

限定資料

# 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

(平成6年度 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1560 95-001	1995.3.28
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1995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ください。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)

## 要旨

これまで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(株)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

## 目 次

1. 炭酸塩溶液中の炭酸鋼腐食 柴田 俊夫 大阪大学
2. 模擬ベントナイト接触水環境  
における炭素鋼の不働態化特性 杉本 克久 東北大学
3. 脱気した中性水溶液中におけ  
る電析鉄薄膜の腐食挙動 瀬尾 眞浩・吉田 健吾・野田 和彦  
北海道大学
4. 圧縮ベントナイト中での炭素鋼  
のカソード反応とインピーダン  
ス特性 水流 徹・西方 篤・戸部 洋司  
東京工業大学
5. 炭素鋼の腐食と水素吸蔵に及ぼ  
す炭酸ガスの影響 山川 宏二 大阪府立大学
6. 腐食生成物堆積下における炭素  
鋼の腐食挙動の研究 辻川 茂男 東京大学

# 炭酸塩溶液中の炭素鋼腐食

大阪大学 柴田俊夫

## 1. はじめに

地中に炭素鋼容器を埋設した場合に想定される腐食環境条件は、酸素の欠乏した還元性環境であるが、地下水の侵入は避けられないものと考えられ、このときには地下水中の炭酸塩の存在が腐食要因となる。しかしながら炭酸塩溶液中における炭素鋼の腐食については腐食機構について十分な解析が行われておらず不明な点が多い。

最近、いくつか炭酸ガス腐食 ( $\text{CO}_2$  corrosion) に関する論文が報告されている。炭酸ガス腐食は油井環境で生じる腐食の一つとして興味をもたれており、これらの論文はNACEやヨーロッパの学会で発表されているが、我が国では石油掘削産業が発達していないためもあって論文発表が少ない。

平成5年度報告において、炭酸ガス腐食の概略を1990年ころまでの文献に基づいて述べたところであるが、最近総説的な論文<sup>1) 2) 3)</sup>が発表されているので、これらをまとめて炭酸ガス腐食の機構および問題点を考察する。

なお将来の容器材料として考えられているTiの耐孔食性に及ぼすアノード酸化皮膜の影響の研究結果を付した。

以下に述べるように、S. NESIC and J. POSTELETHWAITEの論文<sup>2)</sup>は、腐食生成物を考慮しない単純化した炭酸ガス腐食の速度論を扱っており、またS. Turgoose, R. A. Cottis, and K. Lawson<sup>3)</sup>の論文はNESICらと同じ系で、溶液組成と流速の影響を主として論じている。またJean-Louis CROLET<sup>1)</sup>は実際の炭酸ガス腐食にみられる加速的な腐食を腐食生成物皮膜特性の観点から考察している。

## 2. 炭酸ガス腐食の機構 (NESIC論文<sup>2)</sup>)

炭酸ガス腐食の機構については、平成5年度報告に述べたように、C. De Waardら<sup>4)</sup>の機構が引用されている例が多い。S. NESICら<sup>2)</sup>の論文は、De Waardら<sup>4)</sup>の機構をさらに一歩進めて、アノード反応としてはBockris機構が成立するとし、カソード反応に $\text{H}^+$ の還元に加えて、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の還元反応も生じるとして、炭酸平衡を考慮した腐食反応速度式を導いている。興味あるのは、パソコンレベルのコンピュータ (PCとMacintosh) を用い、ソフトにはWindowsとExcelを用いて、腐食反応に及ぼす因子を解析し図示していることである。

### 2.1 炭酸平衡

炭酸ガスが溶解した水溶液中において、次の平衡が成立する。



溶存酸素の存在しない炭酸塩水溶液中の腐食反応においては、上式中の $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の還元反応がカソード反応として、Feのアノード溶解反応にカップルする。

### 2.2 カソード反応

水溶液中でのFe腐食におけるもっとも重要なカソード反応は



であり、中性溶液中では溶液中からの $H^+$ の拡散が律速段階となる。

pH<4ではこの(4)の反応が主反応であるが、高pHになると、 $[H^+]$ は減少し、他の反応(以下の(5)(6)式)が関与してくるとNESICらは考えて、主としてこのpH領域(4<pH<6)を解析している。他のカソード反応としては、炭酸の還元反応



と、水の還元反応



とが考えられる。

### 2.3 アノード反応

すでに述べたようにアノード反応は酸性溶液中で成立するBockris機構を考慮して、



の過程をとると仮定している。

## 3. 電極反応速度式

### 3.1 $H^+$ の還元反応

$H^+$ の放電反応に対する反応速度式は、

$$i = i_0 \left\{ \frac{[H^+]_s}{[H^+]_b} \right\} \left\{ \exp(-\alpha_e F \eta / RT) \right\} \quad (8)$$

で表されるが、中性溶液中では拡散が重要となるので、(8)式には活性化支配と物質移動律速の場合の双方を考慮するために、表面濃度、 $[H^+]_s$ 、とバルク溶液濃度、 $[H^+]_b$ 、が導入されている。表面濃度は物質移動係数、 $k$ 、を導入して、

$$i = kF \left\{ [H^+]_b - [H^+]_s \right\} \quad (9)$$

から求められる。(8)(9)式から、

$$i = 1 / \left\{ 1/i_0 \cdot 10^{(\eta/b_c)} + 1/i_{lim}^d \right\} \quad (10)$$

が得られる。ここで

$$b_c = 2.303RT/\alpha_e F \quad (11)$$

表面濃度がゼロのとき ( $[H^+]_s=0$ ) の電流が、拡散限界電流、 $1/i_{lim}^d$ 、であるので、

$$i_{lim}^d = kF[H^+]_b \quad (12)$$

である。また $k$ には流速の影響が含まれている。

さらに水素電極反応の平衡電位は

$$E_{rev} = -(2.303RT/F)pH - (2.303RT/2F)\log(p_{H_2}) \quad (13)$$

で与えられる。 $p_{H_2}$ は水素分圧である。

### 3.2 炭酸の還元反応

炭酸の還元反応は、活性化支配および溶液内炭酸乖離反応を考慮して、 $H^+$ 還元のと式と同様に、

$$i = 1 / \left\{ 1/i_0 \cdot 10^{(\eta/b_c)} + 1/i_{lim}^d \right\} \quad (14)$$

と表される。ここで  $i_{lim}$  は  $H_2CO_3$  の溶液内炭酸乖離反応による  $H^+$  の供給律速による項である。

$i_{lim}$  については、Vetterが酢酸の還元について導いた式を用いて、

$$i_{lim} = F[CO_2]_b (D_{H_2CO_3} K_{hyd} k_{hyd}')^{0.5} \quad (15)$$

と表している。

ここで上の式中の記号は

$[CO_2]_b$	バルク溶液中の $CO_2$ の濃度
$D_{H_2CO_3}$	$H_2CO_3$ の溶液中の拡散定数
$K_{hyd}$	$CO_2$ 水和反応の平衡定数
$k_{hyd}'$	$CO_2$ 水和反応の反応速度定数

を意味している。

### 3.3 化学反応律速 (Vetterの理論<sup>6)</sup>)

Vetterは、溶液内反応によって生成する反応種が電極反応に関与し、この生成速度が電極反応によって消費される速度よりも遅いとき、すなわち溶液内化学反応律速になるときの反応式を以下のように導いている。

溶液反応を



とすると、溶液中の  $H^+$  の生成速度、 $v$ 、は、 $C_{AH}$  に比例する生成速度と  $C_A - C_{H^+}$  に比例する消費速度の差によって与えられる。すなわち溶液中の  $H^+$  の生成速度、 $v$ 、は、

$$v = k_d C_{AH} - k_r C_A - C_{H^+} \quad (17)$$

によって与えられる。ここで  $k_d C_{AH}$  は  $C_{H^+}$  の濃度に依存しないので、一定値、 $v_0$ 、と置き、第二項は  $C_{H^+}$  のみを残すと、

$$v = v_0 - k C_{H^+} \quad (18)$$

となる。また平衡では、 $v=0$  であるので、 $C_{H^+}$  の平衡濃度を  $C_0$  とし、

$$v_0 = k C_0 \quad (19)$$

となる。したがって、この  $v_0$  を交換反応速度という。(18)式を一般的に書くと、

$$v = v_0 - k C^p \quad (20)$$

となる。ここで  $p$  は反応次数である。(20)式を書き換えると

$$v = v_0 (1 - (C/C_0)^p) = v_0 (1 - u^p) \quad (21)$$

となる。ただし、 $u = C/C_0$  であって、以下表面濃度  $u(0)$  を求めることが問題の中心である。

Fig. 1は以下の解析によって得られた、 $AH$ 、 $A^-$ 、 $H^+$ 、に相当する  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S$  の電極表面からの距離による濃度変化である。多量に存在する  $AH$ 、 $A^-$  などの濃度は電極表面と沖合とで変化はないが、 $H^+$  は電極反応によって消費されるため電極界面で濃度低下を示している。

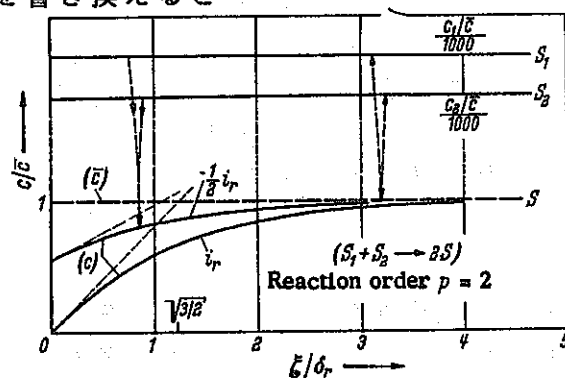


Fig. 1 化学反応律速の場合の電極界面近傍の濃度プロファイル

$S_1: H_2CO_3$ 、 $S_2: HCO_3^-$ 、 $S: H^+$

ここで、反応によって供給されるCを考慮し、Fickの第2法則を修正して、濃度変化を表すと、

$$dC/dt = Dd^2C/d\xi^2 + v \quad (22)$$

となる。定常状態( $dC/dt=0$ )を考えると、

$$Dd^2C/d\xi^2 = -v = -v_0(1-u^p) \quad (23)$$

あるいは、

$$d^2u/d\xi^2 = -(v_0/DC_0)(1-u^p) \quad (24)$$

となる。上式に $du/d\xi$ を乗じたのち、積分すると、

$$du/d\xi = \{ (2v_0/DC_0) \{ (p(1+p) + 1/(1+p)) u^{(p+1)} - u \} \}^{1/2} \quad (25)$$

が得られる。ここで電流との関係は、Farady則を用いて、

$$(du/d\xi)\xi=0 = (1/C_0)(dC(0))/d\xi = -i/nFD C_0 \quad (26)$$

と表される。したがって、電流は

$$i = (-) (nF/\nu) \{ (2p/(1+p)v_0C_0D) \}^{1/2} \{ 1 + (1/p)(u(0))^{(p+1)} - ((p+1)/p)u(0) \}^{1/2} \quad (27)$$

となる。ここで、化学反応律速の過電圧、 $\eta_r$ 、を

$$\eta_r = (\nu RT/nF) \ln(C(0)/C_0) = (\nu RT/nF) \ln(u) \quad (28)$$

と定義して、これを(27)に代入すると、

電流は過電圧の関数として

$$i = (-) (nF/\nu) \{ (2p/(1+p)v_0C_0D) \}^{1/2} \times \{ 1 + (1/p) \exp(n(p+1)F\eta_r/\nu RT) - ((p+1)/p) \exp(F\eta_r/\nu RT) \}^{1/2} \quad (29)$$

のように表される。

Fig. 2は上式をプロットした図であって、電位が卑となるとともに電流は増大するが限界電流値が認められる。

過電圧の大きいところでの限界電流値は、(29)の最初の項であって、

$$i_r = -(nF/\nu) \{ (2p/(1+p)v_0C_0D) \}^{1/2} \quad (30)$$

で与えられる。この(30)が、前出の(15)に相当する。

\*ここで炭酸の還元反応は



次の二段階で進行すると考えている。



このとき、反応次数は $p=1$ であり、関与する電子数は $n=1$ である。 $\nu$ は化学量数

であって、この場合 $\nu=1$ である。したがって、限界電流値は

$$i_r = -F \{ v_0 C_0 D \}^{1/2} \quad (31)$$

である。ここで、 $[H_2CO_3]$ および $[HCO_3^-]$ はほぼ一定に保たれると仮定して、 $[H_2CO_3]$ は次式のように $[CO_2]$ によって決定されるとする。

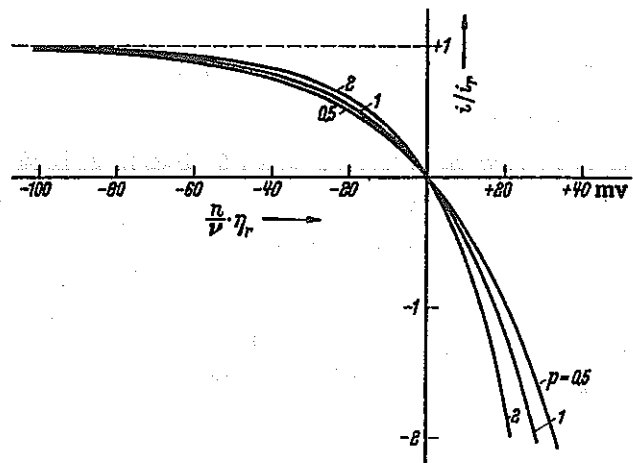


Fig. 2 化学反応律速の場合の分極曲線、 $i_r$ :限界電流密度



$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{h}_2\text{d}} [\text{CO}_2] \quad (32)$$

また、 $[\text{HCO}_3^-]$ はほぼ一定に保たれて、 $[\text{H}^+]$ は $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ によって決定されていると仮定すると、

$$\begin{aligned} C_s &= [\text{H}^+]_s = (1/K_1) [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] \\ &= K [\text{H}_2\text{CO}_3] = K K_{\text{h}_2\text{d}} [\text{CO}_2] \end{aligned} \quad (33)$$

したがって、

$$\begin{aligned} v_0 C_s &= k C_s C_s \text{ であるので、} \\ i_r &= -F(v_0 C_s D)^{1/2} \\ &= -F C_s (kD)^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

となり、

$$i_r = -F K K_{\text{h}_2\text{d}} [\text{CO}_2] (kD)^{1/2} \quad (35)$$

となる。この式を次の(15)式

$$i_{\text{lim}}^r = F [\text{CO}_2]_b (D_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{h}_2\text{d}} k_{\text{h}_2\text{d}})^{0.5} \quad (15)$$

と比較すると、定数項の表現が異なるが、 $[\text{CO}_2]$ と $(D)^{1/2}$ に関しては同一の関数関係となる。

### 3.4 水の還元反応

電荷移動反応律速として、カソード電流は過電圧の関数として

$$i = i_0 10^{(\eta/b_c)} \quad (36)$$

で表される。

### 3.5 鉄のアノード溶解

Bockris機構に従うとして、

$$i = i_0 10^{(\eta/b_a)} \quad (37)$$

で表される。ここで

$$b_a = 2.303RT/\alpha_a F \quad (38)$$

## 4. 腐食電流

腐食反応は、アノード反応とカソード反応が等しい速度で生じるとして、

$$i_c(\text{H}^+) + i_c(\text{H}_2\text{CO}_3) + i_c(\text{H}_2\text{O}) + i_c(\text{O}_2) = i_a(\text{Fe}) \quad (39)$$

によって、腐食電流が決定される。上式に以下のアノード電流、カソード電流を

$$i_a = i_0 10^{(\eta/b_a)} \quad (17)$$

$$i_c(\text{H}^+) = 1 / \{1/i_0 10^{(\eta/b_c)} + 1/i_{\text{lim}}^d\} \quad (10)$$

$$i_c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1 / \{1/i_0 10^{(\eta/b_c)} + 1/i_{\text{lim}}^r\} \quad (14)$$

$$i_{\text{lim}}^r = F [\text{CO}_2]_b (D_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{h}_2\text{d}} k_{\text{h}_2\text{d}})^{0.5} \quad (15)$$

$$i_c(\text{H}_2\text{O}) = i_0 10^{(\eta/b_c)} \quad (16)$$

代入し、 $E_{\text{corr}}$ を求める。腐食電流密度、 $i_{\text{corr}}$ 、は、

$$B = (dE/di)_{E_{\text{corr}}} \cdot i_{\text{corr}} \quad (40)$$

から求められる。

## 5. 腐食反応のパラメータ解析

この腐食モデルを用いて、腐食速度に及ぼす、pH、温度、CO<sub>2</sub>分圧、流速の影響を解析し、報告されているデータとの比較を行っている。

### 5.1 CO<sub>2</sub>の存在しない場合のpHの影響

Fig. 3はCO<sub>2</sub>の存在しない場合における分極曲線に及ぼすpHの影響を示した図であって、pH=3の場合には、アノード、カソード両反応共に活性化支配の分極曲線を示すが、pH=5になると、H<sup>+</sup>の拡散によって腐食速度が決定され、さらにpH=6ではH<sub>2</sub>Oの放電反応がカソード反応となることが示されている。またpHの増大とともに腐食速度は低下する。

### 5.2 CO<sub>2</sub>の存在する場合のpHの影響

Fig. 4はCO<sub>2</sub>分圧を一定（1 bar）に保った場合の、pHの影響である。pH=3においてはH<sup>+</sup>の還元が全体のカソード反応を決定しているが、pHの増加とともに、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の還元が寄与するようになるので、pH増大にもなう腐食速度の低下は大きくない。腐食速度に対するpHの影響はFig. 5にまとめてある。実測値との対応は比較的良好である。

### 5.3 流速の影響

Fig. 6はCO<sub>2</sub>分圧を一定（1 bar）、pH=4の場合の、流速の影響であるが、 $i_{H^+}$ は流速に依存するが、 $i_{H_2CO_3}$ は流速に依存しない。腐食速度に及ぼす流速の効果をFig. 7にみられるように、予測値と実測値とは異なっている。

### 5.4 温度の影響

Fig. 8が温度の影響である。温度の上昇とともにアノード電流もカソード電流も増大し、Fig. 9にみられるように腐食速度は単調に増大する。しかしながら実測値には最大値を示すものもあり、実測値と予測値の一致はよくない。

### 5.5 CO<sub>2</sub>分圧の影響

Fig. 10にpH=4のときに、CO<sub>2</sub>分圧を変化させた場合の影響を示した。 $i_{H^+}$ は一定であるが、 $i_{H_2CO_3}$ がCO<sub>2</sub>分圧の増加とともに増大する。Fig. 11に腐食速度に及ぼすCO<sub>2</sub>分圧の影響を示した。このモデルによると、CO<sub>2</sub>分圧=1 bar近傍で依存性が変化することが予測されるが、実測値とは対応しない。

## 6. コメント

NESICらの論文は、炭酸塩水溶液中のFeの腐食に対するモデルを構築し、腐食速度に及ぼす、pH、温度、CO<sub>2</sub>分圧、流速の影響を解析し、報告されているデータとの比較を行っており、腐食機構ならびに環境因子の影響を理解する上で極めて興味深い。

しかしながら、本モデルは腐食生成物皮膜をまったく考慮していないこと、またアノード溶解に対する重炭酸イオンの影響を無視しているなどのため、長期間にわたる鉄鋼材料の腐食挙動を理解するには不十分である。このモデルをさらに実際の機構をよく再現するモデルへと修正することが望まれる。

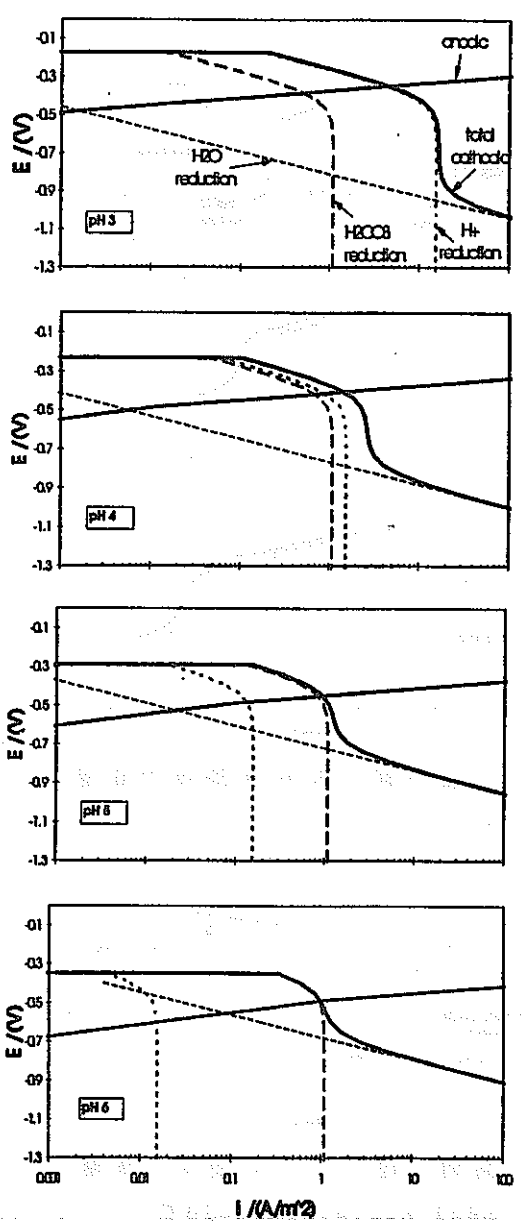
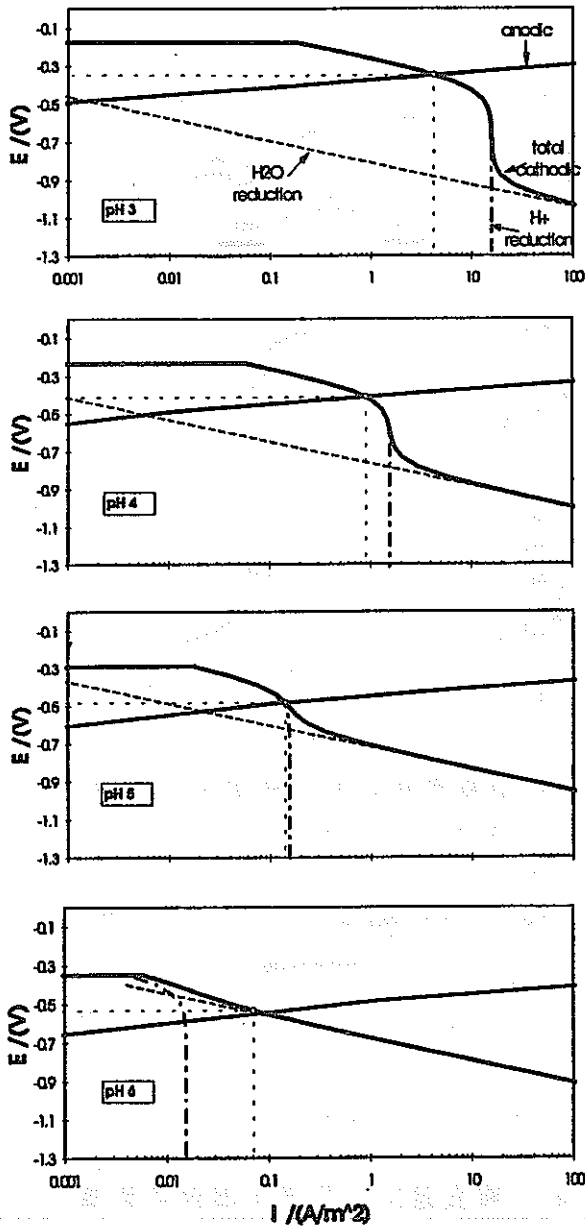


Fig. 3 分極曲線に及ぼすpHの影響  
 $\text{CO}_2$ のない場合,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  
 $v=1\text{m/s}$ ,  $d_{p, D_0}=25\text{mm}$ ,  $\text{Re}=25000$

Fig. 4 分極曲線に及ぼすpHの影響  
 $\text{CO}_2$ のある場合,  $p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  
 $v=1\text{m/s}$ ,  $d_{p, D_0}=25\text{mm}$ ,  $\text{Re}=25000$

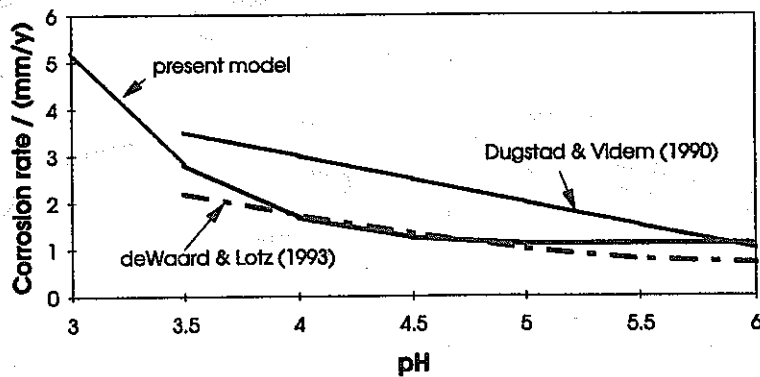


Fig. 5 腐食速度に及ぼすpHの影響  
 $p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  
 $v=1\text{m/s}$ ,  $d_{p, D_0}=25\text{mm}$ ,  $\text{Re}=25000$

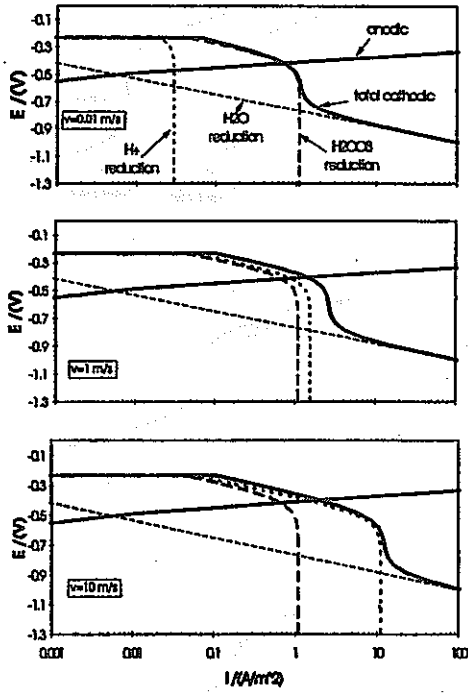


Fig. 6 分極曲線に及ぼす流速の影響  
 $\text{pH}=4, p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}, T=20^\circ\text{C}$ ,

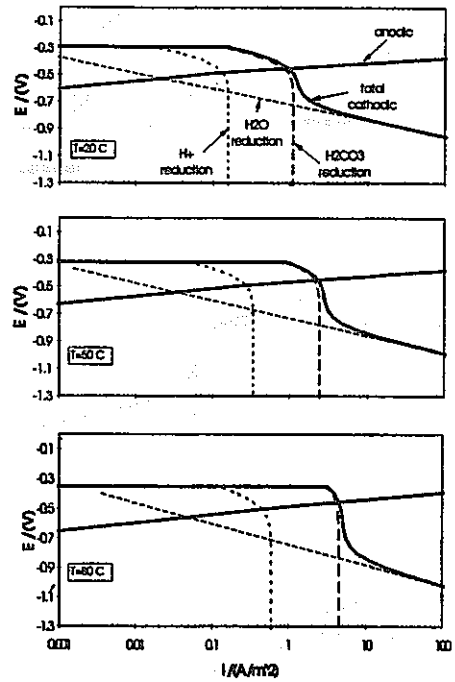


Fig. 8 分極曲線に及ぼす温度の影響  
 $\text{pH}=5, p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}, v=1\text{m/s}$

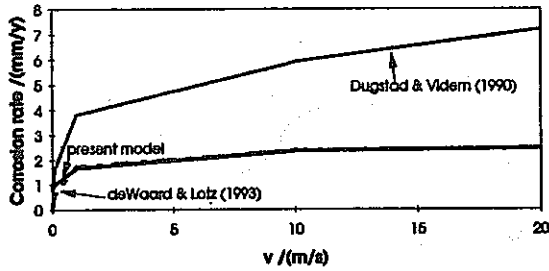


Fig. 7 腐食速度に及ぼす流速の影響  
 $\text{pH}=4, p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}, T=20^\circ\text{C}$ ,

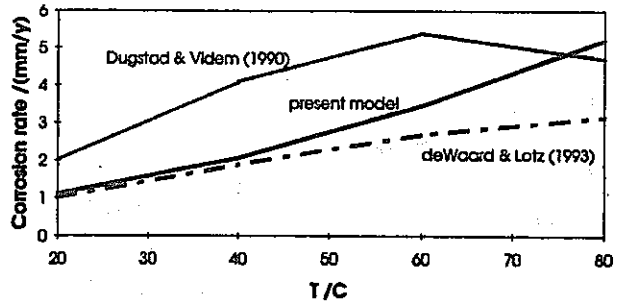


Fig. 9 腐食速度に及ぼす温度の影響  
 $\text{pH}=5, p_{\text{CO}_2}=1\text{bar}, v=1\text{m/s}$

Fig. 10 分極曲線に及ぼす $\text{CO}_2$ 分圧の影響  
 $\text{pH}=4, T=20^\circ\text{C}, v=1\text{m/s}$

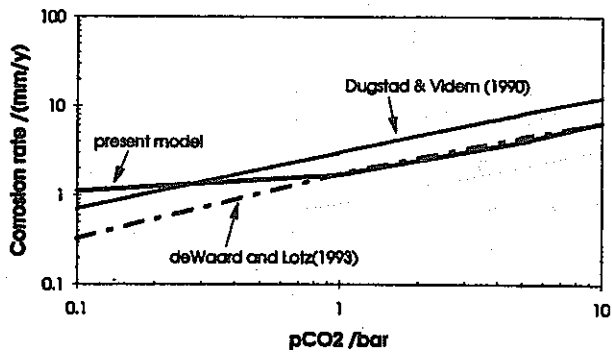
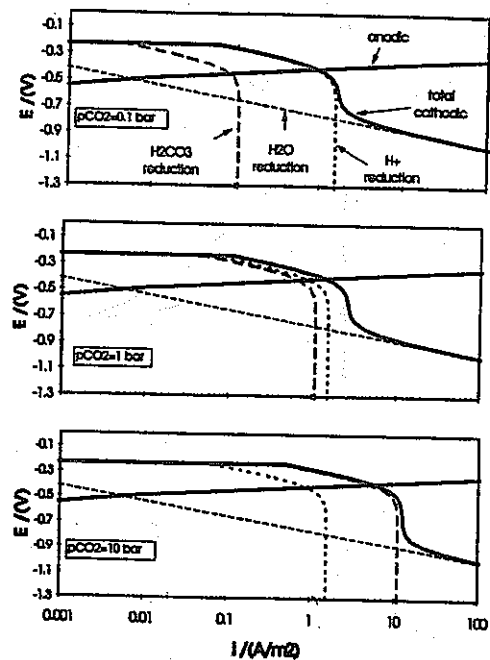


Fig. 11 腐食速度に及ぼす $\text{CO}_2$ 分圧の影響  
 $\text{pH}=4, T=20^\circ\text{C}, v=1\text{m/s}$



## 7. 腐食生成物皮膜の重要性 (Crolet論文<sup>1)</sup>)

最近Croletらはこれまでの経験を総括して、いくつか炭酸ガス腐食の特徴を指摘して、腐食生成物皮膜の重要性を指摘している。

\*炭酸ガス腐食 (CO<sub>2</sub> corrosion)なる用語があるように、炭酸ガスを含む溶液中の鉄鋼の腐食は、溶液のpHが6程度と比較的高いにもかかわらず、時として数mm/yearにも及ぶ腐食速度を示すことがある。またほとんど腐食しない場合もある。腐食形態も局部腐食および全面腐食をとる。

\*これまでの経験に基づいて、炭酸ガス腐食の特徴および問題点を以下に述べると、実験室試験と実地との対応が悪く、表面調整の影響が大きい。また実験室でも実地でも、表面に必ず腐食生成物皮膜が生成している。短期間の実験室試験では皮膜はみられないが、長時間後には皮膜が生成している。しかしながら実験室試験ではせいぜい1月程度の試験期間にすぎない。また実地ではほとんど腐食してないものもあって、腐食する場合は腐食予測式が使えるが、腐食していないときは予測できないという問題がある。

\*多くの研究が行われてきたが、これまでの電気化学的取り扱いは以上述べた腐食生成物皮膜を考慮していない。実際の腐食挙動を理解するには、腐食生成物皮膜の生成と保護性に着目する必要がある。炭酸ガス腐食の場合には、FeCO<sub>3</sub>皮膜の生成と保護機能の解明が重要である。また炭素鋼の腐食では溶解しないで残るセメントタイトの役割が重要である。セメントタイトは皮膜の保護性以上に腐食加速性を示す場合がある。。

以上の緒論を述べた後、不溶性アニオン膜および不溶性カチオン膜の生成する場合について、膜中の拡散と皮膜生成について考察している。考察の内容には疑問点も多いが、示唆に富む問題点の指摘がみられる。

## 文献

- 1) Jean-Louis CROLET, Protectiveness of corrosion layer, in "Modeling Aqueous Corrosion", edited by K. R. Trethewey and P. R. Roberge, NATO ASI Series, Series E; Applied Sciences Vol.266, p.1, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- 2) S. NESIC and J. POSTELETHWAITE, Modeling of CO<sub>2</sub> Corrosion Mechanism, in "Modeling Aqueous Corrosion", edited by K. R. Trethewey and P. R. Roberge, NATO ASI Series, Series E; Applied Sciences Vol.266, p.317, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- 3) S. Turgoose, R. A. Cottis, and K. Lawson, Modeling of Electrode Processes and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions, in "Computer Modeling In Corrosion", edited by R. S. Munn, STP1154. ASTM, p.67, 1992.
- 4) C. De Waard and D. E. Williams, Corrosion, 31, 177(1975).
- 5) K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Translated, p.231, Academic Press, (1967).

## 1. はじめに

チタンは本来活性な金属であるが、表面に生成する酸化皮膜が各種環境化で安定なため優れた耐食性を示す。しかしながら他の耐食性合金と同じように、環境中にハロゲンイオンが存在する場合には、皮膜破壊と腐食の局在化による孔食発生が生じる。

Fig. 1<sup>1)</sup>に示した孔食発生電位の測定結果によると、 $\text{Cl}^-$ イオンに比べると、 $\text{Br}^-$ や $\text{I}^-$ の皮膜破壊作用は大きい。これらの測定結果は、測定方法からみて研磨表面に生成する自然酸化皮膜の耐孔食性についての情報を与えていると考えられる。われわれは定電位で形成されるアノード酸化皮膜の耐孔食性を検討することを目的として、 $\text{Br}^-$ による孔食発生に関する一連の研究を行ってきた。地下埋設環境の還元条件においてTi表面上の酸化皮膜がどのような厚さ、組成、構造をとるようになるか、またその耐食性とくに耐孔食性がどのように変化するかについては、ほとんど調べられていない。今後検討すべき課題と考えられる。

本報告においては、303Kの1N硫酸溶液中で303Kにて0Vから9.0Vまでの各電位で定電位アノード分極して酸化皮膜を形成し、その試料に対して、1N NaBr溶液中で孔食試験を行い、その結果を確率過程論に基づいて解析し、孔食発生過程に及ぼす皮膜形成電位依存性を調べた<sup>2)</sup>。なお孔食発生の確率過程は孔食による容器材料の損傷寿命の予測に重要な損傷関数 (damage function)<sup>3) 4)</sup>を与える確率モデルの基礎として重要である。

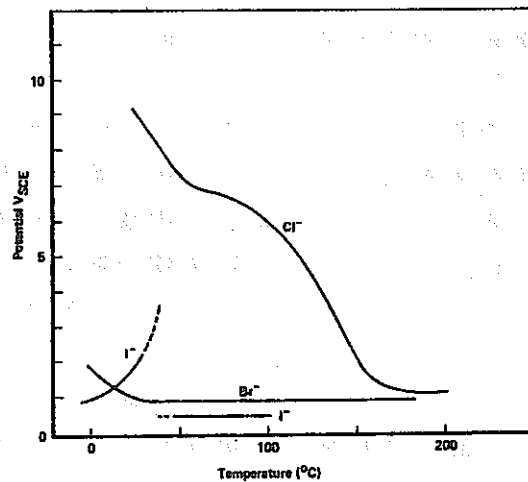


Fig.1 Tiの孔食電位の温度依存性

## 2. 実験方法

## 2.1 試料電極、溶液

8mmφの純チタン棒を20mmの長さに12個切り出して、樹脂に埋め込み、#2000番までのエメリー紙で研磨し、蒸留水で洗浄した後、実験に供した。皮膜形成溶液は1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液であり、孔食試験溶液は1N NaBr溶液である。各溶液とも窒素で40分以上脱気した。

## 2.2 酸化皮膜形成および孔食試験

試料を303kの1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中にほぼ安定な自然電位になるまで浸漬した後、3600s定電位分極して、アノード酸化皮膜を形成させた。

アノード酸化皮膜形成後の孔食実験は多点式孔食試験装置を用いて、303k, 1N NaBr溶液中で行った。多点式孔食試験装置は同時に12個の試料の孔食発生誘導時間および孔食電位を測定することができる。本研究では、 $1.99\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  ( $100\mu\text{A}/0.502\text{cm}^2$ )の電

流値を示した試料には孔食が発生したと判断し、酸化皮膜を形成させた試料に対して、動電位法と定電位法により孔食電位及び孔食発生誘導時間を測定した。

電位の測定は全てAg/AgCl電極を参照電極として用いて、測定された値をそのまま示した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 孔食電位

Fig. 2は一例として、1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中において0Vで3600sアノード酸化皮膜形成を行った試料を1N NaBr溶液において50mV・min<sup>-1</sup>の電位掃引速度で測定した動電位分極曲線である。電流値が急速に増大する時を孔食発生とみなし、その時の電位を孔食電位として測定した。試験完了後、光学顕微鏡で試料を観察したが、すべての試料にピットが生じていることが確認された。図に示したように、2.0~4.0Vの電位範囲で12個の試料にすべて孔食が発生した。

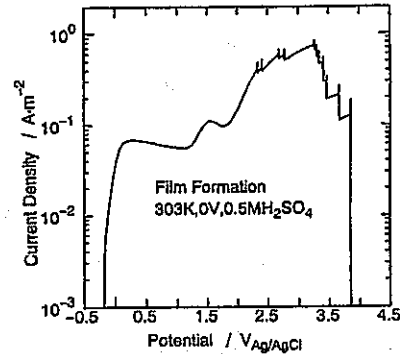


Fig. 2 アノード酸化皮膜を形成させたTiの1N NaBr中の分極曲線

Fig. 3は1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中、0、3.0、5.0、6.0および9.0Vで3600sアノード酸化皮膜を形成させた試料を、1N NaBr溶液中において50mV・min<sup>-1</sup>の電位掃引速度で測定した孔食電位を正規確率紙にプロットしたものである。孔食電位はある電位範囲に分布し、正規確率プロットはほぼ直線となる。Al、Zrなど他のvalve金属と比較すると、チタンのアノード酸化皮膜の孔食はCl<sup>-</sup>では生じず、Br<sup>-</sup>イオンの場合でもかなり貴な電位で発生することが明らかとなった。

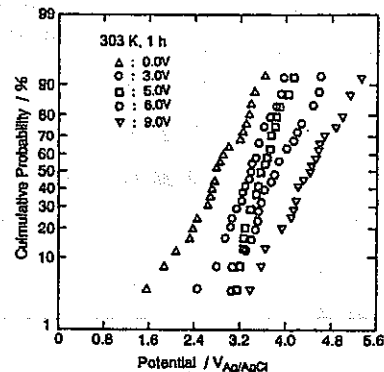


Fig. 3 正規確率紙にプロットした孔食電位分布

Fig. 4はFig. 3に示した正規確率プロット上の確率50%の値を孔食電位E<sub>m</sub>として、皮膜形成電位との関係をプロットした図である。図中には別途測定したE<sub>m</sub>の電位移動速度依存性

$$E_m = E_{crit} + (V/\alpha)^{1/2} \quad (1)$$

から求めたE<sub>crit</sub>もプロットしてある。

図に示したように孔食電位は皮膜形成電位増大と共に上昇するが、約6.0Vから降下し、8.0Vから再び上昇した。YahalomとZahavi<sup>6)</sup>は常温で5Vまで形成したチタンアノード酸化皮膜がアモルファスであり、5V以上電位で形成した皮膜がanatase結晶質であることを報告している。佐藤ら<sup>8)</sup>は硫酸溶液中などにおいて、チタンのアノード酸化皮膜の厚さは-0.55から7.5Vまでの電位範囲で電位と線形の関係を示し、7.5Vを越えると、酸化皮膜が破壊され、さらに厚くなるということを明らかにしている。また、Dyerら<sup>7)</sup>は酸

化皮膜の耐食性が結晶化することにより劣化することを報告した。われわれも皮膜形成電位の上昇にともなう皮膜の結晶化を観測している<sup>9)</sup>。上に述べた実験結果を考慮すると、6.0Vまでの皮膜形成電位範囲で酸化皮膜の厚さが電位の増大と共に増大することによって、酸化皮膜の孔食電位は上昇すると推定される。約6.0Vから孔食電位の降下するのは酸化皮膜が結晶化により耐食性が劣化することに起因し、8.0Vから孔食電位が再び上昇するのは酸化皮膜がさらに厚くなるという効果であると考えられる。

### 3.2 孔食発生誘導時間

Fig. 5は1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中にて3.0Vで3600s形成させたアノード酸化皮膜を1N NaBr溶液中において種々の電位で定電位分極させた場合の残存確率P対孔食発生誘導時間のプロットである。すべての孔食発生誘導時間の指数確率分布プロットは下に凸で右に裾を引く曲線となった。またFig. 5に示したように、孔食発生誘導時間分布は皮膜形成電位の増大と共により長時間側へ裾を引いている。これらの分布はすでに報告したように<sup>9)</sup>、出生死滅確率過程モデルによって解析される。この場合の残存確率、P、は

$$P = \mu / (\lambda + \mu) + (\lambda / (\lambda + \mu)) \exp(-(\lambda + \mu)(t - t_0)) \quad (2)$$

で表される。

Fig. 6はFig. 5の分布について、すでに報告した(2)式に従うとして現象論的解析法<sup>10)</sup>によって解析して求めた孔食発生速度 $\lambda$ および孔食死滅速度 $\mu$ を印加電位の関数として示してある。Zrの場合<sup>11)</sup>同様に、Tiの場合も $\lambda$ は電位依存性は大きい、 $\mu$ は電位依存性を示さない。さらに電位を一定(=3V)とした場合の、 $\lambda$ と $\mu$ の皮膜形成電位依存性を示した。孔食発生速度は皮膜形成電位が6Vまでは減少するが、それ以上では再び増大する傾向にある。しかしながら再動態化速度は皮膜形成電位の上昇とともに減少している。 $\lambda$ と $\mu$ の交点から得られる臨界孔食電位を、Fig. 3に示してある。 $\lambda$ の変化に対応して、先に求めた孔食電位の $E_m$ と同じように皮膜形成電位増大と共に上昇し、約6.0Vから降下し、8.0Vから再び上昇することを示している。すなわち孔食電位は孔食

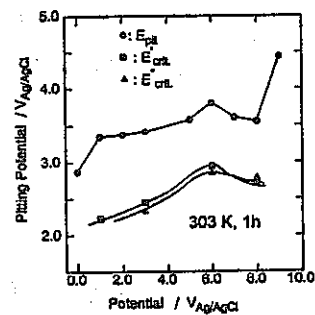


Fig. 4 孔食電位の皮膜形成電位依存性

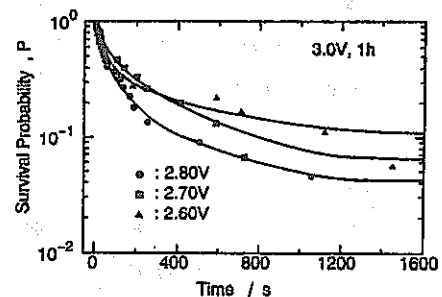


Fig. 5 孔食発生誘導時間分布

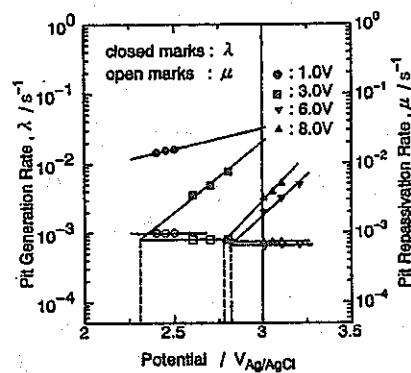


Fig. 6  $\lambda$ および $\mu$ の電位依存性



発生速度に大きく依存し、これは皮膜形成電位に依存する皮膜の構造によって決定されると考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) チタンのアノード酸化皮膜の孔食電位は他のvalve金属酸化皮膜よりかなり貴な電位範囲に分布した。
- (2) 孔食電位は皮膜形成電位6Vまで電位の増大と共に増大するが、6.0Vから降下し、8.0Vから再び増大した。これは酸化皮膜の厚さおよび性質の変化の寄与と考えられる。
- (3) 孔食発生は孔食発生死滅過程に従い、孔食発生速度 $\lambda$ は電位依存性を示すが、孔食死滅速度 $\mu$ は電位に依存しない。
- (4) 皮膜形成電位は孔食死滅速度、すなわち再不動態化速度にはほとんど影響を与えないが、孔食発生速度を大きく変化させることによって、孔食電位を変化させる。

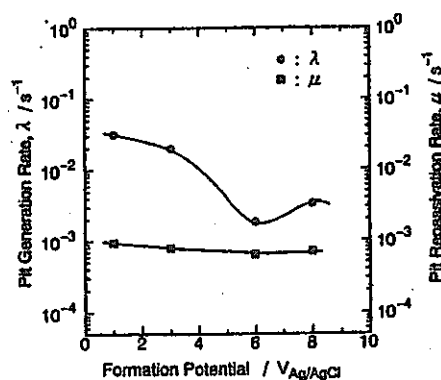


Fig. 7  $\lambda$  および  $\mu$  の皮膜形成電位依存性

#### 5. 文献

- 1) T. R. Beck, Localized Corrosion, NACE-3, Editors: R. W. Saehle, et al, p. 644, NACE, 1974.
- 2) T. Shibata and Y.-C. Zhu, Corros. Sci., 36, 153 (1994).
- 3) D. D. Macdonalds, J. Electrochem. Soc., 139, 12 (1992).
- 4) G. A. Henshal, J. Nuc. Mat., 195, 109 (1992).
- 5) J. Yahalom and J. Zahavi, Electrochem. Soc., 125, 1032 (1970)
- 6) T. S. Ohtsuka, M. N. Masuda and N. R. Sato, ibid., 132, 787 (1985)
- 7) C. K. Dyer and J. S. L. Leach, ibid., 125, 1032 (1978)
- 8) T. Shibata and Y.-C. Zhu, Corros. Sci., in press,
- 9) T. Shibata, Trans. ISIJ., 23, 785, (1983)
- 10) T. Shibata and T. Takeyama, Proc. 8th ICMC, DECHEMA, p. 146, (1981)
- 11) T. Shibata and A. M. Ameer, Corro. Sci., Corros. Sic., 33, 1633 (1992).

## 模擬ベントナイト接触水環境における 炭素鋼の不動態化特性

東北大学工学部金属工学科

杉本 克久

### 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を地層処分する方法として、オーバーパックと緩衝材(圧縮ベントナイト)による人工バリアの設置が考えられている。この場合のオーバーパック材料には、ベントナイト層を透過してきた地下水(ベントナイト接触水)に対して均一に腐食し、局部腐食を生じないことが要求される。ベントナイト接触水は $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ などを含む中性から弱アルカリ性の水溶液であり、このような環境で均一腐食しやすいと考えられる炭素鋼が候補材料に挙げられている。しかし、炭素鋼が常に均一腐食を生ずるかどうかはよく分かっていない。著者らは以前に、ベントナイト接触水中における垂共析鋼(0.12%C)の不動態化と脱不動態化の挙動について検討した<sup>(1)</sup>。その結果、pH7-9の溶液中では不動態化しないこと、pH10では不動態化するが、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの存在により不動態は局部的に破壊されることが分かった<sup>(1)</sup>。

炭素鋼はフェライト相とセメンタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )相から構成される一種の複合材料であり、各相の存在割合と鋼の組織はC含有量によって変化する。したがって、炭素鋼の腐食特性を理解するためには、C含有量の影響を明らかにすると共に、構成相であるフェライトおよびセメンタイト相自体の電気化学的性質を知っておくことが必要である。炭素鋼の腐食速度に及ぼすC含有量の影響については古くから研究されており、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の水素過電圧が低いために酸中の腐食速度はC含有量を増すほど大きくなることが知られている<sup>(2)-(5)</sup>。一方、pH4-10の弱酸性から弱アルカリ性の淡水中における腐食速度はC含有量を変えてもほとんど変化しないことが分かっている<sup>(6)(7)</sup>。しかしながら、炭素鋼の不動態化特性と不動態皮膜の性質や状態に及ぼすC含有量の影響、および $\text{Fe}_3\text{C}$ 自体の不動態化特性と不動態皮膜性状についてはほとんど調べられていない。また、不動態化と脱不動態化の挙動には鋼中に含まれる不純物も影響するものと考えられるが、この点に関する研究も少ない。

本研究の目的は、ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化特性に及ぼす鋼のC含有量および不純物含有量の影響を明らかにすることである。そのために、C含有量および純度の異なる炭素鋼、純Feおよび $\text{Fe}_3\text{C}$ を用いて、模擬ベントナイト接触水中におけるアノード分極特性を調べると共に、中性ホウ酸塩緩衝溶液中で生成する不働態皮膜の厚さと光学定数を測定し、不働態化特性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料として用いた炭素鋼はオーバパック候補材料の亜共析鋼(JIS G3106、SM41B、C含有量：0.12mass%)、これと同じC含有量で不純物含有量の少ない高純度亜共析鋼、C含有量1.16mass%の高純度過共析鋼の3種類である。高純度鋼は高純度電解鉄（東邦亜鉛製マイロンHP、公称純度：99.99mass%）と原子力用高純度黒鉛（東海カーボン製）を用いてArアーク溶解法で作製した。この他に、フェライトおよびセメンタイト相の性質を調べるために、真空再溶解した電解FeおよびArアーク溶解法で作製した $\text{Fe}_3\text{C}$ を用いた。これらの試料の主な不純物含有量と熱処理条件を表1に示す。 $\text{Fe}_3\text{C}$ 以外の試料は溶製後、熱間圧延および冷間圧延を行って厚さ2mmにした。その後、表1に示した条件で熱処理を行った。純Feおよび炭素鋼はオーステナイト領域の温度で加熱したのち炉冷し（冷却速度：約 $0.17\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ）、純Feはフェライト単相、亜共析鋼は初析フェライトとパーライト、過共析鋼は初析セメンタイトとパーライトから成る標準組織になるようにした。 $\text{Fe}_3\text{C}$ 試料は急冷凝固した鑄塊から直接切り出し、熱処理せずに使用した。試料の大きさはすべて $25\text{mm}\times 15\text{mm}\times 2\text{mm}$ である。なお、X回折の結果、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 試料には10vol%程度のフェライト相が含まれることが分かった。

試料の表面はSiC紙1500番まで研磨したのち、粒度 $6\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストによって研磨し、鏡面に仕上げた。研磨後の試料表面はアセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。試料表面に電極面として $1\times 10^{-4}\text{m}^2$ を残し、他の部分はエポキシ樹脂接着剤で被覆した。

### 2.2 電解液

電解液としては、(1) 模擬ベントナイト接触水( $5.72\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaHCO}_3$ , pH 8.3, 9, 10)、(2)  $5.72\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液 (pH 8, 9, 10)、(3)  $7.99\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaHCO}_3$ 溶液 (pH 8.3, 9, 10)、および(4) ホウ酸塩緩衝液 ( $150\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_3\text{BO}_3 + 37.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 8.45)を用いた。模擬ベントナイト接触水はベントナイト

に100日間接触した水の分析値( $\text{SO}_4^{2-}$ : 550ppm,  $\text{HCO}_3^-$ : 540ppm,  $\text{Na}^+$ : 460ppm<sup>(8)</sup>)を参考にして作製した。溶液の作製には特級試薬と再蒸留水を用いた。溶液のpHは少量の $\text{H}_2\text{SO}_4$ あるいは $\text{NaOH}$ を添加することにより調節した。すべての溶液は使用前に3.6ks以上精製 $\text{N}_2$ を通じて脱気し、実験中は $\text{N}_2$ 雰囲気、温度298K (エリプソメトリ測定のみ293K) に保持した。

### 2.3 アノード分極曲線の測定

アノード分極曲線はポテンシオスタットを用いて動電位法により測定した。分極開始前に $-0.10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定電流密度で300s間定電流カソード分極処理を行った。分極は自然電極電位より約100mV低い電位から開始し、 $0.38\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の一定速度で電位を上昇させながら電流密度の変化を記録した。照合電極としては $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ( $3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KCl}$ )電極を用いた。本文中の電位はすべてSHE基準に換算して示した。

### 2.4 エリプソメトリー測定

pH8.45のホウ酸塩緩衝液中で生成する不働態皮膜の厚さと光学定数を3パラメータエリプソメトリー<sup>(9)</sup>によって*in-situ*測定した。回転アナライザ型自動エリプソメータを用いて、波長546.1nm、入射角 $60.00^\circ$ で相対的位相差 $\Delta$ 、振幅反射係数比 $\tan\Psi$ および反射率変化量 $\Delta R/R$ を測定した。試料の不働態化処理は定電位法によって行った。試料を溶液に浸漬したのち、まず $-0.10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定電流密度で定電流カソード還元処理を行い、空気中生成皮膜を除去した。次に、 $0.706\text{V}$ で10.8ks間定電位アノード分極し、不働態皮膜を形成した。その後、溶液をpH6.5のホウ酸塩緩衝液と交換し、 $-0.50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定電流密度で定電流カソード分極しながら電位、エリプソメータ値( $\Delta, \Psi$ )および平均反射光強度 $I_0R$ の変化を測定した。pH6.5のホウ酸塩緩衝液を用いるとFeの不働態皮膜は質的变化を生ずることなく、ほぼ100%の電流効率で還元溶解することが知られている<sup>(10)</sup>。

実測したエリプソメータ値および平均反射光強度から皮膜の厚さと光学定数を求めるために、カソード還元によって不働態皮膜を除去したのちに測定した $\Delta$ および $\Psi$ 値から試料素地面の光学定数 $N_3$ を求めた。また、次式で定義される膜厚変化に伴う反射率変化量 $\Delta R/R$ を計算した。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{I_0R(d) - I_0R(0)}{I_0R(0)} \quad (1)$$

ここで、 $I_0R(0)$  は皮膜が存在しない素地面の反射光強度、 $I_0R(d)$  は皮膜が存在する

ときの反射光強度である。 $I_0R(0)$ の値にはカソード還元終了後に測定した反射光強度を用いた。このようにして求めた $\Delta R/R$ 、実測のエリプソメータ値( $\Delta, \Psi$ )および素地面の光学定数 $N_3$ より、皮膜の厚さ $d$ と光学定数 $N_2(=n_2 - k_2i)$ を数値計算によって求めた。この計算では皮膜を光学的に均質、等方的な平行平面膜であると仮定し、環境-皮膜-下地金属から成る3相系に対する厳密なDrude方程式を用いた。方程式の解を得る方法としてはNewton-Raphson法を使用した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 アノード分極挙動

##### 3.1.1 模擬ベントナイト接触水中の分極挙動

pH8.3の模擬ベントナイト接触水 ( $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ ) 中における各試料のアノード分極曲線を図1に示す。純Feと $\text{Fe}_3\text{C}$ はそれぞれ $-0.25\text{V}$ および $0.2\text{V}$ 付近に電流ピークを生じた後に不働態化するが、3種類の炭素鋼はいずれも不働態化しないことが分かる。市販の亜共析鋼(0.12%C)は最も不働態化しにくく、純Feの活性溶解ピークに相当する所に肩を生じるが、その後も電流は上昇し続ける。高純度の亜共析鋼(0.12%C)では、電流密度は $-0.25\text{V}$ 付近でピークに達したのち低下し始めるが、電位が $0.1\text{V}$ 以上になると再び上昇する。高純度過共析鋼(1.16%C)では、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が不働態化する $0.2\text{V}$ 以上の電位になると電流が減少し、不働態化の傾向を示すが、安定な不働態状態には至らない。

pH9.0の模擬ベントナイト接触水中においても図1と同様の分極挙動が観察され、この溶液中でも炭素鋼は不働態化しないことが分かった。一方、pH10.0の溶液中では全ての試料が不働態化した。図2にpH10.0の模擬ベントナイト接触水中におけるアノード分極曲線を示す。純Feと3種類の炭素鋼は $-0.45\text{V}$ および $-0.10\text{V}$ 付近に2つの電流ピークを示したのち不働態化し、 $\text{Fe}_3\text{C}$ は $-0.25\text{V}$ 付近に電流ピークを生じたのち不働態化する。しかし、市販の亜共析鋼では $0\text{V}$ 付近で孔食が発生し、電流は急激に上昇する。また高純度亜共析鋼では、再不働態化性ピットの生成によると考えられる電流の振動が $0.1\text{V}$ および $0.3\text{V}$ 付近に観察される。

これらの結果より、模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼のアノード分極挙動は鋼のC含有量および不純物含有量に依存して変化することが分かる。炭素鋼の構成相であるフェライトとセメンタイトはpH8.3~10のいずれの溶液中でも不働態化し、かつ局部腐食を生じにくい。一方、フェライト・パーライト混合組織である亜共析鋼はpH8.3~9では不働態化せず、またpH10では孔食感受性を示す。不純物含有量の多い市販の亜共析鋼は特に不働態化しにくく、また脱不働態化しやすい。

セメンタイト・パーライト混合組織である過共析鋼もpH8.3~9では不働態化しないが、純FeとFe<sub>3</sub>Cが不働態化する電位域における溶解電流密度は亜共析鋼に比べると小さい。また、過共析鋼はpH10の溶液中で孔食を生じない。このように、ベントナイト接触水中における炭素鋼の溶解、不働態化特性は鋼の組織によって変化し、フェライト・パーライト混合組織であると不働態化しにくく、また脱不働態化しやすいことが分かる。

### 3.1.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNaHCO<sub>3</sub>単独溶液中の分極挙動

次にベントナイト接触水の構成成分であるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNaHCO<sub>3</sub>単独溶液中でのアノード分極挙動を調べた。図3はpH9の5.72mol・m<sup>-3</sup>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中のアノード分極曲線を示す。全ての試料が自然電極電位から急速に活性溶解し、不働態化しない。

pH8および10でも同様の結果が得られた。

一方、7.99mol・m<sup>-3</sup>NaHCO<sub>3</sub>溶液(pH8.3,9,10)中では活性-不働態遷移挙動が観察された。図4はpH9のNaHCO<sub>3</sub>溶液中における各試料のアノード分極曲線を示す。いずれの試料も活性溶解した後不働態化するが、不働態化開始電位 $E_{pp}$ 、臨界不働態化電流密度 $i_{crit}$ および不働態維持電流密度 $i_{pass}$ の大きさは試料のC含有量および不純物含有量によって異なることが分かる。これらの特性値を試料のC含有量に対してプロットしたのが図5である。 $E_{pp}$ は主としてC含有量によって変化し、純Feの場合の-0.26VからFe<sub>3</sub>Cの場合の0.10Vまで、C含有量の増加と共に上昇する。 $i_{crit}$ はC含有量と純度によって変化する。高純度試料の $i_{crit}$ はC含有量1%まではC含有量の増加と共に減少するが、これ以上C含有量が多くなると増加する。C含有量が0.12%の2つの亜共析鋼の $i_{crit}$ を比較すると、市販鋼は高純度鋼より4倍ほど大きい。このことは、市販鋼中に含まれる不純物元素がアノード溶解を促進し、不働態化を抑制する働きをしていることを示している。0.8Vにおける $i_{pass}$ はC含有量と共に増加し、Fe<sub>3</sub>Cの $i_{pass}$ は純Feのその約4倍である。pH8.3の溶液中でも図4および5と同様の結果が得られた。

図6はpH10の7.99mol・m<sup>-3</sup>NaHCO<sub>3</sub>溶液中における各試料のアノード分極曲線を示す。pH10ではすべての試料が容易に不働態化し、純Feと3種類の炭素鋼の $E_{pp}$ や $i_{crit}$ に大きな違いは見られない。しかし、Fe<sub>3</sub>Cの $E_{pp}$ は他の試料とは異なっている。また、 $i_{pass}$ はpH9の場合ほど顕著ではないがC含有量が高いほど大きくなることが分かる。

## 3.2 中性ホウ酸塩緩衝液中の不働態皮膜の厚さと光学定数

pH8.45のホウ酸塩緩衝液中におけるアノード分極曲線を図7に示す。この溶液中ではいずれの試料も小さな活性溶解電流ピークを生じたのち不働態化するが、不働態化開始電位 $E_{pp}$ と不働態維持電流密度 $i_{pass}$ は $\text{NaHCO}_3$ 溶液の場合と同様にC含有量によって変化することが分かる。 $\text{Fe}_3\text{C}$ の $E_{pp}$ は純Feのそれより約0.2V高くなっており、これは酸化皮膜形成反応の平衡電位や過電圧の大きさが異なることによると考えられる。また、 $i_{pass}$ はC含有量が高いほど大きくなっていることから、不働態皮膜の性質や状態はC含有量によって変化するものと考えられる。そこで、不働態皮膜の厚さと光学定数をエリプソメトリーによって測定した。

図8は市販の亜共析鋼をpH8.45のホウ酸塩緩衝液中、0.706Vで10.8ks間定電位アノード分極した後、pH6.5のホウ酸緩衝液中で定電流カソード還元した時の電位 $E$ 、エリプソメータ値( $\Delta, \Psi$ )および反射光強度 $I_0R$ の時間 $t$ による変化を示す。 $E-t$ 曲線上には-0.1V付近に皮膜の還元反応に起因する電位停滞が現れ、この電位停滞時に $\Delta, \Psi$ および $I_0R$ は増加する。 $t > 0.2\text{ks}$ になると電位は減衰し始め、-0.5V付近に達するとほぼ一定値となる。この時、 $\Delta, \Psi$ および $I_0R$ も変化しなくなることから、皮膜が除去されて鋼の素地面が露出しているものと考えられる。そこで、この状態の表面を皮膜の厚さと光学定数を解析する際の基準面として、2.4で述べたような方法でカソード還元の時点を存在する皮膜の厚さ $d$ と光学定数 $N_2 (= n_2 - k_2 i)$ を計算した。

図9に、市販の亜共析鋼の不働態皮膜をカソード還元した際の膜厚 $d$ と光学定数の実数部 $n_2$ および虚数部 $k_2$ の変化を示す。この図から、カソード還元を開始する前には光学定数 $N_2 = 2.45 - 0.35i$ 、厚さ $d = 3.4\text{nm}$ の皮膜が存在することが分かる。また、カソード還元中の $d, n_2$ および $k_2$ の変化から、皮膜の還元過程は2つの段階(IおよびII)より成っていることが分かる。段階Iは電位が-0.1V付近に停滞する期間(0-0.23ks)であり、段階IIは電位が減衰して-0.5V付近で一定になるまでの期間(0.23-0.68ks)に相当する。膜厚 $d$ は段階Iにおいて時間の経過と共にほぼ直線的に減少し、 $t = 0.23\text{ks}$ で $d = 1.6\text{nm}$ になる。膜厚の減少速度は段階IIに入ると小さくなる。光学定数は段階Iではほとんど変化しないが、段階IIに入ると時間と共に減少し、 $t = 0.35\text{ks}$ で $n_2 = 1.9, k_2 = 0.27$ まで低下すると、その後は変化しなくなる。

その他の試料についても図8および9と同様の測定と解析を行った。その結果、純Feにおける膜厚および光学定数の変化は亜共析鋼に類似していることが分かった。一方、 $\text{Fe}_3\text{C}$ および過共析鋼では純Feおよび亜共析鋼とは異なる挙動が観察された。図10は、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の不働態皮膜をカソード還元した時の皮膜の厚さ $d$ と光学定数の実数部 $n_2$ および虚数部 $k_2$ の変化を示す。この図から、カソード還元を開始する時点

では $N_2=2.75-0.15i$ 、 $d=2.9$  nmの皮膜が存在することが分かる。還元過程は亜共析鋼の場合と同様に2つの段階から成っている。膜厚の変化は段階Ⅰ(0-0.25ks)において大きく、段階Ⅱ(0.25-1.2ks)では小さくなる。光学定数は段階Ⅰの後半から段階Ⅱのはじめにかけて変化し、 $n_2$ は2.0まで減少し、 $k_2$ は0.30まで増加したのち一定となる。図9と比較してみると、 $Fe_3C$ における $k_2$ の変化は亜共析鋼の場合とは逆であり、還元の進行に伴って増加することが分かる。しかし、還元の段階Ⅱにおいて残存する皮膜の光学定数は亜共析鋼が $N_2=1.9-0.27i$ 、 $Fe_3C$ が $N_2=2.0-0.30i$ であり、ほぼ同じである。

中性のホウ酸塩緩衝液中において純Fe上に生成する不働態皮膜は、 $Fe(OH)_3$ の外層と $\gamma-Fe_2O_3$ の内層から成る2層構造<sup>(11)-(15)</sup>、あるいは $\gamma-Fe_2O_3$ の外層と $Fe_3O_4$ の内層から成る2層構造<sup>(16)-(19)</sup>であると考えられている。もし炭素鋼および $Fe_3C$ 上の不働態皮膜が2層構造であるとすれば、図9および10における還元の段階ⅠおよびⅡは、それぞれ外層および内層の還元過程に対応するものと考えられる。しかしながら、 $Fe_3C$ 上の不働態皮膜がカソード還元によって質的な変化を起こすことなく、外側から逐次除去されるかどうかはまだ明らかではない。カソード還元中に皮膜の組成が変化したり、還元溶解の進行によって皮膜の凹凸が大きくなり、それによって光学定数が変化している可能性もある。したがって、ここでは層構造に関する詳しい検討は行わず、カソード還元を始める前に存在する皮膜、すなわち0.706Vで生成したままの皮膜の厚さと光学定数に注目して、C含有量による違いを比較・検討することにする。

表2に、pH8.45のホウ酸塩緩衝液中、0.706Vで生成した不働態皮膜の厚さ $d$ と光学定数 $N_2$ を比較して示した。表中には10.8ks後の不働態維持電流密度 $i_{pass}$ の値も示してある。 $d$ および $N_2$ 値は皮膜が単層であると仮定して求めたものであるのも、もし皮膜が2層構造であれば外層および内層を含む皮膜全体の平均値を示すことになる。表2において、不働態皮膜の厚さには大きな違いは見られないが、光学定数の実数部 $n_2$ と虚数部 $k_2$ はC含有量によって変化することが分かる。 $Fe_3C$ 上の皮膜の $n_2$ (=2.75)は純Fe上の皮膜の $n_2$ (=2.45)より大きく、亜共析鋼は純Feに、過共析鋼は $Fe_3C$ に類似した $n_2$ 値を有している。また、 $k_2$ 値はC含有量が高いほど小さくなることが分かる。したがって、炭素鋼のフェライトおよびセメンタイト相の上にてできる不働態皮膜の組成や構造などの性状は異なっていると考えられる。

### 3.3 ベントナイト接触水中で亜共析鋼が不働態化しにくい原因

アノード分極曲線の測定結果より、炭素鋼の構成相であるフェライト相(ここで



は純Feで模擬)とセメンタイト相( $\text{Fe}_3\text{C}$ )は、pH8.3~9のベントナイト接触水中においても、同じpHの $\text{NaHCO}_3$ 単独溶液中の場合と同様に不働態化することが分かった。純Feの不働態維持電流には不規則な振動が見られ、 $\text{NaHCO}_3$ 単独溶液中に比べると不働態状態は不安定であるが、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の不働態化特性は $\text{NaHCO}_3$ 単独溶液の場合とほぼ同じである(図1および4参照)。 $\text{NaHCO}_3$ 単独溶液およびホウ酸緩衝液中における $\text{Fe}_3\text{C}$ の不働態維持電流密度は純Feよりも高いことから(図4, 6, 7および表2)、このような溶液中で $\text{Fe}_3\text{C}$ 上に生成する不働態皮膜の耐食性は純Fe上の皮膜より悪いと言える。エリプソメトリ解析の結果も、純Feと $\text{Fe}_3\text{C}$ とは不働態皮膜の性状は異なることを示している。しかしながら、図1で見られるように $\text{Fe}_3\text{C}$ 上の不働態皮膜は $\text{SO}_4^{2-}$ のような侵食性アニオンが存在しても破壊されにくいという特徴がある。したがって、ベントナイト接触水中で亜共析鋼が不働態化しにくい原因をセメンタイト相の存在に求めることはできない。このことはセメンタイト含有量の少ない亜共析鋼の方が、セメンタイト含有量の多い過共析鋼より不働態化しにくいことから推察される。亜共析鋼が不働態化しにくいのは、初析フェライトとパーライト(フェライトとセメンタイトの層状組織)からなる混合組織に原因があると思われる。

図11(a)は、図1の分極曲線に基づいて市販亜共析鋼と、これを構成するフェライトおよびセメンタイト相の分極曲線を模式的に示したものである。亜共析鋼が不働態化せず、電流上昇を示す電位(図11(a)中の点A)では、初析フェライトは活性-不働態遷移状態にあるが、パーライト組織中のセメンタイト相はまだ活性溶解していることになる。このような状態では、図11(b)に模式的に示したように、初析フェライトとパーライト中のセメンタイトとの界面で均一な不働態皮膜ができにくく、この界面付近が硫酸イオンによって侵食され、溶解が進行するのではないかと推定される。pH10の模擬ベントナイト接触水中で孔食が発生する場合にも、このような界面付近の不働態皮膜が破壊されやすいのではないかと考えられる。の起点不純物含有量の多い市販鋼が高純度鋼に比べて不働態化しにくく、かつ脱不働態化しやすいことから、初析フェライト/パーライト界面における不純物の偏析なども、溶解促進の原因となっているものと推察される。なお、亜共析鋼ではCを固溶することによって(最大0.0218%まで)フェライト相自体が不働態化しにくくなっている可能性もある。したがって、亜共析鋼が不働態化しにくい原因を明らかにするためには、アノード溶解の起点、フェライト相のアノード分極挙動に及ぼすC固溶量の影響、およびフェライト/パーライト界面での不純物の偏析状態などを調べることも重要であり、これらについては今後さらに検討する必要がある。

#### 4. 結 論

- (1) pH8.3および9の模擬ベントナイト接触水( $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液)中で純Feと $\text{Fe}_3\text{C}$ は不働態化するが、亜共析鋼(0.12%C)および過共析鋼(1.16%C)は不働態化しない。市販の亜共析鋼は最も不働態化しにくい。
- (2) pH10の模擬ベントナイト接触水中では、市販の亜共析鋼には孔食が生じ、高純度亜共析鋼には再不働態化性ピットが発生するが、純Fe、 $\text{Fe}_3\text{C}$ および過共析鋼には局部腐食は起こらない。
- (3) pH8-10の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中では純Fe、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、亜共析鋼、および過共析鋼のいずれも不働態化しない。
- (4) pH8.3および9の $\text{NaHCO}_3$ 溶液中ではすべての試料が不働態化する。この時の臨界不働態化電流密度は市販0.12%C鋼が最も大きく、不働態維持電流密度はC含有量が高いほど大きくなる。
- (5) pH8.45のホウ酸塩緩衝液中で生成する不働態皮膜の厚さはC含有量によらずほぼ同じである。純Feと $\text{Fe}_3\text{C}$ の不働態皮膜の光学定数 $N_2$ は異なっている。炭素鋼の不働態皮膜の光学定数は純Feと $\text{Fe}_3\text{C}$ の中間の値になり、亜共析鋼の $N_2$ は純鉄の値に近く、また過共析鋼の $N_2$ は $\text{Fe}_3\text{C}$ の値に近い。

#### [参考文献]

- (1) 大場和博、原 信義、杉本克久、本田 明、石川博久：第40回腐食防食討論会講演集, p.235 (1993).
- (2) D.N.Staicopolus : *J.Electrochem.Soc.*, **110**, 1121(1963).
- (3) Z.A.Foroulis and H.H.Uhlig : *J.Electrochem.Soc.*, **111**, 522(1964).
- (4) H.J.Cleary and N.D.Greene : *Corros. Sci.*, **7**, 821(1967).
- (5) H.J.Cleary and N.D.Greene : *Corros. Sci.*, **9**, 3(1969).
- (6) F.N.Speller, "Corrosion, Causes and Prevention", McGraw-Hill, p.58, 1951.
- (7) "Corrosion Handbook", Ed. by H.H.Uhlig, John Wiley and Sons, p.452, 1948.
- (8) 佐々木康雄、寺門一馬、柴田雅博、油井三和、石川博久：第36回粘土科学討論会要旨集, p.116.
- (9) W.-K.Paik and J. O'M. Bockris : *Surf. Sci.*, **28**, 61(1971).
- (10) 西村六郎、工藤清勝、佐藤教男：電気化学, **44**, 198(1976).
- (11) N.Sato, K.Kudo and T.Noda : *Electrochim. Acta*, **19**, 471(1974).

- (12) 野田哲二、工藤清勝、佐藤教男：日本金属学会誌, **37**, 951(1973).
- (13) 西村六郎、工藤清勝、佐藤教男：日本金属学会誌, **40**, 118(1976).
- (14) 杉本克久、松田史郎、一色 実、井垣謙三：日本金属学会誌, **46**, 155(1982).
- (15) 西村六郎、佐藤教男：日本金属学会誌, **47**, 1086(1983).
- (16) M.Nagayama and M.Cohen : *J.Electrochem.Soc.*, **109**, 781(1962).
- (17) M.Nagayama and M.Cohen : *J.Electrochem.Soc.*, **110**, 670(1963).
- (18) S.Haruyama and T.Tsuru : *Corros. Sci.*, **13**, 275(1973).
- (19) T.Tsuru and S.Haruyama : *Corros. Sci.*, **16**, 275(1976).

表1 試料の主要な不純物の含有量(mass%)と熱処理条件

Specimen	Si	Mn	P	S	Heat-treatment
Commercial 0.12%C steel	0.15	0.65	0.02	0.04	Mill annealed
High purity 0.12%C steel	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	1193K, 3.6ks → FC
High purity 1.16%C steel	<0.01	0.03	0.002	0.004	1213K, 3.6ks → FC
Pure Fe (ferrite)	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	1223K, 3.6ks → FC
Fe <sub>3</sub> C (cementite)	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	As-cast

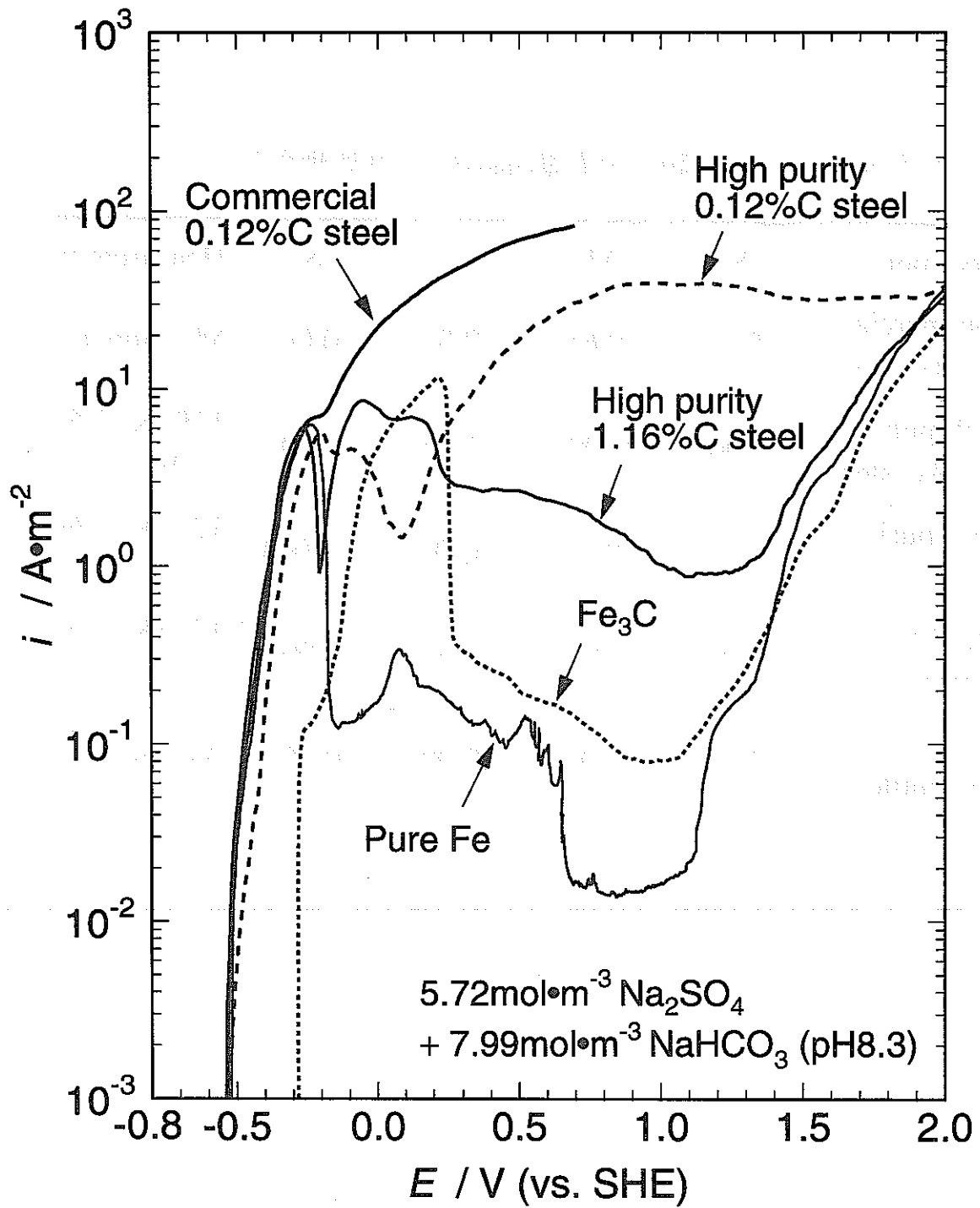


図1 pH8.3の模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼、純Feおよび $\text{Fe}_3\text{C}$ のアノード分極曲線。

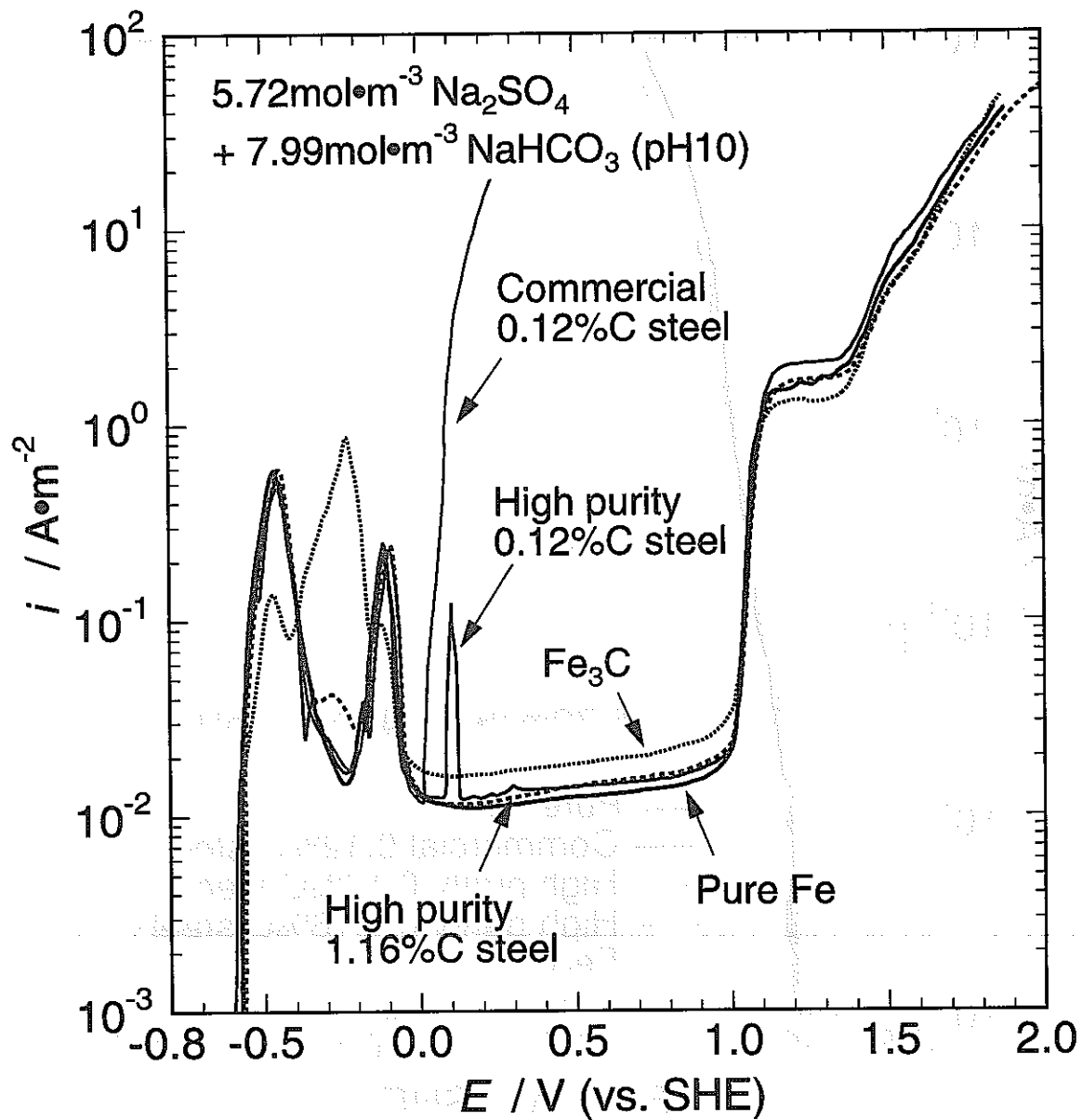


図2 pH 10の模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼、純Feおよび  $\text{Fe}_3\text{C}$  のアノード分極曲線。

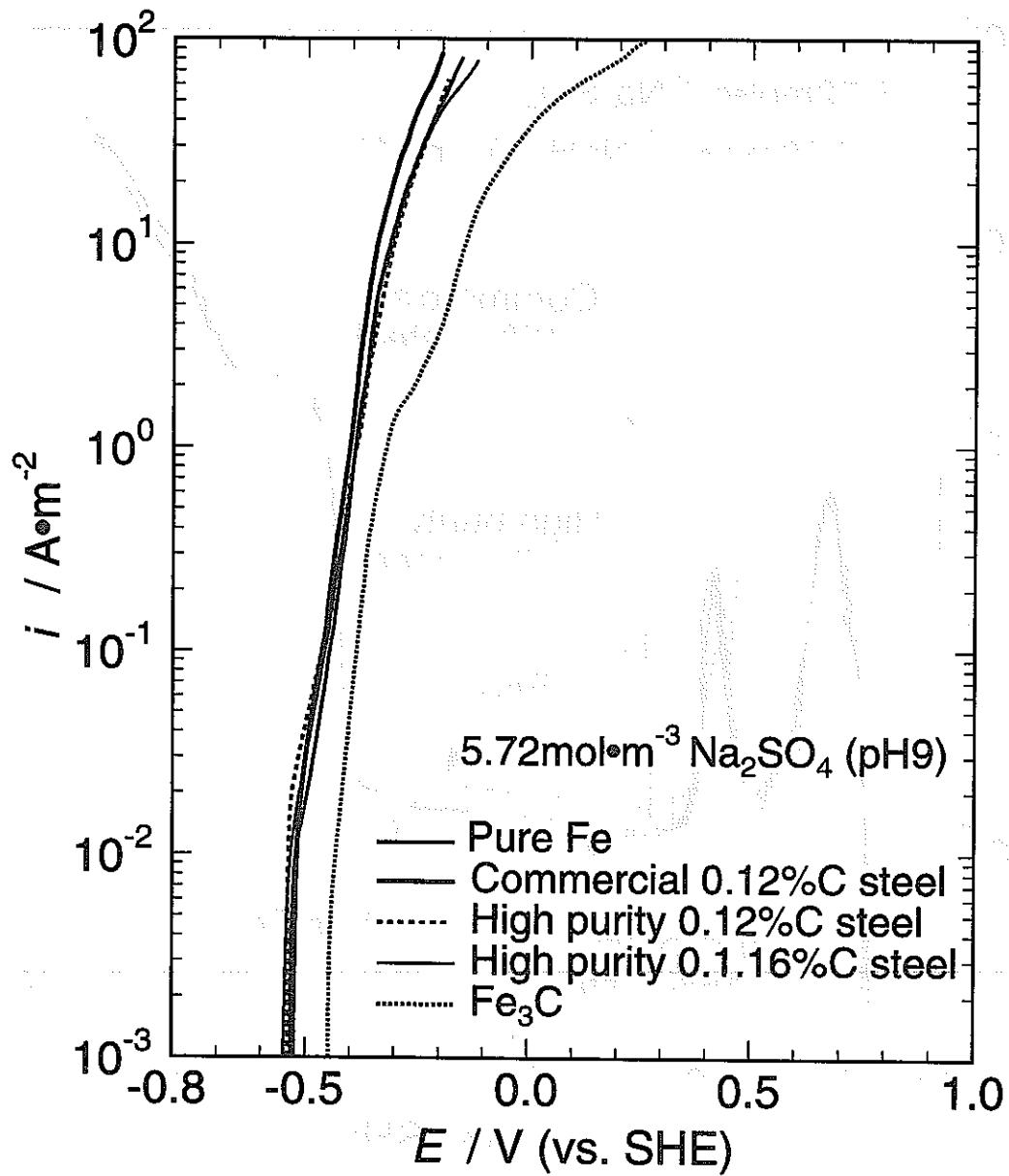


図3 pH9の5.72 mol·m<sup>-3</sup>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中における炭素鋼、純Fe およびFe<sub>3</sub>Cのアノード分極曲線。

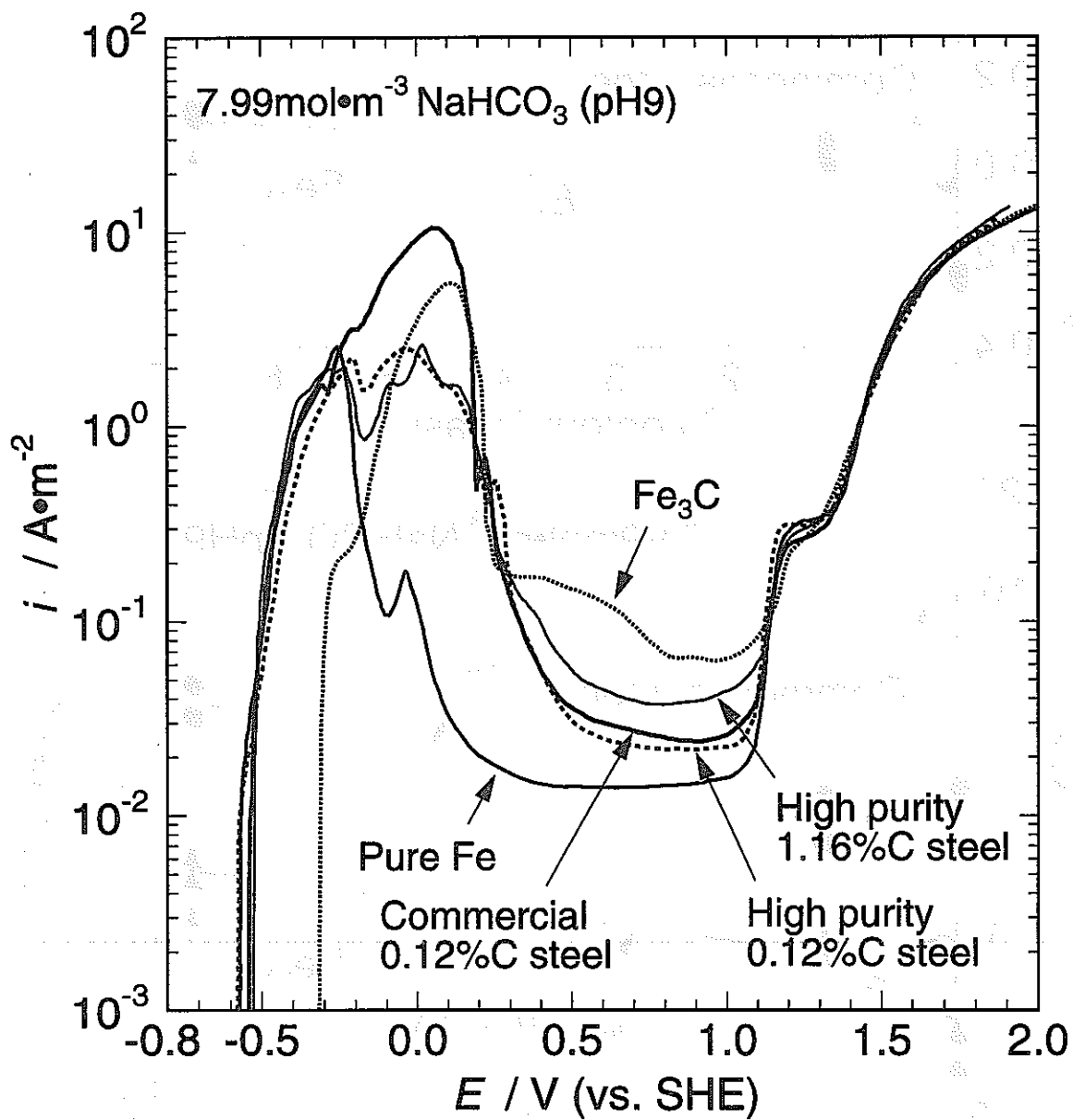


図4 pH9の7.99 mol·m<sup>-3</sup>NaHCO<sub>3</sub>溶液中における炭素鋼、純FeおよびFe<sub>3</sub>Cのアノード分極曲線。



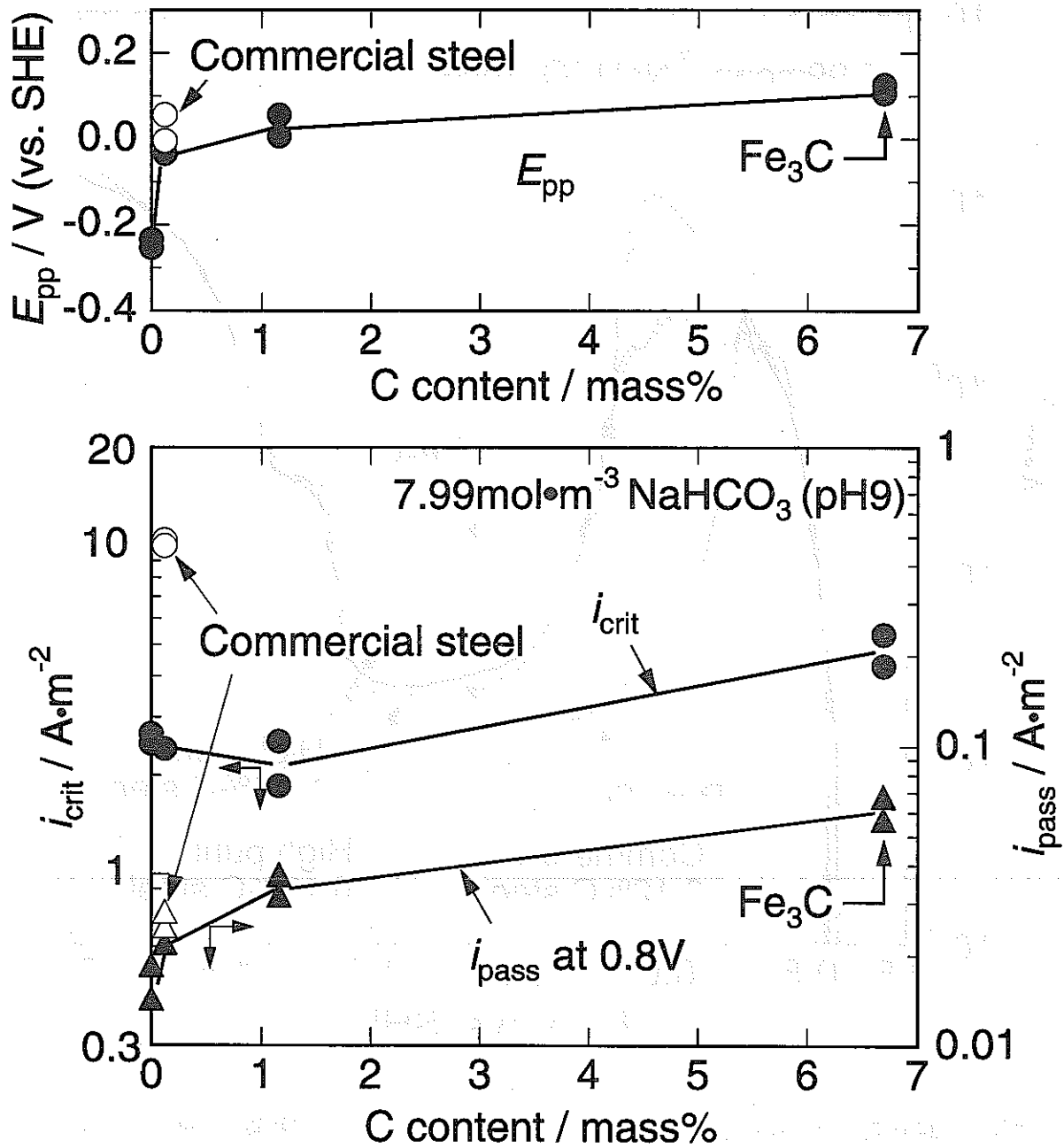


図5 pH9の $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ 溶液中における不働態化開始電位 $E_{pp}$ 、臨界不働態化電流密度 $i_{crit}$ 、および不働態維持電流密度 $i_{pass}$ のC含有量による変化。

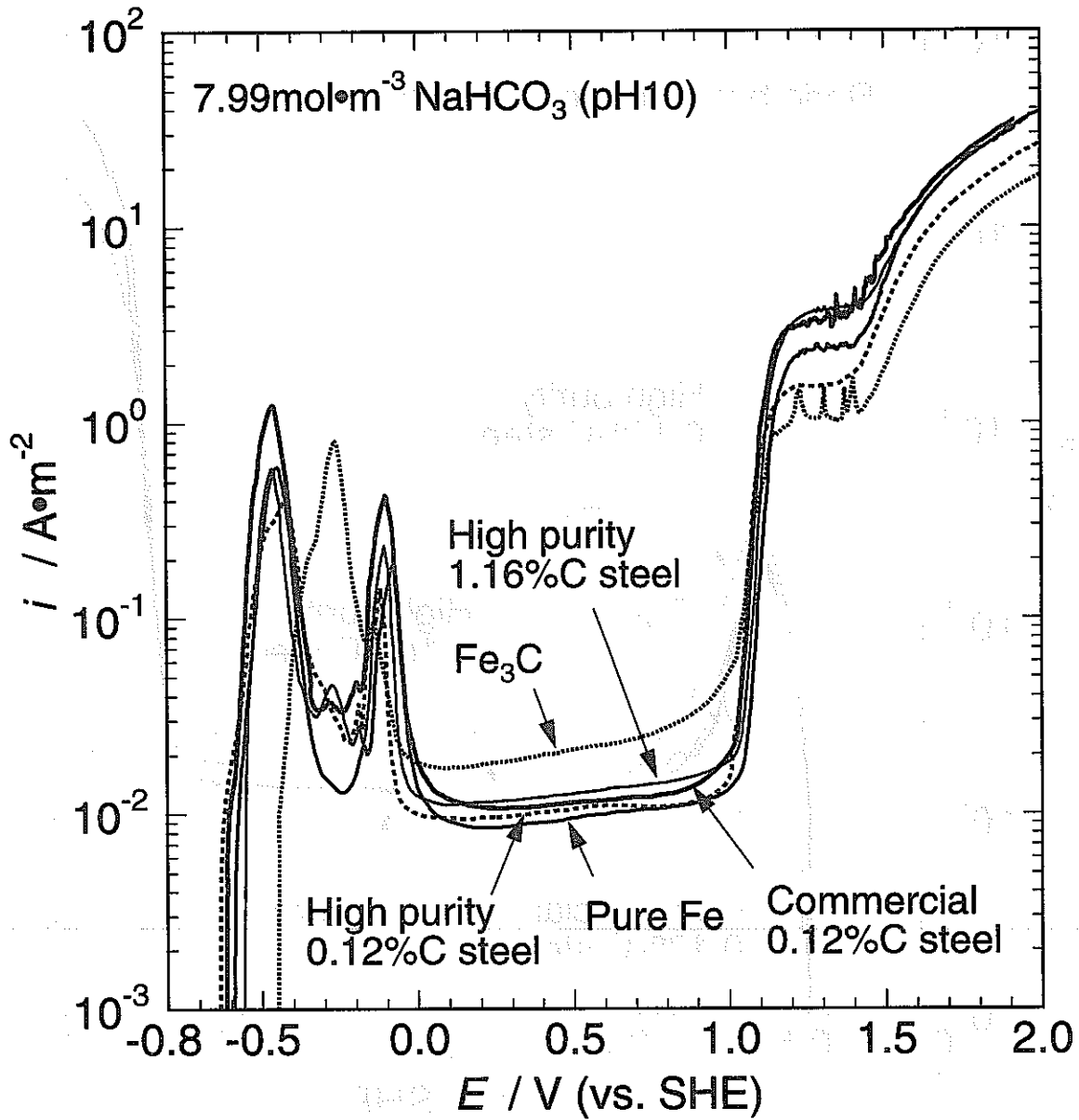


図6 pH10の7.99 mol·m<sup>-3</sup>NaHCO<sub>3</sub>溶液中における炭素鋼、純FeおよびFe<sub>3</sub>Cのアノード分極曲線。

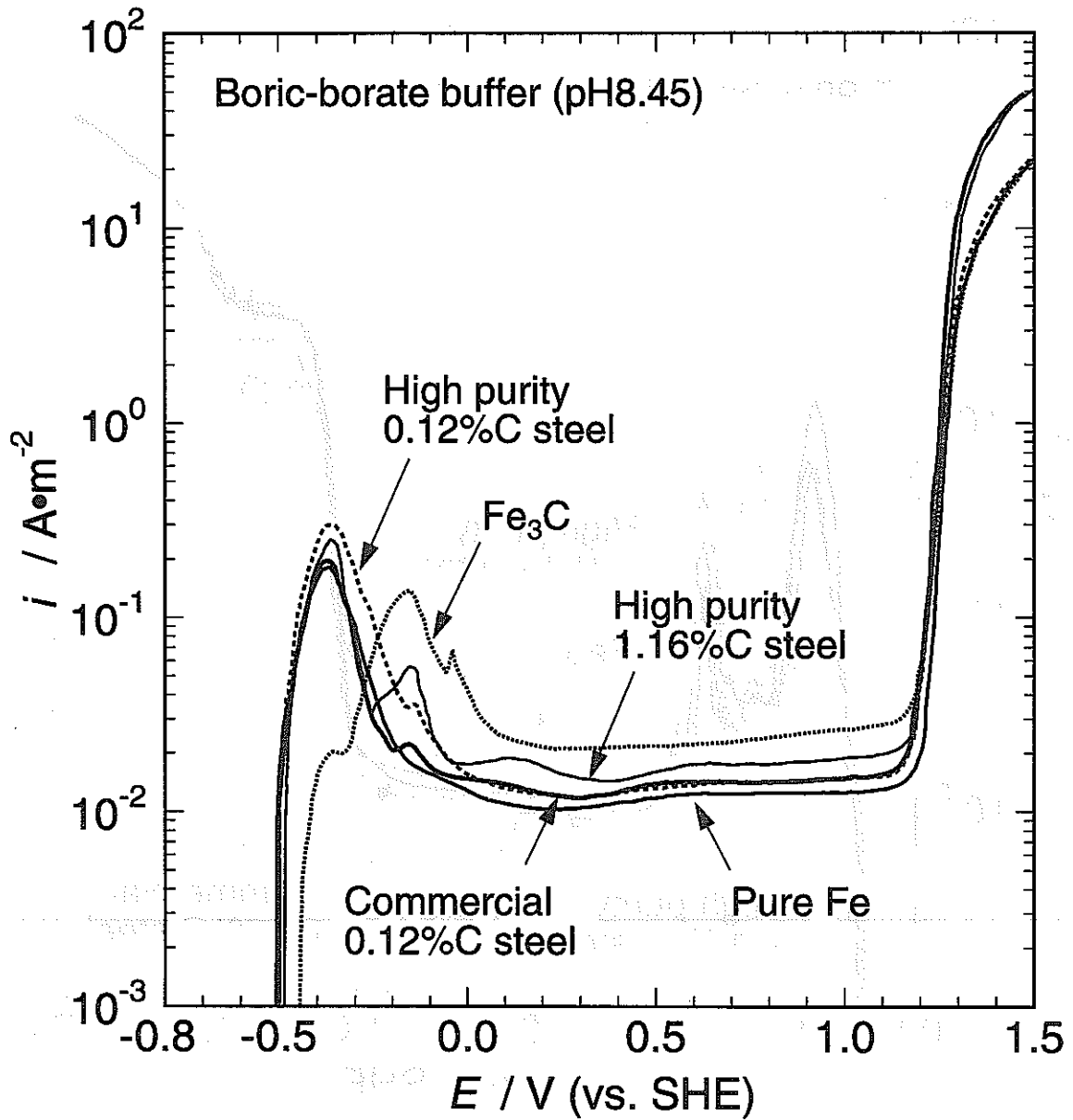


図7 pH8.45のホウ酸塩緩衝液中における炭素鋼、純Feおよび $\text{Fe}_3\text{C}$ のアノード分極曲線。

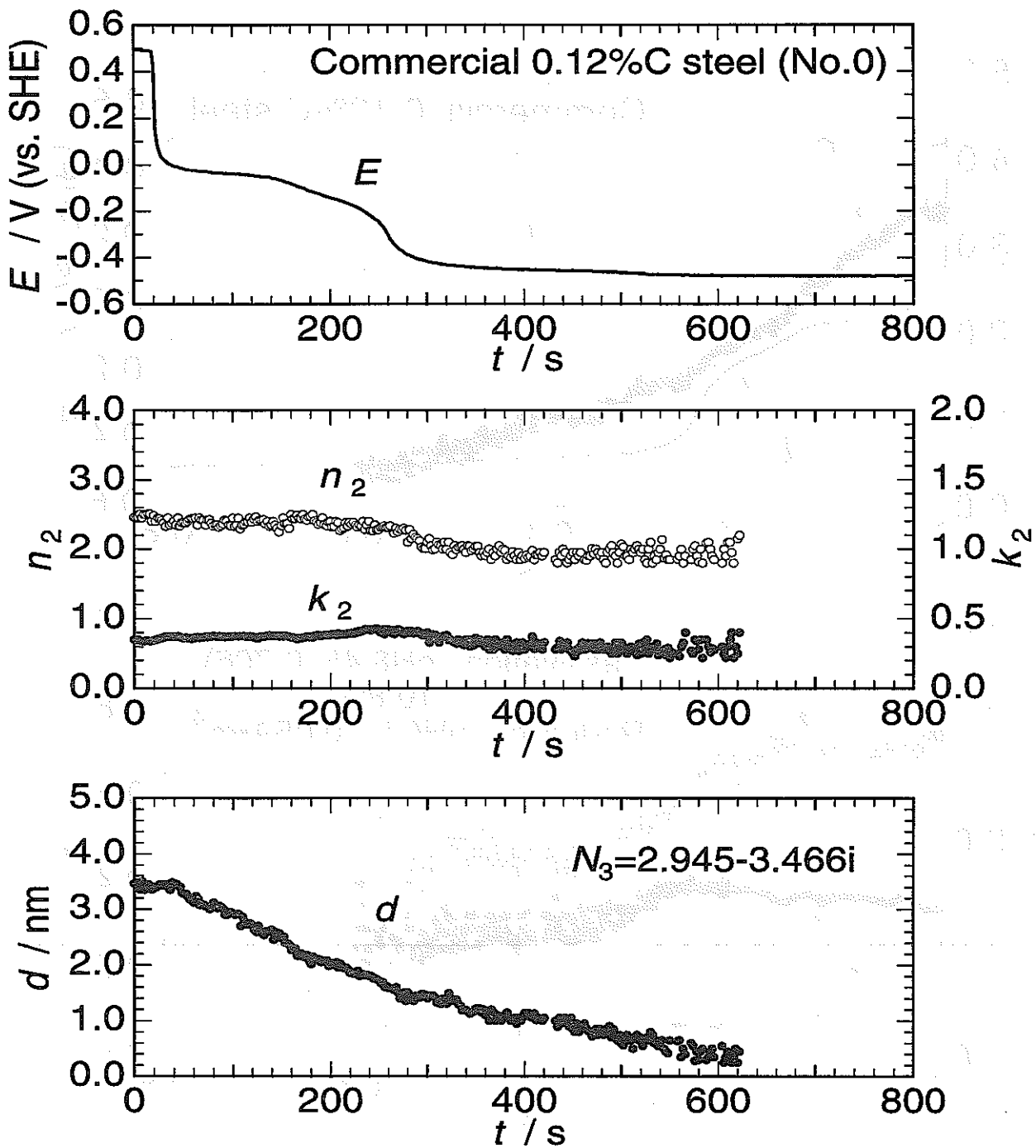


図8 不働態化処理した市販亜共析鋼を定電流カソード還元した時の電位 $E$  エリプソメータ値( $\Delta$ ,  $\Psi$ )および平均反射光強度 $I_0R$ の時間変化。

不働態化処理：pH8.45ホウ酸緩衝液中，0.706V，10.8ks。

カソード還元：pH6.5ホウ酸緩衝液中， $-0.05\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

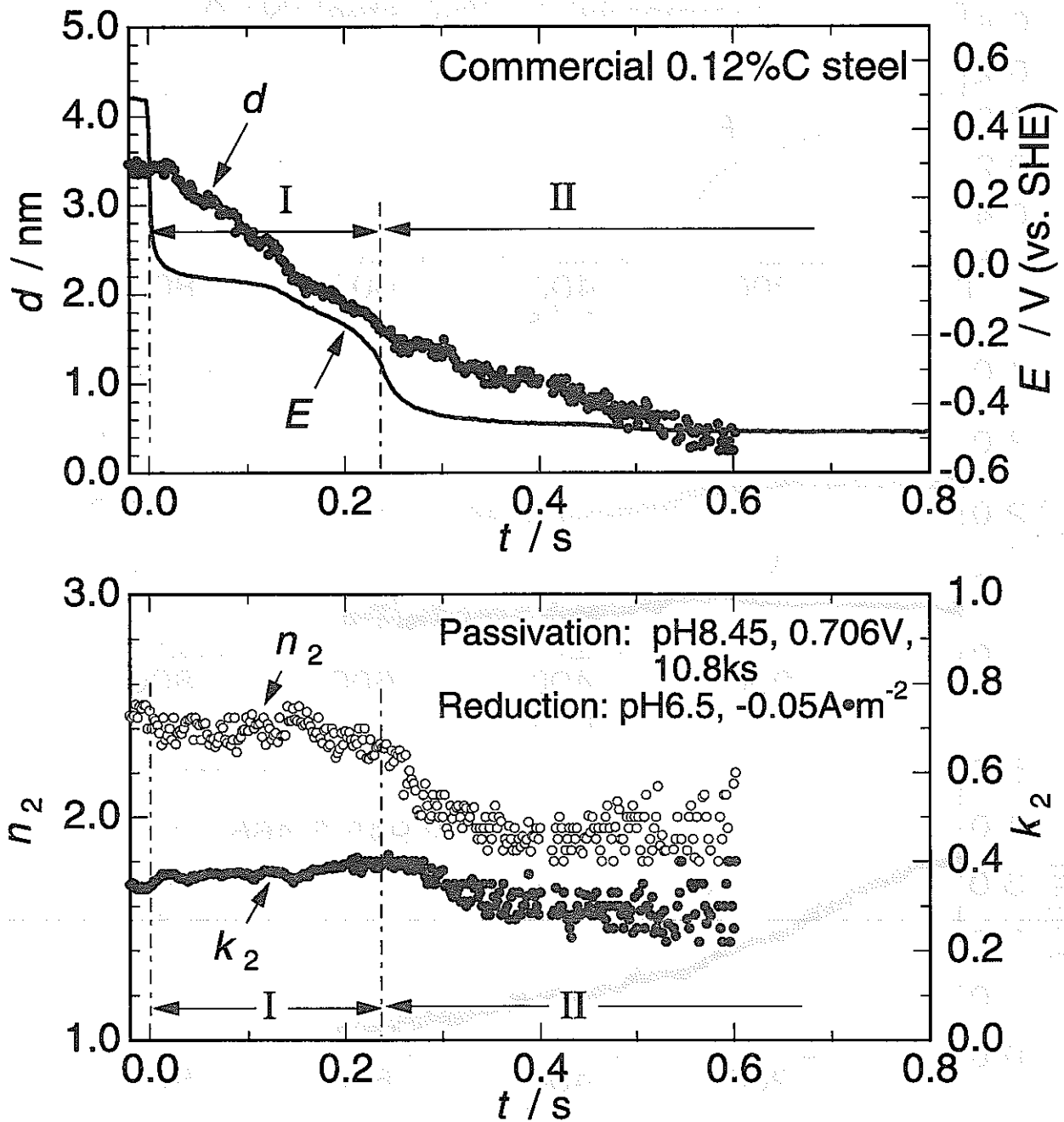


図9 市販亜共析鋼の不働態皮膜を定電流カソード還元した時の膜厚 $d$ と光学定数 $N_2 = n_2 - k_2i$ の変化。

不働態化処理：pH8.45ホウ酸緩衝液中，0.706V，10.8ks。

カソード還元：pH6.5ホウ酸緩衝液中， $-0.05\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

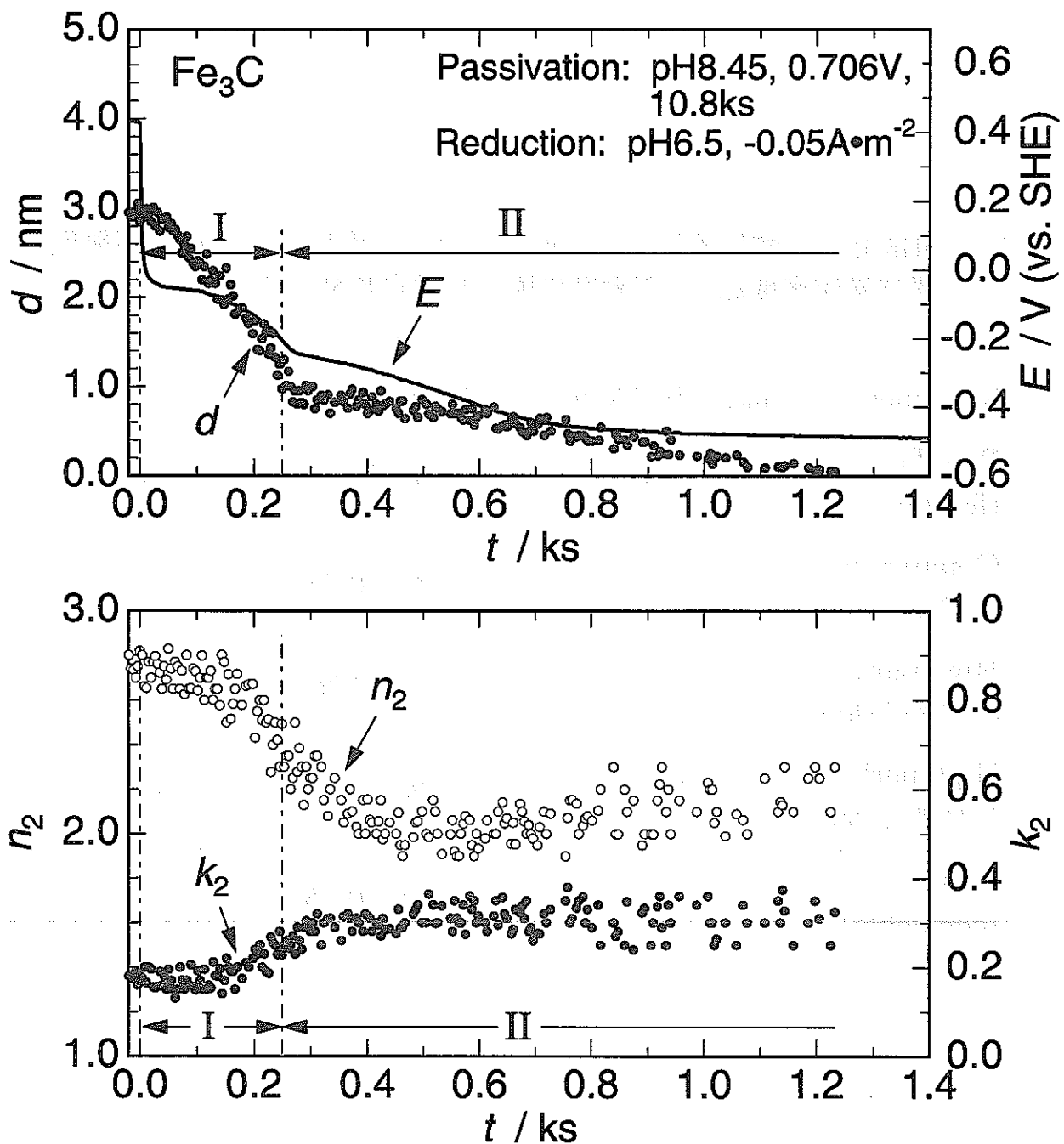


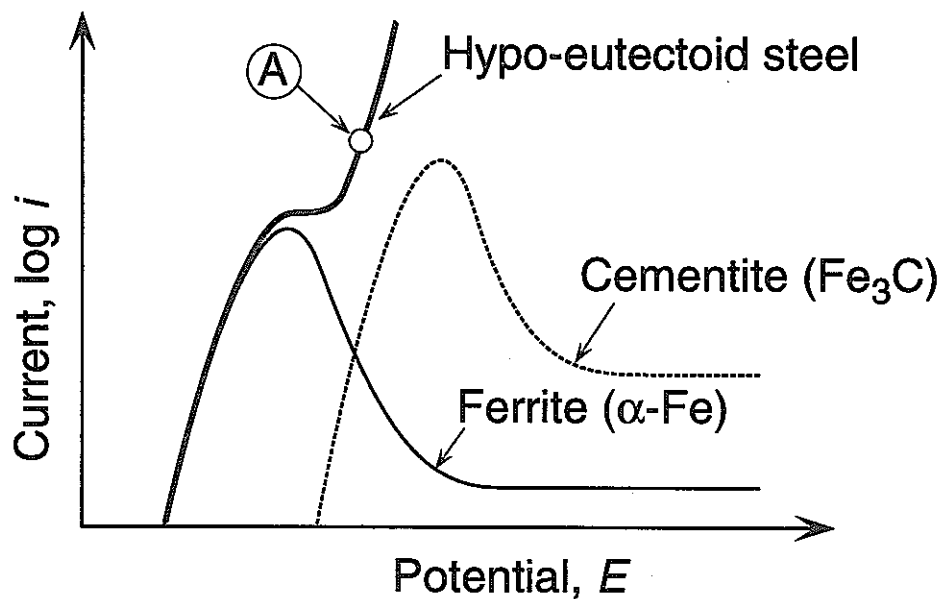
図10  $\text{Fe}_3\text{C}$ の不動態皮膜を定電流カソード還元した時の膜厚 $d$ と光学定数  $N_2=n_2-k_2i$ の変化。

不動態化处理：pH8.45ホウ酸緩衝液中，0.706V，10.8ks。

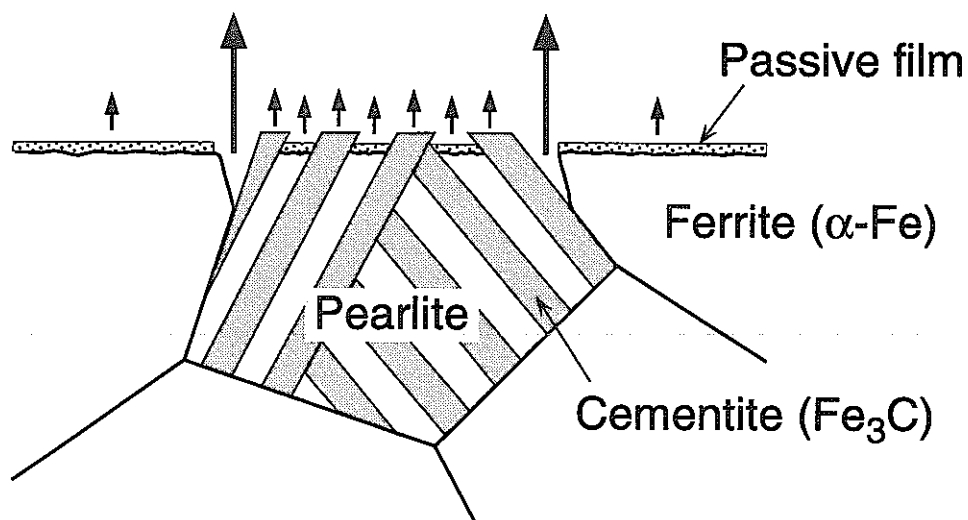
カソード還元：pH6.5ホウ酸緩衝液中， $-0.05\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

表2 pH8.45ホウ酸緩衝液中、0.706Vで10.8ks不働態化した後の不働態維持電流密度 $i_{\text{pass}}$ と不働態皮膜の光学定数 $N_2$ および厚さ $d$ 。

Specimen	$i_{\text{pass}} / 10^{-4} \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$N_2 (=n_2 - k_2i)$	$d / \text{nm}$
Pure Fe (ferrite)	2.0	2.45 - 0.35i	3.4
Commercial 0.12%C steel	2.5	2.40 - 0.25i	3.7
High purity 0.12%C steel	2.2	2.50 - 0.20i	3.3
High purity 1.16%C steel	3.9	2.70 - 0.20i	3.1
Fe <sub>3</sub> C (cementite)	5.4	2.75 - 0.15i	2.9



(a) Schematic of anodic polarization curves



(b) Model for dissolution at point A in anodic polarization curve

図11 模擬ベントナイト接触水(pH8.3)中における亜共析鋼のアノード分極曲線(a)と溶解モデル(b)の模式図。



# 脱気した中性水溶液中における電析鉄薄膜の腐食挙動

北海道大学工学部 瀬尾眞浩、吉田健吾、野田和彦

## 1. 緒言

炭素鋼はステンレス鋼およびチタン等のような高耐食性材料ではないが、腐食が比較的均一におこり、腐食しろの計算が可能であること、および機械的性質や加工性に問題がないことから高レベル放射廃棄物の地層処分におけるオーバーバック材料の候補に挙げられている。地下に埋設されたオーバーバックは圧縮ベントナイト層（緩衝材）のバリアに取り囲まれ、地下水とは遮蔽された状態にあるが、そのうち、地下水はベントナイト層にしみ最終的にオーバーバック表面に到達する。

炭素鋼をオーバーバックとして想定した場合、埋設初期には、炭素鋼の腐食はベントナイト層に残留した酸素の還元反応により進行する。しかし、ベントナイト層の残留酸素は炭素鋼の腐食により完全に消費されてしまい、オーバーバックの置かれている環境は還元性雰囲気となり、それ以降、炭素鋼の腐食は還元性雰囲気で行われる。したがって、還元性雰囲気における炭素鋼の腐食速度の測定および腐食機構の解明はオーバーバック候補材としての炭素鋼の腐食寿命を予測し、環境安定性を評価する上に重要である。

ベントナイト層にしみこんだ地下水は中性から弱アルカリ性になる<sup>1)</sup>。酸性水溶液中における鉄の腐食については数多くの研究があり、腐食速度および腐食機構について数多くの知見が得られている。しかし、還元性雰囲気の中性水溶液中における鉄の腐食に関する研究は、腐食速度が小さく測定が困難であること、これまで小さな腐食速度を測定する必要性がなかったこと等により余りおこなわれていない。

最近、水晶振動微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance : QCM) がわずかな質量変化を測定する手法として注目されており、金属薄膜の微小腐食の研究に適用されている<sup>2)</sup>。QCMは水晶振動子の共振周波数変化から金属薄膜の質量変化をナノグラムオーダーの感度で検出する手法である。特に、水溶液腐食においてはQCMと電気化学測定を組み合わせたEQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)が適用できる。しかし、QCMの欠点は、QCMをバルク金属に適用できない点である。したがって、QCMを金属の腐食研究に用いる場合には、薄膜とバルク金属の腐食挙動の違いに充分注意しなければならない。

一昨年度（平成4年度）は還元性雰囲気における炭素鋼の腐食に関する基礎的知見を得る目的で、脱気した中性ホウ酸塩水溶液中における電析鉄薄膜の腐食挙動をEQCMにより調べた結果について報告した。今年度は、電解質イオンの異なる水溶液中における電析鉄薄膜の腐食挙動をEQCMにより調べた。さらに、電析鉄薄膜とバルク鉄の腐食速度の違いを溶液に溶出した鉄量のICP発光分析より調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1. EQCM

EQCMの実験には、平成4年度に報告したものと同一の発振回路を内蔵した市販のQCMセンサーヘッド (TPS 500, Maxtek Inc.)を用いた。このセンサーヘッドには共振周波数 5 MHz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。この水晶振動子の質量感度は、Sauerbreyの式<sup>3)</sup>より $1.77 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ である。鉄の電析には20 °C, pH 2.0の0.9 M  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用い、水晶振動子の片面の金電極 (表面積: 0.50  $\text{cm}^2$ )上に $4 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度で鉄を約200 nm電析した。

### 2.2. 電解質水溶液

電析鉄薄膜の腐食実験に用いた電解質水溶液は以下のとおりである。

- 1) pH 6.48 ホウ酸塩水溶液 ( $0.292 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 2 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )
- 2)  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ を含むpH6.42 ホウ酸塩水溶液
- 3)  $0.5 \text{ M NaCl}$ を含むpH 6.0 ホウ酸塩水溶液
- 4) pH 6.48 リン酸塩水溶液 ( $0.192 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 0.108 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ )
- 5) pH 6.48 炭酸塩水溶液 ( $0.3 \text{ M NaHCO}_3 + 5.5 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ )

これらの電解質水溶液を実験前および実験中、超高純度窒素ガスで充分脱気し還元性雰囲気にした。

### 2.3. 自然浸漬および定電流分極実験

種々の電解質水溶液に自然浸漬した電析鉄薄膜の腐食に伴う質量変化をEQCMにより測定した。腐食生成物の析出を極力避けるため、電解質溶液を $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流速で循環させた。上記溶液1), 5)については、静止した場合についても実験をおこなった。まず、表面の空気酸化皮膜を取り除くため、上記溶液1), 4), 5)中、 $5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度でカソード還元した後、所定の溶液にとり換え、自然浸漬実験をおこなった。また、アノード方向およびカソード方向に、それぞれ一定の外部電流を流し、定電流分極をおこなった。自然浸漬および定電流分極下における鉄薄膜の質量変化にともなう水晶振動子の共振周波数変化を周波数カウンターで計測し、パーソナルコンピュータ(PC)に記録した。なお、自然浸漬および定電流分極実験は、いずれも溶液温度を $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ に保持しておこなった。

### 2.4. 溶出鉄量のICP発光分析

ICP発光分析による溶出鉄量の測定には、金箔 (表面積:  $1.28 \text{ cm}^2$ )上に電析した鉄薄膜および純度99.9%以上の鉄板 (表面積:  $2.00 \text{ cm}^2$ )を用いた。鉄板については、粒度の異なるエメリー紙で順次湿式研磨し、さらに、粒度 $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナで最終バフ研磨後、アセトンで超音波洗浄することにより表面を調整した。あらかじめ、超高純度窒素ガスで脱気した電気化学セルに試料を設置した後、 $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ の溶液

1), 4), 5)を導入し、表面の空気酸化皮膜を定電流カソード還元してから、一定浸漬時間ごとに溶液全体をセル外にとりだし、再び新しいものに取り替える操作を繰り返した。一定浸漬時間ごとにとりだした溶液に含まれる溶出鉄量をICP発光分析により測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 自然浸漬下での鉄薄膜の腐食挙動

図 1 および図 2 に、それぞれ、溶液 1), 5) に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化を示した。いずれの場合も、質量は時間に対して直線的に減少する。直線の勾配より自然浸漬における鉄薄膜の腐食速度を求めることができる。いずれの溶液においても静止よりも循環(150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)のほうが、腐食速度が大きくなる。しかし、溶液 1) では、鉄薄膜の腐食電位は溶液を循環することにより卑にシフトするが、溶液 5) では、逆に貴にシフトしている。このことは、溶液を循環することにより溶液 1) では、アノード反応がカソード反応より優勢に促進され、溶液 5) では、逆にカソード反応が優勢に促進されることを示唆する。

図 3 に循環溶液 1), 2), 3) に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化を示した。ホウ酸塩水溶液に含まれる塩化物イオン濃度が高くなるにつれて、腐食速度は大きくなる。腐食電位が塩化物イオンの添加により貴にシフトすることから、見かけ上塩化物イオンがカソード反応を優勢に促進するように思われるが、これは、むしろ溶液 pH の低下 (H<sup>+</sup>イオン濃度の増加) によるものであろう。溶液 2) に比べ、塩化物イオン濃度が高い溶液 3) において、腐食電位が卑にシフトすることから、塩化物イオン自身はアノード反応を促進することが示唆される。

図 4 に循環溶液 1), 4), 5) における腐食速度の相違を示した。以上、同じ pH であっても、溶液中の電解質アニオンの種類によって自然浸漬における鉄薄膜の腐食速度が大きく異なることがわかる。これらの結果をまとめたのが表 1 である。なお、表 1 には腐食速度をそれぞれ、質量減少速度  $d(\Delta m) / dt$  (g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)、電流密度  $i$  (A cm<sup>-2</sup>)、肉厚減少速度  $dL / dt$  (mm y<sup>-1</sup>) で表してある。 $d(\Delta m) / dt$  から  $i$  への換算には、自然浸漬における鉄薄膜の質量減少が、すべて、鉄のアノード溶解反応 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e^{-}$ ) によるものとした。なお、鉄のアノード溶解反応にカップルする水素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ ) にかかわる質量変化の寄与は水素が軽い元素であることから無視できるとした。また、 $d(\Delta m) / dt$  から  $dL / dt$  への換算には、鉄薄膜の密度としてバルク鉄の密度を用いた。

#### 3.2. 鉄薄膜の定電流分極挙動

図 5, 6, 7 に循環溶液 1), 3), 4) 中で定電流分極をおこなった鉄薄膜の質量および電位の経時変化を示した。いずれの溶液においても、質量減少速度がアノード電流密度の増加とともに増加し、逆に、カソード電流密度の増加とともに減少することがわかる。定電流分極下で、鉄のアノード溶解電流密度を  $i_a (> 0)$ 、水素発生カソード

電流密度を  $i_c (< 0)$  とすれば、外部電流密度  $i_g$  は式(1)で与えられる。

$$i_g = i_a + i_c \quad (1)$$

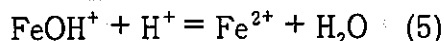
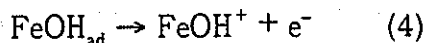
さらに、 $i_a$  と質量減少速度  $d(\Delta m) / dt$  との間に式(2)の関係が成立する。

$$i_a = (2F / M) \times d(\Delta m) / dt \quad (2)$$

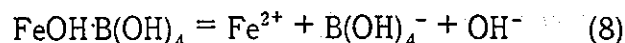
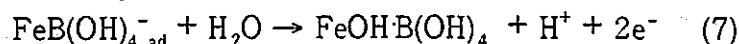
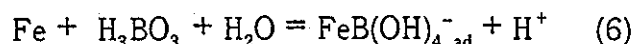
ここで、 $M$  は鉄の原子量、 $F$  はFaraday 定数である。 $i_g$  および  $d(\Delta m) / dt$  は既知であるので、式(1)、(2)より分極電位の関数として、 $i_a$  と  $i_c$  を分離して求めることができる。図 8, 9 に、このようにして分離した  $i_a$  および  $i_c$  を分極電位の関数として示した。なお、溶液 1) については、溶液の電気伝導度が  $2.52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と非常に低いため、電流遮断法を用いて溶液中の  $iR$  による電位降下分の補正をおこなった。図 10, 11 は  $i_a$  および  $i_c$  の Tafel プロットである。Tafel プロットの直線の勾配から、鉄のアノード溶解機構および水素発生機構についての知見が得られる。溶液 1) では、腐食電位近傍で、 $i_a$  および  $i_c$  の Tafel プロットの直線に折れ曲がりが見られるが、溶液 3), 4) では、ほぼ、一本の直線となる。ところで、溶液 3) で、 $-0.50 \text{ V (SHE)}$  より貴の分極電位領域における  $i_c$  の直線から上方へのずれは、反応機構の本質的な違いよりは、 $i_a$  が  $i_g$  に近づくことによる測定誤差が主たる原因であろう。表 2 に各溶液における、 $i_a$  の Tafel 勾配  $b_a$  (mV per decade) および  $i_c$  の Tafel 勾配  $b_c$  (mV per decade) をまとめて示した。

### 3.3. 鉄薄膜の腐食機構

表 2 の Tafel 勾配  $b_a$  および  $b_c$  より鉄薄膜のアノード溶解機構および水素発生機構について考察をおこなう。溶液 4) は  $b_a = 44 \text{ mV per decade}$  の値を持つところから、溶液 4) 中における鉄薄膜のアノード溶解反応は以下に示される Bockris 機構<sup>4)</sup> ( $b_a = 40 \text{ mV per decade}$ ) で進行するであろう。

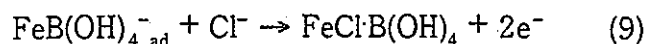


ここで、 $\text{FeOH}_{\text{ad}}$  は吸着中間体であり、式(4)の反応が律速段階である。溶液 1) は、 $-0.50 \text{ V (SHE)}$  より卑の電位で  $b_a = 64 \text{ mV per decade}$  の値を持ち、 $b_a = 60 \text{ mV per decade}$  に近いところから、つぎのような反応機構が推測される。

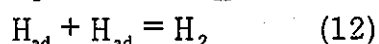
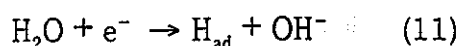


ここで、 $\text{FeB}(\text{OH})_{4\text{ad}}^-$  は吸着中間体(鉄-ホウ酸塩錯イオン)であり、式(7)の反応が律速段階である。一方、 $-0.50 \text{ V (SHE)}$  より貴の電位領域で溶液 1) は  $b_a = 154 \text{ mV per decade}$  の非常に大きな値を持つ。 $b_a$  の大きな値については、溶液を循環しているものの、 $-0.50 \text{ V}$  より貴の電位では、式(7)の反応が速く進むため、律速段階が式(7)から式(8)の反応にうつり、表面に腐食生成物として  $\text{FeOH}^+\text{B}(\text{OH})_4$  が析出するためであろう。なお、以前の研究において自然浸漬電位からわずかにアノード

に分極した鉄試料表面にホウ素の存在がオージェ電子分光法で確認されており<sup>5)</sup>、上記の推察を支持する。ところで、溶液 3) は  $b_a = 60$  mV per decade の値を持ち、式 (6) から式 (8) の反応機構で説明可能であるが、高濃度の塩化物イオンを含むところから、式 (7) および式 (8) の反応の代わりに次式を考えたほうが妥当であろう。



次に、 $b_c$  の値より水素発生機構について考察する。これまで、種々の金属上での水素発生反応に関して数多くの研究がある。通常、酸性水溶液中における鉄上の水素発生反応において、 $b_c = 120$  mV per decade であることが知られている<sup>6)</sup>。溶液 4) は  $b_c = 120$  mV per decade の値を持つことから、次の反応機構で水素発生反応が進行するものと考えられる。



ここで、式 (11) の反応が律速段階である。しかし、溶液 1) および 3) では、 $b_c = 190$  mV per decade および  $b_c = 180$  mV per decade の値を持つ。水素発生反応で、 $b_c > 120$  mV per decade は、式 (11) の電気化学 (電荷移行) 反応の対称因子  $\beta$  の変化を除いては、現在のところ説明が不可能である。電荷移行反応の対称因子として、通常、 $\beta = 0.5$  が用いられている。しかし、絶対反応速度論における電荷移行反応の活性錯合体のエネルギー状態によっては、必ずしも、 $\beta = 0.5$  とは限らない。溶液 1), 3) では、アノード溶解反応の吸着中間体として  $\text{FeB(OH)}_4^-$  の存在を予測している。もし、 $\text{FeB(OH)}_4^-$  のような吸着中間体が式 (11) の反応のポテンシャルエネルギー vs. 反応座標曲線に影響を与え、0.5 より小さな  $\beta (= 0.32)$  の値をとるとすれば、 $b_c = 190$  mV per decade を説明することができるであろう。

### 3.4. 鉄薄膜とバルク鉄との腐食速度の相違

図 12 は溶液 1), 4) に自然浸漬した鉄薄膜およびバルク鉄から溶出した鉄質量 ( $\Delta m$ ) の ICP 発光分析結果である。溶出鉄質量は時間とともに直線的に増加し、直線の勾配から腐食速度を求めることができる。鉄薄膜の腐食速度は溶液 4) が溶液 1) に比べて大きく、EQCM の結果と一致する。しかし、静止溶液における鉄薄膜の腐食速度は ICP 発光分析結果と EQCM 結果とで、必ずしも同一ではない。これは、比容積 (溶液の容積 / 試料表面積) の違い、および ICP 発光分析で溶液採取の際、溶液が流動するためであろう。バルク鉄の腐食速度も鉄薄膜と同様、溶液 1) < 4) となるが、バルク鉄の腐食速度は鉄薄膜のそれに比べて小さい。表 3 に ICP 発光分析から得られる鉄薄膜およびバルク鉄の腐食速度をまとめて示した。

鉄薄膜とバルク鉄との腐食速度の相違に影響をおよぼす因子として、表面粗度、不純物濃度、結晶性、結晶粒のサイズが挙げられる。以前の鉄薄膜の深さ方向のオージェ分析結果からは、検出限界内 (0.1%) で S, N, O, C の不純物は検出されていない<sup>7)</sup>。通常、電析金属薄膜はバルク金属に比べて、多孔質、無定形、微結晶、低密度

である。鉄薄膜とバルク鉄との腐食速度の相違は、主に、表面粗度、結晶粒の違いによるものと推察される。最近、パリ大学のKeddaniは電析鉄薄膜を真空中、450℃でアニールすることにより純バルク鉄に一致する腐食速度を得ている<sup>8)</sup>。

ところで、ICP発光分析から得られるバルク鉄の腐食速度は0.1から0.2 mm y<sup>-1</sup>であり、通常、還元性雰囲気（あるいは海水）に長期間設置された炭素鋼の平均腐食速度（0.01 mm y<sup>-1</sup>）に比べて1オーダー大きい値である。ICP発光分析実験においては、裸の鉄表面からスタートしており、厚い腐食生成物で覆われた炭素鋼とでは、鉄表面の腐食環境は異なっている。今後、還元性雰囲気に長期間保持した鉄の腐食速度の測定が必要である。本報告で、特に留意すべきは、鉄表面を覆っている厚い腐食生成物が表面から剥離した場合、剥離部分での腐食速度が1オーダー大きくなる危険性である。地下に埋設された炭素鋼と緩衝材であるベントナイト層との界面における密着性が腐食生成物の剥離を防ぐ重要な鍵になる。しかし、ベントナイト層は地下水を吸収して膨潤するので界面の密着性は良好であり、剥離の危険性は少ないであろう。

#### 4. 結論

脱気した中性水溶液における鉄薄膜腐食のEQCM実験および溶出鉄質量のICP発光分析より以下のことが結論される。

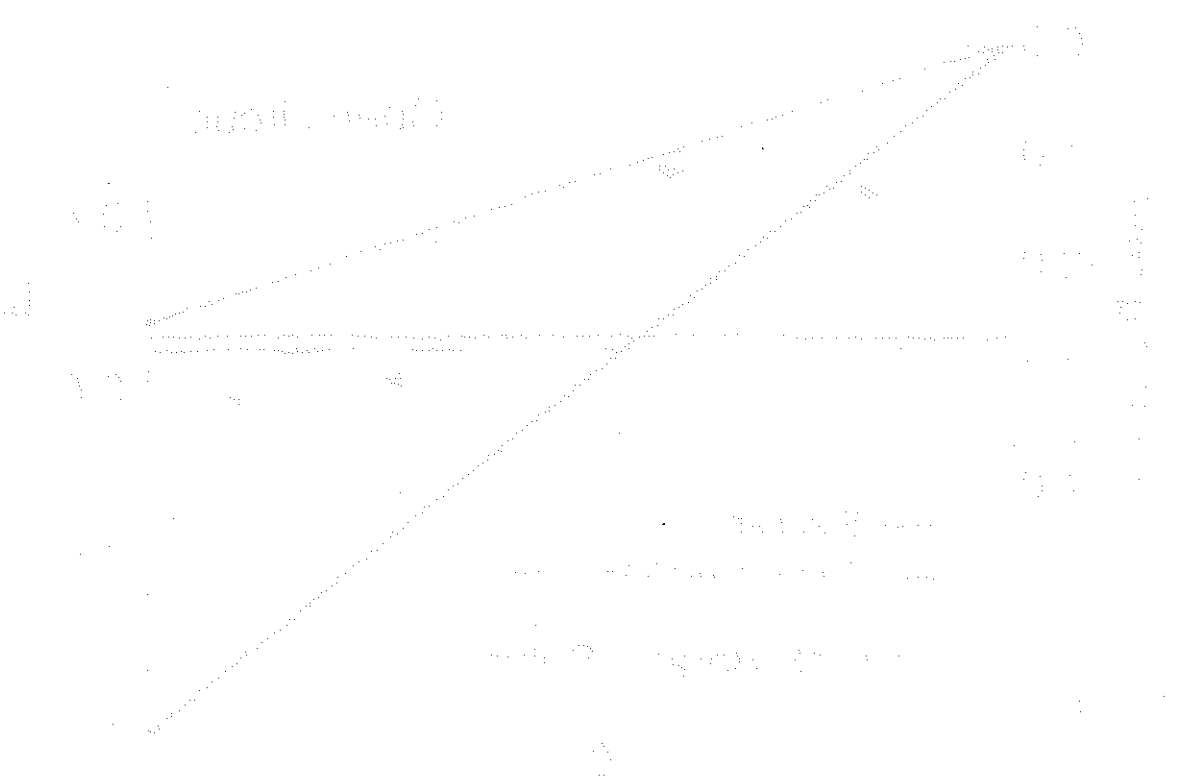
- (1) 自然浸漬における鉄薄膜の腐食速度は溶液アニオンの種類に大きく依存する。腐食速度は溶液を循環することにより増大する。
- (2) 定電流分極における正味の外部電流密度を鉄の溶解電流密度と水素発生電流密度に分離することに成功した。さらに、各電流密度のTafelプロットより鉄薄膜の腐食機構を考察することができた。
- (3) バルク鉄の腐食速度は鉄薄膜のそれと類似のアニオン依存性を示した。しかし、バルク鉄の腐食速度に比べて、鉄薄膜の腐食速度は大きい。
- (4) バルク鉄の初期腐食速度は長期間経過した厚い腐食生成物で覆われた炭素鋼の平均腐食速度に比べて、1オーダー大きい。

#### 参考文献

- 1) 地層処分研究開発の現状 (平成5年度), 動力炉・核燃料開発事業団 (1994) p. 78 - 80
- 2) 瀬尾眞浩, 表面技術, 45, No.10, 37 (1994)
- 3) G. Sauerbrey, Z. Phys., 155, 206 (1959)
- 4) J. O. M. Bockris, D. M. Drazic, and A. R. Despic, Electrochim. Acta, 4, 325 (1961)
- 5) M. Seo, N. Sato, J. B. Lumsden, and R. W. Staehle, Corr. Sci., 17, 209 (1977)
- 6) H. Kita, in A. J. Bard (ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. IX A, Marcel Dekker Inc., New York, 1982, p. 413

7) M. Seo, and K. Yoshida, Proc. 12 th Intern. Corr. Congress, Vol. 5B, Houston, Texas, USA, NACE International, Houston, 1993, p. 3878

8) M. Keddam, Private Communication



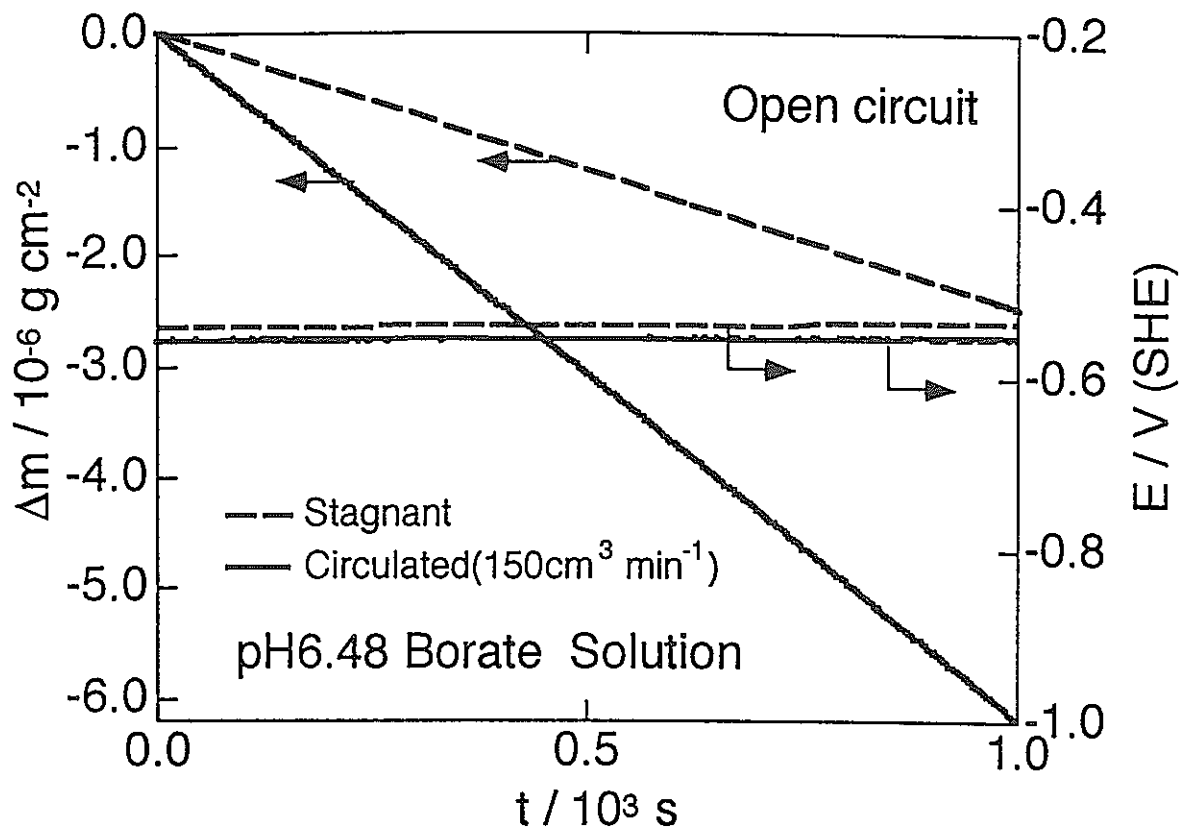


図 1 pH 6.48 ホウ酸塩水溶液（静止および循環）に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化



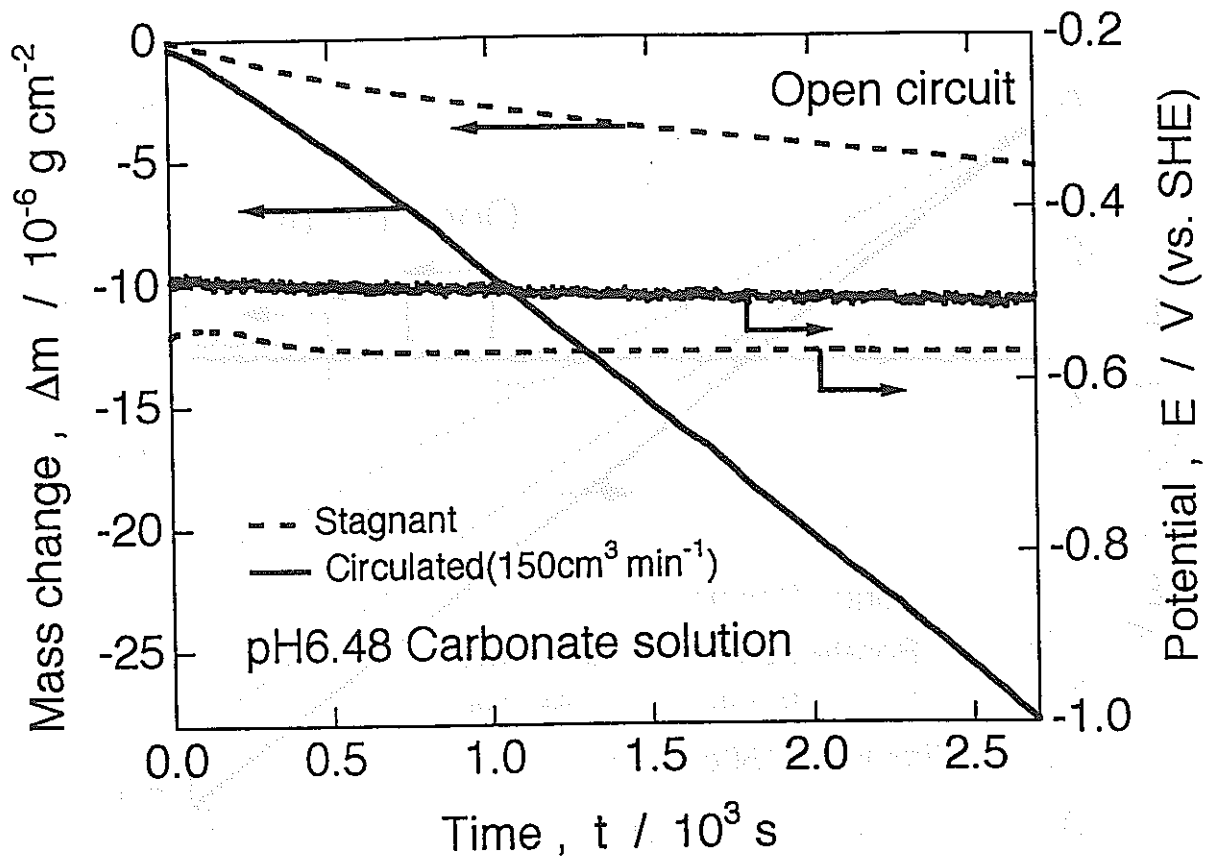


図 2 pH 6.48 炭酸塩水溶液（静止および循環）に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

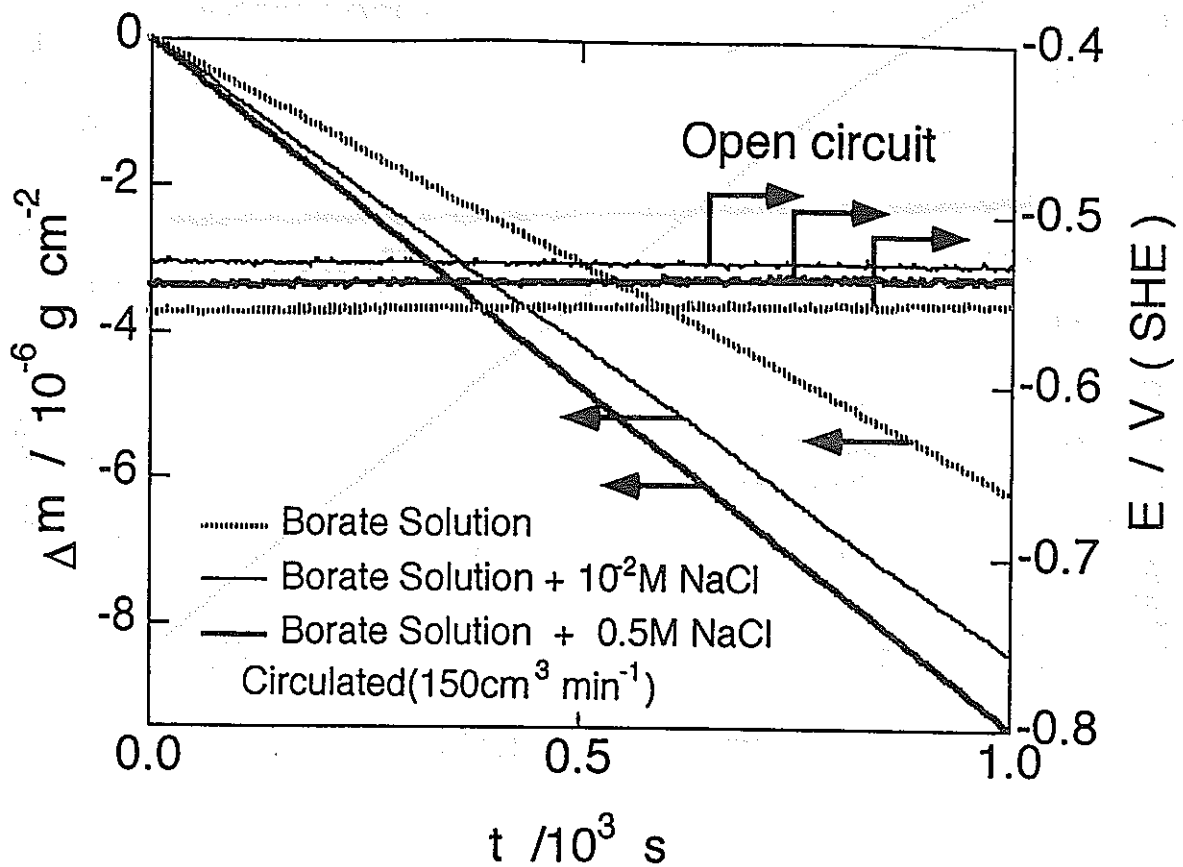


図3 塩化物イオン濃度の異なるホウ酸塩水溶液（循環）に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

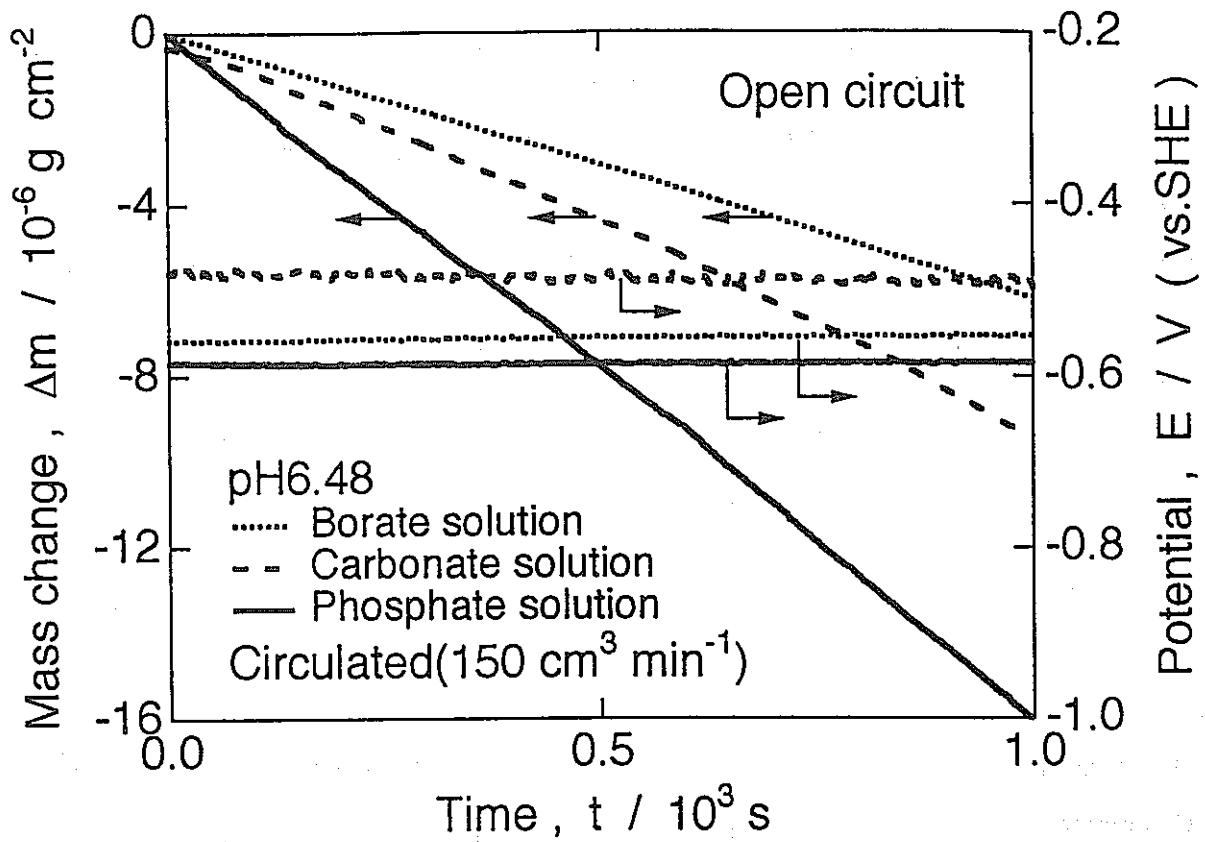


図 4 電解質アニオンの異なる pH 6.48 水溶液 (循環) に自然浸漬した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

表 1 各種電解質水溶液に自然浸漬した鉄薄膜の腐食速度

Solution	$E_{\text{corr}}$ (V, SHE)	$d(\Delta m) / dt$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )	$dL / dt$ ( $\text{mm y}^{-1}$ )
pH 6.48 Borate Stagnant	- 0.53	$2.2 \times 10^{-9}$	$7.5 \times 10^{-6}$	0.09
pH 6.48 Borate Circulated	- 0.55	$6.2 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-5}$	0.25
pH 6.42 Borate with $10^{-2}$ M NaCl Circulated	- 0.53	$8.4 \times 10^{-9}$	$2.8 \times 10^{-5}$	0.34
pH 6.0 Borate with 0.5 M NaCl Circulated	- 0.54	$9.4 \times 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-5}$	0.38
pH 6.48 Phosphate Circulated	- 0.58	$1.6 \times 10^{-8}$	$5.4 \times 10^{-5}$	0.64
pH 6.48 Carbonate Stagnant	- 0.57	$1.7 \times 10^{-9}$	$5.8 \times 10^{-6}$	0.07
pH 6.48 Carbonate Circulated	- 0.51	$1.1 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-5}$	0.42

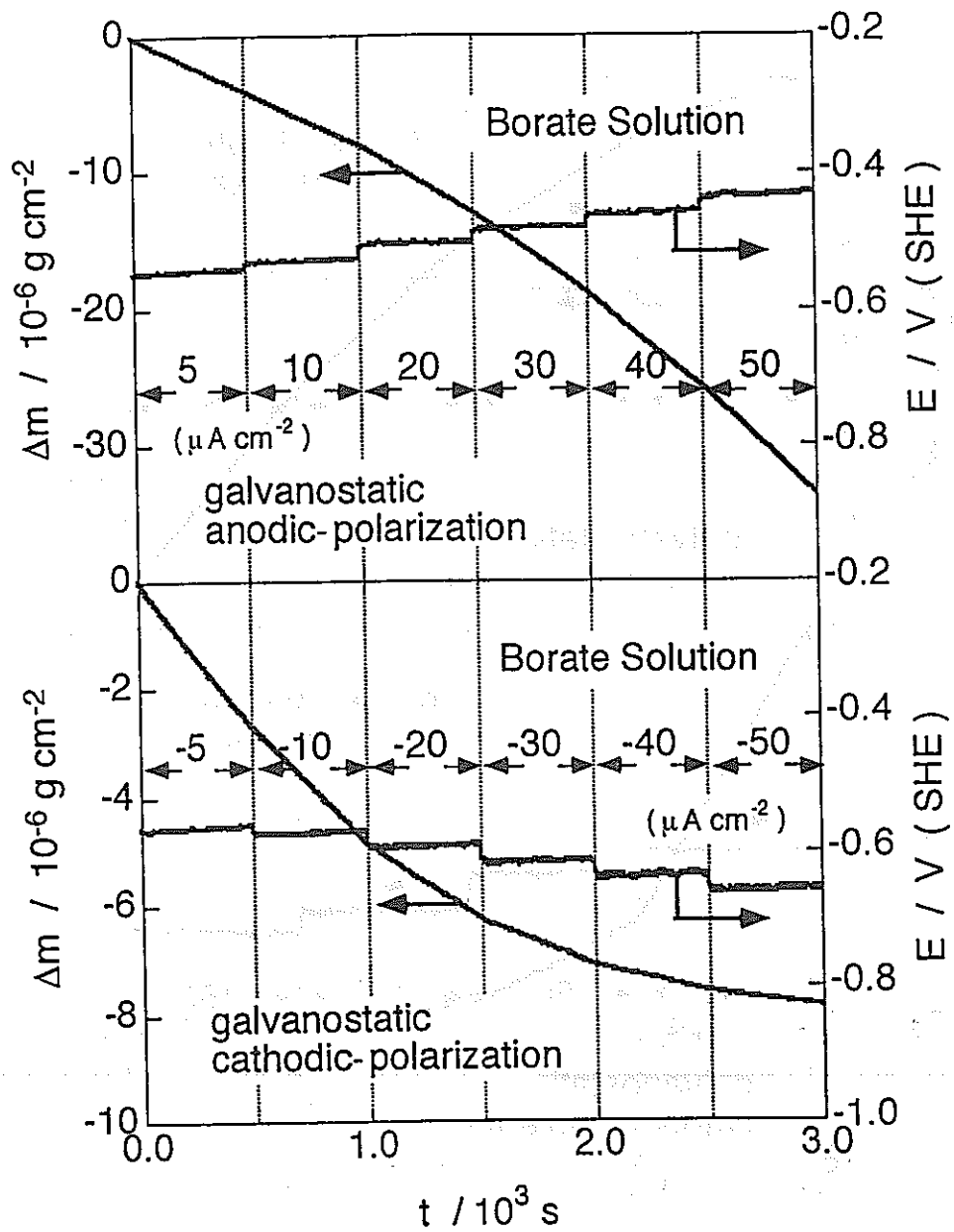


図5 pH 6.48 ホウ酸塩水溶液 (循環) 中で定電流分極した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

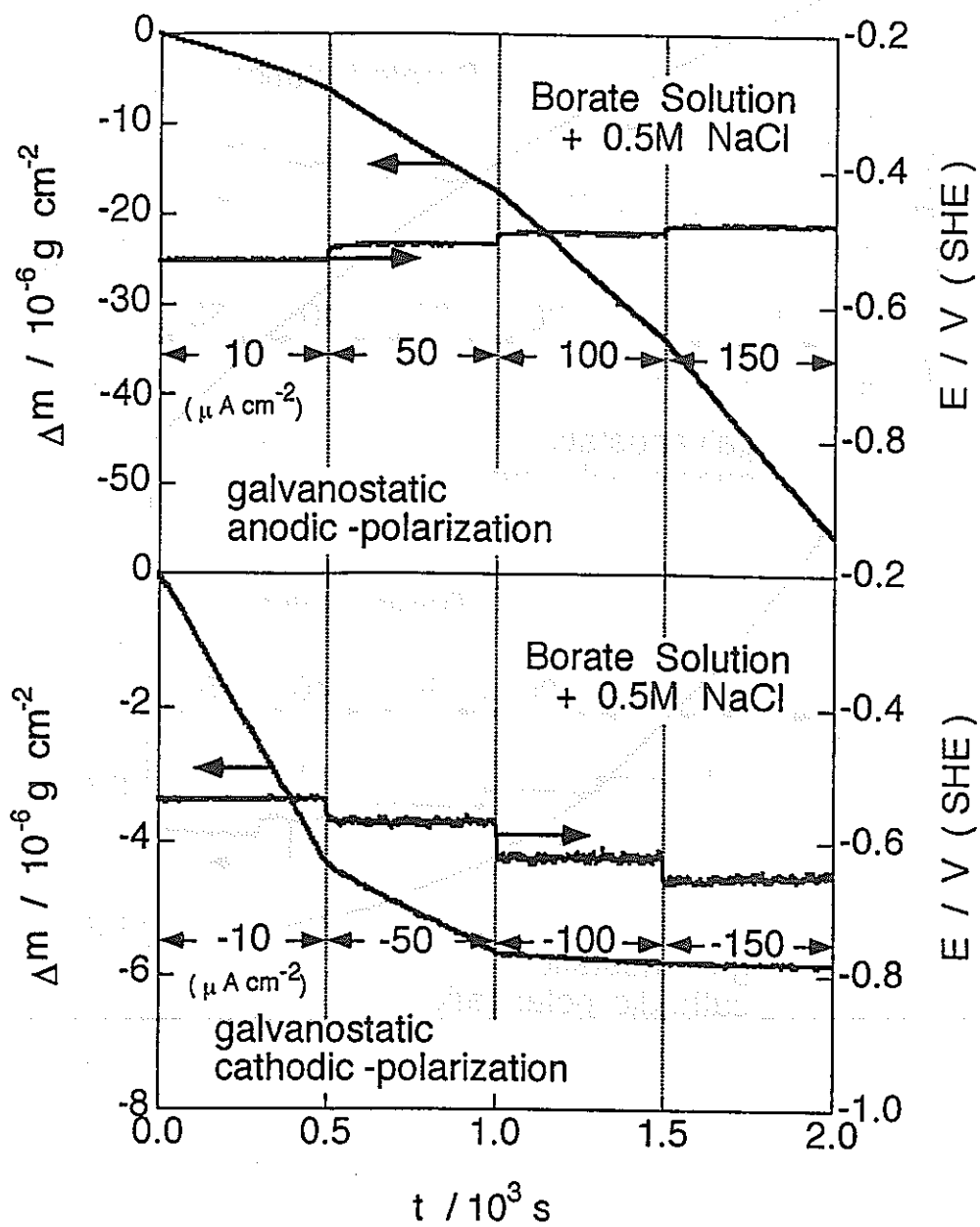


図 6 0.5 M NaClを含むpH 6.0 ホウ酸塩水溶液 (循環) 中で定電流分極した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

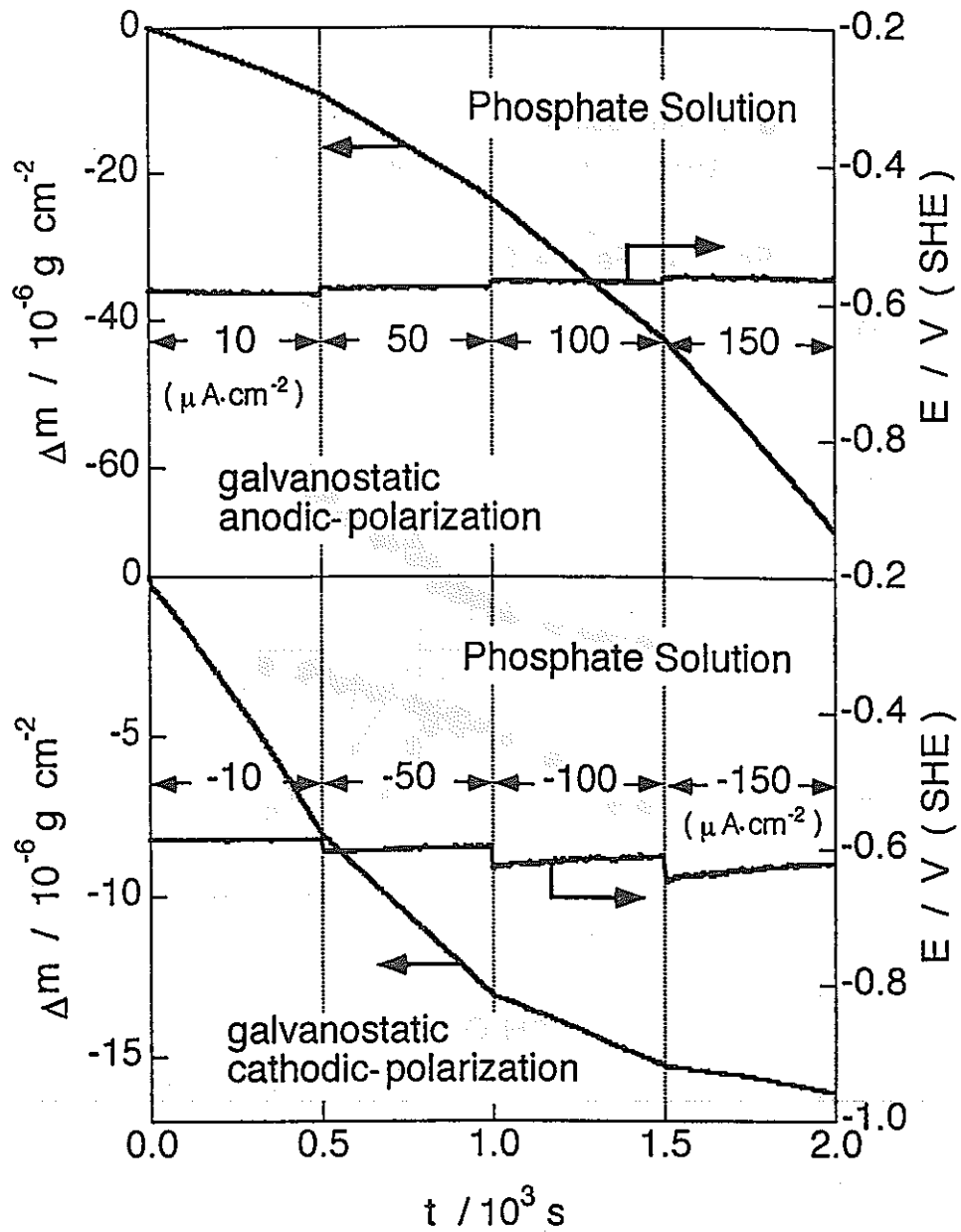


図7 pH 6.48 リン酸塩水溶液（循環）中で定電流分極した鉄薄膜の質量および電位の経時変化

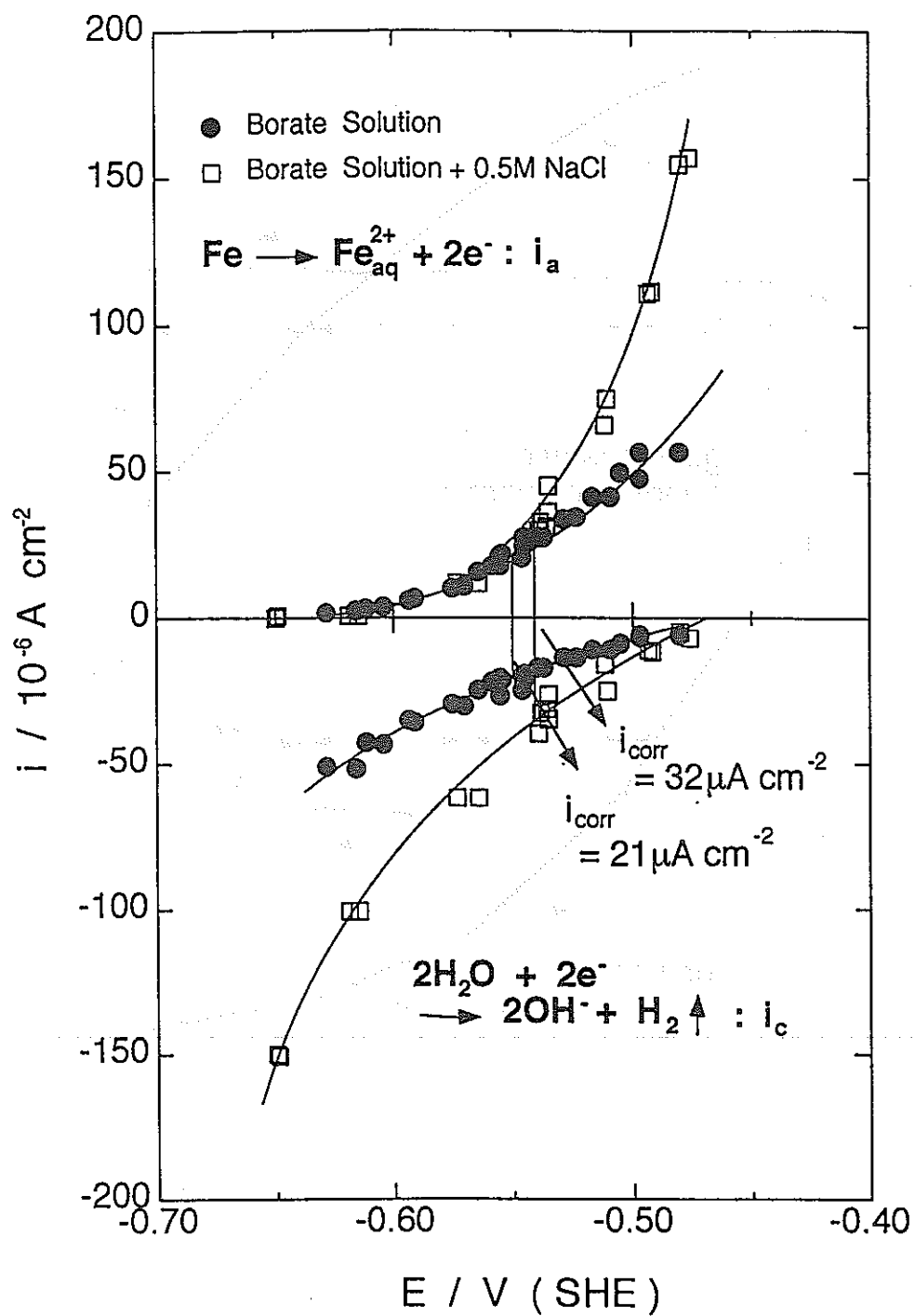


図 8 分離した鉄のアノード溶解電流密度  $i_a$  および水素発生カソード電流密度  $i_c$  と分極電位との関係  
 (ホウ酸塩水溶液に含まれる塩化物イオンの有無による比較)



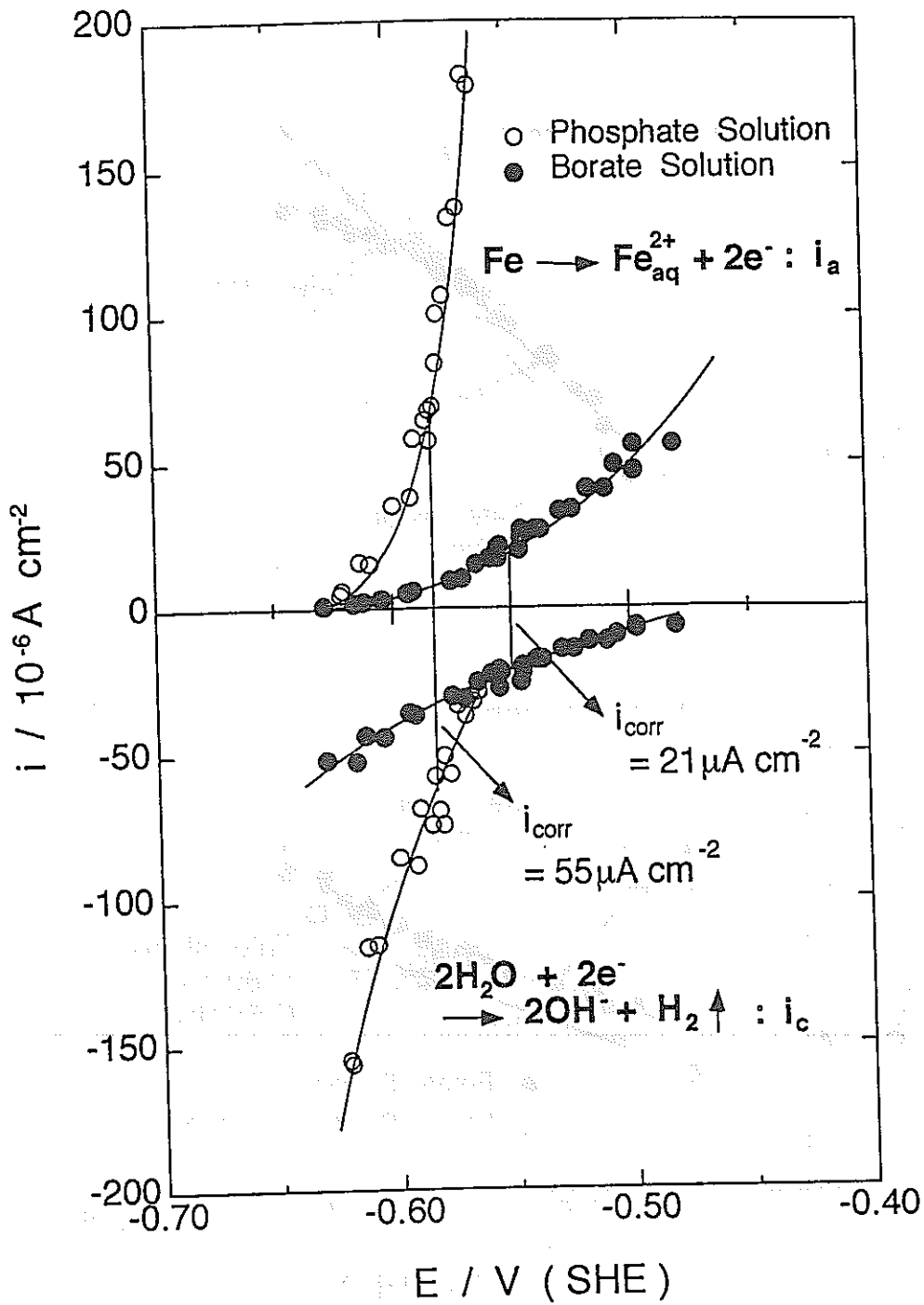


図9 分離した鉄のアノード溶解電流密度  $i_a$  および水素発生カソード電流密度  $i_c$  と分極電位との関係  
(同じpH 6.48のホウ酸塩水溶液とリン酸塩水溶液との比較)

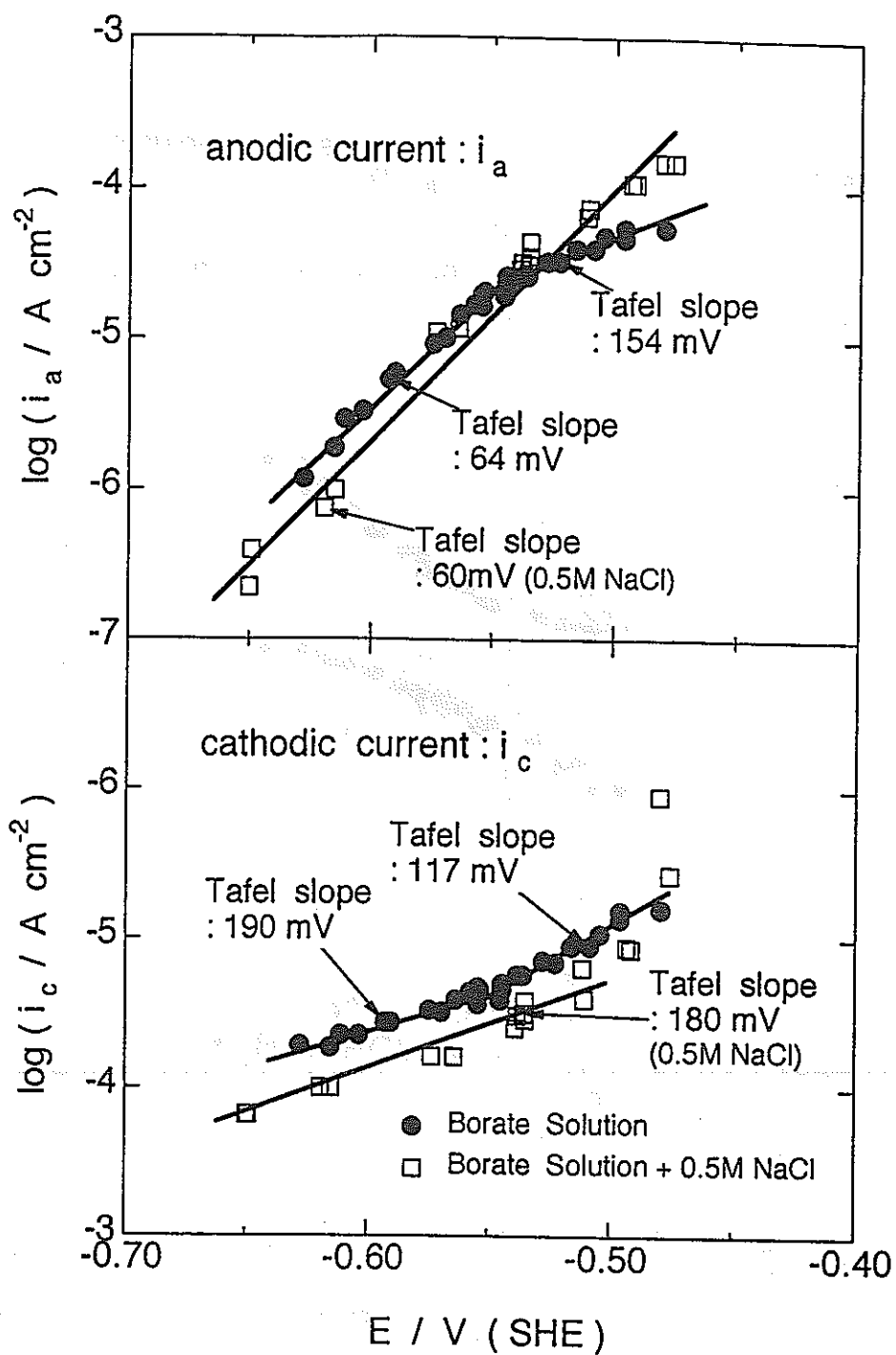


図 10  $i_a$  および  $i_c$  のTafel プロット  
 (ホウ酸塩水溶液に含まれる塩化物イオンの有無による比較)

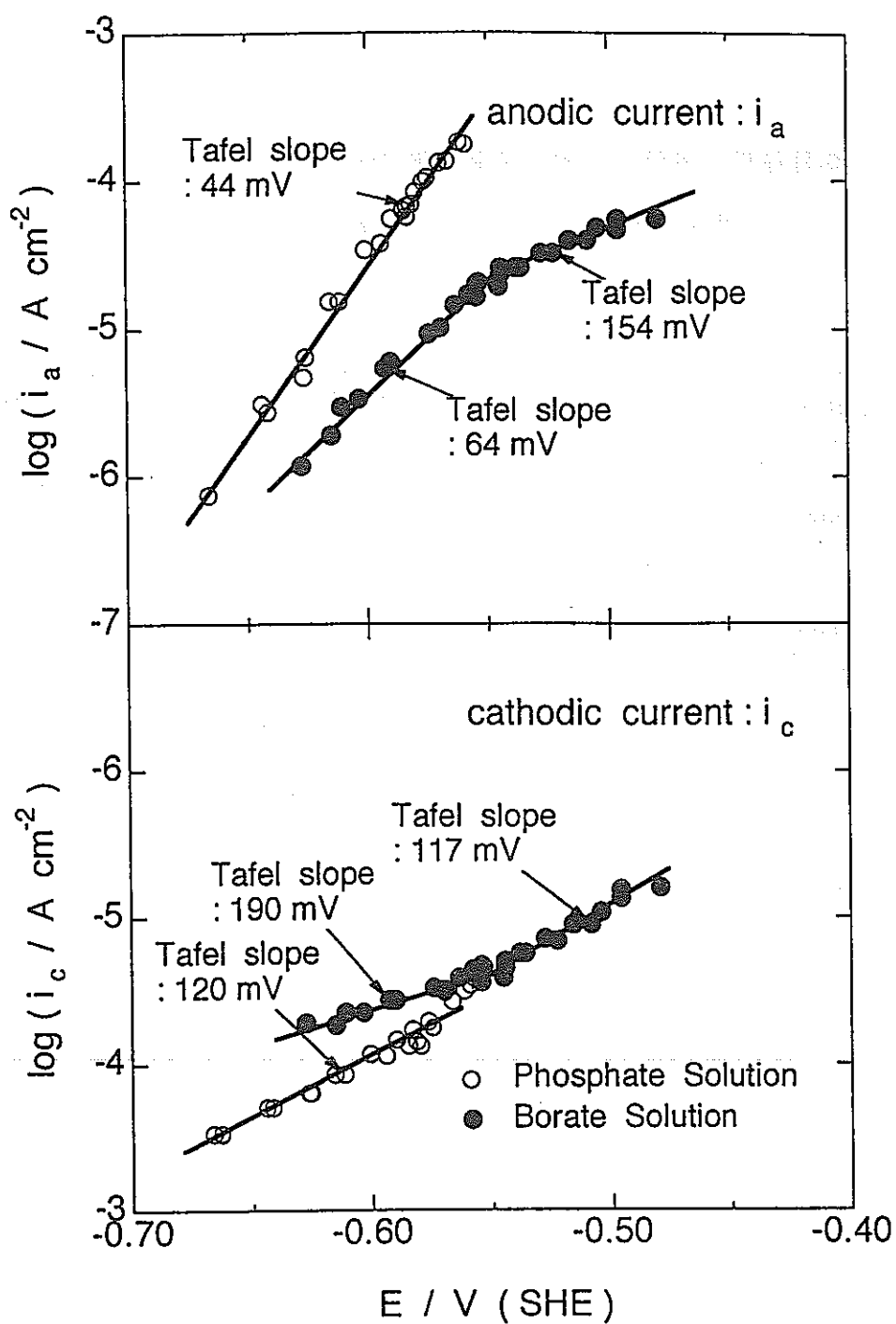


図 11  $i_a$  および  $i_c$  の Tafel プロット  
 (同じ pH 6.48 のホウ酸塩水溶液とリン酸塩水溶液との比較)

表 2 各種循環水溶液中における鉄薄膜の鉄溶解反応 ( $b_a$ )  
 および水素発生反応 ( $b_c$ ) のTafel 勾配

Solution	$b_a$ (mV per decade)	$b_c$ (mV per decade)
pH 6.48 Borate Circulated	64 / 153	190 / 117
pH 6.0 Borate with 0.5 M NaCl Circulated	60	180
pH 6.48 Phosphate Circulated	44	120

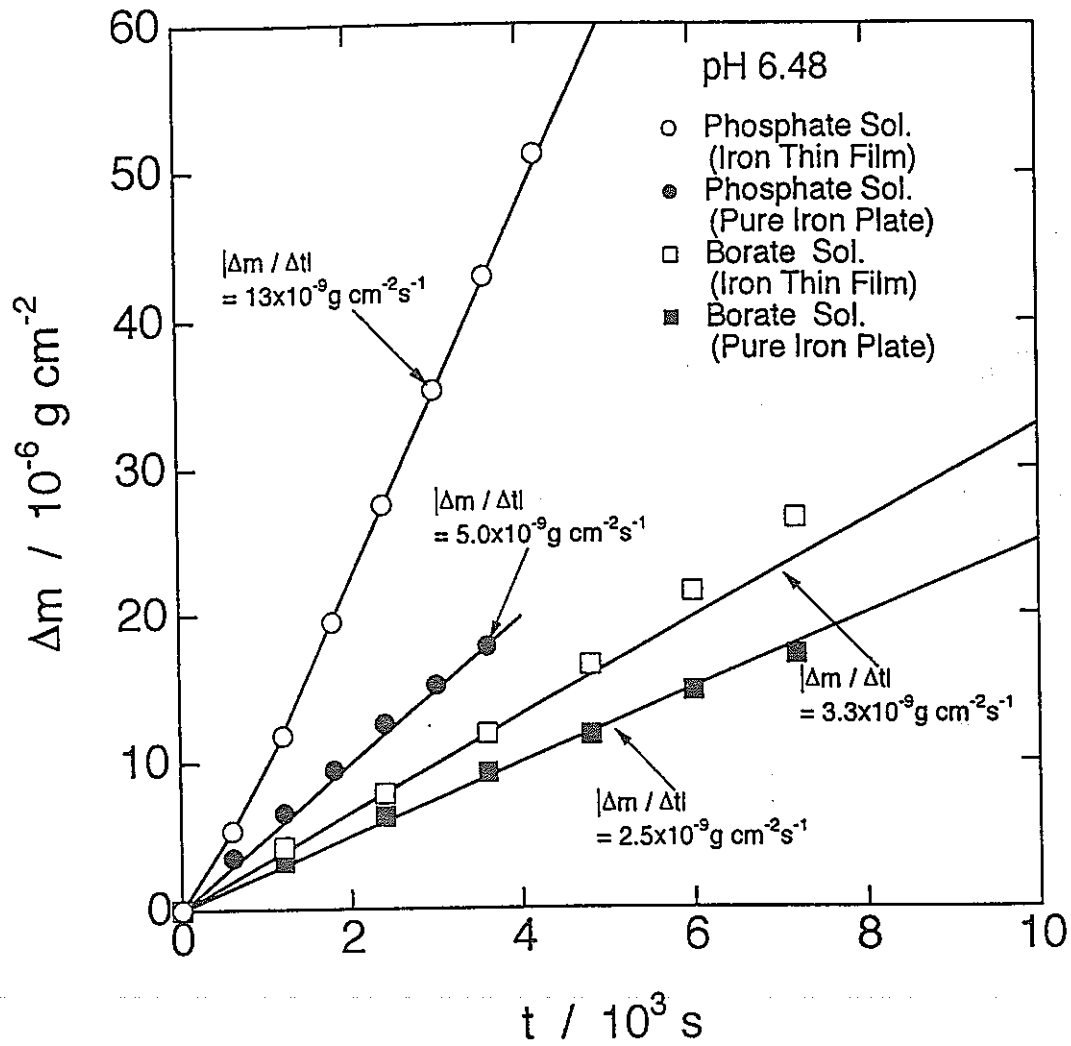


図 12 pH 6.48 ホウ酸塩およびリン酸塩水溶液に自然浸漬した鉄薄膜およびバルク鉄から溶出した鉄質量のICP発光分析結果

表 3 ICP発光分析から得られる鉄薄膜およびバルク鉄の腐食速度

Solution / Specimen	$d(\Delta m) / dt$ ( $g\ cm^{-2}\ s^{-1}$ )	$i_{corr}$ ( $A\ cm^{-2}$ )	$dL / dt$ ( $mm\ y^{-1}$ )
pH 6.48 Borate / Iron Thin Film	$3.3 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-5}$	0.13
pH 6.48 Borate / Bulk Iron	$2.5 \times 10^{-9}$	$8.5 \times 10^{-6}$	0.10
pH 6.48 Phosphate / Iron Thin Film	$1.3 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-5}$	0.52
pH 6.48 Phosphate / Bulk Iron	$5.0 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-5}$	0.20

## 圧縮ベントナイト中での炭素鋼のカソード反応とインピーダンス特性

東京工業大学 工学部

水流 徹, 西方 篤, 戸部洋司

### 1. はじめに

地層処分初期過程で起こる炭素鋼の腐食のカソード反応は、圧縮ベントナイトに含まれる酸素および地下水に含まれる酸素の還元反応であると想定されている。酸素還元においては、反応種である酸素の濃度と拡散速度が腐食の程度を決める主要な因子である。前年度研究では、交流インピーダンス特性に現れる Warburg インピーダンスから酸素の拡散係数を推定したが、純水中の拡散速度に比べ2-3桁小さく、その信頼性にやや疑問が残された。

本研究では、定電位分極実験から酸素の拡散速度係数を求めることを試みた。

また、圧縮ベントナイト中に置かれた炭素鋼の腐食速度の経時変化をモニタリングすることは、腐食反応機構を考える際の基本的なデータを当てる。前年度までの実験ではベントナイト粉末を水と混合したペースト内に電極を入れた状態で、圧縮ベントナイトとはかなり異なっていることも予想された。本年度の研究では、圧縮されたベントナイトに水分が浸透し膨潤する過程での腐食状況の変化を追跡することを試みた。さらに、この実験において、チタン製のベントナイト容器（以下チタンセルという）を使用した場合と、テフロン製の容器（以下テフロンセル）とでは、測定されるインピーダンス特性に著しい相違が見られたので、その点について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料およびセル

炭素鋼およびベントナイト；いずれも動燃から供給されたもので、炭素鋼板（JIS 3106 SM46B；0.12% C-0.15% Si-0.65% Mn鋼）は Fig.1 に示すドーナツ状で、乾式研磨・脱脂後、Fig.2 に示すチタンまたはテフロン製の容器にベントナイトとともに入れた。ベントナイトはクニゲルVで、所定の密度（乾燥密度；1.2 および1.8g/cm<sup>3</sup>）になるように圧縮した。なお、容器および試料の調整（ベントナイトへの埋め込み、圧縮）は動燃にお願いしたものである。

セル（試料保持容器）；チタンおよびテフロンセルは、2分割できるようになっており、円筒部の中央にセラミックフィルターと孔あきの金属またはテフロン板があり、Fig.3に示すように水溶液中に半浸漬して、ベントナイトへの吸水実験を行った。なお、参照電極は飽和KCl/AgCl/Ag電極（以下SSEと略す）を用い、本報告中の電位は全てこの電極を基準に表した。

#### 2-2 測定手順

定電位分極試験；ベントナイトに対し、重量比60% および35%の0.25N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を混合し、ビーカーに入れ、板状白金試料極、白金対極、参照電極用ルギン管を挿入して定電位分極の際の電流の経時変化を測定した。カソード分極曲線は、xxmV/2minのステップ状の電位変化を与えて測定した。

インピーダンス測定；Fig.3に示した状態で、セルの水の出入口の近くにルギン管の先端を置き、ポテンショスタットにより定電位に分極した状態で、周波数応答解析器（FRA）の正弦波で印加電圧を制御し、応答電流とのインピーダンスを演算させた。

また、一部の実験では、セル中に同一の炭素鋼試料電極2枚を埋め込み、2電極法によるインピーダンス測定も行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 ベントナイト中でのカソード分極特性と酸素の拡散係数

ベントナイト中に埋め込まれた白金のカソード分極曲線をFig.4に示す。酸素の拡散律速に対応する電流のピークが見られ、-0.75V付近から水素発生による電流の増加が見られた。含水率の小さい35%の方がピーク電流は大きく、通常の水溶液で見られる酸素の拡散限界電流密度(20~100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )より幾分小さい。

白金電極を-0.5V、-0.25Vで定電位分極した場合、電流はゆっくりと減衰し、一昼夜過ぎても減衰が継続する。この電流の変化を時間の平方根の逆数に対してプロットした図がFig.5である。

一般に反応物質の供給が拡散で律速される場合の定電位ステップに対する電流の応答は、

$$i_d(t) = \frac{nFAD_0C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $A$ は電極面積、 $D_0$ は拡散係数、 $C_0^*$ は沖合いの酸素濃度である。Fig.5の勾配から、 $C_0^*$ がわかれば拡散係数を求めることができる。酸素の沖合い濃度として、 $2.56 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$ を用いると、60%、-0.5Vで  $8.42 \times 10^{-6}$ 、35%、-0.5Vで  $7.72 \times 10^{-6}$ 、35%、-0.25Vで  $8.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  となり、純水中の拡散係数  $2.2 \times 10^{-5}$  と比べ半分弱の値となる。

竹内、原(動燃技報, 89, p.57, 1994.3)によると、水分の拡散係数は乾燥密度と含水率に依存し(参考図1)、乾燥密度  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、含水率30~60%で  $7 \times 10^{-7}$  から  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  と報告している。また、竹内、原は液状水分と水蒸気状水分の拡散を分けて考えているが、気体状の酸素と溶液中に溶解した酸素の拡散についても同様のことが言えると考えられる。すなわち、含水率が極端に低い場合には、酸素も気相での拡散となり拡散速度が大きく、また、飽和含水率に近づくと液相での拡散となり溶液内での拡散係数に近づく。

本研究で使用したベントナイトは含水率60%で柔らかめのソフトクリーム、35%ではパサパサに近い状態であった。乾燥密度  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$  のベントナイトの飽和含水量は68%(体積率)で、本実験の60%はほぼ飽和含水率に当たるといえる。

以上の結果から、圧縮していない状態のベントナイト中の酸素の拡散速度は、通常の水溶液中の1/2~1/3程度であることがわかった。今後、圧縮ベントナイトを用いたより詳細な酸素拡散速度を測定する予定である。

#### 3-2 腐食状態でのインピーダンス特性

Fig.3に示す方法で、セルを溶液中に半浸漬して一方から水分を浸透させた。使用した乾燥密度1.2のベントナイトでは、約1週間で水分が飽和するとされている。水分が飽和したと考えられる7日目からセル外に設置した参照電極を用いて3電極法により腐食電位における交流インピーダンスを測定した。測定結果のBode線図をFig.6-a、Nyquist図をFig.6-bに示す。

いずれもほぼ典型的な2時定数型のインピーダンス特性であり、高周波数側の時定数は時間の経過とともに大きくなり、低周波数側のものは時間とともに大きくなる。

低周波数側の半円の直径が腐食速度の逆数に比例すると考えれば、腐食速度は徐々に小さくなり、ほぼ20日で一応安定すると言える。また、そのときの腐食抵抗は約



25kΩcm<sup>2</sup>で、1μA/cm<sup>2</sup>のオーダーであると推定される。

### 3-3 アノード分極による特性の変化

腐食反応がほぼ定常に達したと考えられる、水中への半浸漬開始 26日後、定電位アノード分極を行い、インピーダンス特性の経時変化を測定した。26日後の腐食電位は-0.740Vで、分極は0.075Vアノード分極した  $E_a = -0.665V$  である。Fig.7 は5日間の分極におけるアノード電流の変化を示したもので、電流は1昼夜で安定し、10μA/cm<sup>2</sup>に落ちつく。推定された腐食速度より約10倍大きなアノード電流が流れることから、腐食反応はカソード反応の酸素の拡散で律速されていると推定してよい。

アノード分極中のインピーダンス特性の経時変化を Fig.8 に示す。いずれの測定結果も、2つの容量性半円と低周波数側で極小さな誘導性半円を持ち、容量性半円はいずれも時間とともにその直径が大きくなる。アノード電流の変化と同様に、ほぼ一昼夜で一定のインピーダンスになることがわかる。低周波数側の容量性半円の延長が実数軸を横切る点の抵抗をアノード反応の抵抗と仮定し、比例定数を20mVとすれば、1hから5日目までのインピーダンスとアノード電流はきわめてよく一致する。

5日間のアノード分極後、電流を切り、2日間放置した後、自然腐食状態で交流インピーダンスを測定した。Fig.9の△印がアノード分極後の測定点で、分極する前のインピーダンス特性とほとんど変化はない。すなわち、アノード分極によって、電極表面の状態はそれほど大きく変化してはいないと言える。

### 3-4 試料容器に起因するインピーダンス

チタンセル内で腐食している炭素鋼のインピーダンス特性について、ベントナイトおよび炭素鋼をすっかり包んでいるチタンの影響はないものであろうか。参照電極をチタンセル内に挿入できればこの問題は解決するはずであるが、圧縮ベントナイトに孔をあけて参照電極を挿入することには、物質移動を乱す恐れがあり、あまり賛成できない。そこで、チタンの代わりにテフロンによってセルを構成し、比較を試みた。

試料、リード線および締め付けボルトを除く全ての部分をテフロンに置き換えたテフロンセルによって、ベントナイトに吸水させた場合のインピーダンス特性の経時変化を Fig.11-a, 11-b に示す。これらの結果は、Fig.6-a, 6-b に示した特性とは明らかに異なり、1個のややつぶれた容量性半円となった。インピーダンスは吸水初期にやや大きく、一時的に小さくなるが、その後再び増加する。チタンの場合に比べて1/10から1/5の大きさである。

腐食のインピーダンスの絶対値の大小は、条件によりある程度異なることは理解できるが、周波数特性が大幅に異なることは、セル内での腐食の状況が大幅に異なるか、測定されたインピーダンスのいずれかが間違った情報を与えている可能性がある。以下では、チタンセル容器のインピーダンス特性が与える誤差の要因について検討する。

ルギン管の位置がセルの外側にあることから、インピーダンス測定の際に流れる電流の経路にチタン容器を経由するものが考えられる。

Fig.11 は、測定系の等価回路を描いたもので、 $R_{c,cs}$ ,  $C_{dl,cs}$ ,  $Z_{cs}$  は炭素鋼の界面インピーダンスを、 $R_{c,Ti}$ ,  $C_{dl,Ti}$ ,  $Z_{Ti}$  はチタンとセル内部のベントナイト界面またはセル外部の溶液との界面のインピーダンスを表し（ここでは簡単のために両界面でのインピーダンスは等しいものとして扱う）、 $R_{ben}$ ,  $R_{pore}$ ,  $R_{sol}$  はそれぞれベントナイト層、セラミックフィルターおよび外部溶液の抵抗を表す。

テフロンセルの場合には、図中 e を経由する電流がないため、 $a - Z_{cs} - R_{ben} - b$

— $R_{\text{pore}}$  c — $R_{\text{sol}}$  — d のインピーダンスが測定され、目的とする  $Z_{\text{cs}}$  にいわゆる溶液抵抗とされる成分が直列結合されたものとなる。

この様に、実際にチタンセルで測定されたインピーダンスが、複合された等価回路のインピーダンスに対応するのかどうかを調べるために、測定される系の構成要素を組み替えてインピーダンスを測定した。Fig.12 はその結果を示したものである。ここで、○印は通常の測定法によるもので、Fig.11 の回路全体のインピーダンス  $Z_{\text{total}}$  である。●印は、チタンセルを試料極として測定したもので、Fig.11 において e —  $Z_{\text{Ti}}$  — c —  $R_{\text{sol}}$  — d の経路である。この場合も2つの時定数があり、不働状態のチタンを反映して低周波数でのインピーダンスは、極めて大きな値となっている。

□印は、炭素鋼試料極とチタンセル容器の間のインピーダンスを2電極法により測定したもので、電流経路は a —  $Z_{\text{cs}}$  —  $R_{\text{ben}}$  — b —  $Z_{\text{Ti}}$  — e となる。この場合のインピーダンスも、不働状態のチタンの界面が直列にはいるため、低周波数でのインピーダンスは極めて大きくなる。その特徴は●印とほぼ同様であるが、高周波数での容量成分がやや小さくなっていることがわかる。

■印は、セル中央にあけられた水の侵入用の孔全体を絶縁テープで覆った場合のインピーダンスで、Fig.11 で  $R_{\text{pore}}$  の経路を除いたものに相当する。すなわち、■印ではチタン/溶液とチタン/ベントナイトの2つの界面のインピーダンスの和が、 $10^2 \sim 10^3$  Hz の周波数範囲に現れているが、○印では約  $30 \Omega \text{cm}^2$  という  $R_{\text{pore}}$  により短絡されるために、 $10^2 \sim 10$  Hz の周波数範囲で  $R_{\text{pore}}$  と a — b 間のインピーダンス特性に置き換えられているとみることができ。

さてここで、○印の  $Z_{\text{total}}$ 、その最高周波数から  $R_{\text{sol}} + R_{\text{ben}}$ 、●印の d — e 間のインピーダンス  $Z_{\text{Ti}} + R_{\text{sol}}$  の最高周波数から  $R_{\text{sol}}$ 、□印の a — e 間のインピーダンスの最高周波数から  $R_{\text{ben}}$ 、■印と○印のインピーダンスの差から  $R_{\text{pore}}$  が求まる。

以上のことから、測定された各周波数での全インピーダンス  $Z_{\text{total}}$  と●印からの  $Z_{\text{Ti}}$  および  $R_{\text{ben}}$ 、 $R_{\text{pore}}$ 、 $R_{\text{sol}}$  を用いて以下の計算により  $Z_{\text{cs}}$  を求めることができる。

$$Z_{\text{total}} = Z_{\text{cs}} + R_{\text{ben}} + \frac{1}{\frac{1}{2Z_{\text{Ti}}} + \frac{1}{R_{\text{pore}}}} + R_{\text{sol}} \quad (2)$$

$$Z_{\text{cs}} = Z_{\text{total}} - R_{\text{ben}} - R_{\text{sol}} - \frac{2R_{\text{pore}} Z_{\text{Ti}}}{R_{\text{pore}} + 2Z_{\text{Ti}}} \quad (3)$$

$$= \text{Re} [Z_{\text{cs}}] - j \text{Im} [Z_{\text{cs}}] \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Re} [Z_{\text{cs}}] &= \text{Re} [Z_{\text{total}}] - R_{\text{ben}} - R_{\text{sol}} \\ &\quad - \frac{2R_{\text{pore}} \{4\text{Re}^2 [Z_{\text{Ti}}] + R_{\text{pore}} \text{Re} [Z_{\text{Ti}}] + \text{Im}^2 [Z_{\text{Ti}}]\}}{\{R_{\text{pore}} + 2\text{Re} [Z_{\text{Ti}}]\}^2 - 4\text{Im}^2 [Z_{\text{Ti}}]} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{Im}[Z_{cs}] = \text{Im}[Z_{total}] + \frac{2R_{pore}^2 \text{Im}[Z_{Ti}]}{\{R_{pore} + 2\text{Re}[Z_{Ti}]\}^2 - 4\text{Im}^2[Z_{Ti}]} \quad (6)$$

Fig.13はこの様な計算によって求めた $Z_{c,cs}$ の計算値である。計算による図では明瞭な2つの時定数が現れており、テフロンセルによる結果と異なっているが、計算の精度の問題もあり、今後検討を必要とする。

### 3-5 セルによる測定誤差を軽減するために

前節での検討結果は、最終的にテフロンセルと一致しなかったが、チタンセルを用いた場合に生じる誤差について次のようにまとめることができる。

(1) 仮定した等価回路による検討から、最も低い周波数で得られるインピーダンスは、 $2 \times R_{c,Ti}$ が $R_{pore}$ に比べて十分大きければ、 $R_{c,cs} + R_{ben} + R_{pore} + R_{sol} \approx R_{c,cs}$ となる。すなわち、腐食速度だけを問題にする場合には、それほど大きな誤差は生じない。

(2)  $Z_{Ti}$ の効果は、やや高い周波数領域で $C_{dl,Ti}$ をバイパスするインピーダンスとして現れ、そのインピーダンスが $R_{pore}$ よりも小さくなると容量性のインピーダンスとして観測される。

以上のことから、チタンセルを使用する場合には、 $R_{pore}$ の抵抗を十分小さくすることが必要である。

しかしながら、現実的にはセラミックフィルターの抵抗を小さくすることは困難であることから、次善の策として次の方法が考えられる。

Fig.14は、チタンセルを用い、乾燥密度 $1.7 \text{ g/cm}^3$ のベントナイト中に炭素鋼試料電極を2枚埋め込んで、2電極法でインピーダンスを測定したものである。この測定結果は、乾燥密度が高いため、飽和含水率まで至っていない可能性および2枚の電極で近傍の含水率が異なる可能性があるが、チタン容器による誤差はほぼ完全に無視できる。この場合、両試料電極がほとんど同じような腐食状態であることが前提となるが、腐食電位に微妙な差を生じる場合もあり、さらに検討を必要とする。

## 4. まとめ

今年度の研究により、以下のことが明らかになった。

含水ベントナイト中の白金のカソード分極により、酸素の拡散係数を求めた。得られた拡散係数は水溶液中の約1/2の値であった。

チタンセルを用いた実験により、圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は、水分の浸透後数日ではほぼ一定となり、ほぼ $1 \mu\text{A/cm}^2$ のオーダーである。腐食反応はカソード反応物質である酸素の拡散により律速されている。

導電性容器を使用して、その中に試料電極を入れた状態でのインピーダンス測定では、高周波数領域で容器に形成される電気二重層容量をバイパスする電流によるインピーダンスが現れることがあり、その解釈には十分な注意が必要である。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 谷口 直樹氏に実験上の援助、討論への参加をいただいたことを深く感謝します。

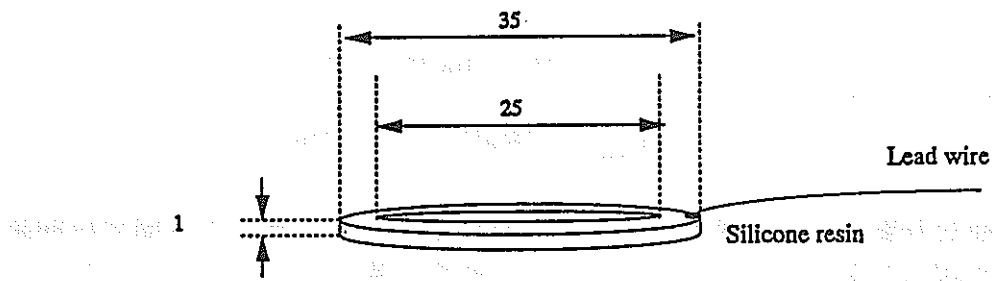


Fig.1 ドーナツ状の炭素鋼試料の寸法

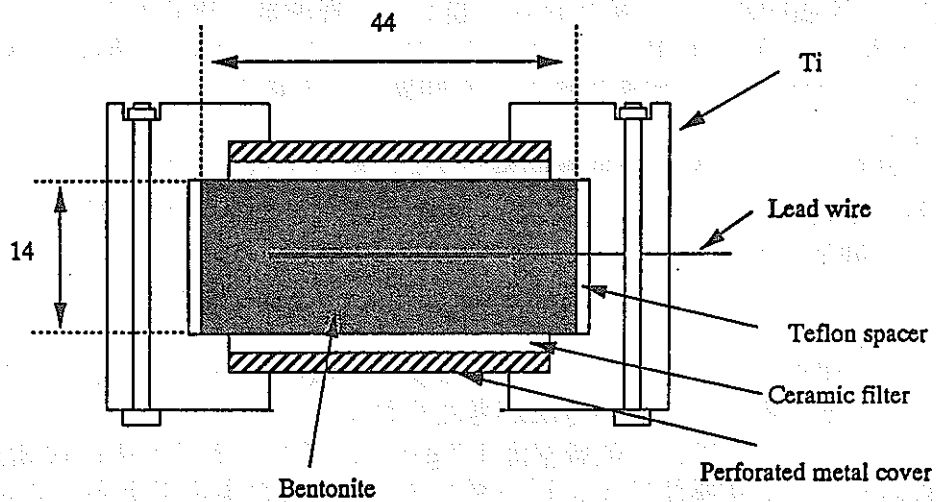


Fig.2 チタンおよびテフロンセルの断面図

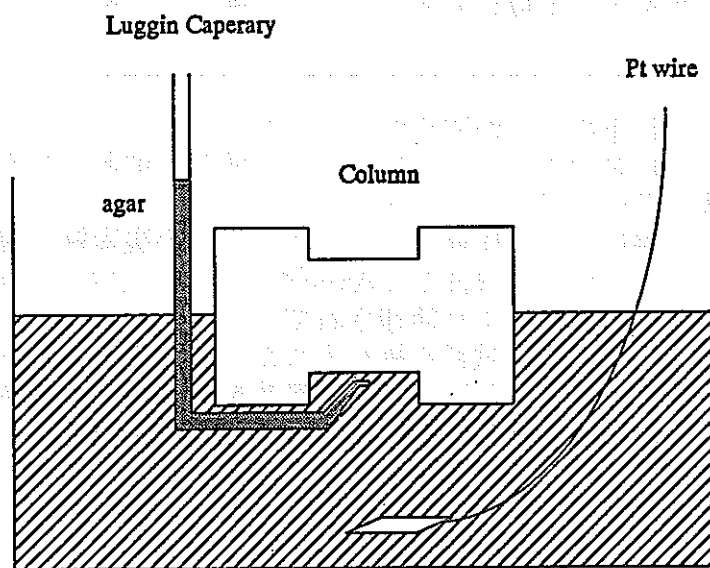


Fig.3 水分の浸透および分極測定時のセルの設定状態の模式図

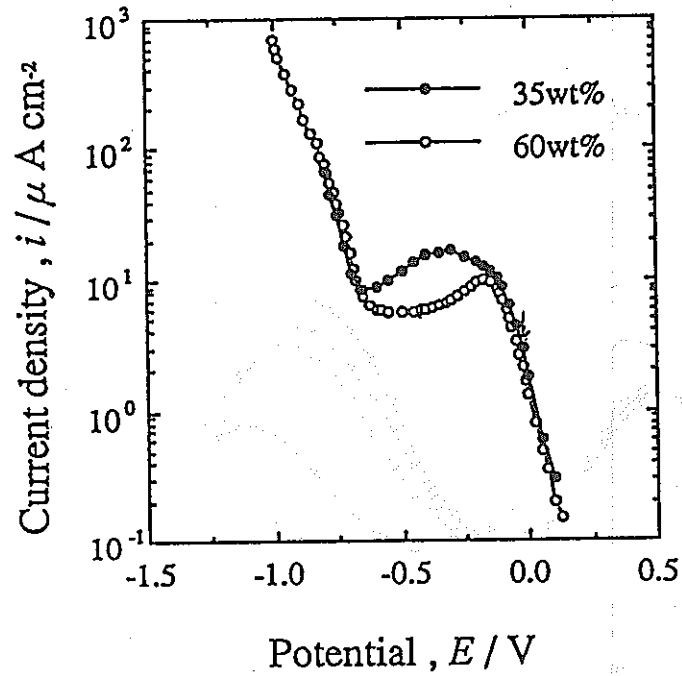


Fig.4 含水率 60wt%, 35wt% のベントナイト中における Pt のカソード分極曲線。  
(20mV/2min, 0.25N -  $Na_2SO_4$ )

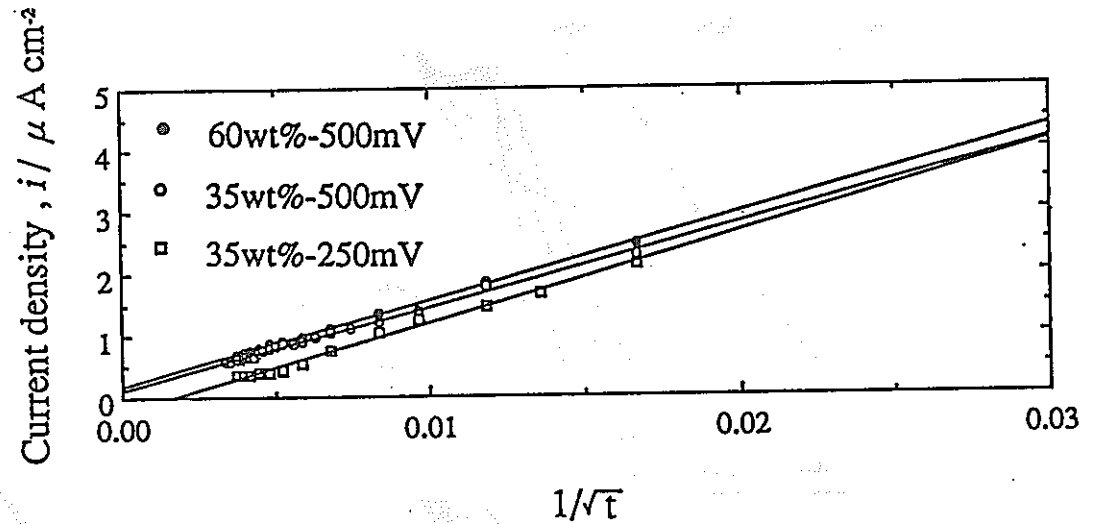


Fig.5 定電位分極時のカソード電流の $1/\sqrt{t}$  プロット

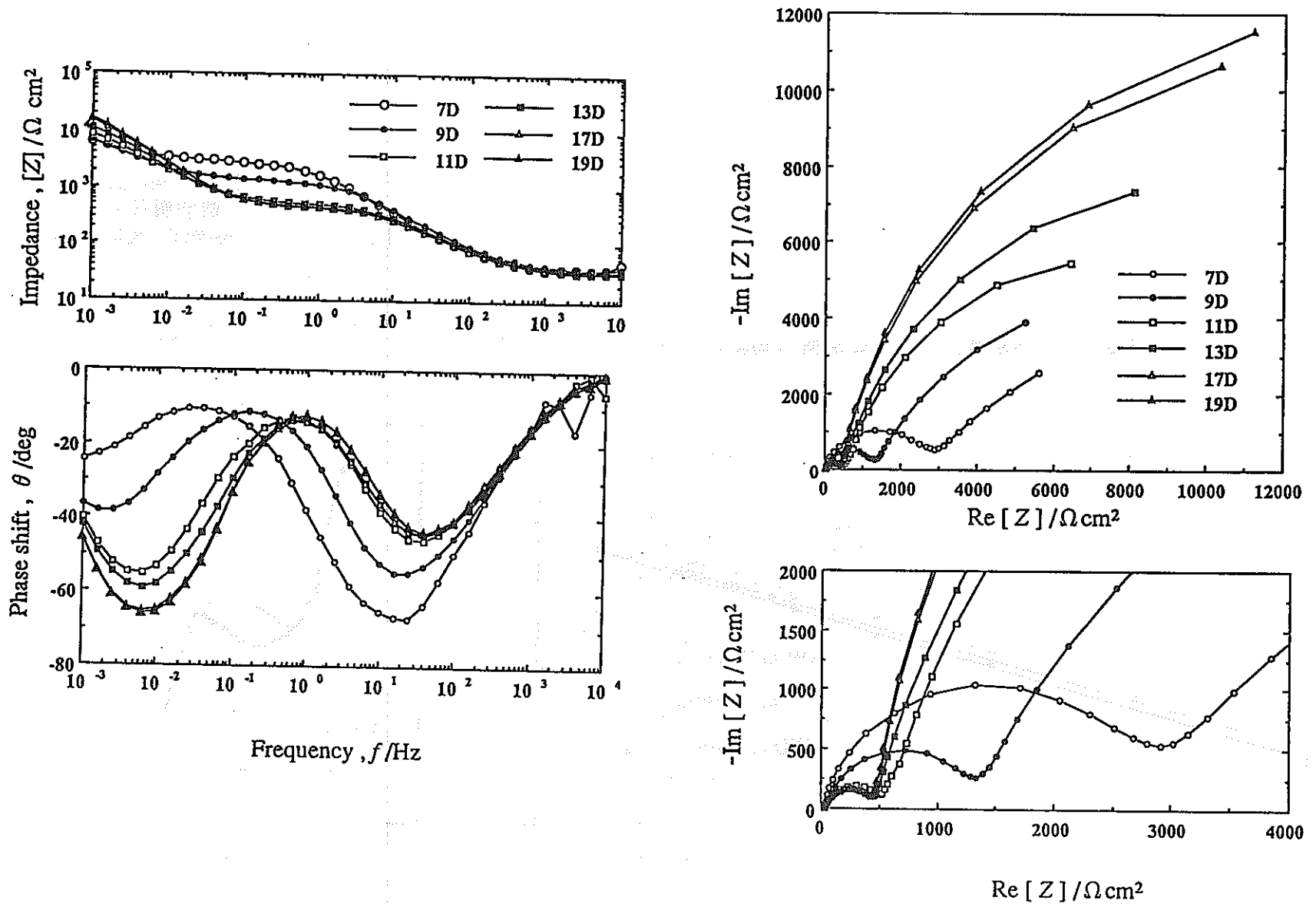


Fig.6 乾燥密度  $1.2 \text{ g/cm}^3$  のベントナイト中で腐食している炭素鋼のインピーダンス特性の経時変化. 図中の mD は, 水分の浸透を開始してからの経過日数 (チタン製容器)

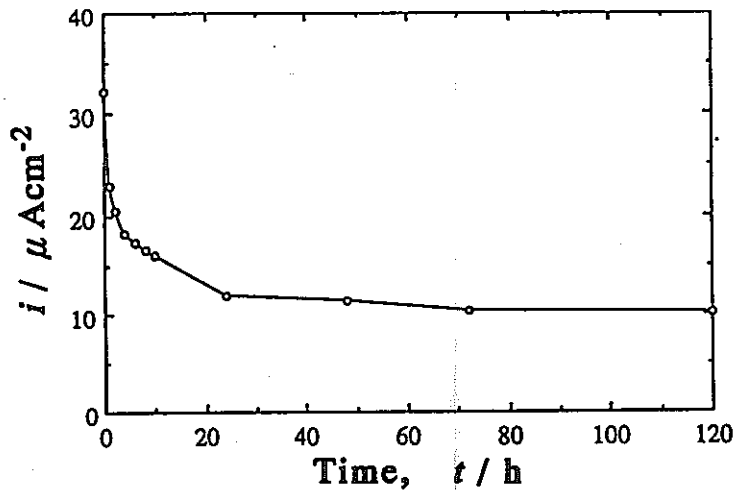


Fig.7 腐食電位から 75mV アノード分極したときの電流の経時変化 (腐食電位; 0.74V, 浸漬開始26日後から分極)

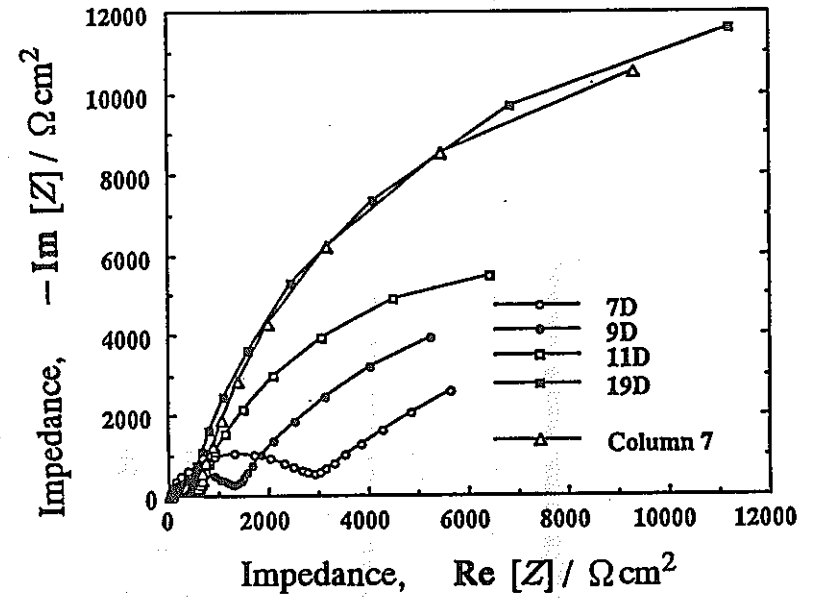


Fig.9 5日間のアノード分極後, 2日間電流を切った状態でのインピーダンスの回復 (△印)

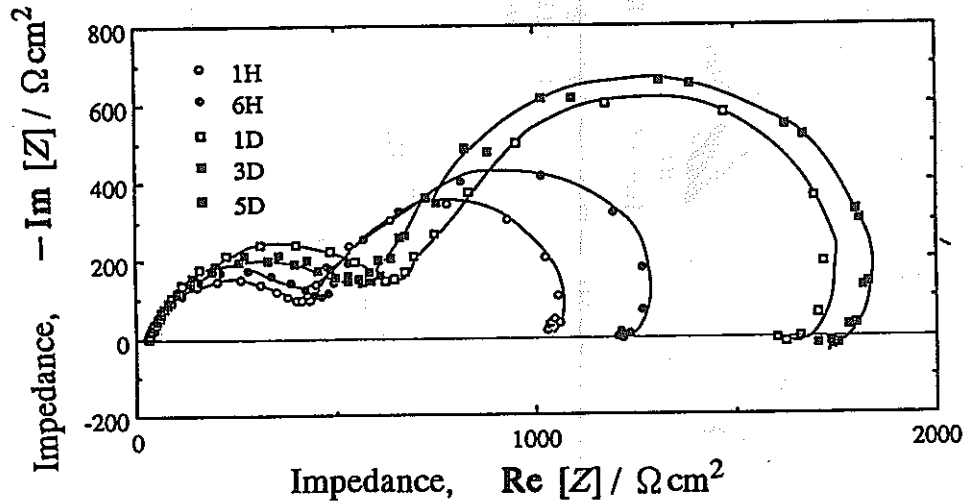
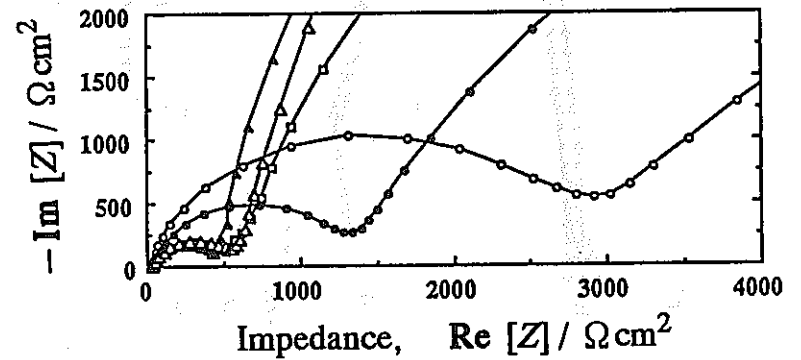


Fig.8 アノード分極下での交流インピーダンス特性 (nH, nD は分極開始後の経過時間, 日数)



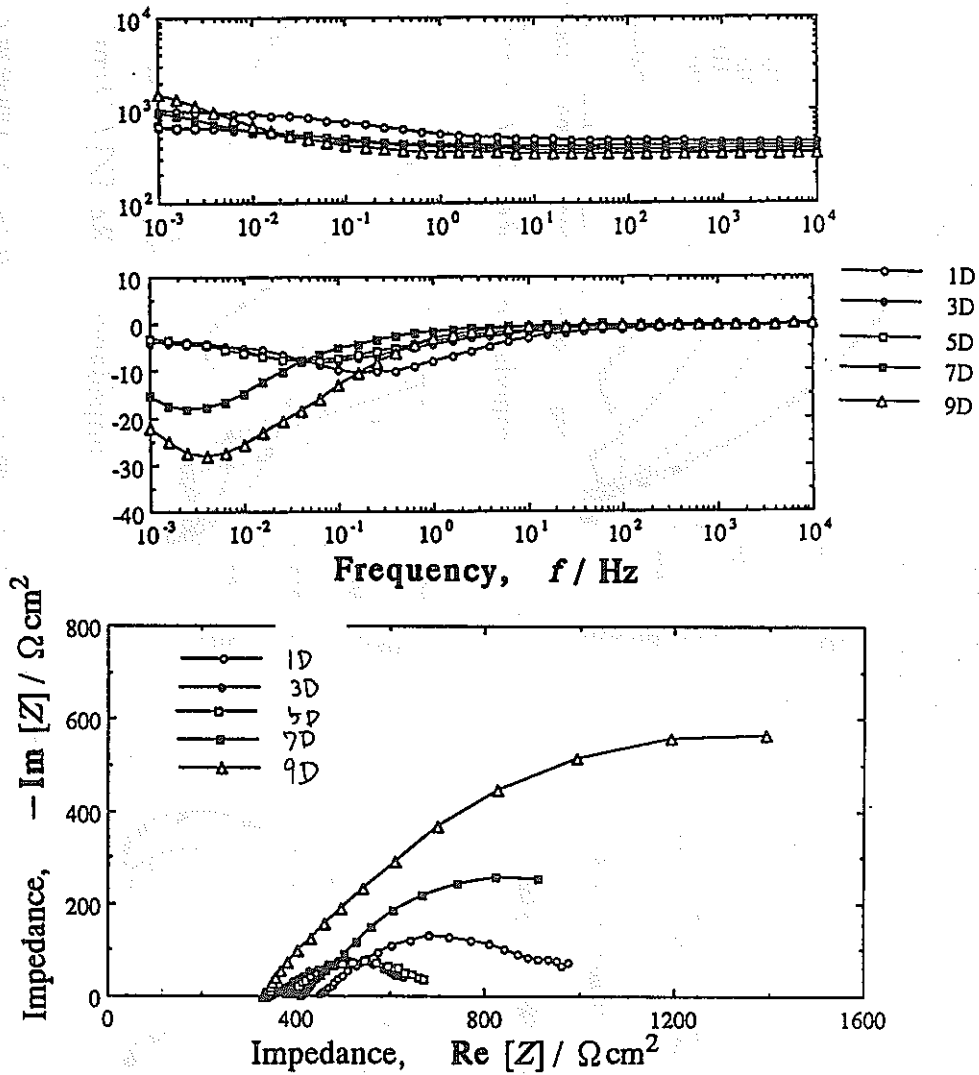


Fig.10 テフロンセルによる水分の浸透に伴う腐食の進行とインピーダンスの経時変化  
(ベントナイトの乾燥密度  $1.2 \text{ g/cm}^3$ )

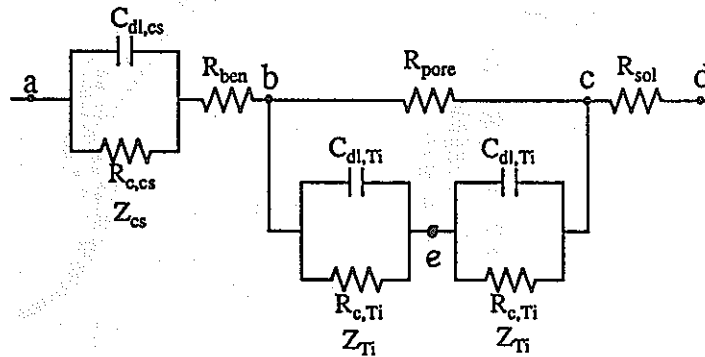


Fig.11 チタンセルを含む電極系の等価回路



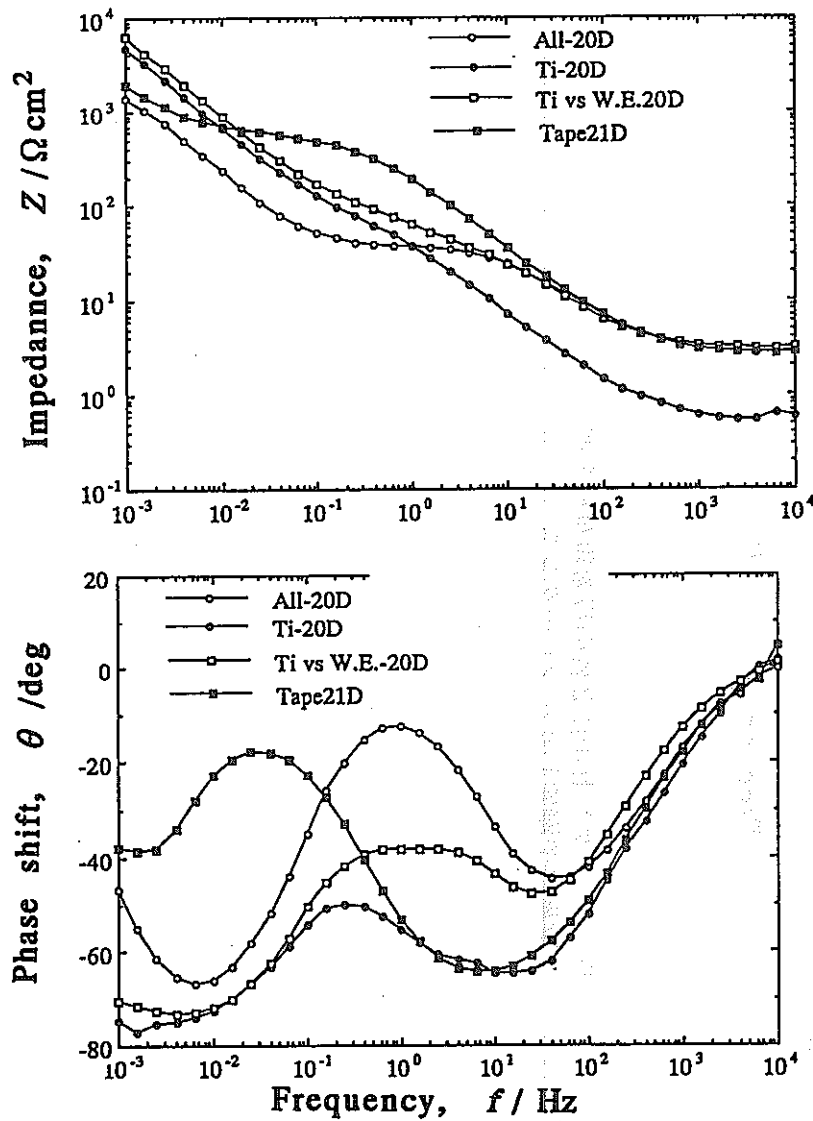


Fig.12 チタンセルを用いていろいろの組み合わせで測定されたインピーダンス特性  
 ○(All-20D); 系全体, ●(Ti-20D); Ti 容器を試料とした場合, □(Ti vs WE 20D); Ti 容器と炭素鋼を 2 電極法により測定, ■(Tape 20D); Ti 容器の孔を絶縁テープで塞いだ場合

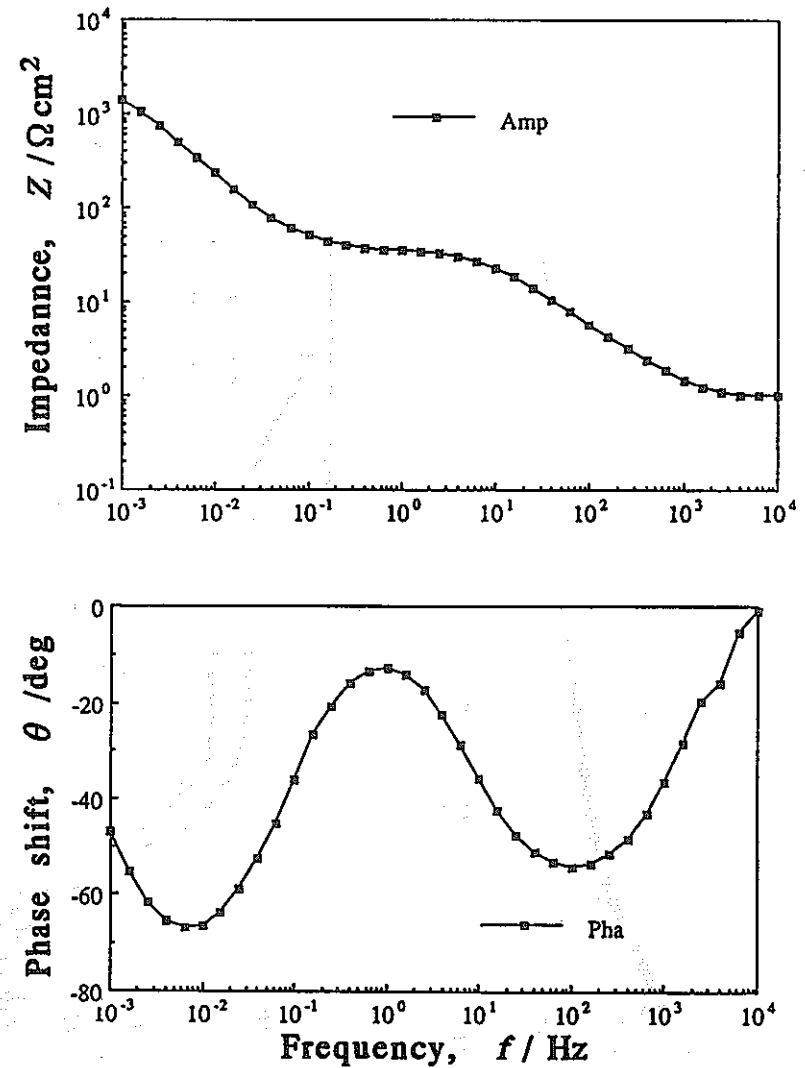


Fig.13 式(5), (6)により求めた炭素鋼電極だけのインピーダンス

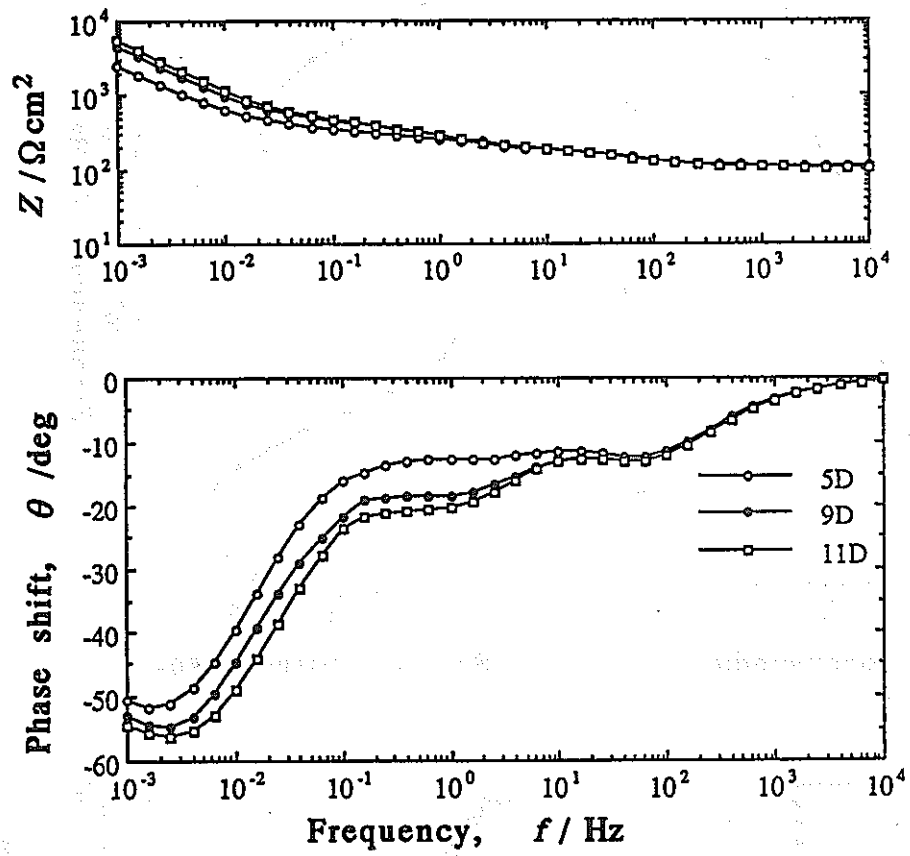


Fig.14 チタンセルに2枚の炭素鋼電極を埋め,  
2電極法で測定したインピーダンス

# 炭素鋼の腐食と水素吸蔵に及ぼす炭酸ガスの影響

大阪府立大学 工学部 山川 宏二

## I 水素発生型腐食と鋼の水素吸蔵

### I-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。

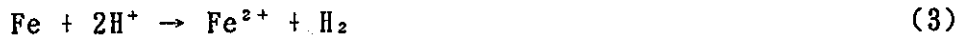
アノード反応として、



カソード反応として



全反応として



本年度はオーバーパック材料の一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と水素脆化について研究を行ったので、報告する。

### I-2 水素発生型腐食と鋼の水素吸蔵に関する従来知見

#### I-2.1 鋼の水素発生型腐食

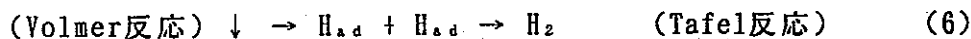
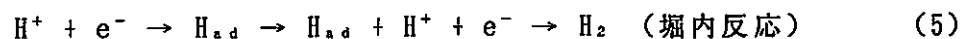
鋼の水素発生型腐食は、Whitmanら<sup>1)</sup>によりpHが4以下で支配的であるといわれている。しかしながら、これは緩衝能の低い溶液での話であり、例えば炭酸ガスを吸収した溶液では次式によりpHが決定し、ときにはメサ腐食と呼ばれる激しい腐食となる。



従って、オーバーパック埋没環境での腐食を検討しなければならない。

#### I-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 $C_0$ とすると、次式が成立する。

$$\theta / (1 - \theta) = K \cdot C_0 \quad (7)$$

ここで、 $K$ は平衡定数である。従って、 $\theta$ が増すほど $C_0$ も増加する。

#### I-2.3 水素含有量の測定方法

水素含有量、 $C_0$ 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、発生する水素ガスの量を測定する方法<sup>2)</sup>と、(2)は薄膜試料を透過させた水素をイオン化 ( $H \rightarrow H^+ + e^-$ )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求することが困難である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、

$$J_t/J_\infty = 2 \sum (1/\tau)^{1/2} \text{EXP}\{- (2n+1)^2/\tau\} = f(\tau) \quad (8)$$

ここで、 $\tau$ は無次元化した拡散係数 ( $= Dt/l^2$ )であり、 $D$ は拡散係数、 $l$ は試料の厚み、 $t$ は時間である。(8)式で表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 $t$ の組み合わせより拡散係数 $D$ が求まる。これを定常透過速度、 $J_\infty (= FDC_0/l)$ 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I-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、(8)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2kcal/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、水素の格子内欠陥について以下の式を得た。

$$J_\infty \cdot l = 2.57 \cdot 10^{-7} P_{H_2}^{1/2} \text{EXP}(-8400 \pm 400/RT) \quad (\text{gr} \cdot \text{atom}/\text{cm} \cdot \text{s}) \quad (9)$$

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

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

$$D = 0.78 \cdot 10^{-3} P_{H_2}^{1/2} \text{EXP}(-1900 \pm 600/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (11)$$

### I-3 測定方法

#### I-3.1 供試材

材料としてはガス配管用炭素鋼を使用した。その組成を表I-1に示す。試験片の形状は、水素透過試験と分極曲線測定に用いたものは、80mm×60mmで、厚さは約2.0mmである。

#### I-3.2 測定装置

測定に使用した装置を図I-2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。

### I-3.3 試験液

溶液として腐食性の激しい人工海水(800g、八州薬品(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。溶液条件を表I-2に示す。試験液は人工海水のみもの(No.1)(図I-3A)、人工海水にベントナイトを重量比で40:1の割合で加えたもの(No.2, No.3)、それと人工海水にベントナイトを重量比で4:1の割合で加えたもの(No.4)(図I-3D)を用いた。また、流速による変化を調べるためスタラーでかき混ぜず上澄み状態のもの(No.2)(図I-3B)とスタラーでかき混ぜ攪拌状態のもの(No.3)(図I-3C)を使用した。また、それぞれについて温度を35°Cに固定し、CO<sub>2</sub>ガスを約100ml/minで吹き込んで飽和させた。

### I-3.4 測定方法

供試材の前処理として、エメリー紙で#600まで研磨する。(100g CrO<sub>3</sub> + 500ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)浴で電流密度0.3A/dm<sup>2</sup>で15分間電解研磨を行った。温度は氷を用いて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10μm溶解、除去された。

次に、水素透過測定用試料は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(250g/l NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O + 45g/l NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 45g/l H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>、室温)を使用し、電流密度3mA/cm<sup>2</sup>で3min.間メッキした。対極はニッケル板である。メッキ前に約2min.間浸漬しておく、鉄さびが溶解し、均一なメッキが得られる。メッキ後、水洗、アセトン洗浄し、試験に供した。

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+100mVにポテンショスタットにより設定すると、ニッケルの不働態化(Ni + 2H<sub>2</sub>O → Ni(OH)<sub>2</sub> + 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0.1μA/cm<sup>2</sup>以下の残余電流となる。

この後、腐食層(水素供給側)に腐食液を注入し、N<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ。温度は40°Cに保ち、スタラーにて攪拌した。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。

## I-4 測定結果と考察

### I-4.1 水素拡散係数

I-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I-2の右側)の溶

液として、(0.2M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0.017M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 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( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ )の一例を図 I - 4 に示す。ここで、実線は I - 2. 3 ( (8) 式など) で説明した理論曲線であり、丸印は測定値である。

Build up 曲線 (水素供給側での電流を減少、 $16 \rightarrow 4 \text{ mA/cm}^2$ ) および Decay 曲線 (水素供給側での電流を減少、 $16 \rightarrow 4 \text{ mA/cm}^2$ ) と両者には良い一致が認められた。拡散係数を求めるため、 $\tau = \text{Dt}/l^2$  に  $J_1/J_\infty = 0.5$  の  $t_{0.5} = 192\text{s}$  および  $\tau = 0.138$ 、 $l = 0.208 \text{ cm}$  を代入して、 $D = 3.106 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  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 I - 5 が得られた。Arrhenius の関係をよく満足しており、これより、 $\log D(\text{cm}^2/\text{s}) = -2.34 \times 10^{-1} - 1330/T(\text{K}^{-1})$  が得られた。以下、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。今回の実験では、これに  $T = 308$  を代入して得られた値  $D = 2.8 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$  を用いた。

#### I - 4. 2 腐食電位および水素含有量の経時変化

I - 3. 2 で述べた溶液に供試材を浸漬し、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 I - 6 に示す。ここで、水素含有量は、測定した定常水素透過電流、 $J_\infty$  を I - 2. 3 で説明した関係式  $J_\infty = \text{FDC}_0/l$  に代入して算出した。

腐食電位は、いずれも安定な値を示した。一方、水素含有量は、試験開始後約 2 時間増加し、その後はほぼ安定な値となった。このときの水素吸蔵量は No. 1 で約 0.026 ppm、No. 2 で約 0.033 ppm、No. 3 で約 0.027 ppm、No. 4 で約 0.020 ppm である。これにより、ベントナイトの存在はほとんど影響を及ぼしていないといえる。

#### I - 4. 3 分極曲線

分極曲線は  $20 \text{ mV}/2\text{min}$  の速度での電位ステップ法を用いて測定した。

浸漬 2 4 時間保持後のアノードおよびカソード分極曲線を図 I - 7 および図 I - 8 に示す。アノード分極曲線は、電流密度が  $10 (\text{mA}/\text{cm}^2)$  をこえると右下がりに変化しているが、これ以外では変化はほとんど見られない。一方、カソード分極曲線では No. 4 のみ電流密度が他の 3 つより低い。これは試料面一面にベントナイトが密着し、そのために  $\text{CO}_2$  ガスが試料面まで十分に届かなかったためと思われる。図 I - 9 は  $\text{CO}_2$  ガスを吹き込んだ時と吹き込まなかった時のカソード分極曲線であるが、これも以上の考えを裏付けていると思われる。よって、カソード分極曲線においてもベントナイトの影響は認められなかった。

図 I - 7 および図 I - 8 の直線を腐食速度まで外挿して得られる腐食電流密度は、No. 1 で  $4.5 \times 10^{-3} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、No. 2 で  $4.5 \times 10^{-3} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、No. 3 で  $2.1 \times 10^{-3} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、No. 4 で  $2.0 \times 10^{-3} (\text{mA}/\text{cm}^2)$  となった。腐食速度に換算すると、それぞれほぼ  $0.05 (\text{mm}/\text{y})$ 、 $0.05 (\text{mm}/\text{y})$ 、 $0.02 (\text{mm}/\text{y})$ 、 $0.02 (\text{mm}/\text{y})$  という値となる。

## I - 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、そして水素含有量を測定した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) ベントナイトは水素吸蔵には影響を及ぼさない。
- (2) 腐食電位、水素含有量は安定した値を示した。
- (3) 分極曲線から得られる腐食速度は最大でも0.05(mm/y)であった。

## 文献

- 1) G. W. Whistman, Ind. Eng. Chem., 16 (1924) 665
- 2) 例えば、JIS Z 3133 - 75 (溶着金属の水素両試験方法)
- 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.

表 I - 1 供試材 化学組成 (wt%)

C	S	Si	Mn	P
0.29	0.019	0.23	0.44	0.014

表 I - 2 溶液条件

	ベントナイト量(g)	pH 値
No. 1	0	5.20
No. 2	20	5.76
No. 3	20 (攪拌)	5.74
No. 4	200	6.01



重要な欠陥パラメータ

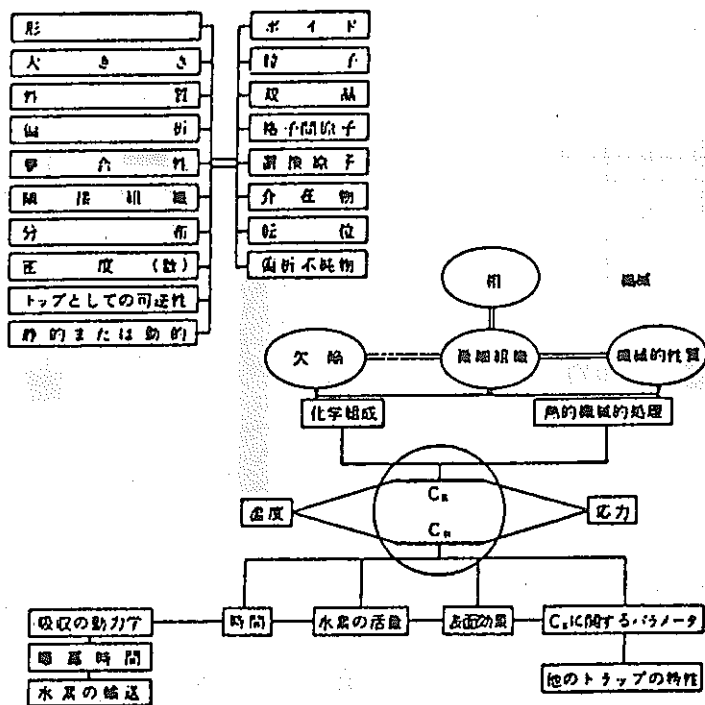


図 I - 1 鋼の水素脆化割れにおよぼす因子の整理

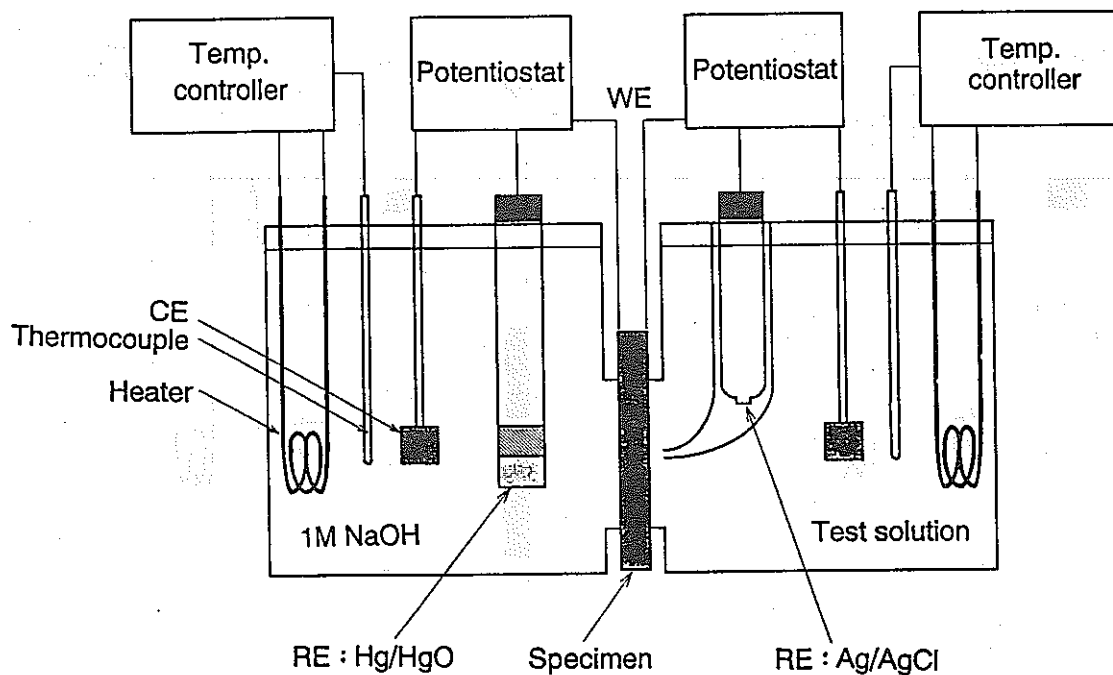


図 I - 2 水素含有量および分極曲線測定装置

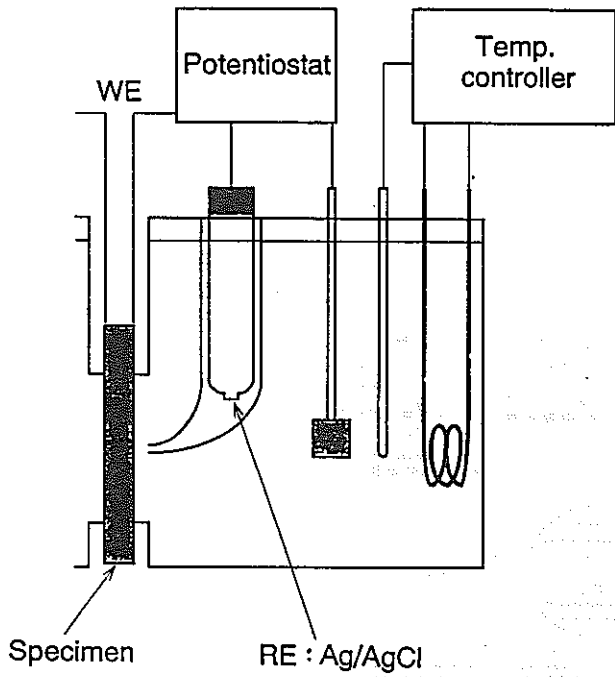


図 I - 3 A  
No. 1条件での腐食槽

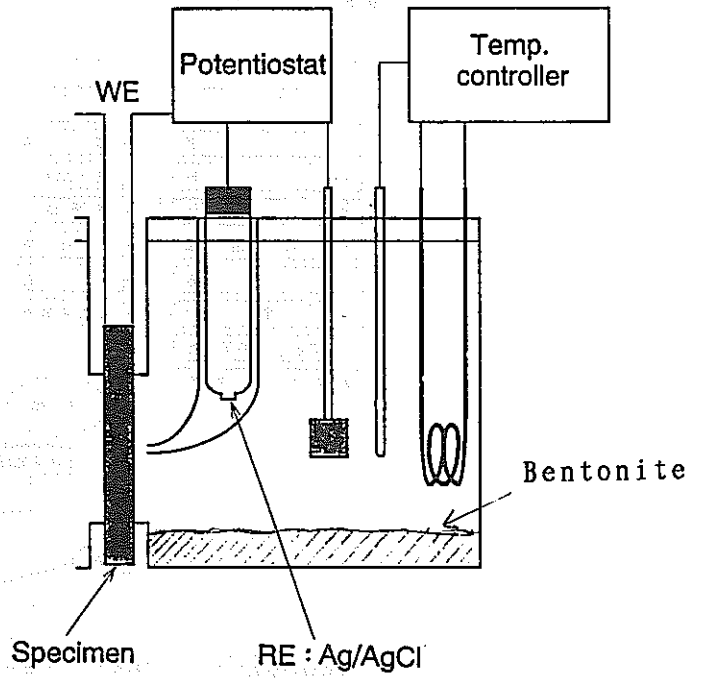


図 I - 3 B  
No. 2条件での腐食槽

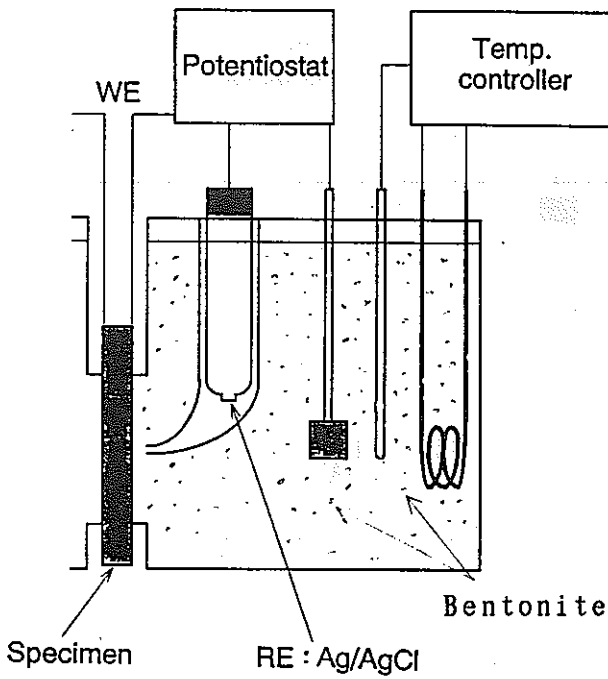


図 I - 3 C  
No. 3条件での腐食槽

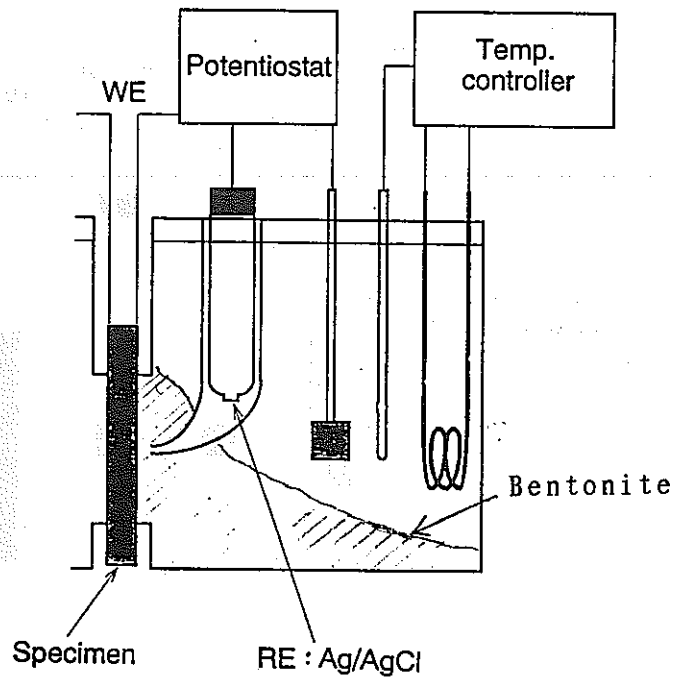


図 I - 3 D  
No. 4条件での腐食槽

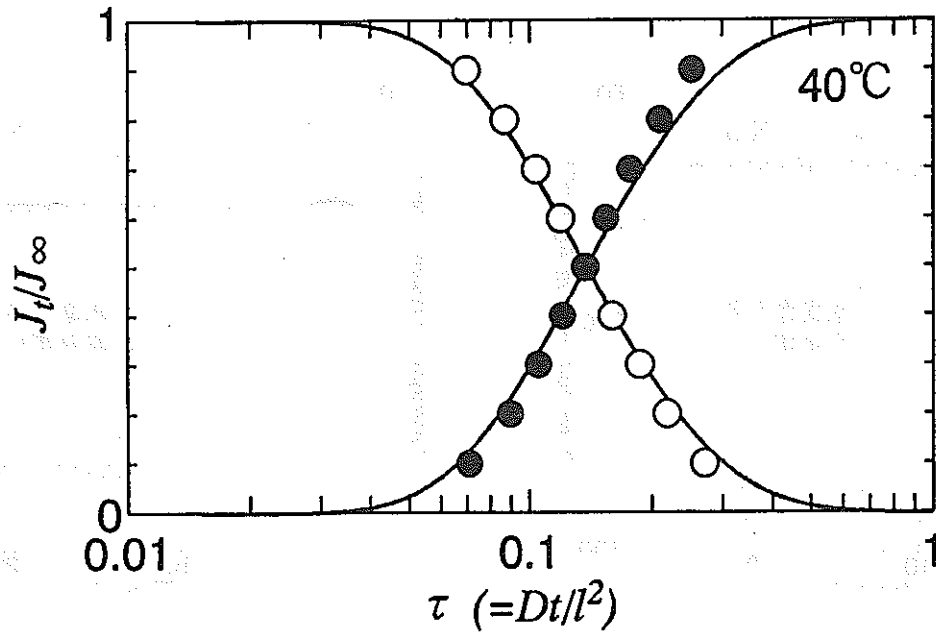


図 I - 4 水素拡散係数の測定例

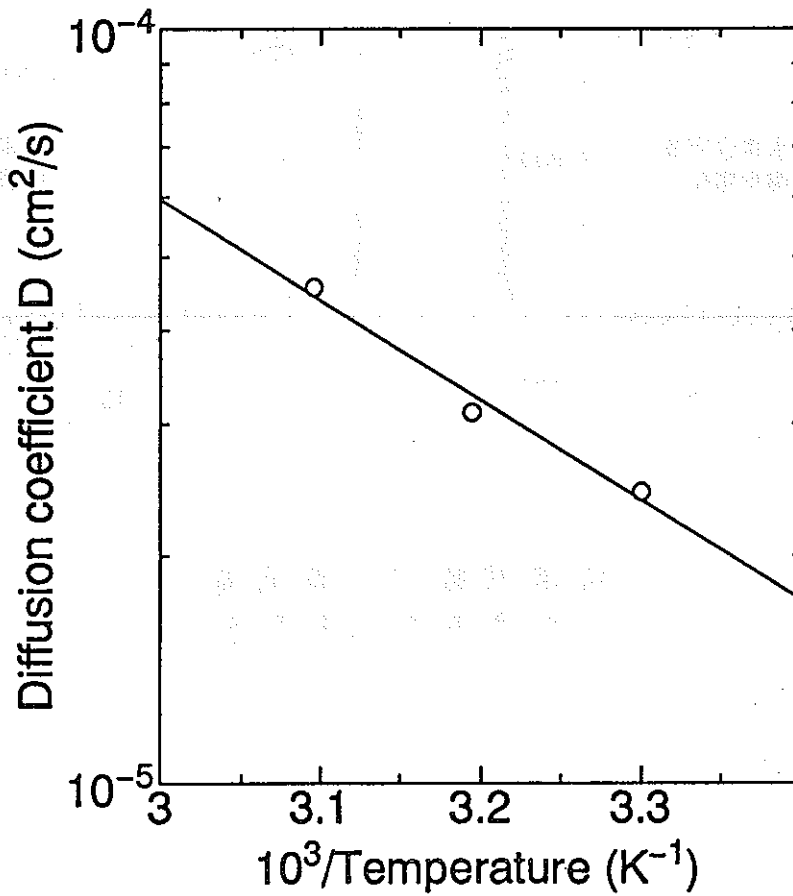


図 I - 5 水素拡散係数の温度依存性

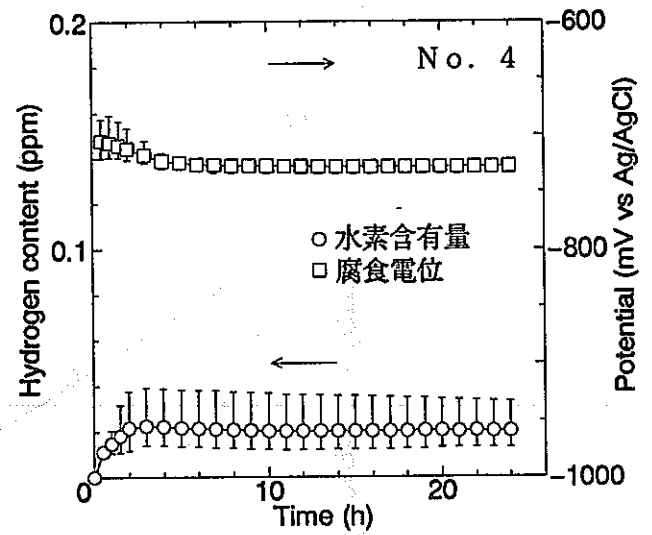
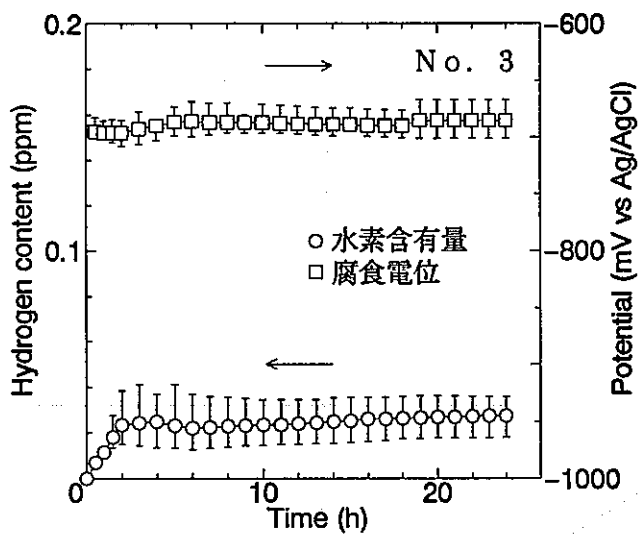
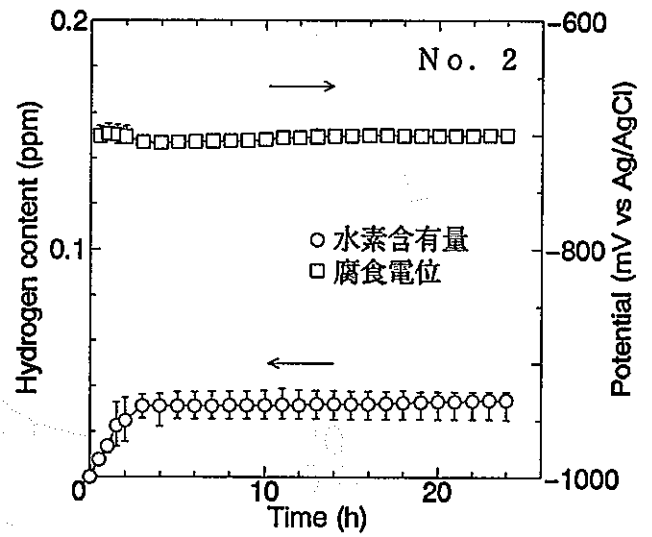
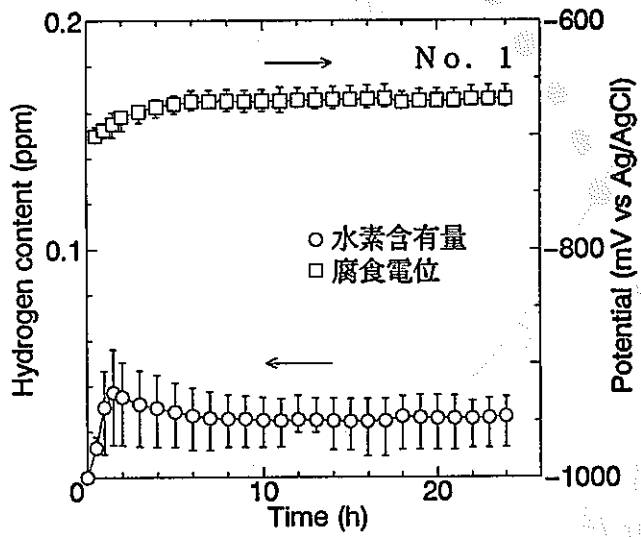


図 I - 6 浸漬試験での腐食電位および水素含有量の経時変化

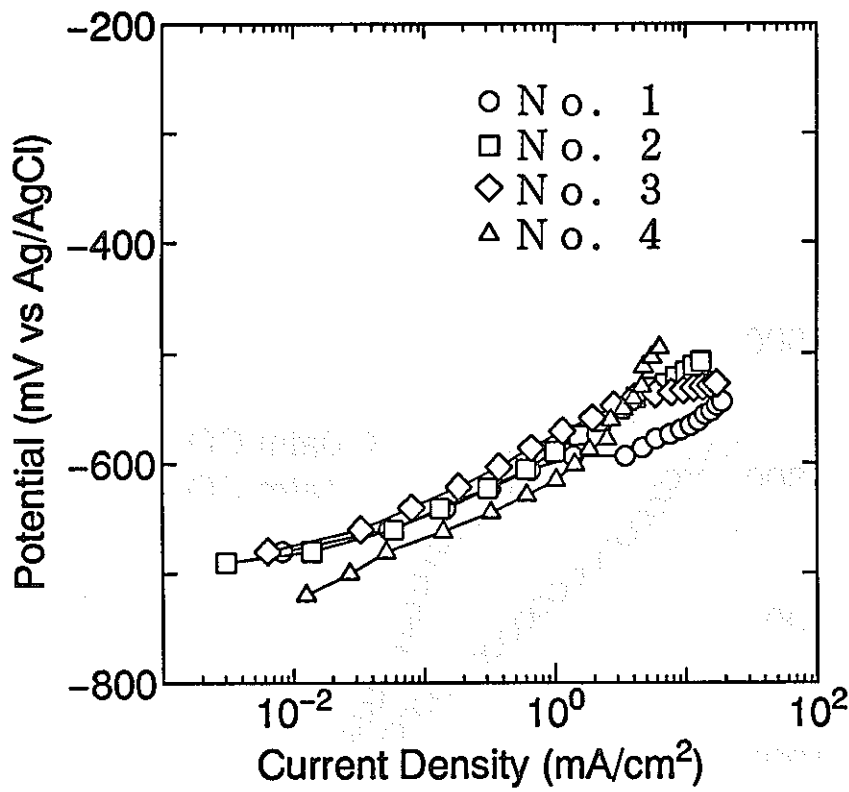


図 I - 7 浸漬 24 時間後のアノード分極曲線

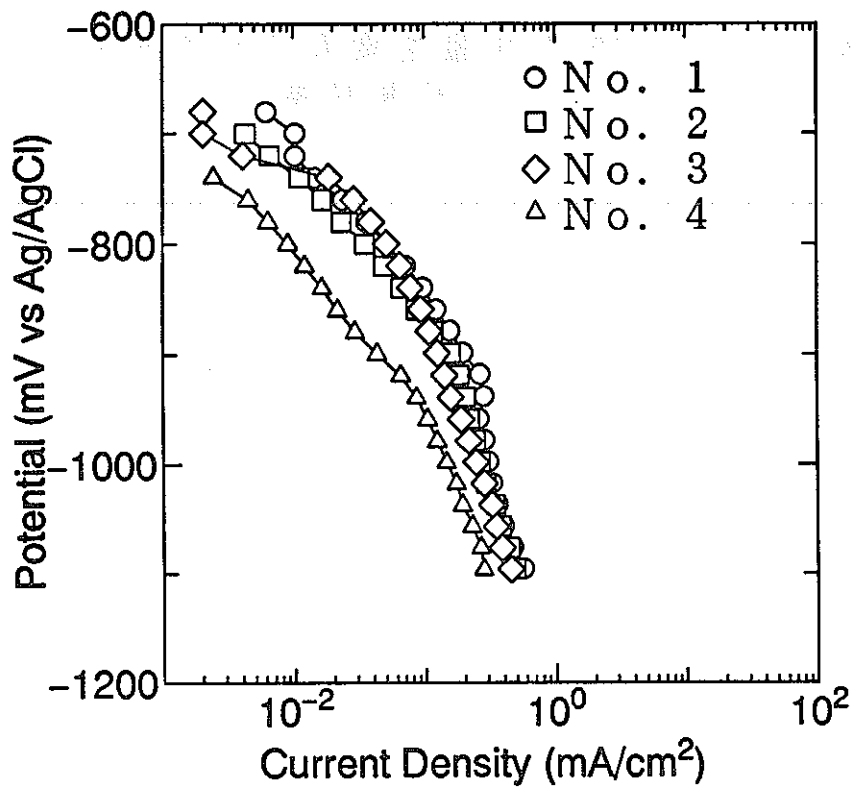


図 I - 8 浸漬 24 時間後のカソード分極曲線

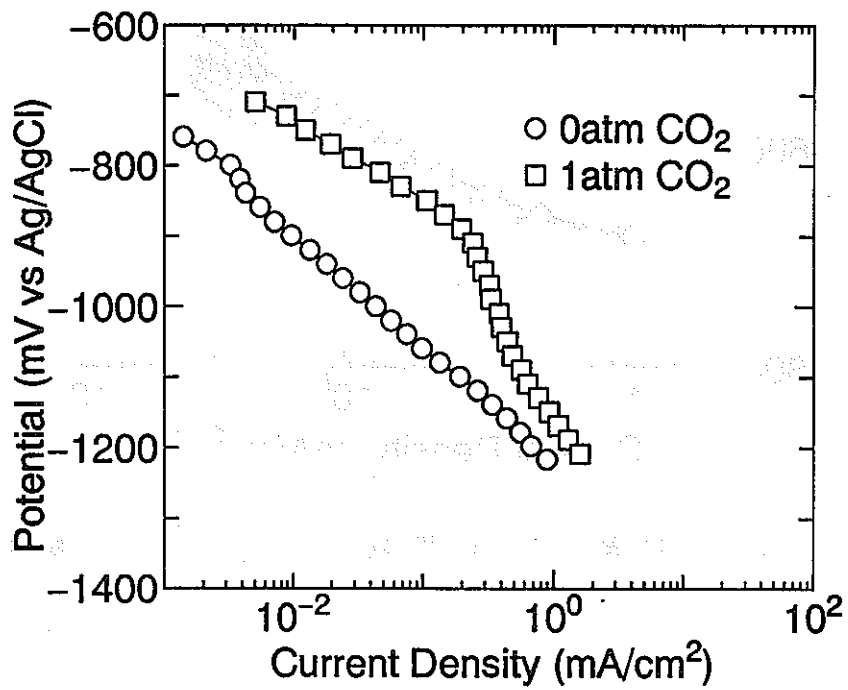


図 I - 9 CO<sub>2</sub>ガス量を変化させた時のカソード分極曲線

## II 炭酸ガス環境における炭素鋼の水素吸蔵

### II-1. まえがき

炭酸ガス環境での炭素鋼の腐食の問題は、実際の油井環境においてしばしば遭遇する現象として重要視されている。炭酸ガスを含む環境においては鋼の腐食は促進されることが知られている<sup>1)</sup>。CO<sub>2</sub>が水系環境に吸収されると、CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の反応によりH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が生成される。そして、その一部は電離してHCO<sub>3</sub><sup>3-</sup>あるいは、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に分かれる。同時にH<sup>+</sup>が放出されpHは低下し、腐食の促進がpH低下によるものなのかそれともH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>によるものなのかはあまり知られていない。

本研究では、pH低下による腐食の促進の影響をなくすため、酸性から中性環境(pHは約3, 4, 5, 6及び7の5種類)として酢酸-酢酸ナトリウム系緩衝溶液、アルカリ環境(pHは約8, 5)として炭酸ナトリウム系緩衝溶液を試験液として用いて、それぞれ炭酸ガスを飽和させた場合、窒素ガスで脱気した場合の炭素鋼の水素吸蔵の挙動を電気化学測定法(Niメッキ法)で測定した。これにより、炭酸ガスの炭素鋼の腐食に与える影響を明らかにした。

### II-2. 測定原理

図II-1に鋼中の水素原子の拡散の様子を示す。図のように、試験片の水素供給面でH<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→Hのカソード反応で生じた水素原子が鋼中を拡散し、他面すなわち水素引き抜き面に達する。この面の電位をH→H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>のアノード反応が起こるのに十分な値に設定すると、透過してきた水素原子1個あたり1個の電子が放出されるのでその電流値を水素透過電流値として測定することができる。

このような鋼中の水素原子の拡散は通常の拡散と同様、Fickの第二法則で取り扱うことができ、水素供給側の水素濃度を増加させたり減少させたときの材料中の水素濃度の変化の仕方を理論値と比較し、一致したデータを用いる。拡散係数D(cm<sup>2</sup>/s)、水素含有量C<sub>0</sub>(ppm)は、それぞれ式(1), (2)式より求まる<sup>2)</sup>。

$$D = \tau l^2 / t \quad (1)$$

$$C_0 = J_{\infty} l / F D s d \quad (2)$$

ここで、l : 試験片厚さ(cm) F : Faraday定数(96500abs·coul/gr·atom)  
s : 電極面積(cm<sup>2</sup>) d : 鉄の密度(7.86g/cm<sup>3</sup>) J<sub>∞</sub> : 定常透過電流値(μA)

### II-3. 実験方法

#### II-3-1 供試材

供試材として、Table II-1 に化学組成を示した炭素鋼を用いた。これを960℃で2時間保持後炉冷して焼き鈍した。その後、機械研削、700番までエメリー研磨、電解研磨を行い、片面にNiメッキを施し試験に供した。面積は5cm<sup>2</sup>で、厚さは約2.0mmであった。

## II - 3 - 2 試験溶液

酸性から中性環境として0.5%CH<sub>3</sub>COOH+5%NaCl水溶液と0.5%CH<sub>3</sub>COONa+5%NaCl水溶液を混合することによって、pHを2.8, 4.0, 5.0, 6.1, 7.4に調整した。この溶液に、1atm CO<sub>2</sub>で24時間飽和させたもの、1atm N<sub>2</sub>で24時間脱気したものを試験に用いた。

アルカリ環境として、① 0.5%CH<sub>3</sub>COONa+5%NaCl+1.9%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O水溶液 (pH9.5: 24hr CO<sub>2</sub>飽和 or N<sub>2</sub>脱気は行わず、試験開始と同時に気体流通) ② 0.5%CH<sub>3</sub>COONa+5%NaCl+1%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液 (pH8.5: 同様に1atm CO<sub>2</sub>で24時間飽和, NaOHで調整) ③ 0.5%CH<sub>3</sub>COONa+5%NaCl水溶液 (pH8.5: NaOHによりpH調整したものを、1atm N<sub>2</sub>で24時間脱気) の各溶液を用いた。

## II - 3 - 3 試験方法

図II-2に示す試験装置に、前述の前処理を施した試験片をNi面を水素引き抜き側に向けた状態で挟み込み固定する。次にポテンショスタットなどを配線し、水素引き抜き側セルに1N NaOHを満たし、試験片の電位を+100mV(vs Hg/Hg0)に保つ。メッキ表面のニッケルが不働態化するのを確認した後、水素供給側に試験液を注ぐ。このとき試験片は自然浸漬状態である。水素引き抜き側に透過してきた水素原子はポテンショスタットによって設定された電位によってイオン化され、このとき放出された電子を水素透過電流値として測定しレコーダーによって記録する。また、エレクトロメーターにより試料表面の浸漬電位も測定した。なお試験温度は40°Cである。

## II - 4. 結果及び考察

図II-3に、それぞれのpHにおける炭酸ガスの水素吸蔵に及ぼす効果を水素含有量の経時変化として示した。各pHにおいて、炭酸ガスが存在する場合と存在しない場合ではその挙動に違いが見られた。このことにより炭酸ガスはpHが固定されていても、炭素鋼の水素吸蔵に対して何らかの影響を与えることがわかった。また、水素含有量はC量の多い試料1の方が大きな値を示した。

図II-4は図II-3の結果から24時間後の水素含有量を各pHごとにプロットしたものである。この図から、両試料ともpH7よりも低い領域で炭酸ガスの影響は比較的小さく、pH7以上になると炭酸ガスが存在しない場合、存在する場合と比べて水素の含有量は急激に減少し、その差が大きくなっていることがわかる。このことは、中性域では炭酸ガスが水素吸蔵を促進させる効果があることを意味している。酸性域と中性域での挙動の違いは、鋼表面の腐食生成皮膜の性質に依存している可能性がある。つまり、酸性域では、炭酸ガスが存在する場合に生成する皮膜も、存在しない場合に生成する皮膜も共に不安定であり、そのため腐食が起り、一方、中性域では炭酸ガスが存在しない場合に生成する皮膜は安定化し、腐食が抑制されるものと推測される。

図II-5は四ほう酸系緩衝液に炭酸ガスを流した場合である。炭酸ガスを流さない場合、



両試料とも水素の透過は見られなかった。一方、炭酸ガスを流した場合、試験を開始して数時間後、水素の透過が認められた。アルカリ環境において水素を吸蔵させることがわかった。ところが、溶液は十分な緩衝作用を示しておらず、この時点で pH は約7.8に下がっていた。したがって、水素の吸蔵が pH の低下によるものであった可能性が残った。

炭酸ガスは pH を低下させる作用が強く、このことは水素の吸蔵に大きな影響を与えていると考えられる。また鋼表面の浸漬電位は、水素の透過が起こるとき急激に低下することもわかった。

そこで図 II - 6 に示すように緩衝作用の優れた炭酸ソーダ系緩衝液で試験を行った。窒素で脱気した溶液においては、水素の透過は認められず水素の吸蔵はなかった。ところが、炭酸ガスを飽和させた溶液の場合、試験を開始して約1時間後、水素が透過し始め、約4時間後にはピークをむかえた。このことにより炭酸ガスは水素吸蔵を促進することがわかり単に pH の低下によるものではないということがわかった。

図 II - 7 にアルカリ環境で、 $N_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow N_2$  の順で気体を流したときの水素含有量の経時変化を示した。窒素を流している状態では水素の透過は認められず、試験を開始して3時間半後に炭酸ガスに切り替えた。切り替えてから約30分後、水素の透過が認められ、しばらくすると定常状態になった。数時間、定常状態を保った後、再び窒素に切り替えた。これにより水素透過量は減少し、最終的に定常状態になった。この結果から、炭酸ガスはアルカリ環境で水素吸蔵を促進させることが明らかとなった。

## 5. 結論

(1)炭酸ガスの存在下で、炭素含有量の多い試料1がかなりの水素吸蔵を示した。

(2)中性からアルカリ環境において、炭酸ガスは pH の低下なしに炭素鋼に対する水素吸蔵を促進させる。酸性環境においては形成される腐食生成皮膜の安定性に依存する。

(3)炭酸ガスは、溶液環境の pH を低下させるはたらきが強く、このことが水素吸蔵の促進に大きな影響を与えている。

## 参考文献

1) K. Masamura, S. Hashizume, K. Nomura, J. Sakai, I. Matsushima: Advance in CO<sub>2</sub> Corrosion, 1, 143(1984)

2) J. McBreen, L. Nanis, W. Beck: J. Electrochem. Soc., 113, 1218(1966)

No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	N
1	0.626	0.25	0.82	0.018	0.003	0.08	0.099	0.012	0.0040
2	0.092	0.52	1.53	0.014	0.002	0.01	0.050	0.031	0.0022

拡散係数 試料1  $1.23 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$   
 試料2  $3.67 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$

Table II - 1

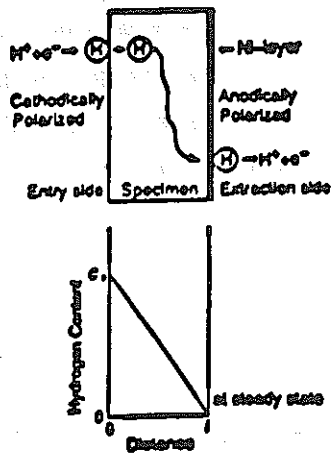


図 II - 1 鋼中の水蒸気拡散の模式図

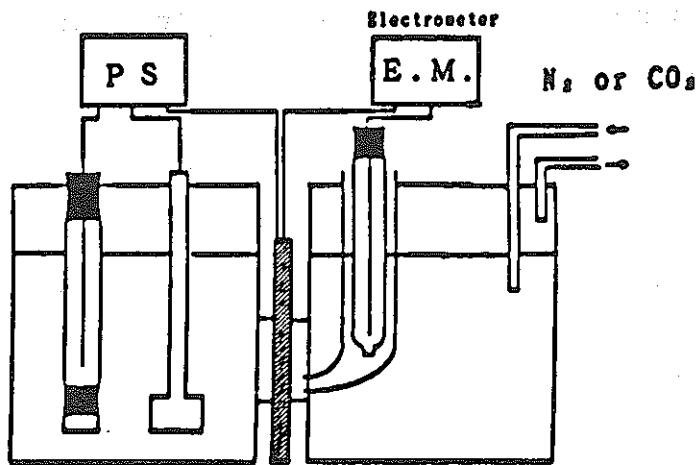


図 II - 2 試験装置の概略

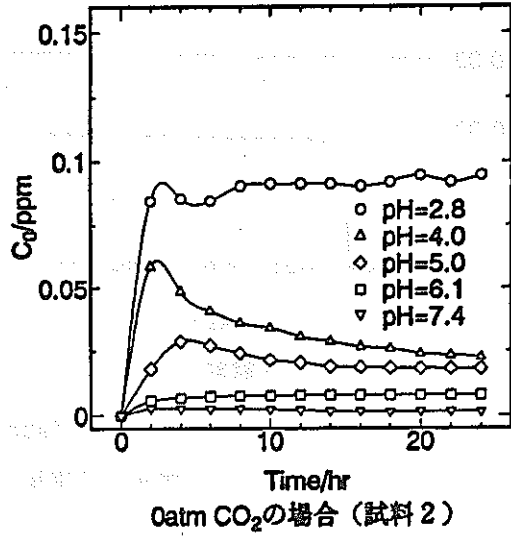
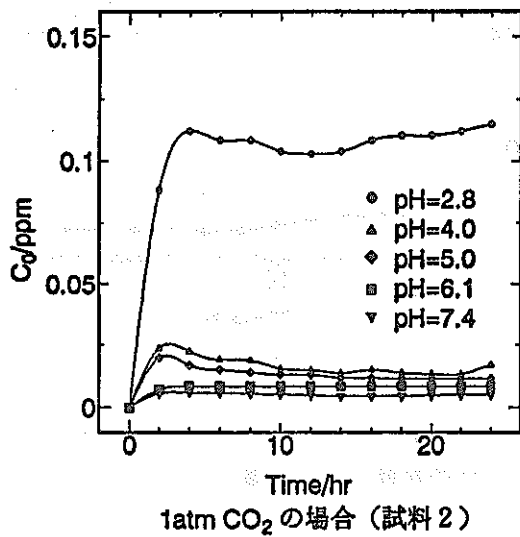
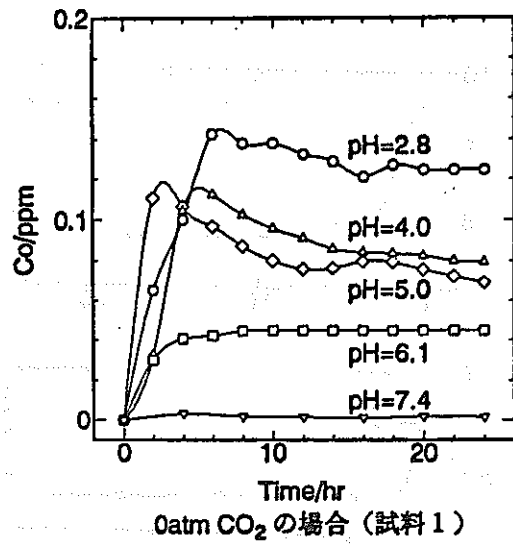
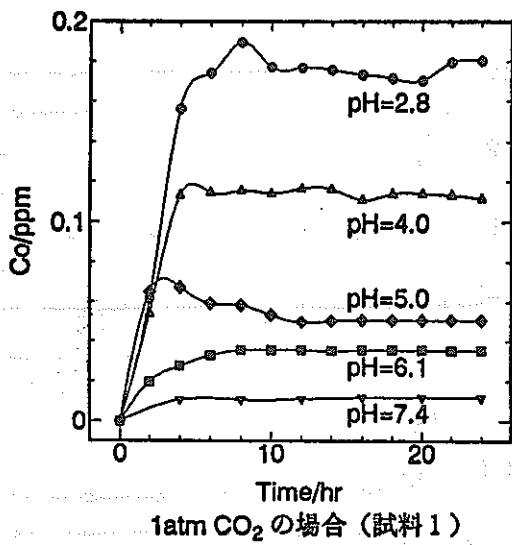


図 II - 3 酸性及び中性環境での水素含有量の経時変化

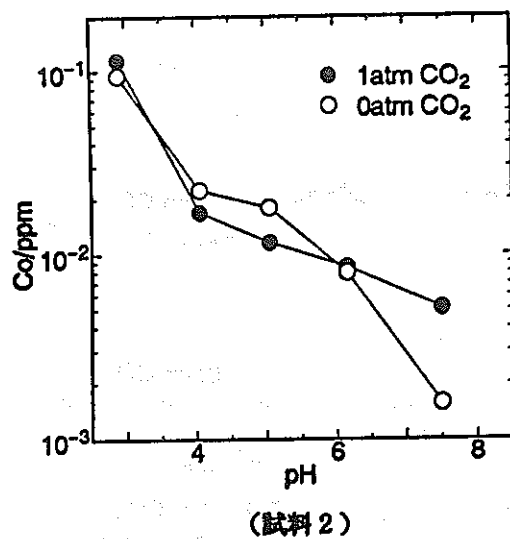
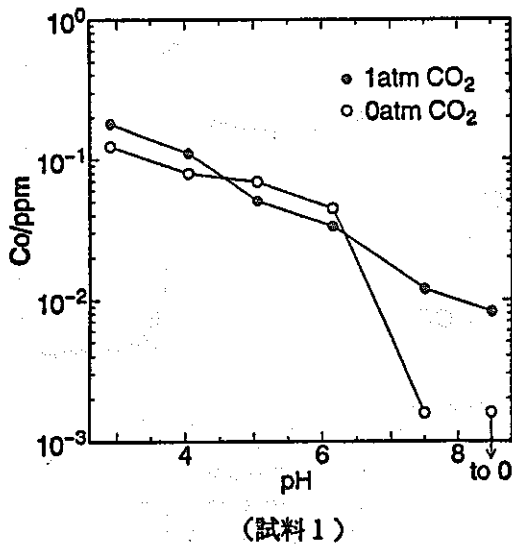
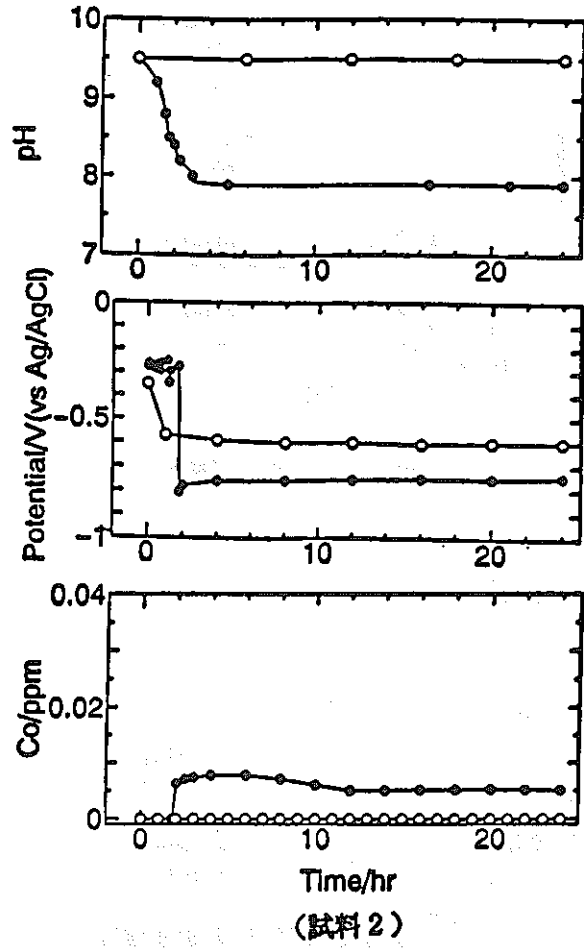
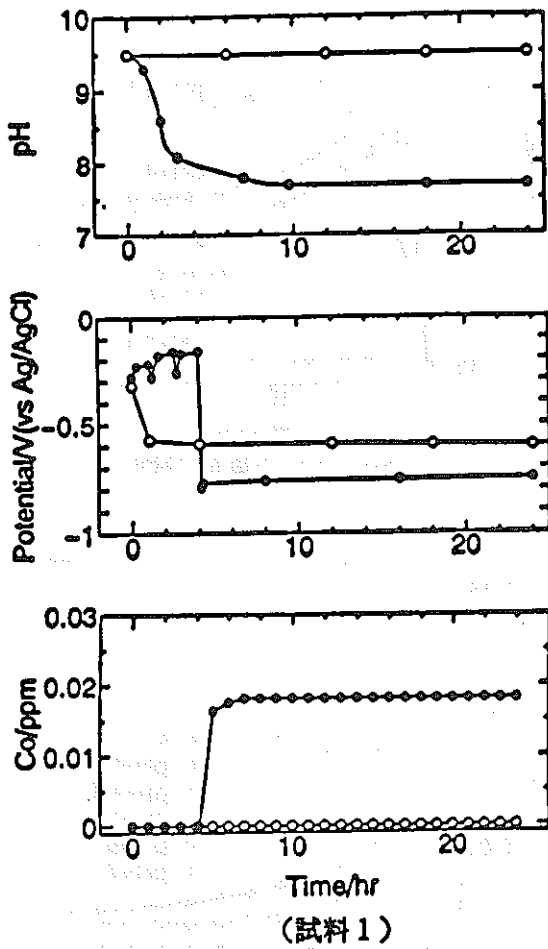


図 II - 4 浸漬 24 時間後の水素含有量に対する炭酸ガスの効果



● 1atm CO<sub>2</sub> ○ 0atm CO<sub>2</sub>

図 II - 5 アルカリ環境 (四ほう酸系) での炭酸ガスの影響

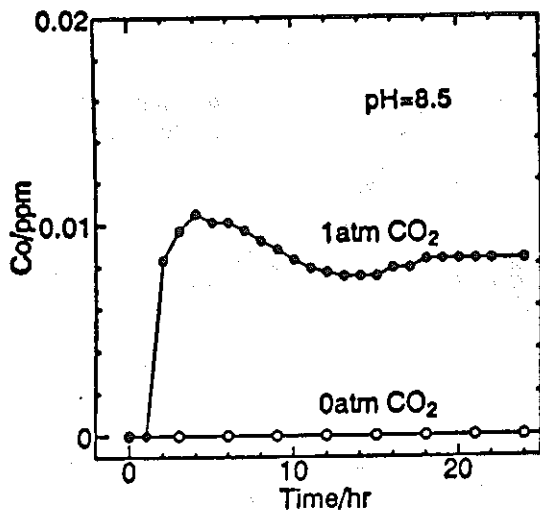


図 II - 6 アルカリ環境 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系) での炭酸ガスの影響 (試料1)

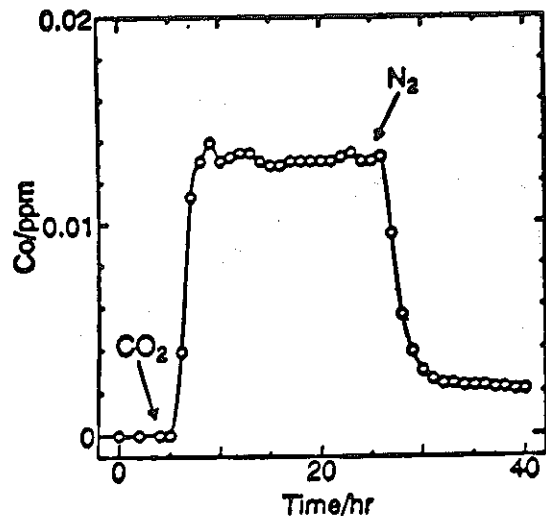


図 II - 7 アルカリ環境での炭酸ガス添加の影響 (試料1)

# 腐食生成物堆積下における炭素鋼の腐食挙動の研究

東京大学 工学部 辻川 茂男

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分用容器材料として炭素鋼を使用する場合を想定して、同鋼の長期耐食性を評価しうる方法を平成4年度より検討している。低速ではあるがとにかく進行する腐食について少なくとも1000年という長期の挙動を予測しうる合理的方法として、炭素鋼/腐食生成物/緩衝材/地下水、という系において、 $n$ 年分の腐食生成物をあらかじめ与えることにより $n$ 年後の状態をつくり、 $\Delta n$ 年間の腐食試験の実施によって $n \sim \Delta n$ 年間の腐食挙動を調べることを考え評価を進めてきた。

腐食挙動の調査において、腐食速度の情報が必要なことはいうまでもないが、広い鋼表面範囲にわたる平均値ではなく、場所ごとの値、換言すれば‘腐食の不均一性’に関する情報が不可欠である。このため昨年度までに、環境中では互いに絶縁された二つの炭素鋼電極の短絡電流および電極電位の測定、また交流インピーダンス測定による腐食速度の推定を行ってきた。本年度は、この不均一性の鋼表面における面積単位を検討することを目的として、上記の環境中に種々の表面積をもつ炭素鋼を一定期間保持し、保持後の腐食面の侵食深さ分布をモアレ法システムを用いて測定することにより、不均一性を与える鋼面積の影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 炭素鋼試片

試験に用いた炭素鋼は、溶接構造用圧延鋼材 SM50B で、その化学組成は C:0.17, Si:0.32, Mn:1.39, P:0.016, S:0.012 である。厚さ約5 mm の同板材のスケールを機械加工で取り除いた後、直径3、10、30、60および100 mm

(片面の面積がそれぞれ 7.1、78.5、706.9、2827.4 および 7854.0 mm<sup>2</sup>) の円盤状の試片を切り出した。直径 100 mm のものはその形状のまま試験に供したが、60 mm 以下の各試片は図1に示したように同材を用いて作製したホルダにエポキシ樹脂を用いて、互いに絶縁して固定した。固定後、両面に旋盤加工を施して板厚を約4 mm としてから、脱脂して試験に供した。

## 2.2 試験セル

測定に用いたセルの概略図を図2に示した。ホルダに固定した試片を中央に、その両側に腐食生成物を模擬したマグネタイト層、さらにその外側に緩衝材として用いられる予定のベントナイト粉末の圧縮層が位置するようにこれらを円筒状容器中に設置した。ここで用いたマグネタイトは和光純薬（株）製試薬 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末で、層の厚さは約3 mm、鋼表面に対する面密度は $0.54\text{g}/\text{cm}^2$ である。この面密度は鋼の腐食がべき乗則  $a = 0.1 \cdot t^{1/3}$  に従って進行した場合の125年分に相当する。また、圧縮ベントナイト層の厚さは10 mmで、クニミネ工業（株）製Kunigel VIを乾燥密度が $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧粉して作製した。円筒状容器の内径は120 mmで、の炭素鋼またはポリカーボネート製である。容器の両端には、フィルタを介して容器と同じ材料の板材をボルト、ナットを用いて固定した。この板材には直径4 mmの孔を多数あけ、セル全体を水中に浸漬することにより圧粉体が吸水できるようにした。これらのセルの他に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を鋼表面に与えないセルも組み立てた。

## 2.3 浸漬試験

上述の5種類の面積の試片につて、それぞれの表面に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を与えたものおよび与えないものの計10種類のセルを2組作製した。1組は自然海水（取水場所、静岡県清水市）他の1組は水道水（清水市）中に浸漬した。各組は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を与えたセルと与えないセルわけ、それぞれをプラスチック製容器中に5個ずつ設置し、各容器に約20Lの各試験液を注いだ。試験中は、容器に蓋をしたが密閉状態ではなく気相部は大気である。水分の蒸発により液量の減少した分だけ各試験液を補給した。浸漬は、平成6年7月22日に東京商船大学清水臨海実験実習所において開始し、水道水は平成6年12月16日、海水は平成7年1月23日にセルを分解して試片を取り出した。試験期間はそれぞれ約5および6ヵ月である。

## 2.4 侵食深さ分布の測定

取り出した試片は水洗、腐食抑制剤（住友化学（株）製、イビッド）を用いた酸洗により腐食生成物を除去してから、モアレ法システムを用いて腐食面の侵食深さ分布を測定した。測定範囲は、円形の各腐食面にほぼ内接する正方形で、これらの1辺の長さはそれぞれ2.16、7.08、20.48および40.96 mm であり、水平分解能に相当する1画素は、それぞれ40×40、40×40、80×80および160×160  $\mu\text{m}$  である。なお、100 mm  $\phi$  の試片は現用のモアレ法システムの最大測定面積を超えるため今回の報告には含まれていない。

## 3. 結果および考察

### 3.1 侵食深さ分布

水道水および海水に浸漬した各面積をもつ試片の侵食深さ分布の測定結果の例を鳥瞰図として図3および4の各図に示す。これらはいずれも $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を鋼表面に与えた試片である。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を与えない試片では、試験後も試験前と同様の旋盤加工面がみられ、試験期間内には測定可能な腐食は生じなかった。これらの図を含め、侵食深さ  $D$  はその平均値  $D_\mu$  を基準 0 としてこれより深いものを正、浅いものを負で示す。

図3および4の各図に鳥瞰図を示した各腐食面の侵食深さ分布の確率密度関数を図5および6に示す。いずれも正規分布に近い形状をしており、これに近似して取り扱うことができそうである。これらの正規確率プロットを図7および8に示す。平均深さ  $D_\mu$  を中心とした値域ではいずれもほぼ直線上にある。これらの直線の傾き ( $1/\sigma_D$ ) は、10 $\phi$ 以下では各液中ではほぼ同じであるが、これ以上では試片面積の増加とともに小さくなり標準偏差  $\sigma_D$  は大きくなる。また  $D_\mu + 2\sigma_D$  以上の深さでは、正規分布の直線から  $D$  の大きい側に歪む傾向が各試片でみられる。60 $\phi$ ではいずれの液でも著しく  $D$  の大きい側にシフトし

ている。すなわち、試片面積の増加にともなって  $\sigma_D$  が増加して侵食深さの分布する値域は広くなり、さらにこの正規分布近似によって予測される最大深さよりも深く侵食される領域も生じている。

各試片の侵食深さ分布に関する各種パラメーターを表1に示す。各面積の腐食面は試片の裏表併せて60φが2面、30φ以下のものが10面ずつあるが、試片自体に‘そり’等が生じこれらの補正のできなかつたものに関してはそれらの結果を採用しなかつた。また、同表中にはアノードとカソードの面積比も記入している。ただしこれらは、侵食深さDが  $D\mu + \sigma_D$  より深い領域をアノード、 $D\mu - \sigma_D$  より浅い領域をカソードとして求めたものである。試片面積のこれらのパラメータに与える影響を以下に示してゆく。

試片面積の  $\sigma_D$ 、 $D_{MAX}$  および  $D_{MAX} - D_{MIN}$  に与える影響を図9～14にそれぞれ示す。これらのパラメータはすべて、いずれの液でも、30φ以下では試片面積の増加とともに緩やかに増加し60φで大きく増加している。正規分布近似によって予測される最大侵食深さ  $D_{Expect}$  と実測された  $D_{MAX}$  との差に与える試片面積の影響を図15および16に示した。ここに  $D_{MAX} - D_{Expect}$  の求め方は図17に示した。すなわち、 $D_{MAX}$  と等しい累積確率密度をもつ正規分布の侵食深さを  $D_{Expect}$  とした。 $D_{MAX} - D_{Expect}$  も、やはり60φで大きく増加している。図11～14に示された、試片面積の増大にともなう最大侵食深さの増加には、図9および10に示した  $\sigma_D$  の増加のほかに、図15～17に示したような、小さな領域における‘局所的な侵食’の寄与も大きいことがわかる。

$\sigma_D$ 、 $D_{MAX}$  および  $D_{MAX} - D_{Expect}$  の各初期値を0としてこれらの各液中における成長速度を図18～20に示す。各パラメータに与える試片面積の影響は概ね各液中で大きな差はなく同様の傾向を示しているが、 $\sigma_D$  は水道水中のほうが海水中よりも大きく、約2倍となっている。この影響で、



60φの $D_{MAX}$ の成長速度は水道水中のほうが大きくなっている。

### 3.2 アノードおよびカソード領域分布

図3および4の各図に鳥瞰図を示した各腐食面の、先に述べた定義によるアノードおよびカソード領域の各腐食面における分布を、図21および22の各図に示す。また、図23および24にアノードとカソードとの面積比に与える試片面積の影響を示す。面積比は試片面積の影響を受けずほぼ1を保っている。これい対して腐食面上の各領域分布は、試片面積の小さいものでは各領域が試片全面に分布しているが、試片面積の増加とともに試片の一部に片寄るようになり、試片表面全体が各領域の分布単位に近づく傾向がある。深い侵食の生じる60φでは、1~2個の大きなアノード領域がみられる。

## 4. おわりに

60 mmφ 以上の面積単位において侵食速度の不均一化は、30 mmφ 以下に比べて著しく促進されることがわかった。

今後は、試片表面に基準面を設けることにより、今回行った不均一化の面積単位とともに腐食速度自体の測定もおこなう。また、試験期間を変え、侵食深さ分布の経時変化も検討する。またモアレ法システムの改造により、さらに広い面積も検討してゆく予定である。

表 1 侵食深さ分布の各種パラメータ

[Carbon Steel / Magnetite / Bentonite] in Tap Water

Specimen Diameter (mm)	Area (mm <sup>2</sup> )	Penetration Distribution (μm)				Area Ratio	
		Minimum, D <sub>MIN</sub>	Average, D <sub>μ</sub>	Maximum, D <sub>MAX</sub>	Standard Deviation, σ <sub>D</sub>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>Total</sub> /S <sub>A</sub>
3	7.07	23.0	0	-34.9	11.0	0.91	6.28
		38.1	0	-38.5	12.9	0.90	5.62
		31.8	0	-52.3	14.9	1.02	6.40
		30.7	0	-52.8	12.5	1.03	7.25
		35.2	0	-43.6	8.7	0.97	7.01
		40.3	0	-21.1	6.4	1.03	6.93
10	78.5	49.9	0	-79.7	11.4	0.99	8.15
		44.5	0	-67.7	16.6	0.85	6.01
		75.1	0	-83.3	20.0	1.05	7.65
		25.1	0	-69.7	9.8	1.06	9.46
		64.1	0	-109.0	17.6	0.89	6.82
		42.1	0	-62.0	14.2	1.05	7.93
30	707	43.1	0	-68.6	17.6	0.69	7.36
		44.2	0	-63.3	16.1	1.18	7.44
		133.9	0	-78.4	17.4	0.91	6.57
60	2826	171.8	0	-169.5	32.2	0.87	6.41
		103.7	0	-210.6	36.9	0.71	6.27

[Carbon Steel / Bentonite] in Tap Water

3	7.07	No Significant Corrosion
10	78.5	No Significant Corrosion
30	707	No Significant Corrosion
60	2826	No Significant Corrosion

[Carbon Steel / Magnetite / Bentonite] in Sea Water

Specimen Diameter (mm)	Area (mm <sup>2</sup> )	Penetration Distribution (μm)				Area Ratio	
		Minimum, D <sub>MIN</sub>	Average, D <sub>μ</sub>	Maximum, D <sub>MAX</sub>	Standard Deviation, σ <sub>D</sub>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>Total</sub> /S <sub>A</sub>
3	7.07	26.2	0	-27.2	8.3	1.13	6.96
		35.5	0	-41.5	13.4	0.92	5.93
		26.1	0	-29.1	7.1	1.10	6.48
		25.7	0	-25.1	7.5	1.07	7.38
		54.3	0	-40.2	12.1	0.92	6.83
		21.2	0	-34.0	8.0	0.92	6.93
		31.3	0	-34.0	10.1	0.88	6.08
		27.3	0	-21.2	6.9	0.92	6.44
10	78.5	32.2	0	-53.6	6.6	1.02	7.93
		24.8	0	-93.1	9.6	1.00	11.30
		47.0	0	-66.8	14.6	1.06	7.32
		36.1	0	-30.7	9.5	1.09	5.86
30	707	41.0	0	-56.6	10.2	1.09	7.13
		45.0	0	-64.6	12.1	0.88	6.64
		33.5	0	-75.0	11.2	0.98	7.22
		34.0	0	-73.2	10.8	0.95	7.16
		44.8	0	-58.6	11.0	0.94	7.08
		59.8	0	-62.0	14.9	1.02	6.31
60	2826	85.2	0	-178.8	22.4	0.74	5.67
		74.1	0	-169.4	24.0	0.97	6.89

[Carbon Steel / Bentonite] in Sea Water

3	7.07	No Significant Corrosion
10	78.5	No Significant Corrosion
30	707	No Significant Corrosion
60	2826	No Significant Corrosion

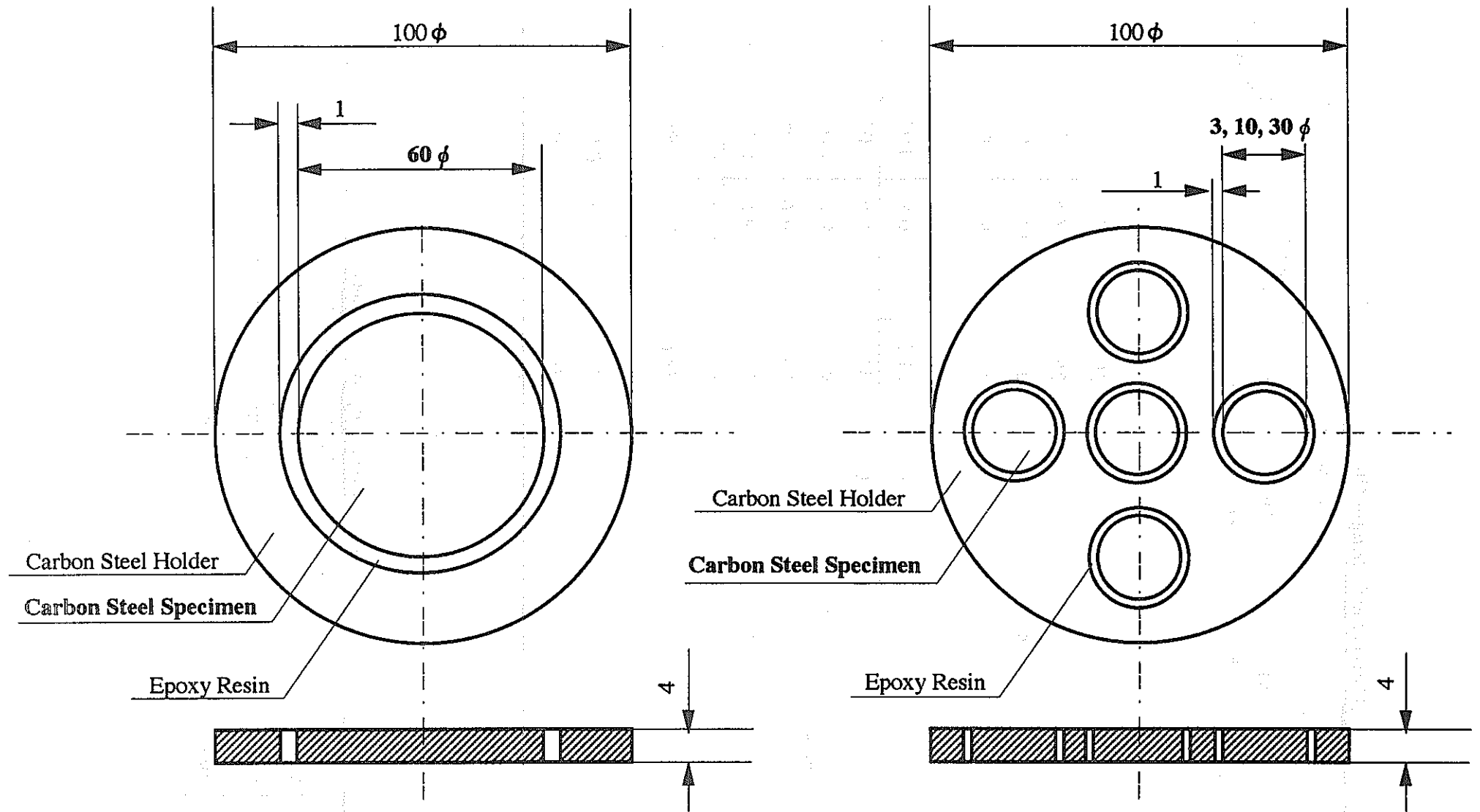


図1 炭素鋼試片の形状

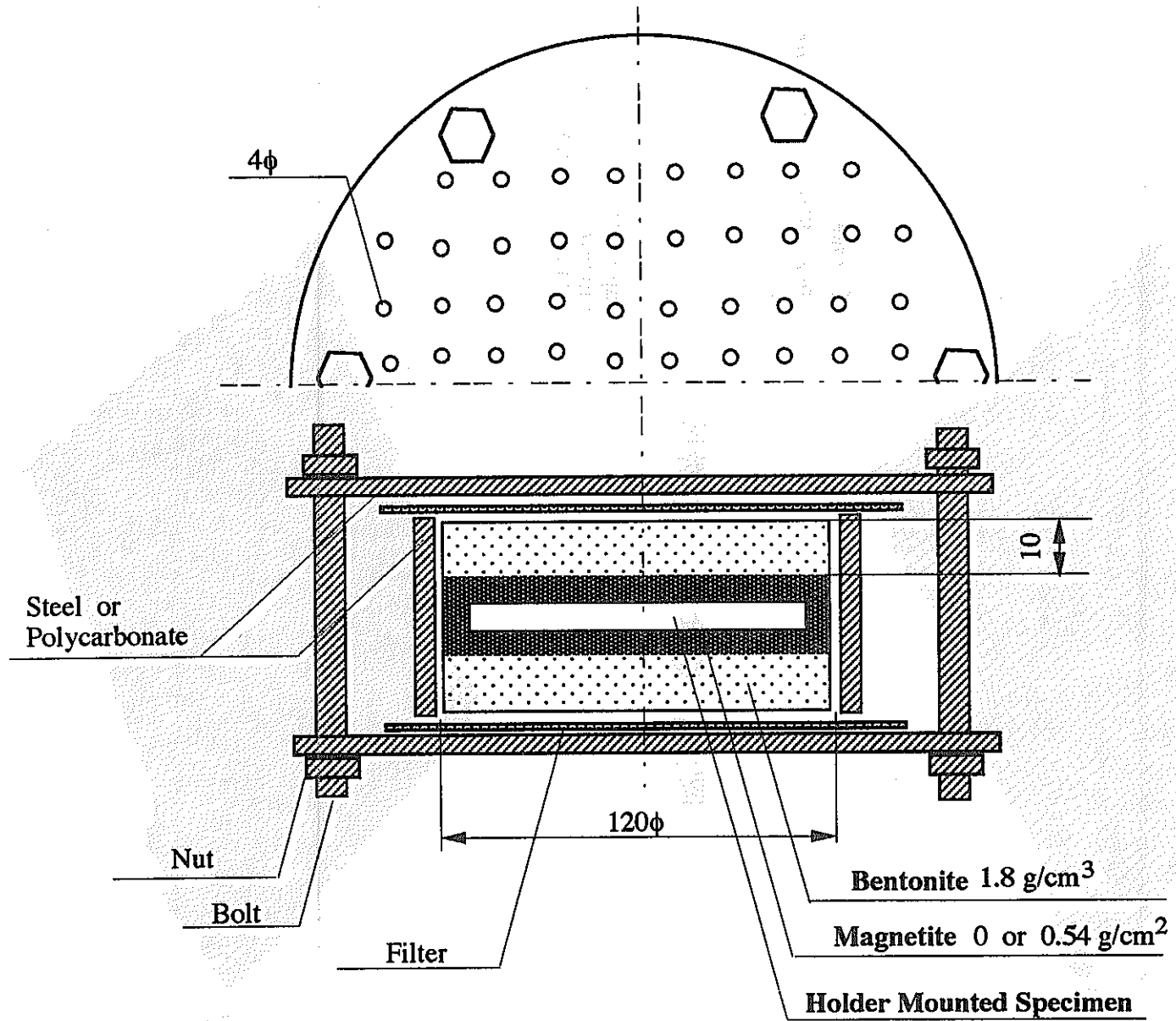


図2 試験セルの概略図

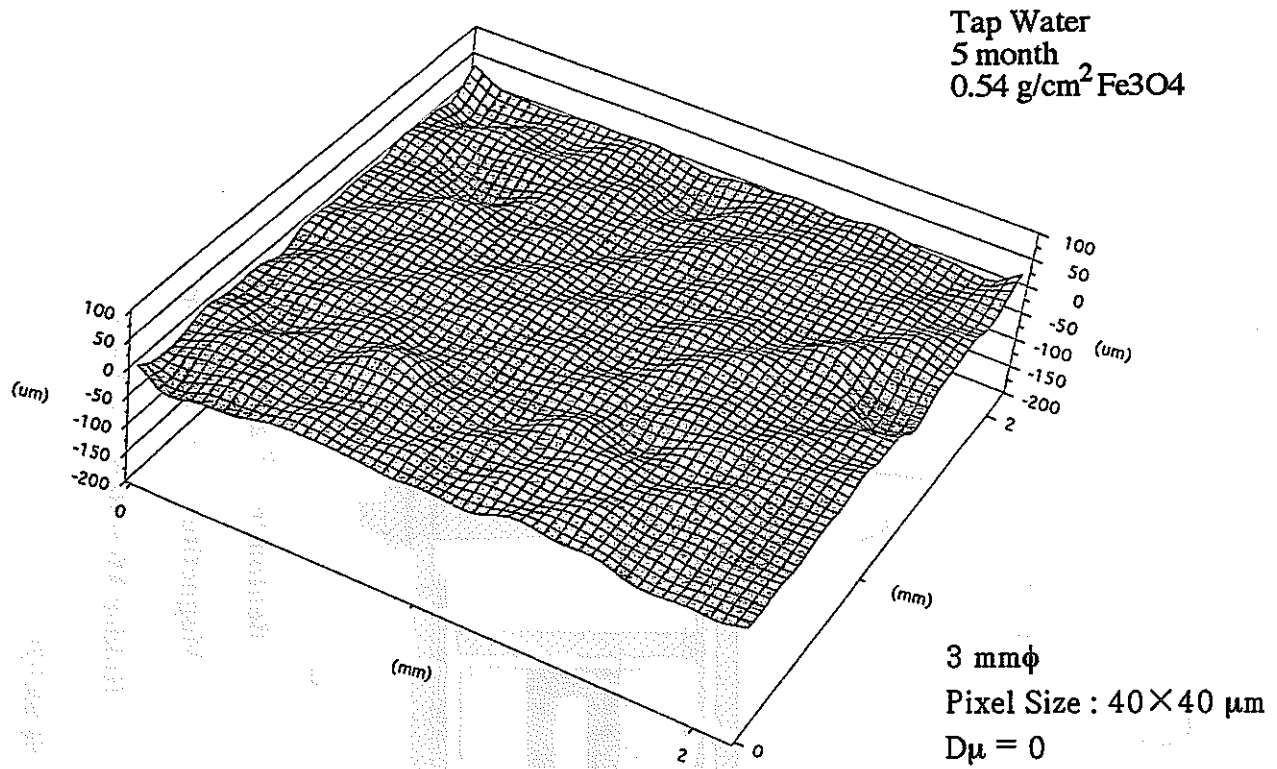


図3(a) 腐食面の鳥瞰図

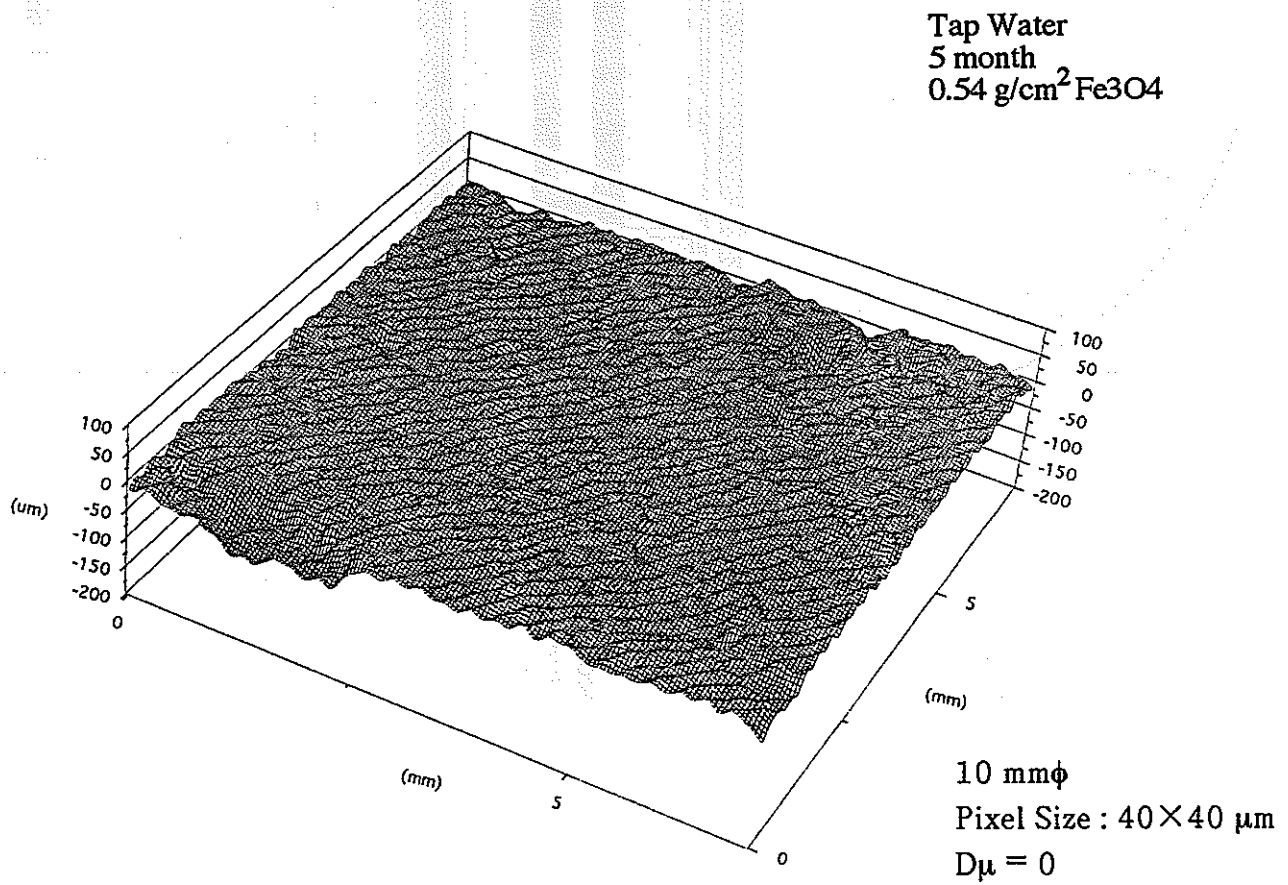


図3(b) 腐食面の鳥瞰図

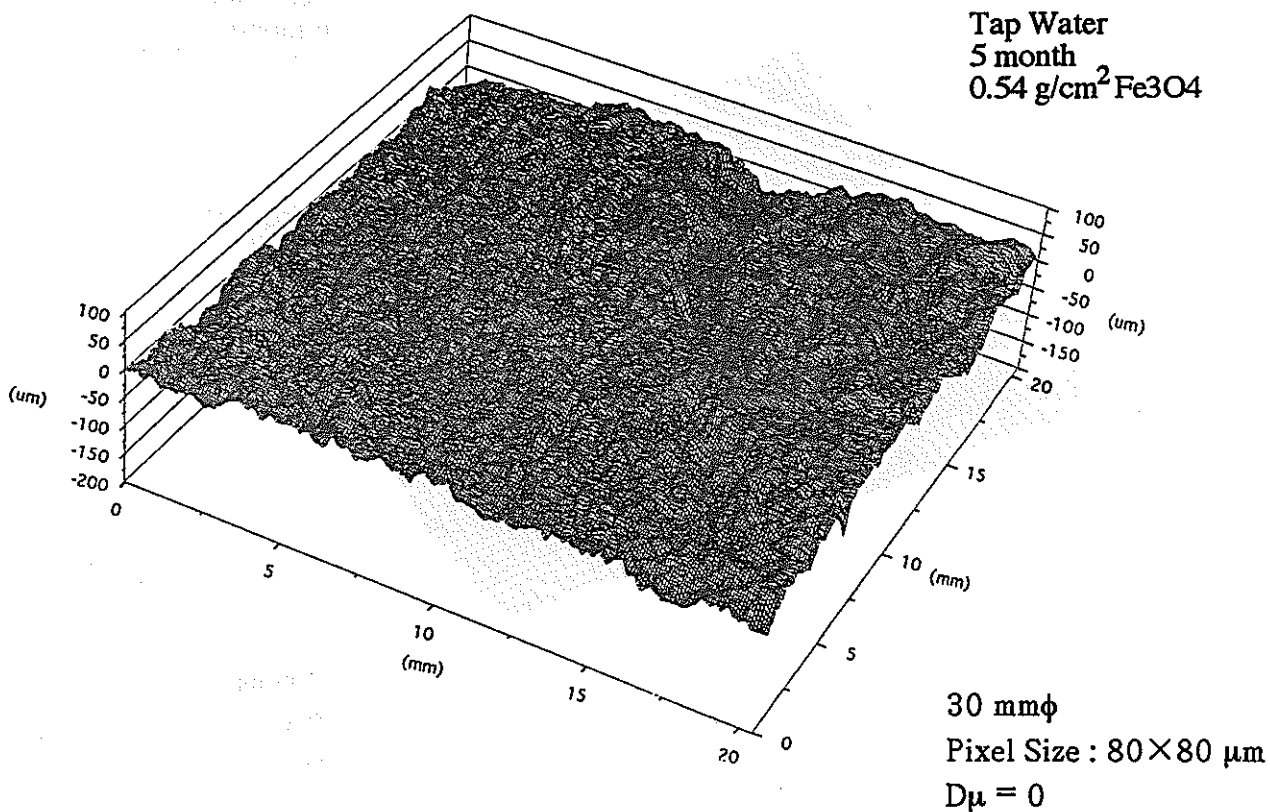


図3(c) 腐食面の鳥瞰図

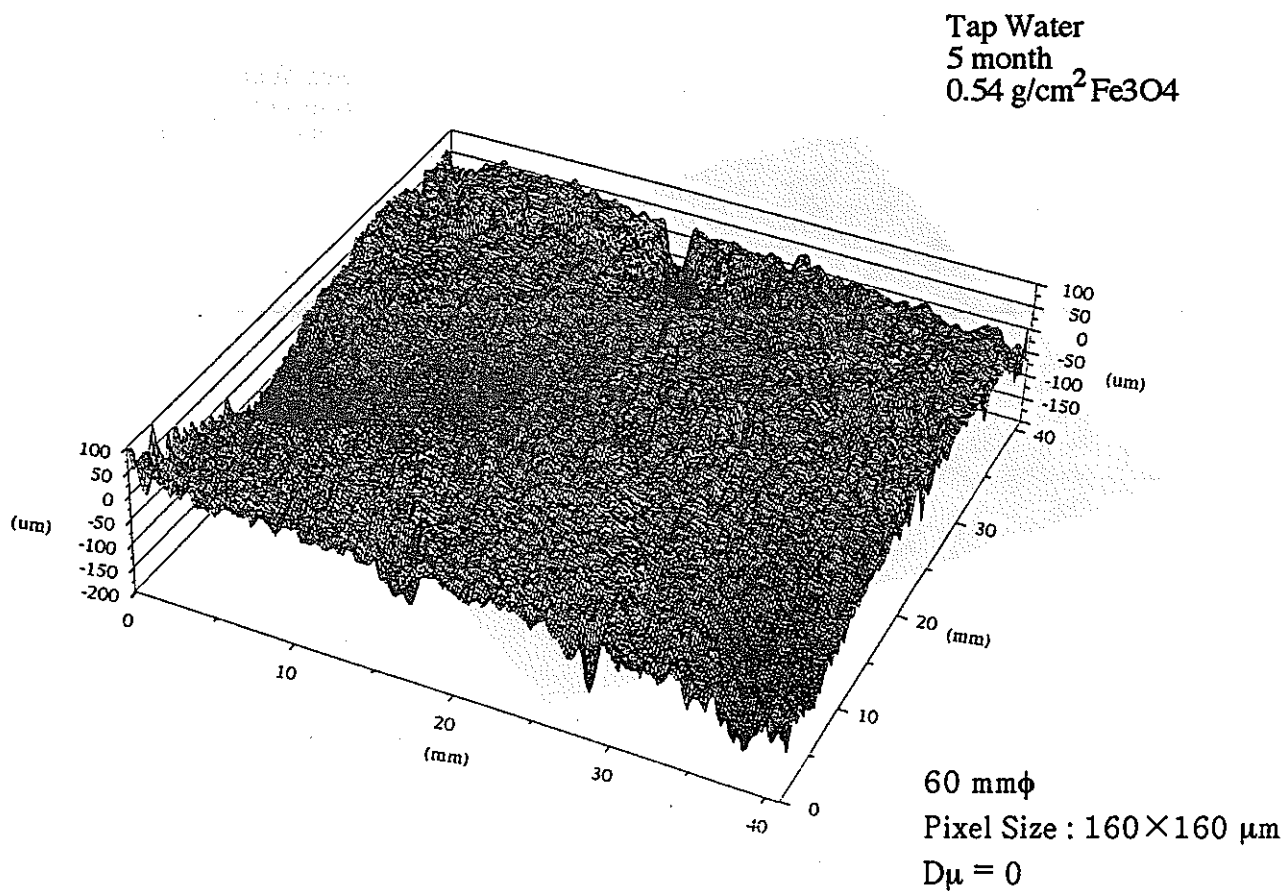


図3(d) 腐食面の鳥瞰図

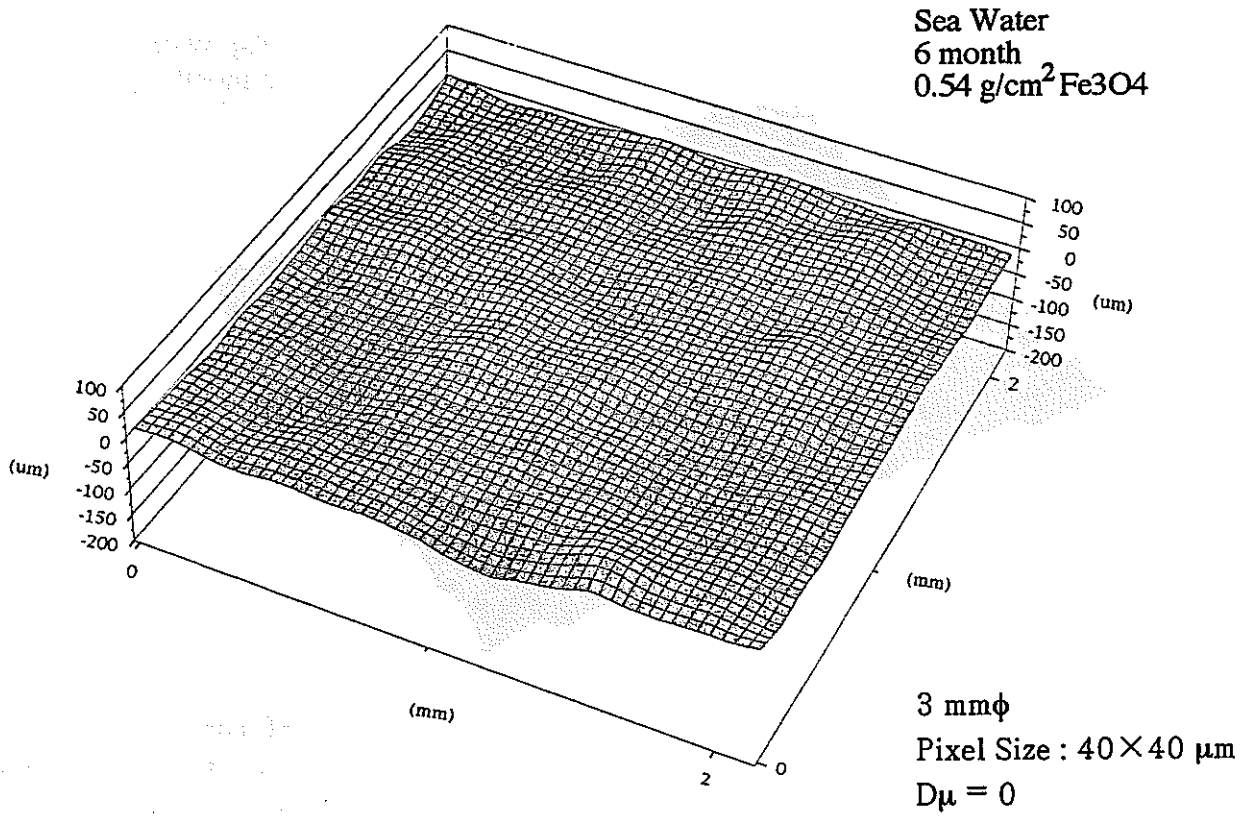


図4(a) 腐食面の鳥瞰図

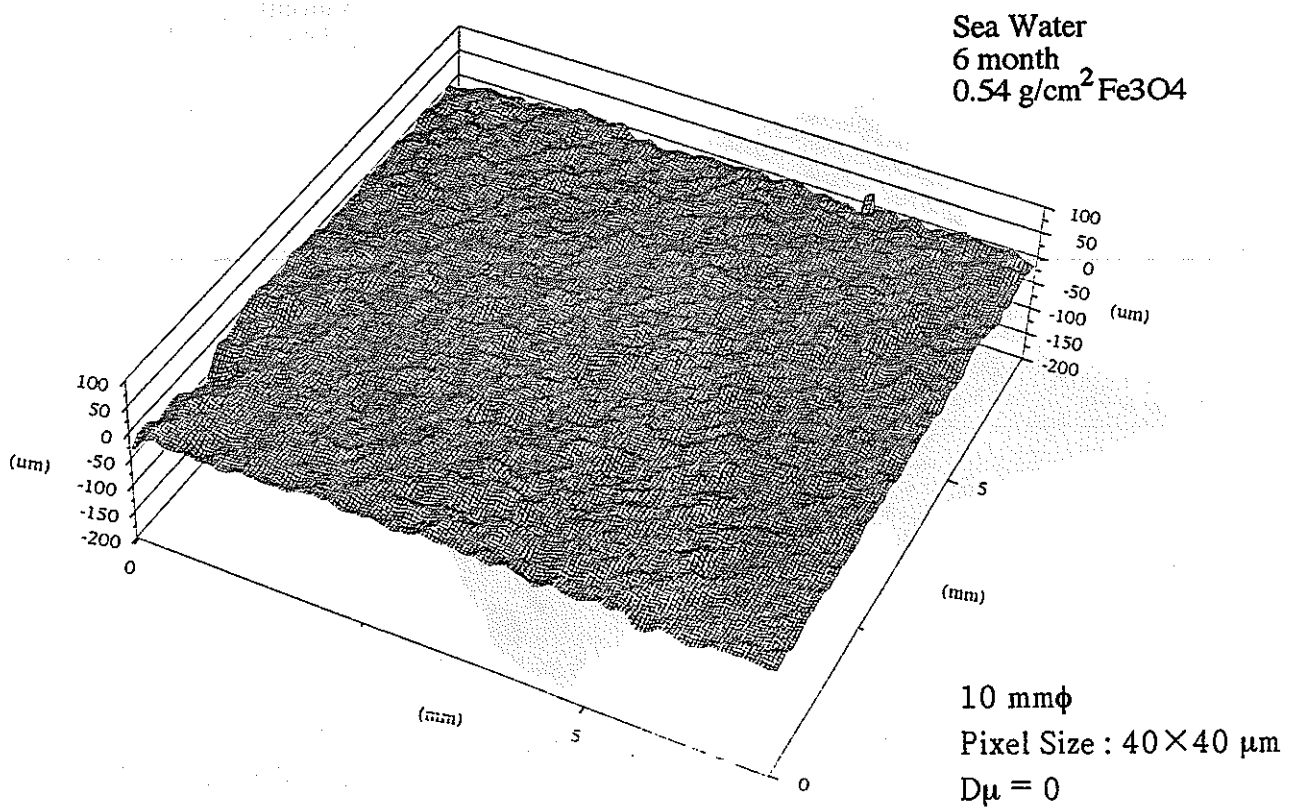


図4(b) 腐食面の鳥瞰図



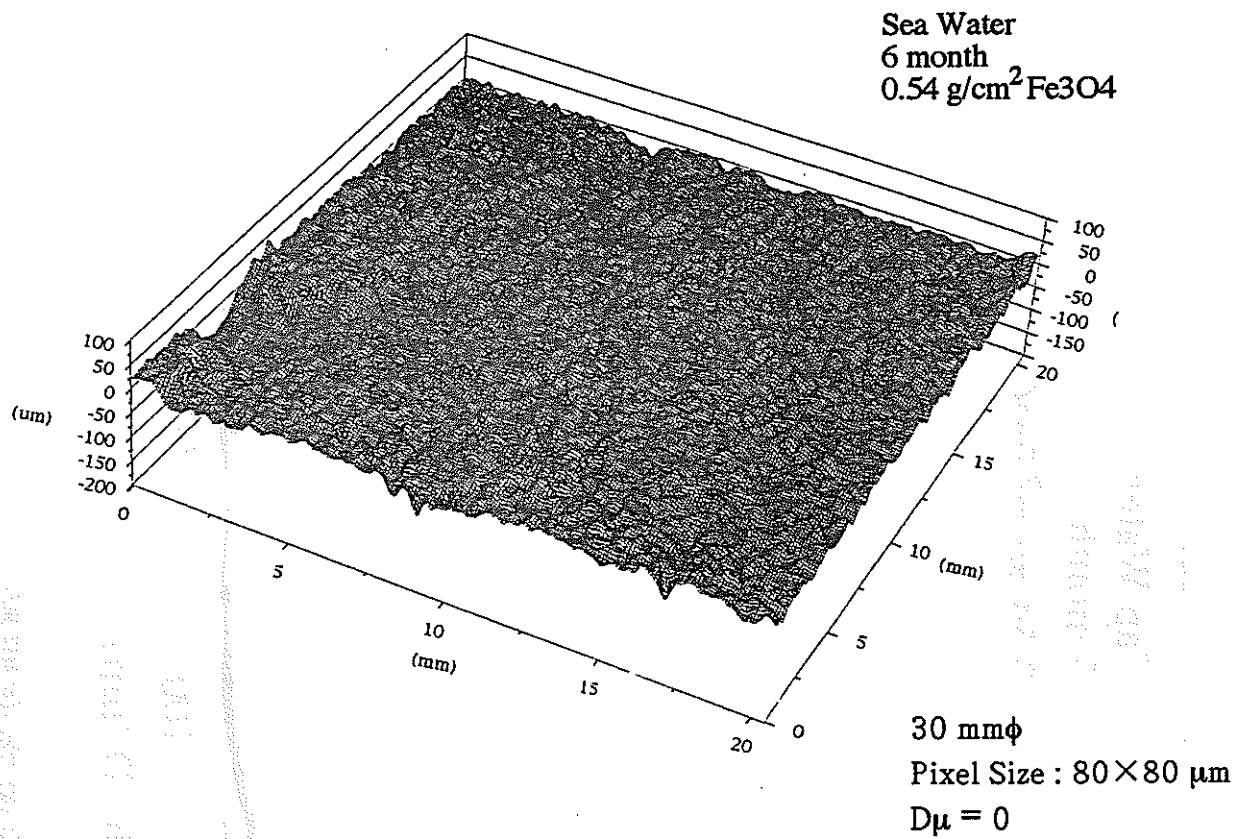


図4(c) 腐食面の鳥瞰図

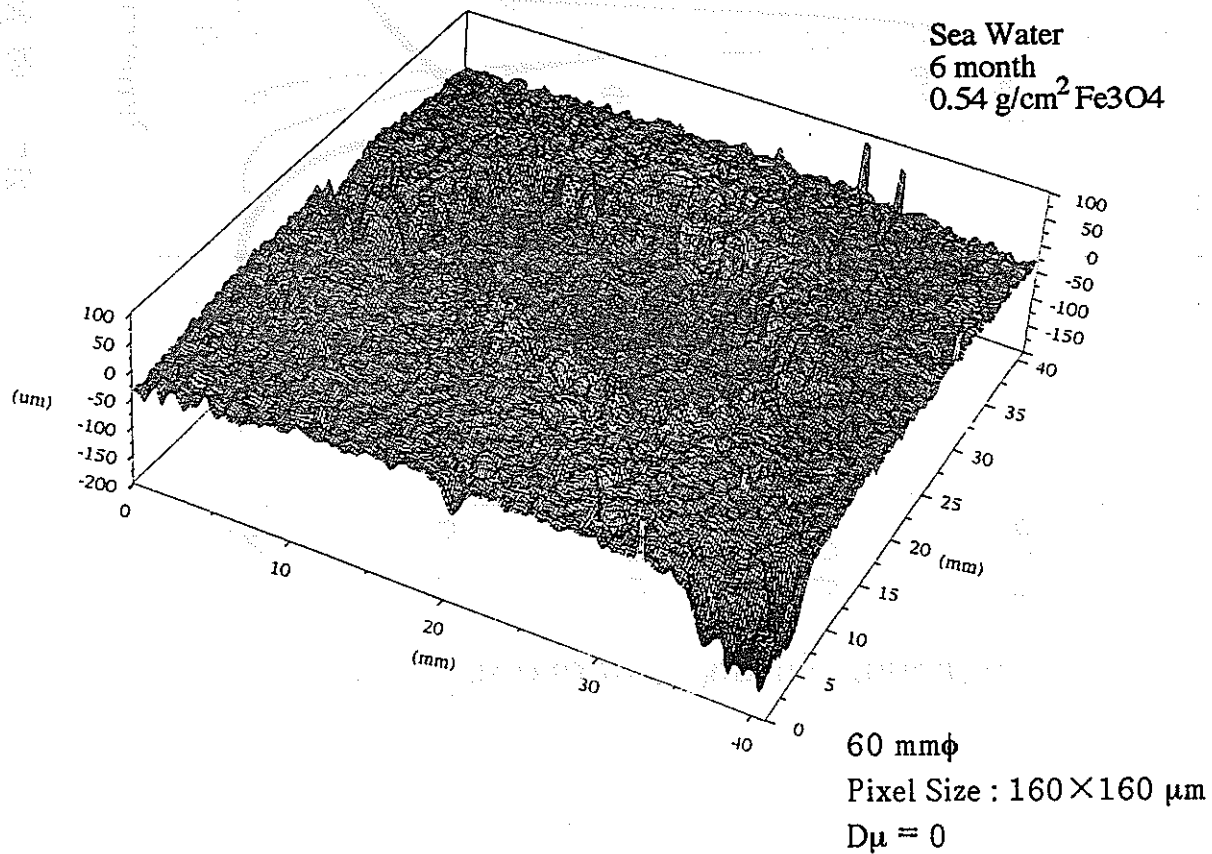


図4(d) 腐食面の鳥瞰図

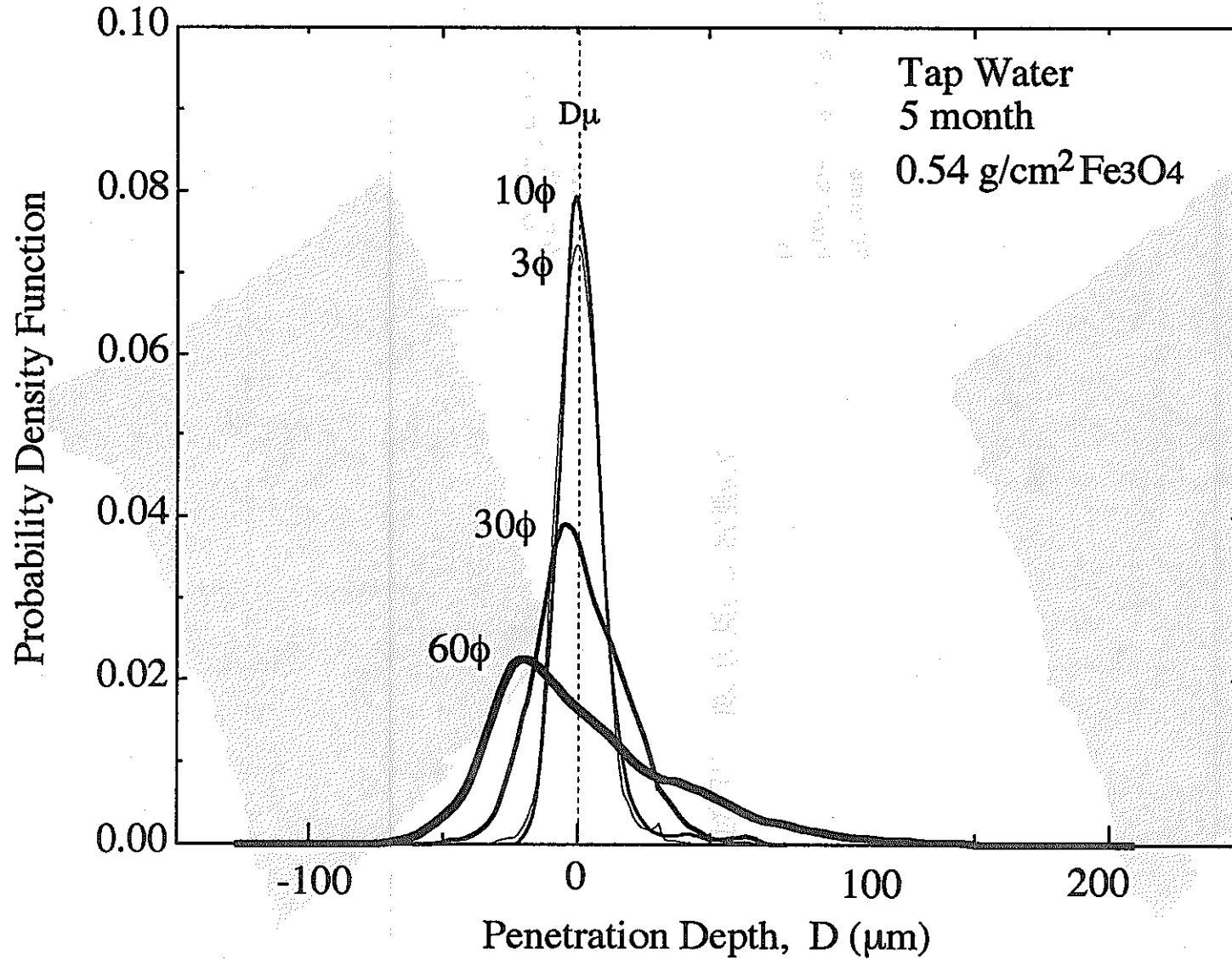


図5 侵食深さの確率密度関数

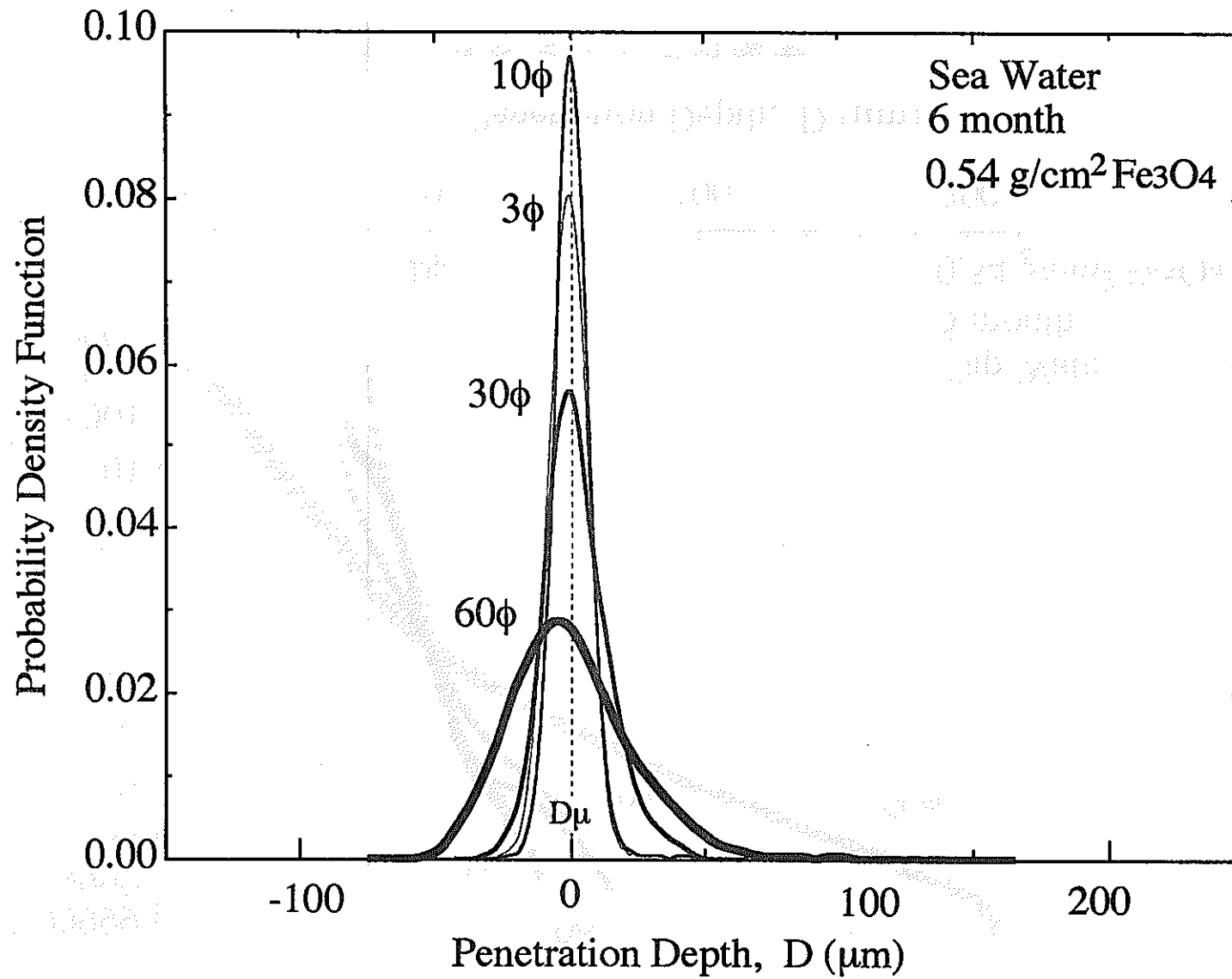


図6 侵食深さの確率密度関数

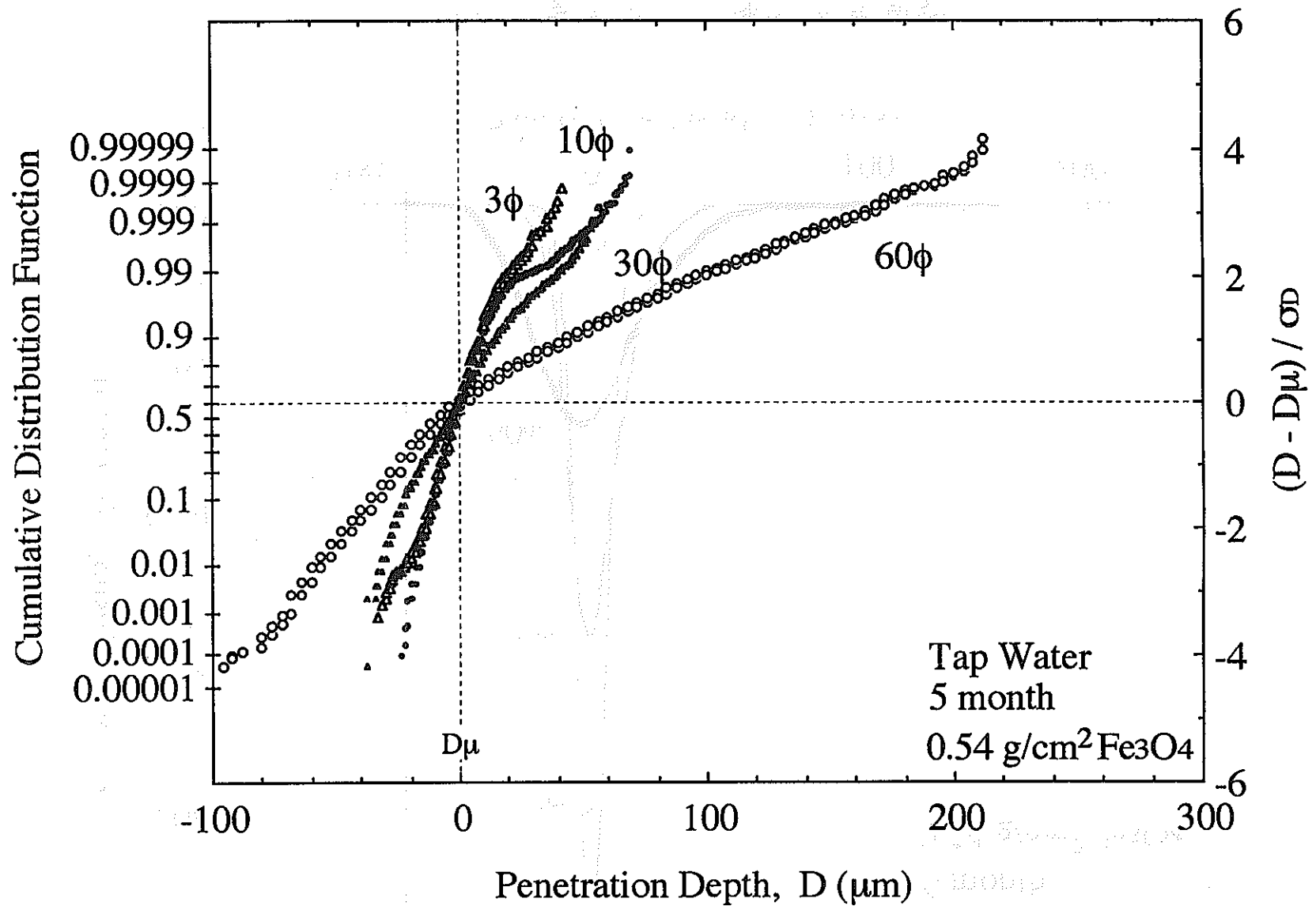


図7 侵食深さの正規確率プロット

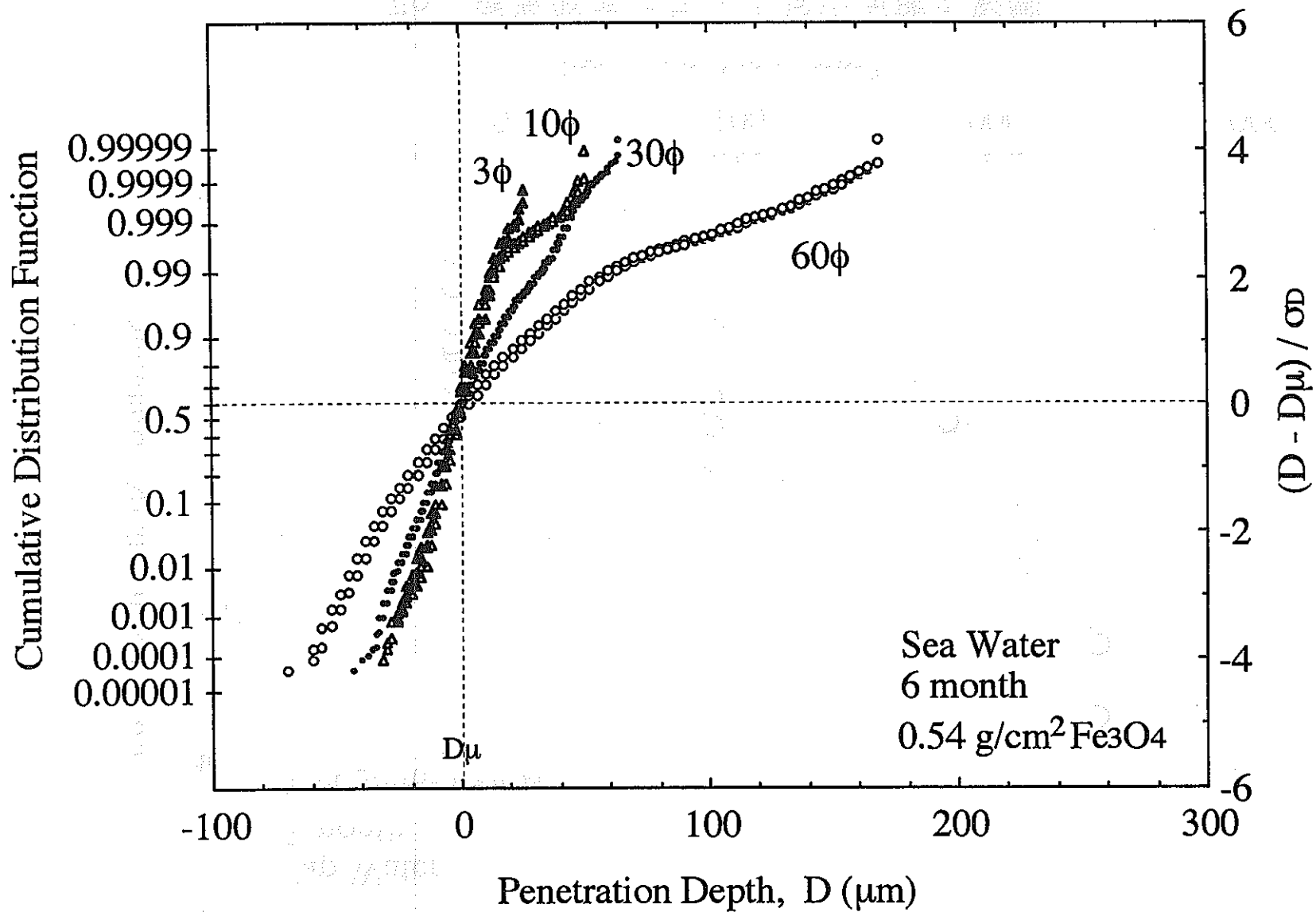


図8 侵食深さの正規確率プロット

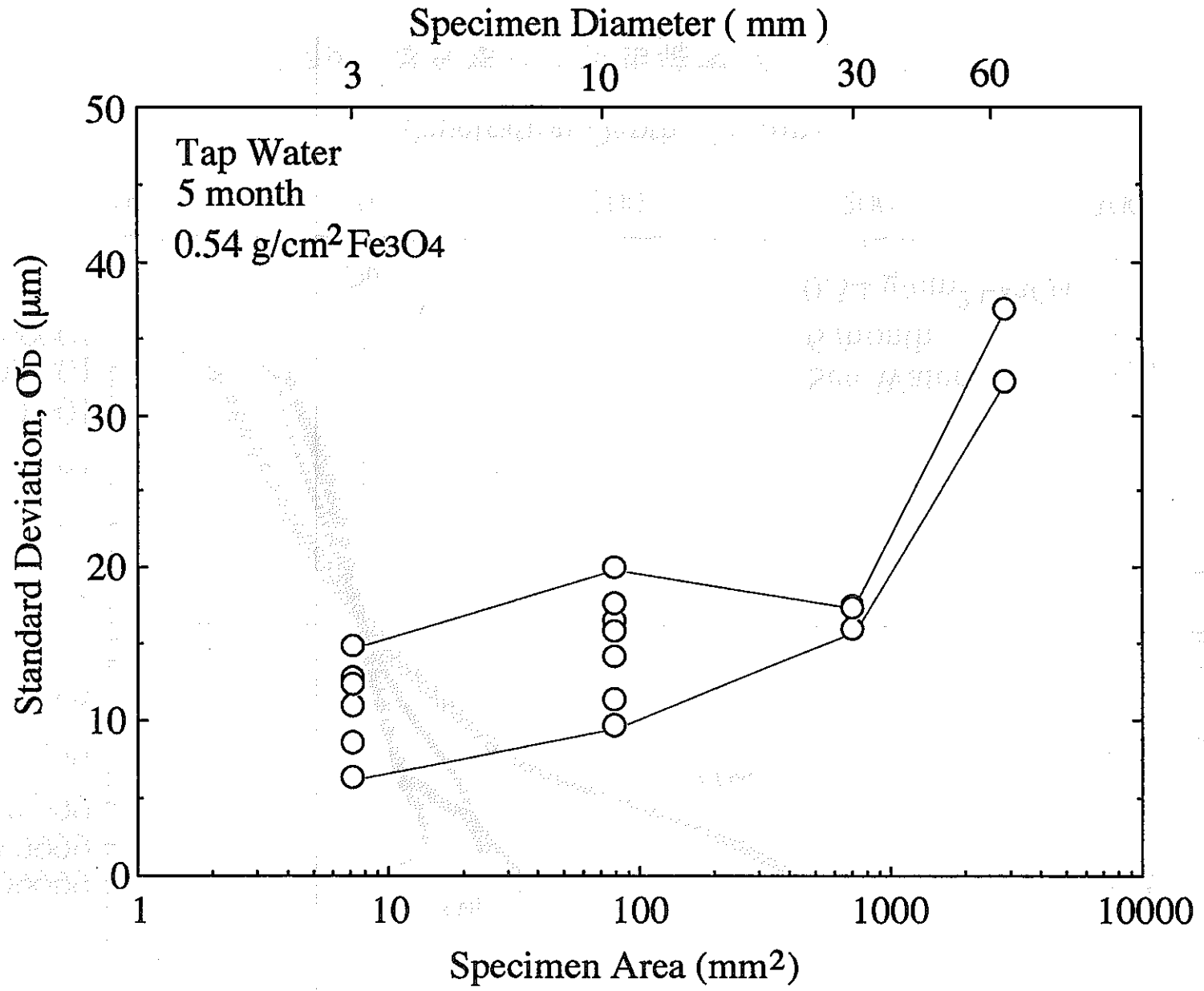


図9 標準偏差に与える試片面積の影響

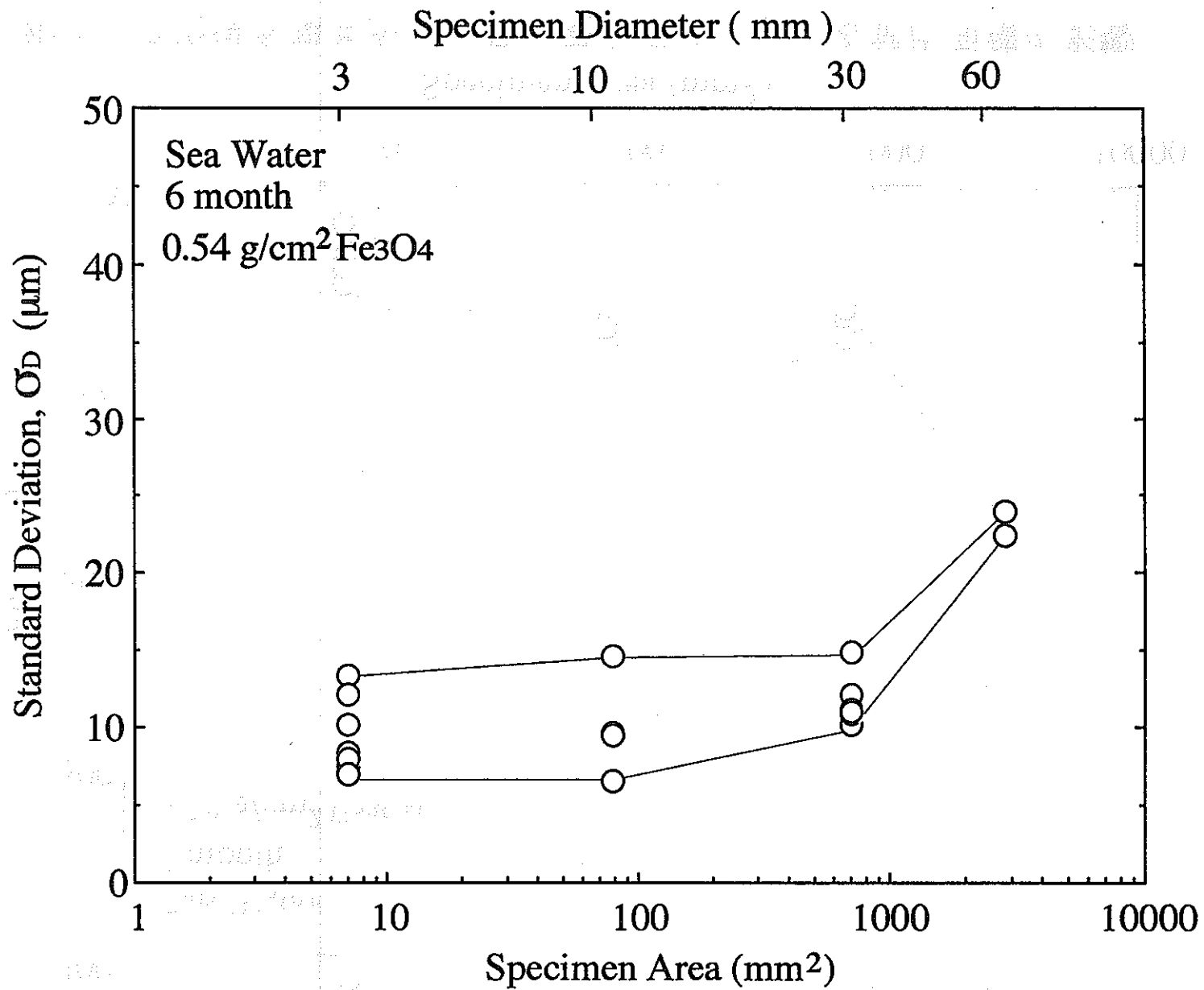


図10 標準偏差に与える試片面積の影響

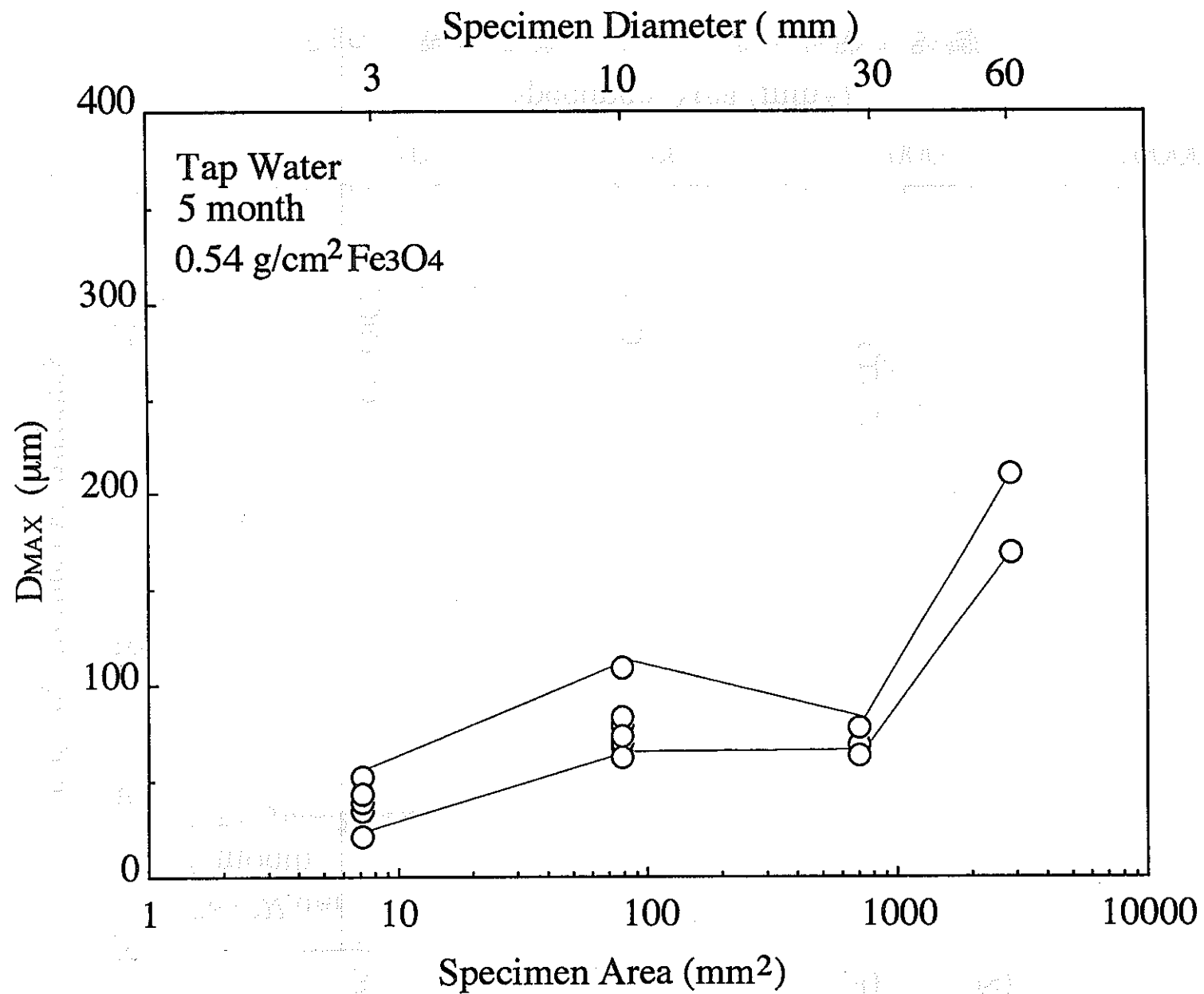


図11 平均侵食深さからの最大侵食深さに与える試片面積の影響



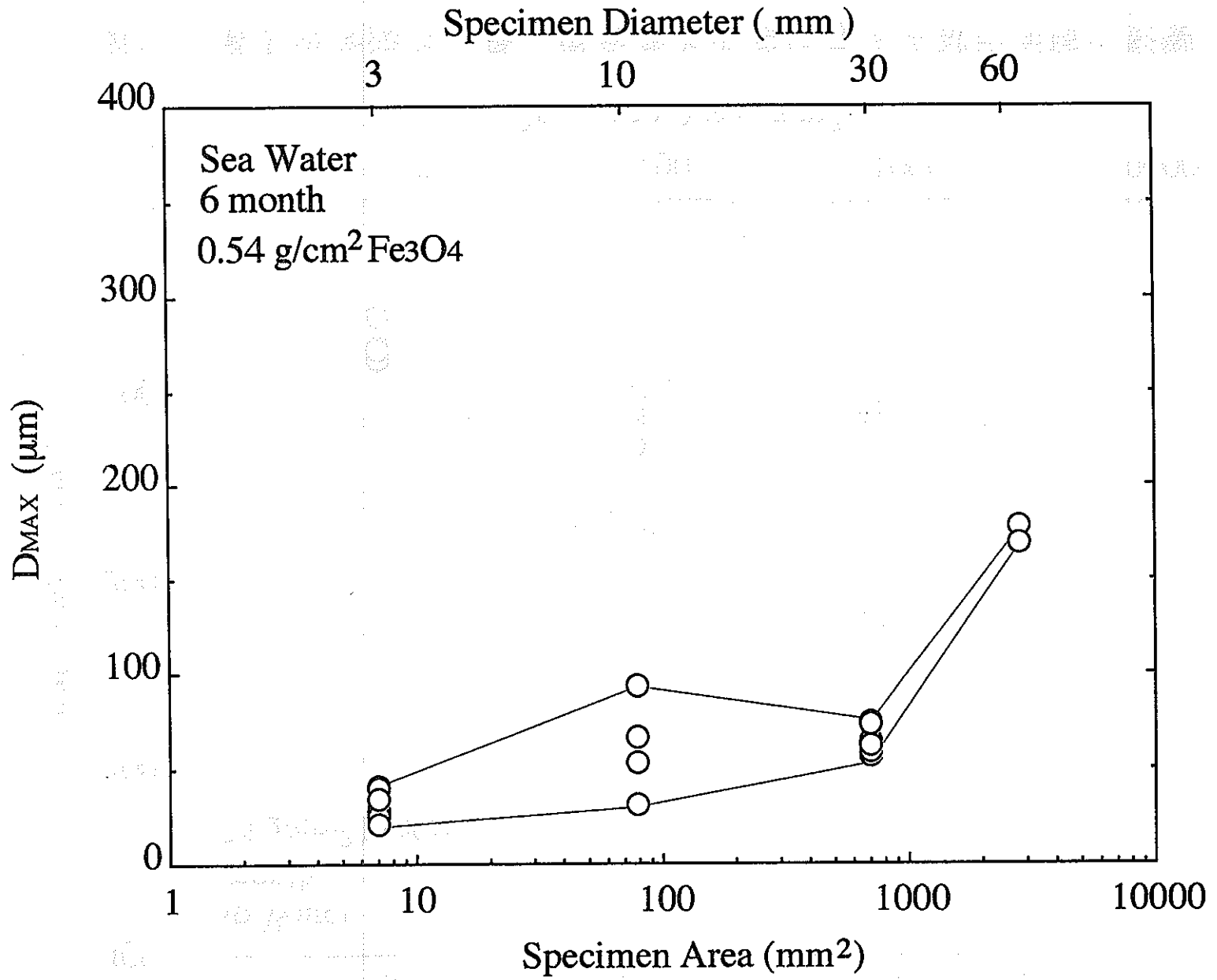


図12 平平均侵食深さからの最大侵食深さに与える試片面積の影響

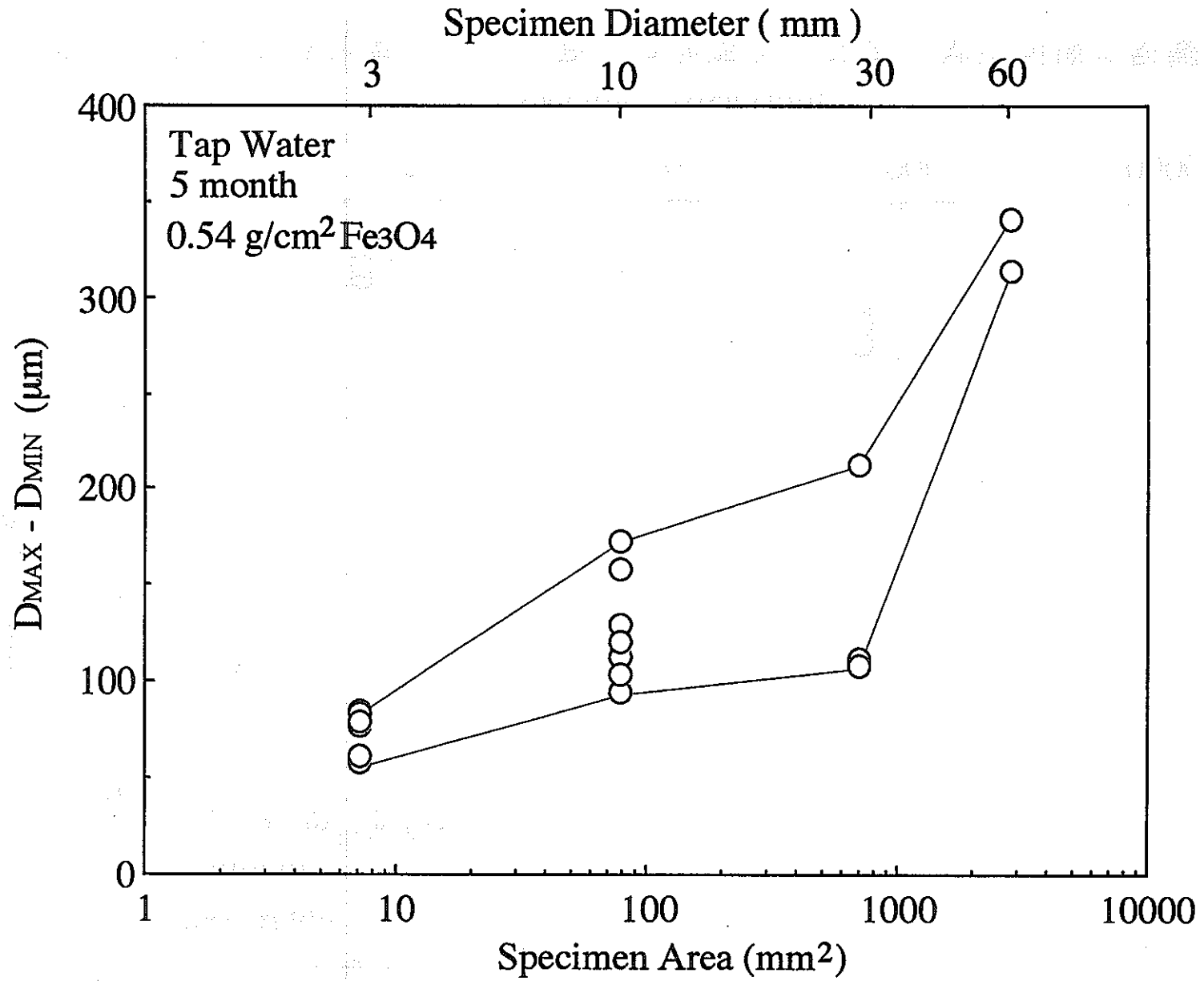


図13 最大侵食深さと最小侵食深さの差に与える試片面積の影響

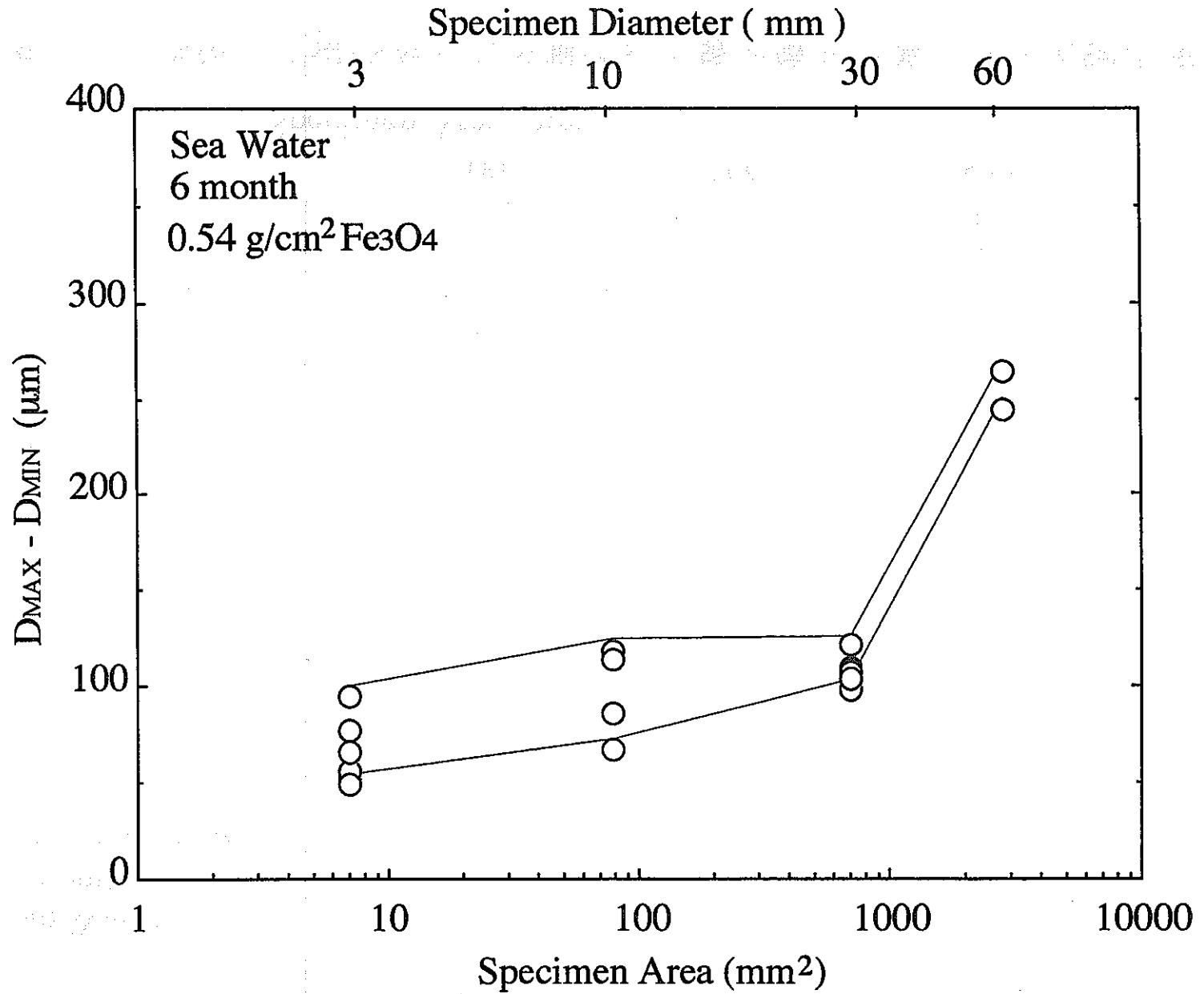


図14 最大侵食深さと最小侵食深さの差に与える試片面積の影響

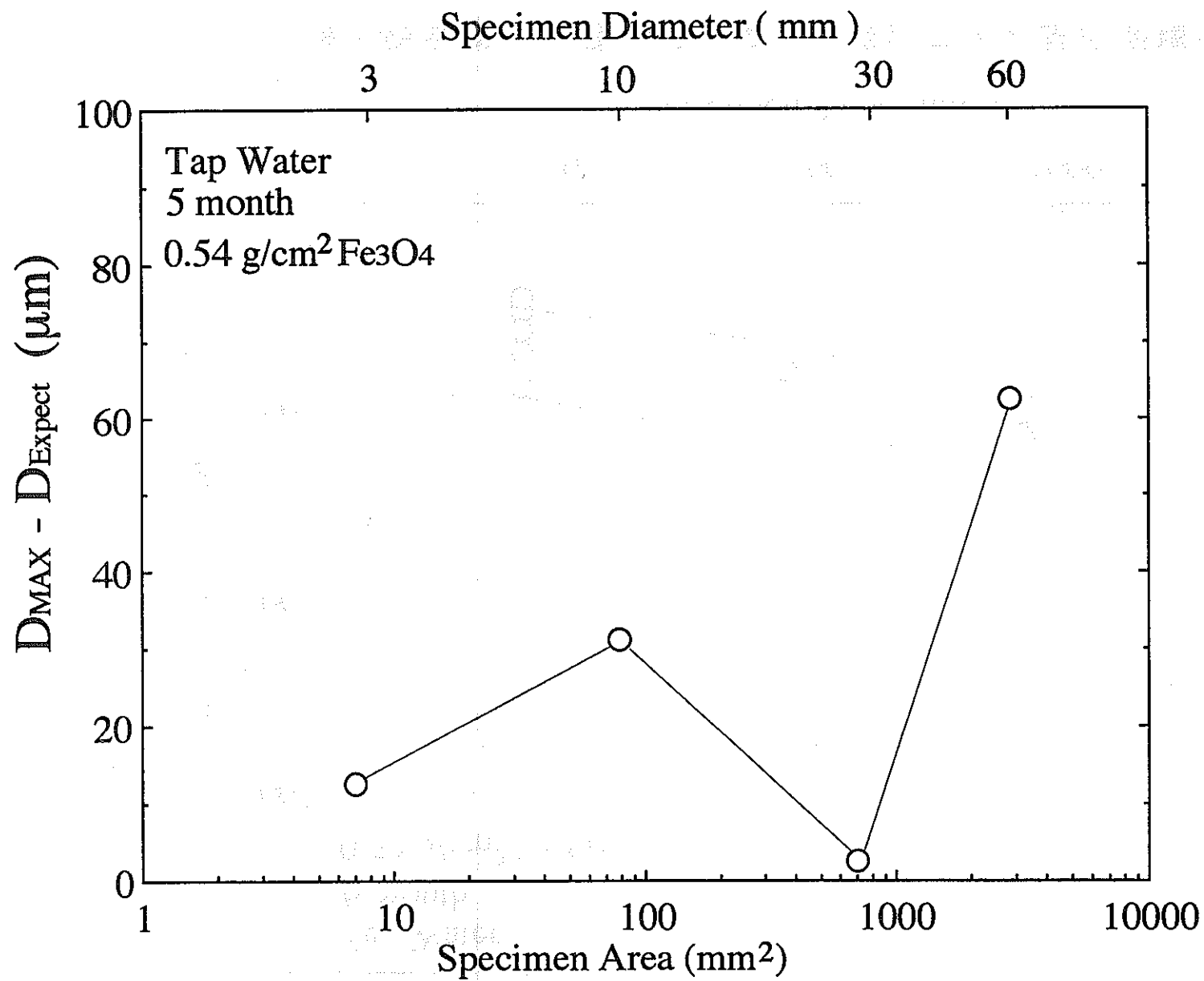


図15 最大侵食深さの実測値と正規分布から予測される最大値との差に与える試片面積の影響

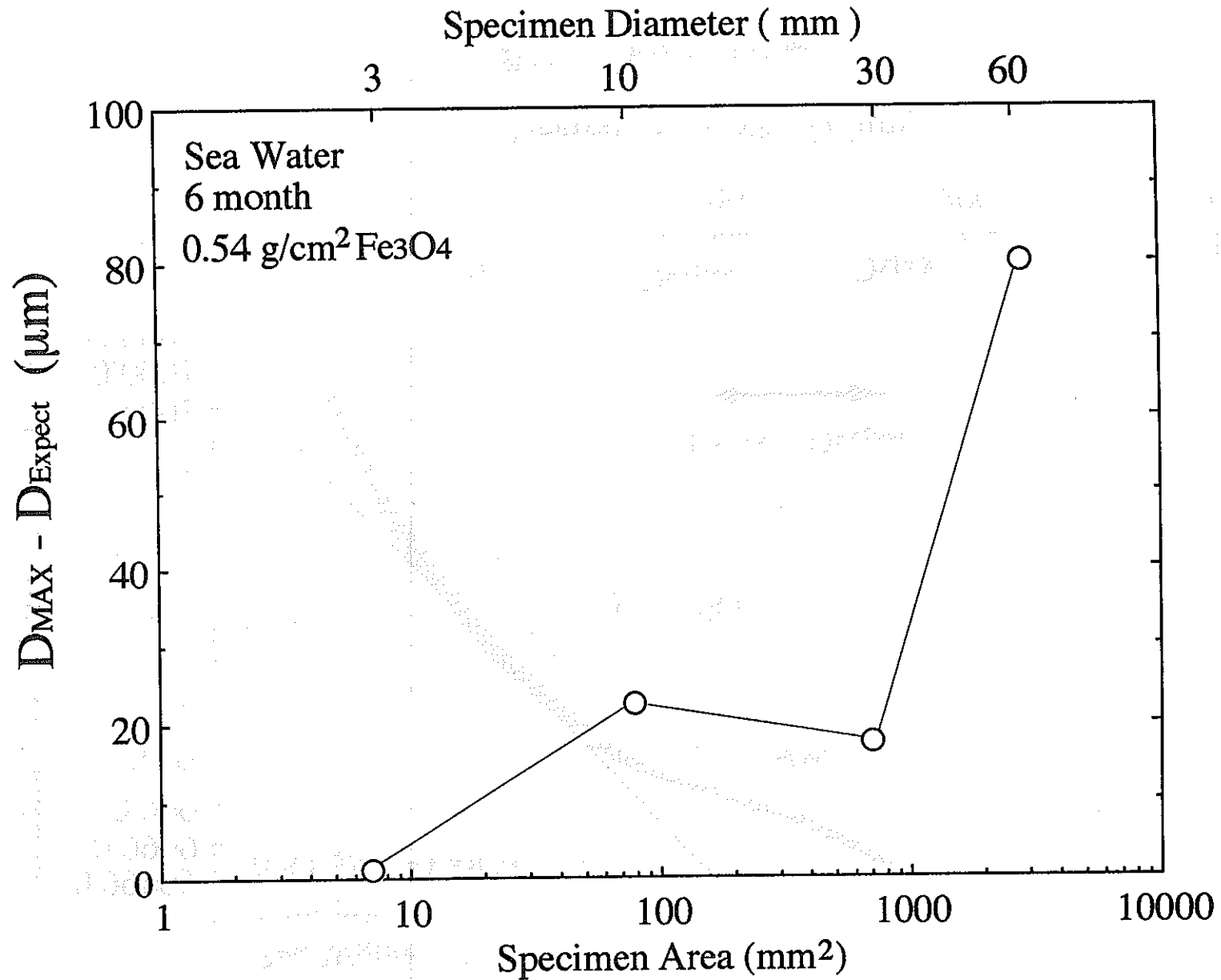
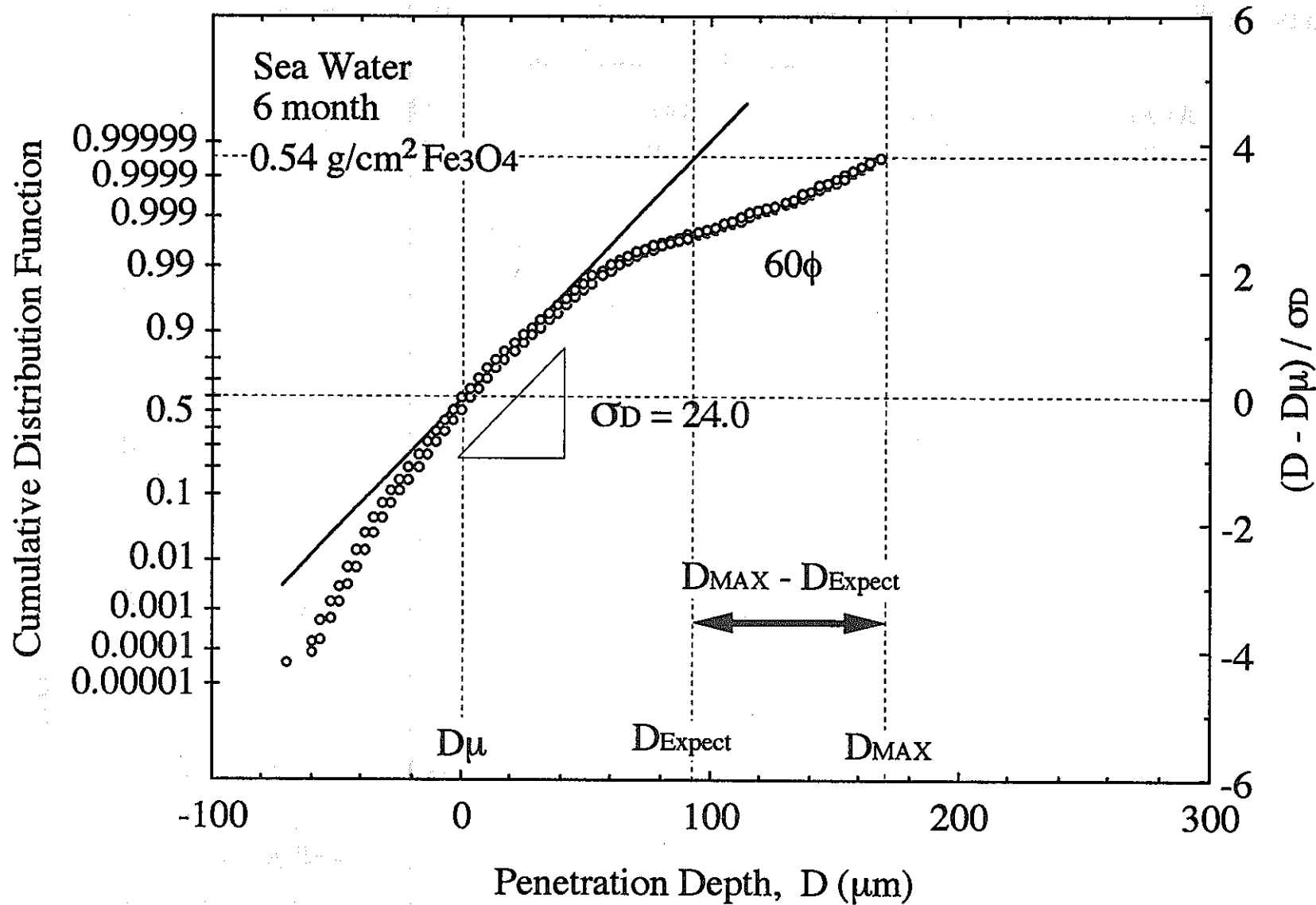


図16 最大侵食深さの実測値と正規分布から予測される最大値との差に与える試片面積の影響



☒17  $D_{MAX} - D_{Expect}$

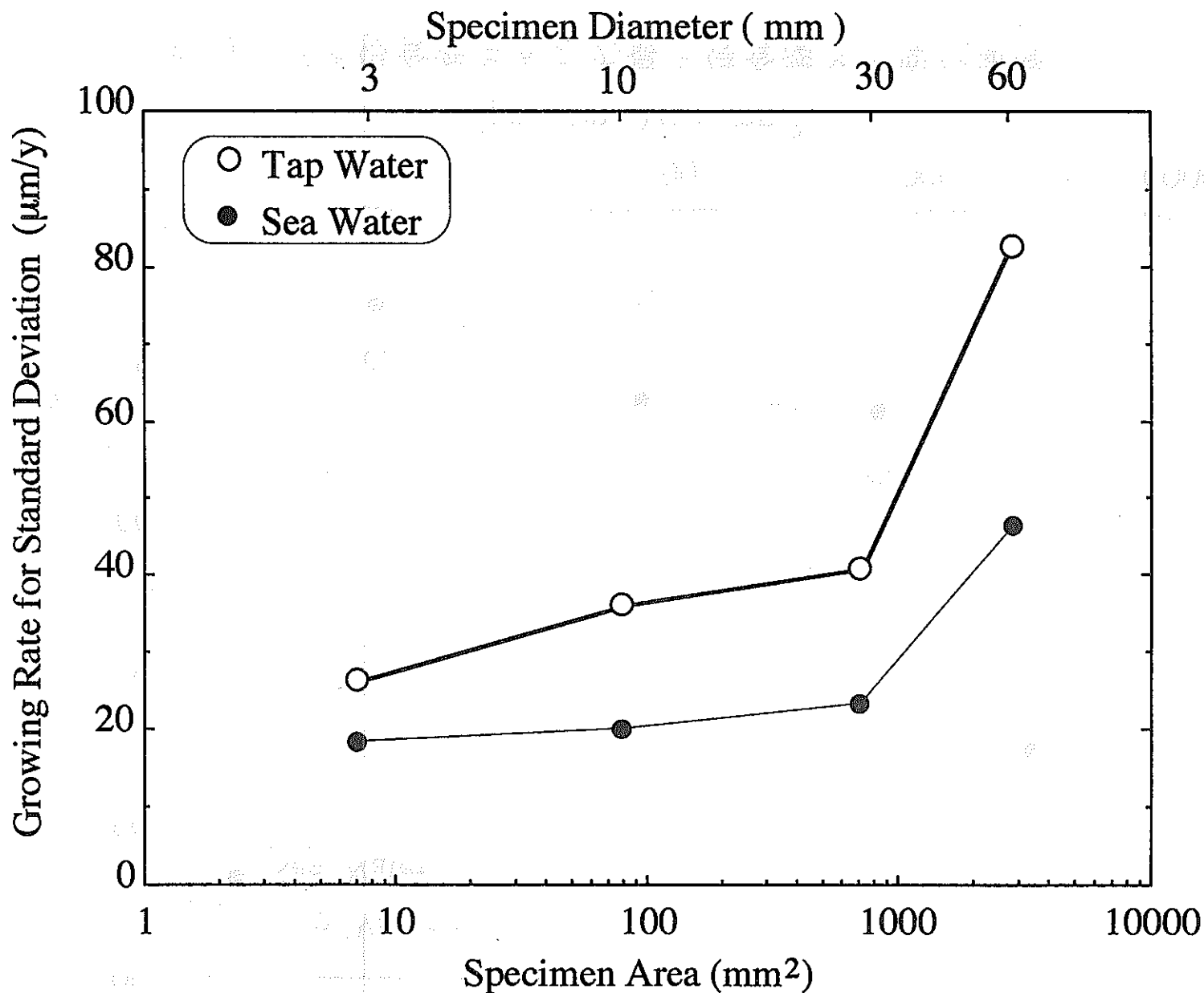


図18 標準偏差の変化速度

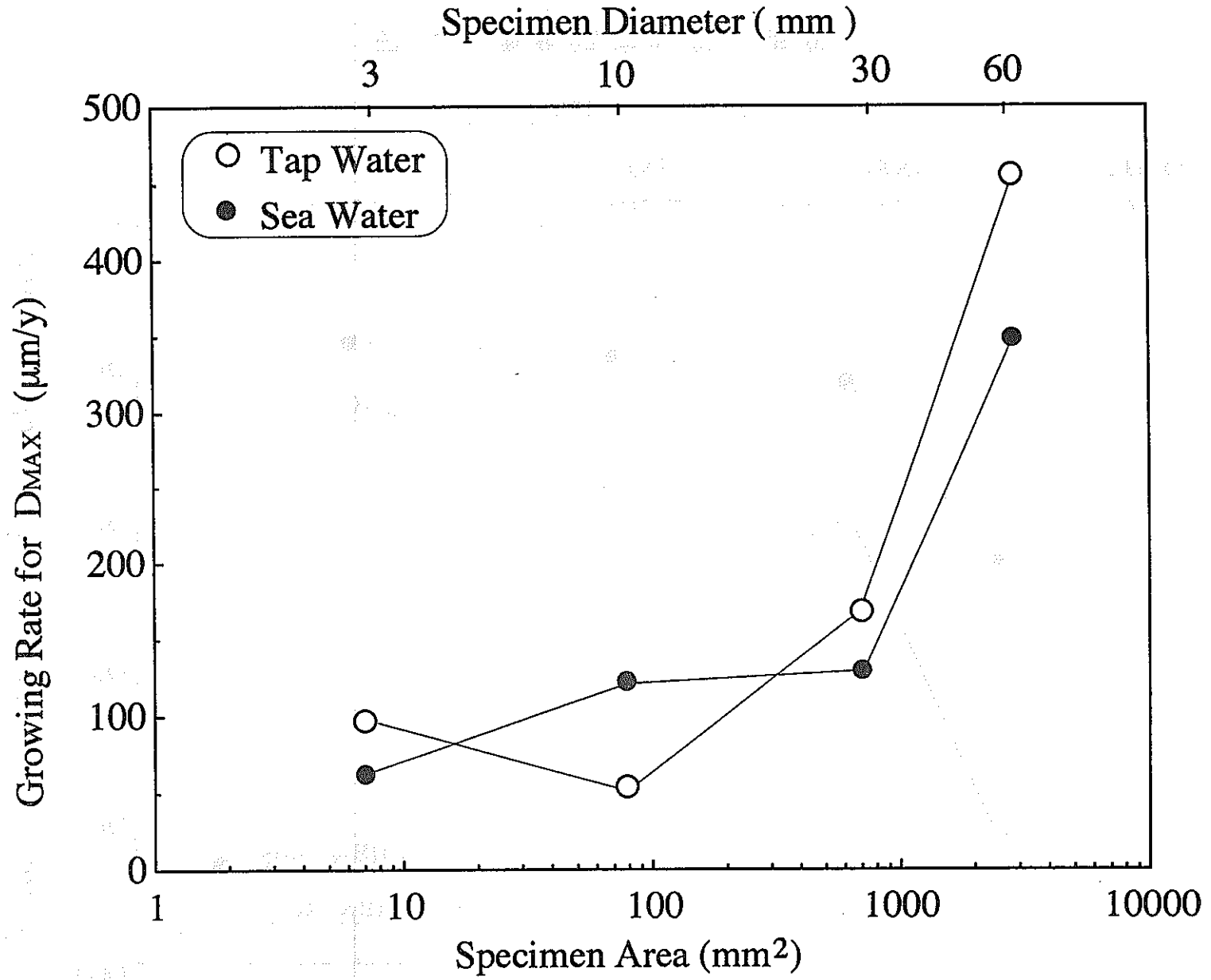


図19 平均侵食深さからの最大侵食深さの変化速度



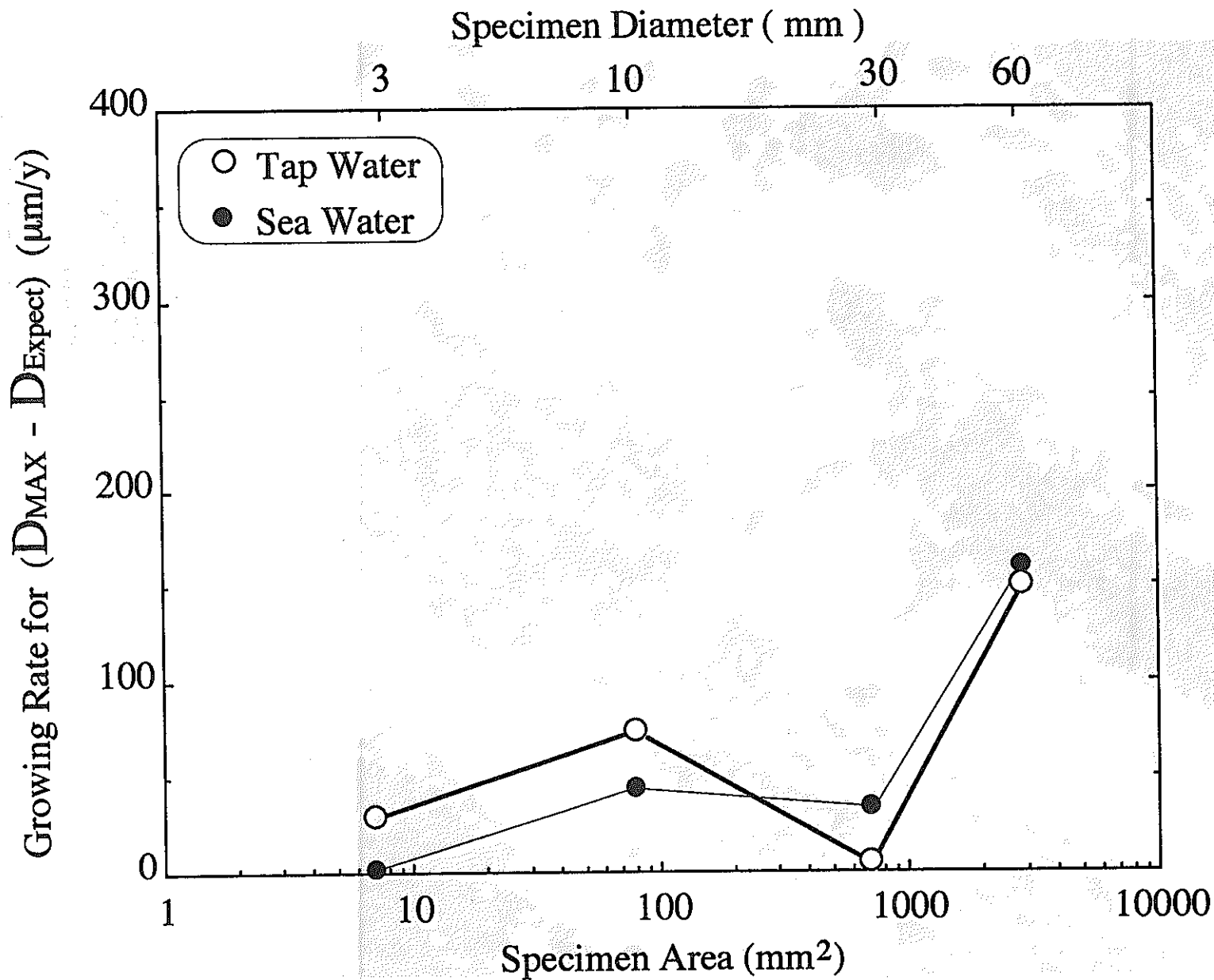
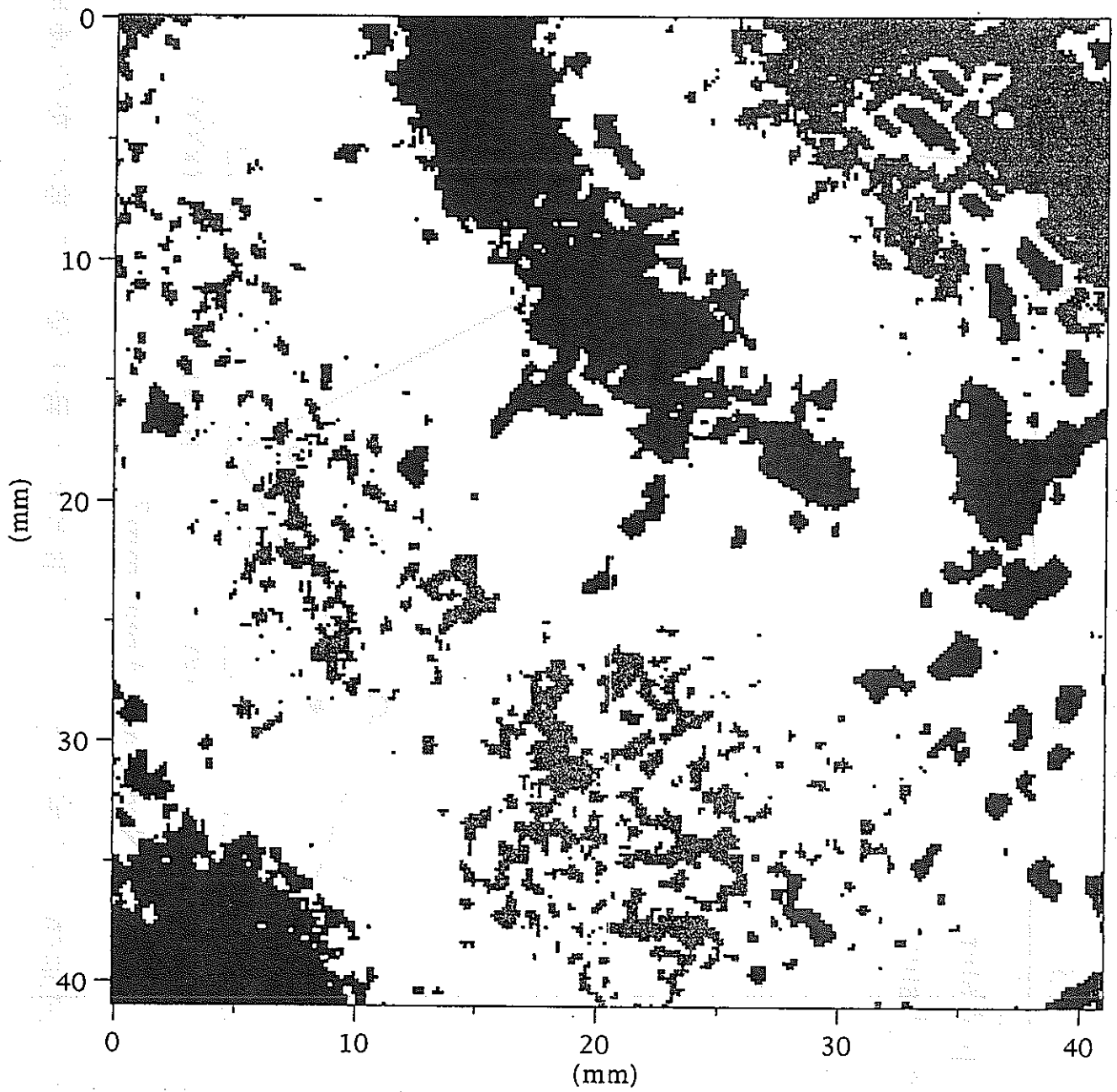
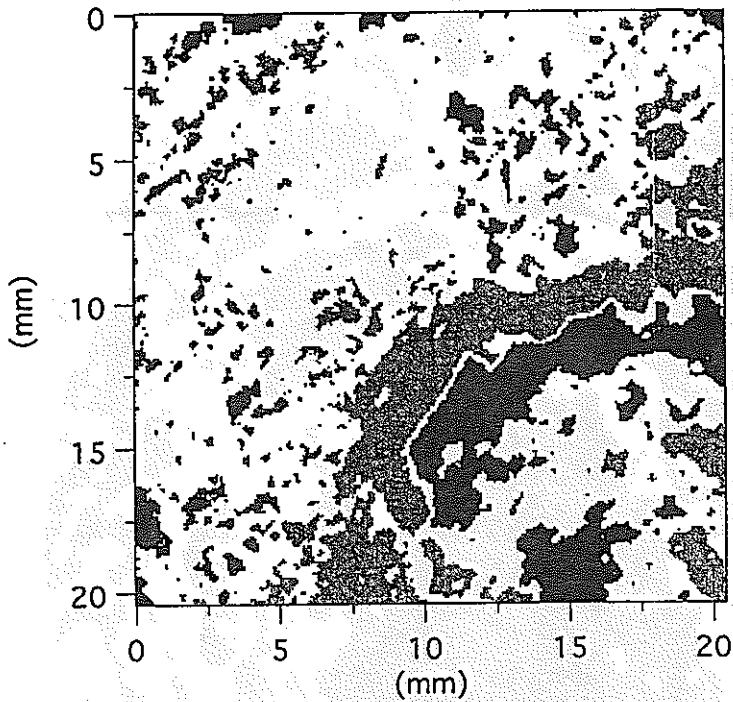


図20 最大侵食深さの実測値と正規分布から予測される最大値との差の変化速度



Tap Water  
 5 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$   
 60 mm $\phi$   
 BLACK : Anode Region  
 GRAY : Cathode Region

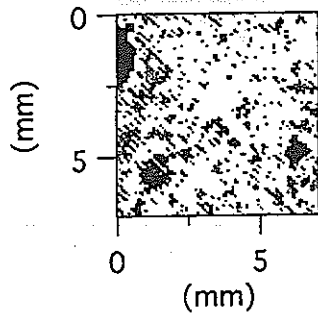
図21(a) アノードおよびカソード領域



Tap Water  
5 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$

30 mm $\phi$   
BLACK : Anode Region  
GRAY : Cathode Region

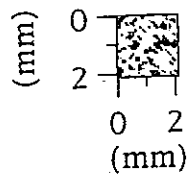
図21(b) アノードおよびカソード領域



Tap Water  
5 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$

10 mm $\phi$   
BLACK : Anode Region  
GRAY : Cathode Region

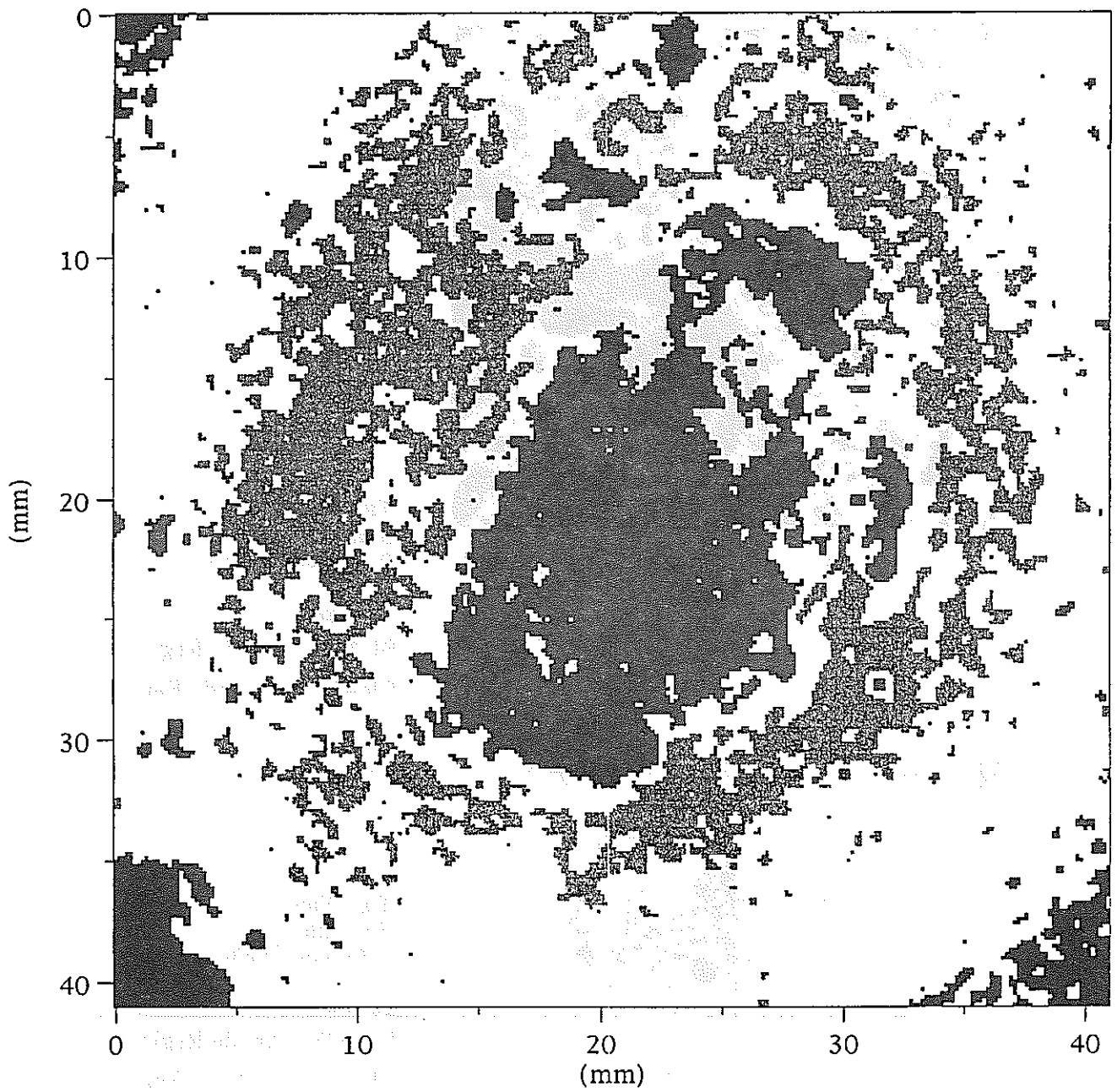
図21(c) アノードおよびカソード領域



Tap Water  
5 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$

3 mm $\phi$   
BLACK : Anode Region  
GRAY : Cathode Region

図21(d) アノードおよびカソード領域



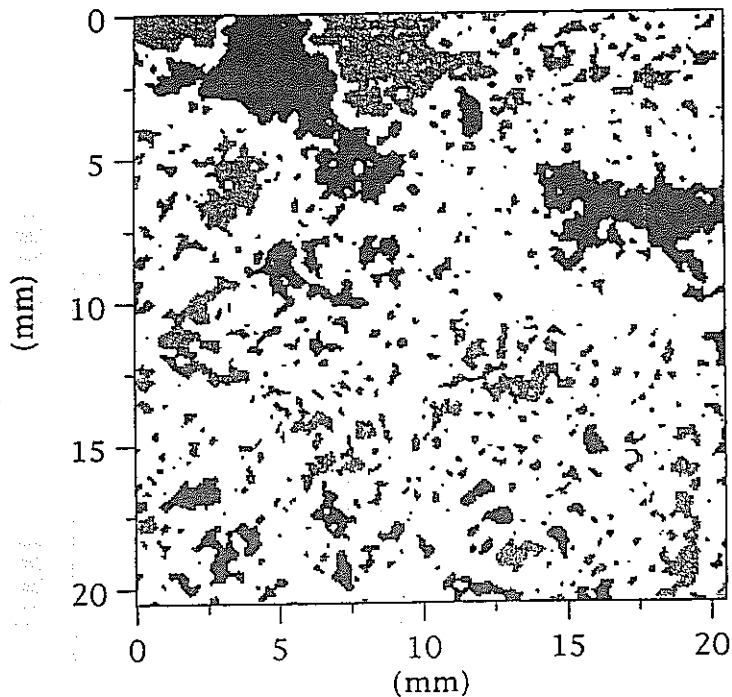
Sea Water  
6 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$

60 mm $\phi$

BLACK : Anode Region

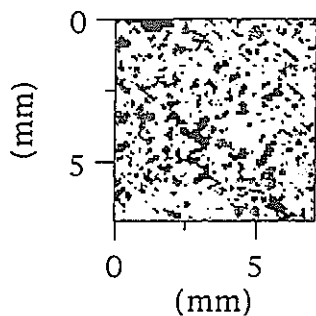
GRAY : Cathode Region

図22(a) アノードおよびカソード領域



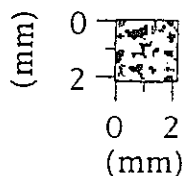
Sea Water  
 6 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$   
 30 mm $\phi$   
 BLACK : Anode Region  
 GRAY : Cathode Region

図22(b) アノードおよびカソード領域



Sea Water  
 6 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$   
 10 mm $\phi$   
 BLACK : Anode Region  
 GRAY : Cathode Region

図22(c) アノードおよびカソード領域



Sea Water  
 6 month  
 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$   
 3 mm $\phi$   
 BLACK : Anode Region  
 GRAY : Cathode Region

図22(d) アノードおよびカソード領域

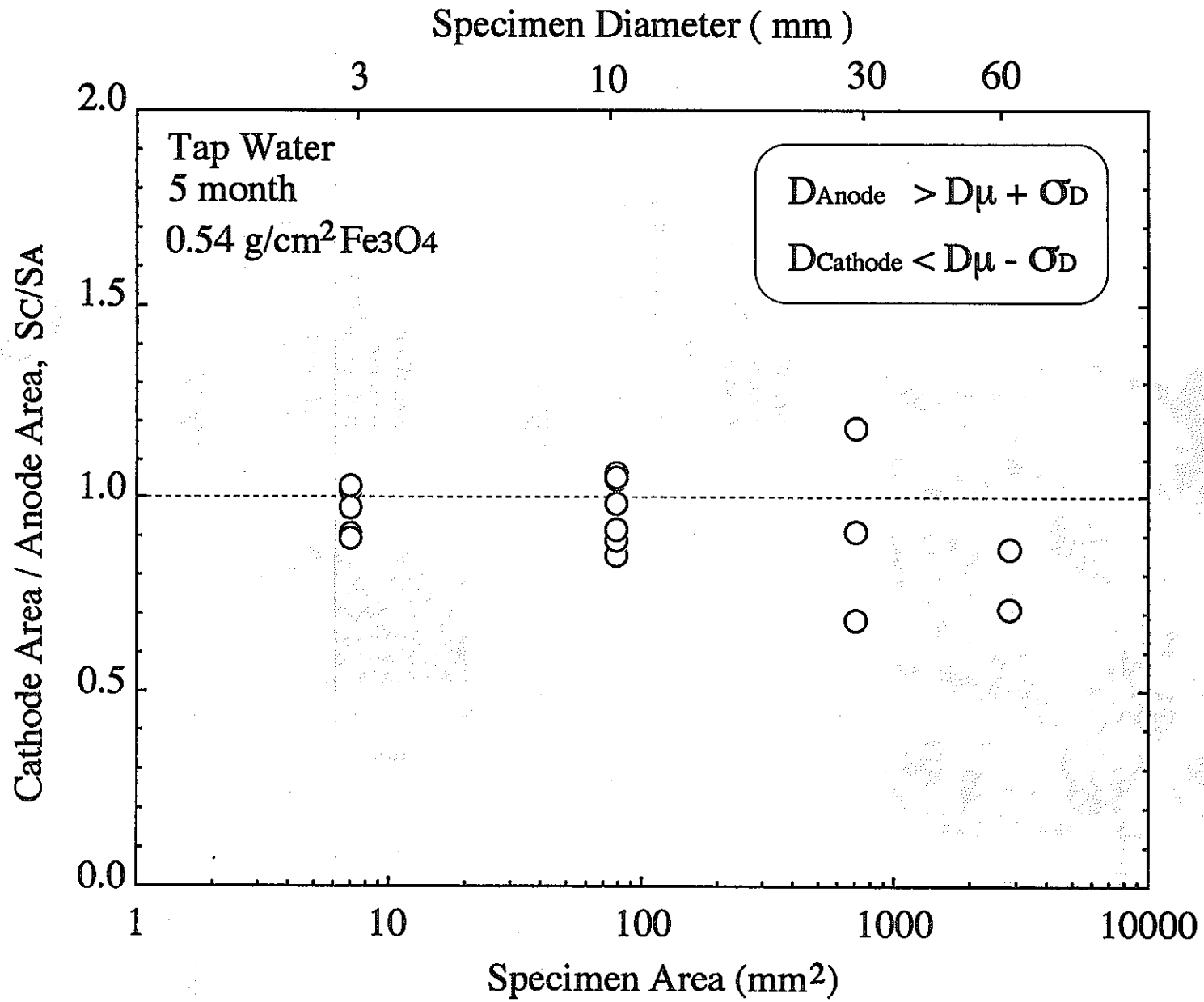


図23 アノードとカソードとの面積比に与える試片面積の影響

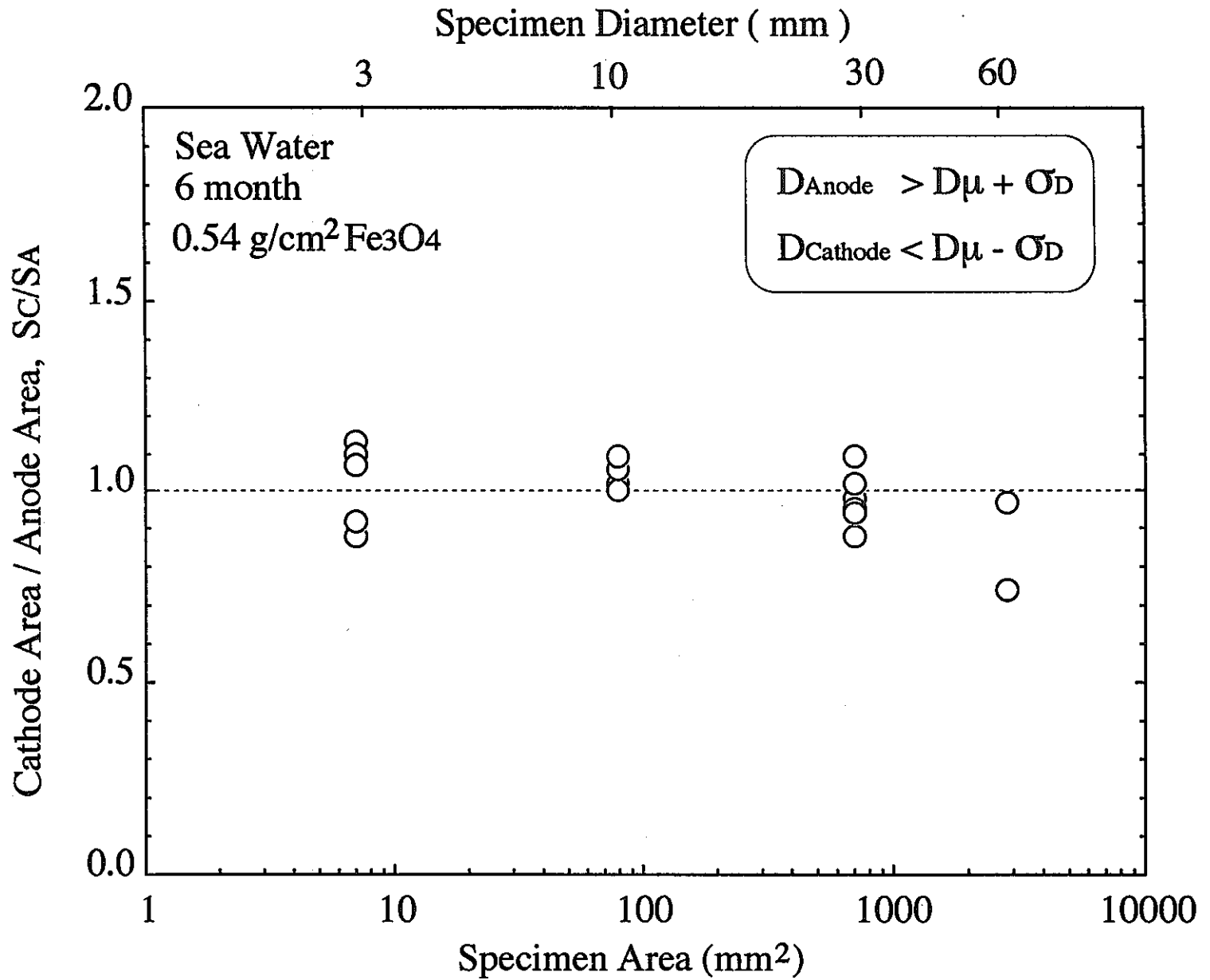


図24 アノードとカソードとの面積比に与える試片面積の影響