

オーバーパック候補材料の腐食に 関する個別現象解析モデルの研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

社団法人 腐食防食協会

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

JNC TJ 8400 2000-013

2000年2月

(平成11年度)

オーバーパック候補材料の腐食に 関する個別現象解析モデルの研究

柴田俊夫（大阪大）、瀬尾眞浩（北大）、杉本克久（東北大）
水流 徹（東工大）、井上博之（大阪府立大）

要　　旨

これまでに核燃料サイクル開発機構（旧動燃事業団）が実施してきたオーバーパックに関する研究成果についてレビューし評価をおこなったのに引き続き、腐食防食協会の中に専門家による委員会を継続した。

腐食科学の観点から、材料選定の考え方、実験方法、寿命評価手法など、より具体的な指針として役立てるべく、個別現象解析モデルの研究をおこなった。

本書が、今後の研究開発の過程で利用され、オーバーパックに関する研究に役立つことを期待するものである。

本報告書は、(社)腐食防食協会が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：110 D 0111

目 次

1. マグネタイト薄膜への添加元素が薄膜上でのカソード反応速度に及ぼす影響
杉本克久（東北大学）…………… 1
2. 炭素鋼とガルバニック対形成時にマグネタイトから発生する水素の微小電極による検出
瀬尾眞浩、山室智子、伏見公志（北大）…………… 23
3. 重炭酸塩環境中における炭素鋼の腐食に伴う水素発生
柴田俊夫、春名 匠（大阪大）…………… 43
4. 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構－Ⅱ
水流 徹（東工大）…………… 69
5. モリブデン系 β 型Ti合金の耐食性
井上博之（大阪府立大）…………… 83

マグнетाइト薄膜への添加元素が薄膜上
でのカソード反応速度に及ぼす影響

東北大学大学院 工学研究科 金属工学専攻
デバイス材料化学講座（杉本研究室）

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物の超深地層処分における重要な検討課題として、図1に示す地層処分用人工多重バリアの構成要素であるオーバーパック材料の腐食損傷が挙げられる^{1), 2)}。このオーバーパック材料に求められる機能は、圧縮ベントナイトを浸透してきた地下水（ベントナイト接触水）と放射性廃液のガラス固化体が接触するのを長期間にわたって防ぐことである。炭素鋼は、比較的安価で機械的性質や加工性に優れており、一般に局部腐食を起こしにくい準耐食性材料であるために長期的な腐食量の予測がし易いことなどから、オーバーパック候補材料の一つに挙げられている。ベントナイト接触水はベントナイト成分を溶解し、 Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- などを含む中性から弱アルカリ性（pH8～10）になる³⁾。常温の炭酸塩水溶液中におけるFeの電位-pH図（図2）^{4), 5)}を参考にすると、炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食生成物は Fe_3O_4 または FeCO_3 、あるいはそれらの混合であることが化学熱力学的安定性から推定できる。含水圧縮ベントナイト環境中において炭素鋼の腐食が進行すると、その腐食生成物は圧縮ベントナイトとの層界面に堆積すると考えられる。辻川らは、炭素鋼と含水圧縮ベントナイトとの界面に模擬腐食生成物層として試薬マグネタイト(Fe_3O_4)を与えた腐食試験を行い、炭素鋼の腐食速度が Fe_3O_4 の堆積により加速されると報告した⁶⁾。このことは長期的な健全性の保証を必要とするオーバーパック材料として炭素鋼が適切でないことを意味している。 Fe_3O_4 の堆積により炭素鋼の腐食が加速される機構は、堆積量の増加に伴う Fe_3O_4 の自己還元反応の促進と Fe_3O_4 表面での水素発生反応の促進によるものと考えられる。Grygar らは、電子が下地の Fe^0 から Fe_3O_4 の $\text{Fe}(\text{III})$ へ移行することで Fe^{2+} への還元が行われる反応メカニズムを電子ホッピングモデルにより提案した^{7), 8)}。これは、 Fe_3O_4 の堆積による炭素鋼の腐食加速機構を裏付けるものと言える。また、さび層のカソード反応に関して、 Fe_3O_4 表面では水素発生反応が活発になる、等の報告もある^{6), 9)}。したがって、このような Fe_3O_4 のカソード反応を抑制することができれば、炭素鋼の腐食速度が加速されないようにすることも可能になると考えられる。

本研究の目的は、イオンビームスパッタ蒸着法で Fe_3O_4 薄膜および Fe_3O_4 を主成分とする各種複合酸化物薄膜を作製し、ベントナイト接触水および酸性溶液中における各種複合酸化物薄膜のカソード分極特性に及ぼす添加元素の影響を明らかにすることである。 Fe_3O_4 のカソード反応を抑制する効果を持つ金属酸化物が見つけられれば、含水圧縮ベントナイト環境中で長期健全性を有する低合金鋼を作製するための手がかりが得られると考えられる。

2. 実験方法

2.1 試料

試料にはオーバーパック候補材料の炭素鋼 (JIS G 3106, SM400B), その模擬腐食生成物としてマグネタイト(Fe_3O_4)薄膜、および低合金鋼の模擬腐食生成物として Fe_3O_4 を主成分とする各種複合酸化物薄膜を用いた。

使用した炭素鋼は初析フェライトとパーライトから成る亜共析鋼の標準組織を有しており、その化学組成を表 1 に示す。受け入れの鋼は $\phi 40 \times 2\text{mm}$ の円形板であり、これより $25 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさに試片を切り出した。試料表面は SiC 紙 1500 番まで湿式研磨した後、粒度 $6\text{ }\mu\text{m}$ および $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペースト研磨により鏡面に仕上げた。その後、試料をエタノールおよびアセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。

Fe_3O_4 薄膜および Fe_3O_4 を主成分とする各種複合酸化物薄膜はイオンビームスパッタ蒸着(IBSD)法により作製した。また分極測定の際に使用する Carbon 電極基板も IBSD 法により作製した。図 3 にデュアルイオンビームスパッタ(DIBS)装置の概略図を示す。スパッタ用のイオンソースにはフィラメントカソード(FC)型のイオンソース (Ion Tech 製, model 3.0-1500-100 IFC) を使用し、高純度 Ar (日本酸素製、純度 99.9999%) を供給ガスとして用いた。蒸着時におけるイオンソース動作条件はビーム電圧を 750V、ビーム電流を 15mA、アクセラレーター電圧を 150V にし、Ar ガス流量を 2.0sccm にして行った。排気には、チャンバーの圧力が $1.00 \times 10^{-2}\text{Torr}$ に達するまでロータリーポンプ(RP)を使用し、その後ターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)が直列した排気系により真空度を高めた。蒸着前の到達真空度は $< 5 \times 10^{-7}\text{Torr}$ とし、蒸着時における動作真空度は $7.5 \times 10^{-5}\text{Torr} \sim 8.9 \times 10^{-5}\text{Torr}$ で行った。ターゲットは薄膜作製用に Fe_3O_4 , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 , MoO_2 を、電極基板作製用に Carbon をもちいた。ターゲットの性状を表 2 に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{M}_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜および $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{M}'_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜の組成は Fe_3O_4 ターゲット上にタブレット状の各種 M_xO_y ターゲットを目的に応じて適量並べた複合ターゲットを用いて制御した。基板には、カーボン電極基板作製用および膜厚測定用にホワイトライドガラス、TEM 用にポリカーボネイト板、ICP-AES 用に白金板、分極測定用に上述の炭素鋼(Carbon Steel)と Carbon 電極基板(IBSD-Carbon)をそれぞれ用いた。表 3 に基板の種類と前処理方法をまとめた。基板面はターゲット面と正対させ、成膜状態の位置的不均一を防ぐために基板面を 10rpm で回転させた。薄膜の膜厚は蒸着時間と水晶振動子秤量計(QCM)のモニタリングにより制御した。

2.2 薄膜の膜厚と組成

IBSD 法により作製した薄膜の膜厚は膜厚測定用のガラス基板を用いて触針粗さ計 (KLA Tencor 製, ALPHA STEP 500) により求めた。分極測定用の不活性電極として使用する IBSD-Carbon 電極基板の膜厚は約 100nm とした。また、すべての複合酸化物薄膜の膜厚も約 100nm とした。

IBSD 法により作製した薄膜の組成は、白金板に蒸着した薄膜を $1.0\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 (5ml) 中で電気化学的に溶解させた後に精製水を加えて全量を 50ml とした組成分析用溶液を用いて誘導結合型プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により求めた。分析に用いるピークサーチ用溶液と検量線作成用溶液は濃度既知の各種標準溶液、 $1.0\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 および精製水を用いて作製した。

得られた分析データから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{M}_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜中の $\text{Fe}_{(\text{OX})}$ に対する $\text{M}_{(\text{OX})}$ のモル分率: X_M は式[1]により求め、同様にして $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{M}_x\text{O}_y-\text{M}'_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜中の $\text{Fe}_{(\text{OX})}$ と $\text{M}_{(\text{OX})}$ に対する $\text{M}'_{(\text{OX})}$ のモル分率: X_M' は式[2]により求めた。

$$X_M = M_M / (M_M + M_{\text{Fe}}) \quad [1]$$

$$X_M' = M_M' / (M_M + M_{\text{Fe}} + M_M') \quad [2]$$

(ここで、 M_M , M_M' は複合酸化物中の添加成分元素 $\text{M}_{(\text{OX})}$, $\text{M}'_{(\text{OX})}$ のモル濃度、 M_{Fe} は複合酸化物中の $\text{Fe}_{(\text{OX})}$ のモル濃度とした) 薄膜の組成 (X_M) は各々の分極曲線の図中に示した。

2.3 薄膜の組織観察

IBSD 法により作製した薄膜の微細組織の観察と結晶構造の解析は透過型電子顕微鏡 (JEOL 製, JEM2000EX II型 200kV および HITACHI 製, H800 ELECTRON MICROSCOPE 200kV) を使用して行った。観察用試料には、ポリカーボネイト板上に蒸着した薄膜をテトラヒドロフランに浸漬してポリカーボネイト板を溶解させ、溶液中に残存する薄膜を Cu シートメッシュで採取したものを使用した。

2.4 動電位分極測定

試料の電気化学的性質を評価するためにポテンショスタット(研究室製, model 6600)を用いて動電位分極測定を行った。試料電極は電極面として $0.35 \times 10^{-4} \sim 0.65 \times 10^{-4} \text{m}^2$ を残して他の部分をエポキシ樹脂接着剤で被覆した後、黄銅製の基板ホルダーに固定し、さらに PTFE テープとパラフィン樹脂で被覆した。照合電極には Ag/AgCl ($3.33 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl) 電極を、対極には白金板を用いた。電解液には模擬ベントナイト接触水 ($5.72 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8.86 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 混合溶液, pH8.3) と $0.1 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl を用いた。模擬ベントナイト接触水の組成はベントナイトに 100 日間接触させた水の分析値 (SO_4^{2-} : 550ppm, HCO_3^- : 540ppm, Na^+ : 460ppm) を参考にして決定した³⁾。電解液はピロガロール + KOH 混合溶液を入れたハトルマン管 3 本を通して精製された N_2 バブルにより測定前に 3.6ks 以上脱気した。測定期間中は電気化学セル内部を N_2 霧囲気で満たし、温度を 298K に保った。

分極測定は、試料電極を自然浸漬状態に 300s 間保持した後、アノード分極では自然浸漬電位から 0.05V 卑な電位から、カソード分極では 0.05V 貴な電位から、 $3.8 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ の電位走査速度で分極を開始した。

3. 結果と考察

3.1 試料の同定

図4に Fe_3O_4 ターゲットを用いて IBSD 法で作製した薄膜の TEM 像と電子線回折像を示した。TEM 像からは微細な粒が観察され、電子線回折像からは明瞭な回折リングが観察された。このことから Fe_3O_4 ターゲットを用いて IBSD 法で作製した薄膜は結晶化していることが確認された。そしてこの薄膜の結晶構造を解析するために、得られた回折パターンとブレッギングの条件にしたがう式 [3]を用いて、回折する格子面の間隔を求めた。

$$d = L \lambda / r \quad [3]$$

(d は格子面間隔, L および λ はカメラ定数, r は回折リングの半径)

その結果を表4に示した。表4からこの薄膜はスピネル型の結晶構造を有する Fe_3O_4 であると同定できる。

3.2. 試料の動電位分極挙動および組織観察

図5に模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼およびIBSD法により炭素鋼上に Fe_3O_4 薄膜を100nmおよび300nm蒸着させた試料のアノードおよびカソード分極曲線を示す。炭素鋼の自然浸漬電位は $-0.5 \sim -0.4$ V vs. Ag/AgCl ($3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl)であるが、以前に報告された炭素鋼の自然浸漬電位より0.3Vほど貴な電位となる^{10), 11)}。これは、本研究では分極開始前にカソード処理を行わなかったために、空气中生成皮膜の影響を受けるからであると思われる。炭素鋼をアノード分極すると -0.4 V vs. Ag/AgCl ($3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl)付近で活性溶解ピークが現われるが、不働態化による電流減少は起こらず、電流は上昇し続ける。 Fe_3O_4 薄膜を堆積させた炭素鋼をアノード分極すると、堆積量の増加に伴い活性溶解電流は抑制される。これは Fe_3O_4 薄膜がこの電位範囲で安定なため、下地保護性を示すと考えられる。一方、炭素鋼および炭素鋼に蒸着した Fe_3O_4 薄膜のカソード分極を比較すると、 Fe_3O_4 薄膜を堆積させた炭素鋼の水素過電圧は炭素鋼のみの水素過電圧に比べ大きくなる。しかし堆積量の違いによるカソード分極曲線に違いはみられない。以上の結果から、この環境中において炭素鋼の腐食が Fe_3O_4 の堆積により加速するのは考えにくい。

次に、図6と図7にIBSD法によりCarbon電極上に蒸着した Fe_3O_4 薄膜および $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{M}_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜の模擬ベントナイト接触水および $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl中におけるカソード分極曲線を示す。図6は複合酸化物薄膜中の添加元素の含有量が少量の場合、図7は比較的多い場合である。模擬ベントナイト接触水中における分極曲線は水素発生にいたるまでの分極挙動が不安定である。これは溶液の抵抗が大きく、薄膜の電気伝導性が悪いことに起因するものと思われるが、原因は明らかでない。各種複合酸化物薄膜の水素過電圧にはある程度の特性はみられるが、それほど大きな差がみられないことから、添加金属酸化物の効果が不明瞭である。そこで、 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl中におけるカソード分極曲線から、各種複合酸化物薄膜のカソード反応を評価する。その結果、 ZnO と Mn_2O_3 は Fe_3O_4 の還元溶解を抑制せず、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 が Fe_3O_4 の還元溶解を抑制できる。また MoO_2 は少量添加において還元溶解を抑制する傾向をみせないが、ある程度添加した薄膜においては自然浸漬電位が -0.2 V vs. Ag/AgCl ($3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl)付近まで速やかに移行し、その電位付近からカソード分極するとわずかな過電圧で急激な電流増加がおこる。これは MoO_2 の安定域が狭く、 Fe_3O_4 の安定域においても MoO_2 の過不働態溶解が起こるためと考えられる。

IBSD-Carbon電極基板は電気伝導性が比較的良好く、水素過電圧が大きいことから、電気伝導性の悪い複合酸化物薄膜のカソード反応をより広い過電圧範

囲で測定するために使用した。図8には、Carbon薄膜のTEM像と電子線回折像を示す。Carbon薄膜のTEM像からは粒が観察されず、均質でなめらかな組織を有しているように見える。また、電子線回折像からは回折リングがぼやけて見えるため、アモルファスであると考えられる。

Fe_3O_4 の還元溶解抑制の効果が大きい Cr_2O_3 と TiO_2 に関して、 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl中における添加量の増大に及ぼす分極挙動への影響を図9に示した。どちらの添加金属酸化物も、 Fe_3O_4 薄膜中の $\text{Fe}_{(\text{ox})}$ に対する $\text{Cr}_{(\text{ox})}, \text{Ti}_{(\text{ox})}$ 含有量が20%付近で還元溶解による薄膜の損失を抑制することができる。

図10に $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物薄膜、図11に $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{TiO}_2$ 系複合酸化物薄膜のTEM像と電子線回折像を示す。どの薄膜のTEM像からも微細な粒が観察され、電子線回折像からは比較的明瞭な回折リングが現われているため、結晶化していることがわかる。

Fe-Cr合金のMo添加による耐食性の改善について今まで数多くの研究が報告されている。Moの少量添加によりFe-Cr合金の不働体維持電流密度を著しく減少させることから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物薄膜への MoO_2 の添加により還元溶解反応をさらに抑制することが期待される。そこで、本研究でもその効果について調べてみた。図12に $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl中における $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_2$ 系複合酸化物薄膜のカソード分極を示す。この結果から $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物薄膜に MoO_2 を添加すると少量の添加でさえカソード反応は非常に抑制されることがわかる。

4. 結論

(1) 模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼および炭素鋼上に蒸着した Fe_3O_4 薄膜のアノードおよびカソード分極曲線から、 Fe_3O_4 薄膜の堆積により炭素鋼のアノード反応速度は抑制され、水素過電圧を大きくする。

(2) Fe_3O_4 薄膜への Cr_2O_3 と TiO_2 の添加は、その含有量が増加するに従い Fe_3O_4 の還元溶解を抑制する。

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物薄膜への MoO_2 の添加により、そのカソード反応速度は大幅に抑制される。

参考文献

- 1) 増田純男, 石黒勝彦 : エネルギー・資源, **13**, 80 (1992).
- 2) 武田誠一郎, 石川博久 : 材料と環境, **43**, 388 (1994).
- 3) 佐々木康雄, 寺門一馬, 柴田雅博, 油井三和, 石川博久 : 第 36 回粘土科学討論会要旨集, p.166 (1992).
- 4) R. M. Garrels and C. L. Christ : *Solutions, Minerals and Equilibria*, 200 (1965) Harper.
- 5) 下平三郎 : 腐食・防食の材料化学, p.196 (1995).
- 6) 児島洋一, 辻川茂男 : 第 44 回材料と環境討論会講演集, p.421 (1997).
- 7) T. Grygar, P. Bezdicka, and E-G. Caspary : J. Electrochem. Soc., **146**, 3234 (1999).
- 8) T. Grygar : J. Solid State Electrochem., **2**, 127 (1998).
- 9) C. D. Stockbridge, P. B. Sewell and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **108**, 928 (1961).
- 10) 大場和博, 原信義, 杉本克久, 本田明, 石川博久 : 材料と環境, **45**, 209 (1996).
- 11) 土屋彰, 原信義, 杉本克久, 本田明, 石川博久 : 材料と環境, **45**, 217 (1996).

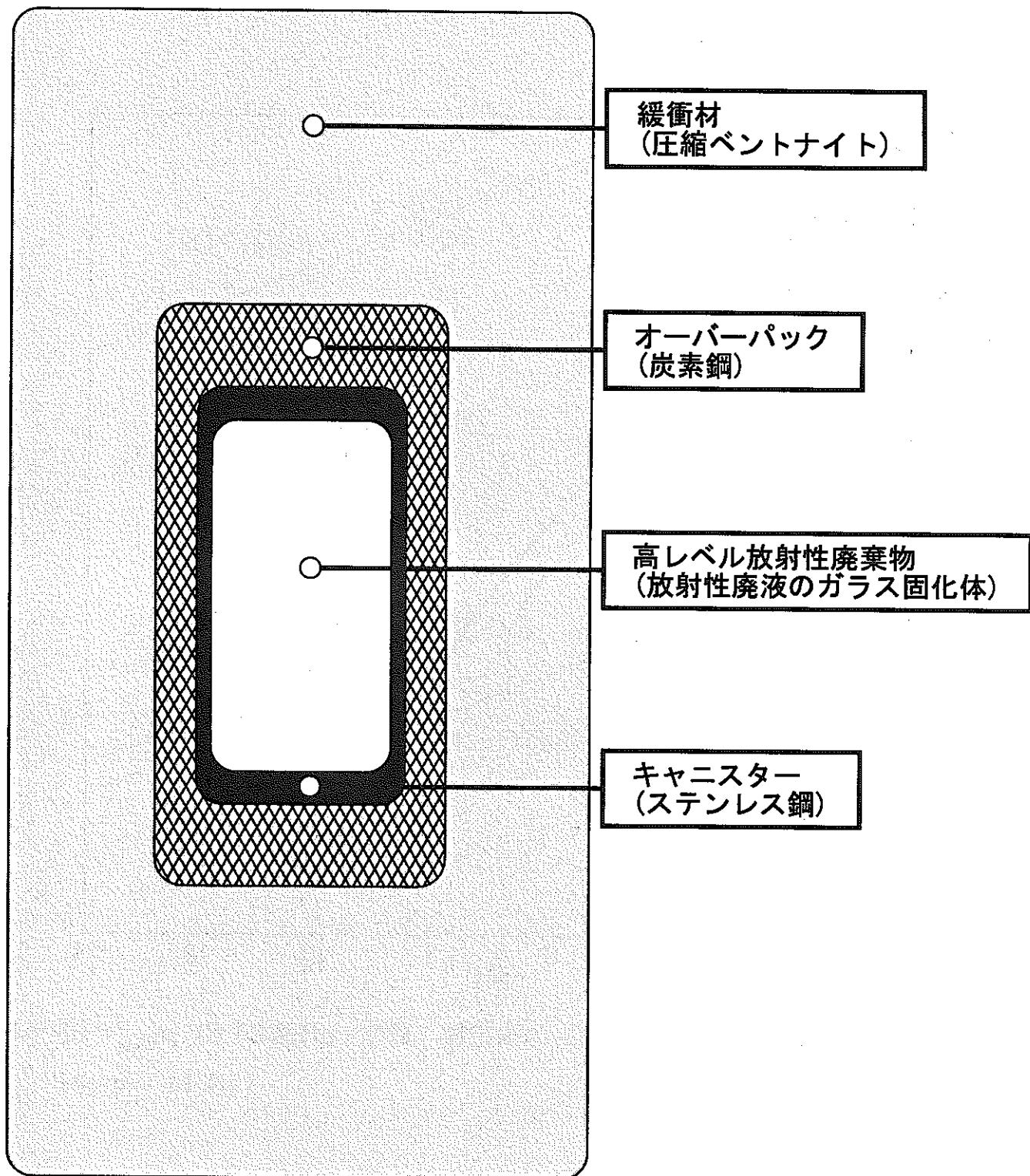


図 1 高レベル放射性廃棄物の超深地層処分用
人工多重バリアの概略図

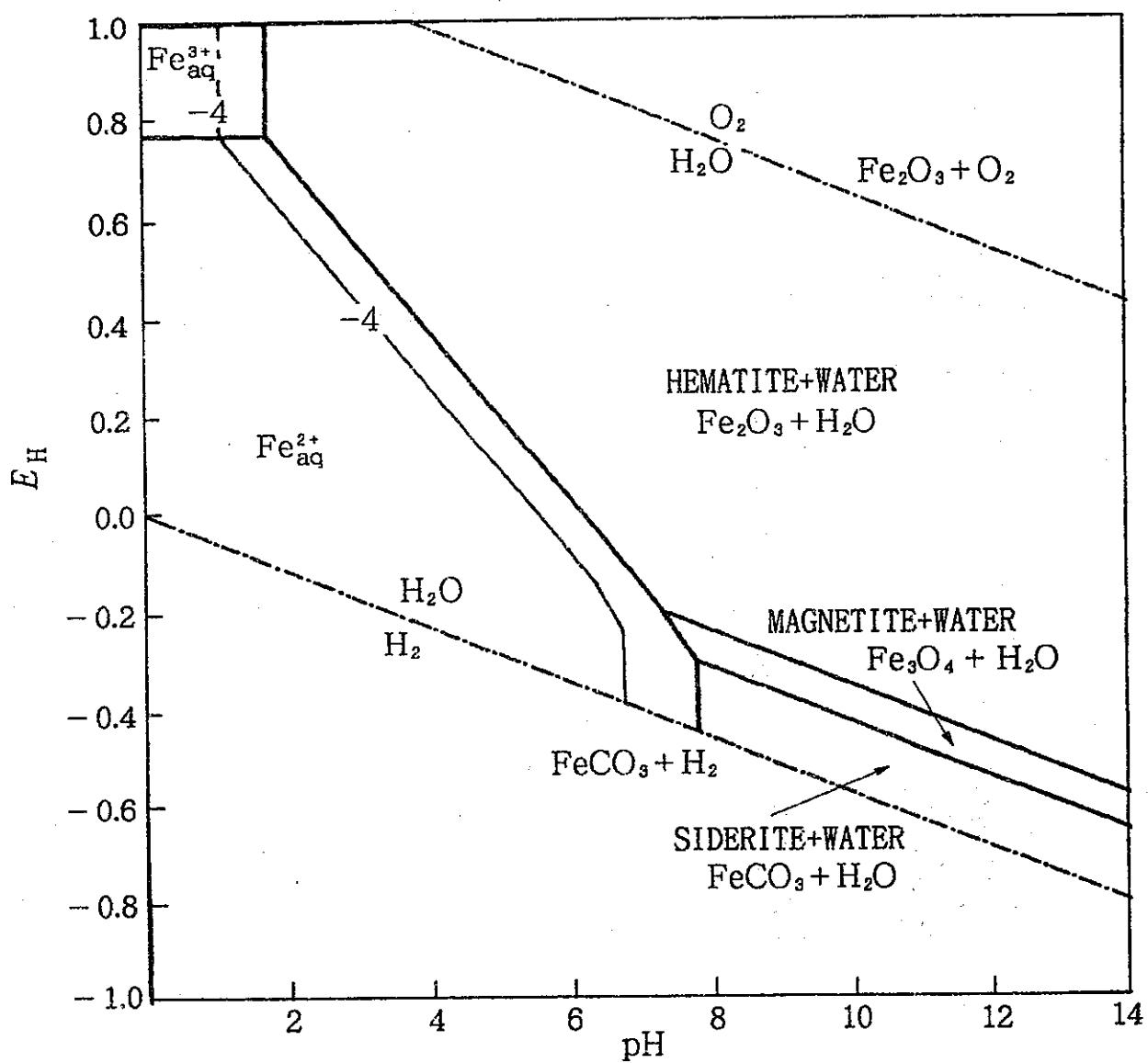


図10・12⁽²⁴⁾ $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeCO}_3$ の安定域（電位-pH図 25°C ） $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}\text{atm}$
[R. M. Garrels]

図2 炭酸塩溶液中のFeの電位-pH図⁵⁾

表1 炭素鋼の化学組成

試料名	JIS G 3106, SM400B (亜共析鋼)				
化学組成 / mass%	C	Si	Mn	P	S
	0.12	0.15	0.65	0.02	0.04

表2 ターゲットの種類とその性状

ターゲット	純度	寸法
Fe ₃ O ₄ (高純度化学研究所製)	99.9%	130×130×5 mm
ZnO (高純度化学研究所製)	99.99%	20 φ × 5 mm
Al ₂ O ₃ (高純度化学研究所製)	99.99%	20 φ × 5 mm
Cr ₂ O ₃ (高純度化学研究所製)	99.9%	20 φ × 5 mm
Mn ₂ O ₃ (高純度化学研究所製)	99.9%	10 φ × 5 mm
TiO ₂ (高純度化学研究所製)	99.9%	20 φ × 5 mm
MoO ₂ (高純度化学研究所製)	99.9%	20 φ × 5 mm
Carbon (レアメタリック製)	99.999%	130×130×5 mm

表3 IBSD法に使用する基板の種類と前処理方法

基板	前処理	用途
ホワイトスライドガラス	温水アルカリ洗剤, 温水, 精製水, アセトン中で超音波洗浄	Carbon 基板
		膜厚測定
ポリカーボネイト	エタノール中で超音波洗浄	TEM
白金板	熱濃硫酸中で表面浄化 → アセトン中で超音波洗浄	ICP
炭素鋼	湿式研磨 (~#1500 SiC紙) → ダイヤモンドペースト研磨(6 μm, 1 μm) → エタノール, アセトン中で超音波洗浄	分極測定
IBSD - Carbon	蒸着後, 真空デシケーター内に保管	分極測定

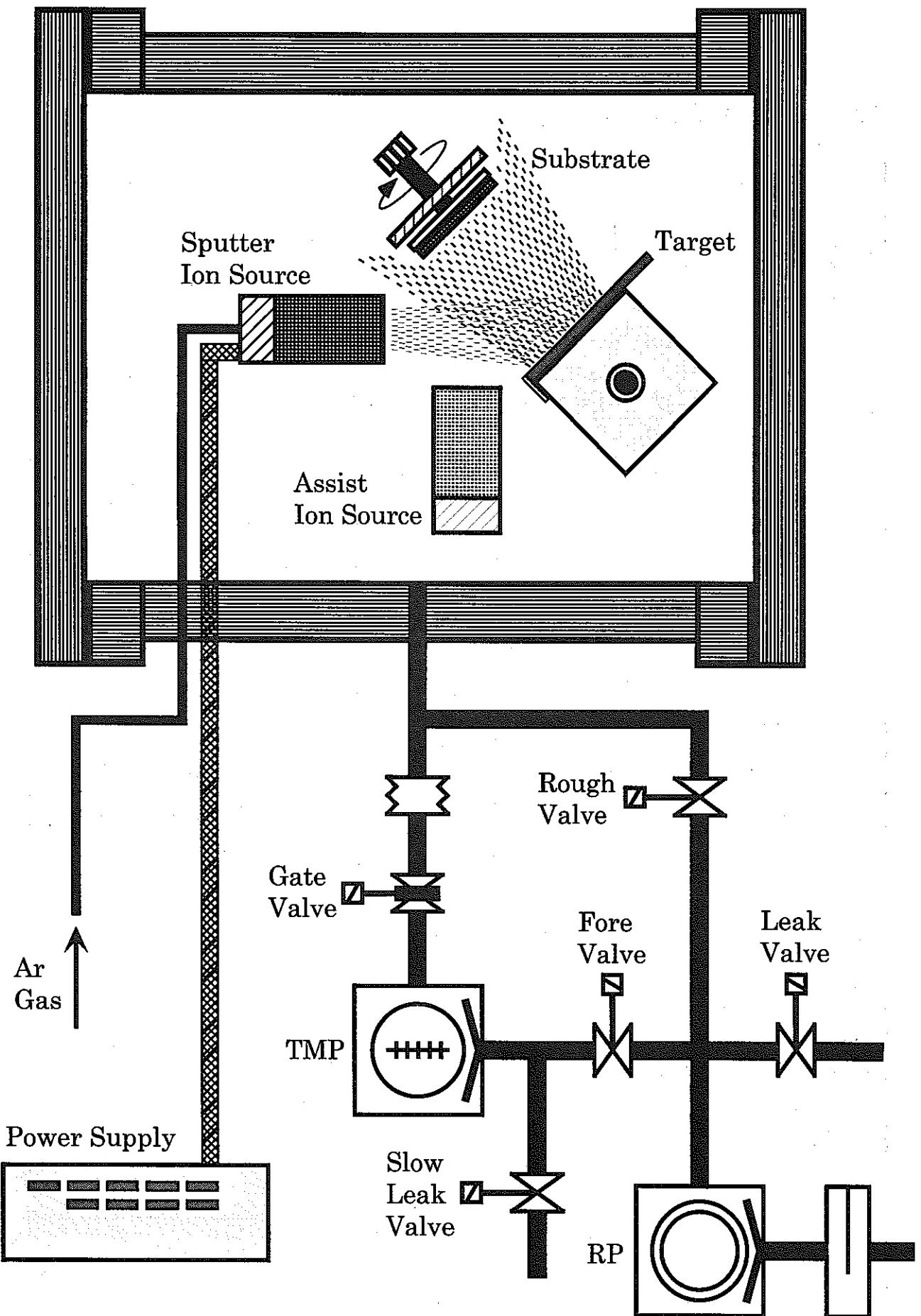


図3 FC型-DIBS装置の概略図

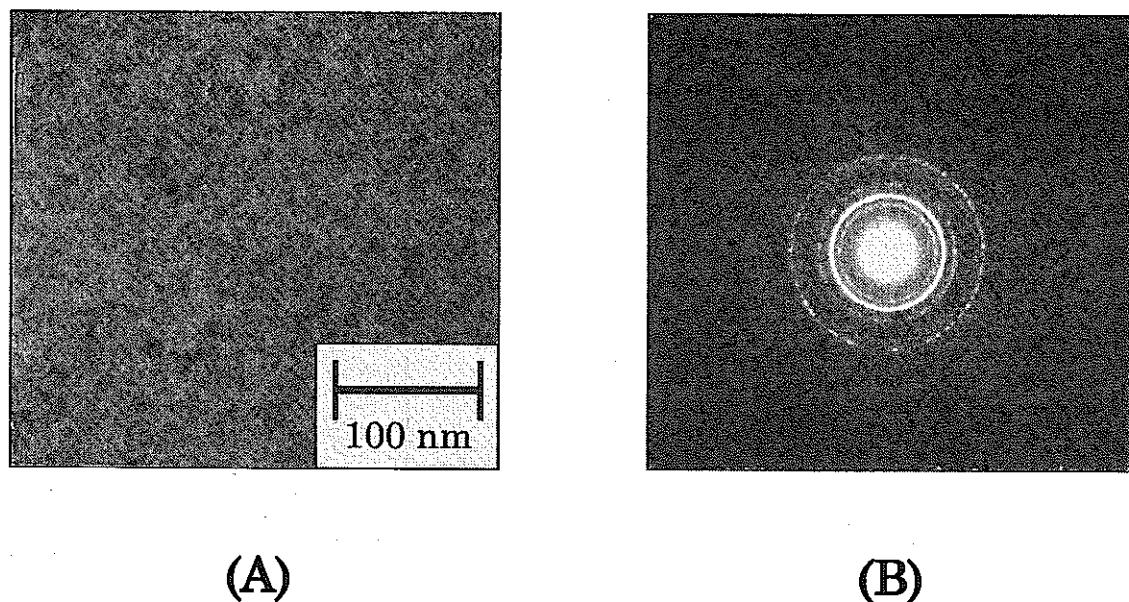


図4 Fe_3O_4 ターゲットを用いた IBSD 法により作製した
薄膜の (A) TEM像と (B) 電子線回折像

表4 Fe_3O_4 ターゲットを用いた IBSD 法により作製した
薄膜と Fe_3O_4 標準試料の格子面間隔

IBSD - Fe_3O_4			ASTM(19-629) - Fe_3O_4		
格子面間隔 d / nm	回折線の 強度	回折線の 幅	格子面間隔 d / nm	強度 I / I_1	格子面 $h k l$
0.4838	weak	sharp	0.485	8	1 1 1
0.2963	medium	sharp	0.2967	30	2 2 0
0.2531	strong	broad	0.2532	100	3 1 1
			0.2424	8	2 2 2
0.21	medium	sharp	0.2099	20	4 0 0
0.1722	weak	sharp	0.1715	10	4 2 2
0.1606	medium	sharp	0.1616	30	5 1 1
0.1482	medium	sharp	0.1485	40	4 4 0

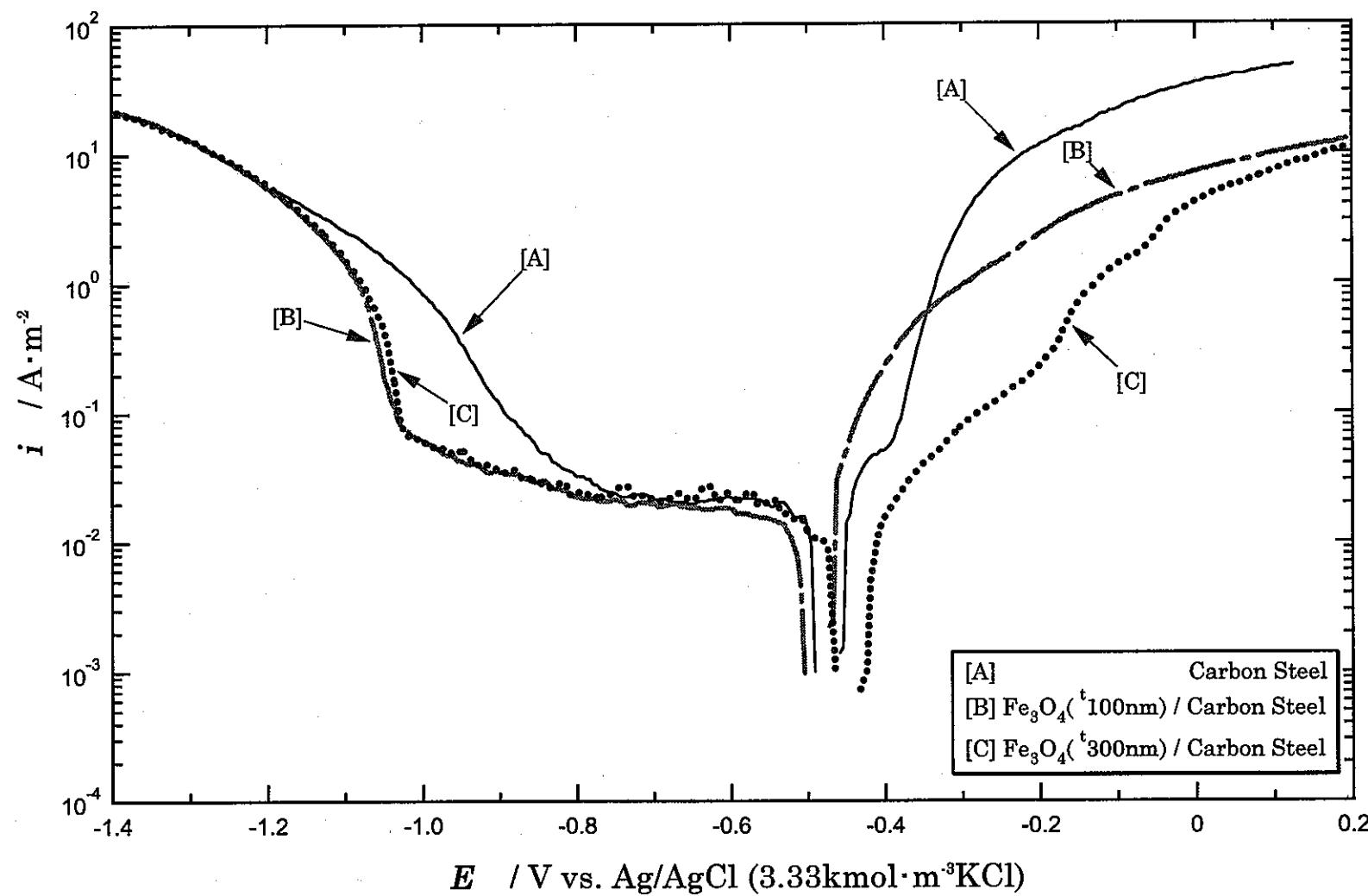


図5 IBSD法により炭素鋼上に蒸着した Fe_3O_4 薄膜の
模擬ベントナイト接触水中における分極曲線

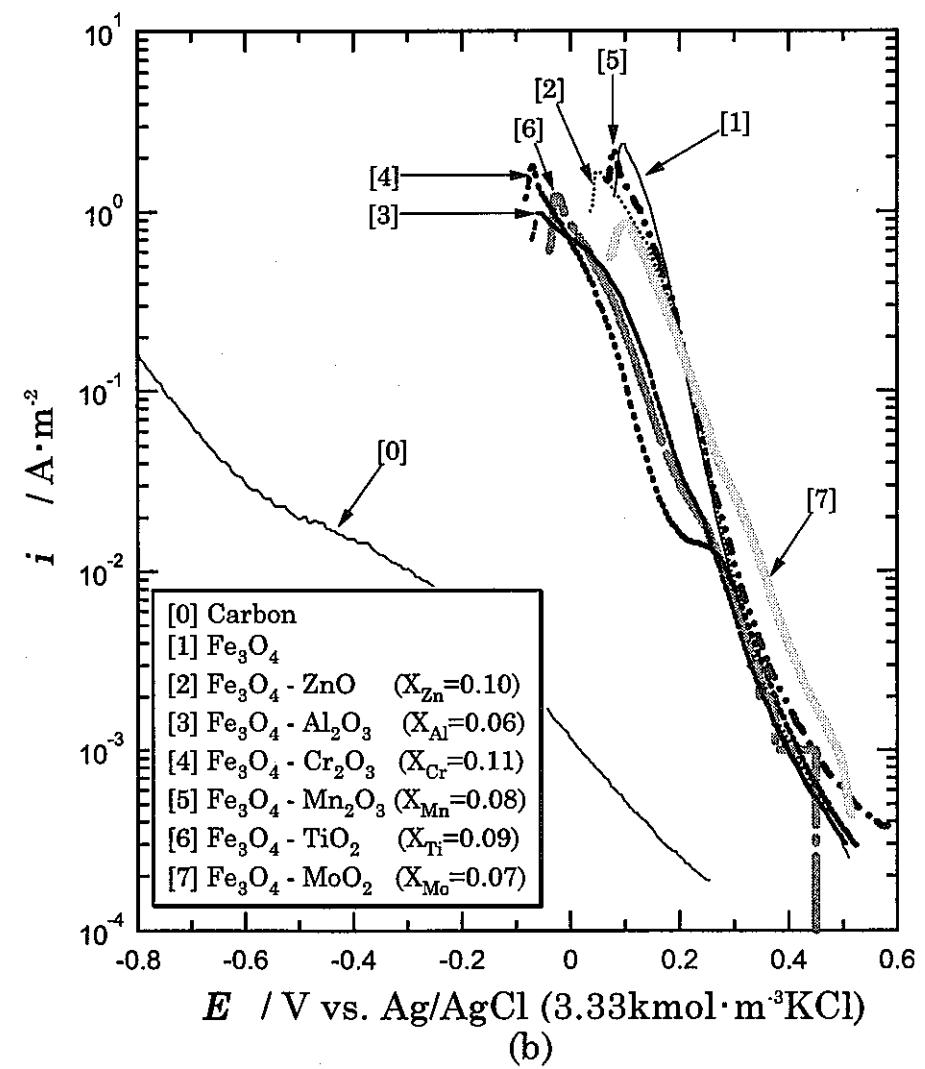
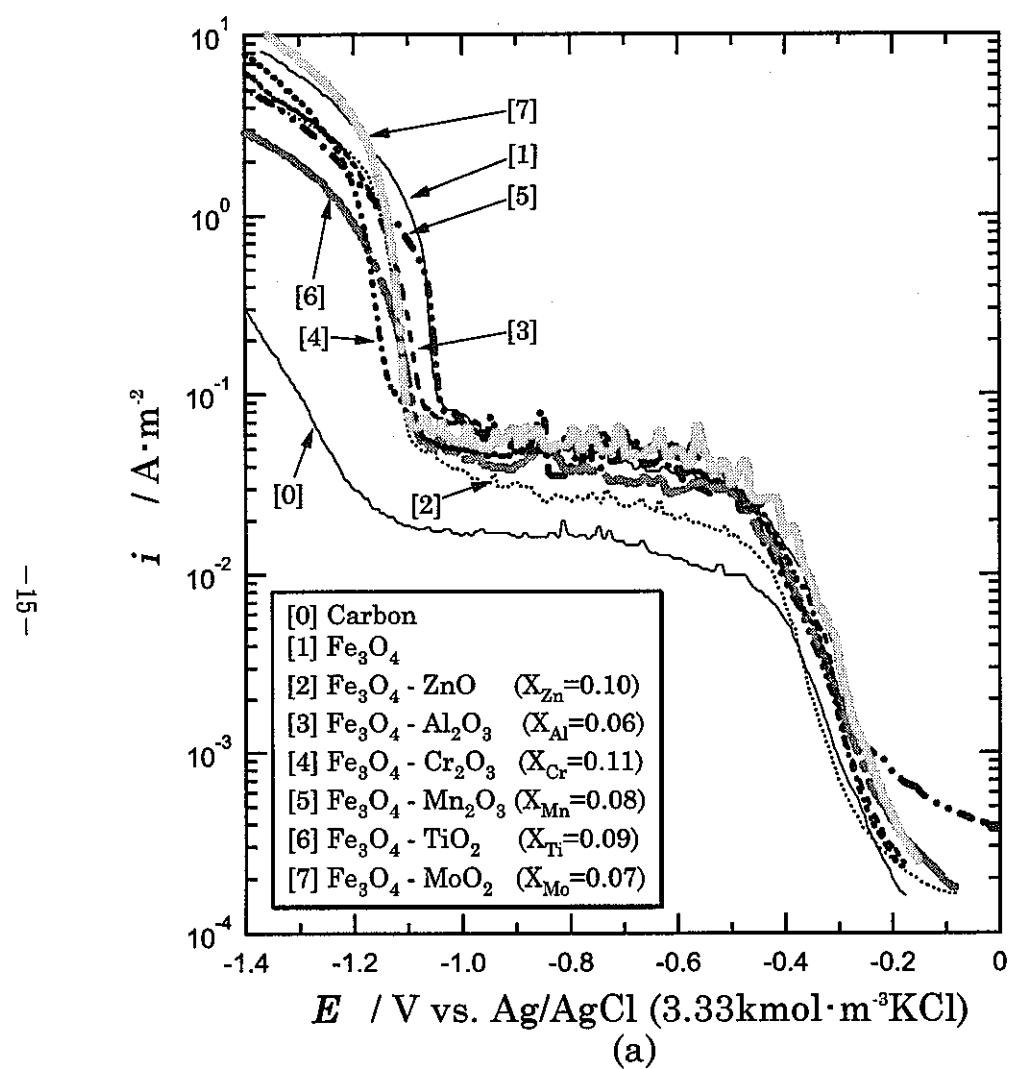
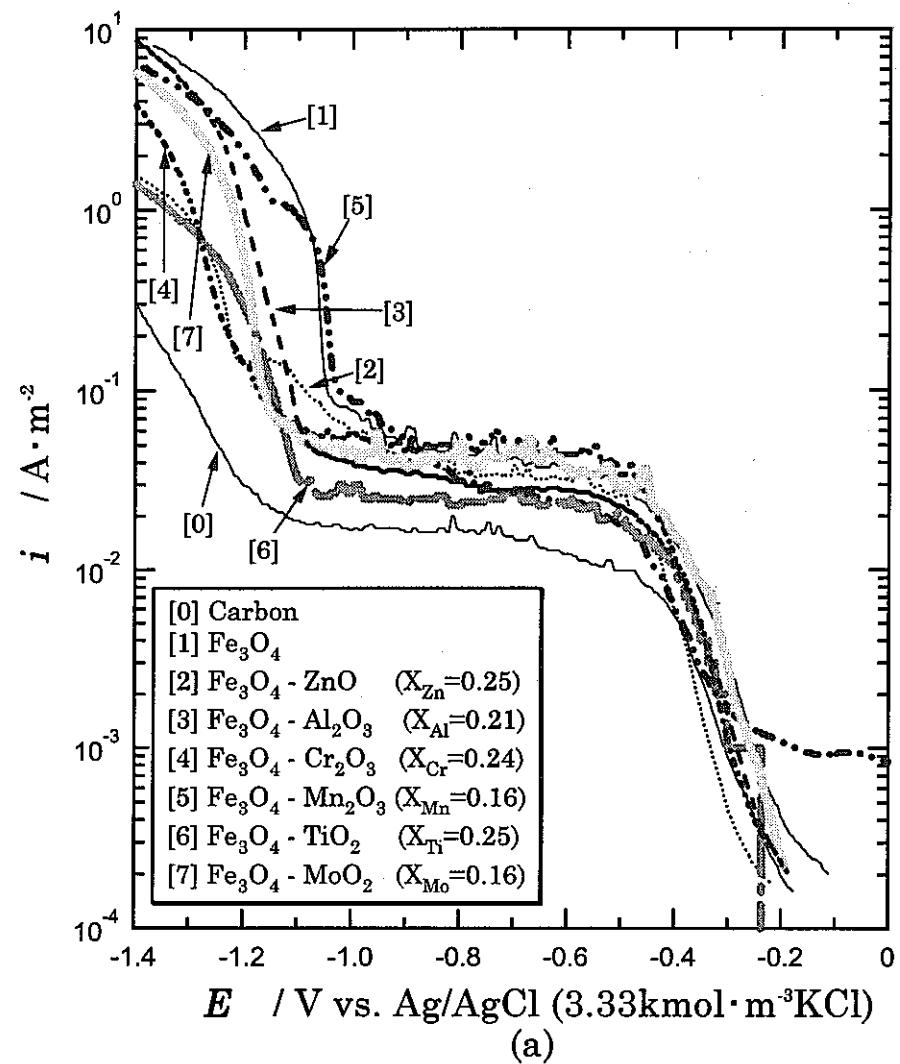
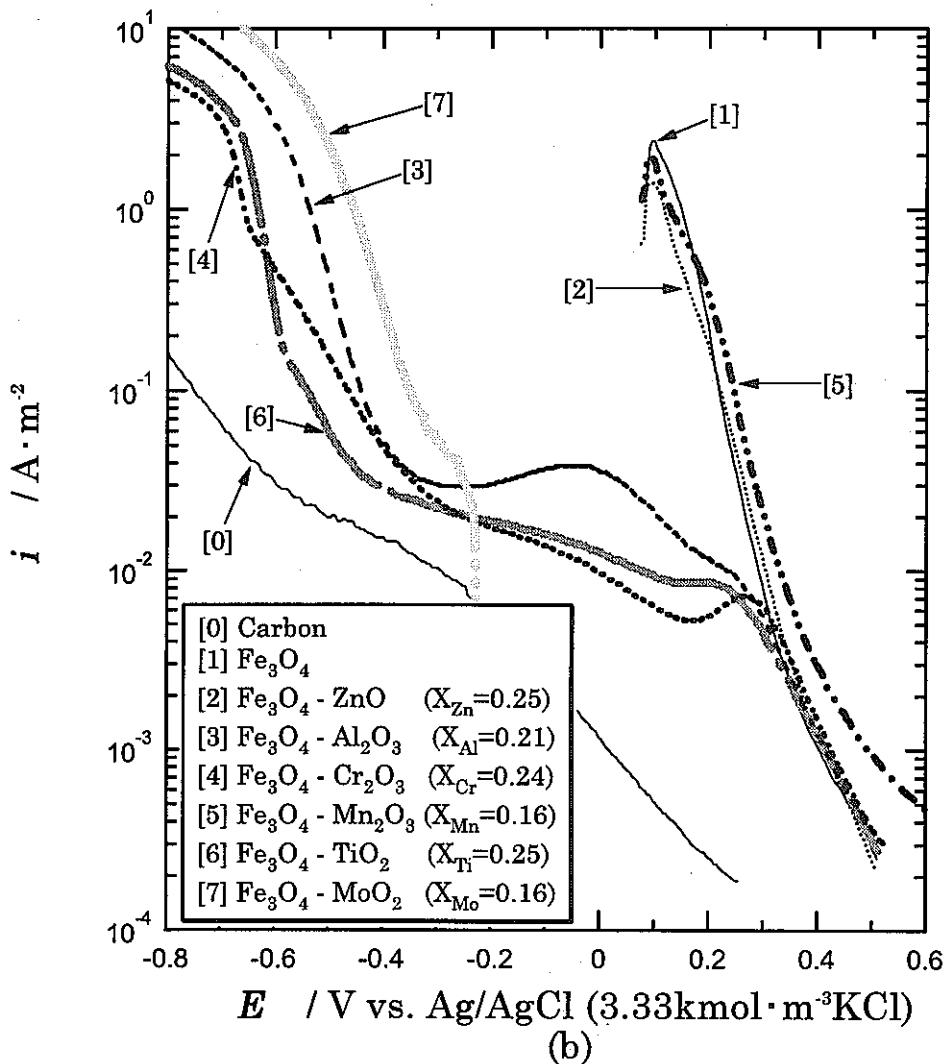


図6 IBSD法によりCarbon電極上に蒸着した Fe_3O_4 薄膜および $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜の
(a) 模擬ベントナイト接触水 (b) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ 溶液中におけるカソード分極曲線



(a)



(b)

図7 IBSD法によりCarbon電極上に蒸着した Fe_3O_4 薄膜および $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ 系複合酸化物薄膜の
(a) 模擬ベントナイト接触水 (b) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 溶液中におけるカソード分極曲線

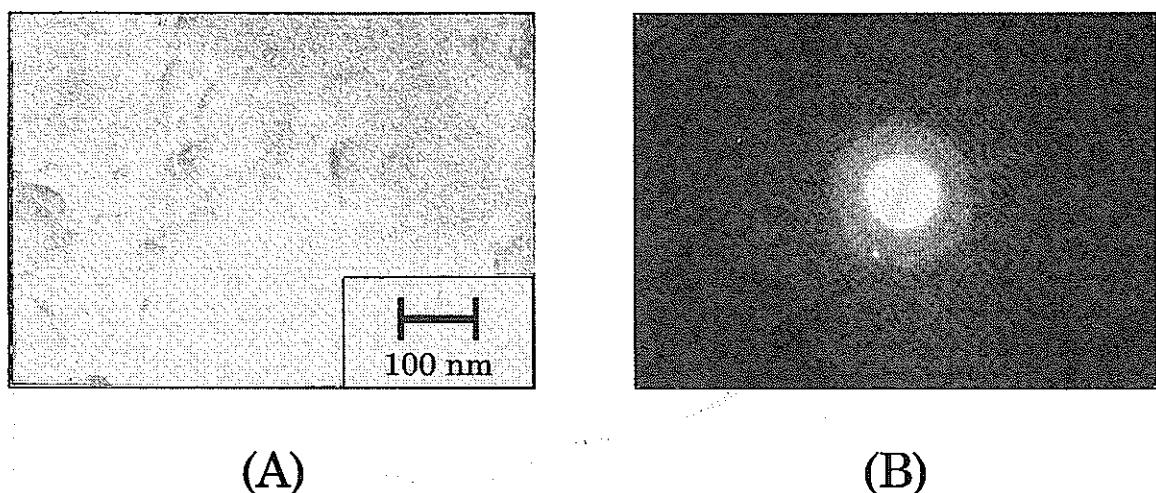
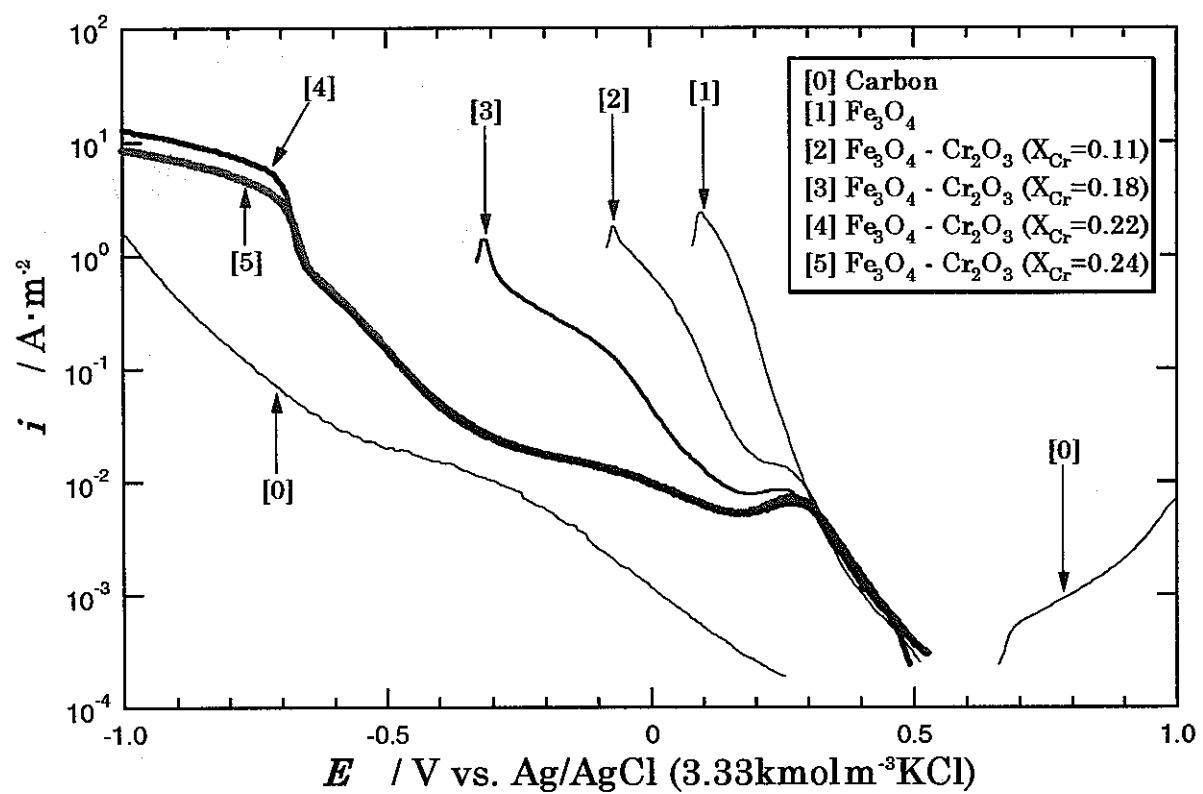
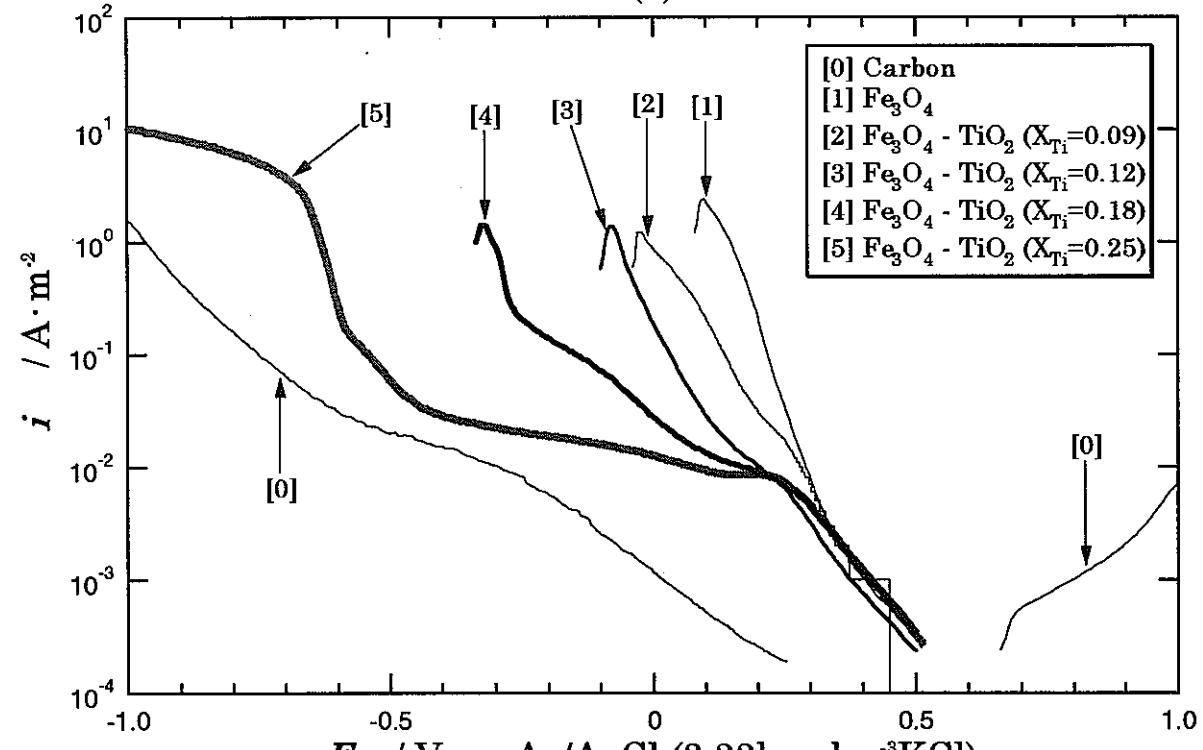


図8 Carbonターゲットを用いたIBSD法により作製した
薄膜の(A) TEM像と (B) 電子線回折像

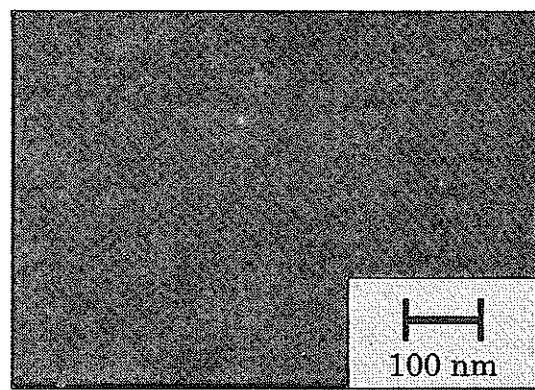


(a)

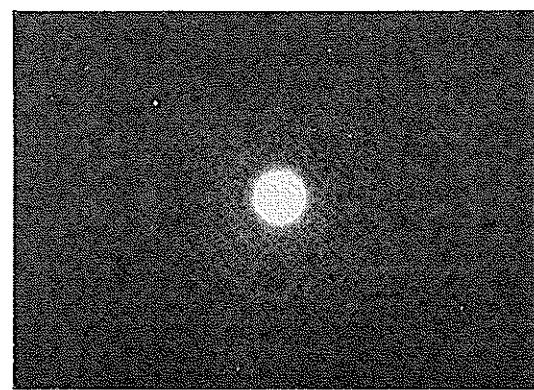


(b)

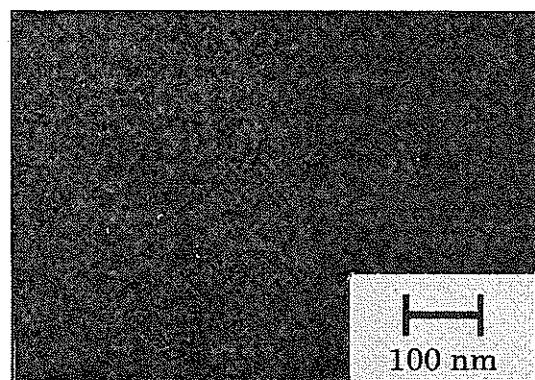
図9 IBSD法によりCarbon電極上に蒸着した複合酸化物薄膜の
0.1kmol·m⁻³HCl溶液中におけるカソード分極曲線
(a) Fe_3O_4 - Cr_2O_3 系 (b) Fe_3O_4 - TiO_2 系



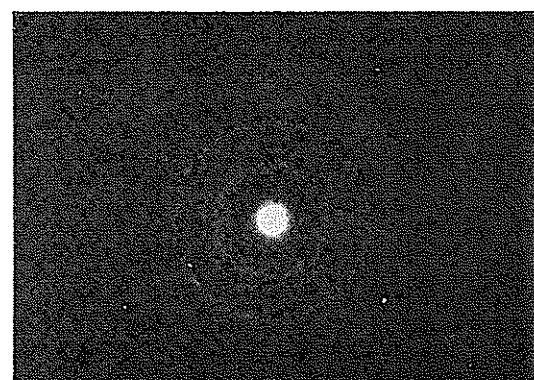
(A)



(B)

(a) $X_{\text{Cr}} = 0.11$ 

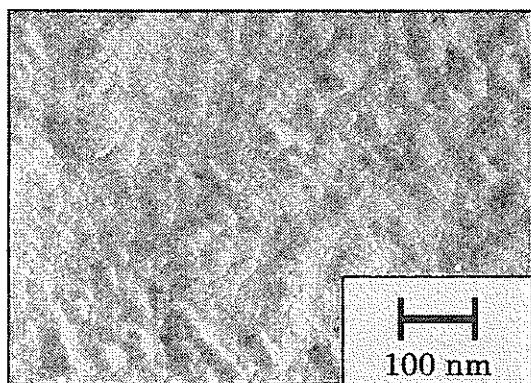
(A)



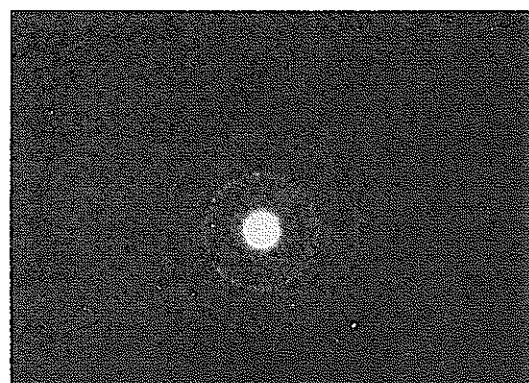
(B)

(b) $X_{\text{Cr}} = 0.24$ 図 1 O Fe₃O₄ - Cr₂O₃ 系複合酸化物薄膜の

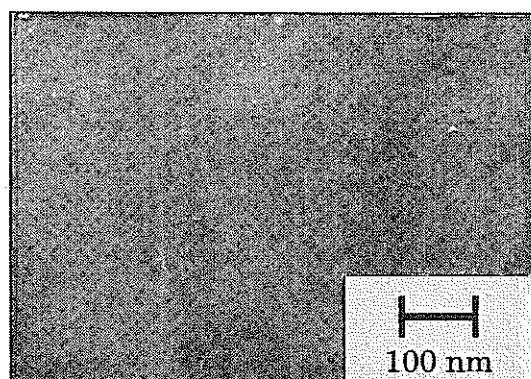
(A) TEM像と (B) 電子線回折像



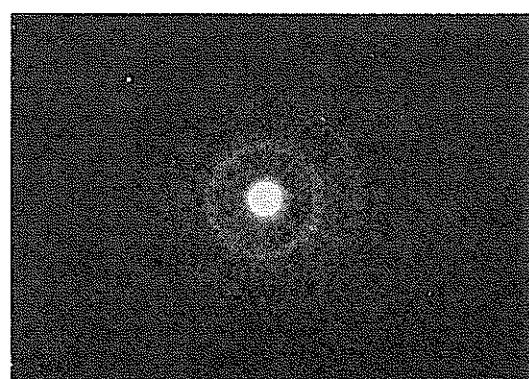
(A)



(B)

(a) $X_{\text{Ti}} = 0.09$ 

(A)



(B)

(b) $X_{\text{Ti}} = 0.25$ 図 1 1 Fe₃O₄ - TiO₂ 系複合酸化物薄膜の

(A) TEM像と (B) 電子線回折像

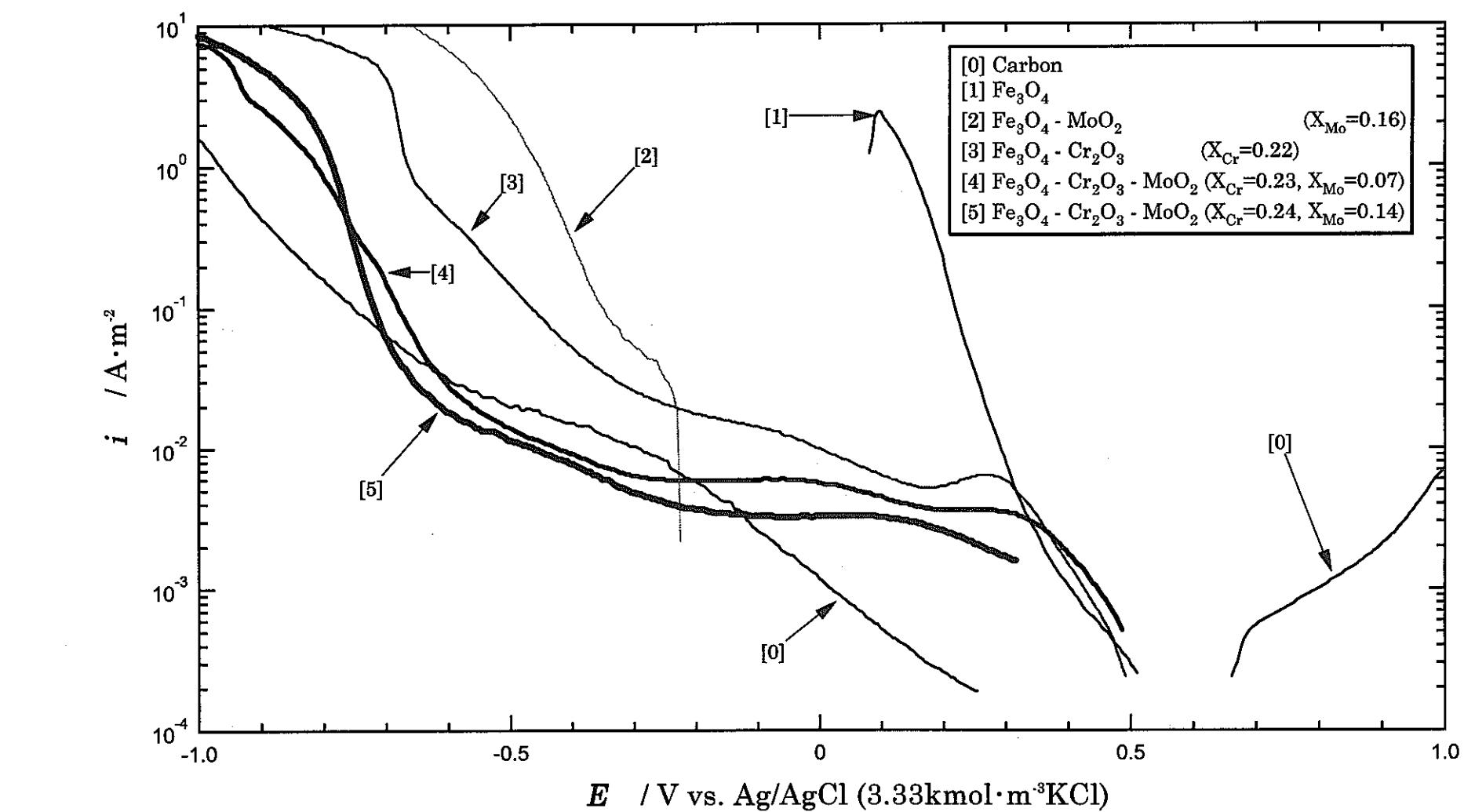


図 1 2 IBSD法によりCarbon電極上に蒸着した $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{MoO}_2$ 系複合酸化物薄膜の
0.1 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 溶液中におけるカソード分極曲線

炭素鋼とガルバニック対形成時にマグネタイトから 発生する水素の微小電極による検出

北海道大学 大学院 工学研究科

瀬尾眞浩, 山室智子, 伏見公志

1. 緒言

中性から弱アルカリ性の還元性水溶液環境で、炭素鋼とその反応生成物と考えられるマグネタイトがガルバニック対を形成すると、マグネタイトから炭素鋼にガルバニック電流が流れ、炭素鋼の腐食が加速されることが報告されている¹⁻³⁾。マグネタイトにより腐食が加速されるとすると、カソード反応として、(1) マグネタイトによる水の還元反応、(2) マグネタイト自身の還元反応が予想される。本報告では、脱気した0.1 M Na₂SO₄ 水溶液、および0.5 M NaCl 水溶液中、単結晶マグネタイトと炭素鋼のガルバニック電流を測定するとともに、微小電極を用いて水素の検出を試みた。

2. 実験方法

単結晶マグネタイト、炭素鋼 (SM400B) および白金 (純度: 99.99%) を試料電極に用いた。マグネタイトおよび炭素鋼の組成をTable 1に示す。試料電極は、導線の取り付け、および側面の電着塗装を行ってから、エポキシ樹脂に埋め込み、5 mm角の電極面が露出するように断面を最終的に3 μmのアルミナ研磨剤を使用して研磨した。

マグネタイトと炭素鋼のガルバニック電流は、高純度アルゴンガスで脱気した0.1 M Na₂SO₄ (pH 5.8±0.1) 水溶液、あるいは0.5 M NaCl (pH 5.6±0.1) 水溶液中、無抵抗電流計 (HM-104: 北斗電工) を用いて測定した。Fig. 1a) にガルバニック電流測定に用いた装置の概略図を示す。

微小電極を用いた実験には、Fig. 1b) に示す装置を使用した。直径100 μmの白金微小電極は、シリコンゴム栓を介して試料電極 (マグネタイトおよび白金電極) の中央部上

方, $200 \mu\text{m}$ の位置に配置した。脱気した水溶液中, 試料電極を定電流カソード分極すると同時に微小電極のサイクリックボルタンメトリー (CV), あるいは微小電極の定電位分極を行った。CVの測定には, 微小電極の電位を, $-0.5 \text{ V} \sim 1.4 \text{ V}$ (SHE) の電位範囲で 100 mV s^{-1} の速度で掃引した。一方, 微小電極の定電位分極は, -0.15 V (SHE) で行った。さらに, 炭素鋼とガルバニック対を形成したマグネタイト電極上に微小電極を配置して, -0.15 V (SHE) で微小電極の定電位分極を行った。なお, 全ての実験において試料電極室は, 塩橋 (飽和 KNO_3 を含む寒天) を用いて他室から隔離し, 溶液上方に高純度アルゴンガスを流すことにより脱気した。

3. 結果および考察

3. 1. $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の水素検出

脱気した $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対を形成した際のカップル電流 I_{couple} と電気量 Q の経時変化を Fig. 2 に示す。マグネタイトから炭素鋼にガルバニック電流が流れ, 18 ks (5時間) 後には約 $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定常電流を観測した。この定常電流値は, 600 ks (約1週間) 後においてもほぼ同じであった。他方, 炭素鋼を脱気した $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に自然浸漬してから 36 ks (10時間) 経過後, 分極抵抗法によって求められた腐食電流は, $0.1 \sim 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ であった。このことから, マグネタイトとガルバニック対を形成することにより炭素鋼の腐食が, 数十倍加速されることがわかる。

脱気した $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 白金あるいはマグネタイト試料電極中央部の上方に微小電極を配置し, 試料電極を定電流カソード分極しながら得られた微小電極の CV 曲線を Fig. 3 に示す。白金, およびマグネタイトのどちらの試料電極上においても, カソード電流 i_s の増加にともない, 微小電極の CV 曲線はアノード電流側にシフトする。これは, 主に試料電極で発生した水素がプローブ電極で酸化されるためである。



Fig. 4 は, マグネタイト電極を各定電流密度 i_s でカソード分極した際の定常電極電位と電流の関係である。各定電流密度は, 600 s おきに段階的に増加させた。 $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 以下

の電流領域、すなわち自然浸漬電位から約-0.8 V (SHE)までの電位領域において、定常電極電位は電流密度とともにほぼ直線的に卑側へ変化する。一方、 $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 以上の電流領域では、電流密度によらず定常電極電位は-0.85 V (SHE) に落ち着く。その後、電流密度を段階的に減少させると $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 以下で定常電極電位は貴側へ変化するが、分極後の自然浸漬電位は分極開始前の電位には戻らず-0.52 V (SHE) を示す。このことは、カソード分極によりマグнетタイト電極の一部が Fe(OH)_2 などの低級酸化物あるいは金属Feに還元されたことを示唆する。

試料電極で発生する水素は、試料電極の上方に配置した微小電極の電位を適切に制御することにより電気化学的に検出できる可能性がある。Pourbaix diagram⁴⁾ (Fig. 5参照) によれば、pH 6 より酸性側、-0.15 V～-0.6 V (SHE) の電位領域では、マグネットタイトが Fe^{2+} として溶液に溶け出しても、 Fe^{2+} は 10^{-6} M 以下の濃度で安定に存在する。したがって、微小電極をこの電位領域の水素線以上 ($E > -0.059 \text{ pH}$) の電位に制御することにより、 Fe^{2+} の酸化あるいは還元反応をおこすことなく試料電極で発生した水素のみを酸化、検出できるものと考えられる。そこで、微小電極を-0.15 V (SHE)で定電位分極し、試料電極の分極条件を変えて水素検出を試みた。

マグネットタイトおよび白金の試料電極上方に配置した白金微小電極を-0.15 V (SHE)で定電位分極した際、微小電極の規準化電流 ΔI_p （バックグラウンドを差し引いた値、 $= I_p(i_s) - I_p(0)$ ）の経時変化をFig. 6に示す。なお、Fig. 6a, bはそれぞれ、同一の微小電極を用いて、①マグネットタイト→②白金→③再び新しいマグネットタイトの順に試料電極を変えて、微小電極の電流を測定した際の①と②の結果であるが、2つのマグネットタイト間 (①と③) で微小電極電流の違いは、ほとんど見られなかった。Fig. 6より $|i_s|$ が増加するにつれて、いずれの試料電極においても ΔI_p が増加する傾向にある。Fig. 7は、 i_s と ΔI_p （バックグラウンドを差し引いた値）との関係である。白金電極を試料電極として用いた場合、微小電極で検出されるカソード反応は全て水素発生反応であるので、Fig. 7における微小電極電流 ΔI_p の比 $\Delta I_p(\text{magnetite})/\Delta I_p(\text{platinum})$ は、マグネットタイト電極で起こる水素発生反応の電流効率に相当する。Fig. 7から水素発生効率は、 $|i_s| \leq 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ で約50%であるが、 $|i_s| > 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ で $|i_s|$ の増加とともに電流効率は50%から

減少する傾向にある。Fig. 8 は炭素鋼とガルバニック対を形成した際に流れるマグネタイトのカップル電流 i_{couple} および微小電極電流 I_p の経時変化である。ガルバニック対は 18 ks (5時間) の間隔をおいて非形成、形成を繰り返した。カップル電流 i_{couple} と規準化微小電極電流 ΔI_p は、定常値に到達し、それぞれ $3 \sim 7 \mu A cm^{-2}$, $1 \sim 2 nA$ である。Fig. 7との対比からガルバニック対形成後の定常電流域における水素発生の電流効率は約 50% であると推定される。

3. 2. 0.5 M NaCl 水溶液中での水素検出

水流らは 0.5 M NaCl 水溶液中、炭素鋼とガルバニック対を形成したマグネタイト電極から発生する水素の発生速度を差圧法を用いて検討している⁵⁾。比較検討のため、

3. 1. の一連の実験を 0.5 M NaCl 水溶液中においても実施した。脱気した 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中、白金あるいはマグネタイト試料電極中央部の上方に微小電極を配置し、試料電極を定電流カソード分極しながら得られた微小電極の CV 曲線を Fig. 9 に示す。

Fig. 3 と同様、特に白金試料電極上において、カソード電流 i_s の増加にともない、微小電極の CV 曲線はアノード電流側にシフトする。Fig. 10 は、マグネタイト電極を各定電流密度 i_s でカソード分極した際、定常電極電位と電流の関係である。Fig. 4 とほぼ同じ軌跡をとり、このことはカソード分極によりマグネタイトが変質したことを示している。マグネタイトおよび白金の試料電極上方に白金微小電極を配置し、微小電極を -0.15 V (SHE) で定電位分極した際、規準化微小電極電流 ΔI_p (バックグラウンドを差し引いた値、 $= I_p(i_s) - I_p(0)$) の経時変化を Fig. 11 に示す。Fig. 6 と同様に $| i_s |$ が増加するにつれて、いずれの試料電極においても ΔI_p が増加する傾向にある。Fig. 12 は、 i_s と ΔI_p の関係である。 ΔI_p (magnetite) / ΔI_p (platinum)、すなわちマグネタイト電極で起こる水素発生反応の電流効率は、 $| i_s | \leq 5 \mu A cm^{-2}$ で 50% 弱であるが、 $| i_s | > 5 \mu A cm^{-2}$ で $| i_s |$ の増加とともに電流効率は 50% から減少する傾向にある。Fig. 13 は実際に炭素鋼とガルバニック対を形成した際に流れるマグネタイトのカップル電流 i_{couple} および微小電極電流 I_p の経時変化である。約 200 ks (50 時間) 後、カップル電流 i_{couple} と微小電極微小電極電流 ΔI_p は、定常値に到達し、それぞれ $3 \sim 5 \mu A cm^{-2}$, $0.5 \sim 1.5 nA$ である。

Fig. 12との対比から0.5 M NaCl水溶液中においてもガルバニック対形成後、定常電流が流れる状態において水素発生の電流効率は約50%であることが推定される。なお、0.1 M Na₂SO₄水溶液中（例えばFig. 7）と比較して、0.5 M NaCl水溶液中（例えばFig. 12）では、白金、マグネタイトの両試料電極上における規準化微小電極電流 ΔI_p は、およそ半減している。この原因は現在不明であるが、後者では、白金微小電極表面に塩化物イオンが強く特異吸着するために、試料電極から拡散してきた水素の酸化反応が抑制されていることが推察される。

4. まとめ

脱気した0.1 M Na₂SO₄(pH 5.8)水溶液、および0.1 M Na₂SO₄(pH 5.8)水溶液中、単結晶マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対を形成すると、マグネタイトから炭素鋼にガルバニック電流が流れた。ガルバニック電流の定常値は、3~5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であった。

ガルバニック対形成時にマグネタイト電極から発生する水素を微小電極を用いて検出した結果、いずれの溶液においてもガルバニック対形成時にマグネタイト電極で起こる還元反応の約50%は、水素発生反応によることが示唆された。

引用文献

- 1) 児島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'97講演集, p.297 (1997)
- 2) 児島洋一, 辻川茂男: 第44回材料と環境討論会講演集, p.421 (1997)
- 3) 児島洋一, 薮内透, 辻川茂男: 腐食防食'98講演集, p.233 (1998)
- 4) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford (1966)
- 5) 渡辺宏和, 西方篤, 水流徹: 第46回腐食防食討論会講演集, p.261 (1999)

Table. 1 Chemical composition of magnetite and carbon steel.

	(mass%)					
Magnetite	Mg	Al	Ti	V		Fe
	0.04	0.02	0.07	0.30		bal.
Carbon steel (SM400B)	C	Si	Mn	P	S	Fe
	0.14	0.19	1.02	0.011	0.001	bal.

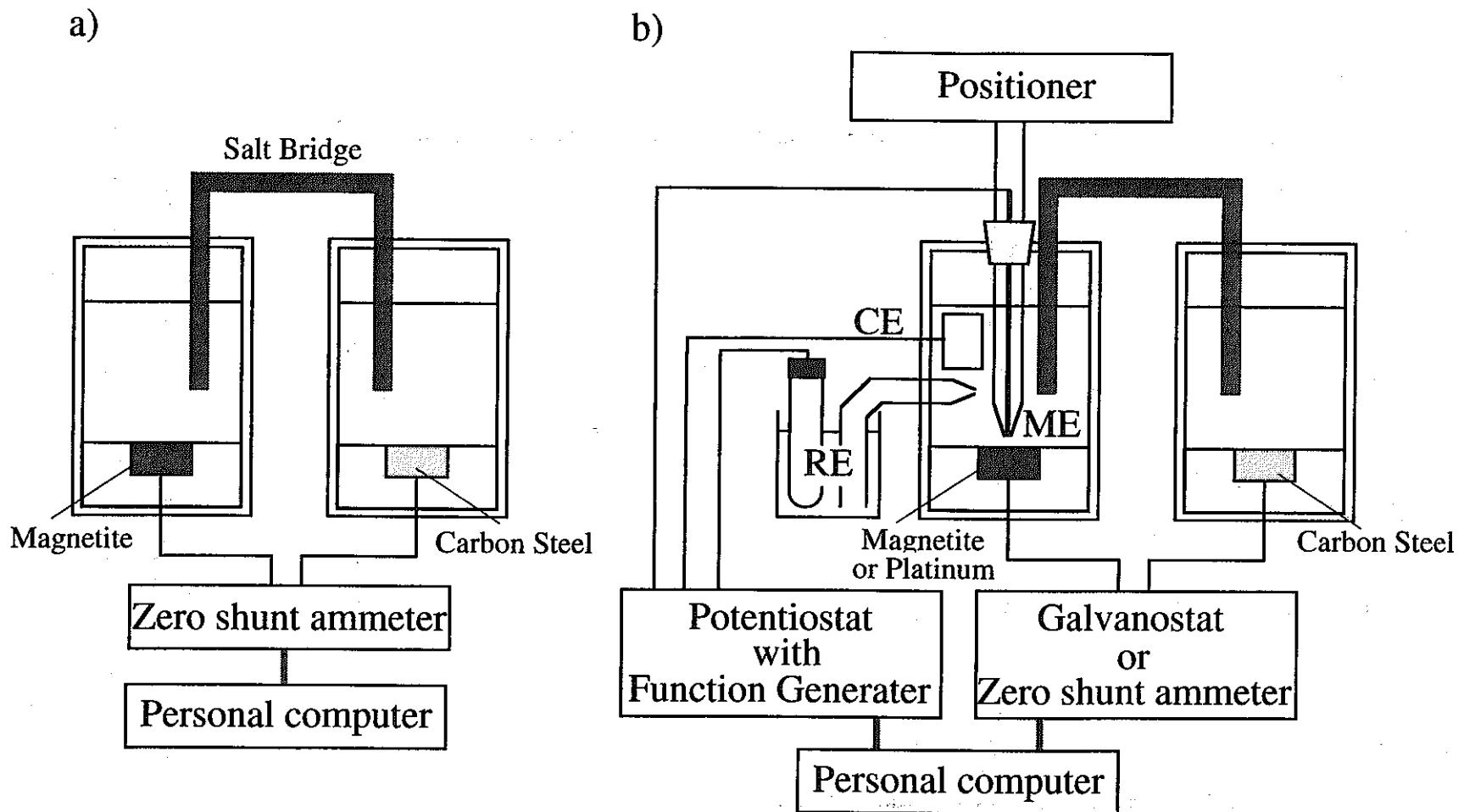


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used for a) measurement of coupling current and b) voltammetry of the microelectrode.

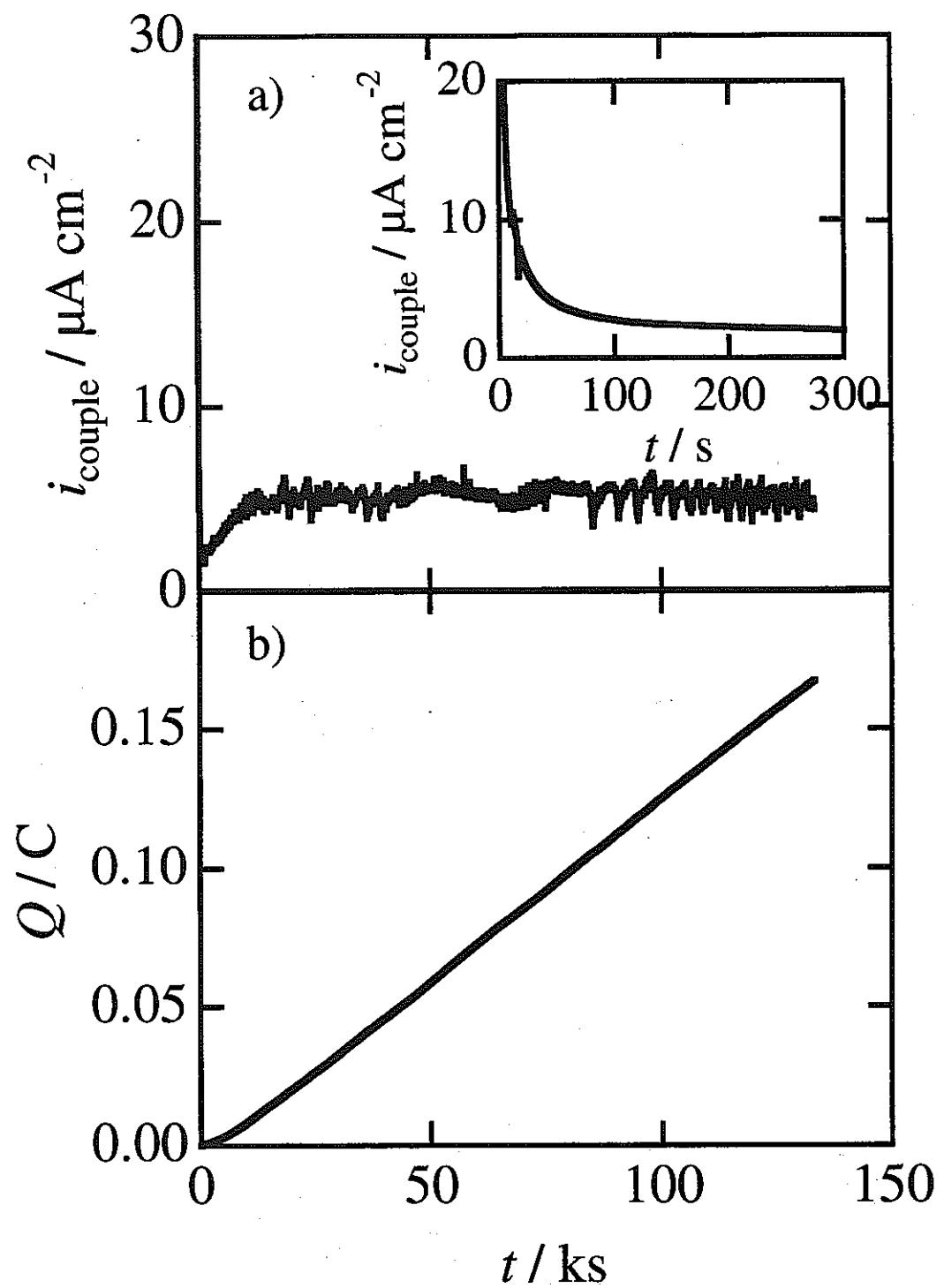


Fig. 2 Time-variation of a) coupling current, i_{couple} , and b) electric charge, Q , flowed through the magnetite electrode in 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 solution.

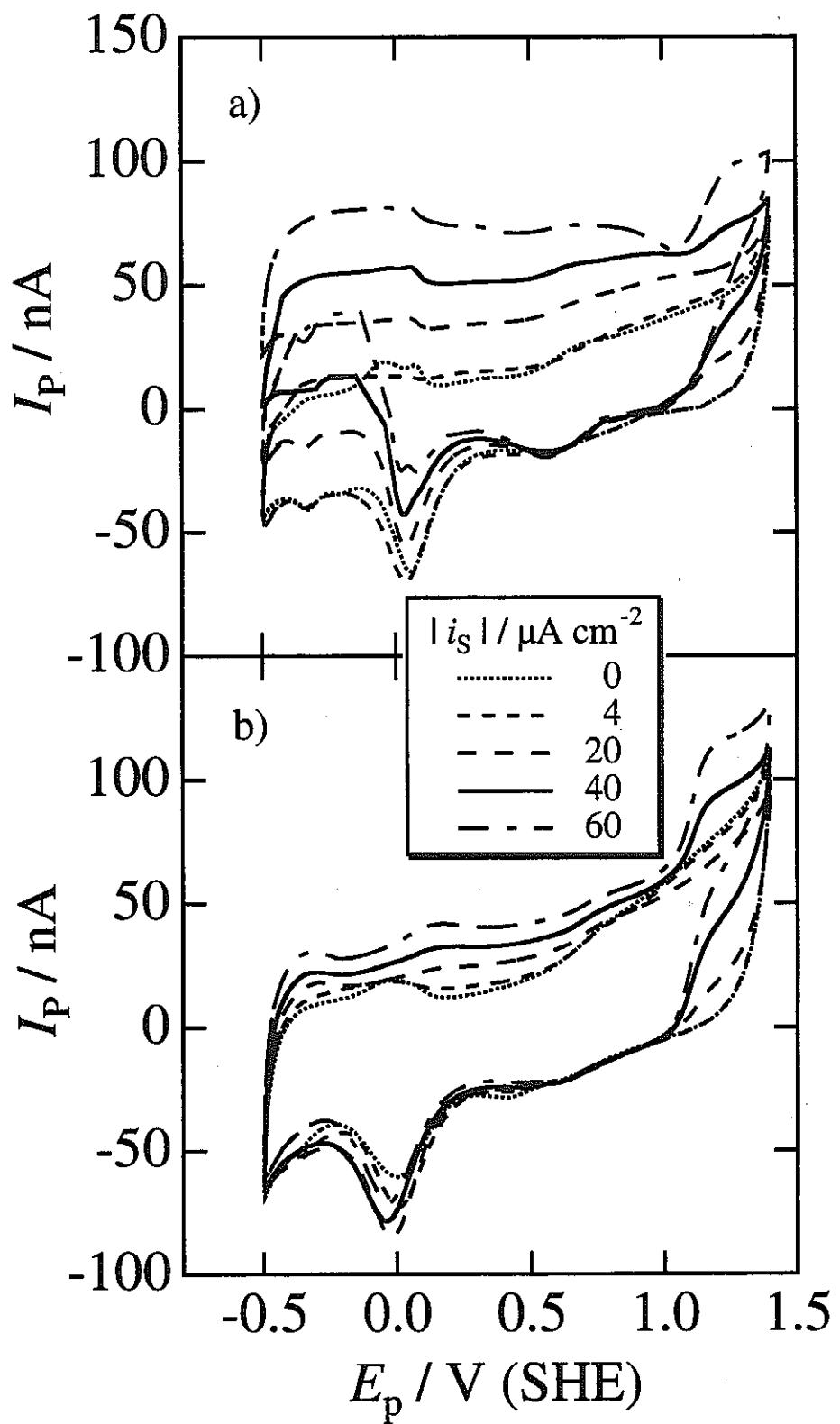


Fig. 3 Cyclic voltammogram of the probe electrode located above the specimen electrode in 0.1 M Na_2SO_4 solution.
 a) Platinum or b) Magnetite specimen electrode was cathodically polarized at a galvanostatic condition of $i_s = 0 \sim -60 \mu\text{A cm}^{-2}$. Potential sweep rate was 100 mV s^{-1} .

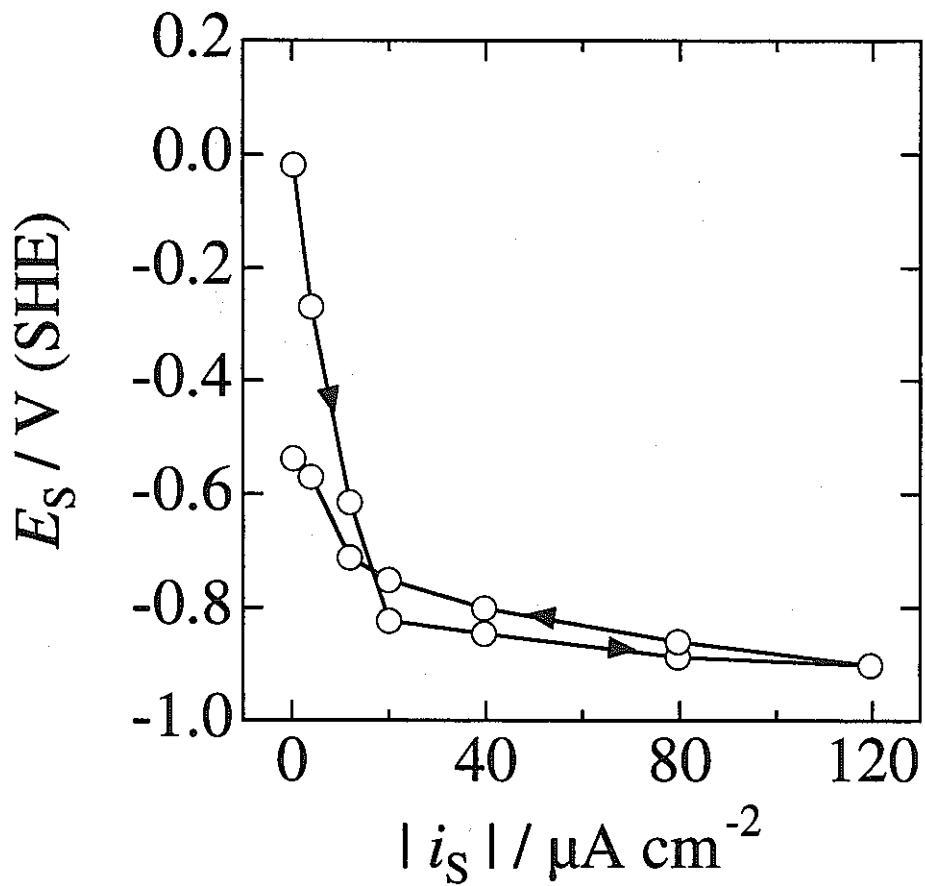


Fig. 4 Steady state-polarization curve of magnetite electrode in 0.1 M Na_2SO_4 solution.

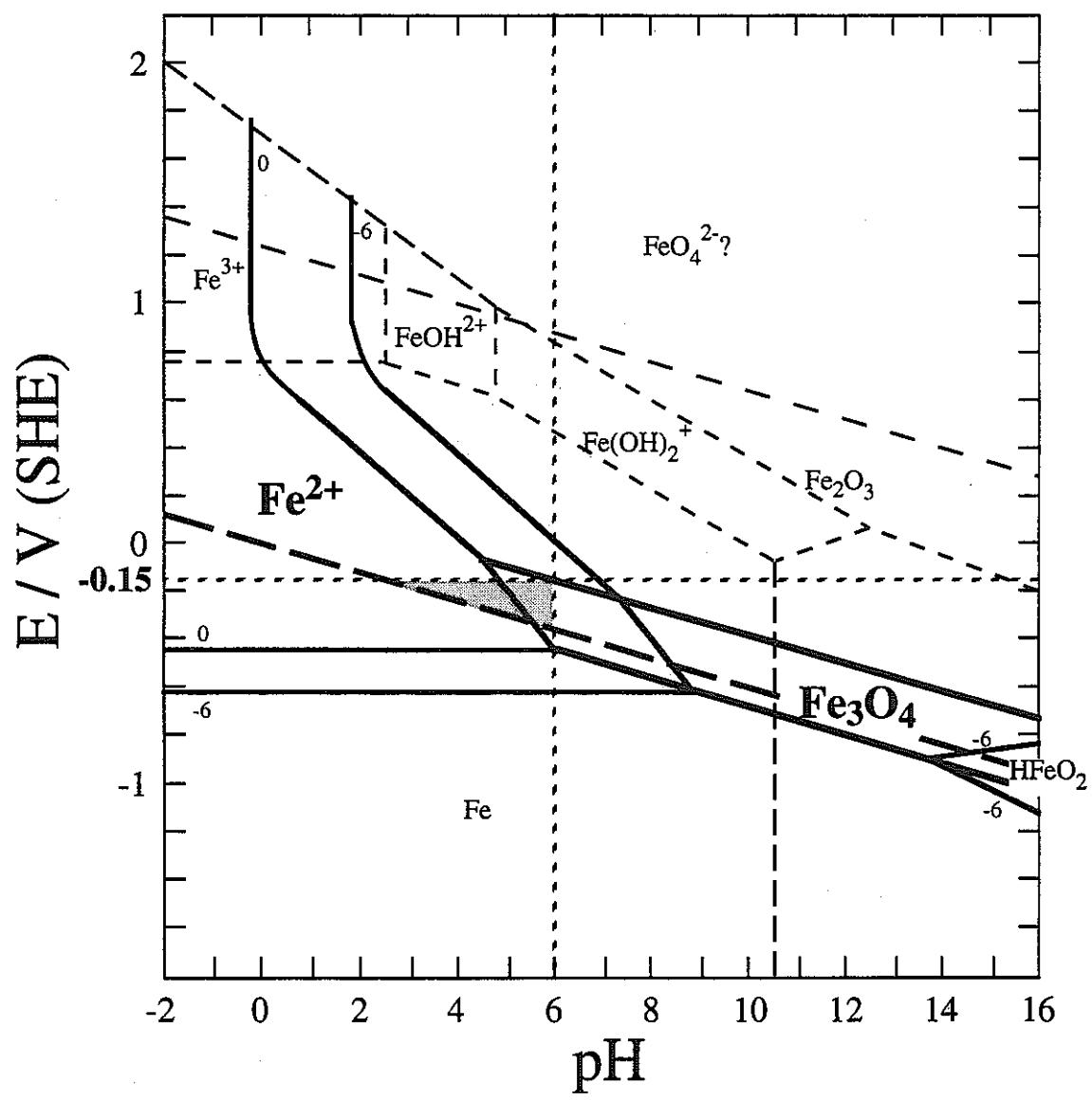


Fig. 5 Potential-pH diagram for the iron-water system at 298 K.

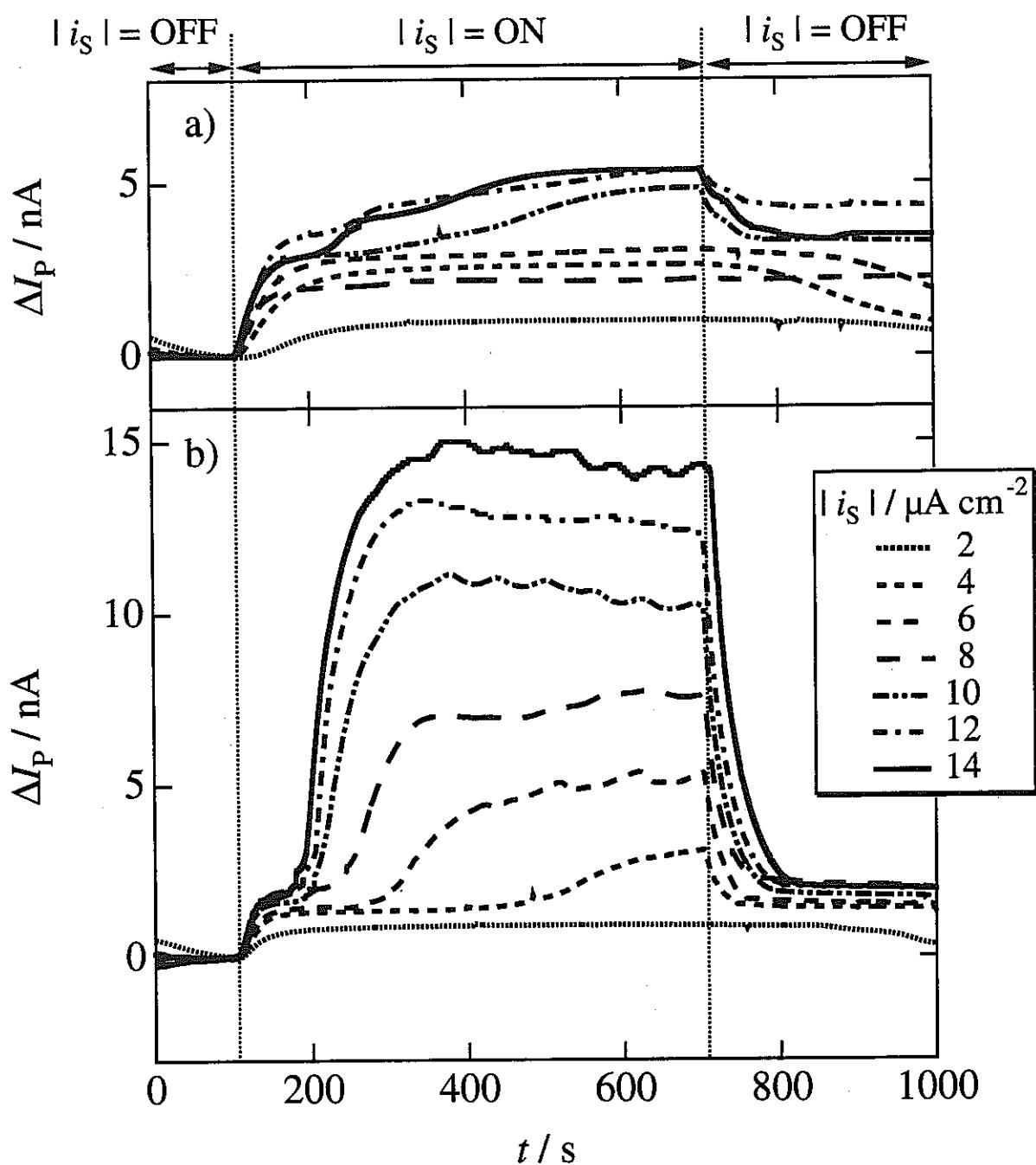


Fig. 6 Time-variation of the normalized probe electrode current, ΔI_P , in $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution.
 The probe electrode was located above a) magnetite or b) platinum specimen electrodes, which were cathodically polarized at $|i_S|$, and was polarized at -0.15 V (SHE).
 $\Delta I_P = \Delta I_P(i_s) - \Delta I_P(0)$

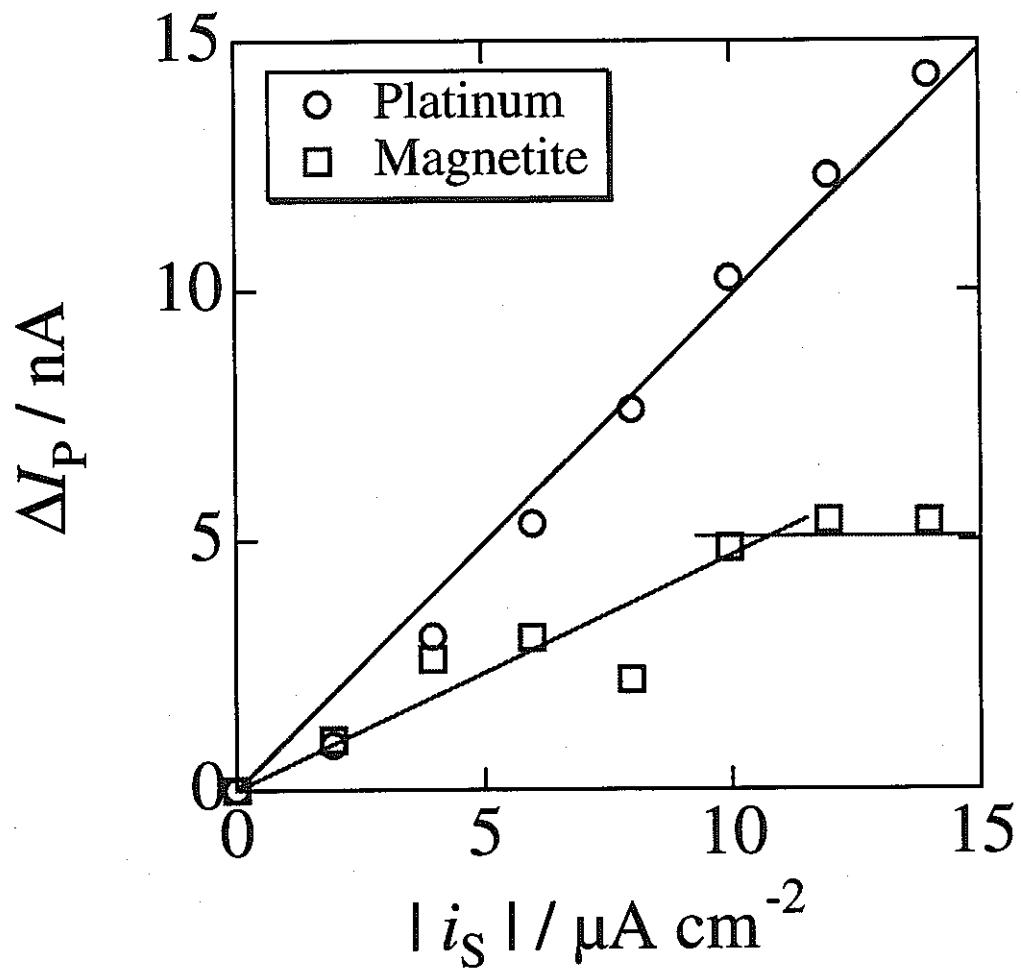


Fig. 7 Relation between specimen electrode current, $|i_s|$, and normalized probe electrode current, ΔI_p , in 0.1 M Na_2SO_4 solution.
 $\Delta I_p = \Delta I_p(i_s) - \Delta I_p(0)$

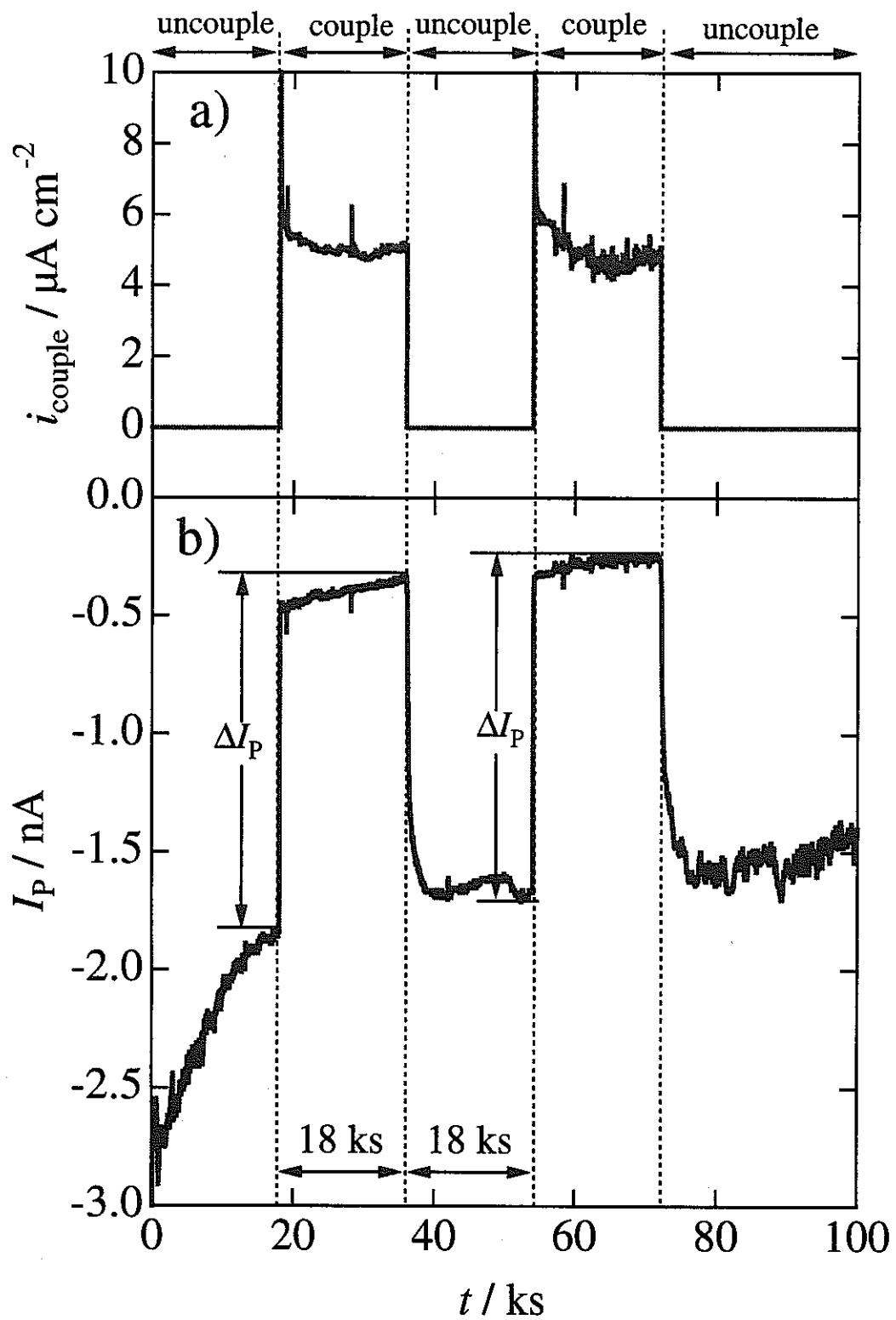


Fig. 8 Time-variation of a) coupling current, i_{couple} , flowed between magnetite and carbon steel electrodes and b) the probe electrode current, I_P in 0.1 M Na_2SO_4 solution.
 $\Delta I_P = \Delta I_P(i_s) - \Delta I_P(0)$

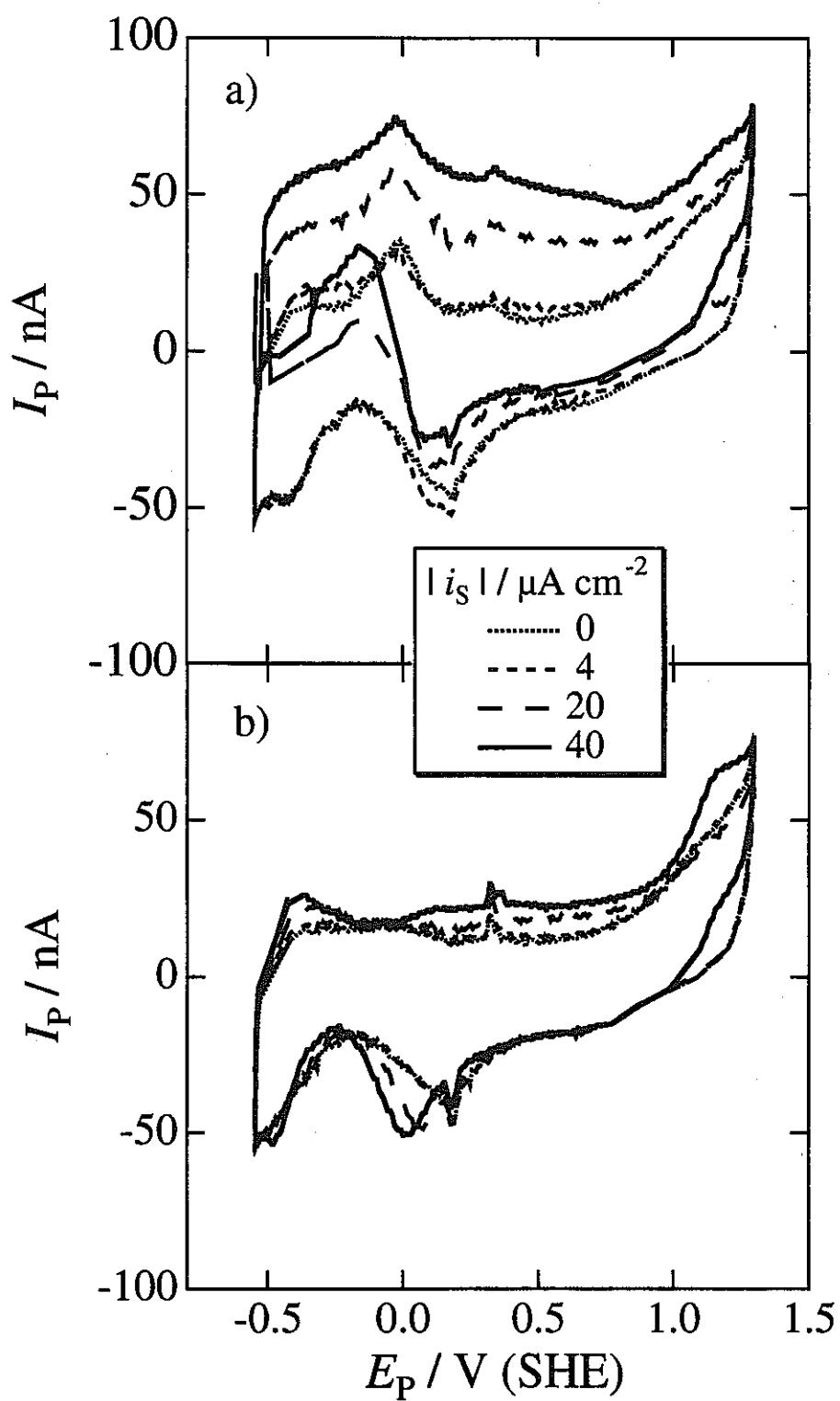


Fig. 9 Cyclic voltammogram of the probe electrode located above the specimen electrode in 0.5 M NaCl solution.
 a) Platinum or b) Magnetite specimen electrode was cathodically polarized at a galvanostatic condition of $i_s = 0 \sim -60 \mu\text{A cm}^{-2}$. Potential sweep rate was 100 mV s^{-1} .

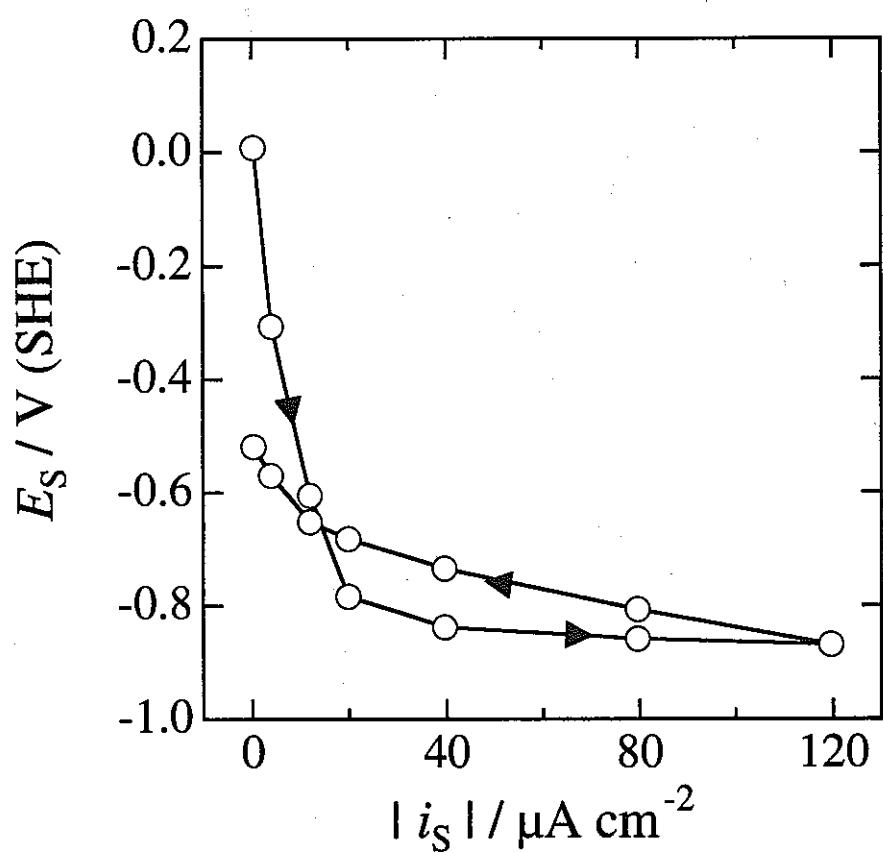


Fig. 10 Steady state-polarization curve of magnetite electrode in 0.5 M NaCl solution.

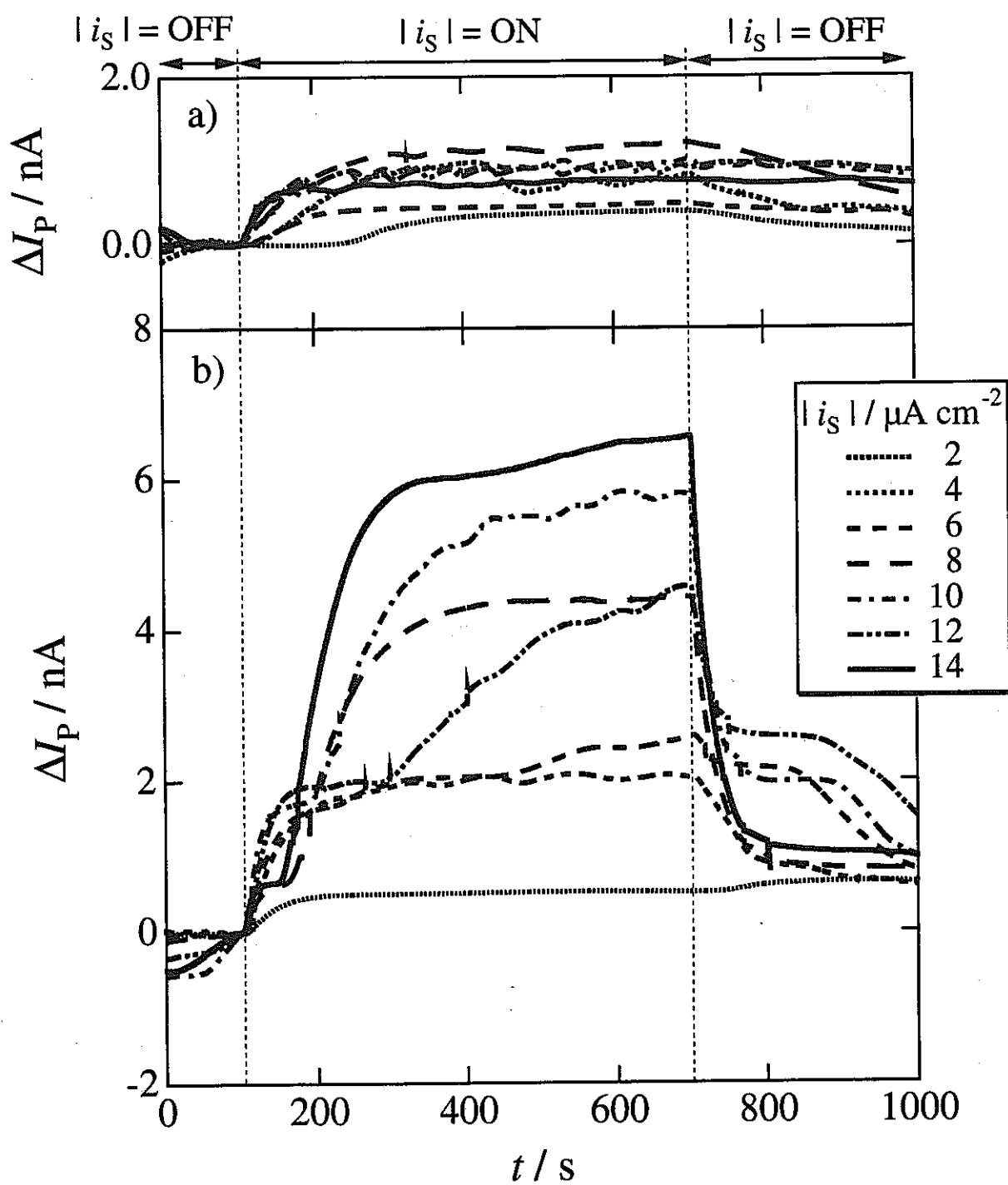


Fig. 11 Time-variation of the normalized probe electrode current, ΔI_P , in 0.5 M NaCl solution.

The probe electrode was located above a) magnetite or b) platinum specimen electrodes, which were cathodically polarized at $|i_S|$, and was polarized at -0.15 V (SHE).

$$\Delta I_P = \Delta I_P(i_s) - \Delta I_P(0)$$

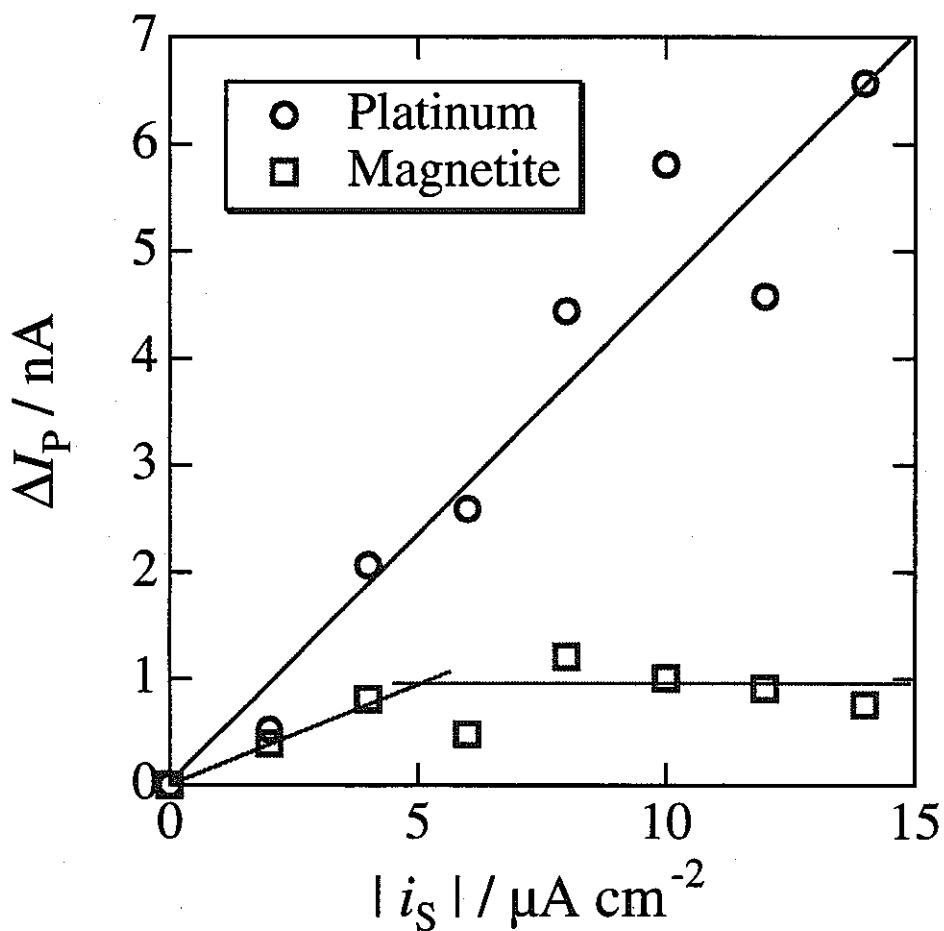


Fig. 12 Relation between specimen electrode current, $|i_S|$, and normalized probe electrode current, ΔI_P , in 0.5 M NaCl solution.

$$\Delta I_P = \Delta I_P(i_s) - \Delta I_P(0)$$

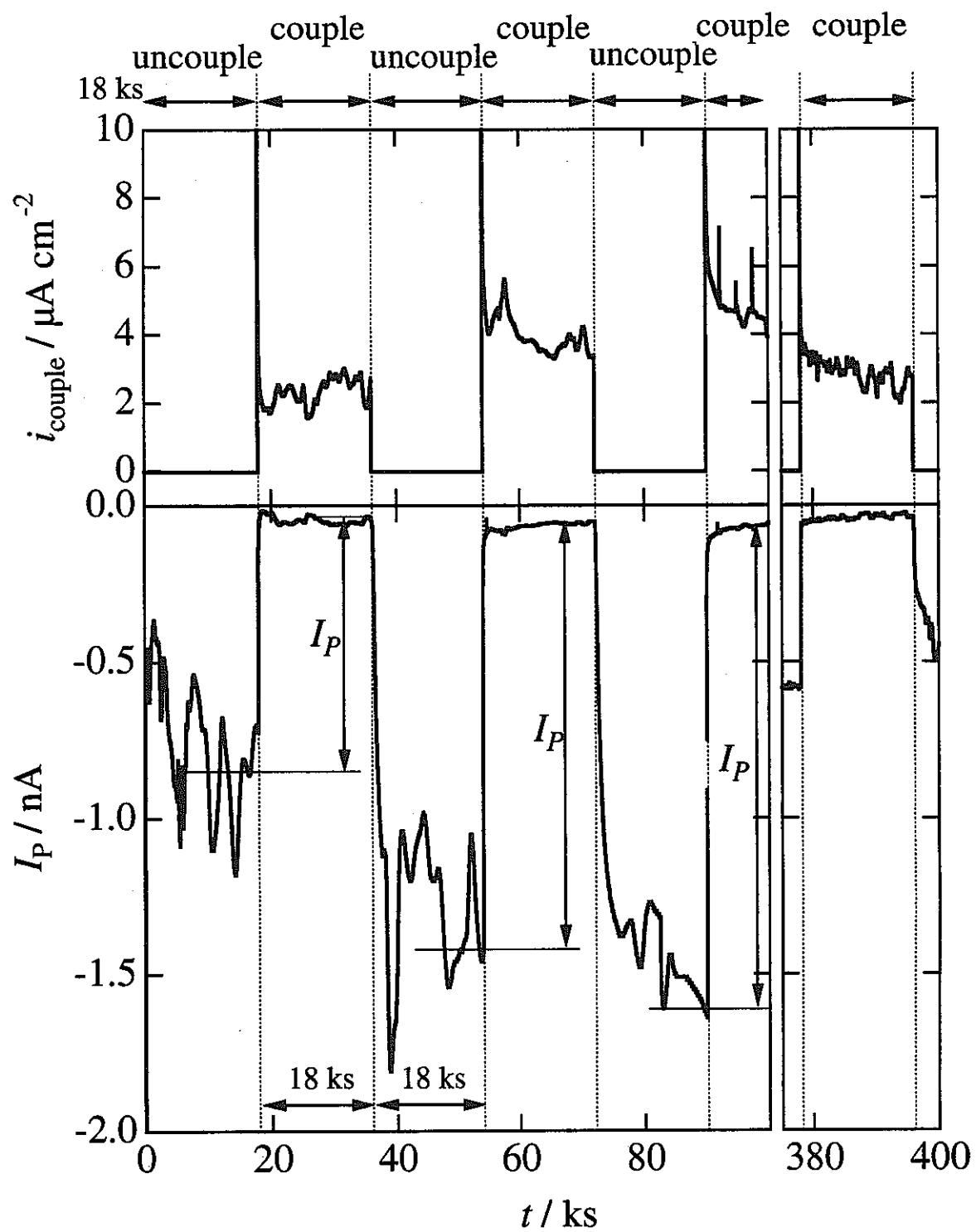


Fig. 13 Time-variation of a) coupling current, i_{couple} , flowed between magnetite and carbon steel electrodes and b) the probe electrode current, I_P in 0.5 M NaCl solution.
 $\Delta I_P = \Delta I_P(i_s) - \Delta I_P(0)$

平成 11 年度 研究報告書

重炭酸塩環境中における炭素鋼の腐食に伴う水素発生

大阪大学大学院工学研究科

柴田俊夫，春名 匠

重炭酸塩環境中における炭素鋼の腐食に伴う水素発生

大阪大学大学院工学研究科 柴田俊夫, 春名 匠, 村上 真, 伏脇祐介

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分容器(オーバーパック)には地下深層で数百年以上放射性核種を封じ込める機能が期待されているため、オーバーパック候補材料に対して約千年間の耐食性を把握する必要がある。兒島らは、オーバーパック候補材料の一つである炭素鋼の腐食がある期間進行した際に生じるさび量を想定して、模擬さび材であるマグネタイト試薬や大気腐食により生成した鉄さびを還元して作製したマグネタイトを炭素鋼表面へ付加し、海水中もしくは炭酸塩／重炭酸塩混合溶液中に浸漬する腐食試験を行い、マグネタイト量の増加に伴い、炭素鋼の腐食速度が上昇することを見出した¹⁻⁵⁾。この事実は萱沼らによっても確認されている⁶⁾。実際の地層処分環境で炭素鋼表面に鉄さびが形成され、その鉄さびに含まれるマグネタイトが炭素鋼の腐食を促進する場合には、炭素鋼がオーバーパック材料として適切ではないと判断される可能性がある。また、この大きな腐食速度を支えるカソード反応が水素ガスの発生反応であると考えると、水素ガスの滞留による圧力上昇によって地層処分システムの健全性にも影響を与える可能性も考えられる。

そこで、本研究では十分に脱気された NaHCO_3 水溶液中に炭素鋼を浸漬し、そのときの炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生速度の経時変化をガスクロマトグラフにより測定することを試み、その発生速度に及ぼすマグネタイト付与の影響について検討した。

2. 実験方法

供試材は、核燃料サイクル開発機構より提供された SM400B 炭素鋼である。その化学組成を表 1 に示す。この材料から $40\text{mm}\phi \times 2\text{mm}^t$ の円盤状に加工された試料を用いた。この試料にリード線を取りつけ、図 1 に示すように、内径 $60\text{mm}\phi$ のアクリル系樹脂製円筒内でエポキシ系樹脂に埋め込み、露出面積を $40\text{mm}\phi$ に限定した。試料表面は試験直前にエメリー紙(～#3/0)を用いて研磨を行った。この試料表面が 0, 25, 50, 75

および 100% 被覆されるように試薬特級マグネタイト粉末(和光純薬工業製)を付与した。試料表面に付与したマグネタイトの面密度は 1.4kg/m^2 である。

試験溶液は、試薬特級 NaHCO_3 と蒸留水により調整した 0.01kmol m^{-3} NaHCO_3 水溶液であり、 HCl を用いて溶液の pH を制御した。試験温度は室温および 343K である。試験溶液の体積は $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ とした。

使用した装置の概略図を図 2 に示した。図には示されていないが反応槽(内容量 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$)には参考電極($\text{Ag}/\text{AgCl}(3.3 \text{ kmol m}^{-3} \text{ KCl})$)および対極(Pt)が設置されている。あらかじめ脱気槽に試験溶液を、反応槽に試料を入れておき、その状態で流量を $1.41 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ に制御した高純度 Ar ガスを脱気槽、反応槽を経てガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-8AIT)へと流した。脱気槽内の試験溶液は Ar ガスにより 21.6ks 以上脱気され、反応槽も Ar ガス置換される。この状態で、ガスクロマトグラフによりガス組成を測定し、大気成分である窒素、酸素がほとんど検知できることを確かめた後、脱気槽のガス出口側の管を閉じることで、脱気槽に設置した試験溶液まで届いているガラス管により試験溶液を大気に接することなく反応槽に移動させた。試料表面に試験溶液が触れた時間を原点として試料の浸漬時間の計測を開始した。腐食反応により生成した水素ガスは反応槽の試験溶液を脱氣する Ar ガスといっしょにガスクロマトグラフに移動するので、所定の時間にガスクロマトグラフによって Ar ガス中の水素含有量を測定し、水素ガス発生速度に換算した。また、水素ガス発生速度の測定と同時に試料の自然電位の経時変化をポテンシオスタット(東方技研製 PS-07)により測定した。さらに、所定の時間経過後の状態での試料の分極曲線を測定した。出発電位は -1200mV、電位掃引はアノード方向に 1mV/s とした。

3. 実験結果

3.1 本実験装置における水素ガス発生速度の検出能力

本実験装置における水素ガス発生速度検出能を確認するために、pH3 に調整された脱気 0.01kmol m^{-3} NaHCO_3 水溶液(室温)中で Pt 電極に負の定電流を印加し、そのときに発生する水素ガスをガスクロマトグラフにより測定した。図 3 にはそのときの印加電流とガスクロマトグラフの出力との関係を白丸で示した。両変数の間には両対数軸で直線関係が成立し、その傾きが 0.993 であることから、ガスクロマトグラフの出力は印加電流の一次関数であることが確認された。図 3 の上軸には印加電流が 100% の効

率で次に示す水素ガス発生反応



に寄与すると仮定した場合の水素ガス発生速度である。一方 10vol% $\text{H}_2\text{-Ar}$ ガスをガスクロマトグラフに直接導入してそのときの出力を記録した。ところで、水素ガス発生速度を $V_{\text{H}} [\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ 、Ar ガス流量を $V_{\text{Ar}} [\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ とすると、ガスクロマトグラフに入るガス中の水素含有体積率 $P [\text{vol}\%]$ は

$$P/100 = V_{\text{H}} / (V_{\text{H}} + V_{\text{Ar}}) \quad [2]$$

となる。したがって、 $P=10[\text{vol}\%]$ のガス組成は $V_{\text{Ar}}=1.41 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ のもとでの水素ガス発生速度 $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ に対応するもので、この結果を図 3 中に黒丸で示した。この黒丸で示された結果は白丸で示された結果の外挿線上に位置することから、この装置によって測定されたガスクロマトグラフの出力は水素発生速度に換算することが可能であり、また、その水素発生速度は電流効率 100% と仮定して電流値に換算しても良いことが分かった。さらに、本試験装置の検出限界は約 $2 \times 10^{-11} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ もしくは約 $200 \mu\text{A}$ であることも確認された。

3.2 自然浸漬状態における炭素鋼上での水素ガス発生速度に及ぼす pH の影響

HCl により pH を 3.0, 3.5, 3.7, 4.0, 5.0 に調整した 0.01 kmol m^{-3} NaHCO_3 水溶液(室温)中に SM400B を自然浸漬し、その時の水素ガス発生速度の経時変化を測定した。その結果を図 4 に示した。ただし、本実験ではマグネタイトは付与されていない。図で示されたように、pH4.0 以上では水素ガスは測定されず、pH3.7 以下で測定された。また、pH の低下とともに水素ガス発生速度が大きくなることも確認された。水素ガス発生速度の経時変化に注目すると、浸漬時間の経過とともに水素発生速度が減少することがわかった。以下では、水素ガス発生が検出可能な pH3 の水溶液中において、水素ガス発生速度に及ぼすマグネタイト付与の影響について調べた。

3.3 水素ガス発生に及ぼすマグネタイト付与の影響(室温)

種々の被覆率でマグネタイトを付与した炭素鋼を試験溶液に浸漬したときの水素ガス発生速度ならびに自然電位の経時変化を図 5 に示した。水素ガス発生速度はいずれの被覆率においても時間の経過とともに減少し、また被覆率の増加とともに減少することが分かった。さらに被覆率が 100% の場合には試験時間中に水素の発生を検知

することができなかった。一方、自然電位の経時変化は被覆率により様々であるが、50%の被覆率を除くと、最終的には-720~-700mVの範囲に収束した。

水素ガス発生速度がマグネタイトによる被覆率に依存することが認められたので、水素ガス発生速度から換算された電流値をマグネタイトに被覆されていない炭素鋼表面積で除した電流密度を算出し、その経時変化を図6に示した。この図より、浸漬初期の電流密度はいずれの被覆率においてもほぼ同一の値を示すことが分かった。このことから、浸漬初期の水素ガス発生はマグネタイトに被覆されていない炭素鋼表面でのみ生じており、マグネタイトによる水素ガス発生反応の促進はほとんどないことが分かった。しかしながら、時間の経過とともに、被覆率の大きな試料ほど大きな電流密度を示し、このことは浸漬後期にはマグネタイトが水素ガス発生反応を促進することを示唆する。ところで、図5に示したように被覆率100%の場合には水素の発生が検知されなかった。この理由の一つに、水素ガスが炭素鋼表面で発生しても、マグネタイト粉末間に拘束されるために、反応槽の気相部にまで到達できなかつたことが考えられる。この場合には、さらに時間が経過し、粉末間に拘束された水素ガスが溶液中に溶解する、もしくは粉末間の臨界拘束量を超えて水素ガスが発生すると、ガスクロマトグラフにより水素が遅れて検知される可能性がある。この水素ガス検出の遅延挙動は他の被覆率の場合にも適用可能であり、被覆率が大きいほど水素ガス検出の遅延効果が大きいと考えられる。そこで、先ほどの水素発生速度から算出した電流値を炭素鋼全表面積で除した電流密度を求め、その経時変化を図7に示した。被覆率0%の試料の場合には指數関数的に電流密度が減少し、14.4ks後には検出限界以下の水素ガス発生速度に到達している。一方、被覆率の増加は図中の傾きで示される電流密度の経時的減少率を低下させ、水素ガス検出の遅延効果を増大させていることを示唆する。14.4ks後の電流密度に注目すると、いずれの被覆率においても電流密度がほぼ同値を示すことが分かり、この時間での水素ガス発生は炭素鋼表面全域で生じており、さらにマグネタイトの水素ガス発生促進作用はほとんどないことが推察される。しかしながら、14.4ksの浸漬時間ではいずれの被覆率の試料においても電流密度が定常値に到達していないので、さらに浸漬時間を延長した場合におけるマグネタイトの水素ガス発生反応の促進効果については不明である。

図4、5から分かるように、本系の水素ガス発生速度は時間の経過とともに減少した。このことを、とくにマグネタイトが付与されていない試料について、電気化学的

見地から検討した。0.9 もしくは 14.4ks 浸漬後の試料の分極曲線を図 8 に示した。この図から分かるように、0.9ks に対して 14.4ks の分極曲線にはアノード電流密度に大きな差異が認められないが、カソード電流密度の著しい減少が認められた。本試験溶液は十分に脱気されている pH3 の水溶液なので、カソード反応は[1]式で示した水素イオンの還元反応であると考えられる⁷⁾。そこで、14.4ks 後の試験溶液の pH を種々の観点から検討し、カソード反応の減少機構を考察した。まず、14.4ks 後の試験溶液をガラス電極を用いた pH メーターで実測すると 3.5 であった。次に、ガスクロマトグラフによって測定された水素ガス発生速度の 14.4ks までの時間積分を算出し、その水素ガス発生量に応じて水素イオンが消費されたと考えたときの pH は溶液全体で 3.49 と算出された。一方、図 8 に見られるように、カソード分極曲線には(水素イオンの)拡散限界電流密度領域が認められる。pH3 における水素イオン/水素ガスの標準電位は -383mV_{Ag/AgCl} であるので、自然浸漬状態での水素ガス発生反応に寄与するカソード反応は拡散に律速された水素イオンの還元反応であると考えて良い。一般に、拡散限界電流 i_{lim} は次に示す Fick の第一法則

$$i_{lim} = nFDC/d \quad [3]$$

に支配される。ただし、n は反応種の価数、F はファラディ定数、D は拡散係数、C は沖合いの反応種濃度、d は拡散層厚さである。したがって、水素イオンの拡散還元電流は沖合いの水素イオン濃度に比例して変化するので、pH が 1 増加するとほぼ 1/10 倍になる⁸⁾。この関係に基づき、0.9ks 後の溶液の pH を 3 とした場合、各時間の水素発生速度の比および -900mV の時の電流密度の比から算出した 14.4ks の pH はそれぞれ 3.85, 3.69 となった。これらの値は実測値および水素発生速度の時間積分から求めた値に近い。したがって、本系でのカソード還元反応の減少は、その反応種である水素イオンの消費による減少に起因するものであると考えられる。また、比から求めた pH の方が時間積分から求めた pH より高いことは、水素イオンの還元反応が生じる炭素鋼表面近傍で pH が上昇していることを示唆している。

この図に、図 5 から算出される水素ガス発生速度(電流密度)とそのときの自然電位を各浸漬時間毎にプロットした。この結果、マグネタイトの付与されていない場合には、0.9ks での水素ガス発生電流密度および自然電位が分極曲線から得られるカソード拡散限界電流密度および自然電位にほぼ一致し、さらに 14.4ks での水素発生電流密度および自然電位もその時間での分極曲線から得られるカソード拡散限界電流密

度および自然電位にはほぼ一致した。したがって、本系の水素発生反応は拡散に律速された水素イオンの還元反応に支配されていることが分かり、時間の経過とともに水素ガス発生速度が減少する理由は、アノード溶解反応によるものではなく、カソード還元反応の反応種である水素イオン濃度の水素ガス発生に伴う減少に起因するものであり、このことによるカソード反応の経時的な減少が自然電位を経時に低下させたと考えられる。

図5より、マグネタイトによる被覆率を変化させても水素ガス発生速度は0.9ksで最大値を示すため、この浸漬時間におけるマグネタイト被覆率0%および75%の試料の分極曲線を図9に示した。ここでは測定された電流値を炭素鋼全表面積で除した電流密度で示した。この図より、被覆率の大きな(炭素鋼の暴露面積の小さな)試料の方が大きなアノード電流密度を示すことから、マグネタイトの付与により炭素鋼のアノード溶解反応が加速されたことが伺える。ただし、兒島らの結果によると、0mV以上に電位を上昇させるとマグネタイトの付与の差は認められなくなる⁵⁾。一方、カソード反応については、被覆率75%の試料においても拡散限界電流密度が認められるが、被覆率0%の場合より小さい値を示した。ただし、このカソード電流密度をマグネタイトで被覆されていない炭素鋼の暴露面積で除した電流密度にして再描画すると破線のようになり、拡散限界電流密度が被覆率にほとんど依存しなくなる。この結果は、この浸漬時間におけるカソード反応がマグネタイトで被覆されていない炭素鋼表面において生じている水素イオンの還元反応という前述の推察を支持する。

この分極曲線に、図5から得られる0.9ks後の水素ガス発生速度(電流密度)とそのときの自然電位を各被覆率毎に白印で示した。この図より、被覆率が大きいほど水素ガス発生速度が小さいことが示唆される。しかしながら、この水素ガス発生速度をマグネタイトで被覆されていない炭素鋼の表面積で規格化すると、図中の黒印のように水素ガス発生速度が被覆率にほとんど依存しない結果となり、その値は被覆率0%の場合の(水素イオンの)拡散還元電流密度にほぼ一致した。以上のことから、浸漬0.9ks後の水素ガス発生はマグネタイトで被覆されていない炭素鋼表面で生じており、その速度は水素イオンの拡散還元反応に律速され、マグネタイトの影響を受けないことが明らかになった。

3.4 水素ガス発生に及ぼすマグネタイト付与の影響(343K)

次に水溶液の温度を 343K にした場合の、水素発生に及ぼすマグネタイト付与の影響を検討した。種々の被覆率でマグネタイトを載せた炭素鋼を試験溶液に浸漬したときの水素ガス発生速度ならびに自然電位の経時変化を図 10 に示した。初期の水素発生速度はいずれの被覆率においても室温での結果と比べて増加した。また、室温での場合と同様に、水素ガス発生速度はいずれの被覆率においても時間の経過とともに減少し、また被覆率の増加とともに減少することが分かった。一方、被覆率により自然電位の経時変化は様々であるが、最終的には-720~-700mV の範囲に収束した。

室温での結果と同様、水素ガス発生速度がマグネタイトによる被覆率に依存することが認められたので、次に水素ガス発生速度から換算された電流値をマグネタイトに被覆されていない炭素鋼表面積で除した電流密度を算出し、その経時変化を図 11 に示した。この図より、浸漬初期の電流密度はいずれの被覆率においてもほぼ同一の値を示すことが分かり、室温での結果と同様、浸漬初期の水素ガス発生はマグネタイトに被覆されていない炭素鋼表面でのみ生じており、マグネタイトによる水素ガス発生反応の促進はほとんどないことが推察される。次に、先ほどの水素発生速度から算出した電流値を炭素鋼全表面積で除した電流密度を求め、その経時変化を図 12 に示した。この図より、試験後期に注目すると、室温での結果とは異なり、被覆率の増加とともに電流密度が増加する傾向が見える。ただし、室温での結果と比較すると、電流密度の減少率が増加し、その傾向は被覆率が小さい試料において顕著である。前述したように、時間の経過に伴う水素発生速度の減少は水素ガスの発生による水素イオン濃度の減少に起因することが示された。温度の上昇により水素イオンの還元反応が加速されると、溶液中の水素イオン濃度の減少がより急速に起こり、その結果、水素発生速度がより急速に減少することが考えられ、この現象は被覆されていない試料に対して顕著に現れている。しかし、マグネタイトで被覆されている試料はマグネタイト粉末間に発生した水素ガスが拘束され、遅れて放出されるために、試験後期の水素発生速度が見かけ上増加して見えるものと考えられる。さらに、試験後期の水素発生速度は測定器の検出限界に近いため比較的誤差が大きいことも考えられるため、試験後期の水素発生速度に及ぼすマグネタイト付与の影響については不明である。

次に、マグネタイトを付与しない試料で得られた水素発生速度の経時変化を分極曲線上で検討した。0.9 もしくは 14.4ks 浸漬後の試料の分極曲線を図 13 に示した。この図から分かるように、室温での結果と同様、0.9ks に対して 14.4ks の分極曲線には

アノード電流密度に大きな差異が認められないが、カソード電流密度の著しい減少が認められた。この温度においてもカソード反応は拡散に律速された水素イオンの還元反応であると考えられ、時間の経過とともにカソード電流密度が減少する理由は、水素ガス発生に伴う水素イオン濃度の減少によると考えられる。この分極曲線に、図10から得られる水素発生電流密度とそのときの自然電位を各浸漬時間毎にプロットした。この結果、マグネタイトの付与されていない場合には、0.9ksでの水素発生電流密度および自然電位が分極曲線から得られる拡散還元電流密度および自然電位にはほぼ一致し、さらに10.8ksでの水素発生電流密度および自然電位も14.4ksでの分極曲線から得られる拡散還元電流密度および自然電位にはほぼ一致した。したがって、時間の経過とともに水素発生速度が減少する理由は、室温での場合と同様、アノード溶解反応によるものではなく、水素発生に伴うカソード還元反応の反応種である水素イオン濃度の減少に起因するものであると考えられる。

いずれのマグネタイト被覆率においても水素発生速度が最大値を示した時間である、0.9ksの浸漬時間に注目し、そのときの水素発生電流密度と自然電位の関係をマグネタイト被覆率別に図14に示し、さらに被覆率0%の試料における0.9ks浸漬後の分極曲線を重ねて示した。図中の白印は水素発生速度を電流値に換算し試料全表面積で除した電流密度であり、被覆率の増加とともに電流密度が減少した。しかし、水素発生速度から換算された電流をマグネタイトに被覆されていない炭素鋼の表面積で除した電流密度を計算し、黒印で示すと、それらは被覆率によらずほぼ一定値を示し、しかもその値はカソード分極曲線に示される水素イオンの拡散還元電流密度にはほぼ対応する。したがって、浸漬初期の水素発生反応はこの温度においても水素イオンの拡散還元反応に律速され、マグネタイトに被覆されていない炭素鋼表面上で行われていることが分かった。

本研究ではマグネタイトによる水素ガス発生反応の促進効果が認められなかった。したがって、緒言で述べた研究結果¹⁻³⁾に示されている、マグネタイトによる炭素鋼の腐食促進効果には水素ガス発生反応の促進は付随しないことが示唆された。しかしながら、これらの実験の間には浸漬時間、溶液pH、マグネタイト面密度などに大きな差異があり、今後これらの条件を詳細に検討する必要がある。

4. 結論

- ・本試験装置により $2 \times 10^{-11} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ 以上の水素発生速度を検出することができた。
- ・本系の水素発生反応は拡散に律速された水素イオンの還元反応に支配されている。
- ・水素発生速度は浸漬時間とともに減少した。その理由は水素ガスの発生反応に伴う水素イオンの減少に起因する。
- ・マグネタイトの付与は水素発生反応に対して顕著な影響を与えたなかった。
- ・室温と比較して 343K の試験温度は水素発生反応を促進したが、水素発生機構に影響を与えたなかった。

5. 参考文献

- 1) Y. Kojima, T. Hioki and S. Tsujikawa: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, (1995) p. 711.
- 2) 児島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'95 講演集, (1995) p. 1.
- 3) 児島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'96 講演集, (1996) p. 129.
- 4) 児島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'97 講演集, (1997) p. 297.
- 5) 児島洋一, 辻川茂男: 第44回材料と環境討論会講演集, (1997) p. 421.
- 6) 萱沼輝之, 野田和彦, 西方篤, 水流徹: 第44回材料と環境討論会講演集, (1997) p. 405.
- 7) 岡本剛, 柴田俊夫, 佐藤教男: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 15 (1969) pp. 207-230.
- 8) 柴田俊夫, 春名匠: 材料と環境, 41 (1992) p. 217.

表1 SM400B炭素鋼の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

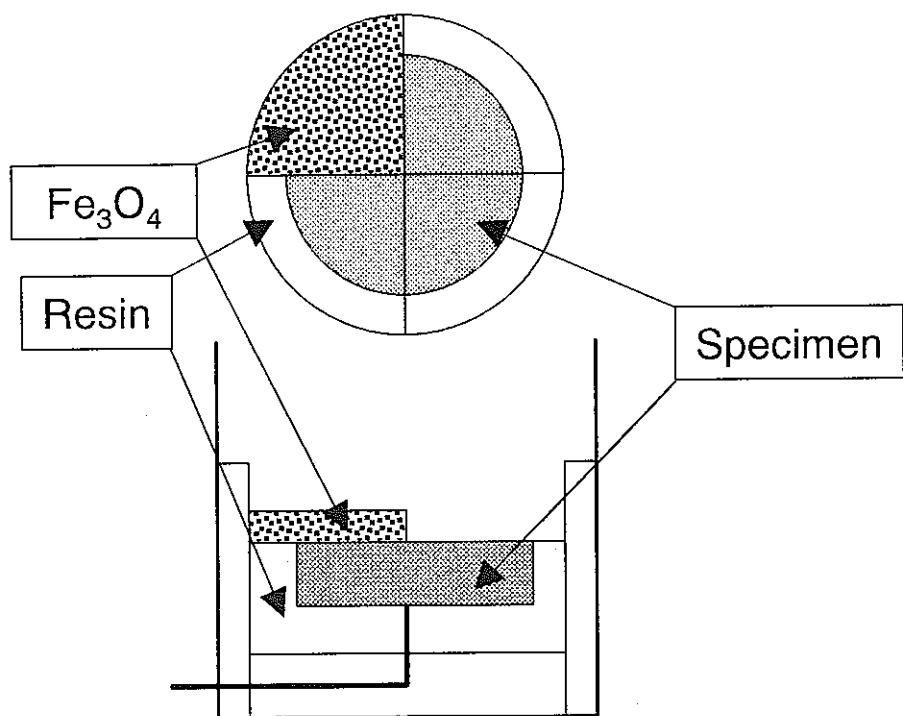


図1 試料の形状

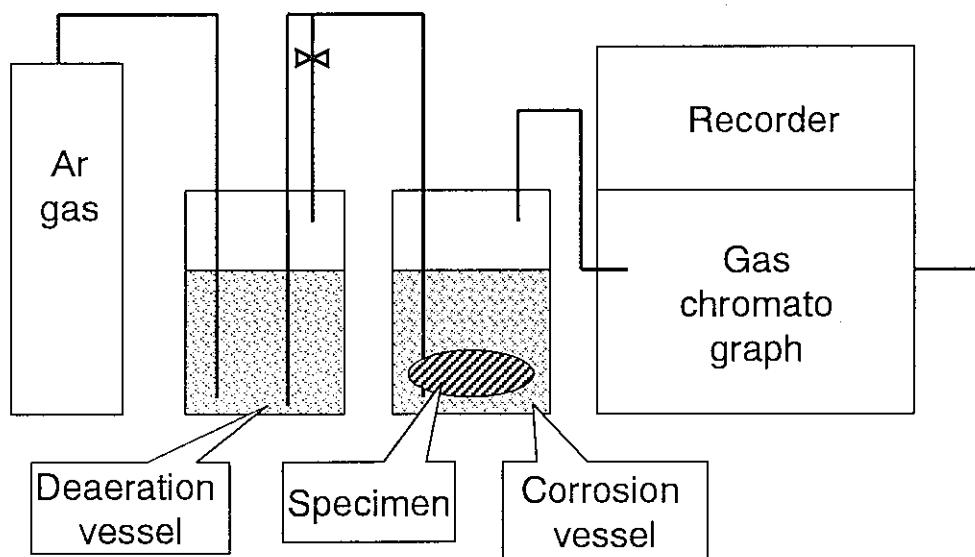


図2 試験装置の概略図

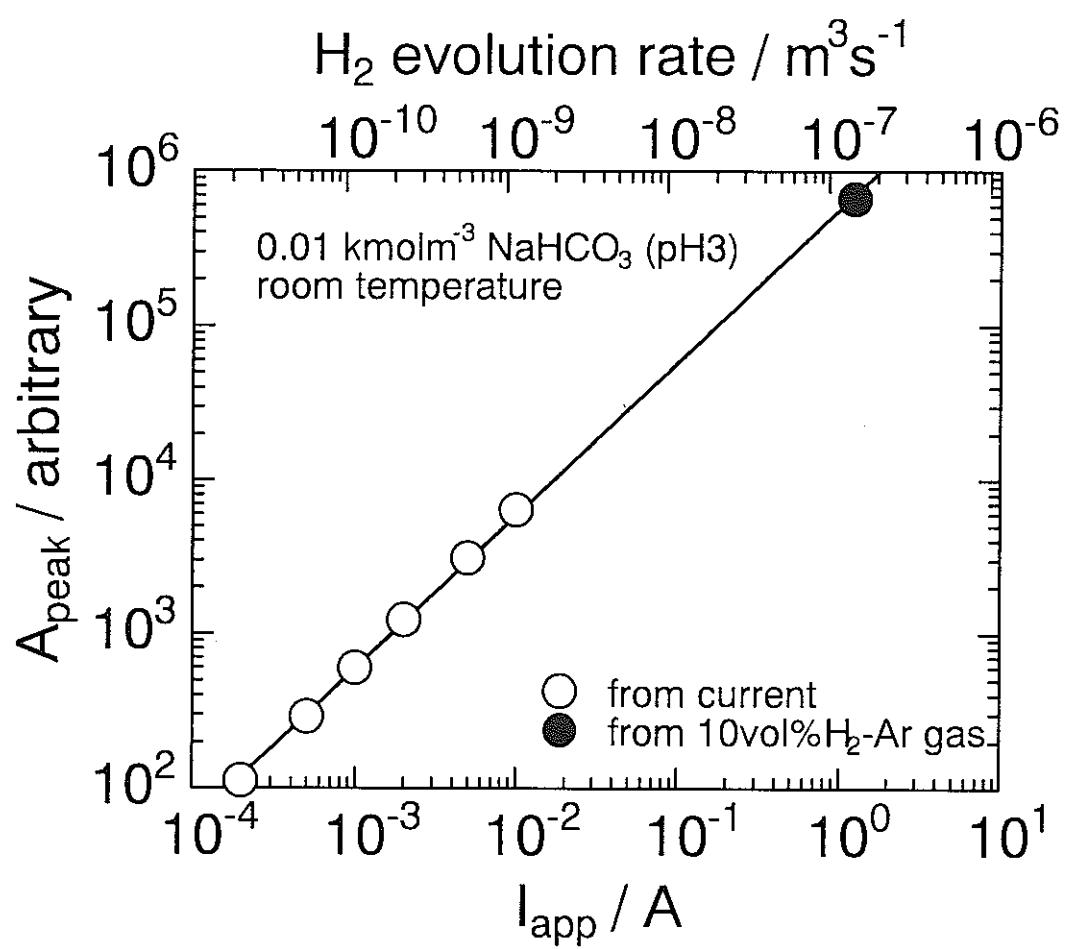


図3 印加カソード電流とガスクロマトグラフの出力の関係

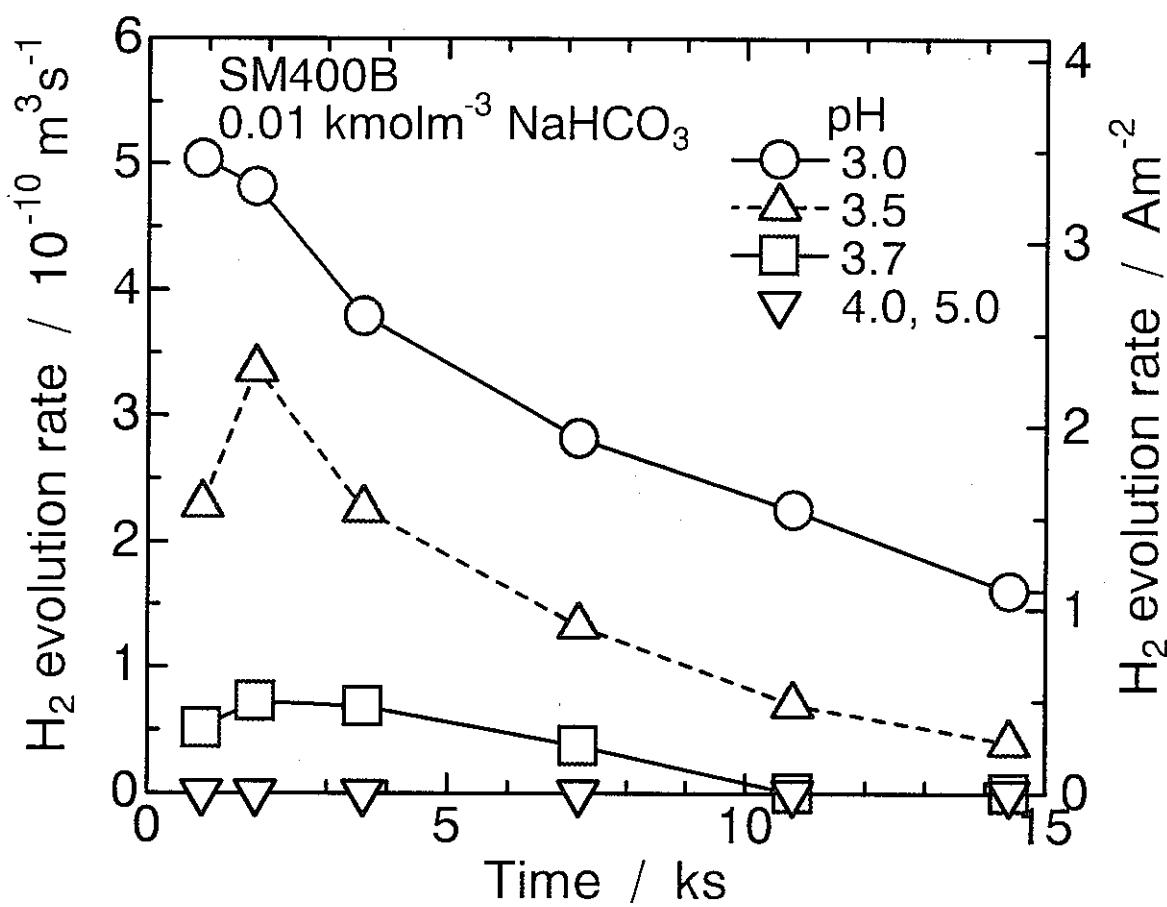


図4 pHの異なる水溶液中におけるSM400B炭素鋼上での
水素発生速度の経時変化

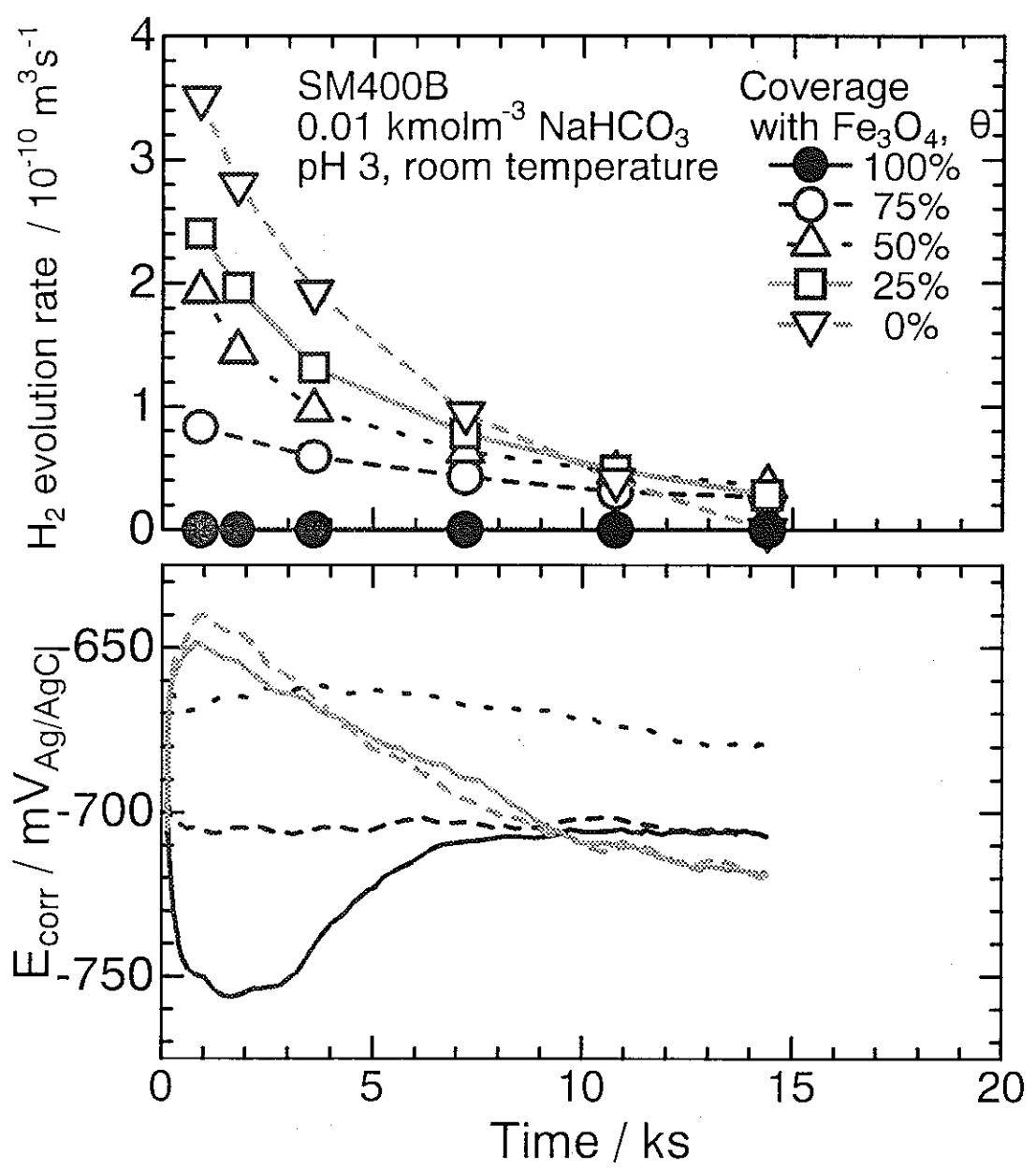


図5 水素ガス発生速度および自然電位の経時変化に及ぼすマグнетタイト被覆率の影響(室温)

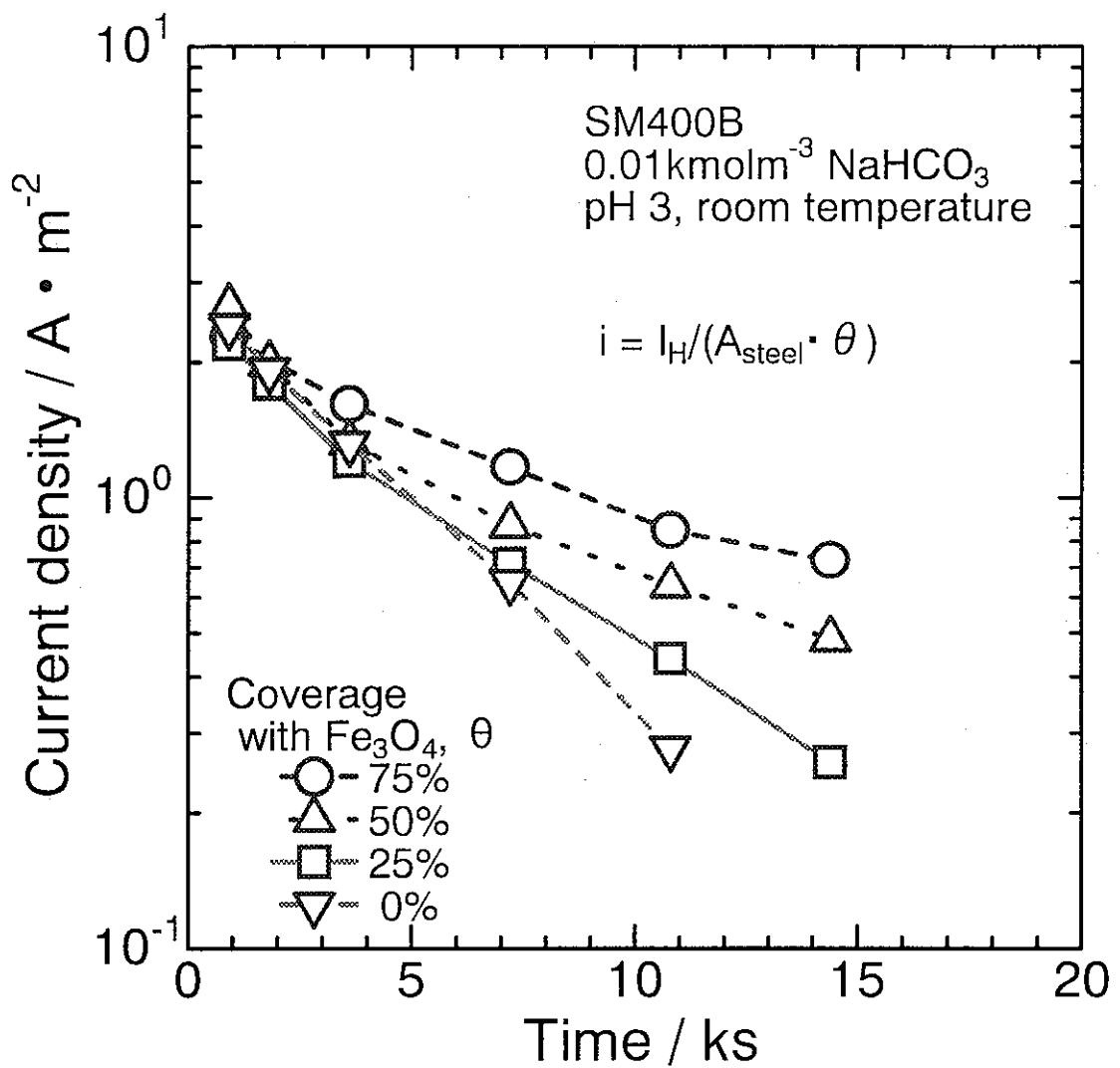


図6 水素ガス発生速度(電流値)をマグネタイトで被覆されていない炭素鋼表面積で除して算出した電流密度の経時変化(室温)

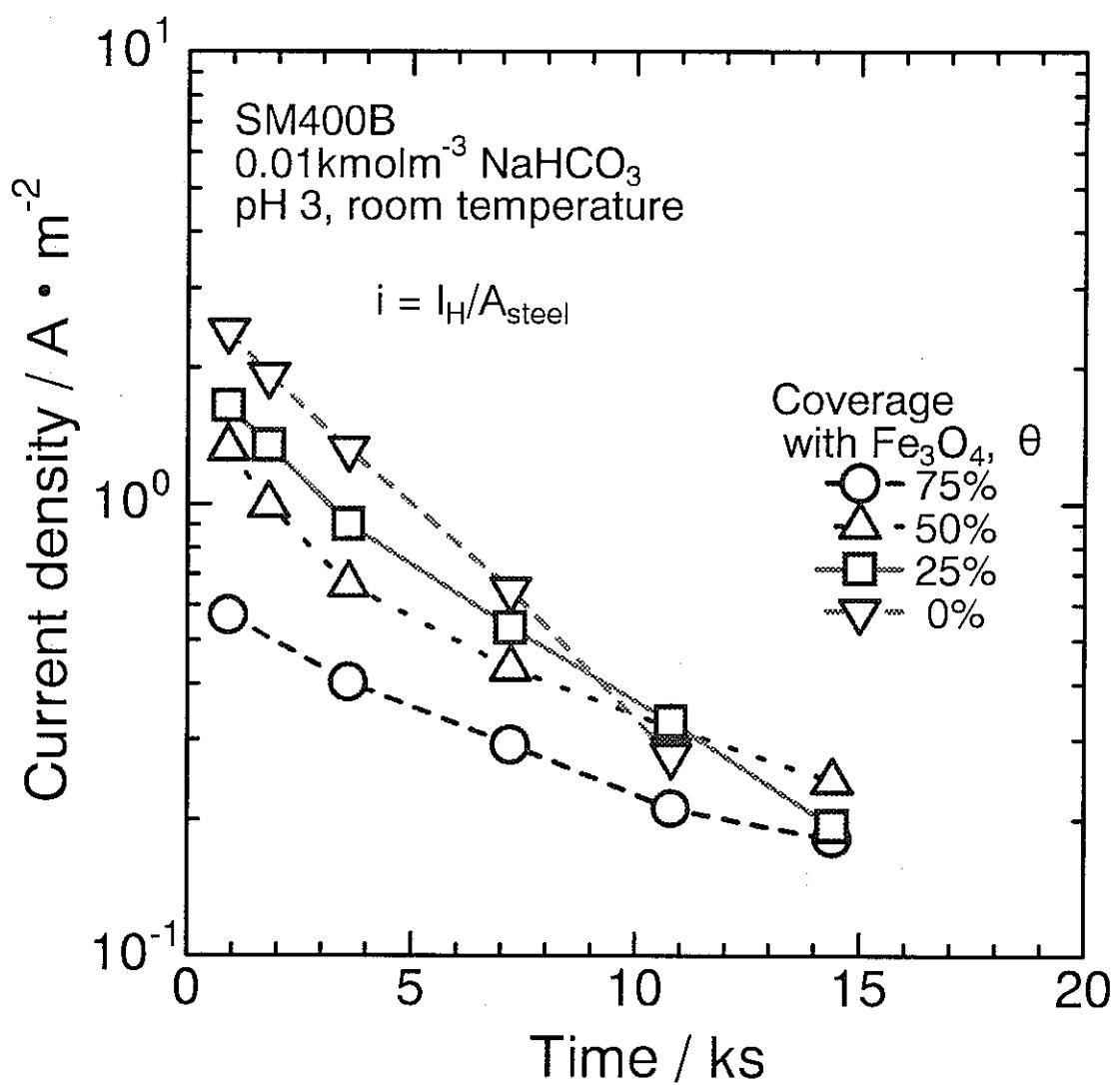


図7 水素ガス発生速度(電流値)を炭素鋼全表面積で除して
 算出した電流密度の経時変化(室温)

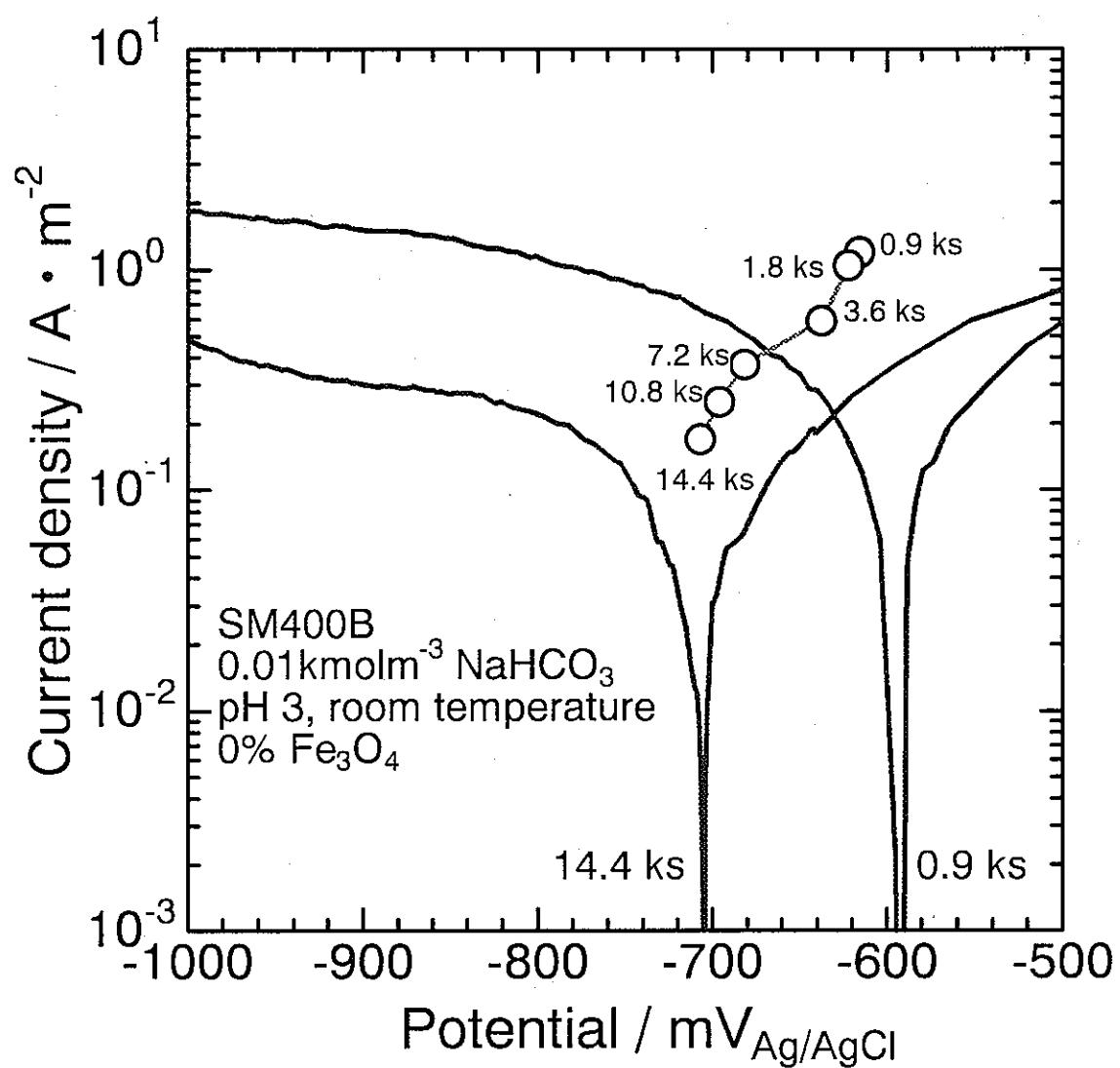


図8 マグнетイト被覆率0%のSM400B炭素鋼が0.9ks
および14.4ks浸漬された後の分極曲線と
水素発生速度の経時変化(室温)

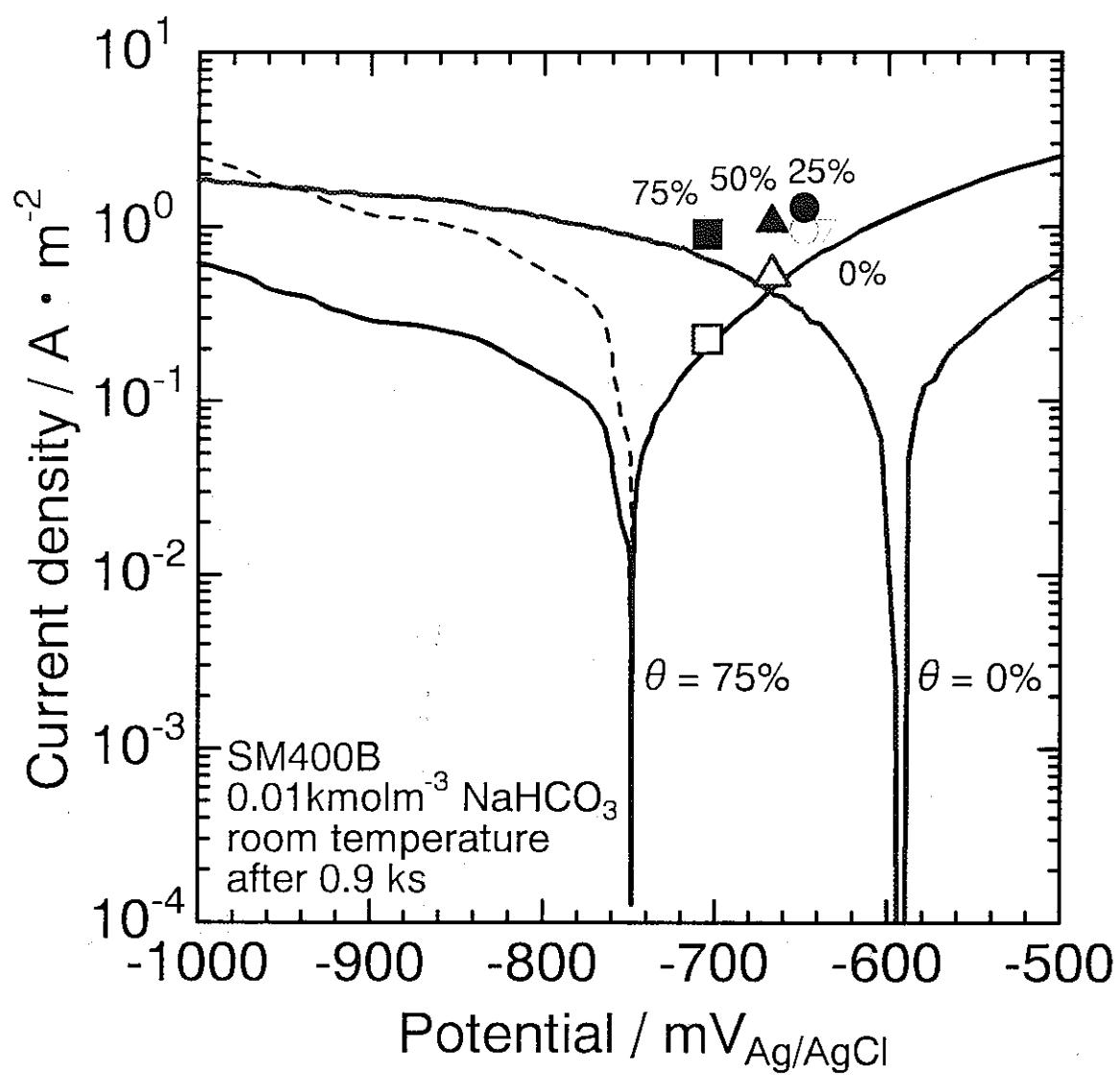


図9 マグнетタイト被覆率0%および75%のSM400B炭素鋼が
0.9ks浸漬された後の分極曲線と
マグネットタイト被覆率毎の0.9ks浸漬後の水素発生速度(室温)

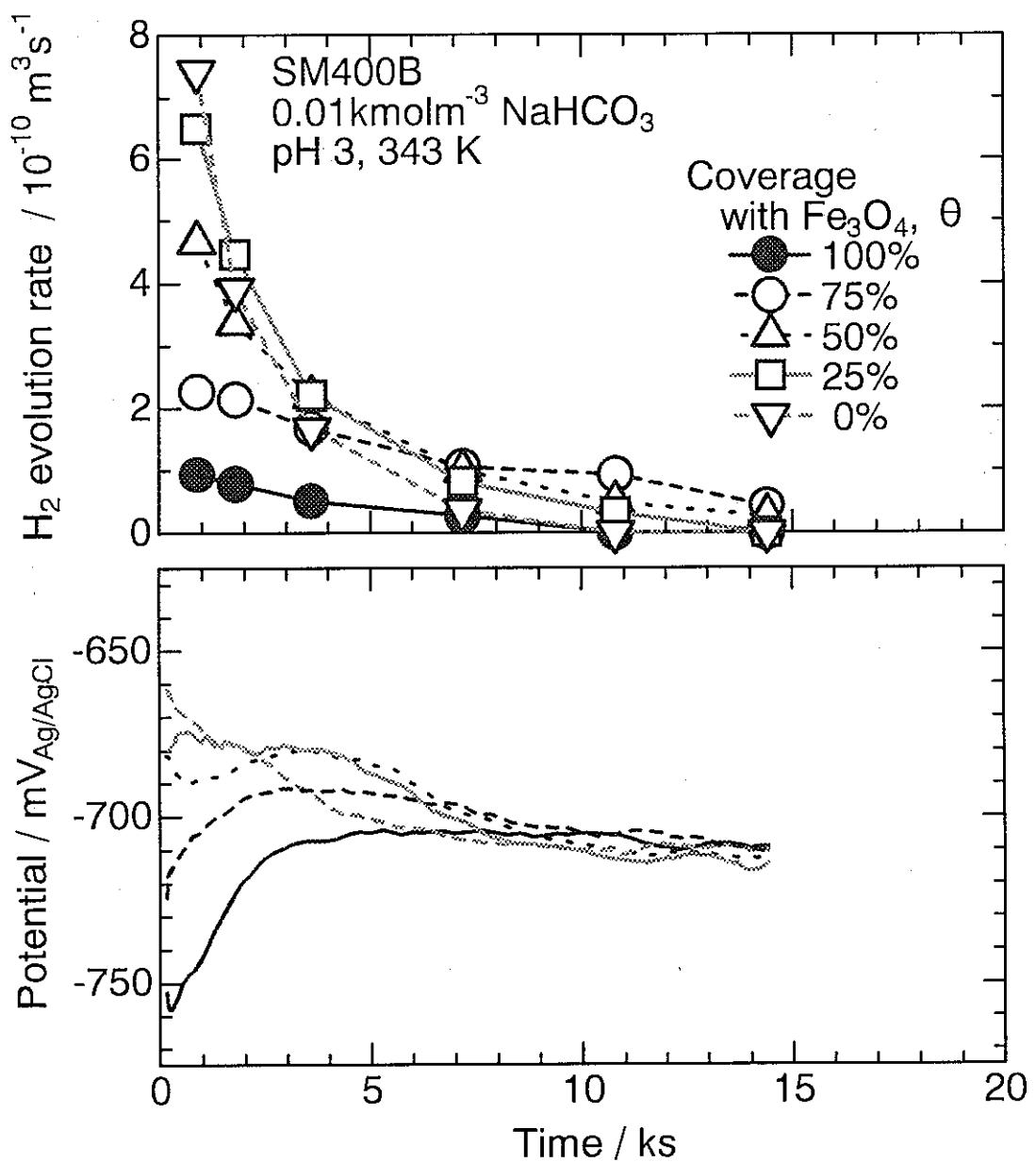


図10 水素ガス発生速度および自然電位の経時変化に及ぼす
マグнетタイト被覆率の影響(343K)

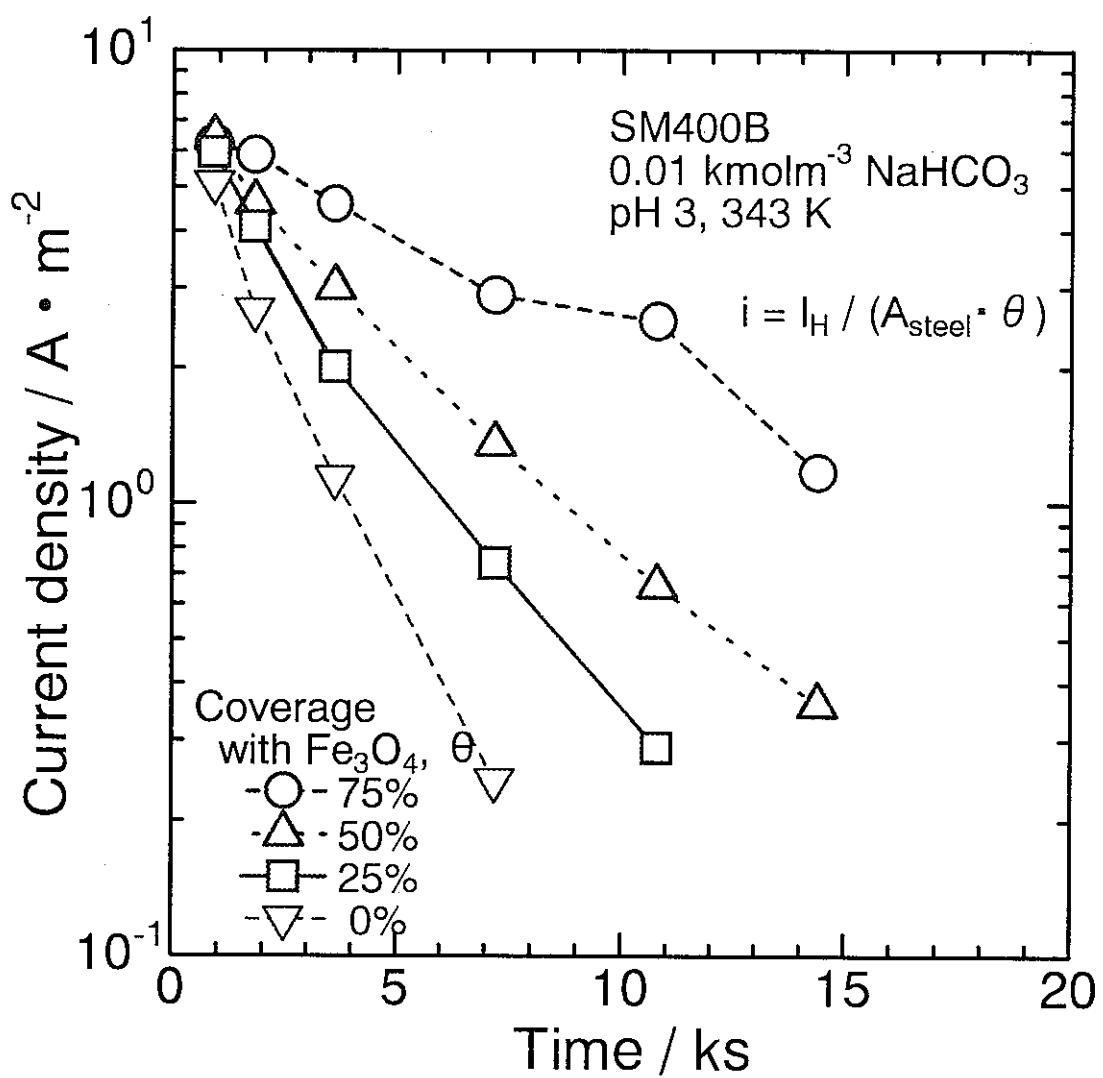


図11 水素ガス発生速度(電流値)をマグнетイトで被覆されていない
炭素鋼表面積で除して算出した電流密度の経時変化(343K)

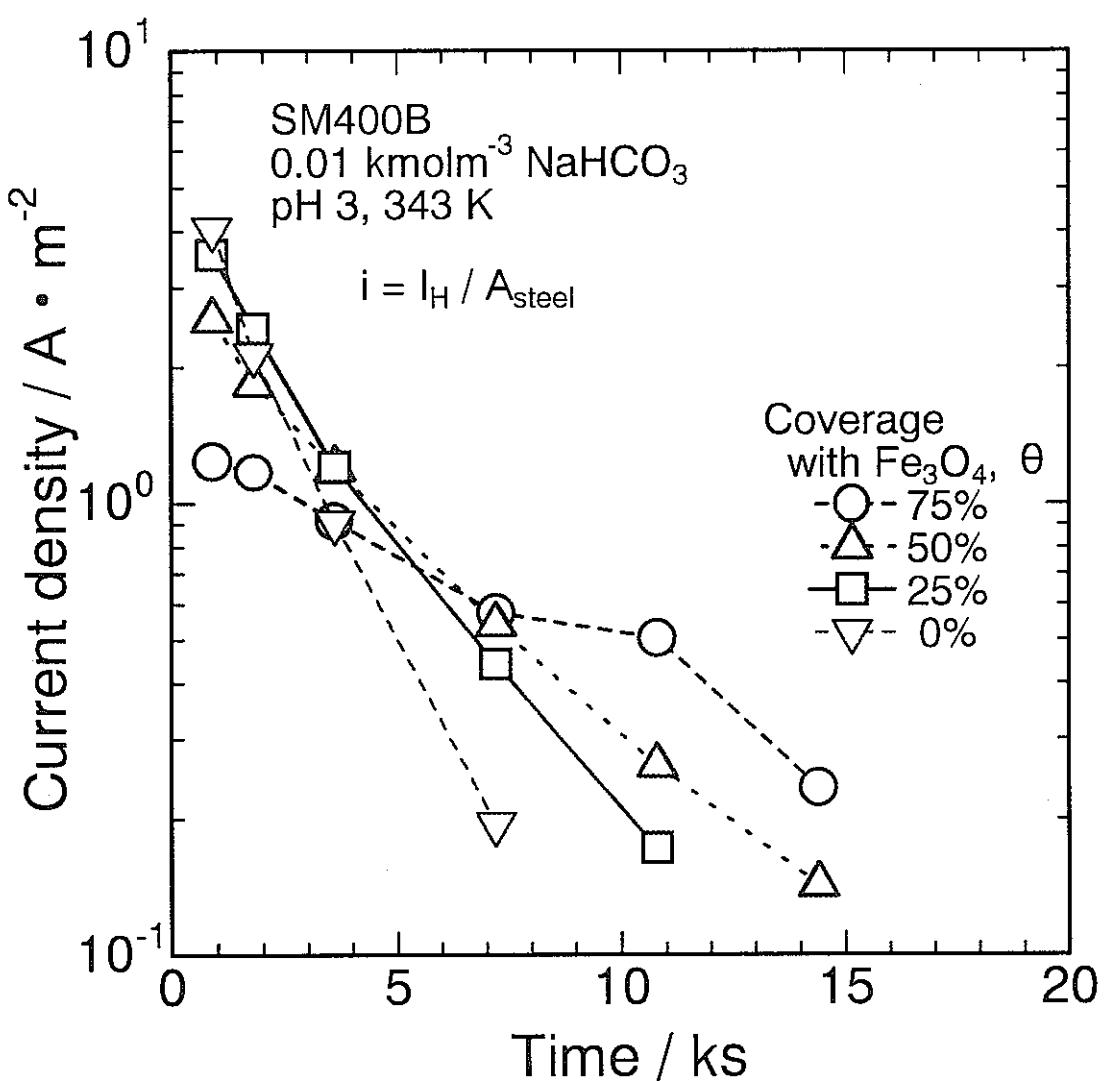


図12 水素ガス発生速度(電流値)を炭素鋼全表面積で除して算出した電流密度の経時変化(343K)

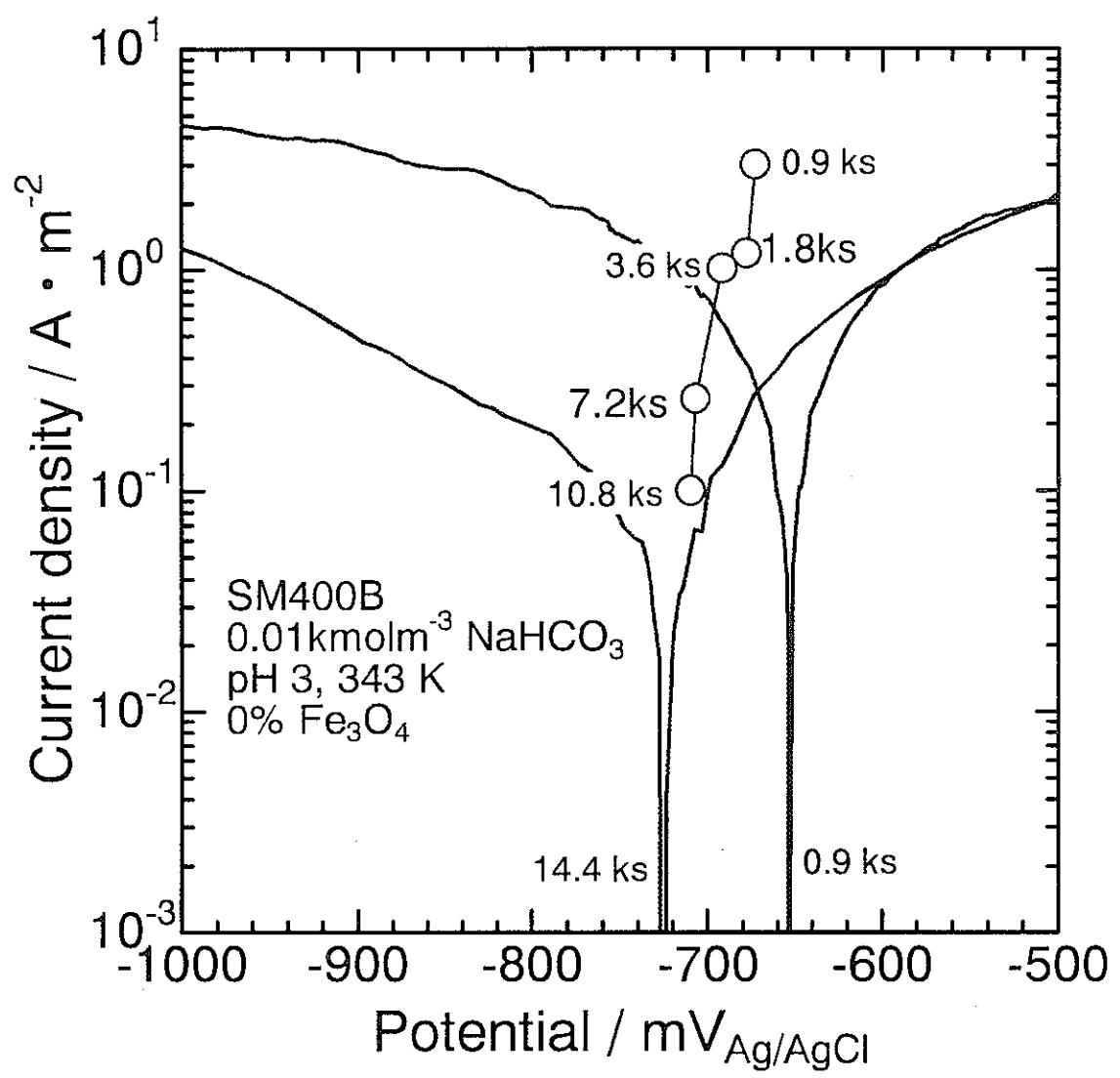


図13 マグネタイト被覆率0%のSM400B炭素鋼が0.9ksおよび
14.4ks浸漬された後の分極曲線と
水素発生速度の経時変化(343K)

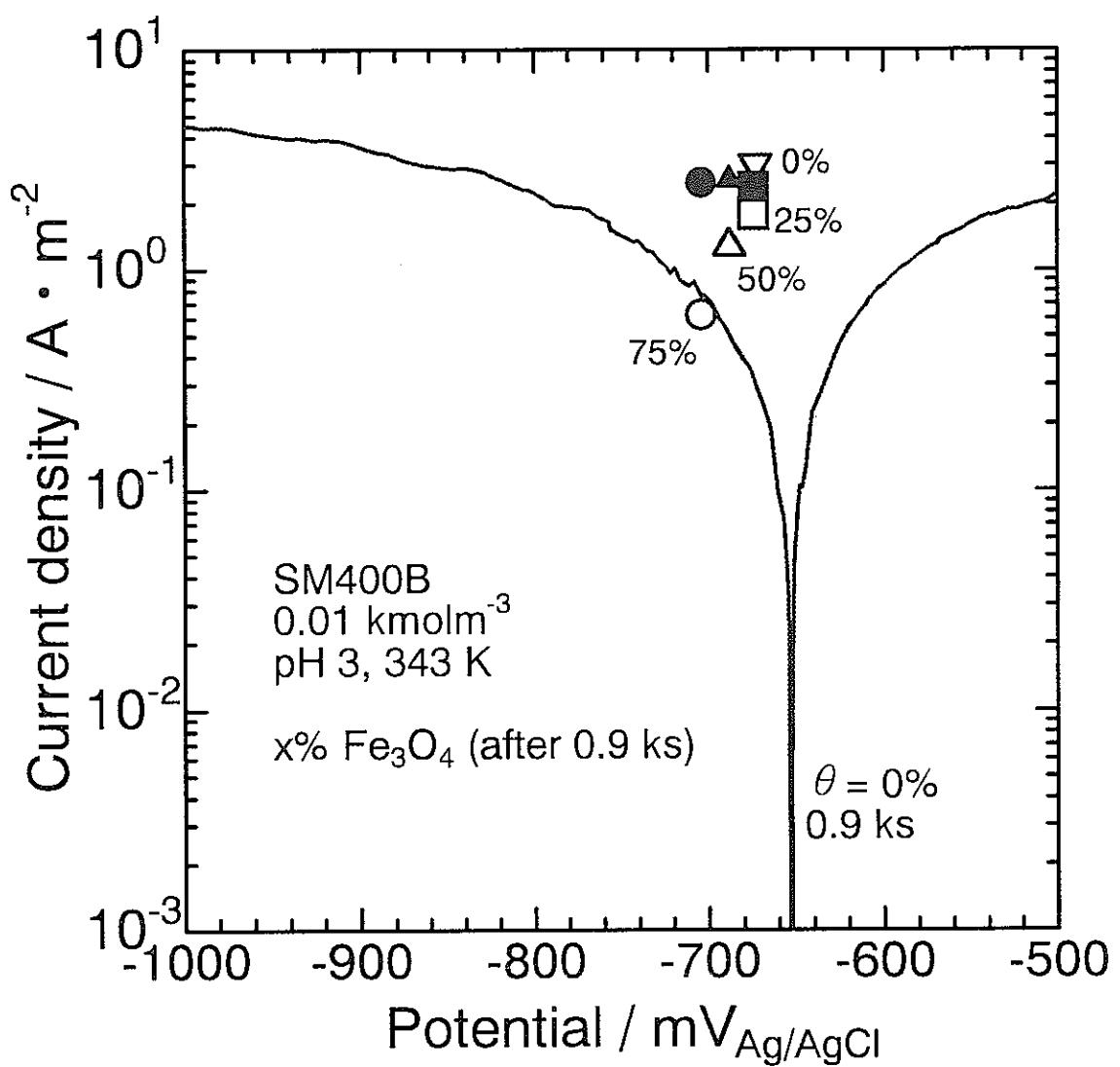


図14 マグネタイト被覆率0%のSM400B炭素鋼が0.9ks
浸漬された後の分極曲とマグネタイト被覆率毎の
0.9ks浸漬後の水素発生速度(343K)

核燃料サイクル開発機構 受託研究

平成 11 年度 研究報告書

腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構 - II

東京工業大学

大学院理工学研究科 材料工学専攻

水流 徹

1. はじめに

高レベル廃棄物の地層処分におけるオーバーパック材料の腐食については、深地下水およびペントナイトの腐食性、容器候補材料の耐食性、初期の高温・高酸素濃度における腐食とその後の耐食性の維持などが検討されている。

最近になって、候補材料の一つである炭素鋼について、その腐食生成物と考えられているマグネタイト(Fe_3O_4)が炭素鋼の腐食を加速することが実験的に確認された。すなわち、辻川らは、模擬腐食生成物としてマグネタイトを共存させた炭素鋼では腐食速度が30倍以上になることを報告し¹⁾、筆者らも100倍近い加速を確認した²⁾。この加速現象に関して、辻川らはマグネタイトによる水の分解(水素発生)反応の加速をあげたが、筆者らはマグネタイト自身の還元反応が腐食反応の主要なカソード反応になっている可能性を指摘した。

前年度の研究³⁾では、腐食反応に伴う水素発生反応に着目し、極微量の水素発生を定量的に測定することによって、マグネタイトによる腐食の加速現象のほとんどはマグネタイト自身の還元反応がカソード反応となっており、水の分解によるカソード反応は全体の数%以下であることを示した。

今年度の研究では、前年度の実験結果を再検討するとともに、腐食の加速におけるそれぞれのカソード反応の加速程度について検討する。

2. 実験方法

本年度の研究では、前年度とほぼ同じ実験方法を用いた。その詳細については、前年度の報告書³⁾で述べているので、ここでは述べない。

2.1 水素発生量と差圧の測定

昨年度の実験と同様な実験装置を用いた。すなわち、ツインセルの一方に試料をセットし、腐食に伴う水素発生量をガス相の圧力変化として測定した。

水素ガスの発生による圧力増加 P_H (mmH₂O) と水素発生電流 i_H (A)、時間 t (sec) の関係は、

$$P_H = 9.66 i_H \cdot t \quad (1)$$

で表される。水素発生電流が 10μA、継続時間が 1h のとき圧力変化は 0.348mmH₂O となり、現用のフルスケール±2.5mmH₂O および±12.7mmH₂O の差圧計は十分な感度と分解能があるといえる。

2.2 試料と実験方法

試料の炭素鋼試験片は SM41B (0.12%C-0.15%Si-0.65%Mn 鋼) で、エメリー紙#400まで研磨後、アセトン脱脂、超音波洗浄した。マグネタイト粉末は市販の粉末状特級試薬で、アクリル樹脂製円筒状のホルダーに白金板(表面積 12cm²)と約 28g のマグネタイト粉末とともに詰めたものを電極とした。マグネタイト粉末に含まれる酸素を出来るだけ避けるために、ガ

ラス容器に取り分けたマグネタイト粉末を、真空／アルゴンガスで数回置換して、アルゴン（または窒素ガス）雰囲気のグローブボックス中でホルダーに詰め、あらかじめ脱気しておいたセルに設置して実験を行った。

溶液は、0.5M NaCl 水溶液で、pH 調整は行わなかった。電位は溶液中に浸漬した塩化した銀線を参照電極とし、実験後、飽和 KCl/AgCl/Ag 電極 (SSE) により校正した。本報告書中の電位は全て SSE 基準に換算した。

3. 実験結果と考察

3.1 白金電極上での水素発生

大面積の銀板を対極に、白金線電極を $4\mu\text{A}$ の定電流でカソード分極した場合の分極電流と圧力変化（水素発生量）を図 1 に示す。水素発生量は分極初期にやや遅れが見られ、分極終了後も圧力の増加が見られ、液相と気相との平衡の遅れを表している。圧力変化の勾配は $0.15\text{mmH}_2\text{O}/\text{h}$ で $4\mu\text{A}$ の定電流分極で水素発生が起こった場合の 107% になる。一方、各時間間隔での圧力変化の勾配から電流値に換算した電流プロットを図 2 に示した。微分値であるため、ばらつきが大きくなっているが、全時間での平均値は $4.08\mu\text{A}$ となり、図 1 からの結果とほぼ一致する。

前年度の結果では、測定された圧力変化の勾配は印加した電流の 80～150% とばらつきが大きかったが、今回の実験では印加電流にはほぼ等しい値となった。

3.2 炭素鋼単独の腐食における水素発生

表面積が 24cm^2 の炭素鋼を単独で腐食させた場合の水素発生量（圧力変化）と温度または腐食電位の変化を図 3, 5, 7 に、各時間での圧力変化から求めた水素発生電流密度を図 4, 6, 8 に示した。これらの圧力変化は前年度報告したものである。圧力変化が不連続なもの、温度変化による効果が現れたものもあるが、それらを除いた水素発生の平均電流密度は、それぞれ 0.337 , 0.300 , $0.292\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、脱酸素環境での炭素鋼の腐食速度としてこれまで報告されている $0.3\sim0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に一致する。

この環境における炭素鋼の腐食電位は図 3 では -746mV , 図 7 では -732mV であった。この点については、後節で再度検討する。

3.3 炭素鋼と白金のガルバニ腐食

前年度の実験では、 24cm^2 の炭素鋼と 12cm^2 の白金板を短絡した場合には、炭素鋼の腐食に対応する水素発生の増加は観測されたが、両者の短絡電流は観測できなかった。今回は、炭素鋼の表面積を 1.7cm^2 にした場合について実験した。

図 9 は炭素鋼 (1.7cm^2) と白金 (12cm^2) を短絡した場合の水素発生量と短絡電流の経時変化を示したもので、短絡電流はほぼ一定で平均値は $2.97\mu\text{A}$ であった。一方、圧力変化から求めた水素発生電流は図 10 に示すように $3\mu\text{A}$ よりやや大きい。実験途中での大きな変動部を除いた平均電流は $4.01\mu\text{A}$ であった。この値と短絡電流との差 $1.04\mu\text{A}$ は炭素鋼上での水素

発生電流に対応しており、その電流密度 $0.612\mu\text{A}/\text{cm}^2$ は前節で求めた炭素鋼単独での腐食速度約 $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の 2 倍に近い。

白金と短絡した場合の炭素鋼の腐食電位は $-710\sim-700\text{mV}$ であった。

3.4 炭素鋼とマグネタイトとのガルバニ腐食

図 11 は表面積 1.0cm^2 の炭素鋼とマグネタイトを短絡した場合の水素発生量と短絡電流の経時変化を、また、図 12 は水素発生電流の経時変化を示したものである。マグネタイトとの短絡電流は、初期には $600\mu\text{A}$ を超え、 3600min を越える時間でも $35\mu\text{A}$ の電流が流れている。水素発生については、実験時間の半ばまでは反対方向への変化が観測され、後半で安定な増加が見られる。水素発生電流 i_H は後半では $2\mu\text{A}$ 前後であることが図 12 から確認され、後半部での電流から平均は $i_H = 2.06\mu\text{A}$ と推定される。さらに、約 63h の浸漬試験後の炭素鋼の質量変化(減少)は 4.9mg であり、2 個の鉄による溶解としたときの平均溶解電流は $i_{Fe} = 75.0\mu\text{A}$ となる。一方、短絡電流の平均値は $i_{gal} = 71.2\mu\text{A}$ で、この間の積分値である短絡電気量は 15.6C である。これより、腐食に伴うカソード反応の電流はそのほとんどがマグネタイトから供給されていること、腐食に伴う水素発生電流は腐食量の $2.06/75.0 = 0.028$ (約 3%) であり、ほとんどがマグネタイトの還元であるとすることができる。

図 13, 14 は表面積 24cm^2 の炭素鋼とマグネタイトを短絡した場合の同様なプロットである。初期の短絡電流は $364\mu\text{A}$ に達し、約 5000min 後には $31\mu\text{A}$ となる。この間の水素発生量は 500min 後からはほぼ直線的に増加し、この間の平均水素発生電流は $2.13\mu\text{A}$ となる。この水素発生電流値は炭素鋼の表面積が 1cm^2 の場合 ($2.06\mu\text{A}$) とほぼ同じで、炭素鋼の表面積によらないことを示唆している。また、図 11 と同様に 3750min までの短絡電気量を求める 17.4C であり、これも炭素鋼の表面積に依存していないといえる。

図 11~14 は前年度の結果の再検討である。図 15, 16 は炭素鋼の表面積を 1.7cm^2 として再試験した結果である。初期の短絡電流は $966\mu\text{A}$ 、 2280min 後には $20.7\mu\text{A}$ になっている。水素発生量は約 500min 後からは直線的に増加している。水素発生電流は $500\sim1000\text{min}$ でやや大きいが、直線的な部分の平均電流は $4.23\mu\text{A}$ である。腐食質量減少 2.25mg から計算される電気量は 7.776C 、短絡電流の積分により求めた短絡電気量は 7.62C である。水素発生量を平均電流から求めると 0.58C となる。腐食反応に占める水素発生電流は $0.58/7.776 = 0.075$ (7.5%) である。

以下では、炭素鋼とマグネタイト上のカソード反応の割合について、炭素鋼試料が 1cm^2 と 1.7cm^2 の場合について検討する。

マグネタイト上のカソード反応の水素発生電流を i_{magH} 、マグネタイト自体の還元電流を i_{mg} 、炭素鋼上での水素発生電流を i_{FeH} とし、全体の水素発生電流を i_H 、短絡電流を i_{gal} 、鉄の溶解電流を i_{Fe} とすれば、

$$i_{gal} = i_{magH} + i_{mg} \quad (2)$$

$$i_{Fe} = i_{FeH} + i_{gal} \quad (3)$$

$$i_H = i_{magH} + i_{FeH} \quad (4)$$

の関係がある。各式の左辺は実測できる量であることから、これらが求まれば、全ての未知数

を計算することができる。

1 cm²の結果では, $i_{Fe} = 75.0 \mu A$, $i_{gal} = 71.2 \mu A$, $i_H = 2.06 \mu A$ であり, (2)式より $i_{FeH} = 3.8 \mu A$ となり, $i_{magH} < 0$ となる。この不合理な結果は, 平均的な水素発生電流の測定精度と腐食質量変化の測定精度に依存しているものと思われる。1.7 cm²の結果では, $i_{Fe} = 56.8 \mu A$, $i_{gal} = 55.7 \mu A$, $i_H = 4.23 \mu A$ であり, (2)式より $i_{FeH} = 1.10 \mu A$ となり, $i_{magH} = 3.13 \mu A$ となる。

いずれにしても, 前者の結果で $i_H = 2.06 \mu A$ あるいは $i_{FeH} = 3.8 \mu A$, 後者における $i_{FeH} = 1.10 \mu A$, $i_{magH} = 3.13 \mu A$ の水素発生電流は, 炭素鋼単独の腐食で観測された水素発生電流密度の数倍にあたる。また, 3.3節で述べた白金と短絡した場合の水素発生電流も, 炭素鋼単独の場合の2倍程度になっている。腐食質量変化の測定誤差と水素発生量の測定誤差がまとめて影響するため, その誤差を慎重に評価する必要はあるが, 白金やマグネタイトと短絡することによって全体の水素発生速度が数倍まで増加する可能性があることがわかる。

炭素鋼単独の腐食電位 (-740mV 前後) に比べて, 白金との短絡では -700 ~ -710mV, マグネタイトとの短絡では -660mV 前後と高い腐食電位を示すにもかかわらず水素発生電流が大きいのは, 大面積のカソード (白金およびマグネタイト) での水素発生が大きな役割を果たしていると考えるべきであろう。

3.5 マグネタイトによる腐食の加速と処分シナリオ

前年度までの研究と本年度の研究結果から, マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速に関して以下のことが明らかになった。

- (1) 脱気した NaCl 水溶液中での炭素鋼の腐食速度はほぼ $0.3 \mu A/cm^2$ で, カソード反応は水の還元による水素発生反応である。
- (2) マグネタイトと炭素鋼を接触させると, 炭素鋼の腐食速度は炭素鋼単独の場合の数十倍に増加する。この腐食のカソード反応のほとんどはマグネタイトの還元反応であるが, 炭素鋼またはマグネタイト上での水素発生速度も数倍まで増加する可能性がある。
- (3) マグネタイトを -750mV 付近までカソード分極した場合には, マグネタイトの還元による大きなカソード電流が流れるが, 頗著な水素発生は起こらない。カソード分極によって大きなマグネタイト還元電流が流れている間はマグネタイト相内の電位降下が大きく, 長時間経過後還元電流が小さくなるとマグネタイトの表面電位が十分低下し水素発生の割合が増加することが考えられる。
- (4) 前年度の検討から, 酸素分圧が低く水素が存在する場合には, 腐食生成物としてはマグネタイトよりも $Fe(OH)_2$ あるいは $FeCO_3$ (炭酸・重炭酸を含む環境) などが安定であると考えられる。それゆえ, 処分初期の酸素分圧が高い条件ではマグネタイトが生成するが, 酸素が消費された後はマグネタイトが還元され 2 個の腐食生成物となるため, 酸素による腐食量は変わらない。(2)および(3)で述べたマグネタイトによる水の還元の加速とその期間を推定できれば, 全体の腐食量を推定できることになる。

4. まとめ

前年度に引き続いて、マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速現象を水素発生量、短絡電流、腐食質量変化などの測定から検討した。

マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速が確認されたが、その大部分（93～97%）はマグネタイトの還元によるカソード反応であった。ただ、質量変化測定と水素発生量測定の誤差の範囲内であったが、マグネタイトと炭素鋼の短絡によって、両者またはいずれかの上での水素発生が数倍に加速する可能性が示されたことから、今後さらに精度の高い追試が必要であると思われる。

引用文献

- 1) 児島洋一, 薮内透, 辻川茂男: 材料と環境'98 講演集, D-108, p. 233 (1998)
- 2) 水流徹, 西方篤, 野田和彦, 萱沼輝之: オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究, 腐食防食協会, p. 67, (1998)
- 3) 水流徹, 渡辺宏和, 西方篤: オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究, 腐食防食協会, p. 85, (1999)

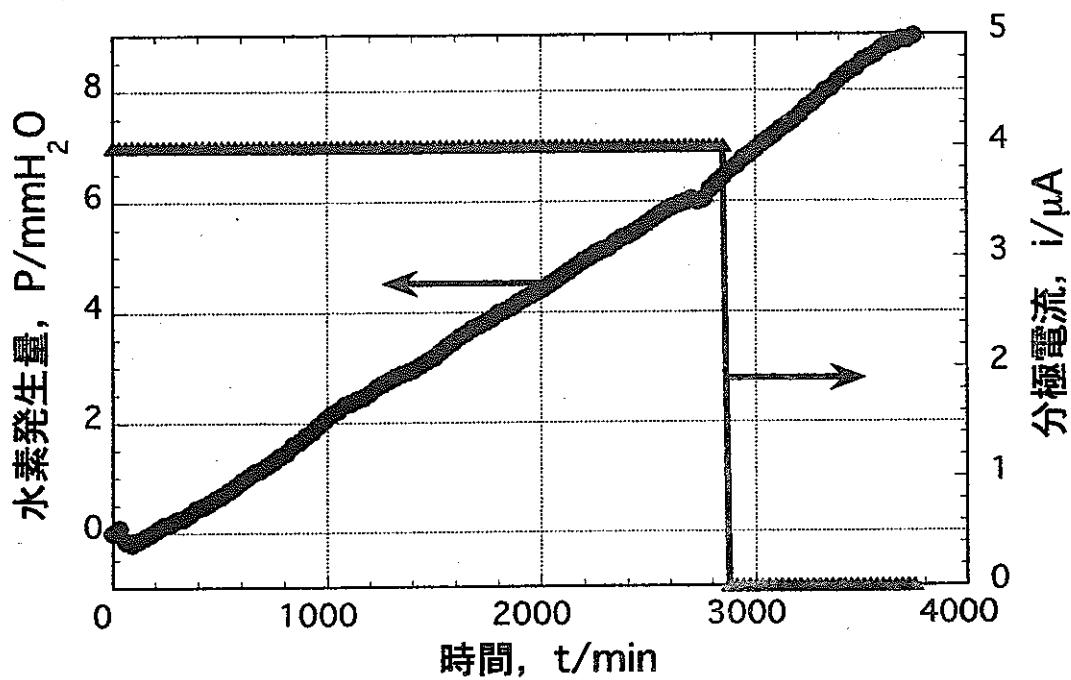


図 1 白金線を定電流カソード分極 ($4\mu\text{A}$) したときの水素発生量と分極電流の経時変化。(対極は大面積の銀板で酸素発生は無視できる)

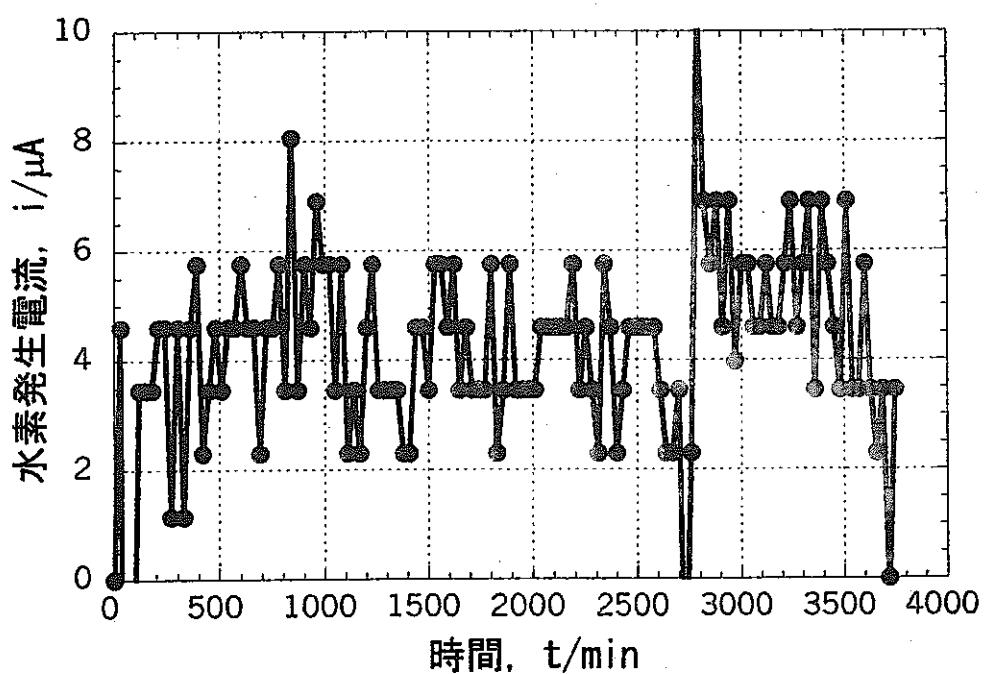


図 2 白金線を定電流カソード分極 ($4\mu\text{A}$) したときの水素発生電流(水素発生量の微分値)の経時変化。

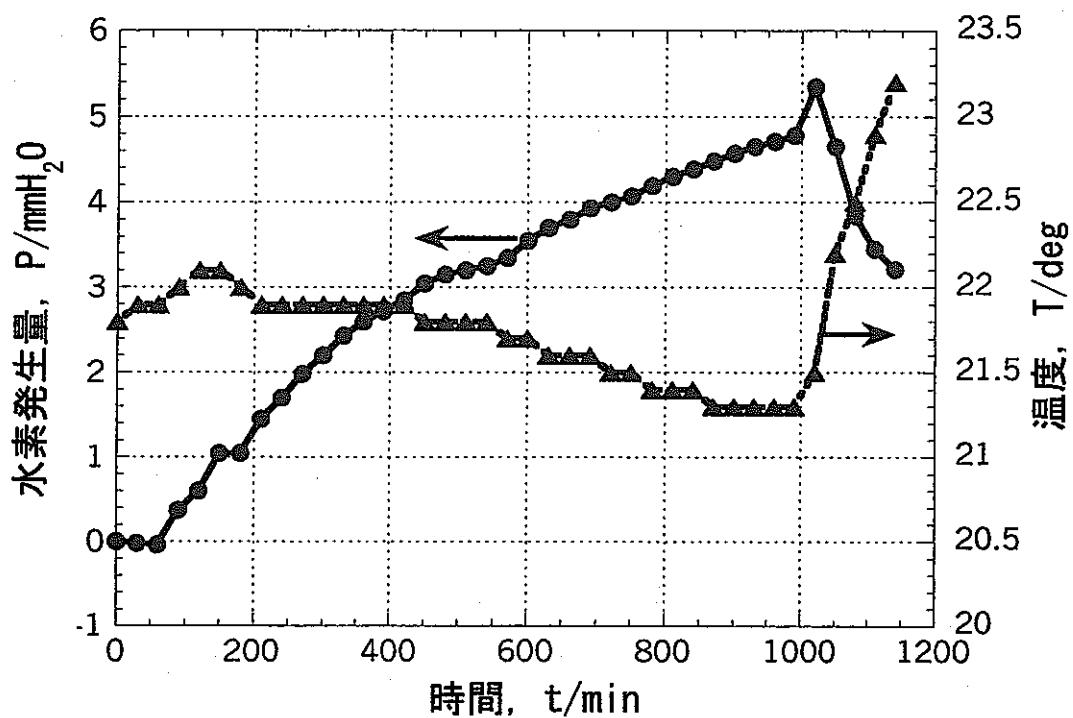


図3 炭素鋼を0.5N NaCl溶液に単独浸漬した場合の水素発生量と環境の
温度の経時変化-1。(炭素鋼の表面積 24cm²)

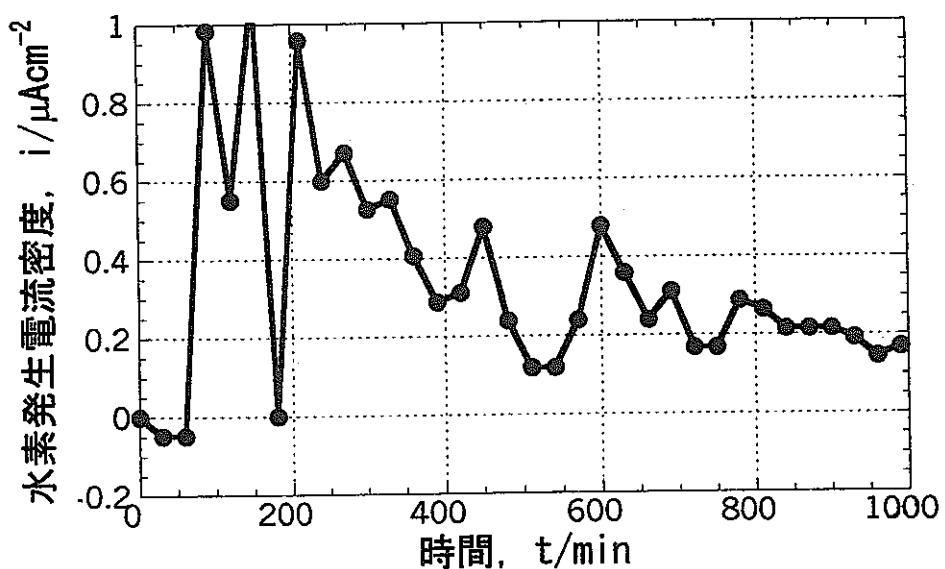


図4 炭素鋼を0.5N NaCl溶液に単独浸漬した場合の水素発生電流密度の
経時変化-1。(炭素鋼の表面積 24cm²)

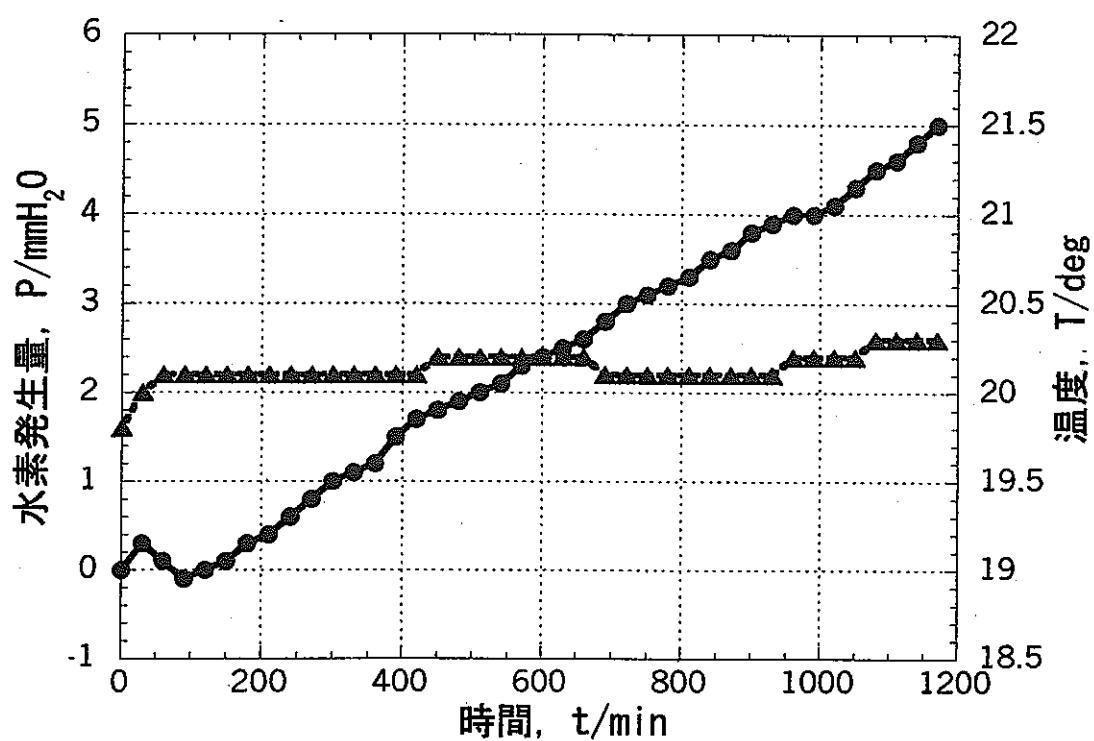


図 5 炭素鋼を 0.5N NaCl 溶液に単独浸漬した場合の水素発生量と環境の
温度の経時変化－2。 (炭素鋼の表面積 24cm²)

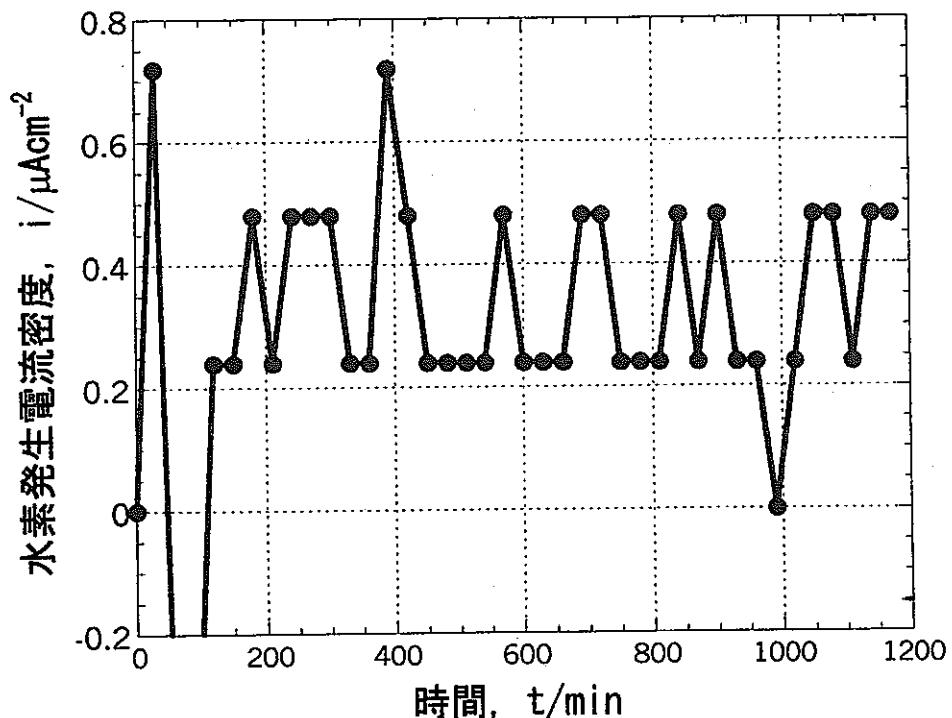


図 6 炭素鋼を 0.5N NaCl 溶液に単独浸漬した場合の水素発生電流密度の
経時変化－1。 (炭素鋼の表面積 24cm²)

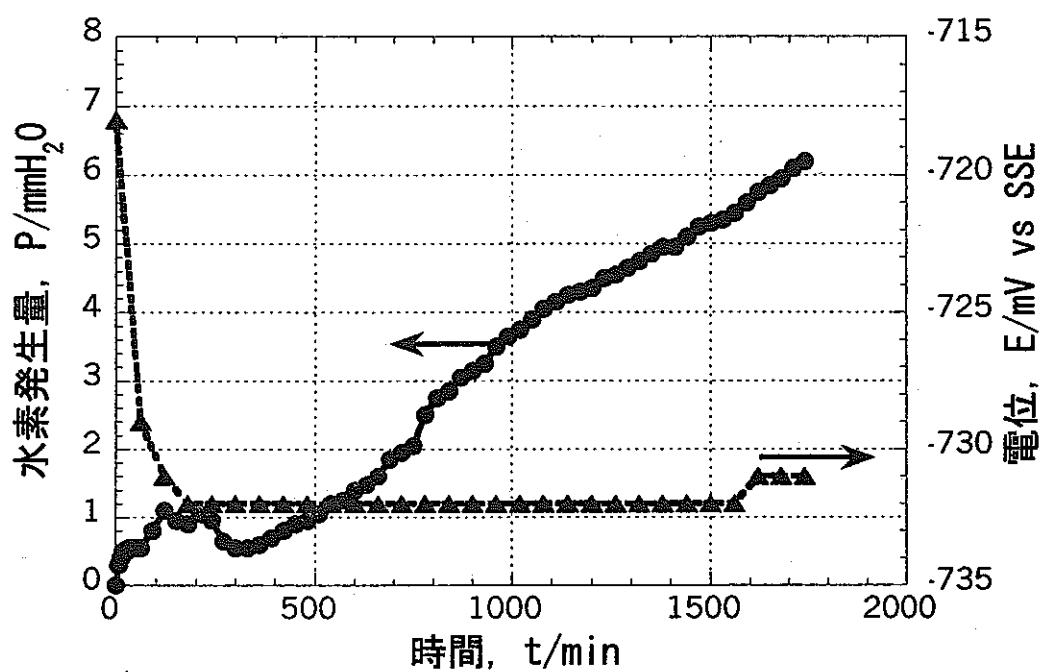


図 7 炭素鋼を 0.5N NaCl 溶液に単独浸漬した場合の水素発生量と腐食電位の経時変化－3。(炭素鋼の表面積 24cm²)

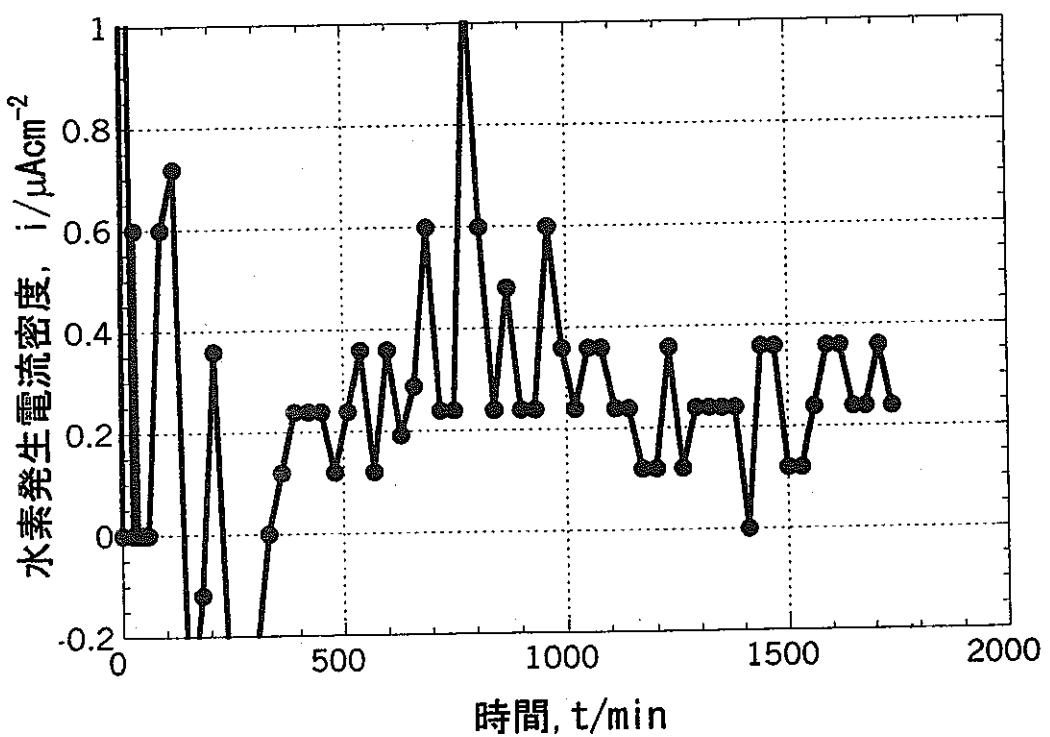


図 8 炭素鋼を 0.5N NaCl 溶液に単独浸漬した場合の水素発生電流密度の経時変化－3。(炭素鋼の表面積 24cm²)

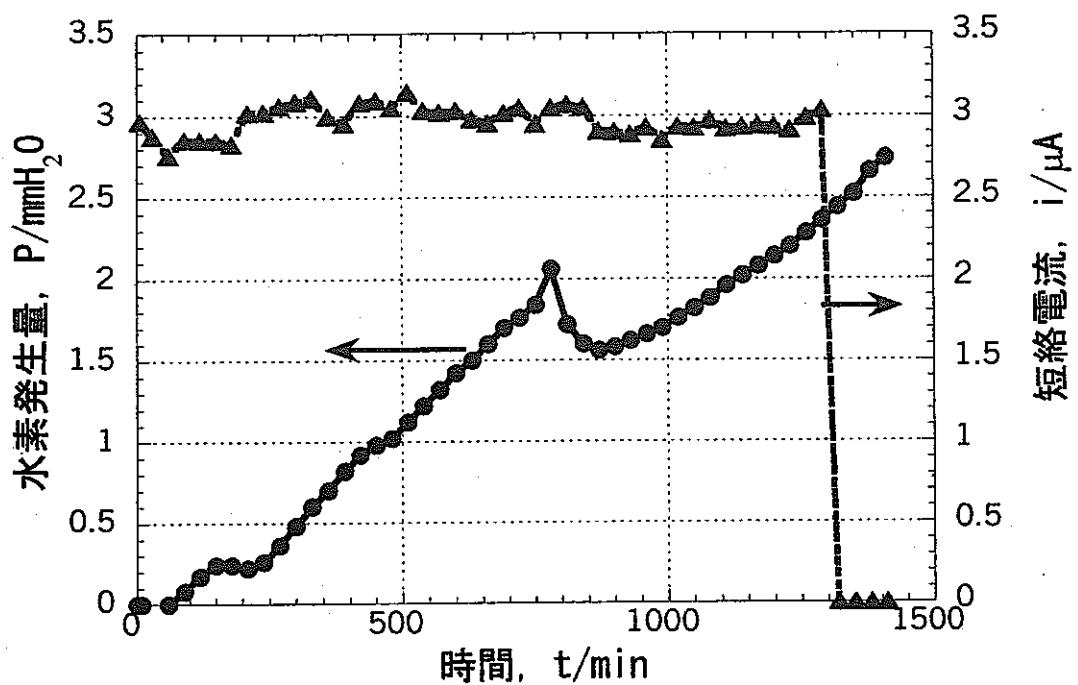


図9 炭素鋼 (1.7cm^2) と白金板 (12cm^2) を 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生量と短絡電流の経時変化。

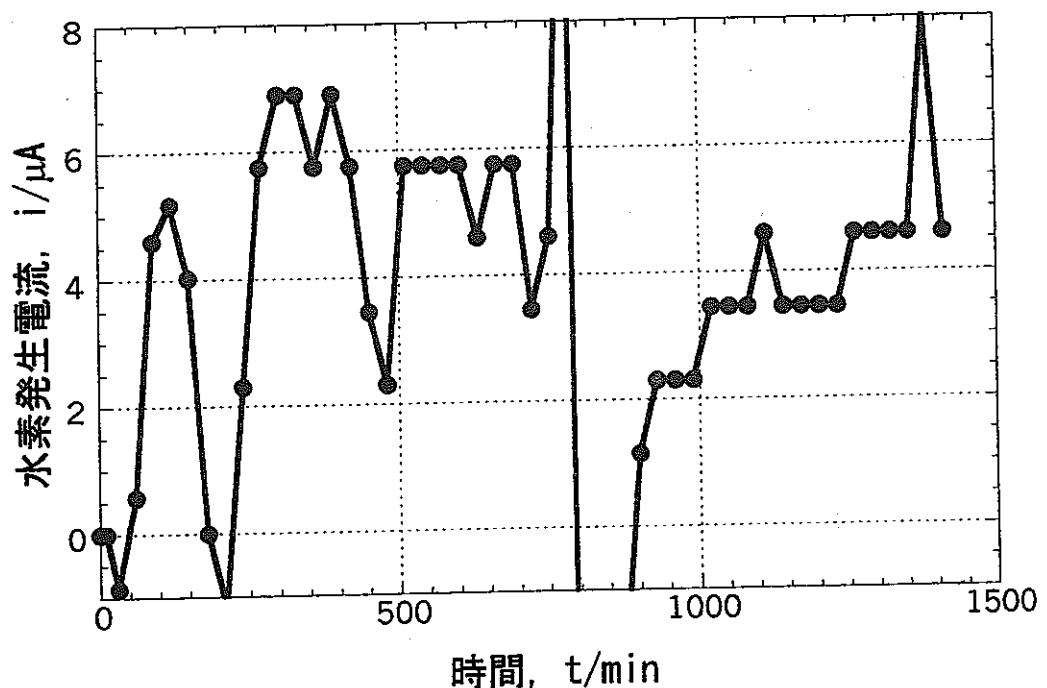


図10 炭素鋼 (1.7cm^2) と白金板 (12cm^2) を 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生電流の経時変化。

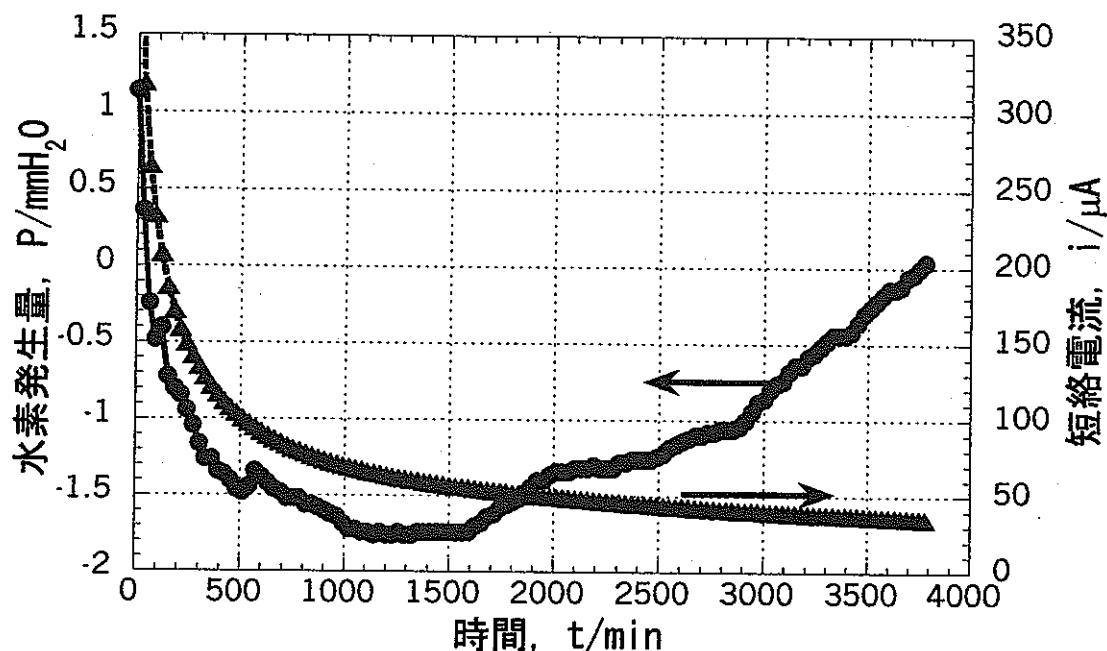


図 11 炭素鋼 (1.0cm^2) とマグネタイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生量と短絡電流の経時変化。

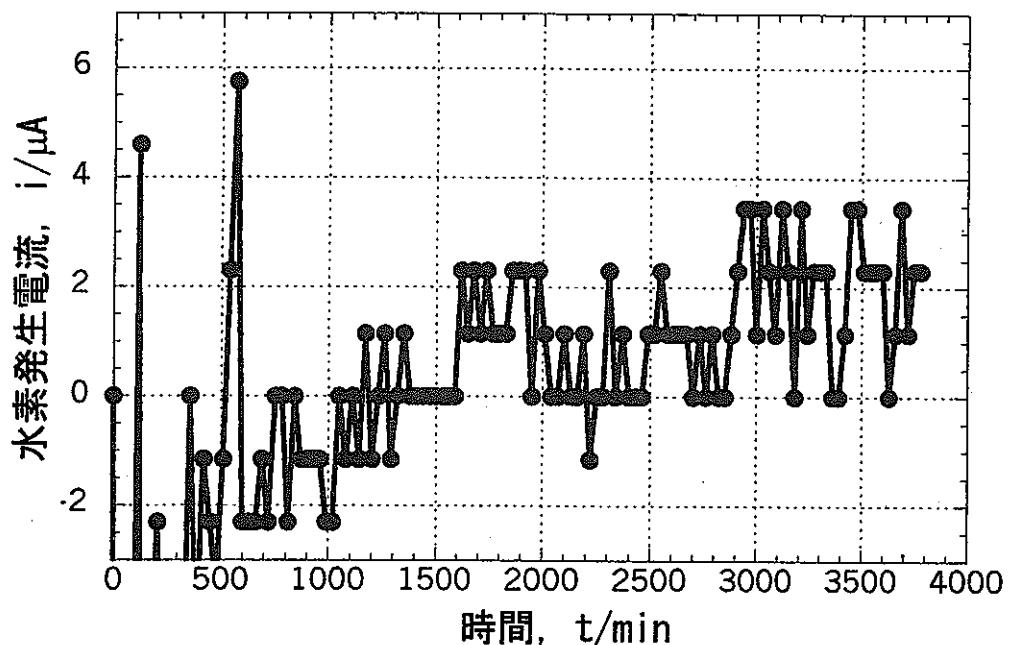


図 12 炭素鋼 (1.0cm^2) とマグネタイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生電流の経時変化。

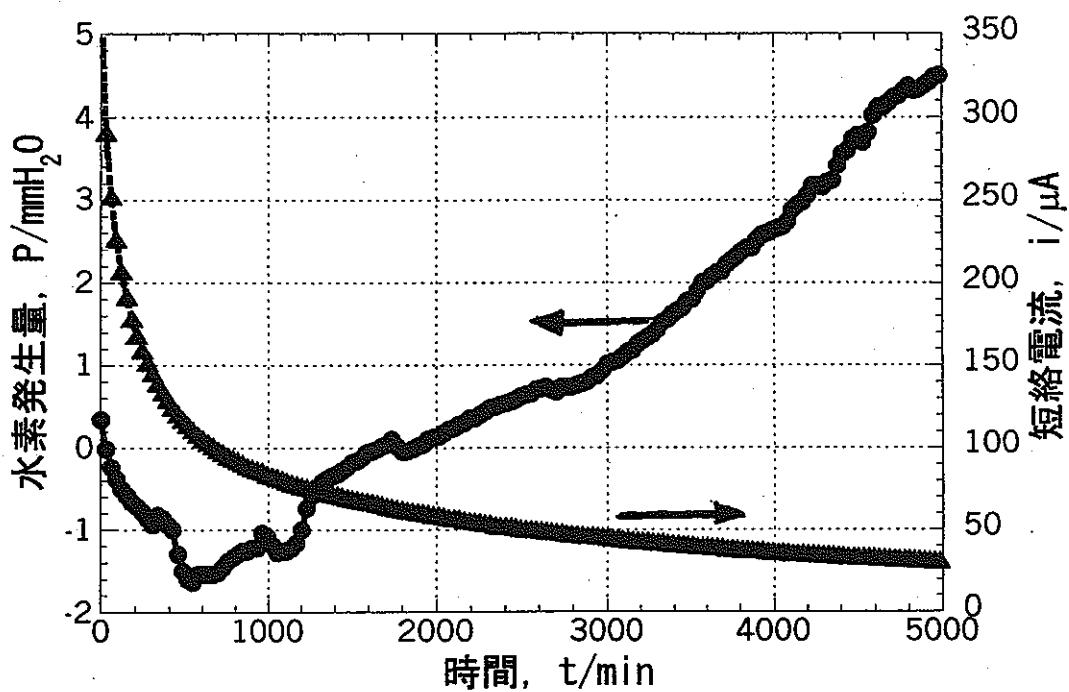


図 13 炭素鋼 (24cm^2) とマグネタイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生量と短絡電流の経時変化。

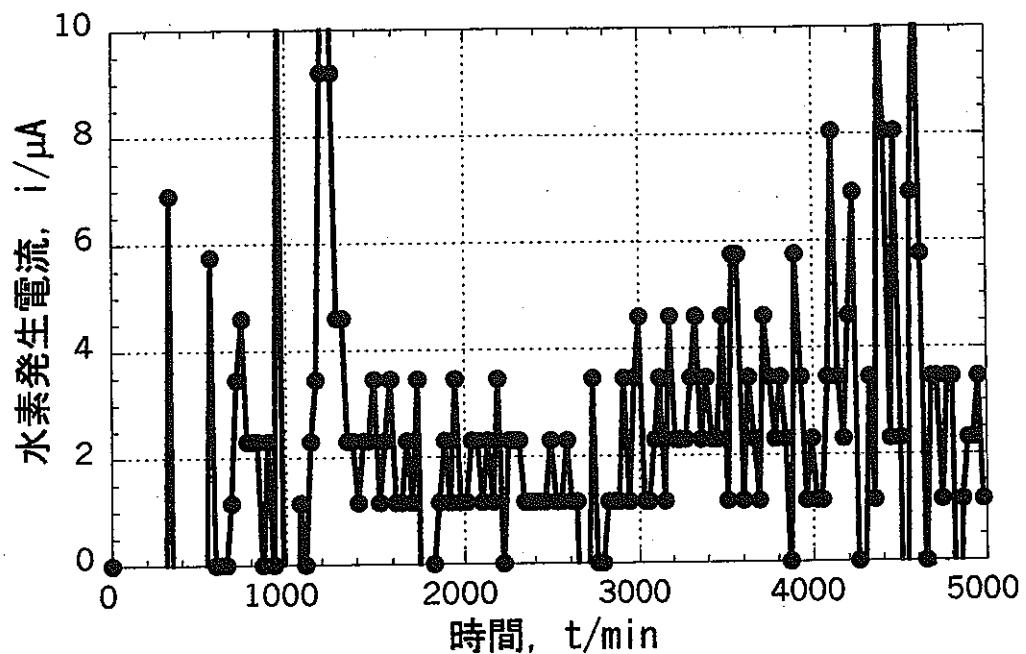


図 14 炭素鋼 (24cm^2) とマグネタイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生電流の経時変化。

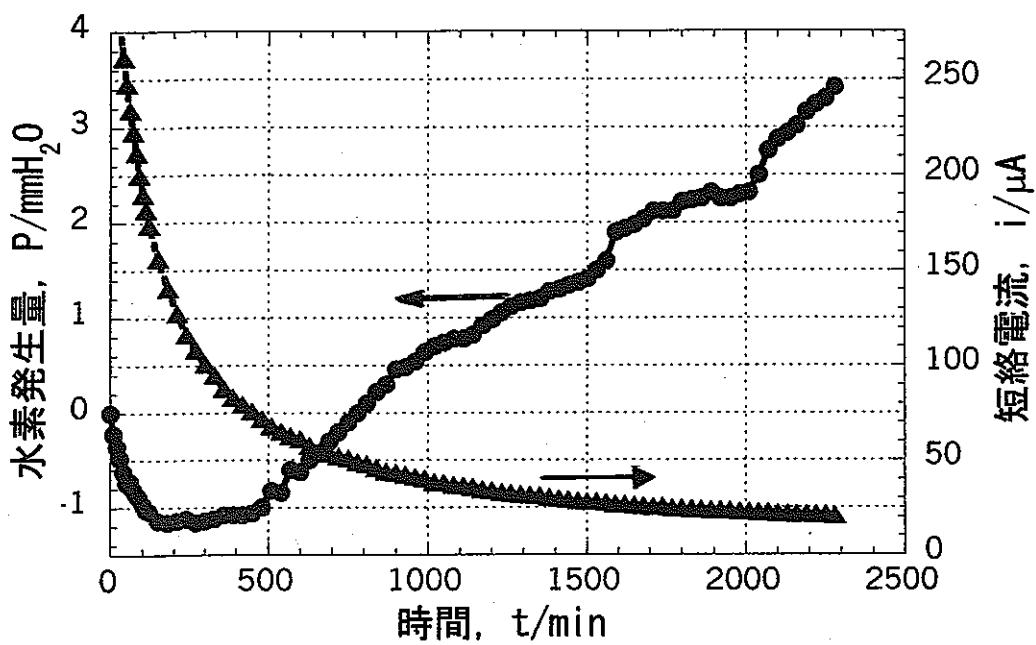


図 15 炭素鋼 (1.72cm^2) とマグнетイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生量と短絡電流の経時変化。

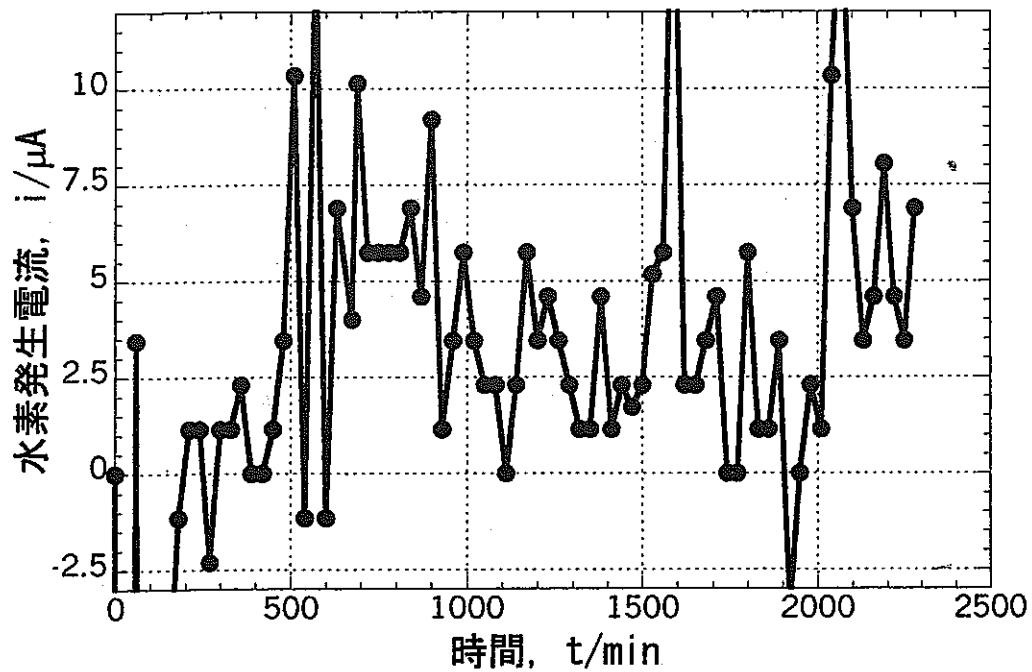


図 16 炭素鋼 (1.72cm^2) とマグネットイトを 0.5N NaCl 溶液中で短絡したときの水素発生電流の経時変化。

Ti-Mo 系 β 型 Ti 合金の耐食性

大阪府立大学工学部 井上博之

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分場は、廃棄体の埋設後、閉鎖されて大気圏から遮断される。閉鎖直後は、廃棄体の外殻であるオーバーパックが接している環境（以下処分環境とする）は、圧縮ベントナイト緩衝材に取り込まれていた大気中の酸素によって、酸化性に維持されている。しかし、長期的には、緩衝材中の鉱物の酸化反応やオーバーパック自体の腐食反応によって酸素が消費されるため、処分環境は還元性環境に遷移する。したがって、オーバーパックに使用される材料は、酸化性ならびに還元性環境の双方における腐食特性を把握されなければならない。

オーバーパック材料は、その腐食挙動により二つの種類に分けることができる。一方は、準耐食性材料であり、ある程度の全面腐食が生じることを前提に厚肉で使用される。もう一方は、耐食性材料であり、全面腐食がほとんど生じないことを前提に薄肉で使用される。準耐食性材料の候補材としては炭素鋼や銅が、耐食性材料の候補材としてはチタンが検討されている。

純チタンは、酸化性から還元性に至る広い環境条件（電極電位）において、 TiO_2 あるいは $TiOOH$ からなる酸化皮膜を表面に形成する[1]。チタンは、その電子構造から本質的に微生物腐食（MIC）を生じにくい材料とされている[2]。MICは、その発生条件や機構について未解明な点が多い。したがって、チタンのMICに対する高い耐性は、オーバーパック候補材として、大きな長所であると言えよう。また、純チタンは、大気飽和の水溶液程度の酸化性環境では、自由表面を起点とする孔食や応力腐食割れを生じない。しかしながら、すき間腐食に対する感受性は高い。Nakayama らの結果[3]によると、90°Cの大気飽和水溶液では、塩化物濃度が 10^{-2} mass%に満たない場合にも、純チタンはすき間腐食を生じる。このため、処分環境の地下水が海水起源である場合には、耐すき間腐食性に優れた、Gr.17などのTi-Pd合金の使用が検討されている。また、チタンは水素脆化に対して高い感受性を有している。これは、チタン材料に侵入した水素が、脆い、Ti-H 化合物を形成することに起因する。還元性環境でのカソード反応は、専ら水素発生反応によって担われる。このため、還元状態の処分環境を模擬した溶液中での、純チタンの水素吸収特性ならびに脆化挙動について検討が進められている。

中性の還元性環境でチタンに侵入した水素が、材料内部をどのように移動す

るかについては二種類のモデルがある。第1のモデルでは、侵入した水素は表面近傍の水素化物層にのみ存在し、金属相内部への水素の拡散はほとんど生じないとする。カソード電解によって、純チタン中に水素を吸収させた場合には、このモデルが成立する[4]。しかしながら、実際の処分環境では、水素の発生速度は、カソード電解の電流値と比較すると桁違いに小さい。第2のモデルでは、侵入した水素は、水素化物として表面近傍に留まるのではなく、金属相中を原子状水素として内部へ拡散すると考える。第1のモデルでは、実験によって求められた水素化物層の破壊限界厚さと、推定される水素化物層の成長速度とを比較することにより、長期にわたる健全性が評価する[5]。一方、第2のモデルでは、同じく、実験で求められた材料が脆化する臨界含有水素濃度と、推定される水素の侵入速度ならびに拡散則より求めた、材料中の平均水素濃度とを比較することにより、脆化の可能性を予測する[6]。臨界含有水素濃度は、水素含有量の異なる試験片を用いて破壊力学試験をおこなうことにより、精度良く求めることができる。したがって、工学的には、第2のモデルが成立する場合の方が信頼性の高い予測がおこなえる。しかしながら、侵入した水素が、実際の処分環境では、第1のモデルではなく、第2のモデルに従って分布するとの実証的根拠は殆ど示されていない。

純チタンの結晶構造は、常温では六方最密(hcp)であるものの、882°C以上では同素変態を生じて体心立方(bcc)へと変化する。チタンの平衡状態図では、hcp構造を持つ結晶が α 相、bcc構造を持つものが β 相と呼ばれる。しかし、VやMo, Nbなどを、一定量以上、チタンに合金元素として添加すると、高温相である β 相が常温まで残留するようになる。これらの添加元素は β 安定化元素と呼ばれ、その添加量に応じて、常温で $\alpha + \beta$ の二相あるいは β 単相のチタン合金を形成する。なお、チタンに侵入した水素も、同じく β 安定化元素として作用する。bcc結晶は、最密構造である hcp 結晶とは対照的に、水素の固溶度が高かつ、拡散係数も大きい。したがって、 β 単相のチタン合金（以下 β 型 Ti とする）においては、侵入した水素は、明らかに第2のモデルに従って材料内部へ拡散する。また、溶体化された β 型 Ti の臨界含有水素濃度は、純チタンの臨界水素濃度とほぼ同水準である。例えば、 β 型 Ti の一種である Ti-15%Mo-3%Nb-3%Al の場合 [7]、脆化（最大応力の大きな低下）が生じる臨界水素濃度は溶体化材では約 1000ppm である。この値は、工業用純チタンの臨界水素濃度である 500ppm[8]よりもむしろ大きい。以上から、 β 型 Ti は、長期間のにわたる水素侵入による脆化の有無を、高信頼に予測するのに適したチタン材料であると考えられる。また、その結晶構造から、 α 型チタンと比較し、加工性ならびに整形性に優れているのも、大きな利点と言えよう。

しかしながら、 β 型 Ti は合金であることから、純チタンと比較すると酸化性

環境での全面腐食性が劣る可能性がある。また、同じく、合金であることから、純チタンの場合には見られない、孔食や応力腐食割れに対する感受性を示す可能性もある。

本研究では、耐食性に優れた β 型TiであるTi-Mo系合金について、塩化物イオンを含む模擬処分環境での、(1)全面腐食速度ならび孔食発生の可能性(2)すき間腐食発生の可能性(3)環境脆化に対する感受性について検討した。試験片には、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金を使用した。(1)はアノード分極曲線の測定結果より推察した。(2)を検討するため、辻川らの迅速法に準じた手順[9]で、すき間腐食の再不働態化電位($E_{R,Crev}$)を測定した。また、得られた $E_{R,Crev}$ 値の妥当性をチェックするために、定電位に制御したすき間腐食試験片の、アノード電流の経時変化を長時間にわたり測定した。(3)については、試験片を酸化性から還元性に至る種々の電位に制御した状態で低速度ひずみ試験(SSRT)をおこない、最大応力の電位依存性などを検討した。

2. アノード分極曲線の測定

2.1. 実験方法

供試材には、株式会社神戸製鋼所より提供を受けた、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金(以下Ti-15Mo合金とする)の熱間圧延板(2.5mm厚)を受け入れのまま使用した。供試材の化学組成を表1に示す。この板材から40mm×22mmの平板を

表1 供試材(Ti-15Mo合金)の化学組成 (mass%)

C	Mo	Al	Fe	Zr	O	H	N
0.005	14.76	3.01	0.037	4.90	0.16	0.0006	0.0070

切り出し試験片とした。前処理として、1200番までエメリ研磨ならびにアセトン中での超音波洗浄をおこなった。試験片上部にリード線(ガラス管を被せたチタン線)をスポット溶接したあと、溶接部を含む試験片上部をシリコンシーラントで被覆した。被覆後の露出面積は1525mm²とした。試験液には、模擬ベントナイト水に海水相当の塩化物イオンを添加した、3.5mass%NaCl+813mg/l Na₂SO₄+744mg/l NaHCO₃溶液を用いた。液温は90±1°Cに制御した。試験液は高純度窒素ガスを用いて脱気した。ガスの吹き込みは試験開始2時間前から終了まで連続して行った。分極測定は、銀・塩化銀参照電極を用いて、50mV/5min.の電位ステップ法でおこなった。

2.2. 結果と考察

測定結果を図1に示す。分極曲線の形状から Ti-15Mo 合金は、試験液中で不働態化していると判断される。図に示されているとおり、不働態保持電流（全面腐食速度）は、約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。同じ条件下で純チタン(JIS 第1種)の分極曲線を測定したところ、同様の保持電流値を示した。したがって、酸化環境における Ti-15Mo 合金の全面腐食速度は、純チタンと同一と判断される。また、900mV vs SCE に至る電位範囲において、不働態皮膜の破壊による電流の立ち上がりは見られない。したがって、Ti-15Mo 合金も純チタンと同じく、中性塩化物水溶液中では孔食を生じないと推察される。

不働態保持電流の値が近似していることから、Ti-15Mo 合金の不働態皮膜は、純チタンと同じく TiO_2 皮膜が形成されているものと推測される。したがって、酸化環境だけではなく、還元環境においても純チタンと同様の耐食性が期待される。しかしながら、同様な耐食性を有することを実証するためには、種々の還元電位に保持した際の Ti-15Mo 合金の皮膜組成を XPS などで解析し、純チタンの皮膜と同様な組成を持つこと確認する必要がある。今後の課題としたい。

2.3. 結論

海水起源の地下水の処分環境を想定した、3.5mass%NaCl を含む模擬ベントナイト水中で、Ti-15Mo 合金のアノード分極曲線を測定した。分極曲線の形状より以下の結論が得られた。

- (1) 酸化性環境では不働態化していた。
- (2) 不働態保持電流は約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、同じ条件下で測定した純チタンの不働態保持電流とほぼ一致した。
- (3) 自由表面から孔食が発生する可能性はない。

3. すき間腐食感受性の検討

3.1. すき間腐食の再不働態化電位 ($E_{R,\text{CREV}}$) の測定

3.1.1. 実験方法

供試材には、2.1 と同じ Ti-15Mo 合金を使用した。使用したすき間腐食試験片の形状を図2に示す。2.5mm 厚の Ti-15Mo の板材から $40\text{mm} \times 22\text{mm}$ の平板を切り出し中央部に半径 3mm の穴を開けた。同じく中心に半径 3mm の穴を開けた半径 10mm の PSF 樹脂製の円筒を用いて、Ti-15Mo 板材の両側にすき間を形成させた。純チタン製のボルトを使用し、樹脂円筒と Ti-15Mo 板を $40\text{kgf}\cdot\text{cm}$ のトルクで締め付けた。また、すき間内面の不働態皮膜を予め溶解させておくため、樹脂円筒をセットする直前に、板材側のすき間部となる部分に 3 N の HCl 溶液を塗布した。また、締め付け後に、ボルト本体と Ti-15Mo 板が絶縁さ

れていることをテスターで確認した。試験液には、0.35mass%から25mass%のNaClを含む模擬ベントナイト水溶液(813mg/l Na₂SO₄+744mg/l NaHCO₃)を用いた。また、NaCl濃度が3.5mass%ならびに10mass%の場合については、模擬ベントナイト水の成分を含まない溶液中においても測定をおこなった。液温は90±1°Cに制御した。試験液は高純度窒素ガスを用いて脱気した。ガスの吹き込みは試験開始2時間前から終了まで連続して行った。すき間腐食再不働態化電位(E_{R,CREV})は、辻川らの方法に準じて測定した。測定系の概要を図3に示す。試験液のすき間腐食試験片の電位を、浸漬電位から20mV/min.で貴電位方向に移動させた。試験片のアノード電流(すき間腐食電流)が約370μAに達した時点で、すばやく、試験片電位の制御を定電位法から定電流法に切り替えた。制御を切り替える直前のアノード電流を、定電流状態で2時間保持してすき間内部の腐食を進展させた。すき間腐食の進展により、浸漬電位が卑化したのを確認した後、再び、試験片電位の制御を定電流法から定電位法に切り替えた。制御を切り替える直前の浸漬電位を、設定電位として定電位状態で2時間保持した。2時間の保持中に5μA以上のアノード電流が上昇した場合には、設定電位を10mV卑電位側へ移動させた。この操作を繰り返し、2時間の保持時間中に、電流の上昇傾向が認められなくなった電位を、すき間腐食再不働態化電位(E_{R,CREV})とした。

3.1.2. 結果ならびに考察

Ti-15MoのE_{R,CREV}の測定結果を表2に示す。空気飽和された水溶液中の耐

表2 すき間腐食再不働態化電位(E_{R,CREV}) 測定結果

NaCl濃度 (mass%)		25	10	3.5	1.0	0.35
E _{R,CREV} (mV vs SHE)	模擬ベントナイト成分* を含む試験液	+468	+686	+765	+995	+1112
	NaClのみの試験液		+634	+771		

*744mg/l·NaHCO₃+813mg/l·Na₂SO₄

食性金属の腐食電位は、材料の種類や液温によらず以下の式で表される[10]。

$$E_{corr}(\text{mV vs SHE}) = 733 - 59 \cdot \text{pH} \quad (1)$$

この式に従うと、溶液が中性(pH=7)の場合の腐食電位は+320mVとなる。こ

れに対して、測定された $E_{R,CREV}$ の値は、飽和濃度に近い NaCl を含んでいる 25mass% の結果においても、この腐食電位値よりも約 150mV 高い。なお、処分環境の pH は 8 以上と推定されることから、実際の腐食電位は +320mV よりも低い。以上より、Ti-15Mo は、処分環境の地下水が海水起源であったとしても、すき間腐食を生じる可能性はないと判断される。なお、表 2 に示した結果では、NaCl 濃度が 10mass% の場合、模擬ベントナイト成分を含む溶液は、含まない溶液と比較して $E_{R,CREV}$ 値が約 50mV 高い。しかしながら、濃度が 3.5mass% の場合には、含まない方がやや電位が高くなっている。両濃度での結果を総合すると、模擬ベントナイト成分の有無による $E_{R,CREV}$ 差は、測定誤差の範囲程度であると考えられる。

表 2 に示した $E_{R,CREV}$ 値を、Nakayama らが求めた[3]、Gr.1 純チタンならびに Gr.12 チタン合金の $E_{R,CREV}$ の塩化物イオン濃度依存性のグラフにプロットした結果を図 4 に示す。あわせて、100°Cにおける Gr.17 チタン合金の $E_{R,CREV}$ の文献値[11]をプロットした。Ti-15Mo の $E_{R,CREV}$ は、Ti-Pd 合金である Gr.17 よりは低いものの、Gr.-1 や Gr.12 と比較すると、全ての塩化物イオン濃度範囲において 500mV 以上高い値を示している。なお、海水相当の 3.5mass% の塩化物イオン濃度における Gr.-1 や Gr.12 の $E_{R,CREV}$ は、pH=7 の腐食電位である +320mV を大きく下回っている。

3.2. 定電位設定下におけるすき間腐食電流の経時変化

3.2.1. 実験方法

供試材は 3.1.と同じく、表 1 に示した組成を持つ Ti-15Mo 合金を使用した。すき間腐食試験片の形状、前処理方法についても 3.1.と同様にした。また、すき間材 (PSF 円筒) の締め付け前には、同じく、3N の HCl 溶液を塗布した。試験液には、3.5mass% NaCl + 744mg/l NaHCO₃ + 813mg/l Na₂SO₄ 溶液を使用した。液温ならびに溶液の脱気方法も、2.1 ならびに 3.1.1.で述べた方法と同様にした。表 2 に示したとおり、この試験液の $E_{R,CREV}$ は、+765mV vs SHE である。この電位値は、実験に使用した銀・塩化銀電極基準に換算すると+543mV となる。そこで、本実験では、すき間腐食試験片の電位を、+543mV よりも 10mV 卑な 533mV ならびに、10, 30, 50mV 貴な、+553, +573, +593mV (いずれも銀・塩化銀電極基準) に設定して、アノード電流の経時変化を測定した。

3.2.2. 結果と考察

図 5 に各設定電位におけるアノード電流の経時変化を示す。いずれの設定電位においても、初期にアノード電流のピークが見られる。これは、すき間部に 3N の HCl 溶液を塗布し、予め同部分を脱不働態化状態にしておいたことによ

ると推察される。 $E_{R,CREV}$ よりも 10mV 卑な、533mV に設定された試験片のアノード電流は、浸漬開始後 1200 分程度で $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の値に収束する。図 1 のアノード分極曲線における、 $E_{R,CREV}$ 近傍 (+765mV vs SHE) の不働態保持電流は $0.9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。 $+533\text{mV}$ の収束電流値である、2.5 から $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ は、この不働態電流値よりもわずかに大きいものの、同電位に設定された試験片のすき間部は、約 10 時間で再不働態化されたと判断できる。一方、 $E_{R,CREV}$ よりも 50mV 貴な、593mV に設定された試験片は、48 時間浸漬後においても $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の高いアノード電流を保っており、すき間部は持続的に溶解していた。 $+573$ ならびに $+553\text{mV}$ では、アノード電流値は降下の傾向を示しているものの、 $+533\text{mV}$ での結果と比較するとその変化は緩やかである。以上の結果より、3.1.1. に示した迅速法で求めた、3.5mass% NaCl + 744mg/l NaHCO₃ + 813mg/l Na₂SO₄ 溶液中での $E_{R,CREV}$ 値は、数 10mV 程度、保守的な評価となっている可能性はあるものの、おおよそ妥当な値が得られているものと判断される。

3.3. 結論

種々の塩化物水溶液中において、辻川らの方法に準じた手順で、Ti-15Mo 合金のすき間腐食の再不働態化電位 ($E_{R,CREV}$) を測定した。その結果以下の結論が得られた。

- (1) Ti-15Mo は、処分環境の地下水が、海水起源のものであったとしても、すき間腐食を生じる可能性はないと判断される。
- (2) 塩化物イオン濃度が等しい場合、模擬ベントナイト成分の有無は、 $E_{R,CREV}$ の測定値に影響を与えないと推察される。
- (3) 迅速法によって求められた $E_{R,CREV}$ は、数 10mV 程度保守的に評価されている可能性はあるものの、適切な電位値と判断される。

4. 低速度ひずみ試験 (SSRT) による環境脆化感受性の評価

4.1 実験方法

供試材には、上述の実験と同じく表 1 の Ti-15Mo 合金を使用した。2.5mm 厚の Ti-15Mo の板材から 図 6 に示した形状の平板引張試験を、放電加工によって作成した。また、同じく放電加工によって、引張試験片の平行部の両側に、先端が半径 0.25mm の切り欠きを付与した。切り欠き部の拡大図を、図 6 の下段に示す。前処理は、まず、切り欠き部を除く試験片の平行部をエメリ紙で 2000 番まで仕上げた。ついで、粒径 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを塗ったバフを用いて、切り欠きの内面を含む平行部全体を研磨仕上げした。アセトンで洗浄した後、平行部の中心付近 5mm を残して、他の部分はシリコンシーラントで被覆した。試験液には 3.5mass% NaCl+744mg/l NaHCO₃+813mg/l Na₂SO₄ 溶液

を用い、液温は $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に制御した。なお、試験液の 80°C での pH は 8.0 から 8.1 であった。試験液は、高純度窒素ガスを用いて脱気した。ガスの吹き込みは試験開始 2 時間前から終了まで連続して行った。ポテンショスタットを用いて、試験片の電位を一定値に制御した状態で、低速度ひずみ試験器を用いて、試験片に $2.0 \times 10^{-4} \text{ mm/min.}$ の引張速度を付与した。試験は電位値を変えて 4 回おこなった。各試験での設定電位は、 -1500 , -1000 , -500 , ならびに $+35\text{mV}$ (vs Ag/AgCl) とした。なお、 $+35\text{mV}$ は、式 (1) の pH を 8 とした際の電位に相当する。また、試験中は、試験片の荷重と伸び値、ならびに試験極と対極間の電解電流値を連続測定した。試験片応力は、荷重を切り欠き部の公称断面積 (5mm^2) で割った値とした。

4.2 結果と考察

種々の定電位に設定された Ti-15Mo の SSRT の結果を表 3 に示す。また、試

表 3 各設定電位における最大応力ならびに破断伸び

設定電位 (mV vs Ag/AgCl)	最大応力(MPa)	破断伸び(mm)
-1500	763	1.36
-1000	840	1.37
-500	739	1.39
+35	704	1.34

験時における応力-伸び曲線を図 7 に示す。表 3 に示されているとおり、最大応力は、 -1000mV が最も高く、 $+35\text{mV}$ (vs Ag/AgCl) が最も低い。破断伸びについては、設定電位による差異は明瞭ではなかった。 -1500mV における電解電流はカソード電流であり、その値は経時的に増加した。試験開始直後は -2mA であったが破断直前には -6mA に至った。これに対し、 -1000mV では、試験期間全体を通じて約 $-2\mu\text{A}$ の電流しか流れなかった。 -1500mV の最大応力が -1000mV よりも低いのは、前者のカソード電解電流値が後者と比較し 3 衍も大きいことから、水素脆化による影響であると推察される。しかしながら、Ti-15Mo の水素脆化感受性の大小を、純チタンとの比較において論議するためには、同じ形状の純チタン試験片を用いて、同様の測定をおこなう必要がある。現在、筆者らの研究室では、純チタン試験片の定電位 SSRT について検討を進めている。近日中に、純チタンと Ti-15Mo の水素脆化感受性の大小を報告する予定である。

-1000mV 以上については、設定電位が貴になるほど最大応力が小さくなっ

ている。仮に、Ti-15Mo が APC 型 SCC の感受性を全く持たないのであれば、設定電位が高くなるほど（水素の侵入が抑制されるほど）、最大応力は増加、ないしは一定値に収束すると考えられる。しかしながら、設定電位が最も貴な +35mV において、最大応力が最小値を示している。以上より、SSRT の結果を見る限り、Ti-15Mo は SCC に対して感受性を有していると言わざるを得ない。しかしながら、ステンレス鋼の場合、bcc 構造を持つフェライト系は fcc 構造を持つオーステナイト系とは異なり、SCC に対する感受性は極めて低い。今後は、Ti-15Mo の SCC に対する感受性が、SSRT においてのみ発生する特異現象でないか否かについて検討する必要があると考えられる。

4.3 結論

試験片を定電位に制御した状態で SSRT をおこない、Ti-15Mo の環境脆化感受性について評価した。その結果、Ti-15Mo は水素脆化に対する感受性だけではなく APC 型の SCC に対する感受性を有している可能性があることが示された。今後は、SCC 感受性が試験法に依存したものであるか否かについて検討する必要があると考えられる。また、水素脆化については、Ti-15Mo と純チタンの感受性を比較するため、現在、本実験と同様の条件下で、純チタンの SSRT をおこなっている。

文献

- [1] 安住和久, 山本源一, 瀬尾眞浩 : 材料と環境, 46, 176 (1997)
- [2] Johnson,L.H., and et al., AECL-10714, COG-93-4 (1994)
- [3] G.Nakayama, H.Wakamatu, and M.Akashi:Mat. Res. Soc. Symp., 294, 323 (1992)
- [4] 水野忠彦, 進藤紀一, 諸住高 : 防食技術, 26, 185 (1977)
- [5] 中村規子, 中山元, 深谷祐一, 明石正恒, 植田浩義 : 第 46 回材料と環境討論会講演集, 175 (1999)
- [6] 泊里治夫, 弁形剛, 下郡一利, 西村務, 和田隆太郎, 本田明, 谷口直樹 : 材料と環境, 48, 807 (1999)
- [7] G.A.Young Jr.,and J.R.Scully : Corrosion, 50 919 (1994)
- [8] C.F.Clarke, D.Hardie, and B.M.Ikeda : Corros. Sci., 39 1545 (1997)
- [9] 中山元, 明石正恒 : 材料と環境"99 講演集, p.321 (1999)
- [10] 中山元, 福田敬則, 明石正恒 : 腐食防食"93 講演集, p.415 (1993)
- [11] 中山元, 明石正恒, 植田浩義:第 46 回材料と環境討論会講演集, 93 (1999)

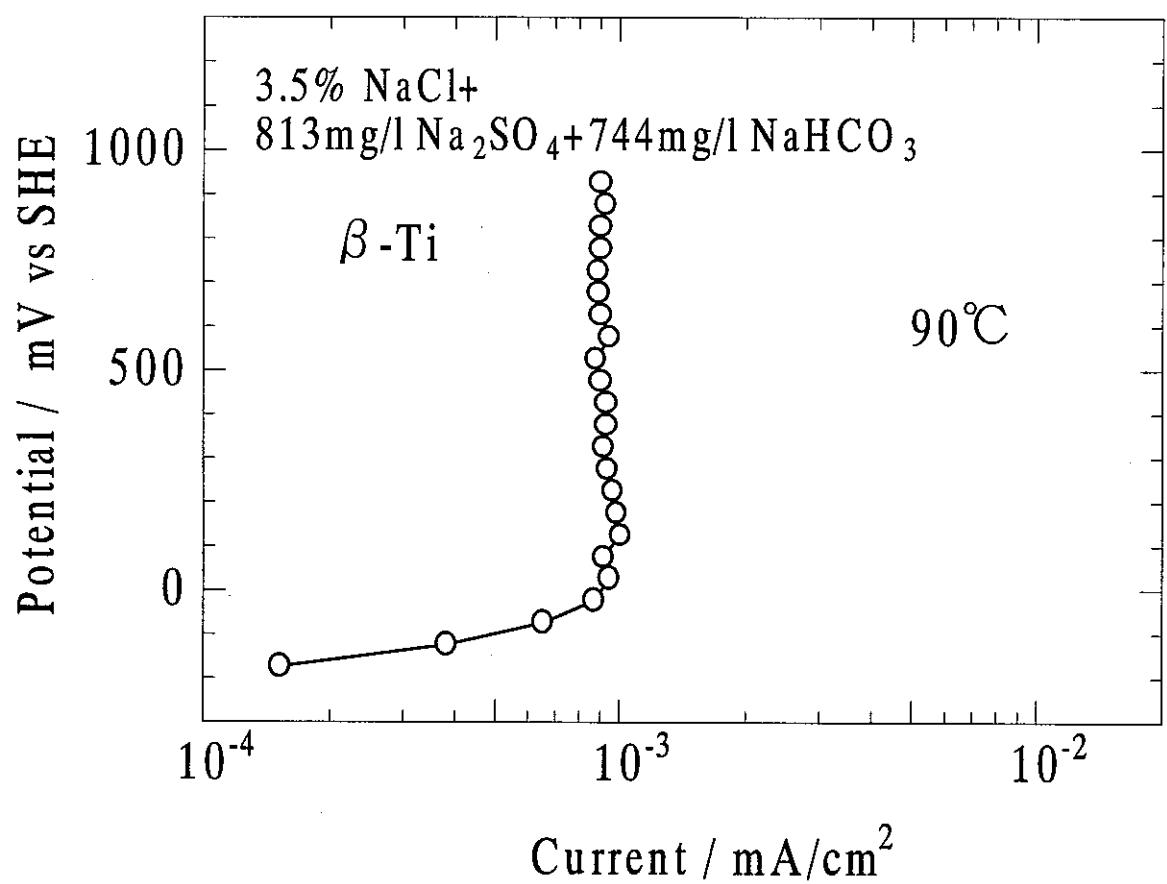


図1 Ti-15Mo合金のアノード分極曲線

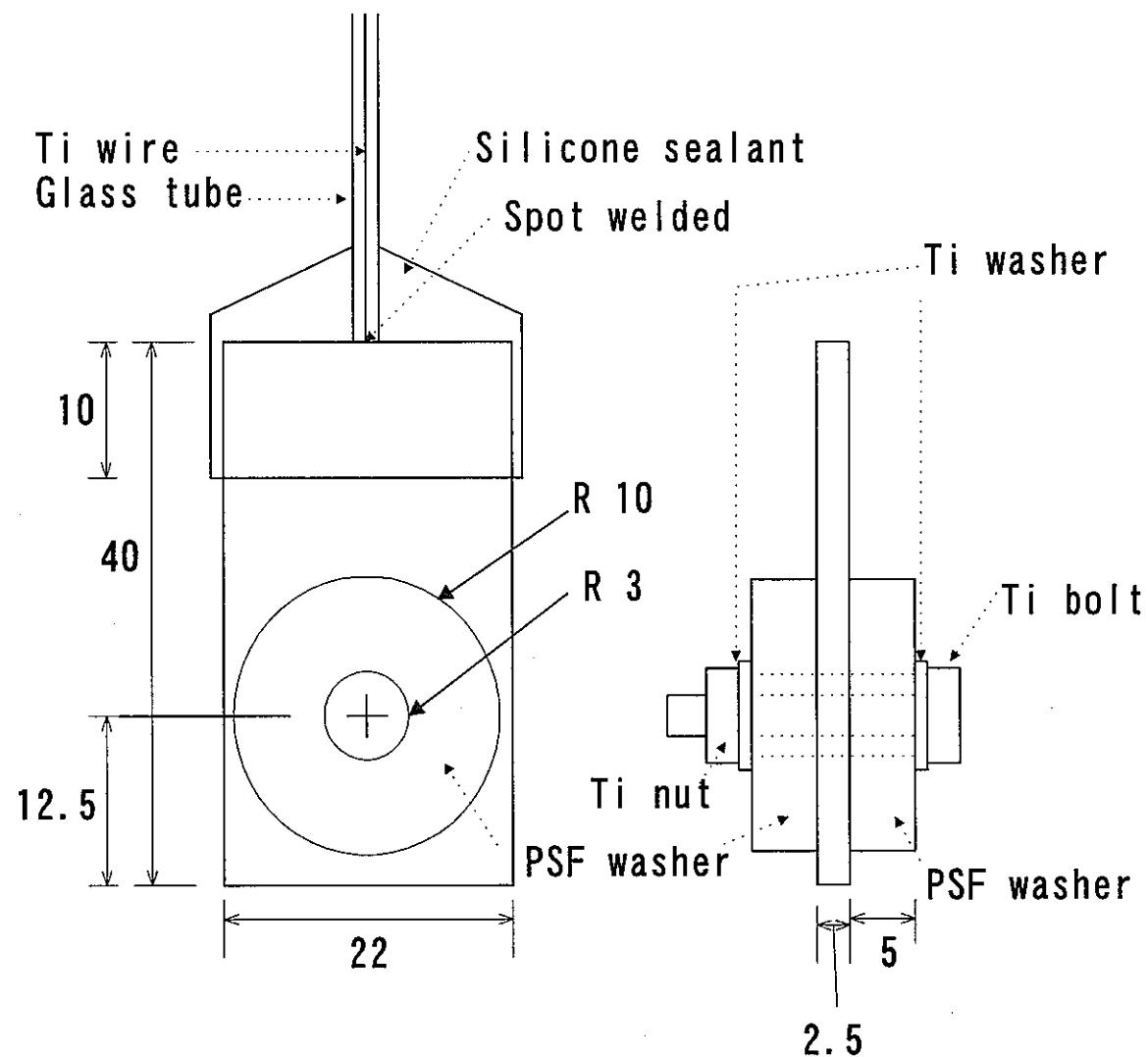


図2 すき間腐食試験片

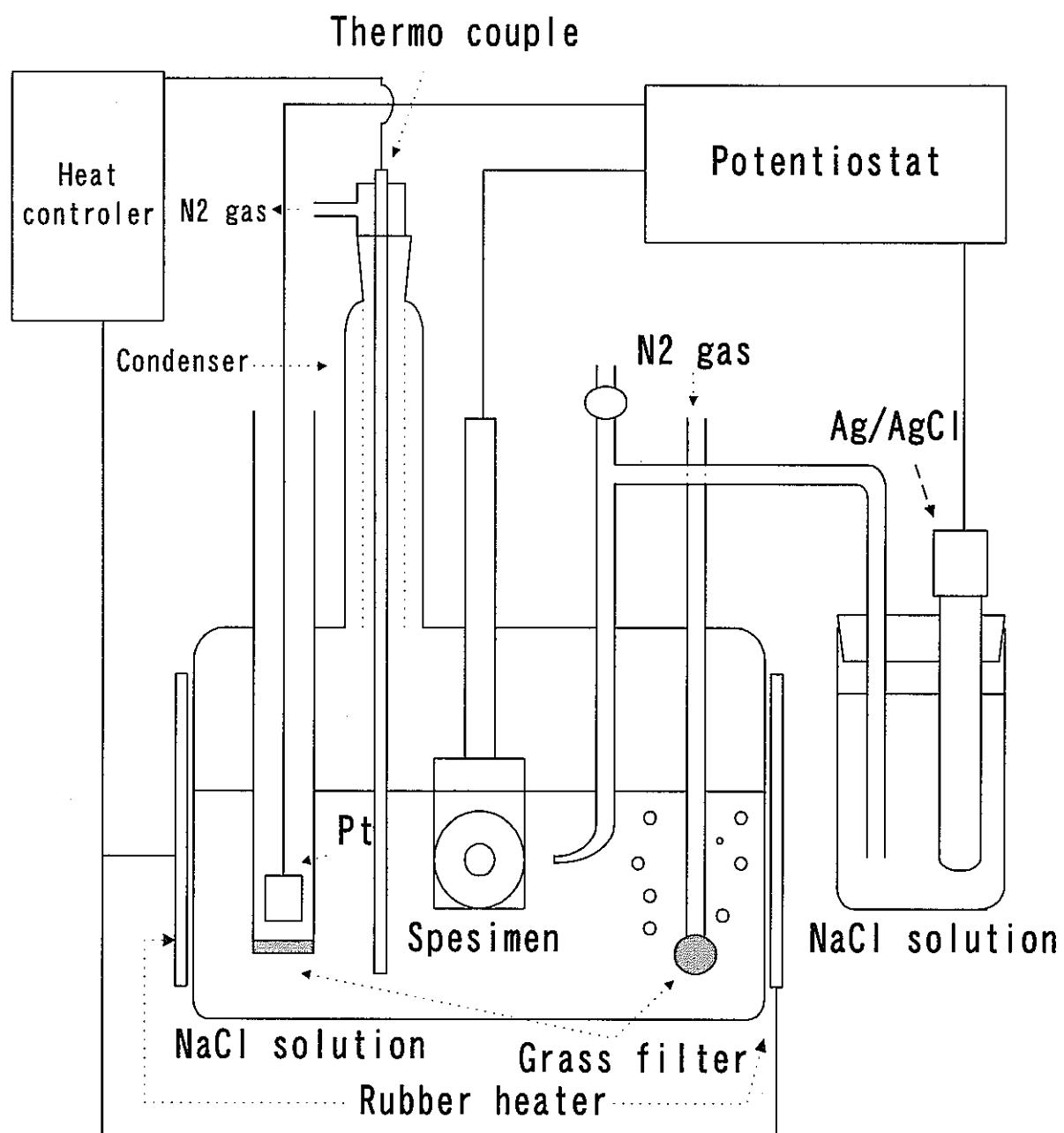


図3 すき間腐食再不働態化電位測定系

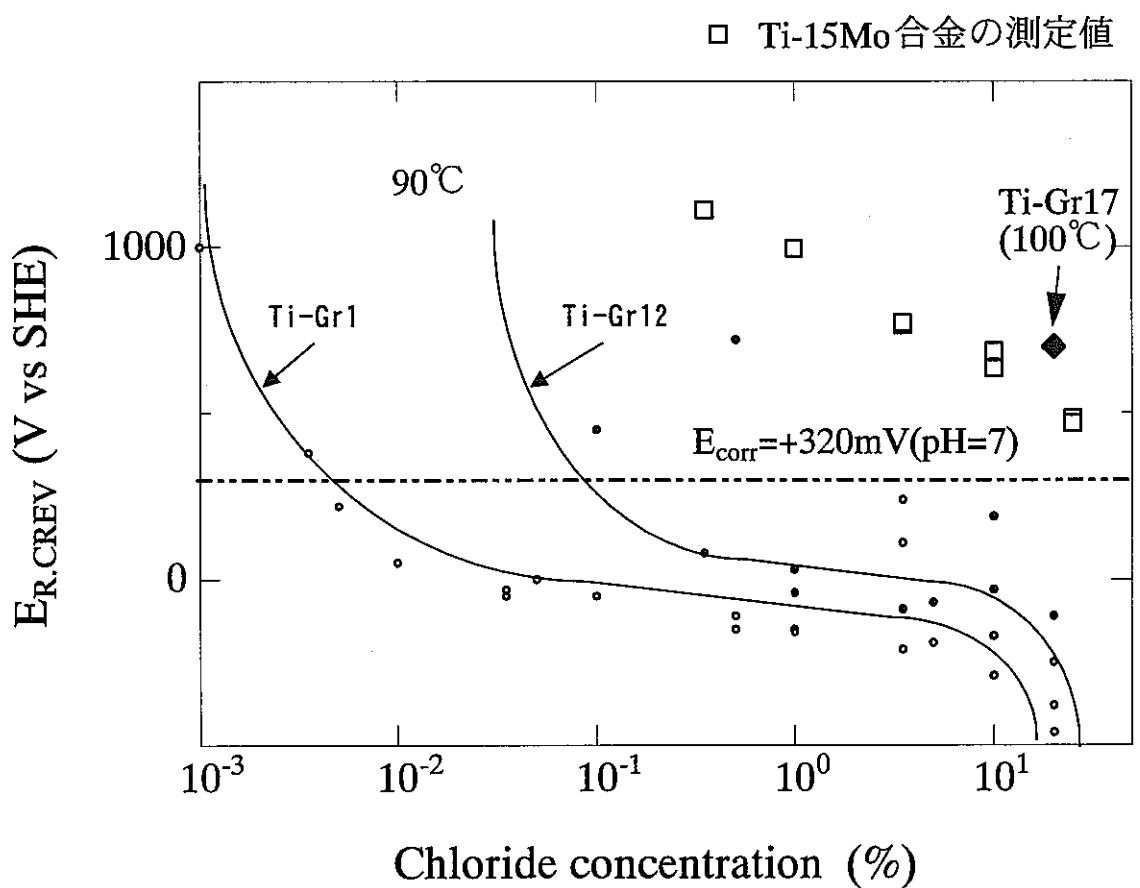


図4 Ti-15Mo の $E_{R,CREV}$ 測定結果ならびに Gr.1 と Gr.12 [3], Gr.17(100°C)[11] の
すき間腐食再不働態化電位の塩化物濃度依存性

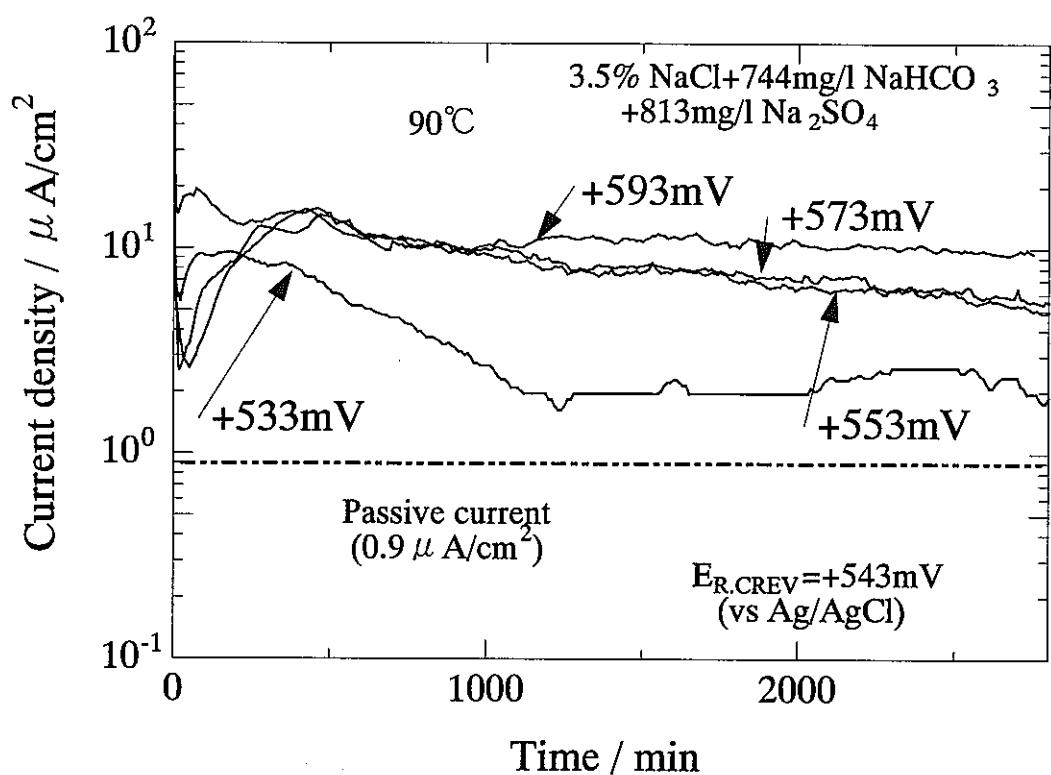
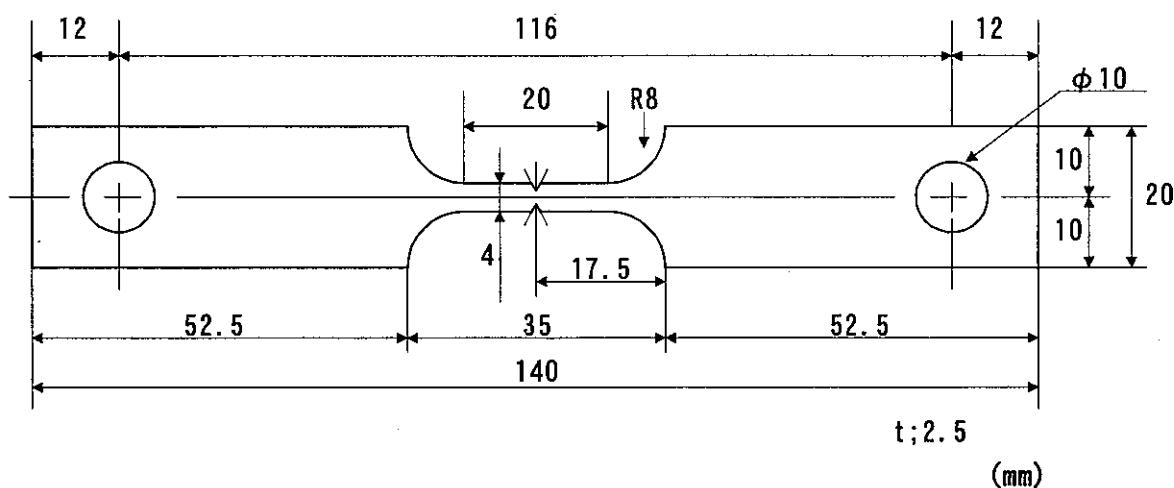


図5 定電位設定下におけるすき間腐食電流の経時変化



引っ張り試験片形状

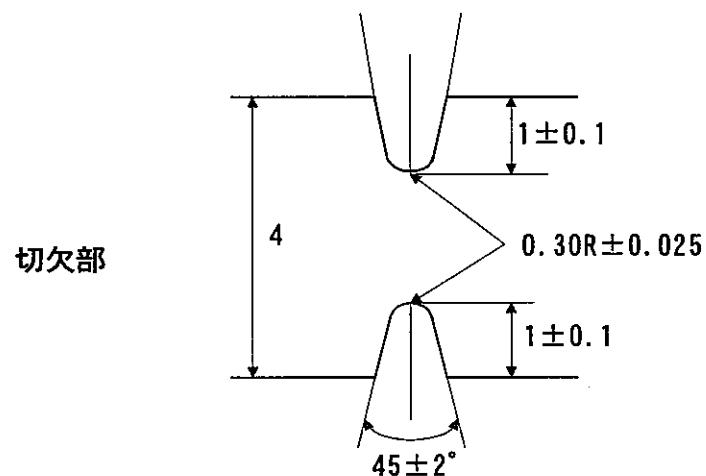


図6 SSRTに使用した引張試験片の形状

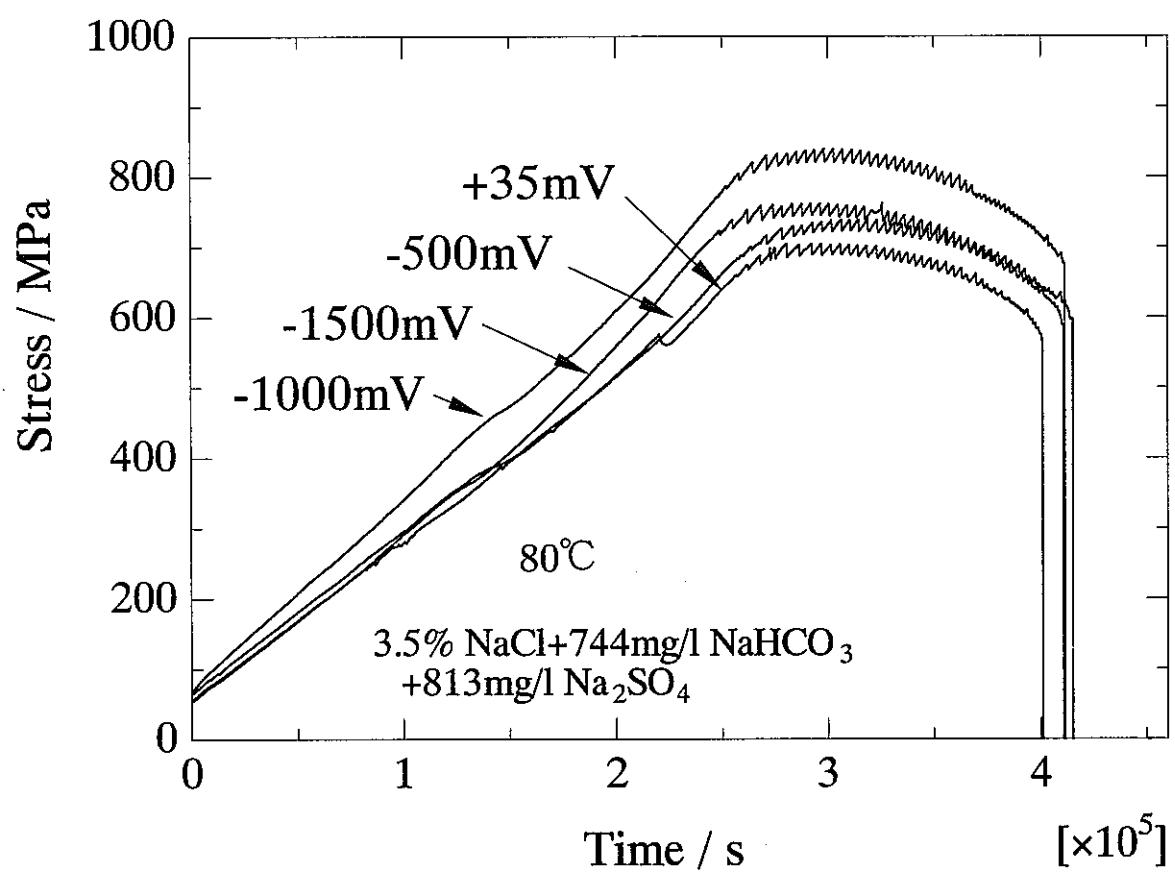


図7 応力一時間曲線