

JNC TJ8400 2000-015

炭素鋼の低合金鋼化による
カソード反応速度抑制の可能性検討
(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

石川島播磨重工業株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

炭素鋼の低合金鋼化によるカソード反応速度抑制の可能性検討

明石正恒* 深谷祐一* 朝野英一**

要旨

普通鋼(SM50B)、耐候性鋼(SMA490AW)、5%Ni鋼の研磨材表面における水素発生反応挙動は鋼種による差は確認されなかった。

上記3鋼種に500℃,1000時間の水蒸気酸化処理を施し、さび層を付与した。さび層は、普通鋼では外層が α -Fe₂O₃主体、内層は γ -Fe₃O₄主体、耐候性鋼は外層は α -Fe₂O₃主体、内層はCrが濃縮した γ -Fe₃O₄主体、5%Ni鋼では3層構造で外層が α -Fe₂O₃主体、中間層は γ -Fe₃O₄でいずれもAlが低濃度で混入し、内層若干Alが濃縮した高濃度Ni主体の層であった。

このさび層付与の3鋼種のカソード分極曲線は、さび層なしの研磨試験片と比べてTafel勾配は変わらないが、反応を水素発生反応と仮定した時の交換電流密度は大きく増大した。いずれの鋼種も表面が γ -Fe₃O₄主体のさび層で覆われた場合は、カソード反応が加速され、その腐食反応が加速された。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

契約番号 : 110D0138

機構担当部課室 : 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

* 石川島播磨重工業株式会社 技術研究所 材料部

** 石川島播磨重工業株式会社 原子力事業部 原燃技術部

Study on Cathodic Reaction Control Efficiency by Low Alloy Steels

Masatsune Akashi, Yuuichi Fukaya*, Hidekazu Asano**,

Abstract

Difference of hydrogen generation phenomena on the surface of the Steels were not observed between carbon steel, atmospheric corrosion resisting steel and 5%-Ni steel. Rust layer was formed on these three-type of steels by steam oxidation method. And the chemical composition of the rust for the steels were basically two(2) layers structure for the previous two steels as hematite(Fe_2O_3) based for the outer layer and magnetite(Fe_3O_4) based for the inner layer. And for the last steel, it had three(3) layer in the rust as hematite(Fe_2O_3) based for the outer layer, magnetite(Fe_3O_4) based for the intermediate layer and Ni based layer for the inner layer. These steels showed mostly same Tafel gradient in their cathodic polarization curves compare with that for no rust specimens. However, the exchange current density which reaction is assumed as a hydrogen generation reaction was largely increased. The cathodic reaction for each steels whose surface is covered by magnetite layer might be accelerated, then the corrosion rate was considered as accelerated, too.

This work was performed by Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. under contract with Nuclear Cycle Development Institute.

Contract No. : 110D0138

JNC Liaison : Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. ,Material Dept. Research Institute

** Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. Nuclear Fuel Cycle Development Dept. Nuclear Power Division

目次

	項
1.はじめに	1
1.1 背景	1
1.2 目的	2
1.3 研究の概要	2
2.研究内容	3
2.1試験の基本条件	4
2.1.1 供試材	4
2.1.2 試験溶液	5
2.1.3 さび層付与処理	5
2.1.4 カソード分極測定	5
2.2 検討項目・試験条件	7
3.試験	8
3.1 水蒸気酸化さび層付与試験片のさび層分析	8
3.1.1 断面ミクロ観察	8
3.1.2 さび層成分のX線回折	9
3.1.3 EPMA分析	9
3.2研磨試験片のカソード分極曲線測定	23
3.3水蒸気酸化さび層付与試験片のカソード分極曲線測定	28
4.まとめ	37
5.今後の課題	38
参考文献	39

図表リスト

- 図3.1-1 X線回折によるさび層成分の同定結果（普通鋼SM50B、水蒸気酸化試験後） 14
- 図3.1-2 X線回折によるさび層成分の同定結果（耐候性鋼SMA490AW、
水蒸気酸化試験後） ・ 15
- 図3.1-3 X線回折によるさび層成分の同定結果（5%Ni鋼、水蒸気酸化試験後） …… 16
- 図3.1-4 さび層のEPMA元素分析カラーマッピング結果（耐候性鋼SMA490AW、
水蒸気酸化試験後、元素分析：Fe,O） … 18
- 図3.1-5 さび層のEPMA元素分析カラーマッピング結果（耐候性鋼SMA490AW、
水蒸気酸化試験後、元素分析：Cu,Cr） … 19
- 図3.1-6 さび層のEPMA元素分析カラーマッピング結果（5%Ni鋼、
水蒸気酸化試験後、元素分析：Fe,O） … 21
- 図3.1-7 さび層のEPMA元素分析カラーマッピング結果（5%Ni鋼、
水蒸気酸化試験後、元素分析：Cu,Cr） … 22
- 図3.2-1 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片の
カソード分極曲線（普通鋼SM50B、#600研磨試験片） … 24
- 図3.2-2 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片の
カソード分極曲線（耐候性鋼SMA490AW、#600研磨試験片） … 25
- 図3.2-3 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片の
カソード分極曲線（5%Ni鋼、#600研磨試験片） … 26
- 図3.2-4 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での各種研磨試験片の
カソード分極曲線（5%Ni鋼、#600研磨試験片） … 27
- 図3.3-1 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与普通鋼試験片の
カソード分極曲線（SM50B、1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理） … 33
- 図3.3-2 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与耐候性鋼試験片の
カソード分極曲線（SMA490AW、1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理） … 34
- 図3.3-3 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与5%Ni鋼試験片の
カソード分極曲線（5%Ni、1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理） … 35
- 図3.3-4 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での各種さび層付与試験片の
カソード分極曲線（5%Ni鋼、1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理） … 36

表2.1-1	試験に用いた各種供試材の化学成分	4
表3.1-1	さび層の分析調査項目	8
表3.1-2	EPMA分析元素	9
表3.2-1	各種研磨試験片上の水素発生反応の交換電流密度 i_0 およびTafel勾配値 b	23
表3.3-1	試験片上でのカソード反応の交換電流密度 i_0 の研磨材と さび層付与材との比較	29
表3.3-2	試験片上でのカソード反応のTafel勾配, b 研磨材とさび層付与材との比較	29
写真3.1-1	さび層の断面ミクロ観察 (普通鋼SM50B、1000h水蒸気酸化処理)	11
写真3.1-2	さび層の断面ミクロ観察 (耐候性鋼SMA490AW、1000h水蒸気酸化処理)	12
写真3.1-3	さび層の断面ミクロ観察 (5%Ni鋼、1000h水蒸気酸化処理)	13
写真3.1-4	EPMAマッピング位置のSEM像 (耐候性鋼SMA490AW、 1000h水蒸気酸化処理)	17
写真3.1-5	EPMAマッピング位置のSEM像 (5%Ni鋼、1000h水蒸気酸化処理)	20
写真3.3-1	水蒸気酸化した普通鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真 (SM50B、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	30
写真3.3-2	水蒸気酸化した普通鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面の200倍光顕観察写真 (SM50B、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	30
写真3.3-3	水蒸気酸化した耐候性鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真 (SMA490AW、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	31
写真3.3-4	水蒸気酸化した耐候性鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面の 200倍光顕観察写真 (SMA490AW、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	31
写真3.3-5	水蒸気酸化した5%Ni鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真 (5%Ni、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	32
写真3.3-6	水蒸気酸化した5%Ni鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面の 200倍光顕観察写真 (5%Ni、1000h水蒸気酸化処理、最外層バフ研磨材)	32

1 はじめに

1.1 背景

軽水炉からの使用済み燃料の再処理過程で排出される高レベル放射性廃棄物(HLW)は濃縮、ガラス固化されてキャニスタに封入される。固化体キャニスタは地上の一次貯蔵施設で一定の冷却期間保管された後、処分容器(オーバーパック)に入れられ、地下 1,000m 付近の深地層中に埋設され、永久的に処分される。このオーバーパックの候補材として検討されている炭素鋼は当該環境で不動態化した場合は、環境によってはすきま腐食、応力腐食割れといった局部腐食生起の懸念があるが、全面腐食形態をとる場合は通常は腐食進展予測が比較的容易であるから、その速度が小さい場合には必要な腐食しろをもって健全性を証明し得る。処分環境としての深地層地下水環境は本来酸素のない完全脱気環境であるから、処分操業中に地上から大気として持ち込まれる酸素が消費された後は、金属材料の腐食反応を支えるカソード反応は水(H₂O)の還元反応(水素発生反応)となる。オーバーパック材料としての炭素鋼の腐食速度(=水素発生速度)は鉄のアノード溶解反応と水素発生反応の速度論的平衡で決定されるから、高々 $\mu\text{m/y}$ オーダーの極めて遅い速度の均一腐食進展が期待される¹⁾。

しかしながら、最近兒島ら²⁾により完全脱気環境でさび層としてのマグネタイト(Fe₃O₄)の堆積による腐食加速の可能性があることが指摘された。すなわち、緩衝材としてのベントナイト圧粉層と炭素鋼試験片との間に腐食生成物を模擬したマグネタイト(Fe₃O₄)層を設置して、海水を供給する実験で、最大 0.9 mm/y(約 0.9 A/m²)という大きな速度の腐食進展を観察した。

この実験事実は、完全脱気環境で炭素鋼オーバーパックが予想外の大速度で腐食し、大速度の水素発生が生じることを意味するから、オーバーパック候補材としての炭素鋼に重大な懸念を呼ぶことになる。

1.2 目的

オーバーパック材として炭素鋼の使用を考慮した場合、単味のマグネタイト試薬で模擬した腐食生成物層によって加速されたその腐食速度は、あまりにも大きい。したがって、何らかの対策を検討する必要がある。本研究では、この対策案の一つとして、炭素鋼に合金元素を添加してさび層の性質を変化させた試験片について各種の電気化学的検討を実施して、上述した腐食速度加速現象に対する抑制効果の可能性を検討することを目的とした。

1.3 研究の概要

本研究では、普通鋼および耐候性鋼などの低合金鋼に水蒸気酸化処理を施すことにより表面にさび層を生成させた試験片を作製し、その試験片のカソード分極曲線測定および生成したさび層の皮膜分析を実施して、生成したさび層の性状により、そのさび層表面で生じるカソード反応を抑制し得るか否かについての検討を実施した。

2 研究内容

普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 添加鋼について, 表面にマグネタイトが生成することが予測される条件での水蒸気酸化処理を実施して, さび層付与試験片を作製する. このさび層については, 断面マイクロ観察, X 線回折および EPMA 分析によりその性状を評価する. このようにして作製したさび層付与試験片について, 海水系の地下水を起源とした模擬ペントナイト平衡水中でカソード分極曲線測定を実施する. 湿式研磨した試験片についても同様にカソード分極曲線測定を実施し, 両者を比較することにより, カソード反応が抑制されうるか, すなわちカソード反応電流が抑制されうるかを検討する.

2.1 試験の基本条件

2.1.1 供試材

供試材はまず基準材料の普通鋼として溶接構造用圧延鋼材 SM50B を選定した。次に低合金鋼についてであるが、まずさび層の抵抗が高まればその表面上で起こるカソード反応としての水素発生反応は抑制されることが期待される。そこで低合金鋼としてはまずさび層の抵抗を高める意味で、通常の大気環境に暴露された場合には内層に Cr, Cu などが濃縮した安定さび層を形成する耐候性鋼 SMA490AW を選定した。さらに、さび層中に水素発生反応の交換電流密度が小さい合金元素が含まれる場合、そのさび層表面での水素発生反応の抑制効果が期待される。そこで交換電流密度が Fe よりも小さい Al, Ni³⁾を添加元素として含有している 5%Ni 鋼を選定した。供試材としては以上の 3 種とした。試験片の形状はいずれも 20×20×3t の平板状である。各種供試材の化学成分を表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 試験に用いた各種供試材の化学成分

鋼種	成分 (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
普通鋼 (SM50B)	0.17	0.32	1.39	0.016	0.012	—	—	—	—
耐候性鋼 (SMA490AW)	0.14	0.45	0.87	0.016	0.007	0.32	0.10	0.48	—
5%Ni 鋼	0.05	0.31	0.47	<0.005	0.0013	—	4.98	—	0.021

2.1.2 試験溶液

本研究で使用した試験溶液は海水起源の地下水がベントナイトに平衡した場合を想定して計算された報告例⁴⁾に準じた pH=8 の模擬ベントナイト平衡水とした。その基本組成は $0.01 \text{ mol/L}[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] + 0.03 \text{ mol/L}[\text{SO}_4^{2-}] + 0.5 \text{ mol/L}[\text{Cl}^-]$ であり、試薬特級の NaHCO_3 、 Na_2SO_4 および NaCl により調整した。さらに、溶液に緩衝性を付与するために $0.15 \text{ mol/L}[\text{H}_3\text{BO}_3]$ および所定の濃度の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加して pH=8 の溶液とした。

また、さび層の還元処理試験などの一部の試験では単味のホウ酸塩緩衝溶液、 $0.15 \text{ mol/L}[\text{H}_3\text{BO}_3] + 0.0375 \text{ mol/L}[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ 溶液 (pH=8.5) を使用した。

2.1.3 さび層付与処理

試験片表面にさび層を付与する方法としては、水蒸気酸化法を用いた。一般に普通鋼に 550°C 以上の温度域で水蒸気酸化を行うと、外層からヘマタイト (Fe_2O_3)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ウスタイト (FeO) の順に三層構造となるが、 550°C 以下で水蒸気酸化した場合はウスタイトは生成せず、さび層は外層からヘマタイト (Fe_2O_3)、マグネタイト (Fe_3O_4) の 2 層構造となる。さらに酸素ポテンシャルを低くするとヘマタイト (Fe_2O_3) に比してマグネタイト (Fe_3O_4) の比率が大きくなる。

そこで、本研究では、水蒸気酸化処理温度を 550°C とし、脱気したイオン交換水による水蒸気をキャリアーガス (N_2) で炉内に流入させる手法によりさび層付与処理を実施した。

各鋼種とも 6 枚ずつ試験片を用意した。試験片をアセトン中に浸漬し、超音波洗浄により脱脂した後、同鋼種の試験片を 2 枚ずつ石英製のポートに入れ 550°C に保たれた炉内に挿入した。炉内には、キャリアーガス (N_2) によって脱気したイオン交換水による水蒸気を、水蒸気流量：26 cc/min、 N_2 ガス流量：80 cc/min で流した。

この試験に先立って実施したダミー材による予備試験では、785 時間までさび層の母材からの剥離は見られなかったが、さび層厚さとしては $23\sim 28 \mu\text{m}$ と若干薄かったため、処理時間は 1000 時間とした。ただし、試験片 6 枚のうち 2 枚は 700 時間経過後に取り出して予備試験材とした。残りの 4 枚をさび層付与試験片および各種分析に使用した。

2.1.4 カソード分極曲線測定

カソード分極曲線測定は、ソーラートロン社製ポテンショスタット SI-1287 による 20 mV/min の動電位分極法により実施した。本試験で用いた試験溶液の電気伝導度は 10000

$\mu\text{S/cm}$ 以上であり、Tafel の直線部分を示す電位域での IR 損はほとんど無視し得るため、特に IR 損の補正はしていない。

研磨試験片については、 $20\times 20\times 3\text{t}$ に機械加工した後、アセトン中に浸漬し超音波洗浄で脱脂した。試験溶液を入れ、高純度窒素(A)ガスにより十分に脱気したパイレックスガラス製の腐食試験セル中に、試験片を浸漬し、当該環境の $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$ の平衡電位： -0.617 V よりわずかに卑な電位である -0.656 V にカソード定電位保持した状態で、20 時間脱気を続けた。その後、試験片電位を自然腐食電位から電位掃引速度 20 mV/min でカソード側に分極し、流れる電流値を記録することによりカソード分極曲線を測定した。

さび層付与試験片については、水蒸気酸化処理後の受け入れまま材について、まず裏面のさび層を削り、リード線(Cu 線)をはんだ付けする。その後、表面に必要な前処理を施した後、裏面および側面すべてをゴム系マスキング剤により被覆して試験に供した。

後述するように、水蒸気酸化処理したいずれの試験片も、最外層にヘマタイト層を有することが確認されたため、分極曲線測定前に試験片の前処理を実施した。実施した前処理については、予備試験によって以下のように決定した。

- [1] 受け入れまま材の最外層をアルコールバフ研磨によって表面が黒色になるまで研磨する
- [2] ホウ酸塩緩衝溶液中で -0.656V で 20 時間還元処理を施す。
- [3] 模擬ベントナイト平衡水中で電位掃引速度 20mV/min で自然腐食電位から -1.2V (vs. SHE)まで 1 度動電位分極させる。

上記の前処理を施した試験片表面のさび層を X 線回折で調べたところ、結晶性物質としてはマグネタイト(Fe_3O_4)のみが検出された。以上をまとめると、さび層付与試験片の測定は、上記[1]~[3]の前処理をした試験片を腐食試験セル中に浸漬し、 -0.656V で再度 20 時間カソード定電位保持した後、試験片電位を自然腐食電位から電位掃引速度 20 mV/min でカソード側に分極し、流れる電流値を記録することにより実施した。

2.2 検討項目・試験条件

- ① 普通鋼および低合金鋼 2 種について水蒸気酸化処理を実施して、断面マイクロ観察、X線回折および EPMA 分析を実施して、さび層の性状について検討する。

- ② 普通鋼および低合金鋼 2 種について、室温の模擬ペントナイト平衡水環境中で研磨試験片およびさび層付与試験片の双方のカソード分極曲線を測定し、両者を比較することにより、さび層の有無によるカソード反応挙動の変化について検討する。

3 試験

3.1 水蒸気酸化さび層付与試験片のさび層分析

550℃、1000 時間の水蒸気酸化処理を実施した普通鋼および低合金鋼試験片の受け入れまま材について、断面マイクロ観察、さび層成分の X 線回折、EPMA 分析を実施し、さび層の分析を行った。各試験片について実施した調査を表 3.1-1 に示す。

表 3.1-1 さび層の分析調査項目

鋼種	調査項目		
	断面マイクロ観察	X 線回折	EPMA
普通鋼(SM50B)	○	○	—
耐候性鋼(SMA490AW)	○	○	○
5%Ni	○	○	○

3.1.1 断面マイクロ観察

各試験片について断面マイクロ観察を行った。まず試験片の表面さび層の脱落を防ぐために、試験片をエポキシ系樹脂に埋め込んだ。次に埋め込んだ試験片を、試験片厚さ方向に切断、研磨した後、さび層断面を 1000 倍で観察した。

普通鋼(SM50B)、耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼の断面マイクロ写真を、写真 3.1-1 から写真 3.1-3 にそれぞれ示す。いずれもさび層表面は平坦であり、ほぼ均一にさび層が生成していた。写真 3.1-1 から写真 3.1-3 にみるように、いずれの試験片に対してもさび層の最外層には 2~3 μ m の黒色層が確認されるが、実際にはこの部分は赤茶色のさらさらしたさびが乗っている状態であり、密着性はほとんどない。この部分は取り扱っている段階で簡単に剥離してしまうので、以後の文章中では「遊離さび」と表記し、「さび層」と表記した密着性の良いさび層とは区別して考えることとする。この遊離さび層を除いた部分のさび層のおおよその厚さとしては、普通鋼：11 μ m、耐候性鋼：10 μ m、5%Ni 鋼：25 μ m である。

普通鋼と耐候性鋼のさび層については若干色の異なる 2 層構造を呈している。ただし内層は同色ではあるが、2 層に分かれている様子も若干窺える。一方、5%Ni 鋼については明確に 3 層構造を呈しており、外層側の二層は普通鋼、耐候性鋼とほぼ同じ様相を呈している。また、普通鋼および耐候性鋼については内層、5%Ni 鋼については中央の第 2 層に

やや欠陥が多く見られた。

3.1.2 さび層成分の X 線回折

各試験片について、X 線回折装置を用いてさび層成分の同定を行った。いずれも、断面に当てるにはさび層厚さが不十分であったため、さび層表面側から X 線回折を行った。

普通鋼(SM50B)、耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼の X 線回折による成分の同定結果を、図 3.1-1 から図 3.1-3 にそれぞれ示す。普通鋼、耐候性鋼については、ヘマタイト(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)および鉄(Fe)が認められた。5%Ni 鋼については、ヘマタイト(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)が認められた。

したがって、断面マイクロ観察で観察された写真 3.1-1～写真 3.1-3 の外層がヘマタイト(Fe_2O_3)であり、内層もしくは第 2 層がマグネタイト(Fe_3O_4)であることが推察される。

3.1.3 EPMA 分析

耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼について断面マイクロ観察位置と同じ位置で、EPMA カラーマッピングを行った。各試験片の分析元素を表 3.1-2 に示す。

表 3.1-2 EPMA 分析元素

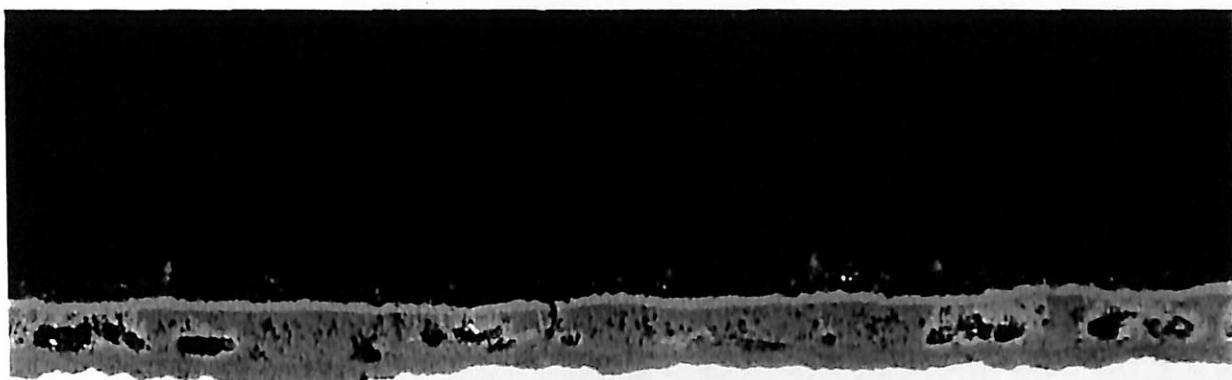
試験片	分析元素
耐候性鋼(SMA490AW)	Fe, O, Cu, Cr
5%Ni 鋼	Fe, O, Ni, Al

耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼の EPMA マッピング位置の SEM 像を写真 3.1-4 および写真 3.1-5 に、EPMA カラーマッピング結果を図 3.1-4～図 3.1-7 に示す。耐候性鋼については、外層スケールから Fe, O が検出され、内層スケールから Fe, O, Cr, Cu が検出された。O は内層スケールに比して、外層スケール中においてやや高濃度であった。したがって X 線分析と併せて考えると、外層がヘマタイト(Fe_2O_3)であり、内層がマグネタイト(Fe_3O_4)主体と思われる。一方、Cr は内層スケールの下部に集中的に存在しており、Cu については母材/内層スケール界面に濃化していることがわかる。このことから、 α -FeOOH や γ -FeOOH こそ存在しないものの、大気暴露環境におかれた耐候性鋼のさび層構造とほぼ類似した構造となっているといえる。

5%Ni 鋼については、いずれのスケールからも Fe, O, Al が検出された。O は第 2 層ス

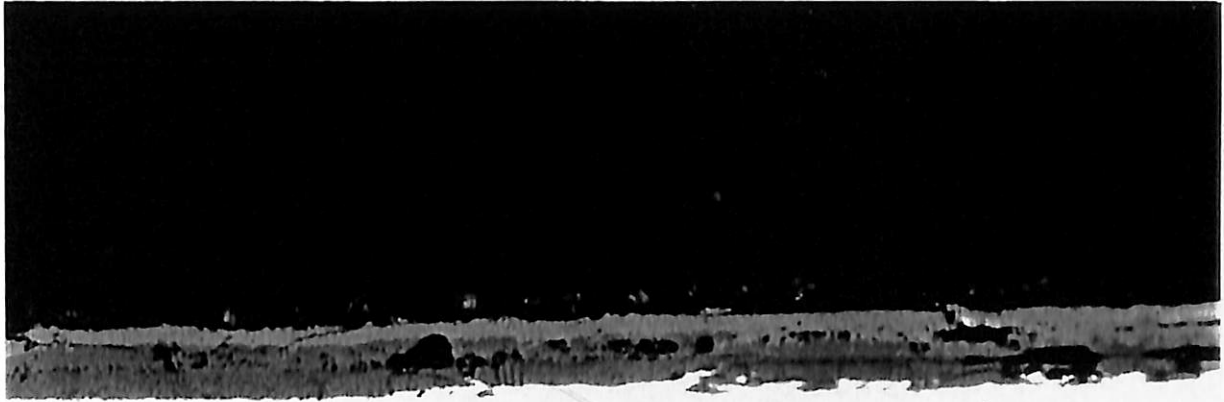
ケールに比して外層スケール中において高濃度であり、内層では低濃度で部分的に存在していた。Ni はほぼ内層のみに存在しており、これは内層が Ni 濃縮層であることを示している。Al はいずれの層にも存在するが、内層でやや高濃度であった。

以上より、さび層分析の結果をまとめると、普通鋼は外層／内層の 2 層構造であり外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で、内層はマグネタイト(Fe_3O_4)主体の構造を有する。耐候性鋼については外層／内層の 2 層構造であり、外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で、内層は Cr が濃縮したマグネタイト(Fe_3O_4)主体で、内層／母材界面に Cu が濃縮している構造を有する。5%Ni 鋼については、外層／第 2 層／内層の 3 層構造であり、外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で、第 2 層はマグネタイト(Fe_3O_4)主体でいずれも Al が低濃度で混在しており、内層は若干 Al の濃縮した高濃度 Ni 主体の層という構造を有する。



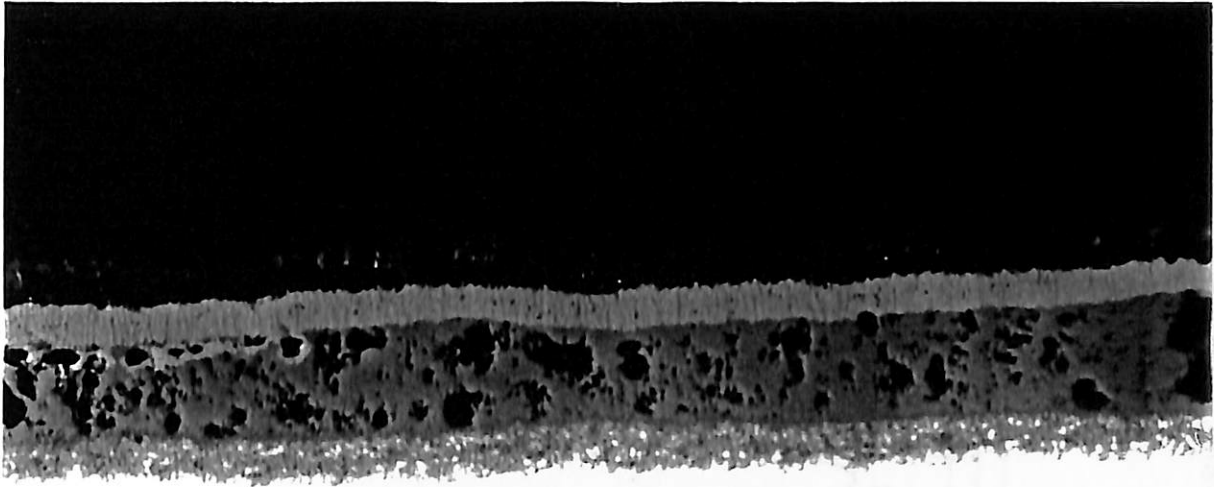
┌───┐
10 μm

写真3.1-1 さび層の断面ミクロ観察 (普通鋼SM50B, 1000h水蒸気酸化処理)



┌───┐
10 μm

写真3.1-2 さび層の断面ミクロ観察 (耐候性鋼SMA490AW, 1000h水蒸気酸化処理)



┌
└
10 μm

写真3.1-3 さび層の断面ミクロ観察 (5%Ni鋼, 1000h水蒸気酸化処理)

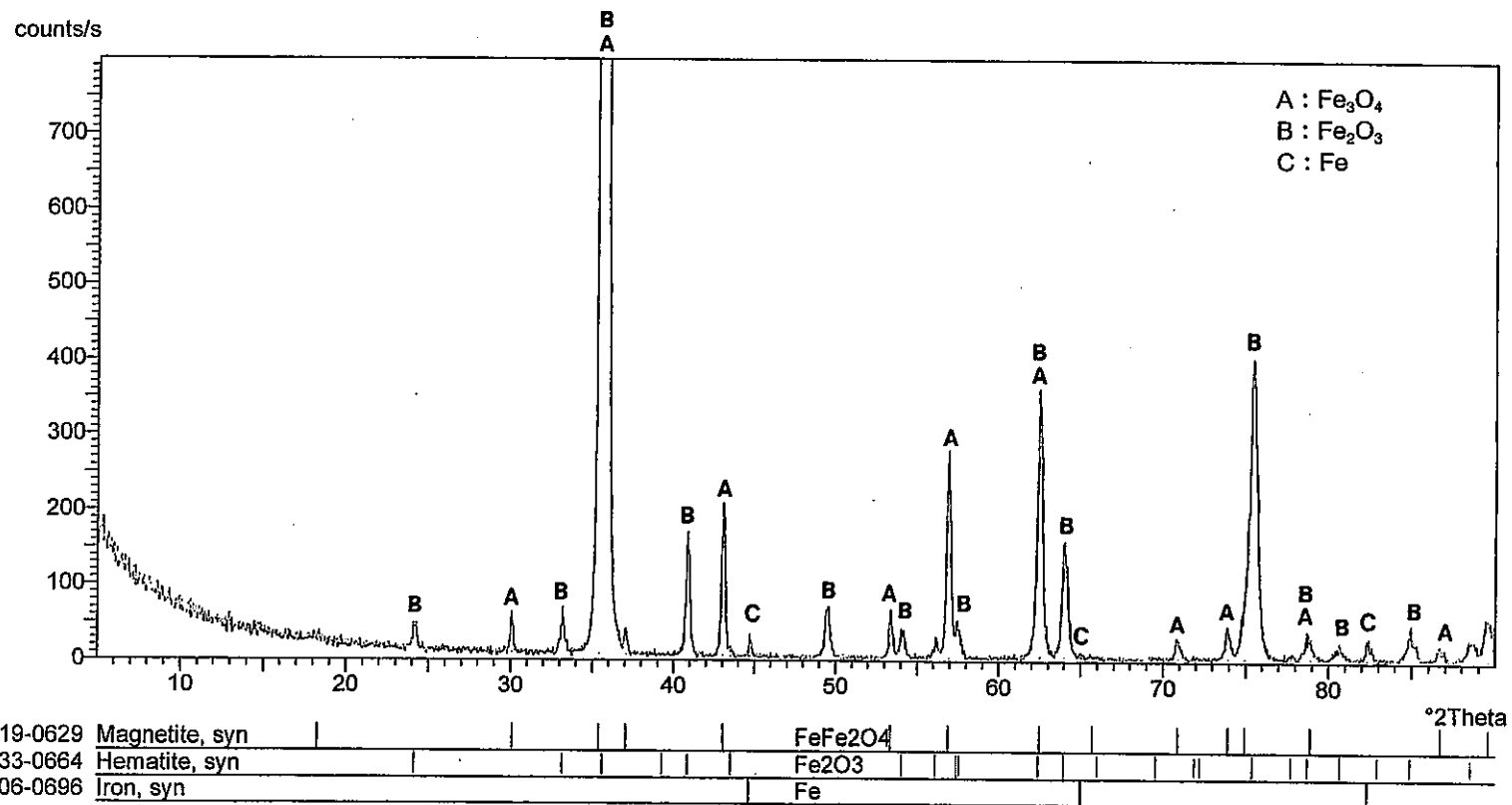
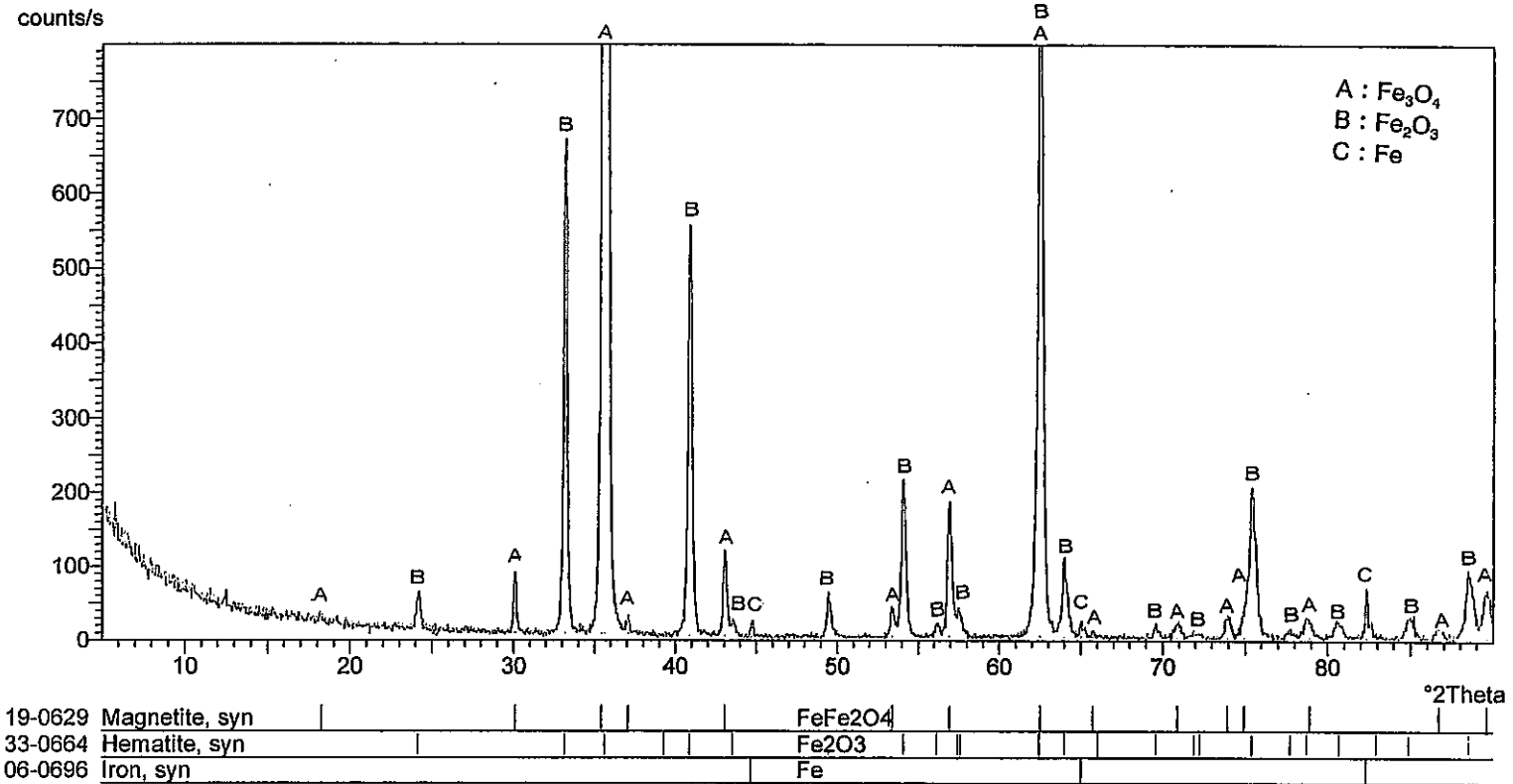
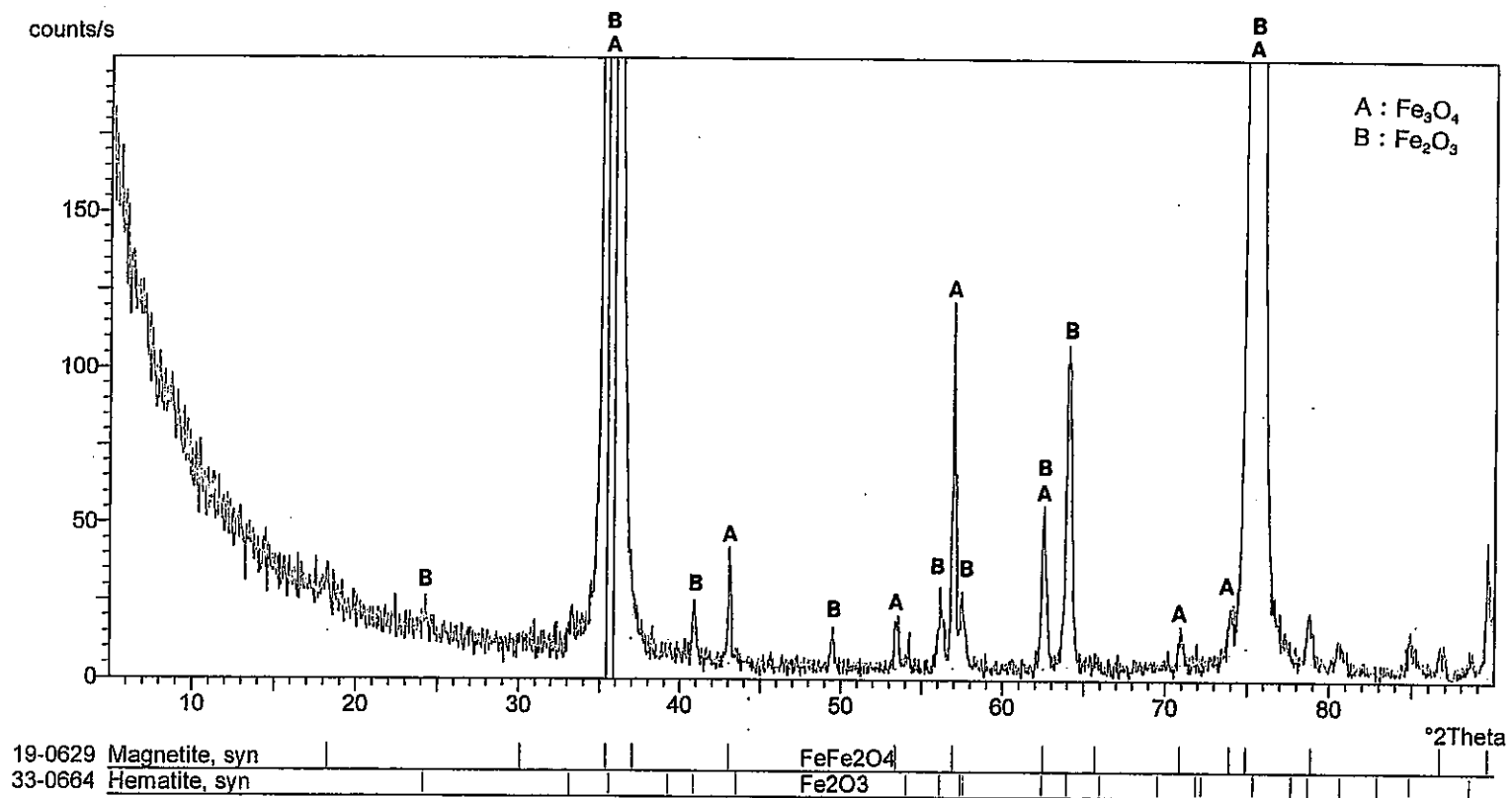


図3.1-1 X線回折によるさび層成分の同定結果 (普通鋼SM50B, 水蒸気酸化試験後)



—15—

図3.1-2 X線回折によるさび層成分の同定結果 (耐候性鋼SMA490AW, 水蒸気酸化試験後)



- 16 -

図3.1-3 X線回折によるさび層成分の同定結果 (5%Ni鋼, 水蒸気酸化試験後)

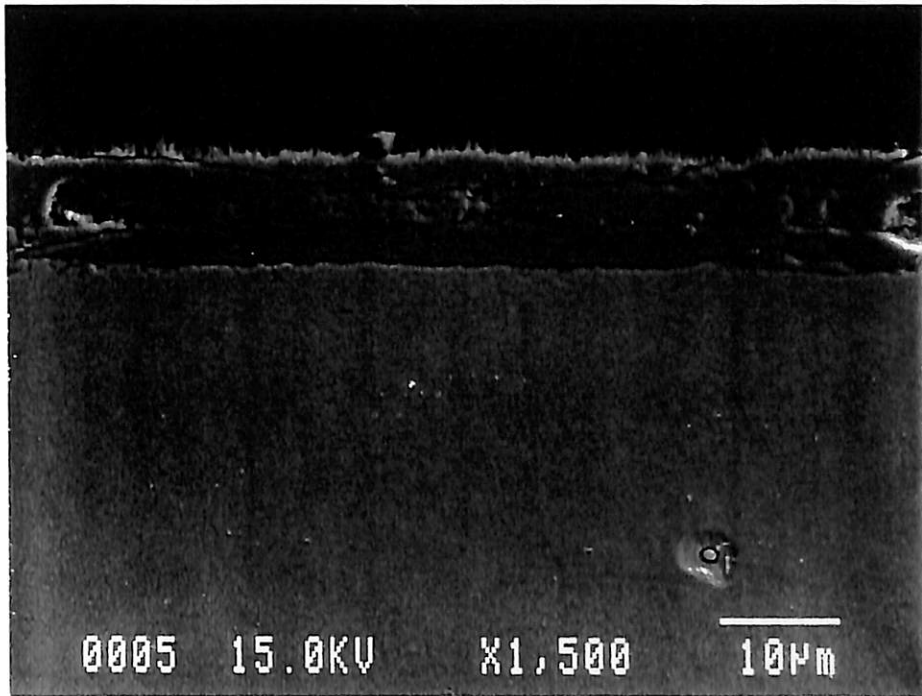


写真3.1-4 EPMAマッピング位置のSEM像
(耐候性鋼SMA490AW, 1000h水蒸気酸化試験後)

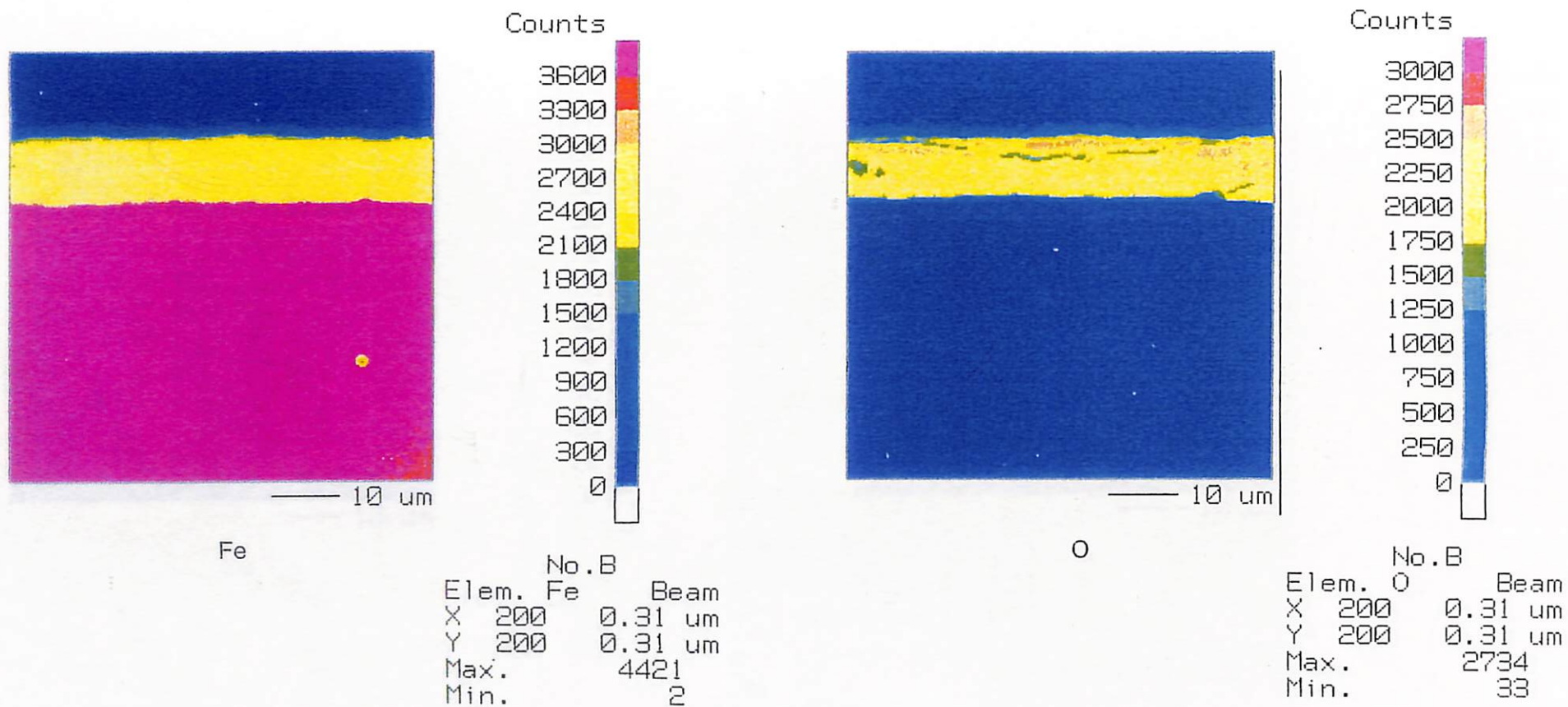


図3.1-4

さび層のEPMA元素分布カラーマッピング結果 (耐候性鋼SMA490AW, 水蒸気酸化試験後, 分析元素: Fe, O)

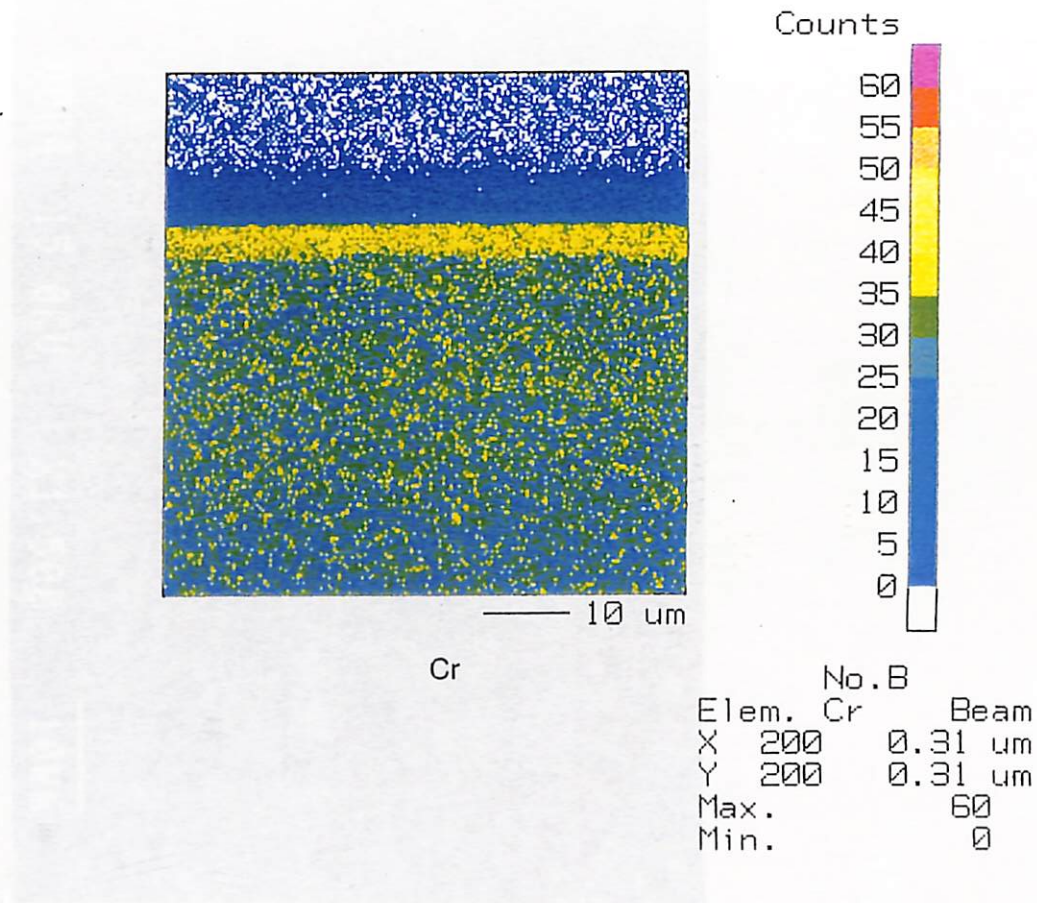
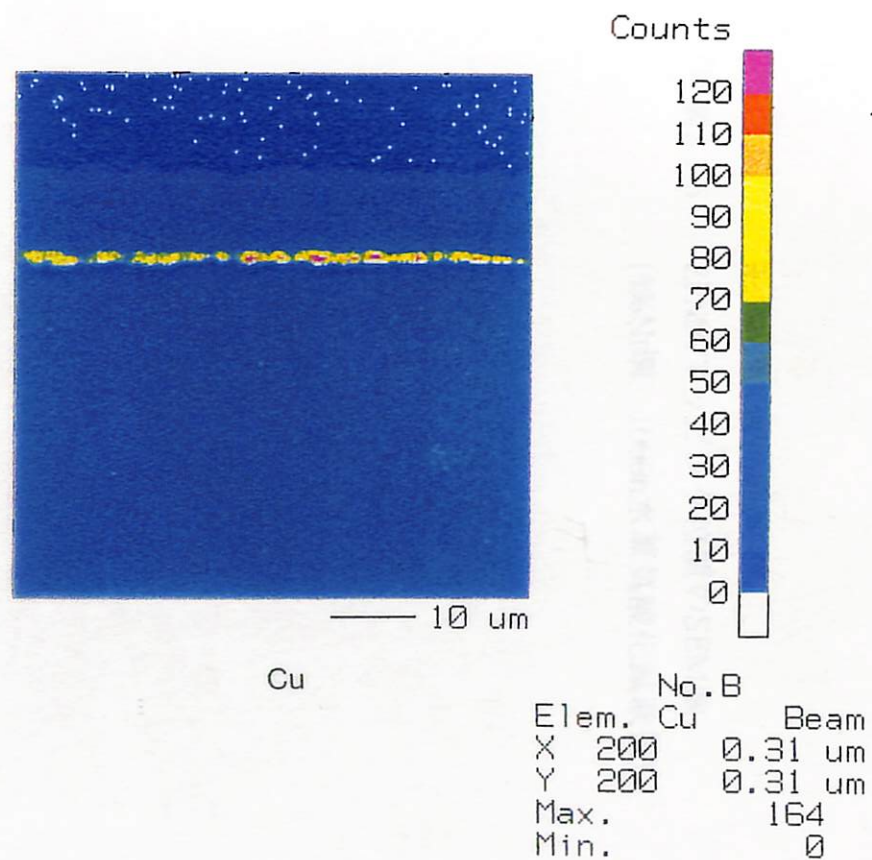


図3.1-5 さび層のEPMA元素分布カラーマッピング結果(耐候性鋼SMA490AW, 水蒸気酸化試験後, 分析元素: Cu, Cr)

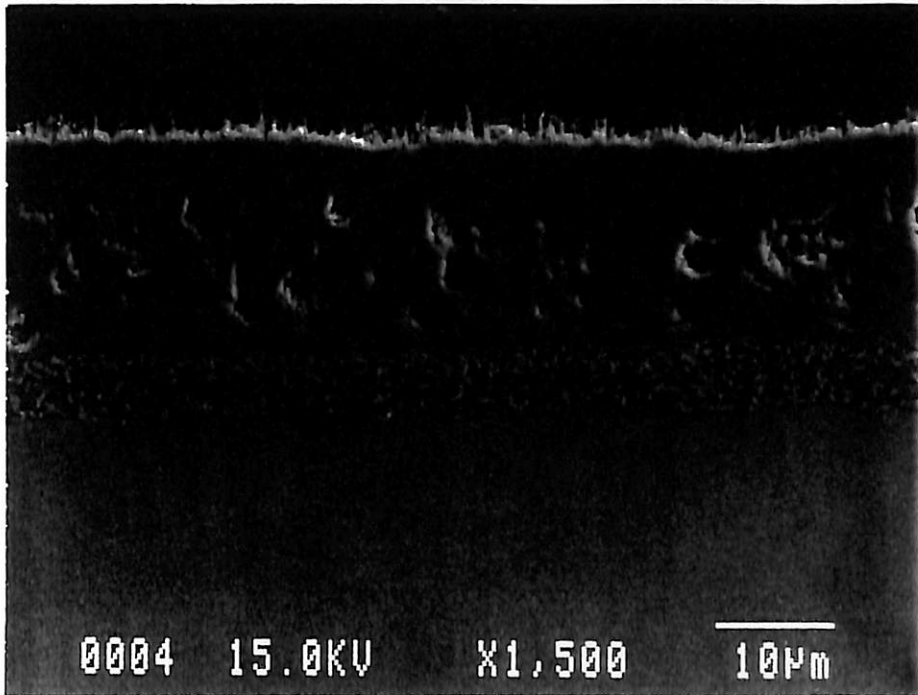


写真3.1-5 EPMAマッピング位置のSEM像
(5%Ni鋼, 1000h水蒸気酸化試験後)

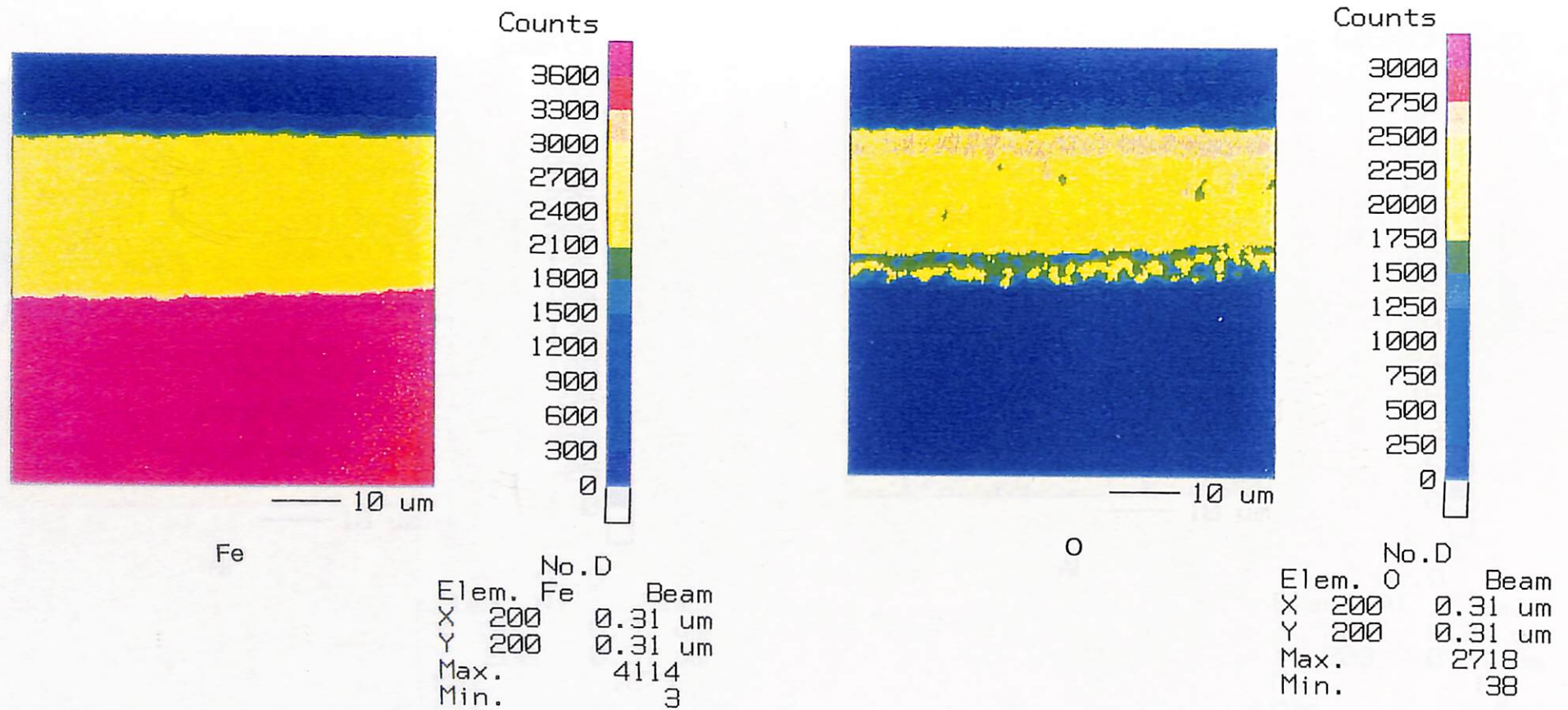


図3.1-6 さび層のEPMA元素分布カラーマッピング結果 (5%Ni鋼, 水蒸気酸化試験後, 分析元素: Fe, O)

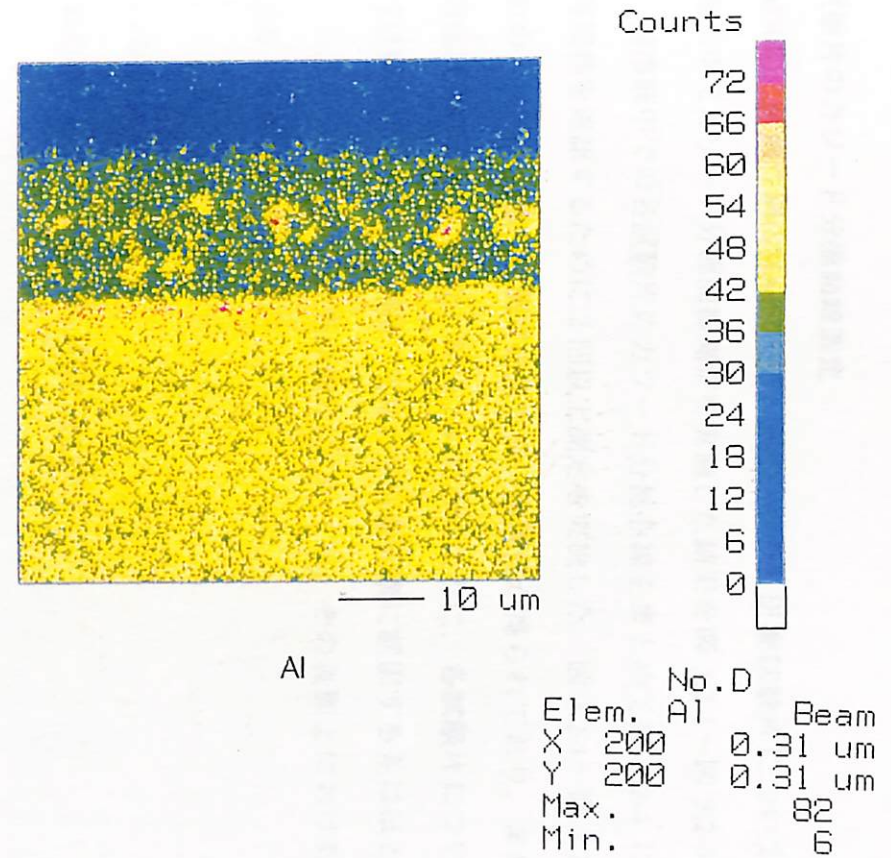
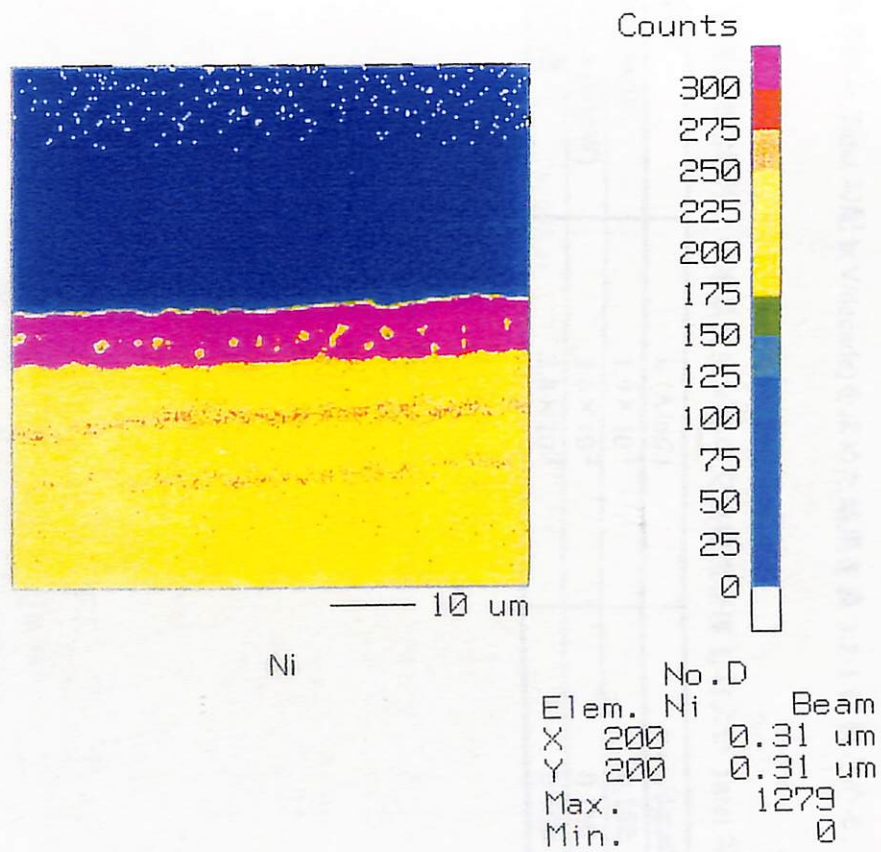
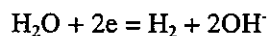


図3.1-7 さび層のEPMA元素分布カラーマッピング結果 (5%Ni鋼, 水蒸気酸化試験後, 分析元素: Ni, Al)

3.2 研磨試験片のカソード分極曲線測定

普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW), 5%Ni 鋼の各研磨試験片について, 模擬ベン
トナイト平衡水中でカソード分極曲線測定を実施した結果を図 3.2-1~図 3.2-3 にそれぞれ
示す. また, 同溶液中での各試験片のカソード分極曲線をまとめて図 3.2-4 に示す. すべ
ての試験は再現性を確認するために 2 回以上測定を実施した. 図 3.2-1~図 3.2-3 にみるよ
うに, いずれのカソード分極曲線測定結果も良い再現性が得られており, また, Tafel の
直線部分も明確に現れている. また, 図 3.2-4 にみるように, 各試験片についてのカソー
ド分極曲線はほぼ一致しており, 鋼種, すなわち合金元素に起因する差はほとんど確認さ
れなかった. したがって, 研磨した各試験片については, その表面上における水素発生反
応挙動はほぼ同一である. 次式;



$$E_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.0592\text{pH} \quad (\text{vs. SHE, at } 25^\circ\text{C})$$

で示される水素発生反応の pH=8, 25°Cにおける平衡電位 $E_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.474 \text{ V}(\text{vs. SHE})$
に Tafel の直線部分を外挿して水素発生反応の交換電流密度 $i_0(\text{A}/\text{m}^2)$ を求め, さらにその
Tafel 直線の傾きから Tafel 勾配 $b(\text{V}/\text{decade})$ を求めた結果を表 3.2-1 にまとめる.

表 3.2-1 各種研磨試験片上の水素発生反応の交換電流密度 i_0 および Tafel 勾配値 b

鋼種	$i_0 (\text{A}/\text{m}^2)$	$b (\text{V}/\text{decade})$
普通鋼(SM50B)	1.9×10^{-2}	0.152
耐候性鋼(SMA490AW)	2.6×10^{-2}	0.160
5%Ni 鋼	2.8×10^{-2}	0.160

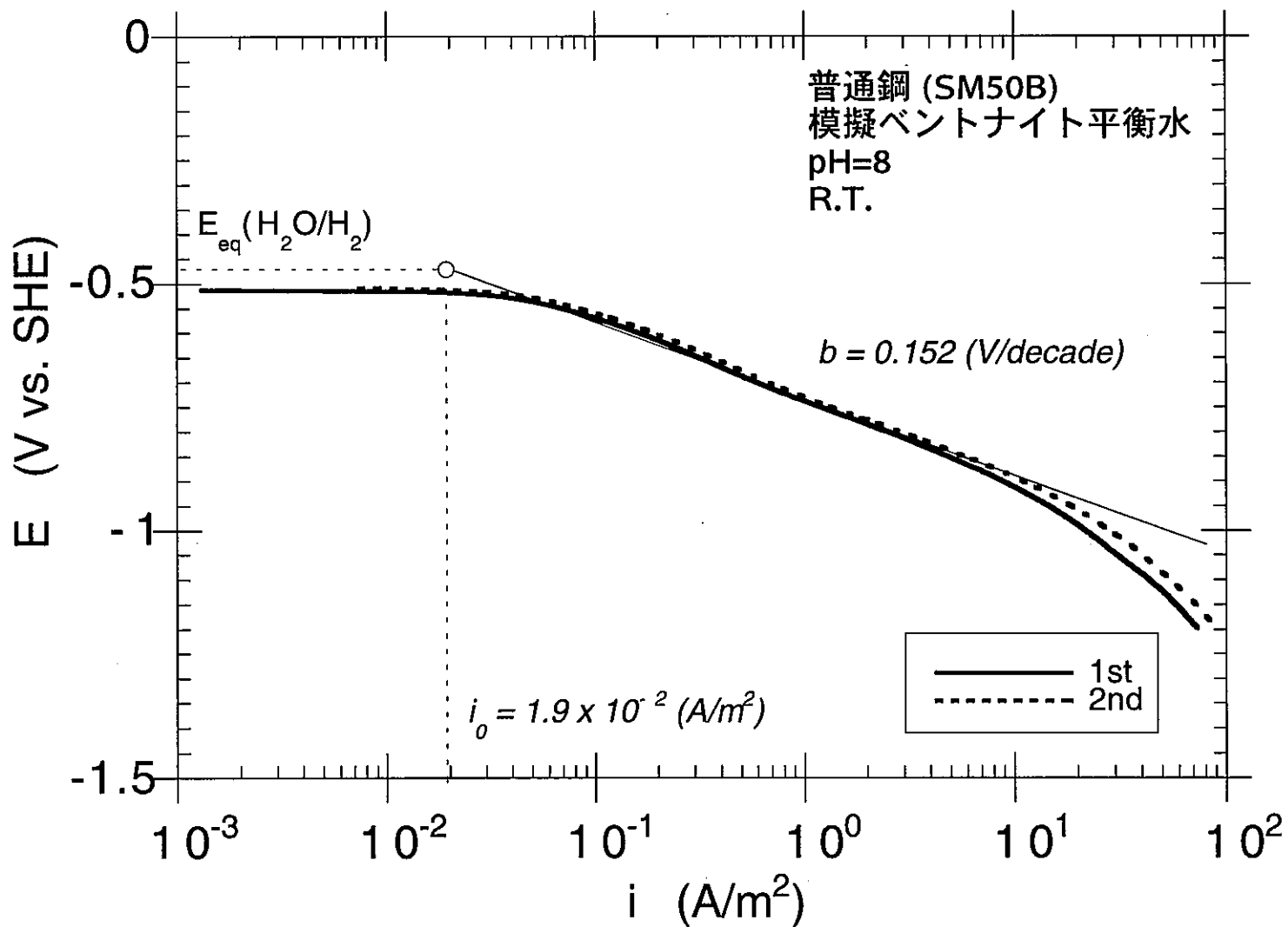


図3.2-1 室温, pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片のカソード分極曲線 (普通鋼 SM50B, #600研磨試験片)

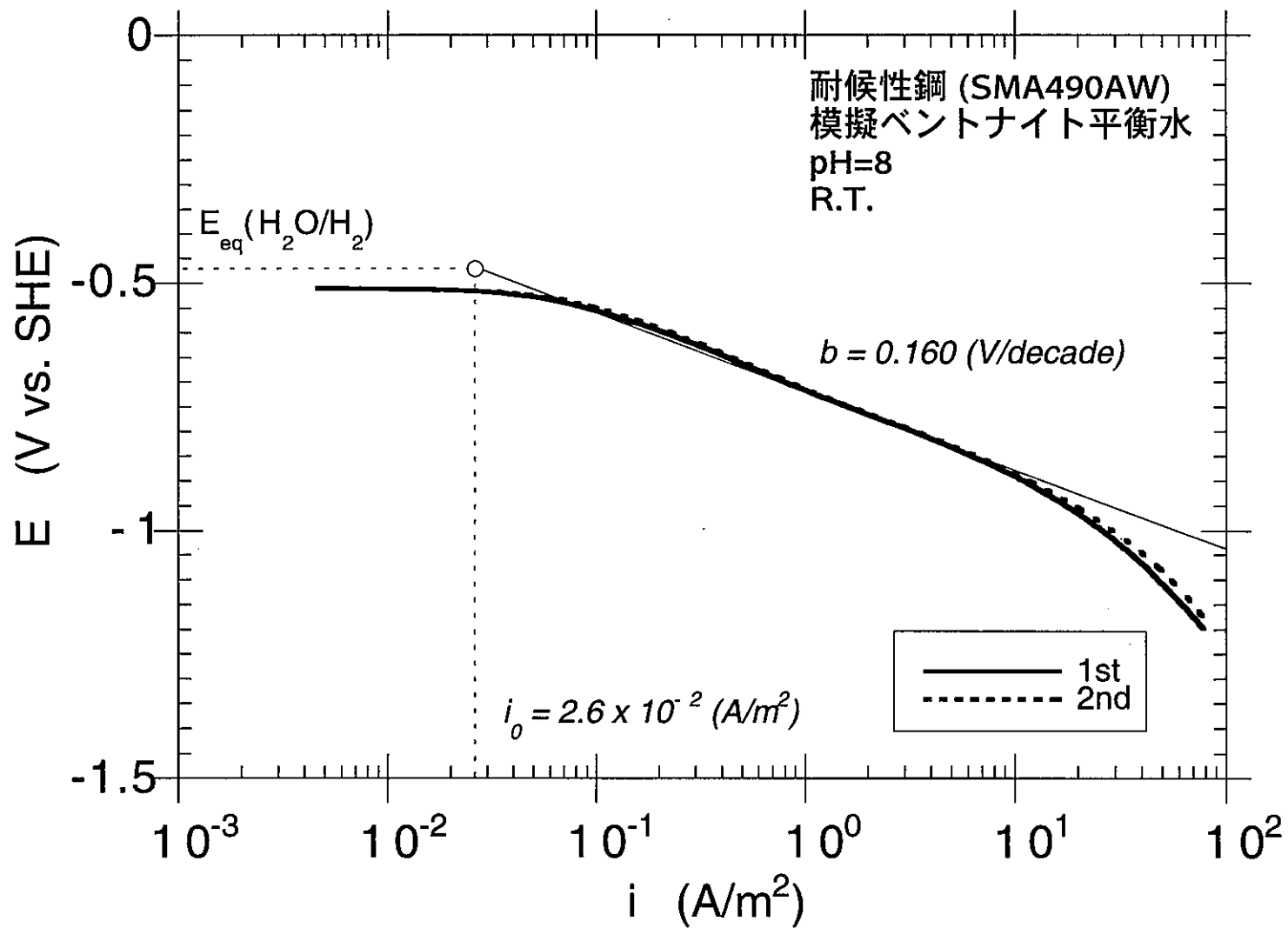


図3.2-2 室温, pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片のカソード分極曲線 (耐候性鋼 SMA490AW, #600研磨試験片)

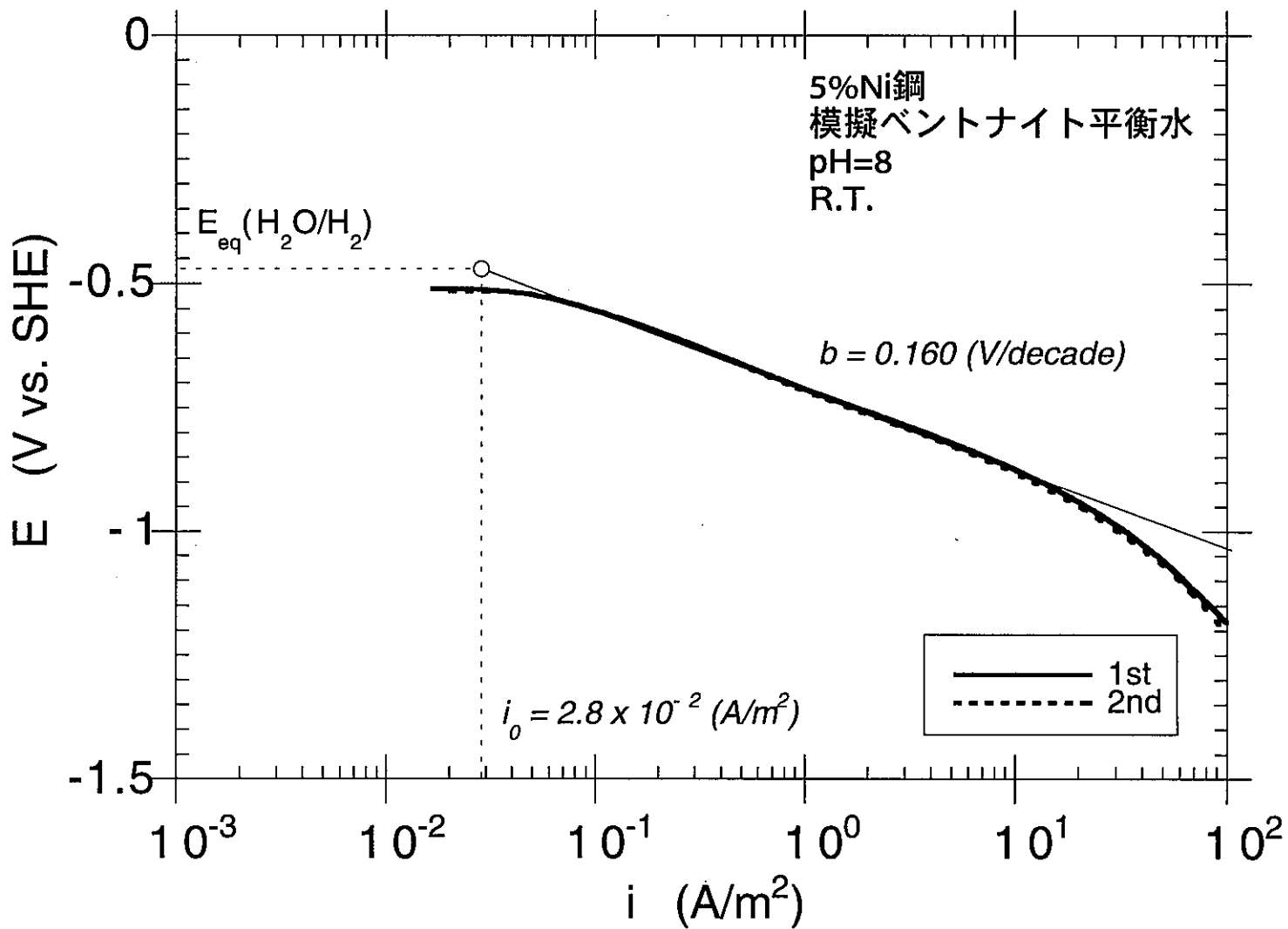


図3.2-3 室温、pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での研磨試験片のカソード分極曲線 (5%Ni鋼, #600研磨試験片)

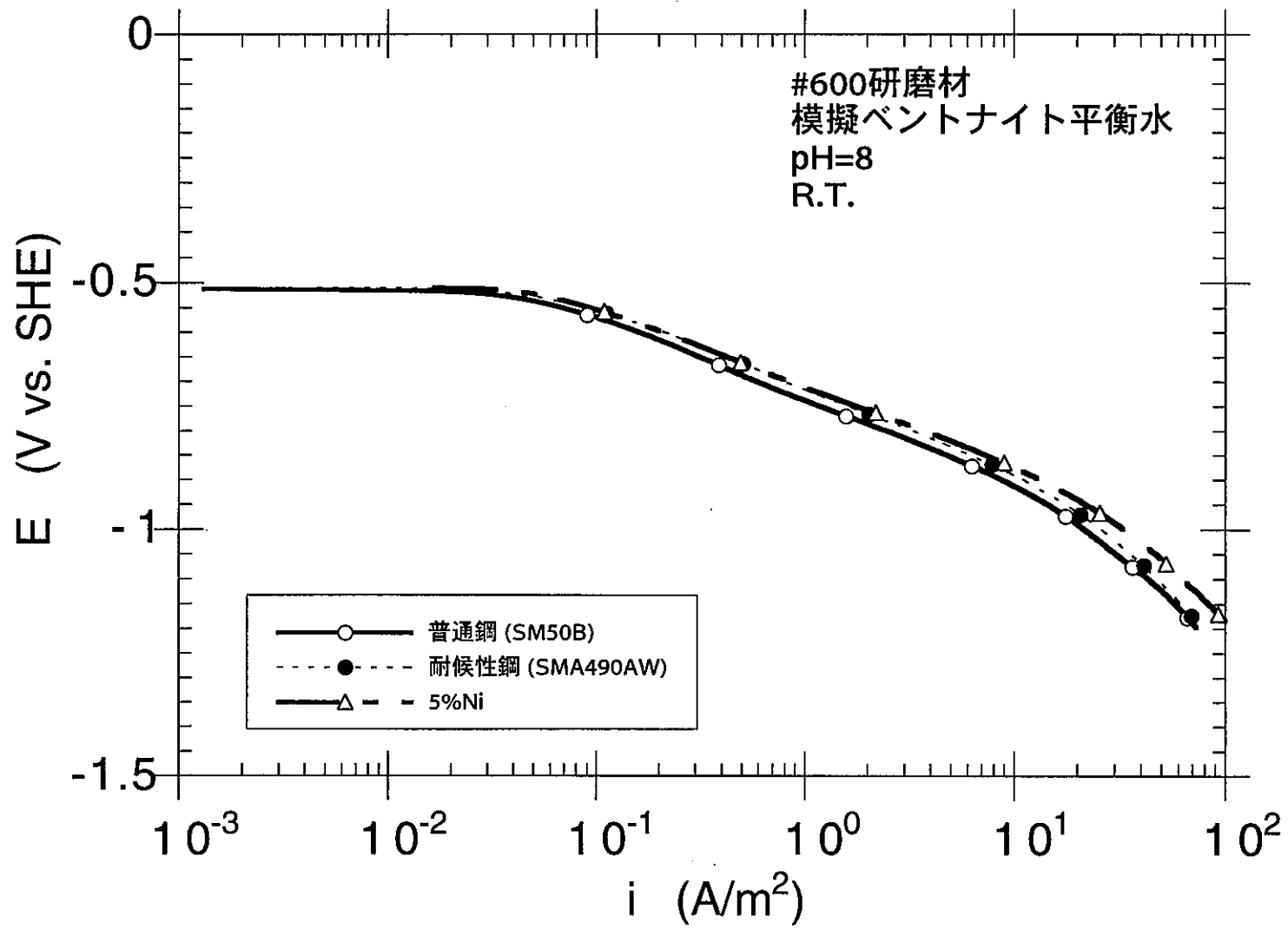


図3.2-4 室温, pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での各種研磨試験片のカソード分極曲線 (#600研磨試験片)

3.3 水蒸気酸化さび層付与試験片のカソード分極曲線測定

1000h 水蒸気酸化した普通鋼(SM50B)さび層付与試験片について、試験片前処理段階において最外層をバフ研磨した状態での試験片写真を写真 3.3-1 に、試験片表面の顕微鏡観察写真(200 倍)を写真 3.3-2 に示す。耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼についても同様に試験片写真および試験片表面の顕微鏡観察写真(200 倍)を写真 3.3-3～写真 3.3-6 に示す。普通鋼、耐候性鋼についてはさび層が比較的緻密であり、ある程度研磨すると黒色面が現れたが、5%Ni 鋼についてはさび層が比較的もろく、研磨中に一部剥離した部分もあった。

1000h 水蒸気酸化した普通鋼(SM50B)さび層付与試験片のカソード分極曲線測定結果を、研磨試験片の結果を併せて図 3.3-1 に示す。図にみるように、さび層付与試験片のカソード分極曲線には研磨材に比してはるかに大きなカソード電流が確認された。便宜上、このカソード電流を水素発生反応電流と仮定して求めた交換電流密度 i_0 は研磨材の $1.9 \times 10^{-2} \text{A/m}^2$ に対し、さび層付与材は $2.8 \times 10^{-1} \text{A/m}^2$ とおよそ 14.7 倍に大きくなった。一方 Tafel 勾配 b は研磨材：0.152V/decade、さび層付与材：0.176V/decade とほぼ同じであった。したがって、普通鋼がマグネタイト主体のさび層で覆われた場合、カソード反応が活性化され、兒島ら 2)の報告で指摘されるように普通鋼の腐食速度が加速される。

1000h 水蒸気酸化した耐候性鋼(SMA490AW)さび層付与試験片のカソード分極曲線測定結果を、研磨試験片の結果を併せて図 3.3-2 に示す。耐候性鋼についても同様にさび層付与試験片のカソード分極曲線には研磨材に比してはるかに大きなカソード電流が確認された。便宜上、このカソード電流を水素発生反応電流と仮定して求めた交換電流密度 i_0 は研磨材の $2.6 \times 10^{-2} \text{A/m}^2$ に対し、さび層付与材は $1.6 \times 10^{-1} \text{A/m}^2$ とおよそ 6.2 倍に大きくなった。一方、普通鋼と同様に Tafel 勾配 b は研磨材：0.160V/decade、さび層付与材：0.168V/decade とほぼ同じであった。耐候性鋼についてはさび層分析でも確認されたように、Cr 濃縮層、Cu 濃縮層といった普通鋼とは若干異なるさび層構造を有してはいるものの、耐候性鋼の表面がマグネタイト主体のさび層で覆われた場合は、普通鋼と同様にカソード反応が活性化し、腐食速度が加速される。

1000h 水蒸気酸化した 5%Ni 鋼さび層付与試験片のカソード分極曲線測定結果を、研磨試験片の結果を併せて図 3.3-3 に示す。図にみるように、5%Ni 鋼についても同様にさび層付与試験片のカソード分極曲線には研磨材に比してはるかに大きなカソード電流が確認された。便宜上、このカソード電流を水素発生反応電流と仮定して求めた交換電流密度 i_0 は研磨材の $2.8 \times 10^{-2} \text{A/m}^2$ に対し、さび層付与材は $2.4 \times 10^{-1} \text{A/m}^2$ と 8.6 倍に大きくなる。

一方, Tafel 勾配 b は研磨材 : 0.160V/decade , さび層付与材 : 0.160V/decade と同じであった。5%Ni 鋼についてもさび層分析でも確認されたように, Ni 濃縮層の存在など普通鋼とは若干異なるさび層構造を有しているものの, 5%Ni 鋼の表面がマグネタイト主体のさび層で覆われた場合, カソード反応が活性化し, 腐食速度が加速される。

試験片表面上でのカソード反応を水素発生反応と仮定した場合の交換電流密度, i_0 について, 研磨材表面での値とさび層付与材表面での値を表 3.3-1 にまとめる。Tafel 勾配値, b についても同様に表 3.3-2 にまとめる。

表 3.3-1 試験片表面上でのカソード反応の交換電流密度, i_0 の

研磨材とさび層付与材との比較

鋼種	研磨材 i_0 (A/m ²)	さび層付与材 i_0 (A/m ²)	さび層付与材 i_0 / 研磨材 i_0
普通鋼(SM50B)	1.9×10^{-2}	2.8×10^{-1}	14.7 倍
耐候性鋼(SMA490AW)	2.6×10^{-2}	1.6×10^{-1}	6.2 倍
5%Ni 鋼	2.8×10^{-2}	2.4×10^{-1}	8.6 倍

表 3.3-2 試験片表面上でのカソード反応の Tafel 勾配, b の

研磨材とさび層付与材との比較

鋼種	研磨材 b (V/decade)	さび層付与材 b (V/decade)	さび層付与材 b / 研磨材 b
普通鋼(SM50B)	0.152	0.176	1.2 倍
耐候性鋼(SMA490AW)	0.160	0.168	1.1 倍
5%Ni 鋼	0.160	0.160	1.0 倍

普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW)および 5%Ni 鋼について, さび層付与材のカソード分極曲線測定結果をまとめて図 3.3-4 に示す。図中には研磨材の結果も併せて示した。3.2 で述べたように, 研磨試験片ではカソード分極挙動には鋼種による差異は確認されない。水蒸気酸化処理でさび層を付与した試験片については, いずれの鋼種でも研磨試験片に比してカソード電流が増大するものの, その挙動に鋼種による差異は少ない, すなわち, さび層構造に若干の差異はあったとしても, その表面がマグネタイトの場合は, 鋼種によらずカソード反応が活性化され, 結果としてその腐食速度は加速される。したがって, 普通鋼を低合金鋼化することによってカソード反応を低減させることは困難であると思われ, 他の手段も考慮する必要があるといえる。

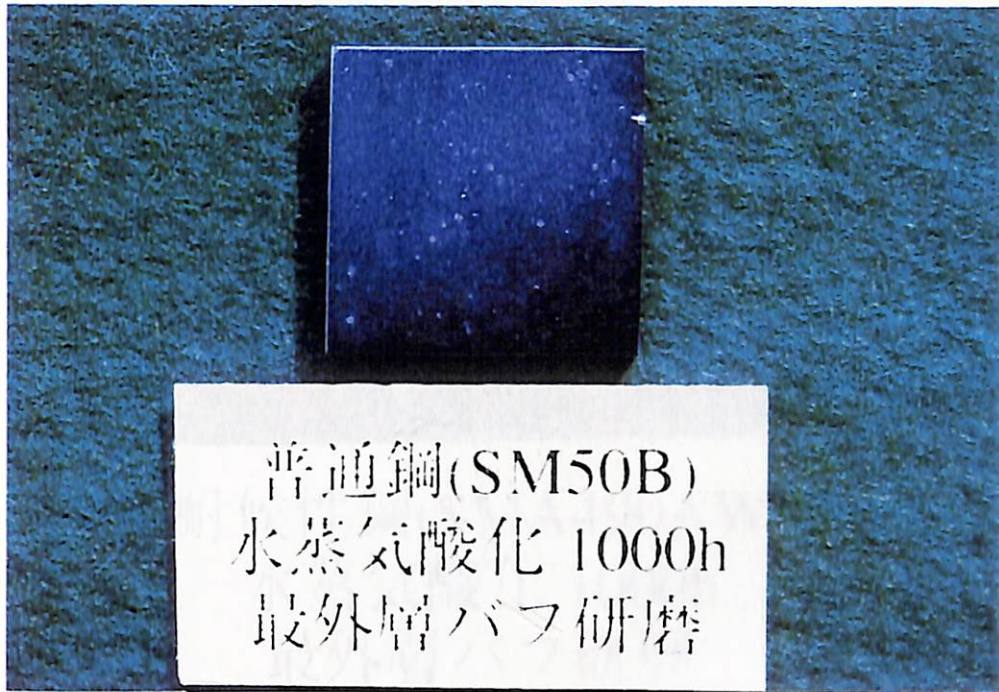


写真3.3-1 水蒸気酸化した普通鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真
(SM50B, 1000h水蒸気酸化処理, 最外層バフ研磨材)

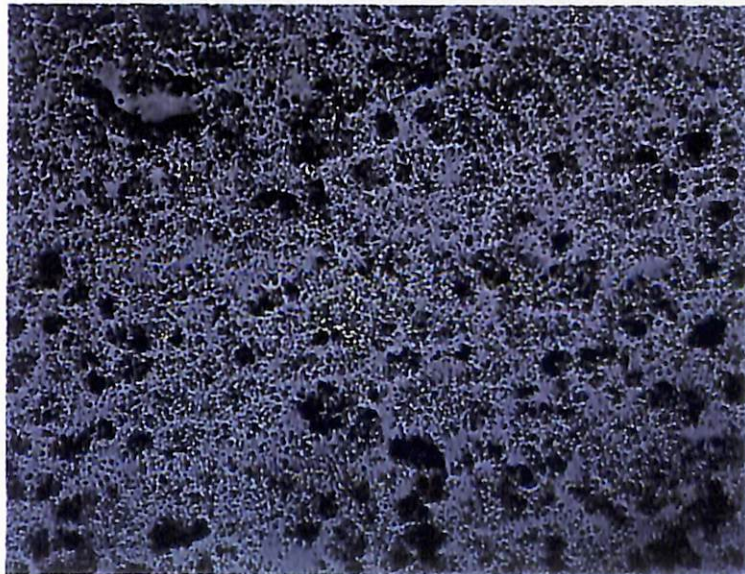


写真3.3-2 水蒸気酸化した普通鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面
の200倍光顕観察写真 (SM50B, 1000h水蒸気酸化処理,
最外層バフ研磨材)



写真3.3-3 水蒸気酸化した耐候性鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真
(SMA490AW, 1000h水蒸気酸化処理, 最外層バフ研磨材)

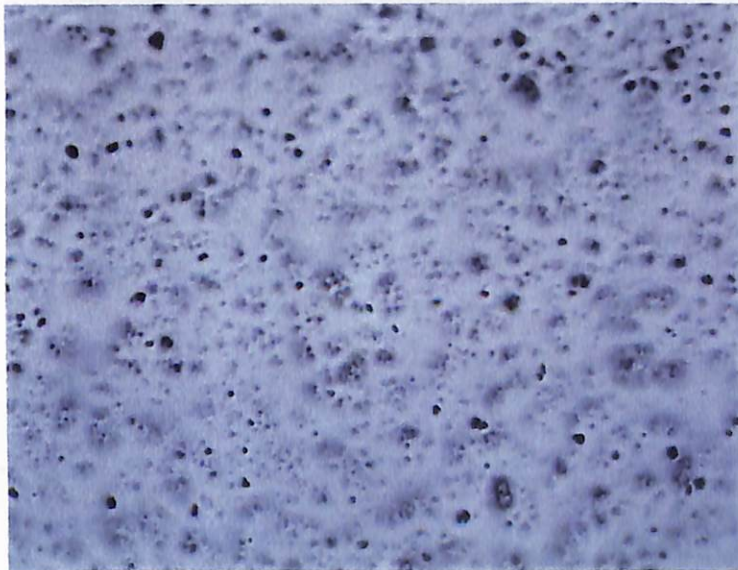


写真3.3-4 水蒸気酸化した耐候性鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面
の200倍光顕観察写真 (SMA490AW, 1000h水蒸気酸化処理, 最外層バフ研磨材)

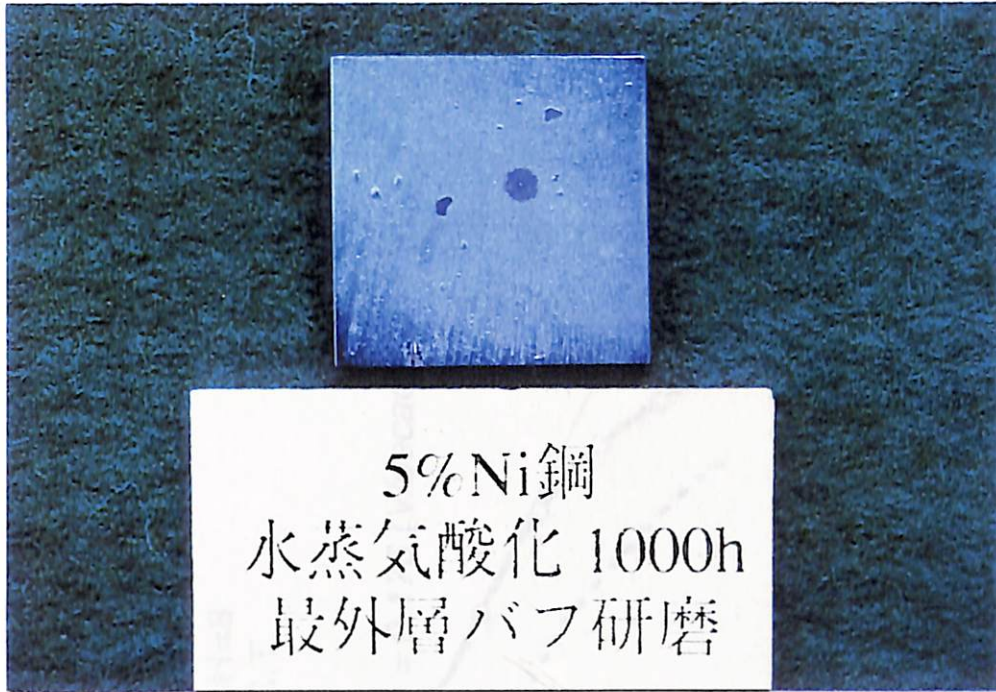


写真3.3-5 水蒸気酸化した5%Ni鋼の最外層バフ研磨材の試験片写真
(5%Ni, 1000h水蒸気酸化処理, 最外層バフ研磨材)

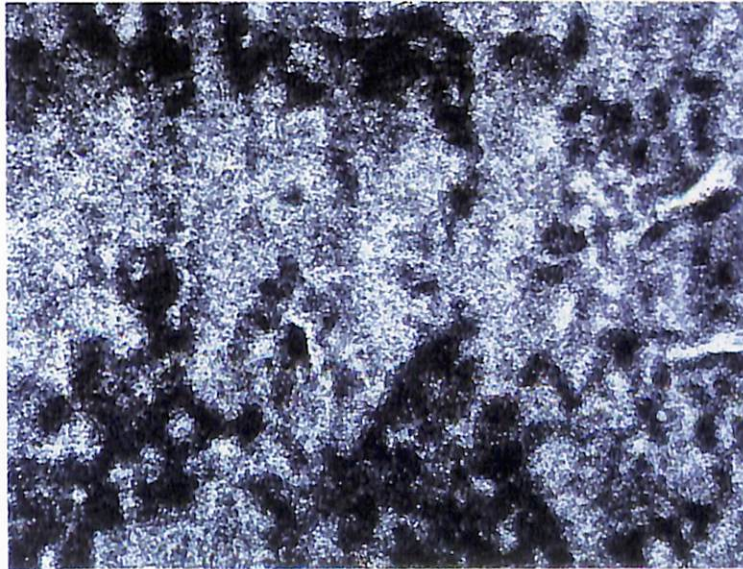


写真3.3-6 水蒸気酸化した5%Ni鋼の最外層バフ研磨材の試験片表面
の200倍光顕観察写真 (5%Ni, 1000h水蒸気酸化処理, 最
外層バフ研磨材)

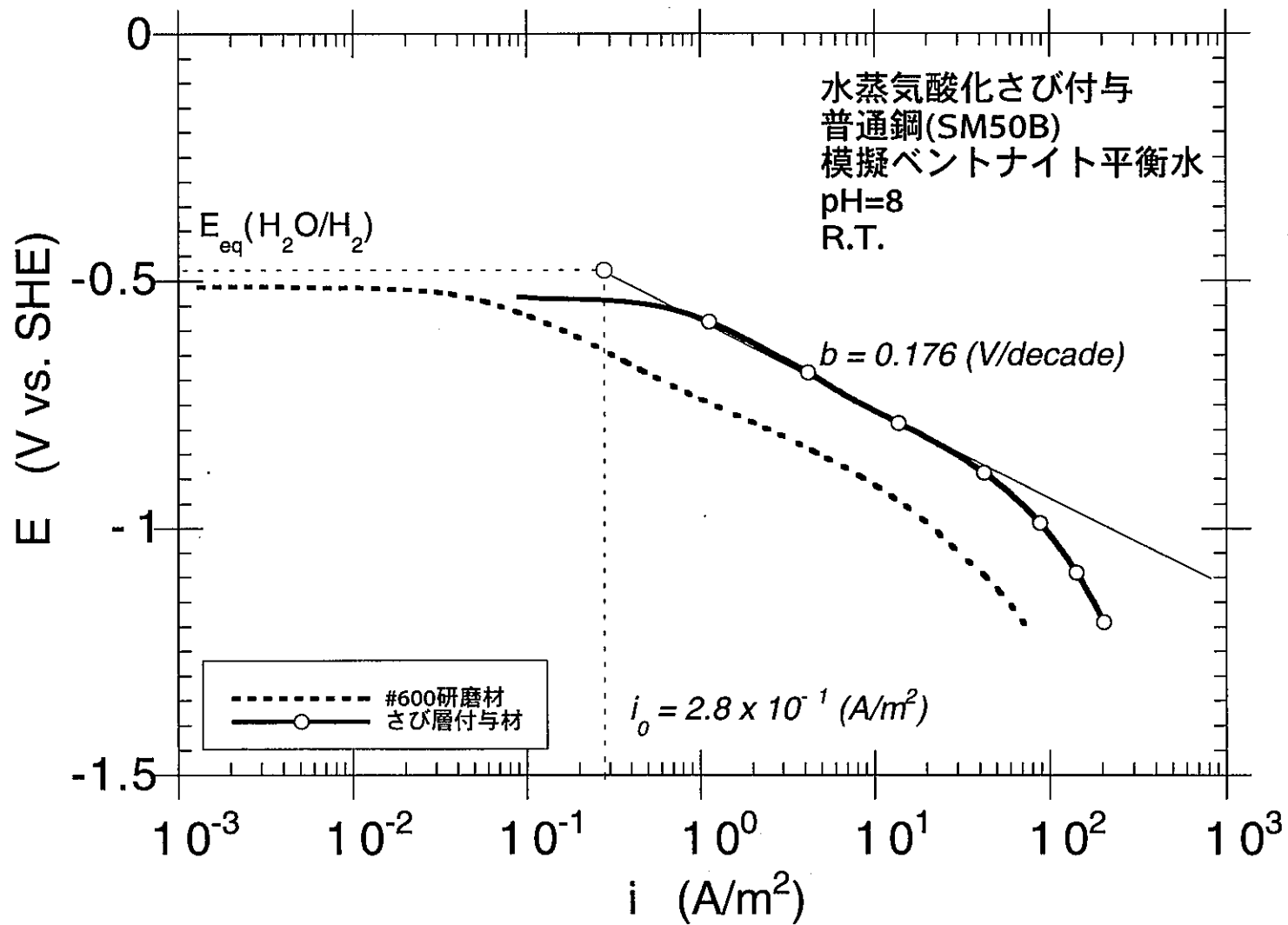


図3.3-1 室温，pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与普通鋼試験片のカソード分極曲線 (SM50B, 1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理)

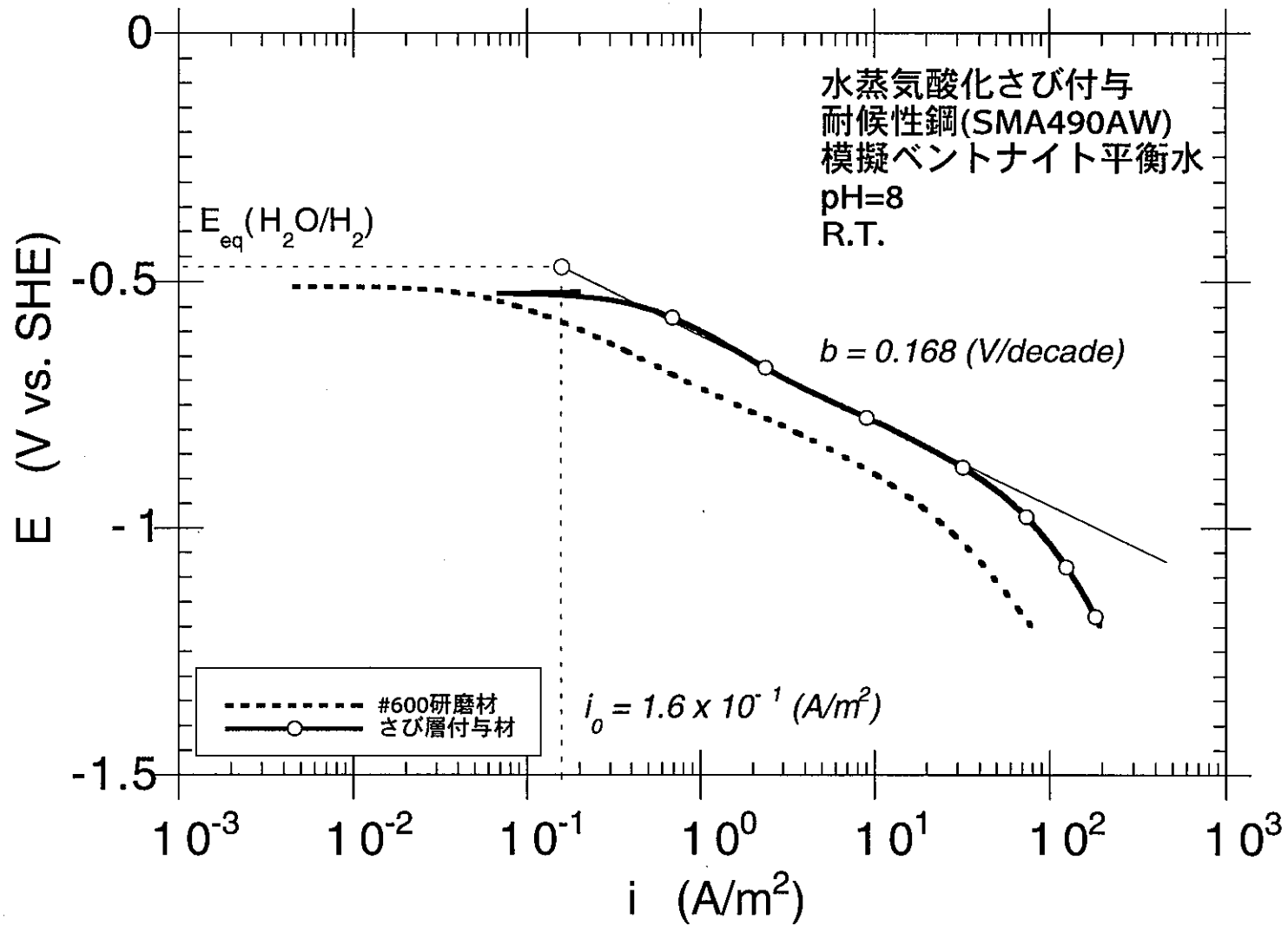


図3.3-2 室温，pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与耐候性鋼試験片のカソード分極曲線 (SMA490AW，1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理)

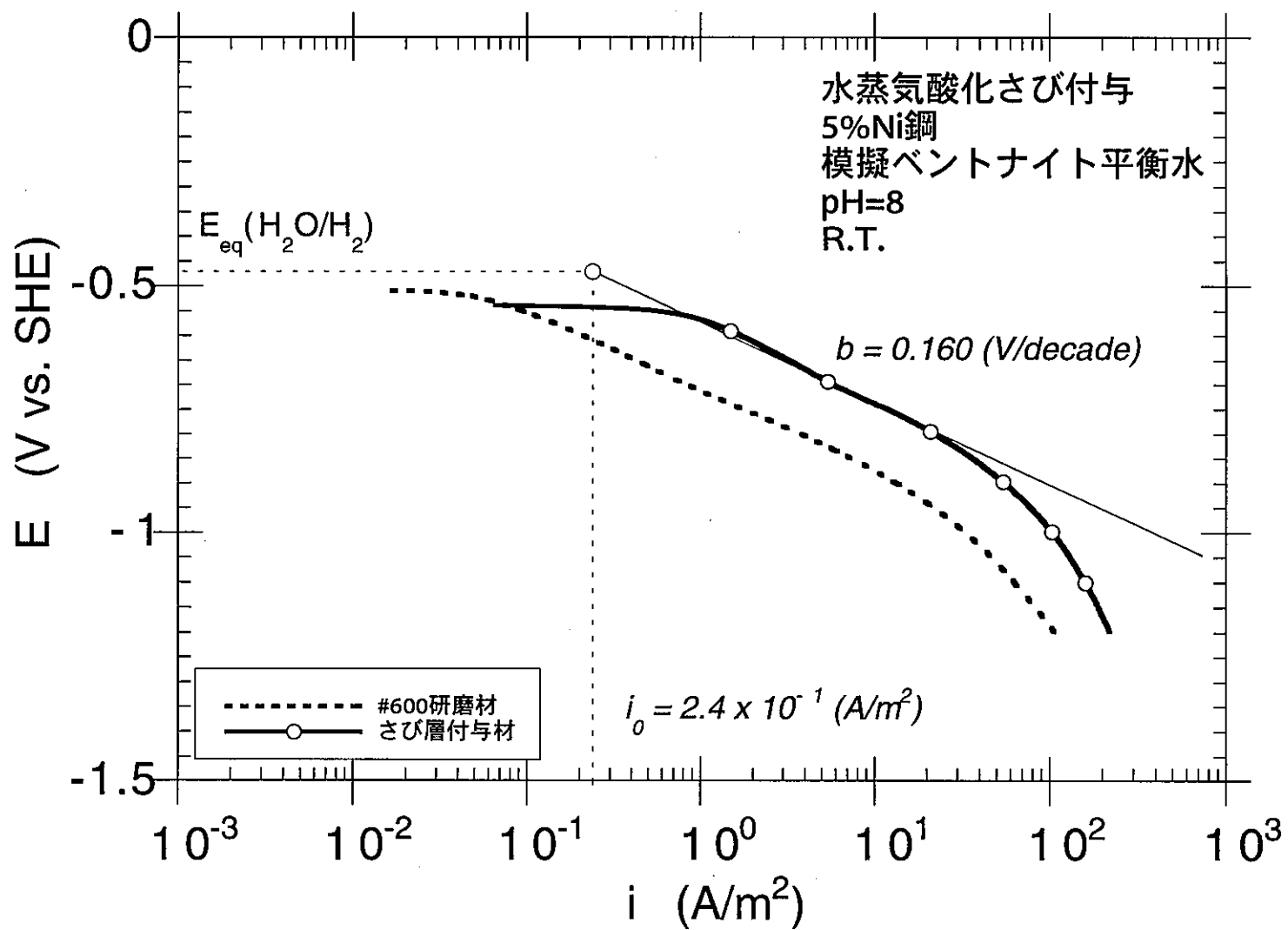


図3.3-3 室温, pH=8の模擬ベントナイト平衡水中でのさび層付与5%Ni鋼試験片のカソード分極曲線 (5%Ni, 1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理)

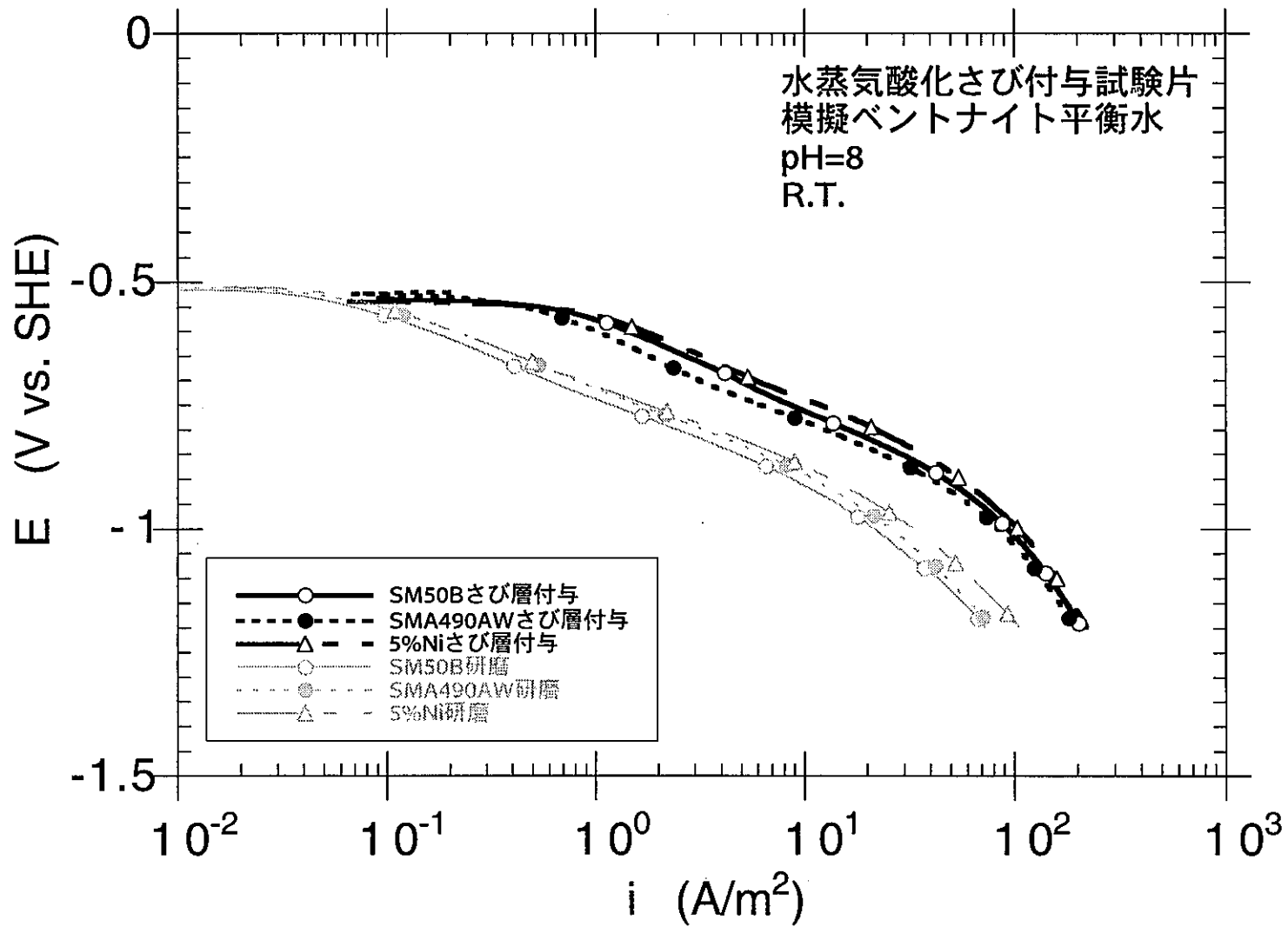


図3.3-4 室温，pH=8の模擬ベントナイト平衡水中での各種さび層付与試験片のカソード分極曲線 (1000h水蒸気酸化+最外層バフ研磨+還元処理)

4 まとめ

普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW), 5%Ni 鋼の各種鋼材に, 550℃, 1000h の水蒸気酸化処理を施してさび層を付与した試験片について, さび層分析, および電気化学的にカソード反応挙動の検討を実施した結果, 以下の知見を得た.

- ① 普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW), 5%Ni 鋼の研磨材表面におけるカソード反応, すなわち水素発生反応挙動については鋼種による差異は確認されない.
- ② 普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW), 5%Ni 鋼に 550℃, 1000h の水蒸気酸化処理を施してさび層を付与した試験片のさび層分析の結果, 普通鋼は外層/内層の2層構造であり外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で, 内層はマグネタイト(Fe_3O_4)主体の構造を有する. 耐候性鋼については外層/内層の2層構造であり, 外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で, 内層は Cr が濃縮したマグネタイト(Fe_3O_4)主体で, 内層/母材界面に Cu が濃縮している構造を有する. 5%Ni 鋼については, 外層/第2層/内層の3層構造であり, 外層はヘマタイト(Fe_2O_3)主体で, 第2層はマグネタイト(Fe_3O_4)主体でいずれの層にも Al が低濃度で混在しており, 内層は若干 Al の濃縮した高濃度 Ni 主体の層という構造を有する.
- ③ 普通鋼(SM50B), 耐候性鋼(SMA490AW), 5%Ni 鋼に 550℃, 1000h の水蒸気酸化処理を施してさび層を付与した試験片のカソード分極曲線を調べた結果, いずれも研磨試験片に比して Tafel 勾配は変わらないが, 反応を水素発生反応と仮定したときの交換電流密度は大きく増大した. すなわち, いずれの鋼種もその表面がマグネタイト主体のさび層で覆われた場合, カソード反応が加速され, その腐食速度は加速される.
- ④ いずれの鋼種もさび層付与によって, カソード反応が活性化されるが, その挙動自体に鋼種による差異は少ない. すなわち, さび層構造が変化したとしても, 表面さび層がマグネタイト主体の場合は, その堆積による腐食速度の加速は避けがたいものと思われる.

5 今後の課題

異なるさび層構造を有する試験片について、その表面がマグネタイト主体になった場合、その構造にかかわらずカソード反応が加速されるという結果は、その加速現象がさび層構造に起因するものではなく、むしろマグネタイト自体の特性に起因するものであることが示唆される。したがって、他のさび層構造を持つ試験片について、同種の試験をすると同時に、マグネタイトの特性についてもデータを蓄積していく必要がある。そのためには、水素発生反応の平衡電位よりも卑な電位域に分極された金属材料の表面での水素ガス発生量に対するさび層付与の影響を正確かつ定量的に評価する必要がある。

参考文献

- 1)明石正恒：第24回コロージョンセミナー，腐食防食協会，p. 1 (1997).
- 2)兒島洋一，藪内 透，辻川茂男：材料と環境'98 講演集，腐食防食協会，p.223 (1998).
- 3)J. M. ウエスト著，柴田俊夫訳：“腐食と酸化”，産業図書，p.15 (1983).
- 4)動力炉・核燃料開発事業団：PNC TN 1410 92-081，p.4-66 (1992).