熔融 Na_2SO_4 中における Ni のカソード分極下での高温腐食*

原 基** 高原克二*** 品田 豊**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 4 (1990), pp. 458-465

Hot Corrosion of Nickel under Cathodic Polarization in Molten Na_2SO_4

Motoi Hara**, Katsuji Takahara*** and Yutaka Shinata**

The hot corrosion behavior of nickel under cathodic polarization in molten Na_2SO_4 has been investigated by the measurement of corrosion loss, the observation of corrosion morphology and the analysis of corrosion product. Corrosion loss of nickel under cathodic polarization in molten Na_2SO_4 increased remarkably with an increase in the quantity of electricity for cathode reaction. On the contrary, the corrosion loss of nickel under cathodic polarization in molten NaCl was independent of the quantity of electricity for cathode reaction and was small. The feature of severe attack was observed for the surface of nickel after cathodic polarization in molten Na_2SO_4 . A large amount of powdered corrosion product was detected in Na_2SO_4 melt after cathodic polarization. Such a corrosion product was found to consist of Ni and NiO from X-ray diffraction analysis. The cathodic polarization reaction and the reaction products were examined in order to discuss a mechanism for cathodic corrosion for nickel in molten Na_2SO_4 . As a consequence, it was found that a two-electron reaction in which SO_4^{2-} was a reactant occurred and O^{2-} was produced by the reaction. It was considered on the basis of these facts that the corrosion of nickel under cathodic polarization in molten Na_2SO_4 proceeded mainly as an association of nickel with O^{2-} and SO_2 which were cathodic products.

(Received October 7, 1989)

Keywords: hot corrosion, nickel, cathodic corrosion, molten salt, sodium sulfate

I. 緒 言

近年、原子炉の高温熱媒体として、また2次電池、燃料電池の反応担体として熔融塩を利用することが考えられている。この場合、金属容器材料と熔融塩の共存性が問題となるため、熔融塩中における各種金属材料の耐食性を正確に把握すると同時に、熔融塩中での防食法を確立することが重要である。

水溶液中における多くの金属では、金属体にカソード電流を流すことにより、防食できることがよく知られている。しかし、熔融塩中においては、カソード電流を流したときの耐食性を調べた研究はほとんどなく、熔融塩中におけるカソード防食の可能性は明らかにされていない。Rahmel ら⁽¹⁾⁽²⁾は、 Na_2SO_4 - K_2SO_4 混合熔融塩中におけるカソード分極下ではNi基耐熱合金がむしろ腐食すると報告している。カソード分極下での耐食性を調べるためには、カソード電極反応およびカソード反応生成物を正確に把握することが重要であるが、熔融塩中においてはこれらの点について未だ不明な点が多い。

本研究は、熔融塩中における金属のカソード分極下での耐食性について基礎的知見を得ることを目的に行った。すなわち、熔融 Na_2SO_4 中でのカソード分極下における耐熱合金のベースメタルであるNiの腐食挙動を詳細に調べ、Niがこの環境下で著しく腐食することを明らかにするとともに、カソード電極反応、カソード生成物の検討を通して腐食機構の考察を試みた。

II. 実 験 方 法

1. 試料ならびに試験塩

本実験の供試材には、純度99.66 mass%の棒状Niを用いた。この棒状Niを旋盤加工により直径約10 mmとし、さらに約1.5 mmの厚さに切断したものを測定用試料とした。試料表面は、エメリー紙により400番まで研磨し、その後アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。

本実験で用いた試験塩は、特級試薬の Na_2SO_4 であり、真空中473 Kで約86.4 ks乾燥処理を施した後、実験に供した。また比較のために、同様の処理を施した特級試薬の NaCl も一部用いた。

* 1987年10月日本金属学会秋期大会に一部発表

** 秋田大学鉱山学部金属材料学科 (Department of Metallic Engineering for Materials, Mining College, Akita University, Akita)

*** 秋田大学大学院生、現在：藤倉電線(株) (Graduate Student, Akita University, Akita. Present address: Fujikura Ltd., Tokyo)

2. 電気化学的測定

(1) 電解セル

測定用電解セルには、内径 20 mm、高さ 125 mm のアルミナ管を使用した。このセル中に、試料極、対極、照合電極ならびに熱電対用保護管を設置した後、試験塩を入れた。試験塩の量は、熔融後の液面が試料極上端部より約 10 mm 高くなるように決定した。このセル容器を電気炉中に設置した内径 30 mm、高さ 490 mm の透明石英製の容器に入れ、試験塩が熔融後 1173 K に達してから測定を開始した。Ni 試料上端部に直径 0.5 mm の Pt リード線をスポット溶接したものを試料極とした。対極には 10 mm × 25 mm × 0.4 mm の Pt 板をセル容器の円周に合せて曲げたものを使用し、照合電極には外径 5 mm のムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 管に $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ (0.1 モル分率 Ag_2SO_4) 混合塩を入れ、その中に Ag 線を浸漬したものを使用した。測定はすべて大気開放下で行った。

(2) カソード分極曲線

カソード分極挙動ならびにその反応を把握するために、カソード分極曲線の測定を行った。測定はポテンショスタットおよび関数発生器を用い電位走査法で行った。電位走査速度は $2 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

(3) 定電位カソード分極下における腐食減量測定

カソード分極下における腐食挙動を調べるために、腐食電位よりも卑な各電位に 3.6 ks 間定電位分極を行い、電流密度-時間曲線を測定するとともに、この間の試料重量の減少を求めた。分極後の試料重量の測定は、試料上に付着した塩を水洗いにより除去し超音波洗浄した後に行った。カソード分極後の試料表面には、自然浸漬後やアノード分極後にみられるようなスケールが生成していなかったため、分極後の試料重量の測定に際し、脱スケールを行う必要はなかった。

(4) サイクリックボルタンメトリー

Pt 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーによりカソード反応生成物の同定を試みた。測定はポテンショスタット、関数発生器および X-Y レコーダーを用いて行った。カソード電位に一定時間定電位分極後、電位をアノード方向に掃引して測定を開始した。一定のアノード電位まで掃引した後、電位掃引方向を反転し、電位を初めの定電位分極したカソード電位まで戻した。このような初期電位と反転電位間の電位走査を繰り返し、サイクリックボルタモグラムを得た。なお、この測定における電位走査速度は、 $1 \times 10^{-1} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

3. 腐食形態の観察および腐食生成物の同定

カソード分極した後の試料の表面ならびに表面近傍の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) および X 線マイクロアナライザー (EPMA) により観察、分析した。また、カソード分極後電解セル中に残った試験塩を脱イオン水に溶かした

後、試験塩中に多量に存在していた腐食生成物を取り出し、これを X 線回折法により同定した。さらには、カソード分極後の試験塩の塩基度を調べるために、脱イオン水に溶かした試験塩の pH を測定した。

III. 結果および考察

1. カソード分極挙動

Fig. 1 は、1173 K の熔融 Na_2SO_4 中における Ni ならびに Pt のカソード分極曲線を示したものである。またこの図には、比較のために同温度の熔融 NaCl 中における Ni ならびに Pt のカソード分極曲線も合せて示してある。Ni においては、 Na_2SO_4 、 NaCl 熔融塩中においてそれぞれ -1.45、-1.8 V 付近に電流ピークが観察される。Pt においてはこのような電流ピークは観察されない。すでに報告したように⁽³⁾、Ni におけるこれらの電流ピークは、浴温度が 1173 K に達するまでの自然浸漬下で Ni 表面上に生じた NiO の還元反応によるものと考えられる。 Na_2SO_4 ならびに NaCl 熔融塩中、それぞれ -1.6 ならびに -1.8 V 以下の低電位域においては両試料とも電位低下に伴う急激なカソード電流の上昇を示すことがわかる。このようなカソード電流の上昇は、溶媒イオン種である Na^+ あるいは SO_4^{2-} が還元される反応によると考えられる。この反応の詳細については III. 5. (1) 項で述べる。

Fig. 1 Cathodic polarization curves of nickel and platinum measured in molten Na_2SO_4 and NaCl at 1173 K.

2. カソード分極下における腐食減量

Fig. 2 に、1173 K の熔融 Na_2SO_4 中において Ni を -1.8 から -2.3 V の各電位に 3.6 ks 間定電位分極したときのカソード電流密度の分極時間による変化をそれぞれ示す。分極開始直後は各電位とも電流密度が減少する傾向を示すが、その後はほぼ一定の値となる。定常値に達した電流密度の値は、電位の低下とともに大きくなることがわか

Fig. 2 Current density-time curves measured by cathodically potentiostatic polarization of nickel at various potentials in molten Na₂SO₄ at 1173 K.

る。

Fig. 3 は、Fig. 2 に示した電流密度-時間曲線を積分することにより得られた 3.6 ks 間の定電位分極における電量を分極電位に対して示したものである。この図には、Na₂SO₄ 塩中における Ni の結果のほかに、同塩中における Pt 電極の結果と NaCl 塩中における Ni の結果も比較のために示してある。カソード分極曲線に対応して各塩、各試料とも電位の低下とともに電気が上昇する。Na₂SO₄ 塩中において Ni と Pt はほぼ同様の電気量上昇挙動を示す。NaCl 塩中における Ni の電気量の上昇は、Na₂SO₄ 塩中に比べより低い電位から開始する。

Fig. 4 は、3.6 ks 間定電位分極後の試料の腐食減量を

Fig. 3 Quantity of electricities passed during cathodically potentiostatic polarization of nickel and platinum for 3.6 ks of molten Na₂SO₄ and NaCl at 1173 K as a function of polarization potential.

Fig. 4 Corrosion losses for nickel and platinum measured during cathodically potentiostatic polarization for 3.6 ks in molten Na₂SO₄ and NaCl at 1173 K as a function of polarization potential.

分極電位に対して示したものである。Na₂SO₄ 塩中の Pt においては、-2.3 V において腐食減量がわずかに増大することを除けば腐食減量に電位依存性はなく、その値は極めて小さい。これに対し、同塩中の Ni においては、電位低下とともに電気量の増加に対応して腐食減量が著しく増大することがわかる。しかし、NaCl 塩中の Ni においては、電気量の増加に対応することなく腐食減量は増大しない。

以上のように、Ni は熔融 Na₂SO₄ 中のカソード分極下においてその反応量に対応して激しく腐食する。このようなカソード分極下の腐食は Pt 電極では起こらず、Ni でも熔融 NaCl 中では起こらない。

3. 塩中に残存した腐食生成物

カソード分極後、電解セル中に残った腐食塩をすべて脱イオン水に溶かし、この溶液をろ紙に流すことにより、塩中に残存する固体腐食生成物をろ紙上に沈殿させ、乾燥後回収した。回収した腐食生成物は黄緑色の粉末状であり、この量は分極電位の低下とともに増大することが認められた。Fig. 5 は、3.6 ks 間カソード分極後の塩中に残存した腐食生成物を上述の方法で回収し、その質量を分極電位に対して示したものである。この図には、Fig. 4 に示したカソード分極後の試料の質量減少の測定結果も合わせて示してある。腐食生成物の質量は試料の質量減少量とほぼ同様の値を示し、電位低下とともに増大することがわかる。

Fig. 6 には、-2.3 V に 3.6 ks 間カソード分極後の腐食塩から回収した粉末状腐食生成物の X 線回折図を示す。Ni ならびに NiO に相当する回折ピークが観察される。回折強度は、Ni の方が NiO よりもかなり大きくなっている。これと同一条件で粉末状の純 Ni と純 NiO についても

Fig. 5 Masses of corrosion loss and corrosion product for nickel measured during cathodically potentiostatic polarization for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1173 K as a function of polarization potential.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern obtained from corrosion product of nickel after potentiostatic polarization at -2.3 V for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

X線回折の測定を行い、Niについては(111)結晶面、NiOについては(200)結晶面の回折強度を見積もり、純Niならびに純NiOの回折強度に対する腐食生成物におけるNiならびにNiOの回折強度の比を相対強度としてそれぞれ求めると、Niは0.81となり、NiOは0.19となった。これらの結果は、塩中に残存する腐食生成物はNiとNiOであり、多くがNiであることを示している。試料の腐食減量と腐食生成物の質量がほぼ等しくなるというFig. 5の結果と合わせると、腐食したNiの多くはNiとNiOから成る粉末状の固体腐食生成物になることが推察される。

腐食塩に残存した腐食生成物の同定とともに脱イオン水に溶かした腐食塩のpH測定を行った。Fig. 7は、 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の脱イオン水に溶かした腐食塩のpHを分極電位に対して示したものである。脱イオン水に溶かした腐食塩のpHは、電位低下とともに上昇し、 -1.8 から -2.3 V の

Fig. 7 Change in pH of Na_2SO_4 salt used for cathodically potentiostatic polarization test of nickel as a function of polarization potential. The pH of Na_2SO_4 salt was measured after the salt was dissolved in $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ of de-ionized water.

電位範囲ではpHは7.3から約10まで変化する。このような腐食塩のpH上昇は、腐食塩中における Na_2O 濃度が電位低下により増加したことを示唆している。

4. カソード分極後の試料表面

Fig. 8(a)には、 -2.3 V に3.6 ks間カソード分極した後のNiの試料表面近傍の断面を示す。左側の白く見える部分が試料であり、右側の黒く見える部分が試料上に付着した Na_2SO_4 塩である。試料表面全体には微細な粒子が付着しており、局部的に比較的大きな球状粒子が観察される。付着した塩の中にも微細粒子が多数観察される。塩中に存在する微細粒子はFig. 6に示した腐食生成物のX線回折の結果よりNiとNiOであると推定される。Fig. 8(b)は、(a)で観察された試料表面上に付着した球状粒子の拡大写真である。この粒子が二相により構成されていることがわかる。白く見える相がNiのみを含み、これよりも暗く見える残りの相がNiとSを含むことがEPMA分析より確かめられた。したがって、この粒子は1173 Kの試験温度では溶融しているNi-Ni₃S₂共晶と推定される⁽⁴⁾。Fig. 9は、 -2.3 V に3.6 ks間カソード分極下後の試料表面のSEM写真である。この写真は試料表面に付着した塩を脱イオン水により溶かして除去した後に撮影したものである。試料表面は激しく溶解した様子を呈している。粒界部が溝状に溶解しているため、結晶粒界を明確に認めることができる。Fig. 8(a)で観察された試料表面上に付着した微細粒子はこの写真からは認められない。このような微細粒子は試料表面との結合が弱く、付着した塩を除去する際に表面から脱離したものと思われる。

Fig. 8 Cross-sectional micrograph of surface vicinity of nickel (a) and its magnified graph (b) after potentiostatic polarization at -2.3 V for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

Fig. 9 Scanning electron micrograph of surface of nickel after potentiostatic polarization at -2.3 V for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

5. カソード反応ならびにカソード生成物の検討

Ⅲ. 2節で述べたように、Niの腐食減量はカソード反応量の増加とともに増大する。カソード分極下ではアノード分極下とは異なり、金属のアノード溶解は起こらず、環境中に存在する酸化剤の還元反応が起こる。したがって、カソード反応量の増加とともにNiの腐食減量が増大するという結果は、カソード還元生成物の量がNi表面上に増加する程腐食速度が増加することを意味している。このため、この場合の腐食機構を明らかにするためには、カソード反応ならびこれにより生じるカソード生成物を検討する必要がある。本節では、電気化学的手法によりこれらを検討した結果について述べる。

(1) カソード分極曲線によるカソード反応の検討

Fig. 1で観察された低電位域におけるカソード電流の上昇反応を検討するために、Fig. 1における分極曲線の低電位域における電流密度を直線目盛りから対数目盛りに変えて表わした。これをFig. 10に示す。両熔融塩中、両試料とも電位と電流密度の対数には直線関係が認められ、このカソード電極反応においてTafelの関係が成り立つことがわかる。このような直線の傾きの逆数、Tafel勾配**b**は式(1)で表わされる。ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度、

$$b = 2.3 RT / \alpha n F \quad (1)$$

n は反応に関与する電子数、 F はファラデー定数である。 α は遷移係数であり、0から1の値をとる。Fig. 2に示す直線よりTafel勾配、 b を見積り、式(1)を用いることにより αn 値を求めることができる。さらに α 値を仮定すれば、電極反応に関与する電子数、 n を決定することができる。Table 1には、Fig. 10より見積もられたカソード電極反応におけるTafel勾配とこのTafel勾配により求めら

Fig. 10 Tafel plots for cathodic polarization curves of nickel and platinum measured in molten Na_2SO_4 and NaCl at 1173 K.

Table 1 Values of Tafel slope and estimated numbers of electron participated in cathodic reactions on nickel and platinum in molten Na_2SO_4 and NaCl at 1173 K.

Sample	Tafel slope, b (V/decade)	Number of electron participated in cathodic reaction, n
Na_2SO_4 melt		
Ni	0.33	1.4
Pt	0.33	1.4
NaCl melt		
Ni	0.40	1.2
Pt	0.40	1.2

れた n 値を両熔融塩中、両試料について示している。 n 値については α の値を 0.5 と仮定した場合の値を示している。Ni と Pt の Tafel 勾配は塩が同じであれば等しく、 Na_2SO_4 ならびに NaCl 塩においてはそれぞれ 0.33 ならびに 0.40 V/decade となる。したがって、Ni と Pt の n 値も塩が同じであれば等しく、 α を 0.5 とすると Na_2SO_4 , NaCl 塩中でそれぞれ 1.4, 1.2 となる。 NaCl 塩における電離イオン種は Na^+ と Cl^- であるため、 NaCl 熔融塩中における約 -2.0 V 以下の低電位域での電流上昇反応は式(2)に示す Na^+ の還元

反応と考えられる。この還元反応は Table 1 に示した NaCl 塩中における n 値からも支持される。一方、 Na_2SO_4 塩中における低電位域での電流上昇反応としては、式(2)の Na^+ の還元反応とともに式(3), (4)ならびに(5)に示す SO_4^{2-}

の還元反応⁽⁵⁾が考えられる。Rahmel⁽⁶⁾は $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 塩中における Pt ならびに Au 電極のカソード分極曲線を本実験と同様の $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (0.1 モル分率) 照合電極を使って測定しており、 $-1.2 \sim -2.0$ V の電位域で観察されるカソード電流の上昇反応は SO_4^{2-} の還元反応であり、アルカリ金属イオンの還元反応はこれよりも低電位域で起ると述べている。著者らは先に NaCl , Na_2SO_4 両塩中において観察されるカソード電流の上昇反応が酸素分圧の変化によりどのように影響されるかを調べ、この反応が NaCl 塩においては酸素分圧の上昇により著しく活性化するのに対し、 Na_2SO_4 塩においては酸素分圧の影響を受けないことを報告した⁽³⁾。このことは、カソード電流の上昇反応が NaCl 塩と Na_2SO_4 塩では異なることを示唆しており、上述した Rahmel の報告と合わせると本実験で観察される Na_2SO_4 塩中での電流上昇の反応は Na^+ の還元反応ではなく、式(3)から(5)に示す SO_4^{2-} の還元反応と考えることができる。しかし Table 1 に示した Na_2SO_4 塩中における n 値から判断すると、式(4)ならびに(5)の 6 なら

びに 8 電子反応はこの場合の還元反応として考えにくい。以上のことより、 Na_2SO_4 塩での低電位域における電流上昇反応は、式(3)に示す SO_4^{2-} の 2 電子還元反応と推察される。

(2) Pt 電極のサイクリックボルタモグラムによるカソード生成物の検討

Fig. 11 は、1173 K の熔融 Na_2SO_4 中において Pt 電極を -2.0 から -2.3 V までの各電位に 120 s 間定電位分極した後、ただちにアノード側へ電位を掃引し、これを 0.4 V から折り返して得られたサイクリックボルタモグラムである。 -1.7 V 付近に酸化ピークが観察され、このピークは定電位分極における電位低下に伴い増大することがわかる。定電位分極の電位低下に伴いカソード反応量が増加するため、電位低下により増大するこの酸化ピークは、定電位分極下で生成したカソード生成物の酸化反応によると考えられる。Ⅲ.2 節で述べたように Pt 電極ではカソード分極下で腐食反応がほとんど起こらないため、Pt 電極におけるこのような酸化波が腐食生成物の酸化反応によるとは考えられず、カソード生成物の酸化反応のみに起因すると考えられる。

Fig. 12 に、同様の塩中において Pt 電極を -2.3 V に 0 から 120 s まで時間を変えて定電位分極を行った後に同様の方法により得られたサイクリックボルタモグラムを示す。Fig. 11 と同様に -1.75 V 付近に酸化ピークが表われ、このピークは分極時間が長いほど大きくなる。分極時間が長

Fig. 11 Cyclic voltammograms of platinum measured after cathodically potentiostatic polarization at various potentials for 120 s in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

Fig. 12 Cyclic voltammograms of platinum measured after potentiostatic polarization at -2.3 V for 0, 60 and 120 s in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

Fig. 13 Effect of CaO addition on cyclic voltammograms of platinum measured in molten Na_2SO_4 at 1173 K.

くなるほどカソード反応量が増加することから、この結果からも -1.75 V 付近に表われる酸化ピークがカソード生成物の酸化反応に起因するものであることがわかる。

-1.7 V 付近に表われるピークがどのようなカソード生成物の酸化波であるかを明らかにするために、試験塩に CaO を添加し、この中の Pt 電極のサイクリックボルタモグラムの調べた。CaO を添加していない塩中ならびに CaO を 0.1 ならびに 0.2 mol % 添加した塩中において -2.0 から 0.4 V の電位範囲で測定されたボルタモグラムの Fig. 13 に示す。CaO を添加した塩中においては Fig. 11 ならびに 12 と同様に -1.75 V 付近に酸化ピークが認められる。少量の CaO は溶融した硫酸塩に溶け、浴中での O^{2-} 濃度を増加させることが知られているため⁽⁷⁾、本実験の結果と合わせると Fig. 11 ならびに 12 で観察された酸化ピークが O^{2-} の酸化反応に対応すると考えられる。以上の結果より、溶融 Na_2SO_4 中の低電位域におけるカソード分極下では O^{2-} が生成していることが推察できる。

カソード分極中の電解セルから放出されるガスに SO_2 独特の臭気が認められたことならびにこのガスが KMnO_4 水溶液を脱色したことから、カソード分極下では O^{2-} の生成とともに SO_2 ガスが発生していることも推測できる。以上のカソード生成物の検討結果は、この場合のカソード反応としては式 (3) が妥当であることを示しており、このことは前項のカソード分極曲線によるカソード反応の検討結果と一致する。

6. カソード分極下での腐食機構

Ⅲ. 2 節で示したように、Ni は溶融 Na_2SO_4 中のカソード分極下において激しい腐食反応を起こす。この場合の腐食減量はカソード反応量に比例して増大することから、腐食反応にカソード還元生成物が関与していることは明らかである。Ⅲ. 5 節で述べたように、この場合のカソード反応には式 (3) が考えられ、カソード生成物として O^{2-} と SO_2 が推定された。したがって、腐食反応としては、これらのカソード生成物と Ni の化学反応が考えられる。ひとつの反応としては、式 (6) に示す。

Ni が O^{2-} ならびに SO_2 と反応して NiO_2 として溶出する反応が考えられる。 O^{2-} 活量の高い条件下で NiO_2 が安定であることは、Gupta と Rapp⁽⁸⁾ により作成された 1200 K での Na-Ni-S-O 系相平衡状態図からも確認できる。式 (3) のカソード反応により生成した O^{2-} と SO_2 がすべて式 (6) の腐食反応に使われたと仮定して計算される腐食減量の値よりも実測される腐食減量の値の方が小さくなることから、カソード反応により生じる O^{2-} と SO_2 の一部は式 (6) の腐食反応に寄与せず浴中に溶解すると考えられる。カソード分極中 Ni の腐食反応が進行している間、対極の Pt 電極では電離イオン種である SO_4^{2-} の酸化反応⁽⁹⁾が起る。

Ni 試料極上でのカソード反応により生じた O^{2-} と SO_2 のうち、式 (6) の腐食反応に寄与せず浴中に溶解したもの

が拡散により対極近傍に達すれば、対極上では式(8)な
らびに(9)のアノード反応が

式(7)と並行して起こると考えられる。この結果、 O^{2-}
と SO_2 について試料極から対極に向かって負の濃度勾配
が形成されることになり、試料極近傍に比べると沖合い部
での O^{2-} 活量、 SO_2 ポテンシャルは低くなる。したがっ
て、試料極上で生成した NiO_2^- と S^{2-} が沖合い部に達す
ると、これらは式(6)の逆反応により

Ni, O^{2-} および SO_2 に解離する。このような反応モデル
は、試験塩中に残存した腐食生成物の多くが金属 Ni であ
ったこと (Fig. 6), ならびに腐食減量の増加により試験塩
中における Na_2O の増加が示唆されたこと (Fig. 7) から支
持される。

腐食生成物として金属 Ni とともに NiO が同定されたこ
と (Fig. 6), ならびにカソード分極後の試料表面に局部的
に Ni-Ni₃S₂ 共晶と推察される球状粒子が観察されたこと
(Fig. 8) より、もう 1 つの反応モデルが考えられる。これ
は式(11)に示すように、

Ni がカソード生成物の 1 つである SO_2 と反応し硫化物と
酸化物を生成する反応である。この反応により生成した
Ni₃S₂ はさらに Ni 表面と反応し Ni-Ni₃S₂ 共晶を作る。同
時に生成する NiO はもう 1 つのカソード生成物である
 O^{2-} と反応して式(12)に示す

塩基性フラックスingを起こして溶解する。溶出した
 NiO_2^- は、 O^{2-} 活量の低い沖合いに拡散すると式(12)の
逆反応により

NiO と O^{2-} に解離する。この結果、NiO が最終的な腐食
生成物として塩中に残留する。このような O^{2-} の活量差
により NiO が溶解、再析出するモデルは Goebel と
Pettit⁽¹⁰⁾により報告されている。

熔融 Na_2SO_4 中のカソード分極下における Ni の腐食は、
以上述べた 2 つの反応過程により起こると考えられるが、
腐食生成物として金属 Ni が多く NiO ならびに Ni-Ni₃S₂
と思われる球状粒子が少なかったことから、この腐食は主
として Ni が O^{2-} ならびに SO_2 と反応して NiO_2^- として
溶出する式(6)の反応により進行すると考えられる。

IV. 結 言

熔融 Na_2SO_4 中における Ni のカソード分極下における
腐食挙動を調べた。さらには、この腐食が起こるときのカ
ソード反応とカソード生成物を検討し、これらに基づき腐
食機構の考察を行った。これらをまとめると次のとおりで
ある。

(1) 熔融 Na_2SO_4 中のカソード分極下における Ni は、
カソード反応量の増加とともに著しい腐食減量の増大を示
した。このような Ni のカソード腐食は、Pt 電極では起こ
らず、Ni でも熔融 NaCl 中では起こらなかった。

(2) カソード分極後、塩中に残存する粉末状腐食生成物
の質量はカソード分極下の腐食減量にほぼ等しく、これら
の腐食生成物が金属 Ni と NiO であることが確かめられ
た。

(3) カソード分極後の試料表面は激しく溶解した様子を
呈し、試料表面上には局部的に Ni-Ni₃S₂ 共晶と推定され
る球状粒子が観察された。

(4) Ni がカソード分極下で腐食を起こすときのカソー
ド反応は、 SO_4^{2-} を反応種とする 2 電子反応であり、カソー
ド生成物として O^{2-} が生じていることが示された。

(5) 熔融 Na_2SO_4 中のカソード分極下における Ni の腐
食は、Ni がカソード生成物である O^{2-} ならびに SO_2 と化
学反応を起こすことにより進行すると考えられた。

本研究にあたり実験に協力頂いた水田俊治工学士(現工
学修士)ならびに畠中省三工学士に深く感謝いたします。

文 献

- (1) A. Rahmel, M. Schmidt and M. Schorr: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 195.
- (2) W. T. Wu, A. Rahmel and M. Schorr: *Oxid. Met.*, **19**(1983), 201.
- (3) 原 基, 品田 豊, 久一俊雄, 橋浦広吉: 防食技
術, **36**(1987), 275.
- (4) 原 基, 品田 豊: 日本金属学会誌, **53**(1989),
771.
- (5) C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking: *Electrochim.
Acta*, **23**(1978), 381.
- (6) A. Rahmel: *Wers. Korros.*, **19**(1968), 760.
- (7) B. W. Burrows and G. J. Hills: *Electrochim. Acta*,
15(1970), 455.
- (8) D. K. Gupta and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*,
127(1980), 2194.
- (9) A. Rahmel: *Electrochim. Acta*, **21**(1976), 853.
- (10) J. A. Goebel and F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **1**(1970),
1943.