Ni-Ta および Ni-Nb 系合金のアノード特性

藤 井 哲 雄*, 馬 場 晴 雄*

*金属材料技術研究所

Anodic Behavior of Nickel-Tantalum and Nickel-Niobium Alloys

Tetsuo Fujii* and Haruo Baba*

*National Research Institute for Metals

For the purpose developing an insoluble anode, nickel-tantalum and nickel-niobium alloys of 19 different compositions were prepared by vacuum arc melting and electron beam remelting processes. Anodic behavior of the alloys was studied in 0.5 M H_2SO_4 and 1 M NaCl at room temperature. The results showed that hypo-eutectoid nickel alloys containing less than 30 wt.%Ta (Nb) dissolved severely both in sulfuric acid and in chloride solution at an anodic current of 5 A/dm². The intermetallic compound, Ni_3Ta (Ni-50 wt.%Ta) showed the lowest dissolution rate of 0.3 g/A·Y and 1.69 V vs. SCE in 0.5 M H_2SO_4 , while the compound Ni_3Nb showed somewhat higher dissolution rate in sulfuric acid under the galvanostatic condition. Electrode performance of the berthollide compound, Ni_3Nb was better in 1 M NaCl than that in 0.5 M H_2SO_4 . However, the lowest dissolution rate of the alloy in 1 M NaCl was 6.2 g/A·Y at 5 A/dm². Electron beam remelting of the alloys decreased chlorine and oxygen overvoltage remarkably and improved their electrochemical properties for the insoluble anode.

1. 結 言

水溶液電解における不溶性電極の用途は多方面にわたるとともに目的に応じて種々の特性が要求される。不溶性アノードが使用される産業分野には食塩電解その他の電解工業、各種めっき、金属の電解精錬、電気防食、および水処理などがあげられる。中でも食塩電解ではそれまでの消耗性黒鉛電極にかわってチタン基板上に RuO_2 - TiO_2 複合酸化物をコーティングした DSA の出現は画期的なことであった。しかし、塩素発生電極として優れた特性を示す電極も酸素電極としてはかならずしも満足な性能を示さない。また海洋のように過酷な環境では薄い被覆膜はエロージョンによって消耗が速いといわれ、使用環境や目的に応じて適切な電極の選定が必要である。不溶性アノードとして具備すべき条件は不溶性ないし難溶性であることはもちろん、特定の電極反応に対して選択的な電極触媒能を有すること、機械的強度、加工性がよいこと、経済性の点から安価なことも重要な条件である。従来、不溶性アノード材料として黒鉛や各種導電性酸化物など非金属材料があるが、不溶性金属、合金としては白金およびその他の貴金属類、鉛および鉛合金、けい素鉄などが古くから知られている。しかし、

これら以外の金属、合金に不溶性アノードとしての可能性をみいだすことはきわめて困難である。Ti, Nb, Ta などのバルブメタルはその優れた耐食性にもかかわらず、それらの酸化膜が電子導電性を有しないため、もっぱら電極基板としての役割しか与えられていない。そこで本研究では、これらバルブメタルの優れた耐食性を保ちながら、酸化膜に電子導電性を付与する可能性の一つとして酸素との親和力が比較的弱い、耐食性にすぐれた Ni との金属間化合物について、不溶性電極としての可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

予備実験として Ti, Nb, Ta, Zr などのバルブメタルと Ni との可能な金属間化合物組成の試料を溶解してアノード特性を求めた結果、Nb, Ta との化合物が優れていることが判明したので、主に Ni-Nb 系、Ni-Ta 系についてさらに詳しく検討することとした。また金属間化合物のほかに Ni 中への Ta, Nb の高い溶解度を利用した固溶体合金についても検討した。各組成の合金はいずれも 200g の真空アーク溶解 (以下 VAM と記す) を行ったのち、組成を均一化するため試料を一度破碎して再溶解を行い、最終的に 12.5mmφ の銅製金型に casting

* 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan)

んだ。それから約 50 mm 長さに切り出して表面を研磨紙 600 番で研磨を行いアノード分極曲線の測定、および定電流アノード溶解試験の試料とした。さらに一部の試料については組成の均一化、不純物の除去を目的として電子ビーム再溶解（以下 EBR と記す）を行った。それから 25 mm 長さに切りだしアノード特性の測定に用いた。EBR の条件は加速電圧 12 kV、加速電流 300 mA、試料送り速度 10 mm/min、真空度 5.5×10^{-6} Torr であった。溶解した試料は化学分析を行って組成を決定するとともに、X 線回折、EPMA 分析、金属組織観察を行い金相学的検討を行った。

2.2 分極特性およびアノード溶解試験

円柱状試片の底面および側面の一定面積を残して、他はエポキシ系樹脂で絶縁被覆した。アノード分極曲線の測定は 0.5 M H_2SO_4 および 1 M NaCl 中でポテンショスタットを用いて 50 mV/min の電位走査速度で自然電位からアノード方向に掃引して求めた。定電流アノード溶解試験は室温の 0.5 M H_2SO_4 および 1 M NaCl 中で電流密度 5 A/dm²、4~7 日間通電し、試験前後の重量変化から電極の消耗率（重量減/通過電気量=g/アンペア・年）を算出した。溶解試験中における電位の経時変化は飽和カロメル電極を参照電極として測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 合金組成と金属組織

本研究に用いた Ni-Ta 系および Ni-Nb 系合金の種類と化学分析値を表 1 に示す。Ni-Ta 系平衡状態⁹⁾において Ni への Ta の固溶度は高温ほど高く、1000°C では Ta を 14wt%、1200°C では 30wt% まで固溶しうる。したがって高温から急冷することによって耐食性過

Table 1. Chemical compositions of Alloys (wt%).

	Alloy Number	Ni-Ta System	Alloy Number	Ni-Nb System
Vacuum Arc Melting (VAM)	1	Ni-18.6Ta	11	Ni- 8.6Nb
	2	Ni-40.8Ta	12	Ni-30.7Nb
	3	Ni-48.6Ta	13	Ni-38.0Nb
	4	Ni-52.6Ta	14	Ni-43.2Nb
	5	Ni-48.3Ta-1.5Ti	15	Ni-33.3Nb-1.7Ti
	6	Ni-46.6Ta-1.7Cu	16	Ni-34.8Nb-1.3Cu
VAM + EBR	7	Ni-38.4Ta-	17	Ni-33.8Nb
	8	Ni-50.3Ta	18	Ni-38.7Nb
	9	Ni-45.5Ta-8.1Nb	19	Ni-35.0Nb-0.2Cu
	10	Ni-52.1Ta-1.2Ti		

EBR=Electron Beam Remelting

飽和固溶体を生成する可能性がある。同様に Ni-Nb 系においても 1000°C では約 10 wt% まで Nb を固溶しうる。数種の Nb および Ta を固溶した Ni 合金についてアルゴン雰囲気、1250°C に加熱後水冷の熱処理を行った。一方、金属間化合物については Ni-Ta 系では Ni-25 at% Ta (50.3 wt% Ta) に Ni_5Ta 、Ni-Nb 系では Ni-25 at% Nb (34.54 wt% Nb) に Ni_5Nb を形成する。これらは Berthollide 型化合物と呼ばれ、いずれも化学量論組成近傍に均一相領域の存在する可能性が示されている⁹⁾。そのためこれら試料の溶解に際しても単相組織が再現性よくえられた。図 1 および 2 は本実験に用いた合金の金属組織を示し、Ni-Ta 系は試料 3 (Ni-48.6 Ta)、8 (Ni-50.3 Ta) が、Ni-Nb 系は試料 13 (Ni-38.0 Nb) が単相組織を示している。いずれの合金系も EBR 試料は結晶粒が大きく成長している。図 3 は試料 8 (Ni-50.3 Ta) および 17 (Ni-33.8 Nb) についての X 線回折結果で、それぞれ Ni_5Ta 、 Ni_5Nb の回折線のみからなることを示している。図 4 は試料 8 および 17 の EBR 試

Fig. 1. Microstructures of Nickel-Tantalum alloys.

(a) Ni-48.6 Ta, (b) Ni-52.6 Ta, (c) Ni-38.4 Ta (EBR), (d) Ni-50.3 Ta (EBR).

Fig. 2. Microstructures of Nickel-Niobium alloys.

(a) Ni-30.7 Nb, (b) Ni-38 Nb, (c) Ni-33.8 Nb (EBR), (d) Ni-38.7 Nb (EBR).

Fig. 3. X-ray diffraction peaks of Ni-50 Ta and Ni-33.8 Nb alloys.

料について EPMA による線分析結果を示す。試料 8 では粒界に Ta が富化し Ni が減じており平衡状態図から Ta_3Ni_2 と考えられる。一方、試料 17 は粒界に Nb が少なく Ni が多いことから Ni_3Nb の化学量論組成よりやや低 Ni 側の組成であることを示している。

3.2 アノード分極曲線

0.5 M H_2SO_4 中における VAM 試料のアノード分極曲線を図 5 に示す。Ta あるいは Nb の固溶体化による耐食性の向上をねらった試料 1, 11, 12 は 1250°C 加熱急冷処理によって均一固溶体組織はえられず Ni 富化亜共晶合金となり、いずれの試料も著しい活性溶解を示した。それに対して化合物組成の試料 3, 4, 13 は不動態

Fig. 4. EPMA line analysis of a) Ni-50 Ta and b) Ni-33.8 Nb.

Fig. 5. Anodic polarization curves of VAM specimens in 0.5 M H_2SO_4 at room temperature. 1: Ni-18.6 Ta, 3: Ni-48.6 Ta, 4: Ni-52.6 Ta, 11: Ni-8.6 Nb, 12: Ni-30.7 Nb, 13: Ni-38 Nb, 14: Ni-43.2 Nb.

Fig. 7. Anodic polarization curves of VAM specimens in 1 M NaCl at room temperature. 1: Ni-18.6 Ta, 3: Ni-48.6 Ta, 4: Ni-52.6 Ta, 11: Ni-8.6 Nb, 12: Ni-30.7 Nb, 13: Ni-38 Nb, 14: Ni-43.2 Nb.

Fig. 6. Anodic polarization curves of EBR specimens in 0.5 M H_2SO_4 at room temperature. 7: Ni-38.4 Ta, 8: Ni-50.3 Ta, 9: Ni-45.5 Ta-8.1 Nb, 17: Ni-33.8 Nb, 18: Ni-38.7 Nb, 19: Ni-35 Nb-0.2 Cu.

Fig. 8. Anodic polarization curves of EBR specimens in 1 M NaCl at room temperature. 7: Ni-38.4 Ta, 8: Ni-50.3 Ta, 9: Ni-45.5 Ta-8.1 Nb, 17: Ni-33.8 Nb, 18: Ni-38.7 Nb, 19: Ni-35 Nb-0.2 Cu.

保持電流が低い安定な不動態領域を示し、ついで酸素発生域での電流の急な立上りがみられる。図6は EBR 試料の結果を示す。活性溶解はみとめられないが、Ni-Nb 系に比較すると Ni-Ta 系は不動態保持電流が低く、硫酸酸性溶液中で、より安定な不動態皮膜を形成するものと考えられる。高電位の酸素発生域では VAM 試料に見られた電流の停滞は観察されず、EBR 試料における酸素発生過電圧が低いことを示している。試料9, 19はそれぞれ Nb, Cu を第3元素として添加したものであるが、歩留りは悪く本質的な効果を与えていない。図7と図8は 1 M NaCl 中における VAM 試料および EBR 試料のアノード分極曲線を示す。図7において硫酸酸性溶液の場合と同様に試料1, 11は激しい溶解を示し、高電位までの分極曲線の測定はできなかった。化合物を主体とする試料は安定な不動態を示すが、+1.5 V 以上の高電位域で電流の停滞がみられる。しかし、図8の EBR 試料には電流の停滞がみられない。このように EBR 試

料にみられるガス発生(塩素および酸素)過電圧の低下は結晶粒の粗大化とともに不純物の低減および組成の均一化の効果によるものと考えられる。

3.3 アノード溶解試験

表2および3は 0.5 M H_2SO_4 および 1 M NaCl 中における VAM 試料の電流密度 5 A/dm^2 におけるアノード溶解試験結果を示す。固溶体組成をねらった合金はいずれの溶液でも激しい溶解を示したが、化合物を主体とする合金は溶解速度は小さく、0.5 M H_2SO_4 中では Ni-Ta 系が良好な耐食性を示し、とくに試料5の消耗率は $1.03 \text{ g/A} \cdot \text{Y}$ と最もよい成績を示した。それに対して Ni-Nb 系では試料15が最もすぐれていたが消耗率は $5.22 \text{ g/A} \cdot \text{Y}$ とやや大きい。第3元素として添加した Ti は主に結晶粒界に濃縮され合金特性に本質的な効果を与えていないものと考えられる。

Berthollide 型の化合物は均一相領域内で特性が組成とともに連続的に変化する。したがって Ni-Ta 系では

Table 2. Dissolution test of VAM specimens in 0.5 M H₂SO₄ at 5 A/dm² and room temperature.

Specimen Number	Duration (day)	Dissolution Rate(g/A·Y)	Potential (V vs. SCE)
1	4	>100	+1.75
2	7	6.82	+1.73
3	4	4.29	+1.75
4	7	6.48	+1.85
5	7	1.03	+1.72
6	7	4.50	+1.71
11	4	>100	+1.73
12	7	43.8	+1.79
13	4	20.8	+1.84
14	6.5	44.2	+4.03
15	6	5.22	+1.90
16	7	42.0	+1.80

Table 3. Dissolution test of VAM specimens in 1 M NaCl at 5 A/dm² and room temperature.

Specimen Number	Duration (day)	Dissolution Rate (g/A·Y)	Potential (V vs. SCE)
2	4	34.6	+1.89
3	1	38.4	+1.66
4	4	>100	+2.20
5	4	>100	+1.97
6	4	>100	+1.83
12	5	8.6	+1.74
13	1	38.2	+1.80
14	4.5	>100	+3.25
15	5	>100	+2.08
16	5	6.2	+1.70

50 wt% Ta より やや低濃度側で すぐれた特性を示すものと考えられる。また定常電位は 0.5 M H₂SO₄ 中で Ni-Ta 系が +1.71~1.75 V (vs. SCE), 1 M NaCl 中では Ni-Nb 系が +1.70 V で最も低く, 消耗率も小さい。化合物の化学量論組成より Ta, Nb 濃度が高くなると電位は高くなるとともに消耗率も増大する傾向がみとめられる。1 M NaCl 中では Ni-Ta 系より Ni-Nb 系化合物がよい特性を示した。しかし, 最もすぐれた特性を示した試料 16 でも消耗率は 6.2 g/A·Y とやや大きかった。表

4 は EBR 試料についての結果である。試料 8 は 0.5 M H₂SO₄ 中で消耗率が 0.30 g/A·Y とすぐれた耐食性を示すとともに, 定常電位も +1.69 V と低い値を示した。しかし, 1 M NaCl 中では高い溶解速度を示した。Ni-Nb 系合金はいずれの溶液でも比較的高い消耗率を示したが, 硫酸酸性溶液より NaCl 溶液中でやや溶解速度が減じた。

溶解試験後の試料表面は消耗率の小さい合金は金属光沢を呈した。顕微鏡観察の結果, 試料 8 は 0.5 M H₂SO₄ 中で粒界に沿って溶解跡がみとめられ, 1 M NaCl では全面溶解を示した。試料 17 は 0.5 M H₂SO₄ 中で全面溶解が, NaCl 中で粒界部分に溶解の形跡がみとめられた。一般に高電位にアノード分極された不溶性電極の表面は酸化物で覆われるが, その酸化物は導電性を有する。鉛電極では PbO₂ の生成が必要条件であり, けい素鉄電極では表面に生成する多孔性の SiO₂ が耐食性を付与するといわれている⁹⁾。本研究における金属間化合物電極では酸化膜組成の同定はできなかったが, NiO は不純物がわずかにドーピングされることによって電子伝導性を示すようになることが知られており Ta₂O₅, Nb₂O₅ との複合酸化物の生成により電子伝導性が付与され, 耐食性をも与えたものと推測される。

4. ま と め

真空アーク溶解および電子ビーム再溶解によって作成した Ni-Ta 系および Ni-Nb 系合金 19 種類について室温の 0.5 M H₂SO₄ および 1 M NaCl 中でアノード分極曲線を求め, さらにアノード分極下における電極の消耗率を求めた。その結果, Ni-50.3 wt% Ta, Ni-33.8 wt% Nb 組成の合金はそれぞれ Ni₃Ta, Ni₃Nb からなる単相に近い組織となった。Ni-50.3 Ta は硫酸酸性溶液中ですぐれた特性を示し, 0.5 M H₂SO₄ 中の消耗率が 0.30 g/A·Y, そのときの定常電位が +1.69 V (vs. SCE) と安定した低い電位を与えた。Ni-Nb 系では食塩水中で比較的よい特性を示し, 中でも Ni-34.8 Nb-1.3 Cu(wt%) は消耗率が 6.2 g/A·Y, 定常電位は +1.70 V にほぼ一定であった。真空アーク溶解のみの試料と比較し電子ビ

Table 4. Dissolution test of EBR specimens at 5 A/dm² and room temperature.

Specimen Number	Duration (day)	0.5M H ₂ SO ₄		1M NaCl	
		Dissolution Rate(g/A·Y)	Potential (V vs. SCE)	Dissolution Rate(g/A·Y)	Potential (V vs. SCE)
7	7	4.29	+1.72	>100	+1.86
8	7	0.30	+1.69	>100	+1.76
9	7	2.38	+1.74	>100	+2.38
10	7	2.39	+1.74	>100	+1.69
17	7	57.1	+1.77	13.6	+1.67
18	7	55.0	+2.04	24.9	+1.69
19	7	57.7	+1.76	14.5	+1.66

ーム再溶解を行ったものは結晶粒が大きく成長しアノードガス発生の過電圧が著しく低下した。金属間化合物は一般に脆いことで知られているが、 Ni_3Ta および Ni_3Nb を主体とする合金は破碎が著しく困難で、硬度は高いが脆くはなかった。

(Received April 26, 1980)

文 献

- 1) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill (1958).
- 2) J. H. Westbrook: "Intermetallic Compounds", John Wiley & Sons (1968).
- 3) W. T. Bryan: *Mater. Perform.*, **9**, No. 9, 25 (1970).