

JAERI - M  
82-055

$\gamma$ 線照射下高温高圧純水中の軟鋼の  
腐食の測定

1982年6月

作本 彰久・後藤田正夫\*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 しばらき印刷(株)

$\gamma$ 線照射下高温高圧純水中の軟鋼の腐食の測定

日本原子力研究所 高崎研究所 研究部

作本 彰久・後藤田正夫\*

(1982年5月13日受理)

$\gamma$ 線照射下高温高圧純水中の軟鋼SS41の腐食挙動を測定するための電気化学測定法の検討を行った。軟鋼の腐食速度に及ぼす $\gamma$ 線の照射効果は浸漬初期に大きいことがわかった。

XPSを用いて表面皮膜の組成を調べた。 $\gamma$ 線を照射した場合、 $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 以外に第3の酸素化合物、OX、及びグラファイト様物質が生成することがわかった。 $\gamma$ 線照射下では腐食の機構は異なると推論された。

---

\* 55年3月退職

Measurement of Corrosion of Mild Steel in High  
Temperature-Pressure Pure Water under  $\gamma$ -Irradiation

Akihisa SAKUMOTO and Masao GOTODA\*

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry  
Research Establishment, JAERI

(Received May 13, 1982)

Application of electrochemical measurement on the corrosion behaviour of mild steel was examined in high temperature and pressure pure water under  $\gamma$ -irradiation.

The large effect of  $\gamma$ -irradiation on the corrosion rate of mild steel was observed in the early period of immersion.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to determine the composition of oxide film. It was found that the unknown oxygen compound, OX, other than  $O^{2-}$  and  $OH^-$ , and graphite-like substance on the surface were formed by  $\gamma$ -irradiation. It is presumed that the mechanism of corrosion under  $\gamma$ -irradiation is different from that without  $\gamma$ -rays.

Key words: Mild Steel, Corrosion, High Temperature-pressure  
Pure Water,  $\gamma$ -Irradiation, Electrochemical Measurement,  
Weight Loss Measurement, X-Ray Photoelectron  
Spectroscopy, Oxide Film

## 目 次

1. 序 論	1
2. 高温高压用腐食試験装置	2
3. 電気化学測定法の検討	6
3.1 直線分極法（分極抵抗法）	6
3.1.1 印加電流パルスの周波数による液抵抗の補正法	8
3.1.2 液抵抗補償回路非保有測定器による $\eta$ 測定	10
1) 予備的検討	10
2) 機器及び負荷の接続	14
3) 印加電流値の決定	17
4) 測定結果	18
3.2 クーロスタット法	21
3.2.1 装置及び測定法	21
1) 印加電流・電圧の設定	22
2) $\eta$ -t 曲線の測定	22
3.2.2 解析法	23
1) 電位軸及び時間軸	23
2) 分極抵抗	24
3) ターフェル勾配, $\beta_a$ , $\beta_c$	25
4) 腐食電流密度及び腐食速度	26
5) 結 果	26
4. 浸漬実験	29
4.1 試料の前処理	29
4.2 高温高压水中での浸漬	29
4.3 腐食量の測定	30
4.4 結 果	30
5. 表面組成	38
6. ま と め	43
文 献	45
Appendix	46

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	High temperature-pressure water corrosion testing apparatus ..	2
3.	Electrochemical measurements .....	6
3.1	Linear polarization resistance method .....	6
3.1.1	Correction of solution resistance by frequency of galvanostatic pulse .....	8
3.1.2	$\eta$ Measurement by conventional instrument .....	10
1)	Preliminary experiment .....	10
2)	Connection of instruments and electrodes .....	14
3)	Determination of applied current .....	17
4)	Results .....	18
3.2	Coulostatic method .....	21
3.2.1	Instruments and procedure .....	21
1)	Applied current and potential .....	22
2)	Measurement of $\eta$ -t curve .....	22
3.2.2	Analysis .....	23
1)	Estimation of current and potential .....	23
2)	Polarization resistance .....	24
3)	Tafel slope, $\beta_a$ , $\beta_c$ .....	25
4)	Corrosion current density and corrosion rate .....	26
5)	Results .....	26
4.	Immersion .....	29
4.1	Pretreatment of samples .....	29
4.2	Immersion in high temperature-pressure water .....	29
4.3	Weight loss measurement .....	30
4.4	Results .....	30
5.	Composition of oxide film .....	38
6.	Summary .....	43
	Reference .....	45
	Appendix .....	46

## 1. 序 論

軽水型原子炉の運転時間が長くなるにしたがって空間線量率が上昇し、従業員の被曝量(man-rem)が増加する傾向にある<sup>1)</sup>。したがって、軽水炉に対する信頼性を向上させ、発電炉として定着させるためには、被曝量を低減させることが重要な課題となっている。

空間線量率が上昇する原因には、燃料被覆管が破損して核分裂物質が一次冷却水系に流出する場合と一次冷却水系構成金属材料が腐食し放射化される場合とがある。この中後者の場合には、中性子の照射によって放射化されている機器の一部が腐食して水中に移動することによる場合と中性子による照射を受けていない部分の機器の一部が腐食してイオン状またはコロイド状になって水中に移動し、炉心を循環する過程で放射化されることによる場合とがある。

一次冷却系構成金属材料として、種々の合金及び金属が使用されている<sup>2)</sup>。その中で炭素鋼・軟鋼は最も安価であり、比較のおだやかな環境で用いられている。軟鋼の腐食速度は比較的大きい。腐食は $\text{Fe}^{2+}$  イオンの形で起り、やがて酸化されて $\text{Fe}^{3+}\text{OOH}$ 粒子となり冷却水とともに炉心を循環するようになる。この時、構成材料であるステンレス、ステライト、インコネルなどに由来する $^{59}\text{Co}$ 、 $^{58}\text{Ni}$ 、 $^{54}\text{Fe}$ イオンなどが $\text{Fe}^{3+}\text{OOH}$ 粒子に吸着され、その $\text{Fe}^{3+}\text{OOH}$ 粒子が燃料被覆材の上に沈着した時に放射化されると考えられている。そのために、軟鋼の腐食はどの程度起るか、腐食を軽減するためには冷却水の組成、温度、流速などを如何に制御すべきか、などの点を明らかにしなければならない。

金属の腐食速度を求める方法には、腐食量を測定して平均腐食速度を求める方法と電気化学測定によって瞬間腐食速度を求める方法とがある。この中で最も基本的な方法は前者の腐食重量を測定し腐食時間中の平均腐食速度を求める方法である。しかし、この方法では腐食時間中の瞬間的な腐食挙動に関する知見を得ることができず、また高温水中での腐食のような場合には実際上腐食重量をしばしば測定することは困難である。したがって放射線照射下高温水中の軟鋼の腐食挙動を測定するためには、電気化学的に測定する方法を多用しなければならない。

金属の腐食挙動を電気化学的に測定する方法は数多くある<sup>3)</sup>。しかし、これらの方法は常温常圧下で導電率の大きな水溶液中での測定に適用できるものであって、放射線照射下高温高圧純水のような特殊な条件下にある金属の腐食挙動の測定のためにそのまま適用することはできない。たとえば、照合電極は通常常温常圧下で作動させるので、如何にして高温高圧水と常温常圧水とを液絡するか、液絡に塩橋(一般的には塩化カリウムの飽和水溶液の寒天橋)を用いるとすれば如何にして高温高圧水の水質が汚染されるのを防止するか、高液抵抗成分の評価・補正する方法、更に放射線の照射によって誘起されると考えられる塩橋及び照合電極の放射線損傷などの問題がある。

そこで著者らは放射線照射下高温高圧純水中での軟鋼の腐食挙動を明らかにするために電気化学測定法の適用性の検討を行った。本報では高温高圧用腐食試験装置、照合電極、対極、試料電極を同一材質とする3金属電極の場合の直線分極法及びクーロスタット法の適用性、腐食速度の測定及びX線光電子分光法(XPS)による表面組成の測定などについて述べる。

## 2. 高温高圧用腐食試験装置

BWR の定常状態に近い温度における軟鋼 SS 41 の腐食挙動を明らかにするために、温度 300 °C、圧力 90 kg/cm<sup>2</sup>、非沸騰状態を現出することのできる高温高圧用腐食試験装置(東伸工業株式会社製)を試作した。

**Fig. 1** は腐食試験装置のフローシートを示している。この腐食試験装置は溶存酸素濃度(DO)調節装置、照射容器、温度記録調節装置及び制御操作盤から成っている。この装置の特徴は、1) 重量法によって腐食量を測定するための試料を装着することができるとともに電気化学測定用電極も装着できること、2) 照射容器からの腐食生成物が試料の腐食に影響するのを防ぐために照射容器の内壁に Ti ライニングを行っていること、3) 腐食環境水の水質を一定に保持するために流通式にしているが必要に応じてバッチ式にすることができることなどである。

DO 調節装置は DO 調節貯水槽と DO コントロール装置とから成っている。貯水槽は容量 100 ℓ の硬質塩化ビニール製の容器で、満水時および減水時加圧ポンプ停止用の上・下限式フロートスイッチが付いている。DO コントロール装置は DO 計(ベックマン製、7001型)と DO 設定器(ON-OFF型、3 位置調節計: 千野製作所製)とから成っている。DO の調節は DO 設定器と連動した Ar (又は N<sub>2</sub>) 用及び O<sub>2</sub> 用電磁弁を開閉して行った。またこの調節を速やかに行うために排気量 18 ℓ/min のガスバブリングポンプを付置している。

照射容器内を昇圧するために高圧定量ポンプとしてプランジャー式高圧インジェクションポンプを用いた。このポンプの接液部の材質は SUS 316 である。吐出量は 0~5 ℓ/hr の範囲で連続的に変化させることができる。吐出圧は最高 90 kg/cm<sup>2</sup> である。

照射容器は圧力容器と加熱炉とから成っている。圧力容器は円筒ルツボ型をしており、材質は SUS 316、内壁には Ti ライニングをしている。容量は 1.5 ℓ (内径 100 mm、深さ 200 mm)、最高使用温度 300 °C、最高圧 90 kg/cm<sup>2</sup> である。圧力容器の蓋板は Ti-2 で、この蓋板には腐食量測定用試料を装着できるフックと電気化学測定用電極を装着できるホルダーが付置されている。ホルダーは照合電極用 1 個、対極用 1 個、試験電極及び金属電極用 3 個の計 5 個であり、各ホルダーはそれぞれ冷却機構の付いた特殊な型をしている(**Fig. 2**)。加熱炉はタテ筒型管状式で最高使用温度は 300 °C である。発熱体はニクロム線 4 kw で制御ヒータ 1.5 kw、ベースヒータ 2.5 kw から成っている。

温度記録調節装置は温度調節器と電力調整器とから成っている。温度調節器(千野製作所製)は警報回路付 PID 式であり、過熱警報により照射容器用加熱炉のヒーター電源を遮断する。電力調整器としてはサイリスタ式電力調整器(千野製作所製)を使用した。

**Fig. 1** において照射ケーブル内と表示されている部分の熱交換器、予熱器、照射容器及び冷却器は一つの架台上に組込まれており、必要に応じて照射ケーブル外に移動できる方式になっている。このフローシートにおける各部の詳細については **Appendix** に示す。

腐食反応の速度は非常に遅いので、高温高圧下で長時間 γ 線を照射しなければならない。そのために試験装置のトラブルに対しては十分な安全対策を講じておかなければならない。このよう



な観点から、過熱、過圧、高温水の漏れ、冷却水の断水等に対する対策を講じた。**Table 1**はトラブルの状況とそれに伴う各部の対応との関係を示している。

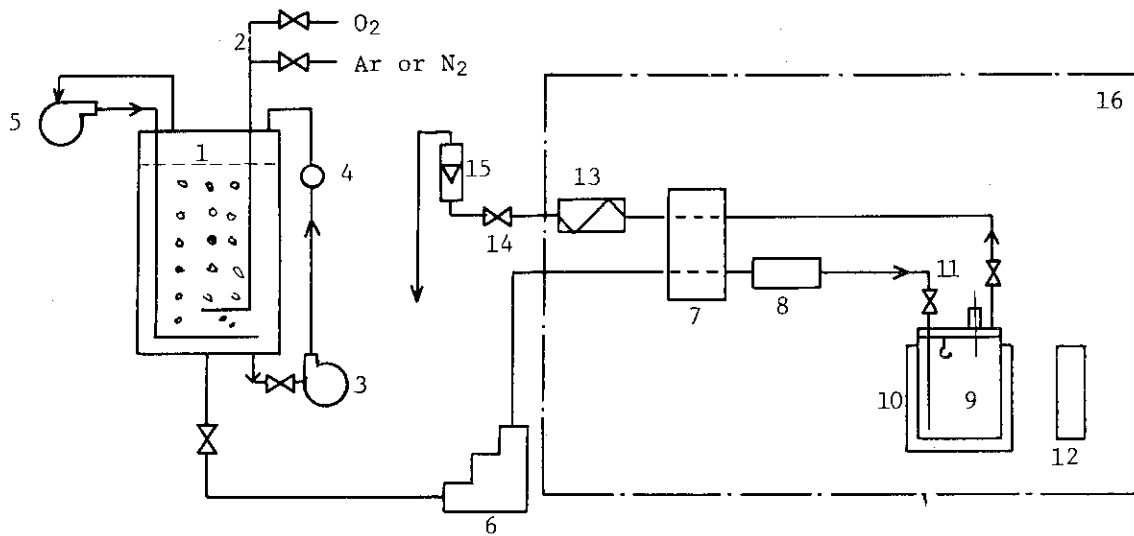


Fig. 1 Flowsheet of corrosion testing apparatus in high temperature - pressure pure water.

1: storage tank; 2: gas inlet; 3: circulating pump; 4: DO meter; 5: blower; 6: high pressure injection pump; 7: heat exchanger; 8: preheater; 9: autoclave; 10: mantel heater; 11: electrode holder; 12:  $^{60}\text{Co}$  radiation source; 13: cooler; 14: leak valve; 15: flow meter; 16: r-ray irradiation cell.

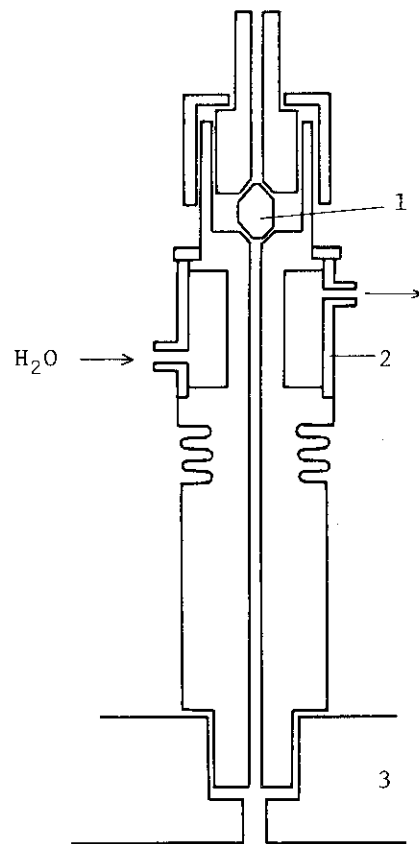


Fig. 2 Holder of electrode.

1: polyimide; 2: jacket; 3: lid of autoclave.

表1 トラブルの状況と各部の対応

パイロット ランプ	警報表示 ランプ	復歸方法 オートリセット	高圧 ポンプ	ベアリング ポンプ	循環 ポンプ	加熱器	オート クレーブ	上限値 設定
高圧ポンプ過圧	○	○	●	●	●	○	○	任意
オートクレーブ過圧	○	○	●	●	●	○	○	"
オートクレーブ減圧	○	○	●※	●※	●※	○	○	"
循環径路過圧	○	○	●	●	●	○	○	"
貯水槽上限レベル	○	○	●	●	●		○	
貯水槽下限レベル	○	○	●	●	●		○	
流量下限	○	○	●※	●※	●※	○	○	
冷却水断水	○	○	●※	●※	●※	○	○	
冷却器過熱	○	○	●※	●※	●※	○	○	一定 50°C
オートクレーブ過熱	○	○	●※	●※	●※	○	○	任意
加熱器過熱		○						"
保圧弁								"
安全弁(高圧ポンプ)								一定 90kg/cm <sup>2</sup>
(オートクレーブ)								" 88 "
(保圧部)								" 88 "

○：警報回路の作動により機器は動作停止

●：インターロックスイッチ(AUTO・MAN sw)がONの場合にのみ機器は動作停止。

※：保持タイマの設定時間後に機器は動作停止。

### 3. 電気化学測定法の検討

電導度が大きく常温常圧である溶液中に浸漬された金属の腐食挙動を測定することは容易であり、また条件に応じて様々の方法を用いることができる<sup>3)</sup>。しかしこれらの方法を高温高压純水のような特殊な条件下にある金属の腐食挙動の測定のために直ちに適用することはできない。たとえば一般に照合電極として用いられる甘こう電極、塩化銀電極は常温常圧下で作動させるのが普通であるので、金属試料が高温高压純水中にある場合、高温高压水と常温常圧水とを如何に連絡させるかと云う問題が生じる。この場合、塩橋(一般的には飽和塩化カリウムの寒天橋)を用いるならば、高温高压純水の水質を如何に保持するかと云う問題が生じる。また放射線を照射した場合の塩橋の放射線損傷或いは照合電極の電位の変化など容易に対策を講じることができない問題が生じる可能性もある。

腐食速度を電気化学的に求める場合、分極電位即ち過電圧の大きさが分ればよいので照合電極として甘こう電極を用いる必要はない。そこで試料電極と同形・同一材質の電極をそれぞれ対極及び照合電極とする3金属電極法を用いるならば、前述の電極に起因する諸問題をさけることができると考え、金属電極法を用いた場合の直線分極法及びブーロスタット法の適用の可能性を検討した。

#### 3.1 直線分極法(分極抵抗法)

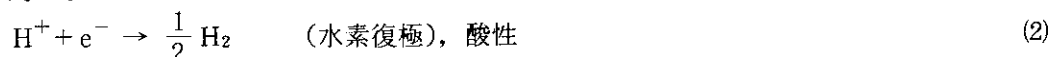
金属が水中に浸漬されている場合、金属は腐食電位( $E_{corr}$ )とよばれるその系固有の電位を示す。この金属に定電流電源を用いて外部から微小電流( $i_x$ )を流すと金属の電位は元の腐食電位からシフトする(**Fig. 3**)。この電位の変化を電気化学分極といい、その変化の大きさを過電圧( $\eta$ )と云う。

電極が分極する原因として濃度分極、活性化分極及び抵抗分極がある。濃度分極( $\eta_c$ )は電極表面での濃度と溶液内部での濃度の差によって生じる。活性化分極( $\eta_a$ )は電極反応の中のおそい反応が反応障壁を越えるのに要する活性化エネルギーに起因する。抵抗分極(またはオーム分極; $\eta_R$ )は電極を取りまく溶液や電極表面の反応生成物皮膜、或はこれら両方の電気抵抗によって生ずるもので、電流を切ると数ミリ秒で消失する。これに対して濃度分極及び活性化分極は測定可能な速度で減衰する。しかし印加電流を小さくすれば濃度分極及び活性化分極は殆んど無視できる程小さくなる。

金属を水中に浸漬すると金属イオンが水中に溶出する。これは腐食反応の中のアノード反応(酸化反応)であって次のように表わされる。



これに対応するカソード反応(還元反応)は溶存酸素が存在しない場合には



溶存酸素濃度が高い場合には

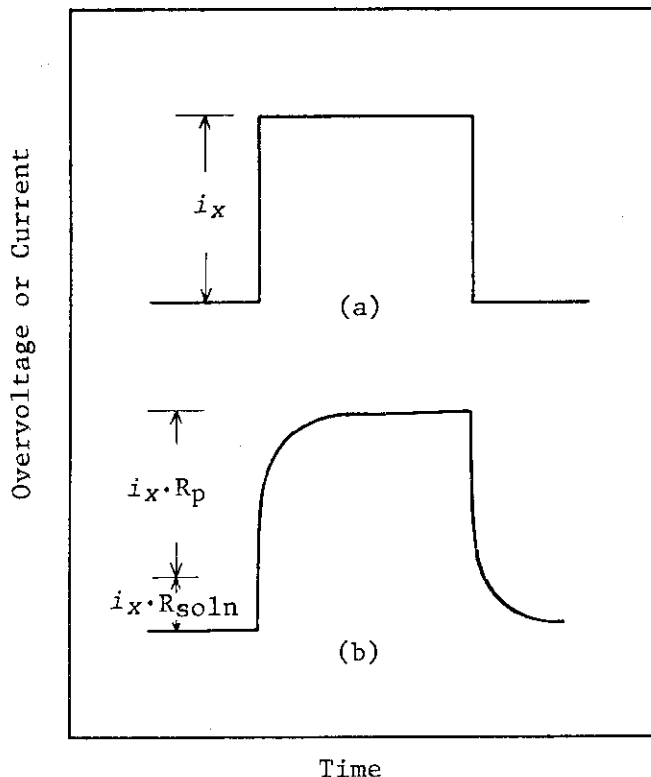
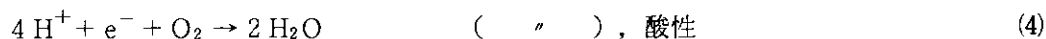
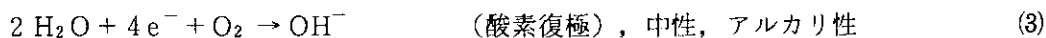


Fig. 3 Scheme of overvoltage for galvanostatic pulse.  
 (a): galvanostatic pulse; (b): overvoltage



今アノード反応及びカソード反応をそれぞれ一つの主要な反応で表わすことができるとすると両反応速度との差即ち正味の反応速度は次のように表わされる<sup>4)</sup>

$$i_X = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{2.3 (E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[ \frac{-2.3 (E_{corr} - E)}{\beta_c} \right] \right\}$$

$$= i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{2.3 \eta}{\beta_a} \right] - \exp \left[ \frac{-2.3 \eta}{\beta_c} \right] \right\} \quad (5)$$

ここで  $i_X$  は印加電流密度,  $i_{corr}$  は腐食電流密度,  $E_{corr}$  は腐食電位,  $\beta_a$  及び  $\beta_c$  はアノード反応及びカソード反応のターフェル勾配,  $\eta$  は過電圧である。  $\eta$  が非常に小さい時は, (5)式は次のように表わされる。

$$\left( \frac{\eta}{\Delta i_X} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (6)$$

$\eta$  は加えた電流密度  $i_X$  によって変化するが, 腐食電位近傍では両者の間に比例関係が成立する。

$$R_p = \frac{\eta}{i_X} \quad (7)$$

ここで  $R_p$  は分極抵抗であり,  $|\eta|$  が 20mV 以下ではこの  $R_p$  と  $i_{corr}$  の間には次の関係がある。

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = K \cdot \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

したがって、 $\beta_a$ 、 $\beta_c$  またはこれらをまとめた定数  $K$  が分れば、 $R_p$  を測定することによって直ちに  $i_{corr}$  即ち腐食速度を求めることができる。

純水のように液抵抗が非常に大きい(導電率が非常に小さい)場合には求められた抵抗成分中の液抵抗成分を無視できなくなる。今液抵抗を  $R_{soln}$  とする時、測定された過電圧  $\eta_{total}$  と正しい過電圧  $\eta$  との間には次の関係がある。

$$\eta = \eta_{total} - i R_{soln} \quad (9)$$

したがって  $\eta_{total}$  から計算された分極抵抗  $R_{total}$  は

$$R_{total} = R_p + R_{soln} \quad (10)$$

となる。金属の真の腐食電流密度  $i_{corr}$  は  $1/R_p$  に比例し、見掛けの腐食電流密度  $i^*$  は  $1/R_{total}$  即ち  $1/(R_p + R_{soln})$  に比例するので、誤差率  $\delta$  は

$$\delta = \frac{i_{corr} - i^*}{i^*} = \frac{R_{soln}}{R_p} \quad (11)$$

となり、 $R_{soln}$  の大きさに依存する。したがって純水のように液抵抗が非常に大きい場合には液抵抗成分を補正することが非常に重要になる。

### 3. 1. 1 印加電流パルスの周波数による液抵抗の補正法

純水中に浸漬された SUS 304 の腐食速度は非常に小さい。したがって液抵抗が大きい場合には、SUS 304 に微小電流を印加する時に得られる見掛けの分極抵抗の大部分は液抵抗成分に相当するものと考えることができる。そこで分極抵抗中の液抵抗成分を補正する方法として印加する電流パルスの周波数と液の導電率との関係を用いることを試みた。

過電圧の測定は腐食速度計 HK 103 (北斗電工製) を用いた。水は蒸留水を使用し、導電率は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて、2.73, 9.80, 48.9, 104 及び  $417 \mu\text{S}/\text{cm}$  にした。試料は軟鋼 SS 41 及び SUS 304 を用いた。過電圧測定用電極としては径 15 mm, 厚さ 2 mm の円板状の試料をポリエチレンでコーティングした導線にネジ止めし、この試料の 3 個を 1 組として用いた。腐食量測定用試料は  $40 \times 20 \times 1 \text{ mm}$  の板状で、テフロンブロックに挟んで浸漬できるようにした。過電圧測定用電極と腐食量測定用試料は同じ電解槽内に設定し同時に浸漬した。試料の前処理は SUS 304 についてはトルエンで脱脂のみを行ったが、SS 41 については 4.1 において述べる方法にしたがって行った。

Fig. 4 は各導電率における印加電流パルスの周波数  $f$  の逆数と SUS 304 の見掛けの分極抵抗値  $R_s$  との関係を示している。 $1/f$  が小さい場合、導電率が大きくなるにしたがって  $R_s$  の周波数依存性は大きくなった。周波数の逆数が  $1 (f = 1)$ ,  $0.33 (f = 3)$  及び  $0 (f = \infty)$  の時の導電率と  $R_s$  との関係を Fig. 5 に示した。 $1/f$  が大きい時、導電率が大きくなるにしたがって導電率と  $R_s$  の関係は直線関係からはずれるようになった。しかし、 $1/f$  が小さくなるにしたがって直線関係からはずれる割合は減少し、 $1/f = 0$  になると導電率と  $R_s$  との間には直線関係が得られた。SUS 304 の見掛けの分極抵抗を液抵抗と見做すことができるので、この値を用いれば各導電率における液抵抗値を補正することができる筈である。

SS 41 について測定された過電圧と印加電流密度とから見掛けの分極抵抗値を求め、更に Fig. 5 から各導電率における液抵抗を求めて補正し、 $R_p$  を得た。平均腐食速度  $\bar{v}$  (mdd) と定数  $K$  (mdd.  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) との間には次の関係がある。

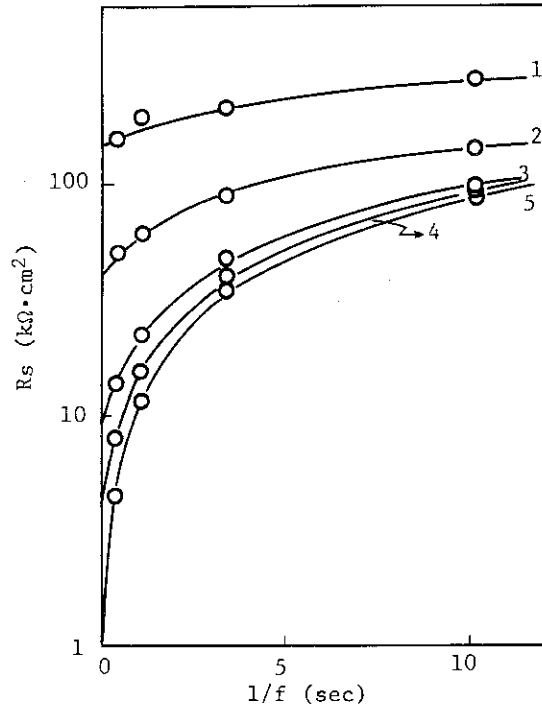


Fig. 4 Relation between apparent polarization resistance of SUS 304,  $R_s$ , and reciprocal of frequency of galvanostatic pulse,  $1/f$ , at various conductivities. Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ): 1, 2.73; 2, 9.8; 3, 48.9; 4, 107; 5, 417.

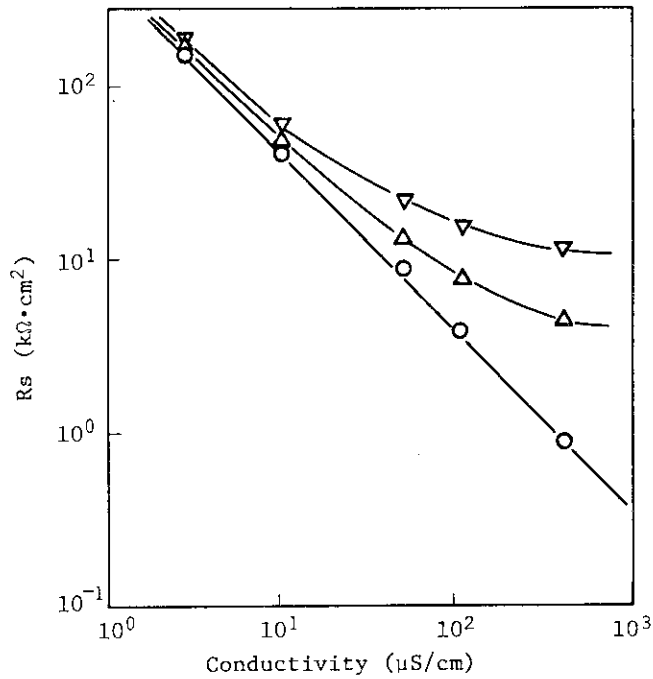


Fig. 5 Relation between  $R_s$  and conductivity at various reciprocal of pulse frequency. Reciprocal of pulse frequency,  $1/f$ :  $\nabla$ , 1 ( $f=1$ );  $\Delta$ , 0.33 ( $f=3$ );  $\circ$ , 0 ( $f=\infty$ ).

$$\bar{v} = K \cdot \frac{1}{\frac{\text{過電圧 (mV)} \times 10^{-3}}{\text{印加電流 } (\mu\text{A}) \times 10^{-6}} \times 10^{-3} - R_s} \quad (12)$$

電極表面積 (cm<sup>2</sup>)

この関係から得られたKをTable 2に示す。またFig. 6に1/R<sub>p</sub>と $\bar{v}$ との関係を示す。二つの直線関係が得られた。これは腐食反応の違いに依存するのかも知れない。

以上の液抵抗成分の補正法についての結論として次のことが云える。アノード反応及びカソード反応が殆んど変化しない系に対してはこの方法を容易に適用することができる。しかし腐食反応が異なって来る条件での研究、特に高温水中の腐食のような場合にはこの方法を適用するのは適切でないと思われる。また適用に際しては、導電率が非常に小さい場合には導電率の読取り誤差が大きくなり、それに伴ってR<sub>s</sub>の読取り誤差も大きくなるので注意しなければならない。

### 3.1.2 液抵抗補償回路非保有測定器による $\eta$ 測定

#### 1) 予備的検討

導電率の低い水溶液中に浸漬された金属電極において得られる過電圧の中には液抵抗成分が含まれる。この液抵抗を補償する回路を有する測定器もあるが<sup>6)</sup>、ここでは液抵抗成分を作図的に補正し、腐食反応にもとづく真の過電圧を求めることを試みた。

まず予備的な検討のためにバッテリー(90 V)、高抵抗及び電流モニター用の固定抵抗から成る回路を用いた。尚電流の立上りのために水銀スイッチを用いた<sup>7)</sup>。試料としてのSUS 304は10<sup>-4</sup> mmHg、1050°C程度で約30分間程度加熱し、水中で急冷し、SiC紙で#1000まで湿式研磨し、更にアセトン中で超音波洗浄した。純水は石英ヒーターによる2回蒸留水を用いた。

Fig. 7は温度が25°Cの時、印加電流密度を1.82×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>から0.047×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>に変化させた場合の過電圧-時間曲線を示している。これから明らかなように測定された過電圧の大部分は液抵抗(R<sub>soln</sub>)にもとづく過電圧(初期の立上り部分、 $\eta_{soln}$ )であり、後続の腐食反応にもとづく過電圧の増加は非常に小さい。また、場合によっては測定された過電圧( $\eta_{total}$ )が一時的に減少することがある。したがってSUS 304については25°Cの場合には $\eta-t$ 関係を決定することは困難である。Fig. 8は85°CにおけるSUS 304の過電圧と時間との関係を示している。過電圧の初期の値は25°Cの場合(Fig. 7)の約1/2以下になっていることから、85°Cの場合の溶液抵抗は25°Cの場合の1/2以下と推定される。Fig. 8からわかるように温度が85°Cの場合の $\eta_{total}$ も必ずしも定常値にはならない。そこで便宜的に分極開始10分後の過電圧を $\eta_{total}$ とし液抵抗にもとづく過電圧、即ち過電圧の初期の立上り部を $\eta_{soln}$ とした場合の $\eta-i_x$ 曲線をFig. 9に示す。分極抵抗R<sub>p</sub>はR<sub>total</sub>とR<sub>soln</sub>の差に相当する。電流密度が2×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>の時、R<sub>p</sub>として約83k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ が得られた。しかし、Fig. 9から明らかなように*i<sub>x</sub>*が増加するにしたがってR<sub>total</sub>及びR<sub>soln</sub>は*i<sub>x</sub>*に比例しなくなる。そこで*i<sub>x</sub>*が小さい時の傾きがR<sub>p</sub>を与えるものとして、R<sub>total</sub>及びR<sub>soln</sub>を求めるとR<sub>total</sub>=600×10<sup>3</sup> $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、R<sub>soln</sub>=350×10<sup>3</sup> $\Omega \cdot \text{cm}^2$ が得られた。これよりR<sub>p</sub>を求めると250k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ が得られた。この値は先に得られた値の約3倍に相当している。

次にこの測定法をカルボニル鉄に適用した場合について述べる。

Fig. 10は25°Cの場合の $\eta_{total}$ の経時変化を示す。電流密度は0.04×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>から0.39×



Table 2 Average corrosion rate and constant K of mild steel SS 41 at various conductivity

Run No	1	2	3	4	5	6	7
Immersion time (h)	23.08	48.33	20.00	23.25	24.50	72.67	21.00
Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2.07	2.63	3.5	1.65	462.0	467.2	340
Applied current ( $\mu\text{A}$ )	0.1	0.1	0.1	0.1	30	30	30
Overvoltage (mV)	6.65	6.2	5.6	7.45	8.75	8.85	11.05
Corrosion rate (mdd)	38.7	26.0	21.9	62.0	165	144.0	154.8
$R_s$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	210	164	121	266	0.85	0.84	1.13
$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	61.3	89.0	107.5	38	0.34	0.36	0.37
K ( $\text{mdd} \cdot \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2373	2311	2356	2356	56.1	53.5	57.7
DO (ppm)	1	1	1	2	air sat.	air sat.	air sat.

Conductivity was adjusted by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

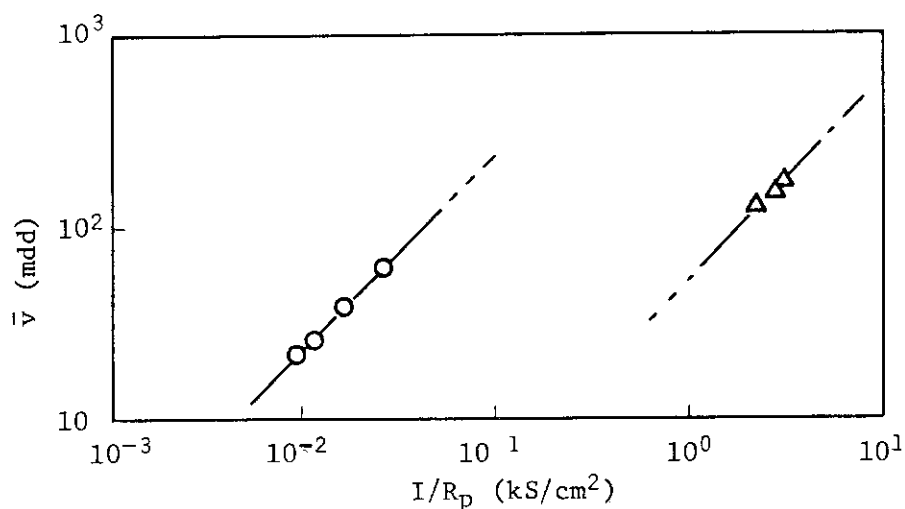


Fig. 6 Relation between average corrosion rate,  $\bar{v}$ , obtained by weight loss measurement, and reciprocal of polarization resistance of mild steel SS 41.

$\Delta$ : air saturated;  $\circ$ : DO 1 ~ 2 ppm

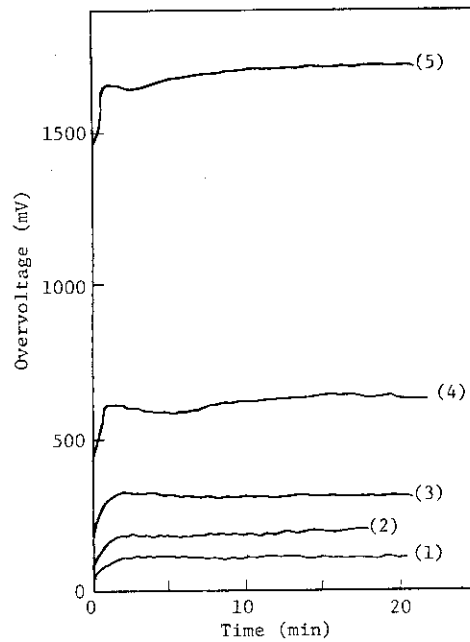


Fig. 7 Change of overvoltage of SUS 304 as a function of polarization time at various current densities in 25°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.

Applied current density: (1),  $0.047 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (2),  $0.1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (3),  $0.2 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (4),  $0.48 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (5),  $1.82 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

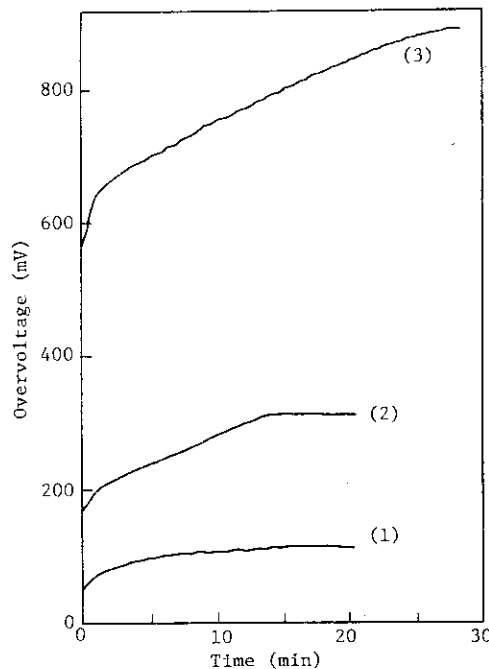


Fig. 8 Change of overvoltage of SUS 304 as a function of polarization time at various current densities in 85°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.

Applied current density: (1),  $0.21 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (2),  $0.50 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (3),  $1.97 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

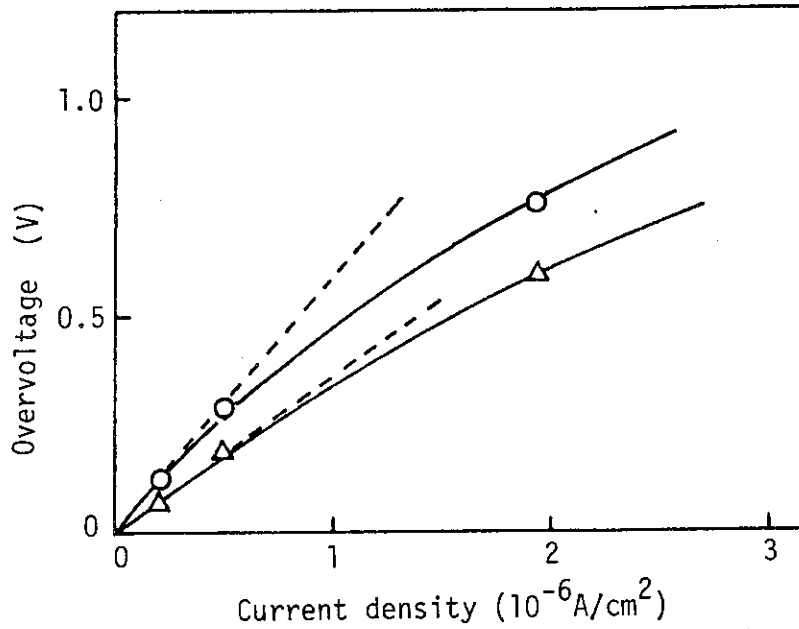


Fig. 9 Relation between overvoltage of SUS 304 and applied current density at 10 minutes of polarization in 85°C water.  
 ○ :  $\eta_{total}$ , total overvoltage;  
 △ :  $\eta_{soln}$ , overvoltage by solution resistance.

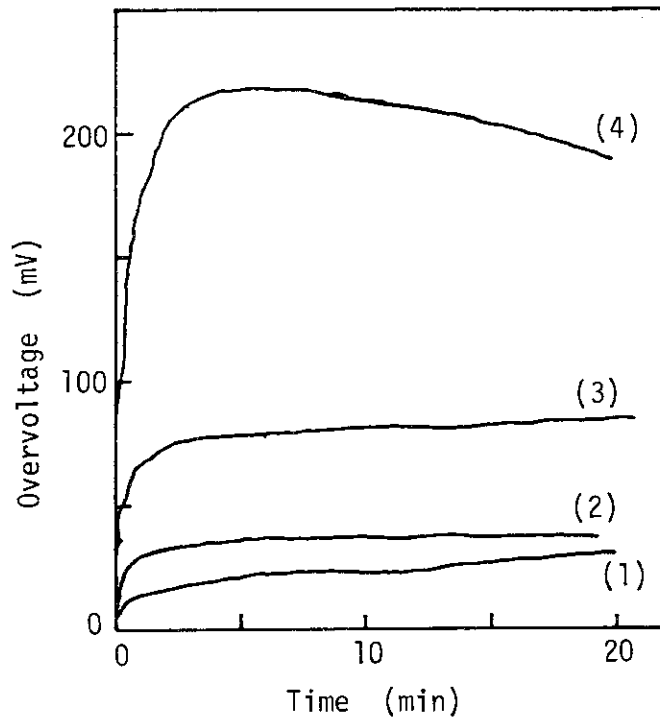


Fig. 10 Change of overvoltage of carbonyl iron as a function of polarization time at various current densities in 25°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.  
 Applied current density: (1),  $0.040 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (2),  $0.082 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (3),  $0.16 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>; (4),  $0.39 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

$10^{-6} \text{ A/cm}^2$ に変化させた。Fig. 11は、 $\eta - i_X$ 曲線である。これから明らかなように $R_{\text{total}}$ 及び $R_{\text{soln}}$ はともに $i_X$ によく比例している。したがって $R_{\text{soln}}$ の値は妥当な値であると考えられる。解析の結果、 $R_p$ として $180 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ が得られた。Fig. 12は温度が $85^\circ\text{C}$ の場合の $\eta_{\text{total}}$ の経時変化を示す。この場合、電流密度を $0.082 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ から $1.54 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ に変化させた。この $i_X$ と $\eta_{\text{total}}$ の関係をFig. 13に示す。これから明らかなように $R_{\text{total}}$ と $R_{\text{soln}}$ はともに $i_X$ によく比例している。これから $R_p$ として $18.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ が得られた。

以上のことから腐食速度が比較的大きな鉄の場合には純水中で且温度が低い場合でも液抵抗を補償する回路を保有しない通常の定電流回路を用いても $R_p$ を求めることができることがわかった。

$R_p$ と $i_{\text{corr}}$ の間には(8)式のような関係がある。

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

ここで  $i_{\text{corr}}$  :  $\text{A/cm}^2$

$\beta_a, \beta_c$  :  $\text{V}$

$R_p$  :  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

$\beta_a$ 及び $\beta_c$ はFontana及びGreene<sup>8)</sup>によれば $\beta_a = \beta_c = 0.12 \text{ V}$ , Wilde<sup>6)</sup>によれば、 $\beta_a = 0.085$ ,  $\beta_c = 0.16 \text{ V}$ であり、他の報告もほぼ同様の値を示している。そこでこれらの値を用いて得られる $i_{\text{corr}}$ から瞬間腐食速度 $v$ を求めた。mdd単位で表示された $v$ と $i_{\text{corr}}$ の間には次のような関係がある。

$$v = 0.09 \times \frac{M}{n} \times i_{\text{corr}} \quad (13)$$

ここで  $v$  : mdd ( $\text{mg/dm}^2/\text{day}$ )

$M$  : 金属の原子量 ( $\text{Fe} = 55.85$ )

$n$  : 金属の酸化反応に関与する電子数 ( $\text{Fe} : 2$ )

$i_{\text{corr}}$  :  $\mu\text{A/cm}^2$

(13)式から得られた $v$ をTable 3に示す。何れのターフェル勾配を用いても大きな差異のないことがわかる。尚、Hübner<sup>9)</sup>によれば $250^\circ\text{C}$ の純水中で炭素鋼 $1 \mu\text{A/cm}^2$ , 304鋼 $0.2 \mu\text{A/cm}^2$ , Wilde<sup>6)</sup>によれば $289^\circ\text{C}$ , 500時間浸漬後炭素鋼 $1.5 \mu\text{A/cm}^2$ , 304鋼 $1.16 \mu\text{A/cm}^2$ と云う値が与えられている。 $85^\circ\text{C}$ の場合(Table 3), 数値的には比較的良好一致している。

温度が $240 \sim 250^\circ\text{C}$ の場合、水の電導度は $25^\circ\text{C}$ の場合を比べて $100 \sim 1000$ 倍程度上昇する<sup>10)</sup>。したがって高温の場合には、液抵抗の補償回路を保有しない測定器を用い、作図的に液抵抗を補正して得られた $R_p$ の測定誤差は小さいと考えることができる。

## 2) 機器及び負荷の接続

直線分極法を適用する場合に注意しなければならないことは印加電流によって金属試料の表面状態が変化し、自然の腐食速度と異って来ることである。このような状態を避けるためには印加電流をできるだけ小さくし、通電時間を短くし、更に印加電流の極性を逆転させることによって一方向のみの腐食反応が加速されるのを避けることが必要である。このような観点から、過電圧の測定装置としてポテンシオスタット・ガルバノスタット2020(P・G-stat 2020, 東方技研製),

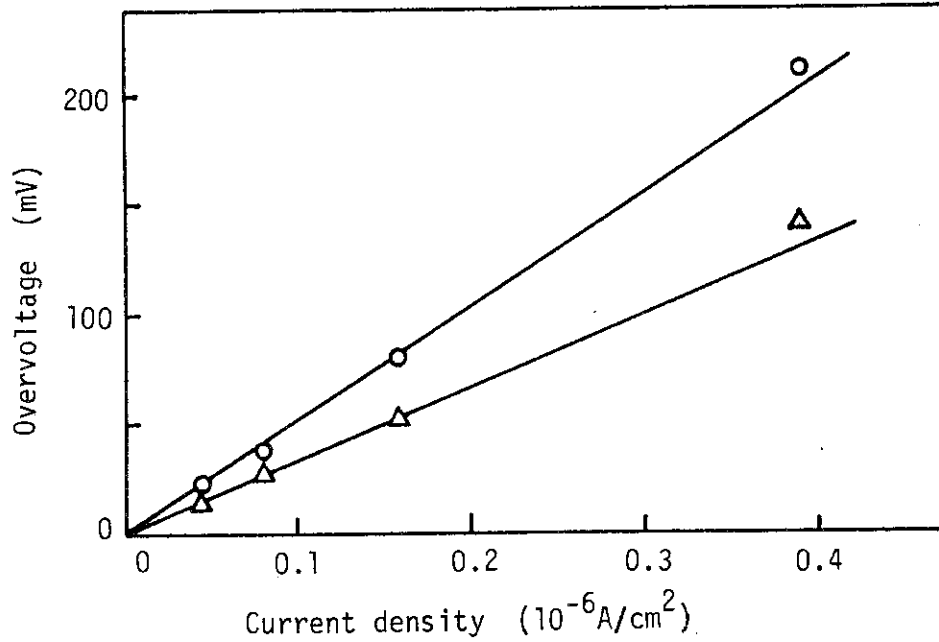


Fig. 11 Relation between overvoltage of carbonyl iron and applied density at 10 minutes of polarization in 25°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.

$\circ$  :  $\eta_{\text{total}}$ ;  $\Delta$  :  $\eta_{\text{soln}}$ .

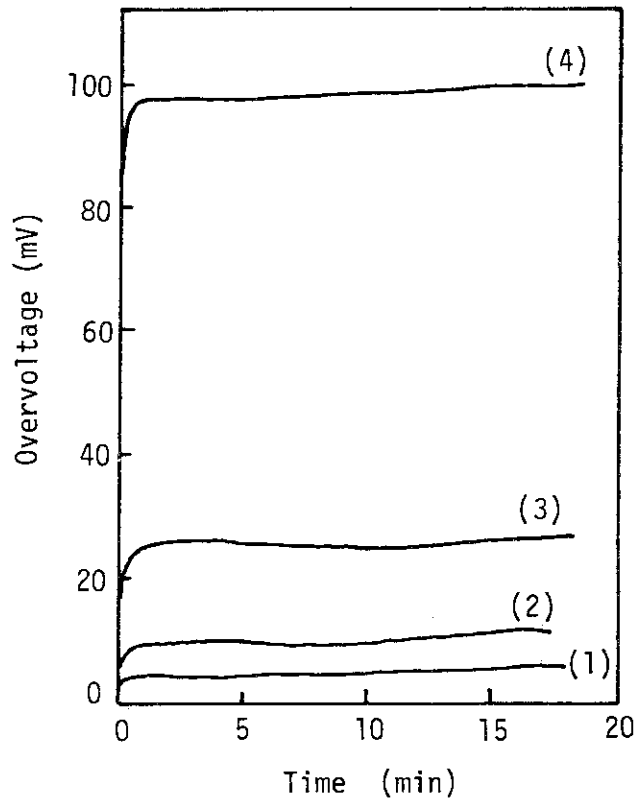


Fig. 12 Change of overvoltage of carbonyl iron as a function of polarization time at various current densities in 85°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.

Applied current density: (1),  $0.082 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ; (2),  $0.16 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ; (3),  $0.39 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ; (4),  $1.54 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ .

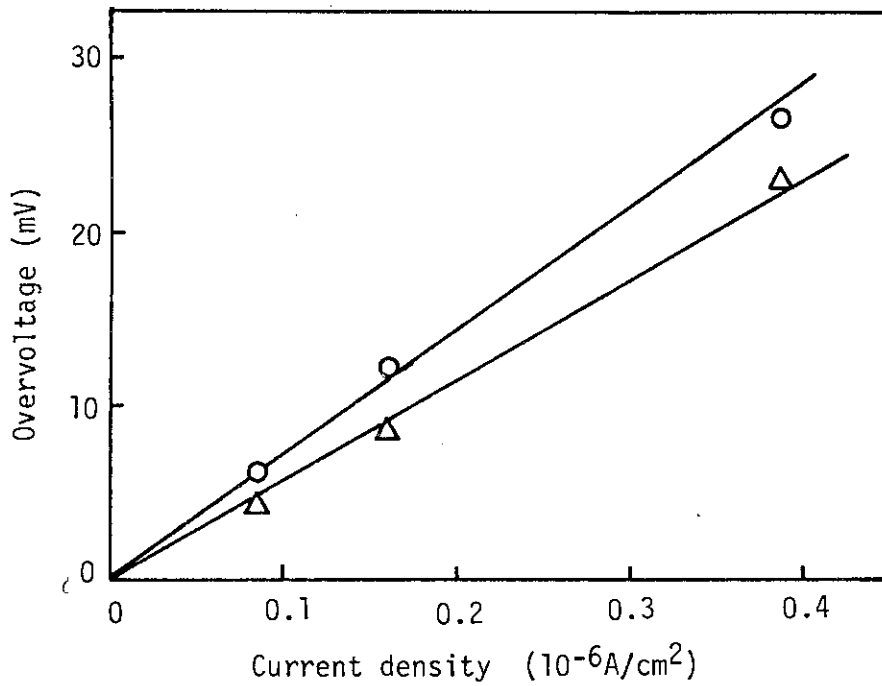


Fig. 13 Relation between overvoltage of carbonyl iron and applied density at 10 minutes of polarization in 85°C of N<sub>2</sub> saturated aqueous solution.

○ :  $\eta_{\text{total}}$ ; △ :  $\eta_{\text{soln}}$ .

Table 3 Corrosion current density,  $i_{\text{corr}}$ , and average corrosion rate,  $\bar{v}$ , of SUS 304 and of carbonyl iron by various Tafel constants.

Carbonyl iron					
Temperature (°C)	$\beta_a$	$\beta_c$	$R_p$ (k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$\bar{v}$ (mdd)
25	0.12	0.12	180	0.145	0.36
85	0.12	0.12	18.8	1.39	3.5
25	0.085	0.16	180	0.134	0.34
85	0.085	0.16	18.5	1.28	3.2
SUS 304					
25	0.12	0.12	—	—	—
85	0.12	0.12	250	0.104	0.26

方形波発振器 2310 (PG 2310, 東方技研製) 及び記録計 WX 451 (渡辺測器製) を用いた。

実験装置としては前述の高温高圧用腐食試験装置を用いた。試料電極としては径 15 mm, 厚さ 5 mm, 中央部に径 2 mm のネジ込みを開けた円筒状の試料を用いた。この電極に同一材質の導線 (径 1 mm) をネジ込み (ネジ込み部のみ 2 mm), 導線と反応容器との間を絶縁管で絶縁した。

機器間の接続は必ず専用の 2 芯 2 重被覆ケーブルを使用した。PG 2310 と P・G-stat 2020 との接続は PG 2310 の裏パネルの OUT PUT と P・G-stat 2020 の裏パネルの EXT INPUT, CH<sub>1</sub> と接続した。(赤プラグは赤端子, 黒プラグは黒端子)。P・G-stat 2020 と WX451 との接続は, 印加電流値を決定する場合には P・G-stat 2020 の裏パネルの MONITOR・CURRENT と WX451 の Y 軸端子を, また測定した  $\eta_{total}$  を記録する場合には MONITOR・POTENTIAL と WX451 の Y 軸端子とを接続した。負荷と P・G-stat 2020 との接続は専用の負荷接続用複合ケーブルとして片側 8 ピンコネクター, 片側みの虫クリップ (赤, 緑, 黒, 黒) シールド付多芯ケーブル (長さ 10 m) を用いた。2 つの黒クリップは試料電極の導線に別々に接続した。また緑クリップは照合電極に, 赤クリップは対極に接続した。

この測定法では微小電流及び電位の変化を取扱うため信号電位にハムが混入するのを注意しなければならない。本装置の場合反応容器をシールド (静電遮蔽) することは物理的に不可能なためにアースコードで反応容器と P・G-stat 2020 の裏パネルの黒端子の任意の一つ又は E 端子とを接続した。

### 3) 印加電流値の決定

試料電極に通電を繰り返すことは避けなければならない。そこで適当な印加電流値を決定するために P・G-stat 2020 の INT・SET を用いた。

先ず P・G-stat 2020 の FUNCTION SW 及び他の SW 類の全てが OFF, 裏パネルの MONITOR・POTENTIAL と WX451 とが接続されていることを確認してから P・G-stat 2020, PG 2310, WX451 の電源 SW を ON にした。数分間の暖機後, P・G-stat 2020 の MODE SW を G-stat に, CURRENT RANGE を 10 mA 以下に, 電位粗設定 SW を 0 V に, FUNCTION SW を EXT・CELL に設定してから INT・SET の POLARITY を + にすれば WX 451 上に過電圧一時間曲線を描くことができた。適当な  $\eta-t$  曲線は CURRENT RANGE 及び電位の微調整ダイヤルを操作することによって決定することができる。

適当な電位が決まれば, INT・SET の POLARITY を OFF, FUNCTION SW を OFF にしてから裏パネルの MONITOR・CURRENT と WX451 とを接続した。次に FUNCTION SW を DUMMY に, EXT・SET・CH<sub>1</sub> SW を ON, PG 2310 の MODE SW を REPEAT に, 先に得られた電位の  $\frac{1}{2}$  を初期及び終期電位微設定ダイヤル上に設定し, INITIAL 極性切換 SW を +, FINAL 極性切換 SW を - に設定した。印加するパルスの中は PULSE WIDTH と DUTY を用いて適当に決定した。しかる後に START SW を作動させれば記録計上に方形波が記録された。この方形波の高さから印加電流値を次のように計算できる。

P・G-stat 2020 の微調整ダイヤル及び PG 2310 の微設定ダイヤルの Full Scale は 1 V であるので電流値は

$$\text{電流値} = \frac{\text{記録計上の電位 (Y 軸の Range} \times \text{高さ)}}{1 (v)}$$

× (P・G-stat 2020の Current Range)

(14)

たとえば、WX 451 の Y 軸の Range が  $5 \text{ mV/cm}$ 、高さが  $10 \text{ cm}$ 、P・G-stat 2020 の Current Range が  $1 \text{ mA}$  ならば電流値  $I$  は

$$I = \frac{5 \text{ mV/cm} \times 10 \text{ cm}}{1 \text{ v}} \times 1 \text{ mA} = 50 \mu \text{ A}$$

となる。

印加する電流値が決まると P・G-stat 2020 の FUNCTION SW を EXT・CELL に、裏パネルの MONITOR・POTENTIAL と WX 451 とを接続してから PG 2310 の START SW を作動させ、パルス電流の印加を開始すれば  $\eta-t$  曲線が得られる。尚、自然電位によっては  $\eta-t$  曲線が記録紙上に現われないことがある。この時は摺動抵抗 Helicalohm を用いて Base line の調整を行った。

#### 4) 測定結果

高温高圧水 ( $250^\circ\text{C}$ ,  $55 \text{ kg/cm}^2$ , 流速  $0.9 \text{ l/hr}$ ,  $\text{DO} = 216 \text{ ppb}$ ) 中に浸漬された SS 41 にアノード分極及びカソード分極を交互に繰り返した場合の  $\eta-t$  曲線を Fig. 14 に示す。温度が低い場合の SUS 304 或はカルボニル鉄の  $\eta-t$  曲線とは異なって、温度が高い場合には過電圧と測定時間との関係は比較的安定していることがわかる。

温度が  $250^\circ\text{C}$  ( $\text{DO} 216 \text{ ppb}$ ) の時の液抵抗  $R_{\text{soln}}$  は Fig. 14 の測定条件から、 $\eta_{\text{soln}}/i_X = 3 \text{ (cm)} \times 5 \times 10^{-3} \text{ (v/cm)} / 350 \times 10^{-6} \text{ (A)} / 5.7 \text{ (cm}^2) = 244.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  と計算された。これに

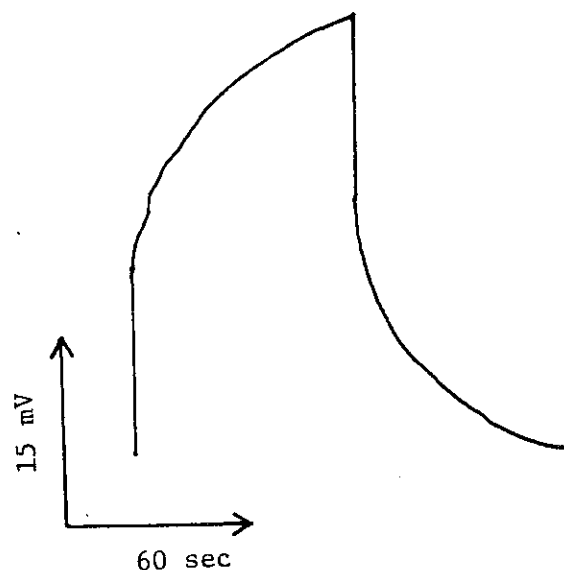


Fig. 14 Change in polarization of mild steel SS 41 with polarization time in  $250^\circ\text{C}$  water.  
Applied current density:  $61.4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ; DO: 216 ppb;  
flow rate: 0.9 l/hr.



対して温度が25°Cの場合の  $R_{\text{soln}}$  は  $320 \sim 350 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  と計算されている (Fig. 11)。したがって温度が250°Cの場合には液抵抗は約  $1/1000$  に減少していることになる。このことから液抵抗の補償回路を保有しない測定器を用いて分極抵抗を測定する場合温度が高い程容易になることがわかる。

Fig. 14 から明らかなように、 $\eta_{\text{total}}$  は印加電流  $i_X$  を流す時間  $t$  とともに増加し、一定の値を示すまでには至らない。このような  $\eta_{\text{total}}$  から求めた  $R_p$  と腐食重量法によって求めた平均腐食速度  $\bar{v}$  とを用いて比例定数  $K$  を求めても  $K$  の値は一定にならない。したがって  $\eta-t$  曲線から (瞬間) 腐食速度を求めるためには、 $i_X$ 、 $i_X$  を流す時間  $t$  について検討し、腐食速度を測定しようとする系での  $\eta-v$  曲線に関する検量線を求めておかなければならない。

電極表面の性質と構造は、 $i_X$  及び通過電気量  $Q$  が大きい程大きく変化する。 $i_X$  を流す時間  $t$  は電気二重層を充電するのに要する時間よりも長く、しかも金属表面の変化をできるだけ少なくするために短かいことが必要である。中性溶液中の鉄鋼に対してアノード分極電流  $i_{x,a}$  を与える場合、時間  $t_a$  は5~15秒の範囲にするのが適当であるとされている。<sup>11)</sup> 電流  $i_{x,a}$  は  $t_a$  が5~15秒内の一定の時間にした時に  $\eta$  と  $i_{x,a}$  との間に直線関係が成立する範囲ならばどのような  $i_{x,a}$  を用いてもよいことになる。

$t_a$  及び  $i_{x,a}$  が決まれば、その  $t_a$  及び  $i_{x,a}$  を用いて次のようにして定数  $K$  または  $\eta-\bar{v}$  に関する検量線を求めることができる。<sup>12)</sup>

$i_{\text{corr}}$  と  $R_p$  の間には(8)式のような関係がある。そこで  $t_a$  及び  $i_{x,a}$  を一定にすると瞬間腐食速度  $v$  は次のように書くことができる。

$$v = k' \cdot \frac{1}{\eta} \quad (15)$$

したがって  $t_{\text{corr}}$  までの腐食量  $W_{\text{corr}}$  は(15)式より

$$W_{\text{corr}} = \int_0^{t_{\text{corr}}} v \cdot dt_{\text{corr}} = k' \cdot \int_0^{t_{\text{corr}}} \frac{1}{\eta} dt_{\text{corr}} \quad (16)$$

となる。これから明らかなように平均腐食速度  $\bar{v}$  ( $= W_{\text{corr}} / t_{\text{corr}}$ ) は  $1/\eta$  の平均値に比例する。 $t_a$  及び  $i_{x,a}$  が一定の場合の  $\eta$  または  $1/\eta$  と  $t_{\text{corr}}$  との関係は Fig. 15 のようになる。<sup>11)</sup> この図において  $\bar{v}$  に対応する  $1/\eta$  の平均値として P 点が、したがって  $\bar{\eta}$  として Q 点が求められる。このようにして種々の中性溶液中での SS 41 の  $(\bar{v}, \bar{\eta})$  を実験的に求めてプロットすると Fig. 16 のような  $\bar{\eta}-\bar{v}$  曲線が得られる。<sup>11)</sup> ここで破線 A 及び B は Stern の理論直線<sup>13)</sup> で、それぞれ ( $\beta_a = 0.12, \beta_c = \infty$ ) 及び ( $\beta_a = \beta_c = 0.06$ ) の場合に対応している。以上のような検量線 (Fig. 16) を作製することができるならば、 $R_p$  を測定することによって如何なる  $t_{\text{corr}}$  においても対応する腐食速度を求めることができる。

以上のことから結論として次のことが云える。直線分極法を用いて高温純水中の SS 41 の腐食速度を測定する場合、温度が高くなるにしたがって液抵抗が減少するので  $\eta$  の測定誤差が小さくなる、また  $t$  及び  $i_x$  が決まれば後の測定を速に行うことができるなどの利点がある。しかし、高温高圧純水中での  $W_{\text{corr}}$  をしばしば測定することは事実上不可能なため、検量線を作製することは非常に困難である。したがって直線分極法を適用する場合には腐食速度に比例する  $1/R_p$  の経時変化、変動をモニターする方法として利用するのが適当であると考えられる。

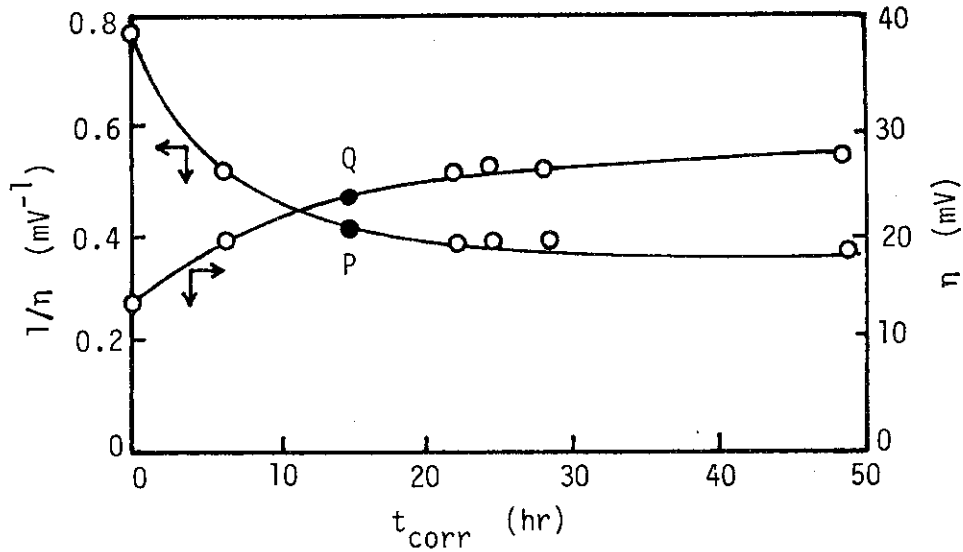


Fig. 15 Change of  $\eta$  or  $1/\eta$  as a function of corrosion time,  $t_{corr}$ , for a solution containing 50 mg/l of chromate.<sup>11)</sup>  
 $i_x = 6.2 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,  $t_a = 10$  sec,  $\bar{v} = 15.9$  mdd.  
 The point P on the  $(1/\eta) \sim t_{corr}$  curve indicates the mean value of  $1/\eta$ , which is proportional to the average corrosion rate,  $\bar{v}$ . The point Q on the  $\eta \sim t_{corr}$  curve indicates the value of polarization,  $\bar{\eta}$ .

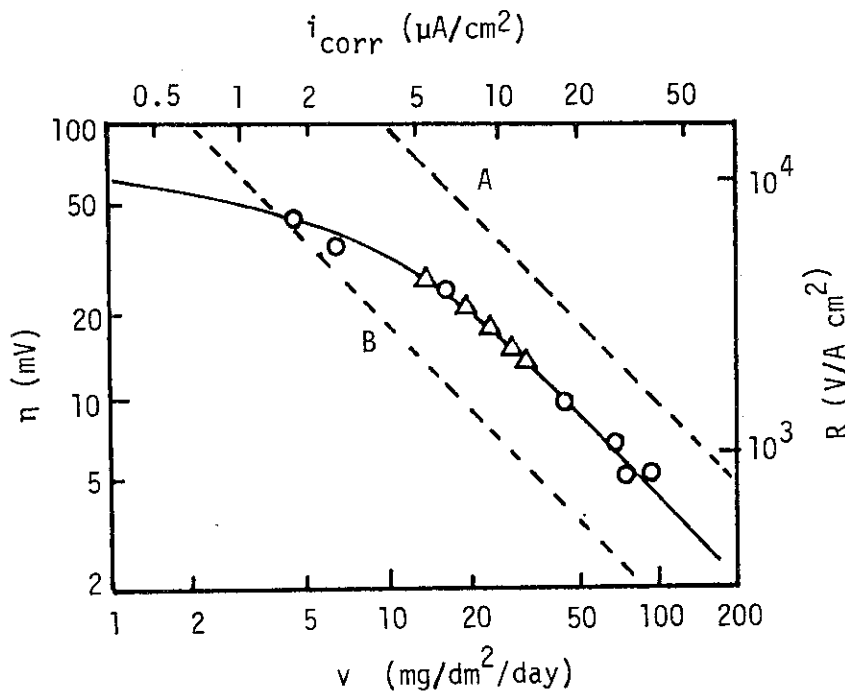


Fig. 16 Relation between  $\eta$  and  $v$  for mild steel in neutral solution.<sup>11)</sup>  
 $i_x = 6.2 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>;  $t_a = 10$  sec.  
 A: ( $\beta_a = 0.12, \beta_c = \infty$ ); B: ( $\beta_a = \beta_c = 0.06$ ).

### 3.2 クーロスタット法

クーロスタット法とはポテンショスタット法が電位を、ガルバナスタット法が電流を各々規制するのに対して電気量を規制する方法であって、 $R_p$ 、 $\beta_a$ 、 $\beta_c$ 及び微分容量を求めることができる<sup>14)</sup>外部電源を用いて試料電極の電気二重層に微少電荷を瞬間的に与えて充電し、最初の腐食電位を若干シフトさせる。与えられた電荷は電極面での腐食反応によって消費され、それによってシフトした電位は元の腐食電位に戻る。クーロスタット法はこの過程を $\eta-t$ 曲線として測定し、シフトした電位が元の電位に戻る間に起る腐食反応の速度を求めるものであって測定は数ms～数sで終るとされている<sup>5)</sup>。そこでこのクーロスタット法が高温高压純水中での腐食速度の測定のために適用できるかどうかの検討を行った。

#### 3.2.1 装置及び測定法

クーロスタット法のための装置として、腐食計HK 201(北斗電工製)、対数変換器HG 101(北斗電工製)、デジタルメモリスコープDMS-510(岩崎通信機製)及び記録計WX451を用いた。**Fig. 17**は測定装置の構成図である。HK 201は試料電極WEの過電圧変化のみを測定できるようにWEと参照電極RE間の電位差を消去し、更に $R_p$ およびターフェル勾配を測定するために必要な電荷量をコンデンサーに充電し、リレーによって瞬間的に対極CEを通じてWEに移行させるために使用する。DMS-510は移行された電荷によってシフトした電位が腐食反応によって元の電位に戻る過程を $\eta-t$ 曲線として記憶するための装置である。

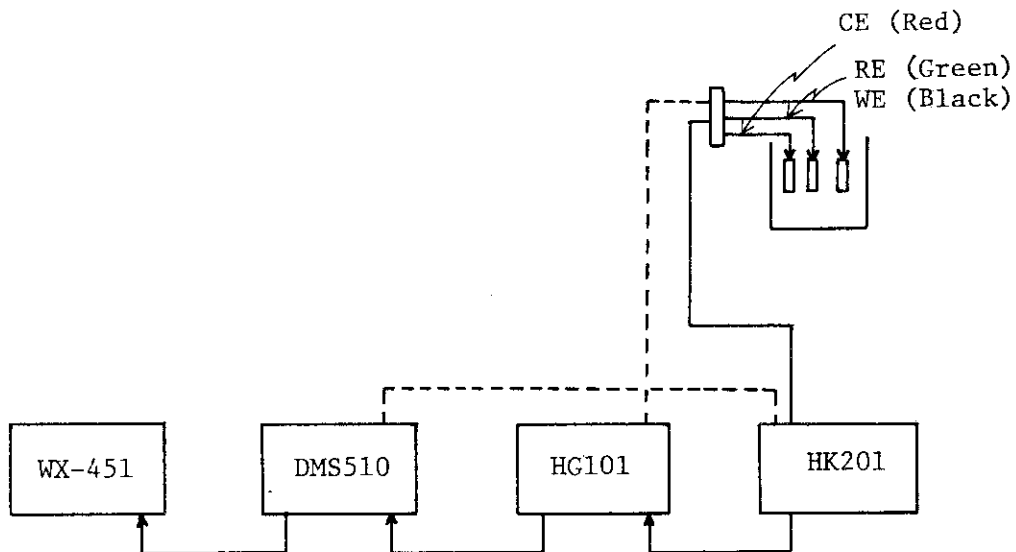


Fig. 17 Block diagram of the instrument in coulostatic method.

## 1) 印加電流・電圧の設定

専用の接続コードを用いてHK 201とHG 101とを接続した。次いで専用のBNC 接続コードをHK201のWE接栓, RE接栓及びCE接栓に接続し, このコードの反対側はBNC接栓取付板に接続した。BNC接栓取付板の黒クリップはWEに, 緑クリップはREに, 赤クリップはCEに接続した。反応容器のアースはHK 201のアース端子に接続した。

分極抵抗を測定する場合には $T_f/R_p$ 設定SWを $R_p$ に, ターフェル勾配を測定する場合には $T_f$ に設定しなければならない。コンデンサーの容量の設定はCAPACITANCE 照光式押ボタンSWをONしてから設定SWを用いて行った。設定値は $0.1 \mu\text{F}$ 以上であることが好ましい。また容量はデジタル・パネル・メーターに表示されないことに注意しなければならない。コンデンサーへの充電電圧はCHARGE VOLTAGE 照光式押ボタンSW, 設定SW, パーニア・ダイヤルを用いて設定した。設定値は20V程度以上であることが好ましい。ターフェル勾配の $\beta_0$ を測定する場合には極性切換SWを+に,  $\beta_0$ を測定する場合には-にしなければならない。

液抵抗が大きい時にはコンデンサーから試料電極への電荷量を適宜遮断しなければならない。そのためのカット電圧の設定はCHA CUT VOLTAGE 照光式押ボタンSW, 設定SW, パーニア・ダイヤルを用いて行った。極性は充電電圧の設定極性と同一にしなければならない。

WE-CE間の電位の読取り及び打消しはWE-CE VOLTAGE SWをONにして行った。極性切換SWがOFFの時のデジタル・パネル・メータの表示はWE-CE間の電位を表示している。この電位を打消す場合は極性切換SWを+(又は-)にしてパーニア・ダイヤル及びFINEつまみを用いて行った。この時のデジタル・パネル・メータは打消し後のWE-CE間の電位を表示している。(WE-CE間の電位は余り厳密に打消す必要はない)。

WE-RE間の電位の読取り及び打消しはWE-RE/ZERO ADJ SWをONにして行った。極性切換SWがOFFの場合のデジタル・パネル・メータはWE-RE電位(自然電位)を示している。試料電極の過電圧を測定する場合にはその直前に必ずこの電位を打消さなければならない。電位の打消しは極性切換SWを+(又は-)にしてパーニアダイヤル及びFINEつまみを用いて対数変換器HG101の表示が零になるように行わなければならない。

2)  $\eta-t$  曲線の測定

DMS-510のSWEEP MODEをAUTO, DISPLAY MODEをREAL TIME, GND SWをpush, DC SWをpush, VOLTS/div (入力感度)を $0.1 \sim 0.5 \text{ V/div}$ に設定(多くの場合 $0.5 \text{ V/div}$ が好ましい)し, POSITION(縦軸)の調整を行った。次にGNDをpullしてTIME/div (掃引速度)を5 msec前後に設定しPOSITION(横軸)の調整を行った。しかる後SEEP MODEをAUTOからNORMに, TRIGGERをACにする。極性は印加電位と常に同じにしなければならない。TRIG' Dの設定は極性が+の時にはダイヤルを+側から一側に移動させ, その途中シグナルがブラウン管を横切った時のダイヤルの位置から $2 \sim 3 \text{ mm}$ +側にしなければならない。極性が-の時にはダイヤルを一側から+側に移動させ, シグナルがブラウン管を横切った時のダイヤルの位置から $2 \sim 3 \text{ mm}$ 程度一側にしなければならない。但し試料電極の自然電位の変動が大きい時には更に大きく+側又は一側に設定しておくことが必要である。最後にWRITE TRIGGER POINTを0又は $2.5 \text{ div}$ に設定(一般的には $2.5 \text{ div}$ の方が好ましい)し, CLOCKのSCOPE SWをpushすればDMS-510に関するメモリーの準備操作は終了したことになる。メモリーの準備

操作が終了すると DMS-510 の WRITE START を push し (赤ランプが点灯する), WE-RE 間の電位差が零であることを HG101 で確認してから (必要ならば前述の操作によって WE-RE 間の電位差が零になるように再調整を行う) HK 201 の MEASURE 照光式 SW を push して過電圧の測定操作を終了する。

測定が終ると DMS 510 の DISPLAY MODE を REAL から MEMORY READ にし, 適当な TIME/div (掃引速度) を用いてブラウン管上に  $\eta-t$  曲線を表示した。表示された  $\eta-t$  曲線を観察した結果, 容量, 充電電圧或いはその他の条件が不適切と判断される場合には再度 DMS510 の DISPLAY MODE を REAL にして適切な条件に再設定し, WE-RE 間の電位差を零にして再測定を行わなければならない。ブラウン管上の  $\eta-t$  曲線は WRITE START を push すれば消滅する。

ブラウン管上に表示されている  $\eta-t$  曲線の電位 (縦軸) 及び時間 (横軸) は次のように計算した。

$$\begin{aligned} \text{電位 (V)} &= (\text{Volt/div の指示値}) (\text{V/div}) \times (\text{入力信号の管面上の振幅}) (\text{div}) \\ \text{時間 (s)} &= (\text{Time/div の指示値}) (\text{s/div}) \times (\text{被測定時間の管面上の長さ}) (\text{div}) \\ &\quad \times (\text{MAG の指示値の逆数}) \end{aligned}$$

ブラウン管上に表示されている  $\eta-t$  曲線を記録計上に記録するために, 先ず DMS 510 上の MEMORY OUT と WX451 の Y 軸とを接続し, TIME/div を A, B, C の何れかのレンジに設定し (A, B, C はそれぞれ 1, 2, 5 sec/div に相当する), CLOCK の INT PEN を push した。次いで WX451 の Y 軸の感度, X 軸の掃引速度を調整し, Y 軸を MEASURE にして SWEEP を START させ, しかる後に DMS 510 の CLOCK の START を push した。

### 3.2.2 解析法

#### 1) 電位軸及び時間軸

記録された  $\eta-t$  曲線の電位及び時間の読取りはそれぞれ次のように行った。

##### a) 電位軸の読取り

WE-RE 間の電位の変化を  $E_0$  とした場合, HK 201 は入力を 1 倍又は 10 倍して出力するのでその倍率を A とすると HK 201 の出力  $E_1$  (HG 101 の入力) は

$$E_1 = A E_0 \quad (17)$$

HG 101 は入力を対数に変換してから出力する。その変換は入力  $100 \mu\text{V}$  の時出力は零, 入力が  $1 \text{ V}$  の時は出力は  $800 \text{ mV}$  と規制されているので HG 101 の出力  $E_2$  (DMS 510 の入力) は

$$E_2 = 200 \log E_1 + 200 \quad (18)$$

DMS 510 の画面は  $1 \text{ div}$  を  $200 \text{ mV}$  で出力するので DMS 510 の入力レンジを B, その出力 (WX 451 の入力) を  $E_3$  とすれば

$$E_3 = \frac{200 \cdot E_2}{B} \quad (19)$$

WX451 上の線長 L は, WX451 の入力レンジを C とすれば

$$L = \frac{E_3}{C} = \frac{4 \times 10^4 (\log A E_0 + 1)}{BC} \quad (20)$$

したがって WE-RE 間の電位変化  $E_0$  は

$$\log(A \cdot E_0) = \frac{B \cdot C \cdot L}{4 \times 10^4} - 1$$

$$\therefore E_0 = \frac{1}{A} 10^{\left(\frac{B \cdot C \cdot L}{4 \times 10^4} - 1\right)} \quad (21)$$

となる。ここでそれぞれの単位は次の通りである。

$E_0$ : WE-RE 間の電位変化, HK 201 の入力;	(mV)
$E_1$ : HK 201 の出力, HG 101 の入力;	(mV)
$E_2$ : HG 101 の出力, DMS 510 の入力;	(mV)
$E_3$ : DMS 510 の出力, WX 451 の入力;	(mV)
A: HK 201 の倍率, ( $\times 1$ ) 又は ( $\times 10$ );	
B: DMS 510 の入力レンジ;	(mV/div)
C: WX 451 の入力レンジ;	(mV/cm)
L: WX 451 上での線長(縦軸);	(cm)

今たとえば  $A = 1$ ,  $B = 200 \text{ mV/div}$ ,  $C = 50 \text{ mV/cm}$ ,  $L = 12 \text{ cm}$  とすれば(21)式から  $E_0 = 100 \text{ mV}$  となる。

#### b) 時間軸の読取り

HK 201 の入力, 出力及び DMS 510 の入力までは時間軸についての変換は行われない。そこで各記号を次のようにしておく。

$B'$ : DMS 510 にメモリーした時の Scan Speed;	(sec/div)
$B''$ : DMS 510 から Memory Out した時の Scan Speed;	(sec/div)
$C'$ : WX 451 の Chart Speed	(cm/sec)
$T_0$ : HK 201 における時間	(sec)
$T_1$ : HG 101 における時間	(sec)
$T_2$ : DMS 510 における時間	(sec)
$T_3$ : DMS 510 の出口側における時間	(sec)
$L_4$ : WX 451 上における線長(横軸)	(cm)

DMS 510 において入力側と出力側との間では次のような変換が行われる。

$$T_3 = \frac{B''}{B'} \cdot T_2 \quad (22)$$

WX 451 上での線長(X軸)は次のように表わされる。

$$L_4' = C' \cdot T_3 = \frac{C' \cdot B''}{B'} \cdot T_2 \quad (23)$$

したがって WX 451 において単位長さ当りの HK 201 の入力時間  $T_0 (= T_2)$  は(23)式から

$$\frac{T_0}{L_4'} = \frac{B'}{C' \cdot B''} \quad ; \quad \text{sec/cm} \quad (24)$$

となる。

#### 2) 分極抵抗

試料電極に一定量の電荷  $q$  を瞬間的に与えた時にシフトした電位は腐食反応の速度に依存し

た速さで元の電位に戻る。今元の電位からのシフト巾(過電圧  $\eta$ )が10 mV以下であるように電荷量を選択するとシフト後の電位の変化は次のように示される<sup>14)</sup>

$$\eta_t = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{C_d \cdot R_p}\right) \quad (25)$$

ここで  $\eta_0$  : 電荷を与えた直後,  $t = 0$  の時の過電圧

$C_d$  : 試料電極の微分容量

$\eta_t$  : 時間  $t$  における過電圧

両辺の対数を取れば

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - \frac{t}{2.3 \cdot C_d \cdot R_p} \quad (26)$$

(26)式から  $\log \eta_t$  は  $t$  に関して一次であり, 切片は  $\log \eta_0$ , 勾配は  $-1/2.3 \cdot C_d \cdot R_p$  であることがわかる(Fig. 18)。 $\eta_0$  は  $\log \eta_t$  を  $t = 0$  に外挿することによって求めることができる。また勾配から減衰の時定数  $C_d \cdot R_p$  を求めることができる。

減衰の時定数中の微分容量  $C_d$  と  $\eta_0$  の間には次のような関係がある。

$$C_d = \frac{\Delta q}{\eta_0} \cdot \frac{1}{S} \quad (27)$$

ここで  $C_d$  : 微分容量 ; (F/cm<sup>2</sup>)

$\Delta q$  : 電荷量 ; (クーロン)

$\eta_0$  :  $t = 0$  における過電圧 ; (V)

$S$  : 試料電極の表面積 ; (cm<sup>2</sup>)

また液抵抗成分を除去するために CHA CUT VOLTAGE を作動させた場合に試料電極に与えられる電荷量  $\Delta q$  は,

$$\Delta q = C_1 \cdot (V_1 - V_c) \quad (28)$$

となる<sup>16)</sup>。ここで  $C_1$  : コンデンサーの容量 ; (F)

$V_1$  : コンデンサーの初期電圧 ; (V)

$V_c$  : 遮断した時の電圧 ; (V)

したがって  $\eta_0$  がわかれば容易に  $C_d$  を求めることができる。また  $C_d$  がわかれば減衰の時定数から  $R_p$  を求めることができる。

また, (26)式を変形すれば  $R_p$  は(29)式のように表わしておくことができる。

$$\log \frac{\eta_0}{\eta_t} = \frac{t}{2.3 \cdot C_d \cdot R_p}$$

$$\therefore R_p = \frac{t}{2.3 \cdot C_d \cdot \log \frac{\eta_0}{\eta_t}} \quad (29)$$

$t$  ; (sec)

$R_p$  ; ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

### 3) ターフェル勾配 $\beta_a, \beta_c$

ターフェル勾配を求める場合には試料電極に与える電荷量を  $|\eta_t| > 60$  mV になるようにしなければならない。ターフェル勾配中の  $\beta_a$  を測定する時には HK 201 の CHARGE VOLTAGE の

極性切換 SW を +, DMS 510 の TRIGGER を -, WX451 の極性を + に, また  $\beta_c$  を測定する時には  $\beta_a$  の場合とは反対にすべての極性を - にしなければならない。

ターフェル勾配を求めるための  $\eta - t$  曲線が得られたら, その曲線上の任意の 3 点を  $\eta_1 - \eta_2 = \eta_2 - \eta_3 = \Delta \eta < 10 \text{ mV}$  となるようにし (Fig. 19), (30) 式を用いて  $\beta$  を求めた。<sup>17)</sup>

$$\beta = \frac{\Delta \eta}{\log \left( \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1} \right)} \quad (30)$$

$\beta$  ; V  
 $\Delta \eta$  ; V  
 $t_1 \sim t_3$  ; sec

即ち,  $\eta - t$  曲線において任意の  $\log \eta_1$  を決める。対応する  $t_1$  が求められる。次に  $\eta_1 + \Delta \eta = \eta_2$  の対数  $\log \eta_2$  を求め Y 軸上の位置を決める。対応する  $t_2$  が求められる。同様にして  $\log \eta_3 (= \eta_1 + 2 \Delta \eta = \eta_2 + \Delta \eta)$  を求めると対応する  $t_3$  が求まる。得られた  $t_1, t_2, t_3$  を用いれば (30) 式から  $\beta$  を求めることができる。  $\beta$  の値は  $\eta$  によって変化する時がある。このような時には  $|\eta_1| = 60 \sim 120 \text{ mV}$  の範囲で約 10 点程度  $\beta$  を求めて平均すればよい。

4) 腐食電流密度及び腐食速度

$R_p, \beta_a, \beta_c$  を求めることができるとそれらの値を用いて  $i_{corr}$  を求めることができる。  $i_{corr}$  は (8) 式のように表わされる。

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

ここで  $i_{corr}$ : A/cm<sup>2</sup>,  $\beta_a, \beta_c$ : V,  $R_p$ :  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

$i_{corr}$  と mdd 単位で表示された瞬間腐食速度  $v$  との間には次のような関係がある。

$$v = 0.09 \cdot \frac{M}{n} \cdot i_{corr} \times 10^6 \quad (31)$$

ここで  $v$  : 瞬間腐食速度 mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day)

$i_{corr}$  : 腐食電流密度 A/cm<sup>2</sup>

$M$  : 試料金属の原子量 (Fe = 55.85)

$n$  : 試料金属の酸化反応に参与する電子数 (Fe = 2)

したがって  $R_p, \beta_a, \beta_c$  を求めることによって, それらを測定した時点での瞬間腐食速度を明らかにすることができる。

5) 結 果

高温高圧純水のように液抵抗が大きい場合には CUT VOLTAGE を作動させても尚  $\eta - t$  曲線に液抵抗成分にもとづく電位が加算される。そのために  $\eta$  と  $t$  との間で直線関係を得るのが困難である。

検討の結果, 試料電極を充電する時間が,  $R_p$  を測定するためにサンプリングする時間の  $1/10$  以下になるように CUT VOLTAGE を調整し, 更に CUT VOLTAGE を作動させた後の過電圧 20 ~ 60 mV, 最終過電圧が 1 mV 程度になるまでサンプリングすれば  $R_p$  をかなり精度よく求める得ることがわかった。

ターフェル勾配を求める場合に CUT VOLTAGE を作動させることによって  $\eta - t$  曲線が大



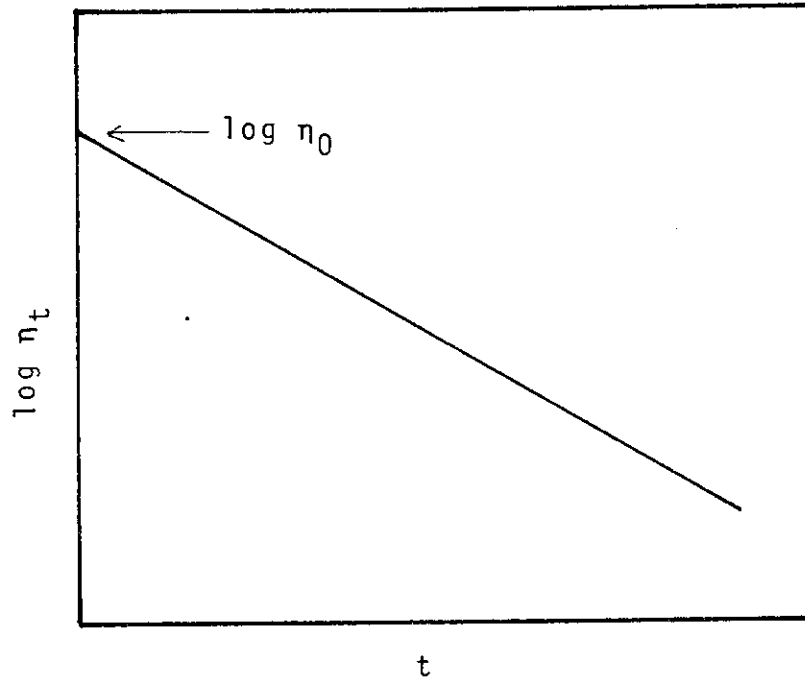


Fig. 18 Scheme of  $\log \eta_t - t$  curve.  
Slope:  $-1/2.3 \cdot C_d \cdot R_p$ .

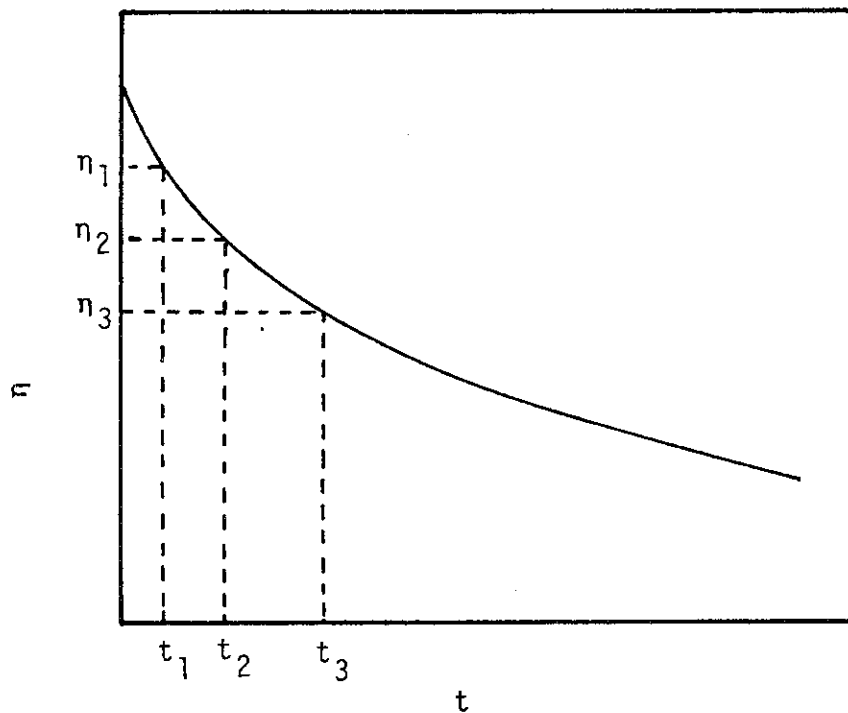


Fig. 19 Scheme of  $\eta - t$  curve for Tafel constants in coulostatic method.

$$\eta_1 - \eta_2 = \eta_2 - \eta_3 = \Delta\eta < 10 \text{ mV.}$$

$$\beta = \frac{\Delta\eta}{\log \left( \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1} \right)}$$

大きく異なって来る時は CUT VOLTAGE を作動させなければならない。また、ターフェル勾配を測定する場合には  $|k|$  が 80~120 mV の範囲であることが好ましいこと、更に  $k$  の値によって  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  が変化する場合には数点の  $\beta$  を測定し平均すればよいことなどが明らかになった。したがってこのような点に十分に注意して測定を行うならば、 $W_{corr}$  を数多く測定することが困難な放射線照射下高温高圧純水中での金属の瞬間腐食速度を測定する方法としてこの方法を適用することは可能であると考えられる。

## 4. 浸漬実験

$\gamma$ 線を照射している高温高圧純水中でのSS 41の腐食挙動を明らかにするために高温高圧腐食試験装置を用いて浸漬実験を行った。浸漬実験では $W_{corr}$ の測定、 $1/R_p$ の経時変化及びXPS測定を行った。

### 4.1 試料の前処理

試験水として蒸留水を用いた。

試料金属としては軟鋼SS 41を用いた。 $W_{corr}$ を測定するための試料は $40 \times 20 \times 1$  mm、上部に径4 mmの穴があげられている。電気化学測定用の電極としては直径15 mm、厚さ5 mm、中央に直径2 mmの穴をあけた円筒状の試料を用いた。

腐食実験に用いる試料の表面皮膜を剥離し、表面状態を一定にするために次のような前処理を行った。

- (1) トルエンに浸漬。試料表面の脱脂。
- (2) メタノールに浸漬。トルエンの洗滌。
- (3) 水洗。
- (4) 硝酸水溶液(10%)に0.5~2分間浸漬。表面皮膜の剥離。(この場合試料を攪拌して表面皮膜を均一に剥離することが重要である)。
- (5) 水洗。(この場合、ガーゼを用いて試料表面の遊離物を十分取り除くことが必要である)。
- (6) 硫酸水溶液(20%)に1分間浸漬。
- (7) 水洗。
- (8) メタノールで洗滌、脱水。
- (9) ドライヤーで乾燥。デシケータ一内に一時的に保管するか、又は直ちに使用する。

### 4.2 高温高圧水中での浸漬

溶存酸素濃度調整槽においてDOを所定の濃度に調整後、高圧定量ポンプを作動させて照射容器に至るまでの配管内をDO調整水で満しておく。しかる後、前処理された試料金属4個を照射容器内に装着し、照射容器内の空気をAr(又は $N_2$ )で置換後DO調整水を通水して浸漬を開始した。

溶存酸素濃度調整槽から流量計までの全配管内がDO調整水で満されたことを確認してから高圧定量ポンプの吐水量を調整し、高圧保圧弁を調整して所定の圧にし、昇温を開始した。昇温速度は照射容器の安全性の見地から $100 \sim 150^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以上にはしない。

所定の温度に達すると直ちに $\gamma$ 線の照射を開始した。一定時間後に照射を停止し、照射容器を加熱炉から取り出して放冷し、照射容器の温度が $80^\circ\text{C}$ に達すると試料金属を取り出し、3個は

重量測定に、1個はXPS測定に供した。**Fig. 20**は試料金属の浸漬を開始した後の温度と時間との関係を示している。

#### 4.3 腐食量の測定

試料の腐食量を求めるためには腐食反応によって生成して試料表面に付着している皮膜を剥離しなければならない。

剥離剤として10v/v%塩酸—1~3v/v%プロパルギルアルコール水溶液を用いた。この水溶液を70℃にし、試料を1~2分間浸漬すると表面皮膜は容易に剥離できる。しかし、この剥離剤の組成では表面皮膜とともに試料金属自体も溶解する。剥離量と処理時間との関係から腐食生成物の溶解速度は試料金属自体の溶解速度と異なることがわかった。そこで剥離量—処理時間曲線における直線部を処理時間=0に外挿した時の縦軸との交点を試料金属の腐食量とした(**Fig. 21**)。

酸化皮膜量及び水中への溶出量は次のようにして求めた。浸漬前の試料の重さを $W_0$ 、浸漬実験直後の重さを $W_1$ 、浸漬後表面皮膜を取り除いた後の試料の重さを $W_2$ とすれば、全腐食量 $W_T$ は次のようになる。

$$W_T = W_0 - W_2 = W_F + W_D \quad (32)$$

$$W_F = k(W_1 - W_2) \quad (33)$$

ここで $W_F$ は酸化皮膜中に含まれるFe量、 $W_D$ は水中に溶出したFe量、 $k$ は皮膜中に含まれるFeの重量分率であり、皮膜の組成が $Fe_3O_4$ ならば0.7236、 $Fe_2O_3$ ならば0.6994である。本実験のように温度が250℃の場合には皮膜の組成はほぼマグネタイトと考えられるので $k = 0.72$ として計算した。

#### 4.4 結 果

平均腐食速度 $W_{corr}/t_{corr}$ の経時変化を明らかにするためにバッチ式の電解槽を用いて常温での浸漬実験を行った。**Fig. 22**はairを通気した場合とDOが2ppmの場合の腐食量( $mg/cm^2$ )と浸漬時間との関係を示している。腐食量は何れの場合も浸漬時間とともに増加した。またairを通気した場合、温度が21℃から30℃の範囲内であっても腐食量は温度とともに増加した。そこでこれから得られる平均腐食速度と浸漬時間との関係を示すと**Fig. 23**のようになった。これから明らかなようにDOが大の時には平均腐食速度は浸漬時間とともに減少することがわかる。これは次の**Fig. 24**の場合とは異なる。

平均腐食速度は腐食量を浸漬時間で平均化したものであって、腐食挙動の経時変化を示すものではない。これに対して $1/R_p$ は瞬間腐食速度に比例した値である。そこで腐食速度の経時変化を明らかにするために $1/R_p$ の経時変化を測定した。

**Fig. 24**は温度250℃、DO 60ppb、流速0.4  $l/hr$ の時の $1/R_p$ の経時変化を示している。 $1/R_p$ は浸漬を開始するとともに急速に大きくなり、以後はほぼ一定の値を示すようになった。Breden<sup>18)</sup>によれば腐食速度は時間とともに減少し、1000時間後であっても定常値に達しないとされている。これに対してTyzack及びBerry<sup>19)</sup>によればBWRの環境条件のもとでは酸化皮

膜の生成速度が定常値を示すのに2日を要するとしている。このように実験によって結果が大きく異なるのは、腐食速度は腐食環境、表面皮膜、表面状態などに大きく依存するためである。

腐食速度は温度に大きく依存する。**Fig. 25**は線量率が $1.3 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ , DO 60 ppbの時の $1/R_p$ の温度依存性を示している。これから明らかなように温度が高くなるにしたがって $1/R_p$ は増加している。

**Fig. 26**は温度 $250^\circ\text{C}$ で $\gamma$ 線を照射しながら浸漬時間が約150時間経過した場合の $1/R_p$ の溶存酸素濃度依存性を示している。これはDOが増加するにしたがって金属表面の酸化(保護)皮膜の生成が容易になり、そのために腐食反応中のアノード反応が抑制されるようになるが、更にDOが増加するとアノード反応の抑制以上にカソード反応が促進されて腐食反応速度が増加するようになるためと考えられる。このようになかなか長い浸漬時間であるにもかかわらず $1/R_p$ がDOに依存するのは表面皮膜自身の安定性がDOに依存することを示しているものと思われる。

**Fig. 27**はDO 60 ppbの時の $1/R_p$ の流速依存性を示している。これから明らかなように $\gamma$ 線を照射しない場合には $1/R_p$ の流速依存性は殆んど認められないが、 $\gamma$ 線を照射した場合には流速が $2 \ell/\text{hr}$ 程度までは $1/R_p$ は減少するが、それ以上に流速が増加しても $1/R_p$ は変化しない、また $1/R_p$ の減少の割合は温度が高くなるにしたがって大きくなることがわかった。これは流速が大になるにしたがって腐食反応に有効に作用する酸素濃度が大になり、更に $\gamma$ 線の照射によって生成する活性種が加算されるために腐食反応が抑制されるようになったと思われる。したがって本実験のようにDOが60 ppbの場合には流速が更に大になれば $1/R_p$ は大になる、或はDOの初濃度が高い場合にはこの流速の範囲内であっても流速が増加するとともに $1/R_p$ も増加するものと推測される。

**Table 4**はSS 41を $250^\circ\text{C}$ の純水中には48時間浸漬した場合の平均腐食速度とDOとの関係を、また**Table 5**は96時間浸漬した場合の同様の関係を示している。これらから明らかなように、 $\gamma$ 線を照射した場合の方が腐食速度は大きく、更に浸漬時間が短い時の方が $\gamma$ 線の照射効果が大きく現われている。このことから $\gamma$ 線の照射効果は酸化皮膜の状態に依存するものと思われる。また、 $\gamma$ 線の照射効果は水の放射線分解生成物がカソード反応を促進するためであると思われる。



**Fig. 28**は温度 $250^\circ\text{C}$ で48時間浸漬した時の平均溶出速度とDOとの関係を示している。平均溶出速度は(33)式から求めた。 $\gamma$ 線の照射の有無にかかわらず溶出速度はDOの増加とともに除々に増加すること、更に $\gamma$ 線を照射した場合の方が溶出速度は大になることなどが明らかになった。

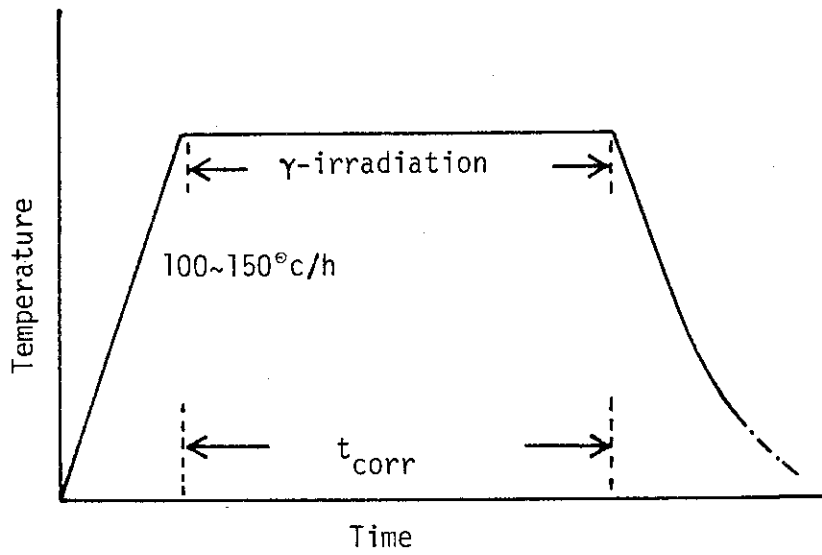


Fig. 20 Scheme of temperature in solution as a function of time.

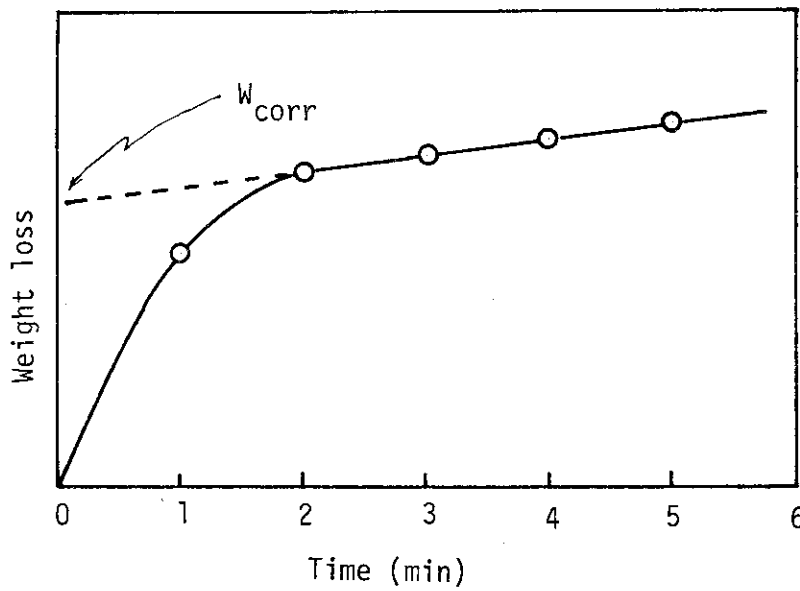


Fig. 21 Relation between weight loss and time in removal of surface film on mild steel by aqueous 10 % HCl - 2 % propargyl alcohol solution in 70°C.

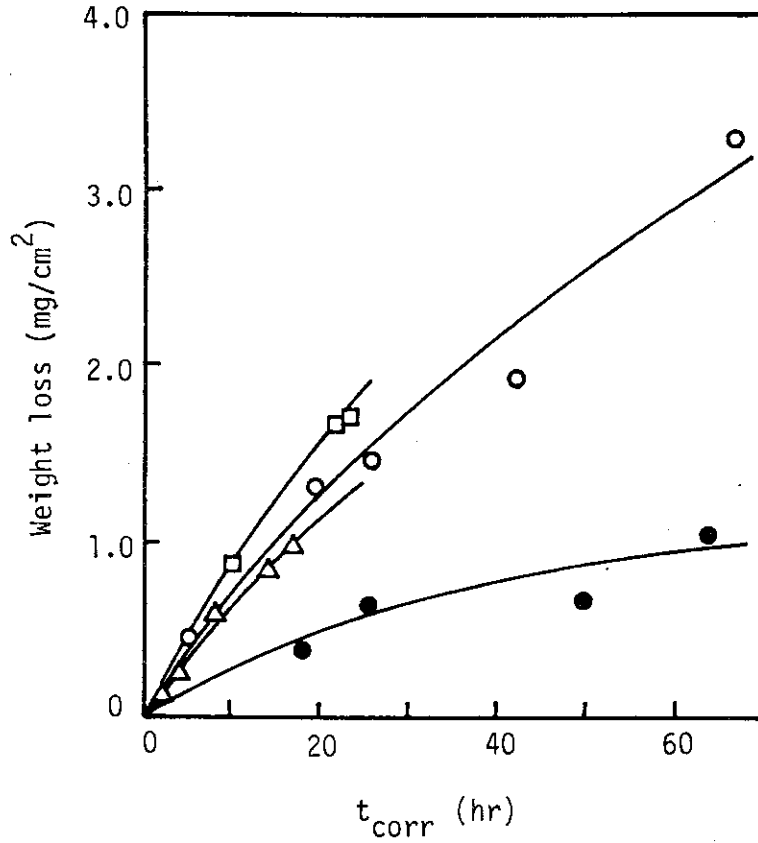


Fig. 22 Change of weight loss as a function of corrosion time.  
 ● : DO 2 ppm, 25°C; △ : air saturated, 21°C; ○ : air saturated, 25°C; □ : air saturated, 30°C.

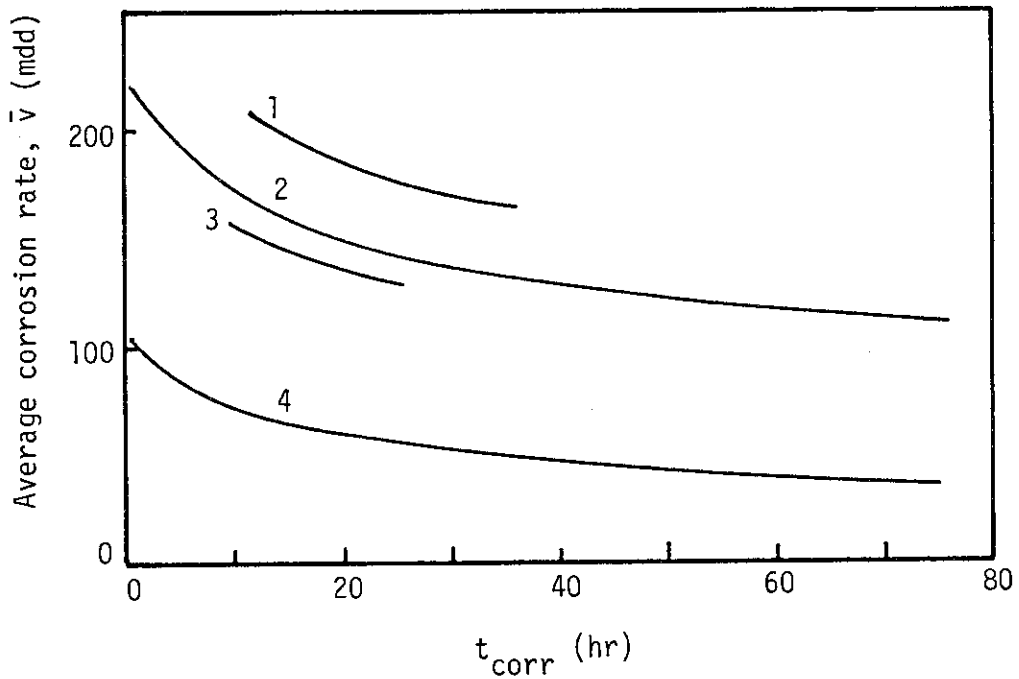


Fig. 23 Relation between average corrosion rate and corrosion time.  
 1: air saturated, 30°C; 2: air saturated, 25°C; 3: air saturated, 21°C; 4: DO 2 ppm, 25°C.

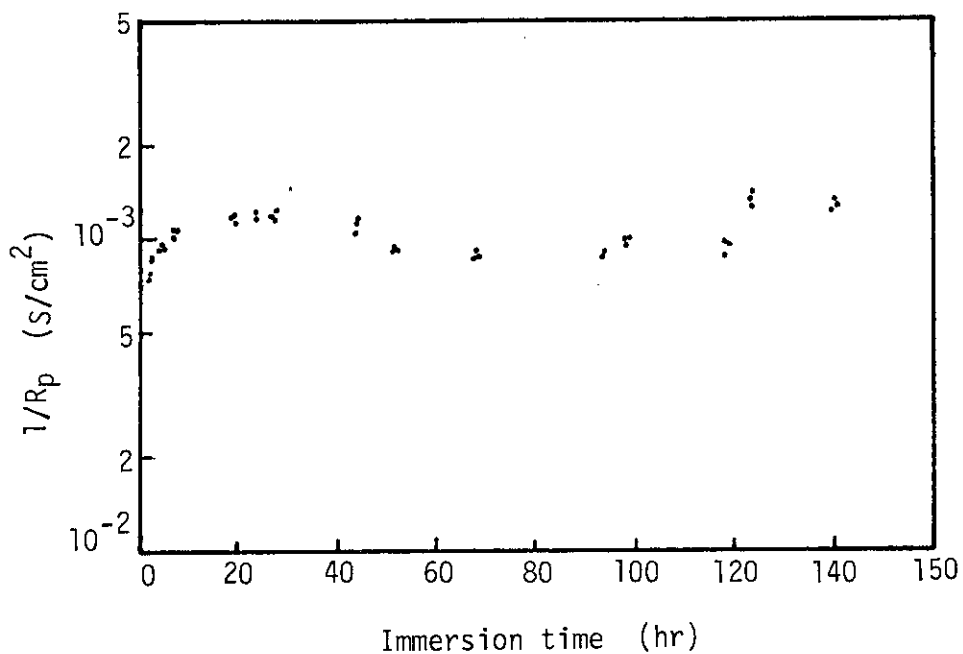


Fig. 24 Change of  $1/R_p$  as a function of immersion time in 250°C water.  
 DO: 60 ppb; Flow rate: 0.4 l/hr.

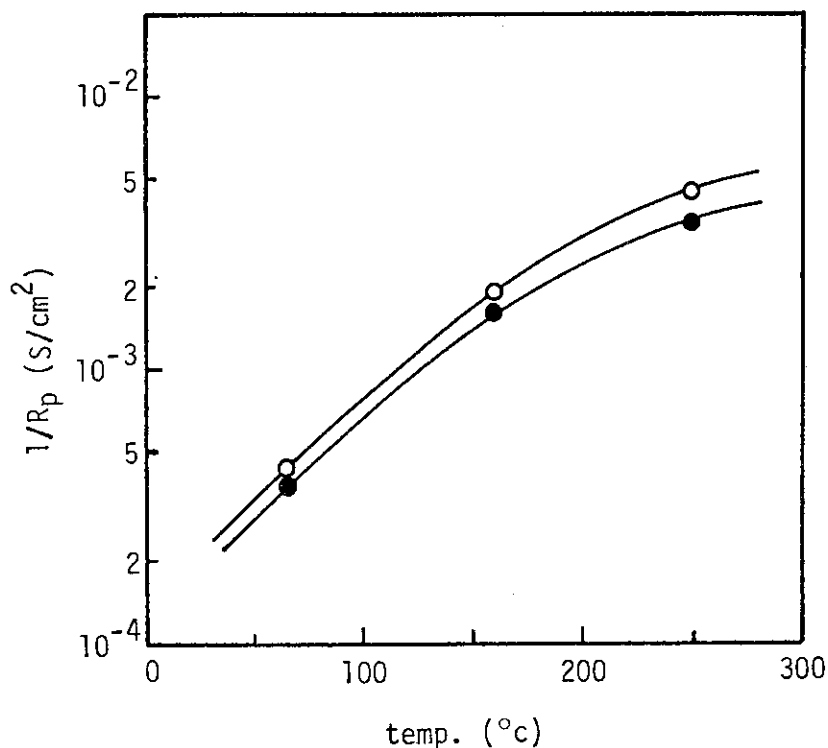


Fig. 25 Change of  $1/R$  as a function of temperature at DO 60 ppb under  $\gamma$ -irradiation.  
 Dose rate:  $1.3 \times 10^5$  rad/hr.  
 ○: 0.74 l/hr; ●: 4.5 l/hr.



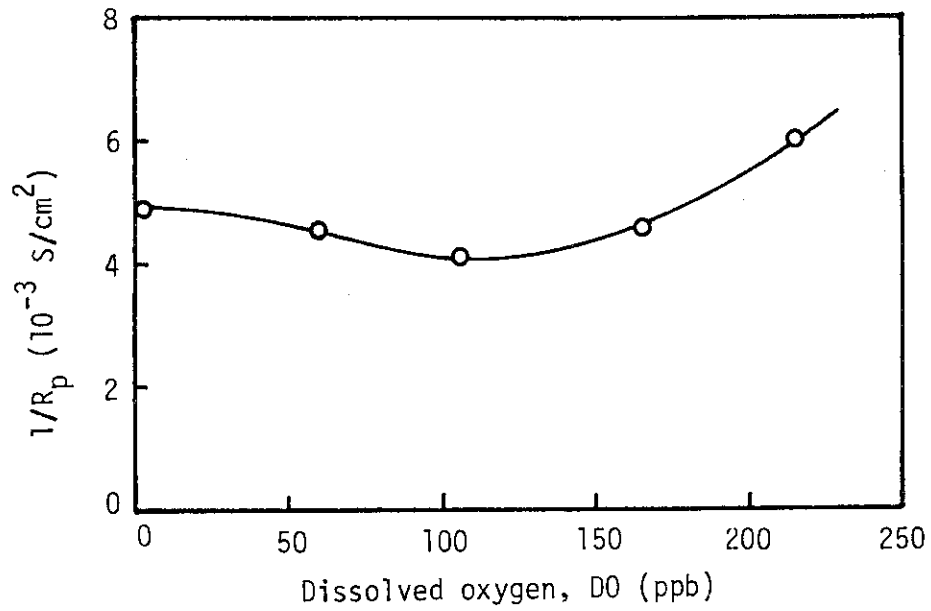


Fig. 26 Change of  $1/R_p$  as a function of dissolved oxygen after 150 hr immersion in  $250^\circ\text{C}$  water under  $\gamma$ -irradiation. Dose rate:  $1.3 \times 10^5$  rad/hr; flow rate: 0.9 l/hr.

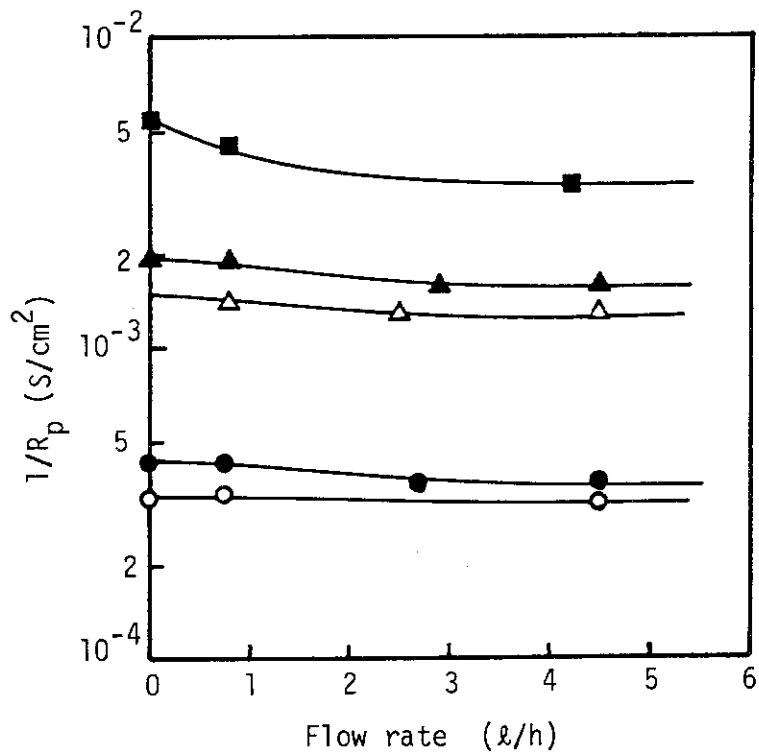


Fig. 27 Change of  $1/R_p$  as a function of flow rate at various temperature. DO: 60 ppb.  
 $\circ$ :  $65^\circ\text{C}$ ;  $\bullet$ :  $65^\circ\text{C}$ , with  $\gamma$ -ray;  $\triangle$ :  $160^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$ :  $160^\circ\text{C}$ , with  $\gamma$ -ray;  $\blacksquare$ :  $250^\circ\text{C}$ , with  $\gamma$ -ray.

Table 4 Average corrosion rate of mild steel SS 41 after 48 hr immersion in 250°C water with and without  $\gamma$ -ray.

Temp. (°C)	Pressure <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	DO (ppb)	$\gamma$ -Ray	$\bar{y}$ (mdd)
250	55	5	no	15.3
250	55	5	yes	22.5
250	55	60	no	11.8
250	55	60	yes	24.0
250	55	100	no	14.75
250	55	100	yes	18.75
250	55	200	no	27.75
250	55	200	yes	24.5
250	55	300	no	22.0
250	55	300	yes	27.25

Table 5 Average corrosion rate of mild steel SS 41 after 96 hr immersion in 250°C water with and without  $\gamma$ -ray.

Temp. (°C)	Pressure <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	DO (ppb)	Flow rate (l/hr)	$\gamma$ -Ray	$\bar{y}$ (mdd)
190	25	5	1.3	no	15.9
190	25	5	1.3	yes	22.2
250	55	5	1.3	no	16.1
250	55	5	1.3	yes	18.6
250	55	60	1.4	no	15.6
250	55	60	1.4	yes	14.2
250	55	100	1.4	no	18.2
250	55	200	1.3	no	17.7
250	55	200	1.2	yes	17.9
250	55	300	1.3	no	15.5
250	55	300	1.3	yes	18.6
250	55	700	0.75	yes	18.8

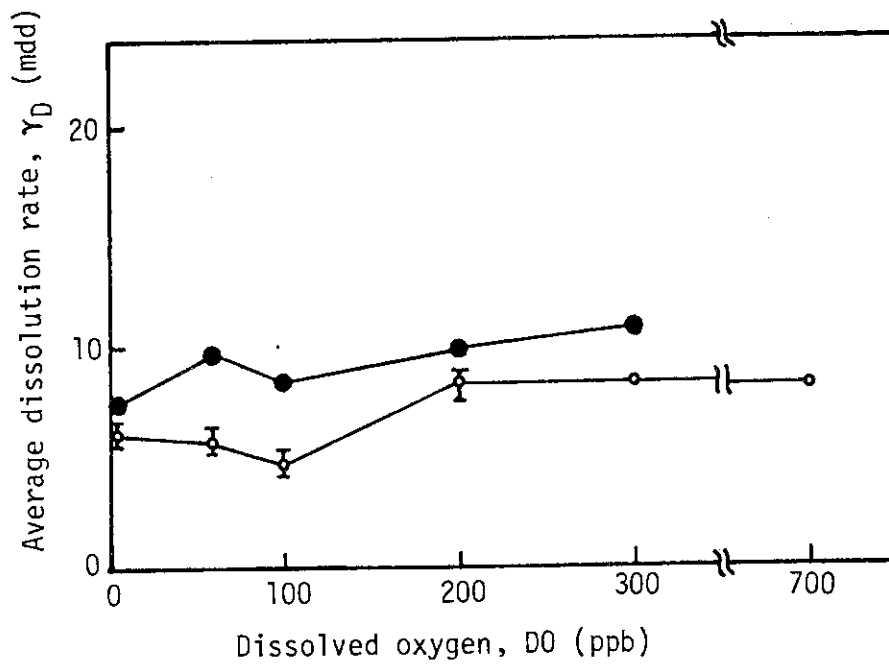


Fig. 28 Relation between average dissolution rate and dissolved oxygen at 48 hr immersion in 250°C water.  
 ● :  $\gamma$ -ray irradiated; ○ : not irradiated.

## 5. 表面組成

軟鋼 SS 41 を高温高圧純水中に浸漬した時、軟鋼の表面に生成する酸化皮膜の組成を X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて測定した。用いた測定装置は VG-ESCA 3 (北大, 永山研究室) であり, 光源は Al K $\alpha$  線 (12 kV, 10 mA) である。

XPS は一定のエネルギーの X 線を高真空下におかれた固体試料に照射したときに試料から放出される光電子の頻度と運動エネルギー  $E_k$  との関係を測定するものであり,  $E_k$  の値がわかれば放出された光電子の元の軌道, その結合エネルギー  $E_b$  がわかる。

Fe 2P $_{3/2}$  と O 1s のスペクトルの強度比  $I_M/I_0$  は次の式で表わされる。<sup>20,21)</sup>

$$\frac{I_M}{I_0} = \frac{B_M \cdot \sigma_M \cdot A_M \cdot n_M \{1 - \exp(-t/A_M)\}}{B_0 \cdot \sigma_0 \cdot A_0 \cdot n_0 \{1 - \exp(-t/A_0)\}} \times \exp\left\{-\ell\left(\frac{1}{A_M} - \frac{1}{A_0}\right)\right\} \quad (37)$$

但し B: Analyser Brightness

$\sigma$ : Photoelectron の Cross Section

A: Photoelectron の出てくる深さ

n: 試料中の対象元素の Number Density

t: 試料の厚さ

$\ell$ : 汚染層の厚さ

B は  $E_k$  の関数として計算できる。A も  $E_k$  の関数として計算できる。n は標準試料については既知の値である。t は A に対して十分に大きな値であるので, この項は無視することができる。 $\ell$  は通常極めて小さい値である。A<sub>M</sub> と A<sub>0</sub> は  $E_k$  が類似しているのと同じ程度の大きさとなる。したがって試料表面の汚染の寄与を表わす最後の項, exp 内は殆んど 1 となるので無視することができる。また, Cross Section の比  $\sigma_M/\sigma_0$ , 即ち  $\sigma[\text{Fe } 2P_{3/2}]/\sigma[\text{O } 1s]$  は種々の標準試料について殆んど一致した値,  $1.21 \pm 0.072$  が与えられている。<sup>21)</sup>したがって未知の試料について  $I_M/I_0$  を測定し, 実験的に得られた  $\sigma_M/\sigma_0$  の値を用いると Number Density の比  $n_M/n_0$  を求めることができる。

試料電極の表面組成を測定し, 解析するのに先立って, 標準試料として数種の Fe の酸化物及び水酸化物の XPS の測定を行った。

Fig. 29 は標準試料の Fe 2P $_{3/2}$  及び Fe 2P $_{1/2}$  スペクトルを示している。これから明らかなように標準試料が Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Fe<sup>3+</sup>OOH の場合には Fe 2P $_{3/2}$  と Fe 2P $_{1/2}$  とのスペクトルの中間に Fe<sup>3+</sup> のサテライト・ピークが現われる。これに対して Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の場合にはサテライト・ピークは現われない。したがってこのサテライト・ピークによって試料表面の組成を推定することができる。

同様に標準試料の O 1s のスペクトルを Fig. 30 に示す。O 1s のスペクトルは O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> 及び吸着水の 3 つのスペクトルが合成された形で表わされる。しかしこの 3 つのスペクトルを分離 (deconvolution) することは可能である。Fe 2P $_{3/2}$  と O 1s のスペクトルの強度比,  $I_M/I_0$  は常に同じ作図法によって作図し, その面積比を強度比とした。

以上のような標準試料のスペクトルをもとにして、試料電極の表面の組成の解析を行った。

**Fig. 31** は溶存酸素濃度が 5 ppb の時の SS 41 の  $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2}$  及び  $\text{Fe } 2\text{P}_{1/2}$  のスペクトルを示している。これから明らかなように、温度が 250°C の場合には  $\gamma$  線の照射の有無にかかわらずサテライト・ピークは認められない。これに対して温度が 190°C の時には  $\gamma$  線の照射に無関係にサテライト・ピークが認められる。このことから、表面皮膜の組成は温度に依存し、温度が低い場合にはヘマタイト的 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、温度が高い場合にはマグネタイト的 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) であると推論された。

**Fig. 32** は上の場合と同様に溶存酸素濃度が 5 ppb の場合の  $\text{O } 1\text{s}$  のスペクトルを示している。 $\gamma$  線を照射しない時、温度が 190°C の場合の  $\text{O } 1\text{s}$  のスペクトルは 250°C の場合のそれよりも broad になっている。これに対して  $\gamma$  線を照射した時には、何れの温度においてもスペクトルは著しく broad になった。そこで得られたスペクトルの deconvolution を試みた。**Fig. 33** は deconvolution の結果を示している。これから明らかなように、 $\gamma$  線を照射しない時温度が低い場合に  $\text{O } 1\text{s}$  のスペクトルが broad になるのは、試料皮膜の中の  $\text{OH}^-$  の含有量が大きくなっていることに起因している。 $\gamma$  線を照射した時に  $\text{O } 1\text{s}$  のスペクトルが broad になるのは、スペクトルの deconvolution の結果  $\text{O}^{2-}$  及び  $\text{OH}^-$  の他に未知の酸素化合物  $\text{OX}$  が生成することに起因することがわかった。これは  $\gamma$  線を照射した場合の特異的な結果である。

$\gamma$  線を照射した場合の今 1 つの特異的な結果をして、 $\text{C } 1\text{s}$  のスペクトルのピークが高くなるのが認められた。 $\gamma$  線を照射した場合の  $\text{C } 1\text{s}$  と  $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2}$  のピーク強度の比は非照射の場合のそれと比較して常に 2~4 倍大になった。通常、 $\text{C } 1\text{s}$  のピークの大部分は試料を取扱う時に汚染された炭化水素によるものであり、284.8 eV<sup>22)</sup> 附近にピークが現われる。しかし、 $\gamma$  線を照射した場合のスペクトルのピークは  $284.62 \pm 0.13 \text{ eV}$  となり、明らかに炭化水素の汚染によるピークよりも小さな値を示している。この値はグラファイト (284.3 eV<sup>23)</sup>)、カーバイト (281.7~282.9 eV<sup>23)</sup>) よりも大きい、 $\gamma$  線を照射すると  $\text{C } 1\text{s}$  ピークが異常に大きくなることから、表面にグラファイトに近いものが生成していると考えられる。

表面状態と腐食挙動との関連については別に論じるであろう<sup>24)</sup>

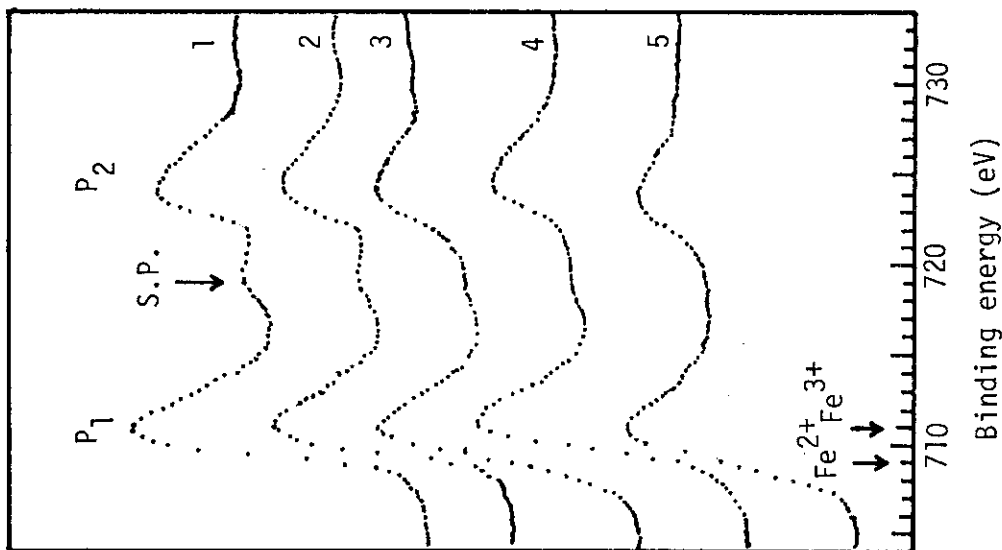


Fig. 29 XP Spectra of Fe 2p electrons for oxide film on standard samples.  
 P1: Fe 2P<sub>3/2</sub>; P2: Fe 2P<sub>1/2</sub>;  
 S.P.: satellite peak.  
 1:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\alpha$ -FeOOH; 3:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>OOH; 4:  $\gamma$ -FeOOH; 5: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

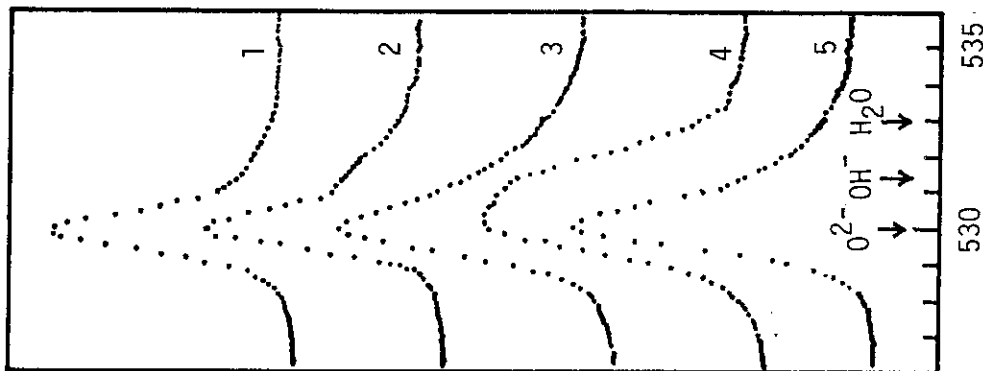
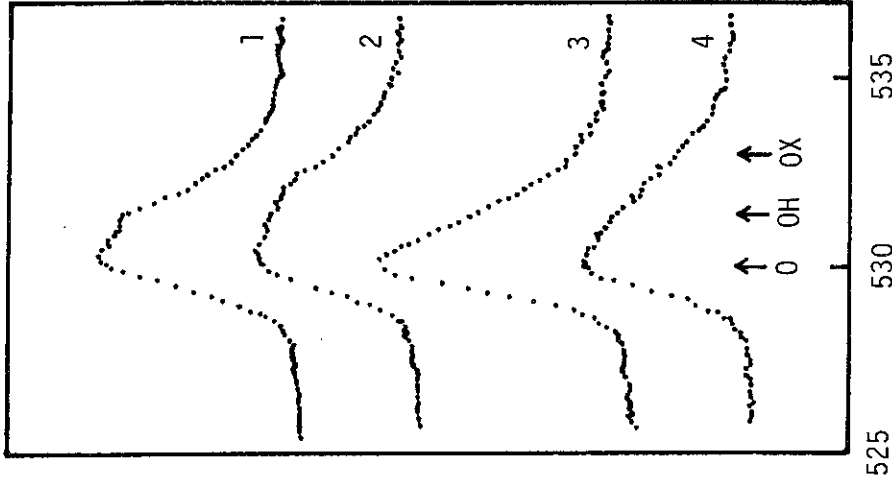


Fig. 30 XP Spectra of O 1s electrons for oxide film on standard samples.  
 1:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\alpha$ -FeOOH; 3:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -FeOOH; 4:  $\gamma$ -FeOOH; 5: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Binding energy (eV)

Fig. 32 XP Spectra of 0 1s electrons for oxide film on mild steel SS 41 at 5 ppb of dissolved oxygen. Flow rate: 1.3 l/hr. 1: 190°C; 2: 190°C,  $\gamma$ -ray irradiated; 3: 250°C,  $\gamma$ -ray irradiated; 4: 250°C,  $\gamma$ -ray irradiated.

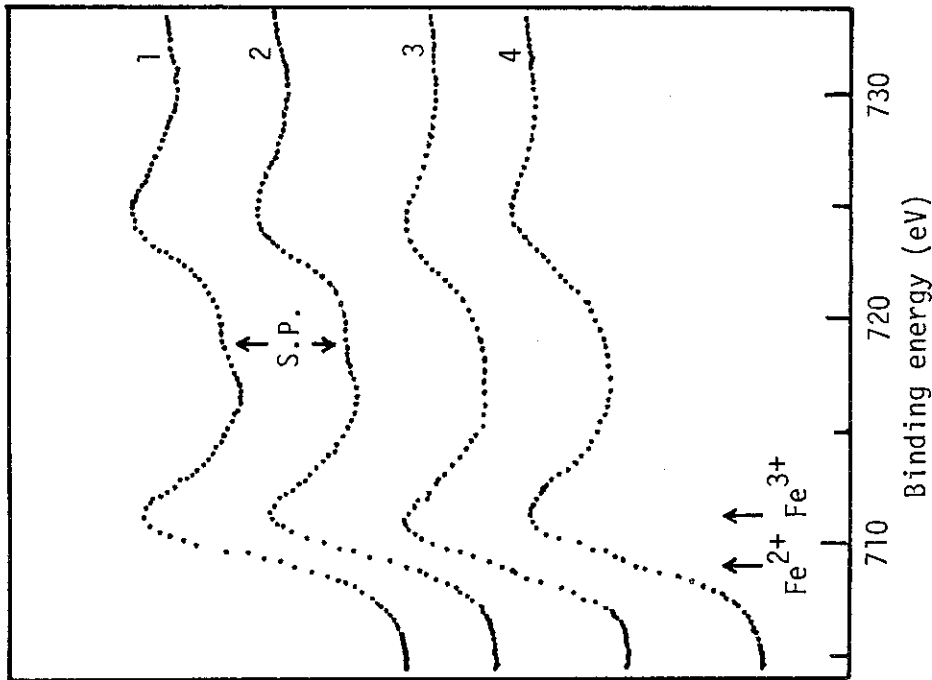


Fig. 31 XP Spectra of Fe 2p electrons for oxide film on mild steel SS 41 at 5 ppb of dissolved oxygen. S.P.: satellite peak; Flow rate: 1.3 l/hr. 1: 190°C; 2: 190°C,  $\gamma$ -ray irradiated; 3: 250°C,  $\gamma$ -ray irradiated; 4: 250°C,  $\gamma$ -ray irradiated.

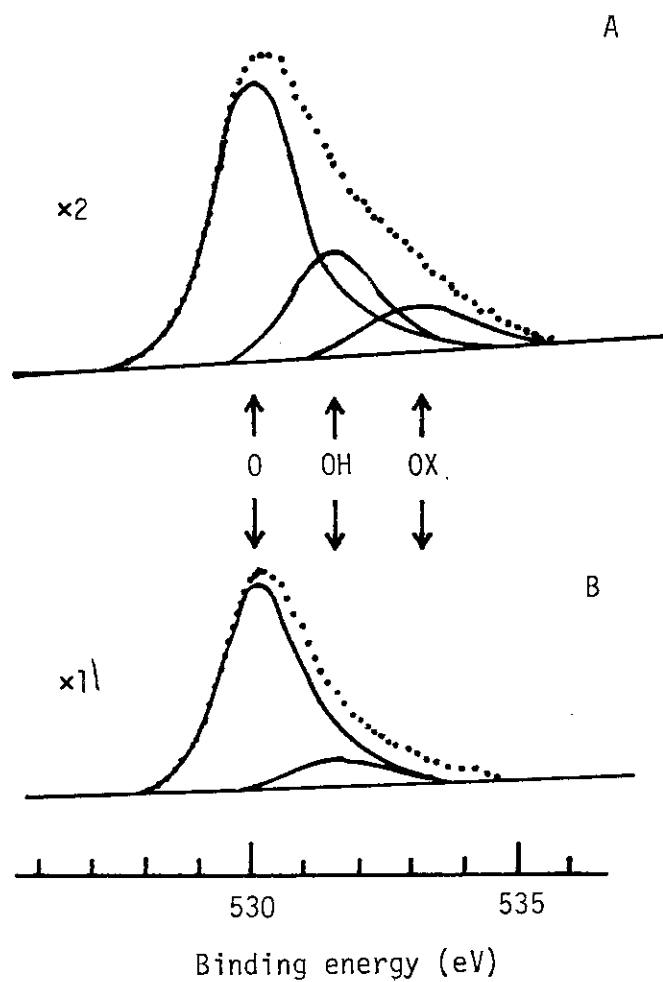


Fig. 33 Deconvolution of XP spectra of O 1s electrons for oxide film formed in 250°C water.  
 A:  $\gamma$ -ray irradiated; B: not irradiated.



## 6. ま と め

本研究では、 $\gamma$ 線照射下高温高圧純水中での試料金属の腐食を測定するのに適した装置の試作、直線分極法及びクーロスタット法の適用性の検討、及びXPSによる表面の測定などを行った。

その結果、照合電極と対極を試料電極と同じ材質の電極を用いることによって、腐食環境水と照合電極との液絡の問題、腐食環境水の水質保持の問題及び照合電極の放射線による損傷の問題などを解決することができた。直線分極法については、何らかの方法によって分極抵抗値と腐食速度に関する検量線を作製することができるならば腐食速度を求めることができるけれども、高温高圧純水中と云う測定条件下での検量線の作製は簡単ではないので、腐食挙動のモニターとして $1/R_p$ を測定するのが適切であることも明らかにした。また、クーロスタット法については測定条件を選定すれば高温高圧純水中であっても瞬間腐食速度を求めることができることが明らかになった。

これらの電気化学的測定、重量法による平均腐食速度の測定及びXPSによる金属表面組成の測定等の結果、 $\gamma$ 線照射下高温高圧純水中におかれた軟鋼の腐食について次のようなことが明らかになった。

溶存酸素濃度が増加するにしたがって腐食速度は、最初は減少するが以後は増加し、溶存酸素濃度が700 ppb程度になると再び減少した。これは、溶存酸素濃度が増加を始めた初期においては酸素は金属表面の保護皮膜の形成に寄与しているが、或る程度保護皮膜が形成されると腐食反応中のカソード反応に寄与する割合が増加し、それに伴って腐食反応は促進されるようになる。しかし、溶存酸素濃度が更に増加すれば表面の不動態化が充分に行われるようになり、それによって腐食速度は再び減少するようになるものと思われる。

表面皮膜の組成は、温度が低い時はヘマタイト的であるが、温度が高くなるにしたがってマグネタイト的になった。

$\gamma$ 線を照射している場合、腐食速度は浸漬初期に大きく加速されるけれども浸漬時間が長くなるにしたがって加速の程度は減少した。水の放射線分解生成物、特にOHラジカルとカソード反応の関係、表面状態との関係などについて定量的な研究を行うことが必要である。 $\gamma$ 線を照射した場合の特異な結果として、皮膜表面層に $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 以外の第3の型の酸素化合物(OX)及びグラファイト的な物質の生成が認められた。OXについてはXPSの解析からはどのような化合物であるかは明らかではないが、水の放射線分解によって生成する酸化性の活性種とFeとの特殊な化合物である可能性もある。 $\gamma$ 線を照射した場合、Feイオンの溶出速度は $\gamma$ 線を照射しない場合とは異なること、皮膜表面にグラファイト様のものが生成するなどから、 $\gamma$ 線を照射した場合にはFeの溶出機構は異なるものと推論された。

今後、 $\gamma$ 線の特異的な作用及び照射効果について十分な解明を行わなければならない。このような水の放射線分解生成物の腐食に及ぼす効果を明らかにすることは、放射線場にある金属の腐食、たとえば土中に埋設された放射性廃棄物容器の健全性などに関しての知見を与えるものとして重要であろう。

最後に、本研究を行う機会を与えて下さり、更に有益な御援助を下さった日本原子力研究所高崎研究所 研究部 武久正昭部長に感謝いたします。また、有益な助言をいただいた 宮田定次郎および新井英彦両氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) アイ・エス・ユ一株式会社編：“軽水炉一次冷却系の放射能蓄積抑制対策と除染”，アイ・エス・ユ一株式会社，東京 p66 (1978).
- 2) Cohen P. : "Water Coolant Technology of Power Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, New York (1969).
- 3) 岡本，他：防食技術，28(3)，117~192 (1979).
- 4) Wagner C. and Traud W. : *Z. Electrochem.*, 44, 391 (1938).
- 5) Stern M. and Geary A.L. : *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56 (1957).
- 6) Wilde B.E. : *Corrosion*, 23, 379 (1967).
- 7) Tachibana K. and Matsuda A. : *DENKI KAGAKU*, 41, 332 (1973).
- 8) Fontana M.G. and Greene N.G. : "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York, 344 (1967).
- 9) Hübner W. : "Proceedings of 6th Scandinavian Corrosion Congress", Paper No. 13 (1971).
- 10) Jones D. de G. and Masterson H.G. : "Advances in Corrosion Science and Technology" ed. Fontana M.G. and Staehle R.W., Plenum Press, New York, 1, 41 (1970).
- 11) Nagayama M., Goto K., Otake Y. and Kawazu Y. : *Boshoku Gijutsu*, 23, 57 (1974).
- 12) 永山：電気化学，42，(8) 382 (1974).
- 13) Stern M. and Weisert E.D. : *Proc. Am. Soc. Test. Mat.*, 59, 1280 (1959).
- 14) 菅野，鈴木，佐藤：防食技術，26，697 (1977); *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1387 (1978).
- 15) 佐藤：防食技術，28，(3) 130 (1979).
- 16) 鈴木，菅野，佐藤(倫)，佐藤(祐)：腐食防食協会'80春期大会予稿集，p166 (1980).
- 17) 菅野，鈴木，佐藤：第24回腐食防食討論会予稿集，p115 (1977).
- 18) Breden C.R. : TID-7585 (1961).
- 19) Tyzack C. and Berry R. : "Water Chemistry of Nuclear Reactor System", The British Nuclear Energy Society, London, p.77 (1978).
- 20) Konno H. and Nagayama M. : "Passivity of Metals", ed Erankenthal R. and Kruger J., The Electrochemical Society, Princeton, p.585 (1978).
- 21) Konno H. and Nagayama M. : *Electrochim. Acta*, 25, 1667 (1980).
- 22) Powell C.J., Erichson N.E. and Madey T.E. : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 17, 361 (1980).
- 23) 金野：金属表面技術，29，425 (1978)
- 24) 作本，後藤田，堀井，金野，田村，永山：防食技術，31，254 (1982).

## Appendix : 高温高圧用腐食試験装置の詳細

高温高圧用腐食試験装置を構成している各部の詳細は次のようである。

## 1) DO 調整装置

## 1-1) DO 調整貯水槽

容 量	100 ℓ
材 質	硬質塩化ビニル
附属機器	レベルスイッチ 上, 下限式フロートスイッチ 満水時警報 減水時全停止 液面計, バルブ付

## 1-2) DO コントロール装置

DO 調整貯水槽の DO 計と連動して Ar, O<sub>2</sub> ガスの電磁弁を開閉し, 溶存酸素濃度を調整する。

設定器	型 式	ON-OFF 型 3 位置式調節計
	目 盛	0~100
	入 力	0~10 mV

## ガスバブリングポンプ

排 気 量	18 ℓ/min
入 力	25 w

## バブリングチューブ

貯水槽内	塩ビパイプ
配 管 材	ビニルホース

## 循環ポンプ

最大流量	24 ℓ/min
揚 程	3.4 m
入 力	AC (100 v, 300 w)

## 電磁弁

型 式	通電開
材 質	SUS 304
入 力	AC 100v

## 1-3) 高圧定量ポンプ

型 式	プランジャー式
吐 出 量	0~5 ℓ/hr (可変型)
吐 出 圧	最高 90 kg/cm <sup>2</sup>
材 質	SUS 316
電気容量	3 相 200v 0.4kw
附属機器	圧力計 上限接点付

過圧時上限にて全停止

目盛 0~150 kg/cm<sup>2</sup>

材質 SUS 316

安全弁 吹出し圧力 90 kg/cm<sup>2</sup>

材質 SUS 316

逆止弁 材質 SUS 316

2) アキュムレーター

高圧定量ポンプによる脈動の防止用

容 量 1.0 ℓ

圧 力 最高 210 kg/cm<sup>2</sup>

プラタ材質 ニトリルゴム

3) 熱交換器

型 式 二重管式

材 質 チタン2種

寸 法 内径 8 mmφ × 1 t

外径 21.7 mmφ × 3 t

保 温 材 グラス・ウール

4) 予 熱 器

型 式 コイル管外部加熱式

コイル 材質 チタン

外径 6 mmφ

内径 4 mmφ

コイル中心径 50 mmφ

ピッチ 8 mm 33.5 巻

全長 約 6 m

4-1) 加熱炉

型 式 タテ筒型管状式

使用温度 最高 300°C

発 熱 体 ニクロム線 1回路

所要電力 单相 100V, 1.2kw

寸 法 内径 70 mmφ

外径 250 mmφ

高さ 400 mmφ

5) 加熱器温度調節器

型 式 ON-OFF 指示調節計

目 盛 0~600°C

制御位置 加熱炉内温度制御

温度検出器 CA 熱電対

## 6) 照射容器

## 6-1) 圧力容器

型 式	円筒ルツボ型 (小型圧力容器)
容 量	1.5ℓ
内 寸 法	内径 100φ, 深さ 200mm
使用温度	最高 300°C
使用圧力	最高 90kg/cm <sup>2</sup>
材 質	容器本体 SUS 316, 内 槽 チタンライニング フ タ 板 チタン2種

## 6-2) 分極測定電極 (冷却機構付)

## 照合電極

材 質	ホルダー	SUS 316
	低 温 部	ポリイミド樹脂
	キャピラリー	酸化ジルコニウム

## 対 極

材 質	ホルダー	SUS 316
	対 極 線	Pt
	絶縁プラグ	ネオプレンゴム

## 試験電極, 金属電極

材 質	ホルダー	SUS 316
	電 極 線	SUS 316, SUS 304, 鉄線
	絶縁プラグ	ネオプレンゴム

## 6-3) 圧力機器

## 圧 力 計

型 式	上, 下限式
目 盛	0~150 kg/cm <sup>2</sup>
材 質	SUS 316

## 安 全 弁

吹出し圧力	88kg/cm <sup>2</sup>
材 質	SUS 316

## バルブ

高圧バルブ (リーク)	
材質	SUS 316
高温高圧バルブ (入口, 出口)	
材質	Ti-3

## 6-4) 架台および昇降装置

固定および移動が可能であり、上昇範囲は 685 mm。

6-5) 加熱炉

型 式 タテ筒型管状式  
 使用温度 最高300℃  
 発熱体 ニクロム線 2回路  
 所要電力 AC 100V, 4kw

6-6) 温度調節装置

温度調節器

型 式 PID式温度記録調節  
 EH-163型  
 チャート・スピード  
 125~75 mm/hr  
 6速切替  
 警報回路付(上限可変)  
 過熱にて照射容器, 加熱炉ヒーター  
 電源遮断

温度検出器 CA熱電対  
 (センサー シース熱電対 CK-05型 3.2φ×300 mm, 補償導線 10 m)

検出位置 照射容器内

制御容量 1.5 kw

電力調整器

型 式 サイリスタ式(OP-1020-2型)

容 量 AC 100V, 2KVA

電 流 計

ベースヒーター用電流計

目盛 0~50 A

7) 冷却器

型 式 二重管式

寸 法 6 mmφ × 1 t

材 質 チタン

冷却筒 寸法 34 mmφ × 2.8 t

材質 SUS 304

冷却水断水検出器 断水時全停止

冷却管出口温度検出器

冷却管出口温度上昇時全停止

(但し高圧定量ポンプはタイマー設定時間後に停止する)。

8) 循環圧力調整装置

高圧フィルター

型 式 円板型  
 材 質 SUS 316  
 フィルター・メッシュ  
 40  $\mu$ , SUS 316, 焼結金属

高圧保圧弁  
 使用圧力 0~150 kg/cm<sup>2</sup>

材 質 SUS 316

逆止弁

材 質 SUS 316

圧力計

目 盛 0~150 kg/cm<sup>2</sup>

材 質 SUS 316

接点付圧力計 (上限式圧力計)

設定圧以上で全装置停止

目 盛 0~150 kg/cm<sup>2</sup>

材 質 SUS 316

高圧バルブ (VL-3 CP)

口 径 3 mm $\phi$

使用圧力 最高 250 kg/cm<sup>2</sup>

材 質 SUS 316

流 量 計

型 式 警報発信式 (設定値以下で全装置停止)

目 盛 0~6 l/hr

材 質 SUS 316

安 全 弁

吹出し圧力 88 kg/cm<sup>2</sup>

材 質 SUS 316

## 9) 計測装置

溶存酸素測定器

型 式 ベックマン社製, 7001型

測定範囲 0~1000 ppb

センサー, フローチャンバー

専用ケーブル付

記 録 計

型 式 直流電位差式

打点数 6 打点

入 力 0~10 mV

## 10) 制御操作盤



制御操作盤には加熱器の温度調節器，高温高圧水循環に必要な電気回路部および操作スイッチなどを取付ける。

操作パネル

主スイッチ，各種のポンプスイッチ，警報表示灯を配置する。

収容ケース

記録計，溶存酸素測定器および設定器，操作パネルを収容し，移動が可能である。外部との結線端子はメタルコネクターとし，脱着が可能である。

#### 11) 配管材

高温部（熱交換器，加熱器，照射容器，熱交換器，冷却器の各間） Ti - 2

低温部 SUS 316