

溶融硫酸塩中における鉄の高温腐食の機構*

沼田博雄** 平能康雄*** 春山志郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 288-294

Mechanism of Hot Corrosion of Iron in Molten Sulfate

Hiroo Numata**, Yasuo Hirano*** and Shiro Haruyama**

Corrosion of iron in alkali-sulfate melt containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ has been studied with electrochemical polarization technique. The corrosion rate of iron increased with increasing the concentrations of ferric ion below 10 mol%. The polarization curves of iron consisted of the anodic dissolution of iron and the cathodic reduction of ferric ion in the potential region from 0.3 to -0.5 V. Polarization study showed that the corrosion reaction was controlled by a diffusion-limited cathodic reduction of ferric ion and the rate of corrosion was proportional to the concentration of ferric ion. It was found that the cathodic reaction was also promoted by the corrosion product such as ferrous ion which was chemically oxidized and functioned as an oxidant. Thus, the corrosion of iron in molten sulfate was explained by an auto-catalytic mechanism of the corrosion product.

(Received August 6, 1987)

Keywords: hot corrosion, iron, electrochemical study, polarization resistance, alkali-sulfate, corrosion product, corrosion mechanism

I. 緒 言

ジェットエンジンやボイラーにおいて、燃料中に含まれる V, S, アルカリ金属, Cl などの燃焼生成物である V_2O_5 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl などの融体が耐熱材料の表面に付着し著しい高温腐食を起こすことはよく知られている。ボイラーの過熱器管では“White layer”と呼ばれる腐食生成物を含んだ溶融塩が高温腐食⁽¹⁾の原因となっている。Balajka と Danek⁽²⁾は、 CoSO_4 を含むアルカリ硫酸塩における Ni-Cr 合金が著しい腐食を起こすことを報告した。しかし、これまで腐食生成物による高温腐食の研究は現象の把握、熱力学的考察に止まり、腐食反応の機構に関する研究は少ない⁽³⁾。

本研究では、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含むアルカリ硫酸塩中における Fe の分極測定を行い、腐食の機構について検討した。さらに、腐食生成物である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 第 1 鉄イオンを浴に添加し、同様の電気化学的測定を行い、その結果に基づき腐食生成物の自己触媒作用による腐食機構を提案した。

II. 実験方法

1. 電気化学測定

(1) 電解浴の調整

本研究では、2つの方法で電解浴 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3:3:2 mol 比) を調製した。第 1 の方法は $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Fe_2O_3 の混合物を十分粉碎混合し、 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ (1%-5%-94%) 雰囲気下で昇温し、溶融させることにより調製した。第 2 の方法は、 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 (1:1:1 mol 比) を混合、融解し、添加管より $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を所定量添加し、浴の攪拌を行い調製した。両者の方法で調製された浴における、Pt および Fe 電極の分極曲線には差異が認められなかったため、本研究では、主に第 2 の方法による電解浴を用いた。

(2) 電 極

試料極として、Pt および # 1500 エメリー紙まで研磨した Fe を用いた。これらは、非常に細い枝を有する Pt 板 および純 Fe 丸棒 (ϕ 7 mm) を使い、枝の部分は溶融塩の

** 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 東京工業大学大学院生、現在：日本鋳業株式会社倉見工場 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Kurami Factory, Nippon Kogyo Ltd., Koza-Gun, Kanagawa)

* 1986 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

浸入を防ぐため、パイレックス管に溶封した。これらの電極は、アルミナ管(直径 6 mm)に挿入し、そのすき間はジルコニアセメントで充填した。Pt 電極は測定ごとに熔融ピロ硫酸塩で洗浄した。参照極は Ag₂SO₄ (0.1 モル分率)-(Na, K)₂SO₄ 熔融塩中に Ag 線を浸せきしたもので、ムライト一端閉管(外径 6×10⁻³ m)をセルとして用いた。本文中の電位はすべて Ag/Ag⁺ (0.1)電極電位基準で示す。対極には 1.2×10⁻³ m² の Pt 板を用い、測定後同様の洗浄を行った。

(3) 電解セル

電流-電位曲線の測定はポテンシオスタットを用い電位走査速度 1×10⁻³ V·s⁻¹ で行った。電解セル、測定法については前報⁽⁴⁾と同様である。

本研究では、また Fig.1 に示す 2 つの補助電極を持つ電解セルを用い、腐食生成物である Fe²⁺ および α-Fe₂O₃ の添加後の浴の電位および Fe³⁺ 濃度の時間変化を同時に測定した。図中、Fe と C.E. で構成される定電流回路はアノード溶解法により所定量の Fe²⁺ イオンを溶解させるために用いた。溶解量は電解時間と電流値(0.1 A)から算出した。浴の電位は酸化還元電位を示し、Pt 電極(Pt-2)で測定した。浴中の Fe³⁺ の濃度変化は Fe³⁺ の還元電位に保持した Pt-1 電極によるカソード電流から推定した。

測定は乾燥した SO₂-O₂-N₂ の混合ガス(1%-5%-94%) 雰囲気下で温度 923±4 K で行った。

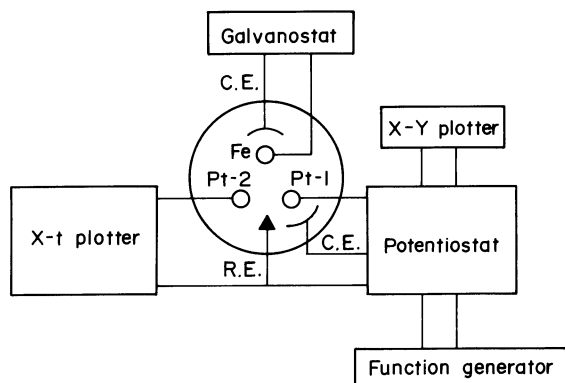


Fig.1 Experimental setup.

III. 結果および考察

1. Fe の腐食電位および腐食速度

Fe₂(SO₄)₃ を含まない硫酸浴中では Fe 電極は -1.0 V 付近の単な電位を示したが、0.5 mol% Fe₂(SO₄)₃ (以後 0.5 mol% と表わす)を含む浴では約 0 V の安定な電位を示す。Pt 電極は浸せきしても腐食を受けないが、Fe₂(SO₄)₃ の添加に対応しより貴な電位を示す。Fe 電極は Fe₂(SO₄)₃ を含む浴では浸せき直後に急激な電位変動を示すが、その後、緩慢に貴な電位へ移行し安定する。初期の電位変動は

浴中の対流や温度の変化によるものであり、次の貴な電位移行は Fe の活性溶解、保護皮膜の形成によると考えられる。Sequeira と Hocking⁽⁵⁾ は、アルカリ硫酸塩における Ni の同様の挙動を式(1)、(2)による Ni の活性溶解、皮膜形成によると報告しているが、Fe の場合も同様に式(3)、(4)で表わされると考えられる。

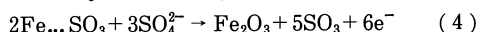
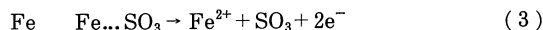
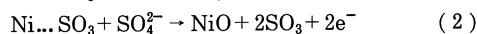


Fig.2 は Fe₂(SO₄)₃ 濃度に対する Pt および Fe の浸せき電位を示す。Pt 電極は図中破線で示した Nernst の式(6))に従う電位を示すことがわかる。



$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (6)$$

ここで、E_{Fe²⁺/Fe³⁺}[°]、[Fe³⁺]、[Fe²⁺] はそれぞれ標準電極電位、Fe³⁺ および Fe²⁺ の活量を示す。本実験の範囲では、活量を各々のモル分率で近似することができる。

Fig.2 において、Fe 電極の電位は Pt 電極における Fe²⁺ と Fe³⁺ の酸化還元電位からかなり隔っていることから、酸化剤として働く Fe³⁺ の濃度に依存する腐食電位であると考えられる。

そこで、Fe 電極と同様の方法で作製した Fe 板を熔融塩浴に 7.2 ks(2 h)浸せき後、重量測定を行った。試料表面には密着性の悪い腐食生成物が形成されたが、これは水洗、金属ブラシ等を用い剥離した。Fig.3 は Fe の腐食速度の Fe³⁺ 濃度依存性を示すが、約 10 mol% まで腐食速

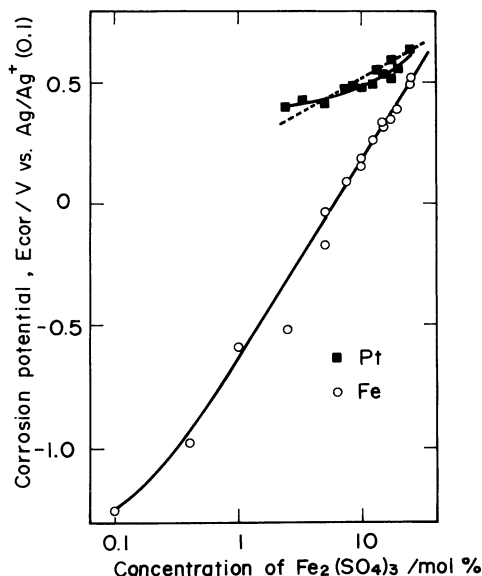


Fig.2 Corrosion potential of Pt and Fe electrodes in molten sulfate containing different concentrations of Fe₂(SO₄)₃ at 973 K under SO₂-O₂-N₂ (1%-5%-94%) atmosphere.

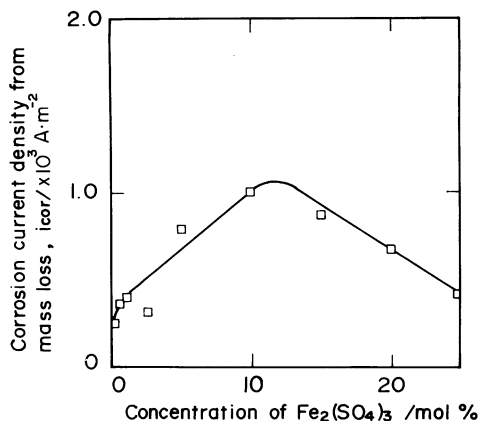


Fig.3 Dependency of corrosion current density from mass loss on concentration of $Fe_2(SO_4)_3$ in $(Na, K, Li)_2SO_4$ melt at 973 K under $SO_2-O_2-N_2$ atmosphere.

度は Fe^{3+} 濃度に比例していることがわかる。10 mol% 以上での腐食速度の減少については後で述べる。

2. Fe および Pt 電極の分極曲線

不活性な Pt 電極は腐食のカソード反応を研究するのに適している。Fig.4 は種々の Fe^{3+} を含む熔融硫酸塩浴における Pt のカソード分極曲線を示す。 Fe^{3+} を含むアルカリ硫酸塩浴では +0.5~-0.5 V の電位範囲に大きなカソード電流が現われる。カソード電流は限界電流を示し、Fig.5 に示すように、この限界電流は Fe^{3+} 濃度にほぼ比例する。すなわち、この電位域では次式で示される Fe^{3+} のカソード還元拡散限界電流が観測される。



Fig.6 は Fe^{3+} を含む熔融硫酸塩浴における Fe のカソード分極曲線を示す。いずれの濃度においてもカソード電流は限界電流を示す。Fig.5 に示すように Fe 電極における限界電流も 7.5 mol% 以上では Fe^{3+} 濃度に比例し、カソ-

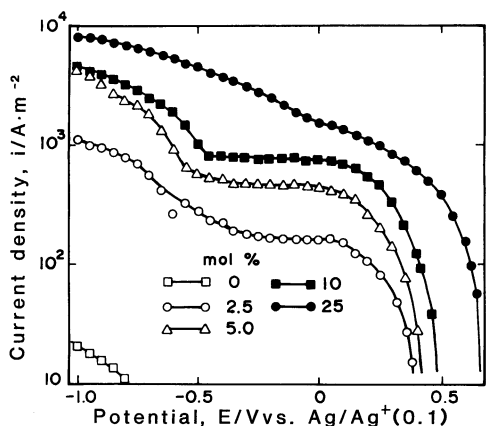


Fig.4 Cathodic polarization curves of Pt in $(Na, K, Li)_2SO_4$ melt containing $Fe_2(SO_4)_3$ at 973 K under $SO_2-O_2-N_2$ atmosphere.

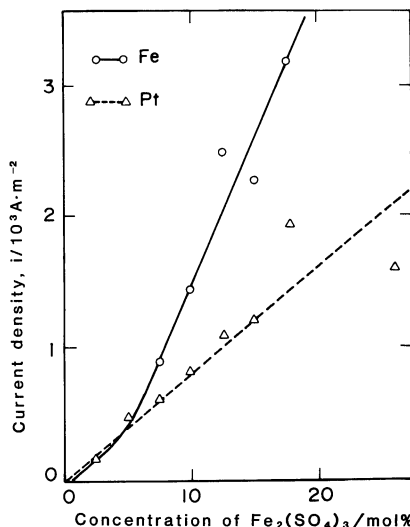


Fig.5 Dependency of cathodic limiting current density on concentration of $Fe_2(SO_4)_3$ in $(Na, K, Li)_2SO_4$ melt at 973 K under $SO_2-O_2-N_2$ atmosphere.

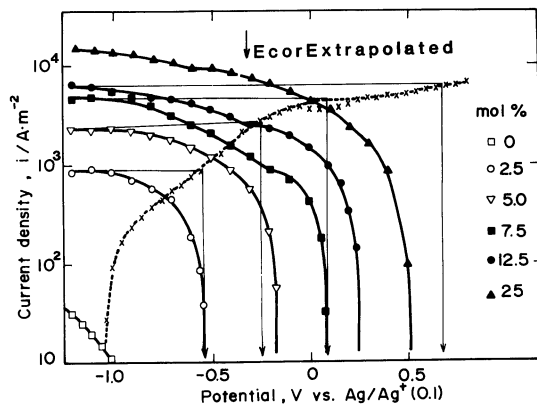


Fig.6 Polarization curves of anodic dissolution of Fe and cathodic reduction of ferric ion and extrapolated corrosion potentials in $(Na, K, Li)_2SO_4$ melt containing $Fe_2(SO_4)_3$ at 973 K under $SO_2-O_2-N_2$ atmosphere.

ド反応は拡散に律速された Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元であることがわかる。しかし、Pt 電極の限界電流値に比べ Fe 電極の場合かなり大きな値を示している。これは後述するように Fe 電極では浸せき時溶出した Fe^{2+} が酸性雰囲気中で Fe^{3+} に酸化され、この Fe^{3+} が還元反応に寄与することによる。

一方、Pt および Fe 電極では -0.5 V より卑な電位でカソード電流が増加する。これは、 $Fe_2(SO_4)_3$ を含まない浴でも観測されることから、硫酸イオンの分解生成物である SO_2, SO_3 のカソード還元反応によると考えられる⁽⁶⁾。Shores と Fang⁽⁷⁾ は O_2 濃度の高い SO_3 雰囲気下における熔融硫酸塩浴中の Pt 電極上のカソード還元電流は大部

分 SO_3 (または $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) の拡散限界電流によると報告した。本実験では、この電位域においても Fe^{3+} の濃度と共にカソード電流の増加が認められることから、Fe 析出のカソード電流も寄与していると考えられる。

一方、 Fe^{3+} を含まない浴における Fe のアノード分極曲線は Fig.7 に示すように、0.48 V/decade のターフェル直線を示す。しかし、 Fe^{3+} 濃度 5 mol% 以上では、ターフェル領域は狭くなる。さらに貴な電位では Fe^{3+} 濃度にかかわらず曲線は一定の値に収束する。この領域では電極表面には酸化皮膜を形成しており、電流は皮膜の溶解により律速されていると考えられる。25 mol% では、貴な電位でアノード電流の低下が見られる。

上に述べた分極測定結果から Fe^{3+} を含む熔融硫酸塩における Fe の腐食は Fig.8 に模式的に示すように放電律速の鉄のアノード溶解ならびに拡散限界電流を示す Fe^{3+} の

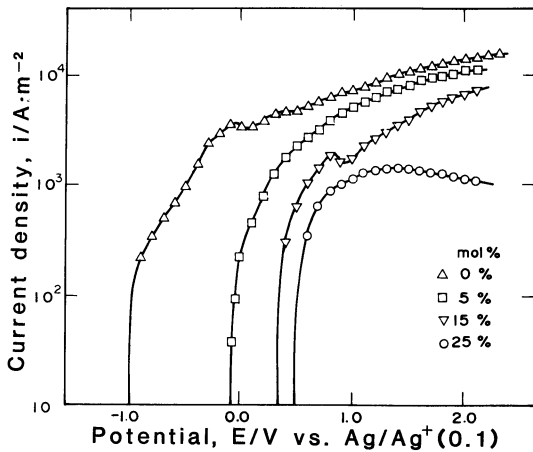


Fig.7 Anodic polarization curves of Fe in (Na, K, Li)₂SO₄ melt containing Fe₂(SO₄)₃ at 773 K under SO₂-O₂-N₂ atmosphere.

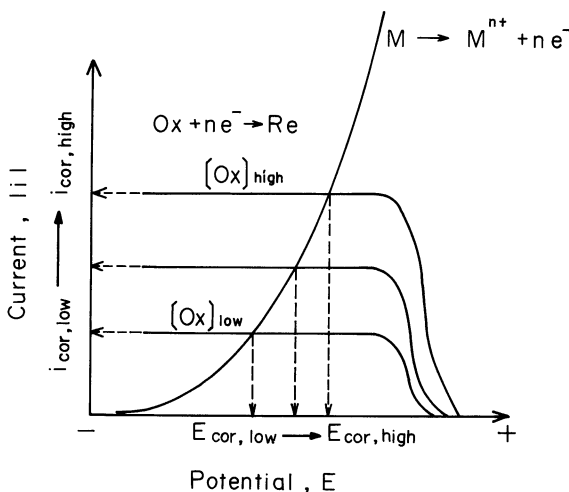


Fig.8 Schematic diagram for metallic corrosion under cathodic control.

カソード還元を部分反応として進行すると考えられる。それ故、カソード反応が Fe^{3+} の拡散に律速されると仮定して得られる腐食速度 i_{cor} および腐食電位 E_{cor} の Fe^{3+} 濃度依存性は定性的に実験結果と一致する。すなわち Fe の熔融硫酸塩腐食の酸化剤は Fe^{3+} であり、 Fe^{3+} 濃度に比例して腐食速度は増加する。

3. 腐食生成物による自己触媒腐食

(1) 電位 - p_{SO_3} 線図

アルカリ硫酸塩における金属の電位 - p_{O_2} ($p_{\text{O}_2} = -\log a_{\text{O}_2}$) 線図は腐食反応を理解する上で有用である。Fig.9 は Na-Fe-S-O 系 (1000 K) における電位 - p_{O_2} 線図を示す。ここで、浴の相対的塩基度: p_{O_2} は次式の平衡を仮定して $\log p_{\text{SO}_3}$ で表わす。

$$\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}^{2-} \quad K_T = \frac{p_{\text{SO}_3} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= -\log a_{\text{O}_2} = -\log K_T / p_{\text{SO}_3} \\ &= -\log K_T + \log p_{\text{SO}_3} \end{aligned} \quad (9)$$

Table 1 は、熱力学データから得られた各種化合物の

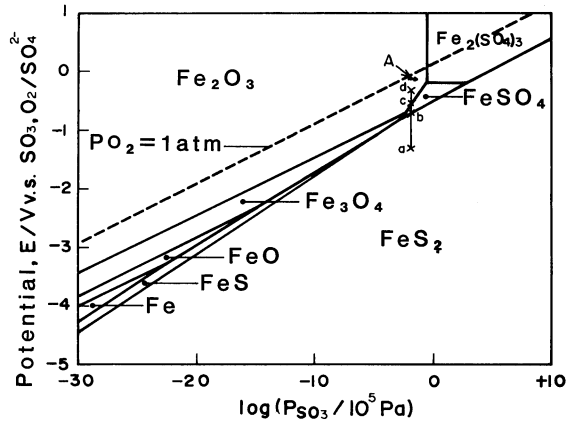


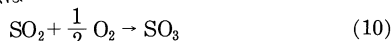
Fig.9 E- p_{SO_3} diagram of Fe in molten alkali-sulfate at 1000 K.

Table 1 Equilibrium electrode potentials of stable phases in alkali-sulfate melt containing Fe compounds at 1000 K⁽⁸⁾.

E vs. $E_{\text{SO}_3, 1/2\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}}^0$ ($\text{SO}_3 2/3, \text{O}_2 1/3 \times 10^5 \text{ Pa}$).

Compound	E (mV) vs. $E_{\text{SO}_3, 1/2\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}}^0$ or p_{SO_3}
FeO-FeS	124 $\log p_{\text{SO}_3}$ -480
FeS-Fe ₃ O ₄	122 $\log p_{\text{SO}_3}$ -509
Fe ₃ O ₄ -FeS ₂	126 $\log p_{\text{SO}_3}$ -496
Fe ₃ O ₄ -FeSO ₄	396 $\log p_{\text{SO}_3}$ +233
FeSO ₄ -FeS ₂	113 $\log p_{\text{SO}_3}$ -527
FeS ₂ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	106 $\log p_{\text{SO}_3}$ -506
Fe ₂ O ₃ -FeSO ₄	297 $\log p_{\text{SO}_3}$ -4
Fe ₂ O ₃ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	$\log p_{\text{SO}_3} = -0.489$
FeSO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	-191
Fe-FeO	99 $\log p_{\text{SO}_3}$ -1030
FeO-Fe ₃ O ₄	99 $\log p_{\text{SO}_3}$ -847
Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	99 $\log p_{\text{SO}_3}$ -478
Fe-FeS	132 $\log p_{\text{SO}_3}$ -297
FeS-FeS ₂	132 $\log p_{\text{SO}_3}$ -478

電位 $-p_{\text{SO}_3}$ の計算値を示す⁽⁸⁾。図中 A 点は、本実験で用いたガス組成をもとに式(10)による SO_3 ガスとの平衡が成立するとして算出した $E = -0.287 \text{ V}$, $p_{\text{SO}_3} = 5.77 \times 10^2 \text{ Pa}$ を示す。A 点は



Fe_2O_3 と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の等活量線に近い。本実験条件では、25 mol% まで $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度に比例したカソード限界電流が得られていることから、溶解した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は安定に解離して Fe^{3+} を供給していると考えられる。さらに、熱天秤測定によると同じ実験条件で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は SO_3 ガスを吸収し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に変化することが知られている^{(9)†}。結果として、本実験条件では、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が安定であり、これらは解離して Fe^{3+} を供する。また、A 点の電位では Fe^{2+} は不安定で Fe^{3+} に化学的に酸化されることがわかる。

(2) 第 1 鉄イオンの腐食への影響

前節で述べたように、熔融硫酸塩中における熱力学的に安定な鉄の腐食生成物は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ である。しかし、Fe の腐食反応で生成するのは Fe^{2+} であると考えられるので、まず、Fig.1 に示すセルを用いアノード溶解法(0.1 A, 6 h)により浴中に Fe^{2+} を導入し、2つの補助電極を用いて浴の酸化還元電位(Pt-2)およびカソード還元電流(Pt-1)の同時測定を行った。

Fig.10 は Fe 電極を Fe^{2+} 濃度が 10 mol% となるまで溶解した後 Pt-1 電極のカソード分極曲線の時間経過を示

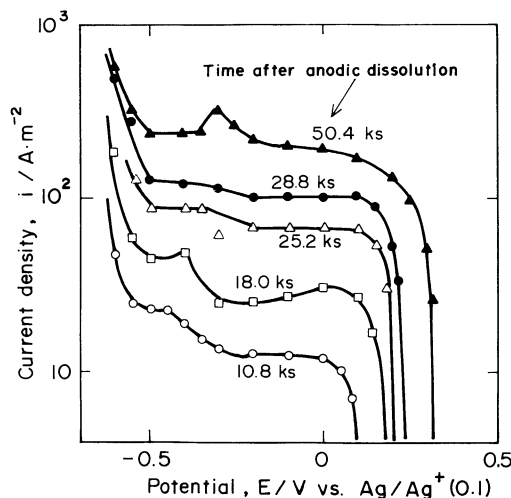
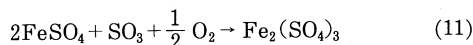


Fig.10 Change in cathodic polarization curves (Pt-1) with time after anodic dissolution of Fe in $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ atmosphere.

† 電位 $-p_{\text{SO}_3}$ 線図によると A 点は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 安定域であるが、Zhang と Rapp⁽¹¹⁾ の報告によると、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の活量係数は 3.6×10^{-3} であり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の等濃度線は p_{SO_3} 軸上、元の境界線より左側へ 4.9 移る。従って、A 点は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の安定域あるいは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の共に安定な領域となる。

すが、 $-0.5 \sim 0.3 \text{ V}$ で現われる Fe^{3+} のカソード還元に基づく限界電流が時間と共に増大することがわかる。これは溶解した Fe^{2+} がこの雰囲気下で徐々に Fe^{3+} へ酸化されることによる。Fig.11 は、鉄電極のアノード溶解直後の浴の電位(Pt-2)ならびにカソード限界電流(Pt-1)の時間変化を示す。溶解直後は Fe^{2+} 濃度が高く、浴の電位は非常に卑な電位(-0.728 V)を示すが、徐々に貴な電位に移行する。これは、式(11)で示すように Fe^{2+} が SO_3 により Fe^{3+} に酸化されることによると考えられる。



そして、10.8 ks(3 h)後、浴の電位が -0.1 V に達すると Fe^{3+} の還元波が現われ、以後還元電流は増大する。これらの事実は、腐食生成物である Fe^{2+} がこの雰囲気下で徐々に化学的に酸化され、腐食の酸化剤である Fe^{3+} の濃度が上昇することにより腐食が加速されることを裏付けている。

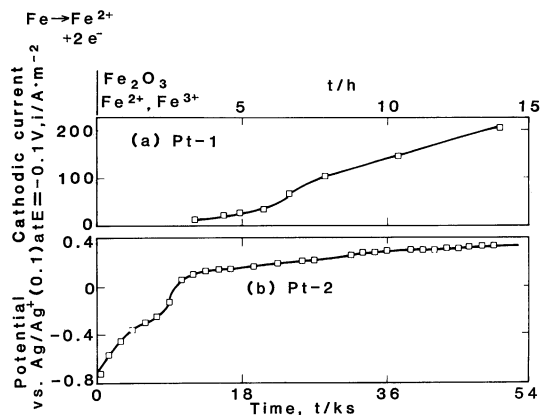


Fig.11 Change in electrode potential (Pt-2): (b) and cathodic limiting current (Pt-1): (a) with time after anodic dissolution of Fe in $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ atmosphere.

(3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の腐食への影響

腐食生成物である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を熔融硫酸塩浴に添加し、浴の酸化還元電位(Pt-2)およびカソード還元電流(Pt-1)の経時変化測定を行った。Fig.12(a)は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を添加後、 N_2 ガスバブリング、ついで、 SO_2 および O_2 を流した時の電位変化であるが、 N_2 バブリング期には脱酸素が起り、それにより電位は卑に移行する。これは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から溶解した Fe^{3+} が還元性雰囲気のため Fe^{2+} へ変化したことによる。ついで、 SO_2 , O_2 混合雰囲気に変えると電位は徐々に貴な方向に移行し、 -0.1 V に達すると、Fig.12 (b)に示すように Pt-1 電極ではカソード電流が流れ始め、さらに電位が貴に移行するに伴い、カソード電流の上昇が観測される。これは Fe アノード溶解により Fe^{2+} を導入した時と全く同様の現象で、時間の経過と共に Fe^{2+} の化

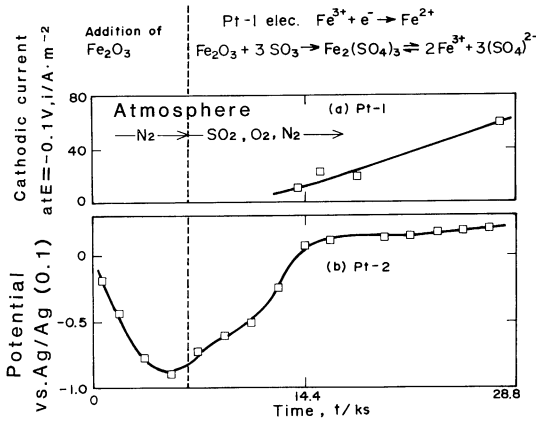


Fig.12 Change in electrode potential (Pt-2) : (b) and cathodic limiting current (Pt-1) : (a) with time after introducing Fe_2O_3 into (Na, K, Li) $_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. atmosphere : $\text{N}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$.

学的酸化により Fe^{3+} 濃度が上昇し、それに対応して貴な電位に移行し、 Fe^{3+} のカソード還元電流が増加することによる。

アルカリ硫酸塩浴中に、 Fe^{2+} および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの腐食生成物が存在すると、Pt 電極の電位は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元電位を示すこと、さらに、この電位は基本的には鉄イオンを介して雰囲気酸素分圧に依存することがわかる。また、Pt-1 電極によるカソード電流は Fe^{3+} の濃度に比例する限界電流を示し、腐食電流に対応している。前述のように、 SO_3, O_2 は直接は腐食の酸化剤とはなり得ないが、腐食生成物の Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化することにより、間接的に酸化剤となっている (Fig.13)。

(4) 自己触媒による腐食機構

前節に述べたように、Fe の熔融硫酸塩腐食では、腐食生成物である Fe^{2+} は 2 価と 3 価を往復することにより一種の触媒として作用し、腐食を加速する。そこで、このように遷移金属イオンの自己触媒作用により加速された腐食を自己触媒腐食と呼ぶ。

そこで、このような腐食現象を電位 - p_{SO_3} 線図を用い熱力学的に考察する。Fig.9 において Fe^{2+} を導入した時の浴の酸化還元電位変化は、a(-1.476 V) \rightarrow b(-0.771) \rightarrow c(-0.657) \rightarrow d(-0.428) で表わされる。ここで、b および c は $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4$ および $\text{FeSO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への相変化を起こす点を示す。Fig.11 において、 Fe^{3+} のカソード還元電流が観測 (Pt-1 電極) される電位は -0.678 V (vs. $E_{\text{SO}_3/\text{SO}_2, \text{O}_2}^\circ$) であるが、これは Fig.9 において $\text{FeSO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の変化が起こる点 c の -0.657 V にほぼ一致する。すなわち、電位 - p_{SO_3} 線図においても、浴の酸化還元電位が -0.1 V では Fe^{3+} が安定であることが理解される。

また、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の酸化還元反応は式 (12) で示されるが、この反応が平衡に達することは、式 (12) に示す $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元電位と式 (13) で表わされる雰囲気

の電位が等しくなることである。

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} \quad (12)$$

$$\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} \quad E_{\text{SO}_3, \text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}} \quad (13)$$

図上、A 点 (-0.287 V) が $E_{\text{SO}_3/\text{SO}_2, \text{O}_2}$ を示すことから、先の実験で得られた浴の電位 d はさらに、貴な方向に移行し、A 点に達するまで自己触媒腐食が続くはずである。このことは、従来から言われているように、雰囲気酸素ポテンシャル (p_{SO_3} および p_{O_2}) の高いほうが激しい腐食を起こす結果と矛盾しない⁽¹⁰⁾。

Rapp と Goto⁽³⁾ は腐食生成物である遷移金属イオン M^{n+} を多く含む溶融塩膜の腐食反応において、非常に早い M^{n+} (例えば M^{2+} および M^{3+}) の拡散過程あるいは電子伝導が重要であることを指摘した。本研究では Fe の腐食が p_{SO_3} に依存するのではなく、拡散に律速された Fe^{3+} のカソード還元反応に律速されることがわかった。それ故、熔融硫酸塩における鉄の自己触媒腐食反応は次式で表わされ、その様子は Fe^{3+} および Fe^{2+} の向流拡散を考慮して模式化することができる。

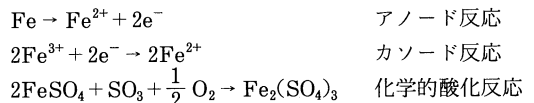


Fig.13 は Fe の腐食を金属/浴界面で進行する反応と、浴中の Fe^{2+} および Fe^{3+} の向流拡散、浴/気相界面で進行する Fe^{2+} の酸化反応で構成されるとした時の模式図である。これは、Rapp ら⁽³⁾ の指摘した $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ の拡散が早い場合に相当し、 Fe^{2+} の酸化は浴/気相界面で起こる。もし、酸化剤の SO_3 (あるいは $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) の透過速度が速いならば、反応面は浴の内側に移る。Fig.13 において、腐食生成物である Fe^{2+} が、金属表面と気相表面との間をくり返し拡散し自己触媒腐食を起こしていることが理解される。このように、一般には鉄/浴界面と浴/気相界面の間に酸化還元電位の勾配を生じ自己触媒腐食が進行する。

一方、Fig.2 で示すように、 Fe^{3+} 濃度が、12.5~15 mol% 以上で腐食速度は減少した。Fig.8 に示したように、腐食電位は部分アノード溶解電流と拡散律速の Fe^{3+}

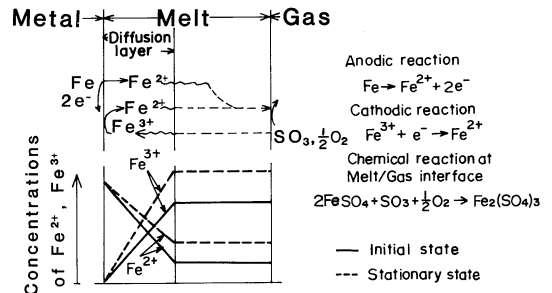


Fig.13 Schematic representation for corrosion reaction consisting of anodic dissolution of metal and cathodic reduction of ferric ion whose concentration distribution is schematically illustrated.

のカソード還元電流の重ね合わせにより求めることができる。Fig.6は部分アノード溶解電流(図中破線)として Fe^{3+} を含まない浴におけるFeのアノード分極曲線を用い、Feのカソード分極曲線が Fe^{3+} の還元の拡散限界電流を示すことから、部分カソード電流として、図中細線で示すように、限界電流値を腐食電位まで電位軸に平行に外挿し両者の交点を腐食電位として矢印で示す。もし、腐食反応が、カソード反応の拡散に律速されているのなら外挿された腐食電位は実測値と一致するはずである。外挿した腐食電位は12.5 mol%以下で実測値と良い一致を示すが、12.5 mol%以上では、実測値よりも外挿値が貴な電位を示した。このことは、12.5 mol%以上で、腐食反応が Fe^{3+} のカソード還元反応に律速されていないことを示す。すなわち、高い Fe^{3+} 濃度の腐食電位は、電極表面にスラッグのような高粘性の析出物が形成され、これがアノード溶解反応を抑制したことにより外挿値よりも卑な電位が観測されたものと考えられる。

IV. 結 論

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含むアルカリ硫酸塩における鉄の腐食の電気化学的測定を行い次の結果を得た。さらに、腐食生成物の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および第1鉄イオンを添加した浴の酸化還元電位および Fe^{3+} 濃度の同時測定を行い、硫酸塩における鉄の腐食機構の提案を行った。

(1) Feの腐食速度は、10 mol%まで Fe^{3+} の濃度に比例して増加するが、12.5 mol%以上では減少した。

(2) Fe^{3+} を含む硫酸塩浴におけるFeの分極測定から、Feの腐食は、Feアノード溶解反応と拡散限界電流を示す

Fe^{3+} のカソード還元反応から構成される。

(3) アルカリ硫酸塩における金属の電位- p_{SO_3} 線図を作成し、本研究の雰囲気下において、安定な腐食生成物が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ あるいは Fe^{3+} であることを示した。

(4) 腐食生成物の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および第一鉄イオンは熱力学的に安定な Fe^{3+} となり、時間の経過と共にその濃度は増加する。すなわち、硫酸塩におけるFeの腐食の機構は腐食生成物の Fe^{2+} が雰囲気により酸化され、 Fe^{3+} となり、これが再び酸化剤として働き、腐食生成物の自己触媒作用により説明できる。

文 献

- (1) P.A.Alexander, R.A.Marsden, T.M.Nelson-Allen and W.A.Stewart: J. Inst. Fuel., 44 (1964), 59.
- (2) J.Balajka and V.Danek: Werk. Korr., 25 (1974), 513.
- (3) R.A.Rapp and K.S.Goto: Proc. Sympo. on Fused Salt, Oct., (1978).
- (4) 沼田博雄, 山之内直次, 布村恵治, 田村 学, 松島 巖, 春山志郎: 日本金属学会誌, 51(1987), 342.
- (5) C.A.C.Sequeira and M.G.Hocking: J. Appl. Electrochem., 8(1978), 179.
- (6) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, 48(1984), 713.
- (7) D.A.Shores and W.C.Fang: J. Electrochem. Soc., 128(1981), 346.
- (8) JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed. Natl. Stand. Ref. Data Ser.: Natl. Bur. Stand., No.37(1971).
- (9) 山之内直次: 私信.
- (10) A.J.B.Culter: J. Appl. Electrochem., 1(1971), 19.
- (11) Y.S.Zhang and R.A.Rapp: J. Electrochem. Soc., 132(1985), 2498.