

オーバーパック候補材料の腐食に関する 個別現象解析モデルの研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
ㄗ	J1560 96-001	1996.3.27
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		

1996年3月

社団法人 腐食防食協会

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

本資料についての問い合わ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

限 定 資 料

PNC ZJ1560 96-001

1 9 9 6 年 4 月

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

辻川茂男（東 大），瀬尾眞浩（北 大），杉本克久（東北大）
水流 徹（東北大），柴田俊夫（阪 大），山川宏二（大阪府大）

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内容結果である。

契約番号：070D0165

目 次

1. 重炭酸イオンを含む水溶液中における純鉄の分極挙動に及ぼす温度の影響
柴田俊夫（大阪大学）…………… 1
2. 模擬ベントナイト接触水中におけるチタンの不働態皮膜の性状と安定性
杉本克久（東北大学）……………21
3.
 - 1) 還元性環境における炭素鋼の腐食にともなう表面形態変化およびEQCMによる電析鉄薄膜腐食挙動の測定
瀬尾真浩, 黒崎雅人, 鈴木角成（北海道大学）……………65
 - 2) 還元性環境におけるチタン表面酸化物皮膜の変質過程
瀬尾真浩, 安住和久, 山本源一（北海道大学）……………85
4. 圧縮ベントナイトおよび炭酸塩／塩化物溶液中での炭素鋼の腐食挙動
水流 徹, 西方 篤, 野田和彦, 戸部洋司（東京工業大学）……………101
5. 鋼の水素発生型腐食と水素吸蔵
山川宏二（大阪府立大学）……………121
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）……………133

重炭酸イオンを含む水溶液中における純鉄の分極挙動に及ぼす温度の影響

大阪大学工学部 柴田俊夫

1. はじめに

平成6年度報告に述べたように、炭素鋼の炭酸塩溶液中の腐食に対して、Bockris機構に従うアノード溶解反応と、カソード反応としては H^+ 、 H_2O 、 H_2CO_3 の還元反応を想定した機構が考えられている、

われわれはこれまで重炭酸イオンを含む水溶液中において、純鉄の分極挙動に及ぼすpHならびに重炭酸イオンの影響を検討してきた。その結果、不働態化臨界電流密度、 i_{crit} 、も、腐食速度、 v 、も、pH=10.3以下では、pHに依存せず重炭酸イオンに比例して増大することが明らかとなった。この事実は、アノード反応として、単純なBockris機構ではなく、重炭酸イオンの関与するアノード反応を考える必要があることを示している。

またNesicらの炭酸塩溶液中の鉄腐食のシミュレーションでは、腐食生成物の効果もまたカソード反応の変化も考慮しない場合、腐食速度は温度とともに単調に増大することが示されている。一方Dugstad & Videmらの実験結果では、60°Cで腐食速度が極大値を示すと報告している。炭酸塩腐食では60-80°Cで腐食速度が極大値を示すとする測定結果が多い。

そこで本研究においては、 $[NaHCO_3]$ =一定、あるいは $[HCO_3^{2-}]$ =一定条件における純鉄のアノード分極挙動に及ぼす温度の効果を検討することとした。

なおこれらの検討結果は、炭素鋼のSCC感受性試験の実験条件の検討の基礎データとして重要である。

2. 実験

2.1 分極測定用試料

供試材として純度99.99%、直径8 mmの純鉄棒を使用した。その化学組成をTable 1に示す。これより、長さ約5 mmの円盤状試料を切り出し、リード線をはんだ付けした後、エポキシ樹脂に埋め込んだ。試料表面積は50.27 mm²である。これをエメリー紙#0~#6で研磨し、測定直前に#2000で乾式研磨を行い、蒸留水で洗浄後、実験に用いた。

2.2 試験溶液の調整

本研究において使用した溶液は市販の特級試薬と蒸留水を用いて調整した $NaHCO_3$ 水溶液である。pH調整には溶液の $NaHCO_3$ 濃度を変化させずにpHを変化させるために $NaOH$ 粒を用いた。pH調整は窒素ガスによって十分に酸素、二酸化炭素を取り除いた溶液を用いて行った。それぞれの溶液の濃度、pH及び測定温度をTable 2に示す。

No.1及びNo.2の溶液は $NaHCO_3$ 濃度及び温度の変化による影響を検討するために $NaHCO_3$ 濃度を0.05及び0.3 kmol \cdot m⁻³で一定とし、pH未調整の状態での測定温度を283~368 Kの間で変化させた溶液である。

No. 3-1~3-5及びNo. 4-1~4-5の溶液は温度及びpHの変化による影響を検討するために HCO_3^- イオン濃度を $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に保ち、pHを10及び11に調整した状態で測定温度を303~368 Kの間で変化させた溶液である。ここで HCO_3^- イオン濃度は平衡によって NaHCO_3 濃度、pH、温度により決まるので、逆に HCO_3^- イオン濃度、pH、温度を決めることにより NaHCO_3 濃度を求めることができる。

平衡計算によって導いたpHと $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ との関係(at 303 K)をFig.1に示す。図中に示した $[\text{NaHCO}_3]=0.1514$ 及び $0.6138 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ は $[\text{HCO}_3^-]=0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $T=303 \text{ K}$ 、pH=10及び11を上式に代入することにより導いた値である。

2. 3 分極曲線の測定

分極曲線の測定は、試料を初期電位-1500 mVに浸漬後15 min保持してカソード分極した後に掃引速度 $0.83 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で貴な方向へ+1100 mVまで動電位分極し、電流値をペンレコーダーで記録した。参照電極には $\text{Ag} / \text{AgCl}(3.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ KCl})$ 、対極にはPt板を用いた。なお、測定中は気相からの二酸化炭素の溶解を防ぐために窒素による脱気を継続し、また溶液濃度を均一に保つために溶液を攪拌した。

3. 結果と考察

3. 1 分極曲線の温度依存性

3. 1. 1 $[\text{NaHCO}_3]=$ 一定の場合

NaHCO_3 濃度が 0.05 及び $0.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ でpH未調整の溶液(No.1、No.2)における分極曲線のうち代表的な温度におけるものをFig.2、Fig.3に示す。これらの曲線より活性態ピーク電流密度や不動態最低電流密度などが温度により大きく変化することが分かる。そこで活性態ピーク電流密度及び自然電位付近の腐食速度を読みとり、温度との関係をそれぞれFig.4、Fig.5に表した。これらの図より、活性態ピーク電流密度及び腐食速度は温度の上昇とともに増加するが、363 K付近からは減少する傾向が見られた。

次に、不動態維持電流密度の最低値と温度との関係をFig.6に表した。この図より、 NaHCO_3 濃度が $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ においては不動態最低電流密度は温度に対しほぼ直線的に増加するのに対し、 $0.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ においては343 Kまでは減少し、それ以上の温度では増加する事が分かった。次に、活性態ピーク電位と温度との関係をFig.7に表した。この図より、活性態ピーク電位は温度の上昇とともに低下するが、 NaHCO_3 濃度が $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ においては323 Kで最低となり、それ以上の温度では上昇したのに対し、 $0.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ においては363 Kで最低となった。

3. 1. 2 $[\text{HCO}_3^-]=$ 一定の場合

ここで、Fig.1よりpH 9~11付近では HCO_3^- イオン濃度が急激に変化することが分かる。そこで、 NaHCO_3 濃度ではなく HCO_3^- イオン濃度を $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 一定とし、温度及びpHの変化がどのように影響するかを検討した。pH 10に調整し、測定温度を303~368 Kの間で変化させた溶液(No.3-1~No.3-5)における分極曲線をFig.8に示す。また、pH 11に調整し、測定温度を303~368 Kの間で変化させた溶液(No.4-1~No.4-5)における分極曲線

をFig. 9に示す。これらの曲線より、活性態ピーク電流密度及び腐食速度を読みとり、温度との関係をそれぞれFig. 10、Fig. 11に表した。これらの図より、やはり活性態ピーク電流密度及び腐食速度は温度の上昇とともに増加するが、343 K付近からは減少する傾向が見られた。また、343 KまではpH 10とpH 11との違いはあまり見られなかったが、363 K以上ではpH 10に対してpH 11では高い値を示した。次に、不動態最低電流密度と温度との関係をFig. 12に表した。この図より、不動態最低電流密度は343 K付近まではほぼ一定の値となるが、363 Kではかなり増加することが分かった。またpH 10に対しpH 11では全体的に大きな値を示した。次に、活性態ピーク電位と温度との関係をFig. 13に表した。この図より、pH 10、11のどちらにおいても活性態ピーク電位は温度の上昇とともに低下し343 Kで最低となり、それ以上の温度では上昇した。また、pH 10に対しpH 11では全体的にかなり低い値を示した。

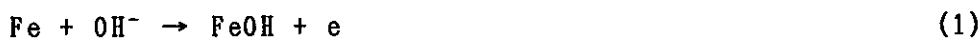
3. 2 アノード溶解反応

本実験の結果によると、363K近傍でアノード溶解ピーク電流、あるいは腐食電流に極大値が認められた。

Nesicらの炭酸塩溶液中の鉄腐食のシミュレーションでは、腐食生成物の効果もまたカソード反応の変化も考慮しない場合、腐食速度は温度とともに単調に増大することが示されている。すなわち単純なBockris機構に従うとするモデルでは実験事実を説明することができない。

詳細な機構は不明であるが、Bockris機構との類推から、アノード溶解反応に対する HCO_3^- の効果は次のように考えることができる。

Bockris機構に従う場合には、アノード溶解反応は、 OH^- イオンが関与した反応中間体 FeOH および FeOH^+ を生成する。



一方、炭酸塩溶液中においては、上記の反応の他に炭酸の乖離平衡によって生じたイオン種の関与を考慮する必要がある。すなわち HCO_3^- が OH^- と同様にアノード溶解を加速することからみて、以下のような反応が溶解を律速している可能性がある。



また不動態皮膜形成は、以下に示すように、脱水、脱プロトン、酸化によって Fe_2O_3 へ移行することによって生じると考えられる。

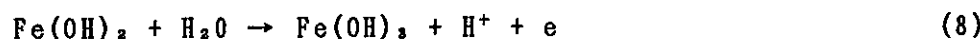


Fig. 14に示したFe/炭酸水溶液系の電位-pH図からも明らかなように、実験した電位-pH領域では、 FeCO_3 が安定であるので、この FeCO_3 皮膜生成を考慮する必要がある。アルカリ域で $[\text{HCO}_3^-]$ 濃度の高いときには



の反応が、また酸性域で $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度の高いときには



によって FeCO_3 の生成することが考えられる。

しかしながら、室温近傍にて生成した不働態皮膜について、XPS解析を行ったところ、 FeCO_3 の生成は確認することはできず、すべて酸化物であった。したがって活性溶解反応には HCO_3^- の関与した式(4)、(5)、(6)などの反応が生じているが、皮膜生成反応としては、通常の不働態皮膜生成と同様に、式(7)、(8)、(9)の酸化物、水酸化物生成のみが生じているものと考えられる。高温度域の皮膜についての解析は行わなかったので、 FeCO_3 の生成が生じているか否かは明らかでない。

高温度域においては、溶解反応に加えて、皮膜生成によるアノード溶解反応の抑制が生じていると考えられるが、この皮膜生成が酸化物皮膜によるか炭酸塩皮膜によるかは、今後高温度にて生成した皮膜の解析によって確認する必要がある。

いずれにしても、正の温度依存性を有するアノード溶解反応に加えて、溶解生成物の沈殿によって生じる水酸化物あるいは酸化物皮膜、さらに炭酸塩皮膜の生成によるアノード反応の抑制によって、363K近傍で見られる最大アノードピークが生じていると考えられる。

また炭素鋼のSCCがAPC型のSCCがActive-passive遷移電位域で生じやすいことから考えると、炭酸塩溶液中では、アノードピークの近傍でSCCが生じ、しかももっとも生じやすい温度域は、腐食電流に極大値の認められた353-363K近傍となる可能性がある。この点については今後検討する予定である。

Table 1 Chemical composition of the specimen
for polarization measurement.

C	S	P	Si	Mn	Cu	H	O	N
18	1	2	1	1	20	3	9	1

(ppm)

Table 2 Composition of solutions.

No.	NaHCO ₃ (kmol · m ⁻³)	pH	Temp.(K)
1	0.05	9.10~9.76	303~363
2	0.30	8.86~9.69	283~368
3-1	0.1514	10	303
3-2	0.1835	10	323
3-3	0.1748	10	343
3-4	0.1736	10	363
3-5	0.1719	10	368
4-1	0.6138	11	303
4-2	0.8478	11	323
4-3	0.8501	11	343
4-4	0.8357	11	363
4-5	0.8185	11	368

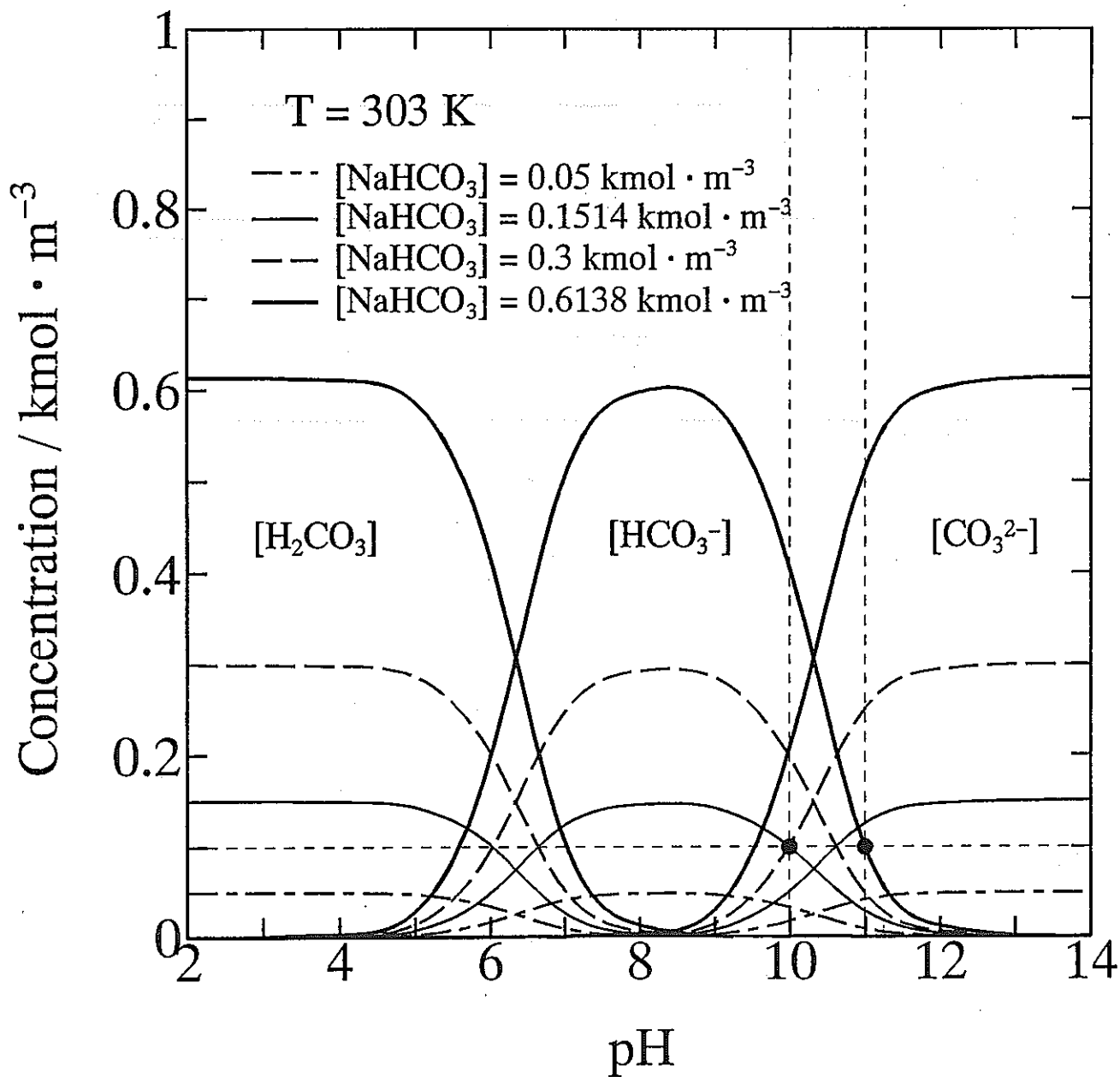


Fig. 1 Change in concentrations of H_2CO_3 , HCO_3^- and CO_3^{2-} with pH in 0.05, 0.1514, 0.3 and 0.6138 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 .

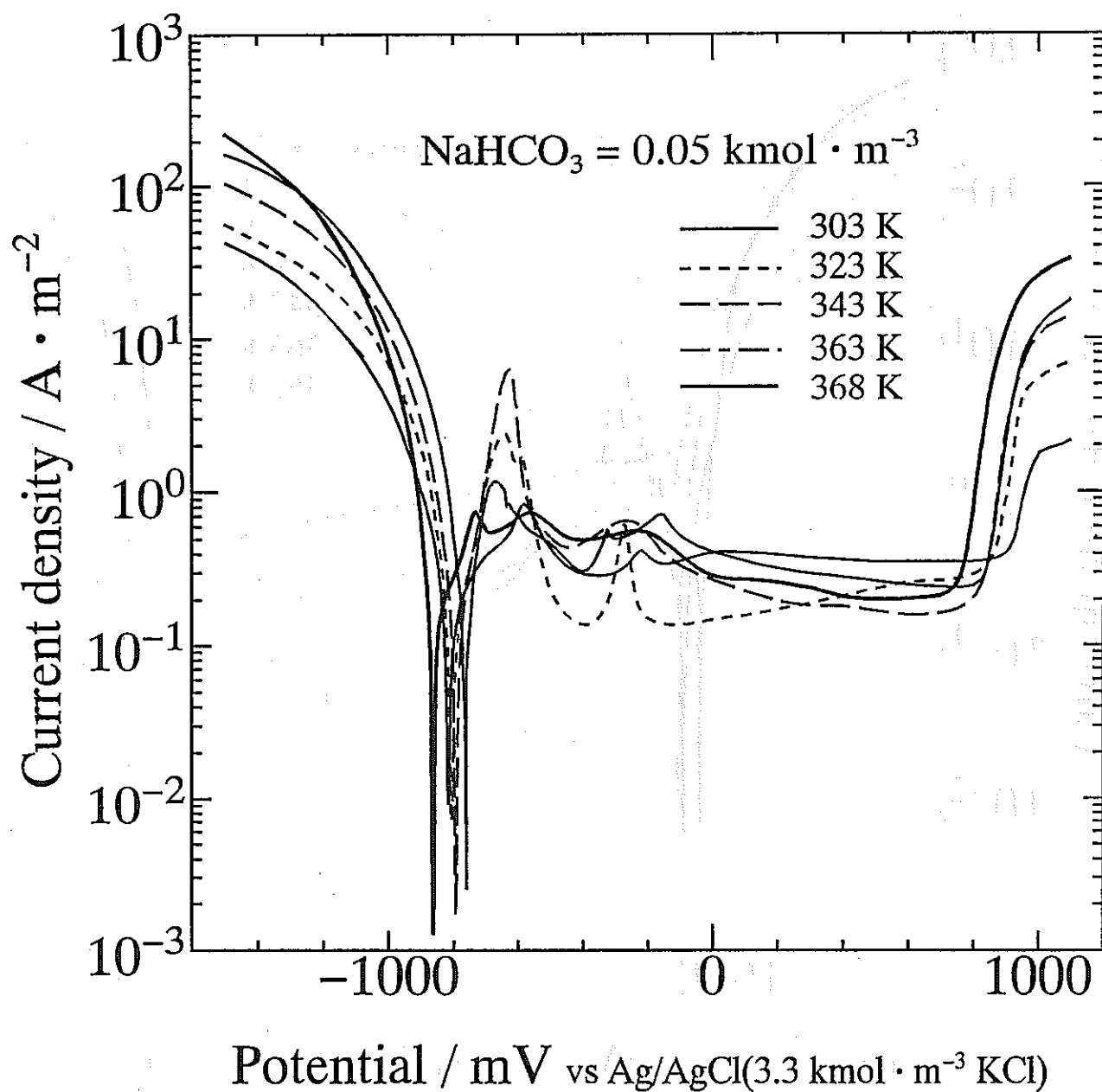


Fig. 2 Polarization curves of iron in $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 at various temperatures.

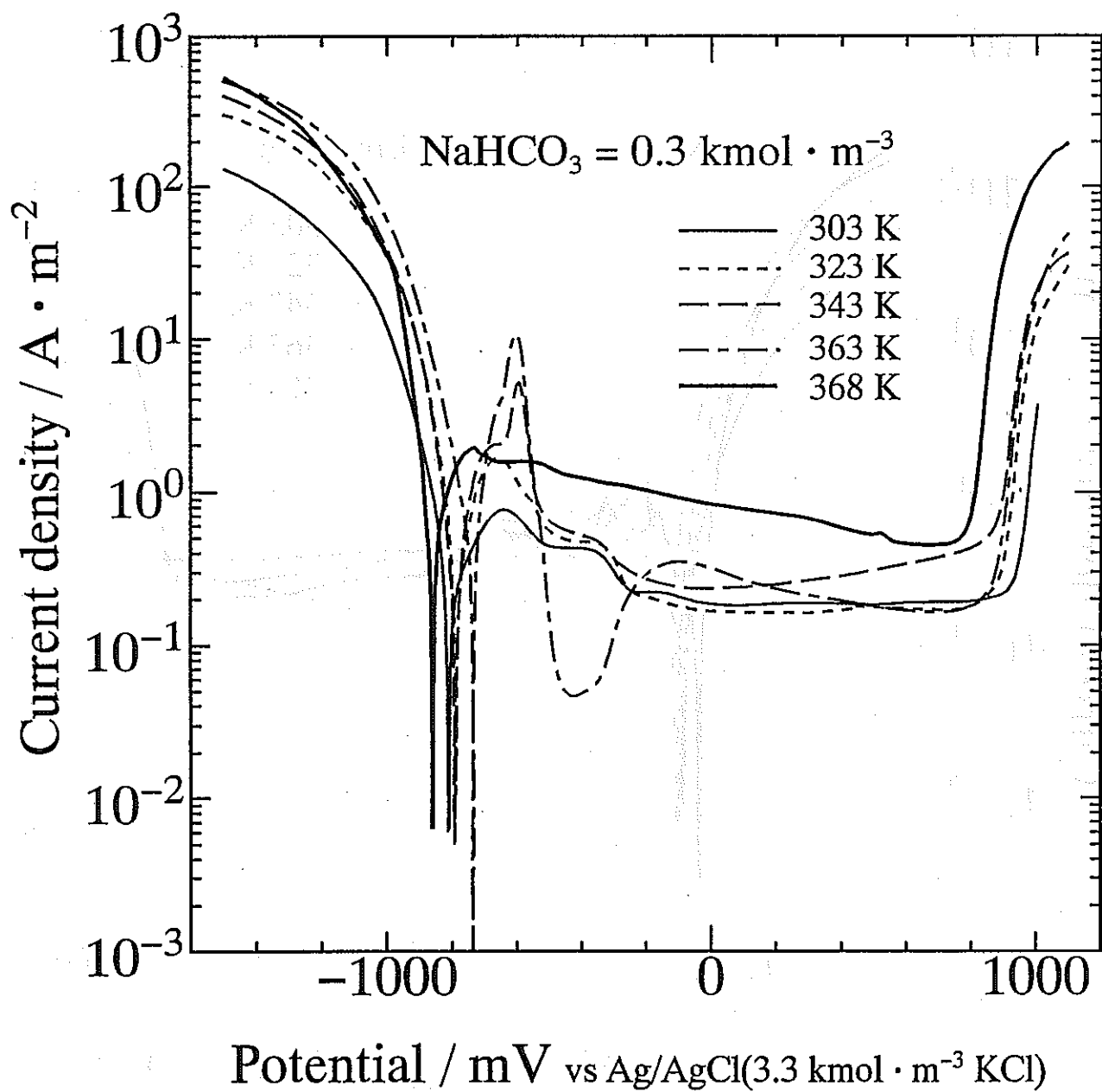


Fig. 3 Polarization curves of iron in $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 at various temperatures.

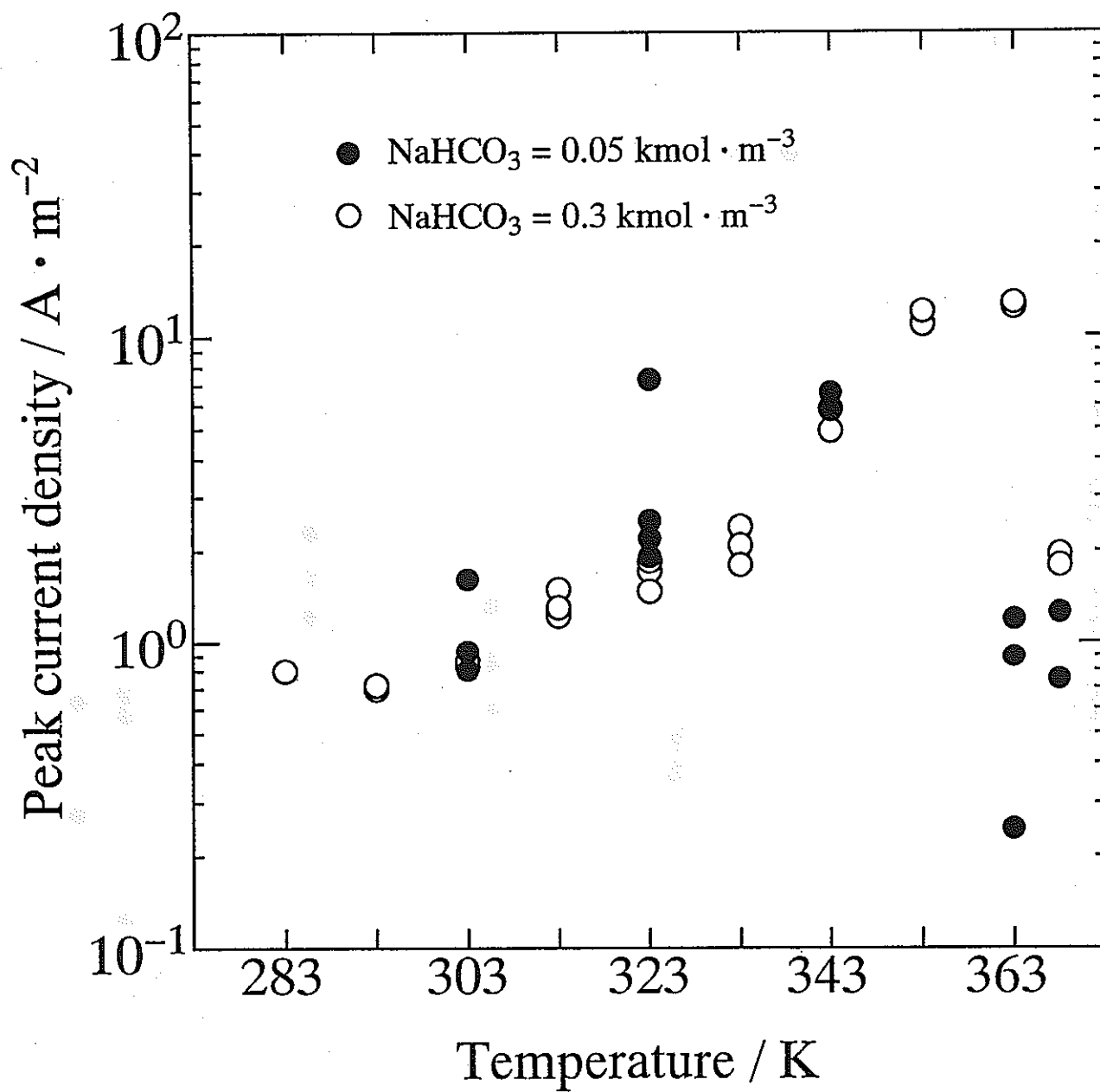


Fig. 4 Change in peak current density determined from Fig.8, Fig.9 with temperature.

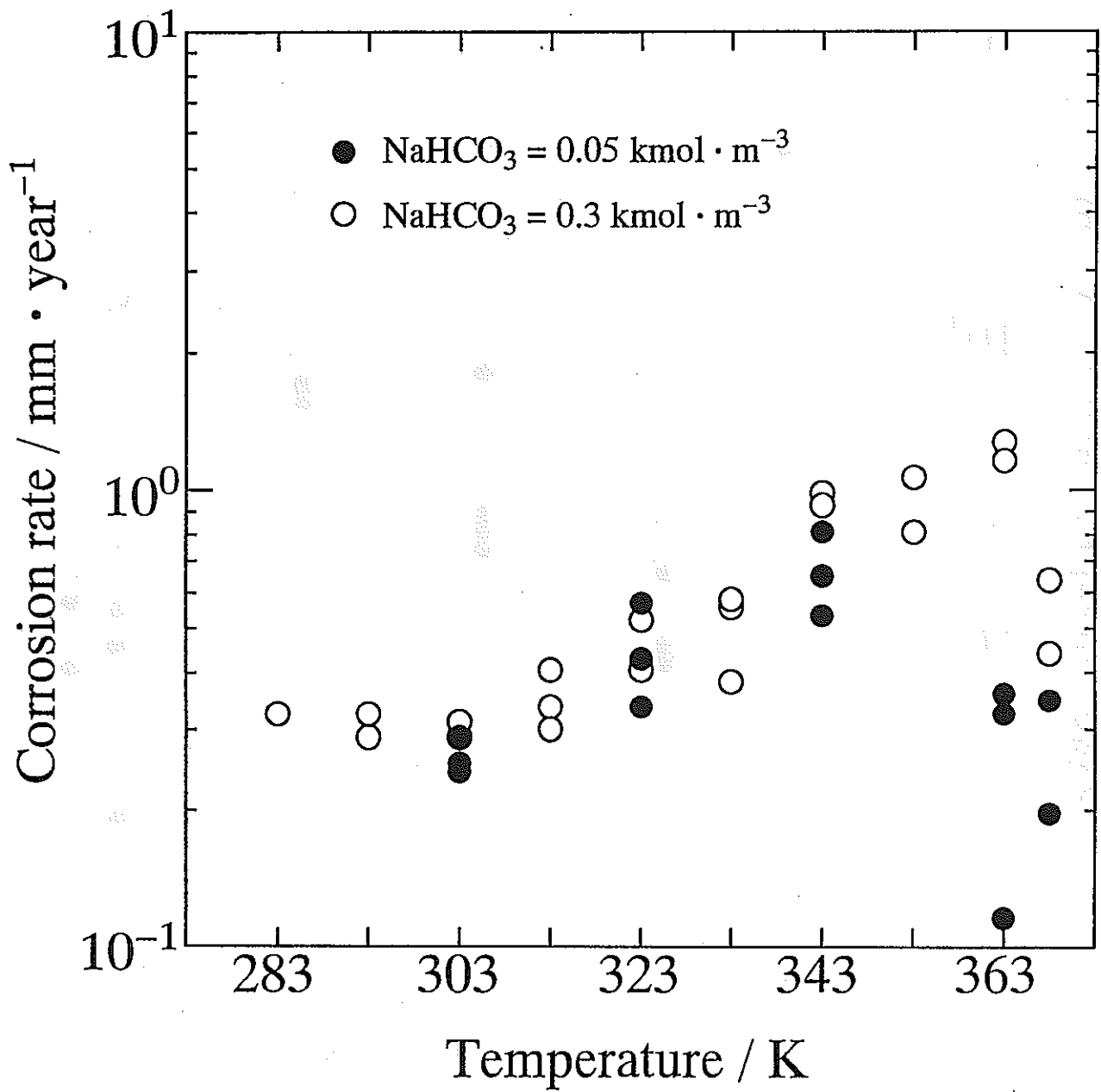


Fig. 5 Change in corrosion rate determined from Fig.8, Fig.9 with temperature.

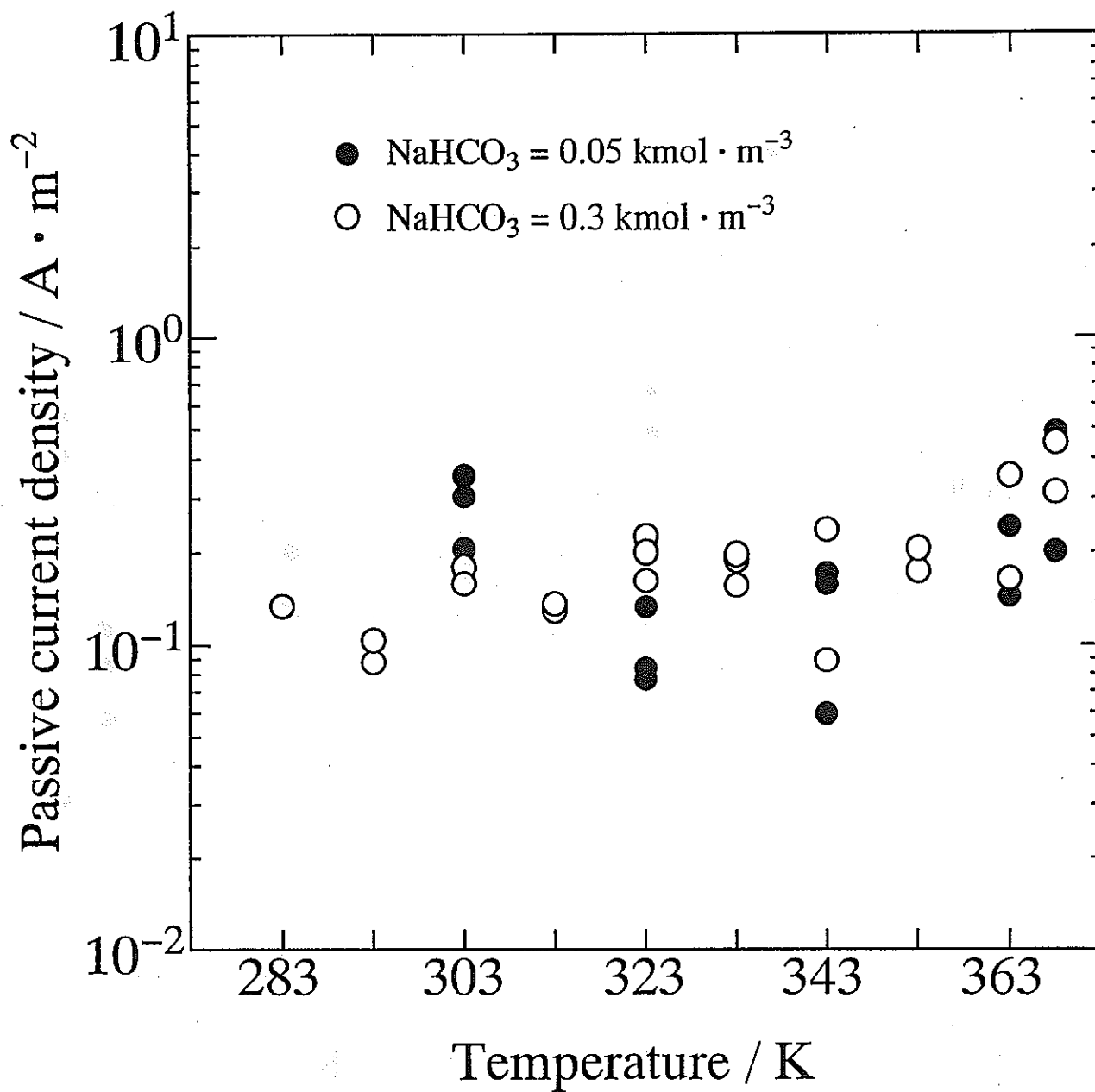


Fig. 6 Change in passive current density determined from Fig.8, Fig.9 with temperature.

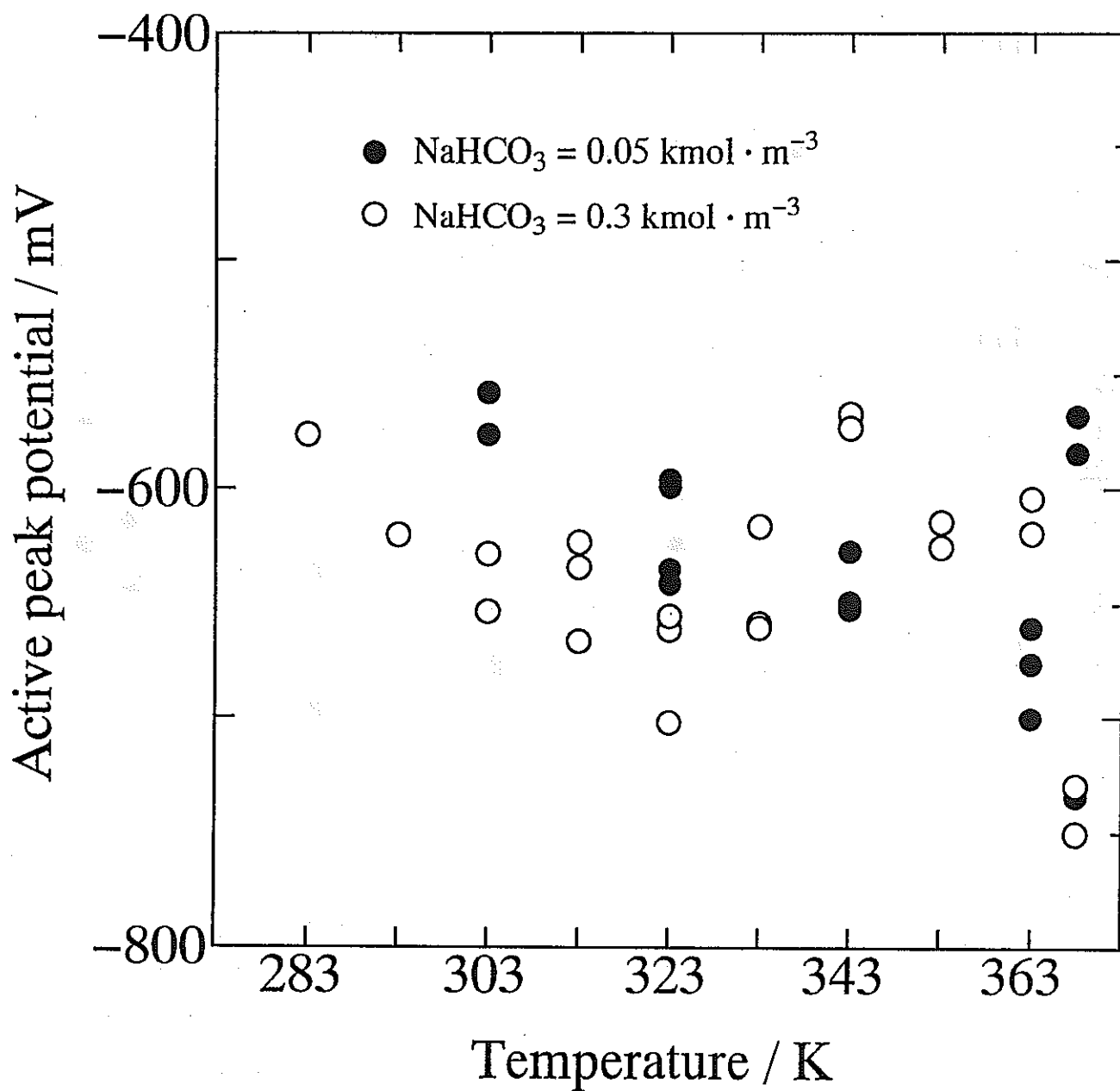


Fig. 7 Change in active peak potential determined from Fig 8, Fig 9 with temperature.

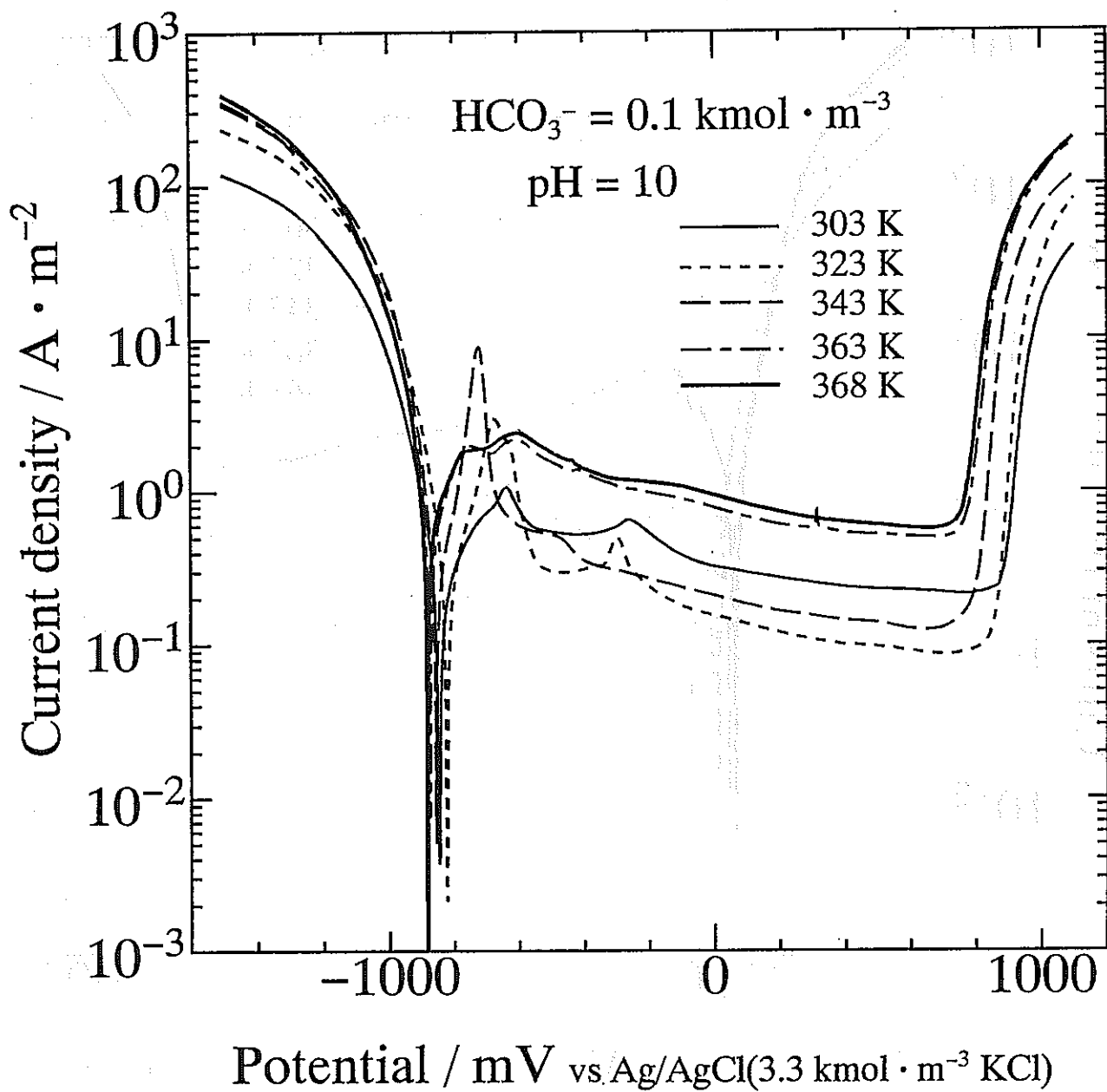


Fig. 8 Polarization curves of iron in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCO}_3^-$ with pH 10 at various temperatures.

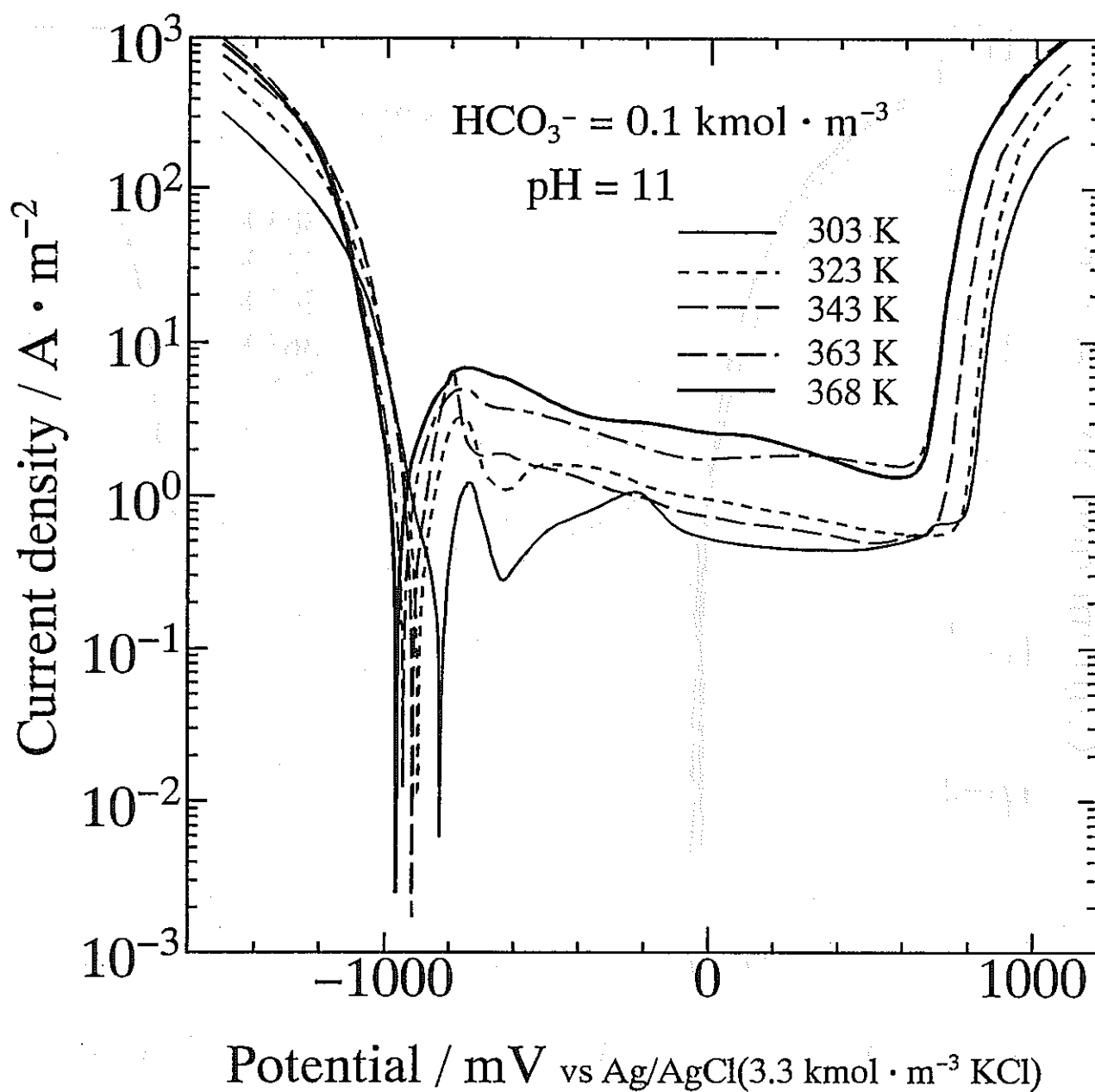


Fig. 9 Polarization curves of iron in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCO}_3^-$ with pH 11 at various temperatures.

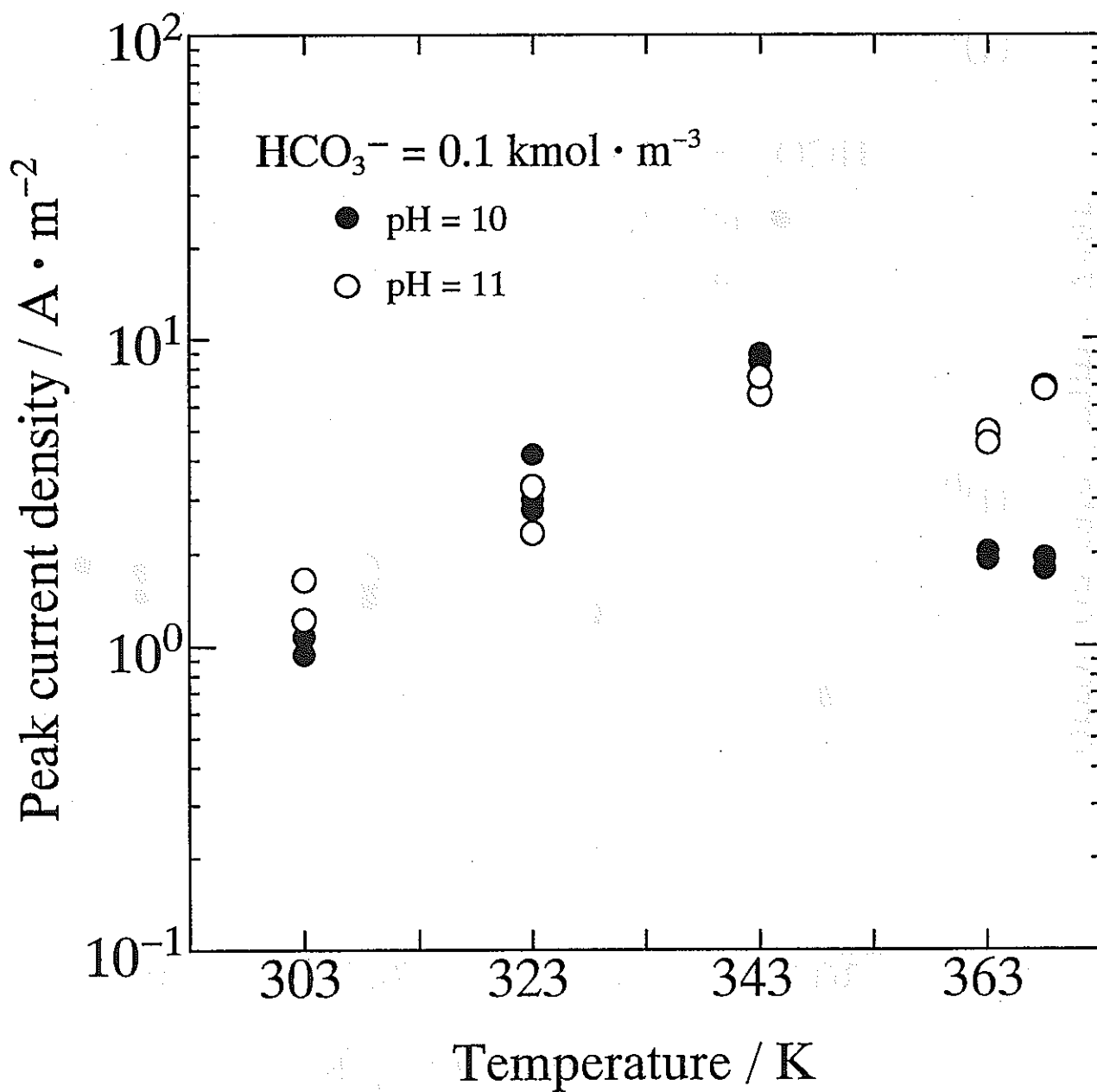


Fig. 10 Change in peak current density determined from Fig.14, Fig.15 with temperature.

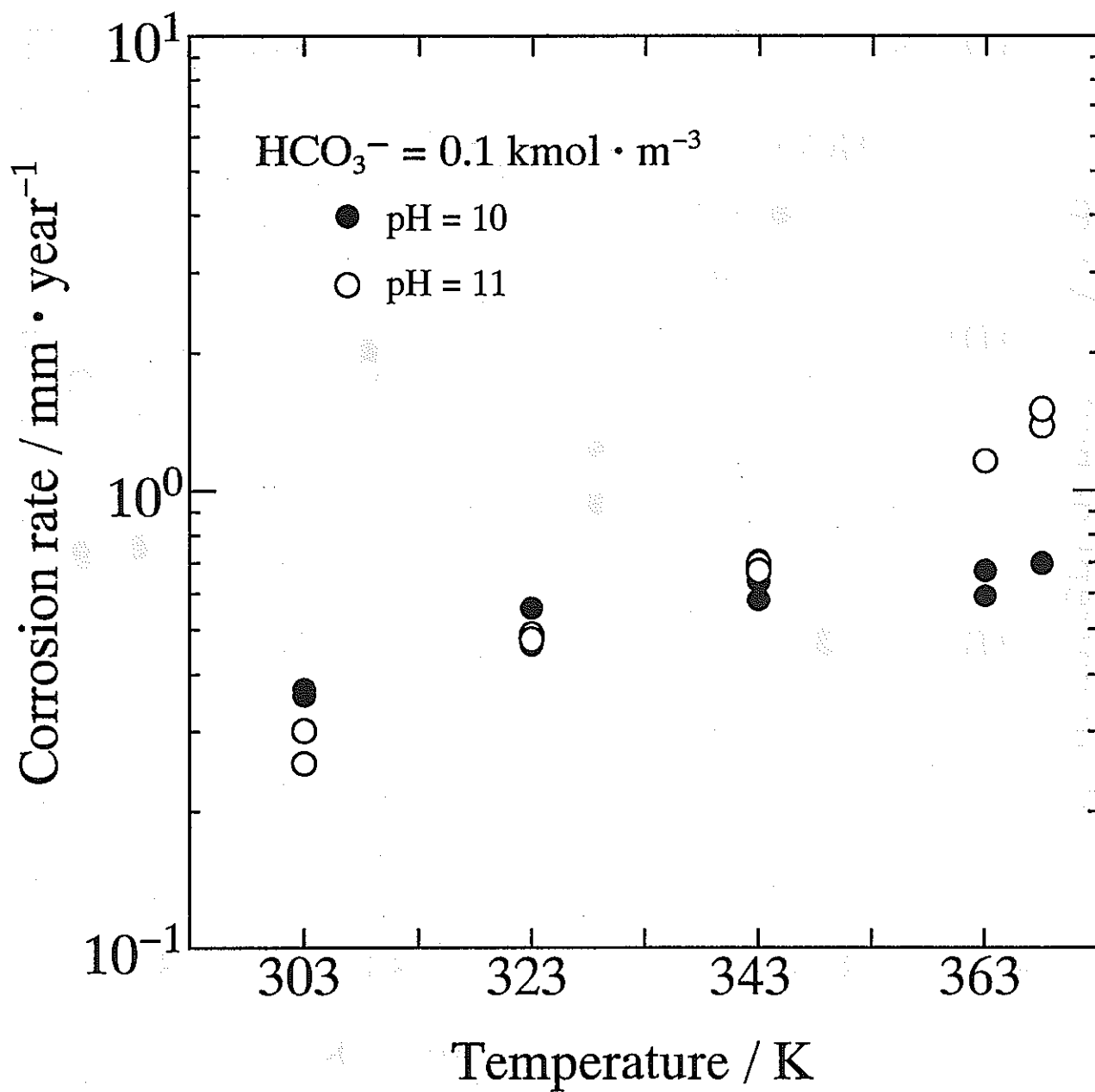


Fig. 11 Change in corrosion rate determined from Fig.14, Fig.15 with temperature.

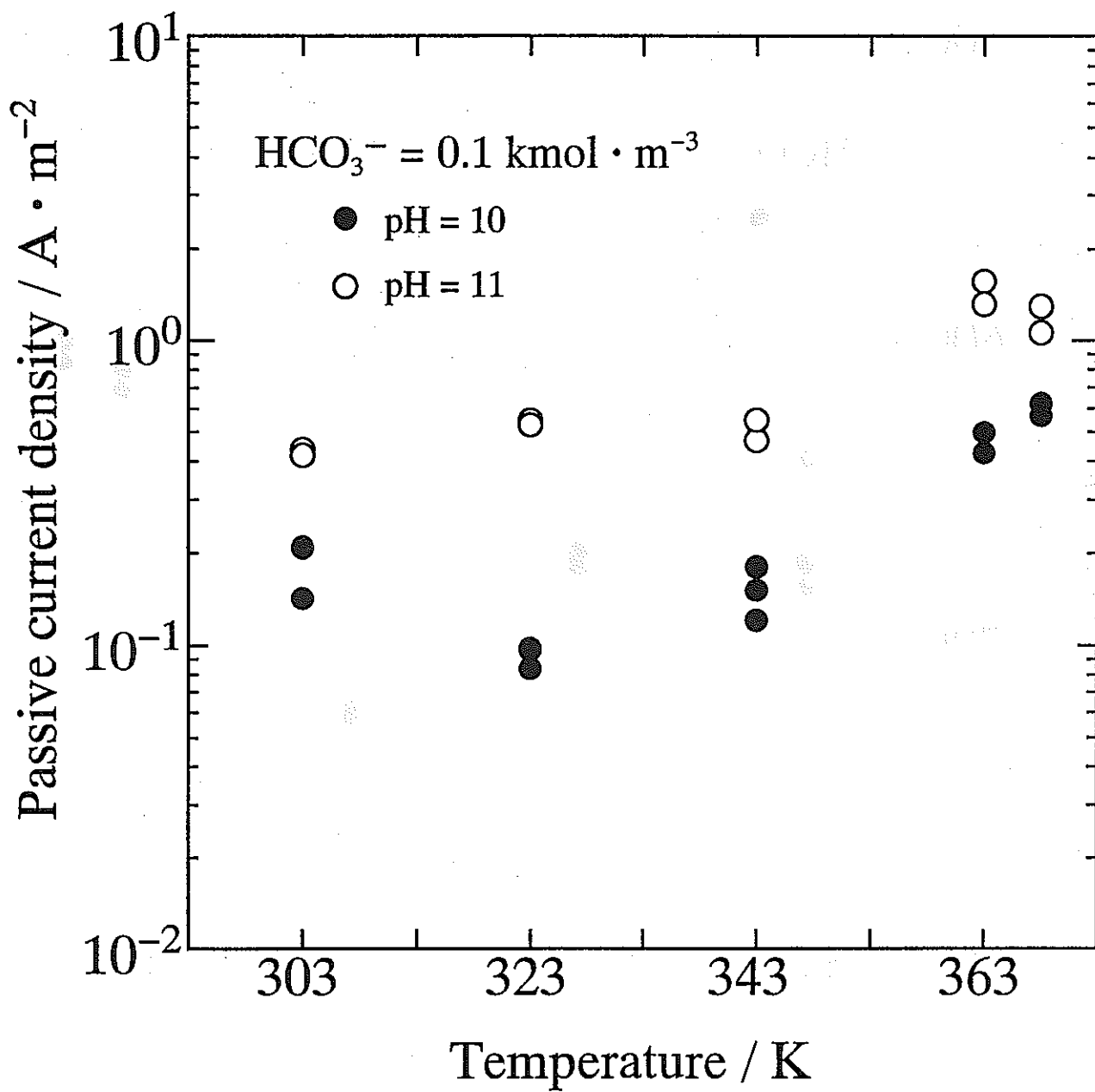


Fig. 12 Change in passive current density determined from Fig.14, Fig.15 with temperature.

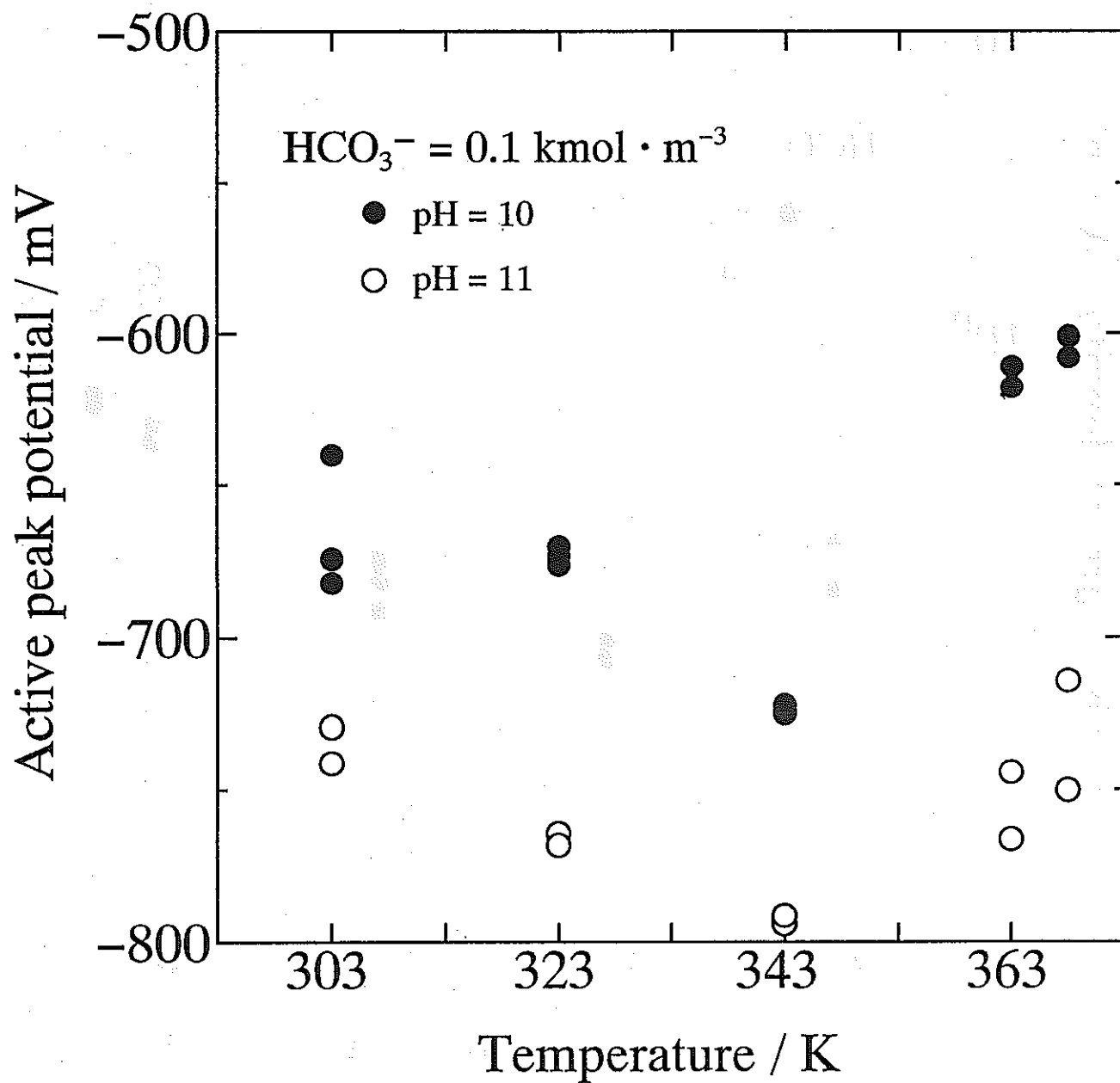


Fig. 13 Change in active peak potential determined from Fig.14, Fig.15 with temperature.

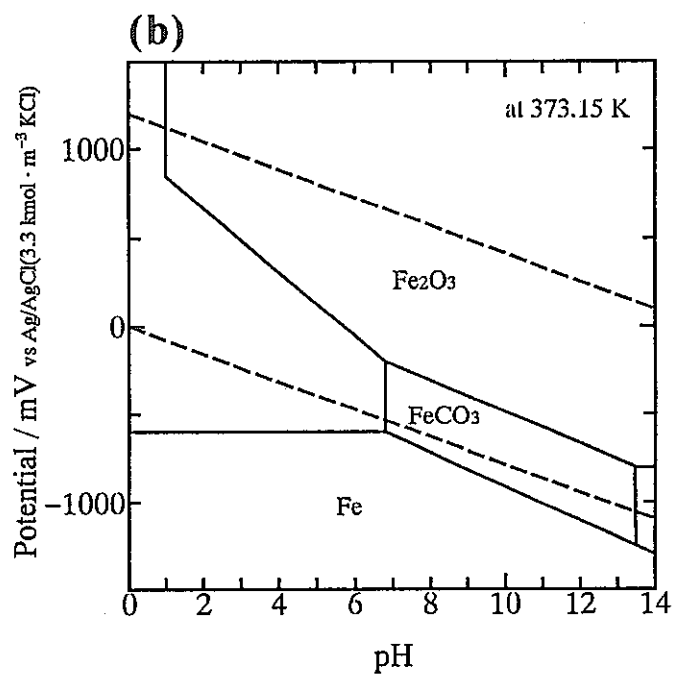
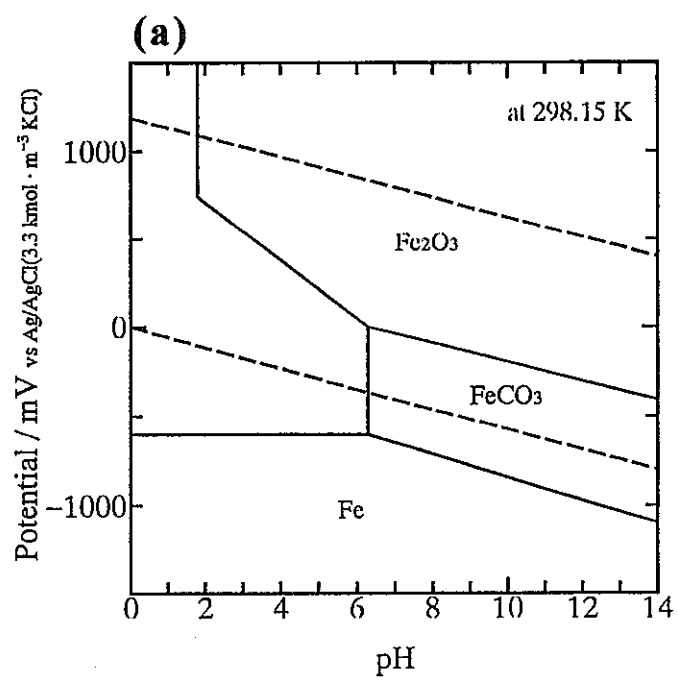


Fig. 14 Potential-pH diagrams for Fe-CO₂-H₂O system (a)at 298.15 K, (b)at 373.15 K.

模擬ベントナイト接触水中における チタンの不動態被膜の性状と安定性

東北大学工学部金属工学科 杉本 克久

1. 緒言

現在、我が国における高レベル放射性廃棄物対策の一つとして、高レベル放射性廃液をガラス固化し30年から50年程度冷却のために貯蔵した後、地下数百メートルより深い地層中に処分することが考えられている。この地層処分の安全は、安全な地層を処分の場所として選定し多重バリアシステム（図1）を構築することで確保することが計画されている。図1の場合は、まず放射性廃棄物をステンレス鋼製のキャニスターの中にガラスと一緒に固化して封じ込め、炭素鋼製オーバーパックに入れ、それを更にチタンでできたオーバーパックに閉じこめる。これを地中深くに埋めて処分するが、そのときにチタンの外側は直接岩盤に触れるのではなくベントナイトというある種の粘土を緩衝材としてそのブロックで囲み、オーバーパックはその中に納められて地中処分される。この案ではオーバーパックとしてチタン、緩衝材としてベントナイトの組み合わせが選ばれている。このシステムにおいてオーバーパックの重要な機能は、処分開始後から一定期間ガラス固化体と地下水が接触するのを防止することにより放射性核種を閉じこめておくことである。この閉じこめ期間として、放射能レベルが高い初期の数百年以上が考えられている。チタンが一つの案として選ばれる理由は、ベントナイトとチタンとの組み合わせにある。ベントナイトは、止水性、膨潤性、吸着性が良いために地下水をオーバーパックの周りから遮断する。また、ベントナイトは水と接触すると弱アルカリ性となり、長時間かかって地下水がチタンのオーバーパックと接するところまで達してもチタンは不均一腐食を起こすようなことはないと考えられている。

このような地層処分環境中でのチタンオーバーパックの長期健全性を保証するには、チタンに局部腐食が起こらない条件で使用する必要があるが、しかし実際に地下数百メートル以深でベントナイトと接触した地下水中で、チタンがどのような腐食挙動を示すかは、まだ良く分かっていない。これまでの研究から、オーバーパックが置かれる深部地下環境は本来地下水中の溶存酸素が非常に少ない還元性の環境であるが、処分場の建設時には地上から大気を持ち込まれるため処分場の埋め戻し直後は比較的酸素が多い酸化性の環境になり、その後、オーバーパックの腐食による酸素の消費等により徐々に元の還元性環境に戻ると考えられている。また、オーバーパックの表面温度としては最高100℃になることが想定され、また地下水組成については淡水から海水程度までのイオン濃度を考慮する必要があるのでこのような環境中でのチタンの腐食を考える必要がある。

本研究では地中深くにおいてベントナイトと地下水が接している時想定される環境下でチタンがどのような腐食特性を示すかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料

試料としては、表1に示す組成をもつ厚さ1.5mmの工業用純チタン板（JIS1種相当）を用いた。表面研磨はまず、#3000のエメリー紙まで機械研磨して、その後に15、6、1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。研磨の途中でエメリー紙またはダイヤモンド研磨のクロスをより細かいものに交換するときには、その間に表面が腐食するのをさけるために、一度蒸留水ですすぎ、エタノールで水分を除去しアセトン中に保存し、その間に次の研磨の準備をした。研磨が終了した後、試料は蒸留水ですすぎ、脱脂綿を用いアセトンで脱脂し、最後にアセトン中で5分間超音波洗浄を行った。

2-2 溶液

模擬ベントナイト接触水；

ベントナイト接触水のうち接触期間が100日で、液固比10ml/gの時の溶液組成の分析値は、

SO_4^{2-} : 550ppm, HCO_3^- : 540ppm, Na^+ : 460ppm

NaHCO_3 に蒸留水を加えて、1.0 ℓ となるようにした。この模擬ベントナイト接触水の溶液組成は、

SO_4^{2-} : 550ppm

HCO_3^- : 540ppm

Na^+ : 446ppm (計算値)

であり、接触期間100日のベントナイト接触水の値に近い値である。この溶液のpHはおよそ8.4であった。

実験には上記の模擬ベントナイト接触水とこれに1、2、3M- NaCl を加えた溶液を用い

た。

2-3 アノード分極曲線の測定

表面皮膜の性状を調べるための分極曲線測定用の試料としては、15x25mmの長方形の試片を用いた。試料は、溶液の温度が298Kの時は電極面積として1cm²を残してエポキシ樹脂で被覆し、一晚乾燥させた。それを黄銅製のホルダーに固定し、その上からテフロンテープを巻き、パラフィンで被覆して、電極面以外には試料に溶液が触れないようにした。溶液の温度が323Kの時は、試料をホルダーに固定して同様にテフロンテープを巻いた後、1cm²を残してエポキシ樹脂で被覆しそれが乾燥した後、さらにその上からシリコンゴムで被覆して一晚乾燥させた。分極曲線の測定に用いる溶液は、測定前に電解セル中で精製N₂ガスにより1時間以上脱気した。分極曲線測定用のセルはパイレックスガラス製H型セルを使用した。照合電極には銀-塩化銀電極 [Ag/AgCl (3.33kmol·m⁻³KCl)] を用いた。測定は298Kと323Kに保った恒温槽中で行った。分極曲線はポテンショスタットを用いた動電位法により測定し、電位送り速度は23mV/minとした。掃引開始電位は、自然浸漬状態での腐食電位E_{corr}を測定した後そこから100mV程度だけ卑な電位とした。E_{corr}の測定は試料を溶液に浸漬してから10分間行った。

2-4 トライボ・エリプソメトリー

チタン金属素地面の光学定数は、トライボ・エリプソメトリーによって求めた。トライボ・エリプソメトリー用の試料としては、一辺が7mmの正八角形の試片を用いた。十分に脱水したメタノールをリザーバ中でAr脱気した。まず、光学窓付きセル内を30分間Ar脱気した。次に、メタノールをセルに導入し、メタノール中において試料表面を機械的に研磨して空气中形成皮膜を擦り取り、露出した素地面のエリプソメータ値を直ちに測定した。試料表面の研磨材には、1μmのアルミナ粉末とシリコンゴムを適量混合して乾燥させたものを用いた。

2-5 In-Situ エリプソメトリー

不働態皮膜の成長過程やカソード還元時のエリプソメータ値 Δ 、 Ψ (Δ : 相対的位相差、 $\tan\Psi$: 振幅反射係数比) の変化から、皮膜の膜厚、屈折率などの変化をその場で測定す

るために、In-Situ エリプソメトリー測定を行った。エリプソメトリー用の試料としては、15x25mmの長方形の試片を用いた。装置は回転アナライザー式自動エリプソメータ（当研究室製）である。図2にエリプソメトリー測定の光学系を示す。超高圧水銀ランプから出た光は、干渉フィルターで波長546.1nmの単色光にされ、ポーライザーで方位角45°に固定される。この光を入射角60°で試料に入射し、反射した光はアナライザーを通過させ、光の強度をシリコンダイオードで測定した。測定値をパーソナルコンピュータに入力し、エリプソメータ値を計算させた。

2-5-1 動電位分極下における測定

溶液はリザーバ中で10時間以上脱気した。まず、光学窓付きセル内を30分程N₂脱気し、溶液導入前の試料表面のエリプソメータ値を記録した。次に溶液を導入し、先に述べたアノード分極曲線の測定と同様にして動電位分極を行い、エリプソメータ値の変化をコンピュータを用いて記録した。電位はE_{corr}より100mV卑な電位から9Vまで走査した。

2-5-2 空气中形成皮膜のカソード還元過程における測定

2-5-1と同様にして、溶液導入前の試料表面のエリプソメータ値を記録した。自然浸漬状態でのE_{corr}を10分間測定し、10分後の電位から-2Vまで動電位分極を行い空气中形成皮膜を還元した。このカソード分極下でのエリプソメータ値の変化をコンピュータを用いて記録した。

2-5-3 0.5Vで形成したアノード酸化皮膜のカソード分極過程における測定

2-5-1と同様にして溶液導入前の試料表面のエリプソメータ値を記録した。自然浸漬状態でE_{corr}を10分間測定した後、電位を0.5Vに3時間保持してアノード酸化皮膜を成長させた。そして、0.5Vから-2Vまでカソード方向に動電位分極し、アノード酸化皮膜を還元した。このカソード方向動電位分極下でのエリプソメータ値の変化をコンピュータを用いて記録した。

2-6 オージェ電子分光法 (AES) による解析

試料表面の空气中形成皮膜およびアノード酸化皮膜の深さ方向の組成を解析するため、Ar⁺イオンスパッタリングを併用したAES分析を行った。AES用の試料としては、直径13mmの円形の試片を用いた。AESの測定は、様々な電位で3時間定電位分極することによりアノード酸化皮膜を成長させた試料で行った。分極後、セルから試料を取り出し蒸留水で洗い、N₂を吹き付け乾燥した後、直ちにAESチャンバーに入れた。AES分析はJEOL JAMP-7100オージェマイクロプローブを用いて、到達真空度 1.2×10^{-7} Pa以下、1次電子の印加電圧3kV、電流値0.5 μ A、試料に当たる電子ビームの直径30 μ mの条件で行った。深さ方向での元素分析をするために、加速電圧3kVのAr⁺イオンによるスパッタリングを行った。得られたデータからの定量分析はあらかじめ求めた感度係数を用いて行った。

2-7 X線光電子分光法 (XPS) による解析

試料表面の空气中形成皮膜およびアノード酸化皮膜の組成をXPSで分析した。XPS用の試料としては、4x4mmの正方形の試片を用いた。XPSの測定は、空气中形成皮膜および様々な電位で3時間定電位分極することによりアノード酸化皮膜を成長させた試料で行った。分極後、セルから試料を取り出し蒸留水で洗い、N₂を吹き付け乾燥させた後、直ちにXPSチャンバーに入れた。装置は、島津製作所製ESCA750でありX線源にはMgK α 線を使用した。動作真空度は 2×10^{-7} Torr以下とし、印加電圧は5kV、電流値は30mAとした。測定したスペクトルはTi 2p、O 1s、C 1sであり、それぞれのスペクトルの測定条件は表2に示す。

各元素のスペクトルピークの結合エネルギーは、C 1sスペクトルのC-H成分によるピーク的位置を285.0eVとして補正した。得られたXPSスペクトルは平滑化した後、非直線バックグラウンド法でバックグラウンド成分を除去し、積分面積ならびに波形分離及び合成を行った。O 1sスペクトルの波形分離には、Gauss-Lorents法の混合関数で近似したピーク分離法を用いた。表3にピーク分離の条件を示す。

3. 結果と考察

3-1 アノード分極曲線

図3に298Kの各種溶液中でのアノード分極曲線を示す。模擬ベントナイト接触水、それに1、2、3モルのNaClを加えた溶液中で測定した。図から全ての曲線は1.5V付近までは多少の電流値の違いはあるが似ていることが分かる。全ての曲線は2.5V付近から急激に電流値が増加し、NaClを加えるとその量が増加するに従い電流値の増加が大きくなる。この電位付近で試料電極表面から気泡の発生が観察されるので、それによる電流値の増加だと思われる。NaClの量が増加するに従い電流値が大きくなることから、酸素に加え塩素も発生していると思われる。また、全ての溶液について孔食などの不均一腐食は観察されなかった。測定終了後電極面を観察すると、青色のきれいな皮膜ができていた。

図4に323Kの各種溶液中でのアノード分極曲線を示す。溶液の違いによる曲線の変化はほとんど見られないことからこの温度では溶液の違いがチタンのアノード反応に及ぼす影響はほとんどないと思われる。また、全ての溶液でも孔食は観察されず、測定終了後のアノード酸化皮膜は健全であった。

図5に、溶液ごとの温度による違いを示す。模擬ベントナイト接触水中(a)では、全ての電位域で高温時の電流値の方が大きい。NaClを1モル加えた溶液(b)では、全ての電位域で高温時の電流値の方が大きい。3V付近では電流値はほとんど同じになる。NaClを2モル加えた溶液(c)では、3Vから6V付近の間で低温時の電流値の方が大きい。NaClを3モル加えた溶液(d)では、3Vより貴な電位では低温時の電流値の方が大きい。これより、先に述べた2.5V付近の急激な電流の増加は高温になると明確ではなくなる事が分かる。

3-2 トライボ・エリプソメトリー

脱水及び脱気したメタノール中で空气中形成皮膜を有するチタン試料の表面を研磨しながら、エリプソメータ値(Δ 、 Ψ)を測定した。図6に研磨過程でのエリプソメータ値の軌跡を示す。研磨を始めると Δ は増加するが、 Ψ はほとんど変化しない。このようなエリプソメータ値の変化は、研磨によって空气中形成皮膜が除去されていくことに対応していると考えられる。研磨時間が長くなると表面が次第に荒れてくるため、 Δ の値が逆に減少

しだした。そのため、荒れ始める直前のエリプソメータ値を研磨終了時の値として用いた。図中に3回の測定結果とそれから求めた素地面の光学定数 N_3 、空气中形成皮膜の光学定数 N_2 、膜厚 d を示す。3回の測定の平均値から素地面の光学定数は $N_3=2.659-2.809i$ 、空气中形成皮膜の光学定数は $1.09-0.28i$ 、膜厚は 2.8nm という結果が得られた。以後、この値を用いてエリプソメータ値の解析を行った。

3-3 エリプソメトリー

3-3-1 動電位分極下における測定

図7に模擬ベントナイト接触水中でのアノード分極時のエリプソメータ値の変化とその時の分極曲線を同時に示す。エリプソメータ値を解析して皮膜の厚さや光学定数を求める場合には、試料の素地面の光学定数 N_3 を求める必要がある。その際には皮膜がっていない状態での Δ 、 Ψ を求めればよい。トライボ・エリプソメトリーの結果から $N_2=1.90-0.28i$ の光学定数を持つ空气中形成皮膜が 2.8nm 存在することが分かっている。それゆえ、この皮膜を除去したときの Δ 、 Ψ の値は計算により求めることができる。この値を使用することにより、素地面の光学定数を $N_3=2.787-2.414i$ と決定した。図8にアノード分極中の Δ - Ψ 値の軌跡を示した。図中の膜厚を目盛った曲線はコンピューターで計算した理論曲線であり、この曲線は皮膜の屈折率や消衰係数を幾つか仮定して計算した理論曲線の内で実測値とよく一致するものを示した。次に、各時点における Δ 、 Ψ 、および $\Delta R/R$ の値から実測値1つ1つについてNewton-Raphson法により屈折率 n_2 、消衰係数 k_2 、膜厚 d を求めた。図9はこのようにして求めた屈折率 n_2 、消衰係数 k_2 、膜厚 d の変化を示す。屈折率は 0.5V 付近まで増加し、最大値約 2.4 を示す。その後、電位が高くなるに従い緩やかに減少していく。消衰係数は分極開始時は約 0.25 を示すが、徐々に減少していき約 0.5V で 0 になり、それ以降変化はなかった。これは分極開始時から 0.5V までの電位域で、空气中形成皮膜がアノード酸化皮膜へ変わっていくことを示すと思われる。さらに屈折率の大きい 0.5V 付近の皮膜は最も緻密であり、電位が高くなるに従い少しずつ密度が低下していくと考えられる。膜厚は電位が高くなるに従い大きくなること分かる。

図10、11、12に NaCl を1モル加えた溶液中でのアノード分極時のエリプソメータ値の変化とその解析結果を示す。エリプソメータ値の変化、屈折率の変化、膜厚の変化の全てが NaCl を加えない溶液中での測定結果(図7、8、9)とほとんど同じであり、最終的

な膜厚もほとんど同じであった。

図13、14、15にNaClを2モル加えた溶液中でのアノード分極時のエリプソメータ値の変化とその解析結果を示す。8Vより貴な電位での膜厚の増加がやや小さいため、先に述べた2種類の溶液に比べ、最終的な膜厚が小さい。また、0Vから1.4Vの電位域での屈折率の変化がやや小さい。

図16、17、18にNaClを3モル加えた溶液中でのアノード分極時のエリプソメータ値の変化とその解析結果を示す。エリプソメータ値の変化、膜厚の変化はNaClを2モル加えた溶液とほぼ同じである。しかし、最終的な膜厚は、NaClを2モル加えた溶液に比べ、大きくなっている。

それぞれの溶液について同様にエリプソメトリ測定を行ったが、溶液の組成の変化によるエリプソメータ値の変化はほとんど見られなかった。これは、NaClの存在に関わらず同種のアノード酸化皮膜が電位の増加に対し同じ様な割合で成長することを示す。

3-3-2 空气中形成皮膜のカソード還元過程における測定

模擬ベントナイト接触水中で腐食電位 E_{corr} からカソード分極を行い、この過程での空气中形成皮膜の変化を観察した。図19、20、21にカソード還元過程でのエリプソメータ値の変化とその解析結果を示す。カソード分極は-2.5Vまで行ったが、-1.8Vより卑な電位ではエリプソメータ値はばらつきが大きくなり真の値を測定できなかった。これは、約-1.6Vより卑な電位で観察された水素ガスの発生によるものと思われる。図20の Δ - Ψ 曲線は Δ 、 Ψ の変化が小さいため理論曲線にフィティングすることができなかった。Newton-Raphson法により屈折率、消衰係数、膜厚を計算したが、-1.2Vより卑な電位では解析できなかった。屈折率、消衰係数、膜厚ともかなりばらつきがあるが、大局的に見ると屈折率は電位が低くなるに従い減少していき、約1.6の値で安定しそうである。この屈折率の減少はカソード還元による空气中形成皮膜の劣化を示していると思われる。約-1.6V付近で水素の発生が観察されたことからチタン表面は水素化物層になっていると思われる。消衰係数はほとんど変化しないように見える。膜厚もほとんど変化しない。

3-3-3 0.5Vで形成したアノード酸化皮膜のカソード還元過程における測定

模擬ベントナイト接触水中で電位を0.5Vに3時間保持してアノード酸化皮膜を成長させた後、カソード分極を行い、この過程でのアノード酸化皮膜の変化を観察した。図22、

23、24にカソード還元過程でのエリプソメータ値の変化とその解析結果を示す。図23の Δ - Ψ 曲線は Δ 、 Ψ の変化が小さいため理論曲線にフィティングすることができなかった。3-3-2と同様、Newton-Raphson法による屈折率、消衰係数、膜厚の解析は、-1.2Vより卑な電位ではできなかった。屈折率の初期値は約2.2であり、図21の値に比べ大きくなっている。このことから、0.5Vに3時間保持したことにより屈折率約2.2のアノード酸化皮膜が成長したことが分かる。また、屈折率は-0.9V付近から急激に減少している。このことからアノード酸化皮膜は約-0.9Vから還元され、皮膜の劣化が起こることが分かる。このときの膜厚の減少はこの解析では分からなかった。膜厚が-1.2V付近で増加しているが、これは電極表面での水素の発生による測定誤差のためであると思われる。

3-4 AES分析

図25に空气中形成皮膜および種々の条件で形成したアノード酸化皮膜について、深さ方向での元素分布を分析した結果を示す。皮膜の組成は主にTi、Oであり、その他極微量のCが観察された。模擬ベントナイト接触水中で3時間定電位分極を行ったが、溶液中のイオン種Na、Sは皮膜内には存在しなかった。また、電位が高くなるに従いOが減少するのに長いスパッタ時間を要した。これは、アノード酸化皮膜は電位が高くなるに従い厚くなることを示す。この結果は、エリプソメトリー測定の結果と一致する。

3-5 XPS分析

様々な電位で3時間定電位分極して形成したアノード酸化皮膜についてそれぞれXPS分析を行った。図26、27に測定した各スペクトルを示す。皮膜組成について詳しい情報を得るために、それぞれのスペクトルについてピーク分離を行った。図28、29に各スペクトルのピーク分離の結果を示す。

O1sスペクトルはTiO₂、Ti(OH)_y、吸着水であるH₂Oの各結合状態にピーク分離を行った。図30に各結合状態の割合の電位依存性を示す。2Vまでは水酸化物結合状態の割合が大きくなり41%を示すが、4Vで16%まで急激に減少している。さらに、7Vで30%まで増加し、9Vまで水酸化物結合状態の割合は一定である。

Ti2pスペクトルはTi、TiO₂の各結合状態にピーク分離を行った。図31に各結合状態の割合の電位依存性を示す。-0.3VまではTiの存在が見られるが、0Vより高い電位ではTiの存在は見られず100%TiO₂である。

また、O1sスペクトルの面積強度とTi2pスペクトルの面積強度の比を計算した。図32にこの面積強度比の電位依存性を示す。面積強度比は1.3Vで最大値を示し、1.3Vより高い電位で急激に減少している。これは、1.3Vで形成したアノード酸化皮膜はO/Ti比が最も大きいことを示す。

4. 結論

(1) 室温(298K)の模擬ベントナイト接触水中でチタンをアノード分極しても、9Vまでの電位域で孔食などの不均一腐食は起こらなかった。323Kの模擬ベントナイト接触水中でも孔食は起こらなかった。さらに、模擬ベントナイト接触水に1-3モルのNaClを加えたが、いずれの温度でも孔食は起こらなかった。

(2) エリプソメータ値の解析の結果、模擬ベントナイト接触水中でのアノード酸化皮膜は電位が高くなるに従い厚くなり、9Vでは40nmになった。模擬ベントナイト接触水に1-3モルのNaClを加えた溶液中でのアノード酸化皮膜も、同様に電位が高くなるに従い厚くなり、9Vでは同じく40nmになった。皮膜の屈折率は0.5V付近で最も大きくなり、この電位付近で緻密な皮膜が形成される。アノード酸化皮膜をカソード分極すると約-0.9Vから還元され、膜厚は変わらないが屈折率が低下した。

(3) AESの分析の結果、皮膜内には溶液中のイオン種は存在しないことが分かった。

(4) XPSの分析の結果、1.3V付近で形成したアノード酸化皮膜はチタンに比べて酸素の割合が大きいことがわかった。また、7Vより高い電位で形成したアノード酸化皮膜はTiO₂に近いO/Ti比であることが分かった。

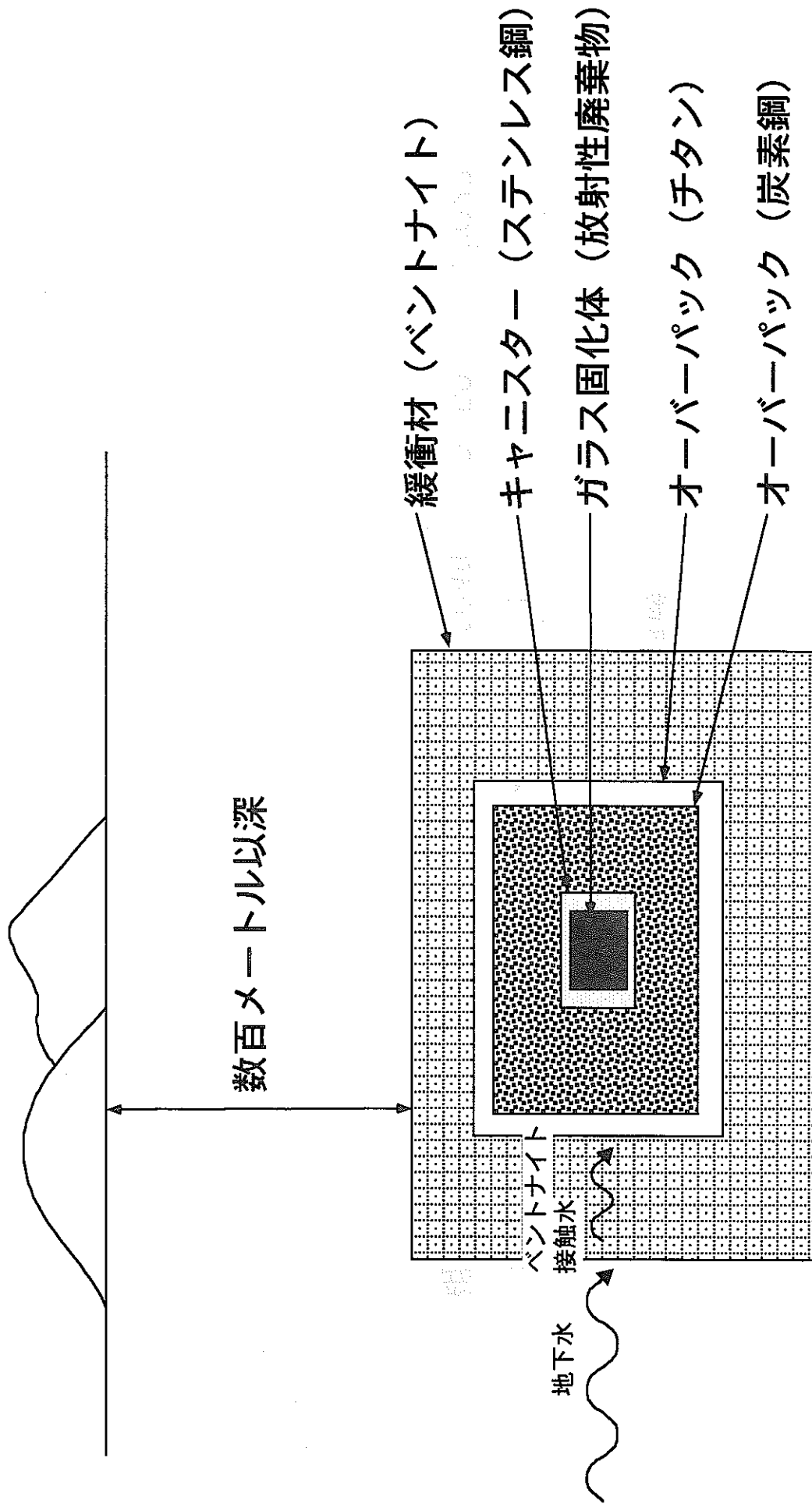


図1 高レベル放射性廃棄物の地層処理

表 1 試料の組成

表 1 試料の組成

化学組成	C	Fe	N	O	H
組成(wt%)	0.005	0.040	0.0049	0.059	0.0022

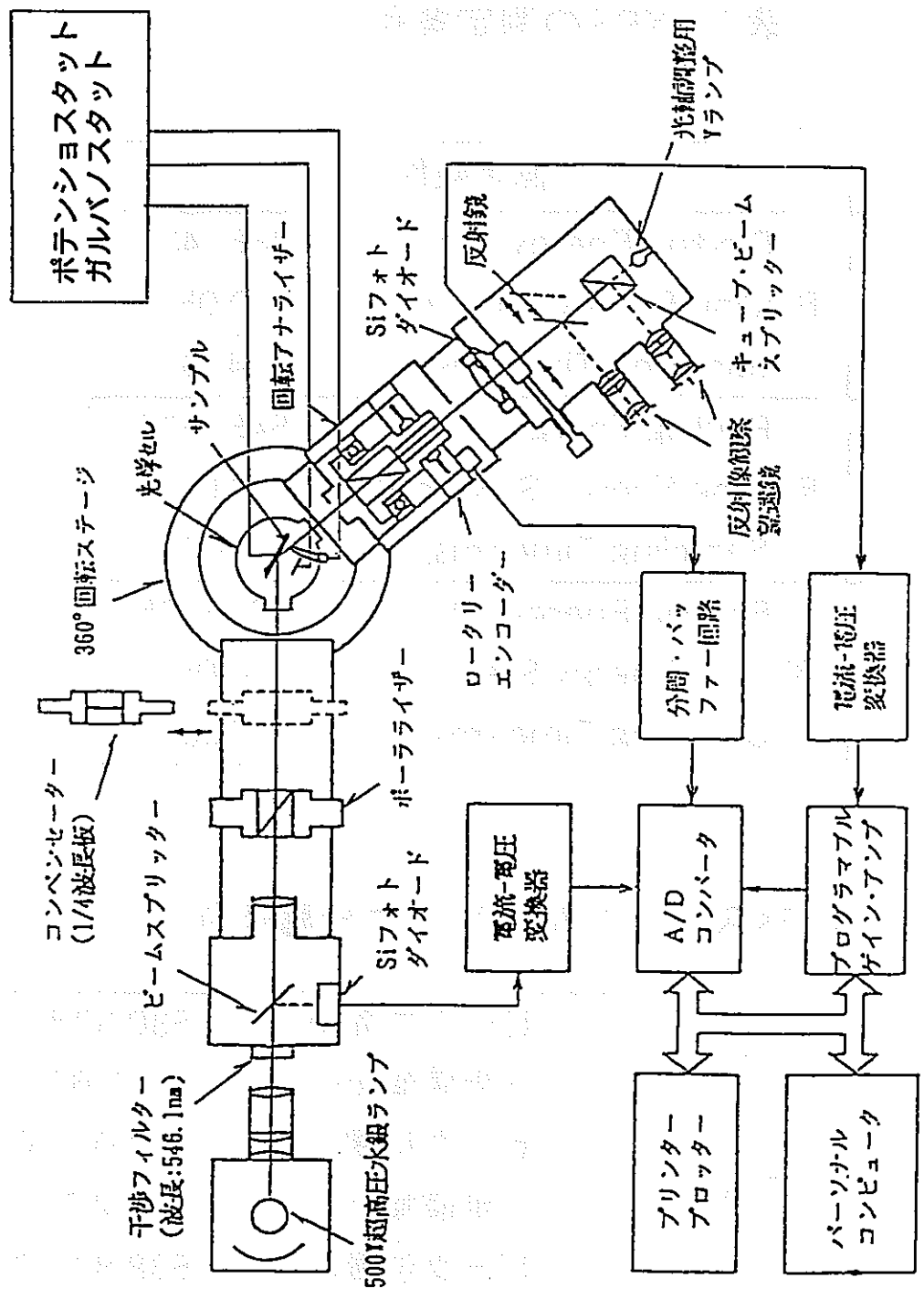


図2 回転アナライザ式自動エリプソメータ装置図

表2 XPSの測定条件

元素	測定条件	
Ti 2p	Binding Energy (eV)	485-435
	Binding Energy Step (eV)	0.05
	Sampling Time (ms)	400
O 1s	Binding Energy (eV)	545-520
	Binding Energy Step (eV)	0.05
	Sampling Time (ms)	200
C 1s	Binding Energy (eV)	300-275
	Binding Energy Step (eV)	0.05
	Sampling Time (ms)	200

表3 O 1sスペクトルのピーク分離条件

O 1s	TiO ₂	ピーク位置(eV)	530.30±0.1
		半値幅(eV)	1.60
	Ti(OH) _y	ピーク位置(eV)	532.00±0.1
		半値幅(eV)	2.0
	H ₂ O	ピーク位置(eV)	538.80±0.1
		半値幅(eV)	2.0

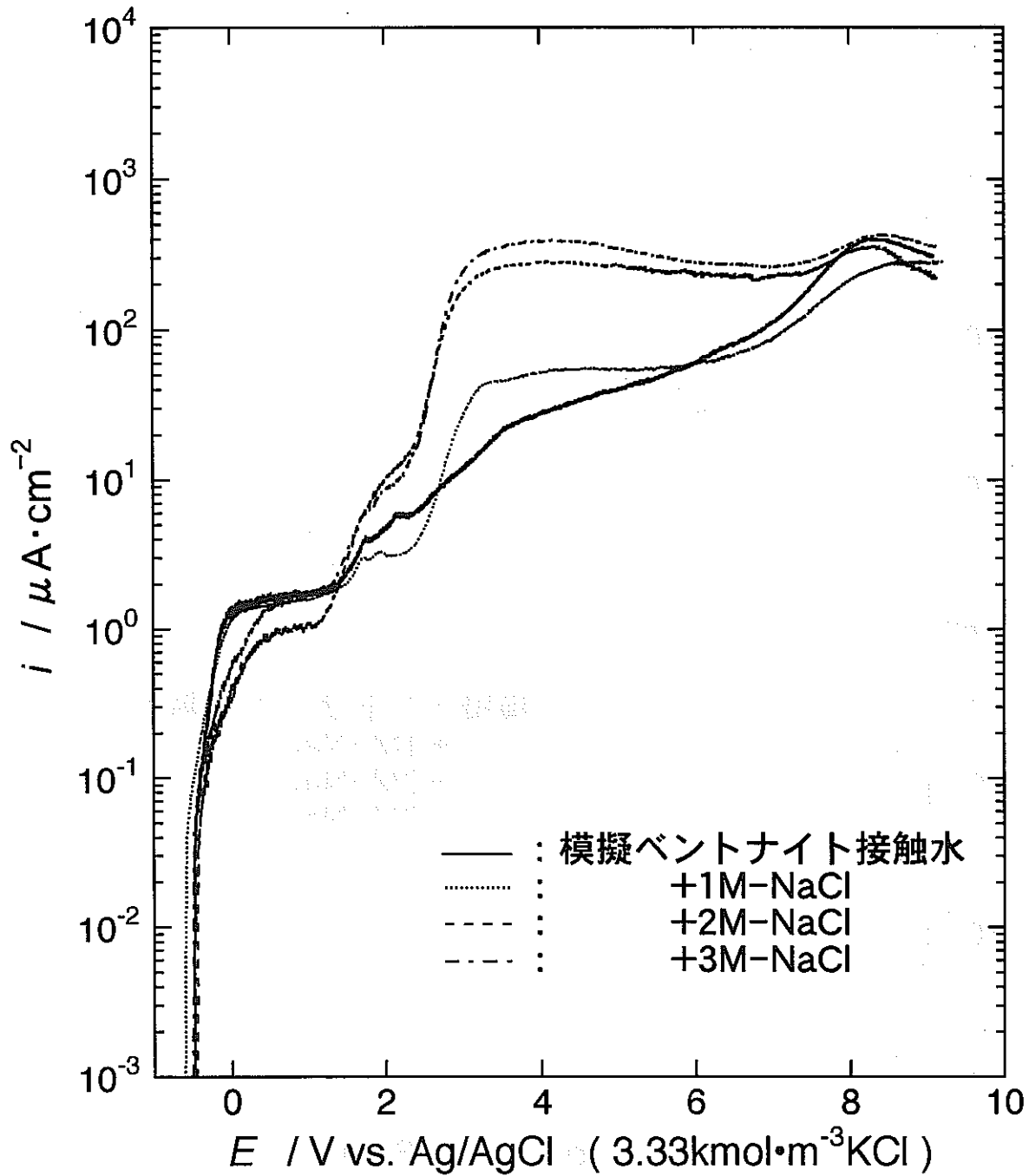


図3 298Kの模擬ベントナイト接触水及びこれにNaClを添加した溶液中でのチタンのアノード分極曲線

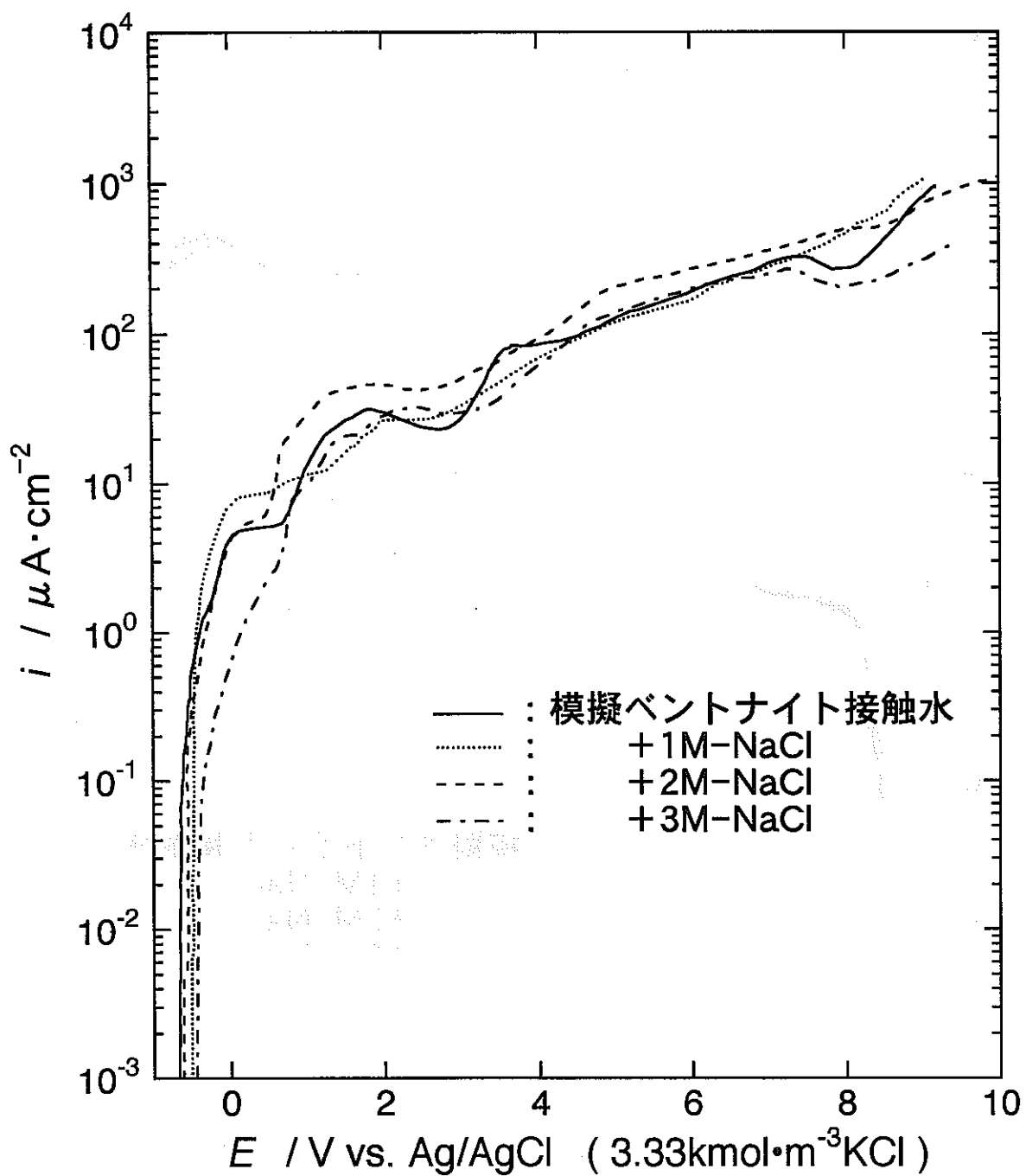
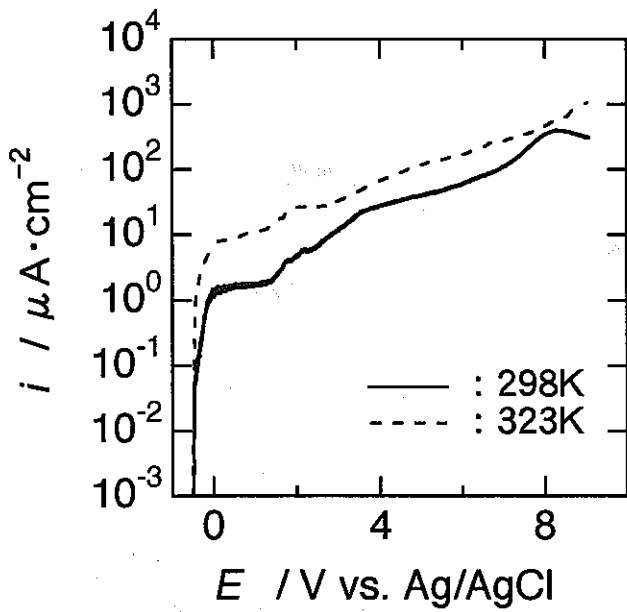
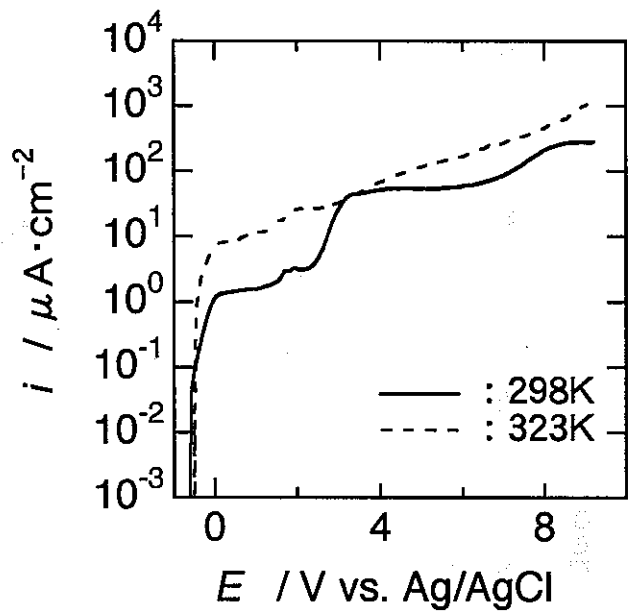


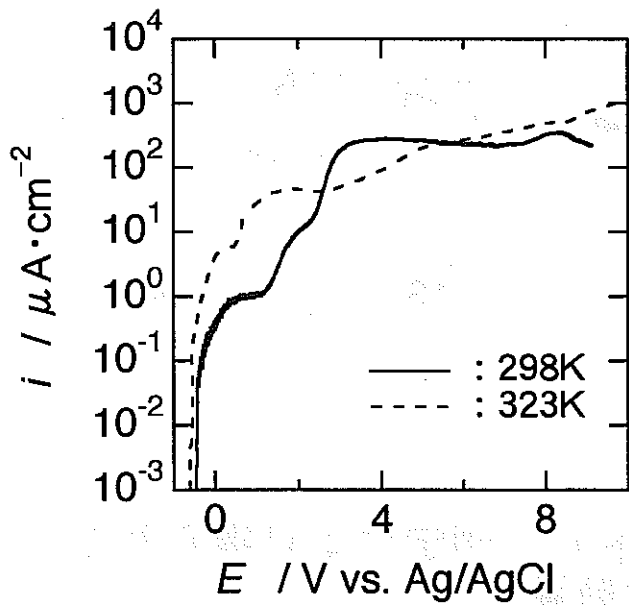
図4 323Kの模擬ベントナイト接触水及びこれにNaClを添加した溶液中でのアノード分極曲線



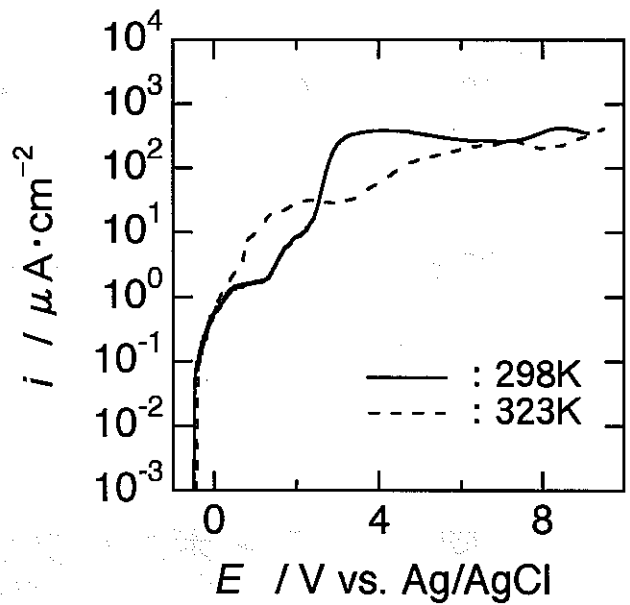
(a) 模擬ベントナイト接触水



(b) (a)+1M-NaCl



(c) (a)+2M-NaCl



(d) (a)+3M-NaCl

図5 様々な溶液中におけるアノード分極曲線の温度による変化

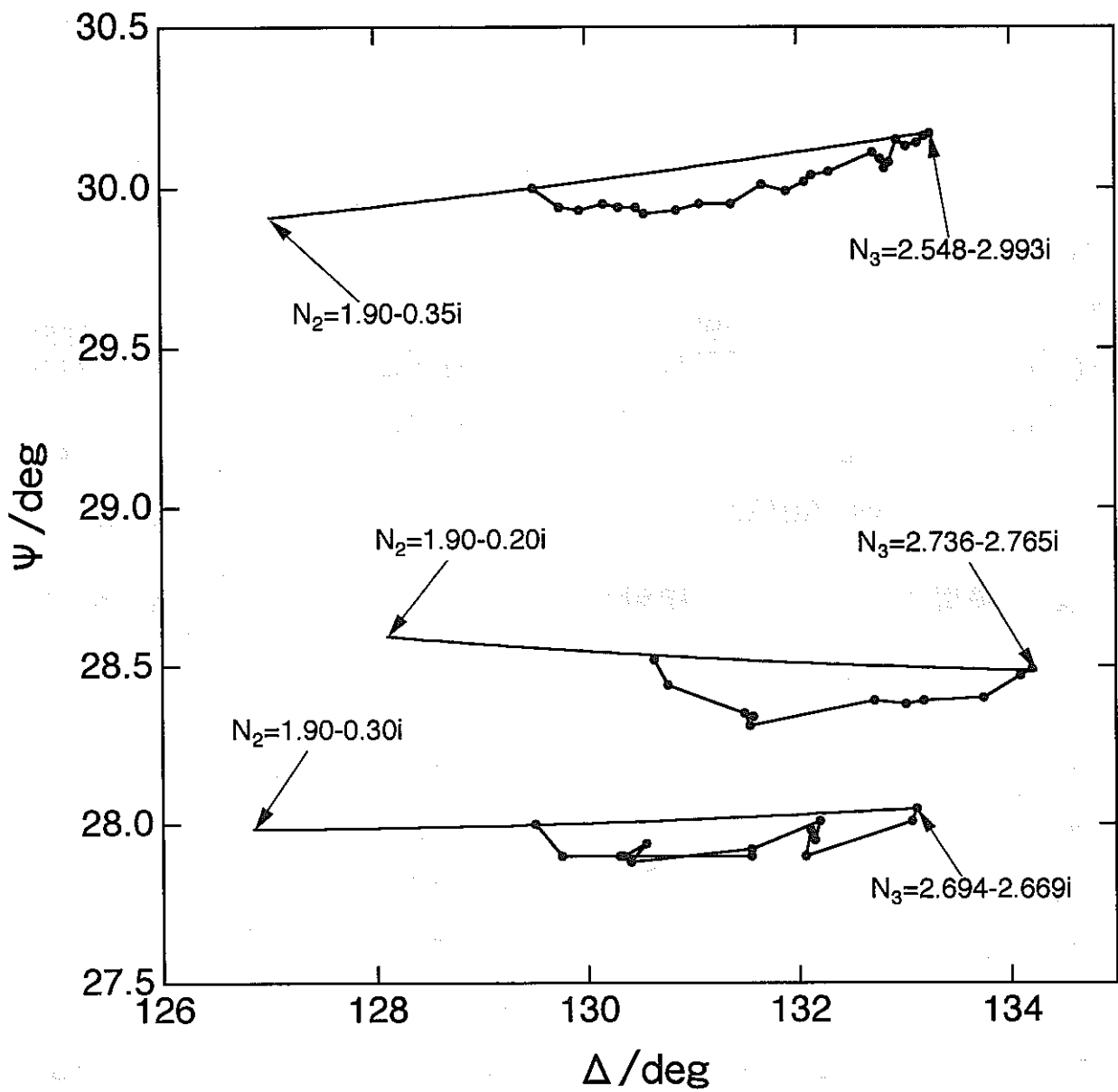


図6 トライボエリプソメトリー測定により得られたエリプソメータ値の軌跡

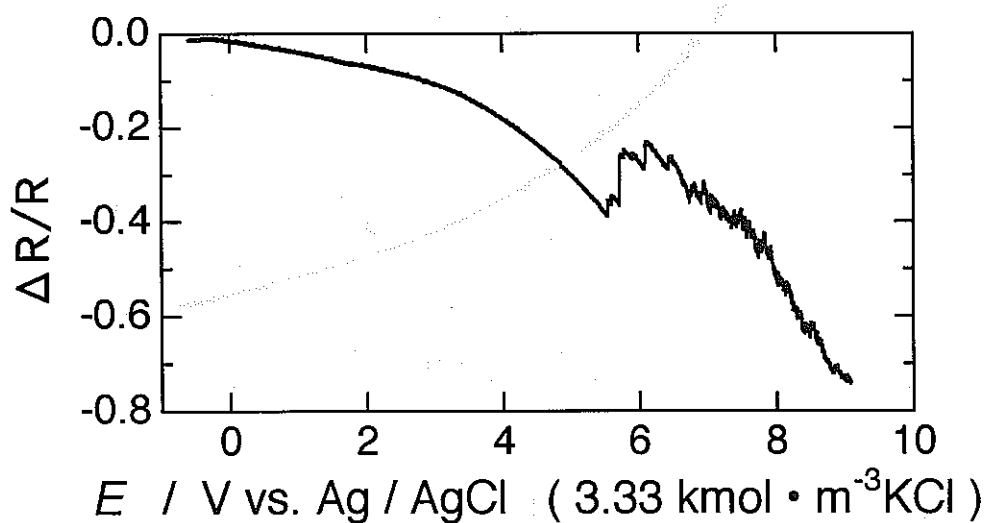
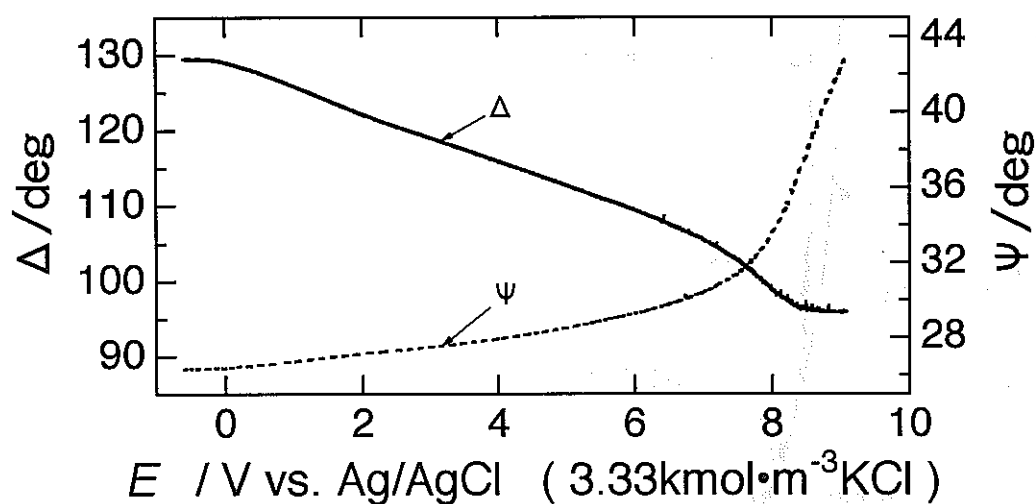
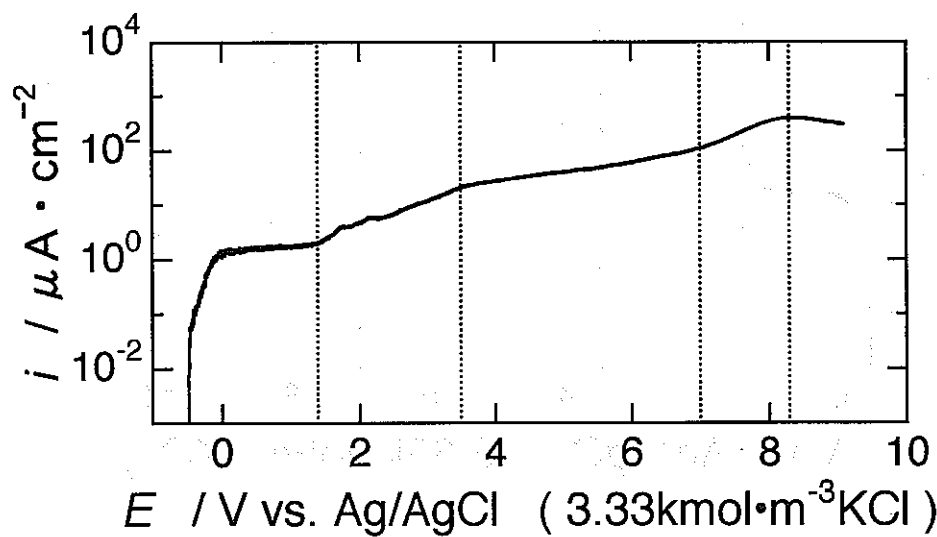


図7 模擬ベントナイト接触水中におけるチタンのアノード分極下における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

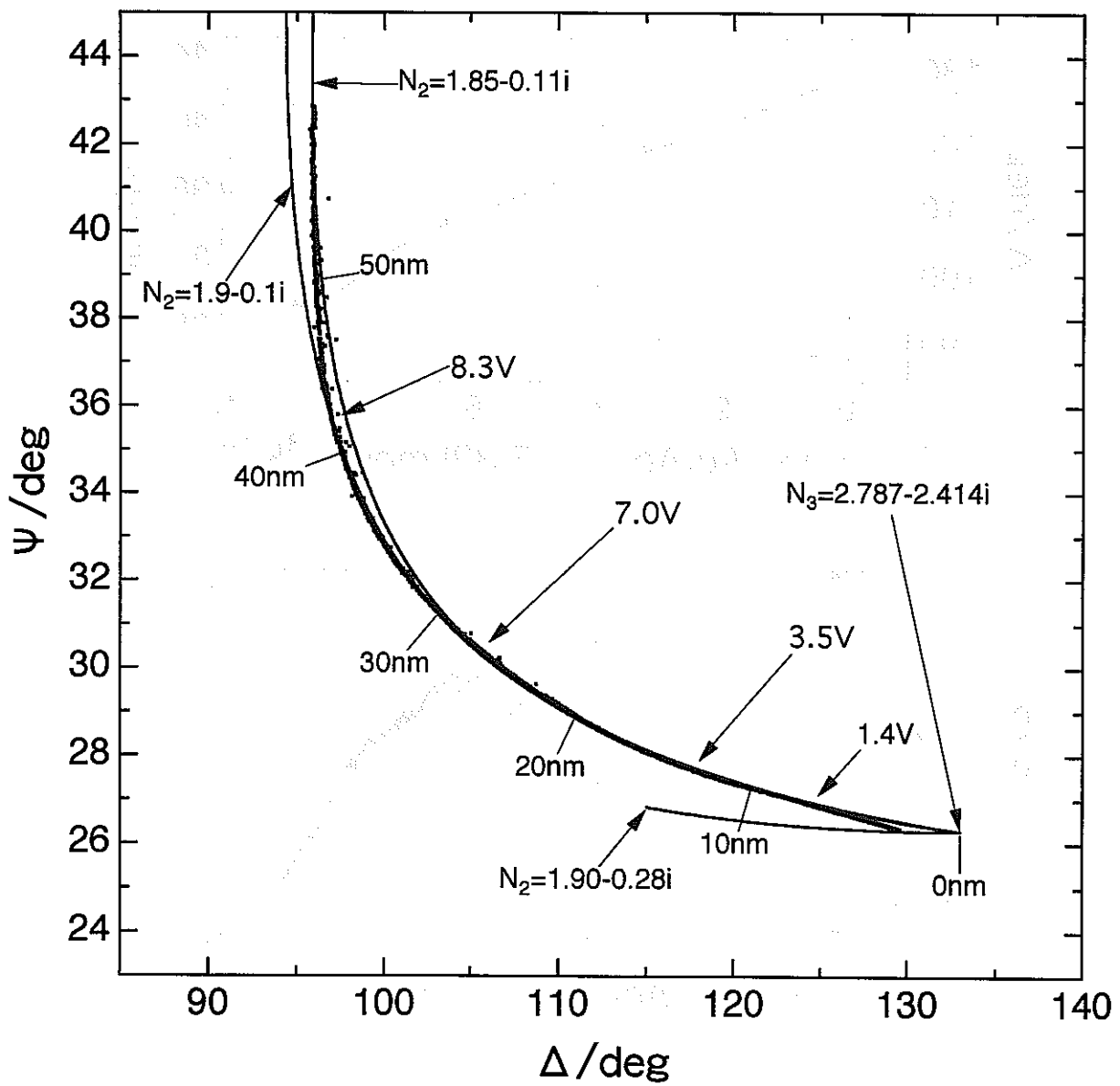
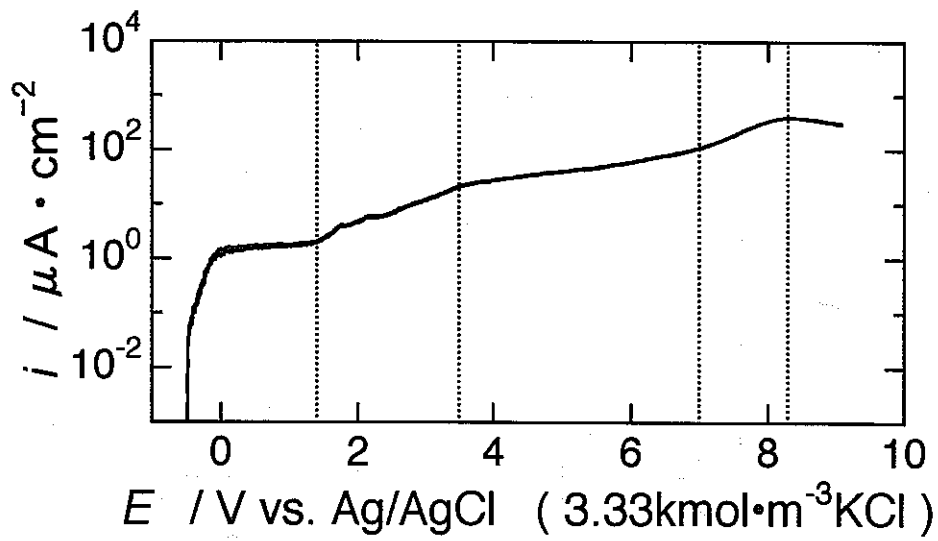


図8 模擬ベントナイト接触水中でのチタンのアノード分極下におけるエリプソメータ値 Δ 、 ψ の軌跡

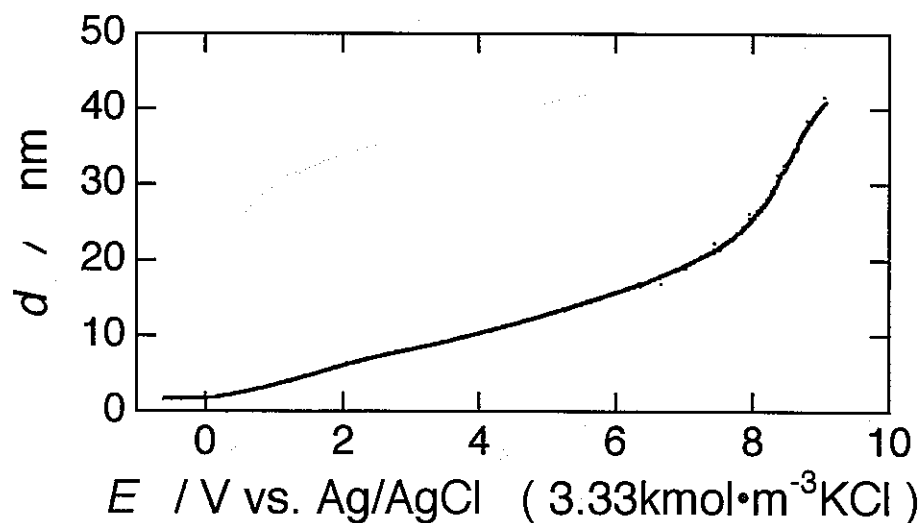
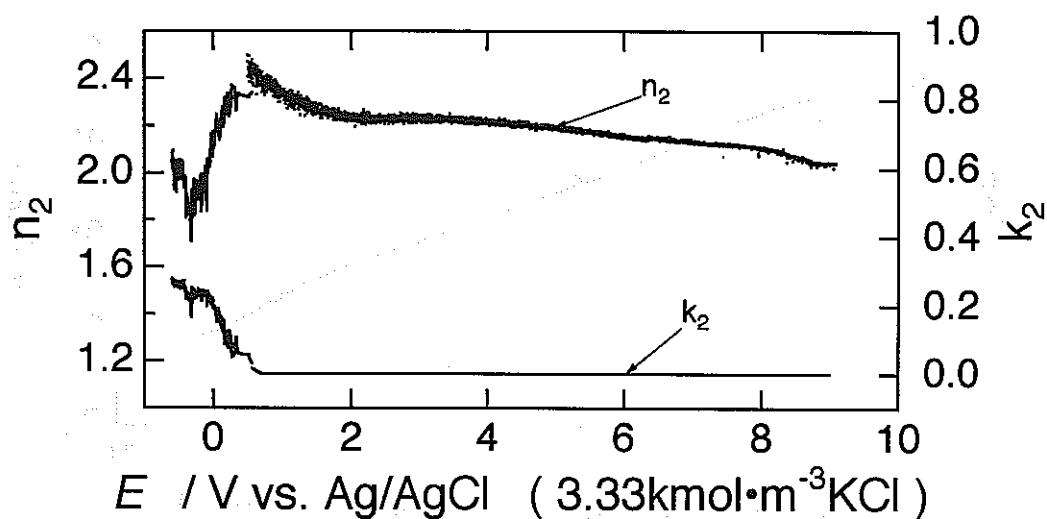
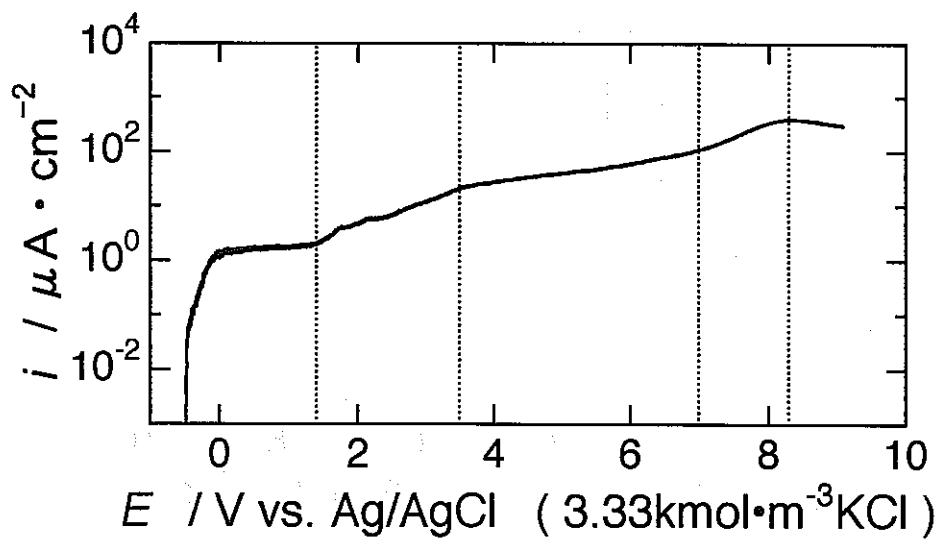


図9 模擬ベントナイト接触水中におけるチタンの不働態皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化

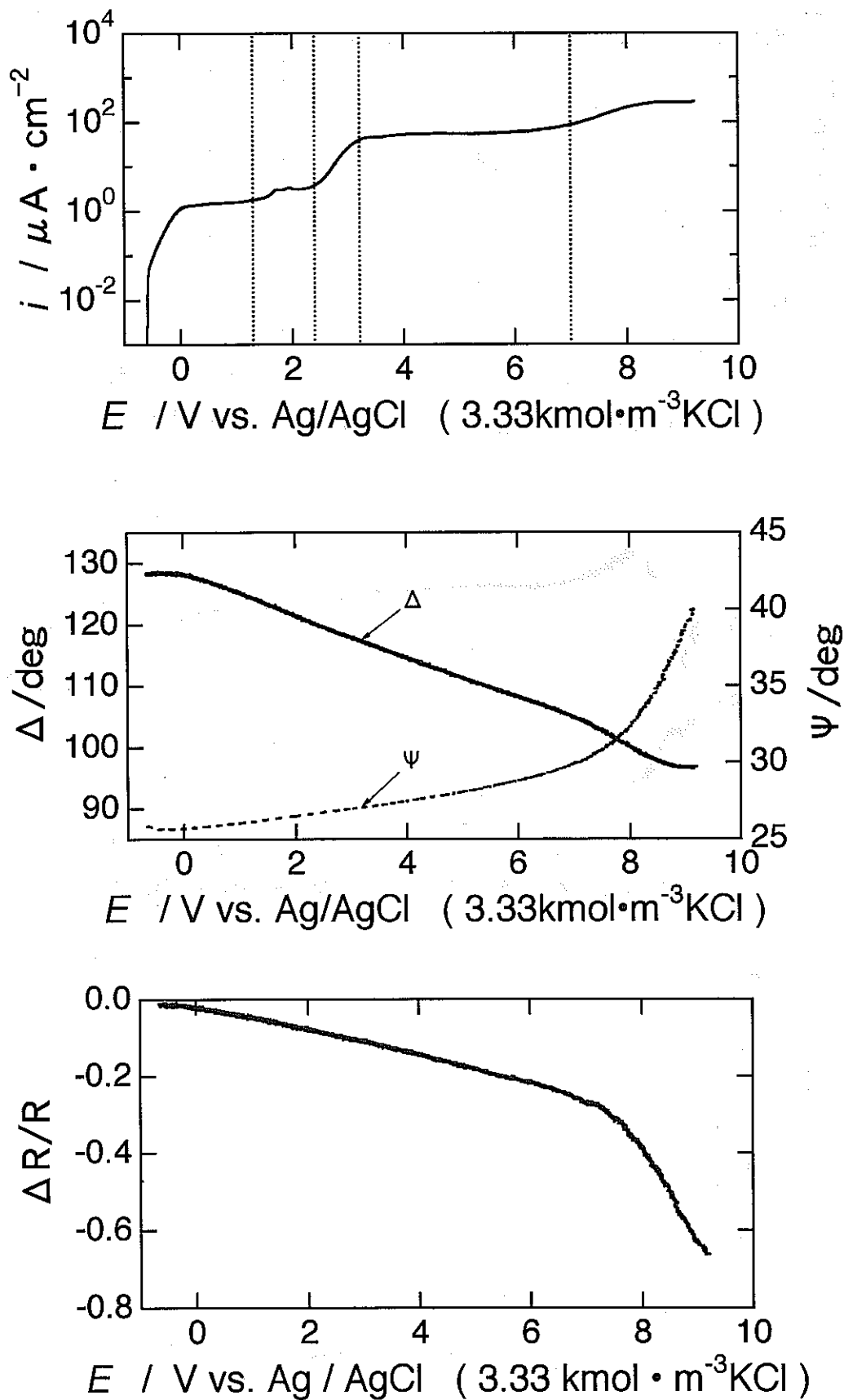


図10 模擬ベントナイト接触水+1M-NaCl溶液中におけるチタンのアノード分極下における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

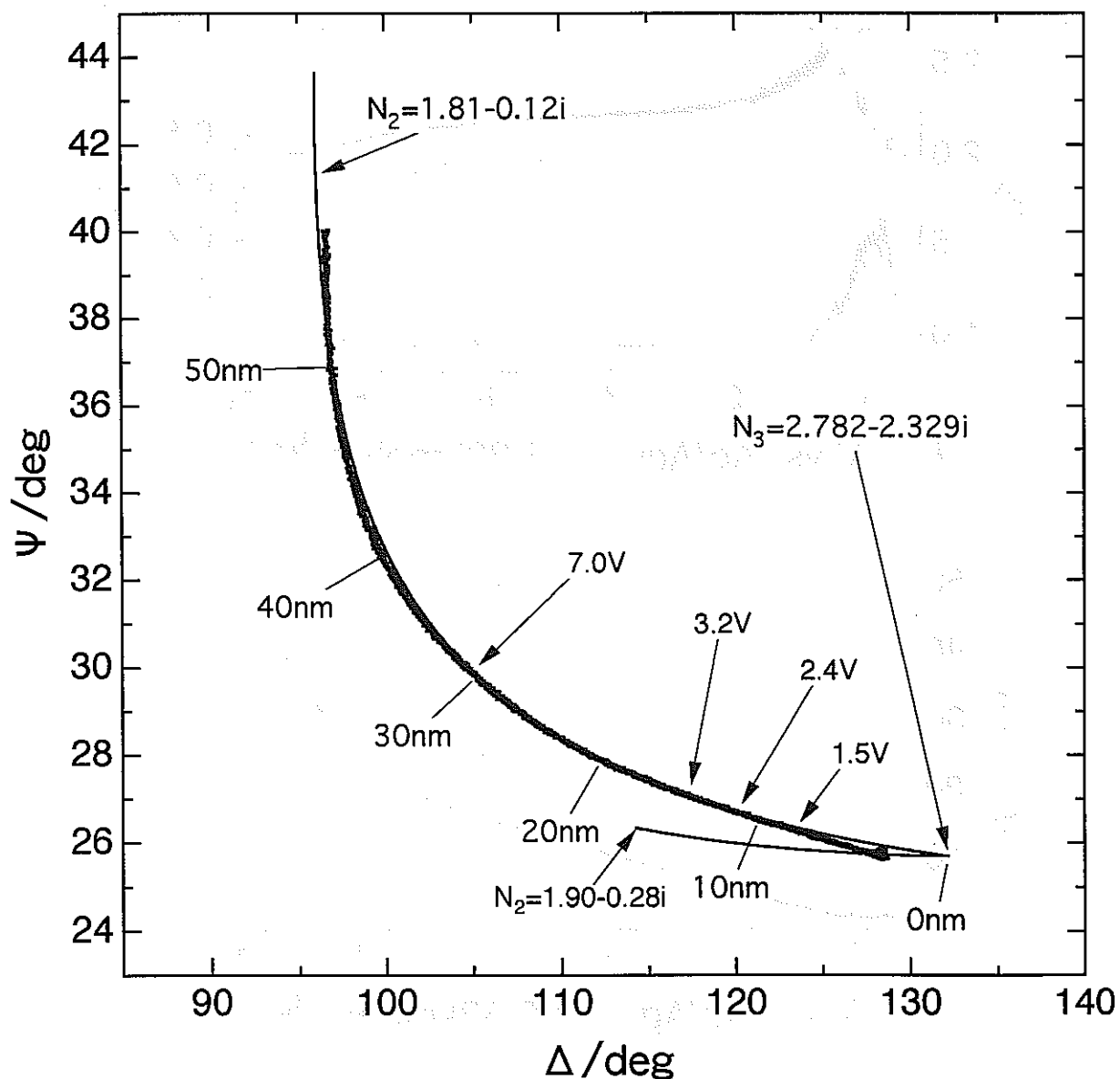
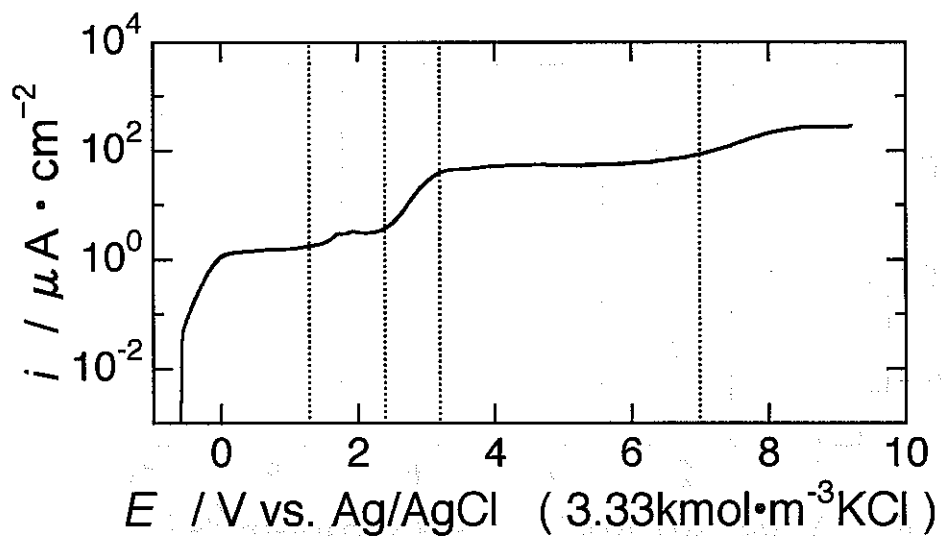


図11 模擬ベントナイト接触水+1M-NaCl溶液中でのチタンのアノード分極下におけるエリプソメータ値 Δ 、 ψ の軌跡

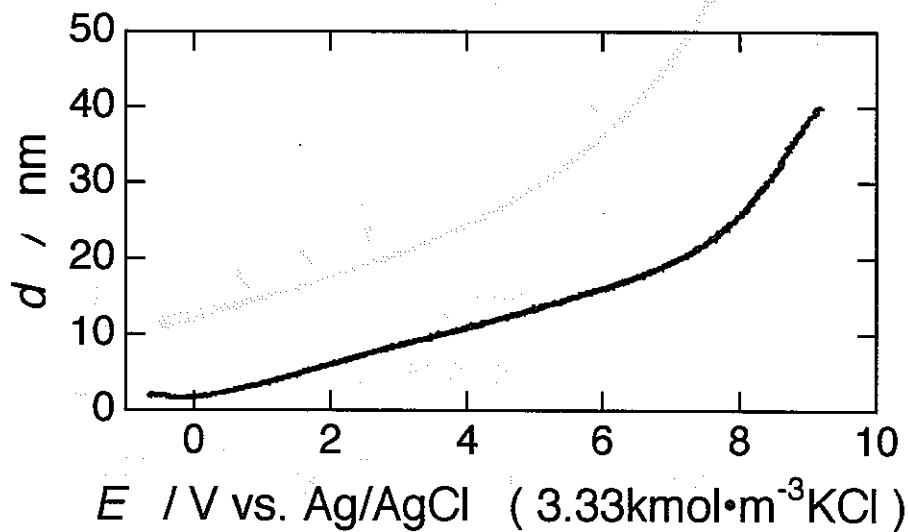
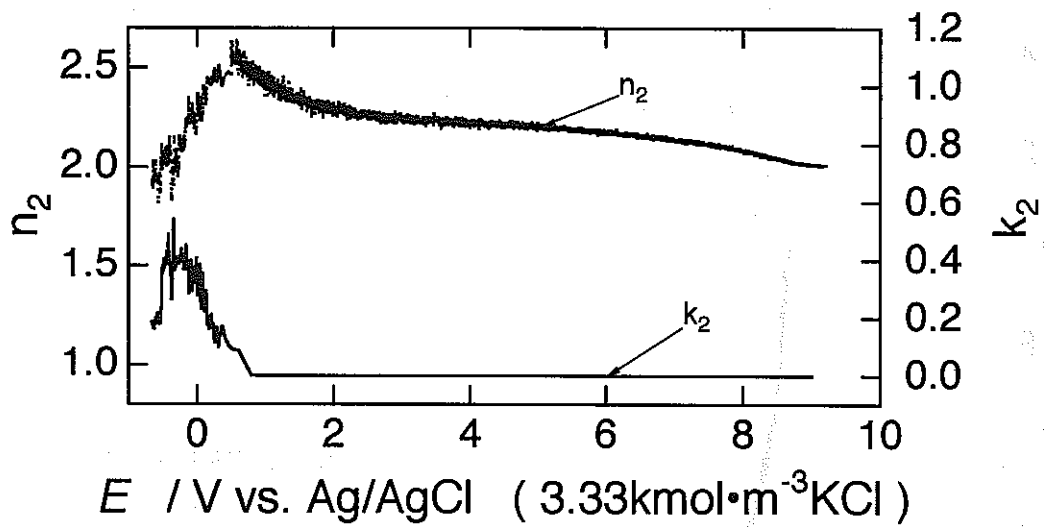
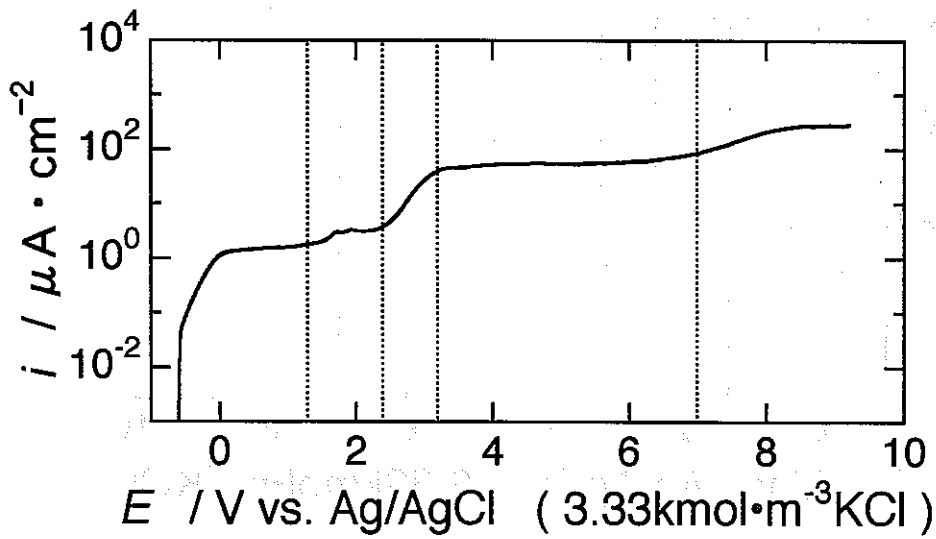


図12 模擬ベントナイト接触水+1M-NaCl溶液中におけるチタンの不動態皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化

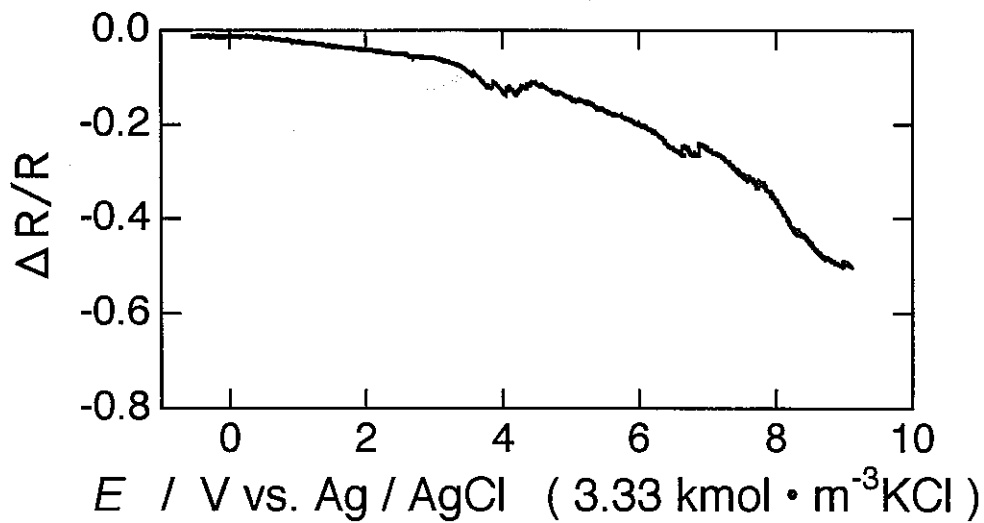
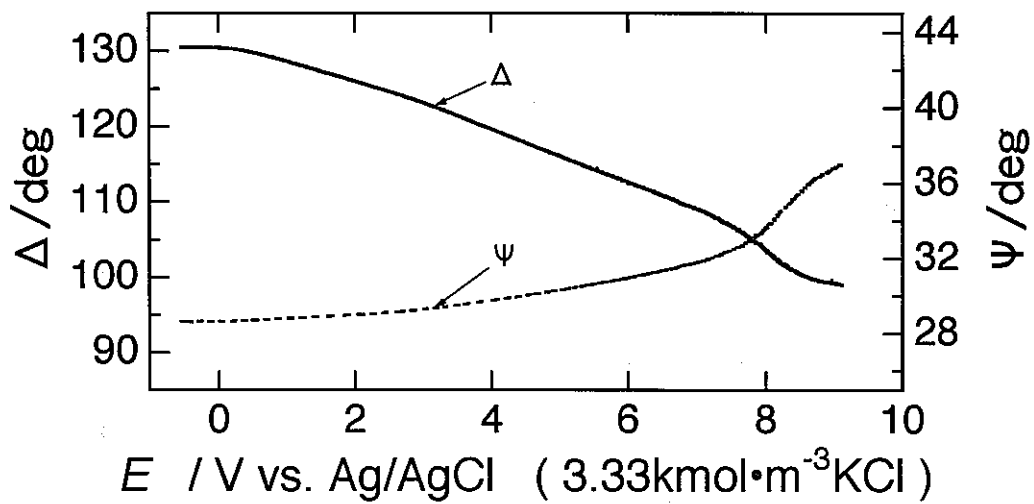
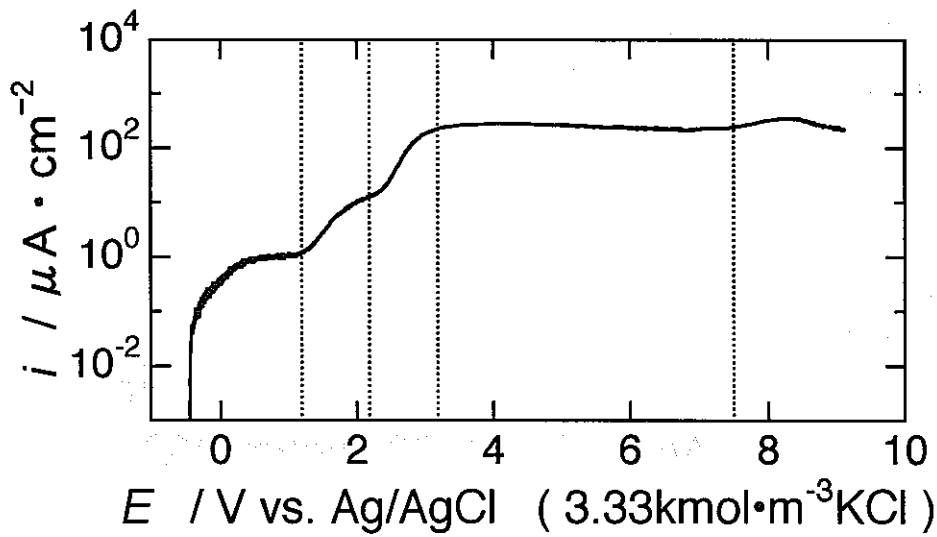


図13 模擬ベントナイト接触水+2M-NaCl溶液中におけるチタンのアノード分極下における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

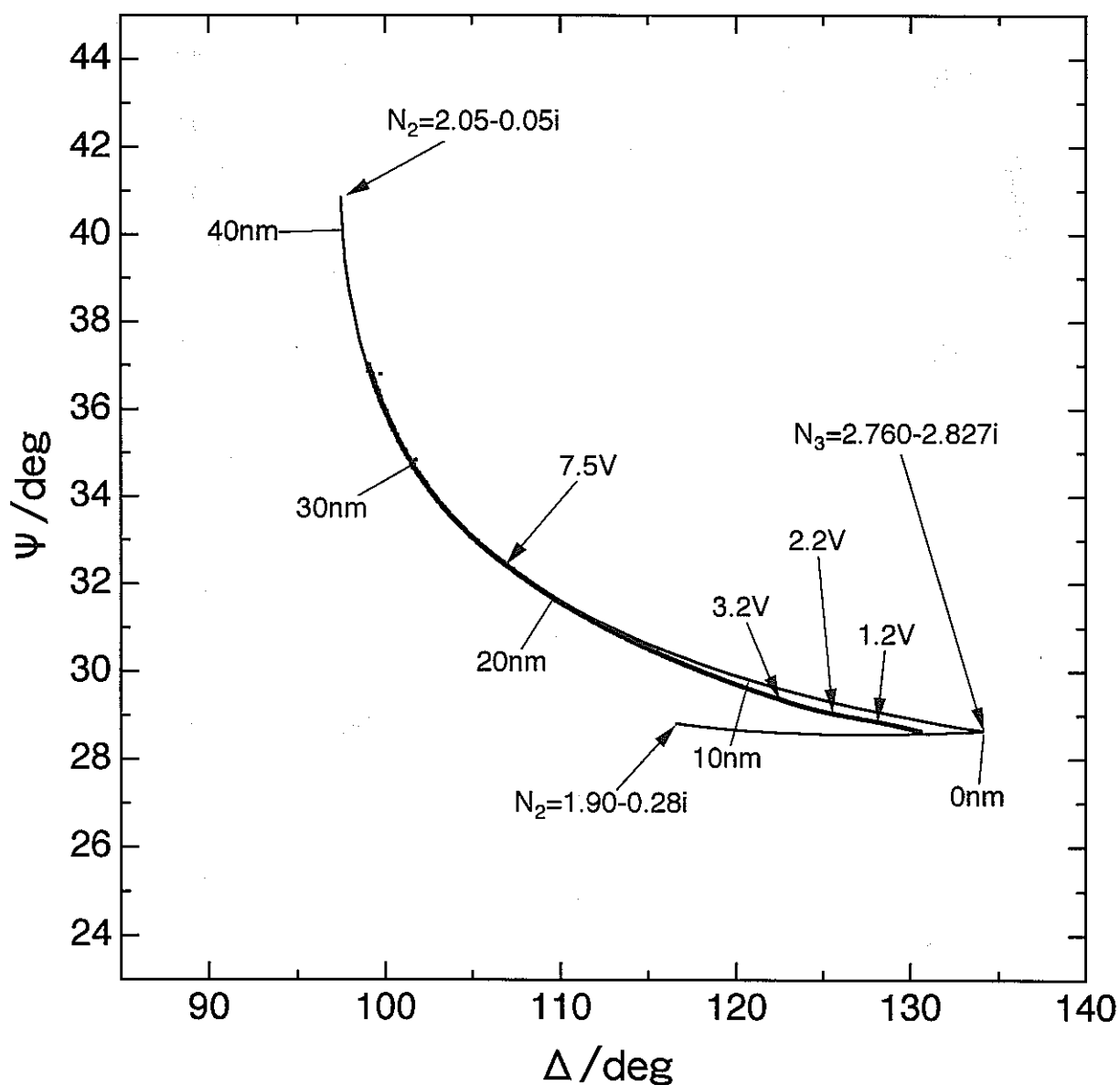
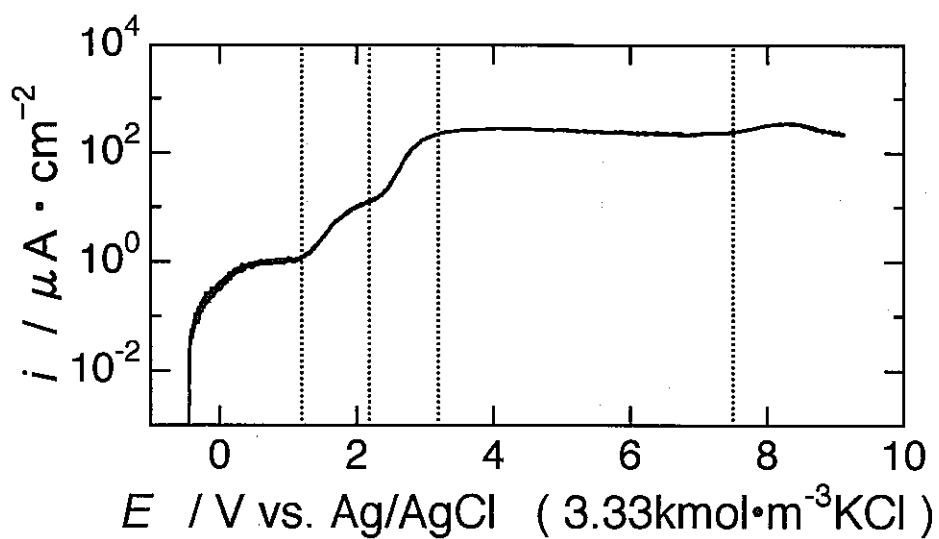


図14 模擬ベントナイト接触水+2M-NaCl溶液中でのチタンのアノード分極下におけるエリプソメータ値 Δ 、 ψ の軌跡

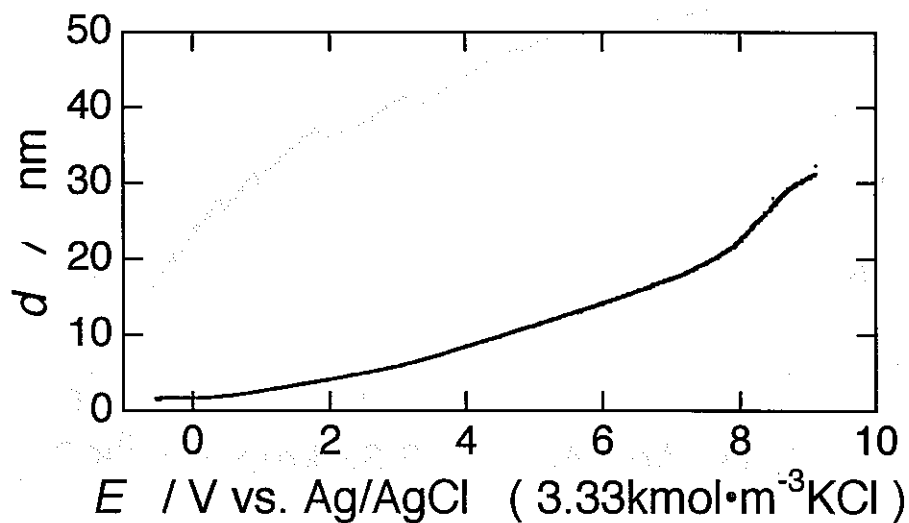
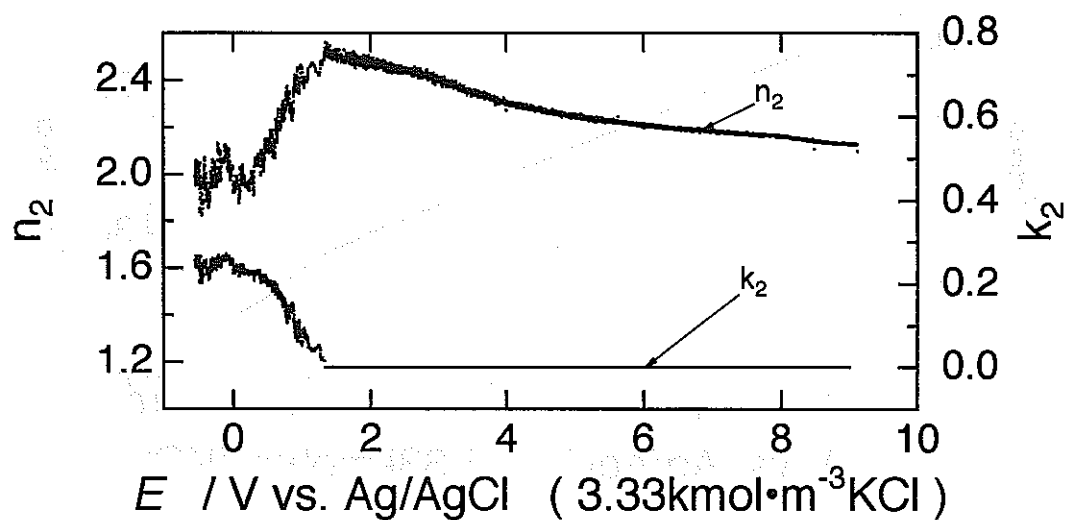
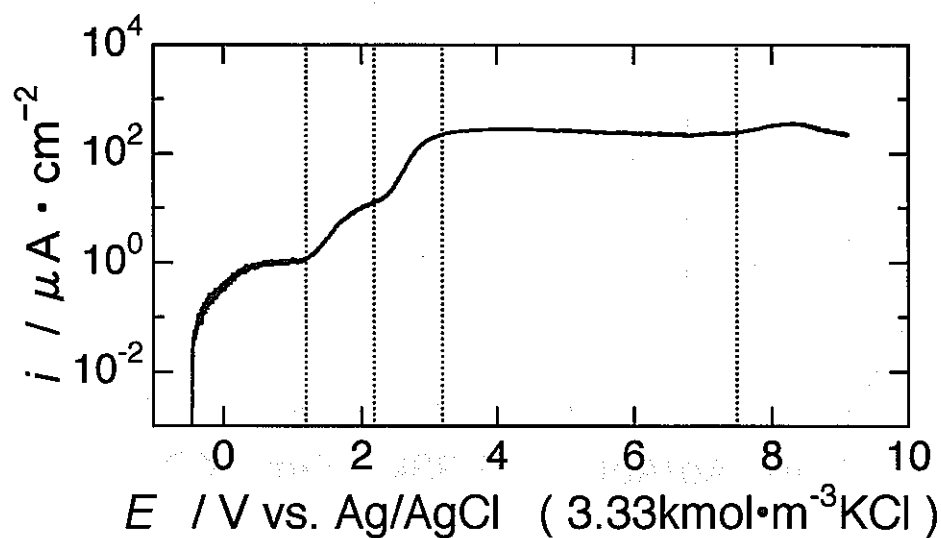


図15 模擬ベントナイト接触水+2M-NaCl溶液中でのチタンの不動態皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化

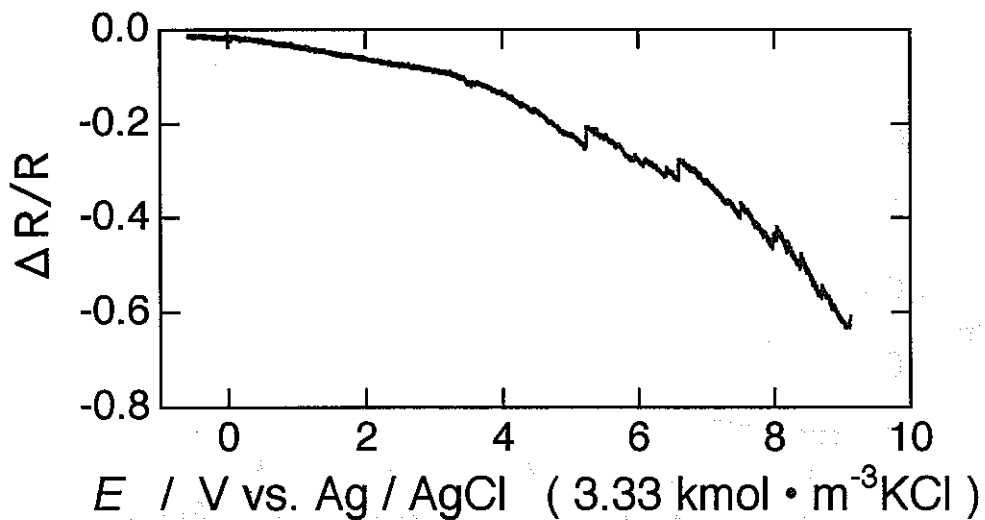
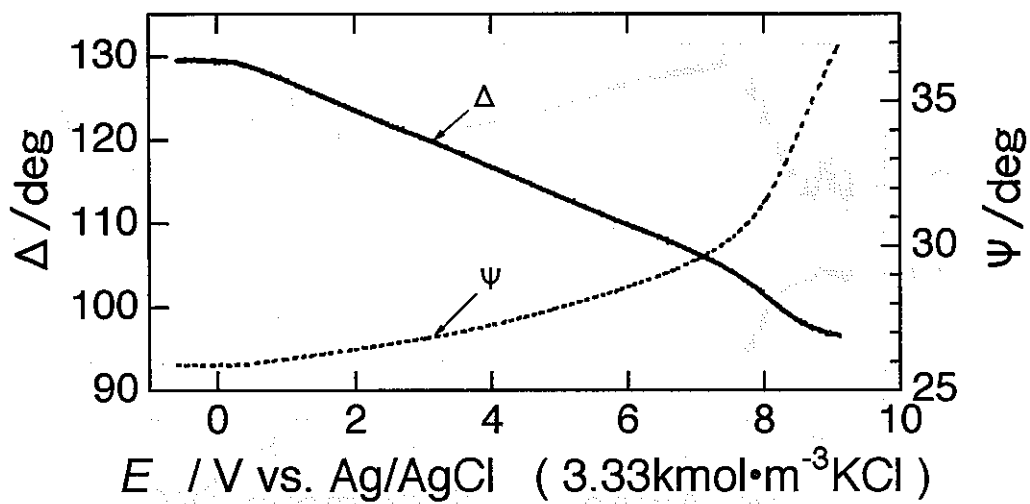
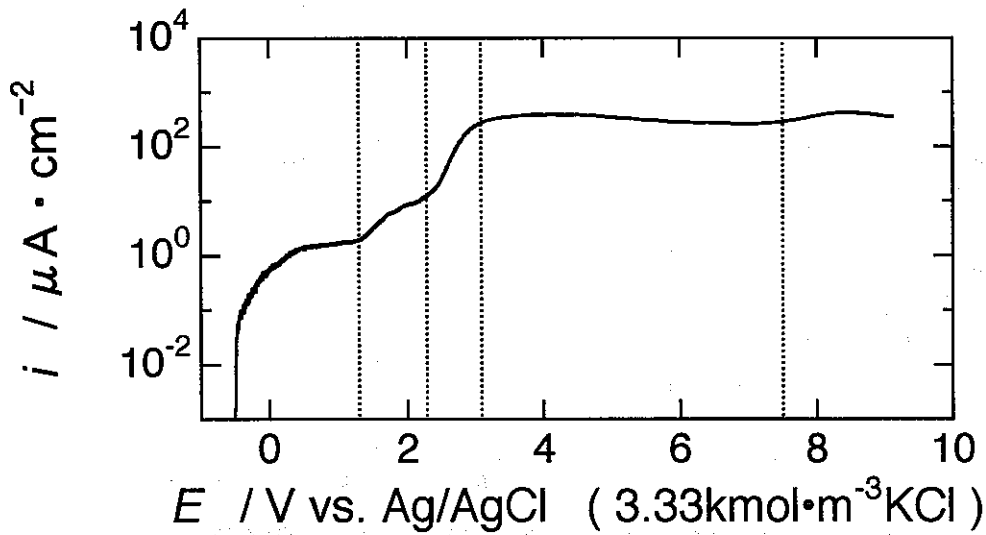


図16 模擬ベントナイト接触水+3M-NaCl溶液中でのチタンのアノード分極下における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

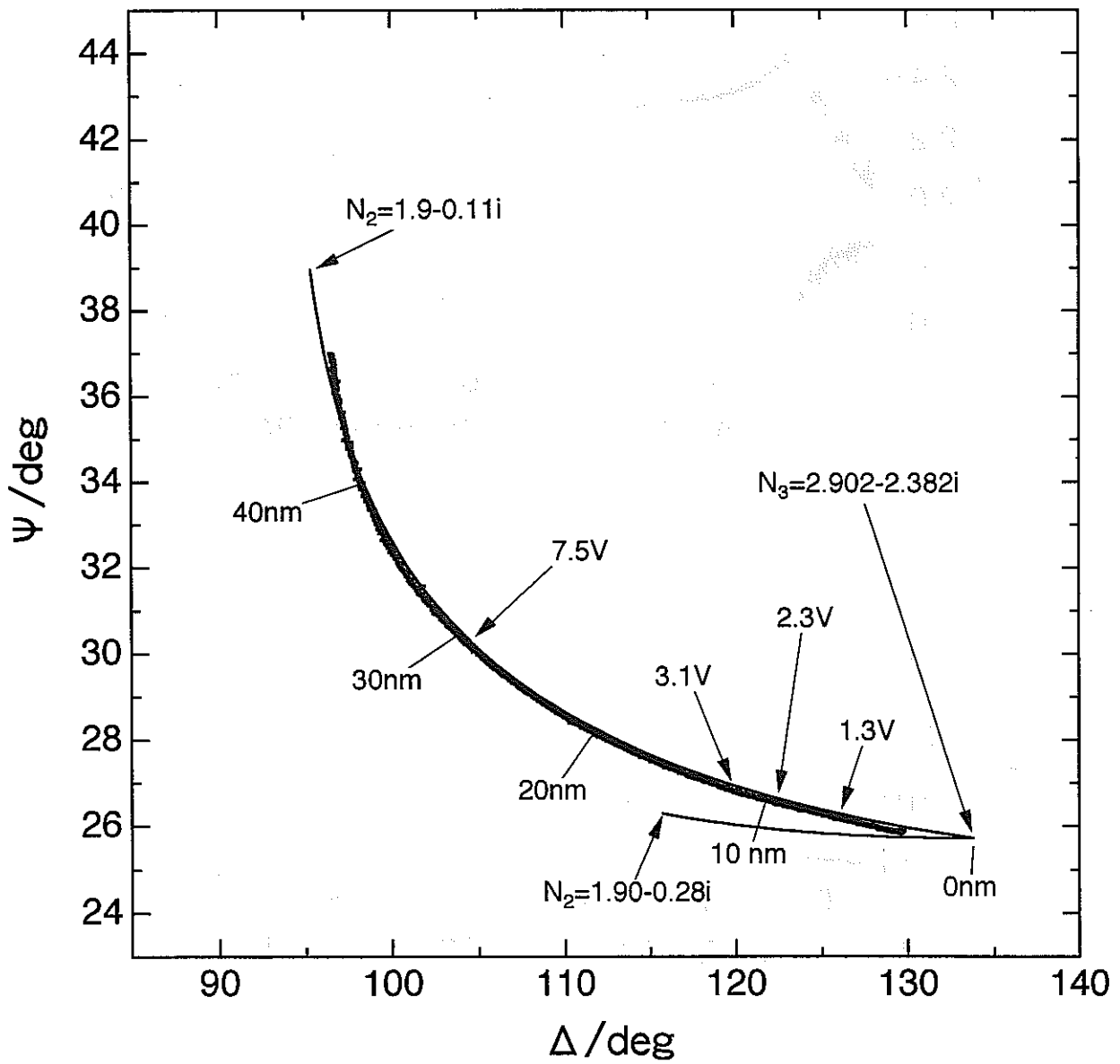
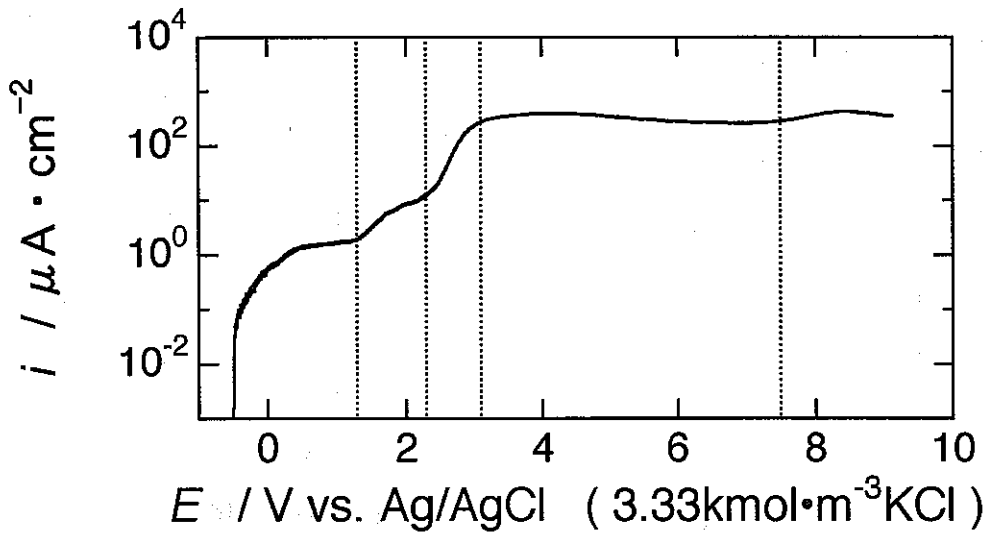


図17 模擬ベントナイト接触水+3M-NaCl溶液中でのチタンのアノード分極下におけるエリプソメータ値 Δ 、 ψ の軌跡

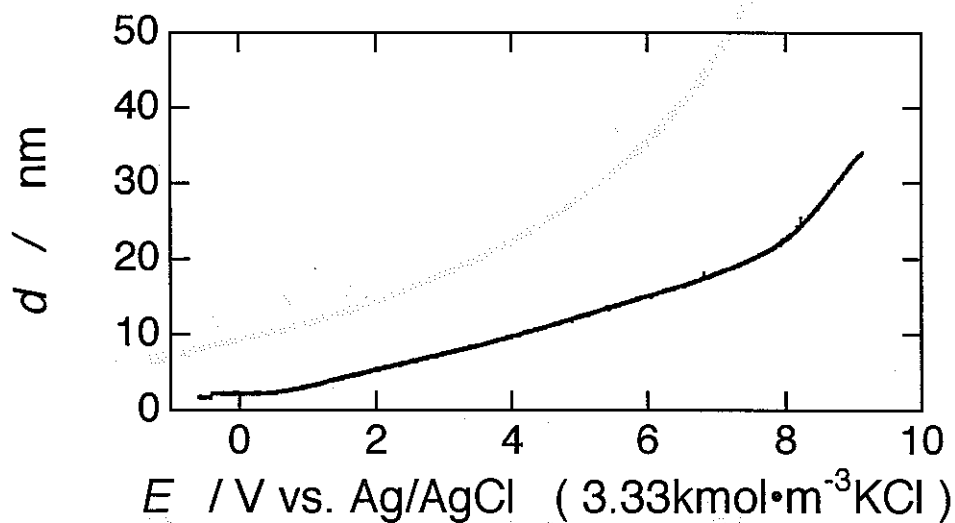
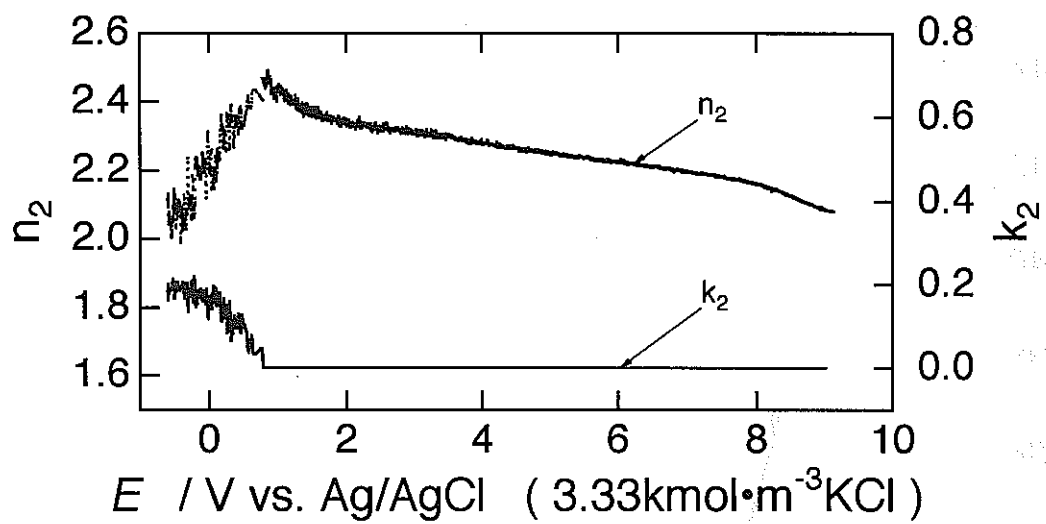
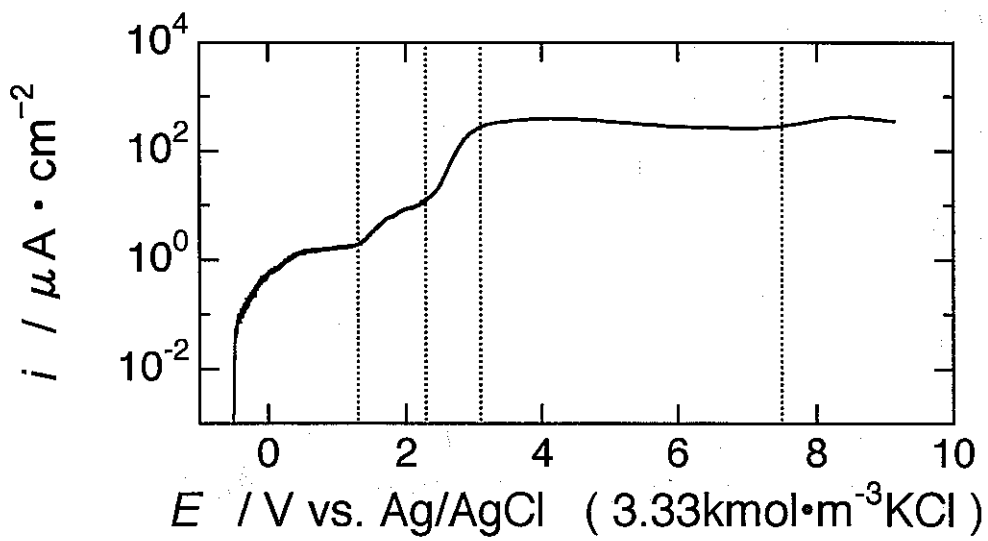


図18 模擬ベントナイト接触水+3M-NaCl溶液中におけるチタンの不動態皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化

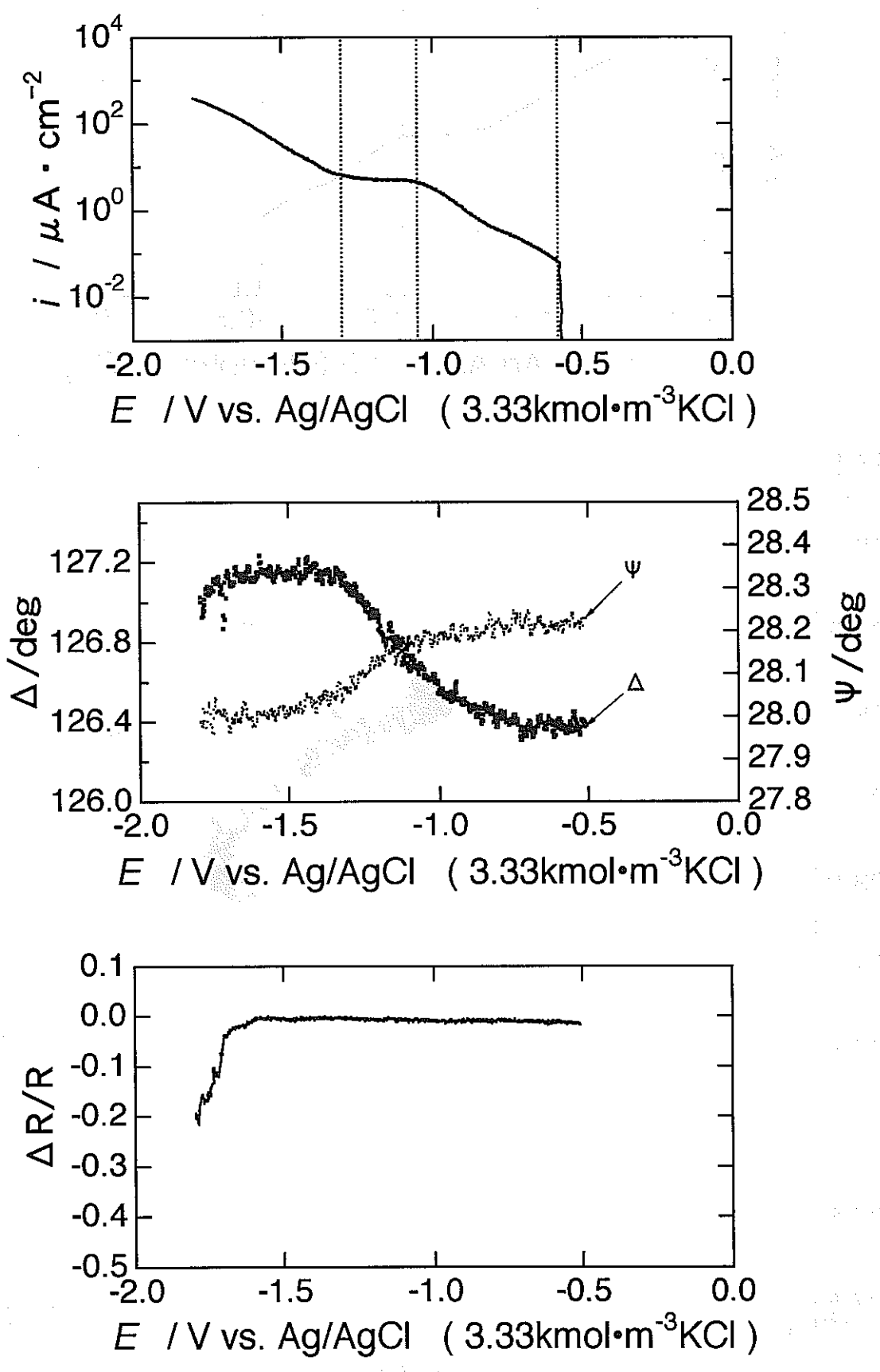


図19 模擬ベントナイト接触水中におけるチタンの空气中形成皮膜のカソード還元時における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

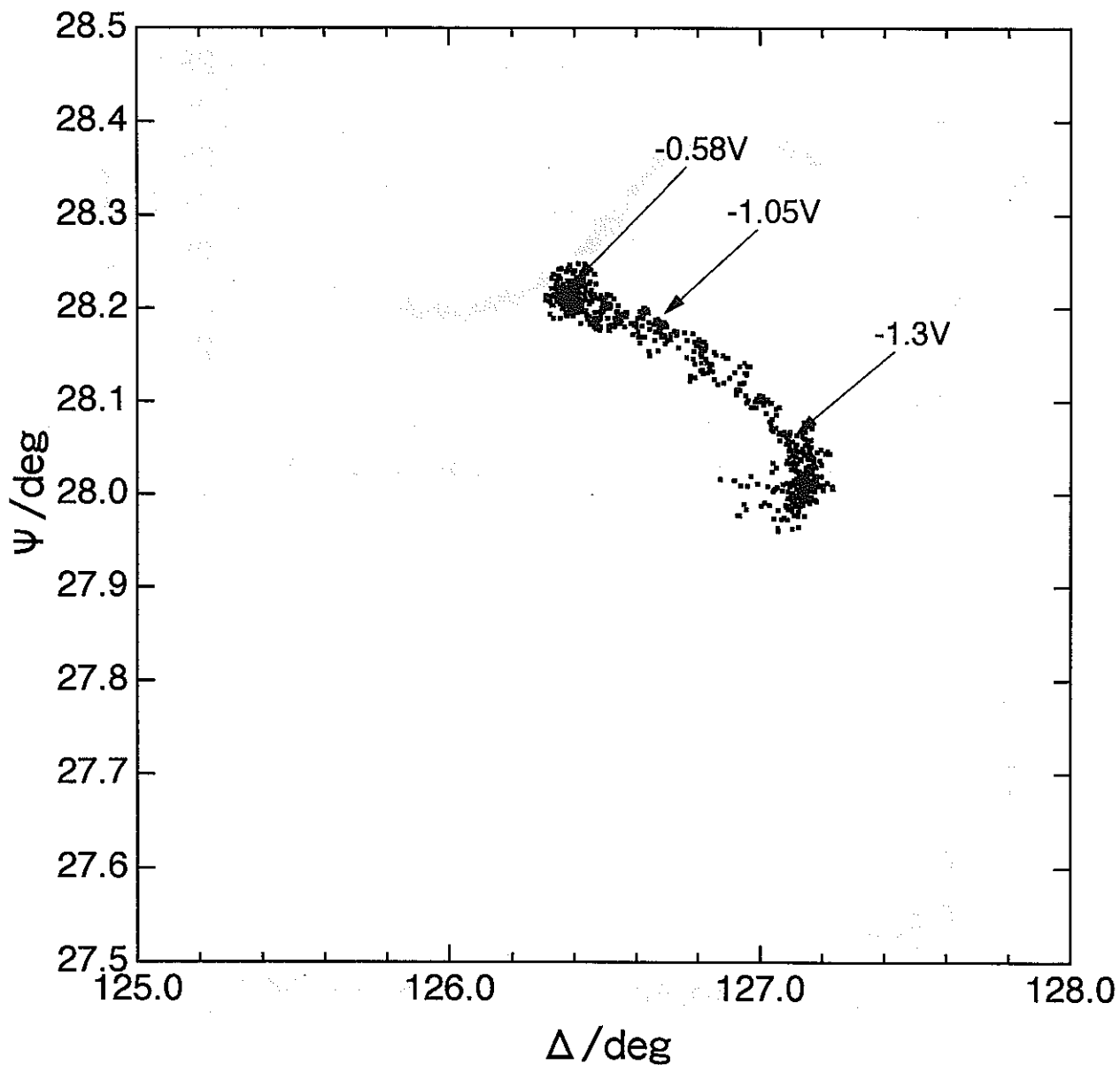
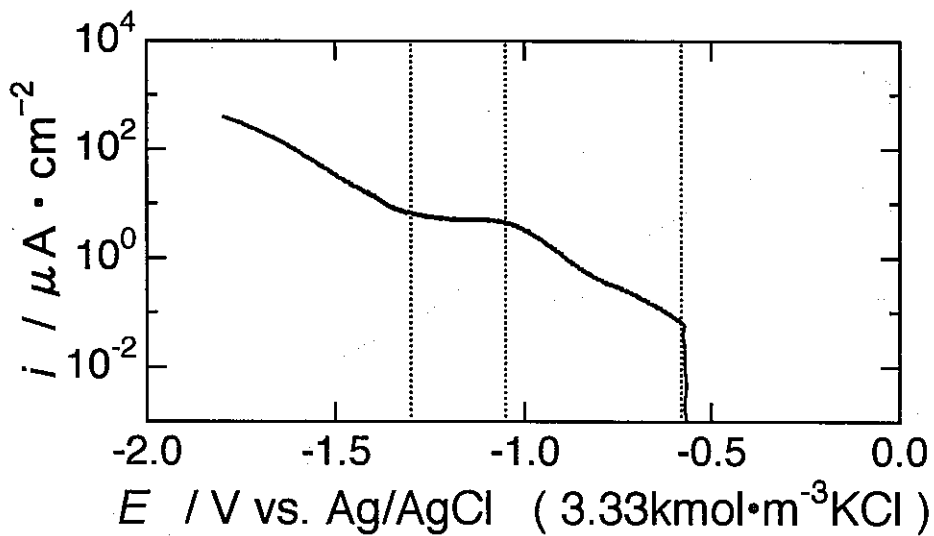


図20 模擬ベントナイト接触水中におけるチタンの空气中形成皮膜のカソード還元時におけるエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

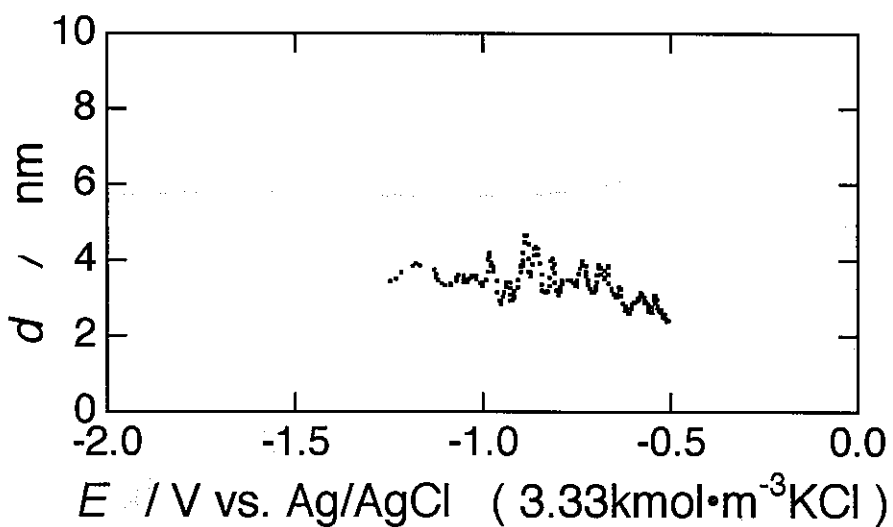
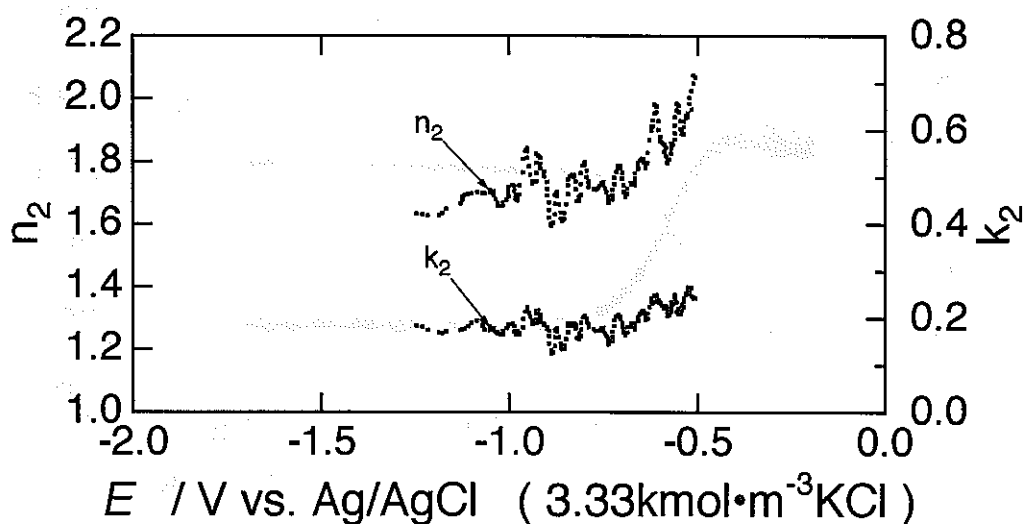
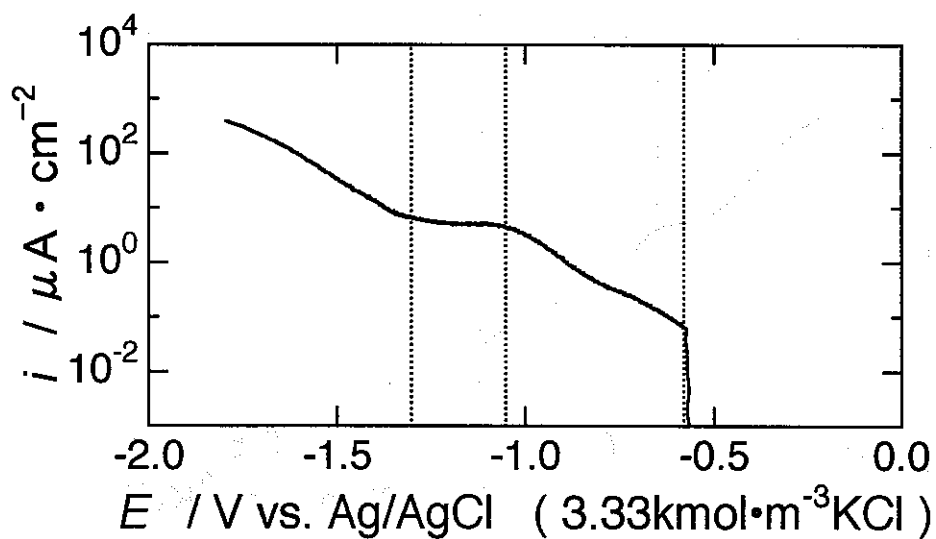


図21 模擬ベントナイト接触水中におけるカソード還元時のチタンの空气中形成皮膜の光学定数と膜厚の電位による変化

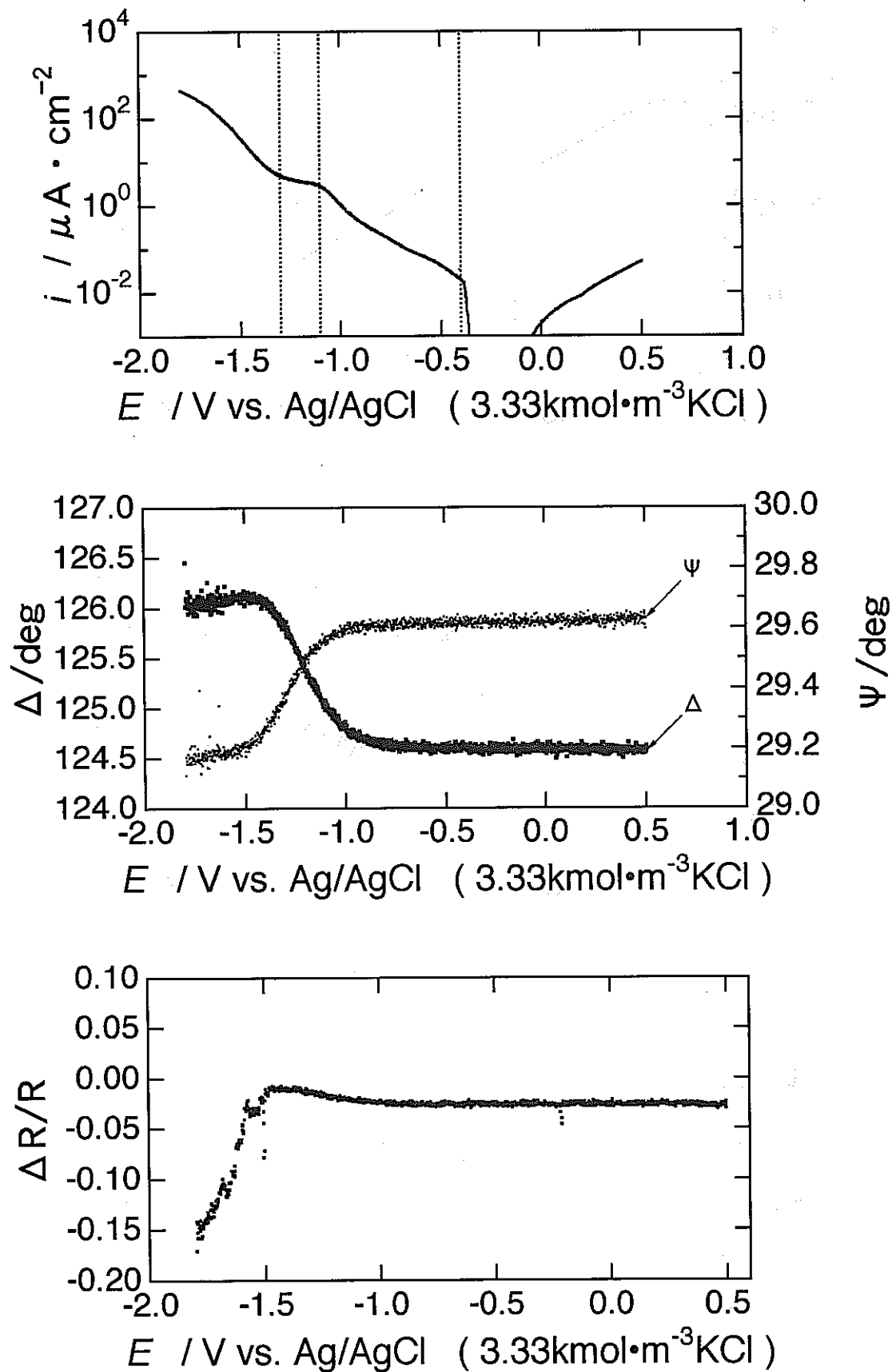


図22 模擬ベントナイト接触水中におけるアノード酸化皮膜のカソード分極時における電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

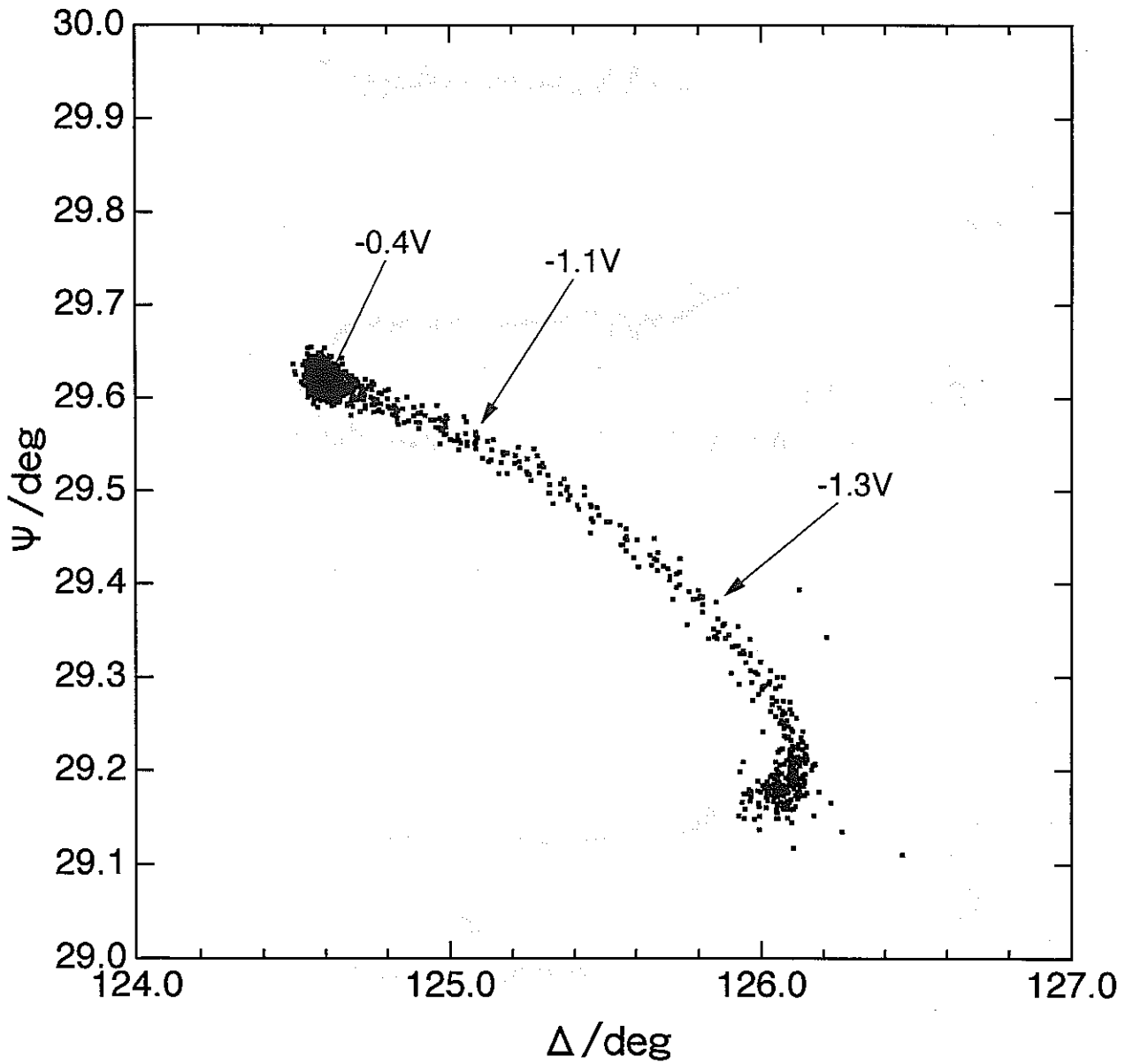
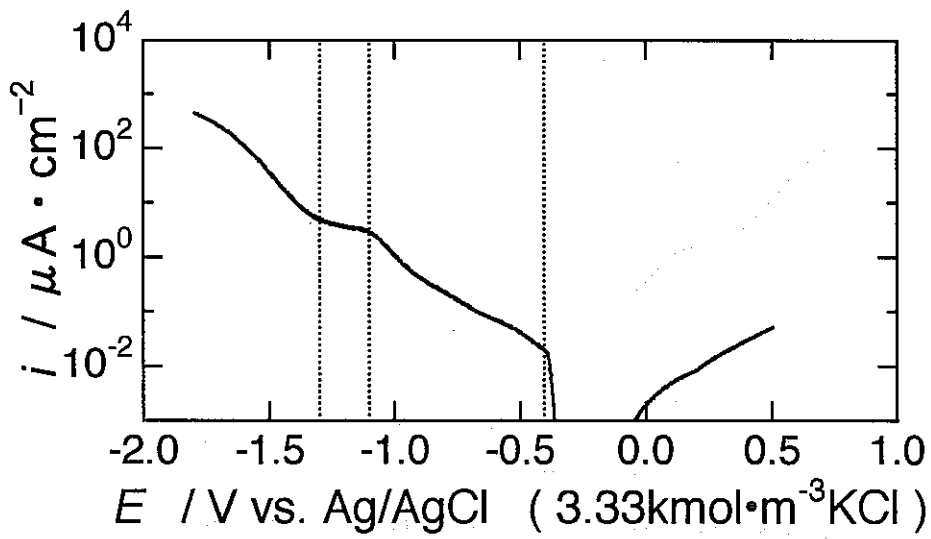


図23 模擬ベントナイト接触水中におけるアノード酸化皮膜のカソード分極時におけるエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

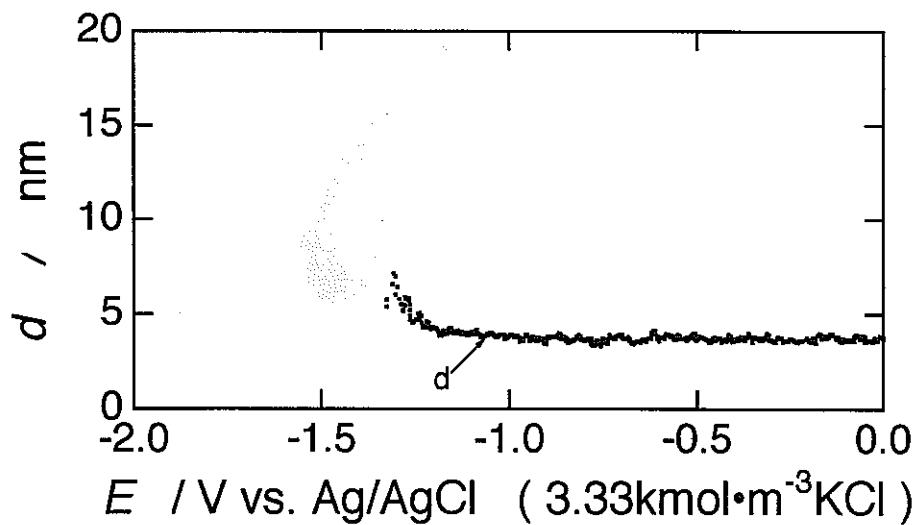
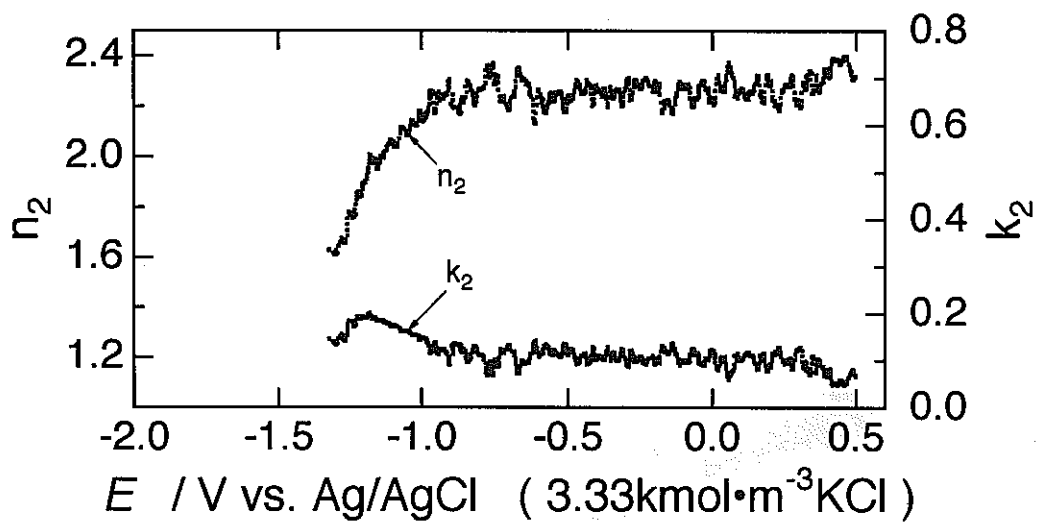
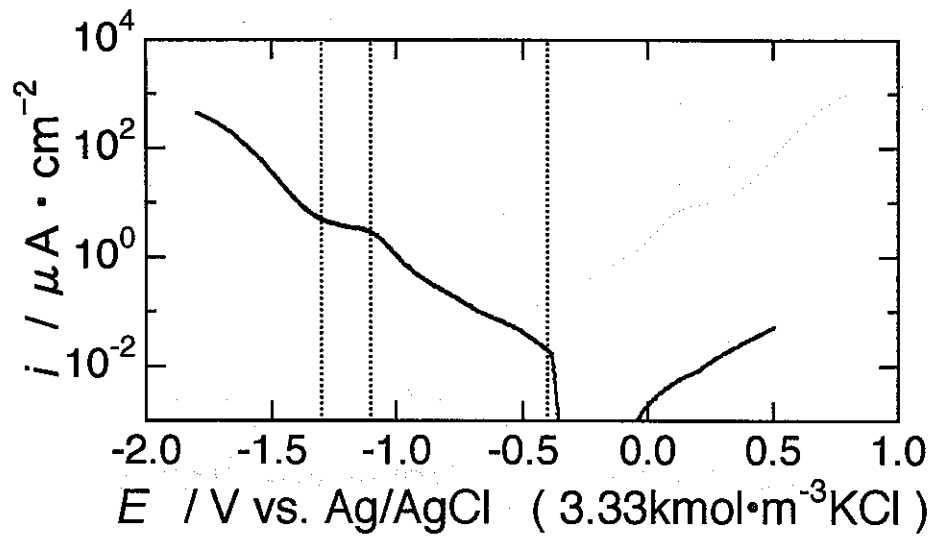
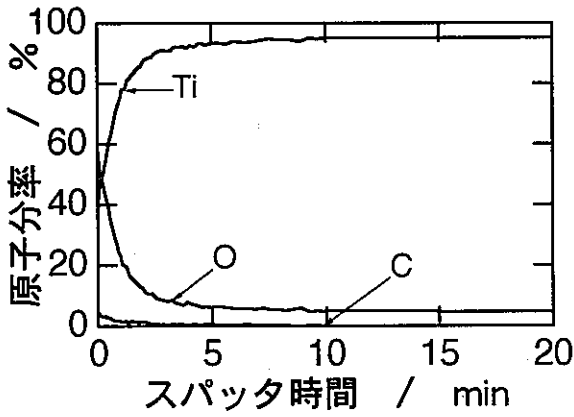
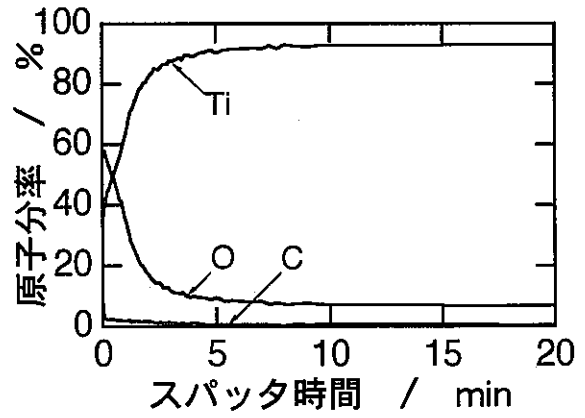


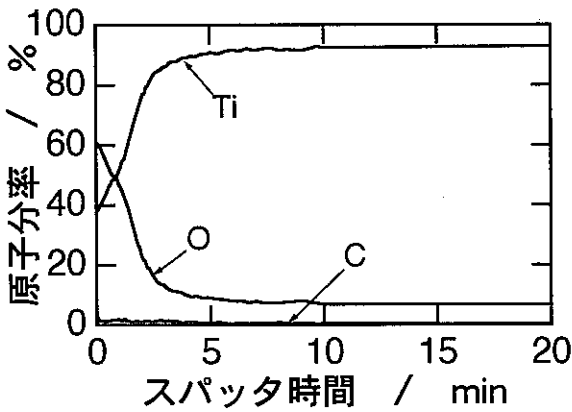
図24 模擬ベントナイト接触水中におけるアノード酸化皮膜の
カソード分極時における光学定数と膜厚の電位による変化



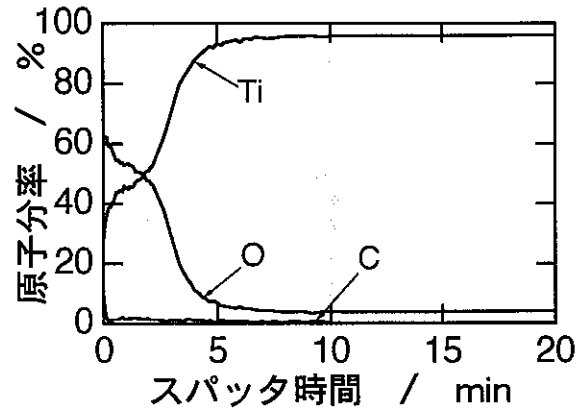
(a) 空气中形成皮膜



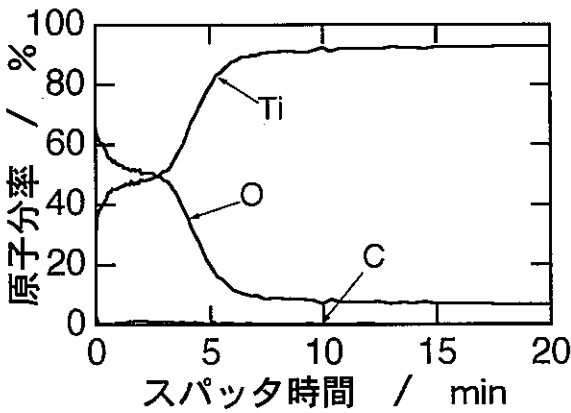
(b) 0.5V、3hで形成した酸化皮膜



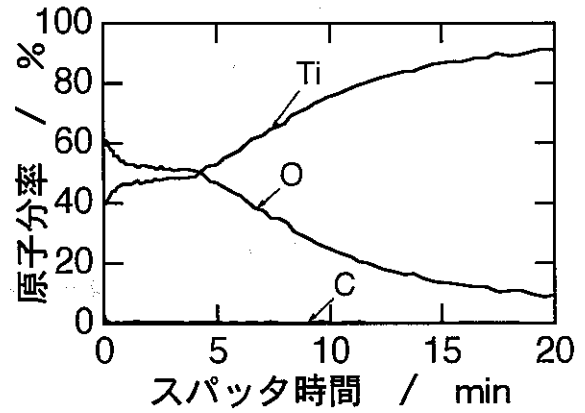
(c) 2V、3hで形成した酸化皮膜



(d) 4V、3hで形成した酸化皮膜



(e) 7V、3hで形成した酸化皮膜



(f) 9V、3hで形成した酸化皮膜

図25 模擬ベントナイト接触水中で形成したチタンの不動態皮膜のAES深さ方向プロファイル

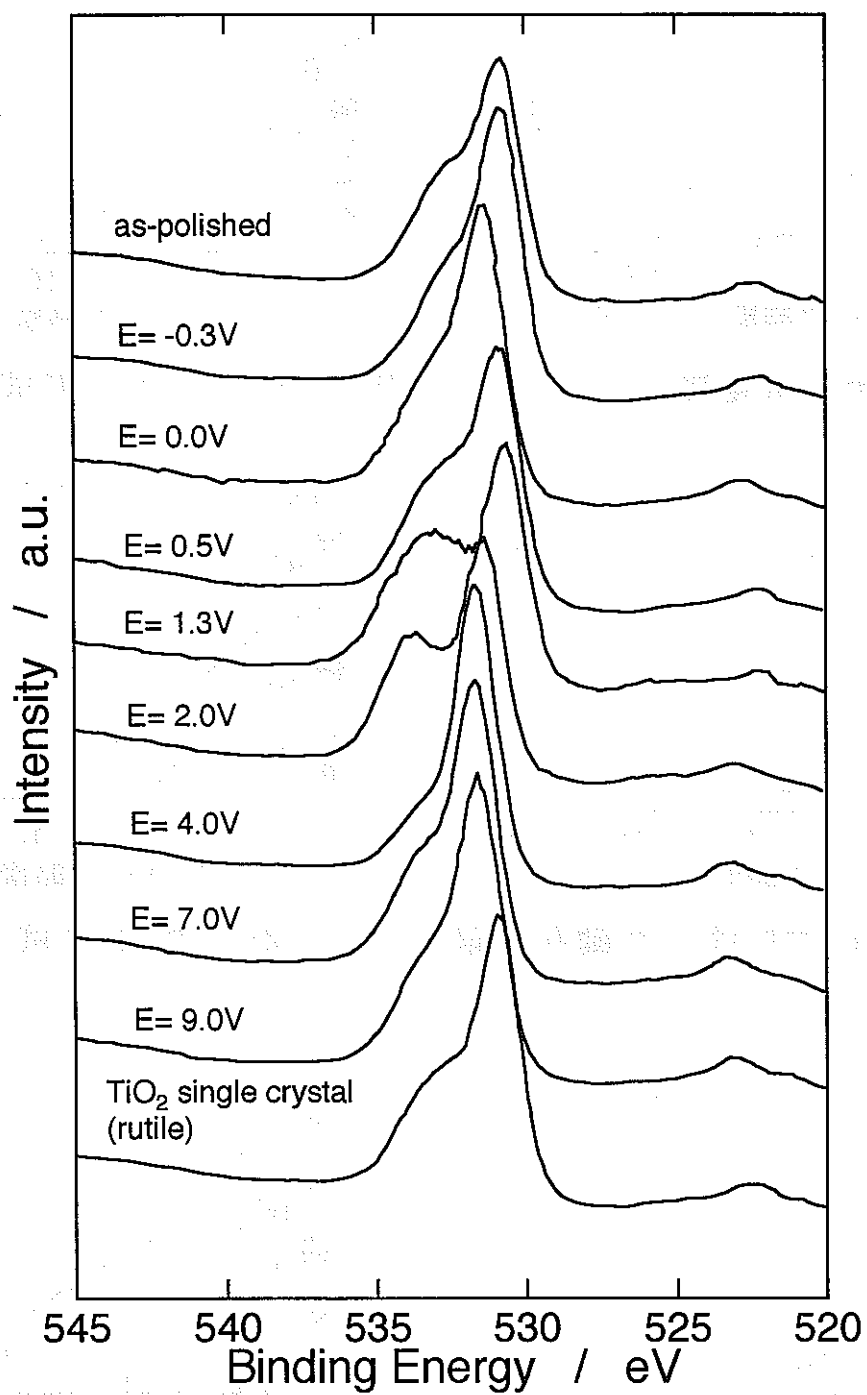


図26 様々な電位で形成したチタンのアノード酸化皮膜のO 1sスペクトル

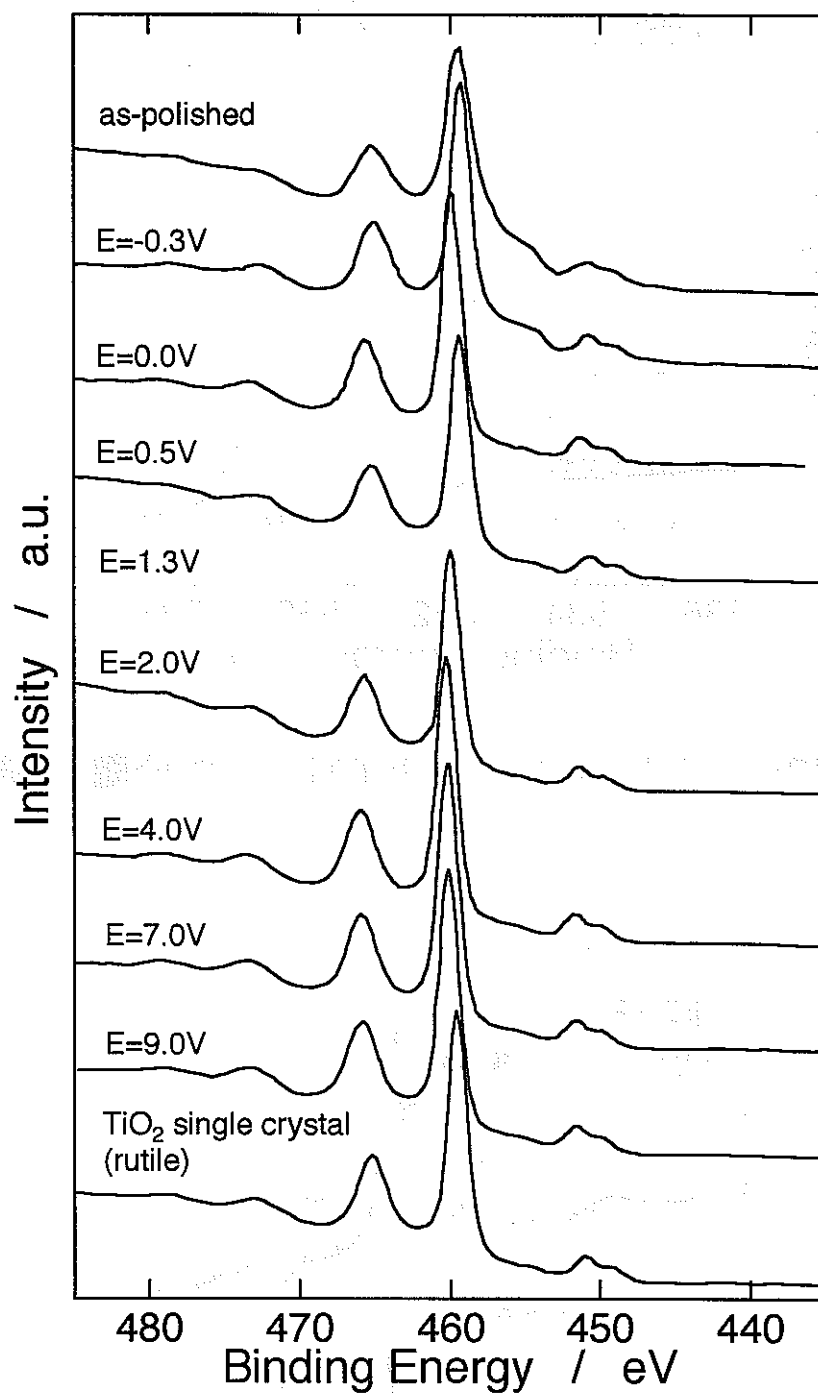


図27 様々な電位で形成したチタンのアノード酸化皮膜のTi 2pスペクトル

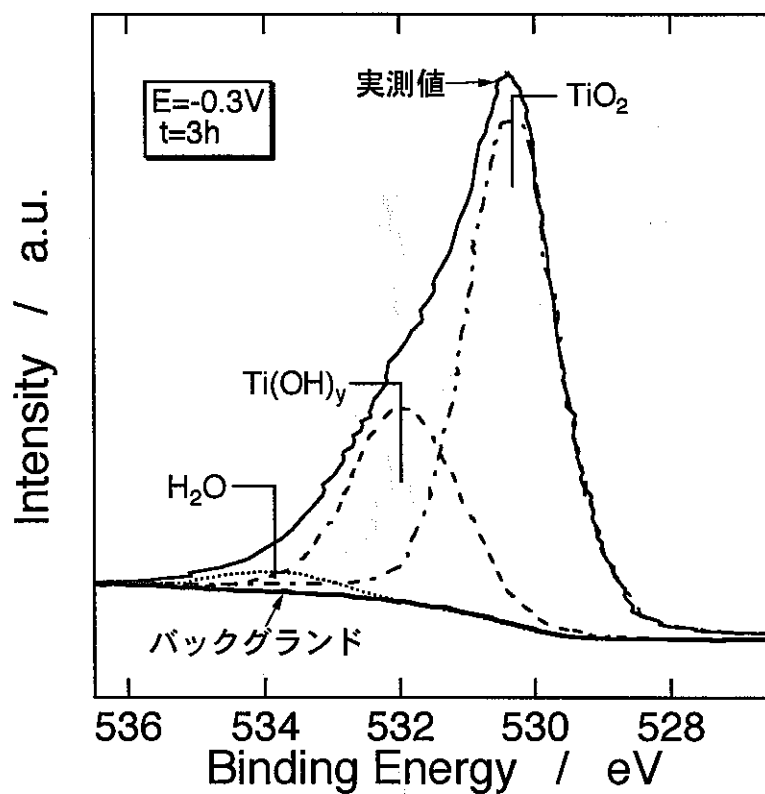


図28 O 1sスペクトルのピーク分離の結果

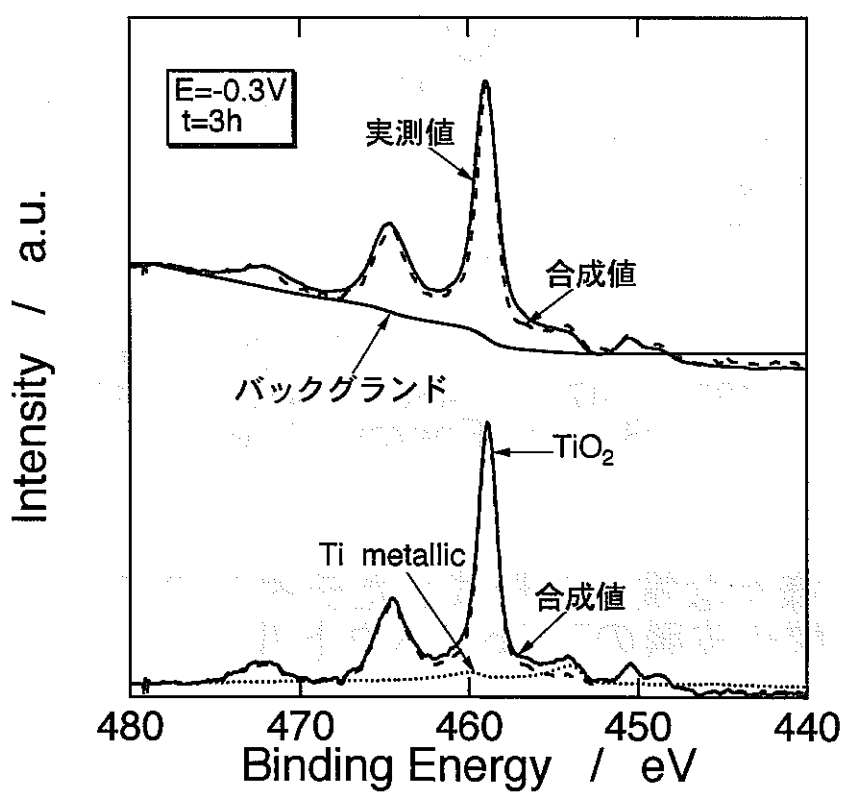


図29 Ti 2pスペクトルのピーク分離の結果

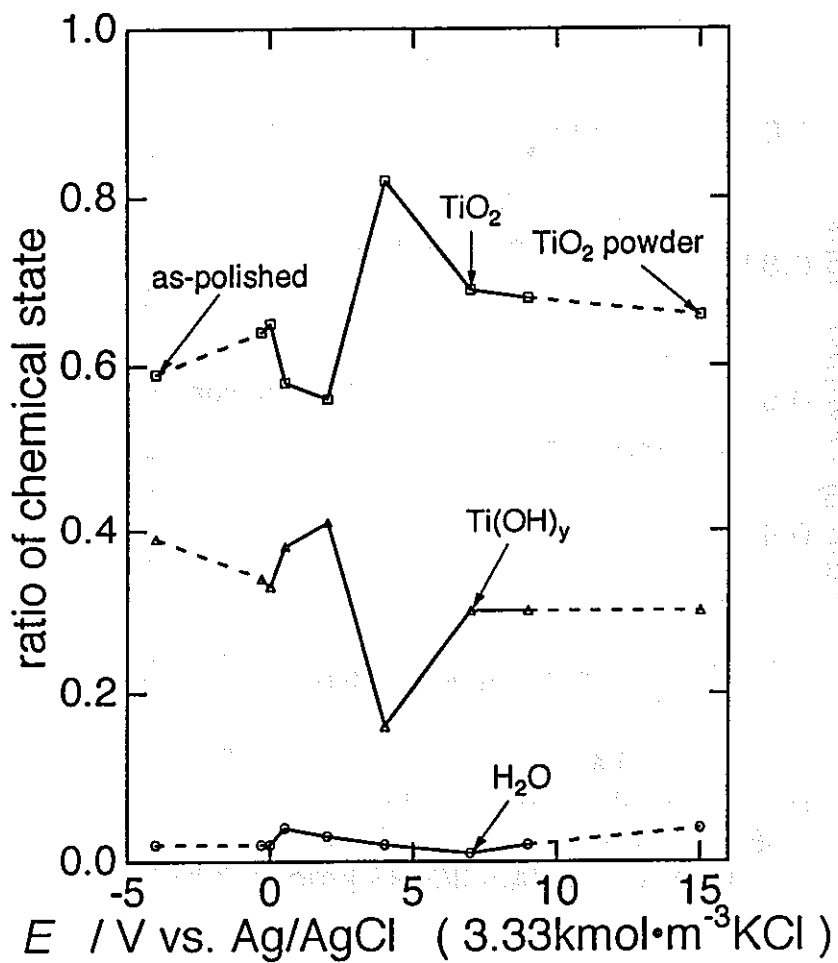


図30 O 1sスペクトルから求めた化学結合状態の割合

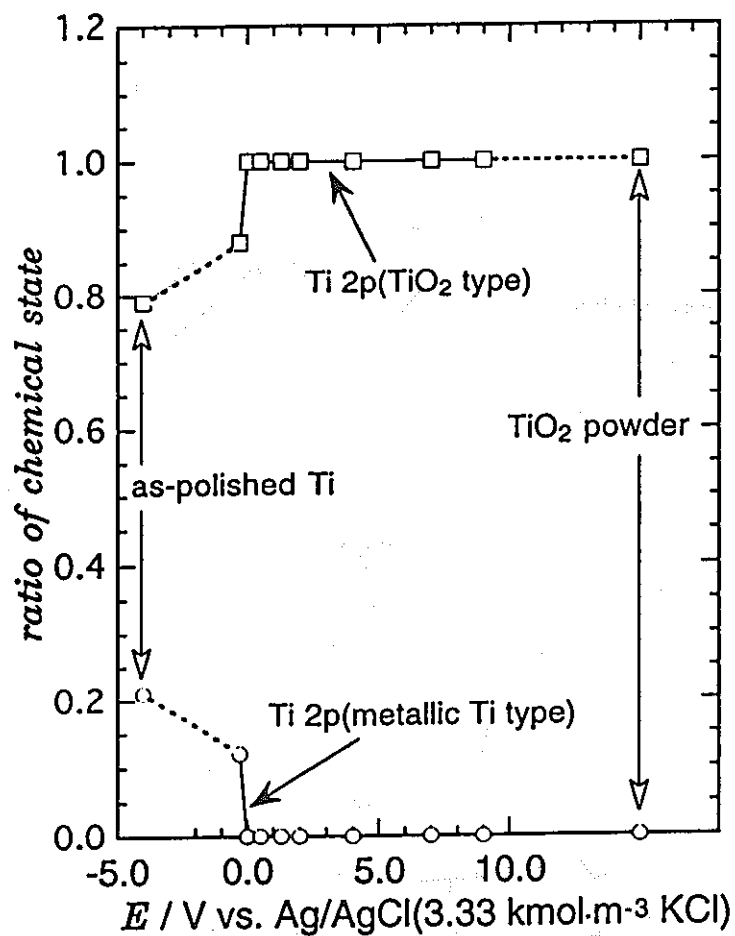


図31 Ti 2pスペクトルから求めた化学結合状態の割合

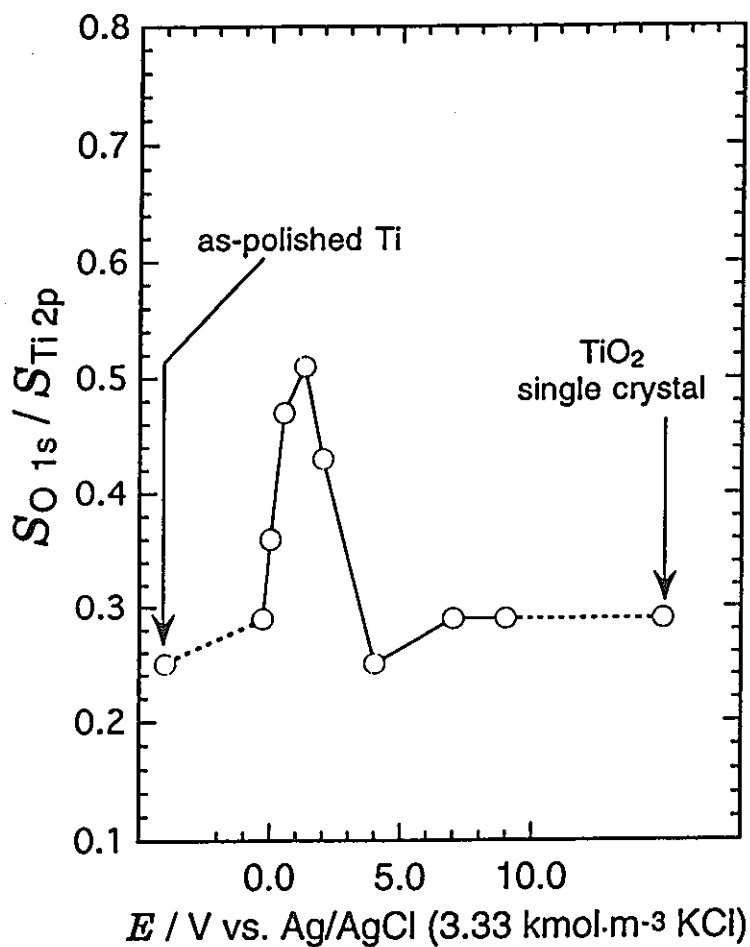


図32 XPSスペクトルの面積強度比の電位による変化

還元性環境における炭素鋼の腐食にともなう表面形態変化およびEQCMによる電析鉄薄膜腐食挙動の測定

北海道大学大学院工学研究科 瀬尾真浩、黒崎雅人、鈴木角成

1. 緒言

オーバパック容器の候補材料の1つである炭素鋼は、腐食が均一に起きるため、腐食による寿命予測が他の候補材料にくらべて容易であると考えられる。しかしオーバパックが置かれている還元性環境で、腐食の不均一性がどの程度であるかを調べることは、炭素鋼の寿命予測にとって重要である。

本研究項目では、脱気した炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食にともなう表面形態変化を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、腐食の不均一性の程度を調べた。また、前年度から継続して電気化学水晶振動微量天秤法(EQCM)による電析鉄薄膜腐食挙動の測定を行った。

2. 炭素鋼の腐食にともなう表面形態変化

2.1. 実験方法

試料および電解質水溶液

炭素鋼 (JIS SM400B)を実験に用いた。試料の組成 (wt %)は C: 0.13, Si: 0.22, Mn: 1.09, P: 0.016, S: 0.003である。受け入れ試料は電気化学測定用に柄の付いた板状のもので、柄部の寸法は 3mm x 15 mm x 1.5 mm, 溶液に浸漬される部分の寸法は 9mm x 15 mm x 1.5 mmである。試料の表面はエメリー紙 (#1500)で湿式研磨後、粒径 0.05 μm のアルミナ研磨剤でバフ研磨をおこなった。研磨後の試料は再蒸留水でよく洗浄し、アセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。なお、比較のために、純鉄板 (純度99.9%以上)を用い、炭素鋼と同様な表面調整を行った。

市販特級炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 から pH 9.8の 0.1 Mおよび1.0 Mの炭酸塩水溶液を調製した。調整した溶液をガラス製の溶液溜めに入れ、還元銅カラムを通して精製した窒素ガスで溶液を長時間バブリングすることにより脱気して還元性雰囲気にした。また、実験前に電気化学セルをあらかじめ窒素ガスで脱気し、セル中に溶液を導入後さらに窒素ガスを流通させることにより実験中もセルの溶液を還元性雰囲気に保持した。

電気化学測定およびSEM観察

35 °Cの脱気したpH9.8の0.1 M および1.0 M 炭酸塩水溶液中で、試料を $5 - 10 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度でカソード還元することにより空気酸化皮膜を取り除いた後、 1.67 mV s^{-1} の電位走査速度で、まず、 -0.60 V (SHE) からアノード方向に 1.1 V (SHE) まで分極し、次にカソード方向に -0.60 V (SHE) まで分極することにより炭素鋼および純鉄の分極曲線を測定した。対極には白金板、参照電極にはAg/AgCl 電極を用いた。なお、電位は標準水素電極(SHE)基準であらわした。

35 °Cの脱気したpH 9.8の0.1 M および1.0 M 炭酸塩水溶液中、試料を $5 - 10 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度でカソード還元した後、活性態の電位、 -0.50 V (SHE) で定電位分極した際のアノード電流密度の時間変化を測定した。所定の時間、定電位分極した試料を溶液から取り出し、再蒸留水で洗浄後、試料の表面形態をSEMにより観察した。また、腐食生成物で覆われた試料については、試料を50 °Cの10 wt% HCl + 1 wt% プロパギルアルコール溶液に1 - 3 min 浸漬し、腐食生成物のみを溶解除去した後、試料下地の表面形態をSEMにより観察した。

2.2. 結果および考察

図1および図2は0.1 M 炭酸塩水溶液中における炭素鋼および純鉄の動電位分極曲線である。アノード分極方向で、いずれの試料も、 -0.45 V および -0.05 V 付近にアノード電流ピークが、また、カソード分極方向で、 -0.35 V 付近にカソード電流ピークがみられる。 -0.45 V 付近のアノード電流ピークは鉄の活性溶解 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) に、 -0.05 V 付近のアノード電流ピークは、試料表面に付着した腐食生成物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の高級酸化物 Fe_3O_4 あるいは $\gamma\text{-FeOOH}$ へのアノード酸化に対応するものと考えられる。また、 -0.35 V 付近のカソード電流ピークは不働態皮膜の還元に対応する。

図3および図4は0.1 M 炭酸塩水溶液中、炭素鋼および純鉄を -0.50 V の定電位で分極した際のアノード電流密度の経時変化である。1時間アノード分極に要した電気量 Q は、炭素鋼で、 $Q = 2013 \text{ C m}^{-2}$ 、純鉄で、 $Q = 1529 \text{ C m}^{-2}$ であった。なお、鉄が鉄2価でアノード溶解するものとするれば、アノード電気量 $Q = 1000 \text{ C m}^{-2}$ 当たりの試料表面の平均浸食深さは、 $d = 0.037 \mu\text{m}$ に相当する。図5および図6に炭素鋼および純鉄について、表面調整したままの基準表面、1時間アノード分極後の表面、腐食生成物を溶解除去した下地表面のSEM写真を、それぞれ示した。1時間アノード分極後の表面は、炭素鋼および純鉄いずれも、板状の腐食生成物で覆われている。一方、腐食生成物を溶解除去した下地表面は基準表面よりも凹凸が増大している。炭素鋼の下地表面には、パーライト組織が部分的にみられる。なお、パーライト組織以外の部分にはフェライトが存在するものと考えられる。

図7は1.0 M 炭酸塩水溶液中における炭素鋼の動電位分極曲線である。図1に比べて、-0.45 V付近のアノード電流ピークは約2倍増加するが、-0.05 V付近のアノード電流ピークは逆に極端に減少する。図8は1.0 M 炭酸塩水溶液中、炭素鋼を-0.50 Vの定電位で分極した際のアノード電流密度の経時変化である。図3に比べて、アノード電流は徐々に減少し、ほぼ定常状態になる。図9に1.0 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 Vの定電位で1時間分極した炭素鋼表面のSEM写真を示した。板状の腐食生成物で覆われた部分(図9 a)は全表面の約10%であり、下地の露出した部分(図9 b)が表面の約90%を占めている。図9に図5 cと同様に、パーライト組織が部分的にみられる。アノード電気量 Q (腐食量) の増加 ($Q = 8390 \text{ C m}^{-2}$) を反映して、図5 cに比べて下地露出面のフェライト部分の凹凸は増大している。図10 a, b, c はそれぞれ15 min ($Q = 2367 \text{ C m}^{-2}$), 30 min ($Q = 4246 \text{ C m}^{-2}$), 45 min ($Q = 7275 \text{ C m}^{-2}$) アノード分極した炭素鋼の下地露出面のSEM写真である。アノード分極時間すなわちアノード電気量 Q の増加とともに、表面のフェライト部分およびパーライト部分の凹凸が増大する傾向がみられる。以上のSEM写真から推察される、腐食にともなう炭素鋼下地露出面の形態変化を図11に模式的に示した。

今後、位相検出光干渉顕微鏡(PDIM)および原子間力顕微鏡(AFM)等により炭素鋼表面形状および表面粗度の定量的な測定を試みる予定である。

2.3. 結論

脱気したpH 9.8の炭酸塩水溶液中、活性領域の電位、-0.50 V(SHE)でアノード分極した炭素鋼の表面形態をSEMで観察した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 0.1 M 炭酸塩水溶液で炭素鋼をアノード分極すると、炭素鋼の表面は板状の腐食生成物で完全に覆われる。この腐食生成物を溶解除去した炭素鋼下地表面には、パーライト組織が部分的にみられ、腐食により下地表面の凹凸は増加する。
- (2) 1.0 M 炭酸塩水溶液で炭素鋼をアノード分極すると、炭素鋼表面が板状の腐食生成物で覆われる部分は全体の約10%である。アノード電気量(すなわち、腐食量)の増加とともに下地露出面のフェライト部分およびパーライト部分の凹凸は増加する傾向を示した。

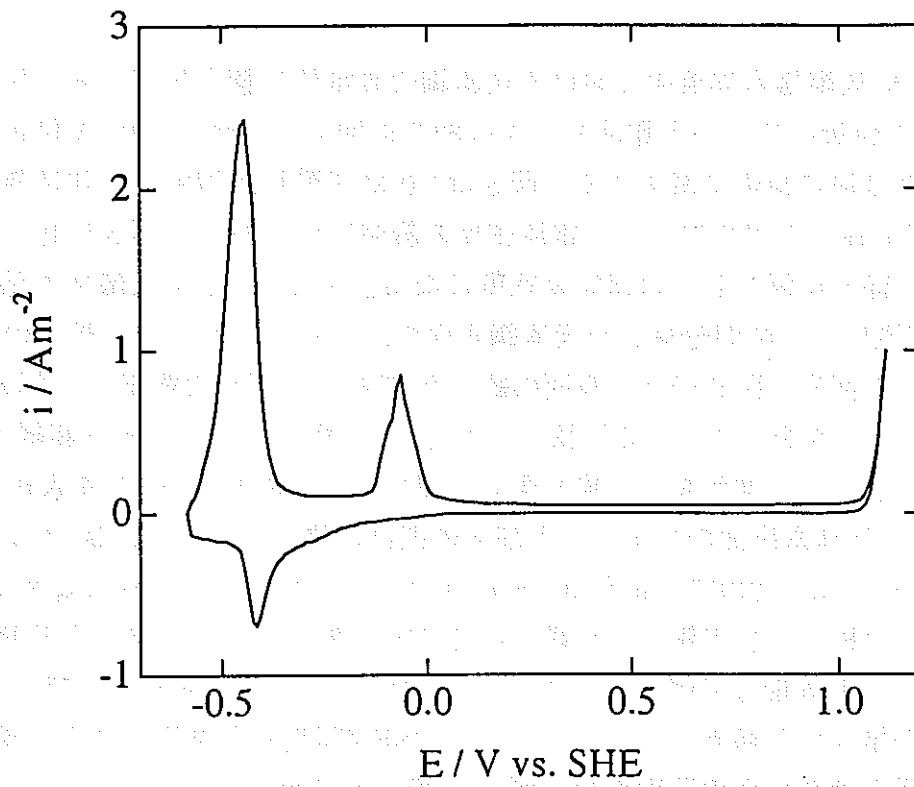


図1 0.1 M 炭酸塩水溶液における炭素鋼の動電位分極曲線

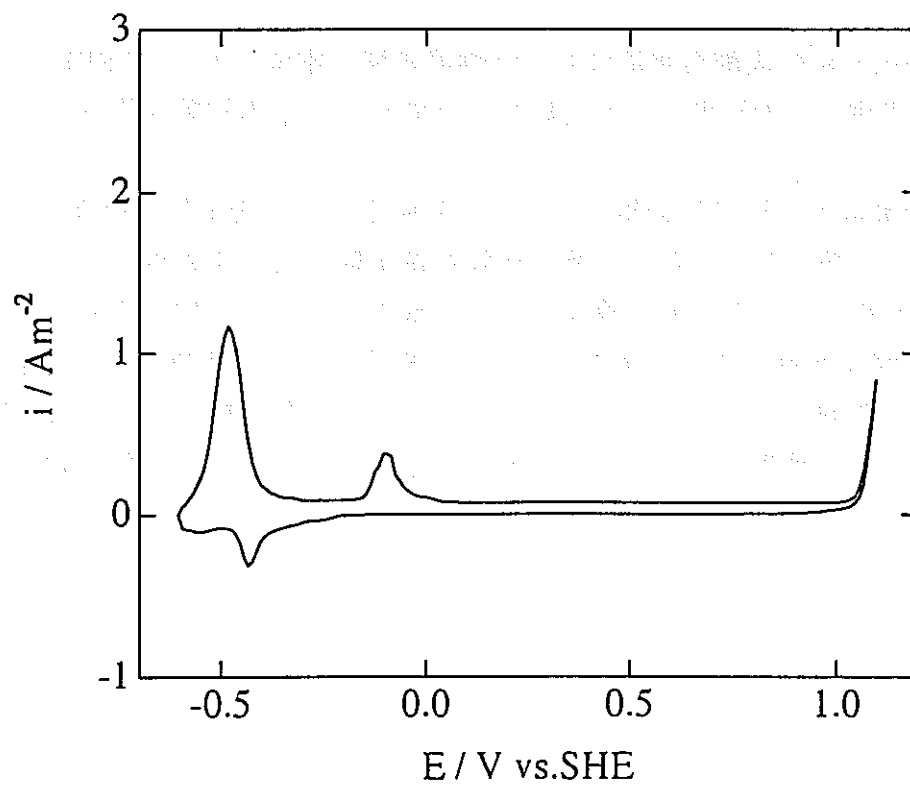


図2 0.1 M 炭酸塩水溶液における純鉄の動電位分極曲線

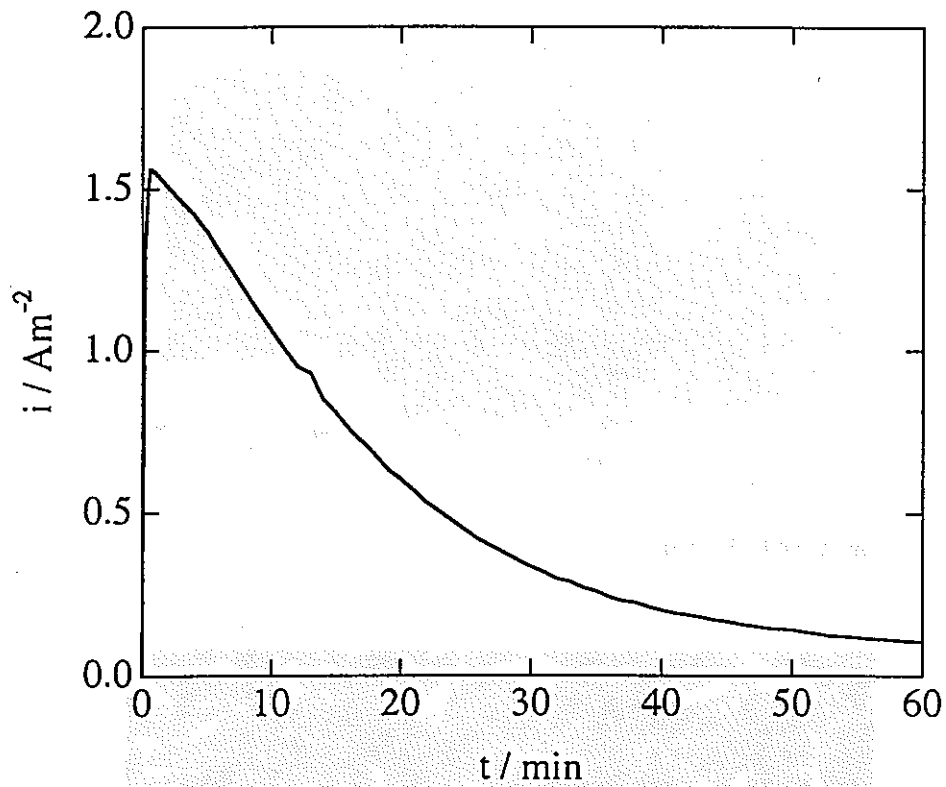


図3 炭素鋼を0.1 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 V の定電位で分極した際のアノード電流密度の経時変化

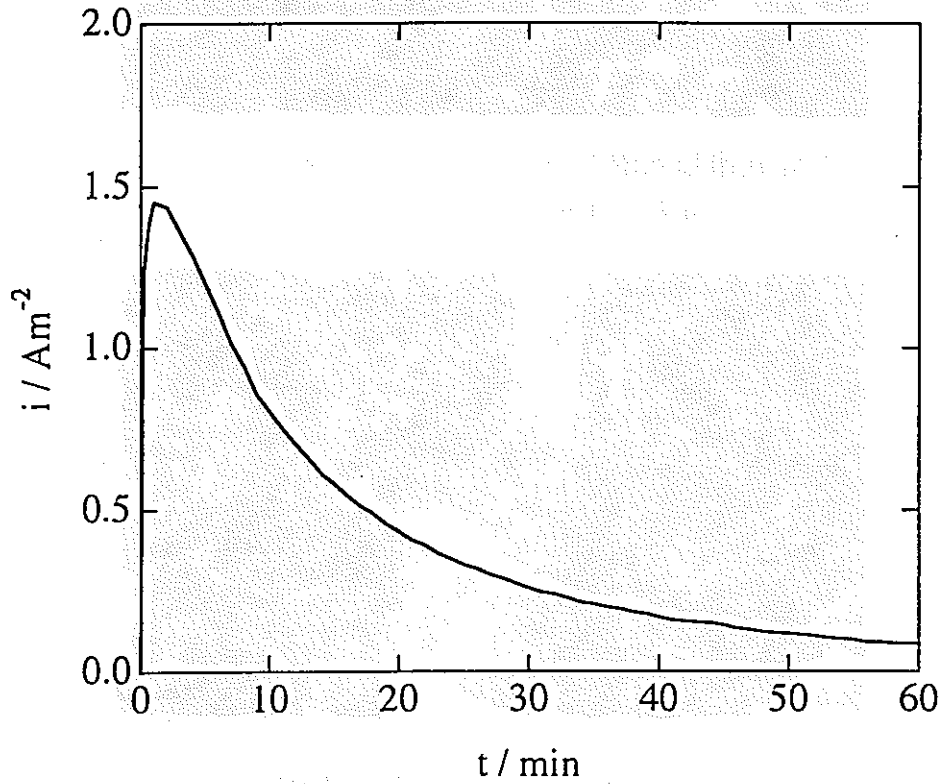
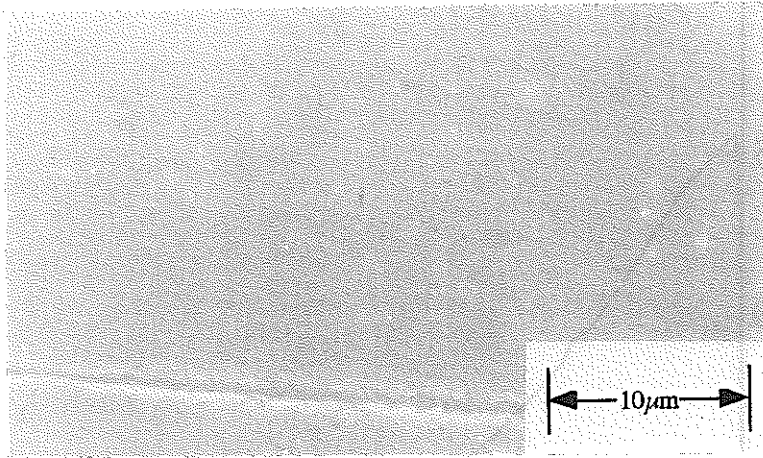
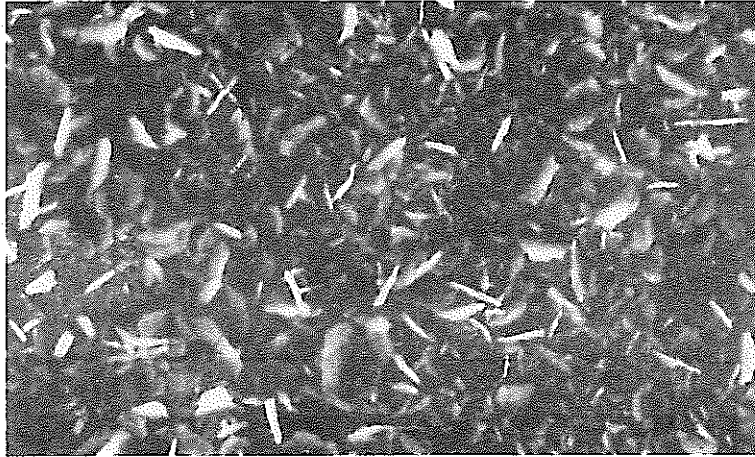


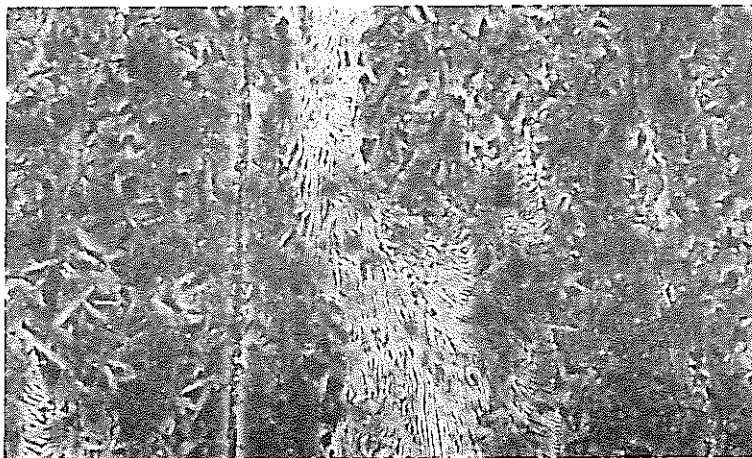
図4 純鉄を0.1 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 V の定電位で分極した際のアノード電流密度の経時変化



a 表面調整基準面

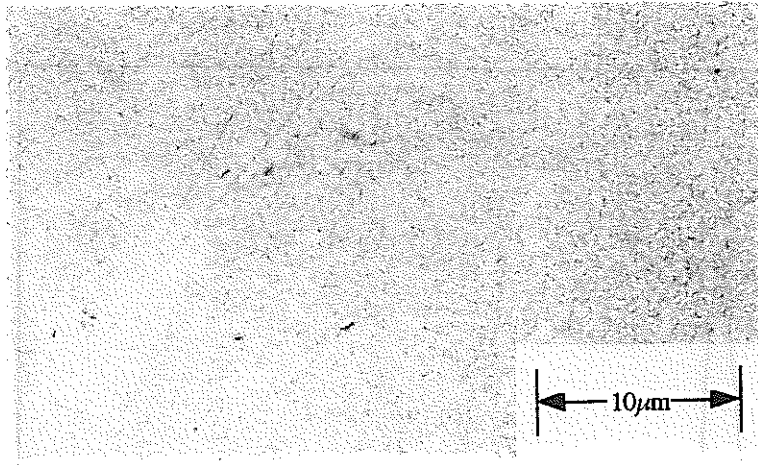


b 0.1 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 V の定電位で1時間アノード分極後の表面

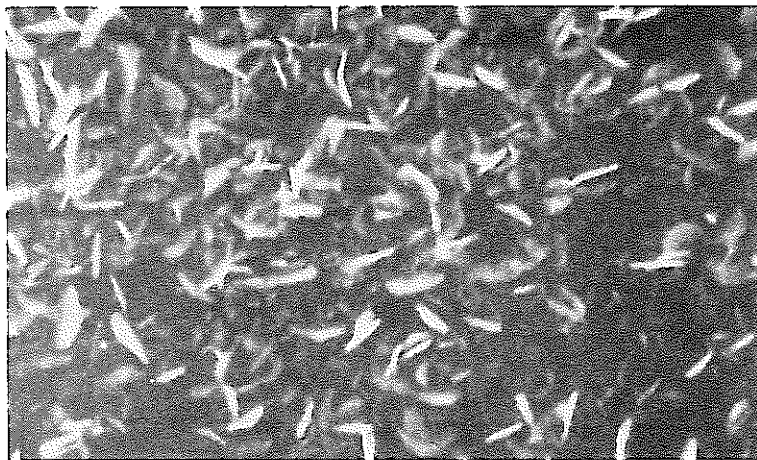


c 1時間アノード分極後、腐食生成物を溶解除去した下地表面

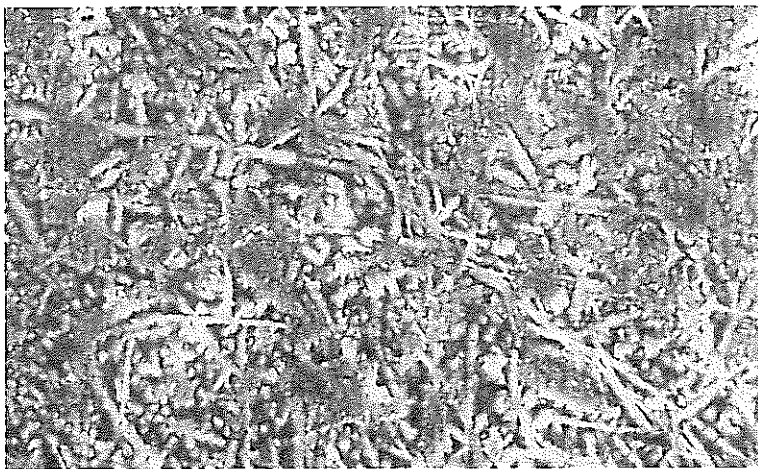
図5 炭素鋼表面のSEM写真



a 表面調整基準面



b 0.1 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 V の定電位で1時間
アノード分極後の表面



c 1時間アノード分極後、腐食生成物を溶解除去した下地表面

図6 純鉄表面のSEM写真

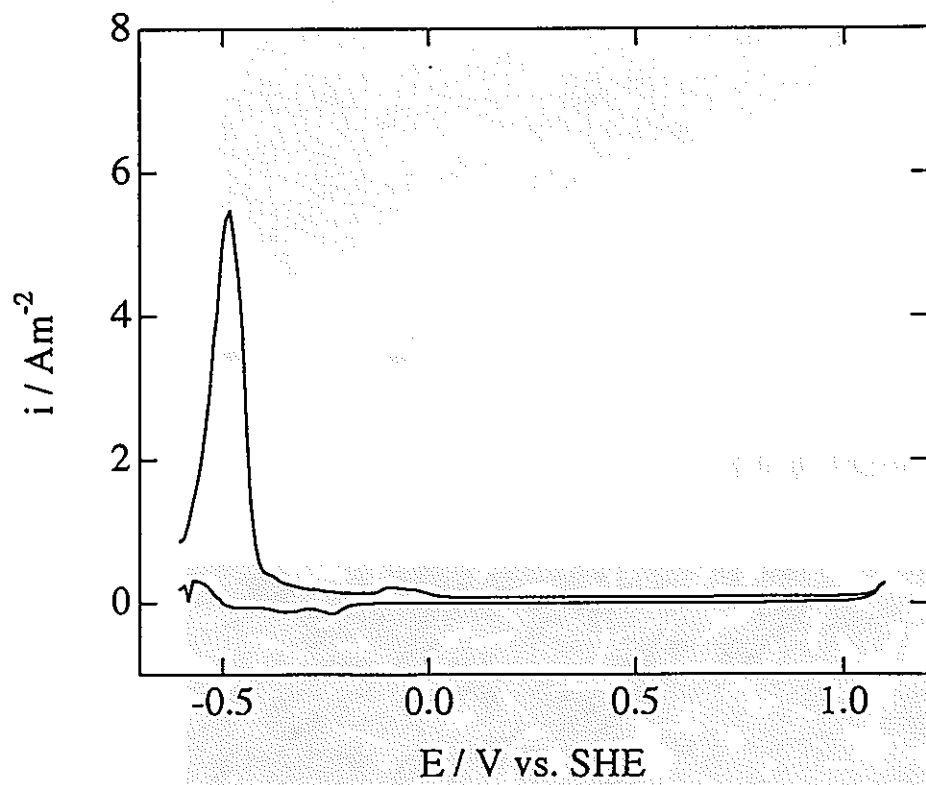


図7 1.0 M 炭酸塩水溶液中における炭素鋼の動電位分極曲線

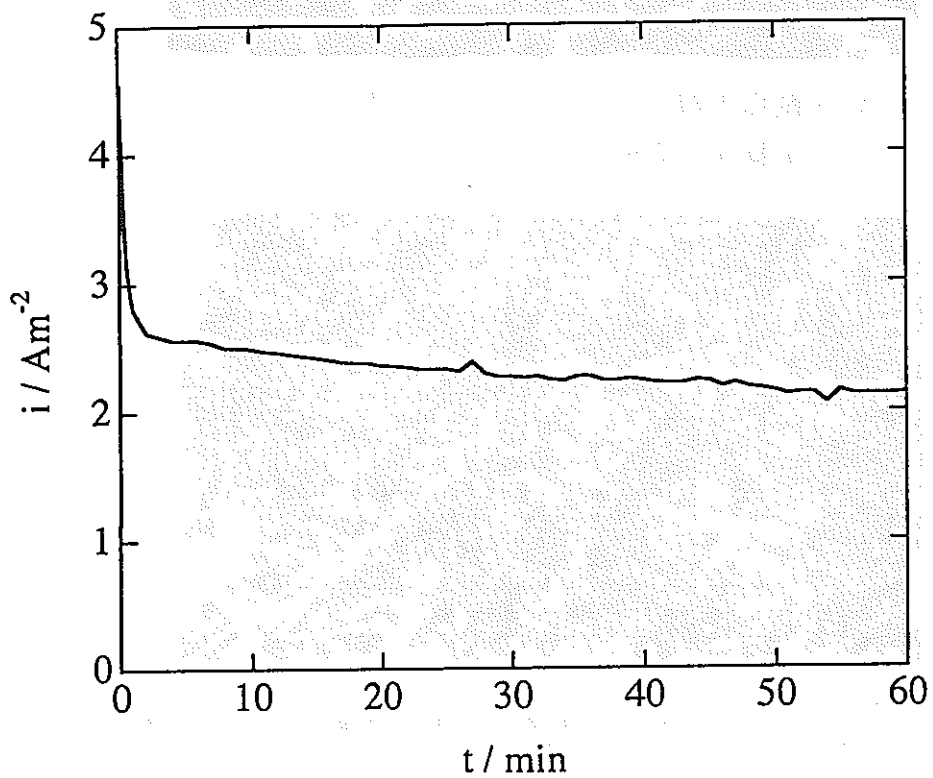
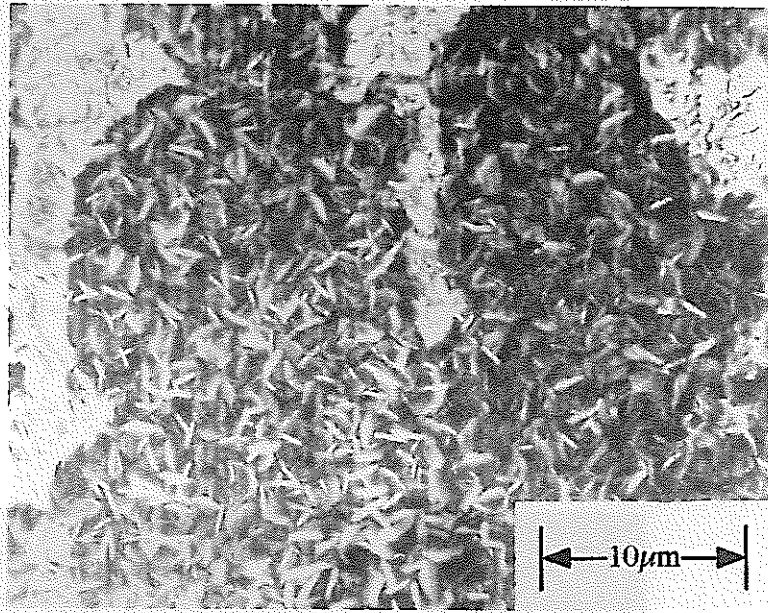
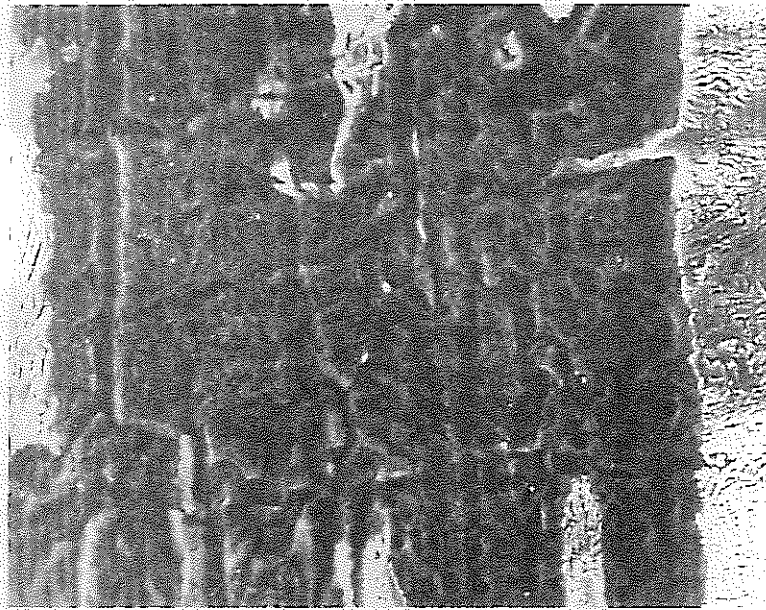


図8 炭素鋼を1.0 M 炭酸塩水溶液中、-0.50 V の定電位で分極した際のアノード電流密度の経時変化

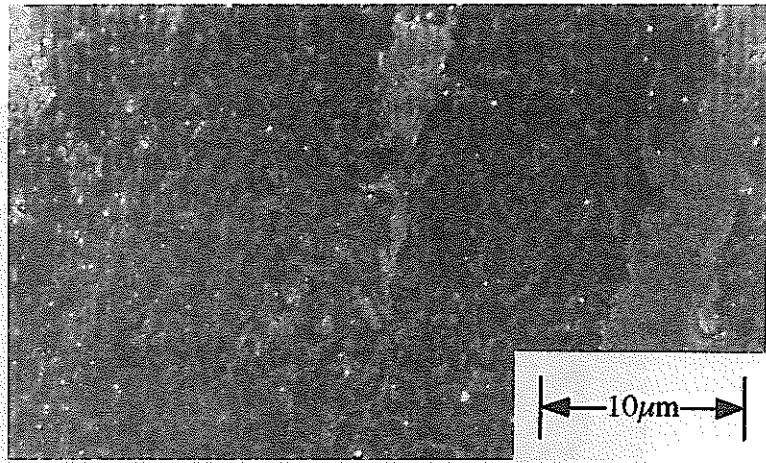


a 板状の腐食生成物で覆われた部分

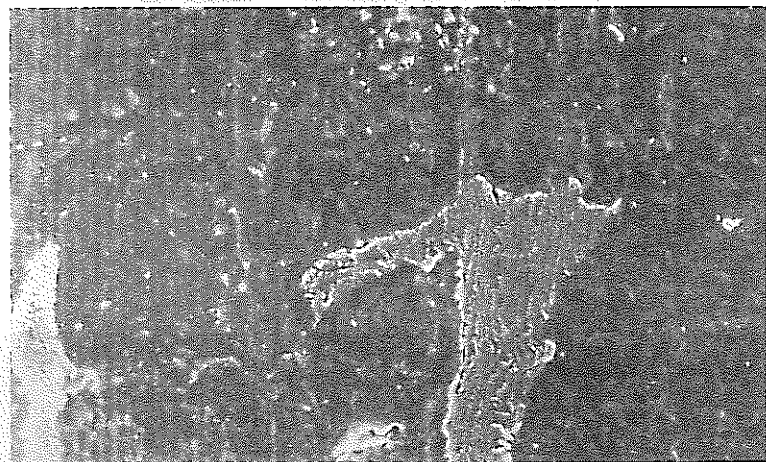


b 下地が露出した部分

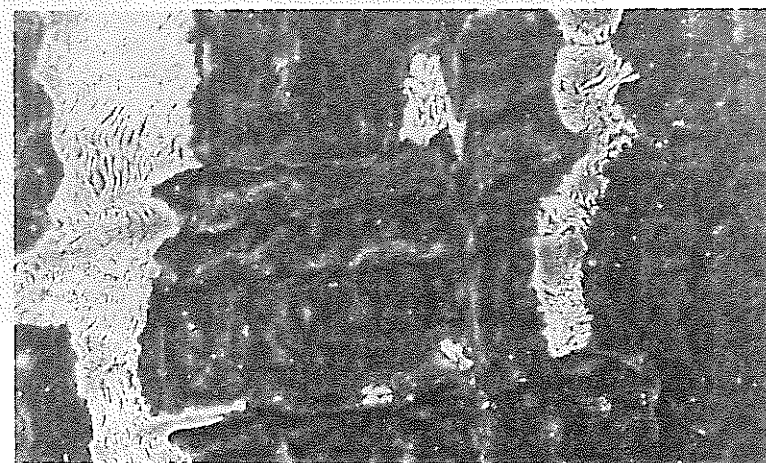
図9 1.0 M 炭酸塩水溶液中、 -0.50 V の定電位で1時間分極した炭素鋼表面のSEM写真



a 15 min ($Q = 2367 \text{ C m}^{-2}$) 分極



b 30 min ($Q = 4246 \text{ C m}^{-2}$) 分極



c 45 min ($Q = 7275 \text{ C m}^{-2}$) 分極

図10 1.0 M 炭酸塩水溶液中、 -0.50 V の定電位で所定の時間分極した炭素鋼の下地露出面のSEM写真

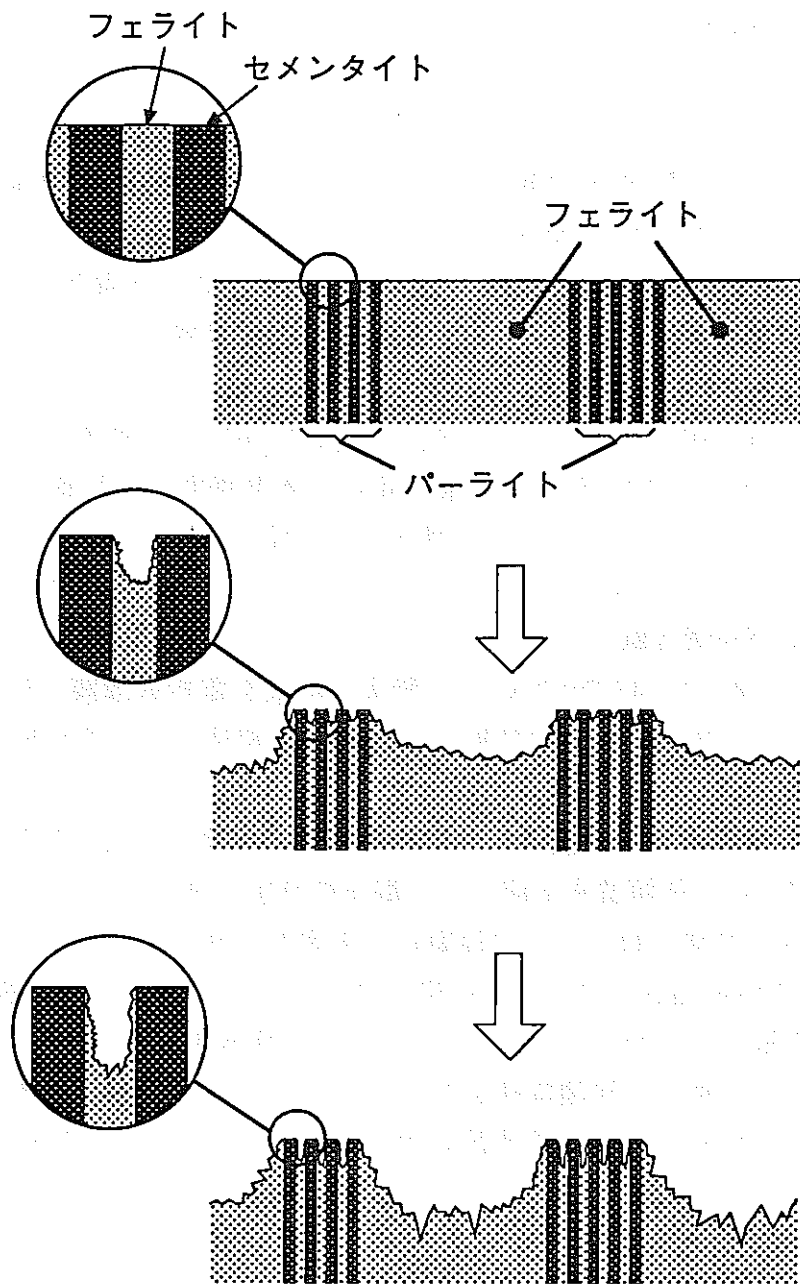


図11 腐食にともなう炭素鋼下地露出面の形態変化の模式図

3. 電析鉄薄膜の腐食挙動

3.1. 実験方法

EQCM

EQCMの実験には、平成6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カット水晶振動子を取り付けられ、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 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液およびpH 3.5 の 1.5 M $\text{FeSO}_4/0.167 \text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合水溶液を用い、水晶振動子の片面の金電極 (表面積: 0.50 cm^2) 上に $2 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度で鉄を約 675 nm 電析した。

電解質水溶液および浸漬実験

pH 6.48, 8.48, 10.48, 12.48の0.3 M リン酸塩水溶液を電析鉄薄膜の腐食実験に用いた。電解質水溶液は実験前および実験中、超高純度窒素ガスで充分脱気して還元性雰囲気にした。

pHの異なるリン酸塩水溶液に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。電解質水溶液は主に静止の状態での測定をおこなったが、pH 6.48 およびpH 8.48 の場合は、溶液の流動による影響を調べるために、静止の他に、電解質水溶液を $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流速で循環させた。まず、それぞれの溶液中で表面の空気酸化皮膜を取り除くため、 $5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ の定電流密度でカソード還元した後、新しい溶液にとり換え、浸漬実験をおこなった。浸漬中における鉄薄膜の質量変化、すなわち水晶振動子の共振周波数変化は周波数カウンターで計測され、パーソナルコンピュータ(PC) に記録された。なお、浸漬実験は、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。

3.2. 結果および考察

図12および図13に循環および静止pH6.48 リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf) および腐食電位の変化を示した。循環溶液では、鉄薄膜の質量は時間にたいしてほぼ直線的に減少し、直線の勾配から得られる質量減少速度は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $1.6 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $2.1 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。

一方、静止溶液では、循環溶液に比べて質量減少は少なく、浸漬後期の直線部分の勾配から得られる質量減少速度は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜で、

$9.0 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $8.1 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。図14および図15は循環および静止pH8.48 リン酸塩水溶液における結果である。循環溶液における質量減少速度は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $2.2 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $1.7 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。また、静止溶液における質量減少速度は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $7.3 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜で、 $7.2 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。表1に電析鉄薄膜の質量減少速度および腐食電位をまとめて示した。電析鉄薄膜の質量減少速度は、実験誤差内で、pH 6.48 とpH 8.48で余り変わらず、また、電析溶液の種類に依存しないようである。循環溶液に比べて、静止溶液における質量減少速度の低下は、 Fe^{2+} イオンの表面近傍における濃縮および腐食生成物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の付着によるものと考えられる。

図16は $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜について、静止pH 10.48および12.48のリン酸塩水溶液における結果である。pH 10.48では、電析鉄薄膜の質量は、初期に僅か減少するが、浸漬して約 $7 \times 10^2 \text{ s}$ 後から逆に、僅かずつ増加しはじめ、 $8 \times 10^4 \text{ s}$ 後には定常状態 ($\Delta m = 7.5 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$) に到達する。一方、pH 12.48では、質量は浸漬初期から増加し、その増加速度はpH 10.48の場合に比べて大きく、浸漬してから約 $4 \times 10^4 \text{ s}$ 後に定常状態($\Delta m = 23 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$)に到達する。定常状態における Δm はpH 12.48のほうがpH 10.48に比べて約3倍大きい。このような電析鉄薄膜の質量増加は、薄膜に付着する腐食生成物量が増加することを意味する。図16で腐食電位は、両pHにおいて浸漬直後から貴の方向へシフトし、 $2 \times 10^4 \text{ s}$ 後には0 V(SHE)を越えて定常状態になる。この電位領域は熱力学的に鉄3価の鉄水酸化物あるいは鉄酸化物が安定な領域である。腐食電位のこのような上昇は、溶液中に僅かに溶存している酸素あるいは、QCMセンサーと電気化学セルの接合部から溶液に侵入した酸素によることが考えられる。今後、溶存酸素濃度を測定するとともに外部からの酸素侵入の有無を調べる必要がある。

3.3. 結論

脱気したpH6.48, 8.48, 10.48, および12.48のリン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、以下の結論が得られた。

- (1)電析溶液の種類 [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液および $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液] によって、電析鉄薄膜の腐食挙動に大きな違いは認められない。
- (2) pH 6.48とpH 8.48 のリン酸塩水溶液では、電析鉄薄膜の質量は時間とともにほぼ直線的に減少し、減少速度にpHによる大きな違いは認められない。溶液を循環すると、静止溶液に比べて、電析鉄薄膜の質量減少速度は2～3倍大きくなる。

(3) pH 10.48 と pH 12.48 のリン酸塩水溶液では、腐食生成物の付着により電析鉄薄膜の質量は、逆に増加する。質量増加量の定常値は pH 12.48 のほうが pH 10.48 の約 3 倍大きい。腐食電位が貴にシフトし、最終的に 0 V (SHE) を越えるところから、溶存酸素の寄与を考慮する必要がある。

表1 電析鉄薄膜の質量減少速度 dm / dt および腐食電位 E_{corr}

		FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄		FeSO ₄ /Al ₂ (SO ₄) ₃	
		dm / dt ($10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	E_{corr} (mV vs. SHE)	dm / dt ($10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	E_{corr} (mV vs. SHE)
pH6.48	Stagnant	0.90	-577	0.81	-585
	Circulated	1.6	-588	2.1	-586
pH8.48	Stagnant	0.73	-651	0.72	-650
	Circulated	2.2	-630	1.7	-645

* $dm / dt = 1.0 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ は $i_{\text{corr}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$
 および $v = 4 \times 10^{-4} \text{ m y}^{-1}$ に相当する。

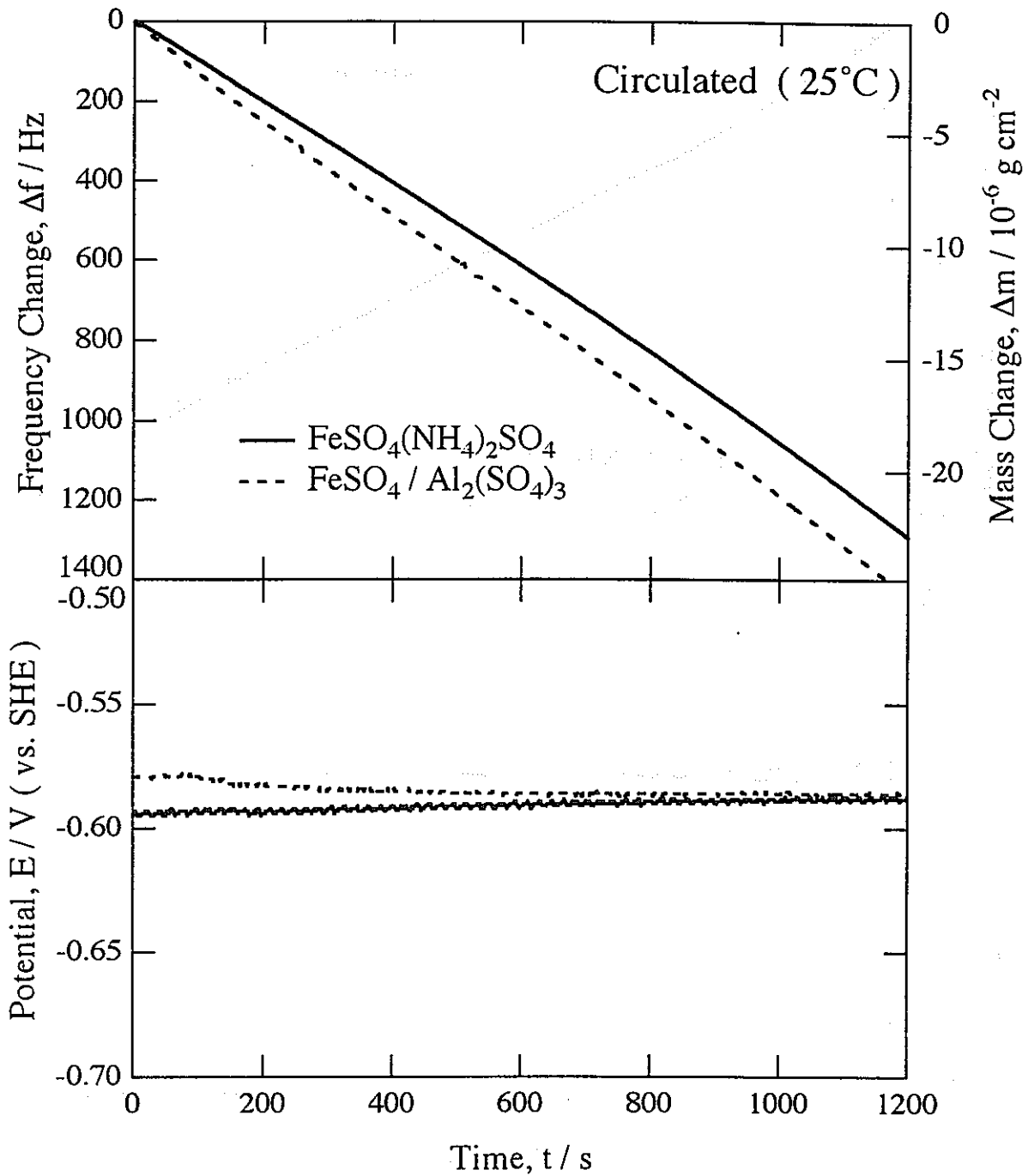


図12 循環pH6.48リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)および電位変化

実線： $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜

点線： $\text{FeSO}_4 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜

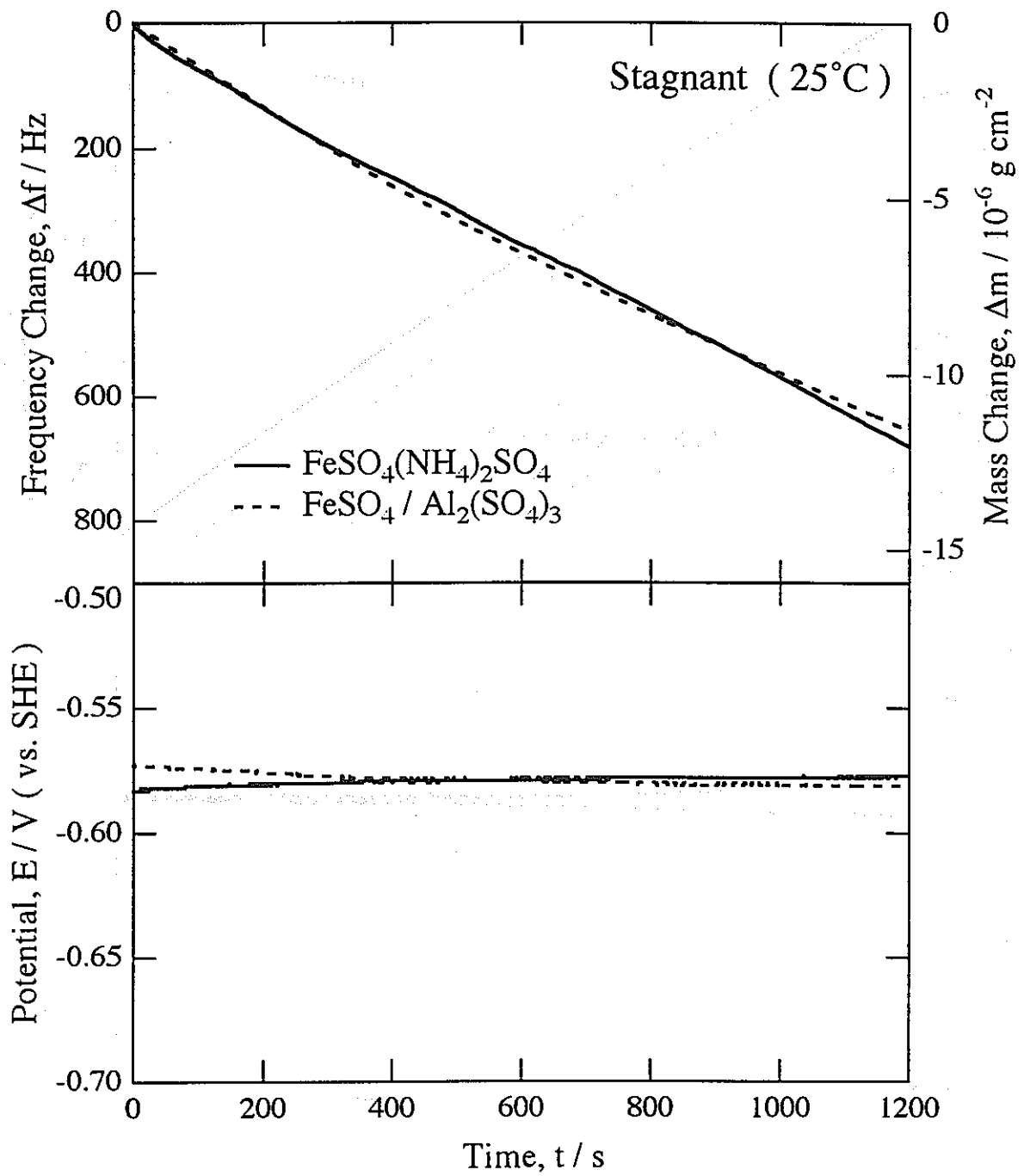


図13 静置pH6.48リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)および電位変化
 実線： $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜
 点線： $\text{FeSO}_4 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜

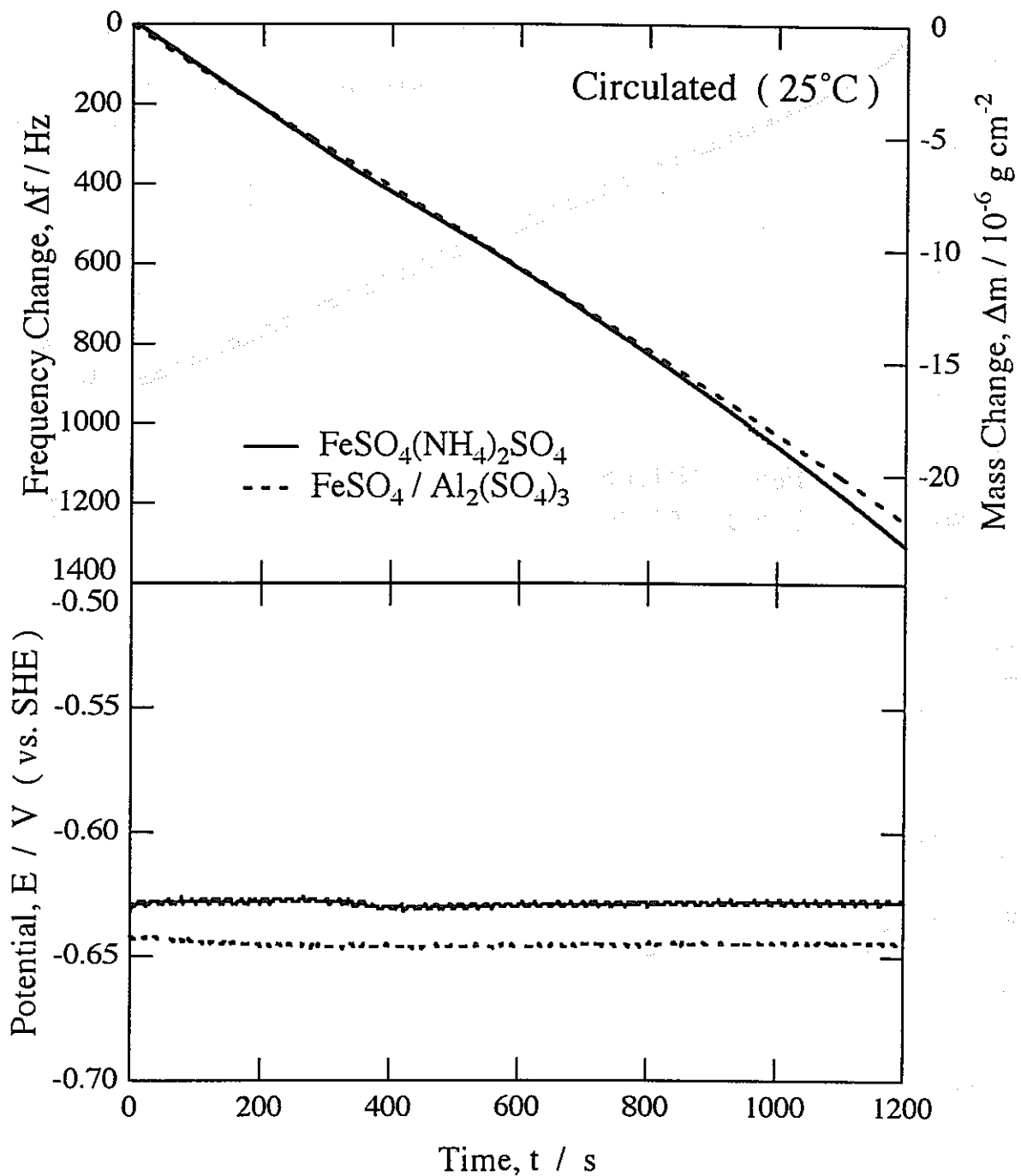


図14 循環pH8.48リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)および電位変化
 実線： $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜
 点線： $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜

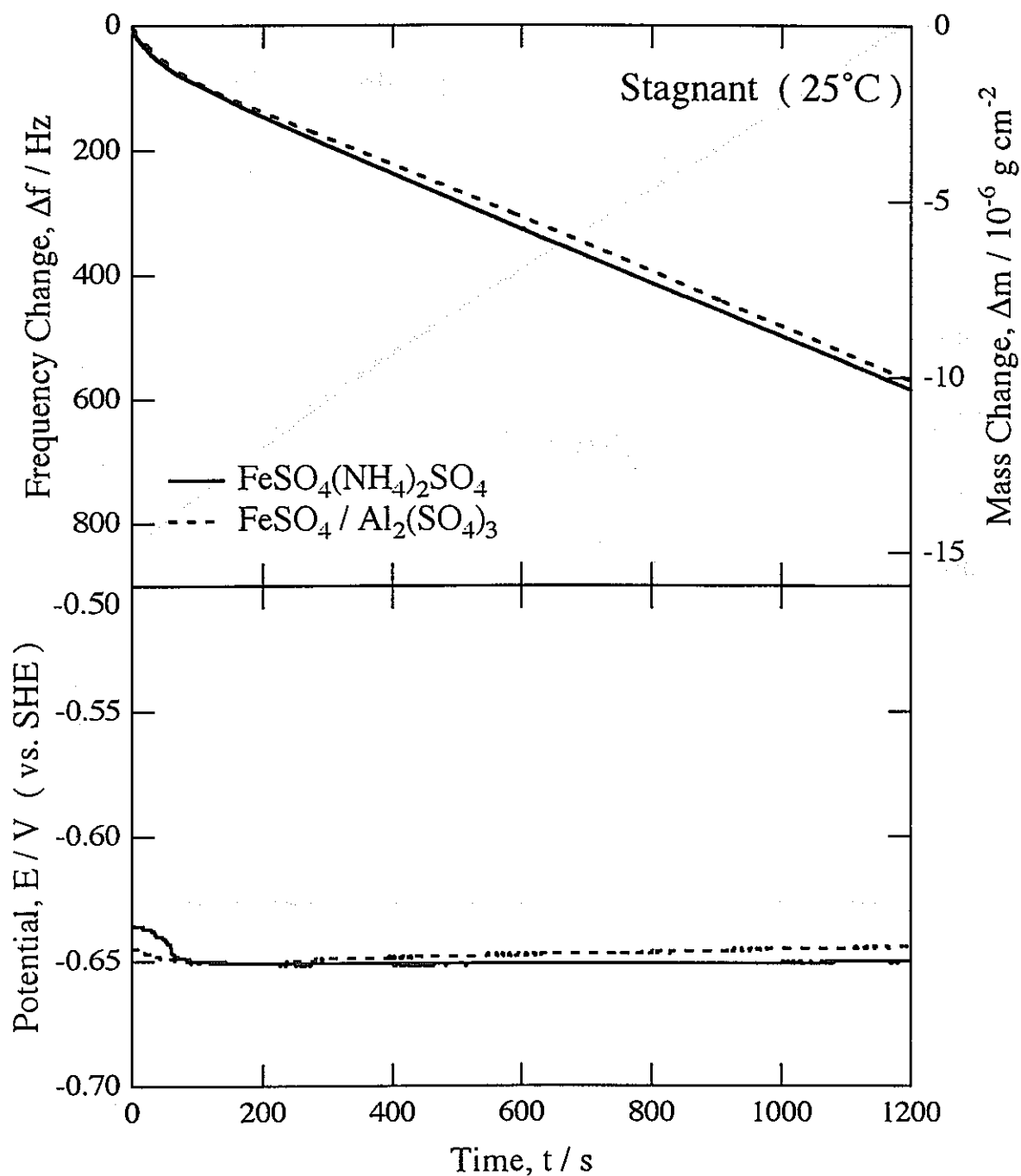


図15 静止pH8.48リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)および電位変化
 実線： $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液からの電析鉄薄膜
 点線： $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの電析鉄薄膜

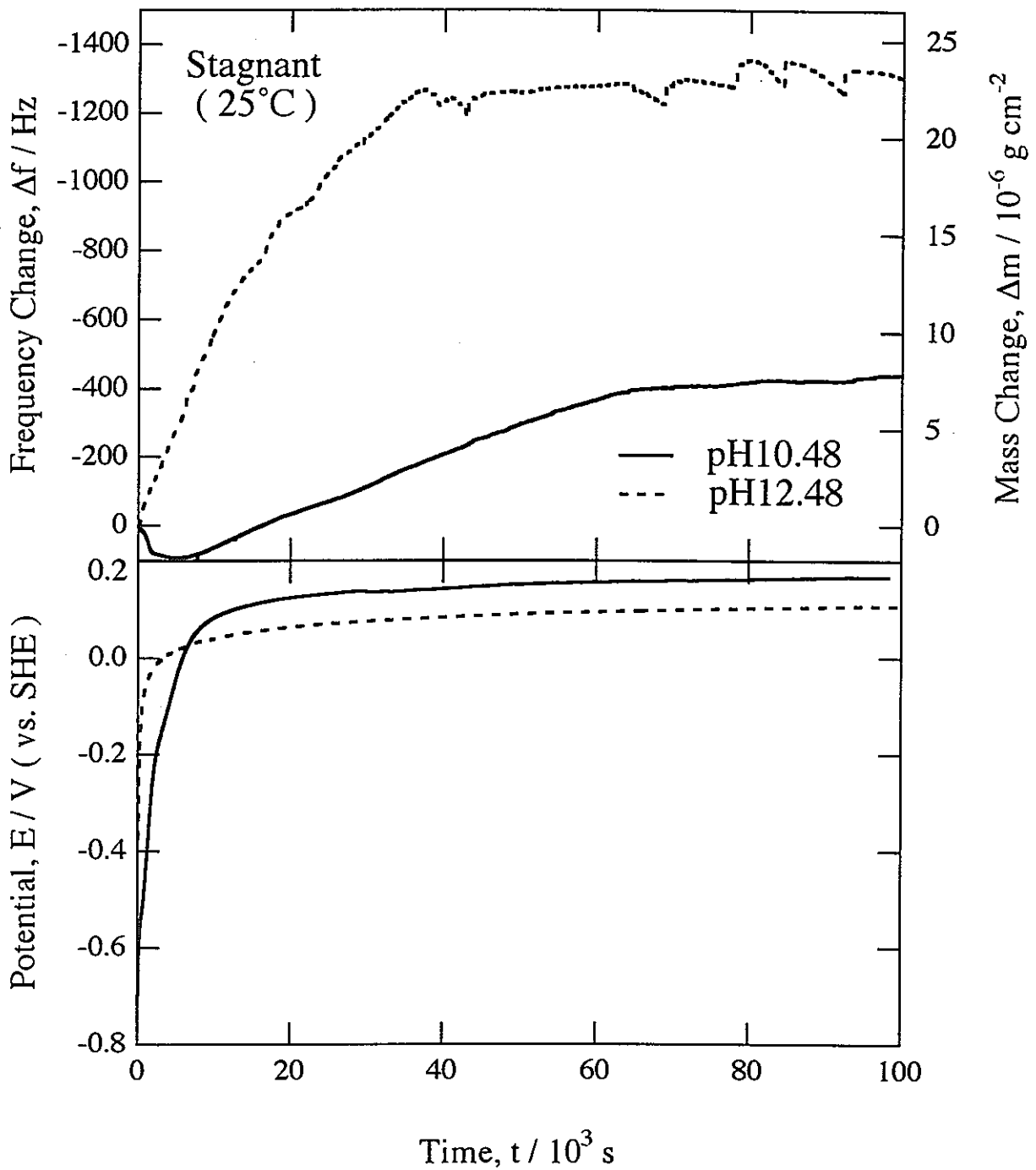


図16 静止pH10.48およびpH12.48リン酸塩水溶液に浸漬した鉄薄膜の質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)および電位変化
 実線：pH10.48リン酸塩水溶液
 点線：pH12.48リン酸塩水溶液

還元性環境におけるチタン表面酸化物皮膜の変質過程

北海道大学大学院 工学研究科 瀬尾眞浩、安住和久、山本源一

1. 緒言

金属チタンは非常に活性であるため、酸化性雰囲気下で表面が容易に酸化され、緻密な酸化物表面皮膜（不働態皮膜）を形成する。この皮膜が化学的に極めて安定で機械的強度も高いため、それ以上酸化は進行せず、下地の金属チタンが保護される。この状態のチタンは、耐酸性や耐孔食性が高く、応力腐食割れや局部腐食にも強く、また不働態皮膜が破壊しても容易に修復（再不働態化）される。チタンの不働態皮膜は典型的な n 型半導体的性質を示す酸化物皮膜で、酸化性雰囲気では安定な組成 (TiO_2) と電子・イオンに対するバリア性を示す。この高い耐食性ゆえ、チタンはガラス固化した高レベル放射性廃棄物のオーバーパック容器の候補材料のひとつとして提案されている。この場合チタン容器は地中深く埋められ、地下水に触れかつ還元的な雰囲気に置かれる。しかし、還元性環境におけるチタンの耐食性はほとんど知られていない。

チタンの耐食性は、酸化性雰囲気における表面酸化物層の安定性に依存しており、還元的環境でこの酸化物層が安定性を保てるかどうか調べることは極めて重要な意義を持つ。チタン不働態皮膜は n 型半導体的特性を持つためアノード分極状態では逆バイアス条件となり、電子的にバリア性を示すとともに組成的にも安定である。しかし還元的な電位条件下では組成が低級酸化物（例えば TiOOH ）へ変質することが危惧され、このような状態でも皮膜のバリア性が維持されるかどうかを調べる必要がある。また、金属チタンは水素を容易に吸収して脆い水素化物を形成するため、水素発生条件下で水素脆化を起こすことがある。不働態皮膜も水素侵入に対するバリアとはならないため、還元性雰囲気では腐食反応が水素発生反応とカップルした場合は危険である。

上に述べた観点より、チタンの還元性環境における腐食挙動を調査することは極めて重要である。しかし本来耐食性が高いチタンの腐食速度を直接測定するのは困難である。そこで本研究では、脱気した pH8.4 ホウ酸塩および pH 9.9 炭酸塩水溶液中でチタン上にアノード分極により酸化皮膜を生成した後、浸漬電位付近に置いたときの皮膜の変質の様子をインピーダンス測定により評価することを試みた。

2. チタン不働態皮膜の性質の概要

チタン不働態皮膜の厚さは、Ohtsukaら^{1,2)}によって偏光反射解析法（エリブソメトリ）を用いて調べられている。図 1 は様々な pH のリン酸塩緩衝溶液中において 1 時間定電位アノード酸化して生成した皮膜について、皮膜厚さ d をアノード酸化電位に対してプロットした結果である。皮膜厚さは電位に対して直線的に増加しており、皮膜の成長が皮膜内電場機構によるものであることが示唆される。約 7.5 V で皮膜厚と電位の直線関係に折れ曲がりが見られる。Ohtsukaら²⁾は in-situ ラマン分光法の測定より、皮膜構造が 5 V 以上でアモルファスからアナターゼ型へ変化し始めるが、7.5 V 前後では

組成の変化がないこと、皮膜組成を反映する皮膜の光学定数（複素屈折率）が 7.5 V 付近でありあまり変化しないことから、この変化は組成変化によるものではなく、皮膜の結晶化にともなう breakdown によるものと結論している。

図 2 は、筆者らによって測定された不働態化チタン電極のインピーダンス応答の例である⁴⁾。分極電流が少ない状態では、広い周波数範囲にわたって電気容量成分がみられるが、一連の解析よりこれはアノードバイアス条件下において皮膜内に形成される空間電荷層の容量成分であることがわかった。図 1 には、空間電荷層容量の逆数 C_{sc}^{-1} を電極電位の関数としてプロットしてあるが、 C_{sc}^{-1} も電位に対して d と同様な挙動を示しており、皮膜に対して平板コンデンサ・モデルが適用できることがわかる。不働態皮膜の誘電率は 60~70 程度であった。また Mott-Schottky プロットを用いて不働態皮膜のドナー密度 N_D を評価した結果、生成電位が 5 V 以下では、生成電位とともに皮膜が厚くなるにつれて N_D が減少していることがわかった^{4,5)}。これは、皮膜がアモルファス構造から結晶構造へと変化している過程を反映しているものと思われる。本研究では、この空間電荷層容量の経時変化を追跡することで、皮膜のバリア的な性質の変移が推定できると考えた。

Ohtsuka ら²⁾の報告によれば、チタン不働態皮膜を pH 6.9 中性リン酸塩水溶液中でカソード分極すると、-0.2 V より卑となるにつれて皮膜の光学的吸収係数が増加するが、再び電位を皮膜生成電位に保持すると元の状態に可逆的に戻る。-0.2 V より卑側でカソード電流が流れることから、 H^+ イオンが皮膜中に侵入して皮膜が部分的に還元され、アノード分極によって再び酸化されることが予想される。



還元電気量の評価より、-0.8 V より卑では皮膜が $TiOOH$ に変質していることが推定された。 TiO_2 皮膜はバンドギャップエネルギーが約 3.1 eV の n 型の半導体であり、可視光領域に吸収帯がないため透明である。水素吸収により皮膜が TiO_2 から $TiOOH$ へ変質すると、バンドギャップ内準位が導入されて可視光領域の吸収係数が増加し、発色皮膜へと変化するエレクトロクロミズム現象が起きていることがわかった。実際に TiO_2 薄膜を作成してこのような実験を行うと、透明膜が黒色に着色する。 TiO_2 は電気的には絶縁性に近いが、水素吸収に伴いギャップ内準位が形成されると電気伝導性が増加することが筆者らの AC レジストメトリーの測定により確かめられている⁶⁾。

チタン電極の自然浸漬電位は 0.5 V 付近である。この電位に対応するアノード酸化皮膜は、組成的には TiO_2 であるがアモルファス構造であり、相対的に多くの水を含む状態である⁷⁾。

3. 実験方法

試料は市販のチタン板（純度 99.5 %、厚さ 0.3 mm）を用いた。表面をエメリー紙、およびアルミナ研磨剤によるバフ研磨で鏡面とした。その後、アセトン中で超音波洗浄を行い、電極面積約 20 mm² を残してシリコンシーラントで被覆した。溶液は pH 8.4

ホウ酸塩水溶液、および pH9.9 炭酸塩水溶液を用いた。溶液は実験前に 84.6 ks 以上 N_2 ガスでバブリングを行い、溶存酸素を除いた。また、電気化学セル中でも N_2 ガスによるバブリングを行った。電気化学セルはパイレックスガラス製、対極は円筒状の白金黒、参照電極には銀/塩化銀電極を用いた。なお、本報告中の電位は、pH 補正された標準水素電極照合 V vs. R.H.E. (Reversible Hydrogen Electrode in the same solution) が用いられている。実験温度は 298 K に保たれた。電気化学測定には定電位分極装置 (自作)、デジタルボルトメータ (Advantest 社製 TR6846 型)、インピーダンス測定には周波数応答特性解析装置 FRA (NF 回路設計社製 S-5720B 型) を用いた。これらの装置は GPIB インターフェイスによりコンピュータ (日本電気社製 PC9801M2 型) に接続され、制御およびデータ収集が行われた。

4. 結果および考察

4.1 チタン電極の分極特性

図 3 に、pH8.4 ホウ酸塩水溶液水溶液中におけるチタン電極の分極特性を示す。1-3 回目の電位走査では -0.5 V から 3 V の間で、4-6 回目は -0.5 V から 6 V の間で、7-9 回目は -0.5 V から 3 V の間で行われた。1 回目の貴方向への電位走査では、0.5 V 付近より不動態皮膜の成長によるアノード電流がみられる。しかし、2-3 回目の走査においては、既に皮膜が生成した後なので、アノード電流は大きくない。4-6 回目および 7-9 回目の走査では、アノード分極範囲を拡大しているため、不動態皮膜がさらに成長するためアノード電流がみられる。カソード方向への電位走査においては、0.5 V 付近よりカソード電流が観察される。この電流は、電位走査範囲をアノード側に拡大して不動態皮膜が厚くなるにつれて大きくなり、6 V 以上でアノード酸化した場合は 0 V 付近にピークを示すようになる。また -0.2 V よりカソード側でみられる水素発生電流は、アノード酸化電位が高くなるにつれて増加している。これは、高い電位で皮膜を生成した場合に不動態皮膜が高電場による結晶化を引き起こし、表面の粗度が増加して実効表面積が増加するためである。電極表面で発生した水素の一部は皮膜に吸収され、これがアノード方向への電位走査時に放出・酸化されることによりアノード電流が観察される。

図 4 に、pH 9.9 炭酸塩水溶液水溶液中におけるチタン電極の分極特性を示す。基本的な挙動は pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中の場合と同じだが、pH が高くなることによりアノード反応、カソード反応とも電流が減少している。

4.2 チタン電極のインピーダンス特性の経時変化

アノード分極により生成した酸化皮膜を低い電位においた時の皮膜の電子的性質の変化を調べるために、2 V および 6 V で 3.6 ks アノード分極して酸化皮膜を生成した後、0.5 V、0.0 V、-0.5 V に電位を下げて 32 h 保持し、各時間毎に電気容量と電位との関係を調べた。インピーダンスは 10 Hz で測定し、電気容量の逆数 C^{-1} と電位の関係としてまとめた。この条件で測定される容量は、逆バイアス条件で酸化皮膜内に形成される空

間電荷層容量となる。また容量の逆数 C^{-1} は、空間電荷層の厚さが反映したものとなる ($C^{-1} = d_{sc} / \epsilon_0 \epsilon$)。

図5には pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で 6 V で生成した皮膜の結果を示す。この生成電位では、皮膜はアナターゼ型の結晶構造をもつ。皮膜生成後に電位を 0.5 V に下げた場合、測定電位が 0.8 V 以上の領域で C^{-1} が時間とともに徐々に減少する。電位を 0 V まで下げた場合の減少速度はさらに大きい。 C^{-1} が時間とともに減少することから、電極電位を下げるにより空間電荷層が薄くなっていることが示唆される。この原因として、皮膜内の欠陥密度が増加して空間電荷密度が増加しているか、あるいは皮膜に表面準位が形成されて電位分布が変化している可能性が考えられる。

電位を -0.5 V に下げた場合、皮膜上で水素発生反応が起き、皮膜に水素が吸収されることによりバンドギャップ内準位が導入され、皮膜の電気伝導性が増加して電子的なバリア性が低下する。図より、 C^{-1} は 1 h 程度で大きく減少し、電位依存性も小さくなっている。またその後は徐々に増加する傾向を示す。このことから、1 h 程度で不働態皮膜の全体に水素が吸収され、電極電位に依存する空間電荷層がほぼ消失すると考えられる。また、皮膜組成が TiO_2 から $TiOOH$ に変化する影響もあろう。なお、測定電位が 3 V 付近での C^{-1} の低下が大きいのは、これはインピーダンス測定のために電位を 3 V まで上げたときに皮膜から放出される水素が酸化されることによる電流の影響である。

図6に 2 V で生成した酸化皮膜の結果を示す。この電位で生成した皮膜はアモルファス構造である。0.5 V と 0.0 V に電位を保持した場合、 C^{-1} は時間とともに減少しているが、-0.5 V 以下では C^{-1} は増加しており、前述したような皮膜組成の変化が起きていると思われる。

図7および図8に、pH 9.9 炭酸塩水溶液中の結果を示す。基本的な応答はホウ酸塩水溶液の場合と同様だが、電位を下げたときの C^{-1} の変化速度は相対的に大きい。この原因は不明だが、炭酸塩水溶液中では皮膜の厚さや性質が異なるか、または pH 8.4 ホウ酸塩水溶液と比較して水素発生反応機構に差異のあることが考えられる。

上に見たように、電極電位を 0.5 V 以下に下げた場合に皮膜組成・構造の変化が起これると思われる。この変質は、図3および図4に示した 0.5 V 以下で見られるカソード電流と関連している可能性がある。この電流の成因を調べるため、次のような操作を行った。pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中において、図4と同様の電位走査を -0.5 V と 6 V の間で 3 回行った後、4 回目のカソード方向への走査の間にいったん分極を切り、溶液を交換するとともに N_2 ガス雰囲気中に試料を曝した後、再び電位走査を再開した。図9に示した分極特性の結果より、アノード酸化後気相中に試料表面を暴露したにもかかわらず 0 V 付近のカソード電流ピークはほとんど影響を受けていない。この結果より、0.5 V 以下のカソード電流は表面吸着種の還元ではなく、皮膜組成の還元によるものであると推定される。事実、カソード電流ピークの電気量は、単電荷のイオンが表面に吸着していると仮定した場合よりも 10 倍以上も大きい。この後、電位走査を -0.5 V から 2 V の間に狭めて行くと、カソード電流は見られなかった。すなわち、皮膜の還元された部分は、6 V 程度の高い電位でアノード酸化することにより皮膜表面付近に生成される、高価数の

酸化物（例えば、 Ti^{5+} など）である可能性がある。

図10に、6 V、3.6 ks アノード酸化して生成した皮膜について測定された Mott-Schottky プロットを示す。1回目の測定は、アノード酸化電位から直接測定電位を下げで行い、2回目の測定は3 V 以下で行った。また3回目の測定は、電位を再び6 V まで上げて60 s 維持した後に行った。これらの結果より、電位を6 V 以上に保持した後では、 $C^2-\phi$ の関係が平行移動していることがわかる。この結果は、皮膜のドナー密度は変わらないものの、皮膜表面に表面準位が生成し、その部分に電位が印加されていることを示唆している。電気容量の値より、カソード還元された後の空間電荷層の厚さは10 % 程度減少している。

以上のように、6 V 以上でアノード生成した不働態皮膜を0.5 V 以下の電位に置くと、皮膜表面の一部が還元を受け、組成が変化すると思われる。しかし、この還元は短時間に起こるものであり、図5～8に示したような長時間にわたる皮膜の変質とは異なる。現在のところ、この変質の内容は不明である。チタンの自然浸漬電位は0.5 V 付近となるが、この電位では TiO_2 は熱力学的に安定である。しかし TiO_2 表面の一部が水和されるような可能性はあるかもしれない。このような変質は、短時間では皮膜のごく表面のみで起こるが、時間とともに、また電位をカソード側にするほど、変質がより内部にまで進行して行くと思われる。またその速度は、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中よりもpH 9.9 炭酸塩水溶液中の方が大きい。この様子を図11に示した。また電位と皮膜組成との関係を図12にまとめた。

5. 結 論

本研究の結果より、チタン電極の自然浸漬電位0.5 V 付近では、チタン表面の酸化物皮膜は徐々に変質して行くことが示唆された。しかし、皮膜の変質の内容、チタンの腐食速度や再不働態化に対する影響など、不明の点が多い。また、pH 9.9 炭酸塩水溶液中における不働態皮膜の組成や構造、不働態皮膜の変質速度がpH 8.4 ホウ酸塩水溶液中よりもpH 9.9 炭酸塩水溶液中の方で大きい理由等に関しても、今後の検討課題である。

参考文献

- 1) T. Ohtsuka, M. Masuda, and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 787 (1985)
- 2) T. Ohtsuka, M. Masuda, and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2406 (1987)
- 3) T. Ohtsuka, J. Guo, and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2473 (1986)
- 4) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男, 第33回腐食防食討論会予稿集 (1996那覇) p.332
- 5) 安住和久, 瀬尾眞浩, 電気化学および工業物理化学 (印刷中)
- 6) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男, 腐食防食95講演予稿集 (1995東京) p.355
- 7) T. Shibata and Y. -C. Zhu, *Corrosion Science*, **37**, 253 (1995)

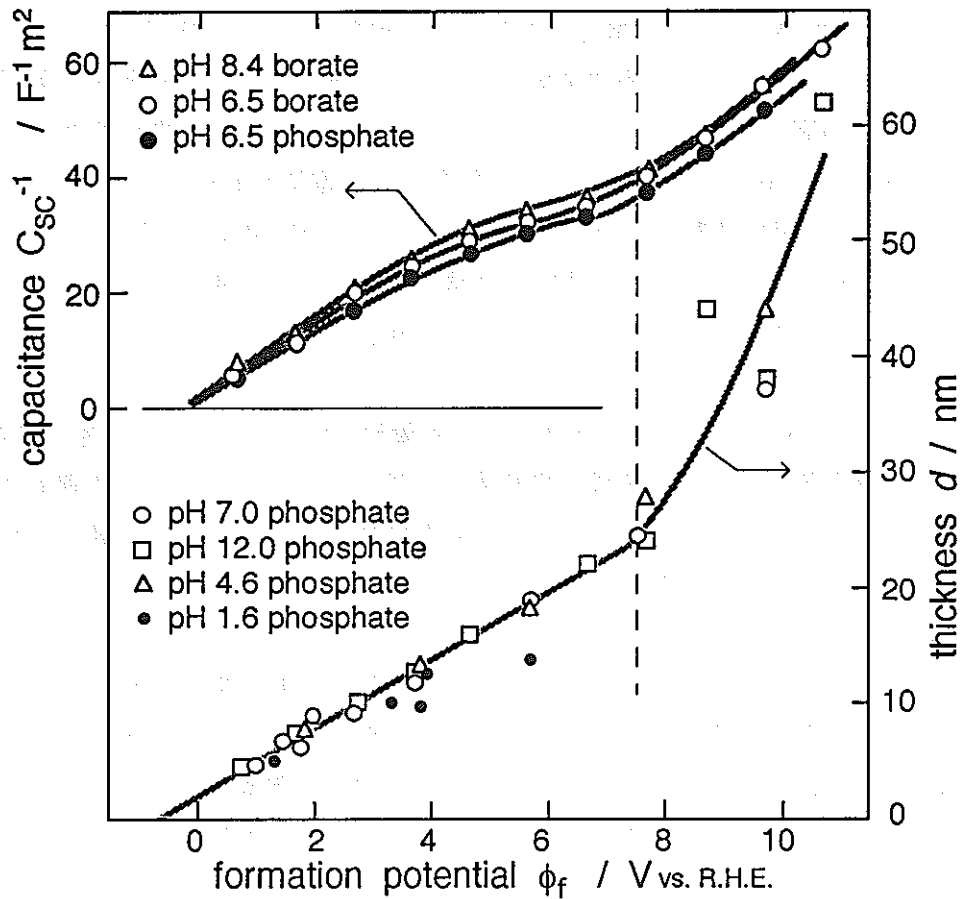


図1 チタンのアノード酸化皮膜について測定された、空間電荷層の電気容量の逆数 C_{sc}^{-1} 、および皮膜厚さ d の、皮膜生成電位 ϕ_f と溶液の種類に対する依存性。

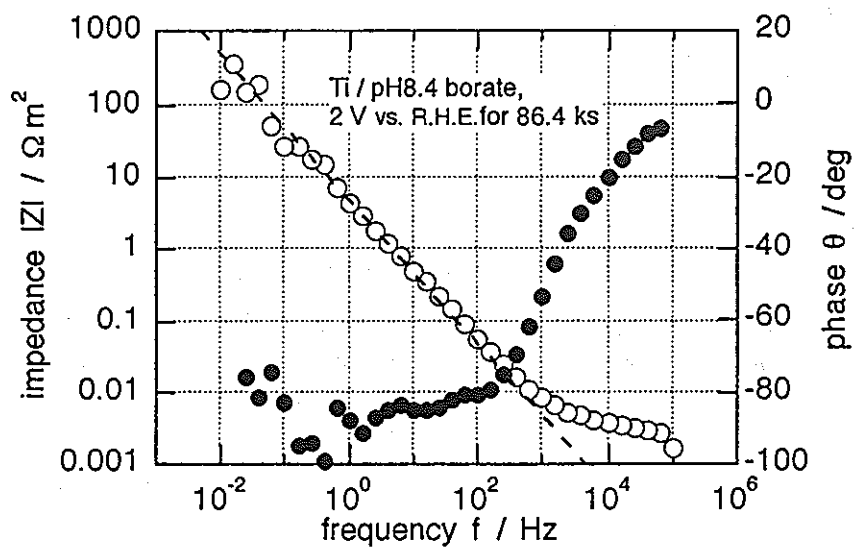


図2 pH8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定されたチタン酸化皮膜の Bode ダイアグラム。アノード酸化皮膜は 2 V で 86.4 ks 定電位分極することにより生成された。

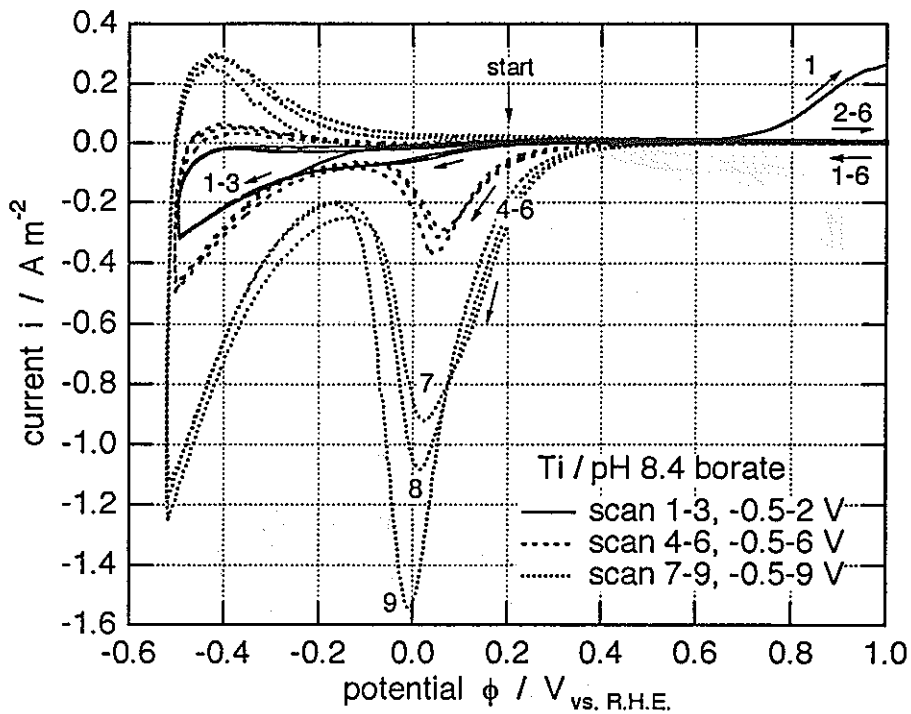
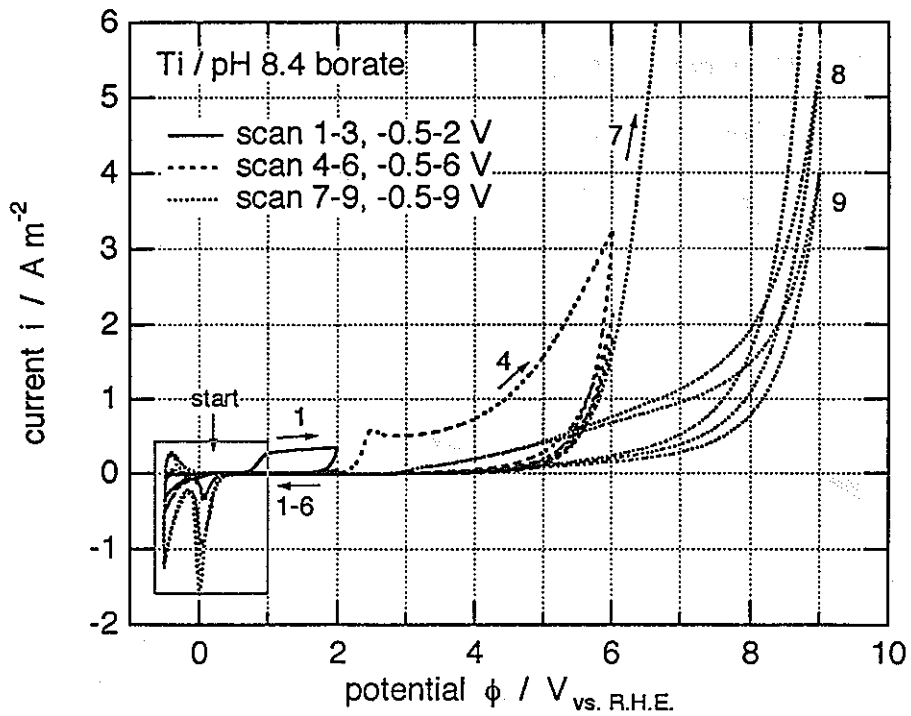


図3 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタン電極の動電位分極特性。電位走査速度は 10 mV s^{-1} 、電位走査範囲は、1～3回目：-0.5 V～2.0 V、4～6回目：-0.5 V～6.0 V、7～9回目：-0.5 V～9.0 Vであった。

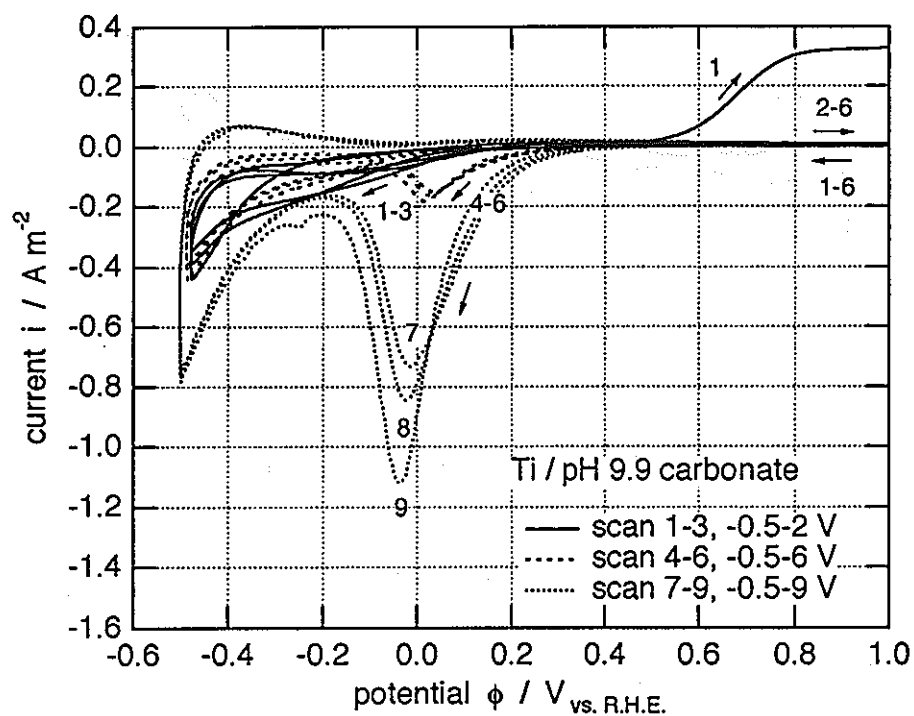
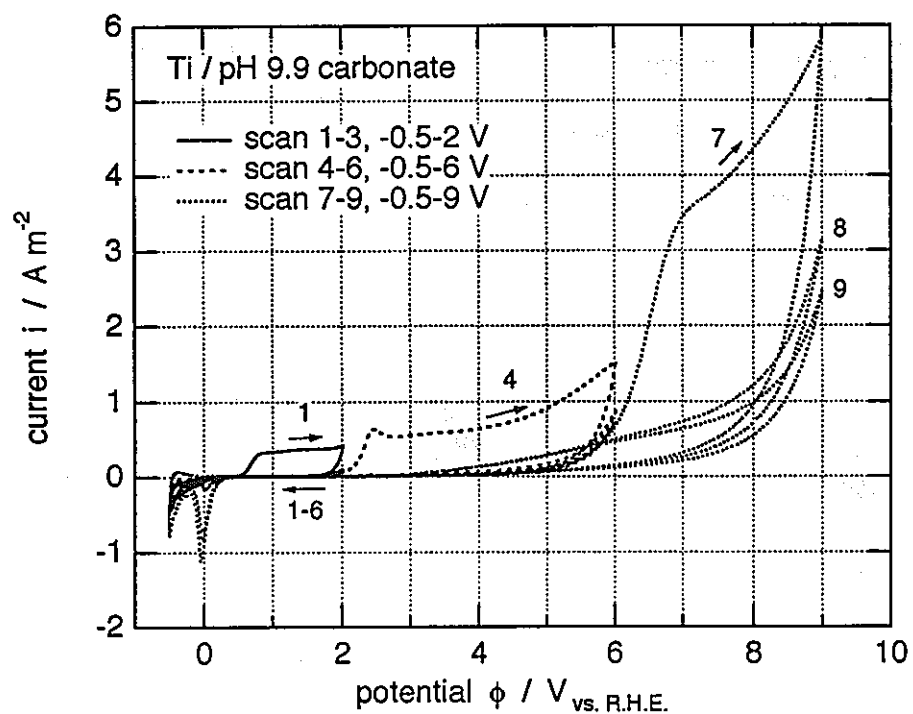


図4 pH 9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタン電極の動電位分極特性。電位走査速度は 10 mV s^{-1} 、電位走査範囲は、1～3回目：-0.5 V～2.0 V、4～6回目：-0.5 V～6.0 V、7～9回目：-0.5 V～9.0 Vであった。

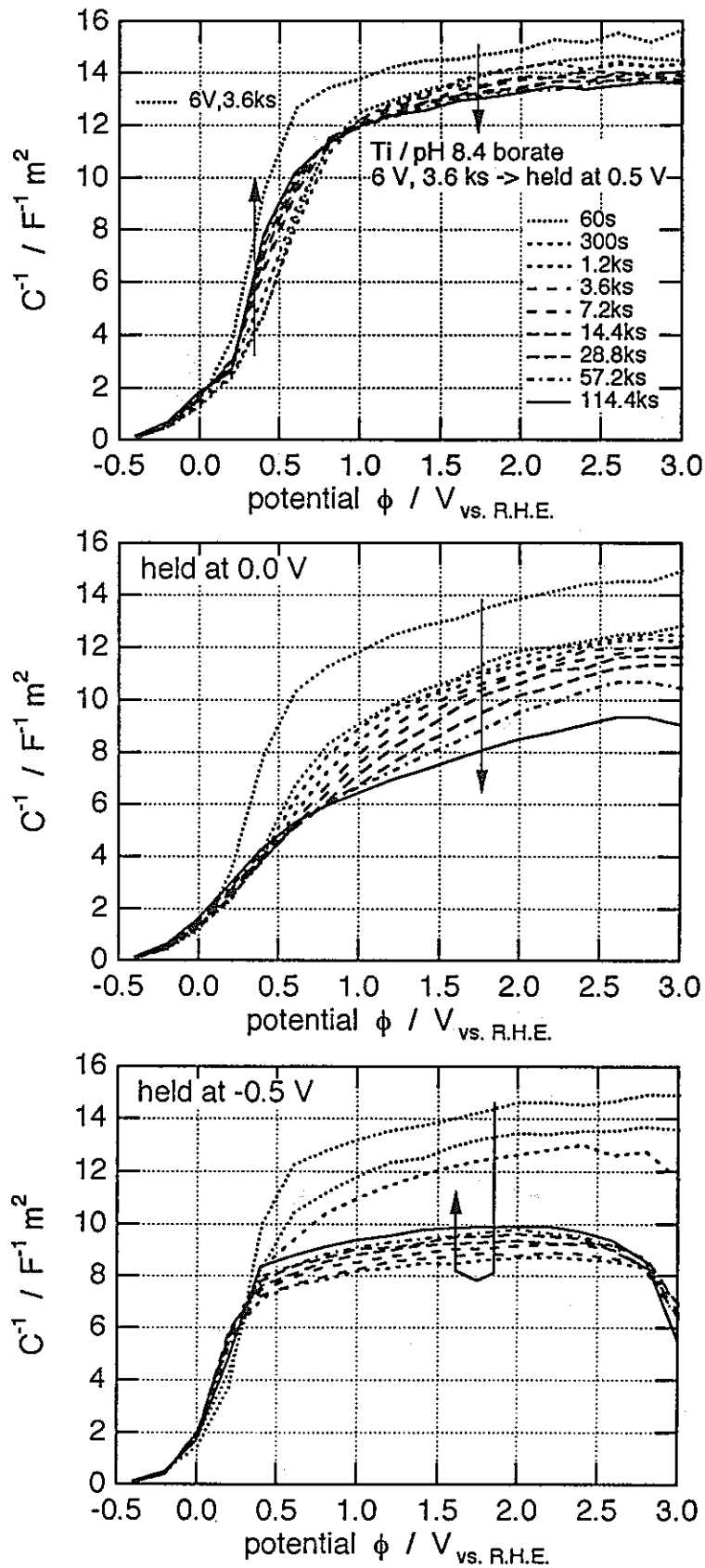


図5 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。6 V で 3.6 ks 分極して酸化皮膜が生成された後、電極電位を (a) 0.5 V、(b) 0.0 V、(c) -0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV (実効値) の条件で測定された。

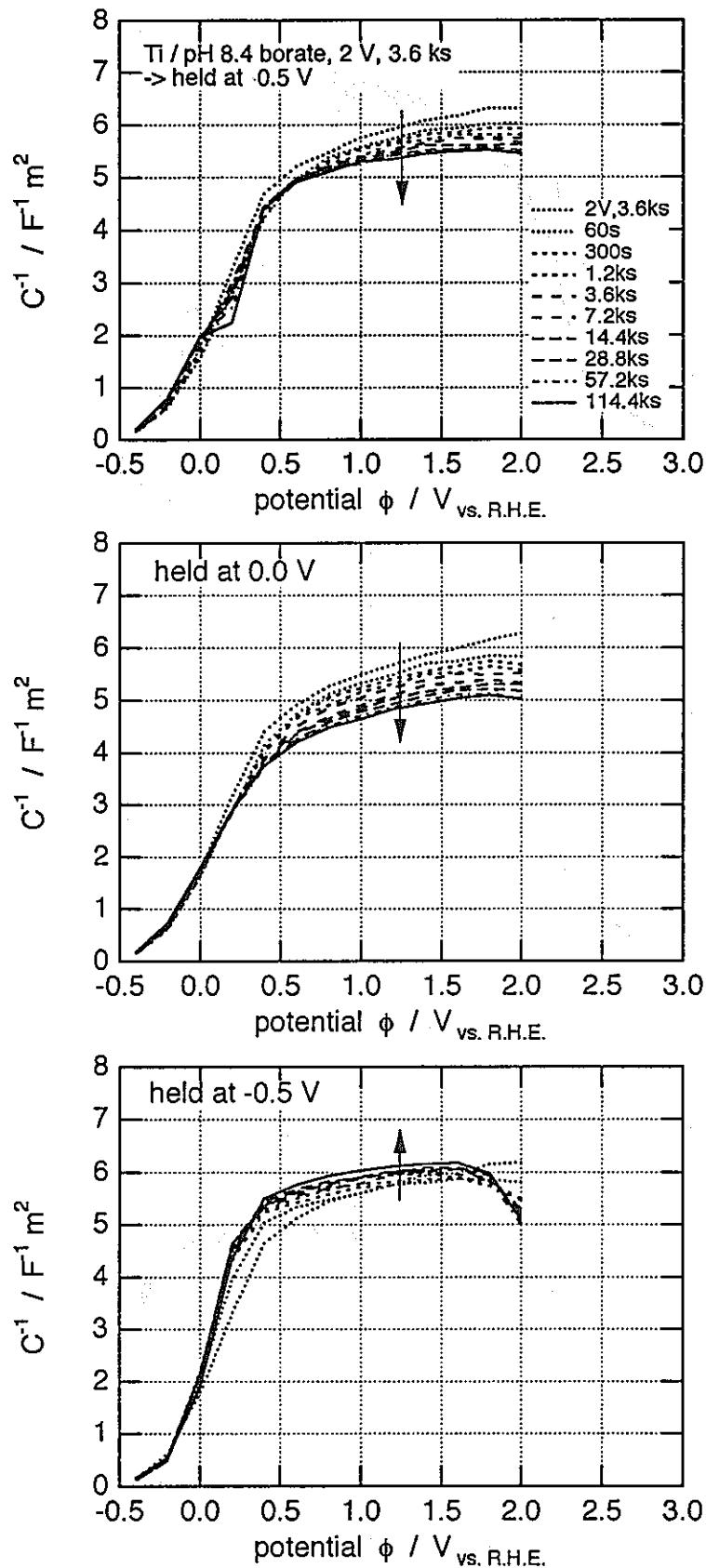


図6 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。2 V で 3.6 ks 分極して酸化皮膜が生成された後、電極電位を (a) 0.5 V、(b) 0.0 V、(c) -0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV (実効値) の条件で測定された。

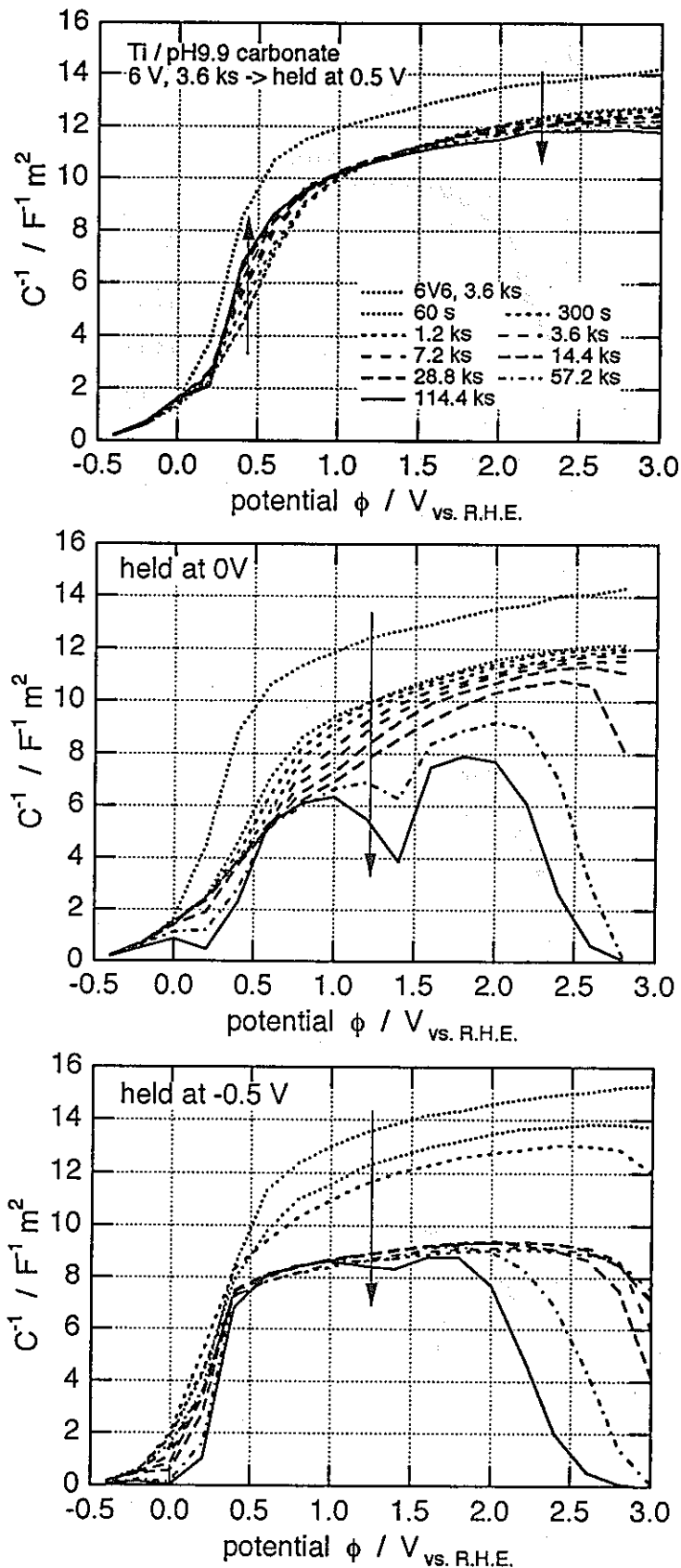


図7 pH 9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。6 V で 3.6 ks 分極して酸化皮膜が生成された後、電極電位を (a) 0.5 V、(b) 0.0 V、(c) -0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV (実効値) の条件で測定された。

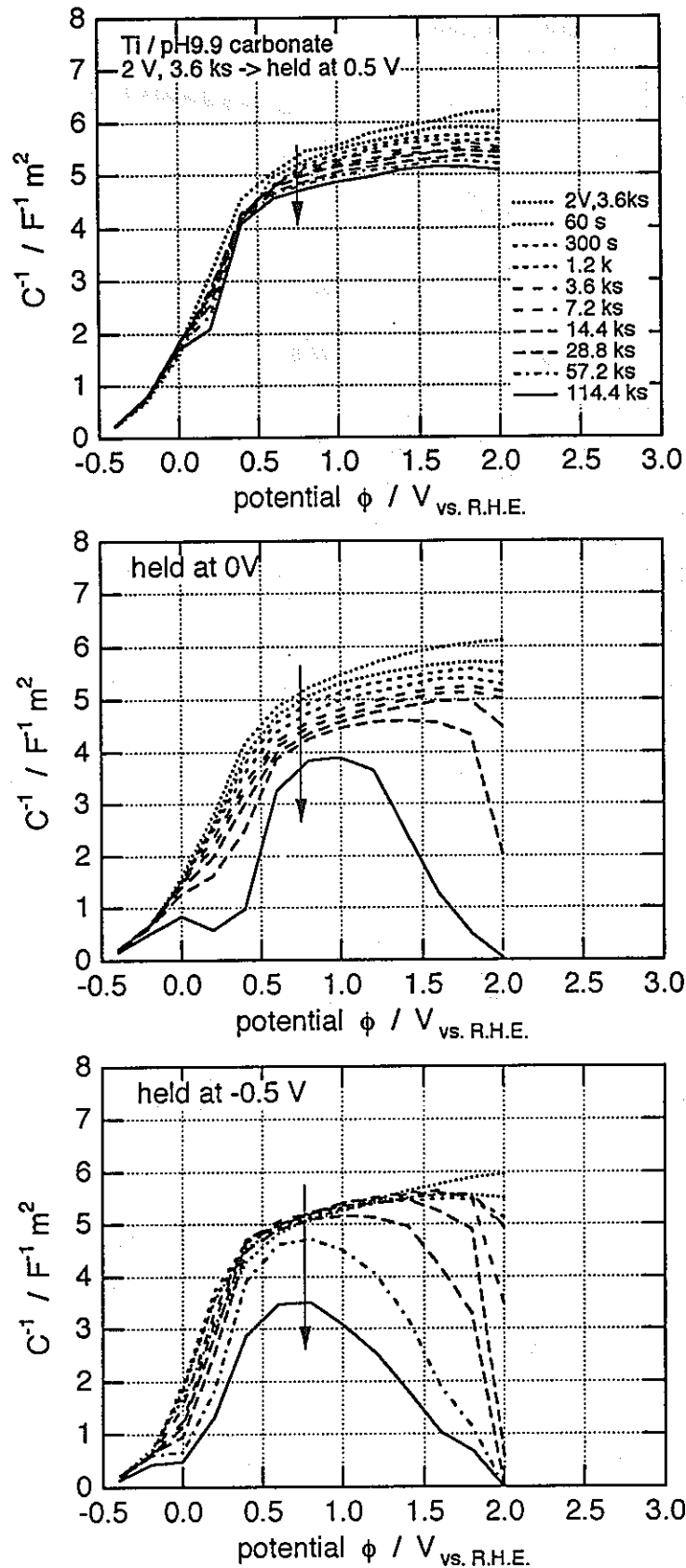


図8 pH9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。2 V で 3.6 ks 分極して酸化皮膜が生成された後、電極電位を (a) 0.5 V、(b) 0.0 V、(c) -0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV (実効値) の条件で測定された。

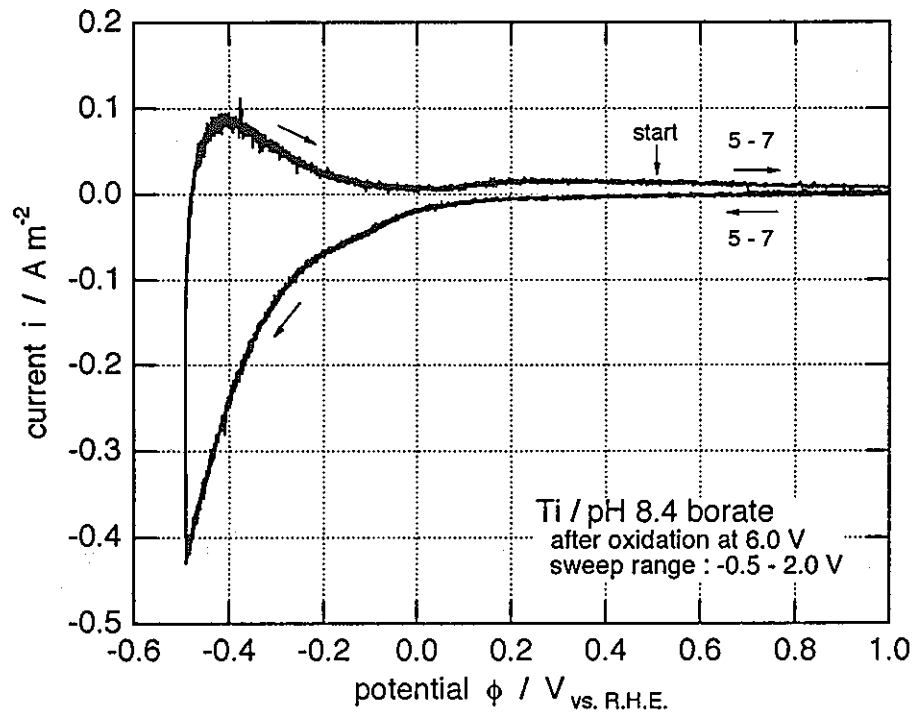
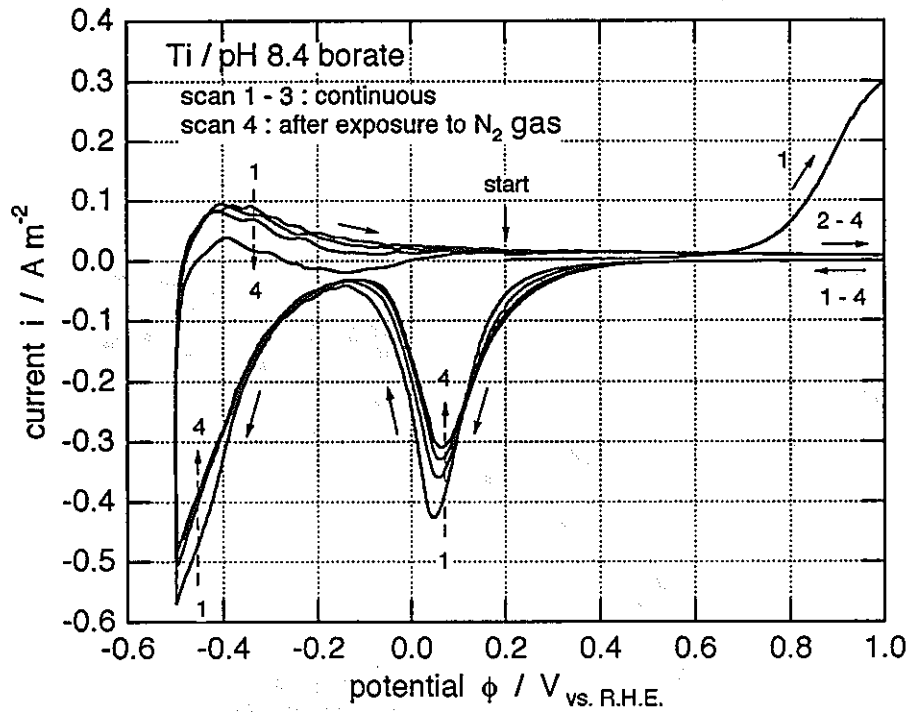


図9 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタン電極の動電位分極特性。電位走査速度は 10 mV s^{-1} 、1-4 回目の電位走査範囲は $-0.5 \text{ V} \sim 6.0 \text{ V}$ で、4 回目の走査中にいったん分極を切り電極を N_2 ガス中に暴露した。また、5~7 回目の電位走査範囲は $-0.5 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$ であった。

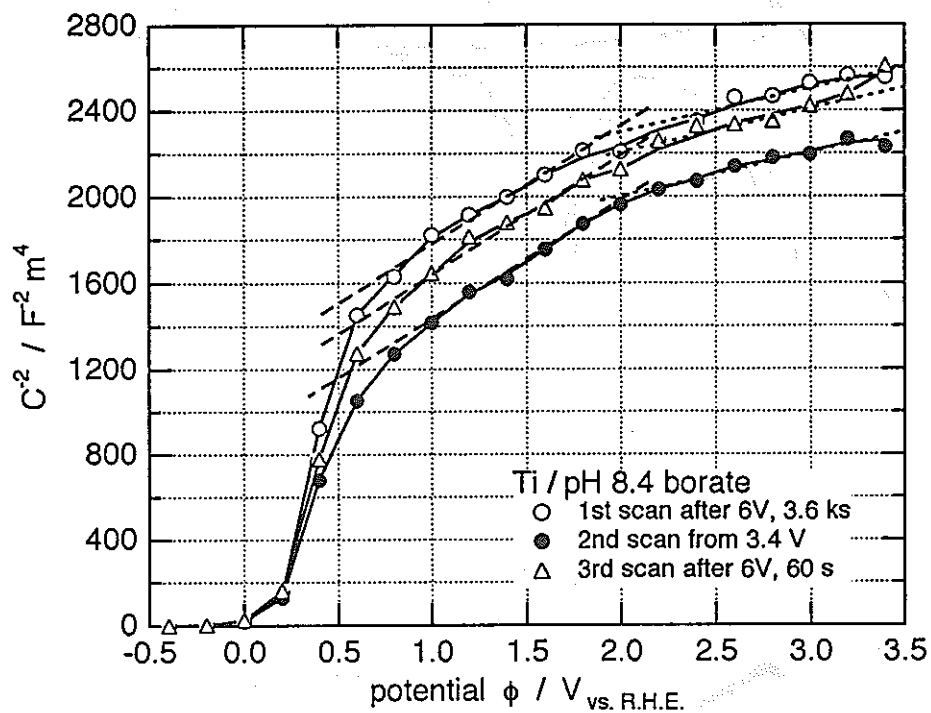


図10 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で測定された、チタンアノード酸化皮膜の Mott-Schottky プロット。チタン電極は 6 V で 3.6 ks 定電位アノード分極により生成され、この後インピーダンスが電極電位の関数として測定された (1st)。次に電位が 3.4 V 以下の領域でインピーダンスが測定された (2nd)。最後に、電極を再び 6 V で 60 s 分極した後、インピーダンスが測定された (3rd)。測定周波数は 10 Hz であった。

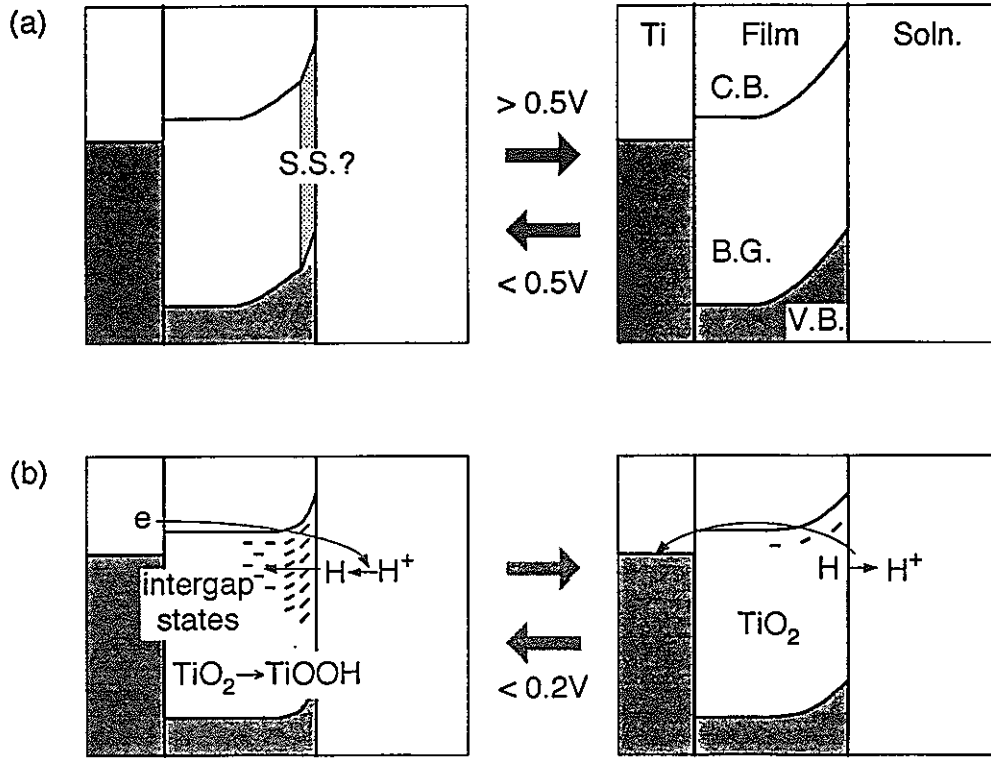


図11 電極電位を変えたときのチタンのアノード酸化皮膜の変質。

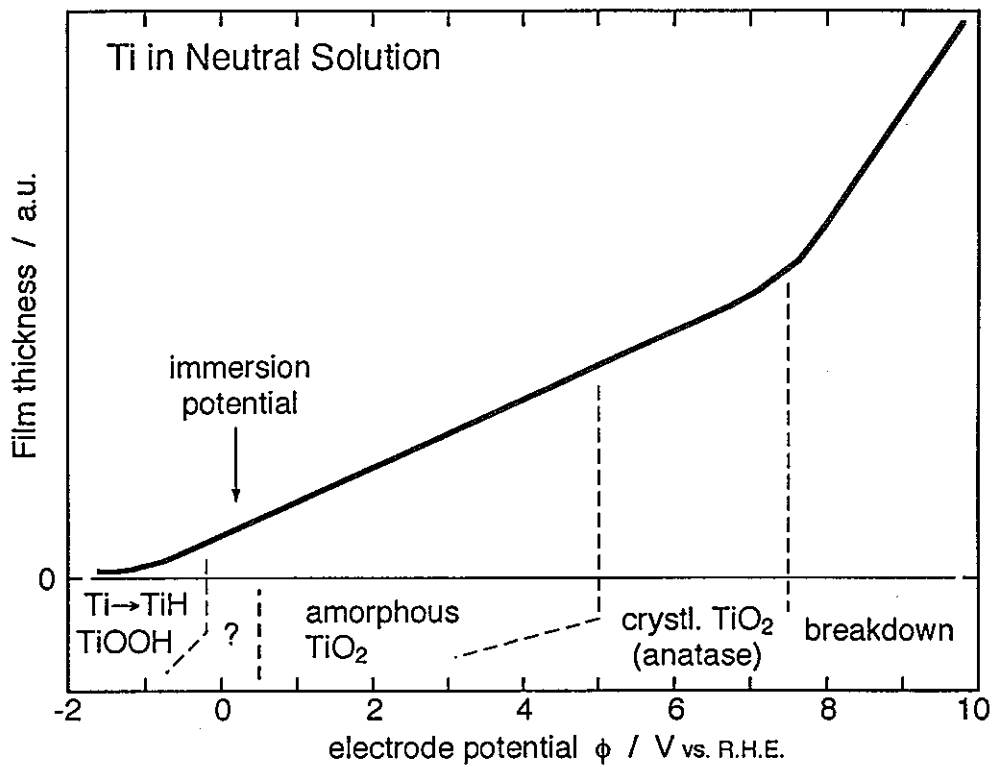


図12 チタンのアノード酸化皮膜の厚さ、組成、構造の電位に対する依存性。

圧縮ベントナイトおよび炭酸塩／塩化物溶液中での炭素鋼の腐食挙動

東京工業大学 工学部

水流 徹, 西方 篤, 野田和彦, 戸部洋司

1. 従来の研究経過と本研究の目的

平成5年度, 6年度の研究では, 非圧縮ベントナイト／水溶液系での酸素の拡散速度, 腐食状態におけるインピーダンス特性を調べた。また, チタンおよびテフロン製の容器に炭素鋼試料とベントナイトを詰め, 水溶液を浸潤した場合に測定されるインピーダンス特性が異なることから, 圧縮ベントナイト中の炭素鋼の腐食のインピーダンス特性を調べるには容器内に参照電極を設置するか, 同一試料を2枚埋め込んだ2電極法により測定する必要があること, しかしながら, 腐食速度の推定にはいずれのセルであっても可能であることが明らかになった。

本年度の研究では, (1) 炭酸塩／塩化物水溶液中およびこれらの溶液でスラリー状にしたベントナイト中での腐食特性を調べ, 腐食速度および不働態の安定性について検討すること, (2) 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食のインピーダンス特性を空気飽和および脱気状態で測定することにより, 腐食特性に及ぼす圧縮ベントナイト, 酸素, 腐食生成物形成の影響について検討する。

2. 炭酸塩／塩化物溶液中での炭素鋼の腐食特性

これまでの研究では, スラリー状のベントナイト中における炭素鋼の腐食特性を Na_2SO_4 水溶液を用いて実験してきた。しかしながら, 実環境では多量の炭酸塩および塩化物を含む水溶液であることが想定されている。そこで, これらの溶液中での分極曲線を測定した。

2-1. 実験方法

炭素鋼試料: 動燃より供試された板状の炭素鋼 (JIS G3106 SM41B; 0.12%C-0.15%Si-0.65%Mn鋼) で, エメリー紙により2000番まで研磨し, アセトン脱脂後, 約 1cm^2 を電極面とし, 残りをテープにより被覆した。

ベントナイトおよび溶液: 動燃より供試されたベントナイト (クニゲル V 1) に 0.25kmol/m^3 の Na_2SO_4 , NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 水溶液を35wt%の割合でそれぞれ混合し, スラリー状のものを電極上に約6mmの厚さにのせ, Pt板の対極および参照極用のルギン管を挿入した。混合した状態でのpHは測定できなかったが, 蒸留水を加えて測定した目安のpHは, Na_2SO_4 ; 8.2, NaHCO_3 ; 10, Na_2CO_3 ; 9であった。参照電極は飽和 $\text{KCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ 電極 (以下SSEと表記) で, 本報告中の電位は全てこの電極を基準に表示した。

分極曲線、インピーダンス測定：電極，ベントナイトを設置し，浸漬電位が安定する約15分後に測定をはじめた。アノード分極曲線は1mV/sの電位走査速度で，カソード分極曲線は20mV/2minの電位ステップ法によりそれぞれ自然浸漬電位から測定した。交流インピーダンスの測定は，ポテンショスタットに周波数応答解析装置(FRA)を接続する方法で，印加交流電圧10mV，測定周波数範囲10kHz～1mHz，測定間隔は5点/decadeである。

2-2. 結果と考察

2-2-1. アノード，カソード分極曲線

ベントナイトを混合しない水溶液での分極曲線を図1に，ベントナイトと混合した状態(35wt%)での分極曲線を図2に示す。いずれの場合も Na_2CO_3 溶液では広い電位範囲で不働態化し，不働態保持電流も溶液中で約 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，ベントナイト・スラリー中で約 $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とかなり小さい。一方， NaCl ， Na_2SO_4 溶液中ではともに不働態化せず活性溶解が継続する。これらおよび NaHCO_3 溶液とベントナイトとのスラリーでは，活性溶解の後 $10\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$ で電流が低下しはじめるが，不働態というよりも溶解した Fe^{2+} の拡散律速によって電流の増加が抑えられていると考えられる。さらに，これらの溶液では腐食電位が水素発生電位に近く，カソード分極曲線に明瞭な酸素の拡散限界電流は現れていない。

2-2-2. 腐食電位でのインピーダンス特性

ベントナイトと Na_2SO_4 ， NaCl ， Na_2CO_3 水溶液の混合したスラリー中で10日間経過した後測定されたインピーダンスのボード線図を図3に示す。 Na_2CO_3 溶液の場合には，中性溶液中の鉄などと同様にほぼ完全な不働態に対応するインピーダンス特性であり，前節の分極曲線の結果と一致する。図から計算される静電容量は約 $100\mu\text{F}/\text{cm}^2$ で，やや大きめであるが電気二重層容量であるといえる。

一方， Na_2SO_4 ， NaCl 溶液では，腐食電位はスラリーに浸漬後2,3日で約10mVの低下があるものの，その後ほとんど変化せず，約-0.74Vと一定である。低周波数でのインピーダンスは $10\sim 20\text{k}\Omega\text{cm}^2$ でかなり大きく，腐食速度はそれほど大きくない。時間の経過に伴う腐食速度の低下(低周波数でのインピーダンスの増加)は，腐食電位の変化から考えて，不働態化の結果ではなく，カソード反応種である酸素の供給の低下に伴う腐食速度の低下によるもので，炭素鋼はほぼ活性な状態を維持していると考えられる。

2-3. まとめ

以上の結果は，ベントナイトと Na_2SO_4 ， NaCl などの水溶液を混合した状態では炭素鋼は容易には自己不働態化しない可能性を示しており，酸化剤である酸素，水素イオンあるいは他の酸化剤の供給が続けば高いレベルでの腐食が進行する可能性があるといえる。

3. 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食のインピーダンス特性

前年度（平成6年度）おこなった圧縮ベントナイト中での腐食のインピーダンス測定では、セルのチタン容器を経由するインピーダンスが高周波数で測定され、インピーダンス測定結果の解釈が紛らわしくなることが示された。しかしながら、同一試料を用いる2電極法あるいは参照電極をチタン容器に挿入する3電極法によれば、正確なインピーダンス特性が測定できること、また、腐食速度だけならば低周波数のインピーダンスからほぼ問題なく推定できることが示された。今回の実験では、圧縮ベントナイトに Na_2SO_4 溶液、 NaHCO_3 と Na_2CO_3 の混合溶液に NaCl を添加した溶液を浸潤させた状態における腐食のインピーダンス特性および分極特性について検討した。

3-1. 実験方法

炭素鋼試料およびセル：動燃より供試されたリング状の炭素鋼（JIS G3106 SM41B; 0.12%C-0.15%Si-0.65%Mn鋼）で、エメリー紙により1000番まで研磨し、アセトン脱脂後、図4に示すチタン製容器にベントナイトともに入れた。また、セル内に塩化したAg線を参照電極として、Pt対極ともに入れた場合のセルの構成の模式図を図5に示す。参照電極の電位は、塩化物イオンが含まれる場合には安定しており、実験の前後に飽和KCl/AgCl/Ag電極（SSE）により校正した。

ベントナイトおよび溶液：ベントナイトは動燃より供試されたクニゲルV1で、セル内に乾燥密度が 1.2 または 1.8g/cm^3 になるように圧縮した。溶液は 0.25 kmol/m^3 Na_2SO_4 溶液、 0.1 kmol/m^3 の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合しpHを調整したもの（但し、pH 13については NaOH を添加して調整）およびこれらに NaCl を添加した溶液を使用した。溶液の浸潤は、チタン容器を溶液に半分まで浸漬し、片面からのみ溶液が侵入することによりできるだけ気泡が圧縮ベントナイト中に残らないようにした。

脱気条件の測定は、セルを真空デシケータに入れ真空、アルゴンガスの置換を3回おこなった後、 N_2 ガスで脱気した溶液を浸潤させた。7日間以上溶液の脱気を続けた後実験に供した。

測定手順：前節で述べたものと同様であるが、分極曲線の測定については溶液抵抗によるオーム降下を補正した。定電流アノード分極時の電位の経時変化から電極表面の Fe^{2+} 濃度を推定し、 Fe^{2+} の大まかな拡散係数とその温度依存性を計算した。

3-2. 結果と考察

3-2-1. 圧縮ベントナイト中での腐食電位の経時変化

圧縮率の異なるベントナイトに 0.25 kmol/m^3 Na_2SO_4 溶液を浸潤させた場合、溶液の浸透に伴って起こる重量増加から、その速度を求めることができる。圧縮密度が 1.2g/cm^3 では2~3日で約33%の含水率に、圧縮密度 1.8g/cm^3 ではほぼ1週間で約14%の含水率に至り飽和する。これらの含水率は動燃で別に報告されたものと同様

一致する。

圧縮密度が 1.2g/cm^3 と 1.8g/cm^3 のベントナイトについて、脱気していない状態で腐食電位の経時変化を図6に示す。いずれの圧縮密度でもほぼ2週間で一定となり、 -0.74V 前後の活性域の腐食電位となる。

浸潤する溶液を 0.25 kmol/m^3 NaCl に代えた場合の腐食電位の変化を図7に示す。空気飽和の条件と脱気条件でほぼ同様な電位の変化であり、いずれも $-0.76\sim -0.78\text{V}$ の活性域にある。

3-2-2. アノード分極曲線と不働態化

2-2-1 で 0.25 kmol/m^3 の Na_2SO_4 、NaCl、 NaHCO_3 水溶液およびこれらとベントナイトとのスラリー中では不働態化しないことを述べたが、 0.1 kmol/m^3 の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合し pH を調整した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤し、14日後に測定したアノード分極曲線を図8に示す。pH 11.3 までは不働態化しないが、pH 13.5 では不働態化しているのがわかる。さらに、ベントナイトを pH 11.3 の溶液でスラリー状にした場合には pH 13.5 の場合と同様に不働態化しており、不働態化現象がベントナイトの圧縮状態と pH に影響されるという興味深い結果となった。この現象は、電極表面に強く固着した固体の下には不働態皮膜の生成が起こりにくいこと、少なくとも皮膜の初期形成が固相/固相の反応ではなく、溶解・沈殿過程によること等を示唆しているといえる。

0.1 kmol/m^3 の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合し pH を調整したものに NaCl を 0.02 kmol/m^3 になるように添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤し、14日後に測定したアノード分極曲線を図9に示す。この範囲で pH が異なっても不働態化は起こっていないのがわかる。また、長時間アノード分極後の試料表面は荒れているものの、典型的な孔食は観察されなかった。

なお、これらの分極曲線はベントナイトによる溶液抵抗のオーム降下の補正をおこなったものである。

3-2-3. インピーダンス特性と腐食速度

0.25 kmol/m^3 の Na_2SO_4 を浸潤した圧縮ベントナイト中で2電極法で測定した炭素鋼の腐食のインピーダンス特性の経時変化を図10に示す。中程度の周波数域 ($10\sim 500\text{Hz}$) に位相差の変化が見られるが、基本的には前年度の報告と同様な挙動である。測定の最低周波数 (1mHz) でも位相差が0度に収束していないが、位相差の減少の傾向は確認できるので、 1mHz におけるインピーダンスの数倍前後の値に収束するものと考えられる。ここでは取りあえず 1mHz におけるインピーダンスで比較すると、時間の経過とともにインピーダンスの低下が起こり、腐食速度が減少し続けていることがわかる。図11は、圧縮密度が 1.2g/cm^3 と 1.8g/cm^3 の場合の分極抵抗の逆数 (腐食速度に対応) の時間的な変化をプロットしたものである。計測した期間が短く、完全に一定値とはなっていないが、圧縮密度が高い場合であってもほぼ30日で一定値に近づくものと思われる。

図12は、 0.1 kmol/m^3 の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合し pHを調整したものに NaCl を 0.02 kmol/m^3 になるように添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤した場合のインピーダンス特性を複素平面図にプロットしたものである。pHの上昇で半円の直径、すなわち分極抵抗が大きくなっているのがわかる。図9の分極曲線からは、腐食速度の違いははっきりわからないが、インピーダンス測定からは pHによって腐食速度がかなり大きく影響を受けることがわかる。

3-2-4. 溶存酸素、pH、温度の影響

溶存酸素の影響については、腐食電位の経時変化にほとんど影響を与えないことを 3-2-1 と図6で示した。図13は 0.25 kmol/m^3 NaCl 溶液を浸潤した場合の腐食速度（分極抵抗の逆数）の経時変化を示したものである。脱気条件では、初期からかなり低い腐食速度を示すが、脱気しない場合には30日まで腐食速度の低下が見られ、脱気条件での腐食速度に近づく。この腐食速度の減少は最終的には酸素の拡散速度によって規定されるはずであり、酸素の拡散速度が極めて遅いことを考慮すると脱気したものの腐食速度にかなり近くなるものと思われる。いずれにしても、今回の実験条件では不働態化していないため、カソード反応が水の分解による水素発生まで腐食速度が低下するといえる。

pHの影響についても前節までに示したが、図12で見られたように pHの上昇はかなり大幅な腐食速度の低下をもたらす。また、図1、2で見られたように pHがかなり高くなれば不働態化が起りやすくなるため、腐食速度は2桁程度低下するといえる（2-2-2、図3）。

温度の影響については、 0.1 kmol/m^3 の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合し pHを調整したものに NaCl を 0.02 kmol/m^3 になるように添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤した場合のインピーダンス特性を図14に示す。インピーダンス特性の概要は温度によってほとんど変わらないが、半円の直径は温度上昇で小さくなり、すなわち腐食速度がかなり大きくなるのがわかる。各温度における腐食電位、溶液抵抗、分極抵抗の逆数、比例定数を 20mV としたときの腐食電流密度および年間腐食量を表1にまとめた。腐食電位はほとんど変化せず、腐食反応機構が変わらないことに対応しているが、腐食速度は 25°C から 80°C で5倍以上になっている。

3-2-5. 圧縮ベントナイト中の Fe^{2+} の拡散

圧縮ベントナイトはかなりの密度であり、溶液中のイオンの拡散に対する障壁となっているはずである。以下では、簡単な実験と計算により、炭素鋼表面から溶けだした鉄イオンの拡散速度について検討した。

定電流密度で鉄のアノード溶解が進行しているとき、その過電圧は電極表面の鉄イオンの濃度に対応するはずであり、反応による鉄イオンの供給と拡散による電極表面からの散逸によって電極表面の鉄イオン濃度が決まる。そこで、定電流印加時の過電圧の経時変化から鉄イオンの表面濃度と拡散速度を計算することができる。

拡散による物質移動が反応を支配しているとき、定電流アノード電解の場合には、拡散に関する Fick の第 2 法則から次の関係式が成り立つ。ただし、ここでは電極表面への吸着は起こらないものとし、初期状態で溶液中には Fe^{2+} は存在しないものとして扱う。

$$\frac{\partial C_{\text{Fe}^{2+}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Fe}^{2+}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{Fe}^{2+}}(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (4-1)$$

$$\text{初期条件 } t = 0 \quad C_{\text{Fe}^{2+}}(x,t) = C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{bulk}} = 0 \quad (4-2)$$

$$\text{境界条件 } x \rightarrow \infty \quad C_{\text{Fe}^{2+}}(x,t) \rightarrow 0 \quad (4-3)$$

$x=0$ では

表面の濃度勾配一定より

$$\frac{i_a}{nF} = - D_{\text{Fe}^{2+}} \left(\frac{\partial C_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4-4)$$

ここで(4-1)式を以上の条件でラプラス変換により求めると(4-5)となる。

$$C_{\text{Fe}^{2+}}(x,t) = \frac{i_a}{2FD_{\text{Fe}^{2+}}} \left\{ 2\sqrt{\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{\text{Fe}^{2+}}t}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Fe}^{2+}}t}}\right) \right\} \quad (4-5)$$

$x=0$ では

$$C_{\text{Fe}^{2+}}(0,t) = \frac{i_a}{F\sqrt{D_{\text{Fe}^{2+}}\pi}} \sqrt{t} \quad (4-6)$$

(4-6)から、電極表面の濃度は時間の平方根に比例して増加することがわかる。

一方、Nernst の式を使って電位を表面の鉄イオンの濃度に変換することができる。図 15 はアノード電流 0.01 mA/cm^2 でアノード分極したときの電位から求めた Fe^{2+} 濃度と分極時間の平方根の関係を示した図である。各々の温度におけるこれらの関係を最小自乗法により一次関数として求めた。この傾きから鉄イオンの拡散係数 $D_{\text{Fe}^{2+}}$ の値を計算すると、pH 8.0 の場合、 25°C で $3.42 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 、 48°C で $3.77 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 、 80°C で $5.46 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ であった。

さらに、求めた拡散係数の対数とその時の各温度の逆数の関係を図 16 に示す。このとき各々の条件の溶液において最小自乗法で関係式を一次関数として求めその傾きからみかけの活性化エネルギー Q を求めた。pH 8.4 のときは 126 kJ/mol 、pH 10.0 のときは 77 kJ/mol となった。以上の結果は、水溶液中でのイオンの拡散係数と比較してかなり小さい値であるが、みかけの活性化エネルギーは拡散によるものとしてはやや大きな値となった。これは圧縮ベントナイト中の Fe^{2+} の拡散過程は溶媒中の濃度勾配による単純な拡散だけではなく、たとえばベントナイト粒子による吸着・放出などの過程を含むやや複雑な機構によって進行することを示唆している。

3-3. まとめ

以上の実験結果より、圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食挙動について、以下のようにまとめることができる。

炭素鋼が不働態化するには、pHが重要な因子となり、かなりのアルカリ性条件が必要である。また、圧縮されたベントナイトが電極表面を押しつけることは不働態化を阻害する要因となる。

不働態化しない条件では、鉄の腐食は最終的には水の還元をカソード反応とする水素発生型腐食となる。

圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は温度の上昇により加速され、本実験の条件では25°Cで9 $\mu\text{m}/\text{year}$ 、80°Cで57 $\mu\text{m}/\text{year}$ であった。

圧縮ベントナイト中での鉄イオンの拡散は複雑な過程を経るものと考えられ、水溶液中に比較してかなり低い拡散速度である。

4. 総括

本年度の実験では、圧縮ベントナイト中で通常考えられる地下水環境で炭素鋼は不働態化しない可能性が高いことが示され、通常の意味の孔食の可能性は低いものと予想された。また、温度の上昇によって腐食がかなり加速されることが確認された。1ヵ月程度の短期間の腐食試験ではあるが、測定された腐食速度は10 $\mu\text{m}/\text{year}$ のオーダーでありこの状態が変わらなければ大きな問題とはならない。

今後、さらに長期間の試験とともに、腐食生成物層の形成に伴う腐食速度の変化および局所的な溶解の可能性についても検討する必要がある。

表1 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃とNaHCO₃の混合溶液に0.02 kmol/m³ NaClを添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤した環境での炭素鋼の腐食パラメータの温度依存性

Temperature t / °C	Corrosion Potential E _{corr} / V vs. SSE	Solution resistance R _s / Ωcm ²	Corrosion rate 1 / Rp x 10 ⁻⁵ / Ω ⁻¹ cm ⁻²	Corrosion current i / μAcm ⁻²	Corrosion rate x / mmy ⁻¹
25	-0.748	53.11	4.5	0.9	9x10 ⁻³
48	-0.747	46.33	12.5	2.5	25x10 ⁻³
80	-0.748	30.57	28.5	5.7	57x10 ⁻³

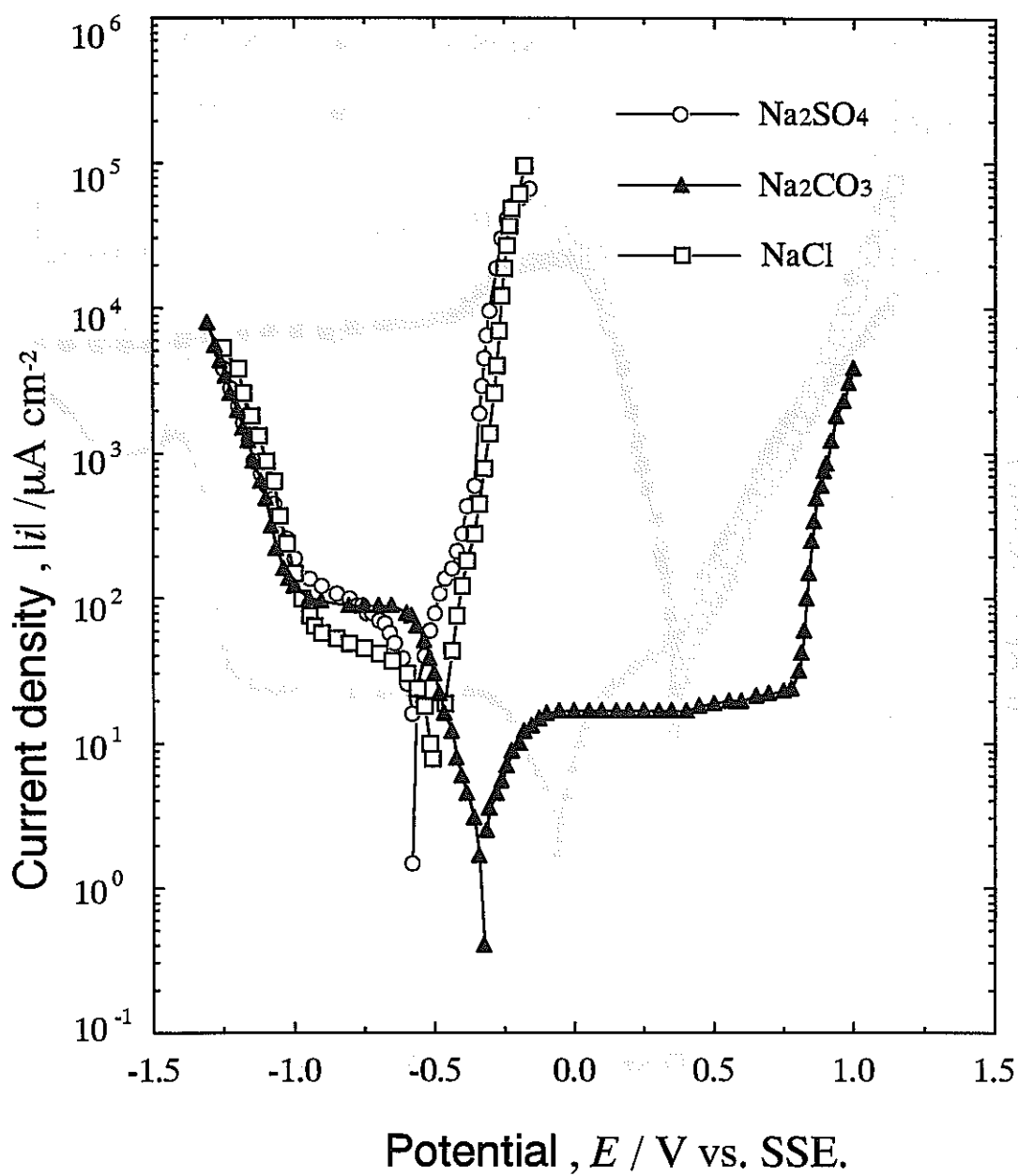


図1 0.25 kmol/m³ Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaCl 溶液中での炭素鋼の分極曲線

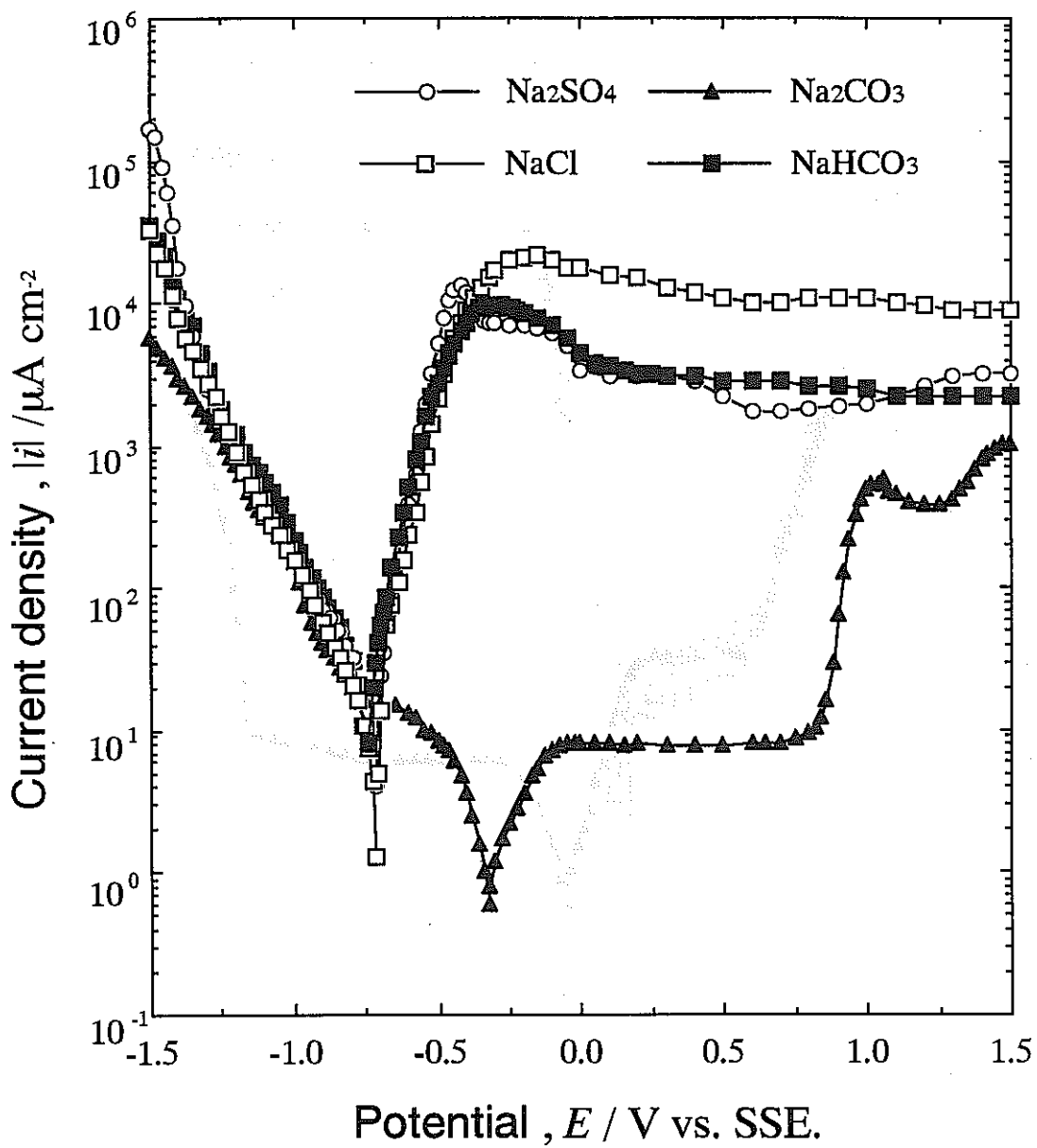


図2 0.25 kmol/m³ Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaCl, NaHCO₃溶液によるベントナイト・スラリー（含水率 35%）中での炭素鋼の分極曲線

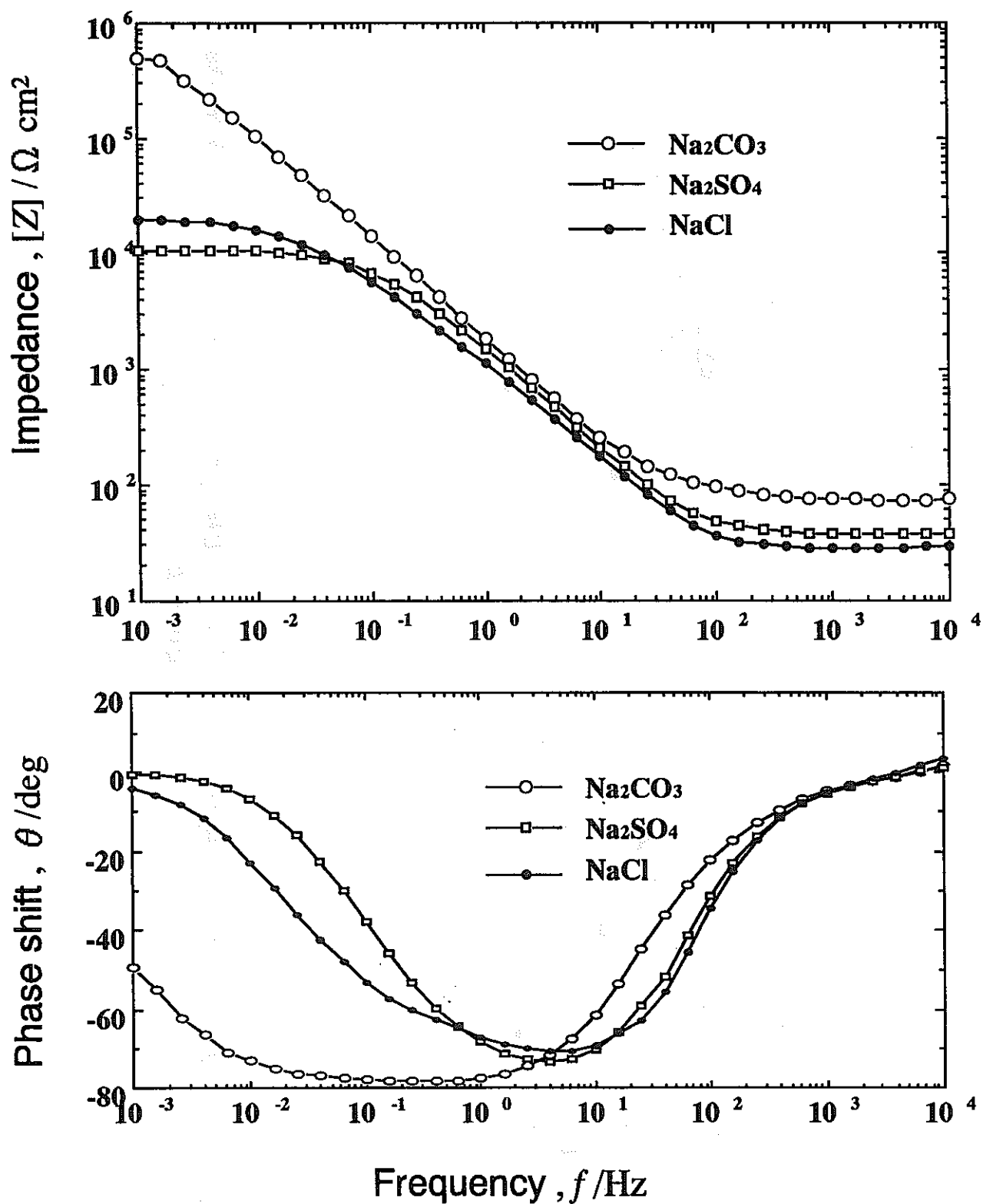


図3 0.25 kmol/m³ Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaCl 溶液による
ベントナイト・スラリー (含水率 35%) 中での
炭素鋼のインピーダンス特性

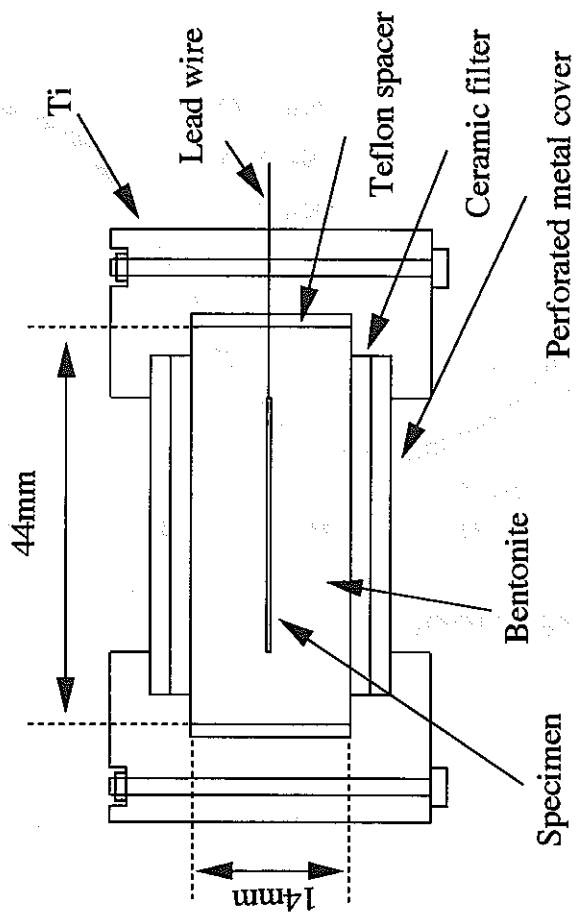


図4 圧縮ベントナイト腐食試験用チタン製容器
(断面図)

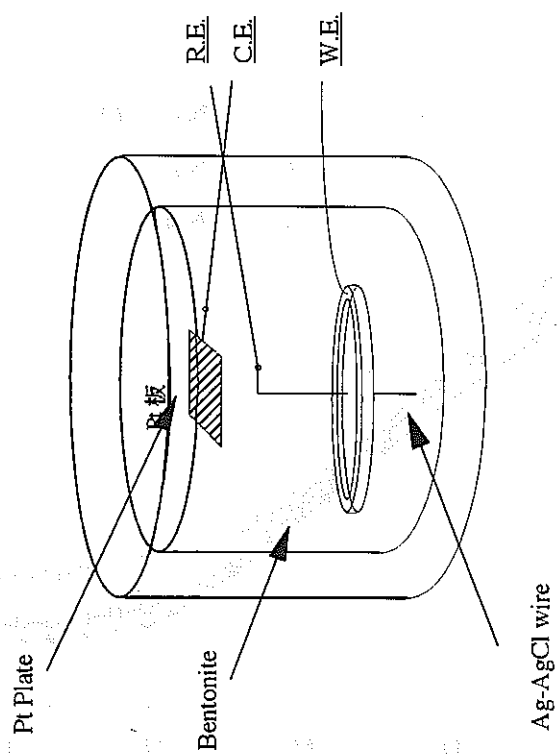


図5 3電極方式での圧縮ベントナイト腐食試験の
電極配置

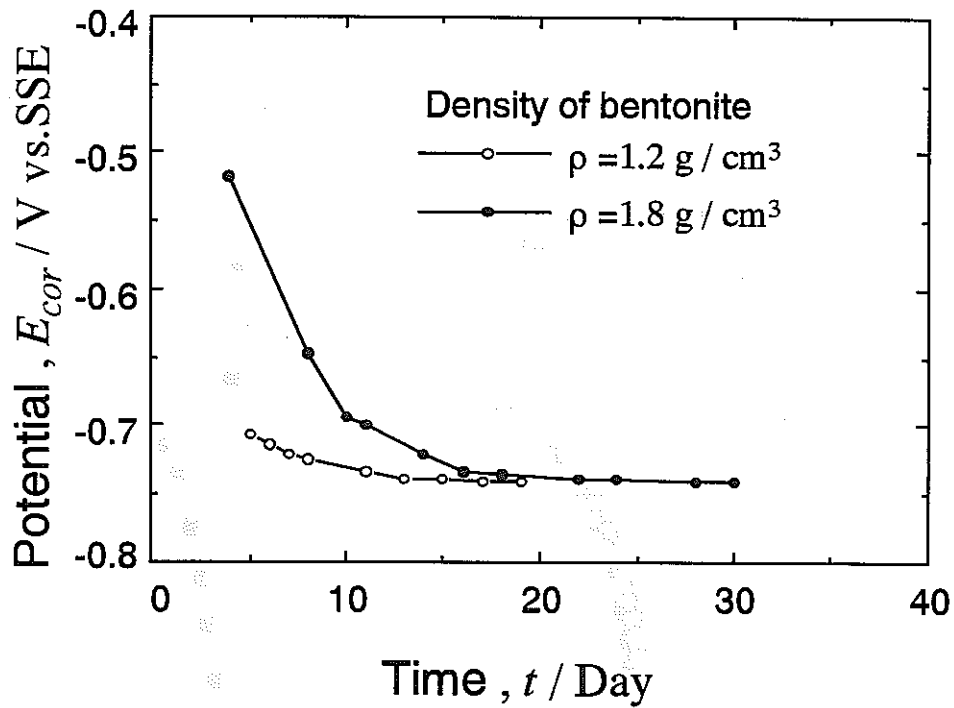


図6 圧縮ベントナイトに $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を浸潤したときの炭素鋼の腐食電位の経時変化

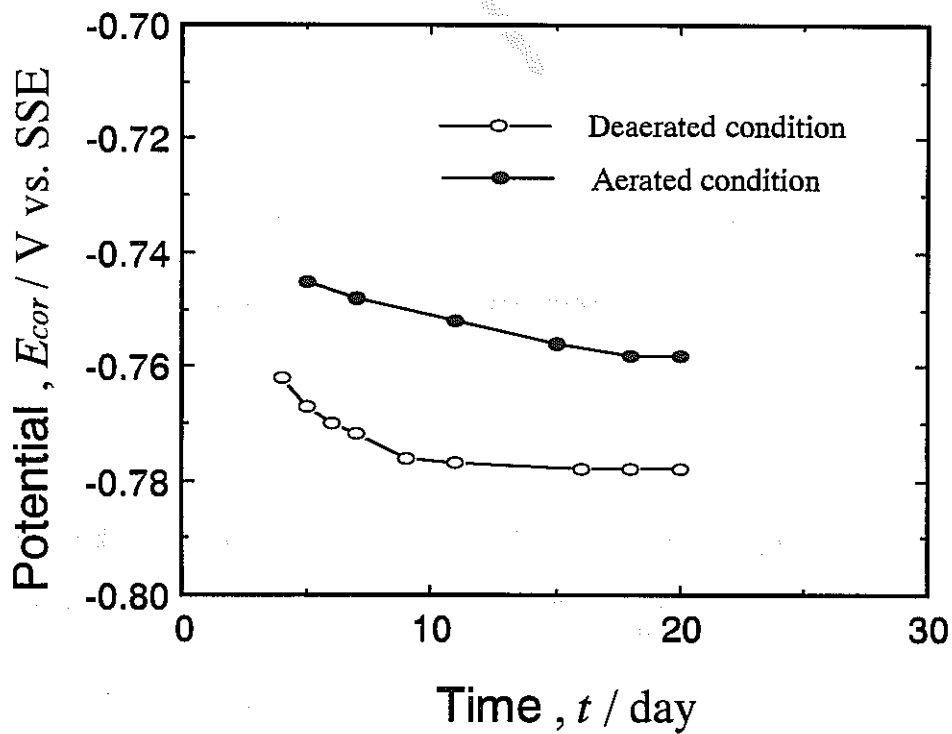


図7 圧縮ベントナイトに $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液を浸潤したときの炭素鋼の腐食電位の経時変化

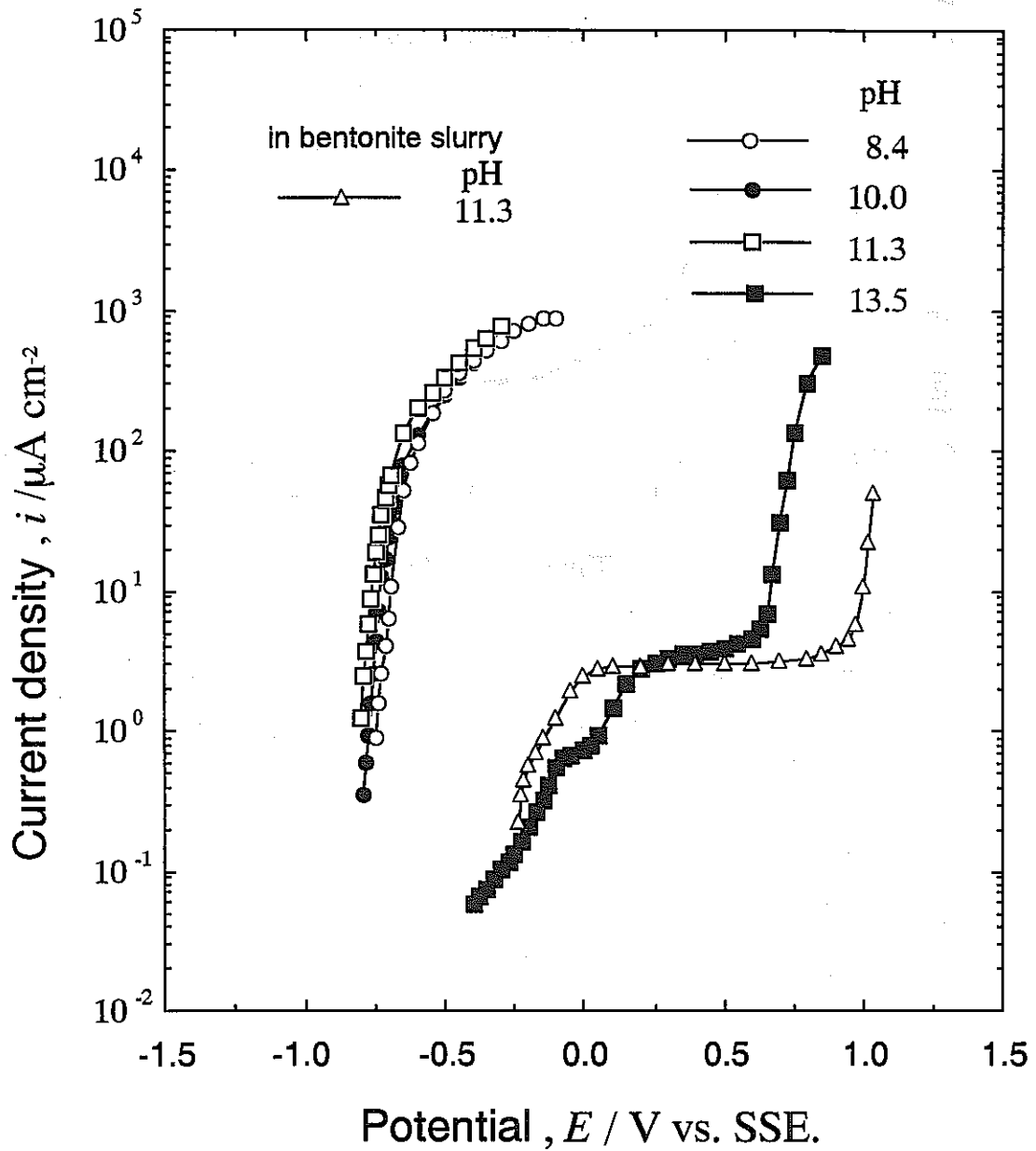


図8 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃とNaHCO₃の混合溶液に0.1 kmol/m³ NaClを添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したときの炭素鋼のアノード分極曲線 (14日後, 0.5mV/s)

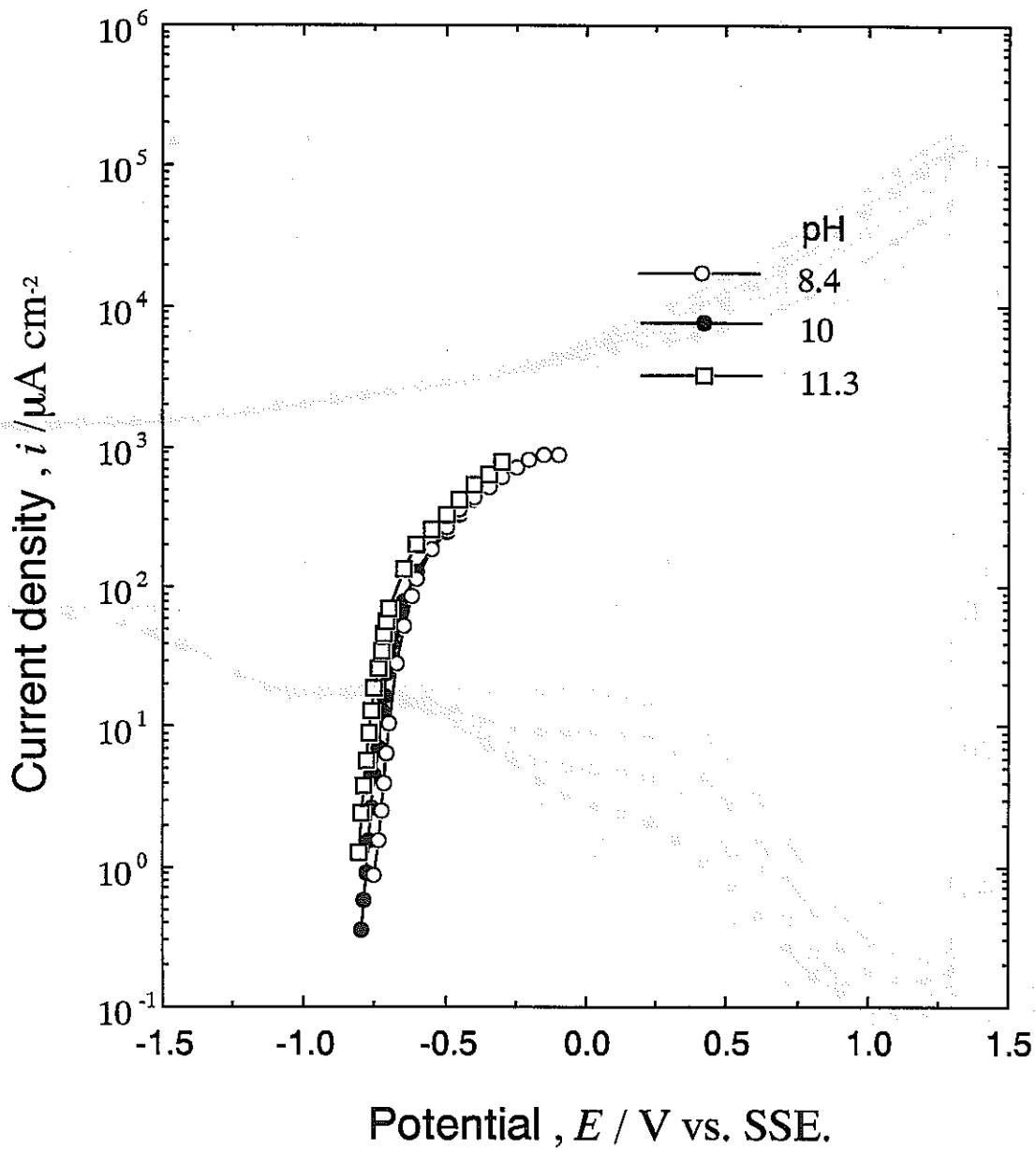


図9 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃とNaHCO₃の混合溶液に0.02 kmol/m³ NaClを添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したときの炭素鋼のアノード分極曲線 (14日後, 0.5mV/s)

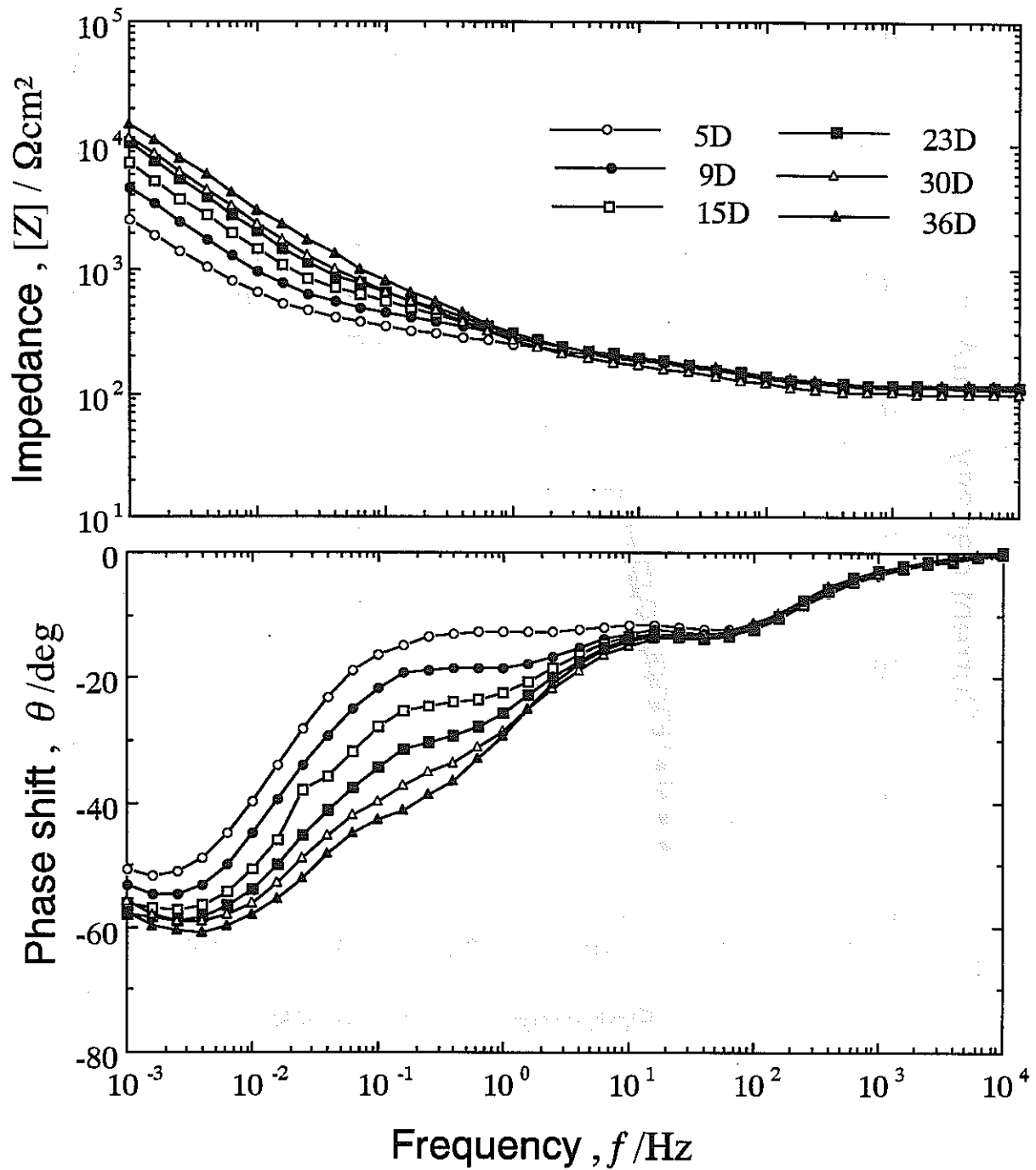


図10 圧縮ベントナイトに $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を浸潤したときの炭素鋼のインピーダンスの経時変化（2電極方式）

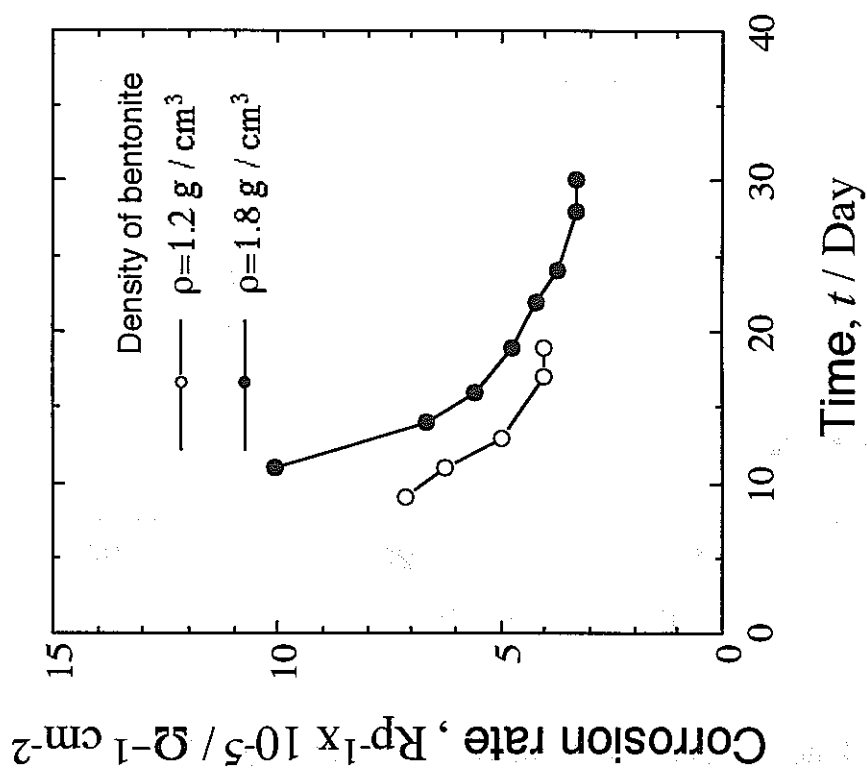


図11 圧縮ベントナイトに0.25 kmol/m³ Na₂SO₄ 溶液を浸潤したときの炭素鋼の腐食速度 (分極抵抗の逆数) の経時変化

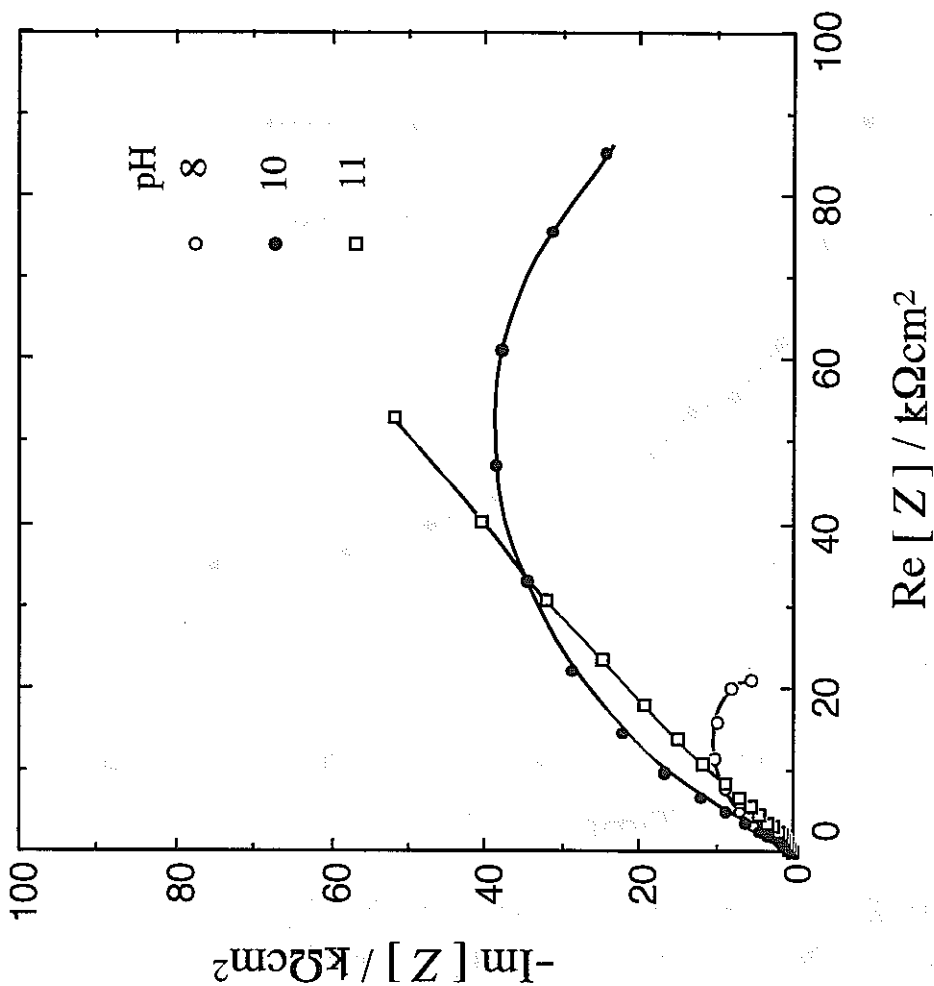


図12 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃ と NaHCO₃ の混合溶液に0.02 kmol/m³ NaCl を添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したときのインピーダンスの経時変化

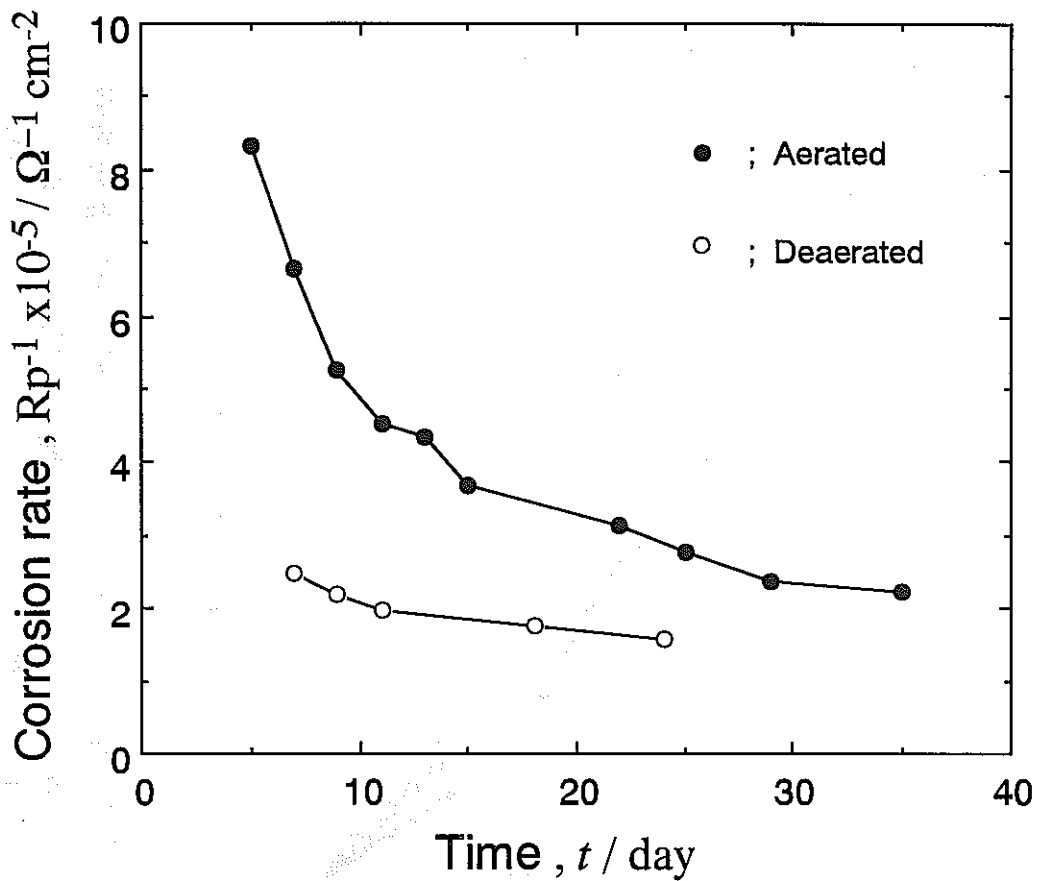


図13 圧縮ベントナイトに0.25 kmol/m³ NaCl溶液を浸潤したときの炭素鋼の腐食速度の経時変化 (pH依存性)

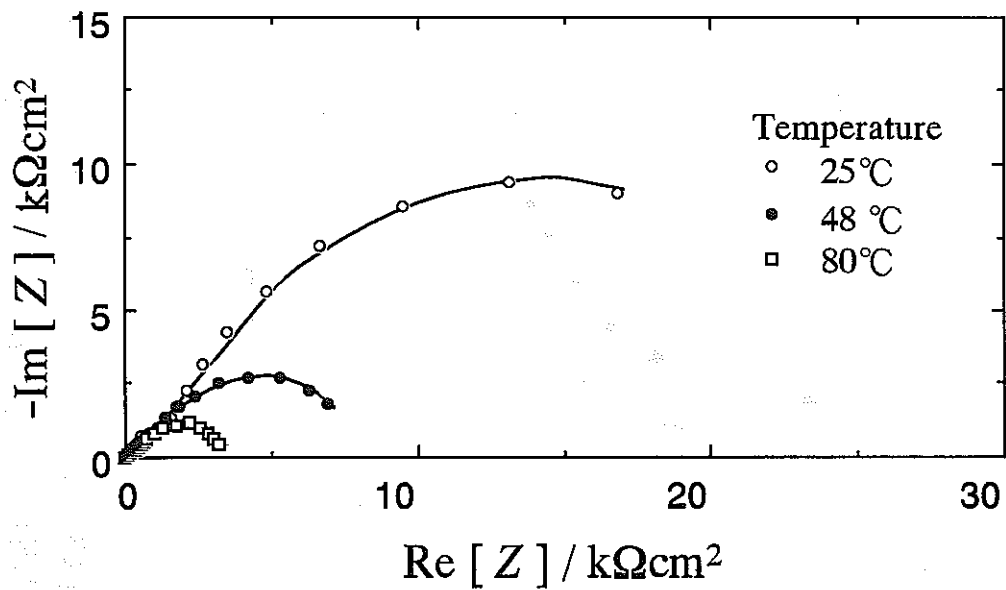


図14 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃とNaHCO₃の混合溶液に0.02 kmol/m³ NaClを添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したとき炭素鋼の腐食速度の経時変化 (温度依存性)

Temperature		
○	25°C	$y = -7.26 \times 10^{-6} + 1.00 \times 10^{-5}x \quad R^2 = 0.989$
●	51°C	$y = -1.02 \times 10^{-7} + 9.52 \times 10^{-7}x \quad R^2 = 0.963$
□	80°C	$y = -4.78 \times 10^{-8} + 2.51 \times 10^{-7}x \quad R^2 = 0.980$

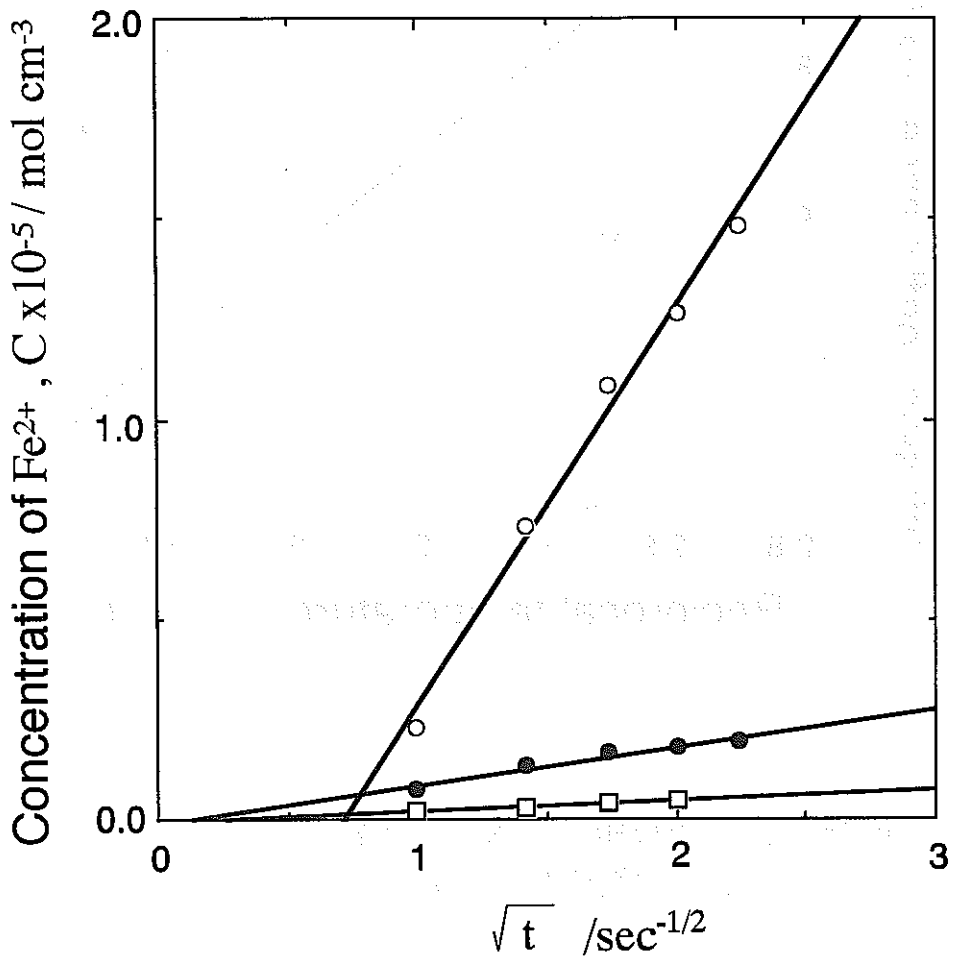


図15 0.1 kmol/m³ Na₂CO₃とNaHCO₃の混合溶液に0.02 kmol/m³ NaClを添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤した環境で定電流分極時の炭素鋼のアノード過電圧（鉄イオンの表面濃度）の時間依存性

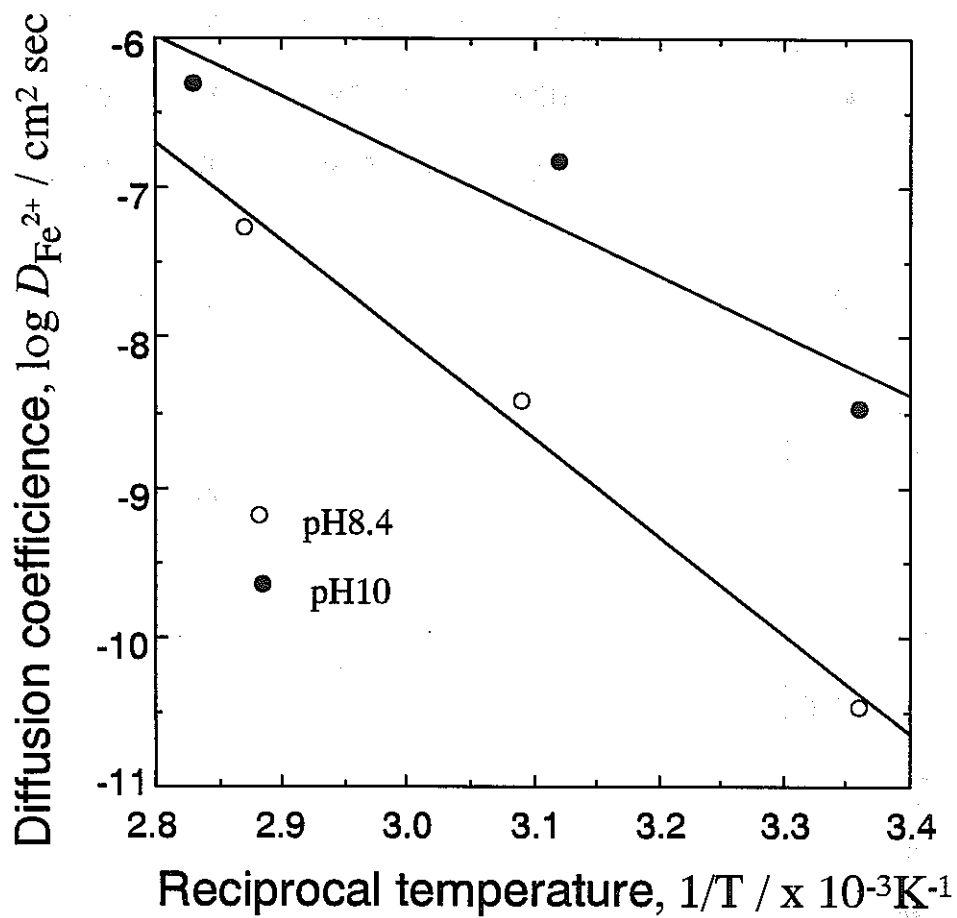


図16 定電流分極から求めた圧縮ベントナイト中の鉄イオンの拡散係数のアルレニウス・プロット

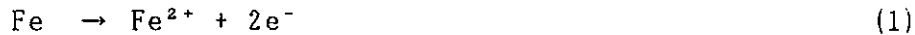
鋼の水素発生型腐食と水素吸蔵

大阪府立大学 工学部 機能物質科学科
山川 宏二

1. はじめに

還元雰囲気下においては、昨年度報告したように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、



昨年度はオーバーバック候補材料の1つである炭素鋼を取り上げ、水素発生型腐食の可能性とそれに伴う水素吸蔵について研究を行なった。それによると、炭酸ガスが存在すると、炭素鋼の腐食速度と水素吸蔵を大幅に増加する。特に中性からアルカリ環境にかけてこの効果は顕著である。本年度はこの影響を確認するとともに、腐食生成物について検討を加えた。

2. 分極曲線および水素含有量の測定方法

2. 1 供試材

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

表 供試材の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	N
0.626	0.25	0.82	0.018	0.003	0.08	0.099	0.012	0.0040

2. 2 試験液

溶液として腐食性の激しい0.5% CH₃COONa + 5% NaCl + 1% Na₂CO₃ 溶液であり、NaOHにてpHを調整した。温度は40℃である。

2. 3 測定装置と測定方法

供試材の前処理として、エメリー紙で#80から#700まで研磨する。(100 g CrO₃ + 500 ml H₃PO₄) 浴で電流密度 0.3 A/dm²で15分間電解研磨を行なう。温度は氷を用いて20~30℃に保つ。この際、対極はSUS 304 ステンレス鋼である。また、電解研磨終了直前の数秒間約 1.2倍の電流を流すと、クロム酸化物が局部的に破壊され、後ほどの酸洗で除去されやすくなる。この電解研磨によって供試材表面に存在する塑性

変形層が約 10 μ 溶解、除去される。

次に、3N HCl溶液で軽く酸洗後、供試材の片面にニッケル・メッキを施す。Watt浴 (250 g/ ℓ NiSO₄·6H₂O + 45 g/ ℓ NiCl₂·6H₂O + 45 g/ ℓ H₃BO₄, 室温) を使用し、電流密度 3 mA/cm² で 3 min. 間めつきする。対極はニッケル板である。めつき前に約 2 min. 間浸漬しておく、鉄さびが溶解し、均一なめつきが得られる。めつき後、水洗・アセトン洗浄し、試験に供する。

測定に使用した装置を図 1 に示す。測定セルはアクリル樹脂製であり、右側は腐食槽 (水素供給側)、左側は水素引抜側である。そして中心に供試材をゴムパッキングを介して挟んでいる。

水素引抜側に 1N NaOH溶液を満たし、比較電極に Hg/HgO を用い、供試材の電位を +100 mV にポテンショスタットにより設定すると、ニッケルの不動態化 (Ni + 2H₂O → NiOOH + 3H⁺ + 3e⁻) による電流が数 μ A/cm² 流れるが、徐々に減少して 0.1 μ A/cm² 以下の残余電流となる。

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

また、腐食生成物の同定は X 線回折にて行なった。測定条件は以下のとおりである。

管球 : Cu	管電圧 : 40 kV	管電流 : 20 mA
受光スリット : 0.60 mm	走査速度 : 8.000°/min	
K α_2 : 除去	バックグランド : 除去	

3. 測定結果および考察

3. 1 水素拡散係数

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 1 の右側) の溶液として、(0.2M CH₃COOH + 0.017M CH₃COONa, 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。水素拡散係数の測定法は昨年度の報告書に記載した通りである。

種々な温度で測定した、供試材の水素拡散係数の温度依存性を図 2 に示す。Arrhenius の関係を良く満足しており、これより、 D (cm²/s) = $5.35 \times 10^{-2} \text{EXP}(-5.35(\text{kcal})/\text{RT})$ が得られた。今後、種々な温度で測定してもこの測定値を用いて水素含有量を算出すれば良いことになる。

3. 2 分極曲線とその経時変化

分極曲線は 20 mV/2 min. という速度での電位ステップ法を用いて測定した。

浸漬直後および 24 時間経過後のアノードおよびカソード分極曲線を図 3 および 4 に示す。これより、(1) CO₂ の存在下でカソード分極が小さくなっていること、(2) アノード分極には浸漬直後は CO₂ は影響していないこと、(3) 浸漬後 24 時間経過すると腐食生成物により不動態化の傾向がアノード分極曲線よりみられることが分かる。

3. 3 腐食電位および水素含有量の経時変化

2. 2 で述べた溶液に供試材を浸漬し、腐食電位とそのとき測定した水素含有量の

経時変化を図5、6および7に示す。ここで、水素含有量、 C_0 は、測定した定常水素透過電流、 J と 3.1 で求めた水素拡散係数、 D を式 $J = FDC_0/\ell$ に代入して算出した。

腐食電位は浸漬後数時間で一定となり、 CO_2 および Na_2CO_3 の存在の有無にかかわらず、 $-0.76 \sim -0.78$ vs $AgCl/Ag$ となった。これは、M. Pourbaix の $Fe-CO_2-H_2O$ 系の電位-pH図で $FeCO_3$ の安定域に相当する。このことは後程述べるように、X線回折で確認した。

水素含有量は炭酸ガスの存在下（図5）で、最大 0.02 ppm というかなり大きな値を示し、その後腐食生成物の出現とともに徐々に低下した。炭酸ガスを窒素ガスに置換すると（図6）、最大 0.005 ppm にまで低下した。これは Na_2CO_3 の影響で水素吸蔵が生じたと考えられるので、 Na_2CO_3 を除いた溶液で測定したのが図7である。水素含有量は殆ど0にまで低下した。 CO_3^{2-} の存在が何故水素含有量を増加させるのか、その理由は明らかでなく、今後の研究課題である。

3.4 X線回折による腐食生成物の同定

X線回折による測定結果を図8に示す。(a)は鋼のみのX線回折図、(b)は鋼上に生じた腐食生成物のX線回折図である。(b)には(a)で見られないピークが見られ、例えば、 $25^\circ, 31 \sim 32^\circ, 52.7 \sim 52.9^\circ$ のピークは $FeCO_3$ に相当している。このことは腐食電位の測定結果と一致している。

4. おわりに

炭酸ガスを含む中性環境下での分極曲線および水素含有量の測定より、以下のことが結論される。

- (1) 炭酸ガスはカソード分極を小さくする。
- (2) 炭酸ガスは不働態化を促すことがアノード分極曲線よりいえる。
- (3) 腐食電位は一定を保ち、 $FeCO_3$ の安定域に存在する。
- (4) 水素含有量は CO_2 あるいは CO_3^{2-} の存在下で大幅に増加した。
- (5) X線回折による腐食生成物の同定より、 $FeCO_3$ の存在が確認された。これは腐食電位測定の結果と一致する。

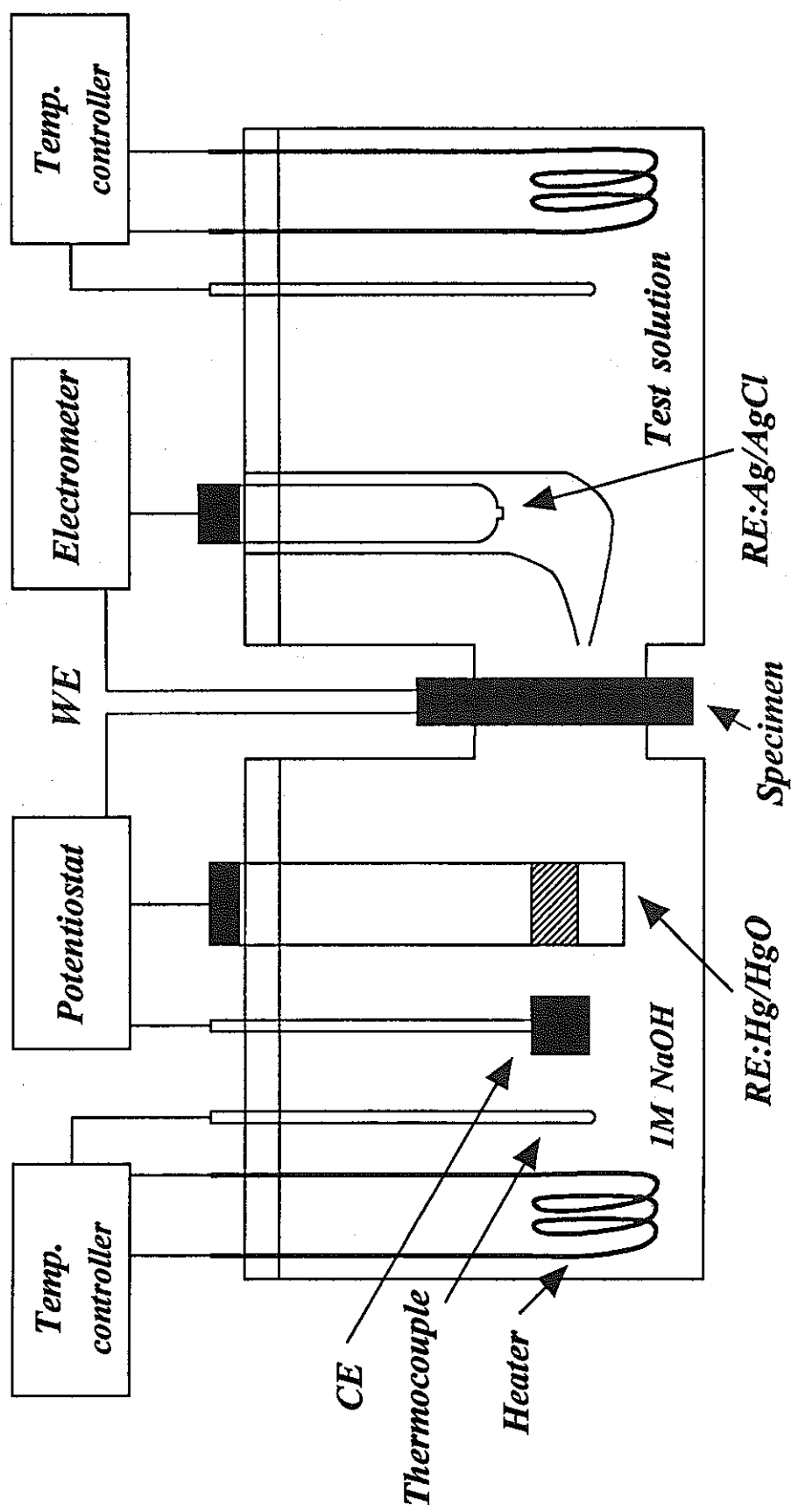


図1 分極曲線および水素含有量の測定装置図

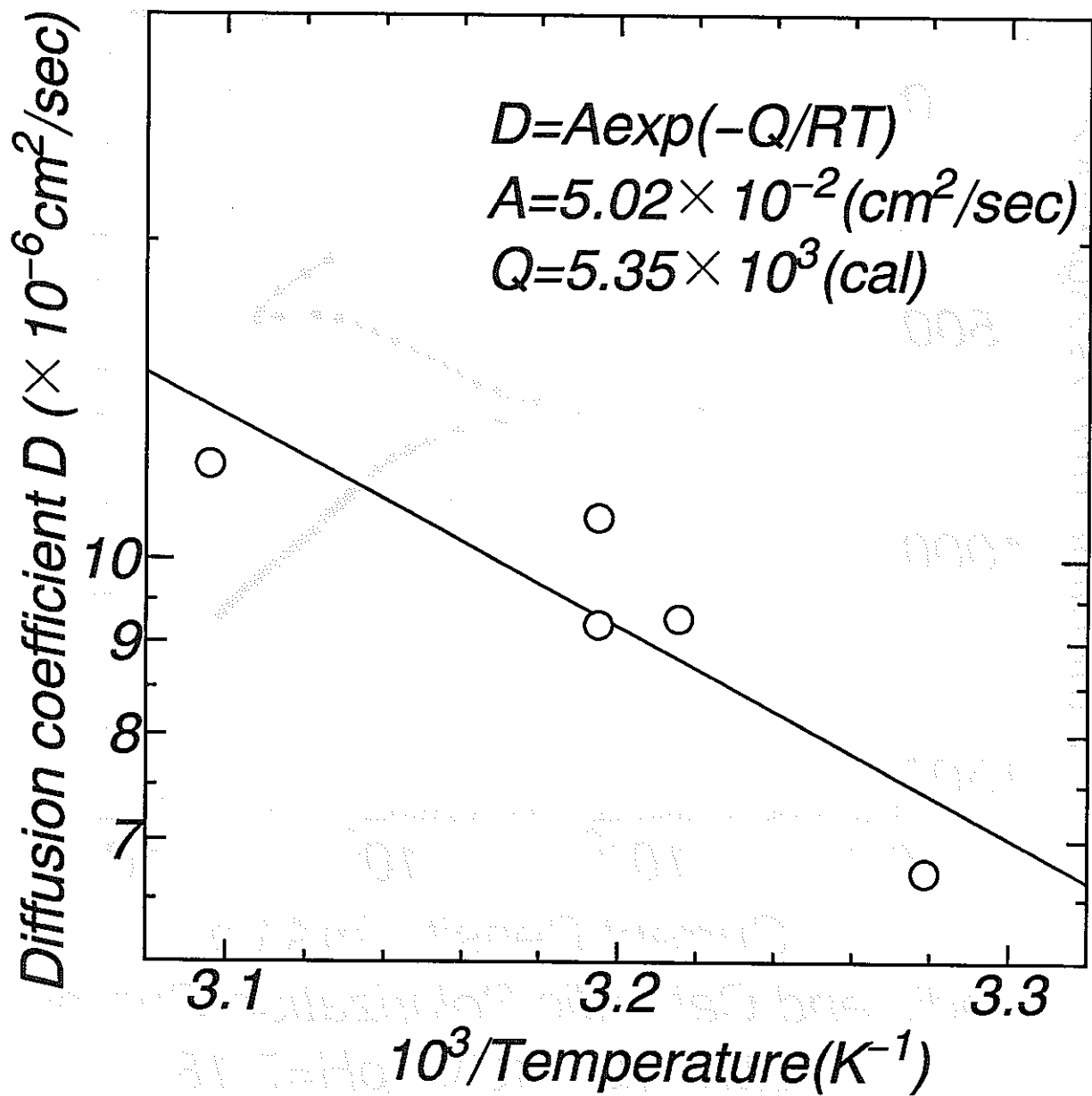
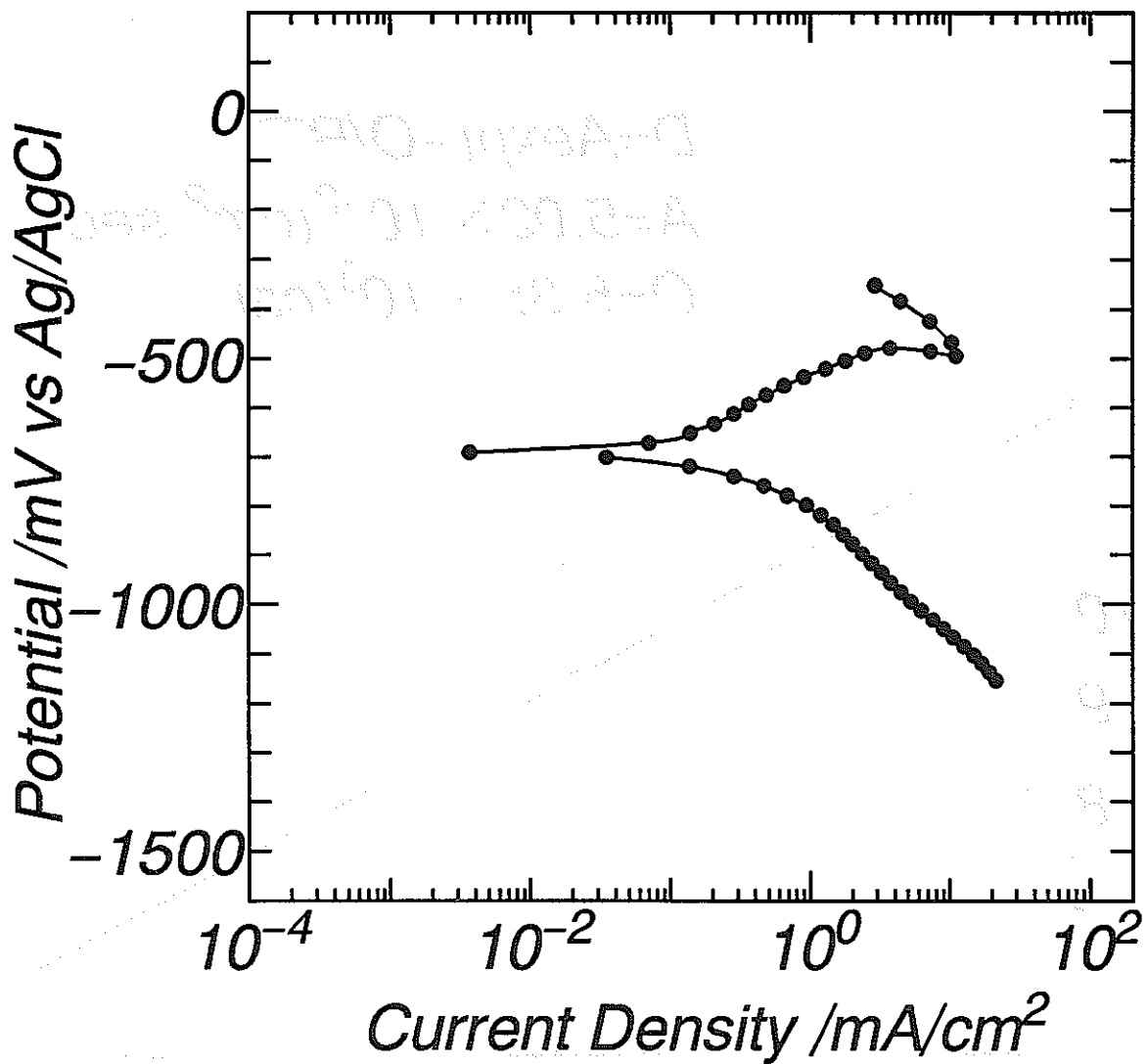


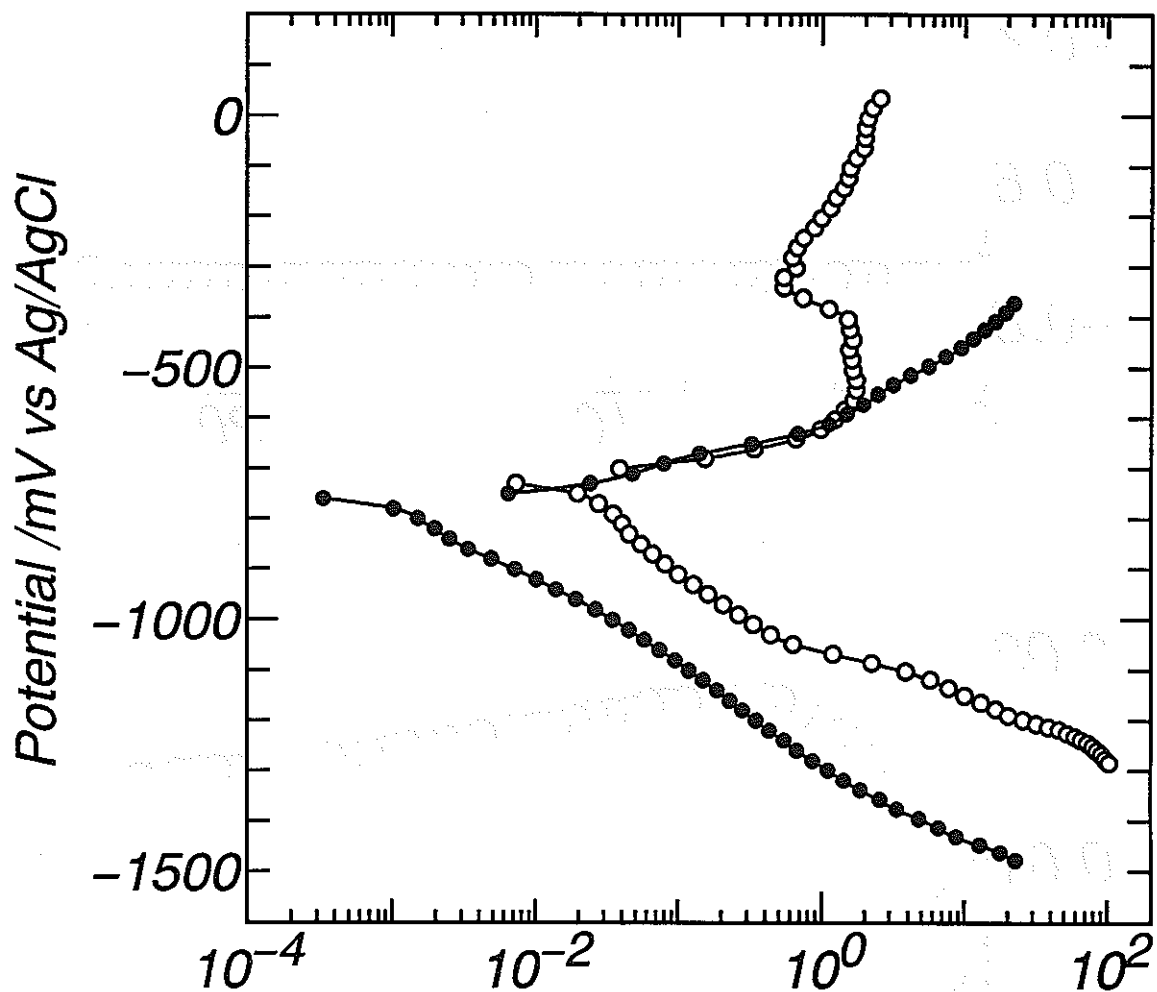
図2 測定された水素拡散係数の温度依存性



Anodic and Cathodic Polarization Curves

浸漬直後 40°C pH=7.18
 CO₂:1atm 100ml/min N₂:0atm

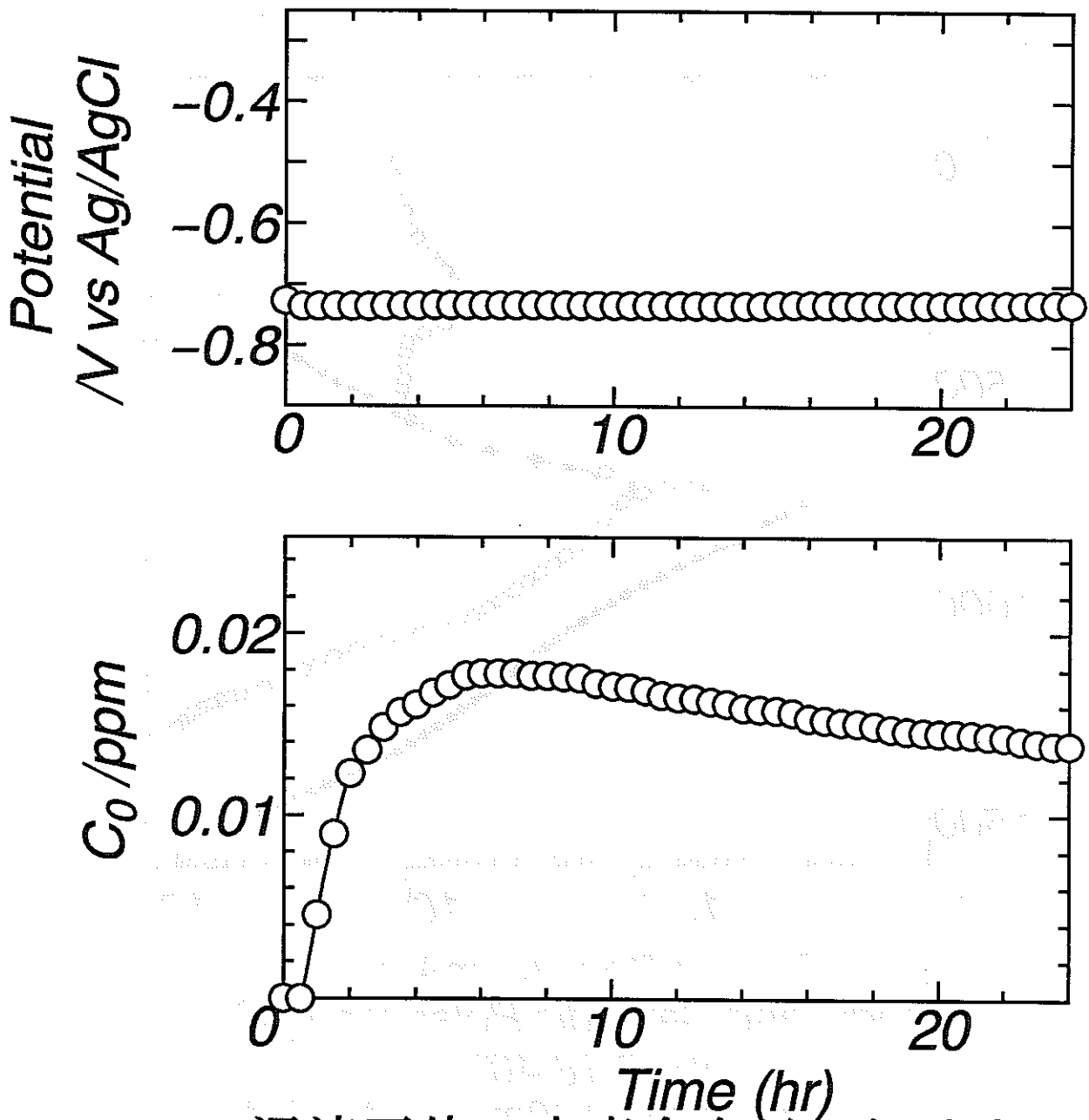
図3 浸漬直後のアノードおよびカソード分極曲線



Anodic and Cathodic Polarization Curves
 pH=7.18 40°C

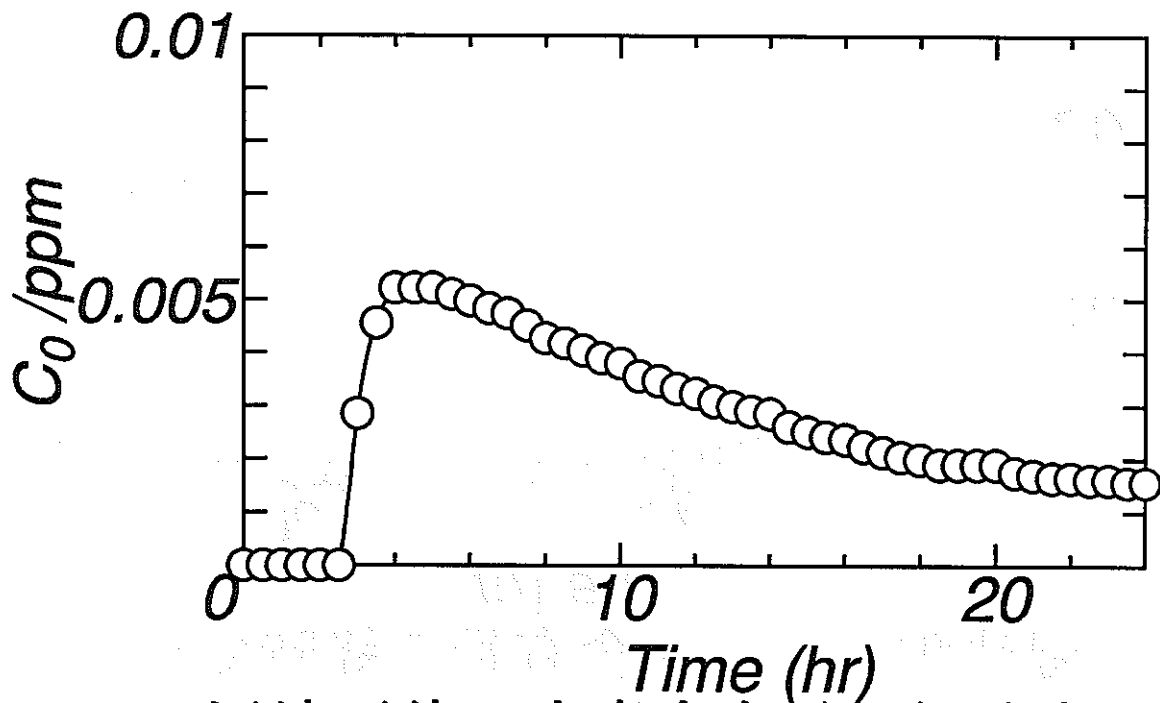
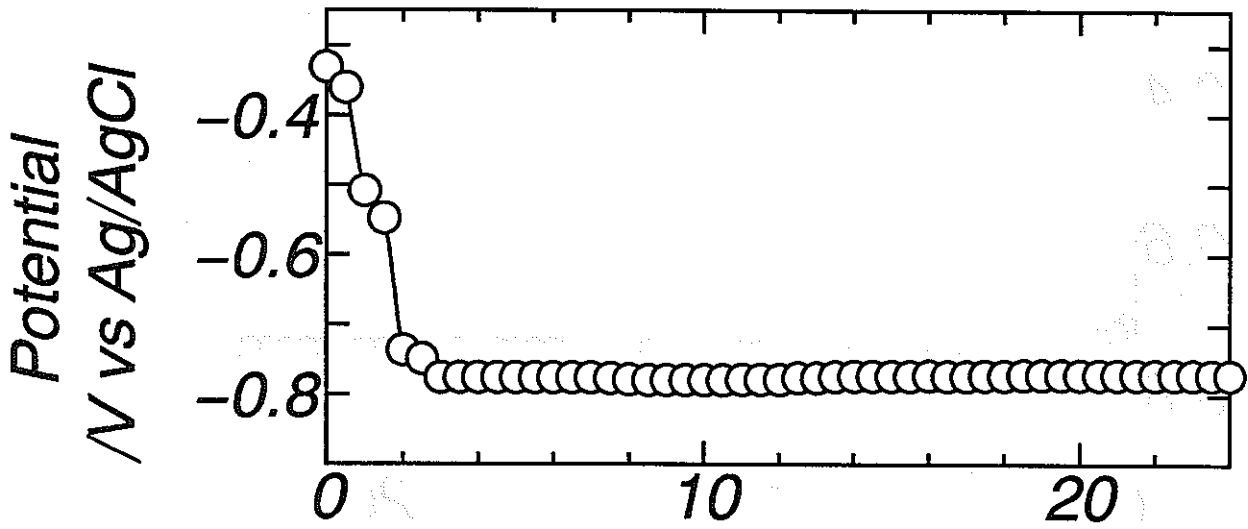
- CO₂:1atm 100ml/min N₂:0atm
- CO₂:0atm N₂:1atm 100ml/min

図4 浸漬後24時間経過した時の
 アノードおよびカソード分極曲線



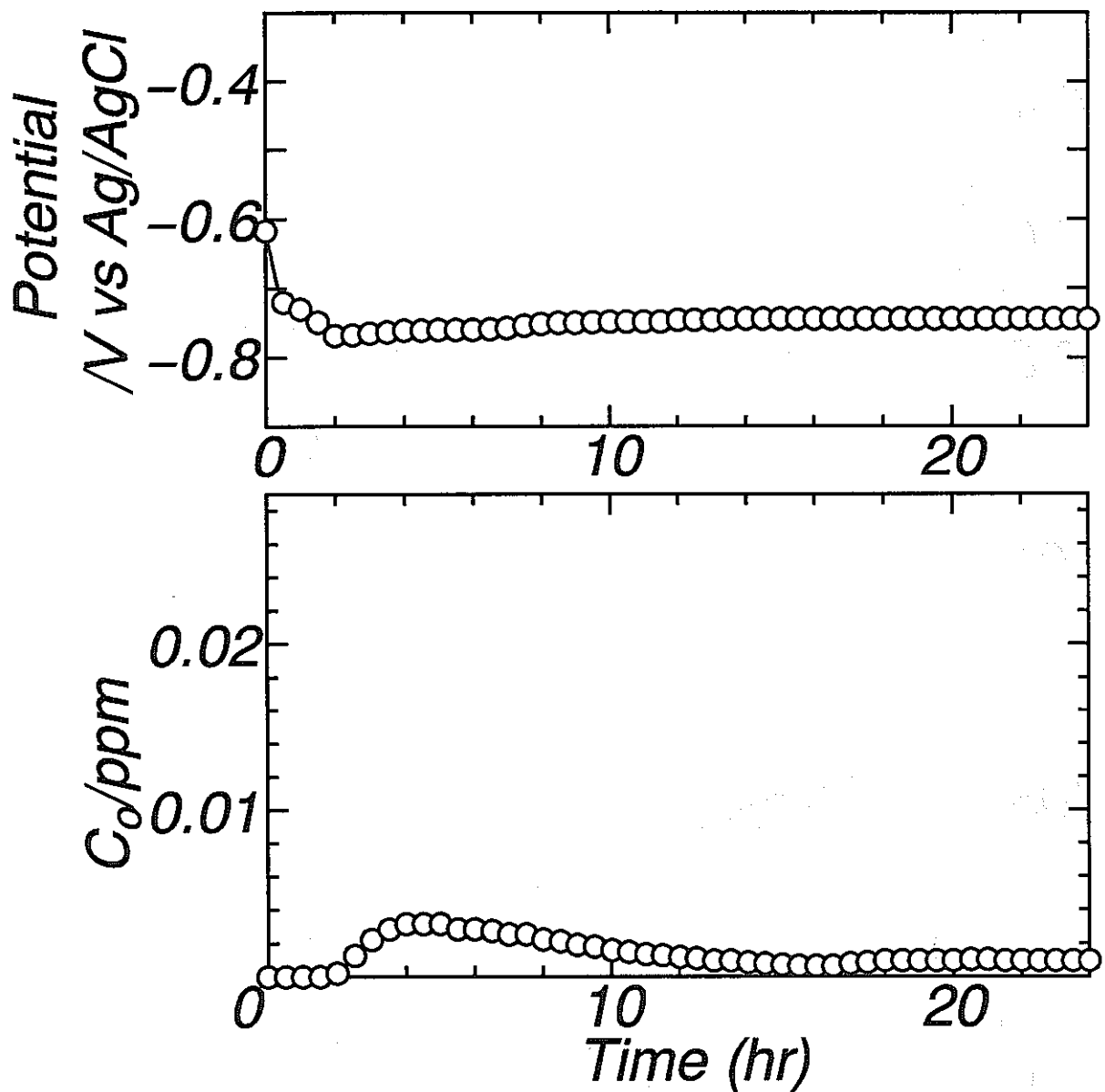
浸漬電位、水素含有量の経時変化
 0.5%CH₃COONa+5%NaCl+1%Na₂CO₃
 pH=7.18 CO₂:1atm 100ml/min N₂:0atm 40°C

図5 炭素ガス存在下での鋼の水素含有量の経時変化



浸漬電位、水素含有量の経時変化
 $0.5\% \text{CH}_3\text{COONa} + 5\% \text{NaCl} + 1\% \text{Na}_2\text{CO}_3$
 $\text{CO}_2: 0 \text{ atm } \text{N}_2: 1 \text{ atm } 100 \text{ ml/min } 40^\circ\text{C}$

図6 窒素ガス存在下での鋼の水素含有量の経時変化



浸漬電位、水素含有量の経時変化

0.5%CH₃COONa+5%NaCl

pH=7.18 CO₂:0atm N₂:1atm 100ml/min 40°C

図7 Na₂CO₃を除いた環境下での鋼の水素含有量の経時変化

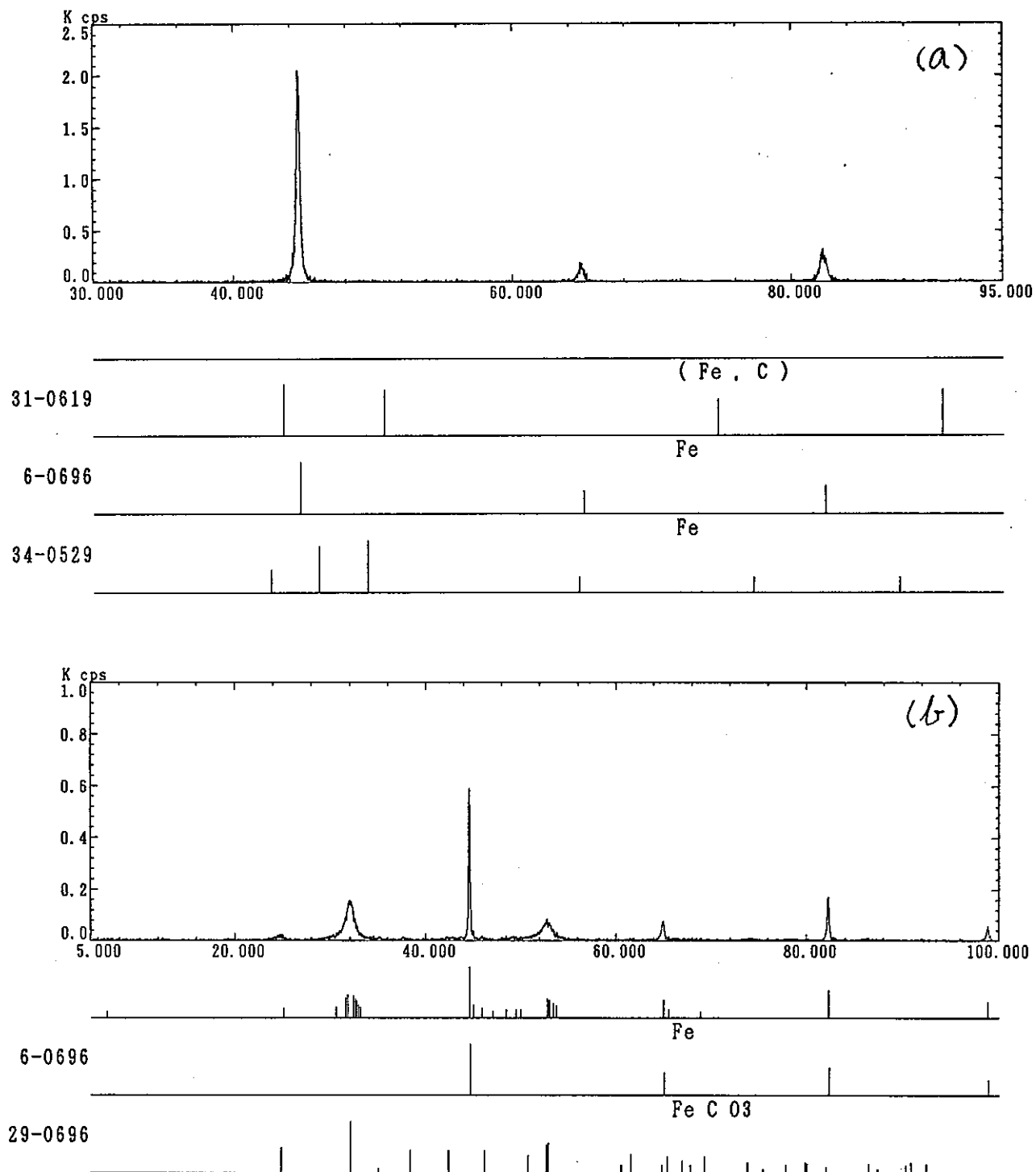


図8 腐食生成物のX線回折による同定
 (a) 鋼のX線回折
 (b) 鋼と腐食生成物のX線回折

腐食生成物堆積下における炭素鋼の腐食挙動の研究

東京大学工学系研究科 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する方法を検討した。低速ではあるがとにかく進行する腐食についてたとえば1000年という長期の腐食挙動を予測す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 年後の状態を n 年分に相当する模擬腐食生成物を鋼表面にあらかじめ与えることによってシミュレートし、これの Δn 年の腐食試験実施によって、 n 年後の腐食速度、不均一化程度を評価することを考え研究を進めている。

昨年度に引き続き、炭素鋼／模擬腐食生成物層／圧縮ベントナイト層、よりなる腐食試験セルを作製して海中における浸漬試験を行った。昨年度実施した約半年の試験では、模擬腐食生成物層を挿入しなかった場合にはほとんど侵食がみられなかったのに対し、マグネタイト (Fe_3O_4) 層を挿入した場合に少くない侵食が起こった。本年度はこのような模擬腐食生成物層の影響をより詳しく調べるため、a) Fe_3O_4 層の厚さ、b) ベントナイト層の厚さ、c) 模擬腐食生成物の酸化還元度、の各影響を明らかにすることを目的とした各種セルを作製して試験を行った。

2. 実験方法

2.1 試片

供試鋼は昨年度用いたものと同じ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5mmの板材のスケールを機械加工で取り除いた後、 $40 \times 80 \text{mm}^2$ の長方形の試片を切り出した。試片の側面および暴露面の両端幅5mmに塗料を塗布し、表・裏の各暴露面の形状を $30 \times 80 \text{mm}^2$ とした。

2.2 試験セル

測定に用いたセルの概略図を図1に示した。試片を中央に、その両側に模擬腐食生成物層、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。圧縮ベントナイト層はクニミネ工業(株)製Kunigel VIを 1.8 g/cm^3 に圧粉したものである。円筒状容器の内径は120 mmで、ポリカーボネート製である。容器の両端には、フィルタを介してポリカーボネートまたはSUS304鋼の穴あき板材をボルト、ナットを用いて固定し、圧粉体が吸水できるようにするとともに、吸水による圧粉体の膨張を防止した。

このようなセルをプラスチック製容器中に4または5個設置し、各容器に約20Lの自然海水(取水場

所、静岡県清水市)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。浸漬は、東京商船大学清水臨海実験実習所において行った。

2.4 浸漬試験

試験条件を表1にまとめて示した。

Fe₃O₄粉末(和光純薬(株)製試薬)を圧粉して、厚さ1、3または9mm、鋼表面における面密度がそれぞれ0.18、0.54または1.62 g/cm²となる模擬腐食生成物層を与え、ベントナイト層の厚さを10 mmとした3種類のセルを各3個ずつ、計9個(No.1~9)作製した。これらの浸漬は平成7年5月23日に開始し、78、141または217日後の8月9日、10月11日または12月26日に各種セルの1個ずつを取り出した。

上述と同様にして0.54 g/cm²のFe₃O₄層を与え、ベントナイト層の厚さを30、20または10 mmとしたセル(No.10~12)を作製し8月10日に浸漬を開始し、176日後の平成8年2月2日に取り出した。

スケールを取り除いた供試鋼を、東京大学本郷構内において垂直に保持して5年間暴露して、表面にさび層を形成させた。これを脱イオン水で洗浄してから、室温の0.1 MのNa₂SO₄水溶液中で-1V vs.SCEに30 h保持したときの、カソード電流密度の経時変化を図2に示す。保持直後には1 mA/cm²を超えていた電流密度は、保持後20 h以降はほぼ一定の80 mA/cm²におちついている。この20 hに電流密度として80 mA/cm²を超えて流れた電気量は15 C/cm²であった。この試片のさび層の還元率を100%とし、このほかに80 mA/cm²を超えて流れた電気量が5および10 C/cm²となるように保持時間を調節して、さび層の還元率が33および66%の試片を作製した。このようにしてさび層を還元した試片(No.14~16)、および還元処理をしなかった暴露ままの試片(No.17)を用い、ベントナイト層の厚さを10 mmとしたセルを作製し8月9日に浸漬を開始し、176日後の平成8年2月2日に取り出した。また、浸漬試験を行わなかった暴露ままの試片(No.13)に関しても侵食深さ分布を測定した。

2.5 侵食深さ分布の測定

試験後取り出した試片は、腐食抑制剤(住友化学(株)製、イビット)を用いた酸洗により腐食生成物を、およびアセトン洗浄により塗料をそれぞれ除去した。この後、モアレ法システムを用いて、塗膜下にあった部分を基準面とした侵食深さの分布を測定した。水平分解能に相当する1画素は、500×500 mm²である。

3. 結果および考察

3.1 侵食深さ分布

測定したNo.1~3、4~6、7~9、10~12および13~17の侵食深さ分布を正規確率プロットとして図3、4、5、6および7にそれぞれ示す。これら各試片の、侵食深さ分布の最大値(D_{max})、平均値(D_{μ})および標準偏差(σ_D)、またこれらを侵食速度に換算した値を表1にまとめて示した。侵食深さ分布は各試片の表・裏両面について測定した。示した正規確率プロットは各試片の片面を任意に選んだものである。また、最大値は各面の最大値の大きいほうの値を、平均値は両面の平均値を、標準偏差は各面の標準偏差の平均値を示している。また、No.14~17の侵食速度は、これらの試片の

侵食深さ分布の最大値および平均値とNo.13（浸漬試験せず）の各値との差を試験時間中における増加量としてもとめた。

3.2 模擬腐食生成物層の面密度の影響

No.1～9の侵食深さ分布の最大値および平均値に与える Fe_3O_4 の面密度の影響を図8に示した。各侵食深さは面密度が大きくなるとともに増加し、逆に面密度が0のときには侵食深さも0に収束する傾向があり、昨年度 Fe_3O_4 層を与えなかった場合にほとんど侵食がみられなかったことと対応している。

次に同じ測定結果を Fe_3O_4 の面密度が0.18、0.54 および 1.62 g/cm^2 の各場合について、侵食深さ分布の最大値および平均値に与える試験時間の影響として図9、10および11に示した。各最大値および平均値は経時的に増加しており、これらの傾きから試験期間が78～217日における平均侵食深さ、および最大侵食深さの増加速度をもとめ、これらに与える Fe_3O_4 の面密度の影響として図12にまとめて示した。

平均侵食速度は面密度が大きくなるほど加速されている。図12の上端には横軸の Fe_3O_4 の面密度をFeの均一腐食量に換算した値（ x ）を示している。この関係を一次式で近似すると、

$$dx/dt = 0.1x + 45$$

となり、 $t=0$ 年のとき、 $x=0\mu\text{m}$ とすると、

$$x = 450 \{ \exp(t/10) - 1 \}$$

が得られる。 $x=2\text{mm}$ に達するには $t=17$ 年を要することになる。しかしながら、この近似では腐食が進行するにつれて腐食速度が加速され続けるため、この関係を均一腐食量のより大きい側に外挿すると $x=100\text{mm}$ には $t=54$ 年、 $x=1000\text{mm}$ にもわずかに $t=77$ 年で達することになる。より長期的な予測をするためには、より腐食生成物の面密度の大きい場合のデータを用いた近似が必要である。

一方、図8に示した最大侵食深さは面密度が大きくなるほど大きくなっているものの、図12に示したその増加速度は、0.54 g/cm^2 までは面密度の増加により加速されているが、1.62 g/cm^2 では0.54 g/cm^2 より小さくなっている。侵食深さ分布の標準偏差に及ぼす Fe_3O_4 の面密度の影響を図13に示す。標準偏差は Fe_3O_4 の面密度が0.54 g/cm^2 で、0.18 g/cm^2 の数倍に増加するがこれ以上ではほぼ一定となっている。侵食深さの不均一化は Fe_3O_4 層の存在により促進されるが、その効果は面密度が0.54 g/cm^2 以上では増大していない。

3.3 ベントナイト層厚さの影響

No.10～12の侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差に及ぼすベントナイト層厚さの影響を図14に、またこれらの増加速度に及ぼすベントナイト層厚さの影響を図15に示した。これらの値はベントナイト層厚さによらずほぼ一定で、図6に示した正規確率プロットもほぼ同じである。用いた試

験セルでは、ベントナイト層厚さのちがいが侵食速度および侵食深さの不均一化に与える影響は小さく、鋼が腐食するための酸化剤としてセル外部からの溶存酸素等の拡散の影響は小さいと考えられる。

3.4 腐食生成物の酸化還元度の影響

No.13~17の侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差に及ぼすさび層の還元率の影響を図16に、またこれらの増加速度に及ぼす還元率の影響を図17にそれぞれ示す。大気暴露で生成したままのさび層をもつ試片の各値が最も小さい。還元率が大きくなるにつれて各値は大きくなっており、侵食の速度・不均一化が促進されている。これらの侵食深さ分布の正規確率プロットは図7に示しているが、還元率100%の場合は $D_{\mu} + \sigma_D$ 以上で正規分布から侵食深さの大きい側に著しくずれ、還元率66%以下に比べて最大値も大きく、不均一化が促進されている。

大気暴露のままの試片のさび層を除去する前後の質量変化からもとめたさび層の面密度は 0.04g/cm^2 であった。図12および17に示した結果を、模擬腐食生成物の侵食速度に及ぼす影響として図18にまとめて示した。還元率の小さい場合の結果が、 Fe_3O_4 層を挿入した試片の結果の外挿線上にある。

4. まとめ

今回用いたセルでは、模擬腐食生成物層は腐食速度を加速して不均一化もある程度促進し、鋼が腐食する際の酸化剤のセル外からのベントナイト層を通過しての拡散の影響は小さいことがわかった。また、模擬腐食生成物そのものが酸化剤であれば、模擬腐食生成物がより酸化されている場合に腐食速度が大きくなるはずであるが、今回の試験ではこれとは逆に、大気暴露で生成したままのさび層をもつ試片の侵食の速度・不均一化が最も小さく、このさび層を還元するにしたがって侵食の速度・不均一化が促進された。

表 1 試験条件

No.	Simulated Corrosion Product	bentonite, mm ^t	Test Period, day
1	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.18 g/cm ²	10	78 (5/23 ~ 8/9)
2	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.18 g/cm ²	10	141 (5/23 ~ 10/11)
3	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.18 g/cm ²	10	217 (5/23 ~ 12/26)
4	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	10	78 (5/23 ~ 8/9)
5	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	10	141 (5/23 ~ 10/11)
6	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	10	217 (5/23 ~ 12/26)
7	reagent Fe ₃ O ₄ , 1.62 g/cm ²	10	78 (5/23 ~ 8/9)
8	reagent Fe ₃ O ₄ , 1.62 g/cm ²	10	141 (5/23 ~ 10/11)
9	reagent Fe ₃ O ₄ , 1.62 g/cm ²	10	217 (5/23 ~ 12/26)
10	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	30	176 (8/10 ~ 2/2)
11	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	20	176 (8/10 ~ 2/2)
12	reagent Fe ₃ O ₄ , 0.54 g/cm ²	10	176 (8/10 ~ 2/2)
13	rust, 0% reduced	10	0 (no immersion)
14	rust, 0% reduced	10	176 (8/10 ~ 2/2)
15	rust, 33% reduced	10	176 (8/10 ~ 2/2)
16	rust, 66% reduced	10	176 (8/10 ~ 2/2)
17	rust, 100% reduced	10	176 (8/10 ~ 2/2)

表2 測定結果のまとめ

No.	Penetration Depth			Penetration Rate	
	Maximum (μm)	Mean (μm)	Standard Deviation (μm)	Maximum (μm/y)	Mean (μm/y)
1	44.1	16.6	6.7	206.4	77.7
2	60.0	26.7	8.5	155.3	69.1
3	114.7	32.3	13.5	192.9	54.3
4	107.1	30.2	22.5	501.1	141.3
5	143.0	41.6	25.3	370.2	107.7
6	192.1	76.4	23.1	323.1	128.5
7	143.3	80.0	17.5	772.1	374.4
8	197.6	119.6	22.7	542.6	128.5
9	231.1	176.6	24.3	427.6	297.0
10	118.9	55.3	14.5	246.7	114.6
11	120.0	55.7	19.1	248.9	115.6
12	105.7	58.0	15.9	219.2	120.4
13	69.9	41.5	6.6	-	-
14	77.9	48.5	6.2	16.5	14.7
15	95.8	53.9	8.5	53.6	25.8
16	111.1	61.0	11.4	85.3	40.6
17	259.0	77.9	28.8	392.1	75.6

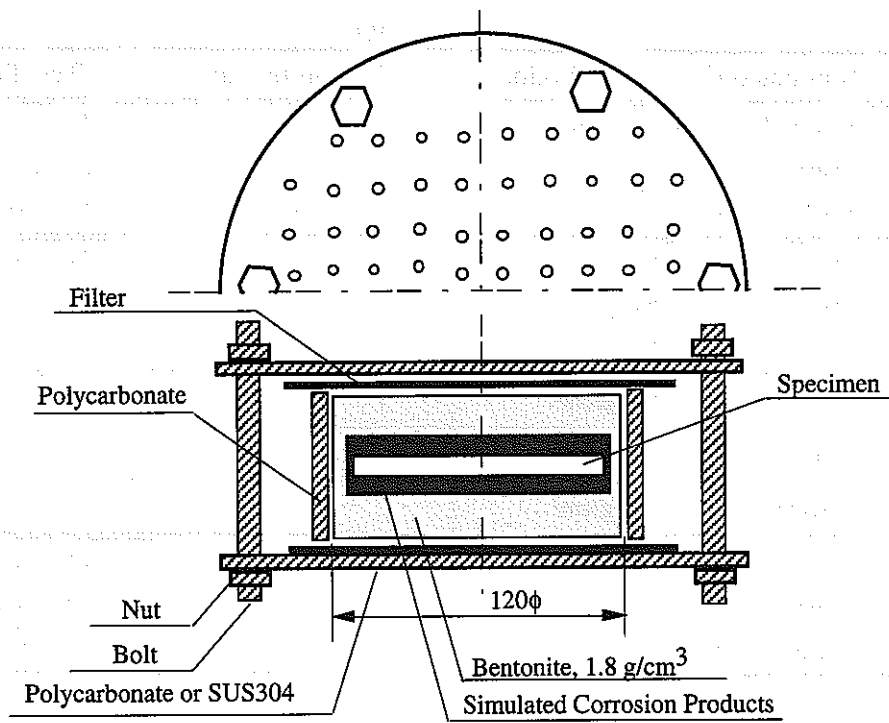


図1 試験セルの概略図

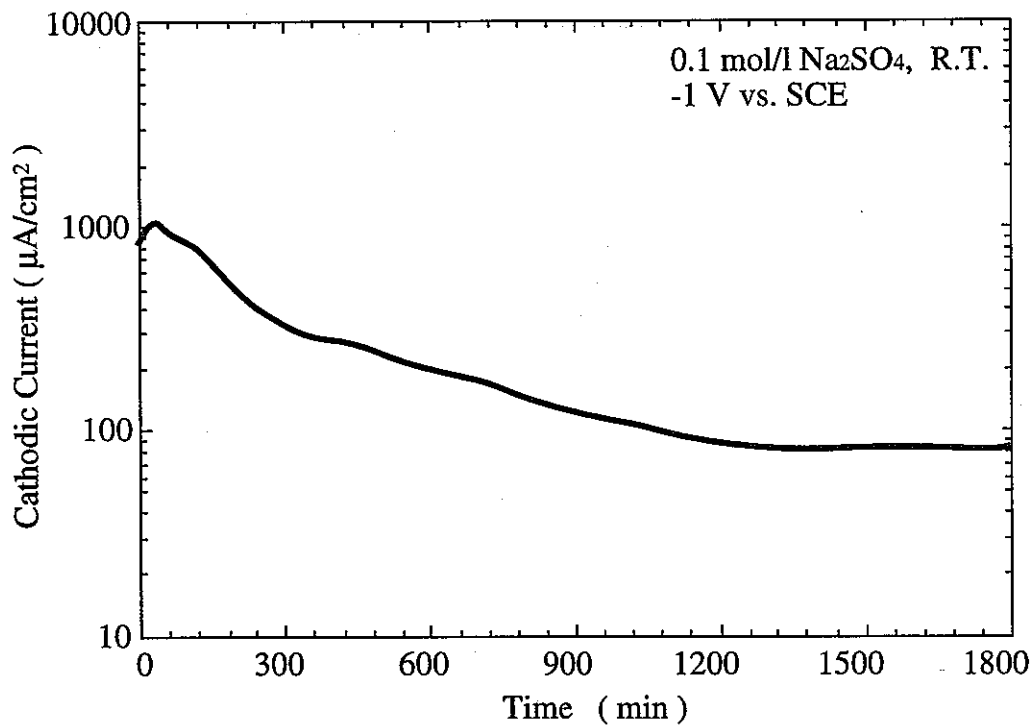


図2 5年間大気暴露した炭素鋼を室温の 0.1 mol/l Na₂SO₄ 中で -1 V vs. SCE に保持したときの電流密度の経時変化

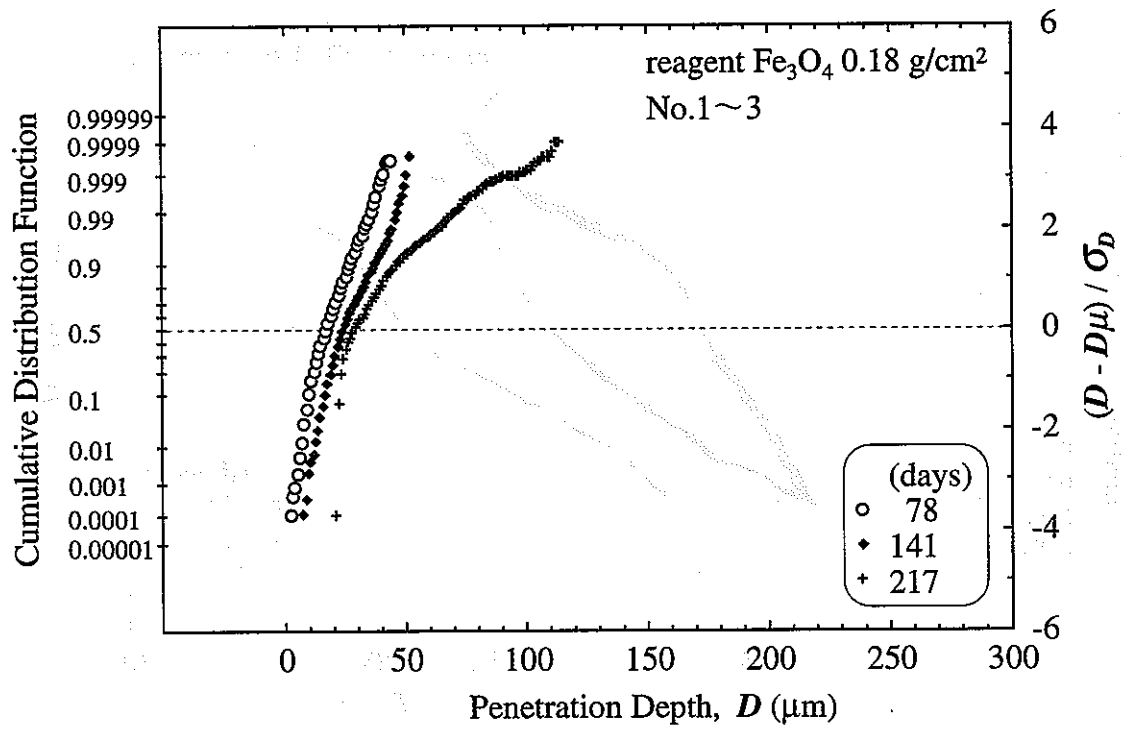


図3 侵食深さの正規確率プロット

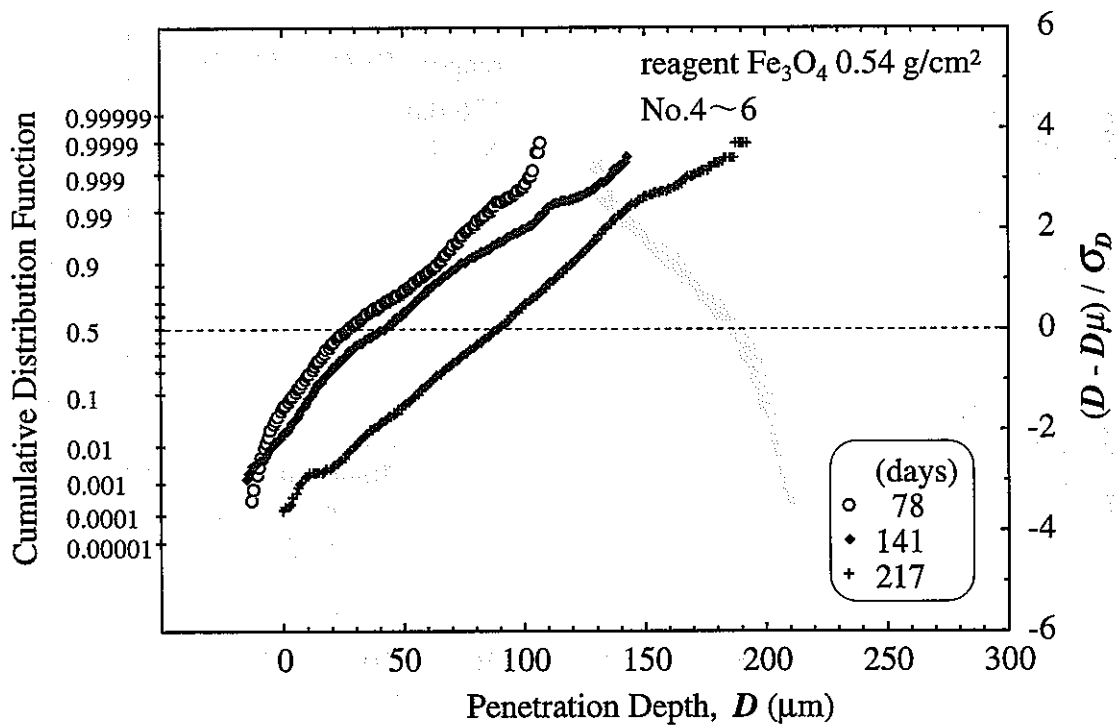


図4 侵食深さの正規確率プロット

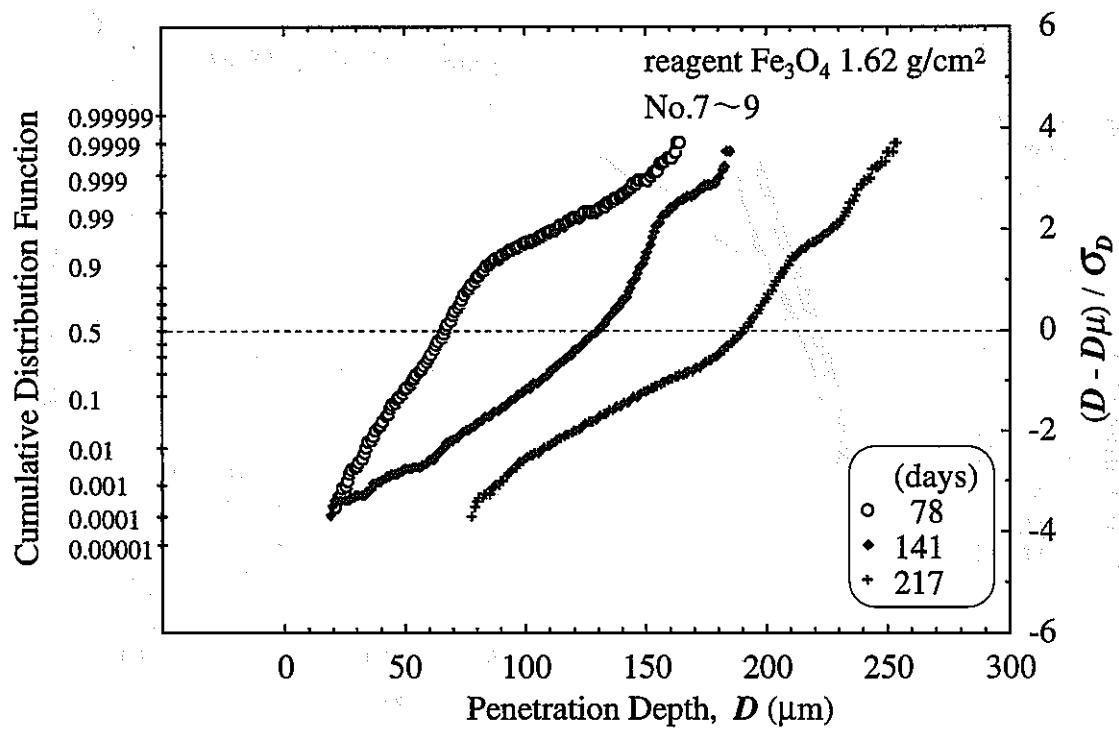


図5 侵食深さの正規確率プロット

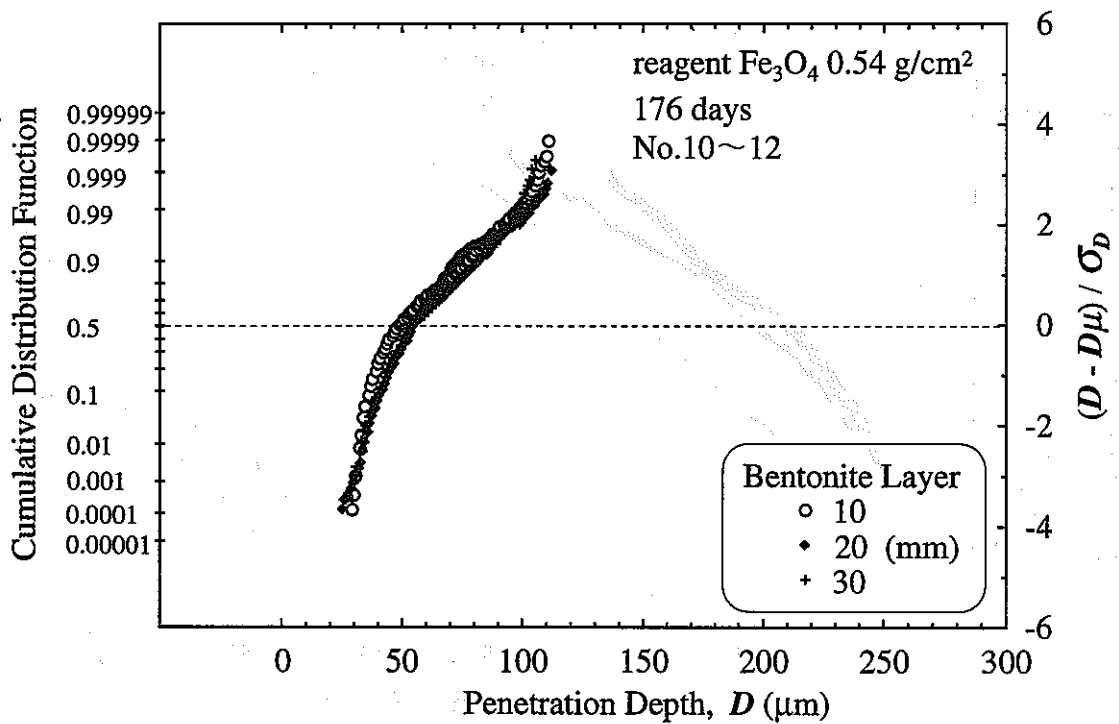


図6 侵食深さの正規確率プロット

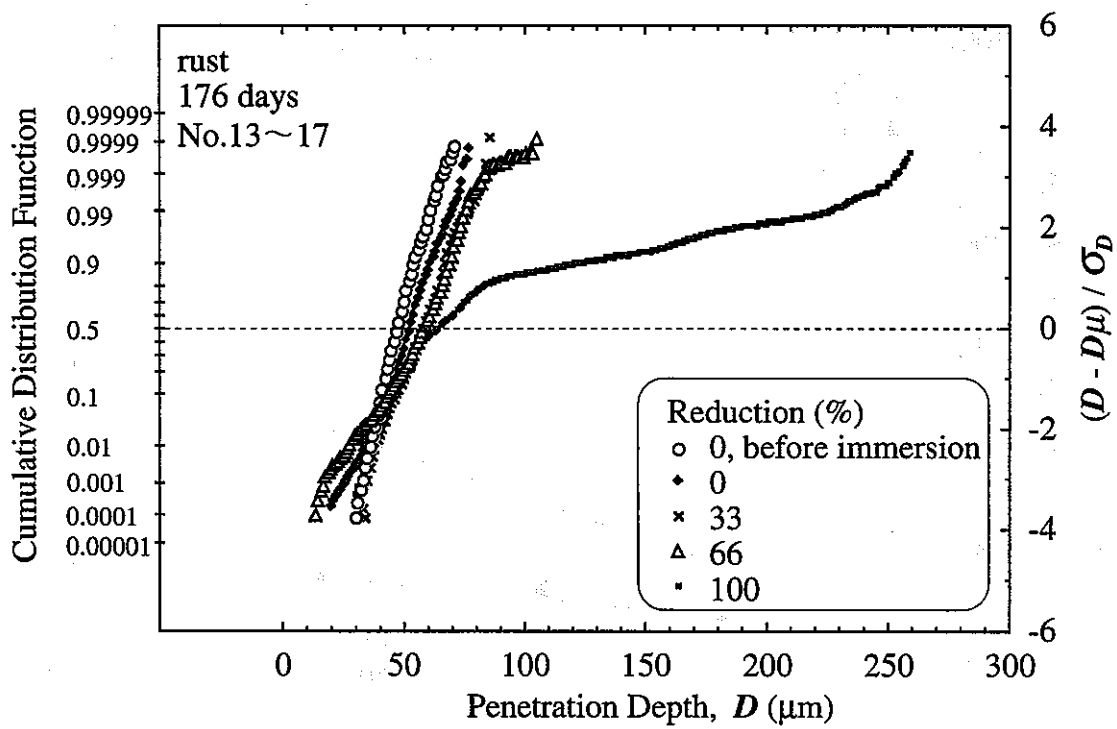


図7 侵食深さの正規確率プロット

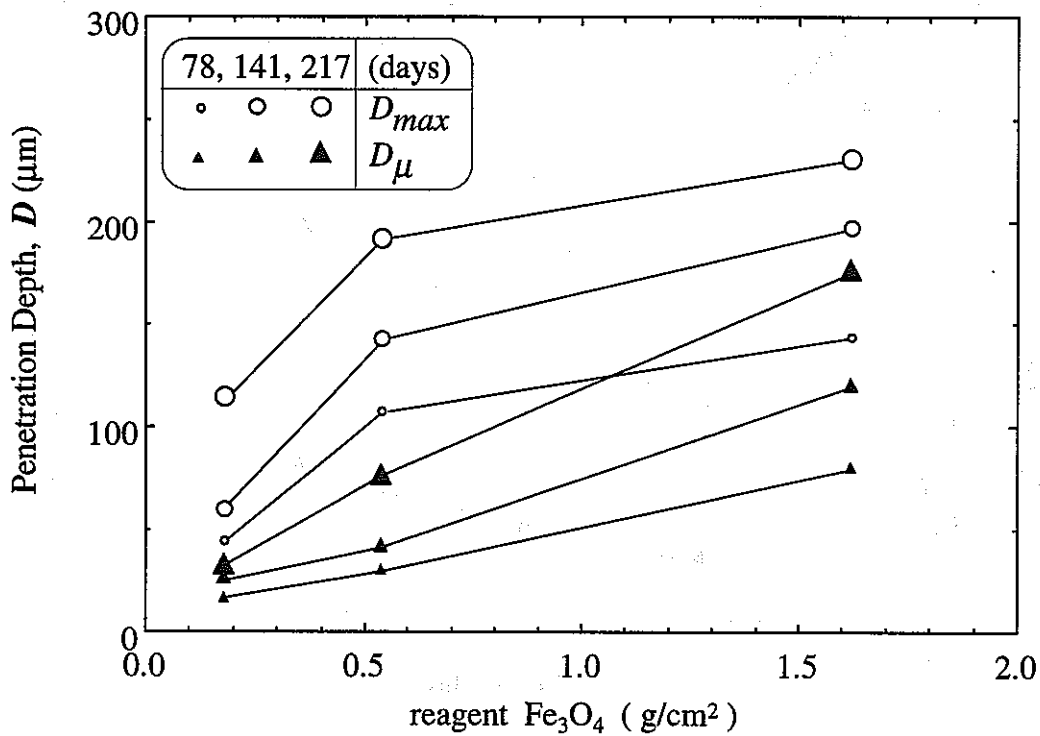


図8 侵食深さ分布の最大値および平均値に及ぼす Fe_3O_4 の面密度の影響

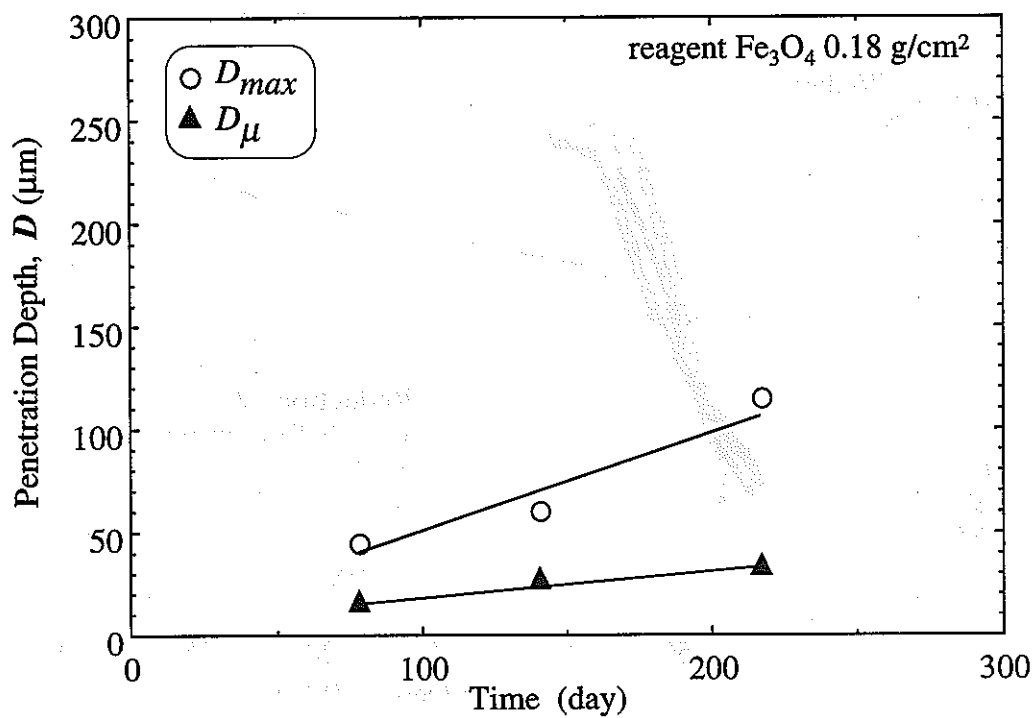


図9 侵食深さ分布の最大値・平均値に及ぼす試験時間の影響

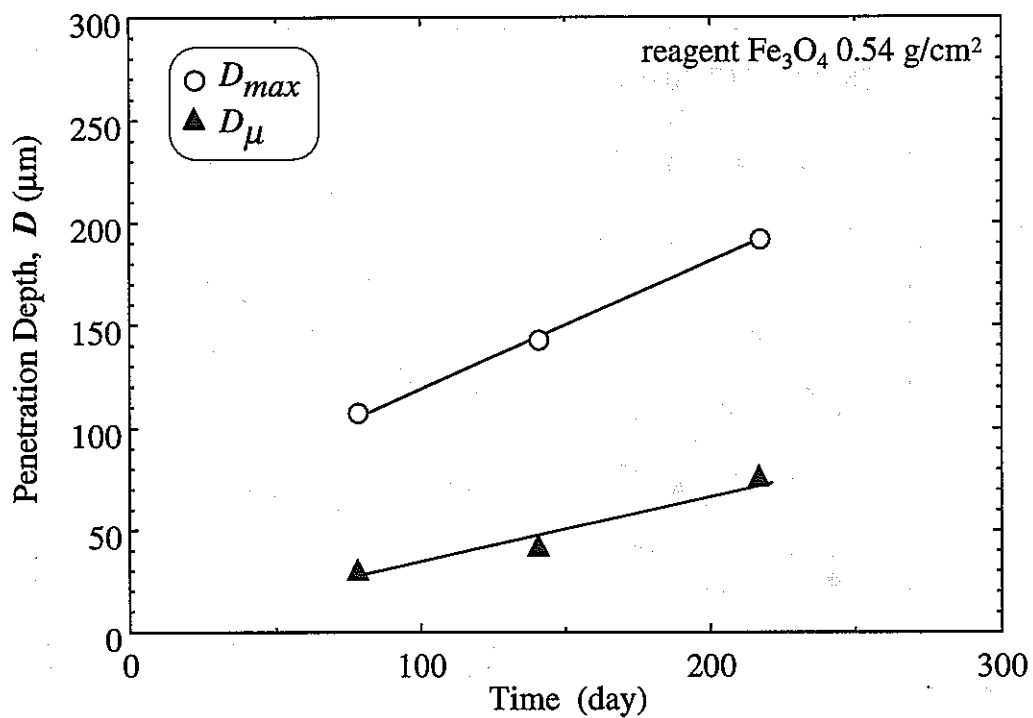


図10 侵食深さ分布の最大値・平均値に及ぼす試験時間の影響

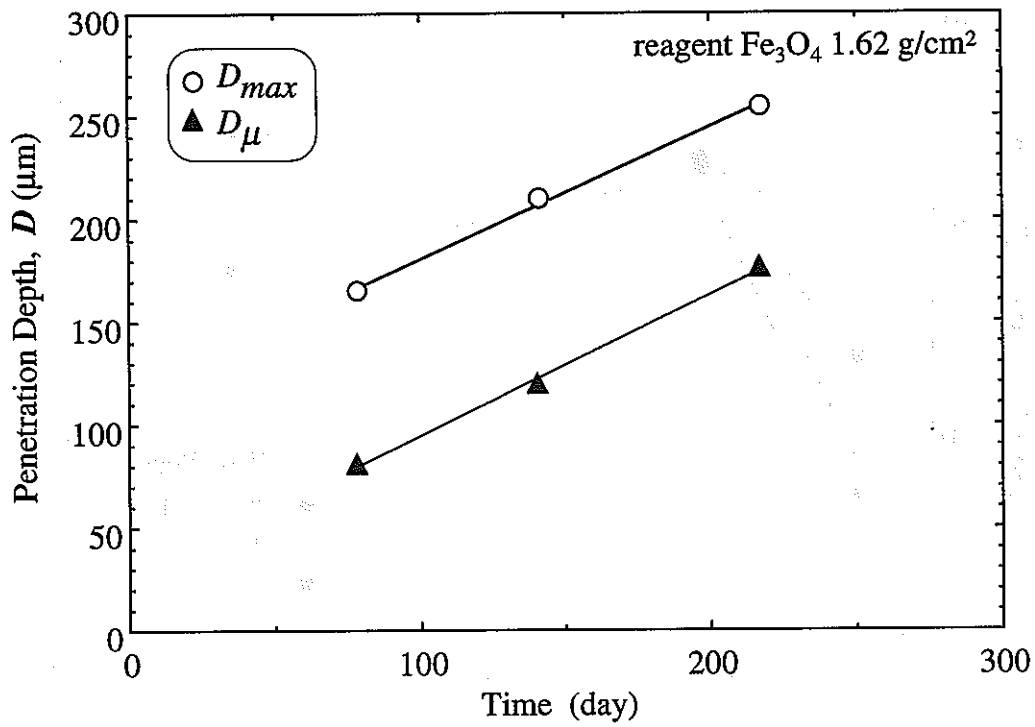


図11 侵食深さ分布の最大値・平均値に及ぼす試験時間の影響

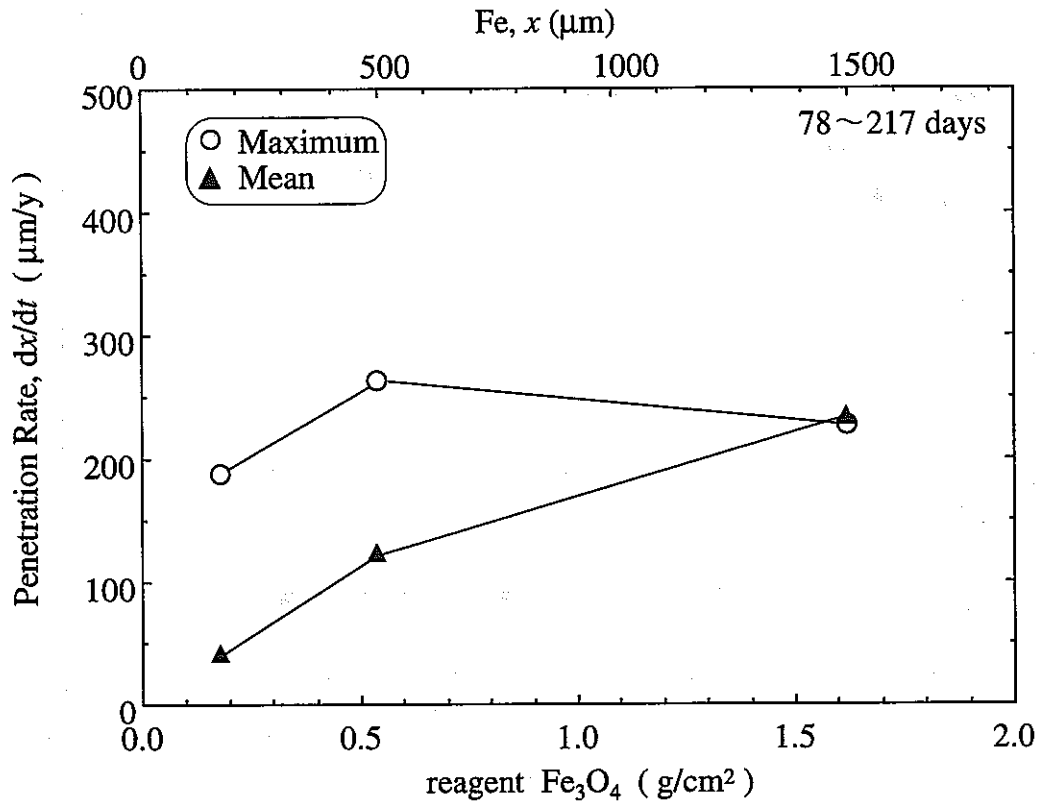


図12 侵食深さ分布の最大値・平均値の増加速度に及ぼす Fe_3O_4 の面密度の影響

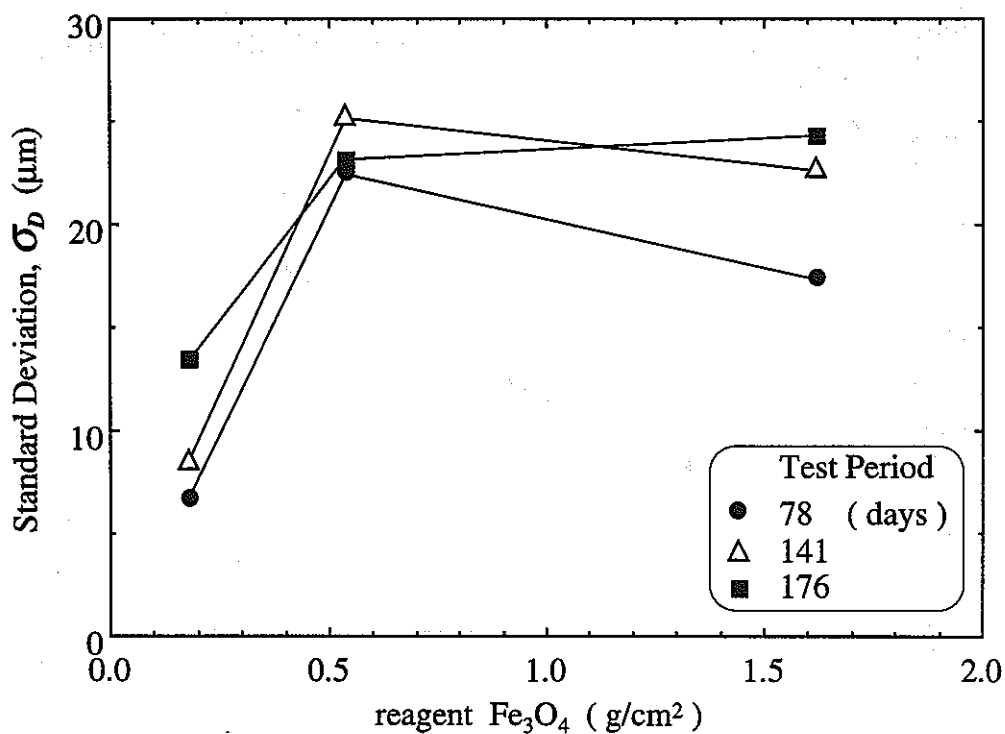


図13 侵食深さ分布の標準偏差に及ぼす Fe₃O₄ の面密度の影響

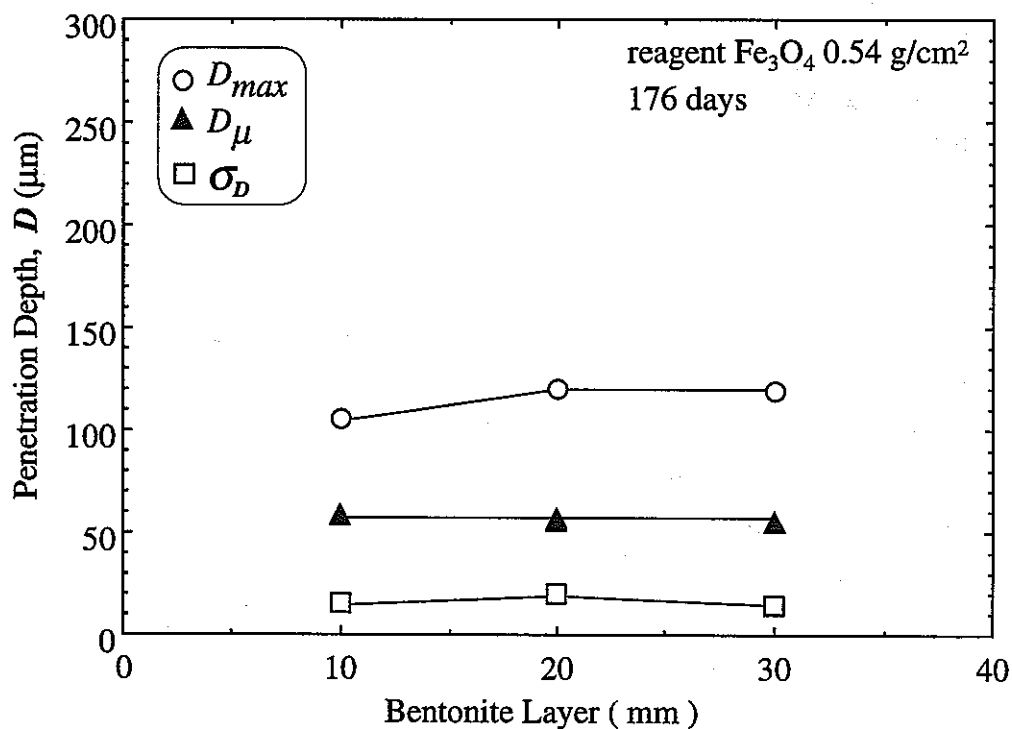


図14 侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差影響に及ぼすベントナイト層(1.8 g/cm³)厚さの影響

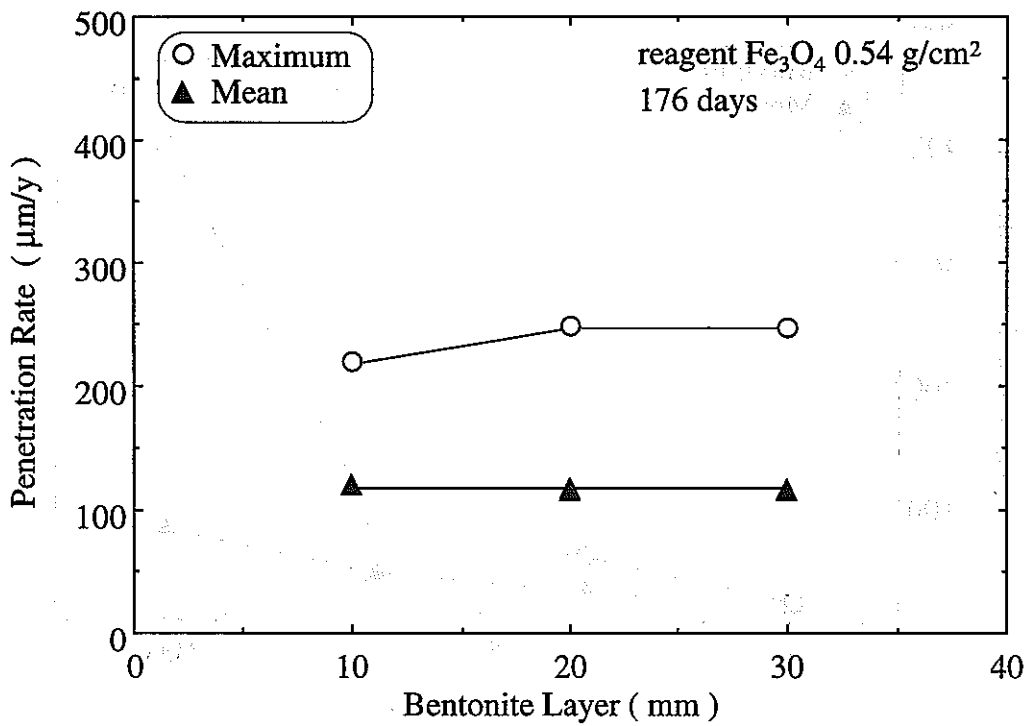


図15 侵食深さ分布の最大値・平均値の増加速度に及ぼすベントナイト層厚さの影響

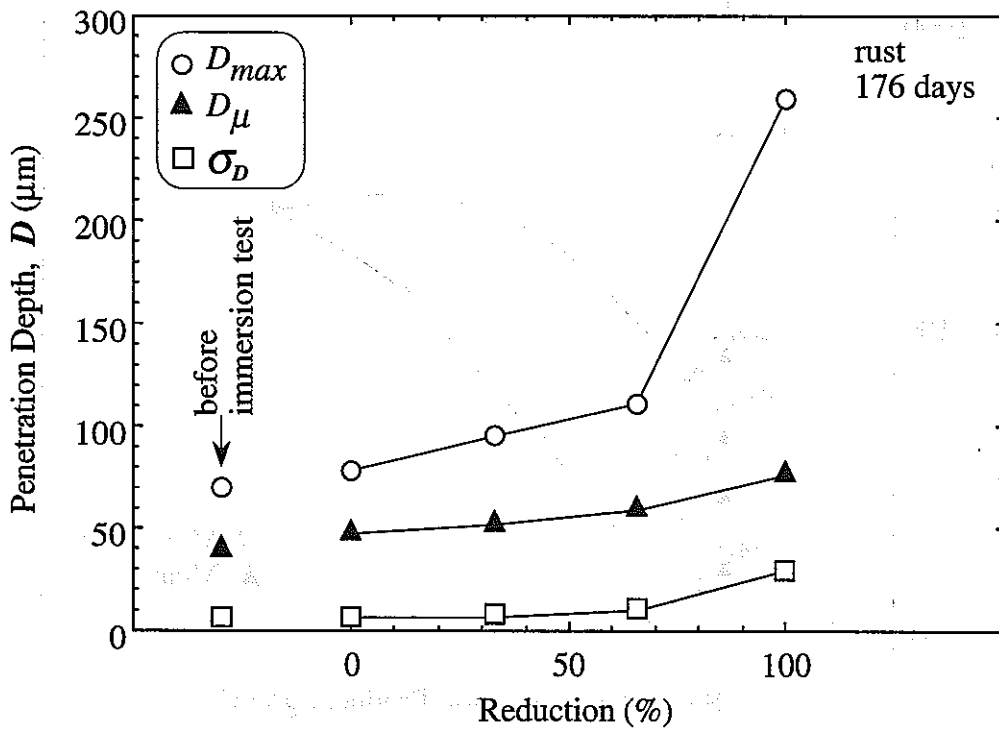


図16 侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差に及ぼすさび層の還元率の影響

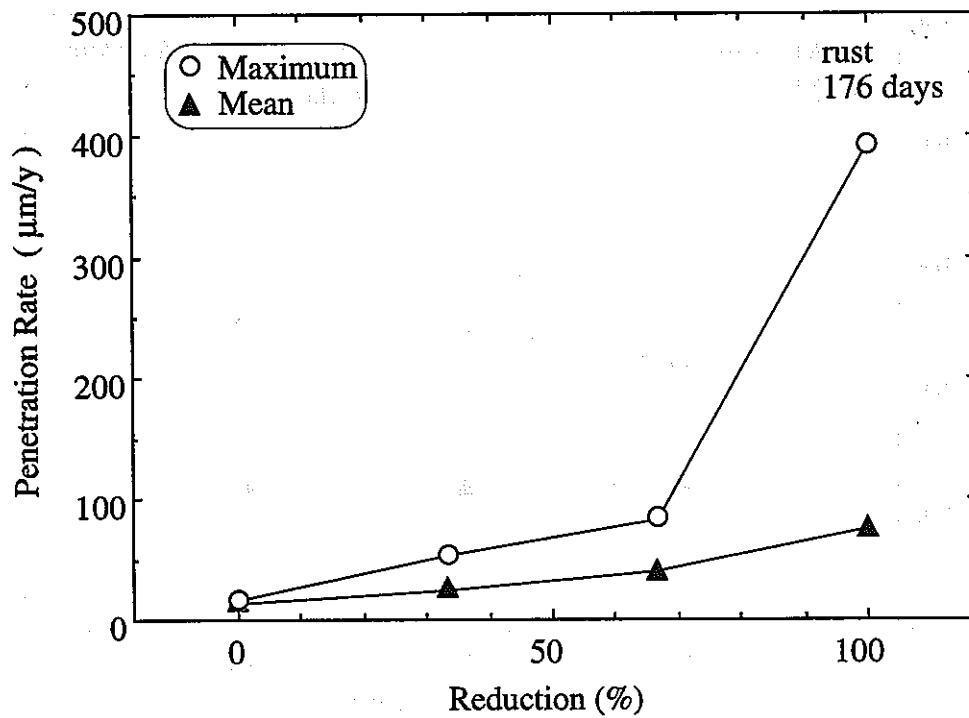


図17 侵食深さ分布の最大値・平均値の増加速度に及ぼすさび層の還元率の影響

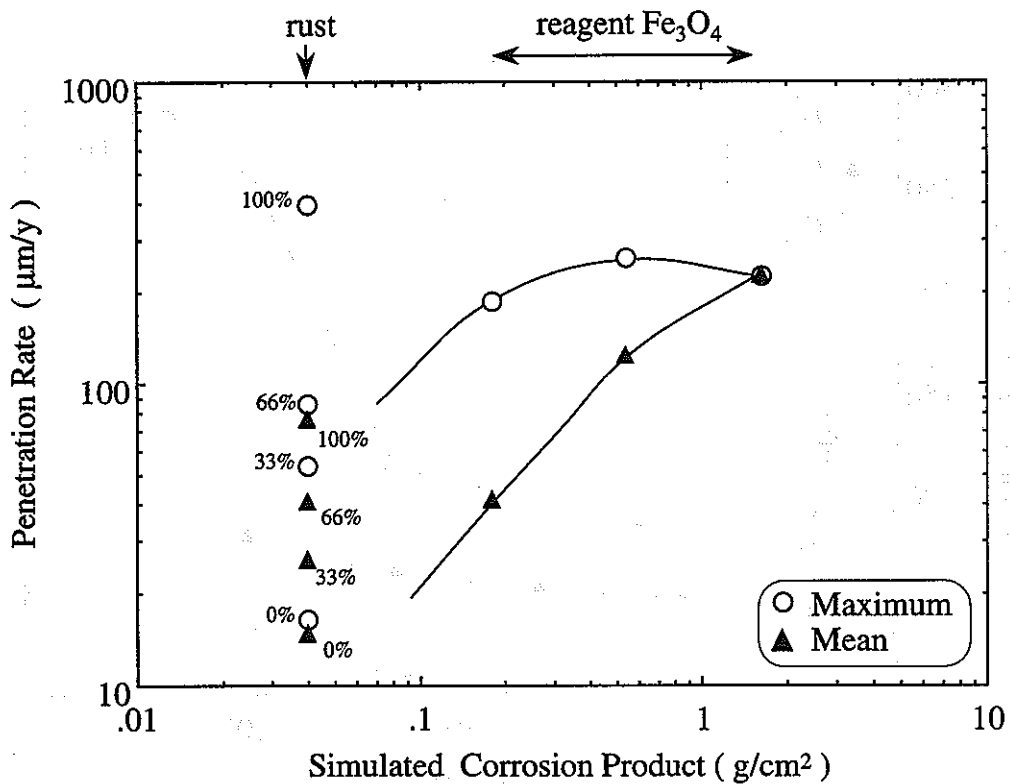


図18 侵食深さ分布の最大値・平均値の増加速度に及ぼす模擬腐食生成物層の影響