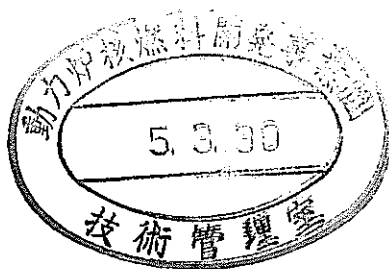


# オーバーパック候補材料の腐食に関する 個別現象解析モデルの研究

(還元条件下におけるオーバーパック長期挙動評価手法の検討)

(平成4年度 委託研究成果報告書)



1993年3月

社団法人 腐食防食協会

この資料は、動燃事業団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合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

オーバーバ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  
(還元条件下におけるオーバーバック長期挙動評価手法の検討)

## 要旨

これまで動燃事業団が実施してきたオーバーバ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、オーバーバ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)腐食防食協会が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

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 委員会 委員

(還元条件下におけるオーバーパック長期挙動評価手法の検討)

主査	辻川 茂男	東京大学工学部 教授
	柴田 俊夫	大阪大学工学部 教授
	杉本 克久	東北大学工学部 教授
	瀬尾 眞浩	北海道大学工学部 教授
	水流 徹	東京工業大学工学部 教授
	山川 宏二	大阪府立大学工学部 教授

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  
(還元条件下におけるオーバーパック長期挙動評価手法の検討)

## 目次

1. 炭素鋼の炭酸腐食現象解析モデルの研究

柴田 俊夫 大阪大学工学部

2. ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化と脱不働態化の研究

杉本 克久 東北大学工学部

3. 還元条件下における鉄薄膜の腐食反応に関する研究

瀬尾 眞浩 北海道大学工学部

4. 土壌中の酸素還元反応と鉄の腐食挙動に関する研究

水流 徹 東京工業大学工学部

5. 水素発生型腐食と鋼の水素吸蔵

山川 宏二 大阪府立大学工学部

大阪大学工学部  
材料開発工学科  
柴田俊夫

平成4年度分担課題：炭素鋼の炭酸腐食現象解析モデルの研究

## 1. 研究目的

炭素鋼をオーバーパック候補材料として考えるとき、埋設初期に酸素消費型の腐食反応が進行し、埋設環境の酸素が消費された後には、水素発生型腐食が進行するものと想定されている。この場合の環境としてはもっとも厳しい水質として海水が、通常は淡水が想定される。淡水においては炭酸塩を含む系がもっとも重要と考えられる。この系の腐食については水処理分野での知見が参考になるが、基礎的立場から重要な、pH、温度、酸素の有無などの因子についての系統的な研究は少ないように思われる。

一方鉄の腐食反応に及ぼすpHの影響については、これまで $H_2SO_4$ -NaOHやHCl-NaOH系など非緩衝溶液系についての研究がほとんどであって、炭酸塩など緩衝溶液系についての研究は少ない。図1<sup>1)</sup>に示すように、大気開放下において、緩衝溶液系でハロゲンイオンの存在するときに、pH=3~4の近傍に大きな腐食速度の増大があるとする報告例があるが、この点についての詳しい検討は行われていない。

本研究においては $CO_2$ - $NaHCO_3$ -( $O_2$ )- $N_2$ 緩衝溶液系を用いて溶液のpHを正確にコントロールし純鉄の腐食反応におよぼすpHの影響を電気化学的手法を用いて解析し、本系の腐食モデルを確立することを目的とする。ただし本年度の研究は大気圧下で実験を行ったので、酸性域については検討できず、中性域についてのみのpHの影響を検討し、従来の結果との比較を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 溶液の調整

市販の特級試薬と蒸留水を用いて、 $0.005\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$   $NaHCO_3$  水溶液を作成し、この溶液に $CO_2$ ガス（純度99.9%）を通気することによってpHを調整した。このとき $CO_2$ ガスの分圧を変えるために $N_2$ ガス（純度99.999%）、もしくは大気組成に相当するガス（ $N_2$ :80%、 $O_2$ :20%（純度99.7%））を $CO_2$ ガスと混合して用いた。溶液に種々の分圧の $CO_2$ ガスを $10^{-4}\text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ の流量で1h通気すると、計算値と一致する安定なpH値が得られることが明らかとなった。図2は実測値と式(1)、(2)で示す平衡式から計算によって求めた理論値とをプロットしてあるが、酸素の有無にかかわらず溶液のpHが気相中の $CO_2$ 分圧のみによって決定されていることがわかる。



$$pH = pK - \log \left\{ \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right\} \quad (2)$$

$$[CO_2] = P_{CO_2} \cdot S_{CO_2}, \quad S_{CO_2} = 0.1257\text{ g}/100\text{ gH}_2\text{O}, \quad 303\text{ K},$$

$$[HCO_3^-] = 0.005 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}, \quad pK = 6.35$$

## 2.2 試料、測定装置および分極曲線の測定

図3に示した回転電極装置を用いて、あらかじめpHを調整した溶液を電解セルに導入し、回転電極に取り付けた円板状の純鉄試料について分極曲線を測定した。また比較のためにPt電極を用いてカソード電極反応についても検討した。なお所定の組成のCO<sub>2</sub>濃度のガスを溶液上に流しながら測定した。測定温度はいずれも303Kであり、参照電極はAg/AgClである。

Pt電極の表面積は30.7mm<sup>2</sup>であり、耐水研磨紙#4/0、6/0にて表面を研磨し、蒸留水にて洗浄後、溶液に浸漬し、測定に先立って1200mV×3minの酸化処理を行い、カソード分極曲線を測定した。

Fe電極は表面積は50.4mm<sup>2</sup>であり、Pt電極と同様の研磨、洗浄を行った後、溶液に浸漬し、自然電極電位が安定した後カソード分極曲線を測定し、溶液を更新した後、再び自然電極電位が安定するのをまって、アノード分極曲線を測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Pt電極上のカソード分極曲線

図4に大気開放によってO<sub>2</sub>が溶解しているpH=7.5の溶液中における、カソード分極曲線の回転速度依存性を示した。-200mVから-800mVにわたって限界電流が認められ、この電流値は、また図5に示すように、一定回転速度( $\omega = 42.0 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )では、pHに依存せずほぼ一定の値を示す。すなわちこの限界電流は酸素拡散電流である。

### 3.2 Fe電極の分極曲線

図6はpH=9.5の酸素を除去した溶液中におけるFe電極のアノードおよびカソード分極曲線であり、図7は大気開放条件でのpH=9.5の溶液中の分極曲線である。両図を比較すると明らかなように、酸素を除去すると腐食電位は卑となり、-650mV近傍に第一のアノードピークを示し、第二のアノードピークは-300mV近くにみられ、この第二にピークは大気開放条件でも認められる。すなわち大気開放条件下での腐食反応はこの第一と第二のピークの間で進行しており、この電位域では図4のPt電極上のカソード分極曲線からも明らかなように、カソード反応は酸素拡散律速条件にある。またこのときFe電極表面で皮膜形成が進行することは、図7の分極曲線からも明らかである。

したがってこのような皮膜形成条件における腐食反応は、図8に示すような皮膜内および溶液内の酸素拡散速度が、反応速度を律速していると考えられ、このときの拡散電流、 $i_{lim}$ は、

$$i_{lim} = nFC / (\delta_1/k_1 + \delta_2/k_2) \quad (3)$$

となる<sup>2)</sup>。ここで $\delta_1$ と $\delta_2$ は皮膜厚さと溶液内拡散層厚さであり、 $k_1$ と $k_2$ はそれぞれの層内の物質移動係数である。またFはFaraday定数で、Cは溶液内の酸素濃度で、nは反応に参与する電子数である。式(3)の逆数をとると、

$$1/i_{lim} = (1/nFC) (\delta_1/k_1 + \delta_2/k_2) \quad (4)$$

となる。ここで  $\delta_2$  に関係する項は、Levichの式

$$i_d = nFCk_2 / \delta_2 = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} = k_3 \omega^{1/2} \quad (5)$$

で表される。ただし  $D$  は溶液中の酸素の拡散定数、 $\nu$  は溶液の動粘度、 $\omega$  は角速度である。したがって式(4)は

$$1/i_{lim} = (1/nFC)(\delta_1/k_1) + k_3 \omega^{-1/2} \quad (6)$$

となる。拡散限界電流、 $1/i_{lim}$ 、を、 $\omega^{-1/2}$  に対してプロットすることによって、 $(1/nFC)(\delta_1/k_1)$  を分離決定することができる。

図9は、pH=9.5の溶液中において、Fe電極の、-500mVにおける電流値、 $i_{lim}$ 、を、Fe電極の浸漬時間を変えて測定し、この値を式(6)にしたがってプロットしたものである。

図から明らかなように、実験値は式(6)を満足しており、しかも直線の切片は浸漬時間とともに増大している。すなわちこの変化は、式(6)の第一項中の皮膜厚さ、 $\delta_1$ 、の時間的増加によって生じていると考えることができる。そこでこの切片の値を、時間の平方根に対してプロットすると、図10にみられるように、直線となる。すなわち皮膜厚さ、 $\delta_1$ 、は

$$\delta_1 = Kt^{1/2} \quad (7)$$

の放物線速度則に従って成長し、しかもその速度定数はpHの増加とともに増大している。

われわれは、本実験と同様な条件で炭素鋼の腐食皮膜として表面に蓄積する量、 $W_i$ 、と溶液中に溶解する量、 $W_s$ 、をpHの関数として測定し、図11<sup>3)</sup>のような結果を得ている。すなわち、全腐食量、 $W_T$ 、は

$$W_T = W_i + W_s \quad (8)$$

であるが、全腐食量のうち皮膜として表面に沈殿する比、 $\alpha$ 、は

$$\alpha = W_i / W_T \quad (9)$$

図11にみられるようにpHとともに増大する。 $\alpha$ のpH依存性を他の研究者のデータとともに図12<sup>4)</sup>に示す。

本実験で得られた皮膜成長速度定数のpH依存性と、 $\alpha$ とを比較すると、図13に示すようによい対応がみられ、本研究で用いた電気化学的解析法によって、図12の結果を再確認することができた。なお図12にみられるように、沈殿比、 $\alpha$ 、は、pHだけでなくアニオンにも依存していることは興味深い。



### 3. 結論

重炭酸塩溶液のpHをCO<sub>2</sub>分圧をコントロールすることによって、一定に保ち、その溶液中におけるFeの腐食反応に及ぼすpHの影響を明らかにすることができた。

皮膜成長速度はpHの増大とともに増加するが、これはpHの増加とともに沈殿比、 $\alpha$ 、が増大することによって生じると考えられる。

本研究は、酸素をカソード反応とする鉄の腐食反応のpH依存性を解析したが、オーバーパックの腐食環境を想定すると、酸素の存在しない条件での腐食反応を解析する必要がある。本実験の経験から、完全に酸素を除去することが極めて困難であることがわかった。この困難さを克服するためには、新たな実験手法を開発する必要があるだろう。

### 文献

- 1) A. Shatalow and N. Lowrowa: Trudy Chim. Fakulteta Woronezskogo Gos. Uniw., 40, 87(1956). Von J. Sedimir, Z. Zembura und W. Ziolkowska, Werkst. u. Korros. 17, 556(1966). より引用
- 2) 岡本剛、柴田俊夫、佐藤教男、旭硝子工業技術奨励会研究報告、15、207(1969).
- 3) 清水義明、北海道大学工学部応用化学科卒業論文(1968)、
- 4) 柴田俊夫、鉄鋼の環境強度部会第2回シンポジウム前刷集、p.138, 1985. 日本鉄鋼協会

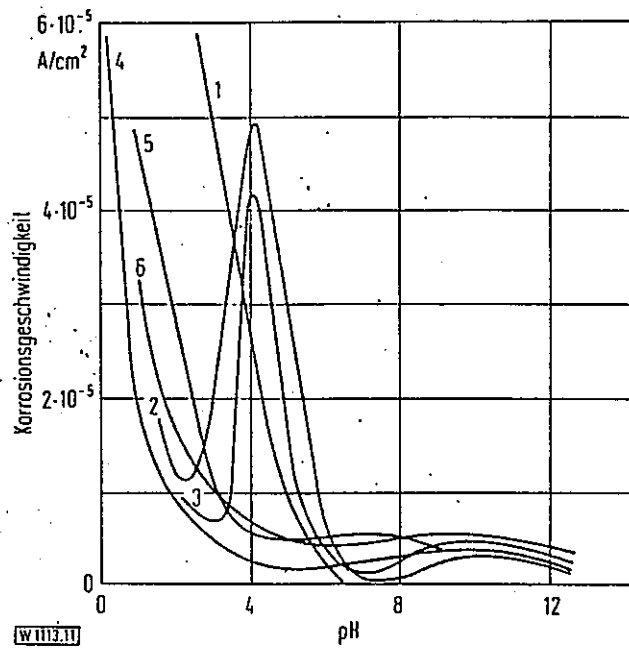


図1 大気開放、室温における、Armeo鉄の腐食速度におよぼすpHの影響

1. ユニバーサル緩衝溶液、2. ユニバーサル緩衝溶液+1N KBr、3. Britton 緩衝溶液+1N KCl、4. 1N-塩化物溶液、5. 0.1N-硫酸塩溶液、6. 0.1N-塩化物溶液緩衝溶液+ハロゲンイオンでのみpH=4近傍で腐食速度の増大がみられる。

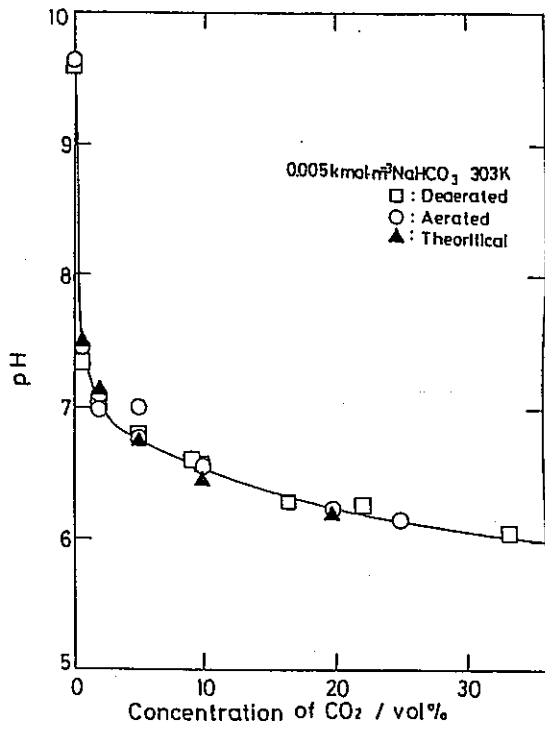


図2 溶液中に吹込むガス中のCO<sub>2</sub>組成の関数としての溶液pH

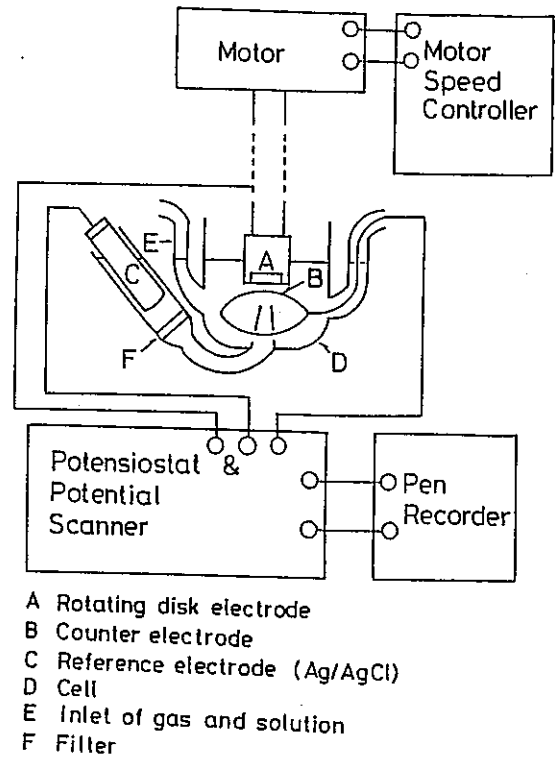


図3 実験装置

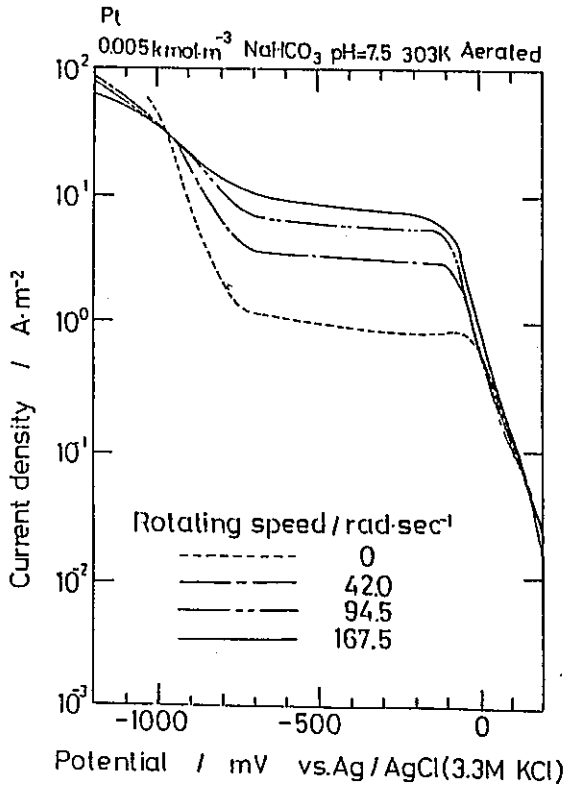


図4 pH=7.5の溶液中におけるPt電極上のカソード分極曲線におよぼす回転速度の影響

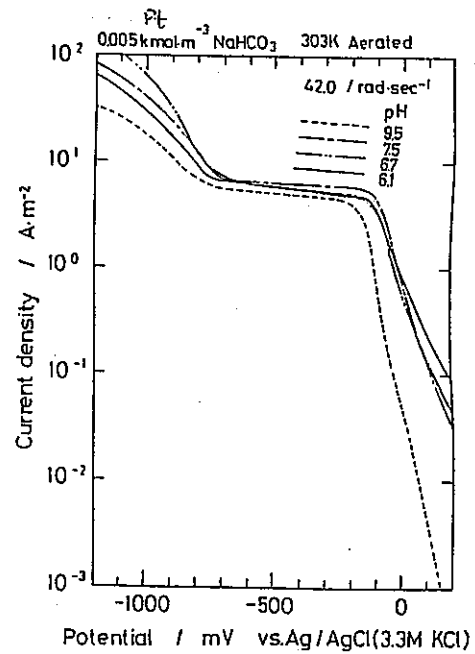


図5 回転数一定(42.0 rad·s<sup>-1</sup>)におけるカソード分極曲線におよぼすpHの影響

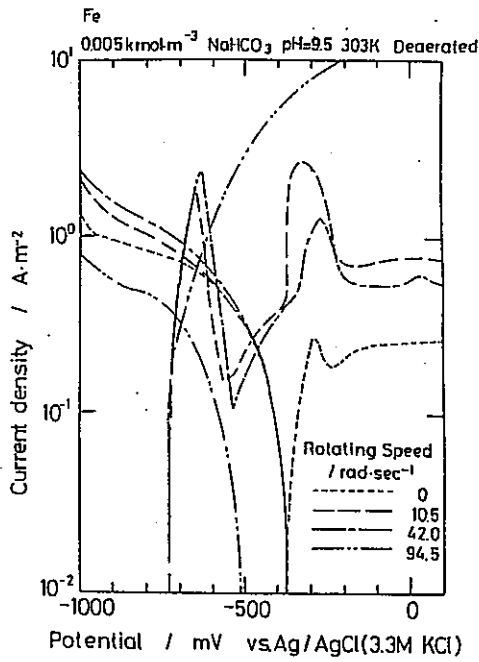


図6 酸素を除去したpH=9.5の溶液中のFe電極の分極曲線

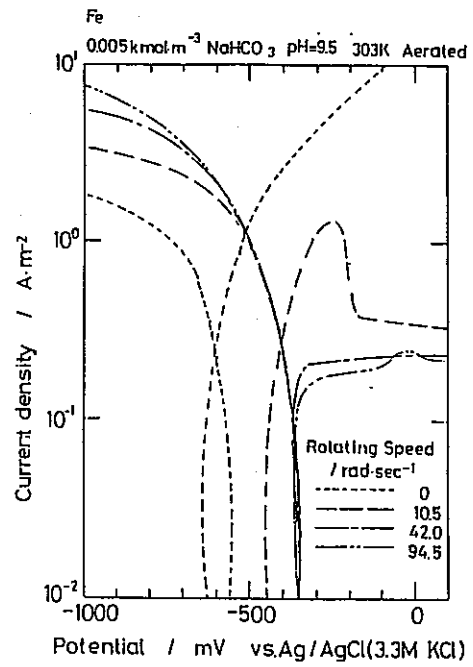


図7 大気開放下でのpH=9.5の溶液中のFe電極の分極曲線

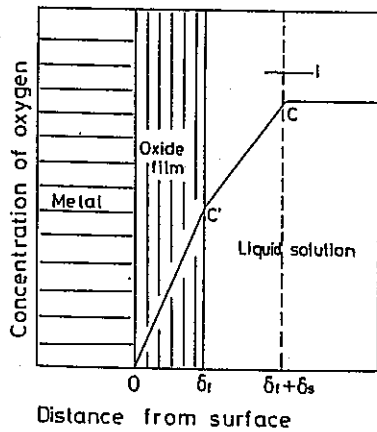


図8 皮膜形成条件下の酸素拡散律速腐食モデル

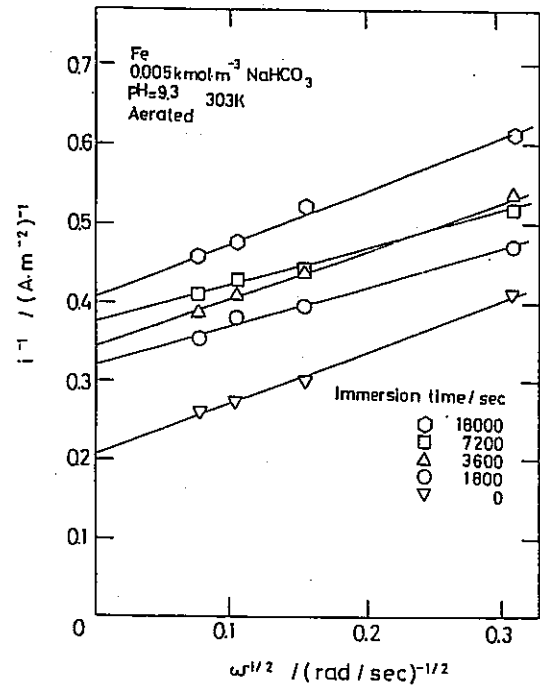


図9 pH=9.3の溶液中におけるFe電極の拡散限界電流値の式(6)によるプロット

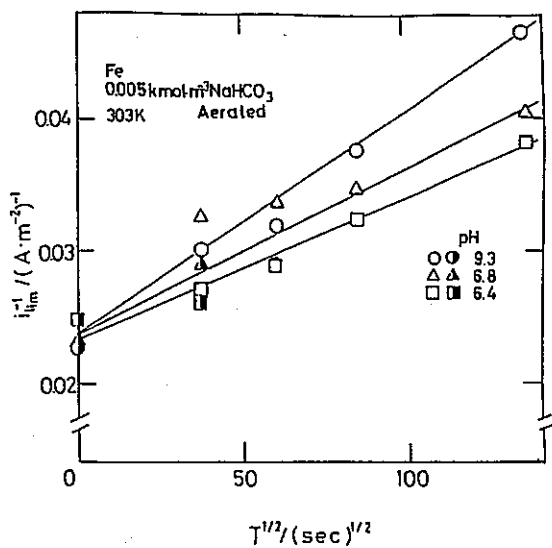


図10 式(6)の切片の時間的变化

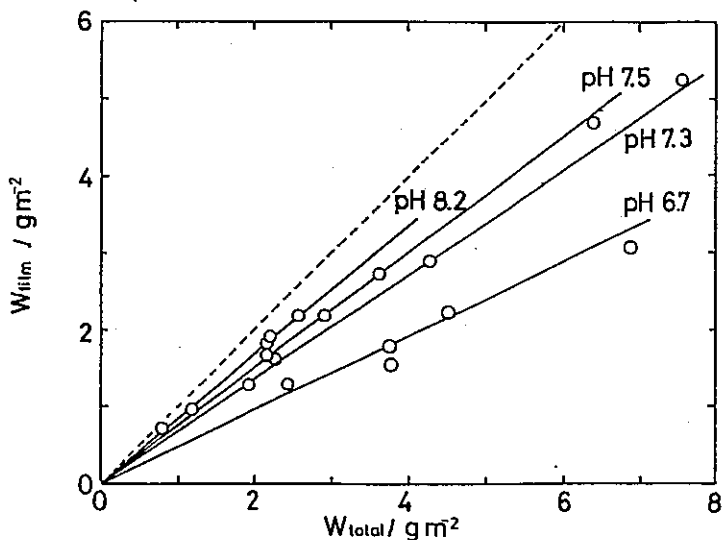


図11 皮膜沈殿比のpH依存性

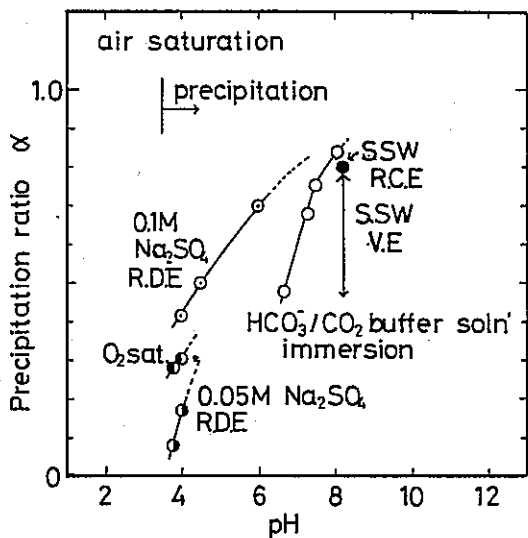


図12 皮膜沈殿比のpHおよびアニオン依存性

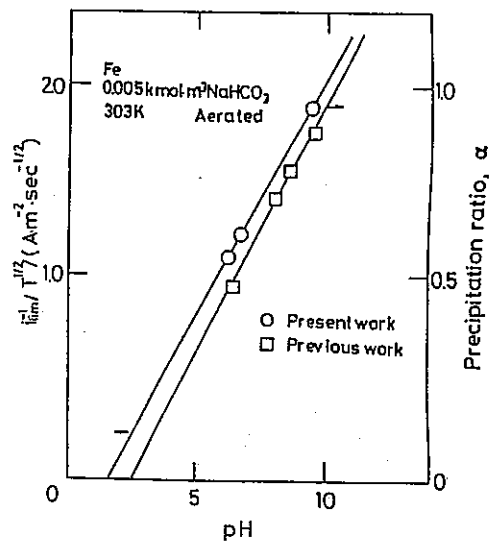


図13 皮膜沈殿比と皮膜成長定数との相似性

# ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化と脱不働態化

東北大学工学部 杉本 克久

## 1. 目的

地中に埋設された炭素鋼製オーバーパックは、長期間経過後には緩衝材のベントナイト層を通して滲み込んで来た地下水と接触することになる。ベントナイト層を通過して来たいわゆるベントナイト接触水は、ベントナイト成分を溶解し弱アルカリ性になっている。また、ベントナイト接触水は、オーバーパックと接触するまで、および接触後しばらくの間は、溶存酸素(DO)を有しているが、オーバーパックとの接触期間が長くなるとDOを失うと言われている。本研究の目的は、炭素鋼製オーバーパックがベントナイト接触水に触れた初期にどのような腐食挙動をするかを明らかにすることである。このような目的を実現するために、本年度は以下の項目について検討した。

- ①弱アルカリ性純水中での炭素鋼の不働態皮膜の挙動
- ②模擬ベントナイト接触水中での炭素鋼の不働態皮膜の挙動
- ③実ベントナイト接触水中での炭素鋼のアノード分極挙動

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料としては、オーバーパック材と同じ炭素鋼(JIS G3106 SM41B: C;0.12、Si;0.15、Mn;0.65、P;0.02、S;0.04 mass%)を用いた。試片のサイズは15×25×2mm。表面は、#1500のSiC紙まで機械研磨した後、1 $\mu$ mダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。研磨が終了した試片は蒸留水ですすぎ、エタノールで脱脂し、アセトン中で超音波洗浄した。その後試片は、電極面として1cm<sup>2</sup>を残して他の部分をエポキシ樹脂で被覆し、それを黄銅製の電極ホルダーに導通を取った上固定し、ホルダーの上からテフロンテープを巻き付け、さらにその上にパラフィン被覆して、電極面以外の部分が溶液に触れないようにした。

### 2.2 ベントナイト

緩衝材に使われるものと同じベントナイト(クニゲルV1: SiO<sub>2</sub>;69.9、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;14.4、NaO;2.70、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;1.91、CaO;1.87、CO<sub>2</sub>;1.70 mass%)を用いた。

### 2.3 溶液

溶液には、以下の4種類を用いた。

#### (1) pH8.45 ホウ酸塩緩衝溶液

溶液の組成は、0.15M-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+0.375M-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>。この溶液は炭素鋼の基本的アノード分極挙動と不働態化挙動を調べるために使用した。

## (2) NaOHでpH調整した純水

再蒸留水に高純度NaOH・H<sub>2</sub>O (Merk社製Superpure、99.9mass%)を添加してpH8、9および10とした溶液。pHだけが不働態化挙動に及ぼす影響を知るために使用した。

## (3) pH調整した模擬ベントナイト接触水

クニゲルV 1の100日間接触後の溶液の成分を模擬して作ったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;550ppm、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;540ppm、Na<sup>+</sup>;446ppmを含む水溶液に少量のNaOHまたはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加してpHを7、8、9および10にした溶液。ベントナイト接触水中での炭素鋼の基本的アノード分極挙動と不働態化挙動を調べるために使用した。

## (4) 実ベントナイト接触水

再蒸留水とクニゲルV 1とを液固比10ml/gで混合し、10、30、60および100日間保持した後ろ過した溶液。ろ過は、遠心分離、NO.2ろ紙、ガラス繊維ろ紙、NO.4Aろ紙によるろ過、0.45μmフィルタープレスによるろ過、限外ろ過の順に行った。この溶液は、実ベントナイト接触水中での炭素鋼のアノード分極挙動を調べるために使用した。

## 2.4 アノード分極曲線の測定

分極曲線の測定は、ポテンショスタットを用いて電位送り速度23mV/minの動電位法で行なった。対極にはPt板、照合電極にはAg/AgCl(3.33M KCl)電極を使用した。電位はこの照合電極を基準にして示す。溶液は使用前にN<sub>2</sub>で1h以上脱気した。溶液の温度は298Kに保った。炭素鋼は測定前に-10μA・cm<sup>-2</sup>の電流密度で5minカソード還元処理した。アノード分極曲線の測定は-0.8Vより開始し、電位を高電位側に送った。

## 2.5 自然電極電位の時間的変化の測定

0.5h以上空気を吹き込んで空気を飽和させた溶液中および1h以上N<sub>2</sub>を吹き込んで脱気した溶液中で炭素鋼の自然電極電位の経時変化を測定した。炭素鋼は研磨終了後12hデシケータ中に保管して空気中形成皮膜を付けたものを使用した。

## 2.6 エリプソメトリー

各種溶液中での炭素鋼の不働態皮膜の変化を知るために、エリプソメトリーによる測定を行った。測定には回転アナライザー型自動エリプソメーター(東北大製)を用いた。入射光の波長は546.1nm、入射角は60°とした。測定は炭素鋼を溶液の中に入れてそのままin-situ状態で行った。測定したエリプソメーター値ΔおよびΨ(Δ:相対的位相差、Ψ:振幅反射係数比)より皮膜の厚さと光学定数を求めた。皮膜の厚さと光学定数の決定においては、Drudeの方程式を用いて計算した理論Δ-Ψ曲線と実測Δ-Ψ曲線とを照合し、最も誤差の小さい理論曲線を光学定数と膜厚の解析に採用する方法を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 pH8.45ホウ酸塩緩衝液中での炭素鋼の不働態化挙動

炭素鋼JIS G3106 SM41Bの基本的な不働態化挙動を知るために、pH8.45ホウ酸塩緩

衝液中でのアノード分極測定およびアノード分極下でのエリプソメトリー測定を行った。その結果、この炭素鋼はこの溶液中で $-0.75\text{V}$ — $-0.20\text{V}$ にかけて高さ約 $40\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の活性態ピークを持ち、 $-0.20\text{V}$ — $1.0\text{V}$ にかけて不働態維持電流密度約 $1.5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の安定な不働態域を示すことが分かった。空气中形成皮膜を有する炭素鋼をこの溶液中でカソード還元しながらエリプソメトリー測定を行った結果、空气中形成皮膜の厚さは約 $2.4\text{nm}$ であることが明らかになった。

カソード還元処理後この炭素鋼をこの溶液中で $-0.20\text{V}$ から $1.0\text{V}$ までアノード分極すると、光学定数 $N_2=2.300-0.290i$ の不働態皮膜が厚さ $2.4\text{nm}$ から $5.6\text{nm}$ まで成長することが分かった。膜厚の値の再現性は非常に良かった。したがって、以降、各溶液中での脱不働態化現象を調べる実験においては、 $\text{pH}8.45$ ホウ酸塩溶液中で $0.5\text{V}$ で $3\text{h}$ 不働態化処理し、厚さ $4.8\text{nm}$ の不働態皮膜を形成した表面をスタートの表面として用いることにした。

### 3.2 NaOHでpH調整した純水中のアノード分極挙動

実ベントナイト接触水中での不働態化および脱不働態化現象が溶液のpHによるものかあるいはアニオン種によるものかを明確にしておくための基礎として、高純度NaOHでpHを8から10までに調節した純水中でアノード分極曲線を測定した。その結果、炭素鋼はいずれの溶液中でも自然電極電位から大きな速度で溶解し、まったく不働態化しなかった。したがって、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ イオンだけが存在する状態の水溶液中では、炭素鋼は $\text{pH}8-10$ の範囲では不働態化しないことが分かった。 $\text{pH}8.45$ のホウ酸塩緩衝液中では不働態化したので、 $\text{pH}8-10$ の範囲で炭素鋼が不働態化するには、溶液中に $\text{OH}^-$ イオン以外の不働態化を助けるアニオンの存在が必要であると考えられる。

### 3.3 NaOHでpH調整した純水中での自然電極電位の経時変化

$0.5\text{h}$ 通気した $\text{pH}10$ の純水中に空气中形成皮膜を有する炭素鋼を浸漬し、自然電極電位の経時変化を測定した。自然電極電位は浸漬直後は約 $-0.40\text{V}$ であるが、約 $400\text{min}$ 後に $-0.72\text{V}$ の活性態に相当する電位にまで低下した。このように、 $\text{pH}10$ の純水中でも炭素鋼は活性化する。

### 3.4 模擬ベントナイト接触水中でのアノード分極挙動

実ベントナイト接触水中での炭素鋼の不働態化および脱不働態化挙動を類推するための基礎として、pHを7—10に調節した模擬ベントナイト接触水中で炭素鋼のアノード分極測定を行った。その結果、 $\text{pH}7-9$ の溶液中では炭素鋼は自然電極電位から大きな速度で溶解し、まったく不働態化しなかった。 $\text{pH}10$ の溶液中では、 $-0.60\text{V}$ 付近で約 $40\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の活性態ピークを示した後不働態化するか、 $-0.30\text{V}$ 付近でピッチングによると思われる約 $15\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流振動ピークを示し、 $-0.10\text{V}$ 以上ではピッチングによる大きな速度の溶解が起こり、再び不働態化することはなかった。このように、 $\text{pH}10$ の模擬ベントナイト接触水中では炭素鋼は不安定な不働態化を示すが、 $\text{pH}7-9$ の範囲の模擬ベントナイト接触水中では炭素鋼はまったく不働態化しない。

### 3.5 模擬ベントナイト接触水中での自然電極電位の経時変化

$0.5\text{h}$ 通気した $\text{pH}7-10$ の模擬ベントナイト接触水中に空气中形成皮膜を有する炭



素鋼を浸漬し、自然電極電位の経時変化を測定した。いずれの溶液中でも自然電極電位は浸漬直後は $-0.2$ — $-0.3$ Vの不働態域内にあるが、約20min後には $-0.65$ Vの活性態域内の値にまで低下した。このように、pH7—10の模擬ベントナイト接触水中では、空气中形成皮膜を有する炭素鋼はすべて活性化する。

### 3.6 模擬ベントナイト接触水中における脱不働態化挙動

pH8.45のホウ酸塩緩衝溶液中で $0.5$ Vで3h不働態化处理した炭素鋼をpH7の模擬ベントナイト接触水中に浸漬した後、炭素鋼表面の不働態皮膜が消失して行く過程をエリプソメトリーによってin-situ測定した。pH7の模擬ベントナイト接触水中では、自然電極電位は18minで活性態域の $-0.6$ Vまで低下した。これに対し、エリプソメーター値 $\Delta$ および $\Psi$ は共に30minまでは増加し、その後徐々に低下した。30min以降の $\Delta$ および $\Psi$ の低下と対応して電極表面の反射率Rも徐々に低下した。したがって、30min以降の $\Delta$ および $\Psi$ の低下は、電極面の荒れによるものと思われる。30minまでの $\Delta$ および $\Psi$ の増加は不働態皮膜の厚さの減少によく対応しており、不働態皮膜の厚さは最初の $4.8$ nmから1.6ks後の $2.8$ nmまではほぼ時間の経過に比例して減少した。

上述のように、自然電極電位は18minで活性態の電位に達するのに対して、不働態皮膜の還元は約30min経続している。これは、不働態皮膜の弱い部分が優先的に短時間で還元され、この局部的に活性化した部分が自然電極電位を支配しているためであるように思われる。

### 3.7 実ベントナイト接触水中でのアノード分極挙動

クニゲルV1に10日間接触させた水の中で炭素鋼のアノード分極曲線を測定した。この水のpHは8.30であった。この水中で炭素鋼は自然電極電位から大きな速度で溶解し、まったく不働態化しなかった。このような挙動はpH8および9の模擬ベントナイト接触水中における挙動とまったく同じであり、模擬ベントナイト接触水を用いても実ベントナイト接触水中での現象をよく再現できることを示している。

### 3.8 実ベントナイト接触水中での自然電極電位の経時変化

空气中形成皮膜を有する炭素鋼の自然電極電位の経時変化をクニゲルV1に10日間接触させた水中で測定した。自然電極電位は、浸漬直後は $-0.20$ Vの不働態域にあつたが、約20minで $-0.65$ Vの活性態域の値にまで低下した。このような挙動は、pH8および9の模擬ベントナイト接触水中での場合とまったく同じであった。模擬ベントナイト接触水は、実ベントナイト接触水の性質を良く模擬しているように思われる。

## 4. 結論

①pH8.45ホウ酸塩緩衝溶液中で炭素鋼JIS G3106 SM41Bは不働態化する。不働態皮膜の厚さは電位の上昇に比例して増加する。

②NaOHでpHを8—10に調節した純水中では、炭素鋼JIS G3106 SM41Bは不働態化しない。

③pH7—10の模擬ベントナイト接触水中では、炭素鋼JIS G3106 SM41Bは不働態化しない。

④pH7模擬ベントナイト接触水中では、溶液浸漬前に炭素鋼表面に存在する不働態皮膜は還元溶解する。

⑤実ベントナイト接触水中では、炭素鋼JIS G3106 SM41Bは不働態化しない。

# 還元条件下における鉄薄膜の腐食反応に関する研究

北海道大学工学部 瀬尾真浩

## 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）の地層処分において、オーバーパックおよび緩衝材（圧縮ベントナイト）をバリアとして設置することが考えられている。炭素鋼は中性水溶液中では、不均一腐食を起こす傾向が少なく、制作・加工性についても問題がないとされることから最も有力なオーバーパック候補材料として研究の対象とされている。炭素鋼オーバーパックの腐食寿命予測においては、残留酸素による腐食、水の還元による腐食およびバクテリアによる腐食が考慮されている。残留酸素による腐食はその期間が比較的短期であるが、酸素消費後の還元条件下での水の還元による腐食は長期にわたるため、腐食量の推定および腐食の不均一化の程度について、今後検討すべき研究課題となっている。

中性水溶液中での水の還元による炭素鋼の腐食は、わずかであるため、これまでにその腐食反応の研究はあまりなされていない。比較的低い腐食速度の測定には、電気化学的手法が有効であるが、最近、腐食にともなう微小質量変化を水晶振動子の共振周波数変化から測定する水晶振動微量天秤法<sup>1)</sup> (Quartz Crystal Microbalance: QCM)が微小腐食の計測法として注目されている。

本研究では、水の還元による炭素鋼の腐食反応に関する研究の基礎として、QCMと電気化学的計測とを組み合わせ、高純度窒素ガスで脱気したpH 6.48のホウ酸塩水溶液中での鉄薄膜の不動態化挙動および腐食挙動を調べた。なお、QCMによる腐食計測は、その使用が薄膜材料に限られており、薄膜材料とバルク材との腐食挙動の違いが危惧される。そこで、電気化学的手法を用いて鉄薄膜と純鉄板との腐食挙動の比較もおこなった。

## 2. 実験方法

発振回路を内蔵した市販のQCMセンサーヘッド (TPS500, Maxtek Inc.) を実験に用いた。このセンサーヘッドには共振周波数5MHzのATカット水晶振動子が取り付けられ、この水晶振動子の両面には電極として金が蒸着されている。金電極部の幾何学的表面積は $0.50 \text{ cm}^2$ である。この水晶振動子の質量感度は、Sauerberyの式<sup>2)</sup>より、 $1.77 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ である。鉄薄膜は水晶振動子の片面の金電極上に、約200 nm、電析させた。なお、電析は $0.9 \text{ M FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中、 $2 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流密度で、110 s間おこなった。

図1はこの実験に用いた電気化学QCM系のブロック図である。QCMセンサーヘッドはテフロンとクランプにより電気化学セルに取り付けられている。鉄薄膜で覆われた金電極はアースされ、作用電極として用いられる。電解質溶液として用いるpH 6.48のホウ酸塩水溶液（ホウ素濃度 0.3M）は実験前および実験中、超高純度窒素ガスで脱気されている。鉄薄膜をpH 6.48の溶液に浸漬し、表面の空気酸化皮膜を取り除くため、 $5 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流密度で $10^3 \text{ s}$ カソード還元した後、溶液をとり換え、動電位法、定電位法および定電流法で鉄薄膜を分極することにより腐食挙動を調べた。

分極中の鉄薄膜の質量変化による共振周波数変化は周波数カウンターで計測され、パーソナルコンピュータ(PC)に記録された。また、電流および電位の変化は同じPCに同時に記録された。なお、鉄薄膜との腐食挙動の比較には純度99.9%以上の鉄板試料(10 x 10 x 1.5 mm)を用いた。さらに、鉄薄膜に含まれる不純物の分析および鉄薄膜表面に形成される不働態皮膜の深さ方向の組成分析をオージェー電子分光法(AES)とアルゴンイオンスパッター法を併用し、水晶振動子の代わりに、金板上に電析した鉄薄膜についておこなった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1. 鉄薄膜のサイクリックボルタモグラムおよび質量変化曲線

図2は動電位法(10 mV·s<sup>-1</sup>)で測定した鉄薄膜のサイクリックボルタモグラムと質量変化曲線である。図3には比較のために同じ条件で測定したバルク鉄のサイクリックボルタモグラムを示した。図2と図3のサイクリックボルタモグラムの比較から明らかなように、鉄薄膜の活性溶解電流密度が最大となる電位はバルク鉄のそれよりも約0.3 V貴の方向に移動している。また、鉄薄膜の不働態保持電流密度はバルク鉄のそれよりも高くなっている。このことは、鉄薄膜がバルク鉄に比べて、不働態化しにくいことを意味する。このような鉄薄膜とバルク鉄との腐食挙動の違いは、鉄中の不純物レベルおよび構造に起因すると考えられる。電析した鉄薄膜を再蒸留水で洗浄し、高純度窒素で乾燥させた試料の深さ方向の組成分布からは、不純物として予想されるS, N, CおよびOの存在はABSの検出感度(1%-0.1%)内で、薄膜中に認められなかった。一般に、電析により作成した金属薄膜は結晶サイズの比較的大きなバルク金属に比べて、アモルファス、あるいは微細結晶になることが知られている。したがって、鉄薄膜とバルク鉄との腐食挙動の違いは、このような構造の違いに起因するであろう。図2の質量変化曲線はサイクリックボルタモグラムと良く対応している。アノード方向の電位走査では、活性溶解電流密度の増加にともない、薄膜の質量は連続的に減少を続けるが、活性態/不働態遷移領域から不働態領域にかけて増加している。一方、カソード方向の電位走査では、不働態皮膜のカソード還元電流ピークに対応して、質量減少が観測される。また、1サイクルごとの正味の質量減少は  $-6.6 \times 10^{-6}$  g·cm<sup>-2</sup> となることがわかる。

#### 3.2. 鉄薄膜の定電位分極挙動と質量変化

図4は各電位で定電位アノード酸化した鉄薄膜のアノード電流-時間曲線および質量変化-時間曲線である。比較のために、バルク鉄の同じ条件で測定したアノード電流-時間曲線を図5に示した。図4と図5の比較より鉄薄膜は0 V (SHE)ではまだ、活性溶解しているが、バルク鉄では、すでに不働態化していることがわかる。さらに、不働態領域で、バルク鉄のアノード電流は初期に大きい、時間とともに指数関数的に減少するのにたいして、鉄薄膜のアノード電流は初期に減少するが、一定値を通り、再び減少する。このことから、鉄薄膜はバルク鉄に比べて、不働態化しにくいことがわかる。図4の質量-時間曲線は分極初期に質量は時間とともに減少するが、アノード電流が一定値を通過すると、逆に増加する傾向を示している。このことは、鉄薄膜の不働態化の初期に、鉄の溶解が不働態皮膜の形成よりも優勢に進行することを意味する。

図4から鉄薄膜の質量変化、 $\Delta m$ と不働態化に要するアノード電気量  $q_a$ の関係を求

めると図6が得られる。図6中には、両者の関係が直線となる領域での直線の勾配、 $\Delta m/\Delta q_a$ の値を示した。鉄の腐食および不働態化過程として、以下の反応を仮定すると、その反応に対応する $\Delta m/\Delta q_a$ の値が理論的に求められる。



反応(1)は金属鉄からの鉄2価イオンの溶解を表わしている。反応(2)および(3)は不働態皮膜(FeOOH)生成の可能な反応として考えられている。反応(2)は不働態皮膜の直接生成を意味し、反応(3)は一旦溶出した $\text{Fe}^{2+}$ イオンがアノード析出する間接的な不働態皮膜の生成を意味する。図6の質量減少部分の直線の勾配は電位にあまり依存せず、 $\Delta m/\Delta q_a = -1.9 \times 10^{-7} \text{ (g}\cdot\text{C}^{-1}\text{)}$ であり、反応(1)の理論値、 $\Delta m/\Delta q_a = -2.9 \times 10^{-7} \text{ (g}\cdot\text{C}^{-1}\text{)}$ からかなりずれている。このことから不働態化の初期に、反応(1)のほかに反応(2)で表わされる皮膜生成反応が起きているものと予想される。

ところで、不働態化の後半に質量の増加が起きるが、図6の質量増加部分の直線の勾配 $\Delta m/\Delta q_a$ は電位に依存して変化し、その値は反応(2)の理論値を越えている。特に、0.2 V (SHE)では、 $\Delta m/\Delta q_a = 9.0 \times 10^{-7} \text{ (g}\cdot\text{C}^{-1}\text{)}$ となり、反応(3)の理論値に近ずいている。このことは鉄薄膜の不働態皮膜の形成に反応(3)がかなり寄与していることを示唆している。一度溶解した $\text{Fe}^{2+}$ イオンは溶液中の $\text{B}(\text{OH})_4^-$ イオンと錯イオンを形成するため、反応(3)にしたがって不働態皮膜が形成されると、皮膜中にかなりのBが含まれることになる。

最近のQCMによるpH 6.48ホウ酸塩水溶液中での $\text{Fe}^{2+}$ イオンのアノード析出に関する研究結果<sup>3)</sup>はアノード析出皮膜の組成が $\text{FeOOH}$ と $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{B}(\text{OH})_4$ の等モル混合物に近いことを示した。そこで、0.8 V (SHE)で $10^3$ s間不働態化した鉄薄膜の深さ方向の組成分布を調べたところ、不働態皮膜の外層に $\text{Fe}^{2+}$ イオンのアノード析出物に含まれるのと同程度のBの存在が認められた。この結果は鉄薄膜の不働態皮膜の形成に反応(3)がかなり寄与することを強く支持している。

### 3.3. 鉄薄膜の活性溶解

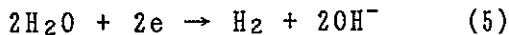
図7は鉄薄膜の活性電位領域、0 Vおよび-0.2 V (SHE)における、質量変化 $\Delta m$ とアノード電気量 $q_a$ との関係である。図7の質量減少を表わす直線の勾配は反応(1)の理論値よりも低く、同時にほかの反応が起きていることを示唆する。活性電位領域において、反応(1)の理論値からずれる原因として、次式で表わされる水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の生成反応が考えられる。



もし、活性電位領域で、反応(1)と(4)が同時に進行するとすれば、図7の直線の勾配より反応(4)が約20%程度起きていることになる。ところで、反応(4)は正味の反応であり、実際には、鉄から溶出した $\text{Fe}^{2+}$ イオンの溶液沖合いへの拡散が遅いため電極近傍に $\text{Fe}^{2+}$ イオンが濃縮し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の析出が起きると考えるほうが妥当であろう。

図8および図9は腐食電位近傍で鉄薄膜を定電流アノード分極および定電流カソード分極した際の、質量変化-時間曲線と電位-時間曲線である。図8では、質量は時間とともに直線的に減少し、その直線の勾配はアノード電流が増加するにつれて大きくなる。一方、図9では、直線の勾配はカソード電流が増加するにつれて小さくなる。腐食電位近傍で分極すると反応(1)にカップルして、次式で表わされる水の還元によ

る水素発生反応が起きる。



腐食電位近傍での分極では、反応(1)で溶出する $\text{Fe}^{2+}$ イオンの量は少ないので、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの電極近傍での濃縮による $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の析出はほとんどなく、反応(4)は無視できるであろう。したがって、正味の定電流密度  $i_s$  は反応(1)のアノード電流密度  $i_a$  と反応(5)のカソード電流密度  $i_c$  の差に等しくなり、 $i_s = i_a - i_c$  の関係が成立するであろう。質量の時間変化曲線から  $i_a$  が測定され、 $i_s$  は既知であるから、 $i_c$  を求めることができる。図10にはこのようにして得られた腐食電位近傍での  $i_a$  と  $i_c$  を電位の関数として示した。鉄薄膜の腐食電位  $E_{\text{cor}}$  は  $-0.55 \text{ V}$  (SHE) であり、腐食電流密度  $i_{\text{cor}}$  は  $9.0 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  となる。図11はpH 6.48のホウ酸塩水溶液中で測定したバルク鉄の分極曲線である。分極曲線でTafelの関係が成立する直線部分を腐食電位  $E_{\text{cor}} = -0.48 \text{ V}$  (SHE) まで外挿することによって得られる腐食電流密度  $i_{\text{cor}}$  は  $1.8 \times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  となり、鉄薄膜の  $i_{\text{cor}}$  に比べて、むしろ2倍程大きい。

#### 4. 結論

水の還元による炭素鋼の腐食に関する研究の基礎として、QCMと電気化学的計測を組み合わせ、脱気したpH 6.48のホウ酸塩水溶液中における鉄薄膜の腐食挙動をバルク鉄と比較して調べ、以下の結論を得た。

- 1) 鉄薄膜はバルク鉄に比べて不働態化しにくく、不働態化電位は貴の方向にシフトする。
- 2) 鉄薄膜の不働態化の初期には、鉄の溶解反応が不働態皮膜生成反応に比べて優勢に起きる。一旦、溶解した $\text{Fe}^{2+}$ イオンのアノード析出反応が鉄薄膜の不働態皮膜形成反応に大きく寄与する。
- 3) 鉄薄膜の活性態では、鉄の溶解反応のほかに、一部、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の析出反応が起きることが示唆された。
- 4) 腐食電位近傍で、鉄の溶解によるアノード電流密度と水の還元によるカソード電流密度を電位の関数として、分離して求めることに成功した。
- 5) 鉄薄膜の腐食電流密度はバルク鉄のそれに比べて、むしろ低くなる結果が得られた。

#### 引用文献

1. 瀬尾真浩、石川雄一、本田 卓：防食技術、39, 697 (1990)
2. G. Sauerbrey: Z. Phys., 155, 206 (1959)
3. M. Seo, K. Yoshida, H. Takahashi, I. Sawamura: J. Electrochem. Soc., 139, 3108 (1992)

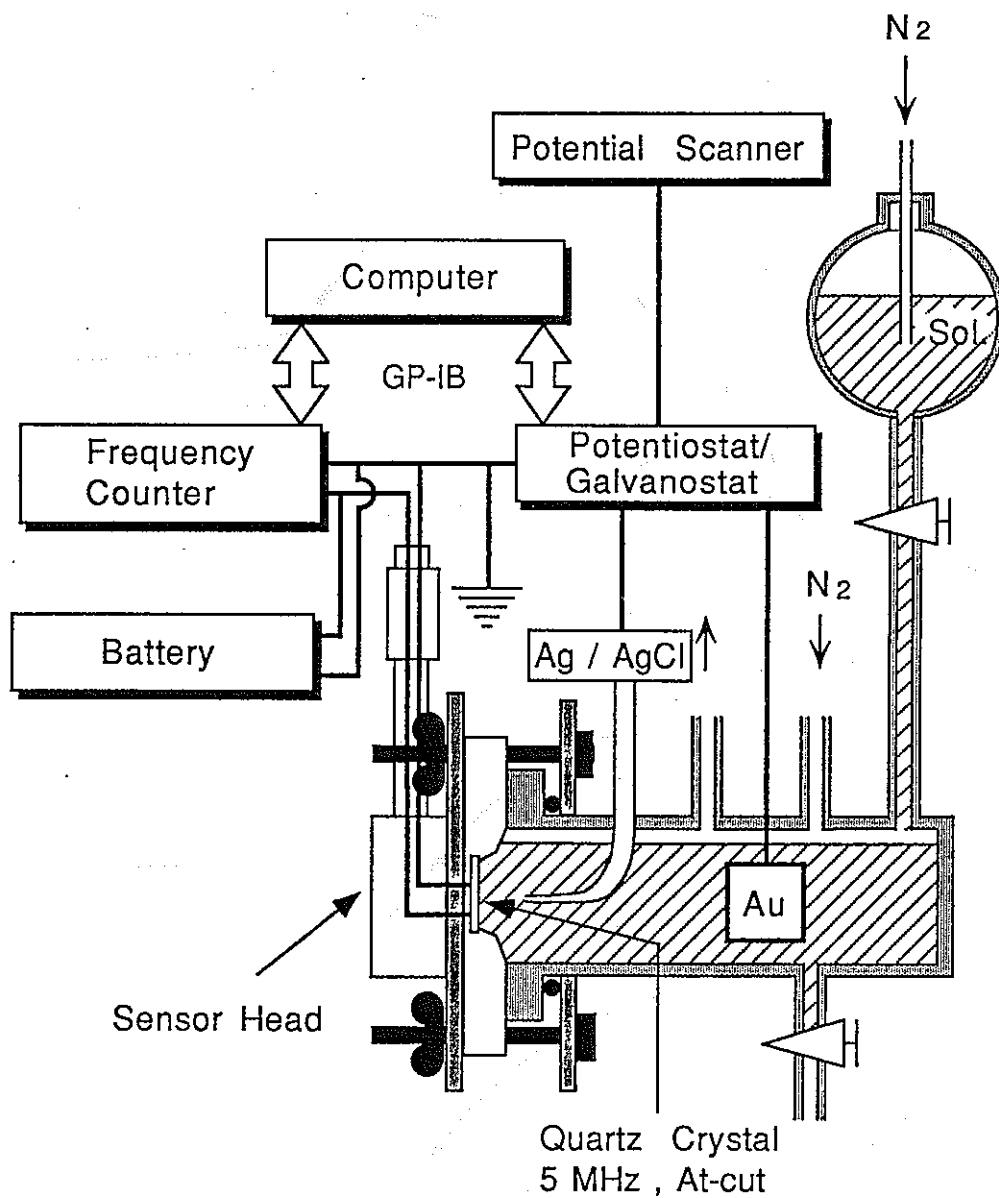


図1 電気化学QCM系のブロック図

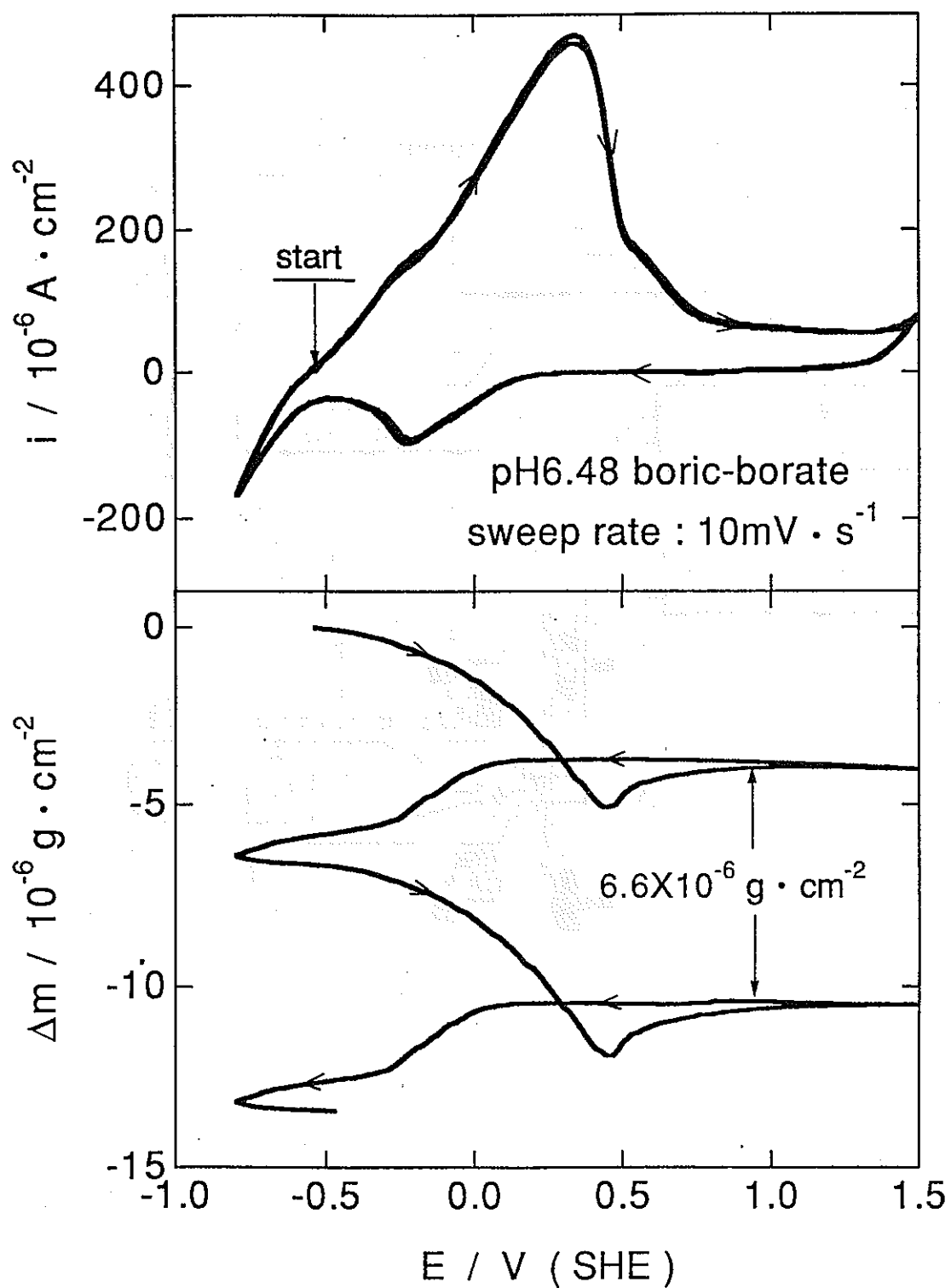


図2 鉄薄膜のサイクリックボルタモグラムおよび質量変化曲線



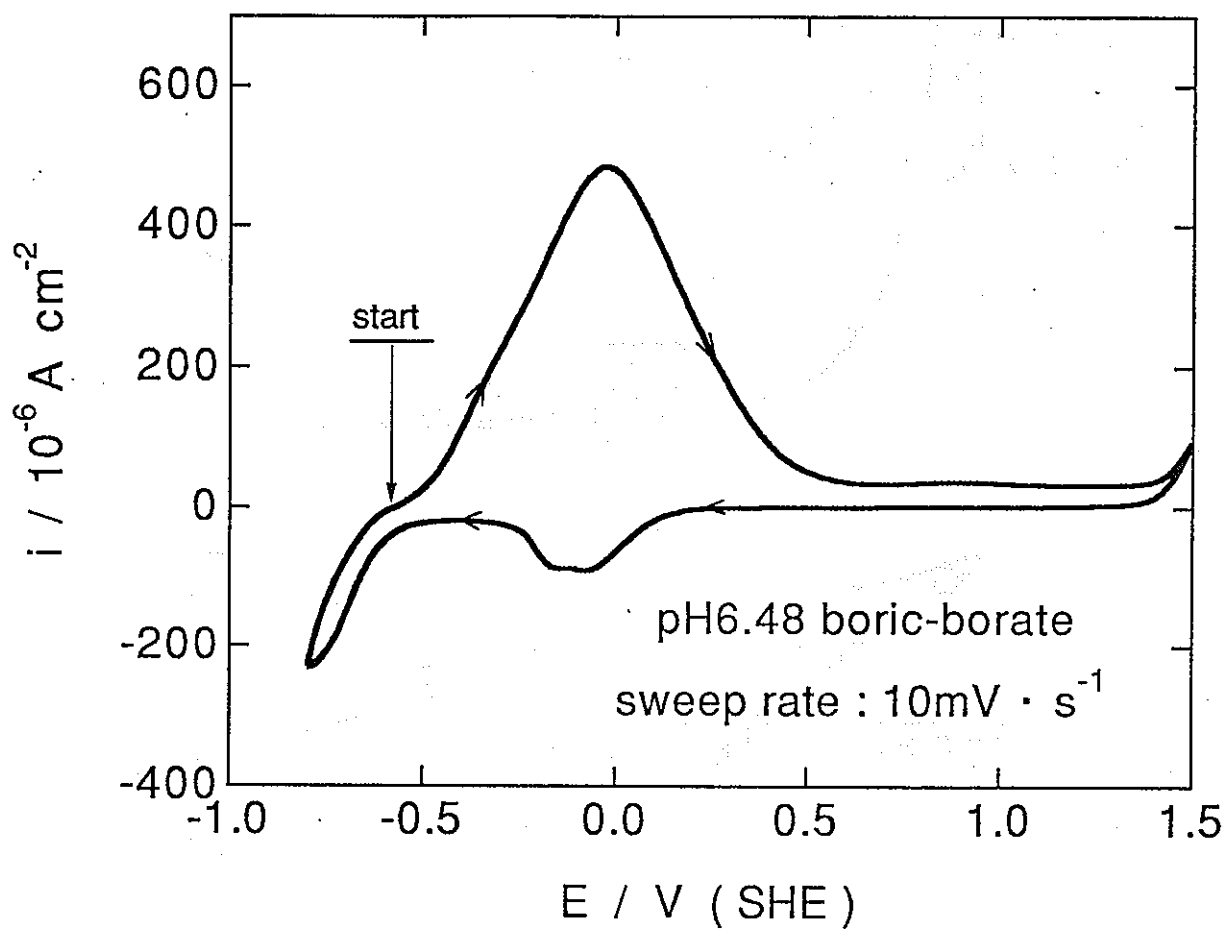


図3 バルク鉄のサイクリックボルタモグラム

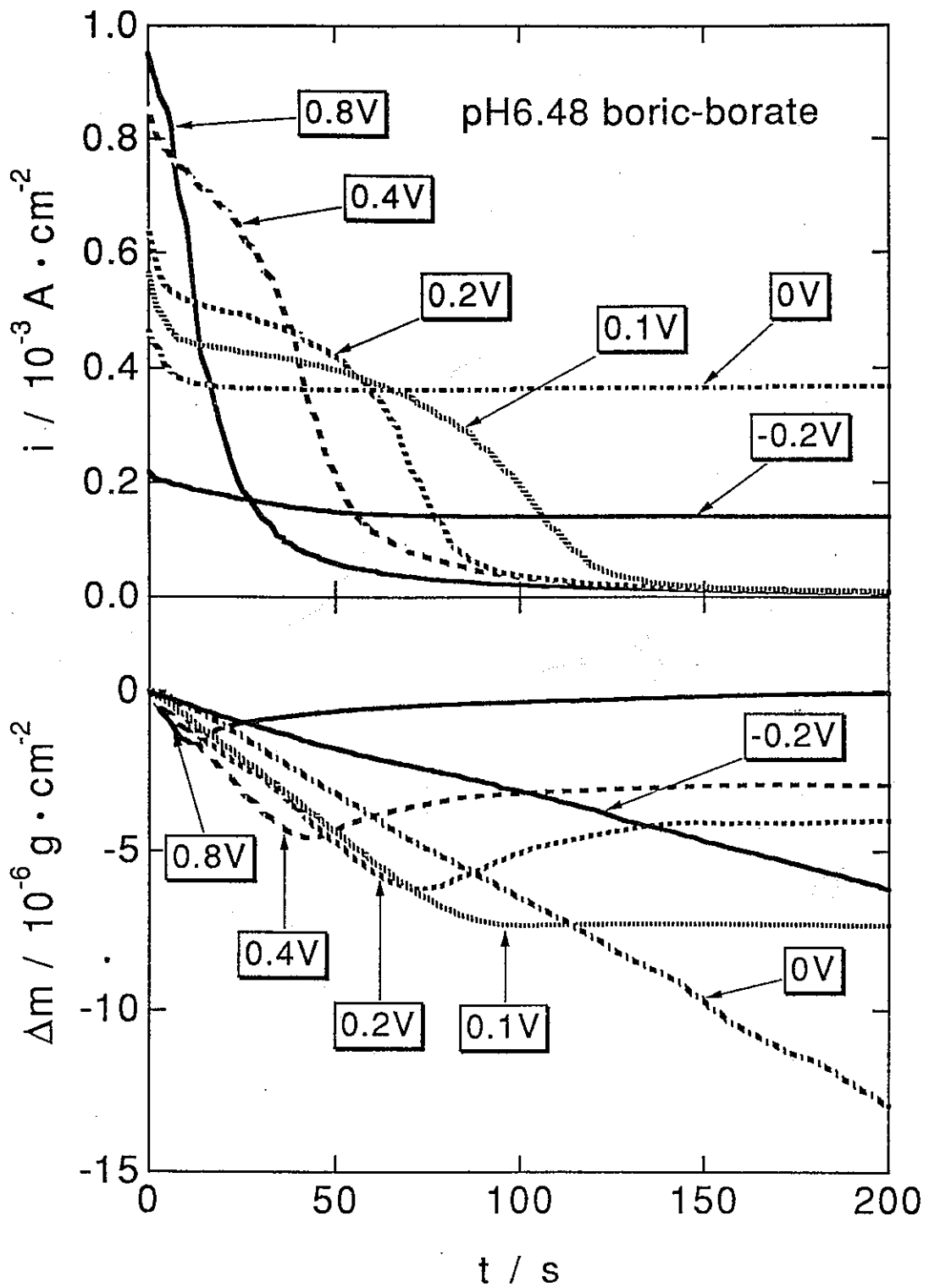


図4 各電位で定電位アノード酸化した鉄薄膜のアノード電流-時間曲線および質量変化-時間曲線

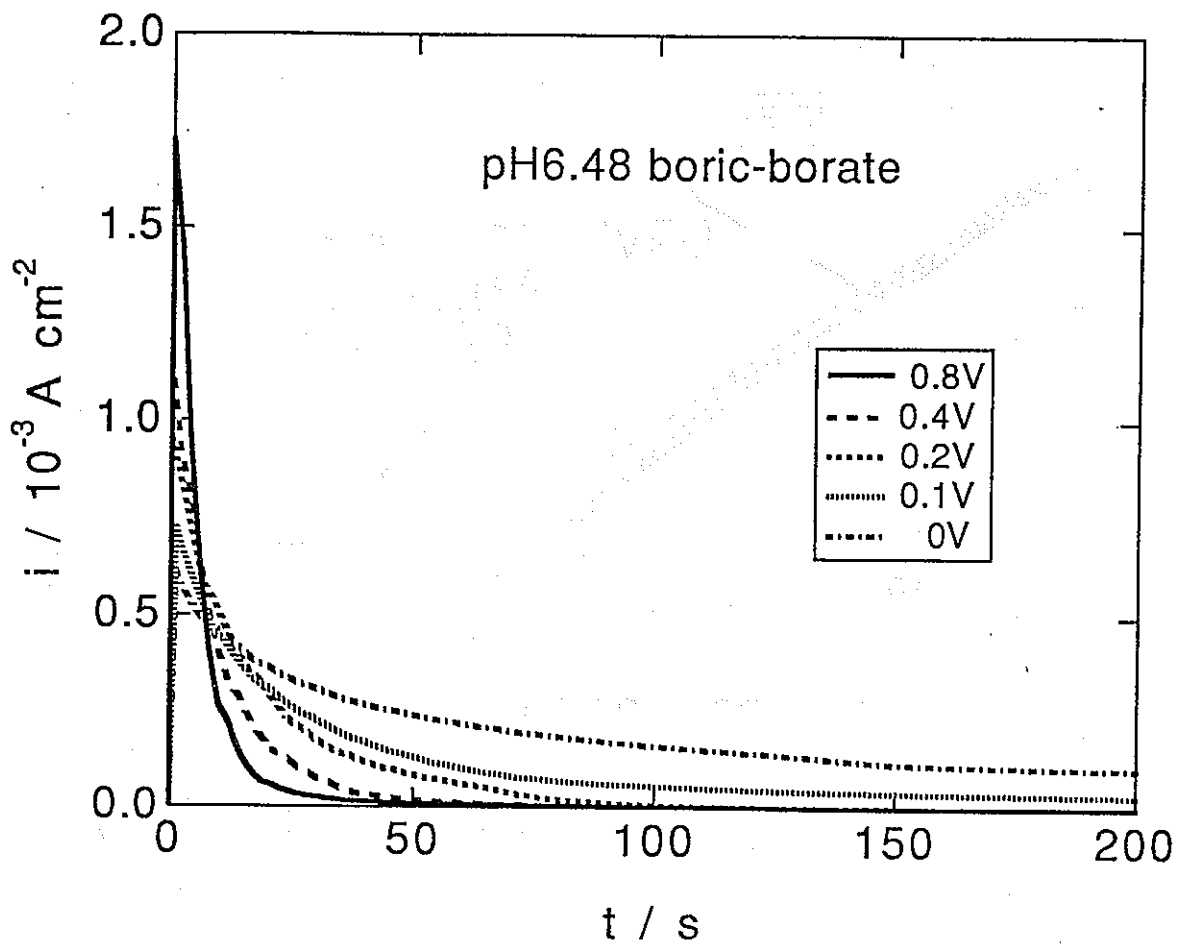


図5 各電位で定電流アノード酸化したバルク鉄のアノード電流-時間曲線

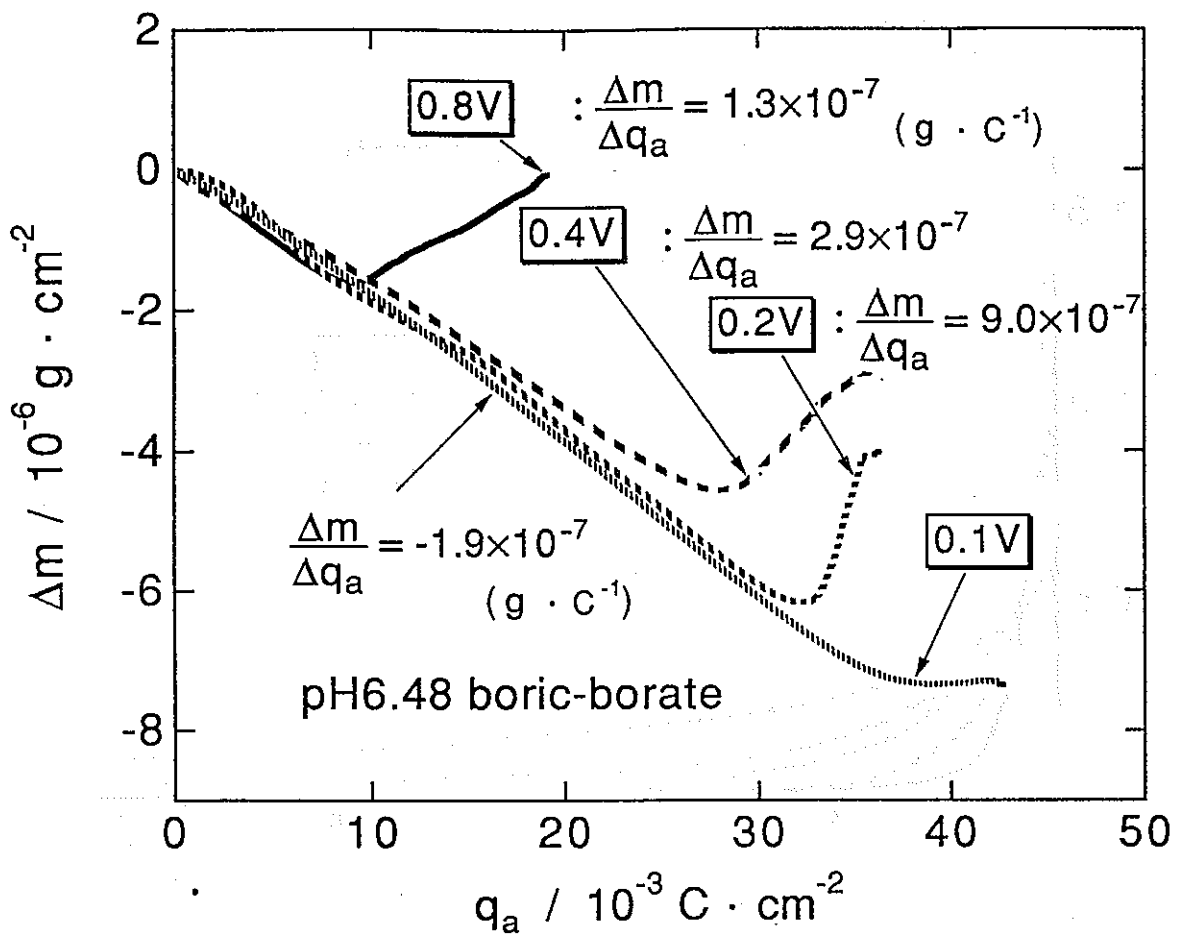


図6 鉄薄膜の質量変化  $\Delta m$  と不働態化に要するアノード電気量  $q_a$  との関係

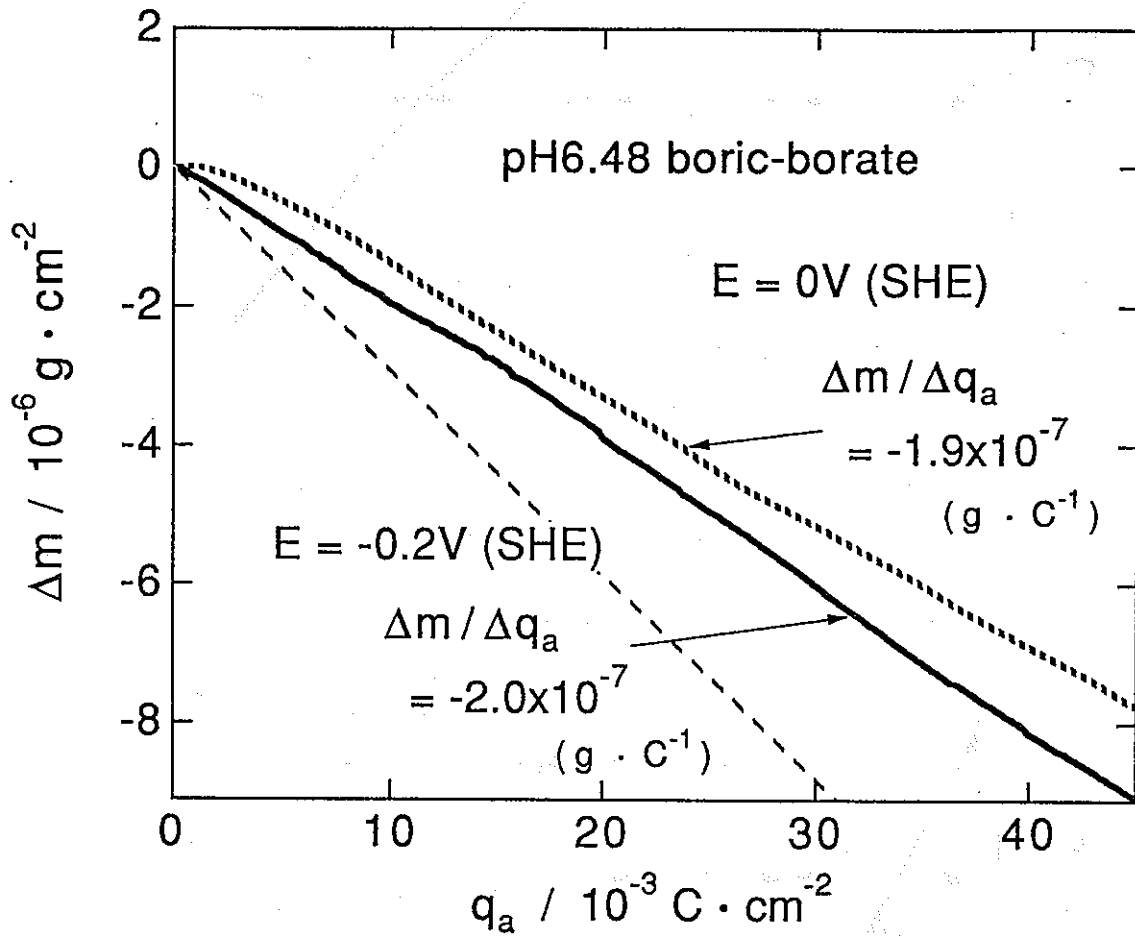


図7 鉄薄膜の活性電位領域における質量変化  $\Delta m$  とアノード電気量  $q_a$  との関係  
点線は反応(1)の理論勾配を示している

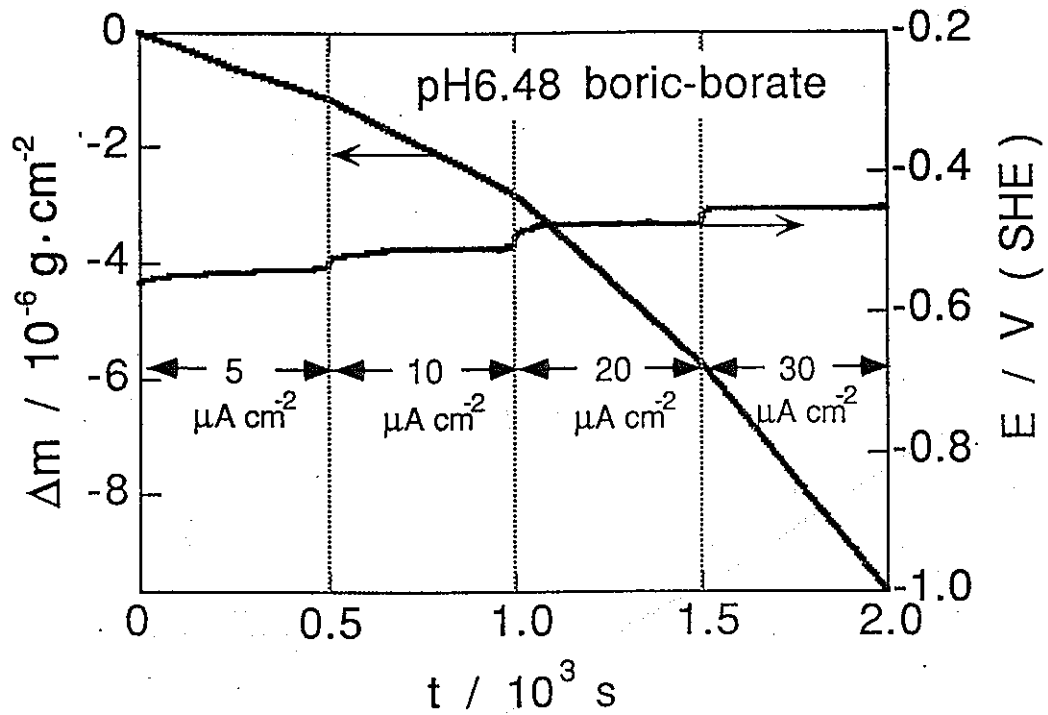


図8 腐食電位近傍で、定電流アノード分極した際の質量変化—時間曲線および電位—時間曲線

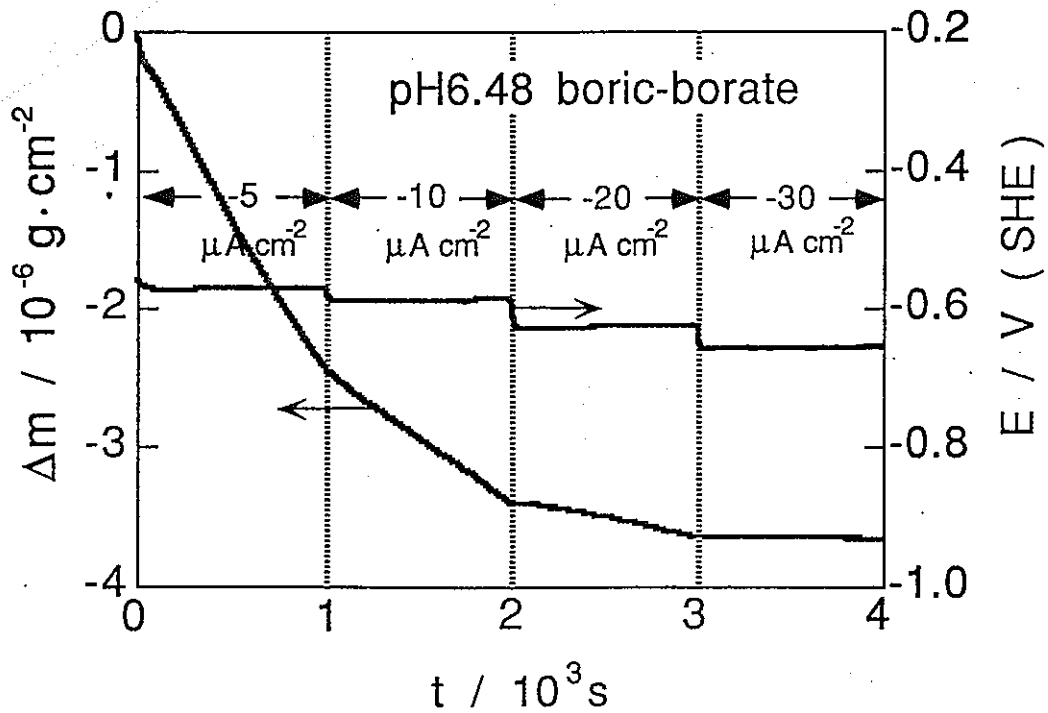


図9 腐食電位近傍で、定電流カソード分極した際の質量変化—時間曲線および電位—時間曲線

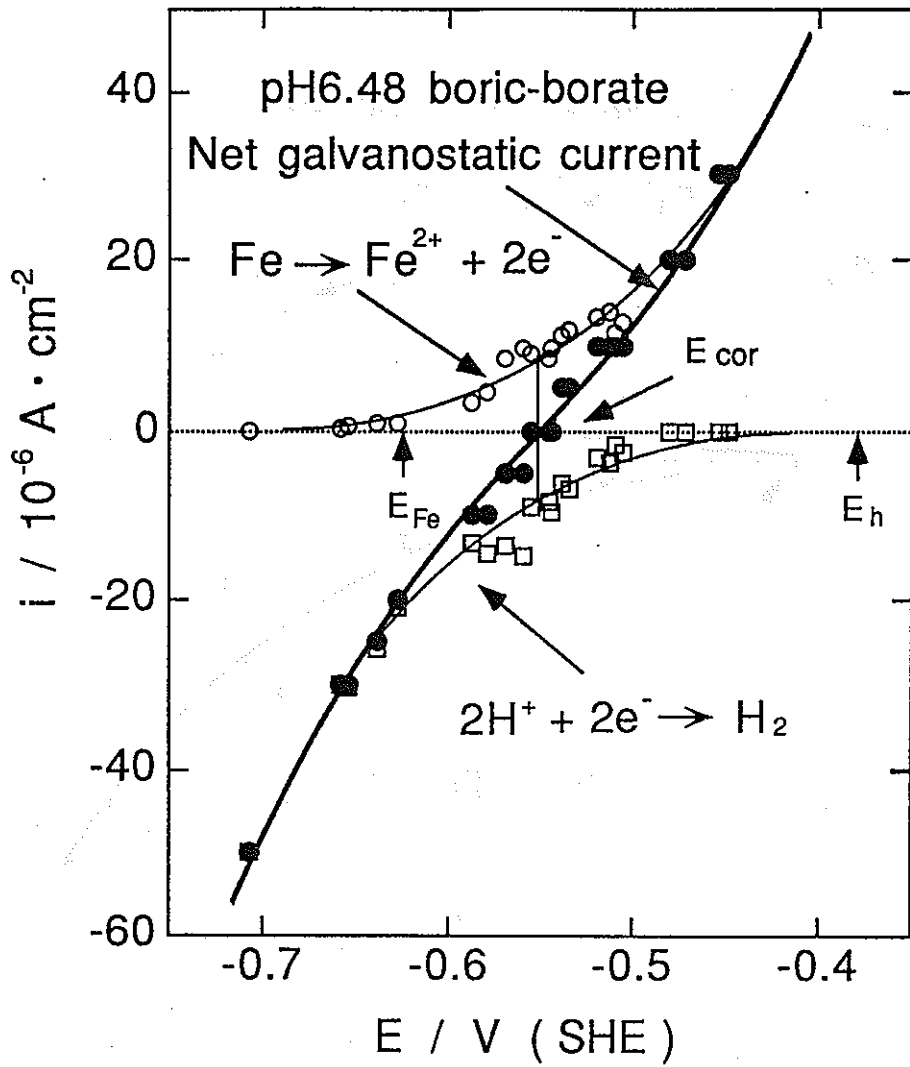


図10 腐食電位近傍で分離して求められた鉄薄膜の溶解によるアノード電流密度  $i_a$  と水の還元によるカソード電流密度  $i_c$

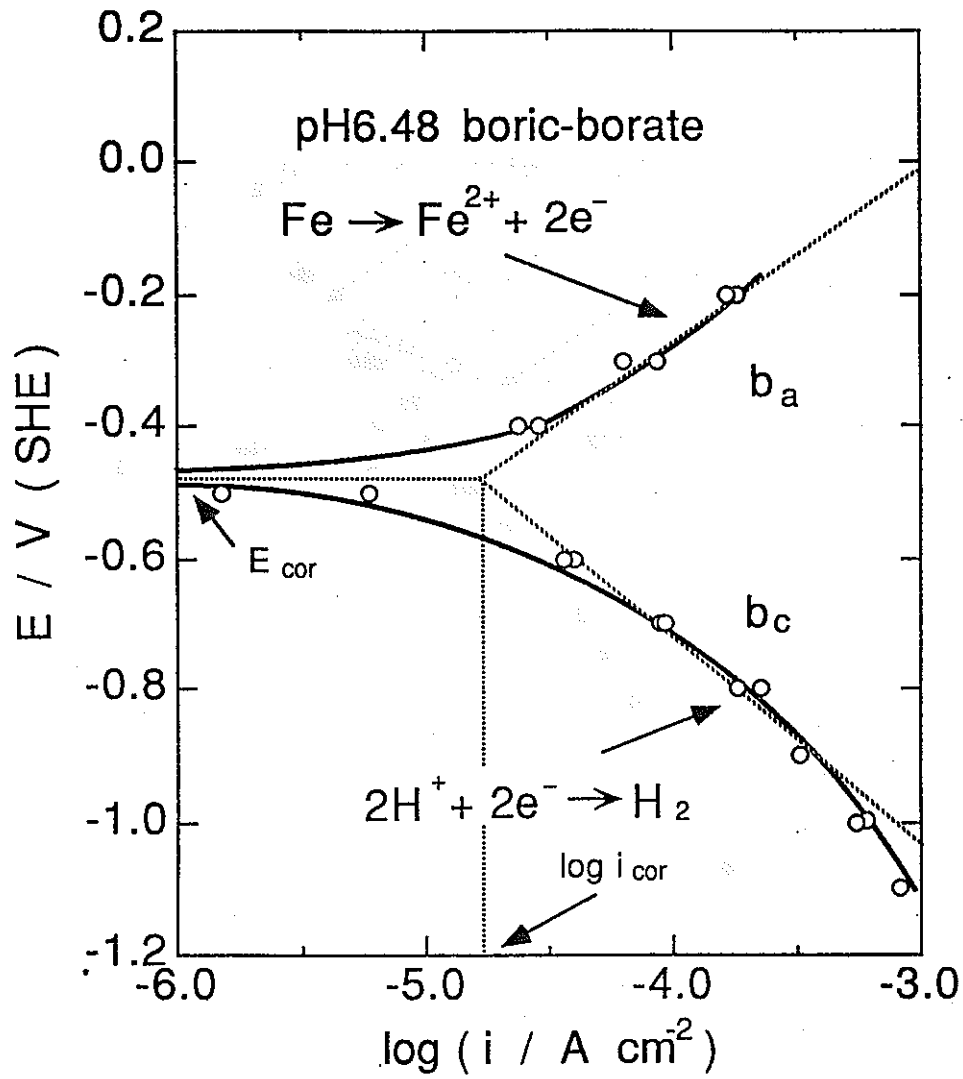


図11 腐食電位近傍におけるバルク鉄の分極曲線



オーバパック候補材料の腐食に関する個別解析モデルの研究  
(還元条件下におけるオーバパック長期挙動評価手法の開発)

平成4年度 動力炉・核燃料開発事業团委託研究

土壌中の酸素還元反応と鉄の腐食挙動

東京工業大学 工学部 水流 徹

1. はじめに

土壌中に埋設された金属材料、特に鉄鋼材料の腐食は通常酸素の還元反応によって進行する。本研究の最終目標である地層処分の場合には、酸素の供給が極めて遅い状態であることから、初期の地表から持ち込まれた酸素および埋設物周辺に存在した酸素が消費され定常的な拡散状態になった場合には、腐食のカソード反応は水の分解による水素発生反応に移ると予想されている。

本報告は、初期の酸素拡散に関する基礎的な知見を得るために行った粒径の揃った砂を用いたモデル実験の結果、提供されたベントナイト中での腐食挙動を調べた結果およびこの研究に関する今後の展望とからなる。

2. モデル砂中の酸素還元反応

土壌埋設物、特に鉄鋼材料の腐食においては、腐食のカソード反応は一般に酸素の還元反応であるといえる。地下埋設物の場合には土壌の種類と粒度、地下水の水質と水位などが腐食速度を決める因子となる。本研究の最終目標の地下環境条件では埋設期間の大部分は水素発生による腐食が起こるとし、酸素による腐食は埋設初期だけで起こると考えている。しかしながら、埋設初期における腐食速度と腐食挙動を的確に把握することは、その後の腐食形態を決める場合もあり重要である。ここでは、粒径の揃った砂(珪砂;  $\text{SiO}_2 > 96\%$ )を使用し、水分含有量とカソード反応の関係を調べ、カソード反応機構のモデルを検討する。

2-1 実験方法

試料 炭素鋼板にリード線を接続し、表面を脱脂後、 $1 \times 1 \text{cm}^2$ を残してシリコンシーラントで被覆した。

砂および溶液 土木およびコンクリート分野で使用される標準砂(珪砂;  $\text{SiO}_2 > 96\%$ ) #3, #4, #5 (粒径範囲; #3: 0.9 - 1.9mm, #4: 0.3 - 0.6mm, #5: 0.3 - 0.6mm)を使用した。標準砂50gに対しアルカリ性溶液 ( $0.6 \text{kmol/m}^3 \text{ KOH} + 0.2 \text{kmol/m}^3 \text{ NaOH} + 0.001 \text{kmol/m}^3 \text{ Ca(OH)}_2$ )を必要量加えた。

セルの構成 ビーカーに約 50g の砂を入れ、試料極と白金対極を約 2cm 離して挿入した。参照電極のルギン管からの水分の移動を防ぐためにルギン管には堅めの寒天を詰めた。

測定手順 参照電極には飽和KCl/AgCl/Ag電極(SSE)を用いた。以下本文中の電位は全てこの電極基準である。電気伝導度は、約5mmの間隔を保った2本の白金線を砂中に挿入し、1kHzにおける交流インピーダンスをブリッジで測定した。

## 2-2 実験結果

### 2-2-1 電気伝導度と腐食電位

砂の水分含有量が増加するとその電気伝導度は増加する。50gの砂に対するほぼ飽和量（砂粒間の空隙を全て水で埋める）である15gの溶液の添加により電気伝導度は砂の粒度によらず水溶液だけの電導度とほぼ等しくなる。水分含有量が減少すると粒径が細かいほど電導度は大きくなる。

図1は、砂中における鉄の腐食電位を水分含有量に対してプロットしたものである。水分含有量が大きいほど腐食電位は卑になり、また粒径が大きいほど卑な電位となる。一般に腐食電位が卑に移行するのは、アノード反応速度が増加した場合とカソード反応速度が減少した場合であるが、この系では本来の腐食速度があまり大きくないことから前者は考えにくく、カソード反応速度が減少したためと考えられる。すなわち、粒径が増加するほど、また、水分含有量が増加するほどカソード反応の速度が減少するといえる。

### 2-2-2 カソード電流の水分含有量依存性

カソード電流がほぼ酸素の拡散限界電流に達している-0.6Vに電位ステップを与えた場合の電流の経時変化を図2に示す。いずれの粒径、水分含有量においても電流は約5分で定常値に達し、その電流値は水溶液の場合が最も小さく、粒径が大きいほど小さい。この結果は前節の腐食電位の変化と一致している。図3は電位ステップ印加6分後のカソード電流を水分含有量に対してプロットしたものである。いずれの粒度においても、約6gの水分含有量でカソード電流値が極大を示し、飽和量である15gを越えると粒度に関係なくほぼ一定の値となる。図より、最大のカソード電流は飽和含水量または単純水溶液の限界電流の約2-3倍の値であることがわかる。また、図4は水分含有量が4.5gおよび12gの場合の-0.6Vにおける定常電流値を粒度番号に対して示したもので、前記の関係がより一層明瞭である。

### 2-2-3 塩化物イオンの影響

一般に塩化物イオンは腐食の加速因子と考えられているが、カソード反応については影響しないといわれている。図5は $0.1\text{kmol/m}^3$  NaClを含む溶液を添加した場合の分極曲線を示したもので、塩化物イオンを含まない場合とほとんど同じである。ただ、水分含有量が10.5%以下の場合には、電位によらず一定な限界電流が見られず、電位が卑になるに従って電流は徐々に増加し続け水素発生電流に移っていく。また、この場合にもカソード電流は含水量6gで最大値を示し、飽和含水量に近づくとほぼ一定の値となる。

腐食電位近傍の電流-電位曲線の勾配から分極抵抗 $R_p$ および腐食電流密度を計算し図6に示した。分極曲線から予想されるように含水量6gで最も腐食速度が大きく、水溶液中の2倍以上になっていることがわかる。

## 2-3. 考 察

### 2-3-1 砂中の電極界面のモデル

砂に水を添加していった場合、水は砂粒子間の空隙を満たすように侵入する。粒径が大きいほど個々の空隙の体積は大きくなる。全ての空隙が水で満たされたときに飽和含

水量にあたり，本実験の場合ほぼ15g（50gの標準砂あたり）である。

飽和含水量以上の水を添加した場合には，電極表面は砂粒子と直接接触している面積を除いて，電極の全面が溶液に接している。しかも，水溶液中でのカソード電流が飽和含水量の砂中でのものとほとんど変わらないことは，砂粒による電極表面の遮蔽（ブロック）効果や拡散経路が伸びる効果はそれほど大きくないことを示している。

飽和含水量以下の場合には，砂粒の間隙の一部に空気が残っていることに対応し，電極表面の一部は空気と接していることになる。すなわち，電極表面の一部に金属（電極）／溶液／空気の3相界面が形成される。ここで，電極表面の水について図7に示す液滴モデルを考える。本実験においては，対極との間に電流を流しているため，液滴は孤立したものではなく砂粒の間隙の水を通してお互いに連絡しているものとする。

液滴モデルにおける仮定

- (1) 液滴は電極表面に均一に分布する。
- (2) 相対含水量 $H$ は飽和で1とする。
- (3) 実験結果に基づいて，電導度 $\lambda$ は含水量 $V$ のべき乗で表される。
- (4) 液滴の数は含水量と比例関係にある（後述）。

## 2-3-2 カソード電流のモデル計算

カソード電流の算出

図7に従って，1個の液滴におけるカソード電流は，液滴のbulkを通る電流 $i_1$ と液滴の3相界面を流れる電流 $i_2$ に分けることができる。それ故，全カソード電流 $I_c$ は全ての液滴の総和であり，

$$I_c = I_1 + I_2 \quad (1)$$

ここで， $I_1 = \sum i_{1,j}$ ， $I_2 = \sum i_{2,j}$ である。

液滴bulkのカソード電流 $I_1$

実験結果（仮定(3)）より，電導度と含水量の関係は次式で表される。

$$\lambda = k_1 V^{1/\beta} \quad (2)$$

$k_1$ は比例定数で， $\beta$ は相対含水量に依存する係数である。電導度は電極の接液面積 $S_0$ に比例するので，(2)式より比例定数が変わり，

$$S_0 = k_2 V^{1/\beta} \quad (3)$$

電極に接する液滴の平均的な厚さを $d$ とすれば，電極に接する水の量 $V_{el}$ は，

$$V_{el} = S_0 d \quad (4)$$

で， $V_{el}$ は含水量 $V$ に比例する( $V_{el} = k_3 V$ )ので，

$$d = b V / S_0 = K V^{1-1/\beta} \quad (5)$$

カソード電流 $I_1$ は(3),(5)より

$$I_1 = 4FD(C_b - C_s)S_0/d = 4FD(C_b - C_s)k_2 V^{1/\beta} / K V^{1-1/\beta} \quad (6)$$

で表される。ここで， $C_b$ について考えると，図2に示されたように，砂中でも水溶液中でもカソードの限界電流は15分以上ほぼ一定である。これは砂中の空隙内に含まれ空気が緩衝作用をして酸素を供給し続けているものと考えられ， $C_b$ は水溶液に対する酸素の飽和溶解度としてよい。また，限界電流を考えているため電極表面の酸素濃度 $C_s = 0$ である。また，水の量 $V$ を飽和含水量 $V_0$ 以下に限れば $V = H V_0$ である。以上のことから全ての係数をまとめて $K_1$ とすれば

$$I_1 = K_1 H^{2/\beta-1} \quad (7)$$

となる。

$\beta$ と相対含水量 $H$ との関係について考える。相対含水量 $H$ が小さいときには、砂中の水の量 $V$ にほぼ比例して電導度が増加する。すなわち、 $H=0$ のとき $\beta=1$ といえる。一方、飽和含水量に近くなると( $H=1$ )、水の量 $V$ にほとんど依存しなくなるため $\beta$ は無量大になると考えられる。今、 $\beta$ と $H$ との関係を $\beta=1/(1-H)$ で表せたとすると、

$$I_1 = K_1 H^{1-2H} \quad (8)$$

また、相対含水量が1に近く、液滴の平均厚さ $d$ が拡散層厚さより大きくなると電流値は一定になる。

### 3相帯における電流 $I_2$

砂粒の粒径が同じであれば液滴の大きさは変わらず、均一であるとの仮定から、この部分での電流は溶液への酸素の溶解速度に依存する。1個の液滴あたりの電流が $i_2$ であることから、その総和である $I_2$ は液滴の個数 $n$ に比例する。

$$I_2 = i_2 n \quad (9)$$

ここで、単純化のために $n$ が $H$ に比例すると考えると、 $H$ が小さい範囲(例えば $H < 0.5$ )では $n = k_3 H$ 、 $H$ が大きくなる(例えば $H > 50\%$ )と液滴同士の重なり合いから $n = k_4(1-H)$ とすれば、

$$\begin{aligned} I_2 &= K_2 H & (H < 50\%), \\ &= K_2'(1-H) & (H > 50\%) \end{aligned} \quad (10)$$

### 全体のカソード電流 $I_c$

以上の議論から、 $I_c$ は(8)および(10)式により

$$\begin{aligned} I_c &= K_1 H^{1-2H} + K_2 H & (H < 50\%) \\ &= K_1 H^{1-2H} + K_2'(1-H) & (H > 50\%) \end{aligned} \quad (11)$$

図8は(8)、(10)、(11)式によって計算した一例で、50%付近の相対含水量でカソード電流が極大を示すという実験結果を定性的に説明している。

### 2-3-3 砂粒モデルのベントナイトへの適用性

本実験で扱った砂およびモデルは粒径の大きなもので、含水量が50%前後を中心に扱ったものである。一方、極微粒のベントナイトを突き固め、地中深くに埋設した場合にもこのモデルが適用できるであろうか。

まず考えなければならない点は、上記ベントナイトの透水性である。単純に比較すれば、ベントナイト層が完全に水で飽和するまでの間は飽和した状態よりも2-3倍の腐食速度が予想される。この場合であってもベントナイト層内および周囲の環境の酸素の存在量が大きくなければ、酸素還元による全体の腐食量はその存在量で決定されるため、問題にならないであろう。

本実験では直接検討していないが、腐食の局在化についても注意すべきであろう。腐食のカソード反応が小さい場合に比較して、局在化が起こった場合には局部アノードの環境変化(溶液組成、pHなど)は大きくなり、局在化が持続され、また加速される可能性がある。

これらの結果をもとに、今後、ベントナイトを含むモデルと実験が必要であろう。

## 2-4. まとめ

粒径が0.3, 0.5, 1.5mmの標準砂を使用して、砂の含水量と酸素還元のカソード反応の関係を調べた結果、粒径が細かいほど酸素の拡散限界電流は大きくなり、また、含水量が飽和含水量の50%前後で酸素の拡散限界電流が溶液中の2-3倍に増加し、腐食速度も増加することがわかった。この現象を説明するために、金属（電極）／溶液／気体の3相帯における還元反応を考慮したモデルを考案し、定性的に説明することができた。

## 3. ベントナイト中の鉄の腐食挙動

提供された炭素鋼試料とベントナイトについて添加する水分の量を調整して分極曲線とインピーダンスを測定した。想定されている状態を再現することよりも、与えられた環境での測定が可能かどうかを確認することおよび腐食挙動の概要を知ることを本実験の主要な目的とした。

### 3-1. 実験方法

**試料** 提供された炭素鋼板状円盤にリード線を接続した後、約 $1\text{cm}^2$ を残してシリコンシーラントまたは透明テープで被覆し試料とした。表面研磨は特に行わず、超音波洗浄による脱脂だけを行った。

**ベントナイトおよび溶液** ベントナイトは提供されたものを用い、添加水分は $0.5\text{kmol/m}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液を添加した。なお、本文中の表示は20gのベントナイトに対する前記溶液の量（体積）である。

**セルの構成** 測定面だけを出した円盤状試料（直径約3cm）を空のビーカー入れ、金属露出部に規定量の水を添加したベントナイトを盛り、ルギン管を固定し、さらにベントナイトを載せた後白金対極を押し付け、試料極との間隔がおおむね5mmになるようにした。リード線をビーカー外に取り出し、ビーカーの口をポリエチレンシートで被った。

**測定手順** 通常の3電極法により、電位走査速度 $1\text{mV/s}$ での分極曲線測定および印加交流電圧 $10\text{mV}$ で定電位状態での周波数応答解析器(FRA)による交流インピーダンス測定を行った。腐食電位でのインピーダンス測定には同一材質の試料極2枚を用いた2電極法による測定も行った。

### 3-2. 実験結果と考察

#### 3-2-1 アノードおよびカソード分極挙動

分極測定の前に、測定と同じ条件下で溶液抵抗を測定した結果を図9に示す。13mlの溶液添加で約 $30\text{mS/cm}^2$ と通常の溶液よりかなり高い抵抗を示した。また、含水量に対して電導度はほぼ直線的に増加した。この挙動は前節の砂の場合とは異なっている。

含水量5mlから13mlまで変化させた場合の分極曲線を図10, 11に示す。図10において、腐食電位は含水量の増加に伴って変動するが、明確な傾向は確認できなかった。ただ、通常の炭素鋼の場合に比較して腐食電位は $-0.7\sim-0.75\text{V}$ とやや低い値を示した。アノード電流は2段階の増加が見られ、含水量が増加するに従って2段目の曲線が卑に移行するのが見られた。さらに、通常の不働態に比較して $1\sim 3\text{mA/cm}^2$ とかなり大きな不働態保持電流で、約2Vまでの分極でも酸素発生を示す電流の増加は確認されなかった。

本実験では溶液抵抗がかなり高く、 $1\text{mA/cm}^2$ を越える電流範囲ではオーム降下による

電極電位の誤差が大きいものと思われる。

図11はカソード分極曲線を抜きだしたもので、限界電流は明確には現れなかった。また、含水量と一定電位におけるカソード電流の関係も明瞭ではない。酸素の拡散限界電流がみられないこと、腐食電位がかなり低いこと、 $-1.2\text{V}$ までの分極で水素発生を示す電流増加が見られないことなどから、本実験の範囲では腐食電位においてカソード反応が水素発生に至っていることが考えられる。

### 3-2-2 腐食中の鉄のインピーダンス特性

分極曲線の測定前、および測定後に腐食電位において交流インピーダンスを測定した。図12, 13は含水量 9ml, 13mlの場合のインピーダンス特性をボード線図により示した。図12においては分極の前後で測定されたインピーダンスが一致し、分極曲線測定の影響は見られない。一方、図13では分極曲線測定後のインピーダンスは約1桁低下し、位相差も小さくなっている。しかしながら、位相差はいずれの場合も $45^\circ$ を越えており、いわゆる拡散のワルブルグ・インピーダンスは観察されなかった。実験後の試料表面は黒い腐食生成物で被われており、取り除くと金属光沢を失ってはいたが、顕著な局部腐食は見られなかった。

含水量11mlで、 $-0.8\text{V}$ および $-0.85\text{V}$ にカソード分極した状態でのインピーダンス特性を図13に示す。いずれの電位でも、低周波数側での位相差の低下が緩やかになり、やや拡散の影響が考えられるが、より低周波数までの測定を行う必要がある。

実験数が少なく確定的なことはいえないが、腐食電位でのインピーダンスに拡散によるワルブルグ・インピーダンスが現れない場合には、腐食反応を単純化したCR 並列回路で表し、高周波数と低周波数のインピーダンスから腐食速度をモニタリングすることは可能であると思われる。腐食速度のモニタリングの場合、同一材質の試料極2枚を使用する2電極式が簡便で雑音の影響も少ない。

### 3-3. まとめ

提供された炭素鋼試片とベントナイトを用い、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を含水させ、分極曲線の測定と交流インピーダンスの測定を行った。実験の数が少なく、再現性にやや問題はあがあるが、腐食電位が低くカソード反応に明瞭な酸素の拡散限界電流がみられないこと、アノード分極に含水量の影響があり不働態保持電流が大きいこと、交流インピーダンスによる腐食速度のモニタリングの可能性が有ることなどがわかった。

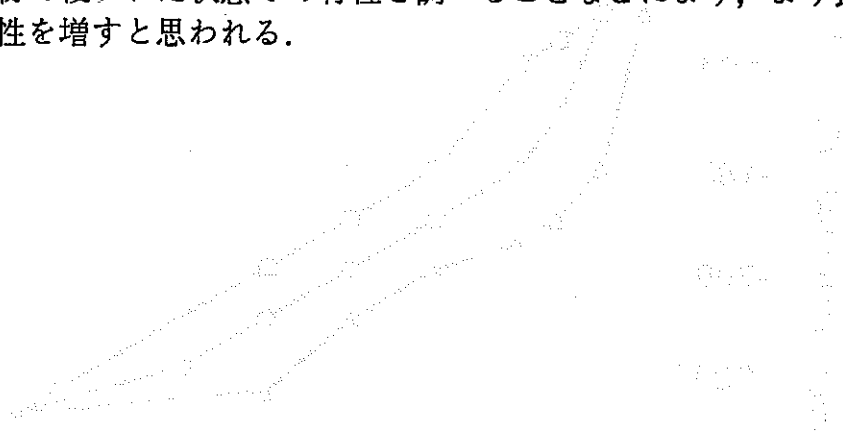
## 4. 総括と今後の展望

粒径がやや大きな標準砂を使用して、含水量と酸素還元反応の関係を調べた結果、砂の粒径が細かいほど拡散限界電流が大きく、含水量が飽和含水量の50%前後で酸素の拡散限界電流と腐食速度が溶液中の2-3倍に増加することがわかった。この現象を金属(電極) / 溶液 / 気体の3相帯における還元反応を考慮したモデルにより定性的に説明した。

さらに、炭素鋼試片と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を含水させたベントナイトを用い、分極曲線の測定と交流インピーダンスの測定を行った結果、この系では腐食電位が低くカソード反応に明瞭な酸素の拡散限界電流がみられないこと、アノード分極に含水量の影響があり不働態保持電流が大きいこと、交流インピーダンスによる腐食速度のモニタリングの可能

性があることなどがわかった。

今後の展望として、ベントナイト中での分極測定法を確立すること、交流インピーダンス法によるモニタリングを行いながら含水、脱気、塩化物イオン添加などの試験を行うこと、腐食生成物で覆われた状態での特性を調べることなどにより、より長期の腐食過程の推定が信頼性を増すと思われる。



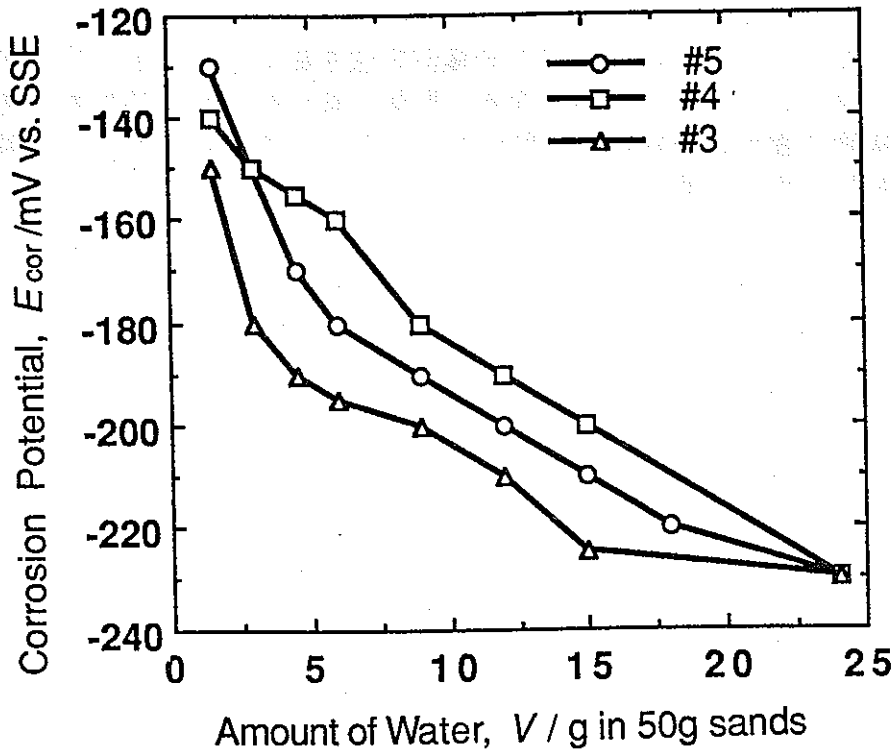


図1. 標準砂中における腐食電位の含水量による変化

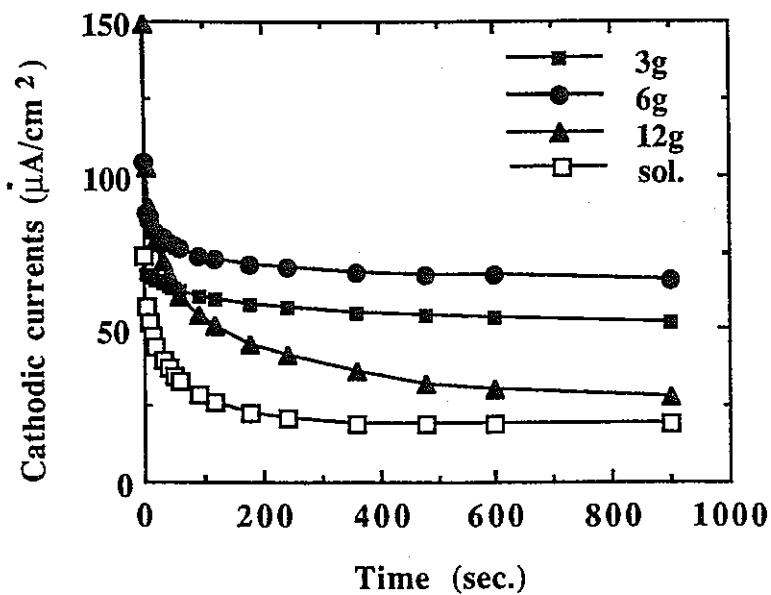


図2. 標準砂#3の試料に-0.6Vの定電位ステップを与えたときの電流の経時変化. 図中の数字は砂50gに対して添加した溶液量, solは砂を含まない溶液中.



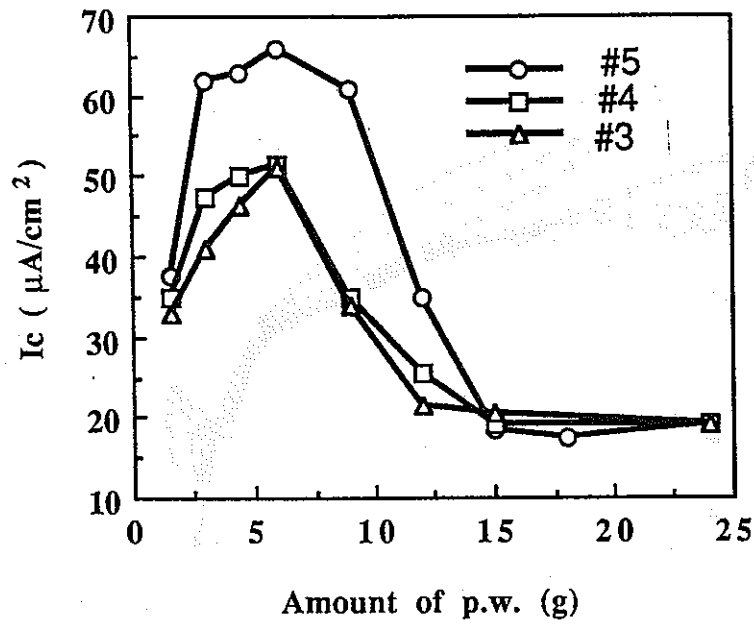


図3.  $-0.6\text{V}$ におけるカソード電流の定常値 (電位印加6分後)

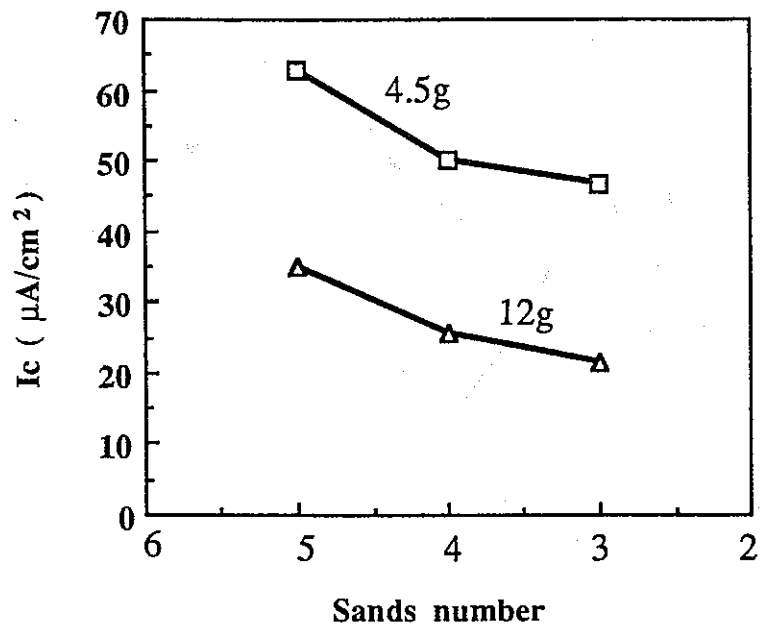


図4.  $-0.6\text{V}$ におけるカソード電流値の粒度依存性  
 図中の数字は砂50gに対して添加した溶液の量.

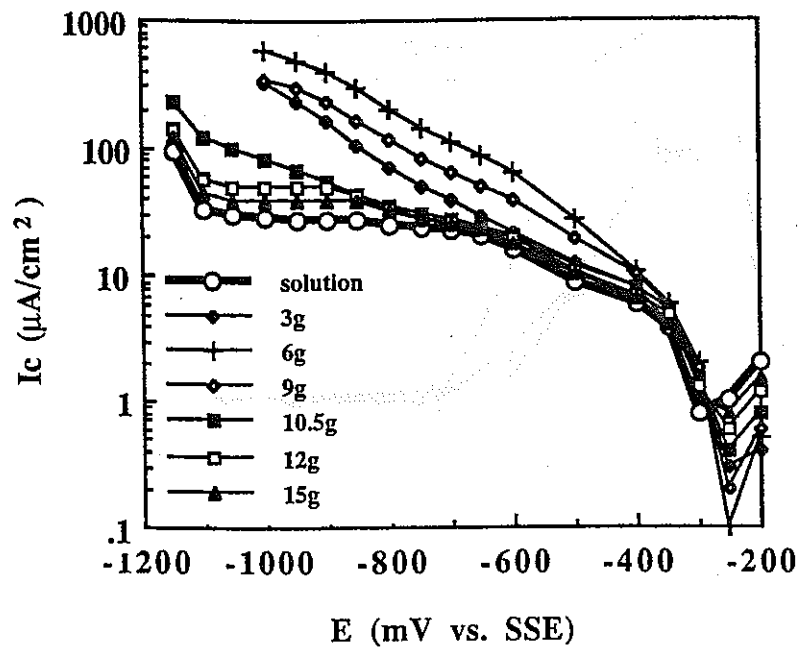


図5. 0.1kmol/m<sup>3</sup> NaCl を含む溶液を添加した場合のカソード分極曲線

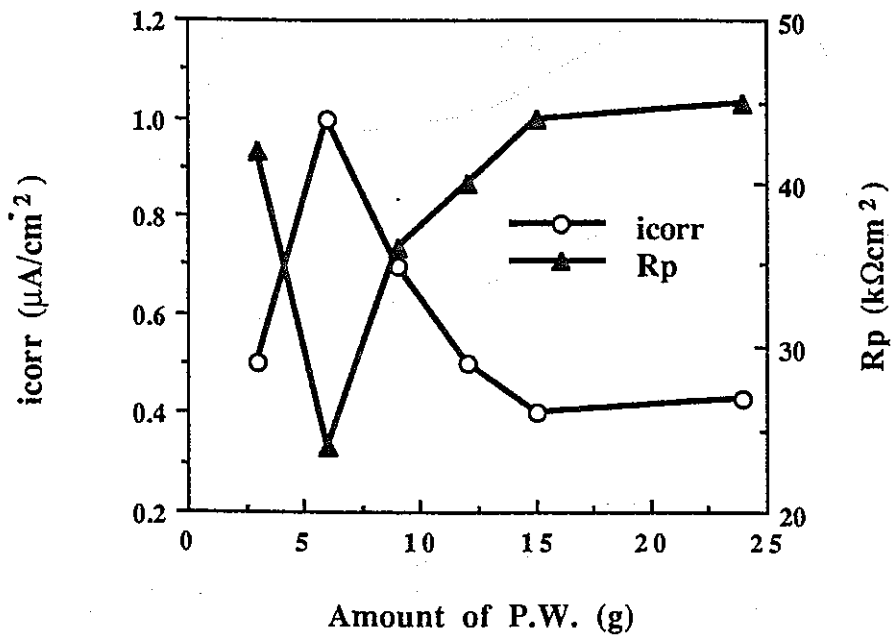


図6. 0.1kmol/m<sup>3</sup> NaCl を含む溶液を添加した場合の腐食電位における分極抵抗と腐食電流

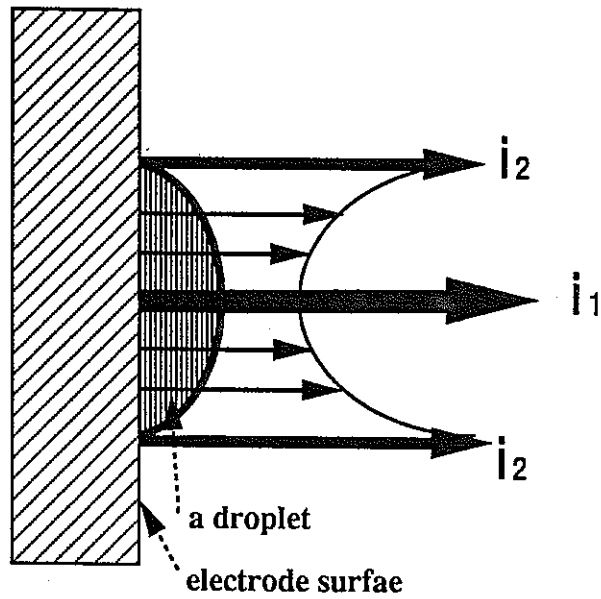


図7. 電極表面に付着した液滴のモデル  
 $i_1$ ; 液滴bulkの電流,  $i_2$ ; 液滴の3相帯における電流

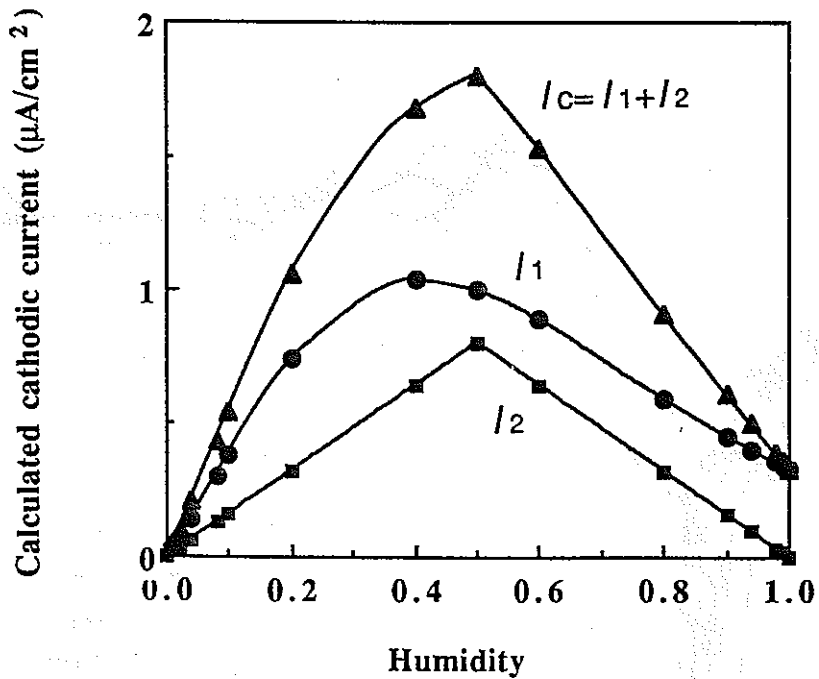


図8. カソード電流の相対含水量による変化の  
 (8),(10),(11)式からの計算値

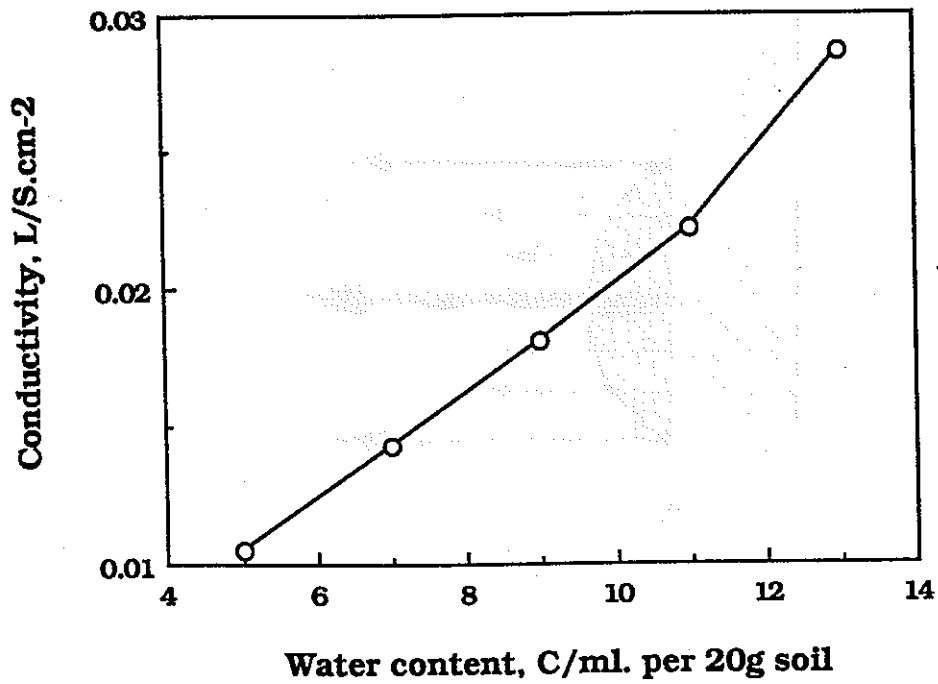


図9. ベントナイトに添加した溶液量による電導度の変化

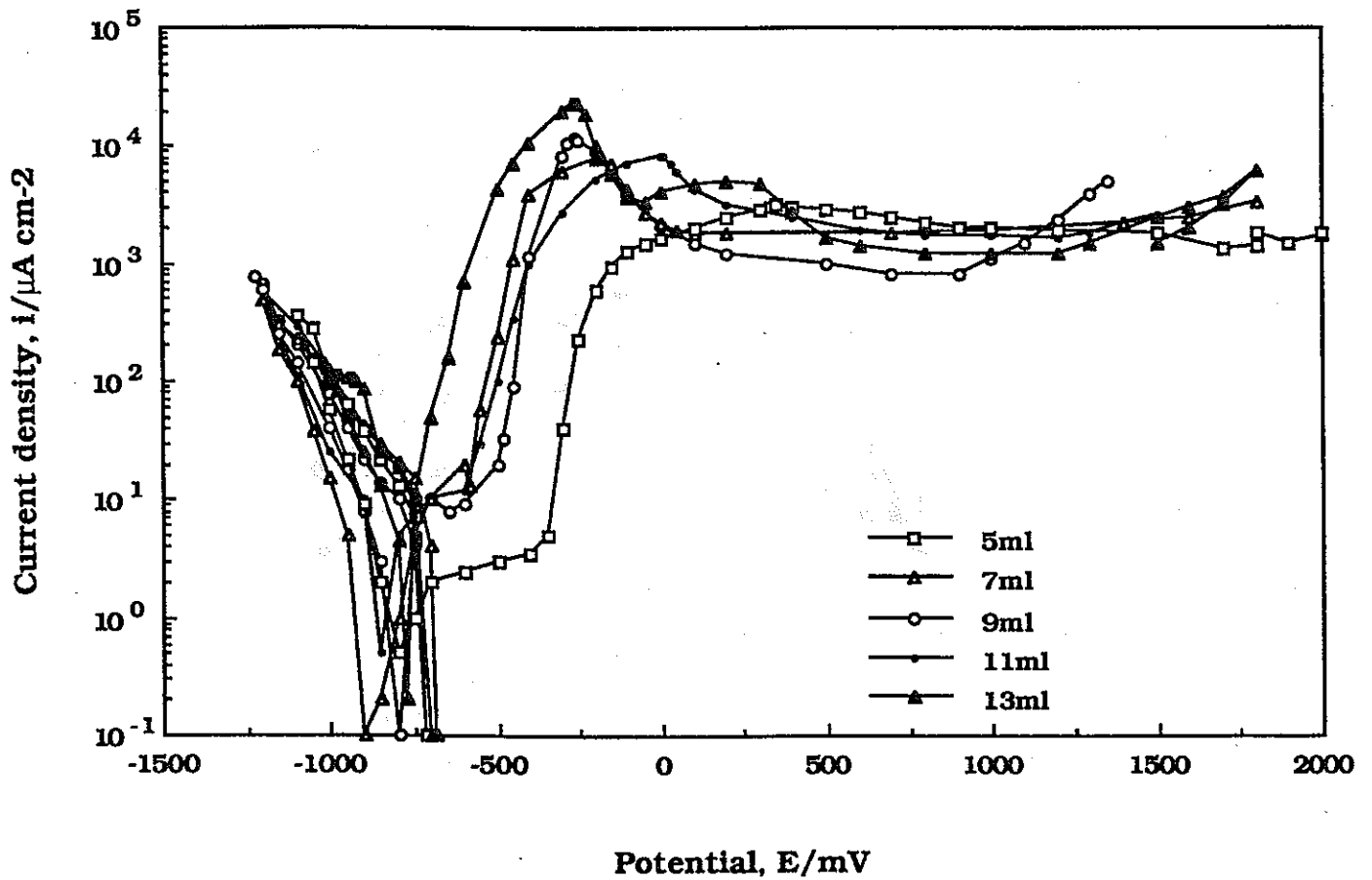


図10.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を添加したベントナイト中での鉄の分極曲線

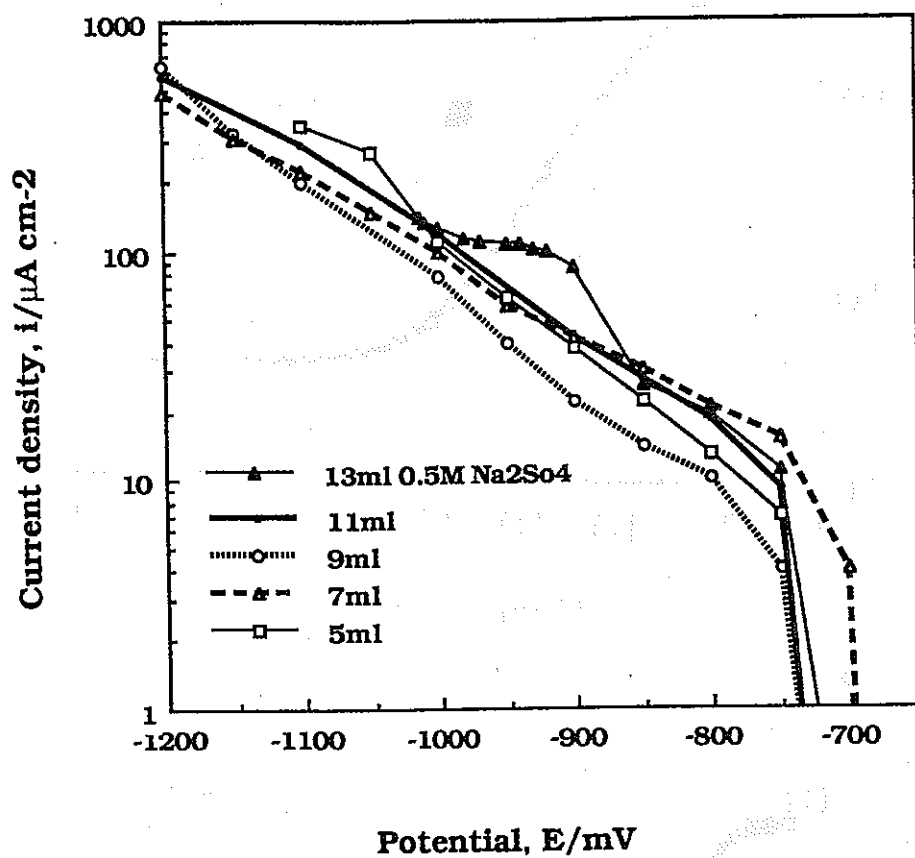


図11.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を添加したベントナイト中での鉄のカソード分極曲線

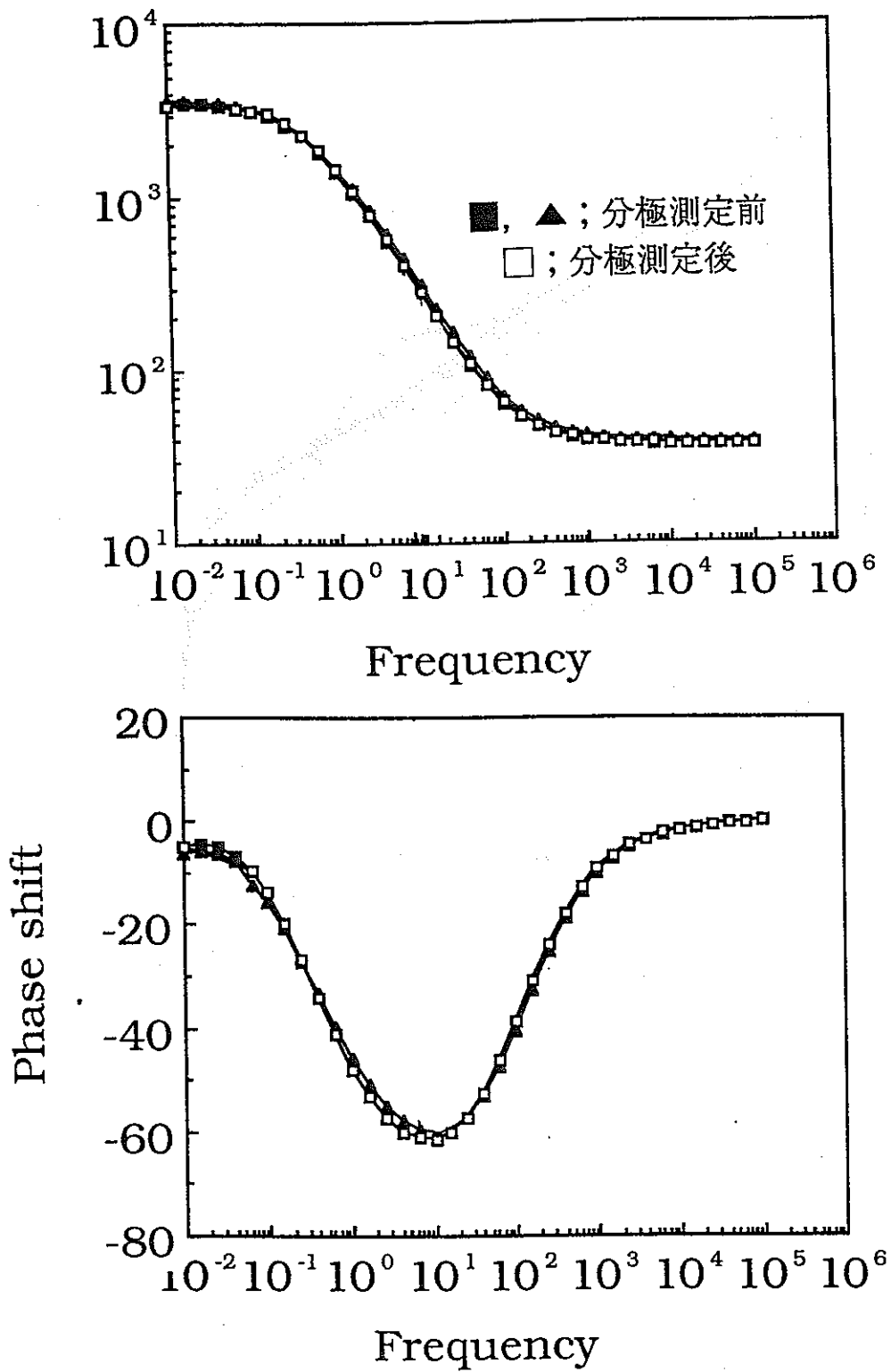


図12.  $9\text{cm}^3$ の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を添加したベントナイト中の鉄の腐食電位におけるインピーダンス特性

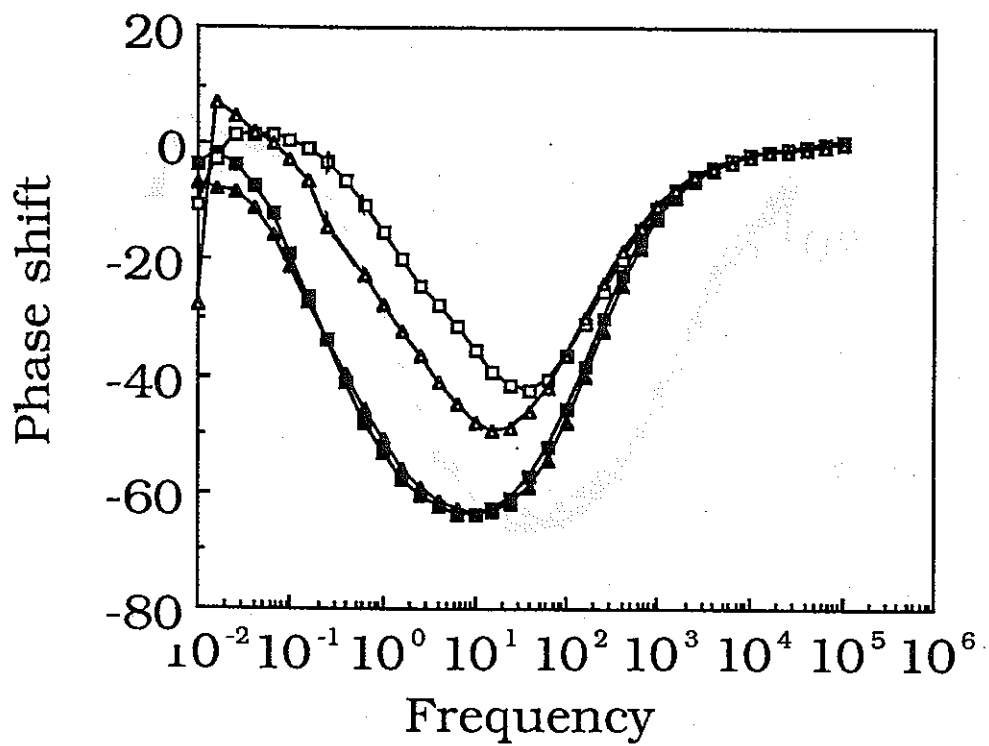
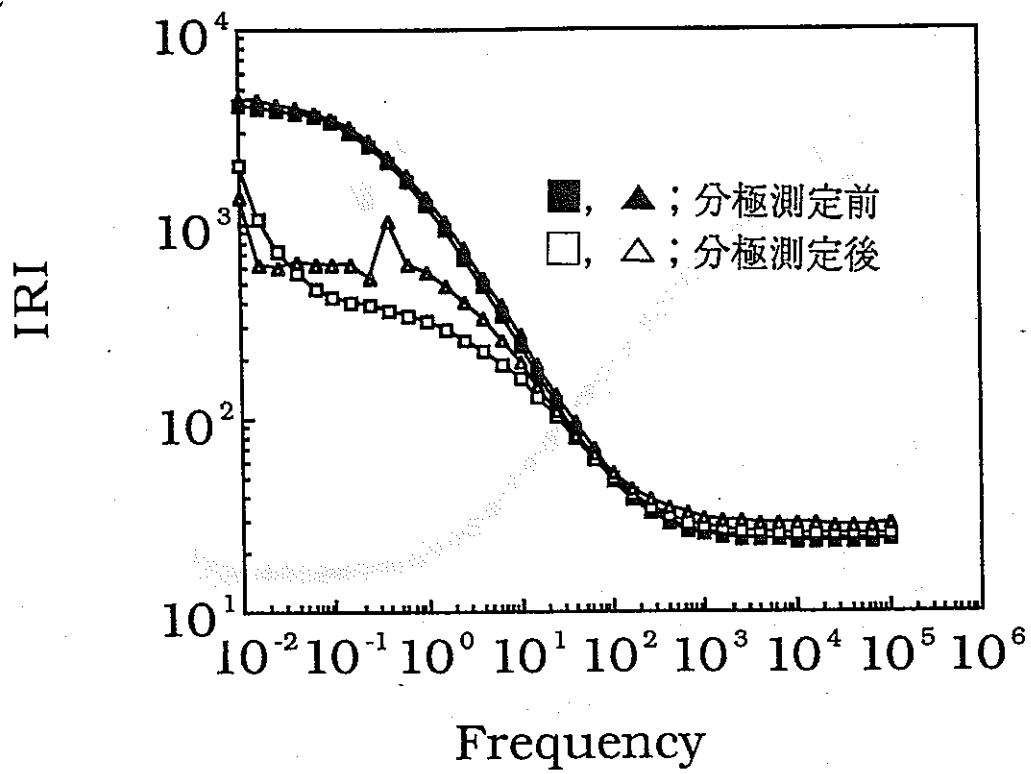


図13. 13cm<sup>3</sup>のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を添加したベントナイト中の鉄の腐食電位におけるインピーダンス特性

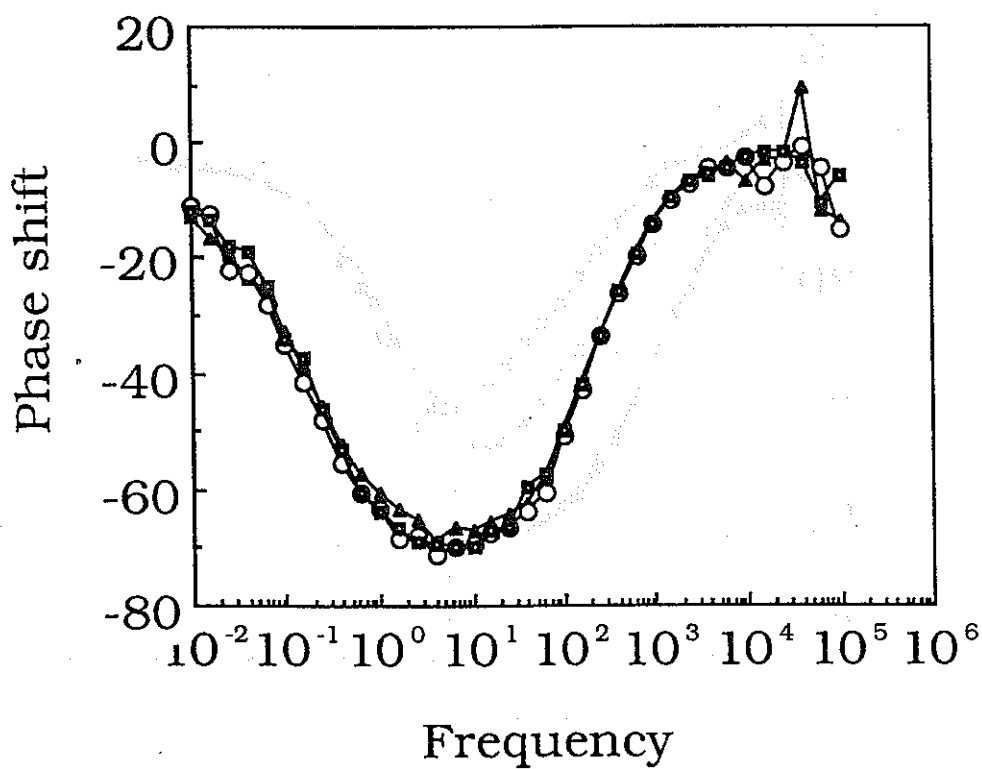
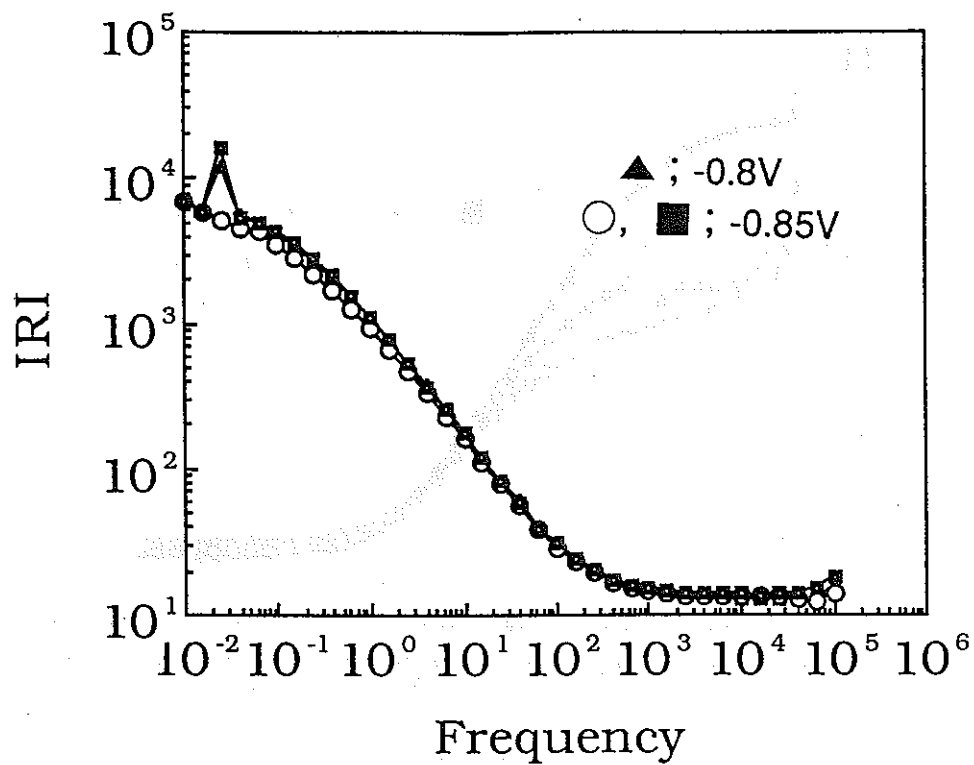


図14 11cm<sup>3</sup>のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を添加したベントナイト中の鉄をカソードしたときのインピーダンス特性



「オーバーバック候補材料の腐食に関する個別解析モデルの研究」  
(還元条件下におけるオーバーバック長期挙動評価手法の検討)

『水素発生型腐食と鋼の水素吸蔵』

大阪府立大学 工学部 金属工学科  
山川 宏二

1. はじめに

還元雰囲気下においては、次のような水素発生型腐食の可能性がある。

アノード反応として、



カソード反応として、



全反応として、



本年度はオーバーバック候補材料の1つである炭素鋼を取り上げ、水素発生型腐食の可能性とそれに伴う水素吸蔵について研究を行なったので、報告する。

2. 水素発生型腐食と鋼への水素吸蔵に関する従来の見解

2. 1 鋼の水素発生型腐食

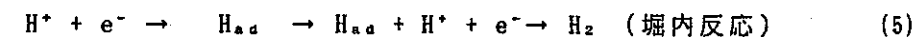
鋼の水素発生型腐食は、Whitman ら<sup>1)</sup>によりpHが4以下で支配的であると言われている。しかしながら、これは緩衝能の低い溶液での話であり、例えば炭酸ガスを吸収した溶液では次式によりpHが決定し、時にはメサ腐食と呼ばれる激しい腐食となる。



したがって、オーバーバック候補材料の埋設環境での腐食を検討しなければならない。

2. 2 鋼への水素吸蔵

水素発生反応(2)式は素反応ではなく、次の過程に分けられる。



$\text{H}_{\text{a.b}}$

ここで、 $\text{H}_{\text{a.d}}$  は材料表面に吸着した水素原子、 $\text{H}_{\text{a.b}}$  は材料中に吸蔵された水素原子である。 $\text{H}_{\text{a.d}}$  の表面被覆率を $\theta$ 、 $\text{H}_{\text{a.b}}$  の含有量を $\text{Co}$ とすると、次式が成立する。

$$\theta / (1 - \theta) = K \cdot \text{Co} \quad (5)$$

ここで、 $K$  は平衡定数である。したがって、 $\theta$  が増すほど $\text{Co}$ も増加する。

2. 3 水素含有量の測定方法

水素含有量、 $\text{Co}$ の測定には2つの方法が用いられている。それは、(1)水素を吸蔵した試料を水銀あるいはグリセリン中に浸し、発生する水素ガス量を測定する方法<sup>2)</sup>と、(2)は薄膜試料を透過させた水素をイオン化( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ )させ、電流を測定<sup>3)</sup>するか、水素ガス量を測定する方法である。前者は、吸蔵から測定までの過程で水素が逃散すること、およびさびの生成に伴う吸蔵速度の変化を追及することが困難などの欠点を備えているので、本実験では(2)の方法を用いた。

鉄鋼材料中の水素の拡散問題については特別な方程式はなく、通常のFickの第2法則が適用される。この際、境界条件を満足させるため、(1)均質な試料、(2)水素供給側で水素濃度が一定、(3)水素検出側で水素濃度が零との確認が必要である。これらの条件下で得られた解は、例えばLaplace変換を用いると、

$$J_t / J_{\infty} = 2 \sum (1/\tau)^{1/2} \text{EXP} \{ - (2n+1)^2 / \tau \} = f(\tau) \quad (6)$$

ここで、 $\tau$ は無次元化した拡散係数 ( $= Dt/\ell^2$ ) であり、 $D$ は拡散係数、 $\ell$ は試料の厚み、 $t$ は時間である。(3)式で表わされる水素透過の遷移曲線は $\tau$ のみの関数であるので、実験値と照合して $\tau$ と $t$ の組合せより拡散係数、 $D$ が求まる。これを定常透過速度、 $J_{\infty}(= FDC_0/\ell)$ に代入して水素含有量、 $C_0$ を算出する。ここで、 $F$ はFaraday定数である。実際の鉄鋼材料には図1<sup>4)</sup>に示すような各種の点、線、面欠陥が存在し、それらと水素の相互作用が問題になる。この複雑な拡散問題は数学的に解けないため、欠陥を1種類と仮定し、それとの相互作用エネルギーが拡散の活性化エネルギーに匹敵する欠陥のみを問題にすると、(6)式の $D$ 値が見掛け上小さくなる形で取り扱える<sup>5)</sup>。

なお、Gonzalez<sup>6)</sup>、Oriani<sup>7)</sup>は拡散の活性化エネルギーが2 kcal/gr·atom以下であれば水素と欠陥の相互作用は無視できるとの基準を設けて、公表されているデータを整理し、水素の格子内拡散について以下の式を得た。

$$J_{\infty} \cdot \ell = 2.57 \cdot 10^{-7} P_{H_2}^{1/2} \text{EXP} (-8400 \pm 400/RT) \quad (\text{gr} \cdot \text{atom}/\text{cm} \cdot \text{sec}) \quad (8)$$

$$C_0 = 3.3 \cdot 10^{-4} P_{H_2}^{1/2} \text{EXP} (-6500 \pm 300/RT) \quad (\text{gr} \cdot \text{atom}/\text{cm}^3) \quad (9)$$

$$= 42.0 P_{H_2}^{1/2} \text{EXP} (-6500 \pm 300/RT) \quad (\text{ppm})$$

$$D = 0.78 \cdot 10^{-3} P_{H_2}^{1/2} \text{EXP} (-1900 \pm 600/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (10)$$

#### 2. 4 拡散係数の測定値

Voklらによる拡散係数の測定値のまとめを図2に示す<sup>8)</sup>。D<sub>1</sub>にて示した直線が(10)式である。室温付近で4桁以上のバラ付きがあるが、これは水素と欠陥の相互作用のためである。

#### 2. 5 水素含有量の測定値

水素発生反応、(2)式の平衡電位(1 atm H<sub>2</sub>ガス雰囲気)に相当)で測定した焼鈍した軟鋼での測定結果を図3に示す<sup>9)</sup>。焼鈍した軟鋼での値は(9)式に一致し、残留歪の増加とともに水素含有量は増加し、しかも吸熱反応から発熱反応へと変化している。

#### 2. 5 種々な環境からの水素吸蔵

種々な環境で測定した村田の結果を図4に示す<sup>10)</sup>。pHの低下とともに水素含有量も増加する。また、pH>4では錆の生成により水素含有量は急激に低下する。

### 3. 測定方法

#### 3. 1 供試材

材料としては新日本製鐵(株)より提供された炭素鋼を使用した。その組成を表1に示す。供試材は950℃で30 min. 焼鈍後、炉冷した。その形状は、80 mm x 60 mmで、厚さは約2.0 mmである。

#### 3. 2 試験液

溶液として腐食性の激しい人工海水(pH = 8.2)(八洲薬品(株)製)を選び、これに動力炉・核燃料開発事業団より提供されたベントナイトを加えた。ベントナイトと人

工海水の重量比は 1 : 40 (pH = 8.8)、1 : 8 (pH = 8.4)、1 : 4 (pH = 8.1) および人工海水の 4 種類である。

### 3. 3 測定装置と測定方法

供試材の前処理として、エメリー紙で #80 から #700 まで研磨する。(100 g CrO<sub>3</sub> + 500 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 浴で電流密度 0.3 A/dm<sup>2</sup> で 15 分間電解研磨を行なう。温度は水を用いて 20 ~ 30 °C に保つ。この際、対極は SUS 304 ステンレス鋼である。また、電解研磨終了直前の数秒間約 1.2 倍の電流を流すと、クロム酸化物が局部的に破壊され、後ほどの酸洗で除去されやすくなる。この電解研磨によって供試材表面に存在する塑性変形層が約 10 μ 溶解、除去される。

次に、3N HCl 溶液で軽く酸洗後、供試材の片面にニッケル・メッキを施す。Watt 浴 (250 g/ℓ NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O + 45 g/ℓ NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 45 g/ℓ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、室温) を使用し、電流密度 3 mA/cm<sup>2</sup> で 3 min. 間めつきする。対極はニッケル板である。めつき前に約 2 min. 間浸漬しておくこと、鉄さびが溶解し、均一なめつきが得られる。めつき後、水洗・アセトン洗浄し、試験に供する。

測定に使用した装置を図 5 に示す。測定セルはアクリル樹脂製であり、右側は腐食槽 (水素供給側)、左側は水素引抜側である。そして中心に供試材をゴムパッキングを介して挟んでいる。

水素引抜側に 1N NaOH 溶液を満たし、比較電極に Hg/HgO を用い、供試材の電位を +100 mV にポテンショスタットにより設定すると、ニッケルの不動態化 (Ni + 2H<sub>2</sub>O → NiOOH + 3H<sup>+</sup> + 3e<sup>-</sup>) による電流が数 μA/cm<sup>2</sup> 流れるが、徐々に減少して 0.1 μA/cm<sup>2</sup> 以下の残余電流となる。

この後、腐食槽 (水素供給側) に腐食液を注入し、窒素ガスを吹込んで脱気する。温度は 40 °C に保ち、スターラーにて攪拌する。腐食槽にルギン毛管付き比較電極 Ag/AgCl を挿入し、もう 1 台のポテンショスタットに接続して、腐食電位および分極曲線の測定を行なった。供試材表面とルギン毛管とのオーム損は自動 IR 補償器を用いて自動的に補償した。

## 4. 測定結果および考察

### 4. 1 水素拡散係数

2. 1 で述べたように、水素拡散係数は供試材の履歴により大幅に変化する。このため、試料ごとに拡散係数を前もって測定することが必要である。当研究室では、再現性の良い拡散係数が得られるように、水素供給側 (図 5 の右側) の溶液として、

(0.2M CH<sub>3</sub>COOH + 0.017M CH<sub>3</sub>COONa, pH = 3.5 ~ 3.8) 溶液を用いているので、本測定でもこれを用いた。水素供給側の電流密度を変化させて水素検出側で測定された水素透過電流 (H → H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) の 1 例を図 6 に示す。ここで、実線は 2. 3 (6) 式などで説明した理論曲線であり、黒丸印は測定値である。Build up 曲線 (水素供給側での電流を増加、4 → 16 mA/cm<sup>2</sup>) および Decay 曲線 (水素供給側での電流を減少、16 → 4 mA/cm<sup>2</sup>) とともに両者には良い一致が認められた。拡散係数を求めるため、 $\tau = Dt/\ell^2$  に  $J_t/J_\infty = 0.5$  の  $t_{0.5} = 58.5$  s および  $\tau = 0.156$ 、 $\ell = 0.222$  cm を代入して、 $D = 1.163 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s が得られた。

同様の測定と計算を繰り返し、供試材の水素拡散係数の温度依存性として図 7 が得られた。Arrhenius の関係を良く満足しており、これより、 $\text{Log } D (\text{cm}^2/2) = 2.62$

$\times 10^{-3} - 0.614/T(K^{-1})$  が得られた。今後、種々な温度で測定してもこの測定値を用いて水素含有量を算出すれば良いことになる。

#### 4. 2 腐食電位および水素含有量の経時変化

3. 2で述べた溶液に供試材を浸し、腐食電位とそのとき計測した水素含有量の経時変化を図8に示す。ここで、水素含有量は、測定した定常水素透過電流、 $J$  を2. 3で説明した関係式  $J_{\infty} = FDC_0/\delta$  に代入して算出した。

腐食電位は、ベントナイトを含む溶液では、人工海水単独に比べて50 mV程卑になったが、いずれも安定な値を示した。一方、水素含有量は初め3 ppbであったが、50時間後にはほぼ零となった。いずれにしても、この程度の水素では何らの損傷も生じず、むしろ残余電流による誤差であるといえる。また、ベントナイトと人工海水の重量比は腐食電位や水素含有量には殆ど影響を及ぼしていないといえる。

#### 4. 3 分極曲線とその経時変化

分極曲線は20 mV/3 min. という速度での電位ステップ法を用いて測定した。

浸漬1時間保持後のアノードおよびカソード分極曲線を図9および10に示す。全ての分極曲線はほぼ同じであり、ベントナイトの影響は認められなかった。図9および10の直線を腐食電位まで外挿して得られる腐食電流密度はほぼ  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> であり、腐食速度に換算すると0.0116 mm/yという低い値となった。

浸漬48時間保持後のアノードおよびカソード分極曲線を図11および12に示す。図9および10にほぼ同じであり、ベントナイトの影響は認められず、また腐食電流密度もほぼ  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> と同じ値になった。この試験では、目視では錆は認められなかった。さらに長時間の測定が必要と思われる。

水素含有量の電位による変化を図13に示す。測定法の検出感度を考え、20 ppbを水素吸蔵の開始とするとその電位は約 -1000 mV vs Ag/AgCl であるといえる。かなりカソード分極しないと水素吸蔵は生じないといえる。また、時間とともに水素吸蔵は減少している。なお、水素吸蔵へのベントナイトの影響は殆ど認められなかった。

### 5. おわりに

ベントナイトを含む人工海水下での腐食電位、アノードおよびカソード分極曲線および水素含有量の測定し、その経時変化を追及した。その結果、

(1) 腐食電位は安定した値を保持し、その条件での水素吸蔵は殆ど生じていないといえる。

(2) アノードおよびカソード分極曲線は殆ど経時変化を示さず、ベントナイトの影響も受けていないといえる。分極曲線より得られた腐食速度はほぼ0.01 mm/yという低い値となった。

(3) 測定法の検出感度を考え、20 ppbを水素吸蔵の開始とするとその電位は約 -1000 mV vs Ag/AgCl であるといえる。かなりカソード分極しないと水素吸蔵は生じない。

### 文献

- 1) G.W. Whitman, Ind. Eng. Chem., 16 (1924) 665
- 2) 例えば、JIS Z 3133 - 75 (溶着金属の水素量試験方法)
- 3) 吉沢四郎、山川宏二、防食技術、24 (1975) 365

- 4) G.M.Pressouyre, "Current Solution to Hydrogen Problems in Steels" (1982) p.18. ASM
- 5) R.A.Oriani, Acta Met., 18 (1970) 147
- 6) O.D.Gonzalez, Trans. Met. Soc. Inst. Mining Met. Petr. Eng., 245 (1969) 607
- 7) R.A.Oriani, Proc. Conf. on Fundamental Aspects of SCC. (1967) p.32 Ohio State Univ.
- 8) J.Vökl, G.Alefeld, "Hydrogen in Metals". (1978) p.321, Springer Verlag
- 9) 吉沢四郎、鶴田孝雄、山川宏二、防食技術、30 (1981) 443, 501
- 10) 村田朋美、"鉄鋼材料の環境強度とその評価" (第78・79回西山記念講座)、(1981) p.227、日本鉄鋼協会

表1 供試材 化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	Nb	N
0.10	0.20	1.0	0.001	0.0004	<0.01	0.005	0.033	0.0015

重要な欠陥パラメータ

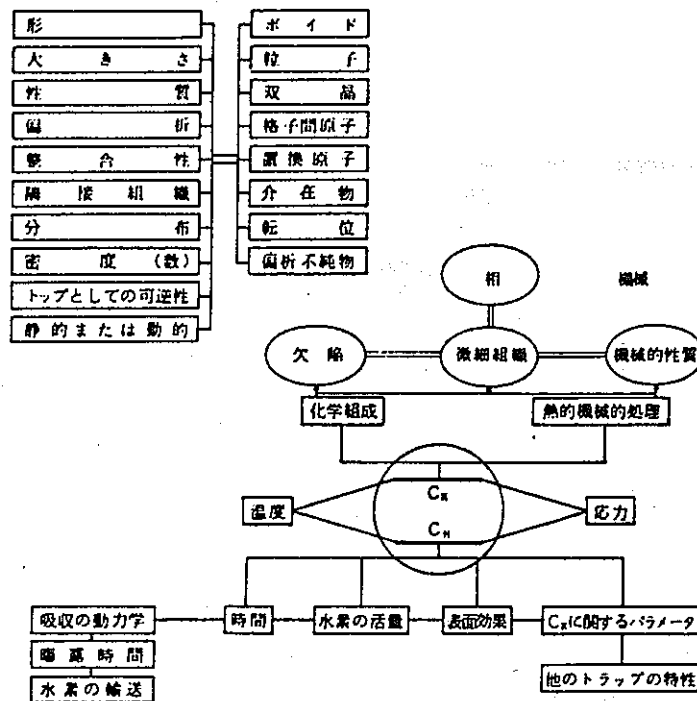


図1 鋼の水素脆化割れにおよぼす因子の整理

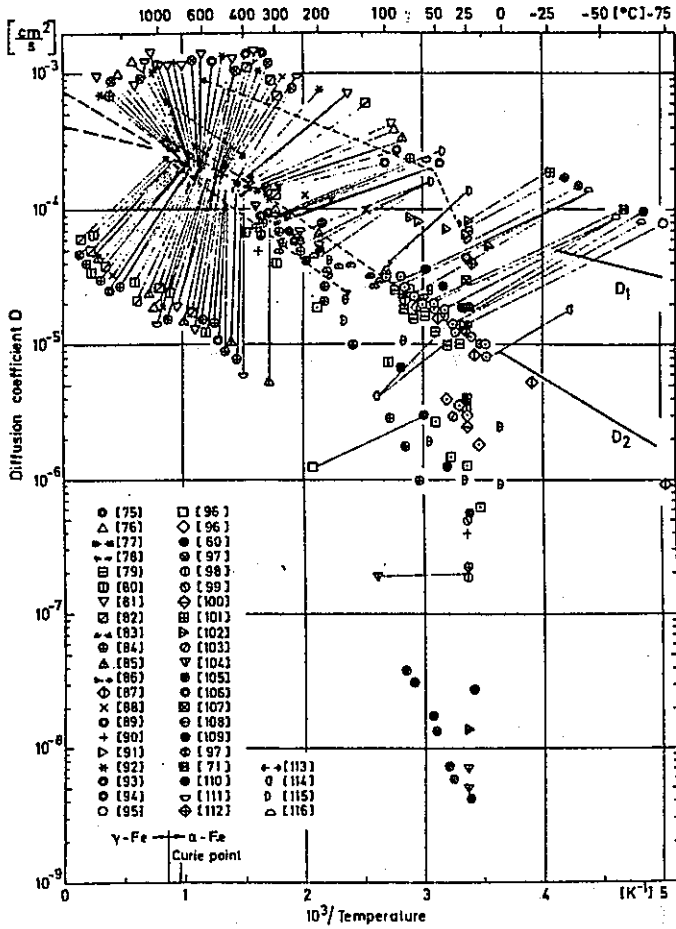


図2  $\alpha$ -Fe中の水素の拡散係数

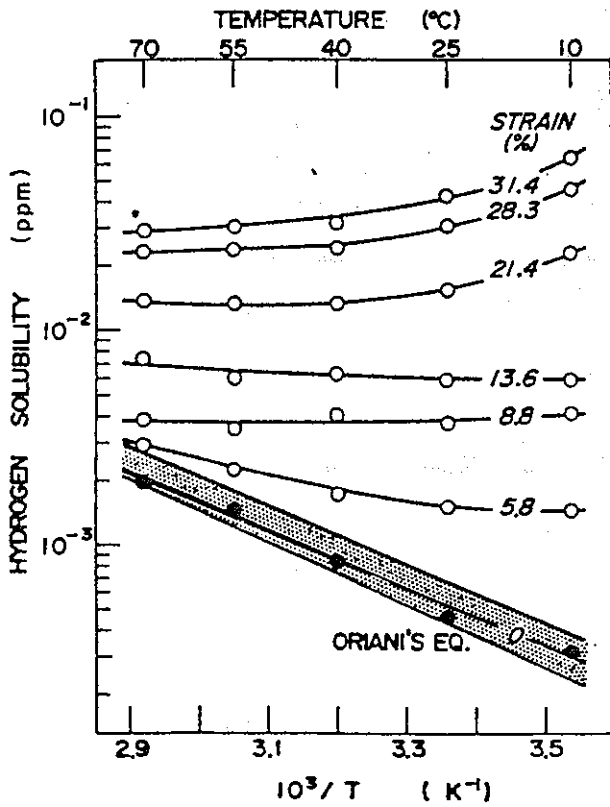


図3 水素溶解度、塑性歪および温度との関係

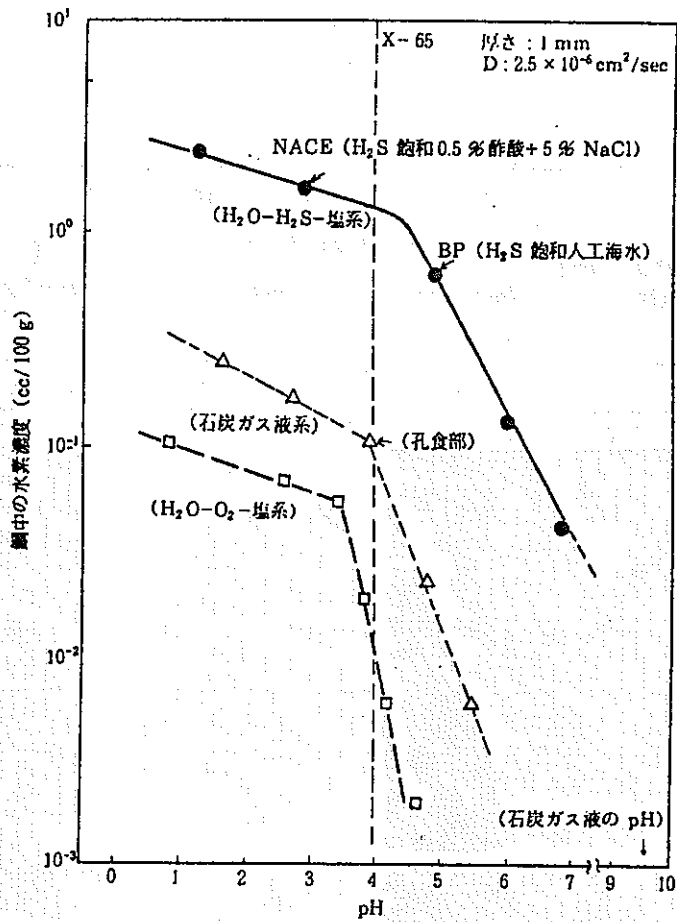


図4 各種環境での自然腐食状態における鋼中水素濃度

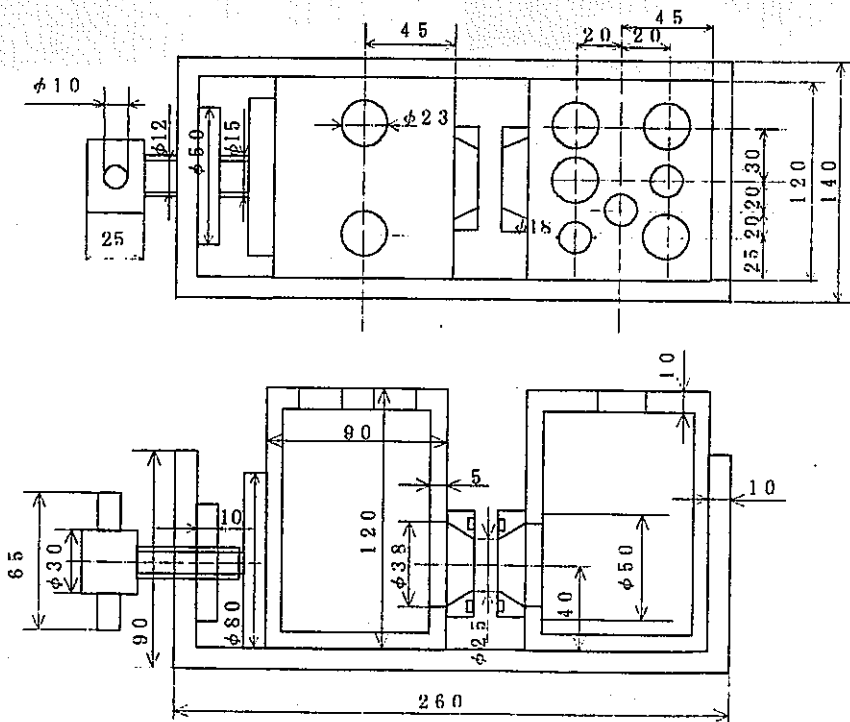


図5 分極曲線および水素含有量測定装置 (単位: mm)

Start Date: . . . . ~		Spec. 1-4	a. 0.222 (cm) k		Temp. 328 (K)		
No.	Date (M.D.T)	Total Time (hr)	Entry Side I (mA/cm <sup>2</sup> )	Ext. Side J <sub>∞</sub> (mA)	t <sub>0.5</sub> (s)	D (cm <sup>2</sup> /s)	Co (ppm)
1	Build up		4 - 16		58.5	1.163 × 10 <sup>-4</sup>	
2	Decay		16 - 4		58.5	1.163 × 10 <sup>-4</sup>	

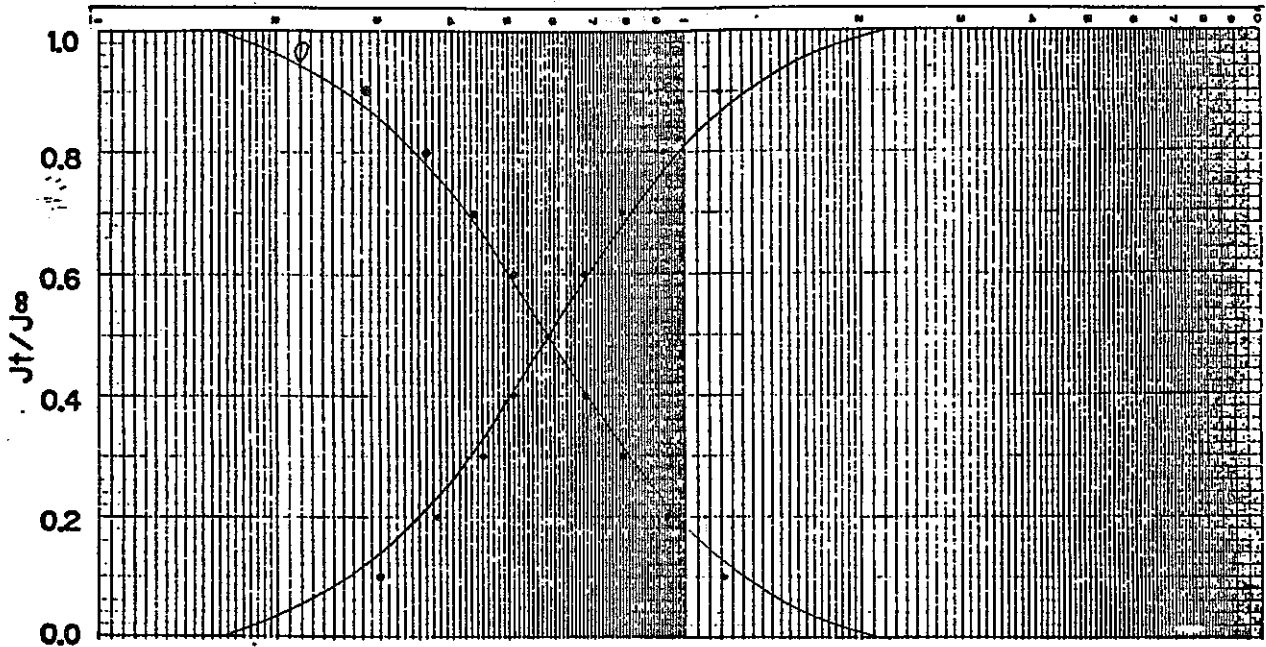


図6 水素拡散係数の測定例



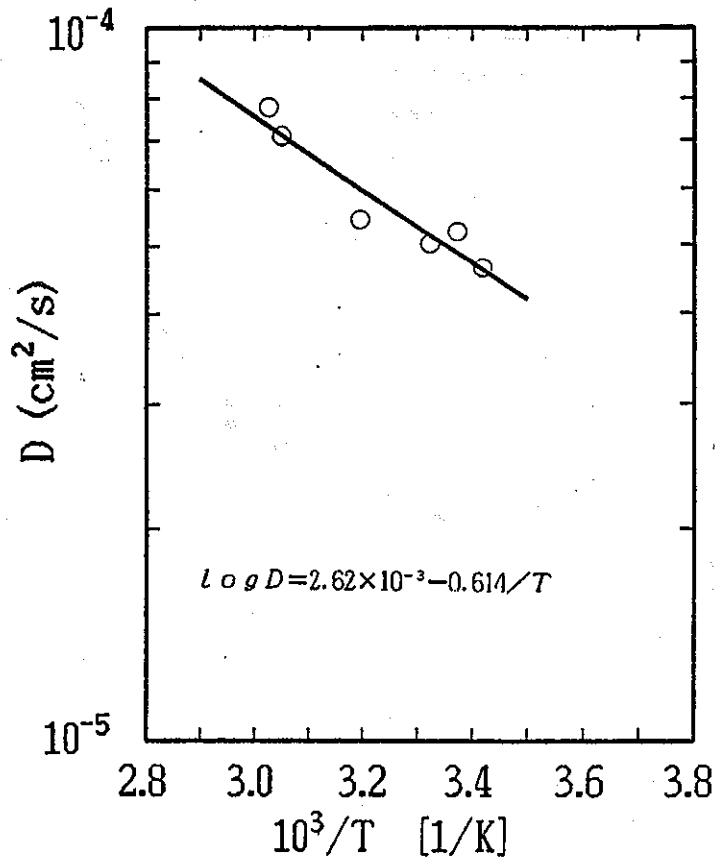


図7 水素拡散係数の温度依存性

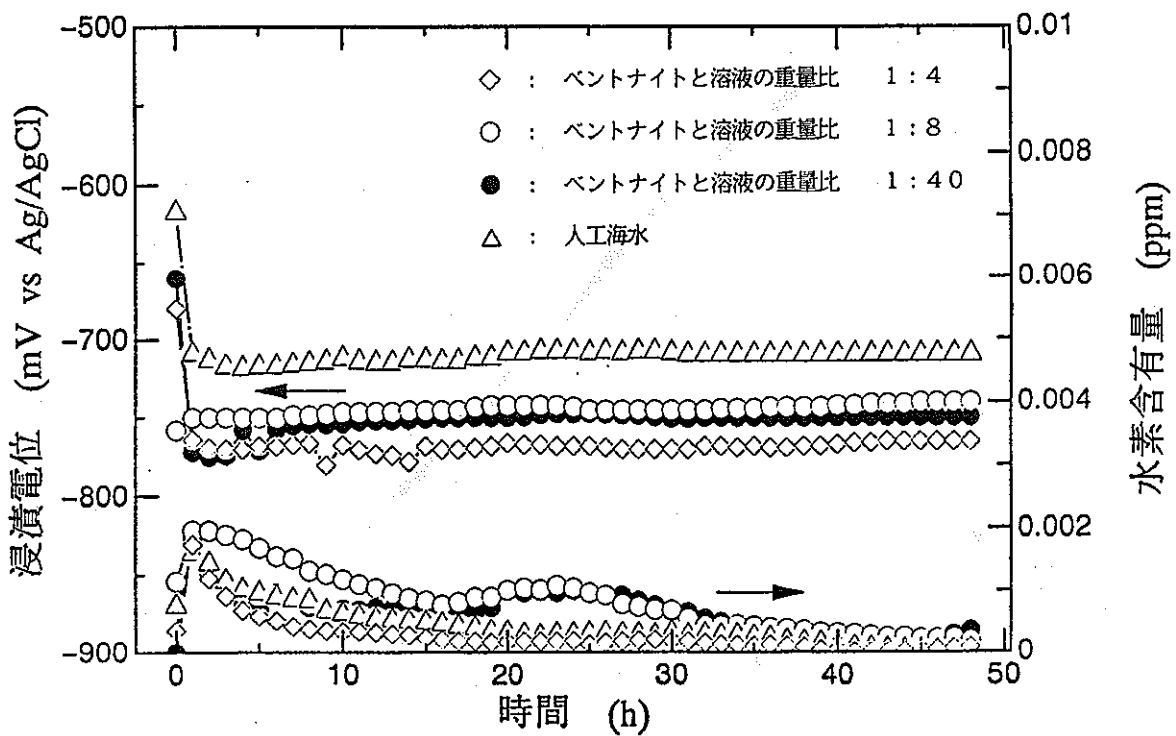


図8 浸漬試験での腐食電位および水素含有量の経時変化

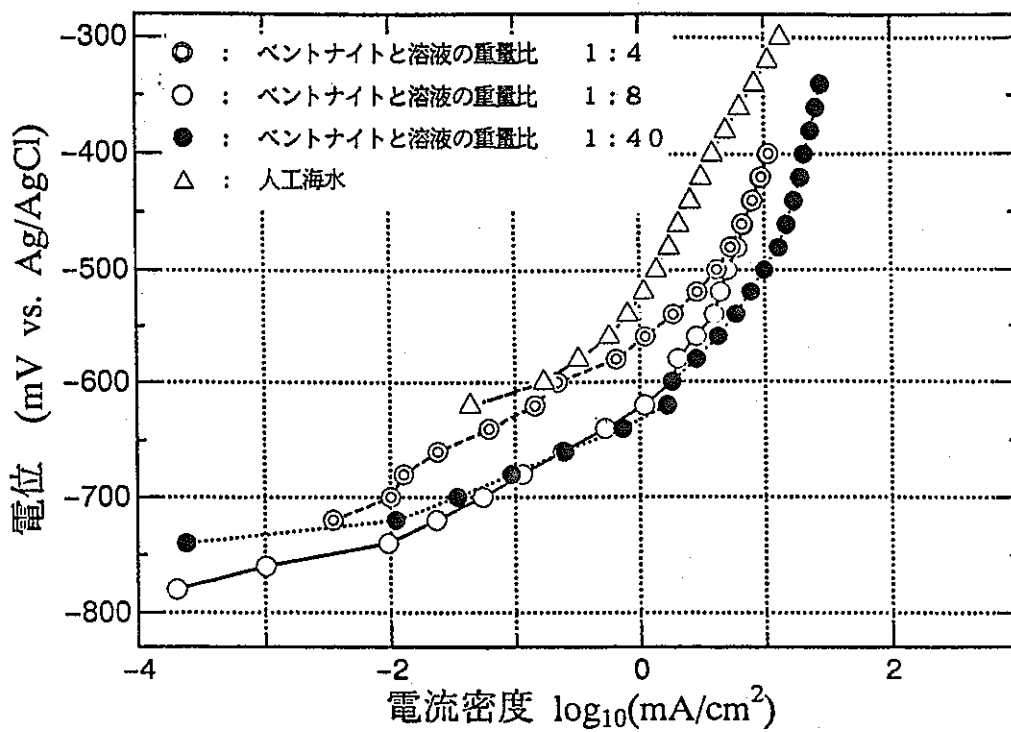


図9 浸漬1時間保持後のアノード分極曲線 (20mV/3min.)

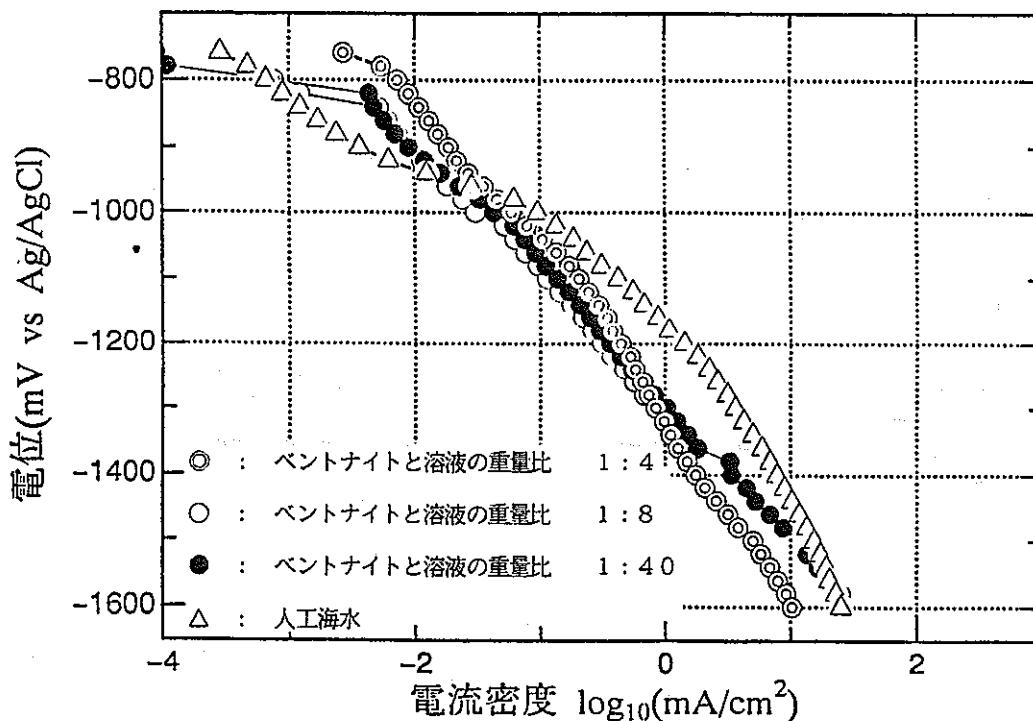


図10 浸漬1時間保持後のカソード分極曲線 (20mV/3min.)

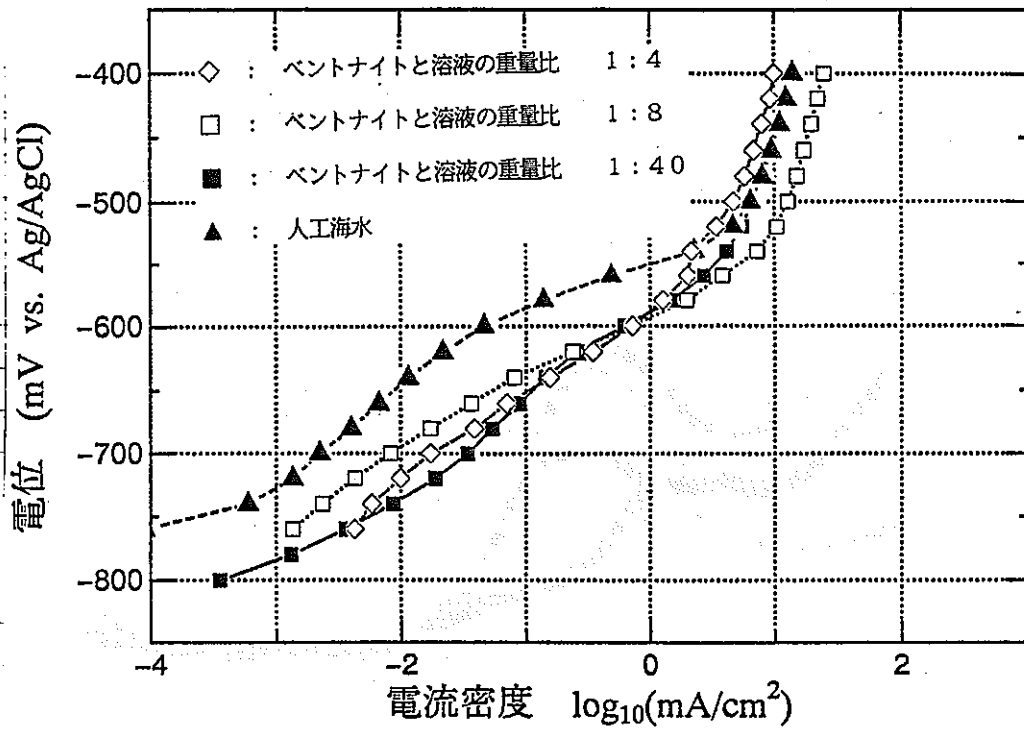


図1.1 浸漬48時間保持後のアノード分極曲線 (20mV/3min.)

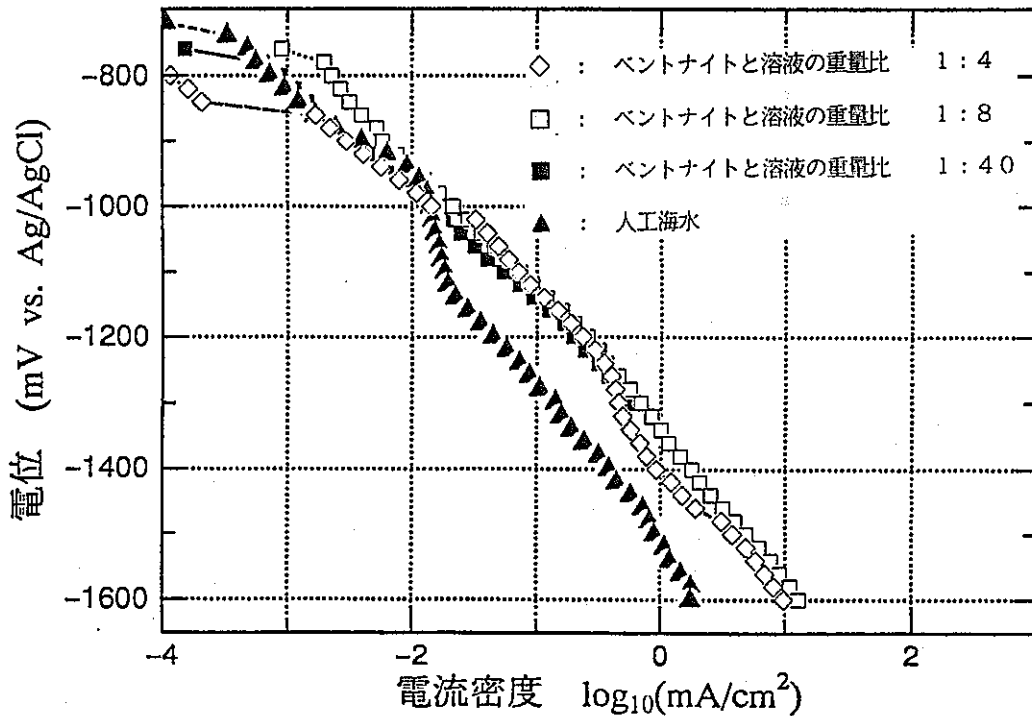


図1.2 浸漬48時間保持後のカソード分極曲線 (20mV/3min.)

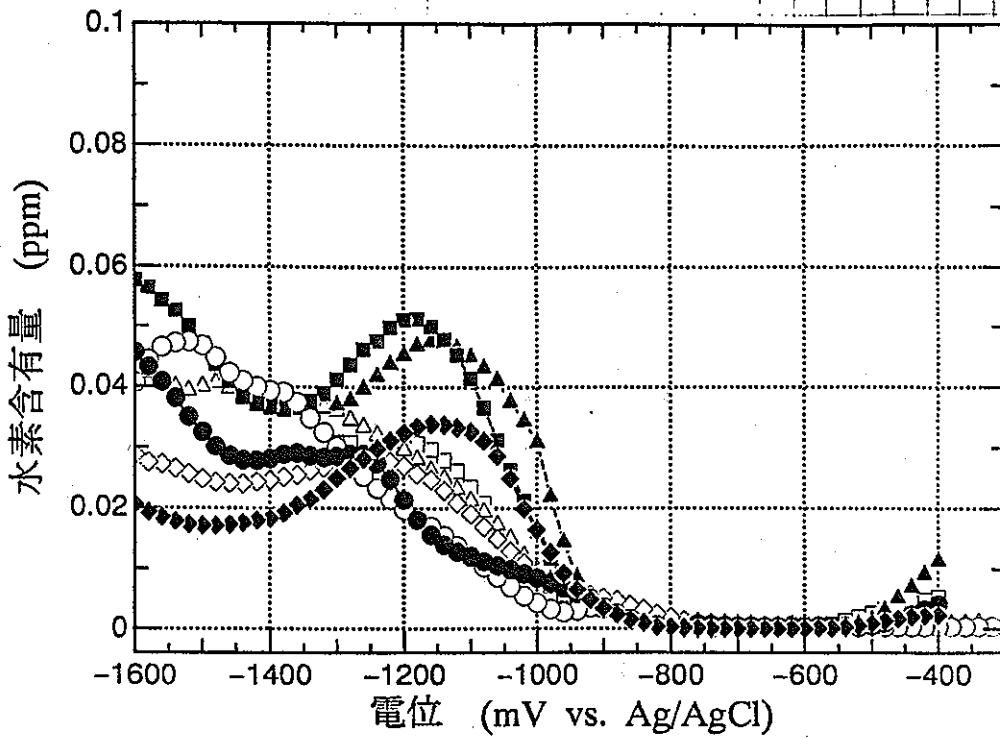


図13 分極試験における各電位での水素含有量

- ◆ : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 4 (浸漬時間48時間)
- : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 8 (浸漬時間48時間)
- ▲ : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 40 (浸漬時間48時間)
- : 人工海水 (浸漬時間48時間)
- ◇ : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 4 (浸漬時間1時間)
- : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 8 (浸漬時間1時間)
- △ : ベントナイトと溶液の重量比 1 : 40 (浸漬時間1時間)
- : 人工海水 (浸漬時間1時間)