



鉄鋼材料のNa系溶融塩中電気化学特性評価

青砥 紀身

大洗工学センター 要素技術開発部

Study on Electrochemical Characteristics of Steel in Molten Sodium Compounds

Kazumi AOTO

Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

ナトリウム(Na)酸化物系溶融塩中の鉄鋼材料腐食の電気化学的評価を試みた。環境が強腐食性であることや標準電極となる金とNaが共晶合金を形成することなどの困難からこの溶融塩中における電気化学特性計測の報告例は皆無である。ここでは、防食のため計測部以外の金線などの露出部をジルコニアセメントで被覆することや計測時間を短縮するために電位掃引速度を速めるなどの工夫により、鉄鋼材料の腐食電位や分極特性計測を実現した。電気化学実験により得られた知見は、浸漬試験等に基づき提案してきた、酸素ポテンシャルが高い条件で厳しくなる「溶融塩型腐食」、及び塩基度が高い条件で発生する「NaFe複合酸化型腐食」の特徴と整合するものであった。また、腐食電流密度に基づき推算した腐食速度は、全浸漬試験結果に基づき各々の腐食機構に対し提案した腐食速度式から算出した値とオーダ的に一致するものであった。

Electrochemical characteristics of steel corrosion in molten sodium oxides were studied. No report exists about such electrochemical experiments in the melt because this molten salt is very corrosive and sodium easily corrodes gold used as a reference electrode by forming eutectics. In this study, proper protection using zirconia for the equipment part exposed to the corrosive atmosphere and the acceleration of scanning rate of the electric potential led to realization of the measurement of corrosion potential and polarization curves of steel in molten sodium oxides. Electrochemical characteristics measured agreed with the features of two types of corrosion derived from previous works such as the immersed corrosion test. Those are consistent with the fact that "Molten salt type corrosion" occurs in the melt with higher oxygen potential and "Na-Fe double oxidation type corrosion" occurs in the basic melt. The estimated corrosion rate for the corrosion based on the corrosion current density almost agrees with the prediction by each proposed equation.

キーワード

電気化学特性, 腐食電位, 分極特性, Na系溶融塩, 鉄鋼材料, 溶融塩型腐食, NaFe複合酸化型腐食, 腐食速度

Electrochemical Characteristics, Corrosion Potential, Polarization Curve, Steel, Molten Salt type Corrosion, Na-Fe Double Oxidation type Corrosion, Corrosion Rate

1. はじめに

著者らは、ナトリウム(Na)燃焼生成物である酸化物(Na_2O や Na_2O_2)や水酸化物(NaOH)が



青砥 紀身

新材料研究グループ所属
グループリーダー
高速炉構造用材料開発, 鉄鋼材料の強度評価手法及び環境効果評価手法開発, 損傷評価指標及び検知技術開発に従事

形成する, Na系溶融塩中の鉄鋼材料腐食が, 浴塩中の酸素ポテンシャルと塩基度により, 2つの形態を取り得ることを明らかにしてきた¹⁾³⁾。酸素ポテンシャルが高く, 塩基度(本論文では, 塩基度 Na_2O の活量)が比較的低い環境では溶融塩型腐食が, 反対に酸素ポテンシャルが極めて低く塩基度が高い環境ではNaFe複合酸化型腐食(以下複合酸化型腐食)が進行する。具体的には, 酸化力が強い Na_2O_2 が有意な量存在する環境では前者が, 通常のNa燃焼プール中のように Na_2O がNaに

混入したような環境では後者が支配的な腐食機構となる。両者の腐食速度には明確な差があり、溶融塩型腐食が直線則に従うのに対し、複合酸化型腐食は放物線則に従う^{2),3)}。

本報告では、上述の腐食について電気化学的な側面からの理解を得ようと、高温Na系溶融塩中の炭素鋼について腐食電位及び分極特性の計測を試みた。一般に、こうした腐食機構の詳細理解や違いを明らかにするには、速度論的な検討が可能となる電気化学実験が適用される。しかし、対象溶融塩の腐食速度が非常に速いばかりでなく、照合電極に使用される金(Au)がNaと共晶合金を形成し試験中にかなりな速度で消失すること、溶融塩組成によっては発生するNaが実験装置を損傷させるだけでなく気中に漏れて発火する危険性があるなど、困難が多く、筆者の調査に基づけば、Na酸化物を含む溶融塩についての電気化学実験の報告例はない。この試みにおけるもう1つの目的はそうしたNa系溶融塩における腐食電位・分極特性測定技術の開発見通しを示すことである。

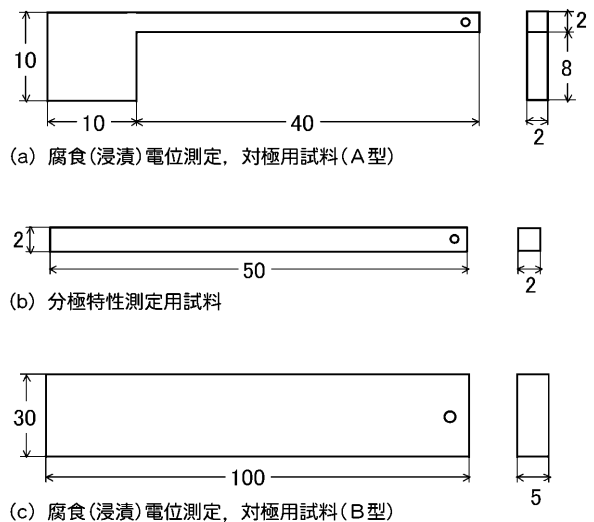
2. 試験方法

2.1 供試材、試験片及び試薬

試験材は市販のSM400Bであり、化学組成は表1に示す通りである。組成から明らかなように98.4mass%以上は鉄(Fe)である。図1に自然浸漬電位測定及び分極特性測定用試料の形状及び寸法を示す。自然浸漬電位測定には標準としてA型を用いたが、腐食進行が激しく電位計測途中で試料が消失した場合、B型試料で代替している。試験片は機械切削加工により製作し、試験前に#600エメリ紙で研磨、アセトン脱脂した。用いた各試薬の成分を表2に示す。このうち、大気酸素の影響から純度が劣化するNa₂Oについては、使用前に真空中で数時間加熱することで純度の向上を図っている。また、Naについては純度管理(溶存酸素2 ppm以下)された試験装置から採取したものを用いている。

表1 供試材の化学組成

		[mass%]				
		C	Si	Mn	P	S
SM400B JIS G3106	規格	0.22	0.35	0.60 - 1.40	0.035	0.035
	素材	0.15	0.2	1.07	0.018	0.001



単位[mm]

図1 電気化学実験用試験片の形状

表2 試薬組成

(a) 酸化ナトリウム : Na₂O

[mass%]			
Na ₂ O	86.57	SO ₄	< 0.001
Na ₂ O ₂	12.6	N	< 0.003
Na ₂ CO ₃	1.37	Al	< 0.0005
Cl	< 0.002	Fe	< 0.001
PO ₄	< 0.0005		

(b) 過酸化ナトリウム : Na₂O₂

[mass%]			
Na ₂ O ₂	95	N	< 0.003
Cl	< 0.002	Al	< 0.001
PO ₄	< 0.0005	Fe	< 0.002
SO ₄	< 0.001	Pb	< 0.002

(c) 水酸化ナトリウム : NaOH

[mass%]			
NaOH	99	Al	< 0.0005
Na ₂ CO ₃	< 1.0	Fe	< 0.0005
Cl	< 0.0005	Pb	< 0.0005
PO ₄	< 0.0005	Ca	< 0.0005
SO ₄	< 0.0005	K	< 0.05
SiO ₂	< 0.001	Ni	< 0.0005
N	< 0.003		

2.2 実験装置及び照合電極

実験装置概要を図2に示す。定電制御と電位の掃引には、それぞれポテンシostatとファンクションジェネレータを用いる。電位に対する電流値の変化は、ポテンシostatの信号をGP-IBインターフェースを介し、パソコンに取り込めるようにしてある。

予備試験段階において、種々のNa系溶融塩組成において反応進行に伴いNaが生成し、照合電極の

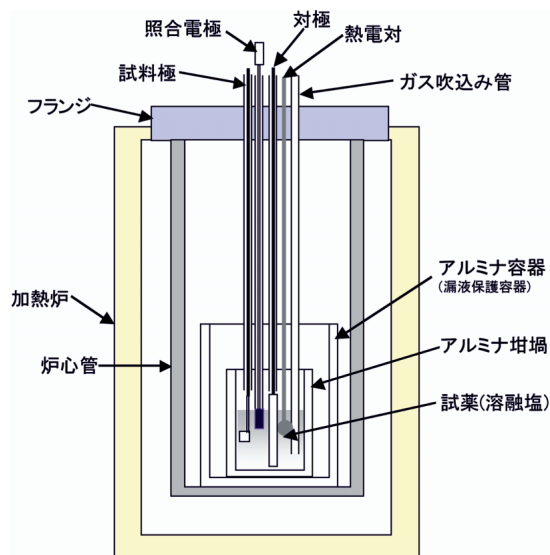


図2 腐食電位計測試験装置

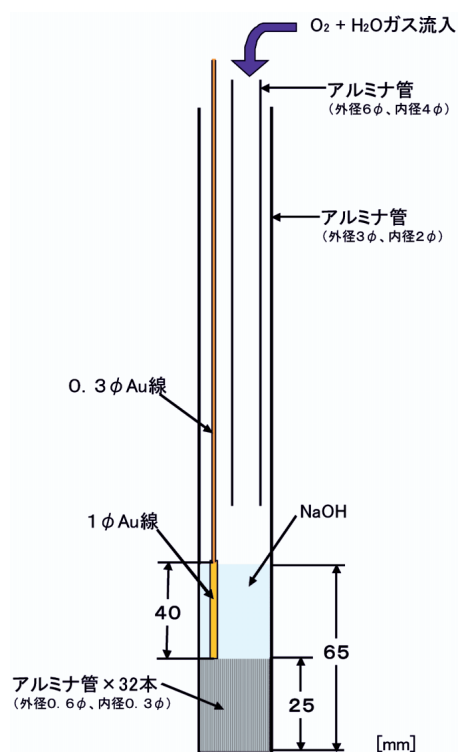
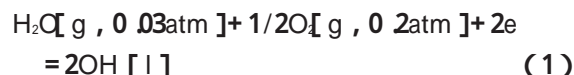


図3 照合電極

Auが侵されるケースが頻発したため、図3に示す特殊な電極を用いた。この電極は、本試験のために(株)日鐵テクノロジーで考案されたものであり、内径4mm肉厚1mmのアルミナ管先端部に長さ25mm外径0.6mm肉厚0.15mmのアルミナ細管を32本詰込みジルコニアセメントで固定したものである。溶融塩と照合電極内部は、このアルミナ細管の束により電気的に導通している。先端を直

径1mm(長さ40mm)としたAu線をアルミナ細管上端まで挿入した後、700℃のNaOH溶液中に照合電極先端を浸し、照合電極中のアルミナ細管部及びAu線先端部がNaOH溶液に満たされるようにしてある。25℃水蒸気飽和空気の流れ管は内径2mmとし、照合電極内NaOH溶液面上約20mmの位置に先端が来るよう調整した。この照合電極では溶融NaOH Na酸化物電位を計測するために、基準電位を以下の酸化還元電位としている。



式中 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 [\text{atm}]$ は25℃飽和水蒸気圧を示す。

2.3 試験条件、溶融塩調合及び測定準備

自然浸漬電位及び分極特性計測を行った条件を表3に示す。試験雰囲気は乾燥空気を使用した1ケースを除き、溶融塩中に高純度Ar(99.9995%)あるいはAr+1% H_2 混合ガスをバブリングすることで溶融塩を攪拌しつつ雰囲気条件を維持した。

溶融塩は雰囲気制御グローブボックス中において所定の組成試薬を総量280g秤量し、高純度アルミナ製坩堝(φ59mm×3mm^t×108mm^h)に充てんした。試験中の坩堝からの試薬の漏出、試験坩堝の腐食などによる損壊に備えて、坩堝を同種のアルミナ容器(φ78mm×3mm^t×150mm^h)に入れ、試験装置の縦型炉(発熱体:シリコニット)中のSUS304製炉心管に設置した。炉心管全体を徐々にロータリーポンプで減圧し、試薬中にNaOHが含まれる場合は、さらに200℃に加熱して約1時間減圧乾燥した。飽和NaOH水溶液の25℃での水蒸気圧は1.7mmHgであり、 10^{-3} torrレベルの真空度維持により十分乾燥できる。

乾燥終了後、ロータリーポンプの弁を閉じ、直ちに雰囲気ガス(表3参照)を流入、上部炉心管蓋ごと電極が差し込まれたフランジと交換した。その後、ガスを流入しつつ所定温度まで昇温した。試験温度安定までは平均約3時間を要した。昇温中各電極は炉心管上部雰囲気中に引上げられており、溶融塩には直接接触れない。いずれの試験においても、照合電極に封入されたNaOH溶液は溶解しておらず、電極や試料の温度は300℃レベルには達しなかったものと推定される。複合酸化型腐食系溶融塩のケースでは極力酸素の影響を抑えるためにAr+1% H_2 ガスを用い、その他のケースでは標準的に市販の高純度Arガスをを用いた。ガスの流

表3 腐食電位・分極曲線計測条件

番号	溶 融 塩 組 成 (mass%)				攪拌 有無	温度 ()	雰 囲 気
	Na	NaOH	Na ₂ O	Na ₂ O ₂			
E1	95		5		有り	700	Ar + 1 %H ₂
E2	95		5		有り	550	Ar + 1 %H ₂
E3	70		30		有り	700	Ar + 1 %H ₂
E4	70		30		有り	550	Ar + 1 %H ₂
E5		95	5		有り	700	Ar + 1 %H ₂
E6		95	5		有り	550	Ar + 1 %H ₂
E7		70	30		有り	700	Ar + 1 %H ₂
E8		70	30		有り	550	Ar + 1 %H ₂
E9		20	80		有り	700	Ar + 1 %H ₂
E10				100	有り	700	高純度Ar
E11				100	有り	700	空 気
E12		20		80	有り	700	高純度Ar
E13		20		80	有り	550	高純度Ar
E14		40	20	40	有り	700	高純度Ar
E15		40	40	20	有り	700	高純度Ar
E16		30	60	10	有り	700	高純度Ar
E17		30	65	5	有り	700	高純度Ar

入量はすべて300ml/minである。

2.4 測定実験

(1) 自然浸漬電位の経時変化測定

自然浸漬電位計測には、標準的に図1(a)に示した試験片を用いた。上部穴(1mmφ)にアルミナ管(内径4mm)内を通した0.5mmφのAuターミナル線を固定した後、試験面(10⁴ × 10⁴ × 2¹ [mm])以外のAu線、試験片保持部及びアルミナ管先端部をジルコニアセメントで被覆した。前述したように、Na₂O₂系の腐食が激甚で試料の計測途中における消失や落下が生じた場合、図1(c)試験片からの計測値を参照もしくは代替した。

自然浸漬電位測定では、まず照合電極のアルミナ細管へ室温の水蒸気を飽和した空気を流入しながら、電極の先端が坩堝底から15mmの位置になるよう挿入した。その後、同様に坩堝底から先端が15mm離れるよう、測定用試料を溶融塩中に挿入した。検出電位は13秒ごとに記録した。

(2) 分極特性の測定

分極曲線の取得には、図1(b)の試料を用いた。試料上部の孔(1mmφ)に0.3mmφのAuターミナル線を固定した後、自然浸漬電位計測時と同様、

計測露出部以外をすべてジルコニアセメントで被覆し、発生NaによるAu線切断を防止した。アノード分極特性とカソード分極特性は基本的に同一の浴塩について計測したが、試料は毎回交換した。なお、対極には腐食が激しいためAuを用いず試料極と同じSM400Bを使用している。

試料電極露出部を溶融塩が充てんされている坩堝底15~30mm位置になるよう設置し、自然浸漬電位値-200~300mVからアノード分極を、自然浸漬電位値+200~300mVからカソード分極を、120mV/minの掃引速度で計測した。数値データの取込み速度は3秒ごととした。掃引速度が一般に行われる試験よりも速いのは、試料腐食速度が速いことや、高温域での溶融塩の変質(酸化物の消失)速さを考慮したためである。

3. 腐食電位・分極特性測定結果

3.1 NaFe複合酸化型腐食系(Na Na₂O, NaOH Na₂O系溶融塩)

この腐食環境における自然浸漬電位の経時変化測定結果の代表例を図4に示す。図4(a)及び図4(b)は、各々Na Na₂O系溶融塩及びNaOH Na₂O系溶融塩の測定例である。図は、いずれもNa₂Oの

30mass%組成溶融塩の結果であるが、Na雰囲気中もしくはNa生成腐食環境中にもかかわらず、かなり安定したデータが取得できていることが分かる。図4(b)の経時変化に部分的に不安定なところがあるのは、この温度(550)では腐食生成物であるNaFe複合酸化物は融点を超えていないため、形成と溶解を繰り返すためだと考えられる。NaOH系ではNa₂O組成が低くなると浸漬電位が次第に貴となる傾向が認められたが、複合酸化型腐食における腐食電位(自然浸漬から求まる腐食電位を以下ではE_cと記号する)は、Na系浴塩の計測データ(図4(a)参照)及びほぼ塩基度が1となるNaOH系浴塩の計測データに基づき-1.8V近傍にあるものと推定した。

図5(a)~5(d)に同じ浴塩における自然浸漬電位を基準として計測した分極特性を示す。例示は、700の複数の浴塩組成におけるアノード分極曲線であるが、同時に行ったカソード分極曲線

との間には大きな差はなく、いずれも比較的均質な特性として得られている。図4(a)と図5(a)、及び図4(b)と図5(c)の比較から分かるように、分極特性から推定される腐食電位(分極曲線から得られる腐食電位を以下ではE_cと記号する)は、

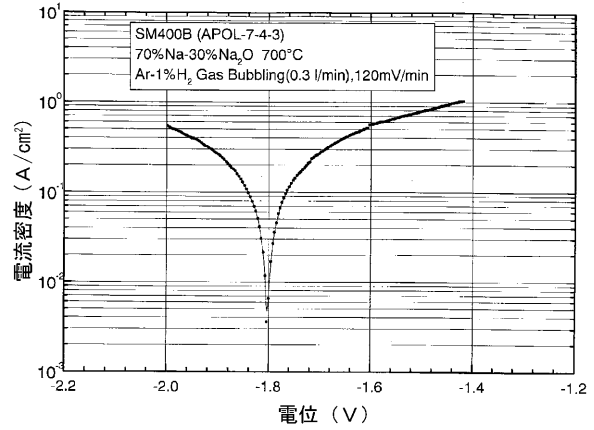


図5(a) 炭素鋼の70%Na 30%Na₂O中のアノード分極曲線(700, Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

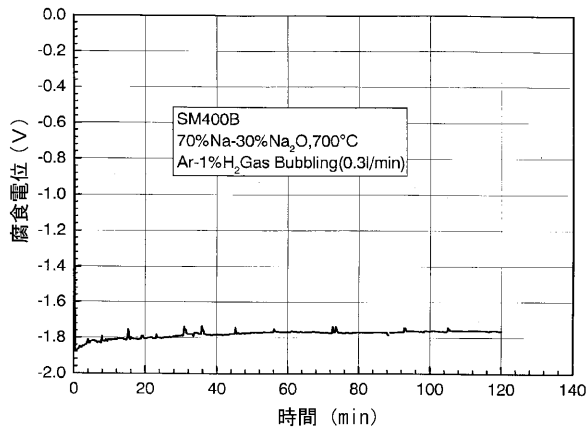


図4(a) 炭素鋼の70%Na 30%Na₂O中の自然浸漬電位(700, Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

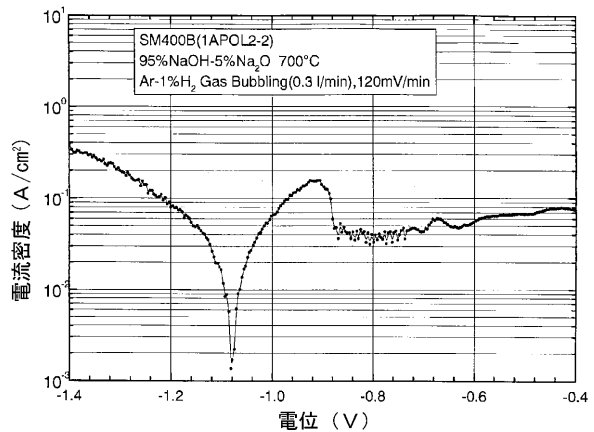


図5(b) 炭素鋼の95%NaOH 5%Na₂O中のアノード分極曲線(700, Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

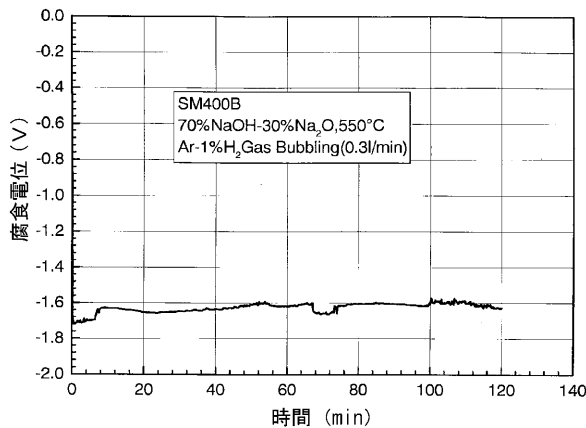


図4(b) 炭素鋼の70%NaOH 30%Na₂O中の自然浸漬電位(550, Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

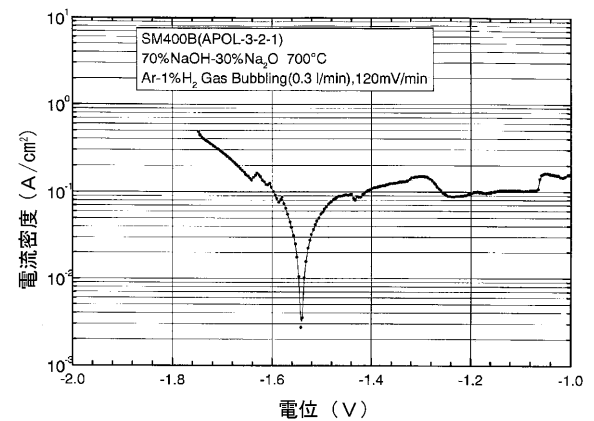


図5(c) 炭素鋼の70%NaOH 30%Na₂O中のアノード分極曲線(700, Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

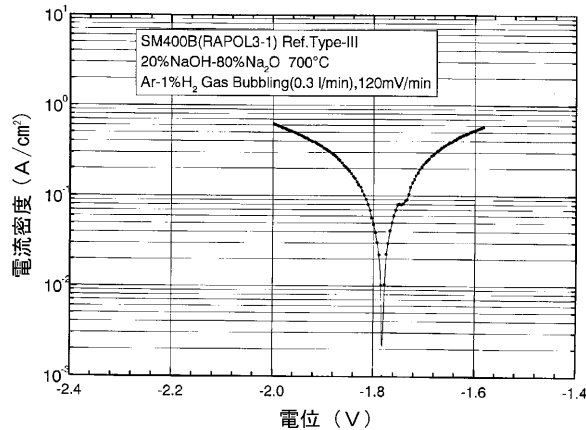


図5(d) 炭素鋼の20%NaOH 80%Na₂O中のアノード分極曲線(700 Ar 1%H₂ガス吹き込み攪拌)

自然浸漬電位 E_c にはほぼ整合した値となっている。また、塩基度がほぼ最大となる浴塩では、約1 A/cm²という大きなアノード及びカソード電流がほぼ対称に流れる特徴をもつことが分かる(図5(a)及び5(d)参照)。NaOH系浴塩についての分極測定結果では、図5(b)~5(d)から明らかなように、Na₂O組成の上昇(塩基度の増大)により、 E_c は卑となり、当該温度の溶解度を超えて、ほぼ塩基度1となるNa₂O80mass%では、自然浸漬試験で確かめられた腐食電位-1.8Vに達する。Na₂O濃度が低い領域では、アノード側に不動態へ遷移するような挙動が認められるが、塩基度の上昇とともにこの挙動は抑制され、やがて消失することも示されている。これは、浴塩中の塩基度の増加に従い材料表面に形成される複合酸化物の安定性が失われることと符合している。塩基度が低い浴塩における共通したもう一つの特徴は、アノード電流に比して数倍から1オーダー程度カソード電流が高いことである。

3.2 熔融塩型腐食系(NaOH-Na₂O₂系熔融塩)

熔融塩にNa₂O₂含んだ系における E_c の経時変化を図6(a)及び(b)に例示する。両図からも明らかなように、この系における特徴は、腐食電位が比較的貴であること、Na₂O組成が減少するに従い次第に卑に移行することである。すなわち、酸素ポテンシャル(Na₂O₂濃度)が減少し、塩基度(Na₂O濃度)が増加するにつれてNa₂O₂が存在していても前項の複合酸化型における自然浸漬電位へ E_c 値が近づくことである。計測結果に基づけばNa₂O₂が腐食機構を支配する環境での E_c は-0.0

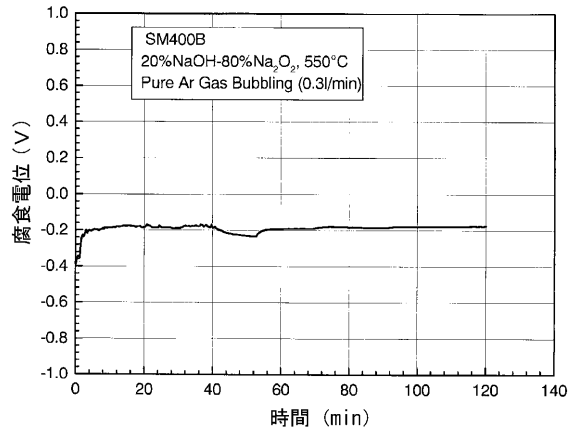


図6(a) 炭素鋼の20%NaOH 80%Na₂O₂中の自然浸漬電位(550 , Arガス吹き込み攪拌)

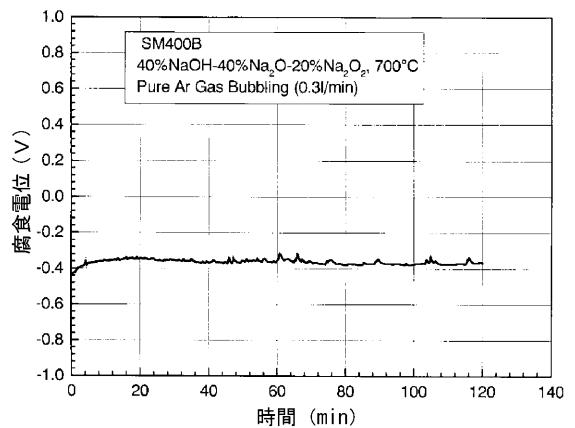


図6(b) 炭素鋼の40%NaOH 40%Na₂O 20%Na₂O₂中の自然浸漬電位(700 Arガス吹き込み攪拌)

~-0.4Vに位置する。

図7(a)及び(b)にNa₂O₂含んだ浴塩におけるアノード分極曲線測定結果を示す。分極特性は比較的明瞭に採取でき、データに基づく腐食電位はおおむね自然浸漬電位に整合する。分極特性測定結果から、10%及び5%Na₂O₂組成以外はほぼ腐食電位は、0~-0.3V近傍にあることが明らかとなった。全試験を通して、アノード電流、カソード電流ともに非常に大きく、いずれの条件でも0.1~1 A/cm²レベルを計測している。また、Na₂O₂が比較的多い系では概してカソード電流の方が高く、Na₂Oの組成の増加につれてアノード電流の方が高くなっている。さらに、例示した結果から明らかなように、分極特性や腐食電位位置は、吹込みガスが酸素を有意に含んでいてもほとんど影響されない。これは、浸漬腐食試験において、熔融塩型腐食進行に雰囲気酸素がほとんど影響を与えなかった観察結果²⁾を裏付けるものである。

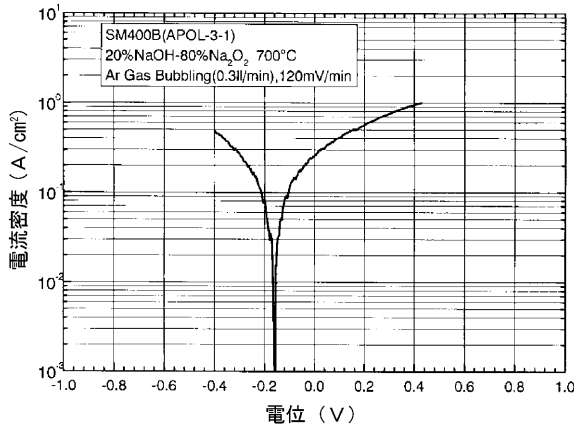


図7(a) 炭素鋼の20%NaOH 80%Na₂O₂中のアノード分極曲線 (700 , Ar ガス吹き込み攪拌)

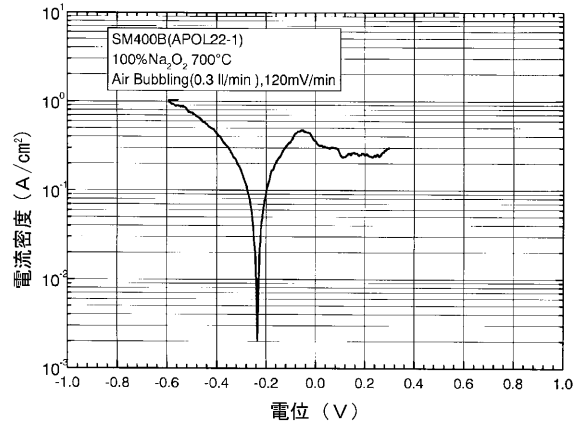


図7(b) 炭素鋼の100%Na₂O₂中のアノード分極曲線 (700 , 乾燥空気吹き込み攪拌)

4. 考察

表4に測定試験に基づく評価結果をまとめた。表4(a)及び表4(b)に、複合酸化型腐食系環境及び溶融塩型腐食系環境における試験データの評価結果をそれぞれ示した。表中の各腐食電位の値は、

おのこの数回の測定結果における、自然浸漬電位の経時変化の平均的な傾向、及び分極特性測定結果の平均値である。ただし、浸漬電位 (E_c') については変動が激しく平均的な特性が求められなかったケース、分極特性 (アノード分極: E_α(a),

表4(a) NaFe 複合酸化型腐食系環境における分極特性測定に基づく評価結果

試験 番号	試験溶融塩組成 (mass%)				試験 温度 (°C)	塩 基度	腐食電位 [v]			I/[A·cm ⁻² /V]		腐食電流密度		腐食速度		備 考
	Na	NaOH	Na ₂ O	Na ₂ O ₂			E _c '	E _α (a)	E _α (c)	負電 位側	正電 位側	i _c (A/cm ²)	i _a (A/cm ²)	g/cm ² /min	mm/min	
E 1	95		5		700	0.17	-1.76	-1.64	-1.65	3.26	3.15	0.137	0.132	2.4E 03	3.0E 03	
E 2	95		5		550	0.00	-1.90	-1.92	-1.90	3.97	3.85	0.141	0.137	2.4E 03	3.1E 03	
E 3	70		30		700	0.00	-1.78	-1.81	-1.80	3.08	2.94	0.129	0.123	2.2E 03	2.9E 03	
E 4	70		30		550	0.00	-1.88	-1.94	-1.94	3.96	3.96	0.140	0.140	2.4E 03	3.1E 03	
E 5		95	5		700	1.26	-1.10	-1.09	-1.02	0.68	0.70	0.019	0.020	3.4E 04	4.3E 04	
E 6		95	5		550	1.11	-1.10									分極挙動に安定したデータが得られない
E 7		70	30		700	0.44	-1.35	-1.48	-1.28	0.81	0.93	0.023	0.026	4.5E 04	5.7E 04	
E 8		70	30		550	0.30	-1.62	-1.69	-1.67	3.96	3.96	0.111	0.111	1.9E 03	2.4E 03	
E 9		20	80		700	0.00	-1.80	-1.78	-1.78	2.87	2.77	0.120	0.116	2.1E 03	2.7E 03	

腐食電位, リニアプロット傾斜値は数回計測値の平均

表4(b) 溶融塩型腐食系環境における分極特性測定に基づく評価結果

試験 番号	試験溶融塩組成 (mass%)				試験 温度 (°C)	塩 基度	腐食電位 [v]			I/[A·cm ⁻² /V]		腐食電流密度		腐食速度		備 考
	Na	NaOH	Na ₂ O	Na ₂ O ₂			E _c '	E _α (a)	E _α (c)	負電 位側	正電 位側	i _c (A/cm ²)	i _a (A/cm ²)	g/cm ² /min	mm/min	
E10				100	700	0.81	-0.20	-0.02	0.00	2.50	2.50	0.105	0.105	1.1E 01	1.4E 01	試験極が酸化層など生成保護層におおわれる場合がある
E11				100	700	0.81	-0.06	-0.24	-0.24	2.78	2.56	0.117	0.107	1.1E 01	1.4E 01	
E12	20			80	700	0.99	-0.20	-0.15	-0.14	2.07	1.47	0.087	0.062	9.0E 02	1.2E 01	
E13	20			80	550	0.81	-0.20	-0.27	-0.20	1.11	1.45	0.039	0.051	5.3E 02	6.8E 02	
E14	40	20	40	700	0.50	0.50	-0.30	-0.26	-0.16	1.92		0.081		8.4E 02	1.1E 01	正電極側の挙動がリニアにならない
E15	40	40	20	700	0.27	0.27	-0.36	-0.37	-0.18	0.82		0.034		3.6E 02	4.6E 02	同上
E16	30	60	10	700	0.09	0.09	-0.50	-0.49	-0.58							いずれの分極挙動も不安定
E17	30	65	5	700	0.06	0.06		-0.62	-0.83							浸漬電位を含め不安定

腐食電位, リニアプロット傾斜値は数回計測値の平均

カソード分極 $E_d(c)$)に関しては各回の計測における値のばらつきが大きく平均値が当該条件を代表しているか疑問であったケースでは、表中に値を記載していない(黒塗り部)。以下では、特に断らない限り、分極特性測定結果から求めた腐食電位に基づき議論する。

図5及び図7に示した、いずれの分極曲線からも明らかなように、 $1\text{ A/cm}^2 \sim 0.1\text{ A/cm}^2$ レベルに拡散支配と思われる領域の存在が認められ、 $\log i$ E プロット上には直線部分が現れない。そのため、腐食電流密度 i_c [A/cm^2] を求めるために一般に用いられるTafelプロット法(Pearson法)は適用できない。そこで、図8に例示したように計測結果をリニアプロットすることで i_c を求めるLinear Polarization法⁴⁾の適用を試みた。同手法によれば、 i E プロット上に広い直線関係が成立すれば、以下の式で腐食電流を知ることが出来る。

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_c} = i_c (1/b_a + 1/b_c) \quad (2)$$

$$b = -RT/\alpha nF \quad (3)$$

(2)式における b_a 及び b_c は、それぞれアノード反応及びカソード反応のTafel傾斜である。また、(3)式中、 α は移動係数であり、 n は反応(酸化/還元)に寄与する電子の数、 T は温度であり、 F 及び R は、それぞれファラデー定数及び気体定数である。厳密には、 b_a 及び b_c は別途適切な実験を行い決定しなければならないが、ここでは分極特性測定結果に基づき推算した腐食速度と、各腐食機構について提案した予測式^{2,3)}から得られる腐食速度との概算的レベルの一致性を確認することを目的に、簡単のため、(2)式において $b_a = b_c = b$ 及び $\alpha = 0.5$ として i_c を求めた。そのうえで、求めた i_c に基づき、以下の式に従い、腐食速度を推算している。

$$\phi_c = i_c \times A \times t \times F \quad (4)$$

ここで、 ϕ_c は腐食速度 [$\text{g/cm}^2\text{h}$]、 A は等価原子量 [g/equiv.]、 t は時間補正 (sec minあるいはh) 項である。 A については、実際には対象は炭素鋼(Fe 98.4mass%)であるが、ここではすべてFeであるとして計算した。これらの評価結果についても表4に示した。関連する欄に記載がないケースは、リニアプロットにおいても明確な直線部分が認められなかった結果である。減肉量や腐食速度については、放物線則に従うNaFe複合酸化型腐食³⁾では分極特性測定時間を考慮して単位時間を分(min)とした。一方、直線則に従う²⁾ことが明らかとなっている溶融塩型腐食では時間(h)当たりの腐食速度を記載している。

表4には、以下に記述する過程に沿って求めた各初期組成における塩基度についても併せて記載した。いずれの系においても基準を固体の Na_2O の活量 $a(\text{Na}_2\text{O}[s]) = 1$ におき、その場合の塩基度を $\text{pO}^{2-} = 0$ としている。Na- Na_2O 系環境では、当該温度の Na_2O のNaへの溶解度をNa-O状態⁵⁾から求め、そのモル比に基づき活量係数を定めた。NaOH系では、溶解度は700 (973K)のとき約60mol%であり、550 のとき約43mol%である⁶⁾ことから、 Na_2O の活量係数を各温度のすべての濃度において1.67及び2.33と近似した。さらに、700における溶融塩型腐食環境では、 Na_2O のNaOHと Na_2O_2 への溶解度がほぼ同等である⁶⁾ことに基づきこれらの混合溶融物における溶解度を約65mol%として推算した。この系では、大気下平衡存在mol比に基づき Na_2O_2 の分解を考慮した(実際にはさらに低い酸素ポテンシャル下での分解割合を考慮すべきであるが、 $\log(\text{P}_{\text{O}_2}) = -5$ レベル程度で

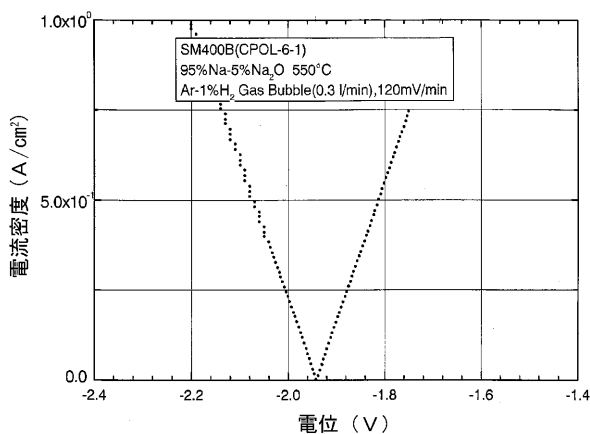


図8(a) アノード分極曲線のリニアプロット例

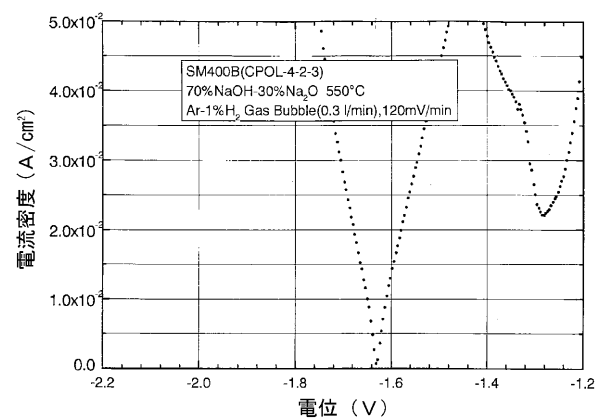


図8(b) カソード分極曲線のリニアプロット例

はこの値で近似できるものとした)。この場合のNaOHの分解による寄与は非常に小さい(pO^{2-} 6)ため無視している。

データが限定されているのみではなく、試験手法を含め一般に行われている腐食電位計測試験とは異なる部分が多く、計測値自体の信頼性についても今後厳格な評価が必要であるが、今回試験結果に基づけば、これまで提案してきたNa化合物熔融塩中における2つ腐食機構は、腐食電位の差に認められるように、電気化学的な特性評価においても明らかに異なる性質を有すると言える。NaFe複合酸化型腐食が支配的に生じていると思われる環境では、Na-Na₂O系で確認できるように腐食電位は約-1.8Vレベルにある。一方、一連の試験結果に基づきNa₂O₂が腐食を支配する環境ではかなり貴な腐食電位(0~-0.3V)になるものと考えられる。

熔融塩型腐食環境におけるO₂の影響を確かめるために行った、100%Na₂O₂における不活性ガスバブリングと空気バブリングの異同については、同表から明らかなように有意な差は認められない。この結果は、熔融塩型腐食では浴液中、気液界面近傍とも腐食進行に雰囲気酸素ポテンシャルの影響がないことと整合する。

表5に、複合酸化型腐食に関して、分極特性測定結果に基づき推定した腐食進行と浸漬試験データに基づき案した以下の腐食速度式³⁾による計算結果との比較を示す。

$$[Fe]^{75} = kt$$

$$k = 6.36 \times 10^2 \exp(-17,100/RT) \quad (5)$$

表5 NaFe複合酸化型腐食に関する分極特性測定結果に基づく腐食進行と提案式による計算結果の比較

(1) 5分間における腐食 [mm]

温度 [°C]	分極測定に基づく推定腐食深さ	提案式(5)による計算値	推定値 / 計算値
700	0.013~0.015	0.043	0.31~0.35
550	0.012~0.016	0.017	0.72~0.91

(1) 1時間後の腐食 [mm]

温度 [°C]	分極測定に基づく推定腐食深さ	提案式(5)による計算値	推定値 / 計算値
700	0.160~0.182	0.179	0.89~1.02
550	0.147~0.187	0.071	2.07~2.63

ここで、 $[Fe]$ はFeの単位面積当たりの反応モル数 $[mol/mm^2]$ であり、 t は時間 $[h]$ 、 R は気体定数、 T は絶対温度 $[K]$ である。解析では、分極特性データの評価からNaOH中の腐食だと考えられたE5~E7(700, 550: 95mass%NaOH - 5mass%Na₂O及び700: 70mass%NaOH - 30mass%Na₂O)の試験は検討から除外している。この腐食機構については、腐食生成物であるNaFe複合酸化物の融点近傍となる700と生成物が保護層となる550における挙動差を勘案して、実計測時間でもある約5分間の腐食深さと1時間における腐食深さを比較した。結果は、550における1時間後の腐食進行程度を除き、おおむね良好な一致を得たと結論できる。細かく見ると、腐食初期を示す短時間側では、両者の値は550でほぼ一致しており、1時間では700の値に良い近似が認められる。これは、いずれの温度でも短時間の分極計測では初期の比較的速い腐食速度に対応した特性が得られるのに対し、550では保護層の形成のため時間経過とともに腐食進行が抑制されること、一方、700では一定時間経過後もかなりな腐食進行速度が維持されることと整合するものと考えられる。

表6に熔融塩型腐食に関して、同様、分極特性測定結果に基づき推定した腐食速度と全浸漬試験データに基づき提案した腐食速度式²⁾による計算結果との比較を示す。

$$\phi_R = A \cdot \exp(-9610/RT) \quad (6)$$

$$A = 1.48 \times 10^2$$

ここで、 ϕ_R は腐食速度 $[mm/h]$ 、 A は定数、 R は気体定数、 T は絶対温度 $[K]$ である。検討には、Na₂Oを加えない条件を用いたが、分極特性測定結果に基づき推定した腐食速度は提案式の99%信頼下限値との比較でもほぼ1/4~1/5程度の値に留まった。これは、昇温過程における容器との反応

表6 熔融塩型腐食に関する分極特性測定結果に基づく腐食進行と提案式による計算結果(単位時間当り)の比較

[mm]

温度 [°C]	分極測定に基づく推定腐食深さ	提案式(6)による計算値	推定値 / 計算値 (下限値)
700	0.115~0.143	0.581~1.815	0.20~0.25
550	0.068	0.254~0.678	0.27

や気相近傍での分解による Na_2O_2 の減少に因るものと思われる。全浸漬試験などとは異なり、試験途中で試薬サンプリングをしながら試薬を追加することができないため、現状技術からはこの腐食機構の正確な腐食電流を分極特性から得ることはかなり困難であるが、おおむねの傾向は把握できたと思われる。今後、昇温直後に Na_2O_2 を追加可能な装置とする技術考案や、試料浸漬後の掃引速度の最適化などを工夫する余地はあるものと思われる。

複合酸化型腐食系及び溶融塩型腐食系の各浴液中の主なアノード反応及びカソード反応は以下のように考えられる。

(a) 複合酸化型腐食環境： $\text{Na}(\text{NaOH}) + \text{Na}_2\text{O}$ 系
[アノード反応]

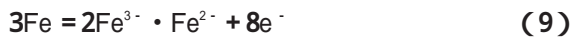


[カソード反応]



(b) 溶融塩型腐食環境： $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 系

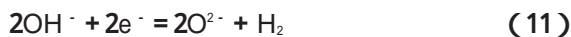
[アノード反応]



[カソード反応]



上記(a)に示した複合酸化型腐食環境のうち NaOH 溶媒の試薬中ではカソード反応として、 NaOH 自身の寄与や不純物として混入した過酸化物の反応も考えられる。



実際、E5~E6(表4参照)など Na_2O 組成が少ない高温における自然浸漬電位及び分極特性計測結果にはこれらの反応が生じたと推定できるデータが含まれている。しかし、ここでは Na 環境における塩基度が最大に近い ($\text{pO}^{2-} = 0$) 領域における腐食であるため、式(11)及び(12)については言及しない。

図9に初期組成における塩基度と分極特性から求めた腐食電位との関係を示す。腐食機構に関係なく、塩基度が下がると腐食電位が貴になることが分かる。本研究で示した複合酸化型腐食及び溶融塩型腐食は、図中の各溶融塩系 ($\text{Na}(\text{NaOH})-\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$ 系) における極端、前者は塩基度最大の位置で、後者は塩基度の小さな領域で特徴的に発生することを考えると、複合酸化型腐食は $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$ 系溶融塩の最も卑な腐食電位を有

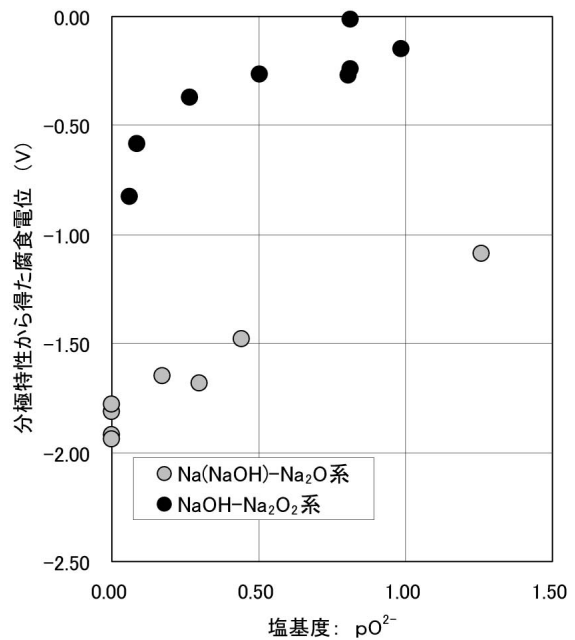


図9 溶融塩中の塩基度と腐食電位の関係

し、溶融塩型腐食は貴な腐食電位レベルで効果が増大すると言える。図10(a)に複合酸化型腐食の塩基度と分極特性から求めた腐食電流密度との関係を示す。この図から、今回試行した腐食電位・分極特性測定試験データにのみ基づけば、この腐食機構の実効性は塩基度が高いほど増すものと考えられる。一方、溶融塩型腐食については、図10(b)に示されるように塩基度が低く、 Na_2O_2 濃度が高いほど腐食は厳しくなるように思われる。分極特性データから得られる以上のような知見は、既報^{1)~3)}の各腐食機構や全浸漬試験結果と基本的に整合するものである。

5. まとめ

Na 酸化物を含む激しい腐食性を示す高温 Na 系溶融塩中の鉄鋼材料腐食における電気化学特性を計測する実験を試みた。これまで報告例がない、この系における腐食電位及び分極特性計測実験及び結果に基づく検討を踏まえ、得られた知見は以下のようにまとめられる。

- (1) 厳しい腐食環境であり、かつ発生 Na による困難さはあるが、効果的に被覆を施すことや電位掃引速度を工夫することにより、 Na 化合物系溶融塩中の炭素鋼の自然浸漬電位及び分極特性を計測した。
- (2) NaFe 複合酸化型腐食環境の腐食電位はかなり卑なレベルにあり、 $-1.8 \sim -1.9\text{V}$ 域にある

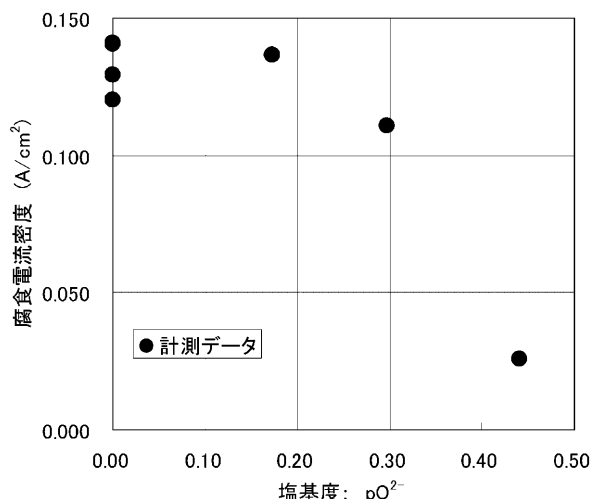


図1(a) NaFe複合酸化型腐食系浴塩における塩基度と腐食電流密度との関係

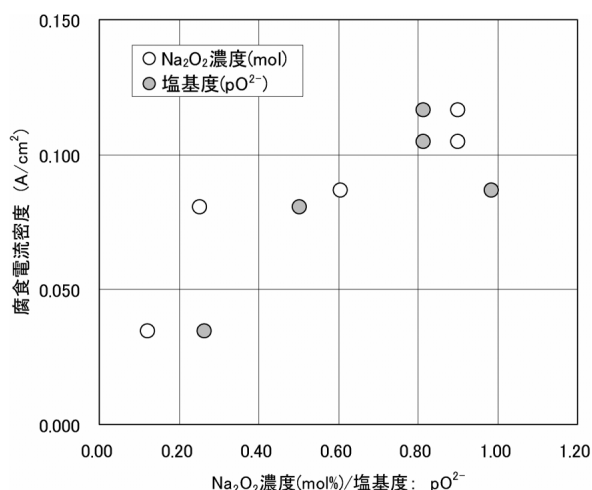


図1(b) 熔融塩型腐食系浴塩におけるNa₂O₂モル濃度及び塩基度と腐食電流密度との関係

と推定した。

- (3) 一方, Na_2O_2 を有意に含有する環境では, 腐食電位はNaFe複合酸化型腐食に比して貴であり, 腐食の進行が Na_2O_2 に支配される場合, その腐食電位は0.0 ~ -0.3V域にあるものと推定した。
- (4) この腐食電位の貴卑は, 各腐食機構における塩基度にほぼ相関する。
- (5) 分極特性については, NaFe複合酸化型腐食においても, 熔融塩型腐食においても典型的な環境においては, アノード側, カソード側ともに高い電流がほぼ対称に流れることが分かった。前者では, 塩基度が下がるにつれて, カソード電流の方が高くなりアノード側に不動態遷移が認められる。後者では, 酸素ポテンシャルの低下, 塩基度の上昇とともにアノード側電流が相

対的に高くなることを示した。

- (6) 分極曲線には, いずれの熔融塩においても, 拡散支配と思われる $0.1A/cm^2 \sim 1A/cm^2$ という非常に高い電流が流れる領域の存在が認められ, アノード側, カソード側ともlogi E関係には直線部分がなくPearson法は適用できない。
- (7) Linear Polarization法により求めた腐食電流に基づいた腐食進行速度は, 比較的進行の遅いNaFe複合酸化型腐食については, 提案した腐食式の計算結果とほぼ一致した。
- (8) 腐食進行の速度が極めて速い, 熔融塩型腐食については, 今回分極特性評価データに基づく推定値は提案式の予測値とオーダ的には整合するものであったが, 99%信頼下限の1/4~1/5程度に留まった。その原因は試験における昇温過程での Na_2O_2 の消費にあるものと考えられる。
- (9) 腐食電位や分極特性測定結果から得られた知見は, 損傷材料分析結果や浸漬試験結果に基づき示した腐食機構の特性と矛盾しないことを明らかにした。

謝辞

前例のない困難な電気化学実験の実施は, 榊日鐵テクノロジー, 阿部征三郎博士, 山中幹雄博士, 齊藤隆穂氏, 金丸辰也氏及び齊藤千代壽氏の各氏に尽力を頂いた。阿部博士, 山中博士及び金丸氏からは実験データの評価においても多くの助言を頂いている。

参考文献

- 1) 青砥紀身: “大気中ナトリウム漏洩流下部における鉄系材料の腐食機構”, 動燃技報, No. 103, p.35 (1997).
- 2) K Aoto and E. Yoshida: “Corrosion behavior of carbon steel in molten sodium compounds at high temperatures and effect of oxygen potential in atmosphere”, Materials at High Temperature, Science Review, Vol. 18 (s), p. 187 (2001).
- 3) 青砥紀身, 吉田英一: “Na系熔融塩における炭素鋼の気液界面腐食機構に関する研究”, 日本原子力学会, 2003年春の大会予稿集, 第 分冊, O63, 908 (2003)
- 4) 例えば, L L Shreir, R A Jarman et al. Ed., “Corrosion”, Butterworth (1994).
- 5) H A Wriedt, “Na O Phase Diagram”, in “Binary Phase Diagrams”, 2nd Ed. (T. Massalski Ed.), ASM, Vol 3, 2720 (1990).
- 6) 齊藤淳一, 天藤雅之, 他: “ナトリウム化合物(Na_2O , Na_2O_2 及びNaOH)の擬三元系状態図の研究”, PNC TN9410 97 101 (1997).