方法で塩を塗布した後燃焼ガスを模擬した雰囲気中で加熱する腐食試験⁴⁾や、タービンプレードの場合にはバーナーリグテストと呼ばれる実機により近い条件下で試験を行う方法⁵⁾等が知られている。どちらの場合も試験片の腐食減量を測定したり、ミクロ的な観察を行うことで、材料の耐食性を比較検討する例が多い。

熔融塩の電導機構は、イオン伝導であることから⁶⁾、高温腐食反応は金属のアノード反応と酸化体のカソード反応とが空間的に離れた場所で生ずるいわゆる電気化学反応として理解できること^{2),6)}が明らかとなった。したがって水溶液腐食でよく用いられる種々の電気化学的測定手法を用いて材料の耐食性評価を行う研究^{6),7)}や、腐食反応機構を検討する研究⁸⁾が盛んである。

熔融塩腐食では、材料表面に生成する保護性酸化被膜と熔融塩との反応が重要である^{2),3)}。本稿ではガスタービン腐食で問題となる熔融硫酸塩に焦点を当て、酸化物の熔融硫酸塩への溶解反応を説明するとともに、著者らが最近行った実験⁹⁾を中心に、固体電解質センサーの高温腐食研究への適用例を紹介することにする。

2. 熔融塩の熱力学

2.1 酸・塩基反応

水溶液腐食の研究では、腐食環境における金属材料の安定性を予想したり、腐食生成物の推定を行うにあたり、Pourbaix 図 (電位-pH 図)¹⁰⁾がよく用いられる。環境の酸化力 (電位) と溶液の pH とを系の状態を表す二つの指標とし、ある腐食環境で、特定の元素が反応する

* 〒660 尼崎市西長洲本通 1-3 (1-3, Nishinagasu, Amagasaki, 660 Japan)

かどうか、また反応したらどのような化合物（またはイオン）となるか等を判断するため用いる。この図は化学平衡時の情報しか与えないが、腐食機構を検討する上でも重宝するものである。Pourbaix 図は相平衡状態図の一種であるが、系の状態を表す pH は水溶液の酸・塩基反応が平衡にあることに基づく。電位も pH も測定が比較的容易なことから、Pourbaix 図は水溶液腐食の研究その他で広く用いられている。

熔融塩腐食においても、相平衡状態図が手掛りとなることが多い。たとえば熔融硫酸塩による腐食では、SO₂ ガスを含む高温ガス腐食の場合¹⁾と同様、パラメータとして P_{O₂}-P_{S₂}、P_{O₂}-P_{SO₂}、ないしは P_{O₂}-P_{SO₃} を用いた相平衡状態図が用いられることがある¹⁰⁾。しかしながら、酸・塩基反応を示す熔融塩では、水溶液における pH に相当する塩基度をひとつの指標とする相平衡状態図を用いることが多い²⁾。

以下、熔融塩における酸・塩基反応について簡単に説明したい。

Inman と Wrench¹¹⁾ が指摘したように、硫酸塩・硝酸塩・炭酸塩および水酸化物塩等のオキシアニオン系塩浴は、酸・塩基反応を示すことが知られている^{12), 13)}。

該当する反応式はそれぞれ次のようになる。

これらの反応式のなかで、本稿では、Lewis base に従

い^{2), 13)}酸性成分として SO₃, CO₂, H₂O, NO₂ を、塩基性成分として Na₂O をとることとする。上記の酸・塩基反応に基づき熔融塩の塩基度が決められる。

水溶液の pH の定義には、液中の酸性成分である H⁺ イオン濃度（活量）が用いられるが、熔融塩では塩浴の塩基性成分のうち、Na₂O の活量が固体電解質センサーで測定可能なため、ナトリウム塩では Na₂O の活量で定義された塩基度が一般的に採用されている^{2), 12)}。

保護性酸化物の熔融塩への溶解反応には、酸素イオンが関与している場合が多いため¹⁴⁾、酸化物の溶解度を平衡状態図に重ね合わせる場合、パラメータの一つとして Na₂O の活量を用いる方がなにかと解釈しやすい利点もある。

熔融塩の塩基度 (basicity) は次式のように定義される²⁾。

$$B = -\log a_{\text{Na}_2\text{O}} \tag{5}$$

塩基度を酸素イオンの活量で定義する方法¹²⁾もあるが、活量の定義に必要な標準状態が明らかな酸化ナトリウムを用いて定義するのが妥当と思われる。

系の状態を表すもうひとつのパラメータとしては、塩浴の酸素ポテンシャル²⁾ もしくは試料極の電位¹²⁾ が用いられる場合が多い。固体電解質センサーを用いて塩浴の酸素ポテンシャルが測定可能なことから、本稿では、塩浴の化学状態を規定するパラメータとして (5) 式で定義された塩基度と酸素ポテンシャルとを用いた研究例を紹介することとする。

水溶液では、pH を変化させることが可能なように、熔融塩においても塩浴の塩基度を変えることが可能である。もっとも簡単な方法は、熔融塩と接する雰囲気ガス組成をコントロールすることで¹⁵⁾、熔融塩では塩浴の酸

図 1 Na-S-O 系の 1173 K における平衡状態図

性成分が雰囲気ガスと平衡することから、硫酸塩浴ではガス中の SO_3 、炭酸塩浴では CO_2 、硝酸塩浴では NO_2 、水酸化物塩浴では H_2O のガス分圧で塩浴の塩基度が一意的に決まる。例えば、熔融 Na_2SO_4 塩浴では、1173 K で 0.1% $\text{SO}_2\text{-O}_2$ ガスと平衡時に塩浴の塩基度は 13.7 と計算され、ガス中の SO_3 分圧の増加とともに 1% $\text{SO}_2\text{-O}_2$ で 14.7, 10% $\text{SO}_2\text{-O}_2$ で 15.7 と変化する。炭酸塩浴、硝酸塩浴等の場合も同様である。

塩浴の塩基度を一時的に変化させるため、酸性もしくは塩基性化合物（後述）を塩浴に添加する方法もある（この方法の効果は一時的なもので、塩浴は最終的には雰囲気ガスとの平衡で定まる塩基度に落ち着く）。このほか固体電解質隔膜を用いて O^{2-} イオンを塩浴に滴定 (titration) する方法¹⁶⁾ も知られている。

塩基度と酸素ポテンシャルをパラメータとした平衡状態図の一例として、Na-S-O 系の場合を 1173 K で計算し図 1 に示した。この図は、凝縮相（固相および液相）が共存した場合それぞれの相の活量を 1 として作成される。図 1 では横軸の右側が酸性 (O^{2-} イオン活量小)、左側が塩基性 (O^{2-} イオン活量大) となる。用いた熱力学データの出典^{17)~19)} を文末に示した。

図 1 には熔融塩の化学状態に応じて可溶性イオンのうち活量の最大なイオン (Na^+ , SO_4^{2-} イオンは除く) が破線で囲まれ示されている。Pourbaix 図でも可溶性で最大活量のイオン (major minority species) が表示されているが、熔融塩においても同様の表示が可能である。この表示により、例えばガスタービン燃焼ガス雰囲気では P_{SO_3} が高い (10^{-4} ~ 10^{-5} atm³⁾) ので、ガスと平衡にある塩浴では塩は酸性で (O^{2-} イオンの活量小), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンが最も活量の大きな可溶性イオンになること、したがってガスタービン燃焼ガス雰囲気では、塩浴の化学反応・電気化学反応を検討する際に、反応活性の一番大きな $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンをまず考慮しなければならないこと等の知見が得られる。これらの破線は、隣接する最大活量イオンの等活量線として算出できる。

熱力学に基づいた相平衡状態図は、平衡状態での情報しか与えないが、適切な熱力学データを用いる簡単な計算により、金属材料の高温腐食環境における安定性や腐食生成物の予測から熔融塩中の反応活性なイオン種に関する知見に至るまで、数多くの情報を提供してくれるので、高温腐食研究を行うにあたり十二分に活用することが望ましい。

2.2 酸性酸化物・塩基性酸化物

金属材料の高温腐食に関係する酸化物は熔融塩中の熱力学的安定性から、酸性な酸化物と塩基性な酸化物とに大別される。高温腐食に関係する酸化物の熔融 Na_2SO_4 塩中での熱力学的安定性を 1200 K, $P_{\text{O}_2}=1$ atm の条件

図 2 高温腐食に重要な各種酸化物の塩基性 (1200 K, $P_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa)

下で計算した結果を図 2 に示した。酸性 (O^{2-} 活量小) で安定な V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 等の酸化物を酸性酸化物、塩基性 (O^{2-} 活量大) で安定な MgO , CaO , Na_2O_2 等の酸化物を塩基性酸化物という。 Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 等の酸化物はその中間に位置し、高温酸化において保護的な酸化被膜を生成する Cr_2O_3 , Al_2O_3 および SiO_2 は若干酸性側で安定となる。この概念を用いて金属材料の高温腐食を解釈したのは Bornstein と DeCrescente²⁰⁾, Goebel と Pettit²¹⁾ が最初と思われる。かれらはタービン動翼の高温腐食で、燃料中にバナジウム分が多いと腐食損傷が激しくなる理由を次のように説明した。バナジウムが高温腐食に有害なのは、燃焼時にバナジウムが酸化して生ずる V_2O_5 が酸性酸化物であるため、鋼表面に付着した熔融 Na_2SO_4 塩と反応し、熔融塩を酸性にするためと考えた (熔融塩が V_2O_5 により酸性となると腐食が加速される理由については後述する)。すなわち V_2O_5 は酸性で安定なため、熔融塩と接触すると、

の反応により塩浴を酸性 (O^{2-} 活量小) にする。酸性で安定な MoO_3 , WO_3 等の酸性酸化物も、熔融塩と同様に反応し、

熔融塩を酸性にする。一方、塩基性酸化物が塩浴と反応すると、例えば MgO の場合

のように塩浴を塩基性 (O^{2-} 活量大) にする。この概念はのちに Rapp²³⁾ により若干変更を受けるが、酸化物の熔融塩中の熱力学的安定性だけから酸化物の熔融塩との反応性を予想できる点は興味深い。

以上で簡単ではあるが熔融塩の熱力学についての説明を終えることにする。詳細は文献^{23), 29)} を参照されたい。

3. 固体電解質センサー

高温腐食を電気化学的に研究する場合、参照極として用いられる固体電解質センサーについて、熔融 Na_2SO_4 塩で使用されるセンサーを中心に説明する。これらのセンサーは電気化学測定の際には参照電極として使われる場合が多いが、条件等によっては熔融塩の化学状態を局所的に *in situ* 測定することも可能である。

3.1 ナトリウムセンサー^{22), 23)}

このセンサーはナトリウムイオン選択透過膜を用いるもので、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ガラス状シリカ、パイレックス、 β -アルミナ等を隔膜として用いる。下記のセル

の電極間の起電力を測定することで、試料極 (この場合には Pt) 表面の熔融塩の $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ と Po_2 に関する情報が得られる。このセルでは、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系熔融塩の相互作用定数が求められているので²²⁾、Nernst の式が計算でき、

$$E_I = -1.448 - 0.116(a_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{Po}_2^{1/2}(\text{WE})) \\ \text{at } 1173\text{ K} \quad (11)$$

の関係式が得られる。他の方法により熔融塩の Po_2 がわかれば (11) 式から塩浴の塩基度を求めることができる。図 3 に電極構成の一例²⁴⁾を示す。

熔融塩に対する電極の耐食性から、最近では従来広く使われてきたムライトにかわり、ガラス状シリカ (クォーツ) を隔膜として用いる傾向にある²³⁾。ムライト、シリカ等はナトリウムイオンのほかにカリウムイオン等も若干通すので²³⁾、塩基度測定には適用できる塩浴は限られる。

3.2 酸素プローブ²⁵⁾

酸素イオンの選択透過膜として、安定化ジルコニアを用いたセンサーである。酸素ポテンシャルを測定するため、工業的にも広く利用されている。下記のセル

において、電極間の電位差は次式の Nernst 式

$$E_{II} = (RT/4F) \ln \text{Po}_2(\text{WE})/\text{Po}_2(\text{air}) \quad (13)$$

$$E_{II} = 0.0394 + 0.0582 \log \text{Po}_2(\text{WE}) \\ \text{at } 1173\text{ K} \quad (14)$$

で塩浴の Po_2 と関連する。したがって、電極間の起電力を測定することで、試料極 (この場合も Pt) 表面における熔融塩の Po_2 が測定できる。 Po_2 がわかればナトリウムセンサーの電位とあわせて、塩浴中の塩基度 ($a_{\text{Na}_2\text{O}}$) を求めることができる。図 3 に電極構成の一例²⁴⁾を示す。

ここで注意すべきことは、このセンサーは試料極と参照極間の熔融塩が局所平衡 (local equilibrium) にある時のみ正確な値を示す点である。平衡状態における測定 (例えば酸化物の溶解度測定等) では問題は生じないが、腐食反応が継続中に *in situ* 測定する際には、熔融塩の化学状態は一般には電極間で様でないため、ナトリウムイオンの活量は様でないと予想される。電極間でナトリウムイオン活量の相違すれば、試料極と参照極間のナトリウムイオン活量の相違の程度によりセンサーの読みは真実の値とは異なった値を与えるので²⁵⁾、このような場合には、試料極と参照極とを可能な限り近づける工夫が必要である。

以下これらのセンサーを用いた高温腐食研究例を紹介することにする。

4. 高温腐食研究への適用例

4.1 酸化物の熔融 Na_2SO_4 塩への溶解度測定

酸化物の熔融 Na_2SO_4 塩への溶解挙動は、タービンブレードの高温腐食を理解する上で重要なため、前述の固体電解質センサーを用いて塩浴の塩基度を正確に制御し

図 3 ナトリウムセンサーと酸素プローブ²⁴⁾ (許諾をえて転載)

図4 溶融 Na_2SO_4 塩中の NiO の溶解度¹⁵⁾
(1200 K, $P_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa) (The Electrochemical Society Inc. の許諾をえて転載)

た溶解度測定がなされている^{14), 15)}。

酸化物の溶解挙動には現在までのところ大きく分けて二通りある。酸化物が塩浴の酸性成分もしくは塩基性成分と反応して溶解する場合と、酸化物が分子として溶解する場合とである。溶融 Na_2SO_4 塩の場合には主な酸化物は前者の挙動を示すことが Zhang と Rapp らの一連の研究^{14), 15)}等により明らかにされた。例えば NiO の溶解反応¹⁵⁾は、図4に示されるように、酸性な塩浴と塩基性な塩浴とで異なる。酸性な塩浴(図4右側)では、溶解反応は

となる。反応(15)は、酸性溶解(acidic dissolution)と呼ばれる。酸化物がこの反応式に従って溶解する場合には、

$$\frac{\partial \log a_{\text{NiO}}}{\partial (-\log a_{\text{Na}_2\text{O}})} = 1 \quad (16)$$

となるが、溶質が十分希薄な場合、溶質は Henry の法則

$$a_{\text{NiO}} = \gamma c_{\text{Ni}^{2+}} \quad (17)$$

(ここで γ は Ni^{2+} の活量係数、 $c_{\text{Ni}^{2+}}$ は塩浴の Ni^{2+} 濃度)に従うので、溶質濃度の塩基度依存性(正確には溶質濃度の対数の塩基度依存性)は反応式(15)の係数比に合致するはずである。実験結果¹⁵⁾は反応式(15)から予想される勾配と見事な一致を示し、(15)式の正しいことを立証した。

塩基性の塩浴では(図4左側)、 NiO の溶解度と塩基度との相関が $-1/2$ の勾配を示すことから、 NiO は塩浴中の O_2 と O^{2-} と反応して

のように溶解することが判明した。反応(18)は塩基性溶解(basic dissolution)とよばれる。

このように、酸化物の溶解度測定実験を通じて、酸化物の塩浴への溶解反応を特定することができる。また溶解度の絶対値から $\text{NiO}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 二元系溶液の相互作用定数を求めることもできる(詳細は文献²⁰⁾を参照されたい)。塩浴中の酸化物の溶解度測定実験の重要性が指摘される。

高温腐食に関連する重要な酸化物の溶融 Na_2SO_4 塩浴中の溶解度を図5²⁾に示した。 SiO_2 を除く酸化物の溶解度はいずれも塩基度に依存する。ガスタービンの燃焼ガス雰囲気は、 SO_3 を含むため酸性であり、ガスが塩浴と平衡にある場合には塩浴は酸性で安定し、平衡時の塩浴

図5 溶融 Na_2SO_4 塩中の各種酸化物の溶解度²⁾ (1200 K, $P_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa) (The Electrochemical Society の 1987 年秋期大会(ハワイ州ホノルルで開催)で発表)

の塩基度は、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 の溶解度の極小に相当する。この塩基度では、母材成分の酸化により生じた NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 等の酸化物は熔融塩への溶解度が大きいので保護性に乏しいが、 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 は溶解度が小さく、保護性を有することがわかる。実機においても Cr_2O_3 , Al_2O_3 系保護被膜は耐食性が優れることが報告されており^{27), 3)}, 図 5 の結果とよく対応する。

ところが、塩基性塩浴では事情が異なり、 Cr_2O_3 , Al_2O_3 等の酸化スケールも熔融塩中の溶解度が大きくなるため、その保護性が損なわれることが予想される。また、 V_2O_5 等の酸性酸化物の影響を受けて、塩浴が過度に酸性となる場合も同様で、 Cr_2O_3 , Al_2O_3 スケールの保護性は期待できない。

熔融塩環境における酸化スケールの保護的性質は、塩浴の塩基度に依存する点は注意が肝要かと思われる。

熔融炭酸塩についても熔融硫酸塩の場合と同様、酸性溶解反応と塩基性溶解反応とがあることが最近報告された^{27), 28)}。炭酸塩浴でも、図 5 に相当する酸化物の溶解度データが望まれる。

4.2 酸化物の溶解反応に及ぼすバナジウムの影響

低質な重油に含まれるバナジウムは、その酸化物が保護性酸化被膜と低融点化合物を形成するため、金属材料の高温腐食を加速し、高温腐食に対して悪影響を及ぼすことは古くから知られていた^{1), 8)}。バナジウムの悪影響については、バナジウムの酸化物が酸性酸化物であるため、保護性酸化スケールの溶解度を増加させその保護性を劣化させるためと解釈されたが²⁰⁾、バナジウムを含む熔融塩での酸化物の溶解挙動に注目した興味深い実験結果が最近 Zhang と Rapp²⁹⁾ により報告されたので紹介する。

彼らは $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系塩浴 (ガスタービン環境下ではバナジウムは VO_3^- イオンとして安定) で酸化物の溶解度を測定した結果、 VO_3^- イオンは酸化物の酸性溶解反応を一変させ、酸性領域での酸化物の溶解度を顕著に増大させることを明らかにした。例えば、 CeO_2 は純粋な熔融 Na_2SO_4 塩では次式のように酸性溶解し、

溶解度の塩基度依存性は勾配 1/2 の直線関係にある。ところが VO_3^- イオンが塩浴に存在すると、 CeO_2 の溶解度の塩基度依存性は、勾配が 2/3 へと変化する。この勾配は、次式の溶解反応でしか解釈されない。

この反応は

の二つの反応の重畳した結果と解釈できることから、ガスタービン環境ではバナジウムを含む塩浴で

の化学平衡が強く影響し、酸化物の溶解に起因する塩基度変化に対して $\text{VO}_3^-/\text{VO}_4^{3-}$ イオンが緩衝作用を示すことが推定された。事実 $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 塩浴中ではカソード分極とアノード分極において $\text{VO}_3^-/\text{VO}_4^{3-}$ イオン間の平衡によると思われる強い緩衝作用がみられることから³⁰⁾、バナジウムを含む塩浴ではこのような強い緩衝作用を考慮する必要があると指摘された³⁰⁾。

4.3 熔融 Na_2SO_4 塩でのカソード反応に関する研究

熔融 Na_2SO_4 塩による高温腐食を電気化学的に検討する場合、固体電解質センサーはしばしば参照電極として使用される。以下熔融 Na_2SO_4 塩でのカソード反応を電気化学的に研究した例を紹介する。

Shores と Fang³¹⁾ は雰囲気ガスの SO_3 分圧を種々変化させ、熔融 Na_2SO_4 塩薄膜を付着させた Pt 電極上でカソード限界電流を測定した結果、酸性塩浴では SO_3 が $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンとして薄膜中を拡散し、Pt 電極上で還元されることを実証した。Fang と Rapp³²⁾ は過渡的な電気化学的手法 (cyclic-voltammetry, chronopotentiometry 等) を用いて同様の条件下でカソード反応を検討した結果、酸性な塩浴ではカソード反応は

1) 1 電子反応であること

2) 電気化学反応に先立ち、化学反応が存在すること等を明らかにした。熱力学安定性を考慮した結果、彼らは酸性で不純物を含まない熔融 Na_2SO_4 塩で、次のようなカソード反応機構を提唱した。

ここで SO_3^- イオンは熱力学的に不安定なため次式のように分解して酸素イオンを生成する。

塩浴が著しく塩基性な場合には、カソード反応は

1) 3 ないし 4 電子反応であること

2) 電気化学反応に先立ち、化学反応が存在すること等を明らかにした。この場合、還元反応は

もしくは

の過程で生じる。

どちらの場合にも、カソード反応の結果 O^{2-} イオンが生成するため、カソード反応の生じる場所で塩は塩基性となる。これは Rapp と Goto³³⁾ の予測と一致する。

実環境では金属材料表面に付着する熔融塩に、不純物として種々のイオンが存在する。ガスタービン環境では、不純物は燃焼ガスから混入するもの (たとえばバナジウム) と、金属材料が酸化され、その酸化物が熔融塩

に溶解するもの（クロム、ニッケル、鉄等）とに大別される。これらの不純物が化学的・電気化学的に活性なイオンを供給する場合には、カソード反応機構が上記のメカニズムと異なることが報告されている^{80), 84)}。

例えば、 VO_3^- イオン、 CrO_4^{2-} イオン等は電気化学的に活性で、塩浴中に存在する場合には腐食の部分カソード反応は下記の反応となることが明らかにされた^{80), 84)}。

(VO_3^- イオンが存在する場合)

(CrO_4^{2-} イオンが存在する場合)

これらの反応機構は、cyclic-voltammetry, chronopotentiometry, dynamic polarization, chronoamperometry, AC impedance 等の過渡的な電気化学的測定により明らかにされた。本稿では紙面の都合上これらの手法について紹介を避けるが、熱力学に基づく相安定性の検討と固体電解質センサーを参照極に用いた過渡的な電気化学的手法とを合わせることで、水溶液の場合と同様に、熔融塩の場合にもカソード反応機構をかなりの程度まで明らかにできることが判明した。

まとめると、すでに明らかになった範囲内では、熔融 Na_2SO_4 塩による高温腐食の部分カソード反応はいずれの場合にも反応生成物として O_2 イオンを生ずるため、カソード反応の行われている場所で塩は塩基性になること、 VO_3^- イオン、 CrO_4^{2-} イオン等は、電気化学的に活性なため不純物イオンとして熔融塩に存在すると腐食の部分カソード反応を促進させること等が明らかになった。これらの知見は高温腐食のメカニズムを検討する上で、手掛りの一つとなるものと思われる。

4.4 熔融塩薄膜電極を用いた研究

著者ら⁸⁾は熔融 Na_2SO_4 塩薄膜による高温腐食を研究するため、前述のセンサーを用いて熔融 Na_2SO_4 塩による純ニッケルの高温腐食挙動を検討した。高温腐食反応の結果変化する熔融塩薄膜の化学状態を *in situ* に測定し、平衡状態図上にプロットすることで、高温腐食反応の軌跡 (reaction trace) を得ることを目的とした。

試料を予備酸化後、電極を熔融塩浴中に浸漬し引上げることで、熔融 Na_2SO_4 塩の薄膜を電極表面に付着させ、腐食反応を開始させた。得られた腐食反応の軌跡により下記の挙動が明らかとなった。

短時間の潜伏期間ののち、腐食反応は塩が顕著に還元されることで始まった。平衡状態図から判断すると、この反応は地金の硫化反応であることは明白である。地金

の硫化の結果、塩は塩基性に変化した、この事実は、地金の硫化反応が地金と熔融塩との直接接触により生じたことを示している。すなわち、地金の硫化反応は Goebel と Pettit⁸⁵⁾ が示唆したように、

の反応式に従って生じた可能性が指摘された。

加速度的な高温腐食反応はこの実験条件では、塩が塩基性条件下でのみ継続した点注目される。本実験は SO_2 ガスを含む酸性なガス雰囲気中で実施されたが、このようなガス雰囲気では、従来、塩は雰囲気ガスの影響を受けるため、塩基性にはなりえない⁸⁶⁾とされていた。熔融塩が薄膜で付着する場合（実機のカスタービン動翼のケース）にはなおさらである。しかしながら、薄膜電極を用いた本研究の結果では、酸性な雰囲気ガス中でも塩は地金の硫化反応のため塩基性に保たれること、高温腐食反応は今回の実験条件では塩基性で継続すること、等の新たな知見が得られた。以上の知見は高温腐食のメカニズムを解釈するうえで参考になるものと考えられる。

まとめると、固体電解質センサーを適切に用いれば、塩の化学状態を腐食反応中でも測定可能な場合がある。得られた測定値を相平衡状態図上に重ね合わせることで、腐食反応の軌跡が明らかになることもある。あくまでも局所平衡の仮定が前提であるが、腐食のメカニズムを解明する実験手法の一つとなるものと思われる。

(1989 年 7 月 27 日受理)

文 献

- 腐食防食協会編：“金属材料の高温酸化と高温腐食”，p. 213, p. 158, 丸善 (1982).
- R. A. Rapp: *Corrosion*, **42**, 568 (1986).
- J. Stringer: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 477 (1977).
- 腐食防食協会編：“防食技術便覧”，p. 790, 日本工業新聞社 (1986).
- 熔融塩・熱技術研究会：“熔融塩・熱技術の基礎”，p. 22, 熔融塩・熱技術研究会 (1979).
- A. Rahmel: *Mater. Sci. Eng.*, **87**, 345 (1987).
- D. A. Shores: *Corrosion*, **31**, 434 (1975).
- N. Otsuka & R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.* に掲載予定.
- M. Pourbaix: “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press, CEBELCOR, (1966).
- 例えば J. M. Quets & W. H. Drescher: *J. Mater.*, **4**, 583 (1969).
- D. Inman & D. M. Wrench: *Brit. Corros. J.*, **1**, 246 (1966).
- 沼田博雄, 西方 篤, 春山志郎: 防食技術, **33**, 103 (1984).
- 日本化学会編：“固体の関与する無機反応”，化学総説, No. 9, p. 196 (1975).
- 例えば Y. S. Zhang & R. A. Rapp: *Proceedings*

- of the Joint International Symposium on Molten Salts, 87-7, p. 707, G. Mamantov, C. Hussey, M.-L. Saboungi, M. Blander, C. Mamantov, J. Wilkes eds., The Electrochemical Society, Pennington NJ, (1987).
- 15) D. K. Gupta & R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194 (1980).
 - 16) M. L. Deanhardt & K. H. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2577 (1981).
 - 17) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Fruip, R. A. McDonald & A. N. Syverud: "JANAF Thermochemical Tables", 3rd. ed., The American Chemical Society & The American Institut of Physics for The National Bureau of Standard (1986).
 - 18) H. H. Kellogg: *Trans. AIME*, **230**, 1622 (1964).
 - 19) I. Barin & O. Knache: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag, (1973) and supplement (1977).
 - 20) N. S. Bornstein, M. A. DeCrescente & H. A. Roth: *Met. Trans.*, **4**, 1799 (1973).
 - 21) J. A. Goebel, F. S. Pettit & G. W. Goward: *Met. Trans.*, **4**, 261 (1973).
 - 22) D. A. Shores & R. C. John: *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 275 (1980).
 - 23) S. Mittal & J. F. Elliott: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 244 (1987).
 - 24) R. A. Rapp: Proceedings JIMIS-3,23 (1983).
 - 25) C. O. Park & R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1636 (1986).
 - 26) A. K. Misra, D. P. Whittle & W. L. Worrell: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1840 (1982).
 - 27) J. D. Doyon, T. Gilbert, G. Davies & L. Paetsch: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3035 (1987).
 - 28) M. L. Orfield & D. A. Shores: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1662 (1988).
 - 29) Y. S. Zhang & R. A. Rapp: *Corrosion*, **43**, 348 (1987).
 - 30) J. C. Nava & R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.* に掲載予定.
 - 31) D. A. Shores & W. C. Fang: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 346 (1981).
 - 32) W. C. Fang & R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2335 (1983).
 - 33) R. A. Rapp & K. S. Goto: "The Corrosion of Metals by Molten Salt", *Fused Salts*, J. Braunstein & J. R. Selman Eds., p. 81, The Electrochemical Society (1981).
 - 34) D-Z. Shi: Ph. D. dissertation at The Ohio State Univ.
 - 35) J. A. Goebel & F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
 - 36) D. A. Shores: "High Temperature Corrosion", NACE-6, R. A. Rapp Ed., p. 493, National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas, (1983).