

分置01

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
Σ	J1560 97-001	3.4.28.
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		

1997年3月

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 97-001

1 9 9 7 年 3 月

(平成 8 年 度)
オーバーパック候補材料の腐食に関する
個別現象解析モデルの研究

辻川茂男(東 大), 瀬尾真浩(北 大), 杉本克久(東北大)
水流 徹(東北大), 柴田俊夫(大阪大), 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：080D 0156

目 次

1. ベントナイト接触水中におけるチタンの不働態皮膜の カソード劣化過程	杉本克久（東北大学）…………… 1
2.	
1) 還元性環境における炭素鋼の腐食にともなう表面微小 部の形態変化および電析鉄薄膜腐食挙動のpH依存性	瀬尾眞浩，黒崎雅人，鈴木角成（北海道大学）……………49
2) 還元性雰囲気におけるチタン・アノード酸化皮膜の 安定性の評価	瀬尾眞浩，安住和久，安井直哉（北海道大学）……………71
3. 圧縮ベントナイト環境中腐食生成物堆積下炭素鋼の腐食 挙動	辻川茂男（東京大学）……………87
4. SM400B炭素鋼の応力腐食割れ条件の検討	柴田俊夫（大阪大学）……………101
5. 炭酸ガス環境における炭素鋼の水素吸蔵	山川宏二（大阪府立大学）……………125
6. 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の不働態化と腐食速度	水流 徹，西方 篤（東京工業大学）……………195

I. 緒 言

現在、我が国では高レベル放射性廃棄物処分対策の一つとして、地下数百メートルより深い地層中に図1に示す多重バリアシステムを構築し、処分する事が考えられている。このシステムにおいてオーバーパックとしてTi、緩衝材としてベントナイトが使用される理由としては、ベントナイトは止水性、膨張性、吸着性が良く又、ベントナイト層を通して浸透してきた水がTiに接触したとしてもTiの耐食性は高く不均一腐食を起こす事は無いと考えられているからである。しかし、現時点ではこのような地層処分環境中において実際にTiがどのような腐食挙動を示すかは未だよく解ってはおらず、実用迄には色々な面からの検討が必要である。

そこで当研究室では以前よりこのような地層処分環境中でのTiの腐食挙動を理解する為に、模擬的な環境を設定しその環境中においてTiがどのような腐食挙動を示すかを検討している。前年度の岩下の研究(5)によると、模擬的な環境である模擬ベントナイト接触水中においてTiをアノード酸化しても、酸化皮膜は健全であり孔食等の不均一腐食は起こらない事が解った。しかし、実際の廃棄物処分環境では処分場に廃棄物を埋設した時に持ち込まれる酸素の存在による酸化性の環境から、オーバーパックの腐食による酸素消費等により徐々に還元性の環境に変化すると考えられており、このような還元性環境中におけるTiの腐食挙動を理解しておく必要があると考えられる。

この事から本研究では、(1)模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜の性状の変化、(2)カソード反応に伴う皮膜内部でのTiの組成および元素の化学結合状態の変化、(3)カソード反応に伴う皮膜内部への水素の進入状態の変化を明らかにし、高レベル放射性廃棄物の処分環境が還元性になった場合のTiの不働態皮膜の安定性を評価する事を目的とした。このような電極電位の履歴に伴うTi表面の変化を直接知る為に、本研究では模擬ベントナイト接触水中においてカソード分極されているTi電極の表面をエリプソメトリーによって *in-situ* (その場)測定し、電位あるいは時間の変化に伴う電極表面皮膜の光学定数および膜厚の変化について検討した。又、X線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光分析(AES)および二次イオン質量分析(SIMS)を用いて空気中生成皮膜の組成変化についても検討した。

II. 実験方法

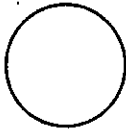
2.1 試料

試料としては、表1 に示す組成を持つ厚さ1.5 mm の工業用純Ti板（JIS 1種相当）を用いた。又、試料は各測定に応じて表2に示した形状に切り出して用いた。全ての試料表面研磨は、先ず#3000のエメリー紙迄機械研磨した後に15、6 および1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた。表面研磨の際エメリー紙又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時には、その間に試料表面が腐食するのを避ける為に、一度蒸留水で濯ぎ、エタノールで水分を除去し、アセトン中に保存してその間に次の研磨の準備を行った。表面研磨が終了した後、試料は蒸留水で濯ぎ、アセトン中で5分間超音波洗浄を行った。

表1 試料の化学組成 (mass%)

化学組成	C	Fe	N	O	H
組成	0.005	0.040	0.0049	0.059	0.0022

表2 試料の切り出し形状

実験項目	試料形状
カソード分極曲線 エリプソメトリー (293 K)	 15 mm × 15 mm
エリプソメトリー (323 K)	 直径：22 mm
X線光電子分光分析 (XPS) オージェ電子分光分析 (AES)	 4 mm × 4 mm
2次イオン質量分析 (SIMS)	 直径：13 mm

又、空気中生成皮膜の性状の変化をよりよく知る為の模擬実験として、鏡面に仕上げられた厚さ 1.0 mmのPt基板（15 mm ×25 mm）上に化学蒸着法（CVD）によりTiO₂薄膜を作製し試料として用いた。このTiO₂薄膜の作製は表3に示した条件で行った。この結果、N₂=2.40-0.01 l の光学定数を持つ膜厚 10.5 nm、13.4 nm および19.9 nm のTiO₂薄膜試料が得られた。

表3 CVD TiO₂薄膜の作製条件

項目	条件
原料	Ti (O-i-C ₃ H ₇) ₄
基板温度	573 K
原料温度	308 K
キャリア(N ₂)流量	100 sccm
反応ガス(O ₂)流量	800 sccm
配管温度	403 K

2.2 溶液

2.2.1 模擬ベントナイト接触水

接触時間が100 日以上で、液固比10 ml/g の時のベントナイト接触水の溶液組成の分析値は、

SO₄²⁻ : 550 ppm, HCO₃⁻ : 540 ppm, Na⁺ : 460 ppm

である。この事から、813 mgのNa₂SO₄および744 mgのNaHCO₃に蒸留水を加えて1.0 l となる様にして模擬ベントナイト接触水を作製した。この溶液の組成は、

SO₄²⁻ : 550 ppm, HCO₃⁻ : 540 ppm, Na⁺ : 446 ppm（分析値）

であり、接触期間100日間のベントナイト接触水の値に近い値である。又、この溶液のpHは約8.4 (294 K (21 °C)において)であった。

又、全ての電気化学的測定には上記の模擬ベントナイト接触水およびこれに1、2および3 M-NaClを加えた溶液を使用し、温度を293 K、298 K および 323 K に保持ながら使用した。

2.3 カソード分極曲線の測定

模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時の電流値、つまり水素発生速度の変化を調べる為に、カソード分極曲線の測定を行った。試料は、溶液の温度が298 K (25℃) の時は電極面以外の部分をエポキシ樹脂で被覆し一晩乾燥させた後、黄銅性のホルダーに固定しその上からPTFEテープを巻き、パラフィン樹脂で被覆して、電極面以外は溶液が触れない様にした。溶液の温度が 323 K (50℃) の時は、試料を黄銅製ホルダーに固定して同様にPTFEテープを巻きその上から電極面以外の部分に直接シリコンゴムを被覆して一晩乾燥させた。電解槽にはパイレックスガラス製H型セルを使用した。電解液には模擬ベントナイト接触水およびこれに1、2および3 M-NaClを加えた溶液を使用し、測定前に 3.6 ks (1 h) 以上精製 N₂ガスを通して脱気した。又、試料はポテンショスタットを用いて電位走査速度0.38 mV · s⁻¹で動電位分極した。照合電極には銀-塩化銀電極[Ag-AgCl (3.33 kmol · m⁻³KCl)]を用いた。全ての測定は溶液の温度を298 K (25 °C) および323 K(50 °C)に保持した恒温槽中において行った。

2.4 エリプソメトリー

カソード分極時における空気中生成皮膜の性状の変化を調べる為に、エリプソメトリー測定を行った。使用したエリプソメータは回転アナライザー式自動エリプソメータ(当研究室製)であり、図2にその光学系の概略図を示す。測定は、超高圧水銀ランプから出た光を干渉フィルターを通して得られた波長546.1 nm の単色光を用いて行った。入射角は60°とし、反射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、アナライザー回転角および光強度の関係よりエリプソメータ値(相対的位相差： Δ 、振幅反射係数比： $\tan \Psi$)を求めた。又、空気中生成皮膜の光学定数および膜厚を求める際には、エリプソメータ値(Δ , Ψ)および反射率変化量 $\Delta R/R$ の三つのパラメータを用いた3パラメータ解析法(Newton-Raphson法)および膜厚を一定と仮定した上でエリプソメータ値(Δ , Ψ)の二つのパラメータを用いた2パラメータ解析法を用いて求めた。

試料は、溶液の温度が293 K(20℃)の時は、溶液の温度が298 K の時のカソード分極曲線の測定と同様にして試料表面を被覆し、電極面以外は溶液が触れない様にした。溶液の温度が323 K(50℃)の時は、PTFEホルダーを使用し電極面以外は溶液が触れない様にした。電解槽には、光学測定用の2個の窓を有するパイレックスガラス製の物を使用した。電解液には模擬ベントナイト接触水を使用し、測定前に36 ks (10 h) 以上精製 N_2 ガスを通して脱気した。又、試料はポテンショスタットを用いて電位走査速度 $0.38 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で動電位分極、するかもしくは各電位に10.8 ks(3 h)保持し電位を卑な方向へとシフトさせる定電位分極を行った。測定は溶液の温度を293 K (20℃) および323 K (50℃)に保持して行った。

2.5 X線光電子分光分析 (XPS)

カソード分極時における空気中生成皮膜の化学結合状態の変化を調べる為に、X線光電子分光分析 (XPS)を行った。使用した分析装置は、島津製作所製 E SCA-750 である。分析に際し、分析チャンバー内の動作真空度を 2.7×10^{-5} Pa以下とした。又、入射X線には MgK α 線を使用し、X線発生電圧を 5 kV、電流を 30 mAとした。測定元素の電子軌道および測定条件は、表4に示す。得られたスペクトルは、Savitzky-Golay 法を用いてスムージングした後に非直線バックグラウンド法を用いてバックグラウンド成分を除去した。又、チャージアップによるピークシフトの補正は、C1sスペクトルの主ピーク位置を 285.0 eVとする事により行った。

表4 X線光電子分光法 (XPS) の測定条件

電子軌道	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

2.6 オージェ電子分光分析 (AES)

カソード分極時における空気中生成皮膜の組成の変化を調べる為に、オージェ電子分光分析 (AES)を行った。使用した分析装置は、JEOL JAMP-7100 オージェマイクロプロープである。分析に際し、分析チャンバー内の到達真空度を、 1.0×10^{-7} Pa 以下とした。又、一次電子への印過電圧を3 kV、電流値を $0.5 \mu\text{A}$ とした。試料に当たる電子ビームの面積は、ビーム照射による試料表面の損傷を避ける為に直径 $300 \mu\text{m}$ とし、通常よりも広くして分析を行った。

2.7 二次イオン質量分析 (SIMS)

カソード分極時における空気中生成皮膜の深さ方向での組成の変化を調べる為に、二次イオン質量分析 (SIMS)を行った。使用した分析装置は、ULVAC-PHI model 6600I である。分析に際し、分析チャンバー内の到達真空度を 1.2×10^{-8} Pa以下とした。一次イオンビームには、Cs⁺ イオンを使用しビームの印過電圧を4.00 kV、電流値を15.00 nAとしてスパッタリングを行った。

Ⅲ．実験結果および考察

3.1 カソード分極曲線

図3は、298 K (25 ℃) の各種溶液中におけるTiのカソード分極曲線を示す。自然浸漬電位 E_{corr} より電位を卑な方向に走査すると、カソード電流は徐々に増加し電位が-1.0 V 付近迄走査されると電流値の増加は停滞し始める。電位が-1.5 V 付近迄走査されると水素ガスが発生し始める為に電流値は急激に増加した。この事から模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード還元した場合、-1.0 V から -1.5 V 迄の電位域で空気中生成皮膜の性状、もしくはTi素地面自体に変化が生じていると思われる。

又、全ての曲線が全走査電位域でほぼ等しい電流値を示していることから、298 Kの模擬ベントナイト接触水中におけるTiのカソード反応に及ぼす Cl^- イオンの影響は小さいと言える。

図4は、323 K (50 ℃) の各種溶液中におけるTiのカソード分極曲線を示す。溶液の温度が298 Kの時とほぼ等しい曲線形状を示しているが、電流値の増加が停滞し始める電位が僅かに貴な方向にシフトしておりTi 試料表面での変化が溶液の温度が298 Kの時に比べて貴な電位で開始すると言える。又、溶液の温度が298 Kの時と同様に溶液の Cl^- イオン濃度が変化しても、各電位における電流値はあまり変化しませんでした。

図5は、各種溶液中におけるTiのカソード分極曲線の温度による変化の比較を示す。溶液の温度が高くなるとカソード電流が増加しており、溶液の温度が高いとTiのカソード反応が活性化されると言える。

3.2 エリプソメトリー測定

図6は、293 K (20 °C)の模擬ベントナイト接触水中においてTiを電位走査速度 $0.38 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で電位を走査しながらカソード分極した時のエリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化をエリプソメトリー測定と同時に求めたカソード分極曲線と共に示す。岩下(5)によると、空气中で鏡面研磨したTi試料の表面には $N_2 = 1.90 - 0.28 i$ の光学定数を持つ膜厚 2.8 nmの空气中生成皮膜が存在している。測定に使用したTi試料にこの値を適用する事により求められたTi素地面のエリプソメータ値 (Δ, Ψ) および光学定数は、 $\Delta = 128.94^\circ$ 、 $\Psi = 28.80^\circ$ および $N_3 = 2.41 - 2.66 i$ である。しかし、このTi素地面のエリプソメータ値に対して、Ti試料をカソード分極した時のエリプソメータ値の変化が大きく異なっている事から、空气中生成皮膜の性状の変化を表す理論曲線にフィッティングする事が出来なかった。又、エリプソメータ値 (Δ, Ψ) は-1.0 V から-1.5 V の電位域で大きく変化している事から、この電位域において空气中生成皮膜の性状もしくは、Ti素地面自体に変化が生じていると思われる。

図7は、化学蒸着法 (CVD)を用いて作製した TiO_2 薄膜を293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において電位走査速度 $0.38 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で走査しながらカソード還元した時の、エリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化を示す。模擬ベントナイト接触水中において空气中生成皮膜を有するTi試料をカソード分極した時とエリプソメータ値 (Δ, Ψ) はほぼ等しい変化を示している。この事から、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において Tiをカソード分極した時Ti素地面自体が変化するのではなく、表面に存在する空气中生成皮膜の性状のみが変化すると言える。しかし、CVD薄膜の膜厚の変化に対してエリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化に変化が見られない事から、単層モデルとして考えてきた空气中生成皮膜の性状の変化に得られたこの結果を適用する事は適切ではないかもしれない。

図8は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、電位を走査させながらTiをカソード分極した時のエリプソメータ値 (Δ, Ψ) および反射率変化量 $\Delta R/R$ の電位に対する変化を示す。これら三つのパラメータを用いて空气中生成皮膜の光学定数および膜圧の電位に対する変化を求めた。

図9は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、電位を走査させながらTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜の光学定数および膜厚の電位に対する変化をエリプソメトリー測定と同時に求めたカソード分極曲線と共に示す。電位を卑な方向に走査しても消衰係数 k_2 および膜厚 d の値はほとんど変化しないが、屈折率 n_2 の値は-1.0 V 付近から減少し1.6に収束している。膜厚が変化していないことから、模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極してもTi素地面が水素化物化される事は無く、空気中生成皮膜の性状にのみに変化が生じていると言える。

図10は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、Tiをカソード分極しても空気中生成皮膜の膜厚は変化しないと言う仮定の下に、得られたエリプソメータ値 (Δ , Ψ) から皮膜の光学定数の電位に対する変化を計算した場合の結果を示す。膜厚が一定であると仮定にする事により、エリプソメータが検出する反射光の強度を一つのパラメータとして利用するNewton-Raphson法では解析できなかった-1.5 Vよりも卑な電位における皮膜の光学定数の電位に対する変化を推定する事が出来る。図から解る通り、皮膜の屈折率 n_2 の値は-1.5 Vよりも卑な電位でも1.6の値に収束している。

図11は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、各電位に10.8 ks (3 h) の間電位を保持しながら電位を卑な方向にステップさせてTiをカソード分極した時のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の変化をエリプソメトリー測定と同時に求めたカソード分極曲線と共に示す。各電位における空気中生成皮膜の性状の変化が時間的に長く存在する為に、電位を走査させながらカソード分極した時に比べエリプソメータ値 (Δ , Ψ) は大きく変化している。

図12は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、電位をステップさせながらTiをカソード分極した時のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) および反射率変化量 $\Delta R/R$ の電位に対する変化を示す。これら三つのパラメータを用いて空気中生成皮膜の光学定数および膜厚の電位に対する変化を求めた。

図13は、293 K (20 °C) の模擬ベントナイト接触水中において電位をステップさせながらTiをカソード還元した時の空気中生成皮膜の光学定数および膜厚の電位に対する変化を示す。長時間に渡る測定であった為にエリプソメータが検出する反射光強度は大きく振動変化する為にNewton-Raphson法による解析では皮膜の光学定数の電位に対する変化を正確に理解する事は難しい。しかし、膜厚は平均すると2.8 nmと見る事が出来る。

図14は、図10と同じ様に空気中生成皮膜の膜厚を $d = 2.8 \text{ nm}$ と電位の変化に対して一定であるという仮定の下に、空気中生成皮膜の光学定数の電位に対する変化を計算した結果を示す。電位が卑な方向に走査されても、消衰係数 k_2 の値はほとんど変化していないが屈折率 n_2 の値は減少し1.5~1.6の値に収束している。

図15は、323 K(50 °C)の模擬ベントナイト接触水中においてTiを電位走査速度 $0.38 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で電位を走査しながらカソード分極した時の、エリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化をエリプソメトリー測定と同時に求めたカソード分極曲線と共に示す。このような高温の溶液中におけるエリプソメトリー測定の場合、光学セル内に溶液の揺らぎが生じ、又二つの光学窓の配置が微妙に変化してしまう為に測定環境を光学的に安定化させる事が難しく、測定されるエリプソメータ値 (Δ, Ψ) にもばらつきが見られた。エリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化量は、 Δ, Ψ のいずれについても溶液の温度が 293 K (20°C) の時に比べて小さかった。

図16は、323 K (50 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、電位を走査させながらTiをカソード分極した時のエリプソメータ値 (Δ, Ψ) および反射率変化量 $\Delta R / R$ の電位に対する変化を示す。これら三つのパラメータを用いて空気中生成皮膜の光学定数および膜厚の電位に対する変化を求めた。しかし、反射率変化量 $\Delta R / R$ の値が溶液の温度が298 Kの時に比べて大きく振動変化している事からNewton-Raphson法を用いて空気中生成皮膜の光学定数および膜厚の値を求める事が出来なかった。この為、次に行う2パラメータを用いた解析において皮膜の膜厚を一定と仮定する根拠が欠けている。

図17は、323 K (50 °C) の模擬ベントナイト接触水中において、Tiをカソード還元しても空気中生成皮膜の膜厚は変化しないと言う仮定の下に、得られたエリプソメータ値 (Δ, Ψ) の変化から求めた皮膜の光学定数の電位に対する変化を計算した結果を示す。溶液の温度が 298 K (20 °C) の時に比べて皮膜の屈折率の変化が大きく、又、皮膜の消衰係数が電位が卑になるに従って増加する挙動を示し、溶液の温度が異なるとTi試料表面における皮膜の性状の変化が異なる可能性がある。

3.3 X線光電子分光分析 (XPS)

図18および図19は、模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTi試料を、各電位で10.8 ks (3 h)定電位分極した後の表面についてX線光電子分光法を用いて分析を行った結果得られたTi 2pスペクトルおよびO 1sスペクトルをそれぞれ示す。

図20は、-1.4 Vで 10.8 ks (3 h) 定電位分極した後の表面について得られたTi 2pスペクトルをTiO₂、Ti₂O₃ およびTiの Ti 2p スペクトルを参照スペクトルとして用いて、波形分離を行った結果の一例を示す。各参照スペクトルのピーク位置は、表5に示す。

表5 Ti 2pスペクトルのピーク分離条件

TiO ₂	ピーク位置 (eV)	459.60±0.60
Ti ₂ O ₃	ピーク位置 (eV)	458.60±0.30
Ti	ピーク位置 (eV)	459.60±0.25

図21は、得られたO 1sスペクトルをGauss-Lorentz 法の混合関数(関数混合比 Gauss : Lorentz = 0.800 : 0.200)で近似したピーク分離法を用いて波形分離を行った結果の一例を示す。ピーク分離の条件は、表6に示す。

表6 O 1sスペクトルのピーク分離条件

TiO ₂	ピーク位置 (eV)	530.30±0.20
	半値幅 (eV)	1.50
Ti ₂ O ₃	ピーク位置 (eV)	530.55±0.20
	半値幅 (eV)	1.70
Ti(OH) _y	ピーク位置 (eV)	530.20±0.15
	半値幅 (eV)	2.20±0.10
H ₂ O	ピーク位置 (eV)	530.80±0.15
	半値幅 (eV)	2.00

これら一連のスペクトル分析および分析結果の解析において問題となるのは、各電位で分極されたTi試料をその場でXPS分析出来ない事である。すなわち、各電位で分極されたTi試料は一旦空気に曝された後に分析チャンバー内に導入される為に、得られたXPSスペクトルに空気中で再酸化された影響が現れてしまう恐れがある。又、各XPSスペクトルを波形分離する際に用いた参照スペクトルを得る際にも、使用した粉末試料は空気中で圧粉した上でスペクトル分析を行う為に、参照スペクトル自体にも同様の影響が現れる恐れがある。

そこで、今回得られた参照スペクトルをさらに波形分離する事により、空気中で酸化された事による影響を除去した上で参照スペクトルとして用いて、XPSスペクトルの波形分離を行った。

図22 は、Ti 2p スペクトルを波形分離しその面積強度の比から得られたTiの各結合状態の電位に対する変化を示す。模擬ベントナイト接触水中に空気中生成皮膜を有するTi試料を浸漬した状態から電位を卑な方向に走査して行くと、TiO₂の面積比は減少し、Ti₂O₃の面積強度の比は増加する傾向が見られる。つまり、皮膜表面における還元反応により、Tiの酸化状態は低下すると考えられる。

図23 は、O 1s スペクトルを波形分離しその面積比から得られたTiの結合状態の電位に対する変化を示す。Ti 2p スペクトルを波形分離した結果と同様にして、電位を卑な方向に走査するに従いTiO₂の面積比は減少し、Ti₂O₃の面積比は増加しており、Tiの酸化状態は低下すると考えられる。

図24は、O 1sスペクトルの全面積強度とTi 2pの全面積強度の比の電位に対する変化を示す。O 1s/Ti 2p比は、各電位で約0.9と一定であり、Tiの酸化状態はそれ程は低下してはいないと言える。

3.4 オージェ電子分光分析 (AES)

図25および図26は、模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTi試料を各電位で 10.8 ks (3 h) 定電位分極した試料の表面について、オージェ電子分光分析 (AES)を行った結果得られた各AESスペクトルを示す。

図27および図28は、得られた各AES スペクトルから空気中生成皮膜の酸化状態を知る為に比較に用いたTiO₂、Ti₂O₃、TiOおよびTiのAES スペクトルを示す。

得られた各AESスペクトルはほぼ等しい曲線形状を示しており、又、図26と図28のスペクトルを比較する事により、模擬ベントナイト接触水中においてTi試料をカソード分極しても空気中生成皮膜の酸化状態は、AESスペクトルの変化からはTiO₂から大きく変化していない様に思われる。

3.5 二次イオン質量分析 (SIMS)

図29は、模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTi試料を各電位で 10.8 ks (3 h) 定電位分極した時の表面について、二次イオン質量分析 (SIMS) を行った結果得られた水素のスペクトル、酸素のスペクトルおよびチタンのスペクトルを示す。ここで注意する事として、二次イオンの検出強度が検出されたイオンが酸化皮膜内に存在していたものか、もしくはメタル内に存在していたものかによって異なるという事である。その為に、酸化皮膜および基板の組成を定量的に比較する事は現時点では困難である。

図30および図31は、得られたH スペクトル およびO スペクトルの強度比のスパッタリング時間に対する変化を示す。曲線の極小点に相当すると思われる空気中生成皮膜内部では、カソード分極された電位が卑になるに従って I_H / I_O は増加しており模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時、空気中生成皮膜内部に水素が進入していると思われる。

IV. 結論

高レベル放射性廃棄物処分場の模擬的な環境である模擬ベントナイト接触水中における純Tiの劣化過程を理解する為に、電気化学的測定およびXPS、AES、SIMS等の表面分析を行った。得られた結果は以下の様にまとめる。

1. 模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時、 -1.0 V よりも卑な電位域で試料表面の性状に変化が生じていると考えられる。又、実際の廃棄物処分環境中に海水が侵入してくる場合を想定してNaCl濃度の影響についても検討した結果、NaCl濃度の影響による変化は見られなかった。

2. エリプソメトリーの結果から、 298 K の模擬ベントナイト接触水では空気中生成皮膜の性状のみが変化すると言える。しかし、 323 K の模擬ベントナイト接触水では、空気中生成皮膜の性状の変化以外の変化が生じている可能性がある。

3. XPS分析の結果から、模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時、空気生成皮膜内のTiの酸化状態は低下する可能性が伺えるが、AES分析では明確ではなかった。

又、SIMS分析の結果から、模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード還元した時、空気生成皮膜内部に水素が進入している事が解った。

V. 参考文献

- 1) 土屋 彰, 原 信義, 杉本克久, 本田 明, 石川博久: 材料と環境, 45, 217 (1996) .
- 2) 武田誠一郎, 石川博久: 材料と環境, 43, 388 (1994) .
- 3) 松田史朗, 細谷敬三, 杉本克久: 金属学会誌, 50, 999 (1986) .
- 4) I. Vaquila, M.C.G. Passeggi Jr. , J. Ferrón Appl.Surf.Sci. **93**, 247 (1996).
- 5) 岩下雅樹: 東北大学学士論文, (1996) .

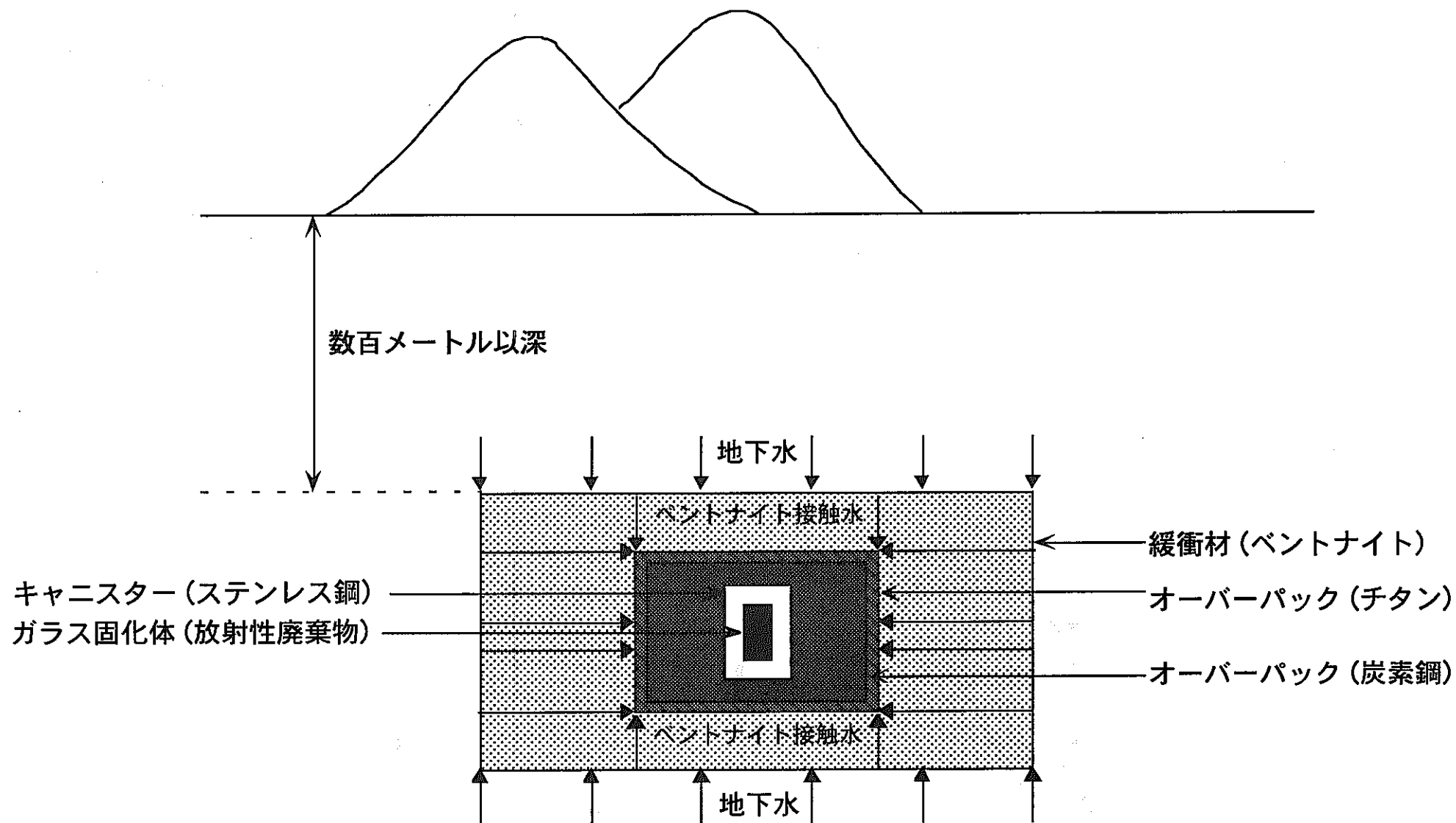


図1 高レベル放射性廃棄物の地層処分環境

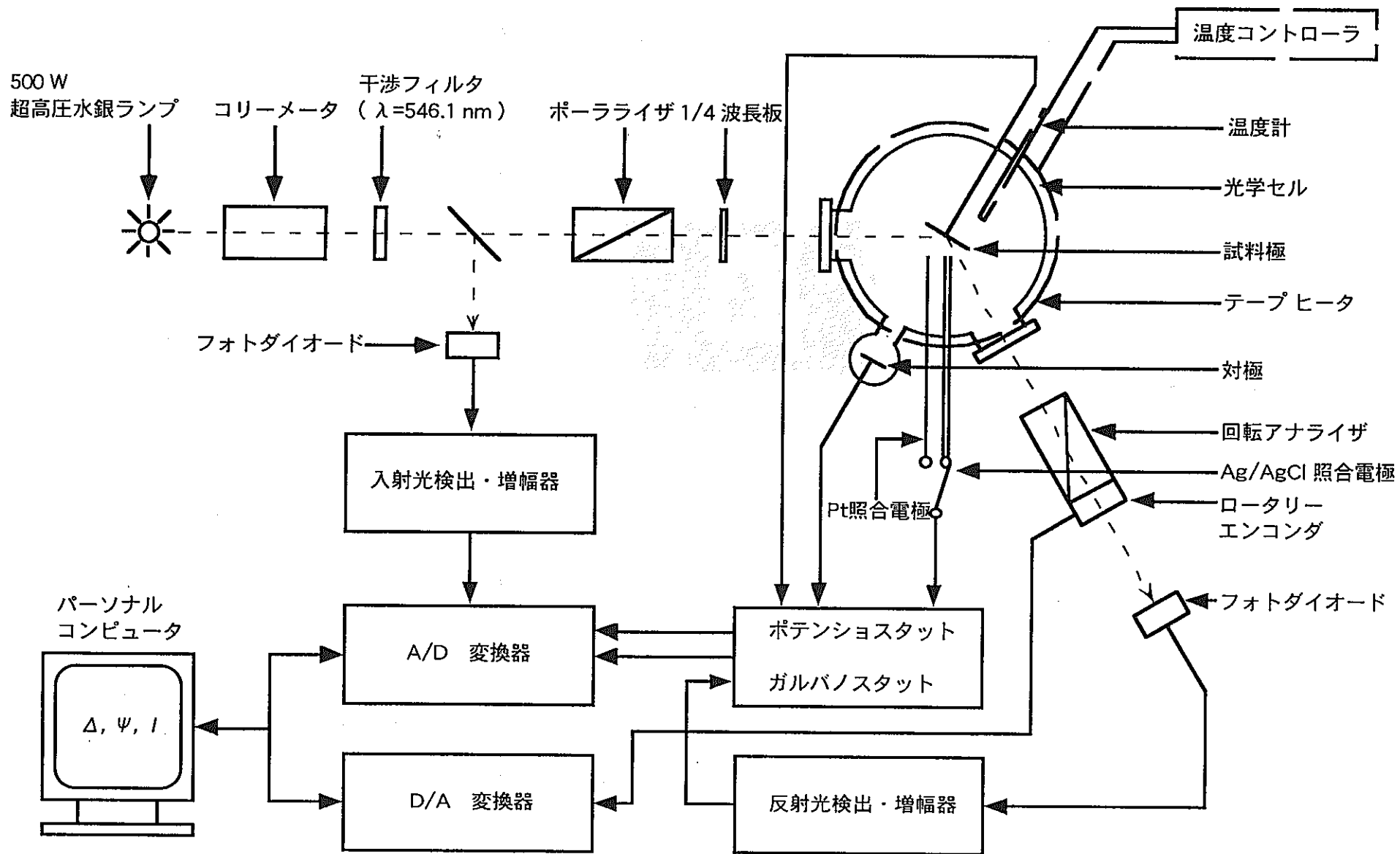


図2 エリプソメータの光学系の模式図

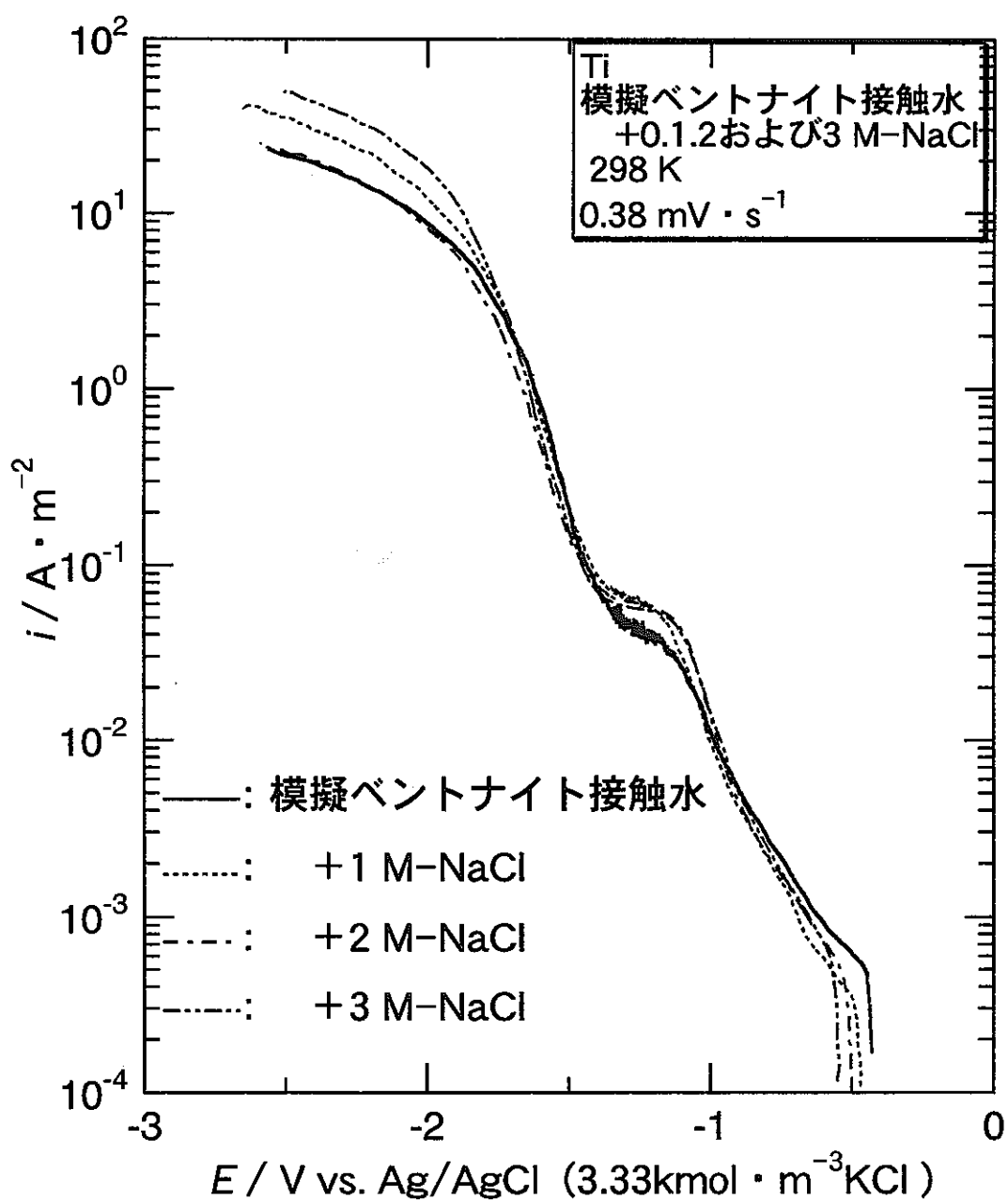


図3 298 Kの模擬ベントナイト接触水およびこれに1、2および3 M-NaClを加えた溶液中におけるTiのカソード分極曲線

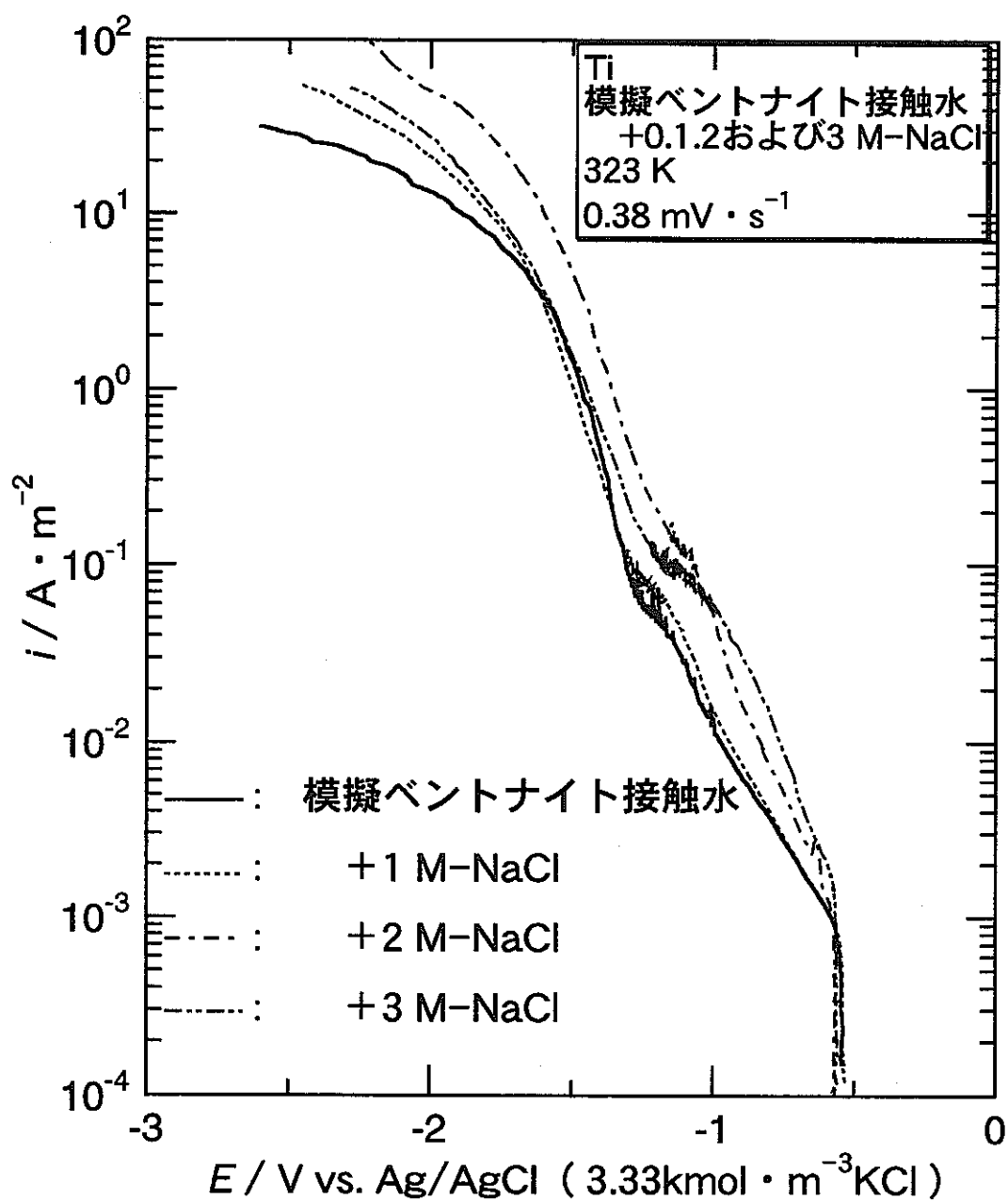
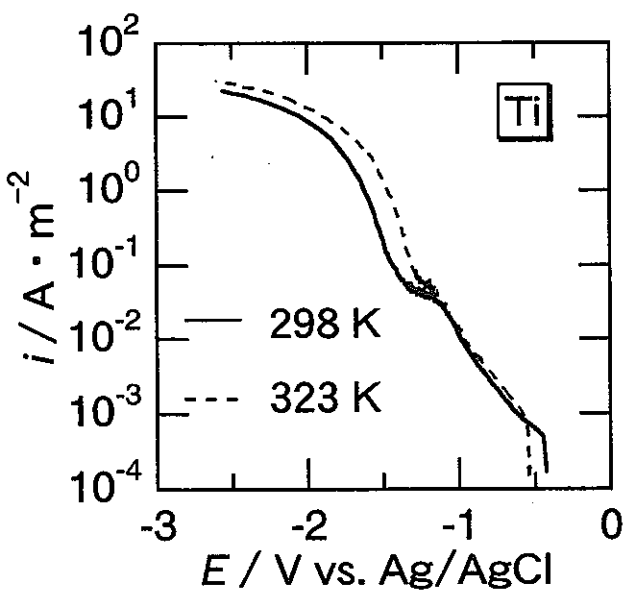
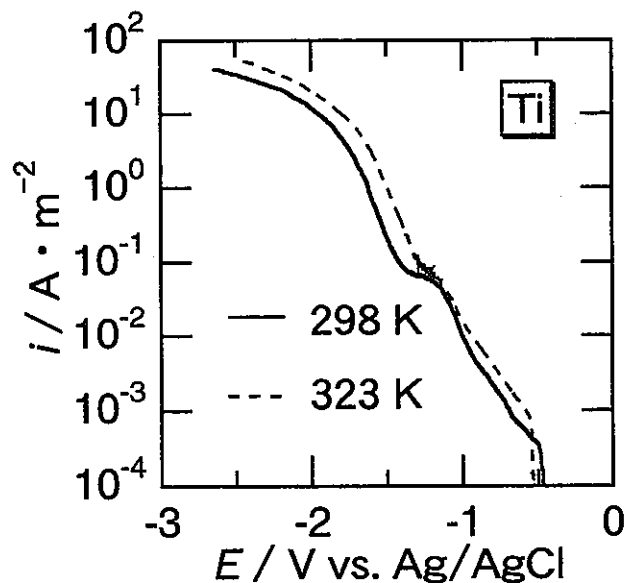


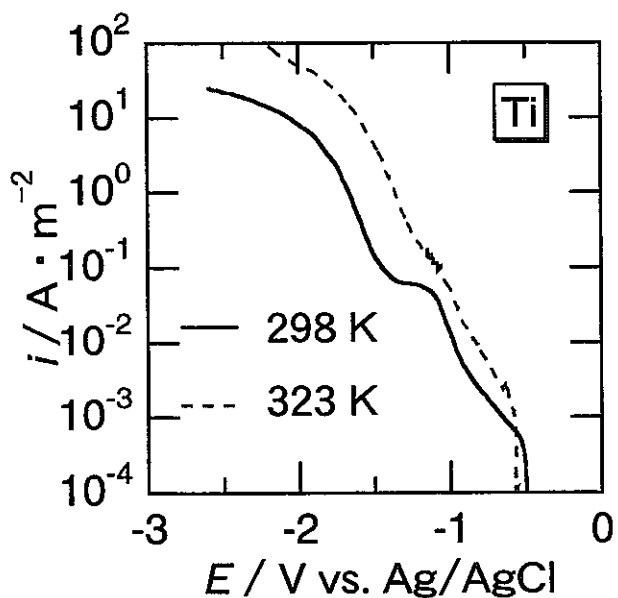
図4 323 Kの模擬ベントナイト接触水およびこれに1、2および3 M-NaClを加えた溶液中におけるTiのカソード分極曲線



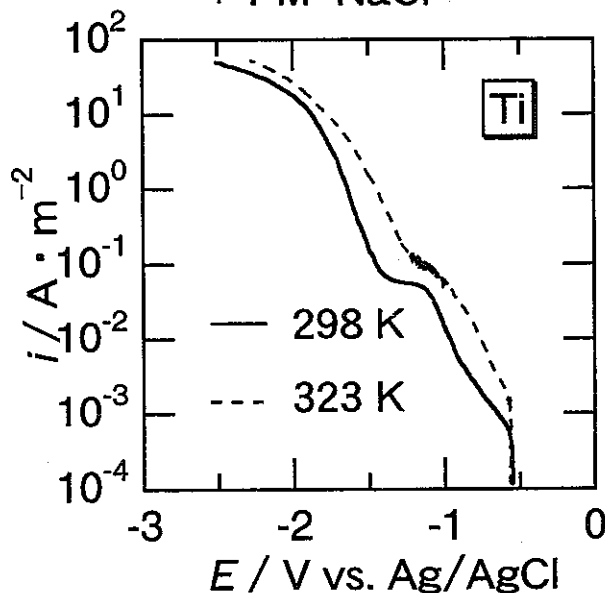
(a) 模擬ベントナイト接触水



(b) 模擬ベントナイト接触水
+ 1 M-NaCl



(c) 模擬ベントナイト接触水
+ 2 M-NaCl



(d) 模擬ベントナイト接触水
+ 3 M-NaCl

図5 模擬ベントナイト接触水およびこれに
1.2および3 M-NaClを加えた溶液中における
Tiのカソード分極曲線の温度による比較

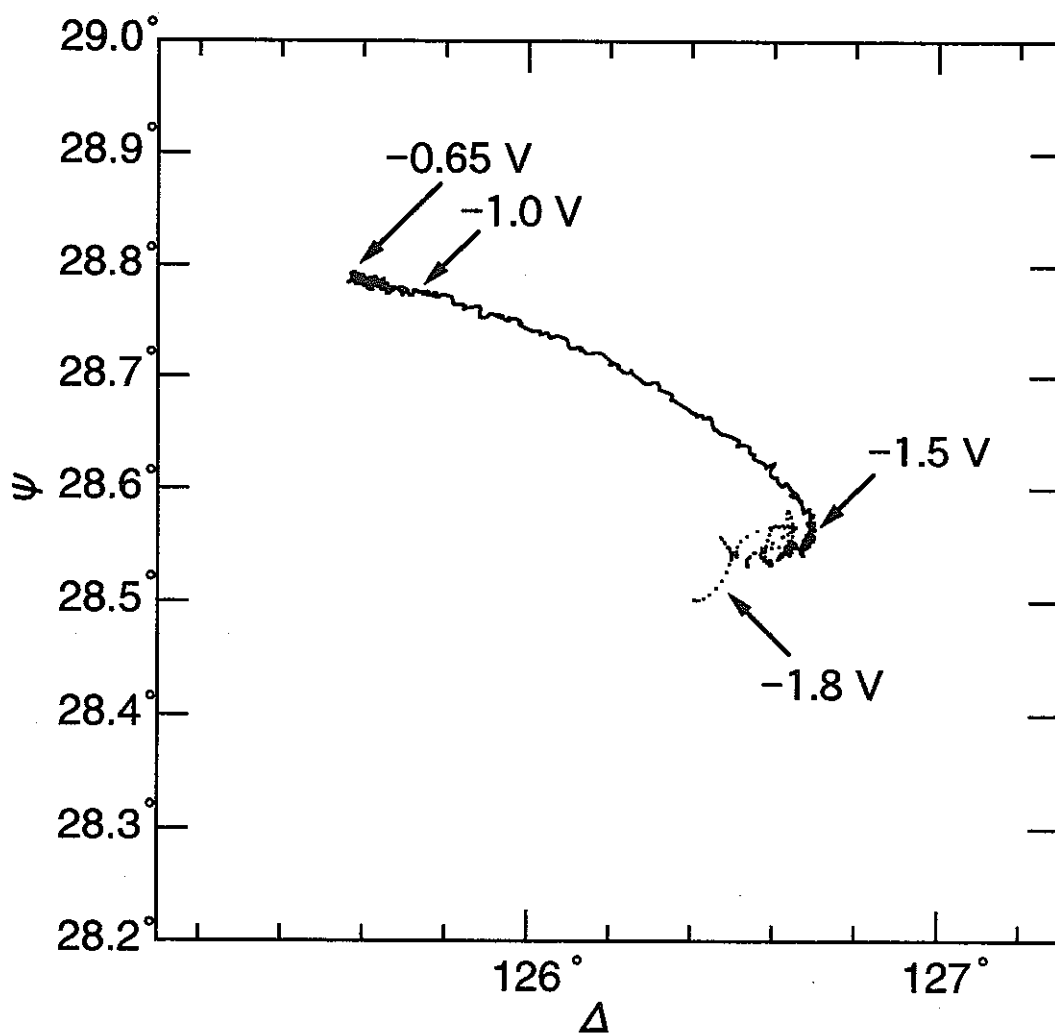
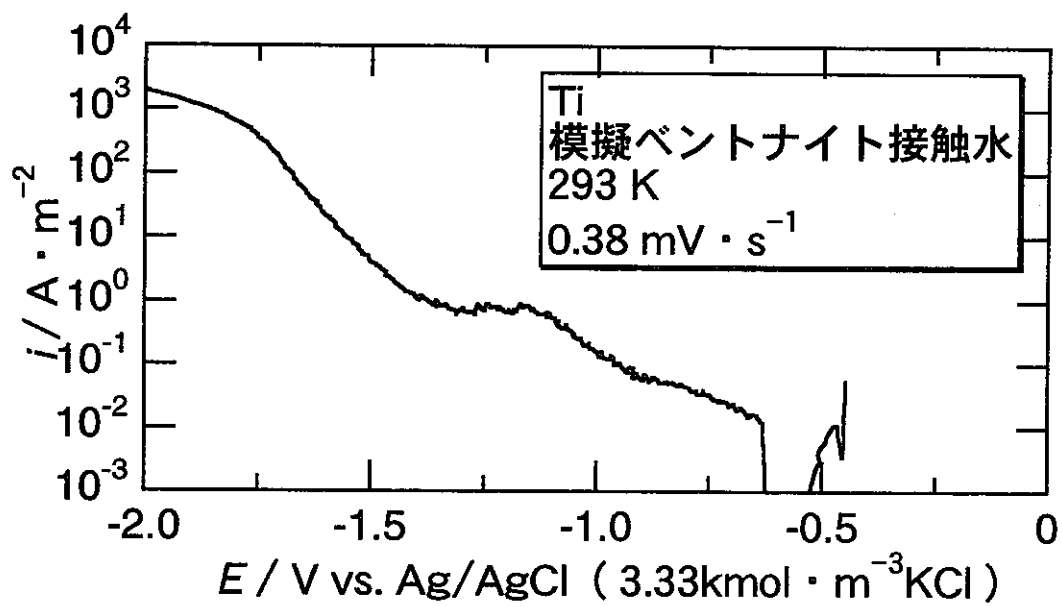


図6 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の Δ - ψ 曲線

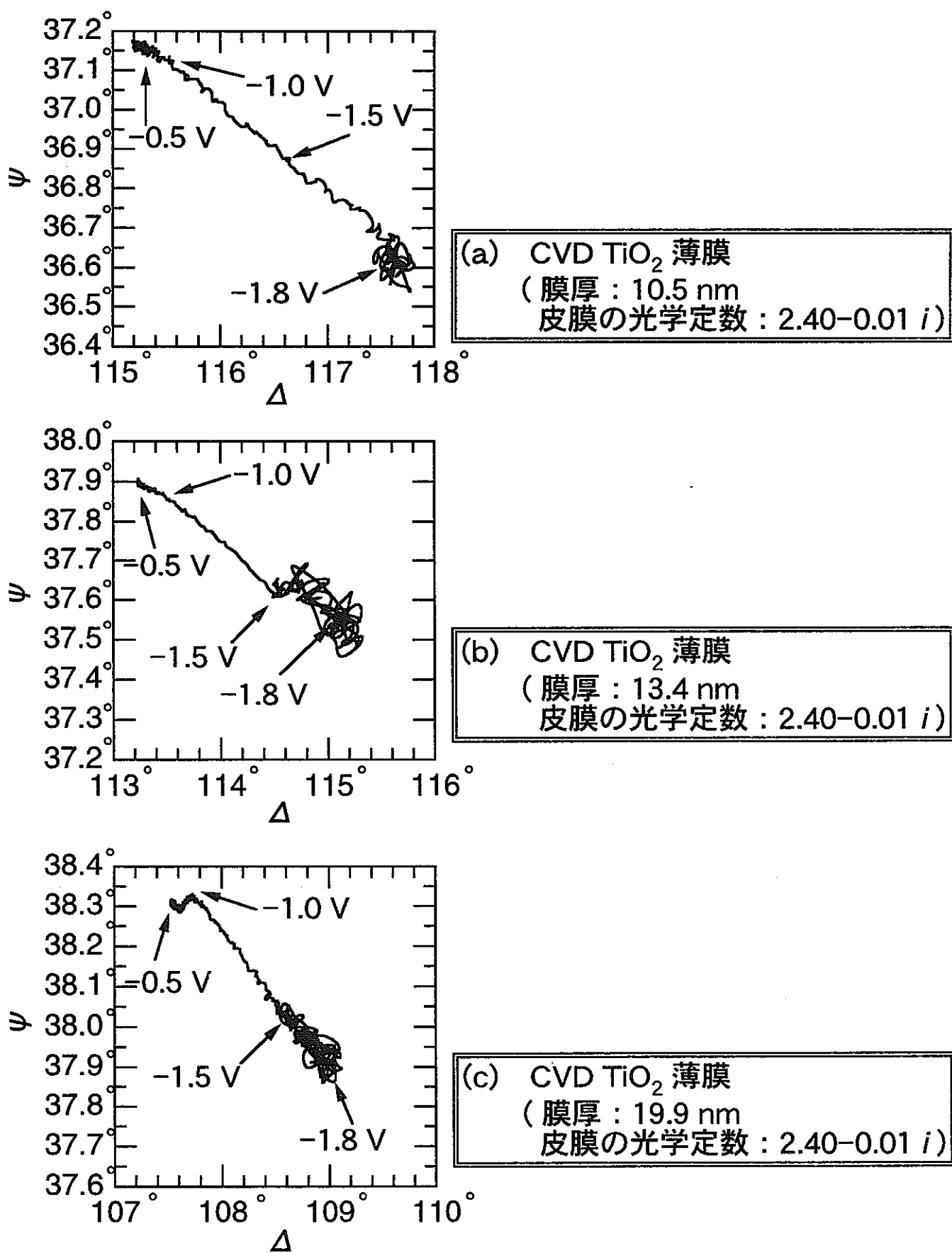


図7 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてCVD TiO_2 薄膜を動電位法でカソード分極した時の $\Delta-\psi$ 曲線

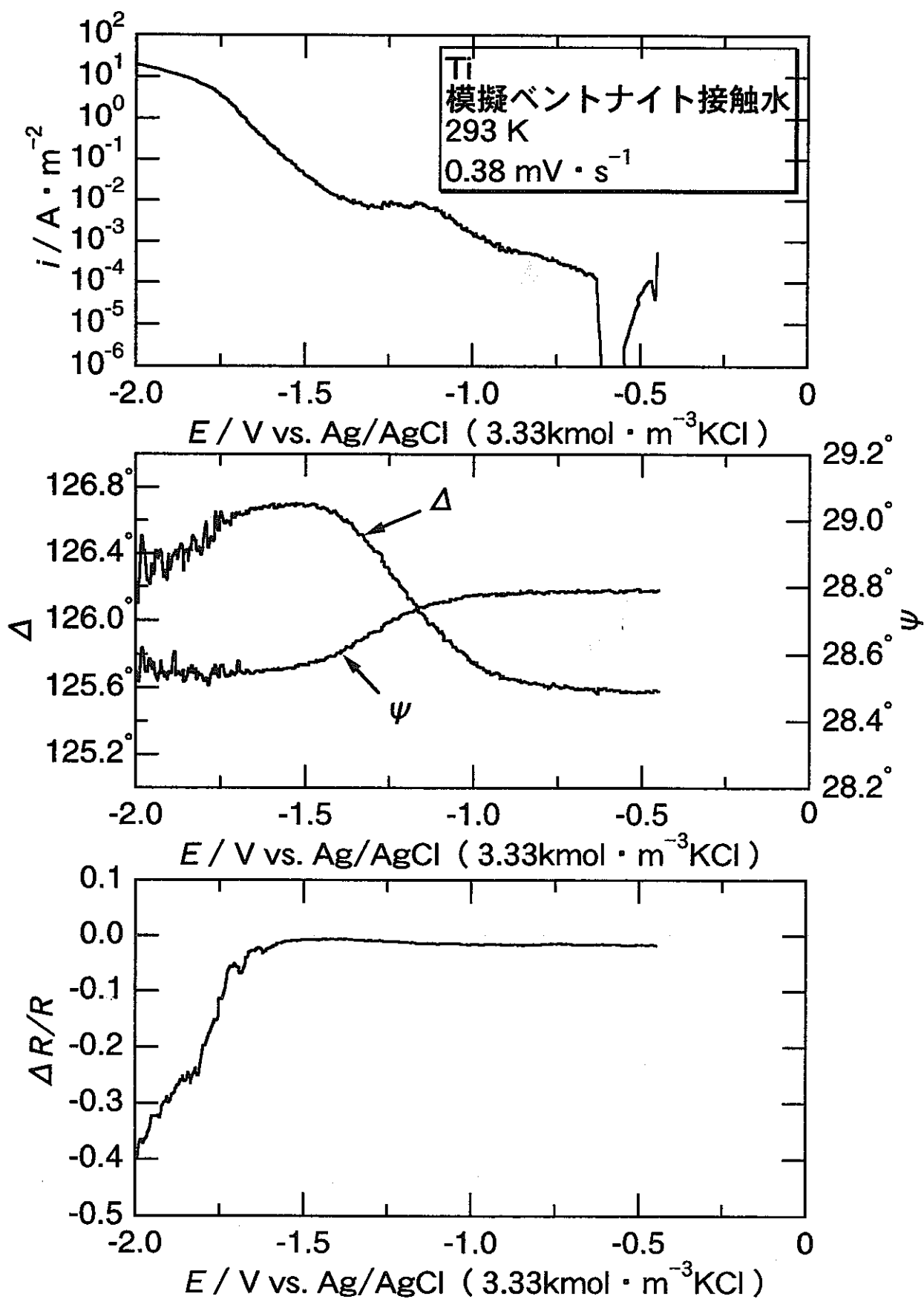


図8 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

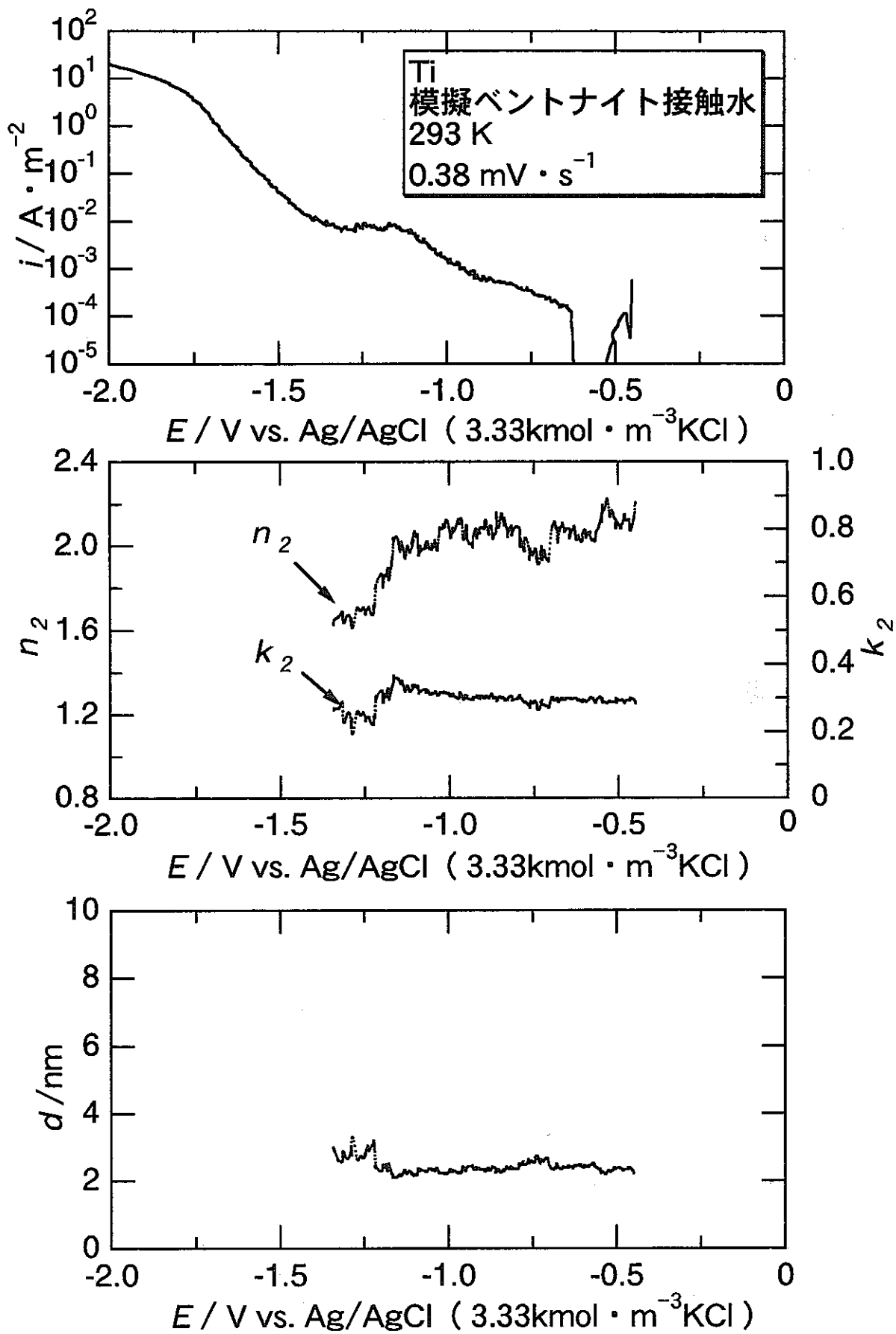


図9 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の光学定数と膜厚の電位に対する変化

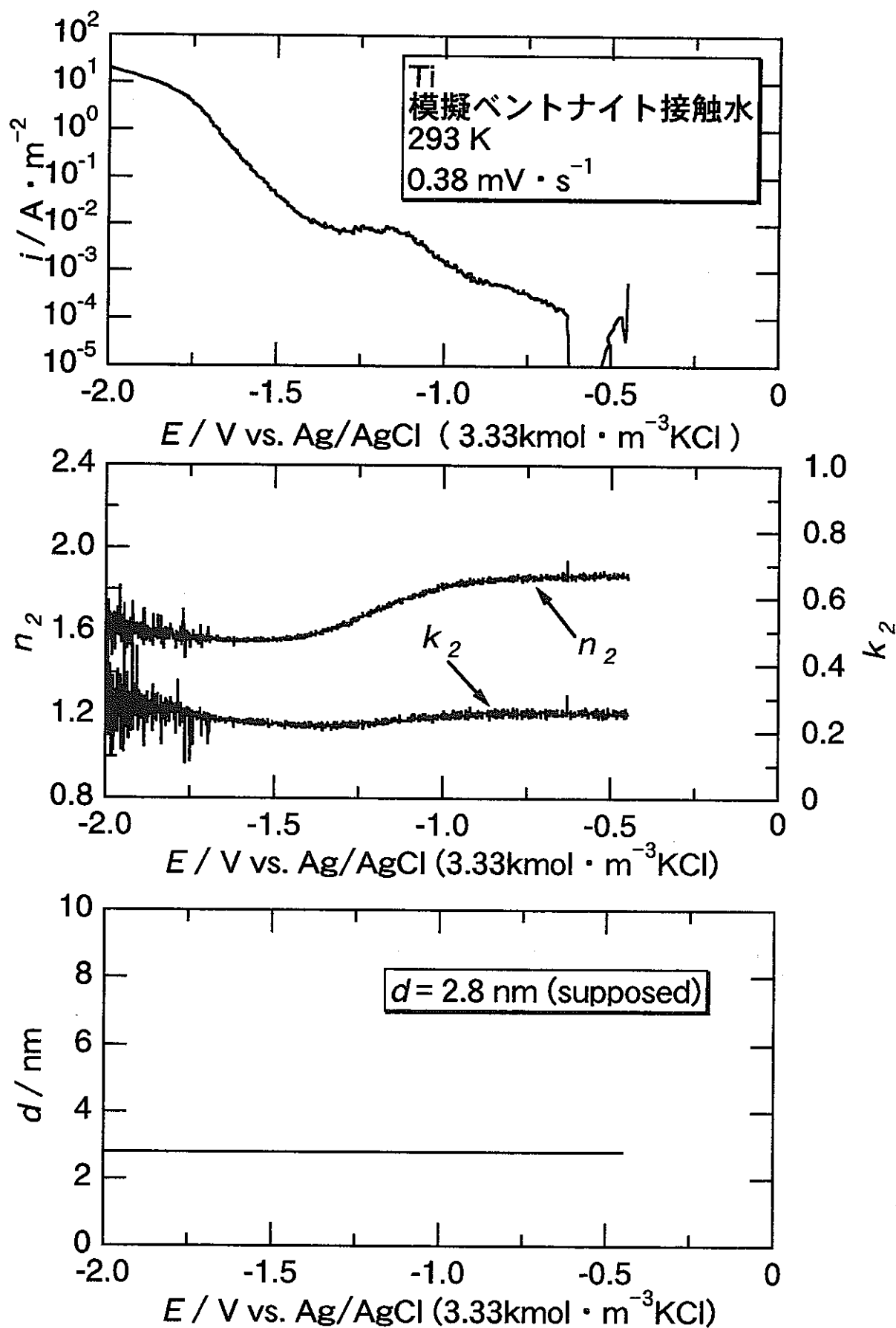


図10 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時、空気中生成皮膜の厚さを一定と仮定した時の光学定数の電位に対する変化

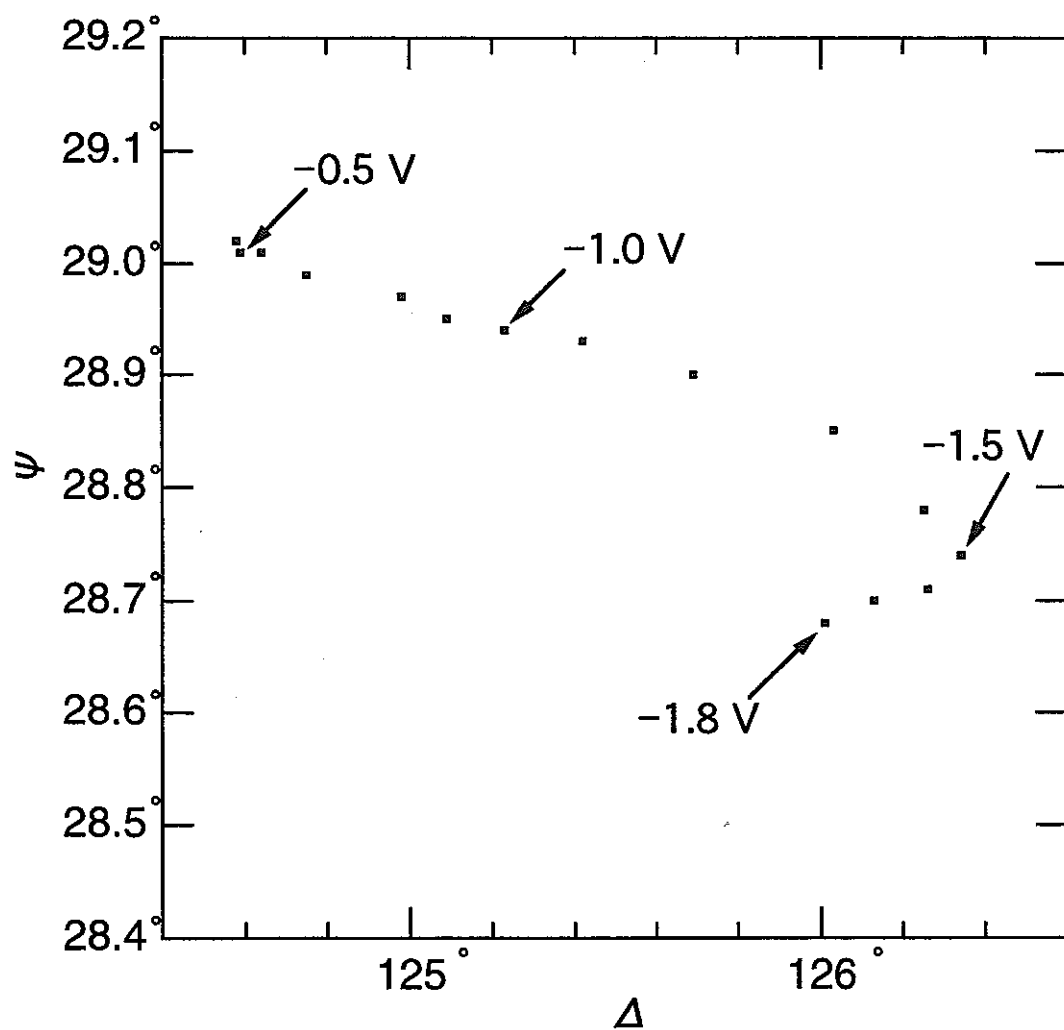
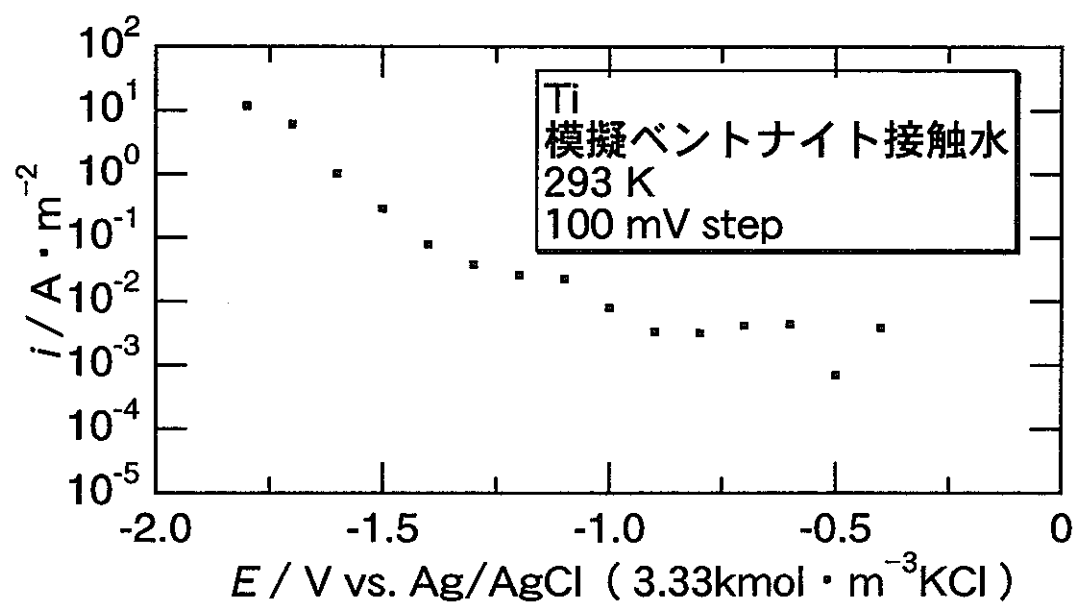


図11 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを定電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の $\Delta - \psi$ 曲線

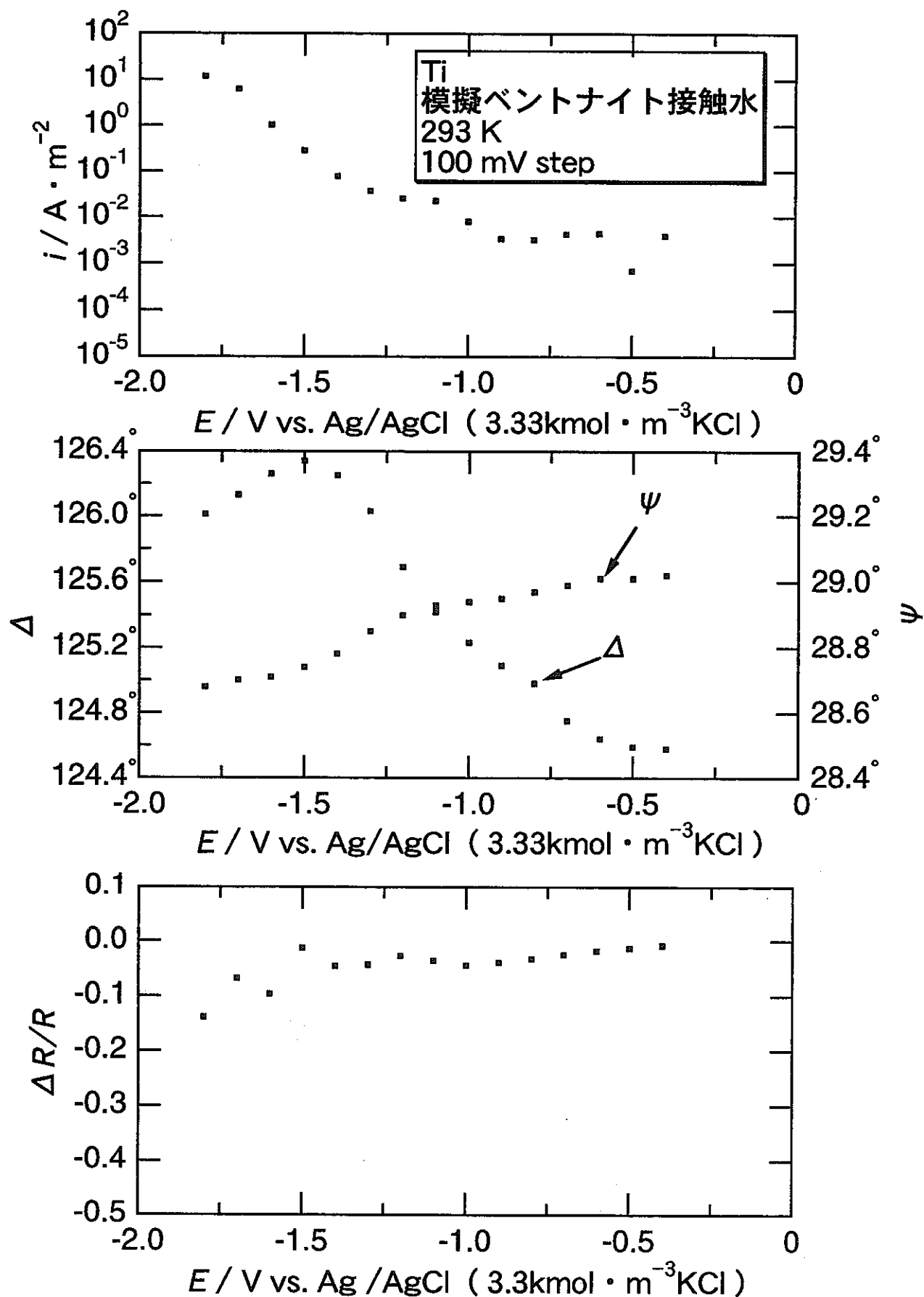


図12 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを定電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

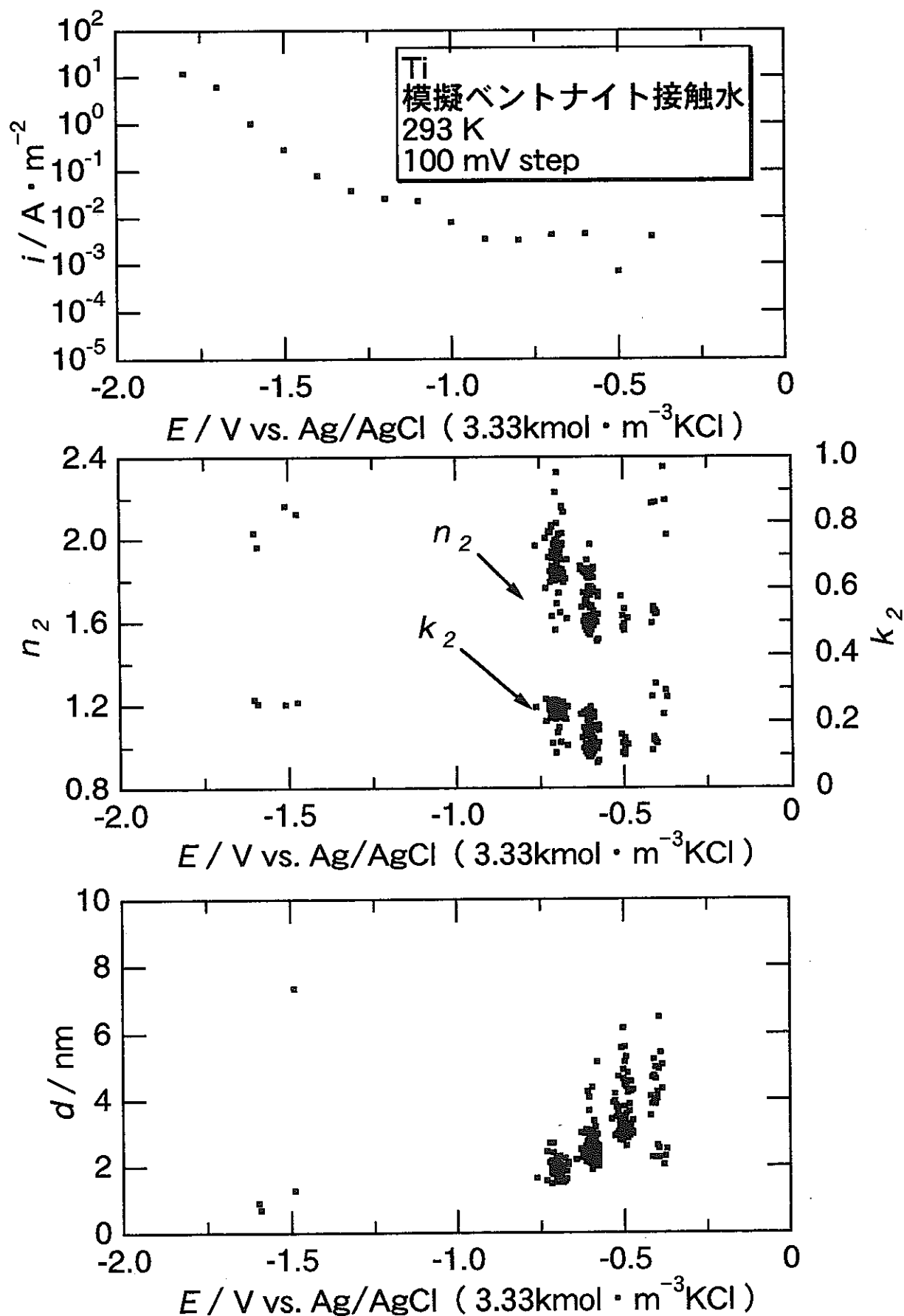


図13 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを定電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の光学定数と膜厚の電位に対する変化

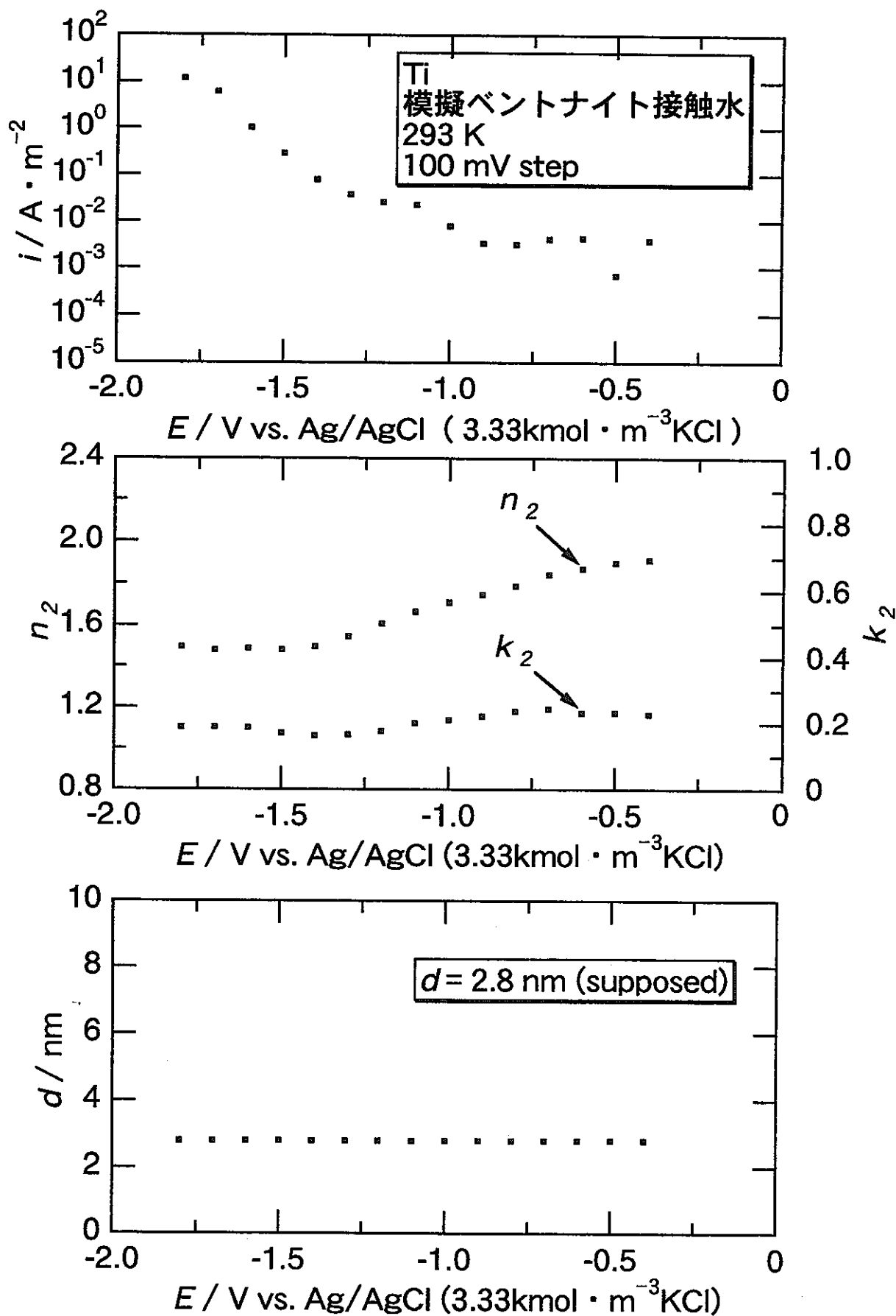


図14 293 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを定電位法でカソード分極した時、空気中生成皮膜の厚さを一定と仮定した時の光学定数の電位に対する変化

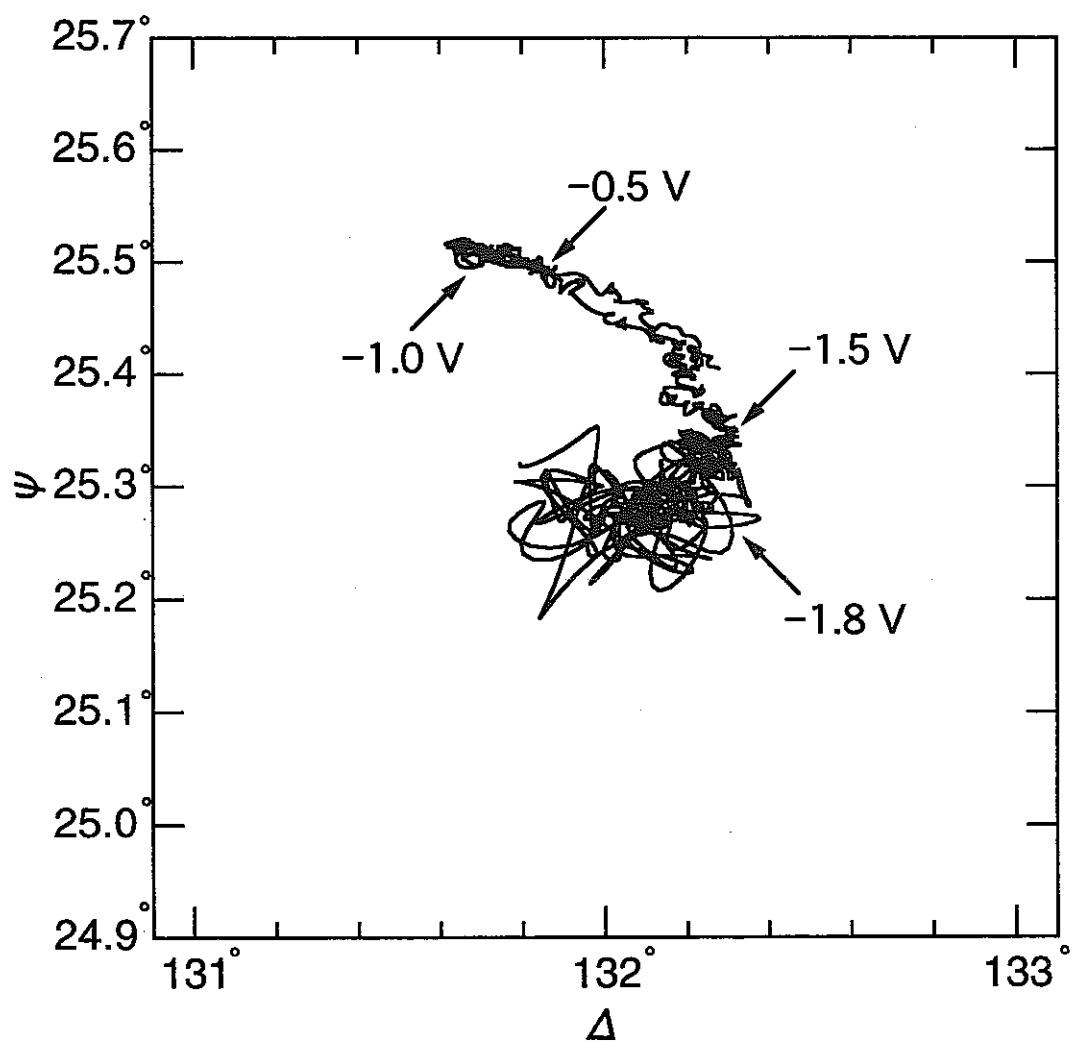
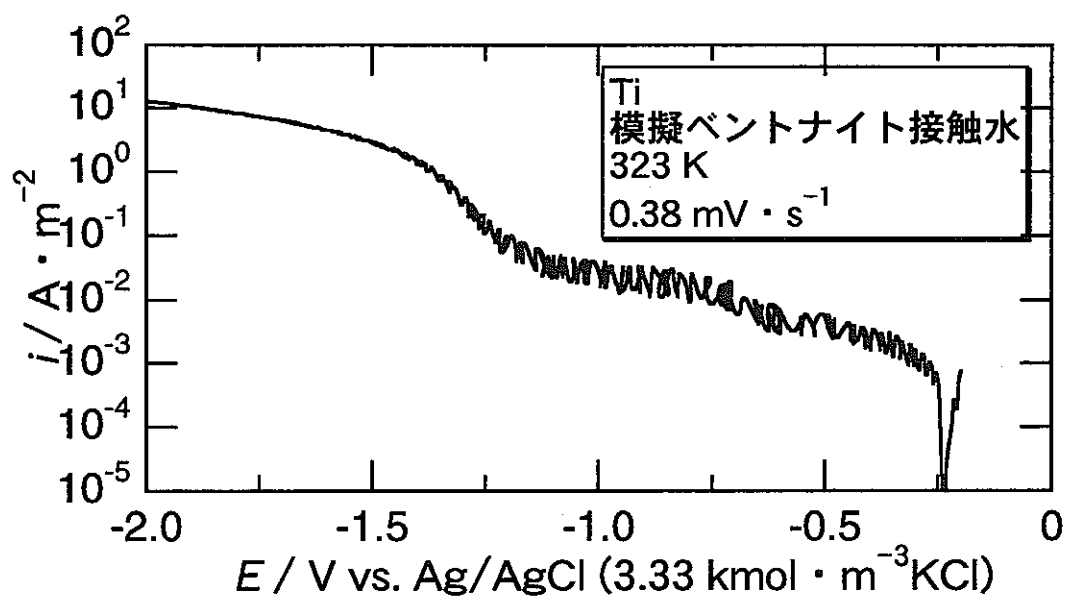


図15 323 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の Δ - ψ 曲線

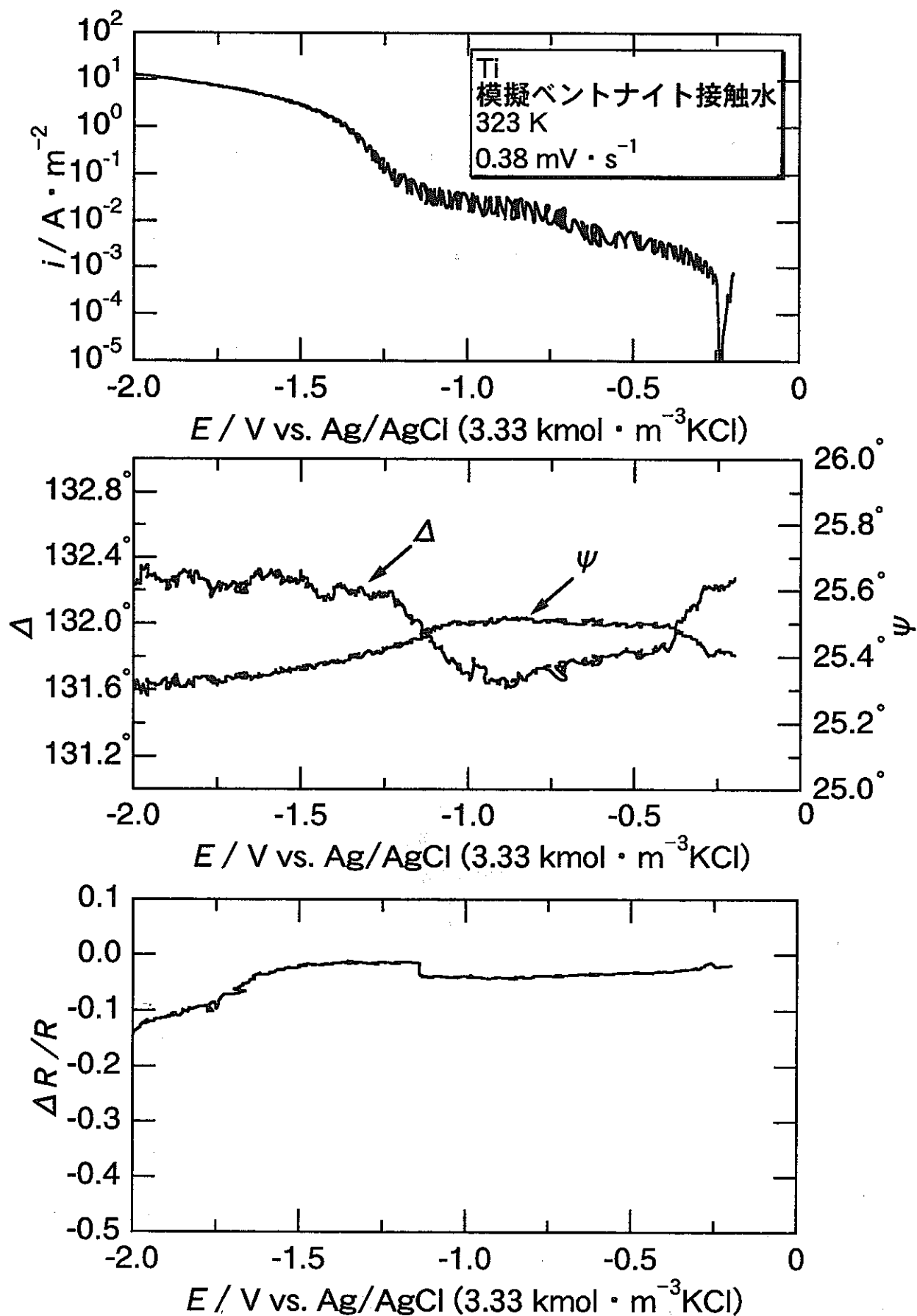


図16 323 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時の空気中生成皮膜の電流値、 Δ 、 ψ 、 $\Delta R / R$ の変化

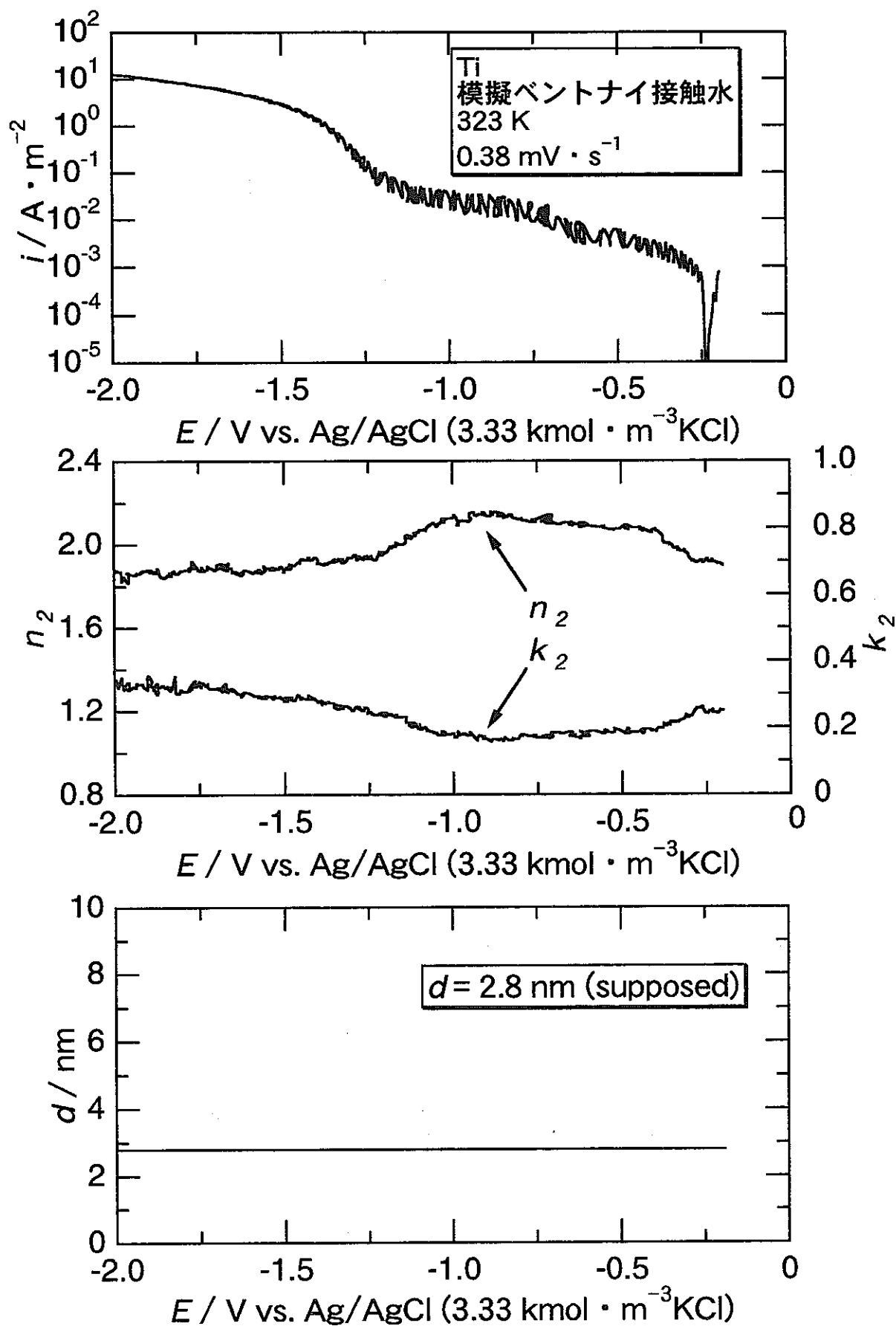


図17 323 Kの模擬ベントナイト接触水中においてTiを動電位法でカソード分極した時、空気中生成皮膜の厚さを一定と仮定した時の光学定数の電位に対する変化

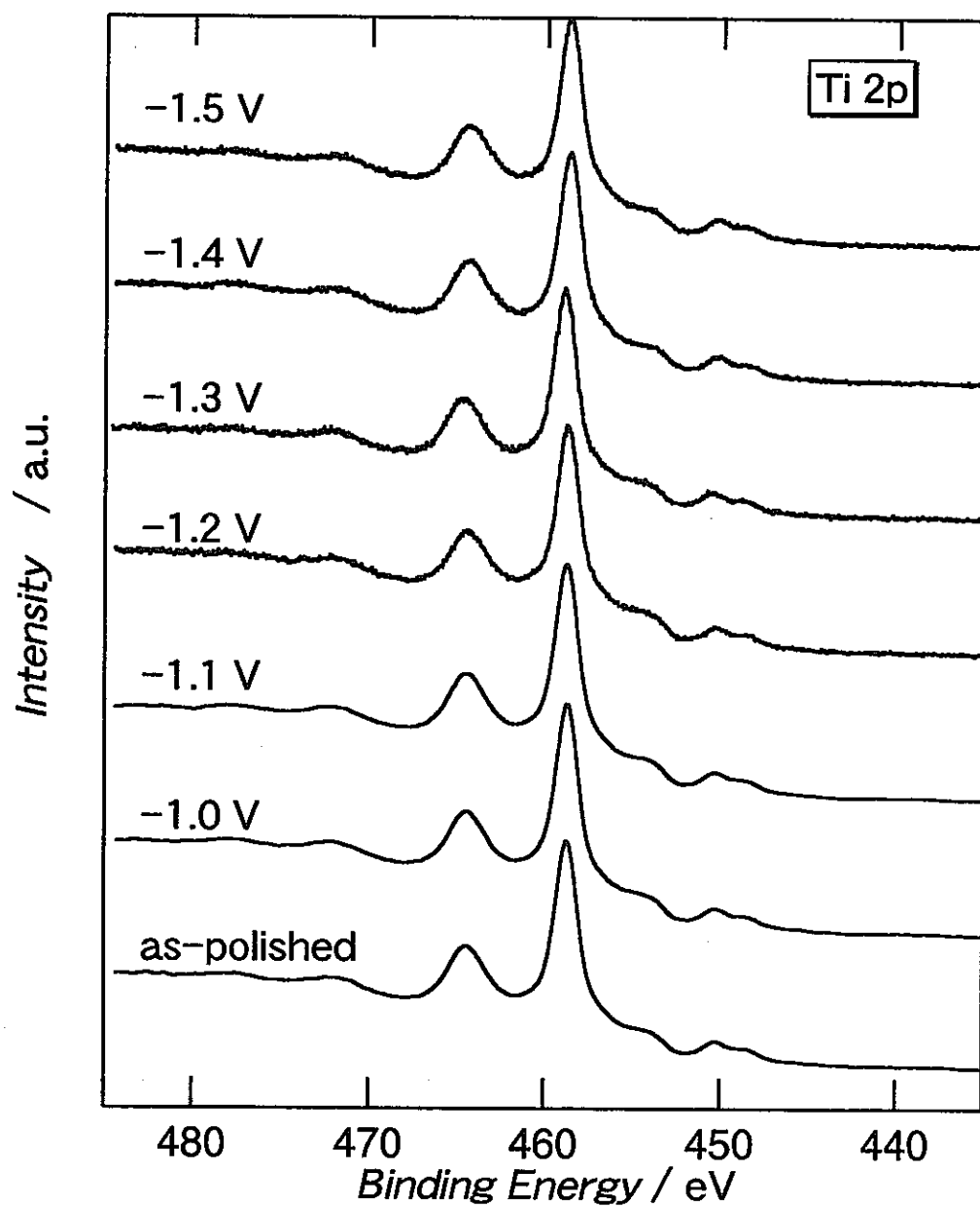


図18 各電位でTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜のXPS Ti 2pスペクトルの変化

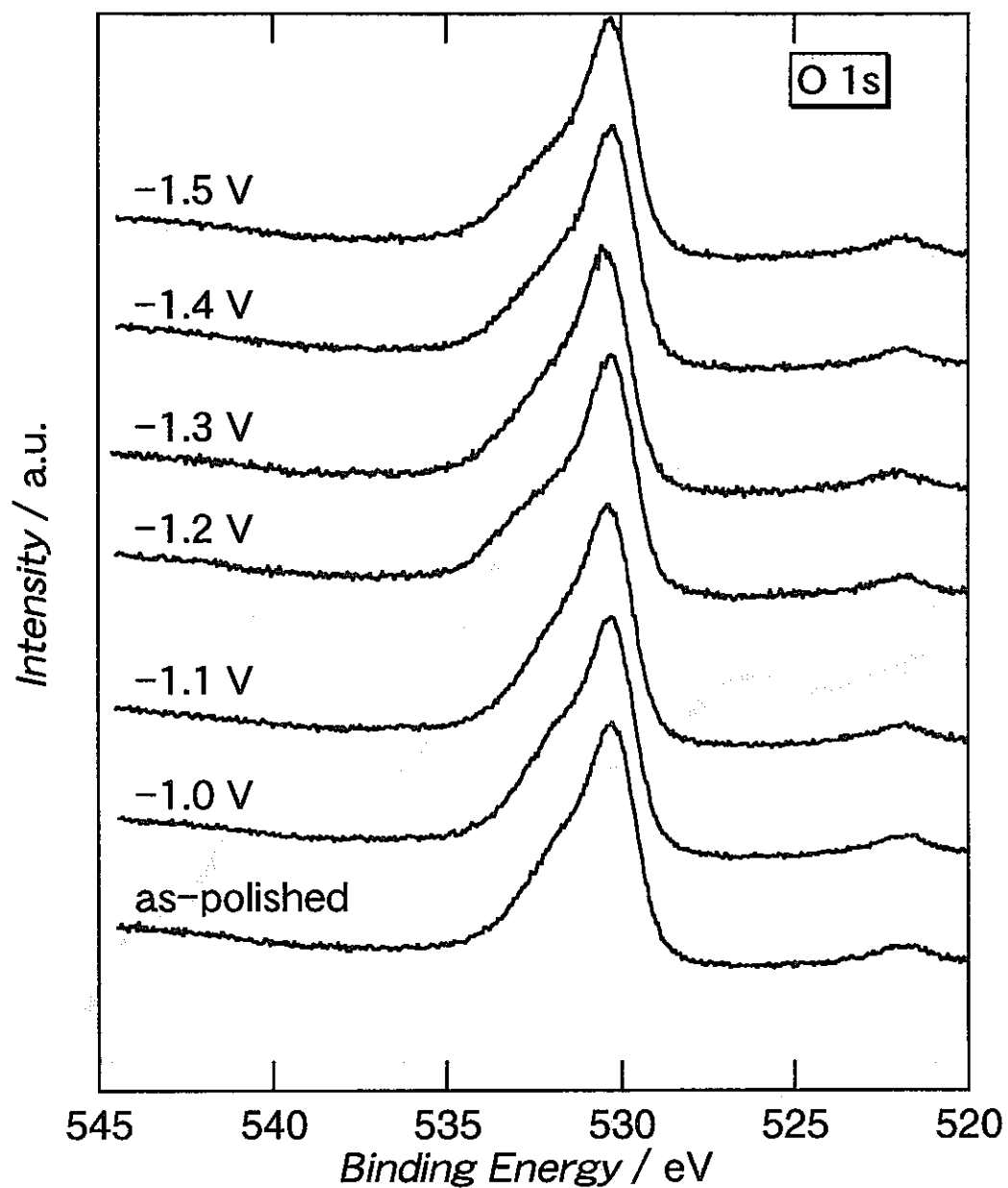


図19 各電位でTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜のXPS O 1sスペクトルの変化

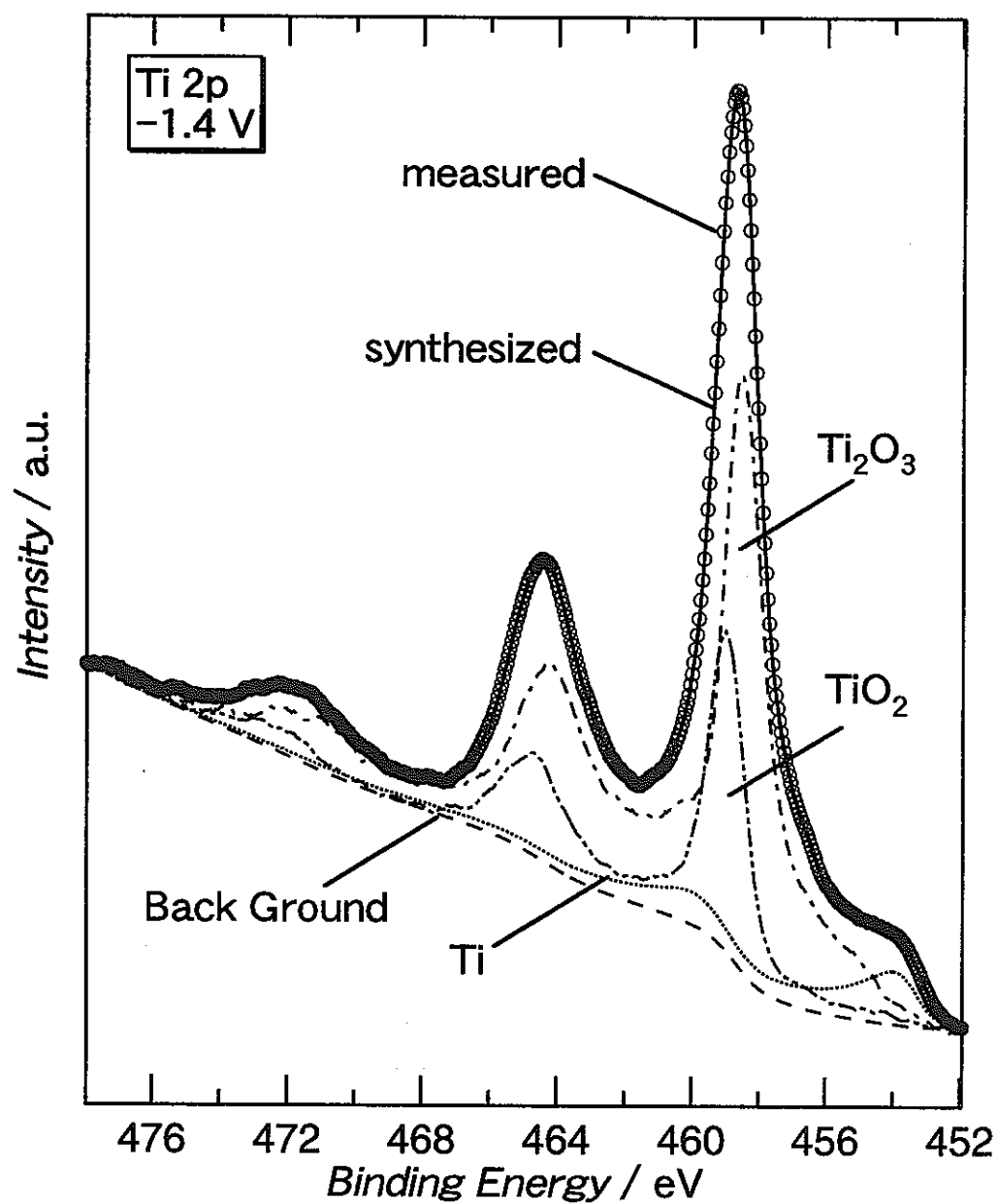


図20 -1.4 Vで3時間定電位分極したTi表面について得られたTi 2pスペクトルの波形分離結果

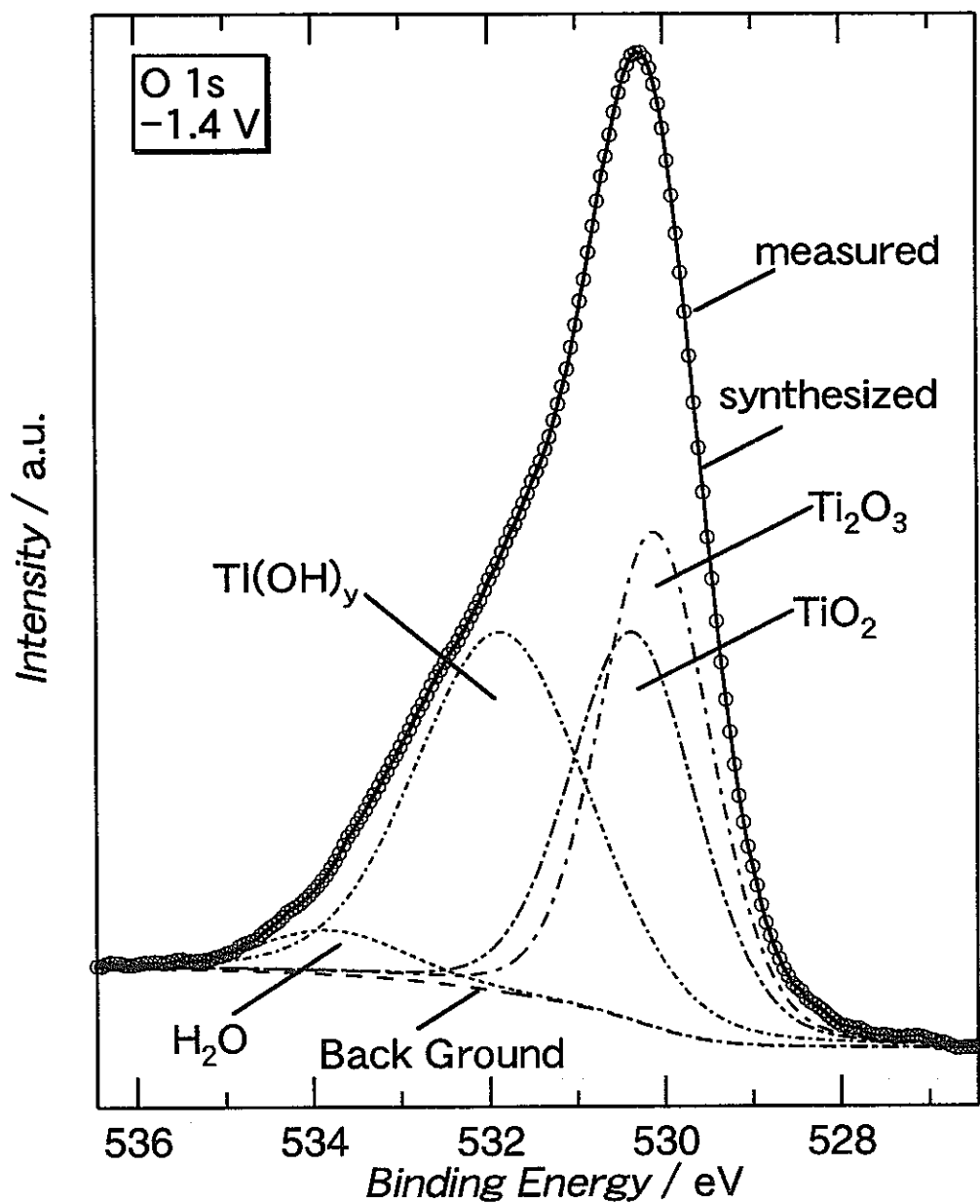


図21 -1.4 Vで3時間定電位分極したTi表面について得られたO 1sスペクトルの波形分離結果

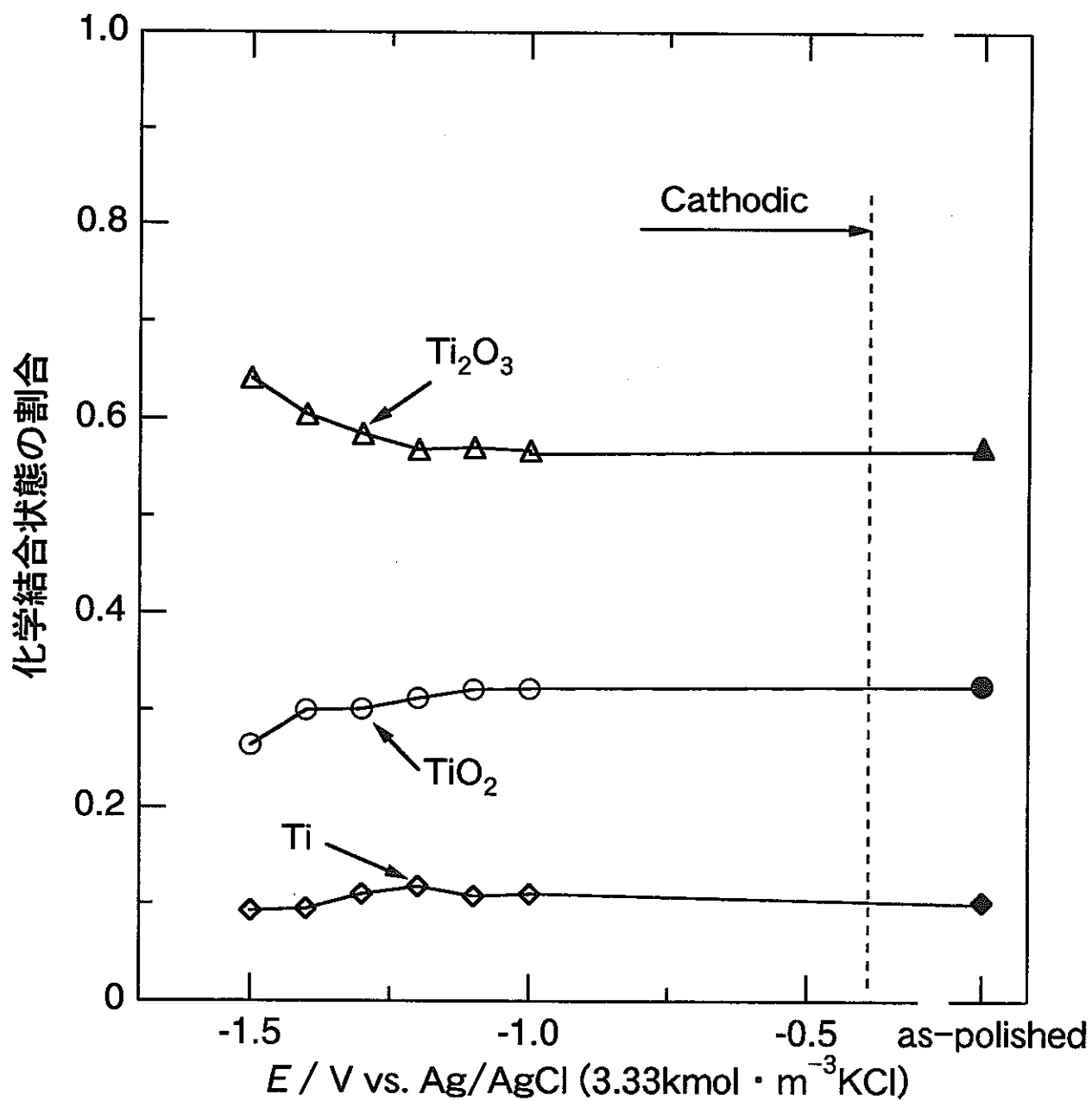


図22 XPS Ti 2pスペクトルから求められた化学結合状態の割合の電位に対する変化

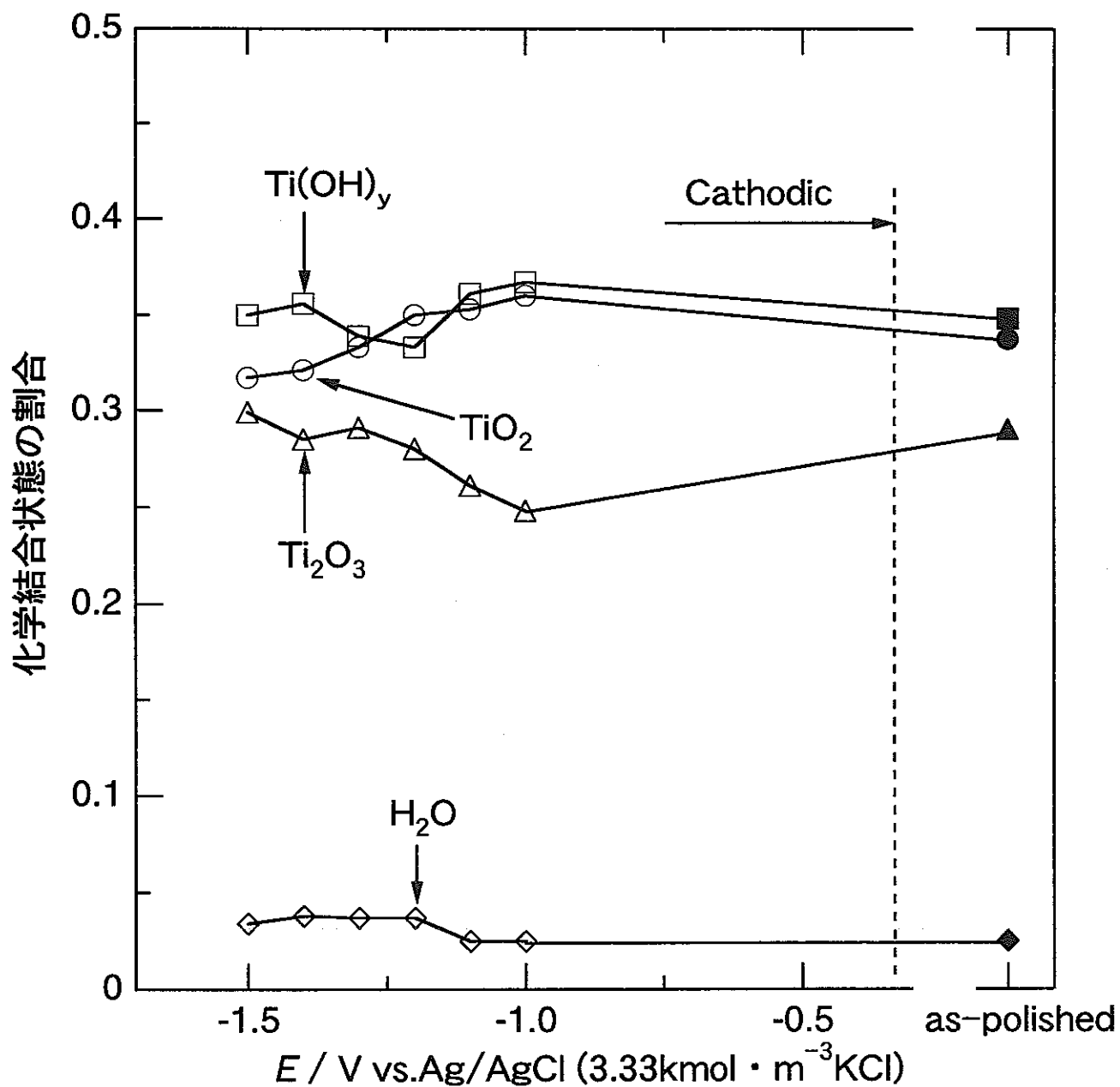


図23 XPS O 1sスペクトル求められた化学結合状態の割合の電位に対する変化

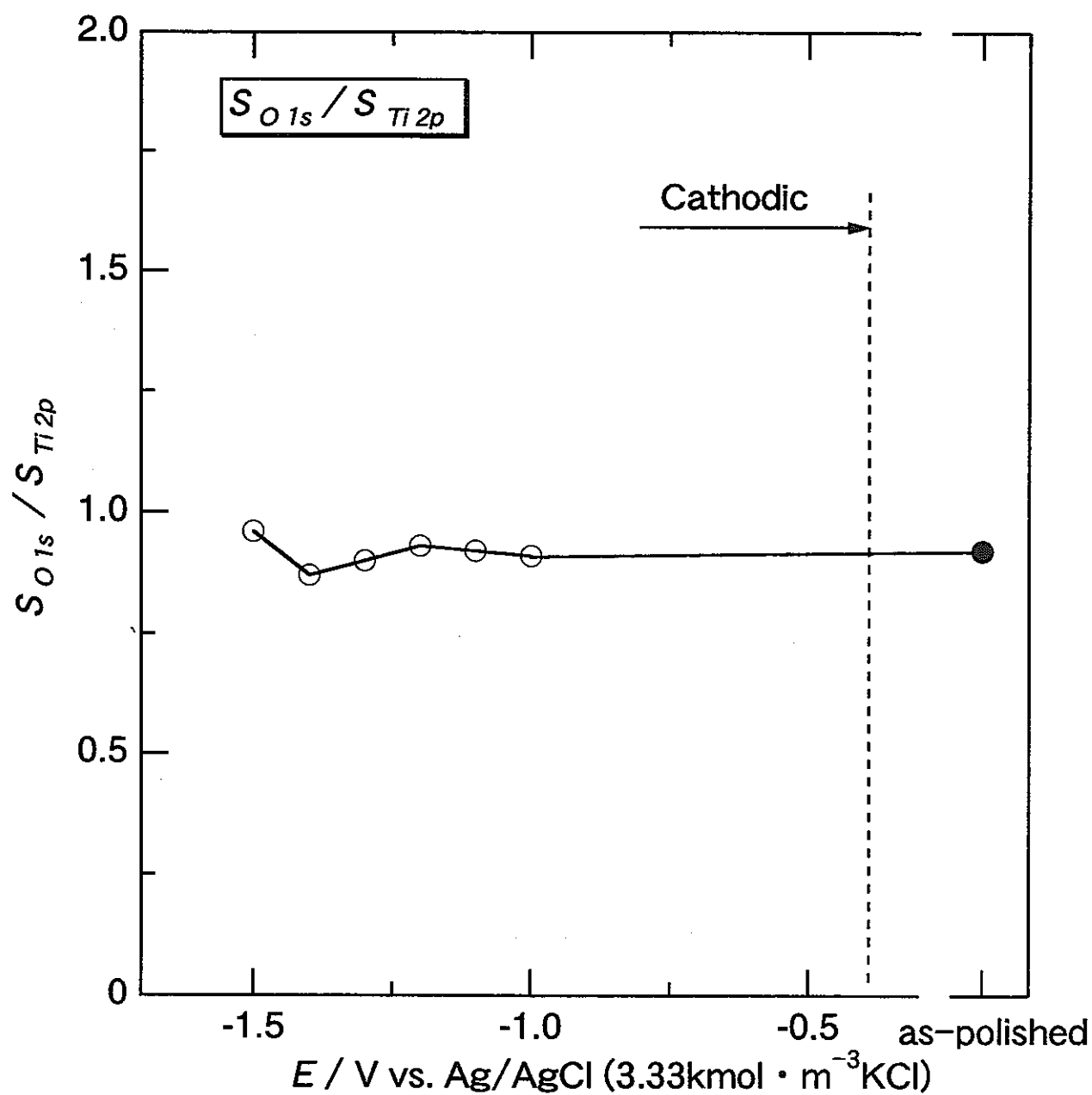


図24 Ti 2p スペクトルに対するO1s スペクトルの面積強度の比の電位に対する変化

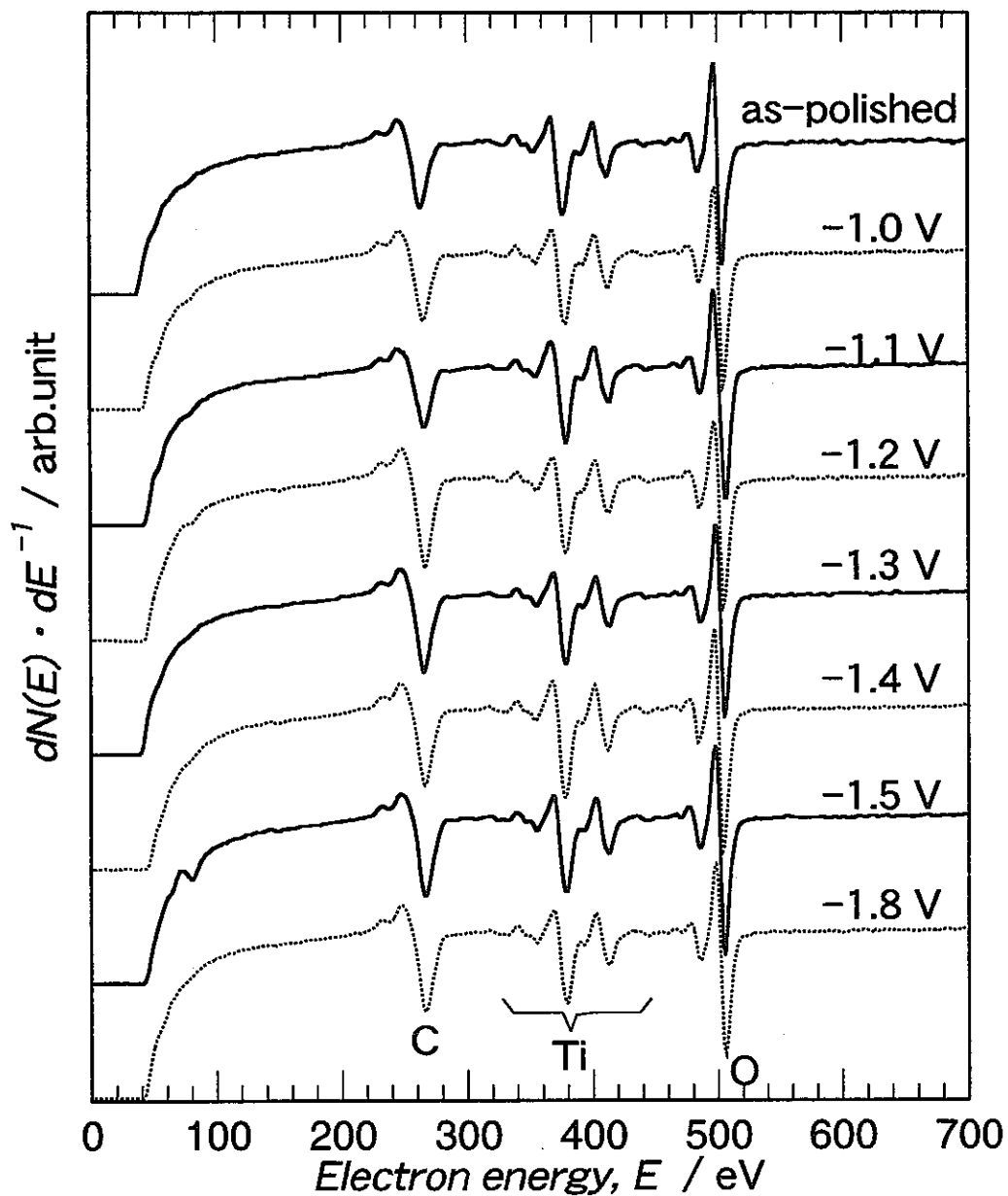


図25 模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜のAES スペクトルの変化

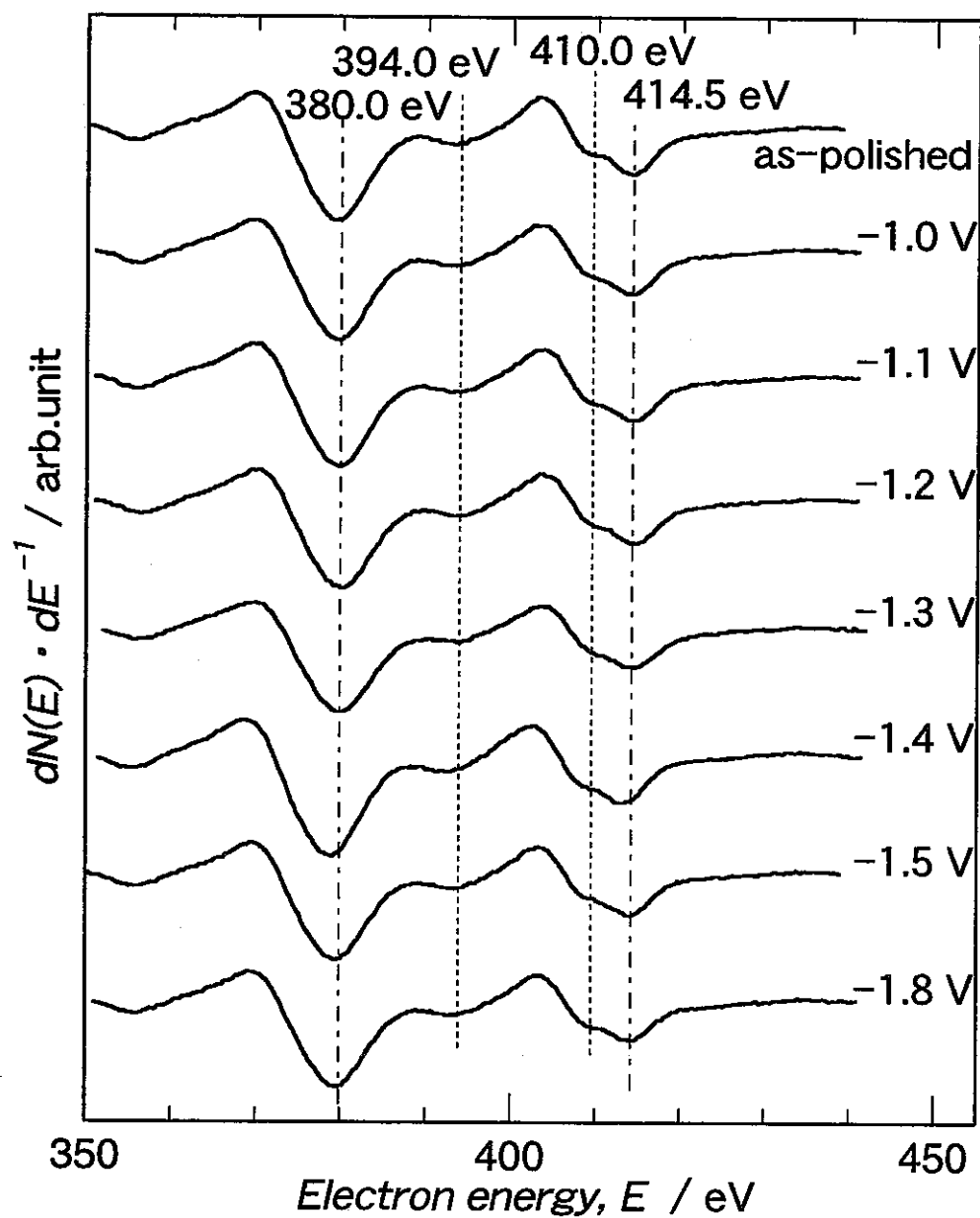


図26 模擬ベントナイト接触水中においてTiを
カソード分極した時の空気中生成皮膜の
AES Ti スペクトルの変化

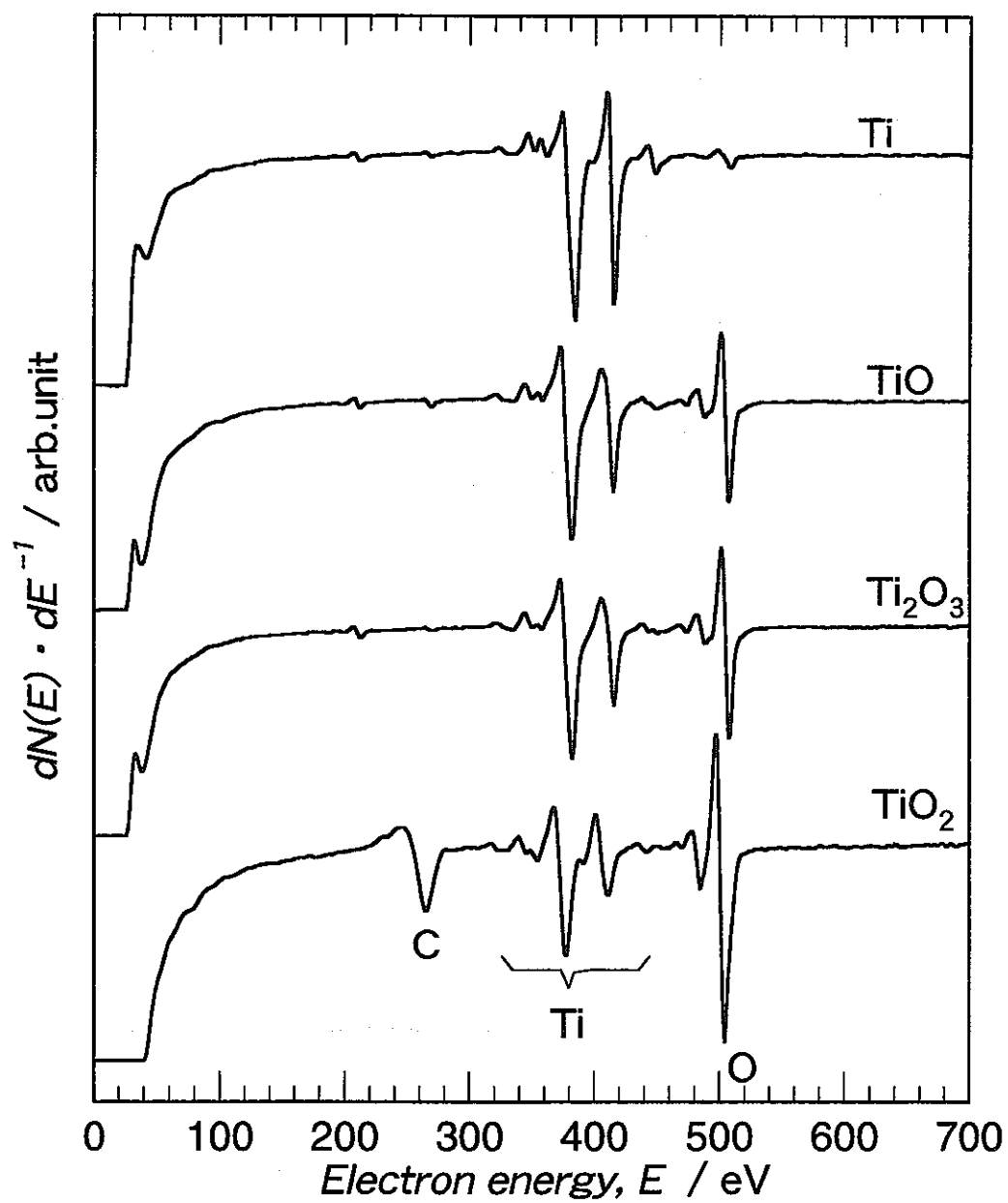


図27 Ti、TiO、Ti₂O₃およびTiO₂の
AES スペクトル

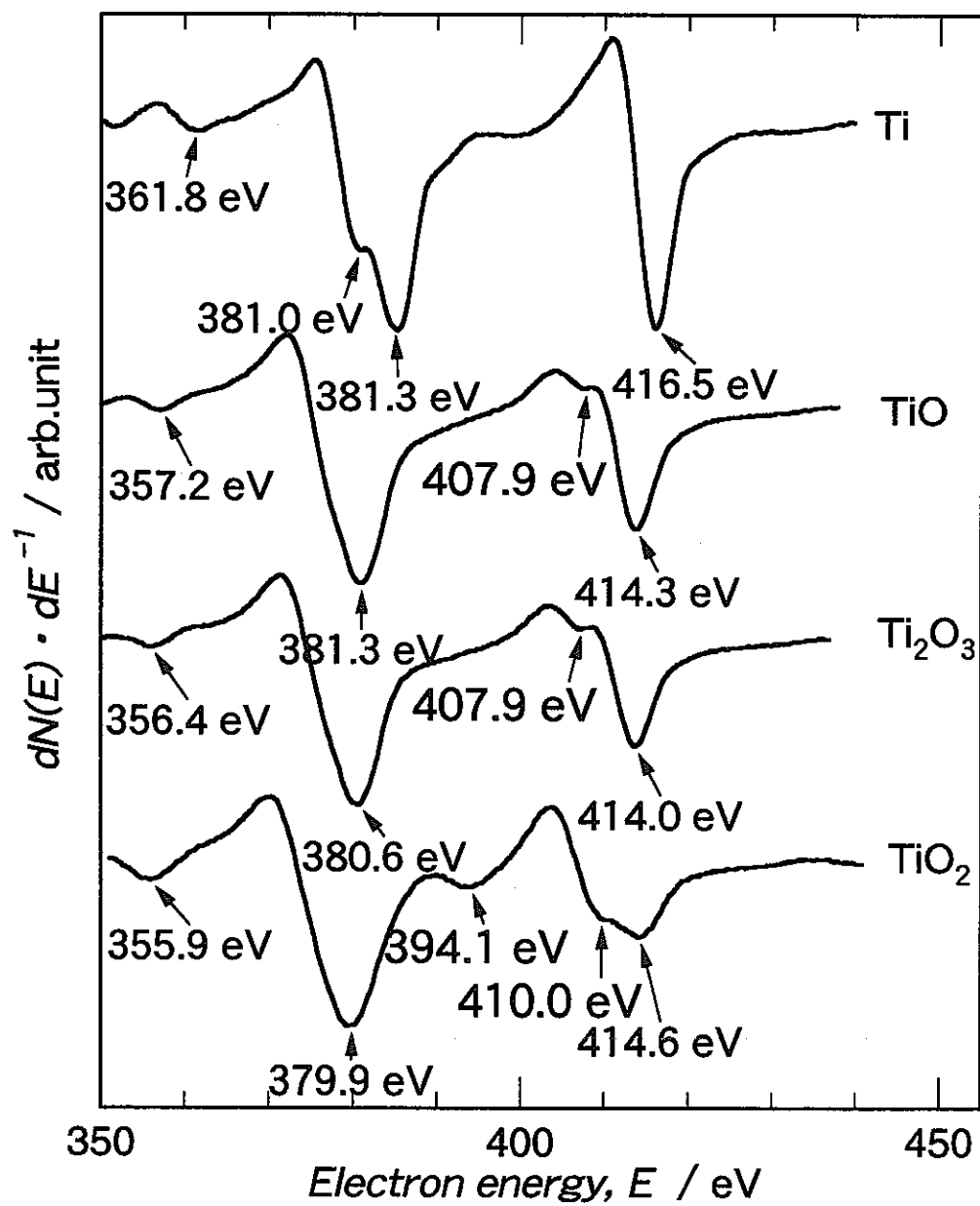


図28 Ti、TiO、Ti₂O₃およびTiO₂の
AES Ti スペクトル

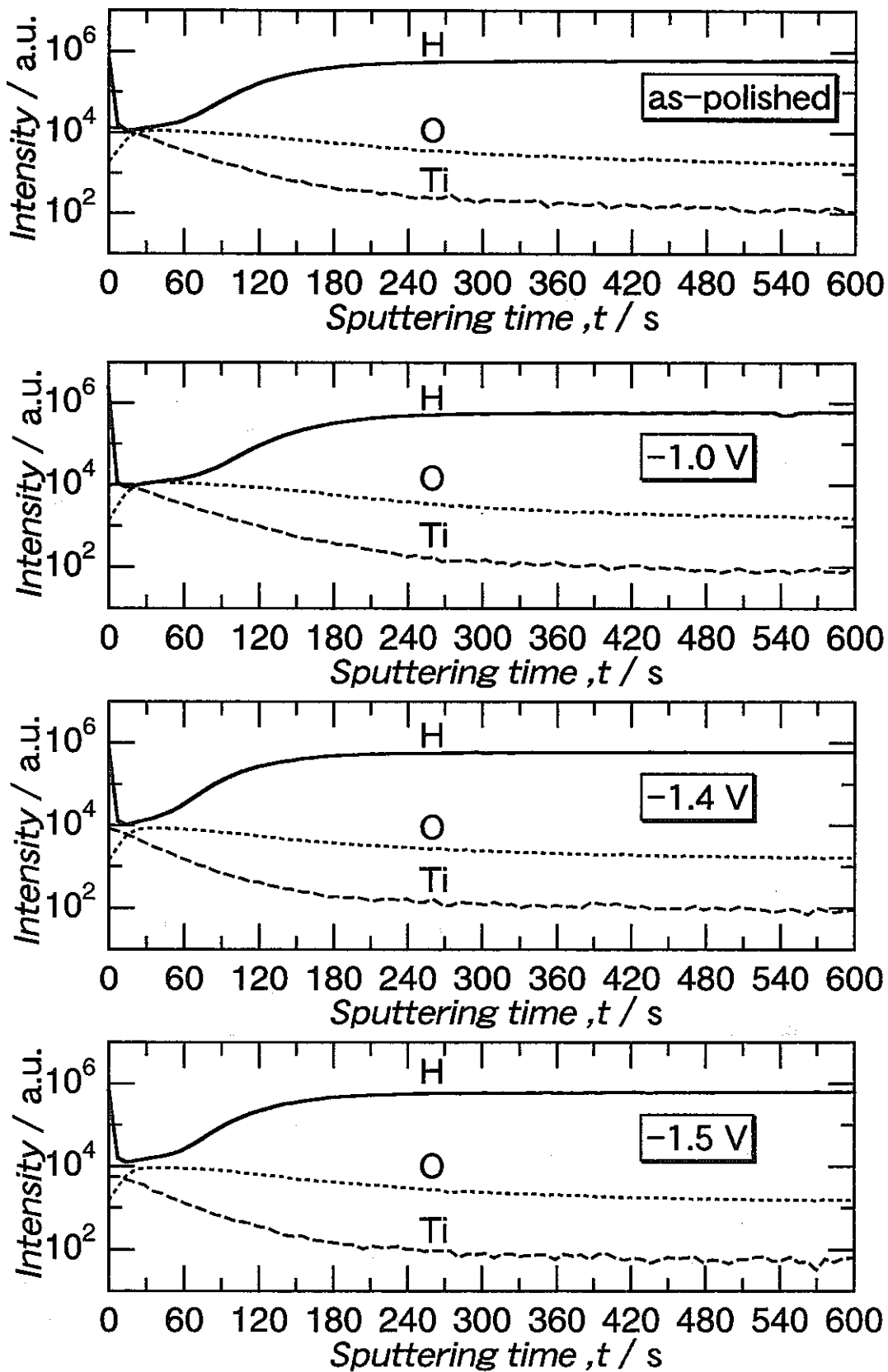


図29 模擬ベントナイト接触水中においてTiをカソード分極した時の空気中生成皮膜のSIMS 深さ方向プロファイルの変化

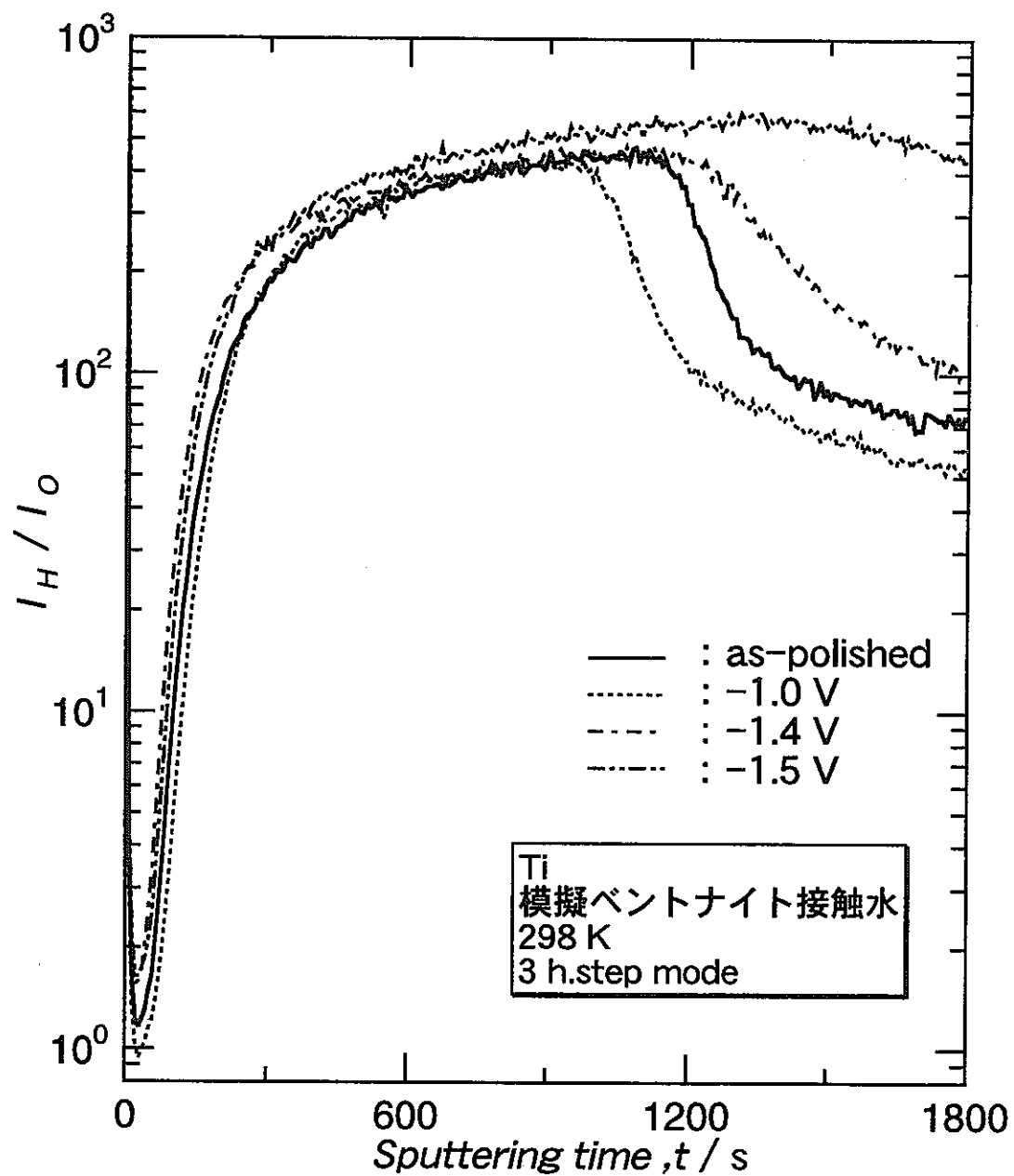


図30 模擬ベントナイト接触水中においてTiを
 カソード分極した時の空気中生成皮膜の
 I_H / I_O の変化

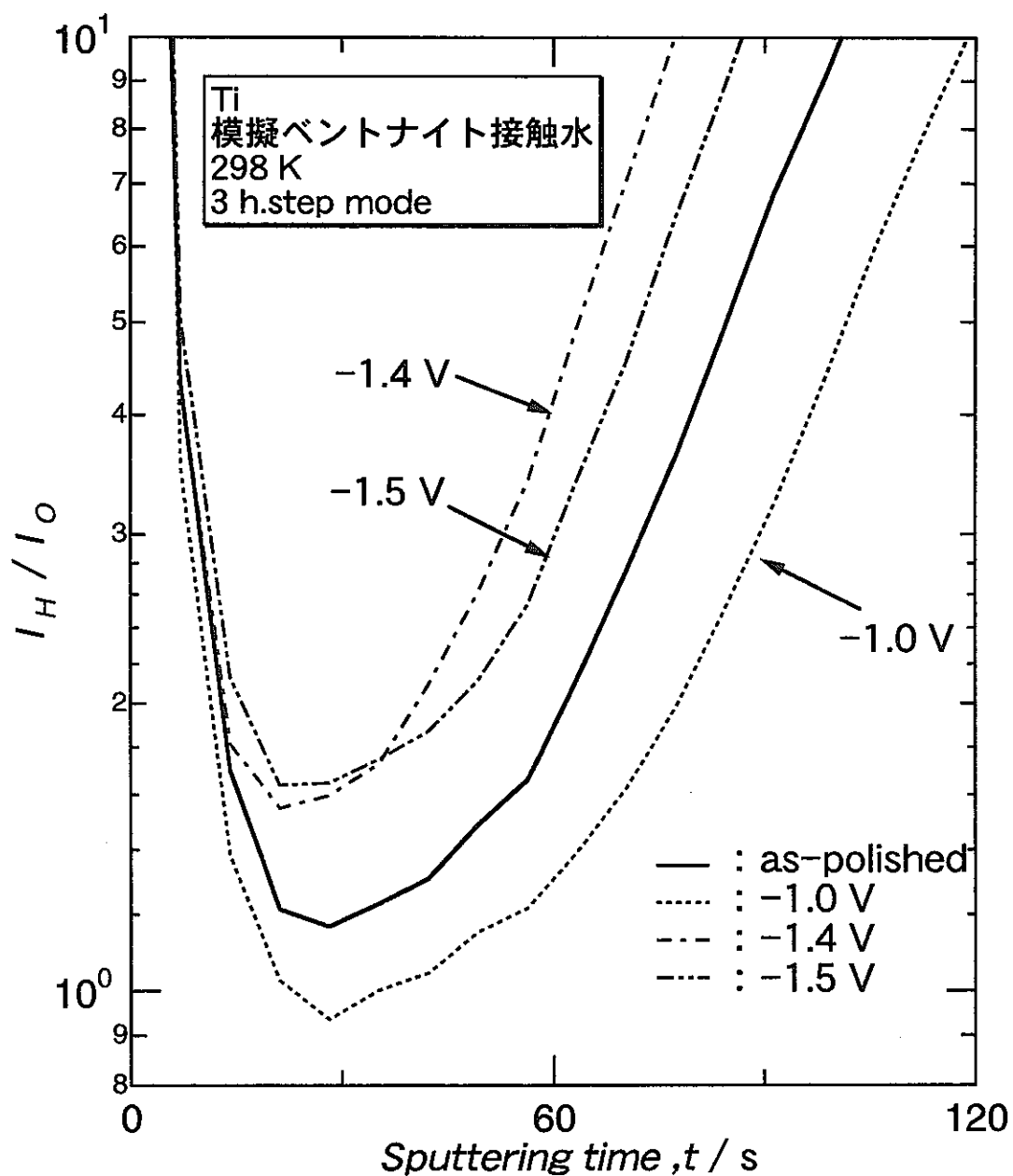


図31 模擬ベントナイト接触水中においてTiを
 カソード分極した時の空気中生成皮膜の
 I_H / I_O の変化

還元性環境における炭素鋼の腐食にともなう表面微小部の形態変化および電析鉄薄膜腐食挙動のpH依存性

北海道大学大学院工学研究科 瀬尾眞浩, 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一つである炭素鋼は、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。さらに、置かれた環境の変化によって、鉄の腐食速度がどのように変化するかを調べることも重要である。

本研究項目では、前年度から継続して、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微小部の形態変化を、走査型電子顕微鏡(SEM)、位相検出レーザー干渉顕微鏡(PDIM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察し、腐食の不均一性を評価した。また、前々年度から継続して、電気化学水晶振動微量天秤法(EQCM)を用いて電析鉄薄膜の腐食挙動を調べ、腐食速度のpH依存性から腐食機構を検討した。

2. 炭素鋼の腐食にともなう表面微小部の形態変化

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 μ m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。

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 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。

活性態における炭素鋼の定電位アノード分極

35 °Cの脱気したpH9.8の1.0 M 炭酸塩水溶液中で、試料を $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 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、活性態の電位、-0.50 V (SHE)で種々の時間、定電位アノード分極をおこなった。なお、分極が1時間を越える場合には、1時間ごとに溶液を新しいものに交換した。

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, PDIMおよびAFM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、試料を室温の腐食溶液イビッド（攪拌）に1時間浸漬して、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, PDIMおよびAFMにより観察した。

2. 2. 結果および考察

図 1a は最大1時間まで分極した炭素鋼表面をPDIMにより観察し、表面粗度 (rms, Ra, P-V)をアノード電気量 $Q (\text{C m}^{-2})$ たいしてプロットした結果である。なお、rmsは表面粗度の自乗平均平方根、Ra は平均表面粗度、P-V は最大深さである。図中の点線は、アノード電気量 $Q (\text{C m}^{-2})$ からFeが Fe^{2+} イオンでアノード溶解するものとして換算した平均腐食深さである。各アノード電気量に対応する試料表面のSEM像は、すでに前年度の報告書に掲載済みであるので省略する。

図2a は1時間、定電位アノード分極した試料表面のSEM像である。腐食生成物は表面にほとんど観察されず、腐食による表面形態がパーライト部分とフェライト部分で明らかに異なっている。AFM で、各部分の微細形態を観察したのが、図3a ~ 図6a である。図3a は主に、パーライト部分の3次元形態(AFM 像)を示しており、図4a はパーライト部分からフェライト部分にかけての表面凹凸のラインスキャン結果である。一方、図5a は主に、フェライト部分の3次元形態(AFM 像)を示しており、図6aはフェライト部分からパーライト部分にかけての表面凹凸のラインスキャン結果である。パーライト部分では、表面凹凸の周期が短く、フェライト部分では、周期が長い。さらに、パーライト部分とフェライト部分の境界に比較的大きな段差がある。AFM による表面凹凸のラインスキャン結果はPDIM による表面粗度測定結果とほぼ一致している。

定電位アノード分極が2 時間を越えると、表面に腐食生成物が付着してくる。図 7a は5 時間分極した試料表面のSEM 像である。図 7a の上図は、部分的に腐食生成物で覆われた部分、下図は密に腐食生成物で覆われた部分に対応する。パーライト部分の凹凸は1時間のそれと比べて大きくなり、下地から脱落しそうである。

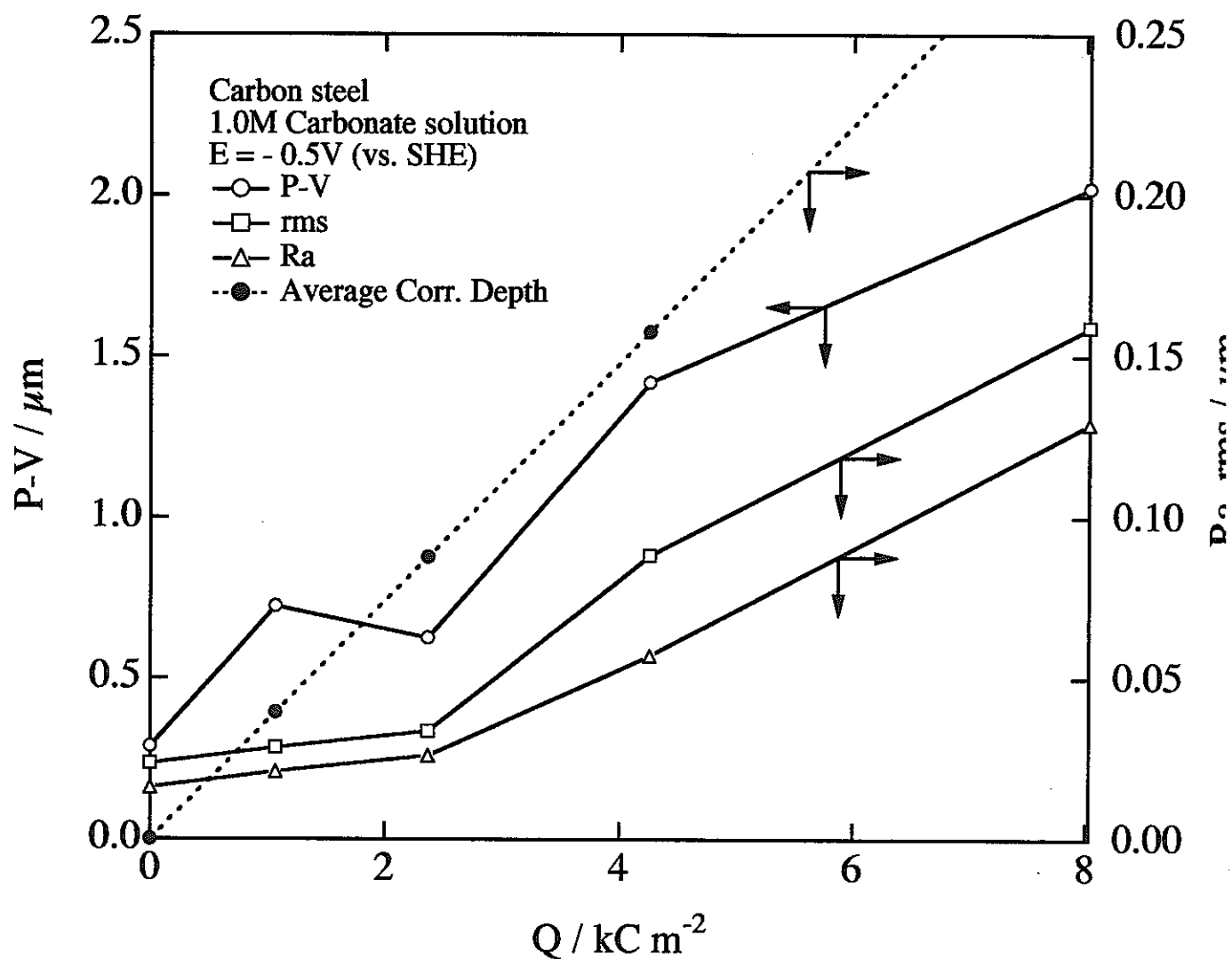
図 8a は腐食生成物を取り除いた試料下地表面のSEM 像である。パーライトらしき部分は明白に見られず、パーライト部分は、腐食生成物を腐食液で取り除く際におそらく脱落したものと思われる。図 8a の上図に示されるように、部分的に腐食生成物で覆われた下地の表面凹凸の周期は長く、平坦なテラスと深いステップから構成されている。一方、密に腐食生成物で覆われた下地の表面凹凸の周期は短い。

今後、AFMを用いて長時間、定電位アノード分極した試料表面微小部の形態変化を詳細に調べる予定である。

2.3. 結論

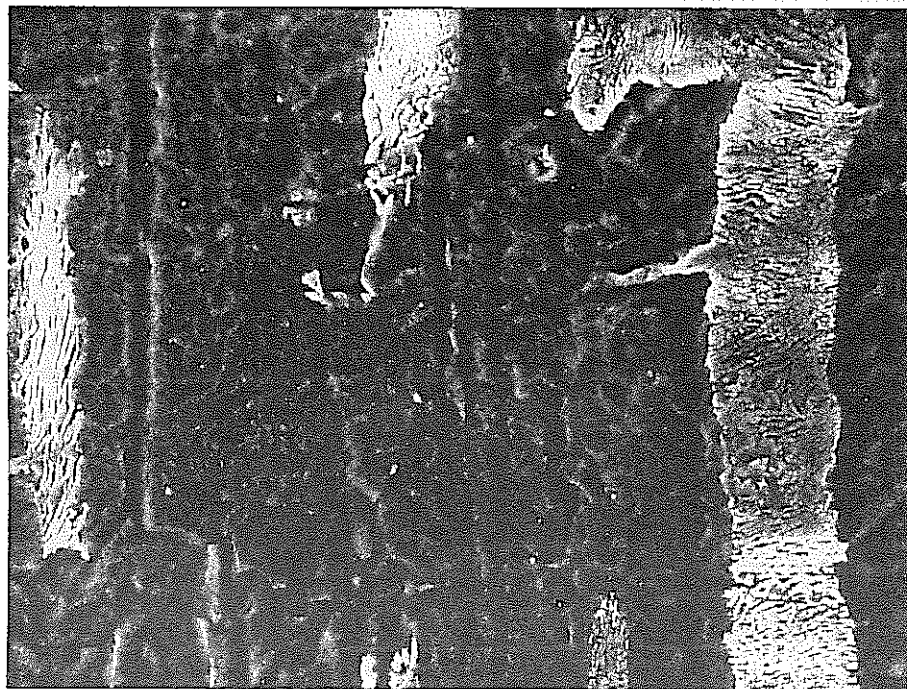
脱気したpH 9.8 の1.0 M 炭酸塩水溶液中、活性態領域の電位、-0.50 V(SHE)で種々の時間、定電位アノード分極した炭素鋼の表面形態をSEM, PDIMおよびAFMで観察した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 1時間まで分極した試料の表面には腐食生成物は付着しないが、2 時間以上分極すると試料表面は腐食生成物で覆われる。
- (2) 1時間まで分極した試料の表面粗度は、アノード電気量すなわち腐食量とともに増加する。
- (3) 1時間、分極した試料について、パーライト部分の表面凹凸の周期は短く、フェライト部分の表面凹凸の周期は長い。また、パーライト部分とフェライト部分の境界で、比較的大きな段差ができる。
- (4) 5時間、分極した試料について、部分的に腐食生成物で覆われた下地部分は表面凹凸の周期が長く、平坦なテラスと深いステップから構成されている。一方、密に腐食生成物で覆われた下地部分の表面凹凸は周期が短い。試料のパーライト部分は浸食が進み、下地から脱落しやすくなる。



Relation between surface roughness and electric charge (Q)

図 1a PDIMにより観察した炭素鋼の表面粗度(rms, Ra, P-V)とアノード電気量 Q (C m^{-2}) との関係
図中の点線：平均腐食深さ



←10 μm →

Anodic polarization at -0.5 V (vs. SHE) for 60 min
in 1.0 M carbonate solution.
 $Q = 8027 \text{ C m}^{-2}$

図 2a 1時間，定電位アノード分極した試料表面のSEM像

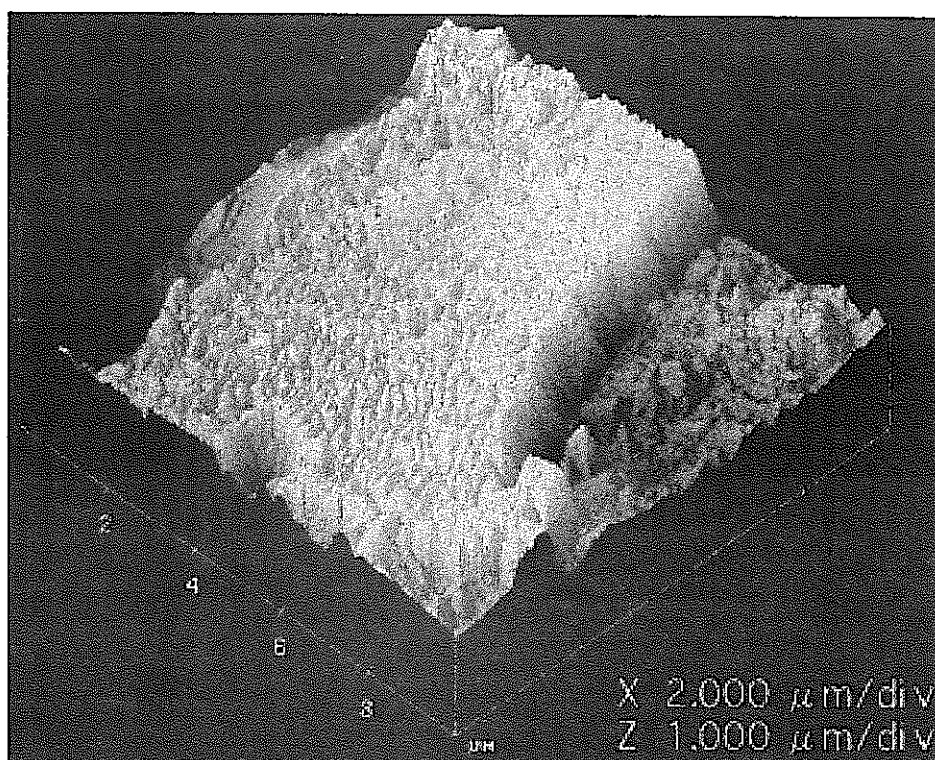
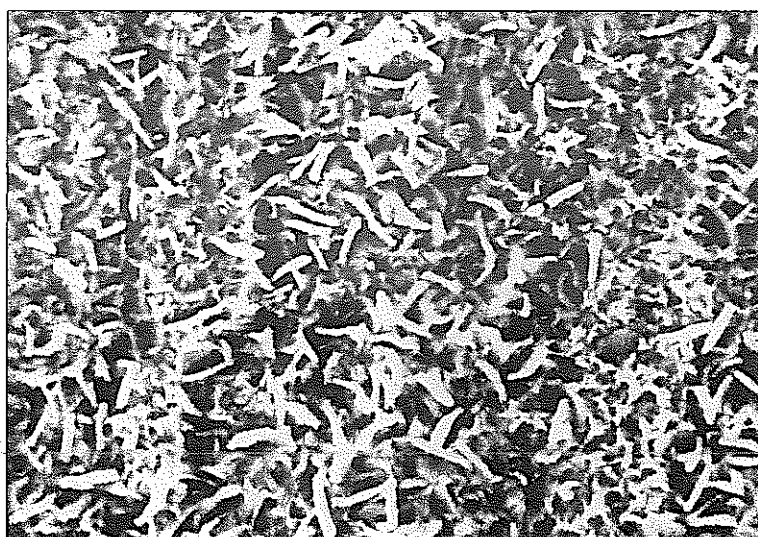
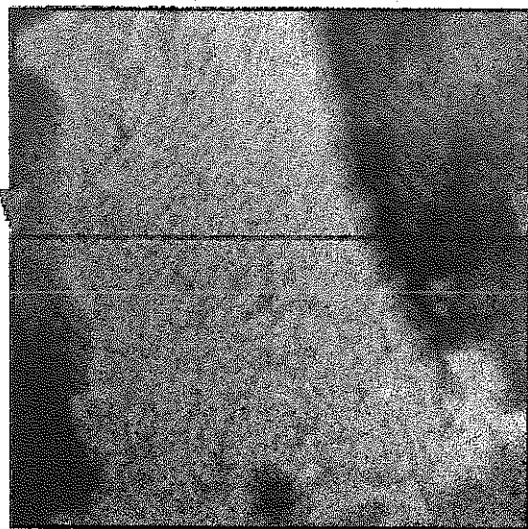
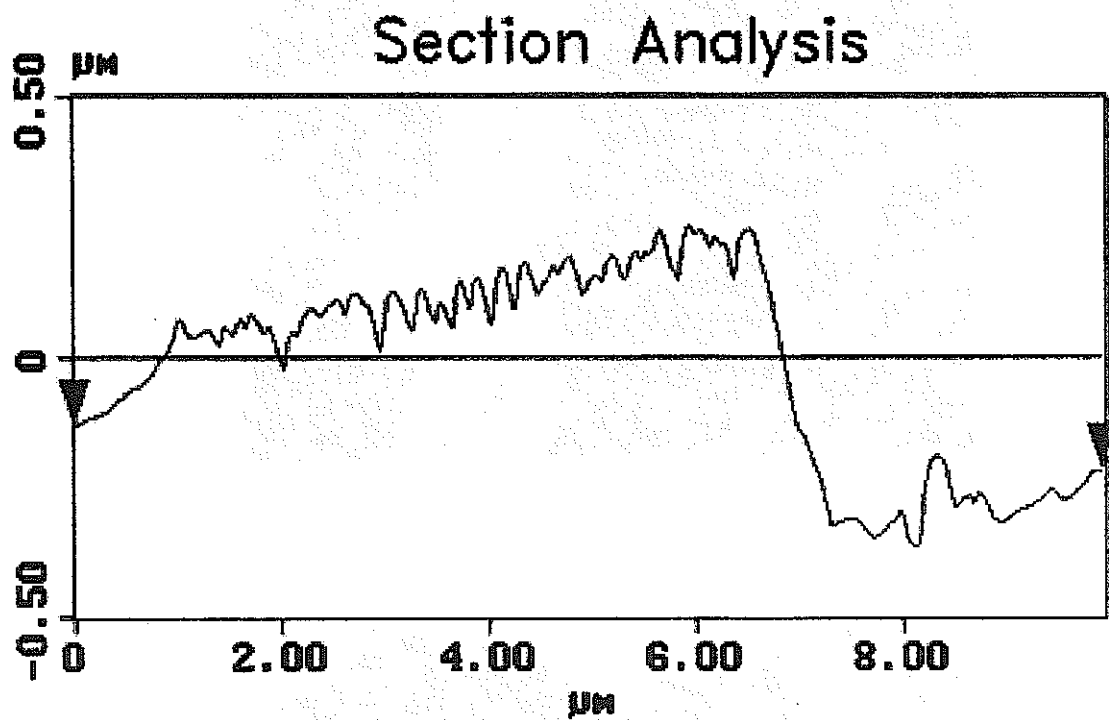


図 3a 1時間、定電位アノード分極した試料について、パーライト部分の
3次元形態(AFM 像)



Anodic polarization at -0.5 V (vs. SHE) for 300 min
in 1.0 M carbonate solution.
 $Q = 39566\text{ C m}^{-2}$

図 7a 5 時間，定電位アノード分極した試料表面のSEM 像
上図：部分的に腐食生成物で覆われた部分
下図：密に腐食生成物で覆われた部分



L	9.941 μm
RMS	189.60 nm
lc	DC
Ra(lc)	138.45 nm
Rmax	599.24 nm
Rz	450.61 nm
Rz Cnt	4

図 4a 1時間、定電位アノード分極した試料について、パーライト部分からフェライト部分にかけての表面凹凸のラインスキャン結果

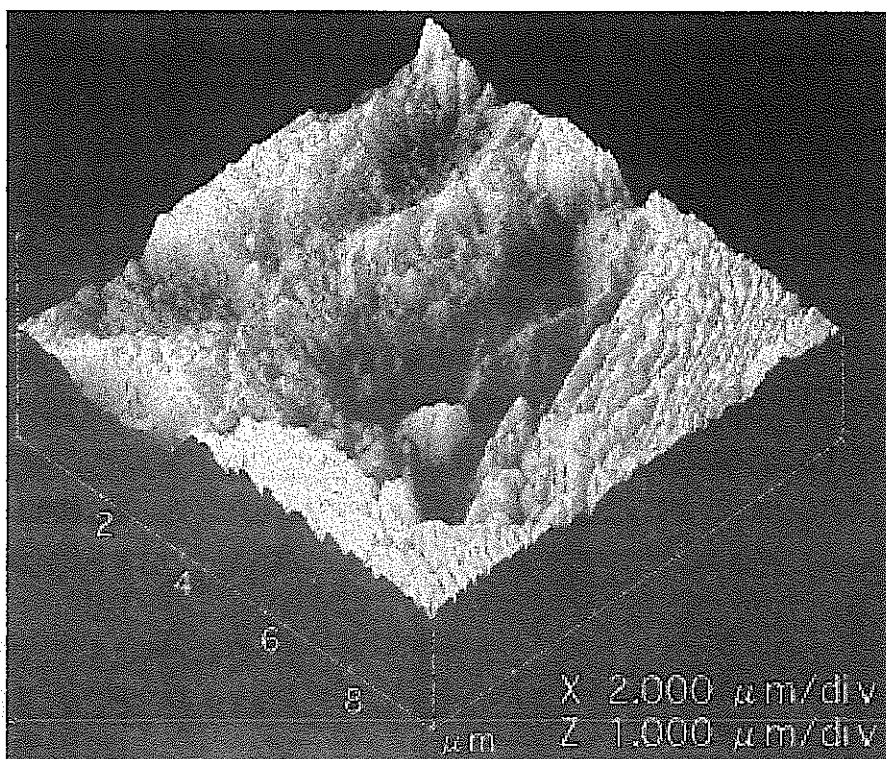
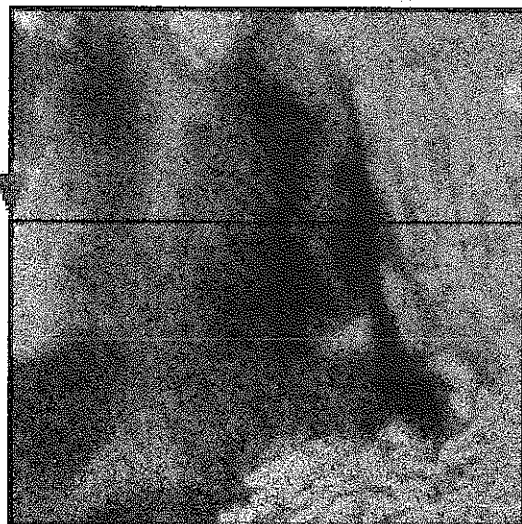
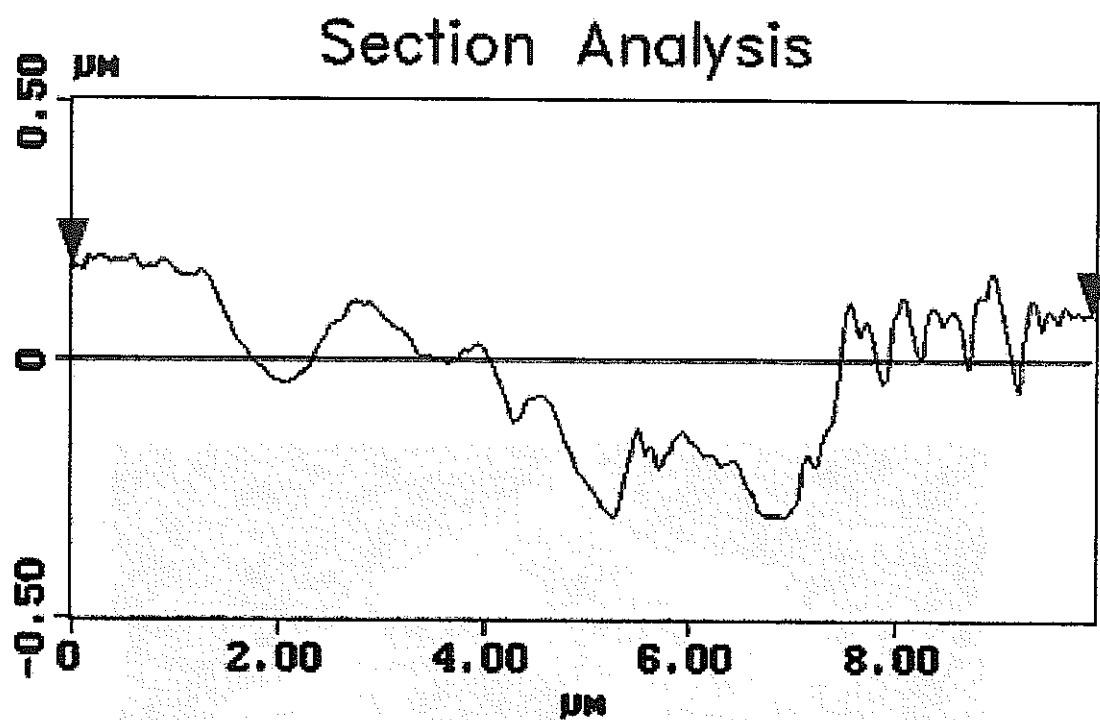


図 5a 1時間、定電位アノード分極した試料について、フェライト部分の
3次元形態(AFM 像)

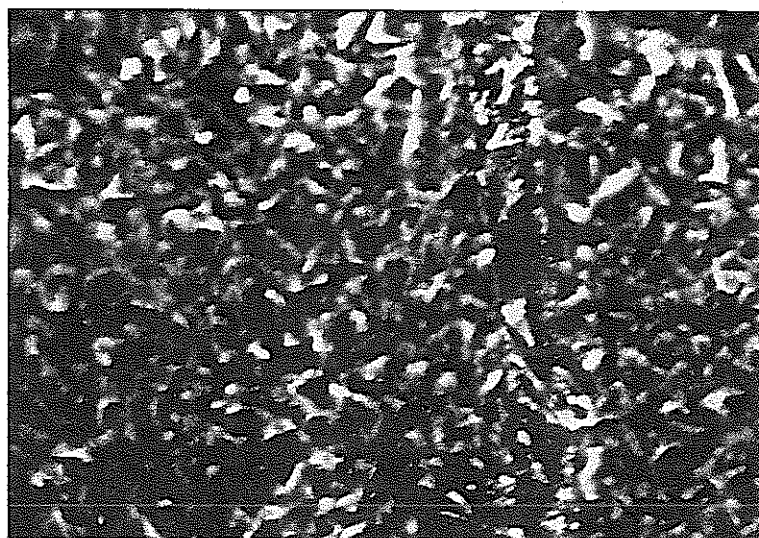


L	9.941 μm
RMS	143.90 nm
lc	DC
Ra(lc)	118.45 nm
Rmax	524.16 nm
Rz	283.03 nm
Rz Cnt	6

図 6a 1時間、定電位アノード分極した試料について、フェライト部分からパーライト部分にかけての表面凹凸のラインスキャン結果



←10 μm→



Anodic polarization (-0.5V vs.SHE , 300min) and followed by preferential removal of corrosion products with immersion in special echant for 60min at room temperature.

図 8a 5 時間, 定電位アノード分極後, 腐食生成物を取り除いた試料下地表面の SEM 像

上図: 部分的に腐食生成物で覆われた下地部分

下図: 密に腐食生成物で覆われた下地部分

3. 電析鉄薄膜腐食挙動のpH依存性

3.1. 実験方法

EQCM

EQCMの実験には、前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[1] 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 3.5 の1.5 M FeSO_4 /0.167 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 2.5, 2.9, 3.3, 4.3, 5.4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、すべて $275 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流速で循環させて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 1b ~ 図 5b に、異なるpHの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。いずれのpHにおいても、鉄薄膜の質量は時間にたいしてほぼ直線的に減少し、直線の勾配から鉄薄膜の質量減少速度を求めることができる。図 6b は、質量減少速度 ($-\text{dm}/\text{dt}$) および腐食電位 E_{corr} を溶液のpHにたいしてプロットした結果である。なお、pH 6.5 および8.5 の結果は前年度に得られたものを用いた。

pH 4.3 ~ 8.5 の範囲で質量減少速度は、ほとんどpH 依存性を示さないが、pH < 4.3 では、pHの減少とともに急激に増加する。図 7 b は ($-\text{dm}/\text{dt}$) の対数と pHとの関係である。pH < 4.3 で両者は、ほぼ直線関係にあり、次式が成立する。

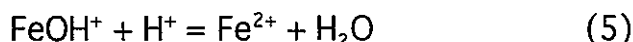
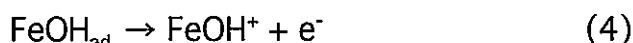
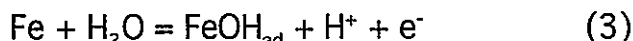
$$\begin{aligned} -\text{dm}/\text{dt} &= k (a_{\text{H}^+})^n & (1) \\ n &= 0.5, k = 3.0 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (pH < 4.3)} \end{aligned}$$

ここで、 a_{H^+} は溶液中の H^+ の活量である。なお、腐食電位のpH依存性は、 $pH < 4.3$ で $E_{corr} = -52 \text{ mV/pH}$, $pH 5.4 \sim 8.5$ の範囲で $E_{corr} = -30 \text{ mV/pH}$ である。以上の結果より、鉄薄膜の腐食機構が $pH 4.3$ を境に異なることが示唆される。

鉄薄膜の質量減少はFeが主に Fe^{2+} イオンとして溶解することによるものであり、腐食電流密度 i_{corr} と質量減少速度 $(-dm/dt)$ との間に、(2)式の関係が成立する。

$$i_{corr} = (2F/M_{Fe}) (-dm/dt) \quad (2)$$

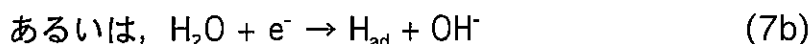
ここで、 M_{Fe} はFeの原子量、 F はFaraday定数である。我々はEQCMを用いた以前の研究で脱気した $pH 6.48$ リン酸塩水溶液における鉄薄膜のアノード溶解反応($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)がBockris機構で進行することを報告した[2]。



Bockris機構では、(4)式の過程が律速となり、アノード溶解電流密度 i_a は

$$i_a \propto (a_{H^+})^{-1} \exp\{(2-\beta)FE/RT\} \quad (6)$$

で与えられる。ここで β は対称因子であり、通常 $\beta=0.5$ の値をとる。このアノード溶解反応にカップルする水素発生反応はVolmer機構で進行すると考えられる。



Volmer機構では、溶液が酸性の場合、(7a)式の過程が、溶液が中性の場合、(7b)式の過程が律速となり、水素発生のカソード電流密度 i_c は

溶液が酸性の場合、

$$i_c \propto (a_{H^+}) \exp(-\beta FE/RT) \quad (9a)$$

溶液が中性の場合、

$$i_c \propto \exp(-\beta FE/RT) \quad (9b)$$

となる。 $i_{corr} = i_a = i_c$ より、 i_{corr} および E_{corr} のpH依存性が得られる。

溶液が酸性の場合、

$$\log i_{corr} \propto -0.5 \text{ pH}, E_{corr} \propto -(2.3RT/F) \text{ pH} \quad (10a)$$

溶液が中性の場合、

$$\log i_{corr} \propto 0.25 \text{ pH}, E_{corr} \propto -(2.3RT/2F) \text{ pH} \quad (10b)$$

となる。 $pH < 4.3$ における実験結果は(10a)式と一致しており、 $pH < 4.3$ では、(3), (4), (5)の各式で表される鉄のアノード溶解反応が(7a)式, (8)式で表される水素発生反応にカップルして鉄薄膜の腐食が進行することを示している。一方、 $pH 5.4 \sim 8.5$ の範囲における実験結果の内、 E_{corr} のpH依存性は(10b)式と一致するが、 i_{corr} のpH依存性は(10b)式と一致していない。しかし、(10b)式で i_{corr} のpH依存性が小さ

く、実験結果のばらつき内に収まってしまうことも考えられる。したがって、pH 5.4 ~ 8.5 の範囲では、(3), (4), (5)の各式で表される鉄のアノード溶解反応が(7b)式, (8)式で表される水素発生反応にカップルして鉄薄膜の腐食が進行するものと推定される。

3.3. 結論

脱気したpH 2.5, 2.9, 3.3, 4.3, 5.4, 6.5, 8.5の0.3 M リン酸塩水溶液中（循環）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) pH 4.3 ~ 8.5 の範囲で鉄薄膜の質量減少速度は、ほとんどpH 依存性を示さないが、pH < 4.3 では、pHの減少とともに急激に増加する。

(2) pH < 4.3 で質量減少速度 dm/dt と溶液の H^+ の活量との間に、次の関係が成立する。

$$-dm/dt = k (a_{H^+})^n$$

$$n = 0.5, k = 3.0 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (pH < 4.3)}$$

(3) 腐食電位のpH 依存性は、pH < 4.3 で $E_{\text{corr}} = -52 \text{ mV/pH}$, pH 5.4 ~ 8.5 の範囲で $E_{\text{corr}} = -30 \text{ mV/pH}$ である。

(4) pH < 4.3 で鉄薄膜のアノード溶解反応はBockris機構で進行し、それにカップルする水素発生反応は H^+ の還元反応が律速となるVolmer機構で進行する。

(5) pH 4.3 ~ 8.5 の範囲で鉄薄膜のアノード溶解反応はBockris機構で進行し、それにカップルする水素発生反応は H_2O の還元反応が律速となるVolmer機構で進行するものと考えられる。

引用文献

1. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206 (1959)
2. M. Seo, K. Yoshida, K. Noda, *Materials Sci. & Eng.*, A198, 197 (1995)

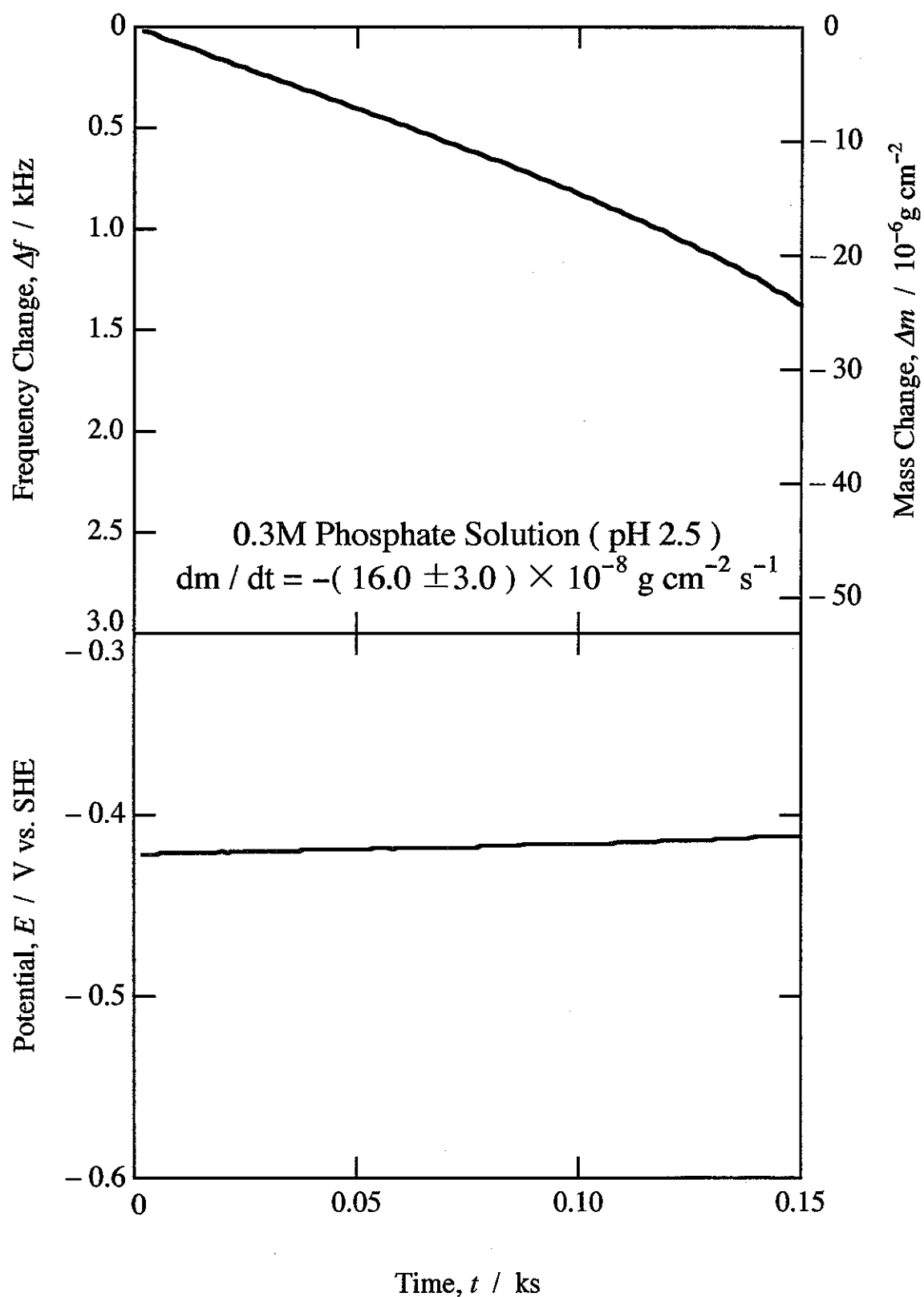


図1b pH 2.5 のリン酸塩水溶液(循環)に浸漬した鉄薄膜
 質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)
 および電位変化

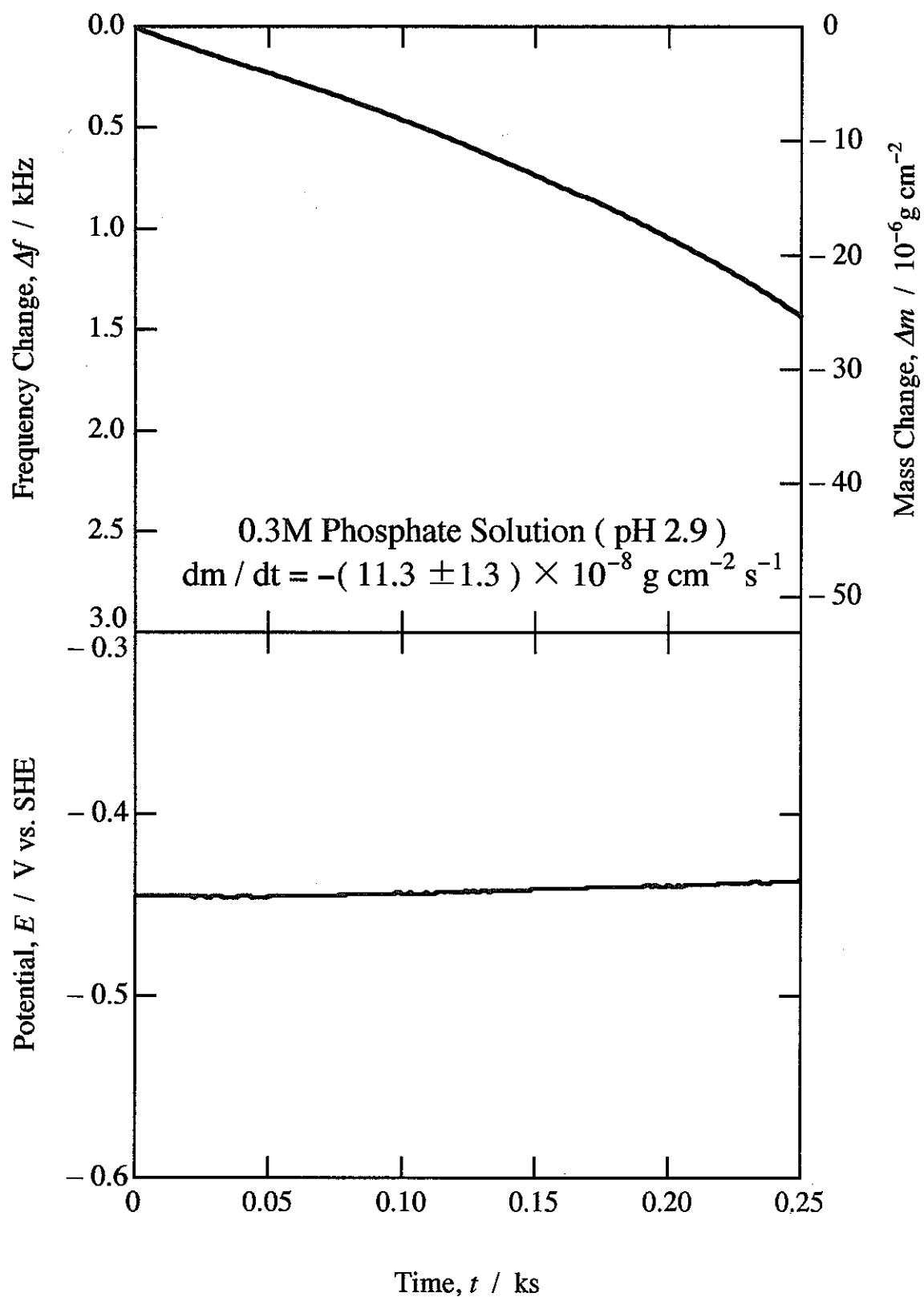


図2b pH 2.9 のリン酸塩水溶液(循環)に浸漬した鉄薄膜
 質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)
 および電位変化

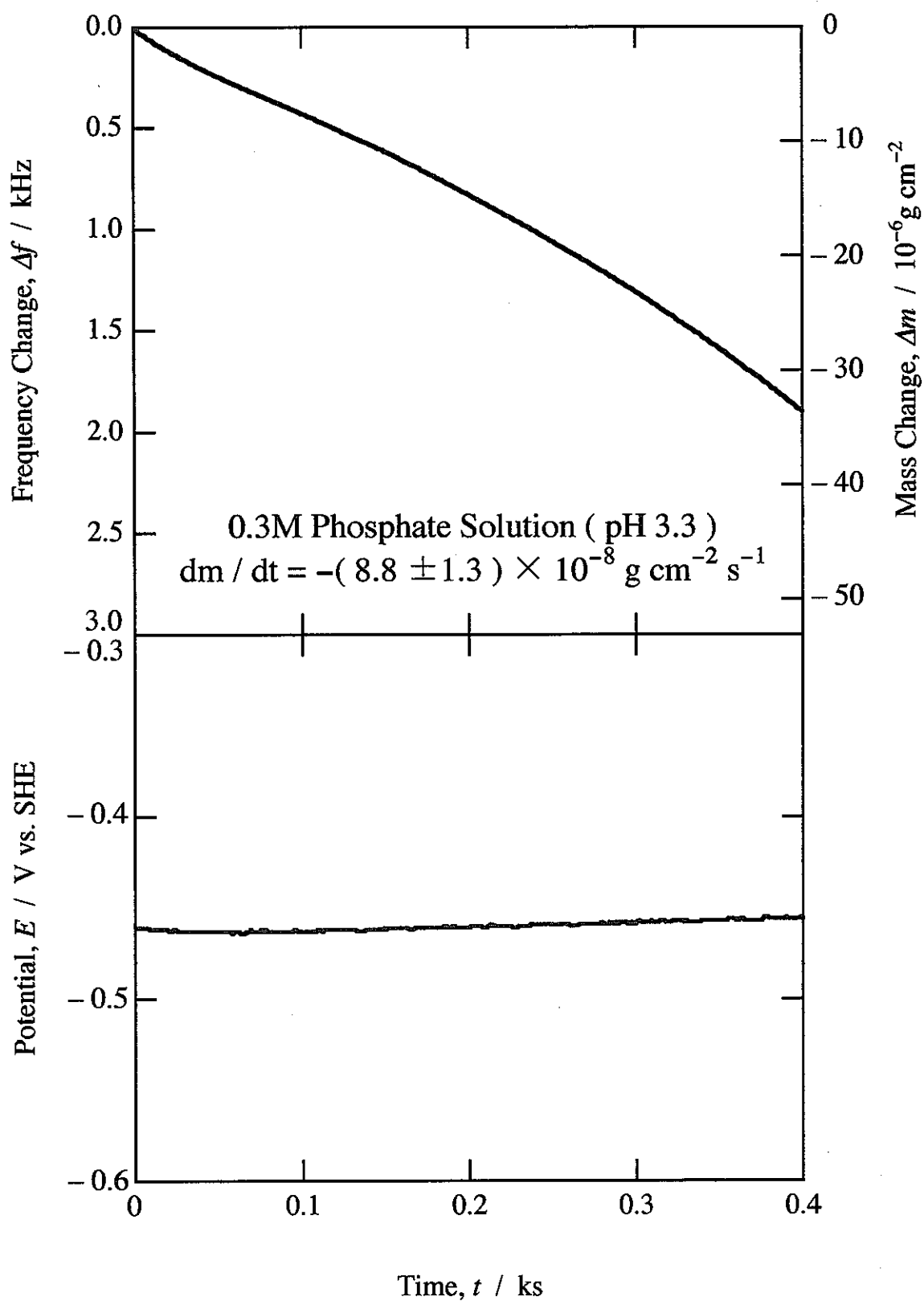


図3b pH 3.3 のリン酸塩水溶液(循環)に浸漬した鉄薄膜
 質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)
 および電位変化

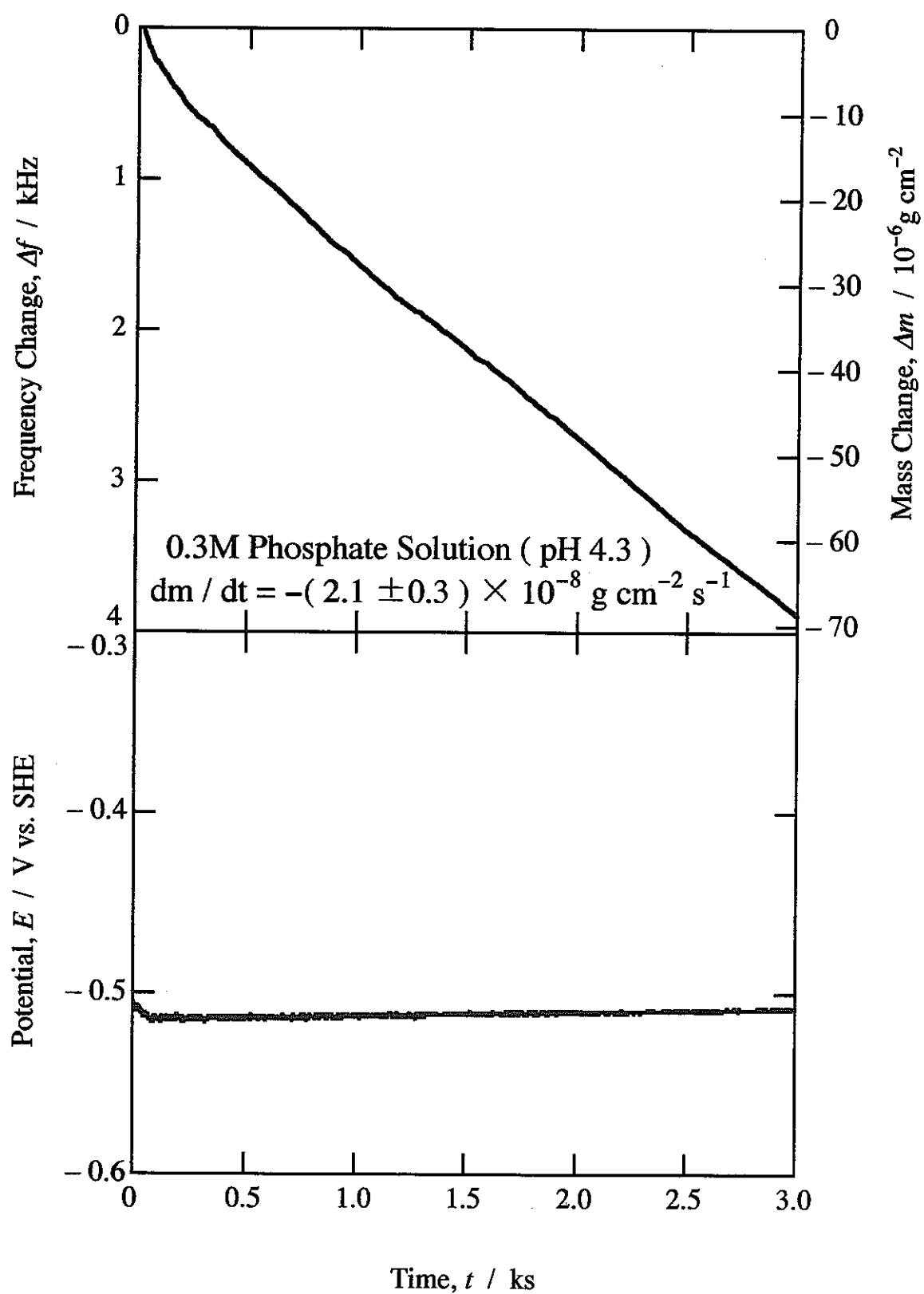


図4b pH 4.3 のリン酸塩水溶液(循環)に浸漬した鉄薄膜
 質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)
 および電位変化

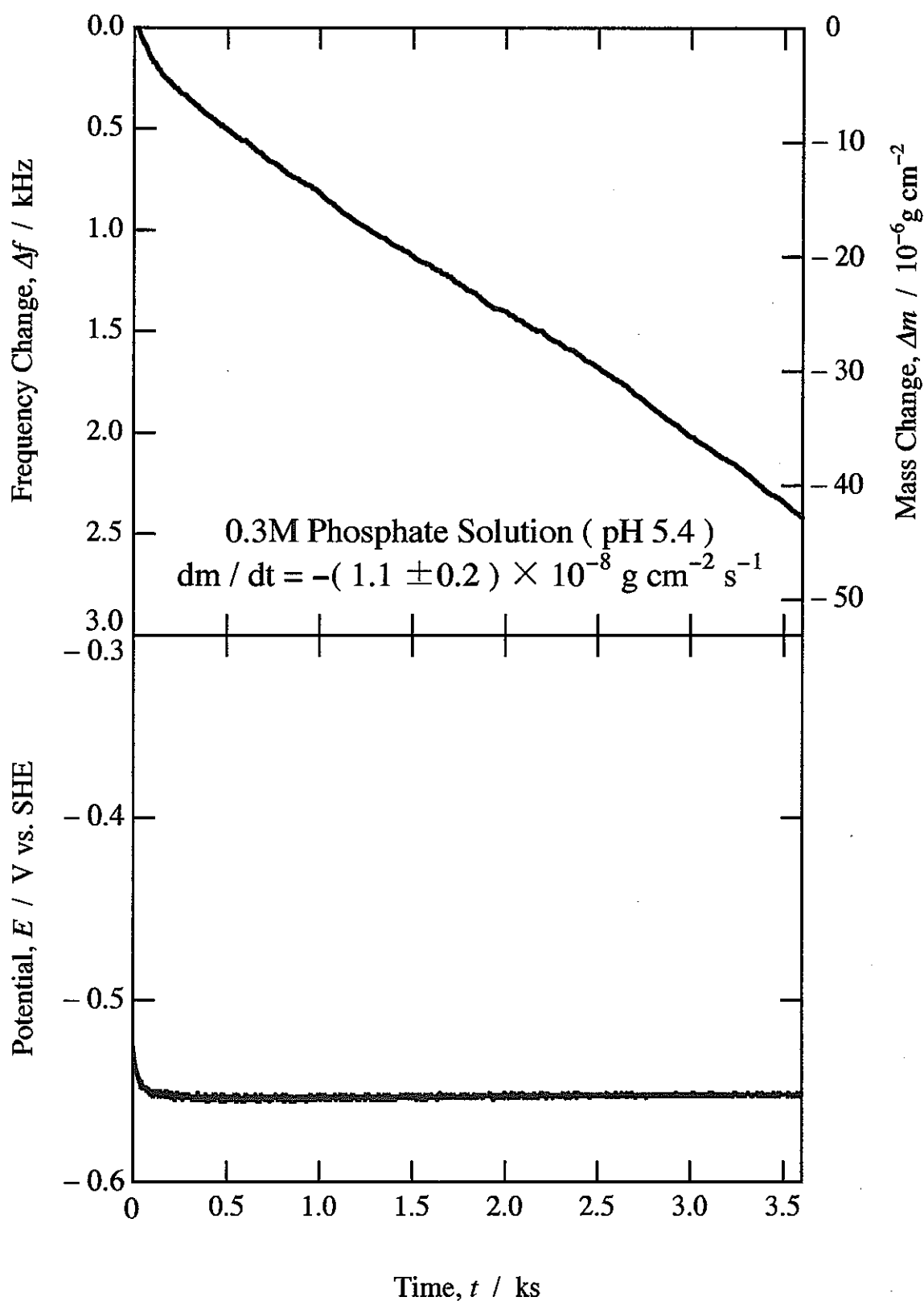


図5b pH 5.4 のリン酸塩水溶液(循環)に浸漬した鉄薄膜
 質量変化 Δm (水晶振動子の共振周波数変化 Δf)
 および電位変化

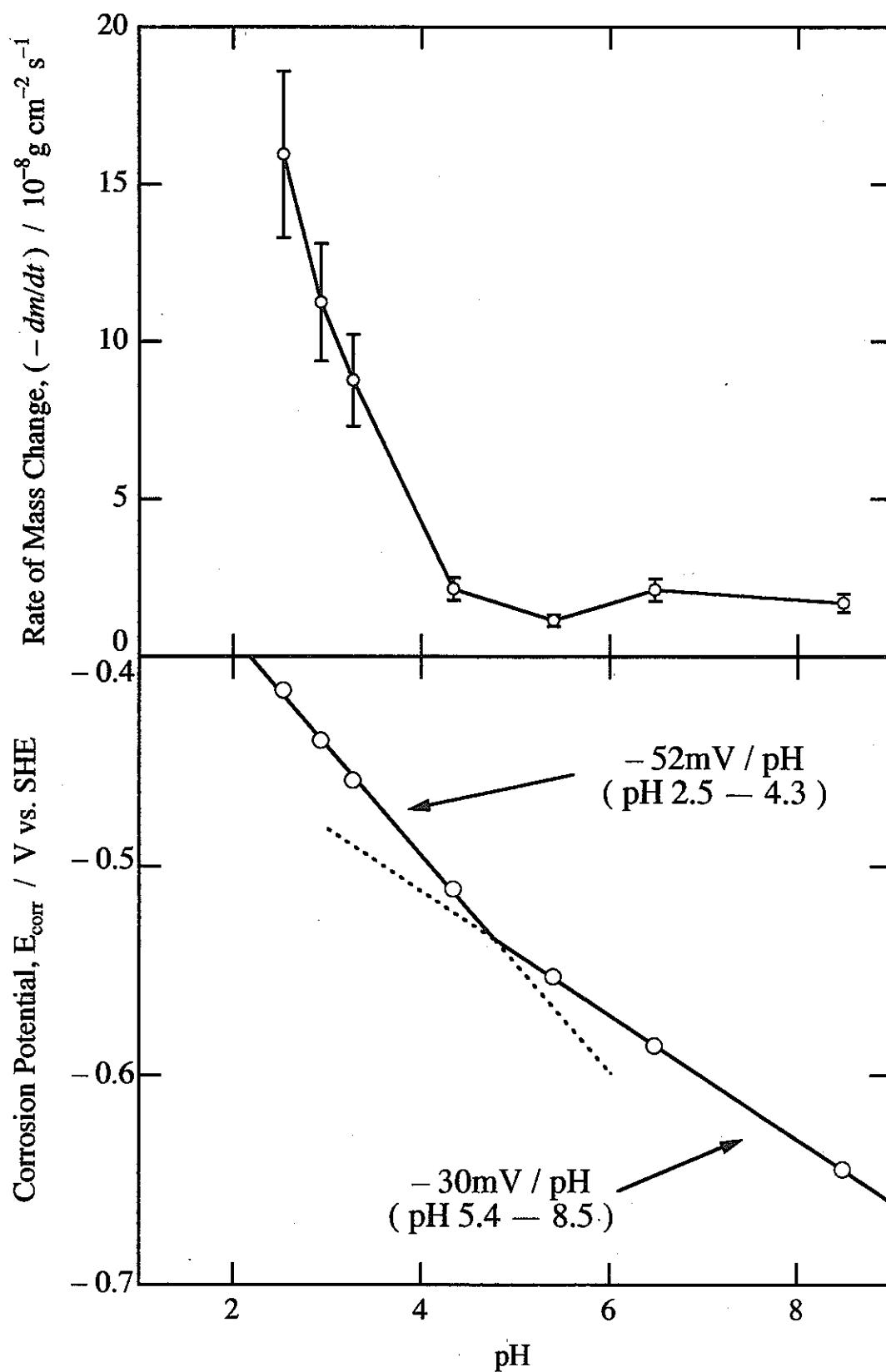


図6b 質量減少速度 $(-dm/dt)$ および腐食電位 E_{corr} の pH 依存性

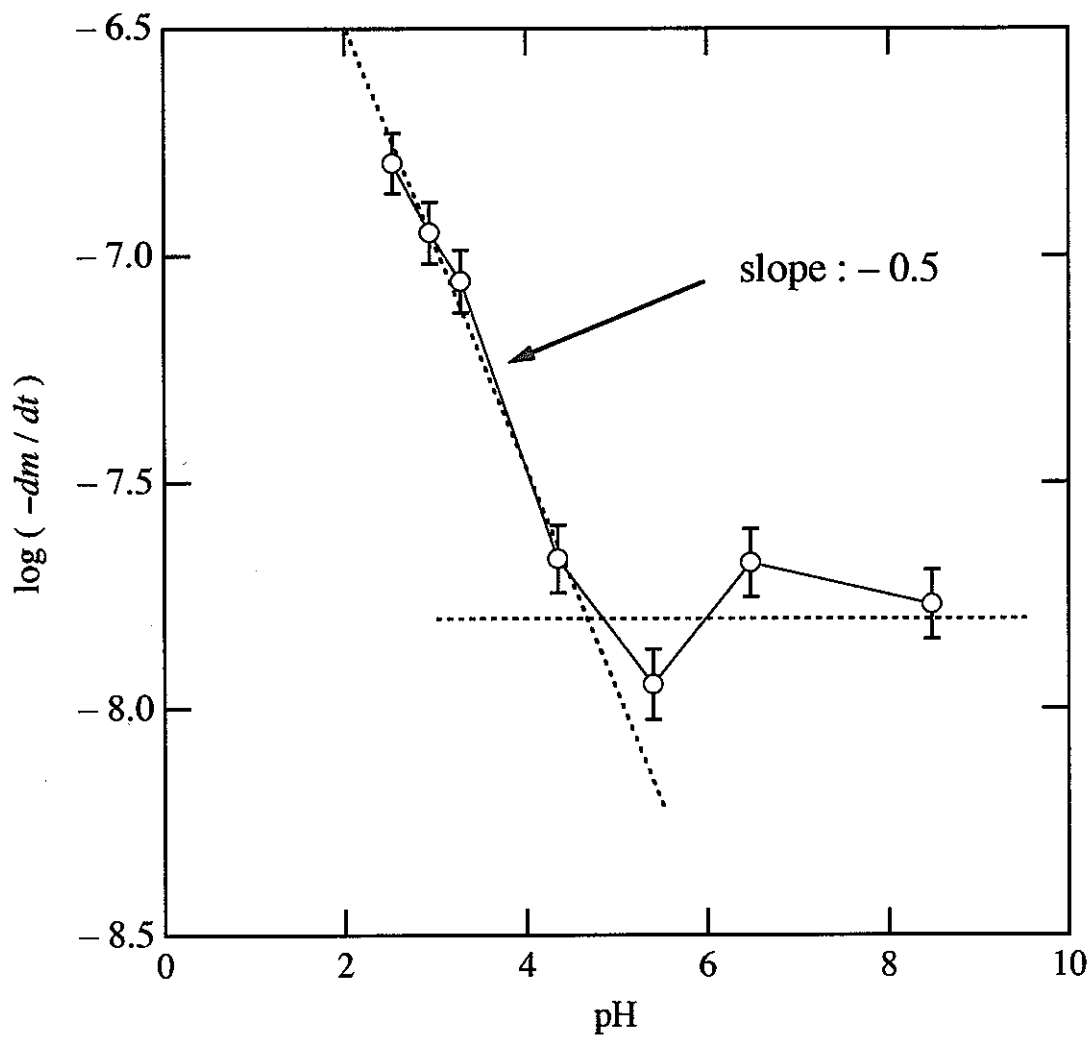


図7b $\log(-dm/dt)$ と pH との関係

還元性雰囲気におけるチタン・アノード酸化皮膜の安定性の評価

北海道大学大学院 工学研究科 瀬尾眞浩、安住和久、安井直哉

1. 緒 言

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バ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。チタンの表面酸化物は酸化性雰囲気下では安定で機械的強度も高く、下地の金属チタンを保護するが、還元的環境でもこの保護性が維持されるかどうかは極めて重要である。こうした観点から、筆者らは還元性雰囲気におけるチタン上のアノード酸化皮膜の変質過程の研究を進めてきた。前回の報告¹⁾では、脱気したpH8.4ホウ酸塩水溶液およびpH9.9炭酸塩水溶液中でチタンのアノード酸化皮膜を自然浸漬電位付近に放置し、皮膜の変質過程を電気化学的インピーダンス法を用いてモニタリングした。それによると、2V または 6V で定電位アノード酸化皮膜を生成した後、電極電位を自然浸漬電位付近の0.5Vまたは0Vに数十時間保持した場合、酸化皮膜の電子的バリア性が徐々に失われて行くこと、-0.5Vに保持した場合は皮膜への水素吸収により皮膜組成がおそらくはTiOOHに変わること、pH9.9炭酸塩水溶液中の方がpH8.4ホウ酸塩水溶液中よりも変質速度が速いことを示した。しかし、この変質速度の相違が溶液のイオン種の違いによるものか、あるいはpHの違いによるものかは未解明であった。このため本研究では、以下の項目について検討を進めた。(1) pH9.9のホウ酸塩水溶液と炭酸塩水溶液中における皮膜の変質過程を追跡する (2) 皮膜の電子的バリア性の消失過程をより詳しく解析する (3) 炭酸塩水溶液中で生成したアノード酸化皮膜の性質および形態を評価する。

2. 実験方法

実験装置は前報^{1,3)}に示した。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、および最終0.05 μm までのアルミナ研磨剤で機械研磨し鏡面仕上げとした。こ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 9.9 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 N₂ 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 N₂ ガスのバブリングを継続した。電気化学セルはバ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 (R.H.E.: Reversible Hydrogen Electrode in the same solution) 照合である。実験温度は 298 K に保たれた。電気化学測定には自作の定電位分極装置、デジタルボルトメータ (Advantest 社製 TR6846 型)、ファンクション・ジェネレータ (NF回路設計ブロック社製1915型)、周波数応答特性解析装置 FRA (NF

回路設計ブロック社製 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、データ収集された。

3. 結果および考察

3.1 分極特性の比較

図 1 に、ホウ酸塩水溶液中におけるチタン電極の分極特性を示す。また、比較のために、前報¹⁾で示したホウ酸塩水溶液中の結果を図 2 に示す。1、4、7 回目の貴方向への電位走査で見られる酸化皮膜成長のアノード電流、卑方向への電位走査時に 0V 前後で見られるカソード電流ピーク、-0.2V 付近より顕著に見られる水素発生のカソード電流、水素発生後の貴方向への電位走査で見られる皮膜から放出された水素の酸化電流等の特徴は、両者とも認められる。より詳しく見ると、0.5V 付近から見られる皮膜生成のアノード電流は両水溶液中ではほぼ等しいが、より高い電位におけるアノード電流はホウ酸塩水溶液中のほうが大きい。また、皮膜が成長した後の 0V 付近のカソード電流ピーク、および水素発生電流もホウ酸塩水溶液中の方が大きい。しかし皮膜が薄い状態、即ち 2V までの電位走査後における水素発生電流は、炭酸塩水溶液中の方が大きい。このように、両溶液中での分極特性の挙動は微妙に異なる。比較のために、各溶液中で同一の Pt 電極について測定された分極特性を図 3 に示す。アノード電流はホウ酸塩水溶液中の方が大きい、カソード領域における水素発生電流はほとんど変わらなかった。従って、チタンの分極特性の溶液による違いは、酸化皮膜の性質の相違か、あるいは皮膜上における電気化学反応特性の違いによるものと推定される。

3.2 アノード酸化皮膜のインピーダンス応答の比較

ホウ酸塩水溶液中と炭酸塩水溶液中で生成したアノード酸化皮膜を比較するため、1V-から 10V まで段階的に分極電位を上げ、それぞれの電位で 3.6 ks 定電位アノード酸化して酸化皮膜を成長させたときのインピーダンス応答を、空間電荷層容量の逆数 C^{-1} と酸化電位 ϕ の関係として図 4 に示した。両者とも、 C^{-1} の値は 7.5V 程度までは ϕ とともに増加し、7.5V 以上の Breakdown 電位以上で ϕ に対する C^{-1} の増加率が大きくなる。これらの特徴は、pH6.5 および pH8.4 ホウ酸塩水溶液あるいはリン酸塩水溶液中で測定された結果と同様であった³⁾。図 4 より、ホウ酸塩水溶液中と炭酸塩水溶液中の C^{-1} の値はほとんど同じであったことから、両者の差はほとんど無いと思われる。

3.3 インピーダンス特性の経時変化

前報と同様、アノード分極により生成した酸化皮膜をより低い電位で保持した時の皮膜の電子的性質の変化を調べるために、2V あるいは 6V で 3.6 ks アノード分極して酸化皮膜を生成した後、-0.5V、0.0V、0.5V 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。なお、2V で生成した皮膜はアモルファス構造、6V で生成した

皮膜はアナターゼ型構造であると言われている³⁾。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の容量となる。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にホウ酸塩水溶液中の結果を、図6に炭酸塩水溶液中の結果を示す。これらの図で、 C^{-1} が電位保持時間とともに減少するのは、皮膜内の空間電荷層厚さが薄くなることに対応していると考えられる。これらの結果は次のようにまとめられる。

- (1) 電位を0.5Vで保持した場合、 C^{-1} は時間とともに徐々に減少する。
- (2) 電位を0Vに保持した場合、 C^{-1} は時間とともに減少するが、その程度は皮膜生成電位や溶液種に依存する。ホウ酸塩水溶液中で2Vで生成した皮膜の変質速度は遅いが、6Vで生成した皮膜、および炭酸塩水溶液中で生成した皮膜の変質速度は速い。
- (3) 電位を-0.5Vで保持すると、 C^{-1} が急速に減少してから停滞（あるいは若干増加）する。これは皮膜中に水素が吸収され、TiOOHのような組成に変化するためと思われる。
- (4) 全体的に、ホウ酸塩水溶液中よりも炭酸塩水溶液中の方が皮膜の変質が速く、また C^{-1} 減少の程度も大きい。

このように、電極電位を低電位で保持すると、アノード酸化皮膜の変質が起こる。こうした変化をさらに詳しく調べるため、チタン電極の分極特性の経時変化を、図5bおよび図6bと同様の条件で測定した。図7に、各水溶液中で6Vで3.6ks分極してアノード酸化皮膜を生成した後、電極電位を0Vに保持して各時間毎に-0.5~3Vの範囲で分極特性を示す。図7aに示したホウ酸塩水溶液中の結果では、0Vにおける電位保持によって徐々に酸化皮膜が還元されるため、その後貴方向へ電位走査すると皮膜の再酸化電流が流れ、その値は保持時間が長くなるにつれて増加している。一方図7bの炭酸塩水溶液中の結果では、貴方向への電位走査時時の皮膜の再酸化電流にピークが見られるようになり、また卑方向への電位走査時に0.5V以下でカソード電流ピークが見られるようになる。これらの電流は、ホウ酸塩水溶液中でも認められるが、炭酸塩水溶液中の方が顕著である。おそらく炭酸塩水溶液中では、0Vで電位保持することにより、0.5Vを中心として酸化／還元反応が起こるようになると思われる。以上のように、電位を0Vに長時間保持すると皮膜が何らかの還元を受け、その後貴方向への電位走査で皮膜の再酸化電流と卑方向への電位走査でカソード電流が流れること、これらの反応は炭酸塩水溶液中の方が顕著になることがわかった。

以上述べたような、炭酸塩水溶液とホウ酸塩水溶液中のインピーダンス挙動および分極特性の違いが、皮膜自体の違いによるのか、あるいは電位保持時の溶液の違いによるのかを調べるため、図5bあるいは図6bと同様な測定を、皮膜生成時と電位保持時の溶液をそれぞれホウ酸塩水溶液と炭酸塩水溶液とで交換して行った。図8aではホウ酸塩水溶液中で6Vで3.6ks分極して皮膜を生成し、炭酸塩水溶液中で0Vで電位を保持したが、 C^{-1} の

減少速度は図6bと同様である。これに対して炭酸塩水溶液中で皮膜生成し、ホウ酸塩水溶液中で電位保持した図8bでは、図5bと同様な変質速度を示している。すなわち、炭酸塩水溶液中で皮膜の変質速度が速いのは、皮膜の性質というよりも、電位保持している炭酸塩水溶液の影響が大きいと考えられる。具体的には、本実験で用いたpH9.9付近の溶液で優勢に存在する重炭酸イオン HCO_3^- が皮膜の変質を加速している可能性がある。例えば山川⁴⁾は、還元性水溶液環境下で炭酸ガスが存在すると、炭素鋼への水素吸収と腐食が促進されることを見いだしている。また佐山ら⁵⁾は、 TiO_2 とPtを用いた水の光分解反応において、炭酸塩を添加すると水の分解効率が著しく増大し、炭酸イオンや重炭酸イオンが触媒的に水の分解反応を促進することを見いだしている。このように重炭酸イオンにより腐食や電極反応が影響を受けることは、水素に関して耐食性に弱点を持つチタンの場合には注意が必要であろう。

4. 結 論

脱気したpH9.9炭酸塩水溶液とホウ酸塩水溶液中でチタン上にアノード酸化皮膜を生成し、電極電位を還元的な電位に長時間保持した場合の皮膜の変質を、分極特性とインピーダンス測定により追跡した。皮膜の変質速度はホウ酸塩水溶液中よりも炭酸塩水溶液中の方が大きい。それぞれの水溶液中で生成されたアノード酸化皮膜にはそれほど大きな差が認められないことから、この変質速度の差は重炭酸イオンが皮膜の変質を加速しているためと推定された。重炭酸イオンが電極反応や皮膜の変質に及ぼす影響、さらに実際に還元的な環境で皮膜の変質が進行した場合、実際に腐食が起こるのかどうかに関して、さらに検討が必要であろう。

参考文献

- 1) 瀬尾真浩、安住和久、山本源一、「オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究」(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書) PNC ZJ1560 96-001, 腐食防食協会 (1996) p.85
- 2) 安住和久、山本源一、瀬尾真浩, 材料と環境, (1997) (印刷中)
- 3) 安住和久、大塚俊明, 材料と環境, (1997) (印刷中)
- 4) 山川宏二、「オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究」(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書) PNC ZJ1560 96-001, 腐食防食協会 (1996) p.121
- 5) 佐山和弘、荒川裕則、表面、33, 45 (1995)

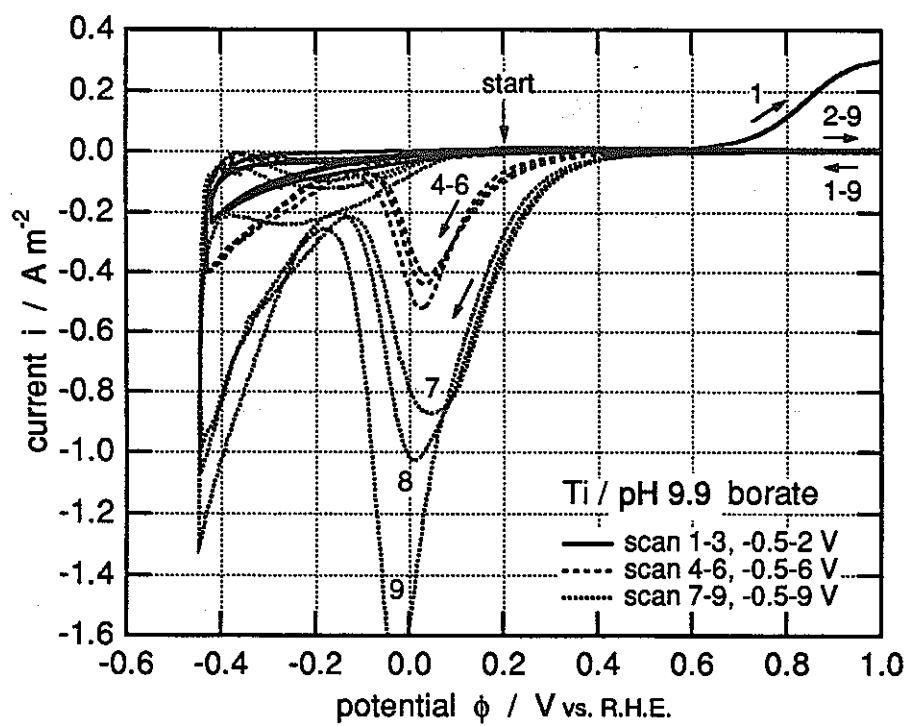
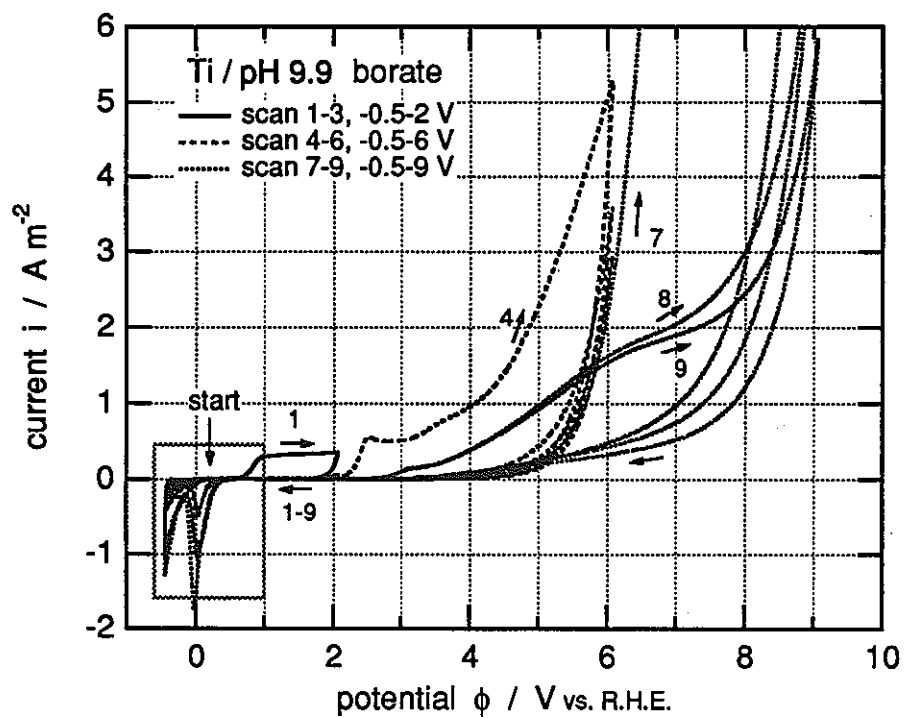


図1 pH 9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定した、チタン電極の動電位分極特性。電位走査速度は 10 mV s^{-1} 、電位走査範囲は、1～3回目：-0.5 V～2.0 V、4～6回目：-0.5 V～6.0 V、7～9回目：-0.5 V～9.0 Vであった。

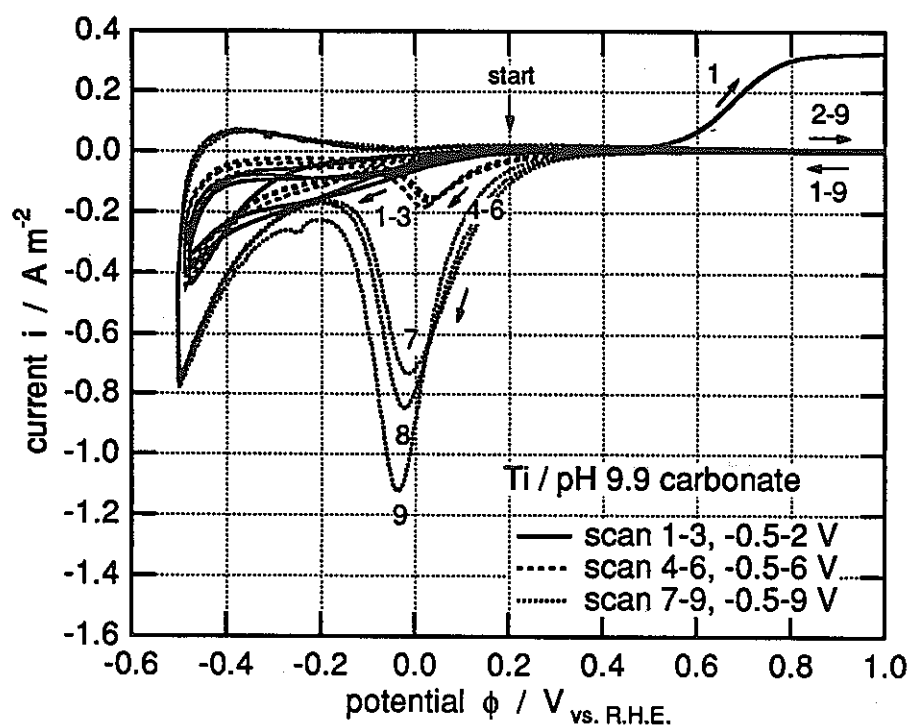
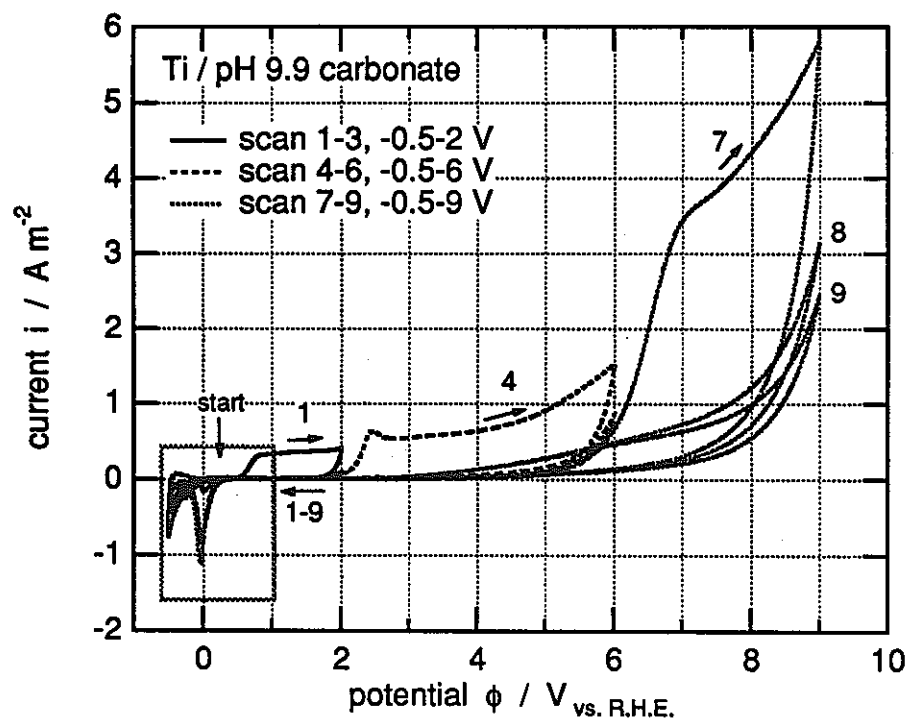


図2 pH 9.9 炭酸塩水溶液中で測定した、チタン電極の動電位分極特性。電位走査速度は 10 mV s^{-1} 、電位走査範囲は 1～3 回目： $-0.5 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$ 、4～6 回目： $-0.5 \text{ V} \sim 6.0 \text{ V}$ 、7～9 回目： $-0.5 \text{ V} \sim 9.0 \text{ V}$ であった。

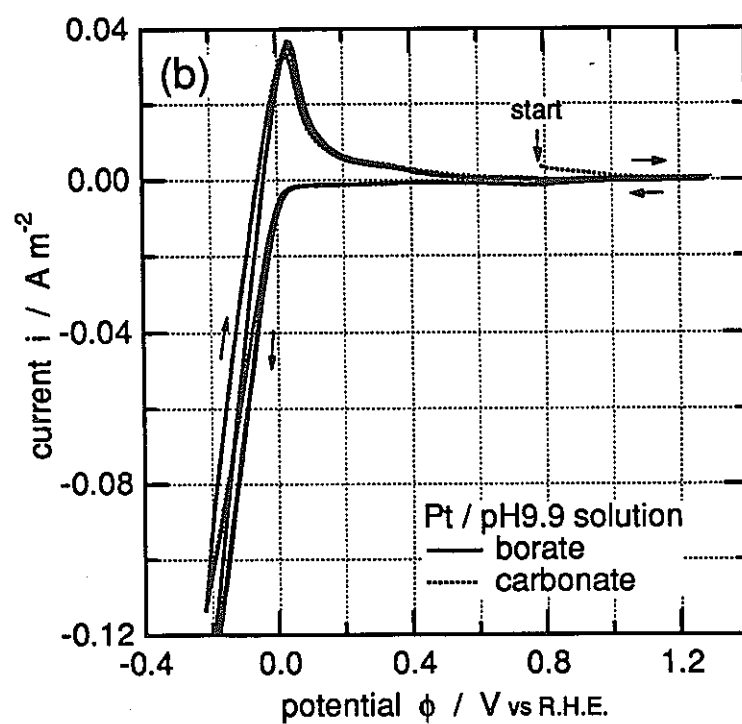
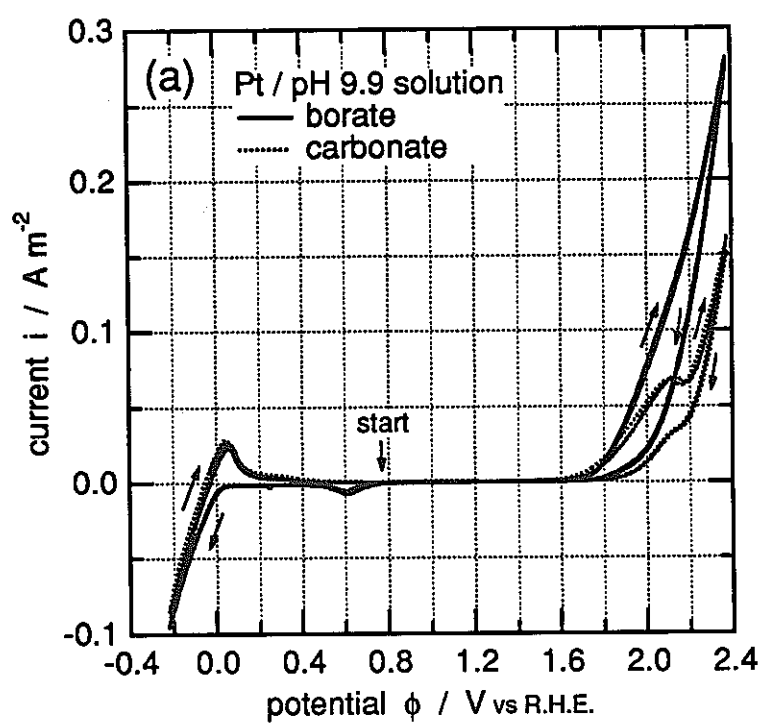


図3 pH9.9ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中で測定した、白金の分極特性。電位走査速度は 10mV s^{-1} 、分極範囲は (a) $-0.4\text{V} \sim 2.4\text{V}$ 、(b) $-0.4\text{V} \sim 1.3\text{V}$ 。

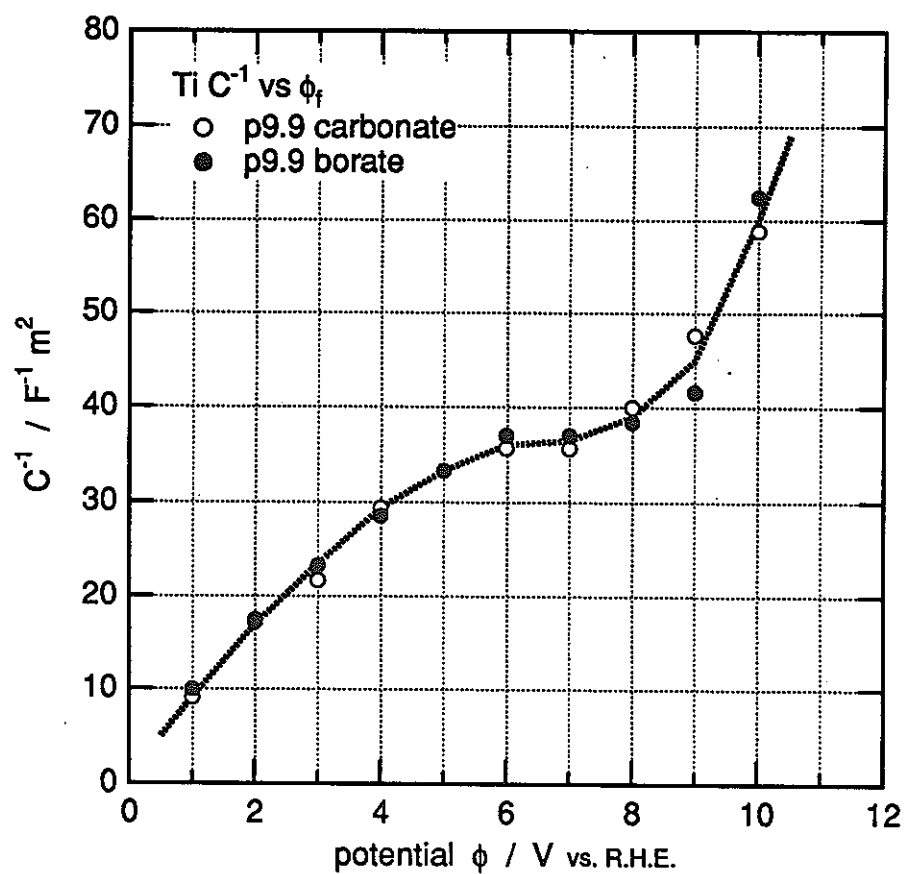


図4 pH9.9ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中で測定した、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} と皮膜生成電位との関係。電位を1Vから10V-まで段階的に上げ、各電位で3.6ks定電位分極して皮膜を生成した。

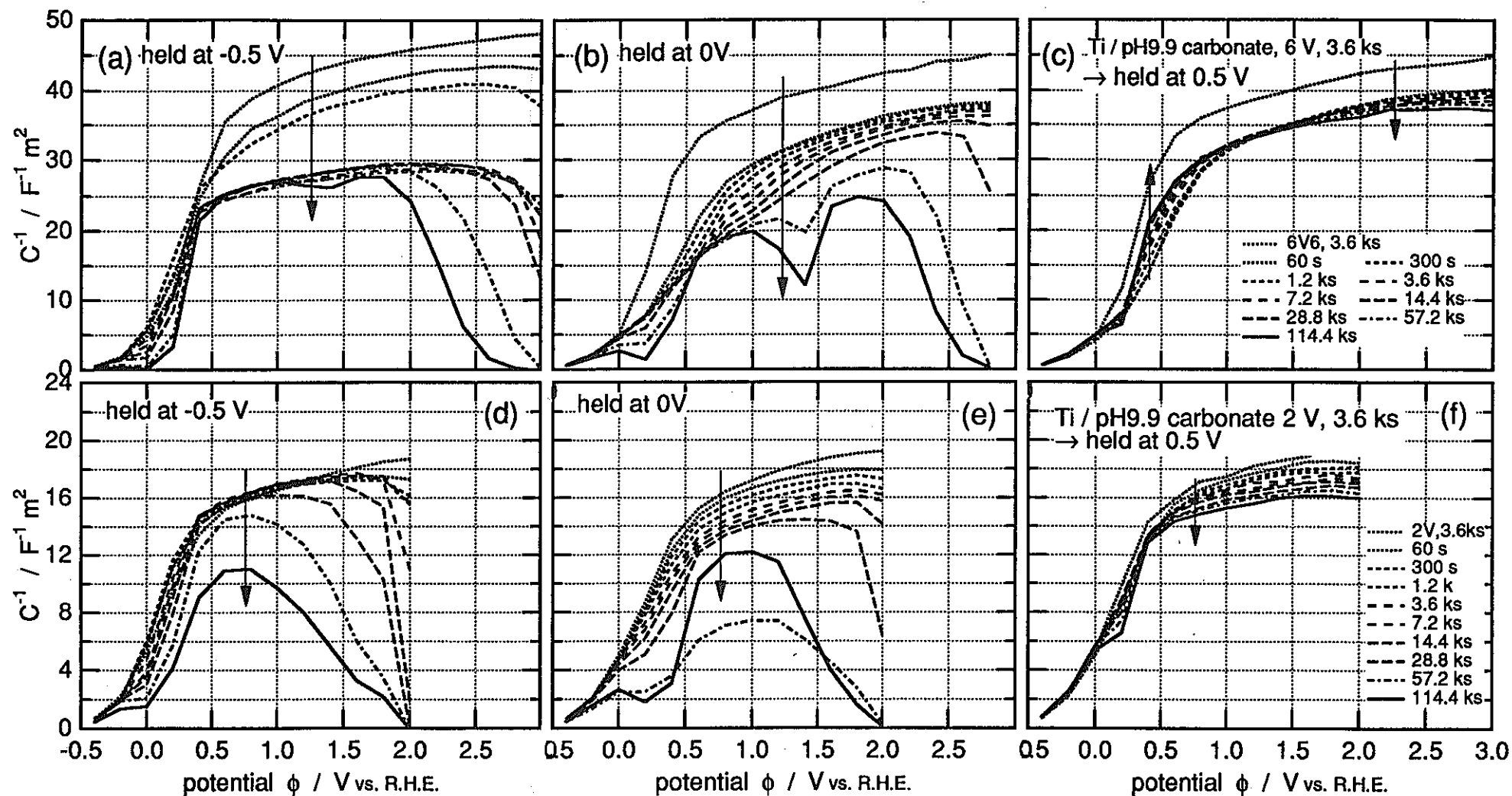


図6 pH9.9 炭酸塩水溶液中で測定した、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。定電位分極 (2 V、3.6 ks) で皮膜生成後、電位を (a)-0.5 V (b) 0.0 V (c) 0.5 V に下げて 114.4 ks 保持、または 6 V、3.6 ks で皮膜生成後、電位を (d)-0.5 V (e) 0.0 V (f) 0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV(実効値)で測定した。

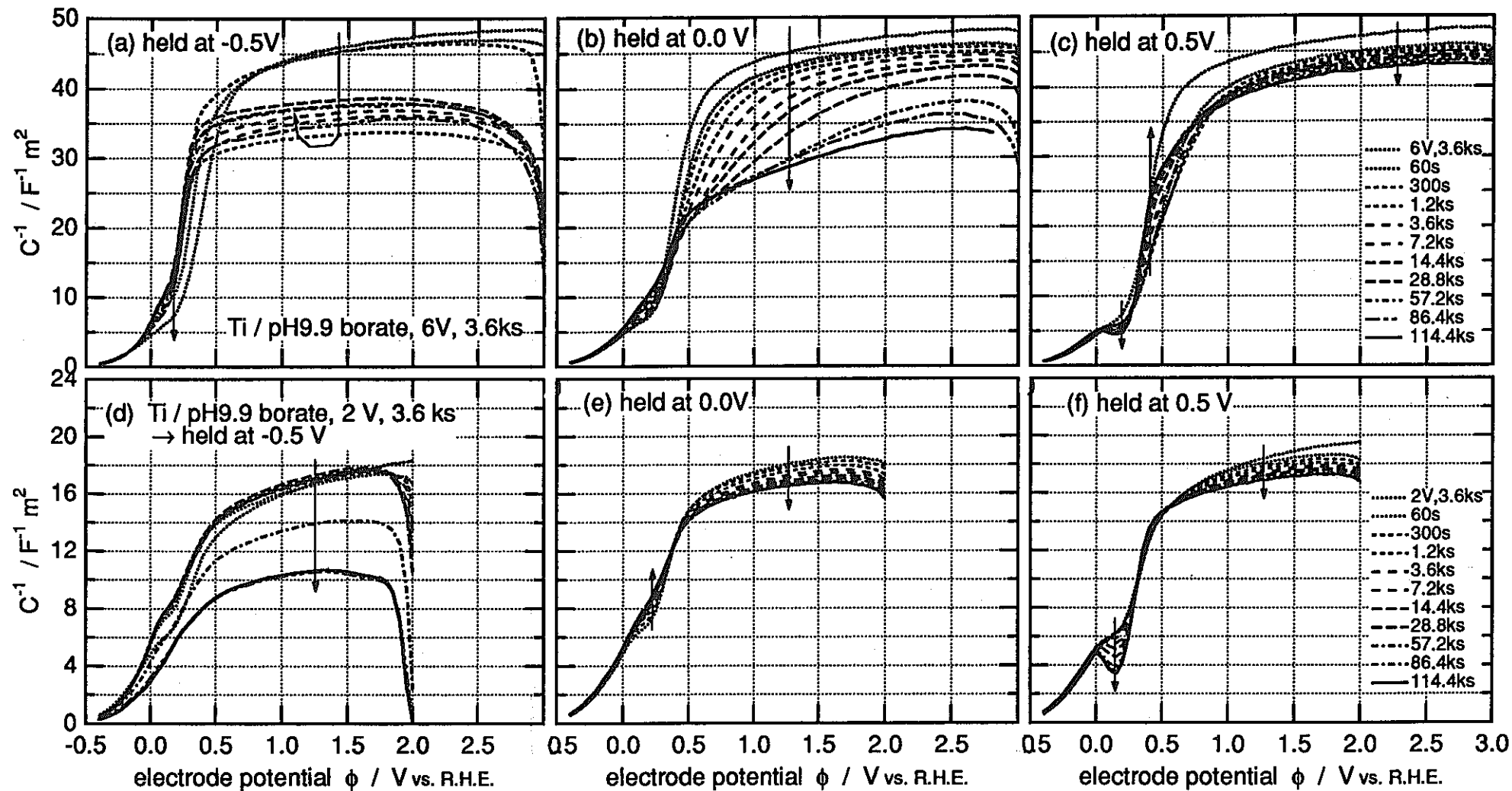


図5 pH9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定した、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。定電位分極 (2 V、3.6 ks) で皮膜生成後、電位を (a) -0.5 V (b) 0.0 V (c) 0.5 V に下げて 114.4 ks 保持、または 6 V、3.6 ks で皮膜生成後、電位を (d) -0.5 V (e) 0.0 V (f) 0.5 V に下げて 114.4 ks 保持した。インピーダンスは周波数 10 Hz、交流電位 10 mV(実効値)で測定した。

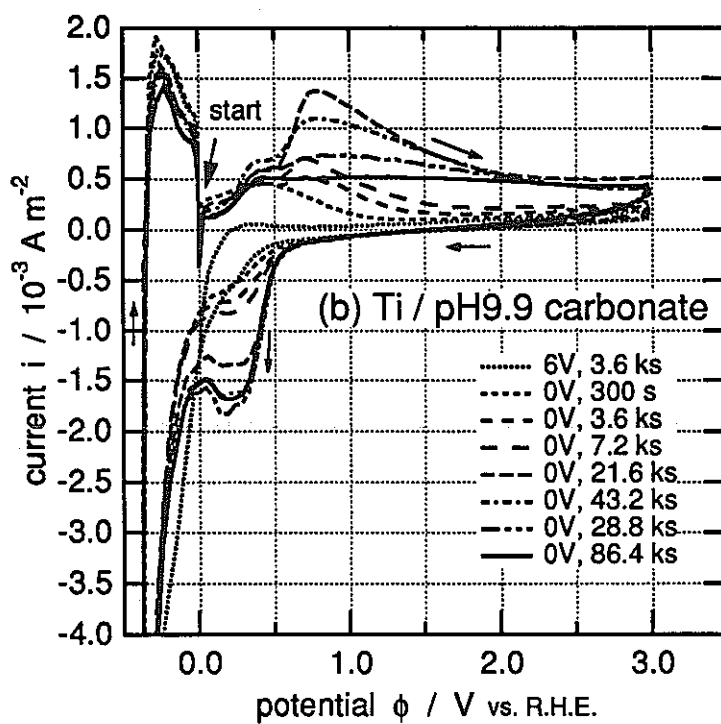
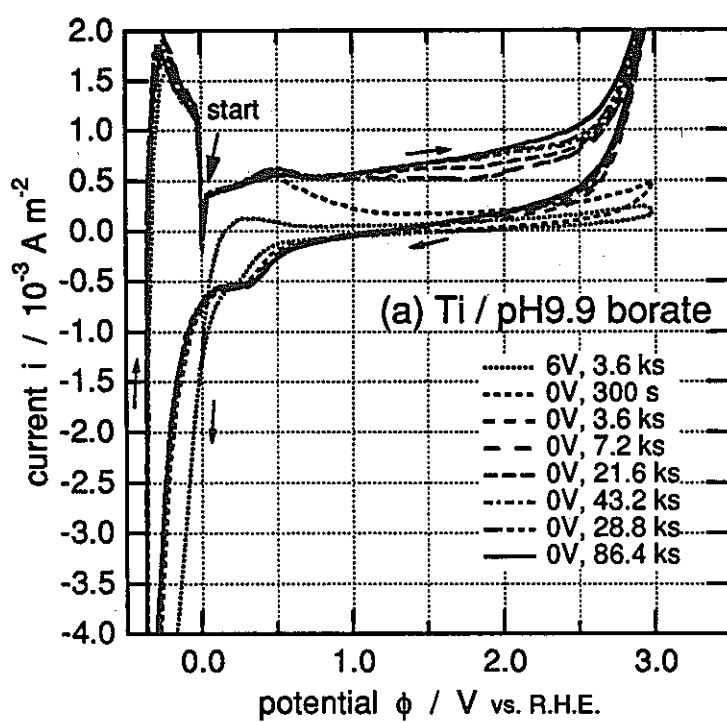


図7 pH9.9 (a)ホウ酸塩水溶液および(b)炭酸塩水溶液中で測定した、チタンの分極特性の経時変化。定電位分極（6 V、3.6 ks）でアノード酸化皮膜生成後、電位を0Vに保持して各時間毎に電位走査速度 0.1 V s^{-1} 、 $-0.5 \sim 3 \text{ V}$ の範囲で測定した。

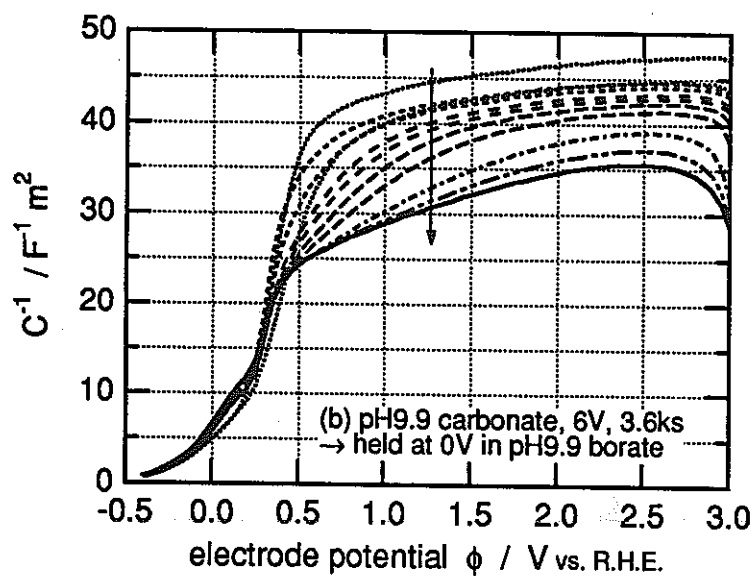
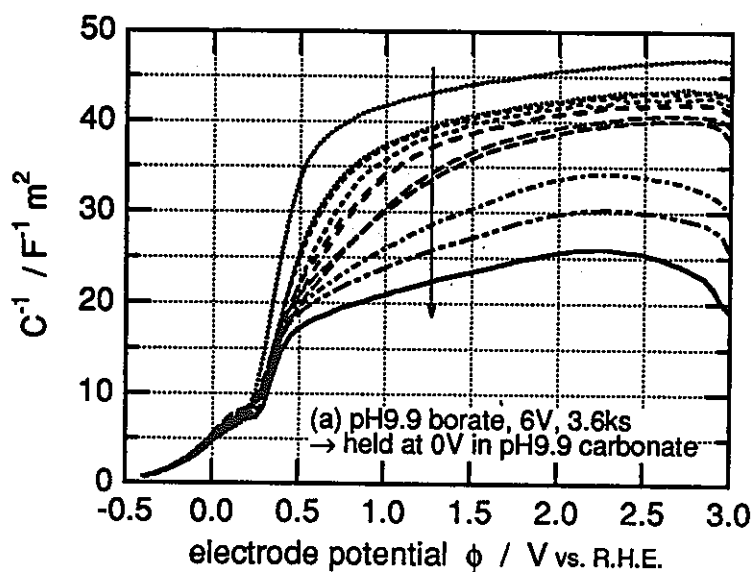


図8 (a) pH 9.9 ホウ酸塩水溶液中で6 V で 3.6 ks 定電位分極してアノード酸化皮膜を生成した後、溶液をpH 9.9 炭酸塩水溶液に交換して電位を0Vに保持し測定した皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。(b) 皮膜をpH 9.9 炭酸塩水溶液中で生成し、その後溶液をpH 9.9 ホウ酸塩水溶液に交換した場合。

研究内容のとりまとめと今後実施すべき課題

北海道大学大学院工学研究科 瀬尾眞浩

1. 脱気した水溶液中における電析鉄薄膜の腐食反応に関する研究 (平成4年度, 6年度～8年度)

脱気したpH 6.48のホウ酸塩およびリン酸塩水溶液中における電析鉄薄膜の腐食機構を電気化学水晶微量天秤法(EQCM)により調べた。腐食電位近傍でアノード方向およびカソード方向に定電流分極した際の質量変化から、鉄のアノード溶解分担電流 i_a と水素発生分担電流 i_c を分離することに成功した。 i_a のTafelプロットより、鉄のアノード溶解はリン酸塩水溶液中では、Bockris機構で、ホウ酸塩水溶液中では、吸着中間体 $[\text{FeB}(\text{OH})_4]^-$ の2電子反応が律速過程となる機構で進行することを明らかにした。

鉄薄膜の腐食速度(自然浸漬)は、溶液のpHが同じでもリン酸塩水溶液のほうが、ホウ酸塩水溶液に比べて約2.5倍大きくなること、ホウ酸塩水溶液に塩化物イオンを添加すると、塩化物イオン濃度の増加とともに腐食速度が増加することがわかった。

鉄薄膜とバルク鉄の腐食速度の相違を溶出鉄イオンのICP発光分析より調べたところ、電解質アニオン種に依存して鉄薄膜のほうがバルク鉄に比べて、腐食速度が1.3倍～2.5倍大きくなった。また、鉄薄膜およびバルク鉄の腐食速度は地下に長期埋設された炭素鋼の平均腐食速度の約10倍であった。これは、腐食速度測定の際、空気酸化皮膜をカソード還元して取り除いているため、腐食速度が腐食生成物で覆われた埋設炭素鋼に比べて大きくなるためである。従って、地下に埋設された炭素鋼の表面皮膜が何らかの要因で剥離するような場合、腐食速度が10倍程度大きくなることに注意しなければならない。

次にリン酸塩水溶液のpHを変えて鉄薄膜の腐食速度を調べた。pH4.3～8.5の範囲で腐食速度はほとんどpHに依存しないが、pH<4.3で腐食速度はpHの減少とともに急激に増加した。腐食速度および腐食電位のpH依存性より、鉄のアノード溶解反応にカップルする水素発生反応は、pH<4.3で H^+ の還元反応が律速となるVolmer機構で進行し、pH4.3～8.5の範囲で H_2O の還元反応が律速となるVolmer機構で進行することを明らかにした。一方、pH>10では、鉄薄膜の質量は腐食にともない増加した。これは、いったん溶出した Fe^{2+} が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ の腐食生成物として表面に析出するためであると考えられる。

上記の研究成果をふまえ、今後実施すべき課題は次の通りである。

- 1)脱気した炭酸塩水溶液中における鉄薄膜の腐食速度の測定および腐食機構の解明
- 2)脱気した各種電解質(Cl^- , SO_4^{2-} 等)水溶液中における鉄薄膜の腐食速度の測定および腐食機構の解明
- 3)脱気したアルカリ性水溶液中における鉄薄膜の腐食にともなう質量増加速度の測定および腐食生成物の同定

2. 脱気した炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食挙動と腐食に ともなう炭素鋼の表面微細形態変化に関する研究 (平成5年度, 7年度, 8年度)

脱気した炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食挙動を動電位および定電位アノード分極法により調べるとともに、表面皮膜の深さ方向の元素分布をオージェ電子分光法とアルゴンイオンスパッター法を併用して測定した。

全炭素濃度 0.1 M に固定し、溶液のpHを変えた場合、アノード溶解電流ピークはpH10 付近で最大となった。不動態保持電流はpH 8.4 から pH 10.2 の範囲ではほぼ一定であるが、pH がさらに高くなると増加する傾向を示した。pH10 に固定し、全炭素濃度を変えた場合、アノード溶解電流ピークは全炭素濃度 0.4 M まではほぼ一定であるが、0.4 M 以上で全炭素濃度の増加とともに直線的に増加した。一方、不動態保持電流は全炭素濃度の増加とともに増加する傾向を示した。pH 9.9, 全炭素濃度 0.1 M の炭酸塩水溶液中、アノード溶解電流ピーク付近の電位領域では、炭素鋼表面に FeCO_3 よりむしろ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が沈殿した。pH 9.9, 全炭素濃度 0.1 M の炭酸塩水溶液中、定電位アノード分極により鋼表面に生成する不動態皮膜の成長は逆対数則に従った。不動態皮膜中に炭素は含まれておらず、皮膜の組成はオキシ水酸化鉄 ($\gamma\text{-FeOOH}$) に近いと考えられる。カソード還元電気量から推算される皮膜厚は、アノード電位の増加とともにほぼ直線的に増加した。

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。

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、腐食とともに下地表面の凹凸は増加した。一方、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%であった。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表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。

さらに、種々の時間、定電位アノード分極した炭素鋼の表面微細形態をPDIMおよびAFMで観察した。

2 時間以上分極すると試料表面は腐食生成物で覆われた。1時間まで分極した試料の表面粗度は、アノード電気量すなわち腐食量とともに増加した。1時間、分極した試料について、パーライト部分の表面凹凸の周期は短く、フェライト部分の表面凹凸の周期は長かった。また、パーライト部分とフェライト部分の境界で、比較的大きな段差ができた。5時間、分極した試料について、部分的に腐食生成物で覆われた下地部分は表面凹凸の周期が長く、平坦なテラスと深いステップから構成されていた。一方、密に腐食生成物で覆われた下地部分の表面凹凸は周期が短かった。試料のパーライト部分は浸食が進み、下地から脱落しやすくなった。

上記の実験結果をふまえ、今後実施すべき課題は以下の通りである。

- 1) 脱気した炭酸塩水溶液中、長期間腐食させた炭素鋼の表面微細形態変化の観察
- 2) 脱気した種々の電解質水溶液中で腐食させた炭素鋼の表面微細形態変化の観察

3. 還元性環境におけるチタン表面酸化物皮膜の変質過程に関する研究 (平成7年度, 8年度)

脱気したpH 9.9のホウ酸塩および炭酸塩水溶液中、アノード分極によりチタン表面に酸化物皮膜を生成させた後、チタンの電位を自然浸漬電位付近に保持して皮膜が変質していく様子をインピーダンス測定より調べた。

チタンを2 V (RHE)または6 V (RHE)で定電位アノード分極することにより酸化皮膜を生成した後、チタンの電位を0.5 V(RHE)または0 V(RHE)に数十時間保持した場合、酸化皮膜の電子的バリア性が徐々に失われていくこと、-0.5 V (RHE)に保持した場合は皮膜への水素吸収により皮膜組成がおそらくTiOOHに変わること、炭酸塩水溶液中のほうがホウ酸塩水溶液中よりも変質速度が大きいことが示された。この皮膜変質速度の差は、重炭酸イオンからの H^+ が皮膜に取り込まれ、皮膜の変質を加速するためと推定される。しかし、皮膜の電子的バリア性が低下する皮膜の変質過程がどのような要因および機構で進行するのか、また、チタンが還元性環境に長期間おかれた場合、変質皮膜を介してチタンの腐食がどの程度進行するのかについて不明である。

今後実施すべき課題は以下の通りである。

- 1) 皮膜上でのレドックス反応および光電気化学反応を利用した皮膜変質過程の追跡
- 2) 皮膜変質速度におよぼす各種電解質アニオンの影響
- 3) 還元性環境に長期間おかれたチタンの腐食量測定

圧縮ベントナイト環境中腐食生成物堆積下炭素鋼の腐食挙動

東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻

辻川茂男

1. はじめに

1.1. 昨年度までの経過

オーバーパック材料として、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検討してきた。含水圧縮ベントナイト環境中の炭素鋼において、腐食生成物はベントナイト中を拡散しにくく、鋼表面に堆積する。そこで、模擬腐食生成物を鋼とベントナイトとの界面に与え、炭素鋼／模擬腐食生成物／含水圧縮ベントナイト、という系からなるセルを組み立てて各種測定を行うことで、処分後長時間を経過した鋼の腐食挙動を予測することを目的として研究を進めてきた。

これまでに、互いに絶縁した鋼電極間のカップル電流の測定（H. 4）、交流インピーダンス特性の測定（H. 5）、およびセルを一定期間海水中に浸漬した後の鋼表面の侵食深さ分布のモアレ法による測定（浸漬試験、H. 6, 7）を行い、以下の結果が得られている。

1) 粉末試薬マグネタイト (Fe_3O_4) を圧粉して模擬腐食生成物として用いたときの、交流インピーダンス特性測定および浸漬試験において、このような Fe_3O_4 層を与えない場合よりも、与えた場合に腐食は促進され、腐食速度は Fe_3O_4 層が厚くなるほど加速される傾向がある。浸漬試験で得られた、 Fe_3O_4 層厚さと腐食速度との関係を図 1 に示す。また、この関係からもとめた腐食量の経時変化を図 2 に示す。このように、 Fe_3O_4 層による腐食の促進は大きな問題となりうる。しかしながら、初期の腐食速度は小さいため、10 年程度の試験では、このような現象は検出しにくい。

2) 5年間の大気暴露により、表面に主に $\alpha\text{-FeOOH}$ からなるさび層をもつ炭素鋼を、炭素鋼／模擬腐食生成物として用いたときの浸漬試験において、暴露まま試験した場合よりも、試験前に $\alpha\text{-FeOOH}$ 層を Fe_3O_4 層まで電気化学的に還元してから試験し

た場合のほうが腐食速度が大きい。

3) 1) と同様の Fe_3O_4 層を与えた浸漬試験において、腐食速度はベントナイト層の厚さには影響を受けず、鋼が腐食するための酸化剤はセル外からベントナイト中を拡散してくるものではない。

1.2. 本年度の検討項目

これまでの結果を踏まえ以下の 2 点を浸漬試験により検討した。

- 1) Fe_3O_4 層を与えた場合に腐食が促進されたのは、 Fe_3O_4 層中に取り込まれた酸素(O_2)が原因であることが考えられるため、 O_2 取り込みの影響の有無を調べる。
- 2) Fe_3O_4 層に $\alpha\text{-FeOOH}$ を混入したときの、これの影響を調べる。

さらに分極曲線を測定して、これまでに浸漬試験で得られた知見を電気化学的に検証する。

2. 実験方法

2.1. 浸漬試験

2.1.1. 炭素鋼試片

供試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5mm の供試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 5 mm 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。

2.1.2. 試験セル

試験に用いたセルの概略を図 3 に示す。試片を中央に、その両側に模擬腐食生成物層、さらにその外側に圧縮ベントナイト層が位置するようにこれらを円筒状容器中に設置した。模擬腐食生成物層には和光純薬(株)製試薬 Fe_3O_4 および $\alpha\text{-FeOOH}$ 粉末を圧粉してこれを与えた。圧縮ベントナイト層は、クニミネ工業(株)製 Kunigel VI を圧粉して作製し、乾燥密度が 1.8 g/cm^3 、厚さが 10 mm とした。円筒状容器は、内径 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 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、このときの圧粉体の膨張を防止した。セルの組立は、大気中のほか窒素 (N_2) 雰囲気においても行った。この場合、各粉末を N_2 雰囲気中に3日間保存した後、 N_2 雰囲気に保ったグローブボックス中で圧粉し、セルを組み立てた。ただし、組立後浸漬試験開始までの約2日間は大気中に保持した。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。

2.1.3. 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、イビッド）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、モアレ法を用いて、塗膜下にあった部分を基準面とした侵食深さ分布を測定した。

2.1.4. 試験条件

試験条件を表 1 に示す。No. 1 ～ 4 は、模擬腐食生成物層中に取り込まれる O_2 の影響を、No. 5 ～ 11 は模擬腐食生成物の Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ との比の影響を調べることをそれぞれ目的としている。

2.2. 分極曲線の測定

測定に用いたセルの概略を図 4 に示す。浸漬試験で用いたと同じ供試材から、15 mm ϕ の円板状試片を切り出してエポキシ樹脂に埋め込み、測定面を #800SiC で研磨した。その上部に内径 28 mm ϕ のポリカーボネイト製のパイプを接着し、模擬腐食生成物層 (Fe_3O_4 または $\alpha\text{-FeOOH}$) および脱イオン水が飽和 (16 mass%) した圧縮ベントナイト層 (乾燥密度が $1.8/\text{cm}^3$ 、10 mm^t) を設置した。保持電位は測定面直上に挿入したキャピラリーで液絡をとったSCEに照合し、対極には白金を用いた。保持電位は -1 V vs.SCE から貴方向に 20 mV / min の速度で段階的に掃引した。模擬腐食生成物としては、浸漬試験で用いたと同じ Fe_3O_4 および $\alpha\text{-FeOOH}$ を圧粉してこれを与えた。

3. 実験結果

3.1. 浸漬試験

No.1、2および2～4の侵食深さの累積分布関数を図5および6にそれぞれ示す。図5から、No.1と2とを比較すると、侵食深さ分布に大きなちがいはみられない。No.2～4の結果を Fe_3O_4 層密度の侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差に与える影響として図7にまとめた。 Fe_3O_4 層密度が大きくなるにつれて、空隙率は小さくなり層中に取り込まれている O_2 は少なくなるが、腐食は促進されている。ただし、 Fe_3O_4 層中の空隙に、空気が1気圧で取り込まれているとして、取り込まれている O_2 の全量を電気化学当量的にFeの均一腐食量に換算するとNo.2、3および4はそれぞれ1.7、5.9 および13.6 μm となる。昨年度までの試験で、 Fe_3O_4 層の挿入により腐食が促進されたことは、セルの組み立て時に Fe_3O_4 層に取り込まれた O_2 のためでは無いようである。

No.5～10の侵食深さ分布の累積分布関数を図8に示す。またこれらの結果を、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 含有率の侵食深さ分布の最大値、平均値および標準偏差に与える影響として図9にまとめた。いずれの場合も模擬腐食生成物を与えない場合よりも腐食は促進されているが、模擬腐食生成物中の $\alpha\text{-FeOOH}$ の含有率が低いほど、平均値および最大値ともに大きくなることがわかる。標準偏差は、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が全く含まれない場合に含む場合よりも大きくなっており、侵食深さの不均一化が進んでいることがわかる。昨年度、大気暴露した鋼を用いて行った浸漬試験において、暴露まま（さび層は主に $\alpha\text{-FeOOH}$ ）試験した場合よりも、さび層を Fe_3O_4 まで電気化学的に還元した後に試験した場合に深い侵食が生じた、という結果と一致している。

3.2. 分極曲線

模擬腐食生成物として、 Fe_3O_4 を0.09または0.54 g/cm^2 与えた場合の分極曲線を、与えない場合のものと共に図10に示す。 Fe_3O_4 層のアノード反応に与える影響は小さいが、カソード反応は厚いほど活発で、腐食反応の促進される傾向がわかる。

模擬腐食生成物として、 0.54 g/cm^2 $\alpha\text{-FeOOH}$ を与えた場合の分極曲線を、 0.54 g/cm^2 Fe_3O_4 を与えた場合およびいずれも与えない場合のものと共に図 11 に示す。 $\alpha\text{-FeOOH}$ を与えた場合も、カソード反応は活発になるが、その程度は Fe_3O_4 の場合より小さい。

4. まとめ

浸漬試験により、

- 1) 模擬腐食生成物として Fe_3O_4 層を挿入した場合腐食が促進されるが、これは層中にとりこまれた O_2 が原因ではない、
 - 2) 模擬腐食生成物として、 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ との混合層を挿入した場合、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の含有量が多いほど腐食速度は小さくなる、
- ことがわかり、分極曲線から、
- 3) 模擬腐食生成物を挿入した場合に腐食反応が促進され、その程度は Fe_3O_4 のほうが $\alpha\text{-FeOOH}$ よりも大きい、
- ことがわかった。

5. 今後の課題

炭素鋼と同様のセルを用いて SUS304 鋼について、分極曲線を測定した。模擬腐食生成物として、 0.54 g/cm^2 Fe_3O_4 を与えたときおよび与えないとき、またそれぞれについて、セル組み立て後間もなく電位を掃引した場合と、 -800 mV に 2 日以上保持してから掃引した場合について測定した。 -800 mV 保持の目的は、溶存 O_2 の還元による電気化学的脱気である。結果を図 12 に示す。 -800 mV 保持により、アノード反応が促進され自然電位は卑化し、 Fe_3O_4 層の挿入によりカソード反応が活発になっている。その結果、 Fe_3O_4 を与え、 -800 mV 保持をした場合の腐食速度は大きく促進されている。地上の空気中の O_2 の供給されにくい、還元性の処分環境における不動態化金属の、腐食生成物堆積下の挙動を調べるのが今後の課題である。

表 1 試験条件

No.	模擬腐食生成物 種類、厚さ (g/cm ²)、密度 (g/cm ³)	圧粉時の雰囲気	試験開始～終了、 期間 (日)
1	Fe ₃ O ₄ 、0.54、1.8	N ₂	5/15～10/9、 147
2	Fe ₃ O ₄ 、0.54、1.8	Air	
3	Fe ₃ O ₄ 、0.54、0.54		
4	Fe ₃ O ₄ 、0.54、0.23		
5	100% Fe ₃ O ₄ 、0.54、1.8	N ₂	6/18～12/20、 185
6	97% Fe ₃ O ₄ + 3% α-FeOOH、0.54、1.8		
7	90% Fe ₃ O ₄ + 10% α-FeOOH、0.54、1.8		
8	70% Fe ₃ O ₄ + 30% α-FeOOH、0.54、1.8		
9	30% Fe ₃ O ₄ + 70% α-FeOOH、0.54、1.8		
10	100% α-FeOOH、0.54、1.8		

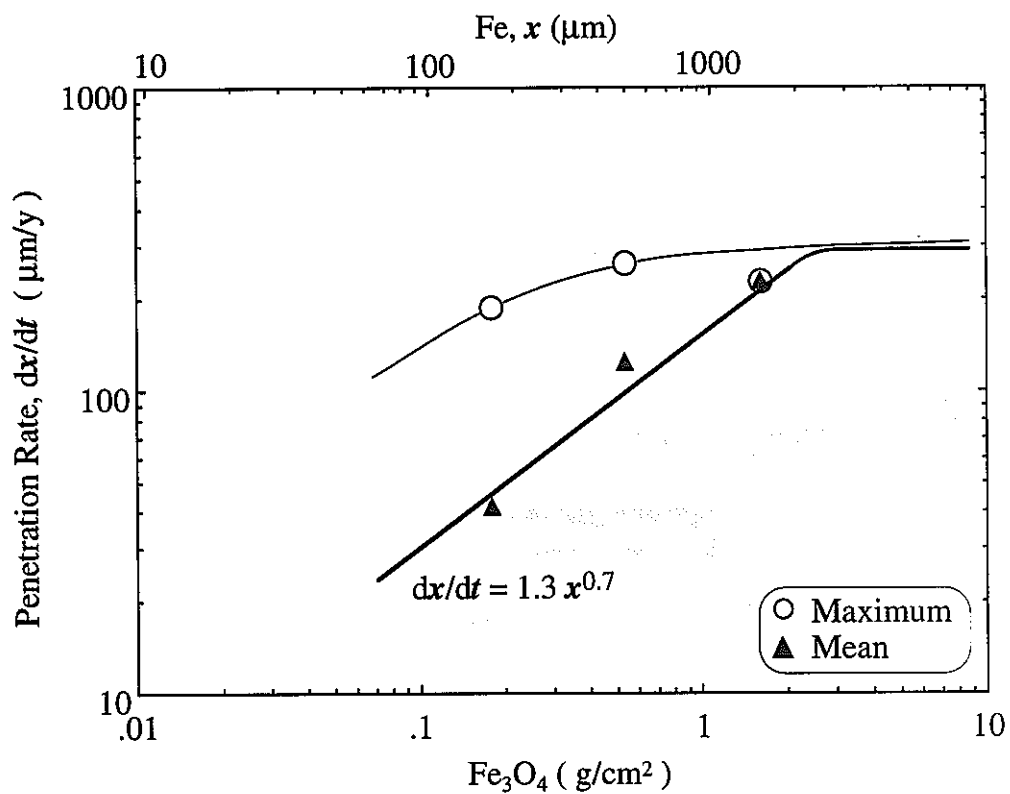


図1 Fe_3O_4 層厚さの侵食速度との関係

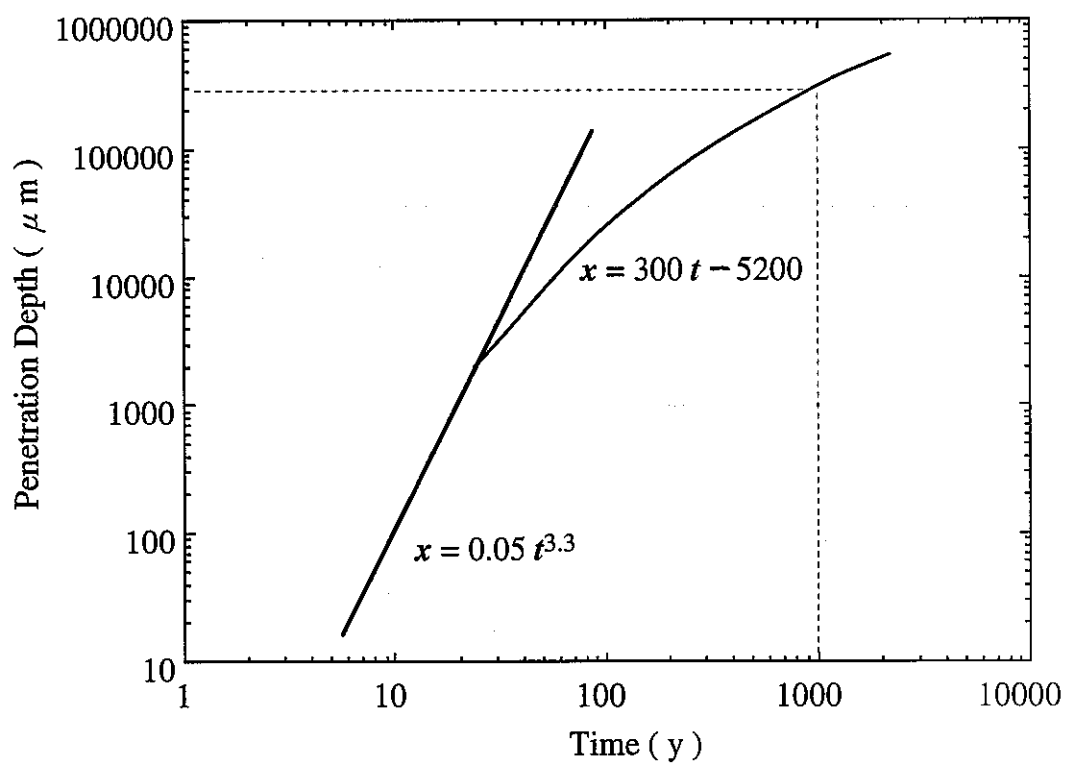


図2 侵食深さの経時変化

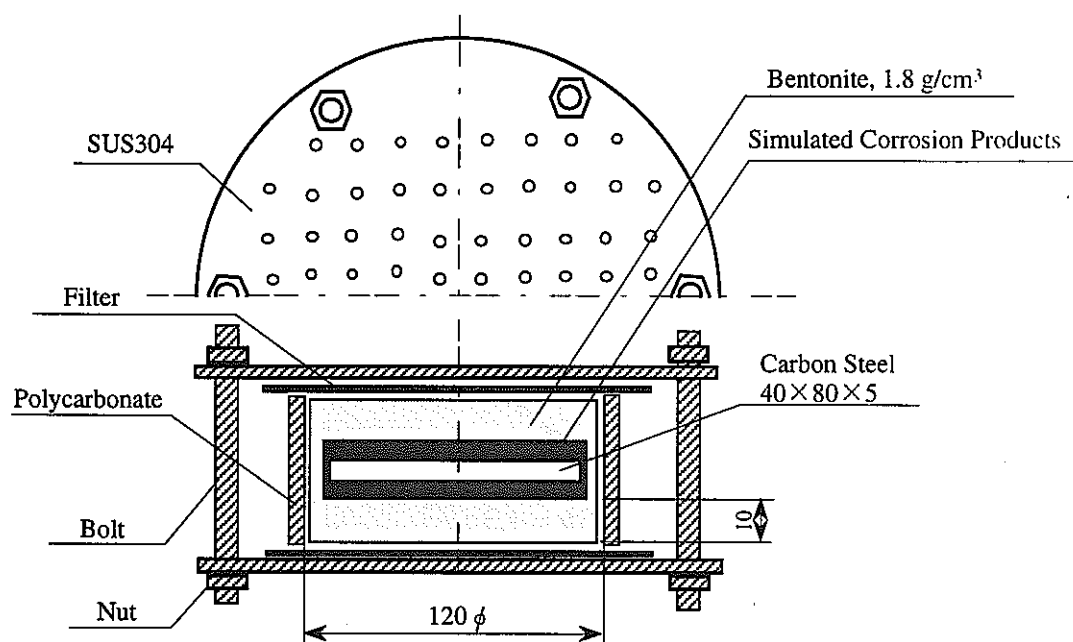


図3 浸漬試験セル

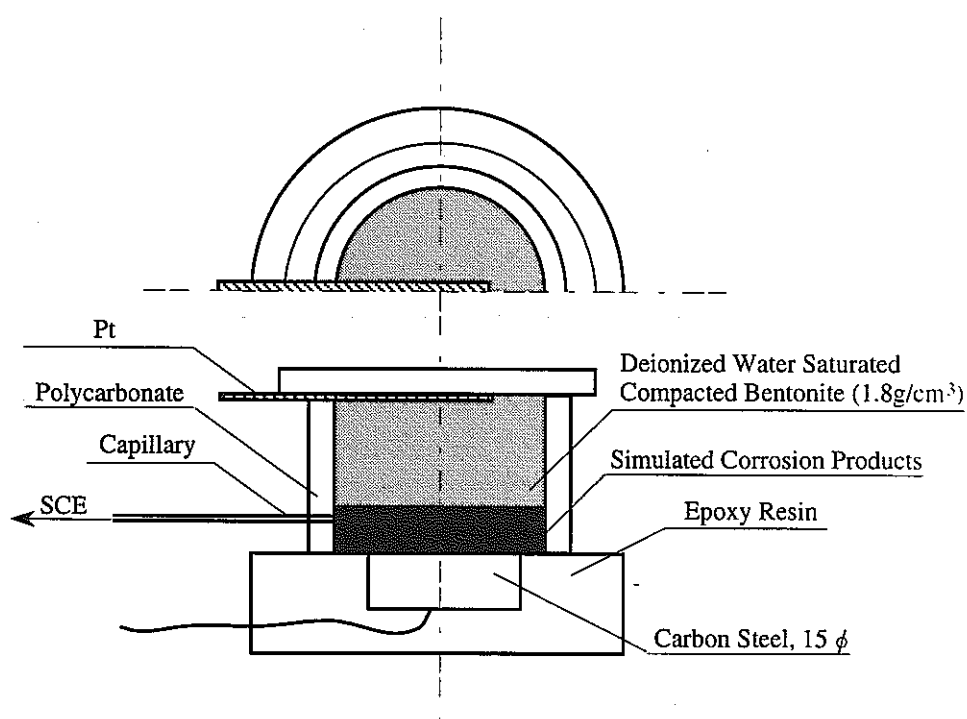


図4 分極曲線測定セル

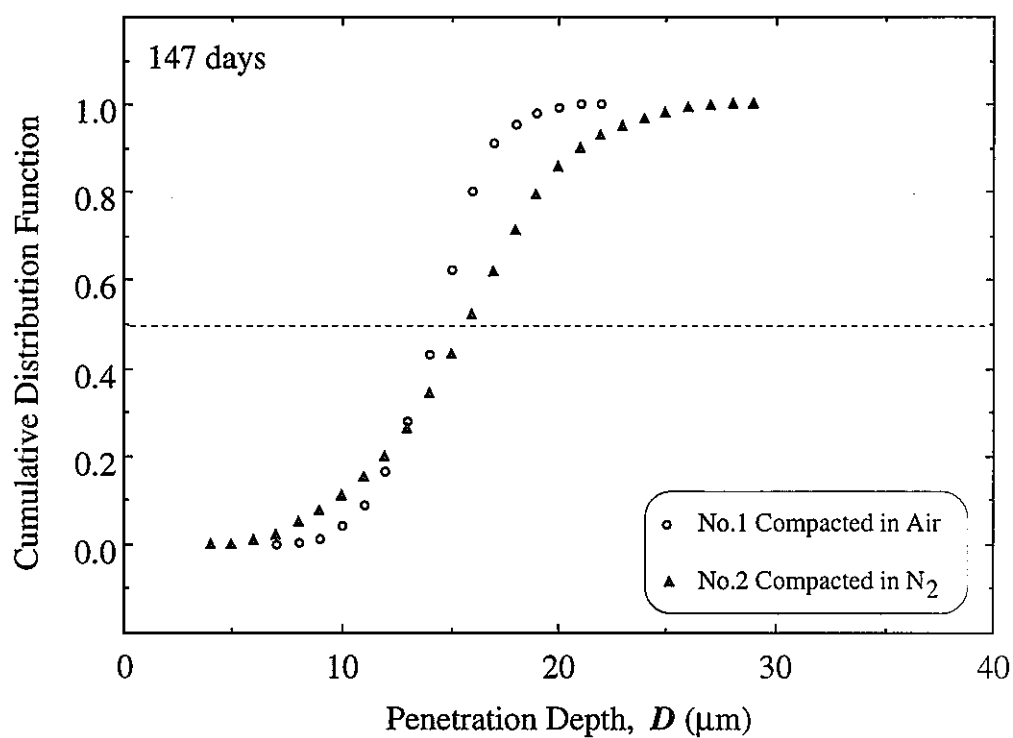


図5 侵食深さの累積分布関数 (No. 1, 2)

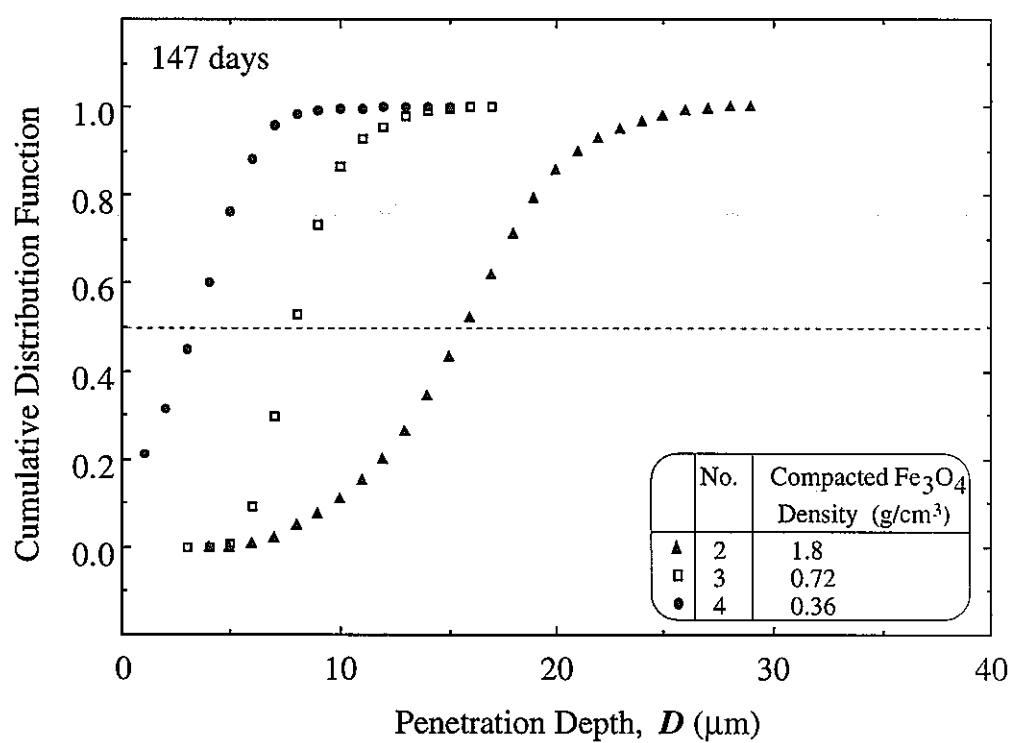


図6 侵食深さの累積分布関数 (No. 2 ~ 4)

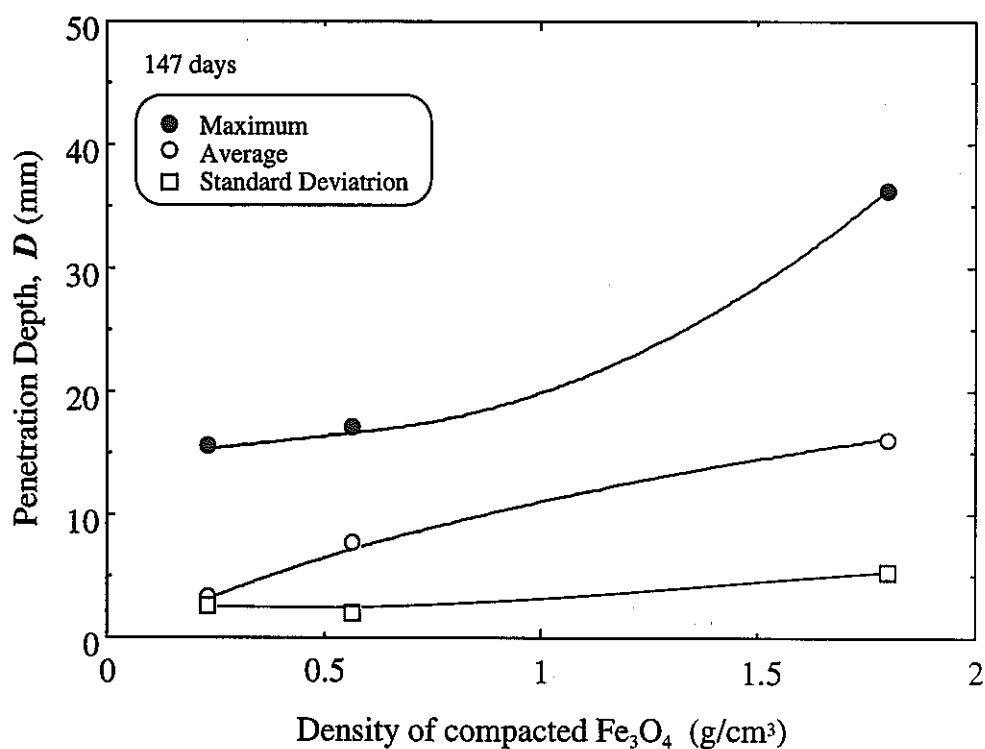


図7 Fe_3O_4 層密度の侵食深さ分布に与える影響

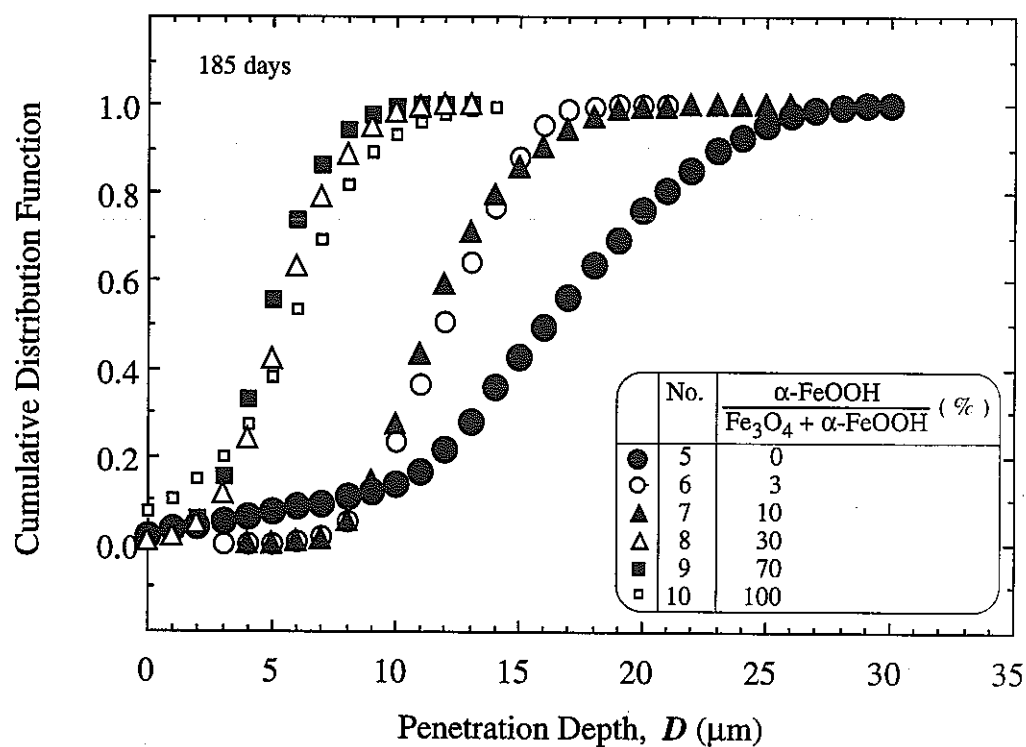


図8 侵食深さの累積分布関数 (No. 5 ~ 10)

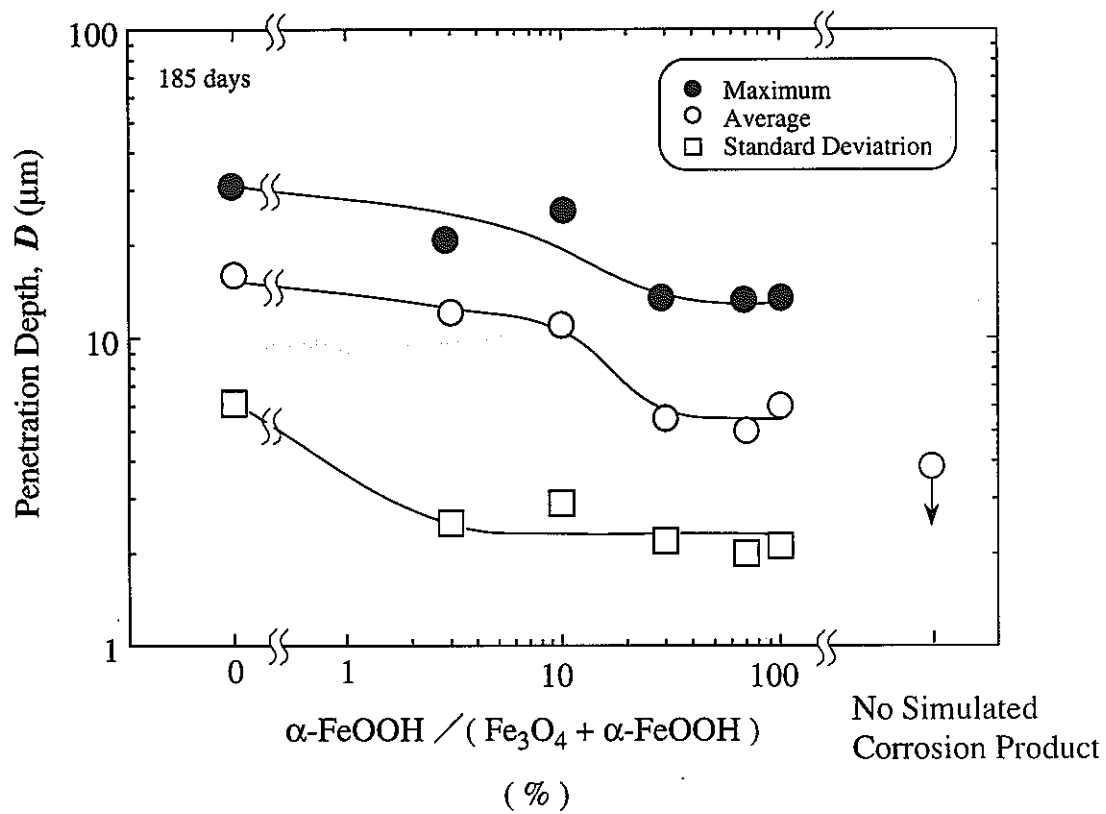


図9 $\alpha\text{-FeOOH}$ 含有率の侵食深さ分布に与える影響 (No. 5 ~ 10)

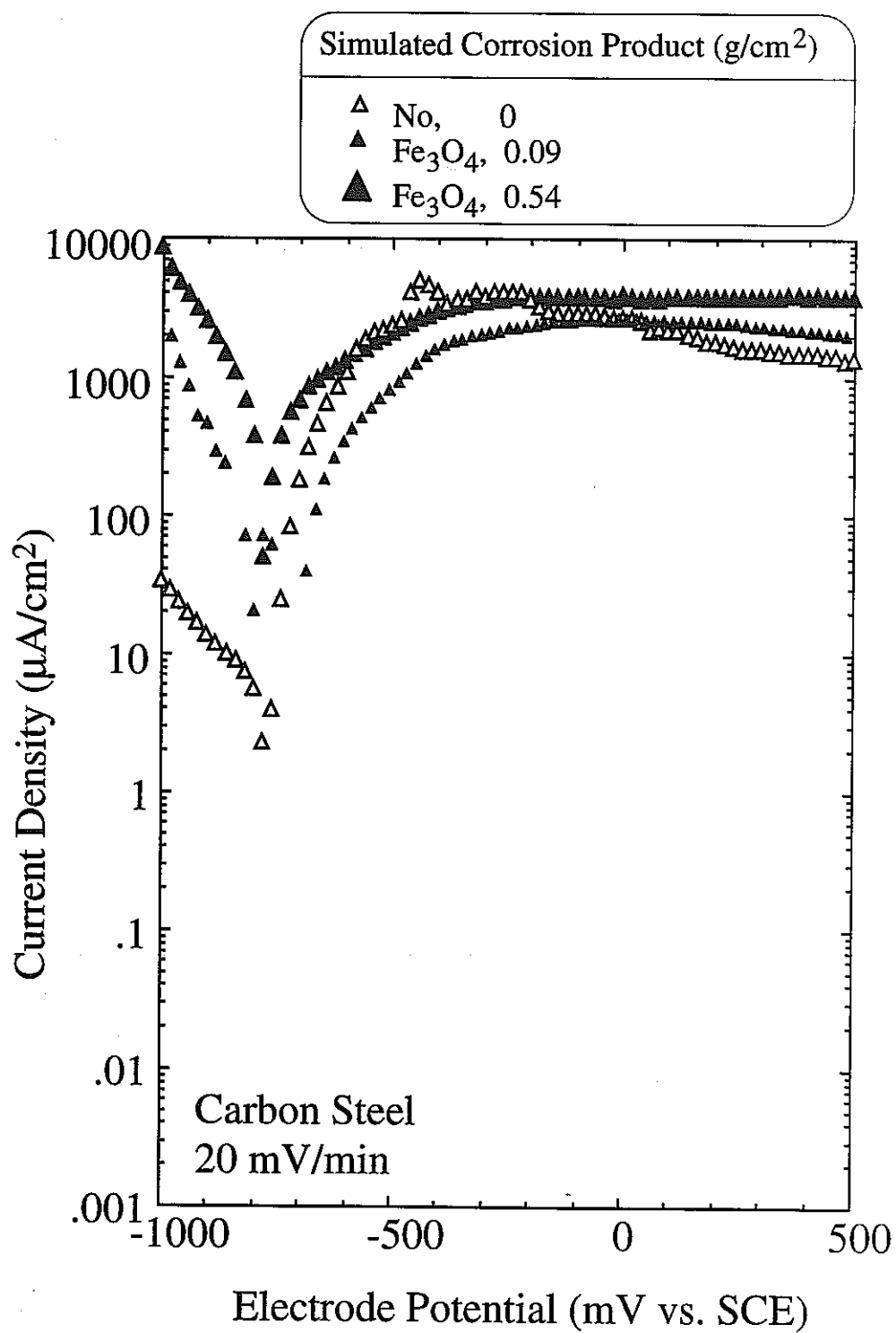


図 10 模擬腐食生成物層を与えない場合、およびFe₃O₄を与えた場合の炭素鋼の分極曲線

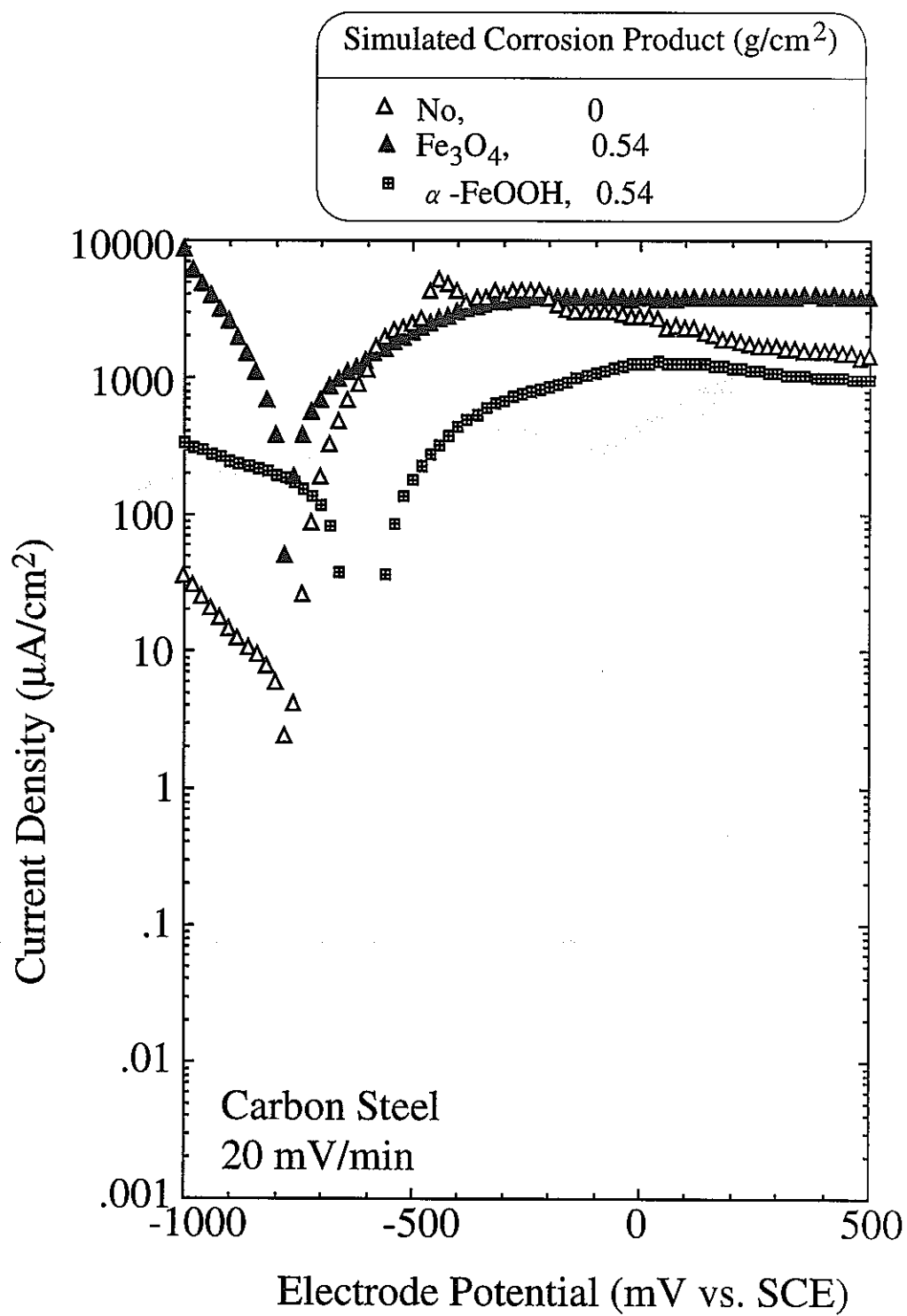


図11 模擬腐食生成物層を与えない場合、Fe₃O₄または α-FeOOHを与えた場合の炭素鋼の分極曲線

	Fe ₃ O ₄ (g/cm ²)	
	0	0.54
-800mV · 2days → 20mV/min	□	■
20mV/min	○	●

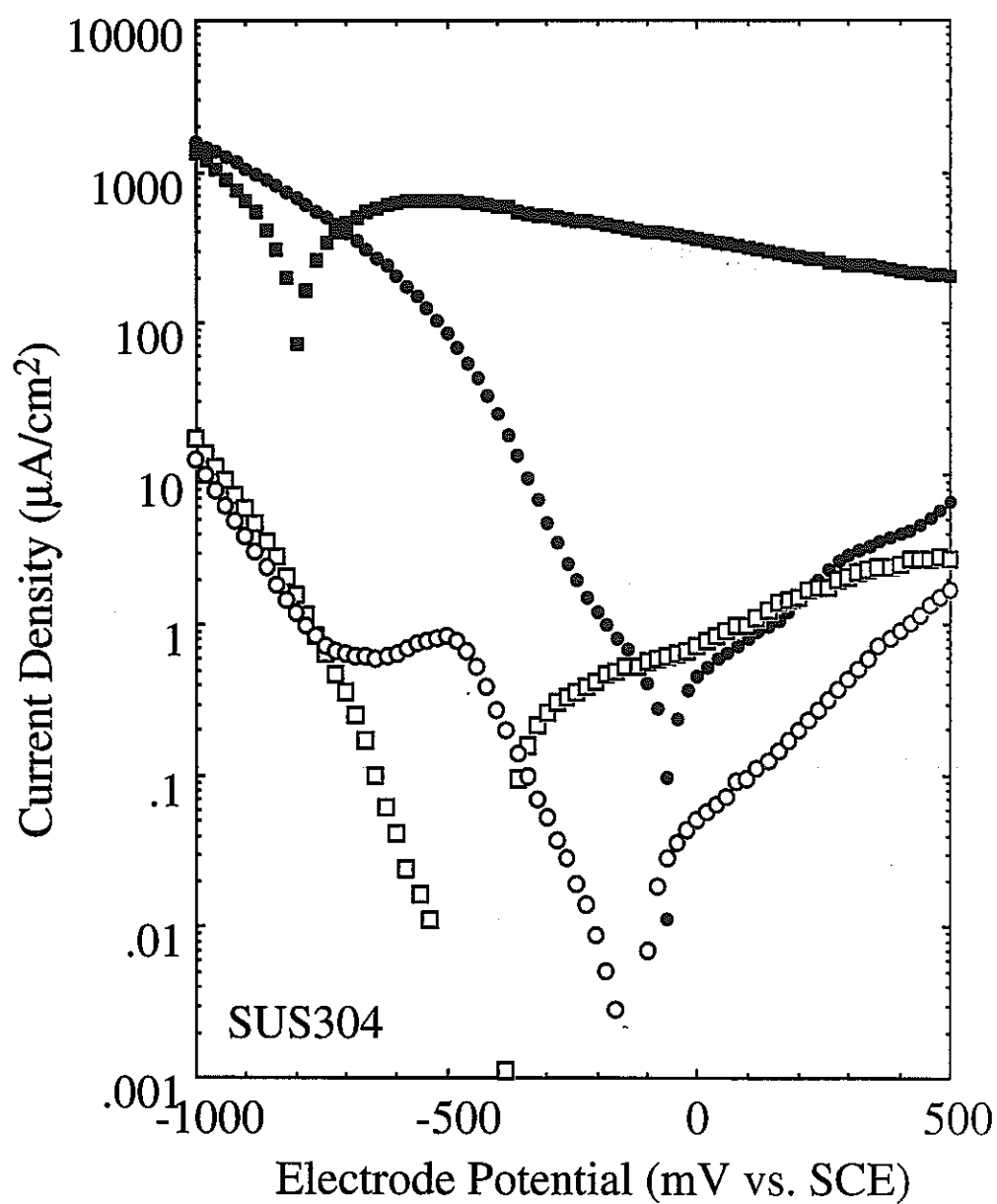


図 12 SUS304鋼の分極曲線

SM400B 炭素鋼の応力腐食割れ条件の検討

大阪大学工学部 柴田俊夫

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物を地層処分する場合、地中深く埋設されたオーバーパックスの遭遇する地下環境が、オーバーパックス材料の腐食劣化を引き起こす可能性を充分検討する必要がある。オーバーパックス材料の候補として挙げられている炭素鋼は一般的に全面腐食しやすい性質を示すために、その腐食劣化を肉厚でカバーすることが考えられているが、孔食や応力腐食割れなどの局部腐食により劣化することも充分検討されるべきである。

そこで本研究では、炭酸塩を含む水溶液中における SM400B 炭素鋼の応力腐食割れ (SCC) 発現条件を、低ひずみ速度試験 (SSRT) によって調査、検討した。

2. 実験方法

供試材は、動燃より提供された SM400B 炭素鋼である。組成を表 1 に示す。この試料を図 1 に示す形状の単軸型引張試験片に加工して SCC 試験に供した。試験溶液は種々の濃度の炭酸塩/重炭酸塩混合水溶液であり、試薬特級の炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび蒸留水を用いて、所定の濃度に調整した。調整後の溶液の pH は、ガラス電極を用いた pH メーターにより、室温にて測定した。また、塩化物イオンの影響を検討するために、試薬特級の塩化ナトリウムを所定の濃度になるように、前述した試験溶液に添加した。

分極曲線の測定は、以下の手順により行った。所定の濃度に調整した炭酸塩/重炭酸塩水溶液を 1 時間以上脱気し、70℃もしくは 90℃に昇温した。その後、試料を溶液に浸漬し、試験温度が 70℃の場合には -1400mV から 50mV/min で、90℃の場合には -1000mV から 60mV/min で、アノード方向に電位を掃引した。測定の際、対極には白金を、また参照電極には銀/塩化銀(内部溶液:3.3M KCl)を用いた。

SCC 試験には SSRT を用いた。SSRT の測定手順を次に示す。前述した引張試験片を乾式エメリー紙で #3/0 まで研磨し、蒸留水、アルコールにて洗浄した後、SSRT のセルに取り付けた。その後、セルに試験溶液を注入し、室温にて窒素ガスにより脱気した。自然電位が充分安定した後、所定の温度に昇温した。再び自然電位が安定した後、所定の電位を試料に負荷し、SSRT を開始した。初期ひずみ速度は 8.3×10^{-7} /s である。なお、SSRT 中にも窒素ガスによる脱気を続けた。SSRT 中には常時、荷重、伸び、電流を測定した。電気化学的物性値の測定の際には、対極には白金を、また参照電極には銀/塩化銀(内部溶液:3.3M KCl)を用いた。本文中の電位はすべてこの電極を基準にした値で示した。

3. 実験結果および考察

3.1 0.1M Na_2CO_3 + 0.1M NaHCO_3 水溶液(70°C)での分極曲線および SCC 挙動

図 2 に 0.1M Na_2CO_3 + 0.1M NaHCO_3 水溶液(pH 10.41)中での分極曲線を示す。-840mV に自然電位が、-700mV および -380mV にアノード電流のピークが存在する。また、自然電位から 800mV までの電位範囲の大部分で不働態状態になっている。第一のピークは鉄の溶解に関する反応、第二のピークは不働態酸化皮膜中の Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化に関する反応とされている¹⁾。従来より、SCC は不働態皮膜の不安定になる電位域で発生しやすい傾向にあるとされている²⁾ので、-1100、-800、-700、-320、-200mV の各電位に保持した状態で SSRT を行った。

図 3 に定電位 SSRT によって得られた、各電位での応力ひずみ曲線を示す。いずれの電位にもいても明瞭な上降伏点、下降伏点が、また試験片表面にはリュウダース帯が認められ、炭素鋼の典型的な力学的特性を示した。

図 4 には、応力ひずみ曲線において最大応力を示すひずみでの電流に及ぼす負荷電位の影響を示した。-1100mV では SSRT 中カソード電流が流れ続けた。他の 4 電位条件では、初期に比較的大きなアノード電流が認められたが、試験片の変形とともに電流は 0 に近づいた。この 4 電位条件では、最大応力時の電流は負荷電位に対して大きな依存性を示さなかった。

図 5 には、図 3 から得られる破断ひずみに及ぼす負荷電位の影響を示した。この図より、図 2 に示した分極曲線から推察された、不働態皮膜が不安定になると思われる

電位で SCC 試験を行ったにもかかわらず、また、図 4 に示したように、-1100mV とそれ以外の電位において電流値が異なったにもかかわらず、破断ひずみに負荷電位の依存性は認められなかった。また、破面観察の結果より、いずれの電位においても、典型的なディンプル破面を示したことから、これらの環境条件では、本炭素鋼に SCC は発生しないと思われる。

3.2 0.25M Na₂CO₃ + 0.75M NaHCO₃ 水溶液(90℃)での分極曲線および SCC 挙動

次に、試験溶液を 0.25M Na₂CO₃ + 0.75M NaHCO₃ 水溶液に、また試験温度を 90℃ にして、前述と同様の試験を行った。なおこの溶液の pH は 9.44 であった。この溶液での分極曲線を図 6 に示した。図 2 とほぼ同電位でこの曲線は 2 つのアノードピークを持つ。しかしながら、図 2 と比較すると、電流密度が全体的に約一桁減少していることがわかる。この図より、不働態皮膜が不安定になると予想される、アノード電流のピーク位置近傍である、-700、-600、-370mV で定電位 SSRT を行った。

図 7 には、前述の条件で行った定電位 SSRT で得られた応力ひずみ曲線を負荷電位別に示した。いずれの条件においても、降伏応力、最大応力、破断伸びを始めとして、応力ひずみ曲線の形状が一致し、SCC 感受性の負荷電位依存性は、この環境条件においても認められなかった。さらに、破面観察の結果、ほとんど全破面でディンプル破面を示していたことから、この環境条件において本炭素鋼に SCC は発生しないと思われる。

3.3 塩化物イオンを含む炭酸塩/重炭酸塩水溶液中での分極曲線

次に、種々の濃度の塩化物イオンを添加した種々の濃度の炭酸塩/重炭酸塩水溶液を用いて、本炭素鋼の分極曲線を測定した。ただし、溶液の pH が 9.4 程度になるように炭酸塩/重炭酸塩のモル比を 1/3 に固定し、炭酸塩と重炭酸塩のモル濃度の総和を 1, 0.1, 0.01M に変化させた。さらにこれらの溶液をベースにして、1M から 0.01M まで塩化物イオンを添加した。試験溶液は 90℃である。

図 8 には炭酸塩と重炭酸塩の濃度の総和が 1M の場合の分極曲線を塩化物イオン濃度別に示した。この溶液の pH は 9.25 であった。この図にも、図 2 および図 5 と同様、2 つのアノードピークが存在するが、高電位側のピーク電流密度が比較的減少していることが認められた。さらに、0.5M 以上の塩化物イオンの添加により、孔食に由来

する不働態電位領域からの急激な電流の上昇が明確に観測された。

図 9 には炭酸塩と重炭酸塩の濃度の総和が 0.1M の場合の分極曲線を塩化物イオン濃度別に示した。この溶液の pH は 9.37 であった。この図からも 2 つのアノードピークが認められるが、電流密度全体が、総和濃度 1M の場合に比べて、一桁以上減少していることが注目すべき点である。また、0.01M 以上の塩化物イオンの添加により、孔食の発生が観測された。

図 10 には炭酸塩と重炭酸塩の濃度の総和が 0.01M の場合の分極曲線を塩化物イオン濃度別に示した。この溶液の pH は 9.55 であった。この図より、いずれの塩化物イオン濃度においても、高電位側のアノードピークより低い電位で孔食が発生すること、また、総和濃度が 0.1M の場合と比較して、全体の電流密度がさらに減少することがわかる。

図 8, 9, 10 で示された孔食電位をまとめると図 11 の様になる。この図より、塩化物イオン濃度の増加とともに、孔食電位は低下することと、炭酸塩と重炭酸塩の総和濃度の増加とともに孔食電位は上昇することが明らかになった。

以上の結果より、炭酸塩/重炭酸塩は、活性溶解電流だけでなく不働態保持電流をも増加させることから、炭素鋼の溶解を活性化し、緻密な不働態皮膜の形成を抑制すること、また、孔食電位を上昇させることから、孔食の発生を抑制することが明らかになった。

3.4 塩化物イオンを含む炭酸塩/重炭酸塩水溶液中での SCC 挙動

以上に示した分極曲線の結果に基づき、比較的の不働態保持電流が低く、明確に孔食が認められた、0.5M の塩化物イオンを添加した、炭酸塩/重炭酸塩の総和濃度が 0.01M の水溶液中で、定電位 SSRT を行った。試験溶液の pH は 9.85 であった。試験温度は 90℃である。負荷電位は、孔食電位である -450mV よりカソード側の -470, -500, -550, -600mV の 4 種類を選んだ。

図 12 は上記条件での定電位 SSRT によって得られた応力ひずみ曲線である。この図より、負荷電位が孔食電位に近づくにつれて、最大応力や破断ひずみが小さくなり、すなわち SCC 感受性が大きくなることが明らかになった。

各負荷電位における応力と電流のひずみに対する変化を図 13 から図 15 に示した。

図 13 に示した負荷電位-550mV の場合、電流の上昇はひずみ量約 8%で顕著になり、最大応力を少し超えたひずみで最大値を示した。図 14 に示した負荷電位-500mV の場合、変形初期から比較的大きな電流が観測され、孔食が比較的変形初期に形成されたと考えられる。上降伏点、塑性変形初期に急激な電流の増加が認められるが、それ以外ではほぼ一定で低勾配の速度で増加した。一方、図 15 に示した-470mV の場合、他の 2 例と比較して、電流は非常に大きく、電流が増加し始めるひずみも非常に小さい。このことは、負荷電位が孔食電位に非常に近いことから、孔食の発生に、試験片の変形による不動態皮膜の破壊過程をほとんど必要としないことを意味する。

これらの試験片の破面観察からは、破面の形態は、いずれの場合にも延性破壊を示すディンプル破面であり、一部で孔食が確認された。

全面溶解を仮定して、溶解電気量から求めた試験片の体積減少量は、図 16 に示したように、電位の上昇とともに単調に増加している。この量は、試験後の試験片の寸法を測定して得られた体積減少量と非常によい一致を示した。さらに、求められた体積減少量から減肉量を計算し、その値から計算される断面積で最大荷重を規格化した最大真応力で評価すると、図 17 に示したように、最大荷重は電位の上昇とともに減少するが、最大真応力は電位に関わらずほぼ一定、もしくは電位の上昇とともに若干ながら増加する傾向を示した。したがって、これらの解析結果から、本実験条件では、孔食が誘発されるものの、全面腐食条件が優先し、破断に至ったものと考えられ、応力腐食割れに必要な active-passive 遷移条件を十分に満たしていないことが推察される。

4. 結言

- ・ 0.1M Na_2CO_3 + 0.1M NaHCO_3 水溶液(pH 10.41, 70°C)中での分極曲線には、-700mV および-380mV にアノード電流のピークが存在する。また、自然電位から 800mV までの電位範囲の大部分で不動態状態になっている。アノードピーク近傍の電位で SSRT を行ったが、いずれの条件においても SCC は発生しなかった。
- ・ 0.25M Na_2CO_3 + 0.25M NaHCO_3 水溶液(pH 9.44, 90°C)中での分極曲線は、前述の分極曲線と同様であった。アノードピーク近傍の電位で SSRT を行ったが、いずれの条件においても SCC は発生しなかった。

- ・塩化物イオンを添加した炭酸塩/重炭酸塩水溶液中では、ある条件で孔食の発生が認められた。孔食発生電位は塩化物イオンの増加とともに上昇し、一方炭酸塩と重炭酸塩の総和濃度の増加とともに低下した。
- ・0.025M Na_2CO_3 + 0.075M NaHCO_3 水溶液(pH 9.85, 90°C)中で、孔食電位近傍の種々の電位にて SSRT を行った。その結果、孔食電位より低い電位領域では孔食電位に近づくにつれて、最大応力や破断ひずみが減少することが明確になった。しかしながら孔食誘起破断ではあるが破面のほとんどが延性破面であったことや、最大真応力で評価すると実験条件に依存しなかったことから、この環境では SCC が発生条件を十分に満たしていないことが推察された。

参考文献

- 1) A. A. Abdul Azim, M. M. Anwar and S. H. Sanad: Corros. Sci., 9, (1969) 405.
- 2) R. W. Staehle: The Theory of Stress Corrosion Cracking, NATO, Brussel (1971) 223.

表 1 SM400B 炭素鋼の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

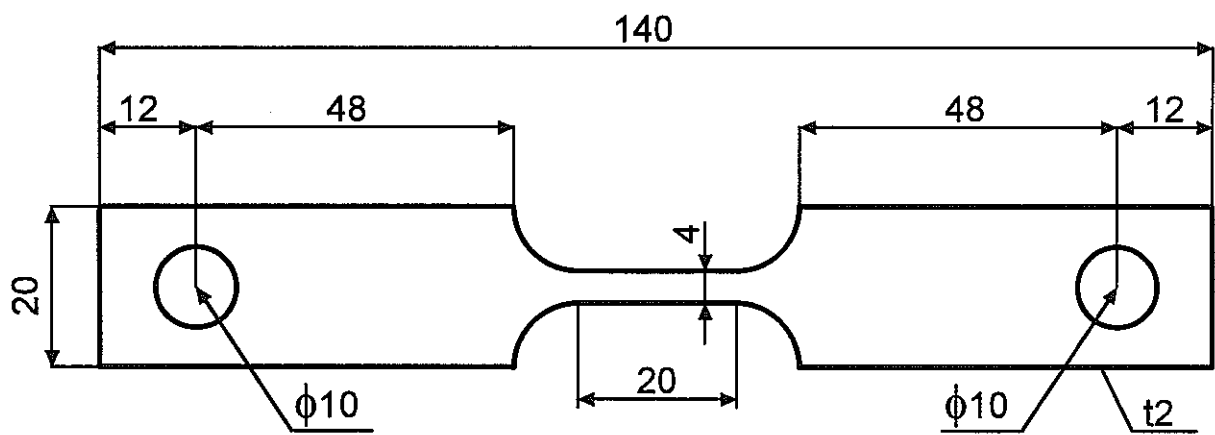


図 1 引張試験片の形状と寸法(mm)

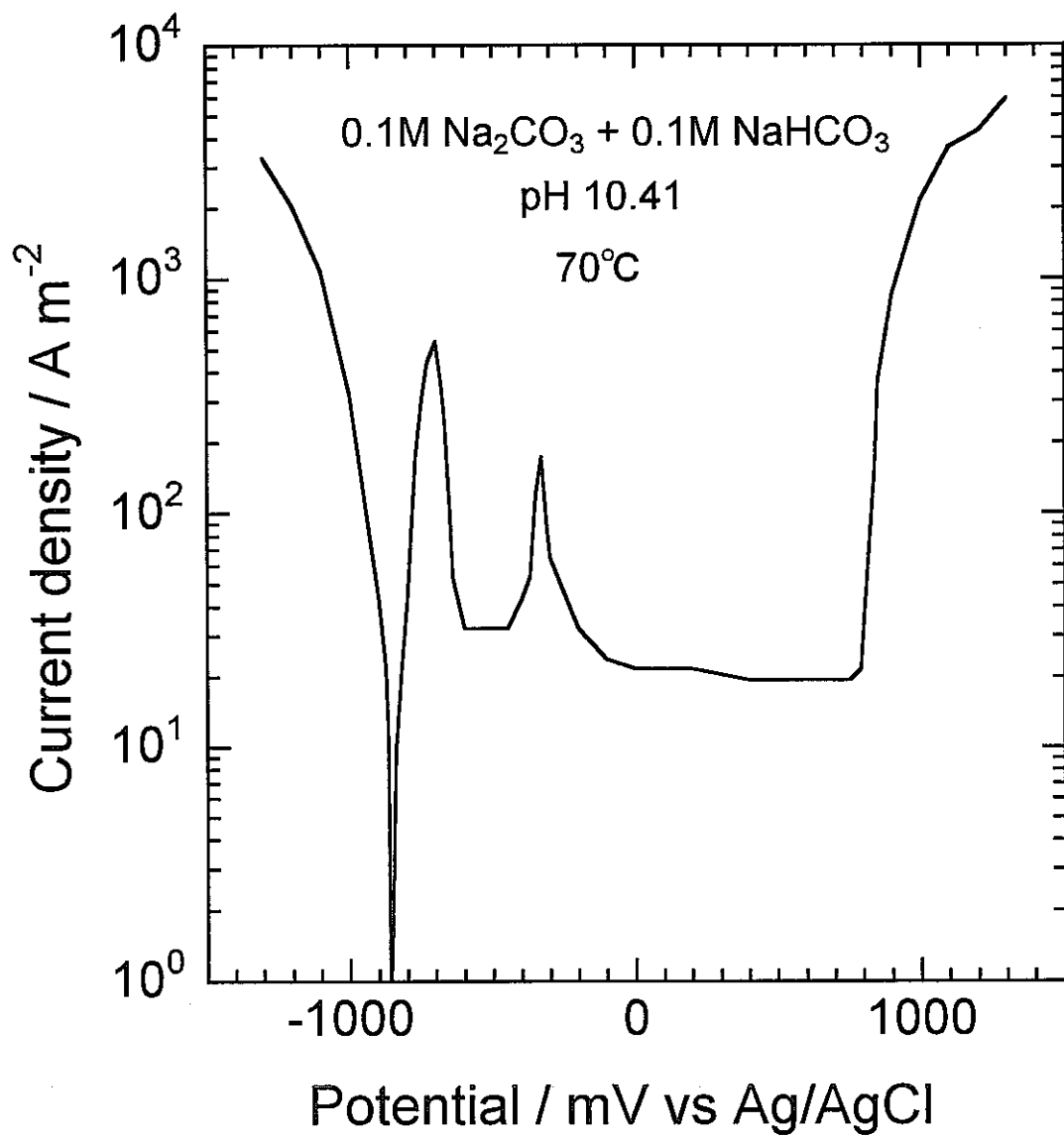


図2 0.1M Na₂CO₃ + 0.1M NaHCO₃ 水溶液(pH 10.41, 70°C)中での SM400B 炭素鋼の分極曲線

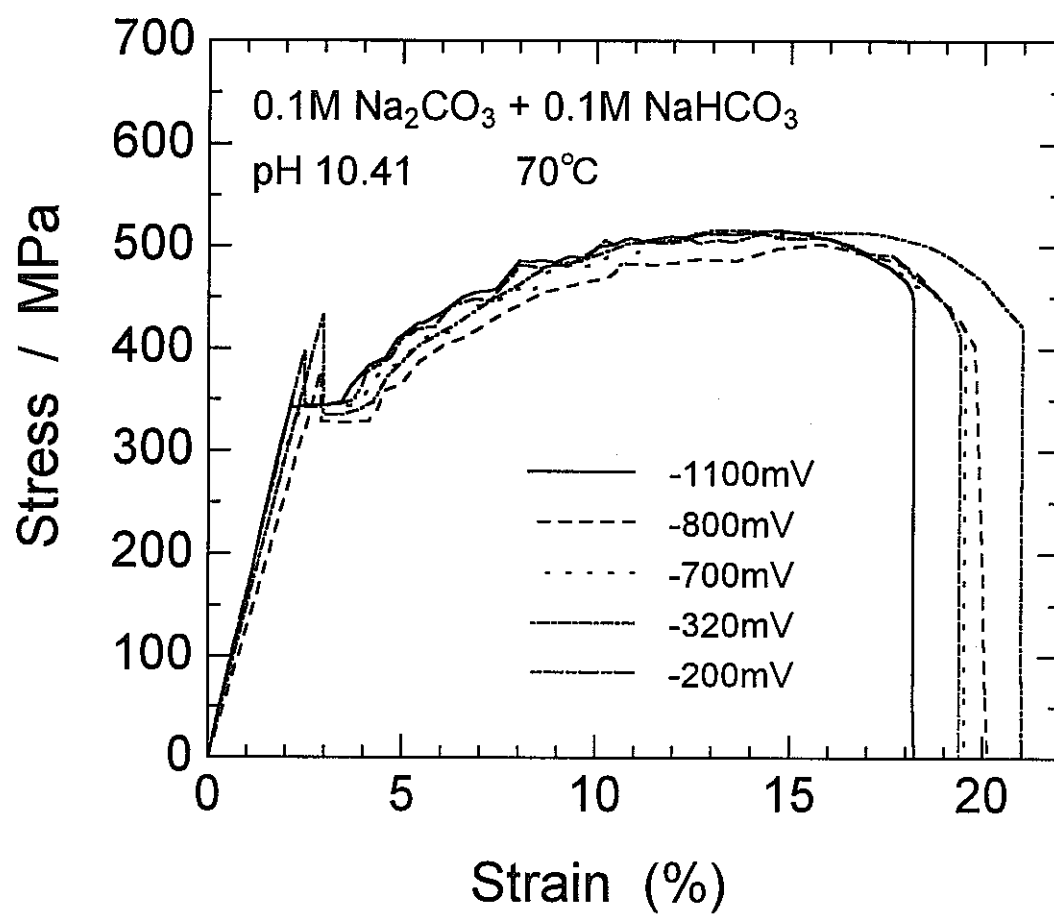


図3 定電位 SSRT により得られた各負荷電位での応力ひずみ曲線

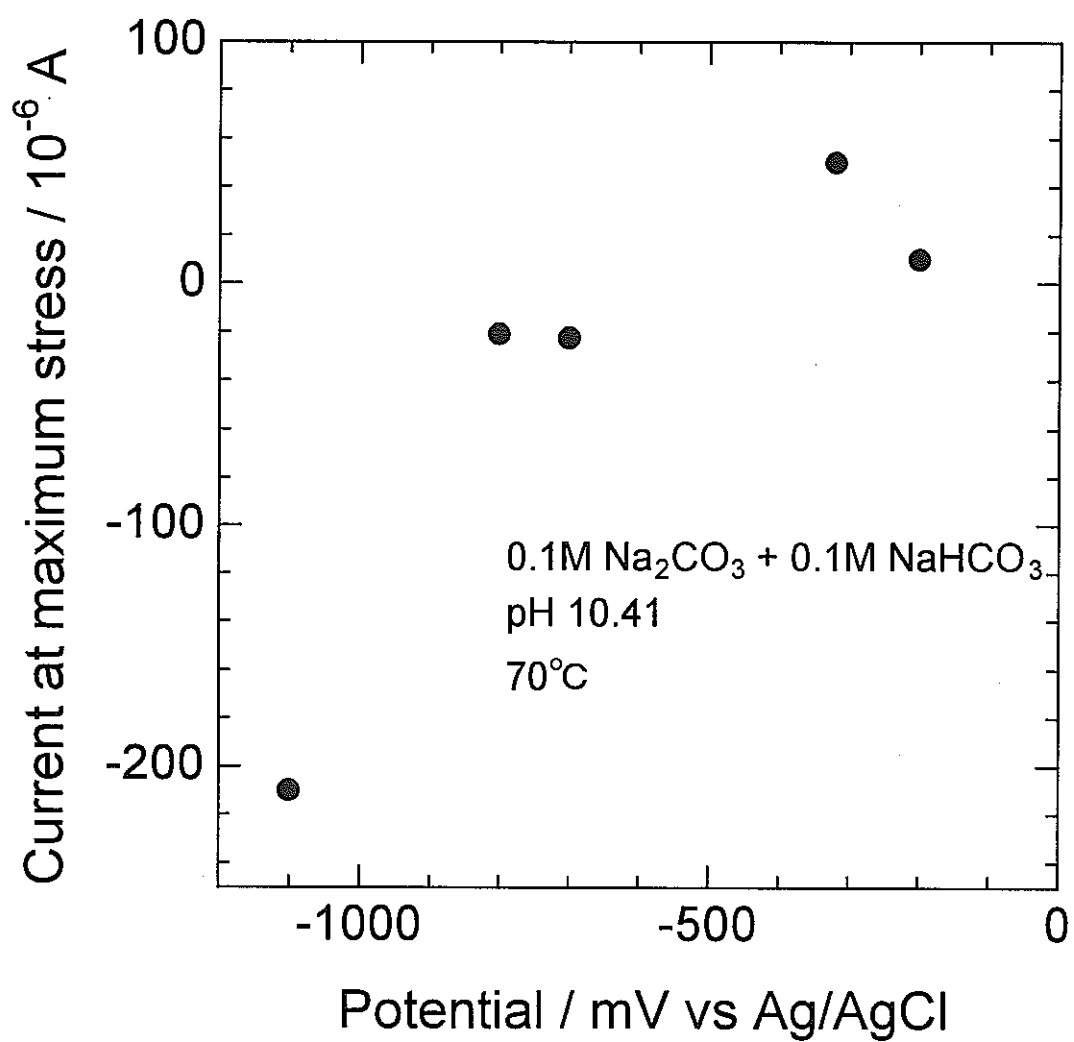


図4 最大応力時の電流値に及ぼす負荷電位の影響

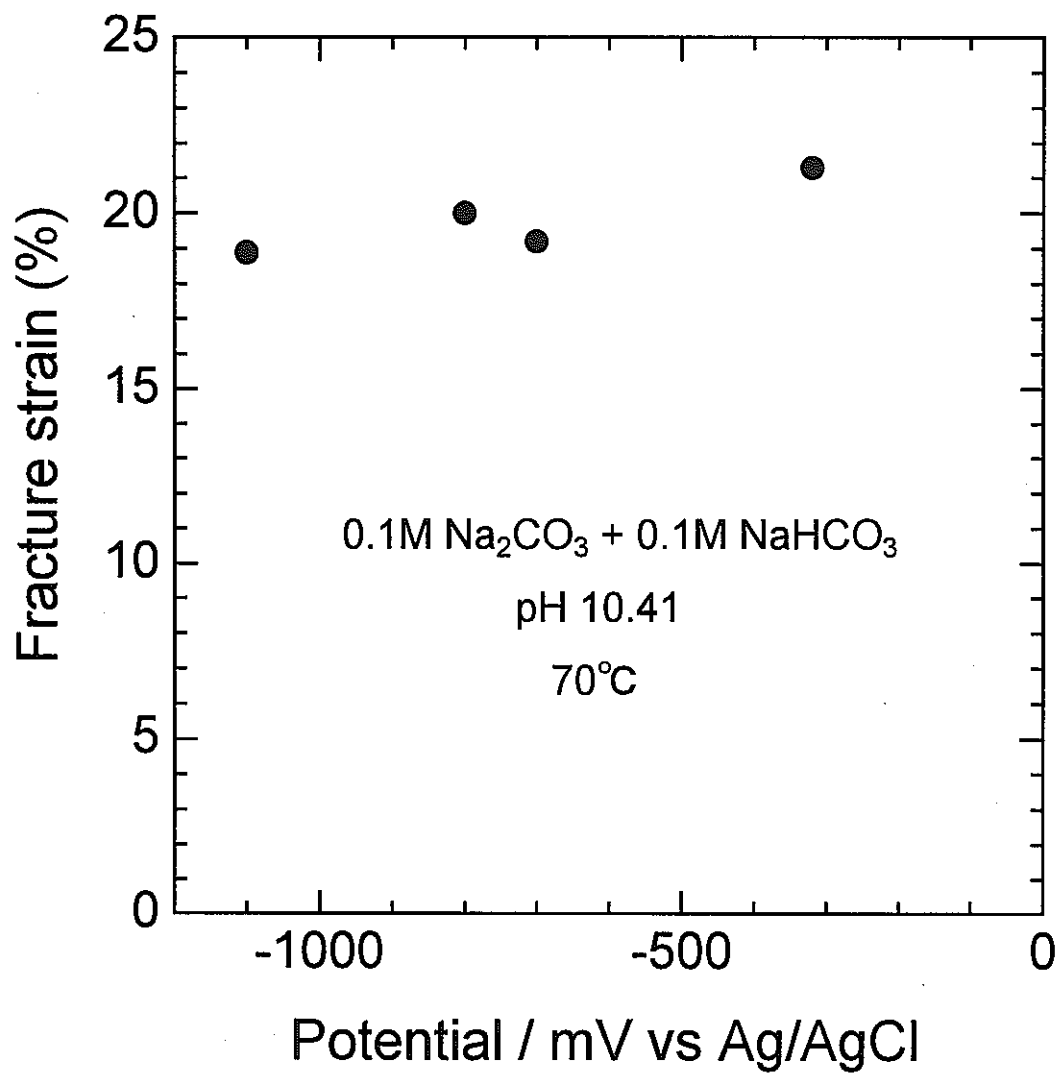


図5 破断ひずみに及ぼす負荷電位の影響

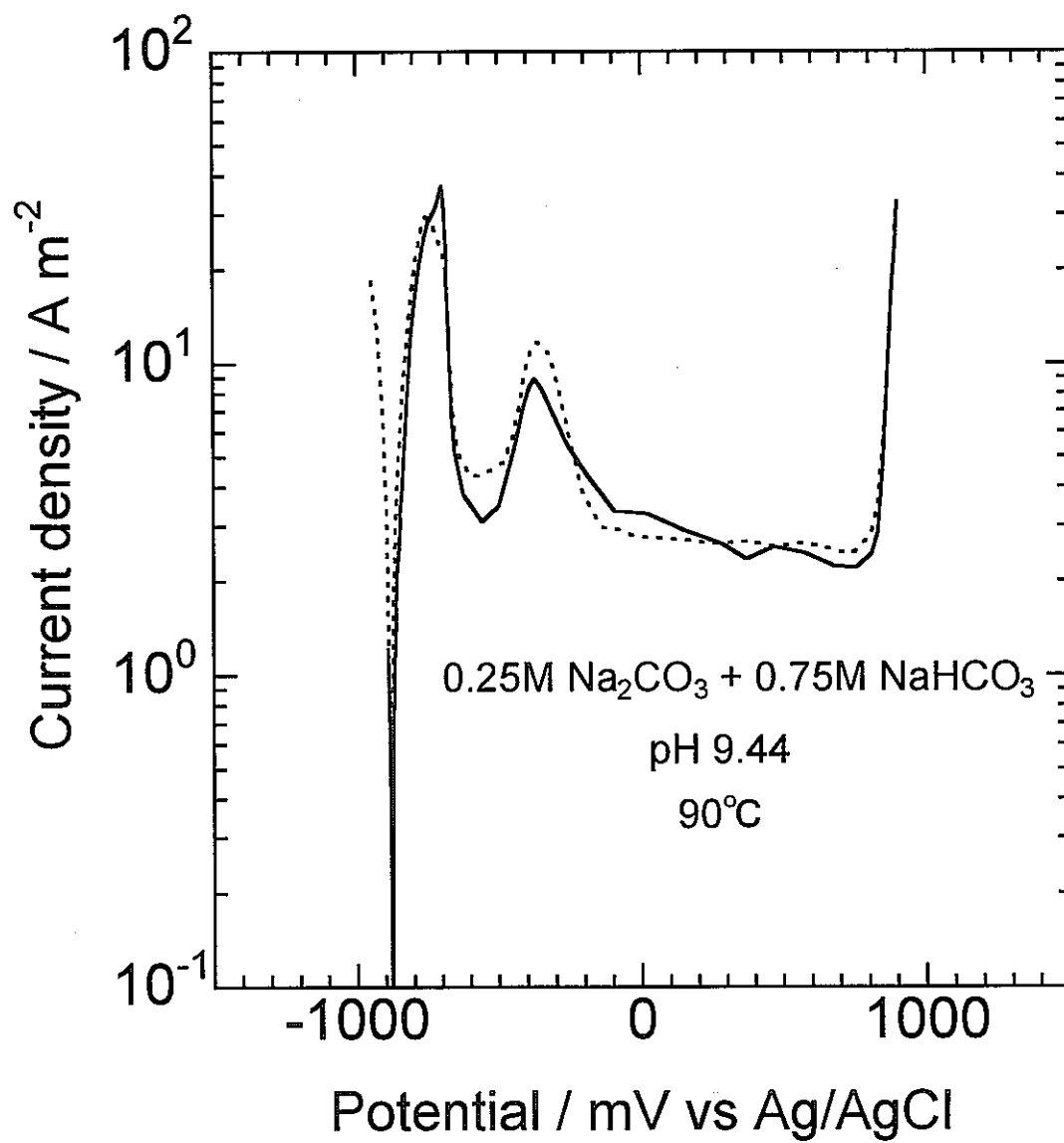


図6 0.25M Na_2CO_3 + 0.75M NaHCO_3 水溶液(pH 9.44, 90°C)
中での SM400B 炭素鋼の分極曲線

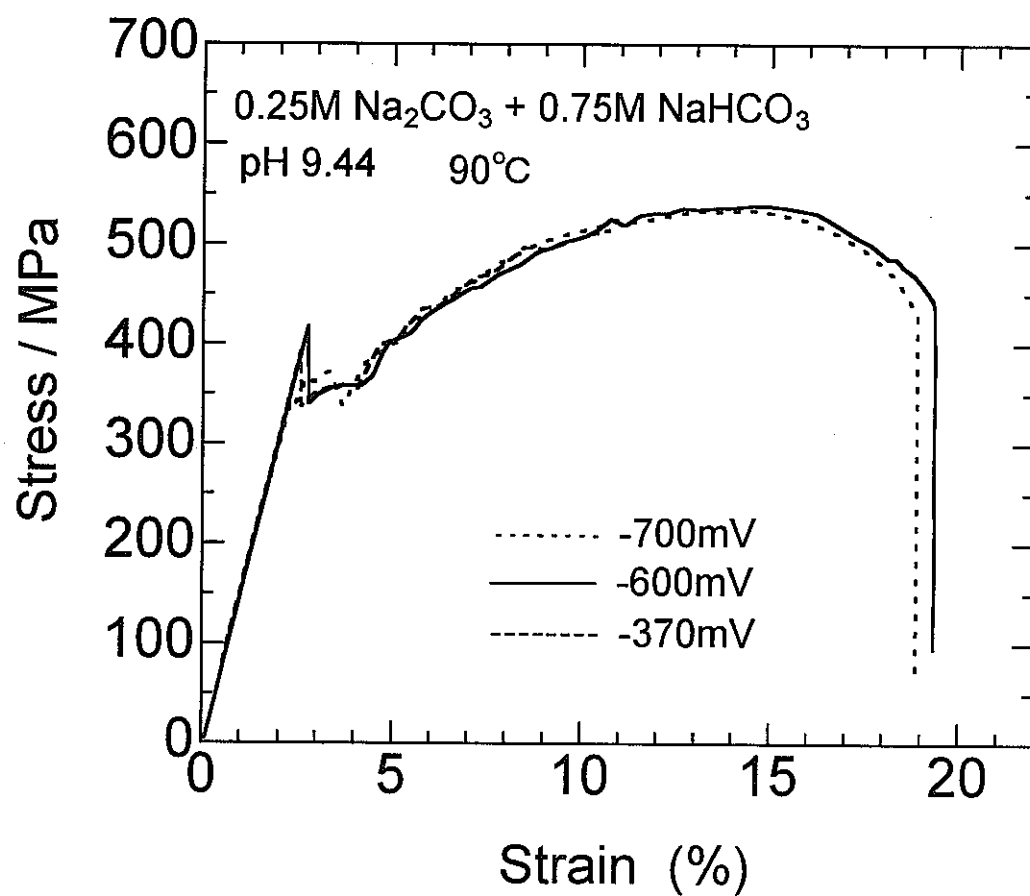


図7 応力ひずみ曲線の負荷電位依存性

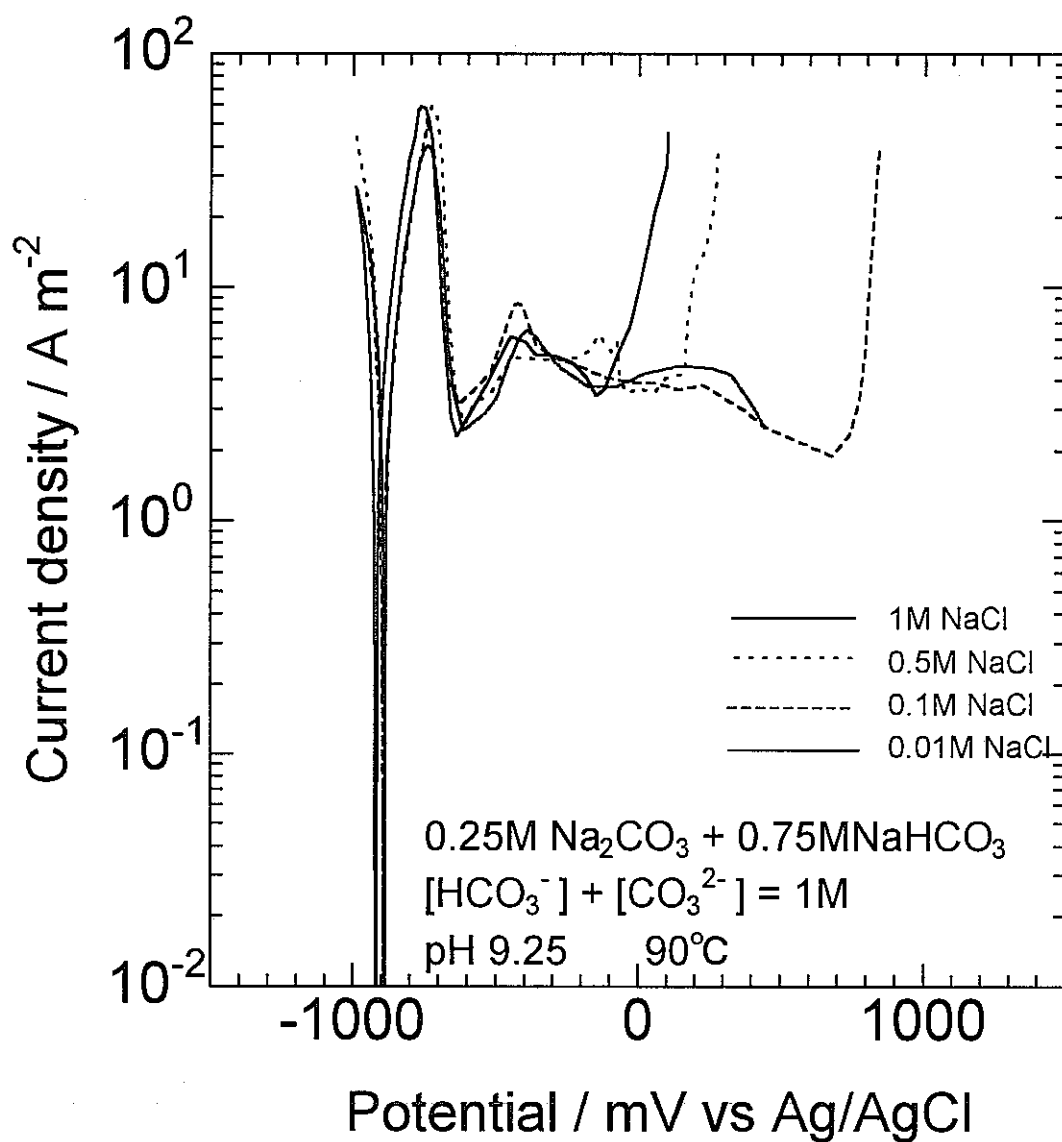


図 8 0.25M Na₂CO₃ + 0.75M NaHCO₃ 水溶液(pH 9.25, 90°C)に種々の濃度の NaCl を添加したときの SM400B 炭素鋼の分極曲線

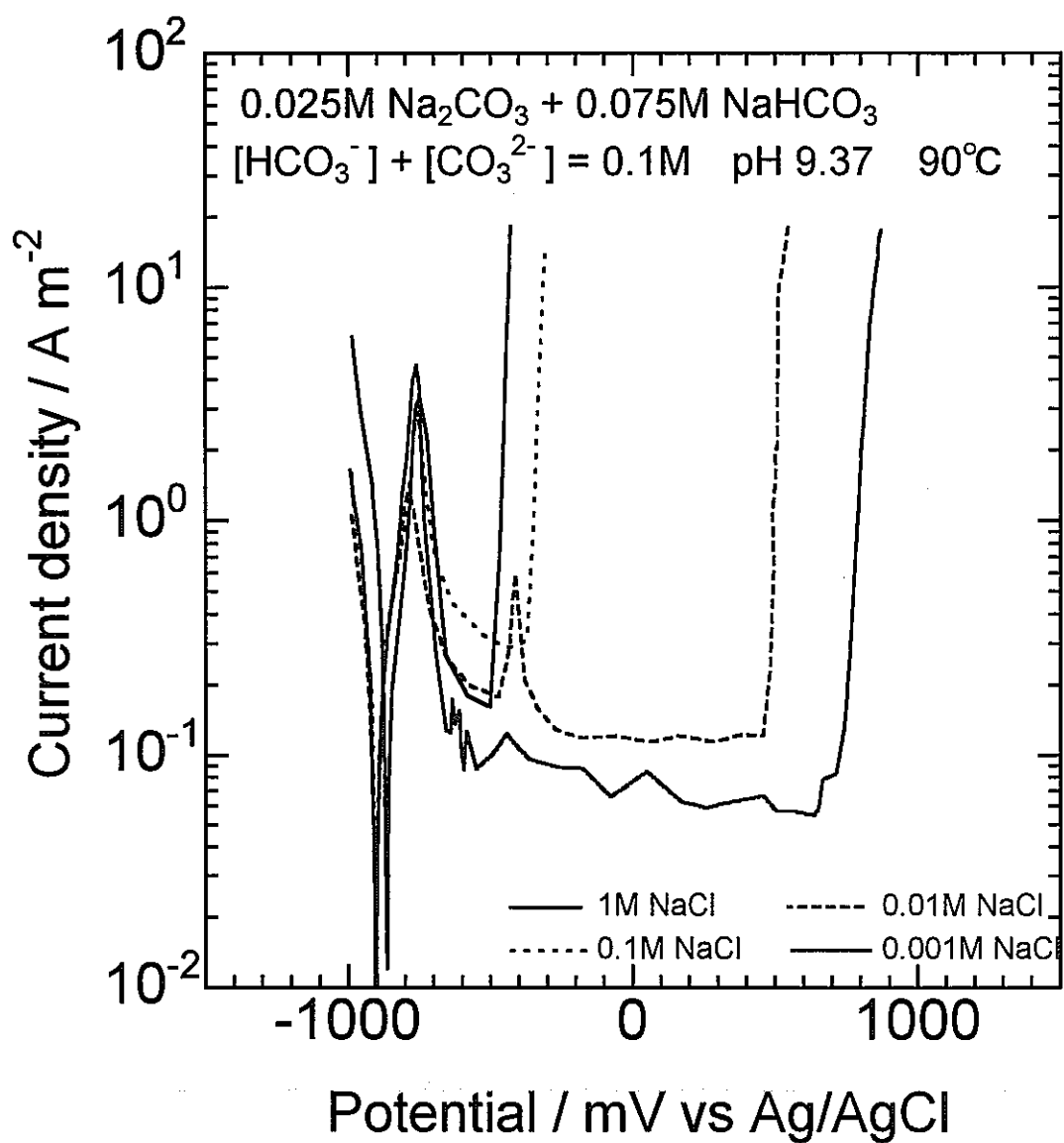


図 9 0.025M Na₂CO₃ + 0.075M NaHCO₃ 水溶液(pH 9.37, 90°C)に種々の濃度の NaCl を添加したときの SM400B 炭素鋼の分極曲線

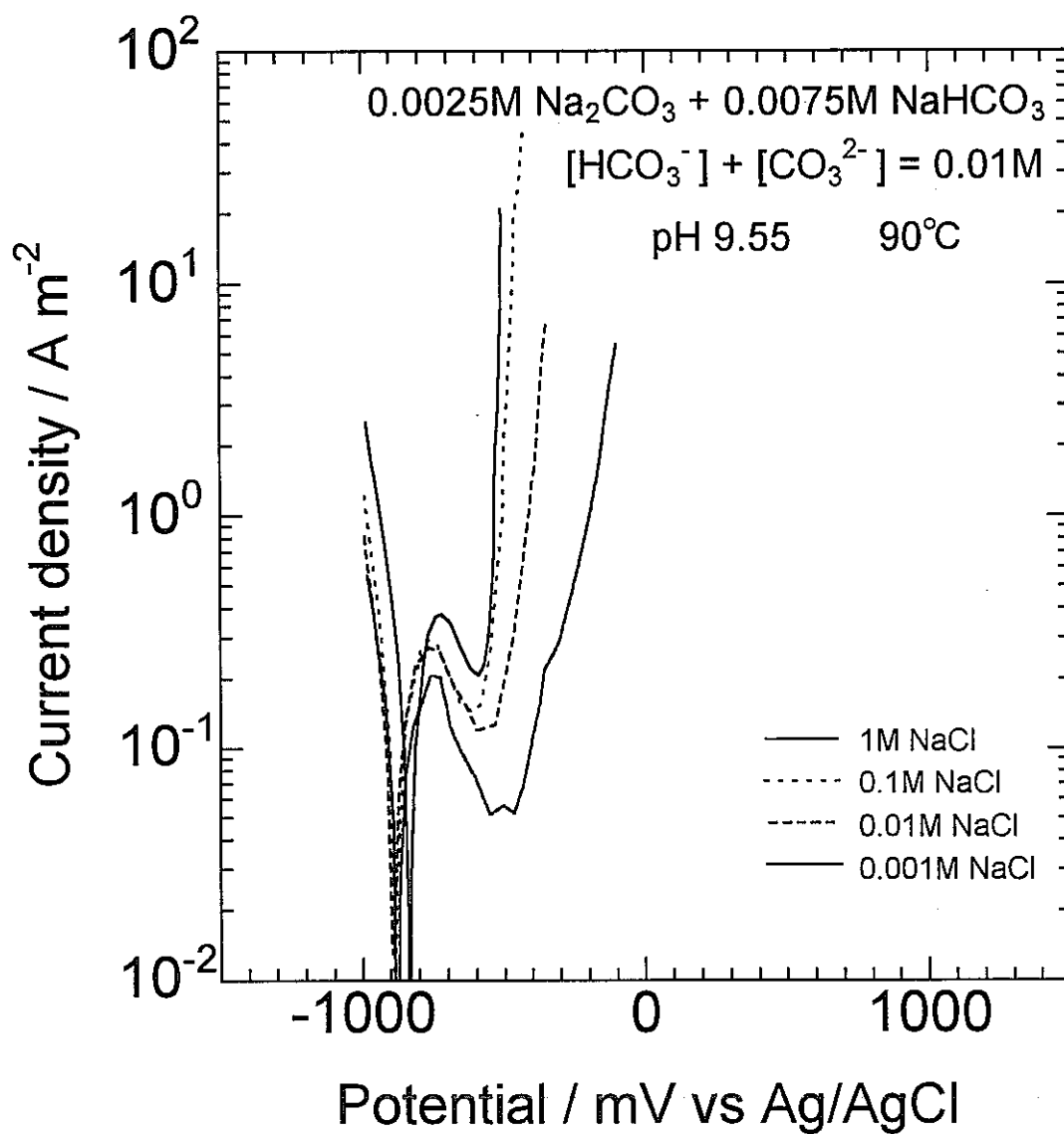


図 10 0.0025M Na_2CO_3 + 0.0075M NaHCO_3 水溶液(pH 9.55, 90°C)に種々の濃度の NaCl を添加したときの SM400B 炭素鋼の分極曲線

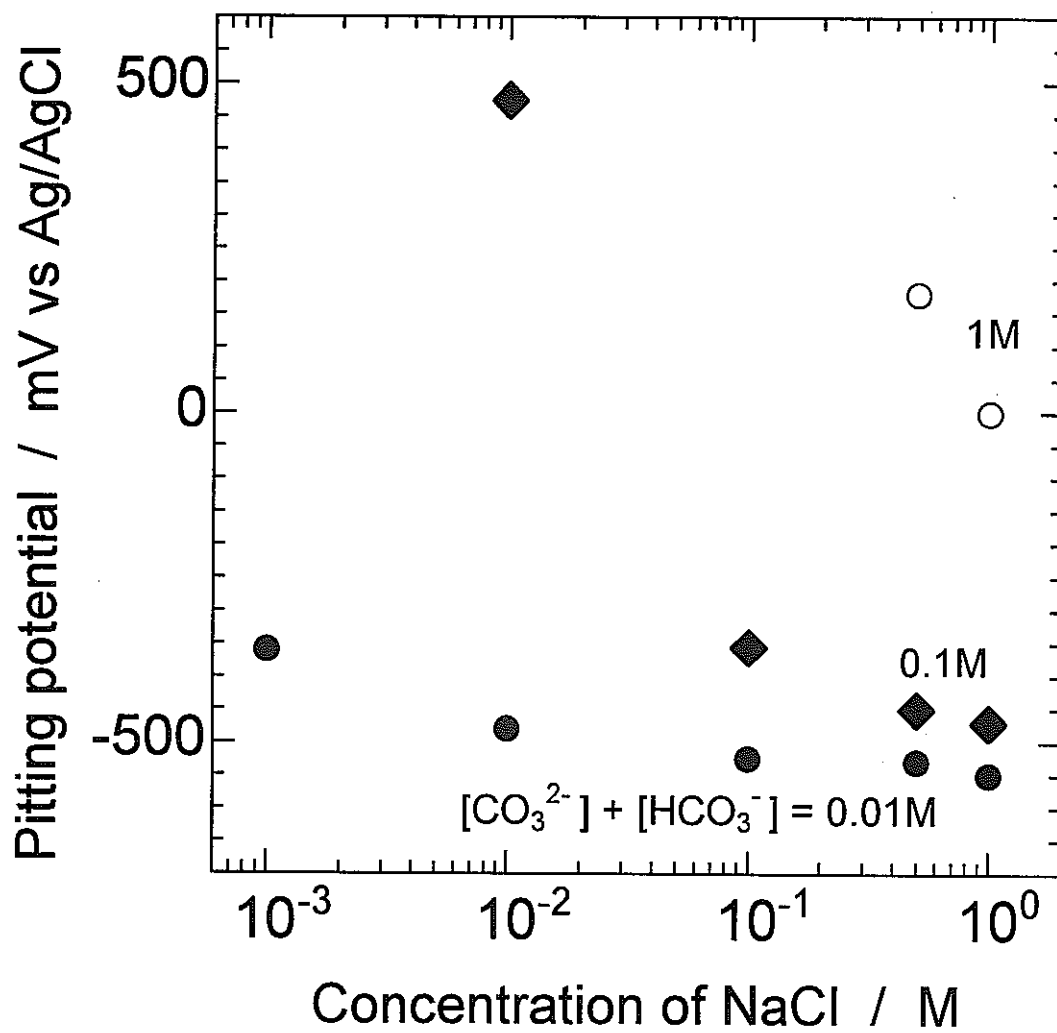


図 11 孔食電位に対する NaCl 濃度および炭酸塩と重炭酸塩の濃度の総和の影響

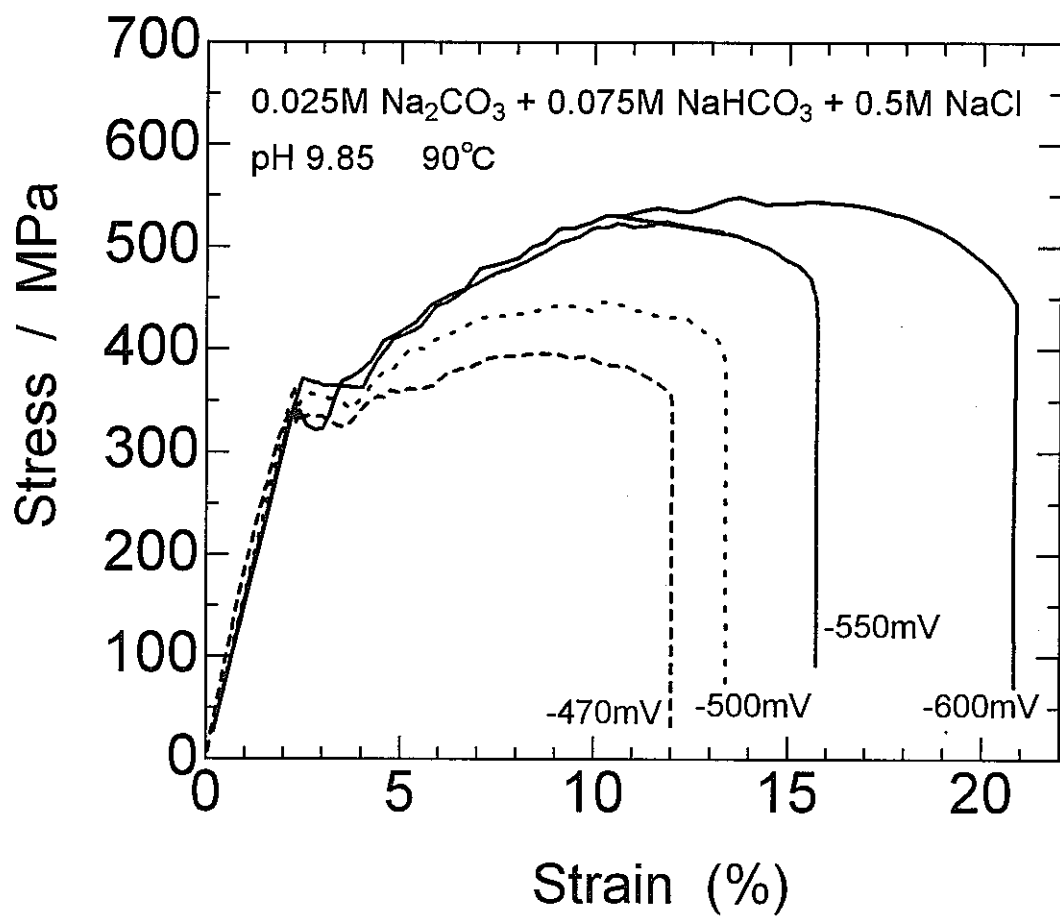


図 12 0.025M Na₂CO₃ + 0.075M NaHCO₃ + 0.5M NaCl 水溶液 (pH 9.85, 90°C) 中で行った定電位 SSRT で得られた応力ひずみ曲線に及ぼす負荷電位の影響

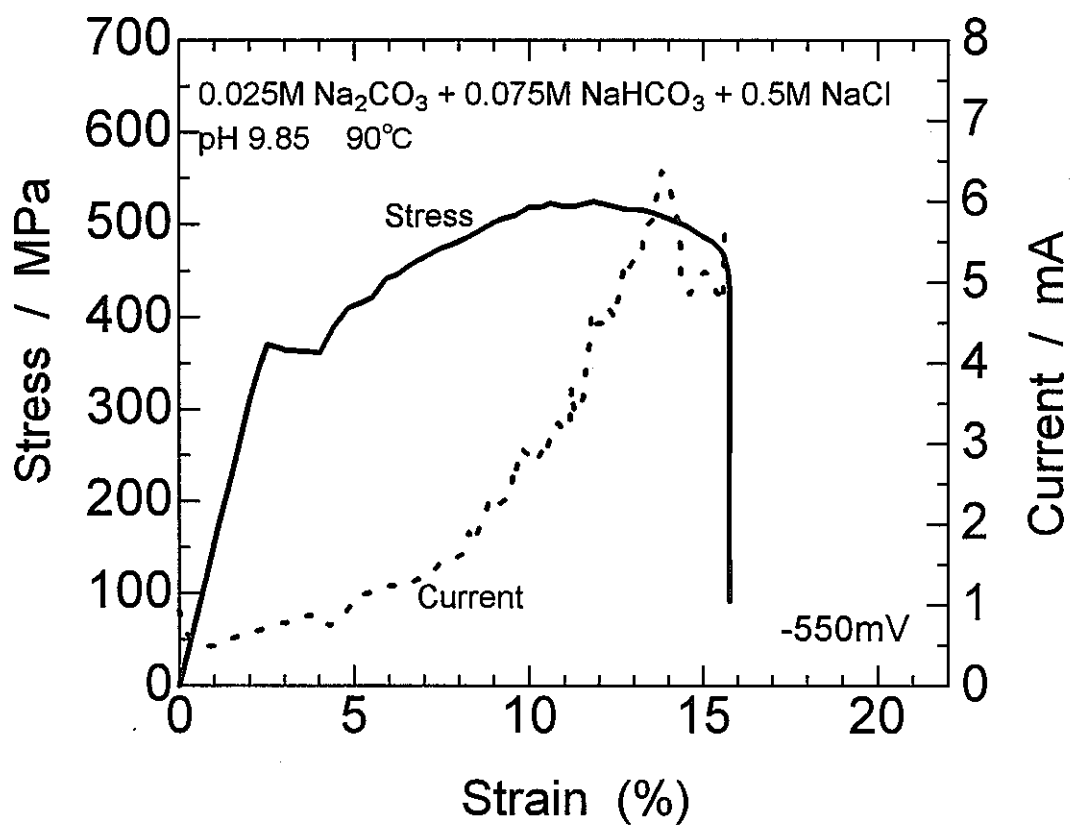


図 13 -550mV 定電位 SSRT で得られた，変形に伴う応力および電流の変化

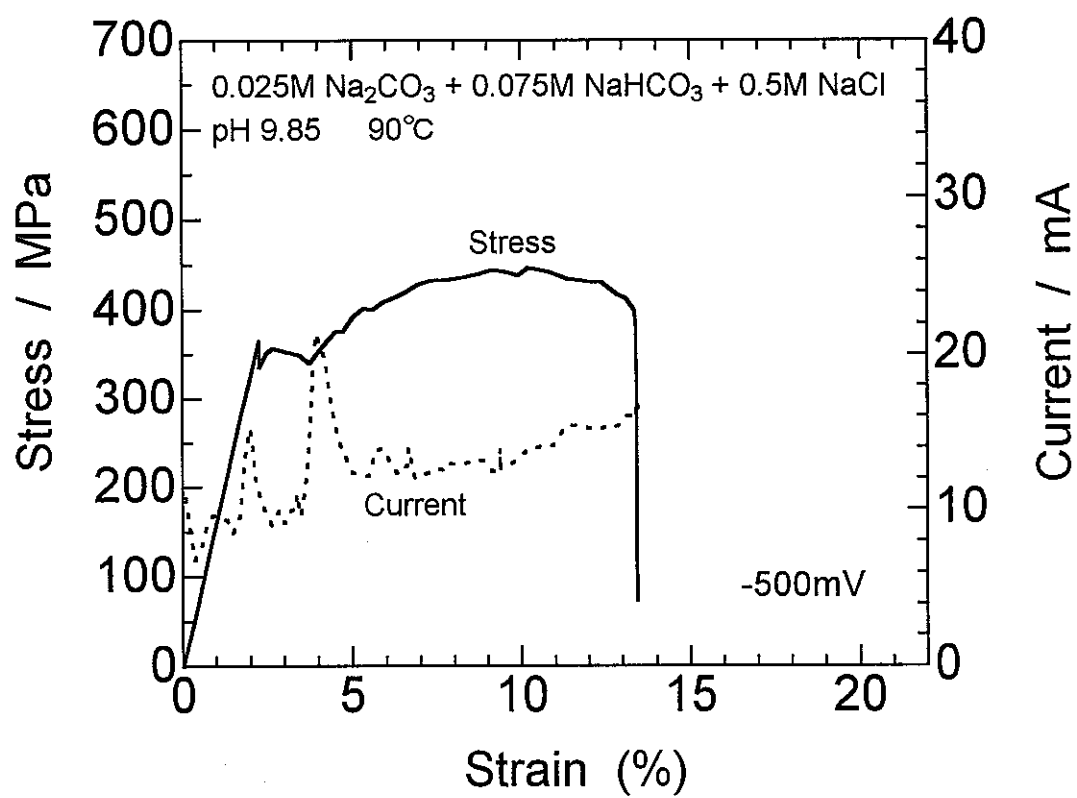


図 14 -500mV 定電位 SSRT で得られた, 変形に伴う応力および電流の変化

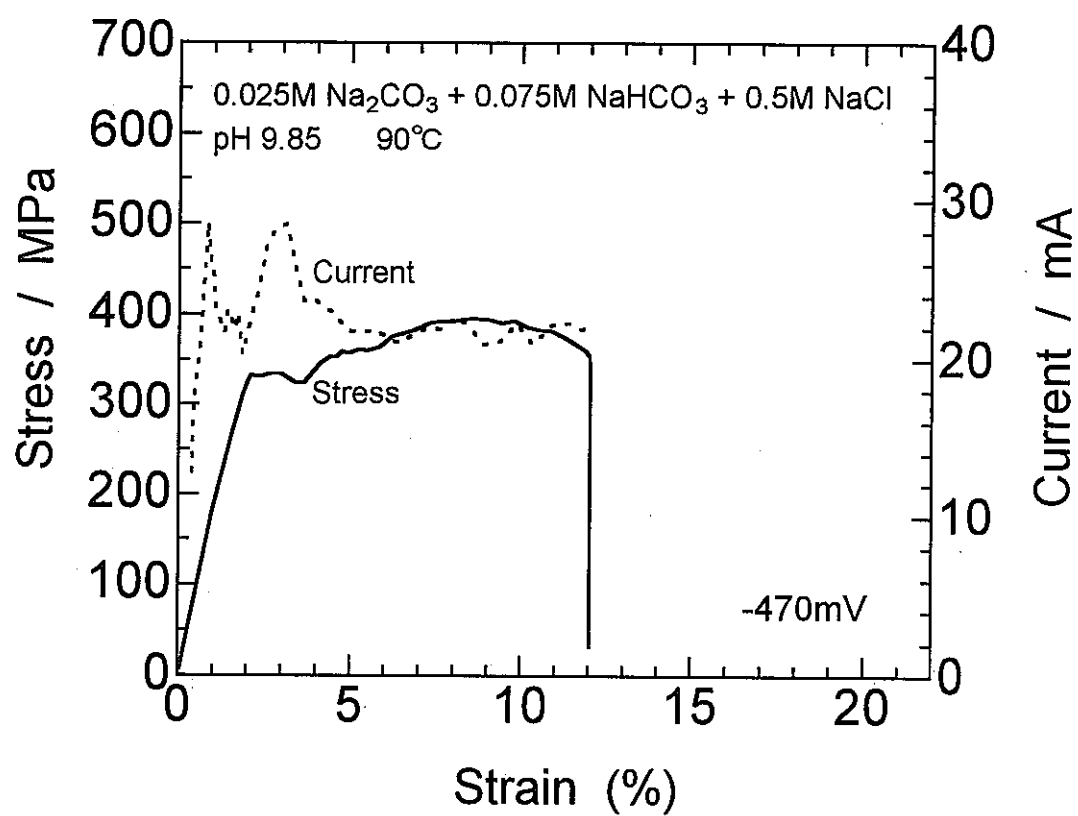


図 15 -470mV 定電位 SSRT で得られた，変形に伴う応力および電流の変化

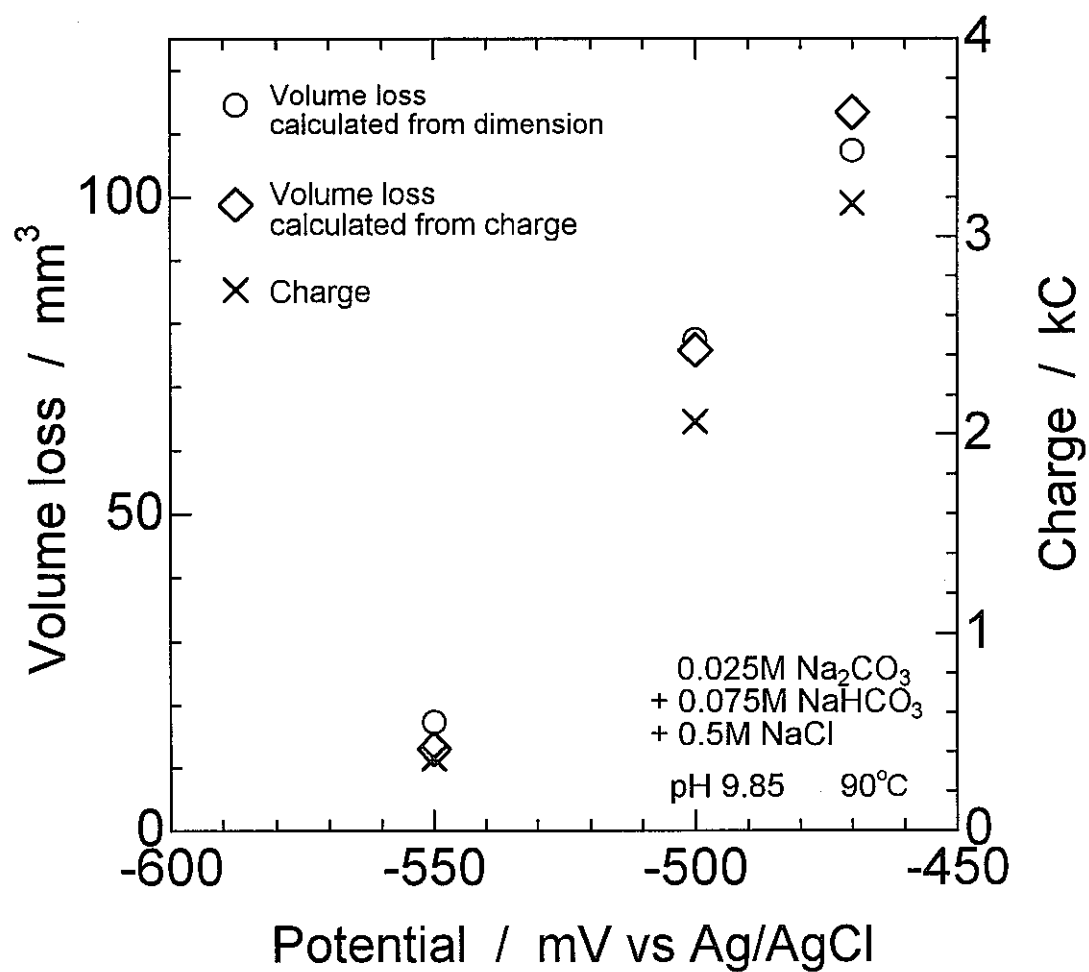


図 16 SSRT 後の試験片の寸法から算出された体積減少量と電気量から算出された体積減少量との比較

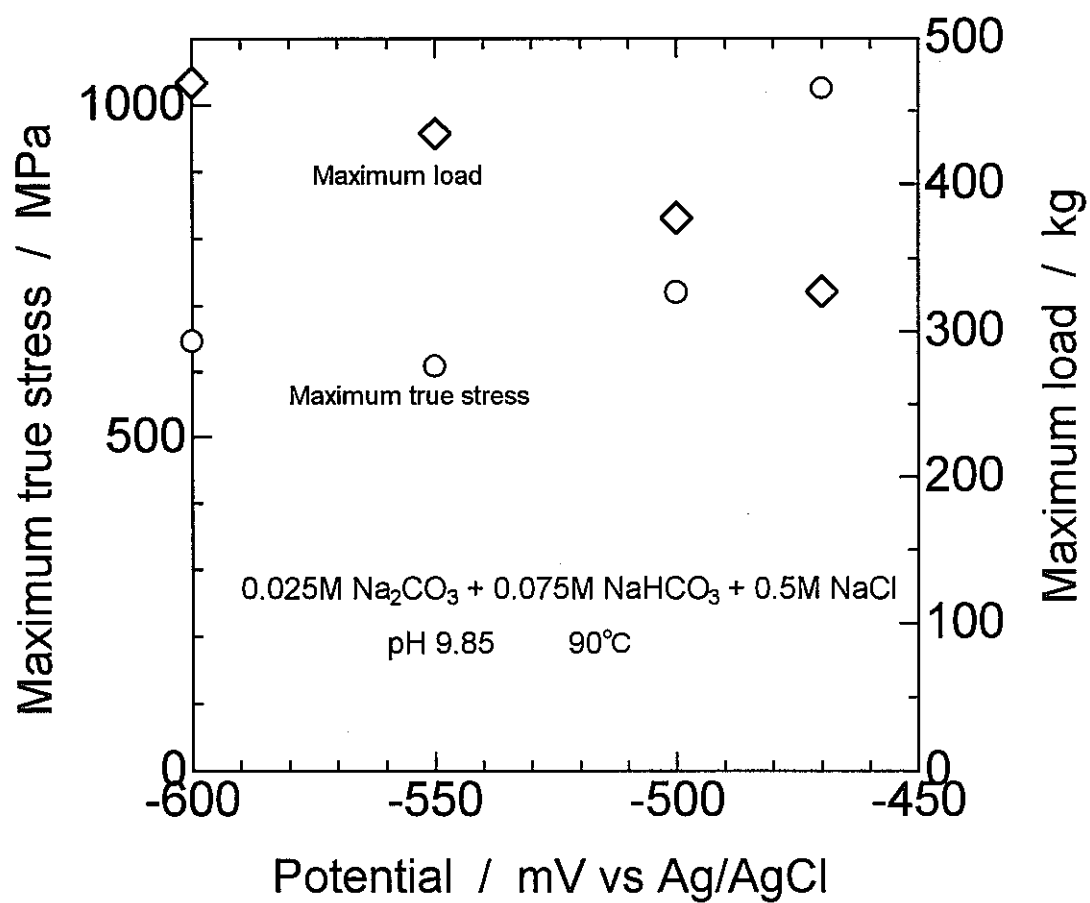


図 17 最大荷重および最大真応力の負荷電位依存性

平成 7, 8 年度

炭酸ガス環境における炭素鋼の水素吸蔵

大阪府立大学 山川研究室

平成 4～6 年度

1 腐食性の激しい人工海水に動力炉・核燃料開発事業団より提供されたベントナイトを加え（表 1、No.1-人工海水のみ、No.2-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.3-No.2 の溶液に攪拌したもの、No.4-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）、炭酸ガスを飽和させることによりベントナイトの影響を調べた。

腐食電位はいずれも安定な値を示し、水素含有量においても No.1 で約 0.026ppm、No.2 で約 0.033ppm、No.3 で約 0.027ppm、No.4 で約 0.020ppm である（図 1）。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言える。また、分極測定を行った結果、アノード、カソード分極曲線において変化は見られず（図 2、3）、ターフェル直線を外挿して得られる腐食速度においても、No.1 で 0.05(mm/y)、No.2 で 0.05(mm/y)、No.3 で 0.02(mm/y)、No.4 で 0.02(mm/y)という値になった。

2 CO_2 が水系環境に吸収されると炭酸が生成され、その一部は電離し、同時にプロトンが放出され pH は低下する。このため腐食の促進が pH 低下によるものなのかそれとも H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} によるものなのかはあまり知られていない。今回 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・酢酸ナトリウム緩衝溶液、アルカリ環境として四ホウ酸ナトリウム緩衝溶液、炭酸ナトリウム緩衝溶液を試験液として用い、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。また 2 種類の炭素鋼（No.1-0.626%C、No.2-0.092%C）を用い炭酸ガスが腐食に与える影響を明らかにした。

各 pH において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調べた結果、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みられた（図 4）。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分かり、水素含有量は C 量の多い No.1 の方が大きな値を示した。24 時間後の水素含有量と pH の関係から（図 5）、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される皮膜もともに不安定であり、そのため腐食が起こり炭酸ガスの影響は比較的小さな結果となった。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が、炭酸ガスが存在すると水素吸蔵を促進させる効果があるためその差は大きくなっている。アルカリ環境においては四ホウ酸ナトリウム緩衝溶液を用いたところ、炭酸ガスを流さない場合は水素の透過は見られなかったが、炭酸ガスを流した場合は水素の透過が認められた（図 6）。しかしこの溶液では十分な緩衝作用を示さず pH が低下したことにより、水素の吸蔵が認められるという可能性が残った。そこで緩衝作用の優れた炭酸ナトリウム緩衝溶液で試験を行ったところ（図 7）炭酸ガスを飽和させた場合のみ水素の透過が認められ、pH の低下は起こらなかった。またアルカリ環境で $\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2$ の順で気体を流したときの水素含有量を

調べた結果（図 8）、窒素を流している状態では水素の透過は見られなかったが、炭酸ガスに切り替えてからしばらくすると水素の透過が認められやがて定常状態になった。その後再び窒素ガスに切り替えると水素透過量は減少し、最終的には定常状態になった。このこと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。

表 1 溶液条件

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

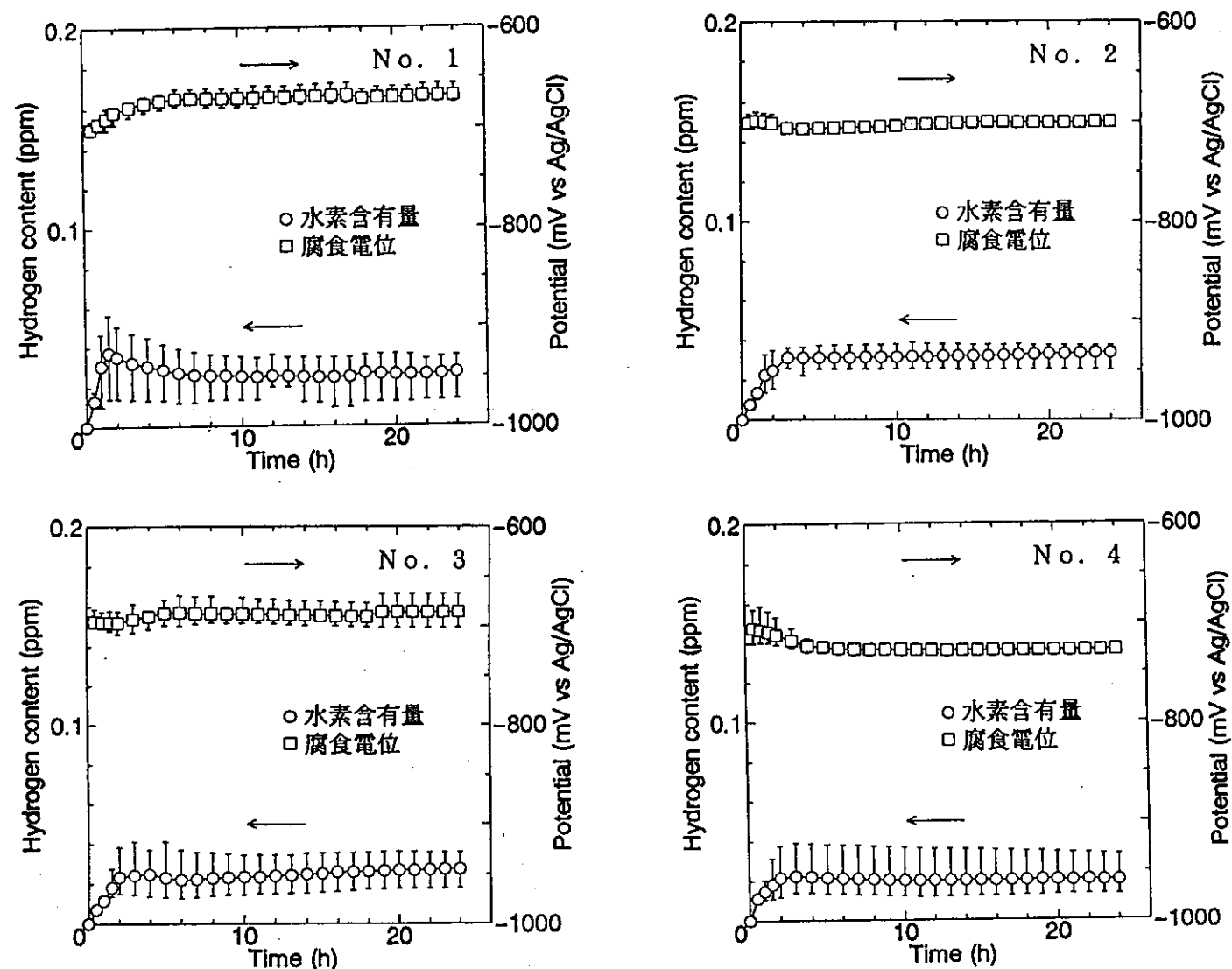


図 1 浸漬試験での腐食電位及び水素含有量の経時変化

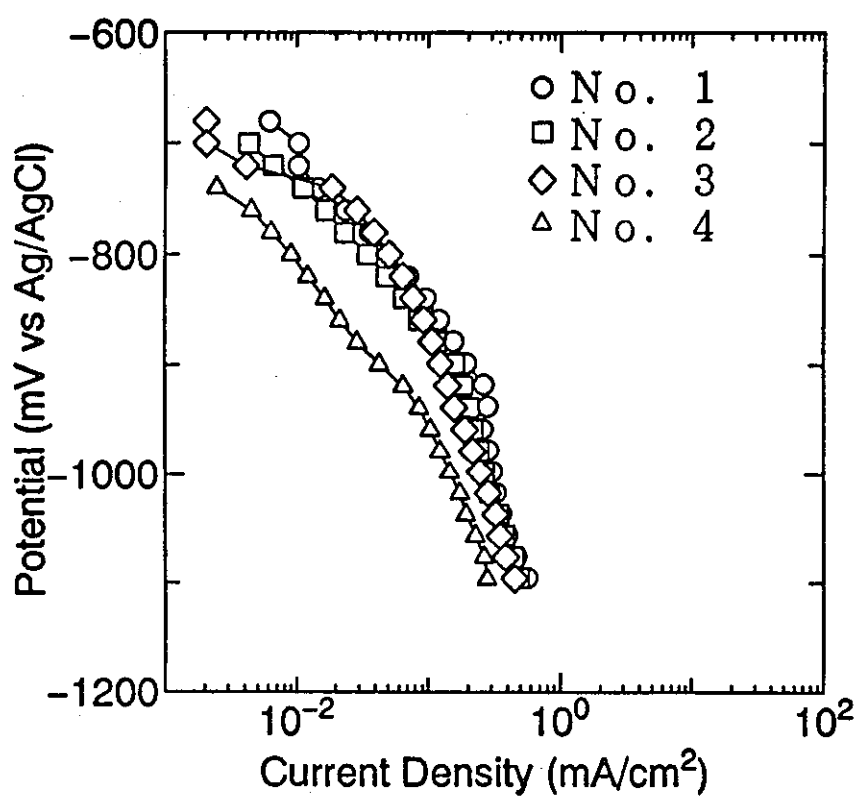


図2 浸漬24時間後のアノード分極曲線

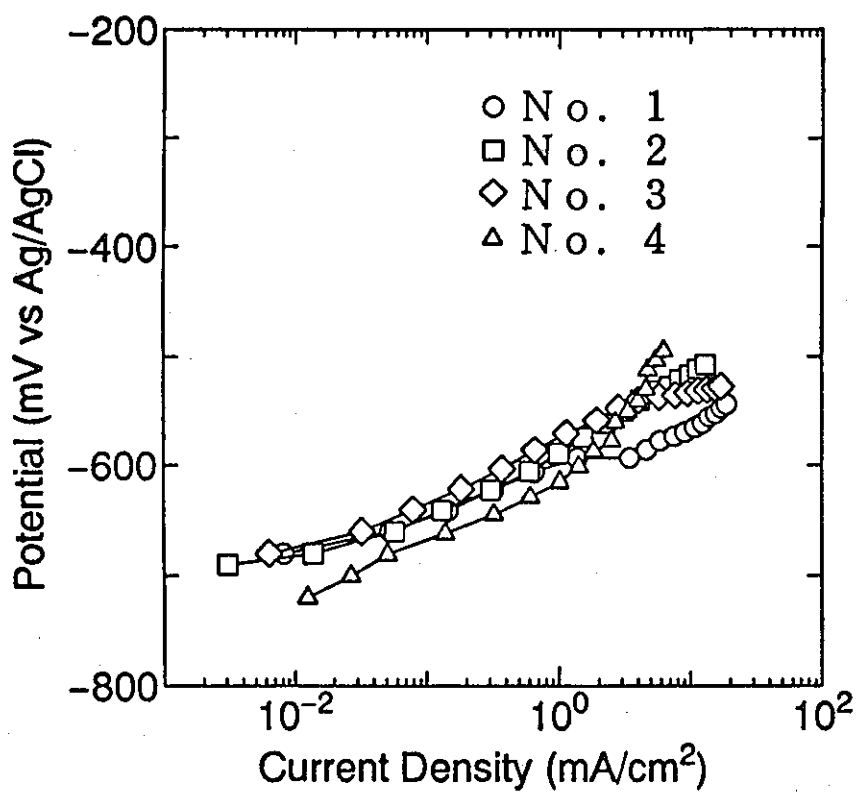
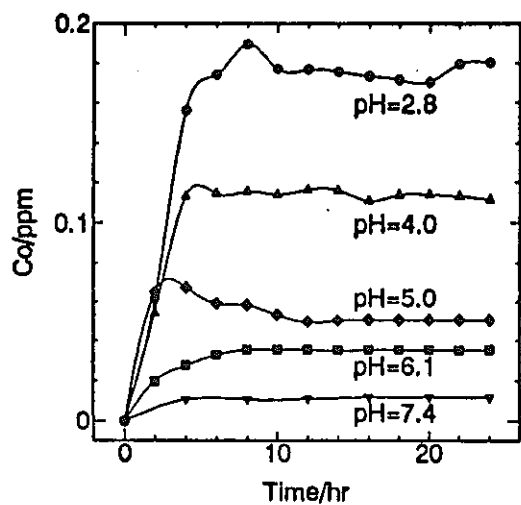
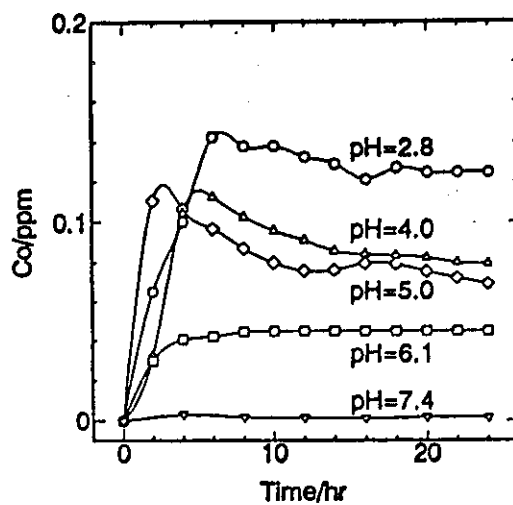


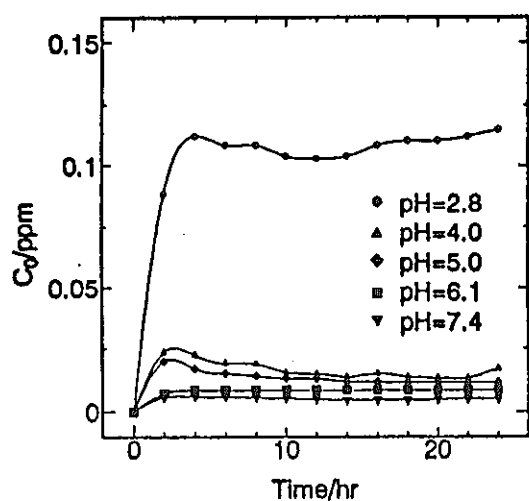
図3 浸漬24時間後のカソード分極曲線



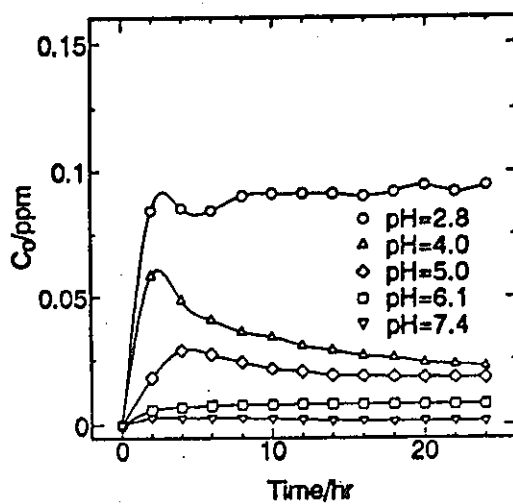
1atm CO_2 の場合 (試料 1)



0atm CO_2 の場合 (試料 1)

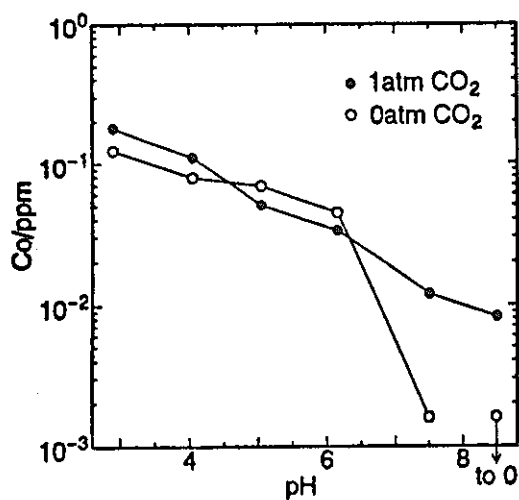


1atm CO_2 の場合 (試料 2)

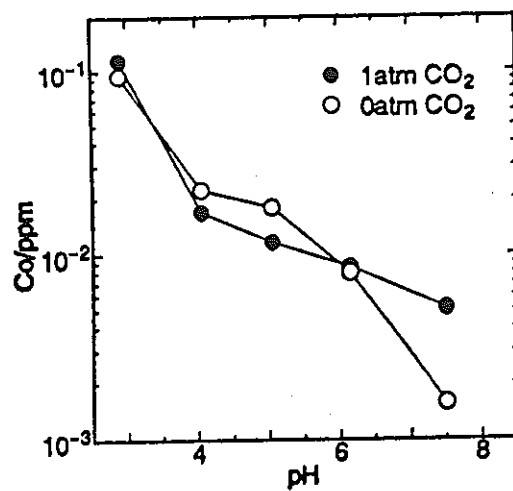


0atm CO_2 の場合 (試料 2)

図 4 酸性及び中性環境での水素含有量の経時変化

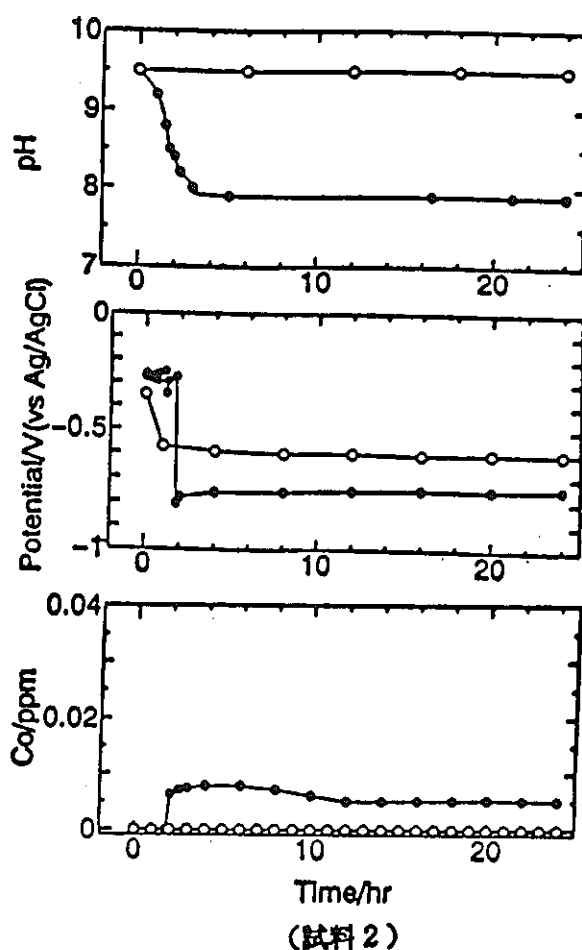
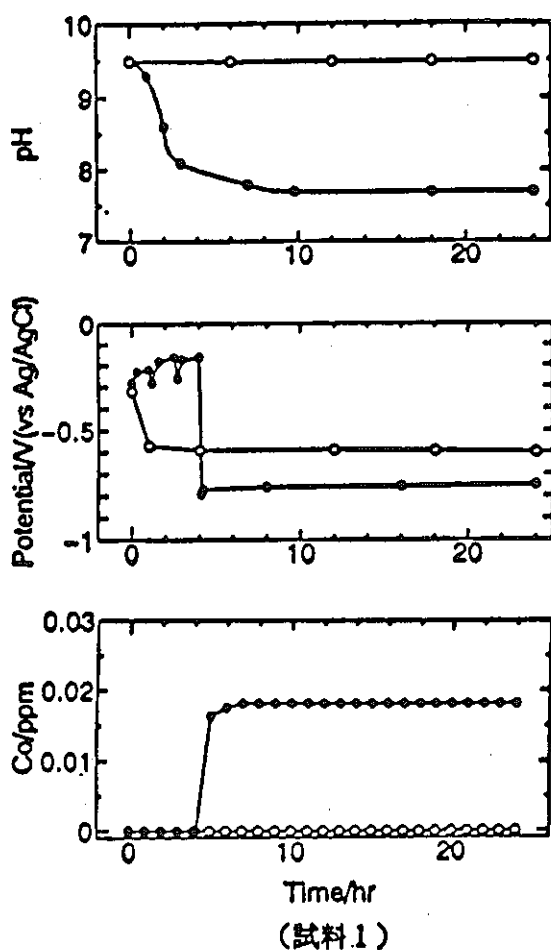


(試料 1)



(試料 2)

図 5 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_2 ○ 0atm CO_2

図6 アルカリ環境（四ホウ酸系）での炭酸ガスの影響

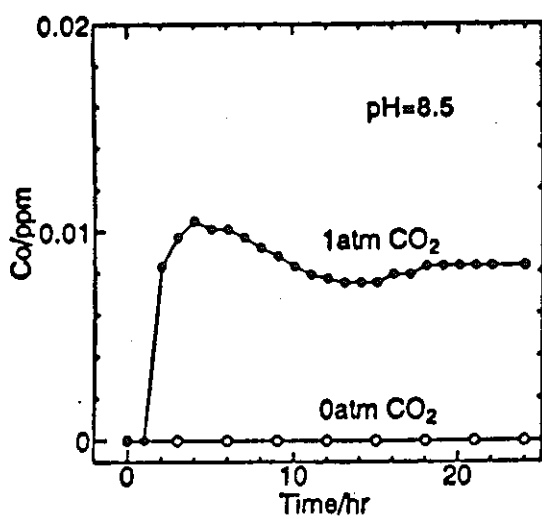


図8 アルカリ環境での炭酸ガス添加の影響（試料1）

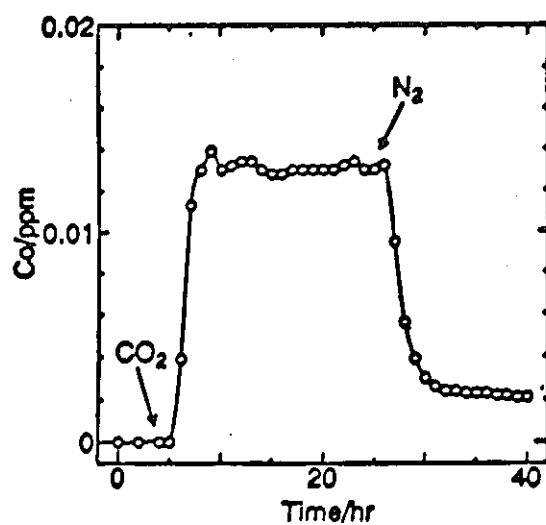


図7 アルカリ環境（炭酸ナトリウム系）での炭酸ガスの影響（試料1）

平成 4～6 年度

炭酸ガス環境における炭素鋼の水素吸蔵

大阪府立大学 山川研究室

第1章 緒言

炭酸ガス環境における腐食の研究は油井環境では1940年代から始まり⁽¹⁾、最近では放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパック材料の候補として、強度、製作性、経済性、耐食性及びその評価の難易度の観点から炭素鋼が挙げられ、また、CO₂を回収して、砂漠での太陽エネルギーにより海水電解で得られたH₂と反応させCH₄を再生するCO₂リサイクルのための電極の創製のために炭素鋼を用いて炭酸ガス環境下での腐食挙動が研究されている。

二酸化炭素が水溶液中に溶解すると、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ により炭酸が生成され、この炭酸は HCO_3^- と CO_3^{2-} に分解し、この際H⁺が放出されるため溶液のpHは低下する。そこで本研究ではこれまでpH低下の腐食挙動に及ぼす影響をなくすため、緩衝溶液を用いてCO₂飽和溶液、N₂脱気溶液を試験溶液とし、常温では炭素鋼の腐食は還元反応（水素発生反応）に支配されていることが知られているため⁽²⁾、水素発生過程における水素吸蔵量を電気化学的測定法（Niメッキ法）により測定し、炭素鋼の腐食挙動に及ぼす炭酸ガスの影響を水素吸蔵の観点から調べた⁽³⁾。それによると炭酸ガス環境下では水素吸蔵量とそれに伴う腐食速度は増大し、特に水素吸蔵に関しては中性からアルカリ環境にかけてこの効果は顕著に見られる。実際の環境においても核廃棄物の地層処分の場合は、地下水は中性からアルカリ性になることもある⁽⁴⁾。そこでこの環境に注目し、炭酸ガスの影響を電気化学的手法を用いて、水素吸蔵量と共に鋼表面の浸漬電位、分極測定を行い明らかにすると共に、腐食生成物皮膜の同定とそれが腐食にする影響を調べ、炭酸ガスが溶液中に溶解したときの溶存化学種とその濃度を化学平衡から考慮し、腐食に際しての反応機構を検討した。

第2章 試験方法

2・1 供試材

供試材として NKK 総合材料技術研究所、福山材料研究センターより提供していただいた炭素鋼を使用した。その化学組成を表 1 に示す。供試材は 1223K (950°C) で 30 分保持後炉冷する事で、焼き鈍しを行った。その組織写真を図 1 に示す。白い部分は初析フェライトであり残りの部分はパーライト組織である。試験片の形状は 80mm×60mm で、厚さは約 2.0mm である。

2・2 前処理

熱処理後、機械研削を行い、エメリー紙により #80～#700 まで機械研磨を行った。表 2 に示した浴組成で電解研磨を行った。その際、20A 前後の大電流を用いるため、かなりの発熱が起こる。よって、電解研磨は、氷で十分冷却しながら行う。また電解研磨の最後の数秒間に 1.2 倍の電流を流すと、クロム酸化物が破壊され電解研磨後の酸洗で除去されやすくなる。この電解研磨により試験片に存在する約 10 μ m の塑性変形層は溶解除去される。電解研磨終了後、十分に水洗し、3N HCl 溶液で軽く酸洗、再び水洗、アセトン脱脂を行った。

水素透過試験を行うものについては、さらに供試材の片面に表 3 に示すようなめっき浴 (Watt 浴) 組成、めっき条件で Ni めっきを施した。片面をシールした供試材をめっき前に約 2 分間、めっき浴中に浸漬しておく、表面に生成した鉄の酸化膜が溶解し、均一なメッキが得られる。なお Ni めっき中は、めっき浴をスターラーで攪拌した。Ni めっき後水洗、アセトン脱脂し、試験に供した。

2・3 拡散係数測定

2・3・1 概要

本研究では、材料中の水素吸蔵量を評価するために環境表面での水素含有量を用いた。本章では水素含有量の算出に必要な鋼中の水素拡散係数を、電気化学的測定法である Ni めっき法を用いて測定した⁶⁾。測定を行った温度範囲(303K~323K)においては、いずれの鋼も Arrhenius の関係に従う水素拡散係数の温度依存性が示された。

2・3・2 測定原理

図 2 に鋼中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($x=0$)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($x=l$)に達する。この面の電位を水素原子のイオン化に十分な電位に設定すると、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、Fick の第 2 法則で取り扱うことができ、(1)式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで D は拡散係数、 C は試料内部の水素含有量であり、 x と t の関数である。この偏微分方程式は、McBreen らによって表 4 に示されているような初期条件、境界条件を用いて Laplace 変換、Fourier 級数解析により解かれている。

ここで、Build up は水素供給側の水素濃度を増加させるときの材料中の水素濃度の変化、Decay は減少させるときの変化である。(2)(4)式は Laplace 変換、(3)(5)は Fourier 級数を用いて得られた解である。ここで J_t は時間 t での透過電流値、 J_∞ は $t \rightarrow \infty$ における定

常透過電流値, $\tau(=Dt/l^2)$ は無次元化した時間である。Laplace 変換, Fourier 級数による解を, 無限大項 (ほぼ 20 項) まで計算すれば τ の時間に関わらず同じ J_t/J_∞ が得られるが, 両者を比較すると前者は τ は分母に, 後者は分子に入っている。従って両者とも第 1 項近似を行うと (表 1 の最右欄), τ の小さな範囲では (6)(8) 式を, 大きな範囲では (7)(9) 式を用いばよく, τ の中間では両者の値が一致する。

このようにして理論解が求まり, その理論曲線を図 3 に示す。データの解析は次のように行う。同じサイズの片対数グラフを 2 枚用意し, 1 枚には前述の理論曲線を (J_t/J_∞) 対 $\log \tau$ の関係で描き, もう 1 枚には実験結果を (J_t/J_∞) 対 $\log t$ にプロットする。両曲線が一致するまでスライドさせ, 一致した時の t と τ の値を読みとる。拡散係数 D は, (10) 式より求まり, 水素含有量 C_0 は, (11) 式より求まる。

$$D = \frac{d^2}{t} \quad (10)$$

$$C_0 = \frac{J_\infty l}{FDsd} \quad (11)$$

ここで,

D : 拡散係数 (cm^2/sec)

l : 試験片厚さ (cm)

C_0 : 水素含有量 (ppm)

J_∞ : 定常透過電流値 (μA)

F : Faraday 定数 ($96500 \text{ abs.coul/g} \cdot \text{atom}$)

s : 電極の面積 (cm^2)

d : 鉄の密度 (7.86 g/cm^3)

2・3・3 測定方法

測定に使用した装置を図4に示す。測定セルはアクリル製であり、(A)が水素供給側、(B)が水素引き抜き側である。(A)と(B)の間に前処理を施した供試材をNiめっき面が水素引き抜き側になるように挟み込み固定する。

水素引き抜き側に1N NaOH溶液を満たし、比較電極にHg/HgOを用いて試料表面の電位を+100mVに設定した。するとめっき表面のNiの不働態化



による数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れるが、次第に減少して0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の残余電流となる。

これを確認した後、水素供給側に、恒温槽で各温度に保った電解液をポンプを用いて循環させると同時にカソード電流を流し水素を供給する。水素供給側の電解液は、再現性よく拡散係数が得られるように酢酸緩衝溶液(0.2M CH_3COOH +0.017M CH_3COONa pH=3.5~3.8)を用いた。水素供給側に用いたカソード電流は Build up 時 10mA/cm², Decay 時 4mA/cm²である。

2・4 水素含有量測定

2・4・1 概要

炭酸ガスを含んだ溶液環境下での炭素鋼の腐食挙動を、浸漬電位、水素含有量の観点から調べた。溶液に1MPaで炭酸ガスを飽和させた場合と1MPaで窒素脱気した場合の水素含有量を比較することによって炭酸ガスの影響を調べた。また炭酸ガスによる溶液のpHの低下の影響をなくすため、本実験では緩衝溶液を用いた。また、水素含有量測定と同時に試料の浸漬電位を測定し、試料表面の状態を調べた。

2・4・2 測定原理

試料を浸漬状態に保つ。そのときに水素引き抜き側から検出された電流値(i_{measure})の経時変化を図5に示す。この電流値からNiの不動態保持電流(i_{passive})を引いた電流値を水素透過電流値($i_{\text{permeation}}$)とし、この値を上記で求めた拡散係数と共に式(11)に代入すると水素含有量が測定できる。

2・4・3 測定方法

測定に使用した装置を図6に示す。また電解液については、表5に示す。水素引き抜き側に1M NaOH 溶液を満たし、比較電極に Hg/HgO を用い供試材の電位を比較電極に対し +100mV にポテンショスタットにより設定すると、ニッケルの不動態化



による電流が数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 流れるが、徐々に減少して一定の残余電流となる。またこの時、水素供給側は密閉系にし窒素ガスを流し続けた。これはニッケルの不動態化の途中で試料表面での空気による皮膜の形成を防ぐためである。空気皮膜が形成されると浸漬状態にした時、試料表面の浸漬電位が妥当な測定電位より貴な電位になり、皮膜が破壊されるまで水素透過が起こらなくなるからである。ニッケルの不動態化を確認した後、腐食槽（水素供給側）に、電解液を供給し試料を浸漬状態にした。また、電解液には、炭酸ガス及び窒素ガスをどちらも流量が常に 100ml/min となるように流し続けた。そして、水素引き抜き側で水素透過電流値を測定する一方で、水素供給側で比較電極に Ag/AgCl を用いて試料表面の浸漬電位を測定した。

2・5 分極曲線測定

2・5・1 概要

炭酸ガスが存在する場合と存在しない場合の各溶液環境での分極挙動を調べることに
より、炭素鋼表面のアノード反応及びカソード反応に与える炭酸ガスの影響を調べた。

2・5・2 測定方法

測定に使用した装置については水素透過試験の水素供給側と同様図 6 を用い、電解液
についても水素透過試験と同様表 5 を用いた。セルに試験溶液を入れ、試料を浸漬状態
にする。ポテンシオスタットにより浸漬電位が安定するのを確認した後、浸漬電位より
20mV づつかソード方向に動かしこれを設定電位とする。そして、2 分間保持した後の電
流値を測定電流値として読みとり、同じ作業を繰り返す。カソード分極測定終了後、電
位を浸漬状態に戻し、同様の方法でアノード分極測定を開始する。また、試験前にオッ
シロスコープにより IR-drop の測定を行い設定電位の補正を行った。

2・6 X線回折と SEM 観察

いずれの分析も住友金属テクノロジー株式会社に依頼した。浸漬実験 24 時間後の表面
の析出物を薄膜 X 線回折装置 により(T-XRD) 同定を行った。測定条件を以下に示す。

Target : CuK α 、Voltage : 40kV、Current : 50mA、Scanning Speed : 1.8deg/min

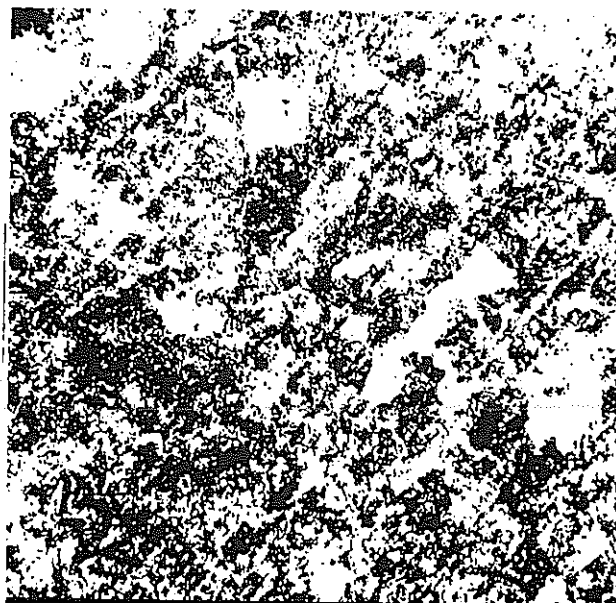
Receiving Slit : 0.2mm、X 線入射角 : 3.0deg

また試料表面と断面の観察を電解放射型二次電子顕微鏡 (FE-SEM) により行った。こ
の時の加速電圧は 5kV であり、観察倍率は 1000 倍、5000 倍、10000 倍である。

表 1 供試材の化学組成

Chemical compositions (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	N
0.626	0.25	0.32	0.018	0.003	0.08	0.099	0.012	0.04



50 μ m

図 1 供試材組織写真

表 2 電解研磨浴組成及び電解研磨の条件

浴組成	CrO ₃ : 100g, H ₃ PO ₄ : 500ml
研磨条件	0.3A/cm ² , 15min. 温度 : 20~30°C 対極 : Fe(18-8 ステンレス)

表 3 Ni めっき浴及び Ni めっきの条件

浴組成	NiSO ₄ ·6H ₂ O : 250g/l NiCl ₂ ·6H ₂ O : 45g/l H ₃ BO ₃ : 40g/l
めっき条件	3mA/cm ² , 3min. 温度 : 40°C 対極 : Ni

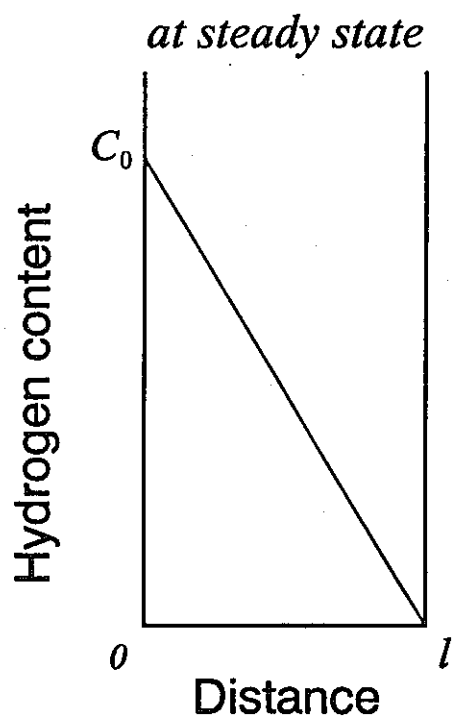
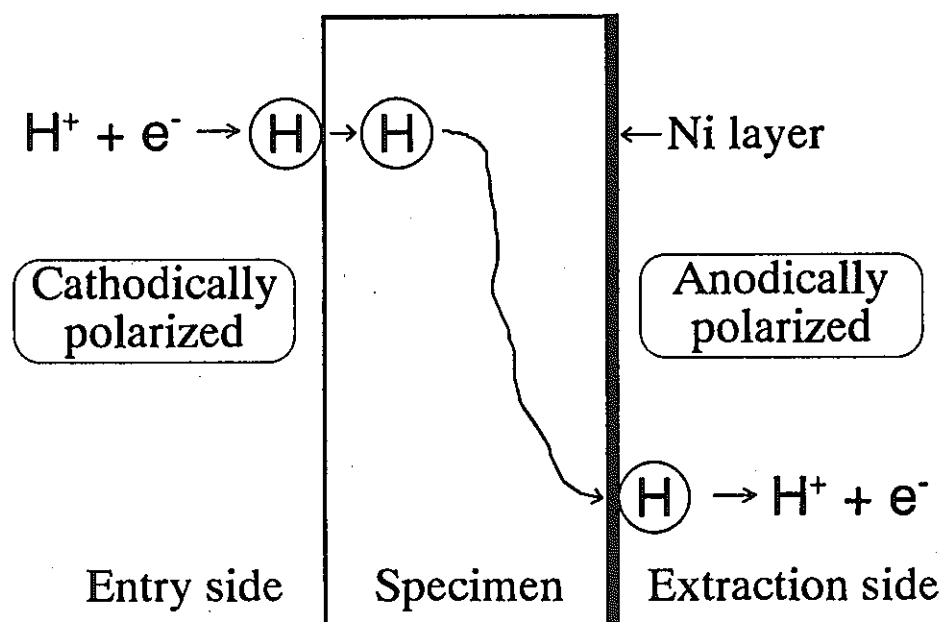


図 2 電気化学的測定法の原理（上）及び
定常状態での水素濃度分布（下）

表 4 水素引き抜き側での水素透過速度 (J_t/J_∞)

初期条件及び境界条件	J_t/J_∞ (n or m)	J_t/J_∞ ($n=0$ or $m=1$)
(a) Build up 法 $t=0, 0 < x < l, C=0$	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right\}$ (2)	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right)$ (6)
$t>0, x=0, C=C_0$ $x=l, C=0$	$1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 \pi^2 \tau)$ (3)	$1 - 2 \exp(-\pi^2 \tau)$ (7)
(b) Decay 法 $t=0, 0 < x < l, C=C_0(1-x/l)$	$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right\}$ (4)	$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right)$ (8)
$t>0, x=0, C=C_0$ $x=l, C=0$	$-2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 \pi^2 \tau)$ (5)	$2 \exp(-\pi^2 \tau)$ (9)

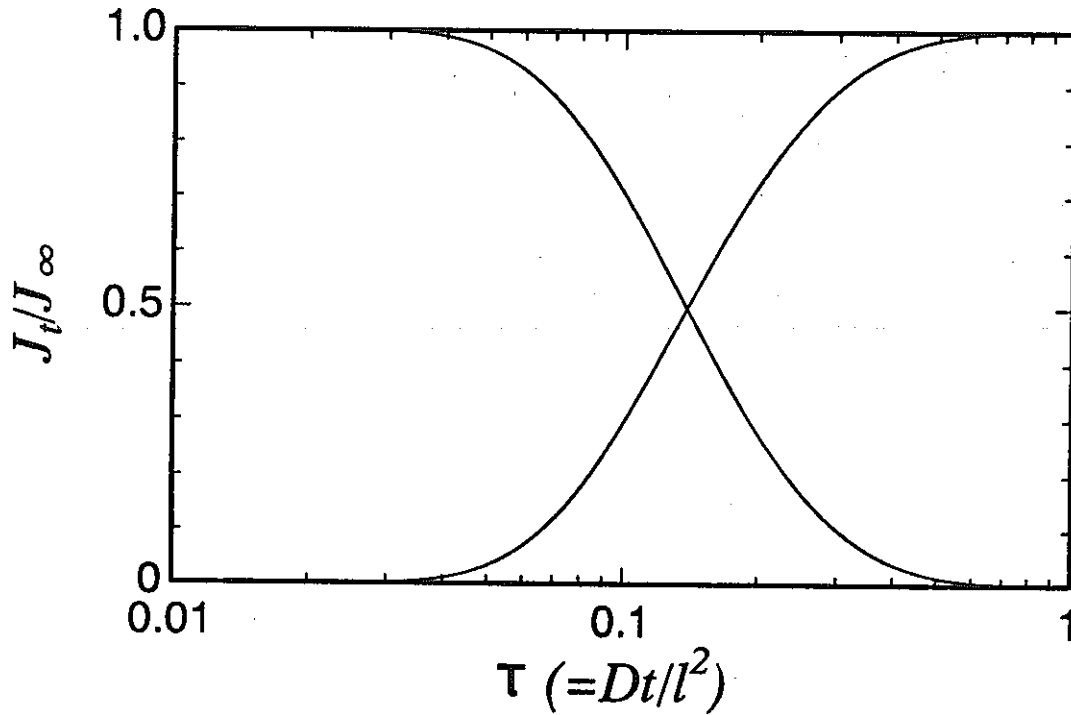


図 3 理論曲線

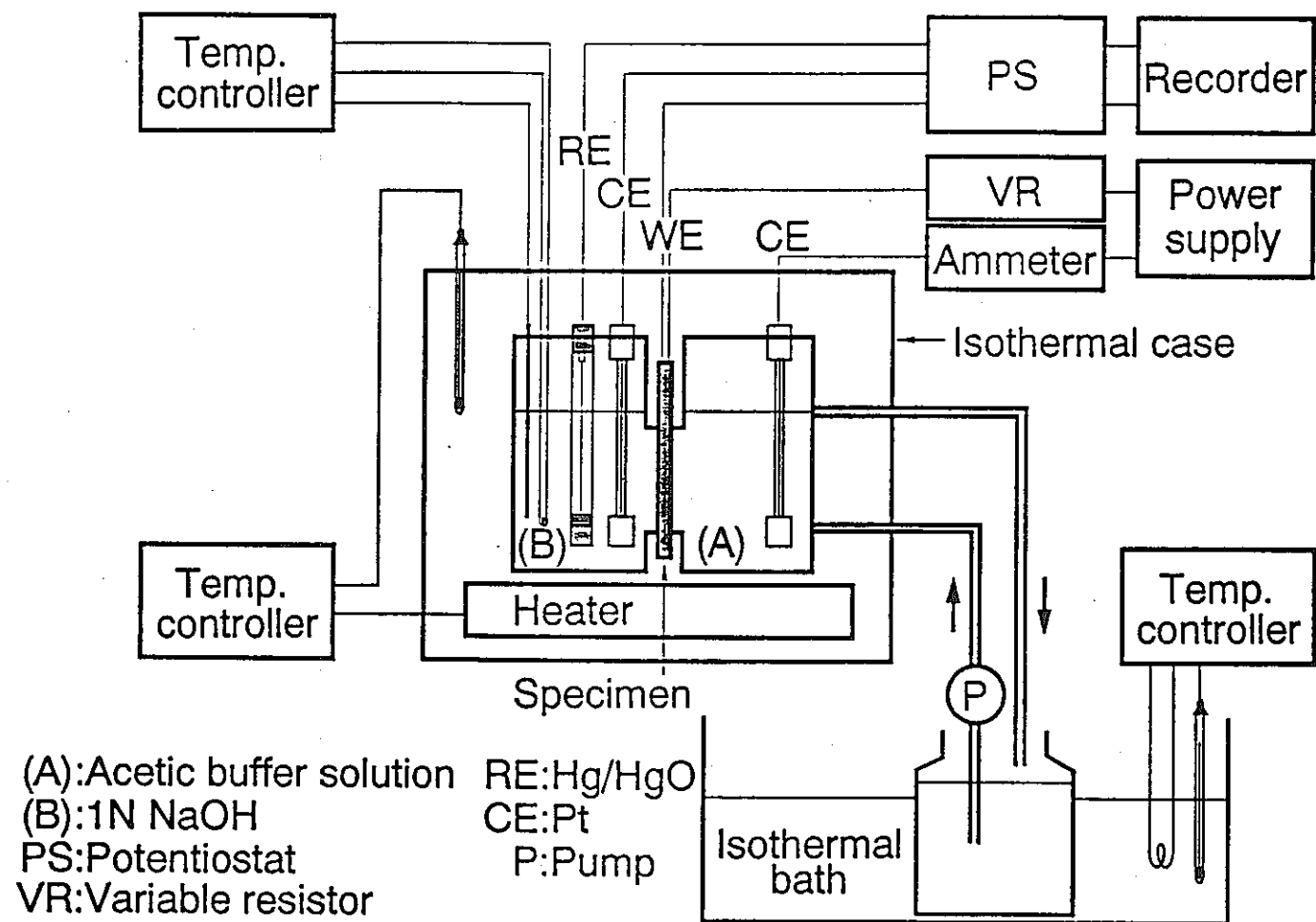


図 4 拡散係数測定装置の模式図

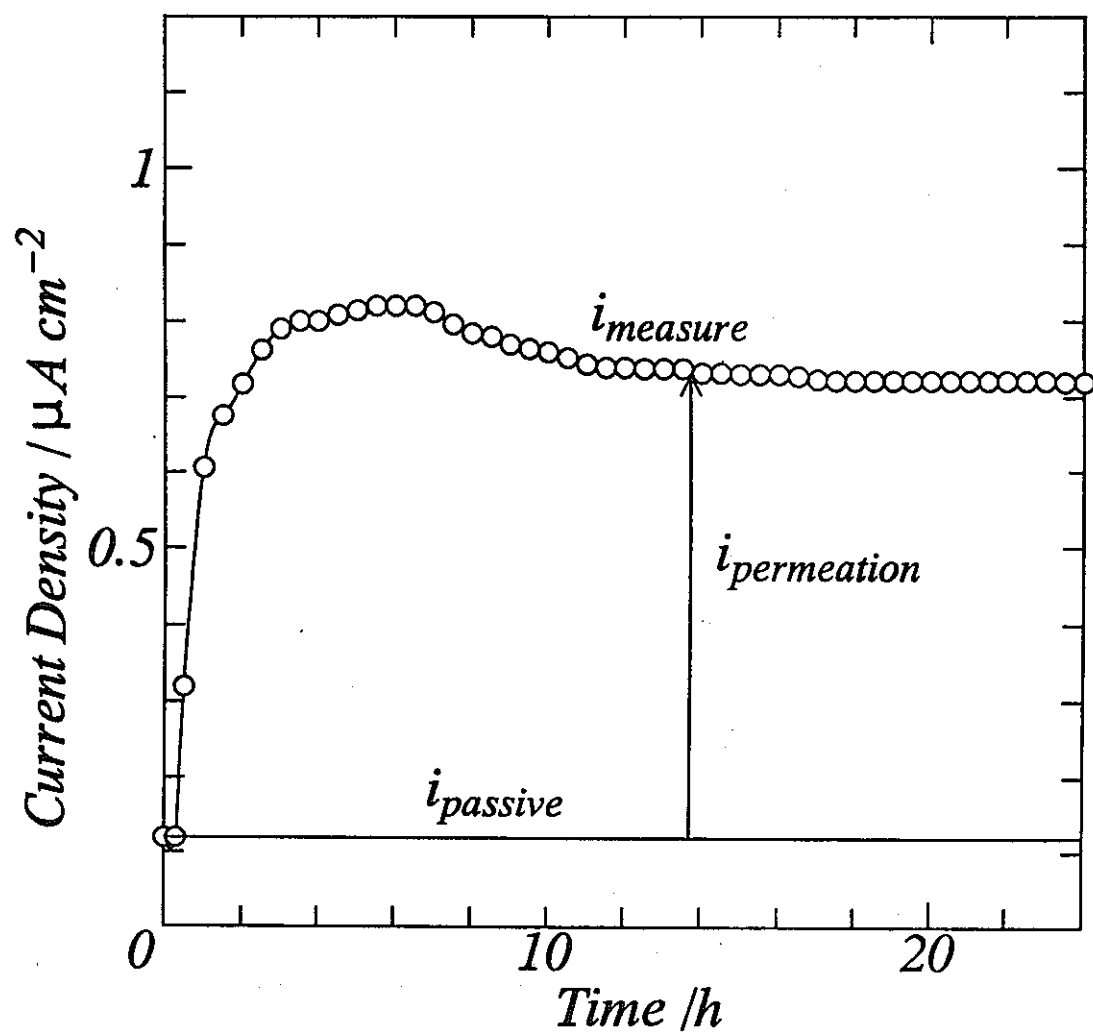


図 5 透過電流値の経時変化

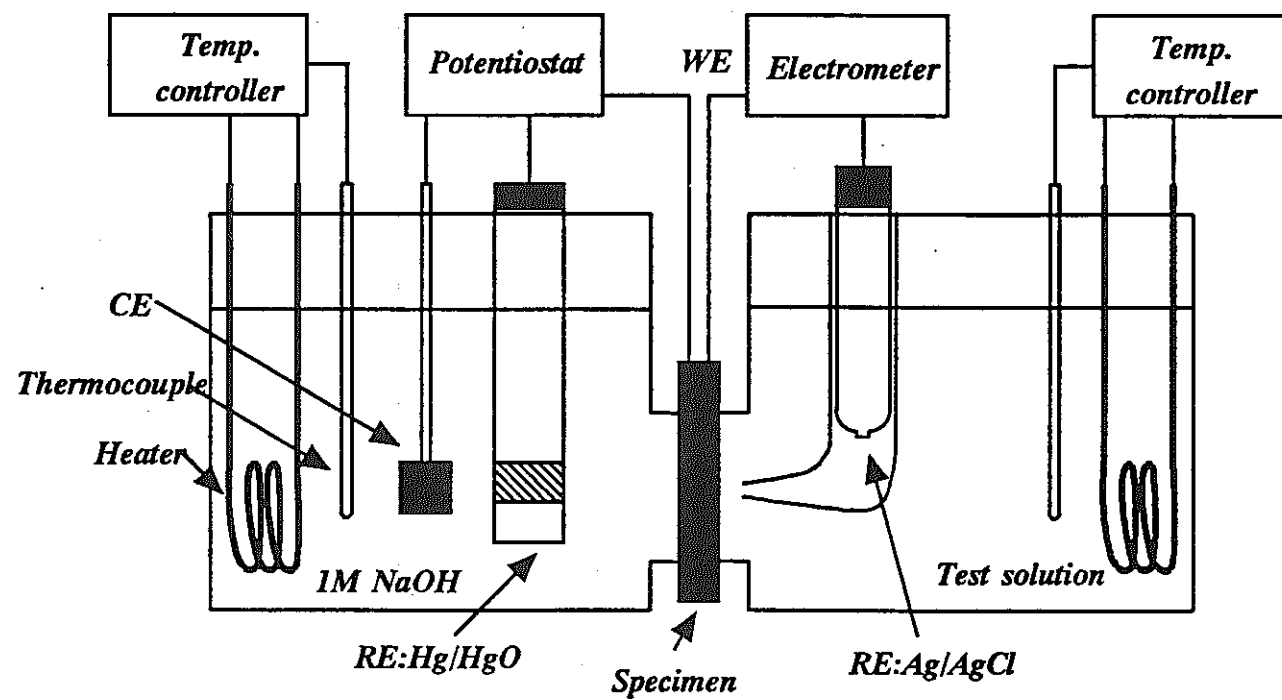


图 6 水素含有量測定装置

表 5 電解液の浴組成と pH

CO₂ 飽和溶液^(a)

	水素含有量測定 浸漬電位測定	分極測定			X 線回折 SEM 観察
		Fe 上	分圧変化 ^(b)	Pt 上	
5%NaCl+1%Na ₂ CO ₃	7.21	7.21	7.22	7.15	7.13
5%NaCl+1%Na ₂ CO ₃ +2%KOH	7.47-7.36	7.46		7.62	
5%NaCl+1%Na ₂ CO ₃ +3%KOH	7.76-7.48	7.65		7.79	7.66
5%NaCl+1%Na ₂ CO ₃ +5%KOH	7.81-7.83	7.97	8.04	7.97	
5%NaCl+1%Na ₂ CO ₃ +10%KOH	8.37	8.45		8.31	8.22
5%NaCl+1%K ₂ CO ₃ ^(c) +20%KOH	8.82	8.62	8.78	8.58	8.58

(a)それぞれの溶液に 1MPa, 100ml/min CO₂ で 24h 以上飽和

(b)0.5MPa, 100ml/min CO₂ で 24h 以上飽和

(c)1%Na₂CO₃ で沈殿を生じたため 1%K₂CO₃ を使用

N₂ 脱気溶液

5%NaCl+0.5%CH₃COONa 溶液に HCl, KOH で pH 調整

第3章 試験結果及び考察

3・1 拡散係数測定

2・3に記した方法により供試材の水素拡散係数の温度依存性として図7が得られた。この測定結果は Arrhenius の関係をよく満たしており、これにより拡散係数は表6に示す値となった。ただし、

D : 水素拡散係数	(cm^2 / sec)
A : 定数 (振動数項)	(cm^2 / sec)
R : 気体定数	($\text{cal} / \text{K} \cdot \text{mol}$)
Q : 活性化エネルギー	(cal / mol)
T : 温度	(K)

である。

以後の実験は、この値を用いて水素含有量を算出した。

3・2 浸漬電位及び水素含有量測定

炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムによる緩衝溶液を用いて KOH 量を変化させた時のそれぞれの pH における水素含有量、並びにそれと同時に試料表面の浸漬電位の測定を行った。

水素含有量の経時変化を図8に示す。初期過程において浸漬直後試料表面上で腐食反応は進行し、このとき還元反応としてカソード反応（ここでは水素発生反応）と酸化反応としてアノード反応（ここでは Fe の溶解反応）が起こる。このうち水素発生反応において、試料表面に吸着した水素原子は水素分子となるものと、水素原子のまま試料中に

侵入し拡散するものがある。そして拡散してきた水素原子が水素引き抜き面で透過電流値として現れるので、浸漬直後ほぼ 10 分から 20 分で水素含有量は増加し始める。その後反応が進むに従い水素含有量は増加し続け、このときアノード反応として溶解した Fe は腐食生成皮膜を形成する。図 8 で pH=8 以上において水素含有量のピークが見られるが、これは腐食生成皮膜が腐食反応を抑える保護性皮膜のためであると思われる。その後ほぼ 10 時間後には全ての pH において水素含有量はほぼ一定となる。ここで、試料表面上でのカソード、アノード反応、また腐食生成皮膜の生成、溶解反応は全て定常状態になるとと思われる。

また、試験結果から得られた浸漬 24 時間後の水素含有量の値を炭酸ガス飽和溶液中、窒素ガス脱気溶液中で pH に対して表したのが図 9 である。酸性から中性環境についてはこれまでの実験結果を引用した⁽³⁾。中性からアルカリ性にかけて窒素ガス脱気環境では水素吸蔵はほとんど見られなかったのに対し、炭酸ガスが存在すると明瞭に水素吸蔵が認められる。窒素ガス脱気環境ではカソード反応はプロトン、もしくは水の還元反応であり、pH の上昇に伴い当然溶液中のプロトン量は減少するので水素含有量は減少し、中性からアルカリ環境にかけて水素吸蔵はほとんど見られなくなる。しかし炭酸ガス環境下では水素吸蔵が見られるため、カソード反応としてプロトンもしくは水の還元反応以外での水素発生反応が考えられる。また、pH=7.5 付近において水素含有量は極小値を示し、これ以降 pH の上昇とともに水素含有量は再び上昇する。これについては以後の考察で述べる。

水素含有量測定と同時に行った試料表面の浸漬電位の経時変化を図 10 に示す。24 時間で浸漬電位は初期段階において多少の上昇は見られるがほぼ一定である。しかし、pH=8 以上では初期段階において他の条件よりも浸漬電位が大きく上昇するのが見られる。こ

れは試料表面で何らかの変化を伴っていると推測される。また、pH の上昇に従い浸漬電位は卑の方向に移行する。

3・3 分極測定

図 9 の pH と水素含有量の関係より、pH 7.2 付近 (KOH 0%)、pH 8 付近 (KOH 5%)、pH 8.7 付近 (KOH 20%) の 3 点について窒素ガス脱気中、炭酸ガスを 1MPa で飽和した溶液中、また分圧の効果を見るために炭酸ガスを 0.5MPa で飽和した溶液中で分極測定を行った結果をそれぞれ図 11、図 12、図 13 に示す。

図 11 において浸漬電位に近い領域ではアノード反応については炭酸ガスによる変化は見られないが、カソード反応においては炭酸ガスが存在すると促進されることが分かる。このカソード反応の挙動の変化が水素吸蔵に結びつき、水素含有量を増加させる原因となっている。またこれによりカソード、アノード分極曲線の交点から予想される腐食電流密度も増大している。アノード分極においては過電圧が大きくなると電流密度のピークが見られ、不動態のような傾向になるがやがて電流密度は再び上昇する。これはアノード分極において Fe は溶解とともに腐食生成皮膜となり成長する。これが腐食保護性の皮膜であるために電流密度は減少し、不動態化のような傾向になるが、この皮膜が破壊されるか溶解することによって下地である試料から再び Fe の溶解が起こり、電流密度は上昇したものだと考えられる。また炭酸ガス分圧変化については、カソード反応ではあまり変化は見られなかったがアノード反応における電流密度のピークは 0.5MPa の炭酸ガスで飽和させた溶液の方が大きくなり、炭酸ガスの量により腐食生成皮膜の量は依存される。

図 12 においては図 11 と同様に炭酸ガスが存在するとカソード反応を促進しているが、

アノード反応においては電流密度はピーク後減少していきやがてアノード分極測定において電流密度は負の値となるので図 12 において負の電流密度については省略した。この付近の pH ではアノード分極曲線より溶解した Fe によって生成される保護性の腐食生成皮膜は安定であり、このためにアノード反応は抑制される。そしてカソード、アノード分極曲線の交点から予想される腐食電流密度は図 11 における腐食電流密度よりも小さくなっていることが分かる。

図 13 においても他の条件と同様カソード反応は促進していることが分かるが、アノード反応においては分極の初期段階で反応が促進されている。この条件でも Fe の溶解により腐食生成皮膜は生成されるが、腐食保護性の皮膜自身の反応によりアノード反応における電流密度は大きくなっていると考えられる。これはアノードピーク後の電流値も pH=8 付近の電流密度に対して大きくなっていること、また分圧変化に対して炭酸ガスが 0.5MPa のときより 1MPa の方がアノード反応が加速されていることから説明できる。また、このことによりカソード、アノード分極曲線の交点から予想される腐食電流密度は図 12 よりも大きくなっていることが分かる。

カソード、アノード分極曲線に対し pH 別にまとめたものが図 14、図 15 である。図 14 のカソード分極曲線より pH=7.21 以外の pH で -800mV から -1000mV の範囲で限界電流値が見られ、特に pH8 以上ではより明瞭に限界電流が確認できた。この限界電流値は pH の上昇とともに増加するため、プロトン以外の化学種からの還元反応が予想される。図 15 にアノード分極曲線の結果を示す。pH=7.24 においては -300mV 以上の電流密度は示されていないが図 11 と同様であり、この電位以上では電流密度は上昇し続ける。pH=7.46 以降では全ての条件において電流密度のピークが見られ、この時すでに試料表面には腐食生成皮膜は形成していることが確認された。この図からもこの皮膜は腐食保護性であるこ

とが分かる。

3・4 X線回折、SEMによる表面解析

浸漬電位、水素含有量測定を行った結果、腐食生成皮膜の存在が確認できた。この腐食生成物を確認するためにX線回折による同定を行いSEM観察により表面の形態を調べた。X線回折の結果を図16(pH=7.13)、図17(pH=7.66)、図18(pH=8.22)、図19(pH=8.58)に示す。いずれの結果からも FeCO_3 の存在が確認できた。また、それぞれのpHにおける試料表面、試料の断面でのSEM観察による結果を図20, 21、図22, 23、図24, 25、図26, 27に示す。析出している結晶が FeCO_3 である。pH=7.13において FeCO_3 は析出しているものの、他の条件に比べその数は少なくX線回折においても FeCO_3 のピークは低く、下地のFeのピークが現れている。この条件では FeCO_3 は生成されにくい、生成されてもそれ自体溶解されると考えられる。pH=7.66においてはpH=7.13に比べ FeCO_3 の量は多くなりX線回折においても FeCO_3 のピークが大きく見られる。また試料断面のSEM観察より FeCO_3 は下地の試料に密着していることが分かった。pH=7.66では FeCO_3 は生成されるとその生成量が多いかそれ自体溶解されにくく、試料に密着しているので腐食されにくい状態になっている。これは水素含有量が極小値になっていることと結びつく。pH=8.22、pH=8.58においてもX線回折の結果から FeCO_3 のピークははっきりと見られ、表面のSEM写真より FeCO_3 は緻密に試料を覆っていることが分かる。断面のSEM写真よりpH=8.22においてはpH=7.66の時と同様に析出した FeCO_3 は試料に密着しているが下地のFeが腐食しているのが見られ、pH=8.58においては FeCO_3 皮膜と腐食した下地の試料の間で隙間が見られる。つまり、pH=7.66以上では腐食保護性の FeCO_3 皮膜の下からFeの溶解が始まっているので水素含有量は再び上昇するものと思われる。

また X 線回折において僅かではあるが Fe_3C の存在が認められた。おそらく試料の溶解過程において溶解せずにそのまま残ったものであると思われる。 Fe_3C については腐食保護性以上に腐食を加速するなどの議論があるが、ここでは炭素鋼の腐食についての影響は考慮しなかった。

表 6 供試材の水素拡散係数

$D = A \exp (-Q / RT)$		
A (cm ² /sec)	Q (cal)	313K での D (cm ² /sec)
5.02×10^{-2}	5.35×10^3	9.31×10^{-6}

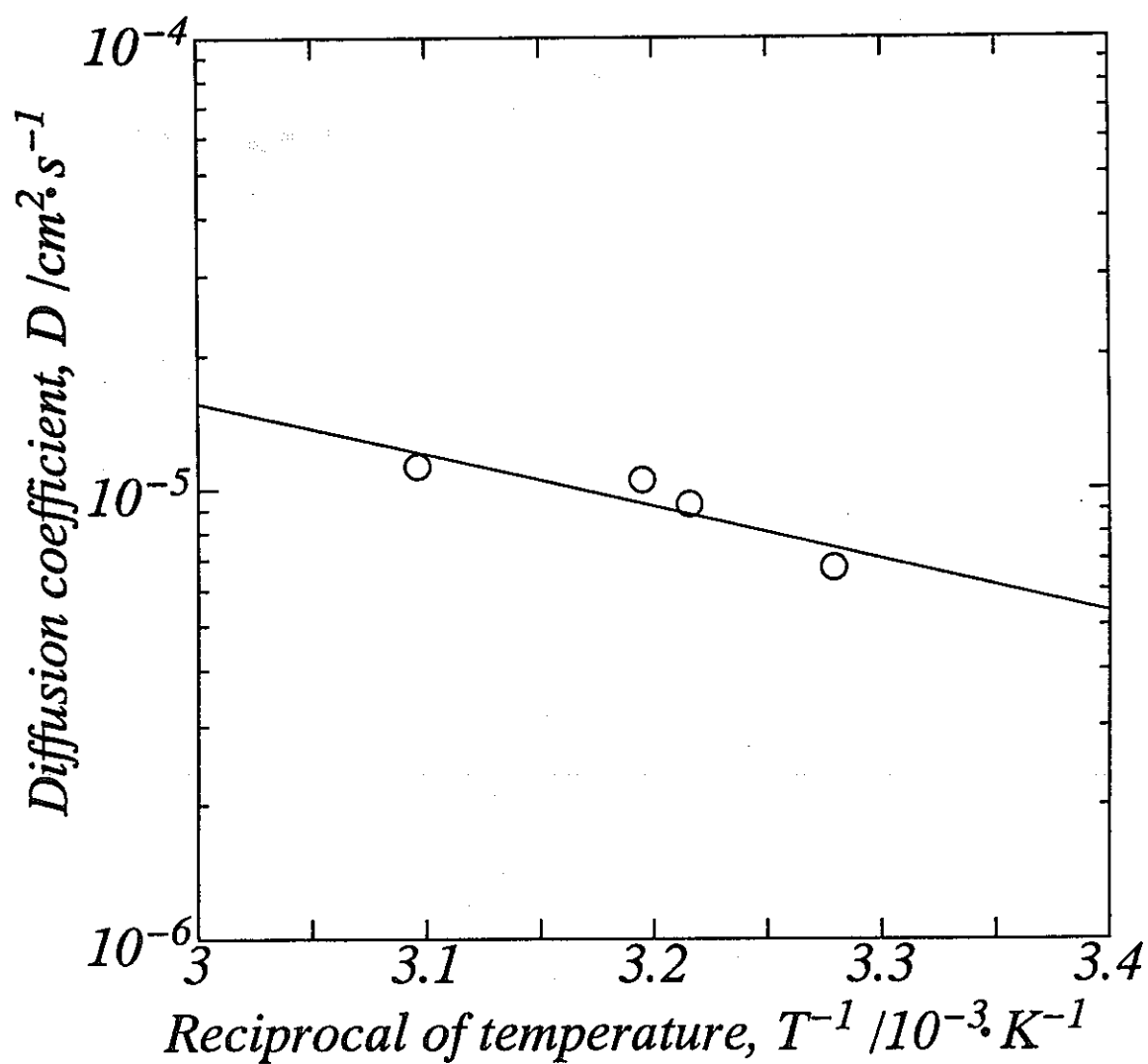


図 7 鋼中水素拡散係数の温度依存性

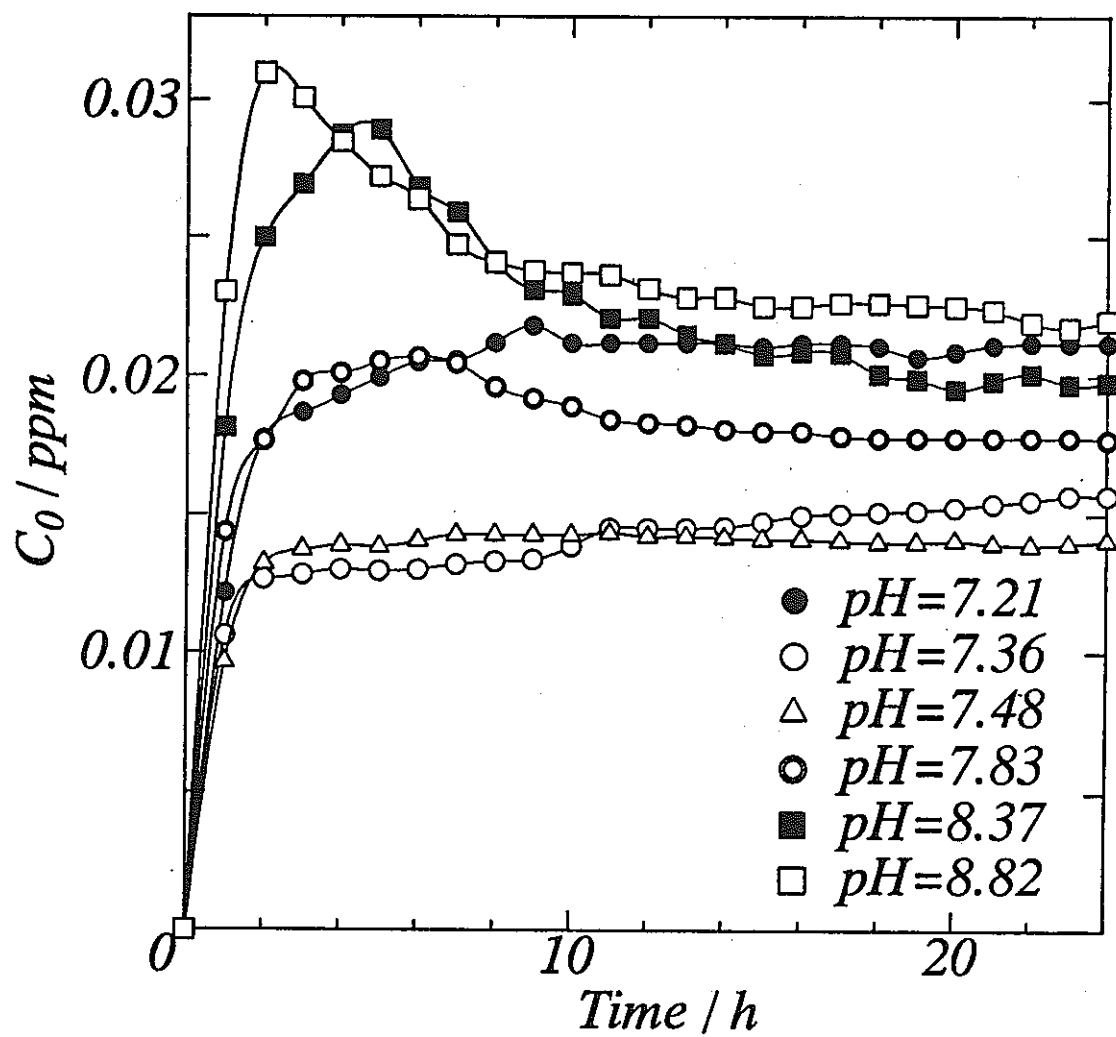


図 8 水素含有量の経時変化

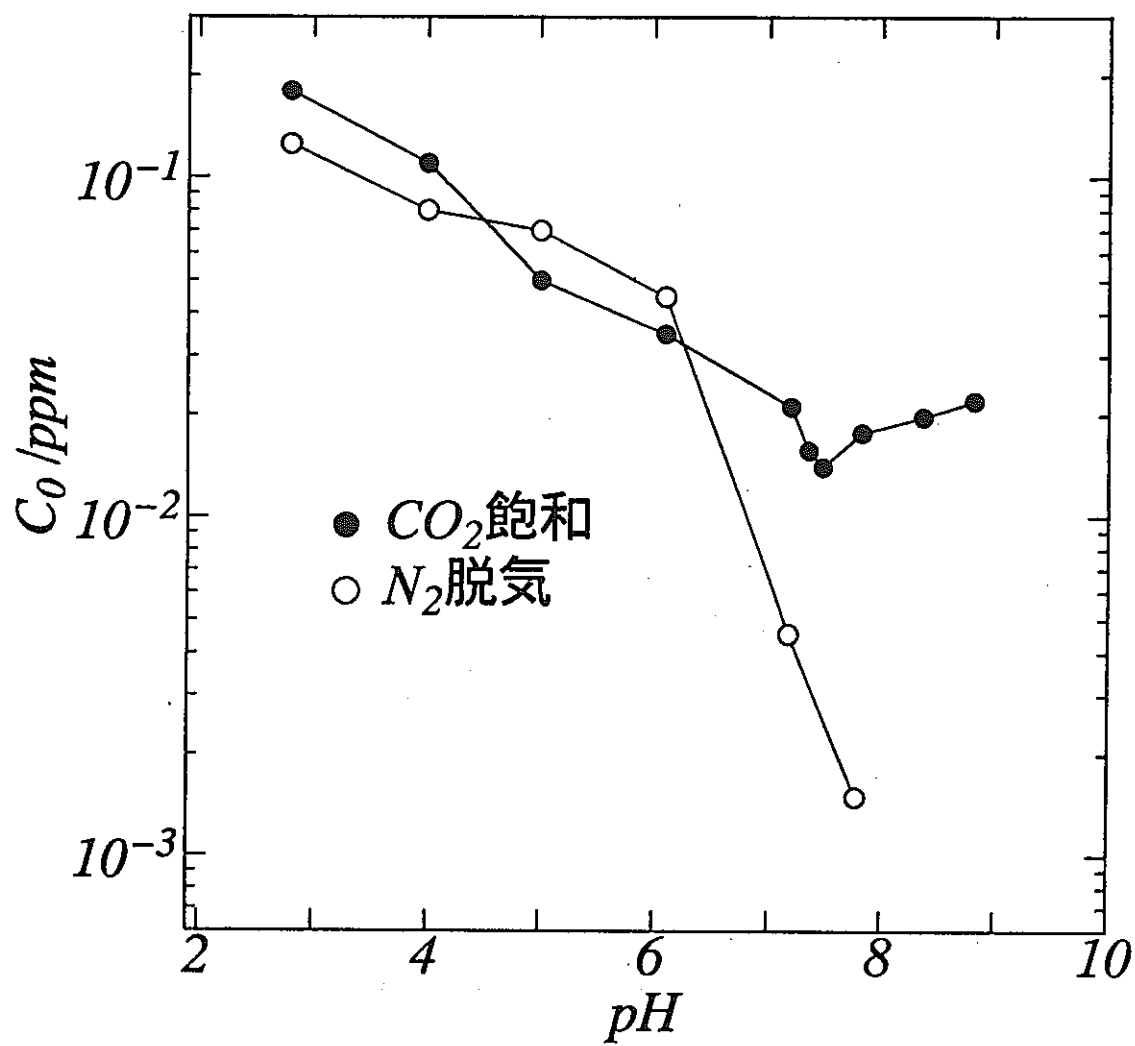


図 9 pH と水素含有量の関係

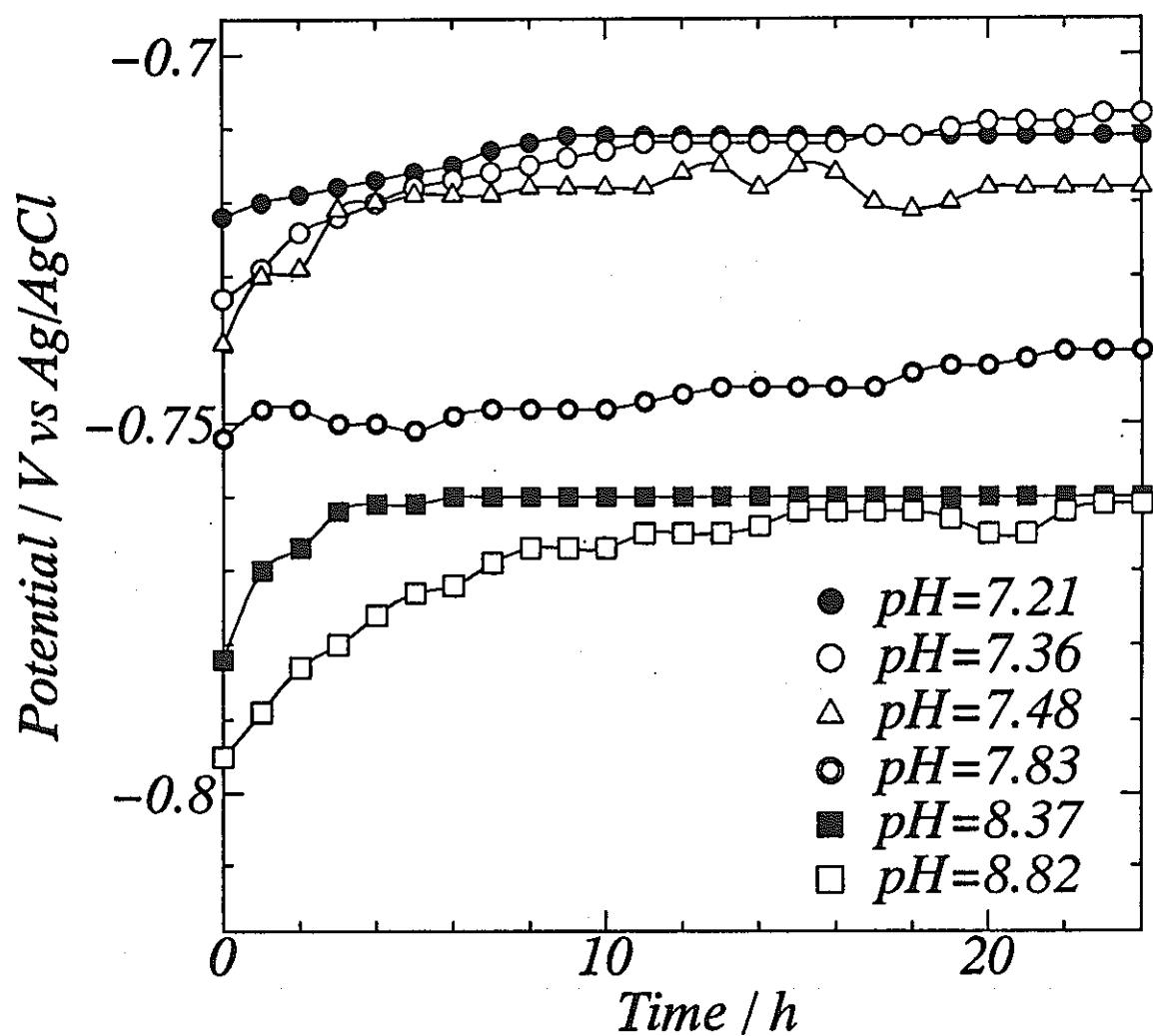


図 10 浸漬電位の経時変化

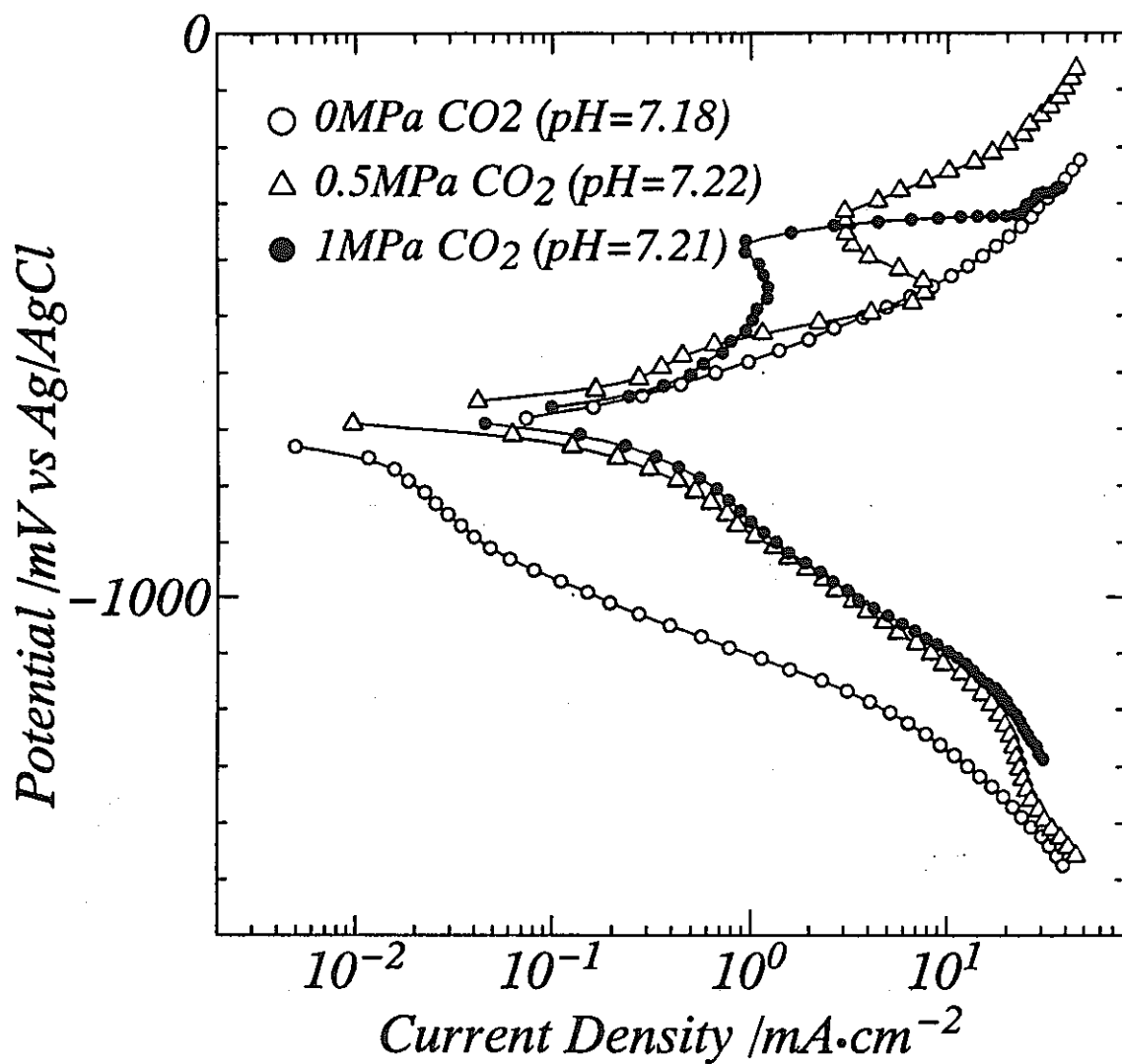


図 1 1 炭酸ガス分圧変化における分極曲線 313K

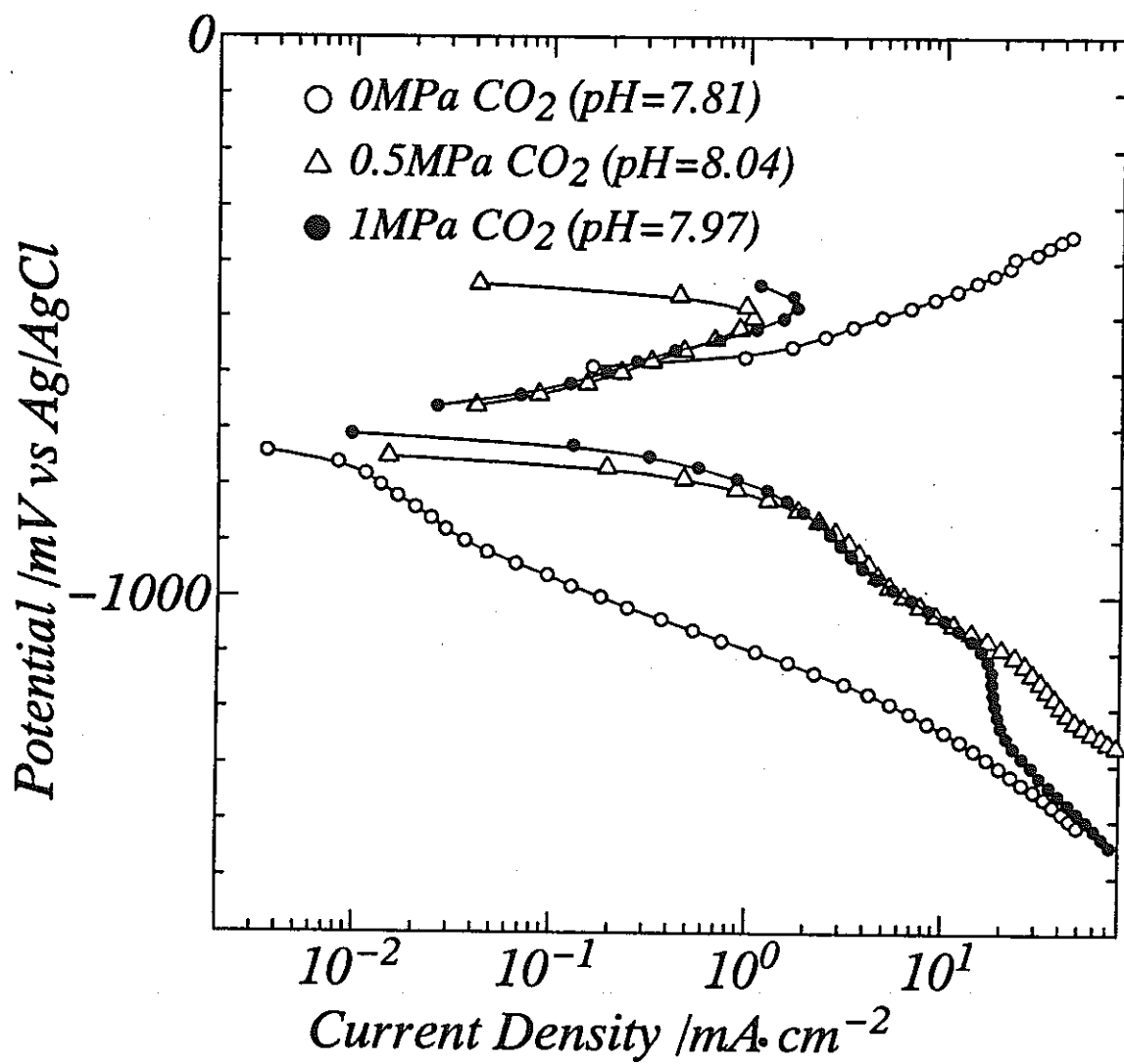


図 1 2 炭酸ガス分圧変化における分極曲線 313K

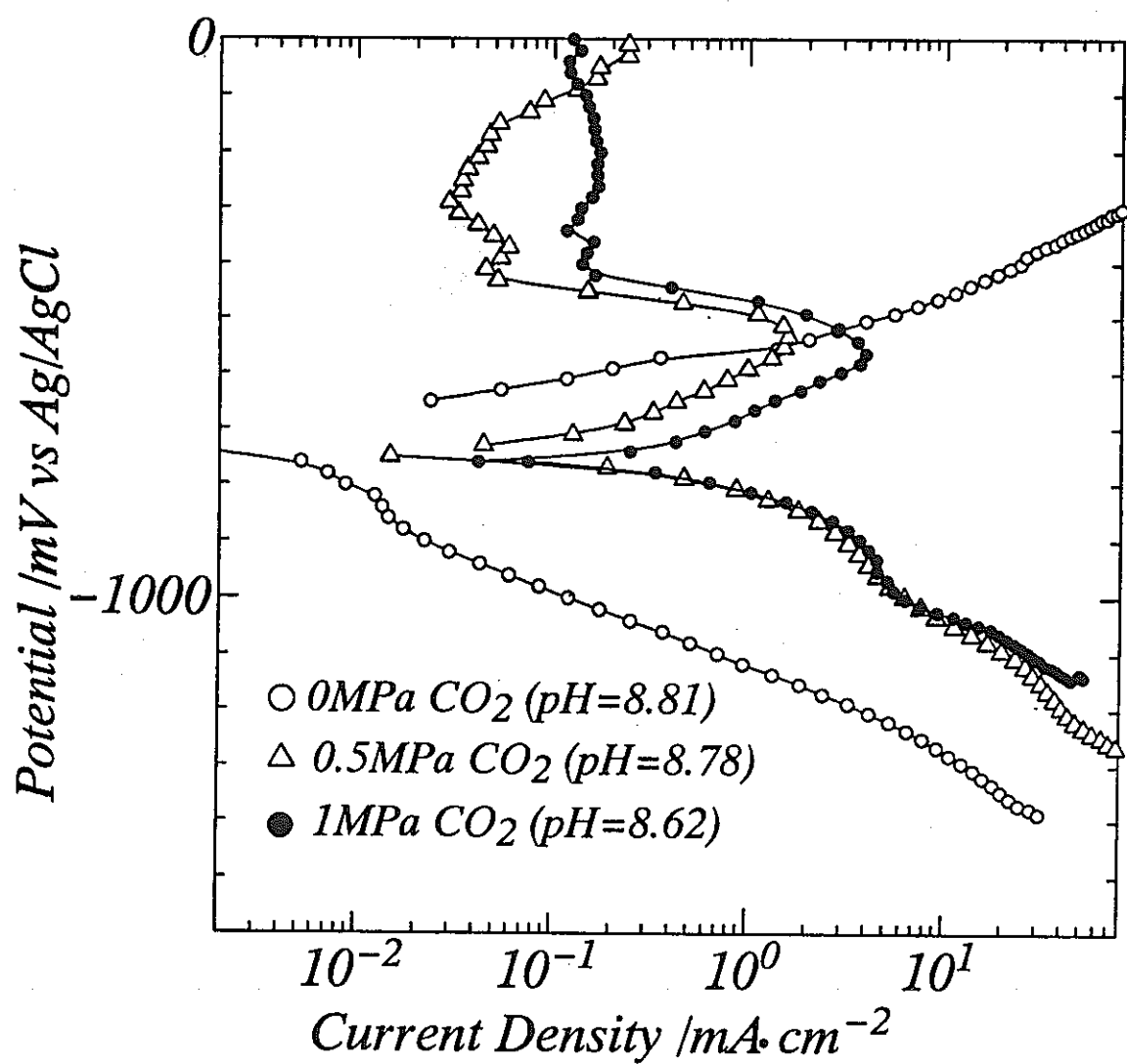


図 1 3 炭酸ガス分圧変化における分極曲線 313K

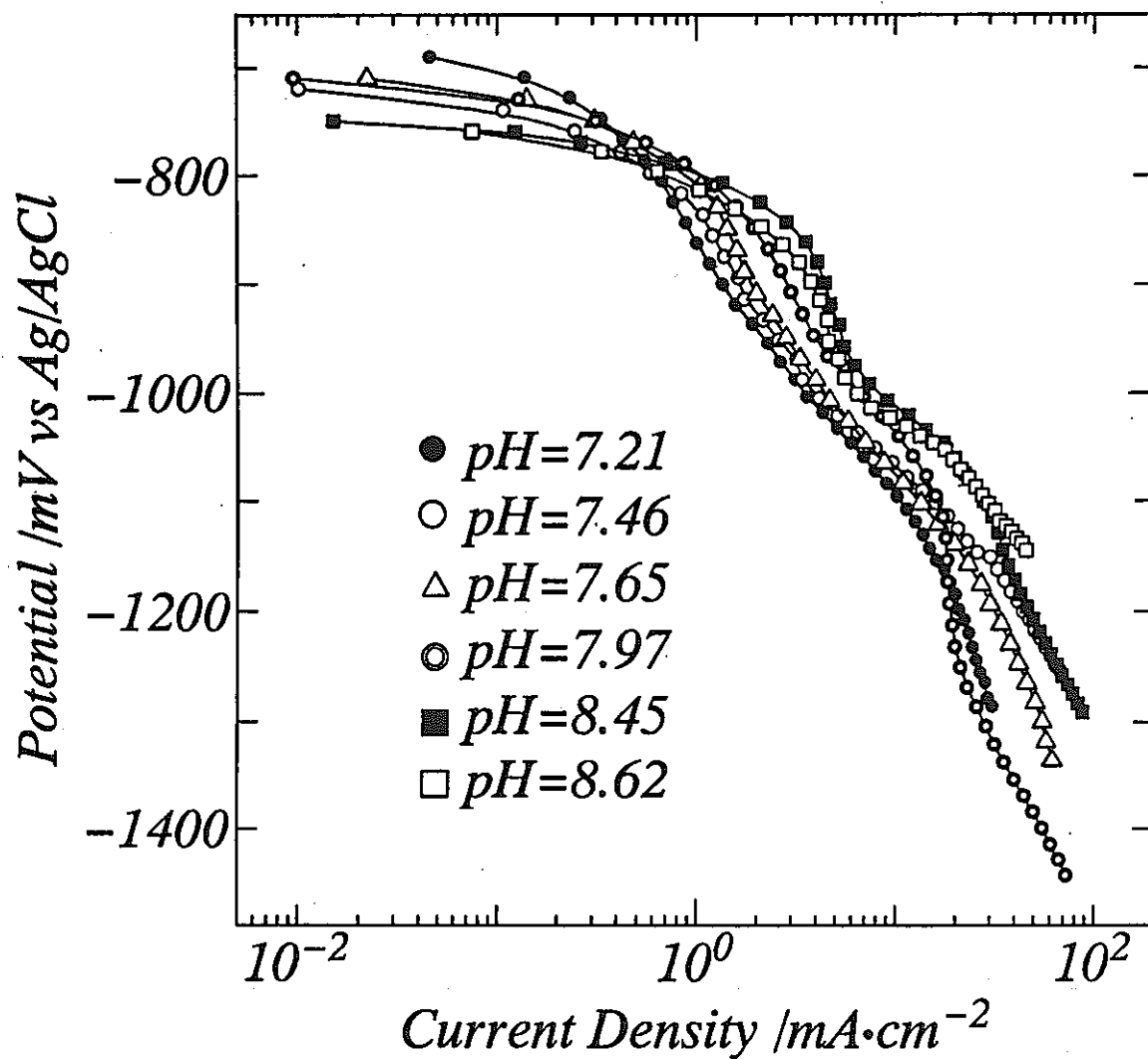
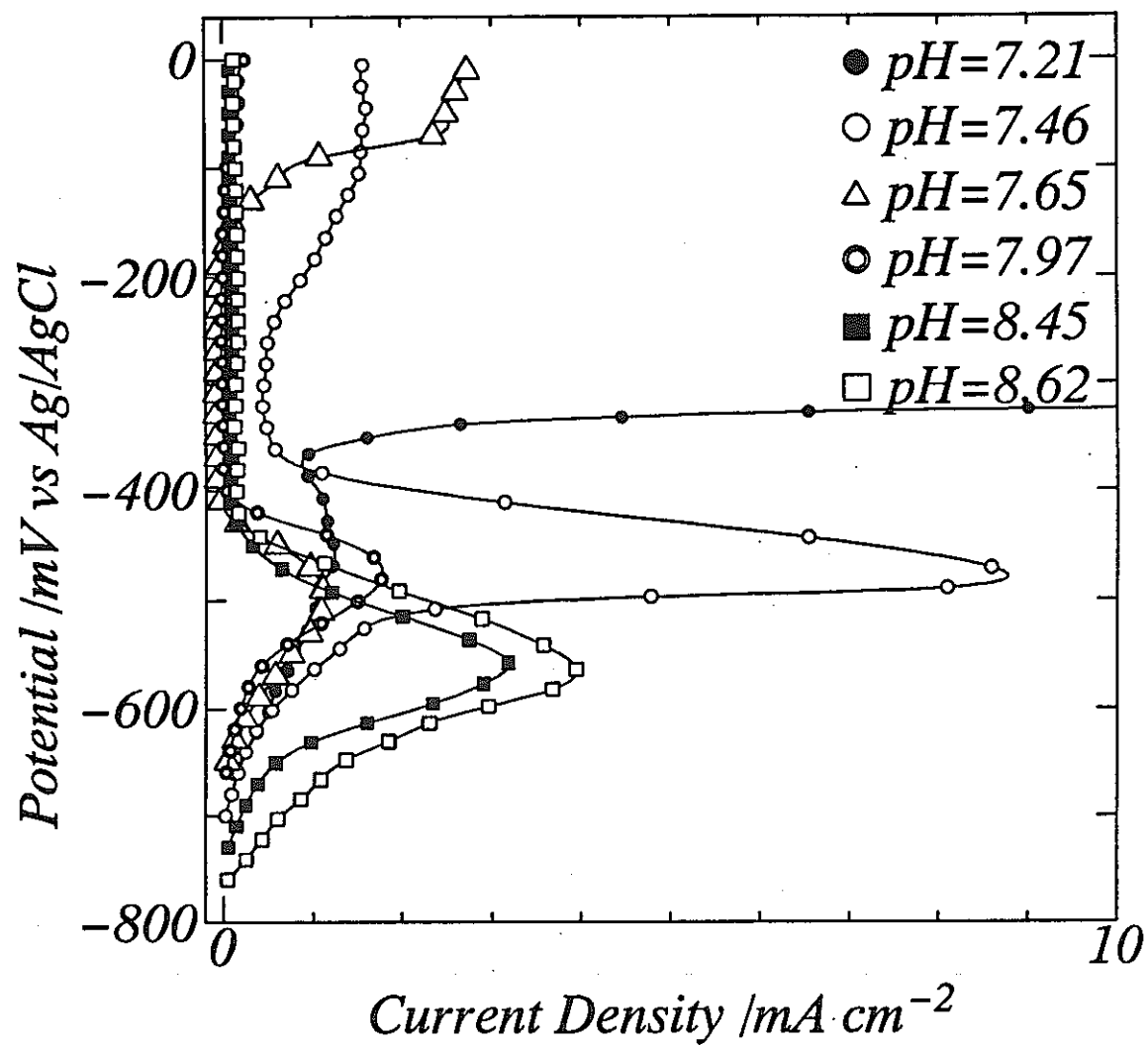


図 1 4 カソード分極曲線
313K CO₂:1MPa 100ml/min



Current Density /mA cm⁻²

図 1 5 アノード分極曲線

313K CO₂:1MPa 100ml/min

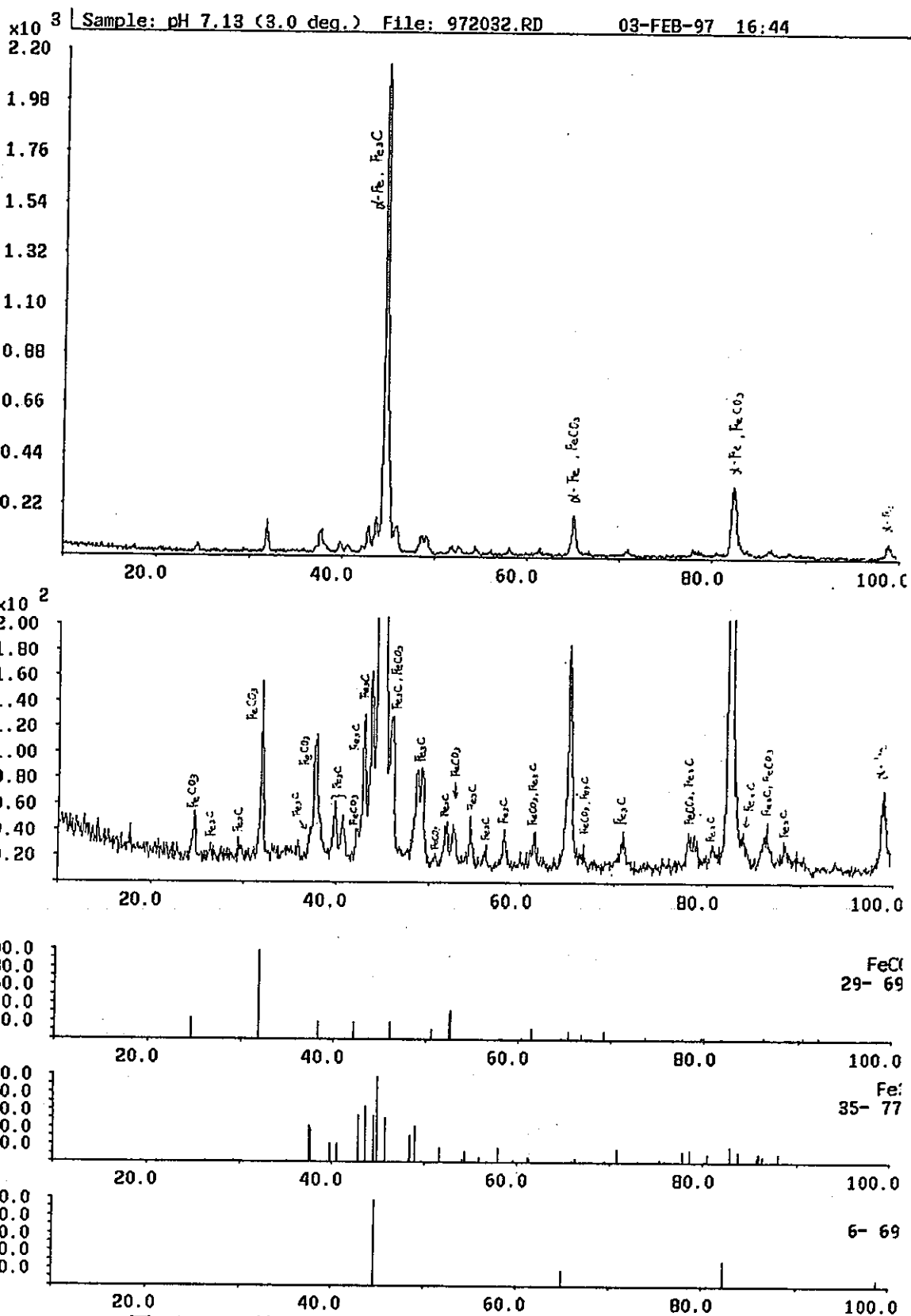


圖 16 X線回折図形 (浸漬 24 時間後, pH=7.13)

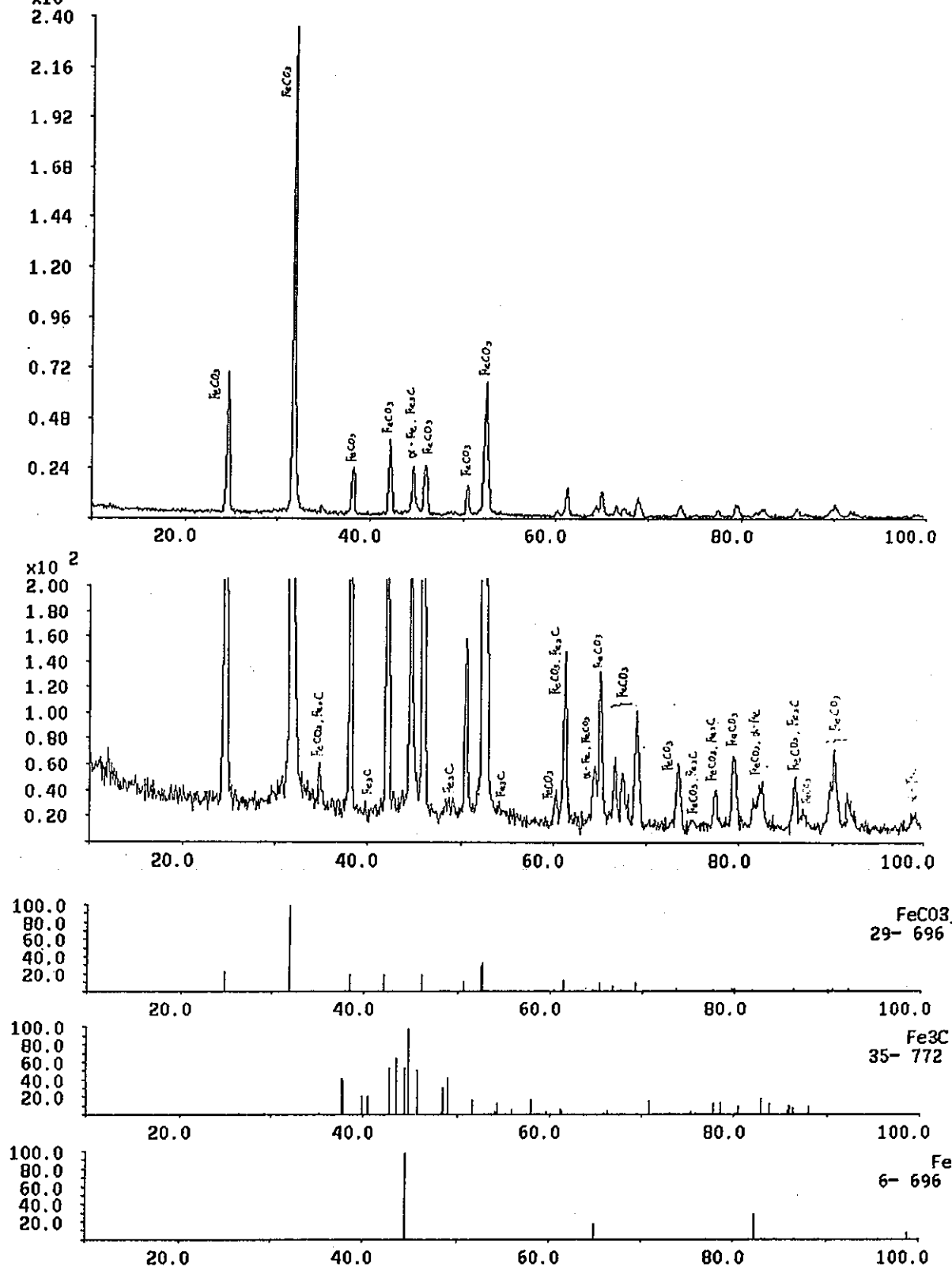


図 17 X線回折図形 (浸漬 24 時間後, pH=7.66)

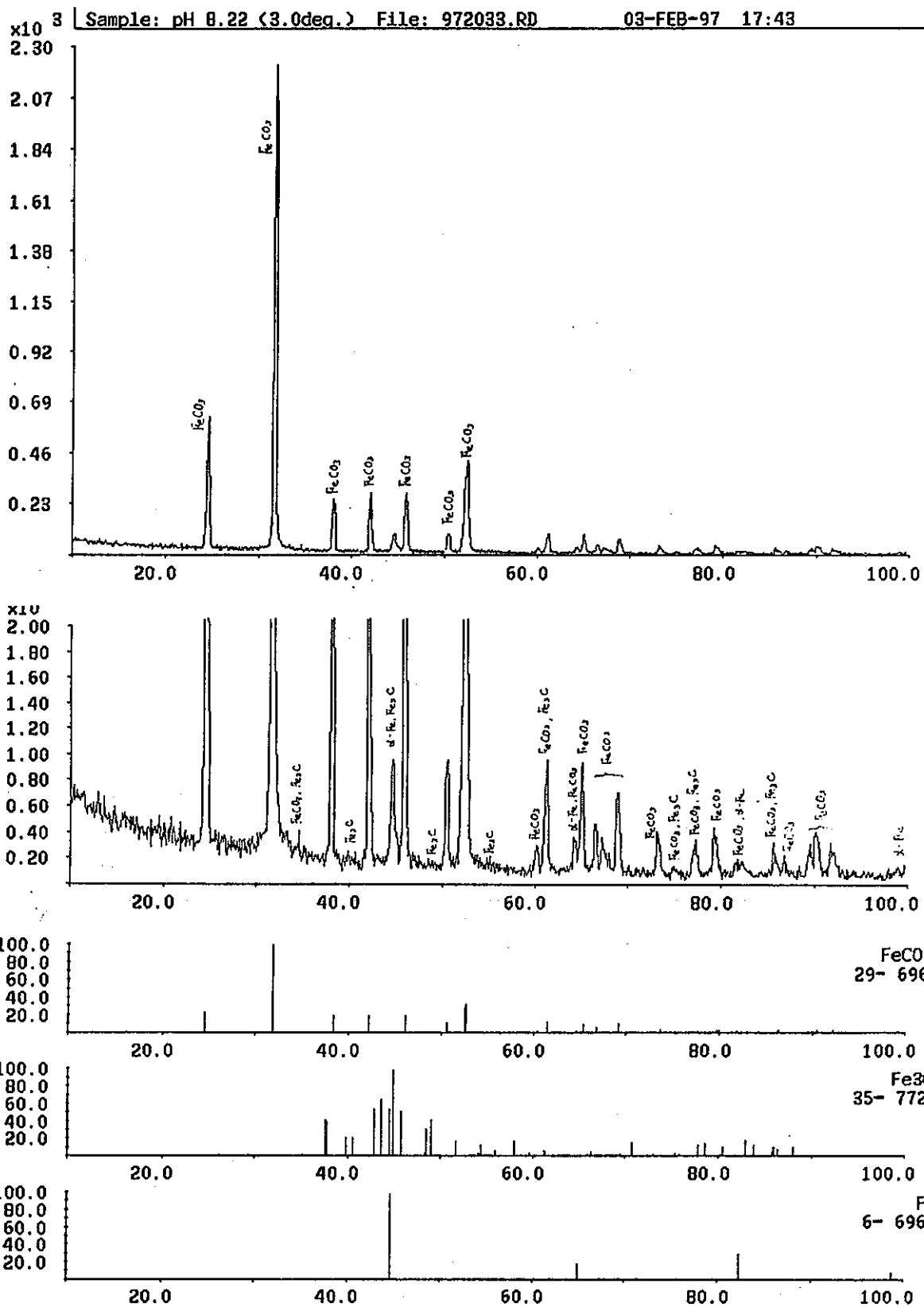


図 18 X線回折図形 (浸漬 24 時間後, pH=8.22)

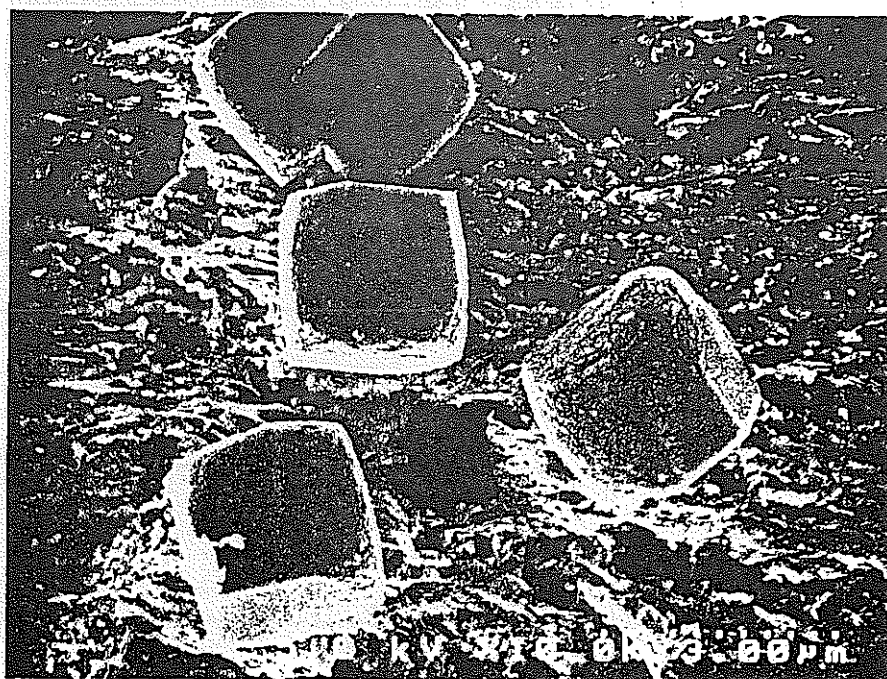
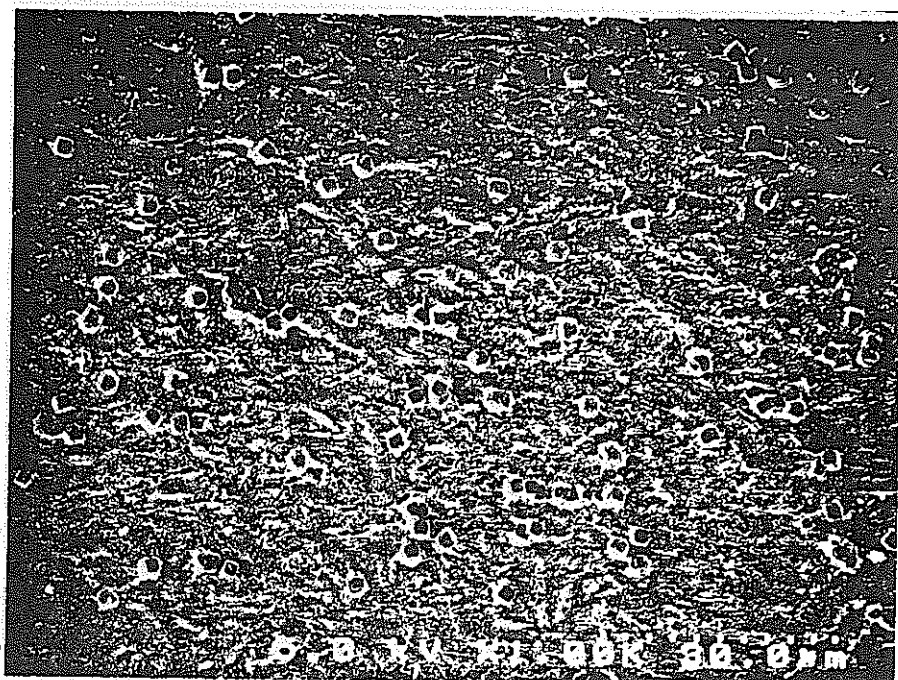


図 20 SEM 観察（浸漬 24 時間後, pH=7.13, 試料表面）

×1000（上）, ×10000（下）

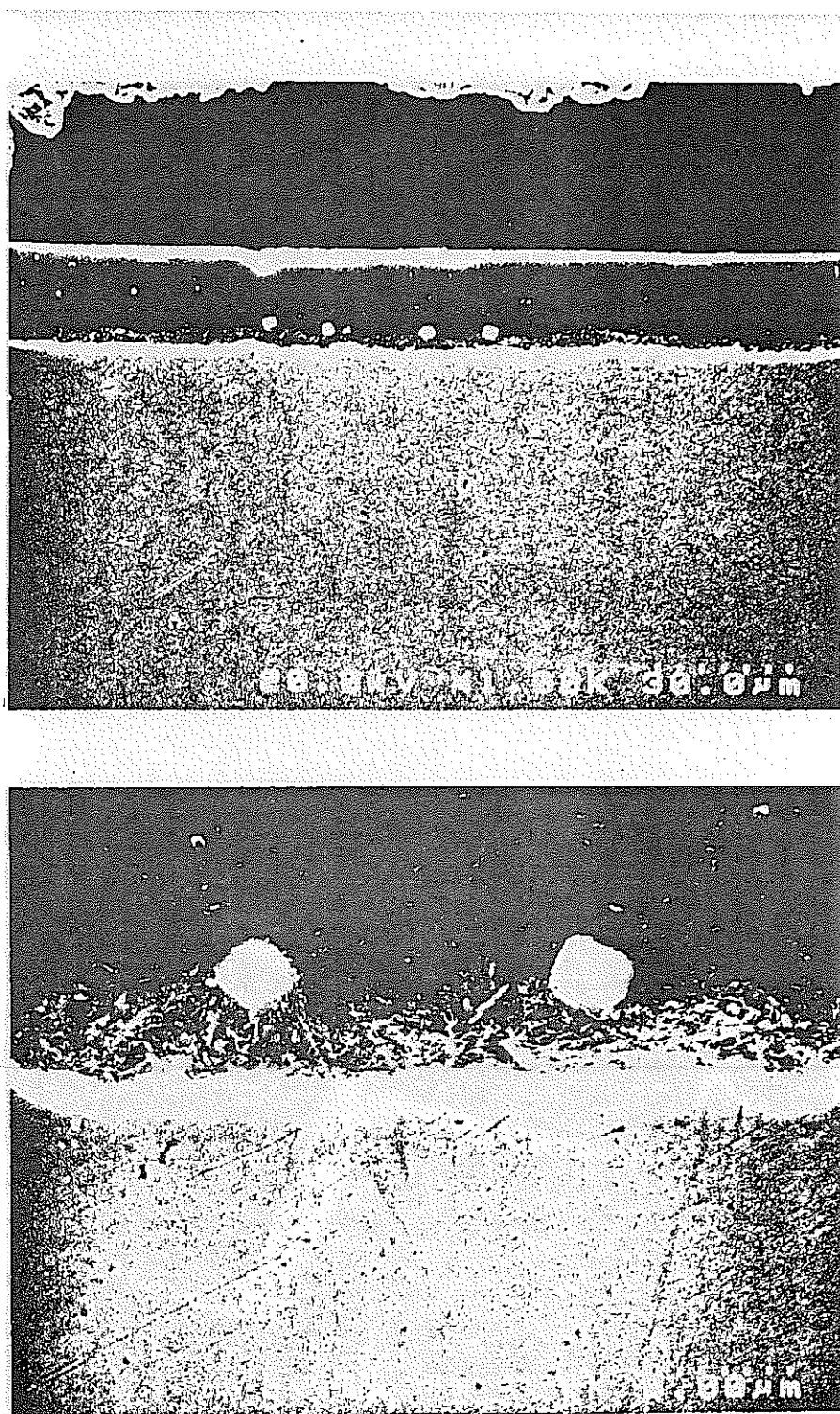


図 2 1 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=7.13, 試料断面)

×1000 (上) , ×5000 (下)

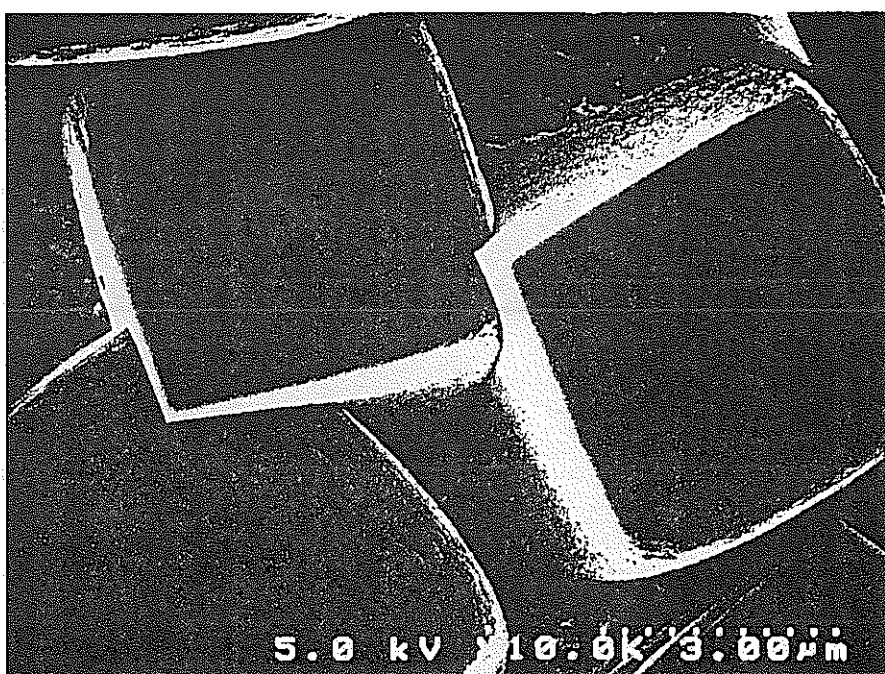
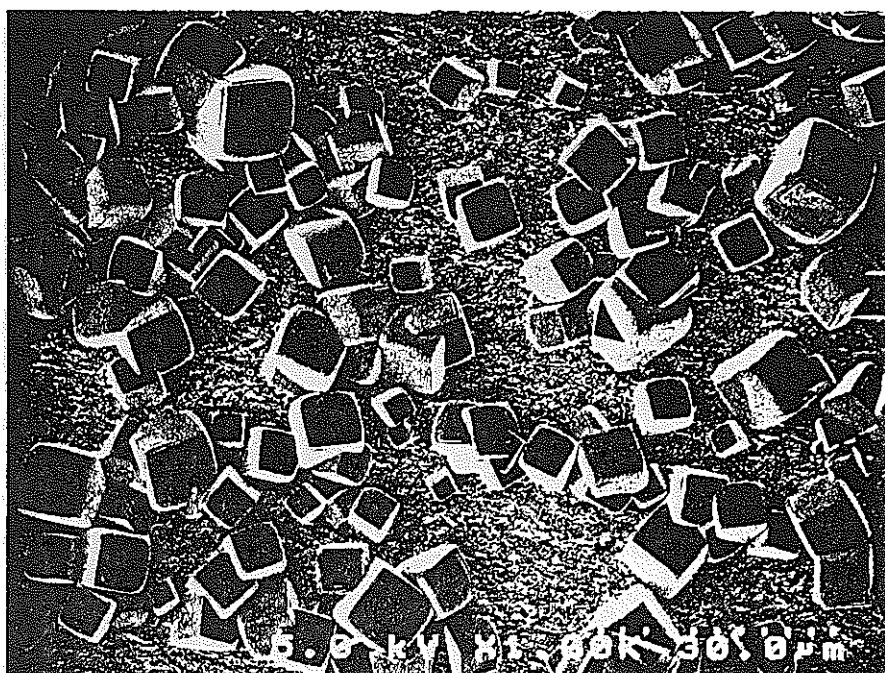


図 2 2 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=7.66, 試料表面)

×1000 (上), ×10000 (下)

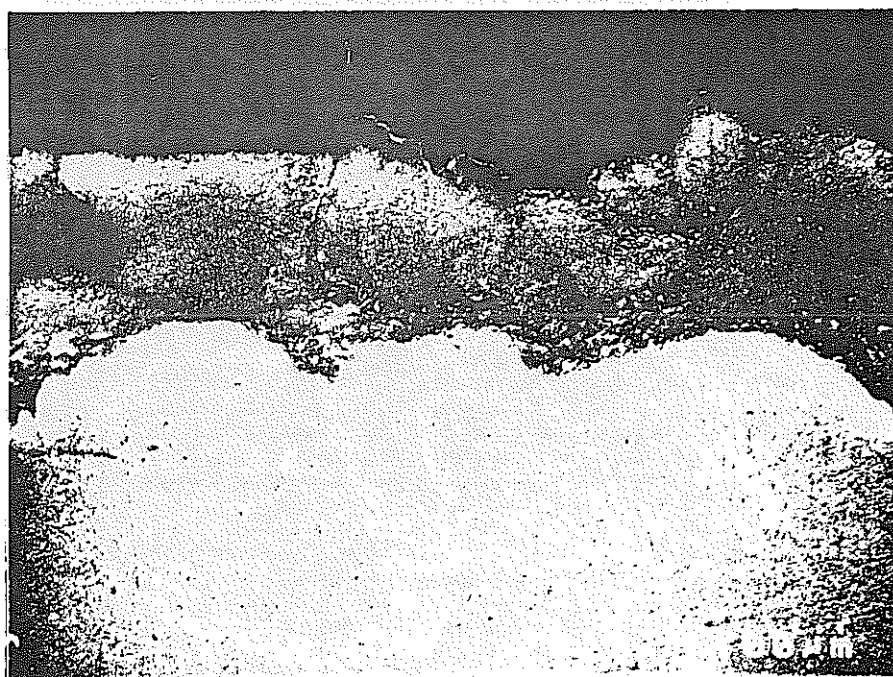
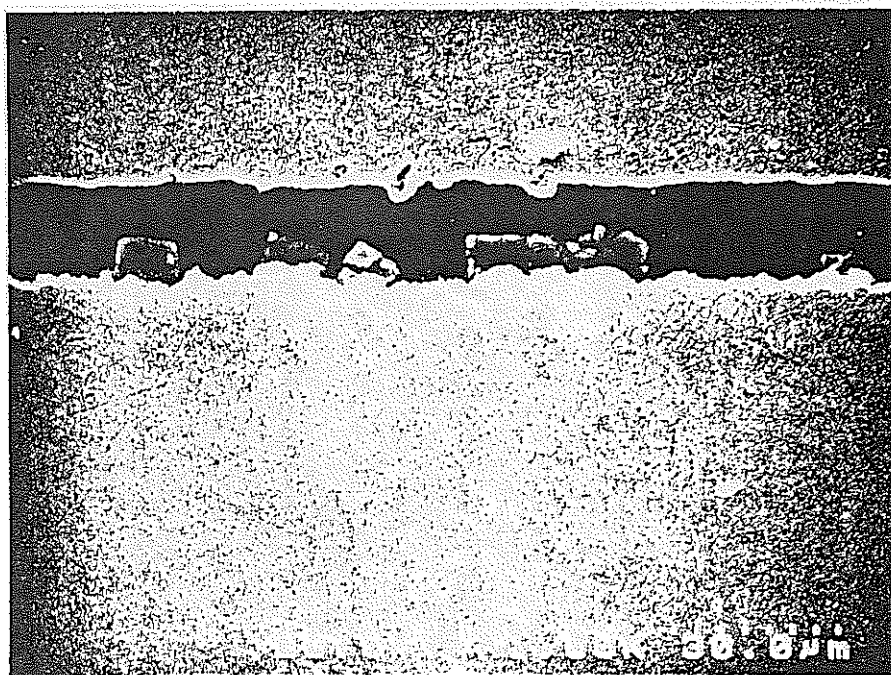


図 2 3 SEM 観察 （浸漬 24 時間後，pH=7.66，試料断面）

×1000（上），×5000（下）

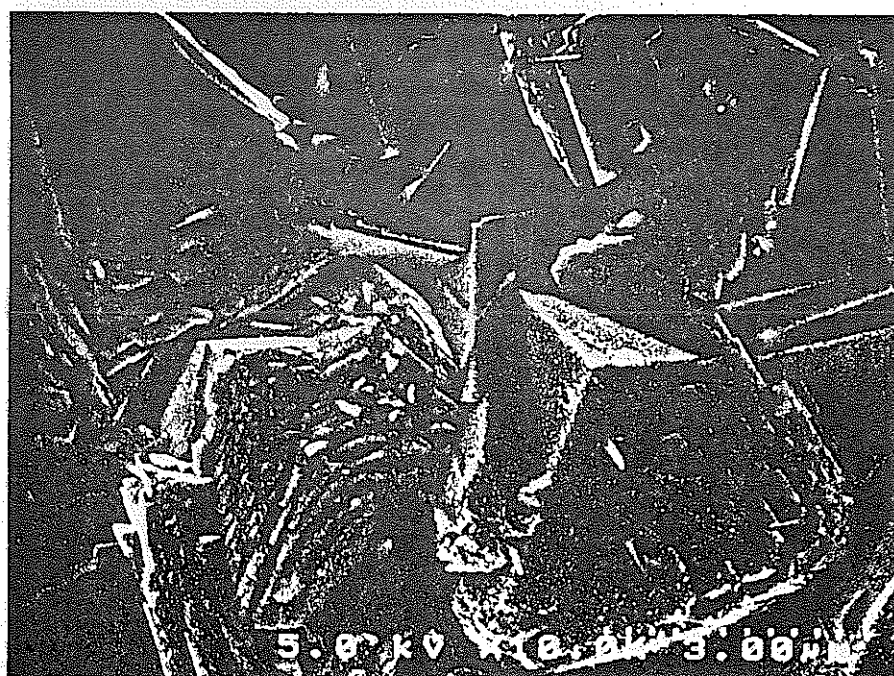
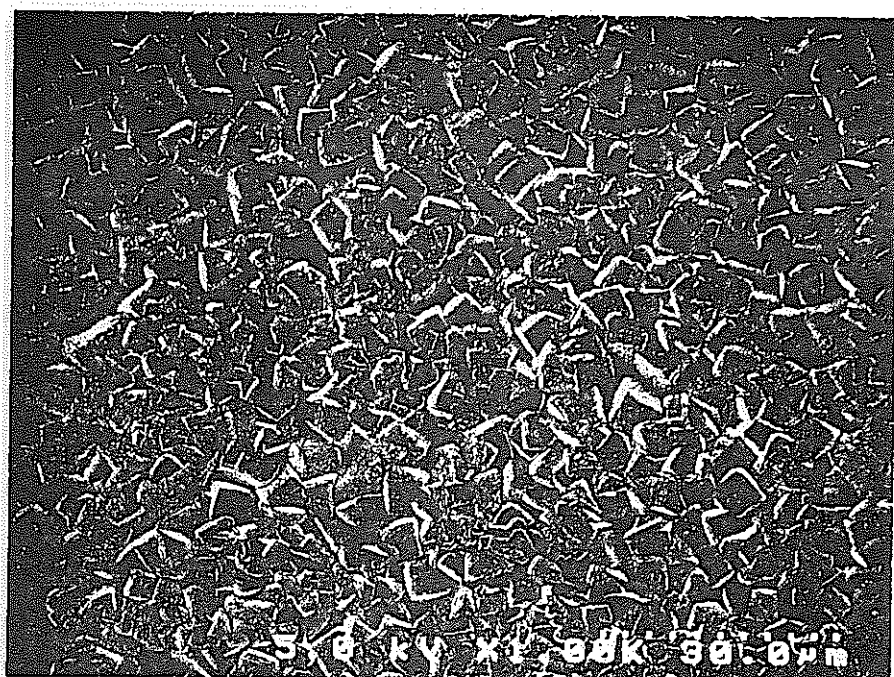


図 2 4 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=8.22, 試料表面)

×1000 (上), ×10000 (下)

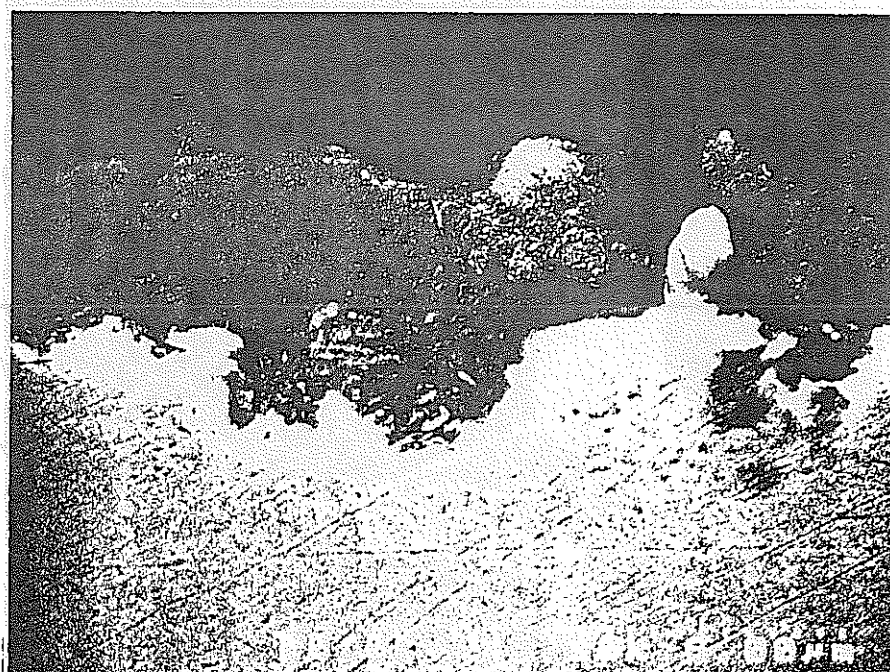
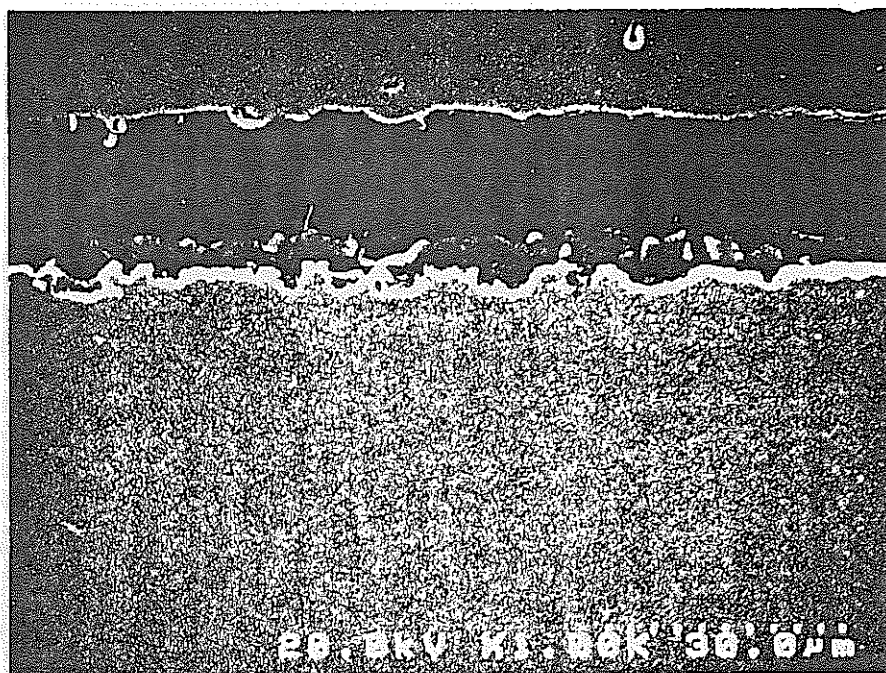


図 2 5 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=8.22, 試料断面)

×1000 (上), ×5000 (下)

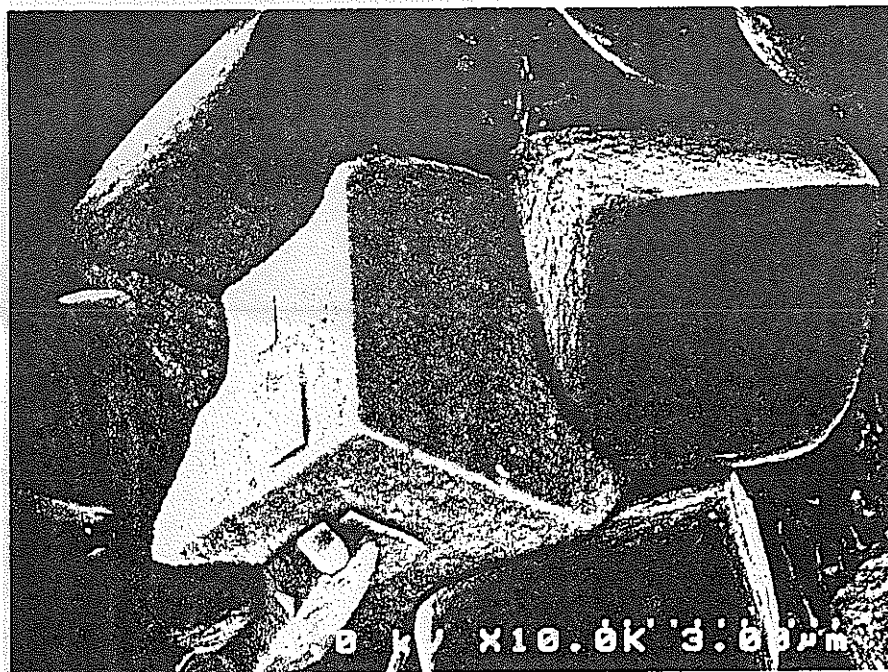
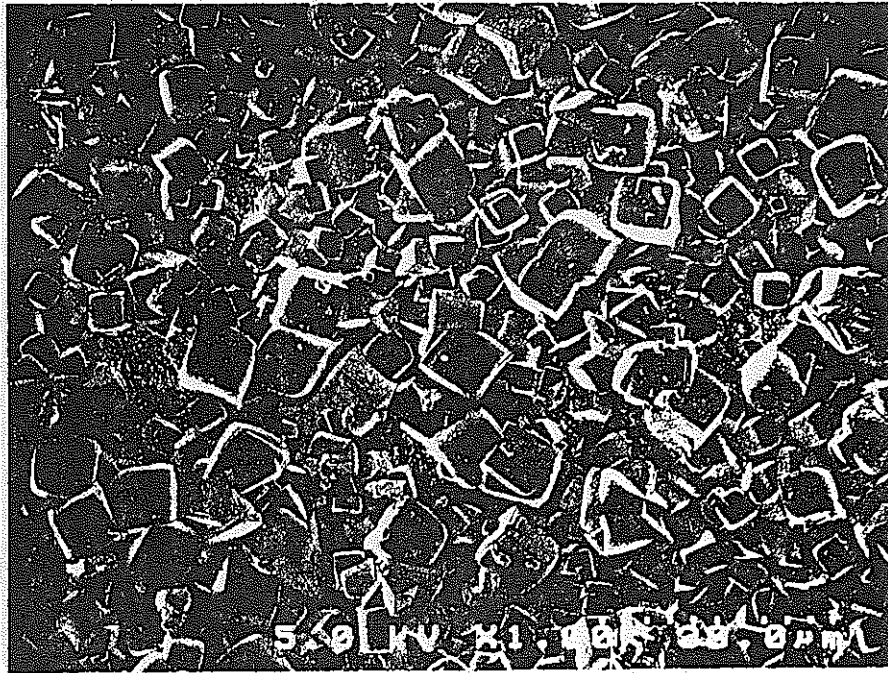


図 2 6 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=8.58, 試料表面)

×1000 (上), ×10000 (下)

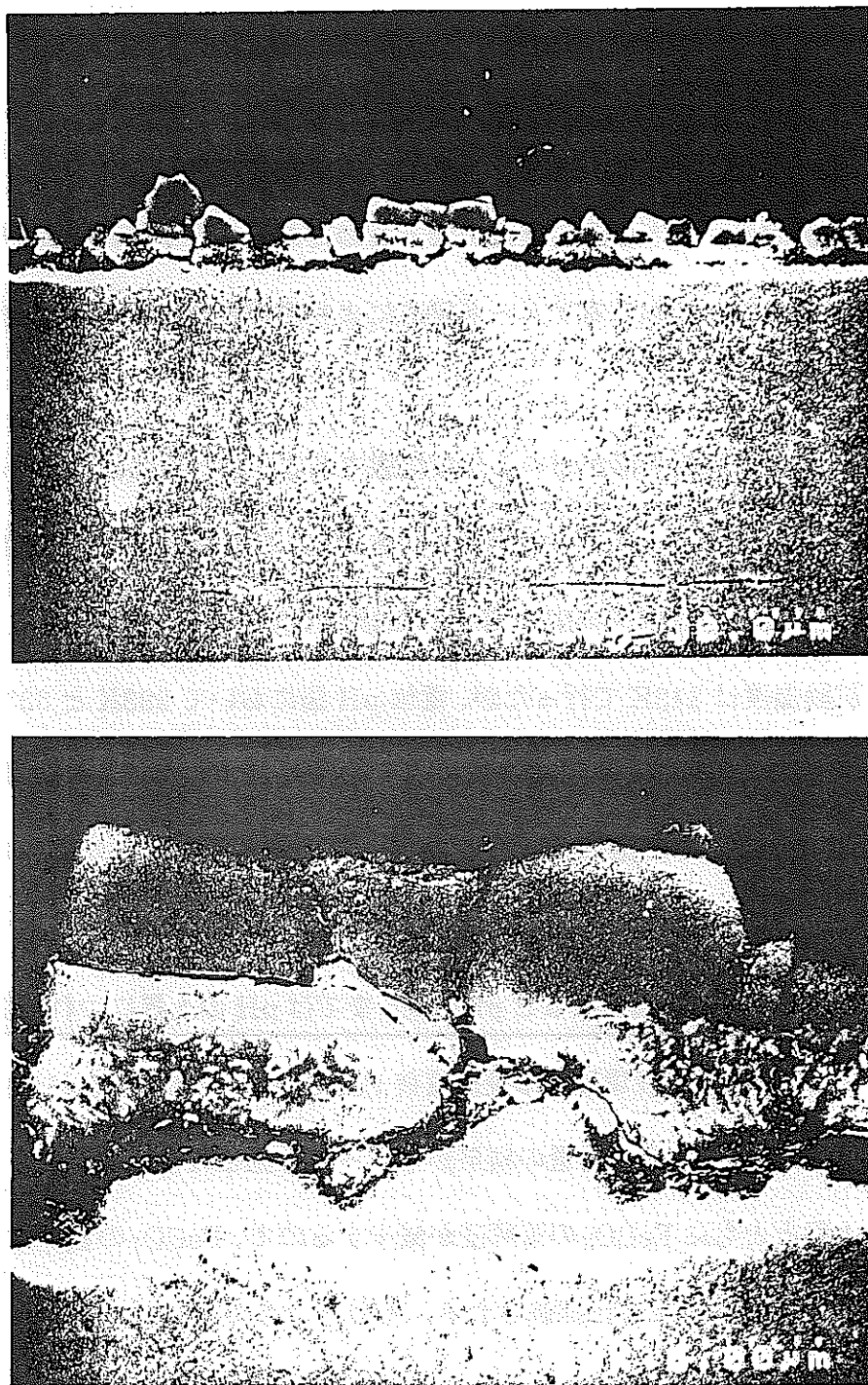


図 2 7 SEM 観察 (浸漬 24 時間後, pH=8.58, 試料断面)

×1000 (上) , ×5000 (下)

第4章 考察

4・1 腐食生成皮膜の検討

中性からアルカリ環境にかけて水素含有量測定、分極測定を行った結果、それに及ぼす炭酸ガスの影響がカソード反応の促進によるものであることが分かったが、ここではそのカソード反応に伴って起こるアノード反応により形成された腐食生成皮膜の検討を行った。

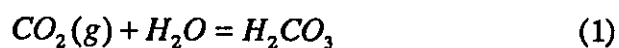
浸漬後 24 時間中で試料表面がどのような状態であるか調べるために電位-pH 図に図 10 の浸漬電位の結果をプロットした。図 28 に $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系における電位-pH 図を示す。これは植田⁽⁹⁾によって熱力学的に計算された結果であり、ここでは 298K での結果を示している。試験温度は 313K で行ったが、電位-pH 図において 298K と 333K とでの結果よりほとんど双方に差はないために 298K での結果を使用した。この結果より試験期間中試料表面は FeCO_3 の安定領域にあるので、アノード反応として溶解した Fe^{2+} は FeCO_3 となり試料表面に残り、これが腐食生成皮膜となる。また同様に植田による FeCO_3 の溶解度を図 29 に示す。これによると $\text{pH}=10.5$ までは pH の上昇につれて FeCO_3 の溶解度は減少する。これより中性環境では浸漬直後 FeCO_3 の生成は起こるが FeCO_3 自身溶解するので図 9 における水素含有量の結果からピークは見られないが、アルカリになるに従い pH の上昇とともに FeCO_3 の溶解度が減少するので、 FeCO_3 の量が増加するに従い試料表面は覆われ、腐食反応は抑制される。それによりカソード反応による水素含有量にはピークが見られ、その後減少していく。しかしながら、図 9 における 24 時間後の水素含有量の結果から、 pH が 7.5 付近より水素含有量は再び上昇する。これは FeCO_3 自身の溶解のみではなく、他の反応により FeCO_3 の溶解が起こり、この反応が pH の上

昇とともに進んでいると考えられる。

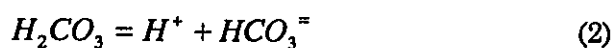
4・2 溶液中での炭酸ガスの影響

炭酸ガスが存在すると水素含有量は増加し、またこれは分極曲線より炭酸ガスがカソード反応を促進させるためであることが分かったが、ここでは溶存する炭酸ガスがどのような形で存在し、どのように影響を及ぼすのかを検討した。

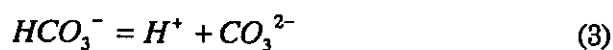
炭酸ガスが水溶液中に溶解すると炭酸となり、これは2段階にわたって電離する。この時の反応式、平衡定数を以下に示す。



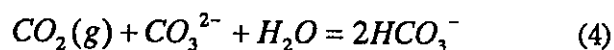
$$K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} = 10^{-1.99}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.35}$$



$$K_3 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.32}$$



$$K_4 = \frac{[HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}[CO_3^{2-}]} = 10^{2.20}$$

式(4)では電離した CO_3^{2-} と炭酸ガスと水と反応し再び HCO_3^- を生成する反応を考慮した。測定温度と同じ 313K での平衡定数に換算するのは複雑な計算を要し、室温との差はほとんどないとして 298K での値を用いた。この 4 つの式を用いて pH による CO_2 の溶解量、それぞれのイオンの存在の割合と濃度を図 30, 31, 32 に示す。図 30 より pH=6 付近より炭酸ガスの溶解量は急激に上昇し、図 32 より主にこの原因となっているのは HCO_3^- と CO_3^{2-} の濃度の増加によるものである。中性から pH=10 付近までのアルカリ環境においては図 31 より HCO_3^- の存在割合が大きく、強アルカリになるにつれて CO_3^{2-} の割合が大きくなっているが、図 32 より明らかなように pH が上昇すると CO_3^{2-} の濃度の増加に伴い HCO_3^- も増加している。なおこれらの図では陽イオンとの反応による沈殿を考慮していない。今回沈殿を作りにくい理由で選択した KOH においても KHCO_3 として沈殿⁽⁸⁾し (KHCO_3 溶解度: 36.24g/100g 水 25℃)、NaCl から電離した Na^+ によって NaHCO_3 の沈殿 (NaHCO_3 溶解度: 10.3g/100g 水 25℃) を作る場合もある。1MPa で炭酸ガスを飽和させたときには pH=9 以上にはならず本実験では KOH30%以上では沈殿が見られた。

ここで、 CO_3^{2-} のみの水素透過に及ぼす影響を調べるために CO_3^{2-} イオンのみを溶液中に含んだ溶液として 5%NaCl+20% K_2CO_3 溶液に 1MPa で窒素脱気した溶液を用いた。また図 31 より CO_3^{2-} の存在割合の高い pH として KOH により調整し、このときの pH は 12.86 であった。この溶液での浸漬電位測定、水素含有量測定の結果を図 33 に示す。この結果からほんのわずかな水素吸蔵は見られるが、上記の式(3)より HCO_3^- は $3 \times 10^{-3}\text{M}$ ほど存在するためにおそらく HCO_3^- の影響によるものであり、 CO_3^{2-} による水素吸蔵への影響はないものとする。よって炭酸ガスにより水素吸蔵量を増加させている化学種は HCO_3^- であり、試料表面での式(3)により水素は供給されると思われる。

4・3 炭酸ガス環境における腐食反応の機構とその検討

分極測定における図 14, 15 の結果からカソード限界電流密度、アノード分極測定で見られたピーク電流密度を pH と HCO_3^- 濃度の関数として表したのが図 34 である。

カソード限界電流密度については先程述べたようにカソード反応が HCO_3^- によるものと思われるので HCO_3^- 濃度の増加とともに限界電流も増加する。これを厳密に調べるため、試料を白金にして同様の測定を行った。分極測定の結果を図 35 に、カソード限界電流密度の pH、 HCO_3^- 濃度による変化を図 36 に示す。図 14, 35 において pH=7.2 付近（図 14 では pH=7.21、図 35 では pH=7.15）ではほとんど限界電流値は見られず、また pH=8.6 付近（図 14 では pH=8.62、図 35 では pH=8.58）では限界電流値は予想よりも小さな値となったが、図 36 において、その他の条件では pH、 HCO_3^- の濃度の増加とともに限界電流値の増加が見られた。この結果より中性からアルカリ性環境において HCO_3^- の還元反応がカソード反応を支配していると思われる。

アノード反応については図 34 に示すように FeCO_3 の生成により電流密度のピークが見られるが、pH=7.5 以上では熱力学的に計算された FeCO_3 の溶解度の結果とは反対にピーク電流密度は増加した。これは FeCO_3 の単なる溶解だけではなく炭酸ガスの溶存化学種との反応が考えられる。以上の結果と水素含有量測定の結果から炭酸ガス環境における腐食の反応を検討した。

(A) 酸性～中性環境 (pH<6)

炭酸ガスが存在せず窒素ガスによって脱気された溶液中においては、電位-pH 図より浸漬電位は水素発生電位（図 28 での下部の点線）より卑な電位にあるので還元反応は主にプロトンの還元反応であり、pH の上昇に伴い水の還元反応が関与してくる。



ここで H_{ad} は吸着水素原子である。これらの反応により吸着した水素原子は試料中に侵入し、透過していくために水素含有量として検出できる。しかし pH の上昇とともにプロトンの量は減少するので次第に水素含有量は減少し、ついには検出できなくなる。これは図 10 の結果に対応する。

炭酸ガスで飽和された溶液において、酸性から中性にかけて溶存する炭酸ガスは図 31 より H_2CO_3 の形で存在する。Waard⁽⁹⁾、Schmitt⁽¹⁰⁾ らはこの炭酸から直接水素原子が生じるカソード反応の存在により炭酸ガス腐食を考察している。



この場合溶液中のプロトンも多く存在し、水素含有量において窒素ガスによる脱気溶液中での結果とあまり差は見られなかったので式(A-1)と式(A-3)の両方がカソード反応であると考えられる。

またアノード反応に関しては電位-pH 図より Fe^{2+} の安定域にあるので Fe の溶解反応が起こる。



(B) 中性環境 ($6 < pH < 7.5$)

窒素ガス脱気溶液中では酸性環境と同様に式(A-1)、式(A-2)がカソード反応となる。

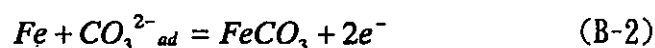
炭酸ガス飽和溶液中では図 31, 32 より HCO_3^- の割合が大きくなり、これが試料表面上に吸

着し、式(A-3)と同様に直接水素原子が生じる還元反応がカソード反応となる。



この反応により生じた水素原子が水素吸蔵に寄与する。また式(B-1)は図 34 において HCO_3^- 濃度の上昇とともに限界電流値が増加することからも説明できる。

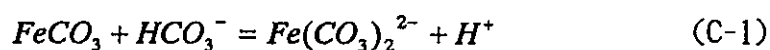
アノード反応は図 28 の電位-pH より FeCO_3 の安定領域にあるので炭酸鉄の生成反応である。



ここで $\text{CO}_3^{2-}{}_{ad}$ はカソード反応である式(B-1)により生じた $\text{CO}_3^{2-}{}_{ad}$ もしくは溶液中に存在する $\text{CO}_3^{2-}{}_{sol}$ が吸着したものである。ここで生成された炭酸鉄は密着性のある腐食保護性の皮膜であり、図 29 に示すように pH の増加に伴い溶解度は減少するので腐食は抑制され、水素含有量測定の結果からも水素含有量が減少していることと一致する。

(c) アルカリ環境 (pH > 7.5)

カソード反応、アノード反応については式(B-1)、式(B-2)であると考えられるが、水素含有量の増加とアノード分極測定におけるピーク電流値の増加から FeCO_3 の溶解反応が考えられる。ここで Davis と Burstein⁽¹¹⁾により示された錯イオン形成反応を示す。



この反応により FeCO_3 は消費されるので FeCO_3 を再生成する式(B-2)がアノード反応として促進される。これにカップルするカソード反応として式(B-1)もしくは式(C-1)におい

て吸着した HCO_3^- により直接水素原子が生じる反応であるとする、



が考えられる。 HCO_3^- の濃度が高いほど式(C-1)は右側、ここでは錯形成反応側に進行する。このため式(B-2)も右側、ここでは FeCO_3 生成反応側に進行し、式(B-2)の反応速度の方が式(C-1)もしくは式(C-2)の反応速度よりも速いと思われるので図 34 においてアノードピーク電流値は増加する。またこれに伴うカソード反応においてもこれにカップルする形で式(B-1)は反応が促進され、式(C-2)のカソード反応も HCO_3^- の濃度が増加すると促進される。これらのことは $\text{pH}=7.5$ 以上で pH の増加とともに水素含有量が増加したことから結びついている。そして浸漬 24 時間後における試料断面の SEM 観察より、 FeCO_3 皮膜と試料の間に隙間が存在することから、この錯形成反応は FeCO_3 皮膜の表面ではなく、皮膜と試料の界面で起こっていることが分かった。

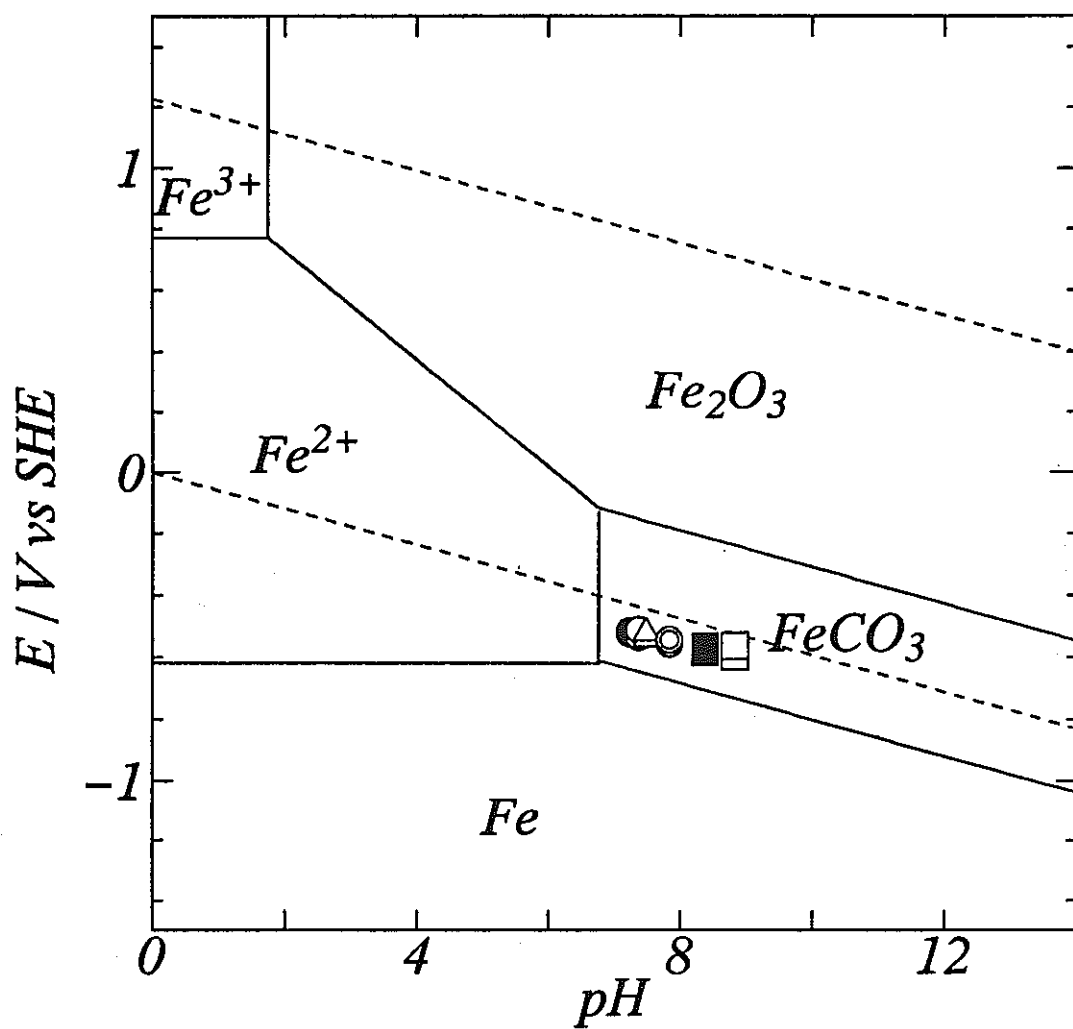


図 2 8 電位- pH 図 ($Fe-CO_2-H_2O$ 系)

298K, $CO_2: 1MPa$, $Ion: 10^{-6}mol/dm^3$

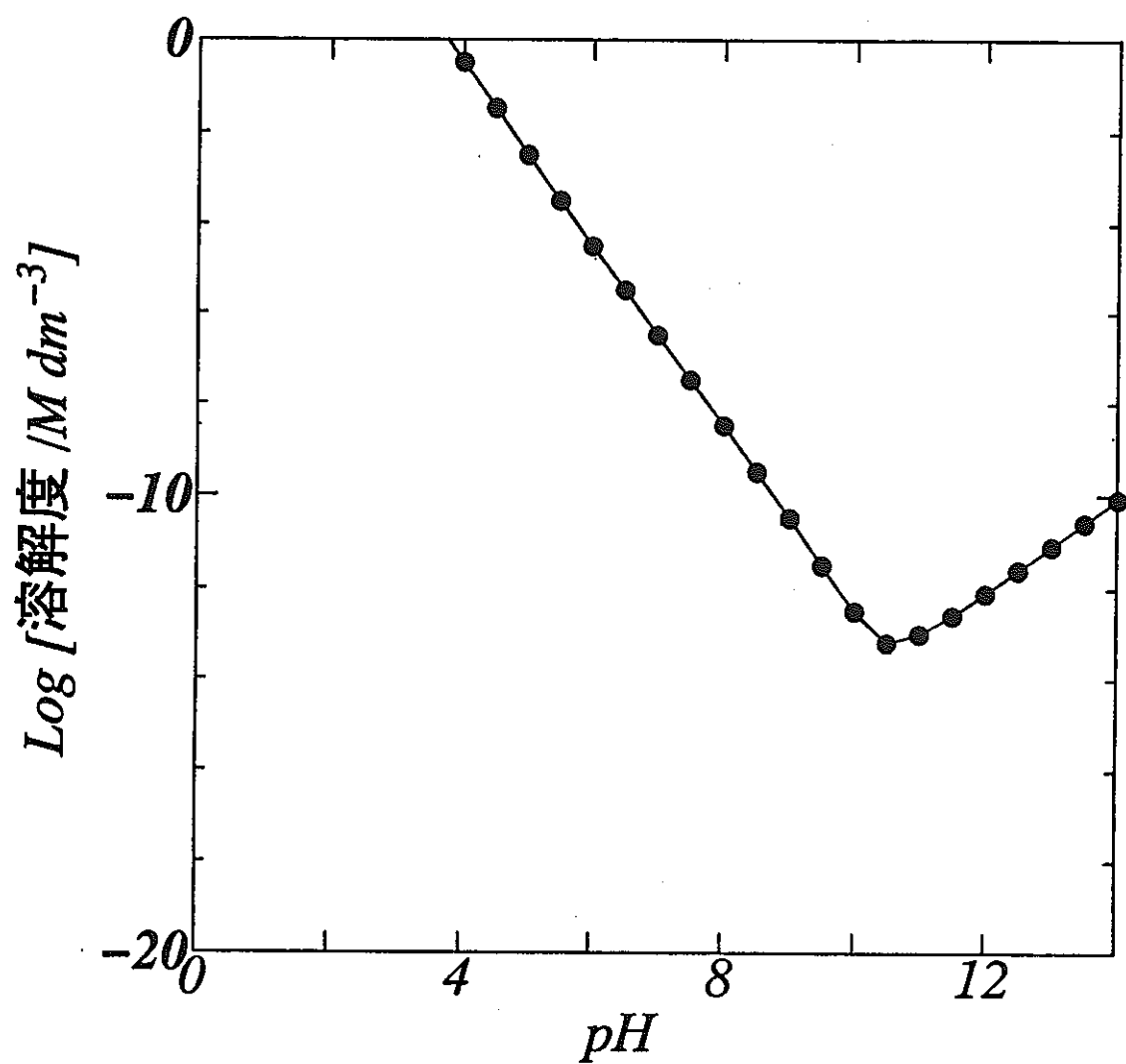


図 2 9 FeCO_3 の pH に対する溶解度
298K, 1MPa CO_2

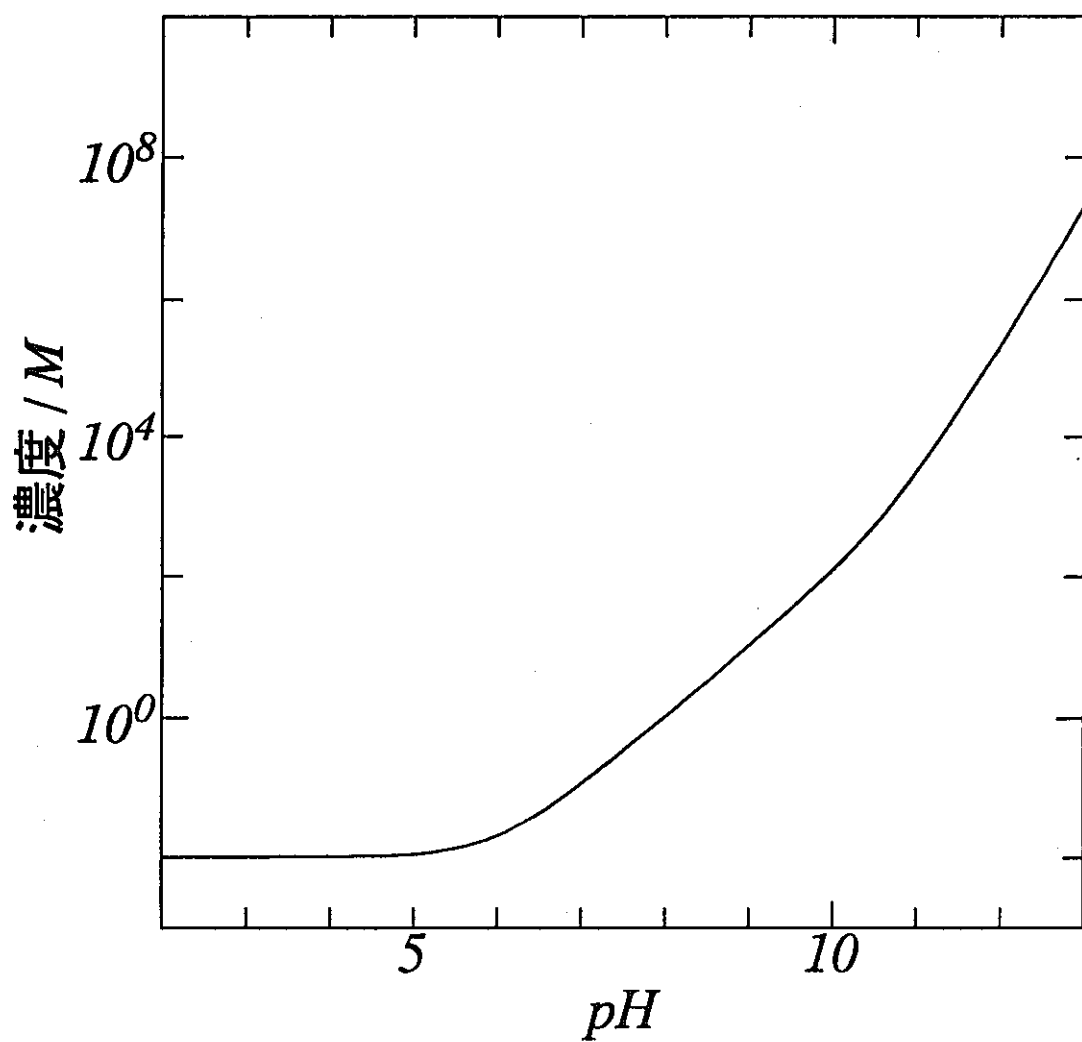


図 3.0 $H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}$ 全濃度と pH の関係
 $CO_2: 1MPa, 298K$

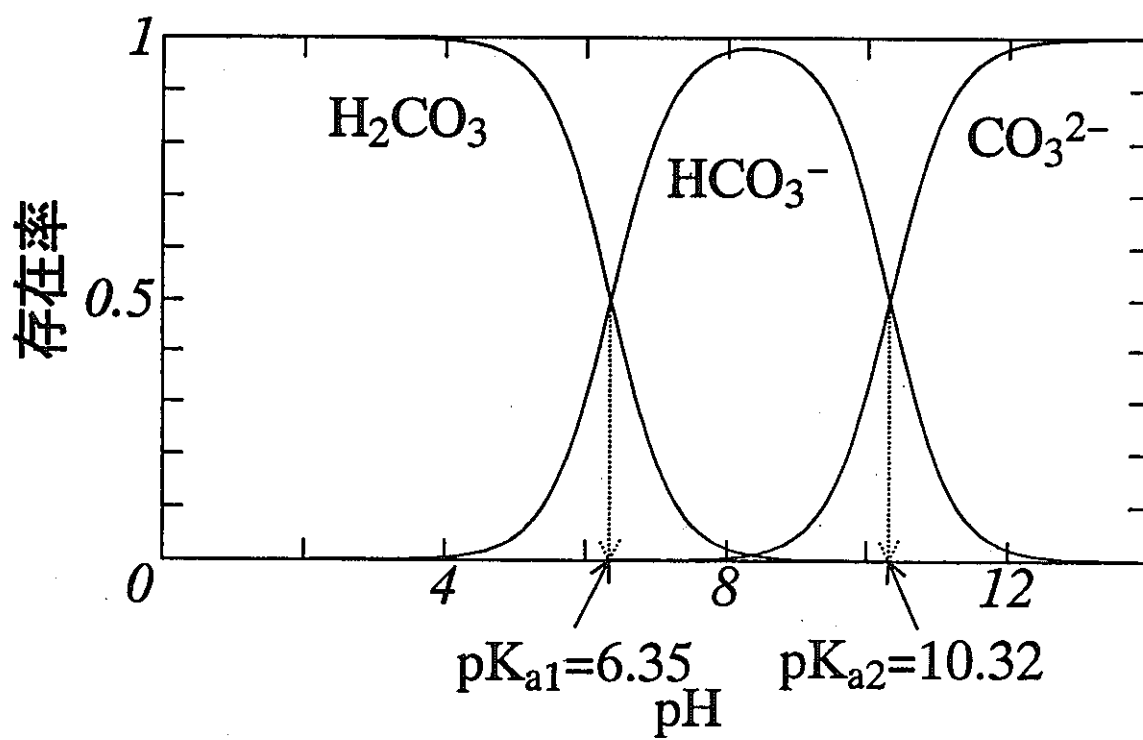


図 3 1 298Kでの各pHにおける CO_2 の存在形態

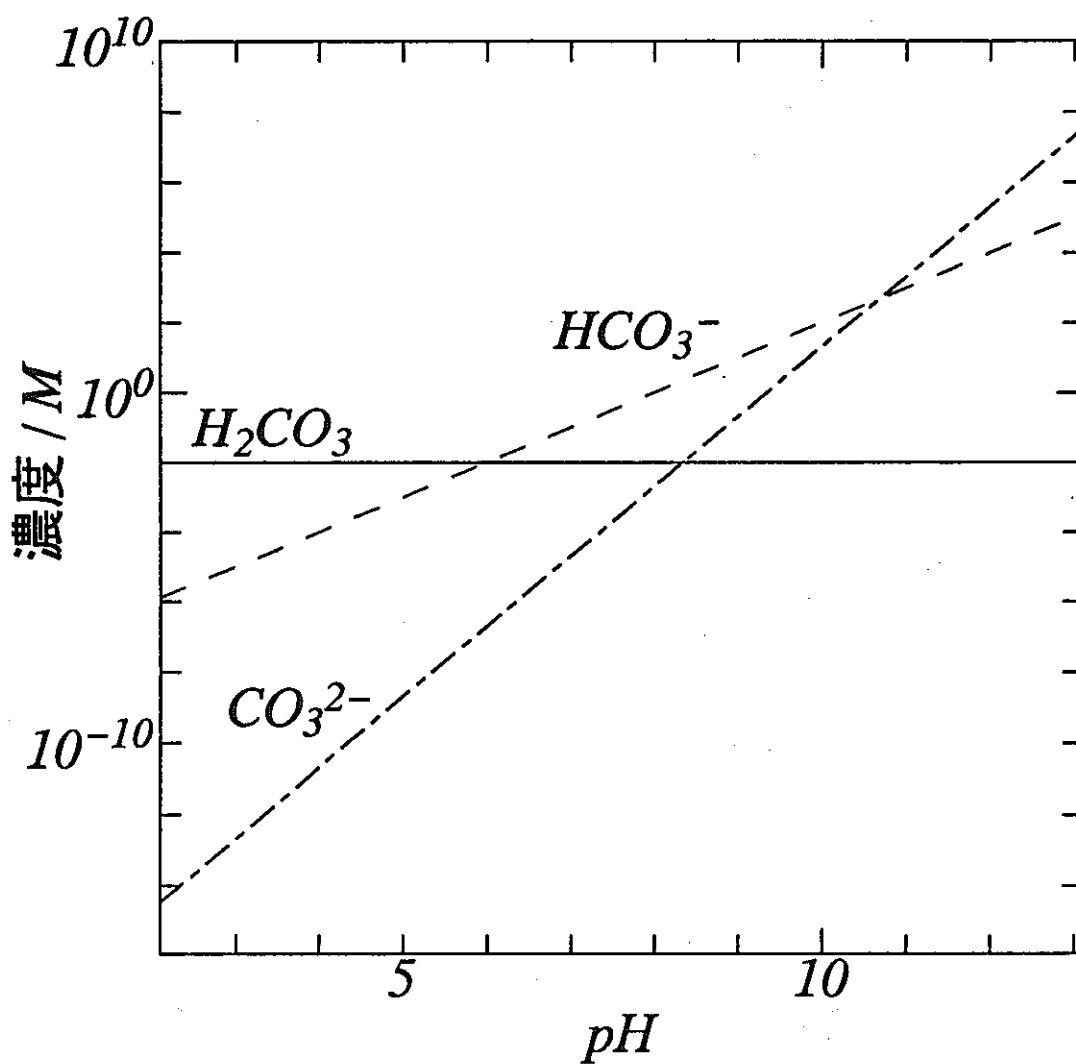


図 3 2 $H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}$ 濃度と pH の関係
 $CO_2: 1MPa$ 298K

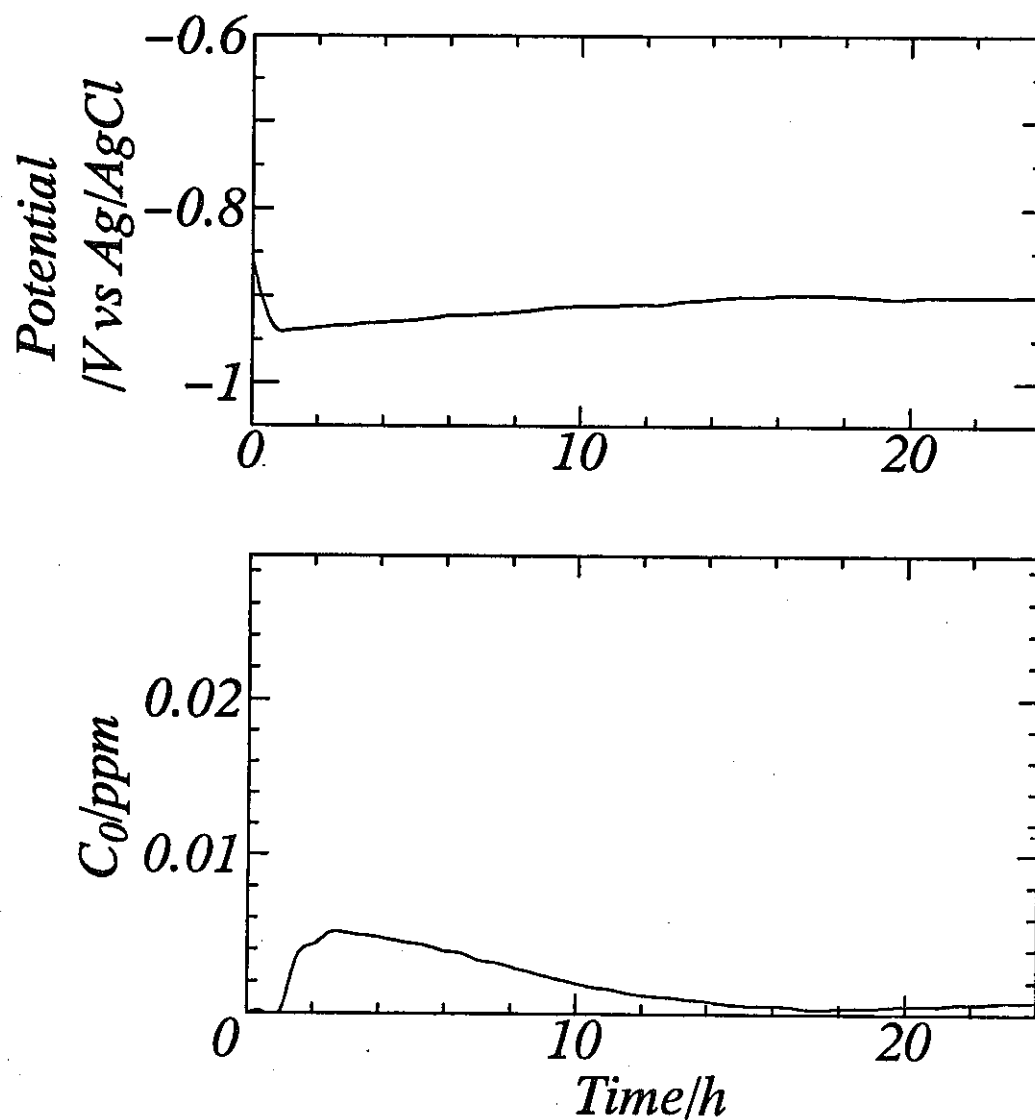


図 3 3 浸漬電位、水素含有量の経時変化
 $5\%NaCl+20\%K_2CO_3$
 $pH=12.86$ $CO_2:0MPa$ $N_2:1MPa$ $100ml/min$ $313K$

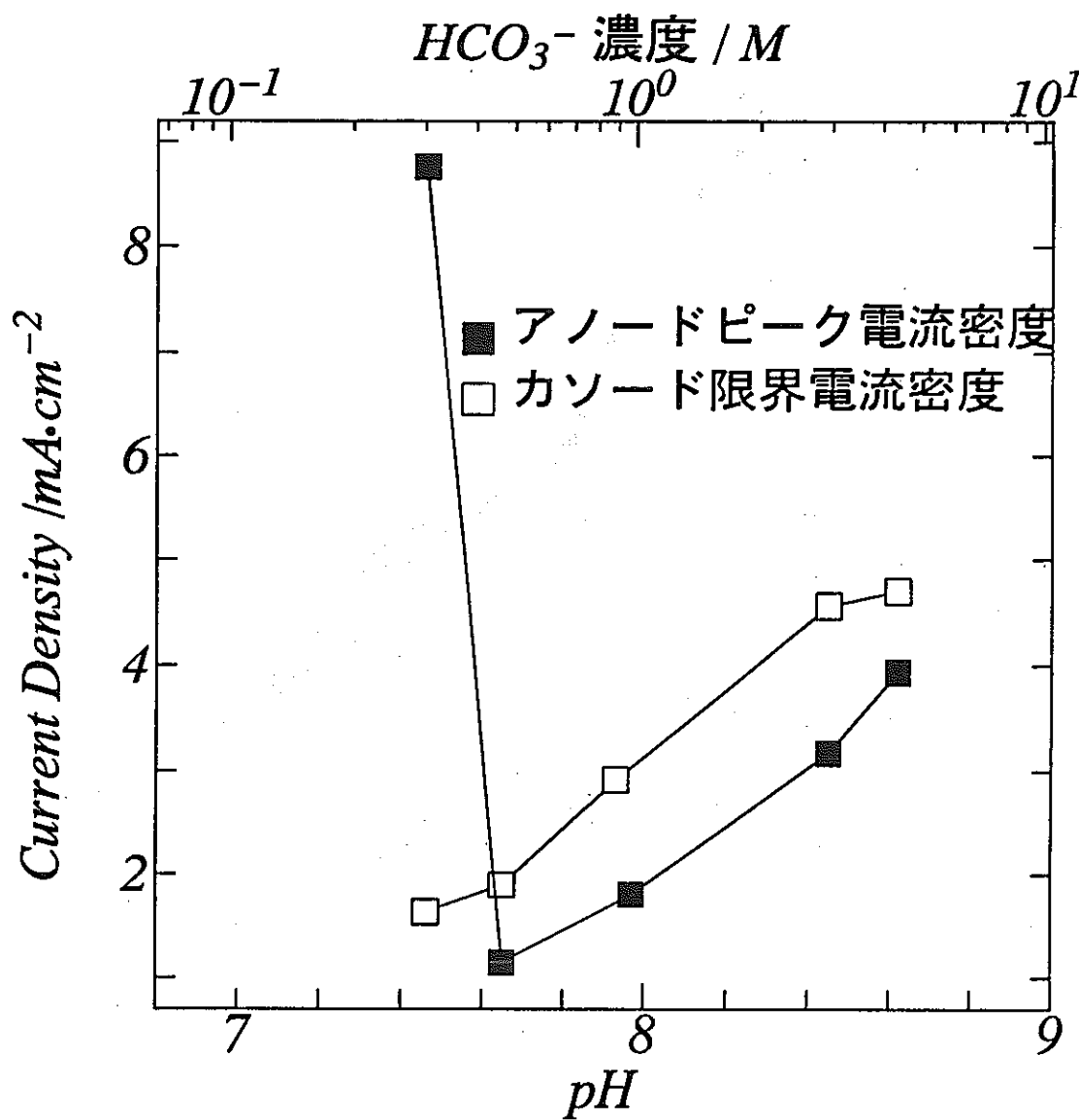


図 3 4 電流密度の pH , HCO_3^- 濃度による変化

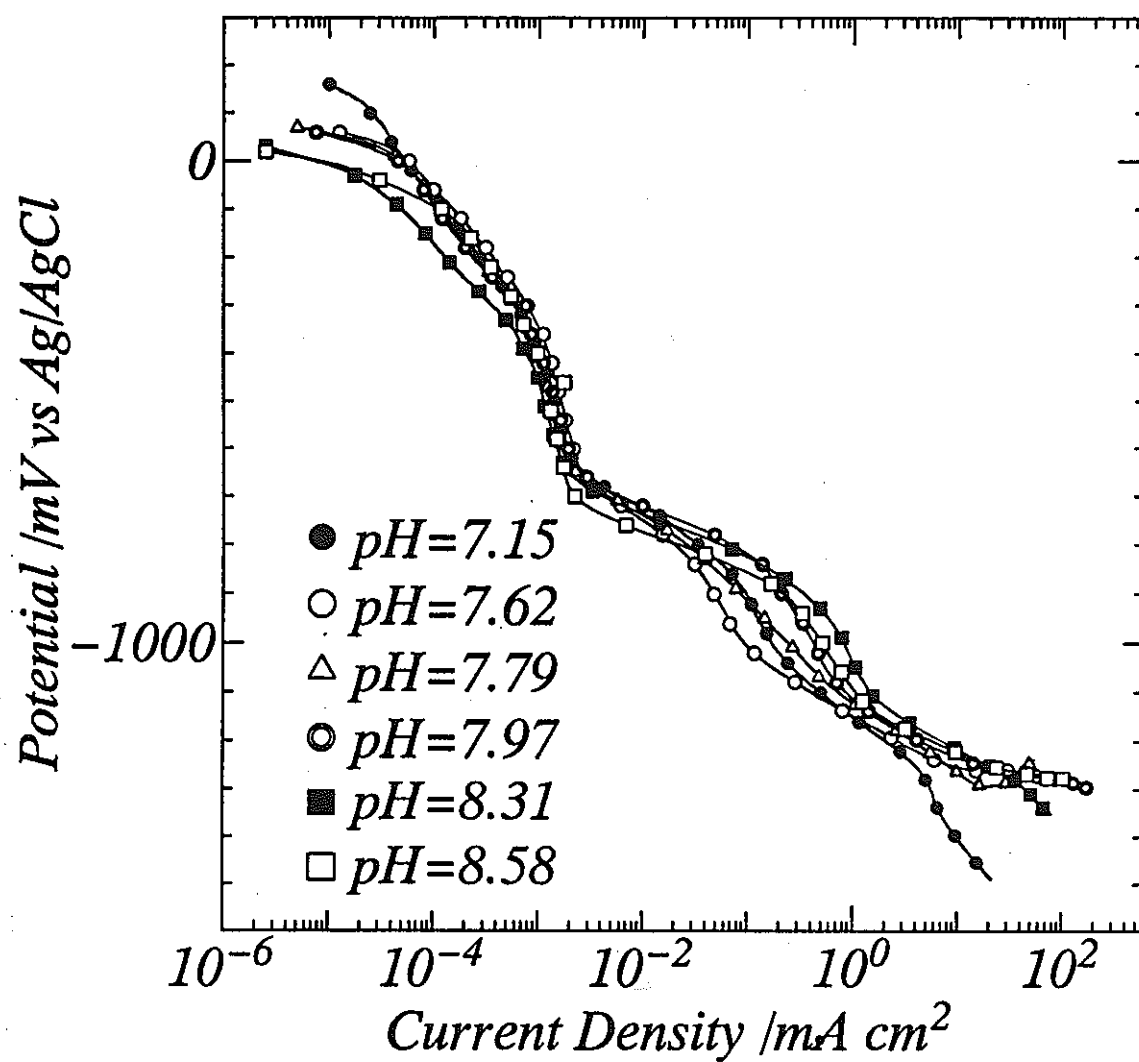


図 3 5 白金上でのカソード分極曲線
313K CO₂:1MPa 100ml/min

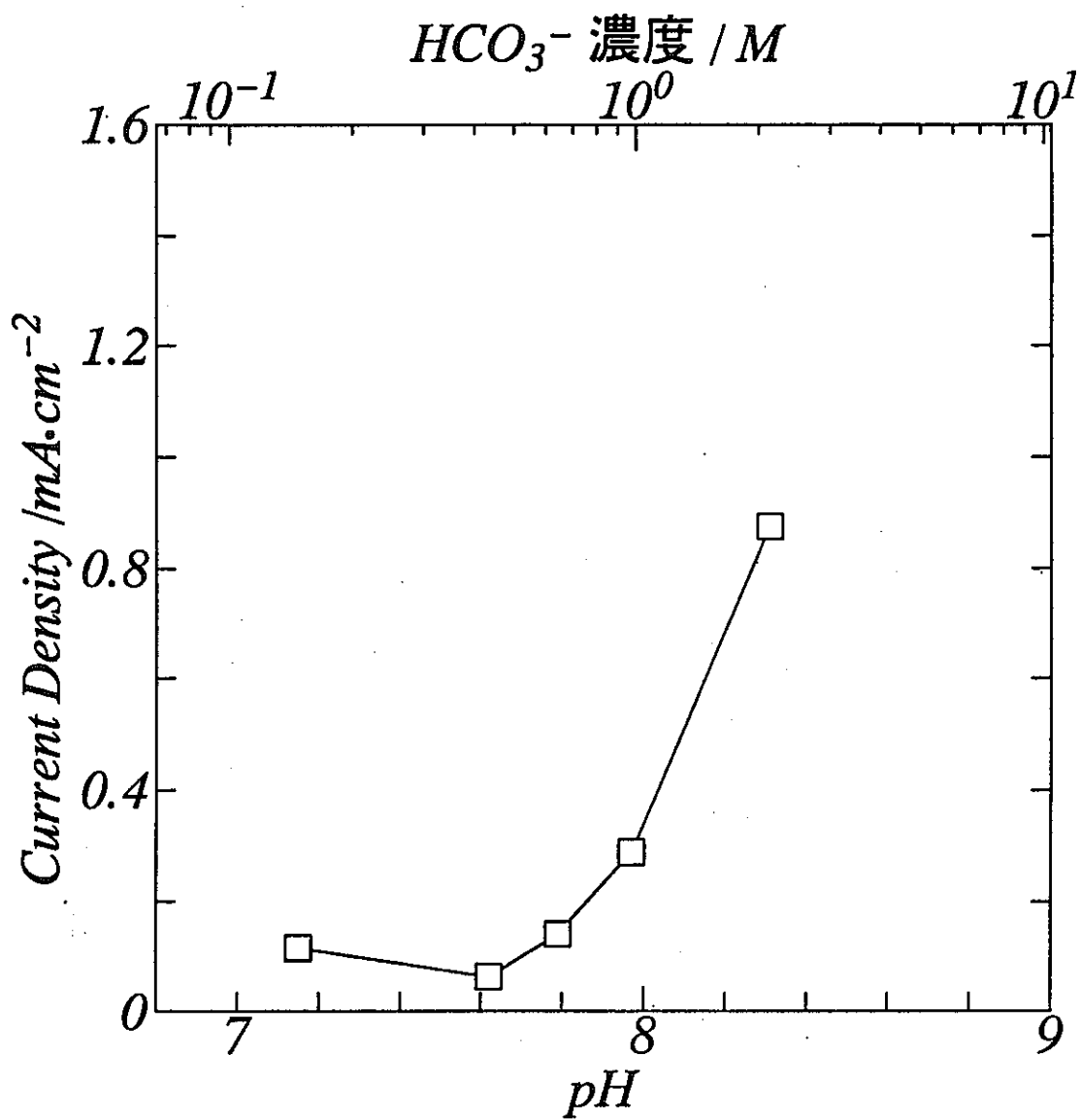


図 3 6 Pt でのカソード限界電流密度の
 pH, HCO_3^- 濃度による変化

第5章 結言

(1) 中性からアルカリ性環境にかけて炭酸ガスが存在するとカソード反応を促進させるため水素吸蔵量は増加することが分かった。またこの時カソード反応を支配しているのは HCO_3^- である。

(2) $\text{pH} < 7.5$ で腐食生成皮膜の安定性により pH の増加に伴い水素吸蔵量は減少する。X線回折、電位- pH 図よりこの腐食生成皮膜は FeCO_3 であることが分かった。

(3) $\text{pH} > 7.5$ では $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の形成により FeCO_3 の溶解が起こる。 pH が高いほど、つまり HCO_3^- 濃度が大きいほどこの錯形成反応は促進され、その結果水素吸蔵量は再び上昇する。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始多大なる御指導を賜りました山川宏二教授、及び適切な御指導、ご助言を頂きました西村六朗助教授、杉野重明助手、井上博之助手に厚く御礼申し上げます。

また、実験のみならず様々な面でご援助下さいました山川研究室の先輩、同期生、後輩の皆様に関心から感謝します。

最後に、貴重な供試材を提供していただきました NKK 総合材料技術研究所、福山材料研究センターの皆様、X 線回折、SEM 観察の分析をしていただきました住友金属テクノロジー株式会社の村山順一郎様に心から感謝いたします。

参考文献

- (1) (2) Advances in CO₂ Corrosion, Volume 1, NACE,(1985).
- (3) 八木雅之 : 卒業論文, 大阪府立大学,(1995).
- (4) 地層処分研究開発の現状 : 動力炉・核燃料開発事業団,(1991),40.
- (5) 吉沢四郎, 山川宏二 : 防食技術, 24 (1975), 365.
- (6) 植田昌克 : 博士論文, 大阪府立大学,(1995)
- (7) Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A, INORGANIC LIGANDS :
Pergamon Press, (1982),98.
- (8) 久保亮五ら : 岩波理化学辞典 第4版, 岩波書店(1984), 160.
- (9) C. De Waard and D. E. Milliams : Corrosion-NACE, 31 (1975), 177.
- (10) G. Schmitt : Advances in CO₂ Corrosion, Volume 1, NACE,(1985), 10.
- (11) D. H. Davis and G. T. Burstein : Corrosion-NACE, 36 (1980), No.8, 416.

今後の方針

炭素鋼の水素ガス発生型腐食について下記の項目について実施する予定である。

(1) 自然環境下中性領域での炭素鋼の腐食を促進する因子の1つは炭酸ガスである。少しアルカリになると炭酸ガスの溶解度が増加し、腐食が促進される。この腐食速度について測定する。

(2) (1)の腐食の機構について検討を加える。

(3) 走査振動電極を用いてマクロセル形成の可能性について追及する。

(4) 自然環境下中性領域での炭素鋼の腐食を促進する他の因子について検討を加える。

圧縮ベントナイト中での炭素鋼の 不動態化と腐食速度

東京工業大学 工学部
水流 徹

1. 従来の研究経過

平成 4 年度の研究では、「モデル砂中での酸素還元反応」と「ベントナイト中での腐食挙動」について調べた。地層処分初期の酸素が豊富に存在する期間における腐食特性を検討するために行った「モデル砂中での酸素還元反応」では、(1) 砂の粒径および砂に対する含水量で腐食電位、電気伝導度が増加し、(2) 酸素還元電流は含水率 40～50%で最大になる、(3) これを説明するために気／液／固体の 3 相界面における反応速度を考慮したモデルにより定性的に説明した。「ベントナイト中での腐食挙動」では、 Na_2SO_4 溶液を含むベントナイト中での鉄の分極曲線とインピーダンスを測定し、(1) 酸素の拡散限界電流が明瞭でなく、(2) アノード分極曲線に含水量が影響すること、(3) 不動態保持電流が大きいこと、(4) インピーダンス測定により腐食速度のモニタリングの可能性があること、などが明らかにされた。

平成 5 年度の研究では、酸素が存在する状態での腐食に関して「ベントナイト中の炭素鋼の腐食とインピーダンス特性」について調べ、ベントナイト／炭素鋼系のアノード、カソード分極特性、腐食状態および分極状態でのインピーダンス特性を検討した。 Na_2SO_4 溶液を含むベントナイト中で、(1) 鉄の分極曲線は含水率に影響され、不動態は明瞭ではない、(2) 短時間のアノード分極では孔食、隙間腐食は発生しなかった、(3) インピーダンス軌跡には高周波数から容量性、誘導性、容量性の半円が見られ、含水率と時間により高周波数側の半円の直径が増加する、(4) カソード分極下で測定されたインピーダンスには Warburg インピーダンスが見られたが、これから計算された酸素の拡散定数は 3.5×10^{-7} から $1.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、酸素の拡散速度はかなり小さいものと思われた。

平成 6 年度の研究では、「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」について調べた。チタンまたはテフロン製の容器にベントナイトを乾燥密度で 1.2 または 1.8 g/cm^3 になるように圧縮し、容器の片側か

ら 0.25 N Na_2SO_4 溶液を浸潤させた状態で測定した。(1) 圧縮していないベントナイト中の酸素の拡散係数は純水中のほぼ $1/2 \sim 1/3$ である, (2) チタン製容器の外に参照電極と対極をおいてインピーダンス測定すると高周波数側に容器をバイパスする電流による誤差を生じる, (3) 容器内に参照電極を挿入する, 絶縁性容器を使用する, 同一材質の 2 電極法により測定する, などの方法, 誤差を避ける必要がある, ことなどが明らかにされた。

平成 7 年度の研究では, 「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」について調べた。「炭酸塩/塩化物溶液中での炭素鋼の腐食特性」では, これらの溶液中またはベントナイトをこれらの溶液でスラリー状にした環境で分極曲線とインピーダンスを測定し, (1) Na_2SO_4 , NaCl 溶液およびこれらとのスラリーでは容易には不働態化しない, (2) Na_2CO_3 溶液およびそれとのスラリーではほぼ完全に自己不働態化することがわかった。さらに, 「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」では, (1) 不働態化には pH と圧縮度の両方が関与し, 圧縮度が高いと不働態化しにくい, (2) pH の上昇によって腐食速度はかなり低下する, (3) 空気飽和の条件では腐食速度は時間とともに低下し, 脱気した場合に近づく, (4) 表面から溶出した鉄イオンの拡散速度がかなり遅いこと, (5) 腐食速度は温度に依存し, 80°C では 20°C の約 5 倍となること, などが明らかになった。

2. 今年度の研究目標

これまでの研究により, 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度を交流インピーダンス法により測定できることが示されるとともに, このような条件下ではかなり pH が高くなければ不働態化が起こりにくいこと, 表面から溶出した鉄イオンの拡散速度がかなり遅いこと, 腐食速度の温度依存性が高いことなどが示された。また, 問題点として, 長期間の腐食速度測定の必要性和加速(時間短縮)の可能性, 腐食生成物の効果, 空気遮断条件での測定の必要性などがあげられる。

そこで, 本年度は以下の点について検討することを目標とする。すなわち,

(1) 「長期間の腐食速度の測定と加速の可能性の検討」では, 交流法による腐食速度のモニタリングを継続するとともに, 温度上昇による腐食速度の増加が反応速度・物質移動の加速による適切な時間短縮法であるか否かについて検討する。また, 空気遮断条件での試験も同様に行うこと, および

(2) 「腐食生成物の効果」については, 想定されている環境で不働態化が起

こりにくいことと鉄イオンの拡散がかなり遅いことから、腐食速度の長期的な予測において矛盾する方向性が示唆される。圧縮ベントナイト中で実験的に腐食生成物を堆積させることはかなりの工夫が必要と思われるが、そのような条件での炭素鋼の腐食速度の変化について調べることを目標とする。

なお、本年度の研究では、上記 (1), (2) の課題ともに長期試験を継続中であることから、今回の報告はこれらをまとめた中間的な報告とする。

3. 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 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ の合計濃度が 1000ppm になるように混合して pH を調整し、NaCl を濃度が 500ppm になるように添加した。

試料は 2 枚を 1 組にして、参照電極に表面を塩化した銀線を挿入した。電位は飽和 KCl/AgCl/Ag 電極（以下 SSE と記す）基準に換算し表示した。

試料・ベントナイト容器：試料はチタン製の容器に入れ、温度を制御した溶液中に浸漬したもの、試料板にアクリル容器を乗せベントナイトを充填したものをを用いた。脱気環境については、粉体のベントナイトの環境を窒素置換し、容器に充填した後、真空引き、アルゴンで置換をおこない溶液に浸漬した。溶液は常に窒素ガスを流し酸素の混入を防いだ。

インピーダンス測定：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。

実験条件：エメリー紙で 400 番まで研磨し、(1) 研磨のままのもの、(2) 0.5N NaCl を 0.1cm^3 乗せてはゆっくりと乾燥させ錆を付着させたもの（5 回繰り返した後、NaCl 除去のため軽く水洗）、(3) Fe_3O_4 を 0.54g/cm^2 （約厚さ 2mm）乗せたもの、(4) 定電流（5, $16.5\mu\text{A/cm}^2$ ）で 10h アノード分極したものをそれぞれ用いた。

(1) から (3) のそれぞれは、チタン製の容器に入れ脱気条件で室温℃および 80℃に保持したものと、アクリル製セルで空気飽和条件で室温に置いたものを準備した。

4. 実験結果と考察

4.1 インピーダンスの経時変化

10kHz から 1mHz までのインピーダンスを測定し、その経時変化を調べた。図1および図2はエメリー紙で研磨したままのものを室温および 80℃に保持したときの 1mHz, 1Hz, 10kHz でのインピーダンスをプロットしたものである。10kHz におけるインピーダンスは、ほぼ溶液抵抗に対応すると考えられ、いずれの温度でも約 10日で一定値に落ちつくことから、ベントナイトに溶液が完全に浸透するにはこれだけの時間が必要であるといえる。

4.2 腐食に及ぼす表面状態と温度の影響

図3と図4は、研磨のままの試料の室温および 80℃における 1mHzのインピーダンスと腐食電位の経時変化を示したものである。室温では、溶液の浸潤過程でインピーダンスの極小が現れ、その後徐々にインピーダンスが増加するが、80℃ではかなり早い時期から低い一定値になっている。1mHz でのインピーダンスの逆数を腐食速度の指標とすれば、この温度差で腐食速度がほぼ 10倍になることがわかる。

図5と図6は、繰り返し湿潤・乾燥により表面に錆を発生させたものの室温および 80℃での 1mHz のインピーダンスと腐食電位の経時変化である。図3、4と同様に、室温では湿潤過程でインピーダンスの極小が見られるが、80℃の場合にもインピーダンスは徐々に増加している。30日経過の時点でのインピーダンスはいずれも約 $7\text{k}\Omega\text{cm}^2$ である。

室温における腐食速度は、溶液の浸潤過程で極大値を示しているが、これはモデル砂を用いた実験（平成4年度報告）での含水率 40～50%で酸素の還元速度が極大を示したことに符合するが、脱気状態でも極大が現れる理由については不明である。一方、腐食電位については、室温で約 -0.6V、80℃では約 -0.4V となる。

図7は表面に Fe_3O_4 を付着させ 80℃に保持したもので、インピーダンスは $150\Omega\text{cm}^2$ ともっとも低い値を示し、腐食電位も +0.1V と高くなっている。一般的な理解では、このような腐食電位では不働態化しており、インピーダンスが低いことは孔食の発生を予想させるが、耐候性鋼の厚い錆膜のように Fe_3O_4 などの $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックス反応が起こりうる層で被われた系ではレドックス反応に伴うインピーダンスが測定される場合があり、慎重に判断する必要がある。

図 8 は、 $16.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 1h アノード分極したものの空気飽和、室温でのインピーダンスと腐食電位の経時変化である。図 3 および 5 の場合と同様にインピーダンスに極小値が現れその後徐々に増加する。この条件では、アノード分極した時点で溶液が十分に浸潤しておらず、表面が均一に溶解しているとは限らないため、図 5 と簡単に比較することは出来ない。

5. まとめ

本年度の実験では、長期間の腐食速度のモニタリングおよび加温による腐食の加速を試みたが、予定の実験期間を終了していないため確定的な結果は得られなかった。しかしながら、加温により腐食速度が増加することは確認された。

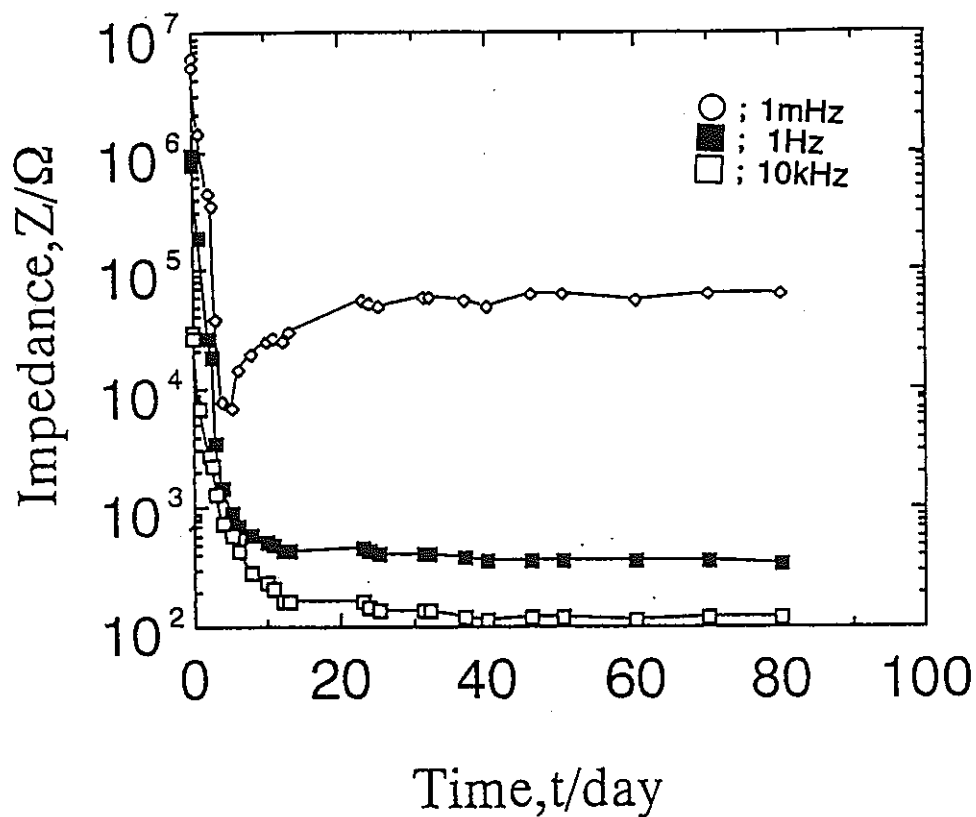


図1 機械研磨した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$, 1Hz , 10kHz) の経時変化。
(チタン容器, 室温, 脱気条件)

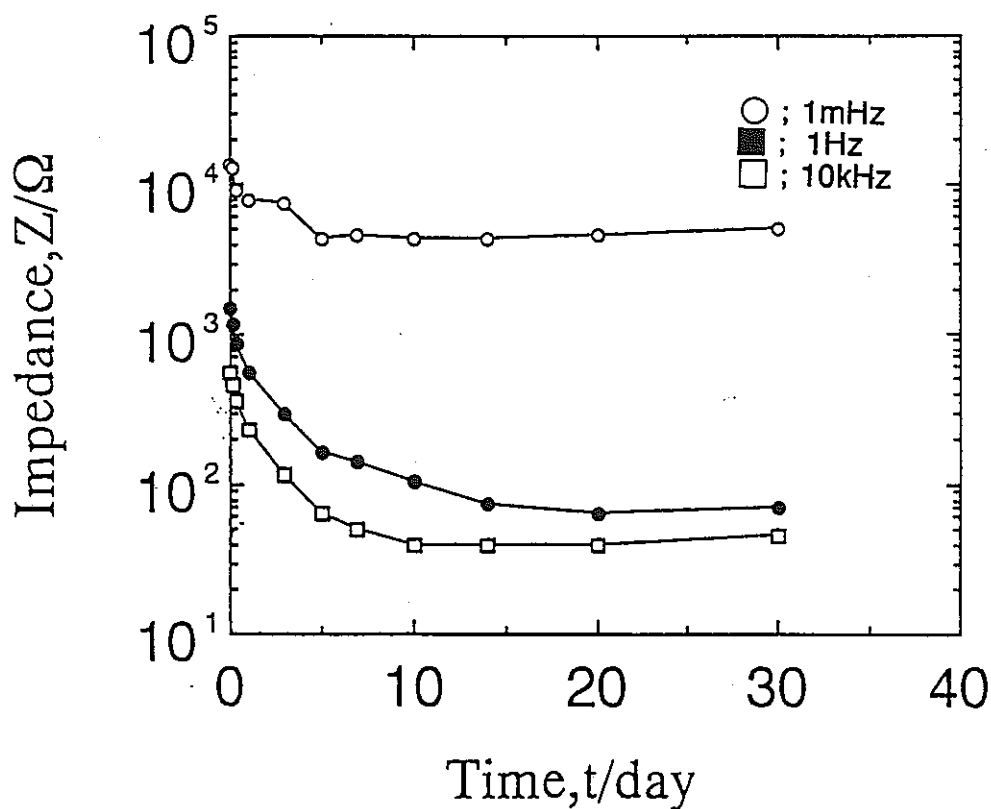


図2 乾湿繰り返しにより発錆した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$, 1Hz , 10kHz) の経時変化。
(チタン容器, 80°C , 脱気条件)

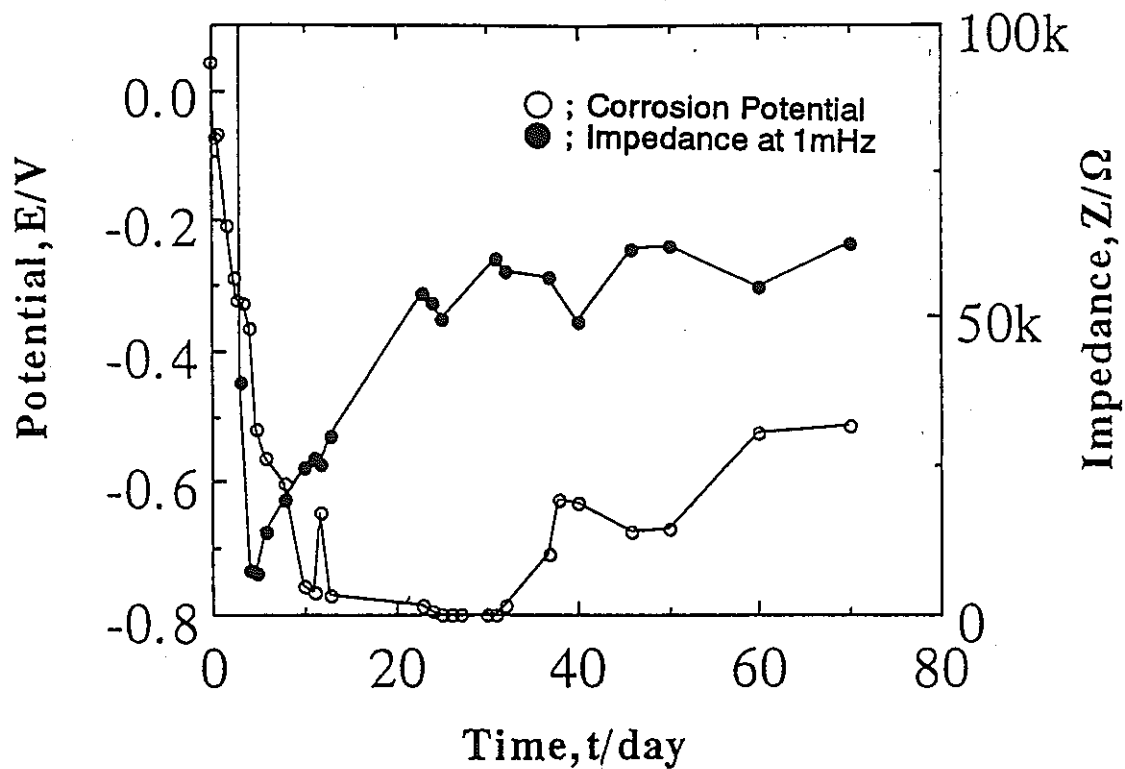


図3 機械研磨した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。
(チタン容器, 室温, 脱気条件)

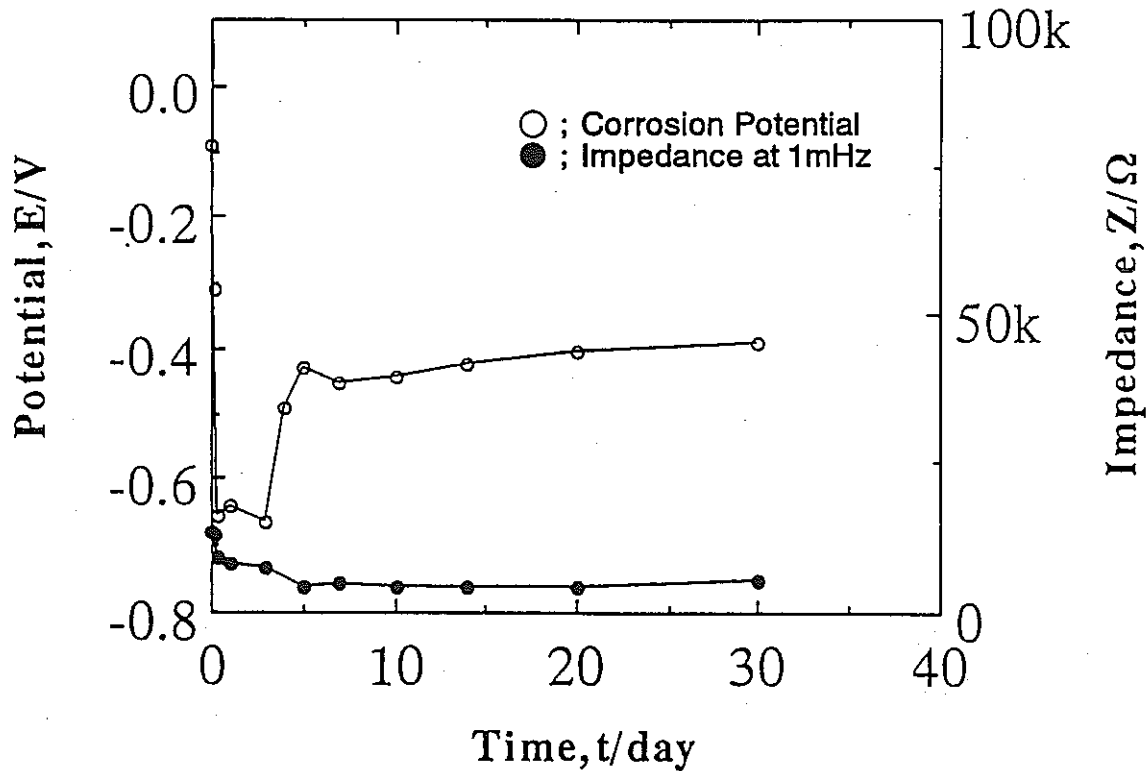


図4 機械研磨した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。
(チタン容器, 80°C , 脱気条件)

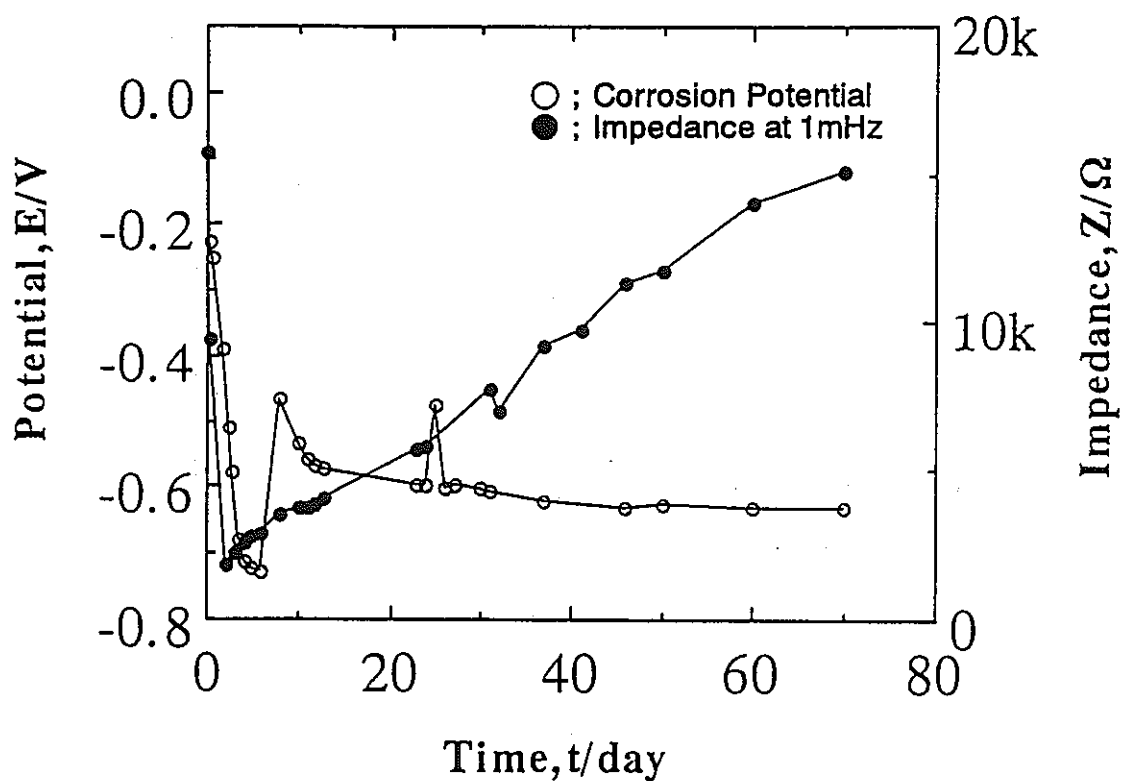


図5 乾湿繰り返しにより発錆した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。(チタン容器, 室温, 脱気条件)

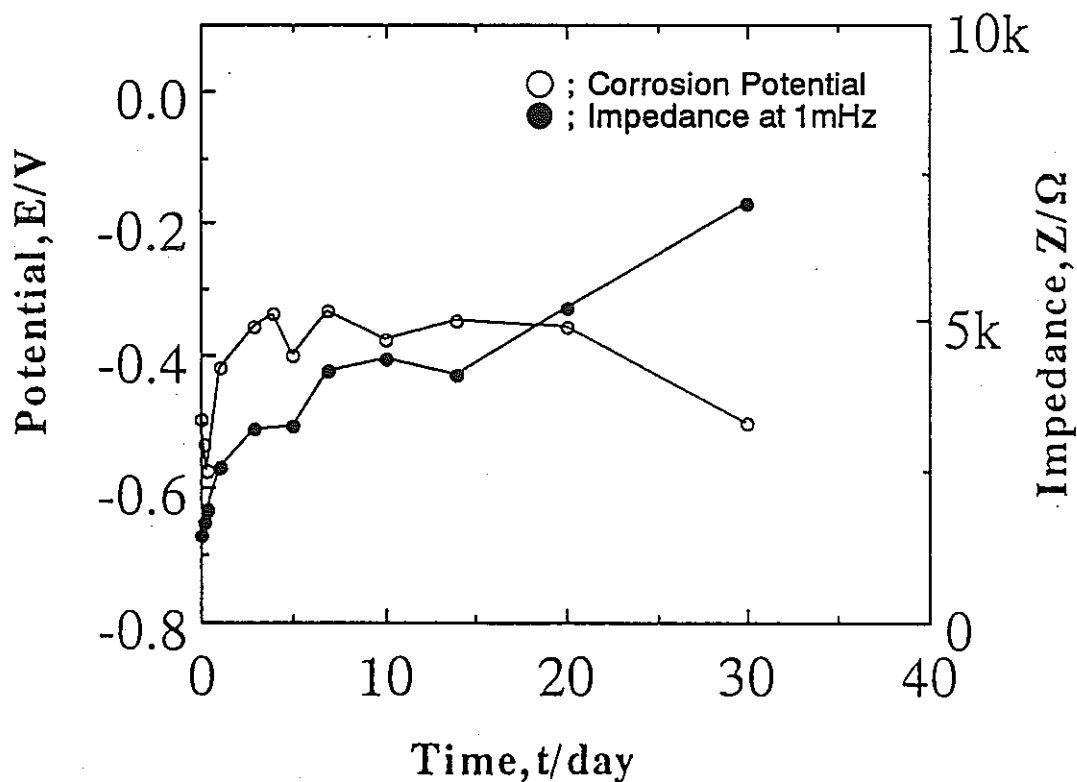


図6 乾湿繰り返しにより発錆した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。(チタン容器, 室温, 脱気条件)

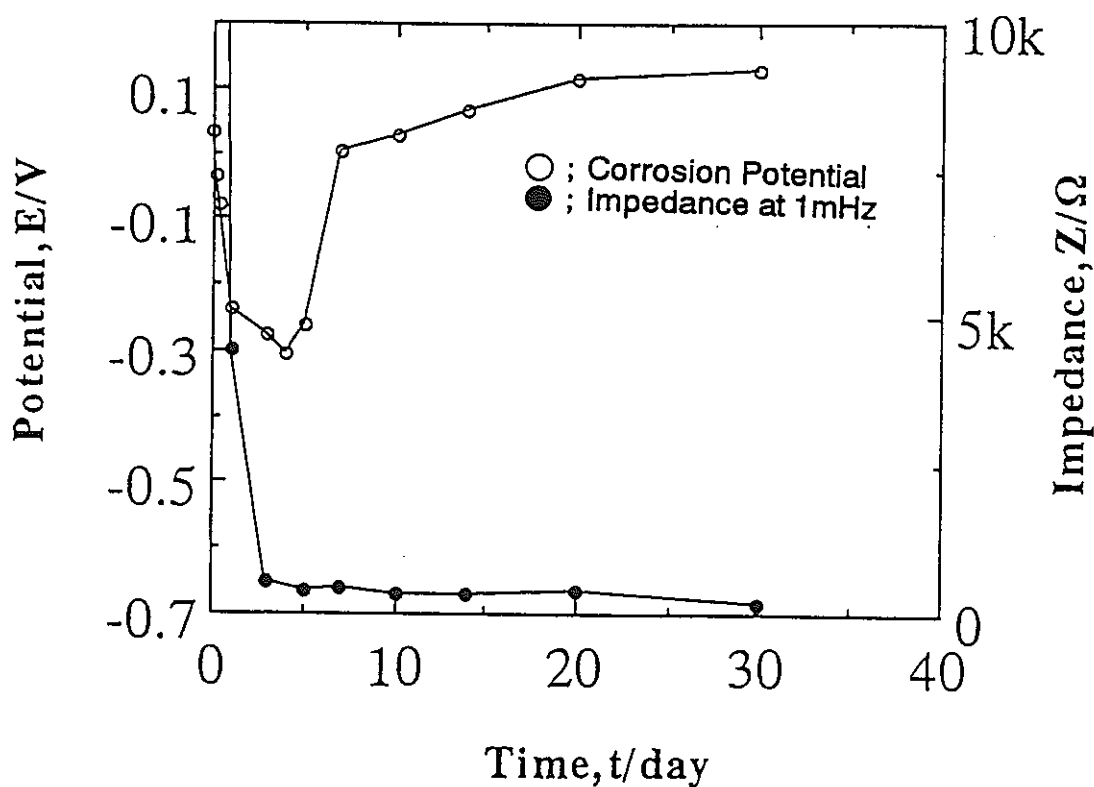


図7 Fe_3O_4 を約 2mm 付着させた炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。
(チタン容器, 80°C , 脱気条件)

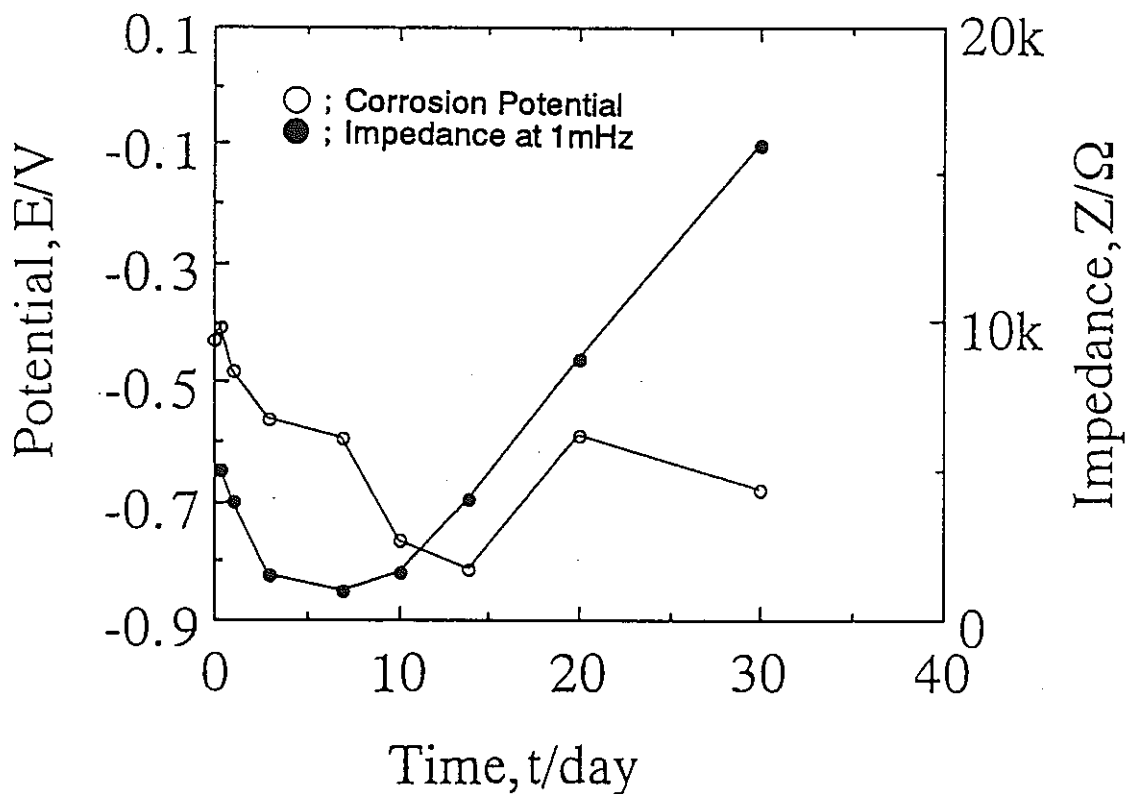


図8 機械研磨後, $16.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 1h アノード分極した炭素鋼の圧縮ベントナイト中におけるインピーダンス特性値 ($f = 1\text{mHz}$) と腐食電位の経時変化。
(チタン容器, 80°C , 脱気条件)