硝酸塩系溶融塩中におけるステンレス鋼の溶出挙動

辻 野 文 三*, 沖 猛 雄**

The Corrosion Behavior of Stainless Steel in Molten $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Salt

Bunzo TSUJINO* and Takeo OKI**

Key Words : Molten $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Salt, Stainless Steel, Galvanic Couple Method, Corrosion Rate, Coloration

1. 緒 言

溶融塩は熱媒体、反応担体などの特性が優れているので、溶融塩増殖炉、燃料電池、蓄熱材などに用いられている。しかしながら、その使用実績とともに金属材料の酸化、すなわち耐食性が問題となる。一方、溶融塩を用いて耐摩耗性、耐食性、カラー化などの機能が付加されている。本研究は溶融塩中における溶出速度の評価法と溶融塩による表面改質について検討することを目的としている。前報¹⁾では、その一環として硝酸塩系溶融塩中で、軟鋼と対極との短絡電流よりその溶出挙動及び溶出速度を比較的精度良く評価できることを報告した。

そこで本研究では、硝酸塩系溶融塩中におけるステンレス鋼の溶出挙動について検討したので報告する。

2. 実験方法

実験に用いた供試材はステンレス鋼 (JIS SUS304) で、 $20 \times 20 \times 1$ mm の寸法に切断した。試験片はエメリー紙で全面を 500 番まで研磨した後、アセトンで脱脂した。

硝酸塩系溶融塩は市販特級 NaNO_3 と KNO_3 を等モル (この系の極小点、融点; 222°C ²⁾、以後 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩と称する) 混合して用いた。

溶融中の挙動は実験前後の重量変化と、試験片と白金間に流れる短絡電流によって求めた。短絡電流の測定は前報¹⁾と同じ方法で行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩中における酸化挙動

$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩の各温度において、単独浸せきした場合と白金を短絡した場合 (面積比; $A_{\text{Pt}}/A_{\text{SUS304}} = 1$, A は見掛けの表面積) における単位面積当たりの重量の

Fig. 1 Relationship between $\sqrt{t}$ and weight gain.
250°C (○; uncoupled SUS 304, ●; Pt-SUS 304)
550°C (△; uncoupled SUS 304, ▲; Pt-SUS 304)

経時変化と時間 $\sqrt{t}$ との関係を図 1 に示す。硝酸系溶融塩は強い酸化性雰囲気であるので、当然のことながら重量増加が現れるはずである。従って、前報¹⁾の軟鋼では放物線則が成立した。しかしながら、ステンレス鋼では放物線則の範囲が限定され、両温度ともある時間経過後の酸化速度が著しく低下している。更に、これらの反応を従来の結果^{1), 3)}と考え合わせると、(1)-(3) 式が得られる。

すなわち、軟鋼の場合は生成された Fe_3O_4 の酸化皮

* 大阪府立大学総合科学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Integrated Arts and Sci., Univ. of Osaka Pref.
(4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi, Osaka 591)

** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市中千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Fig. 2 Time changes of current density of Pt-SUS 304 couple in molten $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ salt ($A_{\text{Pt}}/A_{\text{SUS 304}} = 1$).

膜が完全でないために放物線則になるが、ステンレス鋼の場合はち密な複合酸化皮膜が生成するのでその後の増量が少なくなり、放物線則にしたがわなくなったものと推察される。なお、浸せき時間の少ないところで重量減少が現れたのは、(1)式のアノード反応である溶出反応が(2)式の酸化反応よりも先に起こっていることを裏付けているものと考えられる。

3. 2 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩中における短絡電流

$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩、 550°C において、白金と短絡した SUS 304 ($A_{\text{Pt}}/A_{\text{SUS 304}} = 1$) の短絡電流密度の経時変化を図 2 に示す。初期の最大電流密度は前報の軟鋼の場合とほとんど変わらない値となった。この初期の最大電流は(1)式に対応する反応が起こっているものと推察される。また最大電流値以後については軟鋼の場合はプラスの値であるが、ステンレス鋼ではマイナスの値となり、その傾向は高温になるとともに顕著となった。この反応を推察すると、(1)式の反応後直ちに(2)式に示す反応が起こり、対極の白金に対してカソードとなるほどち密で強固な酸化皮膜が生成されたものと考えられる。

3. 3 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩による色調の変化

硝酸系溶融塩は極めて酸化性の強い溶融塩であるので皮膜が生成し、その酸化皮膜によって着色する。従って、

その色調は酸化皮膜の厚みによって変化する。例えば、ステンレス鋼では温度の上昇につれて金、赤紫、青色などに色調が変化すると述べられている⁴⁾。また一部の色調に対しては温度制御が厳しいと付け加えられている。温度と時間を電気量の関数として表わした前報の軟鋼では赤紫、青、灰及び黒色となり、温度のみのよりも電気量で表わすと、さらに安定した制御が容易となった。ただ、ステンレス鋼では根本らの結果に比べて、ほとんど金色だけの色調となった。この理由としては、本実験では硝酸塩系溶融塩の熱分解の起こらない 550°C 以下の低温であるためと考えられる。

4. 結 言

硝酸系溶融塩として、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩 (等モル) 中において溶融塩の熱分解が起こらない温度で、しかも生成した酸化物の脱落の起こらない時間内で、白金と短絡したステンレス鋼の溶出挙動について検討した結果、次のことが判明した。

- 1) $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩中において、単独に浸せきしたステンレス鋼及び白金と短絡されたステンレス鋼の酸化皮膜の成長は放物線則の範囲が初期に限定され、それ以後の酸化皮膜の成長が低下した。
- 2) $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 塩中において、ガルバニックカップルによって生ずる短絡電流は溶融塩中の反応に対応した情報を推定できる。

謝 辞

本研究は財団法人スガウエザリング技術振興財団よりの平成 3 年度の研究助成金を受けて行われたものであり、ここに記して深く感謝致します。

(1992-1-16 受理)

文 献

- 1) 辻野文三, 沖 猛雄; 高温学会誌, **18**, 20 (1992)
- 2) Adelheid Kofler; *Monatsh. Chem.*, **86**, 646 (1955)
- 3) 西方 篤, 沼田博雄, 春山志郎; 日本金属学会誌, **45**, 610 (1981)
- 4) 根本力男, 堀田勝彦; 防錆技術, **35**, 124 (1986)