

JNC TJ8400 2001-049

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 業務委託報告書)

2002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

JNC TJ8400 2001-049

2002 年 2 月

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 業務委託報告書)

*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つた。

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との契約により実施した研究成果に関するものである。

* 大阪大学大学院工学研究科(現福井工業大学)

* * 北海道大学大学院工学研究科

* * * 東北大学大学院工学研究科

* * * * 東京工業大学大学院理工学研究科

* * * * * 大阪府立大学大学院工学研究科

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. (Fukui Institute of Technology Univ.)

** Hokkaido Univ.

*** Tohoku Univ.

**** Tokyo Institute of Technology

***** Osaka Prefecture Univ.

目 次

1. Ti合金の環境脆化マップ	1
柴田俊夫*, 春名 匠、藤本慎司 (大阪大学大学院工学研究科)	
*現在：福井工業大学工学部	
2. 地下埋設オーバーパック材料候補としての炭素鋼－チタンクラッド材の腐食特性評価.....	29
瀬尾真浩、安住和久 (北海道大学大学院工学研究科)	
3. 高レベル放射性廃棄物処分容器炭素鋼の耐食性に及ぼす微量合金元素添加の効果.....	39
杉本克久 (東北大学大学院工学研究科)	
4. 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構－IV.....	63
水流 徹、西方 篤 (東京工業大学院理工学研究科)	
5. 超音波照射を利用した還元性環境下での純チタンの腐食速度の推定.....	77
井上博之 (大阪府立大学大学院工学研究科)	

Ti 合金の環境脆化マップ

大阪大学大学院工学研究科 柴田俊夫*, 春名 匠, 藤本慎司

*現在：福井工業大学工学部

和文要旨

地層処分環境においてオーバーパック候補材料である Ti および Ti 合金の環境脆化特性を把握する基礎研究として、Ti-6Al-4V の水溶液中における環境脆化領域を電位, pH の関数として検討し、いわゆる「環境脆化マップ」を構築することを目的とし、その環境脆化機構について検討した。

環境脆化試験は定電位低ひずみ速度試験法に基づいて行った。試験溶液は 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ 溶液であり、pH を 1, 3, 7 に調整して、室温(24°C)で用いた。この試験において評価された環境脆化因子は最大応力である。

その結果、本系における環境脆化マップを構築することに成功した。その特徴を次に示す。

1. pH1, -1050mV_{SHE} の条件において最大の環境脆化感受性を示し、また、この条件において、き裂が認められ、水素化物の形成が確認された。
2. pH3 では-1050mV_{SHE} から-50mV_{SHE} の間で pH1 の場合に比べてわずかに環境脆化が認められた。
3. pH7 では環境脆化が認められなかった。

英文要旨

We have investigated environment-assisted cracking (EAC) of Ti-6Al-4V in aqueous solutions as functions of potential and pH, in order for a fundamental research on EAC behavior of Ti and its alloys as a candidate material for the overpack.

The EAC test was carried out based on a slow strain rate technique and constant potential method. Test solutions were 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ aqueous solutions of pH 1, 3, and 7 at 24 °C. Maximum stress was selected as an index of EAC susceptibility.

As a result, we have successfully constructed the EAC map of the material/solution system. The findings in it were described as follows;

1. The condition of pH1 and -1050mV_{SHE} induced the severest EAC susceptibility with cracks and hydride.
2. At pH3, slight susceptibility of EAC was found from -50 to -1050 mV_{SHE}.
3. At pH 7, almost no EAC susceptibility was obtained.

1. はじめに

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。オーバーパックの健全性を消失させる因子の一つに、オーバーパック周囲の圧縮ベントナイト層を通過した深層地下水がオーバーパック材料と接触することで引き起こされる腐食等の材料劣化が挙げられ、オーバーパック材料が示す約千年間の耐食性を把握する必要がある。Ti ならびに Ti 合金は、水溶液中において優れた耐食性を示すことより、オーバーパック候補材料の一つとして挙げられているが、高価なことから、炭素鋼等を主要構造材料とし、その外殻として Ti もしくはその合金を使用することが検討されている。しかしながら、Ti およびその合金は、材料表面から侵入した水素により脆化を引き起こすことが欠点の一つに上げられる。還元環境と推定されている地下深層にオーバーパックが長期間埋設された場合、酸化皮膜による水素の侵入抑制を期待することは危険であり、この観点から、Ti およびその合金の水素脆化感受性を詳細に検討することは、この材料をオーバーパック材料として採用する際に必要不可欠な情報であると考える。

ところで、当研究グループでは、すでに Ti 合金のひとつである TiAl 金属間化合物の水溶液中における環境脆化マップを構築することに成功し、この材料の構成元素である Ti, Al のイオン種の安定領域である、酸性溶液中 $-1 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 近傍において環境脆化感受性が最大になることを見出した¹⁾。そこで、本研究では Ti 合金のひとつである、Ti-6Al-4V の水溶液中における環境脆化領域を電位、pH の関数として検討し、いわゆる「環境脆化マップ」を構築することを目的とし、その環境脆化機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材は Ti-6Al-4V である。その組成を Table 1 に示した。その材料を放電加工機を用いて Fig.1 に示す形状の引張試験片に加工した。その試験片を表面及び側面をエメリー紙で 1200 番まで研磨し、導線を接続した。また、導線が溶液に接しないようにシリコンゴムで被覆した。その後試験片に電解研磨 (6vol%過塩素酸 +59vol%メタノール+35vol%n-ブチルアルコール, -25°C, 11V) を 600s 行い、表面を平滑にし、環境脆化試験に用いた。電解研磨により減少した溶解厚さは 88 μm であった。

2.2 試験溶液

試料溶液は試薬特級の H₂SO₄, Na₂SO₄ および蒸留水により、硫酸イオン濃度を 0.05kmol·m⁻³ に固定した pH=1, 3, 7 の 3 種類に調整された溶液である。この溶液は室温(24°C)で用いられた。

2.3 試験手順

環境脆化試験には低ひずみ速度(SSRT)法を用いた。SSRTセルにはAg/AgCl(3.3M KCl)参照電極およびPt対極を設置し、環境脆化試験中にポテンシオスタットを用いて、定電位制御を行い、環境脆化試験中の電流を応力と同時に測定した。次に試験手順を示す。試験片を装着したSSRTセル内に、18ks以上窒素脱気を行った溶液を注入後、各電位を試験片に印加し、300s後、引張試験を開始した。この本文中に示す電位は

$$E_{\text{SHE}} = 206 - 0.7(t \cdot 25) + E_{\text{AgCl}}$$

を用いて水素電極電位に換算して表記した。

SSRTで破断した試験片は、蒸留水で洗浄し乾燥された後、SEMにより観察され、また、X線回折による解析も行なわれた。X線はCuK_α線を用い、測定は40kV、30mA、フルスケール20kcps、測定速度0.017deg·s⁻¹(1deg·min⁻¹)の条件で行った。

一方、この材料の電気化学的挙動を検討するために動電位分極曲線を測定した。その手順を以下に示す。試験溶液をセルに注入し、7.2ks窒素脱気を行った溶液に試料を入れ、ポテンシオスタットにより自然電位を測定し、掃引速度2mV·s⁻¹で自然電位からアノード側へ1000mVまで、またカソード側へ-2000mVまで電位を掃引した際の試料電流をペンレコーダーを用いて連続的に記録した。測定中も窒素脱気を続けた。

3. 実験結果

3.1 動電位分極測定

SSRT試験溶液である硫酸イオン濃度を0.05kmol·m⁻²に固定したpH=1, 3, 7の溶液を用いて、室温における動電位分極曲線を測定した。その結果をFig.2に示した。カソード域では、pHの低下とともに水素イオンの還元拡散限界電流の増加が認められた。ただし、pH7で見られる還元波は微量に含まれている溶存酸素の還元電流に起因するものと思われる²⁾。一方、アノード領域においてもわずかではあるが、pHの低下とともに電流密度は増加した。自然電位に注目すると、いずれのpHにおいても-350mVから-250mVの間に存在した。

3.2 定電位SSRT試験

3.2.1 pH7

Fig.3はpH7の溶液中で行った定電位SSRT試験で得られるTi-6Al-4Vの応力-ひずみ曲線を印加電位別に示した。この図に見られるように、応力-ひずみ曲線に印加電位の影響はあまり見られない。Fig.4にはSSRT試験中における電流密度の変化を示した。▼印は電流密度の観測が不能になった時点を示す。試験中の電流密度は、すべての印加電位(-300~-1800mV)においてカソード電流であり、印加電位の低下とともにその電流は増加した。

Fig.5にはFig.3で得られた最大応力および0.2%耐力と印加電位との関係を示し

た。また、この図には大気中において同ひずみ速度を用いた引張試験の結果得られた最大応力および0.2%耐力も記した。この図に見られるように、印加電位を変化させても、最大応力、0.2%耐力ともにあまり変化が認められなかった。空気中で行ったSSRT試験の結果と比べると、最大応力、0.2%耐力ともに溶液中で行った方が大きくなっているが、この理由は不明である。このことから、本試験時間内では、pH7の溶液中では印加電位による環境脆化は起こらないことがわかった。

3.2.2 pH3

Fig.6はpH3の溶液中で行った定電位SSRTで得られるTi-6Al-4Vの応力-ひずみ曲線を印加電位別に示した。この図から、応力-ひずみ曲線は印加電位にわずかに依存することがわかった。Fig.7にはSSRT試験中における電流密度の変化を示した。SSRT試験中の電流密度は、すべての印加電位においてカソード電流であり、電位の低下とともにその電流は増加した。200mVおよび-50mVの印加電位は、前述した分極曲線上ではアノード領域に対応するが、これらの電位を印加したSSRT試験中にカソード電流が観測されたのは、SSRTセルの不備によりセル内に侵入した酸素の還元によるものと推測される。

Fig.8にはFig.6で得られた最大応力および0.2%耐力と印加電位との関係を示した。200mVにおける最大応力ならびに0.2%耐力は空気中での値とほぼ同値となり、環境因子の影響は認められない。電位を低下させると、最大応力、0.2%耐力ともに減少し、-300mV近傍に最小値が認められる。さらに電位を低下させると最大応力、0.2%耐力ともに増加し、-1800mVでは大気中の値を上回った。この-1800mVにおいて各応力値が大気中での値を上回る原因については現在のところ明らかではない。

SSRT試験後の試験片をSEMにより詳細に観察したが、試験前の状態が保持されており、破断部はくびれを生じていた。

3.2.3 pH1

Fig.9にはpH1の溶液中で行った定電位SSRTで得られるTi-6Al-4Vの応力-ひずみ曲線を印加電位別に示した。この図で見られるように、pH1での応力-ひずみ曲線は印加電位に大きく依存することがわかった。Fig.10にはSSRT試験中における電流密度の変化を示した。200mVではわずかなアノード電流を示したが、それより低い電位を印加した場合には電位の低下とともにカソード電流が増加した。

Fig.11にはFig.9で得られた最大応力および0.2%耐力と印加電位の関係を示した。アノード電位である200mVを印加した場合、最大応力ならびに0.2%耐力は大気中での値とほぼ同値となり、環境因子の影響は認められない。一方、カソード電位(-300~-1800mV)を印加した場合、-300mVから-550mVまでは、アノード電位を印加した場合と同様、最大応力ならびに0.2%耐力は大気中での値とほぼ同値となった。ところが、-1050mVを印加した場合には、最大応力、0.2%耐力とも約100MPa減少することが観測された。さらに電位を低下させると、最大応力ならびに0.2%耐力は

増加し、-1800mV では大気中での値とほぼ同値にまで回復した。図中の*印は、後述する SSRT 試験後の試験片の SEM 観察によって試験片にき裂が認められた条件を示している。すなわち、き裂は-1300mV, -1050mV, -800mV で生じており、各々の条件における最大応力はき裂が生じていない場合と比べ小さい値を示していることがわかる。

Fig.12 は pH1 の溶液中での SSRT で破断した試料の側面を示す。(a)は-300mV, (b) は -800mV, (c) は -1050mV, (d) は -1300mV, (e) は -1800mV の結果である。-800mV, -1050mV の側面には多数のき裂が観察された。-1300mV の側面にもき裂は観察されたが、-800mV, -1050mV よりもき裂の数は少なかった。

Fig.13 は Fig.12 の-800mV, -1050mV で発生していたき裂部分の拡大図を示す。(a)(b)は-800mV, (c)(d)は-1050mV の拡大図である。-800mV と-1050mV のき裂を比較すると、明らかに-1050mV の方がき裂は大きく、き裂の数も、-1050mV の方が多かった。-1050mV の表面には孔食のような形態が観察された。この部分に多くき裂が入っているように思われる。(a)(c)では層状組織と垂直な方向にき裂が成長しているが、(b)(d)ではその組織に平行にき裂が成長していた。(d)において組織に平行に成長しているき裂の方が、組織と垂直な方向に成長しているき裂よりも大きかった。

Table 2 には Fig.12 で確認できるき裂の個数を示した。-1050mV において発生したき裂は 20 個以上であり、大きなき裂以外にも細かいき裂は無数に発生していた。-800mV, -1300mV では-1050mV よりもき裂の数は少なく、細かいき裂もほとんど見られなかった。

Fig.14 には pH1 の溶液中において SSRT で破断した試験片の X 線回折の結果を示した。-1300mV, -800mV, -300mV, -200mV のデータ中 $2\theta = 25^\circ$ に現れているピークは、X 線回折を行った時に他の物質が付着して現れたピークであると考えられる。-1050mV のデータには、 $2\theta = 37^\circ$ の付近に新しいピークが現れ、このピークはチタンの水素化物、 γ -TiH と同定された³⁾。一方、pH3, 7 の溶液中において破断した試験片には母材固有のピークのみが認められ、水素化物は検知できなかった。

4. 考察

前述の Ti-6Al-4V の環境脆化試験における脆化感受性因子を最大応力で代表させ、その環境脆化感受性を電位-pH 図上に展開し、環境脆化マップを構築した。Fig.15 には、前述した環境脆化試験における最大応力を 4 レベルに層別化して電位-pH 図上にプロットした環境脆化マップを、水素化物を考慮した Ti の熱力学的電位-pH 図^{4,5)}に重ねて示した。図中に示した*印は、き裂の認められたことを示す。Ti はこの電位-pH 図で示されるように、イオン種・酸化物種・水素化物種として熱力学的に安定に存在する領域を有する。この化学種の中で、イオン種が安定な領域において最大応力の著しい減少が見られ、この領域にのみき裂が認められることか

ら、この領域において環境脆化感受性が最大になることがわかる。一方、それ以外の酸化物種および水素化物種が安定な領域においては、比較的環境脆化感受性の小さいことが示されている。

Fig.16 には前述の環境脆化マップを Al の熱力学的電位-pH 図⁶⁾上に重ねて示した。水溶液中における Al の熱力学的安定な化学種を金属、イオン種、酸化物種としてその安定領域を示した。この図から、最大応力が最も減少する領域はイオン種が安定な領域に対応し、この領域で環境脆化感受性がもっとも厳しくなることがわかる。ただし、イオン種が安定なすべての領域において環境脆化感受性が高いわけではない。

Fig.17 には V の熱力学的電位-pH 図⁶⁾上に環境脆化マップを重ねて示した。この図からも、最大応力が最小値を示す領域と V のイオン種が安定な領域が対応することがわかる。

以上のことから、Ti-6Al-4V は各構成金属元素の金属種、酸化物種、および水素化物種の安定領域ではその環境脆化感受性が極めて小さく、各構成元素のイオン種が安定な領域が重なる部分、すなわち、Ti のイオン種が安定な領域に近づくほど、環境脆化感受性が大きく現れることが明らかになった。

つぎに、各 pH における Ti-6Al-4V の環境脆化機構を検討する。Fig.18 にはその模式図を示した。

pH1 では、環境脆化が最大となる領域が各構成元素のイオン種が安定な領域と一致し、その領域においてき裂が観察された。ところが、その領域における試験片からは X 線回折により水素化物が同定された。この領域において、引張応力により酸化皮膜が破壊され Ti-6Al-4V が水溶液と直接接すると、イオン種が安定な領域であるため、再不働態化が困難となり、Ti, Al, V ともに局部的な電気化学的溶解を生じ、その結果、Ti-6Al-4V の表面に欠陥が生じる。一方、この領域は水素イオンが十分に還元できる条件なので、水溶液中の水素イオンが水素分子(もしくは水素原子)に還元され、さらに、欠陥部での酸化皮膜の形成が困難なために、水素は酸化皮膜に阻害されることなく Ti-6Al-4V の内部に侵入する。Fig.14 に示した X 線回折の結果において、-1050mV の条件で確認された Ti の水素化物は、試料内部に水素が多く侵入したことを示す。一方、電気化学的溶解によって形成された欠陥の先端には応力が集中するため、侵入した水素は応力集中域に集中し、そのため欠陥先端で脆化が生じ続けると考えられる。以上より、pH1, -1000mV 近傍の条件では、電気化学的溶解による表面の欠陥、および、Ti-6Al-4V 内部に侵入した水素による脆化の 2 つの要因により Ti-6Al-4V における環境脆化が生じたと考えられる。

pH1, -1800mV の条件は Fig.15 の電位-pH 図より、Ti は水素化物が、Al, V は金属が安定な条件である。つまりこの領域では Ti の水素化物が十分に形成されても良い条件である。しかしながら X 線回折では Ti の水素化物は検出できなかった。試験片の変形によって酸化皮膜が破壊された部分では、母材と水溶液が直接接するが、その後に Ti が緻密な水素化物を形成し、Ti-6Al-4V の内部への後続水素の侵

入を抑制する⁴⁾ために環境脆化感受性が非常に小さくなるものと考えられる。

一方、pH1 で高電位側では Al, V のイオン種安定領域であるため、溶解反応が生じる可能性があるが、環境脆化感受性はきわめて小さい。本材料の主成分である Ti は酸化物種が安定領域であることと、水素イオンの還元反応の駆動力(過電圧)が小さいことから、金属溶出量と水素侵入量が抑制されることより、環境脆化感受性が抑制されると思われる。

pH3 の溶液では pH1 の場合と同様の考え方が適用されるが、水素イオン濃度が pH1 の場合に比べて小さいため、水素イオンの還元反応量が小さくなり、その結果 pH1 の場合に比べて水素の侵入量が抑制され、その結果環境脆化感受性が比較的小さくなったものと思われる。

pH7 の溶液では、材料の構成元素である Ti, Al, V が酸化物種もしくは金属安定領域のどちらしかない。酸化物種安定領域においては、水素イオンの還元反応において生成された水素原子の侵入が酸化物皮膜によって抑制されることによって、また、Ti の水素化物安定領域では水素化物が水素原子の侵入を抑制することによって環境脆化を抑制すると考えられる。

5. おわりに

0.05kmol·m⁻² SO₄²⁻の溶液中における Ti-6Al-4V の環境脆化に対する電位-pH 領域を SSRT により検討し、この系での環境脆化マップを構築した。その結果、得られた知見を次に示す。

1. pH1, -1050mV の条件において最大の環境脆化感受性を示すことを明らかにした。また、この条件において、き裂が認められ、水素化物の形成が確認された。
2. pH3 では-1050mV から-50mV の間で pH1 の場合に比べてわずかに環境脆化が認められた。
3. pH7 では環境脆化が認められなかった。

参考文献

- 1) T.Haruna, T.Shibata, T.Iwata, and T. Sundararajan: "Potential-pH region for environment-assisted cracking of gamma titanium aluminide", *Intermetallics*, vol.8, no.8 (2000) pp.929-935.
- 2) 柴田俊夫、春名 匠：チオ硫酸イオン含有塩化物水溶液中の Type316L 鋼 SCC に対する電気化学的条件、材料と環境, Vol.41 No.4 (1992) pp.217-223.
- 3) G. Sanderson and J. C. Scully, *Corros. Sci.*, Vol.6 (1966) p.541.
- 4) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", ed. by M. Pourbaix, (1966) [Pergamon Press].
- 5) M. Pourbaix: *Rapports Techniques CEBELCOR*, 107 (1968) RT.146.
- 6) M. Pourbaix: "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", ed. by J. C. Scully, (1971) 17 [North Atlantic Treaty Organization].

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V (mass%).

H	O	N	C	Fe	Al	V
0.0037	0.20	0.004	0.011	0.19	6.2	4.18

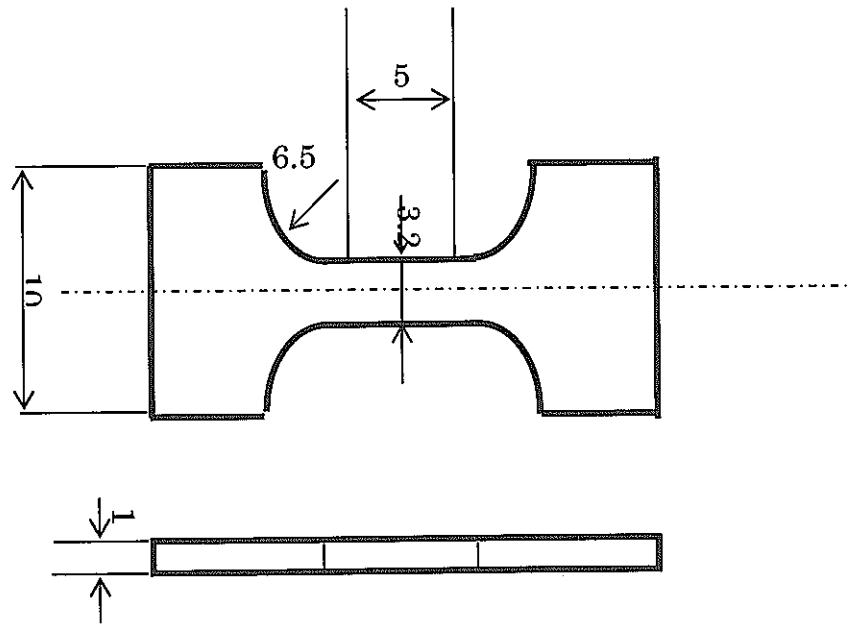


Fig.1 Shape and size of the specimen (mm).

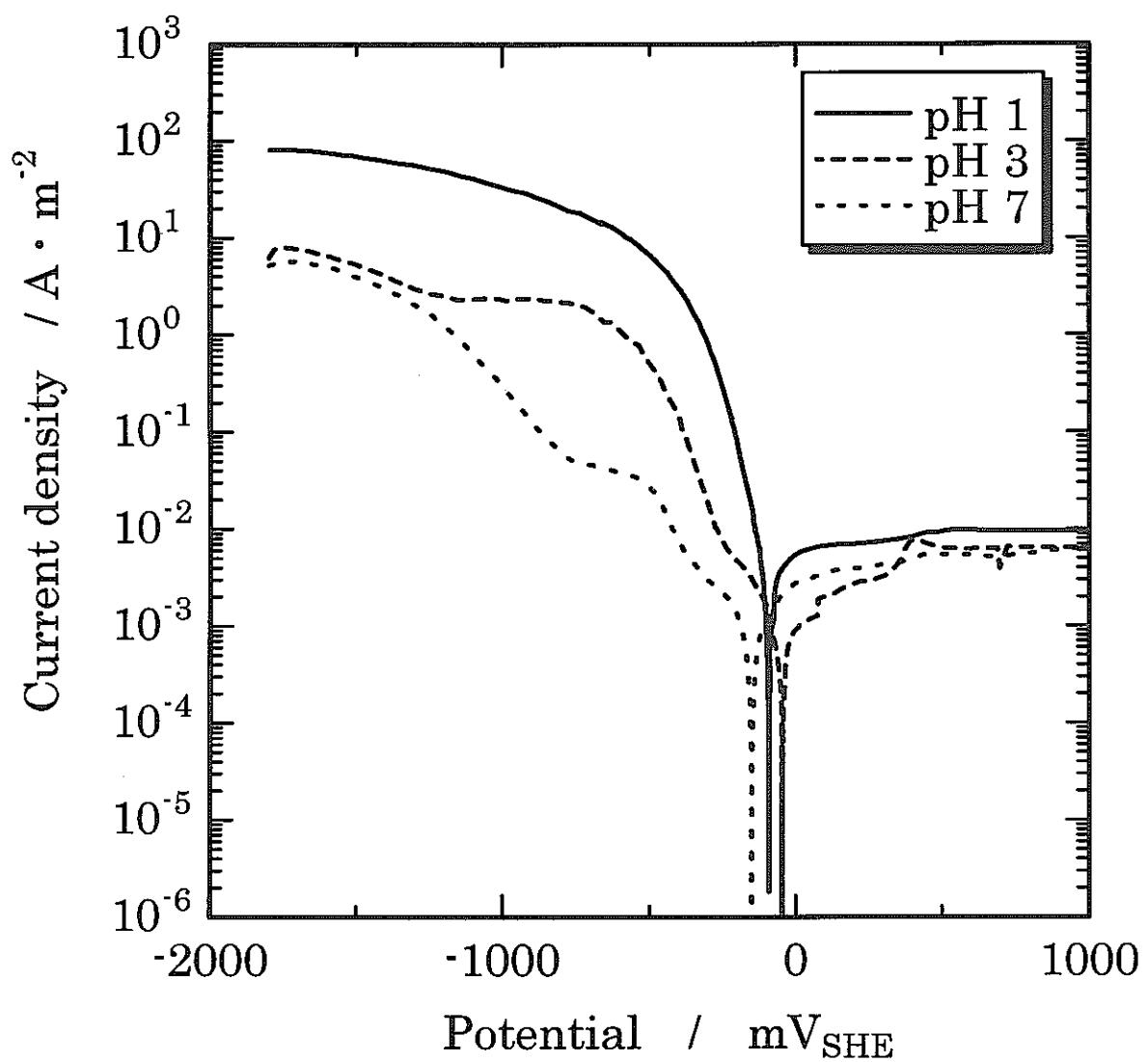


Fig.2

Polarization curves of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{SO}_4^{2-}$ solutions at pH 1, 3, and 7.

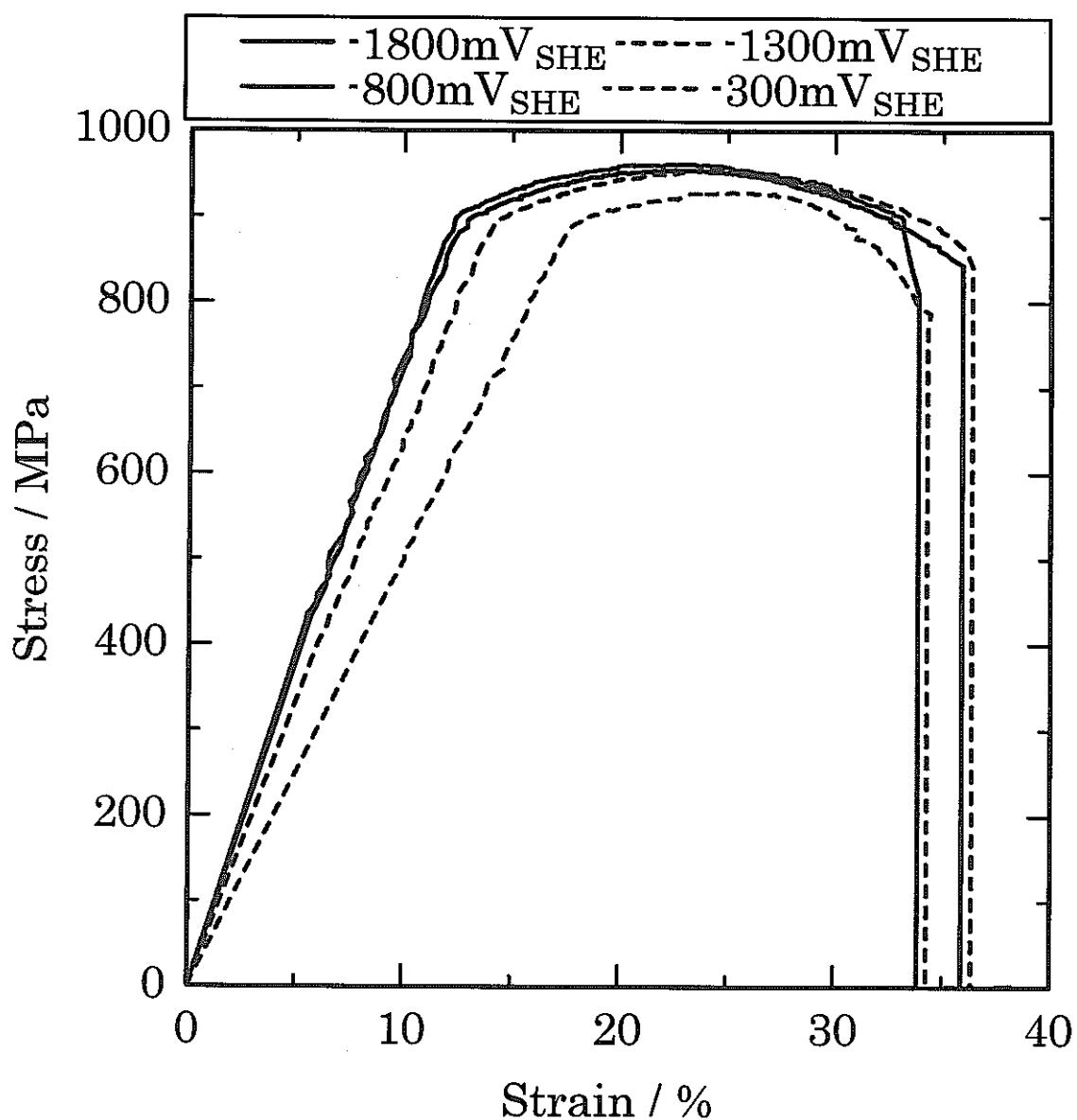


Fig.3

Stress-strain curves of Ti-6Al-4V in 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ solution at pH 7 under various applied potentials.

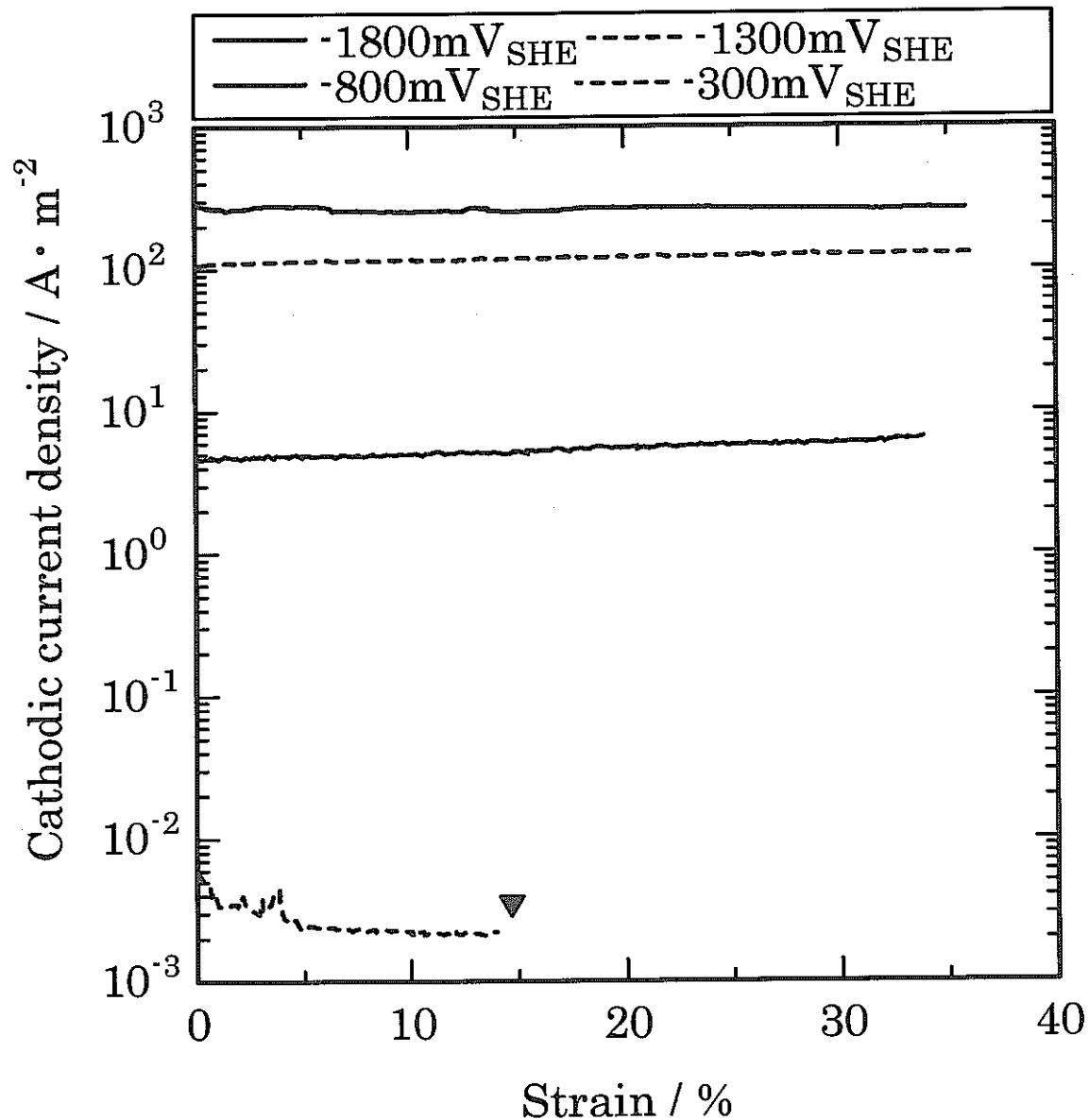


Fig.4

Changes in current density with strain for Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at pH 7 under various applied potentials.

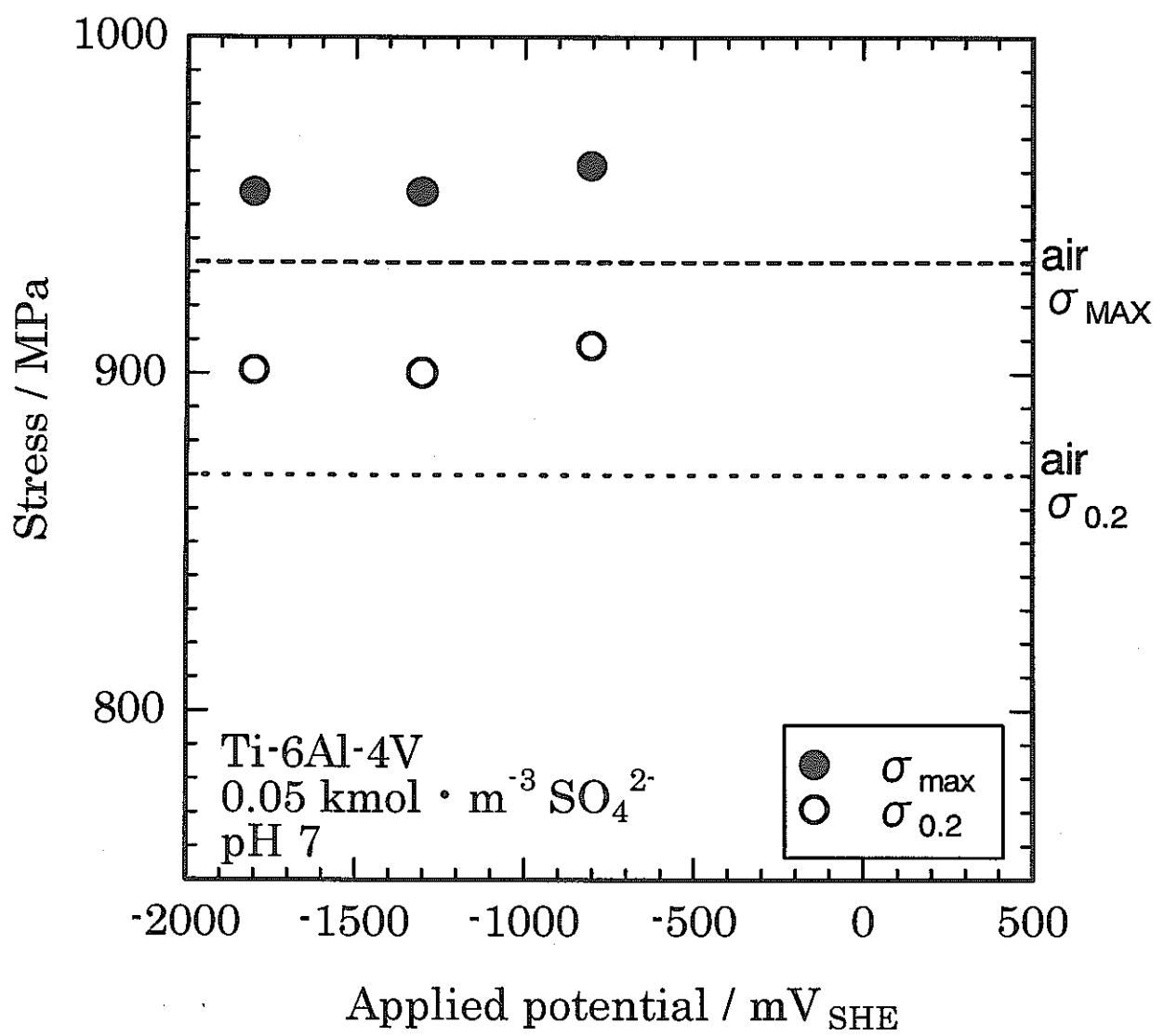


Fig.5

Effect of applied potential on maximum stress and 0.2% proof stress of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at pH 7.

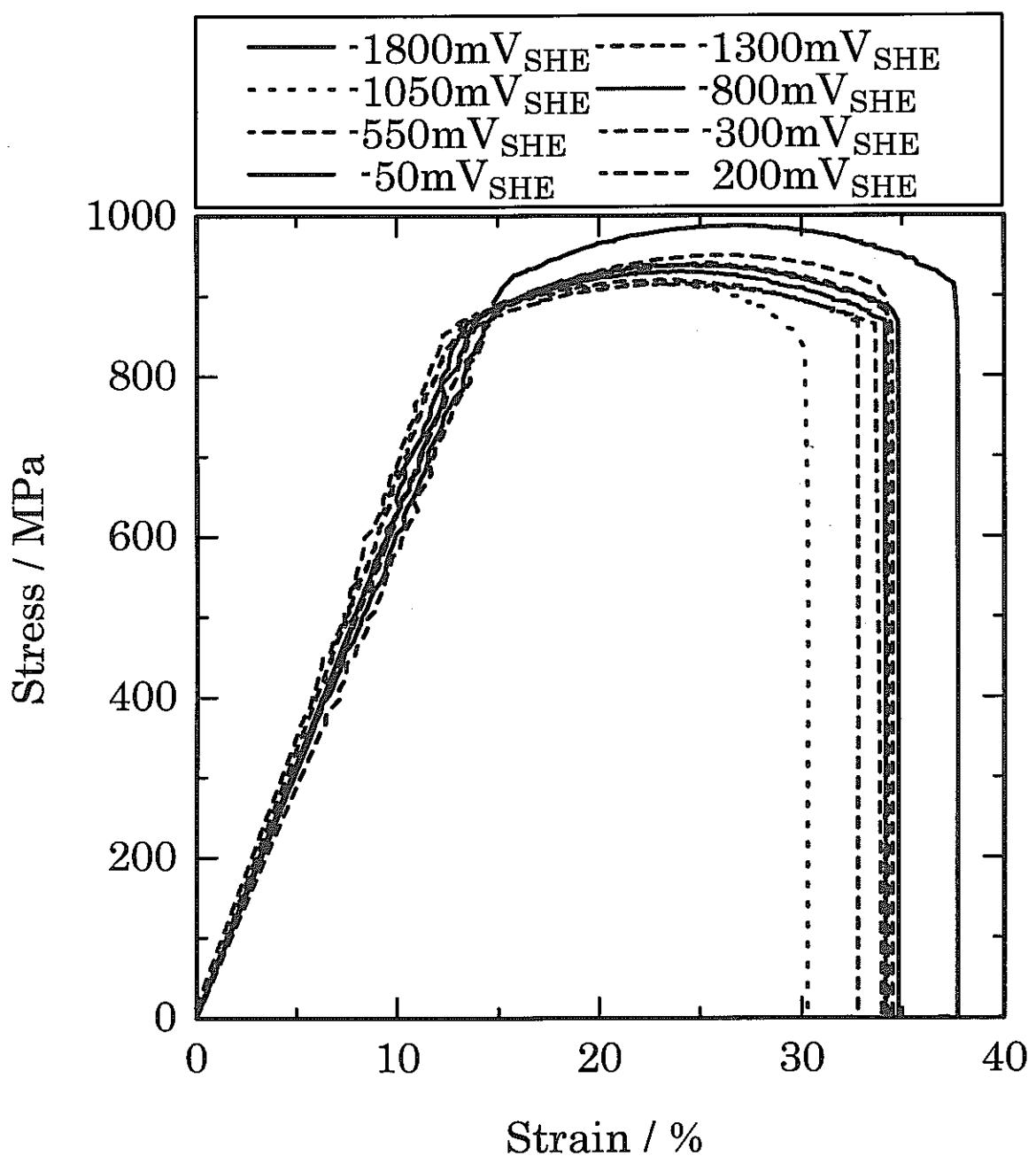


Fig.6

Stress-strain curves of Ti-6Al-4V in 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ solution at pH 3 under various applied potentials.

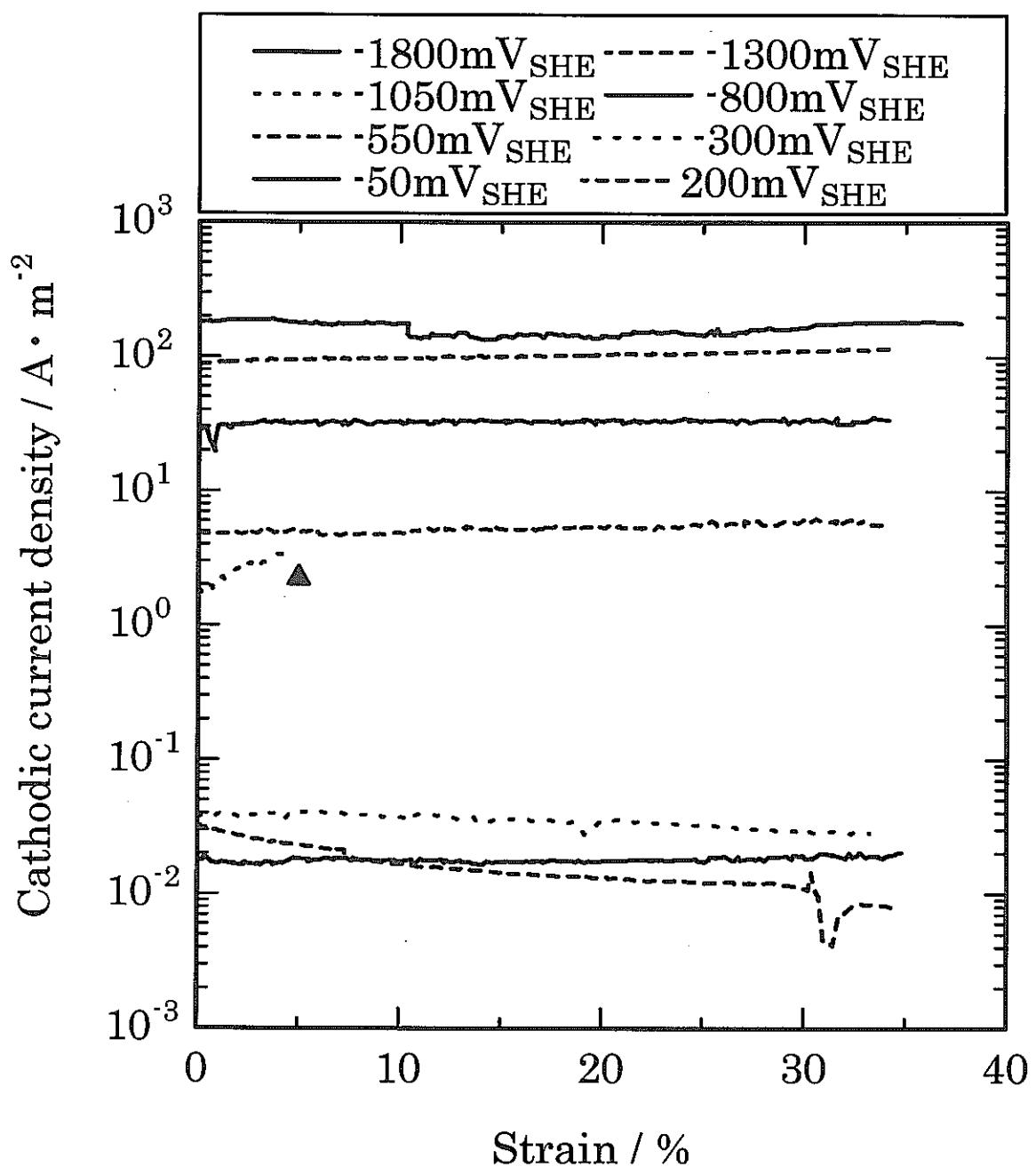


Fig.7

Changes in current density with strain for Ti-6Al-4V in 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ solution at pH 3 under various applied potentials.

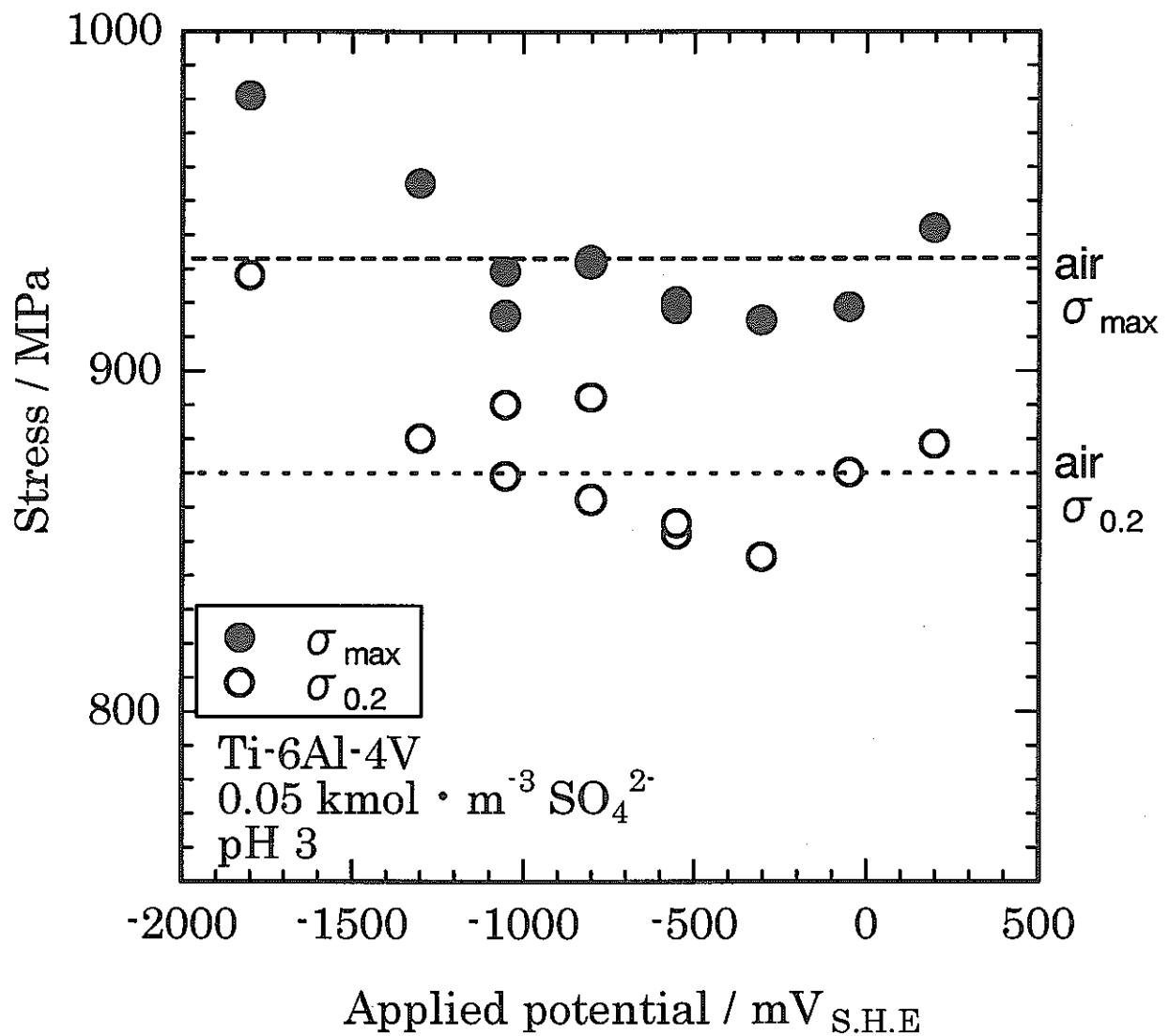


Fig.8

Effect of applied potential on maximum stress and 0.2% proof stress of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at pH 3.

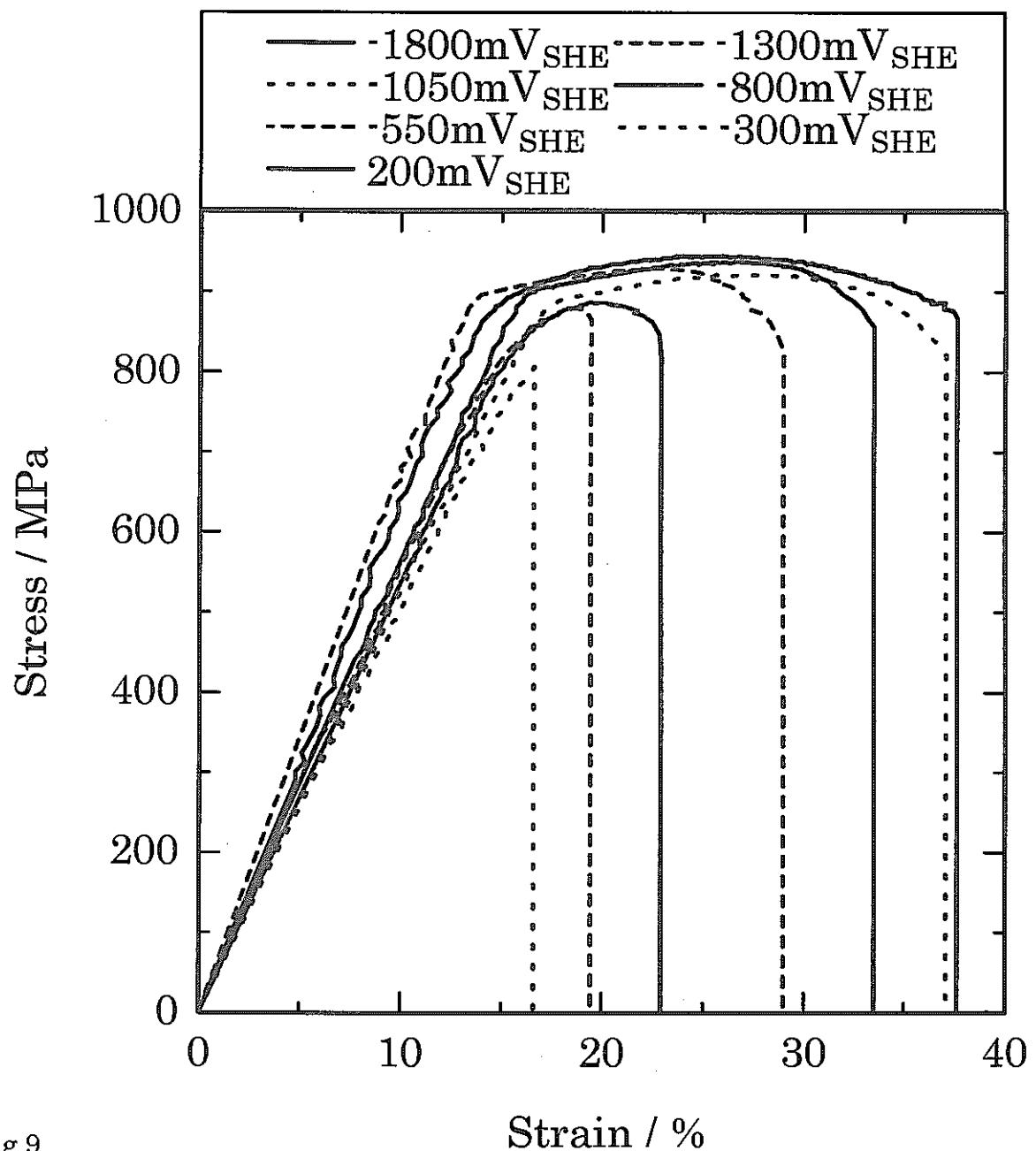


Fig.9

Stress-strain curves of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at pH 1 under various applied potentials.

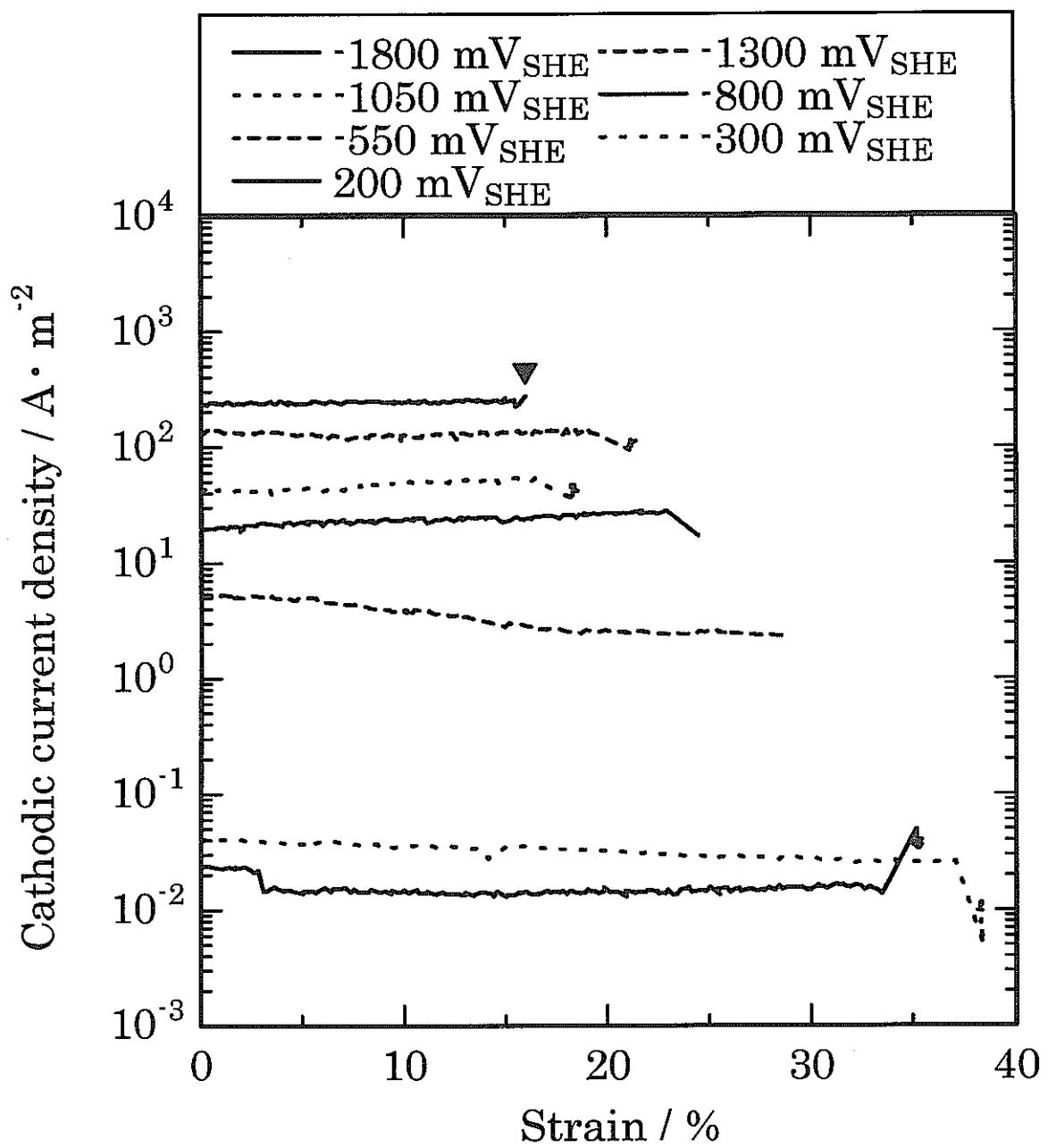


Fig.10

Changes in current density with strain for Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at pH 1 under various applied potentials.

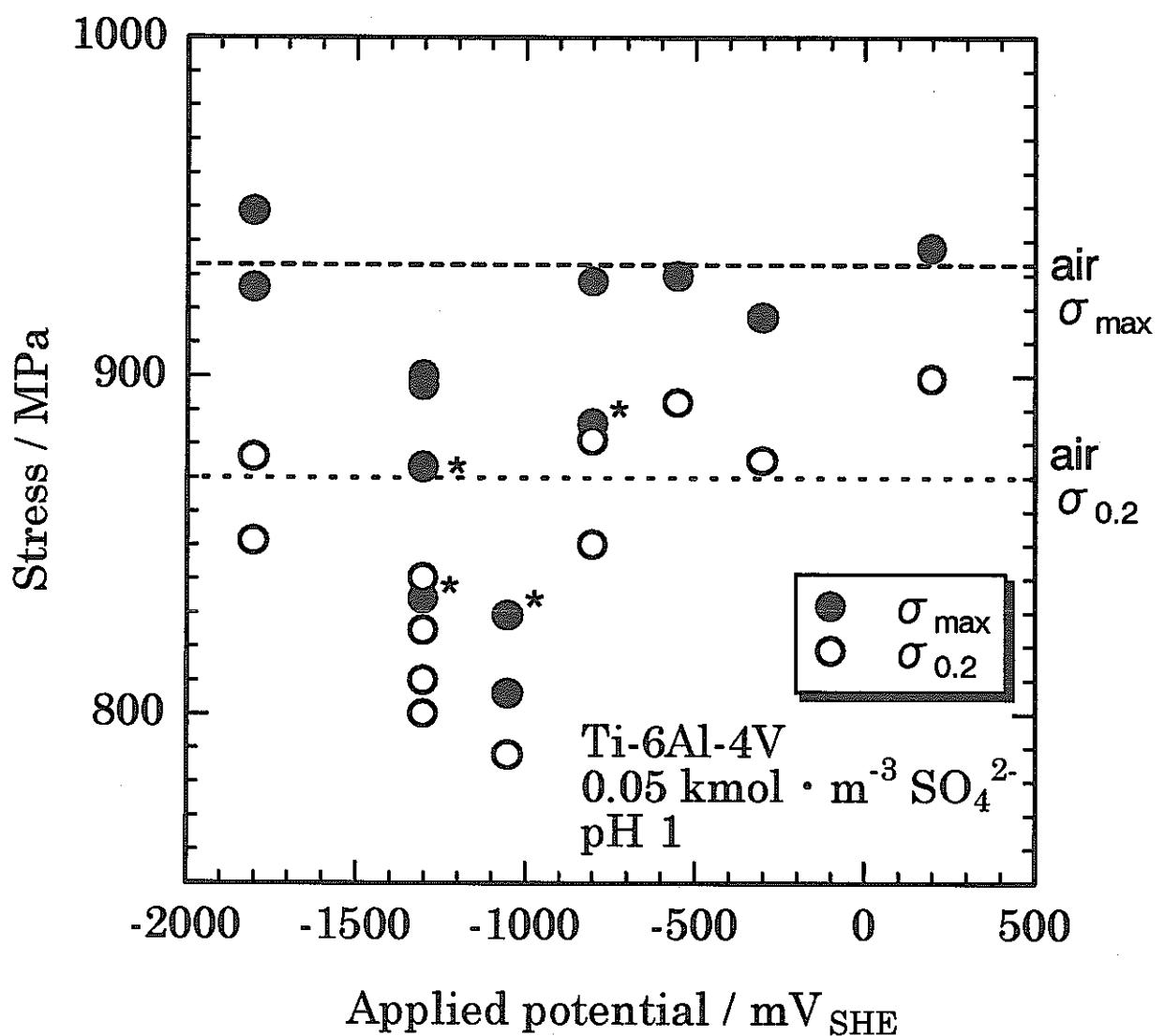


Fig.11

Effect of applied potential on maximum stress and 0.2% proof stress of Ti-6Al-4V in 0.05 kmol·m⁻³ SO₄²⁻ solution at pH 1.

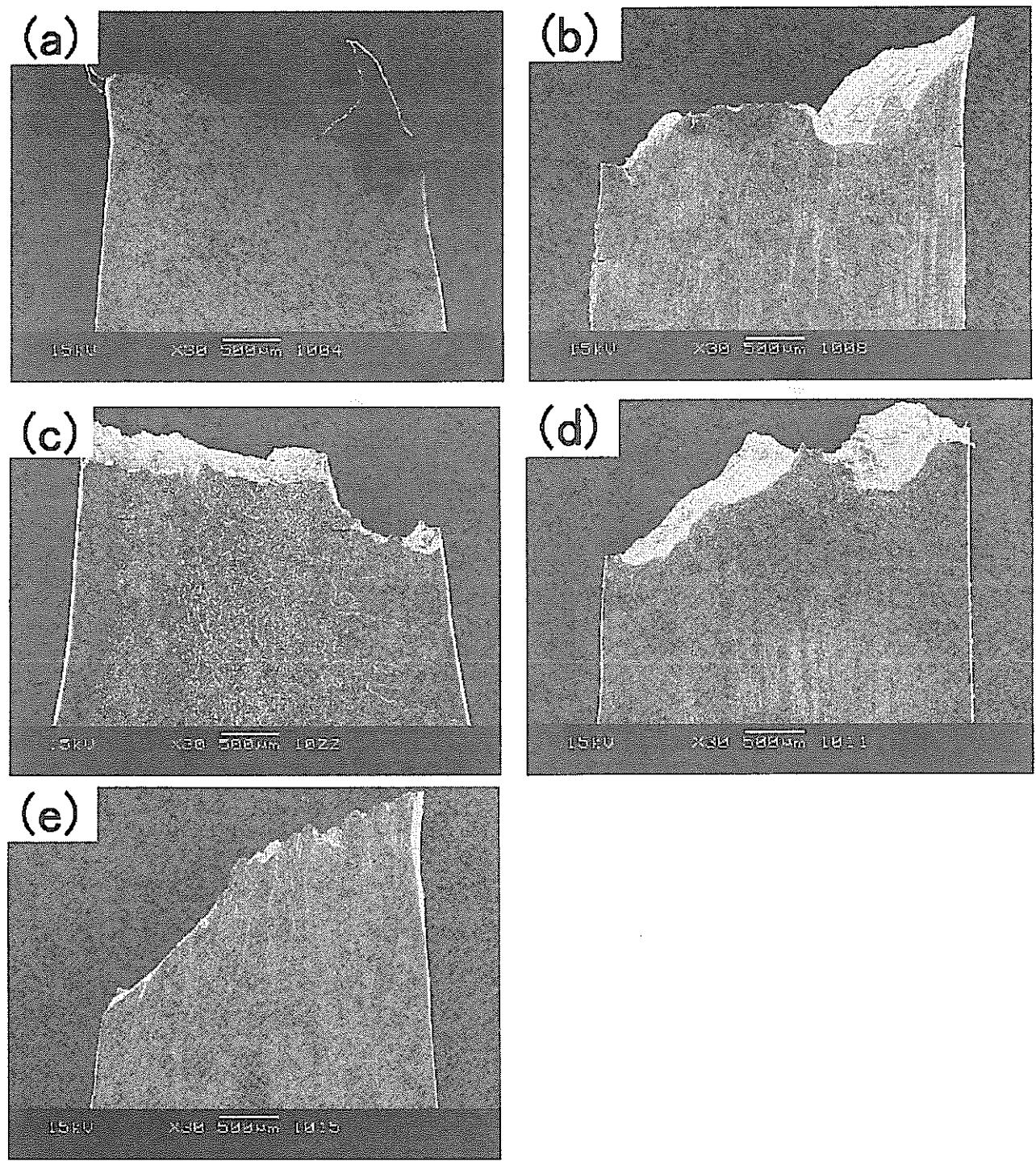


Fig.12

Side surfaces of fractured specimens of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ -solution
at pH 1
(a) -300 , (b) -800 , (c) -1050 , (d) -1300 , and (e) $-1800 \text{ mV}_{\text{S.H.E}}$

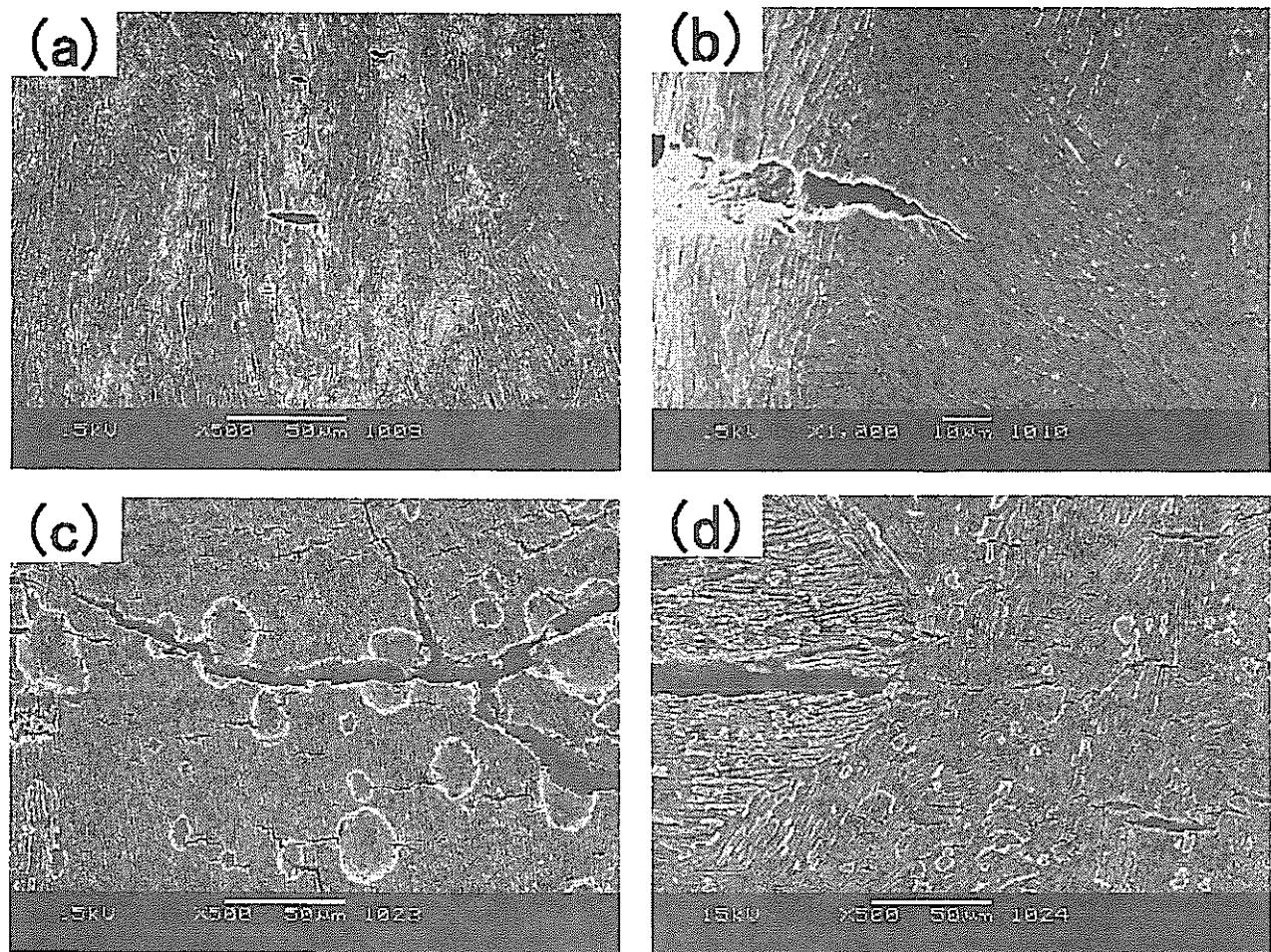


Fig.13

Side surfaces of fractured specimens of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ -solution
at pH 1

(a) (b) $-800 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (c) (d) $-1050 \text{ mV}_{\text{SHE}}$

Table 2

The number of cracks observed on side surfaces for fractured specimens of Ti-6Al-4V in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ SO_4^{2-} solution at pH 1

Potential / mV _{S.H.E}	The number of cracks
-800	14
-1050	>20
-1300	4

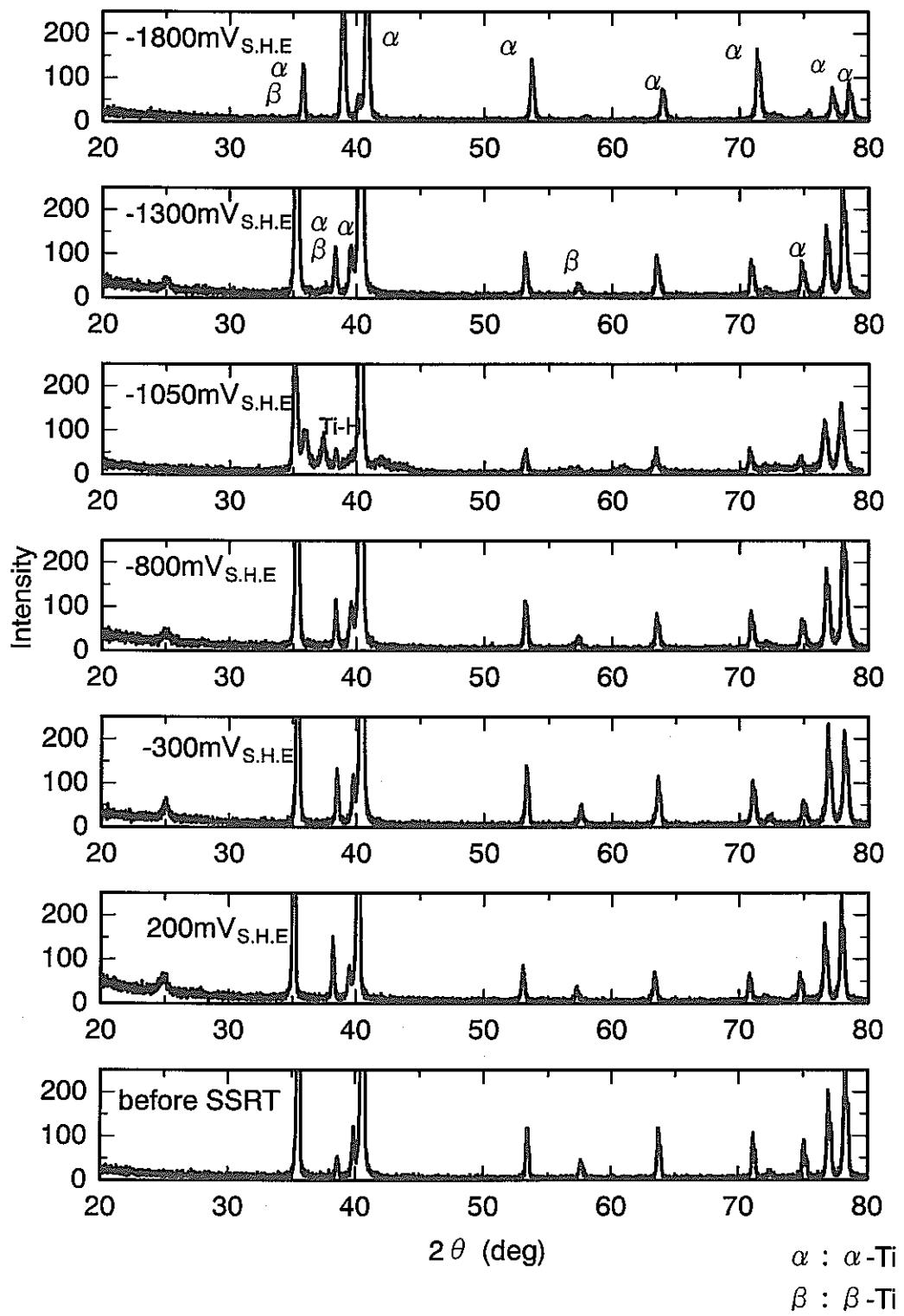


Fig.14

Effect of applied potential on X-ray diffraction pattern of Ti-6Al-4V fractured in the solution of pH 1.

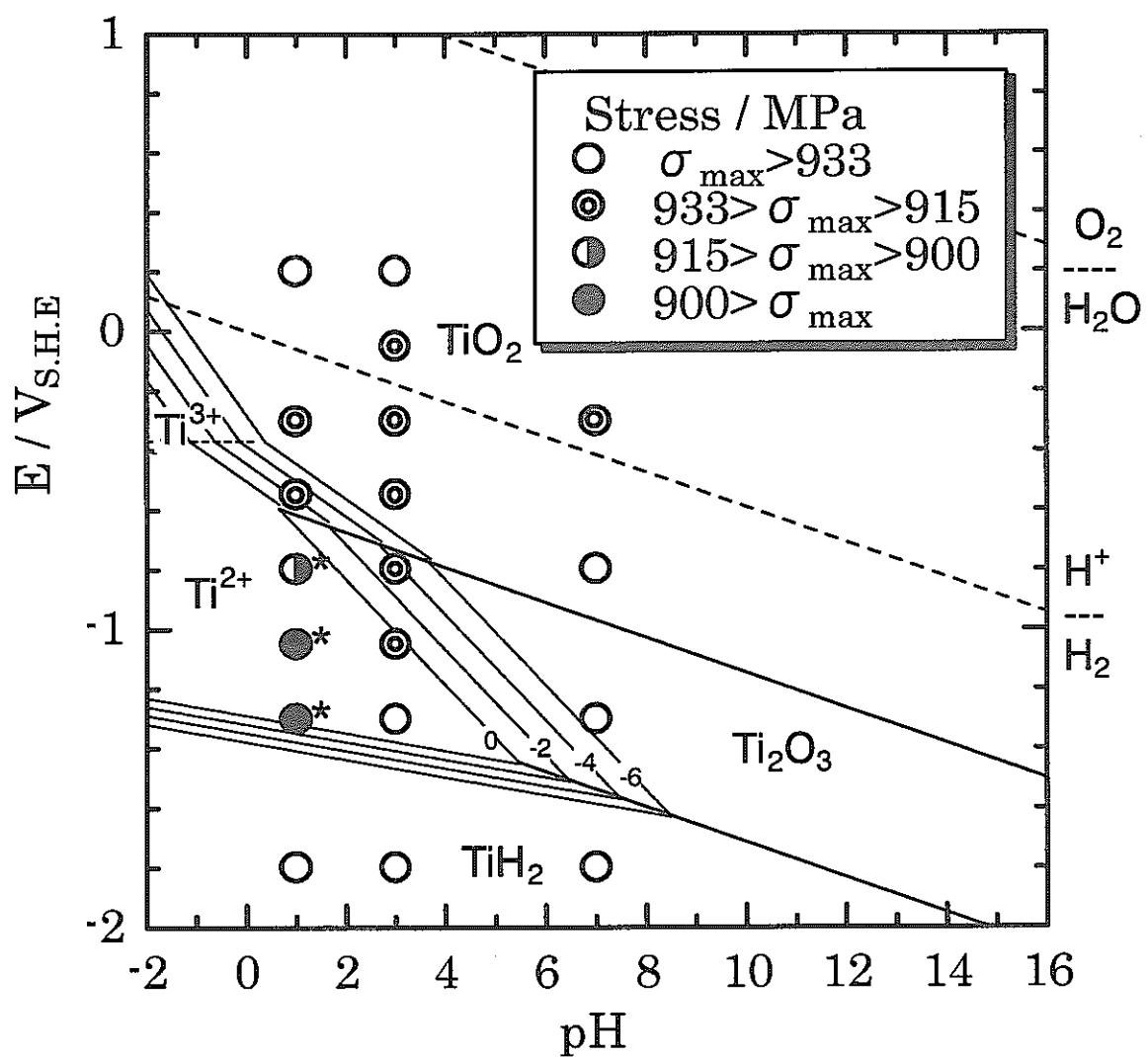


Fig.15

Maximum stress distribution on potential-pH diagram for Ti/H_2O at 298 K

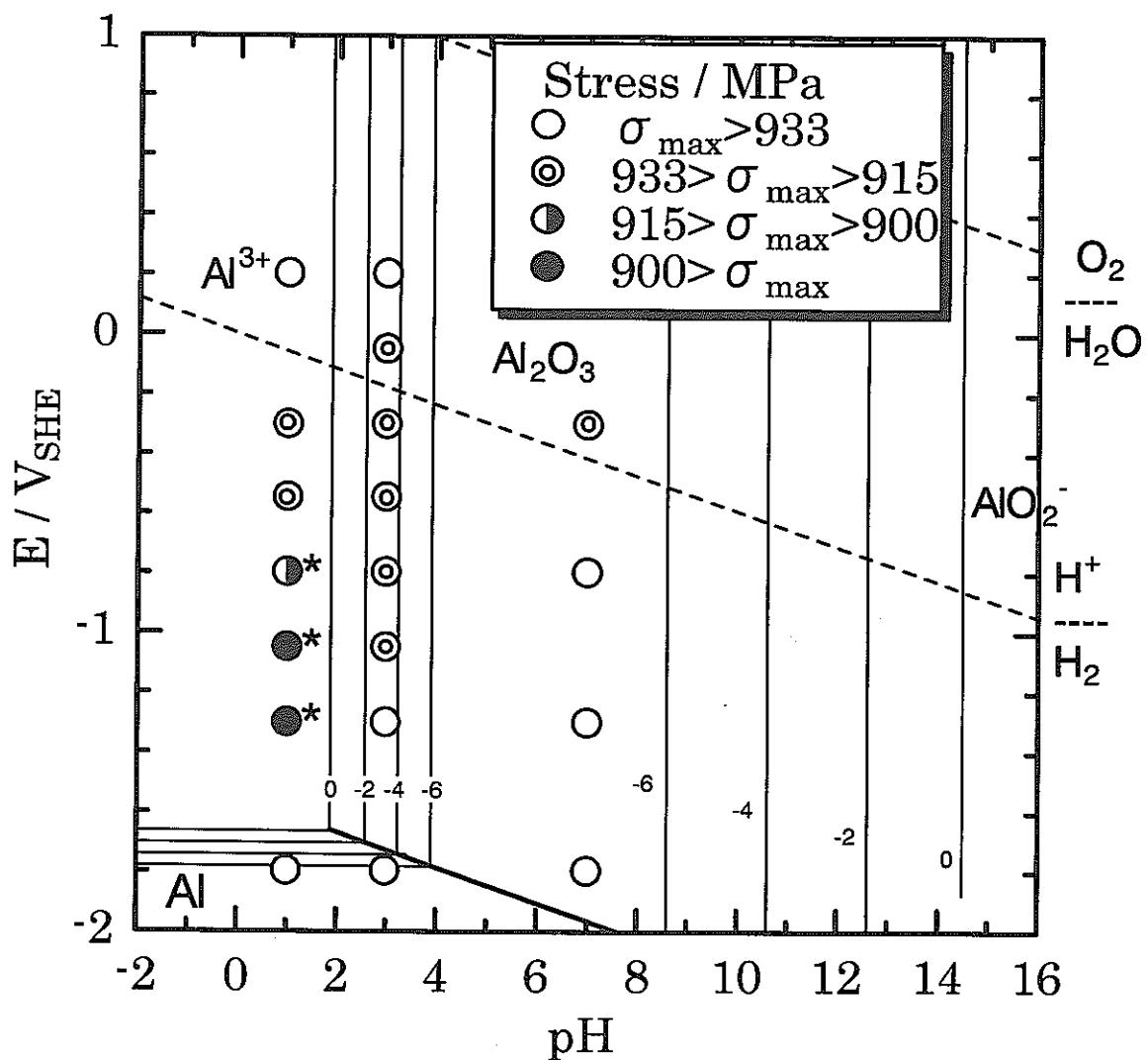


Fig.16

Maximum stress distribution on potential-pH diagram for $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ at 298 K

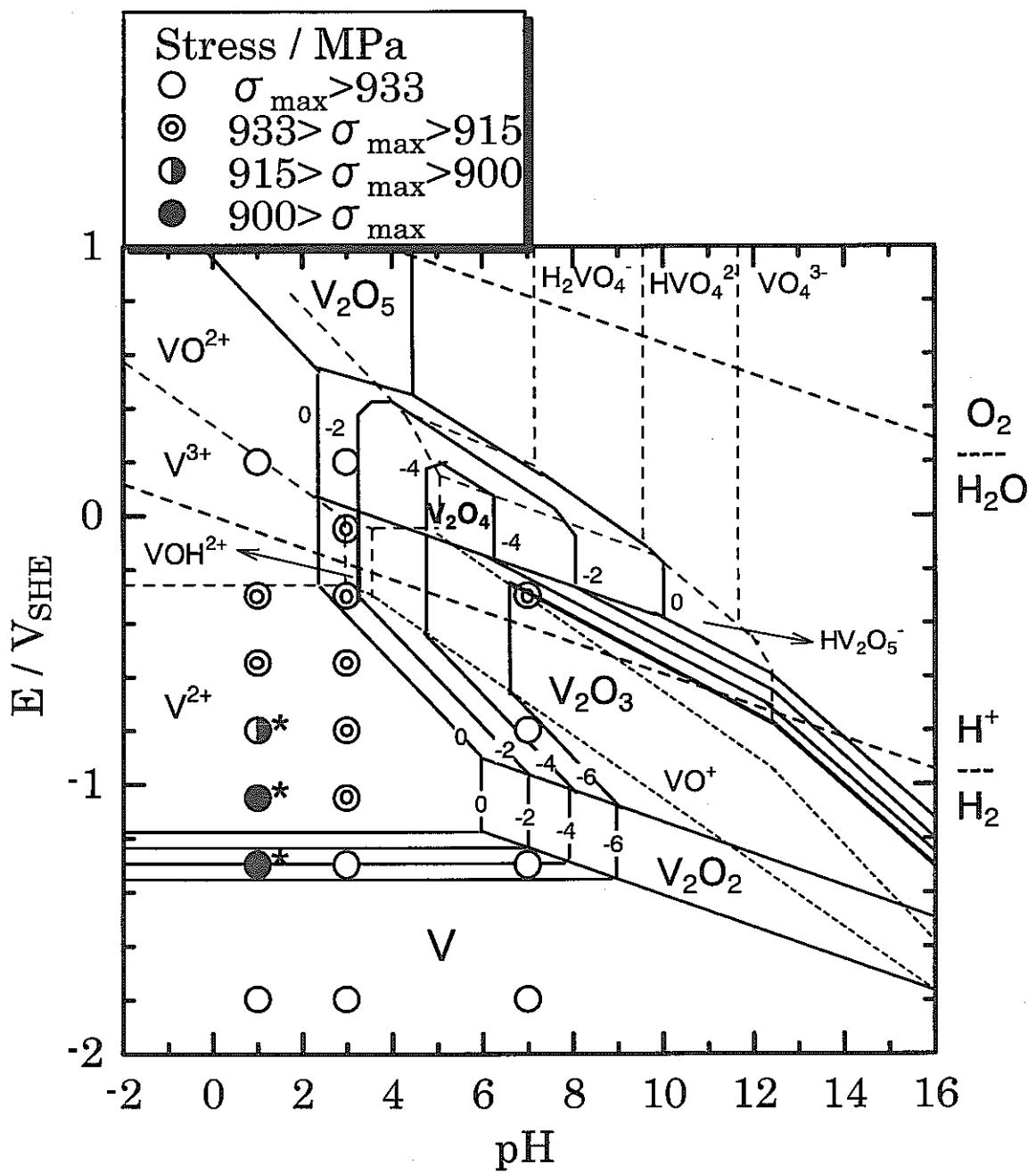


Fig.17

Maximum stress distribution on potential-pH diagram for V/H₂O at 298 K

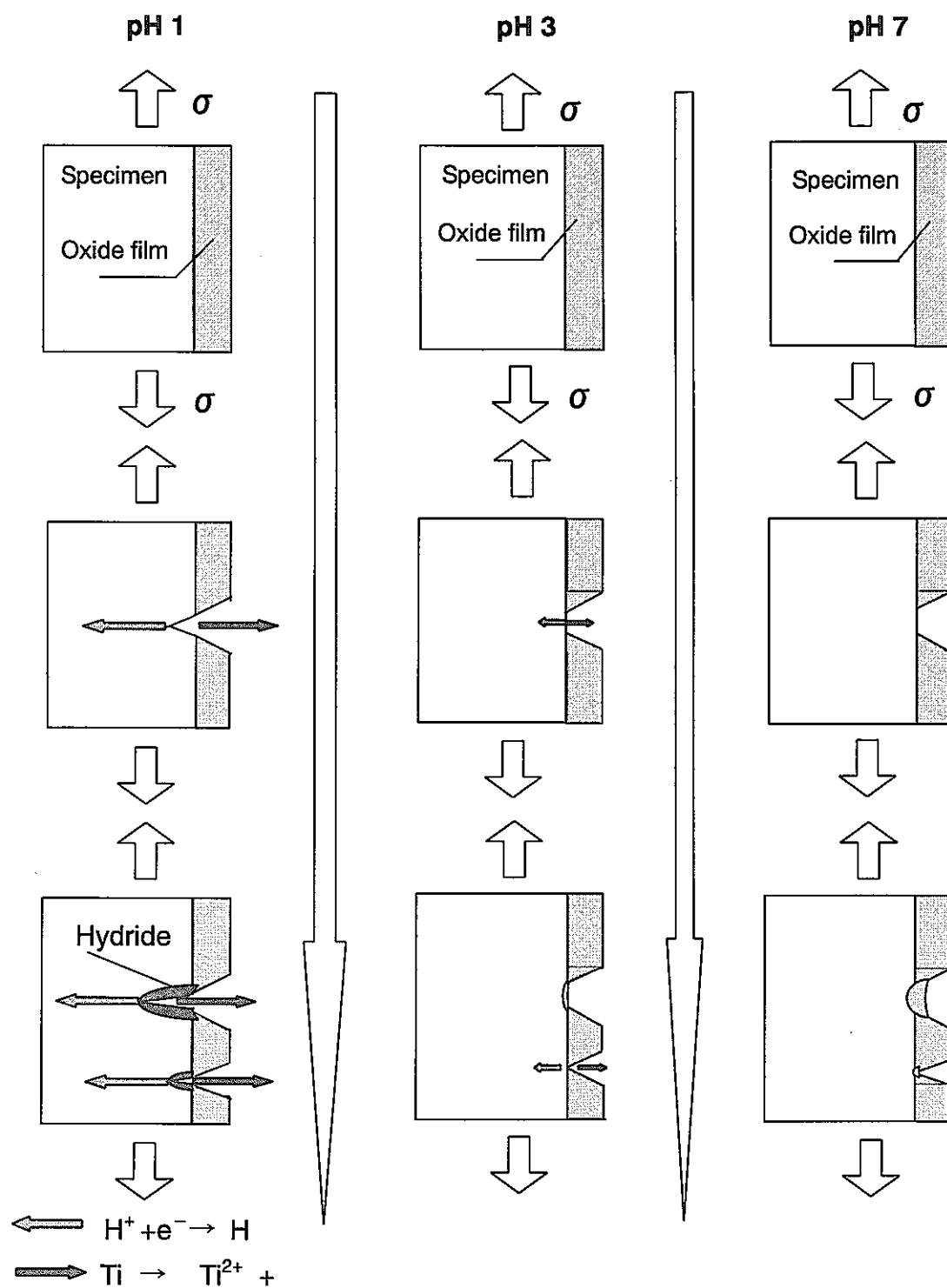


Fig.18

Models of environment-assisted cracking of Ti-6Al-4V deformed around -1 V.S.H.E in the solutions of pHs 1, 3 and 7

地下埋設オーバーパック材料候補としての炭素鋼－チタンクラッド材の腐食特性評価

北海道大学大学院工学研究科 瀬尾眞浩、安住和久

要 旨

オーバーパック埋設環境における炭素鋼－チタンクラッド材の腐食特性を評価するため、チタン試料、炭素鋼試料、炭素鋼－チタン接触試料、炭素鋼－チタン・クラッド試料を弱アルカリ性の模擬ベントナイト接触水（炭酸水素ナトリウムと硫酸ナトリウム混合水溶液）、硫酸ナトリウム水溶液、ホウ酸塩水溶液に浸漬し、電気化学的分極特性、長期浸漬時の浸漬電位を測定した。ホウ酸塩水溶液中の浸漬では炭素鋼、チタンとも不働態化したが、硫酸イオンを含む水溶液中では炭素鋼が活性溶解して発錆した。炭素鋼－チタン接触試料の浸漬電位は炭素鋼の腐食反応によって決定されるため（293 K の場合で 0 V vs. R.H.E. 付近）、炭素鋼に接触しているチタンはこの電位でカソード分極される状態となり、水和あるいは水素吸収によって表面酸化物のバリア性が低下すると考えられる。また、炭素鋼の腐食反応（アノード電流）とカップルするカソード電流をチタン側が分担するため、炭素鋼の腐食も加速すると考えられる。

Abstract

Electrochemical polarization curves and corrosion potentials during long term immersion of Ti, carbon steel (CS), Ti-CS contact specimen and Ti-CS clad were investigated in bentonite-contacting solution (mixture of sodium sulfate and sodium carbonate solutions), Na_2SO_4 solution and borate solution which were adjusted to pH = 9.0 - 9.84. Ti and CS were passivated during immersion in borate solution, while CS was corroded in the solutions containing SO_4^{2-} ion. The immersion potentials of Ti-CS clad and Ti-CS contact specimen were controlled by the corrosion potential of CS (about 0 V vs. R.H.E. at 298 K). The Ti side of Ti-CS contact specimen therefore was polarized cathodically at this immersion potential to cause hydration of and / or hydrogen penetration into the oxide film resulting in degradation of its barrier property. Furthermore, cathodic current on Ti side is partially coupled with the anodic current in corrosion reaction on CS side to cause acceleration of overall corrosion.

1. 緒 言

筆者らはこれまでオーバーパック使用環境を想定した条件下でのチタン単独の腐食特性評価を行ってきたが、現実にはチタンは炭素鋼を被覆するクラッド材として使用されると思われる。炭素鋼の外面はチタンで覆われるため、クラッド材が健全なうちはチタン材と見なせるが、長期にわたる埋設期間において地圧等でオーバーパックが破損した場合、チタン-炭素鋼の異種金属カップルが還元性の地下水環境に暴露される。そこで本研究では、チタン-炭素鋼のクラッド材が異種金属カップルを形成した場合を想定して実験を行った。チタンの高耐食性は酸化的雰囲気における表面酸化物皮膜の安定性に依存しているが、浸漬電位によってはチタン表面酸化物皮膜が一部還元され不安定化する可能性がある(1)。これまでの研究より、以下のことが明らかになった(2-4)。

- 1) チタン表面酸化物皮膜は浸漬電位 $0.5V_{RHE}$ 以下で一部還元され、電子的バリア性が低下する。還元反応は H^+ の侵入に伴う低価数チタン酸化物の形成による。
- 2) 還元性水溶液環境ではチタンの自然浸漬電位は徐々に貴方向にシフトし、表面酸化物皮膜が徐々に成長してゆくが、微量ながら腐食反応も進行する。
- 3) 水溶液中の硫酸イオンはチタン表面酸化物皮膜に欠陥を導入し、電子的バリア性の低下、表面粗度の増加などをもたらす。

本研究ではこれらの知見を元に、チタン-炭素鋼クラッド材の系においてチタンがどのような条件に置かれるか評価するために、

I. チタン-炭素鋼複合電極の電気化学的特性評価

II. チタン-炭素鋼複合電極の長期浸漬電位測定

を行った。水溶液環境として、模擬ベントナイト接触水、チタンの腐食挙動に最も影響の大きい硫酸塩水溶液、実験データが多く、鉄が不働態化しやすいホウ酸塩水溶液を用いた。

2. 実 験

試料は核燃料サイクル機構から提供頂いたチタン(A)、炭素鋼(C)、炭素鋼-チタン・クラッド(D)、およびチタンと炭素鋼をプラスチックねじで固定したもの(B)である(Fig. 1)。各試料は#2000エメリー紙で機械研磨後、超音波洗浄して柄の部分をエポキシ樹脂で被覆した。なお試料Dは、ネジ止め前にチタンをホウ酸塩水溶液中で6V(RHE)の電位で3.6ks 定電位アノード酸化して酸化物皮膜を生成した。溶液は(A) 模擬ベントナイト接触水 ($5.72 \text{ mol m}^{-3} Na_2SO_4 + 7.99 \text{ mol m}^{-3} NaHCO_3$, pH9.0)
(B) 硫酸ナトリウム水溶液 ($5.72 \text{ mol m}^{-3} Na_2SO_4$ に $NaOH$ を添加してpH 9.3 に調整)

(C) ホウ酸塩水溶液 ($300 \text{ mol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_4$ に NaOH を添加して $\text{pH } 9.84$ に調整) であり、実験前および実験中は N_2 ガスで脱気、実験温度は 298 K (25°C)とした。長期浸漬実験では、液温は恒温槽を用いて 298 K あるいは 353 K (80°C) とし、脱酸素剤で脱気した。Fig. 2a は炭素鋼-チタン間の電流を測定する装置、Fig. 2b は長期浸漬実験装置である。長期浸漬実験では、6 個のセル（水溶液 3 種、温度 2 種）中に浸漬した電極（A-D の 4 種、計 24 個）の浸漬電位を、自作のスイッチング・ユニットによって順次切り替えて測定した。セルは、光の影響を避けるために暗所に設置した。なおチタンへの光照射による影響を調べるために、予備実験として若干の紫外光を含む青色LEDにより光照射しながら分極特性を調べたが、有意の差は無かった。

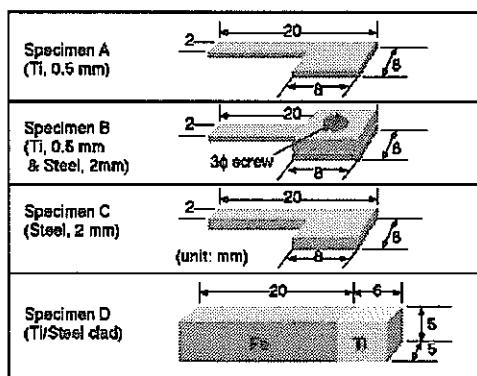


Fig. 1 Specimens used for experiments.

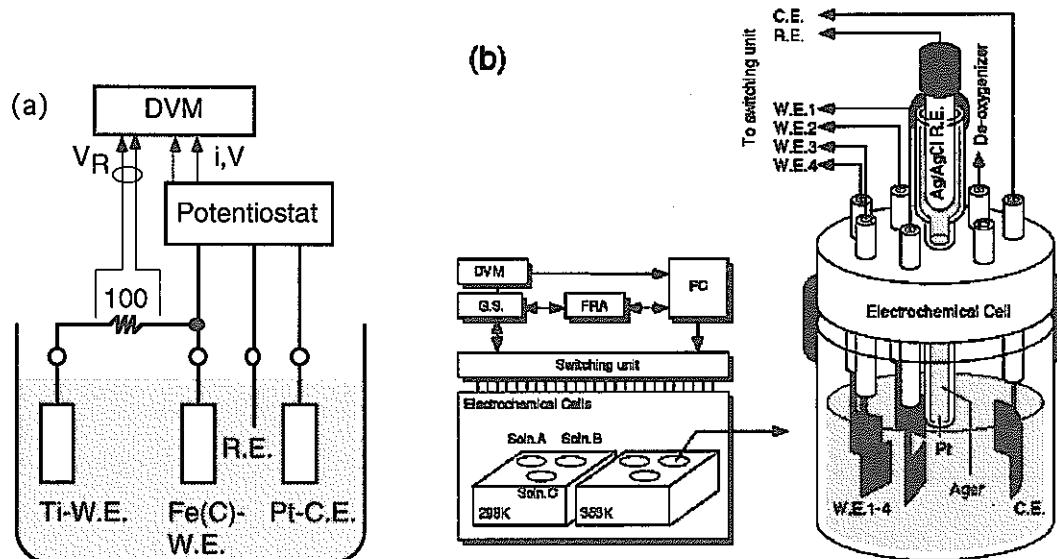


Fig. 2 (a) Circuit for measurement of current between Fe-Ti electrodes, (b) Equipments for long term immersion experiments.

3. 結果および考察

3.1 各電極の電気化学的特性

Fig. 3 にホウ酸塩水溶液中の各電極の動電位分極特性を示す。Fig. 3a の炭素鋼では 0.4 V 付近に電流ピークを持つ活性態とそれより貴な電位における不働態領域、1.6 V 以上の酸素発生領域、卑方向掃引時の 0.4 V 以下における不働態皮膜の還元領域が確認できる。一方、Fig. 3b のチタンでは、1 回目の電位掃引において 0.5 V 以上で酸化物皮膜生成のアノード電流が見られるが、この皮膜はカソード分極しても還元・溶解しないので、2 ~ 3 回目の掃引ではアノード電流が小さくなる。また 0.5 V 以下ではカソード電流が流れている。Fig. 3c のクラッド材では、炭素鋼とチタンの分極特性の両方が反映した分極曲線となる。ただし、炭素鋼とチタンの合計された面積に対して電流密度を求めているので、見掛けの値は小さくなっている。

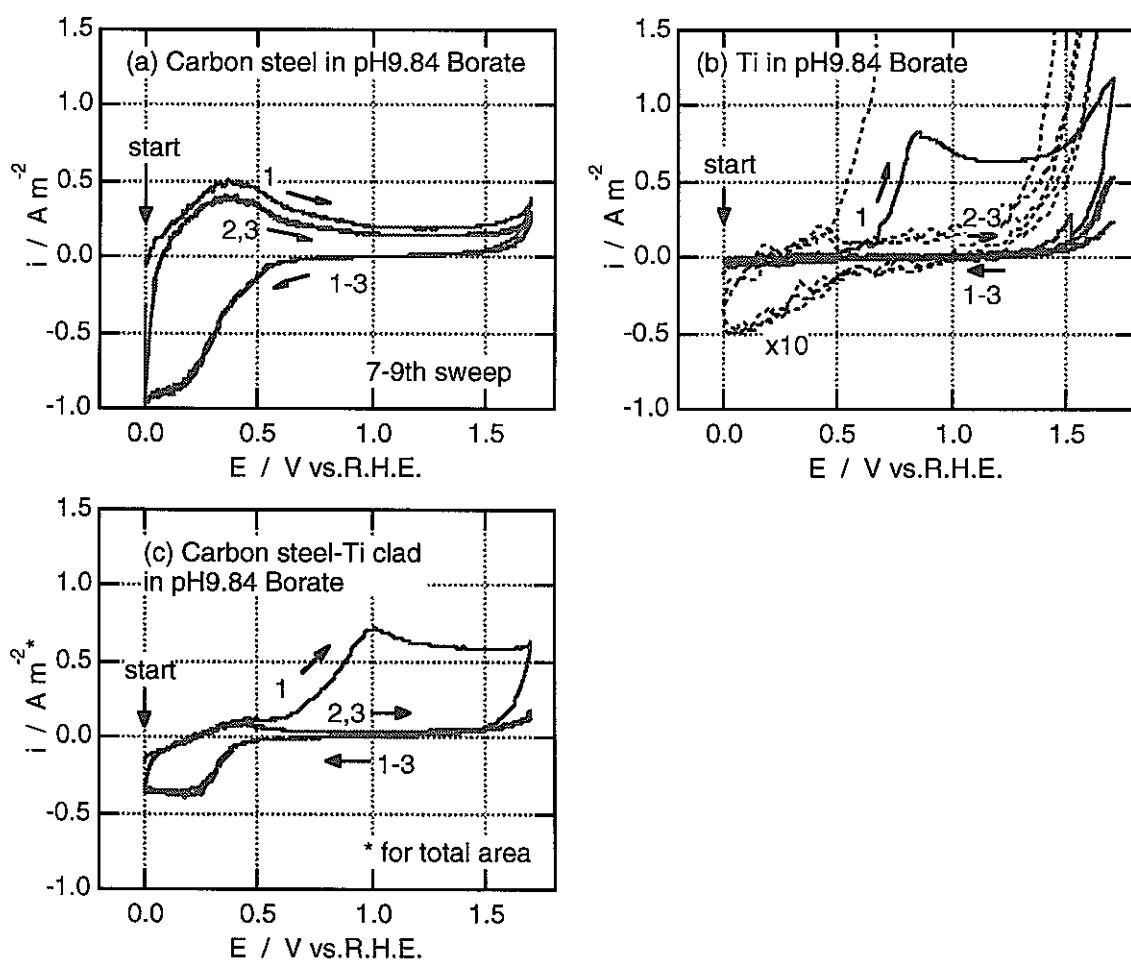


Fig. 3 Polarization curves of (a) carbon steel, (b) Ti (dotted line : x10) and (c) carbon steel-Ti clad in pH 9.84 borate solution. Sweep rate was 10 mV s^{-1} .

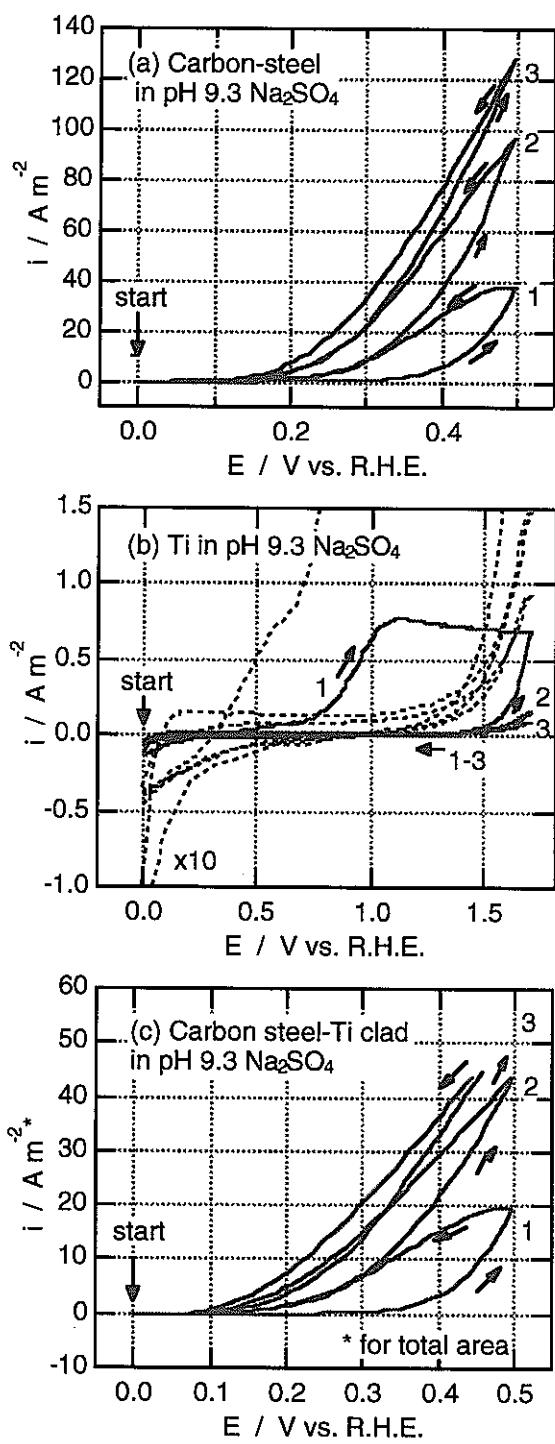


Fig. 4 Polarization curves of (a) Carbon steel, (b) Ti (dotted line : x10) and (c) carbon steel-Ti clad in pH 9.3, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ solution.

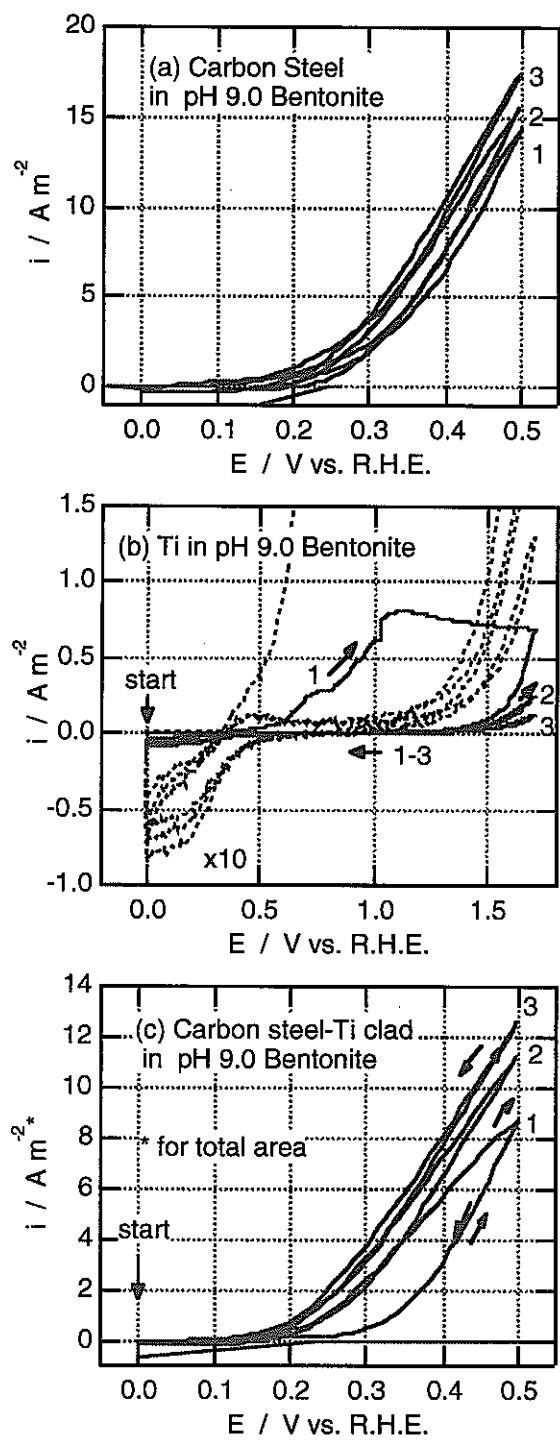


Fig. 5 Polarization curves of (a) Carbon steel, (b) Ti (dotted line : x10) and (c) carbon steel-Ti clad in pH 9.0 bentonite-contacting solution.

Fig. 4 に硫酸塩水溶液中の結果を示す。ホウ酸塩水溶液とは異なり、硫酸イオンを含む水溶液中では炭素鋼は不働態化しないことが報告されている(5)。Fig. 4a の炭素鋼の結果でも、アノード側で活性溶解による大電流が見られ、不働態化していない（電位掃引範囲は Fig. 3a よりも狭く設定してある）。電流は掃引回数とともに増加しており、活性溶解により表面粗度が増加することに対応している。また、実験後は試料全面が腐食生成物で覆われていた。一方、Fig. 4b のチタンではホウ酸塩水溶液中と同様の特性が得られた。Fig. 4c のクラッド材では、炭素鋼部分のアノード電流が大きいため、ほぼ炭素鋼の特性のみが反映されている。

Fig. 5 は模擬ベントナイト接触水中の結果である。この水溶液は硫酸イオンを含むため Fig. 4 と同様の結果が得られている。ただし、模擬ベントナイト接触水中では、硫酸塩水溶液中よりも分極電流が小さく、また電位掃引サイクルをくり返した際のアノード電流の増加も小さい。一方、チタンの分極特性の溶液による違いはあまり大きくない。これらの結果より、硫酸イオンを含む弱アルカリ性水溶液中では、炭素鋼は不働態化しないことがわかる。

クラッド材のように異種金属が接した状態の電流を調べるため、Fig. 2a のように炭素鋼電極とチタン電極を抵抗R (100Ω) を介して接続した状態で同時に分極し、電極間に流れる電流を測定した結果を Fig. 6 に示す。抵抗Rを流れる電極間電流 (i_{Fe-Ti}) がチタンの分極電流、全体の分極電流と電極間電流との差 ($i - i_{Fe-Ti}$) が炭素鋼の分極電流となる。なおそれぞれの電極の面積が異なるため、電流は電流密度に換算していない。Fig. 6a はホウ酸塩水溶液中の結果である。Fig. 3 との比較より、全電流 i はクラッド材の、 i_{Fe-Ti} はチタン電極の、 $i - i_{Fe-Ti}$ は炭素鋼電極の特性がそれぞれ反映していることがわかる。ただし、1回目の電位掃引時の炭素鋼電極相当電流にチタンのアノード酸化物皮膜の成長電流が反映しているが、これはおそらく両電極間に若干の電位差が生じたためと思われる。分極電位は炭素鋼側にキャピラリを接近させて制御しているが、炭素鋼電極とチタン電極の電位差は Fig. 6a の場合で最大 12mV 程度となる。Fig. 6b は硫酸塩水溶液中の、Fig. 6c は模擬ベントナイト接触水中の結果である。分極電位範囲が Fig. 6a の場合よりも狭いため、電極間電流は小さくなっている。なお $i - i_{Fe-Ti}$ はほぼ i に等しいので、ここでは表示していない。この条件では、いずれの溶液中でも約 0.3 V 以下においてチタン電極側でカソード電流が流れていることがわかる。

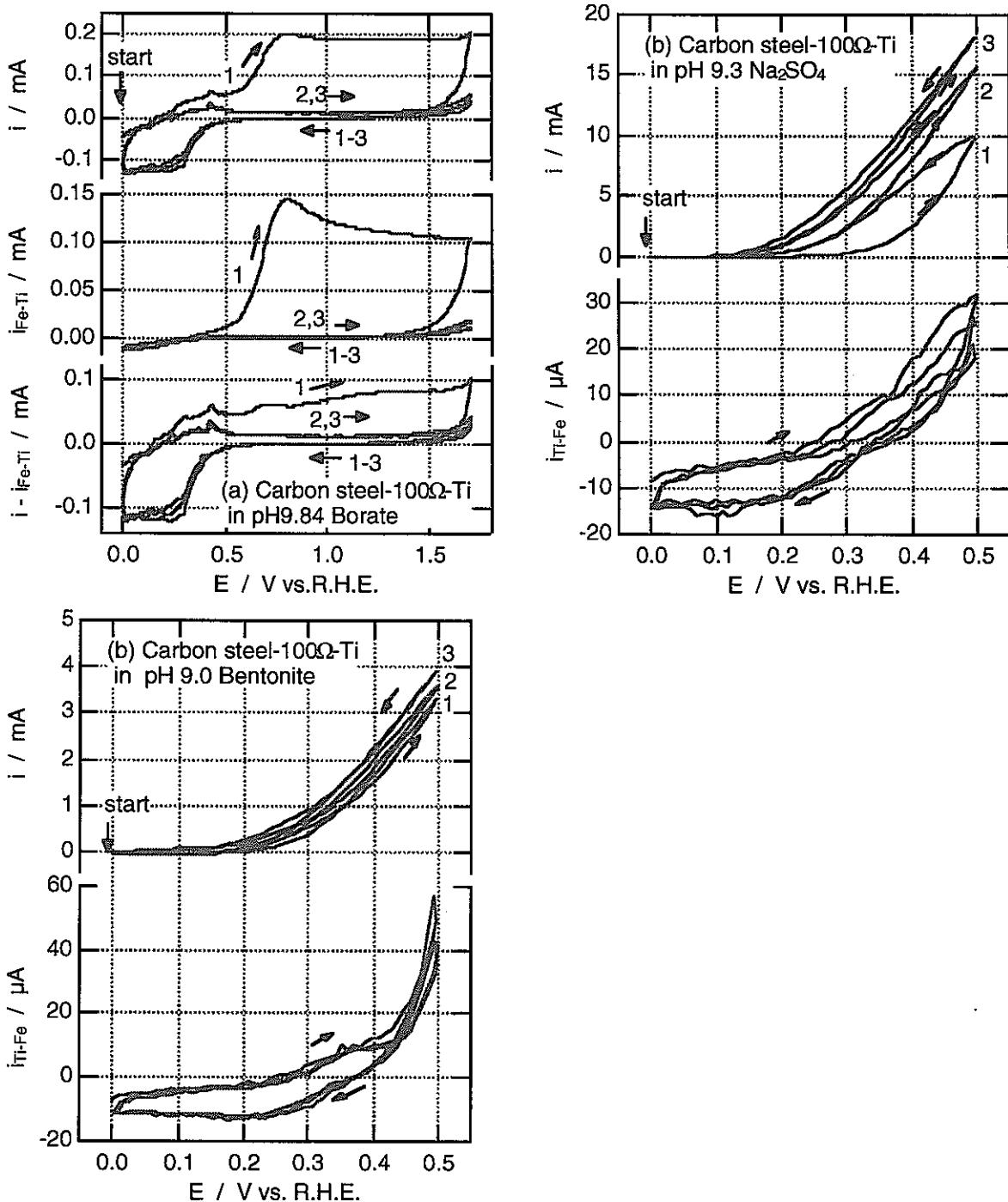


Fig. 6 . Polarization curves of carbon steel-Ti electrode system in (a) pH 9.84 borate solution, (b) pH 9.3, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ solution and (c) pH 9.0 bentonite-contacting solution.

i : polarization current, $i_{\text{Fe}-\text{Ti}}$: current between Fe and Ti electrodes.

3.2 長期浸漬電位変化

Fig. 6 に示した電極間電流は動電位分極中のものであるが、長期浸漬試験ではその経時変化が重要となる。Fig. 7 に、炭素鋼－チタン電極を各水溶液中で自然浸漬状態に置いた時の浸漬電位と電極間電流の経時変化を示す。電極間の抵抗は 100Ω または $1k\Omega$ としたが、電流は μA オーダーなので炭素鋼、チタンの電極電位はほぼ同じである。ホウ酸塩水溶液中の場合、浸漬電位は $0.4 V \sim 0.6 V$ 程度で徐々に貴方向にシフトしており、Fig. 3 よりこの電位は炭素鋼の活性態から不働態への遷移に対応している。電極間にはチタンから炭素鋼に電流が流れているが、これは炭素鋼を酸化し、チタンを還元する電流に対応する。電極間電流は時間とともに減少しており、ホウ酸塩水溶液中では炭素鋼が酸化されて安定な不働態皮膜を生成し、不働態に移行することを示している。またチタンにとっては、電位が貴方向にシフトし $0.5 V$ 以上となることから、酸化物皮膜が安定な望ましい状態に移行しつつあると見なせる。

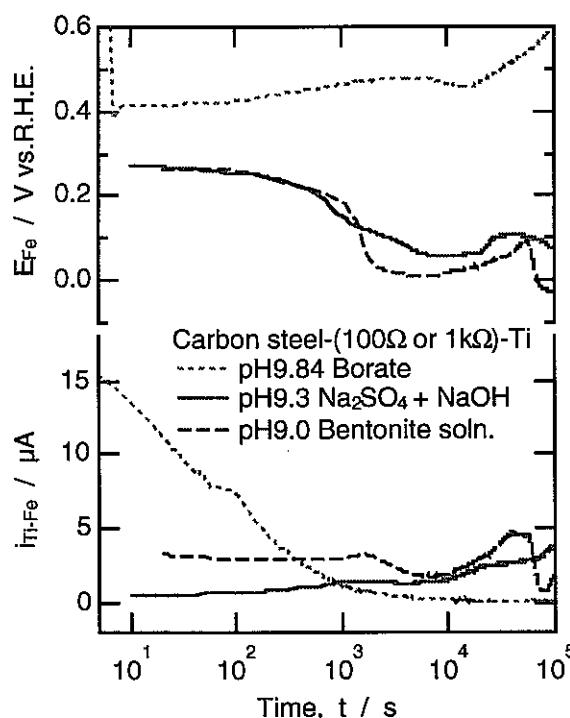


Fig. 7 Changes in immersion potential and current between carbon steel and Ti electrodes under open circuit condition in pH 9.84 borate solution, pH 9.3, $Na_2SO_4 + NaOH$ solution, and pH 9.0 bentonite contact solution.

一方硫酸塩水溶液中の場合、浸漬電位は約 $0.3 V$ から卑方向にシフトしており、炭素鋼は活性態におかれる。 $10 ks$ の浸漬後では炭素鋼表面に発錆が認められた。電

極間電流は初期には小さいが時間とともに増加している。この電流は、炭素鋼の腐食（酸化）電流の一部がチタンに流れ、チタン上で還元反応を起こしていることを意味する。電位的には0Vに近付いているため、チタン酸化物皮膜の還元が起りうる状態となる。またチタンが還元反応を受け持つことにより、炭素鋼単体よりも腐食反応が促進される可能性がある。硫酸イオンを含むベントナイト接触水中でも同様の結果を示していることから、硫酸イオンを含む溶液中では炭素鋼－チタン系の腐食が促進される恐れがある。

Fig. 8 は各種試料を各種溶液および温度（298K, 353K）条件で長期浸漬した際の浸漬電位の経時変化である。なお電極電位は異なる温度で比較するため、Ag/AgCl照合のまま示してある。いずれの条件でも、チタン電極単独での浸漬電位は貴方向にシフトしている。これは以前の報告と同様であり、チタン酸化物皮膜の成長が進行しているものと思われる(1)。しかしホウ酸塩水溶液中と他の溶液中の浸漬電位の差は大きい。これは、溶液毎に共通のセルを用いているため、硫酸イオンを含む水溶液中で炭素鋼の腐食により溶出した鉄イオンがチタン表面に再付着し、鉄酸化物系の酸化還元電位がチタンの浸漬電位に影響した可能性が考えられる。またホウ酸塩水溶液中では炭素鋼単独の浸漬電位も貴方向にシフトしており、不働態化電位となる。一方、硫酸塩水溶液および模擬ベントナイト接触水中では、炭素鋼、炭素鋼/チタンクラッド、炭素鋼+チタン接触試料のいづれも浸漬電位が卑方向にシフトしており、活性態腐食が発生している。この場合、クラッド材等の複合電極の浸漬電位は、分極抵抗の小さな炭素鋼の腐食電位によって決定されるため、どの電極もほぼ同じ浸漬電位となる。この結果、炭素鋼と接触しているチタンは酸化物皮膜が不安定化する電位領域でカソード分極されることになる。なお、実験後の硫酸塩水溶液中およびベントナイト接触水中の試料は炭素鋼部分に発錆が見られた。

4. 結論

- (1) 硫酸イオンを含む水溶液中で自然浸漬した炭素鋼は不働態化せず腐食が進行する。一方、ホウ酸塩水溶液中では不働態化する。
- (2) 炭素鋼－チタンクラッド材の浸漬電位は、炭素鋼の腐食電位によって決定される。
- (3) 硫酸イオンを含む水溶液中における炭素鋼－チタンクラッド材の腐食電位は、チタンの酸化物皮膜が一部還元されて不安定化する電位領域となる。このため、ベントナイト接触水環境において炭素鋼－チタンクラッド材が破損すると、チタンは異種金属接触状態となって腐食速度が促進される可能性がある。

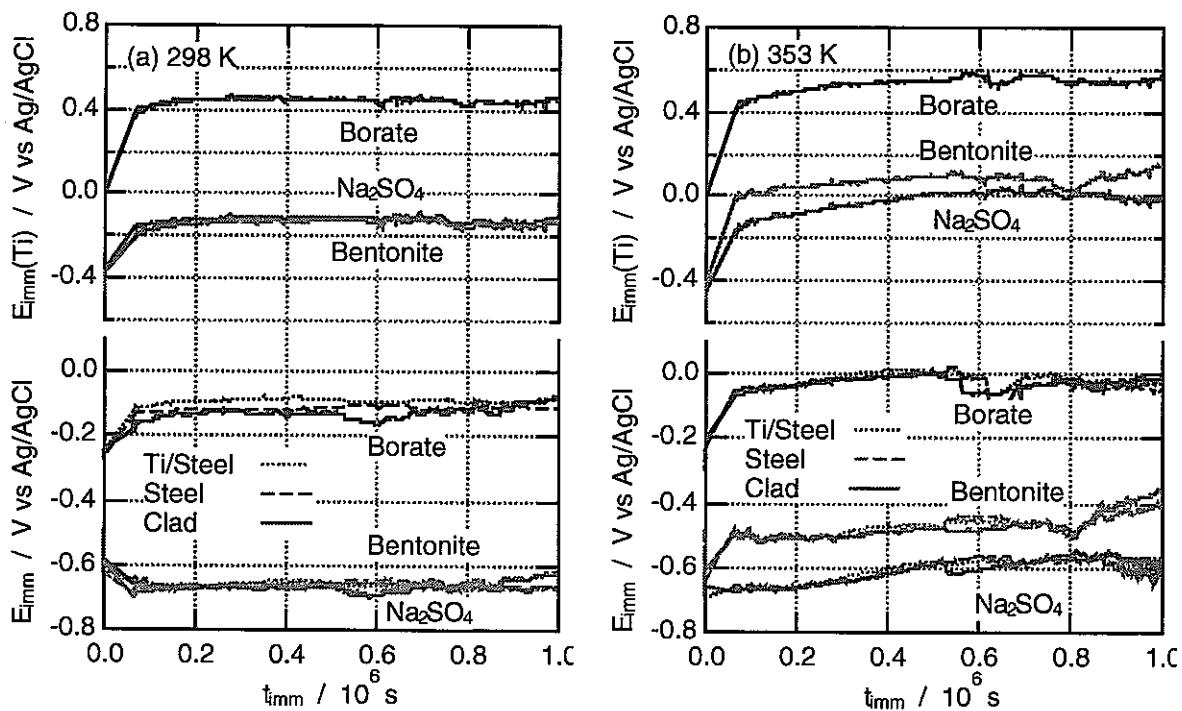


Fig. 8 Changes in immersion potential of Ti, Ti/ carbon steel, carbon steel and clad electrodes under open circuit condition in three kinds of solutions at (a) 298 K and (b) 353 K.

参考文献

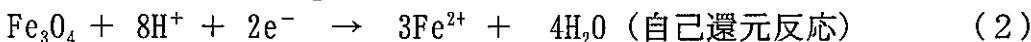
- 1) 瀬尾真浩、安住和久、安井直哉：“還元性条件下におけるチタン表面化物皮膜の経時変化に及ぼす溶液と温度の影響”、「オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究」（動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書）PNC ZJ1560 98-001, p.99 (1998)
- 2) K. Azumi, N. Yasui and M. Seo : "Stability of the Anodic Oxide film formed on Titanium in Deaerated Neutral Solutions", *Passivity and Localized Corrosion, Intern.Symp. in Honor of Prof. N.Sato, 1999 Joint Intern.Meeting of Electrochim.Soc. and Electrochim.Soc. Jpn.*, Honolulu, Hawai (Oct.17-22, 1999), The Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-27 p. 215 (2000)
- 3) K. Azumi, N. Yasui and M. Seo : "Changes in the Properties of Anodic Oxide Films Formed on Titanium during Long-Term Immersion in Deaerated Neutral Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 42, p.885 (2000)
- 4) K. Azumi and M. Seo : "Change in Electrochemical Properties of the Anodic Oxide Film Formed on Titanium During Potential Sweep", *Corrosion Science*, Vol.43, p. 533 (2001)
- 5) 水流 徹、西方篤、野田和彦、戸部洋司：“圧縮ペントナイトおよび炭酸塩／塩化物溶液中の炭素鋼の腐食挙動”，「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」（動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書）PNC ZJ1560 96-001, 腐食防食協会, p.101 (1996)

高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の耐食性に及ぼす 微量合金元素添加の効果

東北大学大学院工学研究科 杉本克久

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、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。炭素鋼は、局部腐食を起こさないこと、加工性が良いこと、価格が安いことなどの理由からオーバーパック材料の有力な候補の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した後、圧縮ベントナイト層を浸透してきた地下水と炭素鋼が接触し、炭素鋼表面にマグネタイト (Fe_3O_4) が生成してこれが圧縮ベントナイトとの界面に堆積すると考えられる。 Fe_3O_4 の生成に伴い酸素が消費され、炭素鋼周辺の雰囲気は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予想される。還元性雰囲気となった含水圧縮ベントナイト環境中で炭素鋼と接触している Fe_3O_4 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溶解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の抑制が重要であると考えられる。

Fe_3O_4 上のカソード反応については、これまでの研究から Fe_3O_4 皮膜中に Cr_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 などを複合添加することにより式(1)、(2)のカソード反応を抑制できることが示されている。したがって、炭素鋼に微量元素を添加して低合金鋼を作製し、その表面にこれらの元素を含む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すれば炭素鋼の耐食性は向上すると考えられる。しかし、下地の鋼から同時酸化によって Fe_3O_4 皮膜に入る添加元素が Fe_3O_4 皮膜の電気化学的性質に及ぼす影響については、まだ良く分かっていない。

本研究では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、これまでの研究により Fe_3O_4 皮膜のカソード反応を抑制する効果があると分かっている酸化物 MO_x ($\text{M:Cr, Mo, Ti, Al, Si}$)成分の金属元素を Fe に添加した低合金鋼を作製し、裸の状態ならびに Fe_3O_4 皮膜が付いた状態での脱気模擬ベントナイト接触水中における耐食性を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究では試料として炭素鋼、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して作製した 9 種の低合金鋼を用いた。実験においてはこれらの試料を裸の状態ならびに表面に Fe_3O_4 皮膜を付けた状態で用いた。試料番号 2~6 は添加元素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 は元素を複合添加したときの影響を調べるための試料である。

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。これを $25 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさの試片に切断した後、 Fe_3O_4 皮膜形成処理および浸漬腐食試験のために、上端に $\phi 2\text{mm}$ の穴を空けた。

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 の板とした。圧延後炭素鋼と同様に $25 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさに切断し、上端に $\phi 2\text{mm}$ の穴を空けた。次に 10^{-5}Torr 真空雰囲気中で 1123K で 1800s 保持後、炉冷の焼鈍処理を行った。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留めてある。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)、SPS1200A) により決定し、得られた分析結果を表 5 に示した。

2.2 皮膜の形成

Fe_3O_4 皮膜は、オートクレーブ中において炭素鋼、純鉄、低合金鋼を脱気した $5 \times 10^{-4}\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{NaOH}$ (298K で $\text{pH}10.7$ に調整) 中で 523K 、 10h 酸化処理することで形成させた。この溶液の 523K における pH は 7.9 であり、この条件では Fe_3O_4 が熱力学的に最も安定である。

酸化処理の前に、試料の両面を耐水研磨紙により #1500 まで湿式研磨し、ついで表面を 6 および $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより鏡面に仕上げ、アセトンで 300s 超音波洗浄を行い脱脂した。

試料を均一に酸化させ、かつ酸化処理中に試料同士が接触するのを避けるために、図 1 のように試料は上端の穴にを通した PTFE テープでステンレス製の枠組に結び付けてオートクレーブ中に入れた。

2.3 皮膜の同定

試料表面に形成した皮膜の結晶構造を同定するため、視斜角入射X線回折(GIXD)(理学(株)製 Rint2400)を行った。管電圧40kV、管電流100mAの条件で入射X線には単色CuK α 線(波長1.54178Å)を用いた。入射角は3°、走査速度は毎分3°とした。

また、試料表面に形成した皮膜の化学種を同定するため、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)による分析を行った。装置にはFTIR-4200(島津製作所(株)製)を用いた。試料から皮膜をナイフで削り取り、それを乾燥した約30mgのKBr粉末と共にメノウ乳鉢で破碎・混合したものを真空中、2ton、300secプレスすることによりにより透明なミクロ錠剤を作製し、それをFT-IRで測定した。

2.4 動電位カソード分極測定

皮膜付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($5.72\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na₂SO₄+ $8.86\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaHCO₃混合溶液、pH8.3)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(SO₄²⁻:550ppm、HCO₃⁻:540ppm、Na⁺:460ppm)を参考にして決定した。また、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N₂ガスを測定前に3600s以上通気することで電解液の脱気を行った。測定にはパイレックス製のH型セルを用い、セル内部をN₂で満たし、セルを恒温槽中に入れて電解液の温度を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-3.33kmol·m⁻³)を用いた。論文中の電位は、この電極基準で示す。試料電極は、電極面以外をエポシキ樹脂接着剤で被覆し、乾燥後黄銅製の電極ホルダーに固定し、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て使用した。試料電極が裸の低合金鋼の場合は、この作業の前に、前処理として試料面を耐水研磨紙により#1500まで湿式研磨を行った。

測定においては、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 $3.8\times10^{-4}\text{V}\cdot\text{s}$ でカソード分極を行った。

2.5 浸漬腐食試験

皮膜付低合金鋼の脱気模擬ベントナイト接触水中での耐食性を調べるため、浸漬腐食試験を行い、試験前後の質量変化を測定した。

図2に浸漬腐食試験で用いたセルの概略図を示す。試験溶液には120mlの模擬ベントナイト接触水を用いた。試料は、穴にガラスフックを引っ掛けて吊るし、試料全体が完全に溶液中に漬かるようにした。模擬ベントナイト溶液は、試験前に1h

以上 N_2 ガスにより脱気し、溶液中の溶存酸素を除去した。浸漬時間は 10 d とし、温度はセルを恒温槽に入れることにより 298K に保った。

3 実験結果および考察

3.1 皮膜の同定と膜厚

図 3 に、 Fe_3O_4 皮膜処理後の Fe-0.5%Ti 表面の X 線回折パターンを示す。 Fe_3O_4 と $\gamma-Fe_2O_3$ は同じスピネル構造であり、格子定数も近い値 (Fe_3O_4 : 8.396 Å, $\gamma-Fe_2O_3$: 8.350 Å) を取るため、GIXD では 2 つの化学種の区別が困難である。図 3 より Fe_3O_4 あるいは $\gamma-Fe_2O_3$ のピークが観測されることから、皮膜の主成分はスピネル構造の Fe_3O_4 あるいは $\gamma-Fe_2O_3$ であると考えられる。図 3 は Fe-0.5%Ti のものだけであるが、酸化処理後の全ての試料で同様の結果が得られた。

図 4 に酸化処理によって Fe-0.5%Ti 表面に形成した皮膜の赤外分光スペクトル、および Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ の参照スペクトルを示す。図 4 より Fe-0.5%Ti 表面に形成した腐食生成物の赤外分光スペクトルの吸収ピーク (582cm^{-1}) が Fe_3O_4 の参照スペクトルの吸収ピーク (582cm^{-1}) と同じ位置にあることが分かる。FT-IR は Fe-0.5%Ti にしか行わなかったが、添加元素量が微量であることおよび GIXD の結果より全ての試料でスピネル構造の Fe_3O_4 あるいは $\gamma-Fe_2O_3$ の形成が確認されたため、本研究で用いた試料を $5 \times 10^{-4}\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{NaOH}$ 中において 523K, 10h の条件で酸化処理することにより形成した皮膜の主成分は試料の種類によらずスピネル構造の Fe_3O_4 であると考えられる。

3.2 動電位カソード分極曲線

3.2.1 Fe_3O_4 皮膜の効果

図 5 に脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無しおよび皮膜付き炭素鋼の分極曲線を示す。図 5 から、水素発生に至るまでに、 Fe_3O_4 皮膜付きの炭素鋼では Fe_3O_4 皮膜の還元反応が起こり、また Fe_3O_4 皮膜無しの炭素鋼でも空气中生成皮膜の還元が起こっていることが分かる。さらに、 Fe_3O_4 皮膜付きの炭素鋼は皮膜無し炭素鋼よりも水素過電圧が著しく大きくなっていることも分かる。よってこのことより、 Fe_3O_4 皮膜は脱気模擬ベントナイト接触水中において水素発生反応を大幅に抑制する効果があると言える。

3.2.2 Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼

脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無し 2 成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図 6 に、また Fe_3O_4 皮膜無し 6 成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図 7 に示す。図 6 および 7 より、電流密度が $0.1 \sim 1\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ で水素発生域のターフェル挙動を示すことが分かる。この領域の下の部分のカソード分極曲線が少し上にふくらんでいるのは、 H^+ の拡散電流が重なっているためと思われる。図 8 にそれらのターフェル挙動を示す部分の拡大図を示す。図 6 ~ 8 より、単独添加では Cr, Si,

Al の添加が水素発生反応の抑制に有効である。Mo の添加は水素発生反応の抑制には有効でない（むしろ有害である）。また、Ti の添加はほとんど効果がない。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。ただし、2 成分系の結果より、この複合添加の中で Mo の添加は水素発生反応の抑制にはマイナスに働いており、Ti の添加はほとんど効果がないと思われる。

3.2.2 Fe₃O₄ 皮膜付低合金鋼

脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe₃O₄ 皮膜付き 2 成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図 9 に、また Fe₃O₄ 皮膜付き 6 成分系低合金鋼のカソード分極曲線を図 10 に示す。図 9 および 10 より、電流密度が 0.01~0.1 A·m⁻² で Fe₃O₄ 皮膜の還元反応が起こることが分かる。図 11 にこれらの Fe₃O₄ 皮膜の還元反応が起こる領域の拡大図を示す。図 11(a) より、どの元素添加によっても Fe₃O₄ 皮膜の還元反応は抑制されるが、Cr, Si, Al の添加が特に有効である。Mo および Ti の添加も前述の 3 元素より効果は小さいが、Fe₃O₄ 皮膜の還元反応を抑制する。また、図 11(b) より、複合添加では 0.5% の Cr, Mo, Si, Al, Ti と 0.1% Ti の同時添加、0.5% の Cr, Mo, Si, Al, Ti の同時添加が効果的である。Fe₃O₄ 皮膜無しの場合から分かるように、Mo の 1% 以上の添加は皮膜が無くなつた時の水素発生型腐食を促進するので避けた方が良い。

3.3 浸漬腐食試験

Fe₃O₄ 皮膜付き 2 成分系および 6 成分系低合金鋼の脱気模擬ベントナイト接触水中での浸漬腐食試験前後での質量変化をそれぞれ図 12 および図 13 に示す。図 12 より、どの元素の添加も低合金鋼の腐食を抑制するが、Cr, Si, Al の添加が特に有効である。また、図 13 より、複合添加の場合には、0.5% Cr, Mo, Si, Al, + 0.1% Ti および 0.5% Cr, Mo, Si, Al, Ti の同時添加が低合金鋼の腐食を効果的に抑制することが分かる。この結果は動電位カソード分極曲線の結果とよく一致している。

以上のことから、脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe₃O₄ 皮膜付き低合金鋼の場合、Fe₃O₄ 皮膜の自己還元反応を抑制すると低合金鋼の腐食も抑制できると結論できる。

4. 結言

本研究の実験結果から、以下に示す結論が得られた。

1. Fe に Cr, Ti, Al を添加すると、脱気模擬ベントナイト接触水中での水素発生反応を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 の同時添加が効果的である。
2. 炭素鋼上に Fe₃O₄ 皮膜が存在すると、脱気模擬ベントナイト接触水中における水素過電圧は大きくなる。
3. Cr, Si, Al の添加が脱気模擬ベントナイト接触水中での Fe₃O₄ 皮膜の自己還元反

応抑制に特に効果的である。また、複合添加の場合は 0.5%Cr, Mo, Si, Al + 0.1% Ti および 0.5% の Cr, Mo, Si, Al, Ti の同時添加が効果的である。

4. 低合金鋼表面の Fe_3O_4 皮膜の自己還元反応を抑制すると脱気模擬ベントナイト接触水中での低合金鋼の腐食を抑制できる。

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	純 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%Al-0.1%Si-0.1%Ti
8	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Al-0.5%Si-0.1%Ti
9	Fe-0.5%Cr-0.5%Mo-0.5%Al-0.5%Si-0.1%Ti
10	Fe-1%Cr-1%Mo-1%Al-1%Si-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

-46-

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	Fe
2	2	1	<0.1	2	4	3	1	1	1	bal.

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	Fe
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	—	bal.
低炭素フェロモリブデン (太陽鉱工(株)製)	—	61.06	—	—	—	0.03	0.02	0.04	—	—	bal.
フェロシリコン (日本珪素工業(株)製)	—	—	76.4	—	—	0.040	0.028	0.003	—	—	bal.
フェロアルミ (中鉱業(株)製)	—	—	0.1	49.05	—	—	—	—	—	—	bal.
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	bal.

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%	分析組成 / 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

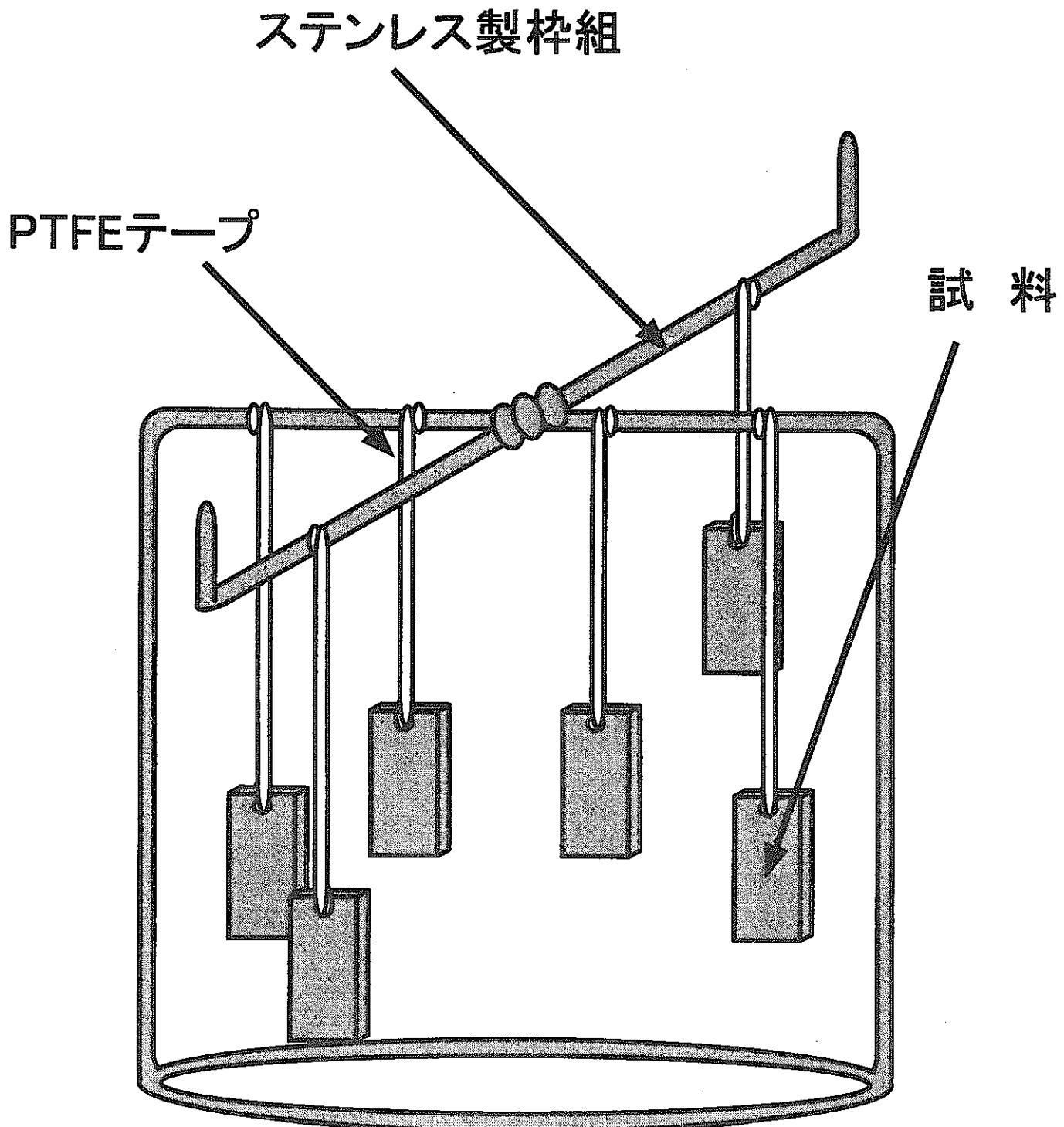


図1 Fe_3O_4 皮膜形成処理における試料の配置の概略図

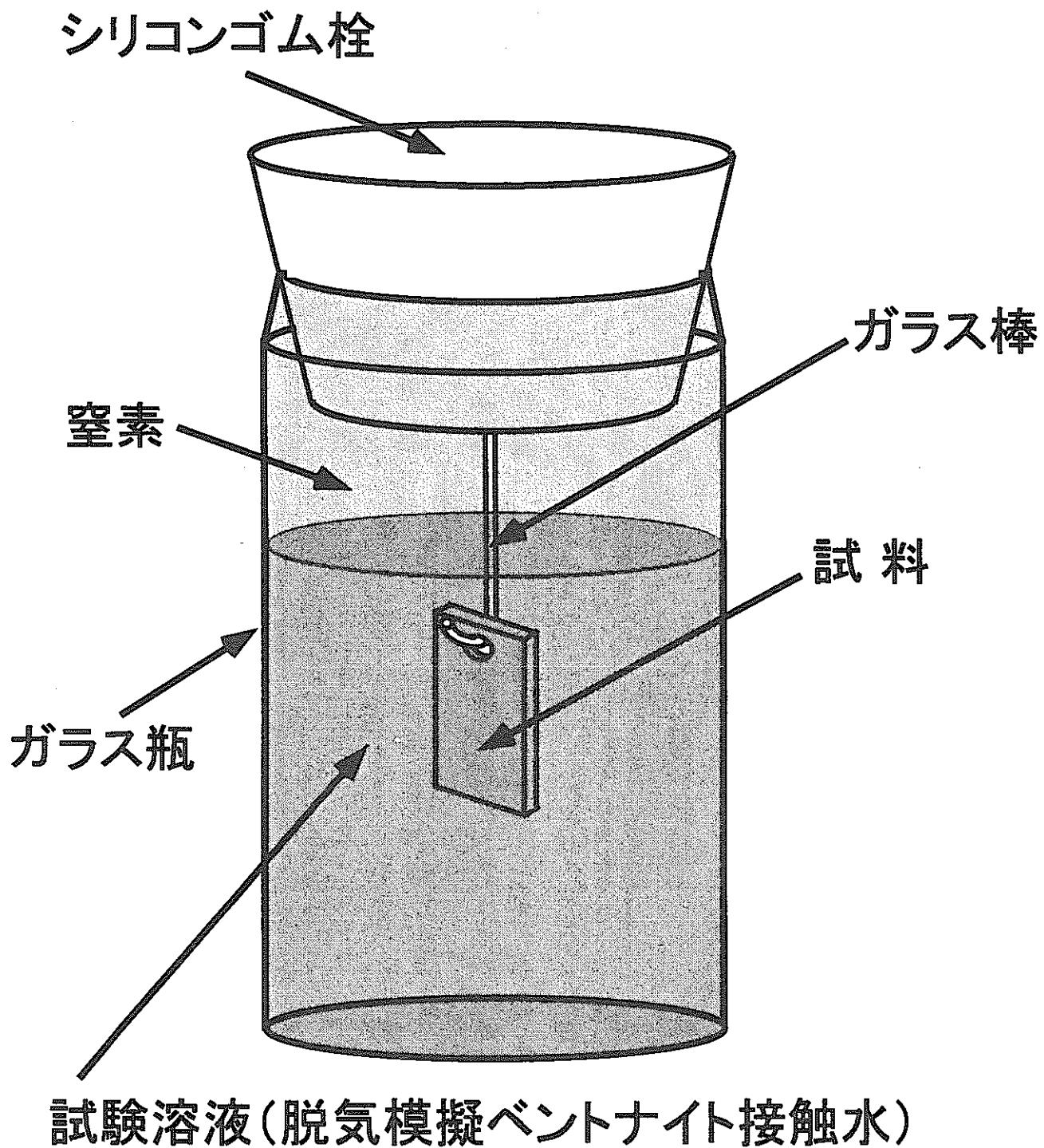


図2 浸漬腐食試験に用いたセルの概略図

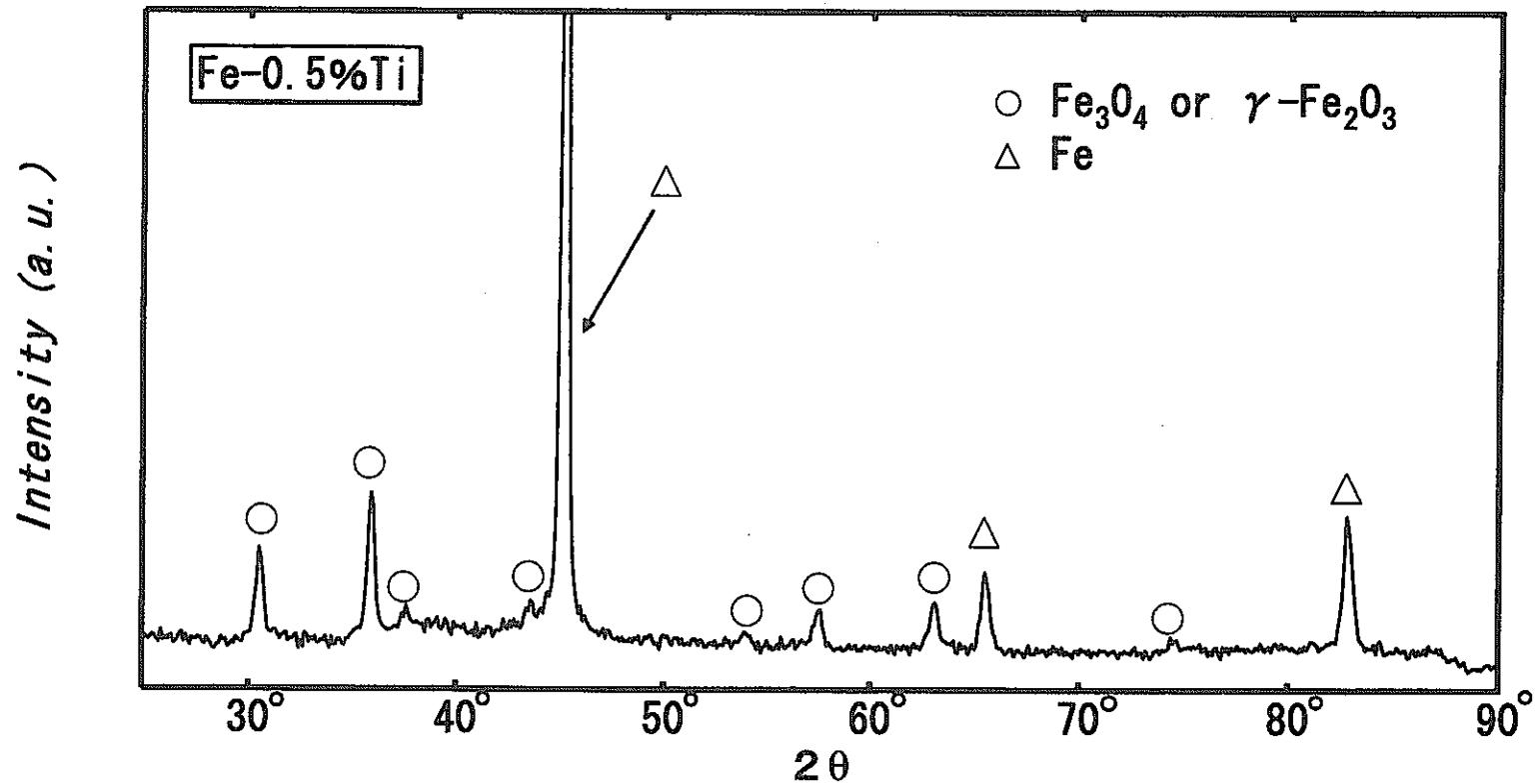


図3 $5 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH中で酸化処理(523K、10h)した後の
Fe-0.5%Ti表面のXRD回折パターン

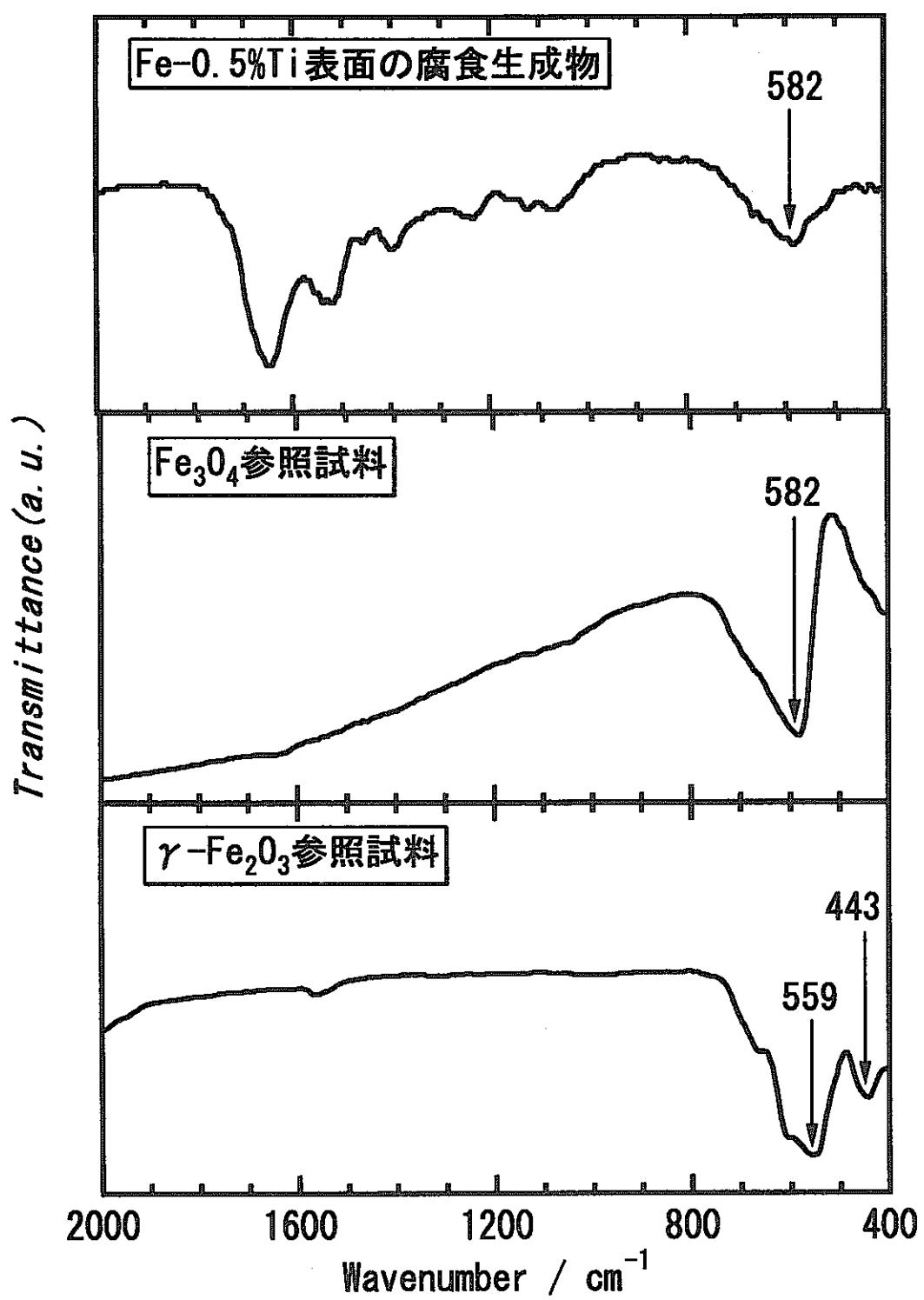


図4 $5 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH中での酸化処理 (523K、10h)によりFe-0.5%Ti表面に形成した皮膜の赤外吸収スペクトルおよび各参照スペクトル

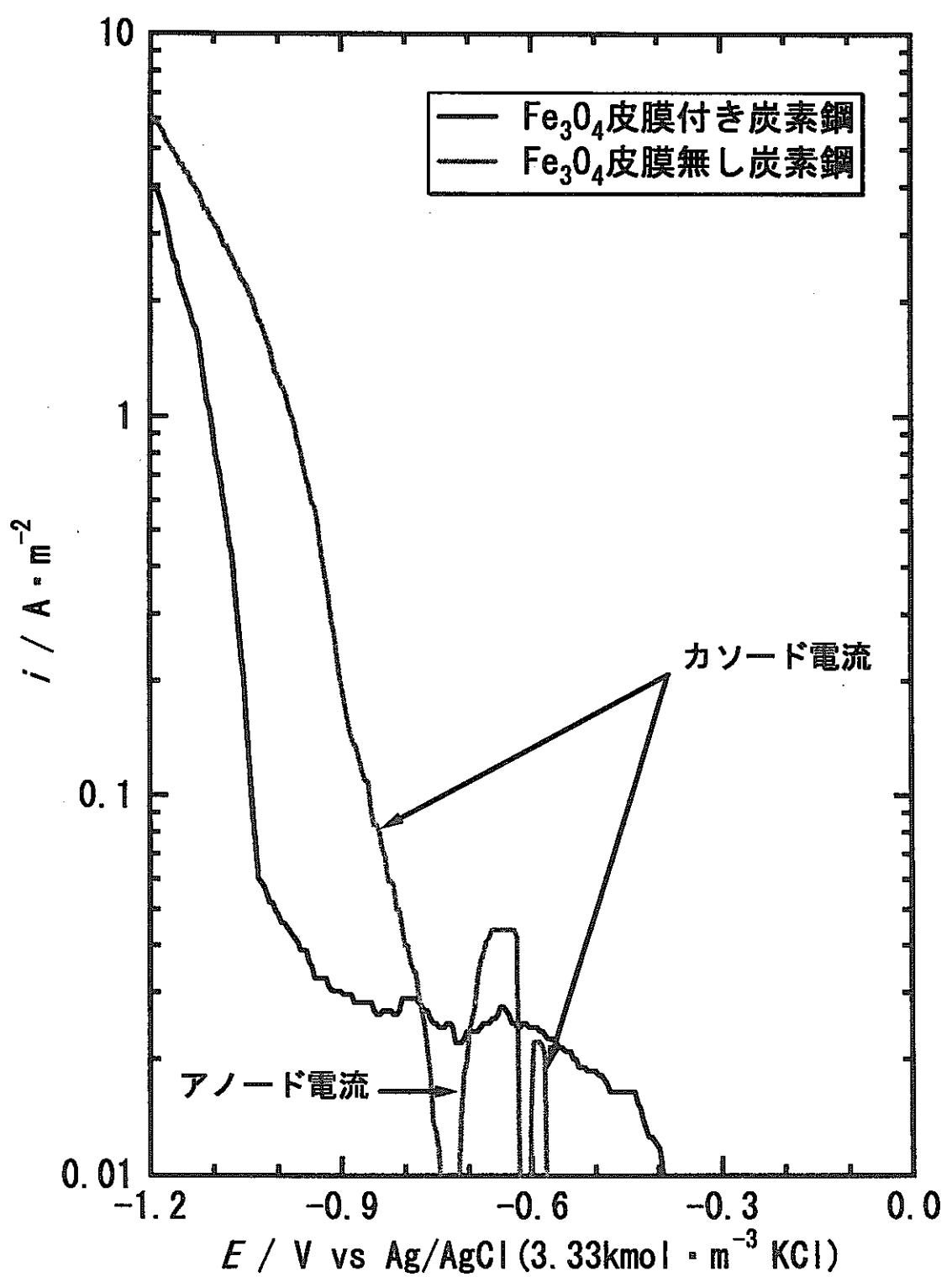


図5 Fe_3O_4 皮膜付きおよび Fe_3O_4 皮膜無し炭素鋼の脱気模擬
ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

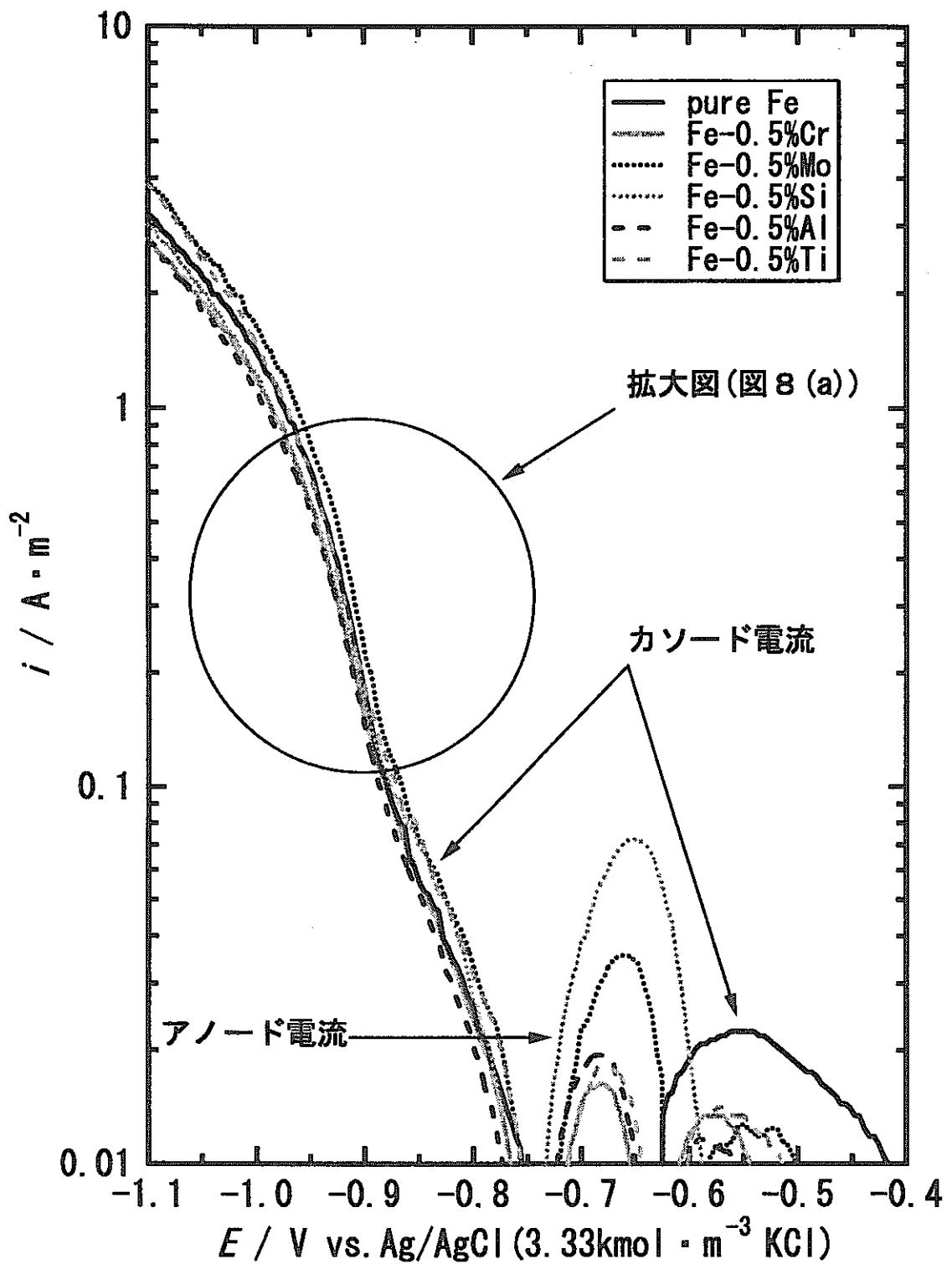


図6 Fe_3O_4 皮膜無し2成分系低合金鋼の模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

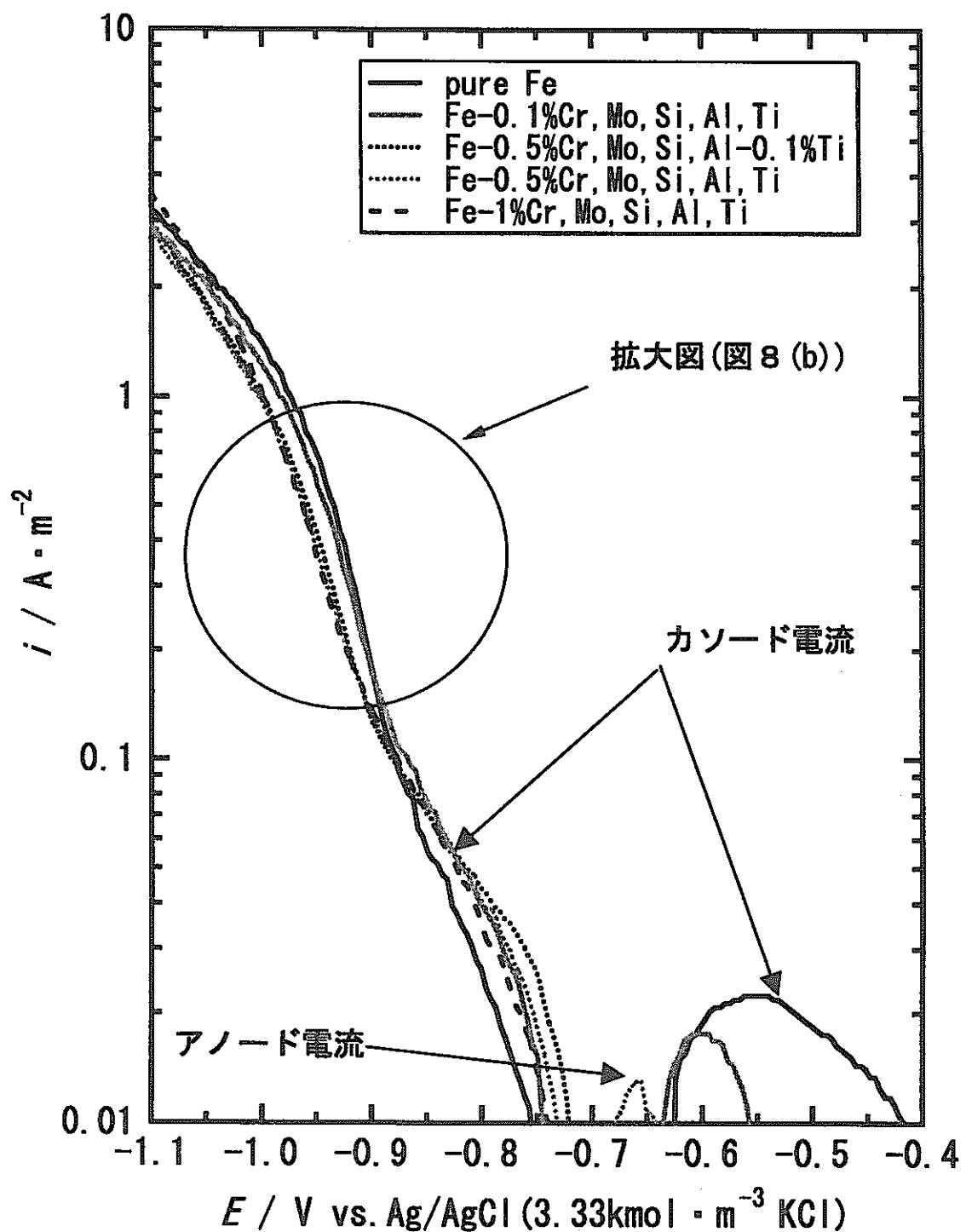


図7 Fe_3O_4 皮膜無し6成分系低合金鋼の模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

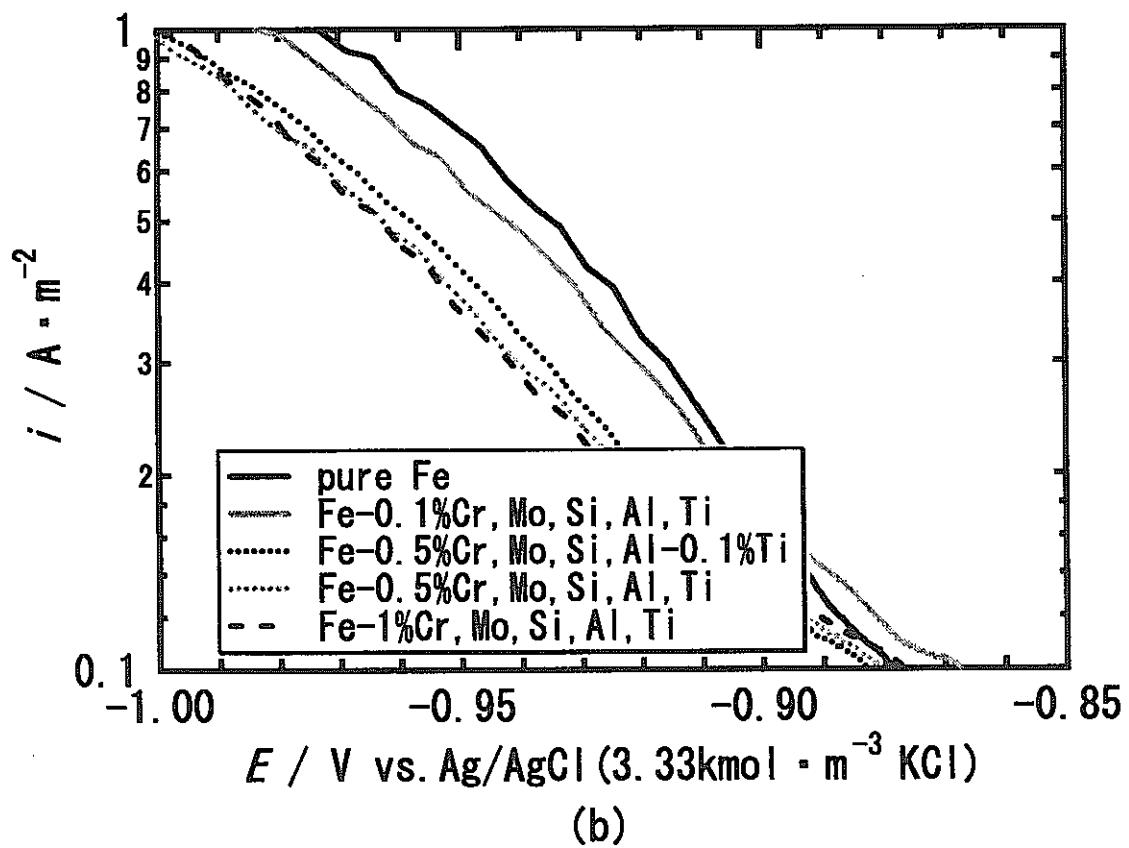
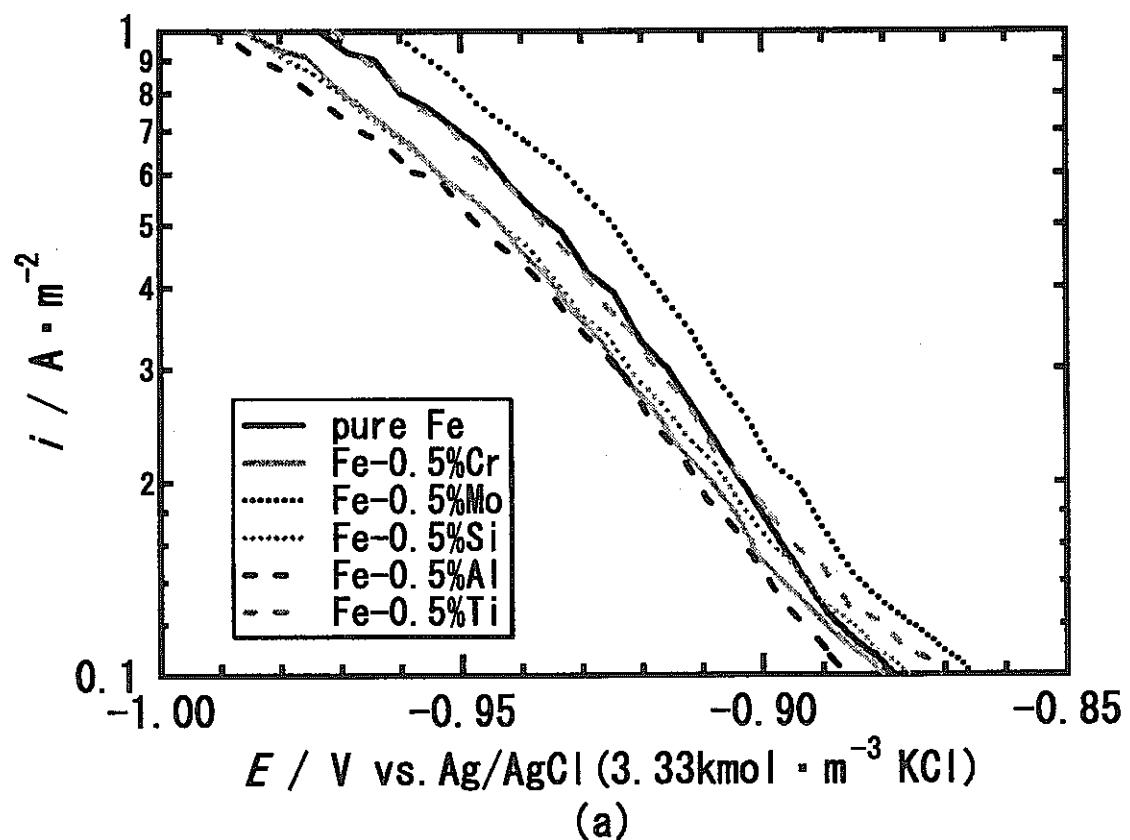


図 8 Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線のターフェル挙動領域拡大図
(a) 2成分系 (b) 6成分系

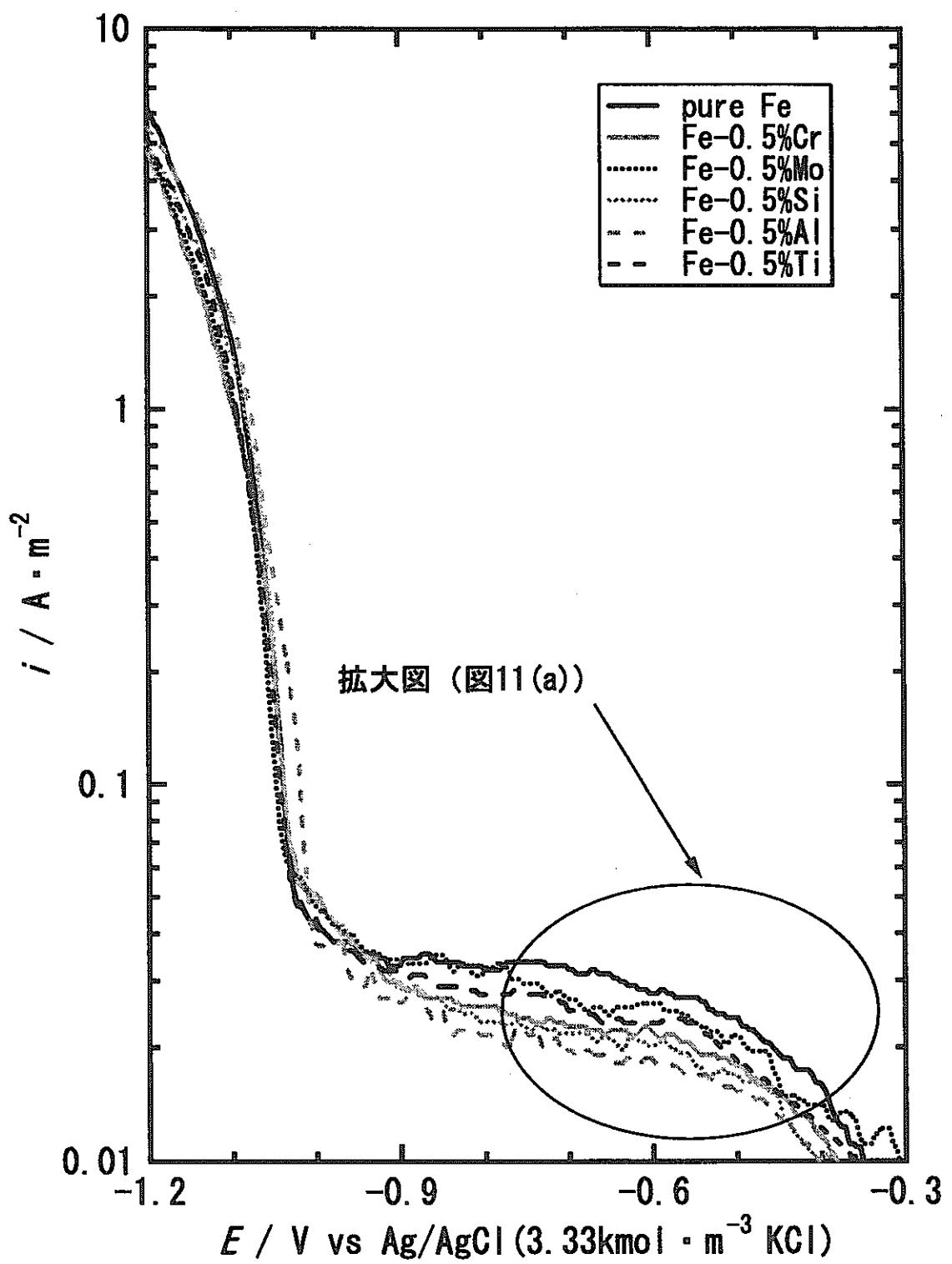


図9 Fe_3O_4 皮膜付き2成分系低合金鋼の脱気模擬
ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

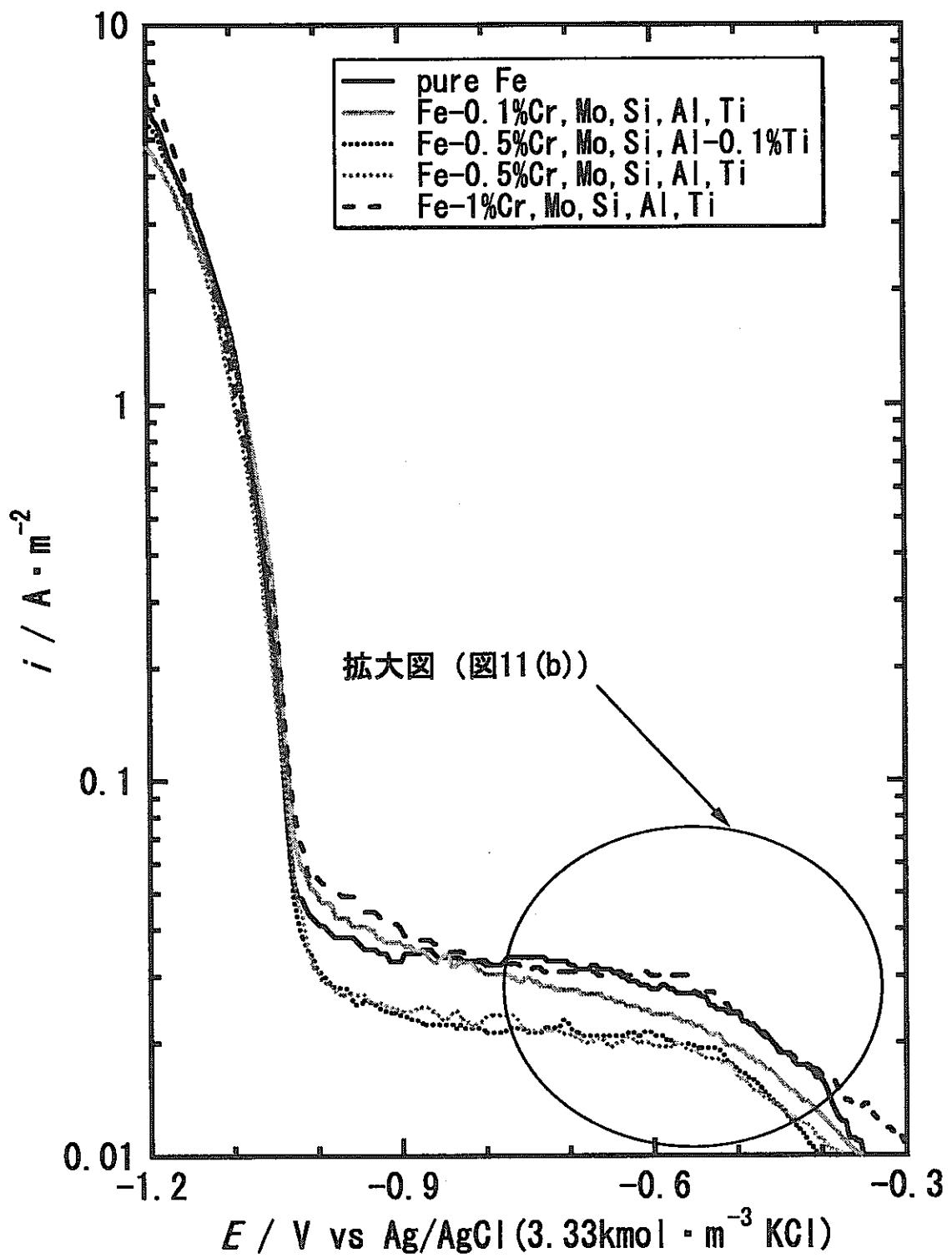
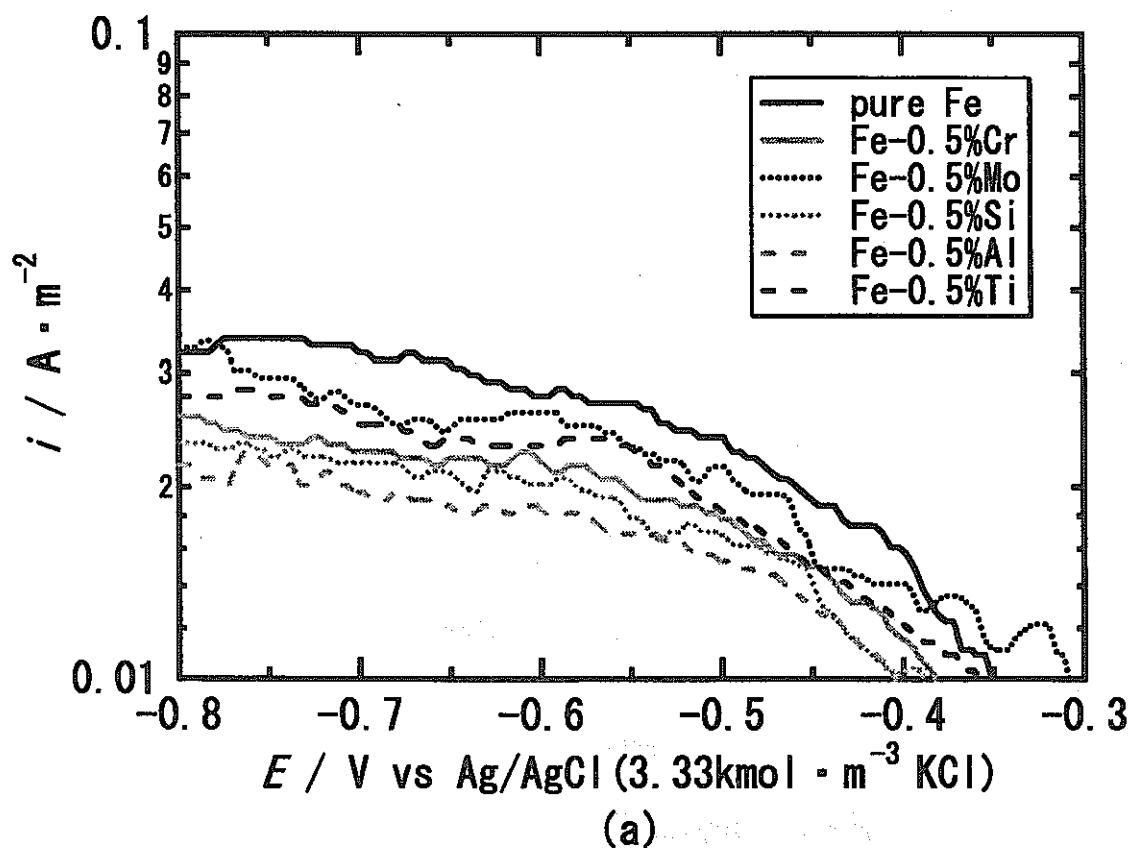
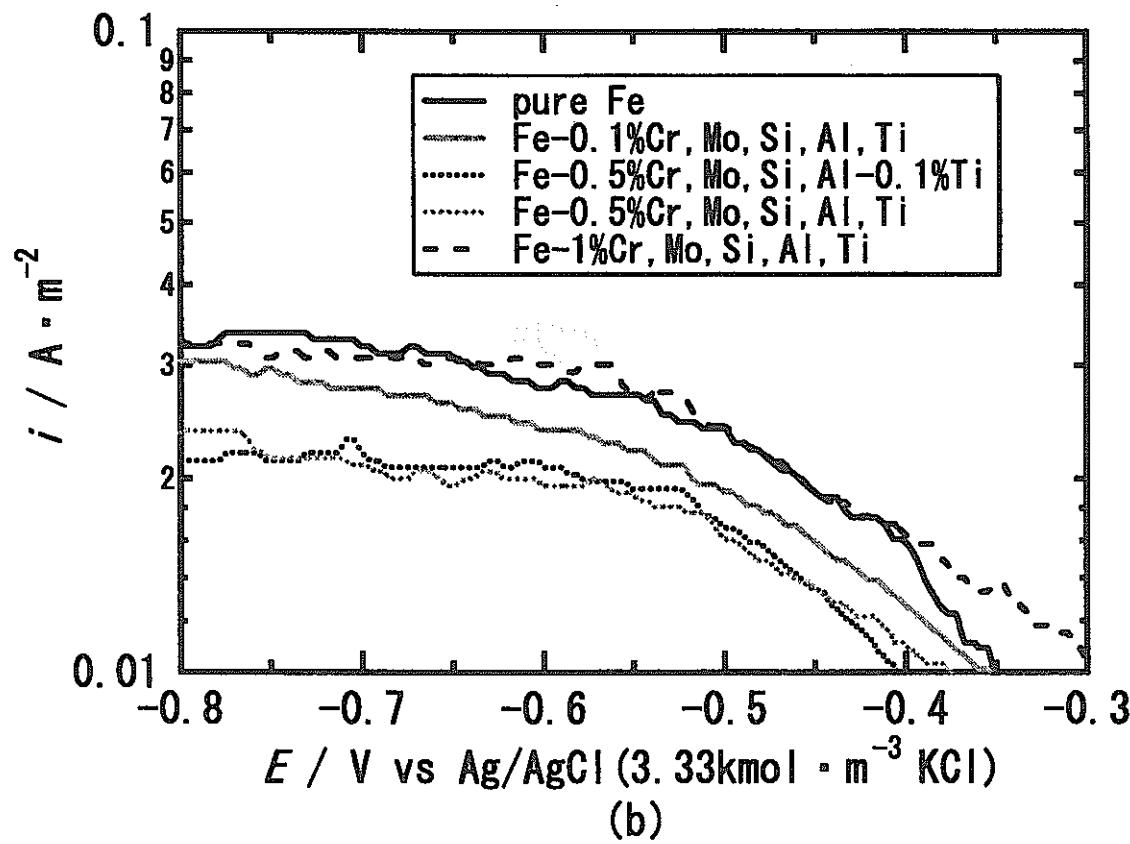


図10 Fe_3O_4 皮膜付き6成分系低合金鋼の脱気模擬
ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線



(a)



(b)

図11 Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼の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の皮膜還元領域拡大図
 (a) 2成分系 (b) 6成分系

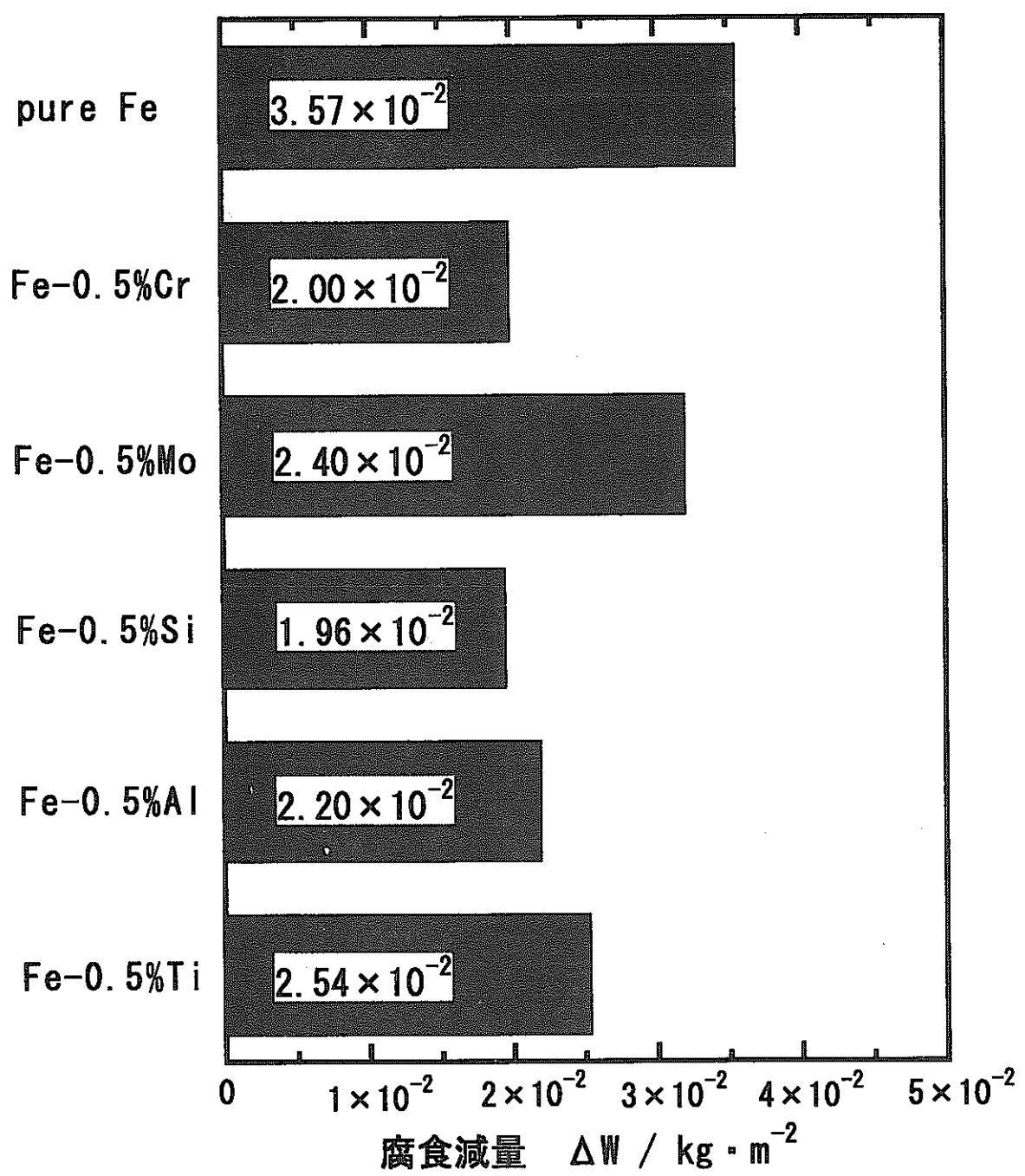


図12 Fe_3O_4 皮膜付き2成分系低合金鋼の脱気模擬ベントナイト接触水中での浸漬腐食試験(298K、10d)における腐食減量

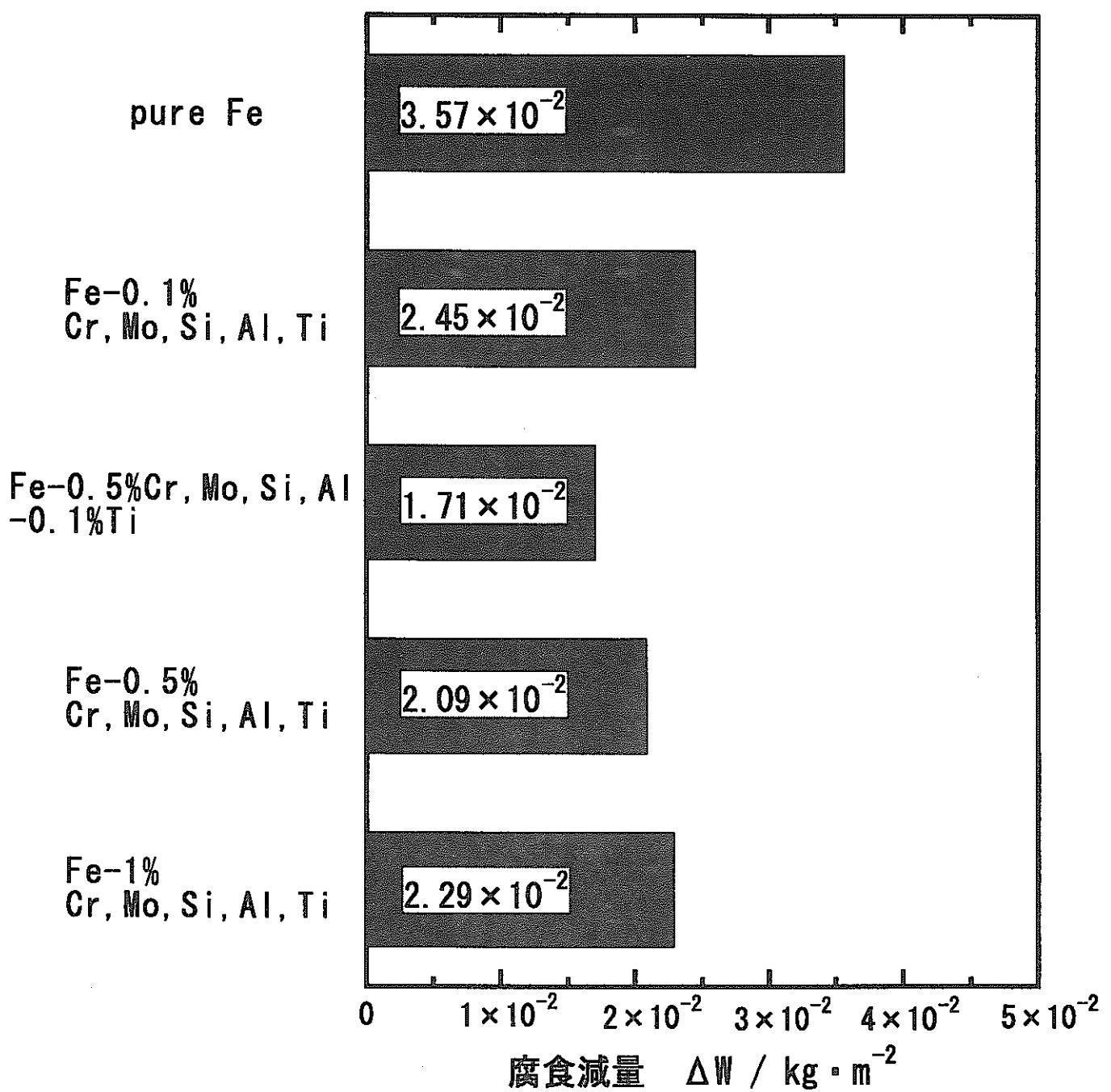


図13 Fe_3O_4 皮膜付き6成分系低合金鋼の脱気模擬ベントナイト接触水中での浸漬腐食試験(298K、10d)における腐食減量

腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構 — IV

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻
水流 徹, 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に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て、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⁾。さらに前年度の報告^{5,6)}では、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、鉄上ではVolmer-Tafel機構、マグネタイト上ではVolmer-Heyrovsky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桁小さく、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た。

しかしながら、前年度の報告では測定したpH範囲が狭かったことから、今年度の研究ではより広いpH範囲で水素発生反応機構を調べるとともに、マグネタイトに添加元素を加えることにより水素発生反応機構とその速度を制御する可能性について予備的な検討を行った。

2. 実験方法

試料：純鉄板を約10mm×7mmに切り出しエポキシ樹脂に埋め込んだものを、エメリー紙により2000番まで研磨後、メタノールおよび蒸留水中で超音波洗浄して、実験に使用した。マグネタイトはサイクル機構から提供された結晶で、約5mm×5mmに切り出しエポキシ樹脂に埋め込んだ。その後の処理は純鉄とほぼ同じである。

マグネタイト上での水素発生反応を加速する可能性を検証するために、マグネタイトにPdを電解めっきした試料についても実験を行った。電解は50μA/cm²の定電流で行い、析出するPd量の調整は電解時間を変えることによった。析出が100%の電流効率であれば数原子層から数十原子層の厚さとなる。

溶液：0.5N硫酸ナトリウム溶液をpH調整したものおよびホウ酸(0.2M)・クエン酸(0.05M)溶液とリン酸ナトリウム(0.1M)溶液の混合溶液によるpH緩衝溶液を使用した。いずれの溶液も精製窒素ガスにより長時間脱気し、電解セルにも精製

窒素ガスを流し続けることにより、カソード反応に対する酸素の影響をできるだけ少なくした。

実験手順：機械研磨・洗浄した試料を溶液を入れた電解セルにセットした後、再び精製窒素ガスで 10~30min 脱気した。分極曲線の測定は、浸漬電位から卑の方向へ 1mV/s の速度で活発な水素発生反応が確認される電位まで電位走査した。カソード分極が終わる度に電極を取り出して機械研磨を行い、電極表面の変化（マグネタイト上への金属鉄の析出）の影響を除いた。

3. 実験結果と考察

3.1 硫酸ナトリウム溶液中での水素発生反応

図1および図2は、pH4.0~9.5に調整した0.5N硫酸ナトリウム溶液中におけるマグネタイトと鉄の分極曲線である。マグネタイトでは、マグネタイトの還元に続く水素発生反応でTafel領域が見られる。それぞれのTafel勾配をまとめると表1になる。

表1 硫酸ナトリウム溶液中での水素発生反応のTafel勾配

溶液のpH	Tafel勾配 (mV/dec)	
	Fe ₃ O ₄	Fe
4.0	27.4	113
5.25	30.3	112
9.5	48.4	112

前年度の報告では、pH範囲が7.19から9.4のホウ酸-ホウ酸ナトリウム緩衝溶液中で、マグネタイト上の水素発生反応のTafel勾配は46mV/dec、鉄上では120mV/decであった。今回の実験結果は前回の報告とほぼ一致するが、低pHのマグネタイト上のTafel勾配がpHの低下に伴って小さくなっているように見える。

3.2 pH緩衝溶液中での水素発生反応

硫酸ナトリウムに対して、広い範囲でpH緩衝性を示すホウ酸(0.2M)・クエン酸(0.05M)溶液とリン酸ナトリウム(0.1M)溶液の混合溶液で作成した緩衝溶液中でカソード分極曲線の測定を行った。pH3.0から9.5の範囲の溶液で測定されたマグネタイトの分極曲線を図3に、水素発生電位近傍を拡大したものを図4に示す。マグネタイトの還元電位範囲での挙動は必ずしも一致しないが、水素発生領域ではTafelの式に従う直線域が見られる。鉄の分極曲線は示していないが、同様にTafel式に従う領域が見られた。表2はこれらの結果をまとめたものである。

表2 pH 緩衝溶液中での水素発生反応の Tafel 勾配

溶液の pH	Tafel 勾配 (mV/dec)	
	Fe ₃ O ₄	Fe
3.0	49.3	137
3.5		141
4.0		147
5.0	37.8	
7.0	31.0	148
9.5	23.4	152

マグнетタイトでは pH の増加で Tafel 勾配は減少するが、鉄では大幅な変化は見られない。さらに、前年度のホウ酸-ホウ酸ナトリウム溶液や前節で述べた硫酸ナトリウム溶液の場合ともやや異なる勾配となった。これは、水溶液中のアニオン種によって水素発生反応機構が影響されることを示しており、今後、水素発生反応機構を論ずる場合にはアニオン種とその濃度を制御した解析が必要であることを示している。

図5は一定の電位 ($E = -1.0\text{V}$) におけるマグネットタイトおよび鉄条での水素発生電流の対数を pH に対してプロットしたものである。図中の勾配は水素イオンに対する反応次数に対応することとなり、図より鉄については $(\partial \log i / \partial \text{pH}) = -0.2$ で、マグネットタイトについては $(\partial \log i / \partial \text{pH}) = -1.0$ となっている。一方、前回報告した鉄上での反応が Volmer-Tafel 機構でマグネットタイト上では Volmer-Heyrovsky 機構であるとすれば、それぞれの水素イオン(水酸化物イオン)に対する反応次数は 0 および -1 であることから、実験結果と一致するように見える。

しかしながら、Tafel 勾配は一致していない。図6は硫酸ナトリウム溶液と緩衝溶液中での Tafel 勾配の pH 依存性を示したもので、硫酸ナトリウム溶液中の鉄の場合を除いて Tafel 勾配が pH に依存する傾向が見られ、厳密には前年度の報告で結論した水素発生機構が成立していないことがわかる。これらについては、今後より詳細な検討が必要である。図5の結果は、中性溶液およびさらにアルカリ性の高い溶液では、マグネットタイト上での水素発生は鉄上に比べ数桁低い水素発生速度であることを示している。

3.3 Pd を付着させたマグネットタイト上での水素発生反応

マグネットタイト上での水素発生反応速度を制御しその速度を抑えるためには、マグネットタイトの組成を変化させることによって反応を制御する方法が考えられる。最も単純には、水素過電圧の大きな金属または酸化物を付着・析出させれば、水素過電圧が増加し水素発生速度が減少するはずである。水素過電圧の大きな金属としては水銀、亜鉛、カドミウムなどが知られているが、水素発生電位域で安定かつ水素過電圧の大きな酸化物についての知見はほとんどない。今回の研究では、水素発生

の抑制とは逆に、水素過電圧の小さな Pd をマグネタイト上に析出することにより、水素発生反応の加速が可能かどうかを調べた。

図7は、Pdめっき液中で $50\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流でマグネタイトに 0~24min 間のめっきを施した試料の pH 7.0 の緩衝溶液中のカソード分極曲線である。また、図8は水素発生反応が起こっている $-1000\sim-1150\text{mV}$ の範囲を拡大したものである。両図から、Pd の析出によってマグネタイトの還元反応および水素発生の Tafel 勾配はほとんど影響を受けていないことがわかる。同様の結果は pH 5.0 および 9.5 の溶液でも観察された。図5および6の -1.0V における水素発生電流と Tafel 勾配の pH 依存性で、 \diamond で示されたプロットは異なる時間 Pd めっきを施した試料のもので、めっきをしなかったものとほとんど同じ挙動を示していることがわかる。すなわち、水素発生の反応速度および反応機構はほとんど影響を受けなかったことを示している。言い換えると、少量の水素反応加速因子が存在しても、マグネタイト上での水素発生反応は容易に加速されないと見える。

今回の実験でのめっき厚さは、100%の電流効率で均一に電着した場合に数原子層から数十原子層の厚さで、島状または粒状に析出していた場合でも顕微鏡による確認はこんな程度であり、実際、顕微鏡で析出物は確認されなかつた。

今後、水素発生反応速度を制御するためには、十分にコントロールされた表面での実験が必要であるといえる。

4. おわりに

今年度の研究から以下のことが明らかになった。

- (1) 中性から微酸性溶液中の鉄およびマグネタイト上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-Heylovsky 機構により説明されるが、水溶液のアニオン種によって違いが見られる。
- (2) 水素発生反応速度の pH 依存性から、マグネタイト上での水素発生速度は中性から微アルカリ性の環境では鉄上よりも数桁小さいことが示された。
- (3) マグネタイトに少量の Pd をめっきしても水素発生の反応速度および反応機構は大幅に変化しない。しかしながら、水素発生速度の制御にはさらにコントロールされた表面状態での実験が必要である。
- (4) 筆者らは、地層処分環境で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。

参考文献

- 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), 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)
- 6) 水流 徹, Md.R.Ali, 荒岡 礼, 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.63 (2001)

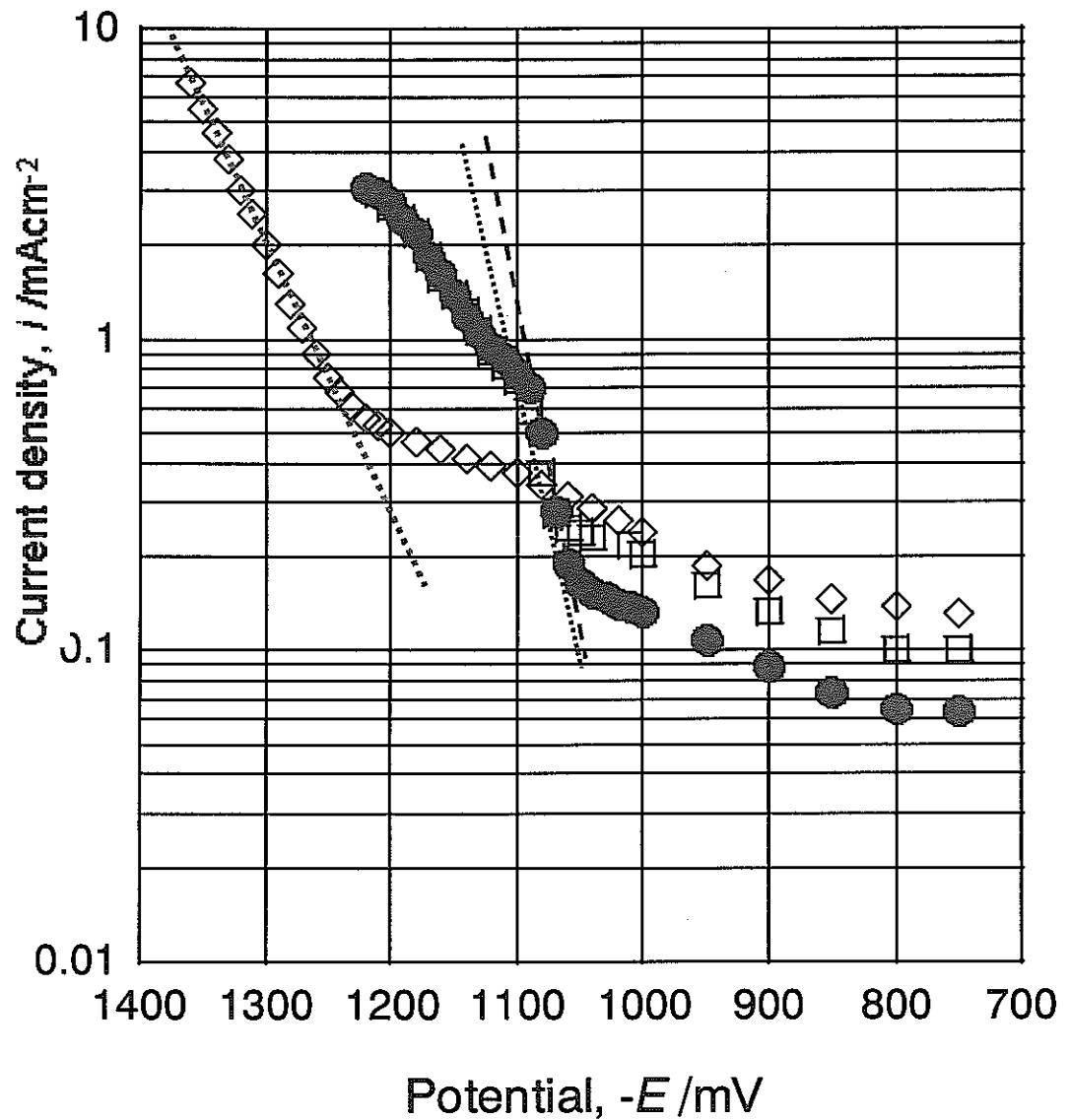


図1 pH 4～9.5 の硫酸ナトリウム中におけるマグネタイトの分極曲線
 ● ; pH 4.0, □ ; pH5.3, ◇ ; pH9.5

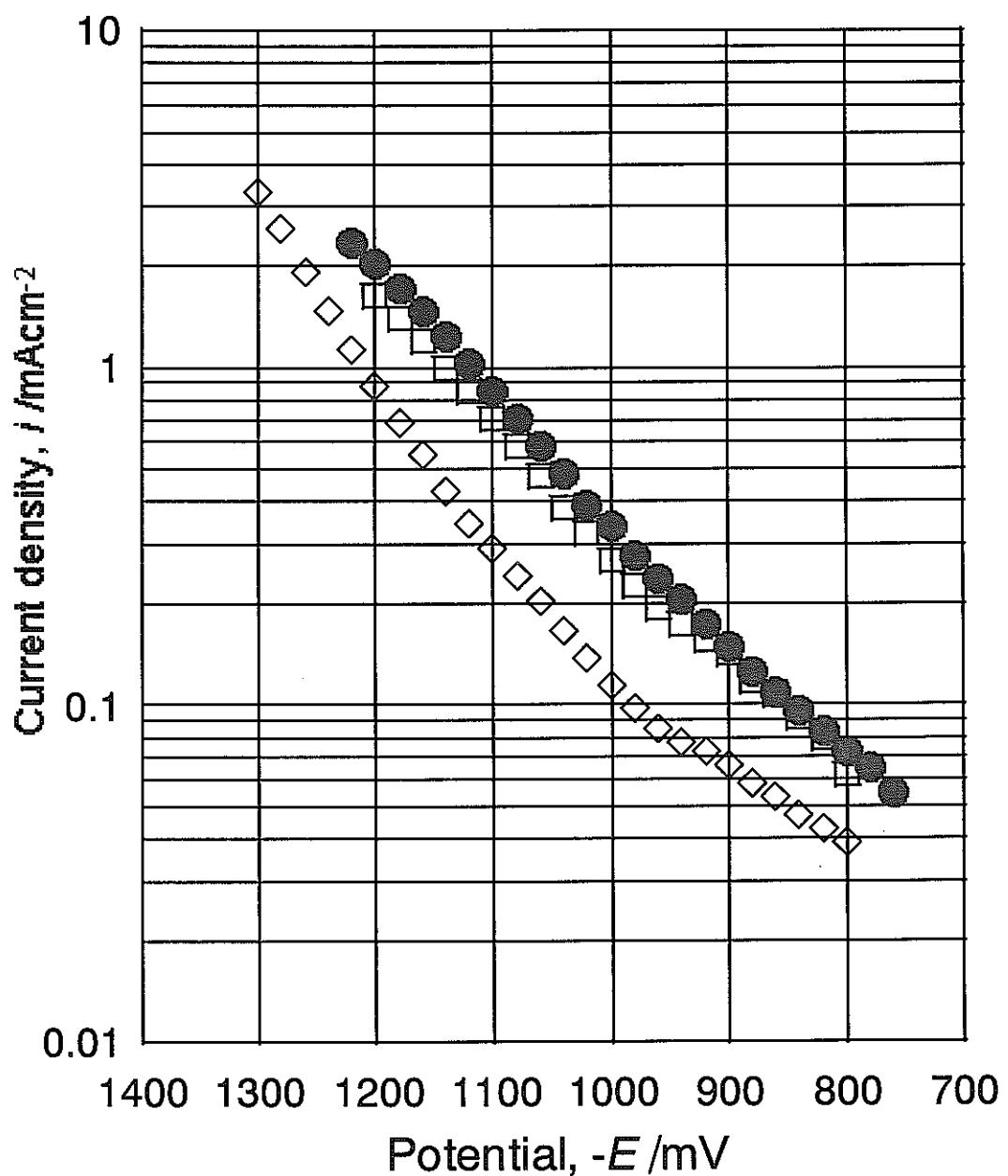


図2 pH4～9.5の硫酸ナトリウム溶液中での鉄のカソード分極曲線
 ●; pH 4.0, □; pH 5.3, ◇; pH 9.5

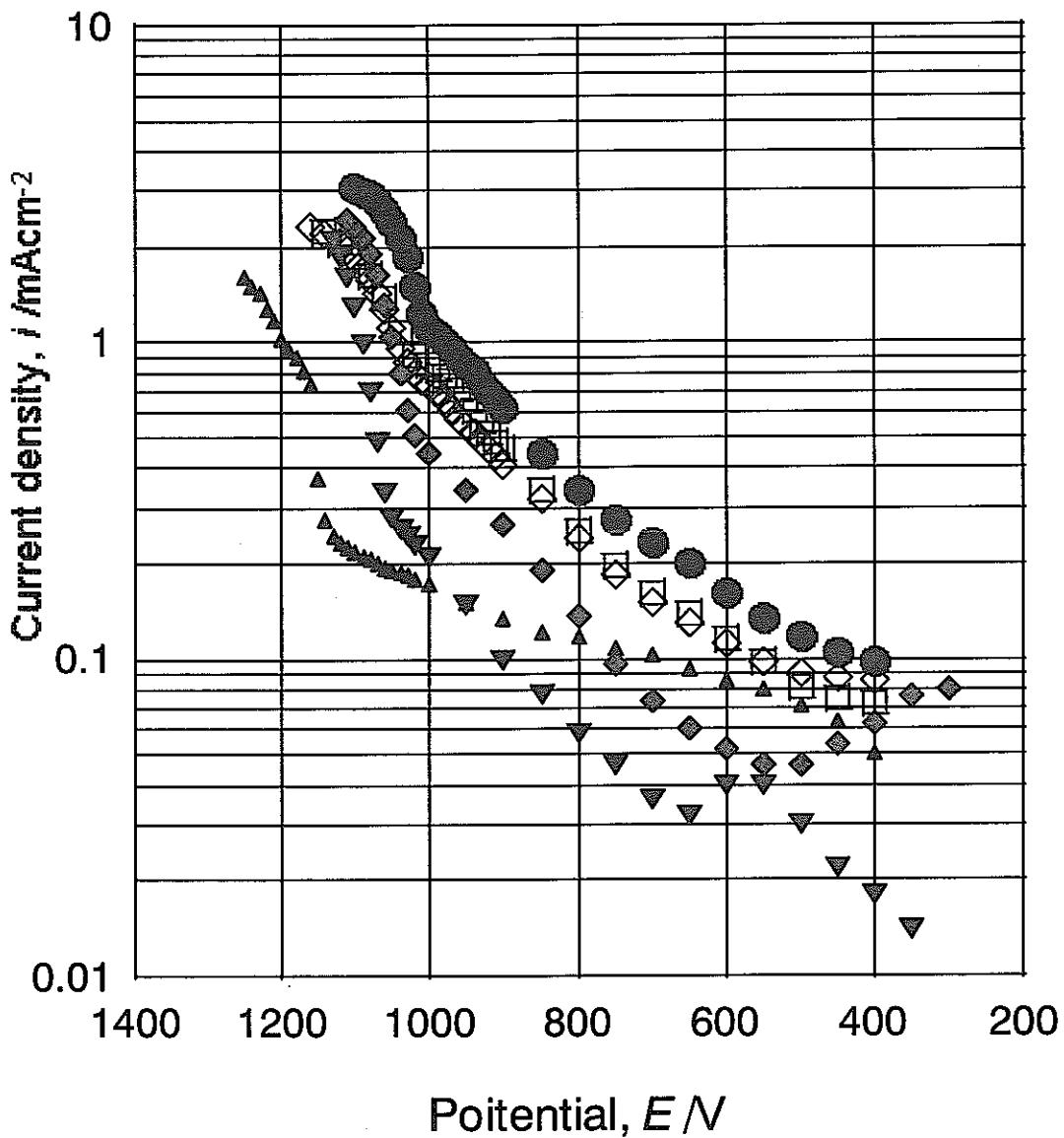


図3 pH3.0～9.5の緩衝溶液中でのマグнетイトのカソード分極曲線
 ● ; pH3.0, ◆ ; pH5.0, ▽ ; pH7.0, ▲ ; pH9.5

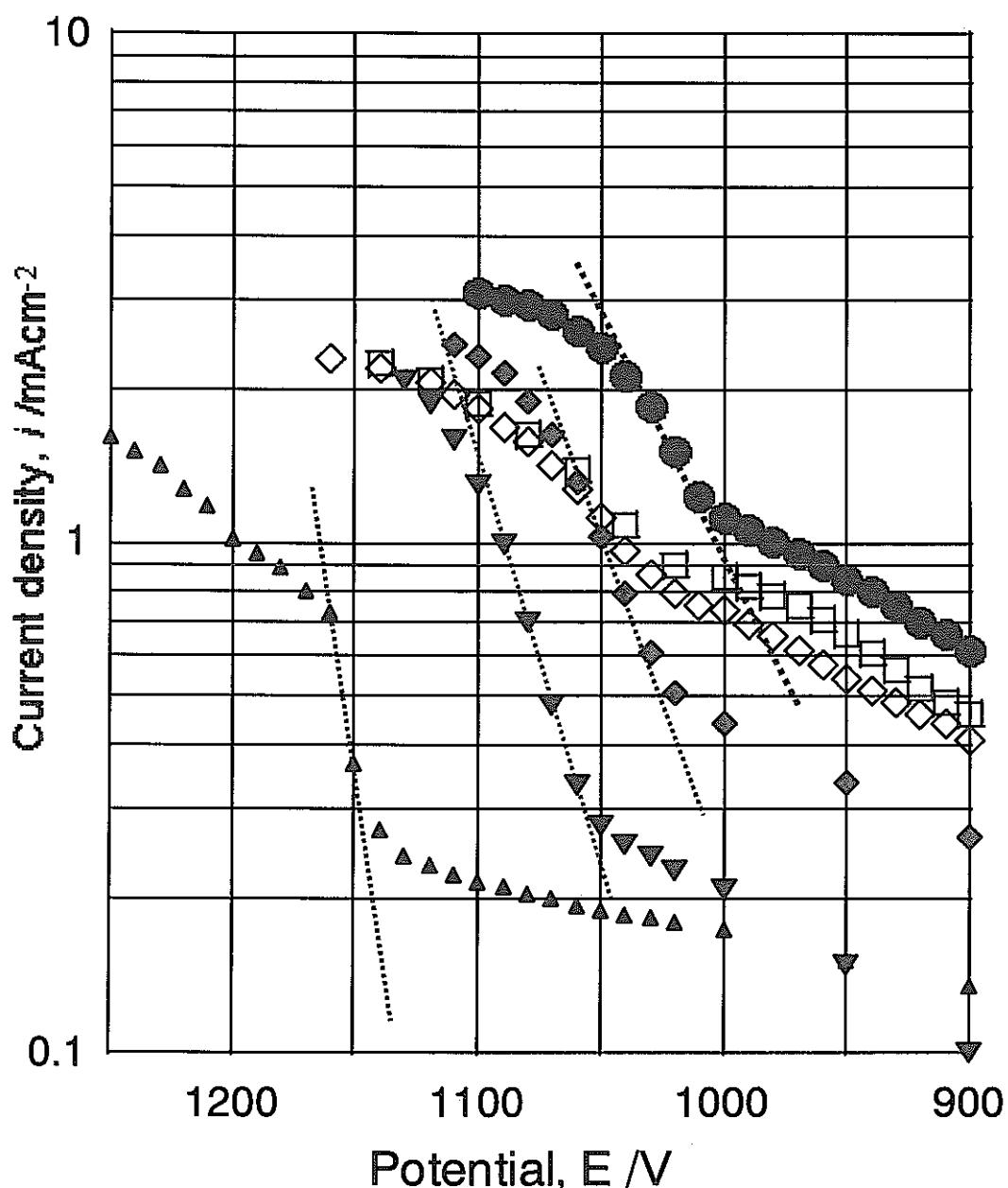


図4 pH3.0～9.5 の緩衝溶液中でのマグнетタイトのカソード分極曲線
 ● ; pH3.0, ◆ ; pH5.0, ▽ ; pH7.0, ▲ ; pH9.5

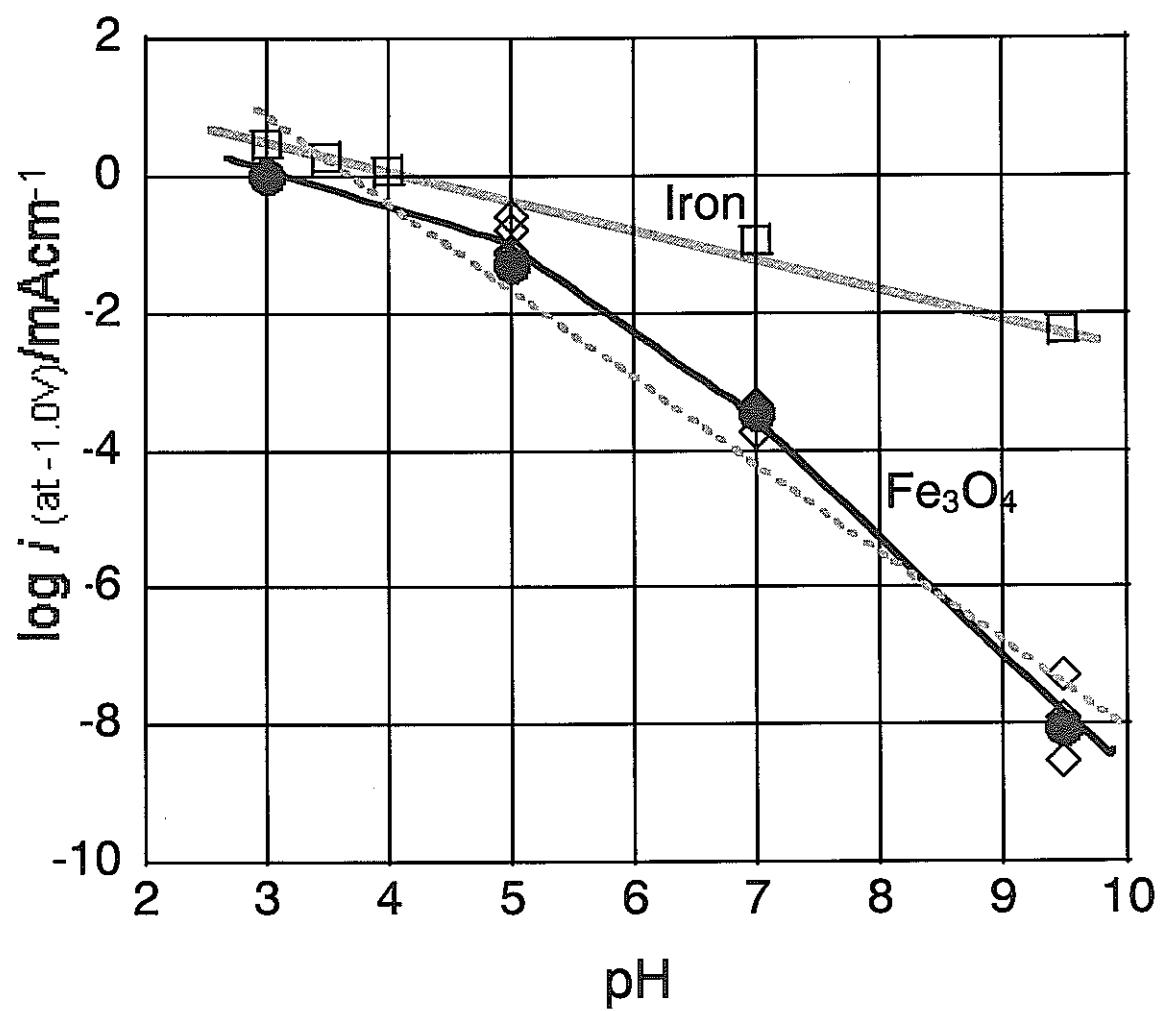


図 5 鉄およびマグнетイト上での水素発生反応の
一定電位($E = -1.0\text{V}$)におけるカソード電流の pH 依存性

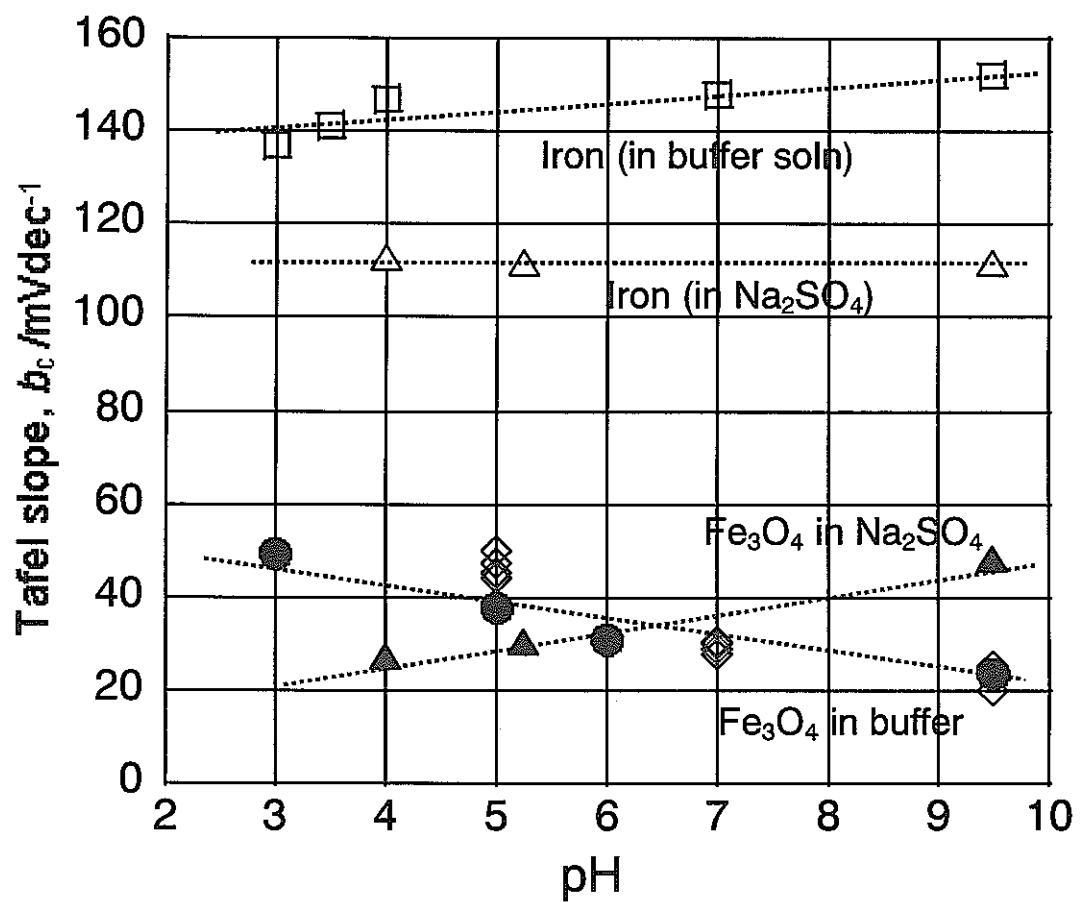


図6 鉄およびマグнетイト上での水素発生反応の Tafel 勾配の pH 依存性

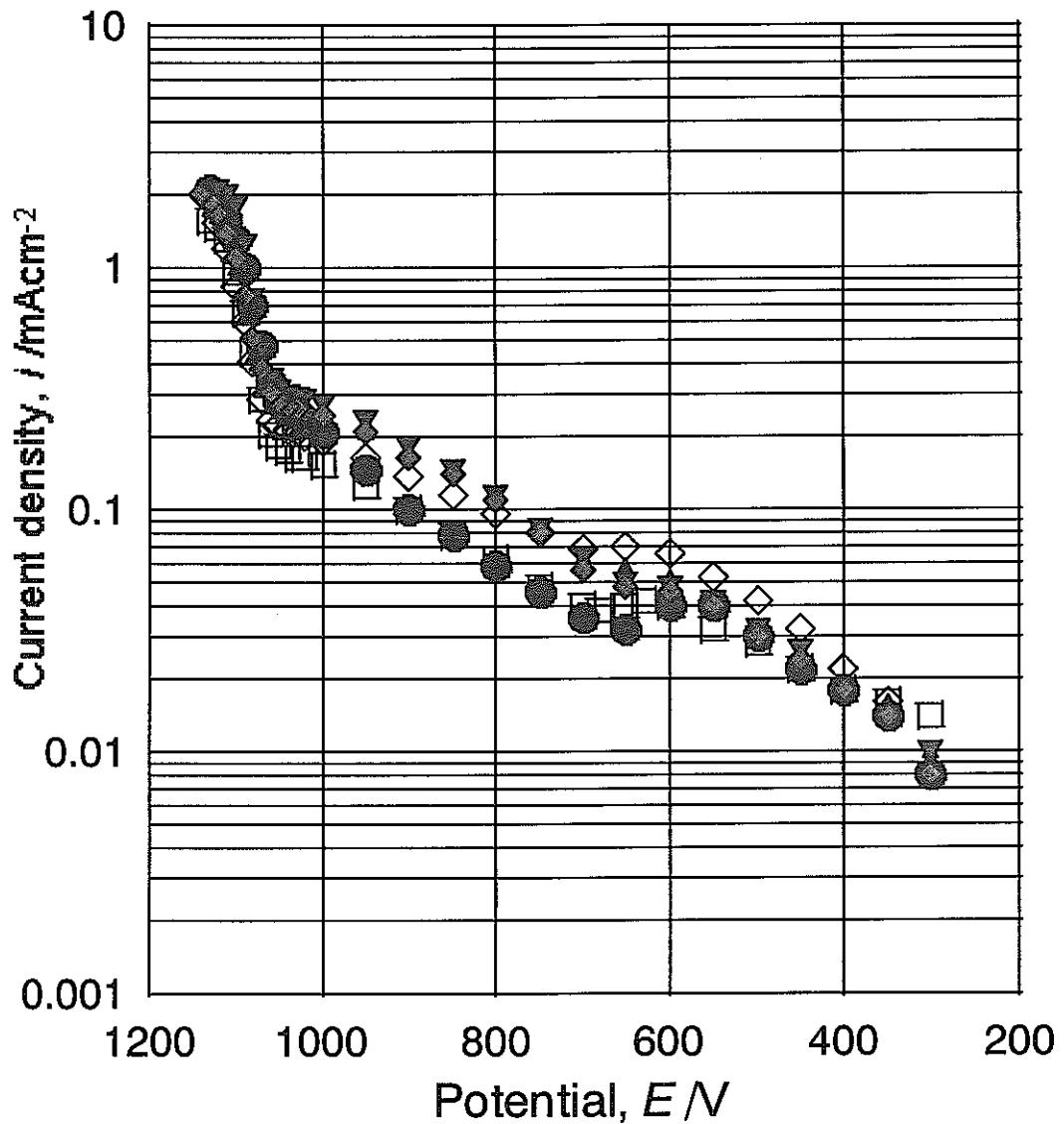


図7 異なる時間PdめっきをしたマグネタイトのpH7.0の緩衝溶液中での
カソード分極曲線
 □ ; 0min, ◇ ; 4min, ▼ ; 8min, ◆ ; 16min, ● ; 24min

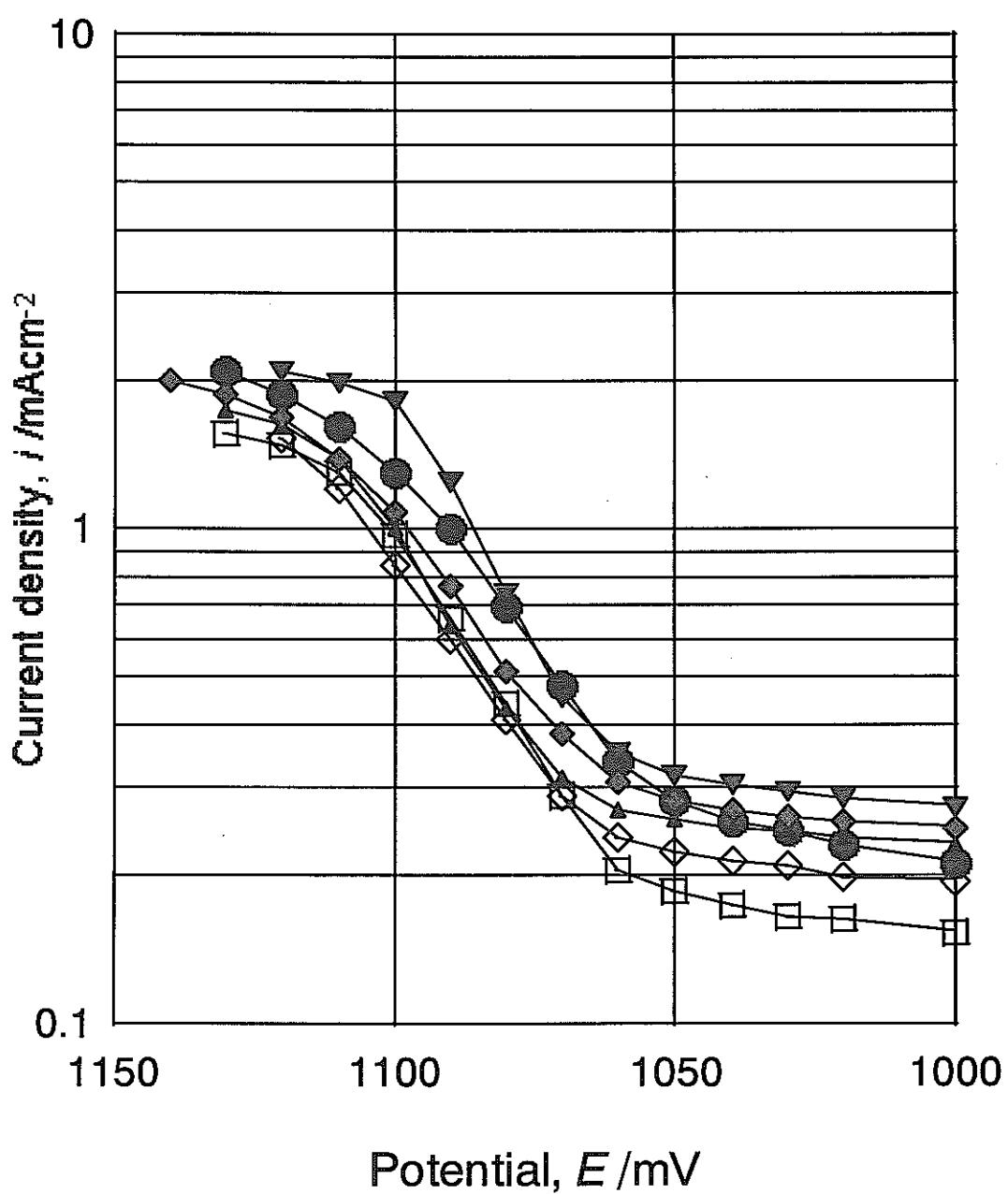


図8 異なる時間PdめっきをしたマグнетイトのpH7.0の緩衝溶液中での
カソード分極曲線
□ ; 0min, ◇ ; 4min, ▼ ; 8min, ◆ ; 16min, ● ; 24min

超音波照射を利用した還元性環境下での純チタンの腐食速度の推定

大阪府立大学大学院工学研究科 井上博之

1 はじめに

耐食性オーバーパックへの、工業用純チタンならびに低合金チタン(Ti-Pd合金)材料の適用が検討されている。耐食性オーバーパック材料の寿命評価において、最も基本となるパラメータは、処分環境における全面腐食速度と言える。しかしながら、処分環境に相当する、弱アルカリ性水溶液中でのチタンの腐食速度は著しく小さく、有意な測定値を得るのは容易ではない。このため、重要なパラメータであるにも関わらず、処分環境に準ずる環境においてチタン材料の全面腐食速度を測定した例は極めて少ない [1]。

溶液中に浸漬した金属に超音波を照射すると、気泡の崩壊(キャビテーション)にともなう衝撃によって表面皮膜が破壊され、金属の腐食が加速される。筆者は、この加速効果を利用し、短期間の実験室試験でチタン材料の全面腐食速度を推定する手法を発案した(図1)。本手法では、まず、(1)浸漬したチタン試験片に超音波を照射し、その溶出量がICPなどの溶液分析法によって充分に定量可能なレベルに至るまで、チタンの腐食を加速する。(2)この溶出量の測定を、種々の照射強度において繰り返しあない、照射強度と溶出量(腐食速度)との関係を明らかにする。(3)得られたデータをプロットしたグラフにおいて、照射強度0への外挿値を求める。(4)この外挿値は、自然状態における腐食速度と見なせる。この方法は、測定の困難な微小な腐食量を短期間で求められるだけではなく、浸漬以前に大気中で形成された皮膜によって生じる測定誤差を軽減できる可能性もある。なお、図1の各軸は、一般には非線形となる。

本研究は、保守側での純チタンの全面腐食速度を、超音波照射を利用して推定することを目的としておこなった。また、超音波照射がチタンの分極特性へ与える影響についても検討した。なお、ここでの“保守側での推定”とは、試験片の電位を、処分環境中での水素発生の平衡電位にほぼ等しい、-500mV vs Ag/AgClに制御して測定をおこなったことを意味する。チタン材料の腐食速度は、環境の雰囲気が酸化性から還元性に移行するに従い増加すると考えられている[1-3]。また、チタンの腐食反応速度は小さいことから、完全に脱気された状態においても、材料の電極電位は水素発生の平衡電位を下回ることはないと推察される。つまり、-500mVの設定電位は処分環境でのチタンの全面腐食にとって最も厳しい条件と考えられる。

2 実験方法

2. 1 試験極

試験片材料には、株式会社ニラコより購入した純チタン板（厚さ：1mm, 純度：99.5mass%以上）を用いた。ワイヤ放電加工機を用いて、このチタン板から直径20mm, 厚さ1mmの円盤試験片を切り取った。円盤試験片の表面をエメリ紙を用いて2000番まで研磨仕上げした後、アセトン中で超音波洗浄した。洗浄した試験片の片面（超音波を照射しない側）全体に、粘着性のテフロンシートを貼り付けた。また、リード線として純チタン線（直径：0.5mm, 純度：99.5mass%以上）を試験片の中心部にスポット溶接した。次に、先端部にシリコンシーラントを塗布したガラス管にリード線を差しこみ、ガラス管と試験片を固定した（図2の“試験極”を参照）。シリコンシーラントが固化するまでの間に、試験片面とガラス管が直角になるよう調整した。分極測定ならびにTi溶出量の測定（2.4節）のいずれの場合も、この手順に従って作成された試験極を使用した。

2. 2 測定系

測定系ならびに超音波照射装置の概要を図2に示す。超音波発振器には株式会社カイジョー製のTA4021型超音波発生装置を使用した。同発振器は出力調整器が内蔵されており、発信出力を0から最大出力（200W）まで変化させることができる。振動子には同じくカイジョー製の4461型振動子を使用した。この振動子の開口直径は65mmであり、円盤試験片の直径よりも充分に大きい。したがって、円盤試験片の下面（露出面）には均一な強度の超音波が照射できていると考えられる。試験槽はガラス製で底部の厚さは1mmである。この試験槽を直接振動子の上に置き超音波の照射をおこなった。試験槽の上部は、試験液の蒸発を軽減するため水冷ジャケットを設置した。試験槽上部の写真を図3に示す。試験片はその下面が試験槽の内側の底部から2mmの高さになるようにセットした。対極にはPtリングを使用した。また参考電極による電極電位の測定はルギン毛管を介しておこなった。ルギン毛管の先端は、試験片下面の外周部近傍にセットした。

2. 3 試験液

試験液には次の組成を持つ、模擬ベントナイト接触水を使用した。



試験液の温度は、いずれの測定においても60°Cとした。実験中、この液温が保たれるように恒温水槽の水温を温度調節器で制御した。試験液は測定前に30分以上Arガスで脱気してから使用した。また、アノード分極曲線を測定する場合には、測定中も、連続してArガスの吹き込みをおこなった。

2. 4 Ti 溶出量測定

試験極の電極電位をポテンショスタットを用いて所定の値に制御したまま、所定の強度で 15 時間超音波を照射した。試験終了後に、試験液中に含まれている Ti イオンの濃度を ICP(島津製作所製 ICPS-7500 型)を用いて定量した。検量線は標準添加法によって作成した。すなわち、照射実験用に使用した試験液の一部を保管しておき、それに原子吸光分析用のチタン標準溶液（和光純薬工業製）を 0(無添加), 20ppb, 100ppb, 200ppb 添加した溶液を用いて検量線を決定した。

3 結果ならびに考察

3. 1 アノードならびにカソード分極特性

図 4 に、アノード分極特性への超音波照射の影響を検討した結果を示す。図中の I の値は、超音波発振器の出力調整器の目盛値（最大出力時：10）を示す。 $I = 4$ ならびに 8 で測定されたアノード分極曲線の不働態領域での傾きは、超音波を照射していない場合と比較し、明らかに大きくなっている。この結果は、超音波の照射によって不働態皮膜が破壊され、見かけの皮膜抵抗（つまりは皮膜厚さ）が減少したことを見ていると考えられる。

カソード分極特性への超音波照射の影響を調べた結果を図 5 に示す。図 4 に示したアノード分極の場合とは異なり、分極曲線は照射強度によって大きく変化している。照射強度に応じてカソード分極曲線が高電流密度側へ移行した（照射によってカソード電流が増加した）理由としては、以下の 2 つが考えられる。まず、照射強度が高いほど皮膜を破壊する効果は大きいと推察されることから、

- (1) 照射強度の増加に応じて見かけの皮膜抵抗が減少し、水素イオンの還元反応などが加速されたと考えられる。

水溶液に超音波を照射すると、放射線を照射した場合と同じく、以下のラジカル反応にしたがって過酸化水素が生成することが知られている。



過酸化水素の溶液中での生成速度は照射強度が高いほど大きくなることから、

- (2) 照射強度の増加にしたがい過酸化水素の濃度が高くなり、その還元反応による電流が増加した可能性がある。

次節での検討結果より、実際には、(1) ならびに (2) の両者の機構によってカソード電流の増加が生じたと考えられる。

図6は、電極の電位を-400mVならびに-800mV vs Ag/AgClに設定した状態において、一定時間毎に照射強度を変化させた際のカソード電流の変化である。いずれの照射強度においても、カソード電流は、ほとんど経時変化していない。

3. 2 超音波照射による過酸化水素の生成速度

図7に、 $I=8$ の強度で超音波を照射した試験液中での、過酸化水素濃度の変化を測定した結果を示す。試験開始後 2400 s までは自然状態で照射をおこない、その後は、試験極の電位を-500mV vs Ag/AgClに制御した。過酸化水素の濃度は KI 水溶液を用いた比色法によって定量した[4]。自然状態における過酸化水素の生成速度は $0.029 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ であったのに対し、電位制御後の速度は $0.019 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ となつた。両者の差 $0.010 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ は、試験極での過酸化水素の還元によってもたらされたと推察される。測定時の試験液の液量が 62mL であったことから、生成速度の減少分を還元速度に換算すると $0.62 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$ となる。過酸化水素の還元反応は 2電子反応であることから、電流値に換算すると

$$2 \cdot 0.62 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \cdot 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} / 3.14 \text{ cm}^2 = 38 \mu\text{A/cm}^2$$

となる。図5のカソード分極曲線における -500mV での $I=8$ ならびに 0 における電流値は、それぞれ $114 \mu\text{A/cm}^2$ と $22 \mu\text{A/cm}^2$ である。したがって、超音波照射によるカソード電流増加の約4割は、過酸化水素の還元反応によって担われていたと判断される。

図8には、試験開始後 2700s 以降の時間帯において、試験極の電位を-800mVに制御した際の過酸化水素濃度の経時変化を示す。照射強度は図7での結果と同じく $I=8$ とした。設定電位を-800mVまで低下させると、-500mVの場合とは異なり、電位制御をはじめると、過酸化水素濃度の増加はなくなる。したがって、この条件下では、自然状態での過酸化水素の生成速度と同じ速度で、試験極での過酸化水素の還元反応が生じていると判断される。自然状態での過酸化水素の生成速度である $0.027 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ と等価な、過酸化水素の還元電流値は $102 \mu\text{A/cm}^2$ となる。図5に示された、-800mVでの $I=8$ ならびに 0 におけるカソード電流値は、それぞれ $280 \mu\text{A/cm}^2$ と $80 \mu\text{A/cm}^2$ であることから、この場合も照射による増加分の約半分は過酸化水素の還元反応によって供給されていたと判断される。

3. 3 電極電位による Ti 溶出量の変化

電極電位に対する Ti 溶出量の変化を検討するため、種々の設定電位下ならびに自然状態でのチタンの溶出量を測定した。超音波の照射強度は $I=8$ ならびに 4 とし、15 時間照射後の溶出量を ICP を用いて測定した。結果を図9に示す。いずれの電位においても、より照射強度が高い $I=8$ における溶出量が $I=4$ での結果を上回った。

しかしながら、電極電位に対する依存性については、電位が低いほど（還元性雰囲気になるほど）溶出量が低下するという結果となった。

3. 4 照射強度による Ti 溶出量の変化

pH=8 の環境での水素発生の平衡電位近傍である-500mV vs Ag/AgClにおいて、 $I=2,3,4,8,9$ の強度で 15 時間超音波照射をおこない、チタンの溶出量を測定した。得られたデータをプロットをして、 $I=0$ の外挿値を求めた結果、超音波非照射下における溶出量は 2.9ppb と推定された。外挿に用いた近似曲線は 2 次の多項式であり、係数は最小自乗法により決定した。試験液の容量は 80mL であったことから、試験液の比重を 1 と仮定して、年間の Ti 溶出量を概算すると、

$$2.9 \times 10^{-9} \text{ kg L}^{-1} / 15 \text{ hours} \cdot 80 \text{ mL} \cdot (24 \text{ hours} \cdot 365 \text{ days}) = 1.4 \times 10^{-4} \text{ g year}^{-1}$$

となる。円盤試験片の直径が 20mm、チタンの比重は 4.50 g cm^{-3} であることから、本条件下での推定全面腐食速度は以下のとおりとなる。

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ g year}^{-1} / 3.14 \text{ cm}^2 / 4.50 \text{ g cm}^{-3} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ cm year}^{-1} = 0.1 \mu \text{m year}^{-1}$$

4 おわりに

超音波照射を利用することにより、自然状態での微小な腐食の速度を、短時間の実験室試験で推定する手法を考案した。この方法を用いて、処分環境における水素発生の平衡電位にはほぼ等しいと考えられる、-500mV vs Ag/AgCl での純チタンの全面腐食速度を推定した。その結果、 $0.1 \mu \text{m year}^{-1}$ との推定値が得られた。しかしながら、本推定値の算出に用いた測定値は、いざれも 10~20ppb 程度に過ぎず、ICP での測定値の信頼性は必ずしも充分であるとは言えない。今後は、溶解速度の発振周波数依存性などについても検討をおこない、より大きな溶解量が得られるよう工夫してゆく必要があると考えられる。また、電気化学測定ならびに比色分析の結果から、超音波照射下の溶液中には、比較的高濃度の過酸化水素が存在しており、かつ、電極でのカソード還元電流の約半分が、過酸化水素の還元反応によって担われていることが判明した。過酸化水素は放射線の照射下においても生成することから、その存在がチタンの腐食に影響を与えるか否かについて、検討を進める必要があると考えられる。

文献

- [1] H.Mattsson and I.Olefjord: "Analysis of oxide formed on Ti during exposure in bentonite clay. 1. The oxide growth", Werkstoffe und Korrosion, Vol.41, p.383～390 (1990)
- [2] 安住和久, 他: “チタン不働態皮膜の電子的性質の経時変化の追跡” 材料と環境, Vol.46, p.176～179 (1997)
- [3] K.Azumi, et al.: "Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions", Corros. Sci., Vol.42, p.885～896
- [4] C.J.Hochanadel,: J Phys. Chem. Vol.56, p.597 (1952)

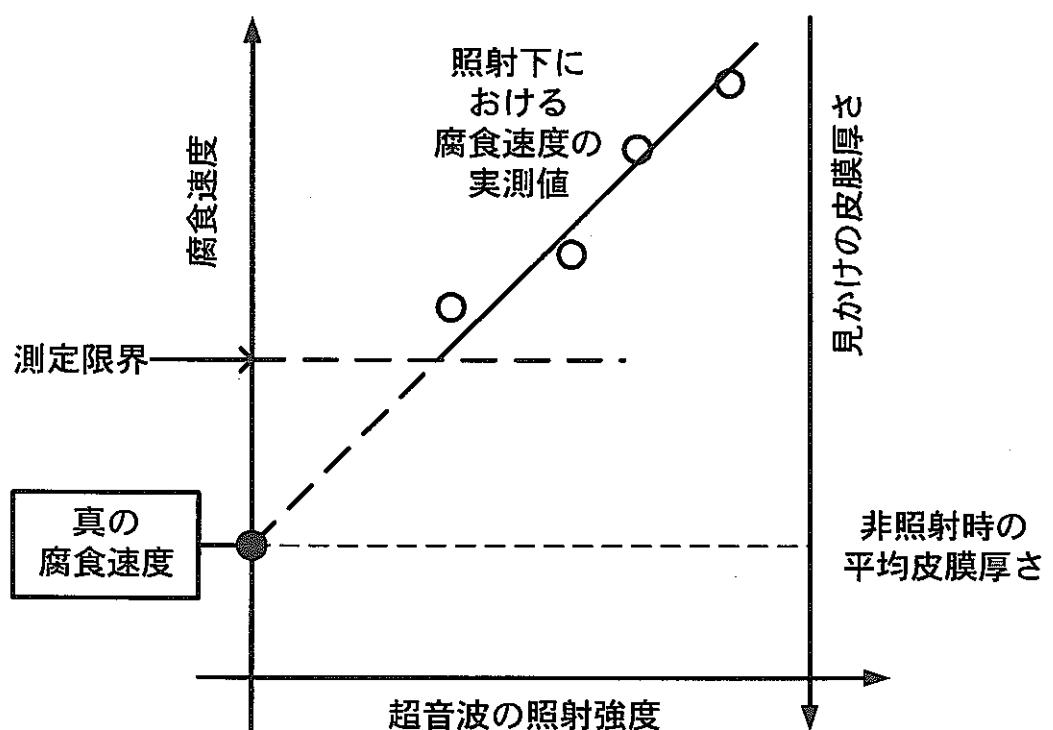


図1 超音波照射を利用した腐食速度推定の考え方

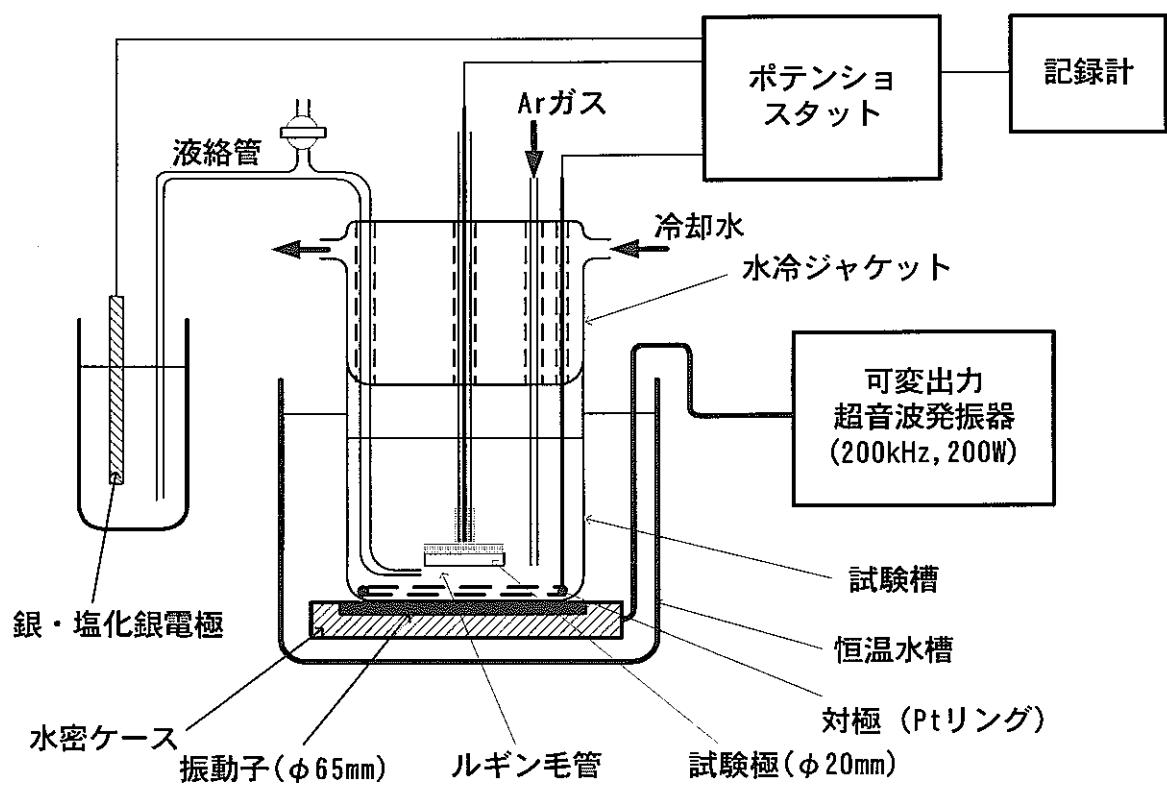


図2 測定系ならびに超音波照射装置の概要

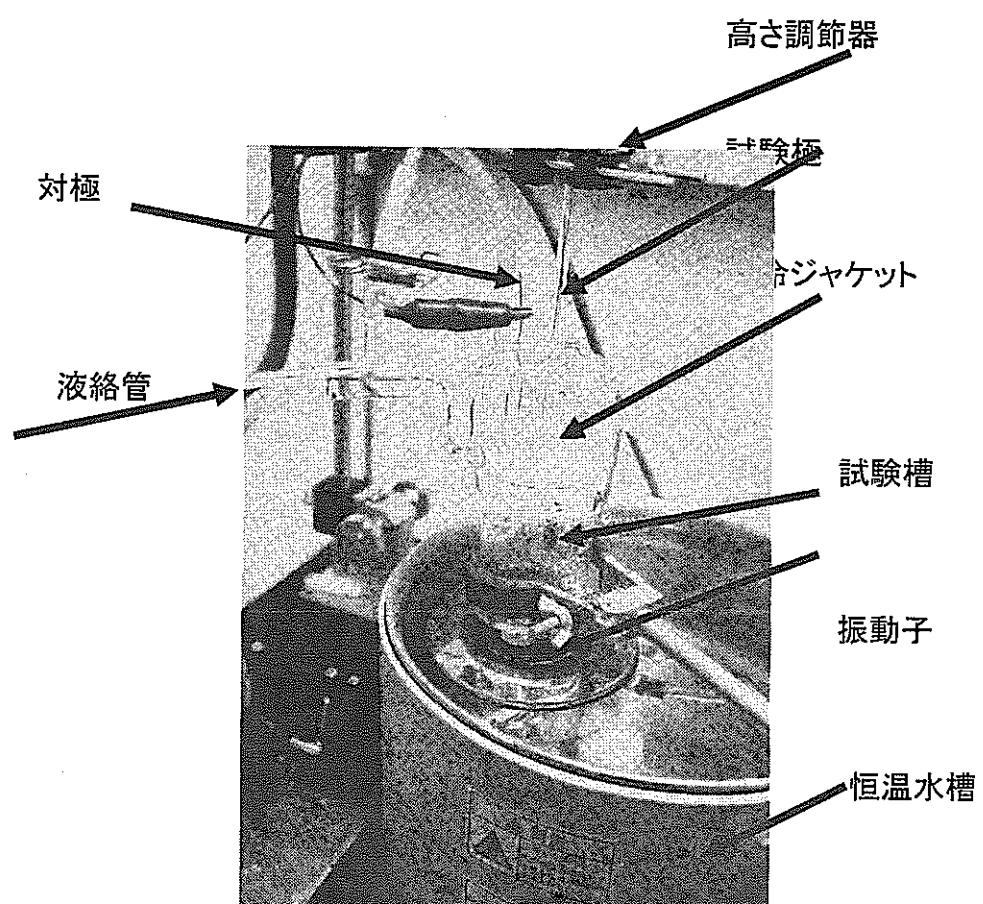


図3 試験槽上部の構成

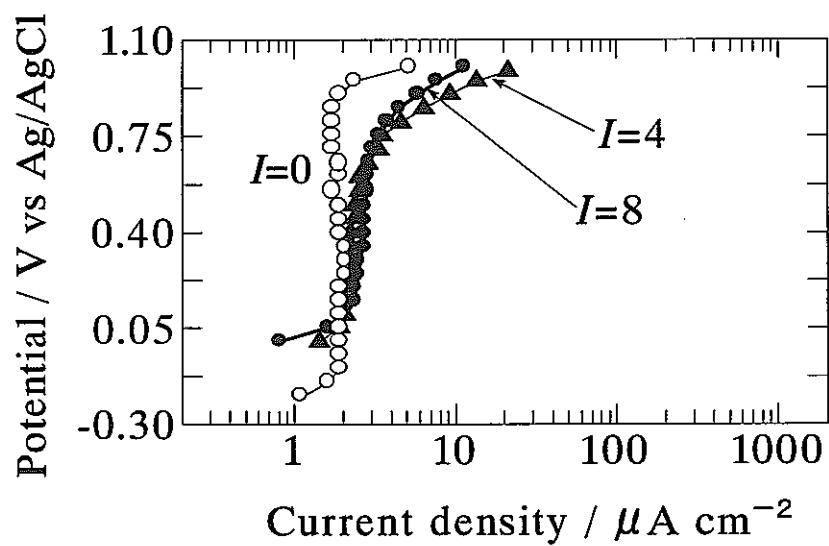


図4 超音波照射下におけるアノード分極曲線

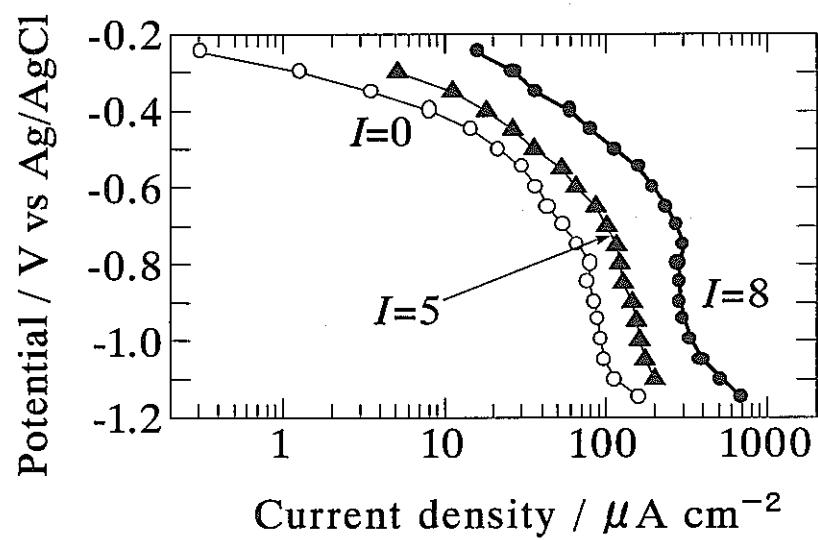


図5 超音波照射下におけるカソード分極曲線

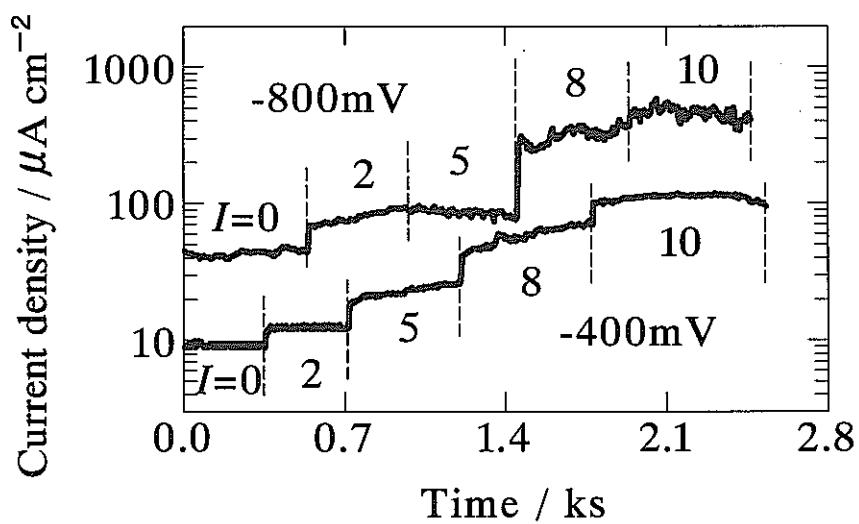


図 6 超音波照射強度によるカソード電流の変化

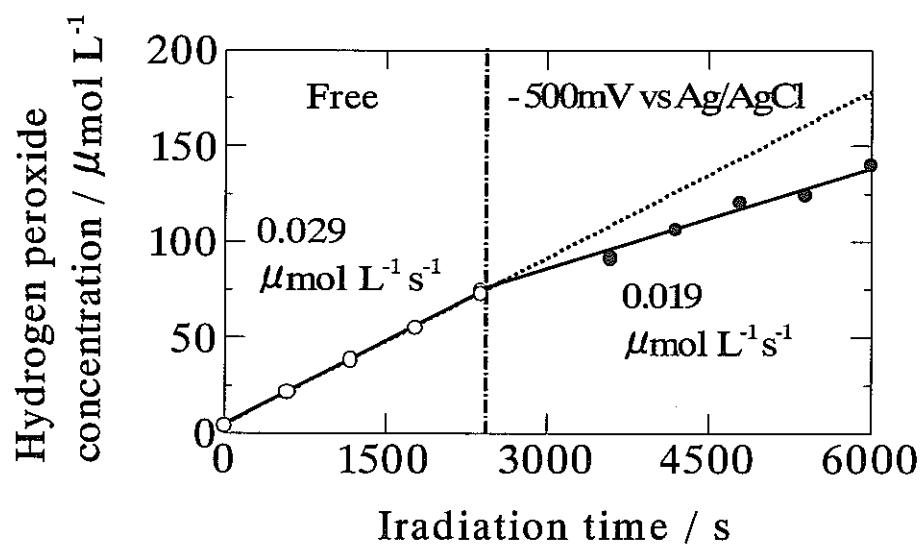


図7 自然状態（Free）における過酸化水素の生成速度ならびに
カソード電解（-500mV vs Ag/AgCl）による見かけの生成速度の減少

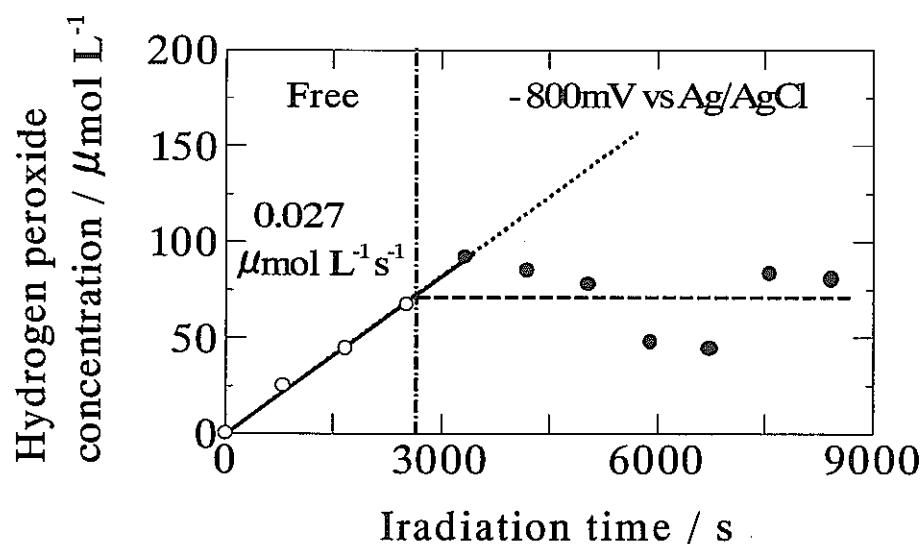


図8 自然状態（Free）における過酸化水素の生成速度ならびに
カソード電解（-800mV vs Ag/AgCl）による見かけの生成速度の減少

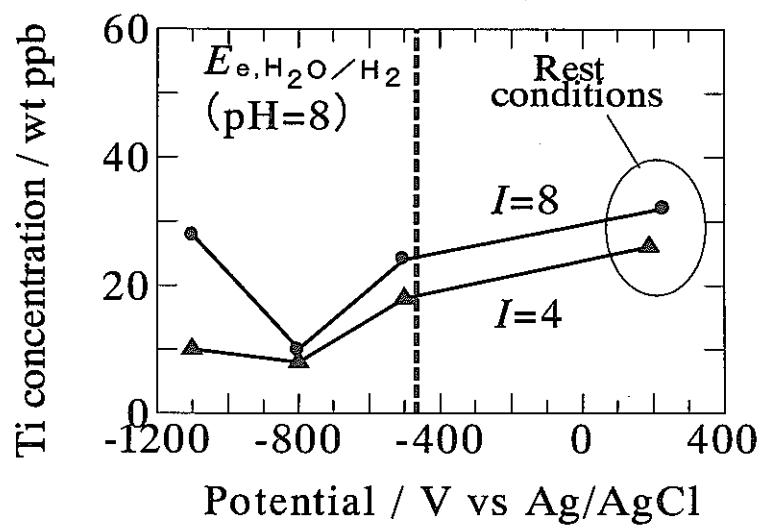


図 9 超音波照射下での純チタンの溶解に対する電極電位の影響

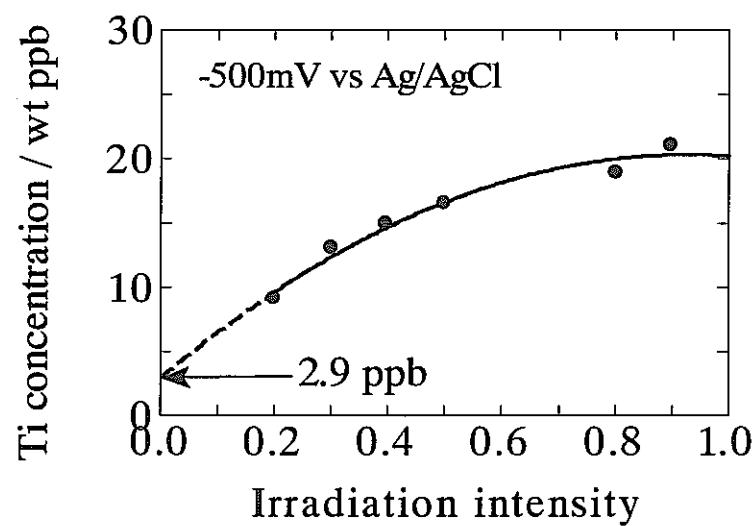


図 10 照射強度による純チタンの溶解量の変化と
非照射状態における溶解量の推定結果