溶融 Na_2SO_4 中における Ni 並びに Ni-Cr 合金の
アノード分極挙動*

原 基**, 品 田 豊**, 西 義 澈**

**秋田大学鉱山学部金属材料学科

Anodic Polarization Behavior of Nickel and Nickel-Chromium
Alloys in Molten Na_2SO_4 *

Motoi Hara**, Yutaka Shinata** and Yoshizumi Nishi**

**Department of Metallic Engineering for Materials,
Mining College, Akita University

The anodic polarization behavior of nickel and nickel-chromium alloys in molten Na_2SO_4 at 1173K was investigated from the observation of corrosion morphologies for specimens polarized at various anodic potentials. The anodic polarization curve of nickel exhibited an increase in current density due to active reaction and a subsequent passive region with an increase in polarization potential. A number of fine particle consisting of Ni and O were observed in the salt adhered on nickel after polarization at potential in active region and the surface oxide was scarcely detected on the nickel, whereas the surface oxides of 40~100 μm in thickness corresponding to NiO were observed for nickels polarized at potentials in passive region. On the other hand, the anodic polarization curves of nickel-chromium alloys revealed a self-passivation behavior without current peak corresponding to the active reaction. The formation of thin and dense surface oxide was detected for nickel-chromium alloys after both immersion and polarization at the passive potentials. Their surface oxides were found to consist mainly of Cr_2O_3 by X-ray diffraction and ESCA analysis. The corrosion loss of nickel after the immersion test in molten Na_2SO_4 was extremely large in comparison with those of nickel-chromium alloys. This result could be explained from the difference in anodic polarization behavior between nickel and nickel-chromium alloys.

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンのタービン部材として使用される Ni 基耐熱合金では、燃焼ガス中に含まれる S と海塩粒子との反応によって生成する Na_2SO_4 を主体とする溶融塩の作用で著しく腐食が起こるいわゆる高温腐食 (hot corrosion) が大きな問題となる。そのためこれに関して数多くの研究が行われており、各種実用合金の高温耐食性の評価^{1)~4)}とともに硫酸塩による高温腐食の機構が検討されてきた^{5)~9)}。

水溶液中における金属の腐食が電気化学的反応により

進行することが知られており、水溶液中における金属の腐食機構の解明に電気化学的手法が広く用いられている。溶融塩が水溶液と同様にイオン導電体であることから、溶融塩付着に伴う高温腐食も電気化学のプロセスにより進行すると考えられ、溶融硫酸塩による高温腐食の機構を電気化学の見地により検討しようとする試みも幾つか行われている^{10)~13)}。

Ni 基耐熱合金の高温耐食性に対する添加元素の影響もいまだよく知られていないが、Cr の添加が有効であることは燃焼試験を始めとする各種試験によって例外なく認められている¹⁴⁾。著者らの一部も Na_2SO_4 -NaCl 系の溶融塩による高温腐食挙動を塩組成の影響を通して塗布試験法により検討し、Cr は混合塩による腐食に対しても非常に有効であること、並びに Na_2SO_4 の多い塩組

* 昭和 58 年 4 月 日本金属学会春期大会で発表
(於 東京大学)

** 〒010 秋田市手形学園町 1-1 (1-1, Tegatagakuen-
cho, Akita-Shi 010 Japan)

Table 1. Chemical compositions of pure nickel and nickel-chromium alloys in mass%.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Ni	0.01	0.04	0.24		0.004	0.01	99.66	—
Ni-5Cr	0.05	<0.02	<0.02	0.001	0.02	<0.02	bal.	4.95
Ni-10Cr	0.06	<0.01	0.02	0.001	0.001	<0.01	bal.	10.25
Ni-20Cr	0.013	0.03	0.04	0.003	0.003	<0.02	bal.	19.75

成における腐食では Ni と Ni-Cr 合金の挙動が全く異なることを報告してきた^{15)~17)}。本研究では Ni 基耐熱合金の高温腐食の電気化学的研究の手始めとして、溶融 Na_2SO_4 中における Ni 並びに Ni-Cr 合金のアノード分極挙動を調べ、これをアノード分極に伴う腐食形態の変化や腐食生成物の解析結果と対応させて Ni の高温耐食性に及ぼす Cr 添加の効果を電気化学的立場から考察した。

2. 実験方法

2.1 試料並びに試験塩

用いた試料は、純 Ni 並びに Ni に Cr を 5, 10, 20 mass% 添加した Ni-Cr 合金である。各種試料の化学成分を Table 1 に示す。5 Cr, 10 Cr 並びに 20 Cr 合金については、それぞれ 1,273 K, 1,323 K, 1,373 K の各温度で 7.2 ks 間の固溶化熱処理を行った。電気化学的測定並びに全浸漬腐食試験には、10 mm×10 mm×1.5 mm の正方形の板状試験片を使用し、ESCA 測定には 16 mm×6 mm×1 mm の長方形の試験片を使用した。試験片表面は、エメリー紙により 800 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。

使用した塩は、特級試薬の Na_2SO_4 であり、これを真空中で一昼夜乾燥処理を施した後に、実験に供した。

2.2 アノード分極測定

電解セル用の容器には、内径 20 mm、高さ 125 mm のアルミナ管を使用した。この容器中に試料極、照合電極、対極並びに熱電対を保護するためのアルミナ管を設置した後、試験塩の Na_2SO_4 を入れた。この際の Na_2SO_4 量は、溶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。このようなセル容器を、電気炉中に設置した内径 30 mm、高さ 490 mm の透明石英製の試験管中に入れ、 Na_2SO_4 が溶融後 1,173 K に達してから、測定を開始した。10 mm×10 mm×1.5 mm の試験片の上端部にリード線として直径 0.5 mm の白金線をスポット溶接したものを試料極とし、対極には 10 mm×25 mm×0.4 mm の白金板をセル容器の円周に合わせて曲げたものを使用した。照合電極には、外径 5 mm のムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 管の中に Ag_2SO_4

- Na_2SO_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¹⁰⁾を使用した。本文中の電位は、すべて 1,173 K における Ag/Ag^+ (0.1) 基準で示した。アノード分極曲線の測定は、電位送り速度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ の動電位法により行った。分極曲線の測定のほかに、自然電極電位より貴の各電位に一定時間定電位分極を行い、定電位分極下における電流密度の変化を追跡した。また、これにより定常アノード分極曲線を得た。

2.3 表面形態の観察並びに分析

自然浸漬した試料並びに所定の電位に定電位分極を行った試料の表面形態を調べるために、試料表面近傍の断面を SEM により観察し、その一部を EPMA 分析した。特に、薄い酸化物が生成して EPMA による分析が不可能な試料表面については、ESCA (AEI 社製 ES 200) により X 線光電子スペクトルの測定を行った。測定に際し、X 線源には $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ を用いた。結合エネルギーの校正は、純金及び純銅から測定される $\text{Au } 4f_{7/2,5/2}$ 及び $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 電子の結合エネルギーをそれぞれ 80.07, 87.74, 932.53 eV とし、 $\text{Cu L}_{3,2}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ オージェ電子の運動エネルギーを 918.69 eV とした¹⁸⁾ 行った。

2.4 全浸漬腐食試験

アノード分極挙動と対応させるため、全浸漬試験を行った。すなわち、大気開放下、1,173 K の溶融 Na_2SO_4 中に試料を一定時間浸漬し、浸漬前後の試料の重量差を測定することにより腐食減量を求めた。試験容器には内径 25 mm のアルミナ管のつぼを使用し、 Na_2SO_4 の量は電気化学的測定と同様に溶融後の Na_2SO_4 の液面が試料の上端部より約 10 mm 高くなるように決定した。浸漬試験後の試料の重量は、試料表面に生成した酸化物を NaOH と Na_2CO_3 の重量比が 2:3 の混合溶融塩 (873 K) 中において電解還元によりはく離させた¹⁹⁾ 後に測定した。

3. 実験結果

3.1 自然電極電位並びにアノード分極曲線

Fig. 1 に大気開放下、1,173 K の溶融 Na_2SO_4 中における純 Ni 並びに Ni-Cr 合金の自然電極電位の経時

Fig. 1 Change of immersion potential for pure nickel and nickel-chromium alloys with time in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

Fig. 2 Potentiodynamic anodic polarization curves of pure nickel and nickel-chromium alloys measured in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

変化を示す。各試料とも浴温度が 1,173 K に達した後測定を開始した。Ni-Cr 合金の自然電極電位は測定開始後約 1 ks 間上昇し、その後一定となる。定常状態に達した Ni-Cr 合金の自然電極電位は純 Ni に比べて約 0.6 V 貴であり、Cr 含有量の増加により自然電極電位もわずかに高くなる。

Fig. 2 に同一条件下における各種試料の動電位法によるアノード分極曲線を示す。いずれの分極曲線も浴温度が 1,173 K に到達後、0.7 ks 間自然浸漬を続け、自然電極電位が一定になったことを確認してから、測定を開始したものである。溶融 Na_2SO_4 中における純 Ni のアノード分極曲線は、電位の上昇とともに活性溶解反応によるとと思われる電流密度の上昇を示し、その後 -0.8 V 付近から不動態化によるとと思われる電流密度の減少を示す。-0.7 V 以上の電位域においては、電位の上昇とともに電流密度が振動を伴いながら徐々に上昇するのが認められる。一方、Ni-Cr 合金においては純 Ni でみられるような電流ピークが現われず、自己不動態化挙動を示すが、高電位域においては電位の上昇に伴う電流

Fig. 3 Current decay curves of pure nickel and Ni-20 Cr alloy during polarization at potentials in passive region in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

密度の上昇が観察される。また、Cr 含有量の増加とともにアノード電流密度が低下するのが認められる。

純 Ni 並びに Ni-Cr 合金とも不動態域と思われる電位領域が認められたため、これらの電位域における不動態化挙動を調べる目的で、純 Ni については -0.3 V、-0.6 V に、また Ni-20 Cr 合金については -0.1 V、-0.3 V にそれぞれ定電位分極を行い、電流密度の経時変化を測定した。Fig. 3 はその結果である。純 Ni においては電流減衰の仕方は小さく、速い周期の電流振動がみられる。これに対し、Ni-20 Cr 合金においては分極初期に著しい電流減衰が認められ、定常状態における電流密度は純 Ni に比べ約二桁低い値となる。また、Ni-20 Cr 合金の減衰曲線には、純 Ni でみられるような電流振動はほとんどみられない。

3.2 アノード分極に伴う表面形態の変化

溶融 Na_2SO_4 中における純 Ni 並びに Ni-Cr 合金の表面形態がアノード分極により如何に変化するかを明らかにするため、自然電極電位以上の各電位に一定時間定電位分極を行い、分極後試料を浴から取り出し、試料表面の形態を SEM 並びに EPMA により観察した。以下にその結果を述べる。

3.2.1 定常アノード分極曲線

Fig. 4 は 1,173 K の溶融 Na_2SO_4 中において一定時間定電位分極することにより得られた純 Ni, Ni-5 Cr 並びに Ni-20 Cr 合金の定常アノード分極曲線である。この曲線の各電位における電流密度の値は、電流密度が一定値を示す 3.6 ks 間分極後のものである。ただし、純

Fig. 4 Potentiostatic anodic polarization curves of pure nickel, Ni-5Cr and Ni-20Cr alloys measured in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

Ni の活性域と思われる -1.1 並びに -0.8 V における値は、1.2 ks 間分極時における値をとった。純 Ni については電位の上昇とともに活性溶解によると思われる電流増加と次いで不動態化によると思われる電流減少をそれぞれ示し、更に高電位域で再び電流密度の上昇を示す。一方、Ni-5Cr 並びに Ni-20Cr 合金については活性態に相当する電流ピークはみられず、高電位域においてのみ電流密度の上昇が認められる。縦軸の電流密度は直線目盛りで示してあるが、これらの分極曲線は Fig. 2 に示した動電位法により得られた分極曲線と類似している。

3.2.2 純 Ni の表面形態の変化

Fig. 5 (a)~(f) に、純 Ni を Fig. 4 中の a~f の各電位に分極した時の表面近傍断面の反射電子像(組成像)を示す。それぞれの写真において、右下の白い部分が Ni 試料であり、左上の黒い部分が試料表面に付着した Na_2SO_4 である。試料と Na_2SO_4 の境界部の帯状の部分が試料表面上に生成した酸化物である。Fig. 5(a) は 3.6 ks 間自然浸漬した試料の表面近傍の断面である。自然浸漬下においては、Ni の表面上には局部的に酸化物の生成が認められるが、この酸化物は緻密なものではなく、この中に Na_2SO_4 がしみ込んでいるのが観察される。また試料表面に付着した Na_2SO_4 中には、小さな球状の粒子が観察されるが、これは Ni のみから成る相と Ni と S から成る相の二相により構成されていることが

Fig. 5 Cross-sectional micrographs of surface vicinity for pure nickel polarized at various potentials in molten Na_2SO_4 at 1,173K. (a) E_{cor} for 3.6 ks, (b) -1.1 V for 1.2 ks, (c) -0.6 V for 3.6 ks, (d) -0.3 V for 3.6 ks, (e) 0.3 V for 3.6 ks, (f) 0.7 V for 3.6 ks

EPMA 分析により確認された。Fig. 5 (b) には、活性域と思われる -1.1 V に 1.2 ks 分極した試料の表面近傍の断面を示す。この電位では、Ni と Na_2SO_4 の境界部には (a) と同じような酸化物はほとんど認められず、また試料に付着した Na_2SO_4 中に微細な針状の粒子が多数観察される。これらは、試料表面から約 $700 \mu\text{m}$ 離れた Na_2SO_4 中にまで多数分布しており、Ni と O から成ることが EPMA 分析により確かめられた。付着した Na_2SO_4 中には、この粒子のほかに自然浸漬した試料と同様の球状粒子が観察される。Fig. 5 (c), (d) 並びに (e) にそれぞれ不動態域と思われる -0.6 、 -0.3 並びに 0.3 V の各電位に 3.6 ks 定電位分極した試料の表面近傍の断面を示す。これらの試料の表面上に付着した Na_2SO_4 中には、自然浸漬下並びに -1.1 V に分極した試料において観察された球状粒子は全く観察されず、 -1.1 V に分極した試料において観察された微細な針状粒子もほとんど観察されない。しかし、これらの試料表面にはいずれも酸化物の生成が認められる。これらの酸化物は、自然浸漬下で生成する酸化物よりは緻密で、しかも試料表面全体に生成するという特徴を有しており、NiO であることが X 線分析により確認された。Fig. 5 (f) には、高電流密度を示す 0.7 V に 3.6 ks 定電位分極した試料の表面近傍の断面を示す。この電位においても NiO の表面酸化物の生成が認められるが、この電位で形成される酸化物は、 -0.6 V、 -0.3 V 並びに 0.3 V で形成される酸化物に比べると約 2~4 倍厚くなってい

る。

このように熔融 Na_2SO_4 中における Ni の表面形態は分極電位とともに変化するが、特に活性態-不動態遷移電位と思われる -0.7 V を境に大きく変わる。すなわち、この電位以下では酸化物が試料の表面全体に均一に生成していることを認めることはできないが、この電位以上になると試料表面全体に表面酸化物の生成が認められるようになる。

3.2.3 Ni-Cr 合金の表面形態変化

Fig. 6 (a)~(d) に Fig. 4 に示す定常アノード分極曲

Fig. 6 Cross-sectional micrographs of surface vicinity for Ni-5Cr alloy polarized at various potentials for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

(a) E_{cor} , (b) -0.4 V , (c) 0.15 V , (d) 0.4 V

Fig. 7 Characteristic X-ray images of surface oxides formed on Ni-5Cr alloy.

(a) E_{cor} for 3.6 ks, (b) -0.4 V for 3.6 ks

線中、Ni-5Cr 合金の a~d の電位における各試料の表面近傍の反射電子像を示す。Fig. 6(a) は 3.6 ks 間自然浸漬後のもので、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度の薄い表面酸化物が観察される。Fig. 6(b) は低電流密度を示す -0.4 V に 3.6 ks 間定電位分極したものであるが、自然浸漬した場合と同様に薄い酸化物の生成が認められる。Ni-5Cr 合金におけるこれらの表面酸化物は、純 Ni に形成される表面酸化物に比べてより緻密であることがわかる。Fig. 6 (a) 並びに (b) の反射電子像に対応する Ni と Cr の特性X線像を Fig. 7 (a), (b) にそれぞれ示すが、自然浸漬下並びに -0.4 V において形成される表面酸化物中には Cr が濃化していることがわかる。X線回折により、これらの酸化物が Cr_2O_3 と $\text{NiO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ により構成されていることがわかった。Fig. 6(c) 並びに (d) には、Ni-5Cr 合金を 0.15 V 並びに 0.4 V に 3.6 ks 間分極した場合の試料表面近傍の断面を示す。電流上昇が観察されるこの電位域では合金表面が荒れており、その上に形成される酸化物も多孔質で厚くなっている。これらの酸化物中にも、Cr が濃化していることが EPMA 分析により確かめられた。また 0.15 V に分極した試料の表面近傍の合金中には微細な粒子が観察されるが、これは EPMA 分析から Cr の硫化物と推定される。0.4 V に分極した試料になると、このような Cr の内部硫化物のほかに粒界に溶った Ni から成る硫化物も観察されるようになる。

Fig. 8 (a)~(d) には、Ni-20Cr 合金の Fig. 4 の定常アノード分極曲線における a~d の電位に対応する表面近傍の断面を示す。Fig. 8(a) は 3.6 ks 間自然浸漬したものであり、(b) は -0.3 V に 3.6 ks 間分極した

Fig. 8 Cross-sectional micrographs of surface vicinity for Ni-20Cr alloy polarized at various potentials for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

(a) E_{cor} , (b) -0.3 V , (c) 0.2 V , (d) 0.4 V

ものである。両試料を浴から取り出すと、試料表面は黒緑色に変色しており、表面皮膜が生成したことがわかるが、これらの皮膜は極めて薄く、Fig. 8(a) 並びに (b) に示す断面からは表面皮膜を認めることはできない。これら皮膜の組成を調べるために ESCA 測定を行ったが、この結果については次節で述べる。Fig. 8(c) 並びに (d) には、電流が上昇する範囲である 0.2 並びに 0.4 V に 3.6 ks 間分極した時の試料表面近傍の断面を示す。0.2 V においては合金表面が荒れており、腐食されたことが推測される。0.4 V になると、表面には多孔質で厚い酸化物が、また合金内部には多くの粒子が観察されるようになる。この場合の表面酸化物も、Ni-5Cr 合金の高電位域で観察された酸化物と同様に Cr を多く含むものであり、合金内部にみられる粒子も Cr の硫化物であることが EPMA 分析により確かめられた。

以上のように溶融 Na_2SO_4 中における Ni-5Cr, 20Cr 合金の表面形態は、分極電位が同じであればほぼ同様であり、自然浸漬下並びに不動態域と思われる電位域においては薄くて緻密な表面酸化物が生成するが、電流上昇がみられる高電位域においては多孔質の表面酸化物と内部硫化物の生成が認められる。

3.2.4 ESCA による表面皮膜の分析

Ni-20Cr 合金の自然浸漬下並びに不動態と思われる電位において生成した表面酸化物が極めて薄く、EPMA による組成分析が不可能であるため、これら合金表面の X 線光電子スペクトルを測定した。Fig. 9 はその結果であり、3.6 ks 自然浸漬した試料と -0.3 V 並びに -0.1 V に 3.6 ks 定電位分極を行った試料から測定さ

れた Ni 並びに Cr の $2p_{3/2}$ X 線光電子スペクトルを示したものである。この図には、比較のためにエメリー研磨した試料から測定されるスペクトルも合わせて示してある。エメリー研磨した試料については Ni, Cr とも表面酸化物直下の下地合金に由来する 0 価のスペクトルが観察され、これらのスペクトルの積分強度は Ni の方が Cr よりもかなり高いことがわかる。しかしながら、自然浸漬した試料と -0.3 並びに -0.1 V に分極した試料からは、Ni, Cr とも 0 価のスペクトルは認められず、Ni の場合には +2 価²⁰⁾、また Cr の場合には +3 価²¹⁾のスペクトルのみが観察され、この場合のスペクトルの積分強度はエメリー研磨した試料から測定される 0 価のスペクトルの積分強度とは逆に Cr の方が Ni よりもはるかに高いことがわかる。自然浸漬した試料と分極した試料から下地合金に由来する 0 価のスペクトルが観察されないのは、これらの試料上に生成する酸化物の厚さが Ni $2p_{3/2}$ 並びに Cr $2p_{3/2}$ 光電子の脱出深度より厚いことによるとと思われる。

エメリー研磨した試料については下地合金に由来する 0 価の Ni 並びに Cr のスペクトル積分強度を求め、自然浸漬並びに分極した試料については表面酸化物に由来する +2 価の Ni 並びに +3 価の Cr のスペクトル積分強度をそれぞれ求めた。Table 2 はこれらのスペクトル積分強度を Ni と Cr の和に対する Cr の値として示したものである。エメリー研磨した試料の下地合金における $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Ni})$ の値が 0.23 であるのに対し、自然浸漬下あるいは -0.3 並びに -0.1 V に分極して形成される表面酸化物におけるこれらの値は 0.9 以上となる。このことから、Ni-20Cr 合金の自然浸漬並びに不動態域と思われる電位で生成する表面酸化物中には、3 価の Cr イオンが著しく濃化していることがわかる。

Table 2 Ratio of integrated intensity of Cr $2p_{3/2}$ spectrum to both Cr $2p_{3/2}$ and Ni $2p_{3/2}$ spectra.

	$I_{\text{Cr}}/(I_{\text{Ni}} + I_{\text{Cr}})$
Emery Polished -Substrate Alloy	0.23
Oxide	
E_{Corr}	0.98
-0.3 V	0.92
-0.1 V	0.96

3.3 腐食減量

溶融 Na_2SO_4 中における純 Ni 並びに Ni-Cr 合金のアノード分極挙動が自然浸漬下におけるこれらの耐食性と如何なる関係にあるかを明らかにするために、大気開放下、1,173 K の溶融 Na_2SO_4 中において全浸漬試験を

Fig. 9 Ni $2p_{3/2}$ and Cr $2p_{3/2}$ photoelectron spectra measured from Ni-20Cr alloy specimens after emery-polishing and polarization at various potentials for 3.6 ks in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

Fig. 10 Change of weight loss for pure nickel and nickel-chromium alloys with immersion time in molten Na_2SO_4 at 1,173 K.

行い、腐食減量を調べた。Fig. 10 はその結果で、純 Ni 並びに Ni-Cr 合金の腐食減量を浸漬時間に対して示している。純 Ni の腐食減量は浸漬後 20 ks までに増大するが、これに対し 5% 以上の Cr を含むと腐食減量の増加の仕方は著しく小さくなり、Cr 添加量の増加とともにこの傾向は著しくなる。このように熔融 Na_2SO_4 中における Ni の腐食は、5% 以上の Cr 添加により著しく改善されることがわかる。この結果は、同様の塩中において 5% 以上の Cr を添加することにより自己不動態化を示すようになるというアノード分極の測定結果と良く対応している。

4. 考 察

4.1 Ni のアノード分極挙動

Fig. 2 並びに 3 に示すように、1,173 K の熔融 Na_2SO_4 中における Ni の自然電極電位はほぼ -1.25 V であり、この電位よりも電位を上昇させると電流密度は急激に立ち上がる。電流密度の立ち上がりが見られる電位に定電位分極した試料の表面近傍を観察してみると、Fig. 5(b) に示すように試料表面には酸化物の生成は認められず、試料に付着した塩中に数多くの Ni と O から成る微細な粒子とこれよりも大きな Ni と S から成る球状粒子が観察された。前者の粒子は NiO であり、後者の粒子は 1,173 K において熔融体の $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2^{10)}$ と考えられる。この電位域における電流密度の立ち上がりは Ni が Ni^{2+} として溶出する活性溶解反応であり、塩中に多数の NiO 粒子が観察されたのは、溶出した Ni^{2+} と対極上で起こる (1), (2) あるいは (3)

式で示すカソード反応²²⁾によって生じた O^{2-} が塩中で

反応したことによると推定される。また、試料上あるいは試料近くの塩中に観察される Ni と S から成る球状粒子は、対極における同様のカソード反応により生じた S 種が塩中の Ni^{2+} あるいは Ni 試料と直接反応することにより生成したものと考えられる。

-0.7 V 以上の電位に定電位分極すると、Fig. 5(c), (d), (e) に示すように密着性の良い NiO が試料表面全体を均一に覆うようになる。この電位以上では Ni の活性溶解反応が抑制され、電流密度が減少すると思われる。このような -0.7 V 付近での電流密度の減少は Ar 雰囲気下で測定される分極曲線には認められず、 O_2 雰囲気下で測定される分極曲線においては大气下よりもより顕著に認められたため、この電位以上で起こる NiO 生成反応には塩中に拡散していく O_2 ガスが関与しているものと考えられる。またこの領域では速い周期の電流振動が観察されるため、NiO の局所的な溶解破壊と再生成が繰り返行われていると思われる。さらに 0.4 V 以上の高電位域になると電流密度の上昇が再度観測されるようになるが、これと同様の挙動が Pt 電極においても観察されたため、西方ら¹³⁾により報告されているようにこの電位域では (4) 式のように SO_4^{2-} が酸化され SO_3 と O_2 の発生が起こると推測される。

4.2 Ni-Cr 合金のアノード分極挙動

熔融 Na_2SO_4 中における Ni-Cr 合金の自然電極電位は、Fig. 1 に示すように測定開始後約 1 ks 間上昇し、純 Ni よりも約 0.6 V 高い値となり、その時測定される Ni-Cr 合金のアノード分極曲線には活性態に相当する電流ピークがみられず、いわゆる自己不動態化挙動が認められる。自然電極電位における Ni-Cr 合金においては、Fig. 6(a) 並びに 7(a) に示したように薄くて緻密な酸化皮膜が生成しており、これよりも貴でわずかなアノード電流を示す電位域においても同様の皮膜が観察された。すでに述べたように Ni-5Cr 合金におけるこれらの酸化物は Cr_2O_3 と $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の複合酸化物であり、Ni-20Cr 合金においてもこれを構成する陽イオンのほとんどが 3 価の Cr イオンであるため、 Cr_2O_3 を主成分とする酸化物が生成すると考えられる。このように Ni-Cr 合金の自然電極電位からわずかなアノード電流を示す電位域にかけては、 Cr_2O_3 を主成分とする表面酸化物の生成が起こり、この酸化物が保護皮膜として働くためにこの電位域でのアノード電流は低い値になると推定される。このことは、Ni-Cr 合金をこの領域の電

位に定電位分極した場合に観察される電流減衰が非常に大きいことから確認できる。Fig. 10 で示したように、Ni の耐食性が Cr を添加することにより著しく改善されるのもこのような保護皮膜の働きによると思われる。

-0.2 V 以上の高電位域では電流密度の上昇が観察されるが、この領域における Ni-5Cr 並びに 20Cr 合金の表面形態は激しく腐食した様子を呈しており、多孔質で Cr を多く含む表面酸化物の生成が認められる。このような腐食形態とこの反応が開始される電位が合金中の Ni 量が多くなる程低下することから、この反応は合金中の Ni が溶解する反応と考えられる。また 0.4 V に分極した試料には多くの内部硫化物が観察されるが、これは (4) 式で示す SO_4^{2-} の酸化反応もこの電位で起こるようになり、発生した SO_2 ガスが硫化を促進したものである。

5. 結 言

1,173 K の熔融 Na_2SO_4 中における純 Ni 並びに Ni-Cr 合金のアノード分極挙動を調べ、以下のことが明らかとなった。

1) 純 Ni のアノード分極曲線においては、活性態域と思われる電流密度の上昇する領域と不動態域と思われる低電流密度を示す領域が観察された。

電流密度が上昇する電位においては表面酸化物の生成は認められず、付着した Na_2SO_4 中に Ni と O から成る微細粒子と Ni と S から成る球状粒子が観察され、低電流密度を示す電位域においては Ni 表面全体に NiO の生成が認められた。

2) Ni-Cr 合金のアノード分極曲線は自己不動態化挙動を示し、高電位域で電流密度の上昇が観察される。

Ni-Cr 合金の自然電極電位から低電流密度を示す電位域すなわち自己不動態化領域においては、薄くかつ緻密な表面酸化物の生成が認められ、これらの酸化物は主に Cr_2O_3 から構成されていることが確かめられた。電流密度が上昇する高電位域においては多孔質の表面酸化物と内部硫化物が観察された。

3) 全浸漬試験における Ni の腐食減量は 5 mass% 以上の Cr を含むことにより著しく減少した。これは純 Ni の場合には活性溶解挙動を示し、Ni-Cr 合金の場合

には自己不動態化挙動を示すというアノード分極曲線と対応した。

最後に本研究を遂行するにあたり、ESCA の測定に御援助頂いた東北大学金属材料研究所橋本功二博士並びに実験に協力頂いた久一俊雄修士に厚く感謝いたします。

(Received August 15, 1985)

文 献

- 1) A.V. Dean: NGTE Report, January (1964).
- 2) P.A. Bergman: *Corrosion*, **23**, 72 (1967).
- 3) H.T. Shirley: *JISI*, **182**, 144 (1956).
- 4) R. Viswanathan: *Corrosion*, **24**, 359 (1968).
- 5) E.L. Simons, G.V. Browning and H.A. Liebhafsky: *Corrosion NACE*, **11**, 505t (1955).
- 6) N.S. Bornstein and M.A. De Crescent: *Corrosion*, **26**, 209 (1970).
- 7) J.A. Goebel and F.S. Pettit: *Metall. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
- 8) R.F. Reising: *Corrosion*, **33**, 84 (1977).
- 9) R.A. Rapp and R. John: Second Annual Report to NSF, march (1977).
- 10) C.A.C. Sequeira and M.G. Hocking: *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 145 (1978).
- 11) C.A.C. Sequeira and M.G. Hocking: *Corrosion*, **37**, 392 (1981).
- 12) W.T. Wu, A. Rahmel and M. Schorr: *Oxid. Met.*, **19**, 201 (1983).
- 13) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, **48**, 713 (1984).
- 14) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31**, 412 (1982).
- 15) 西 義澈, 品田 豊, 荒木洋一: 鉄と鋼, **69**, 1198 (1983).
- 16) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: 日本金属学会誌, **49**, 267 (1985).
- 17) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: 日本金属学会誌, **49**, 273 (1985).
- 18) K. Asami: *J. Electron Spectros.*, **9**, 469 (1976).
- 19) 学振第 123 委員会: 学振 123 委研究報告, **14**, 253 (1973).
- 20) K. Asami, H.K. Kimura, K. Hashimoto and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, 135 (1984).
- 21) K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.*, **17**, 559 (1977).
- 22) C.A.C. Sequeira and M.G. Hocking: *Electrochim. Acta*, **23**, 381 (1978).