溶融炭酸塩中における Fe-Ni 系合金の腐食挙動 II. 腐食生成物中の Li および K の分布からの考察

竹内 謙, 小浦 延幸*

Corrosion Behavior of Fe-Ni Alloys in Molten Carbonates II. Investigation for the Behavior of Li and K in the Formed Oxide Layer

Ken TAKEUCHI and Nobuyuki KOURA*

Received August 28, 1995; Accepted December 1, 1995

Corrosion behavior of Fe-Ni alloys in molten carbonates has been investigated. The immersion test and the A. C. Impedance measurement for various Fe-Ni alloys in the melts were carried out. The fitting parameter for the equivalent circuit, particularly the resistance of oxide film (R_f), was varied with the Ni content of the alloy and the melt composition. It was considered that the change was caused by the difference of the characteristic of oxide film. The distribution of elements in the oxide film and the substrate was analyzed by GDS. The existence of a condensed Ni part was recognized at the boundary between oxide film and substrate after the immersion test. This Ni condensed part seemed to prevent the Li and K diffusions to the inner part of substrate. On the other hand, the structure of the oxide film varied with the Ni content of alloy and the melt composition. As the Ni content of alloy increased, the diffusion depth of Ni in the oxide film became large in any melts, but the K existed close to the oxide surface in the case of 62.0mol%Li₂CO₃-38.0mol%K₂CO₃ melt. It was also suggested that the behavior of R_f is related with the diffusion of Ni from the substrate and K from the melt.

1 緒言

溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の電解質として用いられる Li₂CO₃-K₂CO₃ 系溶融塩の塩基性度は、その浴中の Li と K の存在比により変化し、酸化物からの金属イオンの溶出量に大きな影響を与える¹⁾。また、MCFC の正極板として用いられている NiO の電導度は、溶融塩浴中での *in situ* Li ドープによって向上することが知られている²⁾。このように、浴中の Li および K は酸化物の溶解度や電導度等の性質に影響を及ぼしている。しかし、浴中から皮膜中に入る Li および K が、腐食挙動に及ぼす影響についてはほとんど検討されていない。

一方、当研究室では、浴側にこそ腐食を左右する大きな因子が存在するという考えに基づき、浴組成による、単体金属ならびにその合金の腐食挙動の相違について詳細に検討を行ってきた³⁻⁵⁾。前報⁵⁾では、Fe-Ni 合金について、浴組成および合金組成を変化させ、腐食挙動を解析した。その過程で、Fe-Ni 合金の腐食挙動が、浴組成および合金組成によって異なる

要因として、腐食生成物自体の性質の変化が挙げられることを示した。

そこで本報では、Li と K の同時定量のできる Glow Discharge Spectrometry (以下 GDS と略記) 測定⁶⁾を行って、解析が困難であった Li、さらには K および Ni の腐食生成物内ならびに基板内での分布を知り、これらと腐食挙動との相関について検討した。

2 実験方法

実験に用いた合金の組成は、Fe-5Ni (5.28wt%Ni, 0.004 wt%C), Fe-9Ni (9.27wt%Ni, 0.003wt%C), Fe-15Ni (14.79wt%Ni, 0.005wt%C) の 3 種類である。試料片は、これら合金を 5mm × 5mm × 40mm に切断し、#1200 のエメリー紙で研磨後、アセトンで脱脂したものをを用いた。また、実験に用いた浴組成は、共晶組成の Li₂CO₃/K₂CO₃=62.0/38.0 (mol%), 42.7/57.3 (mol%) (以降 62/38 浴, 43/57 浴と略記する) とした。溶融炭酸塩浴は、Li₂CO₃ および K₂CO₃ を 200℃ で 24 時間減圧乾燥後、上記浴組成になるように秤量、混合し、CO₂ 1atm 雰囲気下、650℃ で加熱溶解して用いた。交流インピーダンス測定装置および測定条件は前報⁵⁾と同様である。深さ方向の元素分布は、EPMA (Electron Probe Microanalysis) および GDS

東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)

Tokyo University of Science, Faculty of Science and Technology
(2641 Yamazaki, Noda, Chiba, Japan)

電気化学協会第 62 回大会 (1995 年 4 月) で一部発表

Key Words: Fe-Ni Alloy, Corrosion, Molten Carbonates, GDS

Fig. 1 Equivalent circuit for the corrosion of Fe-Ni alloy in the molten carbonates.

R_a : anodic reaction resistance, R_c : cathodic reaction resistance, R_f : resistance of oxide film, C_f : capacitance of oxide film, C_d : double layer capacitance, σ : Warburg coefficient for Fe, R_{sol} : solution resistance

Fig. 2 Change of the parameter, R_f , used for the calculation of the equivalent circuit with immersion time.

- (a) Fe-5Ni, (c) Fe-9Ni, (e) Fe-15Ni immersed in a 42.7mol% Li_2CO_3 -57.3mol% K_2CO_3 melt
(b) Fe-5Ni, (d) Fe-9Ni, (f) Fe-15Ni immersed in a 62.0mol% Li_2CO_3 -38.0mol% K_2CO_3 melt

(JOBIN YVON 社製 JY50SGDS) を用いて行った。

3 結果および考察

3.1 交流インピーダンス測定結果

各組成浴中に Ni 含有率の異なる Fe-Ni 合金を 100 時間浸漬し、所定時間ごとに、交流インピーダンス測定を行った。前報⁵⁾の腐食モデルおよび等価回路 (Fig. 1) を用いて、パラメータフィッティングを行った。浴組成および Ni 含有率により、各パラメータは大きく変化した。特に、皮膜抵抗 R_f (Fig. 2) は特徴的な挙動をとり、同じ浸漬時間で比較すると、Ni 含有率が增加するほど大きな値をとった。

一方、経時変化に注目すると、 R_f は、43/57 浴では約 30 時

Fig. 3 Depth profiles by GDS for corrosion products of Fe and Fe-Ni alloys immersed in molten carbonates at 923K and 1 atm CO_2 for 100 hours.

—: Fe, - - - : Li, ····· : K, - · - · : Ni, - · - · : O, - · - · : C

- (a) Fe, (c) Fe-5Ni, (e) Fe-9Ni, (g) Fe-15Ni immersed in a 42.7mol% Li_2CO_3 -57.3mol% K_2CO_3 melt

- (b) Fe, (d) Fe-5Ni, (f) Fe-9Ni, (h) Fe-15Ni immersed in a 62.0mol% Li_2CO_3 -38.0mol% K_2CO_3 melt

間で一定となるが、62/38 浴ではその後も変化し続け、極大値を持つことが分かった。この極大値に達するまでの時間は、合金中の Ni 含有率が大きくなるほど長くなる。62/38 浴の Fe-15Ni の場合、極大値はみられないが、これは、浸漬 100 時間より以降に極大値が現れるためであると推定している。

3.2 GDS 測定結果

(1) 腐食皮膜中での Ni の挙動

大気中での Fe-Ni 合金の高温酸化の場合、Ni 含有率が小さいと、Fe が選択的に酸化され、Ni が酸化物/合金界面の合金側に濃縮するとされている⁷⁾。次項 3.2 (2) を主目的に測定した GDS 測定結果 (Fig. 3) から、この熔融炭酸塩中の腐食の場合にも、Ni は合金側に濃縮 (以降、濃縮部と呼ぶ) していることが分かった。その一方、EPMA および X 線回折の測定では検出されなかった酸化物中での Ni の存在が、ここでは確認された。これは、今回用いた GDS の Ni の検出限界が ppm

Table 1 The ratio of [Diffusion depth of Ni in oxide] / [Thickness of oxide], D_{Ni} ratio, for various Fe-Ni alloys.

Alloy	62/38 melt	43/57 melt
Fe-5Ni	0.54	0.48
Fe-9Ni	0.75	0.55
Fe-15Ni	0.95	0.77

オーダーと、EPMAのそれに比べて非常に小さいために、はじめて確認可能となったものと考えている。そこで、酸化物の厚さに対するNiが拡散している部位までの厚さの比を、GDS測定結果から計算し、[酸化物中でNiが存在する範囲] / [酸化物の厚さ] という形（以降 D_{Ni} 比と略記）で Table 1 にまとめた。ここで計算するにあたり、酸化物中では、スパッタ距離はスパッタ時間に比例していると仮定した。このように、合金中のNi含有率が大きいほど、 D_{Ni} 比が大きくなることが分かった。これらについては、後程詳述する。

(2) 腐食皮膜中でのLiの挙動

GDS 測定の大きな特徴は、EPMA や XMA (X-ray Microanalyses) では把握が難しいLiそのものの挙動を、Kと同時に追える点にある。そこで、腐食生成物中でのLiの分布を、GDSを用いて観察した (Fig. 3)。炭素の強度が非常に小さいことから、LiおよびKは炭酸塩の形で残留しているのではない。また、酸素とLiとFeのスペクトルが重なっている部分では、この系の熱力学的考察⁹⁾ から、LiはFeとの複合酸化物を形成しているものと考えられる。

ここで明らかのように、Liは金属基板内部にまで拡散している。しかも、LiはFe基板中には拡散するが、Fe-Ni合金基板中にはほとんど拡散していない。酸化物から合金内部にかけてのLiのスペクトルの強度が、Niのピーク付近で急激に減少していることから、Niの存在がLiの基板中への拡散を止めているように見える。LiはNiに固溶しにくいとされており⁹⁾、このNi濃縮部もしくは合金中のNiの存在が、Liの基板中への拡散を抑制しているものと考えられる。しかし、合金中のNi含有率による酸化物内のLiの分布の変化は確認されなかった。

(3) 腐食皮膜中でのKの挙動

Kは酸化物/金属界面や、酸化物中の一部に偏在したり、基板の中までも拡散したりしているが、その傾向はLiの場合と異なり、浴組成および合金組成によって大きく変化した。43/57浴では、合金中のNi含有率に拘わらず、Kは酸化物/合金界面に偏在する傾向にある。これに対して62/38浴では、合金中のNi含有率によってKの偏在する位置は大きく変化する。合金中のNi含有率が小さい場合 (Fe-5Ni)、Kのピークは、ほぼ酸化物/合金界面にあるが、Ni含有率が大きくなる (Fe-9Ni, Fe-15Ni) と、酸化物/合金界面でなく酸化物表面付近に偏在する。

また、KもFe基板中に拡散しているが、Liの場合と同様に、Niが存在すると基板中に拡散しにくくなる傾向が認められた。

3.3 GDS測定結果と交流インピーダンス測定結果の比較

合金中のNi含有率の変化により、酸化物の性質が変化する理由として、これまで述べてきたように、酸化物皮膜の構造

Fig. 4 Line analyses by EPMA for the cross section of Fe-Ni alloys immersed in various melts at 923K and 1atm CO_2 for 100h. —: Fe, ---: Ni, ···: O

(a) Fe-5Ni, (c) Fe-9Ni, (e) Fe-15Ni immersed in a 42.7mol% Li_2CO_3 -57.3mol% K_2CO_3
(b) Fe-5Ni, (d) Fe-9Ni, (f) Fe-15Ni immersed in a 62.0mol% Li_2CO_3 -38.0mol% K_2CO_3

の変化があげられる。ここでは、Ni含有率によるその変化とフィッティングパラメータの相関について、GDS測定結果 (Fig. 3) ならびにEPMA測定結果 (Fig. 4, 5) から検討する。

(1) 合金中のNi含有率による腐食生成物皮膜の変化

合金中のNi含有率によって、 R_f が大きく変化することから、 R_f を変化させている要因の一つとして、皮膜中のNiの存在があげられる。

そこでまず、合金のNi含有率が増加するほど、 D_{Ni} 比の値の大きくなる (Table 1) 理由を検討した。GDS測定結果 (Fig. 3) から、Fe-5Niでは、Ni濃縮部のNiのスペクトル強度と合金内部の強度との差が大きく、基板中よりも酸化物/合金界面のNiの濃度が大きくなり、Ni濃縮の傾向がハッキリ認められる。それに対して、Fe-15Niでは、濃縮部と合金内部のスペクトル強度の差は小さく、Niの濃縮部は、顕著には現れない。一方、合金中のNi含有率が大きくなるほど、酸化物中のNiの強度は大きくなり、Niは濃縮するだけではなく、そこが特定の濃度に達するか、あるいは達していると、Niは酸化物中に拡散していることが分かる。

合金中のNi含有率が小さい場合は、大きい場合よりも、Feの選択的な酸化が長時間進行しないと、Niは拡散を開始する濃度にまで達しない。よって、合金中のNi含有率の大きい場合に比べて、Feの酸化物がより成長した後Niの拡散が開始

Fig. 5 Surface analyses by EPMA for the cross section of Fe-Ni alloys immersed in melts at 923K and 1atm CO_2 for 100h.

(a) Fe-5Ni, (c) Fe-9Ni, (e) Fe-15Ni immersed in a 42.7mol% Li_2CO_3 -57.3mol% K_2CO_3

(b) Fe-5Ni, (d) Fe-9Ni, (f) Fe-15Ni immersed in a 62.0mol% Li_2CO_3 -38.0mol% K_2CO_3

する。その結果、合金中のNi含有率が小さいと、 D_{Ni} 比の値は、より小さくなる (Fig. 6 a)。一方、合金中のNi含有率が大きい場合は、Feの選択的な酸化が短時間進行すれば、もしくは全く進行しなくても、Niは拡散を開始する濃度に達する (もしくは達している)。よって、それほど酸化物が成長していないくても、Niの拡散が開始し、 D_{Ni} 比の値は大きくなる (Fig. 6 b)。

このような、Niが拡散し始める濃度を知るために、合金内部の既知のNi濃度を基準として、濃縮部のNiの濃度を算出してみた (Table 2)。GDS測定では、スパッタできる深さが限られており、Fe-9Niの合金内部のNiのスペクトル強度が

Fig. 6 Schematic model of the formation of oxide film for Fe-Ni alloys with Ni diffusion.

(a) low Ni content Fe-Ni alloy (Ni content < threshold value*)

(b) high Ni content Fe-Ni alloy (Ni content > threshold value*)

*threshold value : 14wt%~17wt%

Table 2 Ni content of concentrated Ni part in Fe-Ni alloys. (wt%)

Alloy	62/38 melt	43/57 melt
Fe-5Ni	14.4	15.6
Fe-9Ni	17.0	14.8
Fe-15Ni	19.8	34.1

ハッキリしないので、ここでは、EPMA線分析 (Fig. 4) からこれらの値を求めた。なおここで、Fe-15Niの濃縮部のNi濃度は、Fe-5NiおよびFe-9Niのそれに比べて大きな値をとった。しかし、GDS測定結果では、Fe-15Niの酸化物/合金界面のNiの濃度は基板のそれとほとんど変わっていない。GDS測定結果 (Fig. 3) およびEPMA面分析の結果 (Fig. 5) から、Fe-15Niの濃縮部では、Ni濃度が局部的に大きくなっており、線分析の結果は、この部分の測定値を表しているものと考えられる。よって、Fe-5NiおよびFe-9Niの濃縮部の濃度である14wt%から17wt%が、基板からNiが拡散しはじめる濃度であると考えてよさそうである。

以上のような機構で、Ni含有率が高いFe-Ni合金ほど酸化物中での D_{Ni} 比の値は大きくなるものと考えられる。さらに、 D_{Ni} 比の値は大きくなるほど R_f の極大値が大きくなる傾向がみられることから、酸化物中のNiが占める割合が大きいほど皮膜抵抗の極大値は大きくなると考えられる。

なお、62/38浴中に浸漬したFe-5NiおよびFe-9Niの場合、一度増大した R_f が70時間後に急激に減少する。Niは時間とともに外方に拡散していくのであるから、時間とともに酸化物を占めるNiの割合が減少するとは考えにくい。このことについては後述する。

(2) 浴組成による腐食生成物皮膜の変化

3.2 (3) で述べたように、Kは酸化物中に存在するか、もし

くは、酸化物/合金界面に濃縮する傾向がある。

43/57 浴では、100 時間後の GDS 測定結果では、K は Ni 含有率によらず、酸化物/合金界面に存在する傾向が見られる。その一方で、交流インピーダンス測定結果 (Fig. 2) では、 R_f に極大値が見られない。

62/38 浴では、100 時間後の GDS 測定結果では、Ni 含有率が大きいほど、K の酸化物表面でのピークが、酸化物内部のそれよりも大きくなる。その一方で、交流インピーダンス測定結果では、 R_f は極大値を持ち、Ni 含有率が大きくなるほどその値に達するまでの時間は長くなる (Fig. 2)。

これから、62/38 浴の場合、100 時間浸漬後に K の偏在する位置は、 R_f の極大値に達するまでの時間と関係があり、酸化物表面付近に K が偏在した場合は、 R_f が極大値に達するまでの時間は長く、酸化物/合金界面付近に偏在した場合は、短くなるという傾向が認められる。

これらの結果より、合金基板から酸化物中に拡散する Ni が酸化物の性質を変化させるとともに、K の酸化物中での挙動も酸化物の性質と関係していることが示唆されたが、後者についての詳細は、さらに検討が続いている。

4 結 論

溶融炭酸塩中での、Fe-Ni 合金の 100 時間の交流インピーダンス測定を行うとともに、浸漬後の試料片の深さ方向の元素分布の分析を EPMA および GDS を用いて行った。交流インピーダンス測定結果を、前報⁵⁾で作製した等価回路を用いてフィッティングした結果、皮膜抵抗 R_f が最も顕著な挙動をとった。一方、EPMA および GDS 測定結果から、Fe-Ni 合金では、酸化物/合金界面に Ni が濃縮していた。また、Fe を浸

漬した場合は、Li および K が基板中にまで拡散していたが、Fe-Ni 合金を浸漬した場合は、この Ni 濃縮部より内部には、Li および K は拡散せず、Ni の存在がこれらの拡散を抑制しているものと考えられた。さらに、Fe-Ni 合金基板から、微量ではあるが Ni は酸化物中に拡散しており、この酸化物中に拡散した Ni が酸化物を占める割合が大きいほど、43/57 浴では R_f の値は大きくなり、また、62/38 浴では R_f の極大値が大きくなる傾向が見られた。62/38 浴の場合は、酸化物中で K の存在する位置と R_f が極大値を持つまでの時間には相関が見られた。

これから、酸化物中の Ni が皮膜抵抗を変化させるとともに、酸化物中の K の位置も皮膜抵抗の挙動と関係していることが示唆された。

参考文献

- 1) S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2713(1990).
- 2) 瀧沢孝一, 仁科辰夫, 内田 勇, 電気化学, **58**, 442(1990).
- 3) 藤本延和, 小浦延幸, 電気化学, **58**, 79(1990).
- 4) 藤本延和, 小浦延幸, 電気化学, **61**, 313(1993).
- 5) 小浦延幸, 竹内 謙, 電気化学, **64**(No.1), 印刷中(1996).
- 6) 林 孝行, 鈴木良一, 表面技術, **45**, 838(1994).
- 7) 腐食防食協会編, 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, p.59(1982).
- 8) 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之, 加藤茂実, 太田健一郎, 電気化学, **58**, 57(1991).
- 9) D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1808(1994).