

オーバーパック候補材料の腐食挙動 モデルの高度化研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2001年2月

社団法人 腐食防食協会

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番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries 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)
2001

オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの 高度化研究

*柴田俊夫, **瀬尾眞浩, ***杉本克久
****水流徹, *****井上博之

要旨

これまでに核燃料サイクル開発機構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、評価を行ったのに引き続き、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、腐食挙動モデルの高度化の研究を行った。

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報告書である。

- * 大阪大学 工学部
- ** 北海道大学 工学部
- *** 東北大学 工学部
- **** 東京工業大学 工学部
- ***** 大阪府立大学 工学部

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 処分バリア性能研究グループ

Development of the Corrosion Models for the Analysis of Candidate Materials for Overpacks

*T. Shibata, **M. Seo, ***K.Sugimoto, ****T. Tsuru, *****H. Inoue

Abstract

A technical committee was organized in Japan Society of Corrosion Engineering to review and assess the study of overpacks in JNC.

The corrosion models for candidate materials for overpaks were developed in terms of corrosion science to contribute the selection of material, establishment of experimental methods and life prediction of overpacks.

It is expected that this report is used for the study of overpacks in the process of the research and development of high-level radioactive waste disposal.

This work was performed by Japan Society of Corrosion Engineering (JSCE) under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

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

* Osaka Univ.

** Hokkaido Univ.

*** Tohoku Univ.

**** Tokyo Institute of Technology

***** Osaka Prefecture Univ.

目 次

1. 高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の水素電極反応に及ぼす微量合金元素
添加の効果
杉本克久（東北大学大学院工学研究科）…………… 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
瀬尾真浩、伏見公志（北海道大学大学院工学研究科）…………… 17

3. 炭酸塩/重炭酸塩環境における炭素鋼の腐食に及ぼす硫酸イオンの影響
柴田俊夫、春名 匠、堂本耕司（大阪大学大学院工学研究科）…………… 35

4. 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構－Ⅲ
水流 徹、Md.R.Ali、荒岡 礼、西方 篤
（東京工業大学大学院理工学研究科）…………… 63

5. 強度の異なる工業用純チタンの水素脆化感受性
井上博之（大阪府立大学大学院工学研究科）…………… 79

高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の水素電極反応に及ぼす

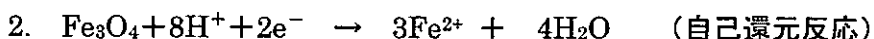
微量合金元素添加の効果

杉本 克久*

*東北大学大学院工学研究科金属工学専攻

1. 緒言

我が国における高レベル放射性廃棄物処理法として、地下 1000 m 以深の安全な地層中に多重バリアシステムを構築して処分する方法が考えられている。この方法では放射性廃液のガラス固化体を入れたステンレス鋼製キャニスターをオーバーパック容器に収納した後、圧縮ベントナイトの緩衝材の中に埋設する。そこでこのオーバーパックにはガラス固化体中の放射性核種の放射能が十分に減衰するまでの期間、地下水とガラス固化体の接触を抑制する機能が求められる。この機能が維持可能な期間は地下水によるオーバーパックの腐食により決まると考えられるため、処分環境下における腐食挙動の評価が重要である。そして現在のところ、比較的安価であること、機械的性質や加工性に優れること、さらに局部腐食を起こしにくい準耐食性材料であることなどの利点から炭素鋼がオーバーパック材料の候補の1つとして挙げられている。炭素鋼をオーバーパック材料に用いた場合には、埋設後、長時間が経過すると圧縮ベントナイト層中を浸透してきた地下水と炭素鋼が接触することによりマグネタイト (Fe_3O_4) が生成して炭素鋼と圧縮ベントナイトの界面に堆積し、それに伴い酸素が消費されることで埋設当初の酸化性雰囲気から還元性雰囲気に変化していくと考えられる。還元性雰囲気である含水圧縮ベントナイト環境中において炭素鋼と接触したマグネタイト上では



という2種類のカソード反応が起きると考えられ、このカソード反応によって炭素鋼のアノード腐食が促進されることが懸念されている。

従って、炭素鋼で作製したオーバーパックの腐食を抑制するためには上記のカソード反応を抑制することが重要である。マグネタイト上のカソード反応についてはこれまでの研究からマグネタイト皮膜に Cr_2O_3 , TiO_2 , MoO_2 などを複合添加することによりカソード反応を抑制できる可能性が示されている。しかし、その抑制機構については今だ明らかでない。また、炭素鋼に微量元素を添加して低合金鋼を作製し、その表面に複合酸化物皮膜を形成させることでカソード反応を抑制しようとした場合、下地の鋼から皮膜に混入する添加元素の酸化物によるマグネタイト皮膜の電気化学的性質の変化については、まだ分かっていない。

そこで本研究ではマグネタイトの Fe_3O_4 の式 (2) による還元溶解を抑制することが分かっている他酸化物 MO_x (M:Cr,Mo,Ti,Al,Si)成分の金属元素を添加した低合金鋼を作製し、この鋼の脱気模擬ベントナイト接触水中、および塩酸中における水素電極反応を調べることを目的とした。すなわち、脱気模擬ベントナイト接触水中で高耐食性を発揮する低合金鋼を開発する第一歩として Fe_3O_4 皮膜が出来る前、あるいは Fe_3O_4 が消失した後の裸の鋼素地の耐食性を明らかにするのが本研究の目的である。この鋼に Fe_3O_4 皮膜を形成させて、その皮膜のカソード還元特性を調べる実験、および Fe_3O_4 皮膜をつけた状態の同鋼の耐食性を調べる実験も現在継続中であるが、まだ十分まとまっていないので、これらについては後日報告する予定である。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究では試料としてオーバーパック候補材料の炭素鋼 (JIS G 3106,SM400B) ,純鉄、および純鉄に Cr、Mo、Ti、Al、Si を表 1 の目標組成になるように単独または複合添加することで作製した 9 種の低合金鋼をそのままの状態 で用いた。試料番号 2~6 は添加金属の種類による影響を調べるための試料であり、試料番号 7~10 は複合添加による影響を調べる試料である。

2.1.1 炭素鋼

試料に用いた炭素鋼 (SM400B) の化学組成を表 2 に示す。この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としての標準組織を有している。受け入れの状態では $\phi 40 \times 2\text{mm}$ の円盤形であり、これよりファインカッターで $25 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさの試片に切り出して用いた。

2.1.2 純鉄および低合金鋼の作製

純鉄および低合金鋼は、表 3 に化学組成を示した純鉄(東邦亜鉛(株)製)および表 4 に化学組成を示した鉄合金を原料として表 1 の目標組成になるように配合したものを高周波溶解炉で 10^{-4}Torr オーダーの真空度で溶解した後、 $\phi 17\text{mm} \times 70\text{mm}$ の金型に鑄込むことによって作製した。その後、厚さ 7mm まで 1000°C で熱間圧延を行い、さらに冷間圧延によって厚さ 2mm の板に加工した。圧延後ファインカッターにより $25 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさの試片に切り出し、真空雰囲気において 1123K で 1800s 加熱後、炉冷の条件で熱処理を行った。なお、低合金鋼の組成は、試料番号 10 を除いて、炭素鋼の組成範囲内の合金元素添加量に止めてある。

2.1.3 ICP 発光分光分析

作製した低合金鋼の組成は ICP 発光分光分析 (ICP-AES : セイコー電子工業株式会社製、SPS1200A) により決定し、得られた分析結果を表 5 に示した。本研究で作製した低合金鋼は鉄の濃度が添加元素の濃度に比べてはるかに高く、1 種類の溶液では添加元素と鉄の分析を同時に行うことができないため、試料溶液は添加元素分析用と鉄分析用の 2 種類を用いた。添加元素分析用の試料溶液は、切屑約 0.5 g を 30ml の $5\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$ 、および 1ml の $9\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中で加熱し、その後合金中に Si が含有されているものはそれにさらに 46%HF を 10ml 加えて完全に溶解させた後、蒸留水を加えて 1000ml としたものをを用いた。また、鉄分析用の試料溶液は前述の添加元素分析用の試料溶液を 2ml 取り、蒸留水で 50 倍に希釈したものをを用いた。

2.2 電気化学的測定

作製した低合金鋼の電気化学的挙動を調べるために動電位カソード分極測定を行った。電解液には、模擬ベントナイト接触水 ($5.72\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8.86 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ 混合溶液、pH8.3) と $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$ 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。 $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$ は、低合金鋼の水素発生挙動を明確に調べるために用いた。また、電解液はピロガロール+KOH 混合溶液を入れたハルトマン管 3 本を通して精製した N_2 ガスを測定前に 3600s 以上通気することで脱気した。測定中はパイレックス製の H 型セル内部を N_2 で満たし、セルを恒温槽中に入れることにより温度を 25°C に保った。

測定装置にはポテンショスタット (本研究室作製 model 6600) を用い、対極には白金板、照合電極には銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl - $3.33\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) を用いた。本研究では電位は今後全てこの電極基準で示す。

試料電極はまず前処理として試料の両面を #150 から #1500 までの耐水研磨紙により湿式研磨を行った。次に電極面以外をエポキシ樹脂接着剤で被覆して乾燥させて黄銅製の基板ホルダーに固定し、さらにその上から試料面以外を PTFE テープとパラフィンで被覆したものをを用いた。

測定は始めに試料電極を電解液中で自然浸漬状態に 300s 保持することで腐食電位を測定し、その後腐食電位より 0.05V 貴な電位から電位走査速度 $3.8 \times 10^{-4}\text{V} \cdot \text{s}$ でカソード分極を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 動電位カソード分極曲線の測定

3.1.1 脱気模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

脱気模擬ベントナイト接触水中における2成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図1に、また6成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図2に示す。図1および図2より電流密度が $0.1\sim 1\text{A}\cdot\text{m}^2$ の領域で水素発生域のターフェル挙動を示すことがわかる。図3(a)、(b)にターフェル挙動を示す部分の拡大図を示す。水素発生反応は試料の表面状態などさまざまな因子によって影響を受けやすいものであるため結果が変動することもあるが、図1~3より、単独添加ではAl、Cr、Si、Tiの添加が水素発生反応の抑制に有効である。複合添加では、0.5%又は1%のCr、Mo、Si、Al、Tiの同時添加が効果的である。なお、炭素鋼(SM400B)の水素過電圧は、純Feおよび作製した低合金鋼のそれらより小さい。

3.1.2 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{HCl}$ におけるカソード分極曲線

$0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{HCl}$ における2成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図4に、また6成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図5に示す。図4および図5より電流密度が $1\sim 10\text{A}\cdot\text{m}^2$ の領域で水素発生域のターフェル挙動を示すことがわかる。脱気模擬ベントナイト接触水中のときと同様に図6(a)、(b)に水素発生域のターフェル挙動を示す部分の拡大図を示す。この場合も、ベントナイト接触水のとおり同様に、図4~6より単独添加ではCr、Al、Siの添加が水素発生反応の抑制に有効である。また、炭素鋼(SM400B)は $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{HCl}$ 中では耐食性が悪いと考えられる。複合添加は0.5%のCr、Mo、Si、Al、Tiの同時添加が効果的である。

4. まとめ

1. 脱気模擬ベントナイト接触水中では、FeにAl、Cr、Si、Tiを添加すると水素発生反応が効果的に抑制できる。また、複合添加では0.5%又は1%のCr、Mo、Si、Al、Tiの同時添加が水素発生反応の抑制に有効である。
2. $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{HCl}$ 中ではFeにAl、Cr、Siを添加すると水素発生反応が効果的に抑制できる。また、複合添加では0.5%の同時添加により水素発生反応はさらに有効に抑制される。

5. 今後の方針

1. 低合金鋼試料を $5\times 10^{-4}\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{NaOH}$ 中において523K、10hの条件で酸化処理することにより表面にスピネル構造の Fe_3O_4 を形成させる。
2. 皮膜形成後の低合金鋼を模擬ベントナイト接触水および $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^3\text{HCl}$ 中で動電位カソード分極測定を行い、その Fe_3O_4 皮膜の還元挙動を明らかにする。

3. 模擬ベントナイトおよび $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中において裸の低合金鋼および皮膜形成後の低合金鋼の浸漬腐食試験を行い、添加した金属の種類および複合添加が耐食性にどのような影響を及ぼすかを明らかにする。

表 1 実験に用いた試料

試料番号	試料 / wt%
0	炭素鋼 (JIS G 3600, SM400B)
1	Pure Fe
2	Fe-0.5%Cr
3	Fe-0.5%Mo
4	Fe-0.5%Al
5	Fe-0.5%Si
6	Fe-0.5%Ti
7	Fe-0.1%Cr-0.1%Mo-0.1%Si-0.1%Al-0.1%Ti
8	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Si-0.5%Al-0.1%Ti
9	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Si-0.5%Al-0.5%Ti
10	Fe-1%Cr-1%Mo-1%Si-1%Al-1%Ti

表2 炭素鋼(JIS G 3106, SM400B (亜共析鋼))の化学組成

化学組成 / wt%				
C	Si	Mn	P	S
0.12	0.15	0.65	0.02	0.04

表3 純鉄の化学組成

化学組成 / ppm										
C	P	S	Si	Mn	Cu	As	Sn	B	N	O
8	1	7	<10	1	4	9	7	1	6	12
H	Al	Bi	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Zn	
2	2	1	<0.1	2	4	3	1	1	1	

表 4 鉄合金の化学組成

	化学組成 / wt%									
	Cr	Mo	Si	Al	Ti	C	P	S	Cu	Mn
低炭素フェロクロム (昭和電工 (株) 製)	63.5	—	0.53	—	—	0.040	0.023	0.003	0.24	—
低炭素フェロモリブデン (太陽鋳工 (株) 製)	—	61.06	—	—	—	0.03	0.02	0.04	—	—
フェロシリコン (日本珪素工業 (株) 製)	—	—	76.4	—	—	0.040	0.028	0.003	—	—
フェロアルミ (中鋳業 (株) 製)	—	—	0.1	49.05	—	—	—	—	—	—
フェロチタン (東邦チタニウム (株) 製)	—	—	0.02	0.04	43.1	0.08	0.01	0.01	0.02	0.23

表5 作製した低合金鋼の組成分析結果

試料番号	目標組成 / wt%	実際の組成 (ICP-AES) / wt%				
		Cr	Mo	Si	Al	Ti
2	Fe-0.5%Cr	0.45	—	—	—	—
3	Fe-0.5%Mo	—	0.51	—	—	—
4	Fe-0.5%Si	—	—	0.44	—	—
5	Fe-0.5%Al	—	—	—	0.47	—
6	Fe-0.5%Ti	—	—	—	—	0.40
7	Fe-0.1%Cr-0.1%Mo-0.1%Si-0.1%Al-0.1%Ti	0.07	0.10	0.05	0.08	0.10
8	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Si-0.5%Al-0.1%Ti	0.45	0.48	0.44	0.45	0.10
9	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Si-0.5%Al-0.5%Ti	0.48	0.51	0.48	0.47	0.53
10	Fe-1%Cr-1%Mo-1%Si-1%Al-1%Ti	0.66	0.98	0.95	0.95	1.00

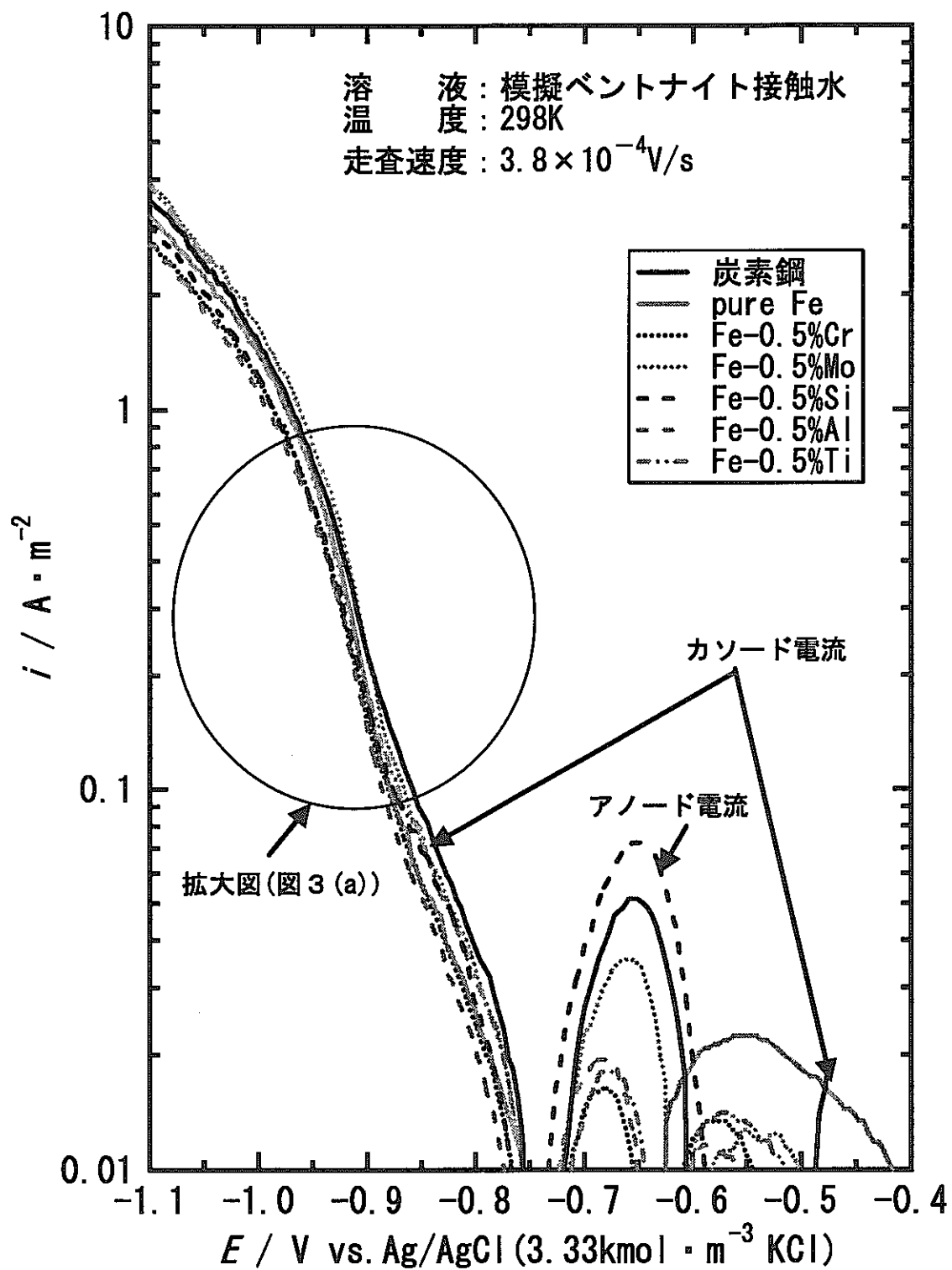


図 1 2成分系低合金鋼の模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

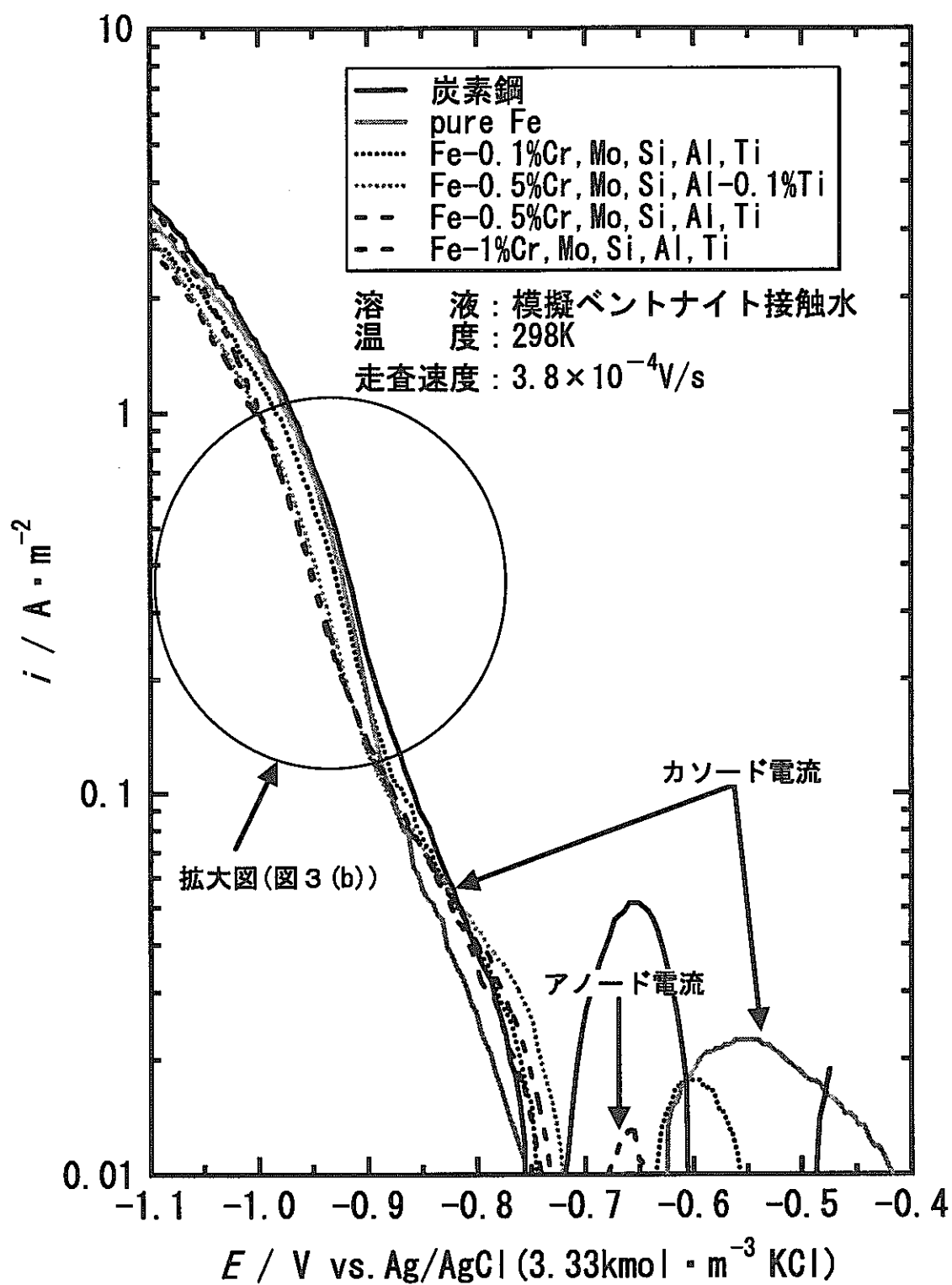


図2 6成分系低合金鋼の模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

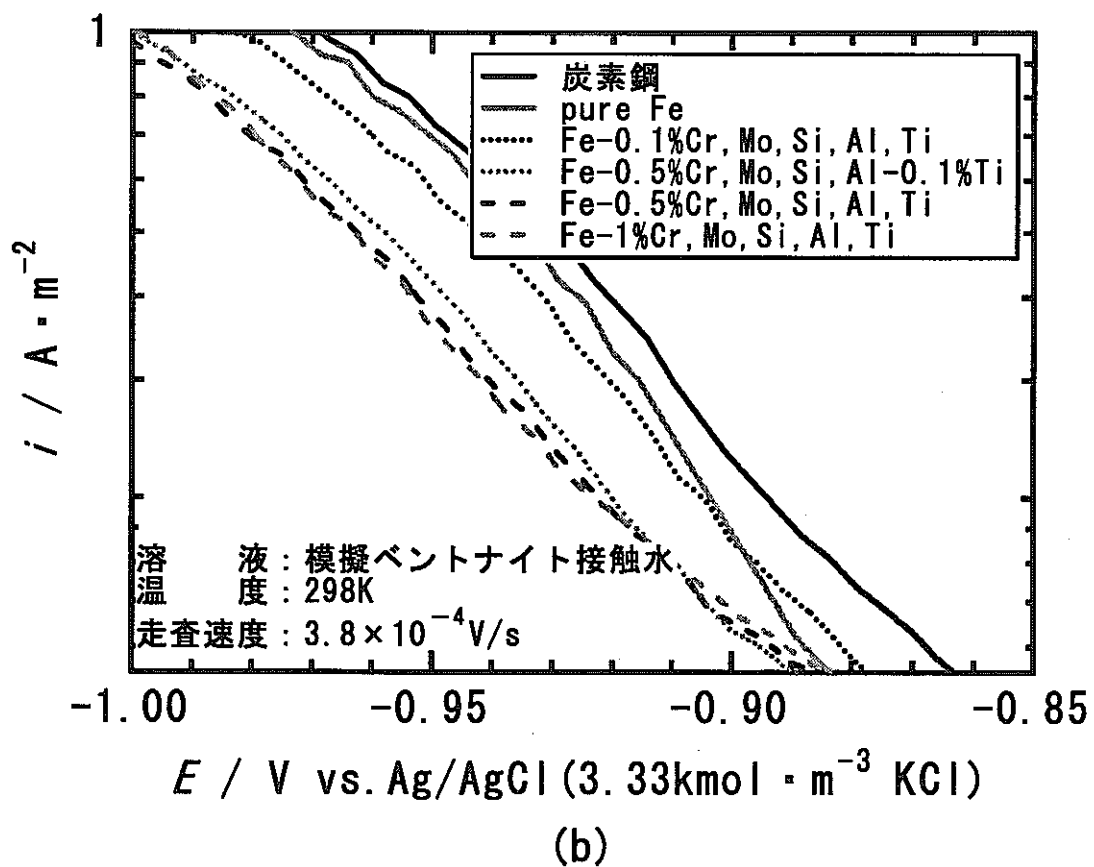
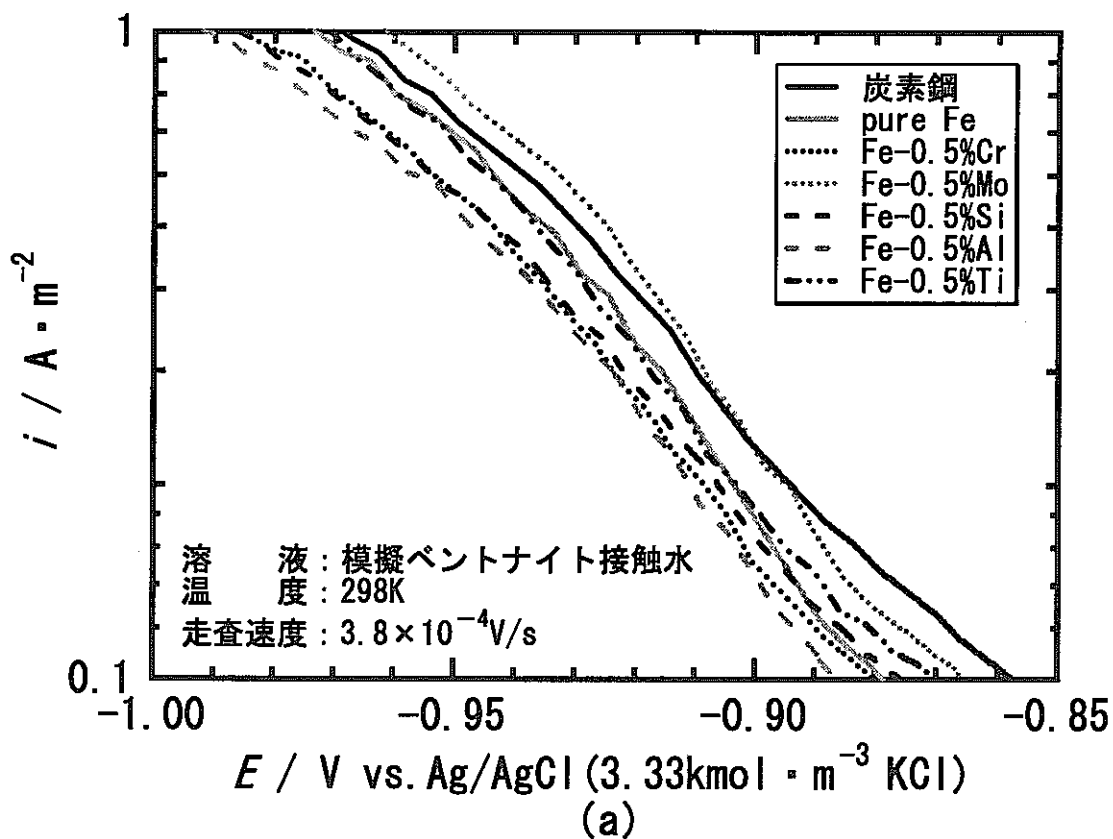


図3 (a) 2成分系低合金鋼 (b) 6成分系低合金鋼の
 模擬ペントナイト接触水中におけるカソード
 分極曲線拡大図

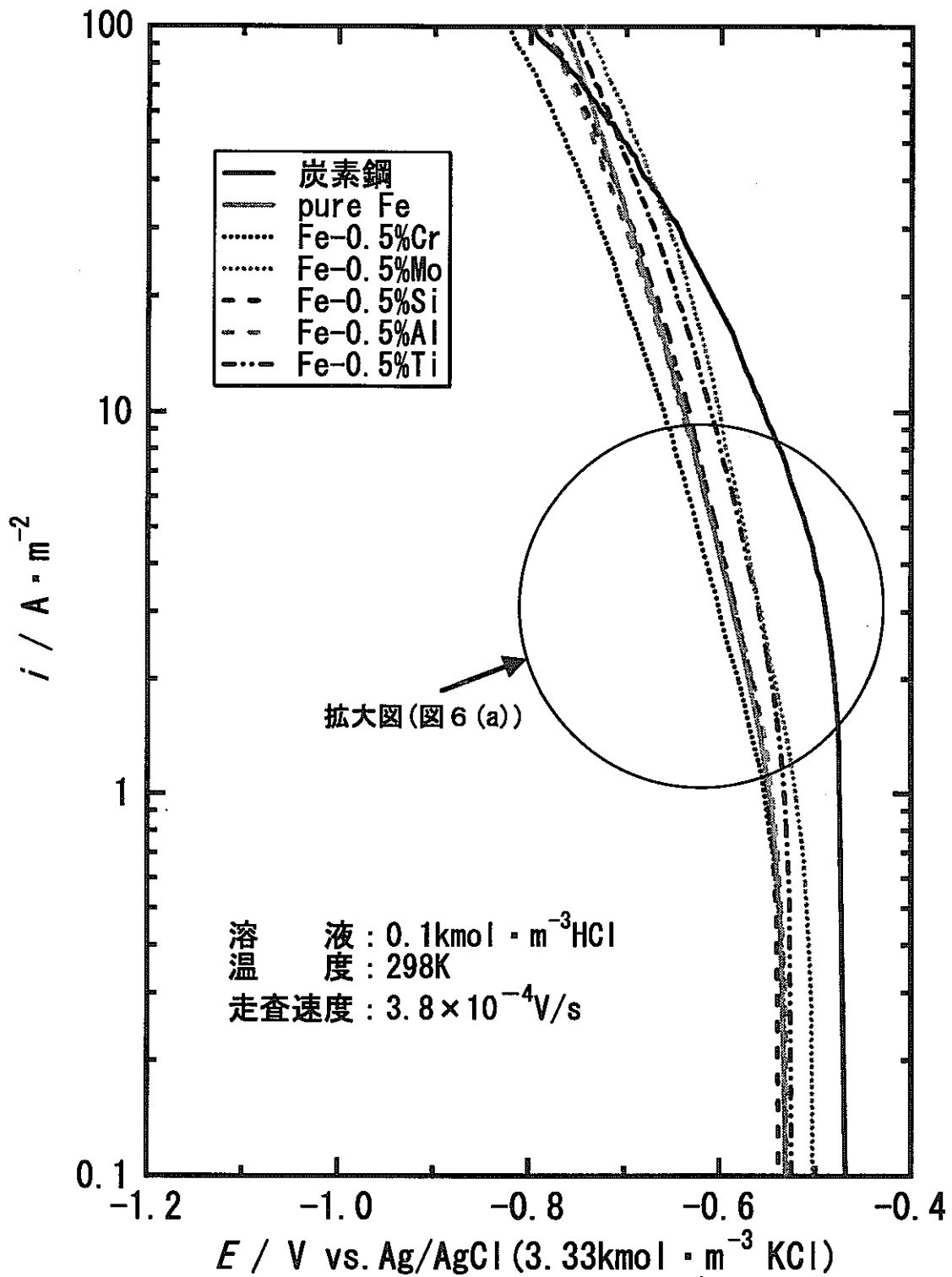


図4 2成分系低合金鋼の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 中におけるカソード分極曲線

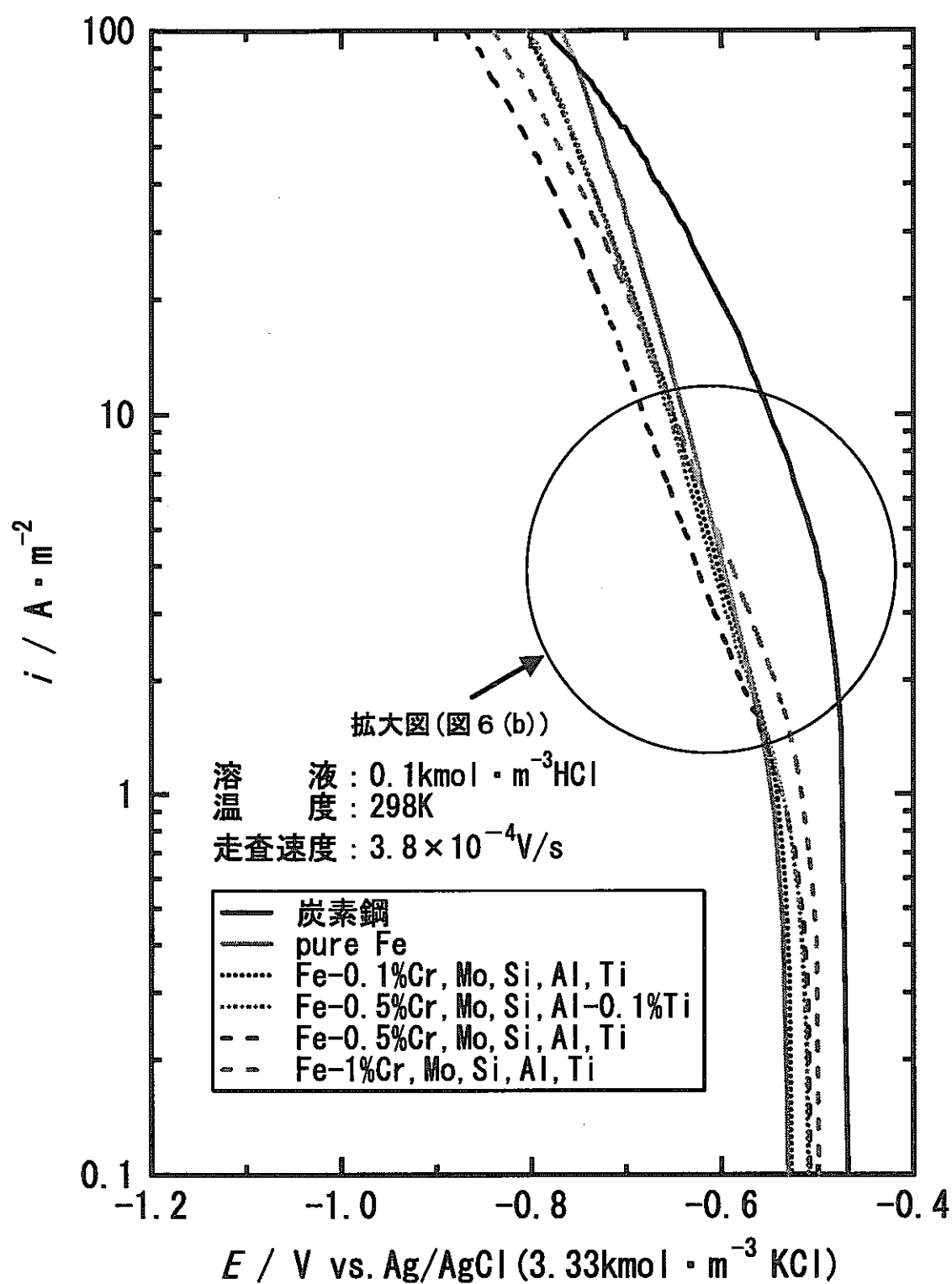


図5 6成分系低合金鋼の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 中におけるカソード分極曲線

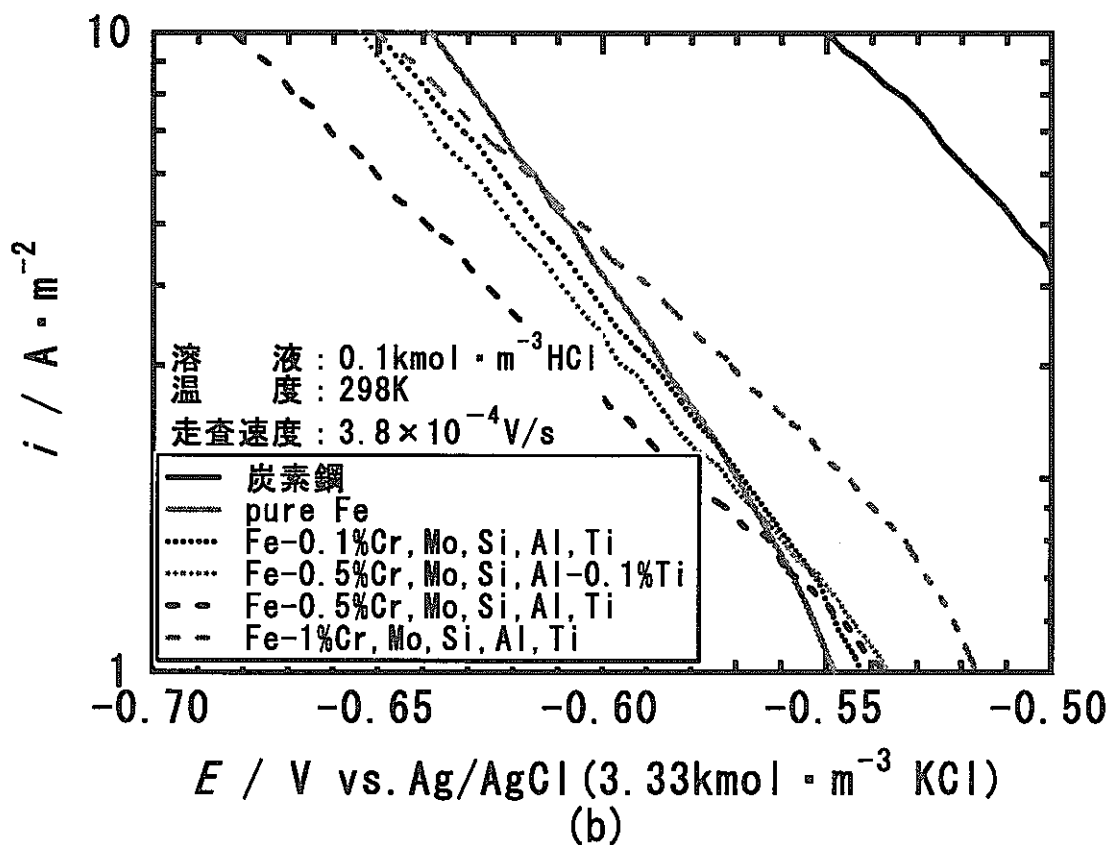
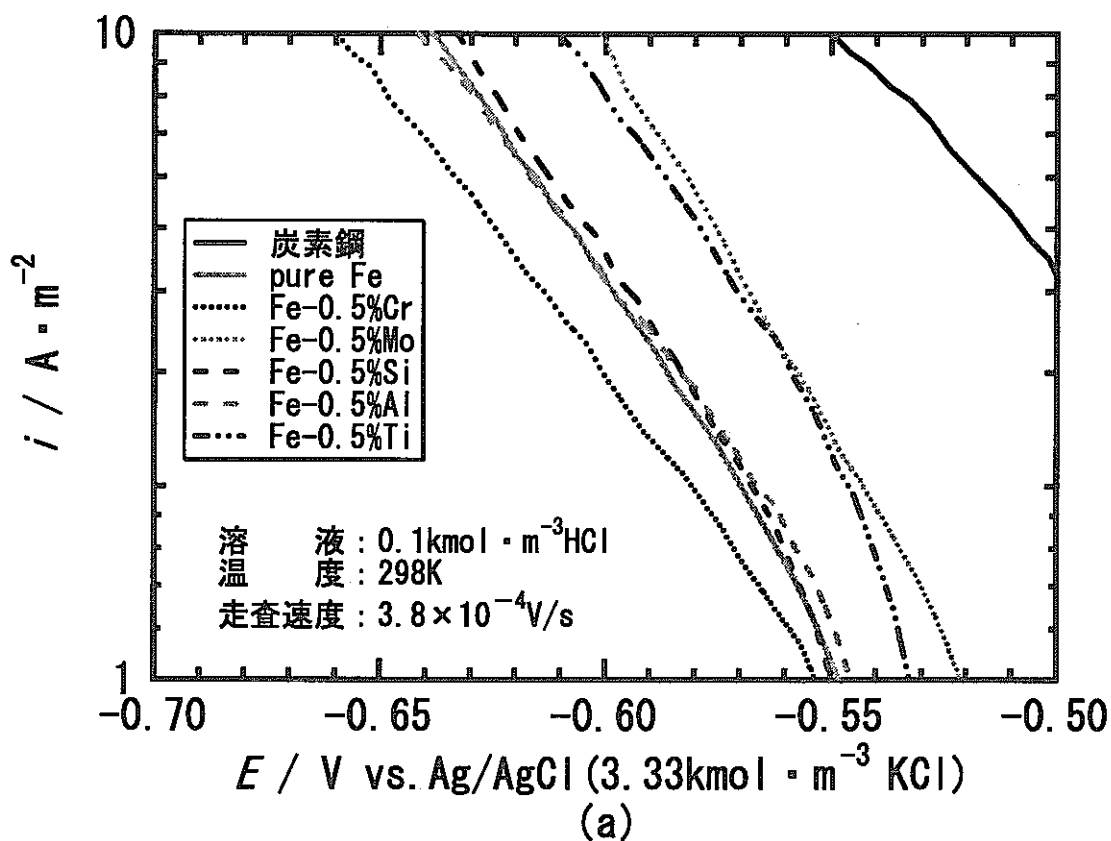


図6 (a) 2成分系低合金鋼 (b) 6成分系低合金鋼の
 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ におけるカソード分極曲線
 拡大図

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

瀬尾真浩, 伏見公志

1. 緒言

還元性水溶液中、炭素鋼とその反応生成物である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。この腐食加速反応の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、あるいは(3)1と2の競争反応が予想される。前年度の報告⁴では、脱気した 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液 (pH 5.8)、あるいは 0.5 M NaCl 水溶液 (pH 5.6) 中、単結晶マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対形成時のガルバニック電流を測定するとともに、微小電極を用いてマグネタイトから発生する水素の検出を試み、マグネタイトによる水の還元反応 (水素発生反応) の電流効率が約 50%であることを示した。本報告では、より低い pH の溶液中でガルバニック対を形成し、水素発生の電流効率を調べ、微小電極を用いる評価法の適用性を再確認した。さらに、走査電気化学顕微鏡 (SECM) を用いてガルバニック対を形成した炭素鋼およびマグネタイト上の水素発生分布を観察した。

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、一定面積 (0.02, 0.12, 0.25, 0.49 cm²) 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バフ研磨した。

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 (H₂SO₄ を用いて pH 3.3 あるいは pH4.4 に調整) 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. 1 a) 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. 1 b) に示す装置を使用した。微小電極には、直径 50 μm の白金線をガラスキャピラリーに封入し、その先端を研磨したものを用いた。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、100 μm 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メトリー (CV), あるいは微小電極の定電位分極を行った。CV 測定では、微小電極の電位を 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、0.3 V (SHE) で行った。なお、全ての実験において試料電極室は、ガラス管を用いて液絡し、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。

Fig. 2 a) のように炭素鋼とマグネタイトを近接させてエポキシ樹脂に埋めこんだ試料を作製し、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バフ研磨した。直径 10 μm の白金微小電極をプローブ電極に用いて、試料-プローブ電極間距離を約 10 μm に保ちながら、以下 2 つの条件で SECM 観察を行った。なお、SECM の装置概略図は Fig. 2 b) に示す。

1) 脱気した 0.03 M K₄Fe(CN)₆ を含む pH8.4 ホウ酸塩水溶液中にガルバニック対を形成しないで、試料を浸漬した。この試料表面上を定電位分極 (E_p = 1.2 V (SHE)) したプローブ電極を用いて走査した。走査範囲は x 軸方向に 2500 μm, y 軸方向に

1000 μm , 走査刻みは x 軸方向で 5 μm , y 軸方向で 10 μm とした。

2) 脱気した pH3.3 の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中, ガルバニック対を形成させた状態としない状態にそれぞれ 4 ks 保ち, 試料表面上を定電位分極 ($E_p = 0.3 \text{ V (SHE)}$) したプローブ電極を用いて走査した。プローブ電極の走査は x 軸方向 1 次元とし, 5 μm 刻みで 2500 μm の範囲で行った。

3. 結果および考察

3. 1. pH 3.3 および pH 4.4 の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中でのガルバニック対形成

脱気した pH 3.3 の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中, マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対の形成 (4 ks 間) と非形成 (1 ks 間) を繰り返した際のカップル電流 I_{couple} の経時変化を Fig. 3 a) に示す。ガルバニック対を形成している間, マグネタイトから炭素鋼にガルバニック電流が流れる。Fig. 3 b) にはガルバニック対形成時間が総計 128 ks (35 時間) 後の定常電流とマグネタイトの電極面積との関係を示した。両者が比例することから, このガルバニック対形成反応はカソード反応支配であり, 定常電流密度は, pH 3.3 と pH 4.3 の溶液それぞれで 6.4 および 4.7 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であることが示された。前回報告した pH 5.8 の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中では, 3~5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であったことから, ガルバニック電流は pH に依存し, pH の増加とともに小さくなる。

3. 2. ガルバニック対形成時に発生する水素の微小電極による検出

脱気した pH 3.3 および pH 4.4 の 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白金微小電極を配置し, 試料電極を定電流カソード分極したときに得られた微小電極の CV 曲線をそれぞれ Fig. 4 および 5 に示す。白金, およびマグネタイトのどちらにおいても, 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傾向がみられる。これは試料電極で発

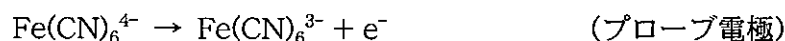
生じた水素がプローブ電極で酸化されるためである。

Fig. 4 で、アノード方向に微小電極を電位掃引した際の 0.3 V (SHE)とカソード方向に微小電極を電位掃引した際の 0.0 V (SHE)における微小電極の規準化電流 ΔI_p ($= I_p(i_s) - I_p(0)$, バックグラウンドを差し引いた値)と試料電流の関係をそれぞれ Fig. 6 a) および b) に示す。また、Fig. 5 で、アノードおよびカソード両方向に微小電極を電位掃引した際の 0.3 V (SHE)における微小電極の規準化電流 ΔI_p と試料電流の関係をそれぞれ Fig. 7 a) および b) に示す。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. 6 および 7 における微小電極電流の比 $\Delta I_p(\text{magnetite}) / \Delta I_p(\text{platinum})$ は、マグネ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。pH 3.3 の溶液では Fig. 6 から水素発生効率は、 $|i_s| \leq 8 \mu\text{A cm}^{-2}$ でほぼ 100% であることが示唆される。同様に、pH 4.4 の溶液における水素発生効率は、Fig. 7 a) から約 20% で、Fig. 7 b) から約 80% である。この方法で求められる水素発生効率には、微小電極の電位掃引による影響が懸念される。

Fig. 8 は、脱気した pH 3.3 の 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白金微小電極を配置し、試料電極を定電流カソード分極しながら微小電極を 0.3 V (SHE) で定電位分極した際の微小電極電流の経時変化である。白金、およびマグネタイトのどちらにおいても、カソード電流 i_s の増加、すなわち試料電極上での水素発生反応にともない、微小電極電流はアノード電流側にシフトする傾向がみられる。pH 3.3 および pH 4.4 の Na_2SO_4 水溶液中において得られた微小電極の規準化電流 ΔI_p ($= I_p(i_s) - I_p(0)$, バックグラウンドを差し引いた値)と試料電流の関係をそれぞれ Fig. 9 a) および b) に示す。pH 3.3 および pH 4.4 の溶液中、水素発生効率はともに約 50% となることが示唆される。この値は、前回報告した pH 5.8 の溶液中での電流効率 (約 50%) と同様である。

3. 3. ガルバニック対形成時の各試料上の水素発生分布

Fig. 10 b) は、脱気した 0.03 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を含む pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、エポキシ樹脂に埋めこんだ炭素鋼と単結晶マグネタイト試料 (Fig. 10 a) 参照) の SECM 像である。絶縁体であるエポキシ樹脂に比べ、導電体である炭素鋼とマグネタイト上で、以下の酸化還元反応が positive feedback になるため、大きなプローブ電流が流れる。



脱気した pH 3.3 の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中、Fig. 10 b) 中の点線で示した部位の試料上、定電位分極 ($E_p = 0.3 \text{ V (SHE)}$) したプローブ電極を走査して得られたプローブ電流プロファイルを図 10 c) に示す。炭素鋼上では、ガルバニック対形成時に非形成時よりもプローブ電流は若干減少する。これに対し、マグネタイト上では、ガルバニック対を形成する時間とともにプローブ電流が増加し、約 1 h 後定常値に達した。なお、このプローブ電流は再度、ガルバニック対非形成にすることによりもとに戻った。マグネタイト上におけるプローブ電流の増加は、ガルバニック対形成によってマグネタイトから発生した水素の酸化反応によるものである。一方、炭素鋼はアノード分極されるために、炭素鋼上での水素発生は抑制され、プローブ電流は若干減少するものと考えられる。

4. まとめ

脱気した 0.1 M Na_2SO_4 (pH 3.3 および 4.4) 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。ガルバニック電流密度の定常値はそれぞれ、6.4 および 4.7 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 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により検出した結果、ガルバニック対形成時にマグネタイト電極で起こる水素発生反応の電流効率は、pHによらずほぼ50%であることが示唆された。

SECMにより、ガルバニック対形成時にマグネタイト電極上で水素発生反応の起きていることを観察することができた。また、ガルバニック対形成時に炭素鋼上で水素発生反応が抑制され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, 藪内透, 辻川茂男: 腐食防食'98 講演集, p.233 (1998).
- 4) 瀬尾真浩, 山室智子, 伏見公志: 「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, JNC TJ 8400 2000-013, 腐食防食協会, p.23 (2000).

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.

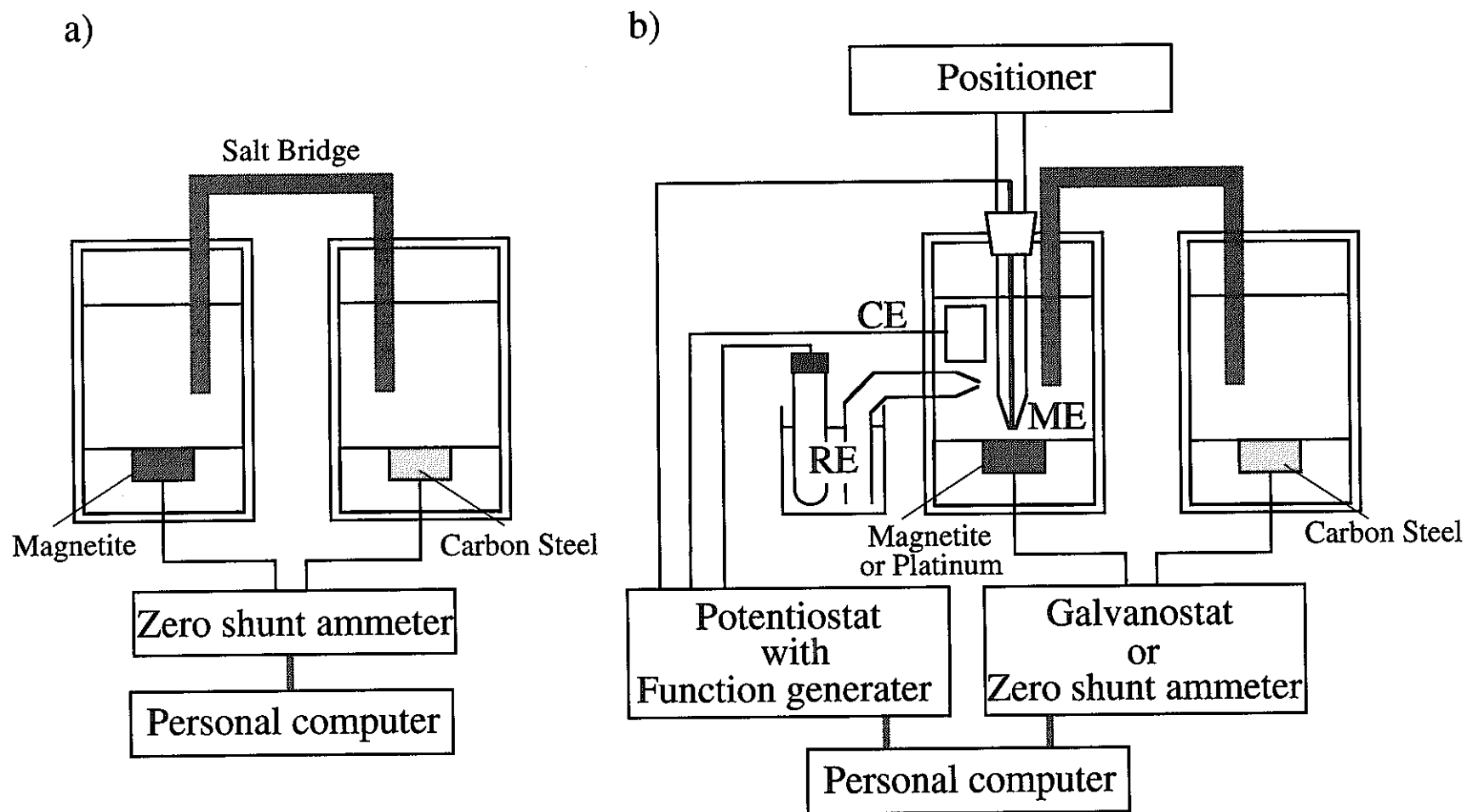


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used for a) measurement of coupling current and b) voltammetry of the microelectrode.

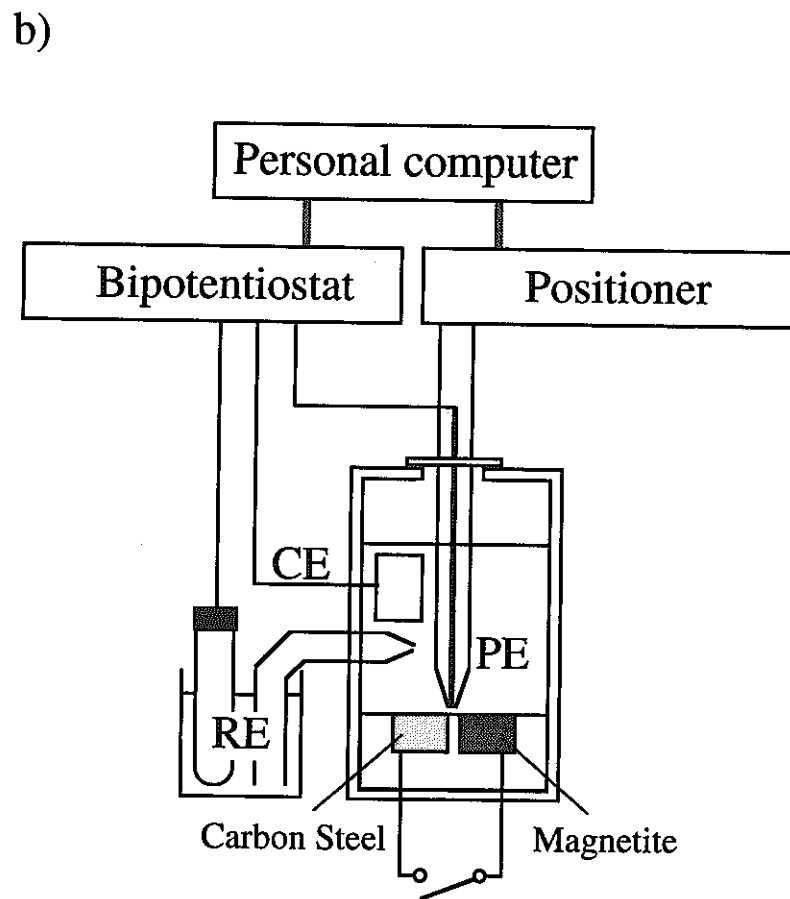
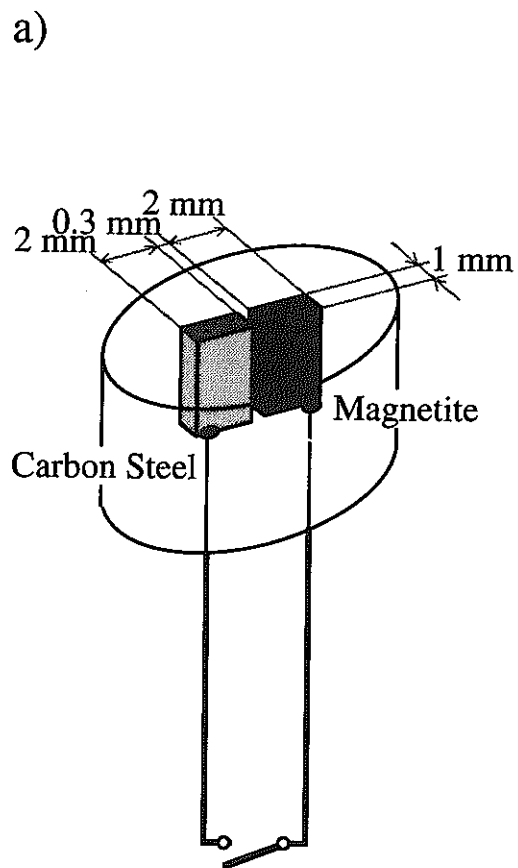


Fig. 2 Schematic diagram of a) specimen and b) apparatus used for SECM measurement.

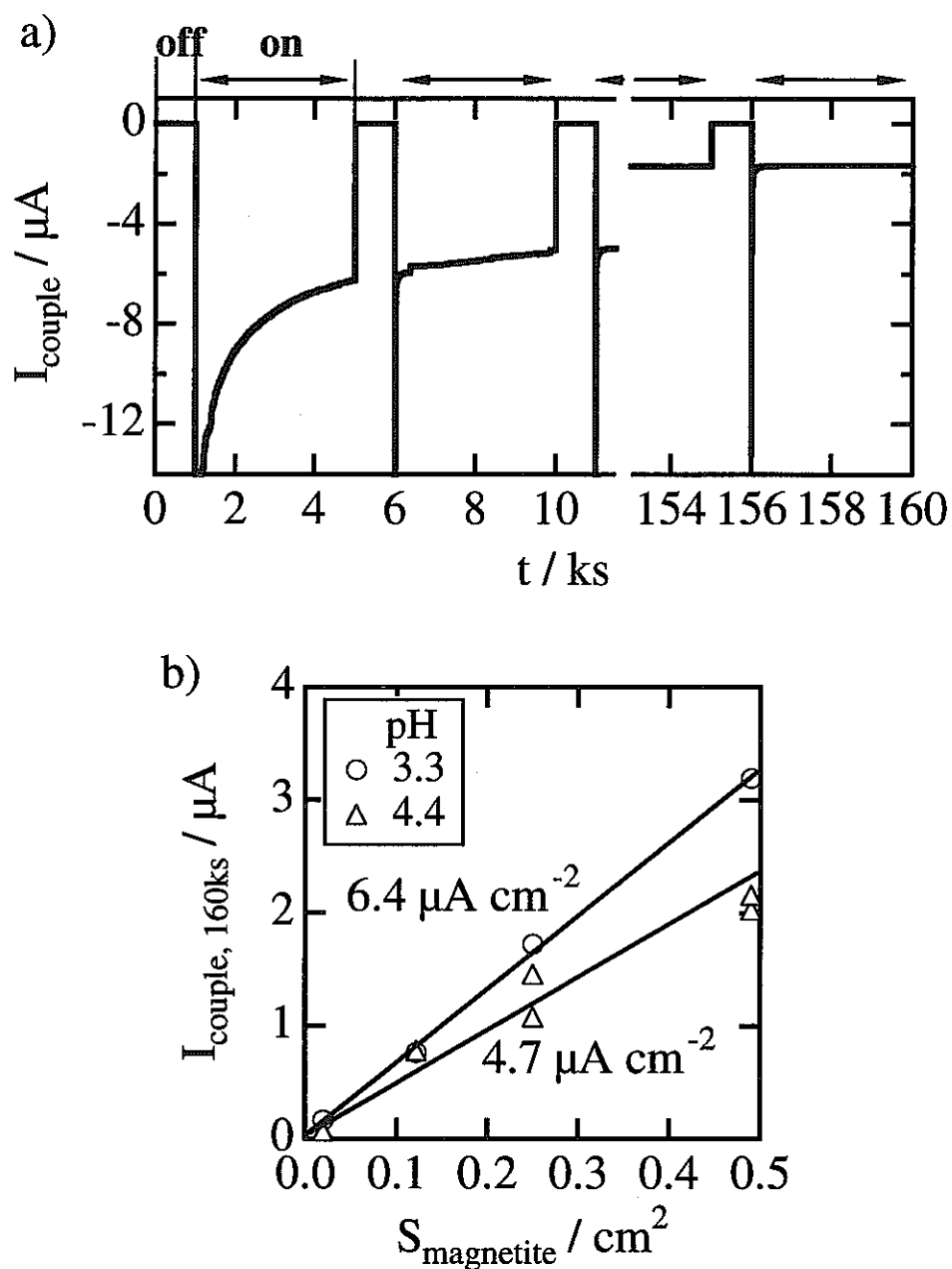


Fig. 3 a) Time-variation of coupling current, I_{couple} , flowed through the magnetite electrode with an area of 0.25 cm^2 in deaerated $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 3.3) solution. b) Relation between steady-state coupling current, $I_{\text{couple, 160ks}}$, and area, $S_{\text{magnetite}}$, of magnetite electrode coupled with the carbon steel electrode with an area of 0.25 cm^2 .

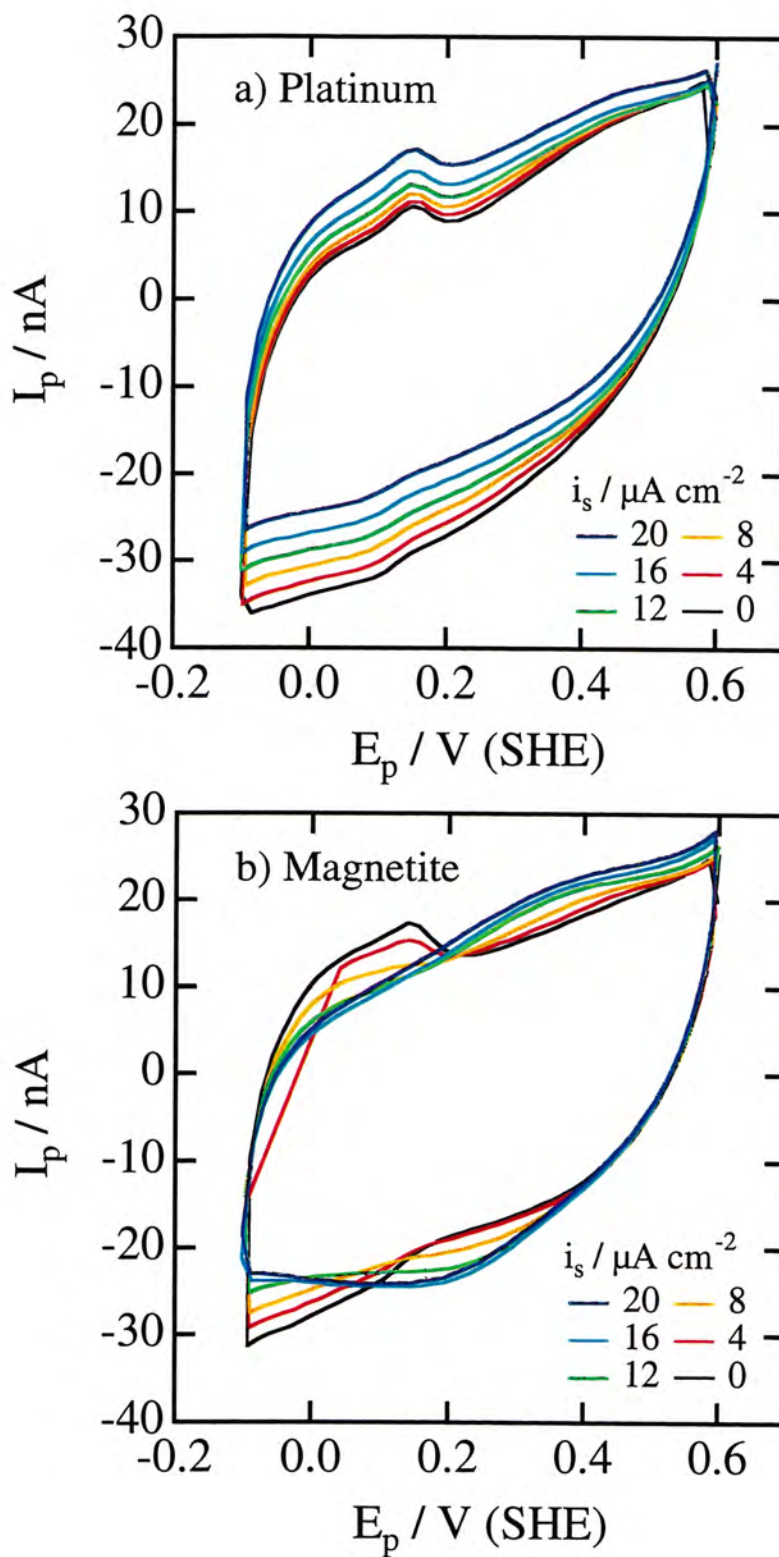


Fig. 4 Cyclic voltammogram of the probe electrode located above the specimen electrode in Na_2SO_4 solution (pH 3.3). a) Platinum or b) Magnetite specimen electrode was cathodically polarized at a galvanostatic condition of $i_s = 0 \sim -20 \mu\text{A cm}^{-2}$. Potential sweep rate was 100 mV s^{-1} .

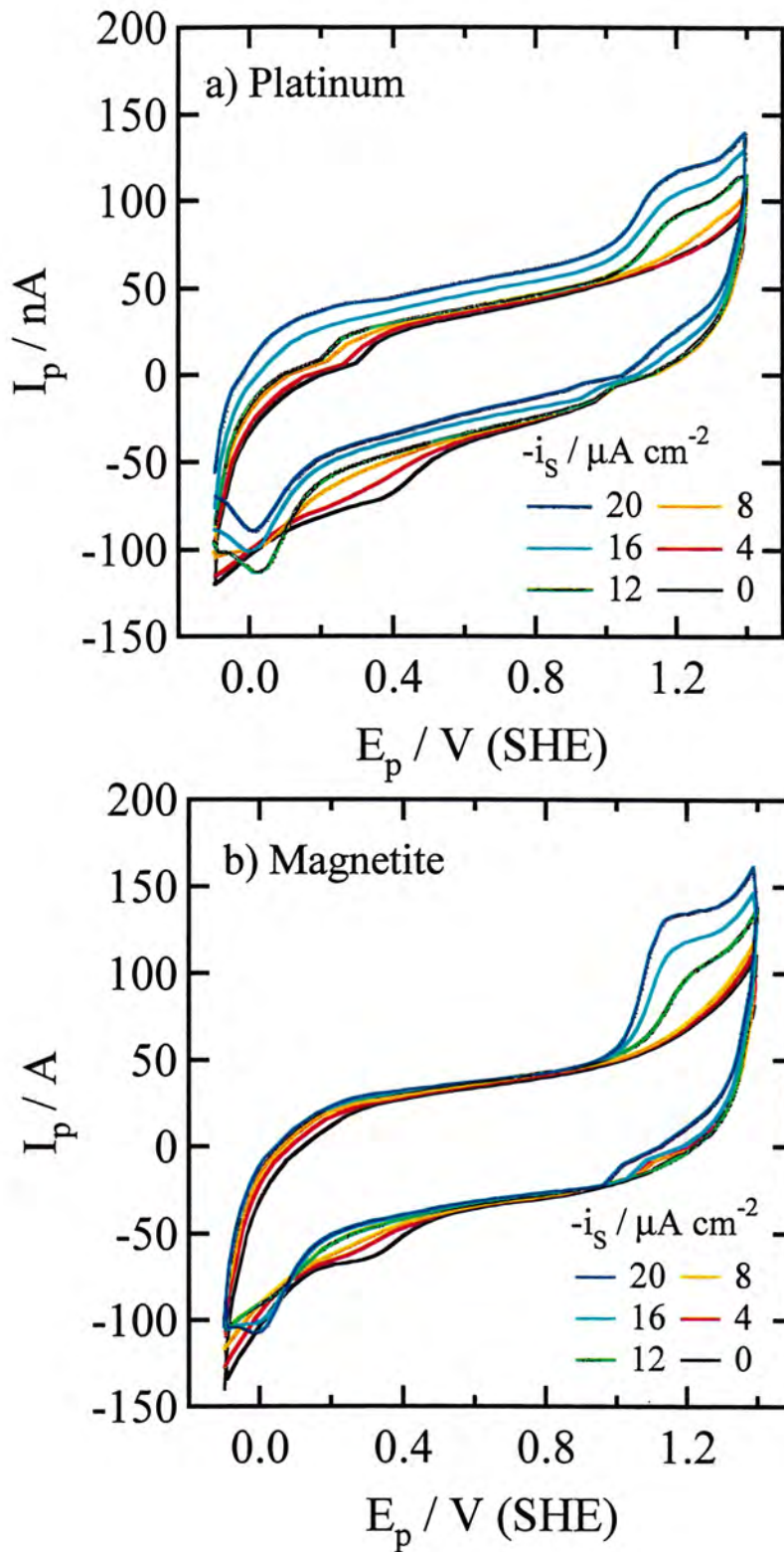


Fig. 5 Cyclic voltammogram of the probe electrode located above the specimen electrode in Na_2SO_4 solution (pH 4.3). a) Platinum or b) Magnetite specimen electrode was cathodically polarized at a galvanostatic condition of $i_s = 0 \sim -20 \mu\text{A cm}^{-2}$. Potential sweep rate was 100 mV s^{-1} .

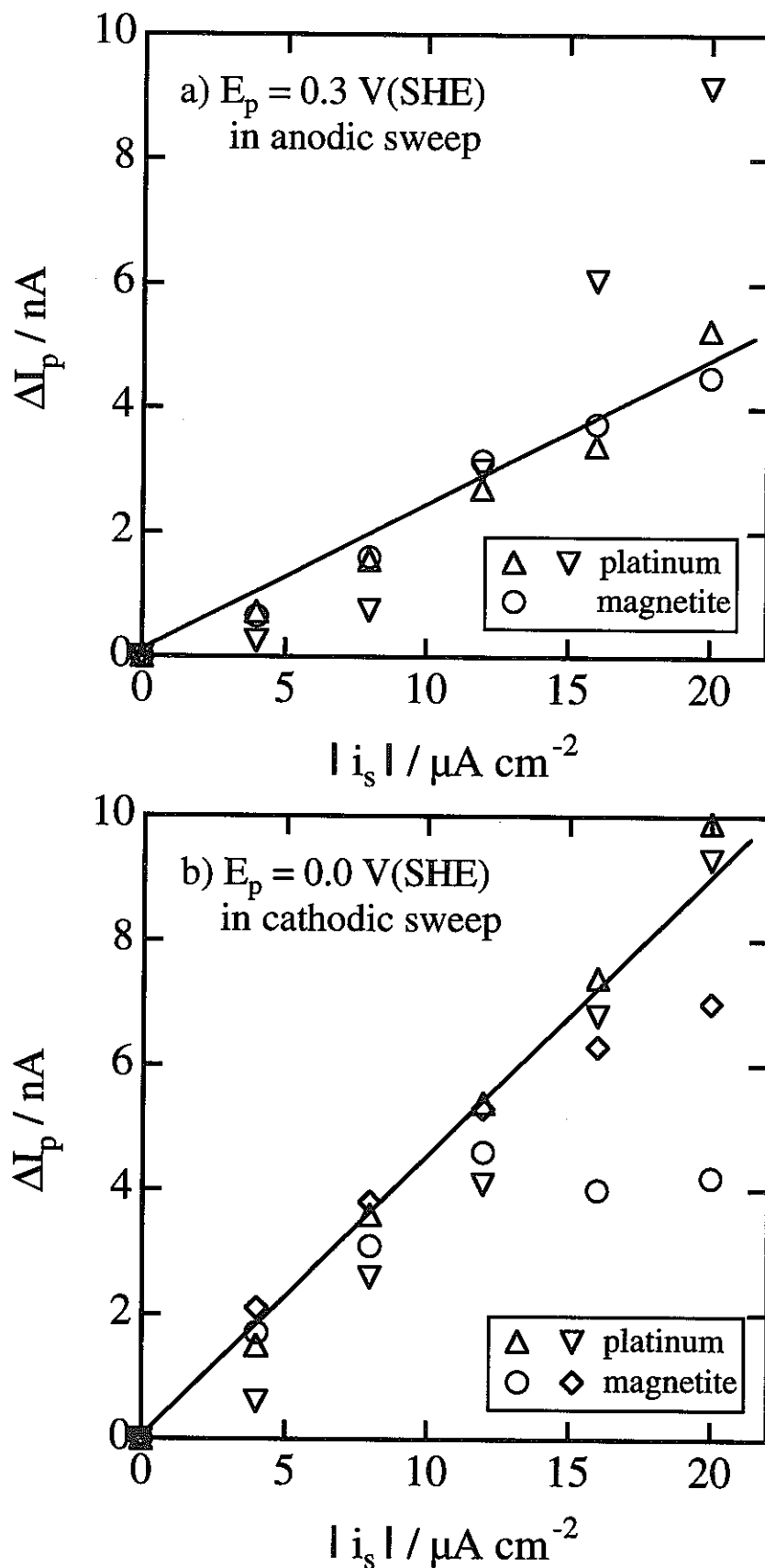


Fig. 6 Relation between specimen electrode current, i_s , and normalized probe electrode current, ΔI_p , in Na_2SO_4 solution of pH 3.3 when the probe electrode was polarized at a) 0.3 V in anodic sweep and b) 0.0 V (SHE) in anodic sweep in Fig. 4.
 $\Delta I_p = I_p(i_s) - I_p(0)$.

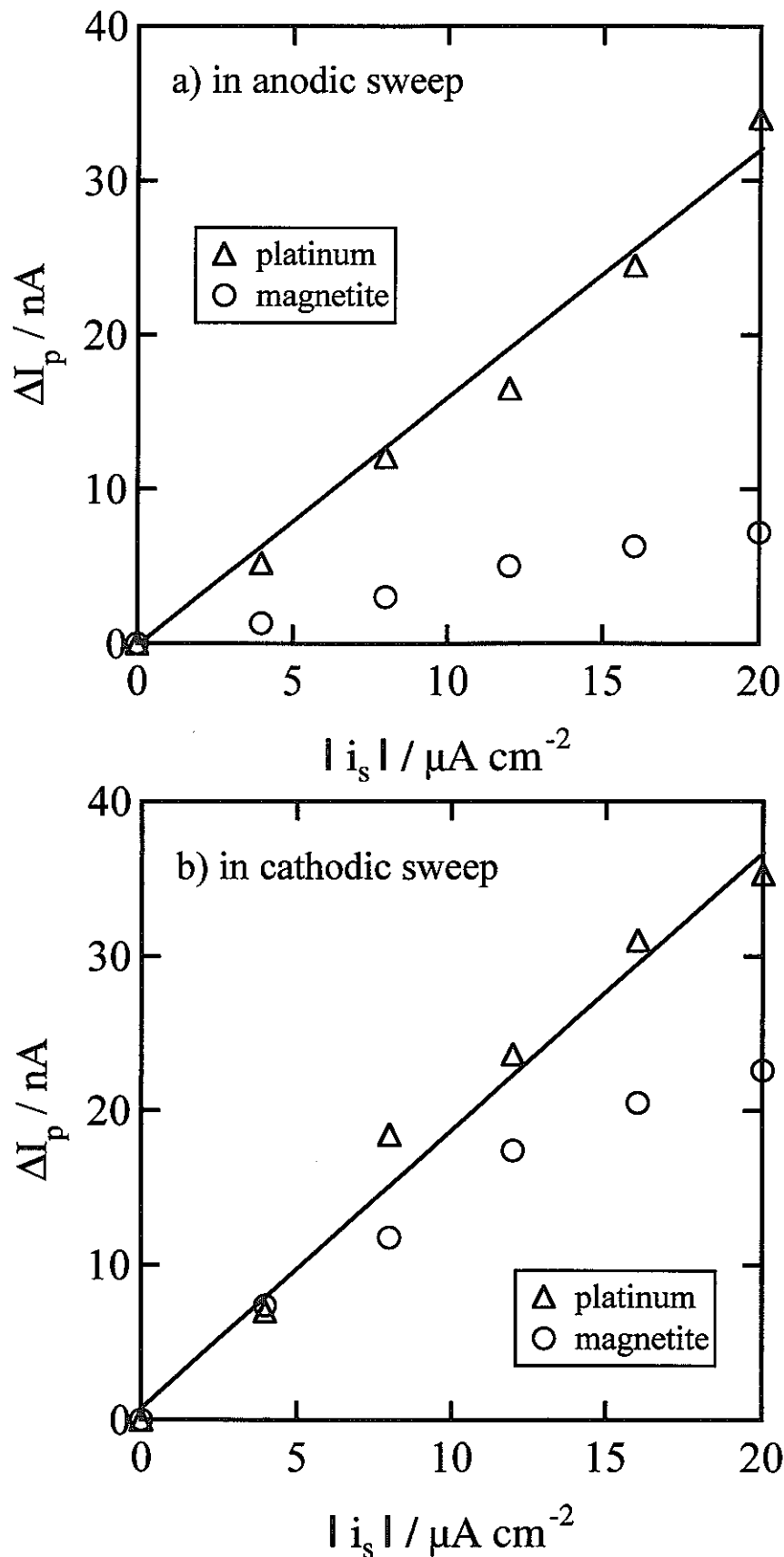


Fig. 7 Relation between specimen electrode current, i_s , and normalized probe electrode current, ΔI_p , in Na_2SO_4 solution of pH 4.4 when the probe electrode was polarized at 0.3 V (SHE) in a) anodic and b) cathodic sweeps in Fig. 5.
 $\Delta I_p = I_p(i_s) - I_p(0)$.

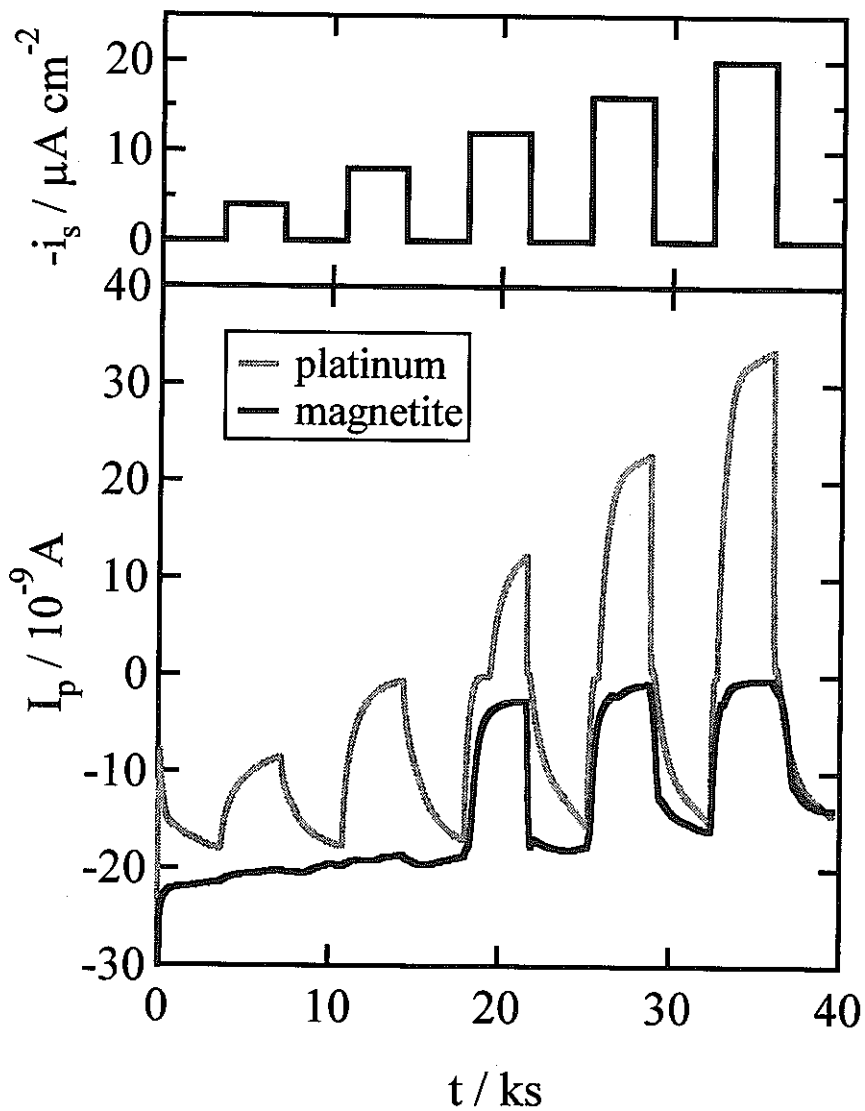


Fig. 8 Time variation of the probe electrode current, I_p , when the specimen electrode of platinum or magnetite was polarized galvanostatically at i_s in Na_2SO_4 solution of pH 3.3. The probe electrode was hold above the specimen electrode with a distance of 100 μm .

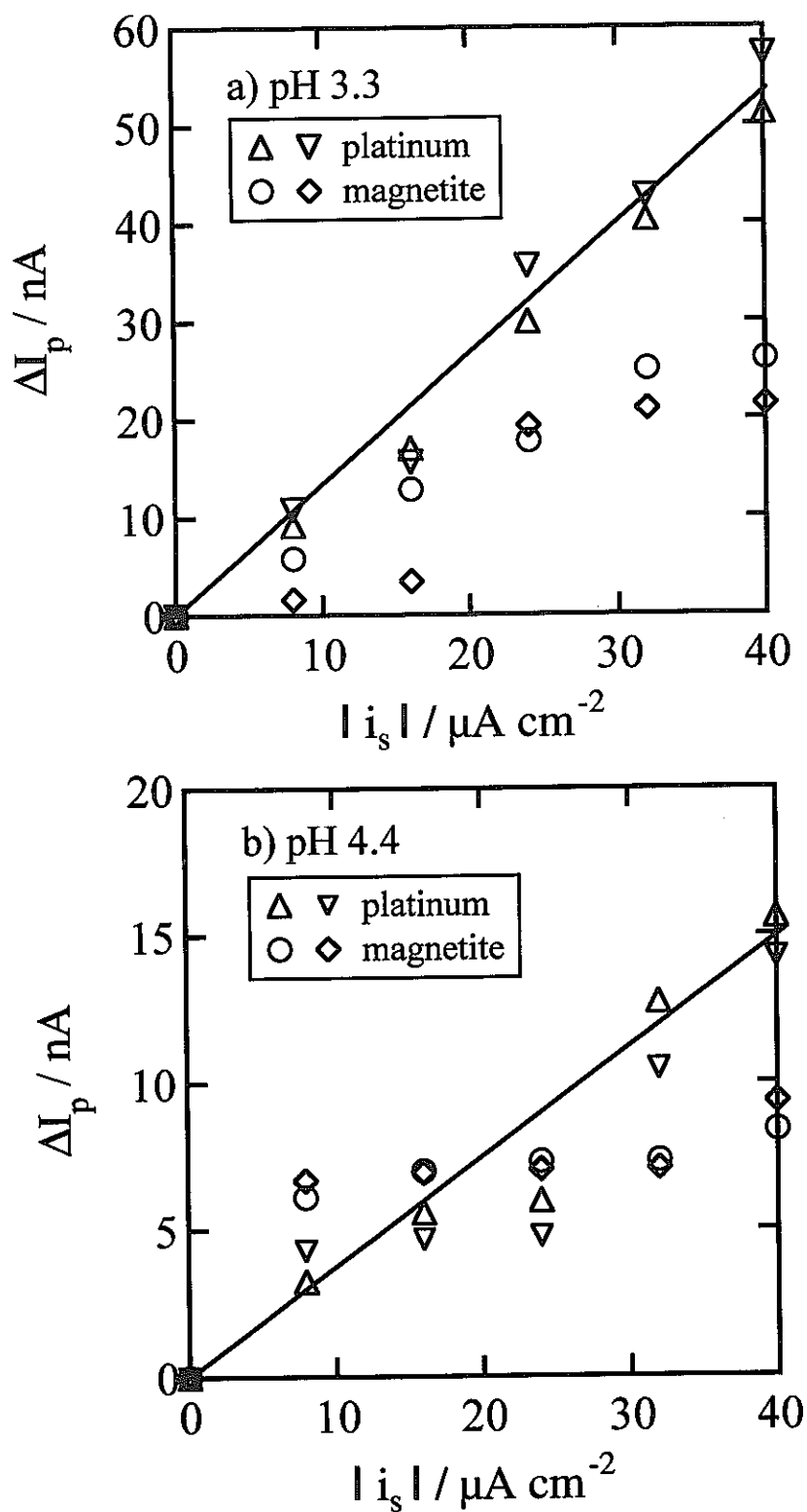


Fig. 9 Relation between specimen electrode current, i_s , and normalized probe electrode current, ΔI_p , when the probe electrode was polarized at 0.3 V (SHE) in Na_2SO_4 solutions of a) pH 3.3 and b) pH 4.4. $\Delta I_p = I_p(i_s) - I_p(0)$.

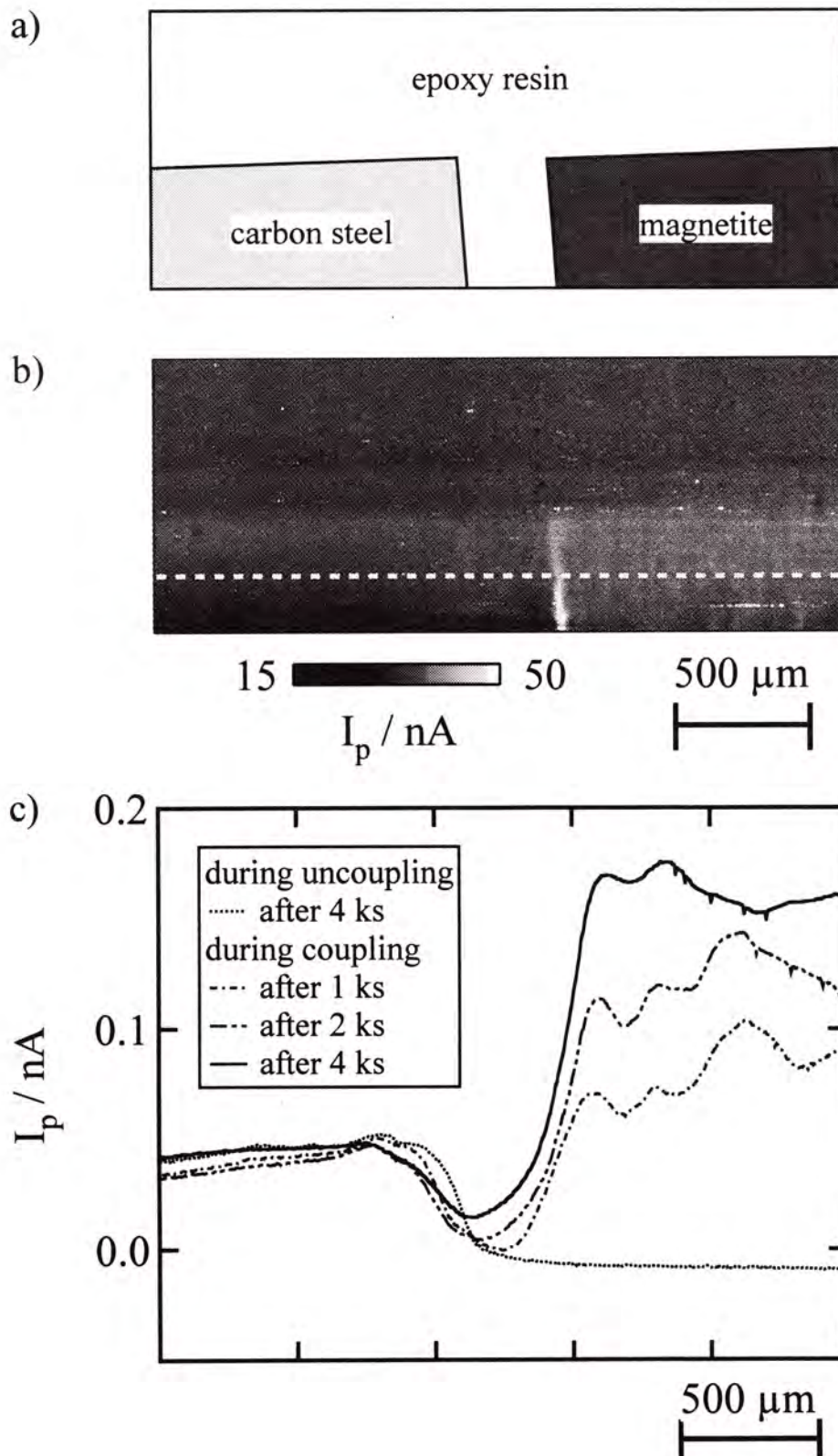


Fig. 10 a) Schematic diagram of the specimen surface measured by SECM. b) Probe current image of the specimen surface when the probe electrode was polarized at 1.2 V (SHE) in pH 8.4 borate solution containing 0.03 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. c) Probe current profiles along the dashed line drawn in Fig. b). The probe electrode was polarized at 0.3 V (SHE) while the carbon steel was coupled or uncoupled with magnetite in Na_2SO_4 solution of pH 3.3.

炭酸塩/重炭酸塩環境における炭素鋼の腐食に及ぼす硫酸イオンの影響

柴田俊夫, 春名 匠, 堂本耕司

大阪大学大学院工学研究科

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。したがって、オーバーパック周囲の圧縮ベントナイト層を通過した、中性から弱アルカリ性の深層地下水(ベントナイト接触水)中において、オーバーパック候補材料が示す約千年間の耐食性を把握する必要がある。オーバーパック候補材料の一つである炭素鋼は、中性から弱アルカリ性の水溶液中で一般的に全面腐食を起こしやすい性質を示すために、千年間の腐食劣化を肉厚でカバーすることを検討しているが、局部腐食による材料劣化も十分検討する必要がある。地下水には、様々なイオンが含有されることが想定されており、塩化物イオン(Cl^-)は鉄基合金に対して著しい局部腐食感受性を示すため、様々な研究成果が報告されている¹⁻³⁾。一方、炭素鋼に対しては硫酸イオン(SO_4^{2-})も局部腐食感受性を示すことが指摘されており、いくつか報告がされている^{5,6)}が、系統的な研究は非常に少ない。そこで、本研究では、炭酸塩/重炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす SO_4^{2-} の影響を詳細に検討した。

2. 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。この材料を約 10mmx10mmx2mm の形状に切り出し、乾式エメリー紙(〜#3/0)で表面を研磨した。その後、スポット溶接によりステンレス鋼製リード線を取り付け、直径 5mmφ の穴を開けたテフロンテープにより炭素鋼の接液面積を限定するとともに、それ以外は被覆された。

試験溶液は、蒸留水、試薬特級の NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 を用いて調整された。基本溶液は $[\text{NaHCO}_3]+[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ となるように個々の溶質の濃度を変化させた表 2 に示す 4 種類の溶液である。この基本溶液のそれぞれに対して、 Na_2SO_4 を 0~3.1 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (室温での飽和溶液)まで変化させた溶液を試験に用いた。試験温度

は 343K とした。

分極曲線の測定には、ポテンシオスタット(東方技研製, PS-07)を用いた。対極には Pt を、参照電極には Ag/AgCl 電極(3.3 kmol・m⁻³ KCl, 室温)を使用した。本文で示す電位はこの参照電極を基準とする。

次に、実験手順を示す。2重ジャケット型試験槽に溶液を導入し、2時間以上高純度 N₂ ガスにより脱気を行い、その後 343K まで昇温した後に試料を溶液に浸漬した。自然電位が安定した後に、試料に -1000mV の電位を印加し、電流が安定した後に 0.1mV・s⁻¹ の速度で電位を掃引した。分極曲線測定中にも脱気は行われた。

3. 結果および考察

3.1 分極曲線

図 1~4 には各基本溶液中における SM400B 鋼の分極曲線に及ぼす [SO₄²⁻] の影響を示した。図 1~4 のいずれの基本溶液においても、[SO₄²⁻] ≤ 0.001 kmol・m⁻³ の場合にはほぼ同様の傾向を示した。すなわち、-800mV 近傍に自然電位を、-700mV および -350mV にアノード電流密度のピークを示した。さらに高い電位域では安定な不働態電流密度が観測され、約 700mV 以上に上昇させるとアノード電流の急激な上昇を示した。[SO₄²⁻] を増加させると、700mV より低い電位域においてアノード電流の急激な増加が認められた。試験後の試料表面を観察すると孔食が認められたことより、このアノード電流の急激な増加は孔食の発生に由来していると考えられる⁶⁾。SO₄²⁻ 飽和溶液の場合、低電位側のアノード電流密度ピークは孔食電位と重なるため、明確なピーク形状を示さなかった。また、HCO₃⁻ が添加されている溶液を用いた場合(図 1~3)、高[SO₄²⁻]において、低電位側と高電位側のアノード電流ピークの間で必ずカソード電流が現れることが明らかになった。一方、[CO₃²⁻] = 0.1 kmol・m⁻³ (図 4) の場合には、[SO₄²⁻] ≤ 0.01 kmol・m⁻³ において 2 つのアノード電流ピークが認められるが、それ以上の [SO₄²⁻] になるとカソード電流が大きくなり、低電位側のアノード電流ピークが確認できず、自然電位が -500mV 近傍に変化した。

以上に説明した分極曲線の挙動から、その特性値として、2 つのアノードピーク電流密度、2 つのアノード電流ピーク間に現れるカソード電流密度、不働態保持電流密度および孔食電位について検討した。

3.2 アノードピーク電流密度

低電位側および高電位側のアノードピーク電流密度(それぞれ i_{p1} および i_{p2} と略記)に及ぼす各溶質イオンの影響をまとめて図 5, 6 に示した. これらの図より, $[\text{HCO}_3^-]$ の増加(すなわち $[\text{CO}_3^{2-}]$ の減少)とともに i_{p1} および i_{p2} が増加することが分かる. この事実は HCO_3^- がアノード活性溶解を促進すること, もしくは CO_3^{2-} がアノード活性溶解を抑制することを示している. 一方 i_{p1} および i_{p2} には顕著な $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性が認められなかった.

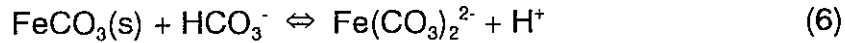
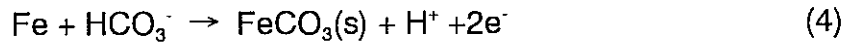
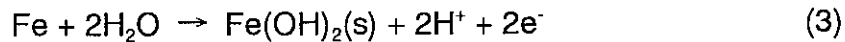
ところで, 各基本溶液に SO_4^{2-} を添加すると, $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加とともに溶液の pH がわずかに酸性側に変化した. そこで, SO_4^{2-} 添加後の pH に対して i_{p1} および i_{p2} をプロットした図を図 7, 8 に示した. この図により, i_{p2} は pH の低下とともに増加すること, i_{p1} は pH8.5 近傍で最大値を示すことが分かった. 本田ら⁷⁾は溶存酸素濃度を 10ppb 以下に保持した 353K の $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 水溶液中における SM400B 鋼の自然浸漬状態の腐食速度と試験後の pH の関係を調べ, 本研究結果と同様, pH8.5 近傍で腐食速度が最高値を示すことを明らかにしている.

以上により, i_{p1} および i_{p2} は $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ および pH に顕著に依存することが認められた. とところで, HCO_3^- および CO_3^{2-} は H^+ を介して下記のような平衡関係を持つ.



したがって, 温度および総炭素濃度を固定すると, pH の関数としての $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ の平衡濃度を計算することができる. 図 9 に 303K での各化学種の平衡濃度に及ぼす pH の影響を示した. この図より, 平衡 $[\text{HCO}_3^-]$ は pH8.5 近傍で最大値を示すことが分かる. 図 7 では pH8.5 近傍で i_{p1} が最大値を示したことを考えると, i_{p1} に代表される SM400B 鋼の活性溶解は HCO_3^- により促進されると考えられる. Castro ら⁸⁾は回転電極法により種々の $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 水溶液中における Fe の分極曲線を測定し, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を固定すると $[\text{HCO}_3^-]$ の増加とともに i_{p1} に相当するピーク電流密度が増加し, $[\text{HCO}_3^-]$ を固定すると $[\text{CO}_3^{2-}]$ に関わらず一定の値を示すことを報告しており, この場合の活性溶解は HCO_3^- により促進されると結論している. HCO_3^- が Fe の活性溶解を加速する機構として Davies と Burstein⁹⁾は Sidgwich¹⁰⁾が提唱した Fe と CO_3^{2-} の錯体

$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ を用いて下記の反応を提案している.



また, Castro ら¹¹⁾は $[\text{FeHCO}_3]$ もしくは $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ の錯体形成が Fe の活性溶解の促進に重要であることを指摘している.

一方, i_{p2} は i_{p1} より高電位で形成された Fe(II)の不働態皮膜($\text{Fe}(\text{OH})_2$ および FeCO_3)が Fe(III)の不働態皮膜に酸化されるときのアノード電流と考えられている^{9,12)}. 本研究では i_{p2} も $[\text{HCO}_3^-]$ に依存するので, i_{p1} で形成された Fe(II)の不働態皮膜の生成量が $[\text{HCO}_3^-]$ の増加とともに増加し, その結果, Fe(II)から Fe(III)に酸化される電流 i_{p2} が増加したと考えられる.

3.3 2つのアノード電流ピーク間に現れるカソード電流密度

図1~4に示した分極曲線には SO_4^{2-} を添加しない場合において2つのアノード電流ピークが認められ, その間(約-600mV)の電流密度に注目すると, 図1, 2, 3では $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ において, カソード電流が観測され, 図4では $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加とともにカソード電流密度が増加する傾向が観測された. この挙動を詳細に検討するために, $[\text{SO}_4^{2-}]$ を変化させた pH9.2の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCO_3^- 溶液中において Pt 電極のカソード分極曲線を測定し, その結果を図10に示した. また, その図における-600mV近傍の-700mVにおけるカソード電流密度の $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性を図11に示した. この図より $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加とともに-600~-700mVでのカソード電流密度が増加することが分かり, この電位において SO_4^{2-} が還元されることが示唆される. 図1~3において SO_4^{2-} を飽和するまで添加した場合, カソード電流はさらに増加することが考えられるが, この電位より低い電位で孔食が発生するために, カソード電流は観測されない. ここで重要なことは, たとえ地層処分環境が酸素の非常に少ない還元雰囲気であると予想されても, 侵入した SO_4^{2-} が酸化剤として働き, 炭素鋼の腐食を促進する可能性を考える必要があることである.

3.4 不働態保持電流密度

不働態保持電流密度(i_{pass} , 図 1~4 における 0mV での電流密度)に及ぼす $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響を図 12 に示した. この図より, $[\text{HCO}_3^-]$ の増加($[\text{CO}_3^{2-}]$ の減少)とともに i_{pass} が減少し, 不働態皮膜が安定になる傾向が認められた. 一方, i_{pass} に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響については, $[\text{HCO}_3^-] = 0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合に, $[\text{SO}_4^{2-}]$ が大きいと i_{pass} が増加し, 不働態皮膜が不安定になる傾向が認められたが, それ以外の条件では i_{pass} に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響は顕著ではない.

3.5 孔食電位

図 1~4 で観測された孔食電位の $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性を基本溶液別に図 13~16 に示した. この図には, 図 1~4 で測定された脱気溶液中における自然電位, および SO_4^{2-} を添加しない各種基本溶液中における大気開放条件下での浸漬 20 時間後の自然電位を重ねて示した. これらの図に見られるように, $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加とともに孔食電位は低下し, SO_4^{2-} は孔食の発生を促進する作用があることが分かった. Bird ら¹³⁾は pH11, $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の水溶液中における, また, Acosta ら⁵⁾は pH8 のりん酸/ほう酸水溶液中における Fe の孔食電位に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響を調べ, 次に示すように孔食電位 E_p が $[\text{SO}_4^{2-}]$ の対数に対して負の一次関数で表されることを報告している.

$$E_p(\text{V}_{\text{SCE}}) = -0.72 - 0.11 \log[\text{SO}_4^{2-}]^{13)} \quad (7)$$

$$E_p(\text{V}_{\text{SCE}}) = -0.26 - 0.14 \log[\text{SO}_4^{2-}]^5) \quad (8)$$

しかし, 本研究では負の一次関数にはならず, 孔食発生臨界 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 近傍で孔食電位が急激に上昇した. pH9.2 に調整した $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCO_3^- 溶液中で孔食電位に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響も検討したが顕著な差は認められなかった. 孔食電位と $[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係は, 高 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 領域では図中に示した式(7)(8)の傾きに近く, SO_4^{2-} の孔食促進効果が優勢であることを示唆するが, 低 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 領域では高 pH でかつ緩衝能のある液性が優勢となり, 後述するように孔食の発生に対して抑制的に働くために孔食電位が急激に上昇したと考えられる. 図 13, 14, 16 に示した白丸は SO_4^{2-} の代わりに Cl^- を添加した場合の孔食電位(363K, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)であり, 測定条件がわずかに異なるが, SO_4^{2-} は Cl^- と同程

度の孔食促進能を有することが示唆される。

ところで、本試料を大気開放下の試験溶液に浸漬すると、その時の自然電位が孔食電位を上回った場合に孔食が発生すると予想できる¹⁴⁾。大気開放下、浸漬 20 時間後までに孔食が発生する $[\text{SO}_4^{2-}]$ は図 13, 14 では $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、図 15 では $10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、図 16 では $10^{-1} \sim 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と予想される。図 17 には前述の孔食電位を pH の関数として表した。同じ $[\text{SO}_4^{2-}]$ に注目すると pH の上昇とともに孔食電位が上昇し、孔食の発生を抑制することが分かる。図 11 に示したように、 $[\text{HCO}_3^-]$ の減少(pH の増加)とともに i_{pass} で評価した不働態皮膜の安定性は低下するが、溶液の pH が高い場合には、孔食核が発生しても、加水分解による孔食内の酸性化が阻害されるために、孔食核の成長が抑制されると考えられる。

図 18 には Fe-C-H₂O 系の電位-pH 図(酸化物系と水酸化物系)と $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合の孔食電位、脱気溶液での自然電位、 i_{p1} 、 i_{p2} を示す電位、大気開放下における浸漬 20 時間後の自然電位を示した。大気開放下の自然電位は Fe_2O_3 もしくは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の安定領域にある。大気開放下で浸漬 20 時間までに孔食が認められる pH は 10 以下であることが分かり、大気開放下での炭素鋼の孔食挙動は Fe_2O_3 もしくは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と SO_4^{2-} との相互作用を考える必要がある。

4. 結論

- 炭素鋼の活性溶解は HCO_3^- により促進されるが、 SO_4^{2-} は活性溶解を顕著に促進しない。
- SO_4^{2-} は酸化剤として作用する。
- 本系において SO_4^{2-} は炭素鋼の孔食発生を促進する。その効果は Cl^- と同程度である。pH の高い溶液の方が SO_4^{2-} の孔食促進効果が低い。

5. 文献

- 1) N. Sato, Corros. Sci., 37 (1955) 1947.
- 2) J. A. Bardwell and B. MacDougall, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2157.
- 3) Y. T. Chin and B. D. Cahan, ibid, 139 (1992) 2432.
- 4) T. Kodama: Proc. 5th Inter. Congr. of Metallic Corros., (1975) 223-227.
- 5) C. A. Acosta, R. C. Salvrezza, H. A. Videla and A. J. Arvia: Corros. Sci., 25 [5] (1985) 291-303.

- 6) D. Keitelman and J. R. Galvele: *Corros. Sci.*, 22 [8] (1982) 739-751.
- 7) 本田 明, 谷口直樹, 石川博久, 藤原和雄: *動燃技報*, [104] (1997) 125-134.
- 8) E. B. Castro, C. R. Valentini, C. A. Moina, J. R. Vilche, and A. J. Arvia: *Corros. Sci.*, 26 [10] (1986) 781-793.
- 9) D. H. Davies and G. T. Burstein: *Corrosion*, 36 [8] (1980) 416-422.
- 10) N. V. Sidgwich: *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol.2 (1952) 1319-1374 [University press, Oxford].
- 11) E. B. Castro, J. R. Vilche, and A. J. Arvia: *Corros. Sci.*, 32, [1] (1991) 37-50.
- 12) Abdul Azim, M. M. Anwar, and S. H. Sanad: *Corros. Sci.*, 9 (1969) 405.
- 13) H. E. H. Bird, B. R. Pearson, and P. A. Brook: *Corros. Sci.*, 28 [1] (1998) 81-86.
- 14) 深谷祐一, 中山 元, 明石正恒: 第 43 回腐食防食討論会, (1996) 247-250.

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

表2 試験溶液の組成(kmol·m⁻³)

NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
0.1	0	0~sat.(3.1)
0.075	0.025	
0.05	0.05	
0	0.1	

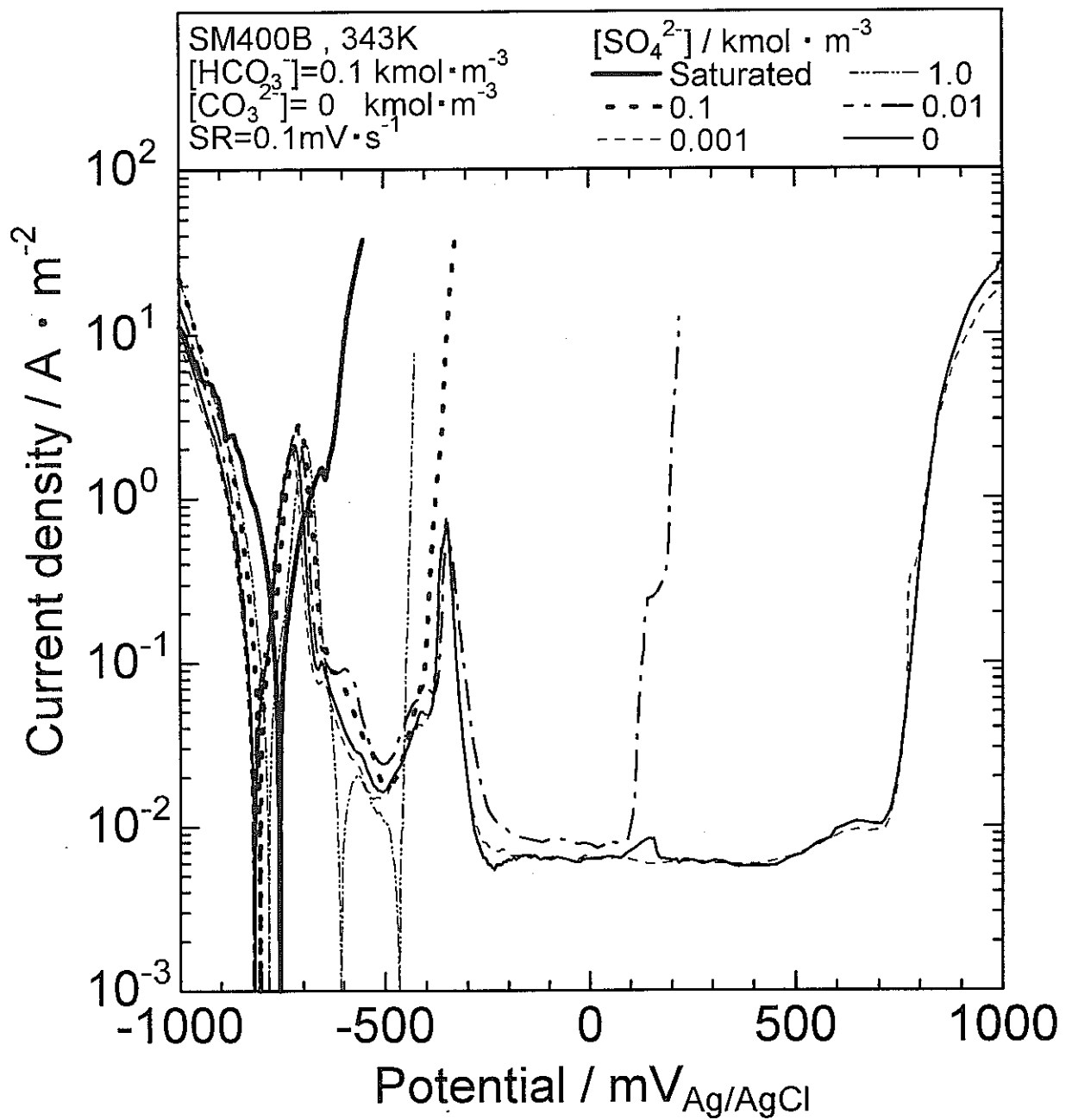


図1 $[\text{HCO}_3^-] = 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 溶液における SM400B 鋼の
 分極曲線に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響

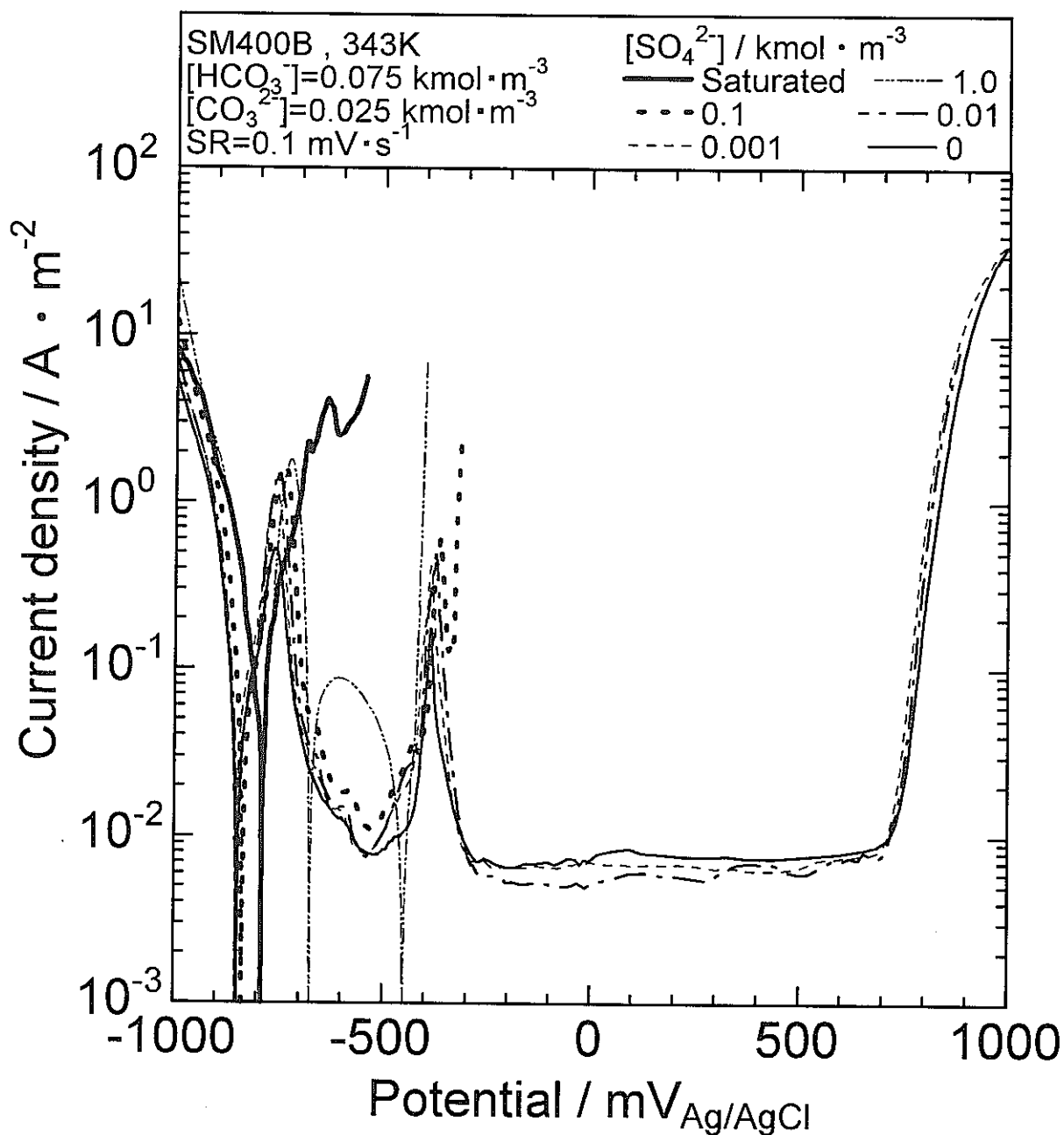


図2 $[\text{HCO}_3^-]=0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}]=0.025 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 溶液におけるSM400B鋼の分極曲線に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響

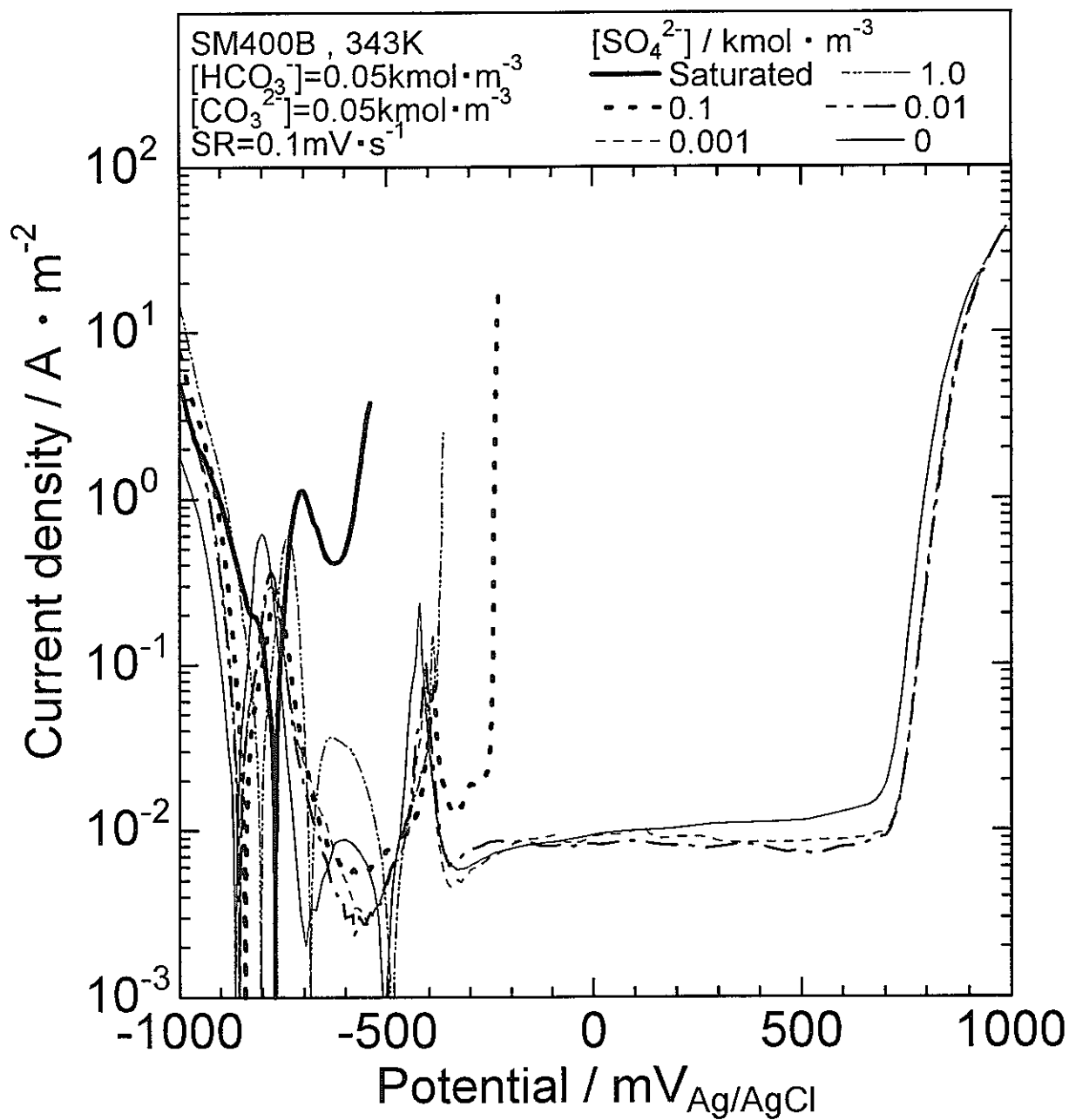


図3 $[\text{HCO}_3^-]=0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}]=0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 溶液におけるSM400B鋼の分極曲線に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響

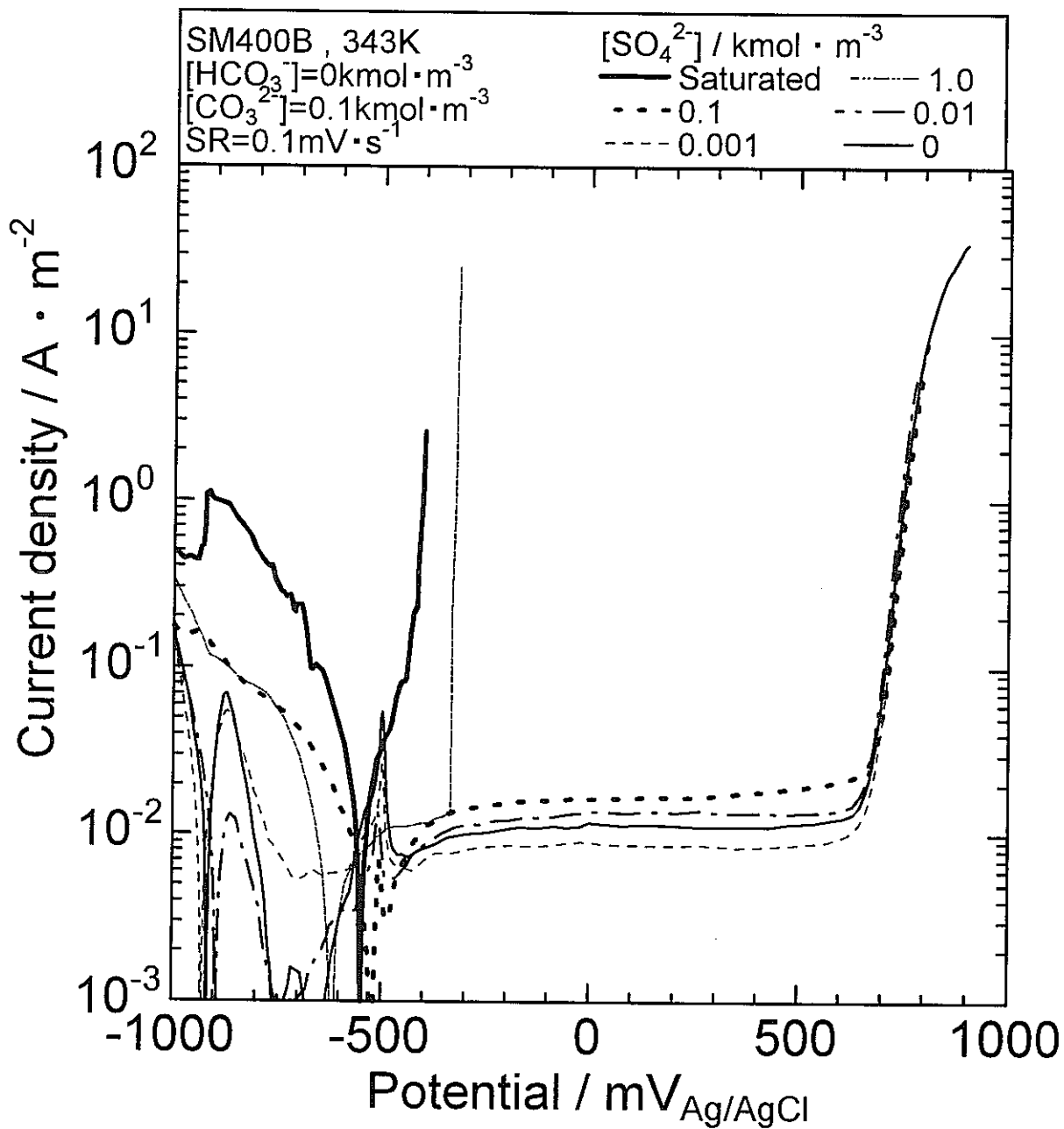


図4 $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 溶液におけるSM400B鋼の
 分極曲線に及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響

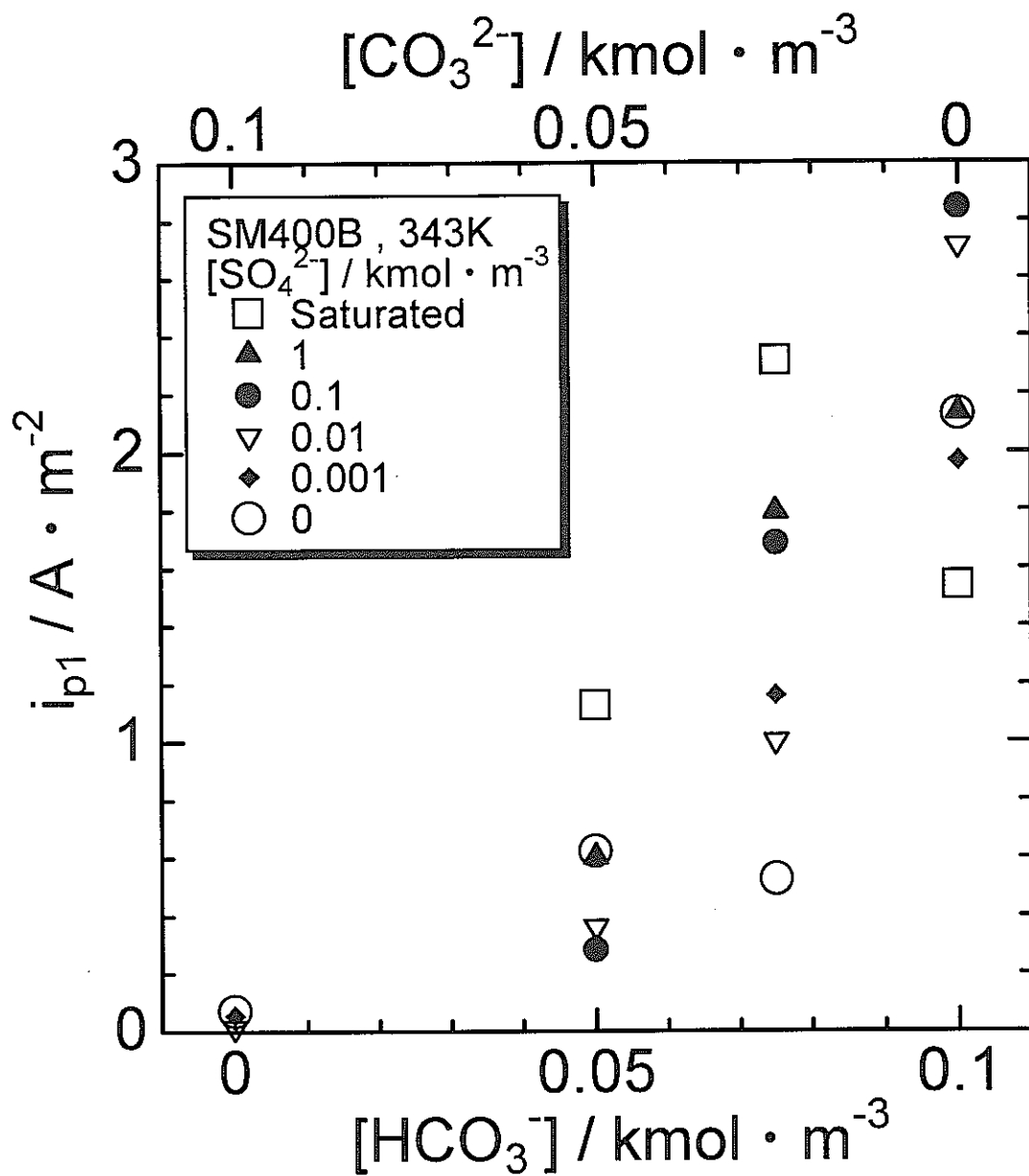


図5 低電位側のピーク電流値(i_{p1})に及ぼす各化学種濃度の影響

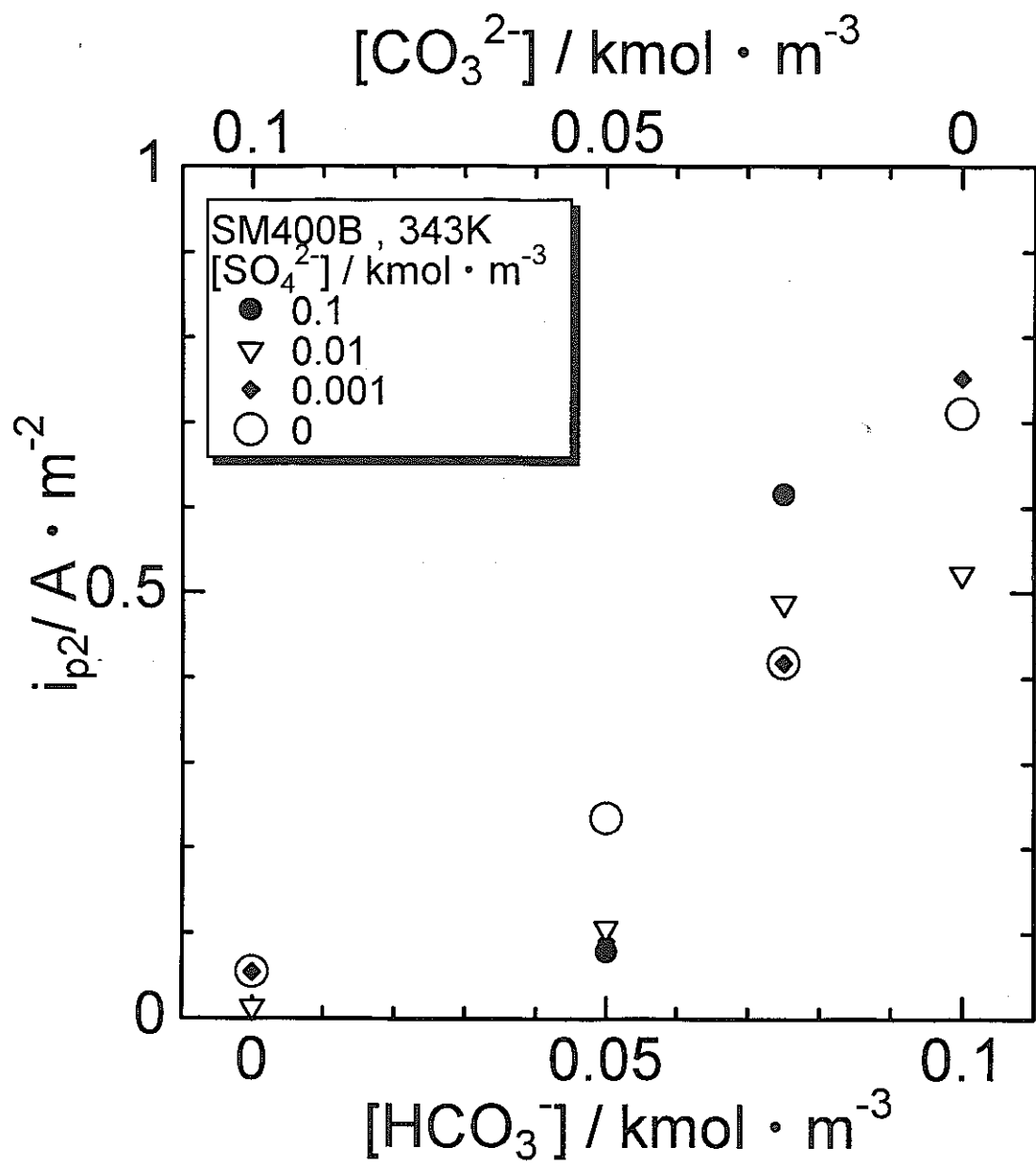


図6 高電位側のピーク電流値(i_{p2})に及ぼす各化学種濃度の影響

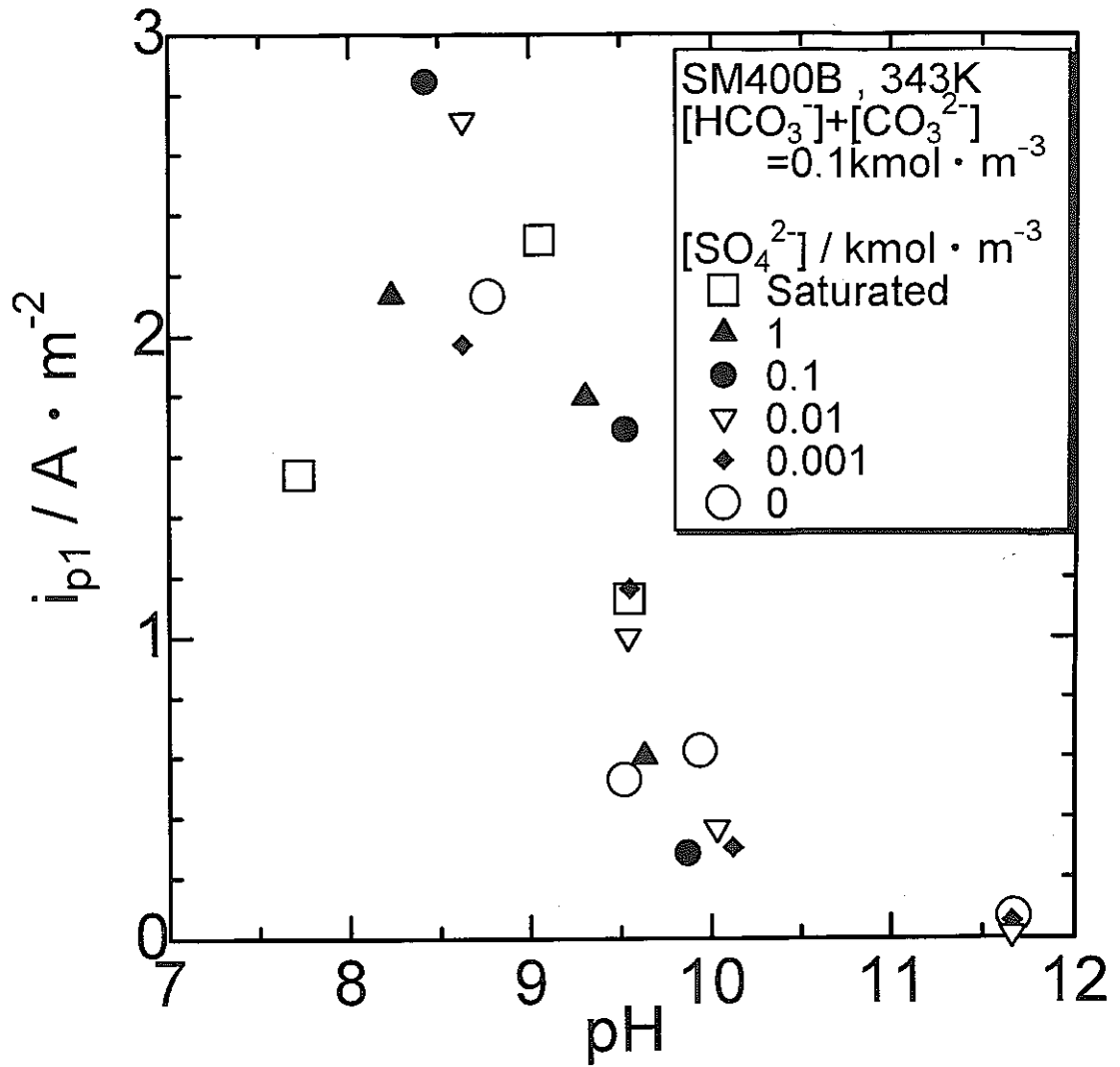


図7 低電位側のピーク電流値(i_{p1})に及ぼすpHの影響

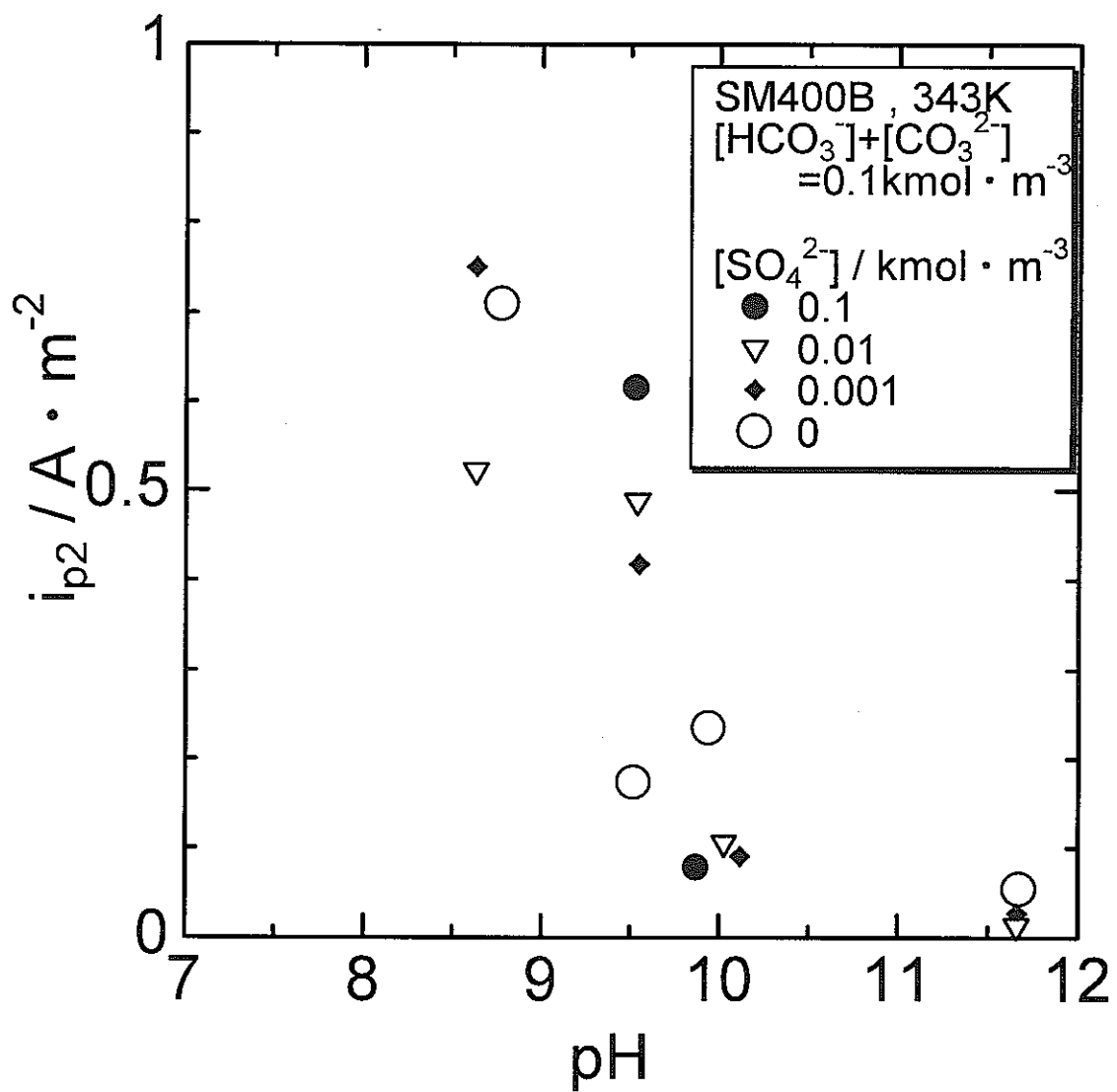


図8 高電位側のピーク電流値(i_{p2})に及ぼすpHの影響

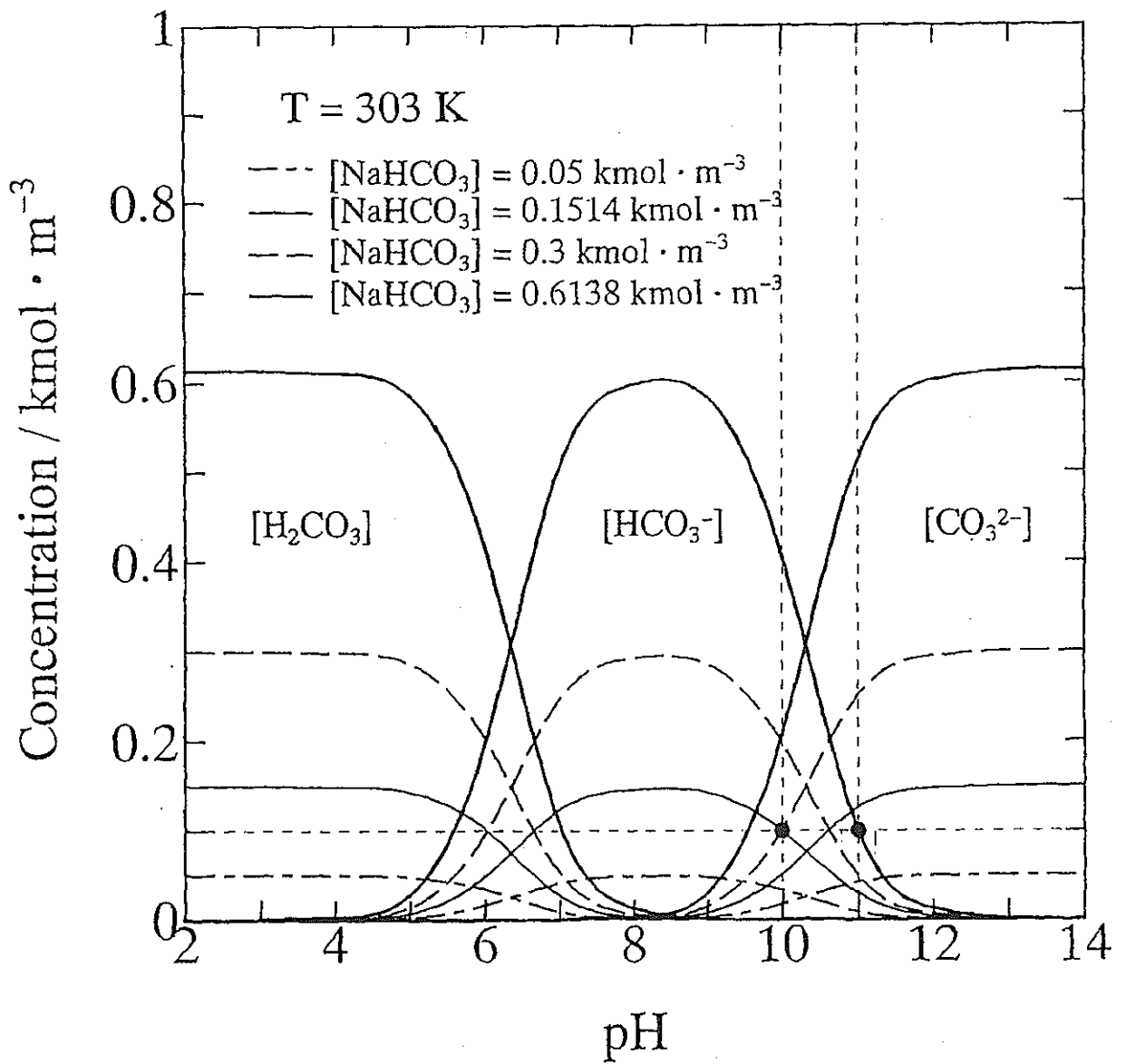


図9 炭酸/重炭酸イオン/炭酸イオンの平衡濃度に及ぼす pHの影響(計算値, 303K)

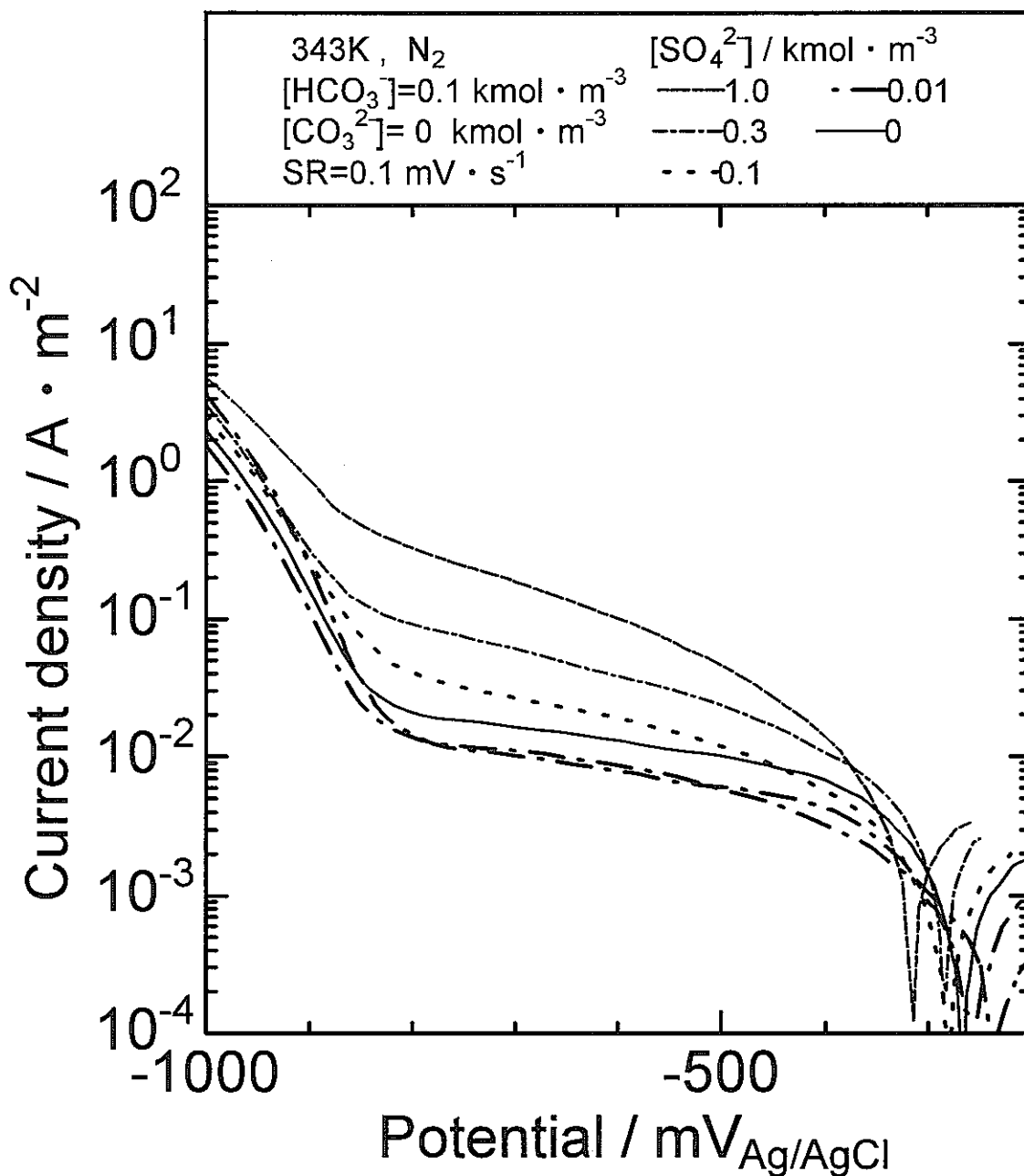


図10 [HCO₃⁻]=0.1kmol·m⁻³溶液におけるPtの
 カソード分極曲線に及ぼす[SO₄²⁻]の影響

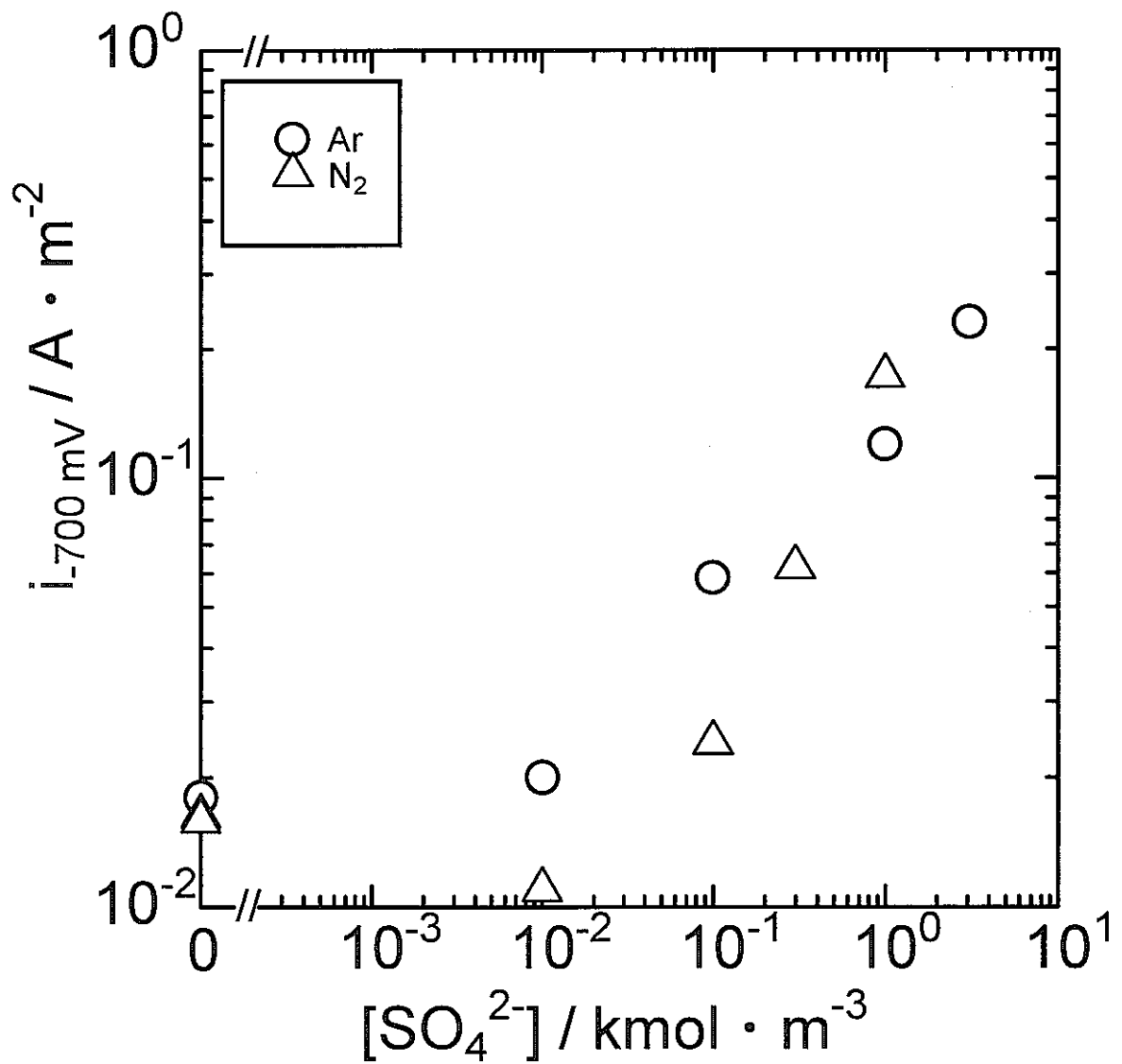


図11 $[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 溶液におけるPtの
カソード分極曲線上の $-700\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ での電流密度に
及ぼす $[\text{SO}_4^{2-}]$ の影響

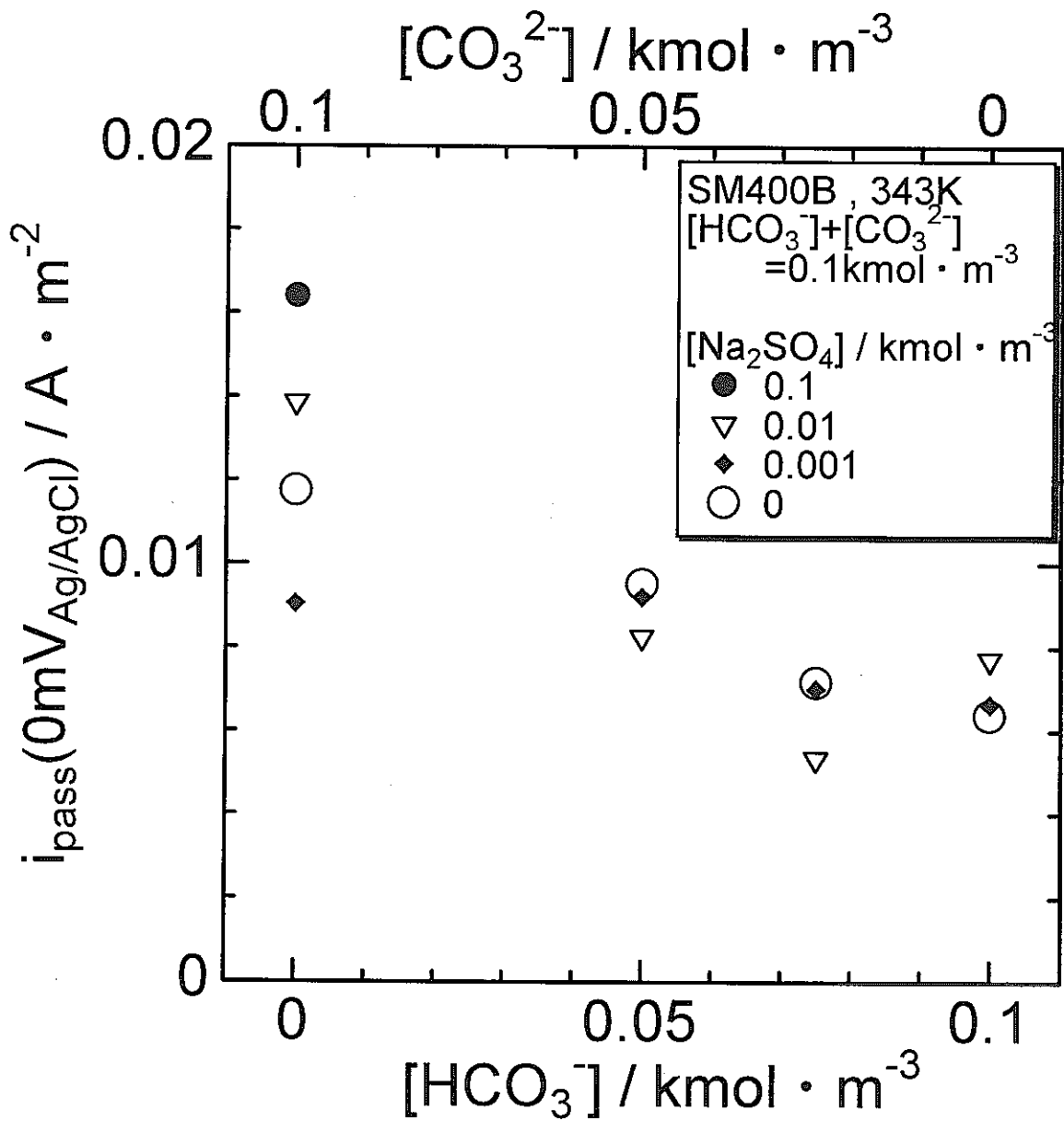


図12 SM400鋼の分極曲線上での0mVにおける不働態電流密度(i_{pass})に及ぼす各化学種濃度の影響

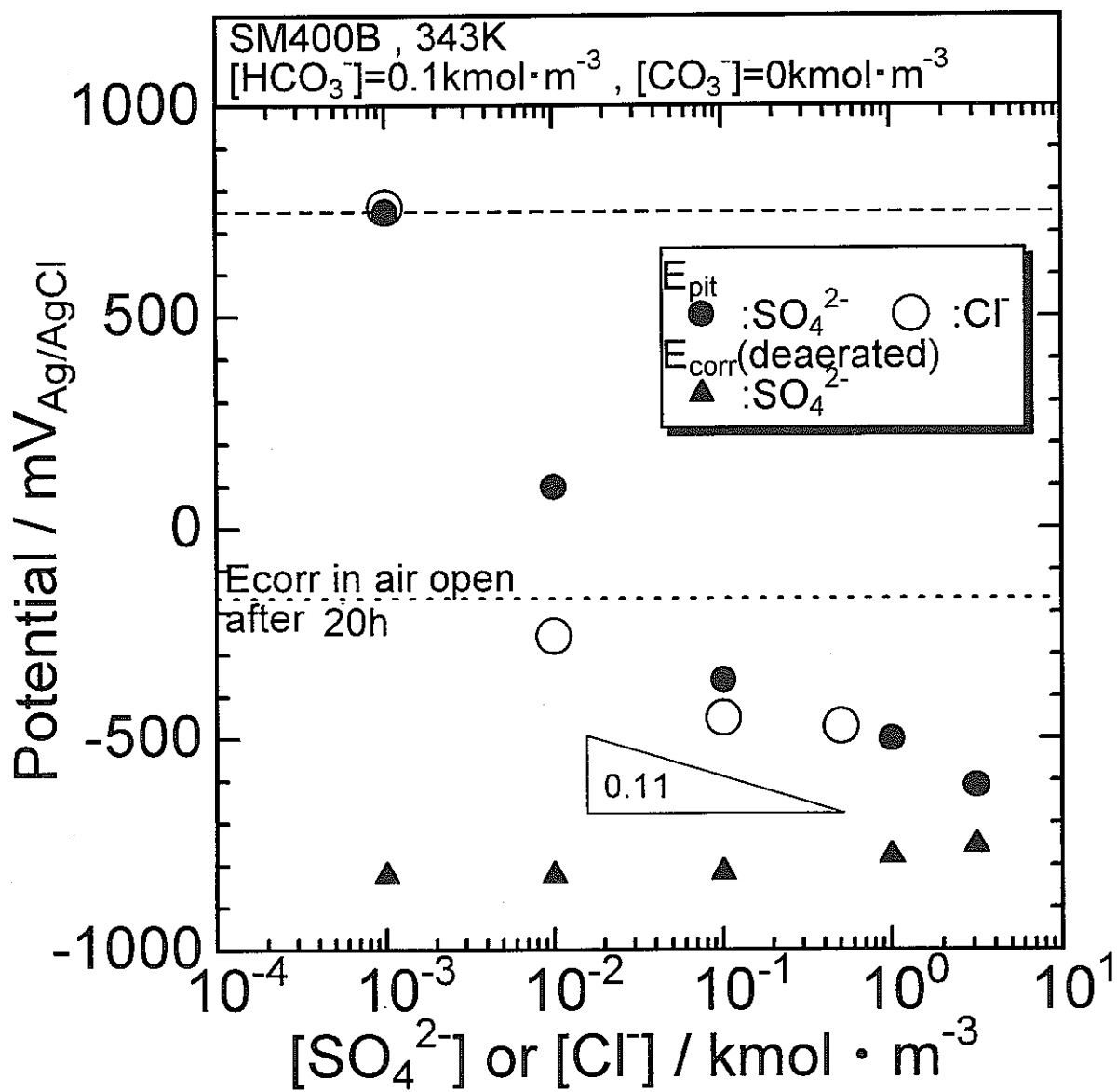


図13 孔食電位の $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性
 $([\text{HCO}_3^-]=0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})$

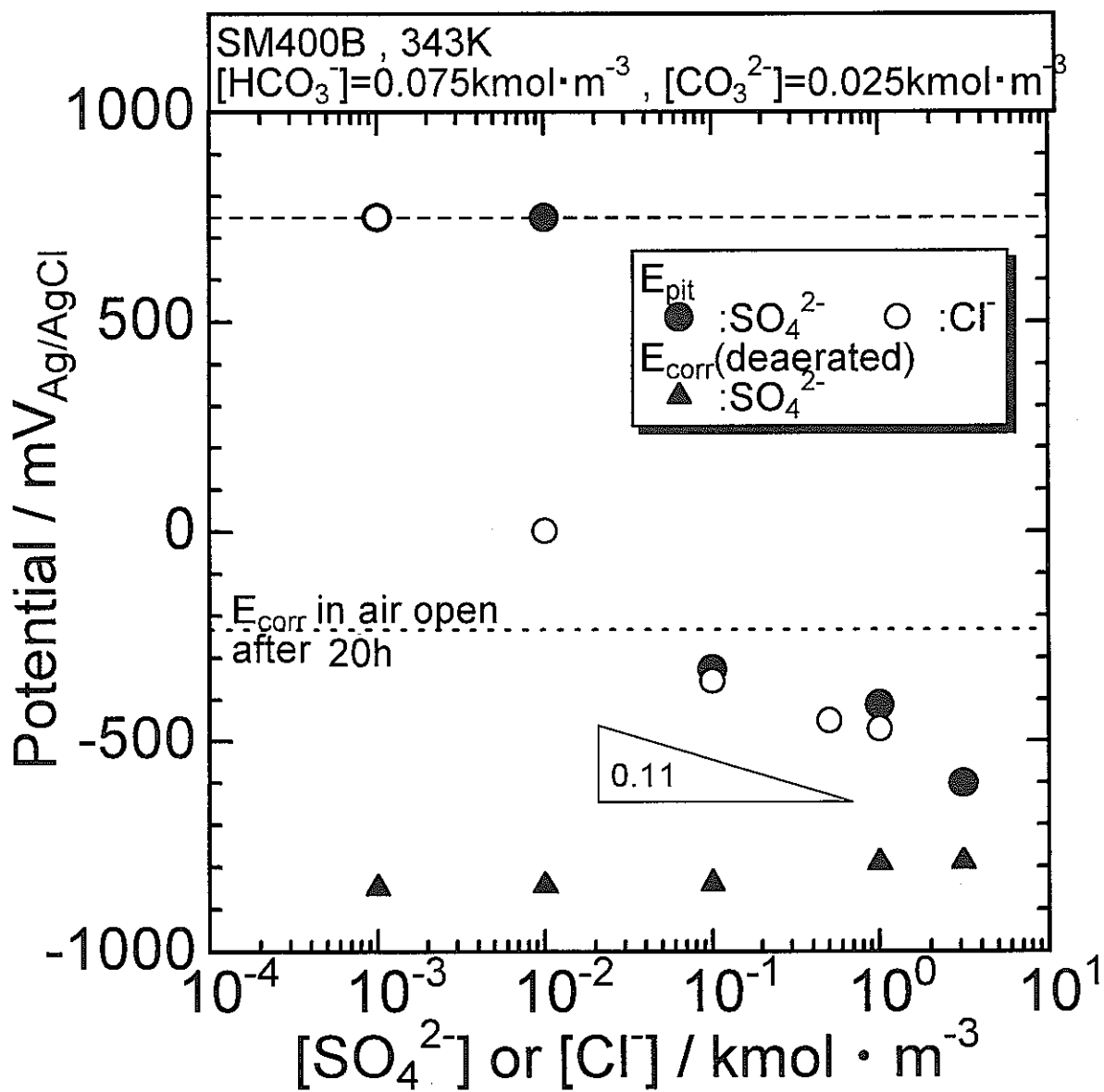


図14 孔食電位の $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性
 $([\text{HCO}_3^-]=0.075\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}]=0.025\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})$

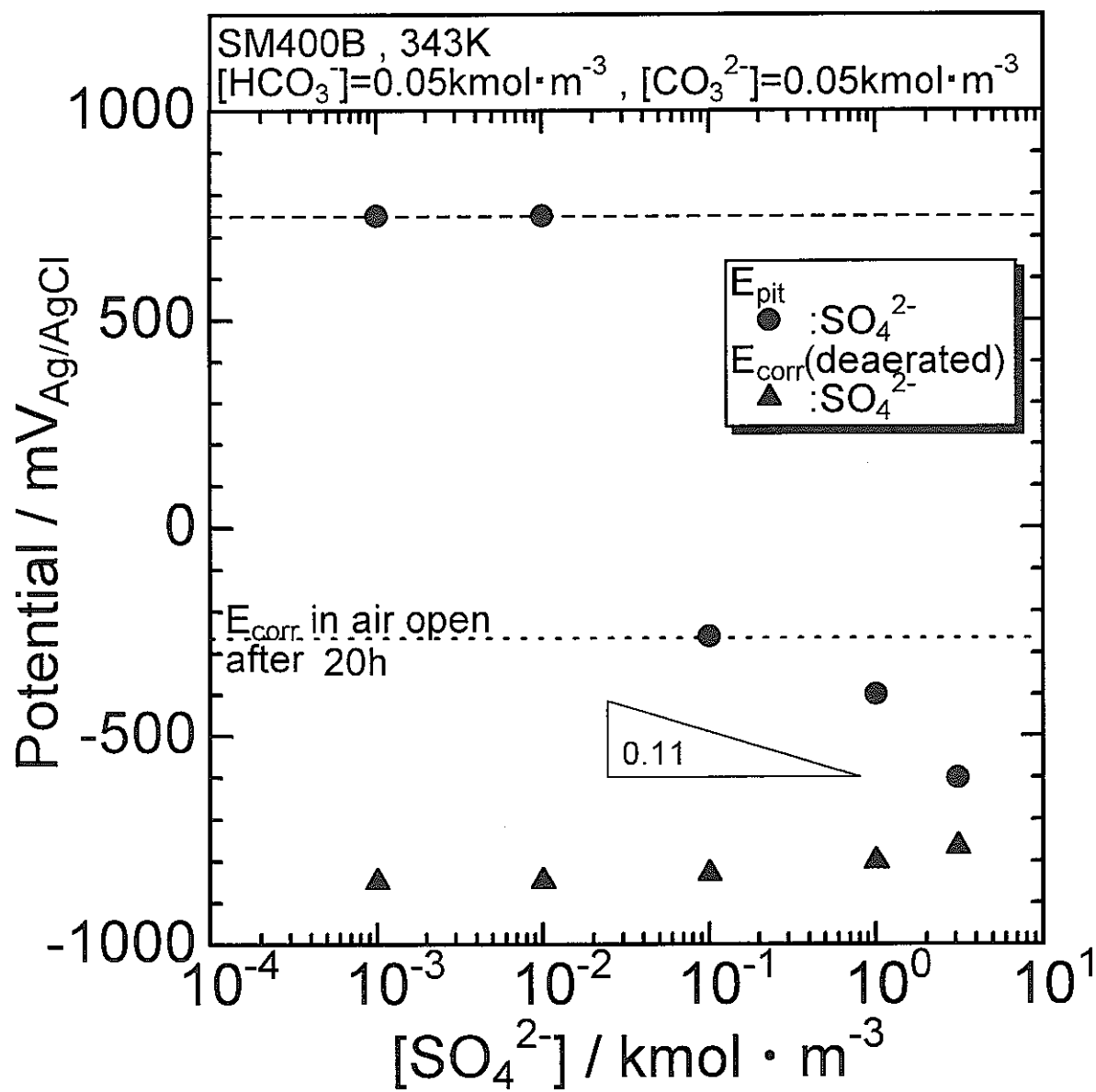


図15 孔食電位の $[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性
 $([\text{HCO}_3^-]=0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}]=0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})$

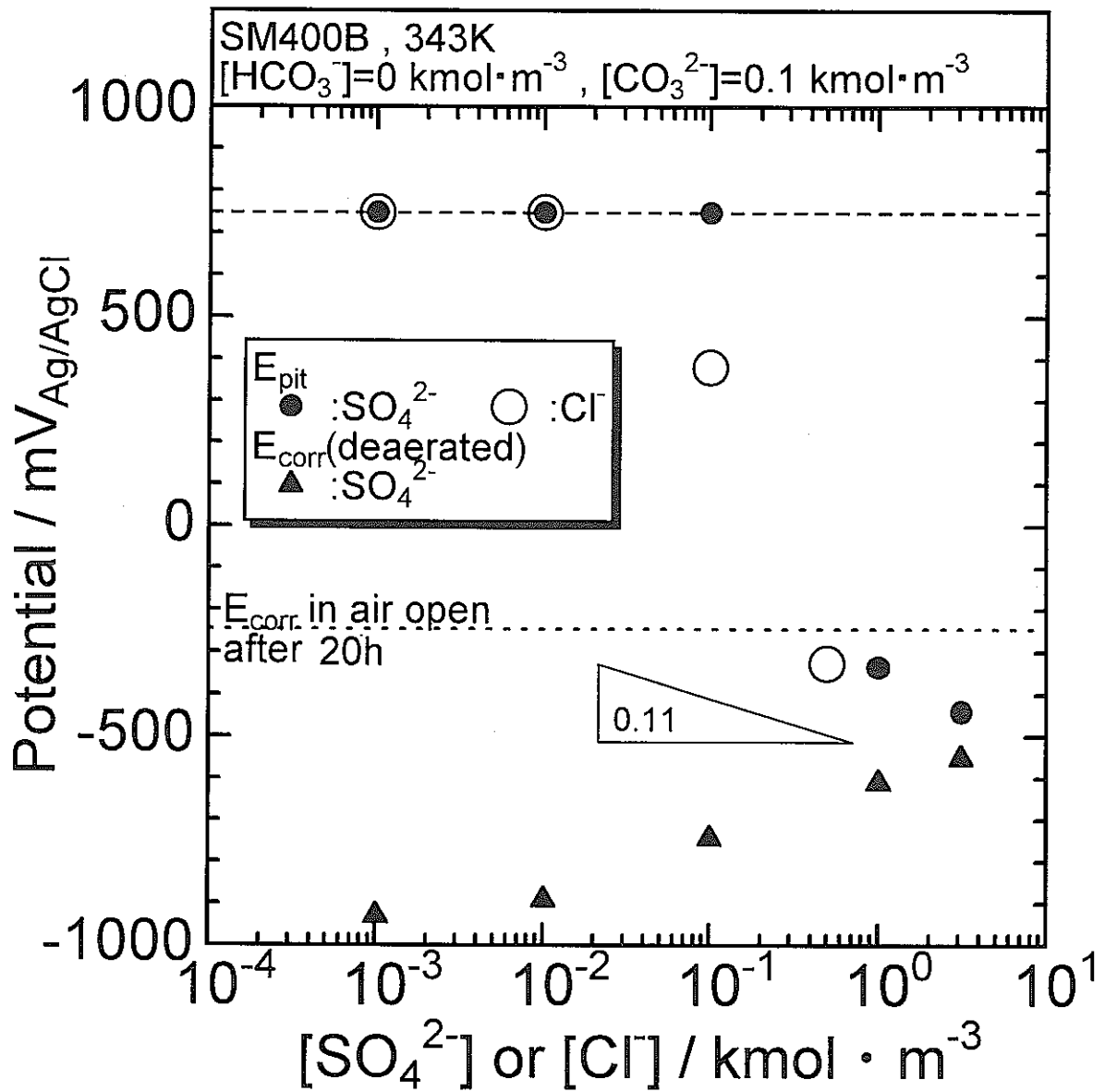


図16 孔食電位の硫酸イオン濃度依存性
 $([\text{CO}_3^{2-}]=0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3})$

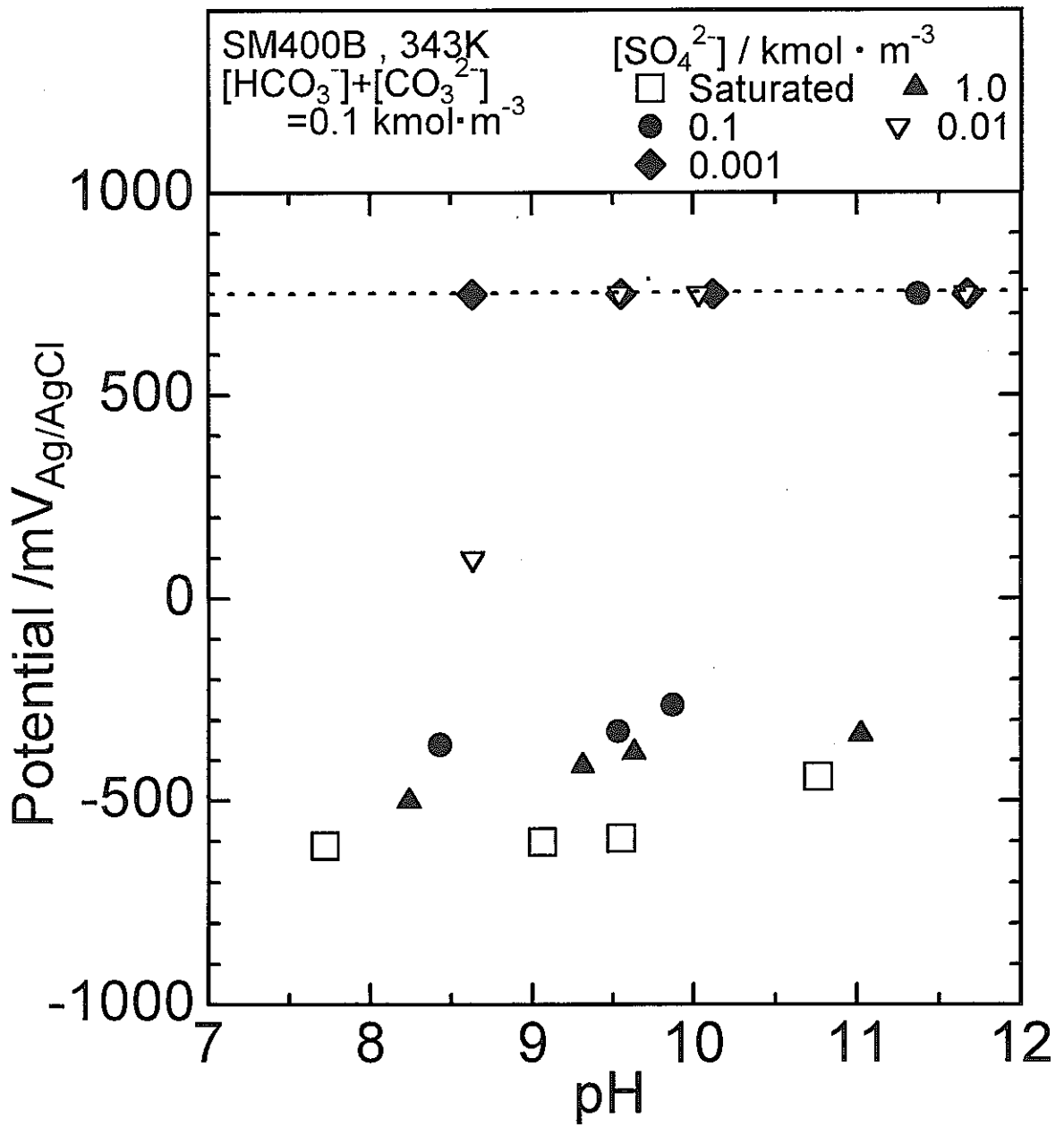


図17 孔食電位の $[\text{SO}_4^{2-}]$ およびpH依存性

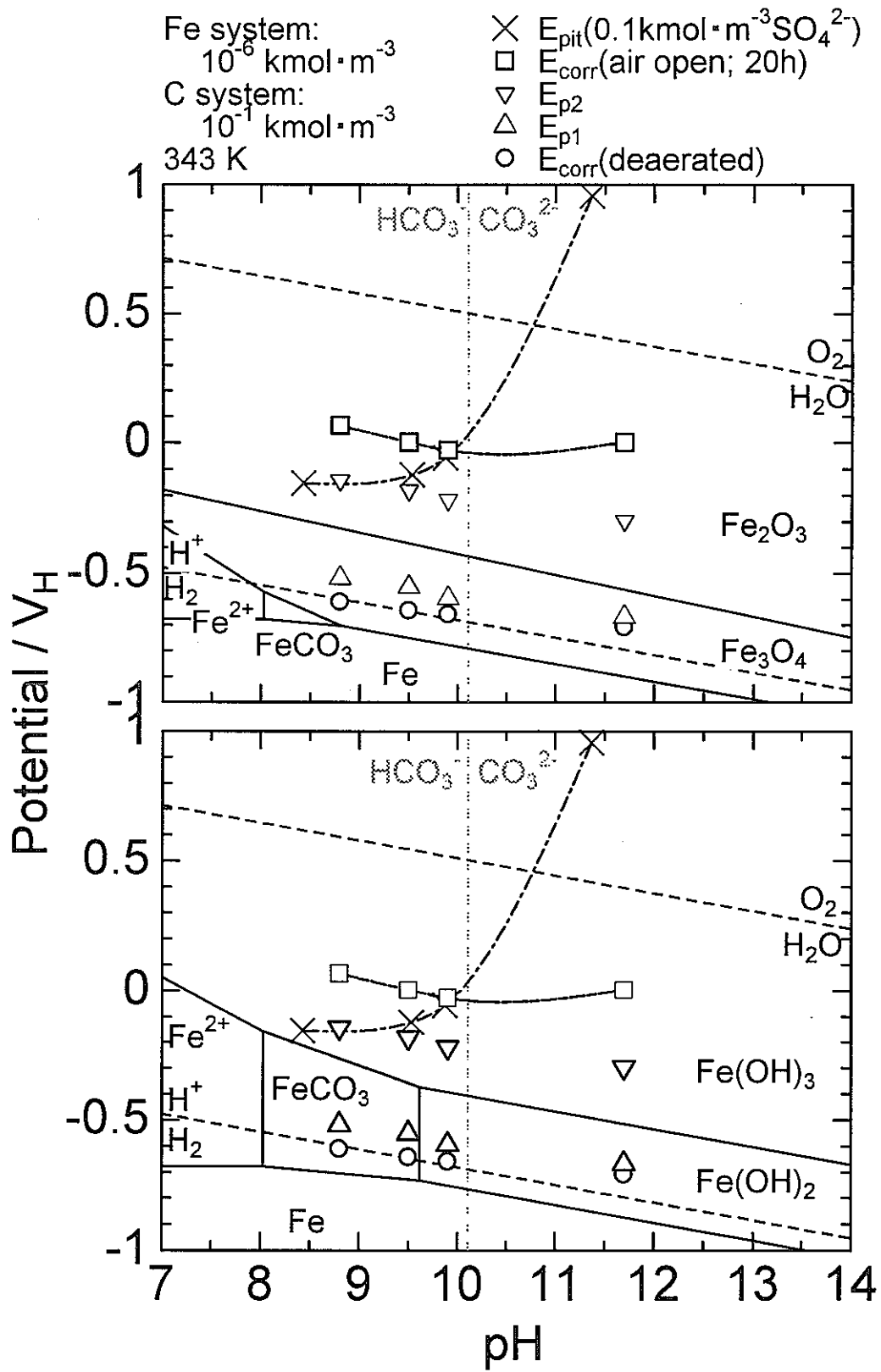


図18 Fe-H₂O-C系の電位-pH図

腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構 — III

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻
水流 徹, Md.R.Ali, 荒岡 礼, 西方 篤

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候補材とされている炭素鋼が、模擬腐食生成物のマグネタイトと共存すると腐食速度が大幅に増加することが辻川らによって報告され¹⁾、その後筆者らも 100 倍程度の加速を確認し報告した^{2,3)}。この加速に関して、辻川らはマグネタイトによる水の分解（水素発生）反応の加速によるとし、筆者らはマグネタイトの還元反応が主なカソード反応であるとした。その後、瀬尾らもマグネタイト上での水素発生を確認している⁴⁾。

本年度の研究では、鉄とカップルしたマグネタイト上での水素発生量を再度確認することと、中性溶液中での鉄およびマグネタイト上での水素発生速度と反応機構を電気化学的に検討した。なお、後者については投稿論文の原稿を添付したので、本報告ではその概要を述べる。

2. 水素発生量の計測

炭素鋼とマグネタイトを脱気した食塩水中に浸漬した場合の腐食速度と水素発生量の関係を中心に、これまでに報告した結果の見直しを行った⁵⁾。

炭素鋼とマグネタイトを短絡した場合の計測される電流と物質収支をまとめると図 1 で表される。マグネタイト上での水素発生電流 i_{mgH} とマグネタイト自体の還元電流 i_{mg} がマグネタイト上でのカソード反応である。鉄上では、鉄のアノード溶解電流 i_{Fe} と水素発生のカソード電流 i_{FeH} が流れる。鉄だけが存在する場合には $i_{Fe} = |i_{FeH}|$ であり、鉄とマグネタイトを短絡した場合には $i_{Fe} = |i_{FeH}| + |i_{mgH}| + |i_{mg}| = |i_{FeH}| + i_{gal}$ となる。ここで、 $i_{gal} = |i_{mgH}| + |i_{mg}|$ は短絡電流である。

実験によって計測されるのは、鉄の溶解電流 i_{Fe} 、短絡電流 i_{gal} および水素発生電流の総和 $i_H = |i_{FeH}| + |i_{mgH}|$ である。測定された電流を図 2 にまとめた。鉄およびマグネタイト上での水素発生電流は $1.10\mu A$ と $3.13\mu A$ で、マグネタイトの還元電流は $52.6\mu A$ となる。

鉄のみの単独浸漬、Pt とカップルした場合およびマグネタイトとカップルした場合の腐食（鉄の溶解）電流密度と水素発生電流密度を図 3 にまとめた。鉄のみでは $0.29\mu A/cm^2$ であるのに対して、Pt とのカップルでは腐食速度が $2.4\mu A/cm^2$ と約 10 倍になる。マグネタイトとのカップルでは腐食速度が $33.4\mu A/cm^2$ で 100 倍以上になることがわかる。カップルした場合の水素発生について見ると、炭素鋼の上での水素発生速度は $0.59\mu A/cm^2$ と $0.65\mu A/cm^2$ とほぼ等しく、Pt 上とマグネタイト上での水素発生速度も $1.76\mu A/cm^2$ と $1.84\mu A/cm^2$ でほぼ等しい。これらの結果は、炭素鋼に Pt またはマグネタイトをカップルすると、水素発生に起因する腐食速度はいずれもほぼ 8 倍に増加する。一方、マグネタイトの還元に起因する腐食電流は、鉄単独の場合のほぼ 100 倍である。

前年度までの筆者らの報告では、マグネタイトとのカップルで起こる腐食反応の大部分がマグネタイトの還元反応をカソード反応とする腐食であることを強調するあまり、カップルによる水素発生電流の増加にあまり注意を払ってこなかったといえる。瀬尾らの昨年

の報告にあるように、筆者らの結果でも Pt またはマグネタイトとカップルすることにより、鉄上でも、Pt またはマグネタイト上で水素発生速度が増加していることが確認できる。

瀬尾らの昨年報告ではマグネタイト上の水素発生とその還元はほぼ 1:1 であることを示唆しているが、筆者らの結果はマグネタイトの還元が 10 倍以上となっている。これに関しては、瀬尾らは結晶のマグネタイトを使用し、筆者らは特級試薬のマグネタイト粉末を用いたことがこのような差をもたらしたと考えられる。中性環境でのマグネタイトの還元反応は、分極が大きい場合には金属 Fe まで還元されるが、分極が大きい場合には Fe^{2+} での溶解あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ への還元が主体となると思われる。いずれにしても表面からの反応であり、研磨した結晶の表面積に比較して、軽く圧縮した粉末では実質表面積が 100 倍を超えることは十分に考えられる。

3. 鉄およびマグネタイト上での水素発生反応機構

酸性溶液中での水素発生反応機構については古くから調べられており、Volmer-Tafel 機構や Volmer-Heylovski 機構として知られている。しかしながら、中性から微アルカリ性の溶液中での反応機構についての研究は少ない。また、金属電極上での水素発生についての研究がほとんどであり、酸化物電極上での反応機構の研究はほとんど行われていない。特に、酸化物の還元反応が同時に進行する鉄酸化物の場合には、それらの反応の分離が難しいと考えられ、ほとんど報告がない。

本年度の研究では、中性溶液環境における鉄およびマグネタイト上での水素発生反応機構と速度を電気化学的手法で解析することを目的とした。特に、鉄あるいはマグネタイト上での水素発生反応の交換電流密度の差異について検討した。研究の詳細については、投稿論文原稿の形式で本報告に添付したので、以下ではその概要と重要な結論について述べる。

実験の条件：純鉄および結晶マグネタイト（サイクル機構提供）を試料とした。それぞれの試料をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙による機械研磨、超音波洗浄の後、分極測定に用いた。溶液は、ホウ酸 (0.05kmol/m^3) とホウ酸ソーダ (0.1kmol/m^3) の混合溶液で、混合比により pH を 7.19 から 9.4 に調整した。溶液は精製した Ar ガスにより 24h 以上脱気し、試料のセット後の溶液の交換等は全て Ar ガス雰囲気下で行った。

実験の手順：機械研磨、超音波洗浄した試料を電解質溶液に浸漬し、ガス雰囲気を Ar に置換し浸漬電位が安定した後、 1mV/s の電位走査速度でアノードまたはカソード方向へ電位走査を行い、電流-電位曲線を測定した。

実験結果と考察：カソード分極曲線には水素発生反応に対応する明瞭な直線部が観察された。鉄およびマグネタイトで Tafel 勾配は異なり、鉄上では 120mV/dec 、マグネタイト上では 46mV/dec であった。また、水素発生反応の交換電流密度は、鉄の場合に $2.2 \times 10^{-3}\text{mA/cm}^2$ 、マグネタイトでは $3.6 \times 10^{-8}\text{mA/cm}^2$ であった。さらに、水酸化物イオンに対する反応次数（電流密度の pH 依存性）は、鉄では -0.16 、マグネタイトでは -0.75 であった。水素発生反応に対する交換電流密度の pH 依存性 ($\partial \log i_0 / \partial \text{pH}$) は、鉄で 0.31、マグネタイトで 0.38 であった。

これらの実験結果を満足する水素発生反応機構は、鉄上では Volmer-Tafel 機構、マグネタイト上では Volmer-Heylovsky 機構であると結論された。すなわち、前者では吸着水素原子の生成反応が、後者では吸着水素原子の放電反応が律速する。さらに、水素発生

反応の起こりやすさの観点から見ると、鉄に比較してマグネタイト上での水素発生速度はほぼ5桁小さい。交換電流密度のpH依存性がほぼ等しいことから、中性からアルカリ性にpHが変化しても、その差は1~2桁までしか変化せず、マグネタイト上で圧倒的に水素発生反応が優越するような事態は考えにくいことを示している。

4. まとめと今後の課題

本年度の研究で、以下のことが明らかになった。

- (1) 鉄とマグネタイトのカップルにより鉄の腐食速度が加速されるが、マグネタイトの還元による加速が大部分である。
- (2) 鉄とマグネタイトのカップルにより水素発生反応が加速されるが、マグネタイトの還元反応に比べその程度は1/10以下である。
- (3) 中性溶液環境での水素発生反応機構は、鉄上ではVolmer-Tafel機構、マグネタイト上ではVolmer-Heylovsy機構であり、水素発生反応の交換電流密度は前者で $2 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 、後者で $3 \times 10^{-11} \text{A/cm}^2$ であった。
- (4) 交換電流密度の大きさおよびそのpH依存性から、マグネタイトの存在が水素発生反応を伴う鉄の腐食を大幅に加速することは考えにくいといえる。
- (5) 筆者らは、想定されている還元性雰囲気での腐食生成物は熱力学的な検討からもマグネタイトではなく、より低次の酸化物・水酸化物であると考えている。今後、この環境における腐食生成物を同定し、水素発生反応の加速の程度を明らかにすることが重要であるといえる。

5. Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on Iron and Magnetite in Neutral Solutions

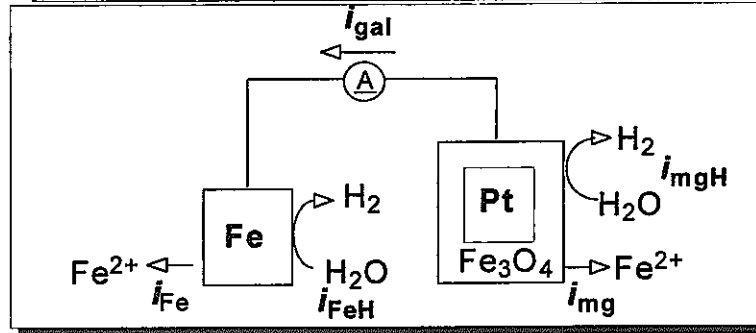
添付別紙

参考文献

- 1) 児島洋一, 蕨内 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), p.85(1999)
- 3) 水流 徹; 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.70(2000)
- 4) 瀬尾真浩, 山室智子, 伏見公志; 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.23(2000)
- 5) 荒岡 礼, 渡辺宏和, 西方 篤, 水流 徹; 地層処分環境における炭素鋼の腐食加速機構, 電気化学会 2000 年秋季大会講演概要集, 1N06, p.191(2000)

図1 マグネタイトと短絡した場合の電流・物質収支

マグネタイト上での水素発生電流： i_{mgH}
 マグネタイト自体の還元電流： i_{mg}
 炭素鋼上での水素発生電流： i_{FeH}



測定されている電流： 水素発生電流 i_H ，短絡電流 i_{gal}
 鉄の溶解電流 i_{Fe}

図2 電流・物質収支

$$i_H = i_{mgH} + i_{FeH}$$

$$i_{gal} = i_{mgH} + i_{mg}$$

$$i_{Fe} = i_{FeH} + i_{gal}$$

水素発生電流 $i_H = 423 \mu A$
 短絡電流 $i_{gal} = 55.7 \mu A$
 鉄の溶解電流 $i_{Fe} = 56.8 \mu A$

$$i_{mgH} = 3.13 \mu A \quad i_{mg} = 52.6 \mu A \quad i_{FeH} = 1.10 \mu A$$

図3 炭素鋼の腐食速度と水素発生量

	単独浸漬	Ptとカップル	マグネタイトとカップル
腐食電流密度	0.29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	33.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 約100倍
水素発生電流密度		炭素鋼上のH ₂ 発生 0.59 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	炭素鋼上のH ₂ 発生 0.65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 約2倍
		Pt上のH ₂ 発生 1.76 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	マグネタイト上のH ₂ 発生 1.84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 約6倍

マグネタイトとカップル



単独浸漬の約8倍の水素発生電流密度

Mechanism of hydrogen evolution reaction on iron and magnetite in neutral solutions.

Muhammed Rostom Ali¹, Aya Araoka, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru*

Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology,

2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan

Abstract

The mechanism of the hydrogen evolution reaction in 0.05M Na₂B₄O₇ – 0.1M H₃BO₃ solutions in the pH range between 7.19 and 9.4 have been investigated on iron and magnetite electrodes using potential sweep technique. Tafel slopes and the exchange current densities for the hydrogen evolution reaction on iron and magnetite electrodes are 120 mV/dec and 2.2×10^{-6} Acm⁻², and 46 mV/dec and 3.6×10^{-11} Acm⁻² respectively. Linear Tafel behavior has been observed in all cases. The analysis of the results suggests that the reaction proceeds on iron via Volmer-Tafel mechanism in which the first reaction must be the rate-determining step (rds). In the case of magnetite electrode, the reaction proceeds via Volmer-Heyrovsky mechanism in which the second reaction must be the rds.

Keywords: mechanism; hydrogen evolution reaction; iron; magnetite; Tafel plots.

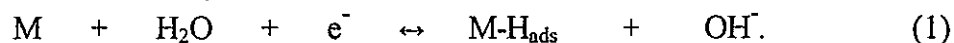
* Corresponding author.

¹ Present address: Department of Applied Chemistry & Chemical Technology, Rajshahi University, Rajshahi-6205, Bangladesh.

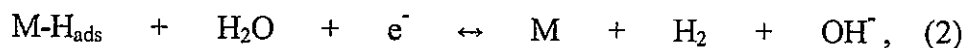
1. Introduction

The rate of corrosion of the base metals in aqueous solutions is controlled by the cathodic reaction. In the absence of dissolved oxygen, the hydrogen evolution reaction (HER) (most probable cathodic reaction) plays a dominant role in the theory of the corrosion of base metals in acidic, neutral and alkaline mediums [1]. Therefore, the determination of the HER mechanism on iron and magnetite (Fe₃O₄) electrodes is of more than academic interest in view of the practical importance of this reaction in respect to the corrosion behavior of iron.

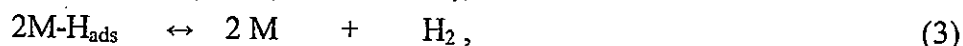
It is well established that in general the HER on metal electrodes [1-8] in alkaline media involves an initial discharge of a water molecule on a site at the surface (Volmer reaction namely);



This is followed by either an electrochemical desorption (Heyrovski reaction);



or by a chemical desorption (Tafel reaction);



with any of the three reactions being the rate determining step (rds).

Bockris and Koch [9] concluded from studies of the comparative rates of hydrogen and deuterium evolution on iron cathodes that the rate-determining step is slow discharge. Later Devanathan and Stachurski [10] studied the HER mechanism on iron in acid solutions by determining of permeation rates. They concluded that the reaction occurs by Volmer-Tafel mechanism with the first reaction being the rds at low overpotential, and Volmer-Heyrovski mechanism with the last reaction being the rds at high overpotential (>600 mV). Frumkin [11] also found the same mechanisms for the HER.

In this paper the mechanism of hydrogen evolution reaction have been investigated on iron and magnetite in neutral solution, and the results of the work are reported here.

2. Experimental procedure

2.1 Working electrodes

All the experiments were carried out using a pure iron electrode (99.95%) in the form of rod (diameter 9 mm), with an exposed area of 0.71 cm² and a crystalline magnetite electrode in the form of cubic (length 5 mm), with an exposed area of 0.25 cm². Both the electrodes were coated, thickness is about 8 nm, with epoxy resin except the exposed area after soldering with a copper lead wire.

Before each experiment the electrodes were polished with emery paper starting with 200 grit and finishing with 2000 grit and washed with ultrasonic cleaning in doubly distilled water.

2.2 Cell and electrolytes

A single compartment cells with a standard three-electrode configuration was used in the present study. The electrolytic cell was made of Pyrex glass of about 70 cm³. Platinum sheet of about 5 cm² geometrical area was used as counter electrode. The reference electrode was a saturated KCl/AgCl/Ag electrode (SSE). All the potentials measured in this paper are referred to this SSE reference electrode.

Sodium tetraborate (Na₂B₄O₇·10H₂O) and boric acid (H₃BO₃) solutions of concentration 0.05M and 0.1M respectively were prepared separately from AR chemicals and doubly distilled water. Two solutions were mixed together in suitable amount to give the desired pH of 7.19 and 8.4. The pH of the 0.05M Na₂B₄O₇ solution is 9.4. The electrolytes were deaerated with purified argon previous to the electrochemical

measurements.

2.3 Electrochemical instrumentation

The cathodic polarization and cyclic voltammograms of the HER at the iron and magnetite electrodes were measured by potential sweep method using a Hokuto Denko HAB-151 potentiogalvanostat, Tokyo, Japan equipped with a potential sweeper and the data's were recorded on a F-35 X-Y recorder, Riken Denshi Co. Ltd., Tokyo, Japan. All the experiments with the electrolytes were carried out in an argon atmosphere and at room temperature (298 K).

4. Results

4.1 Cyclic voltammetry

Cyclic voltammograms, obtained on pure iron and magnetite electrodes in deaerated 0.05M Na₂B₄O₇ solution of pH 9.4, are shown in Fig. 1. The potential was swept cathodically at 1 mV s⁻¹ from the open circuit rest potential (E_{rest}) up to -1.08 V for iron and -1.18 V for magnetite and then reversed to -0.61 V for iron (dotted line), and -0.38 V for magnetite (full line). The second sweep of the voltammogram for magnetite electrode (bold line) in the same solution was also carried out after holding 1 hr at -0.40 V. The cathodic and anodic potential range for the second sweep was -1.164 V and -0.37 V respectively. The rest potential for iron and magnetite in deaerated 0.05M Na₂B₄O₇ solution is -0.71 V and -0.07 V respectively. In the first cycle, a rapid increase of the cathodic current was observed at about -0.90 V for iron and -1.06 V for magnetite electrodes. A very small increase of the cathodic current was also observed for magnetite electrode at about -0.35 V. The total electricity charge for this cathodic current was 5 mC. However in the second cycle, one more cathodic wave (first cathodic wave) with a peak potential of -0.97 V was observed before the cathodic wave of hydrogen evolution.

On the other hand, when the reverse potential sweep is made progressively more noble than the equilibrium potential of hydrogen ($E^{\circ}_{H^+/H_2}$) and iron ($E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe}$) then the increase in anodic current was observed.

3.2 Tafel plots

The IR-corrected Tafel plots for the HER on iron and magnetite electrodes in deaerated 0.05M Na₂B₄O₇ - 0.1M H₃BO₃ electrolytes of different pH are shown in Figs. 2 and 3. Linear Tafel behavior was observed in all cases. It was found that the overpotential for the HER on iron is low and magnetite is high. The corresponding kinetic parameters (Tafel slope, $b = \partial E / \partial \log i$, the exchange current density, and $\log i_0$) for the HER on iron and magnetite electrodes in different electrolytes are presented in Table 1. The values of the exchange current density (i_0) were obtained by extrapolation to $\eta = 0$ of the linear

portion of the curves in Figs. 2 and 3. It is interesting to note that the i_0 for the HER at the iron electrode is very high than that of magnetite electrode.

Figure 4 also shows the Tafel plot of the second cathodic polarization at the magnetite electrode in deaerated 0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution. The Tafel slope for the first cathodic wave is 70 mV/dec and for the second cathodic wave is 122 mV/dec. Hydrogen evolution was not observed at the first cathodic wave of the polarization.

3.3 Electrochemical reaction orders

The electrochemical reaction order with respect to concentration of the component can be obtained by the following equation[1]:

$$(\partial \log i_c / \partial \log C_i)_E = p_{i,\text{cath.}} \quad (4)$$

Figure 5 shows the variation, $(\partial \log i_c / \partial \text{pH})_{E=-1\text{V}}$, of the current density with respect to the pH of the electrolytes. The values of current density, i , for different electrolyte were obtained from the linear portion of the curves in Figs. 2 and 3 at a constant potential ($E = -1.0$ V). The slope of the plot is -0.16 for iron and -0.75 for magnetite electrodes, which indicating that the electrochemical reaction order for the HER on iron is $0.16 \approx 0$, and on magnetite is $0.75 \approx 1$.

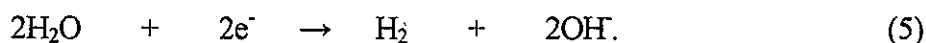
3.4 Exchange current densities for HER on iron and magnetite

Figure 6 shows the variation, $(\partial \log i_0 / \partial \text{pH})_{E_{\text{O}_2/\text{H}_2}}$, of the exchange current density (i_0) with respect to the pH of the electrolytes for the determination of transfer coefficient, β . The value of β for the HER can be obtained from the slope of $\log i_0$ vs. pH curves, which is 0.31 for iron and 0.38 for magnetite electrodes.

4. Discussion

4.1 Cyclic voltammetry

Hydrogen evolution was observed at the iron and magnetite electrodes at the time of rapid increase of the cathodic current in deaerated solutions. The rapid increase of this cathodic current in the first cycle of the voltammogram (Fig.1) at -0.9 V for iron and -1.06 V for magnetite electrodes is attributed to the evolution of hydrogen from water by the following general reaction [1]:



However in repolarization (second cycle of cathodic polarization) in the same electrolyte, two cathodic waves were observed at the magnetite electrode. This type of behavior was not observed in the electrolytes of pH 7.19 and 8.4. Hydrogen evolution was observed in the second cathodic wave, and was not observed in the first cathodic wave. The Tafel slope (Fig. 4) for the first cathodic wave is 70 mV/dec. However, the Tafel slope for the second cathodic wave is 122 mV/dec, which is similar to the Tafel slope of the HER at the iron

electrode. This suggests that iron deposited onto the magnetite surface during the first cathodic wave and hydrogen evolved from the iron deposited in the second cathodic wave.

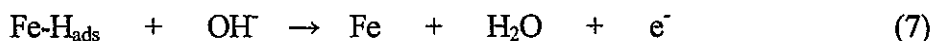
It is reported that a magnetite layer in a passive film on iron is cathodically reduced by the following general reaction:



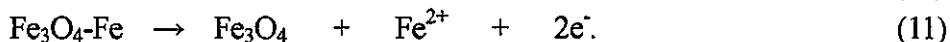
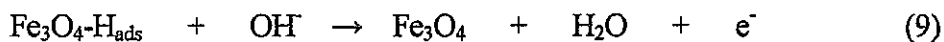
The value of x depends on the pH of the solutions[12, 13]. It is very low at low pH value and increases with the increase of pH of the solutions. In this experiment, the magnetite electrode was polarized up to -1.18V in the cathodic direction, then reversed the potential sweep direction and kept at -0.4V for 1h before the next cathodic polarization. By this procedure, the magnetite surface will be covered by passive oxides similar to magnetite.

In the potential scan for anodic, the increase of the anodic current is attributed to the oxidation of the adsorbed hydrogen atom (H_{ads}) and iron from the iron electrode surface, and the H_{ads} and the deposited iron from the magnetite electrode surface by the following general reactions:

For iron electrode;



and for magnetite electrode;

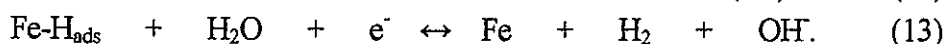
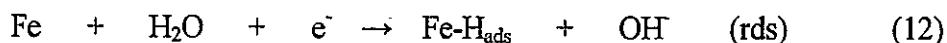


Where equation (9) is for the first anodic polarization, and equations (10) and (11) are for the second anodic polarization in the same electrolyte.

4.2 Mechanism of HER on iron and magnetite electrodes

In general, two reaction paths have been suggested for the hydrogen evolution and each of these is a two-step reaction. In neutral/alkaline solutions, water molecules are discharged on free sites on the electrode to form adsorbed hydrogen atoms. If the first step in the hydrogen evolution consists of adsorption, the second step must be a desorption step. The desorption step is either chemical or electrochemical one. The surface concentration of the adsorbed hydrogen atoms (θ) must be very low for chemical desorption step, and very high for electrochemical desorption step.

In the present paper, potential sweep method has been used to determine the mechanism of the HER on iron and magnetite electrodes in deaerated sodium borate-boric acid solution of the pH range between 7.19 and 9.4. The kinetic parameters (Table 1), electrochemical reaction order (Fig. 5), and transfer coefficient (Fig. 6) obtained in the experimental study lead to the conclusion that the most probable mechanism of the HER at the iron electrode is slow discharge-fast chemical desorption step, which are as follows:



Assuming the proposed mechanism, one gets;

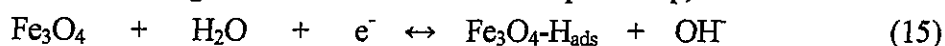
$$\text{the total forward current, } i_c = 2Fk_1(1-\theta) \exp(-\beta F\eta/RT) \quad (\text{where } 1-\theta \approx 1), \quad (14)$$

$$\text{transfer coefficient, } \alpha_c = \beta = 0.5 \quad (\text{experimental value} = 0.31),$$

$$\text{Tafel slope, } \partial E/\partial \log i_c = 2.303RT/0.5F = 120 \text{ mV/dec},$$

$$\text{and electrochemical reaction order, } (\partial \log i_c / \partial \log [\text{H}^+])_E = 0.$$

On the other hand, the most probable mechanism of the HER at the magnetite electrode is fast discharge-slow electrochemical desorption step, which are as follows:



Assuming the proposed mechanism, one gets;

$$\text{the total forward current, } i_c = 2Fk_2K_1[\text{OH}^-]^{-1} \cdot \exp\{-(1+\beta)F\eta/RT\}, \quad (17)$$

$$\text{transfer coefficient, } \alpha_c = 1+\beta = 1.5 \quad (\text{experimental value} = 1 + 0.38 = 1.38),$$

$$\text{Tafel slope, } \partial E/\partial \log i_c = 2.303RT/1.5F = 40 \text{ mV/dec},$$

$$\text{and electrochemical reaction order, } (\partial \log i_c / \partial \log [\text{H}^+])_E = 1.$$

Similar mechanism of the HER at the iron electrode was also reported by Bockris *et al.* [9] and Devanathan *et al.* [10] in acidic solutions, and Savadog *et al.* [14] in alkaline solutions.

5. Conclusions

The electrochemical studies of the HER on iron and magnetite electrodes have been conducted in 0.05M Na₂B₄O₇ – 0.1M H₃BO₃ solutions using a potential sweep technique. Kinetic parameters of the HER on iron and magnetite electrodes are different in this solution. Linear Tafel behavior is observed in all cases. The exchange current density for the HER on magnetite electrode is very low as compared with the iron electrode. The rate of hydrogen evolution reaction on iron is faster than that of magnetite electrode. The mechanism of the HER on iron is rate-determining discharge followed by fast chemical desorption. In the case of magnetite electrode, the reaction is fast discharge followed by a rate determining electrochemical desorption.

References

1. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern electrochemistry", 2nd ed, vol. 2, Plenum press, New York (1973) pp. 1231-1247.
2. A. Lasia and A. Rami ; *J. Electroanal. Chem.*, 294, 123 (1990).
3. L. Bai, D.A. Harrington and B.E. Conway ; *Electrochim. Acta*, 32, 1713 (1987).
4. D.A. Harrington and B.E. Conway ; *J. Electrochem. Soc.*, 33, 1703 (1987).
5. Y. Choquette, A. Lasia, L. Brossard and H. Ménard ; *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1723 (1990).

6. L. Chen and A. Lasia ; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3321 (1991).
7. L. Chen and A. Lasia ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1058 (1992).
8. L. Chen and A. Lasia ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 321 (1992).
9. J. O'M. Bockris and D.F.A. Koch ; *J. Phys. Chem.*, **64**,1961 (1961).
10. M.A.V. Deanathan and Z. Stachursky ; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).
11. A.N. Frumkin ; *Z. Physik. Chem.*, **207**, 321(1957).
12. T. Tsuru and S. Haruyama ; *Corros. Sci.*, **16**, 623 (1976).
13. H.Kihira, T.Tsuru and S.Haruyama ; *DENKI KAGAKU*, **52**, 515 (1984).
14. O. Savadog and F. Carrier ; *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 437 (1992).

Table 1

Kinetic parameters of the HER on iron and magnetite electrodes in 0.05M Na₂B₄O₇ – 0.1M H₃BO₃ solutions at 25°C.

Electrode	pH of the solution	Tafel slope, b, mV/dec	E ⁰ _{H⁺/H₂ vs. SSE, V}	Exchange current density, i ₀ , mA cm ⁻²	log i ₀
Fe	7.19	120	0.623	4.6 × 10 ⁻⁴	-3.337
	8.4	118	0.694	1.2 × 10 ⁻³	-2.921
	9.4	118	0.753	2.2 × 10 ⁻³	-2.657
Fe ₃ O ₄	7.19	46	0.623	5.4 × 10 ⁻⁹	-8.268
	8.4	45	0.694	2.7 × 10 ⁻⁸	-7.569
	9.4	46	0.753	3.6 × 10 ⁻⁸	-7.443

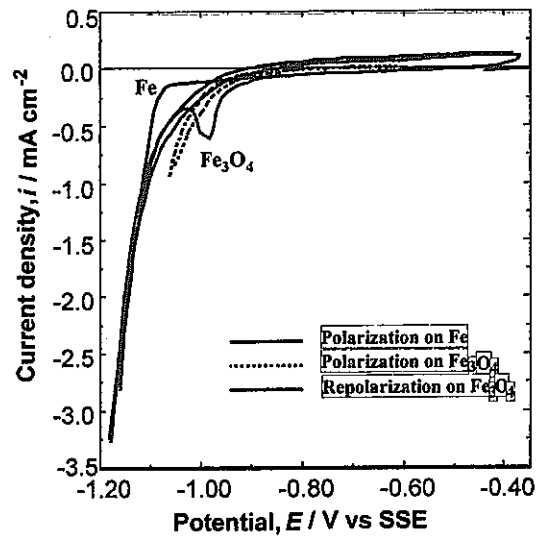


Fig. 1 Cyclic voltammograms for the HER on pure iron and magnetite in deaerated 0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution. pH, 9.4; sweep rate, 1 mV/s

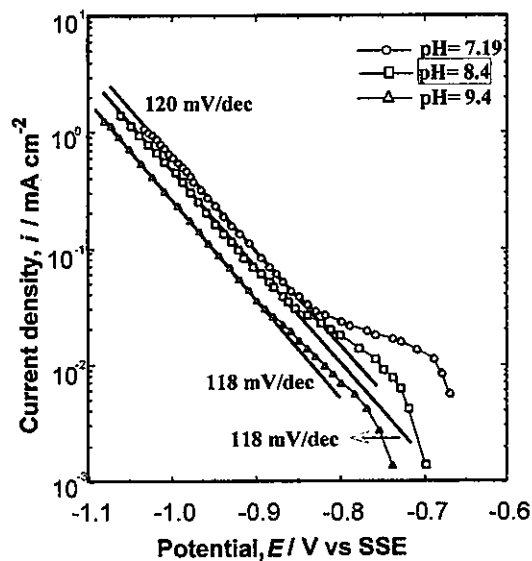


Fig. 2 Cathodic Tafel plots for the HER on pure iron electrode in deaerated 0.05M borate, and 0.05M borate + 0.1M boric acid solutions. Sweep rate, 1 mV/s

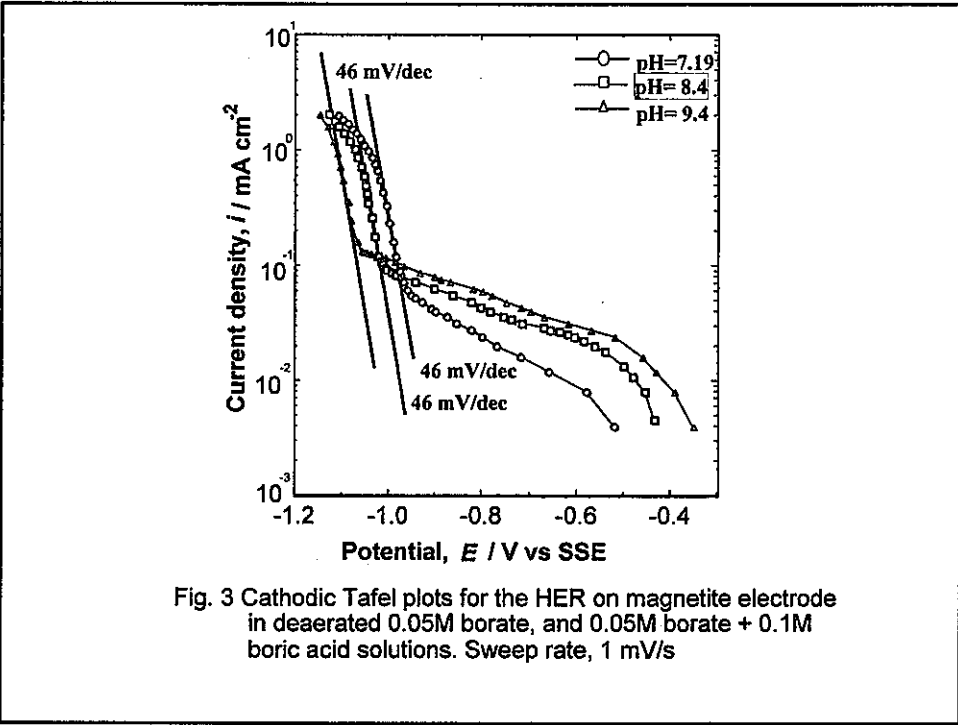


Fig. 3 Cathodic Tafel plots for the HER on magnetite electrode in deaerated 0.05M borate, and 0.05M borate + 0.1M boric acid solutions. Sweep rate, 1 mV/s

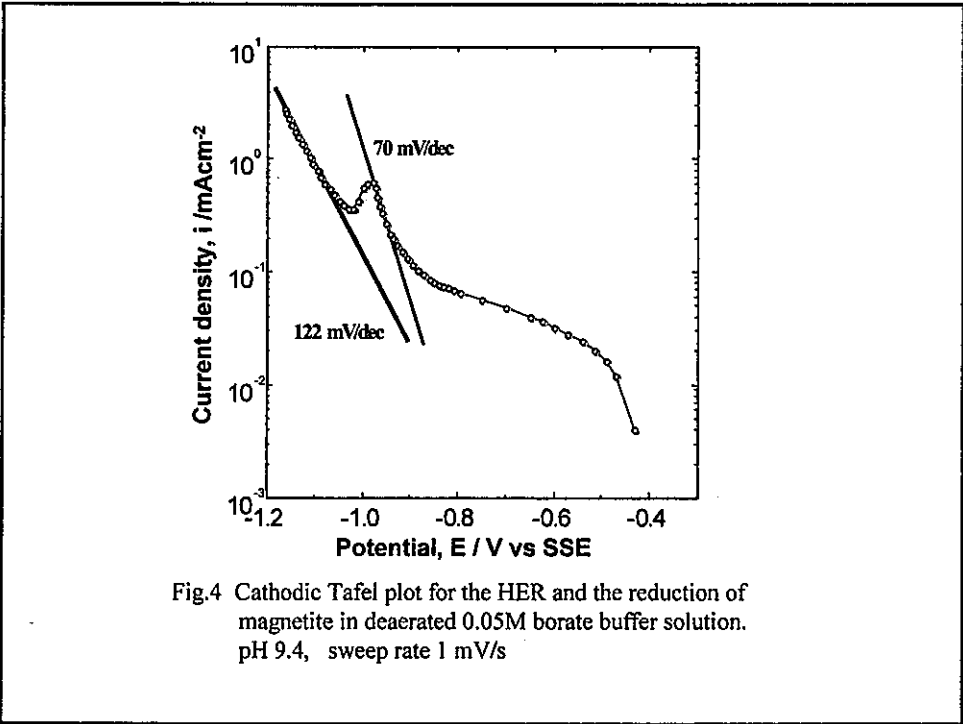
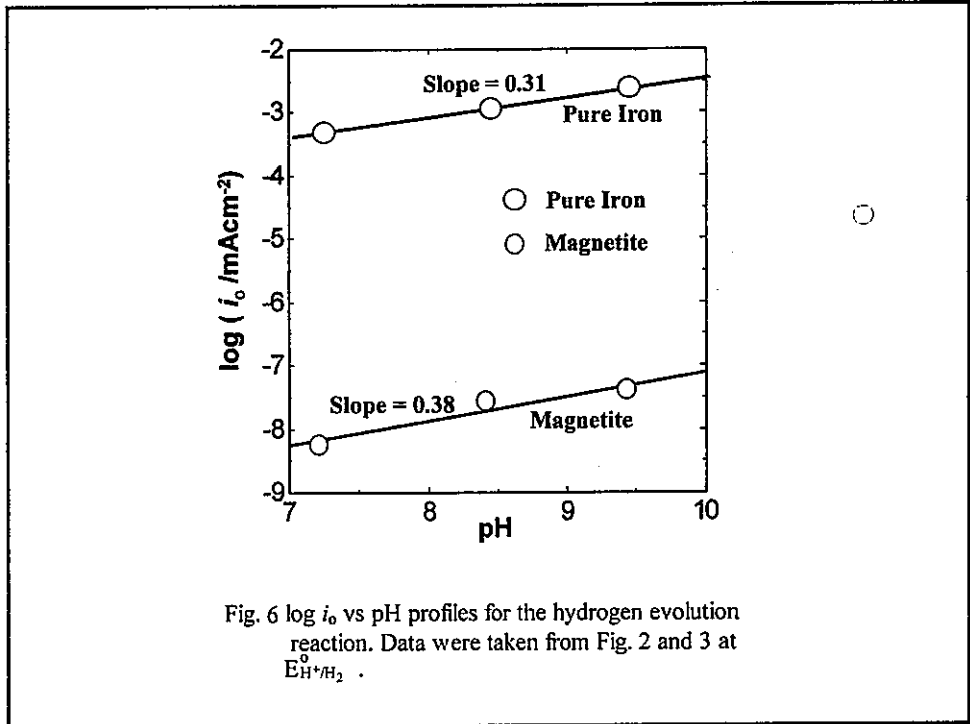
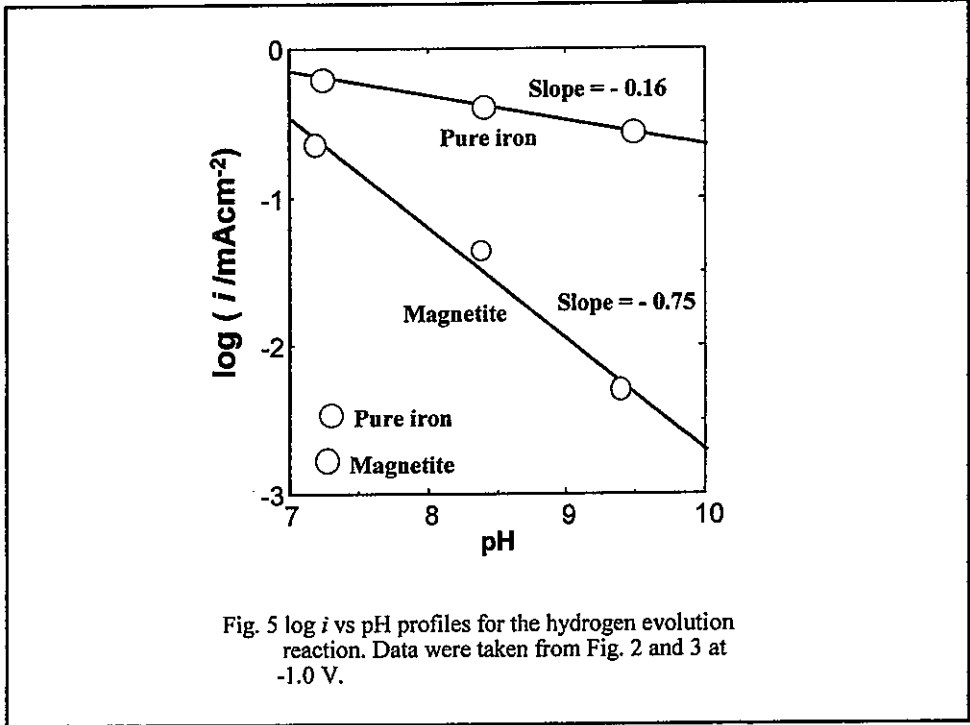


Fig.4 Cathodic Tafel plot for the HER and the reduction of magnetite in deaerated 0.05M borate buffer solution. pH 9.4, sweep rate 1 mV/s



強度の異なる工業用純チタンの水素脆化感受性

大阪府立大学大学院工学研究科 井上博之

緒言

チタンは高温において酸素や窒素などの大気中の元素と容易に反応する。一般に、このような侵入型元素がチタン材料に吸収されると、その引張強度は増加するものの延性や靱性は低下する。このため、チタン材料の溶接は、一般に、不活性ガスでシールドされた環境下で実施される[1]。しかしながら、シールドガス中に不純物が存在したり、大気の巻き込みが生じると、溶接金属ならびに溶接時に高温に加熱される周辺部材が、酸素や窒素を吸収して脆化することが知られている [1]。酸素や窒素を吸収した純チタン材料の、乾燥空気中における機械的性質の変化は、詳しく検討されている[1]。しかし、地層処分環境に相当する還元性の中性溶液中での、これら材料の脆化感受性（つまり水素脆化感受性）は検討されていない。

構造材用の純チタンとしては、2種チタン（JIS Class2, ASTM Grade2）が最も多用されている。2種チタンは、地層処分環境に相当する還元性の溶液環境に1000年間放置しても、急速破壊に至るような水素脆化は生じないと推定されている[2,3]。工業用純チタンには、2種チタンの他、その降伏強度ならびに引張強度に応じて1種から4種までが規格化されている。これら材料の引張強度は主として酸素含有量によって制御されており、2種の1.2～2.0倍の引張強度を有する4種は、前者の2倍以上の酸素濃度を有している。

本研究では、第2種チタンが溶接時に微量の侵入型元素を吸収した場合に、地層処分環境に相当する溶液中で水素脆化感受性が増加するか否かについて、第4種チタンを用いて基礎的検討を試みた。JIS 2種工業用純チタン（以下、「JIS 2種」とする）と JIS 4種工業用純チタン（同じく、「JIS 4種」とする）の低速度ひずみ試験（SSRT）を、カソード定電位設定下においておこない、破断伸びなどを指標に後者の水素脆化感受性を評価した。

実験方法

使用した JIS 2種ならびに4種供試材の化学組成を表1に示す。これらの値は

供試材に添付されていたミルシートのデータより引用した。JIS 4 種供試材の酸素含有量は JIS 2 種と比較し約 3 倍大きい。図 1 に示した形状の平板引張試験を、これら供試材から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 0.30mm の切り欠きを付与した。切り欠き部の拡大図を図 1 の下段に示す。試験片の前処理は以下の手順でおこなった。(1) 切り欠き部を除き、試験片の平行部をエメリ紙で 2000 番まで仕上げ上げる。(2) 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する。(3) 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する。

試験装置の概要を図 2 に示す。試験液には 3.5mass% NaCl + 744mg/l NaHCO_3 + 813mg/l Na_2SO_4 溶液を用いた。模擬ベントナイト接触水[4]に海水中の塩化物イオン濃度に相当する 3.5mass% NaCl を添加している。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。また、試験中、液温は $80\pm 1^\circ\text{C}$ に制御した。ポテンシostat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、 $4.0\times 10^{-4}\text{mm/min}$ のクロスヘッド速度で試験片に動ひずみを付与した (SSRT 試験)。試験は、両材料について、4 つの異なる設定電位下でおこなった。各試験での設定電位は、-278, -778, -1278, ならびに -1778mV (vs SHE) とした。SSRT 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 (4mm^2) で割った値とした。

結果ならびに考察

SSRT で得られた、JIS2 種の応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。図中の値は、それぞれの曲線を測定する際の設定電位 (vs NHE) を意味する。“Blank” は、80°Cに制御された乾燥空気中での試験結果を示している。図 3 に示した各応力-ひずみ曲線の最大応力ならびに破断伸びを、表 2 に整理した。図 4 には、SSRT 中に定電位設定下で試験片に印加されたカソード電流の経時変化を示した。設定電位間でカソード電流値は $10^2\sim 10^5$ 倍異なるにもかかわらず、最大応力なら

びに破断伸びとも電位に対する依存性は見られない。また、最大応力・破断伸びとも Blank におけるそれらの値にほぼ等しい。以上より、JIS2 種は、本実験で用いた SSRT 試験条件下では、水素脆化感受性を示さないと判断される。

図 5 ならびに表 3 に、JIS 4 種の応力-ひずみ曲線と、その最大応力・破断伸びを整理した結果を示す。図 6 には、図 4 と同じく、JIS 4 種におけるカソード電流値の経時変化を示した。また、JIS 2 種での結果を含む、上記結果のまとめを図 7 に示す。左より、それぞれの材料について、最大応力、破断伸びならびにカソード電流の変化幅を示している。また、最大応力ならびに破断伸びの図中の破線は、凡例に示した材料の Blank 試験における値を表している。

JIS4 種の -778mV ならびに -1278mV における破断伸びは、Blank 試験時の破断伸びと比較し 18%減少している。JIS4 種の試験時におけるカソード電流は、全ての設定電位において、JIS 2 種と同等あるいはそれを下回っている。つまり、JIS 4 種は、JIS 2 種とは異なり、これらの設定電位域において、明確な水素脆化感受性を持つと判断される。 -1778mV における JIS 4 種の脆化感受性は、より電位の高い -778mV ならびに -1278mV よりも低下している。設定電位を低くすると、(1) カソード電流の増加により、試験片表面の吸着水素濃度が大きくなり侵入水素量が増加する。さらに、(2) 表面酸化物が低級化[4,5]するため、水素侵入に対する皮膜のバリア効果が低下し、吸着水素濃度の増加以上に水素の侵入が促進される可能性がある。しかしながら、吸着水素の増加は同時に (3) 水素侵入に対するバリアとなる水素化物層[6]の成長を促進すると考えられる。 -1778mV では、き裂先端の新生面に欠陥のない水素化物層が速やかに形成され、(3) による水素侵入の抑制効果が、(1)(2) による促進を上回り、結果として水素脆化感受性が低下した可能性が推測される。JIS4 種の最大応力は、溶液中・大気中とも JIS 2 種よりも約 1.5 倍高い。また、破断伸びの場合と比較すると、Blank 試験での値からの減少率は小さいものの、JIS 4 種は、中間の設定電位域において同じく脆化感受性を有している。

以上の結果より、JIS4 種は JIS 2 種が水素脆化感受性を示さない条件下においても明瞭な脆化感受性を有すると判断される。したがって、溶接時における軽微な大気巻き込みなどによる、わずかな侵入元素量の増加によっても、水素脆化感受性が大きく変化する可能性があると考えられる。ただし、今回試料

として用いた JIS4 種は、JIS2 種と比較し、酸素だけではなく鉄の含有量も大きい。感受性の増加に鉄含有量が寄与していた可能性もあることから、酸素や窒素などの侵入元素の量のみを制御した試料を用いて、さらに検討をおこなう必要があると考えられる。

結論

- (1) JIS4 種は、JIS 2 種が水素脆化感受性を示さない条件下においても、明瞭な脆化感受性を有していた。
- (2) 本結果は、酸素などの侵入元素が溶接時に微量混入した場合に純チタン材料の水素脆化感受性が大きく変化する可能性があることを示唆している。しかし、明確な結論を得るためには、侵入元素量のみを制御した純チタン試験片を用いてさらに検討をおこなう必要があると考えられる。

文献

- [1] 溶接・接合便覧: (社) 溶接学会編, pp.1044-1046, 丸善 (株), 1990 年
- [2] C.F.Clarke, D.Hardie, and B.M.Ikeda : Corros. Sci., 36 487 (1994)
- [3] C.F.Clarke, D.Hardie, and B.M.Ikeda : Corros. Sci., 39 1545 (1997)
- [4] 赤尾昇, 原信義, 杉本克久: 第 44 回材料と環境討論会講演集, p.425 (1997)
- [5] 安住和久, 山本源一, 瀬尾真浩 : 材料と環境, 46, 176 (1997)
- [6] 水野忠彦, 進藤紀一, 諸住高 : 防食技術, 26, 185 (1977)

表1 供試材の化学組成

JIS2 種の化学組成(mass%)

H	O	N	Fe	Ti
0.004	0.08	0.01	0.06	bal.

JIS4 種の化学組成(mass%)

H	O	N	Fe	Ti
0.003	0.25	0.01	0.23	bal.

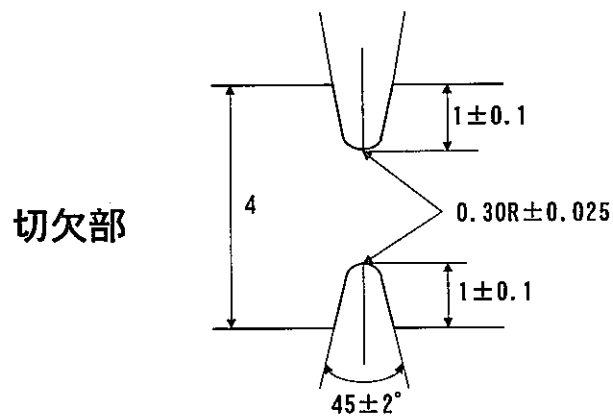
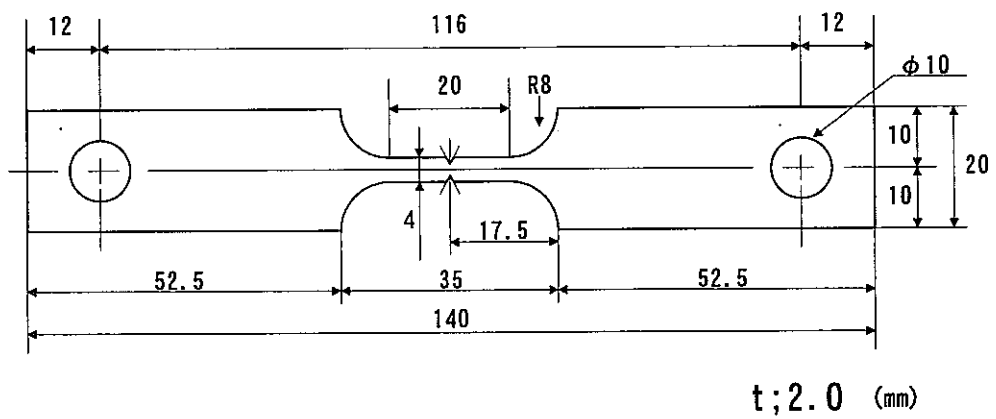


図1 平板試験片ならびに切り欠き部の形状

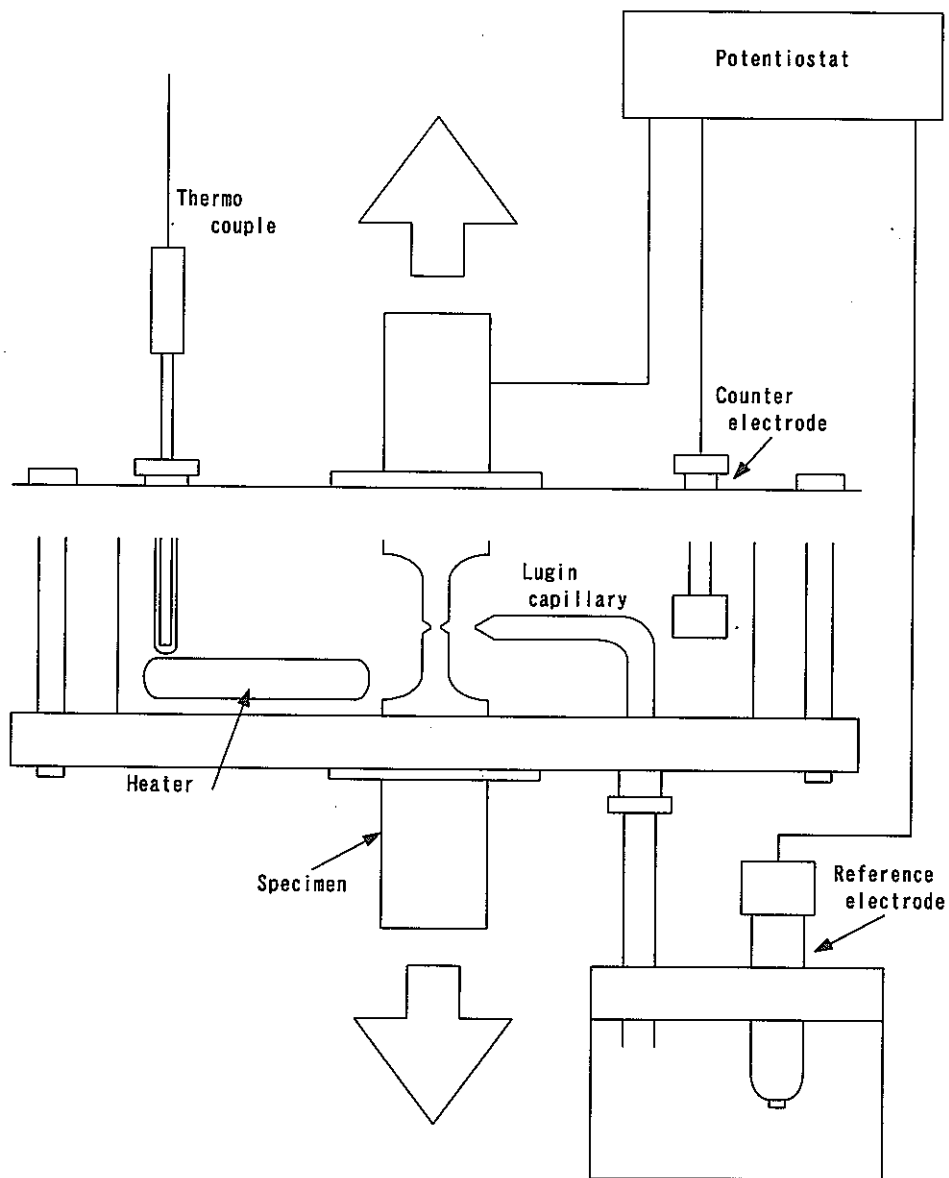


図2 試験装置の概要

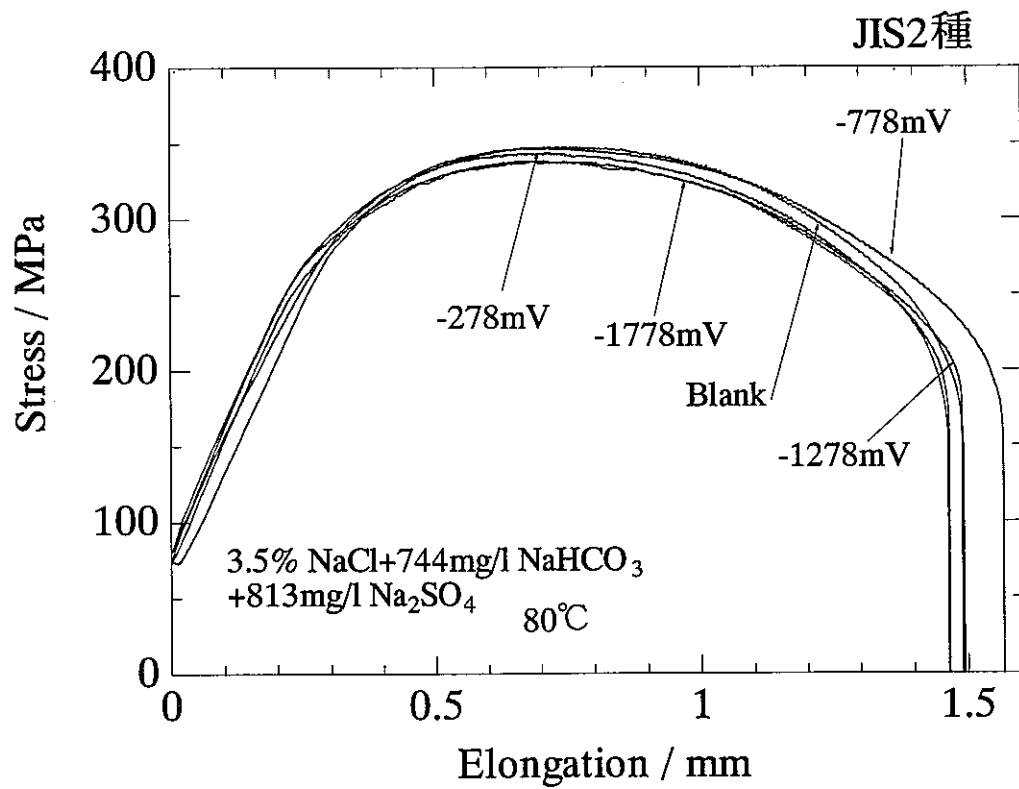


図3 JIS2種の応力-ひずみ曲線

表2 JIS2種のSSRT結果

設定電位 (mV vs SHE)	最大応力 (MPa)	破断伸び (mm)	破断時間 (hours)
Blank	347.70	1.535	62.7
-278	343.96	1.475	61.5
-778	347.29	1.578	65.7
-1278	338.86	1.490	62.5
-1778	337.93	1.478	61.6

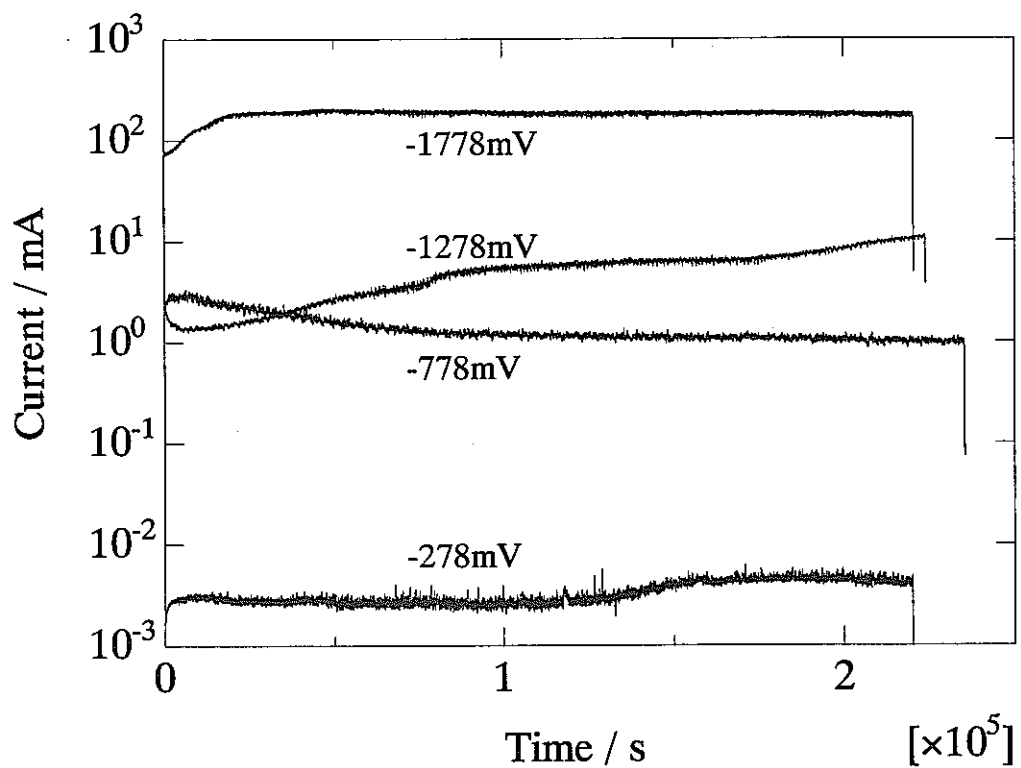


図4 定電位設定下における JIS2 種のカソード電流の経時変化

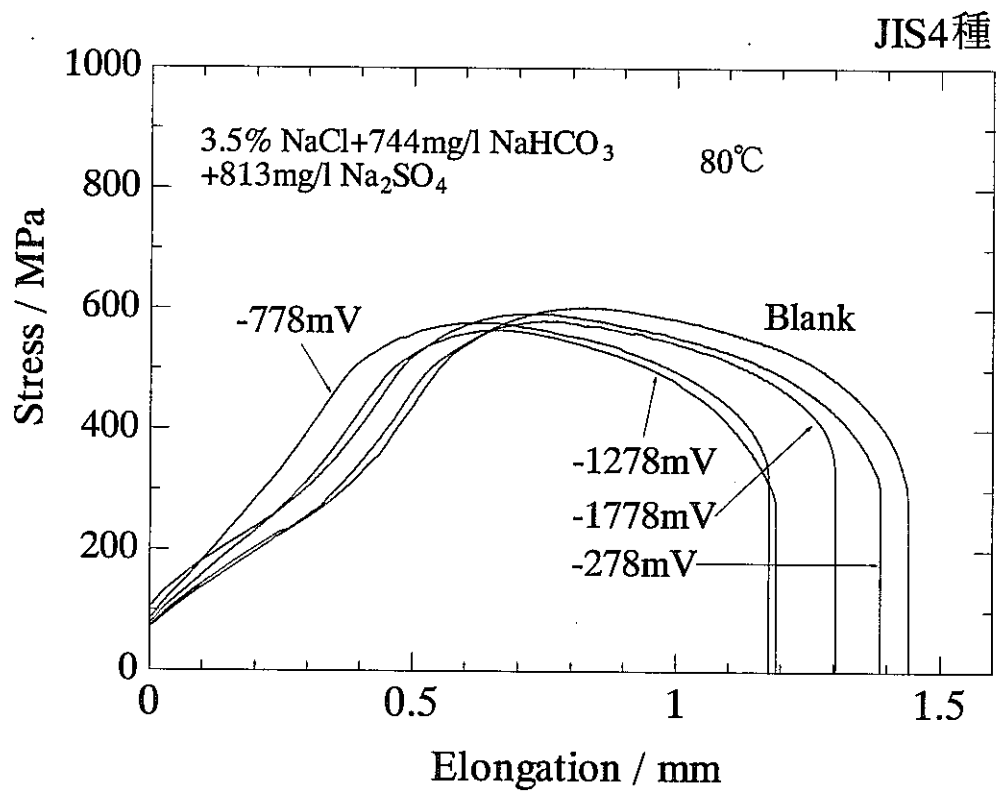


図5 JIS 4種の応力-ひずみ曲線

表3 JIS4種のSSRT結果

設定電位 (mV vs SHE)	最大応力 (MPa)	破断伸び (mm)	破断時間 (hours)
Blank	603.53	1.453	60.5
-278	593.44	1.399	58.2
-778	577.56	1.185	49.4
-1278	565.63	1.199	49.9
-1778	580.82	1.312	54.7

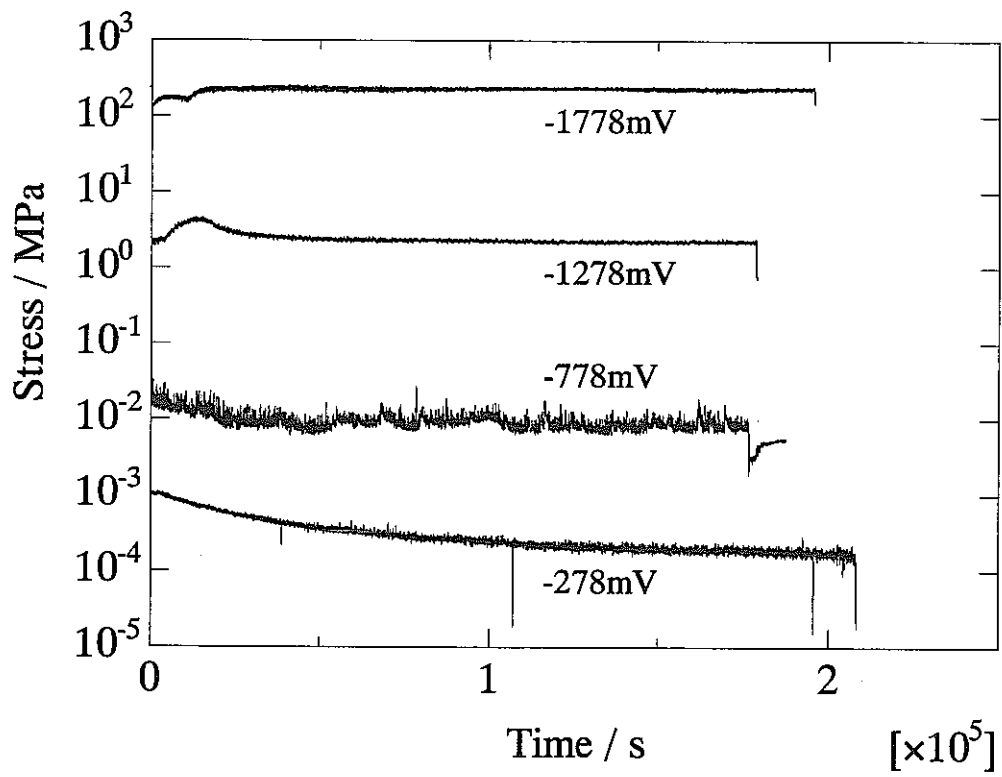


図6 定電位設定下における JIS 4 種のカソード電流の経時変化

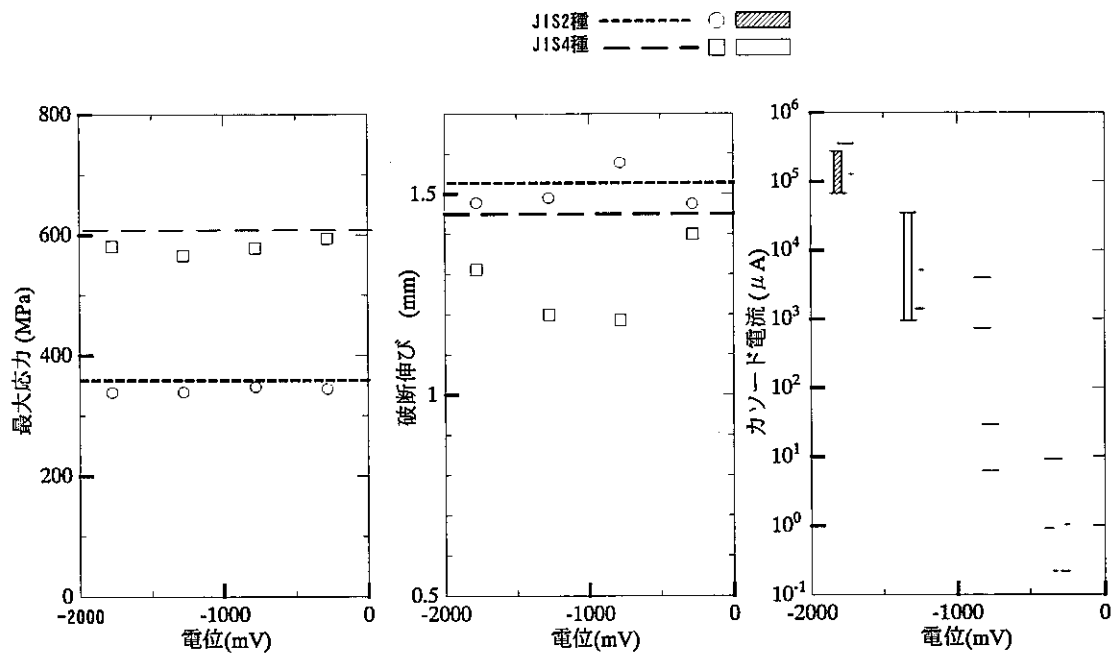


図7 JIS 2種ならびに JIS4 種の SSRT 結果のまとめ