

# 溶融 $\text{NaNO}_3$ 中におけるクロムの腐食挙動†

原 基 永原敏行††  
佐藤芳幸 中川時子

秋田大学鉱山学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 9 (1995), pp. 960-966

## Corrosion Behavior of Chromium in Molten $\text{NaNO}_3$

Motoi Hara, Toshiyuki Nagahara,  
Yoshiyuki Sato and Tokiko Nakagawa

Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita

The corrosion behavior of pure chromium in molten  $\text{NaNO}_3$  has been examined by the measurement of corrosion loss and the electrochemical measurement. Particular attention was given to the influence of melt temperature. Corrosion losses of pure chromium in the temperature range lower than 723 K were small, whereas those in the temperature range higher than 823 K were extremely large. It was found that a surface oxide consisting of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was formed on the chromium after the corrosion test in the low temperature range. In the high temperature range, on the contrary, the formation of the surface oxide was not found, and the specimen surface showed a feature of vigorous dissolution. Such a temperature dependence of the corrosion behavior corresponded to that of the electrochemical behavior. That is to say, the anodic polarization curves measured at the low temperatures showed the spontaneous passivation behavior, while those at the high temperatures showed a large rise in anodic current density from the low corrosion potential. As the result of the corrosion test of oxides in molten  $\text{NaNO}_3$ , it was found that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dissolved vigorously in the high temperature range. Consequently, it was thought that the high corrosion rate of chromium in molten  $\text{NaNO}_3$  at high temperature was attributed to a dissolution of the surface oxide consisting of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and a consequent electrochemical corrosion reaction of chromium.

(Received May 9, 1995)

**Keywords:** corrosion, chromium, molten salt, sodium nitrate, electrochemical study, chromium oxide

## I. 緒 言

金属 Cr は難加工性で、バルク材としての使用が限定されていたが、粉末冶金法の進歩により各種形状のバルク材が製造されるようになり、金属 Cr の種々の分野での利用が検討されている。とくに、高耐食性の特性を生かして、苛酷な腐食環境における使用が期待される。したがって、種々の腐食性環境において金属 Cr の耐食性を評価することは、その用途拡大において重要であると考えられる。

溶融塩はエネルギー変換材料として、原子力システムへの応用、燃料電池への応用、蓄熱、伝熱媒体としての応用など多方面での利用が期待されている。このような溶融塩の利用拡大に伴い、構成材料として使用される各種金属の溶融塩中における耐食性の評価が今日の重要な研究課題になっている。

金属 Cr の溶融塩中での耐食性の研究は、主として  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  塩中で行われている。著者らの一部<sup>(1)</sup>は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  単独塩ならびに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl 混合塩中における Ni-Cr 合金ならびに金属

Cr の腐食挙動を電気化学的に調べ、Ni への Cr 添加が Ni の不動態化を促し、金属 Cr 自体は自己不動態化挙動を示すことを明らかにした。吉葉ら<sup>(2)</sup>は、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl 混合塩塗布下における金属 Cr の高温耐食性を調べ、金属 Cr の耐食性が NaCl 濃度に強く依存し、低 NaCl 濃度において高い耐食性を示すが高 NaCl 濃度では激しく腐食すると報告している。このように溶融塩中での金属 Cr の腐食挙動は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl 系を中心に明らかにされつつある。しかし、酸化力の強い硝酸塩中においては金属 Cr の耐食性評価は行われておらず、硝酸塩中での金属 Cr の腐食挙動は未だ明らかではない。硝酸塩は低融点、高熱容量などの特性をもつため、高温熱媒体として新エネルギー分野での応用が期待される塩である。

以上の観点より、本研究では、溶融  $\text{NaNO}_3$  中における金属 Cr の腐食挙動を浴温度の影響を通して調べた。さらには電気化学的挙動を調べ、溶融  $\text{NaNO}_3$  中における金属 Cr の腐食を電気化学的観点から検討した。

## II. 実験方法

### 1. 試料ならびに試験塩

本実験に用いた試料は、市販の HIP 成型の純 Cr 板と比

† 1994年10月日本金属学会秋期大会において一部発表  
†† 秋田大学大学院生、現在：スタンレー電気㈱

較試料として用いた市販の純 Fe ならびに Ni 板である。これらの化学組成を **Table 1** に示す。これらを約 10 mm × 10 mm × 2 mm の板状に切断して、腐食試験ならびに電気化学的測定用の試料とした。試料表面はエメリー紙400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。試験塩には、特級試薬の NaNO<sub>3</sub> 塩を用いた。

2. 腐食減量測定試験

Ar 雰囲気下の熔融 NaNO<sub>3</sub> 中に試料を一定時間浸漬し、浸漬前後の試料の質量差を測定することにより腐食減量を求め、腐食減量が浸漬時間ならびに試験温度によりどのように変化するかを調べた。純 Cr の試料が腐食を起こす場合には全面溶解型の腐食を起こすため、試験後の試料については脱スケールを行う必要はなかった。試験容器には内径 20 mm のアルミナ管を使用した。試験塩の量は、熔融後の試験塩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。腐食試験は、Ar ガスを 7.2 ks 以上吹きかけた後に白金線につり下げた試料を所定の温度の試験浴に浸漬して開始した。試験中の Ar ガスの流量は  $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  とした。

3. 電気化学的測定

腐食挙動を電気化学的観点から検討するため、腐食電位の測定とともに、アノードならびにカソード分極曲線の測定を行った。電気化学的測定に用いた照合電極ならびに電解セルの概略を **Fig. 1(a)** ならびに **(b)** にそれぞれ示す。照合電極には、外径 5 mm、長さ 500 mm のムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) 管の中に AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> (0.1モル分率 AgNO<sub>3</sub>) 混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。電解セルには、内径 20 mm、高さ 125 mm のアルミナ管を使用した。このセルをさらに内径 30 mm、高さ 490 mm の石英製の容器に入れ、縦型電気炉中に設置した。電解セル中に試験塩を入れ、ガス吹き込み用ノズルより Ar ガスを塩浴上に吹きかけながら、塩を目的温度まで昇温した。浴温度が目的温度に達した後、試料極、対極、照合電極ならびに熱電対用保護管を浴中に設置した。試験塩の量は、腐食減量測定試験と同様に熔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。電気化学的測定中においては、Ar ガスを  $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  の流速で試験浴上に吹きかけた。試料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 × 20 mm × 0.4 mm の白金板を用いた。分極曲線の測定は動電位法により行い、電位送り速度は  $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  とした。

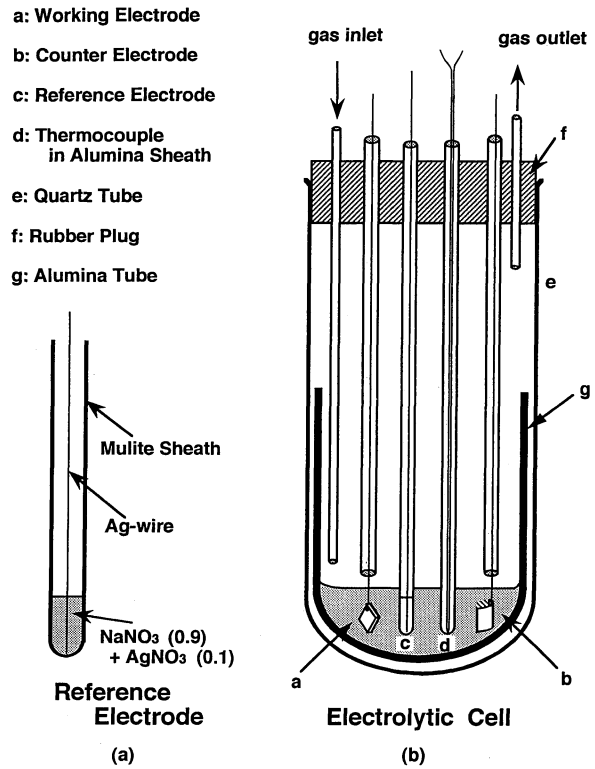


Fig. 1 Electrolytic cell and reference electrode for electrochemical measurement.

III. 実験結果および考察

1. 腐食減量および腐食速度

**Fig. 2** は、823 K の熔融 NaNO<sub>3</sub> 中における純 Cr の腐食減量を浸漬時間に対して示す。比較のために、同環境における純 Fe ならびに Ni の結果も合わせて示す。純 Fe ならびに Ni では腐食減量は検出されない。3.6 ks 後の両試料表面上には光干渉皮膜の生成が認められた。これに対し、純 Cr の腐食減量は浸漬時間に対し直線的に増加し、純 Fe ならびに Ni に比べ腐食減量が著しく大きいことがわかる。

次にこのような純 Cr の腐食減量が浴温度によりどのように影響されるかを調べた。**Fig. 3** に、673~873 K の熔融 NaNO<sub>3</sub> 中における純 Cr の腐食減量を浸漬時間に対して示す。673~773 K までは腐食減量が小さいのに対し、823 K、873 K と温度が上昇するとともに腐食減量が増大することがわかる。**Fig. 3** の結果より、腐食減量が浸漬時間により直線的に増加していることがわかったため、直線の傾きより腐食速度を求めた。

Table 1 Chemical composition of specimens used.

	(mass%)											
Materials	Cr	Fe	Ni	S	C	Cu	P	Pb	O	N	Si	Mn
Cr	99.9	0.08	—	0.001	0.014	0.0002	0.001	0.0001	0.032	0.002	—	—
Ni	—	—	99.66	0.004	0.01	0.01	—	—	—	—	0.04	0.24
Fe	—	99.94	—	0.0045	0.025	0.0001	0.001	—	0.038	0.0016	—	0.0011

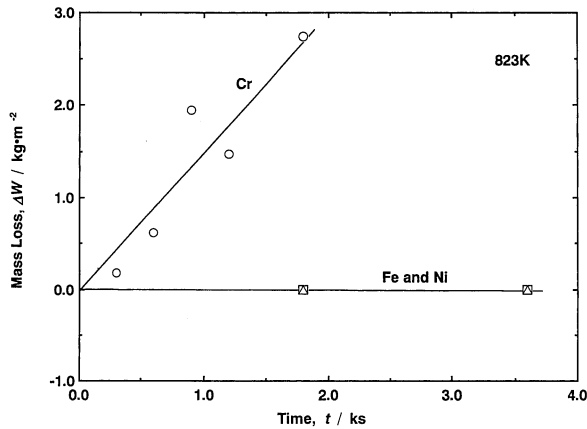


Fig. 2 Changes in mass losses of pure chromium, iron and nickel with immersion time in molten NaNO<sub>3</sub> at 823 K.

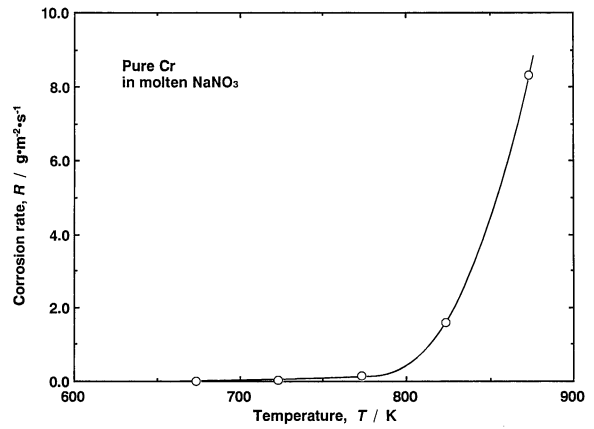


Fig. 4 Effect of temperature on corrosion rates of pure chromium in molten NaNO<sub>3</sub>.

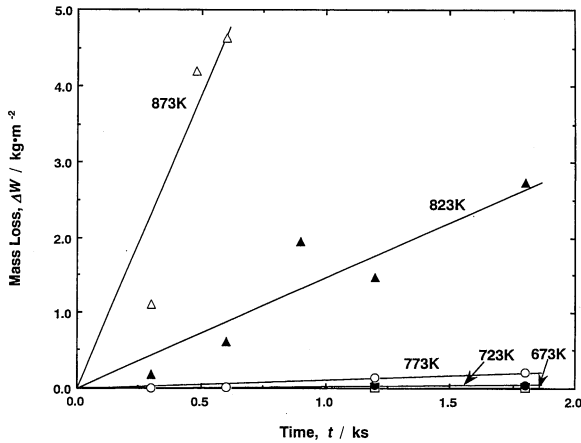


Fig. 3 Changes in mass losses of pure chromium with immersion time in molten NaNO<sub>3</sub> at various temperatures.

Fig. 4は、このようにして求めた腐食速度を温度に対して示したものである。823 K 以上で急激に腐食速度が上昇することがわかる。

2. 腐食形態ならびに腐食塩

Fig. 5(a)ならびに(b)は、それぞれ 723 K の NaNO<sub>3</sub> 浴中に 1.2 ks 間ならびに 873 K の NaNO<sub>3</sub> 浴中に 0.6 ks 間浸漬後の Cr 試料の実体写真である。腐食減量が小さかった 723 K の浴中に浸漬後の試料(Fig. 5(a))は、寸法が浸漬前と変わっておらず、溶解が起こった様子は認められない。試料表面においては黒い部分と白い部分が観察される。黒い部分は試料表面上に成長した皮膜であり、白い部分はその皮膜が局部的に取れたものである。X 線回折により、黒色皮膜が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを確かめた。一方、腐食減量の大きかった 873 K の NaNO<sub>3</sub> 浴中に浸漬後の試料(Fig. 5(b))は、寸法、厚さとも浸漬前に比べ減少しており、全面溶解型の腐食が起こったことがわかる。試料表面には、黒色の皮膜生成は認められず、黄緑色がかった光沢を呈している。

腐食減量の大きい 823 ならびに 873 K の腐食試験では、試験

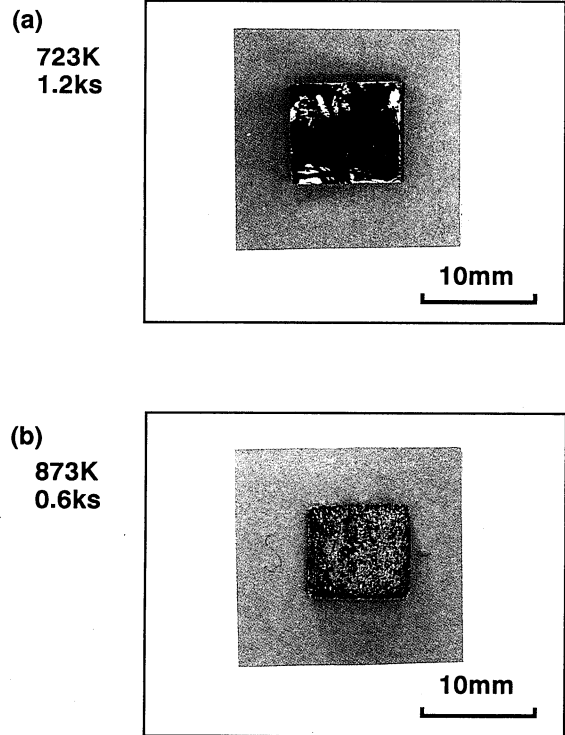


Fig. 5 Photographs of pure chromium specimens after immersion test in molten NaNO<sub>3</sub> (a) at 723 K for 1.2 ks and (b) at 873 K for 0.6 ks.

後の塩が黄色に変色しているのが認められた。このような腐食塩を脱イオン水に溶かし、この溶液に Ag<sup>+</sup> を添加した結果、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 生成による赤褐色の沈殿が認められたため、腐食塩中の黄色を呈する物質が CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンであることが確認できた。このことをふまえ、腐食塩中、イオンとして溶出している Cr 質量を原子吸光法により定量分析した。その結果、腐食塩中の Cr 質量とこのとき測定された試料の腐食減量がほぼ一致することを確認した。したがって、Cr は腐食により固体状の腐食生成物とはならず、すべて CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> として溶出することが

わかった。

823 K ならびに 873 K における同様の腐食試験では、試験中、浴中から刺激臭のある赤褐色ガスの発生が認められた。ガスクロマトグラムによりこのガスが NO<sub>2</sub> であることが確かめられた。

以上のように、金属 Cr は腐食の起こらない低温域では表面に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の黒色皮膜を生成するが、腐食減量の大きい 823 K 以上の高温域では黒色皮膜の生成は起こらず NO<sub>2</sub> ガスを発生させながら CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> として全面溶解することがわかった。

### 3. 電気化学的挙動

#### (1) 自然浸漬電位

Fig. 6 は、Ar 雰囲気下、673~873 K の熔融 NaNO<sub>3</sub> 中に純 Cr を浸漬したときの自然浸漬電位の経時変化を示したものである。自然浸漬電位は、673 K ならびに 723 K の低温で高く 0.3 V 付近の値を示す。しかし、温度上昇とともに低下し、823 K ならびに 873 K では -0.2~-0.3 V を示すようになる。このような自然浸漬電位の温度依存性は、Fig. 4 に示した腐食速度の温度依存性と対応する。すなわち、腐食速度の低い 723 K 以下では自然浸漬電位は高く、腐食速度の高くなる 823 K 以上では自然浸漬電位は低くなる。

#### (2) アノード分極挙動

Fig. 7 は、Ar 雰囲気下、熔融 NaNO<sub>3</sub> 中、673~823 K の各温度における純 Cr のアノード分極曲線を示したものである。いずれの分極曲線も試料を浸漬後、浴温度が実験温度に到達した後ただちに測定を開始したものである。673 K ならびに 723 K では、自然浸漬電位より電位を上昇させてもアノード電流密度が停滞しており、アノード溶解反応が抑制されていることがわかる。しかし、773 K 以上の高温域では電流密度の停滞はみられなくなり、自然浸漬電位より電流密度の上昇のみが起こるようになる。また、このような電流密度の上昇の仕方が温度上昇とともに大きくなることわかる。このことは、温度上昇により自然浸漬下での電気化学的腐食速度が増大することを示しており、Fig. 4 に示した腐食速度の温度依存性と一致する。

Fig. 8 に、823 K における純 Cr のアノード分極曲線を同温

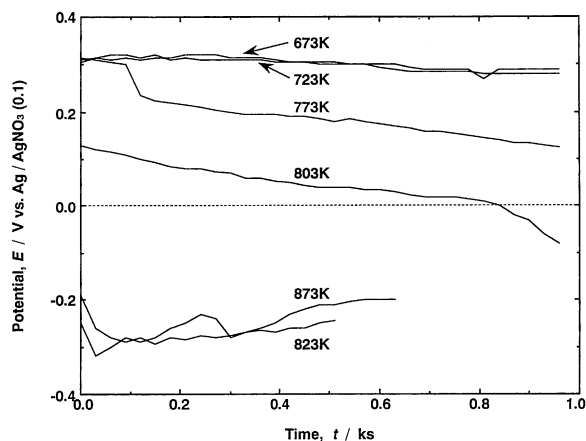


Fig. 6 Changes in corrosion potentials of pure chromium with immersion time in molten NaNO<sub>3</sub> at various temperatures.

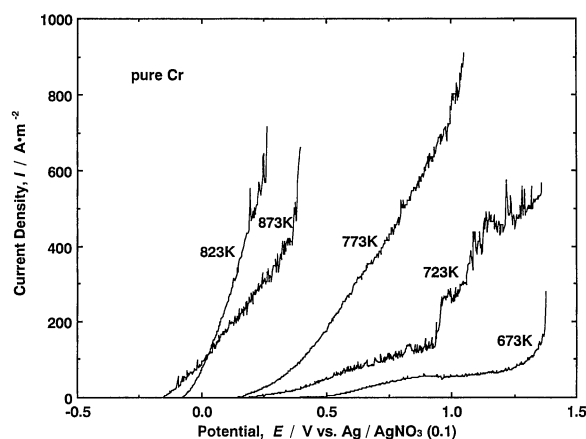


Fig. 7 Anodic polarization curves of pure chromium in molten NaNO<sub>3</sub> at various temperatures.

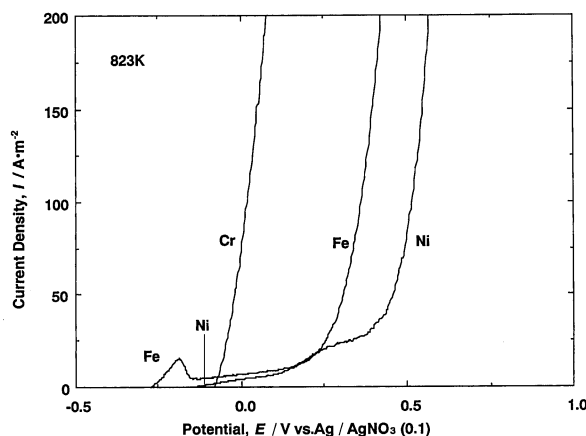


Fig. 8 Anodic polarization curves of pure chromium, iron and nickel in molten NaNO<sub>3</sub> at 823 K.

度における純 Fe ならびに Ni のアノード分極曲線と比較して示す。純 Cr では自然浸漬電位より電流密度の大きな上昇を示すのに対し、純 Fe ならびに Ni では電位上昇とともに電流密度の停滞を示す。この結果より、自然浸漬下において純 Cr が活性溶解反応を起こすのに対し、純 Fe, Ni では自己不動態化していることが推察される。このことは、同一環境下で純 Cr の腐食減量が大きいのにに対し、純 Fe ならびに Ni の腐食減量がきわめて小さいこと (Fig. 2) によく対応する。

#### (3) カソード分極挙動

Fig. 9 に、Ar 雰囲気下、熔融 NaNO<sub>3</sub> 中、673~873 K における Pt のカソード分極曲線を示す。Pt は熔融 NaNO<sub>3</sub> 中で腐食せず、また厚い表面酸化物も生成しないため、Pt を試料としてカソード分極曲線を測定すると、試料からの溶解イオン種や試料上に生成する表面酸化物のカソード還元反応は起こらず、NaNO<sub>3</sub> の電離イオン種や解離生成物質のカソード還元反応のみを調べることができる。いずれの温度の分極曲線とも、自然浸漬電位から限界電流を示す領域が観察され、さらに低電位域でカソード電流の上昇が観察される。自然浸漬電位から観察される限界電流値には温度依存性が認められる。すなわち、

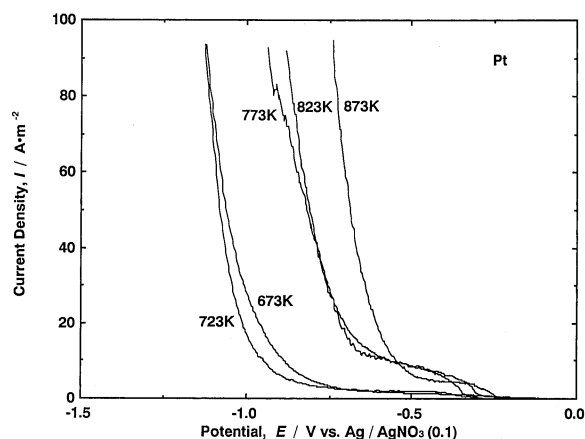
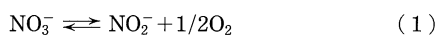


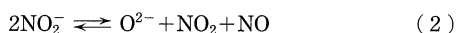
Fig. 9 Cathodic polarization curves of platinum in molten  $\text{NaNO}_3$  at various temperatures.

限界電流は673ならびに723 Kでは小さいのに対し、773 K以上では限界電流は大きくなる。773 K以上で限界電流が大きくなるのは次のような理由によると考えられる。

$\text{NO}_3^-$  は773 Kまでは安定であるが、それ以上の温度域では式(1)の分解反応を起こすことが知られている<sup>(3)</sup>。



さらに $\text{NO}_2^-$  は次式の解離平衡を起こす<sup>(3)</sup>。



したがって、773 K以上では式(1)で発生した $\text{O}_2$ あるいは式(2)で発生した $\text{NO}_2$  ガスがカソード反応種になり、これらの還元反応がカソード分極曲線上で限界電流を示すものと考えられる。 $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$ などのガスのカソード還元反応が熔融塩中で限界電流を示すことは硫酸塩や塩化物などで認められている<sup>(1)(4)</sup>。Fig. 9のカソード分極曲線において、低電位域で観察される電流密度の上昇は電離イオン種である $\text{Na}^+$ あるいは $\text{NO}_3^-$ の還元反応による<sup>(5)</sup>と考えられる。

前節で述べたように、高温の熔融 $\text{NaNO}_3$ 中に純Crを浸漬すると、純Crは激しく溶解し、浴はCrの溶解イオン種である $\text{CrO}_4^{2-}$ により黄色に変色した。このようなCrの溶解イオン種がカソード反応にどのように関与するかを調べるために、浴中でCrを溶解させた後、Pt電極を用いてカソード分極曲線を測定した。

Fig. 10に、Crを823 Kの浴中で1.8 ks間溶解させることで浴中にCrの溶解イオン種を含ませ、その中でPtのカソード分極曲線を測定した結果を示す。比較のために、Crの溶解イオン種を含まない浴中での結果も合わせて示してある。Crの溶解イオン種を含む浴中においては、自然浸漬電位からのカソード電流の立ち上がりが大きくなり、 $\text{CrO}_4^{2-}$ がこの環境で非常に還元されやすいイオンであることがわかる。Crが激しく腐食する823ならびに873 Kでの自然浸漬電位、 $-0.3 \sim -0.2$  Vにおいて大きなカソード電流密度が認められるため、Crの溶解反応により生じる $\text{CrO}_4^{2-}$ が腐食反応の強力な酸化剤になることが推察される。濃厚硝酸水溶液中においては6価のクロムイオンの還元反応が起こり、この反応がステンレス鋼や純Crの腐食反応のカソード反応になることがすでに報告されている<sup>(6)(7)</sup>。

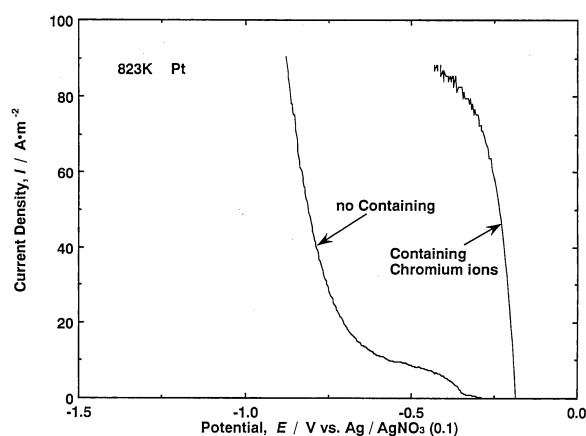


Fig. 10 Cathodic polarization curves of platinum in  $\text{NaNO}_3$  melts at 823 K with and without dissolved chromium ions.

#### 4. 酸化物の溶解量

Fig. 7で示したように、673ならびに723 Kでは自然浸漬電位からのアノード電流密度の上昇の仕方が小さく自己不動態化に近い挙動を示したのに対し、773 K以上になると電流密度の立ち上がり大きい活性溶解挙動を示した。また腐食試験後の試料表面を観察すると、673ならびに723 Kでは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ よりなる黒色の表面酸化物が形成され腐食の様子は認められなかったが、773 K以上ではこのような表面酸化物は観察されず、全面溶解の様子を呈した。このようなアノード分極挙動と表面形態より、673ならびに723 Kにおける自己不動態化は、腐食反応に対し保護的に作用する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の生成によると考えられ、773 K以上の高温域で活性溶解の挙動を示したのは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜が安定に生成し得ないことによると推察される。このことを確かめるため、熔融 $\text{NaNO}_3$ 中における $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の安定性の浴温度依存性を調べた。

Fig. 11に、Ar雰囲気下の熔融 $\text{NaNO}_3$ 中に5 gの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末を1.8 ks間浸漬したときの溶解したCr質量を試験温度に対して示す。溶解したCr質量の測定は、試験後の塩を一定量の脱イオン水に溶かし、その水溶液中のCr濃度を原子吸光法により分析することにより行った。Fig. 11より、673ならびに723 Kでは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はほとんど溶解しないが、773 K以上で急激に溶解量が多くなることがわかる。773 K以上の試験では、試験後の塩が金属Crの腐食塩と同様に黄色に変色していた。したがって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は金属Crと同様に $\text{CrO}_4^{2-}$ として溶解するものと推察される。

Table 2は、823 Kの熔融 $\text{NaNO}_3$ 中に5 gの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ならびにNiO粉末を1.8 ks間浸漬したときの、溶解したCr, Fe, Ni質量を示したものである。溶解した金属成分の質量測定は、Fig. 11の結果を得た場合と同様に脱イオン水に溶かした試験塩を原子吸光法により分析することにより行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とNiOでは、溶けた金属成分の質量がわずかに $1 \times 10^{-4}$  gであり、これは浸漬した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ならびにNiO中のFeならびにNi質量の0.01%以下に相当する。これに対し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ においては溶けたCr質量が2.36 gであり、これは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中のCr

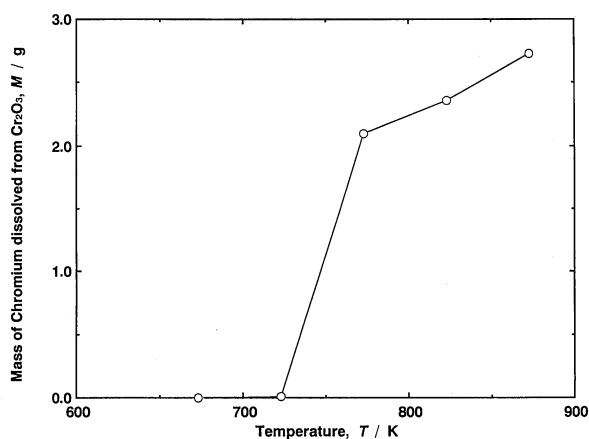


Fig. 11 Effect of temperature on masses of chromium dissolved from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molten NaNO<sub>3</sub>.

Table 2 Masses of metallic elements dissolved from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO in molten NaNO<sub>3</sub> at 823 K.

Oxide	Mass of metallic element dissolved from oxide/g
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.36 × 10 <sup>0</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 × 10 <sup>-4</sup>
NiO	1.0 × 10 <sup>-4</sup>

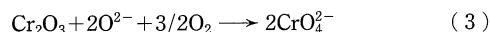
量の約70%に相当する。このように Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や NiO がほとんど溶解しないのに対し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は激しく溶解する。したがって、Fig. 8 のアノード分極曲線において、Fe ならびに Ni が自己不動態化したのは自然浸漬下で生成する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ならびに NiO が安定な酸化物であることに起因し、Cr が活性溶解挙動を示したのは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解しやすく酸化皮膜による保護性が付与されないことによると考えられる。

### 5. 熔融 NaNO<sub>3</sub> 中の Cr の腐食機構

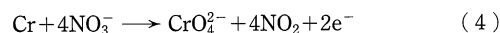
Fig. 4 に示したように、Cr の腐食速度は673ならびに 723 K の低温域で小さく、823ならびに 873 K の高温になると著しく大きくなった。この結果は Fig. 6 ならびに 7 に示した電気化学的測定結果とよく対応した。すなわち、673ならびに 723 K の低温では自然浸漬電位は高く、自己不動態化の挙動を示したが、823ならびに 873 K の高温になると自然浸漬電位は低くなり、活性溶解挙動が認められた。腐食試験後の表面形態もこれに対応し、723 K 以下では腐食した様子は認められず試料表面に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の黒色皮膜が生成していたのに対し、823 K 以上の高温では全面溶解の様子を呈し黒色皮膜の生成は認められなかった (Fig. 5)。したがって、723 K 以下の低温域で腐食速度が小さいのは、試料表面上に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が生成し、これが自己不動態化を導くことによると考えられ、823 K 以上で腐食速度が大きくなるのは、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解しやすくなり (Fig. 11)、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が安定に生成し得ないためアノード溶解を引き起こすと考えられる。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高温において溶解しやすくなるのは次のような理由によると考えられる。Ⅲ.3.(3)項で述べたように、773 K 以上

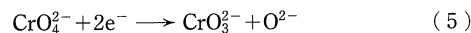
の高温では式(1)に示す NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の解離平衡が起こるようになり、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と O<sub>2</sub> ガスが生じるようになる。NO<sub>2</sub><sup>-</sup> はさらに式(2)により O<sup>2-</sup> に解離する。このため、773 K 以上の高温では浴中の O<sub>2</sub> ならびに O<sup>2-</sup> ポテンシャルが増大し、次式より Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の塩基性溶解<sup>(8)(9)</sup>が進行するものと推察される。



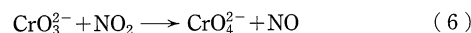
高温で激しく起こるアノード溶解反応としては、腐食試験中浴中から NO<sub>2</sub> ガスの発生が観察されたこと、試験後の塩中に CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が含まれていたことを考え合わせると、次式の反応が推察される。



これに対するカソード反応は、浴中での CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の低い浸漬初期には Fig. 9 で説明したように式(1)ならびに(2)で生じる O<sub>2</sub> あるいは NO<sub>2</sub> ガスの還元反応と考えられるが、腐食の進行により CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が増大すると Fig. 10 で説明したように CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の還元反応が腐食反応におけるカソード反応になると推察される。



すなわち、溶解イオン種が同時に酸化剤になる自己加速的な腐食を引き起こすと考えられる。Ⅲ.2 節で述べたように、最終的に腐食塩には CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が残るものと考えられるが、これは式(5)より生成した CrO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が式(4)により生じる NO<sub>2</sub> と次式のように反応することによると考えられる。



## Ⅳ. 結 言

熔融 NaNO<sub>3</sub> 中における純 Cr の高温腐食挙動を調べ、次のことが明らかになった。

- (1) 純 Cr の腐食速度は、723 K 以下の低温域で小さく、823 K 以上の高温域で著しく大きくなった。
- (2) 723 K 以下の低温域では試料表面上には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりなる黒色の表面皮膜の形成が認められたが、823 K 以上の高温域では黒色皮膜の形成は認められず、試料は全面溶解の様子を呈した。
- (3) 電気化学的挙動は腐食速度の低い低温域と高い高温域で異なった。すなわち、低温域では自然浸漬電位が高くアノード分極曲線は自己不動態化挙動を示すのに対し、高温域では自然浸漬電位が低くアノード分極曲線は活性溶解挙動を示した。
- (4) 腐食試験後の塩中には黄色を呈する CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が含まれ、これが電気化学的腐食反応の酸化剤になることが提示された。
- (5) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解量は、723 K 以下の低温域では小さいが、773 K 以上の高温域で著しく大きくなった。したがって、純 Cr の腐食速度が高温域で大きくなるのは、保護皮膜である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が安定に生成し得なくなり、活性な電気化学的腐食反応を引き起こすことによると考察された。

最後に、実験にご協力いただいた、本学部卒業生、成瀬康高学生に謝意を表します。

## 文 献

- (1) 原 基, 品田 豊, 久一俊雄, 橋浦広吉: 防食技術, **36**(1987), 275.
- (2) 吉葉正行, 和田 浩, 榊 孝, 加藤雅敏: 日本金属学会誌, **54**(1990), 794.
- (3) 溶融塩・熱技術研究会: 溶融塩・熱技術の基礎, 金属(臨時増刊号), (1993), 33.
- (4) 西方 篤, 嶋谷康彦, 春山志郎: 日本金属学会誌, **48**(1984), 705.
- (5) M. Hara, H. Kanno and Y. Shinata: Corros. Sci., **33**(1992), 1569.
- (6) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫: 防食技術, **36**(1987), 636.
- (7) 加藤雅敏, 榊 孝: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1050.
- (8) Y. S. Zhang: J. Electrochem. Soc., **133**(1986), 655.
- (9) R. A. Rapp: Mater. Sci. and Eng., **87**(1987), 319.