モリブデンとケイ酸塩ガラス融液との分極下における反応 について— Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 および MnO_2 の影響†

三 浦 嘉 也* 高 橋 克 明* 浅 田 雅 之**

Field-Assisted Reaction at Molybdenum-Molten Silicate Glass Interface

—Effects of Additives such as Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 and MnO_2

by

Yoshinari MIURA*, Katsuaki TAKAHASHI* and Masayuki ASADA**

The fundamental electrochemical behavior of molybdenum was investigated in a commercially important glass ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) with various additives such as Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 and MnO_2 by means of linear potential sweep voltammetry at 1400°C . The molybdenum-glass interface after polarization was also analysed by EPMA.

The cathodic current in the initial applied potential region was larger in the additive-containing glass than in the glass with no additive. The additives were reduced predominantly to the metallic state at the initial potential but reduced together with silicate anions at higher potentials and made alloys with Si and Mo.

The additives were more or less effective to promote oxidation of molybdenum. Fe^{3+} ions oxidized molybdenum to MoO_2 by the reaction $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mo} = 4\text{FeO} + \text{MoO}_2$ ($\Delta G = -35.2$ kcal/mol). Ni^{2+} ions showed marked oxidizing power by the reactions $2\text{NiO} + \text{Mo} = 2\text{Ni} + \text{MoO}_2$ ($\Delta G = -26.4$ kcal/mol) and $3\text{NiO} + \text{Mo} = 3\text{Ni} + \text{MoO}_3$ ($\Delta G = -10.6$ kcal/mol). Cr^{6+} and Mn^{3+} ions should also have marked oxidizing power but the respective redox equilibrium in the soda-lime-silica glass seemed to be shifted to the lower valence states. Therefore, the oxidation of molybdenum by Cr and Mn ions was depressed.

キー・ワード：ガラスの電気熔融，カソード・アノード分極挙動，ケイ酸塩ガラス，着色剤

1 緒 言

著者らはガラスと金属との分極下における反応について一連の研究を続けており，前報では板ガラス組成に比較的近いソーダ石灰ケイ酸ガラス ($16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%)) 融液中でモリブデン，タングステン，クロム，インコネル 600 などの直流分極挙動をカソード，アノード別々に調べ，EPMA によって還元析出物の同定を行い，電極の溶解・酸化物被膜形成による不働態現象について考察してきた。今回はこの組成のガラスに種々の着色剤，清澄剤などを加えた場合のモリブデンの電極挙動を調べ，EPMA による析出物の同定を試みた一連の研究のうち， Fe_2O_3 ， NiO ， Cr_2O_3 および MnO_2 を添加した場合について報告する。微量添加物の影響については島田の総説³⁾，V. G. Hierl⁴⁾らの研究などがあり，添加物の種類・濃度とモリブデンの浸食量との関係，温度の影響等が調べられている。しかし，添加物とモリブデンの反応機構および反応に関する熱力学的考察については詳しく報告されてい

ない。著者らが従来より試みてきたポテンシャルスイープ法は得られる電流-電位曲線におけるピーク電位，ピーク電流の解析からそれぞれ電極反応関与イオンの種類，濃度に関する知見を得ることができるので，反応のより詳しい検討が期待でき，さらに EPMA を併用することによって電極析出物の状態分析も可能である。一方，添加物イオンとモリブデンが関与する反応について自由エネルギー計算を行い，起り得る反応を特定することも試みた。

2 実験方法

基礎ガラスの組成は前報と同じく $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%) であり，これに Fe_2O_3 ， NiO ， Cr_2O_3 ， MnO_2 を添加した。添加物の濃度はガラスのモル数に対し， Fe_2O_3 ではそれぞれ 5，1.5，1，0.5 mol% とし， NiO と MnO_2 は 5 mol%， Cr_2O_3 では 4 mol% とした。電極にはモリブデンを用いた。形状は 1 mmφ であり，品質は $\text{Mo} > 99.96\%$ ， $\text{Fe} : 0.01\%$ ， $\text{C} : 0.005\%$ である。分極挙動の測定は前報²⁾と同じく，アルゴン

† 本報を「導電性固体材料とガラス融液との反応に関する研究（第6報）」(Studies on Reaction at Electric Conductive Materials-Molten Glass Interface under Electric Field, VI) とする。

原稿受理 昭和60年5月7日 Received May 7, 1985

* 正 会 員 岡山大学工学部 岡山市津島中, School of Engineering, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama

** 岡山大学工学部 岡山市津島中, School of Engineering, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama

雰囲気中で行い、測定温度は 1400℃ とした。電位走査速度が 4~0.1 V/sec の範囲の単一三角波を ±4V (白金参照電極基準) の範囲でポテンシostat を用いて作用電極に印加し、電解電流と電位の関係を X-Y レコーダーで記録した。なお補助電極には 20×30 mm の白金板を用いた。電極-ガラス界面の EPMA 観察用として種々の電位で所定時間保持する実験も適宜行った。電解後の電極-ガラス界面は EPMA で分析され、界面の形態観察、電極およびガラスの構成元素の濃度プロファイルを得た。

3 実験結果および考察

3.1 鉄イオンを含むガラス融液でのモリブデンの分極挙動

16 Na₂O·12 CaO·72 SiO₂ (wt%) 融液およびこれに Fe₂O₃ を 5 mol% 加えた融液にモリブデンを 1400℃ で浸漬し、電位をカソード方向に -4V まで三角波掃引したときに得られた電流-電位曲線の一例を Fig. 1 に示す。実線は Fe₂O₃ を加えていない系において、モリブデンをその浸漬電位 (約 -0.6V (白金参照電極基準)) からカソード分極させたものであり、電流増加は前報で詳しく述べたようにシリコンの還元析出によるものである。破線は Fe₂O₃ を 5mol% 加えた系で得られた曲線であり、-2.5V までの範囲で無添加のものに比べ電流増加が見られ、それより負な電位では電位を折り返した場合も含め、電流値は基礎ガラスの値とはほぼ一致した。0.1 V/sec の場合には基礎ガラス^{*1} (実線) では -1.2V より負電位では測定不能となった。これはモリブデン表面へのシリコンの析出により電気抵抗の高い被膜が形成されたためであるが、Fe₂O₃ を 5 mol% 含む系では破線のごとく同じ電位走査速度で測定した場合この電位を過ぎても電流-電位曲線の測定は可能であった。このことは導電性の悪いシリサイド被膜が生成することなく鉄の還元が支配的に起るこ

Fig. 1. Cathodic voltammograms of molybdenum in 16Na₂O·12CaO·72SiO₂ (wt%) containing 5 mol% Fe₂O₃ at 2 and 0.1 V/sec at 1400°C.

*1 今回使用したポテンシostatは補助電極-作用電極間の電圧が 30 V を超えると制御不能となる。

Fig. 2. SEM observation and element line scans for the Mo-glass interface after cathodic polarization at -1.2 V for 10 min at 1400°C in 16Na₂O·12CaO·72SiO₂ containing 5 mol% Fe₂O₃.

とを示唆している。Fig. 2 は 5 mol% の Fe₂O₃ を含む系について、1400℃、-1.2V で10分間カソード分極したモリブデン-ガラス界面を EPMA 観察した結果である。Fe₂O₃ を添加していない系ではシリコンが析出するが、この場合には鉄のみが析出しており、20 μm 厚の緻密な層を形成している。この層中にはモリブデンも存在しており、鉄と合金化しているものと考えられる。鉄イオンはガラス中で Fe³⁺ と Fe²⁺ イオンとして共存しており、これらのイオンの還元は段階的である。初めに Fe³⁺+e→Fe²⁺ 反応が、次により負な電位で Fe²⁺+2e→Fe 反応が起る。Fig. 1 の Fe₂O₃ を含む系での 2 V/sec の -2.5V までの電流増加分はこれら鉄イオンの還元によるものである。Fe³⁺ および Fe²⁺ イオンは拡散によって電極表面に運ばれ還元されるが、高粘性のガラス融体では電極過程のうち、電荷移動反応は比較的速く、電極反応関与物質の拡散が律速段階である場合がほとんどである。電解電流 i は電極電位の関数として式(1)で表される。

$$i = nFC_{Ox}^* (\pi D_{Ox} n F v / RT)^{1/2} \cdot x(n F v t / RT) \quad (1)$$

ここで n : 反応, $Ox + ne \rightleftharpoons R$ における電子数, F : ファラデー定数, C_{Ox}^* : Ox のバルク濃度, D_{Ox} : Ox の拡散係数, v : 電位走査速度, t : 電解開始からの経過時間, $x(n F v t / RT)$: 時間すなわち電位の関数, 他の記号は通常の意味をもつ。 $x(n F v t / RT)$ は電位が負になるに従って指数関数的に増大した後、極大値をもつ曲線となるので、電流 i もある電位で極大を示すことになる。ピーク電流 i_p は式(2)で与えられる。

$$i_p = 0.4463 n F C_{Ox}^* (n F / RT)^{1/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

電流が極大を示す現象は定性的には次のように説明す

ることができる。電解の初期には Ox の電極表面濃度はバルク濃度 C_{0x}^* と等しいが、加電圧を負電位に掃引するに従って還元速度が増し、電流は増加する。還元の進行に伴って電極表面で Ox は消費されるので拡散により補給されるが、加電圧の速度 v が大きく、補給が追い付かない場合には電流は極大を示すことになる。 v を小さくして行くと i_p も小さくなっていき電極表面での還元による Ox の消費速度と拡散による補給速度とが見合った場合、電流は定常値を示すことになる。Fig. 1 の破線にはこのような電流極大は現れていないが、これは鉄イオンの還元が二段階で起り、それぞれの還元電位が接近しているために電流の増加と減少傾向が重なり、極大を示さなかったのであろう。なお後述の Ni^{2+} イオンの場合には電流極大が観察された。また Fig. 1 の 2 V/sec の場合、 -2.5 V より負電位では Fe_2O_3 を含む系の電流値は基礎ガラスでの値と一致している。しかし、この電位でも Fe^{3+} および Fe^{2+} イオンは引き続き一定の拡散速度で電極表面に運ばれているが拡散による電流への寄与は比較的小さいことを示しており、電流増加は別の還元反応すなわちシリケートアニオンの還元によるシリコンの析出に専ら依存していることになる。それ故、より負電位では鉄の析出とシリコンの析出が同時に起るはずである。このことを EPMA によって Fe_2O_3 濃度が少ない場合について観察したのが Fig. 3 である。これは 1 mol% の Fe_2O_3 を含むガラス融液中でモリブデンを -4 V で 1 分間定電位電解した場合の反応層の SEM 像である。二種類の反応層の存在が確認できる。内側(電極側)の反応層は電解初期に対応している。この場合には電極近傍の鉄イオン濃度は比較的豊富なので鉄の還元が優先的に起り、シリコンの還元も随伴する。

Fig. 3. SEM observation and element line scans for the Mo-glass interface after cathodic polarization at -4 V for 1 min at 1400°C in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ containing 1 mol% Fe_2O_3 .

Fig. 4. Anodic voltammograms of molybdenum at 2 V/sec in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ containing 5, 1.5, 1 and 0.5 mol% Fe_2O_3 in comparison with the curve without Fe_2O_3 .

それ故鉄がシリコンより高濃度で存在することになる。一方、電解後期には還元され得る鉄イオンの量は拡散によって運ばれてきたものだけであるので還元された鉄は外側(ガラス側)の反応層のように少なく、シリコンが主還元物となる。シリケートアニオンはガラスの主要構成物質であるため、電極近傍での濃度は大きく、加電圧に応じいくらでも還元される。なお Fe_2O_3 濃度が 1 および 0.5 mol% の場合の電流増加は顕著ではなく、Fig. 1 のような電流座標表示では全加電圧域にわたって基礎ガラスの場合と大差なかった。しかし、シリコンの高抵抗被膜形成による測定不能になる電位は基礎ガラスの場合より負電位側に移り、鉄イオンの還元による電流寄与のため、シリコンの析出に要する電流が減少したことを示唆する結果を得た。

つぎに Fe_2O_3 を含むガラスでのモリブデンのアノード分極挙動について述べる。Fig. 4 は電位走査速度を 2 V/sec に固定し、種々の Fe_2O_3 濃度で得られたアノード電流-電位曲線を基礎ガラスのそれと比較したものである。0.5 mol% Fe_2O_3 の場合は基礎ガラスとほぼ類似の曲線となったが、さらに高濃度では Fe_2O_3 量が増すにつれて電流値は増加した。5 mol% Fe_2O_3 の場合のピーク電流は基礎ガラスの略 2 倍となったが、ピーク電位は Fe_2O_3 濃度に依存せず、無添加の場合と同じであった。電圧印加初期の電流増加はモリブデンのアノード溶解によるものであり、その後の電流極大はモリブデン酸化物形成による不働態化現象に対応している。基礎ガラスを取扱った前報ではこのモリブデン酸化物は MoO_2 であろうと推定した¹⁾。 Fe_2O_3 を加えた場合もピーク電位に変化がないことから MoO_2 が生成していると考えてよいであろう。 Fe_2O_3 を加えたことによってアノード電流が増大したのは鉄イオンの酸化力によるものと考えられる。そこで鉄イオンとモリブデン間の 1400°C における反応の自由エネルギー ΔG を算出した⁸⁾。その結果を Table I に示す。モリブデンの酸化が促進されるのは反応(4), (5), (6)で

Table I. Free energy changes in several reactions between iron oxides and molybdenum at 1400°C⁸⁾.

No.	Reaction	Free energy change $\Delta G(\text{kcal/mol})$
1.	$3\text{FeO} + \text{Mo} = 3\text{Fe} + \text{MoO}_3$	35.2
2.	$2\text{FeO} + \text{Mo} = 2\text{Fe} + \text{MoO}_2$	4.1
3.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mo} = 2\text{Fe} + \text{MoO}_3$	15.5
4.	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Mo} = 4\text{Fe} + 3\text{MoO}_2$	-27.1
5.	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mo} = 4\text{FeO} + \text{MoO}_2$	-35.2
6.	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mo} = 6\text{FeO} + \text{MoO}_3$	-23.8

あるが、(4)は Fe³⁺ イオンがFeまで還元される場合であり、そのときには Fe³⁺, Fe²⁺, Fe が共存することになり起り難いと考えられる。また反応(6)で MoO₃ が生成するならば MoO₂ とは異なった電位で電流ピークが観察されるはずである。それ故反応(5)がモリブデンの酸化反応としての可能性が大きい。Fe₂O₃ 添加によるアノード電流の増分は Fe³⁺ イオンがモリブデンを酸化したためであり、生成した Mo⁴⁺ イオンはガラス中の O²⁻ イオンと反応し MoO₂ となる。MoO₂ の生成量がガラス中での溶解度積を超えると、MoO₂ の析出が始まりモリブデン電極を被覆するようになり、電極の不動態化が起るものと解釈できる。

3・2 ニッケル、クロムおよびマンガンイオンを含むガラス融液でのモリブデンの分極挙動

Fig. 5 は NiO を 5 mol% 含むガラス融液でのモリブデン電極のカソード分極曲線の一例を示したものである。2 V/sec および 0.1 V/sec の電位走査速度とも Ni²⁺ イオンを加えることによって加電圧が小さい領域で基礎ガラスの場合より還元電流は増加した。これは Ni²⁺ + 2e → Ni 反応による電流増分である。2 V/sec では -1.5 V 付近で電流ピークが観察される。式(2)で議論したように Ni²⁺ イオンの拡散による補給が追従できなくなったためである。電位走査速度を遅くして

Fig. 5. Cathodic voltammograms of molybdenum in 16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ containing 5 mol % NiO at 2 and 0.1 V/sec at 1400°C.

Fig. 6. BSE photo and element line scans for the Mo-glass interface after cathodic polarization at -1.6 V for 10 min at 1400°C in 16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ containing 5 mol % NiO.

いくとピーク電位は正電位側に移るとともにピーク電流も小さくなり、ついにはプラトー化していくが、0.1 V/sec の -1.3 V 付近のプラトー的電流停滞がこの様子を表している。0.1 V/sec の場合基礎ガラスでは -1.2 V で高抵抗性被膜形成によって測定不能となったが、Ni²⁺ イオンを含む場合には -2.8 V まで測定可能であった。これは電解初期には Ni²⁺ + 2e → Ni が主反応でこれに Si⁴⁺ + 4e → Si が随伴することによる。より負電位では逆に Si⁴⁺ イオンの還元が主体となるものの、Ni²⁺ イオンの還元も継続的に起り、電流の一部が Ni²⁺ イオンの還元に使われることに対応している。Fig. 6 は Ni²⁺ イオンを含むガラスを -1.6 V で 10 分間カソード分極したモリブデン-ガラス界面の BSE 像と線分析結果である。80 μm 程度の非常に厚い反応層の存在が認められる。層の構成は複雑であり、成分濃度の異なる Mo-Si-Ni 合金からできている。シリコンは層全域にわたってほぼ均一に分布しているが、ニッケルは島状部分で少なく海状部分で高濃度である。この写真では島の部分が電極を被覆しているように見えるが、ニッケルの多い海部分が電極を被覆している場所も多くあり、不均質な反応層の生成が起っているようである。

Fig. 7 の破線は 5 mol% の NiO を含むガラス中でのモリブデンのアノード分極挙動である。4 V/sec の場合、0.1 V 付近のピーク以外に 1.7 V 付近にブロードなピークが現れている。電位走査速度を遅くすると第 2 のピークは負電位側に移動するとともにピーク電流も小さくなるが、図中実線で示されている 2 V/sec での基礎ガラスの電流値と同速度の NiO を含む系での値とを比較すると後者では第一ピーク後も継続的に

Fig. 7. Anodic voltammograms of molybdenum at various potential sweep rates in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ containing 5 mol% NiO (broken lines) in comparison with the curve without NiO (solid line).

なり多量の電流が流れていることが分る。これは鉄イオンを含む場合 (Fig. 4) と異なった現象であり, Ni^{2+} イオンによるモリブデンの酸化促進には二つの過程があることを示唆している。NiO と Mo との反応の自⁸⁾由エネルギーを算出したところ反応式(7), (8)が得られた。

(7)

(8)

両反応とも $4G$ が負であり自発的に起る。それ故, Fig. 7 において 0 V 付近の電流ピークは MoO_2 の生成に帰因するものであり, 1~2 V にかけてのブロードな第2ピークは MoO_3 の生成によるものと考えられる。反応(7)および(8)より算出した $\text{MoO}_2 + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{MoO}_3$ の $4G$ は 15.9 kcal/mol なので MoO_2 が逐次的に MoO_3 になる反応は自発的には起らない。モリブデンのアノード溶解によってできた MoO_2 と反応(7)でできた MoO_3 は電極を被覆するが, 電極全体を被覆するには至らず, 電位をより正にすると残った活性点を通じてモリブデンのアノード溶解が起り, 生成した Mo^{6+} イオンは O^{2-} イオンと反応し MoO_3 を作る。一方, 反応(8)によって MoO_3 が生成するが, NiO 添加による電流増加が大きいことより反応(7)および(8)による促進効果の寄与がかなり大きいことを示唆している。 MoO_3 は揮発性であるので Ni^{2+} イオンはモリブデンを消耗させる効果が大きく, その能力は鉄イオンより大きいようである。なお, 反応(7)および(8)が起ればニッケルが生成するはずであるが, アノード分極後の界面の EPMA 観察ではニッケルの析出は確認できなかった。ガラス中またはるつぼ壁等に析出しているものと思われる。

つぎに Cr_2O_3 を加えた系での結果について述べる。

Cr_2O_3 を 4 mol% 加えた場合のモリブデンのカソード分極挙動は, Fig. 8 に示すように基礎ガラスに比べカ

Fig. 8. Cathodic voltammograms of molybdenum in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ containing 4 mol% Cr_2O_3 at 2 and 0.1 V/sec at 1400°C .

ソード電流は増加するものの電流-電位曲線の形状は Fe_2O_3 添加系と大きく異ならない。この電流増加は $\text{Cr}^{6+} + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ およびこの反応でできた Cr^{3+} イオンとレドックス平衡によって元より存在していた Cr^{3+} イオンの還元 $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$ によるものである。ところでソーダ石灰ガラスでの $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$ イオン対の平衡時における存在比率は Cr^{3+} イオンが 81% で 19% が Cr^{6+} イオンであると報告されている⁹⁾。本研究では Cr_2O_3 を原料とし, 大気中, 1400°C で約10時間溶融後, アルゴン雰囲気中で測定を行ったので $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$ の平衡は十分達成されているとはいえず, Cr^{3+} イオンの存在比率はさらに大きいであろう。著者らが以前行ったガラス融液中での種々の金属イオンの酸化還元電位の測定によると, Cr^{6+} イオンは最も酸化力が大きくその還元電位は最も負電位である⁶⁾ので, 電圧印加初期に電流ピークまたは大きな還元電流が観察されるはずであるが, 電流増加は Fig. 8 のように全域にわたって小さいものであった。これは Cr^{6+} イオンの存在比率が少ないことを反映している。一方, $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$ の還元電位は溶媒ガラスの分解によって妨害されて測定困難な程, 負電位であるので, Cr^{3+} イオンの還元とシリケートアニオンの還元によるシリコンの析出とは同時に起るものと考えられる。事実 EPMA 観察ではシリコンの電極への析出と金属クロムの存在が確認できた。クロムは針状結晶としてガラス相に存在し, 電極への析出は認められなかった。

Cr_2O_3 を含むガラスでのモリブデンのアノード電流-電位曲線は, Fig. 9 に示すように基礎ガラスの形状によく似ており, Cr_2O_3 添加系で全域にわたって僅かにアノード電流の増加が観察されるに過ぎず, この場合も Fe_2O_3 添加系と類似の挙動であり, そこで考察したように MoO_2 生成による不働態化のみが起っている⁸⁾のであろう。Table II に Kubaschewski らおよび JANAF 熱力学表より算出したクロムイオンとモリブ

Fig. 9. Anodic voltammograms of molybdenum at 4 and 2 V/sec in 16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ containing 4 mol% Cr₂O₃ (broken lines) in comparison with the curves without Cr₂O₃ (solid lines).

Table II. Free energy changes in several reactions between chromium oxides and molybdenum at 1400°C⁸⁾¹⁰⁾.

No.	Reaction	Free energy change ΔG(kcal/mol)
9.	Cr ₂ O ₃ +Mo=2Cr+MoO ₃	111.8
10.	2Cr ₂ O ₃ +3Mo=4Cr+3MoO ₂	165.4
11.	4CrO ₃ +3Mo=2Cr ₂ O ₃ +3MoO ₂	-115.4
12.	CrO ₃ +Mo=Cr+MoO ₃	-34.7
13.	2CrO ₃ +Mo=Cr ₂ O ₃ +MoO ₃	-28.6

デンが関与する反応の自由エネルギー変化を示す。反応(9), (10)のようにCr₂O₃とMoの反応のΔGは正であり、自発的には起らないので、Cr³⁺イオンの存在比率が大きい場合にはクロムイオンはモリブデンの酸化を促進しないことが理解できる。ところがCrO₃とMoの反応のΔGは負なのでCr⁶⁺イオンの存在はモリブデンの酸化を促進する。Fig. 9では初段のアノード電流ピークしか現れていないので、反応(12), (13)は起っていないものと考えられる。しかし、反応(11)のΔGは負で大きな値なのでCr⁶⁺イオンの存在比ができればモリブデンの酸化は激しく起り、MoO₂ができるはずであるが本実験ではアノードピークが比較的小さいので前述のごとくCr⁶⁺イオンが全クロム量の10%程度と比較的少ないこととよく対応している。換言すればクロムイオン含有系でのモリブデンの消耗はCr⁶⁺イオンの存在比率に大きく依存し、Cr⁶⁺イオンが多い場合に消耗は激しいと予想される。

つぎにマンガンイオンを含む系での分極挙動の結果について述べる。MnO₂を5 mol%加えた系でのモリブデンのカソード電流-電位曲線は電流の増加傾向、電流値ともFig. 8のCr₂O₃ 4 mol%含有系での挙動と酷似したものが得られた。マンガンイオンはガラス中でMn³⁺とMn²⁺イオンとしても共存しており、レドックス平衡を保っている。しかしソーダ石灰ガラス中では平衡はMn²⁺イオンに偏っており、Mn³⁺イオ

Fig. 10. Anodic voltammograms of molybdenum at 4 and 2 V/sec in 16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ containing 5 mol% MnO₂ (broken lines) in comparison with the curves without MnO₂ (solid lines).

ンの量は全マンガン量の1/1000程度である。それ故Mn³⁺イオンの還元反応Mn³⁺+e=Mn²⁺のカソード電流への寄与は無視し得る程小さく、Mn²⁺イオンの還元Mn²⁺+2e=Mnによる寄与のみと考えられる。しかし、ソーダ石灰ガラスの典型組成である16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ (wt%)の融液で決定されたMn²⁺+2e=Mnの半波電位(標準電位にほぼ等しい)は1400℃で-0.78V(白金参照電極基準)であり、この還元反応は半波電位が最も負な電位である反応に属している。このことはMn²⁺イオンの還元には副反応であるシリケートアニオンの還元によるシリコンの析出がかなりの程度随伴することを意味する。一方、マンガンイオンを含む系でのモリブデンのアノード分極で得られた電流-電位曲線はFig. 10に示すように基礎ガラス系と相似な形状を示し、添加系で僅かの電流増加が電流ピークの前後に観察されるに過ぎない。マンガ

ンとモリブデンが関与する反応の自由エネルギーはMnOに関してのみ計算可能である。

どちらもΔG>0であり、モリブデンの酸化を促進する作用はないと考えられる。Mn₂O₃とモリブデンとのΔGは不明であるが、Mn³⁺イオンの酸化力はCr⁶⁺より小さいもののCe⁴⁺イオンと同等であるので、Mn³⁺イオンの存在比率が大きい場合にはモリブデンは激しく酸化されることが予想される。

4 結 言

16Na₂O · 12CaO · 72SiO₂ (wt%)にそれぞれFe₂O₃, NiO, Cr₂O₃ および MnO₂を添加したガラス融液におけるモリブデンのカソード・アノード分極挙動を三角波ポテンシャルスイープ法で調べるとともに、分極後のガラス-電極界面のEPMA観察を行い、添加物の影響を調べた。鉄イオンは金属状態で還元され、シリコンの析出に先立って起る。鉄イオンの存在はモリブ

デンの酸化を促進するが, これは $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mo} = 4\text{FeO} + \text{MoO}_2$ によって MoO_2 が生成するためである. Ni^{2+} イオンはモリブデンを激しく酸化させて MoO_2 と MoO_3 を生成させる. 熱力学的には Cr^{6+} および Mn^{3+} イオンは酸化力が大きくモリブデンを激しく消耗させると予測されるが, ソーダ石灰ケイ酸ガラスではいずれのレドックス系でも平衡は低原子価側に偏っているためモリブデンの酸化消耗は激しくなかった.

この研究の費用の一部は旭硝子工業技術奨励会研究助成金によった. ここに謝意を表します.

参 考 文 献

- 1) 三浦嘉也, 高橋克明, 浅田雅之, 山崎隆太郎, 材料, **33**, 1085 (1984).
- 2) 三浦嘉也, 高橋克明, 瀬政利樹, 材料, **34**, 1346 (1985).
- 3) 島田八郎, セラミックス, **8**, 532, 605, 852, 908 (1973).
- 4) V. G. Hierl, K. P. Hanke and H. Scholze, *Glastechn. Ber.*, **52**, 55 (1979).
- 5) 高橋克明, 三浦嘉也, 窯業協会誌, **89**, 107 (1981).
- 6) 高橋克明, 三浦嘉也, 塚村 聡, 旭硝子工業技術奨励会報告, **38**, 161 (1981).
- 7) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", p. 212 (1980) John Wiley & Sons, Inc.
- 8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" (5th ed.) (1979) Pergamon Pr. Ltd.
- 9) W. A. Weyl, "Coloured Glasses", p. 141 (1951) Society of Glass Technology, Scheffeld, UK.
- 10) JANAF Thermochemical Tables (1975 Supplement), p. 90, 堀越研究所 (1980).
- 11) 文献8)の p. 126.

書 評

"Techniques for High Temperature Fatigue Testing"

G. Summer, V. B. Livesey (編)

(1985年, Elsevier Applied Science Pub. 発刊, 23×15cm, 200ページ, £26.00)

1983年9月に英国原子力委員会スプリングフィールド原子力開発研究所の主催で, 本書の表題のシンポジウムが, 英国高温材料試験委員会によって開かれた. 本書は, そのときの招待論文を基にして編集されたものである.

高温疲労は, 各種高温プラントの安全性を確保するために, 設計および保守における重要な検討課題であるが, 各機関が高温疲労のデータを得る場合, その試験法ができるだけ信頼性が高くかつ統一されていることが望ましい. 現在, 高温疲労の試験法は規格化されていないが, 本書はこのような意図に基づくものであり, 高温疲労試験法に関する基本的事柄について現状を理解する上で役に立つであろう.

本書は, 10章よりなっており, 各章を各々高温疲労の専門家が執筆している. 第1章から第5章までは, 高温での引張-圧縮疲労試験を行う上で最も基本的な事柄が取り扱われており, 試験片形状, 変位の計測方法, 試験片の加熱方法および引張-圧縮を負荷するためのチャック部の設計などが, 図・写真を用いて紹介されている. 第6章では, 実際の高温疲労破壊現象をより正しく再現するための長周期の高温疲労試験法に関して, CrMoV 鋼を用いた平面曲げ疲労試験の結果が述べられている. 第7章は, 真空および不活性雰囲気中で高温疲労試験を行う方法に関するもので, 特に真空炉の実例がその使用機関と共に多数紹介されている. 第8章では, 試験片の破損をもたらすき裂の検出方法に関して, 応力-ひずみヒステリシスループの変化から推定する方法および直流電位差法による方法が検討されている. 第9章と第10章は, マイクロコンピュータを導入した試験法が検討されているが, 現段階では簡単なデータ処理に止まっているようである.

(京都大学工学部 大谷 隆一, 木南 俊哉)