高温アルカリ溶液中における高Ni合金の ひずみ電極挙動と腐食皮膜の関係*

山 中 和 夫** 村 山 順一郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 5 (1989), pp. 550-557

Relationship between Straining Electrode Behavior and Corrosion Film of Nickel Base Alloys in a High Temperature Caustic Solution

Kazuo Yamanaka** and Junichiro Murayama***

In high temperature NaOH solution, the initial repassivation processes of anodic reaction on newly created surfaces of nickel-base alloys containing 0~30 mass% chromium were investigated by a rapid straining electrode technique. And also the corrosion films of these alloys were mainly analyzed by ion micro mass analyzer (IMMA). The results obtained are as follows:

- (1) The repassivation rate of nickel base alloys increased with increasing chromium content.
- (2) The corrosion film had a double layer structure, that is, nickel hydroxide or oxide in outer layer and chromium hydroxide of oxide in inner layer. The chromium concentration in the inner layer increased with increasing chromium content.
- (3) The caustic corrosion resistance seems to be influenced by the repassivation rate and the inner chromium oxide layer, and be important of the existence of the outer nickel hydroxide and/or the oxide layer.

(Received December 3, 1988)

Keywords: straining electrode, aqueous solution of sodium hydroxide, high temperature water, corrosion film, nickel based alloys, caustic stress corrosion cracking

I. 緒 言

Ni基600合金(15%Cr-75%Ni-9%Fe)よりCr量を大幅に高めた690合金(30%Cr-60%Ni-9%Fe)は高温純水中や高温アルカリ水溶液中で全面腐食速度が小さく、また応力腐食割れ(SCC)抵抗性にもすぐれていることがすでに明らかにされている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

中性ないし酸性環境では高温水中における電位-pH図⁽⁴⁾からも明らかなようにCr酸化物(Cr_2O_3)が安定な電位領域が存在するため、Cr量の増加によりCrに富む酸化皮膜が形成され耐食性が向上することは理解できる。しかしながら、アルカリ環境では粒界損傷(IGA)[†]が発生すると報告されている⁽⁵⁾活性態/不働態遷移領域を含む広い電位範囲にわたってCr酸化物は安定に存在しえず、Cr量の増加によりNi基合金のアルカリ腐食やSCC抵抗性が大きくなる理由については、生成する腐食皮膜との関係において十分な説明がなされていない。

そこで本研究は、表面皮膜破壊後の新生面上のアノード溶解反応を定量的に解析できる特徴を有する急速ひずみ電極法⁽⁶⁾を用いて、Cr含有Ni基合金について高温NaOH水溶液中でSCCの素過程である皮膜破壊-修復に及ぼすCr量の影響を調べると共に、生成する腐食皮膜組成との関係を明らかにした。

II. 実験方法

1. 供試材

供試材は75%Niを基本成分としてCr量を0, 5, 15, 23%と変化させた合金、60%Niを基本成分としてCr量を15, 30%と変化させた合金および10%Fe一定としてCr量を5, 10, 20%と変化させたNi合金の合計9種類を真空溶解した。Table 1に化学分析値を示す。ひずみ電極用試験片は鍛造、熱間加工、線引き加工して直径0.50 mmの細線にし、アルゴン雰囲気中1373 Kにて1.8 ks(0.5 h)水冷の溶体化熱処理を施した。エメリー紙で1000番ま

* 1988年11月日本金属学会吹田大会に発表

** 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所特殊材料管研究室(Specialty Material Tube Research Laboratory, Iron and Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

*** 住金テクノリサーチ株式会社技術部(Technology Department, Sumikin Techno-Research Co., Ltd., Amagasaki)

† IGA (Intergranular Attack): 粒界腐食(IGC)+粒界応力腐食割れ(IGSCC)型の腐食現象。

Table 1 Chemical composition of alloys(mass%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	Fe
1	0.014	0.13	0.31	0.002	0.001	74.38	0.01	0.20	0.10	24.85
2	0.018	0.11	0.29	0.001	0.001	74.55	4.86	0.21	0.13	19.83
3	0.018	0.11	0.29	0.001	0.001	75.15	15.05	0.21	0.14	9.03
4	0.018	0.12	0.29	0.001	0.001	74.96	22.75	0.21	0.14	1.51
5	0.018	0.11	0.29	0.001	0.001	60.16	14.87	0.21	0.14	24.20
6	0.020	0.18	0.33	0.002	0.002	60.87	30.05	0.26	0.15	8.13
7	0.015	0.18	0.33	0.002	0.001	84.02	5.06	0.27	0.17	9.95
8	0.013	0.18	0.33	0.002	0.001	80.30	9.86	0.28	0.17	8.86
9	0.020	0.17	0.36	0.002	0.001	69.22	20.03	0.28	0.16	9.76

で研磨したのち、アセトン脱脂した。皮膜分析用試験片は鍛造、熱間加工、冷延して 2 mm 厚の板にし、上記と同じ溶体化熱処理を施した。

2. ひずみ電極試験装置

本研究で用いた高温高圧水中急速ひずみ電極装置の概略を Fig. 1 に示す。オートクレーブは 600 合金製で内容積は約 1.8 m³ である。試験片保持チャックはハステロイ C 製で、試験片とオートクレーブとの絶縁のために表面を酸化処理したジルコイ製絶縁板が挿入してある。試験片保持チャックの一方(上部)はブルロッドに接続され、これはオートクレーブ外のピストンとシリンダーとを組み合わせたガス加圧式急速ひずみ付加装置に接続されている。これによ

Fig. 1 Schematic drawing of strain electrode equipment in high temperature aqueous solutions.

って一定量の微小引張りひずみを試験片に与えることができる。ひずみ量はピストン上部にとりつけたひずみ検出器により測定した。試験溶液は 4 %NaOH(室温での pH=14) 溶液を用い、試験温度は 553 K である。電気化学測定用照合電極として Ag/AgCl 照合電極(電極内部液: 0.1 kmol/m³ KCl)を用いた。約 1 秒以内の極短時間におけるアノード電流の時間変化およびひずみ検出の出力は 2 チャンネルデジタルメモリーレコーダー(川崎エレクトロニカ製 TMR-10 型)にて記録し、1 秒以降のアノード電流の時間変化は X-Y レコーダーにて記録した。

3. ひずみ電極試験方法

細線試験片を試験片保持チャックにとりつけ、試験溶液を満たしたのち、高純度アルゴンガスにて脱気した。ひずみ電極試験は昇温して所定温度に達したのち一定の電位をかけて数回行なった。

試験片にひずみを付加すると皮膜が破壊し、新生面出現のためアノード電流は増大し、変形停止直後から減衰する。新生面上の電流密度 i は次式で表わされる。

$$i = \frac{\Delta i(t)}{\Delta S} \quad (1)$$

ここで $\Delta i(t)$ は観測されるアノード電流密度からひずみ付加前の定常電流密度を差し引いた値である。 ΔS は微小表面積増加である。

引張り伸び Δl にもなう微小表面積の増加 ΔS は体積一定と仮定すると

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

で与えられる⁽⁶⁾。ここで S_0 は初期表面積、 l_0 は初期長さである。本研究では $l_0 = 25$ mm, $S_0 = 3.9 \times 10^{-5}$ m², $\Delta l = 0.40$ mm としたので、 ΔS は式(2)を用いて計算すると 3.1×10^{-7} m² である。また本装置では 0.40 mm のひずみを付加するのに約 7 ms 要したので、ひずみ速度は約 2.3 S⁻¹ である。

4. 皮膜分析

ひずみ電極試験と同じ試験環境において、内容積 0.3 dm³ の小型白金容器をオートクレーブ内に入れ隔離浸漬(7.2 ks 保持)して腐食皮膜をつくり、イオンマイクロアナライザー(IMMA, ARL 社製)による皮膜の深さ方向の元素分析を行なった。IMMA の 1 次イオンには窒素(²⁸N₂⁺, 20 kV)を用いた。また一部試料について ESCA(VG 社製 ESCA3 MARK II)による元素の状態分析も行った。

III. 実験結果

1. アノード分極曲線

553 K, 4%NaOH 溶液中における 75%Ni-0%Cr-25%Fe 合金, 75%Ni-15%Cr-10%Fe 合金および 60%Ni-30%Cr-

Fig. 2 Anodic polarization curves and intergranular attack zone of high nickel alloys in 4%NaOH solution at 553 K.

10%Fe 合金のアノード分極曲線を Fig. 2 に示す。およそ -0.95 V(vs Ag/AgCl) 付近に活性ピークがあり、 $-0.85 \sim -0.5$ V に第 1 不動態領域、 $-0.2 \sim +0.1$ V のところに第 2 不動態領域がある。Cr 量が 30%, 15%, 0% と低下するにしたがって活性ピークの電流密度が増加し、一方 $-0.4 \sim -0.1$ V 付近の電流密度ピークは低下した。 $-0.4 \sim -0.1$ V 付近の電流密度ピークは Cr の溶解に起因するものと思われる。

ひずみ電極試験は、600合金の粒界損傷(IGA)が発生する電位領域⁽⁵⁾である活性態/不動態遷移領域内の電位である E_{corr} (自然電位) + 50 mV の電位、第 1 不動態領域に入った直後の電位である E_{corr} + 100 mV の電位および完全な第 1 不動態領域内にある E_{corr} + 250 mV の電位にそれぞれ電位を設定して、553 K の温度で行なった。

2. ひずみ電極挙動

Cr 量の異なる Ni 基合金について、553 K, 4%NaOH 水

Fig. 3 Effect of chromium content on current transient curves in 4%NaOH solution at 553 K. (Applied potential: E_{corr} + 100 mV)

溶液中における E_{corr} + 100 mV の電位での急速ひずみ付加直後からの電流減衰の時間変化を両対数紙にプロットした結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の電流減衰曲線の特徴はおよそ 20 ms より長時間側では電流密度-時間の両対数に対して直線的に減衰しているが、20 ms より短時間側では指数的に減衰しているようであり、皮膜修復過程が少なくとも 2 段階からなっていることを示唆している。この電流減衰曲線に及ぼす Cr 量の影響については、Cr 量が 0~15% の濃度範囲では電流減衰に及ぼす Cr 量の影響は小さいが、Cr 量がそれ以上になると 75%Ni-23%Cr-2%Fe 合金や 60%Ni-30%Cr-10%Fe 合金の電流減衰曲線からもわかるように Cr 量の増加と共に電流減衰は明瞭に大きくなっている。本実験で得られた Stage I (およそ 20 ms より短時間側)および Stage II (20 ms より長時間側)の電流減衰曲線式の一列を Table 2 に示す。

これに対して、活性態/不動態遷移領域の E_{corr} + 50 mV の電位では Fig. 4 に示す電流減衰からわかるように、Fig. 3 の第 1 不動態領域に入った直後の E_{corr} + 100 mV の電位の場合に比べて、再不動態化にともなう電流減衰は全

Table 2 Formula of change in anodic current density with time (4%NaOH, E_{corr} + 100 mV, 553K).

Alloy	Current density (A/m²)	
	Stage I ($t < 20$ ms)	Stage II ($t \geq 20$ ms)
75%Ni- 0%Cr-25%Fe	$5.30 \times 10^1 \exp(-10.29 t^{0.474})$	$1.60 \times 10^0 t^{-0.520}$
75%Ni-15%Cr-10%Fe	$5.15 \times 10^1 \exp(-18.50 t^{0.612})$	$1.38 \times 10^0 t^{-0.541}$
75%Ni-23%Cr- 2%Fe	$6.10 \times 10^1 \exp(-8.20 t^{0.313})$	$2.30 \times 10^{-1} t^{-0.799}$
60%Ni-15%Cr-25%Fe	$5.20 \times 10^1 \exp(-10.85 t^{0.496})$	$2.02 \times 10^0 t^{-0.465}$
60%Ni-30%Cr-10%Fe	$6.25 \times 10^1 \exp(11.69 t^{0.285})$	$2.69 \times 10^{-2} t^{-1.049}$

Fig. 4 Effect of chromium content on current transient curves in 4%NaOH solution at 553 K. (Applied potential: $E_{\text{corr.}} + 50 \text{ mV}$)

体的にやや遅くなっている。一方、完全な第1不働態領域の $E_{\text{corr.}} + 250 \text{ mV}$ の電位においてはその電流減衰曲線は Fig. 5 に示すように、再不働態化にともなう電流減衰は Cr 量が 0~15% の低 Cr 合金でも速く、15% 以上の Cr 量を含有する高 Cr 合金との再不働態化速度の差異は前述の $E_{\text{corr.}} + 50 \text{ mV}$ や $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$ の電位の場合に比べて小さくなっている。

Fig. 5 Effect of chromium content on current transient curves in 4%NaOH solution at 553 K. (Applied potential: $E_{\text{corr.}} + 250 \text{ mV}$)

Fig. 6 Effect of chromium content on amounts of charge of nickel based alloys in 4%NaOH solution at 553 K.

電流減衰曲線を積分することによって金属溶解による電氣量が得られる。各付加電位に対して急速停止直後から 5 秒間の積分によって得た電氣量を Cr 量で整理した結果を Fig. 6 に示す。この図より試験を行なったいずれの電位条件下でも、Cr 量が 0~約 15% の濃度範囲では電氣量に及ぼす Cr 量の影響は小さいが、Cr 量が 15% 以上になると電氣量は急激に小さくなり、30%Cr 合金の電氣量は 15%Cr 合金の 1/5~1/10 に減少している。

3. 腐食皮膜

598 K, 4%NaOH の溶液中で、 $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$ の電位で合金表面に生成した腐食皮膜の深さ方向の元素分布を IMMA によって分析した。75%Ni-0%Cr-25%Fe, 75%Ni-15%Cr-10%Fe および 60%Ni-30%Cr-10%Fe 合金の IMMA 分析結果を Fig. 7(a)~(c) にそれぞれ示す。Cr を含有しない 75%Ni-0%Cr-25%Fe 合金では Fig. 7(a) のように外層に Ni-O から成る薄い皮膜、内層に Ni-Fe-O から成る皮膜二層構造をなしている。75%Ni-15%Cr-10%Fe 合金 (600 合金) では Fig. 7(b) のように外層に Ni-(Cr)-O から成る薄い皮膜、内層に Cr 酸化物主体の二層構造をなしており、(a) の Cr を含有しない 75%Ni-0%Cr-25%Fe 合金に比べて皮膜厚さは薄い。ESCA による状態分析によると、Fig. 8 に示すように Ni は Ni 水酸化物 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ + Ni 酸化物 (NiO , Ni_2O_3), Cr は Cr 酸化物 (Cr_2O_3) + Cr 水酸化物 $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ の混在状態から成るものと思われる。これは Fig. 8(c) の O_{1s} スペクトルをみると、M-O および M-OH (M: 金属元素) 両結合エネルギー位置に明瞭なピークがみられることから裏付けられる。

一方、Cr 量の高い 60%Ni-30%Cr-10%Fe 合金 690 合金の皮膜は Fig. 7(c) のように外層に薄い Ni-(Cr)-O から成

Fig. 7 IMMA analysis of the corrosion film formed on high nickel alloys containing various chromium contents in 4%NaOH solution at 598 K at the potential $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$

る皮膜、内層にCr酸化物主体の二層構造をなしている。Oのスペクトルから皮膜厚さはFig. 7(b)の600合金とほぼ同程度であるが、内層Cr濃度が600合金に比べて非常に高い特徴を有している。ESCAによるNiおよびCrの存在状態はFig. 8に示した600合金とほぼ同様であった。

IMMA分析により得られた600および690合金を含むx%Cr-10%Fe-bal, Ni合金腐食皮膜中のCr酸化層のCr濃化度を合金のCr含有量の関数としてFig. 9に示す。こ

Fig. 9 Effect of chromium content of x%Cr-10%Fe-bal, Ni alloys on the chromium enrichment of the inner corrosion film in 4%NaOH solution at 598 K at the potential $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$ by IMMA.

こでCr濃化度はFig. 7に示したIMMAによるCrの深さ方向元素分布スペクトルにおける横軸スパッタリング時間(単位s)に対する縦軸Cr濃度(単位at%)の積分した値を用いた。この図より合金のCr含有量の増加により皮膜中のCr濃化度の増加がみられ、30%Cr合金のCr濃化度は15%Crのその約2倍の値を示した。

次に、Cr含有量を15%一定とした60~84%Niを含有するNi基合金腐食皮膜のCr濃化度に及ぼすNi量の影響をFig. 10に示す。Ni量の増加と共にCr濃化度の著しい増加がみられており、皮膜内層Cr濃化の形成に外層Ni水酸化物または酸化物の存在の重要性がうかがえる。Fig. 11に598 K, 4%NaOH溶液中 $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$ の電位において75%Ni-15%Cr-10%Fe合金表面に生成した外層Ni酸化物の表面SEM観察像を示す。この像より、外層Ni酸化物は微細な粒状粒子の集まりから成っていることがわかり、ポーラスな皮膜であることを示している。

Fig. 8 ESCA spectra of the corrosion film formed on 75%Ni-15%Cr-10%Fe alloy in 4%NaOH solution at 578 K at the potential $E_{\text{corr.}} + 100 \text{ mV}$.

Fig. 10 Effect of nickel content of x%Ni-15%Cr-bal. Fe alloys on the chromium enrichment of the inner corrosion film in 4%NaOH solution at 598 K at the potential $E_{\text{corr.}} + 100$ mV by IMMA.

Fig. 11 SEM observation of the corrosion film formed on 75%Ni-15%Cr-10%Fe alloy in 4%NaOH solution at 598 K at the potential $E_{\text{corr.}} + 100$ mV.

Ⅳ. 考 察

1. アルカリ溶液中における Ni 基合金の再不動態化挙動

低合金鋼の場合 Ford⁷⁾によると常圧 NaOH 溶液中で急速ひずみをかけ皮膜を破壊させると、同環境で鉄酸化物 (Fe_3O_4) が安定に存在しうるため裸の Fe の表面で

の反応が起こり、この反応による電流値は $i \propto \exp(-At^2)$ に従って Fe_3O_4 の単分子層が左右に拡がっていく過程が

あり、 Fe_3O_4 の単分子層が完成したのち、電流減衰は $i \propto (t/t_0)^{-1/2}$ (t_0 : 単分子層の形成が完了する時間) に従って Fe_3O_4 皮膜の厚さ方向の成長が起こるとしている。

一方、本研究の高温 NaOH 溶液中における Cr 含有 Ni 基合金では、すでに報告した⁸⁾ように、電流減衰曲線からみたまかけの再不動態化にともなう皮膜の形成過程は上述の低合金鋼の場合と類似しており、急速ひずみ付加直後からある短い時間の範囲(本測定結果では数 10 ms 以内)における電流密度は $\exp(-tn)$ (t は時間, n は定数) に従って減衰し、それ以降少なくとも 5 s までの電流密度は t^{-n} に従って減衰している。しかしながら、その組成については電位-pH 図⁴⁾からアルカリ環境で Cr 酸化物が安定して存在しえない事情から考えて皮膜形成の初期過程では主として

の反応により Ni 酸化物層が形成され、その後その内層に主として

の反応によって Cr 酸化物層の発達が起こるように思われる。この内層 Cr 酸化物層の生成については次に論ずる。

2. 再不動態化に及ぼす Cr 量の影響

一般に、中性ないし酸性環境における耐食性は合金の皮膜中の Cr 濃度が大きな影響を及ぼし、Cr 含有量の高い合金ほど生成する皮膜中の Cr 濃度も高く、したがって耐食性も高いことがすでに明らかにされている⁹⁾。さらに、生成した皮膜の溶解抑制能も Cr 量の増加により大きくなることを柴田と藤本¹⁰⁾が高温のほう酸緩衝水溶液中でひ

ずみ電極試験により明らかにしている。

高温弱アルカリ溶液(室温での pH=10.1)中で Ni 基合金の表面に生成する皮膜については、すでに McIntyre ら⁽¹¹⁾が 600 合金で ESCA を用いて調べている。それによると表面皮膜は外層 Ni 水酸化物 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ + Ni 酸化物 (NiO), 内層 Cr_2O_3 の二層構造をなしており, H_2 加圧の還元性雰囲気では外層の厚さが薄く, 内層 Cr_2O_3 の厚さは O_2 加圧の酸化性雰囲気の場合に比べて厚いことが報告されている。

今回, 高温アルカリ溶液中における Cr 含有 Ni 基合金の腐食皮膜は III.3 から明らかなように, 外層 Ni 水酸化物 + 酸化物が存在し, その内層に Cr 酸化物が安定に存在する事実から, 高温 NaOH 溶液中における Ni 基合金の耐食性に及ぼす Cr 量の影響については, 水溶液と接する外層 Ni 水酸化物または酸化物層が保護皮膜的な働きをなし, その存在下で内層に Cr 酸化物層が発達することによって耐食性向上に寄与しているように思われる。

すなわち, Fig. 12 に示すように高温 4%NaOH 水溶液中で腐食初期では Fe や Cr は水溶液中にイオンとして溶けるが, Ni はこのような NaOH 環境でも Ni 酸化物として安定に存在しうるために合金表面に Ni 水酸化物または Ni 酸化物が生成する。ある時間経過後, この皮膜が OH^- イオンは通しにくいというようなイオン選択性の保護皮膜となって, その下層の地界面付近の溶液の pH が Cr_2O_3 や CrOOH が安定に存在しうるような中性寄りの環境となって内層に Cr 酸化物が発達する。

このように考えると電位-pH 図⁽⁴⁾におけるアルカリ環境で Cr 酸化物が安定に存在しえないことがらに対する説明

Fig. 12 Schematic figures of the growth of the corrosion film of high nickel alloys in high temperature NaOH solution and the pH-potential diagram of the Cr- H_2O system.

づけができ, さらに Fig. 3~5 に示したような Cr 含有 Ni 基合金の再不働態化速度が Cr 量の増加と共に大きくなる実験データも説明できる。その場合, 再不働態化速度が Cr 量の増加と共に大きくなるのは, 定性的には皮膜/合金界面付近で Cr 酸化物皮膜の形成に必要な地からの Cr イオンの単位時間あたりの供給量は合金自身の Cr 量が高くなるほど多くなることに起因しているためであろうと思われる。なお, Fig. 3~5 のひずみ電極試験データで, 急速歪停止直後から 5000 ms の極短時間の間に生成する皮膜は, 当然 Fig. 7 に示した長時間浸漬によって得た腐食皮膜分析データとは皮膜厚さや Fe, Ni, Cr 各元素の濃度分布などは異なっている。しかしながら, 極短時間のアノード溶解により, 新生面上にまず Ni-O 主体の分子量が形成され, その内層に Cr 酸化物主体の層が生成・成長してゆくものと考えられ, 腐食皮膜生成初期から二層構造をとる点基本的には長時間浸漬皮膜構造と同一であるものと思われる。

不働態化が起るには腐食環境に応じた濃度まで Cr イオンが皮膜中に濃縮する必要があるものと考えられる。本研究では活性態/不働態遷移領域付近に相当する電位で Cr 量がおおよそ 15% 以上になると再不働態化速度が明瞭に大きくなる結果から判断して, 腐食性の大きい高温 NaOH 水溶液環境において不働態化により耐食性を確保するためには皮膜中にかなりの Cr イオン量が必要になるものと推察される。

今回明らかにした高温 NaOH 水溶液中における Cr 含有 Ni 基合金のひずみ電極挙動や腐食皮膜に及ぼす Cr 量の影響に関して, 皮膜修復過程に Cr が大きく関与している点が中性~酸性環境と相通ずる事象として興味深いことであるように考えられる。

V. 結 論

急速ひずみ電極法を用いて, 高温 NaOH 水溶液中における Cr 含有 Ni 基合金の皮膜修復挙動を調べると共に, 生成する腐食皮膜の分析を行ない, 以下の結果を得た。

- (1) Cr 量が増加すると共に, Ni 基合金で生成する皮膜の再不働化速度は大きくなった。
- (2) 腐食皮膜は外層: Ni, 内層: Cr のそれぞれ水酸化物および酸化物主体から成る二層構造をなしており, Cr 量が増加すると共に内層の Cr 濃度が大きくなった。
- (3) このような Cr 含有 Ni 基合金の Cr 量の増加による再不働態化の促進と内層 Cr 酸化物層の発達, 高温 NaOH 水溶液中における耐食性向上に寄与し, その生成に対しては外層 Ni 水酸化物または酸化物の存在が重要な役割を果たしているものと考えられる。

文 献

- (1) A. J. Sedriks, J. W. Shultz and A. M. Cordovi: Boshoku Gijutsu, 28(1979), 82.
- (2) M. O. Speidel: The First US-Japan Joint Symposium on Light Water Reactors, Fuji, Japan (1978), 45.
- (3) T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sasaguri, T. Kusakabe, H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami and M. Inoue: Proc. 2nd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Monterey, California, (1985), 593.
- (4) たとえば H. E. Townsend: Corrosion Science, 10(1970), 343.
- (5) G. J. Theus: Nucl. Tech., 28(1976), 388.
- (6) T. Shibata and R. W. Staehle: Proc. 5th Int. Congr. on Metallic Corrosion, NACE, USA, (1975), 487.
- (7) F. P. Ford: EPRI, NP-2589, Final Report, September, (1982).
- (8) 山中和夫: 防食技術, 37(1988), 672.
- (9) 橋本功二: 化学工学, 45, No. 8(1981), 493.
- (10) 柴田俊夫, 藤本慎司: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), 535.
- (11) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk and D. Owen: J. Electrochemical Soc., 126(1979), 750.