超臨界二酸化炭素と共存するニッケルめっき浴環境における 金属材料の電気化学特性と適正材料選定の研究

佐藤信義*, 田村孝市**, 中原正大**, 曾根正人***, 市原祥次***, 宮田清蔵***

*東京農工大学 工学部 (旭エンジニアリング株式会社 次世代メンテナンス技術研究所)

**旭化成株式会社 生産技術開発総部

***東京農工大学 工学部

The Study of the Electrochemical Characteristics of the Metallic Materials in Nickel Plating Solution under the Super Critical Carbon Dioxide Fluid and the Selection for the Construction Materials in this Environment

Nobuyoshi Sato*, Kouichi Tamura**, Masao Nakahara**,
Masato Sone***, Shoji Ichihara*** and Seizo Miyata***

* Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture & Technology
(Next-generation Institute of Maintenance Technology, Asahi Engineering Co., LTD)

** Process Technology Development, Asahikasei Corporation

*** Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture & Technology

Some studies have been performed on the application of the supercritical fluid environment to the extracting separation, the decomposition of the pollutant and the synthesis of the organic compound. One of the problems to apply the supercritical fluid is the selection of the reliable construction material for this environment. Some examinations have been done regarding to the localized corrosion and the stress corrosion cracking, but the electrochemical behavior of metallic materials has not been studied in this environment.

The results of the electrochemical examination in the carbon dioxide supercritical fluid mixed with nickel-plating solution, which is acidic and containing chloride, are introduced in this paper. The electrochemical characteristics of the materials in this environment become obvious from this study. It is also estimated from this examination that 329J4L stainless steel and C276 alloy can be use for the construction materials in this supercritical fluid environment.

Key words : supercritical carbon dioxide, electrochemical characteristic, nickel plating, material selection, stainless steel

1. 緒 言

二酸化炭素や水に代表される超臨界流体は、温度、圧力を変化させることにより、溶解力や粘度、拡散係数などを制御できるため、抽出分離、有機合成、環境汚染物質の分解処理などへの応用が期待されており、実用化に向けての検討も盛んである¹⁾⁻³⁾。ここで、超臨界流体の工業的な応用において、超臨界状態は高压、高温の場合が多く、構成材料の耐食性の評価が重要な技術である¹⁾。

近年では、超臨界水利用技術を中心に、耐食材料の評価や開発研究が精力的になされている⁴⁾。また、超臨界二酸化炭素流体でも微量の水分を含む環境下での炭素鋼⁵⁾やステンレス鋼の局部腐食の検討結果が報告されている⁶⁾。

しかしながら、超臨界流体は、高压、高温環境である

ためと推定されるが、環境の腐食性や金属材料の耐食性を評価する電気化学特性に関する報告は見受けられない。著者らは、超臨界二酸化炭素流体下でのめっき技術の開発⁷⁾⁻⁹⁾を進めているが、その過程で、弱酸性で高濃度の塩化物を含むニッケルめっき環境において、耐食材料の評価と選定が重要な課題になっていた。

このような背景の下、本研究では、超臨界二酸化炭素流体にニッケルめっき溶液⁷⁾⁻⁹⁾を混在させた環境下での電気化学的特性を検討し、その腐食性を明らかにすると共に、耐食材料の選定を行ったので報告する。

2. 試 験

a) 試験液条件

・Niめっき浴組成

硫酸ニッケル：96.5 g/L, 塩化ニッケル：320 g/L (塩化物 157 g/L), ホウ酸：77 g/L, オクタエチレンオキサイドラウリルエーテル (界面活性剤)：1 wt%

・pH : 4.4 (50℃, 常圧)

・温度 : 50℃ ± 1℃

・CO₂ 圧力：10 MPa

・攪拌

b) 電気化学試験方法

* 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16 (2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588 Japan)

(〒108-0075 東京都港区港南 4-1-8 (1-8 Kohnan 4-chome, Minato-Ku, Tokyo 108-0075 Japan)

** 〒210-0863 川崎市川崎区夜光 1-3-1 (1-31-1 Yakoh, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210-0863 Japan)

*** 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16 (2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588 Japan)

・分極特性

電位掃引速度は、30 mV/min で、自然浸漬電位（約 30 分放置後）よりアノード分極測定を実施し、引き続き、同一試験片で、カソード分極測定を実施。

c) 試験材質

・反応解析のための試験材質

Pt, Ni (JIS H 4551 NLCP)

・耐食材質試験用

316 ステンレス鋼 (18Cr-10Ni-2Mo),
329J4L ステンレス鋼 (25Cr-6Ni-3Mo),
C276 合金 (15Cr-16Mo-Ni: UNS N10276)

d) 超臨界実験装置

概略図を Fig. 1 に示す。ここで、装置と各試験片はテフロンにて絶縁を実施した。

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus for the electrochemical measurements in nickel-plating solution under the supercritical CO_2 (50°C, 10 MPa).

3. 結 果

3.1 超臨界二酸化炭酸と共存するニッケルめっき環境中での電極反応の検討

3.1.1 超臨界電気化学試験用の参照電極の選定

超臨界二酸化炭素条件下では、ガラス製参照電極が使用できないため、金属製参照電極を検討した。

候補参照電極には、白金（以下 Pt とする）とニッケルめっき浴系の汚染が少ないと想定されるニッケル（以下 Ni とする）を選び、常圧（0.1 MPa、以下省略）二酸化炭素下にての分極特性と自然浸漬電位の安定性を検討した。結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

a) Fig. 2 に示す分極特性より、Pt は、アノード反応およびカソード反応の過電圧が大きい。これに対して、Ni は、自然浸漬電位より直ちにアノード電流およびカソード電流が立ち上がり、過電圧の小さいことが明らかである。

b) Fig. 3 に示す常圧二酸化炭素環境下での Ni の自然浸漬電位の長時間測定結果より、Ni の自然浸漬電位は、長時間側で -0.07 V（標準水素電極基準、以下省略する）で安定である。

上記の結果より、Pt は、表面状態により自然浸漬電位が変化しやすいと考えられる。これに対して、Ni は、自然浸漬電位が安定しやすいことが明らかである。これより、超臨界電気化学測定は、Ni を参照電極として採用することにした。

以下、電位はすべて標準水素電極電位基準（SHE）で示すが、超臨界実験では Ni 参照電極の電位を常圧二酸化炭素下でのニッケルめっき環境中の、 -0.07 V で換算した。また、比較実験である常圧条件下の試験では、参照電極に飽和 KCl 銀・塩化銀電極を用いており、同参照電極の電位を 0.2 V として整理した。

3.1.2 超臨界二酸化炭素条件下での Pt および Ni の電気化学試験

Fig. 4 に Pt の分極特性を示す。また、比較のため、常圧二酸化炭素吹き込み条件下および不活性ガスである常圧窒素吹き込み条件下の分極特性も合わせて示す。

Fig. 4 の分極特性より、Pt のアノードおよびカソード

Fig. 2 Polarization curves of Pt and Ni specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa (atmospheric pressure) CO_2 gas at 50°C.

Fig. 3 Time dependence of the corrosion potential of the Ni specimen in nickel-plating solution under the 0.1 MPa (atmospheric pressure) CO_2 gas at 50°C.

分極特性は、大きく 4 つの領域に分けられる。すなわち、同 Fig. 4 中の領域 1~4 である。

ここで、各領域の電極反応の平衡電位を考察する目的

Fig. 4 Polarization curves of Pt specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa CO₂, the 0.1 MPa N₂ gas and the 10 MPa supercritical CO₂ at 50°C.

で、便宜的に各領域の直線部分を電流密度 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで外挿した電位を求め Table 1 に示す。

また、常圧標準状態での標準電極電位¹⁰⁾より、超臨界条件での平衡電位を以下の仮定をおいて推算した結果も合わせて Table 1 に示す。

- ・イオンおよび水 (H₂O) の化学ポテンシャルは圧力の影響を受けないと仮定
- ・Ni イオンの活量係数を 1 と仮定
- ・温度は、25°C と仮定

これより、以下の各項が明らかである。

- Fig. 4 に示す常圧二酸化炭素条件下と窒素ガス条件下での分極特性より、両条件下のカソード分極特性はほぼ一致している。従って、常圧二酸化炭素は、本環境のカソード反応に、復極作用などの影響を及ぼさない。
- Table 1 に示す領域 1 の直線部分の電流密度 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ への外挿電位は、超臨界二酸化炭素条件下 (以下単に、超臨界条件下と呼ぶ) の方が常圧二酸化炭素条件下よりも卑である。この傾向は、Table 1 の推定水素発生平衡電位の傾向と一致する。また、上記両条件の外挿電位は、推定水素発生平衡電位より、共に約 0.1 V 卑な電位である。これらの結果と、常圧二酸化炭素条件で 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で発泡が認められたことから、領域 1 の反応は、水素発生反応と考えられる。

Fig. 5 Polarization curves of Ni specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa CO₂ and the 10 MPa supercritical CO₂ at 50°C.

- Table 1 に示す領域 2 の上記同様の外挿電位は、超臨界条件および常圧二酸化炭素条件とも同じ電位である。また、Ni 析出の推定平衡電位ともほぼ等しい。従って、この領域は、Ni の析出反応に対応する分極特性と考えられる。

なお、カソード分極後の白金表面には、Ni の電析が認められた。

- 領域 4 の上記同様の外挿電位は、超臨界条件では推定酸素発生電位より、0.19 V 貴であるが、常圧二酸化炭素条件下では、0.35 V 貴な電位である。これらの結果と常圧二酸化炭素試験で 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で、試験片からの発泡が認められたことから、領域 4 は、酸素発生反応と考えられる。また、酸素発生過電圧は常圧条件より、超臨界条件の方が小さい。

Fig.5 に Ni の分極特性を示す。また、Ni において観察された領域 1, 2 の同様の方法で求めた外挿電位を Table 1 に合わせて示す。

Table 1 Comparison of estimated potential at the 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for each regions from polarization curves and the simulated equilibrium potential from standard electrode potential in 0.1 MPa and 10 MPa CO₂ environments at 50°C.

Electrode	Conditions	Region 1 estimated potential (V)	H ⁺ /H ₂ simulated equilibrium potential (V)	Region 2 estimated potential (V)	Ni ²⁺ /Ni simulated equilibrium potential (V)	Region 4 estimated potential (V)	O ₂ /H ₂ O simulated equilibrium potential (V)
Pt	Atmospheric pressure (0.1 Mpa)	-0.35	-0.26	-0.25	-0.23	1.32	0.97
	Supercritical (10 Mpa)	-0.45	-0.32	-0.28	-0.23	1.19	1.0
Ni	Atmospheric pressure (0.1 Mpa)	-0.35	-0.26	-0.22	-0.23	—	—
	Supercritical (10 Mpa)	-0.44	-0.32	-0.22	-0.23	—	—

- a) Table 1 に示す領域 1, 領域 2 の Ni の上記外挿電位は, Pt での結果とはほぼ一致している. この理由として, Pt 電極において, 分極初期に Ni がその表面を覆っていた可能性が推定される.
- b) Fig.5 に示す Ni のアノード分極特性の領域 3 において, 自然浸漬電位からのアノード電流の立ち上がりが認められる. Pt では, この反応が認められないこととアノード分極後の Ni 試験片に全面腐食が発生していたことから, 領域 3 は, Ni の溶解反応と判断される. この反応については, 超臨界条件下の方が常圧二酸化炭素条件下より過電圧が小さい.

以上の結果から, 領域 1 が水素発生反応, 領域 2 が Ni の析出反応, 領域 3 が Ni の溶解反応で, 領域 4 が酸素発生反応と考えられる. また, 特に, 水素発生反応と Ni 析出反応の $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ への外挿電位と推定平衡電位が比較的良く一致していることから, 超臨界二酸化炭素条件下でも, ニッケルめっき溶液は溶液状態の電気化学特性を示していると推定される. また, 各領域の電気化学特性において, 超臨界条件下と常圧二酸化炭素条件下を比較すると以下の特徴がある.

- a) 超臨界二酸化炭素中では, 水素発生反応は, 加圧されている分だけ平衡電位が卑に変化している.
- b) Ni の析出反応は超臨界条件および常圧二酸化炭素条件で差異は小さい. しかし, Ni 溶解反応の過電圧は, 超臨界条件の方が常圧二酸化炭素条件より小さい.
- c) 酸素発生反応は, 超臨界条件の方が常圧二酸化炭素条件より過電圧が小さい.

3.2 超臨界二酸化炭素条件と共存するニッケルめっき環境中での耐食材料の検討

3.2.1 各種耐食材料の電気化学試験の検討

超臨界二酸化炭素および常圧二酸化炭素条件下での 316 ステンレス鋼, 329J4L ステンレス鋼および C276 合金の電気化学試験を行った. 結果を Fig. 6 から Fig. 8 に示す. 本節では, 各材料の領域 1 (水素反応) と領域 2 (Ni 析出反応) について, 前述の Pt と Ni と比較し, その後, 溶解特性である領域 3 のアノード反応について述べる.

- a) 各材料の超臨界条件下でのカソード特性の比較
領域 1 の水素発生反応の $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ への外挿電位は, Pt, Ni, 316 ステンレス鋼で一致 (-0.44 から -0.45 V) するが, 329J4L ステンレス鋼と C276 合金は共に -0.57 V である.
領域 2 (Ni 析出) の上記外挿電位は, Pt, Ni に対し (-0.22 V), 316 ステンレス鋼, 329J4L ステンレス鋼および C276 合金 (共に -0.32 から -0.33 V) の方が卑であり, 過電圧が大きい.
- b) 各材料のアノード特性

Fig. 6 に示す 316 ステンレス鋼のアノード分極特性より, 超臨界条件および常圧二酸化炭素条件で共に, 0.35 V 付近より, 急激なアノード電流の立ち上がりが認められる. アノード分極測定後の試験片表面には, 超臨界条件および常圧二酸化炭素条件ともに孔食の発生が認められ, この分極特性は孔食発生によるものと判断される.

Fig. 6 Polarization curves of type 316 SS specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa CO_2 and the 10 MPa supercritical CO_2 at 50°C .

Fig. 7 Polarization curves of type 329J4L SS specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa CO_2 and the 10 MPa supercritical CO_2 at 50°C .

Fig. 8 Polarization curves of C276 alloy specimens in nickel-plating solution under the 0.1 MPa CO_2 and the 10 MPa supercritical CO_2 at 50°C .

Fig. 7 に示す 329J4L ステンレス鋼の分極特性より, 超臨界条件において, アノード分極特性に, 1.0 V 付近より緩やかなアノード電流の立ち上がりが認められる. 超臨界条件で, 電位 1.3 V まで掃引した後の試験片に全面腐食が認められた. この領域では, アノード電流の立ち上がり電位が推定酸素発生平衡

電位と近いことから、酸素発生反応と混在しながら、過不動態の溶解を生じていると考えられる。

Fig. 8 に示す C276 合金の分極特性より、超臨界条件および常圧二酸化炭素条件とも、アノード分極特性に、0.7 V 付近より緩やかなアノード電流の立ち上がりが見られる。また、0.7 V 以上のアノード電流の立ち上がりは、前述の Ni と同様に、超臨界条件の方が常圧二酸化炭素条件より急勾配である。超臨界条件下で、電位 1.15 V まで挿引した後の試験片には、全面腐食が認められた。0.7 V からアノード電流の上昇は、過不動態溶解を示していると考えられる。

以上の結果をまとめると、超臨界条件下での各材料のカソード特性において、領域 1 の水素発生反応は、過電圧のほぼ等しい 2 つのグループに分かれる。すなわち、過電圧の大きい 329J4L ステンレス鋼および C276 合金のグループと過電圧の小さい Pt, Ni および 316 ステンレス鋼のグループである。前者の 2 つ材料は、後者の 3 つの材料に比較し、カソード分極後の試験片表面への Ni の電解析出がまばらであった。このことから、329J4L ステンレス鋼と C276 合金は、素地の表面での水素発生反応が支配的だったために、同反応の過電圧が大きかったことが示唆される。

領域 2 の Ni 析出反応は、Pt や Ni に対し、316 ステンレス鋼、329J4L ステンレス鋼および C276 合金で 0.1 V 程度過電圧が大きい傾向が得られた。これは、表面の不動態皮膜の存在によるものと推定される。

領域 3 の金属の溶解反応では、316 ステンレス鋼の孔食発生電位が超臨界条件下と常圧二酸化炭素条件下でほぼ同一の値で測定された。一方、Ni や Ni 基である C276 合金においては、超臨界条件下での全面腐食に伴うアノード反応が常圧二酸化炭素条件より、若干加速されている。

3.2.2 すきま腐食の評価

a) 腐食すきま再不動態化電位の測定

316 ステンレス鋼に超臨界条件及び常圧二酸化炭素条件で、共に 0.35 V に孔食発生に伴うアノード電流の立ち上がりが見られた。このため、より卑な電位で発生するすきま腐食の評価を行った。

試験条件は、316 ステンレス鋼において、超臨界条件と常圧二酸化炭素条件で孔食発生電位がほぼ同一であったことから、常圧二酸化炭素条件下で行った。すきま腐食発生可能性の評価は、JIS G 0592 に準じて、腐食すきま再不動態化電位を測定し、自然浸漬電位との差異により行った。また、316 ステンレス鋼よりも、より孔食やすきま腐食に対する抵抗の高い 329J4L ステンレス鋼においても腐食すきま再不動態化電位の測定を行った。結果を Table 2 に示す。

Table 2 に示すように 316 ステンレス鋼の自然浸漬電位は 0.05 V である。また、腐食すきま再不動態化電位は、-0.10 V であり、自然浸漬電位の方が腐食すきま再不動態化電位より、0.15 V 貴である。

Table 2 Comparison of corrosion and repassivation potentials for crevice corrosion of type 316 SS and type 329J4L SS (0.1 MPa, 50°C).

	Type 316 SS (V vs. SHE)	Type 329J4L SS (V vs. SHE)
Corrosion potential (E_c)	0.05	0.1
Repassivation potential (E_R)	-0.10	0.04

一方、329J4L ステンレス鋼の自然浸漬電位は、0.1 V であり、腐食すきま再不動態化電位より、0.06 V 貴である。また、329J4L ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位は、316 ステンレス鋼より、0.14 V 貴である。

以上の結果と前述のアノード特性が常圧二酸化炭素環境と超臨界環境で大きな違いが無いことから、316 ステンレス鋼には、すきま腐食の発生の可能性が高いと考えられる。これに対して、329J4L ステンレス鋼は、腐食すきま再不動態化電位が 316 ステンレス鋼より貴であり、耐すきま腐食性が相対的に優れている。また、自然浸漬電位と腐食すきま再不動態化電位が近く、すきま腐食の発生の可能性は 316 ステンレス鋼に比較して、低いと推定される。

b) すきま試験片の浸漬試験

腐食すきま再不動態化電位測定結果から、すきま腐食発生の検証を目的に 50°C、90 時間のすきま付き試験片の浸漬試験を実施した。浸漬試験は、常圧二酸化炭素吹き込み下と比較のため常圧空気吹き込み下の 2 つの条件下で行った。また、評価材料は、316 ステンレス鋼、329J4L ステンレス鋼および C276 合金である。結果を Table 3 に示す。

Table 3 に示すように、浸漬試験の結果、空気吹き込み下では、316 ステンレス鋼に最大深さ 90 μm のすきま腐食が発生している。また、329J4L ステンレス鋼にも最大深さ 10 μm すきま腐食が発生している。これに対し、C276 合金にはすきま腐食の発生は認められない。

常圧二酸化炭素吹き込み下では、316 ステンレス鋼にのみ最大深さ 20 μm のすきま腐食が発生している。

以上の結果から、316 ステンレス鋼では、すきま腐食が発生することが確認された。また、329J4L ステンレス鋼は、常圧二酸化炭素条件下ですきま腐食が認められないことから、常圧二酸化炭素条件下および超臨界条件下ですきま腐食を発生する可能性は低いと推定される。

Table 3 Results of immersion test for the crevice corrosion on type 316 SS, type 329J4L SS and C276 alloy specimen under the 0.1 MPa air or CO₂ gas blow (50°C, 90 h).

Conditions	Material	Results
0.1 MPa air	Type 316 SS	Crevice corrosion occurred. Maximum corrosion depth is 90 μm .
	Type 329J4L SS	Crevice corrosion occurred. Maximum corrosion depth is 10 μm .
	C276 alloy	Crevice corrosion not occurred
0.1 MPa CO ₂	Type 316 SS	Crevice corrosion occurred. Maximum corrosion depth is 20 μm .
	Type 329J4L SS	Crevice corrosion not occurred
	C276 alloy	Crevice corrosion not occurred

Table 4 Results of estimated cathodic reaction of each material.

	Region 1		Region 2	
	Hydrogen evolution (Potential / V*)		Ni deposition (Potential / V*)	
	0.1 MPa	10 MPa	0.1 MPa	10 MPa
Pt	-0.35 >	-0.45 >	-0.25 >	-0.28 >
Ni	-0.35 >	-0.44 >	-0.22 >	-0.22 >
Type 316 SS	—	-0.44 >	-0.35 >	-0.34 >
Type 329J4L SS	—	-0.57 >	—	-0.33 >
C276 alloy	—	-0.57 >	—	-0.33 >

* Estimated potential at the 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for each region

た、C276 合金では、すきま腐食を発生しないと考えられる。

4. 考 察

Table 4 および Table 5 にそれぞれ、各材料のカソード反応およびアノード反応について得られた結果をまとめて示し、超臨界二酸化炭素条件下でのニッケルめっき溶液の電気化学特性の特徴と耐食材料について、以下考察を加える。

4.1 超臨界二酸化炭素と共存するニッケルめっき環境中の電気化学特性

本超臨界二酸化炭素条件下のニッケルめっき溶液は、曾根ら⁷⁾⁻⁹⁾が述べているように、ニッケルめっき電解溶液は、超臨界二酸化炭素中に溶解しているのではなく、界面活性剤の存在下で強撹拌することで、臨界二酸化炭素/ニッケルめっき電解溶液の乳濁状態で存在しており、乳濁状態が電気化学反応場となっていると考えられている。

以下に、上記を踏まえて、本研究結果での超臨界二酸化炭素条件下ニッケルめっき溶液の電気化学特性の特徴について、検討を加える。

Table 4 のカソード特性のまとめより、水素発生過電圧は、超臨界条件の方が、常圧二酸化炭素条件よりも大きい。この理由は、超臨界二酸化炭素中では電解反応場であるニッケルめっき溶液も 10 MPa に加圧されているためと考えられる。ニッケルめっき特性としては、水素発生が、常圧二酸化炭素条件より抑制され、めっきの電流効率の上で、有利と考えられる。

領域 2 の Ni 析出電位は、超臨界二酸化炭素条件と常圧二酸化炭素条件下で大差なく、超臨界二酸化炭素中で特に活性が高くなるわけではない。

領域 3 の金属のアノード溶解反応においても超臨界条件下と常圧二酸化炭素条件下で大きな差異はなく、本ニッケルめっき溶液の耐食材料検討は、常圧二酸化炭素条件での試験で検討できると考えられる。

しかしながら、Ni および Ni 基合金である C276 合金の全面腐食に伴うアノード反応の過電圧が、超臨界条件

Table 5 Results of estimated anodic electrode reaction of each material.

	Region 3		Region 4	
	Metal dissolution		Oxygen evolution (Potential / V*)	
	0.1 MPa	10 MPa	0.1 MPa	10 MPa
Pt	—	—	1.32 <	1.19 <
Ni	General corrosion	General corrosion	—	—
Type 316 SS	Crevice corrosion	Crevice corrosion	—	—
Type 329J4L SS	Corrosion resistant (crevice)	Corrosion resistant (crevice)	—	—
C276 alloy	Corrosion resistant	Corrosion resistant	—	—

* Estimated potential at the 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for each region

下で常圧二酸化炭素条件に比較し小さい。この理由は明確でないが、超臨界中の方が Ni の物質移動や溶解度が大きいことなどが推察される。

いずれにしろ、超臨界二酸化炭素中でのニッケルめっきにおいて、Ni 板を対極に用いる場合は、Ni 溶解の過電圧が常圧二酸化炭素条件より小さいため、極間電圧を小さくできる利点がある。

Pt における酸素発生過電圧は、超臨界条件の方が、常圧二酸化炭素条件下より過電圧が小さい。この理由も明確にはできていない。しかしながら、超臨界二酸化炭素流体中にニッケルめっき溶液がマイクロ分散していると推定⁷⁾⁻⁹⁾すると、超臨界二酸化炭素のガス溶解能は水溶液より高いために、Pt 上の酸素ガスが速やかに吸収されるために過電圧が小さくなった可能性が示唆される。酸素発生過電圧が小さいことは、ニッケルめっき特性においては、対極に Pt を使う場合に、極間電圧を小さくできる利点がある。

以上のように、超臨界二酸化炭素条件下のニッケルめっき環境と常圧二酸化炭素条件下のニッケルめっき環境では大差はないが、酸素発生過電圧や Ni の溶解反応の過電圧が常圧二酸化炭素環境より小さい。これらは、ニッケルめっき溶液は、超臨界二酸化炭素流体中に溶解はしていないが、乳濁分散しているためと推察される。

4.2 耐食材料の検討

本環境では、Table 5 に示すように、316 ステンレス鋼、329J4L ステンレス鋼の使用可否は、塩化物に起因すると考えられるすきま腐食などの局部腐食に支配される。

前述したように、常圧二酸化炭素条件下の試験結果から、316 ステンレス鋼では、すきま腐食の発生は避けられない。しかし、329J4L ステンレス鋼では、すきま腐食の発生危険性が低いと推定される。しかしながら、めっき溶液の液張りや液抜き時に、空気を巻き込むような場合は、329J4L ステンレス鋼でもすきま腐食を発生すると予想される。

一方、329J4L ステンレス鋼において、応力腐食割れや加圧容器のため圧力負荷と除加時の低サイクル下での腐食疲労の発生の可能性が考えられる。前者は、温度が低

いことから発生の可能性は低く¹¹⁾、後者は、疲労亀裂の芽となりうるすきま腐食を、空気巻き込みなどを避けるなどの抑制策を実施すれば、使用できる可能性が高いものと考えられる。また、C276 合金なら、すきま腐食や他の局部腐食の発生可能性は低いと考えられる。

5. 結 論

(1) 超臨界二酸化炭素条件下でのニッケルめっき溶液において、Ni を参照電極とすることで、電気化学的測定が可能となった。

(2) 超臨界二酸化炭素下でのニッケルめっき溶液の電気化学の素反応は大きく 4 つあり、それぞれの特徴が明らかになった。

(3) 超臨界めっき槽の耐食材料検討では、金属溶解反応において、超臨界二酸化炭素条件下と常圧二酸化炭素条件下で大きな違いはないことが明らかになった。その結果、常圧二酸化炭素条件下の試験での耐食材料の選定が可能であることが分かり、本系では 329J4L ステンレス鋼と C276 合金が耐食性を示し、採用可能と考えられた。

謝 辞

本研究は、2001 年度より「地域新生コンソーシアム研究開発事業」において新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 及び関東経済産業局から委託を受けて東

京農工大学と多摩の 6 社の企業 (株式会社ワイピーシステム、旭エンジニアリング株式会社、博進エンジニアリング株式会社、株式会社東邦化工建設、株式会社トリケミカル研究所、株式会社サンケイ技研) により国家プロジェクト「省エネルギー型超臨界プレイティングシステムの開発」として行われているものである。

参 考 文 献

- 1) Ed. By Y. Arai, "Fundamentals and Applications of Supercritical Fluids", p.231, Techno-System (2002).
- 2) Ed. By T. Sako, "Tyourinkai-Ryutai", p.49, Agune-Syohu-Sya (2001).
- 3) N. Saito, *Koatsu-Gasu*, **36** [9] 19 (1999).
- 4) Ed. By N. Hara, 137th Symposium, p.9, JSCE (2002).
- 5) F. W. Schrenp and G. R. Roberson, *Soc. Pet. Eng. J.*, **15**, 227 (1975).
- 6) W. Williams and J. Eckel, *J. Amer. Soc. Nav. Eng.*, **68**, 93 (1956).
- 7) M. Sone, H. Yosida, N. Sato, S. Ichihara and S. Miyata, *Kemikaru-Enjiniaringu*, Kagaku-Kougyou-Sya, **3**, 190 (2003).
- 8) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara and S. Miyata, *Chem. Lett.*, **11**, 1086 (2002).
- 9) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara and S. Miyata, *Surface & Coating Tech.*, **173**, 285 (2003).
- 10) Ed. By Chem. Soc. Jpn., "Kagaku-Binran-Kisohen" 3th Ed., p. II-473, Maruzen (1984).
- 11) Ed. By M. Kumada and T. Shibata, "Husyoku-Bousyoku-Inkai, Nisousutenresukou-no-Zyouzuna-Tukaikata", p.45, Soc. Mater. Sci. Jpn., (2000).

(Manuscript received June 16, 2003;
in final form October 29, 2003)

要 旨

超臨界流体は、抽出分離や有機合成、環境汚染物質の分解処理技術などへの適用研究が盛んに行われている。これらの技術の実用化に向けての課題の 1 つが、耐食構成材料の選定である。これまで、種々の材料検討はなされているが、超臨界流体環境での金属材料の電気化学的特性は、検討されていない。

本報告では、超臨界二酸化炭素に塩化物を含有する弱酸性のニッケルめっき溶液が混在する超臨界めっき環境において、電気化学試験を実施し、同環境の腐食特性を明らかにした。また、同めっき浴槽の耐食材料の選定を電気化学試験と浸漬試験によって行った。その結果、329J4L ステンレス鋼および C276 合金が耐食性を示すことが明らかとなった。

キーワード 超臨界二酸化炭素, 電気化学特性, ニッケルめっき, 材料選定, ステンレス鋼