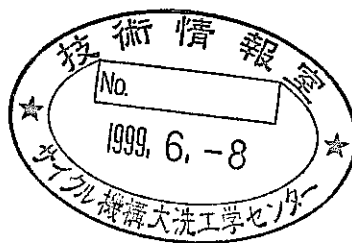


分置

# オーバーパック候補材料の腐食に関する 個別現象解析モデルの研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

1999年2月



社団法人 腐食防食協会

この資料は、核燃料開発サイクル機構の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-0052 東京都港区赤坂1-9-13

核燃料開発サイクル機構

技術協力部 技術管理課

(平成10年度)  
オーバーパック候補材料の腐食に関する  
個別現象解析モデルの研究

柴田俊夫(大阪大), 瀬尾真浩(北大), 杉本克久(東北大)  
水流 徹(東北大), 山川宏二(大阪府大)

要 旨

これまで核燃料サイクル開発機構(旧動燃事業団)が実施してきたオーバーパックに関する研究成果についてレビューし評価を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、個別現象解析モデルの研究をおこなった。

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

---

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

契約番号: 100 D 187

This is a blank page.

## 目 次

1. マグネタイト薄膜のカソード還元速度に及ぼす膜中への添加元素の影響	
杉本克久（東北大）	1
2. ペントナイト接触水中におけるチタン酸化皮膜の性質と安定性の評価	
瀬尾眞浩，安住和久，安井直哉（北大）	17
3. 1) 重炭酸塩環境中における熱処理された炭素鋼の応力腐食割れ発生条件	
柴田俊夫，春名 匠（大阪大）	43
2) 炭素鋼の腐食に伴う水素発生に及ぼすマグネタイトの影響	
柴田俊夫，春名 匠（大阪大）	65
4. 還元条件下におけるチタンの水素吸蔵挙動と耐食性評価	
山川宏二，井上博之（大阪府大）	73
5. 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速速度	
水流 徹，西方 篤（東工大）	85

# マグネタイト薄膜のカソード還元速度に及ぼす 膜中への添加元素の影響

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を地下1000m以深に埋設する地層処分方法の一つとして、我が国では図1に示す地層処分用人工多重バリアの構築が検討されている(1,2)。この地層処分方法のおもな検討課題には、含水圧縮ベントナイト環境中における人工多重バリアの損傷が挙げられる。これはオーバーパック材料が圧縮ベントナイト層中を浸透してきた地下水(ベントナイト接触水)と接触して腐食することに起因する。そこでオーバーパック候補材料には、溶存酸素濃度の低い環境中における腐食速度が遅く、なおかつ機械的性質や加工性に優れている炭素鋼が考えられている。オーバーパック材料に炭素鋼を採用する場合の含水圧縮ベントナイト環境中における腐食特性は、その腐食生成物が圧縮ベントナイト層中へ拡散しにくいため、炭素鋼と圧縮ベントナイト層界面に堆積すると考えられる。そこで炭素鋼表面に腐食生成物として考えられるマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を与えて腐食試験を行った結果、炭素鋼の腐食速度は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の堆積により加速されることが報告(3,4)されている。このことは長期耐食性の保証を必要とするオーバーパック材料として、炭素鋼が適切ではないことを意味している。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の堆積により炭素鋼の腐食が加速される機構は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元溶解反応や水素発生反応などのカソード反応が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の堆積量の増加により活発になり、その結果、炭素鋼の腐食が促進されることが推定される(3,4)。したがって、含水圧縮ベントナイト環境中において $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のカソード反応速度を抑制すれば、炭素鋼の腐食を加速させないようにすることもできると考えられる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のカソード反応速度の抑制方法には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のカソード反応が活性である電位において不活性である金属酸化物を加えることにより $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のカソード反応速度を抑える方法が考えられる。

そこで本研究では、イオンビームスパッタ蒸着(IBSD)法により $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を主成分とした各種複合酸化物薄膜を作製し、薄膜のカソード反応速度を酸性溶液中および模擬ベントナイト接触水中で電気化学的に測定することで評価し、広い電位範囲で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のカソード反応速度を抑制できる複合酸化物薄膜を得ることを目的とする。このような複合酸化物薄膜が得られれば、含水圧縮ベントナイト環境中で高い耐食性を示す低合金鋼を作製するための手がかりが得られると考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

#### 2.1.1 イオンビームスパッタ( IBS )装置

マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )薄膜、および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主成分とした各種複合酸化物薄膜を作製するために、フィラメントカソード(FC)型のスパッタイオンソース(Ion Tech 製, model 3.0-1500-100 IFC)が水平方向に取り付けられているデュアルイオンビームスパッタ(FC型-DIBS)装置を使用した。図2にこの装置の概略図を示した。イオンビームの照射角度が  $45^\circ$  になるようにターゲットを傾斜させて取り付けた。このとき基板面はターゲット面に対して真正面に向き合う。排気には、真空度が  $1.00 \times 10^{-2}$  Torr に達するまではロータリーポンプ(RP)のみの排気系を使用し、それ以降はロータリーポンプとターボ分子ポンプ(TMP)が直列につながれた排気系を使用して真空度を上げた。

本研究での薄膜作製における蒸着条件は、到達真空度を  $2.61 \times 10^{-7}$  Torr よりも高真空中で、動作真空度を  $8.65 \times 10^{-5}$  Torr よりも高真空中で、使用ガスである Ar の流量を 2.0 sccm、スパッタイオンソースのビーム電圧を 750 V、ビーム電流を 15 mA、アクセラレーター電圧を 150 V に設定して行った。また、成膜状態の位置的な不均一さをなくすため、基板ホルダーに接続されたモーターによって基板面を 10 rpm で回転させた。

#### 2.1.2 基板の準備

基板には、ホワイトスライドガラス(高橋技研ガラス(株)製、寸法:  $26 \times 13$  mm)、ポリカーボネイト(PC)板(寸法:  $26 \times 5$  mm)、白金板(寸法:  $26 \times 15$  mm)を用いた。分極試験用および膜厚測定用の基板としてホワイトスライドガラスを用いた。ホワイトスライドガラスの前処理として、基板側面を #320 の耐水研磨紙で湿式研磨したのち、温水アルカリ洗剤(和光純薬工業(株)製、品名: コンタミノン)、温水、精製水、脱気アセトン中で超音波洗浄(300 s)を行った。また、透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の基板としてポリカーボネイト(PC)板を用いた。前処理として、脱気エタノール中で超音波洗浄(300 s)を行った。さらに、誘導結合型プラズマ発光分光分析(ICP-AES)用、分極試験用の基板として白金板を用いた。前処理として、ICP-AES 用は加熱硫酸中で表面浄化した後、脱気アセトン中で超音波洗浄(300 s)を行い、また分極試験用の基板は基板表面をダイヤモンドペースト研磨( $6 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$ )した後、脱気アセトン中で超音波洗浄(300 s)を行った。

全ての基板において、脱気アセトン中で超音波洗浄 (300 s) を行った PTFE テープを基板の先端部に巻き付け、基板ホルダー取り付け部分の保護材とした。

### 2.1.3 ターゲット

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜作製を目的としたターゲットには、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.9 %, 寸法:  $130 \times 130 \times t5$  mm) を使用した。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主成分とする各種複合酸化物薄膜を作製するために、 $\text{ZnO}$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.99 %, 寸法:  $20 \phi \times t5$  mm)、 $\text{TiO}_2$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.9 %, 寸法:  $20 \phi \times t5$  mm)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.99 %, 寸法:  $20 \phi \times t5$  mm)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.9 %, 寸法:  $10 \phi \times t5$  mm)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.9 %, 寸法:  $20 \phi \times t5$  mm)、 $\text{MoO}_2$  タブレット (高純度科学研究所 (株) 製, 純度: 99.9 %, 寸法:  $20 \phi \times t5$  mm) を上述の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットの上に並べて使用した。複合酸化物薄膜の組成はそのタブレットの量に依存するため、タブレットの個数を変えることで複合酸化物薄膜の組成を調整した。

### 2.1.4 試料の膜厚

膜厚測定用の試料は、ガラス基板上の半面をナイフエッジ状のスライドガラス (寸法:  $13 \times 13$  mm) で覆って蒸着させることで得られた。膜厚の測定は、ナイフエッジ状のスライドガラスを取り除いた蒸着物のないガラス基板面と薄膜表面の間の段差を触針粗さ計 (KLA Tencor (株) 製, ALPHA STEP 500) の触針でプロファイルすることによって求めた。

## 2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットを用いた IBSD 法によって作製した薄膜の微細組織の観察と結晶構造の解析を行うために、透過型電子顕微鏡 (JEOL 製, JEM 2000 EX II 型 200kV) を使用した。観察用の試料は、ポリカーボネイト (PC) 基板上に蒸着した薄膜をテトラヒドロフランに浸漬して PC 基板を溶解させ、溶液中に溶けずに残存している薄膜を、Cu シートメッシュで採取したものを試料ホルダーに取り付けて用意した。

## 2.3 誘導結合型プラズマ発光分光分析(ICP-AES)

白金板上に蒸着した複合酸化物薄膜中の金属種の組成分析を行うために、誘導結合型プラズマ発光分光分析装置(セイコー電子工業(株)製, SPS 1200A)を使用した。組成分析用の試料溶液は、白金板上に蒸着した薄膜を $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (5 ml)中で電気化学的に溶解させた後、精製水を加えて 50 ml としたものを用いた。検量線作製およびピークサーチのための溶液は、濃度既知の各種標準溶液を  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  と精製水を用いて作製した。

得られた分析データから、薄膜中の金属種  $i$  の Fe に対するモル分率  $X_i$  は次式

$$X_i = M_i / (M_i + M_{\text{Fe}})$$

(ここで、金属種  $i$  のモル濃度:  $M_i$ 、Fe のモル濃度:  $M_{\text{Fe}}$  とする)で求められる。

## 2.4 電気化学測定

### 2.4.1 分極測定装置

作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜および複合酸化物薄膜のカソード分極の測定には、ルギン毛細管法を用いた電気化学セルに、外部回路としてポテンショスタット(研究室製, model 6600)を接続した装置を使用した。照合電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3.33 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ KCl}$ )電極、対極には白金電極、電解槽にはパイレックスガラス製 H 型セルをそれぞれ用い、298K に保った恒温槽内にセルを設置した。測定方法は、試料電極を溶液に浸漬した瞬間からの自然浸漬電位を 300 s 間ポテンショスタットにより測定した後、この電位より 0.05 V 貴な電位から電位走査速度を  $3.8 \times 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  として電位走査法によりカソード分極を行った。

### 2.4.2 試料電極の作製

全ての試料は電極面積が  $0.33 \times 10^{-4} \sim 0.84 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  になるように電極面の外枠をエポキシ樹脂接着剤で被覆した後、ガラス基板の場合には電極面に電気が流れるように銅膜を巻いてから、黄銅製の基板ホルダーに固定し、さらに PTFE テープを巻き、パラフィン樹脂で被覆したものを使用した。

### 2.4.3 電解液

電解液には、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$  を用いた。全ての電解液は、ピロガロール、KOH の

入ったハルトマン管 3 本を通して精製された  $N_2$  ガスにより、測定前に 3.6 ks 以上脱気して使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料の同定

図 3 に  $Fe_3O_4$  ターゲットを用いて IBSD 法で作製した薄膜の TEM 写真と電子線回折写真を示した。TEM 写真からは結晶粒が観察され、電子線回折写真には回折リングが観察されたことから、このスパッタ蒸着された試料は結晶化していることが確認された。そしてこの試料の結晶構造を解析するために、得られた回折パターンとブラッグの条件にしたがう式： $d = L \lambda / r$  ( $d$ : 格子面間隔,  $L$  および  $\lambda$ : カメラ定数,  $r$ : 回折リングの半径)を用いて回折する格子面の間隔を求め、似た格子面間隔の値をとる ASTM card のデータと比較した。この結果を表 1 に示した。表 1 より、五つの sharp なリングの格子面間隔が ASTM card の  $Fe_3O_4$  の値にほぼ一致していることと、No.3 の強度の高い broad の位置で ASTM card の  $Fe_3O_4$  は二つの回折パターンを持つことから、この薄膜試料はマグネタイト( $Fe_3O_4$ )であると同定できる。

#### 3.2 試料の膜厚および組成

表 2 に IBSD 法によって作製した試料の膜厚と組成(複合酸化物薄膜中の添加酸化物の金属種  $i$  の Fe に対するモル分率)を示した。

#### 3.3 試料の分極挙動

図 4 に、IBSD 法によりガラス基板上に蒸着させた膜厚の異なる  $Fe_3O_4$  薄膜の  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$  溶液中でのカソード分極曲線を示す。この溶液中における  $Fe_3O_4$  の自然浸漬電位は  $0.5 \text{ V}$  付近にあり、この電位からカソード分極するとカソード電流は直線的に増加し  $0 \text{ V}$  付近でピークを示すようになる。さらにカソード分極するとカソード電流は減少し始め、 $-0.2 \text{ V}$  付近でカソード電流は急激に減少し、これ以降カソード分極しても再現

性のある分極曲線は得られなかった。

Vermilyea<sup>(5)</sup> による酸化物の溶解理論に従うと、図 4 より、この溶液中で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面が化学量論組成になる電位は 0V 付近に存在し、それより貴な電位側では表面はカチオン欠乏型の非化学量論組成になり、表面から溶液へのアニオンの脱離反応が律速となる。また、0V より卑な電位では表面はアニオン欠乏型の非化学量論組成になり溶液中へのカチオンの脱離反応が律速となる<sup>(6,7,8,9)</sup>。0.2V 付近で電流が急激に減少したのは、この薄膜におけるカチオン種であると考えられる  $\text{Fe}^{2+}$  の表面層からの脱離反応により、電極表面に新たな酸化物層ができた結果<sup>(9)</sup>と予想される。-0.5V より卑な電位において薄膜の違いによる分極曲線の再現性のなさはこの不安定な組成の酸化物層のためであると考えられる。また膜厚増加によってピークでのカソード電流が増加していることは、腐食生成物の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の堆積量がますますカソード反応速度が増加する<sup>(3,4)</sup>ことを裏付けている。

図 5 に、IBSD 法によりガラス基板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -金属酸化物系各種複合酸化物薄膜の  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$  溶液中でのカソード分極曲線を示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は導電性が大きいいため薄膜電極内部の電圧降下は無視できるほど小さいが、 $\text{TiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ に代表される金属酸化物は比抵抗が非常に高く導電性が低いため、ガラス基板上では薄膜の抵抗による電流を測定している恐れがある。添加金属酸化物の種類によらず各カソード分極曲線がほぼ同一の挙動を示すのは、このためである可能性が高い。そのため、図 5 から還元溶解抑制の正確な評価は困難である。

図 6 に、IBSD 法によりガラス基板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜および白金板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -金属酸化物系各種複合酸化物薄膜の  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$  溶液中でのカソード分極曲線を示す。白金の水素過電圧はかなり低く -0.2V 付近より  $\text{H}_2$  を発生するため、白金基板上で測定される各薄膜の分極曲線は各薄膜の自然浸漬電位  $E_{\text{corr}} \sim -0.2\text{V}$  付近に限られる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  の  $E_{\text{corr}} \sim -0.2\text{V}$  付近までの還元溶解は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の増加によりの抑制される。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{O}_3$  の  $E_{\text{corr}} \sim -0.2\text{V}$  付近までの還元溶解は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の量を増しても抑制されない。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  の  $E_{\text{corr}} \sim -0.2\text{V}$  付近までの還元溶解は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  によってかなり抑制されることが分かる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MoO}_2$  の  $E_{\text{corr}} \sim -0.2\text{V}$  付近までの還元溶解は  $E_{\text{corr}}$  が 0V 付近であるので -0.2V までの電位範囲が狭まり  $\text{MoO}_2$  添加の効果は狭い範囲でしか分からないが、還元溶解は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加以上に抑制されているので、 $\text{MoO}_2$  添加はかなり有効である。

## 4. ま と め

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットを用いて IBSD 法で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜とそれに  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$  を添加した複合酸化物薄膜を作製できた。

(2) 白金基板上のこれらの複合酸化物薄膜のカソード分極曲線から、 $-0.2\text{V} \sim 0.5\text{V}$  の電位範囲では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜への  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の還元溶解を抑制できることが分かった。

## 5. 今 後 の 方 針

(1) 水素過電圧が高く、各種金属酸化物薄膜への影響が少ない分極曲線用の基板を検討する。その候補としてカーボン基板等が考えられる。

(2) その基板により、2元系複合酸化物薄膜の添加金属種のモル濃度を約 20 mol % と約 5 mol % に調製して、 $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$  中でより広い電位範囲におけるカソード分極挙動の測定をし、各電位範囲における添加金属酸化物の影響を比較検討する。

(3) ベントナイト接触水中においてもカソード分極挙動を調べる。

(4) 各電位範囲における添加金属酸化物の特性を見極めて 3元系 および 4元系複合酸化物薄膜を作製し測定することで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の還元溶解を抑制し、水素過電圧を増加させる複合酸化薄膜を作製する。

(5) 炭素鋼を基板とした各種複合酸化物薄膜の分極挙動についても調べる。

(6) 各種複合酸化物薄膜のカソード分極挙動に基づき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  皮膜の還元が起こりにくくまた水素発生もしにくい組成の低合金鋼を作製する。

(7) 新低合金鋼のベントナイト接触水中での耐食性を検討する。

## 参 考 文 献

- (1) 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)
- (2) 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)
- (3) 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)
- (4) 兒島洋一, 藪内 透, 辻川茂男: 材料と環境'98講演集, p. 233 (1998)
- (5) D.A. Vermilyea: J. Electrochem. Soc. 113, 1067 (1966)
- (6) 瀬尾真浩, 佐藤教男: 防食技術, 25, 161 (1976)
- (7) 水流 徹, 財津和久, 春山志郎: 電気化学, 45, 405 (1977)
- (8) 水流 徹, 財津和久, 春山志郎: 電気化学, 49, 119 (1981)
- (9) 高崎新一, 小倉和美, 田村紘基, 永山政一: 材料と環境, 44, 557 (1995)

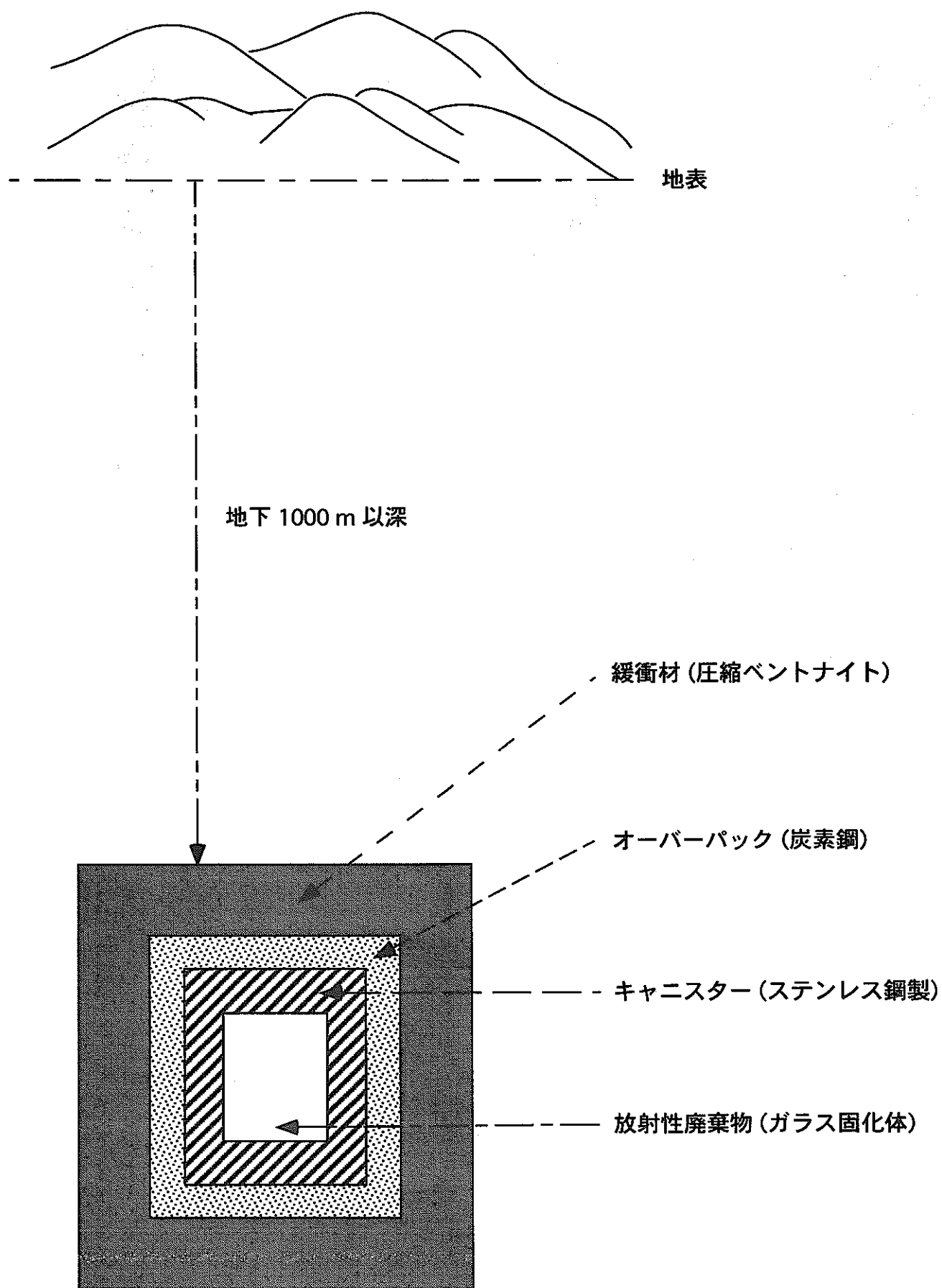


図 1 高レベル放射性廃棄物の地層処分用人工多重バリア

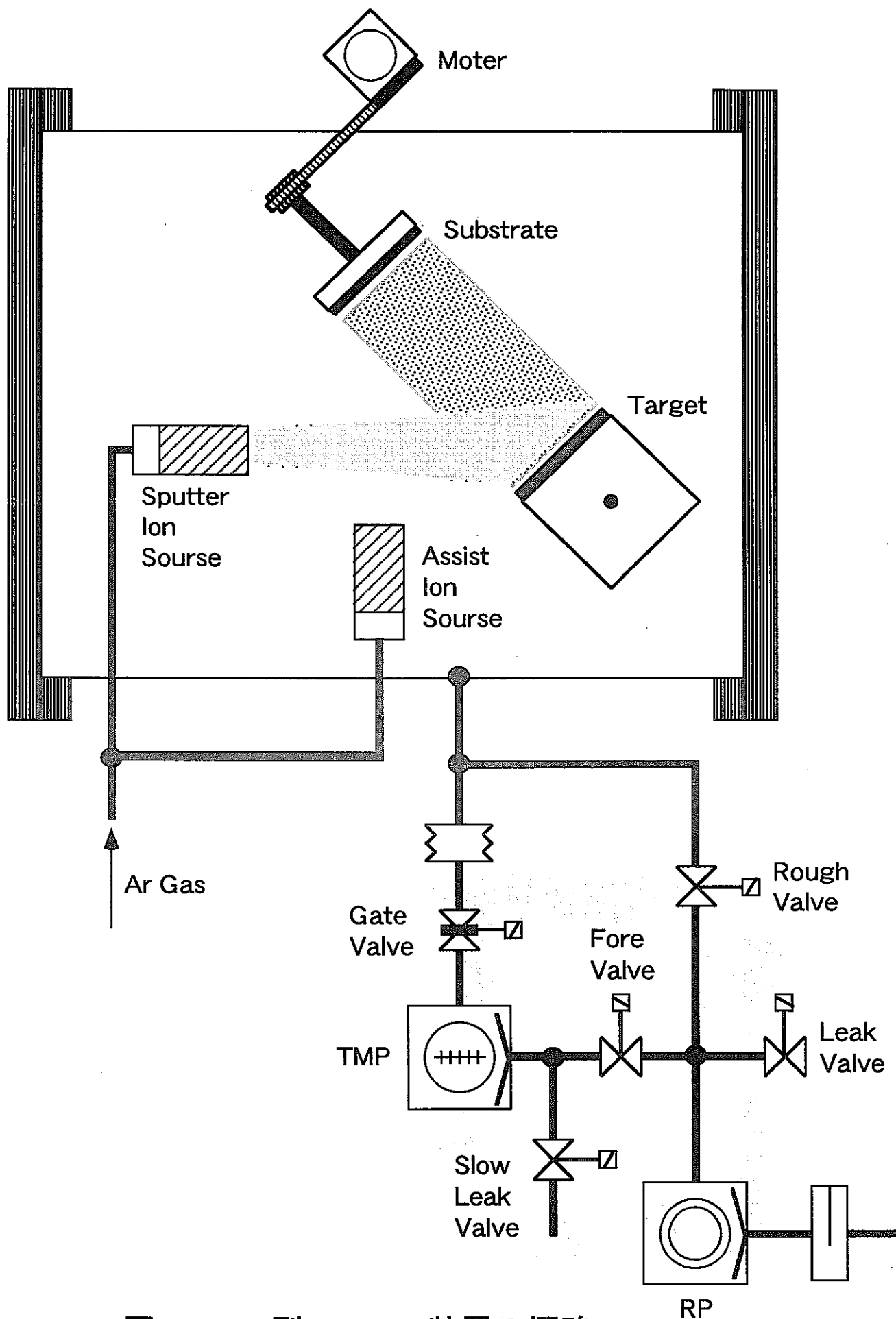
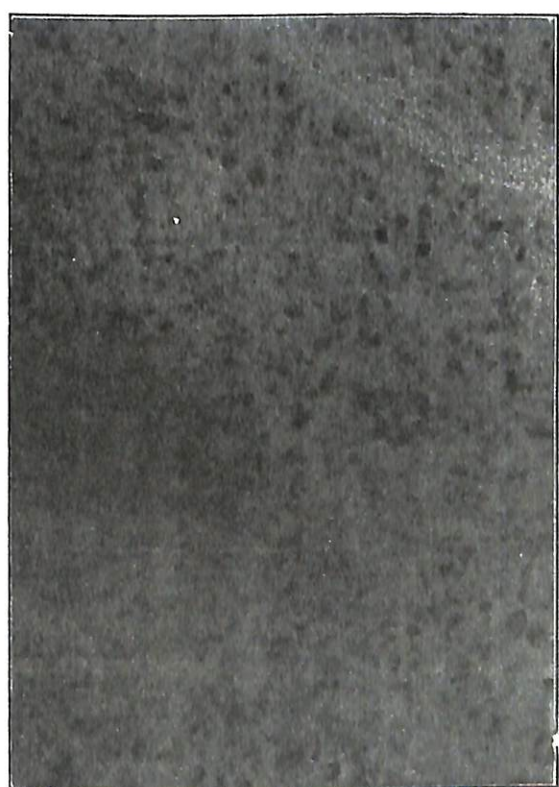
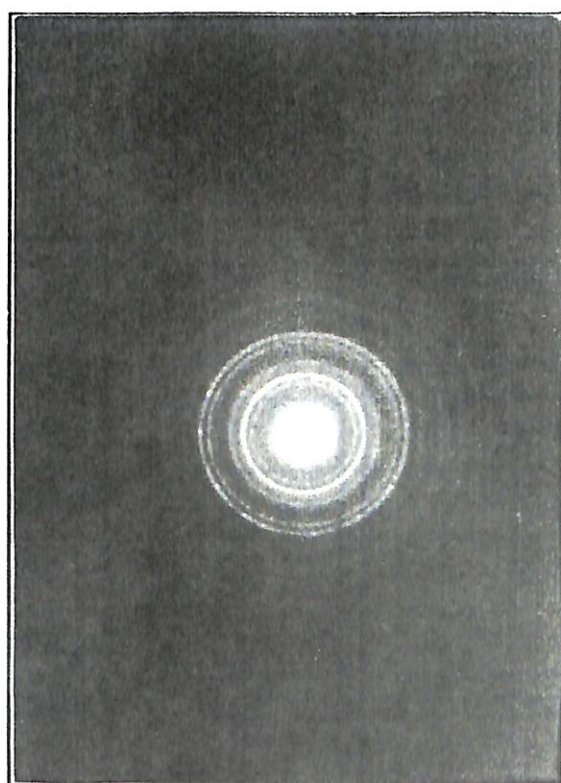


図 2 FC 型 - DIBS 装置の概略



100 nm

(a)



(b)

図 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットを用いたIBSD法によって作製した  
薄膜の (a)TEM像 と (b)電子線回折像

表 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットを用いて IBSD 法により作製した  
薄膜試料と Fe 酸化物/水酸化物との格子面間隔の比較

薄膜試料 IBSD - $\text{Fe}_3\text{O}_4$			ASTM19-629 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	ASTM13-89 $\text{Fe}(\text{OH})_2$	ASTM22-346 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
回折パターン		格子面間隔 d / nm	格子面間隔 d / nm	格子面間隔 d / nm	格子面間隔 d / nm
No.	強度, 幅				
1	w, s	0.4838	0.4850	0.4597	0.480
2	s	0.2963	0.2967	0.2817	0.290
3	b	0.2531	0.2532 0.2424	0.2403	0.256
4	s	0.2100	0.2099		0.220 0.210
5	w, s	0.1722	0.1715	0.1782	0.174
6	s	0.1606	0.1616	0.1629	0.160
7	b	0.1482	0.1485 0.1419 0.1328	0.1535 0.1411 0.1349	0.148
8	w, b	0.1287	0.1281 0.1266		
9	w, b	0.1210	0.1212	0.1203 0.1148	
10	w, b	0.1095	0.1122 0.1093	0.1115	

(※) 回折パターンの No.とは、得られた電子線回折像の回折リングを内側から数えた数のことであり、その強度や幅を w = weak, s = sharp, b = broad で表した。

表 2 IBSD 法により作製した薄膜の膜厚および複合酸化物薄膜の  
添加金属種  $i$  の Fe に対するモル分率

ターゲット - タブレット(個数)	蒸着時間 $t / \text{ks}$	QCM $\Delta \text{freq.} / \text{Hz}$	膜厚 $d / \text{nm}$	モル分率 $X_i / \text{mol\%}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	50	0.000815	53	
	70	0.001278	85	
	120	0.001936	127	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}(4)$	90	0.001572	102	$X_{\text{Zn}} : 22.0$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}(6)$	90	0.001501	102	$X_{\text{Zn}} : 34.6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{TiO}_2(6)$	90	0.001112	78	$X_{\text{Ti}} : 13.0$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{TiO}_2(9)$	90	0.001025	78	$X_{\text{Ti}} : 20.5$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3(4)$	80	0.001256	85	$X_{\text{Al}} : 18.3$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3(5)$	80	0.001299	88	$X_{\text{Al}} : 25.4$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3(15)$	90	0.001301	86	$X_{\text{Mn}} : 9.0$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3(20)$	85	0.001232	80	$X_{\text{Mn}} : 14.2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3(6)$	80	0.001238	78	$X_{\text{Cr}} : 20.6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_2(7)$	75	0.001267	82	$X_{\text{Mo}} : 27.9$

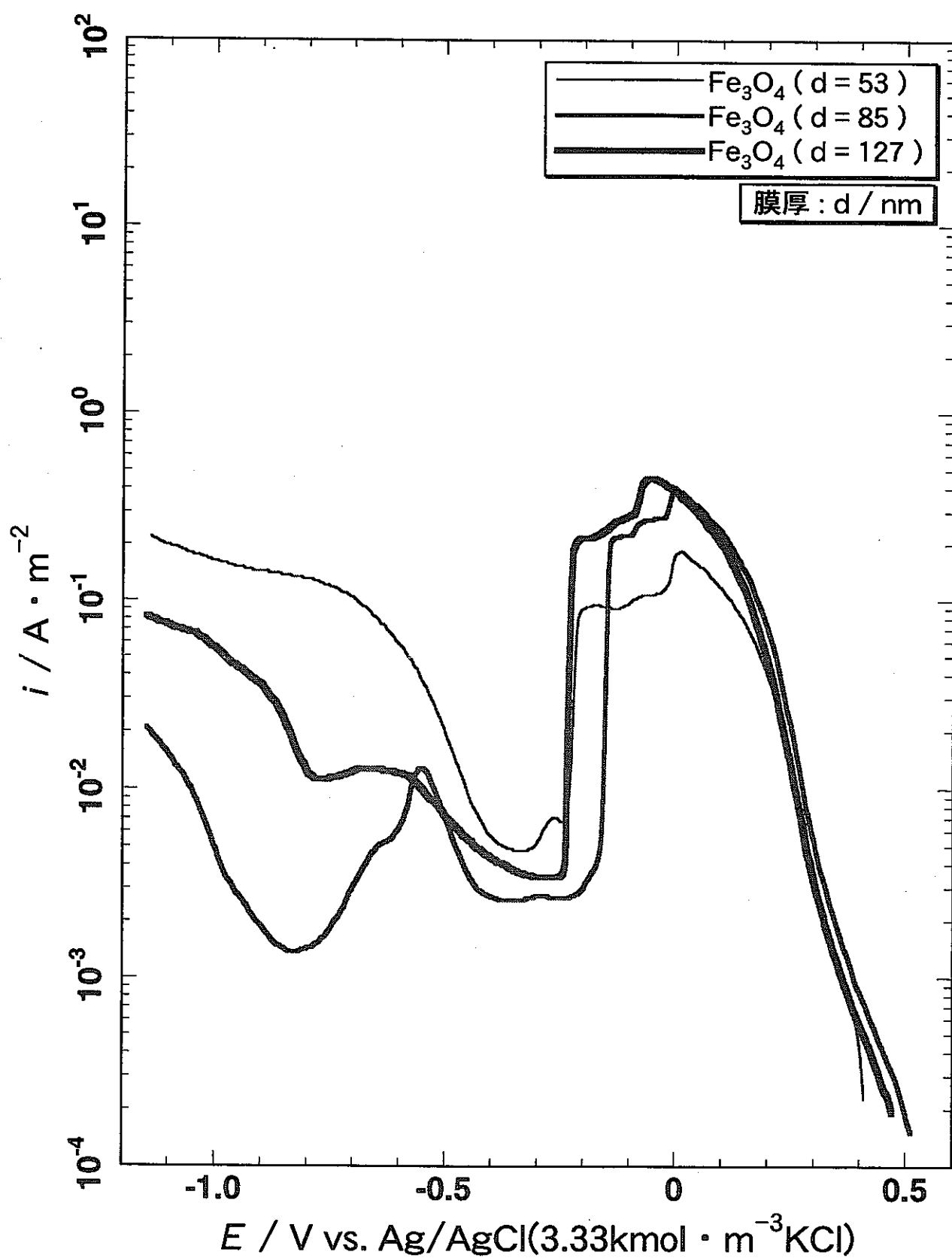


図 4 IBSD 法によりガラス基板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$  溶液中におけるカソード分極曲線

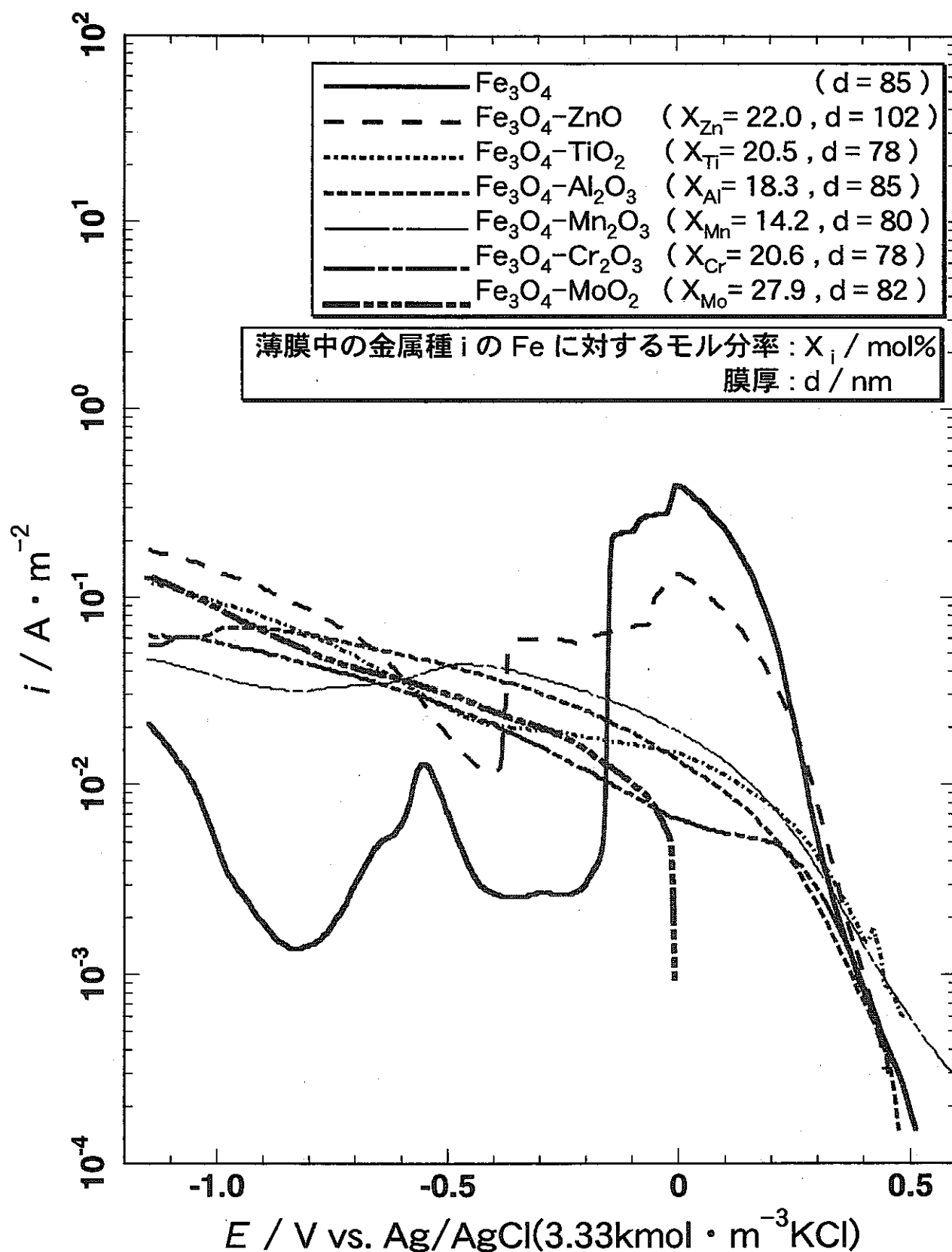


図5 IBSD 法によりガラス基板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜  
および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -金属酸化物 系各種複合酸化物薄膜の  
 $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{HCl}$  溶液中におけるカソード分極曲線

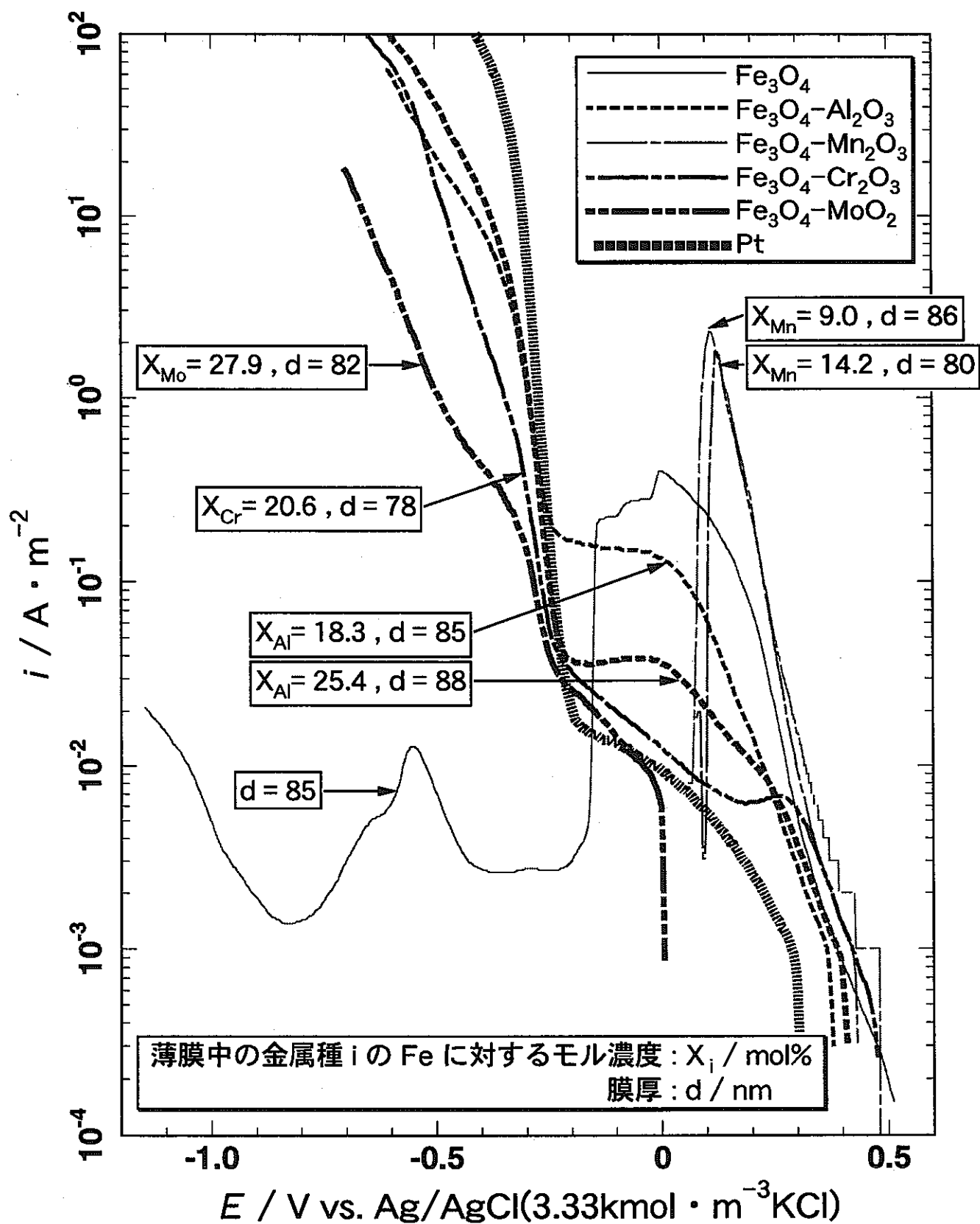


図 6 IBSD 法によりガラス基板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜および  
 白金板上に蒸着した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -金属酸化物系各種複合酸化物薄膜の  
 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$  溶液中におけるカソード分極曲線

# ベントナイト接触水におけるチタン酸化物皮膜の性質と安定性の評価

北海道大学大学院 工学研究科 瀬尾眞浩、安住和久、安井直哉

## 1. 緒 言

これまで各種の還元性水溶液環境におけるチタン表面の酸化物皮膜の安定性評価を行ってきた。その結果、脱気したホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液環境で長時間チタンを自然浸漬状態においた場合チタン上の酸化物皮膜が成長すること、人為的に生成したアノード酸化物皮膜は、自然浸漬電位付近で分極すると時間とともに変質すること、その変質速度は炭酸イオンを含む溶液中で大きいこと等を示してきた。実環境により近いベントナイト接触水中においても、長時間浸漬中の酸化物皮膜の成長は認められるものの、電位の経時変化が他の溶液よりも不安定であること、電極インピーダンス応答より表面酸化物皮膜が薄く、また成長が遅いことが推定された。即ち、ベントナイト接触水中で生成されるアノード酸化物皮膜の組成や物性が異なることが示唆された。このためここでは、特にベントナイト接触水中におけるチタン・アノード酸化物皮膜の特性評価を試みた。

## 2. 実 験

実験方法は前報<sup>1-3)</sup>に示した。溶液はホウ酸塩水溶液 ( $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ , pH9.84)、炭酸塩水溶液 ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{CO}_3$ , pH9.9)、炭酸水素ナトリウム水溶液 ( $7.99 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ , pH9.3)、ベントナイト接触水 (ベントナイト懸濁液を 8000 rpm, 1.2 ks で遠心分離, pH10.2)、模擬ベントナイト接触水 ( $5.72 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ , pH9.0)、硫酸ナトリウム水溶液 ( $5.72 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH9.3)、炭酸水素ナトリウム水溶液 ( $7.99 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ , pH9.8) を用いた。溶液温度は、特に指定しない限り 298K である。電気容量 C の値は 10Hz のインピーダンス・データより計算した。試料表面観察には AFM (Digital Instruments 社製 NanoScope-III 型、コンタクトモード) を使用した。

## 3. 結 果

### 3.1 各種水溶液中におけるチタンの AFM 像

前報で報告した長時間浸漬 (298K あるいは 353K で約 20 週間) 後のチタン表面の AFM 像を図 1-2 に示す。図 1 a (研摩試料を 298K で浸漬) では、ホウ酸塩水溶液中で若干表面粗度が増加しているが、他溶液はそれほどでもない。これに対して図 1 b (研摩試料を 353K で浸漬) では、ホウ酸塩水溶液中での表面粗度が 298K の場合よりも増加しているが、これは腐食あるいは酸化物成長によるものと思われる。この様な表面の凹凸は、酸化物の結晶化 (結晶粒成長) にともない観察されることがある。これに対して炭酸塩水溶液とベントナイト接触水中では表面粗度が小さい。前報で示した  $C^{-1}$  の経時変化より、ベントナイト接触水中では浸漬中の皮膜厚増加は少ないと思われるので、表面はそれほど変化していないのであろう。

図 2 a (アノード酸化試料を 298K で浸漬) で、ホウ酸塩および炭酸塩水溶液中で見られる表面の凹凸は、アノード酸化物皮膜の成長によるものであろう。ベントナイト接触水中では、

他の溶液より凹凸が小さい。これは後に示すインピーダンスの結果より、皮膜が他の溶液中ほど成長しないためと思われる。図 2 b (アノード酸化試料を 353K で浸漬) では、炭酸塩水溶液中の場合、298K よりも粗度が若干減少しているようである。ベントナイト接触水中では、幾分粗度が増加するものの、他の溶液よりも小さいままである。これらの結果から、ベントナイト接触水中のアノード酸化物皮膜の構造あるいは組成は、他の溶液中とは異なることが示唆される。

### 3.2 各種水溶液中におけるインピーダンス応答の比較

図 3 に、ベントナイト接触水および模擬ベントナイト水中での  $C^{-1}$  の経時変化を示す。ベントナイト接触水中では  $C^{-1}$  の初期値のばらつきが大きい。この原因は、溶液の電解質濃度が低いために溶液抵抗が高く、また時間とともに濃度が徐々に増加するために溶液抵抗が変化する事などが考えられる。模擬ベントナイト接触水中では、特に -0.5V で分極した場合の変化が著しいことから、皮膜中への水素の侵入速度が大きいことが示唆される。これらのデータを前報で示したホウ酸塩あるいは炭酸塩水溶液中の結果と比べると、ベントナイト接触水中における皮膜の変質速度は他の水溶液中よりも大きいようである。この原因が溶液に含まれる硫酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム水溶液のどちらのイオン種によるものかを特定するため、硫酸ナトリウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液中でそれぞれアノード酸化物皮膜を生成し、0.0V で分極した際のインピーダンス応答の経時変化を測定した。図 4 の結果では、炭酸水素ナトリウム水溶液では  $C^{-1}$  は 60s 以内に幾分減少するが、60s 以後も時間とともに減少して行く。これに対して硫酸ナトリウム水溶液中では、 $C^{-1}$  は 60s 以内に大きく減少してしまう。このことから、前回報告したベントナイト接触水中におけるチタン・アノード酸化物皮膜の速い変質は、硫酸イオンの影響であると推定される。

図 5 に、6.0V でアノード酸化物皮膜を生成し、0.0V で分極した際の  $C^{-1}$  の経時変化をまとめた。図 5 a は各水溶液中で皮膜生成と分極を行った結果、図 5 b はホウ酸塩水溶液中で皮膜生成後に溶液を交換して分極した結果である。図 5 a では、溶液の種類により  $C^{-1}$  の初期値が異なることから、酸化物皮膜（または空間電荷層）の厚さが異なると推定される。硫酸ナトリウムを含むベントナイト接触水、模擬ベントナイト接触水、硫酸ナトリウム水溶液中で初期に  $C^{-1}$  の大きな減少が見られる。図 5 b では、皮膜の生成条件が同じため  $C^{-1}$  の初期値は等しい。この場合もやはり、硫酸ナトリウムを含む水溶液中で初期の  $C^{-1}$  の減少が見られる。これらの結果からも、硫酸ナトリウム水溶液の皮膜変質に対する寄与が大きいことがわかる。

図 6 に、各種の水溶液中で生成したアノード酸化物皮膜の電気容量の逆数  $C^{-1}$  の皮膜生成電位  $\phi_f$  に対する依存性を示す。ホウ酸塩、炭酸塩、炭酸水素ナトリウムの各水溶液中では  $C^{-1}$  はほぼ同じ電位依存性を示すが、ベントナイト接触水、模擬ベントナイト接触水、ならびに硫酸ナトリウム水溶液中では高電位側で  $C^{-1}$  の減少が見られる。従って、硫酸ナトリウムを含む水溶液中で生成したアノード酸化物皮膜（または空間電荷層）の厚さは他の水溶液中よりも薄いことが示唆される。図 7 に、それぞれの水溶液中で生成した皮膜のドナー密度  $N_D$  の  $\phi_f$  依存性を示す。ホウ酸塩ならびに炭酸塩水溶液中では  $N_D$  が  $\phi_f$  とともに減少するのに対して、ベントナイト接触水中では 4.5V 付近から増加に転じている。硫酸ナトリウム水溶液中で

は $N_D$ の増加はさらに大きく、硫酸イオンが皮膜の物性・構造に大きな影響を与えているのは明らかである。硫酸ナトリウム水溶液中で4.5V以上で生成した皮膜の $C^{-1}$ が小さく $N_D$ が大きいことから、皮膜の電子的なバリア性が低くなっていることが示唆される。なお、 $N_D$ が大きくなればより薄い皮膜厚で電場を保持できるため、図6における4.5V以上の $C_L^{-1}$ の減少と、図7における $N_D$ の増加が対応していると考えられる。しかし現時点では、硫酸ナトリウム水溶液中におけるアノード酸化皮膜の実際の厚さは不明である。

このように、硫酸イオン存在下では4.5V以上で生成した皮膜のバリア性が低くなることから、図3-5で示した皮膜の変質は、このような皮膜の低いバリア性に原因がある可能性がある。図8に硫酸ナトリウム水溶液中、4.0Vで皮膜生成した後に同じ溶液中で0.0Vで分極した結果を示す。初期に $C^{-1}$ が減少するが、その減少量は図4bの6.0Vで生成した皮膜ほどは大きくはなく、また60s以降でも $C^{-1}$ が徐々に減少している。これらの比較より、4.0Vで生成した皮膜は、6.0Vで生成した皮膜よりも変質が遅いことが確認された。

### 3.3 ベントナイト接触水および硫酸ナトリウム水溶液中におけるチタンの分極特性

図9に、模擬ベントナイト水溶液中におけるチタンの分極特性を示す。前報で示したホウ酸塩水溶液、炭酸塩水溶液、およびベントナイト接触水中の分極曲線と比較すると、(1) -0.5 ~ 2.0 V、-0.5 ~ 6.0 Vの電位走査では分極電流は同程度、(2) -0.5 ~ 9.0 Vでは分極電流が非常に大きく、特にカソード側の電流の大きさが目立つ。(2)の結果は、図5および6で示した結果、即ちベントナイト接触水中で高電位側で生成した皮膜が薄く、またバリア性が低いという知見と一致する。すなわち、9.0Vまでのアノード分極で生成した皮膜はバリア性が低く、カソード還元を受けやすいと考えられる。図10に示した硫酸ナトリウム水溶液中における分極特性でも、同様の結果が得られた。

## 4. 結 論

以上示したように、ベントナイト接触水中におけるチタンのアノード酸化皮膜の変質速度（バリア性の低下速度）は大きい、これは硫酸イオンの寄与によるものと思われる。硫酸イオンは、アノード酸化皮膜の生成時に皮膜に取り込まれて結晶化の進行を遅らせるとともに皮膜中の欠陥濃度を上げてバリア性を低下させる可能性がある。またいったん成長した皮膜に対しても、変質（皮膜の一部還元、水素吸収など）を促進する効果があるようである。従って、硫酸イオンを含む中性水溶液中におけるチタンの腐食挙動ならびに酸化皮膜の安定性評価が重要であると思われる。

## 参考文献

- 1) 瀬尾真浩, 安住和久, 山本源一, 「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 (1996) p.85
- 2) 瀬尾真浩, 安住和久, 安井直哉, 同 PNC ZJ1560 97-001, 腐食防食協会 (1997) p.71
- 3) 瀬尾真浩, 安住和久, 安井直哉, 同 PNC ZJ1560 98-001, 腐食防食協会 (1998) p.99

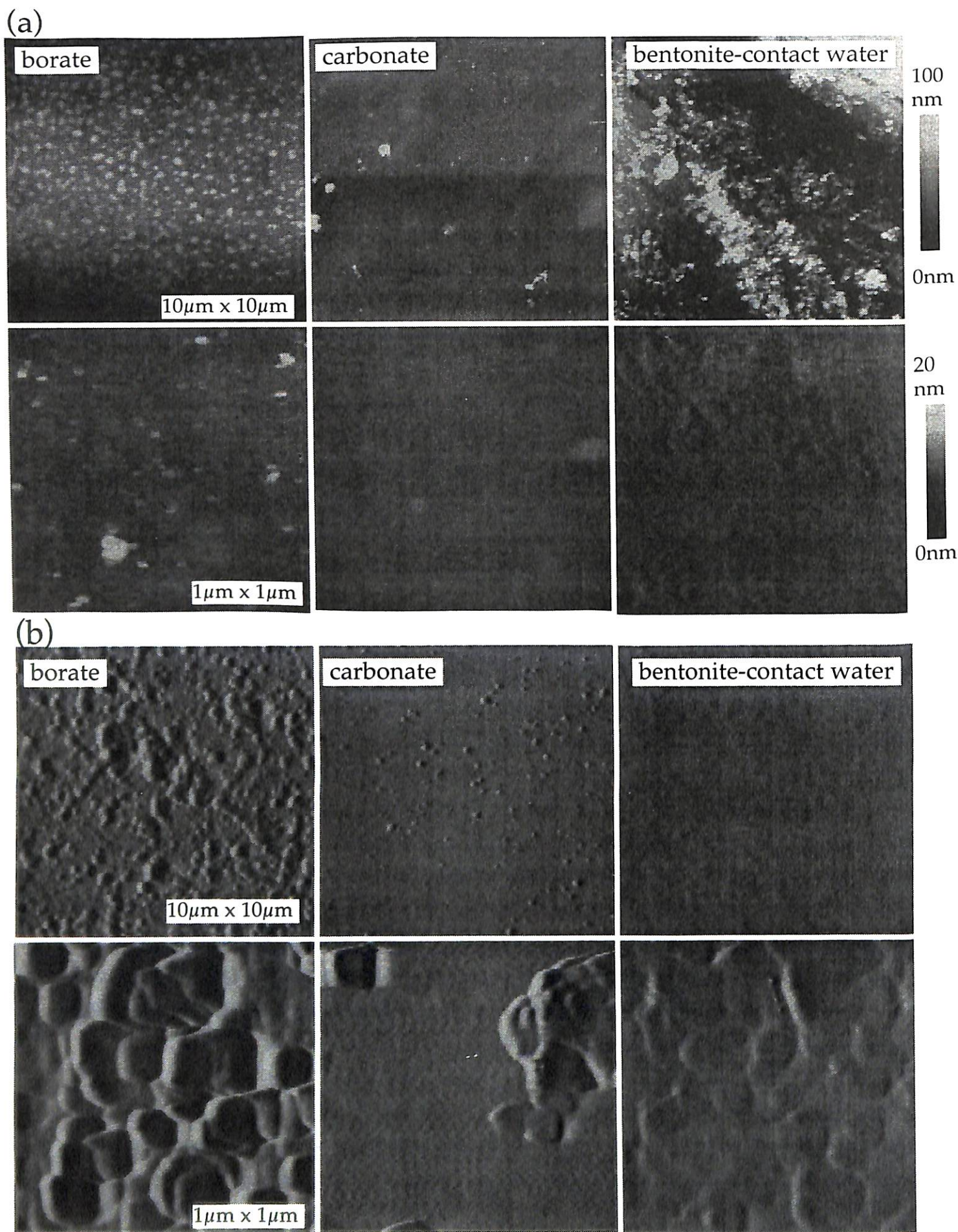


図1 機械研磨したチタンを脱気した各種水溶液中に約20週間浸漬した後のAFM像。溶液はホウ酸塩水溶液、炭酸塩水溶液、ベントナイト接触水、浸漬温度は (a) 298K, (b) 353K。

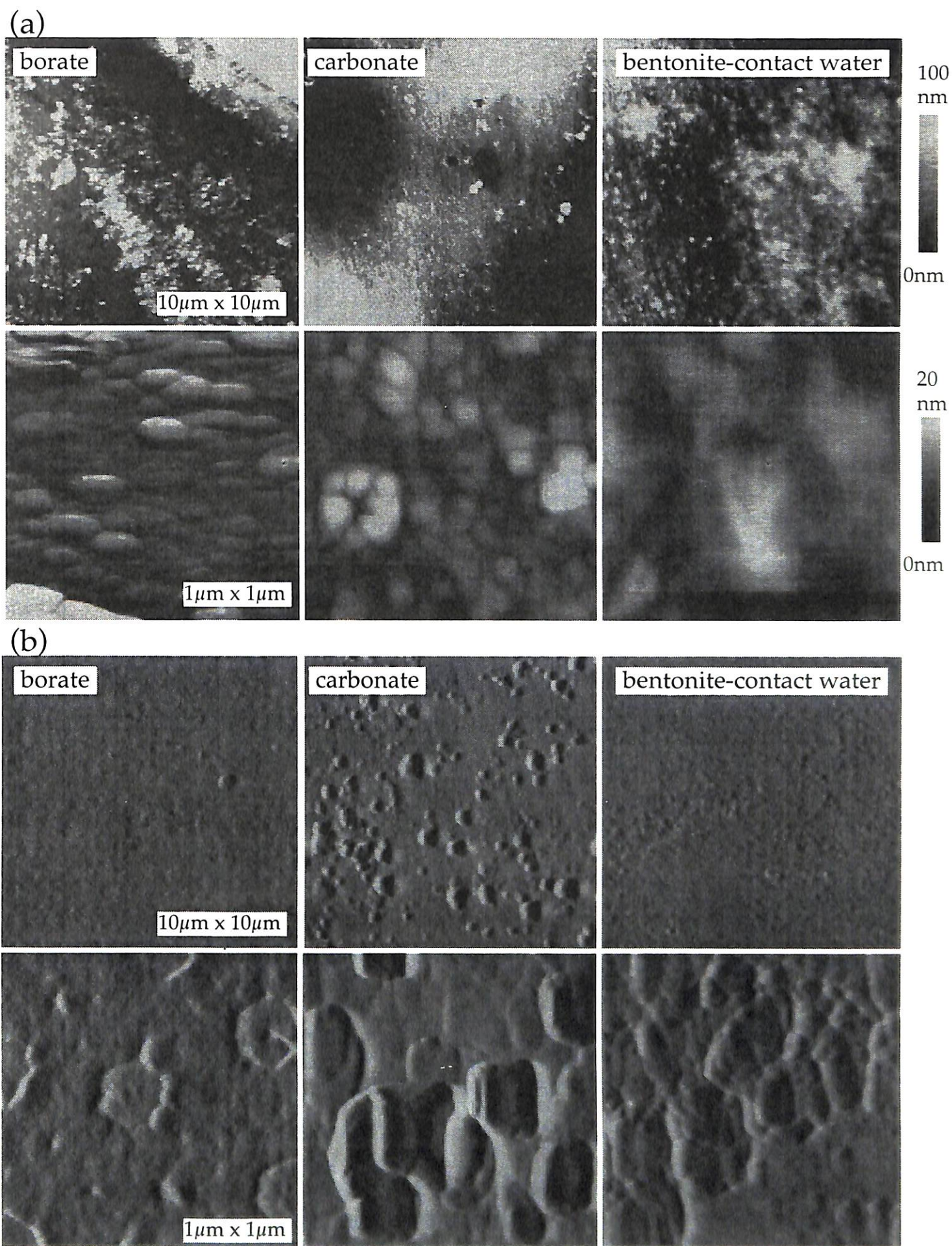


図2 アノード酸化処理 (6V, 3.6ks) したチタンを脱気した各種水溶液中に約20週間浸漬した後のAFM像。溶液はホウ酸塩水溶液、炭酸塩水溶液、ベントナイト接触水、浸漬温度は (a) 298K, (b) 353K。

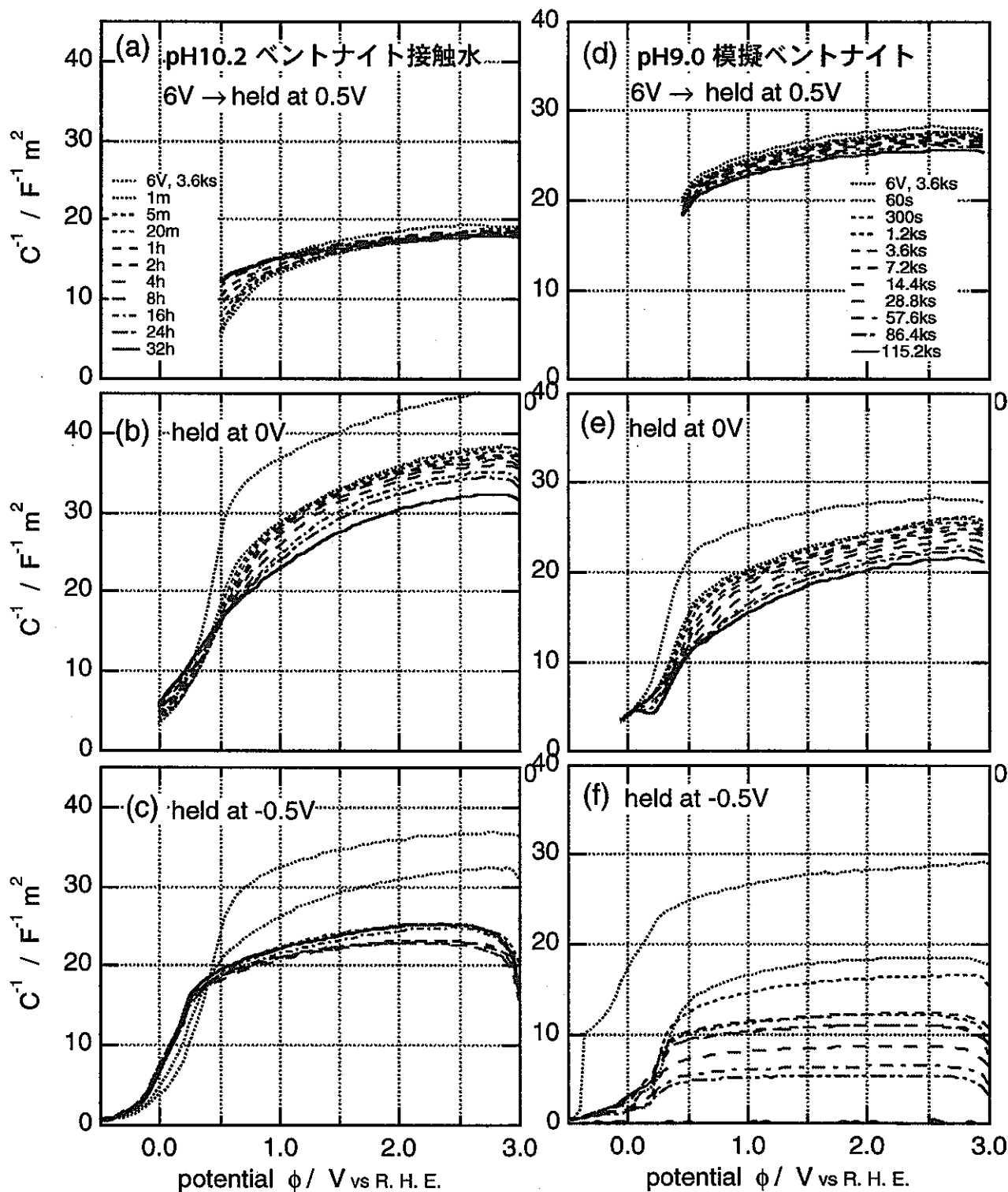


図3 298K、pH10.2 ベントナイト接触水中(a-c)、およびpH9.0 模擬ベントナイト接触水中(d-f)におけるチタン・アノード酸化物皮膜の空間電荷層容量  $C^1$  の経時変化。6V, 3.6ks の定電位アノード分極で酸化物皮膜を生成後、電位を(a,d) 0.5V、(b,e) 0.0V、(c,f) -0.5V で保持した。

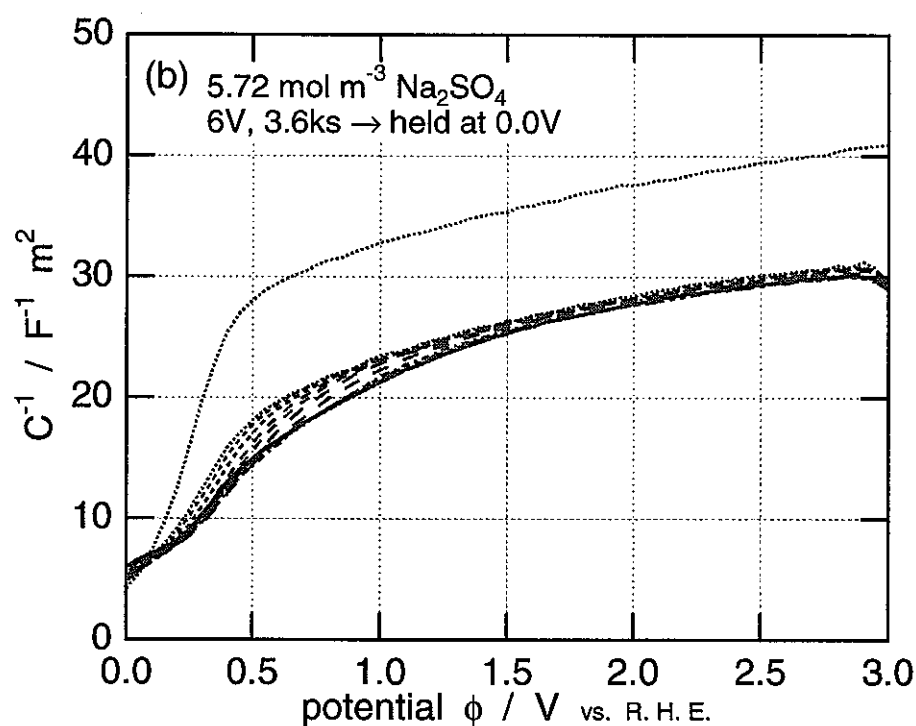
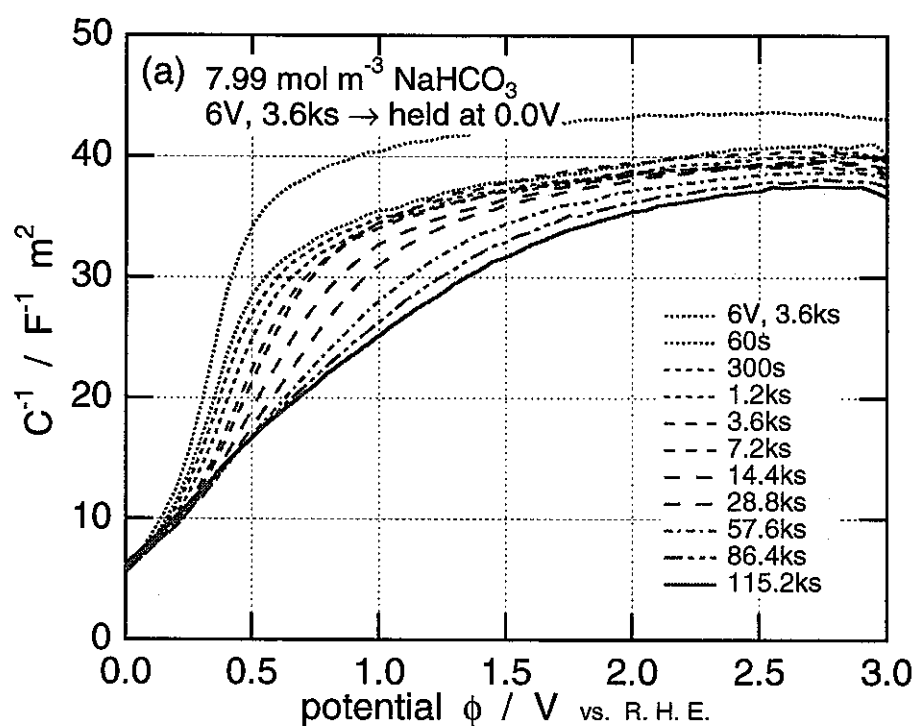


図4 (a) 炭酸水素ナトリウム水溶液 ( $7.99 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ , pH9.3)、および (b) 硫酸ナトリウム水溶液 ( $5.72 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH9.8) 中において、定電位分極 ( $6 \text{ V}, 3.6 \text{ ks}$ ) で皮膜生成後、 $0.0 \text{ V}$  で分極した際の、チタン・アノード酸化物皮膜の空間電荷層容量の逆数  $C^{-1}$  の経時変化。

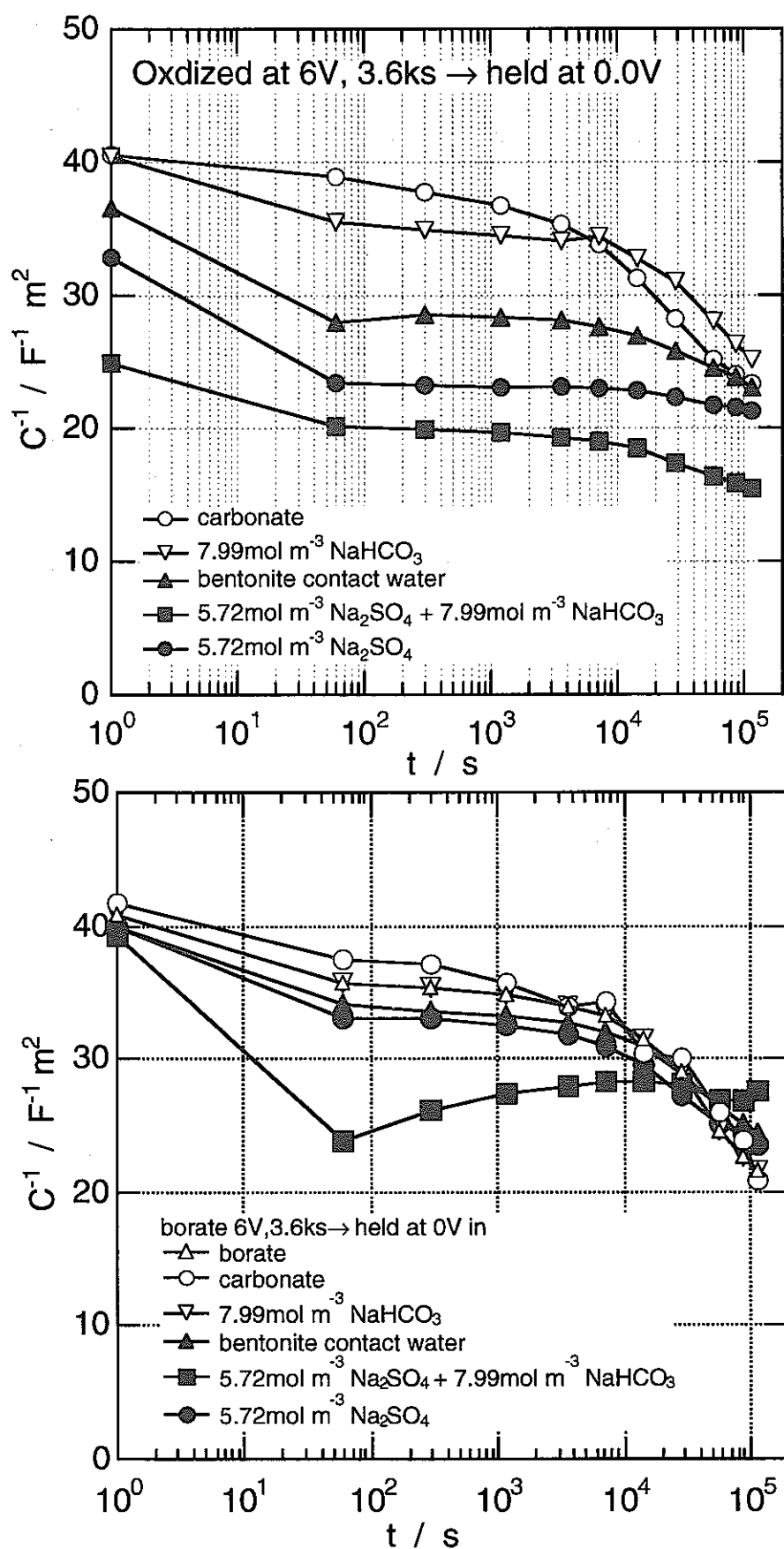


図5 各種水溶液中における、チタン・アノード酸化物皮膜の空間電荷層容量の逆数  $C^{-1}$  の経時変化。皮膜を (a) 各種水溶液中、(b) ホウ酸塩水溶液中 において定電位分極 (6 V, 3.6 ks) で生成した後、各種水溶液中で 0.0 V で分極した。C は 1.0 V における値。

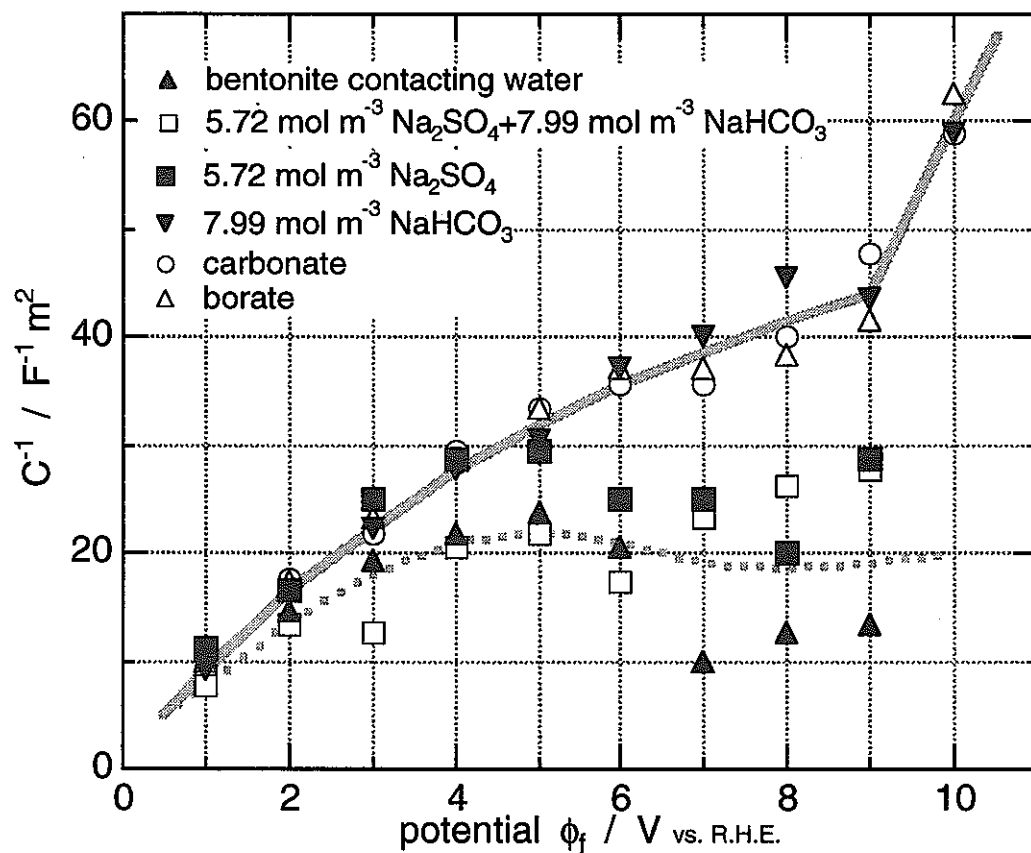


図6 各種水溶液中におけるチタン・アノード酸化物皮膜の空間電荷層容量の逆数  $C^{-1}$  と皮膜生成電位との関係。電位を 1V から 10V まで段階的に上げ、各電位で 3.6ks 定電位分極した後インピーダンスを測定した。

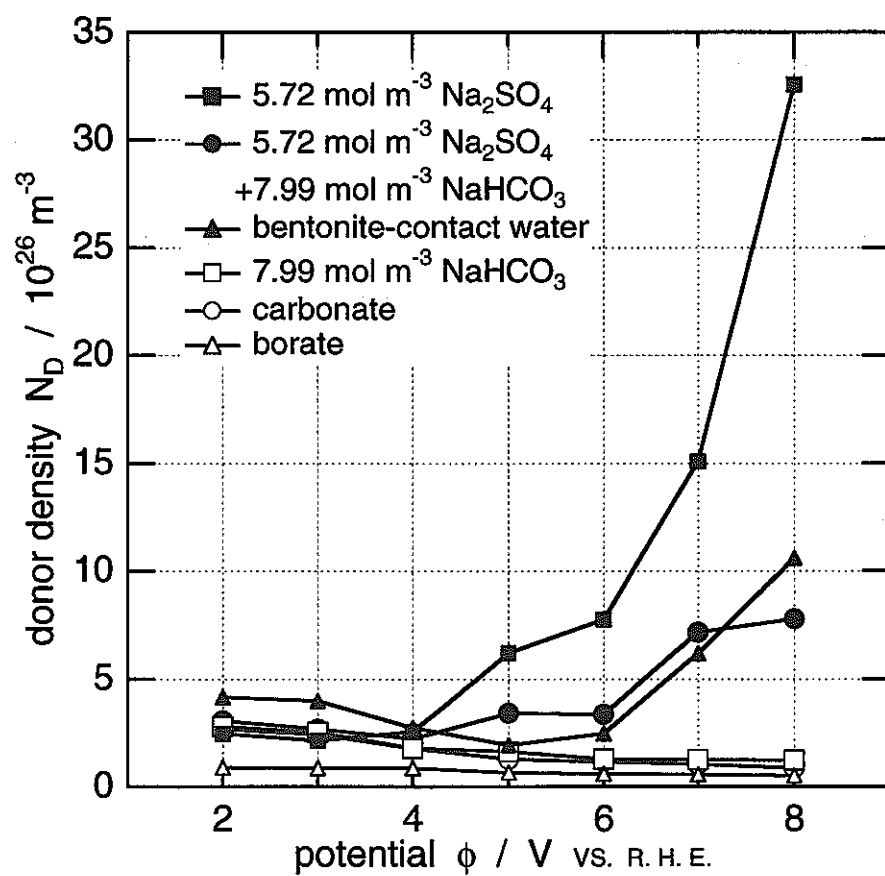


図7 各種水溶液中で3.6ksの定電位分極で生成したチタン・アノード酸化物皮膜のドナー密度 $N_D$ の皮膜生成電位依存性。

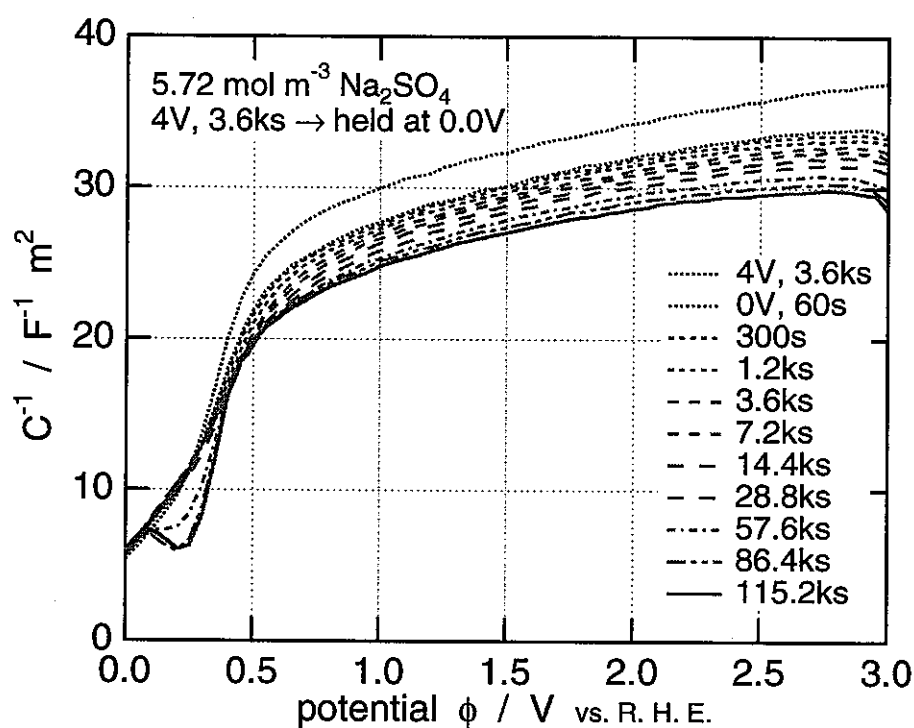


図8 硫酸ナトリウム水溶液中における、チタン・アノード酸化物皮膜の空間電荷層容量の逆数  $C^{-1}$  の経時変化。皮膜は4.0 V, 3.6 ksで生成した後、0.0 Vで分極した。

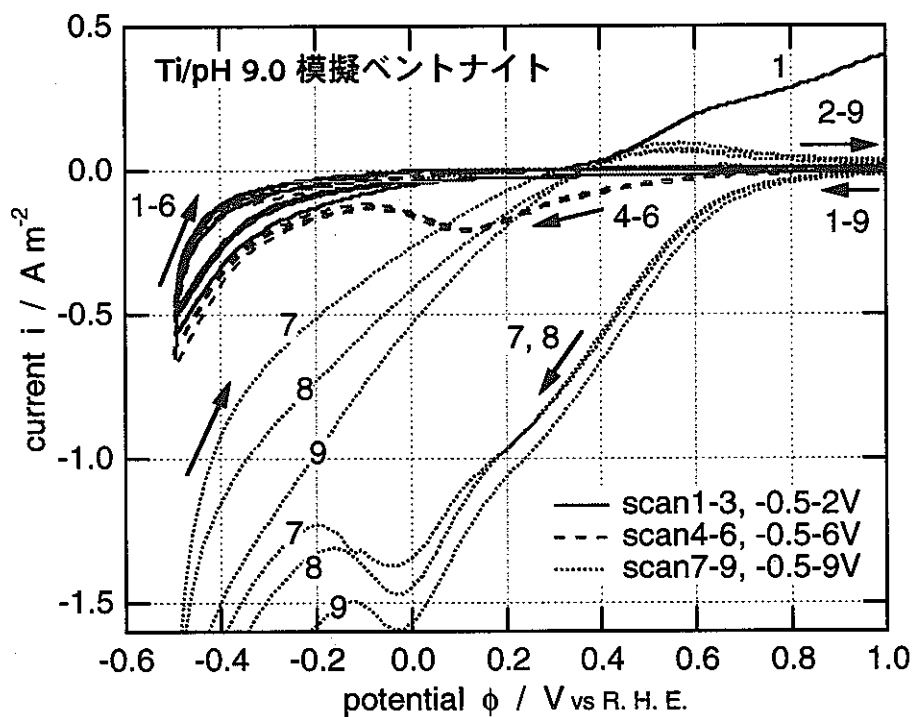
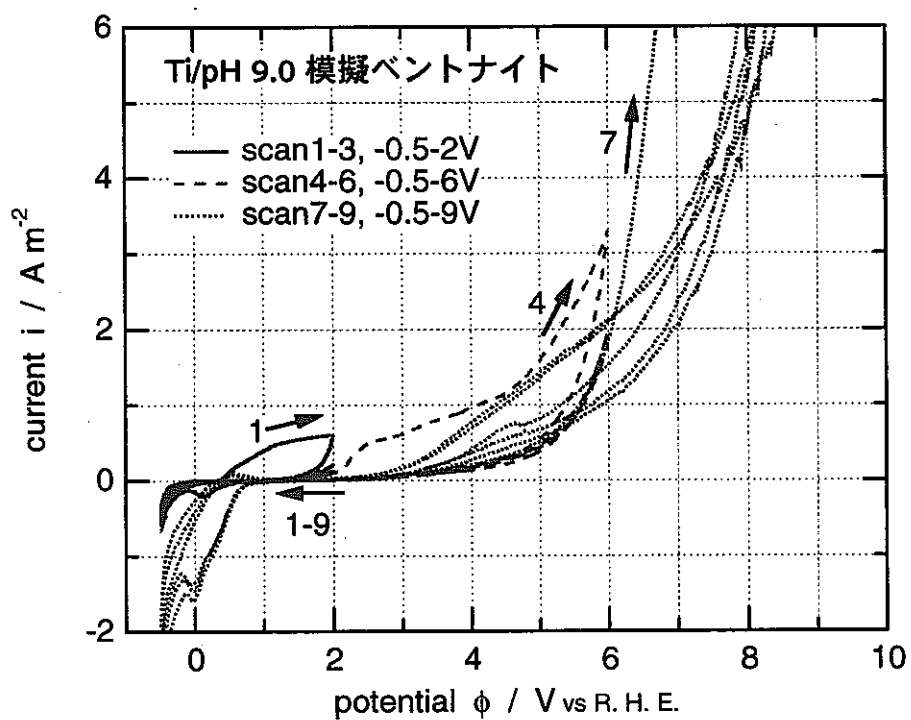


図9 模擬ベントナイト接触水 ( $5.72 \text{ mol m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ , pH9.0) 中におけるチタンの分極特性。下図は自然浸漬電位付近の拡大図。

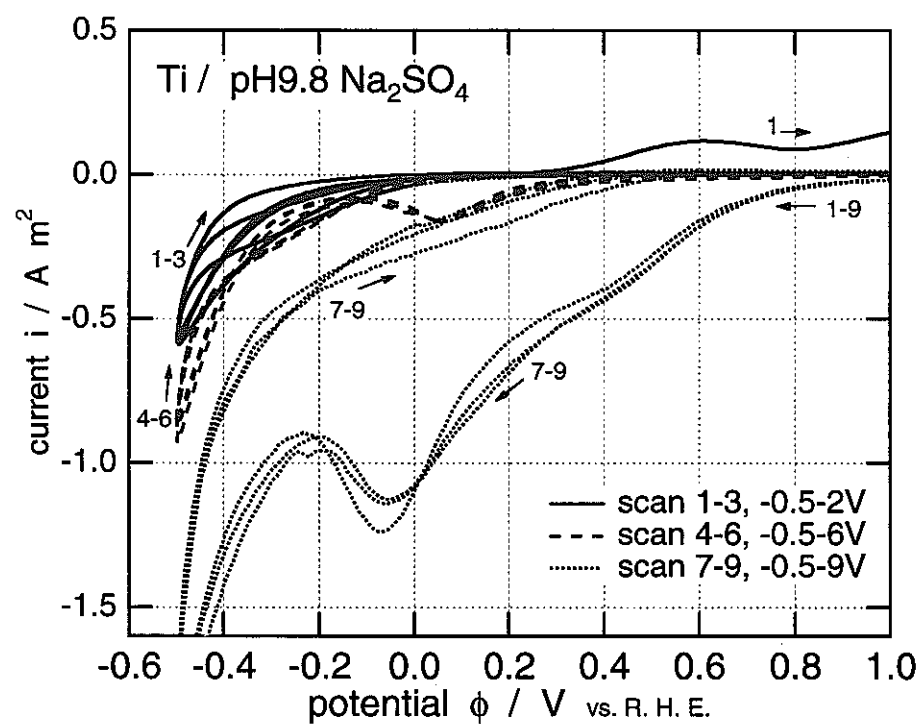
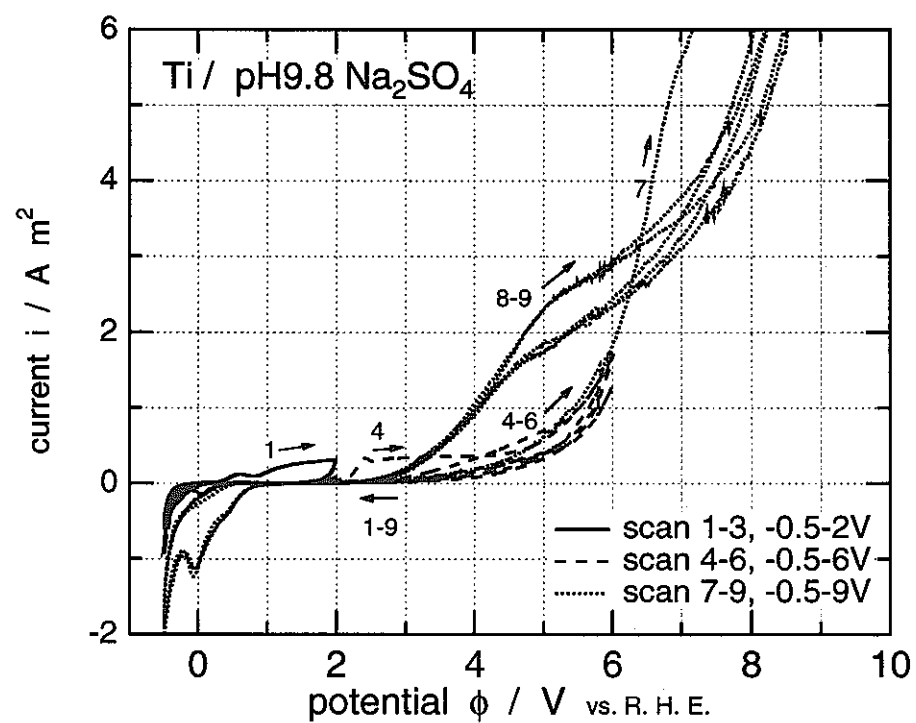


図10 硫酸ナトリウム水溶液 ( $5.72 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH9.8) 中におけるチタンの分極特性。下図は自然浸漬電位付近の拡大図。

This is a blank page.

# 単結晶マグネタイト-炭素鋼ガルバニック対形成時に マグネタイト電極上で生成する水素の検出

北海道大学大学院 工学研究科

瀬尾眞浩, 伏見公志, 安住和久

## 緒言

中性から弱アルカリ性の還元性水溶液環境で、炭素鋼とマグネタイトを接触させると、炭素鋼の腐食が加速される結果が報告されている<sup>1-3)</sup>。マグネタイトにより腐食が加速されるとすると、カソード反応として、(1)マグネタイトによる水の還元反応、(2)マグネタイト自身の還元反応が予想される。本報告では、脱気した①0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5.7), ②pH 6.5 ホウ酸塩, ③pH 9.9 炭酸塩の水溶液中、単結晶マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対を形成させ、ガルバニック電流を測定するとともに、走査電気化学顕微鏡 (SECM) の白金プローブ電極をマグネタイト直上に置き、水の還元反応により発生する水素の検出を試みた。

## 実験方法

炭素鋼 (SM400B) および単結晶マグネタイトを試料電極に用いた。これら試料電極の組成をTable 1 に示す。試料電極は、導線の取り付け、および側面の電着塗装を行ってから、Fig. 1 に示す配置でエポキシ樹脂に埋め込み、各々5 mm角の電極面が露出するように断面を研磨した（最終的に3 μmのアルミナ研磨剤を使用）。単結晶マグネタイトと炭素鋼の間に抵抗0.1 Ω以下のリレースイッチを設け、ガルバニック対の形成および非形成は、パソコンを用いて制御した。

Fig. 2 に本実験に用いた装置の概略図を示す。空気の混入を防ぐためプローブ電極の取り付け口をアピエゾンワックス（真空グリース）によりシールした。単結晶マグネタイト-炭素鋼電極対のカップリング電流は、高純度窒素で溶液を上方置換しながら、室温の脱気した①0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5.7), ②pH 6.5 ホウ酸塩 (0.0293 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.0018 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), ③pH 9.9 炭酸塩 (0.04 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.06 M NaHCO<sub>3</sub>) 水溶液中、無抵抗電流計 (HM-104: 北斗電工) を用いて測定した。また、マグネタイト電極のほぼ中央で、直上190 μmの距離に配置した直径100 μmの白金ディスク電極（プローブ電極）の電位をE<sub>p</sub> = 0.8 Vから -0.4 V (SHE) の範囲で順次変えて、プローブ電極に流れる電流（プローブ電流）をカップリング電流とともに記録した。

## 結果と考察

Fig. 3に、脱気した①0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5.7), ②pH 6.5 ホウ酸塩, ③pH 9.9 炭酸塩の水溶液中, ガルバニック対非形成および対形成時における単結晶マグネタイト, および炭素鋼電極の電位の変化を示す。ガルバニック対非形成時の各電極の自然浸漬電位は時間とともに変化するが, 1.5 h 後には定常状態になる。マグネタイトの自然浸漬電位の定常値はそれぞれ①-0.15 V, ②-0.05 V, ③-0.11 V (SHE), 炭素鋼の自然浸漬電位の定常値はそれぞれ①-0.52 V, ②-0.47 V, ③-0.25 V (SHE)である。一方, ガルバニック対形成時には, 迅速に定常的な混成電位が得られ, それぞれ①-0.50 V (SHE), ②-0.47 V (SHE), ③-0.22 V (SHE)となった。これらの値は, 炭素鋼の自然浸漬電位よりも僅かに貴な電位である。

Fig. 4は実験に採用したガルバニック対非形成/対形成サイクル, プローブ電極の電位ステップ (-0.1 V / 5 h), カップリング電流およびプローブ電流変化の模式図である。Fig. 5, 6, 7は, 溶液①, ②, ③について, Fig. 4の操作により得られたカップリング電流とプローブ電流の経時変化である。ガルバニック電流は, マグネタイトがカソードに, 炭素鋼がアノードになるように流れる。ガルバニック電流は, 初期に大きい, 時間とともに減少し, 24 h 後 (ガルバニック対形成時間を積算), それぞれ, ① $1.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ② $0.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ③ $0.04 \mu\text{A cm}^{-2}$  の定常電流が得られた。一方, プローブ電流は, ガルバニック対形成の有無およびプローブ電極電位に依存して変化している。ガルバニック対非形成時に, 溶液①では0.4 V (SHE)以下で, 溶液②では0 V (SHE)以下で, 溶液③では0.2 V (SHE)以下で, プローブ電極にはカソード電流が流れているが, これはプローブ電極上で微量溶存酸素の還元反応が起きているものと考えられる。

Fig. 8に各水溶液における各プローブ電位におけるガルバニック対形成時および対非形成時のプローブ電流を示す。溶液①, および溶液②中, プローブ電極電位が-0.4 V ~ 0.7 V (SHE)の範囲において, ガルバニック対形成時のプローブ電極には非形成時に比べてアノード的な電流が流れる。両者の差 (ガルバニック対形成時の電流-非形成時の電流) は, 0.1 ~ 0.4 nA 程度で, プローブ電極電位に依存する。このガルバニック対形成による電流変化には, 種々の要因が考えられる。例えば, 溶液①で, プローブ電極電位が0.5 V (SHE)より貴では, マグネタイト電極上で生成した水素あるいは, マグネタイト電極から溶出した鉄(II)イオンがプローブ電極へ拡散し, プローブ電極上で酸化される可能性がある。また, プローブ電極電位が0.4 V (SHE)より卑では, マグネタイト電極上で生成する水素の他に, ガルバニック対形成時に溶存酸素がマグネタイト上で還元されるために, プローブ電極上で還元され

る溶存酸素濃度が減少し、プローブ電流が見かけ上アノード方向に流れる可能性がある。いずれにせよ、ガルバニック対形成時におけるプローブ電流変化は、マグネタイト電極上での水素生成の可能性を否定するものではない。ところで、③pH 9.9 炭酸塩水溶液では、ガルバニック対の形成時に溶液①、②に比べて一桁小さいカップリング電流が観測された。一方、プローブ電流は、溶液①、②同様にプローブ電極の電位に影響を受けるものの、ガルバニック対の形成および非形成による有意差は認められなかった。これは、ガルバニック対形成時にマグネタイト上で起きるカソード反応速度が小さいために、プローブ電極で微量な生成物を検出できないためであろう。

#### まとめ

1 脱気した①0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5.7), ②pH 6.5 ホウ酸塩, ③pH 9.9 炭酸塩の各種水溶液中で単結晶マグネタイトと炭素鋼のガルバニック対を形成すると、マグネタイトがカソードとなり、炭素鋼がアノードとなるようにガルバニック電流が流れた。これらガルバニック電流の定常値は、24 h 後でそれぞれ① $1.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ② $0.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ③ $0.04 \mu\text{A cm}^{-2}$  であり、pH が大きいほど小さい値となる傾向が認められた。

2 溶液①および溶液②中、プローブ電極電位、 $E_p$  がそれぞれ0.4 V および0.1 V (SHE) より卑な際、ガルバニック対形成時には非形成時に比べてアノードイックな電流がプローブ電極に流れた。溶液①、②での、ガルバニック対形成時におけるプローブ電流変化は、マグネタイト電極上での水素生成の可能性を否定するものではない。

#### 引用文献

- 1) 児島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'97講演集, p.297 (1997)
- 2) 児島洋一, 辻川茂男: 第44回材料と環境討論会講演集, p.421 (1997)
- 3) 児島洋一, 藪内 透, 辻川茂男: 腐食防食'98講演集, p.233 (1998)

Table. 1 Chemical composition of magnetite and carbon steel.

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

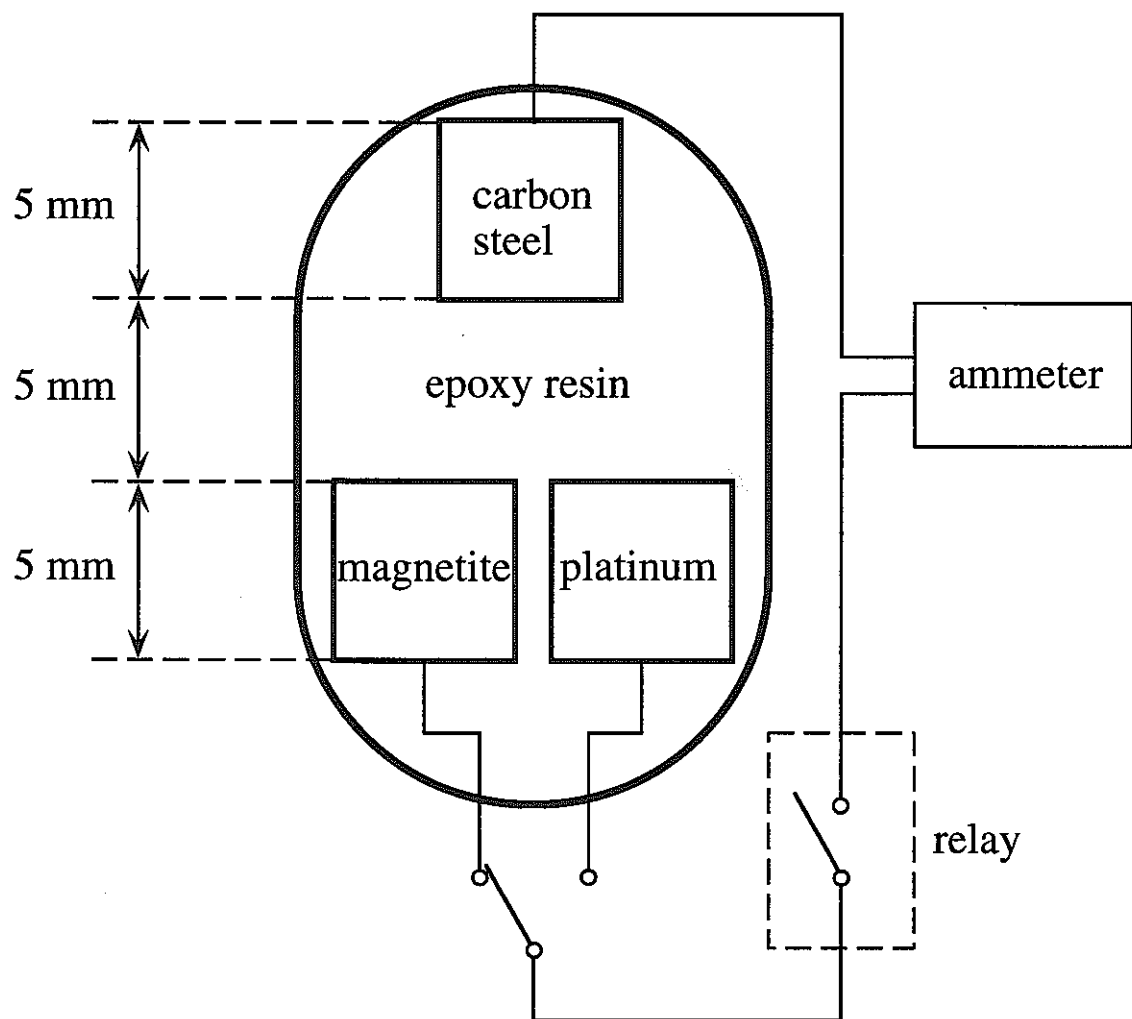


Fig. 1 Configuration of specimen electrodes used for the galvanic coupling experiment.

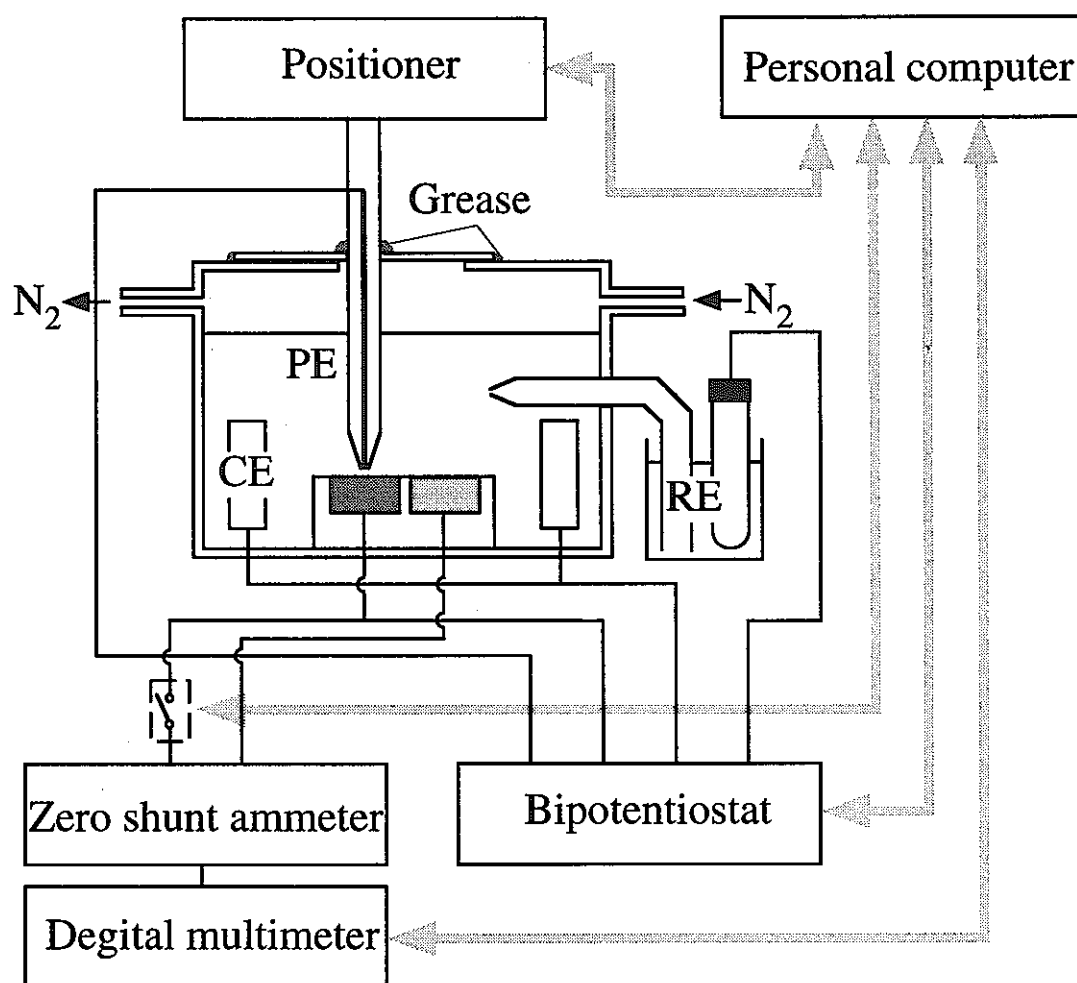


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus used for experiments.

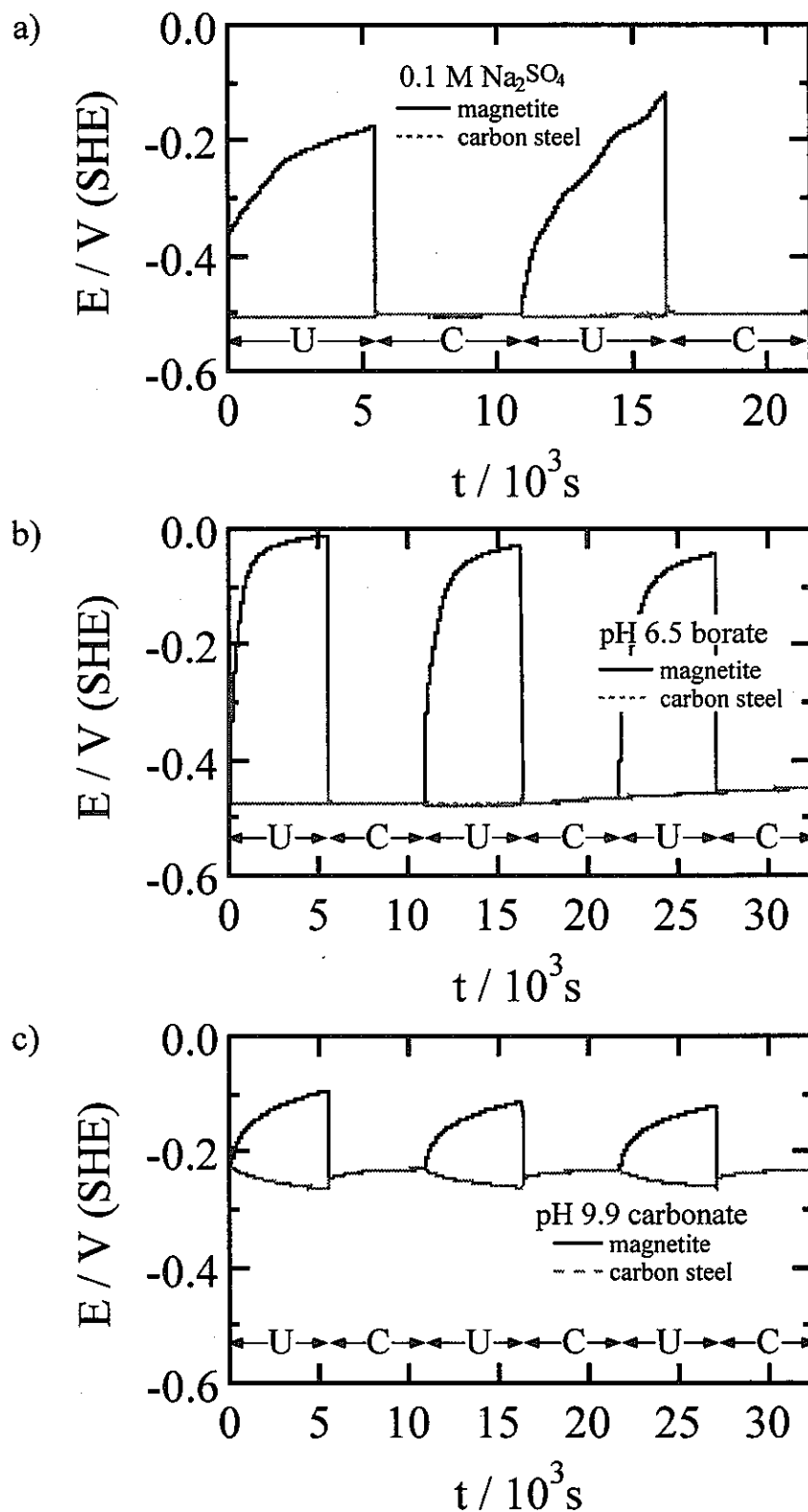


Fig. 3 Time variations of electrode potential of magnetite and carbon steel electrodes during uncoupling (U) and coupling (C) in a) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) pH 6.5 borate, and c) pH 9.9 carbonate solutions.

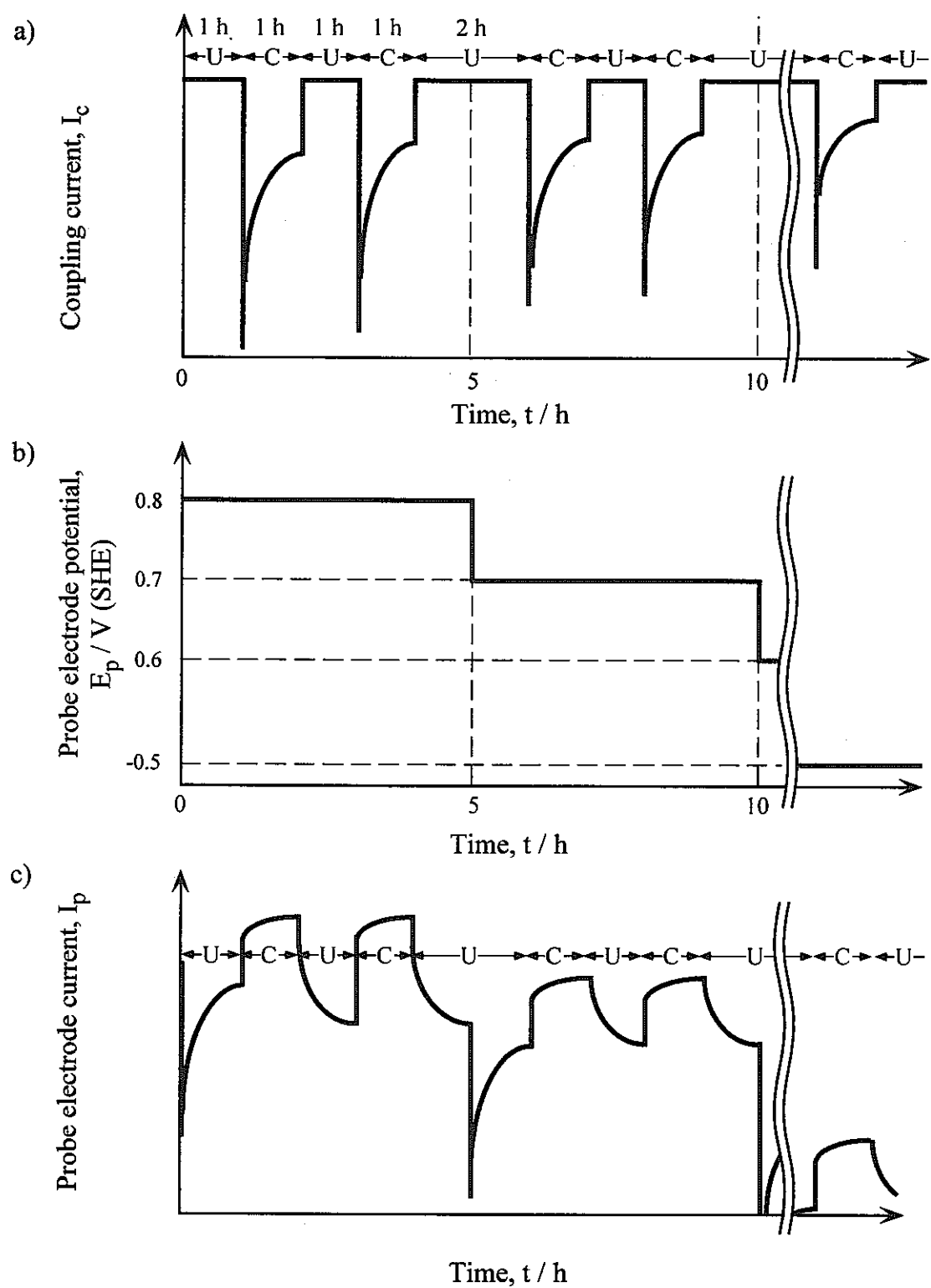


Fig. 4 Schematic experimental procedure for measurement of a) coupling current and b) probe current by c) potential steps of probe electrode during uncoupling (U) and coupling (C).

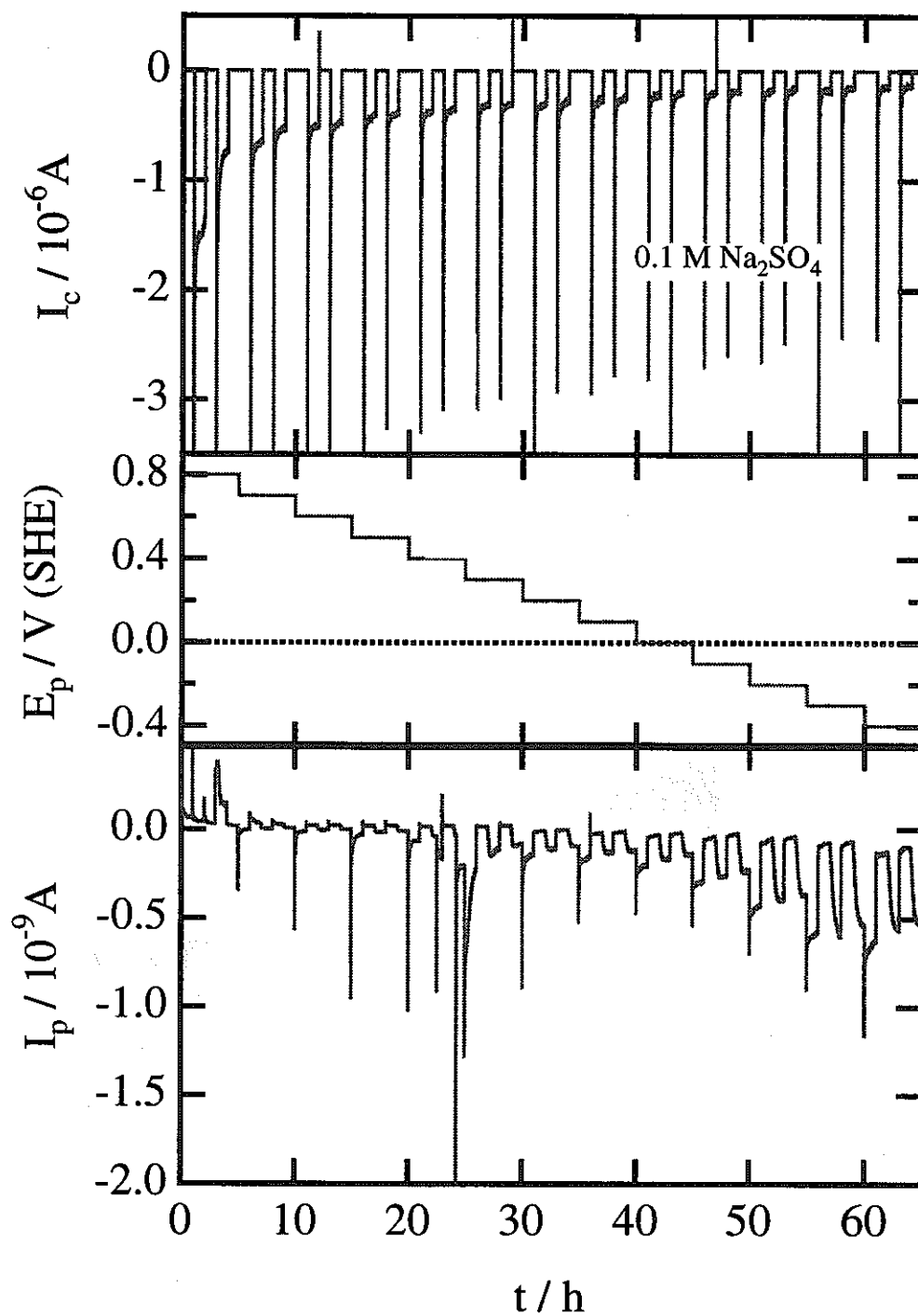


Fig. 5 Time variations of coupling current,  $I_c$ , flowed through the magnetite (upper), and of current,  $I_p$ , of probe electrode located above the magnetite electrode (lower) when the potential of probe electrode was changed stepwise by -0.1 V from 0.8 V to -0.4 V (SHE) (middle) during uncoupling and coupling in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

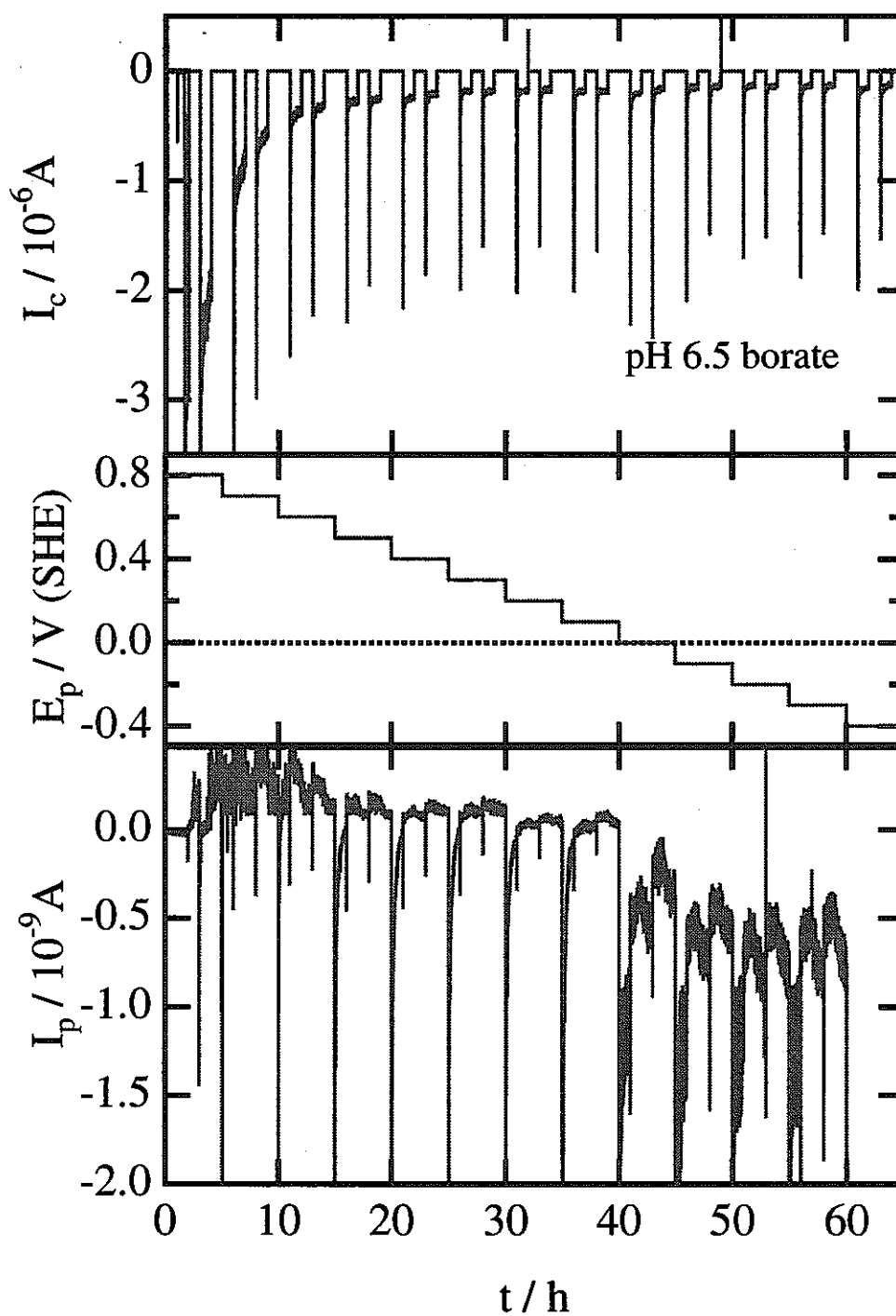


Fig. 6 Time variations of coupling current,  $I_c$ , flowed through the magnetite (upper), and of current,  $I_p$ , of probe electrode located above the magnetite electrode (lower) when the potential of probe electrode was changed stepwise by -0.1 V from 0.8 V to -0.4 V (SHE) (middle) during uncoupling and coupling in pH 6.5 borate solution.

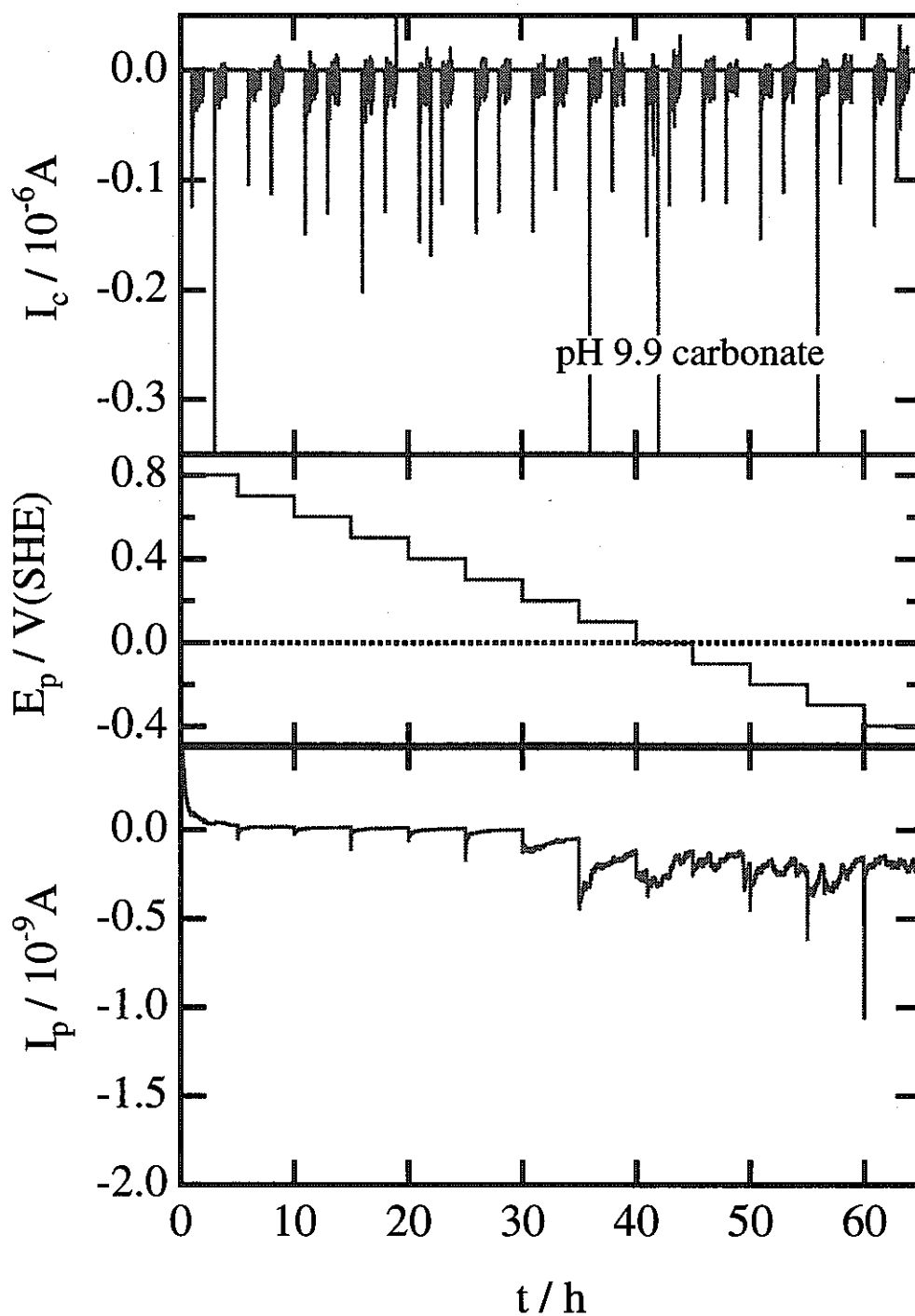


Fig. 7 Time variations of coupling current,  $I_c$ , flowed through the magnetite (upper), and of current,  $I_p$ , of probe electrode located above the magnetite electrode (lower) when the potential of probe electrode was changed stepwise by -0.1 V from 0.8 V to -0.4 V (SHE) (middle) during uncoupling and coupling in pH 9.9 borate solution.

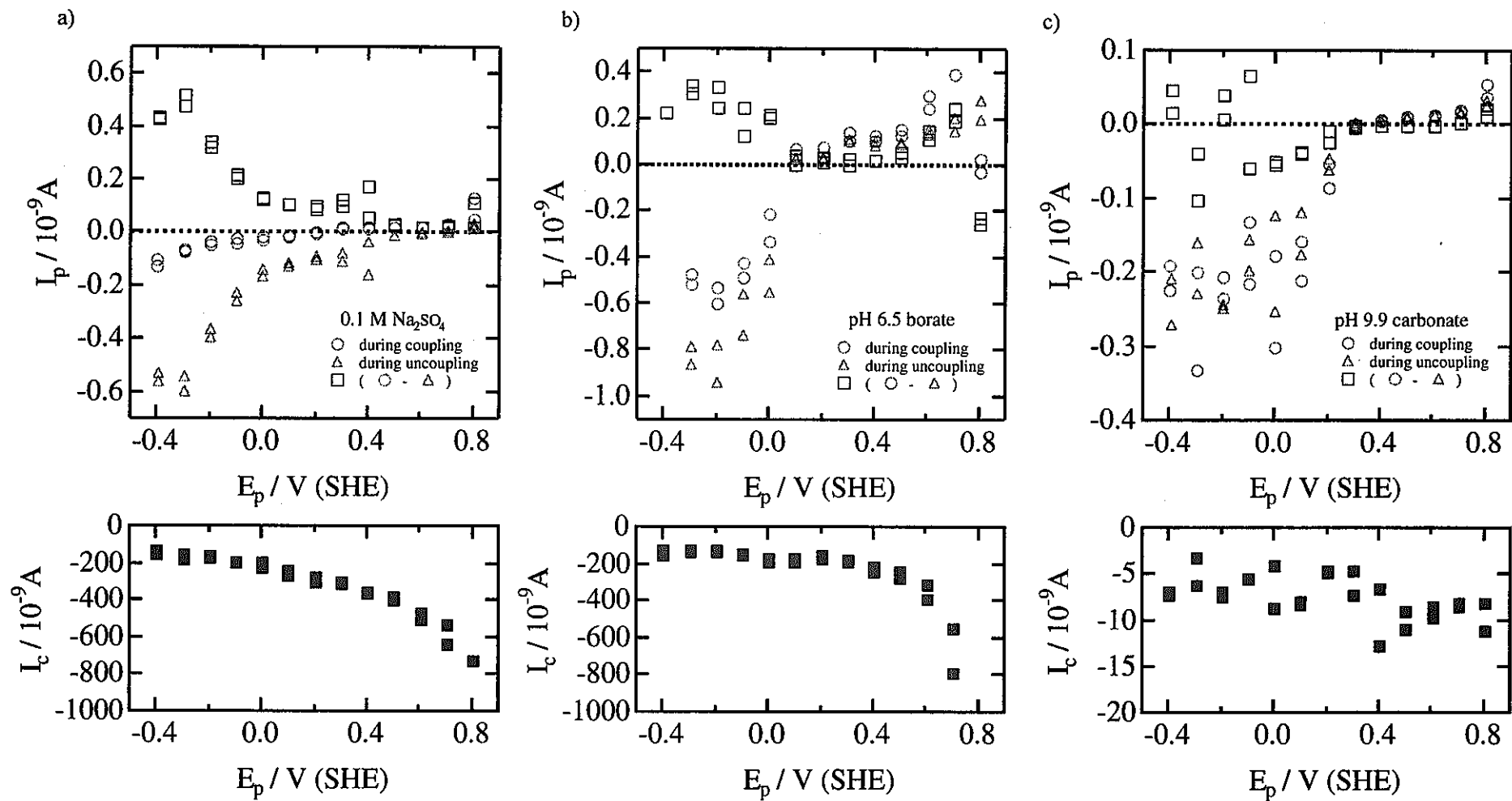


Fig. 8 Steady state current of probe electrode (upper) and steady state coupling current (lower) as a function of probe electrode potential in a) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) pH 6.5 borate, c) pH 9.9 carbonate solutions.

重炭酸塩環境中における熱処理された炭素鋼の応力腐食割れ発生条件

大阪大学大学院工学研究科 柴田俊夫, 春名 匠, 朱 列紅, 村上 真

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分容器(オーバーパック)には地下深層で数百年以上放射性核種を封じ込める機能が期待されている。そのため、オーバーパック候補材料は、遭遇する地下環境条件を想定し、その条件下での耐環境性に基づいて選定されることが必要である。オーバーパック材料の候補として挙げられている炭素鋼は一般的に全面腐食しやすい性質を示すために、その腐食劣化を肉厚でカバーすることが考えられているが、孔食や応力腐食割れなどの局部腐食により劣化することも充分検討されるべきである。

昨年度は、Ar 気流中において熱処理を行った SM400B 炭素鋼が重炭酸塩水溶液中において応力腐食割れ(SCC)を発現することを見出し、定電位低ひずみ速度試験(SSRT)装置を用いて SCC 発生の熱処理温度領域および電位領域を明確にした<sup>1)</sup>。

本年度は昨年度に引き続き、本系における SCC 発生の熱処理時間領域および重炭酸塩濃度領域を明確にすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材は、動燃より提供された SM400B 炭素鋼である。その化学組成を表 1 に示す。この材料を図 1 に示す形状の単軸型引張試験片に加工した。この試験片を 1173 K で 0.6~86.4 ks 保持し、100 K/3.6 ks で冷却する熱処理を Ar 気流中において行い、SCC 試験に供した。

試験溶液は、試薬特級の重炭酸ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )と蒸留水を用いて作製した 0.001~1M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液である。試験温度は 343 K とした。

SCC 試験には図 2 に示した CCD カメラ付低ひずみ速度試験(SSRT)装置を用いた。その詳細は既報<sup>2)</sup>で述べられている。ひずみ速度は  $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  とした。

次に実験手順を述べる。ゲージ部を乾式エメリー紙(～#3/0)で研磨し、蒸留水、アルコールで洗浄した試験片を SSRT 用セルに取り付け、セル内に上述の試験溶液を室温・大気開放状態で導入した。約 3.6 ks 窒素ガスで脱気した後、昇温を開始し、343 K に達し、自然電位がほぼ安定した後、 $-600\text{mV}$  にて SSRT を開始した。この電位は SCC 感受性が高いことが前報告書<sup>1)</sup>に示されている。参照電極には  $\text{Ag/AgCl}(3.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ KCl, 室温})$  を用い、以下に示す電位はこの参照電極を基準にした電位で示した。

動電位分極曲線の測定方法は次のとおりである。リード線の付いた約  $10\times 10\text{mm}^2$  の露出面積の、樹脂に埋め込まれた試料を用いた。溶液濃度、温度も SSRT 試験条件に準拠した。十分に脱気を行い、試験温度に到達している溶液中に試料を浸漬し、自然電位がほぼ安定した後、 $-1000\text{mV}$  の電位を試料に印加し、アノード方向に 10 もしくは  $0.1\text{mV s}^{-1}$  の電位掃引速度で分極曲線を測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 熱処理時間の影響

1M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中において 1173 K で種々の時間熱処理した試験片に定電位 SSRT を行った。図 3 には SSRT によって得られる応力-ひずみ曲線に及ぼす熱処理時間の影響を示した。この図に見られるように、応力-ひずみ曲線が熱処理時間に依存するよう見える。応力-ひずみ曲線上の特性値の一つである破断ひずみに及ぼす熱処理時間の影響を図 4 に示した。この図からは、3.6 ks の熱処理時間において破断ひずみが最大値を示し、SCC 感受性が最低になることが認められる。しかしながら、熱処理による試験片の内部組織の変化に応じて、試験片の機械的性質も変化するので、応力-ひずみ曲線から得られる特性値では、SCC 感受性を正確に評価することは非常に困難である。

一方、図 5 には定電位 SSRT 中に試験片に流れた電流(電流密度に換算)の経時変化に及ぼす熱処理時間の影響を示した。いずれの熱処理条件においても、 $-600\text{mV}$  の電位印加直後はアノード電流を示すが、時間の経過とともにほぼ零近傍で安定し、熱処理時間に対して大きな影響を与えなかった。

図 6 には試験片破断後のゲージ長さ方向に平行な試験片断面の観察結果を示した。この図からわかるように、今回検討したいずれの時間で熱処理した試験片にもき裂

の発生が認められ、SCC の発生が確認された。さらに、前回と同様に、試料の表面近傍では明確なパーライト組織が認められず、脱炭したような組織となっていた。したがって、SCC 感受性の評価はき裂に直接関する因子である、き裂発生時間およびき裂進展速度に注目して行った。

SSRT 中の試験片表面を CCD カメラにより連続的に観察・記録しているので、き裂発生時間を明確に求めることができた。図 7 にはき裂発生時間に及ぼす熱処理時間の影響を示した。熱処理時間の増加とともにき裂発生時間も増加するが、3.6 ks の熱処理時間においてき裂発生時間が最大値を示し、それ以上の時間熱処理を行うときき裂発生時間が減少すること、つまり、3.6 ks の熱処理時間において SCC 発生に対する感受性が最低となることがわかった。

一方、き裂の進展挙動に関して、図 8 には破断後の試験片のゲージ長さ方向に平行の断面から測定したき裂長さに及ぼす熱処理時間の影響を示した。この図より、3.6 ks の熱処理時間のときにき裂長さが最大値、平均値とも最小値を示すことがわかる。しかし、熱処理時間とともに破断時間も変化するため、き裂長さをそのまま SCC 感受性として評価することはできない。

そこで、このき裂長さを、破断時間からき裂発生時間で引いたき裂進展時間で除すことにより、き裂進展速度にし、この値を SCC 感受性として評価した。このき裂進展速度に及ぼす熱処理時間の影響を図 9 に示した。き裂進展時間で補正したにもかかわらず、き裂進展速度の熱処理依存性は図 8 に示したき裂長さの熱処理時間依存性に酷似する結果となった。つまり、3.6 ks の熱処理時間においてき裂進展速度は最大値、平均値ともに最小値を示し、SCC 進展に対する感受性を最低にすることが明らかになった。

以上のことをまとめると、3.6 ks の熱処理時間はき裂の発生・進展の両方の感受性を最低にすることが明らかになった。この傾向は図 4 に示した破断ひずみの熱処理時間依存性の傾向に類似するため、本実験条件で得られる破断ひずみは、き裂の発生・進展挙動にも影響を受けると考えられる。

### 3.2 重炭酸塩濃度依存性

今までに行ってきた SCC 試験は 1M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を用いたが、想定されている実環境と比較して濃厚である。そこで、き裂発生の限界濃度を知るために、0.001～

1M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液を用いて同様の SSRT を行った。試験片の熱処理条件は 1173 K x 3.6 ks、保持電位は -600mV である。

まず、SSRT によって得られる応力-ひずみ曲線に及ぼす溶液濃度の影響を図 10 に示した。この図からわかるように、いずれの溶液濃度においても応力-ひずみ曲線の形状に大きな変化は認められなかった。

SSRT 中に試験片に流れる電流(電流密度に換算)の経時変化に及ぼす溶液濃度の影響を図 11 に示した。図 5 と同様の経時変化を示すが、濃度の減少とともに定常電流密度がわずかに負の方向になる傾向が見られる。

図 12 は破断後の試験片のゲージ長さに平行な断面の観察結果である。この図から今回検討した濃度領域において SCC の発生が確認された。しかしながら、き裂の発生にもかかわらず、図 11 に見られたように応力-ひずみ曲線にはその影響が顕著には現れなかった。

試験片断面の観察結果より得られた、き裂長さの最大値に及ぼす溶液濃度の影響を図 13 に示した。この図より、溶液濃度の減少とともに最大き裂長さが減少する傾向が認められた。溶液濃度の低い領域では破断後の最大き裂長さが 30 μm 程度と微小であったため、本システムでは明確なき裂発生時間の測定が困難であった。このように、いずれの溶液濃度においてもき裂は発生するが、その長さ(言い換えるとき裂進展速度)が非常に小さいため、応力-ひずみ曲線に顕著な影響を及ぼさないことが明らかになった。

ここで、前年度に報告した手法<sup>1)</sup>と同様の手法で、き裂の発生・進展に関する感受性を応力無付加の試料に対する動電位分極曲線の解析によって検討した。図 14 は 2 つの異なる電位掃引速度で測定した分極曲線に及ぼす溶液濃度の影響を示した。電位掃引速度が速い(10 mV s<sup>-1</sup>)場合には、活性態と不働態の差が明瞭ではなく、不働態保持電流密度が比較的大きくなった。一方、電位掃引速度が低い(0.1 mV s<sup>-1</sup>)場合には、活性態と不働態の差が比較的明瞭に認められ、その傾向は溶液濃度の高いものほど顕著であった。さらに、ほとんどの電位域において、溶液濃度の減少に伴い電流密度が減少することが認められた。

これらの分極曲線より、電位掃引速度の速い場合と遅い場合の電流密度の比を電位で整理した結果を図 15 に示した。溶液濃度によりピークが 1 ないしは 2 個認められるが、低電位側のピークが図 14 における分極曲線における活性態と不働態の遷移

領域に相当するため、低電位側のピークに注目する。この場合、溶液濃度の減少とともにピーク電位の上昇する傾向が認められる。図 14 において溶液濃度の減少とともに SSRT での保持電位である  $-600\text{mV}$  での電流密度が減少することもあわせて考えると、SSRT での保持電位  $-600\text{mV}$  は、 $1\text{M NaHCO}_3$  においてはき裂の発生・進展に対して最適な電位条件であったが、溶液濃度の減少とともにき裂の発生・進展に対する最適条件から逸脱する条件になったことがわかり、このことが最大き裂長さの変化をもたらせたと考えられる。

#### 4. 結論

Ar 気流中において  $1173\text{ K}$  で熱処理した SM400B 炭素鋼の SCC を  $\text{NaHCO}_3(343\text{K})$  水溶液中で調査し、その熱処理時間依存性および  $\text{NaHCO}_3$  濃度依存性について検討した。その結果は次のように要約される。

##### \* SCC に及ぼす熱処理時間の影響

- ・  $0.6\sim84.6\text{ ks}$  の熱処理時間領域で SCC が発生した。
- ・  $3.6\text{ ks}$  の熱処理時間において SCC の発生・進展に関する感受性がともに最低となった。

##### \* SCC に及ぼす溶液濃度の影響

- ・  $0.001\sim1\text{ M}$  の濃度領域で SCC が発生した。
- ・ SCC 進展に関する感受性は溶液濃度の減少とともに減少する傾向にあった。
- ・ 分極曲線において  $-600\text{ mV}$  における電流密度は溶液濃度の減少とともに減少した。
- ・ 2 つの異なる電位掃引速度で求めた分極曲線における、電流密度の比の電位依存性においてそのピーク電位は溶液濃度の減少とともに上昇した。

#### 5. 参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書(PNC ZJ 1560 98-001) (1998) p.115.
- 2) 柴田俊夫, 春名 匠: 材料と環境, 41 (1992) p.809.

表1 SM400B炭素鋼の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

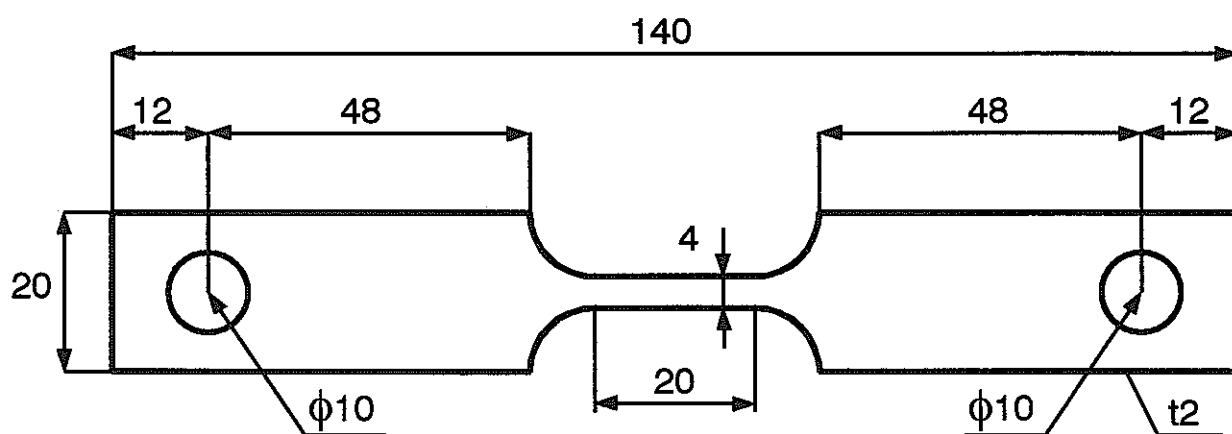


図1 引張試験片の形状と寸法 (mm)

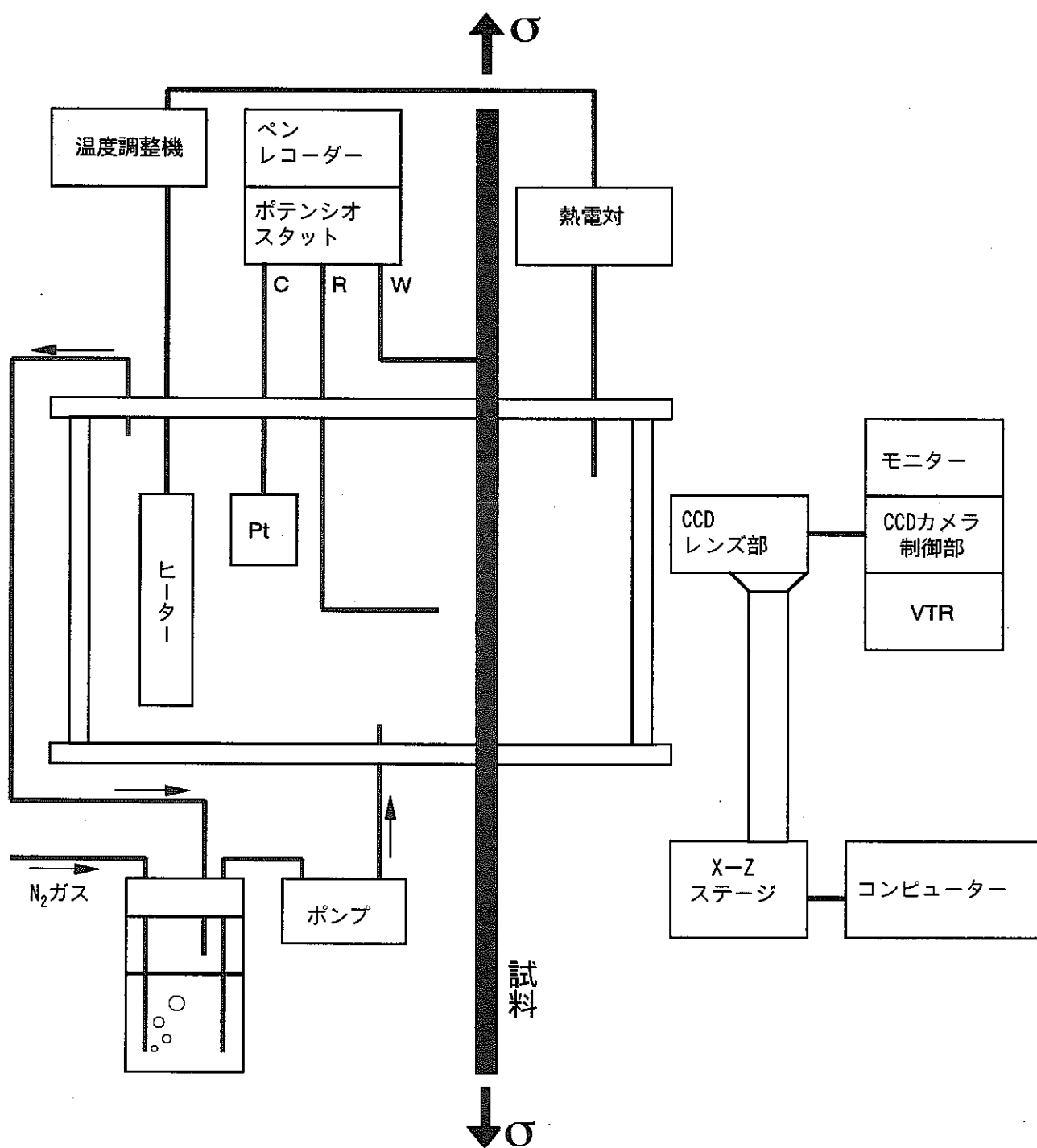


図2 CCDカメラ付き低ひずみ速度試験装置

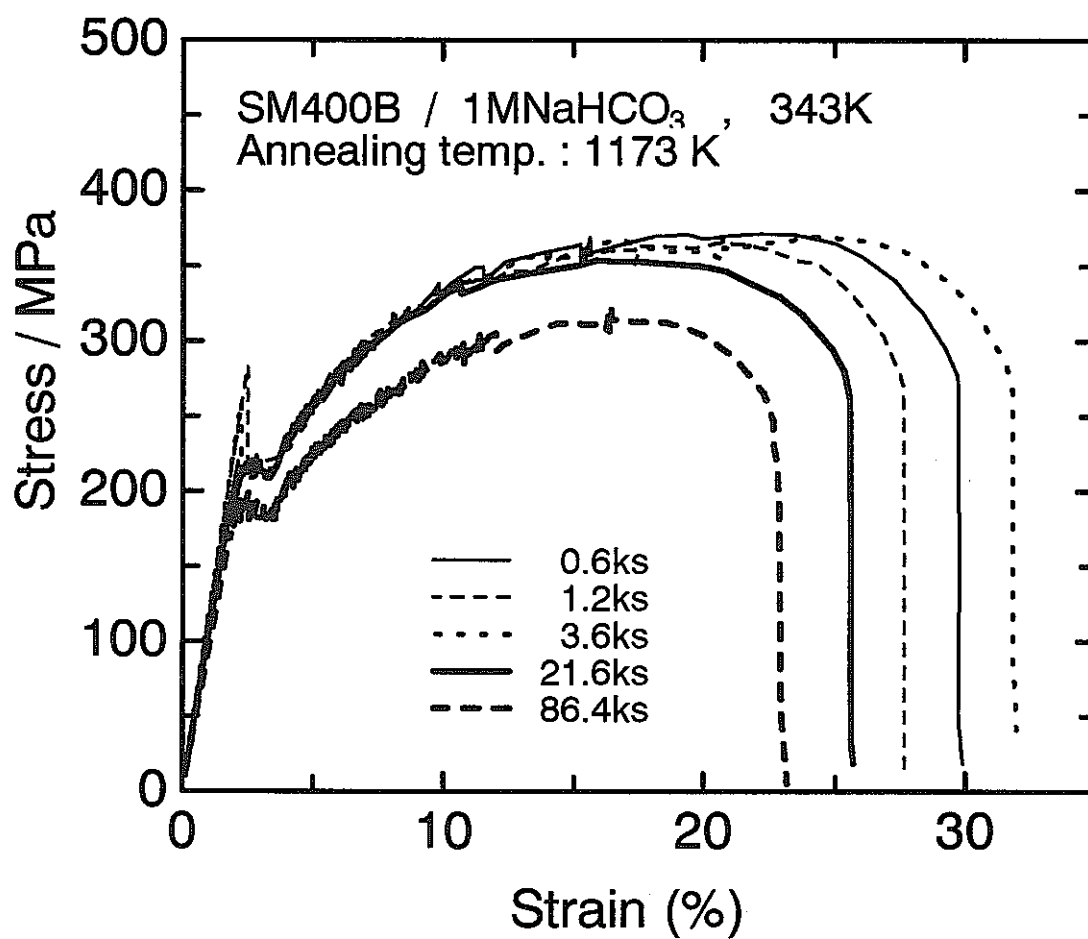


図3 応力-ひずみ曲線に及ぼす熱処理時間の影響

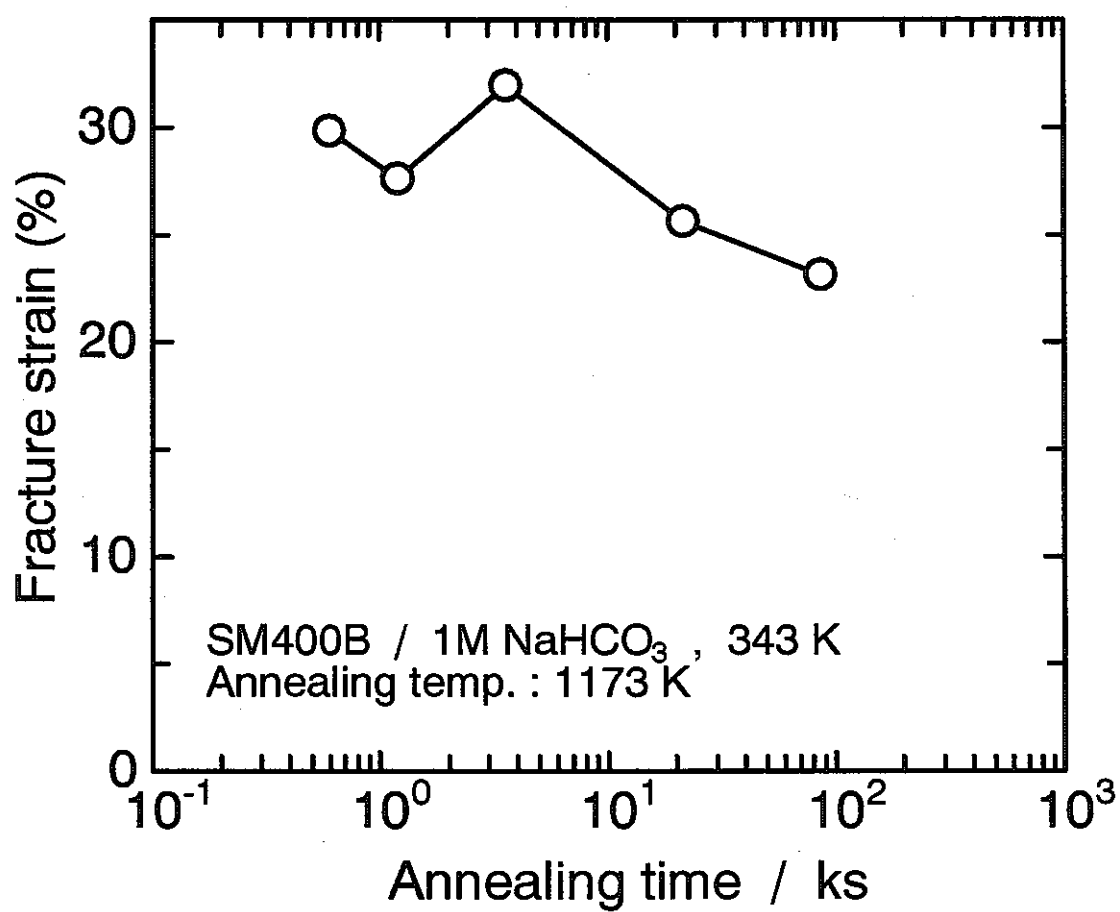


図4 破断ひずみに及ぼす熱処理時間の影響

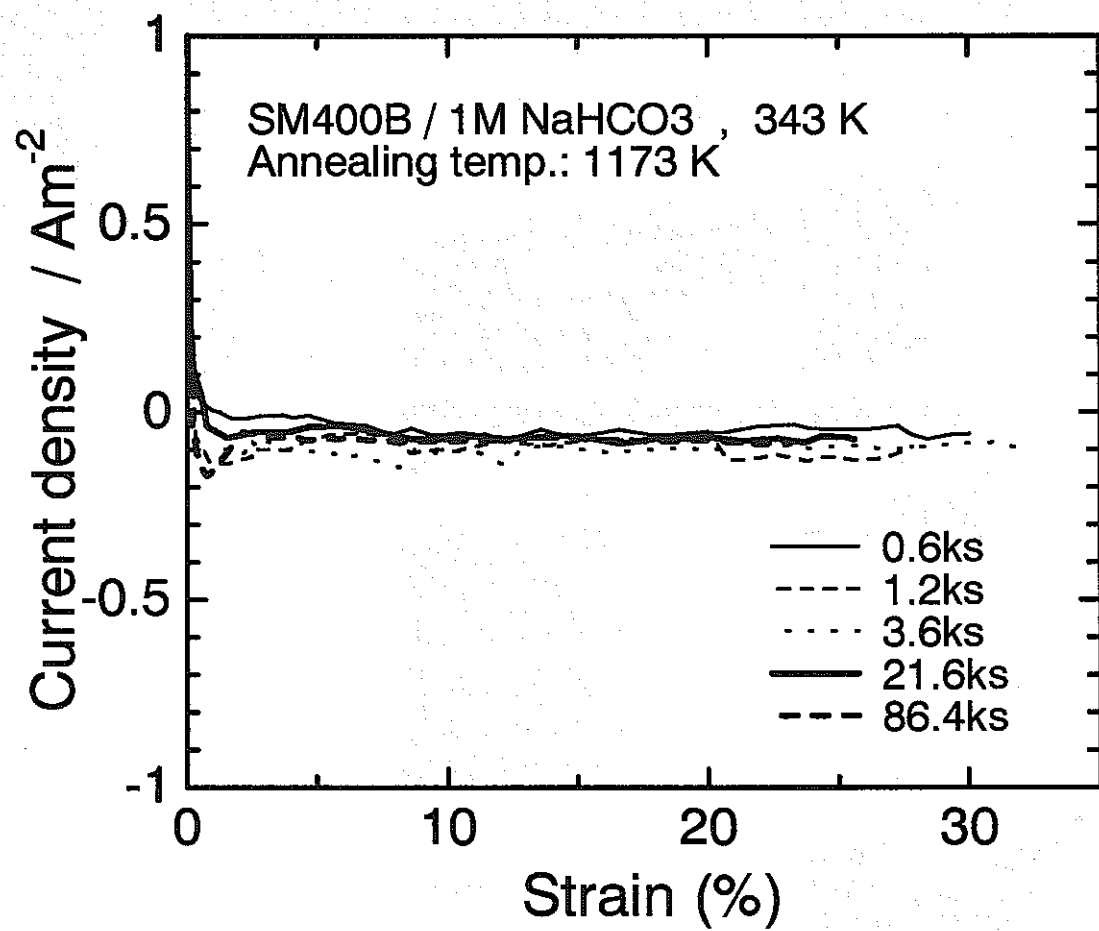


図5 SSRT中の電流密度の経時変化に及ぼす熱処理時間の影響

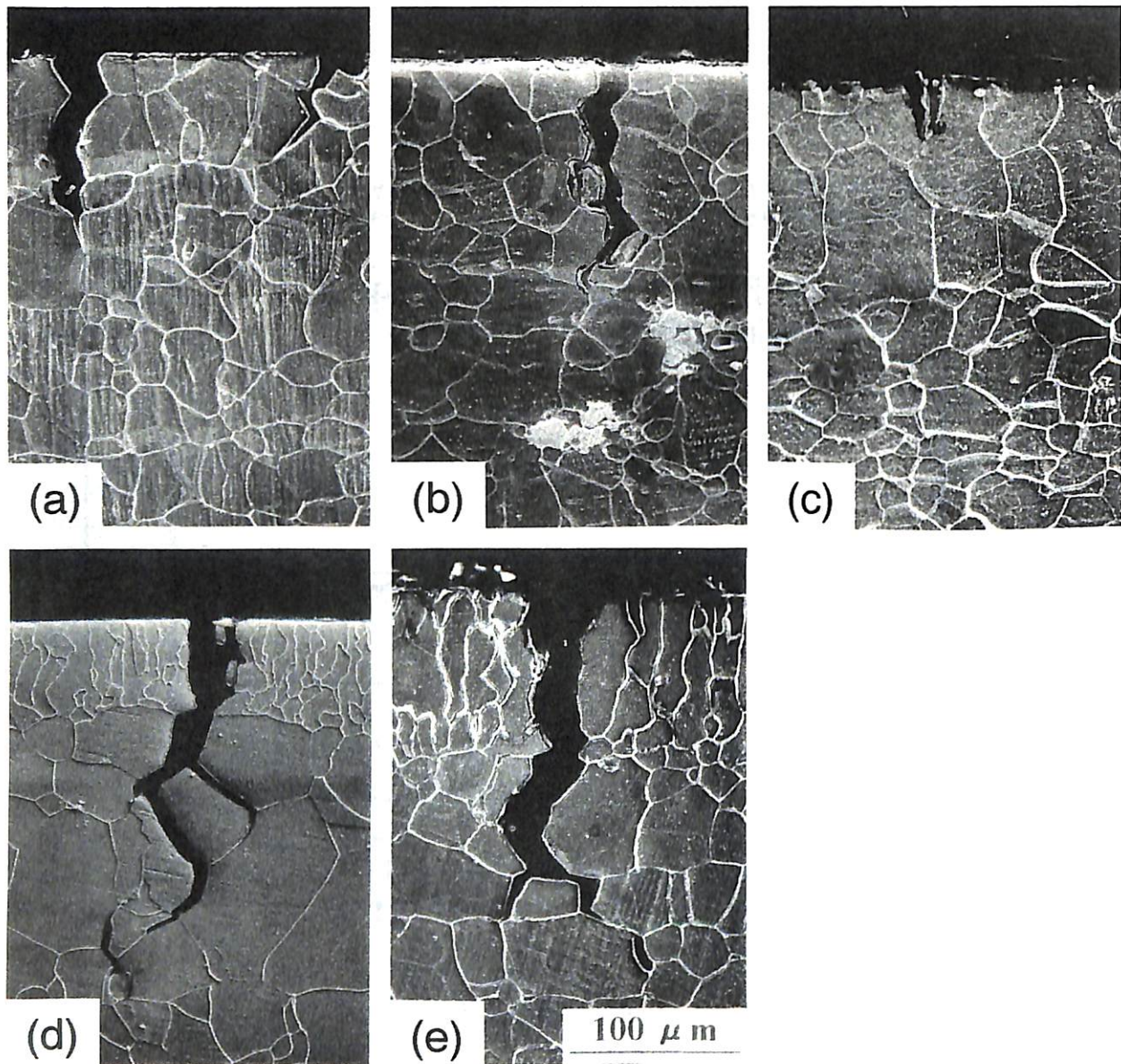


図6 破断後の試験片の断面観察  
(a)0.6, (b)1.2, (c)3.6, (d)21.6, (e)86.4 ks

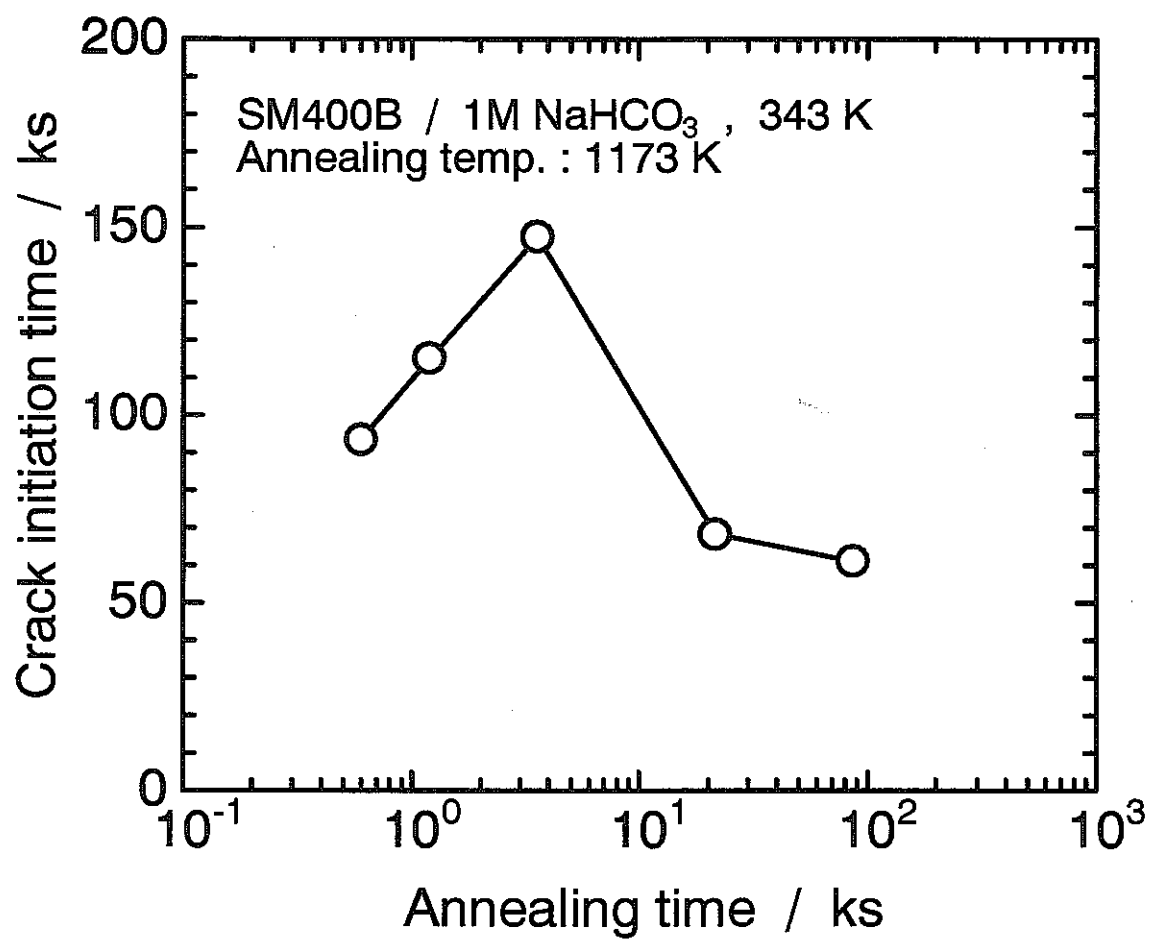


図7 き裂発生時間に及ぼす熱処理時間の影響

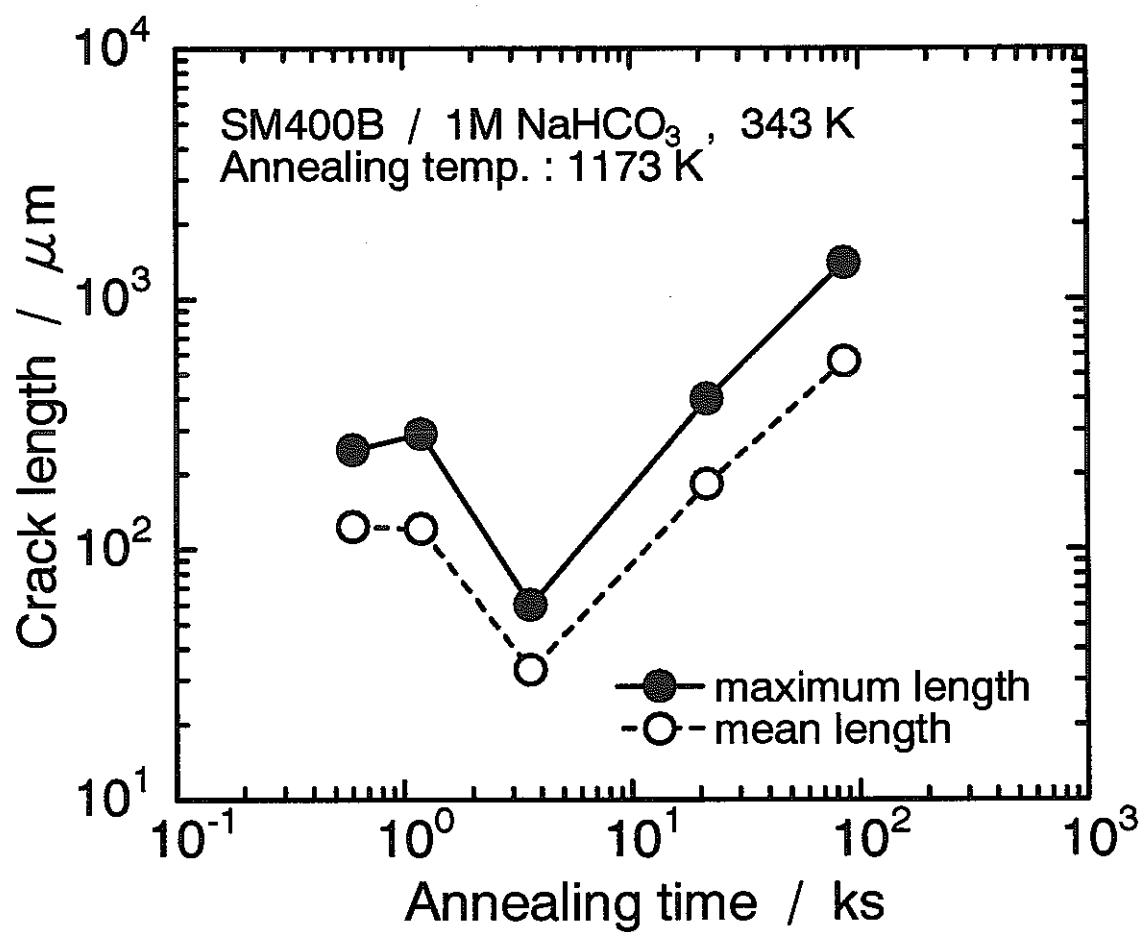


図8 き裂長さに及ぼす熱処理時間の影響

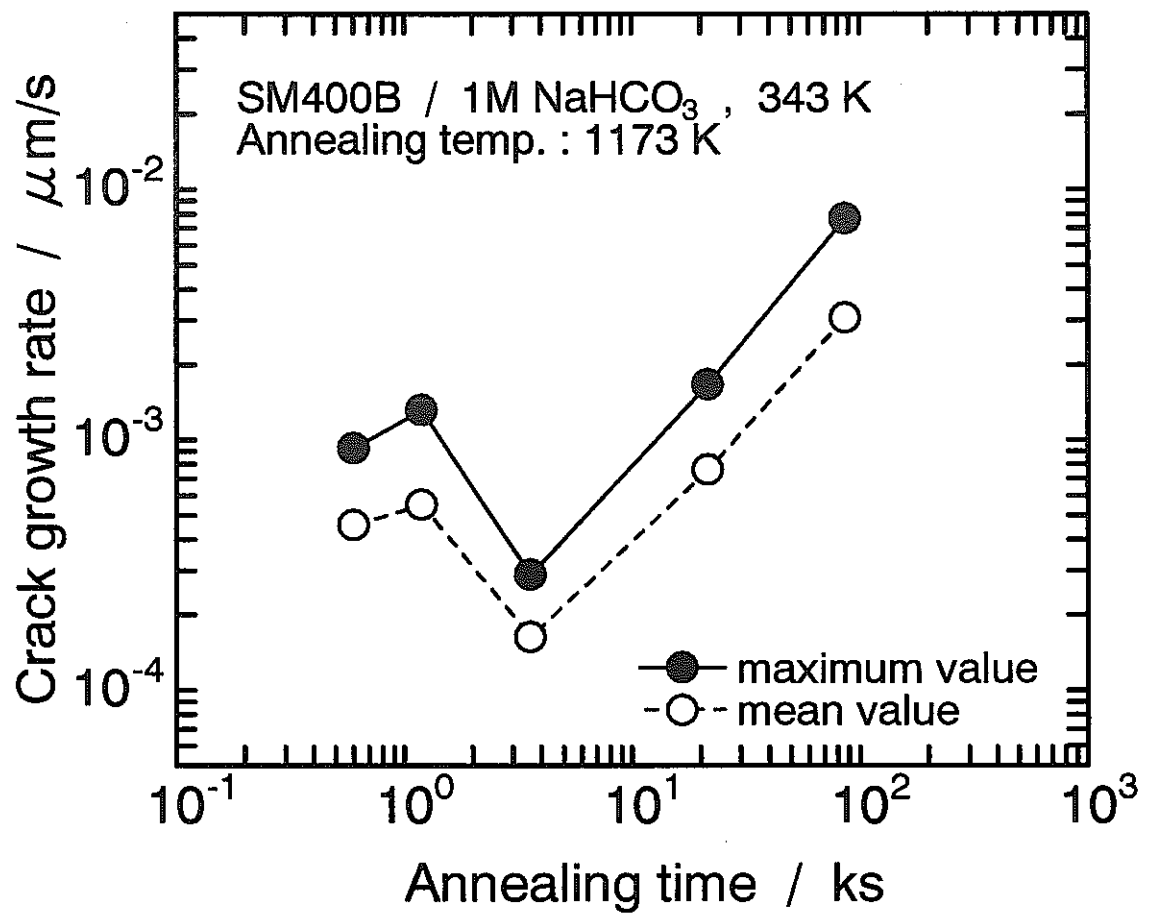


図9 き裂進展速度に及ぼす熱処理時間の影響

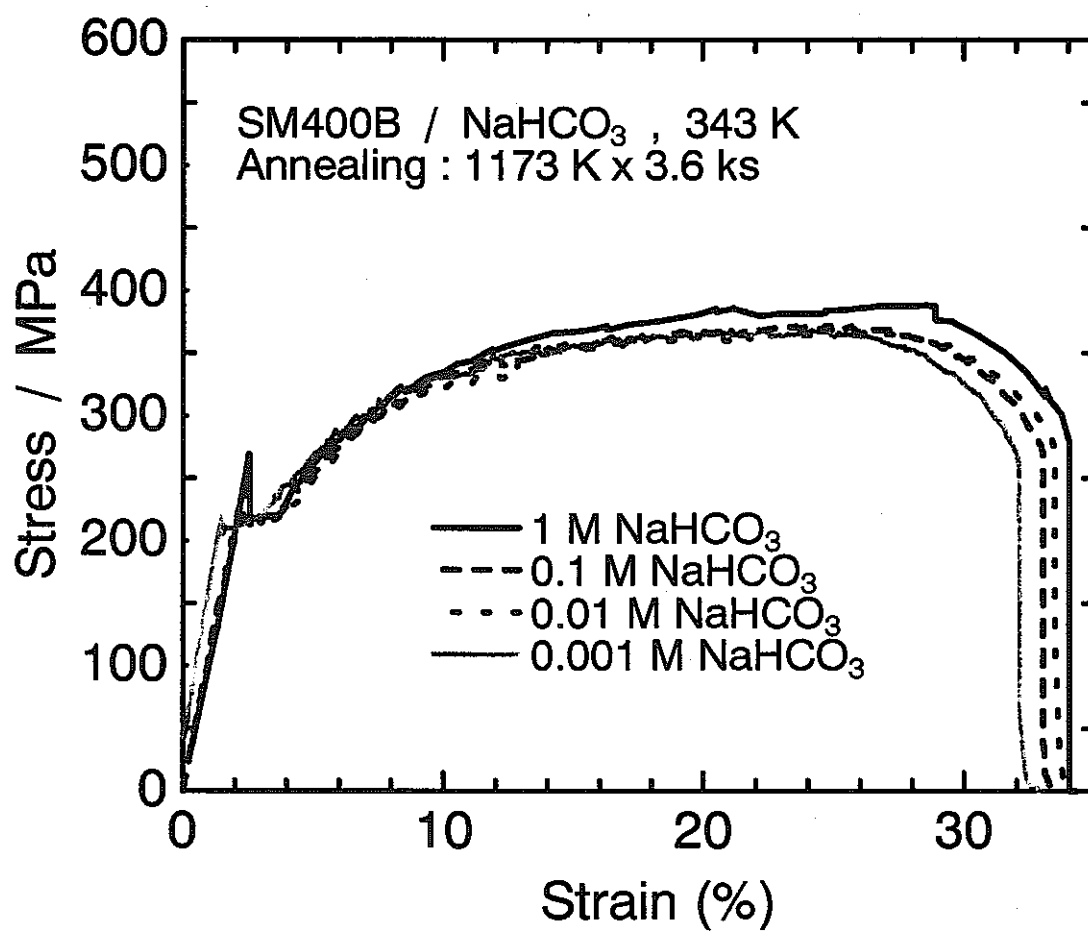


図10 応力-ひずみ曲線に及ぼす溶液濃度の影響

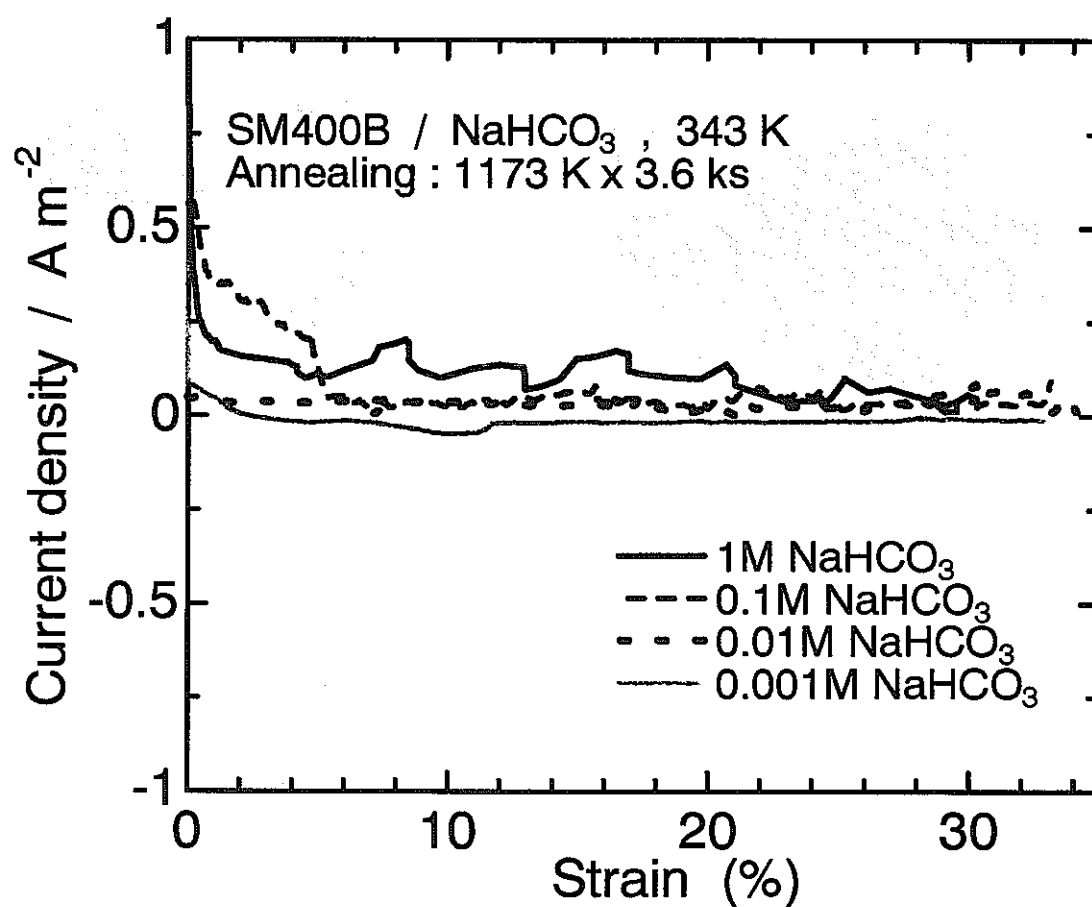


図11 SSRT中の電流密度の経時変化に及ぼす溶液濃度の影響

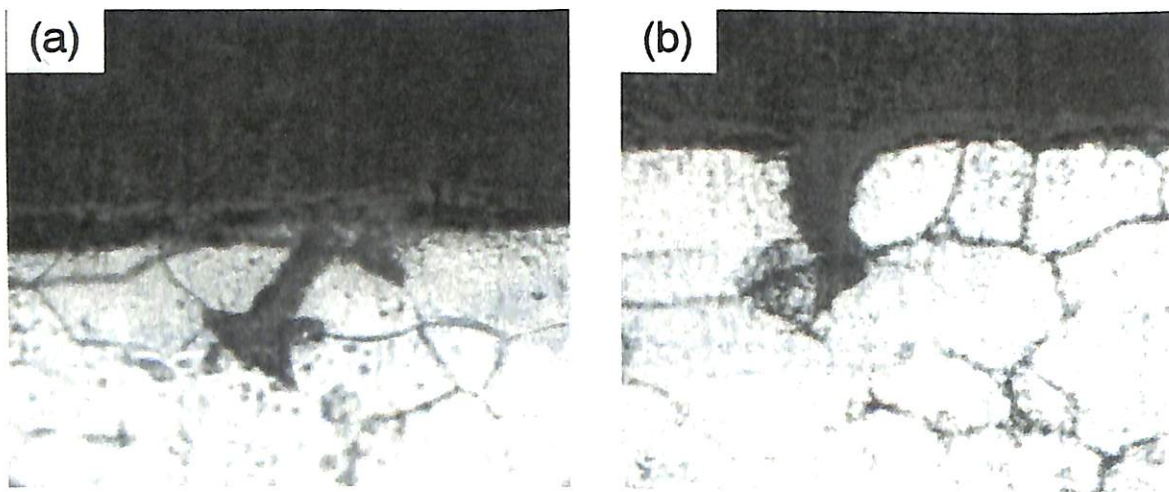


図12 破断後の試験片の断面観察  
(a)0.001M, (b)0.01M  $\text{NaHCO}_3$

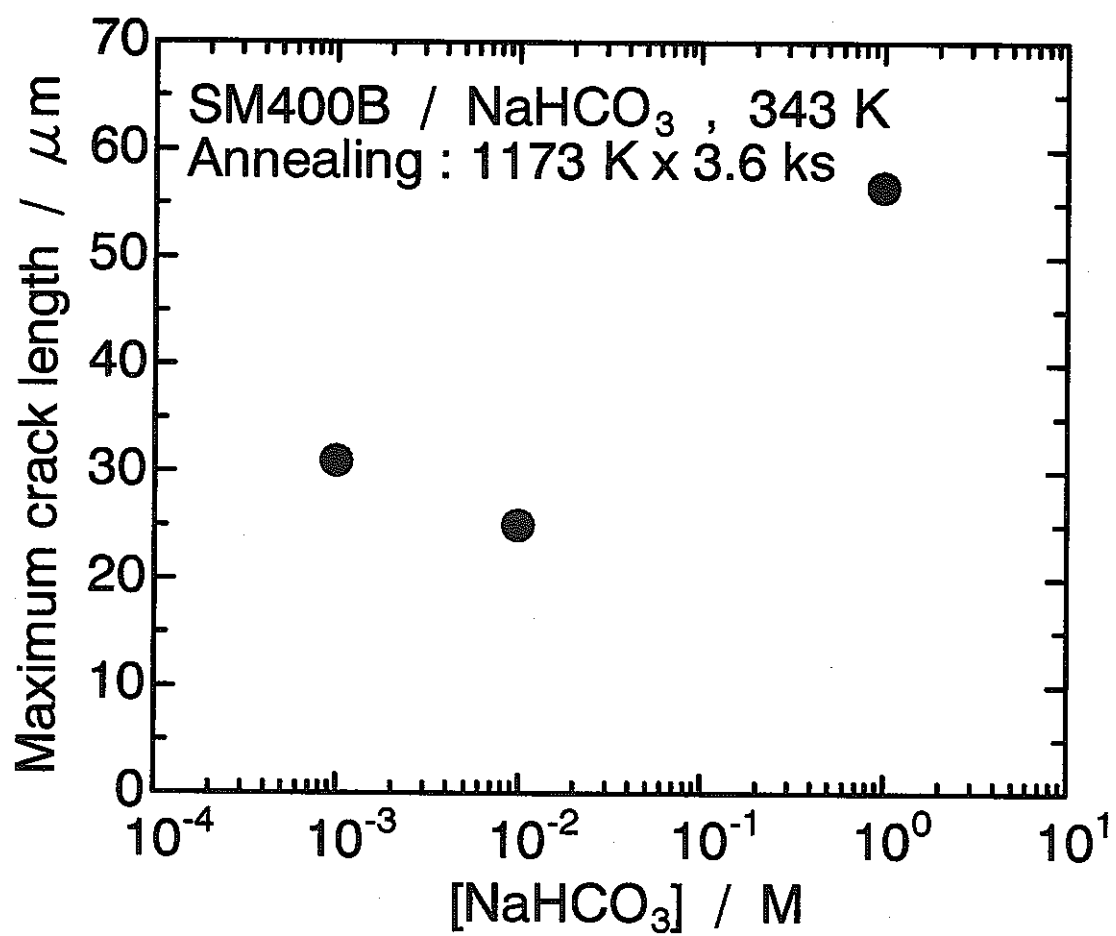


図13 最大き裂長さに及ぼす溶液濃度の影響

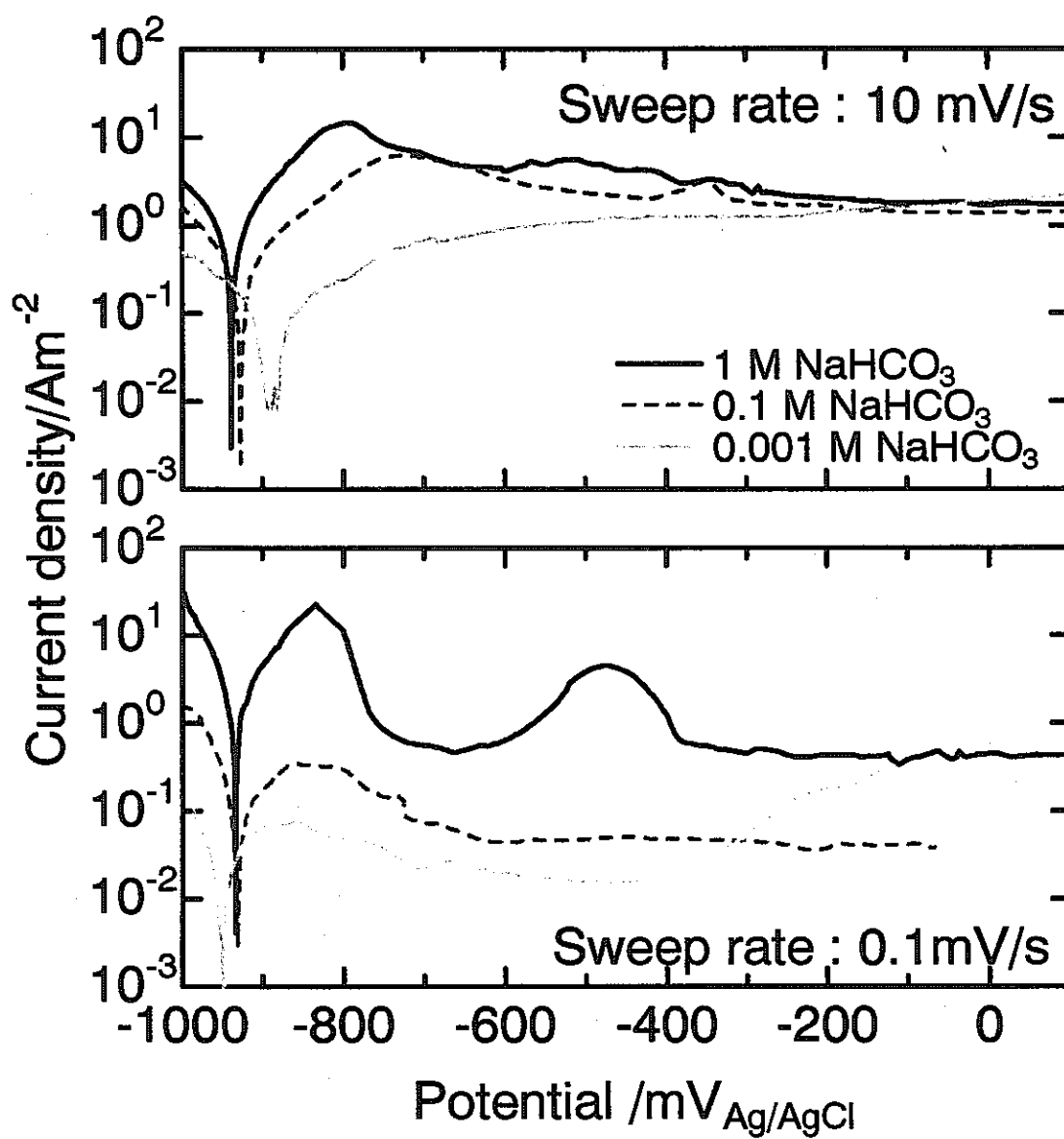


図14 分極曲線に及ぼす溶液濃度の影響

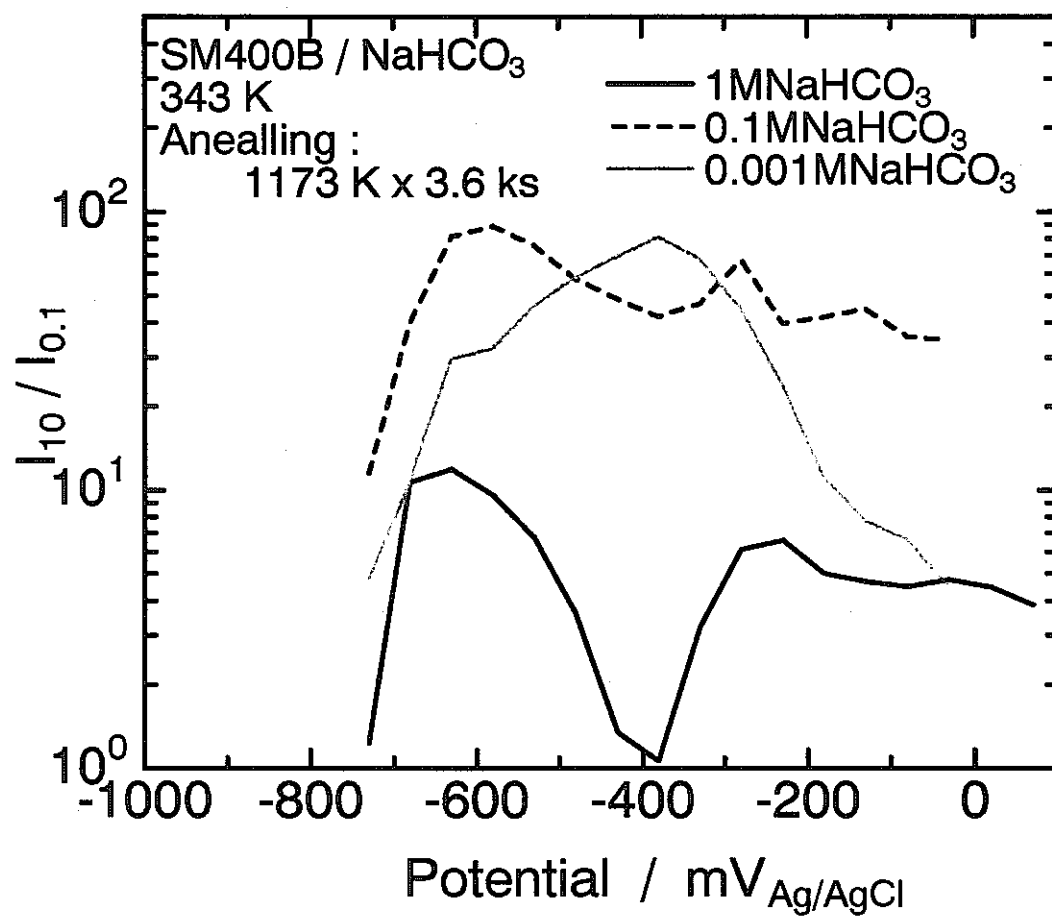


図15 分極電流比の電位依存性に及ぼす溶液濃度の影響

This is a blank page.

## 平成 10 年度 研究報告書

### 炭素鋼の腐食に伴う水素発生に及ぼすマグネタイトの影響

大阪大学大学院工学研究科 柴田俊夫、春名 匠、村上 真

#### 1. 緒言

試薬のマグネタイトや大気腐食により生成した鉄さびを還元して作製したマグネタイトを炭素鋼表面へ付加し、海水中もしくは炭酸塩／重炭酸塩混合溶液中に浸漬すると炭素鋼の腐食速度が上昇するという報告がなされている<sup>1-5)</sup>。実際の地層処分環境で表面に形成される鉄さびに含まれるマグネタイトによって炭素鋼が大きな腐食速度を示す場合には、炭素鋼がオーバーパック材料として適切ではないと判断される可能性がある。また、この大きな腐食速度を支えるカソード反応が水素の発生反応であると考ええると、水素の滞留による圧力上昇によって地層処分システムの成立性にも影響を与える可能性も考えられる。

そこで、本研究では炭素鋼へのマグネタイトの付与が、水素発生反応に与える影響をガスクロマトグラフィを用いて検討することを目的とした。

#### 2. 実験方法

供試材は、動燃より提供された SM400B 炭素鋼である。その化学組成を表 1 に示す。この材料を 40mmφx2mm<sup>1</sup> の円盤状に加工された試料を用いた。この試料を内径 60mmφ のアクリル系樹脂の円筒内でエポキシ系樹脂に埋め込み、露出面積を 40mmφ に限定した。試料表面は試験直前にエメリー紙(～＃3/0)を用いて研磨を行った。

試験溶液は、0.01M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液であり、室温で用いた。また、HCl を用いて溶液の pH を制御した。

使用した装置の概略図を図 1 に示した。流量を 100mL/min に制御した高純度 Ar ガスは脱気槽、反応槽を経てガスクロマトグラフへと流れる。あらかじめ脱気槽に試験溶液を、反応槽に試料を入れておき、その状態で Ar ガスを十分に流し続ける。

脱気槽内の試験溶液は Ar ガスにより十分に脱気され、反応槽も Ar ガス置換される。ガスクロマトグラフでガス組成を測定し、大気成分である  $N_2$ 、 $O_2$  がほとんど検知できないことを確かめた後、脱気槽のガス出口側の管を試験溶液に挿入させることで、試験溶液を大気に接することなく反応槽に移動させる。試料表面に試験溶液が触れた時間を原点として試料の腐食時間の計測を開始する。腐食反応により生成した  $H_2$  ガスは反応槽の試験溶液を脱気する Ar ガスといっしょにガスクロマトグラフに移動する。そこで、所定の時間にガスクロマトグラフによってガス中の  $H_2$  ガス量を測定した。

### 3. 実験結果

まず、この測定方法によって  $H_2$  ガスの測定が可能であることを確かめるために、HCl により pH を 3.0, 3.5, 3.7, 4.0, 5.0 に調整した 0.01M  $NaHCO_3$  水溶液を用いて、 $H_2$  ガス発生量を測定した。本実験ではマグネタイトは付与されていない。その結果を図 2 に示した。pH4.0 以上では  $H_2$  ガスは測定されず、pH3.7 以下で測定された。また、pH の低下とともに  $H_2$  ガス発生速度が大きくなることも確認された。 $H_2$  ガス発生速度の経時変化に注目すると、腐食時間の経過とともに発生速度が減少することがわかった。

この  $H_2$  発生速度の妥当性を検討するために、腐食時間 30 分における  $H_2$  ガス発生速度を電流効率 100%と仮定したときの電流密度に換算し、その pH 依存性を検討した。その結果を図 3 に示した。この図には、HCl により pH を調整した 20%NaCl もしくは種々の濃度の  $Na_2S_2O_3$  を添加した 20%NaCl 水溶液中において Pt もしくは Type316L ステンレス鋼のカソード分極曲線を測定し、そのときに得られた  $H^+$  の還元拡散限界電流密度と pH との関係<sup>7)</sup>も合わせて示した。この図からわかるように、今回ガスクロマトグラフにより測定した  $H_2$  ガス発生速度は電流効率 100%の仮定の下で、カソード分極から得られた  $H_2$  ガス発生速度と非常によく対応を示した。

### 4. 今後の方針

以上により、本システムによって腐食反応に伴う  $H_2$  ガスの発生速度を測定することが確認できた。今後はマグネタイトの試料表面に付与が  $H_2$  ガスの発生速度に対する影響を、マグネタイト量、温度の点から検討する。

## 5. 参考文献

- 1) Y. Kojima, T. Hioki and S. Tsujikawa: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, (1995) p.711.
- 2) 兒島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'95 講演集, (1995) p.1.
- 3) 兒島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'96 講演集, (1996) p.129.
- 4) 兒島洋一, 辻川茂男: 腐食防食'97 講演集, (1997) p.297.
- 5) 兒島洋一, 辻川茂男: 第 44 回材料と環境討論会講演集, (1997) p.421.
- 6) 萱沼輝之, 野田和彦, 西方 篤, 水流 徹: 第 44 回材料と環境討論会講演集, (1997) p.405.
- 7) 柴田俊夫, 春名 匠: 材料と環境, 41 (1992) p.217.

表1 SM400B炭素鋼の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

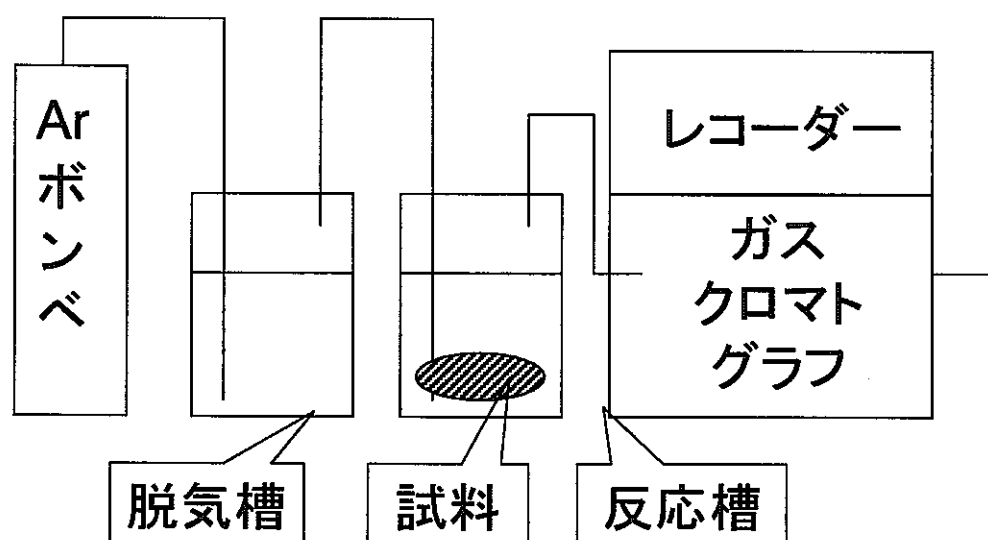


図1 試験装置の概略図

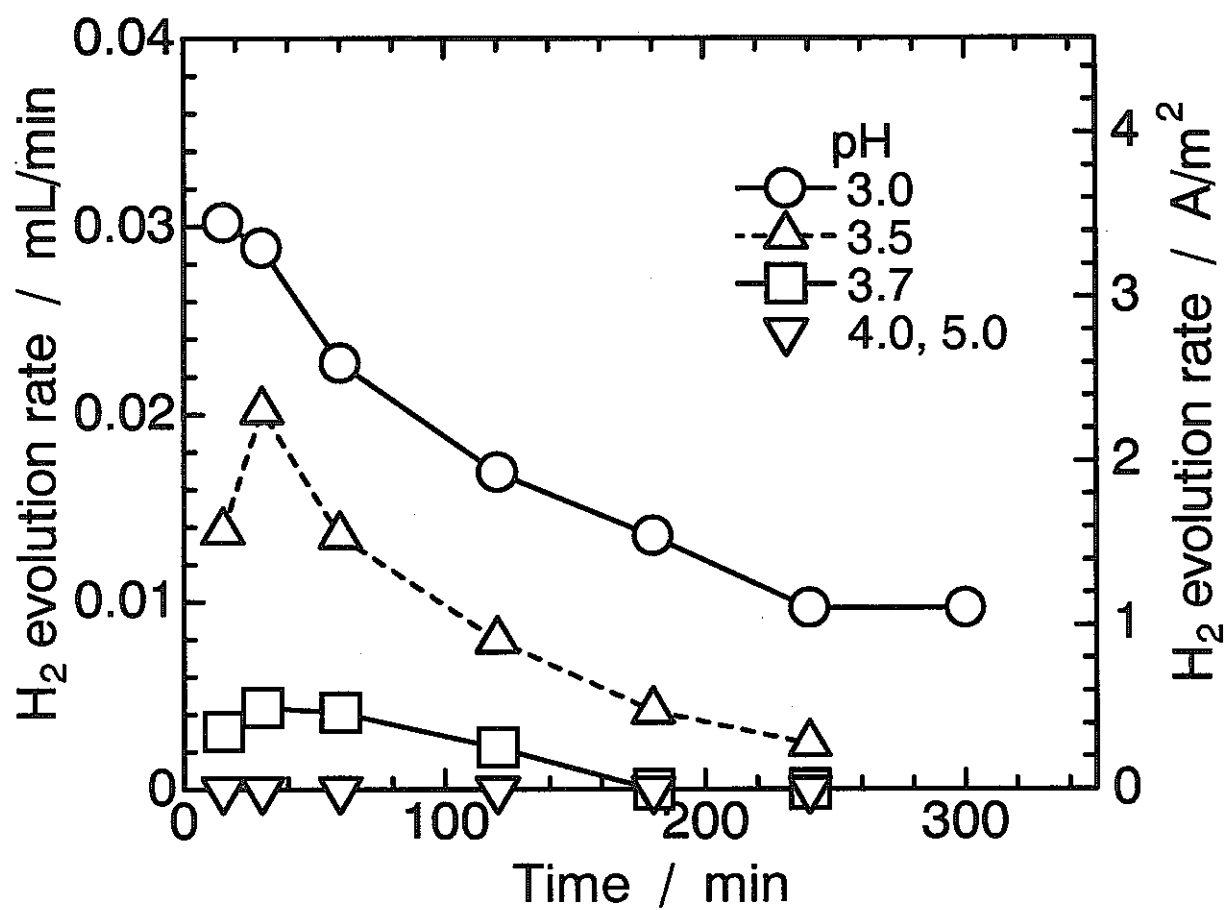


図2 水素発生速度の経時変化

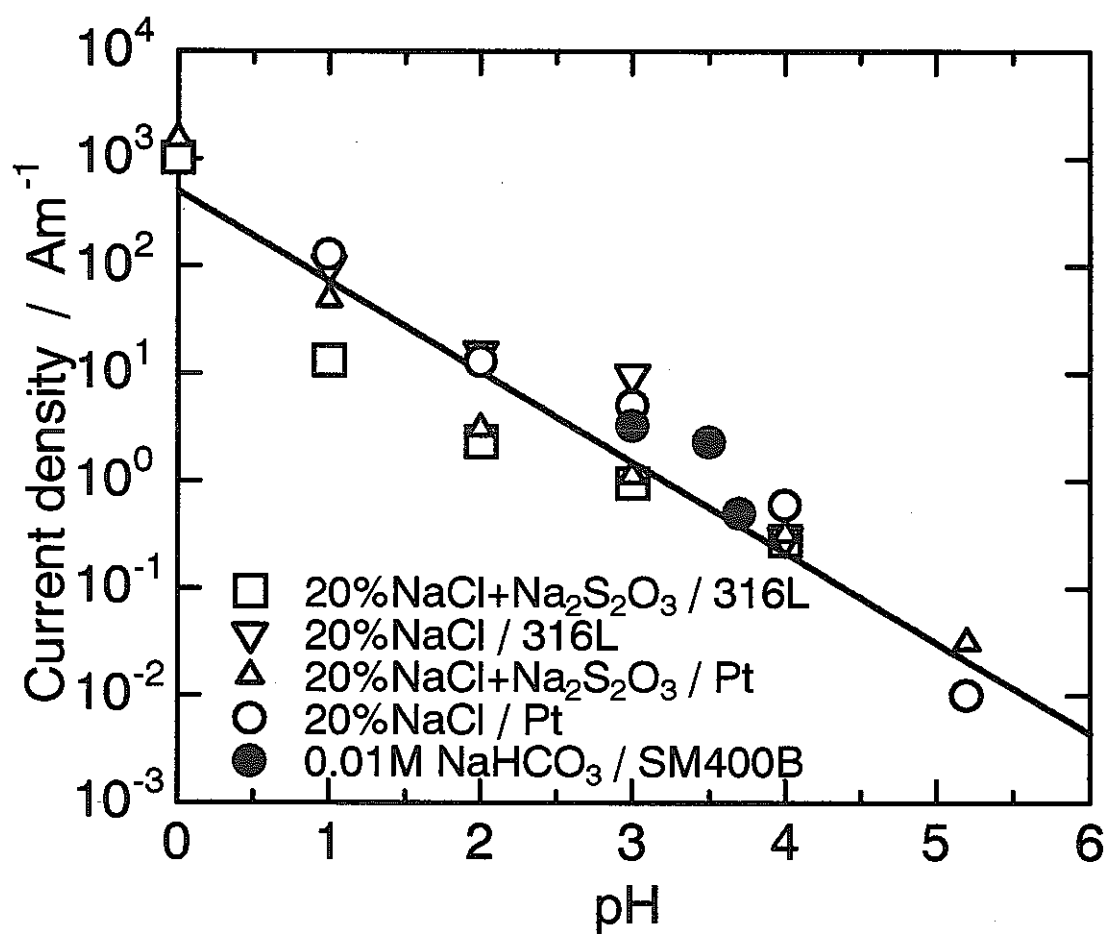


図3 水素発生速度の妥当性

This is a blank page.

## 還元条件下におけるチタンの水素吸蔵挙動と耐食性評価

大阪府立大学工学部 山川宏二

### 1 はじめに

チタンは化学的活性が高く、本質的には、水溶液などと反応して容易に酸化(溶解)する。しかし、反応性が高いため、溶存酸素などの酸化剤を含む水溶液中では、広い条件下において酸化皮膜(不働態皮膜)を形成し不働態化する。チタンの不働態皮膜は、物理的に緻密でかつ化学的に安定なだけでなく、塩化物イオンによって、その局所破壊が促進されないという大きな特徴を有する。このため、チタンは、ステンレス鋼が孔食や応力腐食割れを生じる塩化物水溶液中においても、優れた耐食性を発揮する。その反面、チタンには、材料表面から侵入した水素と反応し、内部に水素化物を形成するという弱点がある。チタンの水素化物は脆く、また破壊の起点ともなる。このため、乾燥した水素ガス気流中など、原子状水素が容易に材料中へ侵入できる条件下では、チタン材料の靱性は大幅に低下する。しかし、酸化性の水溶液中では、形成された不働態皮膜が拡散障壁となり、材料内部への水素侵入は大きく抑制される。例えば、チタン酸化皮膜の安定相である  $\text{TiO}_2$ (anatase) の水素拡散速度は、a 軸方向で  $7.5 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 、c 軸方向でも  $1.9 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$  にすぎない<sup>1)</sup>。しかし、材料の電極電位が、還元的な電位条件下にある場合、(不働態)皮膜の組成は、 $\text{TiO}_2$  からより低級な  $\text{TiOOH}$  などへ変質すると推察される<sup>2,3)</sup>。このため、還元性の雰囲気では、皮膜の、水素侵入を妨げる効果が低下してしまう恐れがある。

純チタンならびにチタン合金材料は、その優れた耐食性ゆえに、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の候補材として注目されている。埋設初期においては、オーバーパック近傍の環境は、圧縮バントナイト緩衝材にとり込まれている大気中の酸素によって、酸化性の環境が維持されと考えられる。しかしながら、鉱物の酸化やオーバーパック自体の腐食反応によって、この酸素が消費されることから、長期的には、オーバーパック近傍は還元性環境になると推測される。したがって、チタン材料をオーバーパック材料として用いるためには、還元条件下(酸化剤を含まない水溶液中で、かつ電極電位が還元的な電位条件にある)におけるチタンへの水素侵入速度を、詳細に検討しておく必要がある。また、還元条件下での水素侵食を低減する、チタン材料の処理方法等の開発も望まれる。

本研究では、まず、水素の発生電位を検討するため、脱気された3%塩化ナトリウム水溶液中で純チタンのカソード分極曲線を測定した。次に、電極(還元)電位と水素の侵入速度との関係を検討した。具体的には、(1)測定された分極曲線を参考に選択した3種類の電位において、定電位カソード電解をおこないチタンへ水素を侵入させた(電解チャージ)あと、(2)アルゴン気流中で水素をチャージした試験片を加熱して、試験片からの水素ガス放出速度をガスクロマトグラフを用いて測定することにより、還元電位と水素侵入量との関係を求めた。さらに、チタン材料に適当な熱処理を加えることにより、材料中への水素の侵入速度を低下できる可能性があると考え、熱処理したチタン材料に同じく電解チャージをおこない、ガスクロマトグラフを用いて侵入水素量

を評価した。

## 2 分極曲線の測定ならびに定電位電解による水素チャージ

### 2.1 方法

#### 2.1.1 分極曲線の測定

供試材には、株式会社神戸製鋼所より提供を受けた、厚さ1mmのJIS1種の純チタン板を用いた。供試材の化学組成を表1に示す。この供試材から、放電加工により、30mm×20mmの小片を切り出し、試験片とした。チタン線をスポット溶接で接合したあと、同線にガラス管を被せ、その先端をシリコンシーラントで密封した。試験片の形状を図1に示す。試験液には、3%塩化ナトリウム水溶液を用いた。液温は、室温のまま、あるいは温度調節器で $80\pm 1^{\circ}\text{C}$ に制御した。また、試験液中に高純度窒素ガスを連続して吹き込み、試験液の脱気をおこなった。吹き込みは、測定開始の2時間以上前から、測定終了まで継続した。ポテンシオスタットを用い、50mV/5分の電位ステップ法で分極測定をおこなった。参照電極には、飽和銀・塩化銀電極を使用した。浸漬電位から卑側へ、-1500mV(室温の試験液)あるいは-1250mV(80°Cの試験液)まで分極測定をおこなったあと、続けて、浸漬電位まで貴側に電位を移動させ同じく測定をおこなった。分極測定後、IRドロップによる設定電位の誤差を補正するため、ガルバノスタットと関数発生器を用いて、試験極・対極間に種々の振幅のカソードパルス電流を与え、オシロスコープで試験極の電位の過渡変化を測定した。

#### 2.1.2 還元電位と水素侵入量の関係

電解チャージするチタン試験片は、(1)試験片内部での水素濃度勾配を小さくする(2)昇温法による測定時に効率よく試験片から水素を放出させるなどの目的から、厚さ0.2mmの薄板を使用した。株式会社ニラコより購入した純チタン薄板(0.2mm厚)から、30mm×20mmの小片を切りだし、試験片とした。供試材の純度は、メーカーの公表値で99.5%以上である。試験片は、2.1.1節と同じ手順でエメリ研磨を施したあと、2%HF+3%HNO<sub>3</sub>水溶液中に約20秒間させて表面皮膜を酸洗除去した。酸洗した試験片は純水で洗浄したあと、直ちに、ポテンシオスタットを用いて、定電位で水素を電解チャージした。なお、定電位電解の参照極には、飽和銀・塩化銀電極を用いた。チャージ後の試験片は、アルゴン気流中で、室温から1200°Cまで3°C/分の速度で昇温加熱した。アルゴン気流を、5分(すなわち15°C上昇させる)毎に15秒間ガスクロマトグラフ測定装置に導き、気流中の水素濃度を分析した。測定系の概要を図2に示す。得られた結果から、同条件における、試験片からの水素放出曲線を求め、電解チャージによって侵入した水素量を評価した。

## 2.2 結果と考察

室温ならびに80°Cにおけるカソード分極曲線を、図3、図4にそれぞれ示す。室温における結果では、-700mVから-1000mVに限界電流が見られる。これは、-700mVから水素発生反応が開始したため、分極曲線の傾きが大きくなった(限界電流となった)と推察される。同じく、

表1 供試材の化学組成 (wt%)

H	O	N	Fe	Ti
0.0030	0.041	0.0036	0.025	Bal.

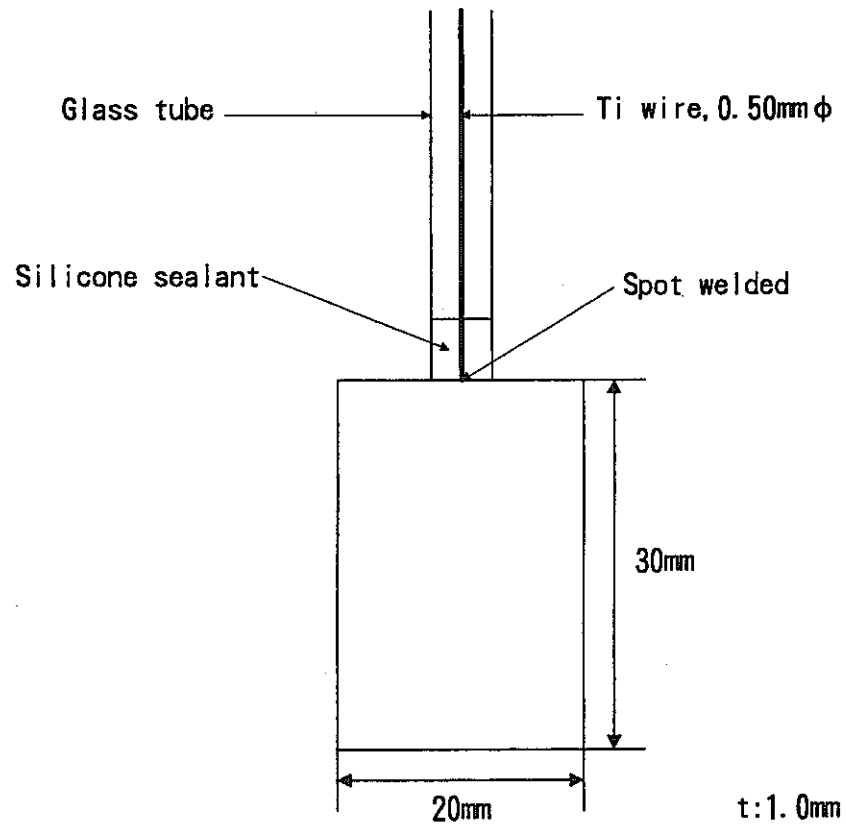


図1 試験片の形状

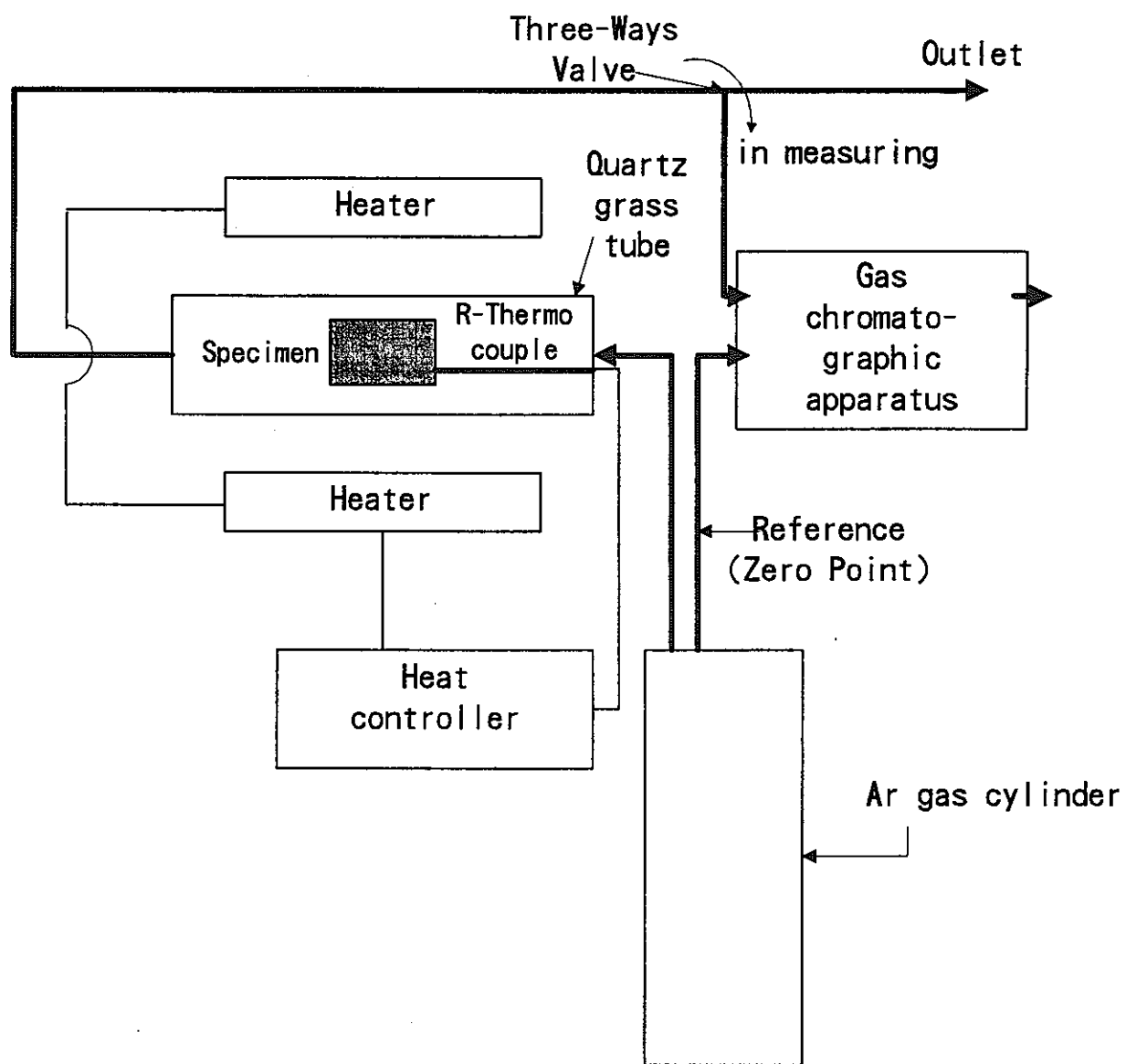


図2 昇温法による水素放出曲線の測定系

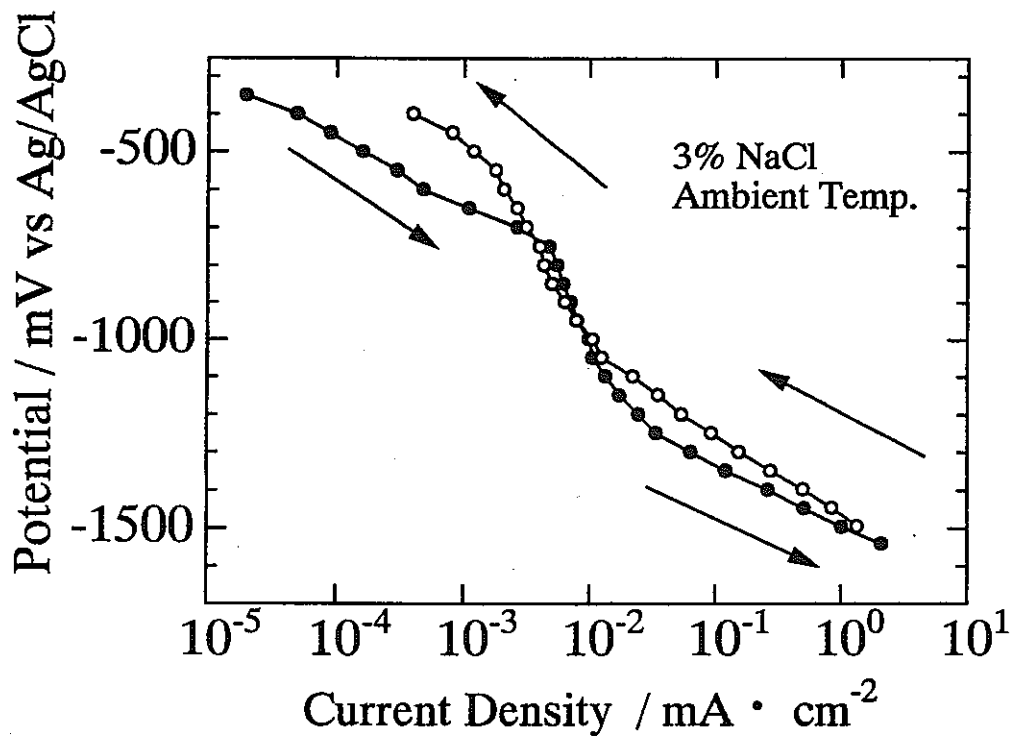


図3 脱気された室温 3.5%NaCl 水溶液中における  
JIS 1種工業用純チタンのカソード分極曲線

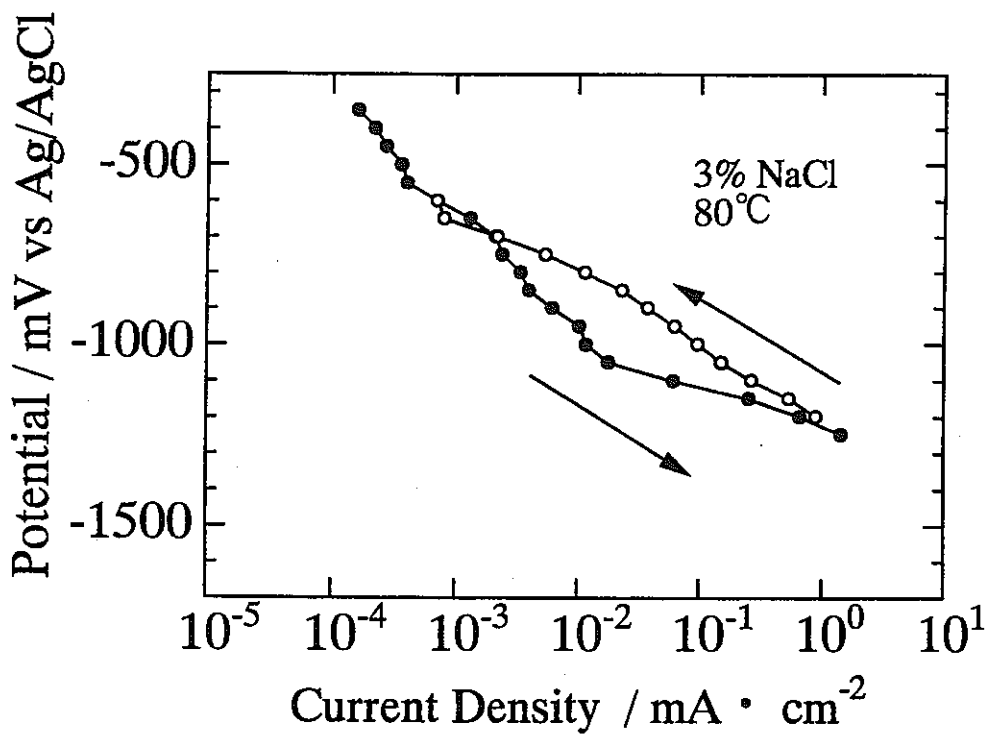


図4 脱気された 80°Cの 3.5%NaCl 水溶液中における  
JIS 1種工業用純チタンのカソード分極曲線

80℃の場合は、-620mV から水素発生反応が生じたと考えられる。

図5に、報告されている、中性塩化物環境中での純チタンの電位と水素吸蔵量の関係を示す<sup>4)</sup>。25℃では-750mV vs SCE 以下で、100℃では同じく-650mV 以下で水素侵入が生じている。これらの電位はAg/AgCl基準に換算すると、それぞれ約-700mVならびに-600mVとなる。溶液条件や液温はやや異なるものの、これらの電位は、図3、図4にから推測される、室温ならびに80℃における水素発生を開始電位と比較的良好一致を示していると言える。

図3に示した結果にもとづき、脱気された3%塩化ナトリウム水溶液中において、-1000、-1250、ならびに-1500mVの3つの電位で電解チャージをおこない、昇温法で水素放出曲線を測定した。比較のため、受け入れまま(電解チャージをおこなっていない)試料の、水素放出曲線も同じく測定した。結果を図6に示す。なお、図中の“Blank”データは、試験片を装填せずに測定炉を昇温させた際の測定値(炉あるいは測定系からの放出水素量)である。-1500mV で電解チャージした試験片は、600℃以上の温度域において、受け入れ材よりも明らかに水素放出速度が大きい。しかしながら、-1250 ならびに-1000mV の水素放出速度と、受け入れ材のそれとの間に有意な差は認められない。

昇温法を用いた水素放出曲線は、材料中の総水素量だけではなく、トラップエネルギー毎の水素吸蔵量を評価することができる。鉄鋼材料では、比較的弱いトラップサイトにある水素(拡散性水素)が、水素脆化と密接な関係を有する<sup>5)</sup>ことが知られているために、昇温法による吸蔵水素の評価が盛んにおこなわれている。しかしながら、鉄は、室温から1200℃までの温度域において、平衡状態で数ppmないしは数十ppmの水素しか含有できない。これに対して純チタンでは、同じ温度範囲において、数%以上の水素を金属内に溶解し得る(図7)。したがって、純チタンの場合、減圧されていない雰囲気下では、昇温により放出される水素の全吸蔵水素量に対する割合は、鉄鋼材料と比較すると著しく小さいと推察される。また、工業用の純チタンは、受け入れ材の状態において、相当量の水素が不純物として含まれている。このため、電解チャージによる水素量が少ない場合には、電解の有無による放出曲線の差異は非常に小さくなってしまう。以上の二つの理由により、-1000mV ならびに-1250mV で電解チャージした試料と受け入れ状態の試料とで、水素放出曲線に差が見られなかったと考えられる。なお、図6の結果では、受け入れままの試験片を含め、いずれの場合も500℃から水素の放出が開始されている。これは、弱いトラップサイトへ吸蔵されている水素存在しないのではなく、 $\alpha$ チタンの水素溶解度のピークが約500℃である(図7)ことから、温度の上昇とともに母材の水素溶解度が増加したため、試験片からの水素放出が抑制されたために検出できなかった可能性もある。

### 3 熱処理による水素侵入低減の試み

#### 3.1 はじめに

Hamid と Latanison は、30℃の1N NaOH 中で、純度が99.5%ならびに99.9%のチタン中の水素の拡散係数を測定した。その結果、(1)粒内拡散の速度は $2.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ であるのに対し、(2)粒界拡散の速度は $9.1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ と純鉄の拡散速度に近いことを見出した<sup>7)</sup>。さらに、EPMA

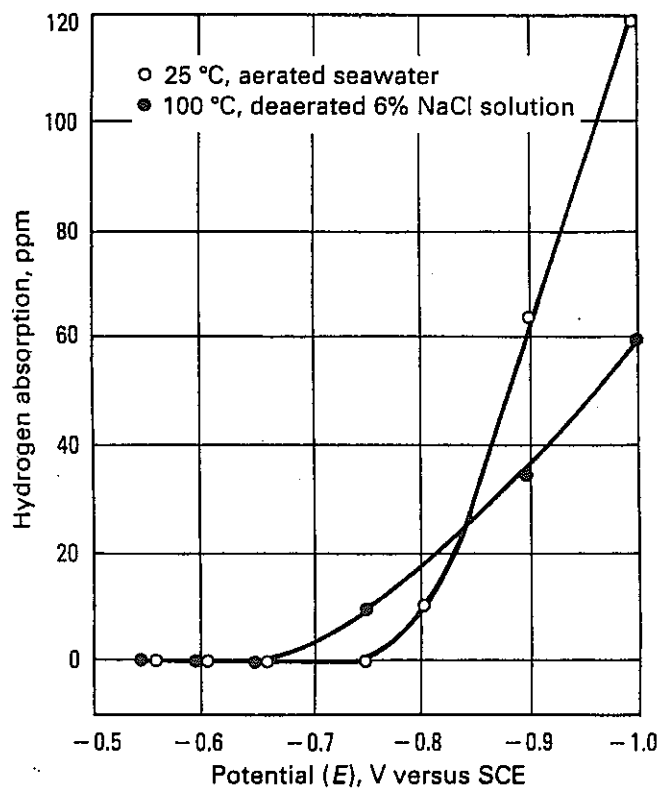


図5 中性塩化物水溶液中における、電解(水素チャージ)電位と水素吸蔵量の関係<sup>4)</sup>

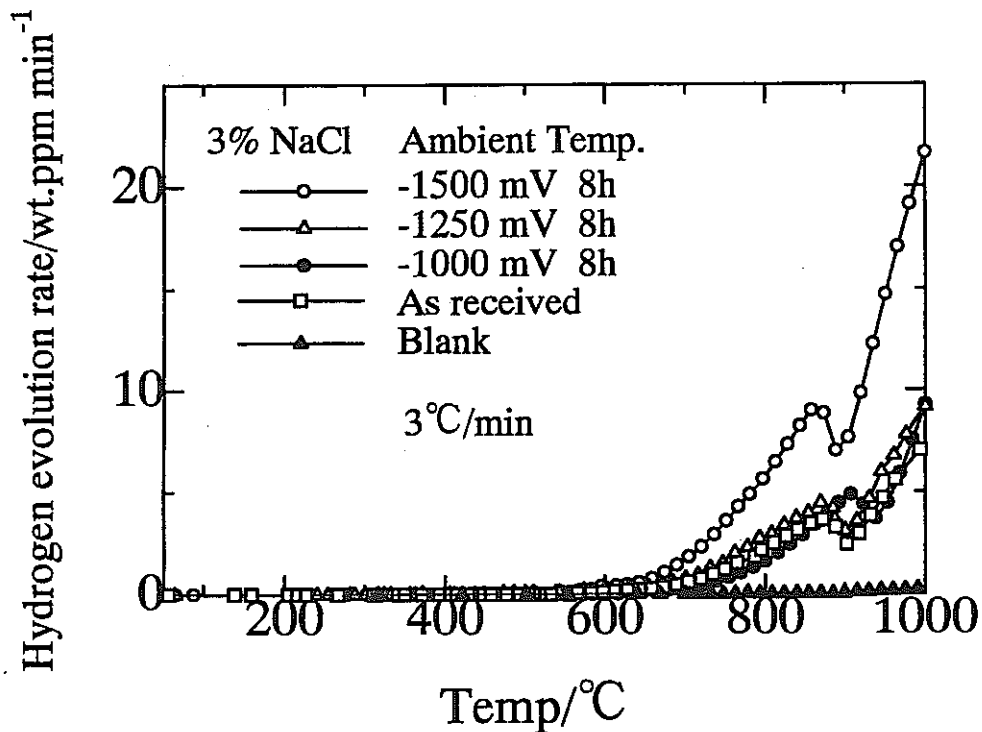


図6 脱気された室温 3.5%NaCl 水溶液中で、-1000, -1250, ならびに-1500mV vs Ag/AgCl において電解チャージされた純チタン試験片の水素放出曲線 (“As Received”は、受け入れのままの(電解チャージされていない)試験片の水素放出曲線、“Blank”は、炉や測定系自体からの水素放出(バックグラウンド)を意味する。)

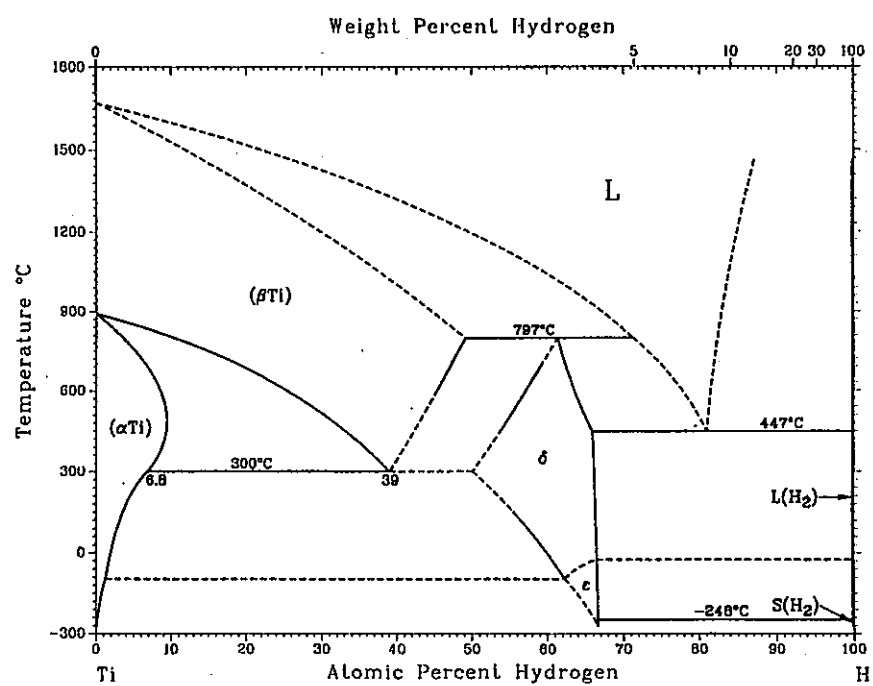


图7 Ti-H 二元平衡状态图<sup>6)</sup>

を用いて、拡散係数の測定に使用したチタンの結晶粒界の鉄濃度を分析した結果、粒界に鉄が偏析していることが判明した。これらの結果から、彼らは、鉄の偏析により粒界の拡散速度が増加したと推定した。Poud は定電位パルス法を用い、脱気した酢酸溶液中で 99.99%の高純度チタンの水素侵入を評価した<sup>8)</sup>。その結果、このような高純度のチタンでは、 $-0.8\text{V}$  までの過電圧を与えたにも関わらず、水素吸蔵は生じなかったと報告している。

$\alpha$  相チタンへの Fe の固溶度は非常に小さく、固溶度が最も大きくなる  $595^{\circ}\text{C}$  においても、その値は  $0.04\text{wt}\%$  にすぎない<sup>9)</sup>。したがって、不純物 Fe が粒界に偏析するとの Hamid らのデータは、正当である可能性が高いと推察される。ここで、仮に、工業用純チタンの水素侵入が粒界拡散によって生じており、かつ Fe 偏析がその速度を支配しているとする、何らかの方法で粒界の Fe を粒内に溶解させ、その粒界における濃度を低下させることができれば、水素の拡散速度（つまりは侵入速度）を大幅に抑制できる可能性がある。

純チタンは、 $882^{\circ}\text{C}$  で  $\alpha$  相から  $\beta$  相へ変態する。 $\beta$  相は  $\alpha$  相とことなり Fe の固溶度が大きい。 $\beta$  相は  $882^{\circ}\text{C}$  で  $18.5\text{wt}\%$  の Fe を固溶できる。さらに、固溶度が最大となる  $1080^{\circ}\text{C}$  では、 $22\text{wt}\%$  の Fe を粒内に溶解することができる。したがって、 $900^{\circ}\text{C}$  以上の温度で適当な時間熱処理をおこなったあと急冷すれば、水素侵入を効果的に抑制できる可能性があると考えた。そこで、 $1000^{\circ}\text{C} \times 5$  時間の熱処理を工業用純チタン試料に施したあと、電解チャージをおこない、侵入した水素量をガスクロマトグラフを用いて評価した。また、比較のため、受け入れままの試料を同じ条件で電解し、同様に侵入水素量を評価した。

### 3.2 方法

供試材には、2.1.1 の分極測定で使用した JIS1 種の純チタンを使用した。同じく、放電加工により、 $30\text{mm} \times 20\text{mm}$  の小片を切り出し、試験片とした。試験片は、アルゴン気流中で  $1000^{\circ}\text{C} \times 5$  時間の熱処理を施したあと、すばやく炉外に取り出し空冷（焼入れ）した。試験片の研磨ならびに酸洗は 2.1.2 と同じ方法でおこなった。このあと、分極測定の場合と同じく、リード線などを試験片に取り付けた。水素チャージの電解液には、 $3\text{wt}\%$  の NaCl 水溶液ならびに、水素侵入を加速するため、同液に  $3\text{g/l}$  の  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を添加させた水溶液を用いた。ポテンシオスタットを用いて、試験片の電位を  $-1500\text{mV}$  vs Ag/AgCl に制御し、定電位で 8 時間電解チャージをおこなった。チャージ終了後は、2.1.2 と同じ方法ならびに条件で、水素放出曲線を求めた。

### 3.3 結果と考察

図8に  $3\text{wt}\%$  の NaCl 水溶液中で電解チャージした際の水素放出曲線を示す。図9には、同じく、 $3\text{wt}\%$  の NaCl +  $3\text{g/l}$   $\text{NH}_4\text{SCN}$  中での結果を示す。いずれの結果とも、 $500^{\circ}\text{C}$  以上の温度において、熱処理した試料の方が受け入れままの試料よりも水素放出量が多い。つまり、予想に反し、熱処理をおこなうことにより、水素拡散係数は増加したと結論される。

なぜ、 $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理によって、水素吸蔵が促進されたのかは不明である。促進の原因を明らかにするには、まず、熱処理と組織変化（粒界における鉄の偏析）を検討しなければならない。また、

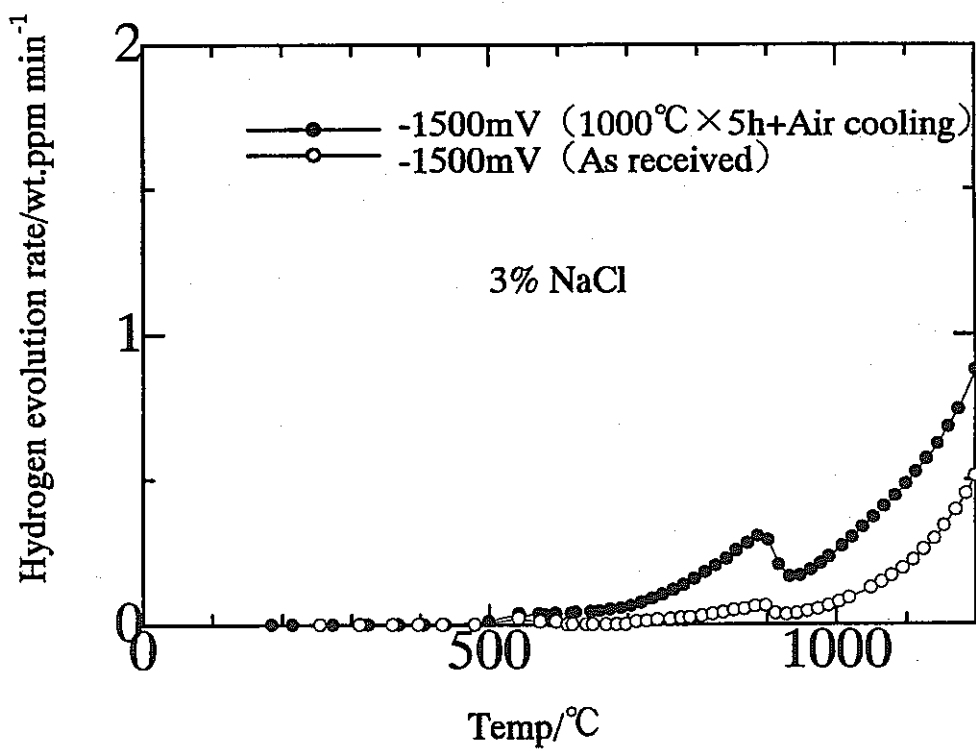


図8 脱気された室温 3.5%NaCl 水溶液中で、電解チャージされた熱処理試料ならびに受け入れままの試料の水素放出曲線

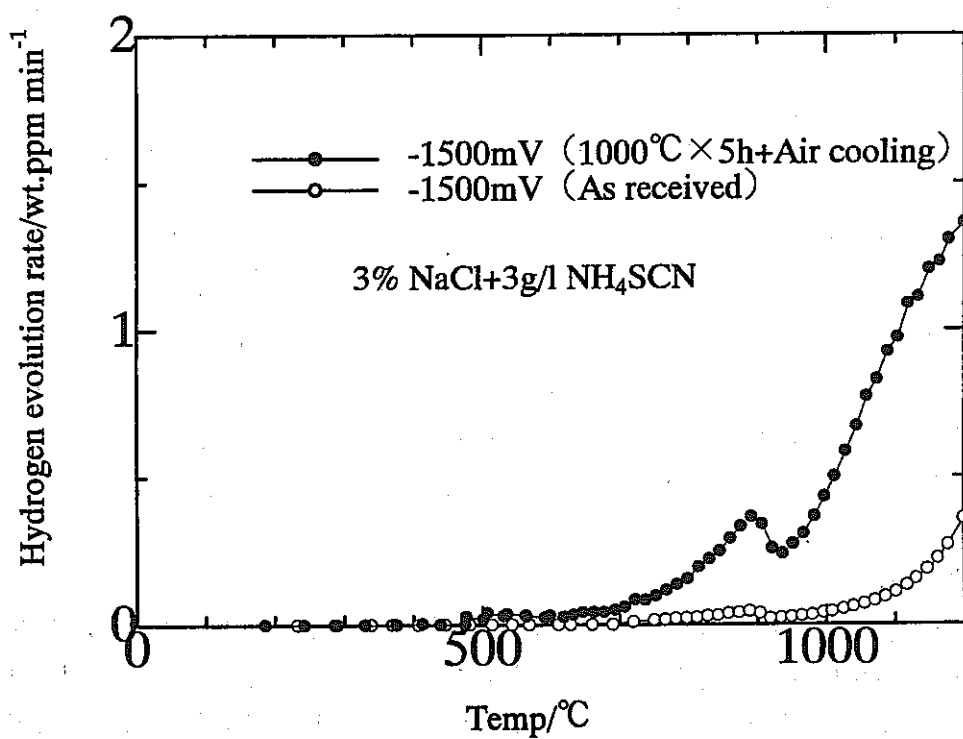


図9 脱気された室温 3.5%NaCl + 3g/l NH<sub>4</sub>SCN 水溶液中で、電解チャージされた熱処理試料ならびに受け入れままの試料の水素放出曲線

この結果に関連した事項として、溶接熱影響部において水素吸蔵が促進される可能性がないかを調査する必要があるかもしれない。

#### 4 結言

- (1) 脱気された3%塩化ナトリウム水溶液中でカソード分極曲線を測定した。得られた結果から、液温が室温の場合は、 $-700\text{mV}$  vs Ag/AgCl 以下の電位域において、 $80^\circ\text{C}$ では同じく  $-620\text{mV}$  以下で、水素発生が生じると推定される。
- (2) 定電位電解によってチタン試験片中に水素をチャージし、電解電位と進入した水素量との関係を昇温法を用いて評価した。 $-1500\text{mV}$  vs Ag/AgCl でチャージした試料は、水素の侵入が確認された。しかし、 $-1000\text{mV}$  ならびに  $-1250\text{mV}$  で水素をチャージした試験片の水素放出曲線と、水素をチャージしていない受け入れままの試験片の放出曲線との間に有意な差は見られなかった。これは、 $-1000\text{mV}$  ならびに  $-1250\text{mV}$  において、材料への水素侵入がなかったのではなく、測定法上の理由から、水素の放出が検出できなかったと推察される。
- (3)  $1000^\circ\text{C}$ で工業用純チタンを熱処理し、粒界に偏析している Fe を母相に溶解させ、粒界拡散の速度を低下させることにより、電解チャージした際の水素侵入を抑制することを試みた。しかしながら、結果的には、熱処理をおこなうことによって、かえって水素侵入が加速された。

#### 参考文献

- 1) G.R.Caskey, *Mater. Sci. Eng.*, 14, 109 (1974).
- 2) T.Ohtsuka, M.Masuda, and N.Sato, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 787 (1985).
- 3) 安住和久, 山本源一, 瀬尾眞浩, *材料と環境*, 46, 176 (1997).
- 4) "Corrosion of Titanium and Titanium Alloys", *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.13, pp.688, ASM (1987).
- 5) H.H.Johnson, J.G.Moret and A.R.Troiano, *Trans. Met. Soc. AIME*, 212, 528 (1958).
- 6) H.Okamoto, *J. Phase. Equilibria*, 13, 443 (1992).
- 7) O.S.Abdual-Hamid and R.M.Latanison, "Diffusion of Hydrogen in Titanium", *Hydrogen Effects in Materials*, Ed. by A.W.Thompson and N.R.Moody, pp.205, The Minerals Metals and Materials Society (1996).
- 8) B.G.Poud, *Corrosion*, 47, 99 (1991).
- 9) J.L.Murray, "Fe-Ti", *Binary alloy phase diagrams*, 2nd. ed. Vol.2, Ed. by T.B.Massalski, et al., pp.1783, ASM (1990).

This is a blank page.

# 腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構

東京工業大学 工学部      水流      徹, 渡辺   宏和, 西方      篤

## 1. はじめに

高レベル廃棄物の地層処分における容器材料の腐食については、深地下水およびベントナイトの腐食性、容器候補材料の耐食性、初期の高温・高酸素濃度における腐食とその後の耐食性の維持などが検討されている。最近になり、候補材料の一つである炭素鋼についてその腐食生成物と考えられるマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が炭素鋼の腐食を加速するという実験結果が報告されている。辻川ら<sup>1)</sup>によれば、腐食生成物層をもたない炭素鋼のベントナイト中での腐食速度は $10\mu\text{m}/\text{y}$ と小さいが、模擬腐食生成物としてマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )がある場合には $0.3\text{mm}/\text{y}$ に達するとしている。また、筆者らの交流インピーダンス測定による結果でも<sup>2)</sup>、 $20^\circ\text{C}$ で $0.4\text{mm}/\text{y}$ 、 $80^\circ\text{C}$ では $1\text{mm}/\text{y}$ の腐食速度が得られたが、100日から150日後に測定された浸食深さは平均で $19\mu\text{m}/\text{y}$ 、 $33\mu\text{m}/\text{y}$ であり、局所的な腐食箇所の最大浸食深さから計算された腐食速度はそれぞれ $214\mu\text{m}/\text{y}$ 、 $167\mu\text{m}/\text{y}$ であった。一方、有機溶媒に水を添加し、水の濃度を変えた状態でのカソード分極測定から水素の発生速度を見た実験<sup>2)</sup>では、マグネタイトの存在は水素発生速度に影響を与えず、むしろ抑制するように思われた。

マグネタイトが脱気状態の水溶液中で炭素鋼の腐食を加速するためにはカソード反応の加速が必要であり、水の分解反応（水素発生反応）を加速することまたはマグネタイト自体の還元反応が継続して進行することが必要である。

## 研究の目的

そこで、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を明らかにするために、マグネタイトとガルバニックカップルした状態でガルバニック電流と水素の発生量の関係を計測し、水素発生反応の加速の有無を明らかにすること、およびマグネタイトのカソード分極における水素発生量とマグネタイト還元比率を明らかにし、腐食を加速しているカソード反応を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 水素発生量と差圧

溶液中で電極表面から発生した水素は、溶液に溶解するとともに気相に逃げその全圧を増加させる。気相の水素分圧が $1\text{atm}$ で溶液が水素ガスで飽和していれば、ガスの過飽和溶解によるいくらかの時間遅れはあるものの、発生した水素量はそのまま全圧の増加量となる。

本研究では、水素ガスを飽和させた溶液での全圧増加を測定することを試みたが、差圧計に使用されているゴム（ゴム管、O-リング）からの水素の透過、漏れが発生

し、正確な計測が困難であった。

一方、アルゴンガスで十分に脱気した溶液とガス相を用いた場合には、溶液への水素の溶解が起こる。しかしながら、ある程度の時間が経過すると溶液相と気相の水素が平衡することから、気相の全圧の増加から水素の発生量を計測することができる。

20℃、760mmHgのH<sub>2</sub>の水100gに対する溶解度（気体のg数）はK<sub>S</sub>=0.00016であり<sup>3)</sup>、平衡する水素分圧がP<sub>h</sub>mmH<sub>2</sub>Oのとき、V<sub>l</sub>cm<sup>3</sup>の溶液に溶け込む水素のモル数n<sub>l</sub>は次式となる。

$$n_l = K_S P_h V_l / 100 R T \kappa \rho_{Hg} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_{Hg}$ は水銀の密度、 $\kappa$ は水銀柱圧力mmHgと水柱圧力mmH<sub>2</sub>Oの換算係数である。また、平衡する気相（体積V<sub>g</sub>）内のモル数n<sub>g</sub>は

$$n_g = P_h V_g / R T \kappa \rho_{Hg} \quad (2)$$

一方、電解によって発生する水素ガスのモル数n<sub>el</sub>は、電流密度がi<sub>gl</sub>、時間がtのとき、

$$n_{el} = i_{gl} t / z F \quad (3)$$

平衡状態では、n<sub>el</sub> = n<sub>l</sub> + n<sub>g</sub>であることから、ガス発生に伴う水素分圧の増加は、K<sub>S</sub>' = K<sub>S</sub>/100 とおけば、

$$P_h = i_{gl} R T \kappa \rho_{Hg} t / z F (K_S' V_l + V_g) \quad (4)$$

本実験で用いたセルの気相の体積を130cm<sup>3</sup>、溶液の体積を200cm<sup>3</sup>、気体定数R = 82 cm<sup>3</sup>atm mole<sup>-1</sup>deg<sup>-1</sup>とすると、

$$\begin{aligned} P_h &= 82 \times 293 \times 760 \times 13.6 \times i_{gl} \cdot t / 2 \times 96500 \times (0.016 \times 200 - 130) \\ &= 9.66 i_{gl} \cdot t \quad (\text{mmH}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (5)$$

電解電流が10μA、電解時間が1hのとき、全体の圧力はP<sub>h</sub> = 0.348 mmH<sub>2</sub>O増加することになる。

現在市販されている差圧計の感度は十分高く、フルスケール±2.5mmH<sub>2</sub>Oの差圧計が入手可能であり、今回の実験には十分な感度があることがわかる。

## 2.2 差圧計と実験用セル

差圧計には、フルスケール±2.54mmH<sub>2</sub>Oおよび±12.7mmH<sub>2</sub>Oの微差圧計（モデル264および239、サヤマトレーディング製）を用い、経時変化をペン記録計により測定し、温度変化も同時に記録した。

セルは温度変動による圧力変化をキャンセルするために、図1に示すツインセルとし、両セルに同一の溶液を入れ、ほぼ同一条件で脱気した。一方のセルに試料極（炭素鋼板、マグネタイト）と塩化した銀線（Ag/AgCl電極として使用）を挿入し、試料極を無抵抗電流計で短絡しガルバニック電流および電極電位の経時変化を測定した。なお、本報告書に記載する電位はすべて飽和KCl/AgCl/Ag電極（以下SSE）に換算したものである。なお、セルは温度変化をさけるために簡易チャンバーに入れ、多くの場合、さらに安定な室温が得られる暗室で実験した。

炭素鋼試験片は、表面積24cm<sup>2</sup>の炭素鋼板（SM41B；0.12%C-0.15%Si-0.65%Mn鋼）で、エメリー紙で400番まで研磨後、アセトン脱脂、超音波洗浄したものである。

マグネタイト粉末は、粉末状の特級試薬で、図2に示すようにアクリル樹脂製円筒に白金板（表面積12cm<sup>2</sup>）とマグネタイト粉末約28gを詰め、濾紙および穴あきのアク

リル板で押さえた試料ホルダーを用いて実験に供した。マグネタイト粉末中に含まれる空気をできるだけ除くために、ガラス容器に取り分けたマグネタイト粉末を、真空／アルゴンガス置換を数回繰り返した後、アルゴンガス雰囲気グローブボックス中でホルダーに詰め、あらかじめアルゴンガスにより脱気しておいたセルにできるだけ迅速に設置した。試料を設置後、アルゴンガスによりしばらく溶液およびセルを脱気した後測定を開始した。

溶液は 0.5M NaCl 溶液で、pH調整は行わなかった。

## 2.3 実験手順

### (1) マグネタイトによる腐食の加速とカソード反応

ホルダーに詰めたマグネタイトと炭素鋼電極をセルに設置し、アルゴンガスによる短時間の再脱気後、無抵抗電流計により短絡電流の経時変化と圧力変化を測定した。

対比実験として、白金電極と炭素鋼をカップルしそのガルバニック電流と水素発生量の関係、炭素鋼電極のみの腐食における水素発生量を同様な方法で調べた。

### (2) マグネタイト上でのカソード反応と水素発生

マグネタイトを電極として、定電流または定電位カソード分極を行い、カソード反応に占める水素発生反応とマグネタイトの還元反応の割合を調べた。この場合、対極で酸素発生反応が起こらないように大面積の銀板を使用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 差圧の検出とガス発生量

ガス発生量と差圧の関係を調べるために、白金線電極を定電流カソード分極し大面積 ( $S=16\text{cm}^2$ ) の銀板をアノードとして差圧の変化を調べた。図3はカソード電流と差圧の変化を示したものである。試料を浸漬し、差圧および電位が安定した時点で  $20\mu\text{A}$  (銀電極での電流密度:  $1.25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) の定電流を42min印加し、一旦電流を切り18min後に  $50\mu\text{A}$  の定電流を114min印加した。この間の差圧の増加は、初期には緩く後半は増加速度が大きくなっており、 $20\mu\text{A}$  の定電流分極前後では  $0.50\text{mmH}_2\text{O}$  の差圧の変化が見られた。一方、 $50\mu\text{A}$  では電流切断後も約2hにわたって差圧の増加が続き、この間の差圧の増加は  $2.61\sim 2.95\text{mmH}_2\text{O}$  と見積もられる。

(5)式から計算される圧力変化は、それぞれ  $0.49\text{mmH}_2\text{O}$  および  $3.30\text{mmH}_2\text{O}$  となり、測定値は計算値の102%、79~89%となっている。溶液相から気相への移行の速度が遅く両相の水素が平衡に達するのに時間がかかっている点が測定上の問題ではあるが、この結果からアルゴンガスで脱気した場合であっても発生する水素ガスをかなりの精度で定量できることが示された。

長時間の分極による差圧の変化を測定した例を図4, 5に示す。図4は  $10\mu\text{A}$  の定電流を1100min流した場合のもので、ほぼ直線的に圧力が増加し、電流を切断した後も増加し続け約3h後にはほぼ一定値になる。図中に示された計算値は(5)式によるもので、実測値の勾配は146%になっている。図5は電解電流を  $20\mu\text{A}$  にした場合で

400min 以降ではよい直線性を示すが、勾配は計算値の49% とほぼ半分になっている。ただ、この場合の実験では、約 2℃の連続的な温度変化があることから、その影響を考慮する必要があるであろう。なお、いずれの実験においても、アノード分極された銀板の電位は+58mV~59mV vs SSE とほとんど変化せず、 $\text{Ag}_2\text{O}$ または $\text{AgO}$ の生成電位域にあって酸素ガスの発生は無視できる電位範囲であった。

以上の結果から、水素発生量で最大±50%の誤差はみられたものの、セルの温度をできるだけ均一の保持すればこの方法によって水素の発生量を定量的に測定できることがわかった。なお、以下の検討では、圧力増加の勾配を議論するが、(5)式による理論値を基準にとることとする。

### 3.2 炭素鋼の腐食における水素発生電流

図6~8 は炭素鋼のみを浸漬し腐食させた場合の圧力変化を示したもので、それぞれの腐食電位は、図6 で-746mV、図7 で-510~-470mVであった。図8 には腐食電位の経時変化も同時に示している。図6 における圧力変化は、初期には 0.46 mmH<sub>2</sub>O/h と大きく、400min後からは0.20mmH<sub>2</sub>O/h とほぼ半分になる。これらは、電流値に換算すると 13.2 および5.7  $\mu\text{A}$ に相当する。一方、図7 では約20h にわたってほぼ一定の勾配で圧力が増加し、傾きは0.273mmH<sub>2</sub>O/h (7.8 $\mu\text{A}$ ) である。さらに、図8 では300min 以降はほぼ一定の勾配で0.232mmH<sub>2</sub>O/h (6.7 $\mu\text{A}$ ) となっている。炭素鋼の面積はいずれも24cm<sup>2</sup>であることから、この条件で炭素鋼は0.55~0.24  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、平均的には0.30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の水素発生反応を伴って腐食が進行しているといえる。なお、腐食質量減少の測定を試みたが、腐食量が小さく正確な測定はできなかった。

次に、表面積 24cm<sup>2</sup>の炭素鋼に 12cm<sup>2</sup>の白金板を接続した場合の圧力変化を図9 に示す。約600min 前後に圧力の変動がみられるものの、200~500minおよび約800min 以降はほぼ同じ勾配で0.39mmH<sub>2</sub>O/h (11.2 $\mu\text{A}$ 、炭素鋼の電流密度：0.46 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) となっている。これは、白金板の接続によりカソード面積が増加したことによって水素発生反応が増加したことに対応する。本来ならば、カップル時の腐食電流約11 $\mu\text{A}$ と単独での腐食電流 7~8 $\mu\text{A}$ の差である 3 $\mu\text{A}$  程度のガルバニック電流が観測されるはずであるが、今回の実験では炭素鋼と白金の間のガルバニック電流は、0.1 $\mu\text{A}$ 以下で正確な測定はできなかった。

### 3.3 ガルバニック電流の経時変化とガス発生量

マグネタイト（白金板(12cm<sup>2</sup>)をマグネタイト粉末中に埋め込んだ図2に示す試料を指す）と炭素鋼を溶液中に浸漬し、それぞれの浸漬電位が安定した状態（約30min）になった後、無抵抗電流計を介して両電極を短絡した。

図10, 11は圧力、カップル電流、炭素鋼電極電位および温度の経時変化を示したもので、図10 は炭素鋼の表面積 1cm<sup>2</sup>、図11 は24cm<sup>2</sup>である。

図10では、初期に600 $\mu\text{A}$ を超える電流が流れ、約10h で100 $\mu\text{A}$ まで低下し、その後は徐々に低下するが、63h 後でも40 $\mu\text{A}$ を超える電流が流れ続ける。炭素鋼の電位も-500mVから数時間で-600mVまで低下し、その後徐々に低下して約-660mV付近に落ちつく。圧力は、初期に圧力減少がみられるが、1500min 後からは上昇し始め、後半の2800~3800minの間の圧力増加速度は 0.0717mmH<sub>2</sub>O/h となっている。この圧

力上昇は水素発生電流に換算すると $2.06\mu\text{A}$ に相当する。また、浸漬開始から引き上げるまでの約63hの腐食質量減少は4.9mgで、2価による溶解としたときの平均腐食電流は $75.0\mu\text{A}$ となる。

一方、図11では初期のカップル電流は $370\mu\text{A}$ とやや小さいが、4000min後の電流は図10と同じく約 $40\mu\text{A}$ となっており、初期の電位は $-640\text{mV}$ かなり低く、その後の電位変化も小さい。圧力上昇は500min後から始まり、ほぼ一定の速度で増加する。平均の圧力増加速度は $0.074\text{mmH}_2\text{O}/\text{h}$ となり、炭素鋼の表面積が $1\text{cm}^2$ の場合とほとんど変わらない。また、これを水素発生電流に換算すると $2.13\mu\text{A}$ となる。

### 3.4 マグネタイトの還元と水素発生量

マグネタイトの還元反応とマグネタイト上での水素発生反応の量を分離するために、マグネタイトの分極曲線を測定した。マグネタイトを数分間ずつ定電位分極した場合、 $-500\sim-700\text{mV}$ の範囲で $300\sim450\mu\text{A}$ のカソード電流が流れ、かなりの速さでカソード反応が進行する。

次に、それぞれのカソード電位で約30minの定電位還元を行った時、30min後の電流値とその間の圧力変化量を電位に対してプロットしたのが図12である。カソード電流は電位印加直後はかなり大きな値となり、30min後には数分の1から1/20まで徐々に減少する。また、カソード分極が大きくなるに従って電流も大きくなり、低い電位ではかなり大きな電流が流れるのがわかる。しかしながら、その間の圧力変化は負の値であり、測定系のドリフトと見るべきである。カップルした電極が示す $-500\sim-650\text{mV}$ での30min後の電流値は $100\sim200\mu\text{A}$ であるが、この電流が全て水素発生に使われた場合の圧力増加は $17.4\sim34.8\text{mmH}_2\text{O}$ になるはずである（電流の減衰を考慮に入れるとこの2倍以上となる）。しかしながら、圧力変化が負になっていることから、この電位範囲ではカソード反応に占める水素発生反応の割合は無視できるほど小さいといえる。また、定電位印加後の電流減衰が長時間続くという現象も、金属電極表面での水素発生反応では見られないものであり、大量の酸化物層の組成が還元反応に伴って徐々に変化していく過程と考えればよく理解できる。

図13は、測定系のドリフトを考慮に入れた測定で、各電位において30minの定電位還元を行い、その後約30minの間分極を休止して、再び定電位還元を行うという操作を繰り返したものである。プロットされた電流は図12と同様に分極30min後の値で、圧力変化の●印は30minの分極中の変化を、■印は分極を止めている30min間の変化を示している。同図において、●印と■印がほとんど同じ値を示していることは、いずれの30minにおいても測定系で同程度のドリフトがあったことを示している。さらに、●印と■印の差が電解による圧力変化に対応すると考えれば、その差に系統的な変化が見られないことから、この電位範囲までのマグネタイトのカソード分極では水素発生反応は測定の誤差範囲内の量であり、ほとんど無視できることを示している。

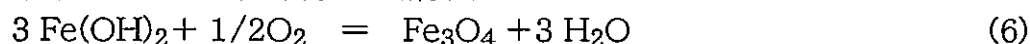
## 4. 考 察

### 4.1 還元性（非酸化性）雰囲気での鉄の腐食生成物

電位-pH図によれば、鉄の安定な腐食生成物としてヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が考えられている。今回の実験条件では、腐食電位の低さからマグネタイトが生成すると考えるのが一般的であろう。しかしながら、これまでのいくつかの報告では、中性からアルカリ性にかけて鉄とマグネタイトの間に水酸化鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の安定領域が記されており<sup>4-6)</sup>、腐食生成物が水酸化鉄である可能性も考えられる。図14はSilverman<sup>6)</sup>の電位-pH図で、イオンの濃度を  $10^{-4}\text{mol/dm}^3$ にした場合は  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の安定域がかなり広がるのがわかる。また、図15はMisawa<sup>4)</sup>によるもので、オキシ水酸化物 ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ) を考慮に入れた図である。さらに、図16はDetounary<sup>5)</sup>によるもので、硫酸イオン系の溶液におけるGreen Rust II を考慮に入れたものである。

鉄錆の生成過程については古くから研究され、三沢の解説<sup>7)</sup>によくまとめられている。鉄の水溶液中での腐食においては、溶出した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの沈殿による  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が腐食生成物の出発点となっている。この水酸化物は酸素の供給の多寡により  $\text{FeOOH}$  またはグリーンラストを経て  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  へ変化するとされている。

熱力学的考察：Silverman<sup>6)</sup>の熱力学データをもとに、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{O}_2$  の単純な熱力学平衡における酸素分圧を計算する。



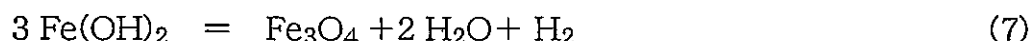
$$\Delta G^\circ = -2.37 \times 10^5 \times 3 - 10.2 \times 10^5 + 4.93 \times 10^5 = -2.42 \times 10^5 \text{ (J/mol)}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - (RT/2) \ln p(\text{O}_2) = 0$$

$$\log p(\text{O}_2) = (-2.42 \times 10^5) \times 2 / (2.30 \times 8.31 \times 293) = -86.43 = 0.57 - 87$$

$$p(\text{O}_2) = 3.7 \times 10^{-87} \times 10^{-5} \text{ (bar)} \doteq 4 \times 10^{-92} \text{ (atm)}$$

この計算では、酸素が存在すればマグネタイトが生成することになる。一方、水素との平衡では、



$$p(\text{H}_2) = 4.8 \times 10^2 \times 10^{-5} \text{ (bar)} \doteq 5 \times 10^{-3} \text{ (atm)}$$

となり、ある程度の水素がある場合には水酸化鉄が安定となる。

鉄錆の生成過程のこれまでの研究に従えば、溶解した  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  または  $\text{FeOH}^+$  として沈殿または溶解し、酸素の存在により酸化され塩化物環境でGreen Rust I、硫酸塩環境でGreen Rust II となる。さらに酸素があれば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に酸化されると考えられている。すなわち、初期の期間を除いて酸素供給が不足していると考えられる埋設環境では、初期には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成するとしても、酸素が消費された後は水の分解による水素発生をしながらGreen Rust または  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が生成しているのではなかろうか。その意味では、還元性雰囲気における腐食環境を考える場合、マグネタイトをもって模擬腐食生成物とするシミュレーションにはかなり無理があるように思える。

## 4.2 ガルバニック電流と水素発生量

3.2 および3.3 で得られた炭素鋼の水素発生型腐食の実験結果およびマグネタイトをカップルさせた場合の実験結果を整理すると、

- (1) 脱気した食塩水環境では、 $0.5 \sim 0.2 \mu\text{A/cm}^2$ 、平均的には  $0.30 \mu\text{A/cm}^2$  の水素発生速度で炭素鋼の腐食が進行する。

- (2) 白金板との短絡によって水素発生反応による腐食速度はやや増加する傾向は見られるが、加速の程度は小さい。
- (3) マグネタイトと炭素鋼を短絡することにより大きなガルバニック電流が流れ、60h以降でも40  $\mu\text{A}$ 以上の電流が流れ続ける。
- (4) 腐食質量減少から求めた腐食速度は 75  $\mu\text{A}$  で、ガルバニック電流の平均値と対応する。一方、長時間経過後においても、水素発生速度は流れているガルバニック電流の約1/20である。
- (5) ガルバニック電流は、マグネタイトと短絡する炭素鋼の面積に依存しない。これは、ガルバニック電流のカソード反応（マグネタイト側での反応）が律速していることを示している。

以上の結果において、(1)の水素発生速度から求めた平均腐食速度は、これまでに報告された同様の条件での腐食速度にほぼ等しい<sup>2,8-10)</sup>。このことは、脱気環境では、炭素鋼の腐食反応のカソード反応は水の分解による水素発生反応であることを確認するものである。

以下では、マグネタイトと短絡した場合の腐食量とガルバニック電流の定量的な関係について、さらに検討を行う。

図10で、ガルバニック電流を積分した電気量は  $Q_{\text{gal}}=15.71\text{C}$ 、腐食質量減少から2価の溶解として計算される電気量は  $Q_{\text{Fe}}=16.93\text{C}$  である。一方、この間の水素発生速度が後半に見られた速度 1.96  $\mu\text{A}$  で一定であったとするとその電気量は  $Q_{\text{H}}=0.445\text{C}$  となる。これらの関係は、

$$Q_{\text{Fe}} = Q_{\text{gal}} + Q_{\text{H}} \quad (8)$$

となるはずであるが、 $Q_{\text{Fe}}$ の方が0.775C大きい。この誤差のもっと大きな原因としては、腐食質量減少の測定誤差が考えられる。炭素鋼試料の試験前後の質量は1.43gであり、腐食による質量差は4.9mgであった。本実験では0.01mgまで測定しているが、質量差の測定に0.2mgの誤差があれば約0.7Cの違いを生じる。いずれにしても、この差については今後の検討が必要であろう。

さらに、上記の(5)の結果は、マグネタイト側でのカソード反応がガルバニック電流を支配することを示すとともに、水素発生速度も炭素鋼の面積よらないこと、すなわち炭素鋼の水素発生による腐食速度もマグネタイト側が支配していることを示している。この関係についても、さらなる検討が必要であろう。

### 4.3 腐食の加速要因としてのマグネタイトの役割

脱気した食塩水あるいは炭酸塩水溶液中でマグネタイトとカップルした炭素鋼あるいはマグネタイト層を付着させた炭素鋼の腐食速度が増加し<sup>1,2,10)</sup>、交流インピーダンス法で求められる腐食反応抵抗が小さくなる現象<sup>2)</sup>は、(1) マグネタイト上での水の分解による水素発生反応の加速、または、(2) マグネタイト自体の低級酸化物への還元によるカソード反応の2つの解釈が考えられてきた。今回の実験結果は、前者の水素発生速度の加速の効果はないか、あってもその効果は極めて小さいことを示している。そこで、後者の反応について簡単に検討する。

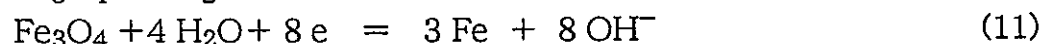
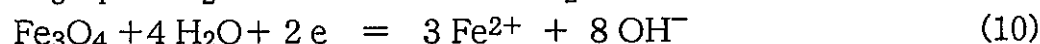
鉄-酸素系状態図において、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の常温における組成域は極めて狭く、非化学量論

組成の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は存在しないと考えられる。特級試薬と真空／アルゴンガス置換を数回繰り返したマグネタイト粉末の空隙に存在する酸素はほとんど無視できるであろう。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元を考えると、先に検討した反応



は、マグネタイトが単独で還元される場合であり、カソード反応としては典型例として以下の反応が考えられる。



また、試薬内に存在する過剰の3価の鉄（不純物として存在する3価の酸化物）が2価に還元する反応が考えられる。



(9)および(10)の反応は、マグネタイト中の3価の鉄が2価に還元する反応であり、約60hで $15\text{C} = 7.77 \times 10^{-5} \text{ mol} = 0.018\text{g}$ のマグネタイトが還元されたことになる。すなわち、図10および11で使用した約28gのマグネタイトの0.064%が還元されたことに相当する。一方、(12)だけを考えるとその2倍の量となり、マグネタイト試薬に0.129%以上の過剰の3価の鉄が存在した計算になる。いずれにしても、単一の反応だけでなく、(9)、(10)、(12)およびマグネタイトに吸着して持ち込まれた酸素の還元などが、その割合を変えながら同時に進むのであろう。

以上の結果から、炭素鋼とカップルしたマグネタイトの還元過程は、以下のように推定される。

カップル初期には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に吸着していた酸素および試薬内に過剰に存在していた3価の鉄が還元される。しかし、これらは大量には存在しないため初期に消費され尽くすと、(9)および(10)の還元反応が定常的に進行する。それ故、マグネタイトが多いほど初期および定常的な還元電流が大きくなり、カップルされた炭素鋼の腐食量も増大する。また、(10)式により形成された $\text{Fe}^{2+}$ は拡散の阻害された環境では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈殿するため、見かけ上は(9)による反応となる。マグネタイト層内または表面での $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の生成は、マグネタイトの電気伝導性を低下させるため、カップルした炭素鋼では腐食速度（ガルバニック電流）が徐々に低下するが、炭素鋼に密着させたマグネタイトの場合には、電気伝導性よりもむしろ水およびイオンの透過性が問題となると思われる。

## 5. 結 言

脱気した食塩水環境において、腐食生成物を模擬した試薬のマグネタイトと炭素鋼のガルバニックカップルを形成すると、マグネタイトから炭素鋼へカップル電流が流れ、炭素鋼の腐食が加速された。腐食反応に伴う水素の発生速度を調べることで、この現象の反応機構を検討し、以下の結論を得た。

(1) 市販の微差圧計により、数 $\mu\text{A}$ 以下の微少な水素発生速度を測定できる。

(2) 脱気した食塩水中の炭素鋼の水素発生型腐食の平均的な腐食速度は $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$

であった。

- (3) マグネタイトと炭素鋼のカップルによる電流によって炭素鋼の腐食は加速されるが、水素発生速度は炭素鋼が単独で存在する場合とほとんど変わらない。腐食による質量減少はマグネタイトで起こるカソード反応にほぼ見合う量である。
- (4) ガルバニック電流の大きさはマグネタイト側に支配され、試薬のマグネタイトに含まれる吸着酸素、3価の鉄およびマグネタイト自体の還元反応であることが示唆された。
- (5) 酸素遮断雰囲気で鉄とマグネタイトが共存する場合、必ずしもマグネタイトが安定であるとはいえない。この雰囲気での腐食生成物の最終安定相には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  も考慮する必要がある。
- (6) マグネタイトの  $-0.8\text{V}$  までのカソード分極では、マグネタイトの還元反応が大部分を占め、水素発生反応の割合は無視できる程度に小さい。

## 参考文献

- 1) 児島洋一, 藪内 透, 辻川茂男: 材料と環境'98講演集, D-108, p.233, (1998)
- 2) 水流 徹, 西方 篤, 野田和彦, 萱沼輝之: オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究, 腐食防食協会, p.67, (1998)
- 3) 電気化学協会編: 電気化学便覧 第4版, p.63, (1985)
- 4) T.Misawa; *Corros. Sci.*, 13, 659 (1973)
- 5) J.Detounary, L.Miranda, R.Derie & M.Ghodis; *Corros. Sci.*, 15, 295 (1975)
- 6) D.C.Silverman; *Corrosion*, 38, 453 (1982)
- 7) 三沢俊平, 防食技術, 32, 657-667 (1983)
- 8) 水流 徹, 西方 篤, 野田和彦, 戸部洋司: 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.101, (1996)
- 9) 動力炉・核燃料開発事業団: PNC TN 1410 92-081, p.4-66, (1992)
- 10) 児島洋一, 辻川茂男: 第44回材料と環境討論会講演集, p.421, (1997)

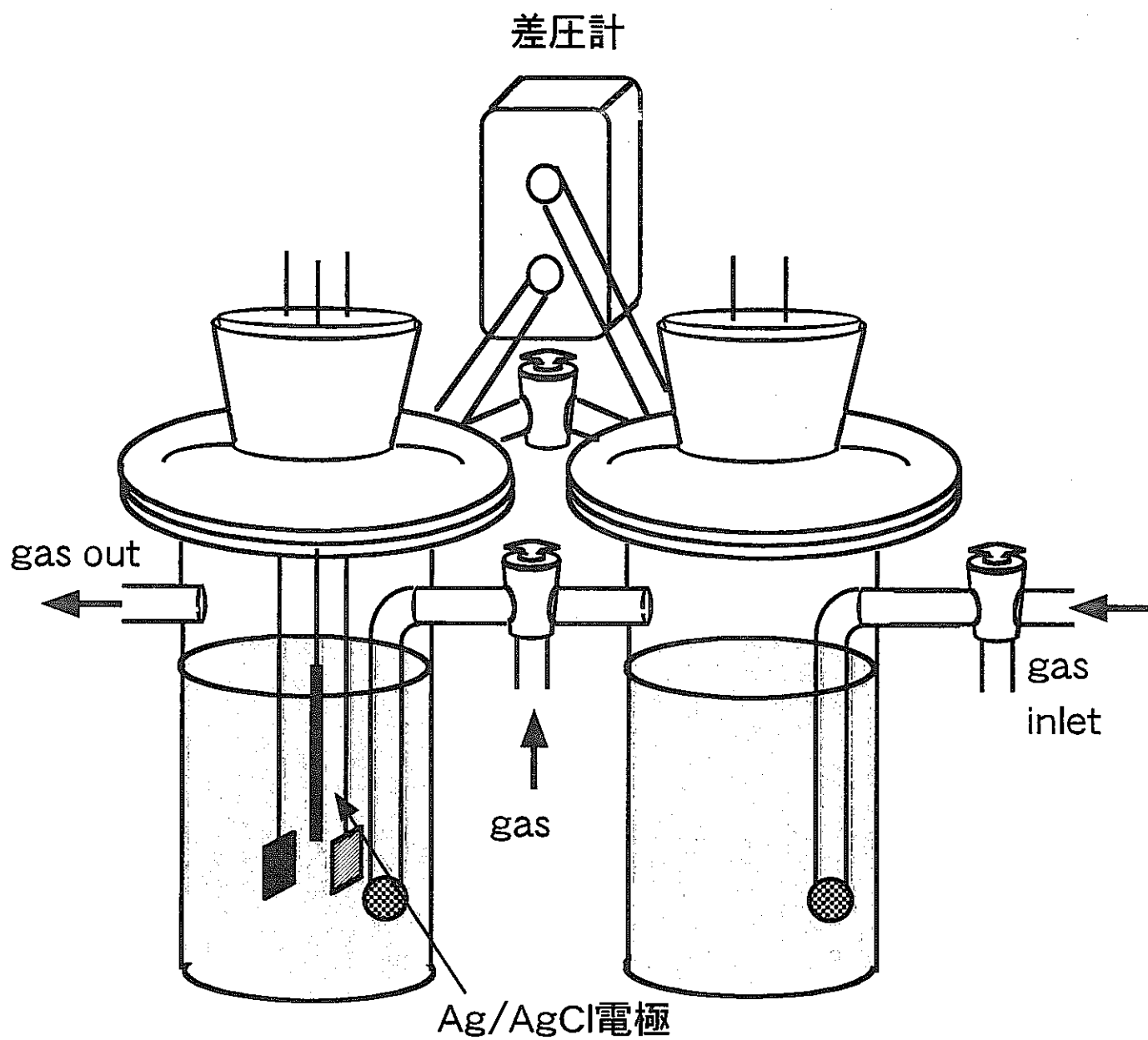


図1. 差圧測定用セル（模式図）

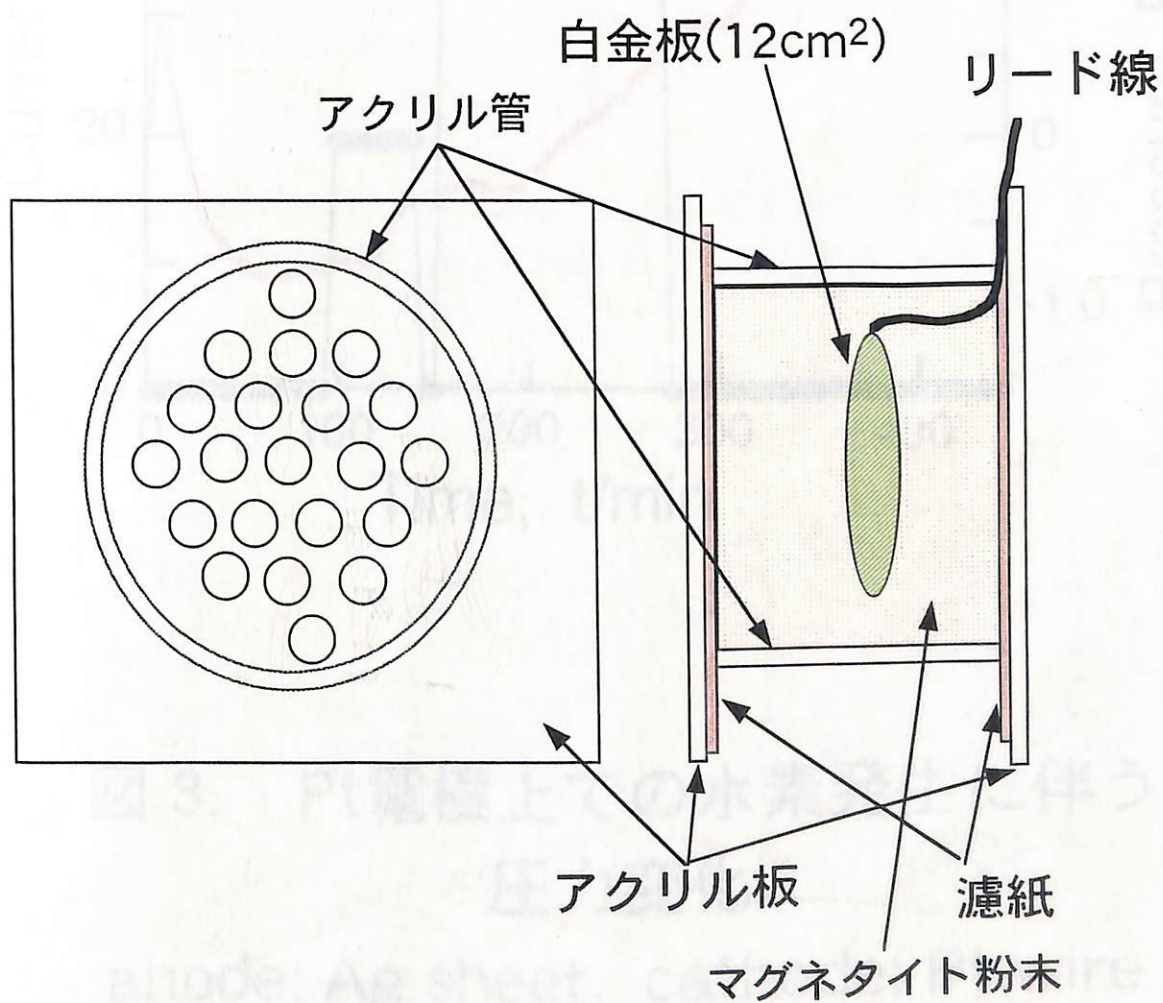
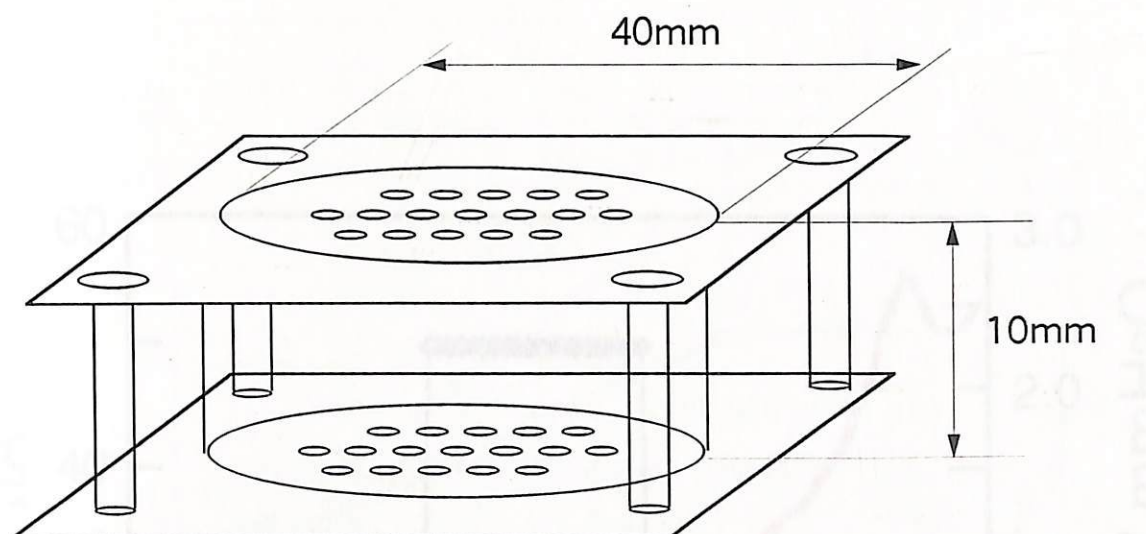


図 2. マグネタイト粉末を電極とするための  
アクリル樹脂製ホルダー

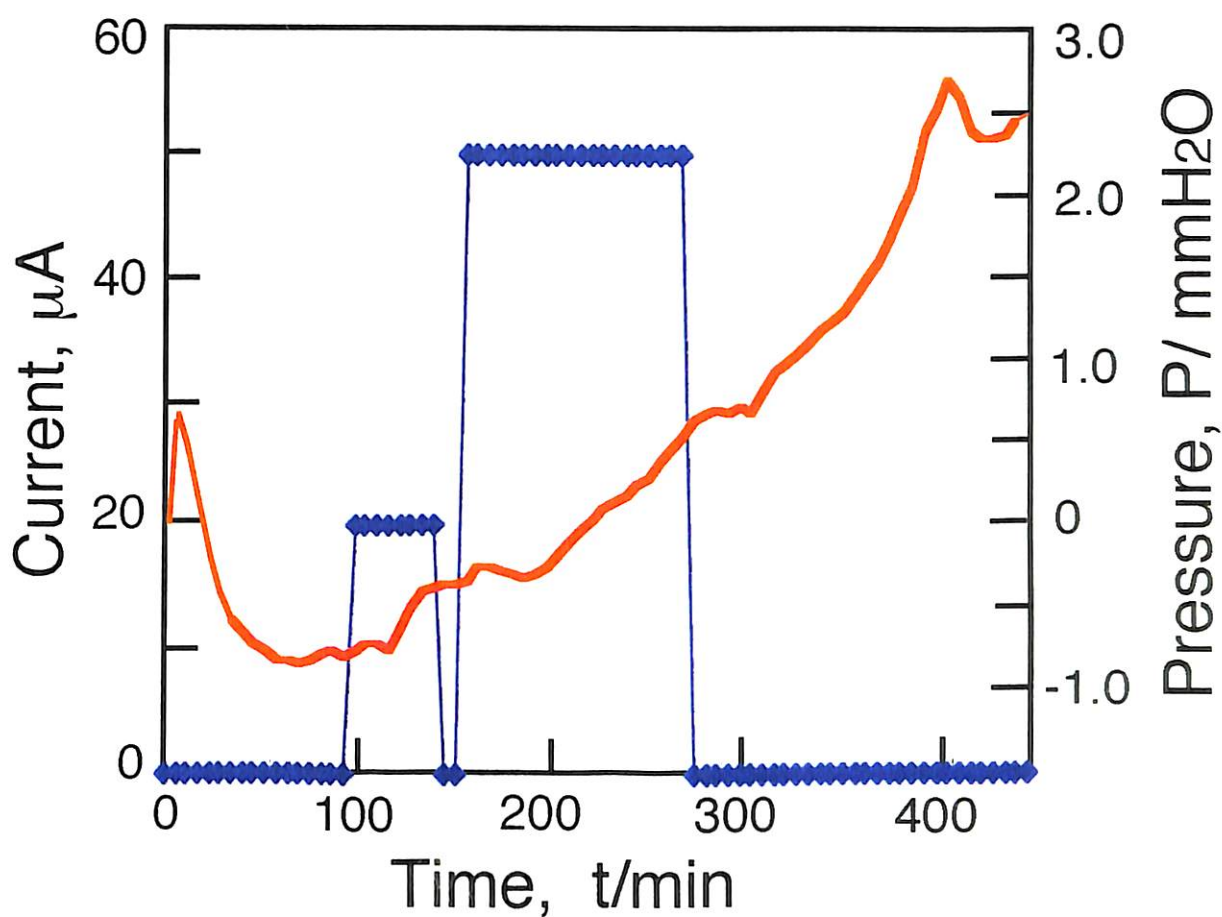


図 3. Pt電極上での水素発生に伴う  
圧力変化

anode; Ag sheet, cathode; Pt wire

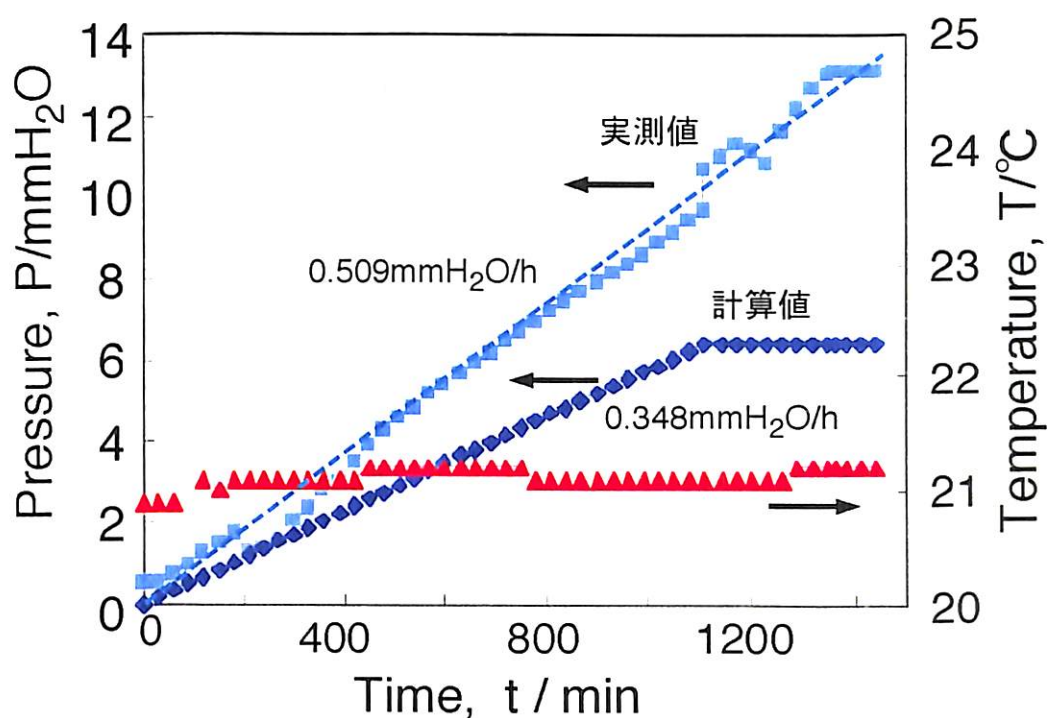


図4. Pt線の定電流( $10\mu\text{A}$ )電解による水素発生における圧力変化。  
anode; Ag sheet ( $16\text{cm}^2$ ), Cathode; Pt wire

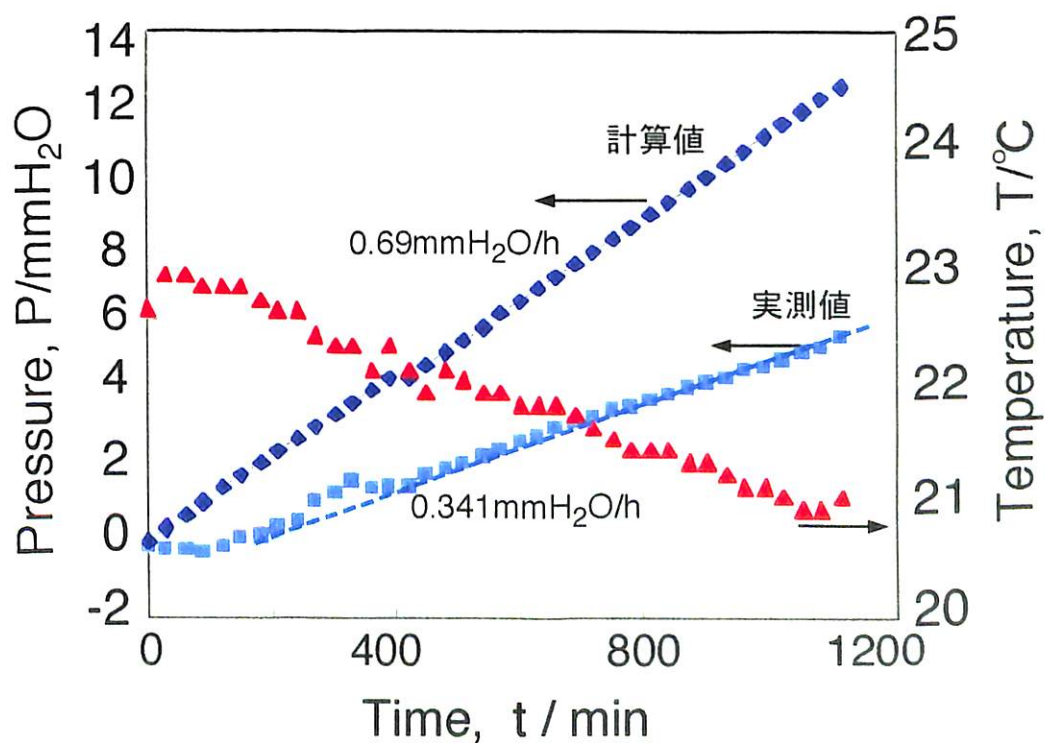


図5. Pt線の定電流( $20\mu\text{A}$ )電解による水素発生における圧力変化。  
anode; Ag sheet ( $16\text{cm}^2$ ), Cathode; Pt wire

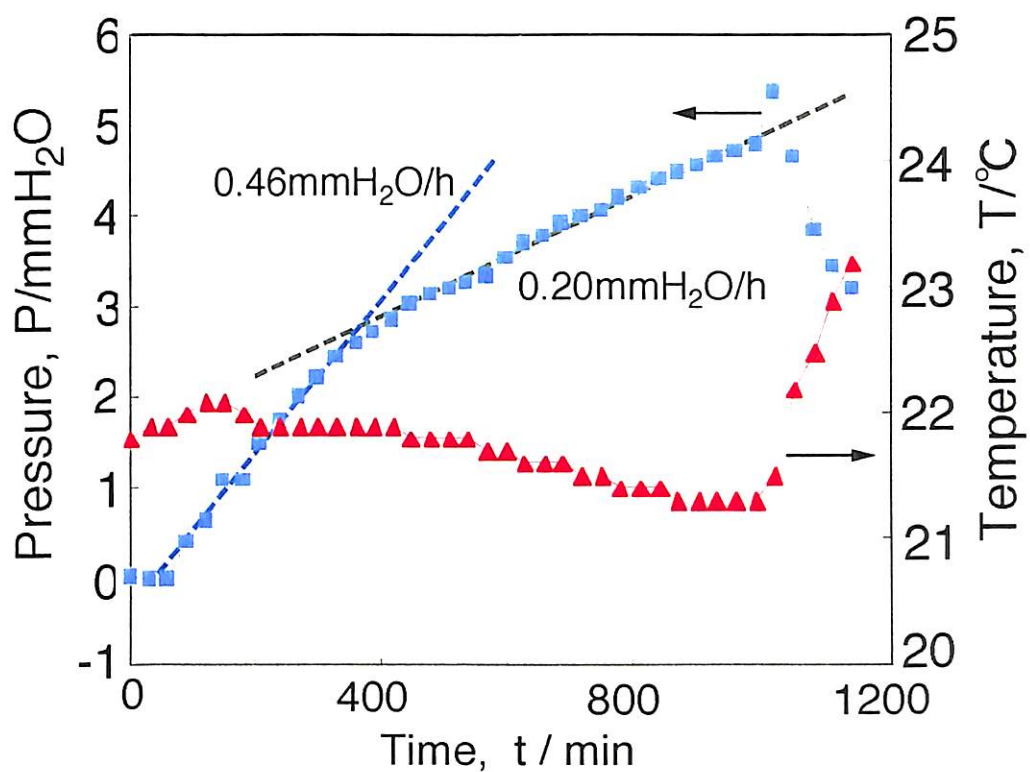


図6. 炭素鋼のみを浸漬した時の水素発生量の変化 -1  
表面積 24cm<sup>2</sup>, 0.5M NaCl

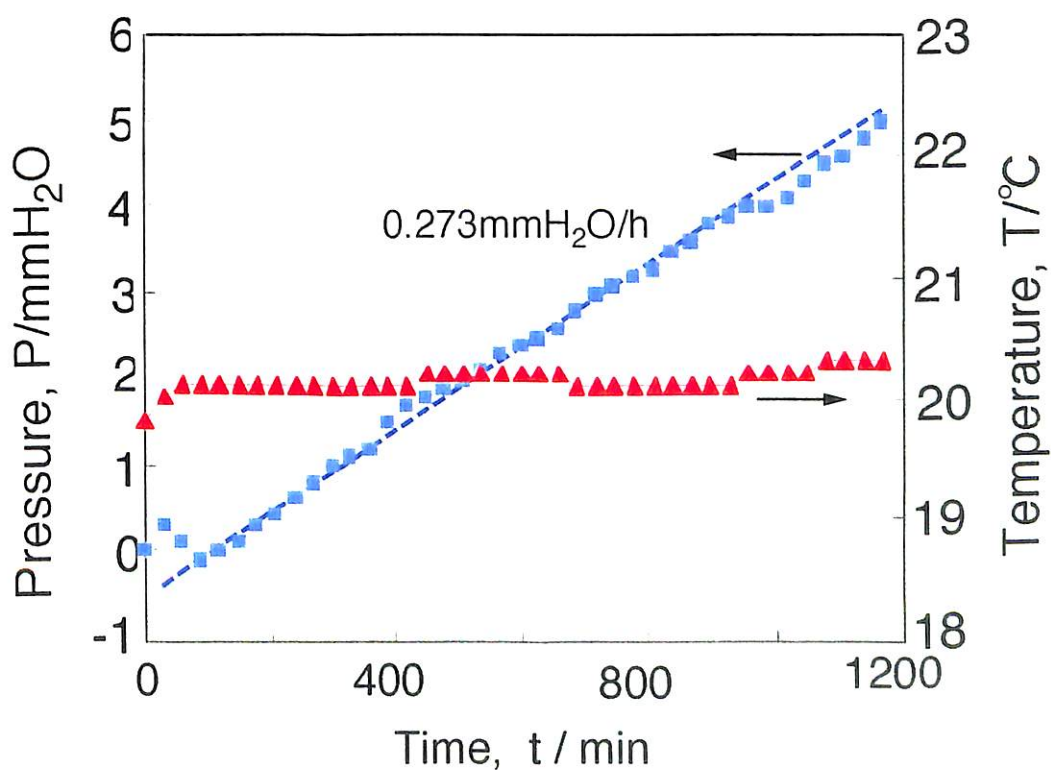


図7. 炭素鋼のみを浸漬した時の水素発生量の変化 -2  
表面積 24cm<sup>2</sup>, 0.5M NaCl

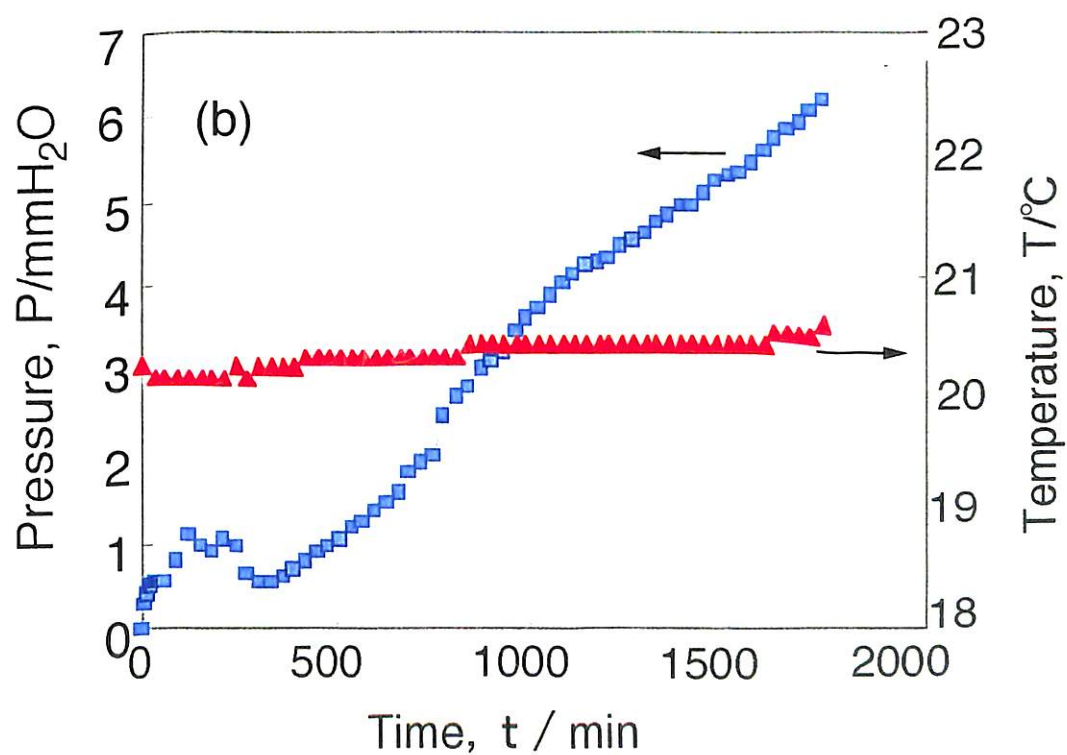
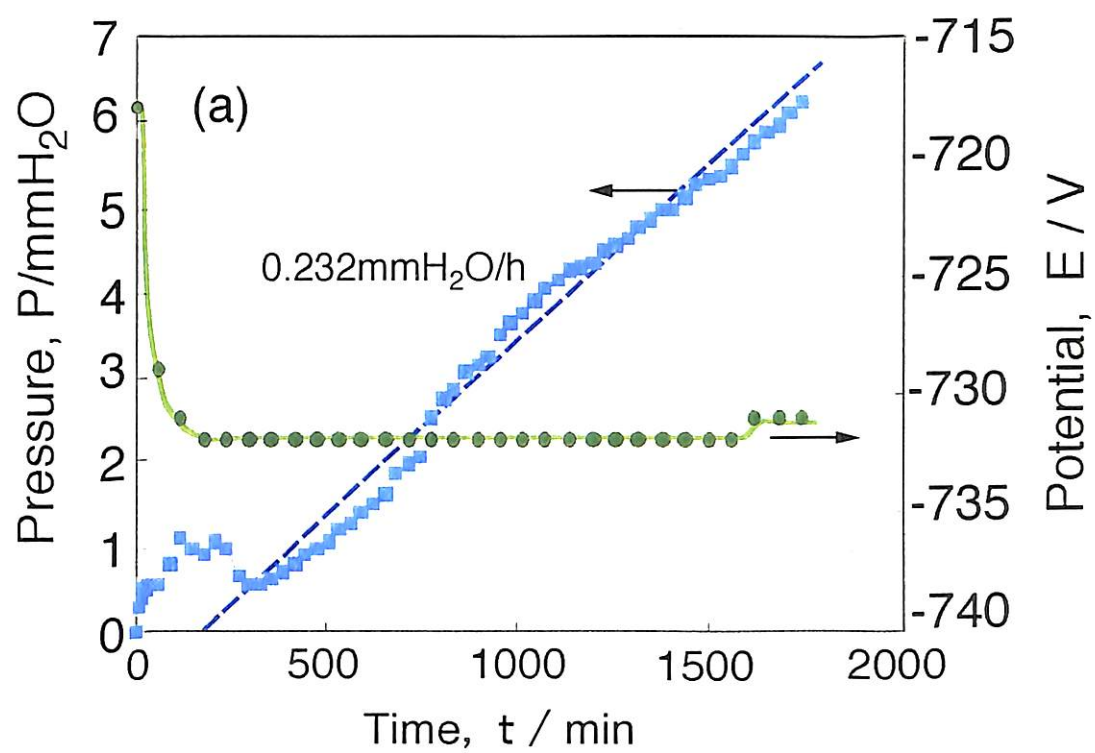


図8. 炭素鋼のみを浸漬した時の水素発生量の変化 -3  
 表面積  $24\text{cm}^2$ ,  $0.5\text{M NaCl}$   
 (a) 腐食電位の変化および(b) 温度変化を同時に示す

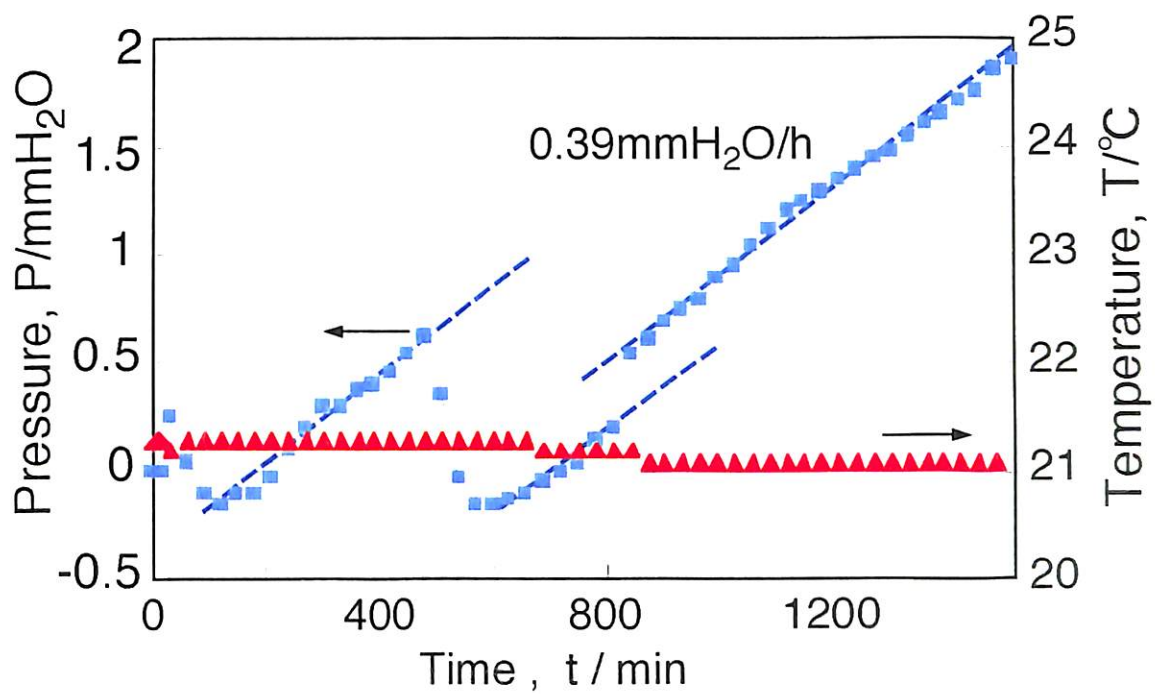


図 9. 炭素鋼と白金板をカップリング  
 させたときの水素発生量  
 炭素鋼； 24cm<sup>2</sup>， 白金板； 12cm<sup>2</sup>

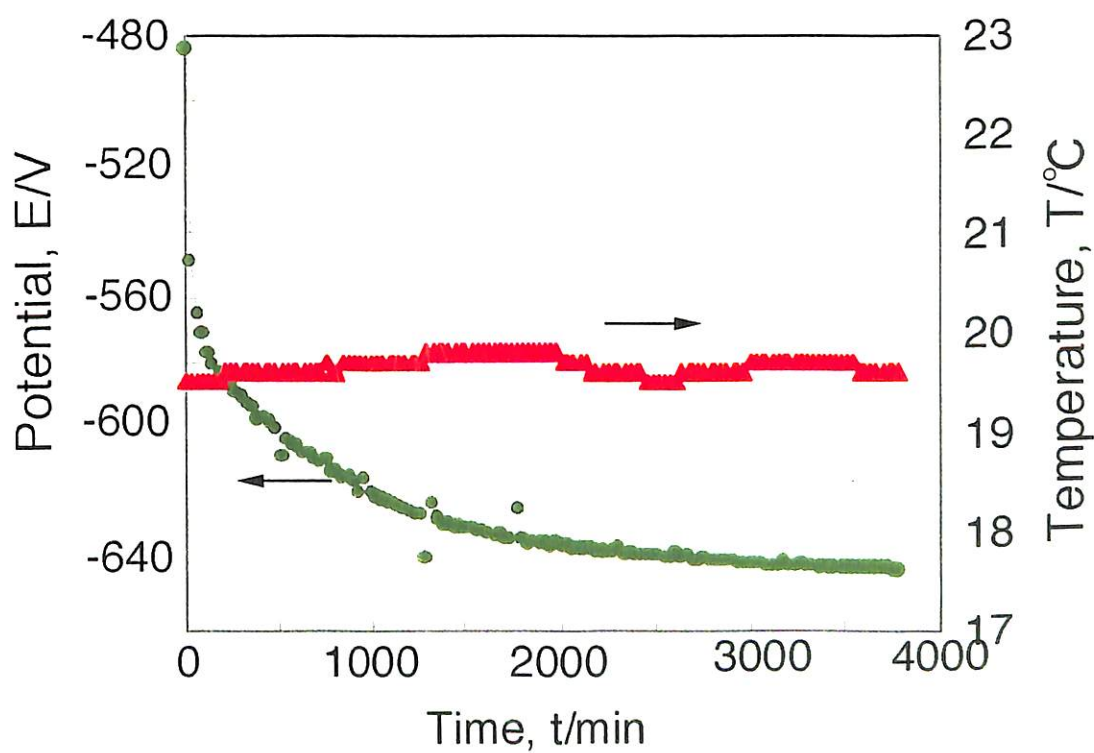
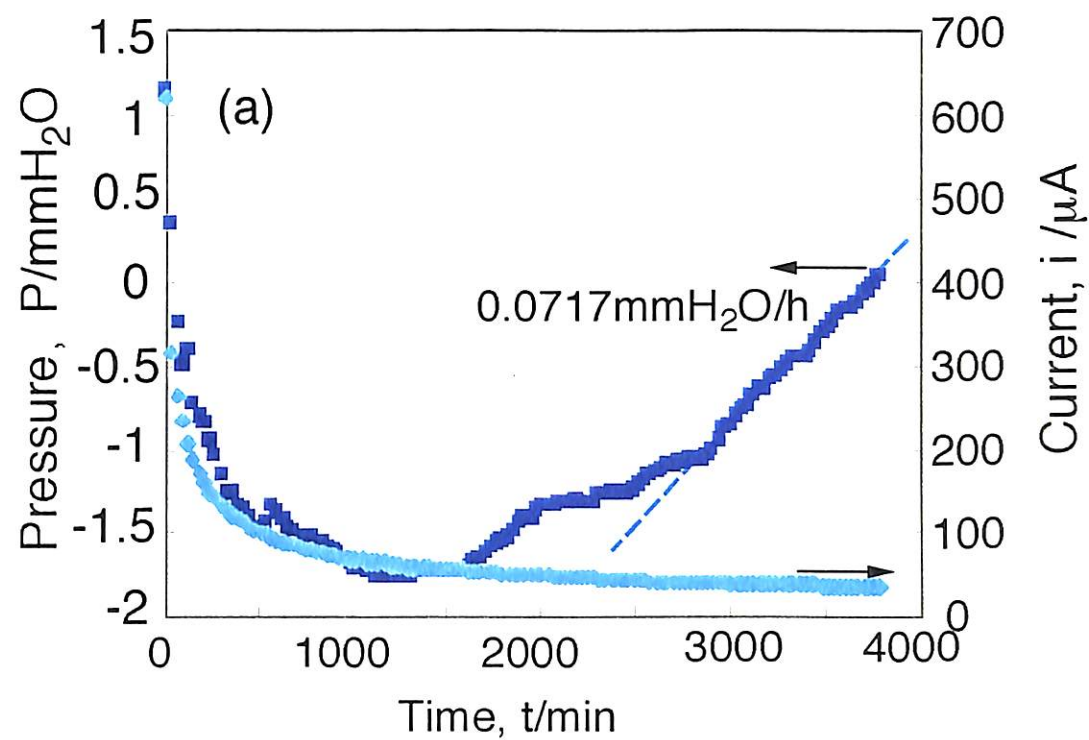


図 10. 炭素鋼(1cm<sup>2</sup>) とマグネタイトをカップルした時の  
(a) 水素発生量とカップル電流, (b) 炭素鋼の腐食電位と温度

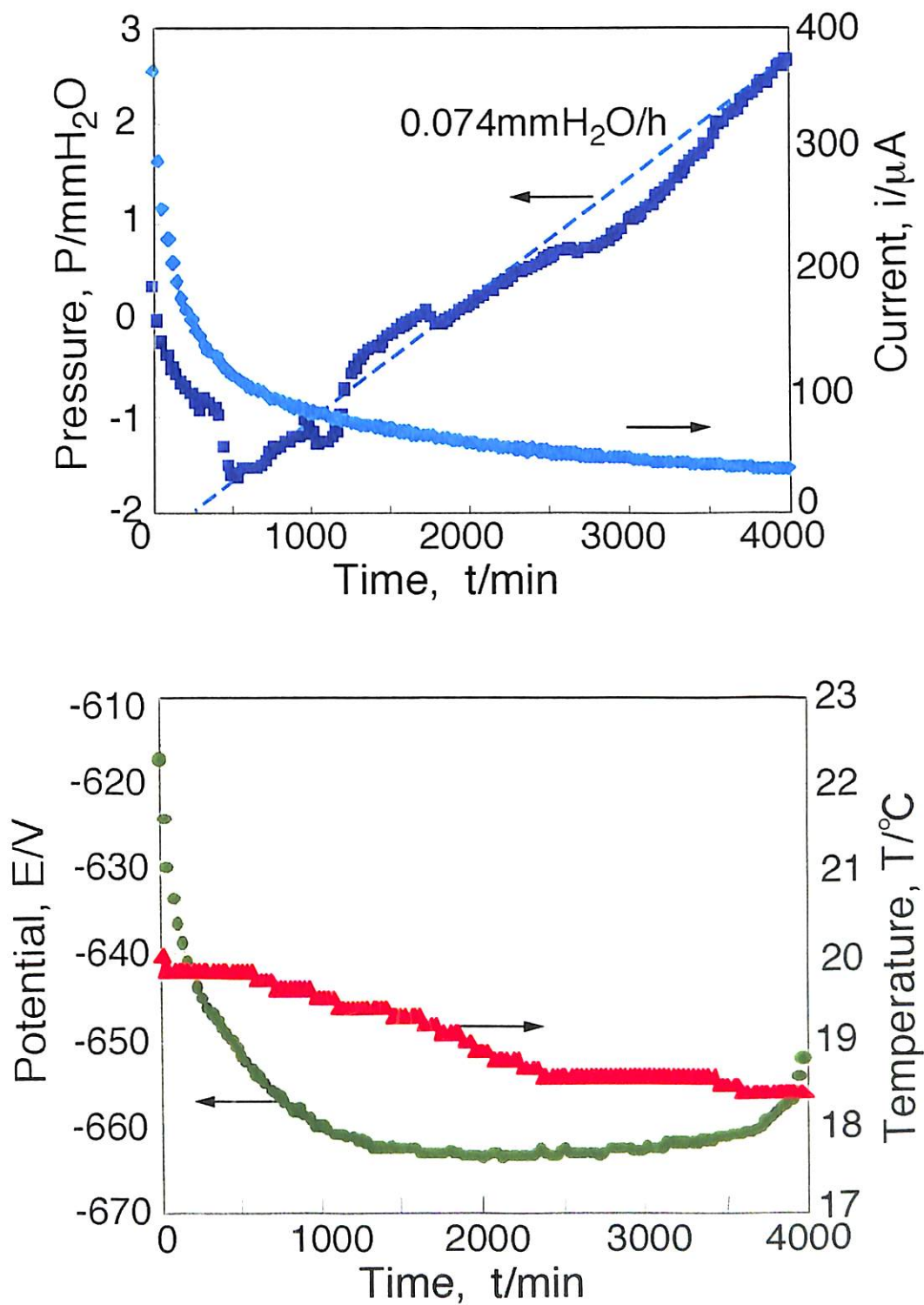


図11. 炭素鋼(24cm<sup>2</sup>)とマグネタイトをカップルした時の  
(a) 水素発生量とカップル電流, (b) 腐食電位と温度

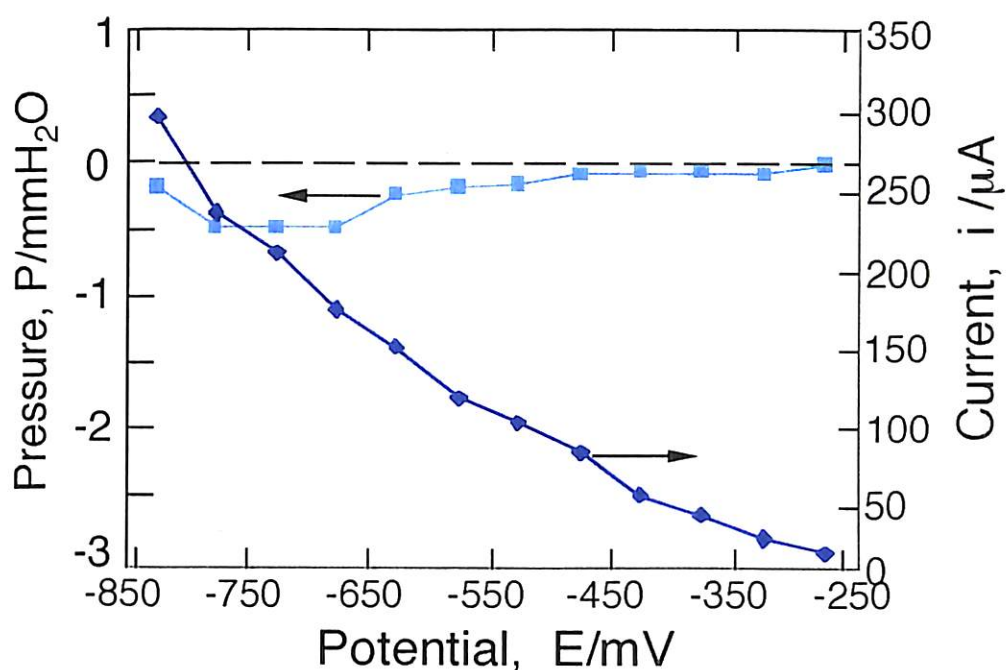


図12 マグネタイトのカソード分極曲線そ水素発生量  
各電位で 30min 保持後の電流とその間の圧力変化

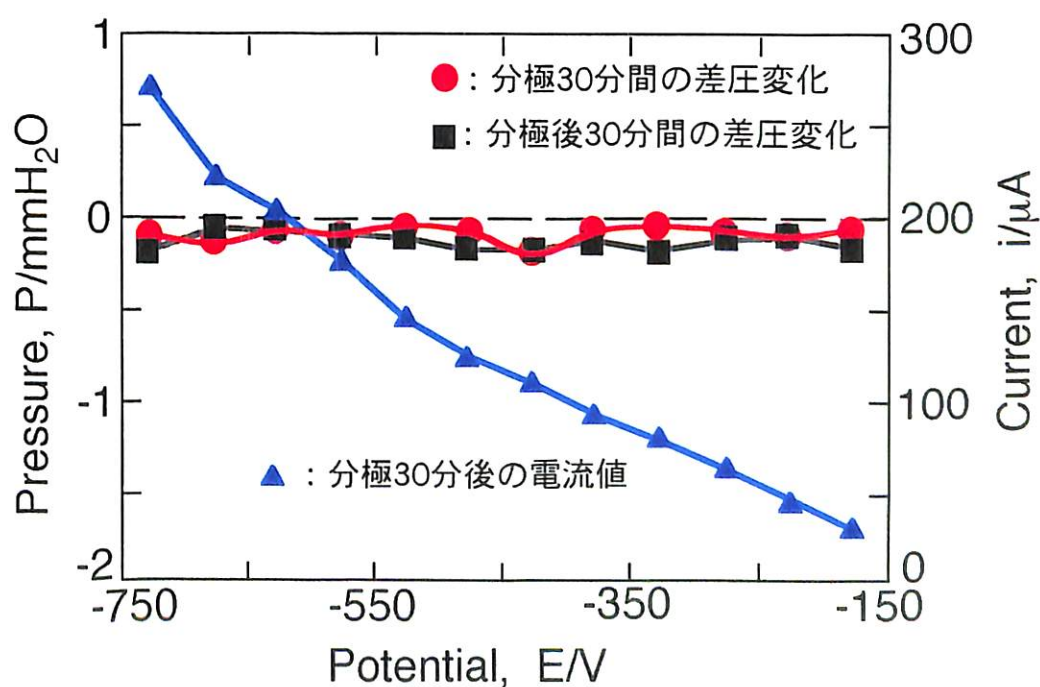
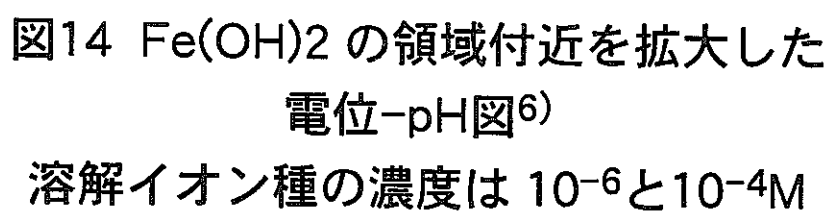


図13 マグネタイトの分極曲線と圧力変化

- : 30分間の分極中の圧力変化
- : 分極終了後30分間の圧力変化





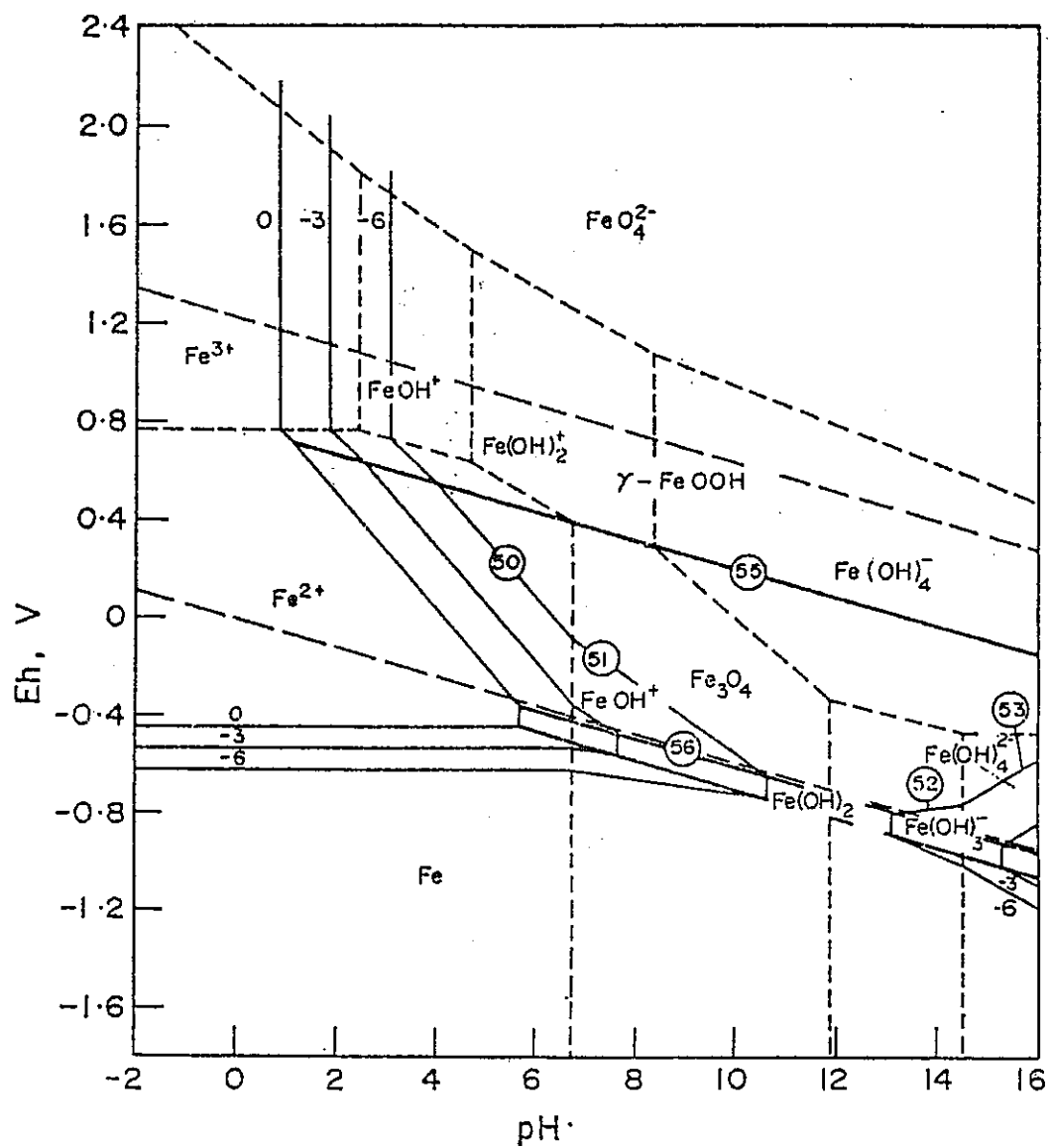


図16 25°Cにおける鉄の電位-pH図 8)

考慮した固相 : Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, γ-FeOOH