

硫酸溶液中における Ni-Cr 合金の陽分極挙動*

J. R. Myers,** F. H. Beck*** & M. G. Fontana***

は し が き

本研究の目的は硫酸溶液中における Ni-Cr 合金の陽極の挙動について報告することである。硫酸溶液中における Ni の陽極の挙動はすでに多数の研究者¹⁻²⁶⁾に広く注目され、また硫酸中における Cr の陽極の挙動も十分ではないが研究されてきた。^{8-11, 21, 27-37)}

硫酸溶液中における Fe, Ni および Cr の二元合金の陽極の挙動については資料が比較的少ない。Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ および森岡, 崎山⁷⁾は硫酸中における Fe-Ni 合金の陽極の挙動について報告している。Olivier³¹⁾, Rocha & Lennartz³⁰⁾ および Steigerwald & Greene³⁵⁾は硫酸環境中における Fe-Cr 合金の陽極の挙動を論じている。

硫酸環境中における Ni-Cr 合金の陽極の挙動については Bond & Uhlig³⁶⁾ および Greene³⁷⁾による予備的研究以外に資料が存在しない。

Ni-Cr 系に関する本研究の新資料は Fe-Ni-Cr 三元合金の陽極の挙動を研究しようとする今後の研究者に利益するものと思う。

装置および方法

a. 試片の作製

高純度 Cr と Ni から次の組成をもつ合金を作製した。

合金組成			
w/o Ni	w/o Cr	w/o Ni	w/o Cr
100	0	27	73
91	9	10	90
77	23	1	99
67	33	0	100
49	51		

供試材の原料には検定純度 99.99% の Cr と 99.96% の Ni を用いた。各装入物は分圧 0.6 atm の低露点ヘリウム中で 6 回アーク溶解をした。毎回の溶解後、炉を閉じたまま底部を逆さまにした。6 回目の溶解後に、水冷した銅鑄型の中へ各合金の落し鑄造を行なった。化学

分析の結果鑄込みインゴットの組成は所定値の 0.1% 以内であった。次いでインゴットを純ヘリウム気中において 1,200°C で 24 時間焼鈍し、800°C まで炉冷し、この温度に 144 時間保持後室温まで炉冷した。この焼鈍過程によって均質が与えられ、各組成に対して代表的な顕微鏡組織が発達した。

各インゴットの一部から直径 0.635 cm の丸棒を作製した。一端に穴をあけ、分極槽への接続用のねじを立てた。他端は平面に研削し、エメリー紙で研磨した。

b. 電解液

供試溶液は支持電解質****として 0.5 N の試薬級硫酸カリウムを含有する各種濃度の試薬級硫酸とした。すべての溶液は 3 回蒸留した水を用いて調製した。供試溶液とそれらの pH 値は次のとおりである。

NH ₂ SO ₄	pH
0.1	1.63
1	0.56
5	-0.44
10	-1.05
20	-1.26

c. 分極試験槽

分極試験槽は平底、多口の 2 l 用耐熱ガラス製円筒からなる。円筒は中央に 1 個の大口を有するほか、温度計とパージ用ガスを取り付けるため対症的に配置した 4 個の小口を有する。電解液の汚染を防ぐため接合にはストップコック用グリースの使用を避けた。中央口はフルオロカーボンの栓で封じ、これに Luggin 細管と陰陽両極を取り付けた。

陰極は直径 22 mm、長さ 15 cm の白金鍍円筒とした。その面積が大きいため、分極抵抗は小さくなった。陰極はその高さの半分が陽極表面の上方に、また他の半分が下方になるよう陽極の周縁に近接して配置させたので、液間抵抗を小さく保つことができた。陽極部の構造は図 1 のように陽極面を上方に向けるように設計した。

塩橋の一端は Luggin 細管で作った。細管の先端は外径約 1 mm で、約 0.5 mm の開口を有する。塩橋の他端は液が重力により約 30 分で 1 滴落下するような開口を有する。試験中、この管端は耐熱ガラス製の中間液槽の中に置き、また中間液槽には流出調節型の飽和カロメル電極を入れた。塩橋を寒天で充填することから起こる汚染と誤差を避けるため、塩橋と中間液槽には試験槽と同一の電解液を満たした。電解液は塩橋の連絡管部に

* 訳者：小林豊治（科学技術庁金属材料技術研究所）

** Department of Mechanics, Air Force Institute of

Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio.

*** Department of Metallurgical Engineering, The

Ohio State University, Columbus, Ohio.

(原文) Anodic Polarization Behavior of Nickel-Chromium

Alloys in Sulfuric Acid Solutions, *Corrosion*,

Vol. 21, No. 9, 277-287 (1965) Sept.

**** 本研究の酸液では支持電解質を必要としない。本研究で得られた結果と、のちに低酸濃度で支持電解質を必要とする場合の研究結果とを比較できるように支持電解質を添加した。

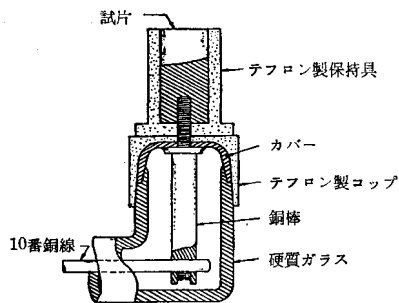


図1 陽極取付法を示す切断図

ついている二つの接合部から塩橋内に注入した。

d. 実験法

陽極電位の制御には、外付のマイクロアンメータによって μA の電流が正確に読みとれるように改良したポテンショスタットを使用した。陽極電位の正確な測定のため、測定回路内に高インピーダンス ($10^8\Omega$) のデジタル電圧計を組み込んだ。

すべての実験は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で行なった。試験槽はクロム酸液で洗浄後、蒸留水ですすぎ、約 2 l の電解液で満たし、接地した金属製キャビネット内* に置いた。次いで約 3 時間電解液に水素を激しく通じた。陽極試片を 0000 番エメリー紙で研磨し、温ベンゼンで脱脂しておき、脱気終了前の数分間陽極室に放置した。陽極部を蒸留水ですすぎ、試験槽から脱気した電解液を取り出して塩橋と中間液槽を満たす分を別に残しておき、両電極を試験槽に挿入した。このとき過度の攪拌を避けるため水素の通気を減少させた。

すべての試片には標準の活性化処理を施した。この方法は -1.86V で 5 分間陰極処理を行なうものである。高 Cr 合金を作製する場合には最終研磨と浸漬との間の時間を最小限に短縮することが必要であった。この時間が短かくないと試片を活性化するのが非常に困難となった。

活性化期間中に中間液槽と塩橋に電解液を満たした。陽極表面から約 1 mm 離れたところに先端がくるよう Luggin 細管を槽内に挿入した。この距離は陽極表面を遮蔽せず(電位誤差を生ずる)、しかも照合電極と試片との間の電圧降下 (IR) をできるだけ小さくするように考慮して選んだものである。

陽極試片の腐食電位と水素電極の電位は定常値に達するまで計測した(定常腐食電位は 30 分間で 1mV 以下の電位変化が記録されたときの値と定義した)。定常状態に達したのち、陽極の電位を腐食電位から 10mV 貴に段階的に移動させた。この電位で 5 分後に陽極電流を記

録した。この階段法は全陽分極曲線が測定されるまで順次続けた。しかし $2,600\text{mV}$ の測定範囲にわたる分極曲線の測定に必要な時間を短縮するため、不動態域と過不動態域では電位の上昇量を 40mV に増大した。

結果および考察

実験結果の表示と考察には次のことが含まれている。

- (1) 電位は飽和カロメル電極基準 (SCE) とする。
- (2) 電流密度は幾何学的面積を用いて計算してある。
- (3) 分極曲線中の破線は陰極電流を表わす。
- (4) 合金組成は重量百分率 (w/o) で示す。

a. 金属組織

特殊の焼鈍を行なった電極試片の金属組織は X 線と金相学的検査によって調べ、Ni-Cr 系の標準的なもの³⁸⁾であるとみなされた。その組織は $0\sim 33\text{w/o Cr}$ の組成範囲内では $\gamma\text{-Ni}$ の単一固溶体であった。 $33\sim 39\text{w/o Cr}$ では $\gamma\text{-Ni}$ と $\alpha\text{-Cr}$ の 2 相が存在した。 $\alpha\text{-Cr}$ の固液体範囲は $99\sim 100\text{w/o Cr}$ まで及んでいた。

b. 陽分極曲線

Ni, Cr および供試各種合金の定電位法陽分極曲線を図 2~7 に示す。 0.1N 硫酸溶液では合金を不動態化させるのに要する電流密度が非常に小さく、かつこの低濃度では活性域が狭いので分極曲線を求めなかった。曲線の再現性は活性域と過不動態域ではすぐれていたが、合金(純 Cr と純 Ni を除く)に対し不動態域で記録された電流は 2 回の測定で大きさを異にすることがあった。同様な挙動は Greene³⁴⁾ が硫酸中の Ni 基合金について指摘している。分極曲線からわかるように、 20N 硫酸中の純 Ni を除くすべての試片は 4 種の供試酸液中で活性から不動態への転移を示した。同様な挙動は Riggs³⁹⁾ が高濃度硫酸溶液中の Ni について観察している。

Ni に対し Cr を 9% 添加すると、陽分極曲線の活性域で記録される電流密度を著しく減じ、純 Ni で見られた電流密度の平坦部が消え、 20N 酸中で不動態化が起こった。さらに 90w/o まで添加すると、活性電位域を表わす曲線部分の下方の面積を減少していった。分極曲線の下方の面積は単位面積当りの電力という単位を有するので、Ni に対する Cr 添加量の増加 (90w/o まで) は不動態化に要する電力を減少させるものと結論できる。Ni に対する Cr 添加量の増加は活性から不動態への転移線を活性電位の方向へ移行させるため陽分極曲線の不動態域を拡大させた。

二三の例 (1N 酸中の純 Cr および 1, 5 および 10N 酸中の 99Cr-1Ni 合金) では不動態域で陰極電流が記録された。Tafel 傾斜の研究によってこれらの陰極電流に関連している電気化学的反応を決定しようとした試みは結論を得るに至らなかったが、陰極電流は一般に試験液の水素電極値より活性な電位で起こることからみて

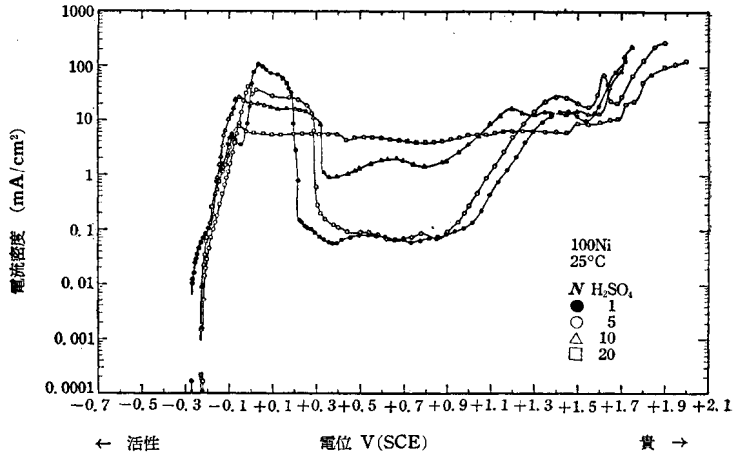
* ある研究者は迷走雑音による誤差を防ぐため、分極測定は遮蔽した環境内で行なうべきであると主張しているが、本研究の初期に行なった研究によると、遮蔽キャビネットを使用したことは関係なく、同じ結果が得られることがわかった。

水素イオンの還元を示さしていた。同様な陰極電流は Greene^{34,37)} により硫酸中の純 Cr および高 Cr 量の Ni-Cr 合金で観測され、彼も水素イオンの化学的還元に関連していると考えた。

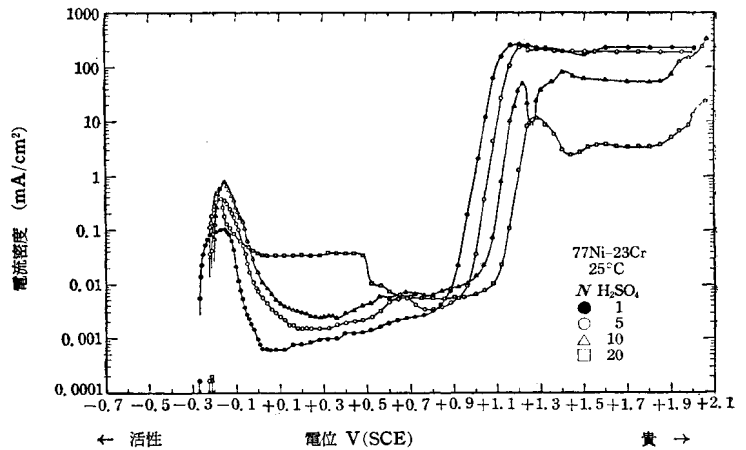
Cr および Ni-Cr 合金に対する過不動態の開始する電位はほとんど組成に影響されなかった。Cr および少なくとも 23w/o Cr を含有する Ni-Cr 合金はクロム酸塩の生成をおもな電気化学的反應とする過不動態域において組成に関係なく同じ Tafel 曲線を描いた。過不動態域における二次不動態化の傾向は 5 および 10 N 酸中の合金の場合 Cr 含有量の増加とともに減少した。二次不動態化に伴い電流密度の低下する大きさは、これら 2 種の酸濃度の場合 Cr 含有量の増加とともに減少した。二次不動態域より貴な電位では、すべての試験環境中の純 Cr および合金において電流密度の平坦部が見られた。Cr 含有量の増加は 1, 5 および 10 N 酸中で記録される最大電流密度を増大した。過不動態域における同様な観測を Prazak⁴⁰⁾ が種々の Cr 含有量のステンレス鋼について行なっている。

純 Cr または 33 w/o 以上の Cr を含有する合金では眼で見られるような酸素の発生が認められなかった。Ni に対する Cr の添加は酸素が最初に見られる電位を貴方向へ移行させた。10 N 酸中の純 Ni および 91 Ni-9 Cr 合金では約 +1.6 V で酸素が発生したが、77 Ni-23 Cr および 67 Ni-33 Cr 合金ではそれぞれの電位が +1.9 および +3.5 V に上昇するまで酸素発生が見られなかった。

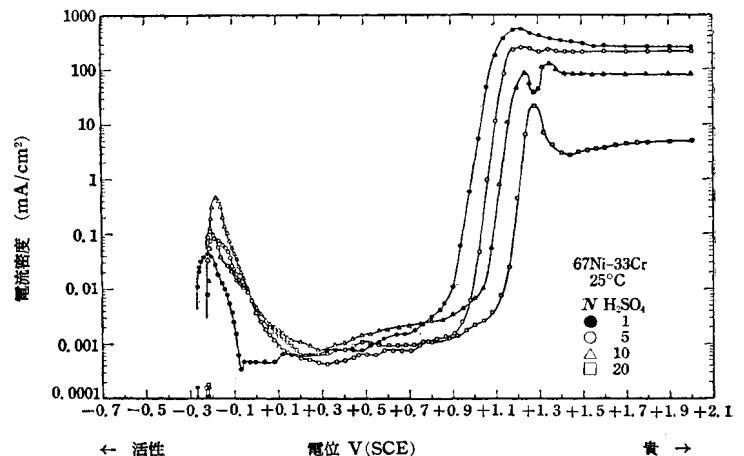
pH の低下は活性電位域の純 Ni においてみられるように(図 2)、電流密度平坦部の電位範囲を拡大した。この域で記録される最大電流密度は pH の低下とともに減少したが、曲線より下方の面積は実質的には増



← 活性 電位 V(SCE) 貴 →
 図 2 0.5 N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における純 Ni の定電位法陽分極曲線



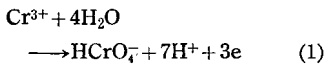
← 活性 電位 V(SCE) 貴 →
 図 3 0.5 N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における 77 Ni-23 Cr 合金の定電位法陽分極曲線



← 活性 電位 V(SCE) 貴 →
 図 4 0.5 N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における 67 Ni-33 Cr 合金の定電位法陽分極曲線

大し、“電力一不動態化”の考えが正しいことを示した。酸濃度が1から5Nに増大すると、すべての試片とも分極曲線の陽極的溶解曲線が貴方向へ移行した。10N酸中では陽極的溶解曲線が5N酸の場合に重なった。20N酸でも同様な挙動が観察されたが、90Cr-10Ni および 99Cr-1Ni 合金および純Crは例外で、この場合の溶解曲線は活性電位方向へ移行した。

活性から不動態への転移を示す線も酸濃度が1から10Nに増大するにつれ貴電位方向へ移行した。20N酸中の試片ではもっと複雑な挙動がみられたが、活性から不動態への転移線は一定の傾向に従わないが、90w/o以上のCrを含有するNi-Cr合金における不動態は10N酸中より20N酸中における方が貴電位で始まることがわかった。酸濃度を増大すると純Niの場合不動態域の範囲が減少する。90w/o以上のCrを含有するNi-Cr合金では、一般に酸濃度の増大が不動態の開始をきめる電位を貴な値に移動させるが、これらの金属の不動態域の範囲は酸濃度によってほとんど影響されないことが認められた。これはこれらの合金の過不動態を表わすTafel直線が酸濃度の増大とともに貴な電位値に移行する結果であった。クロム酸塩生成反応について Olivier³¹⁾は次式を示し、酸濃度の増大がTafel線を貴電位方向へ移行させるものと考えた。



$$E_{\text{SCE}} = +1.09 - 0.14\text{pH} + 0.02 \log \frac{a_{\text{HCrO}_4^-}}{a_{\text{Cr}^{3+}}} \text{V} \quad (2)$$

純Niの過不動態挙動を表わすTafel直線は酸濃度の増大とともに活性電位方向へ移行した。純Niで酸素発生がみられる電位は10N酸を除くと酸濃度の増大によって貴方向へ移行した。この移行は Latim-

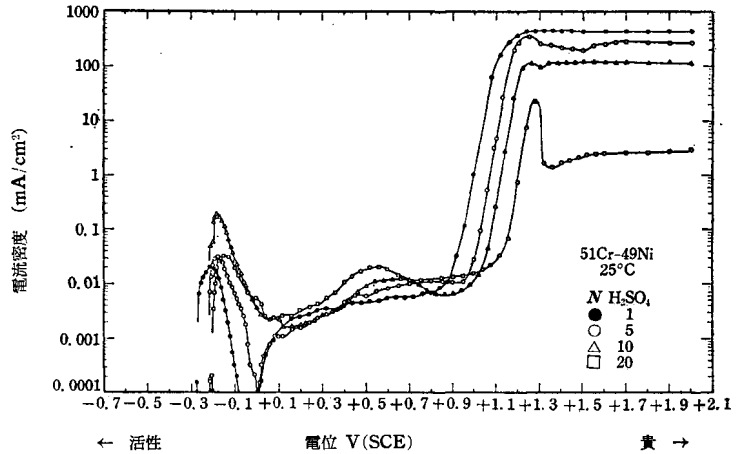


図5 0.5N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における 51Cr-49Ni 合金の定電位法陽分極曲線

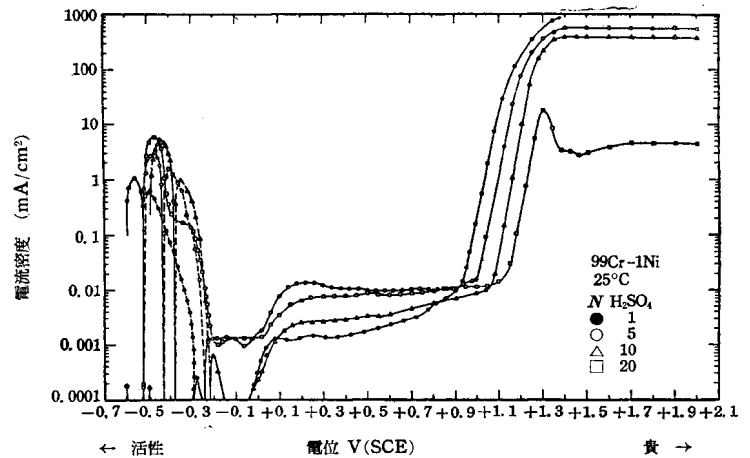


図6 0.5N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における 99Cr-1Ni 合金の定電位法陽分極曲線

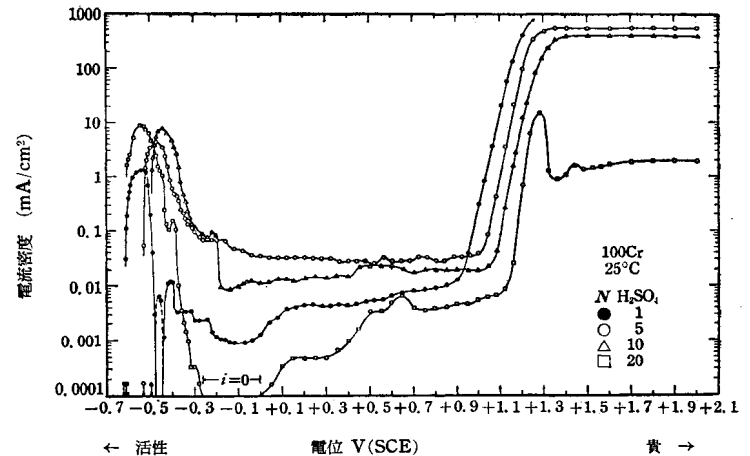
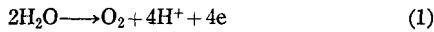


図7 0.5N K₂SO₄ を含有する水素飽和硫酸溶液中における 純Cr の定電位法陽分極曲線

er⁴¹⁾が示した次式と一致した。



$$E_{\text{O}_2(\text{SCE})} = +0.99 - 0.59\text{pH} \quad \text{V} \quad (2)$$

本研究で測定した眼で見られるような酸素の発生が起こる電位は Latimer が推定した値より貴であったが、初期の過不動態で発生する酸素は確認しにくいように、付随的な電気化学的反應、たとえば酸性液で不安定な NiO₂ への Ni の酸化反應で消費されてしまうこともありうる。このことから pH の低下とともに初期の過不動態が活性な電位に移行するのを説明できるであろう。もしこのことが事実であって Ni が初期の過不動態で NiO₂ へ酸化されるならば、陽極的溶解に寄与するのは記録される電流密度の一部であろう²³⁾。二次不動態化の程度は酸濃度の増大とともに増大したが、1 N 酸中では起こりやすい合金でも二次不動態化がほとんど認められなかった。

すべての合金の陽極的溶解に対して Tafel 傾斜を求めることは濃度分極効果のため不可能であった。純 Ni の陽極的溶解では Tafel 傾斜が 0.050~0.060 であった。

この傾斜は pH に無関係なものと思われるが、高濃度 (10 および 20 N) の酸では常に高い値が認められた。

陽極的溶解のとき Tafel 挙動を示す他の合金は 91 Ni-9 Cr 合金のみであって、pH と無関係に 0.050 から 0.075 まで変化する傾斜が記録された。Tafel 傾斜に関するこれらの値は硫酸中の Ni-Fe 合金に対する Economy, Speiser, Beck & Fontana の値²³⁾によく近似した。

Ni は初期の過不動態域において酸素発生前に Tafel 挙動を示した。1 および 5 N 酸の場合この域にある Ni に対し 0.150 の Tafel 傾斜が記録された。この値は 4.2 ~0 の pH 域の硫酸に対し Osterwald & Uhlig²⁶⁾ が報告している 0.140 の値や pH ≥ 0.30 の硫酸に対し Arnold & Vetter²⁰⁾ が報告している 0.140 の値とかなり近似していた。

純 Ni 電極における酸素発生の Tafel 傾斜は 0.56 ~ -1.05 の pH 域で pH に無関係に 0.090 から 0.100 まで変化するものが認められた。この値は Arnold & Vetter²⁰⁾ の報告している 0.083 および Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ の報告している 0.033~0.092 の傾斜とかなり近似していた。純 Cr や Ni-Cr 合金の過不動態でのクロム酸塩生成反應に関する Tafel 傾斜は pH や合金組成に無関係に 0.035 から 0.045 まで変化した。この Tafel 傾斜範囲は Kolotyrkin¹¹⁾ の報告している 1 N H₂SO₄ 中の過不動態 Cr に対する 0.040 の傾斜と非常によく一致した。

c. 腐食電位

1.63~-1.26 の pH 域で γ -Ni または γ -Ni+ α -Cr

の顕微鏡組織をもつ試片については合金組成による腐食電位の差異がほとんどなかった (表 1)。 γ -Ni 合金の腐

表 1 Ni, Cr および Ni-Cr 合金の腐食電位

合 金	腐 食 電 位 (E_{corr}) vs SCE (V)				
	0.1 N	1 N	5 N	10 N	20 N
100Ni	-0.345	-0.270	-0.225	-0.222	-0.230
91Ni-9Cr	-0.340	-0.271	-0.222	-0.212	-0.224
77Ni-23Cr	-0.338	-0.272	-0.230	-0.208	-0.213
67Ni-33Cr	-0.336	-0.272	-0.230	-0.220	-0.221
51Cr-49Ni	-0.325	-0.260	-0.215	-0.214	-0.210
73Cr-27Ni	-0.330	-0.265	-0.217	-0.208	-0.200
90Cr-10Ni	-0.326	-0.260	-0.210	-0.205	-0.250
99Cr-1Ni	-0.735	-0.600	-0.490	-0.490	-0.512
100Cr	-0.748	-0.620	-0.535	-0.495	-0.610

食電位は分極効果が陽極支配を与えている場合の混成電位理論から予測できた。したがって腐食電位は水素電極の電位に近づくわけである。 α -Cr 合金について報告されている腐食電位が純 Cr に比べてやや貴であることは微量の γ -Ni の効果や電位を水素電極値の方へ移行させる傾向を物語っている。20 N 酸中の純 Cr, 99 Cr-1 Ni および 90 Cr-10 Ni 合金では非常に活性な電位が記録された。この予想外に活性な電位の意義は簡単に説明できないが、交換電流の小さいことに関連しているかもしれない。また酸濃度が高く、しかもその影響によりこれらの試片における電極表面の相対的活動度を増大させていることが活性な腐食電位を説明できるであろう。

純 Ni は 1.63~-0.44 の pH 域で可逆水素電極として挙動した。純 Ni の pH に対する腐食電位の変化 ($dE/d\text{pH}$) は -0.055 であって、Landsberg & Hollnagel⁹⁾ および Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ によってそれぞれ報告された -0.068 および -0.044 の値とよく一致した。純 Ni 曲線から求めた -0.245 V という E_{corr}° (pH=0) 値は -0.242 V という水素電極の理論値によく近似している。また 9 ~90 w/o Cr を含有する Ni-Cr 合金は 1.63~-0.44 の pH 域で水素電極のように挙動し、pH による腐食電位の変化は -0.050 ~ -0.055 であった。これらの合金の E_{corr}° は -0.230 ~ -0.245 V の範囲内にあった。

これらの値は Bond & Uhlig³⁶⁾ および Greene³⁷⁾ の研究と一致している。

純 Cr および 99 Cr-1 Ni 合金も 1.63~-0.44 の pH 域で腐食電位と pH との間に直線関係を示した。これらの試片における傾斜は -0.110 であって水素電極の値のほぼ 2 倍であった。Rocha & Lennartz³⁰⁾ は 1.2~-0.2 pH 域の硫酸中における陰極的に活性化した Cr について活性化電位 (E_a) と不動態化電位 (E_p) の pH に対す

る同様な傾斜依存性を得た。また Muller & Cupr²⁸⁾ も水素飽和硫酸中の陰極的に活性化した Cr について pH の関数として表わした活性化電位に対し -0.116 の傾斜を報告した。このように純 Cr および 99 Cr-1 Ni 合金について腐食電位の pH 依存性は陰極的に活性化した試片について得られた結果とよく一致するものと結論できるであろう。

純 Cr で求めた -0.560 V という E_{corr} 値は Heumann & Diekotter³²⁾ が報告した -0.705 V の値、あるいは Weidinger & Lange³³⁾ の -0.642 V よりかなり貴であった。Greene³⁴⁾ は水素飽和 1 N 硫酸中の陰極的に活性化した電解 Cr について -0.684 V という腐食電位を報告した。

Greene の試片を用いると 1 N H_2SO_4 中で -0.689 V の腐食電位を得ることができ、また本研究で使用した高純度の Cr は少量の不純物を含有する試片より貴な腐食電位になると結論することができた。Ni, Cr および Ni-Cr 合金の腐食電位は低 pH 値では pH に対し直線的に変化せず、既述の例外を除けば酸濃度が 10 および 20 N へ増すにつれ 5 N 酸で得た値に非常に近似したままで留まった。また Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ も高い酸濃度ではある種の Ni-Fe 合金に対し直線性からのずれを報告した。

d. 限界電流密度および不動態化電位

不動態化の限界電流密度 I_c は分極曲線の活性域で記録される最大電流密度と定義される。これらの値を表 2 に示す。Ni に対し 9 w/o の Cr を添加すると、すべての酸濃度で限界電流密度が著しく減少した。さらに 90 w/o まで Cr を添加していくと、その大きさを順次減少していく。このような Cr 含量の増加に対する I_c の減少は Bond & Uhlig³⁶⁾ の結果と一致した。Cr に 1 w/o Ni の添加は純 Cr で報告された値よりごくわずかに I_c の値を減少させた。しかし 99 Cr-1 Ni に対する I_c の値は

表 2 Ni, Cr および Ni-Cr 合金の不動態化のための限界電流密度

合 金	限界電流密度 (I_c) (mA/cm ²)			
	1 N	5 N	10 N	20 N
100Ni	101	27	23	8
91Ni-9Cr	0.95	2.66	3.94	2.1
77Ni-23Cr	0.11	0.352	0.82	0.48
67Ni-33Cr	0.045	0.075	0.45	0.13
51Cr-49Ni	0.02	0.033	0.196	0.031
73Cr-27Ni	0.0117	0.014	0.041	0.019
90Cr-10Ni	0.00132	0.00164	0.0106	0.008
99Cr-1Ni	1	2.9	5	5.7
100Cr	1.5	4.5	8	9

ある与えられた酸中において 90 Cr-10 Ni 合金で報告された値より 3 けたぐらい大きかった。 I_c 対 w/o Cr 曲線の最小は 90 と 99 w/o Cr の間の組成に存在した。Greene³⁷⁾ は 1 N H_2SO_4 中の 98 Cr-2 Ni および 95 Cr-5 Ni 合金の限界電流密度はそれぞれ 1.2 および 0.006 mA/cm² であると報告した。Greene の値を用いて表 2 の 1 N における値を補足すると、最小限界電流密度を示す Ni-Cr 合金は 90~95 w/o Cr を含有するといえる。

純 Ni では酸濃度の増大によって限界電流密度が減少した。1 N H_2SO_4 中の Ni で得た 101 mA/cm² という I_c 値は Kolotyrkin¹¹⁾ および岡本, 小林, 佐藤, 永山¹⁰⁾ が報告した約 100 A/cm² の値とよく近似した。この値は類似の環境中で Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ が得た 170 mA/cm² よりやや小さく、Greene²⁴⁾ が報告した 20 mA/cm², Arnold & Vetter³⁰⁾ の 17 mA/cm², Osterwald & Uhlig²⁶⁾ の 10 mA/cm² および Bond & Uhlig³⁶⁾ の 37 mA/cm² より大きかった。 I_c は試片の純度や実験法^{42,43)} に影響されるので、異なる値が報告されたのも当然である。

9~90 w/o Cr を含有する Ni-Cr 合金に対する限界電流密度は 1~10 N の酸域では酸濃度の増大とともに増大した。酸濃度が 10 から 20 N に増大すると、これらの合金では I_c の減少 (その大きさが 5 N 酸の値に近づく) が起こった。類似の挙動は硫酸中の Fe-Ni 合金について Economy, Speiser, Beck & Fontana²³⁾ によって報告された。

99 Cr-1 Ni 合金および純 Cr に対する限界電流密度は試験した全 pH 域で酸濃度の増加とともに増大した。1 N H_2SO_4 中の純 Cr に対する I_c の値は 1.5 mA/cm² であった。これは 1 N H_2SO_4 中で Greene, Bishop & Stern³⁴⁾ によって得られた 10.5 mA/cm², Steigerwald & Greene³⁵⁾ の 8 mA/cm² および Prazak & Prazak⁸⁾ の 4 mA/cm² より小さい。高純度の Cr ほど I_c の値を小さくするのではないかと考えられたので、Greene & Steigerwald が用いた 99.94% Cr を 1 N 酸性環境中で試験したところ限界電流密度は 7.5 mA/cm² となった。この値は Greene & Steigerwald の報告した値によく近似しており、試片純度の向上は I_c の大きさを減少させると考えてよいことがわかった。

純 Cr および Ni-Cr 合金では限界電流密度に対応した電位 E_p を不動態化電位として記録した。純 Ni では活性電位域において電流密度の平坦部があり E_p に別の定義を必要とするので、この基準が適切でなかった。

そこで純 Ni に対する不動態化電位は電流密度が大きく減少する直前の電位として記録した。不動態化電位を表 3 に示す。91 Ni-9 Cr 合金の不動態化電位は純 Ni で記録された値より活性であった。Ni に 22 と 33 w/o Cr

表 3 Ni, Cr および Ni-Cr 合金の不動態化電位

合 金	(E_p) vs SCE (V)			
	1 N	5 N	10 N	20 N
100Ni	+0.120	+0.190	+0.230	—
91Ni-9Cr	-0.180	-0.130	-0.100	-0.125
77Ni-23Cr	-0.170	-0.165	-0.160	-0.180
67Ni-33Cr	-0.220	-0.185	-0.180	-0.205
51Cr-49Ni	-0.210	-0.180	-0.180	-0.150
73Cr-27Ni	-0.220	-0.190	-0.190	-0.170
90Cr-10Ni	-0.200	-0.160	-0.160	-0.190
99Cr-1Ni	-0.560	-0.460	-0.440	-0.465
100Cr	-0.540	-0.470	-0.440	-0.535

を添加すると E_p の値は活性な電位方向へ順次移行した。

33~90 w/o Cr の組成範囲では不動態化電位が組成によって変化しなかった。したがって二相合金の不動態化電位は組成に関係なく、 γ -Ni 相の E_p の値に著しく依存するものと思われる。このことは α -Cr 相は外部陽極電流の適用前に腐食電流によって不動態化されるからであると説明できる。99 Cr-1 Ni 合金の E_p 値は純 Cr で記録された値よりやや貴であった。これは 99 Cr-1 Ni 合金が微量の γ -Ni 相を含有するからであると考えられる。

E_p と組成との同様な傾向は 20 N 酸中では測定値に若干バラツキが存在するけれどもすべての酸濃度に対して認められた。Cr の不動態化電位は純度の向上とともに貴な値へ移行した。1 N 酸中の純 Cr で得た -0.540 V という値は Steigerwald & Greene が報告している -0.600 V, または Steigerwald & Greene の試片を用い本研究で得た -0.605 V よりやや貴であった。

純 Cr について E_p と pH との関係を求めてみた実験は結論を得なかったが、その関係式は $0.56 \sim -0.44$ の pH 域で約 $-0.070 \sim -0.100$ の傾斜 (dE/dpH) を持つことがわかった。99 Cr-1 Ni 合金ではほぼ同一の傾斜が得られた。しかし本研究は高濃度の酸を調べたので、このような関係が存在すると思われる pH 域において E_p と pH との関係に明確な結果を下すには資料が不十分であった。純 Cr に対する E_p の概略値は -0.505 V であって、Weidinger & Lange³³⁾ の -0.552 V および Kolotyrkin¹¹⁾ が得た -0.592 V より貴であったが、Rocha & Lennartz³⁰⁾ が得た -0.505 V にはよく一致した。酸濃度を 1 から 5 N へ増大すると Ni および 90w/o までの Cr を含有する Ni-Cr 合金の不動態化電位は貴方向へ移行した。酸の高濃度では不動態化電位は酸濃度によってほとんど影響されなかった。純 Ni に対する E_p と pH との近似的関係は $0.56 \sim -0.44$ の pH 域で次式

のとおりであった。

$$E_{p(\text{SCE})} = +0.160 - 0.068 \text{ pH V}$$

+0.160 という E_p^0 の値は 99.9% 純 Ni について Kunze & Schwabe⁴⁴⁾ が報告した $+0.133 \sim +0.193$ V の範囲とよく一致した。

e. 不動態電流密度

不動態電流密度 I_p は陽分極曲線の不動態域で記録される電流密度と定義されている。 I_p の値は不動態域ではほとんど変化しないと報告されているが、このようなことは一般に起こらない。Riggs⁴⁵⁾ は硫酸中の Fe における不動態電流密度は電位と時間とに依存すると結論した。

本研究で得られた不動態電流密度は定常状態の値でなく、各電位において時間の増加とともに大きさを減少するものと考えられる。純 Ni (図 2) および 91 Ni-9 Cr 合金における I_p の値は各酸液とも電位とともにほとんど変化しなかった。しかしこれらの試片でさえ I_p の最小値と最大値が観測されたが、これらは不動態域における種々の電位において起こる異なった表面現象と関係しているのであろう。

純 Cr は 5 および 10 N 酸中でだけほぼ一定の不動態電流密度を有した。Cr を含有する他のすべての試片は 1 および 20 N 酸中で電位とともに変化する I_p を示した。また後者の実験結果から明らかなように、一般に I_p の最小値は活性から不動態へ転移する値よりもわずかに貴な電位において生じた。二三の例では電流密度が陰極的になり、零の電流密度も少なくなかった。 I_p の大きさは電流密度の最小値に続いて電位の上昇 (より貴) とともに増大した。 I_p と電位との間のこの関係から不動態電流密度を解析することは困難であった。もし不動態電流密度を、(1) 不動態において記録される最小電流密度と定義すると、陰極電流と零電流の取り扱いを必要とすることになり、また (2) 不動態域の中間におけるある任意の電位を選ぶように定義すると、どの電位をとるべきかを選定するのがむずかしくなるだろう。いずれの I_p の定義を用いたにしても、不動態電流密度 (すべての酸に対して) は Ni に対し 33 w/o まで Cr の添加量を増加するに従って減少するものと結論された。

33 w/o 以上の Cr を含有する試片では、零および陰極的の電流が生ずるため、 I_p の測定値は不動態電流密度の第 2 定義に基づいて解析することが必要であった。

Cr 含有量を 51 w/o まで増加すると、不動態電流密度が 77 Ni-23 Cr 合金で得た値よりやや高い値に増大した。Cr 含有量が 51 から 73 w/o まで増加するにつれ I_p にわずかな減少がみられた。Cr 含有量が 90 w/o まで増加すると、 I_p がさらに減少し、その大きさは 67 Ni-33 Cr 合金で得た値に近づいた。Cr 含有量を 99 と 100

w/o まで増加すると、 I_p の値は 90 Cr-10 Ni 合金で記録した値以上に増大した。不動電流密度は 2 回の試験で再現性がよくないが、上述の傾向は一般にすべての酸に対して観測された。

酸濃度を増大すると、一般に不動電流密度が増大した。しかし合金で記録された I_p の値は酸濃度によってたいして影響を受けておらず、また不動電流域においては再現性の問題があるため I_p に及ぼすこの因子の影響について明確な結論を下すことが困難であった。

文 献

- 1) V. Rothmund: *Z. Physik. Chem.*, **110**, 384~393 (1924)
- 2) K. Georgi: *Z. Elektrochem.*, **38**, 681~687 (1932)
- 3) K. Georgi: *Z. Elektrochem.*, **39**, 736~742 (1933)
- 4) D. R. Turner: *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 434~442 (1951)
- 5) K. Hauffe & I. Pfeiffer: *Z. Metallkde.*, **45**, 554~562 (1954)
- 6) R. Landsberg & M. Hollnagel: *Z. Elektrochem.*, **58**, 680~685 (1954)
- 7) S. Morioka & K. Sakiyama: *Nippon Kinzoku Gakkai* **19**, 31~34 (1955)
- 8) M. Prazak & V. Prazak: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 564~570 (1956)
- 9) R. Landsberg & M. Hollnagel: *Z. Elektrochem.*, **61**, 1098~1102 (1956)
- 10) G. Okamoto, H. Kobayashi, N. Sato & M. Nagayama: *J. Electrochem. Soc. Japan*, **25**, 199~203 (1957)
- 11) Y. M. Kolotyркин: *Z. Elektrochem.*, **62**, 664~669 (1958)
- 12) K. Schwabe & G. Dietz: *Z. Elektrochem.*, **62**, 751~759 (1958)
- 13) R. Piontelli & G. Serravalle: *Z. Elektrochem.*, **62**, 759~772 (1958)
- 14) G. Okamoto, H. Kobayashi, M. Nagayama & N. Sato: *Z. Elektrochem.*, **62**, 775~782 (1958)
- 15) G. Okamoto, T. Takaishi & N. Sato: *Denki Kagaku*, **26**, 615~619 (1958)
- 16) G. Okamoto & N. Sato: *J. Electrochem. Soc. Japan (Overseas Edition)*, **27**, E125~E128 (1959)
- 17) G. Okamoto & N. Sato: *Nippon Kinzoku Gakkai*, **23**, 662~666 (1959)
- 18) G. Okamoto & N. Sato: *Nippon Kinzoku Gakkai*, **23**, 725~728 (1959)
- 19) K. J. Vetter & K. Arnold: *Z. Elektrochem.*, **64**, 244~251 (1960)
- 20) K. Arnold & K. J. Vetter: *Z. Elektrochem.*, **64**, 407~413 (1960)
- 21) G. Okamoto & N. Sato: *Nippon Kinzoku Gakkai*, **24**, 105~109 (1960)
- 22) N. Sato & G. Okamoto: *Trans. Japan Inst. Metals*, **2**, 113~119 (1961)
- 23) G. Economy, R. Speiser, F. H. Beck & M. G. Fontana: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 337~343 (1961)
- 24) N. D. Greene: First International Congress on Metallic Corrosion, 1961, 113~117 (London, Butterworths)
- 25) N. Sato & G. Okamoto: *Nippon Kinzoku Gakkai*, **24**, 735~739 (1960)
- 26) J. Osterwald & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 515~519 (1961)
- 27) G. Grube, R. Heidinger & L. Schlecht: *Z. Elektrochem.*, **32**, 70~79 (1926)
- 28) E. Muller & V. Cupr: *Z. Elektrochem.*, **43**, 42~52 (1937)
- 29) R. H. Roberts & W. J. Shutt: *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1455~1469 (1938)
- 30) H. Rocha & G. Lennartz: *Arch. Eisenhüttenwesen*, **26**, 117~123 (1955). Translation available from Associated Technical Services, Inc., P. O. Box 271, East Orange, N. J.
- 31) R. Olivier: Doctoral dissertation, Univ. of Leiden (1955)
- 32) T. H. Heumann & F. W. Dieckotter: *Z. Elektrochem.*, **62**, 745~750 (1958)
- 33) H. Weidinger & E. Lange: *Z. Elektrochem.*, **64**, 468~477 (1960)
- 34) N. D. Greene, C. R. Bishop & M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 836~841 (1961)
- 35) R. F. Steigerwald & N. D. Greene: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1026~1034 (1962)
- 36) A. P. Bond & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 488~493 (1960)
- 37) N. D. Greene: Unpublished results, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York (1962)
- 38) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys (New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958), pp. 541~546
- 39) O. L. Riggs: Private Communication, April 1964
- 40) M. Prazak: *Corrosion*, **19**, 75t~80t (1963)
- 41) W. M. Latimer: Oxidation Potentials. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1952), pp. 38~50.
- 42) R. Littlewood: *Corr. Sci.*, **3**, 99~105 (1963)
- 43) N. D. Greene & R. B. Leonard: *Electrochim. Acta*, **9**, 45~54 (1964)
- 44) E. Kunze & K. Schwabe: *Corr. Sci.*, **4**, 109~136 (1964)
- 45) O. L. Riggs: Identification of the Passive Layer. Paper Presented at 1964 NACE Annual Meeting, Chicago (March 1964)