

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)

2003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)
2003

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、**瀬尾真浩、***杉本克久、****水流徹、*****藤本慎司、*****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やくだてるべく、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との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

* 福井工業大学

** 北海道大学

*** 東北大学

**** 東京工業大学

***** 大阪大学

***** 大阪府立大学

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

(Document Prepared by other Institute, Based on the Trust Contract)

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

Abstract

A technical committee was organized in Japan Society of Corrosion Engineering (JSCE) to review and assess the study of overpack in JNC.

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

- * Fukui University of Technology
- ** Hokkaido Univ.
- *** Tohoku Univ.
- **** Tokyo Institute of Technology
- ***** Osaka Univ.
- ***** Osaka Prefecture Univ.

目 次

1. 炭素鋼腐食への電気化学ノイズモニタリング法の適用	1
2. オーバーパック使用環境下におけるチタン腐食特性評価	25
3. 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	35
4. 腐食生成物による鉄鋼の腐食の加速機構	89
5. 地層処分環境での純銅の腐食挙動	115
6. 模擬 γ 線照射下における純チタンの電気化学挙動に関する研究	127

炭素鋼腐食への電気化学ノイズモニタリング法の適用

福井工業大学工学部 柴田 俊夫

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパック材としてわが国では炭素鋼が候補のひとつとなっている。深層地下は酸素が存在しない還元性環境なので炭素鋼には不働態皮膜は生成せず、地下水のわずかな酸化力によって極めて遅い全面腐食が生じると考えられている。一方辻川ら[1][2][3]は、炭素鋼に還元性環境下で生成するマグネタイト皮膜をあらかじめ付加すると腐食速度が増大することを見出し、長期間暴露後の炭素鋼においても腐食速度の加速が生じると推定している。このような腐食速度の加速が生じるか否かは炭素鋼の使用の可否を決める重要な問題点である。われわれは還元性環境下での炭素鋼の腐食速度が腐食生成物の蓄積によって加速されるか否かを明確にするためには、腐食速度の時間的変化を正確に測定する必要があると考えている。

また、実際面からは長期にわたる安全管理には腐食状況のモニタリングの実施が求められ、深層地下環境に適用できる簡便な腐食モニタリング法の確立が必要とされる。ところで、電気化学的ノイズ法は計測対象に何ら影響を与えずに腐食の状況をモニタリングできる手法として、特に局部腐食の発生・進展挙動の検知への応用がはかられている[4][5][6]。一方、全面腐食についても3電極法によって同一鋼種の試験体間の電位、電流をモニタリングし、その腐食速度を評価できる[7][8]。そこで本研究では深層地下環境を模擬した脱気 NaHCO_3 溶液中でのオーバーパック候補材 SM400B 炭素鋼の電気化学測定による腐食速度モニタリングの可能性について検討した。

2. 腐食速度の時間的変化

一般に金属の腐食速度は金属表面に生成する腐食生成物によって決定される。金属の重量を w とすると、この減少速度、すなわち腐食速度は dw/dt である。腐食生成物皮膜が腐食量の一定割合、 α 、だけ表面に蓄積するとき、

$$dw/dt = d(\delta/\alpha)/dt = k\delta^n$$

となる。ここで k は速度定数、 δ は腐食生成物皮膜厚さである。対応する腐食量の時間的変化は

$$w = \delta/\alpha = (1/\alpha) [(1-n)\alpha kt]^{1/(1-n)}$$

で表わされる。ここで腐食速度を時間の関数で表わせば、

$$dw/dt = k\delta^n = k[(1-n)\alpha kt]^{n/(1-n)} = k[1/(1-n)\alpha kt]^m$$

となる。ただし $m = n/(1-n)$ である。

$n = -1$ のときは、高温酸化反応や沈殿皮膜形成反応などでよくみられる拡散律速型の放物線則となる。このとき腐食速度は、

$$dw/dt = k\delta^n = k[(1-n)\alpha kt]^{n/(1-n)} = k[2\alpha kt]^{-1/2} \rightarrow t^{-1/2}$$

すなわち $m = -1/2$ となって、時間の平方根とともに腐食速度は減少する。

$n = 0$ では、腐食生成物が表面に蓄積せず、表面反応律速となって、この場合には、

$$dw/dt = k\delta^n = k[\alpha kt]^0 = k \rightarrow t^0$$

すなわち $m = 0$ となって、腐食速度は時間に依存せず一定の値を示す。

$n = 0.5$ の場合には、

$$dw/dt = k[0.5\alpha kt]^{0.5/0.5} = 0.5\alpha k^2 t \rightarrow t$$

$m = 1$ となって、腐食速度は時間に比例して増加する。

不働態皮膜の生成する場合には、対数則や逆対数則などが成立し、このときには δ は $\log(\delta)$ や $1/\log(\delta)$ に置き換えられて、この場合も腐食速度は時間と共に減少する。

Fig. 1 には想定される腐食速度の時間的変化のいくつかのパターンを示した。多くの場合腐食速度は腐食生成物の蓄積と共に減少するか、あるいは一定に保たれるかであって、増加するのは、

$m > 1$ 、または $1 > n > 1/2$ の場合であるが、通常の腐食系では観測例が少ない。 $m > 1$ の場合は、腐食生成物が触媒として働く場合であって、表面に生成するマグネタイト皮膜が水素発生反応を加速する場合はこれにあたる。

そこで炭素鋼の腐食速度を実地環境あるいはそれを模擬した環境において、長期にわたって観測し、時間的に減少するか増加するかを知ることができれば、腐食生成物による腐食速度の加速の有無を確認することができると考えられる。

そこで本研究においては、腐食速度の長期モニタリングを最終目的として、本系の腐食速度測定への電気化学モニタリング法の適用の可能性を検討した。

3. 電気化学モニタリング実験

3.1 試料と測定溶液

供試材は、非熱処理 SMB400 炭素鋼である。電気化学的ノイズ測定用試料は、これを 15.0 mm X 20.0 mm x 2.0 mm に切り出し、機械研磨、脱脂の後、リード線をはんだ付けし、同一形状の試料 3 枚を Fig.2 に示すようにエポキシ樹脂中に埋め込んだ。露出面は乾式エメリー紙を用いて 6 番まで研磨し測定に供した。また、分極曲線測定用試料については 8.0 mm X 10.0 mm x 2.0 mm に切り出した試片にリード線をスポット溶接し、直径 5 mm の露出部のみ残して PTFE 製粘着テープを用いて全体を被覆した。

試験溶液は特級試薬と蒸留水から調製した、0.5, 0.1, 0.01 kmol m⁻³ NaHCO₃ 水溶液である。なお、pH 調整には HCl を用いた。

3.2 測定装置

ノイズ測定装置の構成を Fig.3 に示す。外来ノイズの影響を低減するため、アクリル製電気化学セルは金属製ケージ内に設置した。溶液の脱気のために N₂ ガスを導入し、分極測定のために、白金対極と Ag/AgCl/3.3 M KCl 参照電極がとりつけてある。測定は、3つの試料電極のうちの中央の電極ともうひとつの電極間の電位差をポテンショスタット(東方技研 2090LN)のエレクトロメーターモードで、また中央の電極と残りひとつの電極間の電流を無抵抗電流計(Keithley, 6514 Electrometer)にて測定し、デジタル変換した。電位差については差動増幅器(NF, 15307)を用いて 20 倍に増幅し、デジタルマルチメータ(タケダ理研, TR6841)を用いてデジタル変換した。無抵抗電流計およびデジタルマルチメータのデジタル出力はパーソナルコンピュータにて記録した。また、測定結果の解析は Microsoft Excel に Fourier 解析アドインツールを併用して行なった。

電位差および電流の測定は、サンプリングレート 0.5 s で 1024 s, 間の計 2048 個のデータを 1 セットとして断続的に実施した。

4. 結果と考察

4.1 電位および電流ノイズのパワースペクトラムとその変化

0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ (pH: 8.5) 水溶液中にて 98.7 ks 浸漬後の電位ノイズと電流ノイズおよびそれらのそのパワースペクトラムの一例を Fig.4(a), (b) と Fig.5(a), (b) にそれぞれ示す。ノイズ信号はいずれも不規則な変動を示しているが、電位ノイズについては最大値と最小値の差は約 1.3 mV, 電流ノイズについては 13.2 nA の範囲にある。パワースペクトラムについては、電位、電流ノイズともに約 0.05 Hz 以下ではほぼ平坦、それ以上では高い周波数ほどパワー密度は低下する。なお、測定系の発する電位差および電流ノイズを Fig.6(a), (b) にそれぞれ示すが、いずれも電気化学ノイズのレベルより十分に低いことが確認できる。以上より、脱気中性 HCO₃⁻ 水溶液中での炭素鋼の腐食に伴う電気化学ノイズ測定が可能となることが明らかとなった。

0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ (pH: 8.5) 水溶液中にて浸漬開始から 12.6, 100, 200 ks 秒後に測定した、電位差および電流ノイズのパワースペクトラム密度を Fig.7, 8 にそれぞれ示す。図から明らかな様に、時間の経過とともにパワースペクトラム密度はいずれの周波数領域にても低下していることがわかる。また、pH=3 の 0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ 水溶液中での電位差ノイズについて

同様の図を Fig.9 に示す。Fig.8 に示した pH=8.5 のときと比べて、パワー密度の値が明らかに大きい。0.05~0.5 Hz 付近以上でのパワースペクトラムの傾きは pH が変わっても特に変化は見られない。各種溶液中で測定した電位差および電流ノイズの 10 mHz におけるパワー密度の経時変化を Fig.10 にまとめて示す。溶液の違いによるノイズパワー密度の相違ならびに時間の経過に伴うノイズパワー密度の変化を読み取ることができる。

なお、測定後の試料の目視観察より、鋼試料の腐食形態は全面腐食であった。

4.2 ノイズパワー密度と腐食速度

ノイズパワー密度と腐食速度との関連を検討した。ノイズ測定を行なったのと同様に、各溶液において試料の浸漬開始から 6.0, 12.6, 100, 200 ks 後に自然電位付近の分極曲線を測定し、そのアノードとカソードの tafel 領域の外挿値の交点より腐食速度を得た。このようにして得られた腐食速度を Table 1 にまとめて示す。pH=3 の溶液を除くいずれの溶液中でも腐食速度は 12.6 ks で最大となり、その後は時間の経過とともに減少している。また、pH の低下、NaHCO₃ 濃度の増大に伴って腐食速度は増大している。

次に、ノイズパワー密度と分極曲線から求めた腐食速度との相関を検討した。Fig.11(a), (b) に 3 mHz、Fig.12 (a), (b) に 1000 mHz における電位差ノイズと電流ノイズのパワー密度と腐食速度との関係を示した。なお、パワースペクトラム密度の読取については、各周波数を中心として、前後計 5 点の値の平均値を採用した。なお、図中の直線は一次の回帰直線である。3 mHz, 1000 mHz のいずれの周波数においても、腐食速度の増大に伴って、電位差、電流いずれのノイズパワー密度も同様に増大し、ほぼ一次の線形関係が認められる。図では 3 mHz と 1000 mHz における結果を示したが、3, 10, 30, 100, 300, 1000 mHz の各周波数において同様の解析を行なったところ、周波数が低いほど相関は良いことが分かった。また、回帰直線の傾きは電位差ノイズについては周波数にほとんど依存しないが、電流ノイズについては高い周波数ほど大きくなることが分かった。

4.3 ノイズから求められる見掛けの腐食抵抗と腐食速度との相関

ここまでは、電位差および電流ノイズのパワー密度の腐食速度との対応を検討したが、宮澤ら [8] は電位差ノイズと電流ノイズ標準偏差 E_n , I_n の商として得られる見かけの抵抗 R_n 、

$$R_n = E_n / I_n$$

をノイズ抵抗と定義し、これが腐食速度に比例していることを見出した。このようにして得た見かけの腐食抵抗を化学プラントでの腐食損傷のモニタリング指標として応用できることを報告している。ここで求められる抵抗 R_n は反応抵抗、拡散抵抗、溶液抵抗など様々な要素を含み、しかも面積との関係が定義できない。しかし、特定の材料と環境の組合せに関して、材料定数、 K と腐食係数、 B を導入することにより、腐食速度を推定できる。本研究で求めた電位差および電流のパワー密度は標準偏差とは異なるが同様に扱うことが出来ると考え、電位差ノイズのパワー密度を電流ノイズのパワー密度で除した数を見かけ抵抗 R_n として評価した。Fig.13 は 3 mHz における見かけの抵抗と分極曲線から得た腐食速度との対応を示しており、図中に示した様に一次の直線に回帰できるので、見かけの腐食抵抗が腐食速度と対応していると見なすことができる。電位差および電流ノイズと同様に、回帰直線に対するばらつきは周波数が高いほど大きくなった。また、回帰直線の傾きは 3~10 mHz では一定であるが、300, 1000 mHz では他より低い値となった。

4.4 腐食速度推定の信頼度

これまで述べた、電位差、電流、見かけの腐食抵抗と分極曲線から求めた腐食速度との相関の度合について検討する。Fig.14 はこれらの 1 次回帰直線の相関係数の周波数依存性を示している。図から明らかな様に、相関係数は低周波ほど高くなり、およそ 10 mHz 以下の見かけ抵抗では 0.85 に達する高い相関係数が得られる。また、電流ノイズについても見かけ抵抗よりはやや低い。0.8 以上の相関係数が得られる。一方、電位差ノイズについては相関係数はおとり、また周波数の増加に伴い急速に低下している。従って、電気化学ノイズからの腐食速度の推定法として見かけの腐食抵抗が最も信頼度が高いことが明らかである。一方、電流ノイズについても

や信頼度は劣るものの十分な精度で腐食速度の推定が可能であり、見かけの抵抗の評価には3つの電極が必要であるが、電流ノイズの測定には2つの電極だけでよく、本研究で検討した材料と環境の組合せでの腐食速度のモニタリング法としては、3 mHz における電流ノイズが最も適当であると結論できる。

最後に、電流ノイズから推定される腐食速度の信頼度について検討する。Fig.15 は横軸に電流ノイズのパワー密度、縦軸に分極曲線より実測された腐食速度を示している。縦横ともに対数軸で示したが、上述した様に一次の相関が認められる。ここでは腐食速度の分散が正規分布とみなし、またそれが電流ノイズパワー密度に依存しないことを確認して、一次回帰直線と実測腐食速度との比の分布の統計量を算定した。このとき、標準偏差は対数値で 0.375 であり、従って 68.3 % 信頼区間($\pm 1\sigma$)は電流ノイズパワーからの推定値の 0.42~2.37 倍となる。Fig.15 には実線で一次の回帰直線、破線で 68.3 % 信頼区間($\pm 1\sigma$)を示した。なお、同様にして、電位差ノイズ、見かけの腐食抵抗から得た腐食速度の標準偏差、ならびに推定値の 68.3 % 信頼区間をまとめて Table 2 に示した。

5. 結 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分環境を模擬した、脱気 NaHCO_3 水溶液中でのオーバーパック候補材 SM400B 炭素鋼の自然浸漬状態での全面腐食に伴う電位および電流ノイズ解析より以下のことが明らかとなった。

1. 電気化学ノイズは溶液濃度、pH に依存して変化し、腐食速度の増減と対応した。
2. 電位差および電流ノイズをフーリエ変換して得たパワー密度、およびこれらの商である見かけの腐食抵抗は、分極曲線測定から得た腐食速度と一次の相関があり、その信頼度は低周波ほど高く、3 mHz での見かけの腐食抵抗および電流ノイズと腐食速度との相関は 0.8 以上となった。
3. この環境での腐食モニタリング法としては、測定の簡便さと信頼度を考慮して、電流ノイズの 1~10 mHz 付近のパワー密度をもって腐食速度の指標とすることが推奨される。

6. 文献

- [1] Y. Kojima, T.Hioki and S.Tsujikawa: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.353 pp711-718 (1995).
- [2] 兒島洋一・辻川茂男：第44回材料と環境討論会講演集、p.421 (1997) .
- [3] 兒島洋一、藪内透、辻川茂男：材料と環境 98 講演集、p.233 (1998) .
- [4] 橋 孝二：防食技術, 37, 314 (1988).
- [5] 柴田俊夫、堀川 純、藤本慎司：防食技術, 38, 155 (1989).
- [6] 井上博之、山川宏二、菊池輝親、米田 裕：材料と環境, 45, 717 (1996).
- [7] J. L. Dowson, K. Hladky and D. A. Eden, : Proc. Corrosion Conference UK '83, p.99 (1983).
- [8] 宮澤正純：材料と環境, 49, 337 (2000).

Table 1 各種水溶液中で浸漬開始後, 6.0, 12.6, 100, および 200 ks における、炭素鋼 SM200B の、分極曲線より実測した腐食速度。

	(A m ⁻²)			
	6.0 ks	12.6 ks	100 ks	200 ks
0.1 kmol·m ⁻³ pH 8.5	0.069	0.089	0.022	0.014
0.1 kmol·m ⁻³ pH 5.0	0.022	0.023	0.017	0.011
0.1 kmol·m ⁻³ pH 3.0	0.19	0.45	0.60	0.20
0.01 kmol·m ⁻³	0.025	0.035	0.017	0.010
0.1 kmol·m ⁻³ pH 8.5	0.069	0.089	0.022	0.014
0.5 kmol·m ⁻³	0.20	0.35	0.089	0.024

Table 2 電位差ノイズ、電流ノイズの各スペクトラム・パワー密度ならびに見かけの腐食抵抗から推定した腐食速度に対する実測した腐食速度との比の対数値の分布の標準偏差(σ)、ならびに各方法から得た腐食速度の推定値に対する 68.3 % (1σ)信頼区間。(推定値に対する真値の比の幅)

	σ	10^{σ} _{upper}	$10^{-\sigma}$ _{lower}
potential	0.502101	3.17761	0.314702
current	0.375258	2.37278	0.421446
resistance	0.355302	2.26622	0.441263

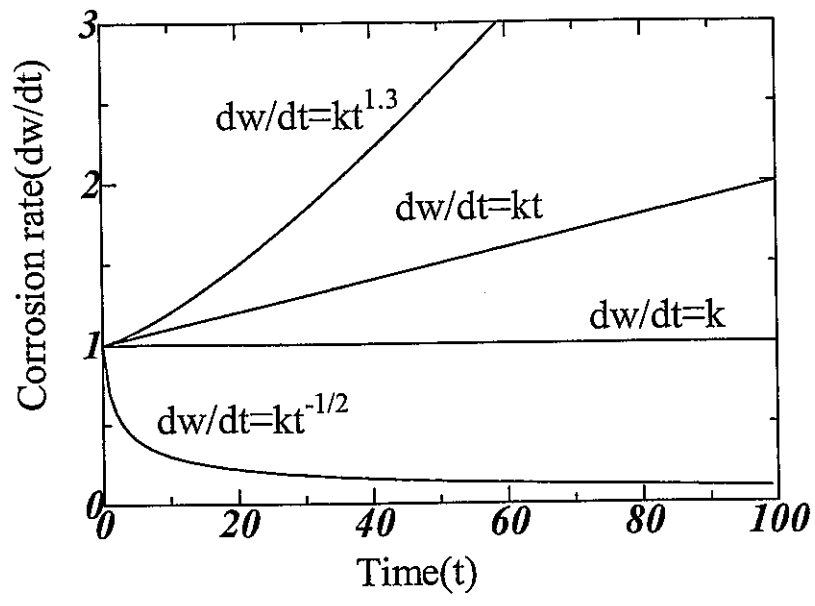


Fig1. 腐食速度の時間的变化

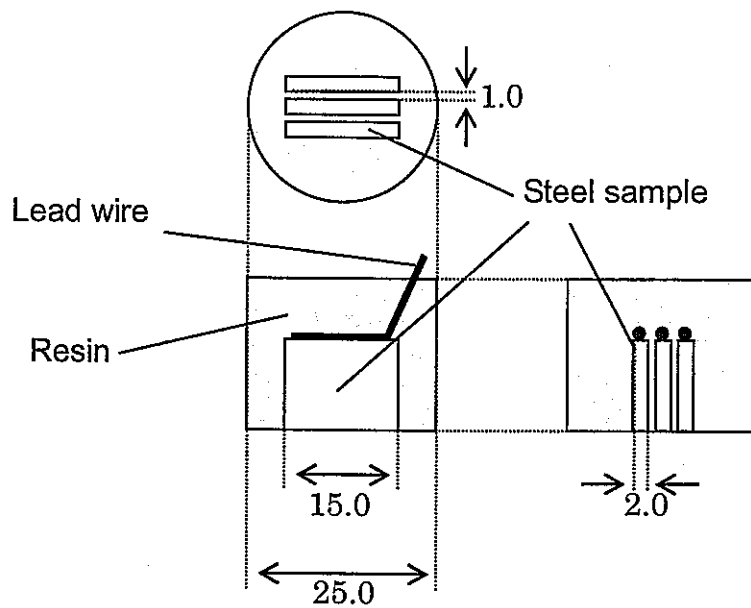


Fig.2 電気化学ノイズ測定に用いた試料電極の構成

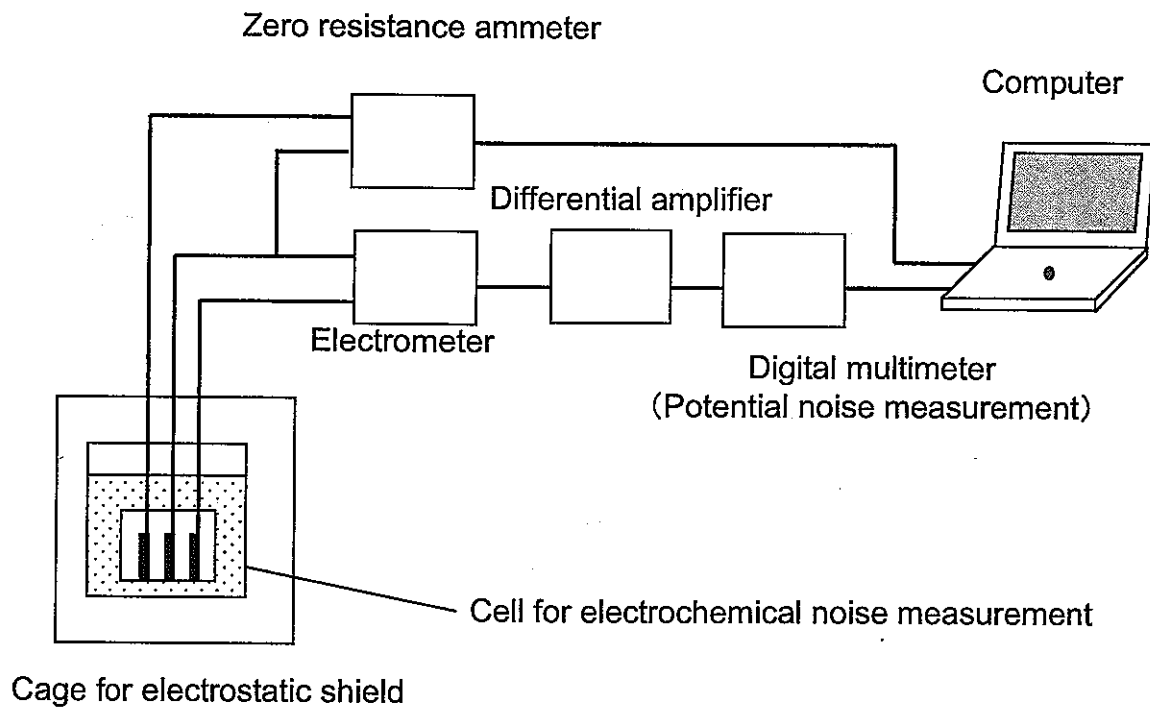


Fig.3 電気化学ノイズ測定に用いた計測器の構成

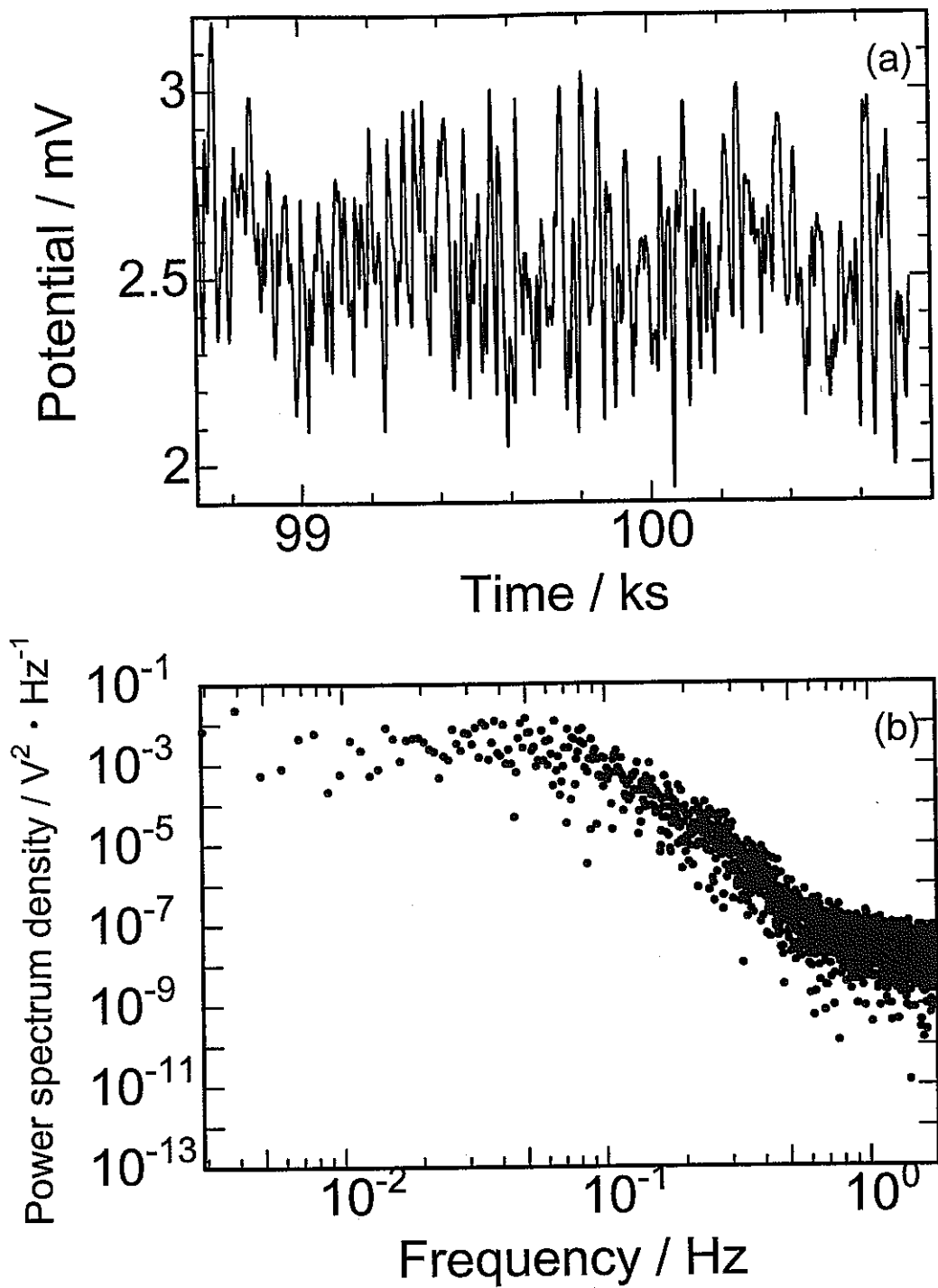


Fig.4 炭素鋼 SM400B を pH=8.5 の $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 水溶液に浸漬開始後, 98.7 ks における電位差ノイズの, (a) 時間領域、ならびに (b) 周波数領域での表示。

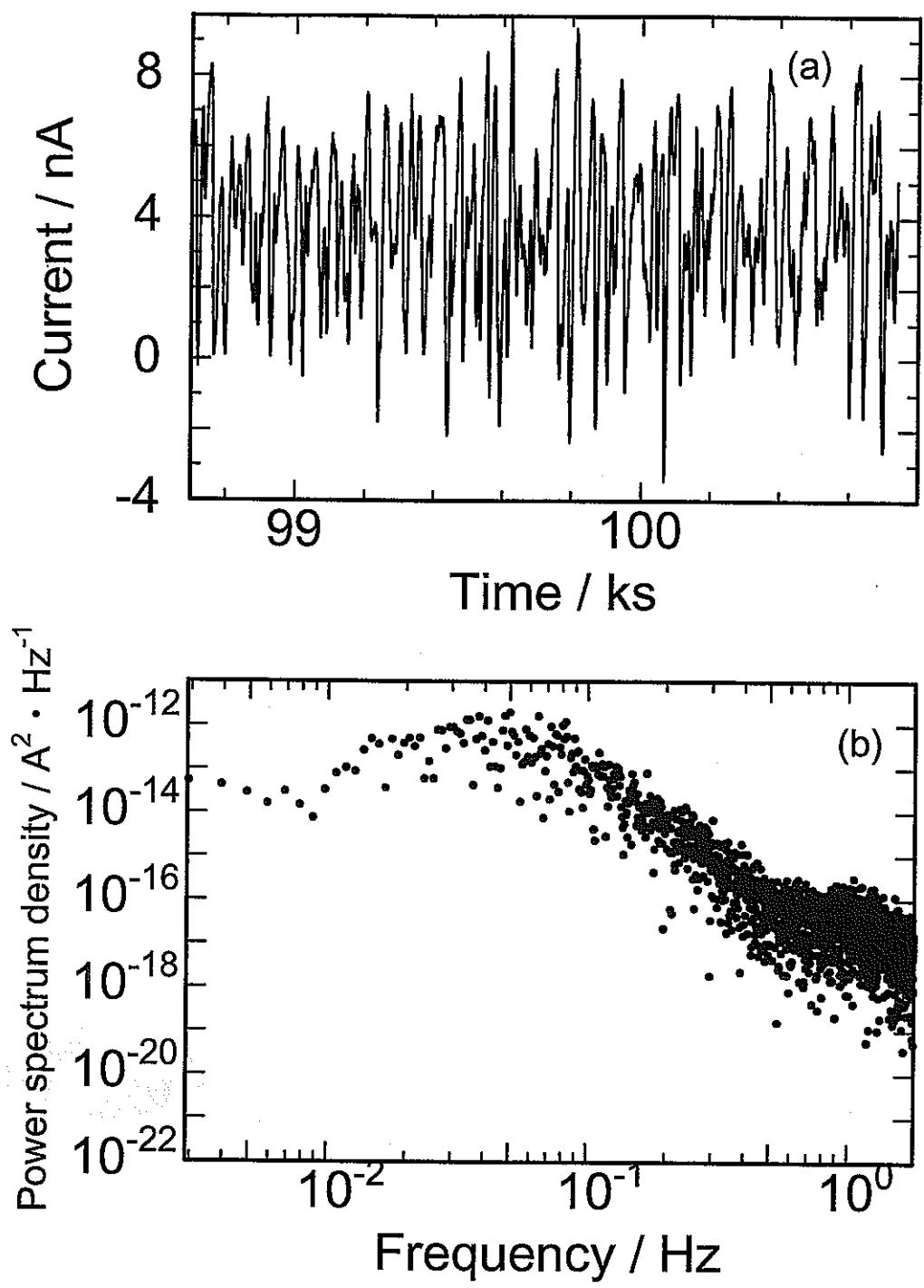


Fig.5 炭素鋼 SM400B を pH=8.5 の 0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ 水溶液に浸漬開始後, 98.7 ks における電流ノイズの, (a) 時間領域、ならびに (b) 周波数領域での表示。

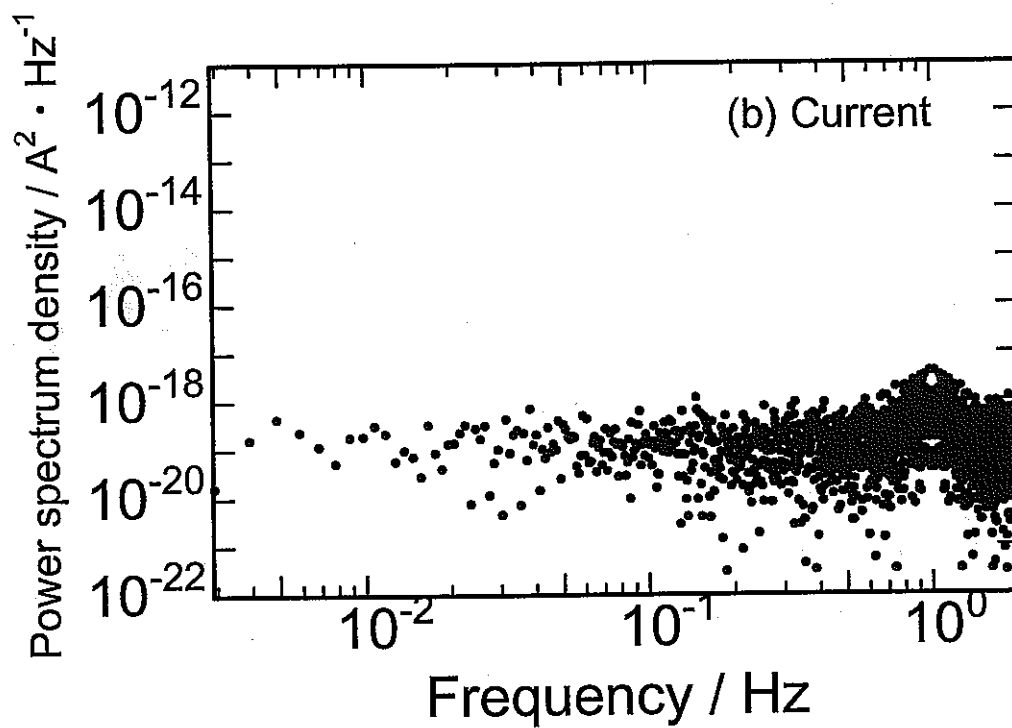
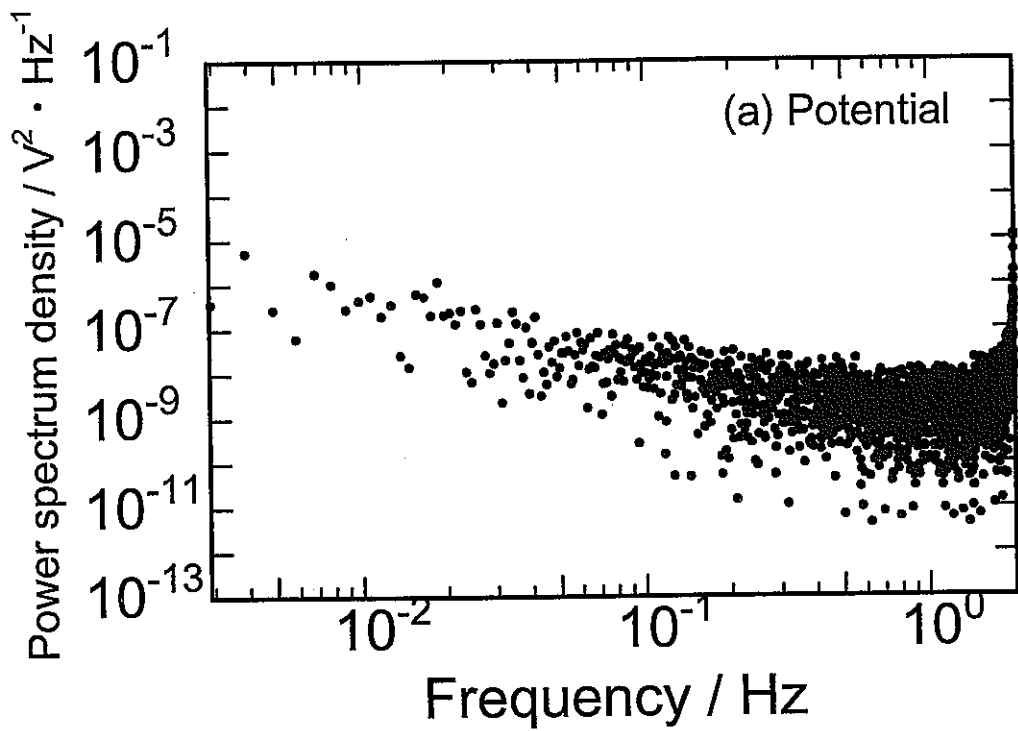


Fig.6. 測定器系の発するノイズ。(a) 電位差ノイズ, (b) 電流ノイズ

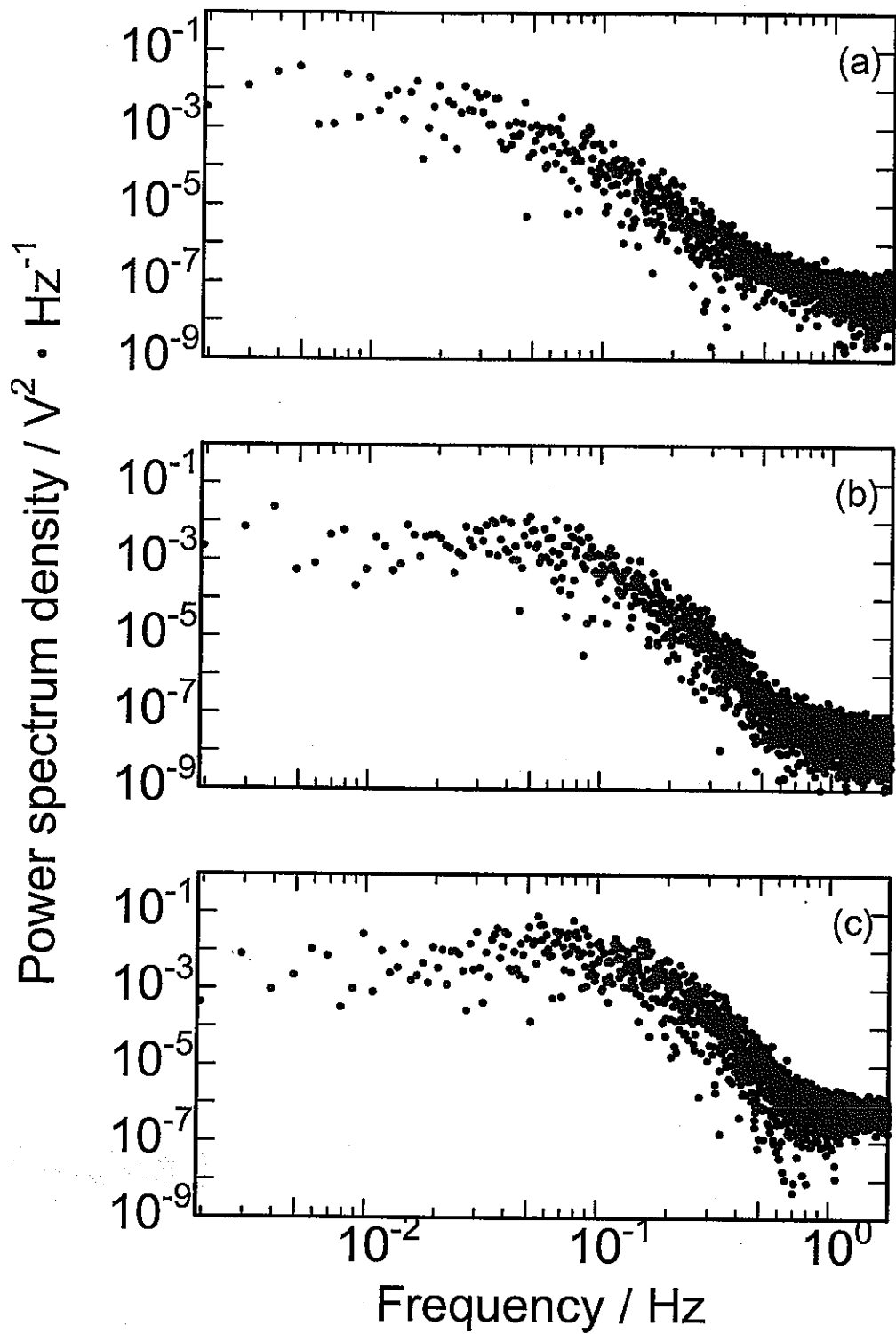


Fig.7 pH=8.5 の $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 水溶液に浸漬開始後, (a) 12.6 ks, (b) 100 ks, (c) 200 ks における電位差ノイズのパワースペクトラム。

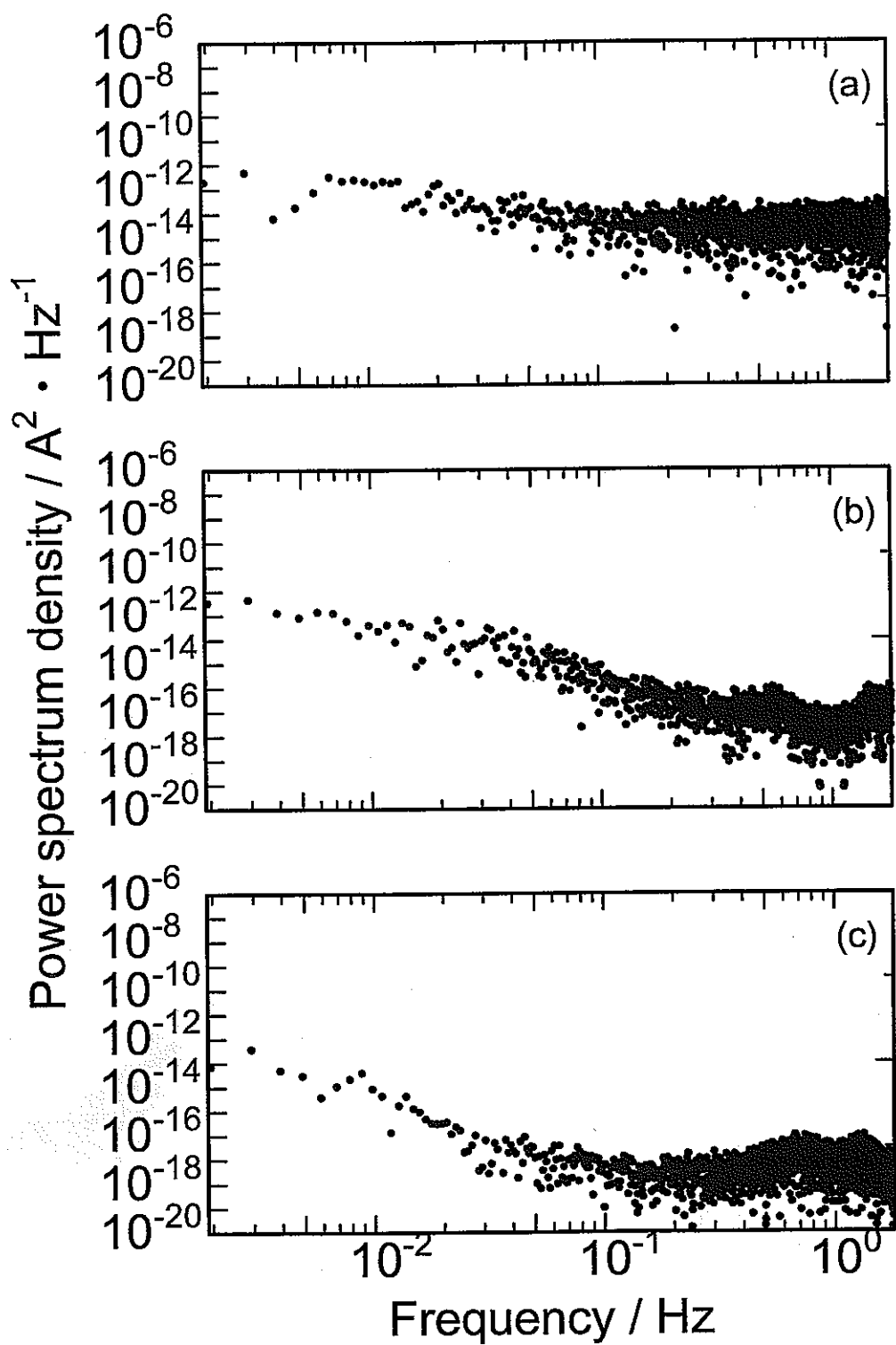


Fig.8 pH=8.5 の 0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ 水溶液に浸漬開始後, (a) 12.6 ks, (b) 100 ks, (c) 200 ks における電流ノイズのパワースペクトラム。

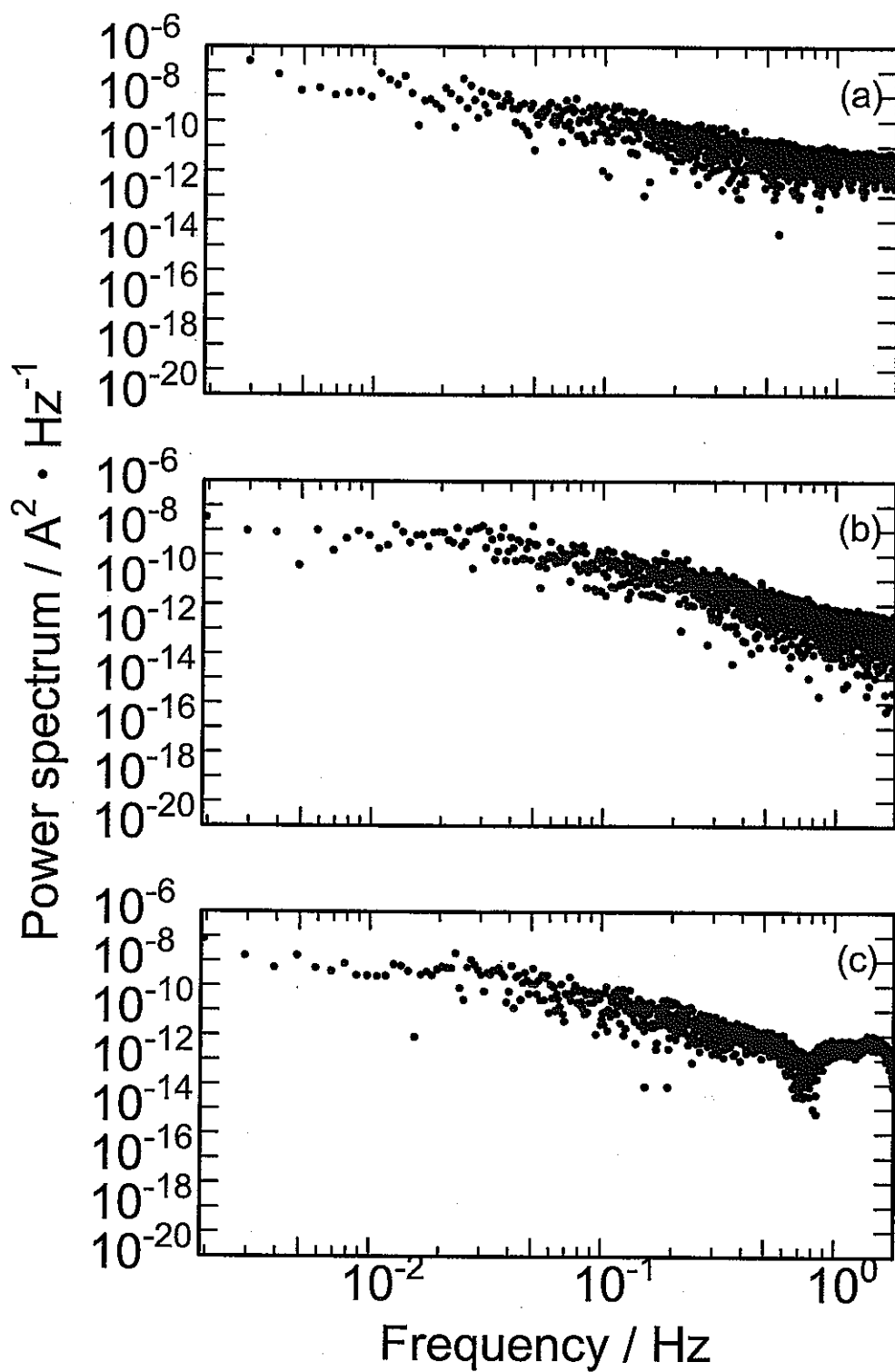


Fig.9. pH=3 の $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 水溶液に浸漬開始後, (a) 12.6 ks, (b) 100 ks, (c) 200 ks における電位差ノイズのパワースペクトラム。

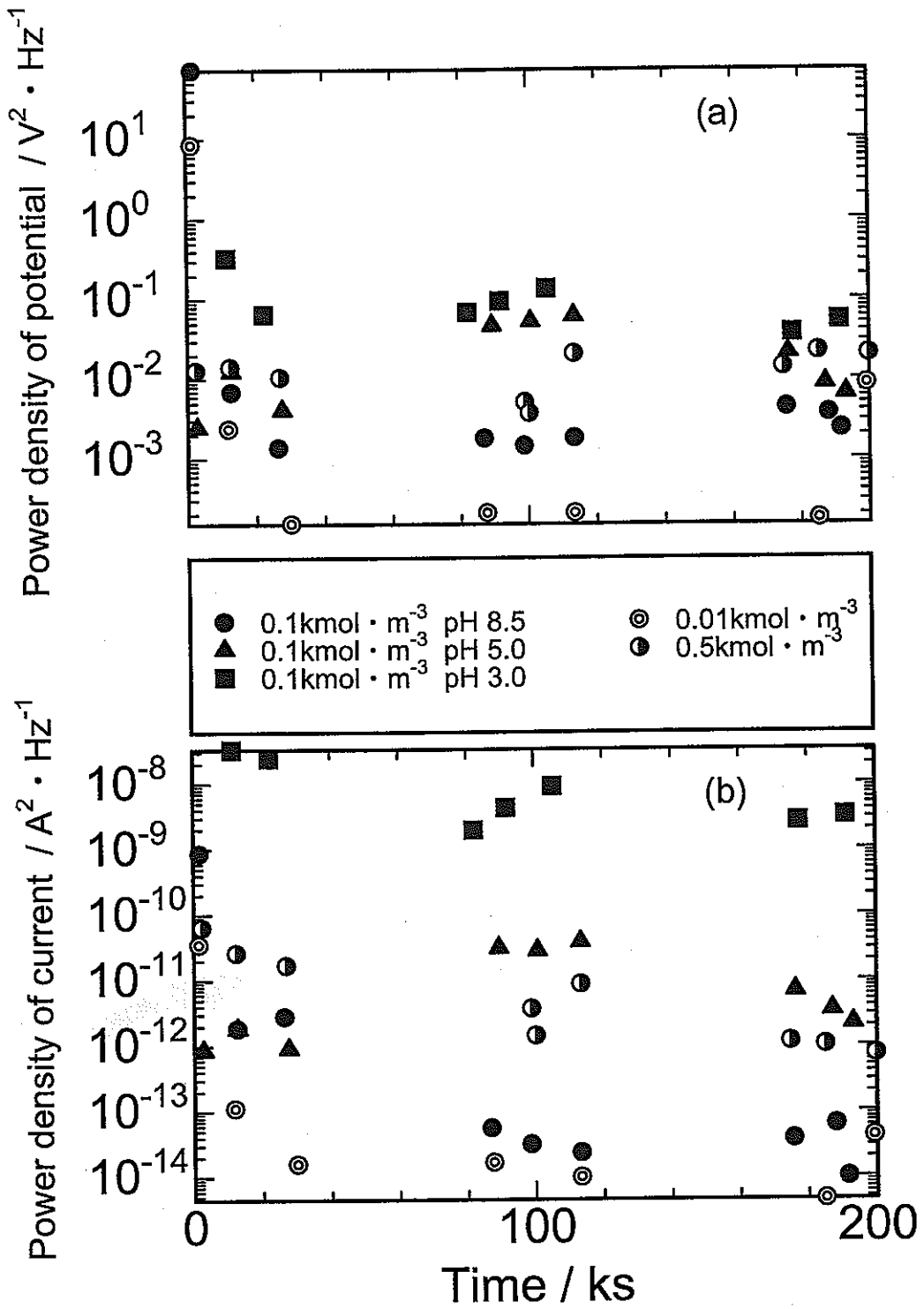


Fig.10 各種溶液中での (a) 電位差, (b) 電流ノイズの 3 mHz におけるパワー密度の経時変化。

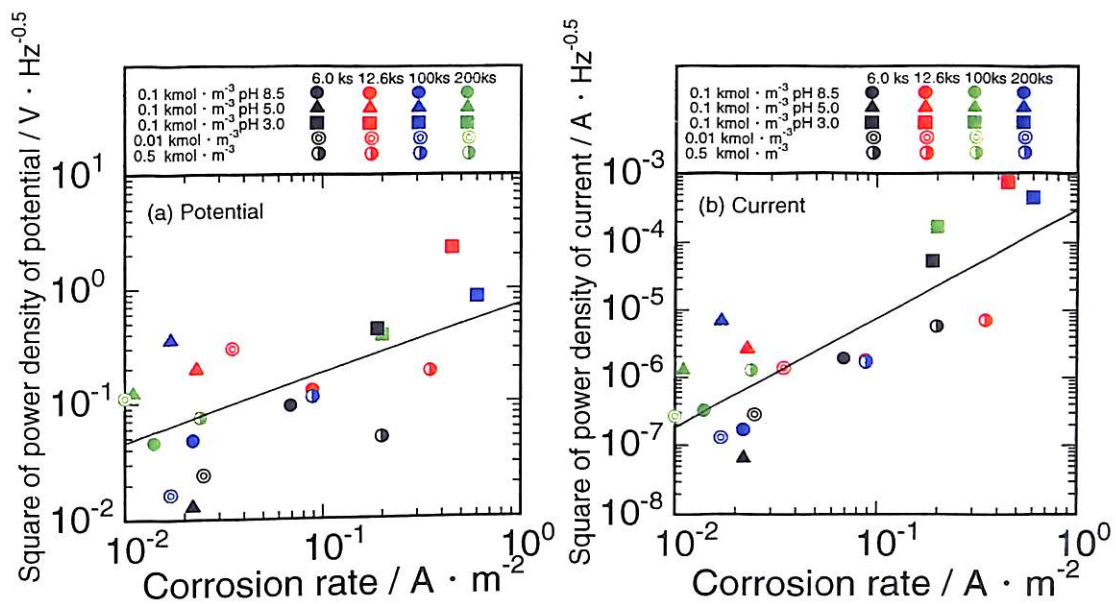


Fig.11 各種溶液中での (a) 電位差, (b) 電流ノイズの 3 mHz におけるパワー密度と分極曲線より得た腐食速度との関係。

This is a blank page.

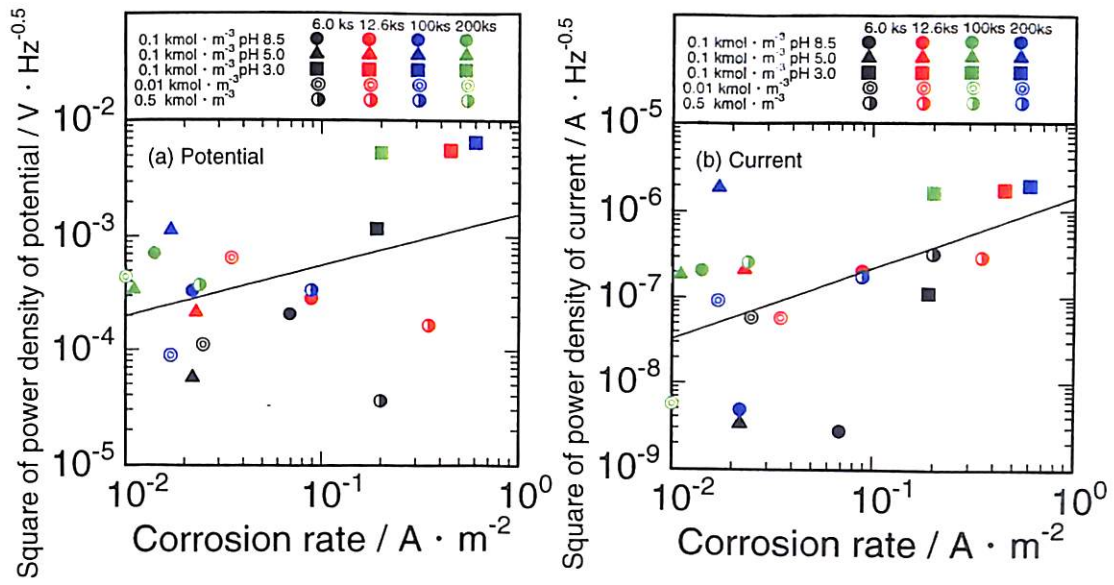


Fig.12 各種溶液中での (a) 電位差, (b) 電流ノイズの 1000 mHz におけるパワー密度と分極曲線より得た腐食速度との関係。

This is a blank page.

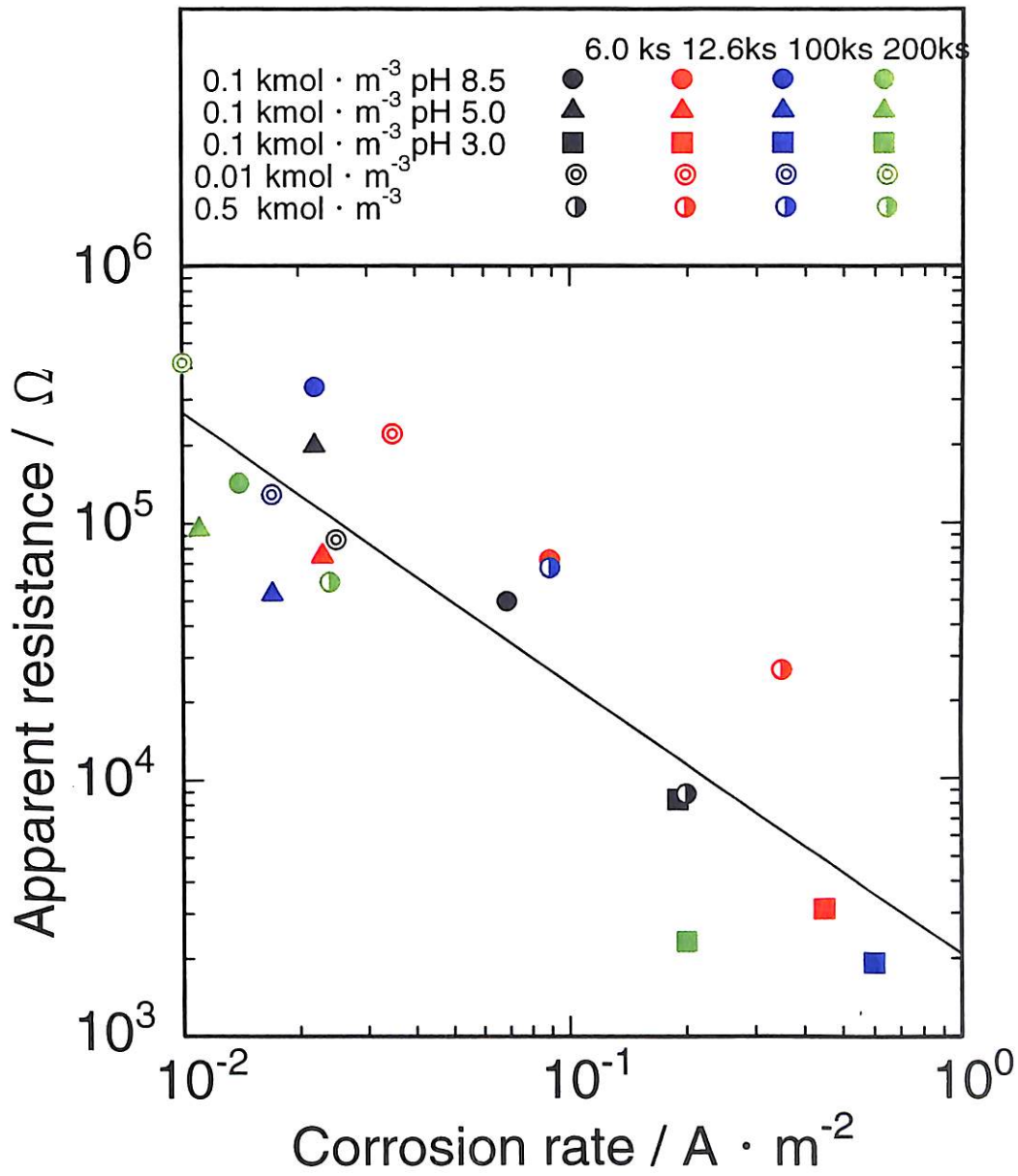


Fig.13 各種溶液中での 3mHz における見かけの腐食抵抗と分極曲線より得た腐食速度との関係

This is a blank page.

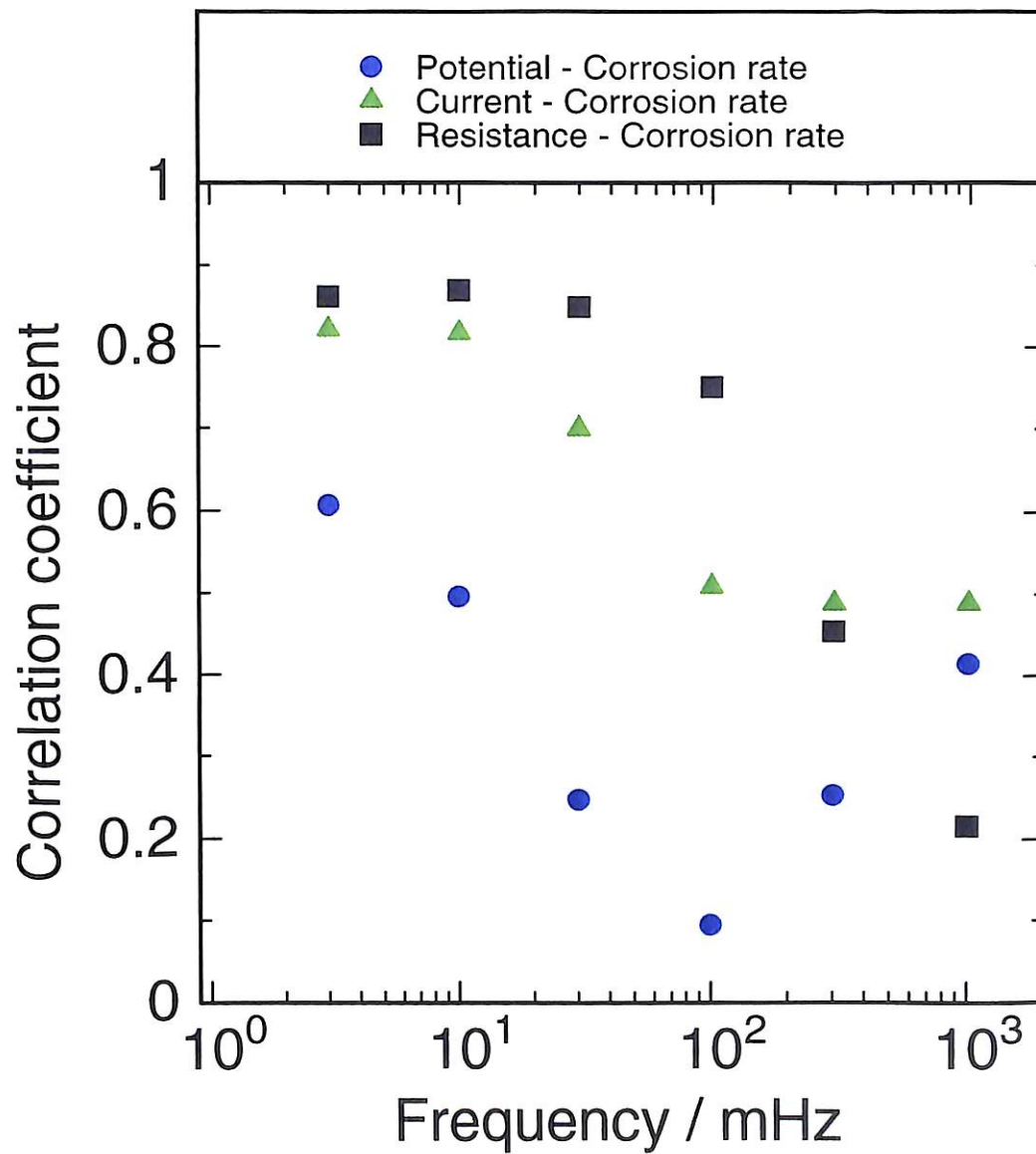


Fig.14 電位差ノイズ、電流ノイズ、各スペクトラムパワー密度および見かけの腐食抵抗と分極曲線より実測した腐食速度とのそれぞれの関係の相関係数と周波数との関係。

This is a blank page.

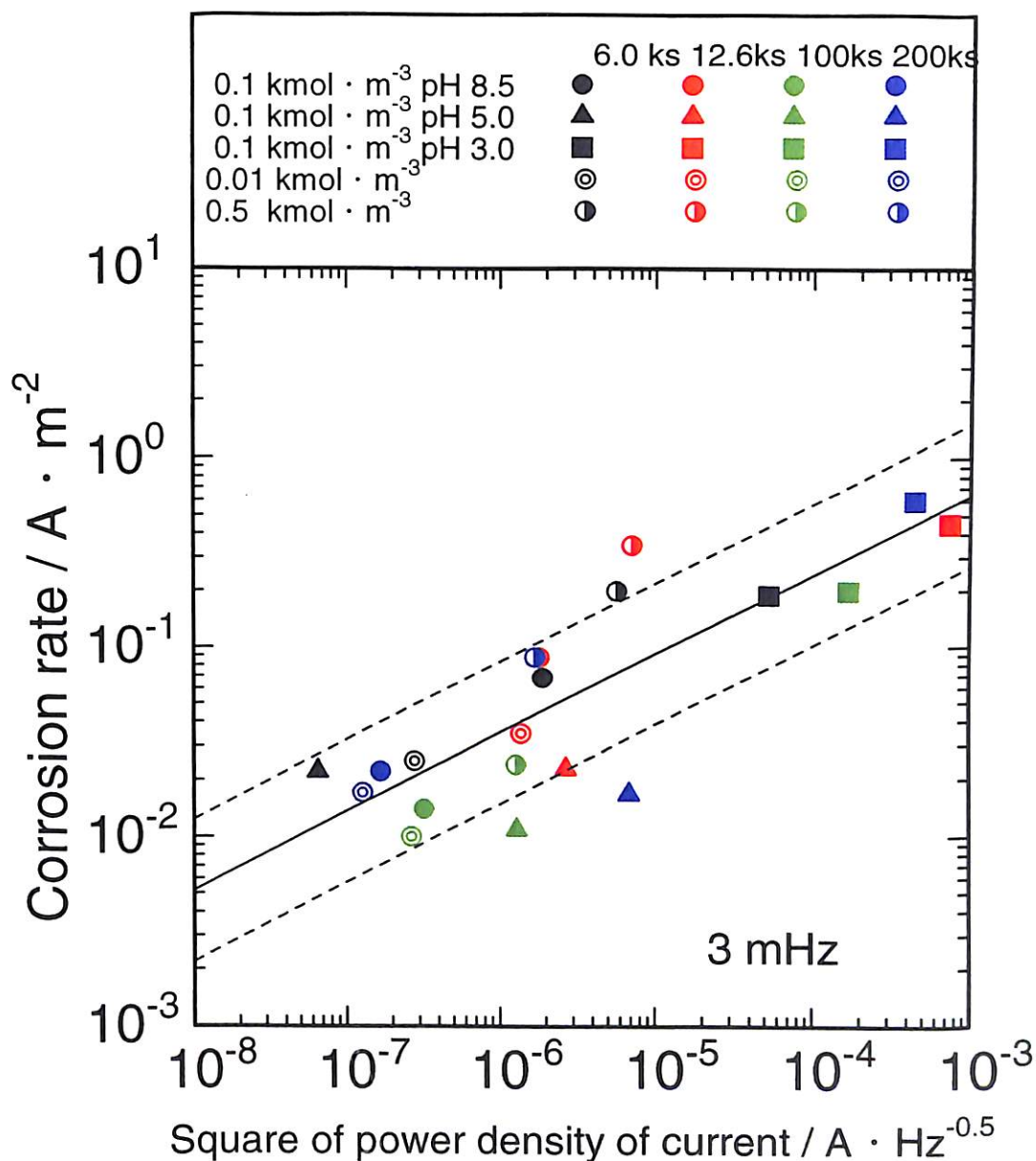


Fig.15 各種水溶液中で浸漬開始後, 6.0, 12.6, 100, および 200 ks における電流ノイズの 3 mHz におけるパワースペクトラムと分極曲線から求めた腐食速度との関係。図中の実線は一次の回帰直線、および破線は 68.3% ($\pm 1\sigma$) 信頼幅を示す。

This is a blank page.

オーバーパック使用環境下におけるチタン腐食特性評価

北海道大学大学院工学研究科 瀬尾眞浩、安住和久

要 旨

すきま腐食を想定した 298 K および 353 K の硫酸イオンを含む弱アルカリ性～酸性水溶液中におけるチタンの電気化学的特性を、動電位分極測定およびレジストメトリーを用いて評価した。353 K では動電位分極中のアノード電流の増加が顕著であり、いったん皮膜が生成した後もアノード電流はそれほど減少しなかった。この傾向は SO_4^{2-} イオン濃度の増加とともに顕著となった。これは SO_4^{2-} イオンが Ti アノード酸化物皮膜に構造的な欠陥を導入するためであると考えられる。レジストメトリーにより、353 K、 SO_4^{2-} イオンを含む pH 2.1 水溶液中における Ti 細線電極の自然浸漬および動電位分極中の電気抵抗変化を測定した。動電位分極中では、最初の 9 V(RHE) までのアノード方向への電位掃引時に約 50 nm の金属 Ti 減肉相当の抵抗増加が見られた。

Abstract

Considering crevice corrosion, electrochemical properties of Ti in the solution containing SO_4^{2-} ions at 298 K and 353 K in the pH range from weakly alkaline to acidic were investigated using cyclic voltammetry and resistometry. At 353 K large anodic current was observed during anodic potential sweep, and the current did not dramatically decrease even after formation of anodic oxide film. Such tendencies became obvious with increase in concentration of SO_4^{2-} ions. This means that SO_4^{2-} ions induce structural defects in the anodic oxide film. Resistometry showed that electric resistance of a thin wire Ti electrode measured in electrolyte solution containing SO_4^{2-} ions (pH 2.1, 353 K) increased during the first anodic potential sweep. From the increment of electric resistance the decrease in thickness of metallic Ti wire electrode was estimated to be about 50 nm.

1. 緒言

平成 13 年度の研究より、チタン/炭素鋼クラッド材では炭素鋼側の電気化学的状態がチタン側の浸漬条件を決定し、特に硫酸イオンを含む溶液中では炭素鋼の腐食により、チタン側の電位がチタン上の酸化物皮膜の安定性を低下させるとされる浸漬電位に保持されることがわかった。また炭素鋼側とチタン側でそれぞれアノード反応とカソード反応を分担するため、腐食が加速することが示唆された。しかしこのような条件下で、クラッド材中のチタンの腐食が実際の程度の速度で進むのかは明らかではない。さらにベントナイト緩衝材下における炭素鋼の腐食がすきま腐食下における水溶液環境の酸性化をともしれば、チタンはさらに過酷な腐食環境に置かれることが危惧される。このため本研究では、硫酸イオンを含む水溶液中で、すきま腐食にともし酸性化を想定し、チタンがどのような腐食環境に置かれるのかを検討した。また、レジストメトリーを用いて高温水溶液環境中におけるチタン腐食速度のモニタリングを行うための基礎的研究を行った。

2. 実験

分極測定に用いた Ti 試料は試供された ASTM grade 2 を用い、エメリー紙 #2000 までの機械研磨を行った。電気抵抗測定では、直径 50 μm 、長さ約 3 cm のチタン細線 (Nilaco 社製、純度 99.8 %) を用い、実験前に 2.0 wt % HNO_3 + 1.2 wt % HF 水溶液中でエッチングして表面酸化物皮膜を除去した。ベントナイト接触水中に含まれるイオン種のうち、硫酸イオンが最もチタン酸化物皮膜の安定性に与える影響が大きいため、本研究では硫酸イオン濃度を基準として水溶液を調整した。電解質水溶液は、すきま内部での酸性化および硫酸イオンの濃縮を想定し、硫酸、硫酸ナトリウム、および水酸化ナトリウムを混合して pH 2.1, pH 6.5 あるいは pH 9.3 で硫酸イオン濃度が 0.01 mol dm^{-3} あるいは 0.1 mol dm^{-3} のものを調整した。温度は 298 K (25°C) あるいは 353 K (80°C) とした。なお、本文中の電位は全て pH 補正した水素電極照合 (V vs. RHE : Reversible Hydrogen Electrode in the same solution) である。

3. 結果および考察

3.1 分極特性

硫酸イオンの効果を調べるため、温度 298 K あるいは 353 K、pH 9.3, pH 6.5, pH 2.1 で SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中における Ti の動電位分極特性を測定した。電位掃引は、自然浸漬電位より貴方向に開始し、1-3 回目は -0.5 V ~ 2 V 間で、4-6 回目は -0.5 V ~ 6 V 間で、7-8 回目は -0.5 V ~ 9 V 間で行った。Fig. 1 および Fig. 2 に 298 K における結果を、Fig. 3 および Fig. 4 に 353 K における結果を示す。これらの結果の主だった特徴は以下の通りである。

- (1) 298 K、アノード電位領域では以下の相違は見られるものの、本質的に大きな違いは見られない。 SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中で 9 V までアノード酸化した場合、3 V 以上で皮膜の微結晶化に由来すると思われるアノード電流の増加が見られる。
- (2) 298 K、 SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中でのカソード電位領域では、pH が高い程複雑な挙動を示す。原因は不明であるが、アノード酸化物皮膜の物性に関係すると思われる。
- (3) 353 K では、特に高電位側でのアノード電流増大が顕著である。
- (4) 353 K におけるカソード電流はそれほど増加しない。(カソード電流の大小のばらつきはあるが、水素発生電位のズレが見られることから、温度上昇にともし pH のシフトが原因かもしれない)
- (5) 353 K、 SO_4^{2-} イオンを含む水溶液中で 9 V までアノード酸化した場合、3 V 以上で皮膜の微結晶化に由来すると思われるアノード電流の増加が顕著である。
- (6) 353 K、pH 2.1 で 2 V までアノード酸化した場合、アノード酸化物皮膜生成後の貴方向への電位掃引時において、アノード電流がそれほど低下せず、その傾向は SO_4^{2-} 濃度が増えるほど顕著になった。

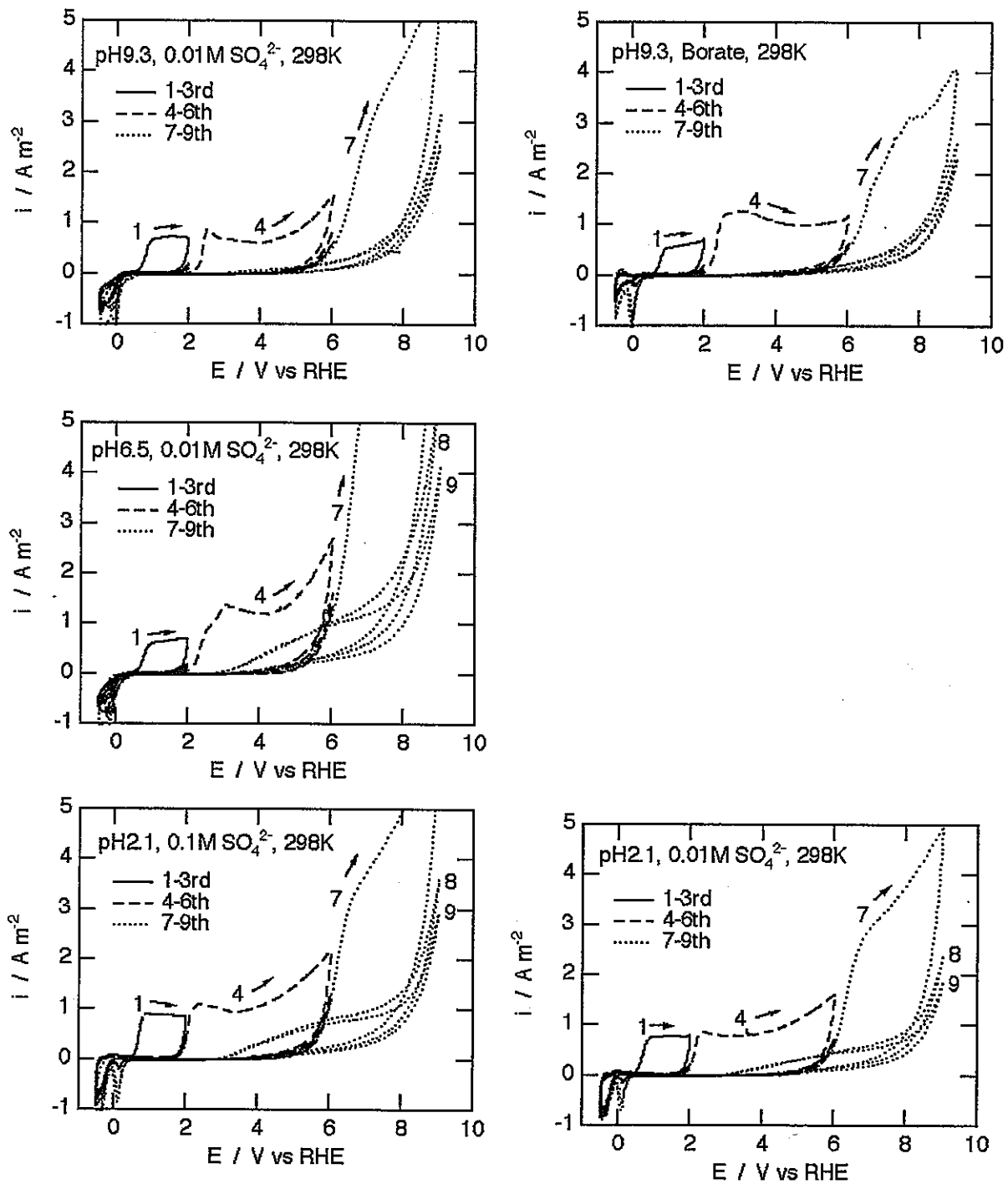


Fig. 1 Polarization curves of Ti in various electrolyte solutions at 298 K.

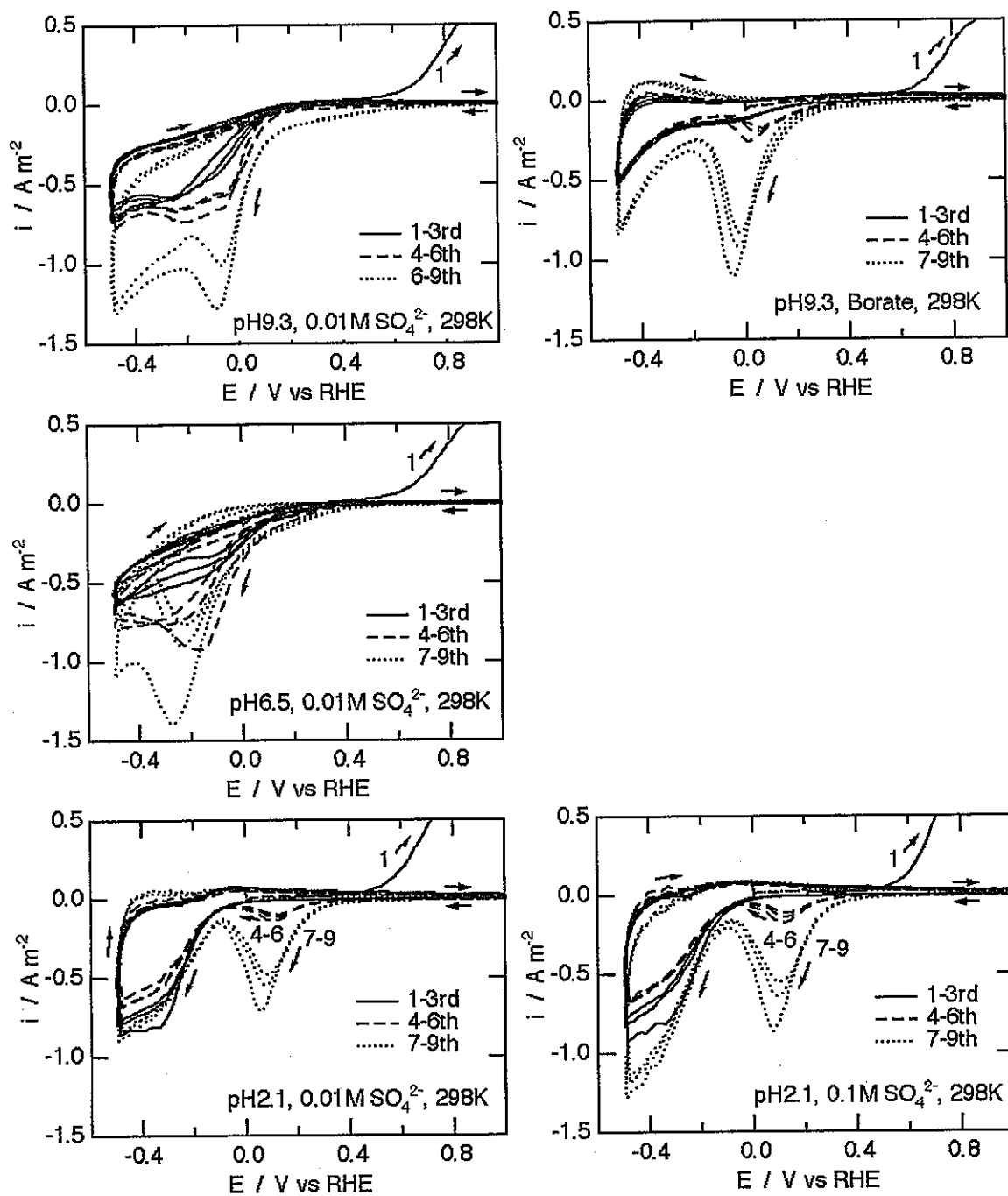


Fig.2 Polarization curves of Ti in various electrolyte solutions at 298 K. The low potential region was expanded.

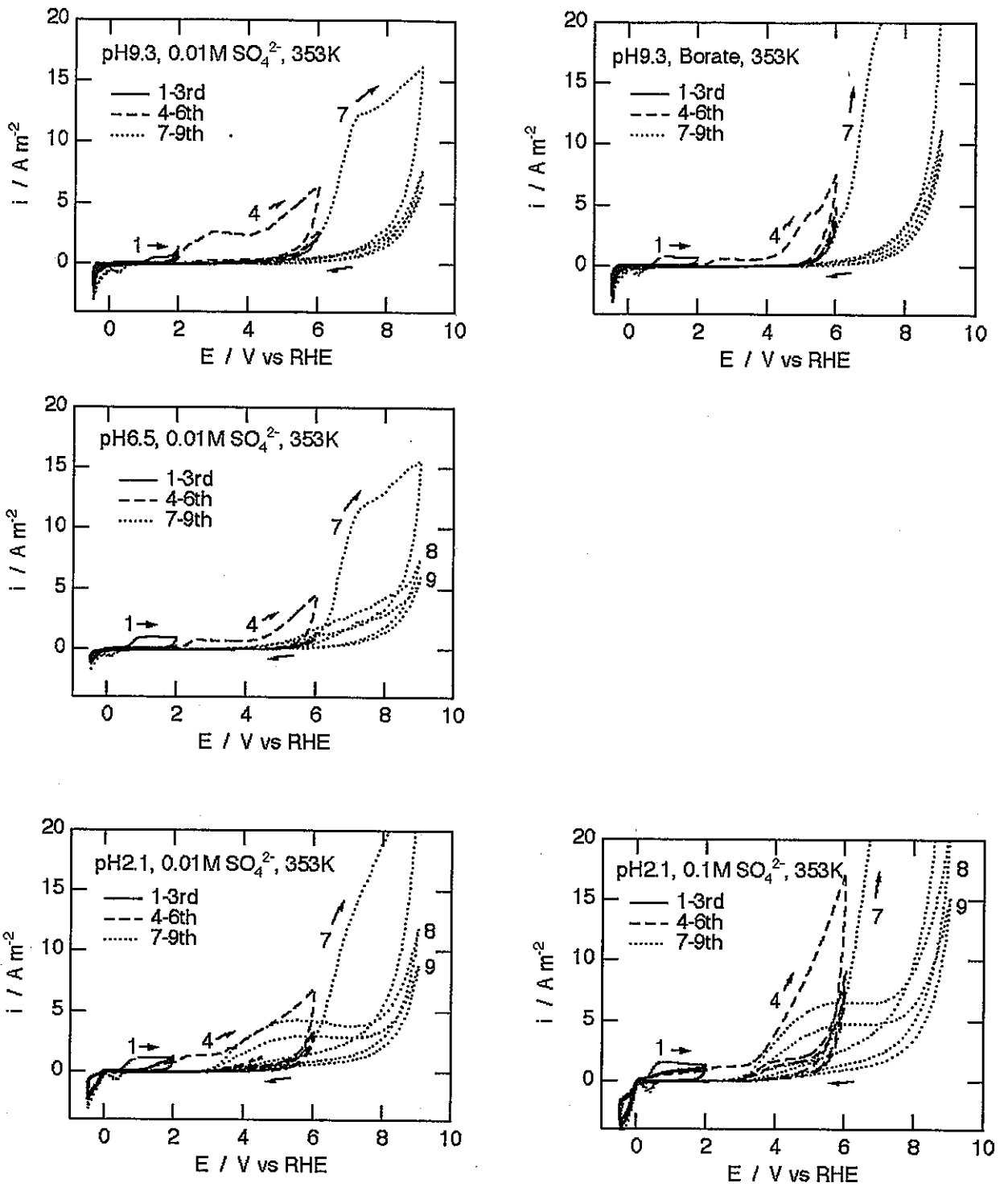


Fig. 3 Polarization curves of Ti in various electrolyte solutions at 353 K.

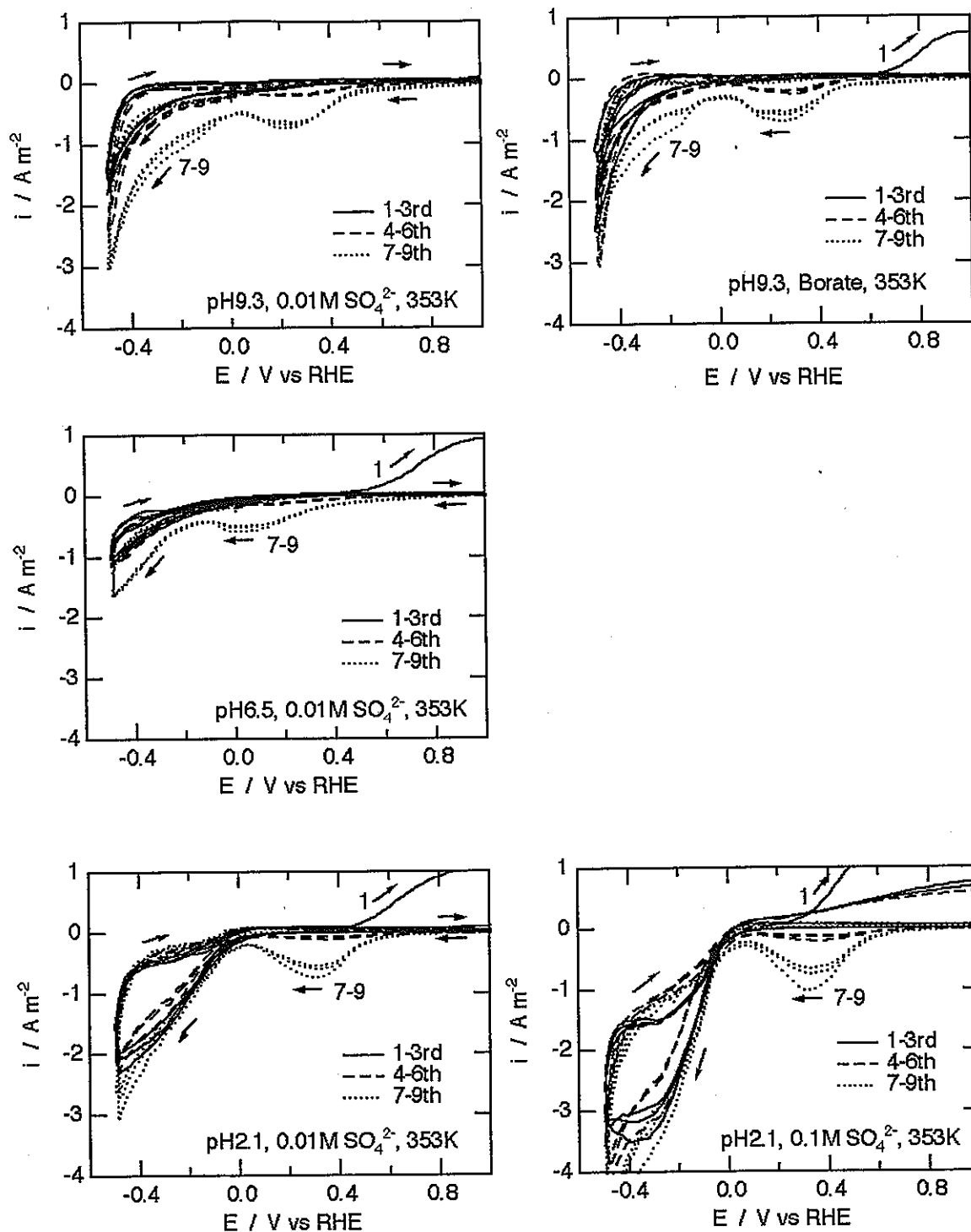


Fig. 4 Polarization curves of Ti in various electrolyte solutions at 353 K. The low potential region was expanded.

353 K, pH 2.1 における分極特性の低電位領域における拡大図を Fig. 5 に示す。通常アノード分極により酸化物皮膜が成長すると、それ以後の電位掃引においては皮膜が電子的なバリアとなるためアノード電流が低下する。しかし Fig. 5 の結果では、2 V までアノード分極した試料に関して、1 回目の電位掃引で皮膜が生成したにもかかわらず 2・3 回目の掃引時でもアノード電流が観察されている。この傾向は、 SO_4^{2-} イオン濃度を増加させた時さらに顕著になり、ま

た電位掃引範囲を拡大したときにも観察された。この条件では（おそらく溶液温度上昇にともなう pH シフトにより水素発生反応電位がシフトしたため）カソード領域における水素発生電流が大きく、皮膜中に吸収された水素が貴方向への電位掃引時に放出/酸化されることによりアノード電流が観察されたと推定される。しかし同程度のカソード電流が流れている pH 9.3 ではこのようなアノード電流が流れていないことから、pH 2.1 で生成したアノード酸化皮膜は水素を吸収しやすい構造であることが示唆される。特に電位をかなり貴側にしないとアノード電流が流れないことから、水素は皮膜の比較的深い部分まで侵入している可能性がある。さらに貴なアノード電位領域においてもくり返し電位掃引時の電流があまり減少しないことから、高温水環境で SO_4^{2-} イオン存在下では、欠陥が多くバリア性に劣るアノード酸化皮膜が成長すると考えられる。従って、この条件下におけるアノード酸化皮膜の形態、電子的性質、およびその経時変化に関して、さらに調べる必要がある。

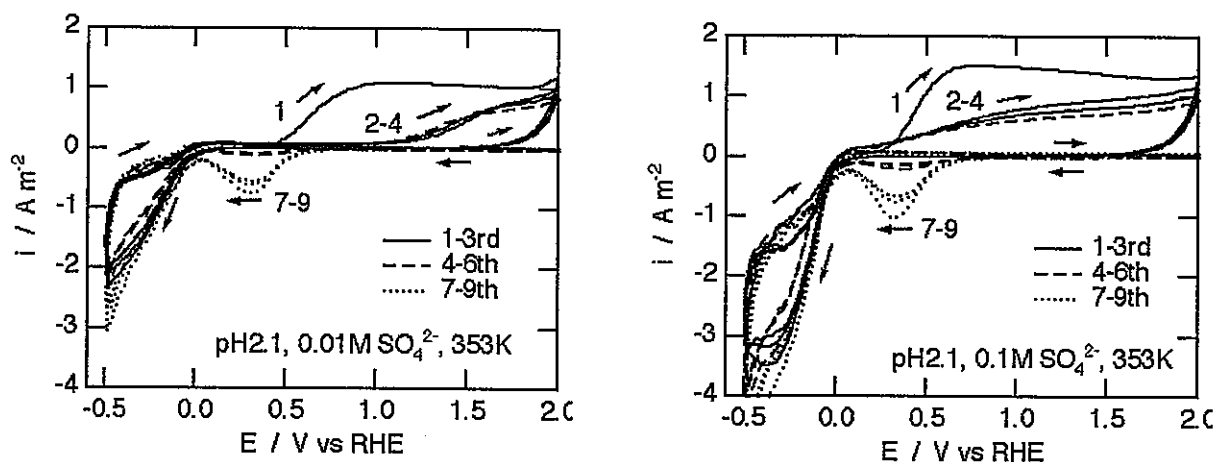


Fig. 5 Polarization curves of Ti in SO_4^{2-} containing electrolyte solutions at 353 K. The potential region between -0.5 and 2.0 V was expanded.

3.2 高温水中におけるチタンのレジストメトリー

レジストメトリーは金属試料の電気抵抗変化より金属溶解量や酸化皮膜成長を in-situ 測定する手法であり、測定系の選定によっては nm オーダーの腐食量が測定可能である。ここでは高温水中のチタン腐食のモニタリングにレジストメトリーを用いる試みについて報告する。一般に金属の電気抵抗は温度に敏感なため、精密な測定には被測定系の温度を厳密に制御する必要があるが、装置が複雑化するため、Fig. 6 のような方法を考案した。すなわち、被測定物の抵抗を計る基準抵抗として被測定物と同じ試料を用い、これを腐食から保護した状態で同一環境中に置く。これにより測定系の温度変動が自動的にキャンセルされるため、実環境あるいは簡易な温度制御系でも実用的な精度が得られることになる。さらに、予想されるチタンの腐食量は小さいので、測定感度を上げるために直径 50 μm の極細線電極を用いた。腐食による肉厚減少量 d_{Loss} は次式で表されるため、1 nm の減肉は電気抵抗の相対変化 $\Delta(R/R_0) = 8 \times 10^{-5}$ に相当する。

$$d_{\text{Loss}} = r_0 \left(1 - \sqrt{\frac{R_0}{R}} \right) \quad [1]$$

ここで R_0 は電気抵抗の初期値、 r_0 は細線試料の半径である。実際に試料を溶液に浸漬した状態で溶液温度を常温から 353 K まで昇温した際のシグナル強度変換は 0.1 % 以下であった。なお Ti スパッタ薄膜を用いることによりさらに高い感度を得られるが、薄膜は板材と組織および諸特性が異なること、配線とのオーミックコンタクトが困難なことなどが問題となるため、ここでは使用しなかった。

Fig. 7 は Ti 細線を 353 K, 0.1 mol dm^{-3} SO_4^{2-} 水溶液に浸漬した際の電気抵抗変化である。

浸漬初期から1時間程度でおよそ $\Delta(R/R_0) = 0.004$ 程度の増加が見られるが、これは約 50 nm の肉厚減に相当する。この抵抗変化の原因は、高温水溶液環境中における酸化物皮膜成長、下地金属の溶解、測定装置のドリフトなどの要因が考えられる。時間に対する抵抗増加は、Fig. 8 の分極実験後の測定では 1/3 程度と小さくなっている。

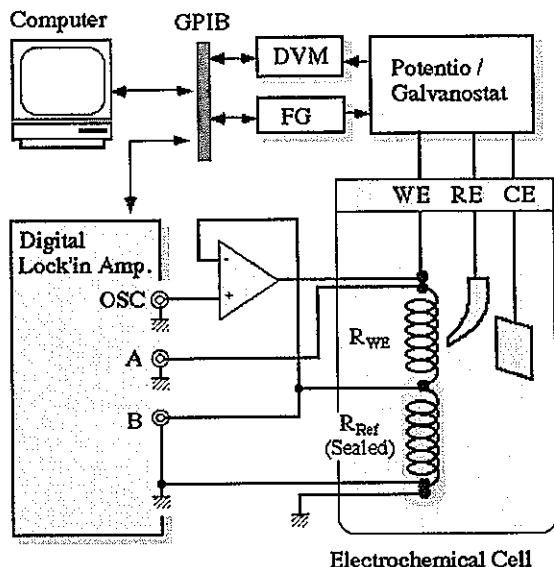


Fig. 6 Setup for corrosion monitoring of metal wire electrode using resistometry.

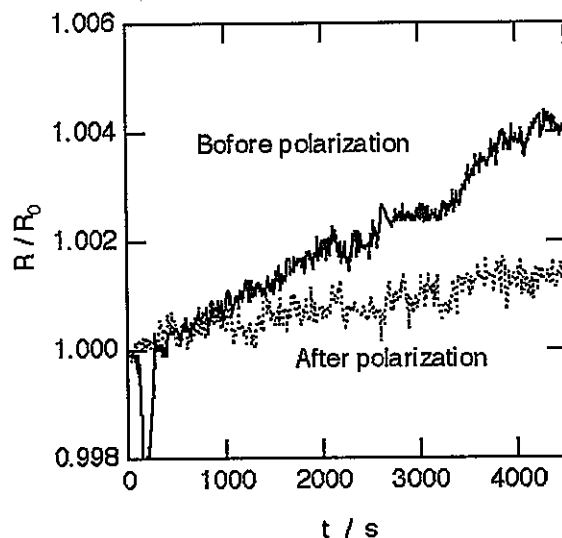


Fig. 7 Change in relative resistance before and after polarization in Fig. 8

この試料を -0.5 V から 9 V の間で動電位分極した際の抵抗変化を示したのが Fig. 8 である。ドリフトの影響を軽減するため、掃引速度は 50 mV s^{-1} と大きめに設定した。また、電位掃引開始時点の R の値を R_0 とした。動電位分極前に 0 V で分極した際、 R/R_0 の値が増加しているが、この原因は不明である。また掃引開始後直ちに R/R_0 の大きな増加が見られるが、これはアノード酸化物皮膜の成長による金属 Ti の減肉によるものである。Fig. 8 から動電位分極曲線と R/R_0 の電位依存性を求めたのが Fig. 9 である。この図より、 R/R_0 の変化は1回目の掃引時で大きく、2回目以降はあまり変わらないことがわかる。測定される試料の電気抵抗は分極電流にも影響されるため、ここで示した抵抗変化がそのまま金属 Ti の減肉となるわけではなく、なるべく分極電流の小さな領域で比較を行う必要がある。図中に点線で示した部分での抵抗変化を見ると、1回目の掃引とそれ以降の掃引で $\Delta(R/R_0) = 0.005$ 程度の増加が見られ、これは 62 nm の減肉に相当する。この値は、チタンアノード酸化物皮膜が成長する厚さと比べて大きな値であり、チタンの溶解による減肉分が含まれていると推定される。地下埋設環境条件で推定されたチタンの腐食量はかなり小さく、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ の模擬ベントナイト水溶液中での推定溶解量は $0.1\text{ }\mu\text{m year}^{-1}$ (11.4 pm h^{-1}) 程度である¹⁾。自然浸漬状態では分極電流の影響が無視できるので、この程度の腐食量であれば本測定法を用いて長期にわたる Ti の腐食量をモニタリングできる可能性がある。しかし抵抗変化の成因やドリフトの原因などに関してさらに調査する必要がある。

参考文献

1) 井上博之: "超音波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"、"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) JNC TJ8400 2001-049, p. 77 (2002)

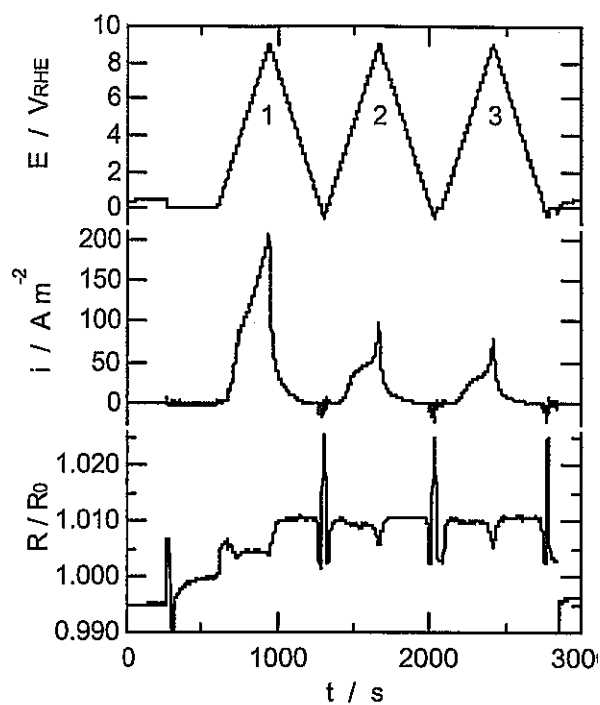


Fig. 8 Changes in electrode potential, polarization current and relative resistance measured in $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ solution at 353 K . Sweep rate was 50 mV s^{-1} .

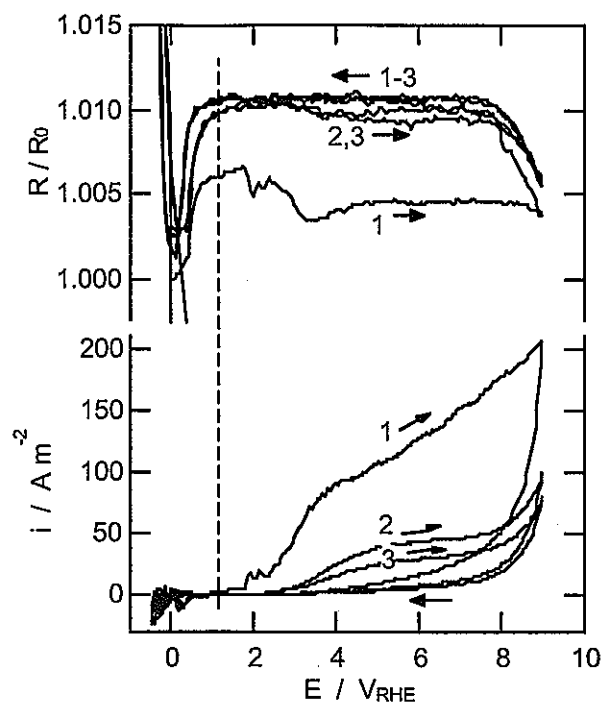


Fig. 9 Cyclic voltammogram and the corresponding change in relative resistance obtained from the experiment in Fig. 8.

This is a blank page.

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 金属工学専攻 杉本 克久

第1章 緒言

1. 1 オーバーパックに求められる機能と材料

高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の処分方法として、地下 1000 m 以深の安全な地層中に図 1 のような多重バリアシステムを構築して、そこに埋設貯蔵する方法が我が国では考えられている^{1,2)}。この方法では、放射性廃棄物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。そのため、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、圧縮ベントナイト層を浸透してきた地下水（ベントナイト接触水と呼ばれる）とガラス固化体との接触を遮断する機能が求められる。オーバーパックがこの機能を維持することが可能な期間は、ベントナイト接触水によるオーバーパック材料の腐食速度によって決まると考えられる。そのため、処分環境下におけるオーバーパック材料の腐食速度の評価が重要となる。オーバーパック材料には、処分環境下で使用可能な耐食性を有すること、局部腐食を起こしにくいこと、機械的性質や加工性に優れること、および比較的安価であることなどの条件が求められる。このような条件を満たす候補材料の 1 つとして炭素鋼が挙げられている。

1. 2 ベントナイト接触水中での炭素鋼の腐食形態

オーバーパック材料としての炭素鋼の長所は、中性から弱アルカリ性までの水環境中で不働態化し難く、腐食は全面腐食型で進行するため、腐食しるを十分取ることにより長期間の安全性が多くの場合保証されることである³⁾。しかし、不働態化すると孔食などの局部腐食が生ずるため、腐食しるで安全性を保証できなくなる。そのため、ベントナイト接触水中で炭素鋼の腐食がどのようになるかは、重要なことである。ベントナイト接触水は、ベントナイト成分を溶解することにより、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- などを含む pH 8~10 の中性あるいはアルカリ性溶液になる⁴⁾。当研究室のこれまでの研究によれば、pH 8.3~9.0 のベントナイト接触水中では炭素鋼は不働態化しないが、pH 10.0 のベントナイト接触水中では不働態化する^{5,6)}。

しかし、人工海水を含浸させた圧縮ベントナイト中における炭素鋼のアノード分極曲線を測定した谷口ら⁷⁾の結果によると、ベントナイトが共存しないときには炭素鋼が不働態化する pH 10 の溶液中であっても、ベントナイトの充填密度がある程度高いと炭素鋼は不働態化せず、全面腐食型となる。その理由として、彼らは圧縮ベントナイト中では溶液の pH が低下するためとしている。また、彼らは、我が国の地下水の炭酸塩濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下であり、pH は 5~10 の範囲にあることから、処分環境中では炭素鋼に局部腐食が生ずる可能性は低いと報告している⁷⁾。

オーバーパックは圧縮ベントナイト中に埋設されるので、不働態化が起らない場合には腐食速度を制御する因子として炭素鋼表面に堆積する腐食生成物が問題となる。常温の炭酸塩水溶液中における鉄の電位-pH 図^{8,9)}を参考にすると、深地層のように酸素の存在しない還元性雰囲気にある pH 8~10 の炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食生成物は、マグネタイト (Fe_3O_4) またはシデライト (FeCO_3)、あるいはそれらの混合物であることが熱力学的安定性から推定できる。これについては以下の報告がある。

Legrand ら^{10,11)}は、炭酸水素イオンを含んだ 363K の溶液中で純鉄の浸漬腐食試験を行い、試験後の試料表面に生成した腐食生成物をフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) およびラマン分光分析で同定した。その結果によると、地層処分の初期段階で温度が 363K に近いまま保たれるならば、炭酸水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度である通常の地下水において

は FeCO_3 の生成は起らず、 Fe_3O_4 ならびにゲル状沈殿物 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}^-)_n(\text{CO}_3^{2-})_m$ が主要な腐食生成物である^{10,11)}。

一方、谷口ら¹²⁾は、脱気状態の種々の溶液中で圧縮ベントナイトに埋めた炭素鋼の浸漬腐食試験を行い、試験後の試料表面の腐食生成物を窒素雰囲気下でのX線回折によって同定している。その結果によれば、腐食生成物はすべて FeCO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ などの化合物であった。このことより、彼らは Fe_3O_4 が生じるのはオーバーパック埋設処分後間もない期間の雰囲気中に地上から持ち込まれた酸素が存在する酸化性期間に限定されるとしている¹²⁾。

1. 3 Fe_3O_4 によって炭素鋼の腐食が促進される可能性

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価する場合、腐食生成物が腐食速度に及ぼす影響を明かにする必要がある。 Fe_3O_4 を腐食生成物として考えた場合には、これが腐食を加速するという報告がなされている^{13,14)}。

兒島ら¹⁴⁾は、炭素鋼を圧粉した試薬 Fe_3O_4 粉末と接触させた状態で圧縮ベントナイトで挟み、自然海中において浸漬腐食試験を行った。その結果、炭素鋼の腐食は Fe_3O_4 が存在すると、カソード反応が促進されることにより加速されることを見出した。1000 年間で炭素鋼の侵食は約 0.3m に達すると見積られることから、オーバーパックの候補材料として炭素鋼は適切でないことを報告している。

このような酸素の存在しない還元性環境下における Fe_3O_4 による炭素鋼の腐食の加速の機構としては、腐食反応のカソード反応が (1) Fe_3O_4 による H_2O の還元反応、(2) Fe_3O_4 自身の還元反応、あるいは (3) (1) と (2) の競争反応によって促進されることが考えられる。この点については、以下のような報告があるが、どれが原因であるかは、まだ明確な結論に到っていない。

瀬尾ら¹⁵⁾は、pH の異なる脱気溶液において単結晶 Fe_3O_4 と炭素鋼のガルバニック対を形成させ、ガルバニック電流と発生水素量を測定している。その結果、ガルバニック対が形成されると炭素鋼の腐食は加速されること、および Fe_3O_4 上で起る還元反応の約 50% は水素発生反応であることを報告している。

水流ら¹⁶⁾は、脱気した中性溶液中における純 Fe と結晶 Fe_3O_4 のカソード反応について、電気化学的な検討を行っている。その結果、純 Fe と Fe_3O_4 のカップルにより純 Fe の腐食は加速されるが、その主な原因は Fe_3O_4 中の 3 価鉄の 2 価鉄への還元のためであり、水素発生反応の腐食への寄与は数%にすぎないと報告している。

柴田ら¹⁷⁾は、pH 3 ~ 5 の脱気した $0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$ 溶液中で炭素鋼表面に試薬 Fe_3O_4 粉末を乗せた状態で水素発生速度をガスクロマトグラフで測定している。その結果、酸性溶液中においては、 Fe_3O_4 による水素ガス発生促進作用はほとんど無いことを報告している。

深谷ら¹⁸⁾は、炭素鋼を高温水蒸気処理処理によって表面に Fe_3O_4 皮膜を形成させた炭素鋼を pH 8.0 に調整した脱気 $0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCO}_3^- + 0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{CO}_3^{2-} + 0.55\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 中で繰り返しカソード分極測定を行っている。その結果、マグネタイトの堆積によって水素発生反応が加速されることにより、炭素鋼の腐食は加速されると報告した。

明石ら¹⁹⁾は、これらの実験方法によって異なる結果を Fe^{2+} の濃度に基づいて考察を行い、マグネタイトの自己還元反応は Fe^{2+} が平衡濃度に達するまでは起りうるが、炭素鋼がベントナイトに覆われているような環境ではただちに Fe^{2+} が平衡濃度に達するため、マグネタイトの自己還元反応は起らないとしている。

一方、逆に、水雰囲気酸化処理により炭素鋼上に生じた Fe_3O_4 皮膜は炭素鋼の腐食を抑制するという報告もある。谷口ら²⁰⁾は高温水蒸気酸化処理ならびに脱気人工海水浸漬処理によって表面に Fe_3O_4 を形成させた炭素鋼、ならびに試薬 Fe_3O_4 と接触させた炭素鋼のそれぞれについてアノードおよびカソード分極測定を行っている。その結果によれば、高温水蒸気酸化処理で生じた Fe_3O_4 皮膜はアノードおよびカソード反応を共に抑制するが、試薬 Fe_3O_4 はカソード電流を増加させる²⁰⁾。

また、谷口らは完全密封容器中で試薬 Fe_3O_4 粉末と接触させた炭素鋼の $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液などの中での浸漬腐食試験を行っている²⁰⁾。その結果によると、 Fe_3O_4 による炭素鋼の腐食加速の主要因は Fe_3O_4 中の 3 価鉄の 2 価鉄への還元によるものであり、腐食に占める水素発生反応の

寄与は 30%に満たない²⁰⁾。彼らはこの結果から、埋設初期の酸化性期間に炭素鋼表面に Fe_3O_4 が堆積し、 Fe_3O_4 上でのカソード反応のために炭素鋼の腐食が促進されるとしても、それによって腐食量が腐食しろを超えることは無いものと推定している²⁰⁾。

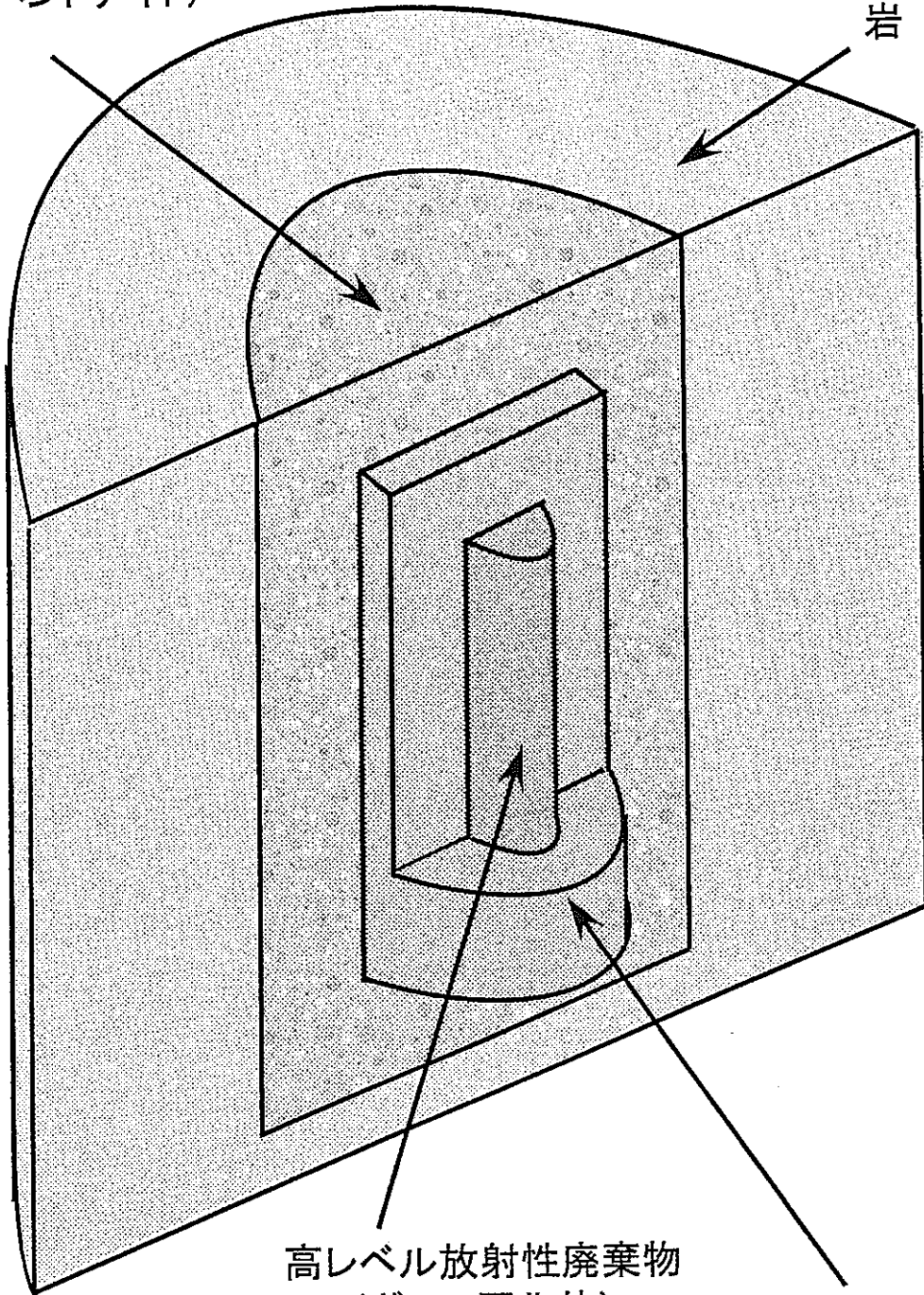
上記のように、 Fe_3O_4 が炭素鋼の腐食を著しく促進するかどうかについては対立する意見があるが、 Fe_3O_4 上で起ると考えられるカソード反応を抑制することは炭素鋼オーバーパックの寿命を伸ばす上で極めて重要であると考えられる。

当研究室のこれまでの研究により Fe_3O_4 皮膜中に Cr_2O_3 , TiO_2 , MoO_2 などの金属酸化物を添加することにより Fe_3O_4 皮膜上のカソード反応を抑制できることが示されている²¹⁾。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。

本研究では、含水圧縮ベントナイト中で高耐食性を発揮する低合金鋼を開発することを目的として、 Fe_3O_4 皮膜のカソード還元反応を抑制する効果がある酸化物 MO_x (M:Cr, Mo, Ti, Al, Si) 成分の金属元素、および炭素鋼の耐食性を向上させると考えられる Cu, Ni, Nb を、炭素と共に Fe に添加した低合金鋼を作製した。そして、 Fe_3O_4 皮膜が無い状態と有る状態での含水圧縮ベントナイト中における腐食試験を実施し、両方の状態で最も高い耐食性を示す鋼組成を調査した。

緩衝材
(圧縮ベントナイト)

岩盤



高レベル放射性廃棄物
(ガラス固化体)

オーバーパック
(炭素鋼)

図1 高レベル放射性廃棄物の超深地層処分用人工多重バリアの概略図

第2章 実験方法

2.1 試料

本研究では試料として、純鉄に炭素およびCr、Mo、Si、Al、Ti、Cu、Ni、Nbを表1の目標組成になるように添加して作製した9種の低合金鋼および表2に組成を示す市販の炭素鋼 (JIS G 3106、SM400B) を用いた。

2.1.1 低合金鋼の作製

低合金鋼は、Fe-0.12%C-0.5%Cu、Fe-0.12%C-0.5%Niを除いては表3に化学組成を示した純鉄(東邦亜鉛(株)製)、炭素(東海カーボン(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作製した。一方、Fe-0.12%C-0.5%Cu、Fe-0.12%C-0.5%Niについては鉄合金の代わりに無酸素銅、電解Niをそれぞれ原料として作製した。試料は、これらの原料を表2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真空度 10^{-3} Pa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の板にした。次に 10^{-3} Paの真空雰囲気中で1123Kで1800s保持後、炉冷の焼鈍処理を行った。また、作製した低合金鋼の組成は、炭素濃度を硫黄-炭素同時分析装置LECO CS-444 (LECO製)および添加元素濃度をICP発光分光分析(ICP-AES:セイコー電子工業(株)、SPS1200A)により決定した。得られた分析結果を表5に示した。

また、試料の組織観察を行うため、炭素鋼と作製した低合金鋼を焼鈍後に3%ナイトールでエッチング²²⁾し、光学顕微鏡で観察した。図2にその光学顕微鏡写真を示す。Fe-0.12%C-0.5%Ti、Fe-0.12%C-0.5%Niを除いては初析フェライトとパーライトからなる亜共析鋼としての標準組織を有していることが分る。Fe-0.12%C-0.5%Ti、Fe-0.12%C-0.5%Niはパーライトが確認できないが、これらの試料は表から分るように炭素量が他の試料と比べて少ない上に、Fe-0.12%C-0.5%Tiではチタンカーバイドが生成したためではないかと考えられる。また、Fe-0.12%C-0.5%Nbは結晶粒の大きさが他の試料に比べて著しく小さいが、これはNbの結晶粒を微細化する作用および結晶粒粗大化温度を上昇させる作用によるものと思われる。

2.1.2 Fe₃O₄皮膜の形成

上述の炭素鋼、および低合金鋼試料を野村ら²³⁾の方法に従い、図3に示すグラハム式コンデンサ中で沸騰した25%NaOH+25%NaNO₃溶液中で3600s酸化処理を行うことで表面にFe₃O₄皮膜を形成させた。

酸化処理の前に、試料の両面をまず耐水研磨紙により#1500まで湿式研磨し、ついで6および1 μm のダイヤモンドペーストにより鏡面に仕上げた。研磨後試料をアセトン中で300s超音波洗浄を行い、脱脂した。酸化処理においてはガルバニック腐食を防ぐために、ガラスバスケットには同じ試料を入れるようにした。また、酸化処理後の試料は343Kの精製水で3度洗浄してアルカリを除去した後²⁴⁾、N₂で乾燥させた。

2.1.3 Fe₃O₄皮膜の同定および厚さの評価

酸化処理によって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)(理学製 Rint 2400)を行った。入射X線には単色CuK α 線(波長0.154178nm)を用いた。管電圧40kV、管電流100mA、入射角3°、走査速度3° $\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で測定した。

また、皮膜の化学種を同定するため、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR分析)(島津製作所製 FTIR-4200)を行った。試料表面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中で破碎・混合したものを真空中、2000kgf、300sプレスすることにより透明マイクロ錠剤を作製し、それをFT-IRで分析した。

皮膜の厚さは、触針粗さ計(KLA Tencor製 ALPHA STEP 500)によって測定した。図4に測定の概略を示す。まず、試料表面の一部をエポキシ樹脂で被覆し(図4(a))、次に0.5wt%H₂SO₄にインヒビターとしてオルト・トリル・チオ尿素を0.05wt%加えた溶液中^{25,26)}でカソード処理して

Fe₃O₄皮膜を除去した(図4(b))。その後アセトンでエポキシ樹脂を溶解させ、得られる段差を触針粗さ計で測定することで評価した(図4(c))。なおカソード処理は対極にPt板を用い、ガルバノスタットによって電流密度が約100mA・cm⁻²流れる程度に試料極と対極の間に電位差を生じさせ180s処理することでFe₃O₄皮膜を除去した。

また、浸漬腐食試験においてFe₃O₄皮膜付きの低合金鋼を用いる場合においてはFe₃O₄皮膜の重量が重要になるため、Fe₃O₄皮膜の重量測定を行った。測定のためにまず、酸化処理後の試料の重量を測定した。その後膜厚測定と同様の溶液中でカソード処理してFe₃O₄皮膜を除去した後、デシケーター中で一日乾燥させてから再び重量を測定することにより測定した。重量測定には電子天秤(METTLER TOLEDO AT261)を用い、±0.01mg以内の精度で値を求めた。

2.2 電気化学的測定

2.2.1 動電位分極測定

裸およびFe₃O₄皮膜付の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、0.5 kmol・m⁻³のNaClを加えた模擬ベントナイト接触水(5.72 mol・m⁻³ Na₂SO₄+8.86 mol・m⁻³ NaHCO₃混合溶液)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ガラス製のH型セルを用い、セル内部をN₂で常に満たした。セルは恒温槽中に入れ、電解液の温度を25℃に保った。

測定装置にはポテンシオスタット(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⁻³KCl)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、まず、電極面以外をエポキシ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た。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。なお、試料電極が裸の試料の場合は被覆の前に酸化処理の際と同様に試料面を耐水研磨紙により#1500まで湿式研磨を行った後、ついで表面を6および1μm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脱脂した。

また、試料電極がFe₃O₄皮膜付きの場合は背面をSiC紙で研磨し、導通が確実に取れるようにした。

測定では、試料電極を電解液中で自然浸漬状態に300s保持した後の腐食電位を測定した。その後アノード分極の場合には腐食電位より0.05V卑な電位から、そしてカソード分極の場合には0.05V貴な電位から電位走査速度3.8×10⁻⁴V・s⁻¹で分極を行った。試料電極が裸の場合は腐食電位測定の前に空気中生成皮膜を除去するため、本来の腐食電位(-0.7~-0.75V)より卑な電位である-0.8Vで300sカソード処理を行った。

2.3 浸漬腐食試験

Fe₃O₄皮膜付および裸の低合金鋼の含水圧縮ベントナイト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。試料が裸の試料の場合は酸化処理の際と同様に試料面を耐水研磨紙により#1500まで湿式研磨を行った後、ついで表面を6および1μm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脱脂した。

図5に浸漬腐食試験で用いたセルの概略図を示す。試験溶液には分極測定と同じく、0.5kmol・m⁻³NaCl入り脱気模擬ベントナイト接触水を用いた。また、ベントナイトの組成は、重量比でベントナイト:けい砂3号:けい砂5号=7:1.5:1.5となるように混合した。

図6にセル作製の概略を示す。まず、N₂を900s通して脱気したベントナイトを大径ポリカーポネート管(外径76mm、内径70mm)に入れ、その中に試料を入れた後、上下を多孔質濾過板(ADVANTEC製NA-10)で蓋をする(図6(a))。次に、黄銅製ダイスによりベントナイトを乾燥密度1.6g・cm⁻³になるように圧縮する(図6(b))。ダイスを外して圧縮ベントナイトが入った大径ポリカーポネート管をガラスセルに入れ貫通孔を多数開けたアクリル板および小径ポリカーポネート管(外径48mm、内径44mm)で固定する(図6(c))。最後に、ベントナイトと同じくN₂で

3600s 脱気した溶液をセルに注入する (図 6(d))。このように圧縮ベントナイトを多孔質濾過板および貫通孔を多数開けたアクリル板で蓋をし、上下からポリカーボネート管で押えることにより、圧縮ベントナイト中への溶液の浸透を容易にする一方、圧縮ベントナイトの膨潤による体積変化を防いでいる。なお、セル中への酸素の混入を防ぐため、これら一連の作業はすべて窒素で置換したグローブボックス中で行った。試験時間は 15 日および 40 日とし、セルは恒温器の中に入れる事により実験中常に 353K に保った。

試験終了後、試料はブラシで表面のベントナイト、腐食生成物を除去した後、精製水、エタノールで洗浄してから 1 日デシケータに保存して乾燥させてから質量変化を測定した。質量の測定は 2.1.3 節と同様に電子天秤を用いて測定した。

なお、浸漬試験によって試料表面に生成した腐食生成物を同定するため、 Fe_3O_4 皮膜同定の時と同様の条件で試験後の試料にフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) および視斜角入射 X 線回折 (GIXD) を行った。

表 1 実験に用いた試料(目標組成)

試料番号	試料 / wt%
0	炭素鋼 (JIS G 3106, SM400B)
1	Fe-0.12%C
2	Fe-0.12%C-0.5%Cr
3	Fe-0.12%C-0.5%Mo
4	Fe-0.12%C-0.5%Si
5	Fe-0.12%C-0.5%Al
6	Fe-0.12%C-0.5%Ti
7	Fe-0.12%C-0.5%Cu
8	Fe-0.12%C-0.5%Ni
9	Fe-0.12%C-0.5%Nb

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

表 4 鉄合金の化学組成

低炭素フェロクロム(昭和電工(株)製)

化学組成 / wt%						
Cr	Si	C	P	S	Cu	Fe
63.5	0.53	0.040	0.023	0.003	0.24	bal.

低炭素フェロモリブデン(太陽鋳工(株)製)

化学組成 / wt%				
Mo	C	P	S	Fe
63.5	0.03	0.02	0.04	bal.

フェロシリコン(日本珪素工業(株)製)

化学組成 / wt%				
Si	C	P	S	Fe
76.4	0.040	0.028	0.003	bal.

フェロアルミ(中鋳業(株)製)

化学組成 / wt%		
Al	Si	Fe
49.05	0.1	bal.

フェロチタン(東邦チタニウム(株)製)

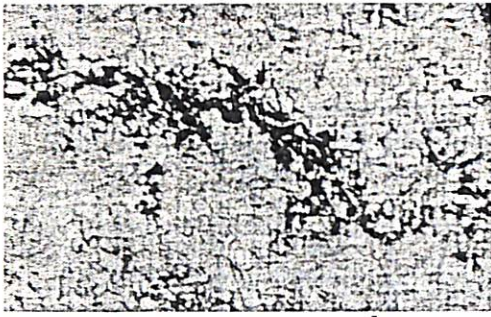
化学組成 / wt%								
Ti	Si	Al	C	P	S	Cu	Mn	Fe
43.1	0.02	0.04	0.08	0.01	0.01	0.02	0.23	bal.

フェロニオブ(昭和電工(株)製)

化学組成 / wt%						
Nb	Si	Al	C	Sn	Ta	Fe
65.0	1.56	3.2	0.04	0.17	3.8	bal.

表 5 作製した低合金鋼の組成の分析結果

試料番号	試料名	分析組成 / wt%								
		C	Cr	Mo	Si	Al	Ti	Cu	Ni	Nb
1	Fe-0.12%C	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Fe-0.12%C-0.5%Cr	0.11	0.56	—	—	—	—	—	—	—
3	Fe-0.12%C-0.5%Mo	0.11	—	0.56	—	—	—	—	—	—
4	Fe-0.12%C-0.5%Si	0.13	—	—	0.95	—	—	—	—	—
5	Fe-0.12%C-0.5%Al	0.12	—	—	—	0.55	—	—	—	—
6	Fe-0.12%C-0.5%Ti	0.10	—	—	—	—	0.56	—	—	—
7	Fe-0.12%C-0.5%Cu	0.08	—	—	—	—	—	0.22	—	—
8	Fe-0.12%C-0.5%Ni	0.12	—	—	—	—	—	—	0.48	—
9	Fe-0.12%C-0.5%Nb	0.12	—	—	—	—	—	—	—	0.44



1mm

(0) Carbon steel



1mm

(1) Fe-0.12%C



1mm

(2) Fe-0.12%C-0.5%Cr



1mm

(3) Fe-0.12%C-0.5%Mo



1mm

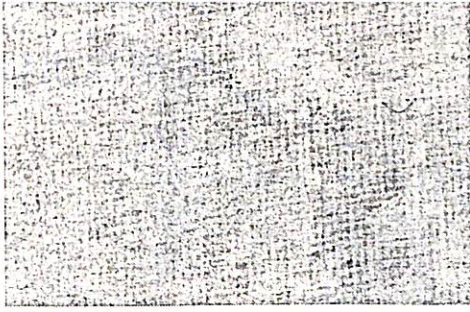
(4) Fe-0.12%C-0.5%Si



1mm

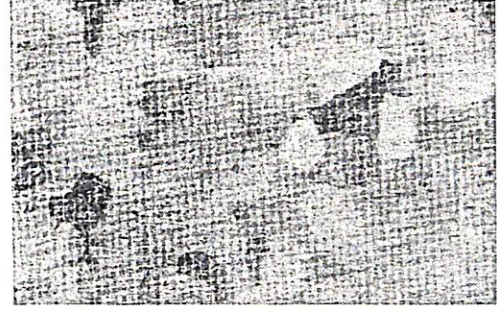
(5) Fe-0.12%-0.5%Al

図2(a) 3%ナイトールでエッチングした試料表面の光学顕微鏡写真(試料番号0~5)



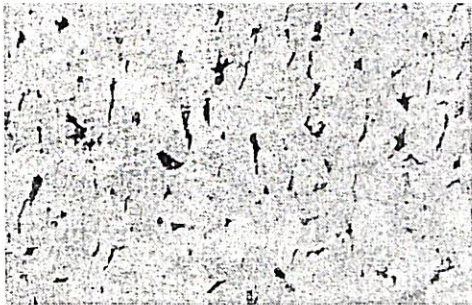
1mm

(6) Fe-0.12%-0.5%Ti



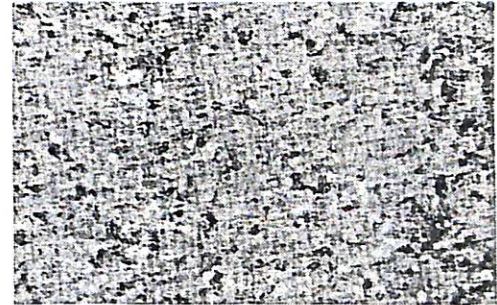
1mm

(7) Fe-0.12%C-0.5%Cu



1mm

(8) Fe-0.12%C-0.5%Ni



1mm

(9) Fe-0.12%-0.5%Nb

図2(b) 3%ナイトールでエッチングした試料表面の光学顕微鏡写真(試料番号6~9)

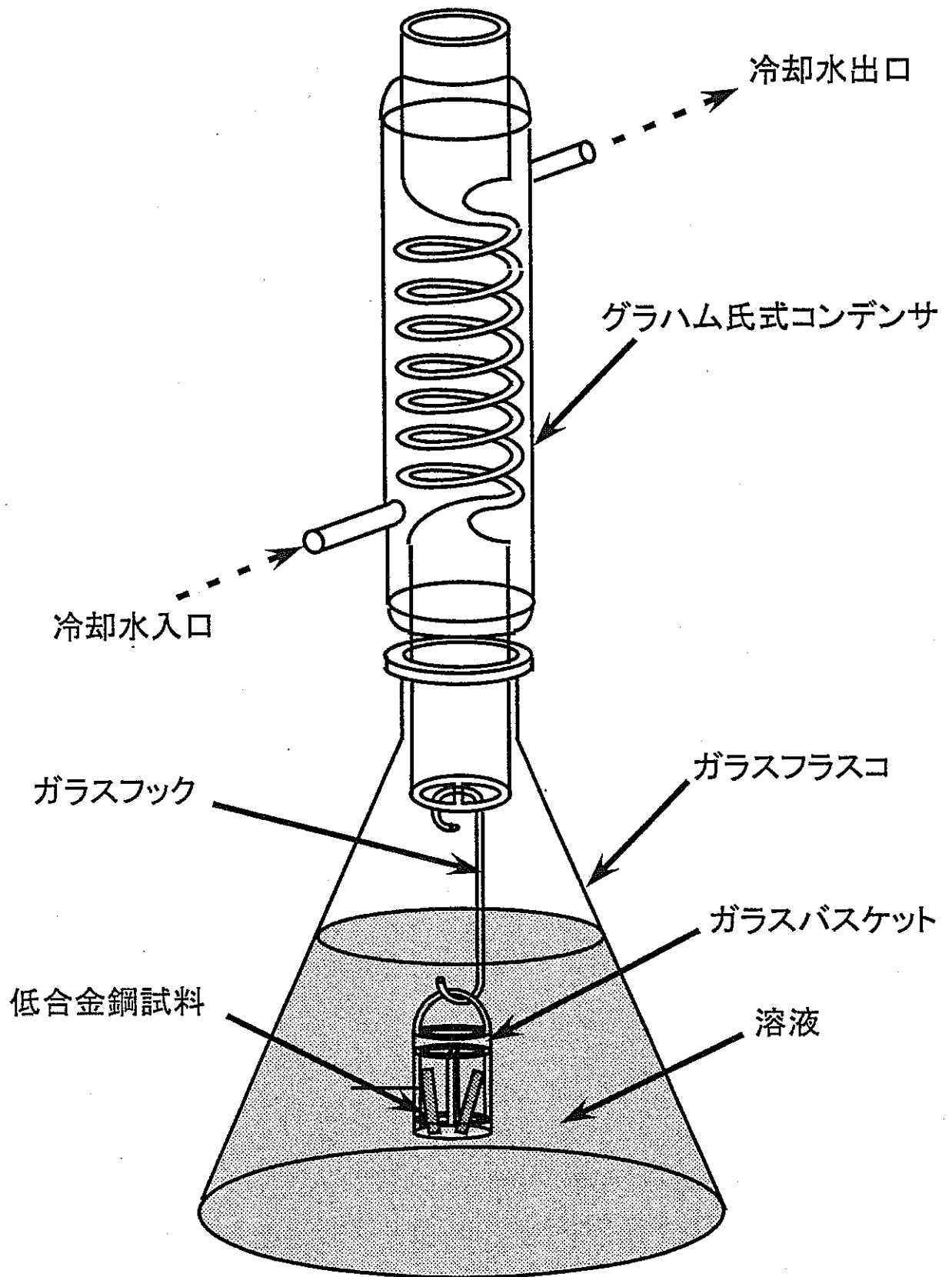
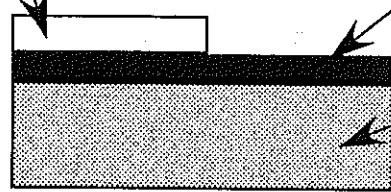


図3 酸化処理に用いた装置の概略図

エポキシ樹脂

Fe_3O_4 皮膜

低合金鋼



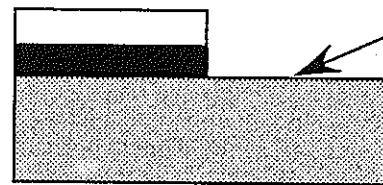
(a)

段差を測定



(c)

Fe_3O_4 皮膜をカソード還元除去



(b)

図4 Fe_3O_4 皮膜の膜厚測定の概略

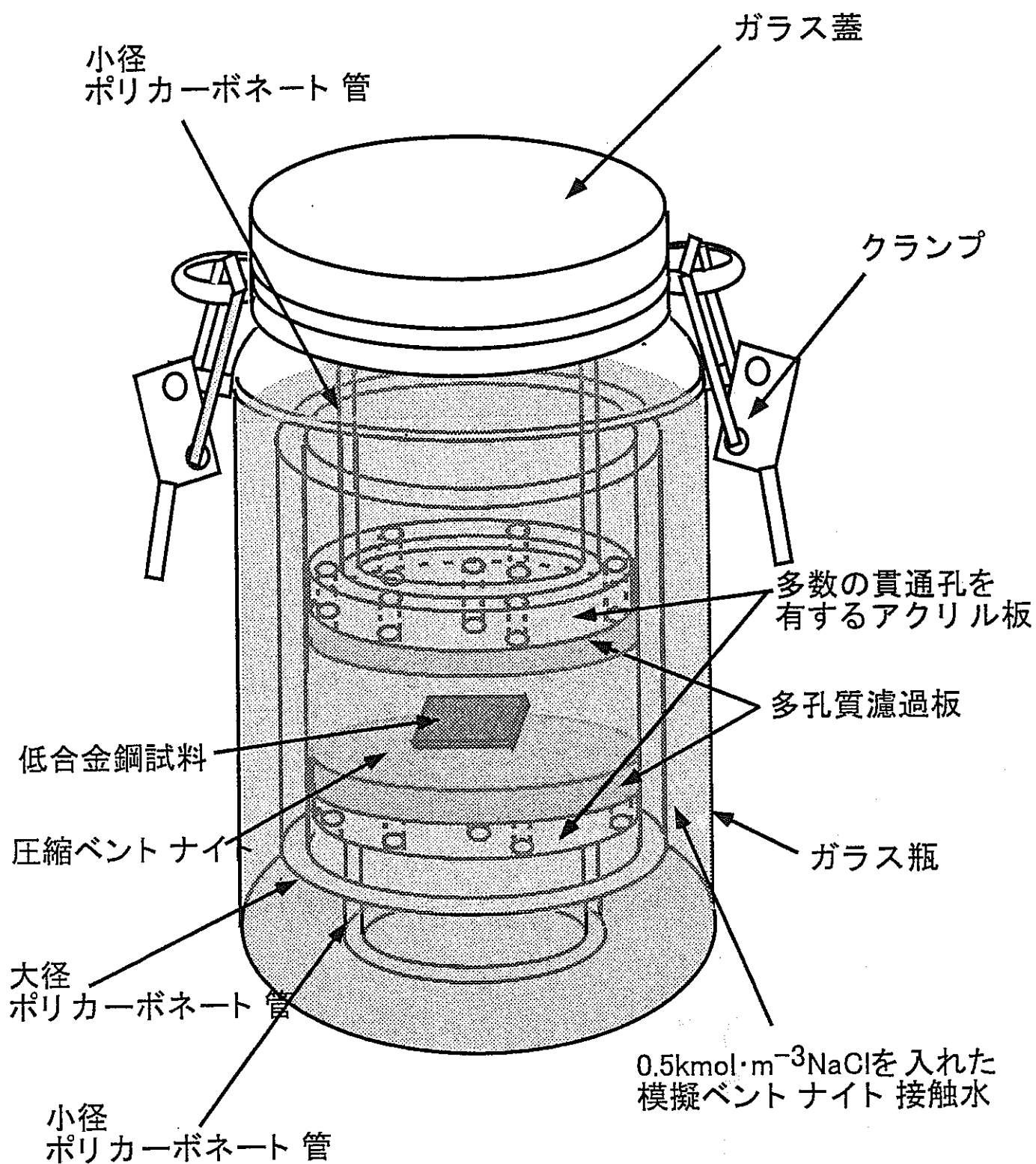


図5 浸漬腐食試験に用いたセルの概略

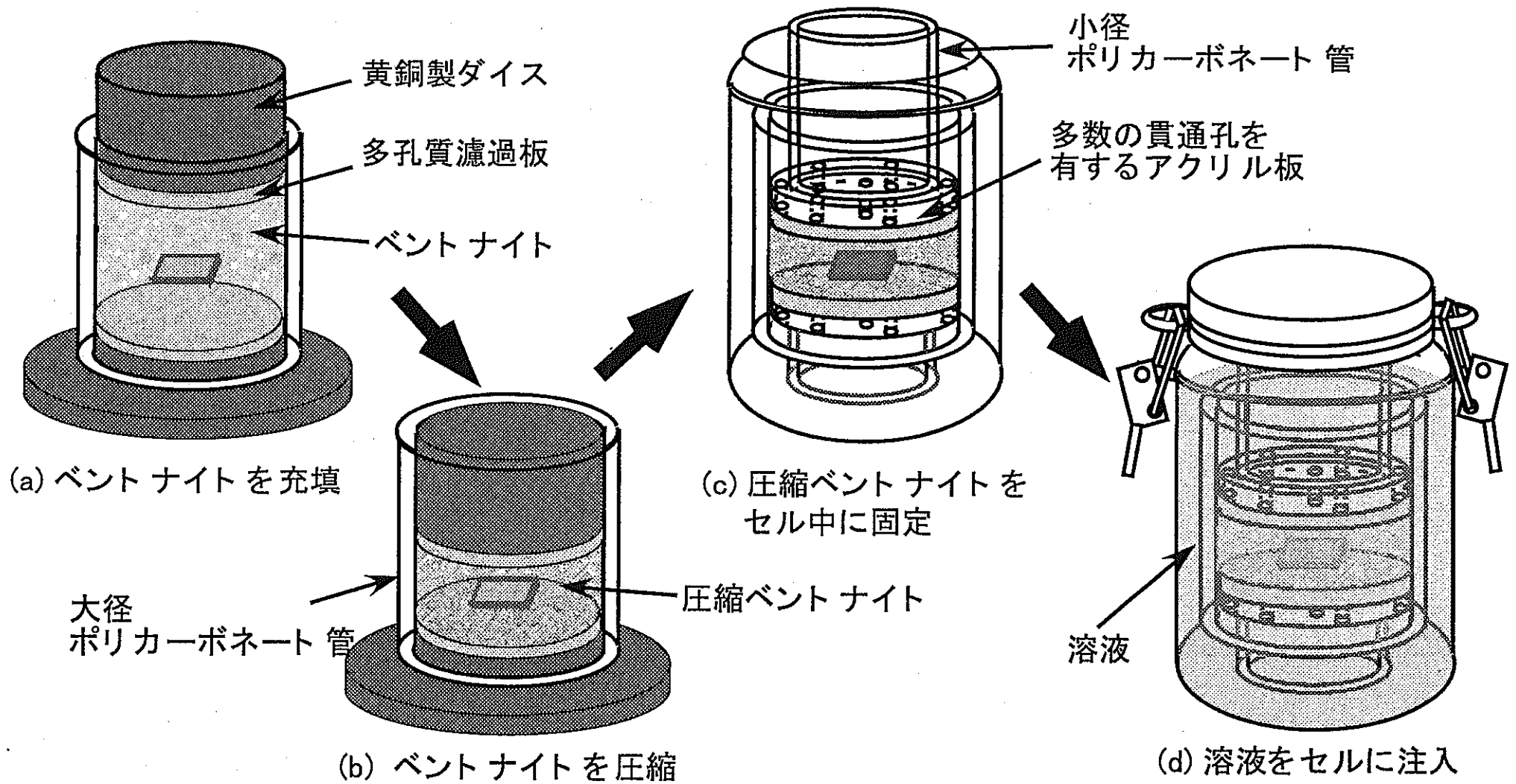


図6 含水圧縮ベントナイト中における浸漬腐食試験で用いたセル作製の概略図

第3章 実験結果および考察

3.1 皮膜の同定

3.1.1 視斜角入射 X線回折 (GIXRD)

図7に沸騰 25%NaOH+25%NaNO₃ 中で 3600s 酸化処理した後の低合金鋼表面の X線回折パターンを示す。この溶液の沸点は 403~413K (1atm) である²³⁾。Fe₃O₄ と γ -Fe₂O₃ は同じスピネル構造であり、格子定数も近い値 (Fe₃O₄ : 8.396 Å, γ -Fe₂O₃ : 8.350 Å) を取るため、GIXRD では 2つの化学種の区別が困難である。図より全ての低合金鋼表面において Fe₃O₄ あるいは γ -Fe₂O₃、および Fe に由来するピークが確認できる。Fe のピークは皮膜が薄いために下地の影響が出たものと考えられる。また、添加元素の化合物によるピークは観測されなかった。このことから皮膜の主成分はスピネル構造の Fe₃O₄ あるいは γ -Fe₂O₃ であると考えられる。

3.1.2 フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR 分析)

図8に沸騰 25%NaOH+25%NaNO₃ 中で 3600s 酸化処理することにより Fe-0.12%C 表面に形成した腐食生成物の赤外分光スペクトルおよび参照試料として用いた Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃ のスペクトルを示す。図8より Fe-0.12%C 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が Fe₃O₄ の参照スペクトルの吸収ピークと同じ位置にある事がわかる。FT-IR 測定は Fe-0.12%C についてのみ行ったが、添加元素量が微量であることおよび 3.1.1 の GIXRD では全ての試料でスピネル構造の Fe₃O₄ あるいは γ -Fe₂O₃ が確認されていることから、本研究で用いた試料を沸騰 25%NaOH+25%NaNO₃ 溶液中において 3600s 酸化処理すると試料の種類によらずスピネル構造の Fe₃O₄ 皮膜が形成されると考えられる。

3.1.3 Fe₃O₄ 皮膜の重量と膜厚

表6に沸騰 25%NaOH+25%NaNO₃ 中で 3600s 酸化処理することにより低合金鋼表面に形成した Fe₃O₄ 皮膜の重量および触針粗さ計で測定した Fe₃O₄ 皮膜の膜厚を示す。表6より Fe₃O₄ 皮膜はだいたい数百 nm 程度の厚さであり、合金元素を添加することにより Fe₃O₄ 皮膜が薄くなることが分る。これは合金元素を添加することにより鋼がアルカリに対して耐性を持つようになるためと考えられる。その中でも、Ti の影響が大きいことが分る。

3.2 動電位分極曲線

3.2.1 Fe₃O₄ 皮膜の影響

Fe₃O₄ 皮膜が分極曲線に及ぼす影響を見るため、図9に 0.5kmol・m⁻³ NaCl 入り脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe₃O₄ 皮膜付きおよび皮膜無しの炭素鋼および Fe-0.12%C のアノードおよびカソード分極曲線を示す。図16より、Fe₃O₄ 皮膜の存在によって腐食電位は大きく貴にシフトしていることが分る。これは同様の濃厚アルカリ溶液で酸化処理をした Smart らの報告と一致している²⁷⁾。さらに図9から、Fe₃O₄ 皮膜付きの炭素鋼は -0.6V にカソードピークを示すことが分るが、これは -0.6V 付近のピークは Fe₃O₄ の還元反応において経由する中間体 Fe(OH)₂ の溶出が極大となることによるピークと考えられる^{28,29)}。

また、Fe₃O₄ 皮膜付き炭素鋼は -0.9V 付近から電流が急激に上昇しているが、これは水素発生のためであると考えられる。当研究室で行った実験においてスパッタ蒸着で作製した Fe₃O₄ 薄膜²¹⁾、および 523K に昇温したオートクレーブ内で弱アルカリ溶液中において酸化処理することにより作製した Fe₃O₄ 皮膜³⁰⁾ では、この水素発生反応による電流の上昇は共に -1.05V 付近であるため、沸騰 25%NaOH+25%NaNO₃ 中で 3600s 酸化処理することにより低合金鋼表面に形成した Fe₃O₄ 皮膜はこれらの Fe₃O₄ 皮膜よりも水素過電圧が小さい。図9より、Fe₃O₄ 皮膜付き炭素鋼の水素過電圧は Fe₃O₄ 皮膜無し炭素鋼のそれとほとんど同じであることが分る。このことより懸念されているような水素発生反応の促進による炭素鋼の腐食の加速は考えにくい。

また、-1.1V ~ -1.2V 付近において Fe₃O₄ 皮膜付き炭素鋼は電流の傾きが変化しているが、分極後の Fe₃O₄ 皮膜付き炭素鋼は皮膜が破壊されているため、この電位付近において皮膜の破壊によって下地から水素の発生が起るようになるためと考えられる。

3.2.2 Fe₃O₄皮膜無し低合金鋼

図10に0.5kmol・m⁻³NaCl入り脱気模擬ベントナイト接触水中における低合金鋼のアノード分極曲線を示す。図10より、金属元素の添加はアノード分極曲線の形状に大きな影響を及ぼし、TiおよびNiの添加は鋼の不働態化を促進する一方、その他の元素の添加は逆に活性溶解を促進することが分る。図11に自然浸漬状態の腐食に関係すると考えられる腐食電位近傍の分極曲線の拡大図を示す。図11から、腐食電位近傍では添加したすべての金属元素について溶解が抑制され、その中でもCrとNiの抑制効果が大きいことが分る。

図12に0.5kmol・m⁻³NaCl入り脱気模擬ベントナイト接触水中における低合金鋼のカソード分極曲線を示す。図12より、カソード分極曲線の形状には合金元素の添加はさほど影響していないことが分る。また、どの分極曲線も-0.9V付近に肩ができていいるのが分るが、これは-0.9Vより貴な電位ではH⁺の還元が主な水素発生反応であり、それより卑な電位ではH₂Oの還元が主な水素発生反応となっているからであると考えられる。図13に自然浸漬状態の腐食に大きな影響を及ぼすと考えられる腐食電位近傍のカソード分極曲線の拡大図を示す。図13から、腐食電位近傍ではNi、Si、Moの添加は水素過電圧を小さくする方向に働き、その中でもNiの影響は特に大きいことが分る。一方、Cr、Al、Ti、Cuの添加は逆に水素過電圧を大きくする方向に働き、その中でもCuの影響が特に大きいことが分る。

3.2.3 Fe₃O₄皮膜付き低合金鋼

図14にFe₃O₄皮膜付き低合金鋼のカソード分極曲線を示す。図14からカソード分極曲線の形状には合金元素の添加はさほど影響しないことが分る。また、すべての試料に-0.6V付近にカソードピークが現れ、-0.9V付近から水素発生による電流の上昇が見られる。図15に自然浸漬状態の腐食に大きな影響を及ぼすと考えられる腐食電位近傍および-0.6V付近のカソードピーク部分の拡大図を示す。図15から合金元素を添加すると腐食電位が卑な方向にシフトし、Ti、Cu、Nbの添加で還元電流が抑制される傾向があることが分る。その中でもCuの効果は大きく、大幅に還元電流を抑制することができる。

3.3 浸漬腐食試験

3.3.1 Fe₃O₄皮膜の効果

図16にFe₃O₄皮膜無しおよび皮膜付き低合金鋼の0.5kmol・m⁻³NaCl入りベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中での5、10および15日間の浸漬腐食試験前後における腐食減量を示す。図16から腐食の初期段階ではFe₃O₄皮膜は鋼の腐食を抑制するが、時間の経過に伴い、鋼の腐食を促進していくのが分る。先程の分極曲線の結果からFe₃O₄皮膜は水素発生反応を促進する効果は見られないことから、この腐食の促進はFe₃O₄皮膜の自己還元反応によるものと考えられる。

図17に浸漬試験後のFe₃O₄皮膜無しおよび皮膜付き炭素鋼の外観写真を示す。図17より、試験期間が長くなるとFe₃O₄皮膜が消失していき、15日間の試験後にはFe₃O₄皮膜がほとんど消失していることが分る。

図18に15日の浸漬試験によってFe₃O₄皮膜無しおよび皮膜付き炭素鋼表面に生成した腐食生成物の赤外吸収スペクトルを示す。図18からFe₃O₄皮膜の有無に関わらずスペクトルは良く似た形であり、1423cm⁻¹、865cm⁻¹および739cm⁻¹のところにCO₃²⁻に起因する吸収ピークが見られる。よってこのことから浸漬試験によって炭素鋼表面に生成する主な腐食生成物は鉄炭酸塩であると考えられる。また、1030cm⁻¹のところにSiO₂に起因するピークも見られるが、これは試料と接触していたベントナイトの成分に起因するものと考えられる。

図19に浸漬試験後のFe₃O₄皮膜無し炭素鋼表面のGIXRDパターンを、図20に浸漬試験後のFe₃O₄皮膜付き炭素鋼表面のGIXRDパターンを示す。図19、20からFe₃O₄皮膜無しでも皮膜有りでもFeCO₃あるいはFe₂(OH)₂CO₃のピークが観測されることが分る。よってこのことより、浸漬試験によって炭素鋼表面に生成する主な腐食生成物はFeCO₃あるいはFe₂(OH)₂CO₃であると言える。これは谷口らの結果と良く一致している¹²⁾。図21に15日間の浸漬腐食試験においてFe₃O₄皮膜無し

炭素鋼と接触していたベントナイトの外観写真を、図 22 に Fe_3O_4 皮膜付き炭素鋼と接触していたベントナイトの外観写真を示す。図 21、22 のどちらも (a) は試験後真空中に保管したものであり、緑色を呈していることから 2 価の鉄を含んでいると考えられる。また、(b) は試験後空气中に保存したものであり、茶褐色を呈していることから 3 価の鉄を含んでいると考えられる。すなわち、空气中に保存することによって、ベントナイト中に浸透した 2 価の鉄が酸化したと考えられる。

図 23 に図 21 に示した 15 日間の浸漬腐食試験において Fe_3O_4 皮膜無し炭素鋼と接触していたベントナイトの着色部分および未使用のベントナイトの赤外吸収スペクトルを示す。また、図 24 に図 22 に示した Fe_3O_4 皮膜付き炭素鋼と接触していたベントナイトの着色部分および未使用のベントナイトの赤外吸収スペクトルを示す。図 23 および図 24 から、 Fe_3O_4 皮膜無しの場合も皮膜付きの場合も 3 つのピークに全く差がないことが分る。よって、上述の緑および茶色の部分は鉄の腐食生成物ではなく、それぞれ 2 価および 3 価の鉄がそれぞれ混入した状態のベントナイトであると考えられる。

図 25 に上記の腐食生成物の同定の結果から考えられる $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入りベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の腐食状態の模式図を、図 26 に Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼の腐食状態の模式図を同様に示す。図 25 に示すように Fe_3O_4 皮膜無しの場合には含水圧縮ベントナイト中において腐食が進んでいくと、低合金鋼の表面には FeCO_3 および $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ の混合物からなる腐食生成物が堆積し、さらに外側には 2 価の鉄が混合して緑色を呈すベントナイト層が存在するようになると考えられる。一方 Fe_3O_4 皮膜付きの場合には図 26 に示すようにまず Fe_3O_4 皮膜が還元溶解によって消失し、その後 Fe_3O_4 皮膜無しの場合と同様に FeCO_3 および $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ の混合物からなる腐食生成物が堆積し、さらに外側には 2 価の鉄が混合して緑色を呈するベントナイト層が存在するようになると考えられる。実際の操業においては埋設初期の酸化性雰囲気である期間に Fe_3O_4 が腐食生成物として生成する可能性はあるが、本研究の結果より、例え Fe_3O_4 が腐食生成物として生成したとしても、埋設後長期間を経て還元性雰囲気になるとこの雰囲気下においては Fe_3O_4 は還元され、消失するものと考えられる。

3.3.2 Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼

図 27 に、 Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入りベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中での 15 日間および 40 日間の浸漬腐食試験における腐食減量を示す。図 27 から試験開始後 15 日では合金元素の種類による腐食減量の差は小さいが、40 日になると差が明瞭に現れており、Cr、Al、Ti、Cu、Nb の添加は鋼の腐食を抑制することが分る。一方、Mo、Si、Ni の添加は逆に鋼の腐食を促進しており、その中でも Ni の添加の効果が大きいことが分る。この結果は上述のカソード分極曲線における水素過電圧を小さくする効果と一致しているため、含水圧縮ベントナイト中における腐食は主に腐食電位近傍の水素発生反応によって支配されていると考えられる。

3.3.3 Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼

図 28 に Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼の 15 日間の浸漬腐食試験前後における腐食減量を示す。図 28 から上述の炭素鋼の場合と同様に Fe_3O_4 皮膜の存在により全ての試料で腐食減量が増加していることから、 Fe_3O_4 皮膜は $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り模擬ベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中での低合金鋼の腐食を促進することがわかる。図 29 に図 28 の結果から計算される Fe_3O_4 皮膜の有無による腐食減量の差を示す。図 29 から Ti、Cu、Nb の添加により鋼の腐食を抑制することができることが分る。その中でも Cu の効果は非常に大きい。この結果は、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り脱気模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼のカソード分極曲線の結果と一致しており、 Fe_3O_4 皮膜の還元反応を抑制することにより低合金鋼の腐食を抑制することが出来ると言える。一方、Al は腐食を大幅に促進することが分るが、これまでの当研究室の研究において Fe_3O_4 皮膜の還元を抑制することが分っている合金元素であり、Al が Fe_3O_4 皮膜の還元反応を加速するとは考えにくい。図 27 より 15 日間浸漬した Fe_3O_4 皮膜無し Fe-0.12%C-0.5%Al は最も耐食性が良いという結果が得られているが、図 13 より、皮膜無しの場合の腐食を支配する腐食電位近傍のカソード分極曲線からは Al よりも Cu の方が水素発生反応を

より抑制するという結果が得られているため、 Fe_3O_4 皮膜無しの Fe - 0.12%C-0.5%Al の浸漬試験については再検討をする必要があると思われる。

表 6 酸化処理によって形成した Fe_3O_4 皮膜の重量および膜厚

試料番号	試料 / wt%	単位面積当りの皮膜の重さ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$	膜厚 / nm
0	炭素鋼(JIS G 3106,SM400B)	2.17×10^{-3}	5.7×10^2
1	Fe-0.12%C	2.55×10^{-3}	5.9×10^2
2	Fe-0.12%C-0.5%Cr	1.84×10^{-3}	5.4×10^2
5	Fe-0.12%C-0.5%Al	1.35×10^{-3}	4.4×10^2
6	Fe-0.12%C-0.5%Ti	7.4×10^{-4}	3.6×10^2
7	Fe-0.12%C-0.5%Cu	1.57×10^{-3}	5.3×10^2
9	Fe-0.12%C-0.5%Nb	1.40×10^{-3}	4.3×10^2

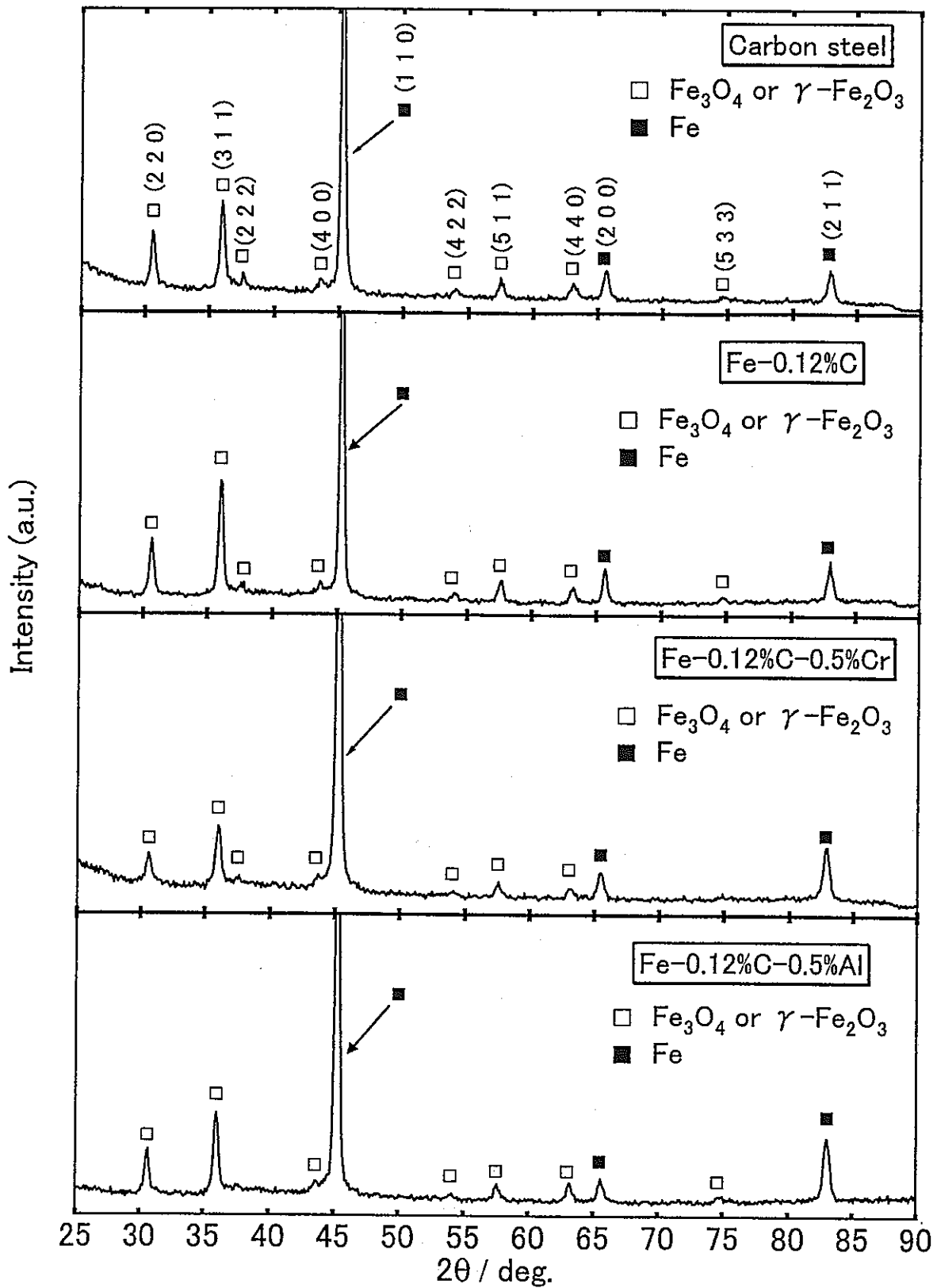


図7(a) 沸騰25%NaOH+25%NaNO₃中での酸化処理(3600s)した後の低合金鋼表面のGIXRDパターン

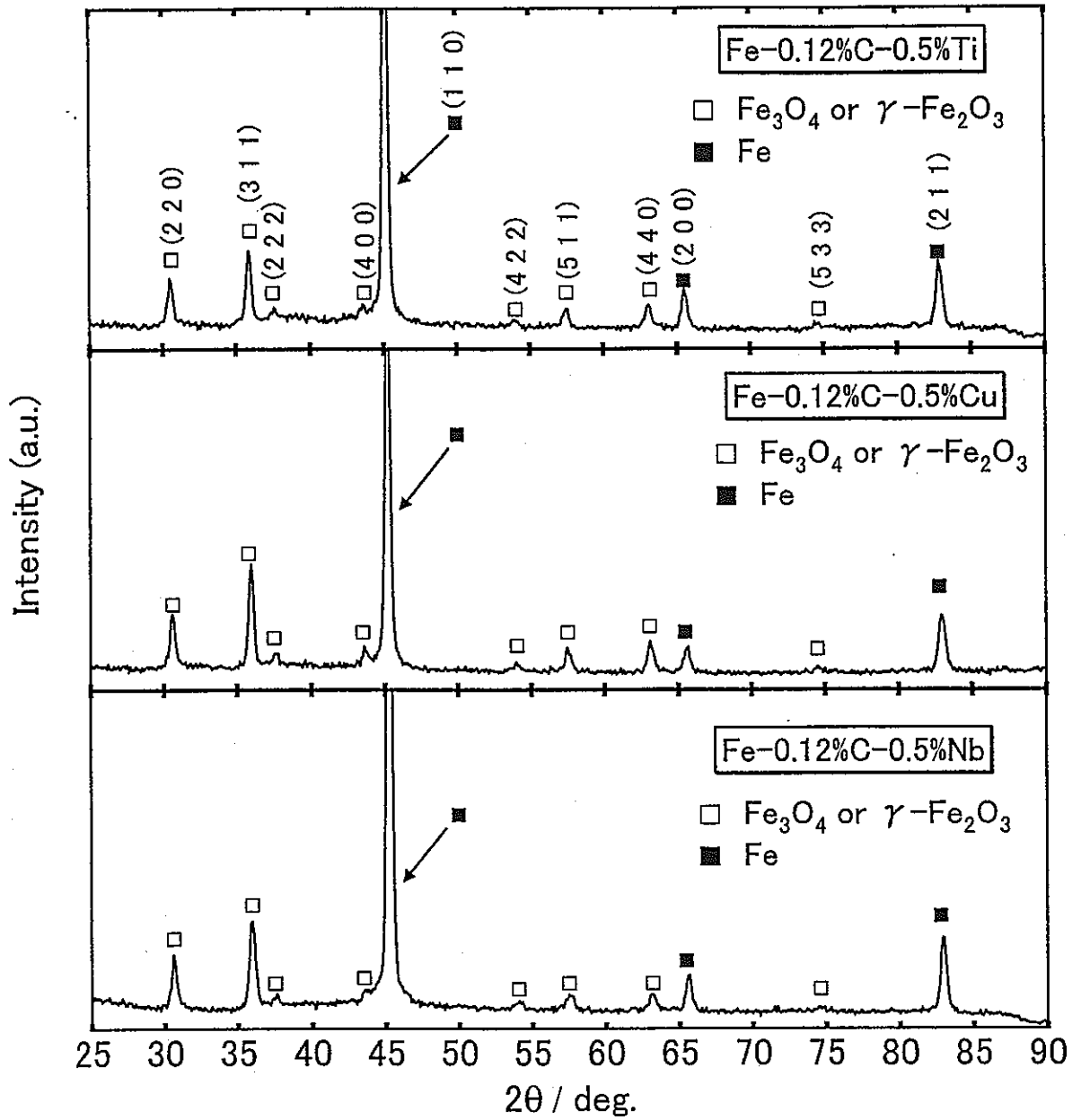


図7(b) 沸騰25%NaOH+25%NaNO₃中での酸化処理(3600s)した後の低合金鋼表面のGIXRDパターン

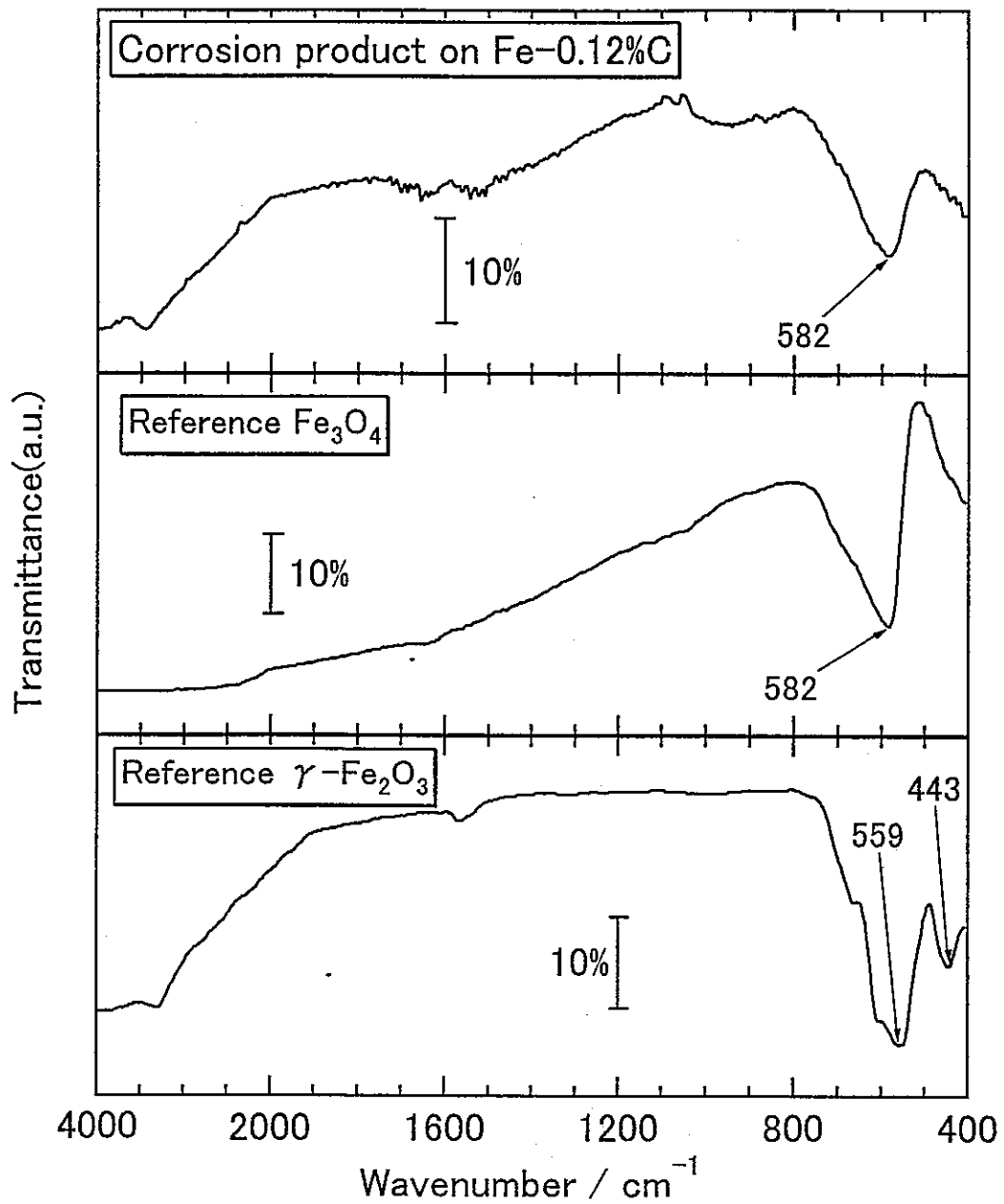


図8 沸騰25%NaOH+25%NaNO₃中での酸化処理(3600s)によりFe-0.12%C表面に形成した皮膜の赤外吸収スペクトルおよび各参照スペクトル

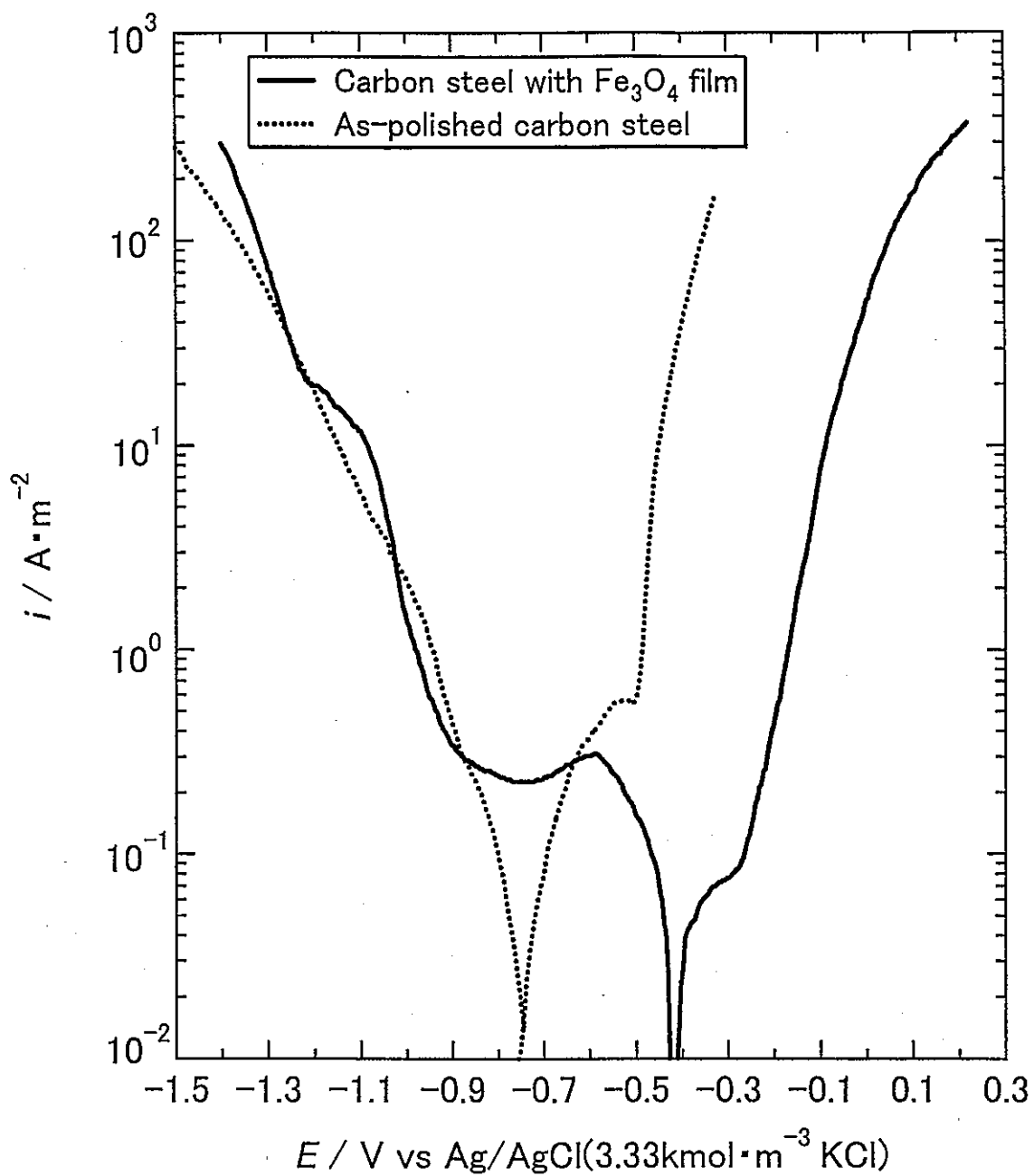


図9 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜付きおよび皮膜無し低合金鋼のアノードおよびカソード分極曲線

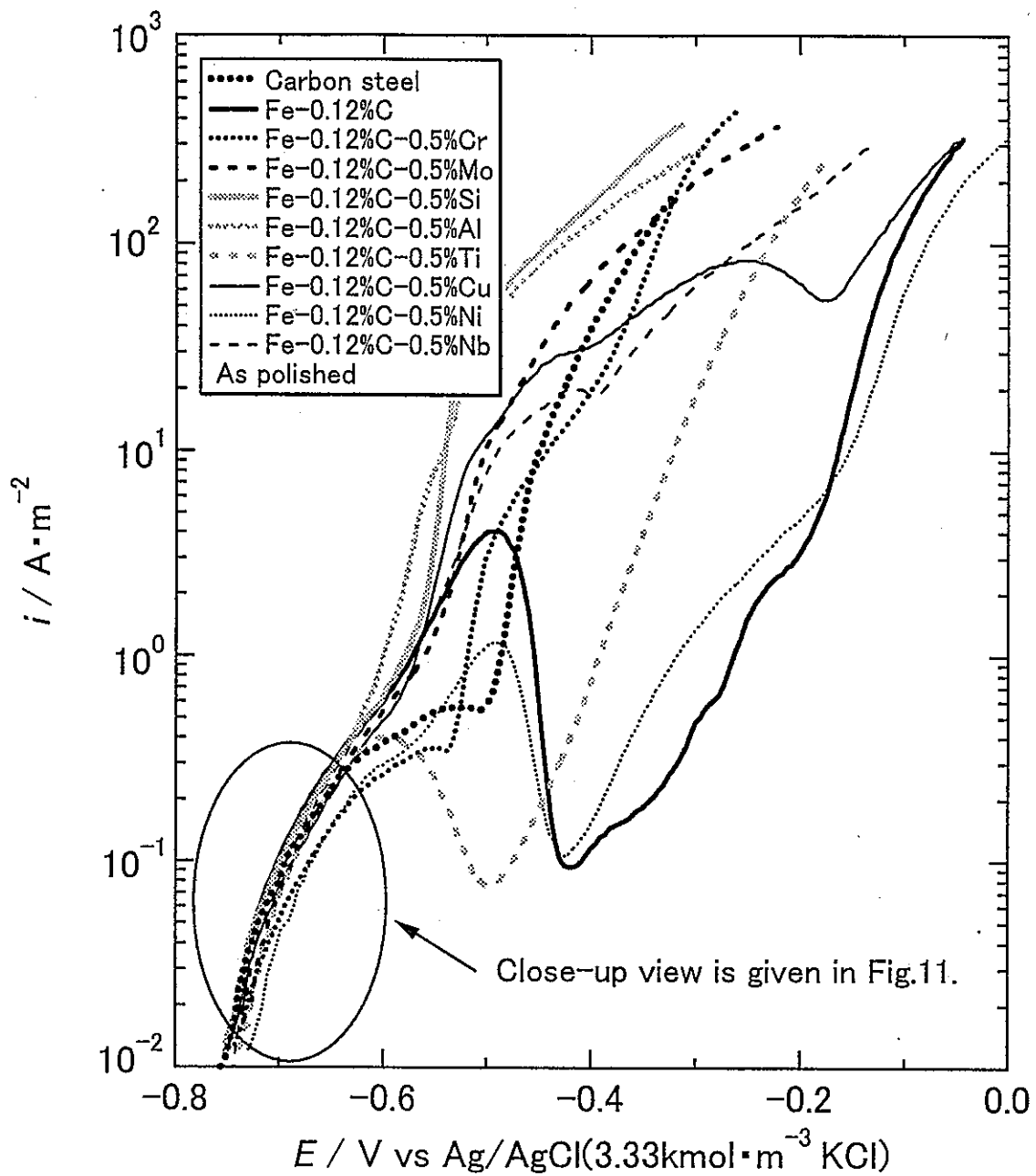


図10 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼のアノード分極曲線

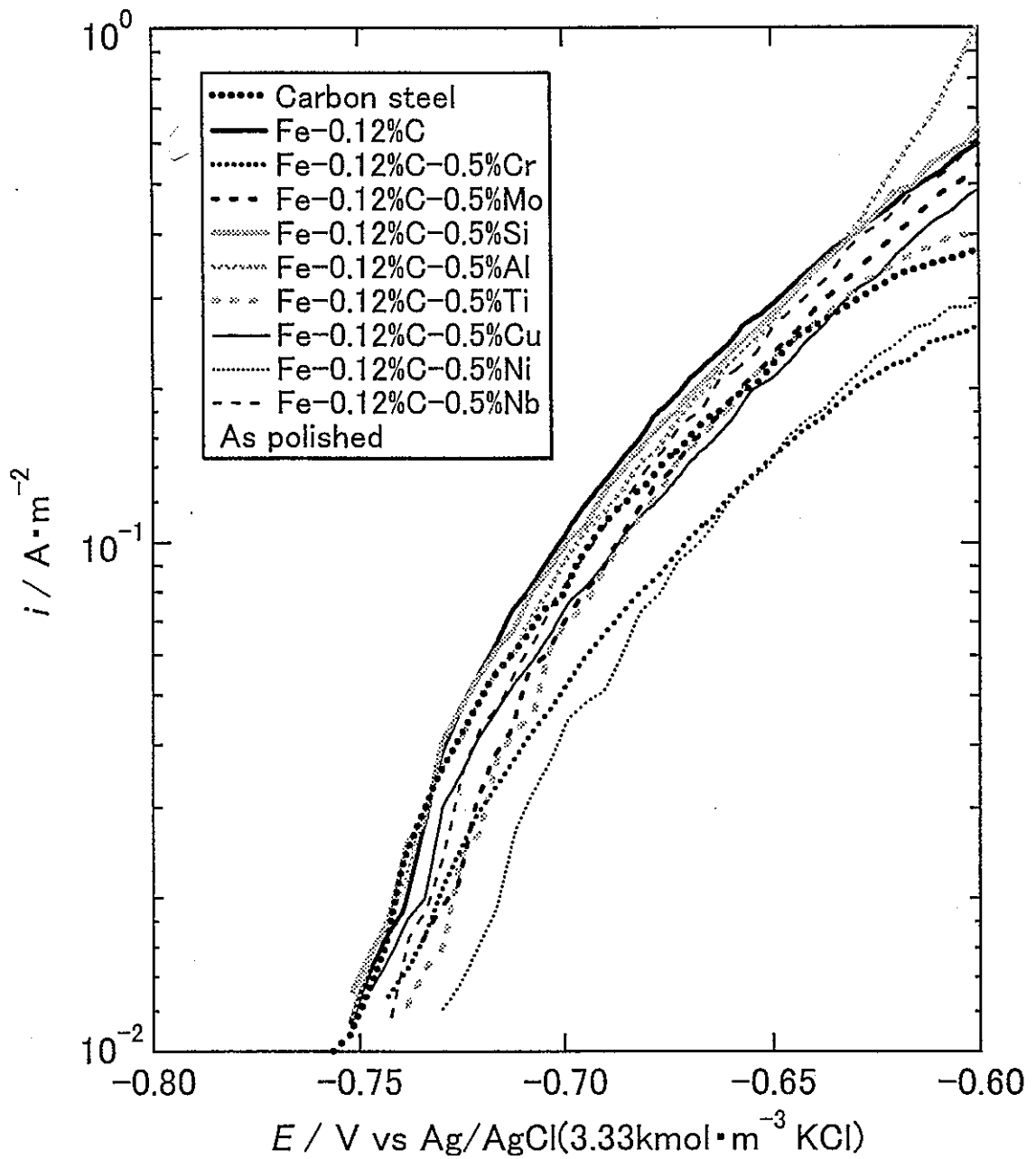


図11 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼のアノード分極曲線の腐食電位近傍の拡大図

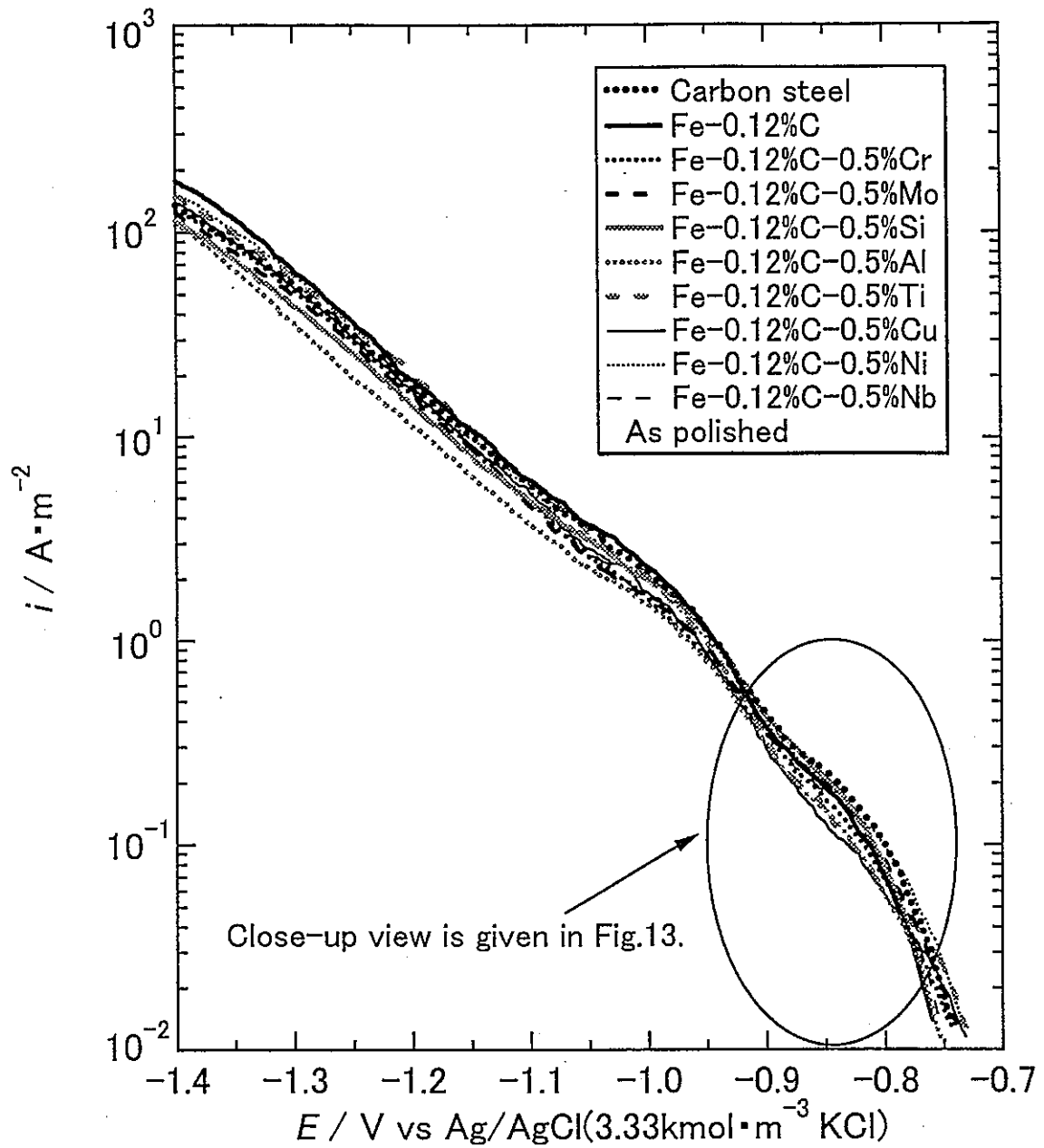


図12 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼のカソード分極曲線

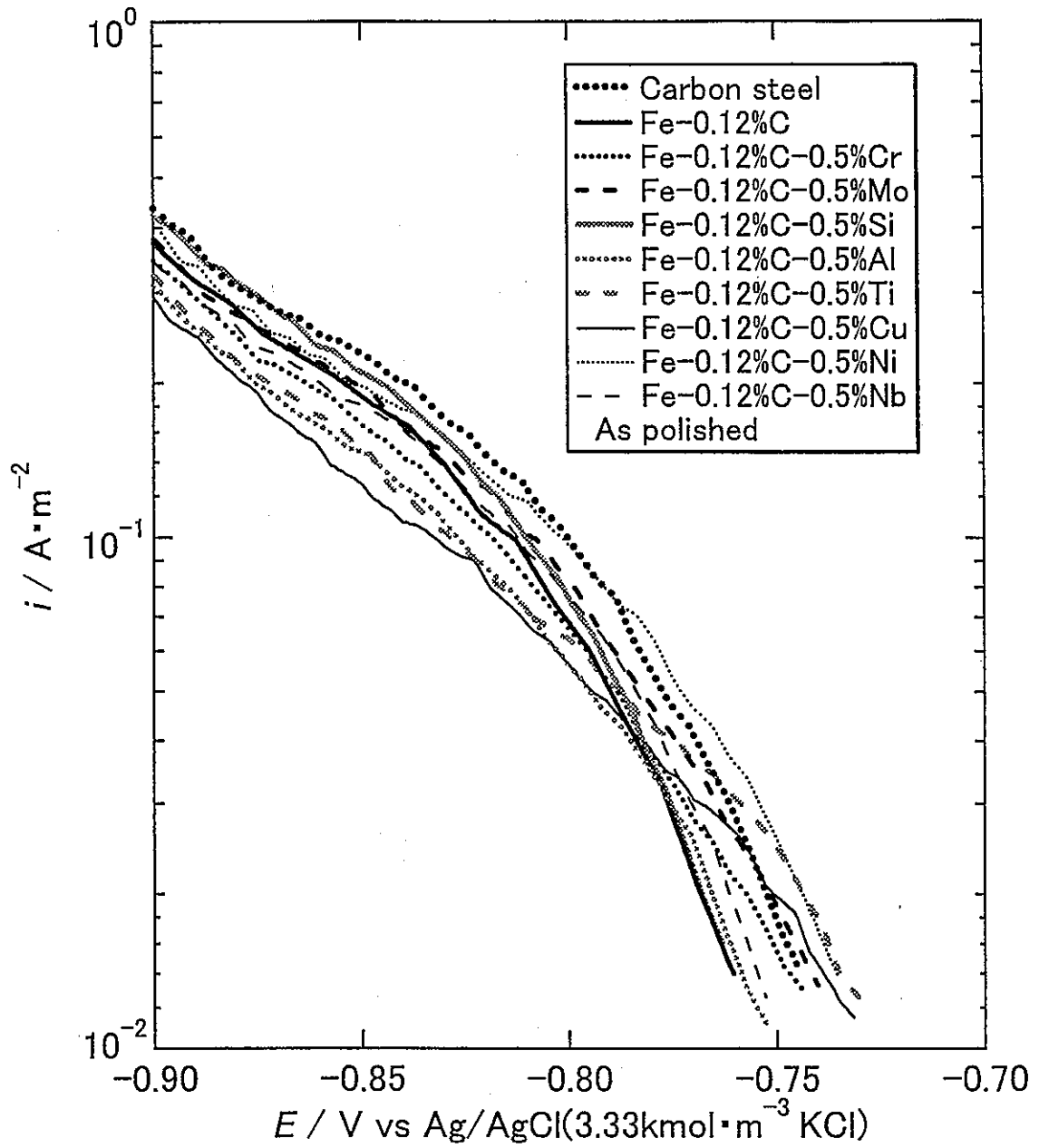


図13 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼のカソード分極曲線の腐食電位近傍の拡大図

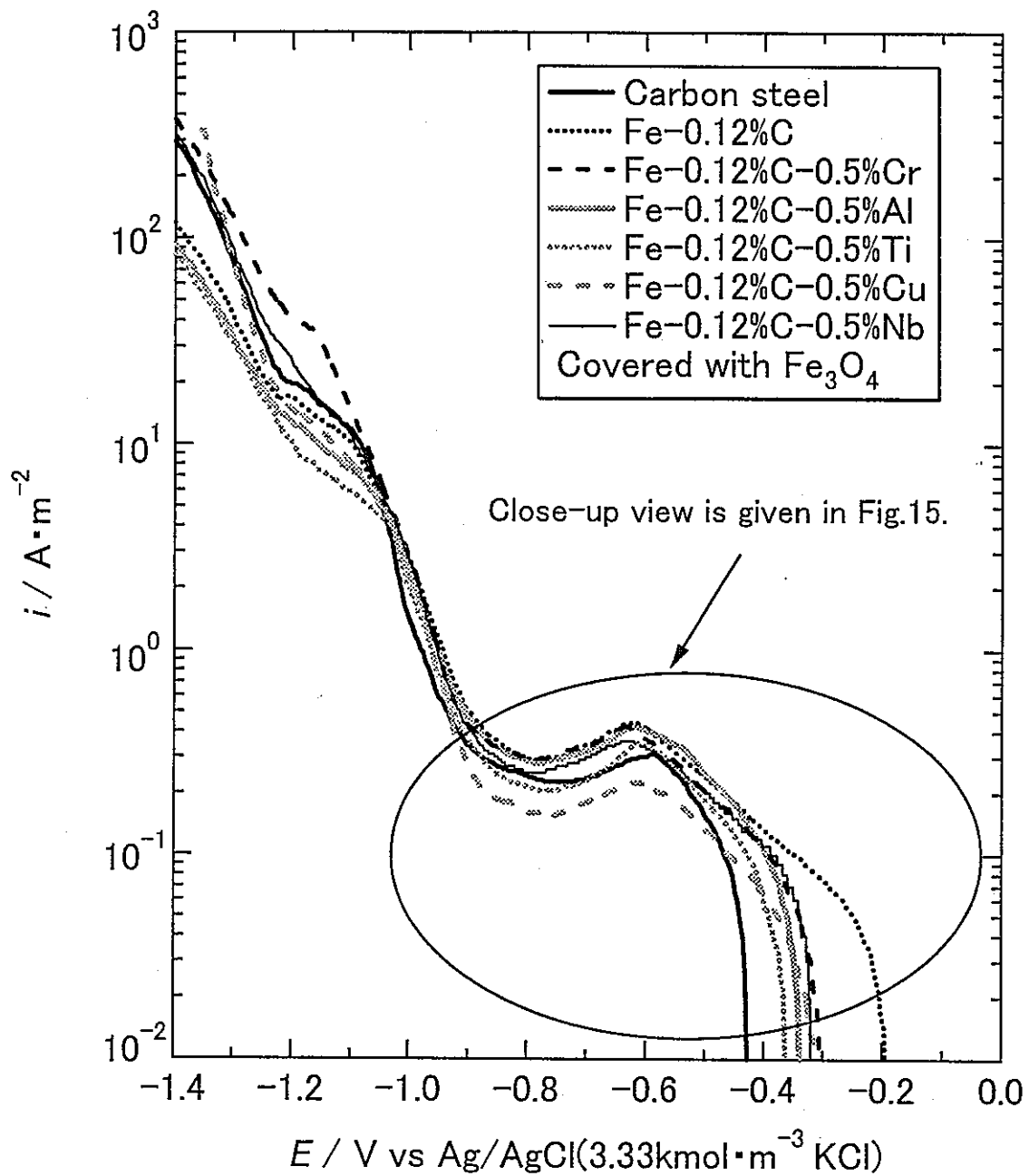


図14 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼のカソード分極曲線

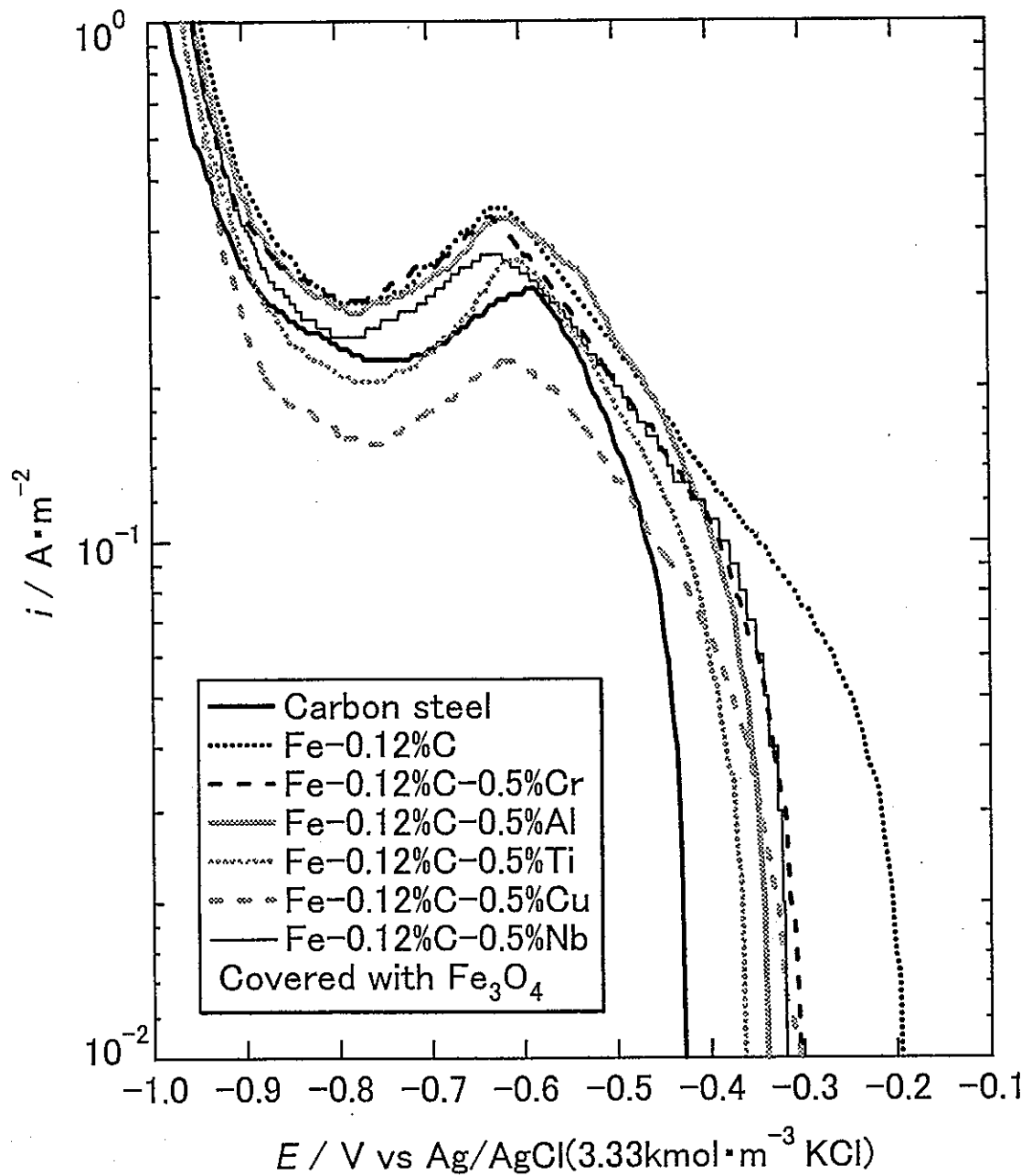


図15 0.5kmol·m⁻³ NaCl入り模擬ベントナイト接触水中における Fe₃O₄皮膜付き低合金鋼のカソード分極曲線の腐食電位近傍拡大図

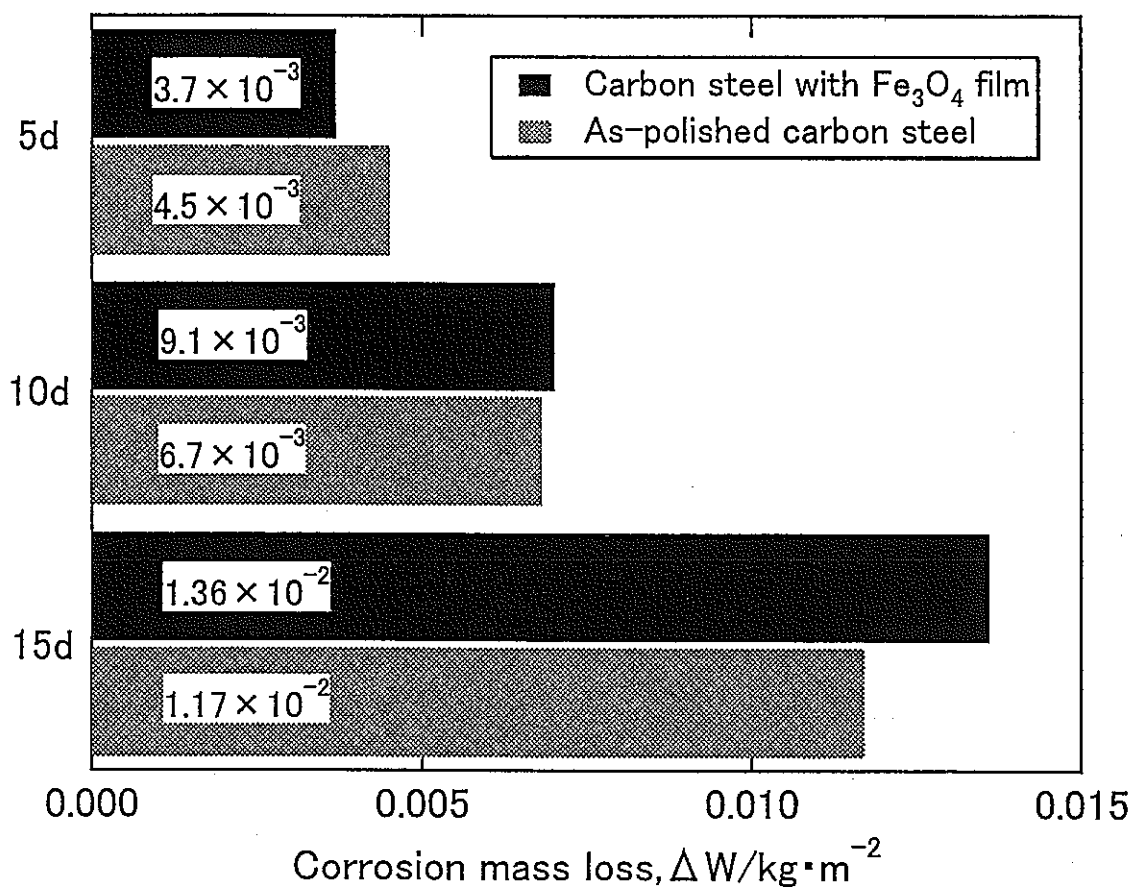
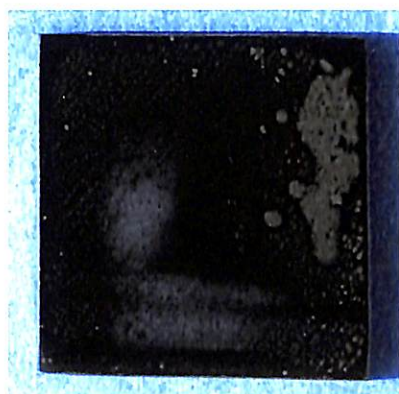


図16 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜付きおよび皮膜無し炭素鋼の浸漬腐食試験(353K)から求められた腐食減量

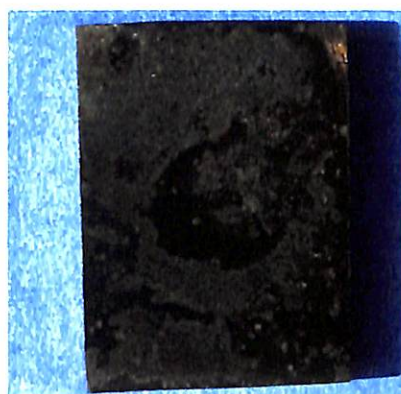
This is a blank page.

(a) Carbon steel with Fe_3O_4 film

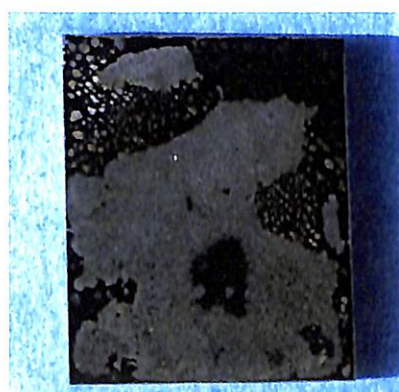
(b) As polished carbon steel



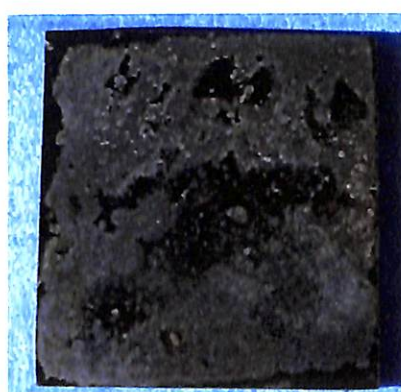
5d



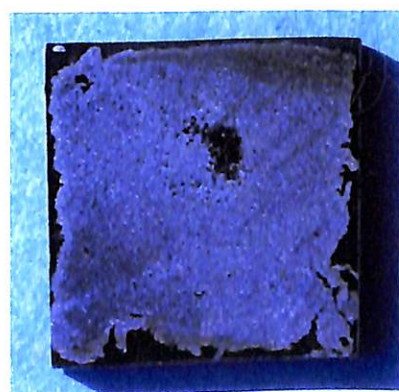
5d



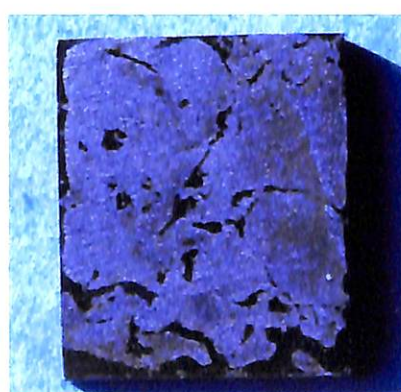
10d



10d



15d



15d

図17 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ を入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における浸漬腐食試験(353K)後の Fe_3O_4 皮膜付きおよび皮膜無し炭素鋼の外観写真

This is a blank page.

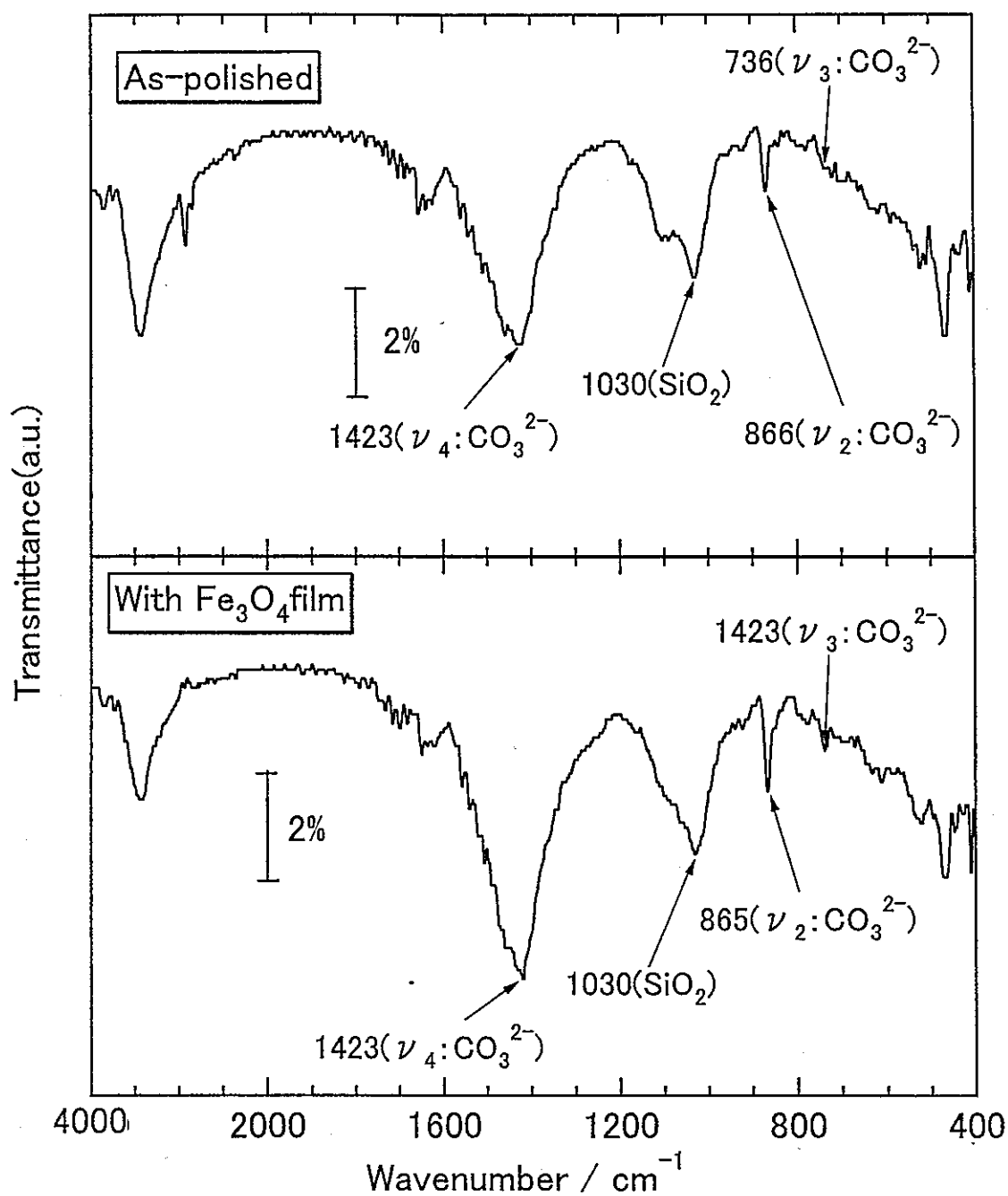


図18 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無しおよび皮膜付き炭素鋼の浸漬腐食試験(353K,15d)後の赤外吸収スペクトル

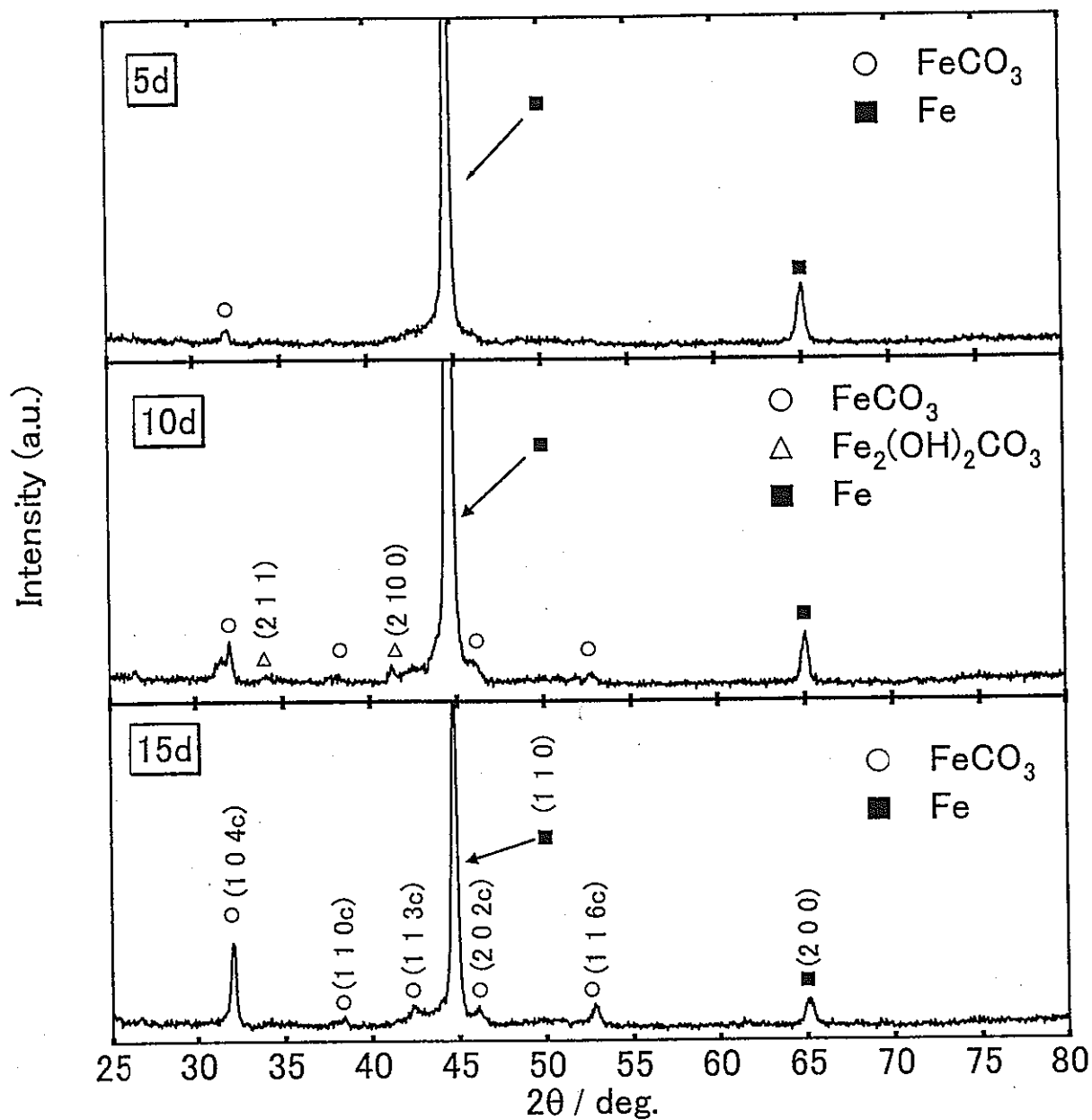


図19 0.5kmol・m⁻³ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜無し炭素鋼の浸漬腐食試験(353K)後のGIXRDパターン

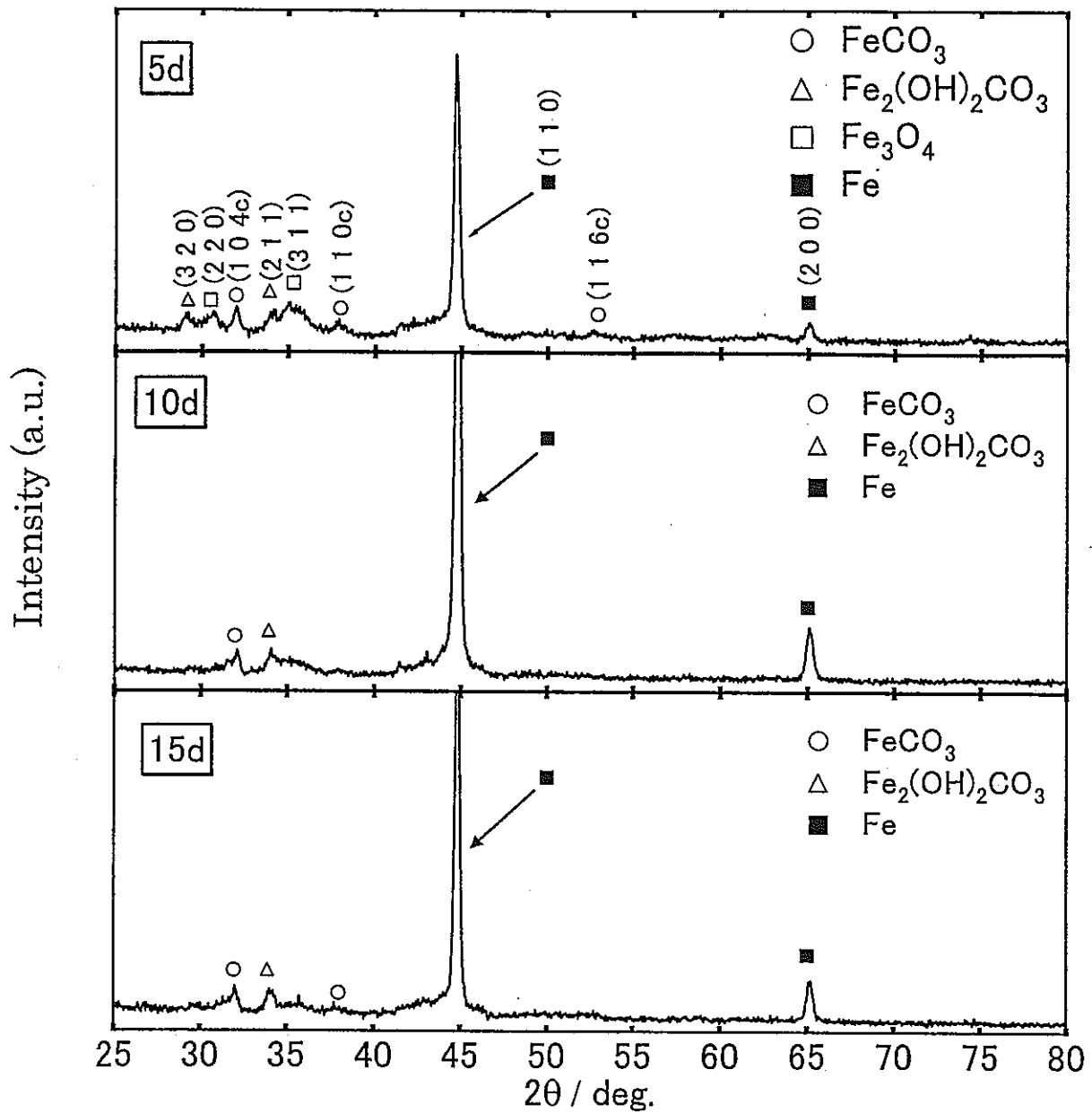


図20 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜付き炭素鋼の浸漬腐食試験(353K)後のGIXRDパターン

This is a blank page.



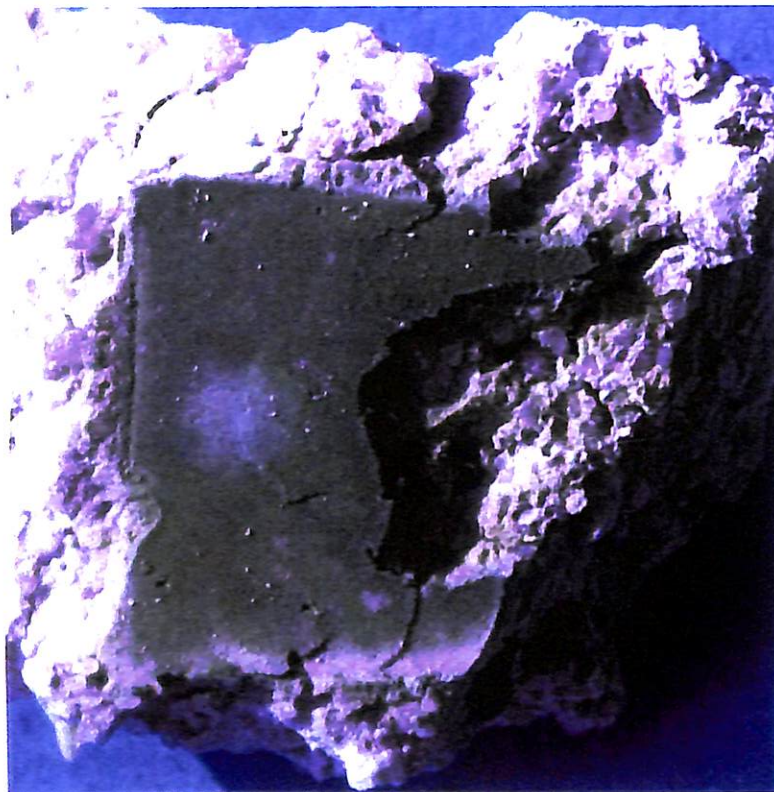
(a)



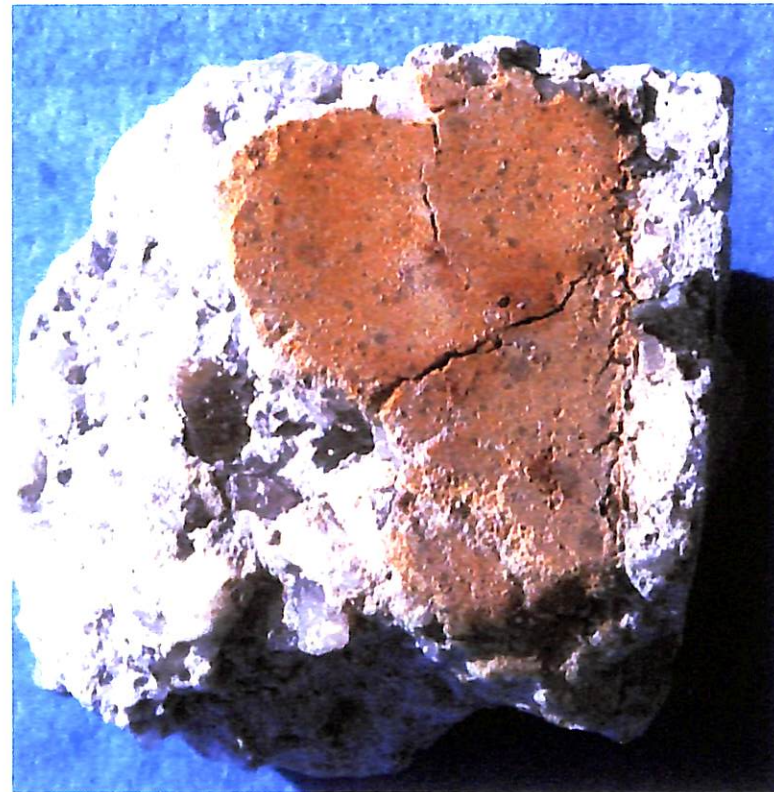
(b)

図21 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り模擬ベントナイト接触水に浸した圧縮ベントナイト中における浸漬腐食試験 (353K, 15d)において Fe_3O_4 皮膜無し炭素鋼と接触していたベントナイトの外観写真
(a)試験後真空中に保存 (b)試験後大気中に保存

This is a blank page.



(a)



(b)

図22 0.5kmol·m⁻³NaCl入り模擬ベントナイト接触水に浸した圧縮ベントナイト中における浸漬腐食試験 (353K,15d)においてFe₃O₄皮膜付き炭素鋼と接触していたベントナイトの外観写真
(a)試験後真空中に保存 (b)試験後大気中に保存

This is a blank page.

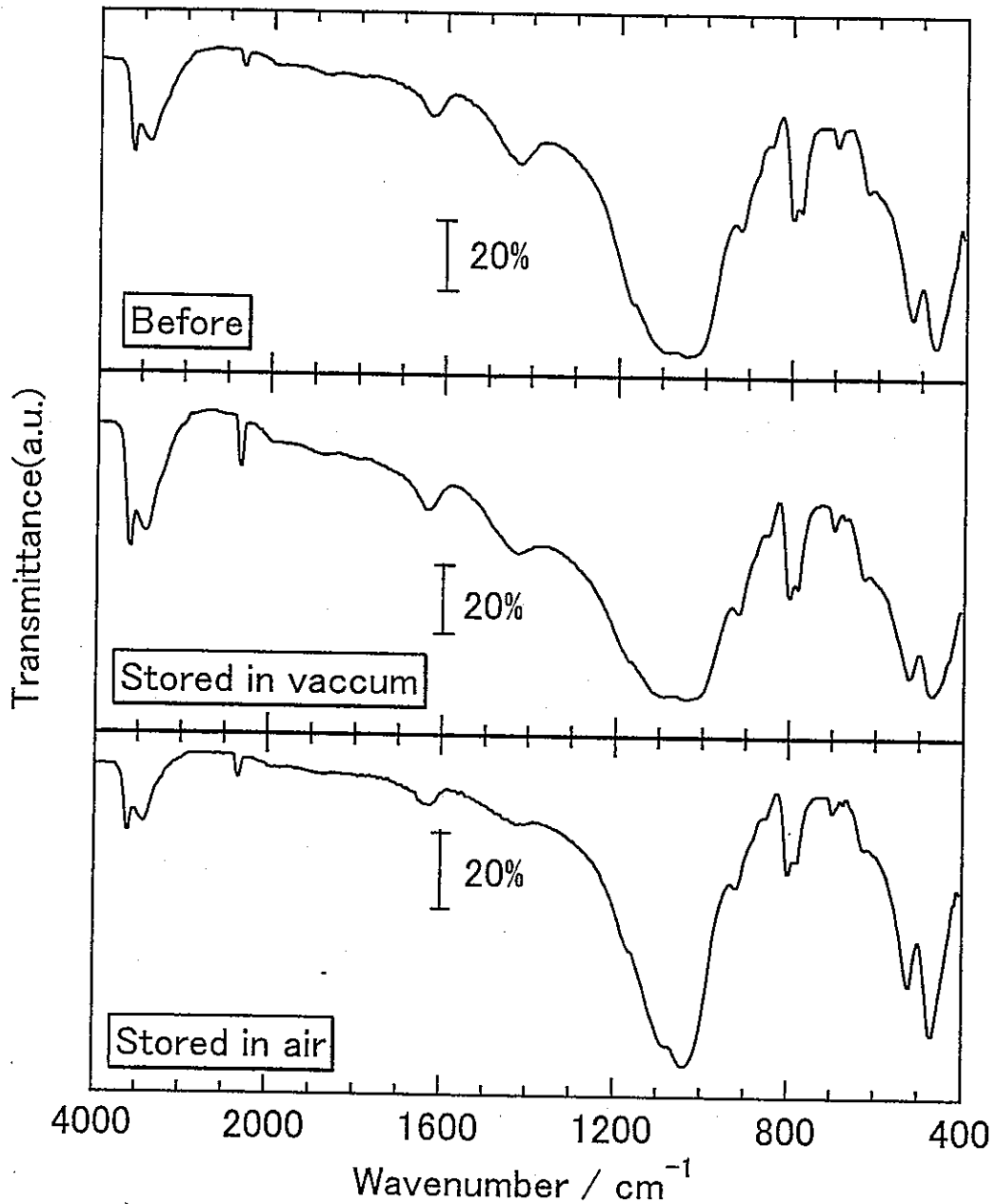


図23 0.5kmol・m⁻³ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜無し炭素鋼の浸漬腐食試験(353K、15d)後のベントナイトの着色部分の赤外吸収スペクトル

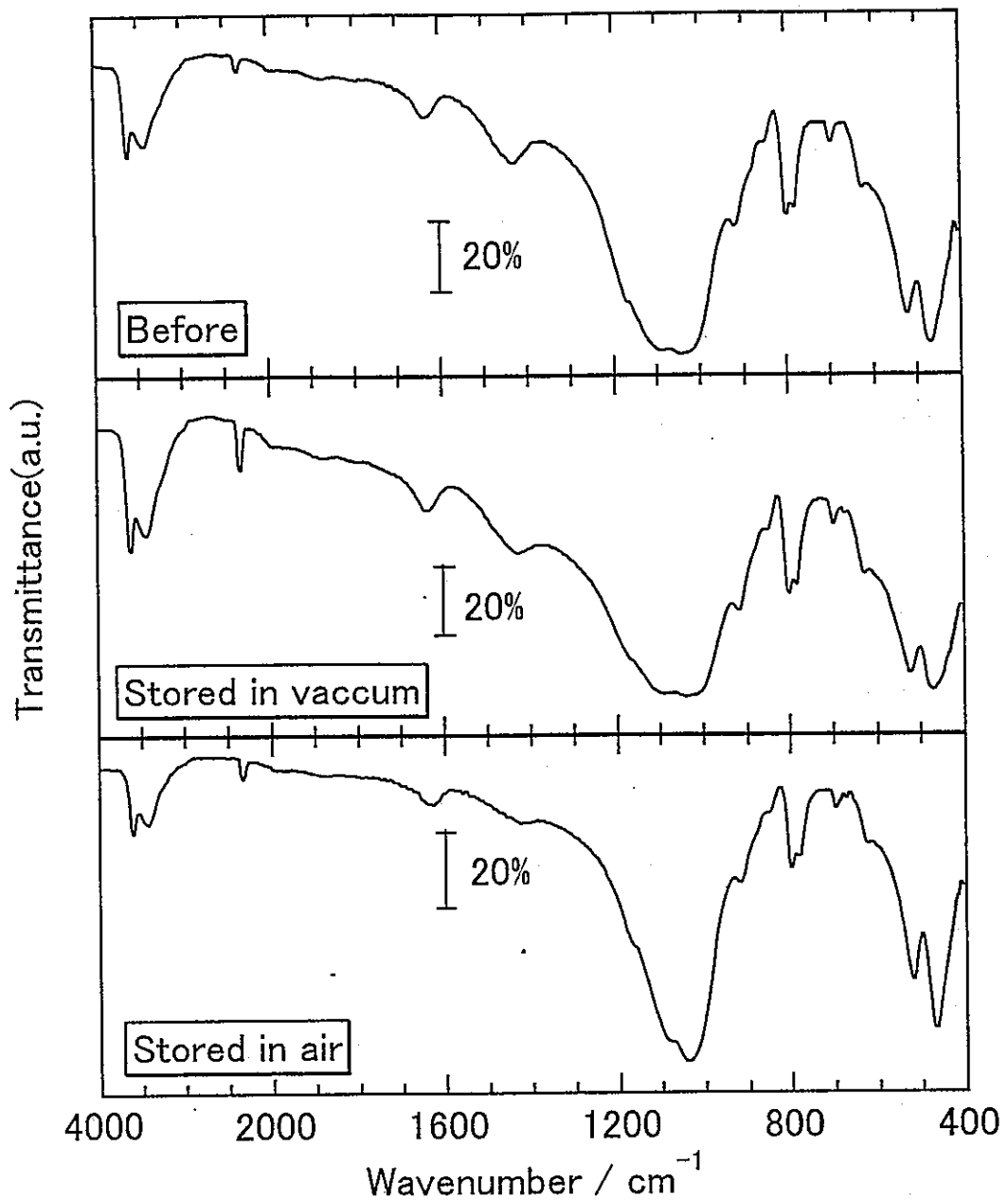
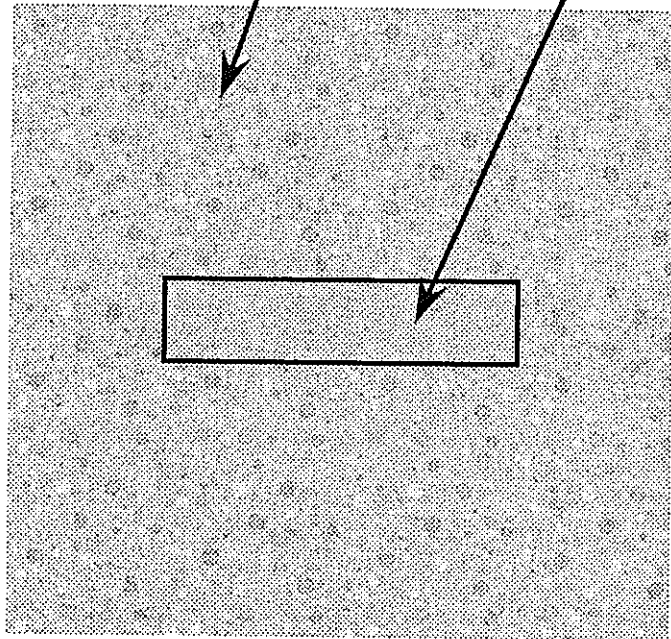


図24 0.5kmol・m⁻³ NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜付き炭素鋼の浸漬腐食試験(353K、15d)後のベントナイトの着色部分の赤外吸収スペクトル

0.5kmol·m⁻³NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を浸透させた圧縮ベントナイト

低合金鋼

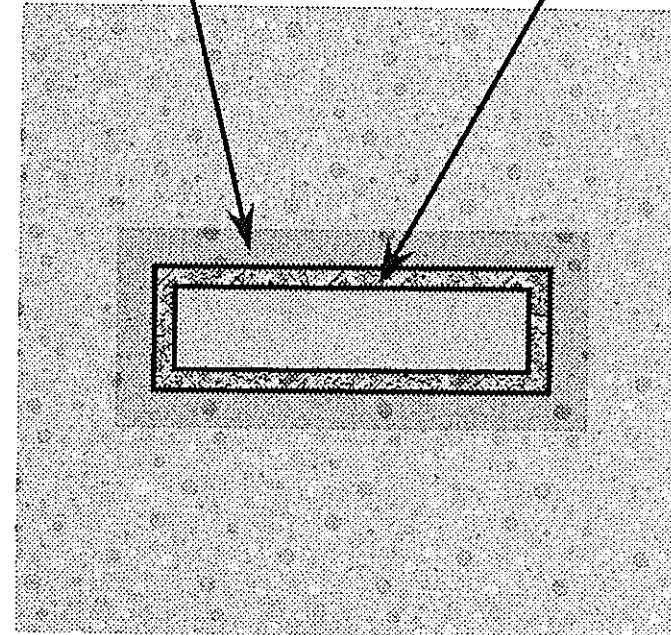


(a) 腐食試験前



2価の鉄が浸透した
圧縮ベントナイト

FeCO₃+Fe₂(OH)₂CO₃
から成る腐食生成物層



(b) 腐食試験後

図25 0.5kmol·m⁻³NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜無し低合金鋼の腐食状態の模式図

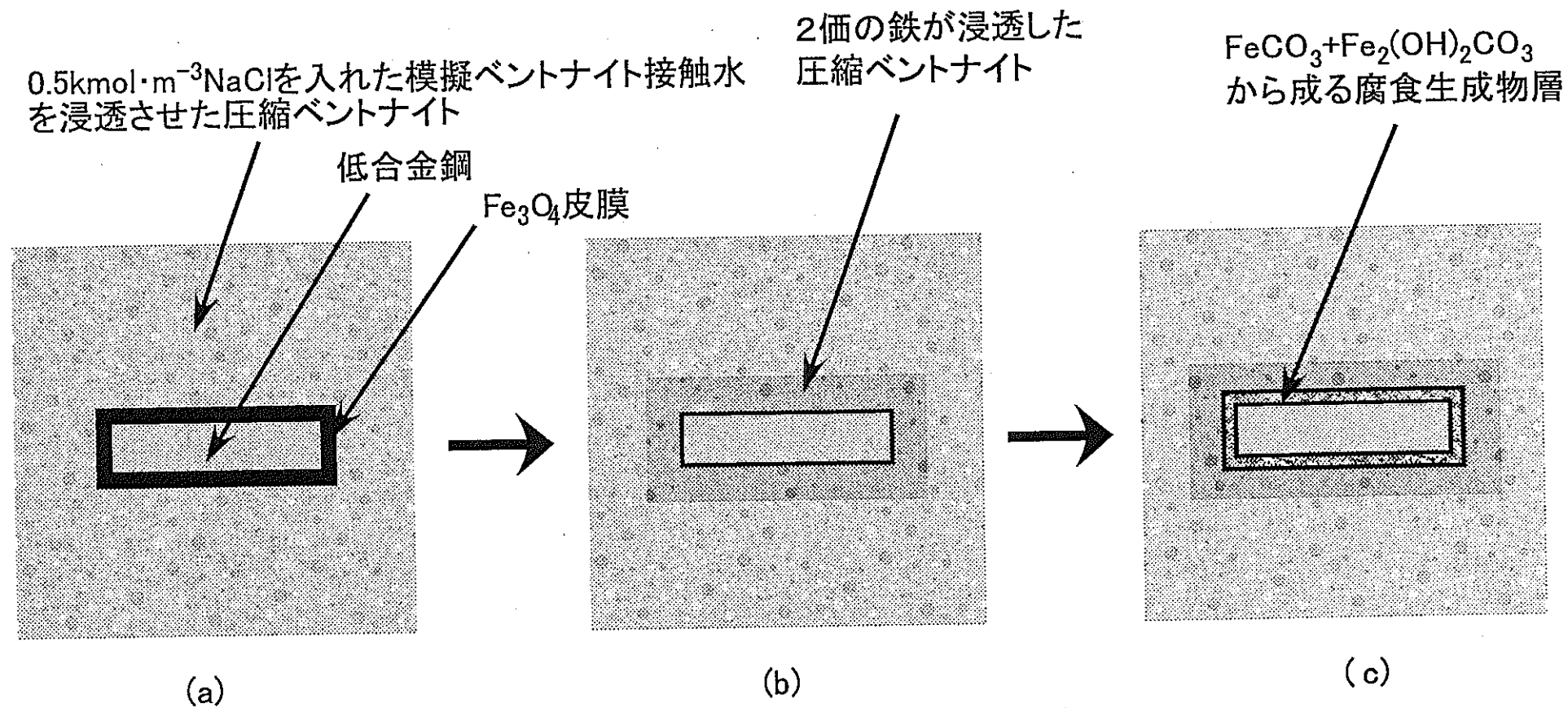


図26 0.5kmol·m⁻³NaClを入れた模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜付き低合金鋼の腐食状態の模式図

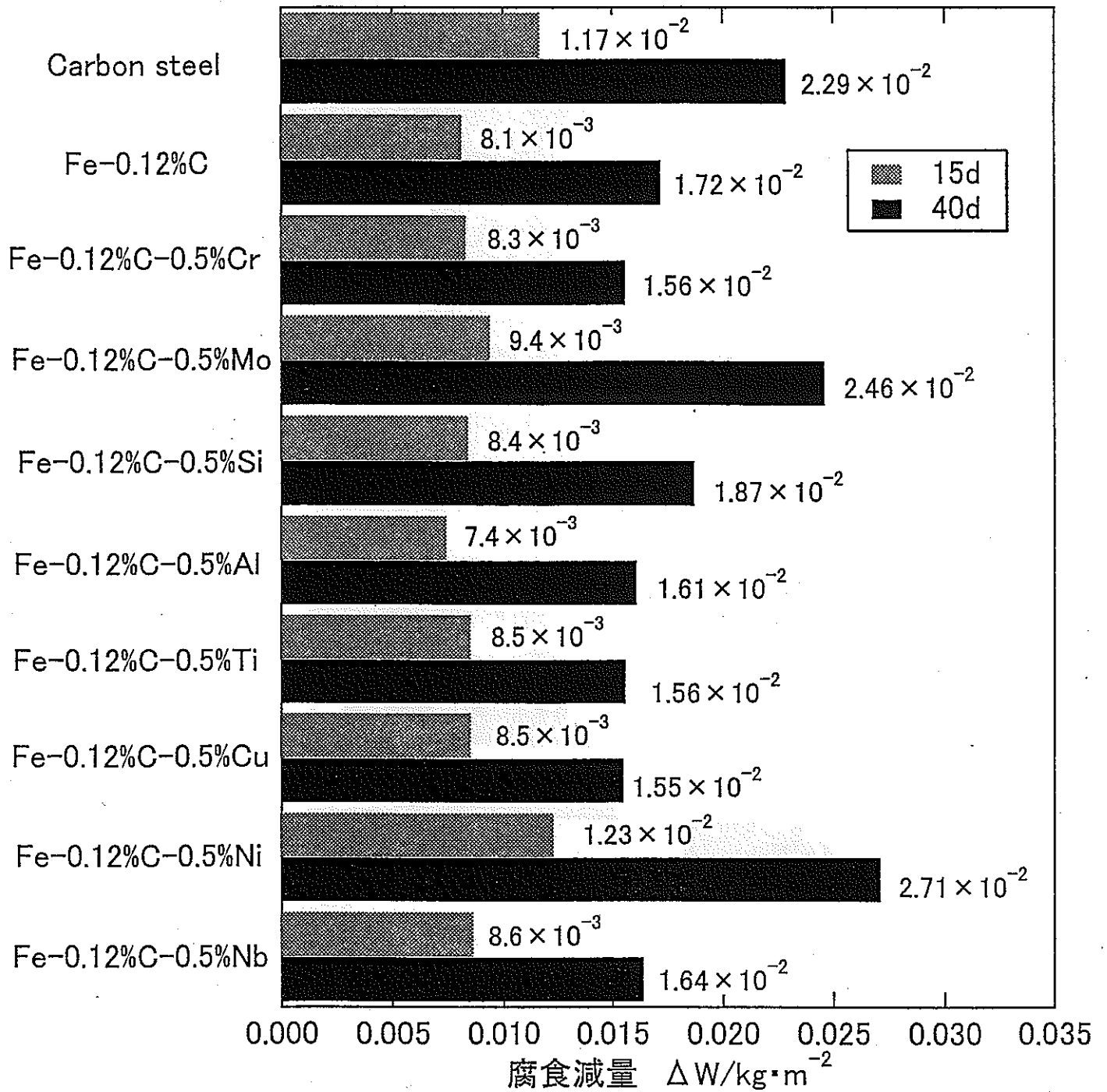


図27 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の浸漬腐食試験(353K,15dおよび40d)から求められた腐食減量

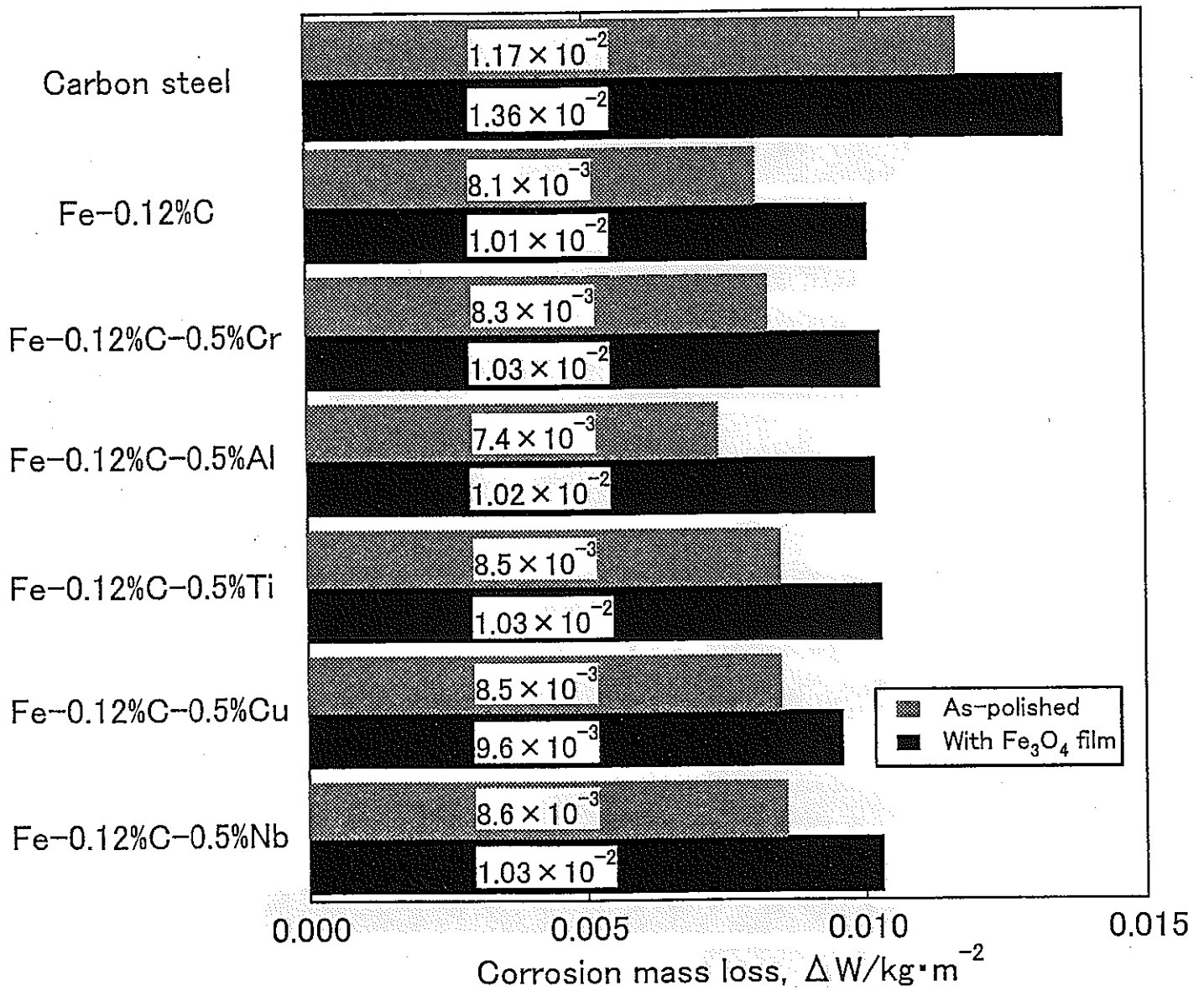


図28 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaClを入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無しおよび皮膜付き低合金鋼の浸漬腐食試験(353K, 15d)から求められた腐食減量

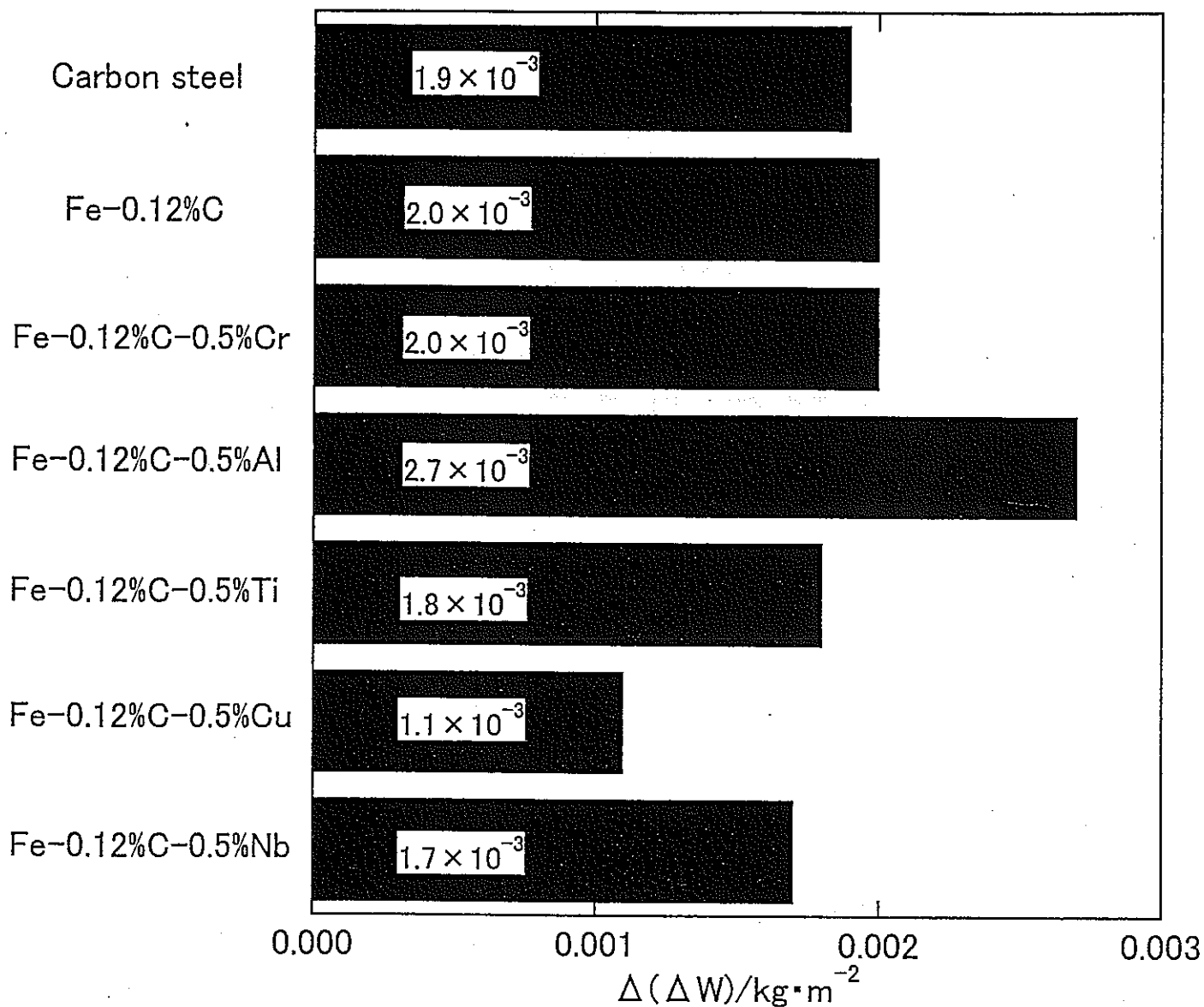


図29 0.5kmol·m⁻³NaClを入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中におけるFe₃O₄皮膜無しおよび皮膜付き低合金鋼の浸漬腐食試験(353K,15d)における腐食減量の差 $\Delta(\Delta W)$

$$\Delta(\Delta W) = (\text{Fe}_3\text{O}_4\text{皮膜付き低合金鋼の}\Delta W) - (\text{Fe}_3\text{O}_4\text{皮膜無し低合金鋼の}\Delta W)$$

第4章. 結論

本研究の実験結果から、以下に示す結論が得られた。

1. $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り模擬ベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の腐食は、主に腐食電位近傍の水素発生反応によって支配される。鋼に Cr、Ti、Cu、Al を添加することにより、腐食電位近傍の水素過電圧が大きくなるため、鋼の腐食が抑制される。その中でも特に Cu の効果は大きい。
2. $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り模擬ベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜付き低合金鋼の腐食は、主に Fe_3O_4 皮膜の還元反応によって支配される。鋼に Ti、Cu、Nb を添加することにより、効果的に鋼の腐食を抑制できる。その中でも特に Cu の効果は大きい。
3. 本研究においては Cu の添加が Fe_3O_4 皮膜の有無に関わらず最も鋼の腐食抑制効果が高い。
4. $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 入り模擬ベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中における Fe_3O_4 皮膜無し低合金鋼の腐食は、表面に FeCO_3 あるいは $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ が生成し、その外側に 2 価の鉄が混合して緑色に変色したベントナイト層が存在する状態で進行する。表面に Fe_3O_4 皮膜が存在する場合は腐食生成物堆積の前に Fe_3O_4 皮膜の還元が起ると考えられる。

参考文献

- 1) 増田純雄, 石黒勝彦: エネルギー・資源, 13, 80 (1992).
- 2) 竹田誠一郎, 石川博久: 材料と環境, 43, 388 (1994).
- 3) 谷口直樹, 本田明, 川崎学, 水流徹: JNC TN8400 99-003, p. 1, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- 4) 佐々木康雄, 寺門一馬, 柴田雅博, 油井三和, 石川博久: 第 36 回粘土科学討論会要旨集, p. 166 (1992).
- 5) 大場和博, 原信義, 杉本克久, 本田明, 石川博久: 材料と環境 45, 209 (1996).
- 6) 土屋彰, 原信義, 杉本克久, 本田明, 石川博久: 材料と環境 45, 217 (1996).
- 7) 谷口直樹, 本田明, 川崎学, 森田光男, 森本昌孝, 油井三和: JNC TN8400 99-067, p. 1, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- 8) R. M. Garrels and C. L. Christ: Solutions, Minerals and Equilibria, p. 200, Harper & Row, New York (1965).
- 9) 下平三郎: 腐食・防食の材料化学, p. 196, アグネ技術センター (1995).
- 10) L. Legrand, S. Savove, A. Chausse and R. Messina: Electrochim. Acta, 46, 111 (2000).
- 11) L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse and R. Messina: Corros. Sci., 43, 1739 (2001).
- 12) 谷口直樹, 本田明, 建石剛, 藤原和雄: 材料と環境 2001 講演集, p. 267, 腐食防食協会 (JSCE) (2001).
- 13) 兒島洋一, 辻川茂男: 第 44 回材料と環境討論会講演集, p. 421, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 14) 兒島洋一, 藪内透, 辻川茂男: 材料と環境 98 講演集, p. 233, 腐食防食協会 (JSCE) (1998).
- 15) 瀬尾眞宏, 伏見公志: JNC TJ8400 2001-008, p. 17, 核燃料サイクル開発機構 (2001).
- 16) 水流徹, Md. R. Ali, 荒岡礼, 西方篤: JNC TN8400 2001-008, p. 63, 核燃料サイクル開発機構 (2001).
- 17) 柴田俊夫, 春名匠, 村上真, 伏脇祐介: JNC TJ8400 2000-013, p. 44, 核燃料サイクル開発機構 (2000).
- 18) 深谷祐一, 明石正恒: 第 48 回材料と環境討論会講演集, p. 329, 腐食防食協会 (JSCE) (2001).
- 19) 明石正恒, 深谷祐一, 佐々木英次, 辻川茂男: 材料と環境 2002 講演集, p. 331, 腐食防食協会 (JSCE) (2002).
- 20) 谷口直樹, 本田明, 川崎学, 舛形剛、建石剛、藤原和雄: JNC TN8400 2001-001, p. 1, 核燃料サイクル開発機構 (2001).
- 21) 鈴木基彦: 東北大学学士学位論文 (2000)
- 22) 西澤泰二, 佐久間健人: 金属組織写真集 鉄鋼材料編, p. 99, 日本金属学会 (1979)
- 23) K. Nomura and Y. Ujihara: J. Mater. Sci., 19, p. 2664 (1984):
- 24) 江連哲也: 東北大学修士学位論文 (2002)
- 25) 後藤健一: 金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社, p186, (1963)
- 26) 田中 聡: 東北大学修士学位論文 (2001)
- 27) N. R. Smart, D. J. Blackwood and L. Werme: corrosion., 58, p. 547 (2002)
- 28) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎: 電気化学, 45, p405, (1977)
- 29) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎: 電気化学, 49, p119, (1981)
- 30) 對馬 卓: 東北大学学士学位論文 (2001)

This is a blank page.

腐食生成物による鉄鋼の腐食の加速機構

東京工業大学 水流 徹

1. はじめに

地層処分環境に置かれた鉄鋼に生成する腐食生成物としてのマグネタイトが鉄鋼の腐食を加速する可能性についてこれまでいくつかの実験を行ってきた。著者らの実験においても辻川らの報告^{1,2)}と同様に、試薬のマグネタイトに埋め込んだ鉄鋼の腐食速度はマグネタイトと接触していない場合に比べかなり大きくなった³⁾。しかしながら、腐食の加速要因としては辻川らの主張するマグネタイトによる水素発生反応の加速ではなく、試薬のマグネタイトに含まれる過剰の3価の鉄 (Fe^{3+}) の還元およびマグネタイトの2価酸化物・水酸化物への還元であろうと著者らは報告した^{4,5)}。すなわち、還元性雰囲気である地層処分環境における鉄鋼の腐食における最終安定相は2価の酸化物・水酸化物であるとすれば、初期の酸素含有状態で生成したマグネタイトが最終安定相に移る際のカソード反応に伴う鉄の腐食であり、全体での腐食量はほとんど変わらないと考えた。その後のいくつかの実験では、マグネタイトによる腐食の加速は確認されているものの、水素発生反応が加速されることを積極的に支持する結果は報告されていない⁶⁾。

本年度の研究では、再びマグネタイトによる腐食の加速機構について、辻川らの報告と今年度発表された明石らの報告⁷⁾を考慮に入れて、確認のための実験を行い、反応機構を検討する。

2. 問題点の整理と研究計画

2.1 辻川らの報告^{1,2)}と問題点

辻川らは、炭素鋼板の周りを腐食生成物で覆い、さらにベントナイトで覆った試料を容器に詰め、脱気したNaCl溶液中に浸漬し腐食速度を測定した。腐食生成物としては試薬のマグネタイトのほか、大気腐食で生成した腐食生成物のカソード還元したものなどを使用している。その結果、マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度は通常よりも数倍から100倍以上増加し、炭素鋼の面積に対して10g/cm²のマグネタイトと接触した場合には1mm/yの腐食速度となること、腐食の加速要因はマグネタイト上での水素発生反応の加速であり、腐食生成物としてマグネタイトが蓄積するために時間とともに腐食速度が増大すると述べている。

著者らは、マグネタイトとの接触による腐食の加速を確認したが、微差圧計による圧力変化の測定からマグネタイト上での水素発生反応はかなり小さいことから、腐食の加速の大部分はマグネタイトに含まれる過剰な Fe^{3+} の還元とマグネタイトの還元であると推定した^{4,5)}。また、脱気した中性溶液中でマグネタイト上での水素発生反応の交換電流密度は鉄のそれよりも数桁小さく、マグネタイト上での水素発生反応の加速に否定的な報告をした^{8,9)}。

辻川らの報告における問題点は、マグネタイトによる水素発生反応の加速が確認されていないこと、腐食速度が一定期間の腐食量から割り出されている点である。前者については、著者らの結果が否定しているものの、その後のいくつかの実験結果は確定的ではない⁶⁾。後者については、マグネタイト上での水素発生反応であれば、腐食速度は時間的に大幅には変化しないはずである。さらに、マグネタイト量に比例して腐食速度(水素発生反応速度)が増加する点について、ある程度圧縮された状態にあるマグネタイトの水素発生の活性点は体積(質量)よりも表面積に依存すると思われ、0.2~10g/cm²の範囲で質量との比例関係が維持されていることは説明がやや困難である。

2.2 明石らの指摘⁷⁾と問題点

明石らはマグネタイト(高純度、水蒸気酸化)の繰り返し分極でカソード電流が増加し炭素鋼よりも大きくなること、マグネタイトを定電位でカソード分極すると電流が時間とともに増加することなどから、マグネタイト上での水素発生反応が炭素鋼よりも大きく反応が促進されたとしている⁷⁾。しかしながら、マグネタイトのカソード還元反応は広い電位範囲で起こり、水素発生反応との競争反応で金属鉄(Fe)と還元溶解(Fe^{2+})が起こることが知られている¹⁰⁾。著者らの結晶化したマグネタイトの還元実験でも、還元後の試料をアノード分極するとFeのアノード

溶解電流が観察されることが報告されている⁹⁾。以上のことから、繰り返し分極または定電位分極によってバルクのマグネタイトの表面層近傍に金属鉄の層または粒子が析出し、水素発生の過電圧が低下するためにカソード電流が増加したと思われる。すなわち、観測されたカソード電流にマグネタイト上での水素発生電流が含まれるものの、マグネタイトの還元電流と還元析出した鉄上での水素発生電流も含まれており、実験結果は必ずしも水素発生反応の加速を支持してはいない。

明石らはマグネタイトの還元に対して、微酸性溶液では $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の反応が起こり得るが、ベントナイトそうに閉じ込められたマグネタイトでは pH も高く Fe^{2+} の飽和溶解度が低いことからすぐに停止するはずであるとしている⁷⁾。確かに、pH6 での Fe^{2+} の飽和溶解度 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$) は 19.5 kmol/m^3 であり、pH8 では $1.95 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ となることから、その溶解度については十分に考慮する必要がある。

以上のことから、明石らの報告では (1)カソード反応を水素発生反応とする証拠があげられていないこと、(2)腐食性生物の最終安定相をマグネタイトとする積極的な根拠があげられていないことから、さらに検討を続ける必要があることを示しているが、(3) Fe^{2+} の溶解度が pH によって大幅に変化し、実験条件によって溶解反応が異なるという指摘は重要である。

2.3 今年度の研究計画

今年度の研究では前節までにあげた問題点を解明するために、次の3点に注目する。

- (1) 還元性雰囲気での腐食の最終安定相は Fe_3O_4 か? $\text{Fe}(\text{OH})_2$ か?
- (2) Fe^{2+} への溶解を起こさない条件で、 Fe_3O_4 の還元反応は進行するか?
- (3) 腐食生成物に覆われた鉄上で水素発生反応は起こるのか?

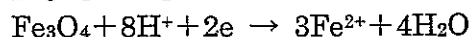
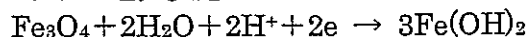
マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速機構について、水素ガス飽和でかつ Fe^{2+} 飽和の環境でマグネタイトと炭素鋼を短絡させ、ガルバニックカップルの電流を測定するとともに炭素鋼の腐食による質量減少とマグネタイトの質量変化を計測する。

具体的には、NaCl 溶液に FeCl_2 を過剰に加え pH を 6~8 に調整した溶液に、水素ガスを流しつつマグネタイトと炭素鋼を浸漬し短絡電流を測定する。一定期間経過後、炭素鋼とマグネタイトの質量変化を測定する。マグネタイトについては酸性溶液中で洗浄することにより、還元生成物である Fe^{2+} および水酸化物を除去する。

以前の報告⁴⁾で観測された短絡電流の経時変化は、Fig.1 に示すように時間の $-1/2$ 乗で減少する。

$$i = i_0 t^{-1/2} \quad (t \geq 10 \text{ min} = 600\text{s}), \quad i = i_{00} \quad (0 \leq t < 600)$$

図より $i_0 = 1.47 \times 10^{-2} (\text{As}^{-1/2})$, $i_{00} = 700 \mu\text{A}$ とすれば、 $t = 10^7 \text{s}$ (約 4 ヶ月) の通過電気量は 92.64C となる。マグネタイトの還元反応が



であれば、マグネタイトの質量減少は 111mg と計算され、十分な精度で測定できる範囲である。

3. 実験方法

共通の条件: 1000cm^3 のセパラブルフラスコ (3 つ口) に Fe^{2+} で飽和した 0.5 kmol/m^3 の NaCl を入れ、炭素鋼試験片 (サイクル機構提供) と後述のマグネタイトを詰めたカプセルを浸漬し、溶液に水素ガスを通じる。実際には、脱気した NaCl 溶液に FeCl_2 (飽和溶解度 20°C で 38.5g) を加えて攪拌した後、濃厚 NaOH 溶液で pH を調整する。 FeCl_2 溶液の pH は $2.5 \sim 3.5$ 前後であり、NaOH の添加で多量の沈殿を生じる。加えた FeCl_2 のほぼ全量が沈殿した頃に pH 急に増加する。pH を 6~8 に調整することは可能であるが、 Fe^{2+} の空気酸化をできるだけ抑えるために pH 調整の時間が限られており、長時間後の pH あるいは試験中の pH については不明である。(試験終了後の pH は計測する予定)

腐食による炭素鋼の質量減少は通常の方法で行う。マグネタイトについては、酸性溶液で洗浄

して可溶性の Fe^{2+} および水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) を除去した後、秤量する。予備的な実験によって、酸性溶液での洗浄によるマグネタイトの溶解は無視できる程度であったが、今後さらに精度を高くする必要がある。

小型のカプセルでの実験：マグネタイトと Pt 板または炭素鋼板を詰めるための小型カプセルの概要を Fig.2 に示す。30×30×6mm のアクリル板の中央を 20×20×3mm くり抜き、リード線をつけた Pt 板または炭素鋼板とマグネタイトを詰め、ろ紙とテフロンパンチングシート(厚さ 0.5mm, 0.75φの穴が 1mm 間隔であいている)、穴あきのアクリル板(厚さ 1mm, 1φの穴が 2mm 間隔であいている)を重ねてねじ止めする。

カプセルはカップルする炭素鋼板とともに溶液を満たしたフラスコ(以下ではセル)に浸漬し、外部で電流計に接続または直接短絡する。

大型テフロン製カプセルでの実験：小型のカプセルに詰められるマグネタイト量は 1g 前後である。マグネタイトをベントナイトでサンドイッチした状態での反応を調べるためにはより大型のカプセルが必要である。カプセルはサイクル機構で使用していたものであり、テフロンの円筒状で 3 分割できる。Fig.3 に示すように、Pt 板/マグネタイト/ベントナイトを詰め、溶液とは穴あきの Ti 板で接する。また、マグネタイト/ベントナイトおよびベントナイト/Ti 板の間には図に示すようにろ紙とテフロンパンチングシートを挟み、実験後にマグネタイトの質量変化を測定しやすいようにした。マグネタイトは 13g~2g, ベントナイトは 5g~12g が詰められている。カラムの内径は 40mm, 高さ 15mm である。

電流と電位の計測：短絡電流および腐食電位の測定ブロック図を Fig.4 に示す。測定系はそれぞれ 6 チャンネルで、電流測定回路はカプセル内の Pt 板と直接浸漬した炭素鋼板が切換器を介して無抵抗電流計に接続されているが、測定しない期間は被測定電極間はリレーで確実に短絡されている。電位測定は、各セルに浸漬した参照電極(飽和 $\text{KCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ 電極)との電位を測定する。1 個のセルにはガラス電極を浸漬し、pH を測定できるようにした。

電位および電流の測定は約 1 分間の平滑化処理を行うため、全チャンネルを測定する場合には 12 分間隔での測定となる。データは測定器を制御するコンピュータに記録され、研究室内の LAN によって他のコンピュータでのデータ解析が可能である。

4. 実験結果と考察

4.1 電流の経時変化と電気量

Fig.5 および 6 に小型カプセルと炭素鋼の短絡電流の 2760h (約 115 日) までの経時変化を示す。カプセルに詰められたマグネタイトの量はいずれも 1g 前後で、電流変の挙動に大きな差は見られない。Fig.6 で図中に示された直線は電流-時間が両対数表示で $-1/2$ の勾配であり、すでに報告した電流-時間の $i = k t^{-1/2}$ の関係が確認できる。CH5 および 6 に見られる $2 \times 10^4 \text{min}$ 前後のピークについて原因は不明である。10⁵min 以降の測定電流値のばらつきは、系の不安定性または電流値が測定限界に近いことによると思われる。

初期は 12min 間隔で、後期は 30min 間隔で測定された電流の 2760h (115 日間) の積分値(通過電気量)を Table 1 に示す。マグネタイト量は 1~1.7g で通過電気量は 8~12C となっており、溶液の pH にほとんど依存しないことが分かる。

4.2 ベントナイトの存在と電流の経時変化

大型のカプセルを使用し、マグネタイトをベントナイトで覆った状態での炭素鋼との短絡電流の経時変化を Fig.7 に示す。いくつかの試料では初期に電流が流れにくく極大を示しているが、その後電流は勾配 $-1 \sim -1/2$ で減少しており、電流値にやや差があるものの減少の傾向はほぼ同じである。図中に引かれた 2 本の直線はそれぞれ -1 と $-1/2$ の勾配を示しており、大きな電流が流れる系では -1 の期間が長く、電流の小さな系では早く $-1/2$ の勾配になっているように見える。なお、CH 1 で約 50000min で電流値が跳ね上がっているのは、40000min から約 12 日間小型カプセルを測定している間に短絡していたリード線が外れていたものが電流測定によって再び短絡されたことによる。この点については後節で議論する。

Fig.8~10 はマグネタイトとベントナイトの比率がほぼ同じで初期 pH が 6.4 (CH1~3) と 7.5 (CH4~6) の短絡電流の変化を示したものである。実験中の pH は不明ではあるが、短絡電

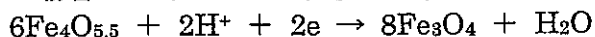
流は少なくとも初期の pH には依存しないといえる。さらに、電流と経過時間の両対数プロットは前半で-1、後半で-1/2 の勾配を示しており、その勾配の変化はマグネタイト量が減少するほど早くなるようである。

667h (約 28 日) および 1847h (約 77 日) 経過までの通過電気量を Table 2 および Fig.11 に示す。図から明らかなように、通過電気量はマグネタイト量にほぼ比例し、10g のマグネタイトに対してほぼ 150C が流れている。また、経過時間が 2.8 倍になっても通過電気量は最大 10% 程度しか増加していないことがわかる。また、Fig.11 にはプロットされていないが、小型のカプセルを用いベントナイトで覆われていない場合の短絡電気量も図中の破線のやや下に相当することから、マグネタイトと炭素鋼の短絡によって流れる電気量はマグネタイトを覆うベントナイトの厚さには依存しないといえる。

Fig.12 は短絡電流の浸漬初期の変化を示したもので、CH1 から CH3 へベントナイトの量が 5g, 8g, 12g と増加するに従って電流が増加するまでの時間と極大に至るまでの時間が増加していることがわかる。これは、ベントナイト層に水が浸透・透過しマグネタイト層が完全に水で飽和するまでの時間に対応していると考えられる。

4.3 マグネタイトの非化学量論組成

著者らは炭素鋼とカップルしたマグネタイトのカソード反応は水素発生反応よりもマグネタイトに含まれる過剰な Fe^{3+} の還元またはマグネタイトがこの環境でより安定と思われる 2 価の酸化物・水酸化物に還元されるものと考えた^{4,5)}。しかしながら、本研究で使用した試薬のマグネタイトを 2 回にわたってサイクル機構に分析依頼したところ、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は 3.15 と 3.05 であった。この比を 3.0 とみなすと、 Fe_3O_4 は正確には $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ または $\text{Fe}_4\text{O}_{5.5}$ と表すことができる。この場合の Fe_3O_4 への還元反応は、



となり、1モルの $\text{Fe}_4\text{O}_{5.5}$ に対し 1/3 モルの電子が必要である。10g のマグネタイト試薬に対して $96500 \times (1/3) \times 10 / 311.4 = 1033\text{C}$ の電気量が必要である。一方、この変化における試薬の質量変化は、反応式から分かるように 6モルの $\text{Fe}_4\text{O}_{5.5}$ に対し酸素 1 原子分であり、元の試薬の質量の $16/1868.4 = 0.0085$ で 1% に満たない。すなわち、本研究で現在までに観察された 10g あたり 150C の電気量では、 $0.85 \times 150 / 1033 = 0.12\%$ の 0.012g の質量変化にしかならない。カプセルに詰められた状態のマグネタイトのみの質量変化をこの精度で測定することは現状では困難である。150C 電気量は過剰の Fe^{3+} のほぼ 15% が還元されたことに対応するため、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比を化学分析の方が精度よく還元量を求める方法であろう。今年度の実験では、通過電気量が思ったほど小さくなく、精度のよい化学分析が期待できなかったことから、今後さらに浸漬実験を継続し、分析精度に対応する時点まで浸漬実験を継続することとした。

4.4 腐食生成物の最終安定相

著者らは、地層処分環境である還元性雰囲気では鉄の腐食生成物の最終安定相は Fe_3O_4 ではなく $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であると考えており、試薬のマグネタイトを模擬腐食生成物とした場合には過剰な Fe^{3+} の還元とともに安定相である $\text{Fe}(\text{OH})_2$ への還元が起こると考えた。しかしながら、試薬であるマグネタイトの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比が 3 を超えるということは、前節の計算からも分かるように実験で観測された電気量は非化学量論組成のマグネタイトが化学量論組成に還元されることでも十分に説明できる電気量である。

熱力学的には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定相は否定されておらず、著者らはそのように信じているが、マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食の加速は試薬マグネタイトの過剰な Fe^{3+} が還元される反応でも十分に説明できることが示された。

4.5 再び電流の経時変化について

小型のカプセルを用いてマグネタイトがろ紙を介して溶液と接する場合には、短絡電流は初期から-1/2 の勾配で減衰した。一方、ベントナイト層を介して溶液と接した場合には、電流は初期には-1 の勾配で、後期には-1/2 の勾配で減衰し、ベントナイトの層の厚さが厚いほど勾配が-1 の期間が長かった。-1/2 の勾配については反応が拡散で支配されていることをうかがわせるが、

マグネタイト層内の過剰な Fe^{3+} の濃度勾配が形成されているかどうかについては不明である。

短絡電流のカソード反応がマグネタイト上での水素発生反応であった場合、水素発生電流はどのような経時変化をするだろうか。本実験の条件では、反応物である水の濃度の変化はなく、生成物である水素も分圧が 1 気圧で変化はないことから、水素発生電流は基本的には変化しないはずである。一方、ベントナイトに覆われた状態では発生した水素がベントナイト中を拡散する過程で濃度勾配を生じる可能性がある。しかしながら、Fig.12 に示したようにベントナイトに水が染み込む時間はせいぜい 100min から 300min の期間であることから、水素発生反応であればこれまでの実験期間内で水素についての定常的な拡散層が形成されると考えられる。いずれにしても、水素発生電流はある程度の時間を経過すると定常電流に達するはずである。本実験の結果では、いずれの場合も短絡電流は時間とともに減衰しており、水素発生電流では説明は困難である。

さらに、4.2 節 (Fig.7 および Fig.8) で触れた CH 1 が一時的に開回路にされた後の短絡電流が開回路にされる前の電流値よりも約 10 倍大きく、その後急速に以前の電流値まで減少する現象について考える。短絡期間中はマグネタイト中に分布する過剰の Fe^{3+} が還元されることにより、マグネタイト中には過剰の Fe^{3+} の濃度勾配が形成されると考えると、開回路により Fe^{3+} の濃度勾配を平準化するように拡散が起こるはずである。再び短絡すると、以前の濃度勾配に回復するまでの間、電流 (Fe^{3+} のフラックス) は大きくなるものと思われる。もし、水素発生反応が表面反応である場合にはこのような経時変化は見られないはずであり、発生した水素がマグネタイト中またはベントナイト中を拡散する過程が律速のカソード反応であれば、 Fe^{3+} の場合と同様の機構によりこのような現象が起こり得ることになる。

5. まとめ

本年度の研究では、マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速機構について検討するために、 Fe^{2+} と水素ガスが飽和した溶液でマグネタイトと炭素鋼の短絡電流の経時変化を測定した。実験の結果、短絡電流は 100 日を越える期間まで時間とともに減少し、電流と経過時間の両対数プロットで -1 から -1/2 の勾配であった。

ベントナイトで覆われたマグネタイトと短絡した場合も同様の電流減衰がみられ、通過電気量はマグネタイト量に比例しベントナイトの厚さの影響はほとんど見られなかった。試薬のマグネタイトに含まれる過剰な Fe^{3+} の分析値は意外に大きく、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比は 3 を超えていた。10g の試薬マグネタイトが化学量論組成に還元されるに必要な電気量は 1000C に達し、80 日の実験による 10g 当りの通過電気量 150C は 15% に相当する。

中性溶液の還元雰囲気での鉄の腐食生成物の最終安定相が Fe_3O_4 であっても、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であっても、短絡実験で観測された電流は、試薬マグネタイトに含まれる過剰な Fe^{3+} の還元反応で十分に説明できる量であることがわかった。

参考文献

- (1) 児島洋一, 辻川茂男: 圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速, 第 44 回材料と環境討論会講演集, p.421, (1997)
- (2) 児島洋一, 藪内 透, 辻川茂男: 圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速, 材料と環境'98 講演集, p.233, (1998)
- (3) 萱沼輝之, 野田和彦, 西方 篤, 水流 徹: ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度—インピーダンス法による評価—, 第 44 回材料と環境討論会講演集, p.405, (1997)
- (4) 水流 徹, 渡辺宏和, 西方 篤: 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構, 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, JNC TJ8400, 99-047, p.85, (1999)
- (5) 渡辺宏和, 西方 篤, 水流 徹: マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速とその反応機構, 第 46 回材料と環境討論会講演集, p.261, (1999)
- (6) 例えば, 瀬尾真浩, 山室智子, 伏見公志: 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, 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, JNC TJ8400 2000-13, p.23, (2000),
伏脇祐介, 春名 匠, 柴田俊夫: 炭素鋼の腐食に伴う H_2 発生に及ぼす Fe_3O_4 の影響, 第 47
回材料と環境討論会講演集, p.391, (2000)
- (7) 明石正恒, 深谷祐一, 佐々木栄次, 辻川茂男: 高レベル放射性廃棄物処分容器用材料の腐食
における“マグネタイト加速”に関する電気化学的考察, 材料と環境 2002 講演集, p.331,
(2002)
- (8) 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,
電気化学会秋季大会講演要旨集, 1N06, p.191, (2000)
- (9) 水流 徹, Md.R.Ali, 荒岡 礼, 西方 篤: 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構-III,
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, JNC TJ8400, 2001-008, p.63,
(2001)
- (10) 紀平 寛, 水流 徹, 春山志郎: 鉄不働態皮膜内層のカソード還元機構: 電気化学, 52,
515 (1984)

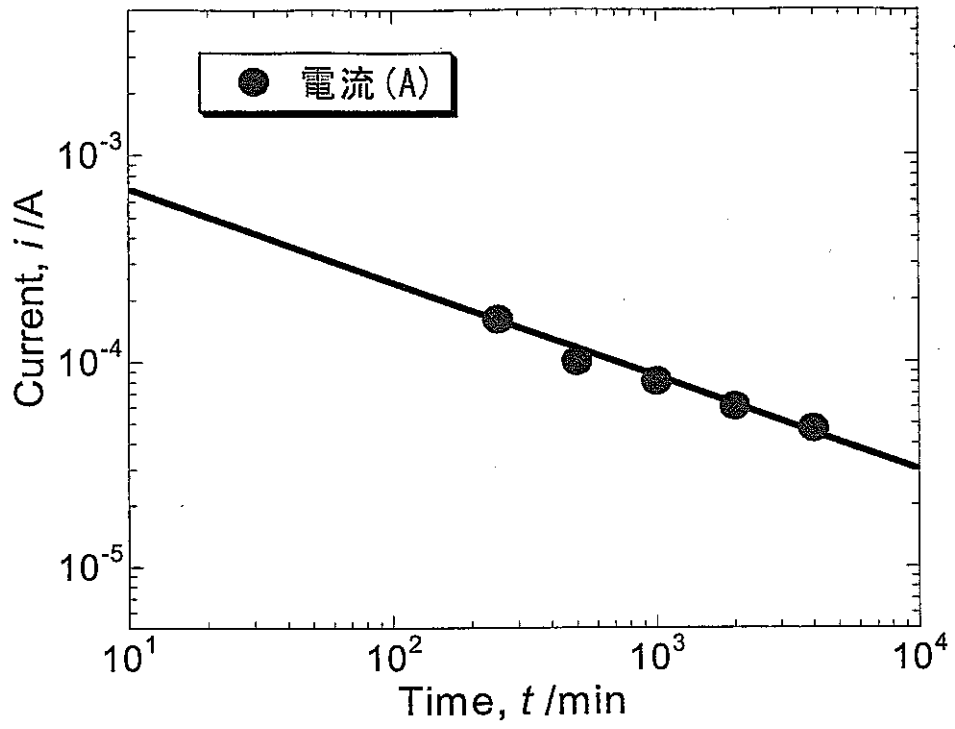


Fig.1 Fe_3O_4 と炭素鋼をカップルした時の短絡電流の経時変化

This is a blank page.

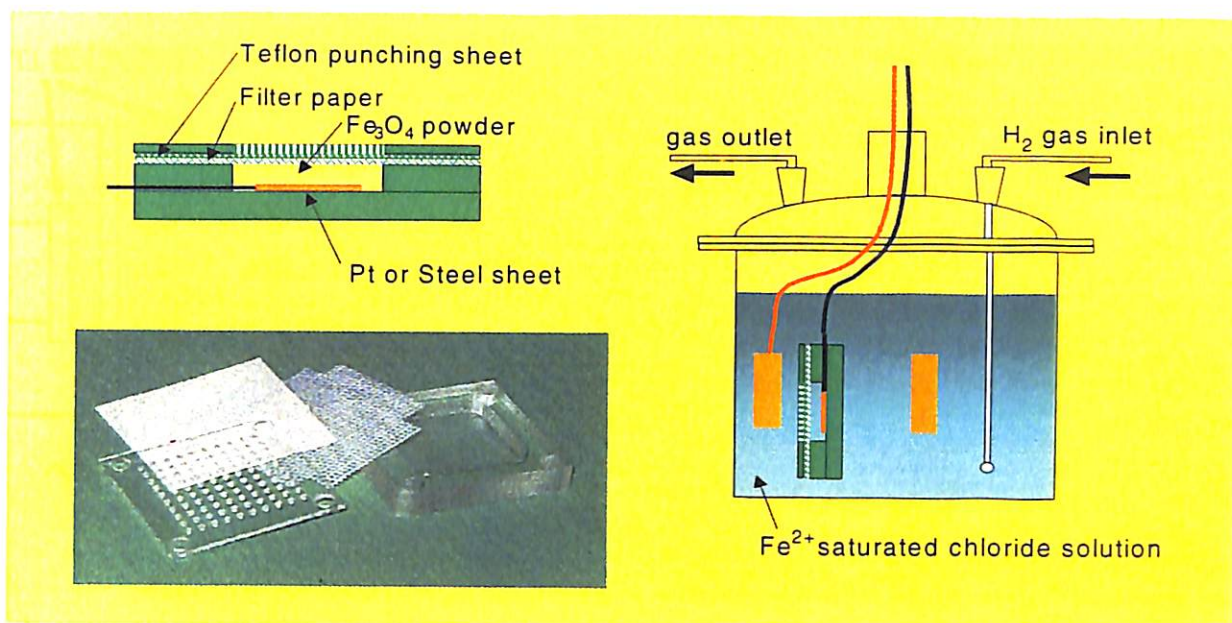


Fig.2 小型のマグネタイトカプセルと試験容器

This is a blank page.

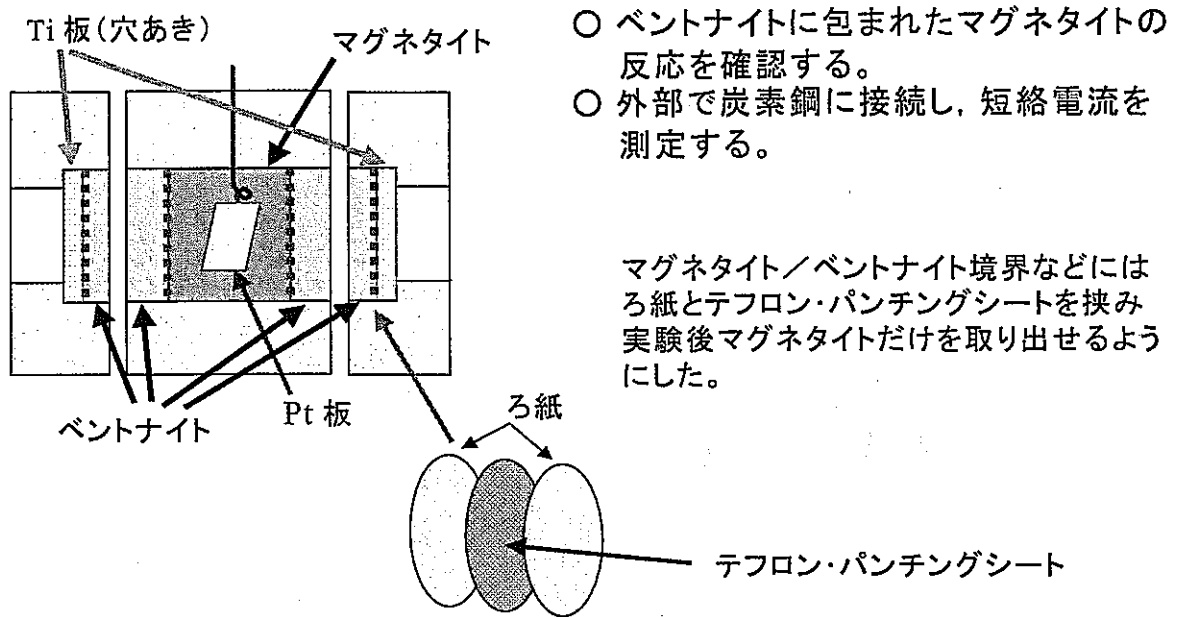


Fig.3 テフロン製カプセルの概要

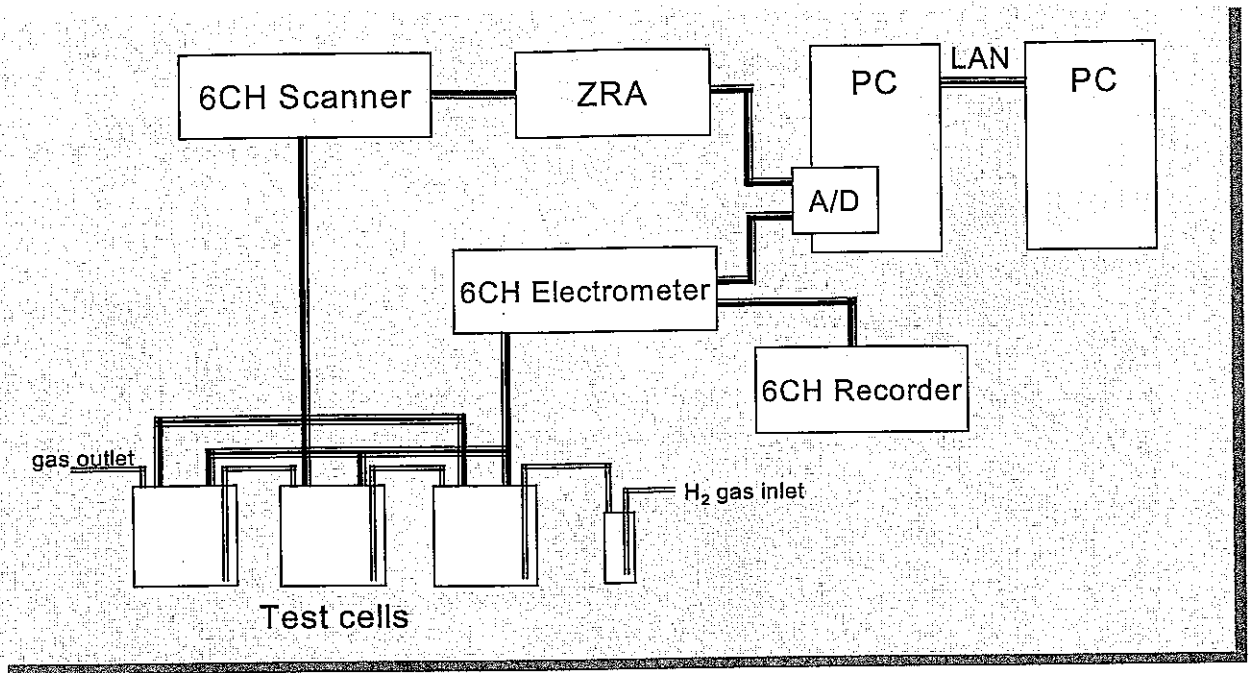


Fig.4 電流および電位測定回路のブロック図

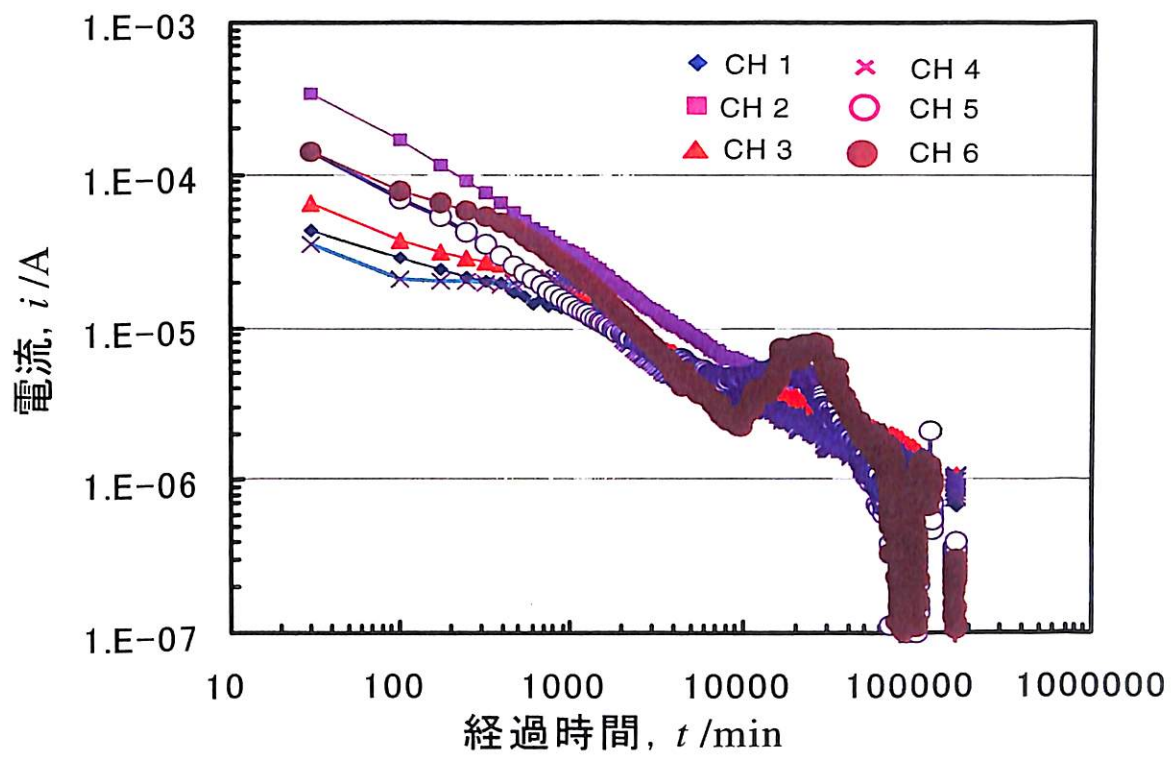


Fig.5 小型カプセルの電流の経時変化(2760h, 115日まで)

This is a blank page.

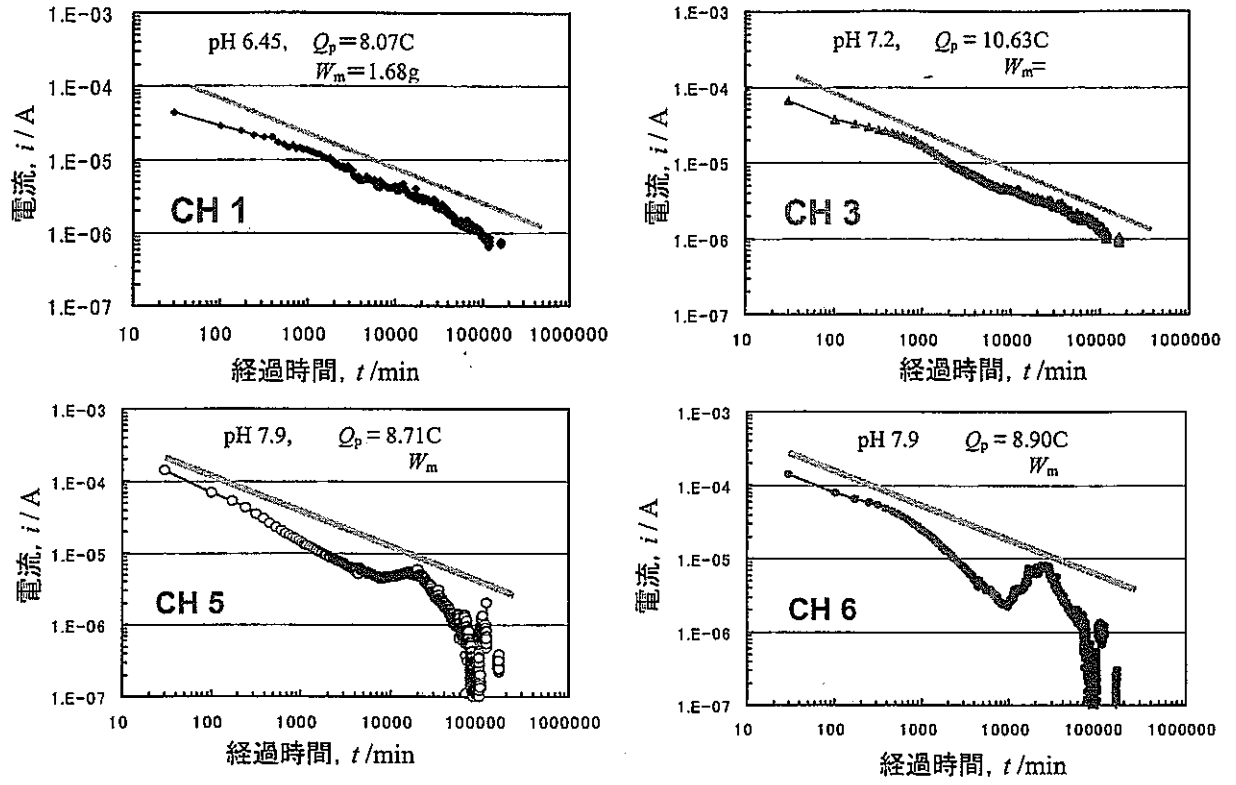


Fig.6 pHの異なる溶液に浸漬した状態での短絡電流の経時変化

Table 1 小型カプセルと炭素鋼の短絡電流の2760h(115日)間の積分値

	マグネタイト量 Wm/g	通過電気量 Qp/C	試験時間		セルの種類	
			t/min	(h)		
#2 CH1	1.681	8.073	165577	2760	#A13	pH 6.45
#2 CH2	1.438	11.806	165579	2760	#A14	
#3 CH3	1.071	10.632	165580	2760	#A9	pH 7.2
#3 CH4	1.156	7.850	165582	2760	#A10	
#4 CH5	1.109	8.708	165583	2760	#A5	pH 7.9
#4 CH6	1.300	8.903	165585	2760	#A6	

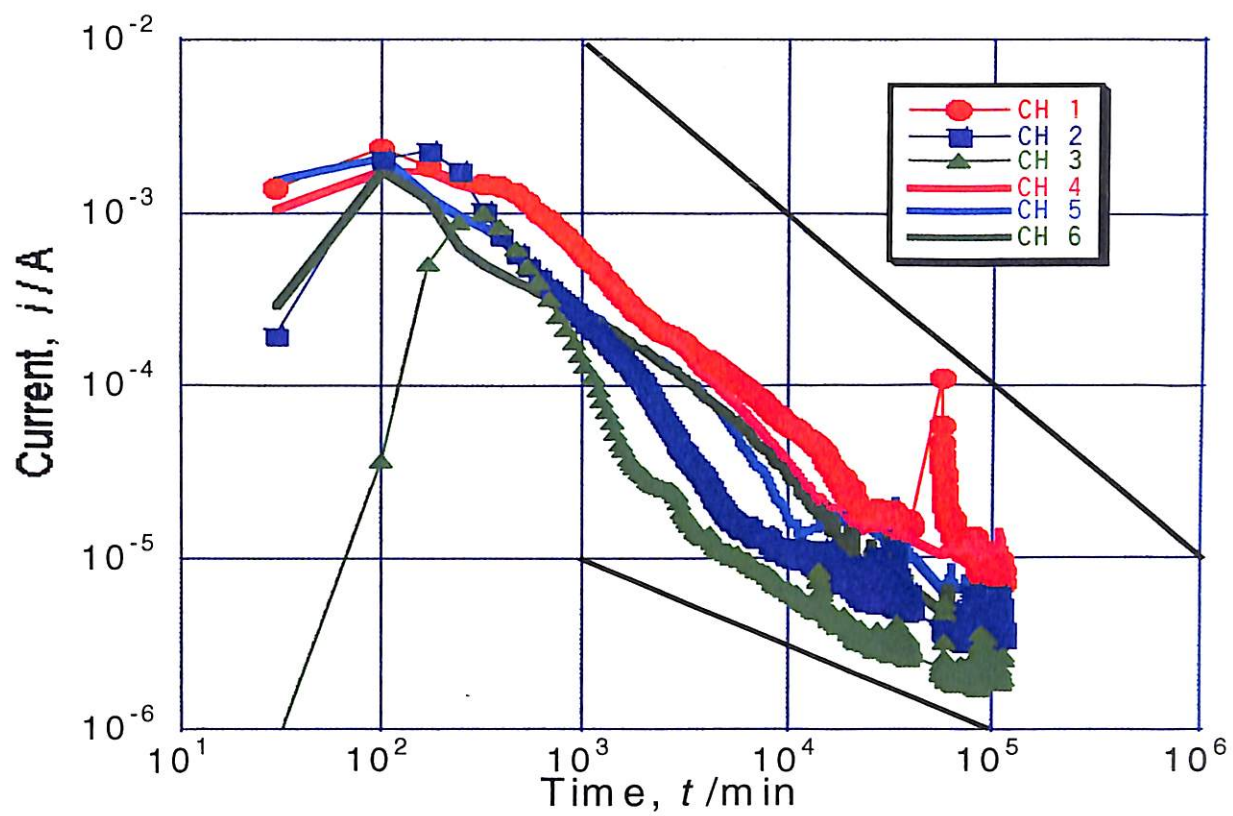


Fig.7 ベントナイトで覆われたマグネタイトとの短絡電流の経時変化

This is a blank page.

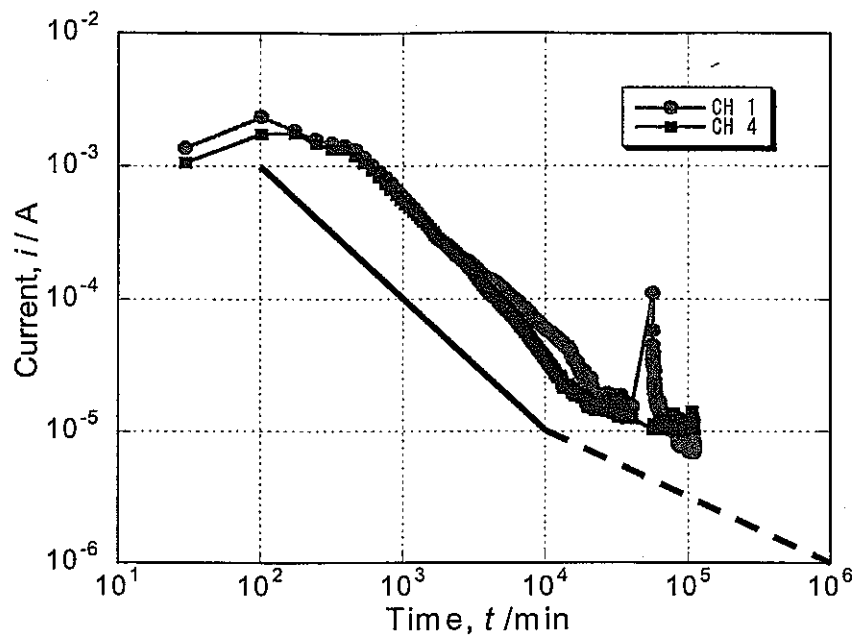


Fig.8 ベントナイト(約5g)に覆われたマグネタイト(約13g)との短絡電流の経時変化

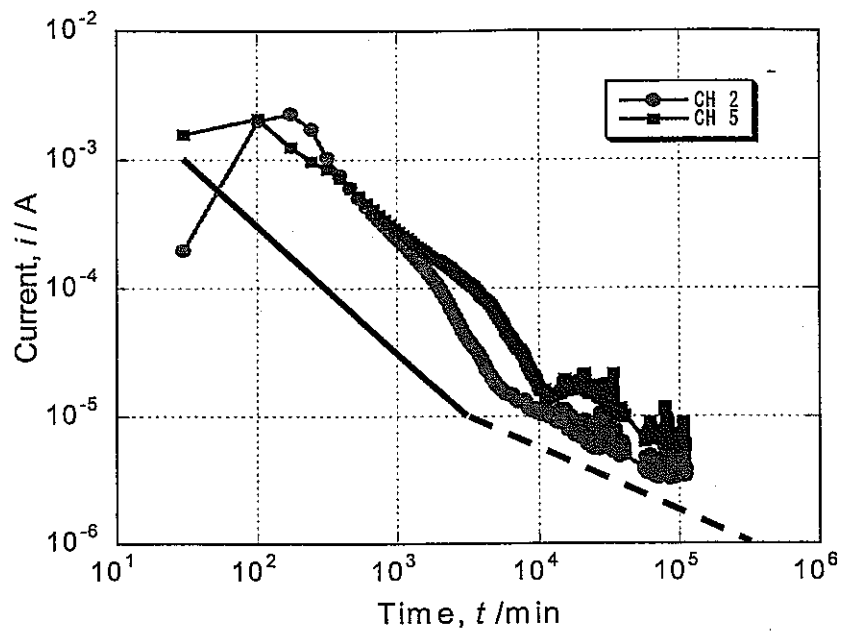


Fig.9 ベントナイト(約8g)で覆われたマグネタイト(約5g)と短絡した電流の経時変化

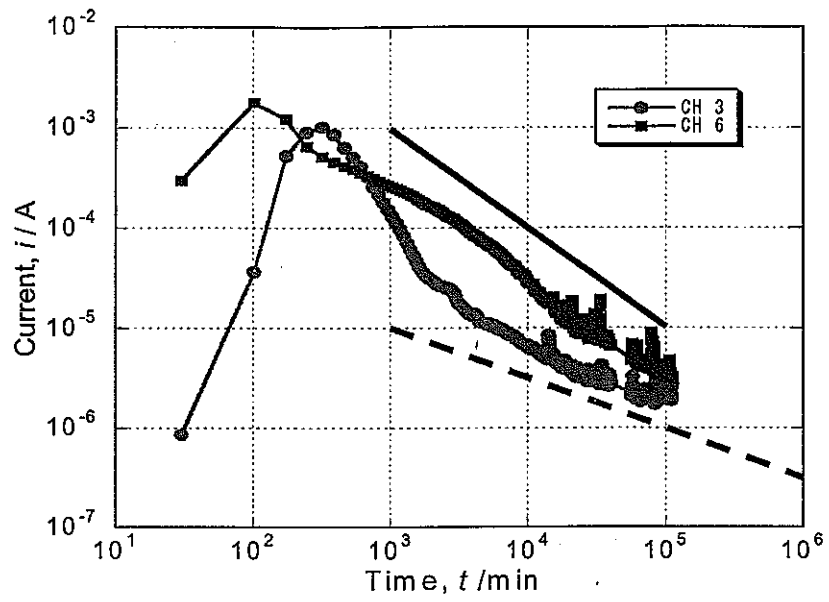


Fig.10 ベントナイト(約12g)に覆われたマグネタイト(約2.5g)との短絡電流の経時変化

Table 2 ベントナイトで覆われたマグネタイトとの短絡電流の積分値

マグネタイト量 W_m/g	通過電気量 Q/C		ベントナイト量 W_v/g
	667h	1847h	
13.100	195.89	233.17	5.00
5.130	81.73	94.18	7.99
2.130	41.87	48.88	12.19
13.060	161.86	198.09	2.78
5.540	113.07	134.76	8.05
2.870	98.31	111.49	12.01

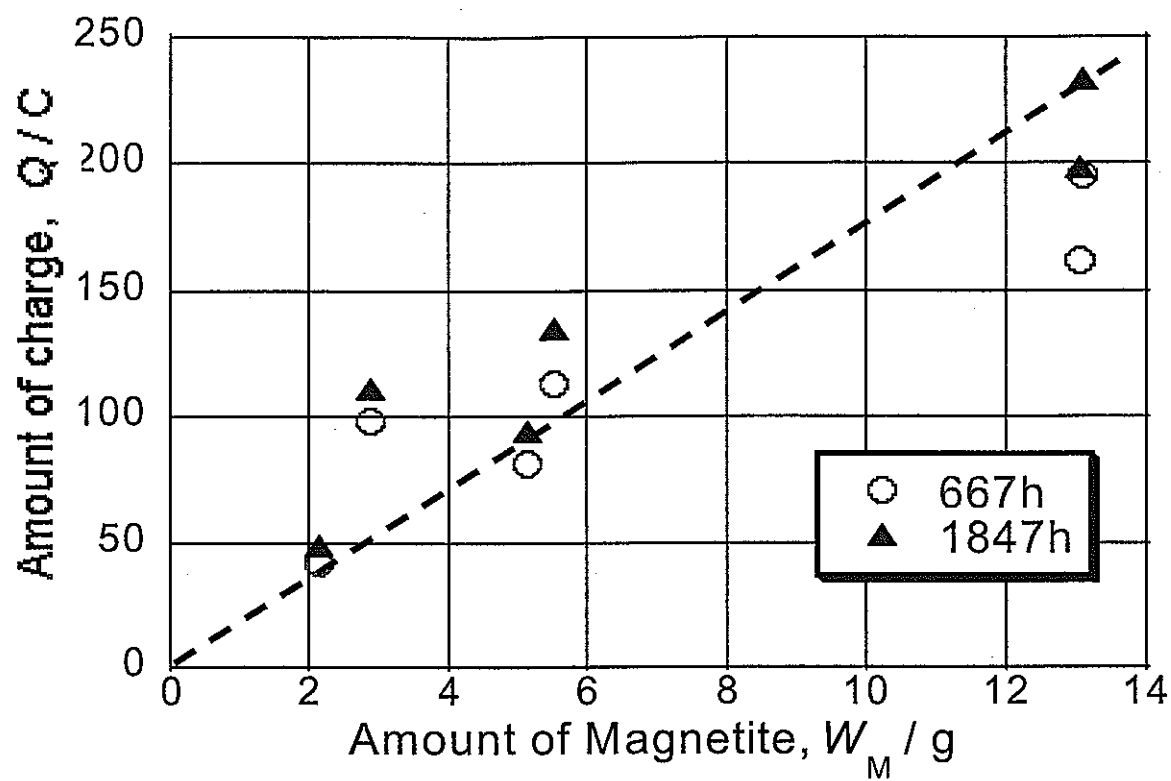


Fig.11 マグネタイトの量と 667h, 1847hでの通過電気量との相関

This is a blank page.

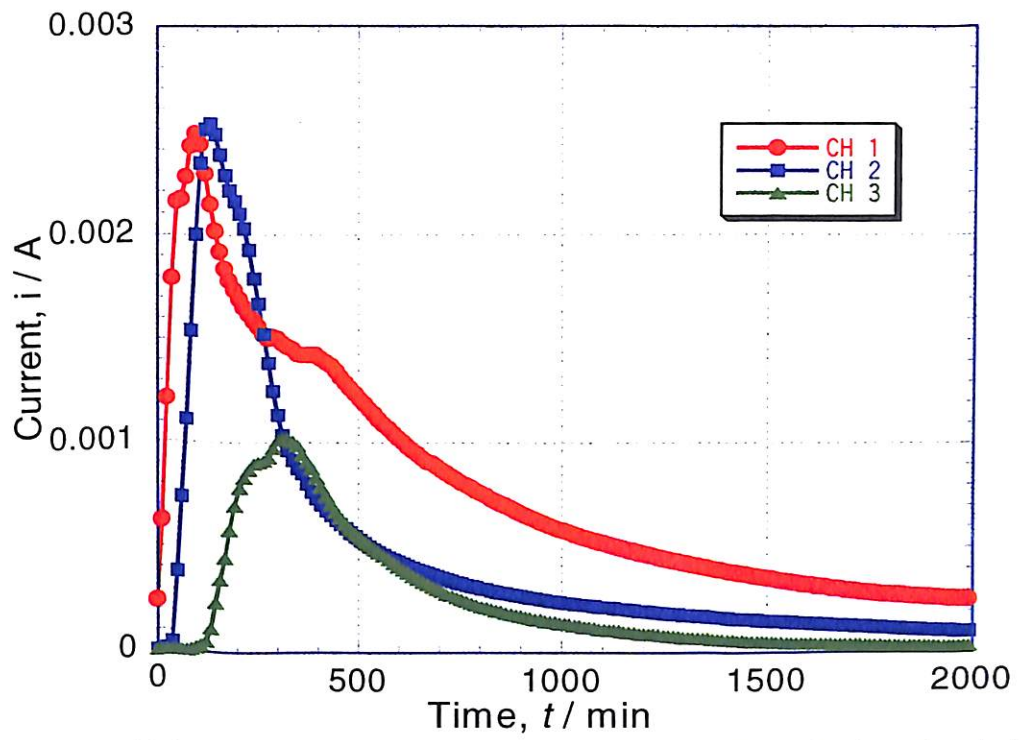


Fig.12 ベントナイトに覆われたマグネタイトとの短絡電流の初期の経時変化

This is a blank page.

地層処分環境での純銅の腐食挙動

大阪大学大学院工学研究科 藤本慎司

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分オーバーパック材として、炭素鋼以外に銅が候補材のひとつとなっている。銅合金は人類がもっとも早くから使用し始めた金属材料のひとつと考えられ、人類にとって長い使用経験があり、さらに土中埋蔵遺物に見られるように、数1,000年に及ぶきわめて長期間地層中で存在し続けた多数の実例がある。従って、高レベル放射能廃棄物の地層処分容器として1000年間の使用に耐える材料の候補としての資格がある。しかも、深層地下でいて酸素がない場合、土壌中には銅に対して酸化剤となる化学種は基本的には何も存在しないと考えられ、銅は腐食を生じないことになる。ただし、埋設後の初期期間では酸素が存在するので、銅の腐食挙動を把握しておく必要がある。さらに、緩衝材として用いられるベントナイトの酸化作用の有無を検討しておく必要もある。ところで、鋼の腐食速度は環境が規定されれば比較的予測可能であり、しかも局部腐食を生じない環境では腐食が比較的均一に進行すると考えられている。一方、銅および銅合金は環境の変化によって腐食挙動が大きく変わることが経験されており、特にケイ酸、硫酸イオン、炭酸イオンなどの影響を大きく受ける[1]。すなわち、鋼と違って銅に生成する腐食生成物の安定性は地下水環境中に含まれるアニオン種によって大きく異なるので、腐食生成物に不均一が生じた場合、大きな局部腐食速度を示す可能性がある。銅の淡水中腐食については給水湯管の腐食事例の解析など多数の報告があるが、多くは流動環境によるものである[2-3]。一方、地層処分に置けるオーバーパックはベントナイトに覆われた静止温水環境と考えられ、流動の少ない環境と考えられる。これは、いわゆるすき間腐食とも異なった環境であり、このような状況での腐食生成物形成に及ぼすアニオン種の影響を検討することはオーバーパック材の局部腐食挙動を予測するうえで重要である。

本研究で酸化剤が存在する環境下での銅の腐食挙動に及ぼす重炭酸イオン、硫酸イオンの影響を検討するために、硫酸塩、重炭酸塩水溶液、さらにベントナイト抽出水溶液および純水膨潤ベントナイト中での銅の腐食挙動を検討した。

2. 実験方法

試料は市販の厚さ2mmの純銅板(99.99%)を10x10 mm²に切り出し、電気化学測定用はエポキシ樹脂に包埋、表面評価用はそのまま用いた。試料表面はバフ研磨仕上げとし、水洗後直ちに実験に供した。

電気化学測定には特級試薬と蒸留水から調製した0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃, 0.1 kmol m⁻³ Na₂SO₄, 0.1 kmol m⁻³, およびベントナイト抽出液を用いた。ベントナイト抽出液は以下のようにして作成した。

ベントナイト(クニミネ工業製クニゲルV1)	140 g
3号ケイ砂	30 g
5号ケイ砂	30 g
蒸留水	1200g

を混合した膨潤ベントナイトを調製し、さらに大気開放下60℃にて24時間保持したのち、この膨潤ベントナイトを濾過して抽出液を採取した。

電気化学的測定として、脱気した上記水溶液中での動電位分極曲線測定を行った。分極曲線の測定は次のような手順で行った。予め脱気した水溶液に試料を10分間浸漬後、初期電位にて10分間定電位分極し、ついで50 mV/minの掃引速度にてアノード方向に動電位分極した。なお、脱気は測定中も継続した。

表面腐食生成物評価は光電子分光(XPS)を用いて行った。測定には理学XPS7000スペクトロメータを用い、励起X線は250WのMgK α 線とした。試料は0.1 kmol m⁻³ Na₂SO₄, 0.1 kmol m⁻³,

ベントナイト抽出液、膨潤ベントナイト中に試料を浸漬し、大気開放下で60℃、48時間保持した後に試料を取り出し、直ちに水洗して分析に供した。XPS測定はスパッタリングなどを行わない非破壊分析とした。

3. 実験結果

3.1 重炭酸塩水溶液中での分極挙動

0.1 kmol m⁻³ NaHCO₃ 水溶液中での純銅の分極曲線を図1に示す。腐食電位から活性態では溶解速度は急増するが、その後、不働態的な挙動を示す。30～80℃の範囲では、アノード、カソード電流ともに温度の上昇に伴いやや増大するが、生じている現象に大差ない。ただし、80、70℃では高電位で局部腐食を発生し、アノード電流は急増する。試験後の試料表面は灰褐色の緻密で均一な腐食生成物で覆われている。局部腐食を生じたものについては、孔食状の腐食が観察された。

3.2 硫酸ナトリウム水溶液中での分極挙動

0.1 kmol m⁻³ Na₂SO₄ 水溶液中での純銅の分極曲線を図2に示す。カソード分極電流はターフェル領域が見られ高温ほど反応速度は大きくなっている。腐食電位から貴な電位域では、活性溶解電流が急増し不働態を全く示さない。自然電位から約100mVの範囲でターフェル領域を示し、ターフェル勾配は約40 mV/decadeであった。試験後の試料表面は赤褐色の沈殿物状の腐食生成物で覆われているが、局部腐食は生じていない。

3.3 ベントナイト抽出液中での分極挙動

ベントナイト抽出液中での分極曲線は60℃のみにて行った。分極曲線を図3に示す。分極挙動は、重炭酸ナトリウム水溶液中と硫酸ナトリウム水溶液中との中間的挙動を示し、腐食電位は重炭酸ナトリウム水溶液中とほぼ同じで、カソード挙動も類似している。ただしカソード電流はやや不安定で、一時的に急増する場合があります。ベントナイト抽出液中にはこの電位域で還元される成分が含まれている可能性があるが、このことについては今後の検討が必要である。自然電位からアノード方向では活性溶解速度の増加は重炭酸ナトリウム水溶液中より小さく、すなわち自然電位での腐食速度は小さいものと思われる。ただし、0mV付近より電流密度は急増しており、これから気な電位域での挙動は硫酸ナトリウム水溶液中でのそれと類似している。試験後の試料表面は硫酸ナトリウム水溶液中での場合と同様に、赤褐色の沈殿物状の腐食生成物で覆われており、また局部腐食は生じていない。

3.4 腐食生成物解析

今回の実験では

- ① 0.1 M NaHCO₃
- ② 0.1 M Na₂SO₄
- ③ ベントナイト抽出液
- ④ 膨潤ベントナイト

中に純銅を浸漬した。試料取り出し後の目視観察では、①は赤褐色の不均一、②は茶褐色、③は金属光沢を持った均一な黄色の干渉色、④は金属光沢を保ち、研磨後とほぼ同様であった。

Cu2PとO1SのXPSスペクトルを図4、5にそれぞれ示す。Cuの化学状態は主にCu(met)、Cu(I)、Cu(II)の成分があるが、Cu(met)とCu(I)の結合エネルギーはほぼ同一であるために、分離できない。O1sについては、基本的に531 eV付近は酸化物O(ox)、533 eV付近は水酸化物O(hyd)のスペクトルである。

①重炭酸塩水溶液中、②硫酸イオン水溶液中ともに腐食生成物は厚いため下地からのCu(met)は観測されないため、Cu2Pの931eV付近のピークはCu(I)である。また、Oについては大部分酸化物O(ox)である。①と②とを比較すると①のほうが936 eV付近に見られるCu(II)の成分が大きい。このことは、①の方がO1sのスペクトル積分値が大きいことと対応している。すなわち、①重炭酸イオン、②硫酸イオン水溶液中ともにCu(I)を主体とした酸化物を生成しているが①の方が②と比べてCu(II)の割合が多い。

③のときの Cu2p スペクトルの Cu(I)と Cu(II)との分離を図 6 に示す。③ベントナイト抽出液中での腐食生成物は銅はほとんどが Cu(II)である。一方、O1s は O(hyd)の割合が多い。したがって、③では Cu(OH)₂ を主体とした緻密な腐食生成物が存在している。

④ベントナイト中での腐食生成物は金属光沢を示すので厚さ数 nm と思われ、下地からの Cu(met)スペクトルが観察されていると思われる。しかしながら、933 eV 付近のピークは Cu(met)と Cu(I)が重なっており区別できない。ただし、Cu(II)は見られない。O については、酸化物と水酸化物とに分離できるが、大部分は酸化物である。したがって、④では Cu(I)の酸化物ないし水酸化物を生成している。ただし、④についてのみ図 7 に示すように S2P のピークが明確に観察されており、銅(I)の硫酸塩の生成が示唆される。

4. 考察

地層処分を模擬した環境での純銅の腐食挙動について、すでに国内外で 10 年ほど前から研究例があり [4-8]、HCO₃⁻イオンの保護性 [4,8]、Cl⁻イオンによる局部腐食発生 [5, 7, 8]、SO₄²⁻イオンの皮膜不安定化作用 [7-8]などが報告されている。本研究では HCO₃⁻と SO₄²⁻の純銅の腐食に及ぼす効果を検討したが、HCO₃⁻イオンが存在すると保護的な皮膜を生成し不働態を示すが、SO₄²⁻の存在下では保護的な皮膜を生成せず全面腐食が促進されることが確認された。いずれの場合も、鉄鋼材料に見られるような数 nm の薄さの不働態皮膜を生成するのではなく、沈殿物状の皮膜が生成しており、HCO₃⁻が存在するほうが緻密な腐食生成物層を形成していることになる。このとき Cu(II)が検出されており、皮膜の保護性との関連が示唆される。

ベントナイト抽出液中では自然電位付近では腐食速度は小さく HCO₃⁻の効果と見られるが、高電位では SO₄²⁻イオンを含む水溶液中と同様に活性溶解が進行し、SO₄²⁻の影響と見られる。

大気開放下での浸漬実験では HCO₃⁻と SO₄²⁻ともに全面腐食を生じており、溶存酸素の存在下では全面腐食の進行については大差ないことがわかった。一方、ベントナイト抽出液中では腐食量はわずかであり、SO₄²⁻は共存すると思われるが、HCO₃⁻の作用により腐食が抑制されている。ところで、ベントナイト中では検討した期間では腐食は全く生じておらず、ベントナイト粒子の存在の役割を今後検討する必要がある。今回の実験では大気開放下で実施したが、ベントナイト中では酸素の拡散が妨げられている可能性がある。しかしながら、ベントナイト中での浸漬のみ皮膜中に S が検出されており、銅の硫酸塩を生成したと思われ注目される。

5. おわりに

地層処分環境での純銅の挙動を分極挙動および腐食生成物の解析により検討し、以下の結論を得た。

- (1) 0.1M の重炭酸塩イオンならびに硫酸イオンを含む水溶液中で純銅は全面腐食を生じる。重炭酸イオンを含む場合に生成する酸化物は保護性があり不働態を示す。一方、硫酸イオンを含む場合は活性溶解を示すのみで、腐食生成物には保護性はない。また、30～80℃での腐食挙動は高温ほど反応速度が大きいが、現象に変化はない。
- (2) ベントナイト抽出液中では自然電位付近の腐食速度は重炭酸塩イオン、ならびに硫酸イオンを含む水溶液中より腐食速度は小さいが、高電位では不働態化しない。
- (3) 大気開放下の膨潤ベントナイト中で 60℃、24 時間の浸漬で純銅は腐食を全く示さなかった。腐食生成物に S 種の存在が確認された。

参考文献

- [1] 境 昌宏, 世利 修美: 材料と環境, 49 (2000) p.557.
- [2] 山田 豊, 河野浩三, 渥美哲郎: 伸銅技術研究会誌, 36 (1997) p.154.
- [3] 佐藤史郎, 永田公二, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌, 19 (1983) p.50.
- [4] 河合功介, 今井八郎: 第 40 回腐食防食討論会講演集, (1993) p.519.
- [5] N. Sridhar and G. A. Cragolino: Corrosion, 49 (1993) p.967.
- [6] M. Drogowska, L. Brossard and H. Menard: J. Electrochem.Soc., 139 (1992) p.39.
- [7] 中村法弘, 今井八郎: 第 42 回腐食防食討論会講演集, (1995) p.343.

[8] 川崎 学、谷口直樹、川上 進: 材料と環境 2002 講演集, (2002) p.339.

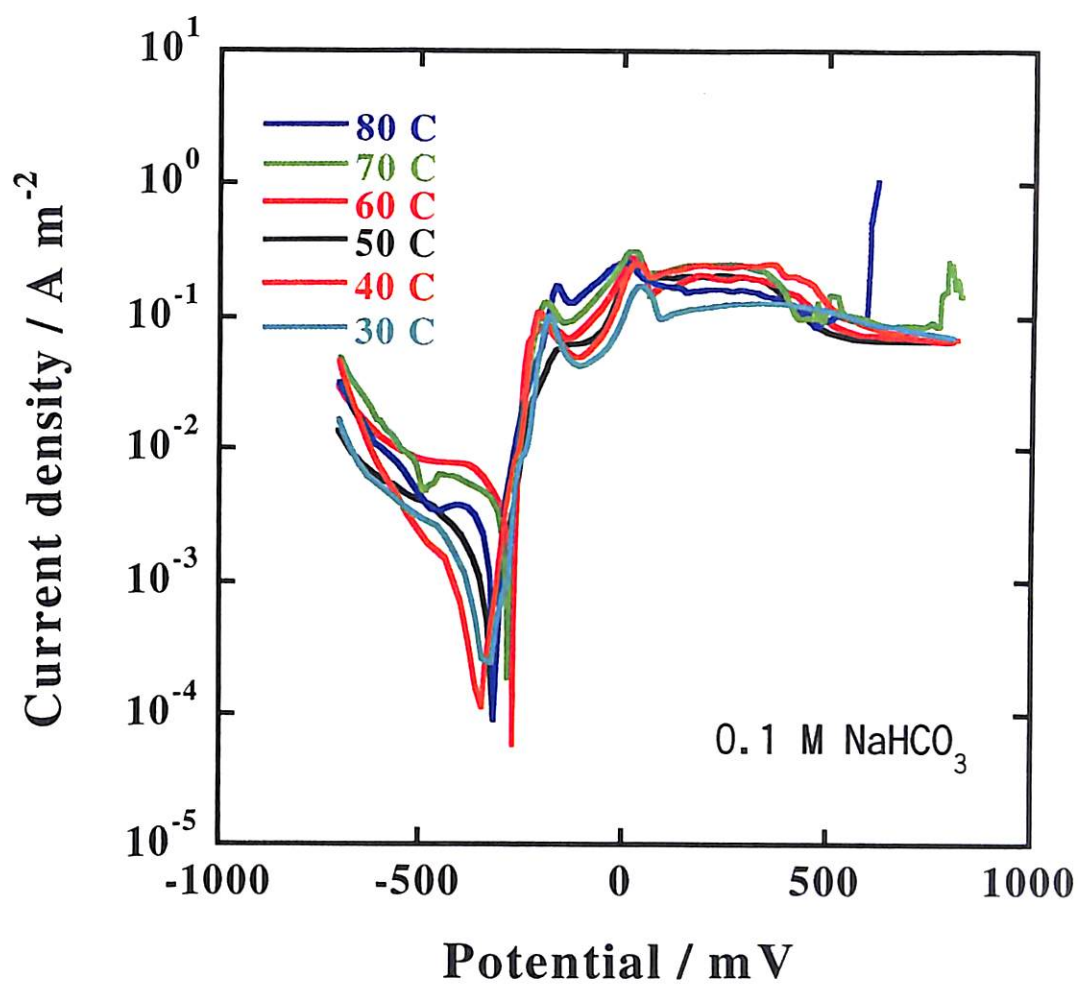


図1 0.1 M NaHCO₃水溶液中での純 Cu の分極曲線

This is a blank page.

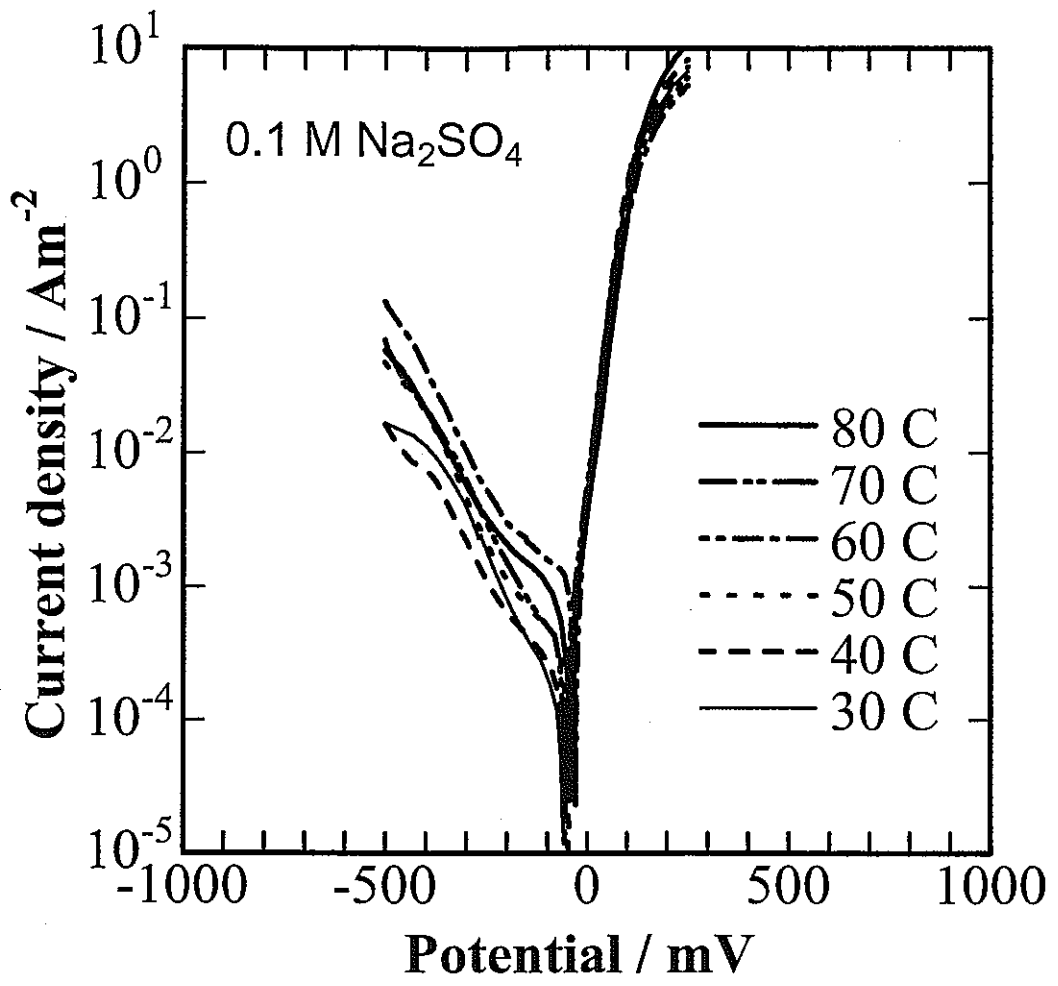


図2 0.1 M Na₂SO₄水溶液中での純 Cu の分極曲線

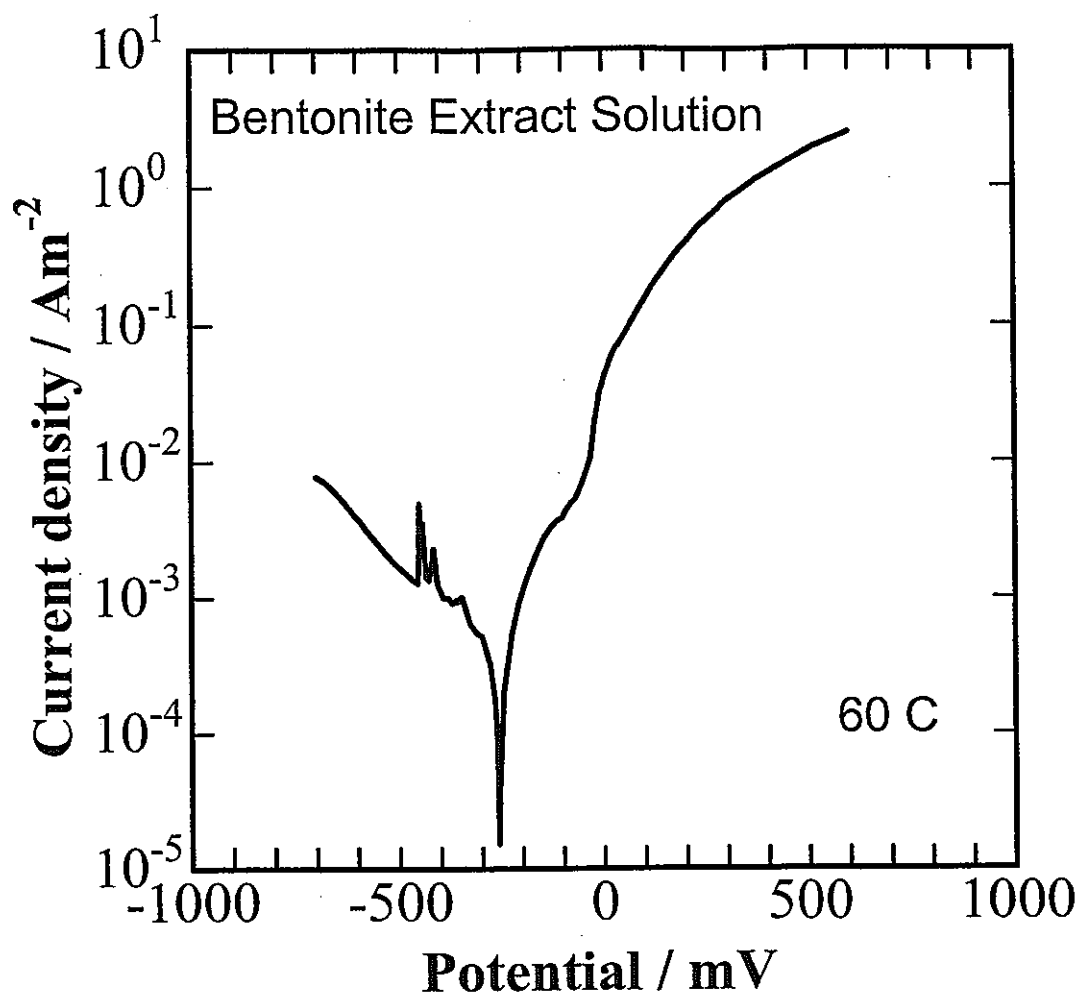


図3 ベントナイト抽出水中での純Cuの分極曲線

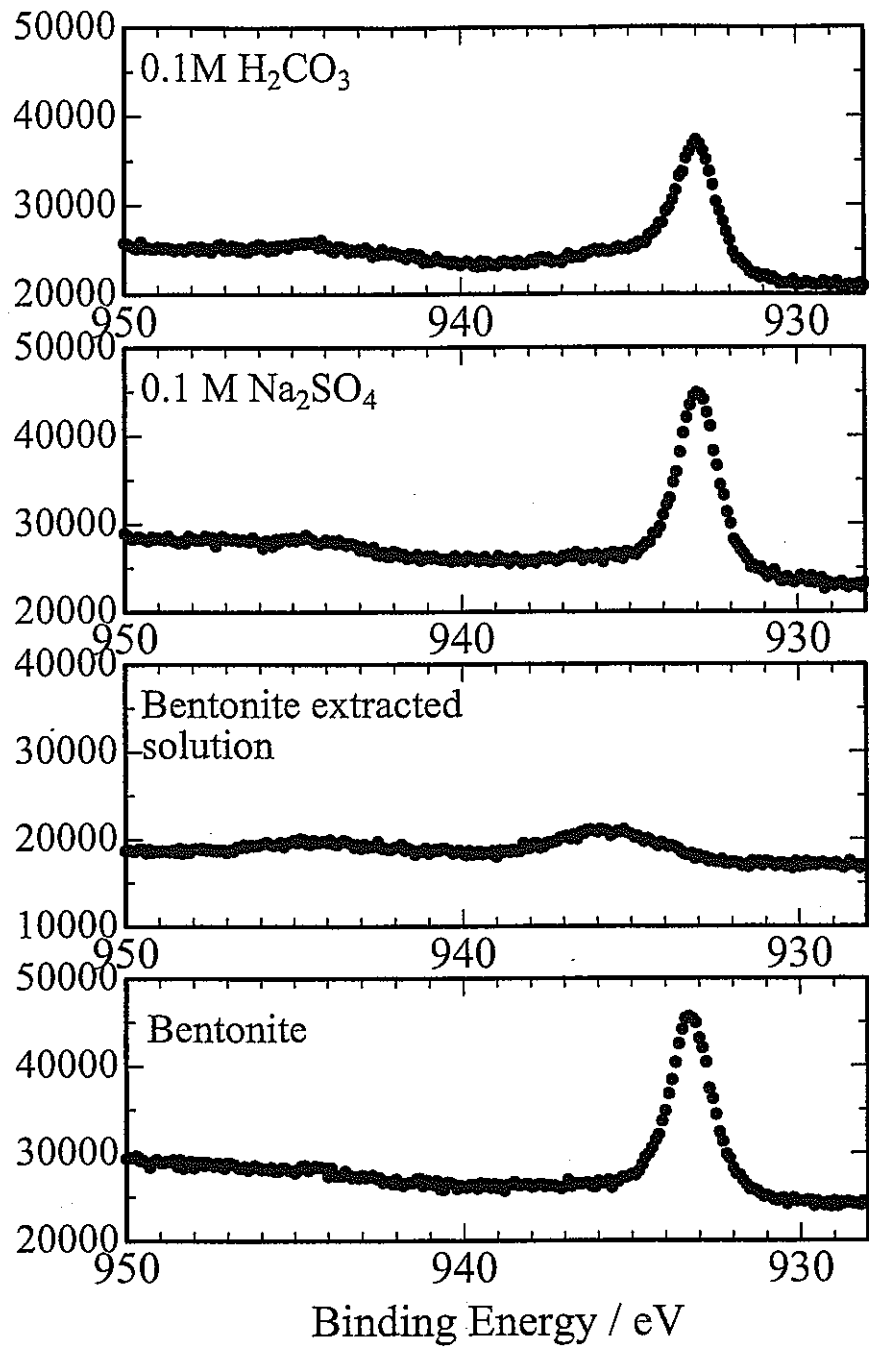


図4 各種水溶液中に浸漬した純銅試料表面の XPS Cu₂P スペクトル

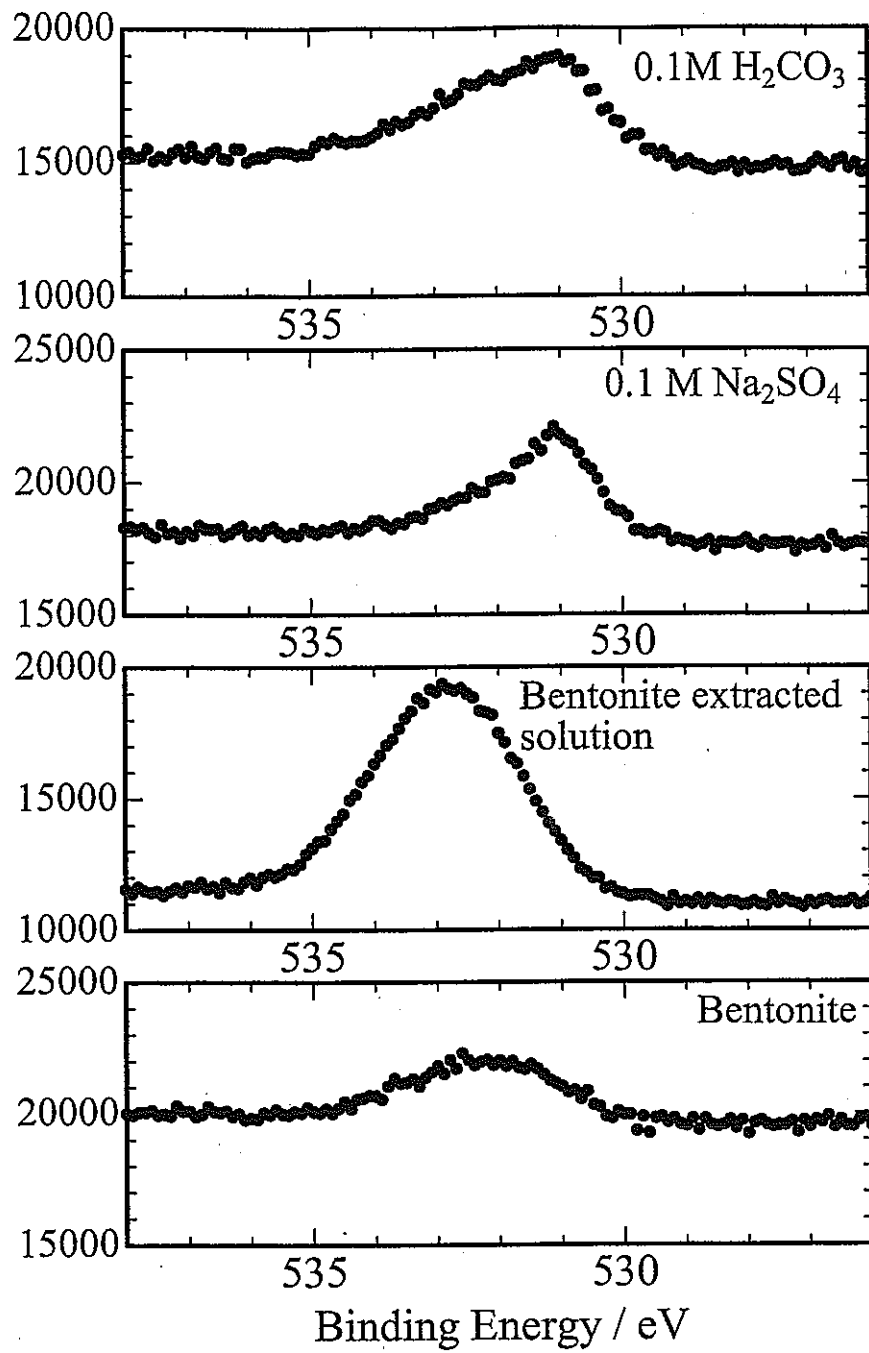


図5 各種水溶液中に浸漬した純銅試料表面の XPS O1S スペクトル

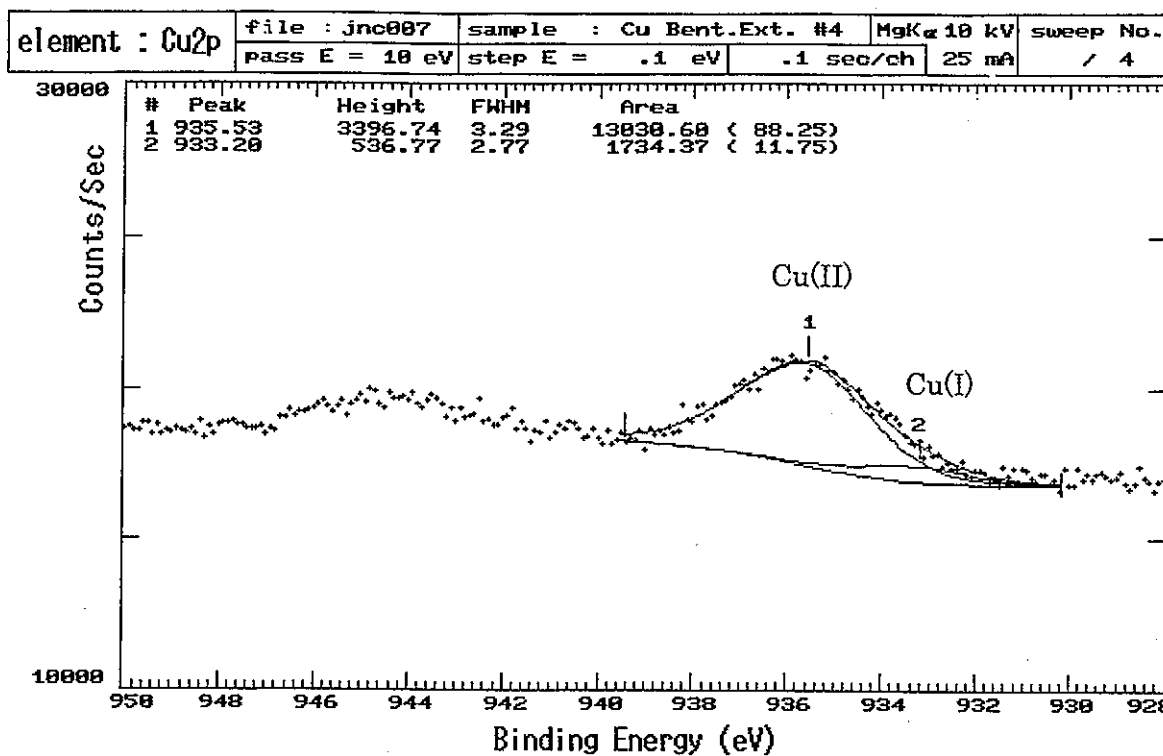


図6 ベントナイト抽出液中に浸漬した純銅試料表面の XPS Cu₂P スペクトルの分離

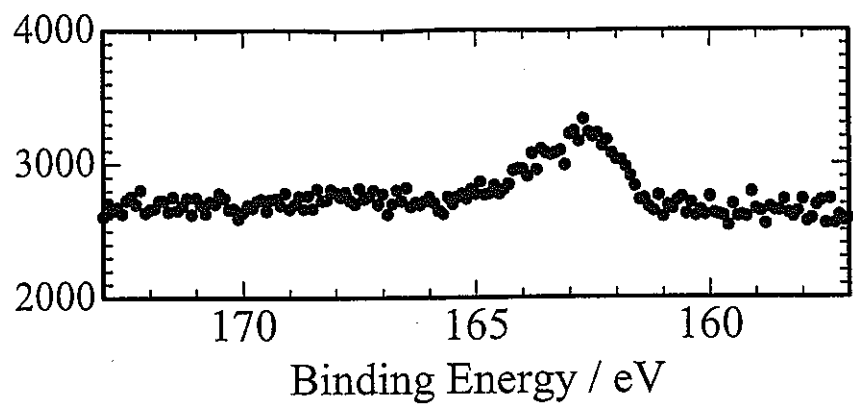


図7 蒸留水膨純ベントナイト中に浸漬した純銅試料表面の XPS S2P スペクトル

模擬 γ 線照射下における純チタンの電気化学挙動に関する研究

大阪府立大学大学院工学研究科 井上博之

1 はじめに

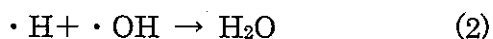
地層処分環境は大気との接触がない。封鎖時に環境に存在していた酸素は、オーバーパック本体あるいはベントナイト中の鉱物元素の腐食反応によって消費される。このため、処分環境の地下水は、封鎖後一定の期間内に溶存酸素を含まない還元性環境となると考えられる。つまり、処分環境でのオーバーパック材料の腐食は、水素発生平衡電位近傍において進行し、そのカソード反応は、主として水素発生反応によって担われると推察されている。しかしながら、オーバーパック内部のガラス固化体は γ 線源であることから、オーバーパック近傍の地下水は分解されて過酸化水素を形成する。過酸化水素は酸化性の高い化学種であることから、材料の腐食速度を増加させる可能性がある。

オーバーパックが健全である限り、それに接触している地下水への γ 線照射強度は、オーバーパック本体の材種と厚さによって支配される。つまり、オーバーパックは、ガラス固化体が地下水と接触するのを一定期間阻止するだけでなく、ガラス固化体からの γ 線を遮蔽する役割も担っている。オーバーパックの厚さは、 γ 線照射によって生成した H_2O_2 など酸化種全体の還元速度が、オーバーパック本体の腐食を加速しないことを基準に定められている。具体的には、オーバーパック表面での全酸化種の生成速度（それに等価なカソード電流密度）が、材料の不動態保持電流密度を越えないよう、オーバーパックの厚さが決められている[1]。しかしながら、水溶液へ γ 線を照射した際に、浸漬されている材料の腐食がどう変化するかについては、十分な知見が得られているとは言えない。従来の研究の多くは、 H_2O_2 や O_2 、 H_2 などを含む溶液中での材料の電気化学特性から、 γ 線照射下でのオーバーパック材料の腐食挙動を推定している。これらの酸化種は、照射による分解生成物であり、その中間生成物であるラジカル種が共存する環境下での挙動については検討されていないと言える。

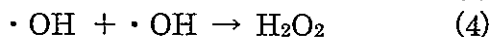
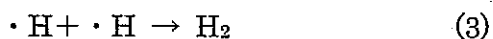
γ 線照射による過酸化水素の形成は、以下の機構によって生じると考えられている。 γ 線によって分解した水はHラジカル($\cdot H$)ならびにOHラジカル($\cdot OH$)となる。



生成したラジカルの大部分は再結合して水分子に戻る。



が、一部の $\cdot H$ あるいは $\cdot OH$ は、同種のラジカル同志で結合して、水素分子や過酸化水素を形成する。



γ 線照射下でのオーバーパック材料の腐食挙動が十分に検討されていない理由の一つとして、照射環境での実験操作が容易ではないことを挙げることができる。水に超音波を照射すると、 γ 線照射下と同じく、水分子はHならびに $\cdot OH$ に分解される。本研究では、超音波照射下の溶液を、 γ 線照射下の溶液の模擬環境として用い、同溶液中での材料のカソード分極特性を検討した。本年度は、オーバーパックの候補材の一つである純チタンを取り上げ、超音波照射下の模擬ベントナイト水中において、チタン電極上でのカソード電流と照射によって生じた過酸化水素の分解速度との関係を調べた。これまで、材料上での腐食反応のカソード電流の上限は、過酸化水素など酸化種の生成速度によって決定されると考えられてきた[1]。しかし、ラジカル種の共存下では、電極のカソード電流と過酸化水素の還元速度が必ずしも一致しない可能性がある。もし、ラジカル種共存下の電極上では、見かけの（安定状態にある）酸化種の還元速度を上回るカ

ソード電流が生じるとすると、オーバーパックの腐食速度は、従来の予想よりも高くなる可能性がある。逆に、カソード電流が過酸化水素の還元速度を下回るとすると、等価な γ 線環境での酸化種の生成速度を基準にしてオーバーパック厚さを決めるのは、過度に保守的であると結論される。

2 実験方法

2.1 試験極

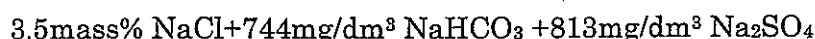
試験極材料には、株式会社ニラコより購入した純チタン板（厚さ：1mm，純度：99.5mass%以上）を用いた。材料の化学組成を表1に示す。ワイヤ放電加工機を用いて、このチタン板から直径10mm，厚さ1mmの円盤に切り取った。円盤の表面をエメリ紙を用いて2000番まで研磨仕上げした後、アセトン中で超音波洗浄した。洗浄した円盤の片面（超音波を照射しない側）全体に、粘着性のテフロンシートを貼り付けた。その後、リード線として純チタン線（直径：0.5mm，純度：99.5mass%以上）を円盤の中心部にスポット溶接した。次に、先端部にエポキシ樹脂を塗布したガラス管にリード線を差し込み、ガラス管と円盤とを固定した。エポキシ樹脂が固化するまでの時間内に、円盤の下面とガラス管が直角になるよう調整した。

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。振動子には発振周波数が200kHzのカイジョー製4461型を使用した。この振動子の開口直径は65mmであり、円盤試験片の直径10mmよりも十分に大きい。したがって、円盤試験片を振動子の中心部の直上にセットすれば、試験片の下面（露出面）には、均一な強度の超音波が照射されると考えられる。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。振動子の照射面と試験槽底部の距離は、水中における200kHzの音波の半波長に相当する4mmとした。また、電極表面は振動子の照射面との距離は、同じく3/4波長に相当する6mmに設定した。対極にはPtリングを使用した。また参照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、試験極下面の外周部近傍にセットした。

2.3 試験液

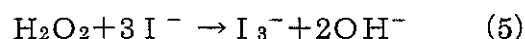
試験液には次の組成を持つ、模擬ベントナイト接触水を使用した。



試験液の温度は、いずれの測定においても27°Cに制御した。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。測定開始時における槽内の試験液の量は80mlとした。試験液は60分以上Arガスで脱気してから測定に供した。また、測定中も、30ml/minの流速で、Arガスを試験液中に連続して吹き込んだ。

2.4 過酸化水素の定量法

超音波照射中に、適宜試験液を採取し、以下の化学分析法を用いて液中の過酸化水素濃度を定量した。過酸化水素を含む試験液にKI溶液を添加すると以下の式に従い I_3^- が生成される。



液中の I_3^- の濃度を分光光度計により測定した。

試験液は、ステンレス製の細針を取り付けた容量1000 μl (1ml)のシリンジでおこなった。1回の採取量は1mlとした。採取した試験液に、Ghormleyの方法[3,4]に準じて調整したKI溶液を添加し、紫外可視分光光度計（日立製作所製U-3210型）を用いて I_3^- による吸光を測定した。

2. 5 気相中の水素の定量法

超音波照射下での水素の発生速度を、ガスクロマトグラフを用いて測定した。水素を測定する際には、密閉型試験槽(図3)を用いて、試験液への超音波の照射ならびにカソード電解をおこなった。試験槽の内容積は422 mlであり、ここに80 mlの試験液を注入した。試験液は測定前に、試験槽内でArガスで60分以上脱気した。槽上部のコックを閉じたあと、ガス導入管を取り外しセプタムで密栓した。したがって、実験開始前の槽内空間部(気相部)はArガスで満たされていた。なお、セプタムとは、ガスや溶液の採取に使用するシリンジの針が貫通できる特殊な形状のシリコンゴム栓である。気体捕集ビンの交換部品として市販されているものを使用した。照射試験中に、適宜に試験液ならびに気相部のガスを採取した。ステンレス製の細針のついたマイクロシリンジをセプタムに突き刺し、試験液あるいはガスを採取した。試験液の採取は2.4と同様とした。ガスの採取には、溶液採取用とは別の容量250 μ lのマイクロシリンジを使用した。1回のガス採取量は200 μ lとした。採取したガスは、即時に、ガスクロマトグラフ装置に注入してその水素濃度を測定した。ガスクロマト装置には、検出器が熱伝導度測定型のもの(ヒューレット・パッカード社製 HP6890型)を用いた。ガスクロマトグラフは、Arをキャリアガスとして使用し5.0ml/minの流速下でおこなった。検出器の温度は210°Cとした。

3 結果ならびに考察

3. 1 カソード分極特性

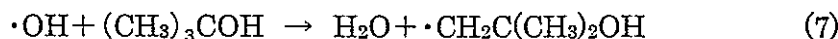
超音波照射のカソード分極特性への影響を調べた。結果を図4に示す。照射強度は超音波発生装置の出力調整器の設定値を変えることによって調整した。 $I=4$ ならびに $I=8$ は、それぞれ、最大出力時(200W)の目盛位置10に対して、4ならびに8に設定したことを意味する。また、 $I=0$ は、超音波を非照射下での結果である。照射強度が大きくなるに従い、電流-電位曲線は高電流密度側へ移動している。測定中もAr吹き込み、連続脱気をおこなっていることから、この曲線の移動は、超音波によって生成した酸化種のカソード還元によって生じたと考えられる。本研究では、このカソード電流の電気量と実際に過酸化水素が還元された量とが一致するかを検討する。なお、過酸化水素は次の式に従って還元される。



試験液のpHが約8であることから、本溶液中での水素発生反応の水素ガス分圧1気圧下における平衡電位は、およそ -0.5V vs Ag/AgCl となる。 $I=0$ の結果を見ると -0.9V 近傍から電流-電位曲線の傾きが減少している。したがって、本試験液中の純チタン電極では、 -0.9V 以下で水素発生反応が生じると推察される。

3. 2 OHラジカル($\cdot\text{OH}$)吸収剤添加下でのカソード電流

本実験の試験液は、模擬ベントナイト水溶液である。つまり、試験液中には、塩化物イオンや炭酸水素イオン、硫酸イオンなど酸化性のラジカル種となり得るイオンが含まれている。そこで、超音波照射下におけるカソード電流の増加が、主として $\cdot\text{OH}$ あるいはその反応物質によって担われていること確認する実験をおこなった。 $t\text{-BuOH}$ (ターシャルブタノール)は、 $\cdot\text{OH}$ の吸収剤(scavenger)として広く知られている[2]。 $t\text{-BuOH}$ による吸収は以下の反応式に従って生じると考えられている。



本節の実験では、試験液への $t\text{-BuOH}$ の添加の有無による超音波照射環境下でのカソード電流の違いを検討した。試験極の電位は、ポテンシオスタットを用いて、 -500mV vs Ag/AgCl に制御した。また、比較のため、 $t\text{-BuOH}$ を添加しかつ超音波を照射しない条件下でのカソード電流も測定した。 $t\text{-BuOH}$ の濃度は、1mM、照射の強度は $I=8$ とした。結果を図5に示す。超音波照射下で、かつ $t\text{-}$

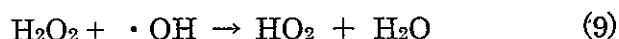
BuOHが添加されていない条件下では、カソード電流は経時的に増加し、照射開始後1時間では $20 \mu A/cm^{-2}$ を上回っている。これに対して、同じく照射下でも、1mMのt-BuOHを含む溶液中では、カソード電流は約 $1 \mu A/cm^{-2}$ の低い一定値を維持している。t-BuOHが添加されない場合は、超音波照射によって生成した酸化種が蓄積され濃度が上昇したことにより、カソード電流が増加したと考えられる。t-BuOHを含む溶液中では電流値の増加が見られていないことから、本試験液中では、超音波照射下であっても・OHラジカルに由来しない酸化種の蓄積は生じないと結論される。つまり、本試験液に超音波を照射した際に生成する酸化種は、・OHないしはその反応物質に限られると推定される。

3. 3 OHラジカルの直接還元の可能性についての検討

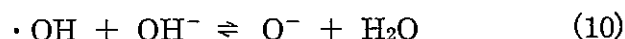
前節の結果において、超音波照射している模擬ベントナイト水中でのカソード電流を増加させているのは、・OHあるいはその生成物であることが確認された。本節では、・OHがチタン電極上で直接に還元される可能性があるか否かについて検討した。ここで・OHからの生成物が過酸化水素のみであるとすると、溶液内での反応は、第1節で示した式1から4によって決まる。照射強度が一定であれば、式1の反応速度は、カソード電解有無によって変化しないと考えられる。したがって、・OHが電極上で直接に還元されるとすると、式2の速度が減少するものの、余った・H同士が結合するために式3の反応速度は増加すると推察される。そこで、水素ならびに過酸化水素の発生速度を同時に測定し、自然状態とカソード分極下で変化が生じるか否かを検討した。結果を図5に示す。超音波の照射強度は $I=8$ とし、試験開始後1800秒までは自然状態、それ以降はポテンショスタットを用いて電極電位を $-500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ に制御した。過酸化水素の発生速度は2.4節に示した方法で、水素の発生速度は2.5の方法でそれぞれ分析した。

図6に示されているとおり、試験液中の過酸化水素濃度の増加速度(発生速度)は、カソード電解の開始によって低下している。これに対し、気相部の水素濃度はカソード電解の有無に関わらず、一定の速度で増加している。この結果から、・OHは直接に還元されるのではなく、その反応生成物を經由して還元されると結論される。また、・Hならびに・OHによる生成物が、 H_2 、 H_2O_2 ならびに H_2O のいずれかに限られるとすると、式1から4より、 H_2 と H_2O_2 の生成速度は等しくなる。しかしながら、図6の自然状態での結果では、過酸化水素の発生速度は、水素のそれに比べ約20%小さい。これは、・Hと再結合して水分子(式2)とはならなかった・OHの約20%が、 H_2O_2 以外の化学種として安定化したことを示唆している。なお、試験液中への水素の溶解度は十分に小さく無視できると仮定した。

・OHの約20%が、どのような化学種として安定したかについては、今回の実験の範囲内では不明である。しかし、 γ 線照射環境では、次式にしたがい HO_2 が生成することが知られている[5]。



本実験でも、式9の反応によって、生成した H_2O_2 の一部が分解されてた可能性はあると考えられる。なお、 γ 線照射した水溶液中では、・OHと水酸化物イオンとが反応して、高い酸化性を持つ、オゾン化物イオンが生成することが知られている[5]。



しかしながら、本実験で用いた試験液はArで飽和されていることから、式11の反応は進行しないことから、オゾンイオンの生成はほとんどないと推測される。また、これは、還元性である実際の処分環境においても同じと考えられる。

3. 4 カソード分極下での過酸化水素の還元速度とカソード電気量の関係

前節までの検討結果より、照射下でのカソード反応の加速は、照射によって生じた過酸化水

素の還元反応によって支配されていることが明らかとなった。そこで、本節では超音波照射下においてチタン電極をカソード分極し、カソード電流の電気量と実際に還元された過酸化水素量との関係を定量的に検討した。

強度 $I=8$ の照射環境下において、自然浸漬とカソード電解を連続しておこない、過酸化水素の生成速度の変化を求めた。後者の生成速度 ($a' \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は、前者のそれ ($a \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と比較し、過酸化水素が電極でカソード還元される分だけ低くなると考えられる。そこで電解による減少量 ($a - a'$) $\text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に相当する電気量と、電解時のカソード電流の積分値とを比較することにより、カソード電気量と実際に還元された過酸化水素量との関係を求めた。過酸化水素の発生速度は、一定間隔で試験液を少量採取し、2. 4 節に示した方法で分析した。カソード電解は、ポテンシオスタットを用いてチタン電極の電位を -500 ならびに $-800 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ に制御しておこなった。結果を図 7 ならびに 8 にそれぞれ示す。図 6 の結果では自然状態での過酸化水素の生成速度 a が $0.060 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 -500 mV に分極した際の生成速度 a' が $0.047 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。したがって、過酸化水素は電解により $a - a' = 0.013 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の速度で還元されことになる。過酸化水素の還元は式 6 に示したとおり 2 価の反応であること、また試験液の容量が 72 ml であったことから、カソード電解をおこなった 3000 秒の間に還元された過酸化水素の相当電気量は以下のとおりとなる。

$$0.013 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 2 \times 74.0 \text{ ml} \times 3.0 \text{ ks} \times 96485 \text{ C mol}^{-1} = 0.56 \text{ C} \quad (12)$$

同じく -800 mV では、

$$(0.063 - 0.041) \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 2 \times 74.5 \text{ ml} \times 3.0 \text{ ks} \times 96485 \text{ C mol}^{-1} = 0.95 \text{ C} \quad (13)$$

となる。なお、 74.0 ml ならびに 74.5 ml は、それぞれ、カソード電解中における試験液の平均の容量である。

図 9 ならびに 10 に、図 7 と図 8 に示した結果の電解中におけるカソード電流の変化を示す。これらの結果を、それぞれ積分して 3000 秒間の電解中に流れたカソード電気量を算出した。その結果、図 8 に示した -500 mV では 0.043 C が、 -800 mV では 0.078 C のカソード電流が生じていた。図 1 の $I = 0$ の分極曲線より、非照射環境の試験溶液中における Ti 電極のカソード電流は、 -500 mV 、 -800 mV のいずれの電極電位においても約 $1 \mu \text{ A cm}^{-2}$ となっている。さらに、図 5 の $t\text{-BuOH}$ を添加した際のカソード電流からも、同じく約 $1 \mu \text{ A cm}^{-2}$ で安定化していることから、ラジカルの生成がない場合、超音波照射の有無は、この電位域でのカソード電流に影響を与えないと推測される。したがって、図 9 ならびに図 10 の結果において、ラジカルあるいはその生成物以外の化学種の還元反応によるカソード電流による電気量は、

$$1 \mu \text{ A cm}^{-2} \times (3.14 \times (0.5 \text{ cm})^2) \times 3.0 \text{ ks} = 2 \text{ mC} \quad (14)$$

と見積もられる。なお 0.5 cm は試験片の半径を示す。

以上より、超音波照射によるラジカルあるいはその生成物の還元によるカソード電気量は、 -500 mV では 0.041 C 、 -800 mV では 0.076 C となった。式 12 ならびに 13 で求めた電気量とこれらとを比較すると、それぞれ 14 ならびに 13 倍大きい。つまり、この結果は、実際に流れたカソード電流の 10 倍以上もの過酸化水素が分解されていたことになる。さらに、図 6 に示した結果 (3. 3 節) より、再結合しなかつた $\cdot \text{OH}$ の約 20% は過酸化水素以外の化学種となった可能性がある。これらの化学種が、 -500 mV あるいは -800 mV で還元される化学種であった場合、カソード電流に対する分解倍率はさらに大きくなる。電極のカソード電流の内、自然状態での電極のアノード溶解速度に相当する分は電極上で生じるため、外部電流として測定することはできない。超音波照射下でのチタン電極の溶解速度を、溶液分析から推定した結果 (昨年度の報告) を図 11 に再掲する。試験液の温度がより高い (60°C) であることを除くと、本実験同じく条件下で測定されている。照射強度 $I=8$ でかつ電位域が -500 から -800 mV での溶解量は 30 ppb である。照射時間が 15 時間であることから、仮にこの反応が 4 価の溶解反応 ($\text{Ti} \rightarrow$

$Ti^{4+} + 4e^-$) で進行したとしても、相当するアノード電気量は $0.11 \mu Acm^{-2}$ に過ぎない。したがって、Ti の溶解反応の対反応として過酸化水素の量はわずかであり、上記の分解倍率に影響を与えるまでには至らない。

このように見かけのカソード電流の 10 倍もの速度で過酸化水素が還元される理由については、現時点では全く不明である。しかし、この結果が実際の処分環境においても適用できるとするならば、酸化種の生成速度を基準に、 γ 線を減衰させるに必要なオーバーパック厚さを見積もっていた従来の推定手法は、過度に保守的であった可能性がある。

次に、本節の測定結果の信頼性を検証するために、予め過酸化水素を添加した試験液中を用い非超音波照射下において、その分解量とカソード電気量の関係を測定した。図 7, 8 の結果では、いずれもカソード電解を開始する時点（実験開始後 1.8ks 後）の過酸化水素濃度は約 $100 \mu mol l^{-1}$ であった。そこで、試験液の初期の過酸化水素濃度はこの濃度を目標に試験液を調整した。実際には、電解開始時点で採取した試験液の H_2O_2 濃度は、 $95.9 \mu mol l^{-1}$ となっていた。電極には白金電極（直径 20mm ϕ ）を使用した。 $-500mV$ vs Ag/AgCl で 2.4ks 間カソード電解をおこない、電解による過酸化水素の濃度変化を測定した。過酸化水素濃度の経時変化を図 1 2 に、同じくカソード電流の変化を図 1 3 に示す。測定終了時の過酸化水素濃度が $48.5 \mu mol l^{-1}$ であったことから、2.4ks の間に分解された過酸化水素の量は以下のとおりとなる。

$$(95.9 - 48.5) \mu mol l^{-1} \times 2 \times 77 ml \times 96485 C mol^{-1} = 0.70 C \quad (15)$$

なお 77 ml は測定中の平均の試験液容量を意味する。一方、2.4ks 間のカソード電流の電気量は 0.42C であった（図 1 3）。したがって、非照射下の白金電極上では、カソード電流に対する過酸化水素の分解倍率は 1.6 倍に過ぎない。照射環境下での Ti 電極の分解倍率は 13~14 倍であったことから、この異常現象は、測定上の問題によるものではないと考えられる。

4. 結論

γ 線照射の模擬環境として超音波照射を用い、同照射下における模擬ベントナイト水中での純チタン電極のカソード分極特性を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 照射下では酸化種が生成され、その強度に応じてカソード電流が増加した。
- (2) カソード電流を増加させた酸化種は、OH ラジカルから生成したものであり、少なくともその 8 割は過酸化水素であることが確認された。
- (3) チタン電極上での OH ラジカルの直接還元は確認できなかった。
- (4) 照射環境下では、あるカソード電流に対し、等価電気量に換算して 10 倍以上の速度で過酸化水素が還元されることが確認された。機構などについては不明であるが、酸化種生成濃度からカソード電流を見積もり従来の手法は、過度に保守的である可能性がある。

文献

- [1] 核燃料サイクル機構編, “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—総論レポート— (JNC TN1400 99-020)”, p.IV-31 (1999)
- [2] A.K.Gangopadhaya, and A.Chakaravorty, J.Chem. Phys., 35, 2206 (1961)
- [3] C.J.Hochanadel, J Phys. Chem. 56, 597 (1952)
- [4] A.E.Alegria, Y.Lion, T.Kondo, and P.Riesz, J Phys. Chem. 93, 4908 (1989)
- [5] R.S.Glass, “Effect of radiation on the chemical environment surrounding waste canisters in proposed repository sites and possible effects on the corrosion process”, Sandia report, SAND-81-1677 (1981)

表 1 試験極材料の化学組成 (mass%).

C	Si	Fe	O	H	N	Ti
0.006	0.008	0.04	0.114	0.001	0.009	Bal.

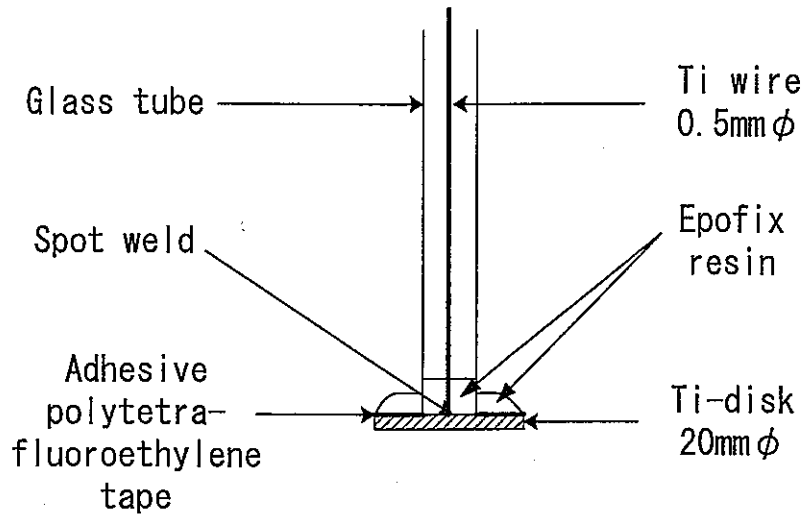


図 1 試験極の形状

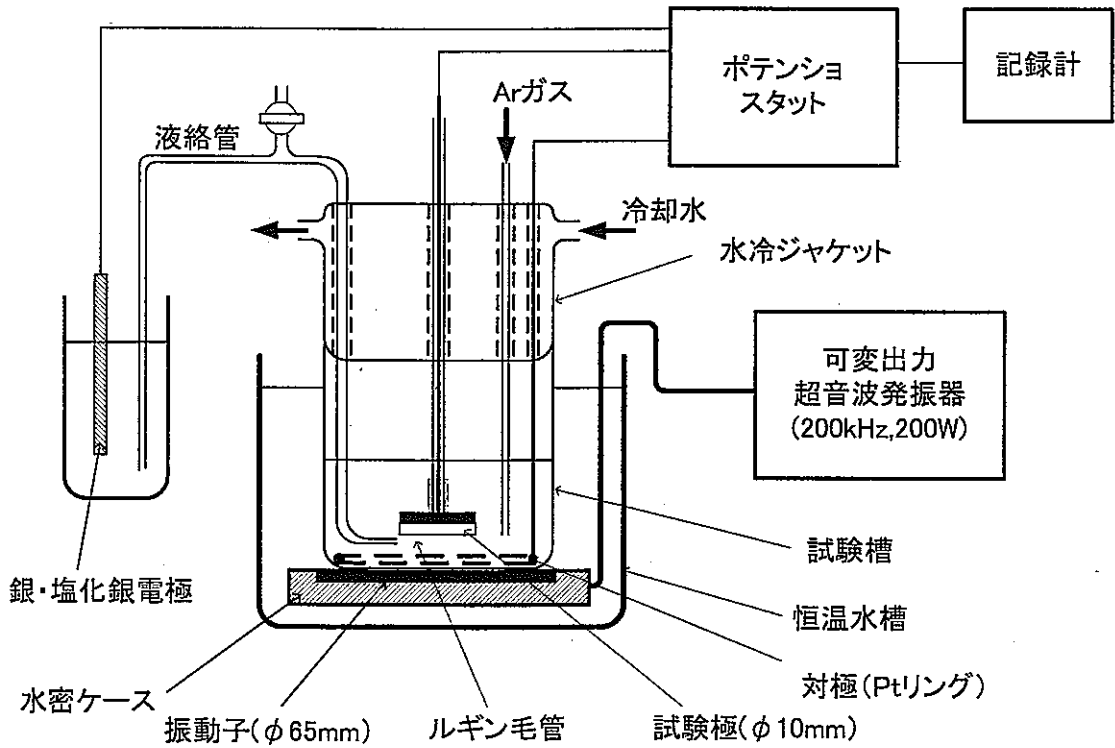


図 2 測定系の概要

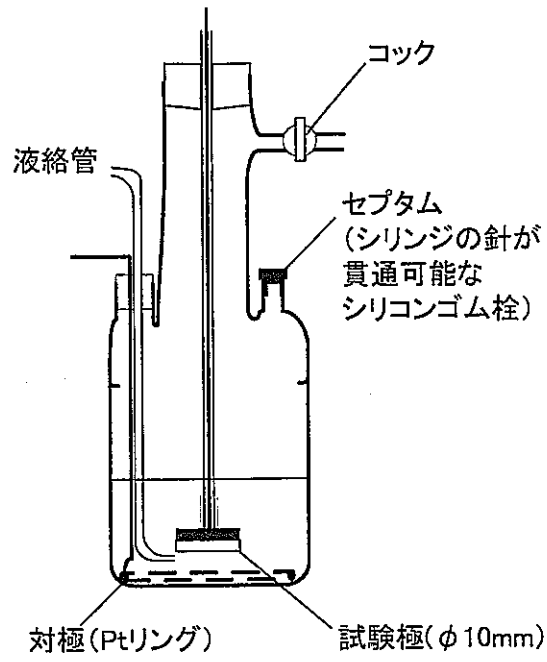


図3 密閉型試験槽の概要

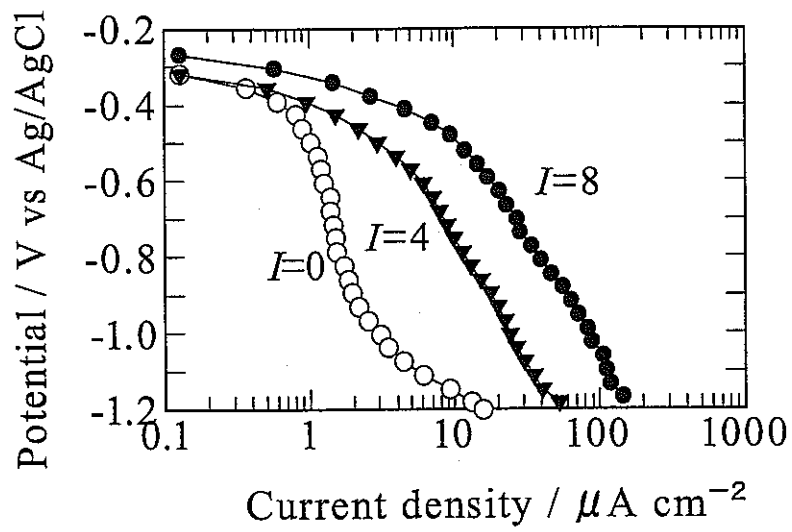


図4 超音波照射強度によるカソード分極曲線の違い

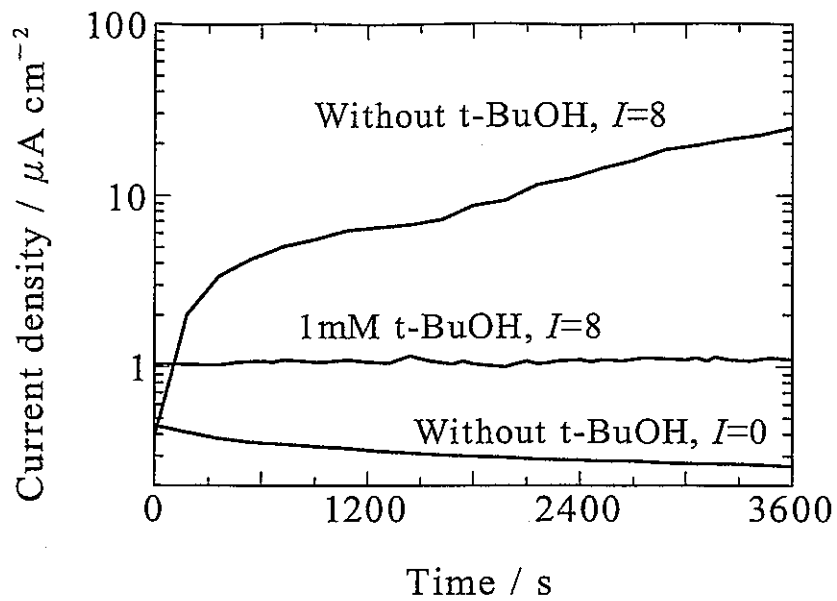


図5 t-BuOH 添加による超音波照射下でのカソード分極曲線の変化
いずれも -500mV vs Ag/AgCl の定電位制御下で $I=8$ の強度の
超音波を照射した際の結果

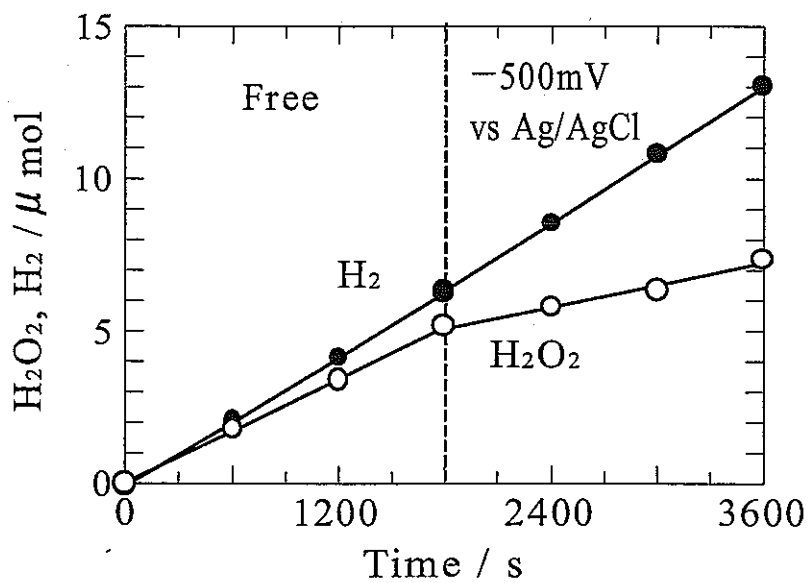


図6 超音波照射下での溶液中の過酸化水素濃度ならびに
気相中での水素ガス濃度の変化

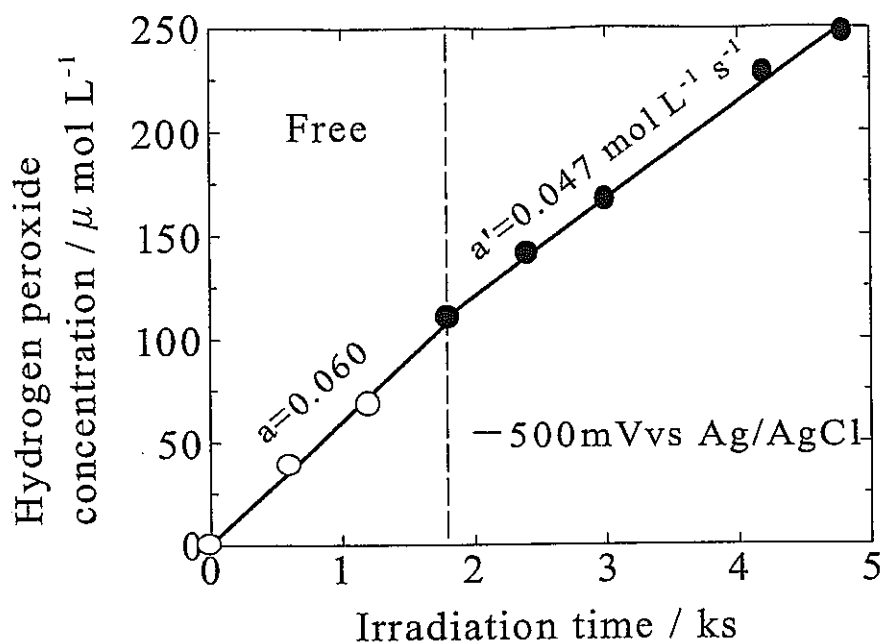


図7 超音波照射下での自然状態とカソード分極下 (-500mV vs Ag/AgCl) における過酸化水素生成速度の違い
 a は自然状態, a' はカソード分極下での過酸化水素の生成速度 ($\mu\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$)

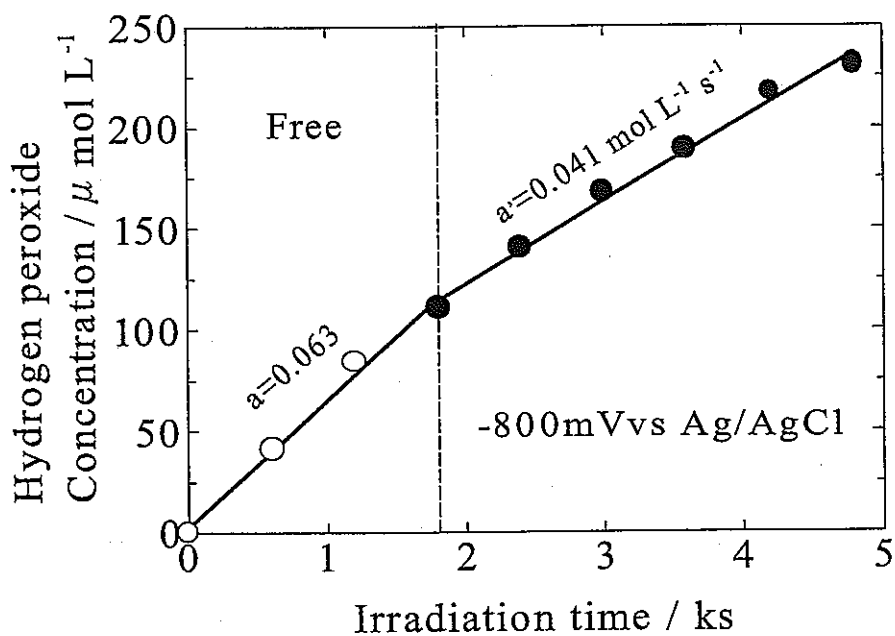


図8 超音波照射下での自然状態とカソード分極下 (-800mV vs Ag/AgCl) における過酸化水素生成速度の違い
 a は自然状態, a' はカソード分極下での過酸化水素の生成速度 ($\mu\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$)

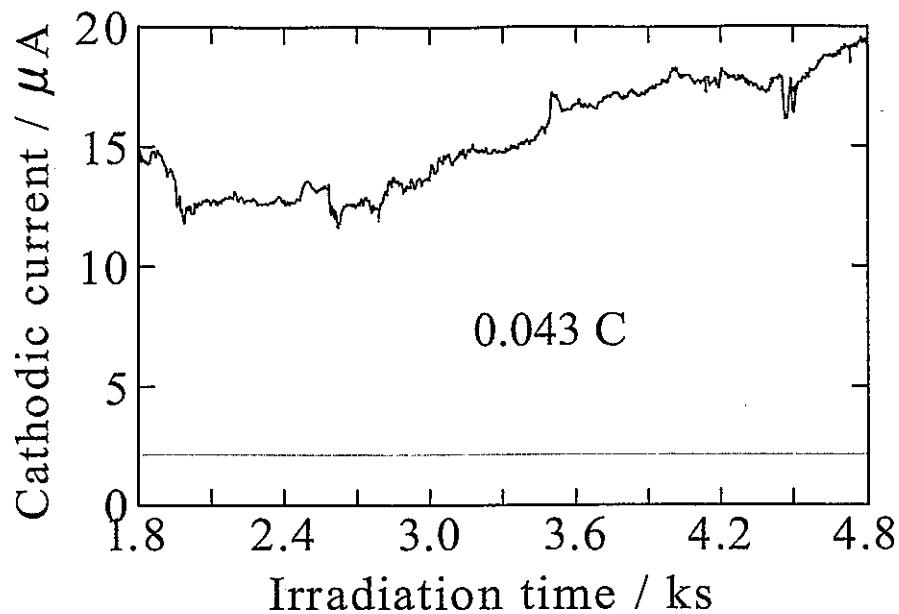


図9 図6の定電位カソード分極時におけるカソード電流の経時変化

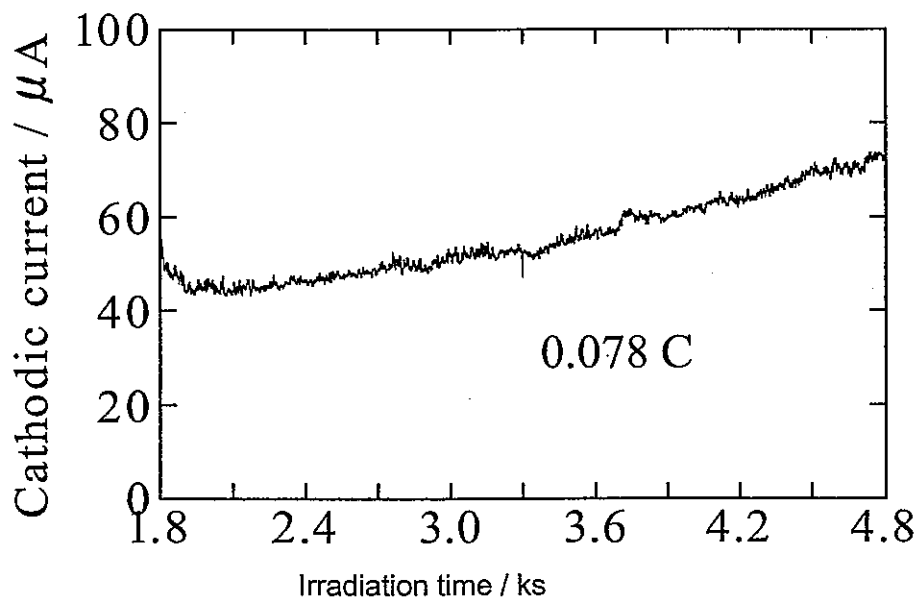


図10 図7の定電位カソード分極時におけるカソード電流の経時変化

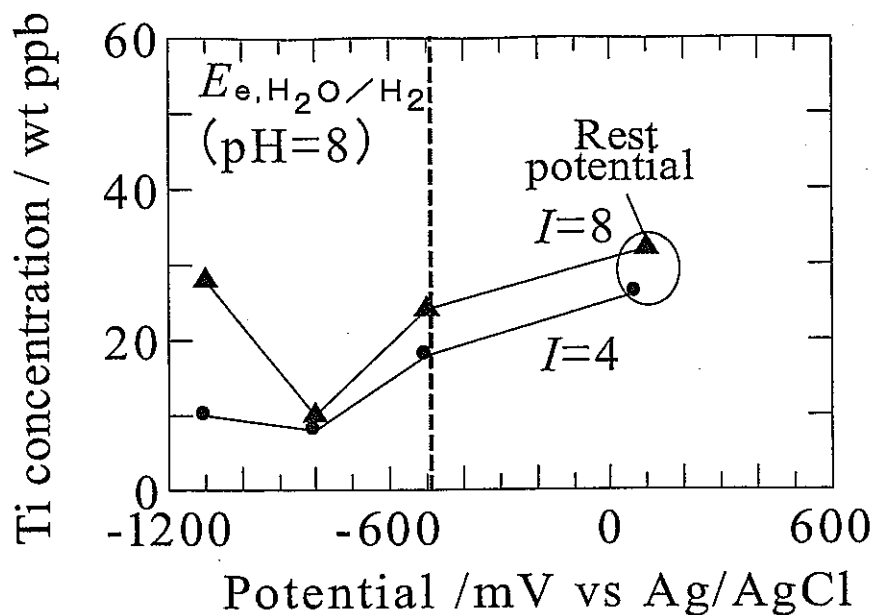


図11 チタン溶出量の電位依存性

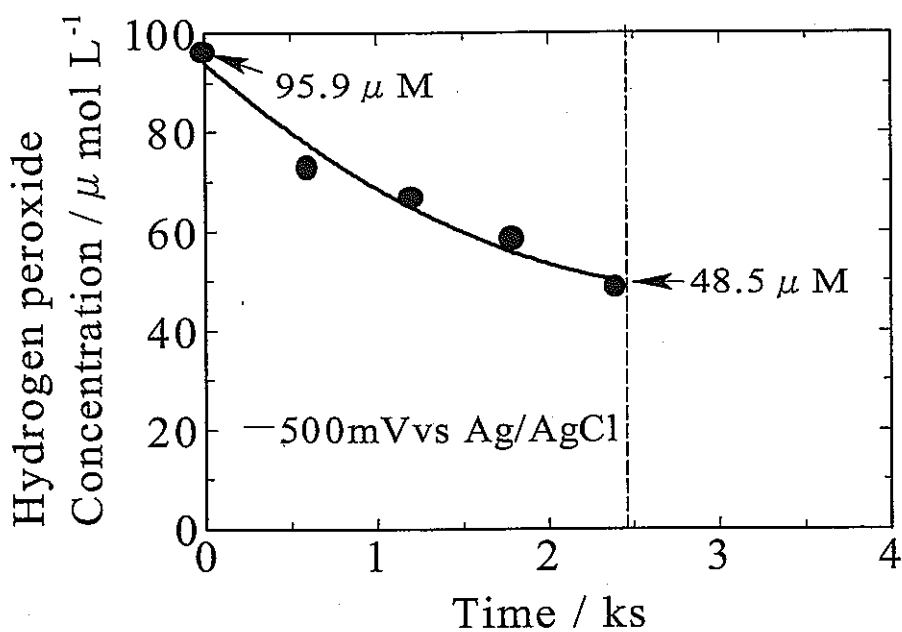


図12 超音波照射なしの環境におけるカソード分極下 (-500mV vs Ag/AgCl) における過酸化水素濃度の経時変化
試験極には直径 20mm ϕ の白金板を使用

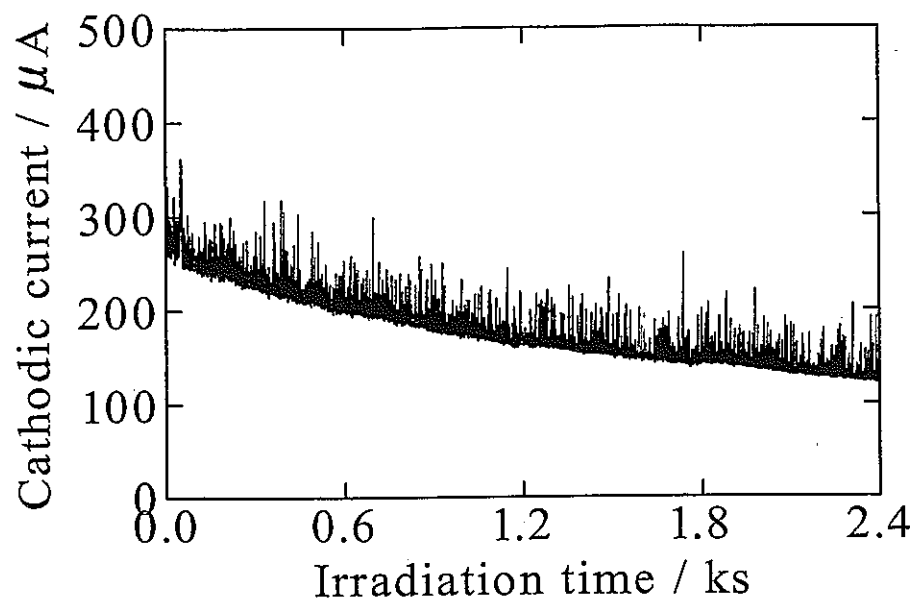


図13 図10にの測定中におけるカソード電流の経時変化