

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
☒	J1560 98-001	98.03.24

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

1998年2月

社団法人 腐食防食協会

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

本資料についての問い合わせは下記に願います。
〒107-0052 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理部

限 定 資 料

PNC ZJ 1560 98-001

1 9 9 8 年 2 月

(平成9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、㈳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：090D 0171

目 次

1. チタンの大気酸化被膜の模擬ペントナイト接触水中における変質 杉本克久 (東北大).....	1
2. 圧縮ペ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 (東大).....	53
3. 圧縮ペントナイト中の炭素鋼の腐食過程の解明 水流 徹, 西方 篤, 野田和彦, 萱沼輝之 (東工大).....	67
4. 還元性条件下におけるチタン表面酸化物皮膜の経時変化に及ぼす溶液と温度の影響 瀬尾眞浩, 安住和久, 安井直哉 (北海道大).....	99
5. 重炭酸塩環境中における炭素鋼の応力腐食割れ発生条件 柴田俊夫, 春名 匠 (大阪大).....	115
6. 純チタン中の水素吸蔵量の定量 山川宏二 (大阪府大).....	141

チタンの大気酸化被膜の模擬ベントナイト 接触水中における変質

東北大学工学部金属工学科 杉本克久

I. 緒言

現在、我が国では高レベル放射性廃棄物対策の一つとして、地下千メートル以深の安全な地層を選定した上で図1に示す多重バリアシステムを構築して処分することが計画されている。図1の場合、放射性廃液をステンレス鋼製のキャニスターの中にガラスと一緒に固化してから炭素鋼製の容器にいれ、それをチタン製オーバーパックに収容し、これをベントナイトという粘土で包んで地中に埋めて処分する。このシステムにおいてオーバーパックに求められる機能は、放射レベルの高い初期の数百年にわたり、ガラス固化体と地下水が接触するのを防止することにある。しかし、緩衝材であるベントナイト層を通して浸透してきた水、すなわちベントナイト接触水、がTiと接触すると不均一腐食を起こす可能性がある。また、オーバーパックが置かれる地下環境は地下水中の溶存酸素が非常に少ない環境であるが、処分場の建設時に地上から大気が持ち込まれるため埋め戻し直後は比較的酸素の多い環境となり、その後オーバーパックの腐食による酸素の消費により元の還元性の環境に戻る。埋設時にチタン製オーバーパック表面にできた酸化皮膜が還元性雰囲気のベントナイト接触水中では不安定になり、チタン製オーバーパックの耐食性が低下する恐れがある。さらに、オーバーパックの表面温度は最高373Kほどになりその後周辺温度(約323K)に漸近していくと想定されるため、373Kまでの温度で色々な相対湿度の中で生成される高温酸化皮膜の性状についても検討する必要がある。

そこで本研究では、(1)雰囲気の相対湿度32, 52, 75%、試料温度373Kでの酸化皮膜の生成過程、(2)模擬ベントナイト接触水中でTiをカソード分極したときの空气中生成皮膜および高温酸化皮膜の性状の変化、(3)高温酸化時の相対湿度の変化に伴う酸化皮膜内部でのTiの組成および元素の化学結合状態の変化、の3点を明らかにすることを目的とした。Ti表面の変化を知るために、高温酸化時および模擬ベントナイト接触水中でのカソード分極時のTi表面をエリプソメトリーによってin-situ測定し、時間および電位の変化に伴う酸化皮膜の光学定数および膜厚の変化について検討した。また、X線光電子分光法(XPS)を用いて酸化皮膜の組成変化についても検討した。

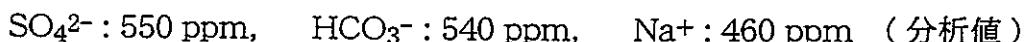
II. 実験方法

2-1 試料

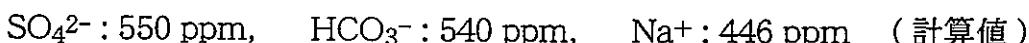
試料としては、表1に示す組成を持つ厚さ1.5mmの工業用純Ti板（JIS1種相当）を用いた。表面研磨は、まず#3000のエメリーペーストで鏡面研磨した後に、15, 6, 1 μmの順にダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。研磨の途中でエメリーペースト又はダイヤモンド研磨のクロスをより細かいものに交換する時には、その間に表面が腐食するのを避ける為に、一度蒸留水で濯ぎエタノールで水分を除去してからアセトン中に保存し、その間に次の研磨の準備をした。研磨が終了した後、試料は蒸留水で濯ぎアセトン中で6分間超音波洗浄を行った。

2-2 溶液（模擬ベントナイト接触水）

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



である。この事から、813mgの Na_2SO_4 および744mgの NaHCO_3 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、



であり、接触期間100日間のベントナイト接触水の組成とほぼ同じ値である。この溶液のpHは、約8.4であった。実験には上記の模擬ベントナイト接触水を用いた。

2-3 相対湿度を規定した酸化処理

試料を被覆せずにホルダーにとりつけ、温度コントローラーにより試料温度を373Kに保持した。図2に示すように飽和塩溶液が入った容器にエアポンプで空気を送り込み、そこから湿度を調整した空気をセルに流し、試料周辺を満たすようにした。酸化処理は試料温度を373Kまで昇温してから24h行った。

湿度調整には飽和塩法を用いた¹⁾。湿度調整に用いた塩は塩化マグネシウム(32%RH)、硝酸マグネシウム(52%RH)、塩化ナトリウム(75% RH)であり、雰囲気の温度は298Kである。塩の種類と相対湿度の関係はGreenspan²⁾の文献を参考にした。

2-4 カソード分極曲線測定

298Kでカソード分極する場合、研磨後デシケーターに保存しておいた試料あるいは湿度を調整しながら酸化処理を行った試料は、電極面積として1cm²を残してエポキシ樹脂で被覆し、12h乾燥させた。それを黄銅製のホルダーに固定し、その上からテフロンテープを巻き、パラフィン樹脂で被覆して、電極面以外には溶液が触れないようにした。323Kの場合、1cm²を残してシリコンゴムで被覆して12h乾燥させた後、テフロンテープを巻いてからさらにシリコンゴムで被覆した。測定に用いる溶液すなわち模擬ベントナイト接触水は、精製N₂ガスにより10h以上脱気した。照合電極には銀 - 塩化銀電極 [Ag -AgCl (33.3kmol · m⁻³ KCl)] を用いた。セル内をN₂ガスで脱気し、溶液導入前の試料表面のエリプソメーター値を記録した。その後、溶液を導入してから自然浸漬状態における電位Ecorrの測定を10min行い、空气中生成皮膜についてはカソード分極時の皮膜の性質の可逆性を評価するために、Ecorrより50mVほど高い電位から走査速度0.38mV/sで1A/m²となるまでカソード分極し、その後逆方向に走査した。酸化処理した試料についてはEcorrより50mVほど高い電位から約-2.2Vまでカソード分極した。また、カソード分極中にIn-Situエリプソメトリー測定も行った。

2-5 In-Situ エリプソメトリー測定

酸化処理時およびカソード分極時における皮膜の性状の変化をその場で測定するために、エリプソメトリー測定を行った。装置は回転アライザー式自動エリプソメーター（当研究室製）であり、図3にその光学系を示す。超高圧水銀ランプから出た光は、干渉フィルターで波長 546.1nmの単色光にされ、ポーラライザーで方位角45°に固定される。この光を入射角60°で試料に入射し、反射した光はアライザーを通過させ、光の強度をフォトダイオードで測定した。アライザーアルゴリズム回転角および光強度の関係よりエリプソメーター値（相対的位相差： Δ 、振幅反射係数比： $\tan \Psi$ ）を求めた。酸化皮膜の光学定数および膜厚を求める際には、エリプソメーター値（ Δ 、 Ψ ）、および反射率変化量 $\Delta R/R$ を用いる3パラメータ解析法（Newton-Raphson法）を使用した。

2-6 X線光電子分光分析 (XPS)

種々の湿度で酸化した高温酸化皮膜および空気中生成皮膜の化学結合状態の変化を調べるために、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 ESCA-750である。分析に際し、分析チャンバー内の動作真空度を 2×10^{-7} Torr以下とした。また、入射X線にはMgK α 線を使用し、X線発生電圧を5kV、電流を30mAとした。測定元素の電子軌道および測定条件は表2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。また、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285.0eVとすることにより行った。

III. 結果と考察

3-1 空気中生成皮膜のカソード分極曲線及びIn-Situエリプソメトリ一測定

図4は、研磨後デシケーター中に保存したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中において腐食電位 E_{corr} からカソード側に電位を走査し、-1.0A/m²に達してから逆方向に走査したときの電流*i*、エリプソメータ値（△、Ψ）、および反射率変化 $\Delta R/R$ の変化を示す。-0.3Vから-1.0Vまで相対的位相差△と振幅反射係数比Ψはほぼ一定であるが、-1.0Vから-1.5Vになるまでに△は1.3°増加し、Ψは0.3°減少した。-1.5Vより逆方向に走査すると電位を低い方向に走査したときよりもなめらかに変化していき、0V付近で△、Ψ共に元の値に戻った。

岩下³⁾によるとTi表面には光学定数 $N_2 = 1.9 - 0.28i$ 、膜厚d = 2.8nmの空気中生成皮膜が存在する。この値を用いて図4のエリプソメータ値からカソード分極時の皮膜の屈折率n₂、消衰係数k₂、膜厚dを求めた結果を図5に示す。n₂は-0.25Vから-1.0Vまで約2.2でほぼ一定で、その後減少して-1.5Vで1.4となった。逆方向に走査しても電位を低い方向に走査した時と同様の軌跡を描いた。k₂は-0.25Vから-1.3Vまで約0.26でほぼ一定であるが、その後は急激に増加し、-1.5Vでは約0.97になった。-1.5Vから逆方向に走査すると減少した。dは-0.25Vから-1.4Vまで約2.5nm付近にあり、-1.4Vより減少し-1.5Vでは約1.3nmとなった。逆方向に走査すると少し増加し、1.5~2.0nmの範囲にあった。

図6は空気中生成皮膜をカソード分極して得られた△-Ψ曲線を示す。△、Ψの変化が小さいために理論曲線にフィッティングすることができなかった。

3-2 酸化処理中のIn-Situエリプソメトリ一測定

図7は32%RH、試料温度373Kで24h酸化処理を行ったときのエリプソメータ値の経時変化を示す。常温(298K)から373Kに昇温する間(1.5ks)、△は急激に0.5°ほど減少し、△R/Rは0.03ほど急激に増加した。その後△、△R/Rは徐々に減少していくが、Ψに変化はなかった。

図8は図7のエリプソメーター値を解析して得た光学定数と膜厚の経時変化を示す。ここでも、昇温前には $N_2 = 1.9 - 0.28i$ の光学定数を持つ空气中酸化皮膜が厚さ2.8 nm 存在すると仮定して解析を行った。昇温後の1.5ksでは $n_2=1.6$ 、 $k_2=0.28$ 、 $d=3.1\text{nm}$ であり、さらに40ksでは $n_2=2.2$ まで増加し、 k_2 は0.17、 d は2.8nmまで減少した。40ks以降は反射率変化 $\Delta R/R$ が昇温後の値に比べて大きく減少するため、Newton-Raphson法による光学定数と膜厚の解析結果は十分信頼することができない。しかし、カソード分極時のエリプソメータ値の解析には酸化処理終了時(86.4ks)の光学定数および膜厚が必要となるため、図9に示すように酸化処理中の $\Delta-\Psi$ 曲線からそれらを求めた。 $\Delta-\Psi$ 曲線上の86.4ksに対応する $\Delta=132.6^\circ$ 、 $\Psi=31.83^\circ$ を通る理論曲線を求め、そこから光学定数と膜厚を計算した結果、 $N_2=2.20-0.200i$ 、 $d=3.03\text{nm}$ を得た。

図10は52%RH、試料温度373Kで24h酸化処理したときのエリプソメーター値を示す。酸化処理中のエリプソメーター値の変化の傾向は32%RHの時と同じであった。図10から光学定数と膜厚の時間変化を求めた結果を図11に示す。60ksまではNewton-Raphson法による解析が可能であったが、しかし60ks以降は反射率変化 $\Delta R/R$ の変化が大きいため解析できなかった。32%RHの時と同様にして、図12に示した酸化処理中の $\Delta-\Psi$ 曲線から酸化処理終了時(86.4ks)の酸化皮膜の光学定数および膜厚を求めると $N_2=2.37-0.200i$ 、 $d=2.91\text{nm}$ であった。

図13は75%RH、試料温度373Kで24h酸化処理を行ったときのエリプソメーター値と $\Delta R/R$ の経時変化、図14はそれらの値を解析して得た光学定数および膜厚の経時変化、図15は酸化に伴う $\Delta-\Psi$ 曲線の変化を示す。図13のように、50ks付近で $\Delta R/R$ が急に増加したためそれ以降はNewton-Raphson法による解析は不能になつたが、50ksまでの時間については解析することができた。図14に示すように昇温直後(1.5ks)では、 $n_2=2.0$ 、 $k_2=0.23$ 、 $d=2.7\text{nm}$ であり、そして50ksでは $n_2=1.8$ 、 $k_2=0.28$ 、 $d=3.3\text{nm}$ まで変化した。酸化処理終了時(86.4ks)の光学定数と膜厚は、図15による解析から $N_2=2.33-0.140i$ 、 $d=2.61\text{nm}$ となった。

図16、図17、図18は、種々の相対湿度で酸化処理をしたTiおよび研磨後デシケーターに保存したTiの酸化皮膜の屈折率、消衰係数、膜厚の相対湿度に対する変化をそれぞれ示す。これらの図において実験値を白丸、それらの平均値を黒丸で示

した。平均値を見ると、相対湿度が32%RHから75%RHまで増加するのに伴って屈折率 n_2 は2.23から2.39まで増加したが、消衰係数 k_2 は0.188から0.180まで減少し、膜厚dは3.02nmから2.67nmまで減少した。

3-3 カソード分極およびIn-Situエリプソメトリー測定

図19は、32%RHの大気中で24h酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中において走査速度0.38mV/sでカソード分極したときの電流i、エリプソメーター値（△、Ψ）および反射率変化 $\Delta R/R$ の電位に対する変化を示す。-0.28Vから-1.0Vまでは△、Ψ、 $\Delta R/R$ はすべて一定であった。-1.0Vから-2.2Vまでは△は増加、Ψは減少し始め、最終的に-2.2Vでは△は1.3°増加し、Ψは0.3°減少した。 $\Delta R/R$ は-1.0Vまでほぼ一定であり、その後-1.5Vまでゆっくりと増加し、-1.5Vより低い電位域では水素の発生により急激に減少した。

図20は、酸化処理終了時に求めた光学定数 $N_2=2.20-0.200i$ 、膜厚d=3.03nmを用いて、図19に示したエリプソメーター値をNewton-Raphson法により解析して得た光学定数 n_2 と k_2 および膜厚dの電位に対する変化を示す。-0.28Vより電位をカソード方向に走査しても-1.0Vまでは n_2 は約2.2、 k_2 は約0.20、dは約3.10nmで安定しているが、 n_2 は-1.0V付近から減少して-1.2Vでは1.6となった。-1.2Vより低い電位域では、反射率変化 $\Delta R/R$ が-1.0Vまでの値に比べて大きく変化しているために解析することができなかった。-1.2Vまでは膜厚が変化していないことから、-1.0Vから-1.2Vまでは皮膜の性状に変化が生じているものと思われる。

図21は、カソード分極中のエリプソメーター値△、Ψの軌跡を示す。この場合も理論曲線にフィッティングすることができなかった。

図22は、52%RHで24h酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流i、エリプソメーター値（△、Ψ）および反射率変化 $\Delta R/R$ の電位に対する変化を示す。図23は、図22のエリプソメーター値および $\Delta R/R$ をNewton-Raphson法により解析して得た光学定数および膜厚の電位に対する変化を示す。図24は、エリプソメータ値△、Ψの軌跡を示す。エリプソメータ値の電位による変化の傾向は、32%RHで酸化処理を行った試料についてカソード分極を行った場合と同様であった。光学定数および膜厚を求める際には、酸化処理終了時に得た光学定数 $N_2=2.37-0.200i$ 、膜厚d=2.91nmを用いた。光学定数と膜厚の

変化の傾向も図20に示すものと同様であり、 n_2 の変化は-1.0Vより低い電位で始まった。

図25は、75%RHで24h酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときのエリプソメータ値の電位に対する変化を示す。32%RHおよび52%RHで酸化処理したものとの場合と変化の傾向はほとんど同じであった。

図26は、酸化処理終了時に得た光学定数 $N_2=2.33-0.140i$ 、膜厚 $d=2.61\text{nm}$ を用いて、図25のエリプソメーター値（ Δ 、 Ψ ）および $\Delta R/R$ を解析した結果を示す。 n_2 、 k_2 、 d とも-1.0Vまではほとんど一定である。-1.0Vから-1.3Vにかけて $\Delta R/R$ にわずかな変化が生じたため、図20および図23と違った変化をしている。このため信頼性のある-1.0Vより高い電位域についてのみ考えると、図20および図23と同様に n_2 、 k_2 、 d は一定である。

図27は、図25のエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の電位による変化の軌跡を示す。この場合も理論曲線にフィッティングすることができなかった。

図28には、種々の湿度で酸化処理を行ったTiと研磨後デシケーター中に保存したTiについて、298Kでカソード分極をして得た分極曲線を示す。酸化処理を行った試料では相対湿度による相違は見られなかつたが、-1.1Vまでは酸化処理をしていない試料（研磨後デシケーターに保存したTi）に比べて電流値が低くなつた。

図29は、32%RHで酸化処理したTiを323Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流値、エリプソメーター値および $\Delta R/R$ の電位に対する変化を示す。298Kでカソード分極したときに比べて電流値が大きくなり、-1.5Vより低い電位域で Δ が大きく減少した。また-0.7V付近で $\Delta R/R$ がわずかに増加したが、これは光学窓についていた気泡がわずかに動いたためと思われる。

図30は、図29のエリプソメーター値と $\Delta R/R$ を解析して得た光学定数と膜厚の電位に対する変化を示す。-0.4Vから-0.7V付近までは $\Delta R/R$ の増加により解析することができなかつたが、298Kの時に比べて-1.6V付近までの $\Delta R/R$ の変化量が小さかつたことから、この電位域まで解析することができた。その結果-0.3Vから-1.2Vまでは n_2 は2.0～2.5、 k_2 は0～0.2、 d は2.0～3.0nmの範囲にあり、その後-1.5Vまでは n_2 は1.5～1.6まで減少し、 k_2 は0.2～0.3まで増加、 d は3.0～4.0nmまで増加する。-1.5Vより卑な電位域では水素ガスの発生により n_2 、 k_2 、 d は大きく変化するが、この範囲のデータはあまり信用できない。また、全体にわたって各値にはばらつきが見られたが、これは光学的な不安定さ（溶液の揺らぎ、セルについていた

気泡の存在など)によってエリプソメータ値にばらつきが出たためである。

図31に、エリプソメータ値 Δ 、 Ψ の電位による変化の軌跡を示すが、この場合も理論曲線にフィッティングすることができなかった

3-4 X光電子分光分析(XPS)

32、52、75%RHの大気中で酸化処理した試料および研磨後デシケーター中に保存した試料の表面をX線光電子分光法を用いて分析した結果得られたTi2pスペクトルを図32に、O1sスペクトルを図33に、N1sスペクトルを図34に示す。どのスペクトルについても酸化処理時の相対湿度の違いによる変化は見られなかった。また、各試料表面を30s、Ar+イオンでエッチングした後、Ti素地面对して分析した結果、N1sスペクトルのピークが観察されなかったため、窒素は皮膜表面にのみ存在することが解った。

図35は、75%RH、試料温度373Kで24h酸化処理した試料の表面について得たTi2pスペクトルをTiO₂、Ti₂O₃、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を示す。また、図36は、同じ試料について得たO1s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を示す。このような波形分離を全ての試料のTi2pスペクトルおよびO1sスペクトルについて行い、解析した結果を表3にまとめて示す。

図37は、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相対湿度に対する変化を示し、図38は、XPS O 1sスペクトルから求められた化学結合状態の割合の相対湿度に対する変化を示す。これらの図には酸化処理時の相対湿度が32%RHから75%RHまで増加していくに従って、皮膜内部のTiO₂の化学結合状態の割合が減少し、Ti₂O₃の割合が増加する傾向が見られる。すなわち、相対湿度の増加と共にTiの酸化状態は低下すると考えられる。皮膜中のOH基の割合は、相対湿度が増加してもほとんど一定である。

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Tiの表面皮膜の劣化過程を理解するために、種々の条件で酸化したTiのカソード分極下でのエリプソメトリー測定およびXPSによる表面分析を行った。得られた結果は以下のようにまとめられる。

1. 空気中生成皮膜を有するTiを自然電極電位-0.25Vより-1A/m²のカソード電流が流れる-1.5Vまでカソード分極し、-1A/m²に達してから逆方向に走査した。
-0.25Vより-1.0V付近までは、皮膜の屈折率n₂は2.2、消衰係数k₂は0.26で一定であり、また膜厚dも2.5nmで一定であった。-1.0Vから-1.5Vまでは、n₂は1.4まで減少し、k₂は約1.0まで増加、dは1.3nmまで減少した。その後逆方向に走査するとn₂とk₂はヒステリシスを描いて元の値に戻るが、dは元に戻らなかった。すなわち、空気中生成皮膜の変質は-1.0V以下のカソード分極域で生ずる。
2. 酸化処理時の雰囲気の相対湿度が32%RHから75%RHまで変化すると、373Kで24h酸化処理したTiの酸化皮膜のn₂は2.23から2.39まで増加し、k₂は0.188から0.180まで減少し、dは3.02nmから2.67nmまで減少した。
3. XPS測定を行った結果、酸化処理時の雰囲気の相対湿度が32%RHから75%RHまで増加すると、皮膜内部のTiO₂の化学結合状態の割合が10%ほど減少し、Ti₂O₃の割合が10%ほど増加した。OH基の存在割合には違いが見られなかった。
4. 相対湿度が32%RHから75%RHまでの大気中で373Kで24h酸化した酸化皮膜を有するTiをカソード分極すると、n₂、k₂、dはいずれも-1.0V以下の電位で変化する。すなわち、酸化時の相対湿度に関わらず、酸化皮膜の変質は-1.0V以下で生じる。

V. 参考文献

- 1) 日本機械学会編：湿度・水分計測と環境のモニタ、技報堂出版 p.167 (1992)
- 2) L. Greenspan : JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards A Physics and Chemistry Vol.81A、1、89 (1977)
- 3) 岩下雅樹：東北大学学士学位論文、(1996)

表 1 試料の組成

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

表2 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
N 1s	Binding Energy (eV)	420 - 385
	Binding Energy Step (eV)	0.05
	Sampling Time (ms)	200

表3 湿潤大気中で酸化したTi表面のXPS解析結果

試料		Ti 2p			O 1s			
		TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Ti met.	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Ti(OH) _y	H ₂ O/CO ₂
as-polished	化学結合状態の割合(%)	44	42	14	38	26	31	5
	ピーク位置 (%)				530.10	530.50	532.10	533.80
	半値幅 (eV)				1.55	1.55	2.10	2.00
32%RH , 373K , 24h	化学結合状態の割合(%)	54	41	5	47	18	34	1
	ピーク位置 (%)				530.10	530.50	532.05	533.80
	半値幅 (eV)				1.55	1.55	2.00	2.00
52%RH , 373K , 24h	化学結合状態の割合(%)	46	47	7	45	24	28	3
	ピーク位置 (%)				530.10	530.50	532.10	533.80
	半値幅 (eV)				1.55	1.55	2.00	2.00
75%RH , 373K , 24h	化学結合状態の割合(%)	43	52	5	37	28	34	1
	ピーク位置 (%)				530.10	530.50	532.10	533.80
	半値幅 (eV)				1.55	1.55	2.00	2.00
Ti ₂ O ₃ powder	化学結合状態の割合(%)				37	37	24	2
	ピーク位置 (%)				530.15	530.55	532.00	533.80
	半値幅 (eV)				1.55	1.55	2.00	2.00
TiO ₂ powder	化学結合状態の割合(%)				66		30	4
	ピーク位置 (%)				530.30		531.90	533.80
	半値幅 (eV)				1.60		1.90	2.00

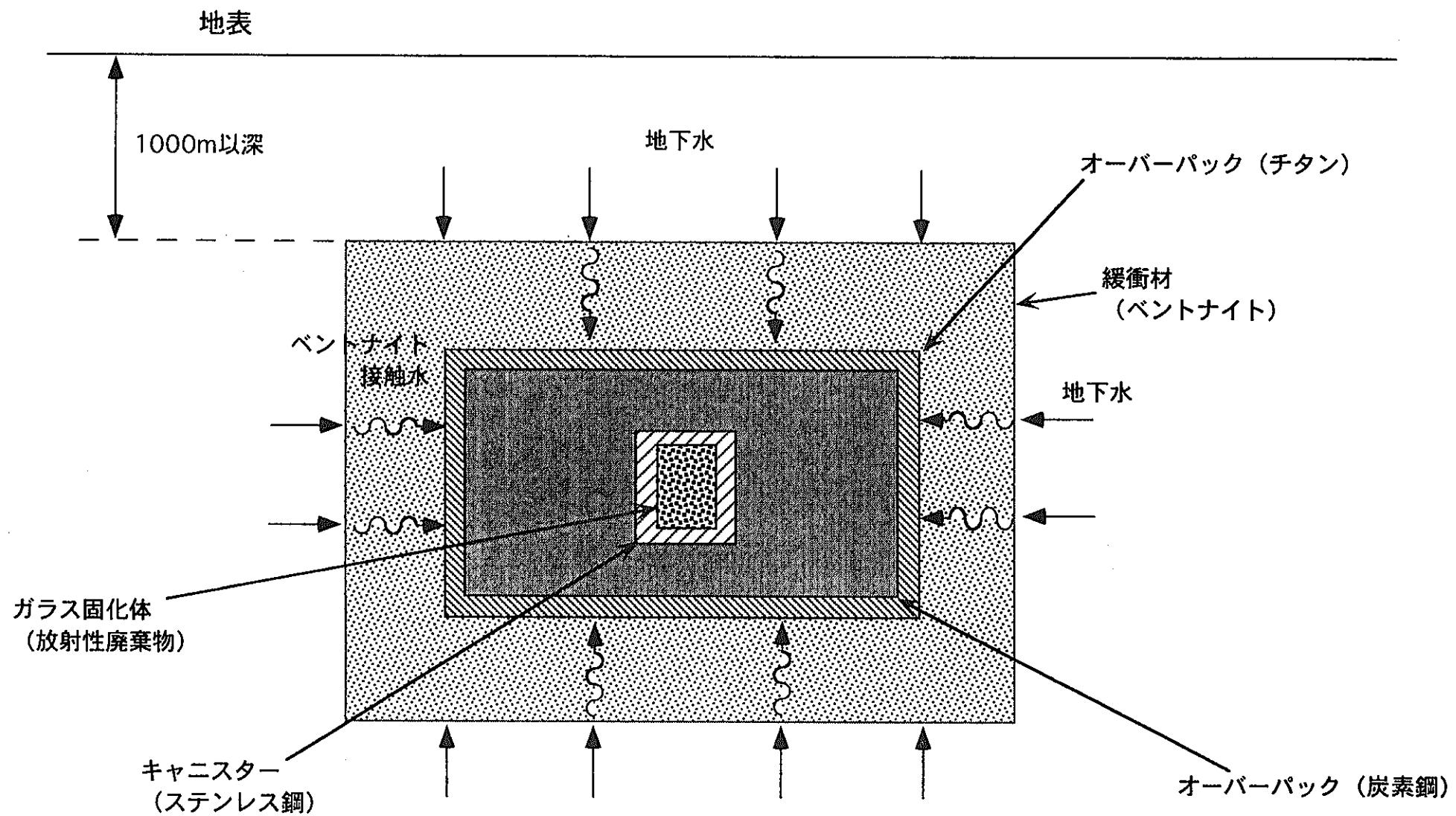


図1 高レベル放射性廃棄物の地層処分環境

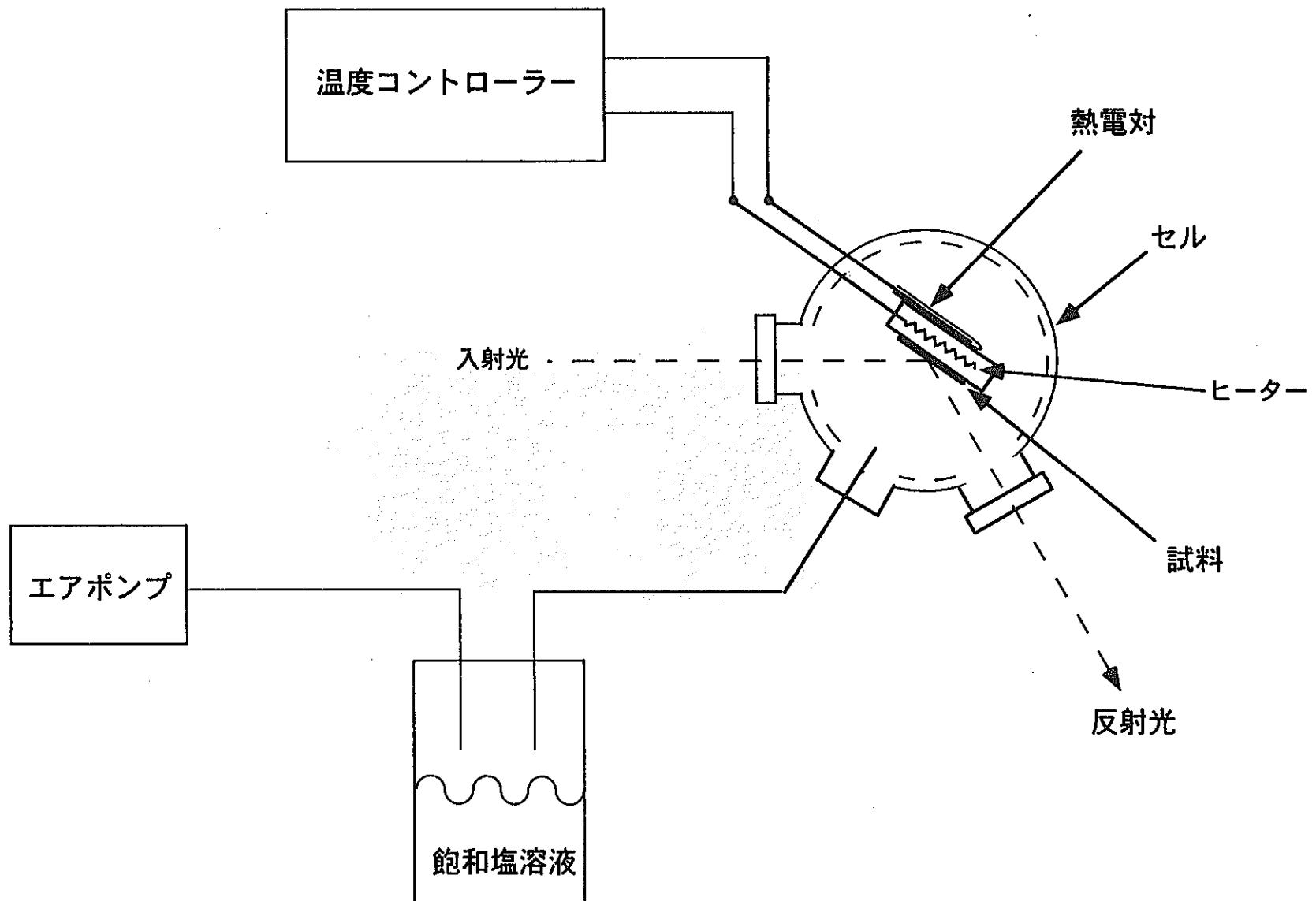


図2 酸化処理装置の概要

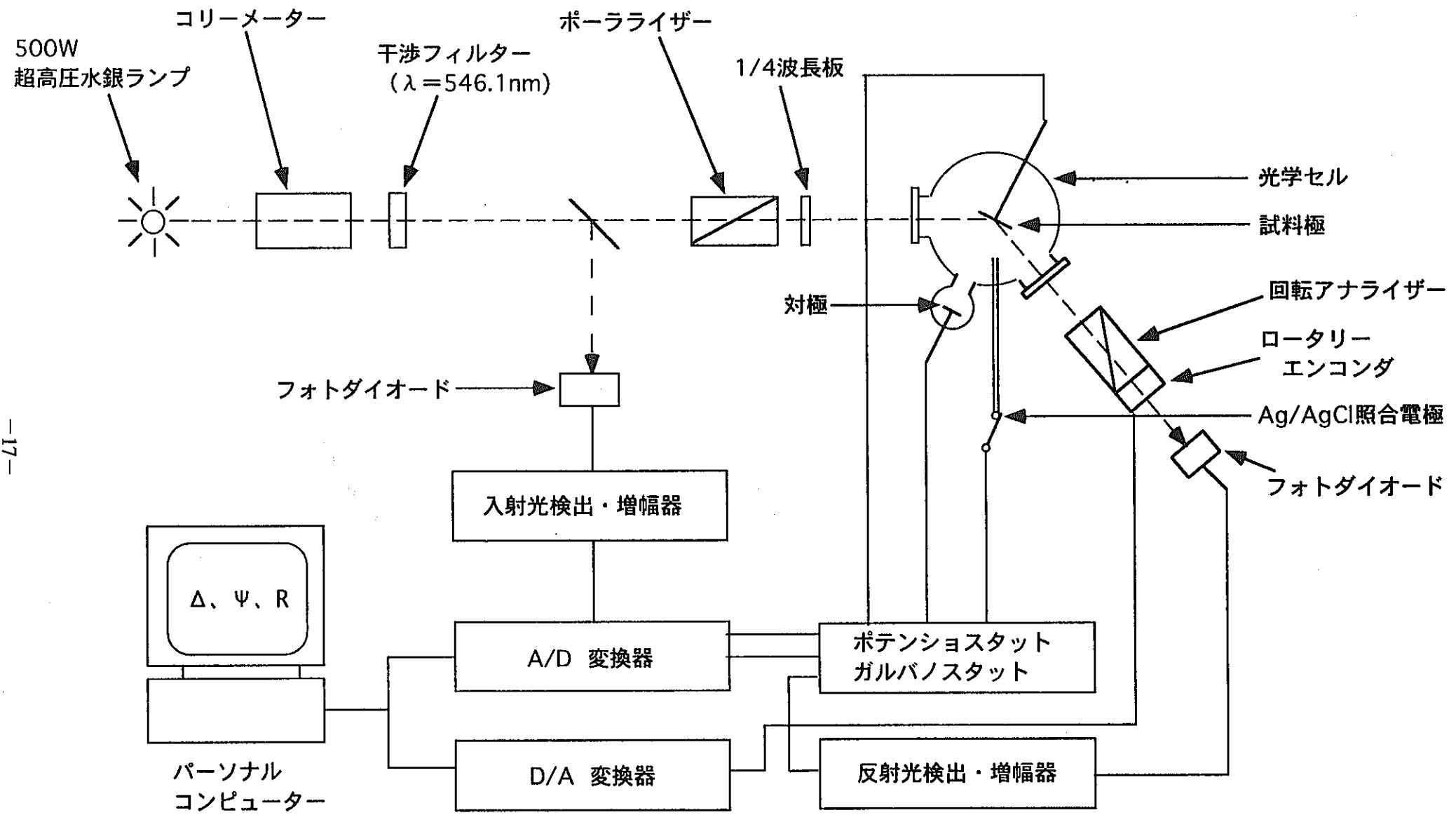


図3 エリプソメーターの光学系の模式図

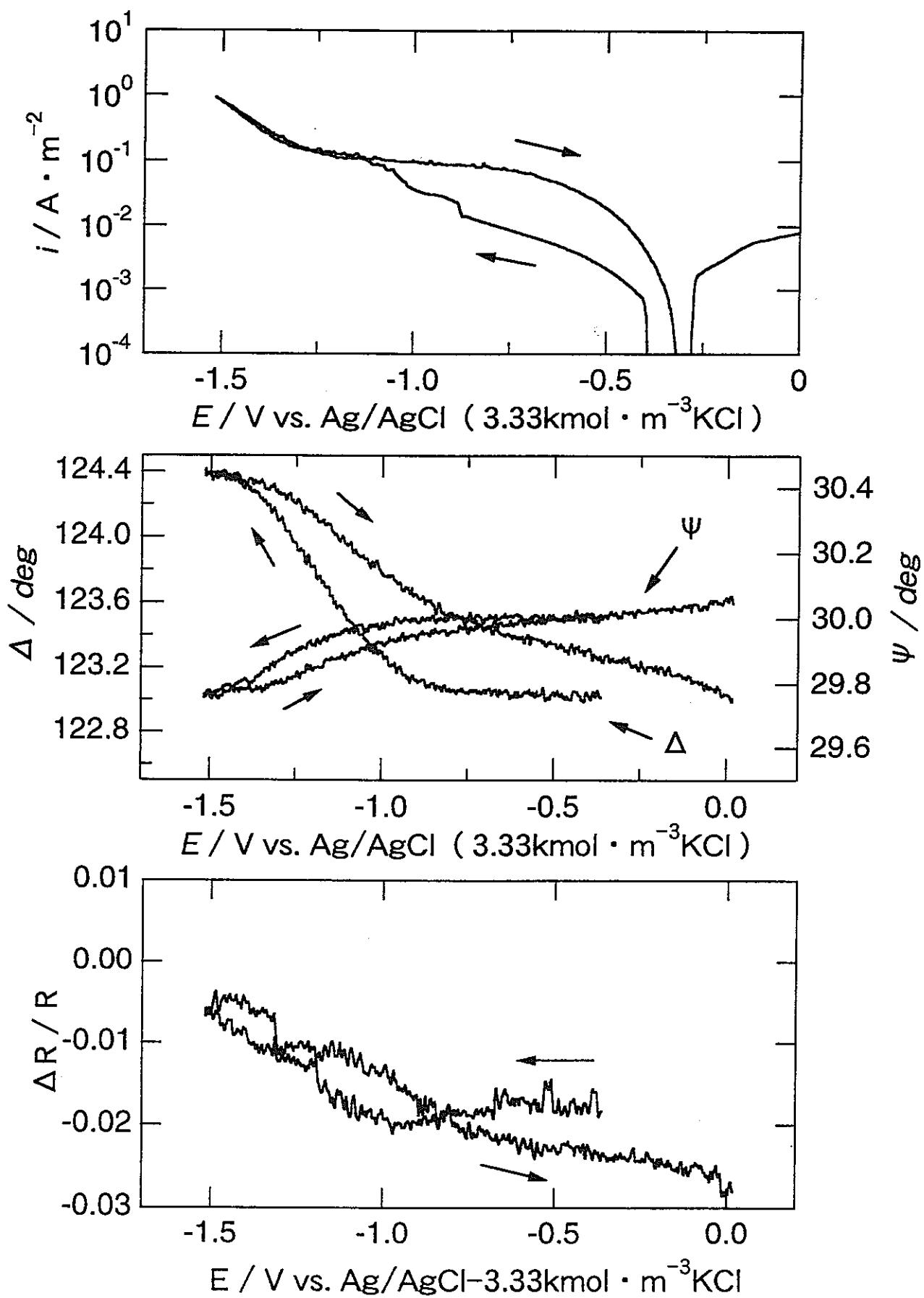


図4 298 Kの模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTiを動電位法でカソード分極した時の電流*i*、エリプソメータ値 Δ 、 ψ および $\Delta R/R$ の変化

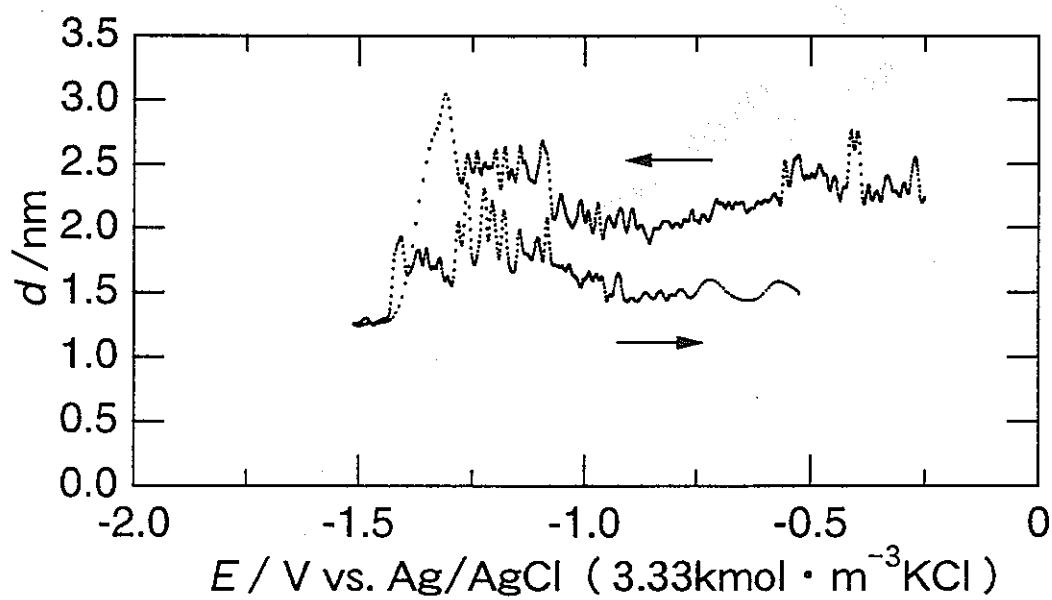
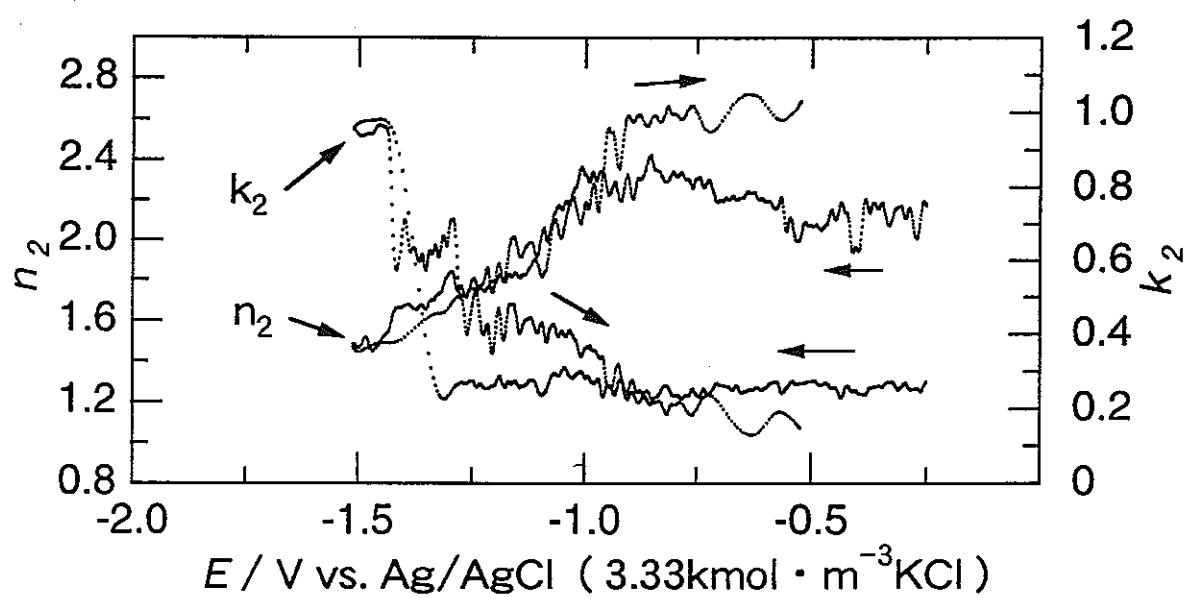


図5 298Kの模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTiを動電位法でカソード分極した時の光学定数と膜厚の電位に対する変化

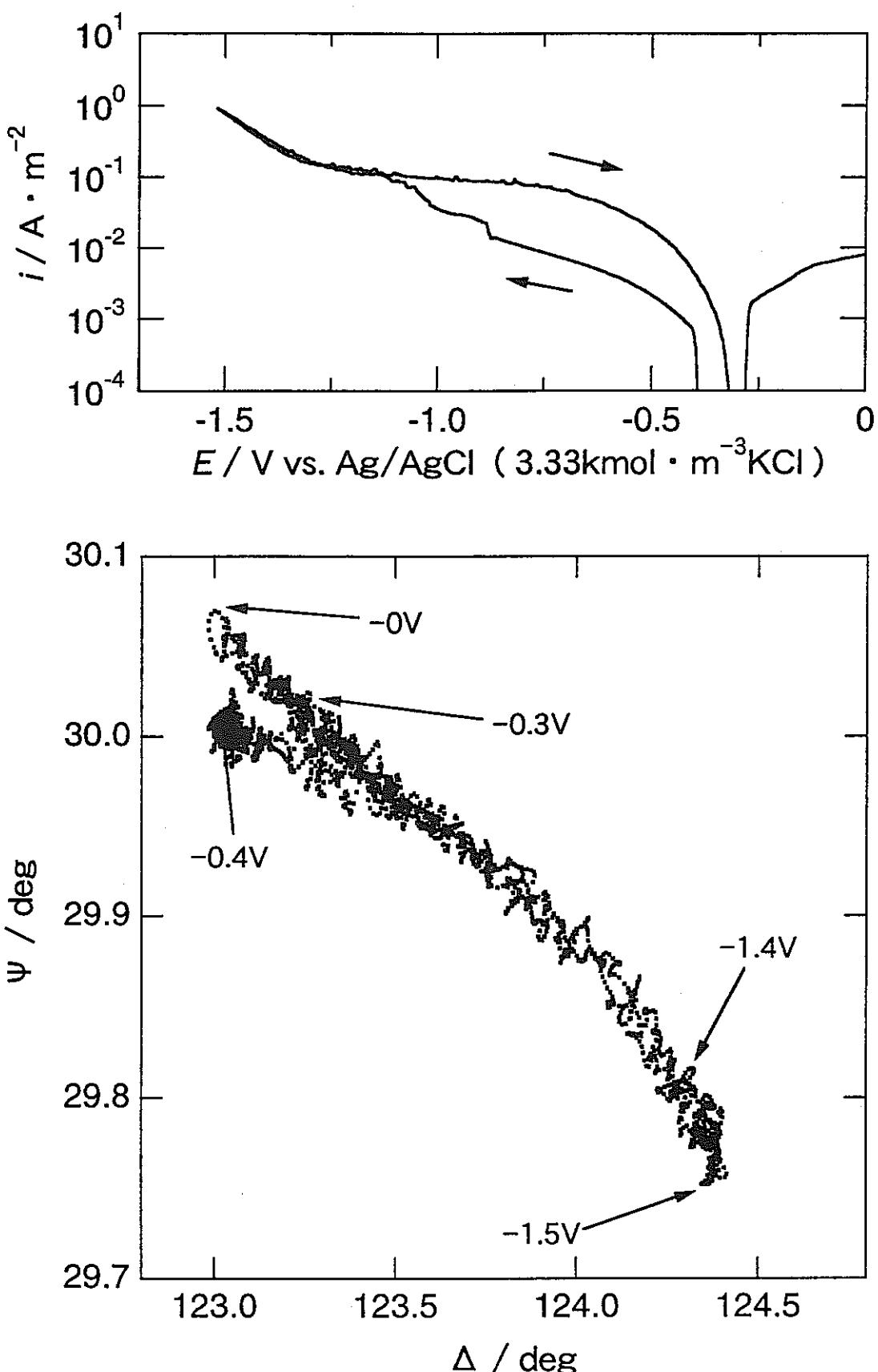


図6 298 Kの模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有するTiを動電位法でカソード分極した時の電流*i*とエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

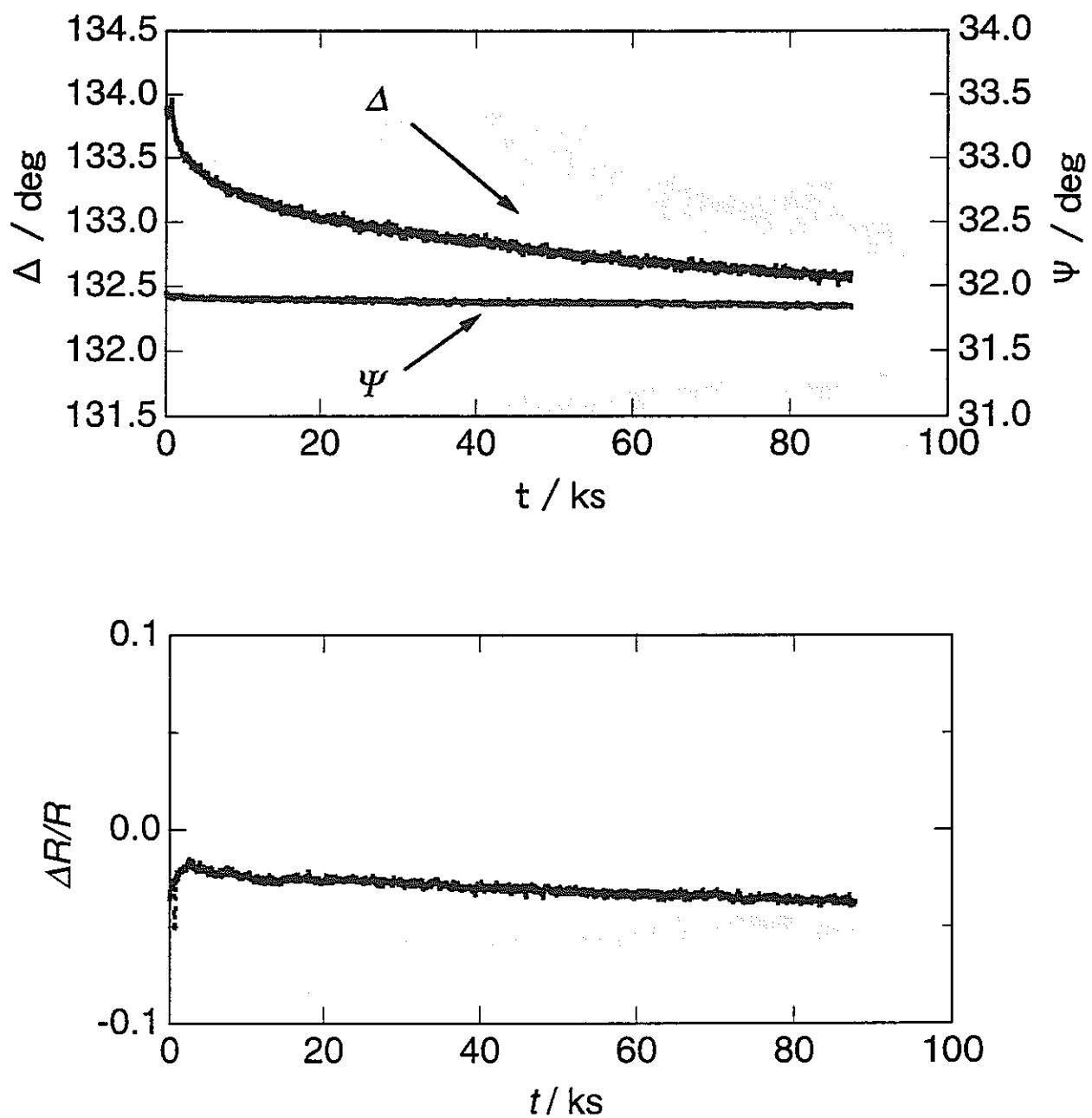


図7 相対湿度32%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの
 Δ 、 Ψ 、 $\Delta R/R$ の経時変化

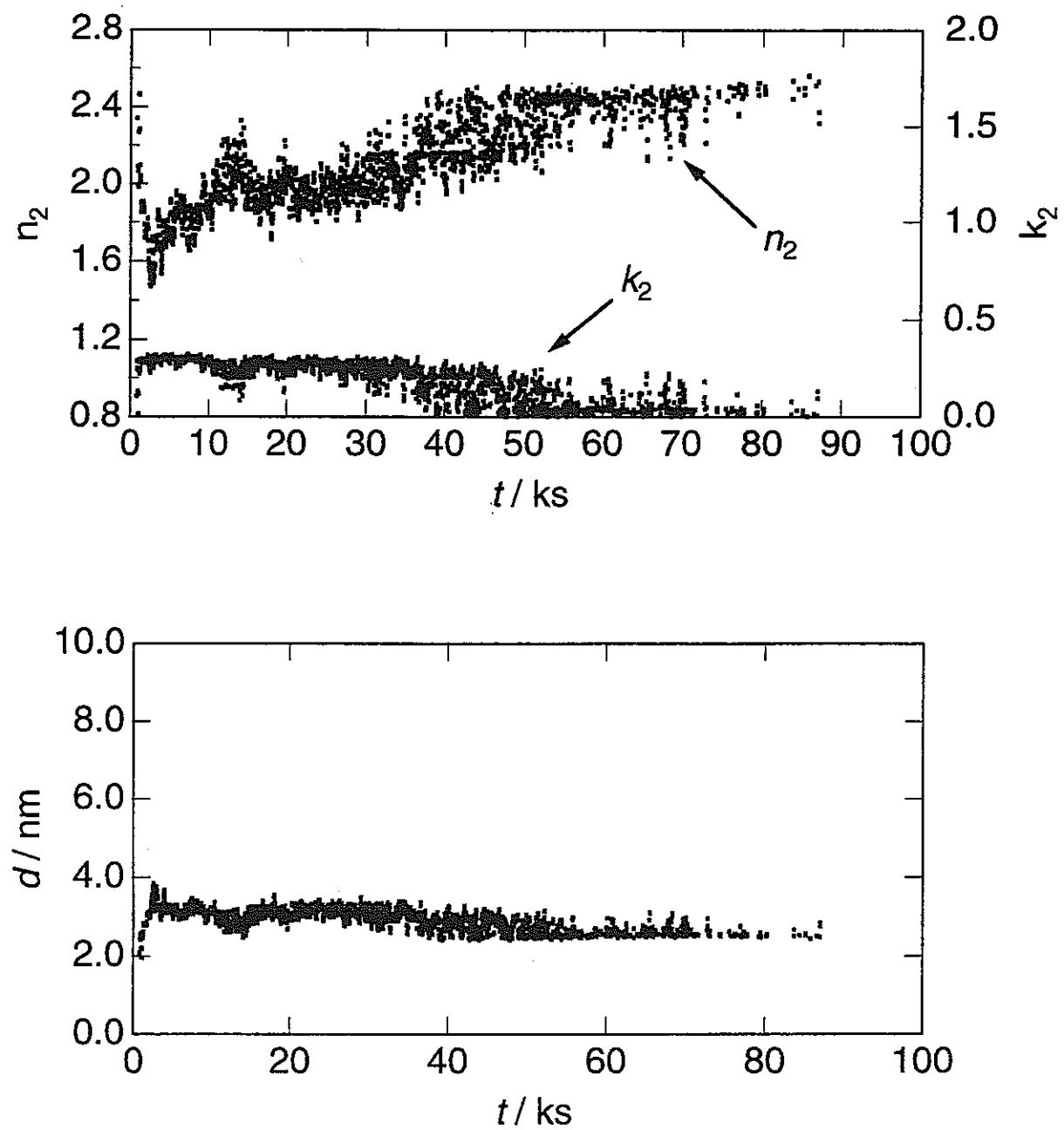


図8 相対湿度32%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの光学定数と膜厚の経時変化

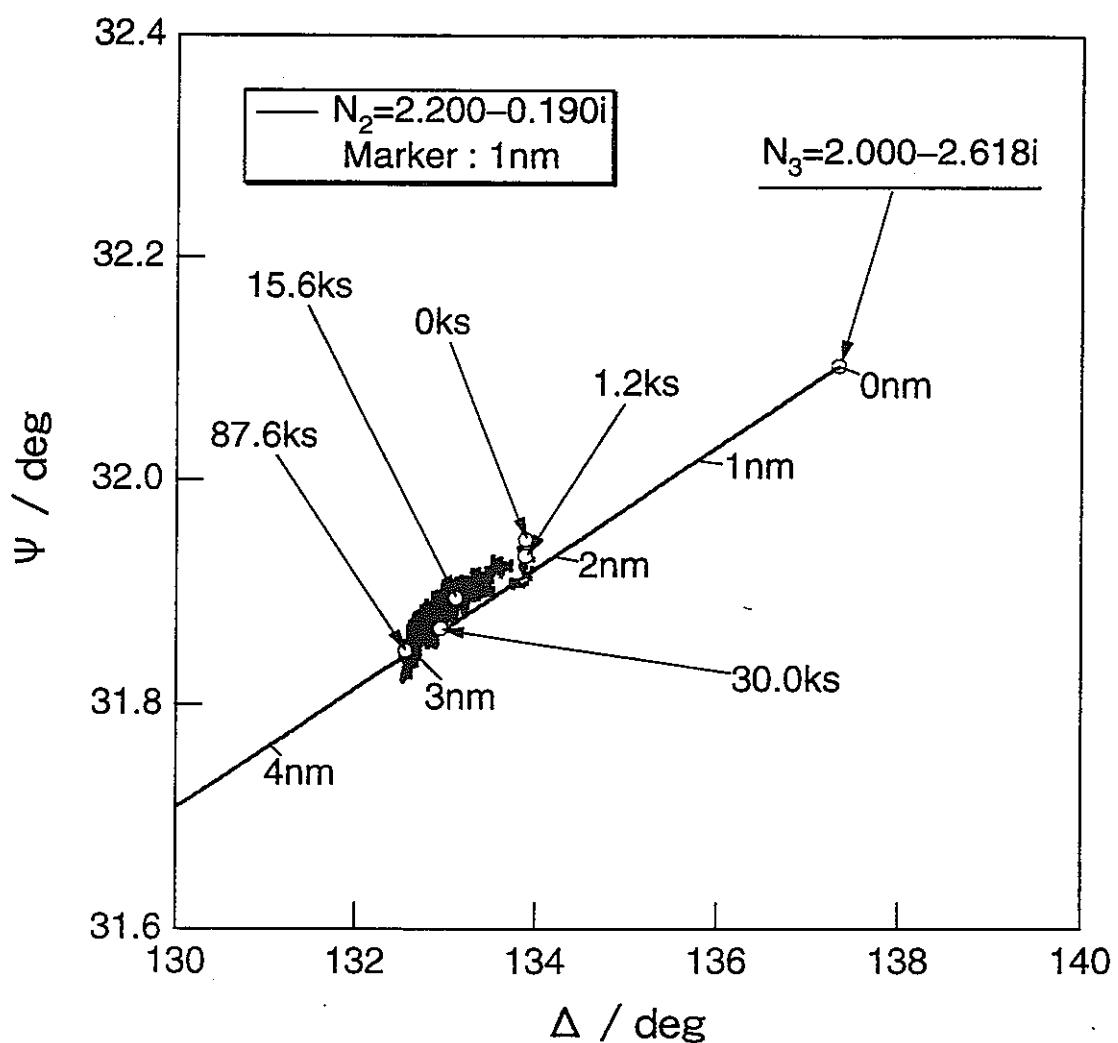


図9 相対湿度32%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの
 $\Delta-\psi$ 曲線

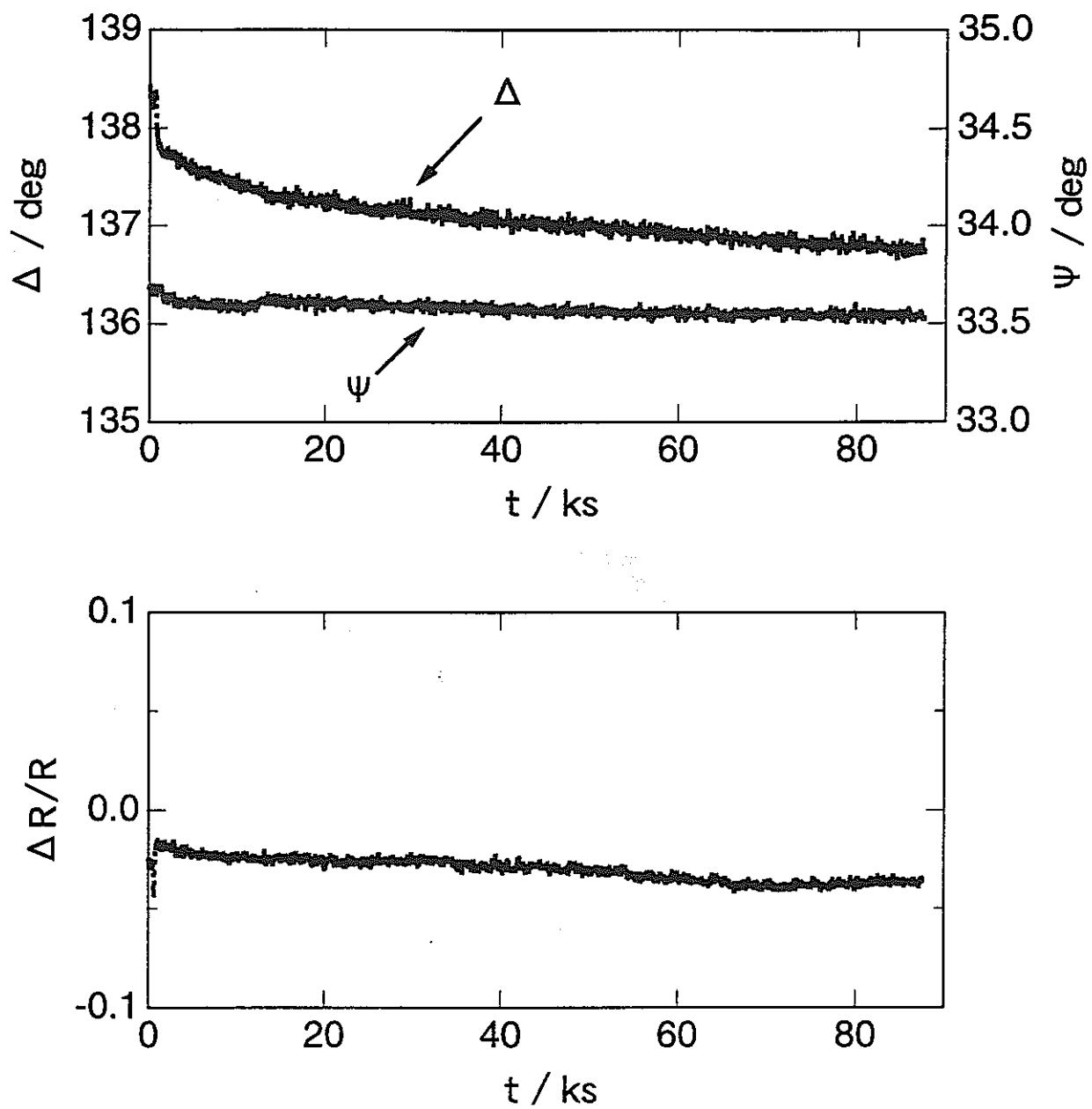


図10 相対湿度52%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの
 Δ 、 Ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

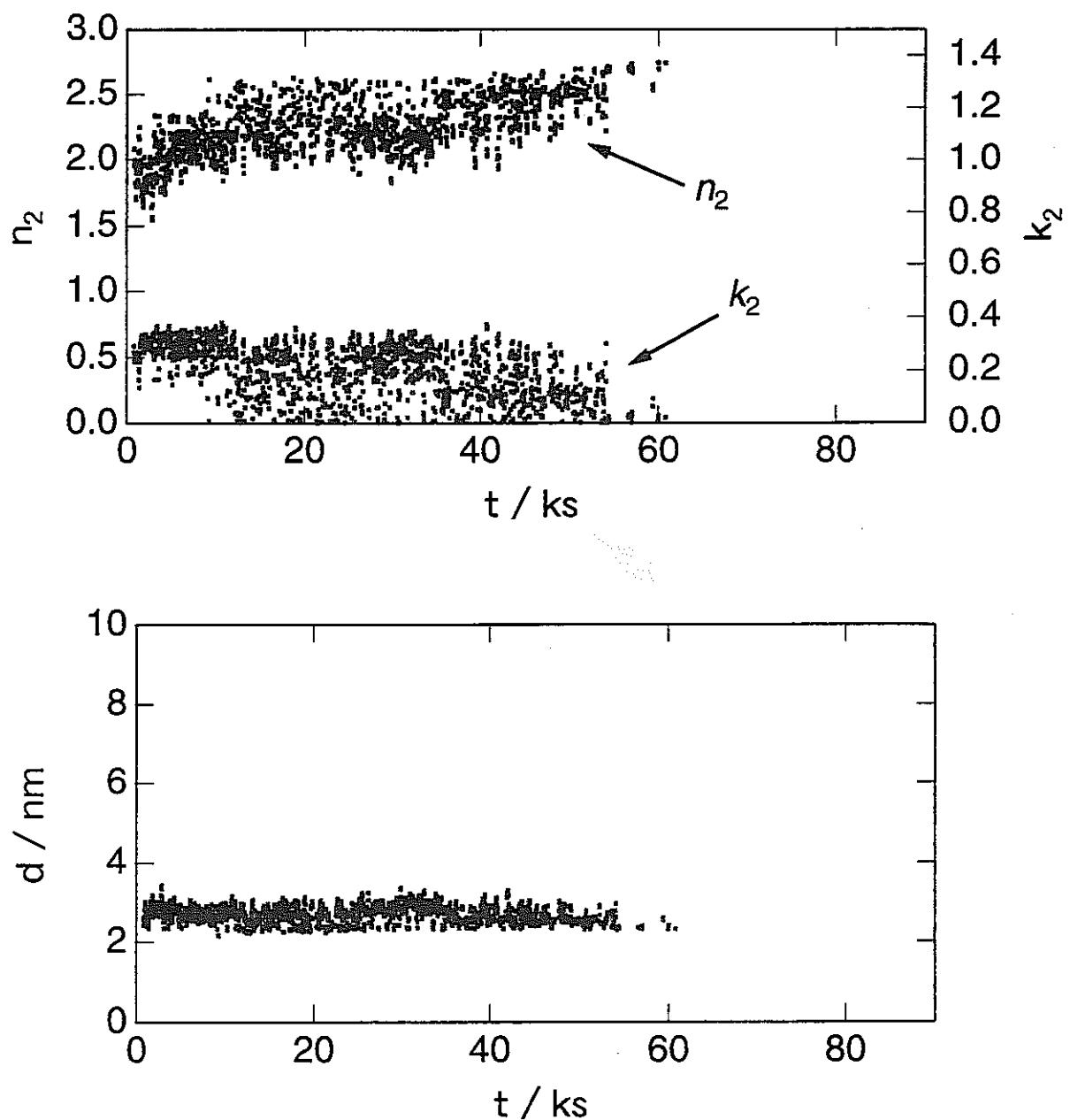


図11 相対湿度52%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの光学定数と膜厚の変化

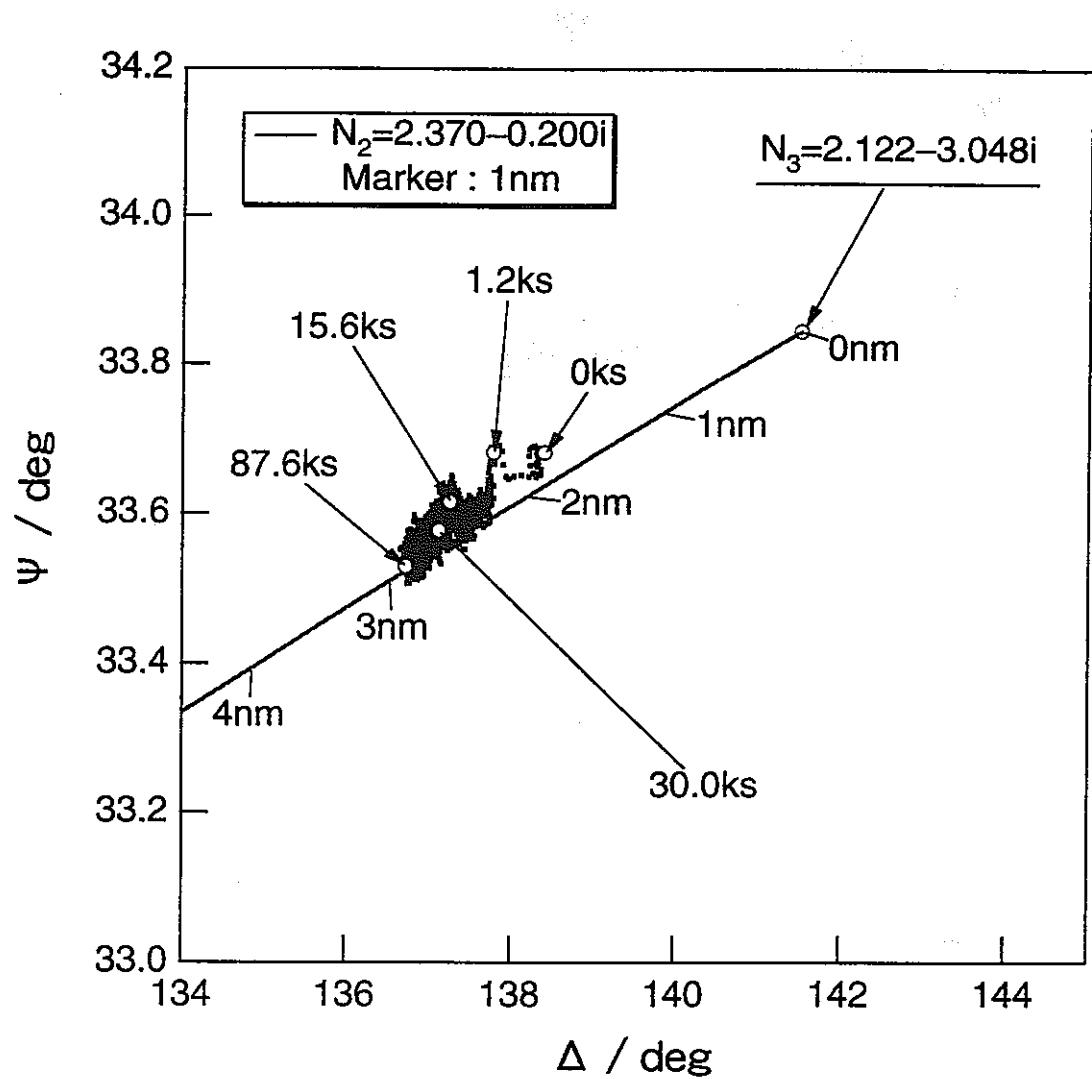


図12 相対湿度52%、試料温度373Kで24h酸化処理したときの
 $\Delta-\psi$ 曲線

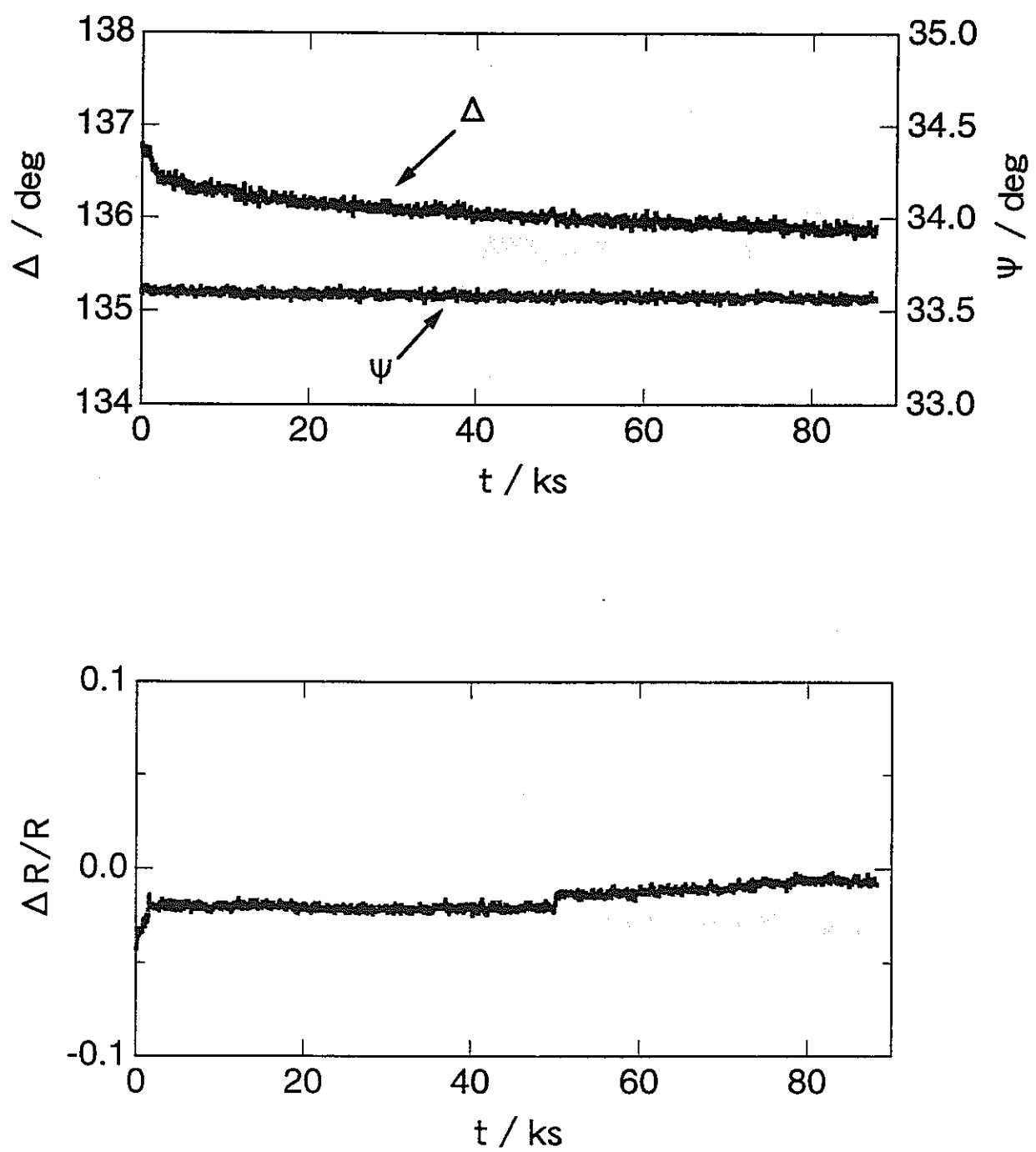


図13 相対湿度75%、試料温度373Kで24h酸化処理した時の
 Δ 、 Ψ 、 $\Delta R/R$ の変化

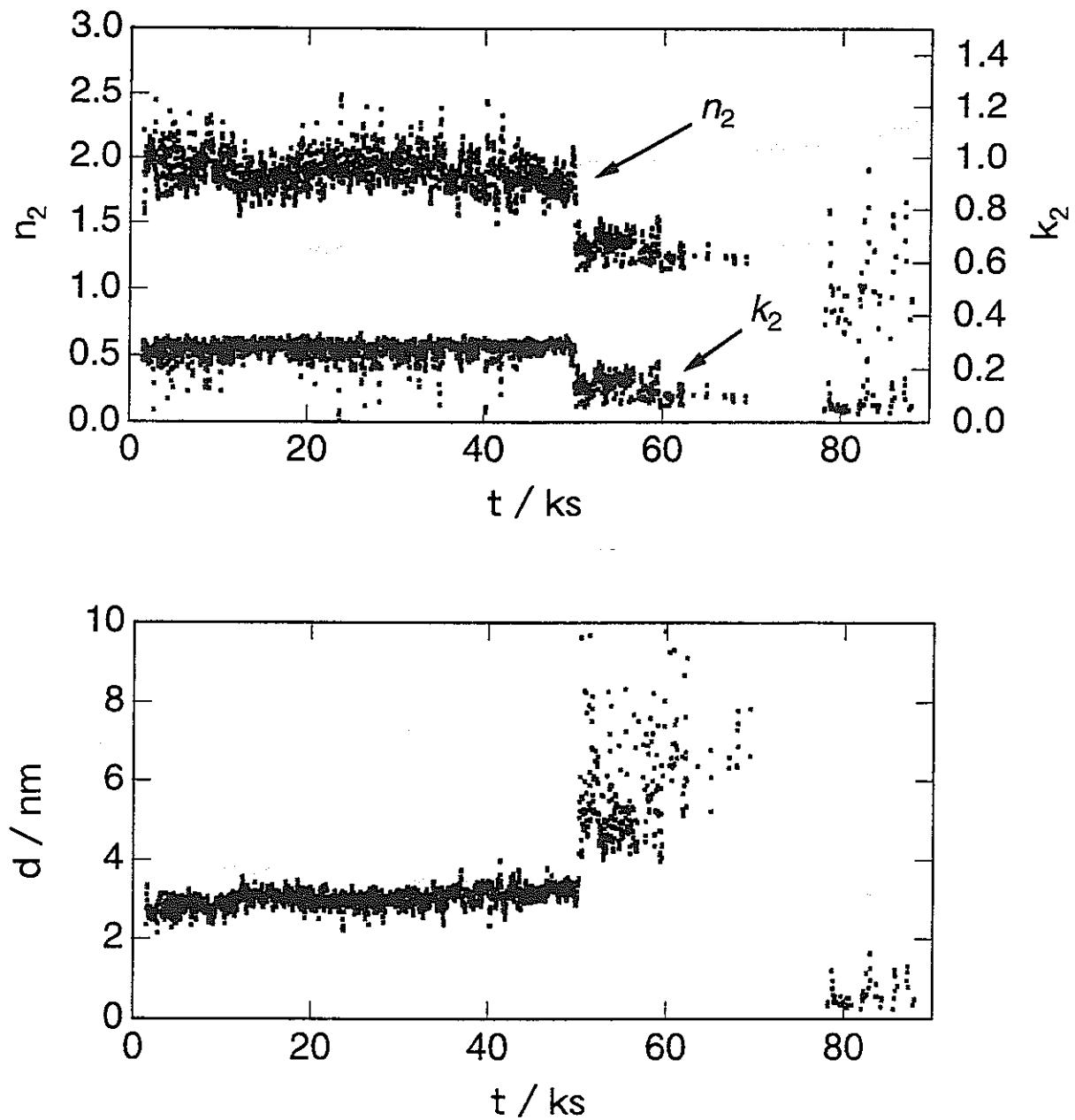


図14 相対湿度75%、試料温度373Kで24h酸化処理した時の光学定数、膜厚の変化

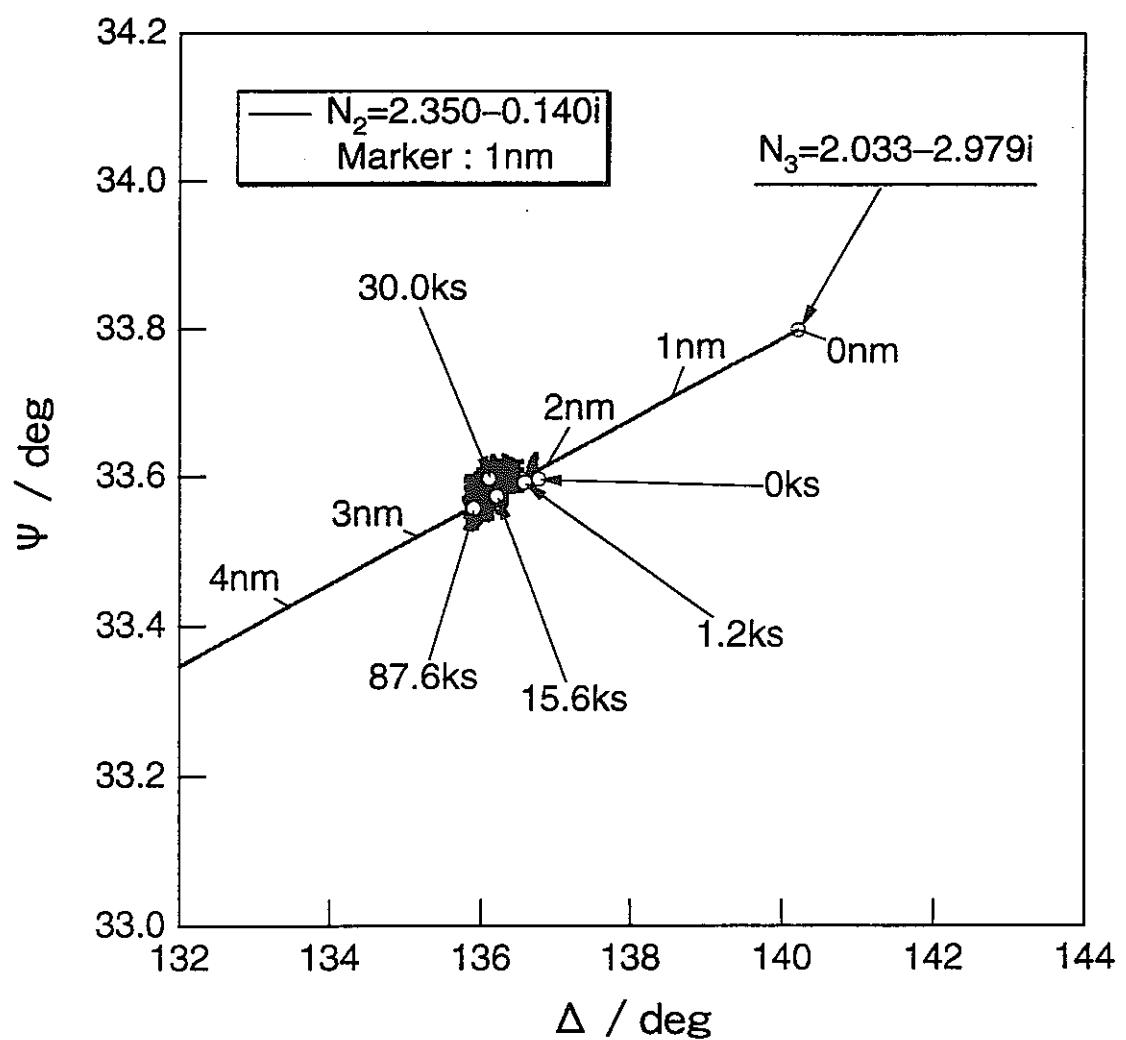


図15 相対湿度75%、試料温度373Kで24h酸化処理した時の
 $\Delta-\psi$ 曲線

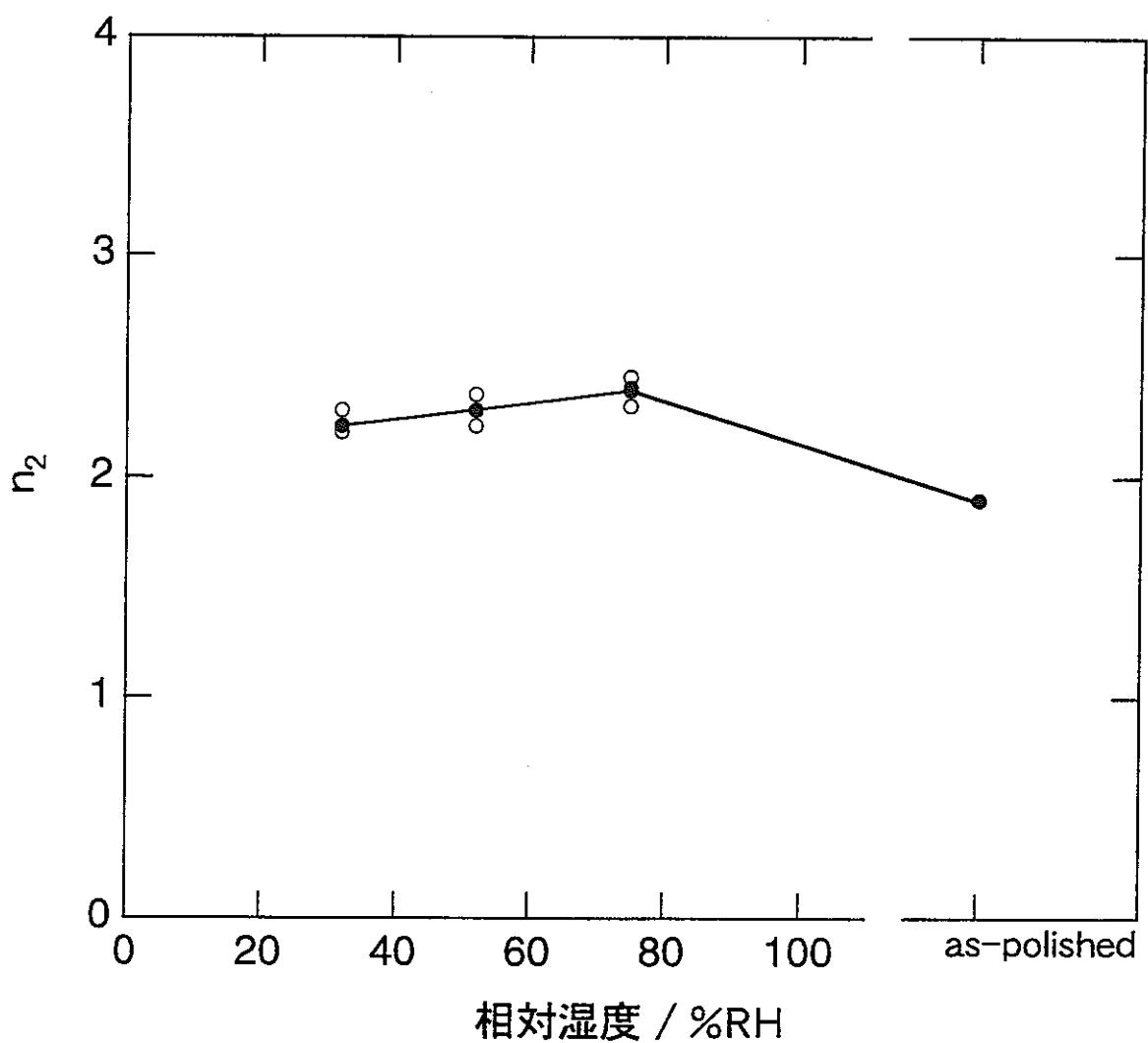


図16 相対湿度32、52、75%、試料温度373Kで24h酸化処理したTiおよび研磨後デシケーターに保存したTiの酸化皮膜の屈折率 n_2 の相対湿度に対する変化

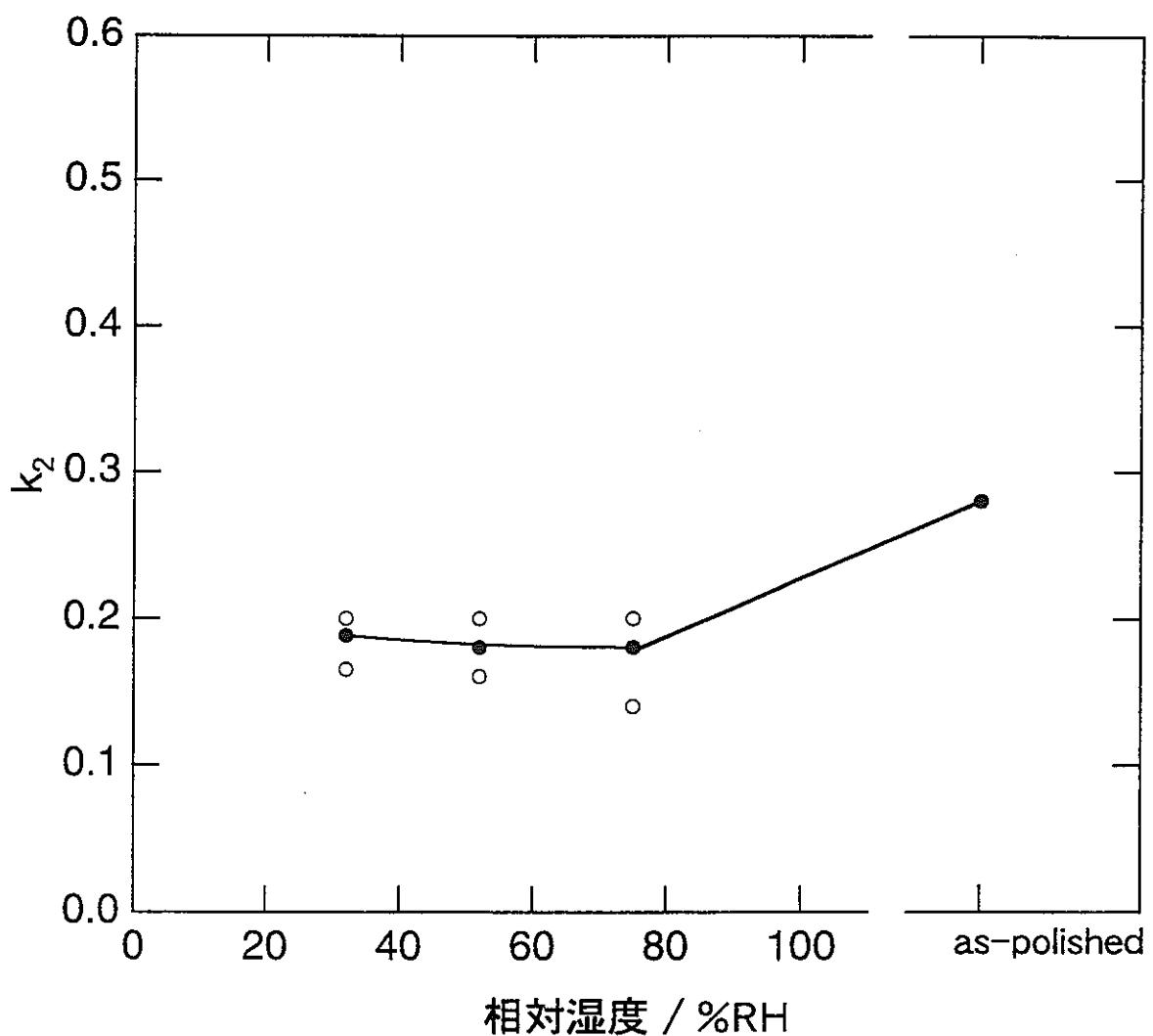


図17 相対湿度32、52、75%、試料温度373Kで24h酸化処理したTi
および研磨後デシケーターに保存したTiの酸化皮膜の消衰係
数 k_2 の相対湿度に対する変化

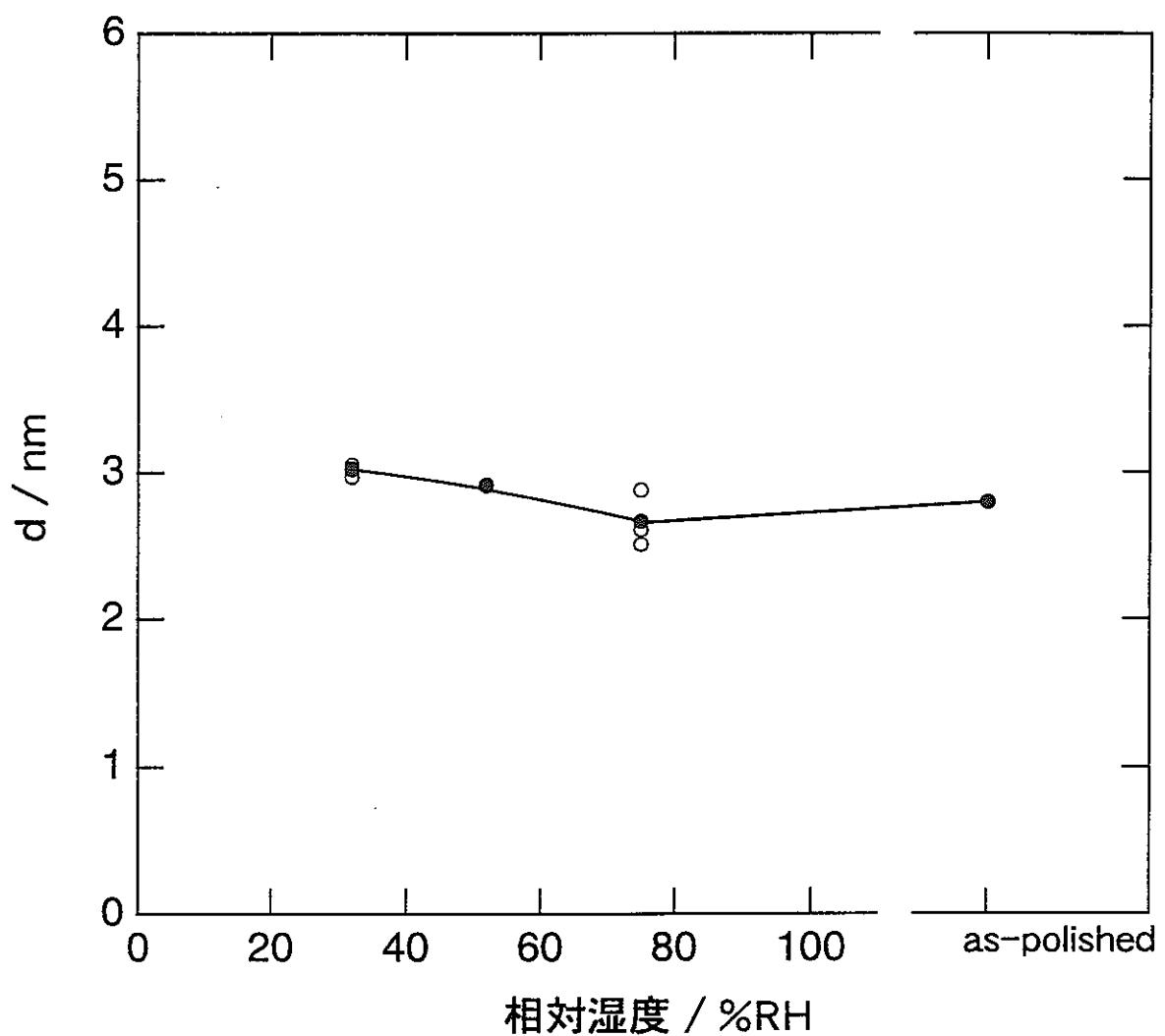


図18 相対湿度32、52、75%、試料温度373Kで24h酸化処理したTiおよび研磨後デシケーターに保存したTiの酸化皮膜の膜厚dの相対湿度に対する変化

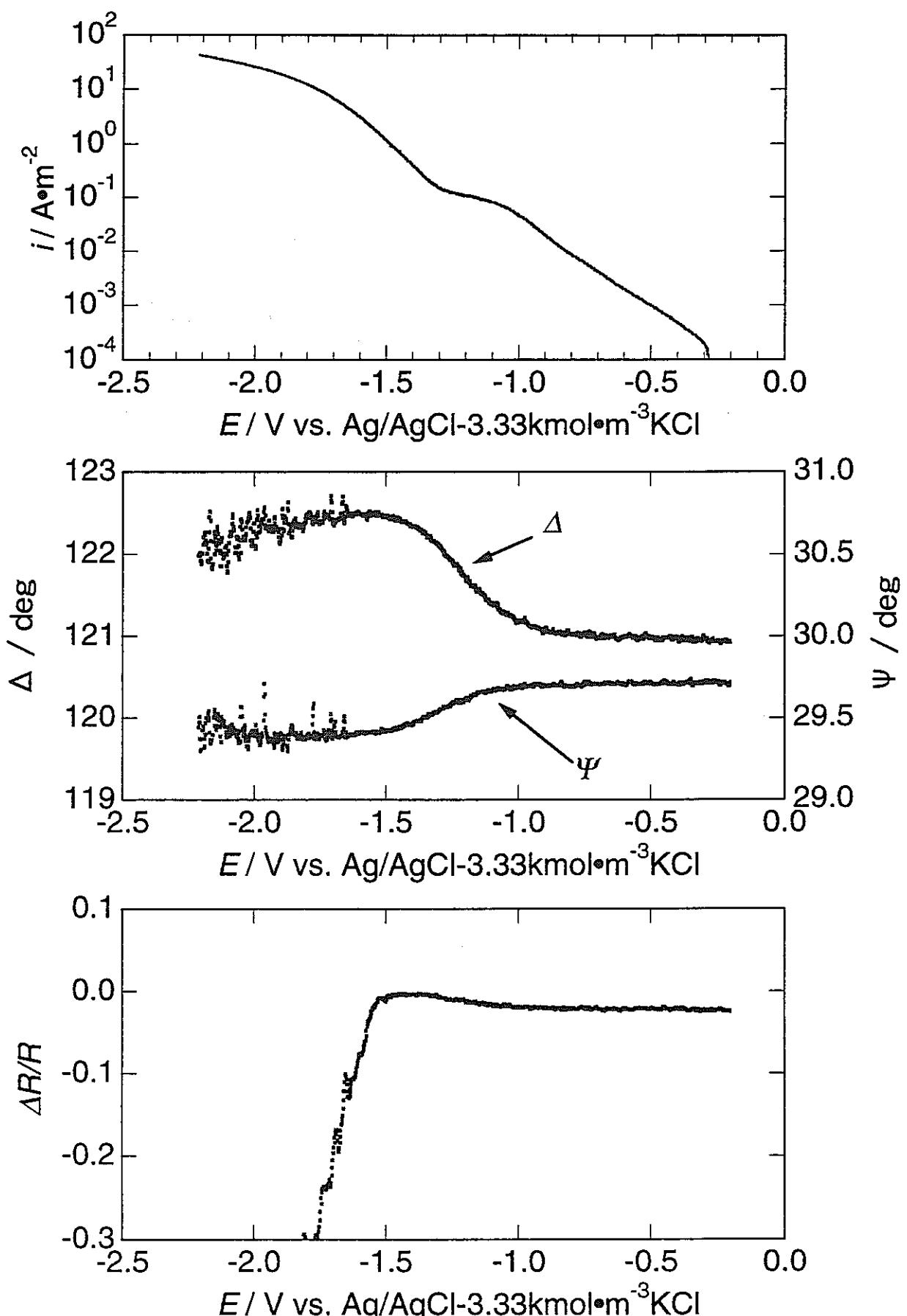


図19 相対湿度32%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*、 Δ 、 ψ および $\Delta R/R$ の変化

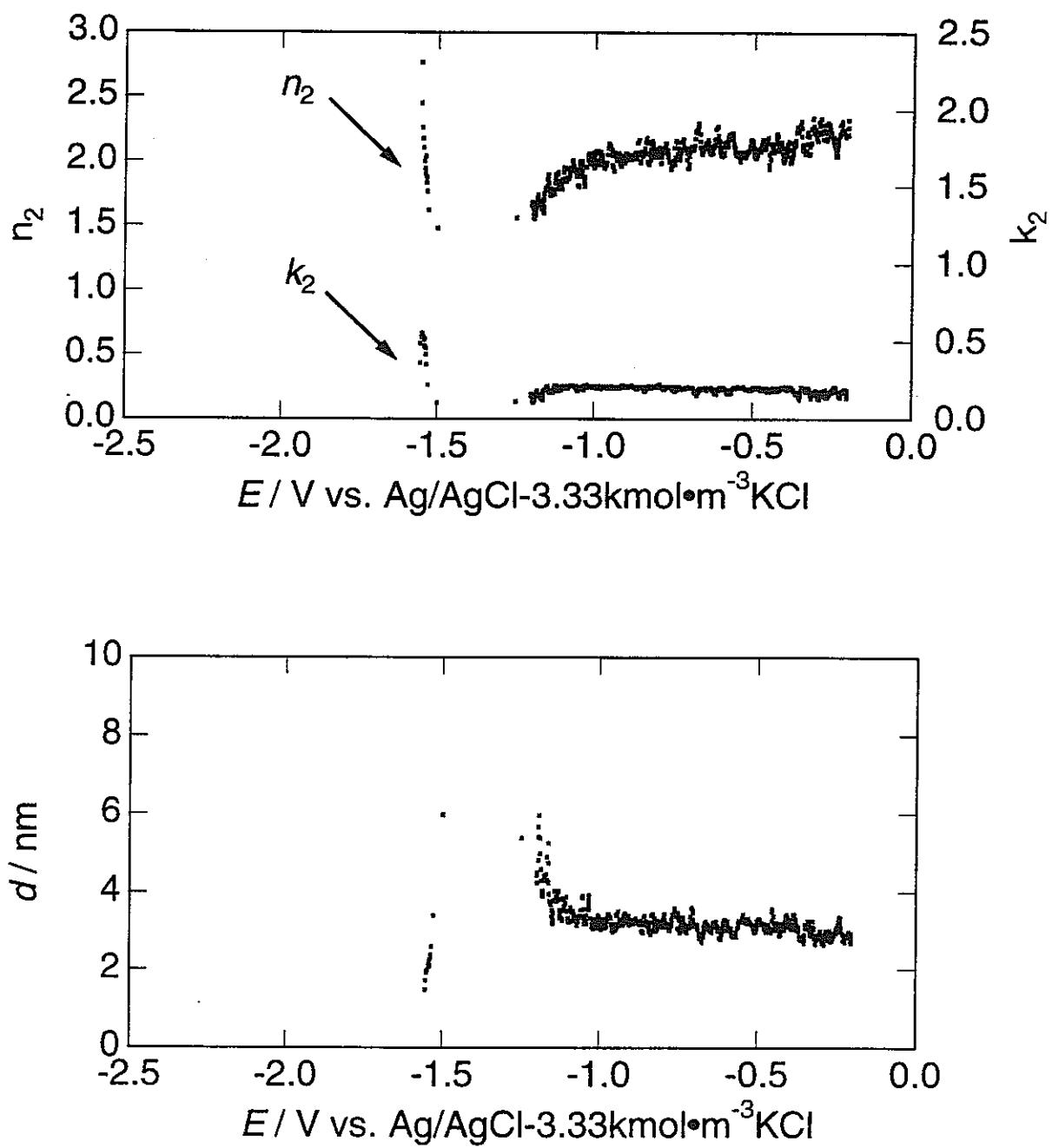


図20 相対湿度32%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化

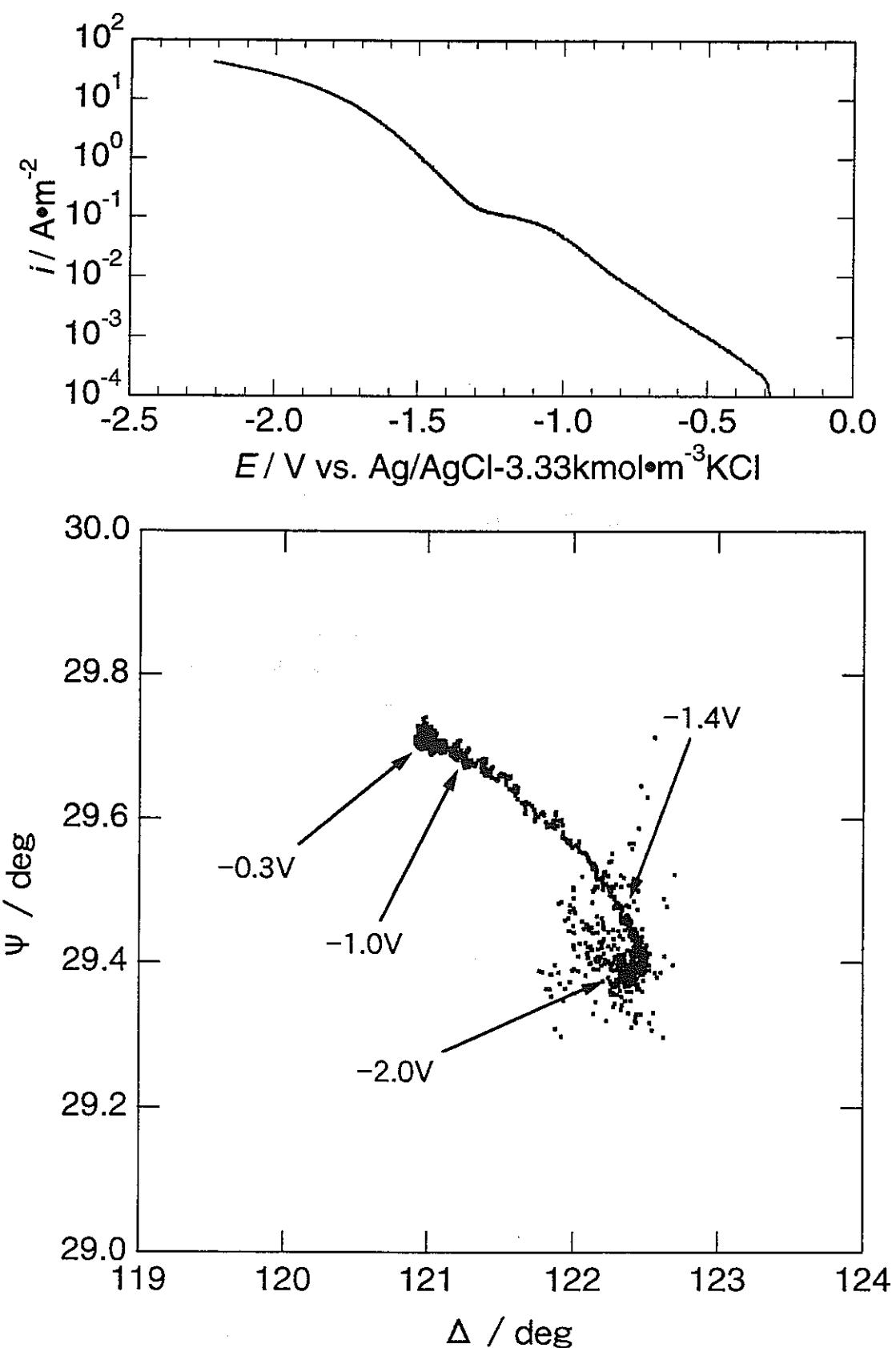


図21 相対湿度32%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*とエリプソメーター値 Δ 、 Ψ の軌跡

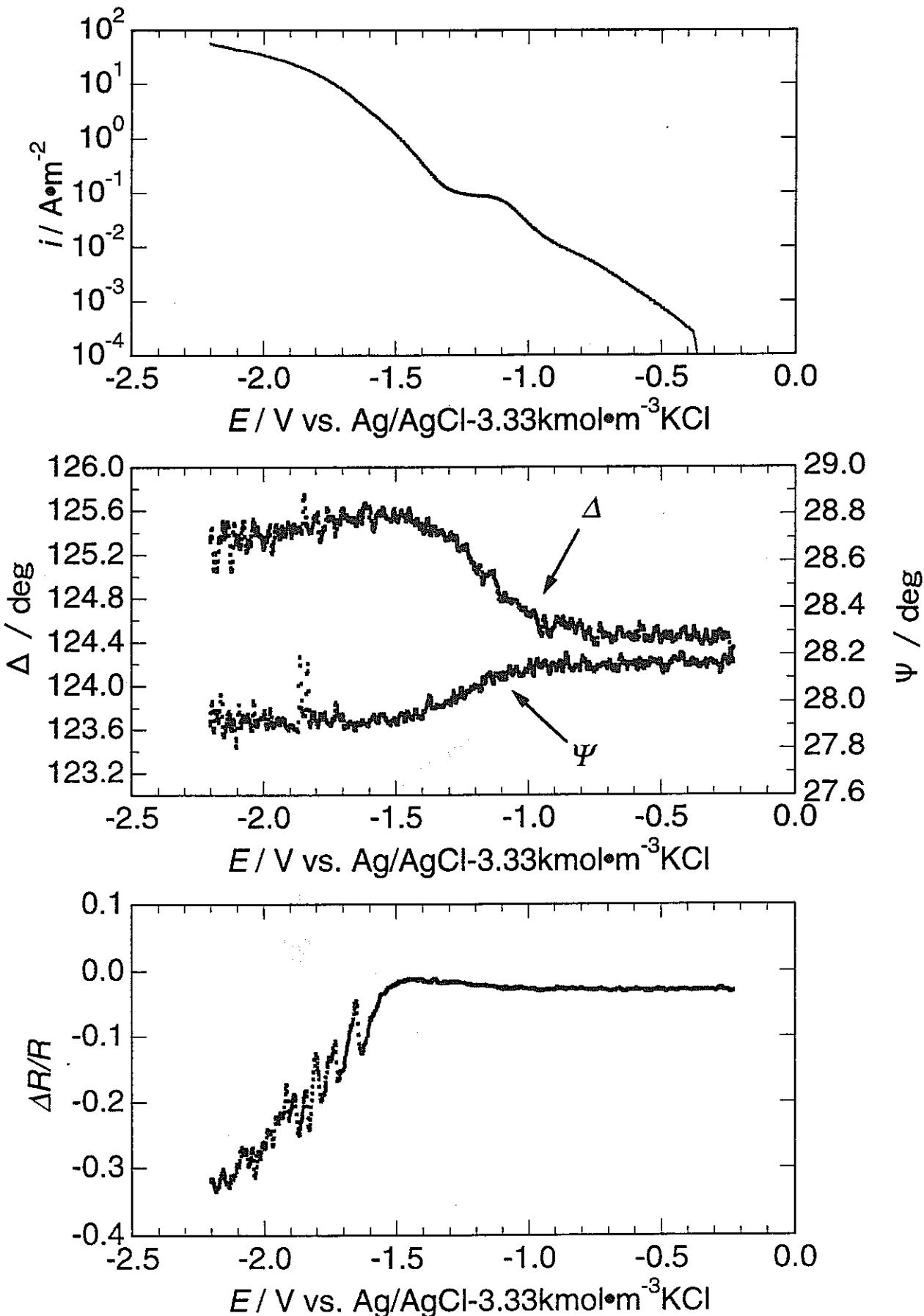


図22 相対湿度52%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*、 Δ 、 Ψ および $\Delta R/R$ の変化

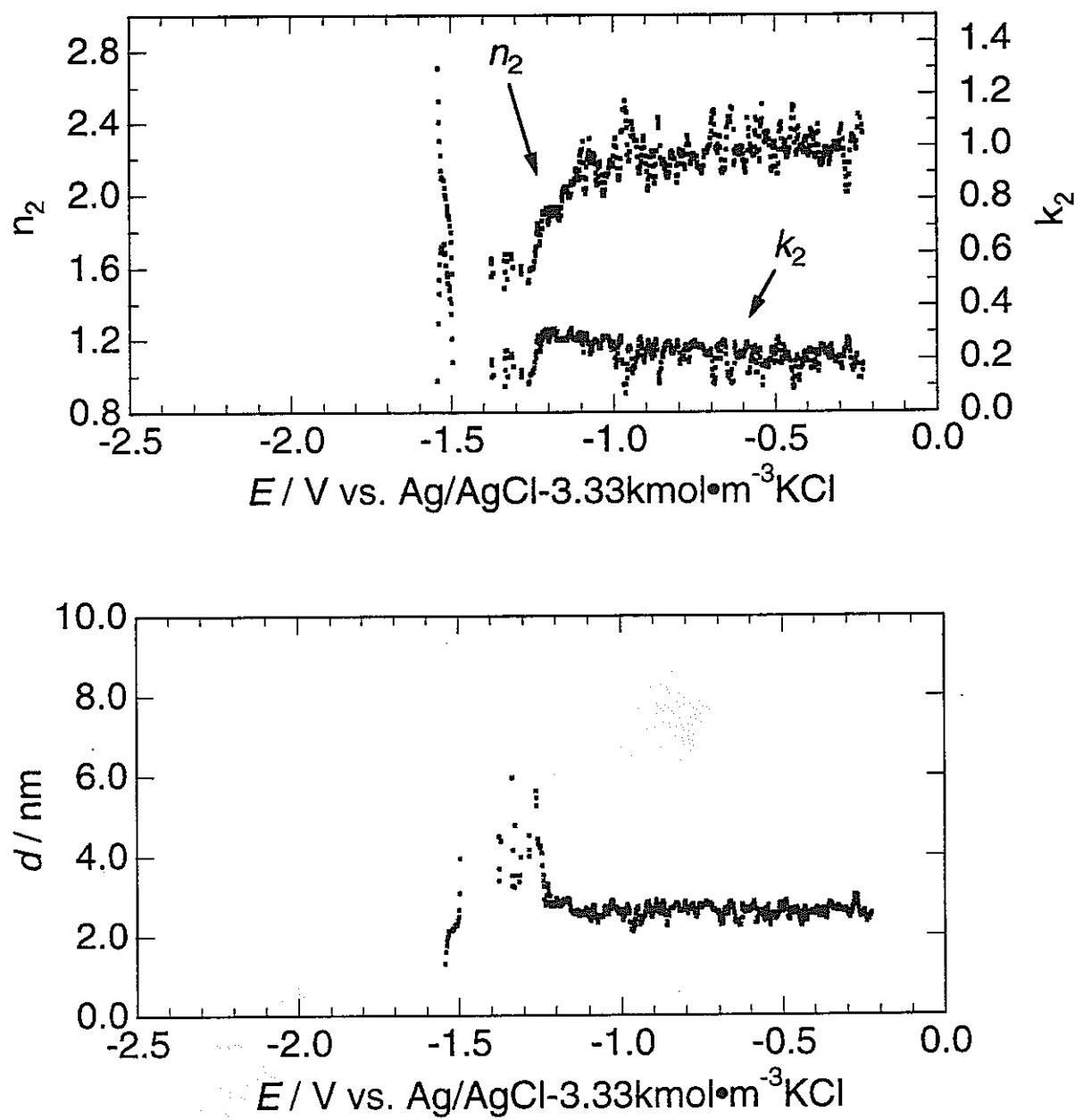


図23 相対湿度52%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化

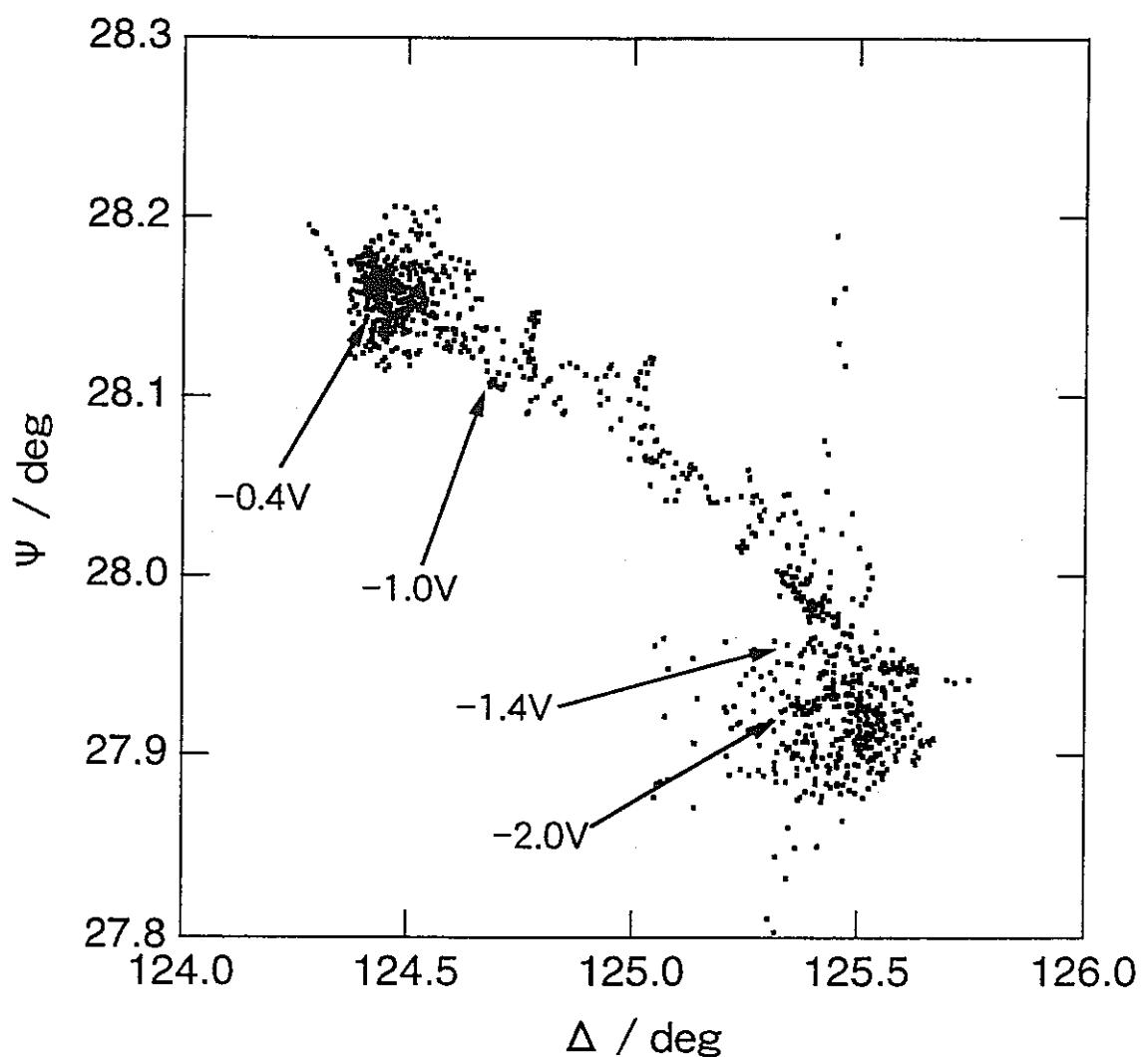
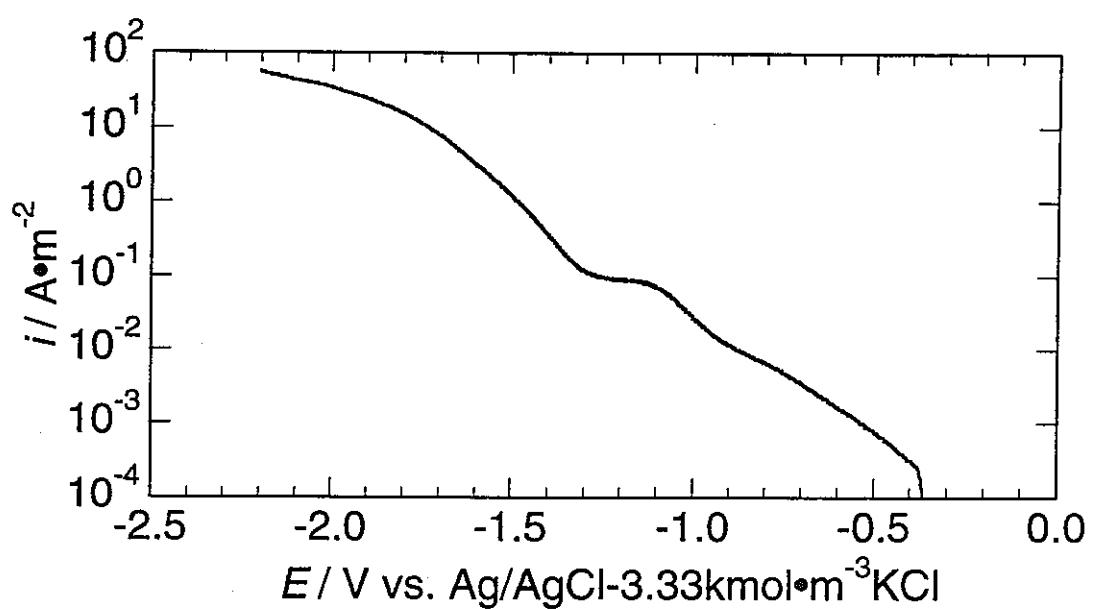


図24 相対湿度52%で酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*とエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

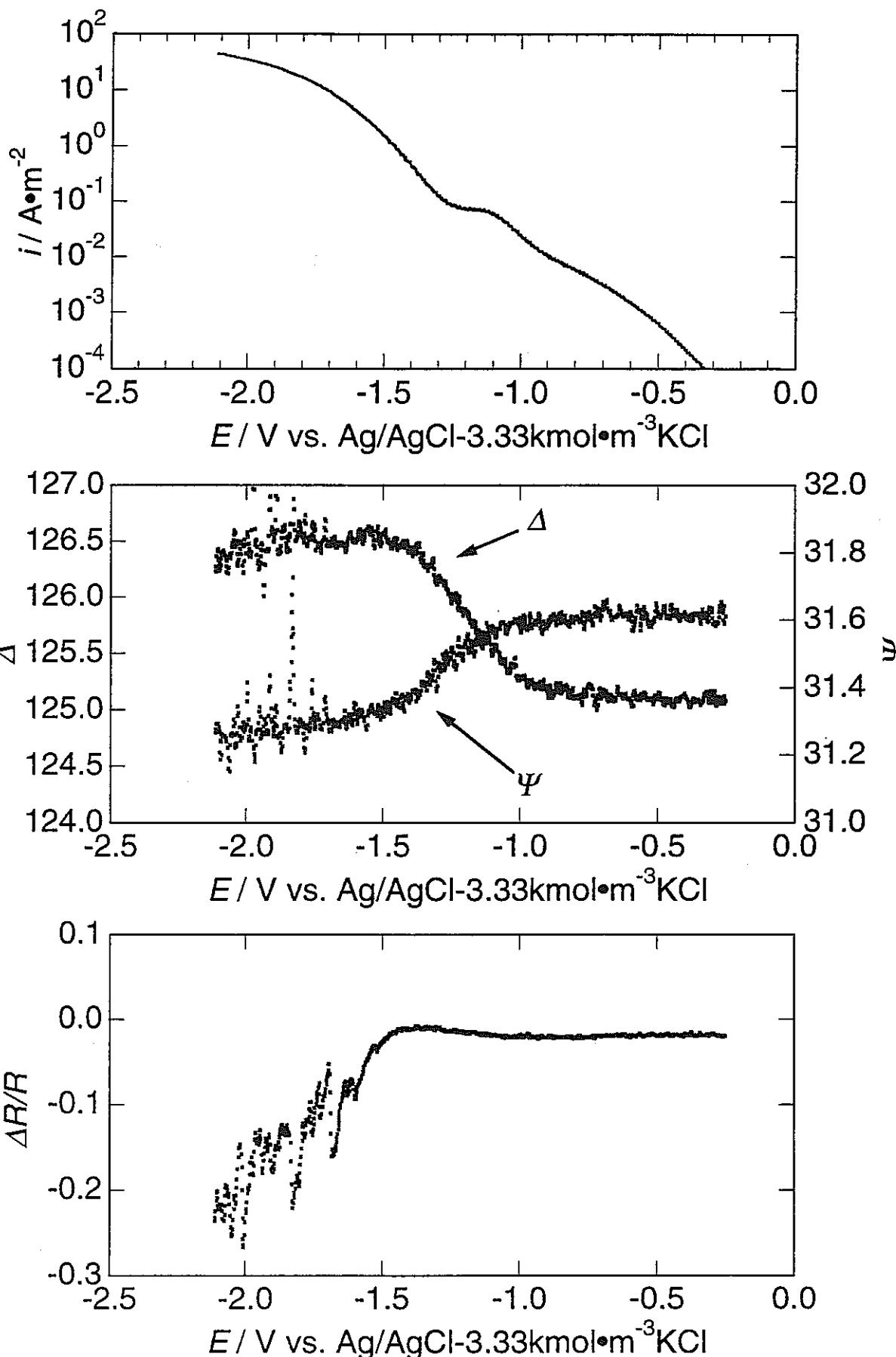


図25 相対湿度75%、試料温度373Kで酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*、 Δ 、 Ψ および $\Delta R/R$ の変化

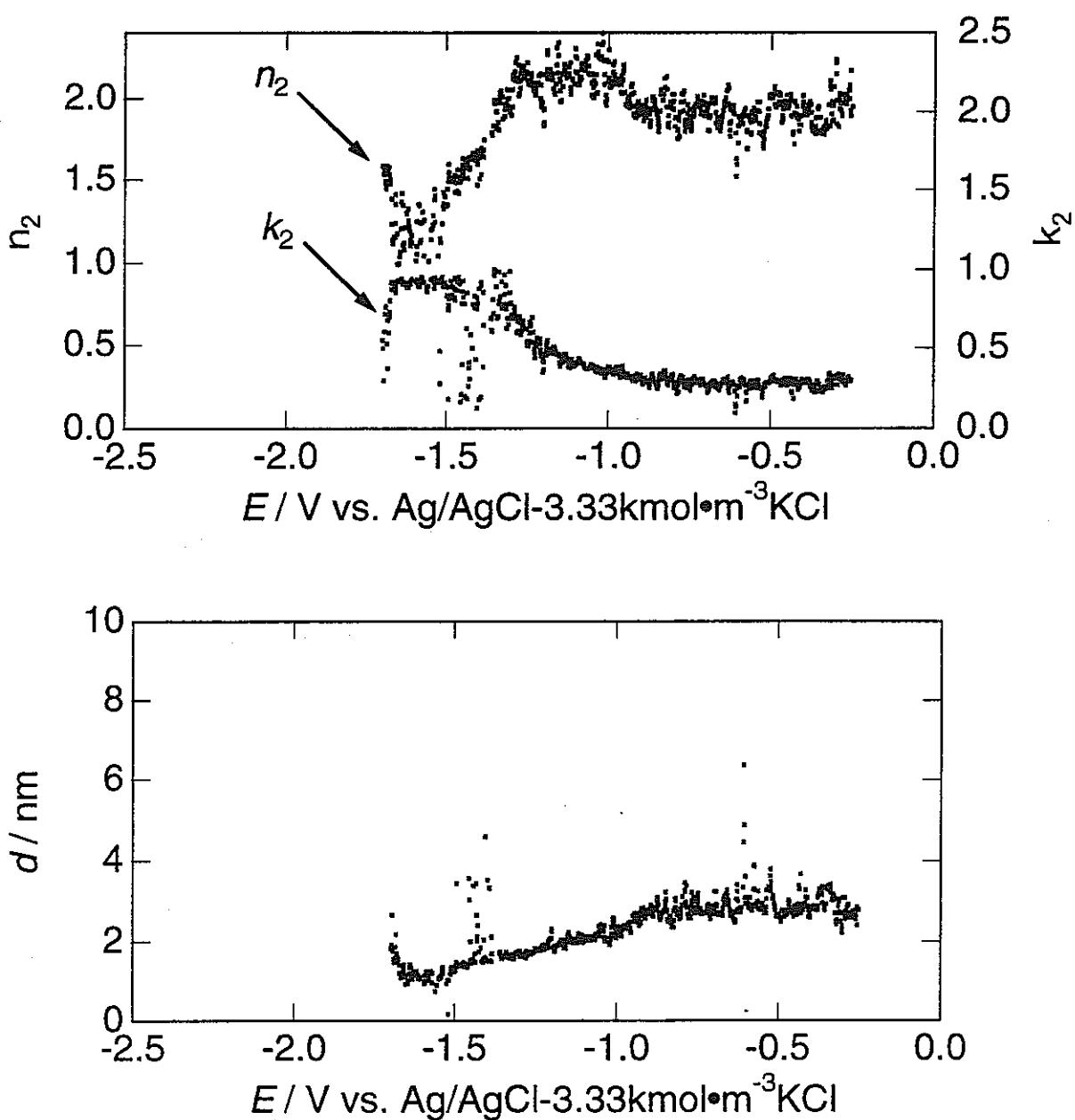


図26 相対湿度75%、試料温度373Kで酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化

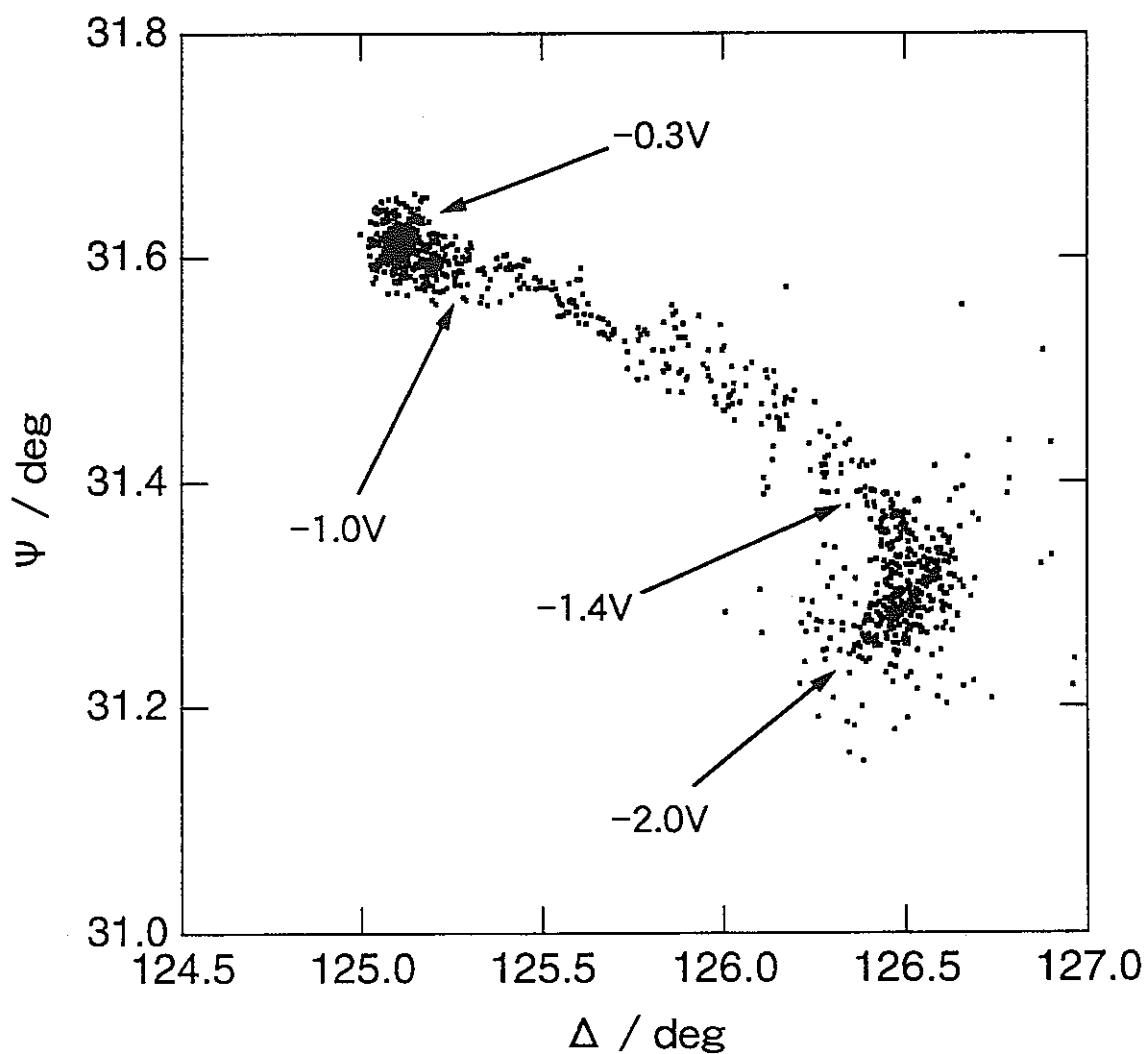
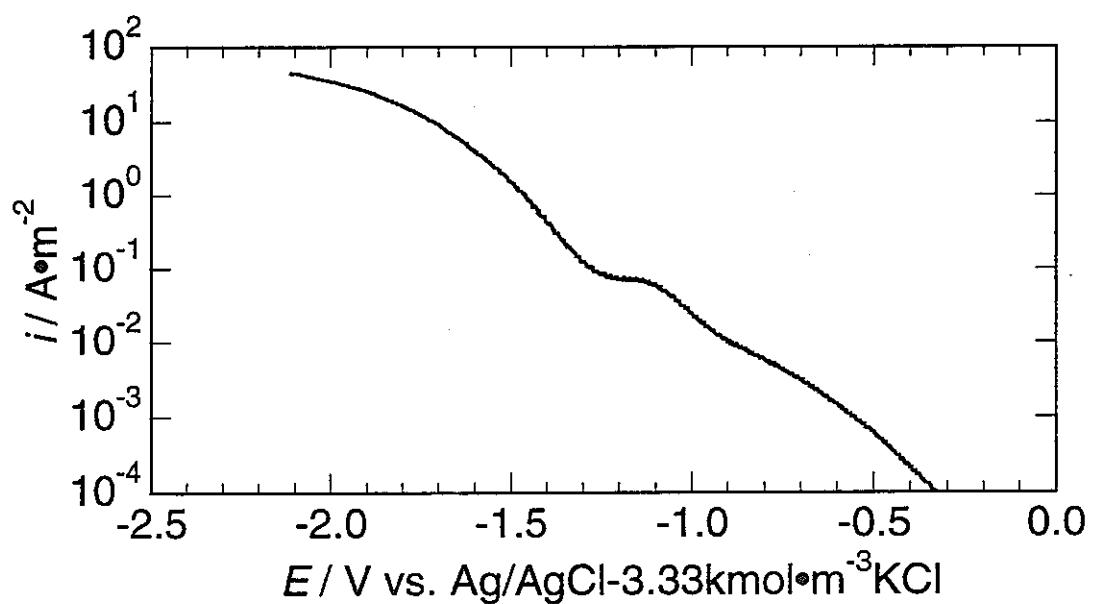


図27 相対湿度75%、試料温度373Kで酸化処理したTiを298Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*とエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

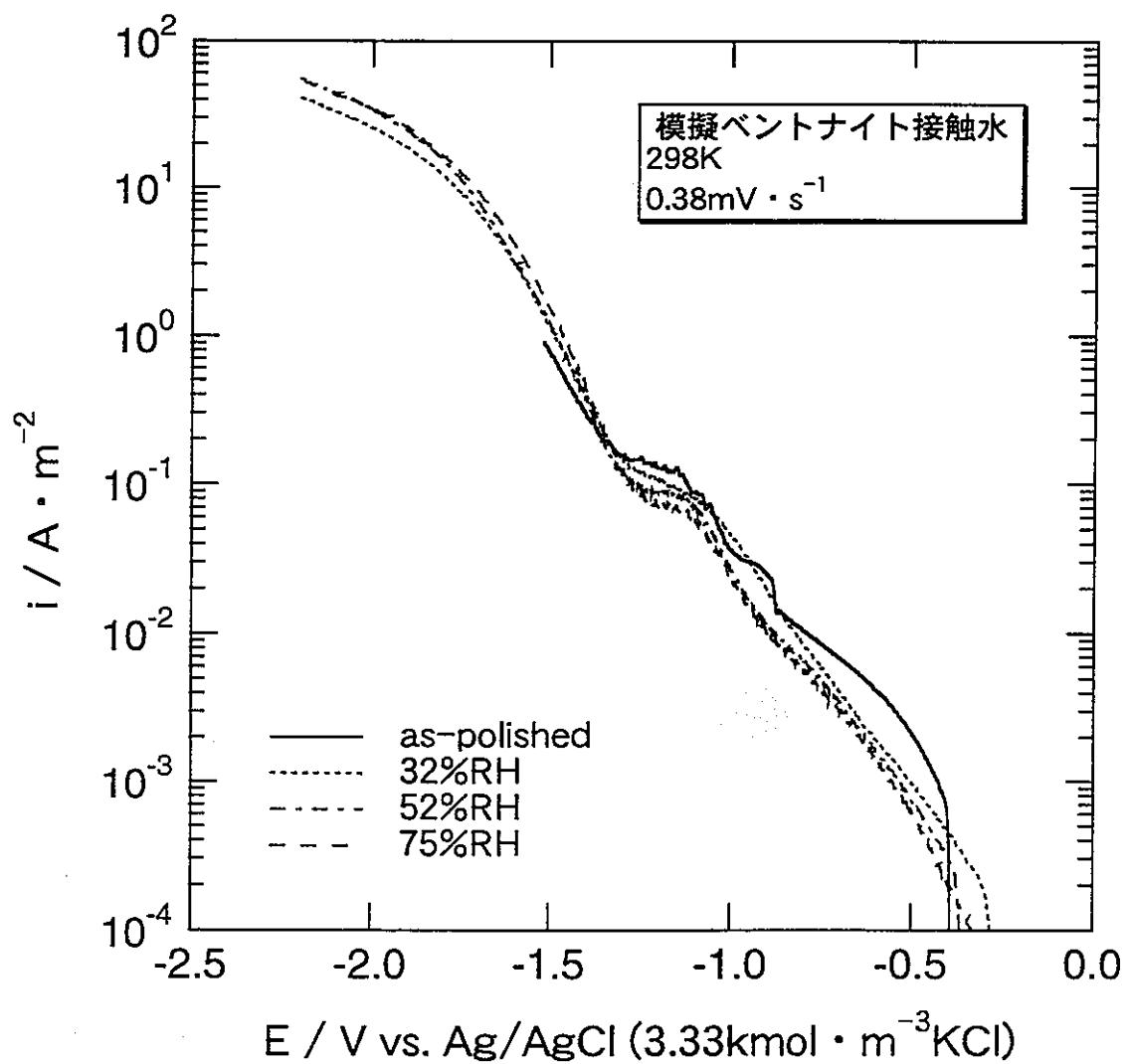


図28 相対湿度32、52、75%で酸化処理したTiおよび研磨後デシケータに保存したTiの298Kの模擬ベントナイト接触水中におけるカソード分極曲線

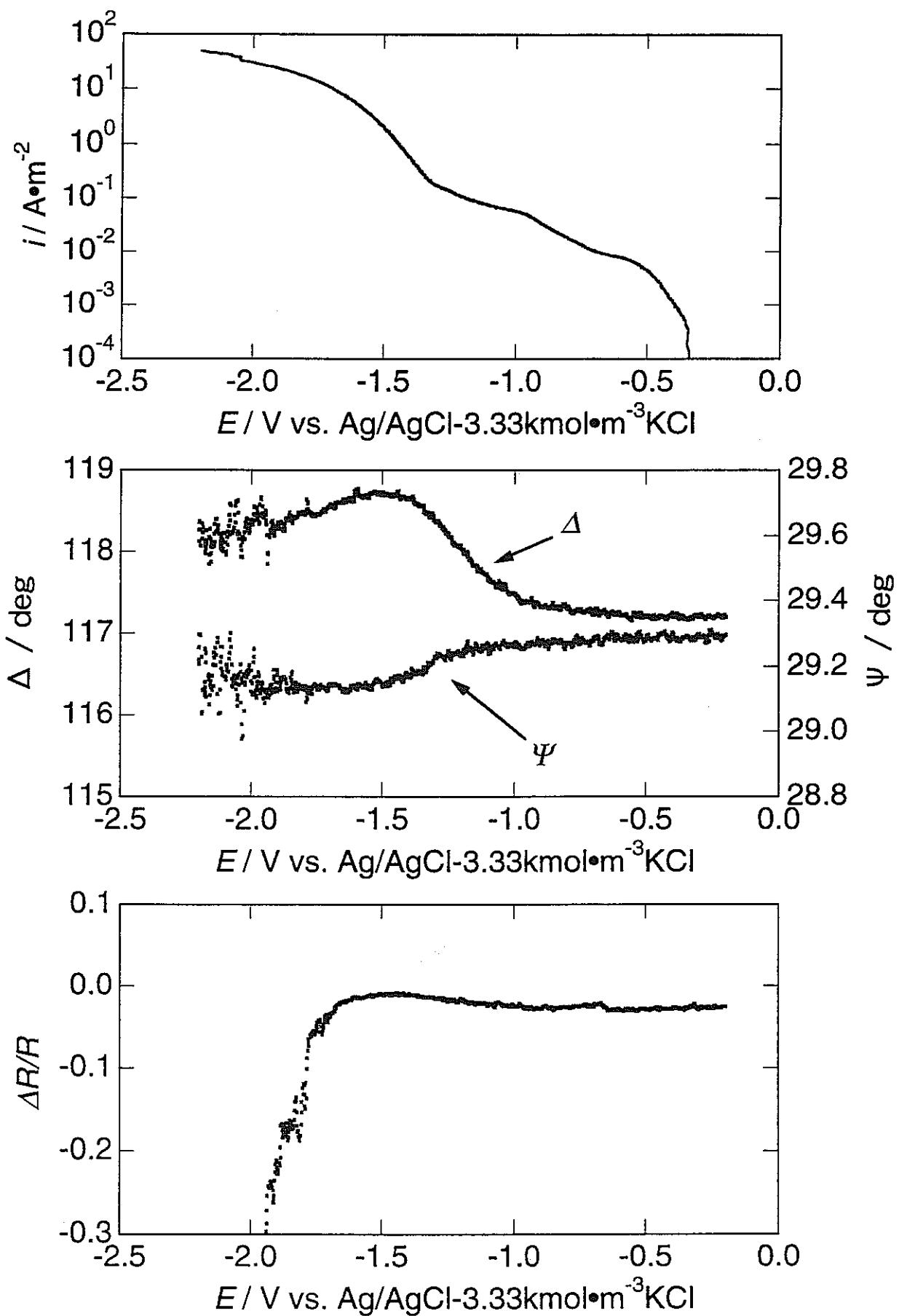


図29 相対湿度32%で酸化処理したTiを323Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*、 Δ 、 ψ および $\Delta R/R$ の変化

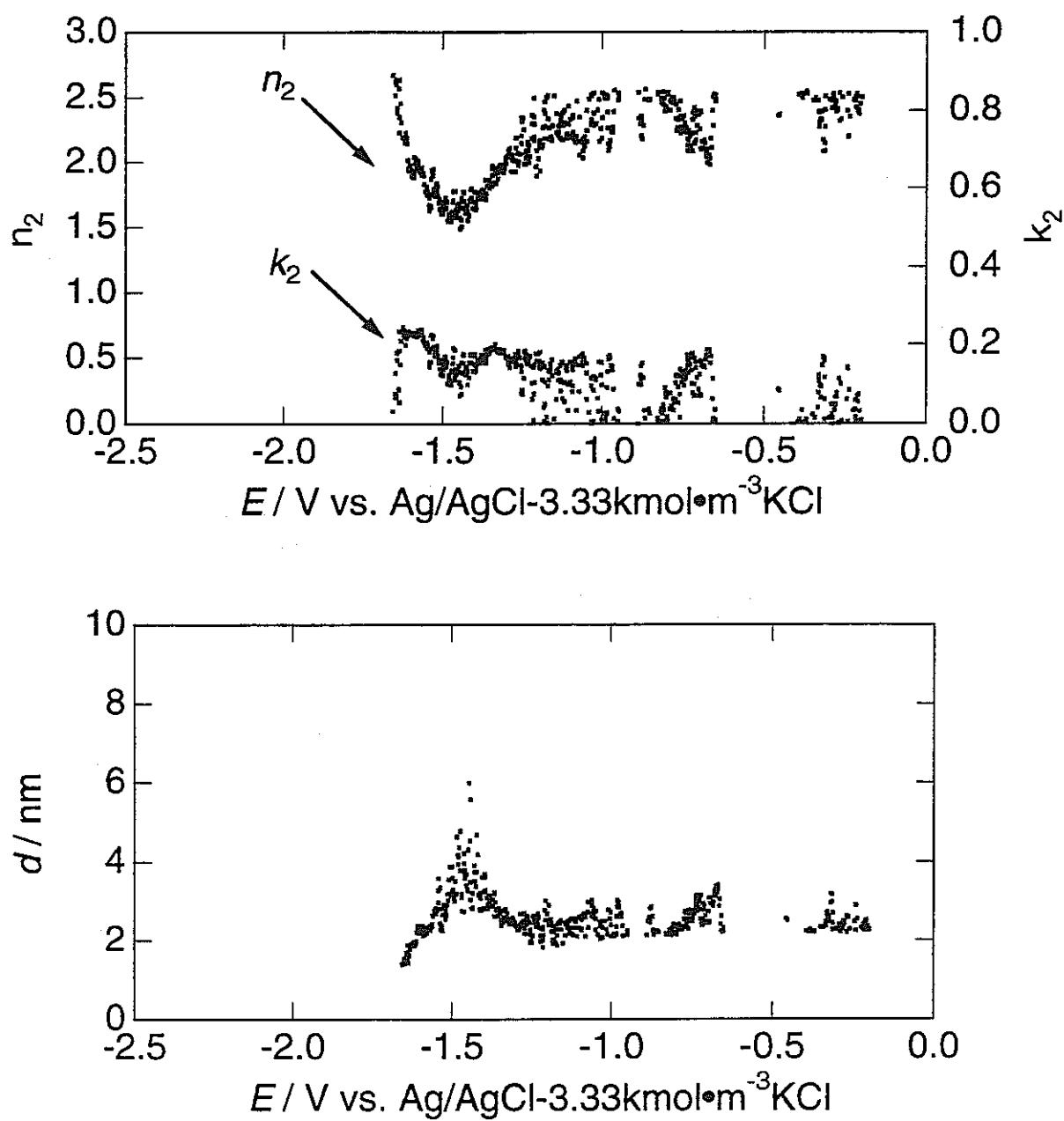


図30 相対湿度32%で酸化処理したTiを323Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化

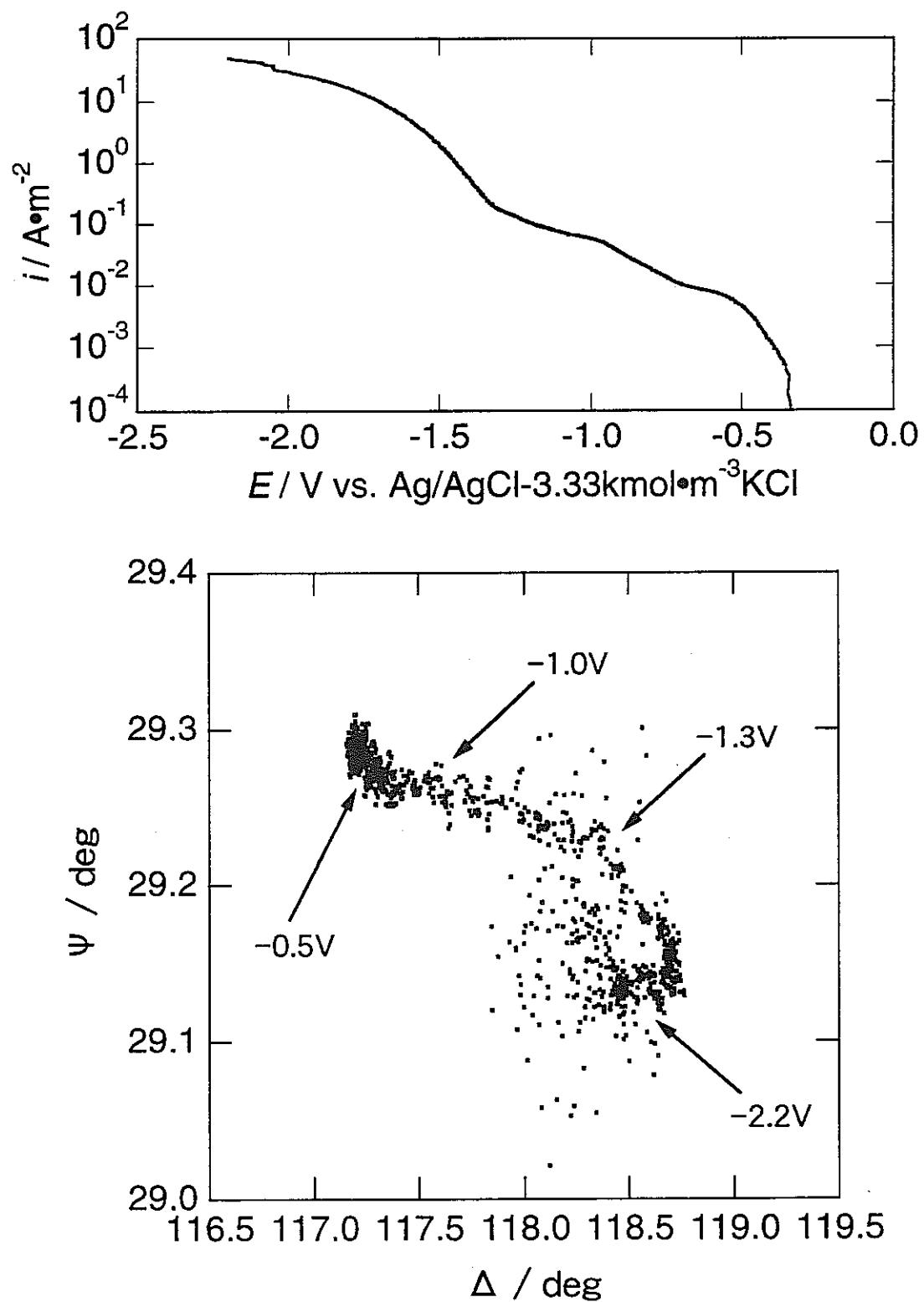


図31 相対湿度32%で酸化処理したTiを323Kの模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流*i*とエリプソメータ値 Δ 、 Ψ の軌跡

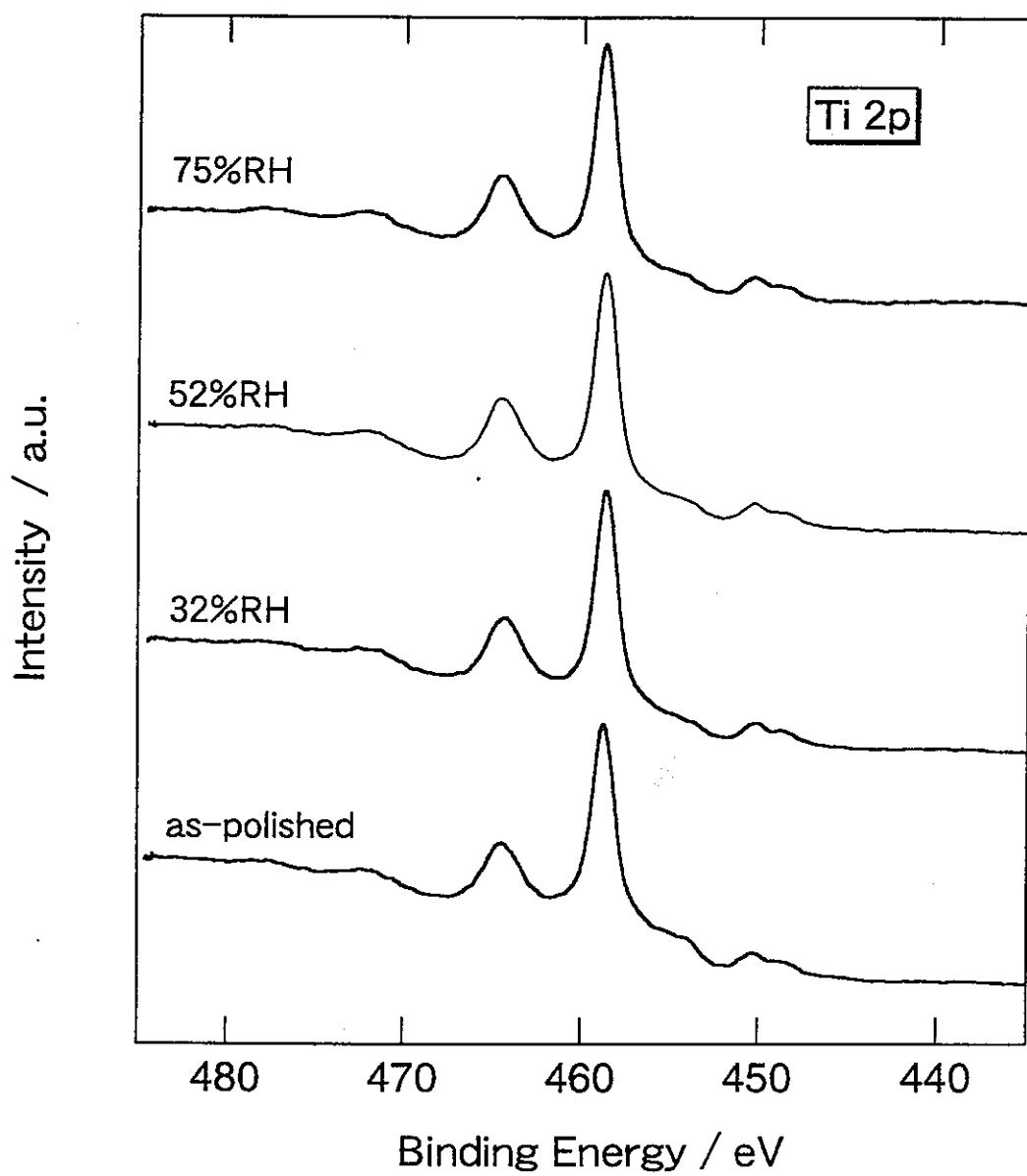


図32 相対湿度32、52、75%で酸化処理したTiの酸化皮膜および
空気中生成皮膜のXPS Ti 2pスペクトルの変化

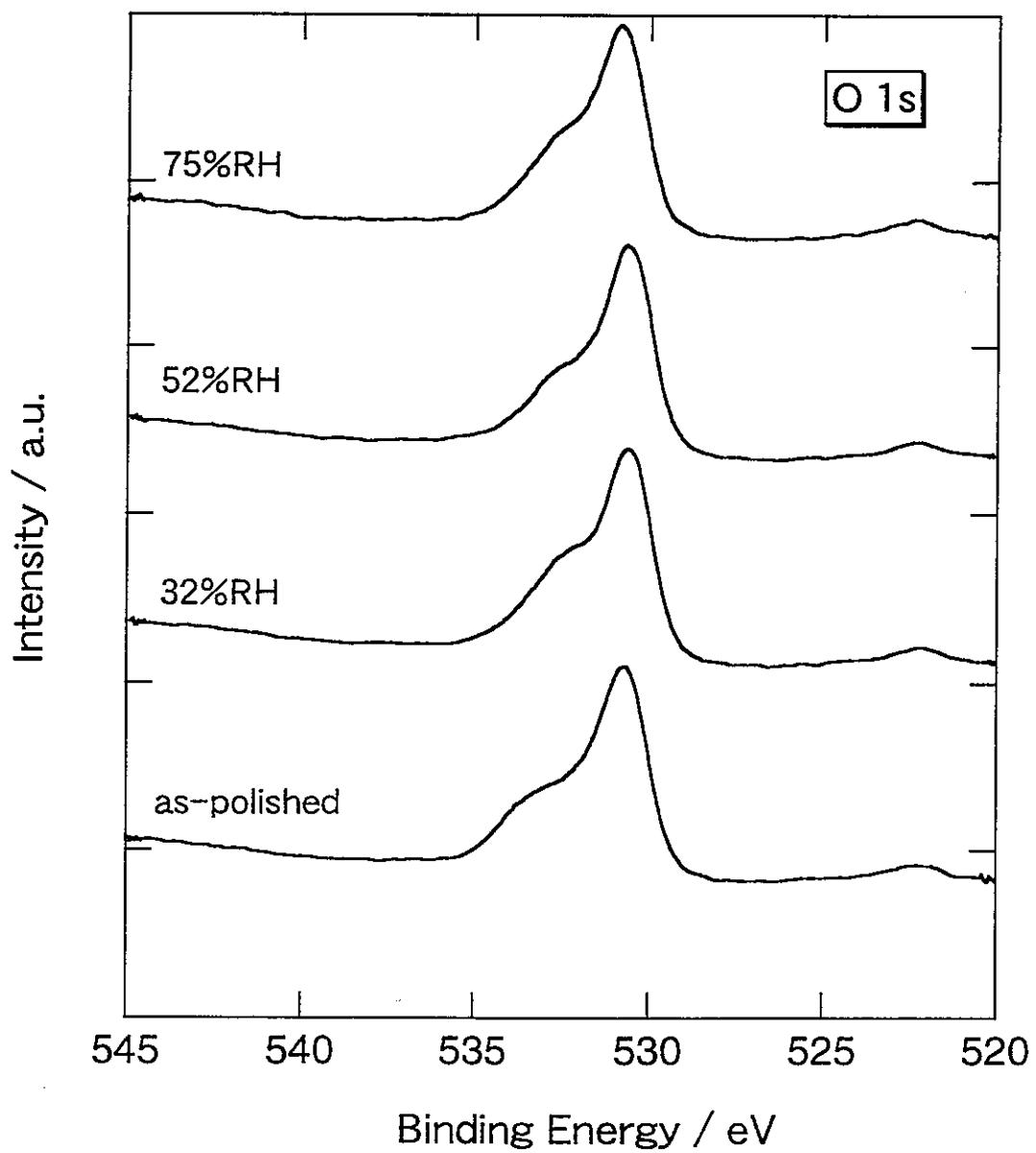


図33 相対湿度32、52、75%で酸化処理したTiの酸化皮膜および
空気中生成皮膜のXPS O 1sスペクトルの変化

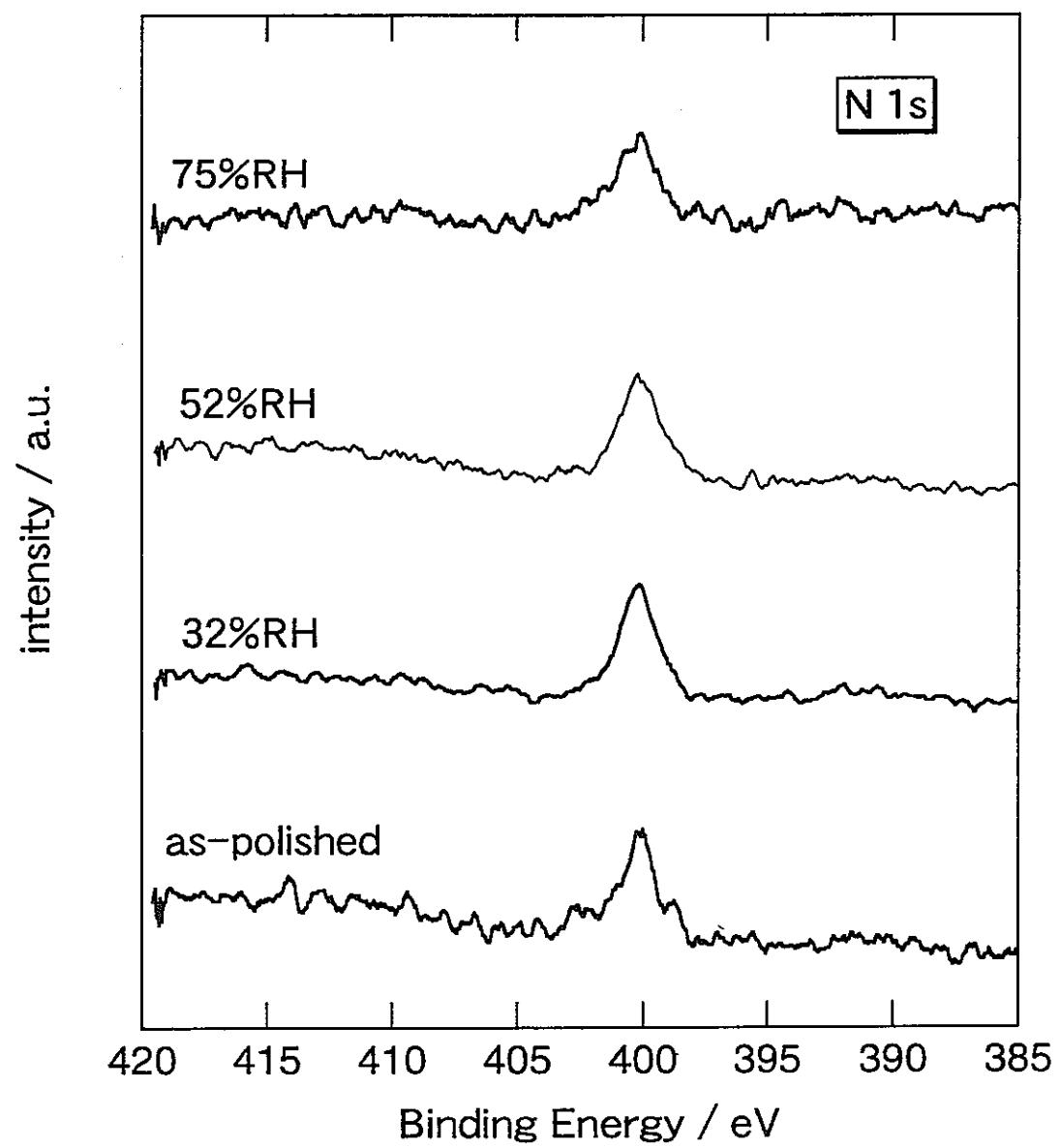


図34 相対湿度32、52、75%で酸化処理したTiの酸化皮膜および
空気中生成皮膜のXPS N 1sスペクトルの変化

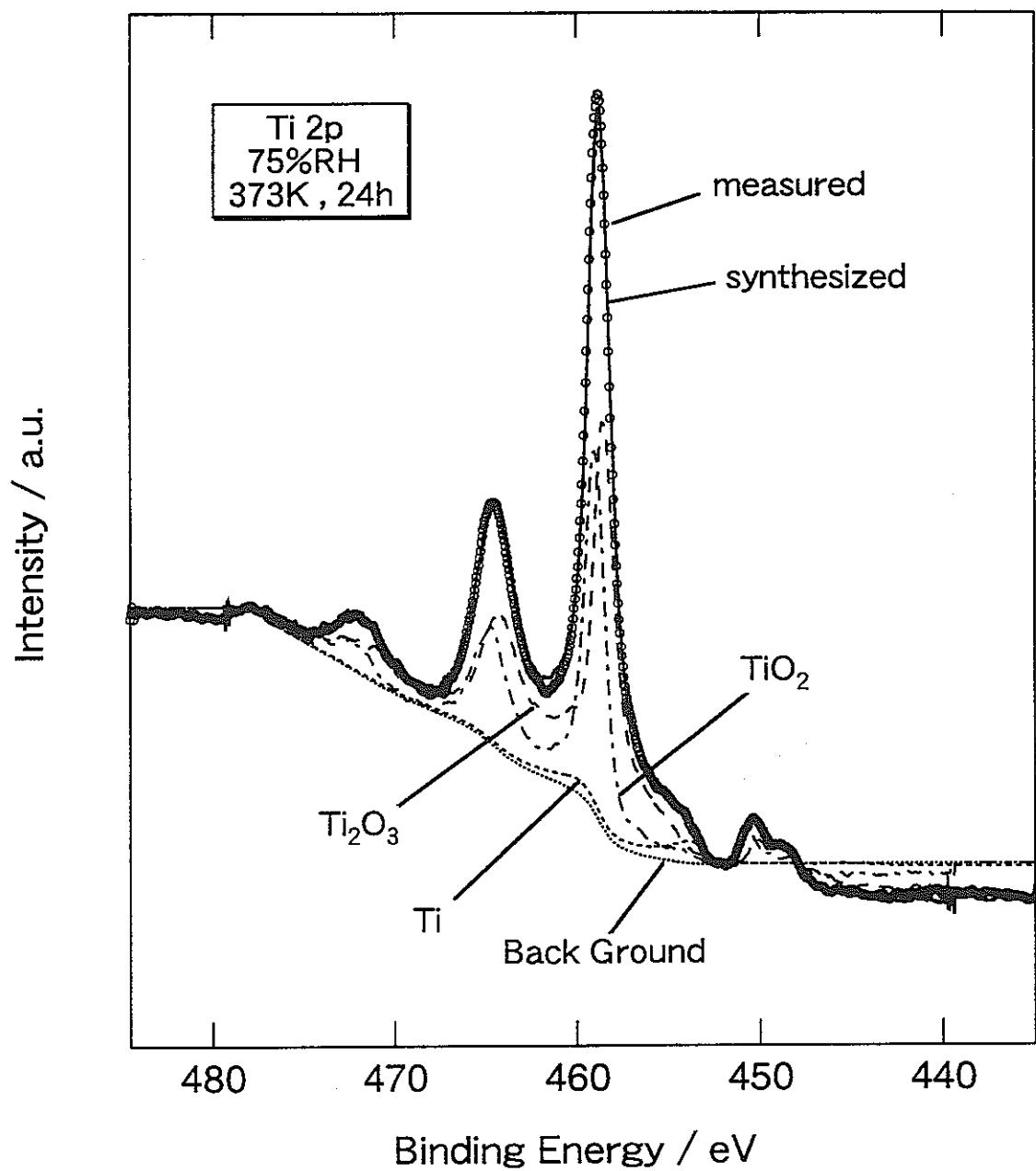


図35 相対湿度75%で24h酸化処理したTi表面について
得られたXPS $\text{Ti} 2\text{p}$ スペクトルの波形分離結果

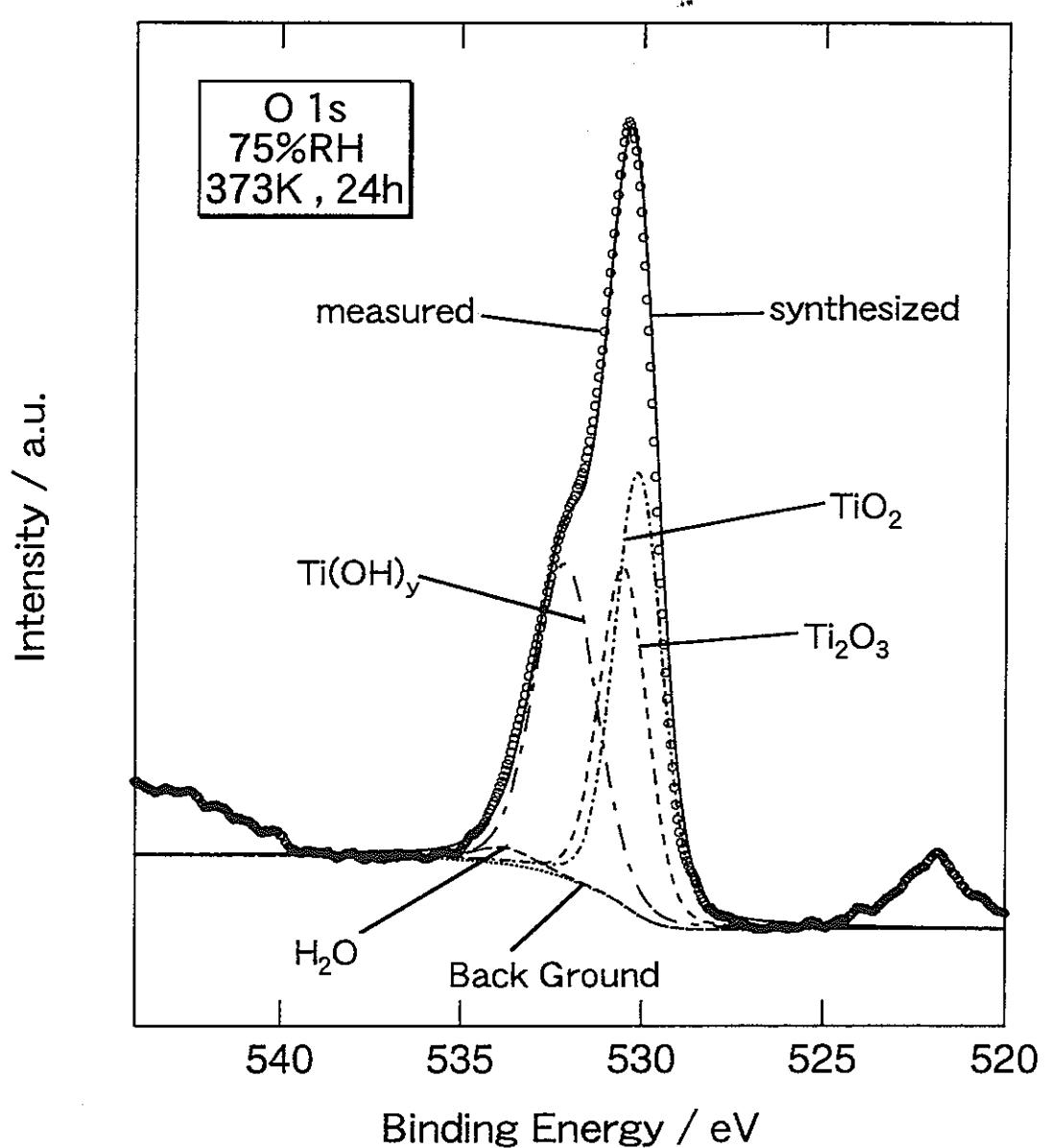


図36 相対湿度75%で24h酸化処理したTi表面について得られたO1sスペクトルの波形分離結果

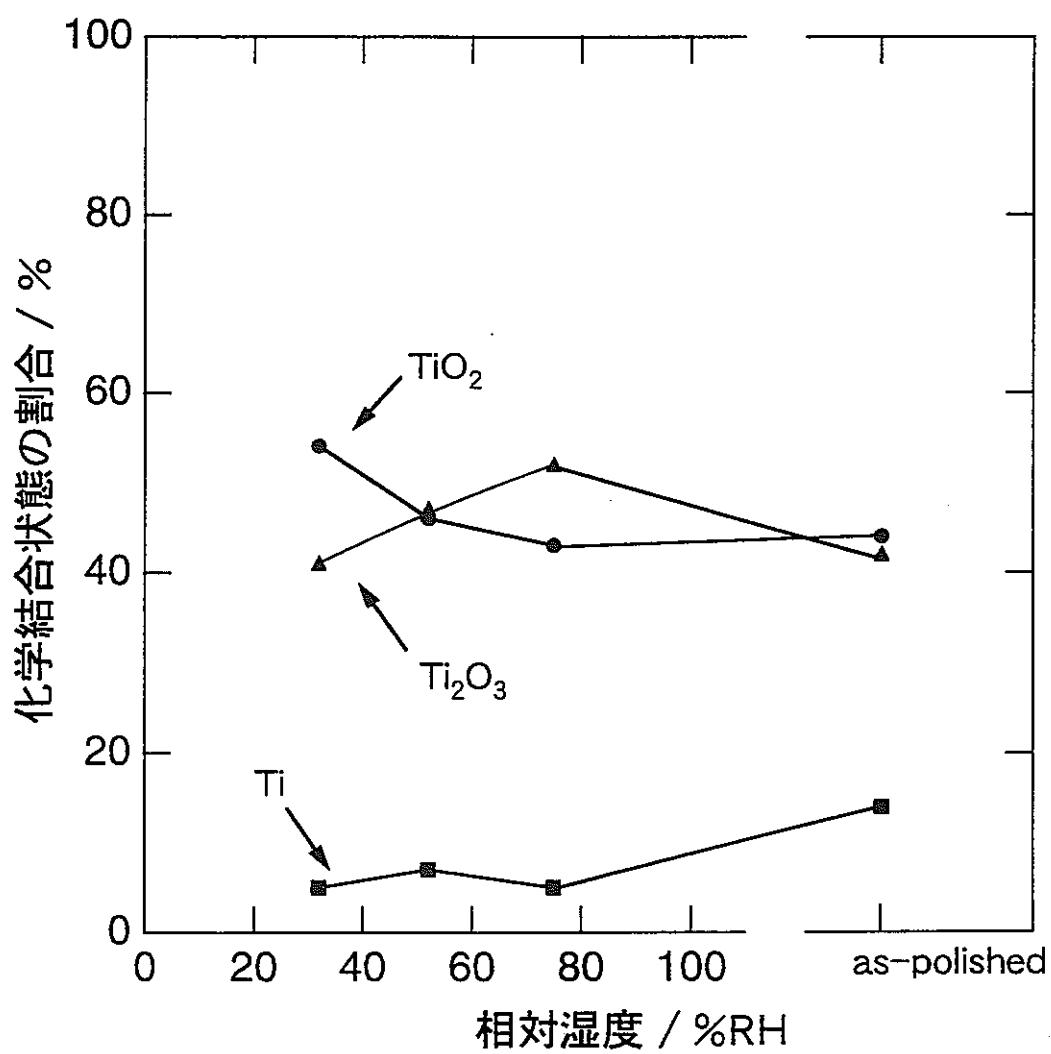


図37 XPS Ti 2pスペクトルから求められた化学結合状態の割合の相対湿度に対する変化

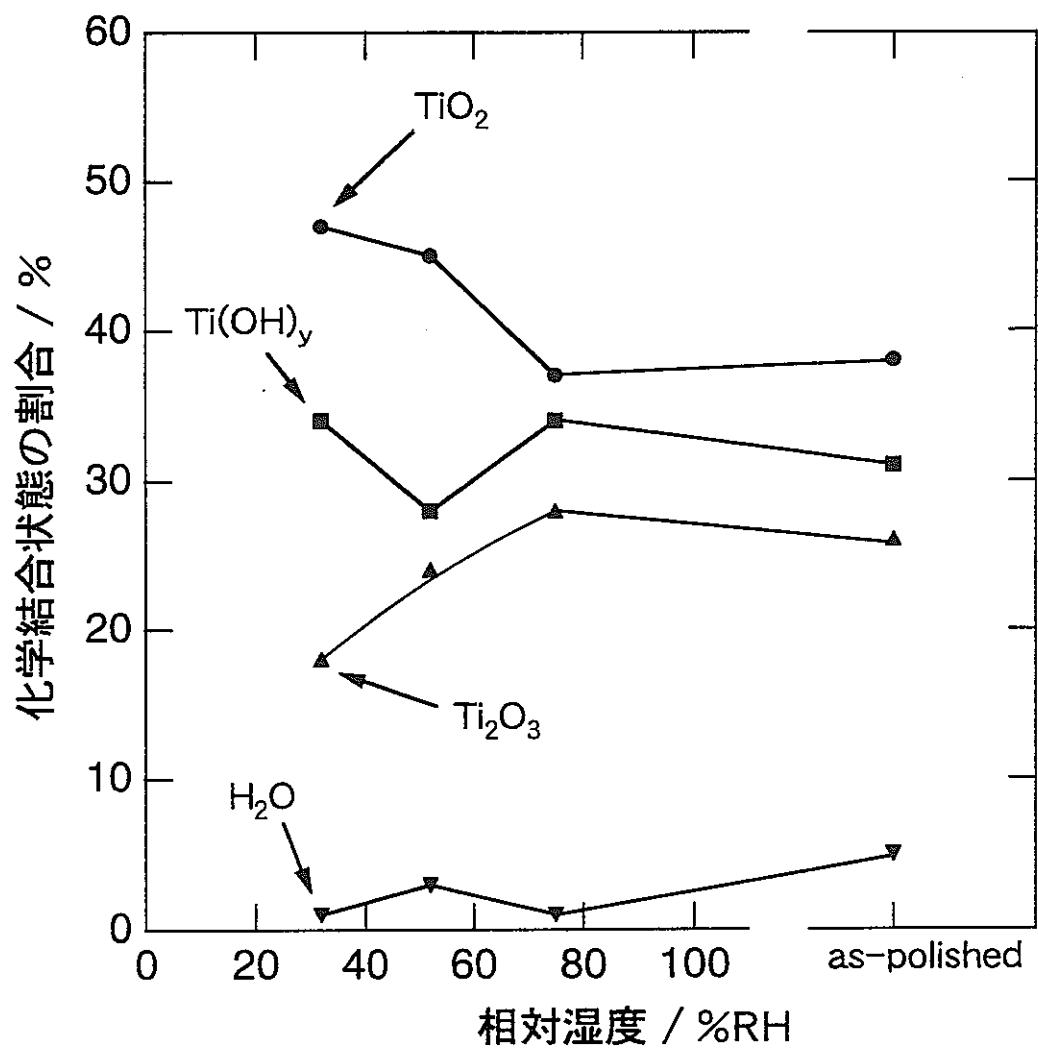


図38 XPS O 1sスペクトルから求められた化学結合状態の割合の相対湿度に対する変化

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

オーバーパック材料に炭素鋼を採用する場合を想定して、含水圧縮ベントナイト環境中炭素鋼の長期間後の腐食量を予測することを目的として研究を進めてきた。同系において、腐食生成物は、圧縮ベントナイト中への拡散速度が小さく、鋼/圧縮ベントナイト-界面に堆積する。そこで、鋼の n 年分の腐食量に相当する模擬腐食生成物層を炭素鋼試片表面に与え、これを含水圧縮ベントナイト環境中に一定期間 (Δn 年) 保持し、保持後の鋼表面の侵食深さ分布を測定することによって、 n 年後の腐食速度を調べる方法を採用した。これまでに、腐食速度は、腐食生成物層をもたない場合 $10 \mu\text{m/y}$ 以下と小さいが、模擬腐食生成物としてマグネタイト (Fe_3O_4) 層を与えた場合、その厚さとともに加速されて 1.62 g/cm^2 で 0.3 mm/y に達する、ことがわかっている。本年度は、①より厚い Fe_3O_4 層を与えたときの腐食速度、②圧縮ベントナイト層中の水分量の影響、③ベントナイトに珪砂を混合したときの影響、について検討した。

2. 実験方法

供試炭素鋼、試片形状、侵食深さ分布の測定方法等は昨年までと同様である。本年度実施した試験条件を表 1 に示す。No. 1 ~ 15 は珪砂混合率、No. 16 ~ 28 は水分量、No. 29 ~ 34 は Fe_3O_4 層厚さ、の各影響を調べることをそれぞれ目的としている。No. 1 ~ 3、4 ~ 6、7 ~ 9 および 10 ~ 12 は、珪砂の混合率をそれぞれ 10、30、70 および 100 % とし、 $0.54 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ を与えた。No. 13 ~ 15 は、珪砂 100 % で Fe_3O_4 は与えていない。これらの試験時間は、104、176 および 227 日である。用いた珪砂は（株）トウチュウ製パール3号である。用いたベントナイトにあらかじめ含まれている水分をカールフィッシュレー法で測定すると 4.4 % であった。このベントナイトを 1.8 g/cm^3 に圧粉し、この圧粉体 1 g に 0.2 g の水が含浸したときの相対含水率を

100 %とした。No.16～18、19～23は、含水率をそれぞれ100、4.4 %、ベントナイト層の厚さを1～100 mmとした。No.24～26は、含水率を4.4～100 %、ベントナイト層の厚さを100 mmとした。これらの試験時間は93日である。No.27・28、29・30および31・32は、 Fe_3O_4 をそれぞれ4.86、14.58および100 g/cm²与え、試験時間は84・135日である。

3. 実験結果

3.1. 珪砂の影響

No.1～15の侵食深さ分布を累積分布関数として図1に、これらの最大値・平均値を試験時間との関係として図2に示す。図2の各図からもとめた侵食速度を、珪砂混合率との関係として図3に示す。 Fe_3O_4 0.54 g/cm²の場合、混合率30%以下では珪砂の影響はみられない。70%以上で腐食速度は大きくなり、100%では320 $\mu m/y$ となつた。また、珪砂100%で Fe_3O_4 を与えないときの腐食速度は112 $\mu m/y$ と、ベントナイト中のように小さくはなかった。70%以上の各試片には赤錆がみられた。

3.2. 含水量の影響

No.16～18、19～23および、24～26の侵食深さ分布を累積分布関数として図4の各図に示す。No.16～18および19～23について、各分布の平均値からもとめた平均侵食速度をベントナイト層厚さの影響として図5に示す。含水率100 %の場合、ベントナイト層厚さの影響はみられないが、受け入れままの4.4 %の場合、10 mm以上で侵食速度は小さくなり、100 mmでは5 $\mu m/y$ であった。No.23、24～26、18について、平均侵食速度の含水率の影響として図6に示す。侵食速度は含水率の影響を大きく受け、含水率とともに大きくなることがわかる。

3.3. マグネタイト層の影響

No.27～32の侵食深さ分布を累積分布関数として図7に、これらの平均値を試験時間との関係として図8に示す。さらに、図8の各図からもとめた平均侵食速度を、与えた Fe_3O_4 量との関係として、昨年までに得られた結果とともに図9に示す。同図の上端には Fe_3O_4 量をFeの侵食深さに換算した値も示した。侵食速度は、 Fe_3O_4 量とともに加速され、侵食深さ10 mm以上では900 $\mu m/y$ に達することがわかる。こ

の関係から、侵食深さの経時変化をもとめた結果を図10に示した。侵食深さは、1年後は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さく、10年後も $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度にとどまるが、100年後には 100 mm に及ぶことになる。

4. まとめ

得られた腐食速度・侵食深さの経時変化を、埋設後数十年以上経過した土壤中埋設管の侵食深さ、1年程度以下の短期間の浸漬試験により求められた炭素鋼の腐食速度、各種水溶液・土壤環境における代表的腐食速度と比較して、図11の各図に示した。図11(d)に示した腐食生成物の堆積による腐食速度の加速を考慮することによって、図11(a)～(c)に示したように、短期間および長期間後の侵食深さのいずれとも対応した侵食深さ予測の行えたことがわかる。ベントナイトへの珪砂の混合は、30%以下では上述の予測に影響を与えないが、70%以上では赤錆を生成して腐食速度はベントナイト環境中よりも大きくなる。また、腐食速度は、ベントナイト層の含水率、および水を含まないベントナイト層厚さの影響を大きく受けたため、ベントナイト層中の水の拡散挙動の腐食速度に与える影響を定量的に調べることが今後の課題と考えている。

表 1 試験条件

No.	Fe_3O_4 (g/cm ²)	Bentonite (mm ^l)	H_2O (%)	Test Period (day)
1, 2, 3	0.54	10 (+10% SiO_2 Grain)	100	104, 176, 227
4, 5, 6	0.54	10 (+30% SiO_2 Grain)	100	104, 176, 227
7, 8, 9	0.54	10 (+70% SiO_2 Grain)	100	104, 176, 227
10, 11, 12	0.54	10 (100% SiO_2 Grain)	100	104, 176, 227
13, 14, 15	0	10 (100% SiO_2 Grain)	100	104, 176, 227
16, 17, 18	0.54	1, 10, 100	100	93
19, 20, 21, 22, 23	0.54	1, 3, 10, 30, 100	4.4	93
24, 25, 26	0.54	100	26, 43, 75	93
27, 28	4.86	10	100	84, 135
29, 30	14.58	10	100	84, 135
31, 32	100	10	100	84, 135

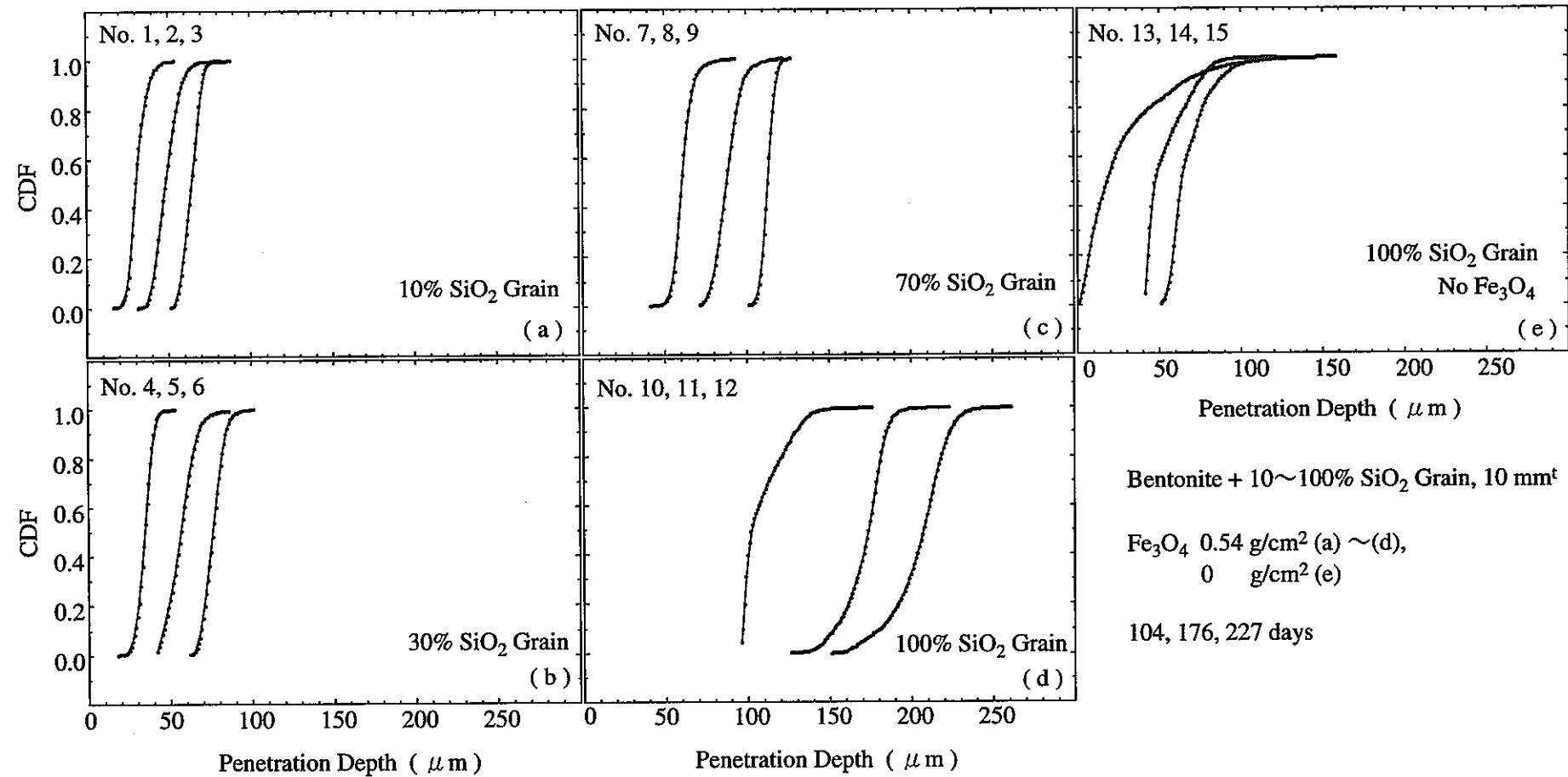


図1 侵食深さの累積分布関数

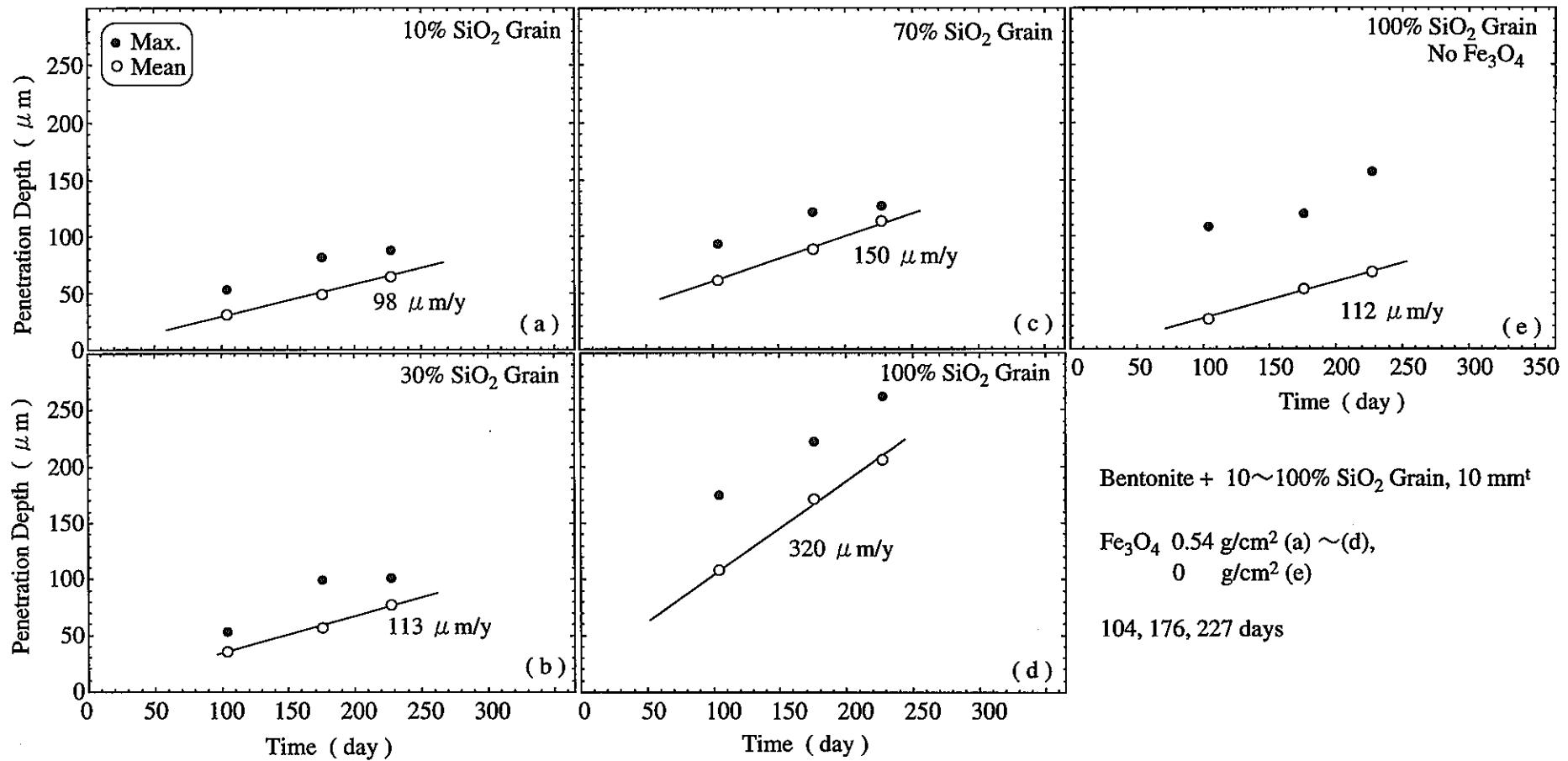


図2 侵食深さの最大値・平均値と試験時間との関係

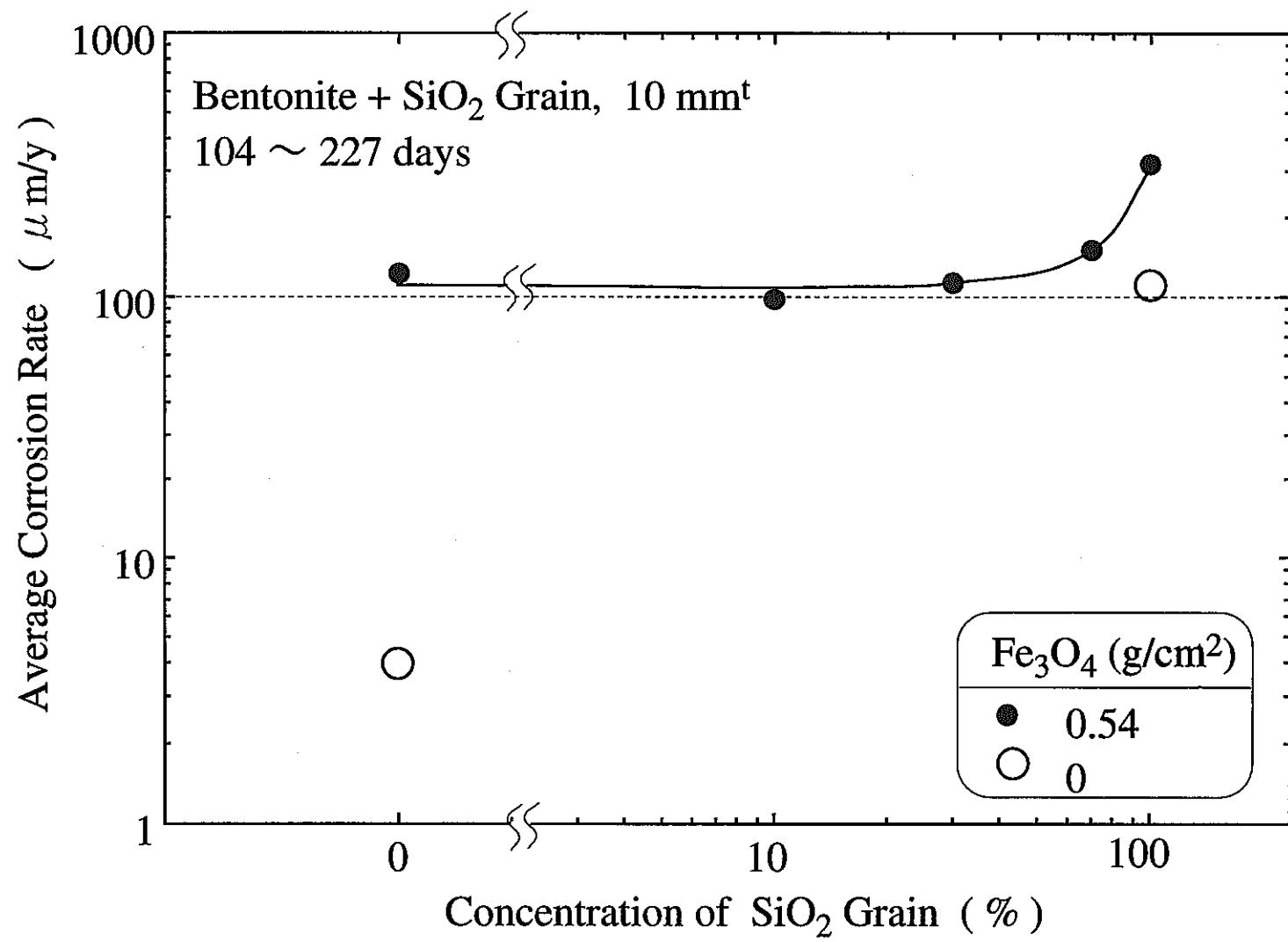


図3 ベントナイト層中の珪砂含有率の腐食速度に与える影響

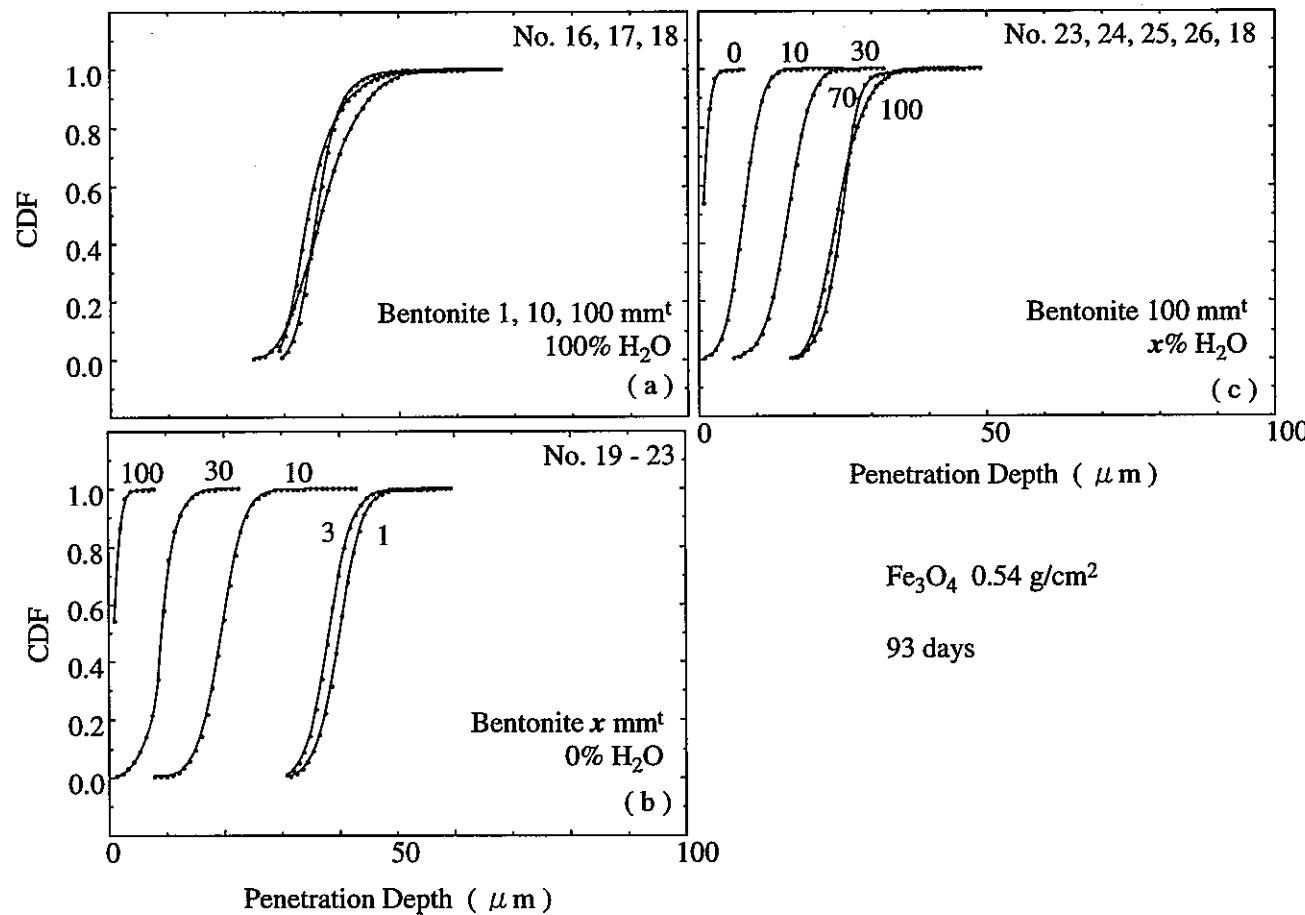


図4 侵食深さの累積分布関数

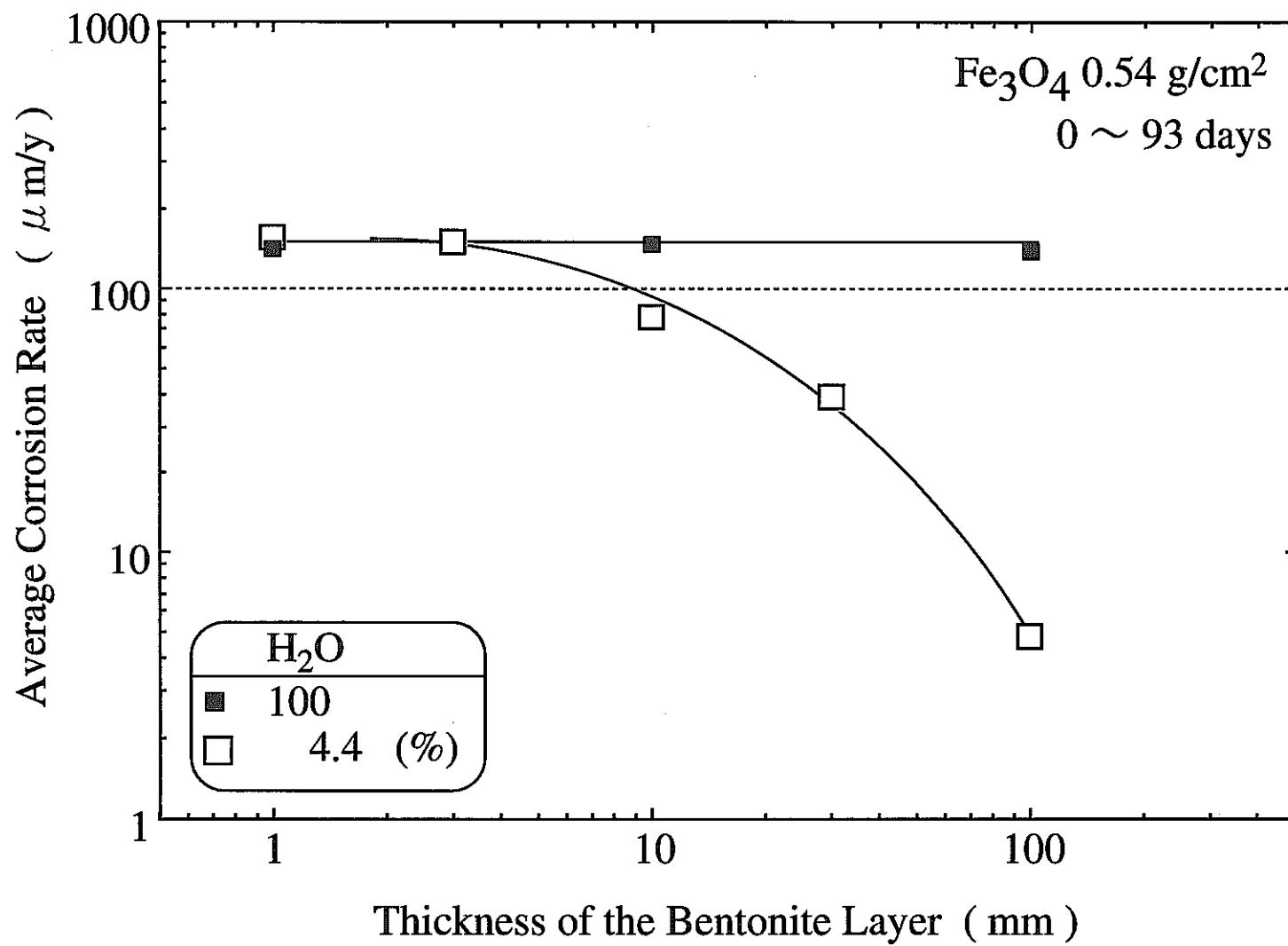


図5 含水・無水のベントナイト層厚さの腐食速度に与える影響

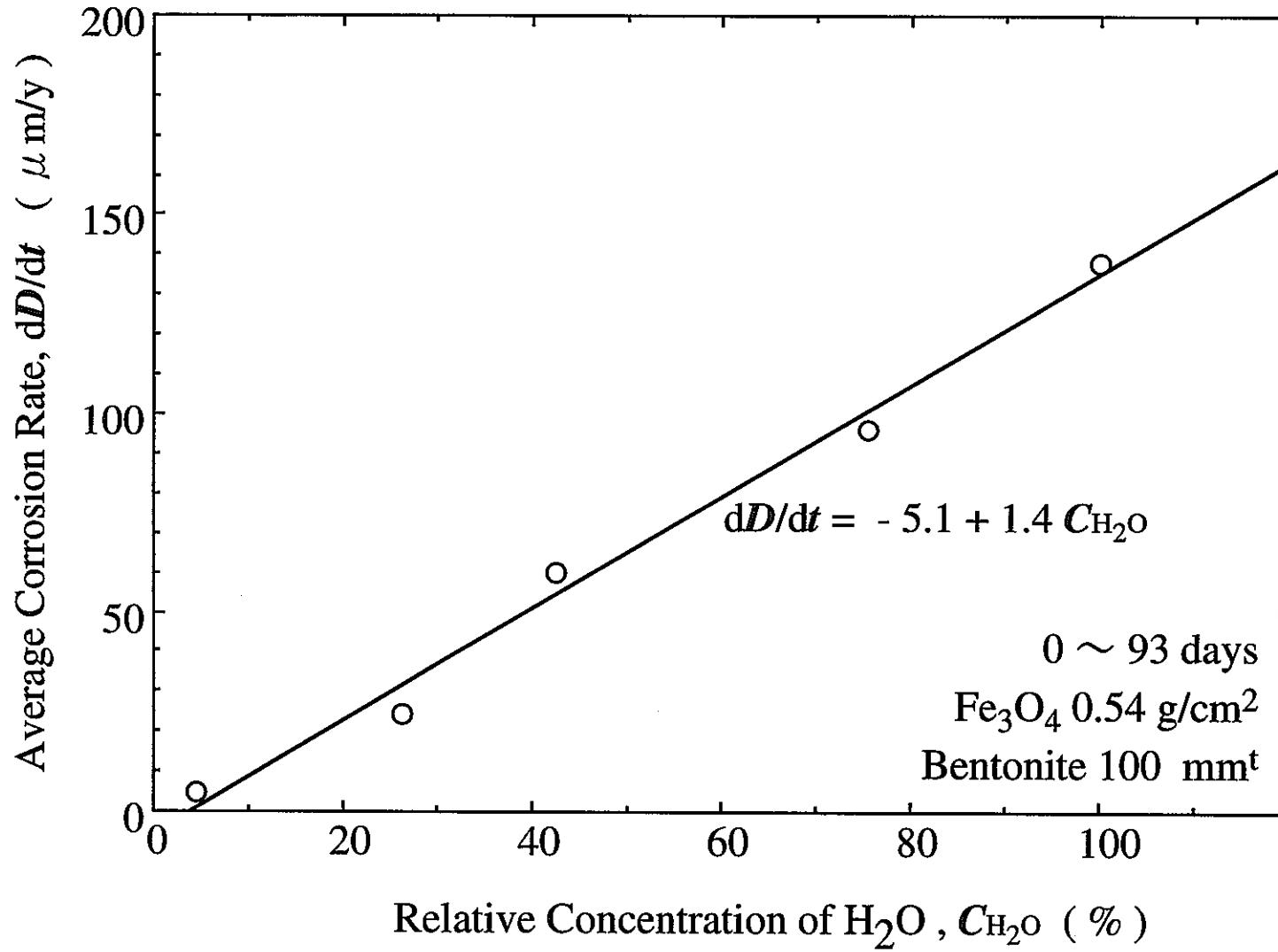


図6 含水率の腐食速度に与える影響

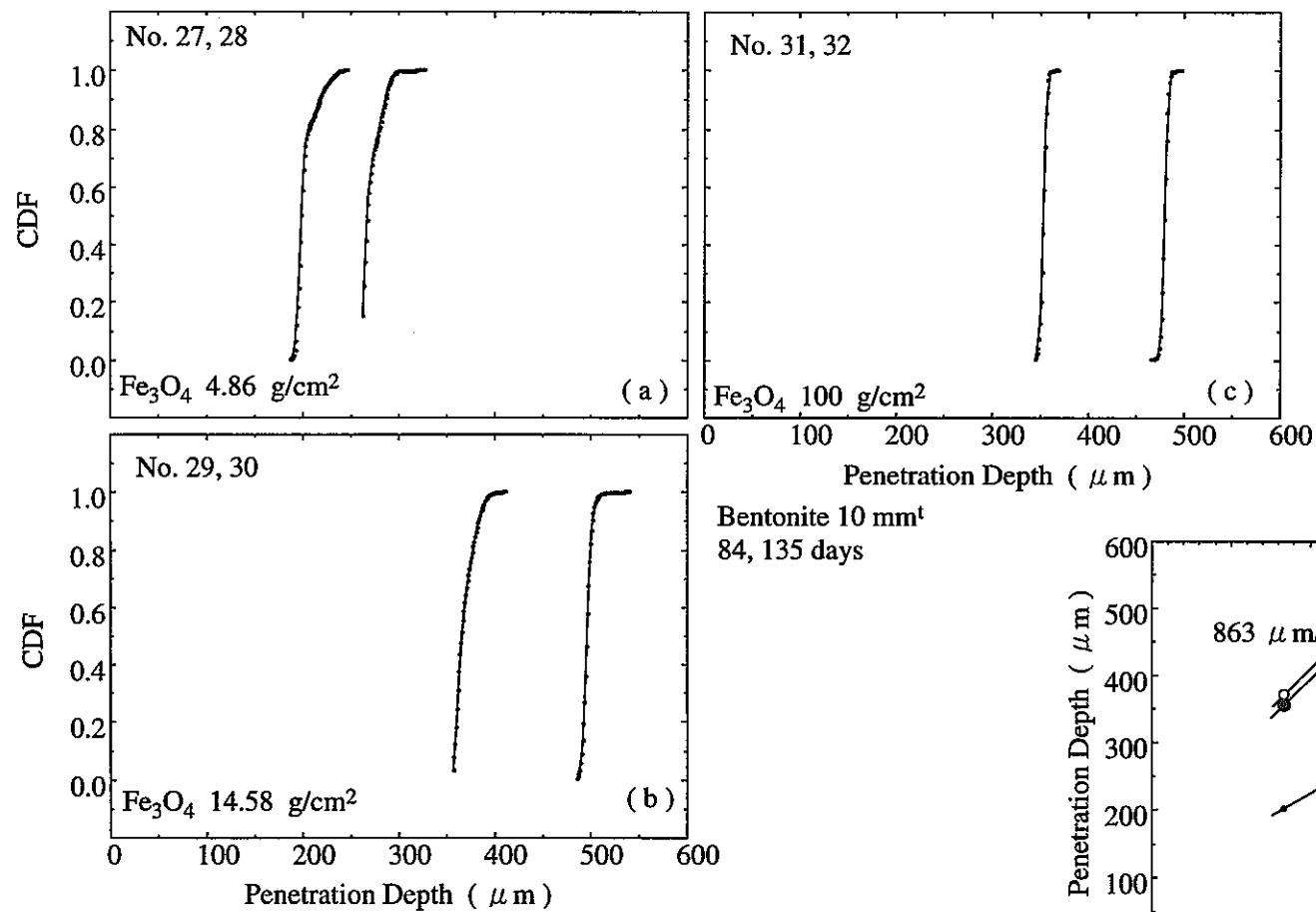


図7 侵食深さの累積分布関数

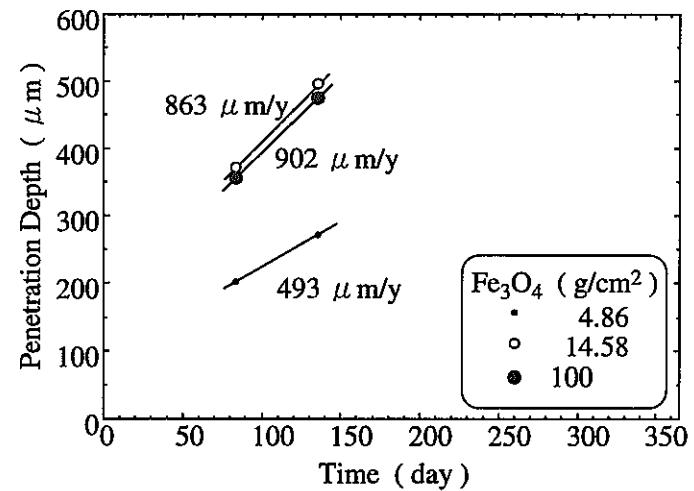


図8 侵食深さの平均値と試験時間との関係

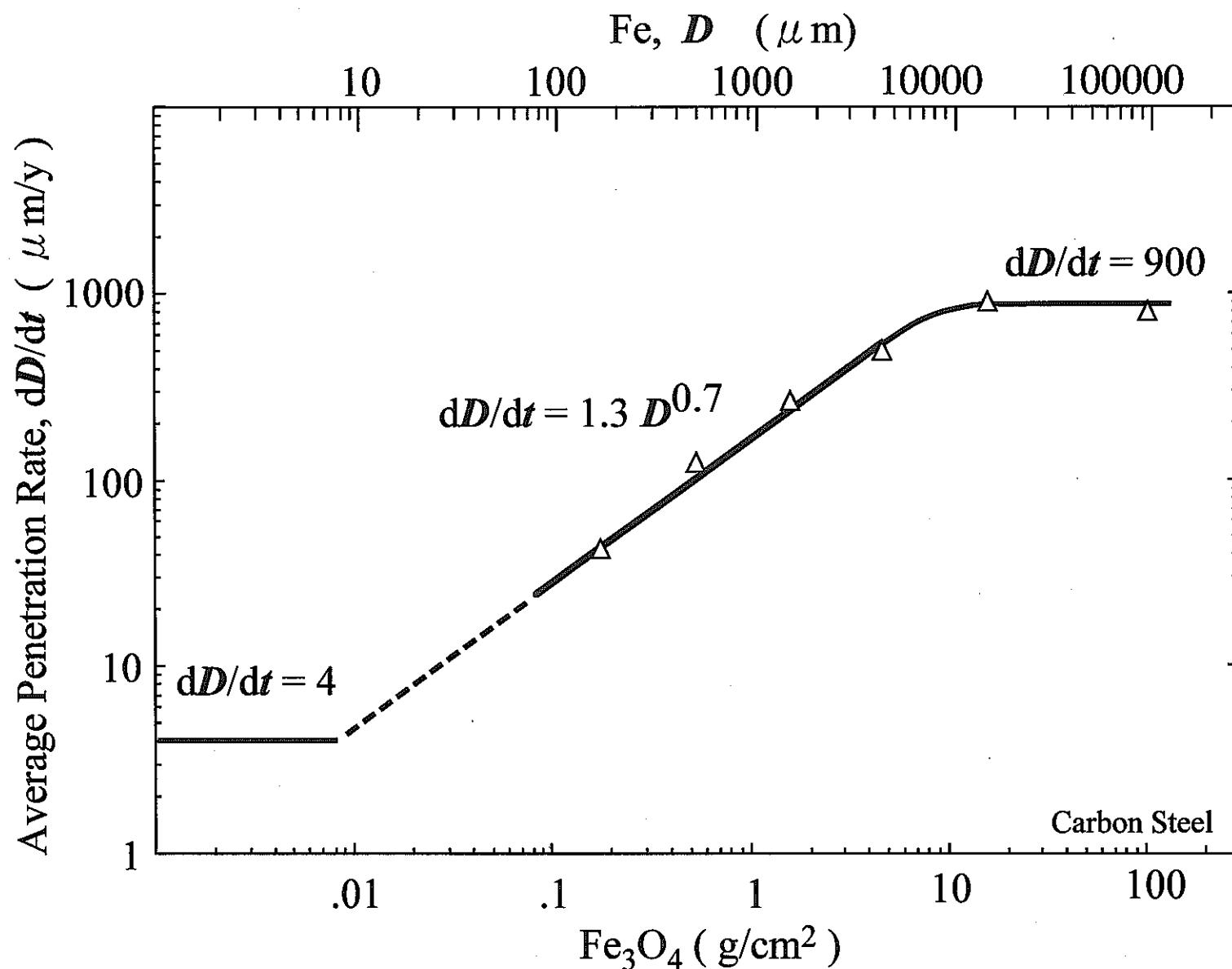


図9 侵食速度に及ぼすFe₃O₄層の影響

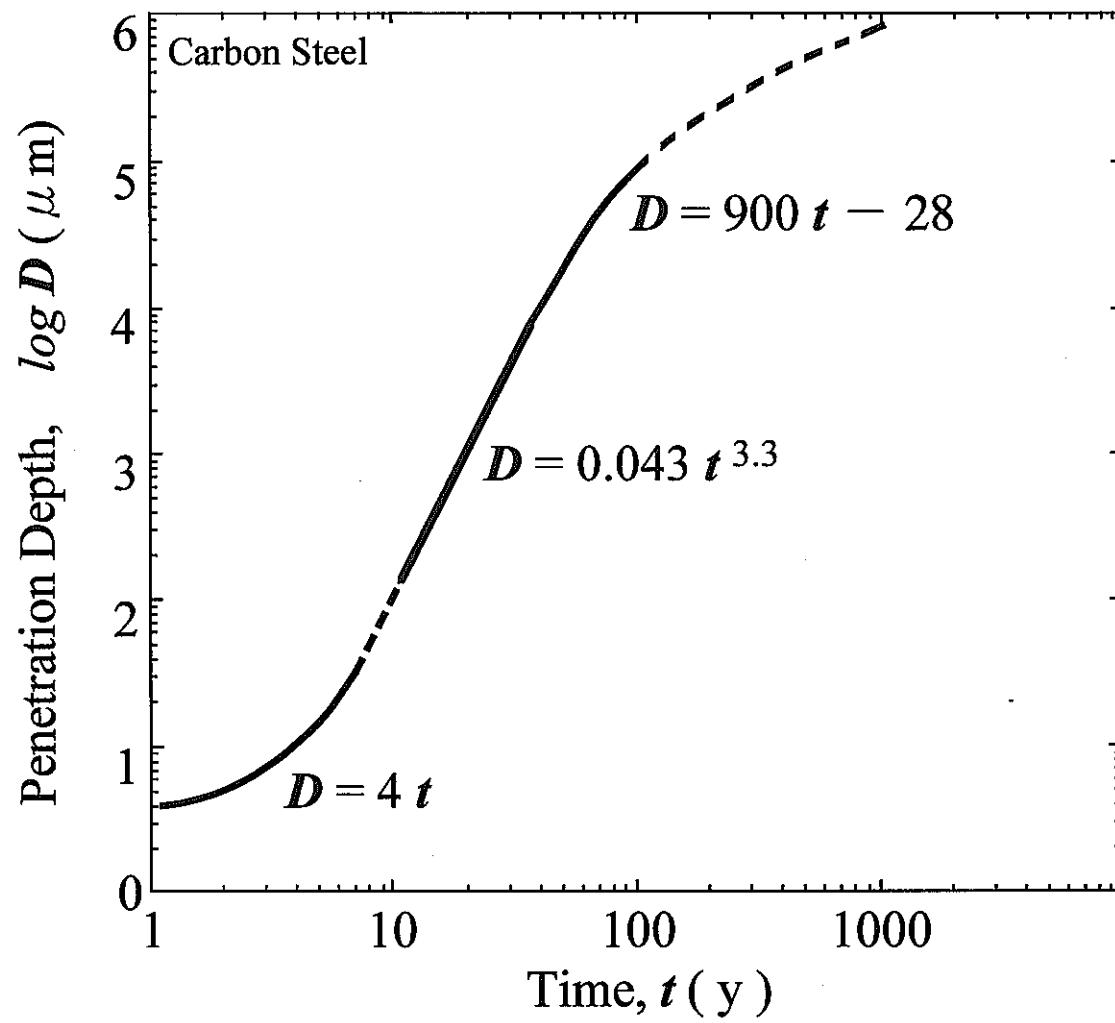


図10 平均侵食深さの経時変化予測

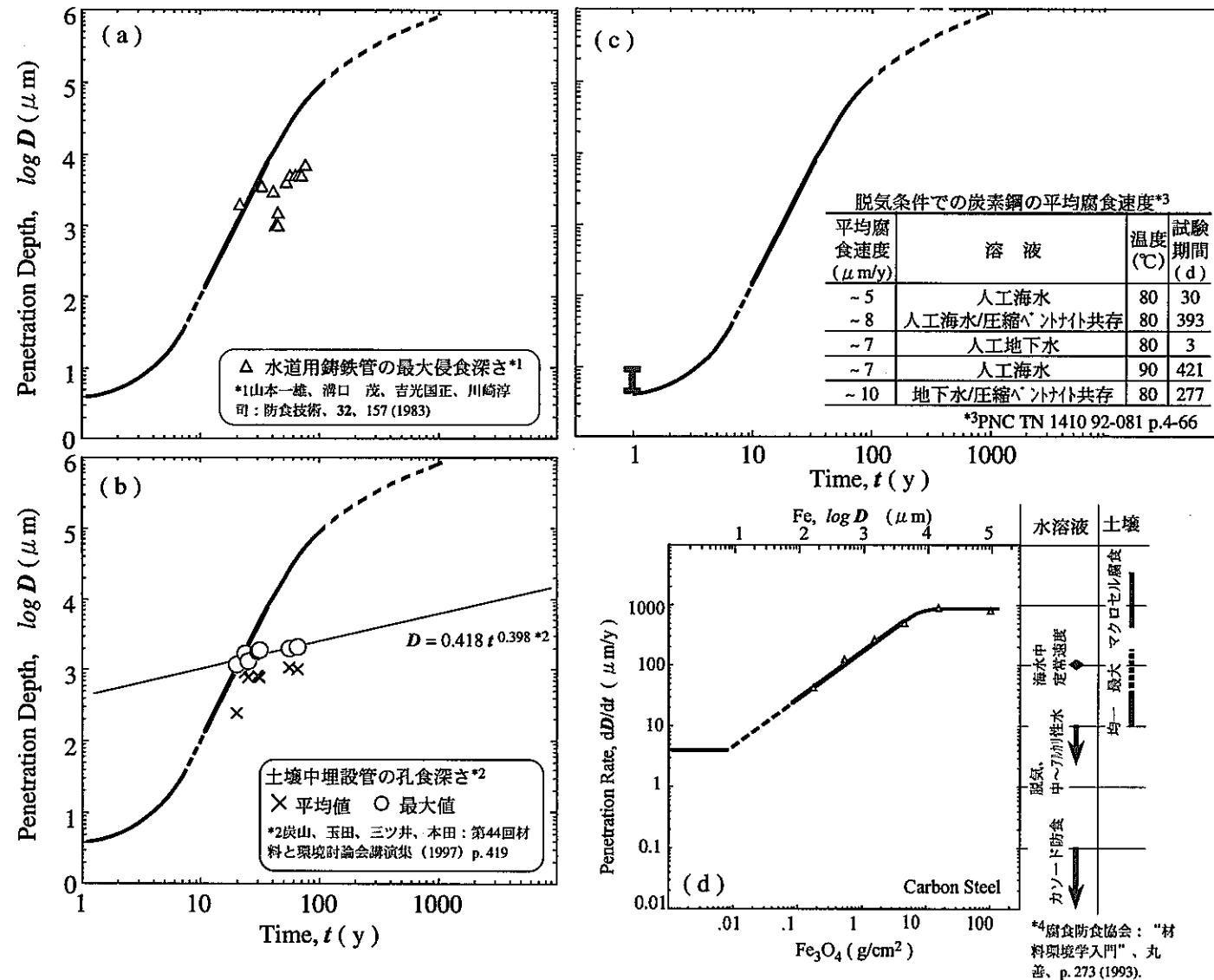


図11 長期埋設管 (a, b) の侵食深さ・短期間試験結果 (c) ・代表的腐食速度 (d) との比較

平成 9 年度 研究報告書

圧縮ベントナイト中の炭素鋼の腐食過程の解明

東京工業大学 工学部 水流 徹, 西方 篤
野田和彦, 萱沼輝之

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックの候補材料と考えられている炭素鋼のベントナイト緩衝材中における腐食速度、腐食量を適切に推定しなければならない。前年度までの研究において、著者らは交流インピーダンス法を中心とした電気化学的手法により、実験室的にその腐食速度を測定してきた。すなわち、ベントナイト模擬水、非圧縮・圧縮ベントナイト中の炭素鋼の腐食速度および酸素の拡散過程を調べてきた。特に、圧縮ベントナイトの条件を与えるためのチタン容器ではインピーダンスに誤差を生じるため、2電極法または銀/塩化銀電極を容器内に埋め込んだ3電極法による測定が必要であることを明らかにした。

今年度の研究では、チタン容器を用いた圧縮ベントナイト中に埋め込んだ炭素鋼の腐食速度に及ぼす温度、炭素鋼の表面状態の影響について、最長300日間の腐食速度を追跡した。さらに、腐食試験後の試料表面をレザーベ位計により表面の粗さを計測し、腐食による侵食程度を求め、インピーダンスによる腐食速度の推定値を検定するとともに、局部腐食の程度を調べた。また、炭素鋼にマグネタイト接触させた試料で、かなり大きな腐食速度が得られたことから、そのカソード反応を確認するために有機溶媒と混合することにより水の濃度を変化させてカソード分極曲線を求めた。

2. 実験方法

試 料： 試料として、動燃より供試された板状の炭素鋼 (SM41B; 0.12% C-0.15% Si-0.65% Mn鋼) を用いた。エメリー紙により400番まで研磨を行い、アセトンで超音波洗浄後、絶縁テープにより表面積 1cm^2 のみを残した。試料条件を、

- (1) 400番まで研磨したもの。
- (2) 研磨後、 0.5NNaCl を 0.1cm^3 を載せてはゆっくりと乾燥させて錆を形成させたもの。このとき表面には赤い腐食生成物が形成している。(5回繰り返した後、NaCl除去のため軽く蒸留水で洗浄した。)
- (3) 研磨後、腐食生成物層として純正化学株式会社製試薬の Fe_3O_4 を層厚約2mm,

面密度0.54g/cm²載せたもの（これは、腐食がべき乗則に従い進行したと仮定したときの125年後に相当する腐食量である。⁹⁾）

の3種類を用いた。なお、(2)(3)における錆あるいはFe₃O₄は試料表面を完全に覆った状態となっている。

水溶液とベントナイト： 溶液として炭酸水素ナトリウムNaHCO₃と炭酸ナトリウムNa₂CO₃の混合液を合計濃度が1000ppmでかつ弱アルカリ性のpH9になるように所定比混合調整し、500ppmのNaClを添加したもの用いた。試薬はすべて特級を用い、2回蒸留水により調整した。緩衝材として動燃より供試されたベントナイト（クニゲルV1）をより実際の条件に近づけるため粉体の状態で圧縮して用いた。

参照電極： 参照極として表面を塩化した銀線、またはルギン管に寒天をつめ込みW.E.になるべく近く配置したものを用いた。電位は全て飽和KCl/AgCl/Ag電極（以下SSEと示す）基準に換算し表示した。

脱気条件セル（チタン製容器）： 脱気条件として動燃より供試された4分割のチタン製の容器を用いた（図1）。脱気環境を保つためにN₂雰囲気のグローブボックス中で粉体のベントナイトを試料極、参照極とともに容器に1.8g/cm³の乾燥密度になるように充填した。試料は同条件のもの2枚を1組にして用いた。組み立てたセルは炭素鋼／（腐食生成物）／圧縮ベントナイトという系になる。チタン製容器の中心円筒部の直径は44mmである。容器はボルト、ナットを用いて固定し、両端にはフィルタを介して吸水できるようにするとともに、この時の粉体の膨張を防止した。その後、グローブボックス中で真空に引き、N₂で置換を行った後、温度を室温（20℃）、50℃および80℃に制御した脱気水溶液中に浸漬した。埋設直後に周囲の温度は80℃の高温になることからこの温度を選んだ。溶液は常に還元雰囲気を保つためにN₂ガスを流し酸素の混入を防いでいる。浸漬期間は最長のもので300日まで行った。

空気飽和条件セル（アクリル樹脂製容器）： 空気飽和条件のものとして、試料板上に粉体ベントナイトを塩化した銀線、対極の白金とともに充填した後に溶液を入れることのできるアクリル樹脂製のセルを用い、室温において準備した。これを図2に示す。セルの中心円筒部の直径は14mm、長さ50mmである。容器中にベントナイトを圧縮し封入した。ベントナイト層の厚さは約3cmである。片端にはフィルタを介して吸水できるようにするとともに、この時の粉体の膨張を防止した。長時間の測定で水分が蒸発しないように表面をプラスティックフィルムで覆った。なお空気飽和条件の測定は3電極法で行い、対極としては白金を使用した。浸漬期間は最長

のもので100日である。

交流インピーダンスの測定法： 自然浸漬電位をポテンショスタットにより測定し、電位が安定した後、浸漬電位に保持しFRAによりインピーダンスを測定した。測定範囲は、1mHzから100KHzまでを高周波側から測定した。測定点は周波数1decadeに対して5点で、積分回数は100回、遅延時間は100秒である。

レーザー変位による粗さ測定： 試料片の腐食生成物を除去するために10% H₂SO₄水溶液+1%ネオシスチン（硫酸用インヒビタ：喜多羅工業株式会社）を用い、試料片を10分間溶液に浸漬し、その後ブラシで腐食生成物を除去した。その後、レーザー変位計を用いて試料表面の形状測定を行った。レーザー変位計のセンサーへッドの精度は深さ方向に1μmである。試料をX-Yステージ上に固定し、試料面1枚につき15mm×15mmの範囲を250μm間隔でスキャンして測定した。なおテープで被覆していた暴露していない面を基準面として腐食深さを計算した。

DMSO混合溶液での分極測定： 0.01kmol/m³のNa₂SO₄水溶液と同程度の濃度にNa₂SO₄を溶解したジメチルスルフォキシド（DMSO）を混合した溶液を電解液として用いた。試料には、白金、炭素鋼およびマグネタイトの粉末をDMSO溶液で粘土状に濡らし炭素鋼上に付着させ乾燥したものを用いた。測定は電位走査法により浸漬電位からカソード方向に1mV/sの速度で分極した。

3. 実験結果と考察

3.1 交流インピーダンス特性の経時変化

脱気条件での圧縮ベントナイト（チタン容器）中の表面状態の異なる炭素鋼、非脱気・非圧縮ベントナイト中の炭素鋼のインピーダンスを経時的に測定した。図2は80℃に保持された脱気・圧縮ベントナイト中の研磨状態から試験を開始した炭素鋼のインピーダンスの経時変化を示したものである。ベントナイト層に十分な水分が浸透するまでの4日目までは高周波数側での溶液抵抗に相当するインピーダンスはかなり高い値となっているが、その後は200日まで大きな変化は見られない。すなわち、従来から求められている水溶液系での単純化された等価回路で表される腐食系と同様な特性を示している。ただ、低周波数側に現れる位相差の最大値を示す周波数が徐々に低下し、容量成分が増加しているのがわかる。

他の条件で測定した場合についても同様なインピーダンスが測定された。ただ、マグネタイトを載せた炭素鋼の場合には容量成分がかなり大きく、低周波数のインピーダンスもかなり小さくなつた。また、図からもわかるように、低周波数側での

位相差が十分に小さくなっていない傾向が見られ、0.1mHzあるいはそれ以下のさらに低い周波数での測定が必要であることがわかる。しかしながら、測定の安定性や実用的な測定時間の関係から、以下の実験では1mHzでのインピーダンスを低周波数での腐食抵抗として扱うこととする。

3.2 脱気した圧縮ベントナイト中のインピーダンス変化

100kHzから1mHzのインピーダンスを測定し、その経時変化を調べた。チタン容器（脱気環境）中で異なる3種の表面状態（polish: 研磨状態, rust; 錆を形成した炭素鋼, +Fe₃O₄; マグネタイトを載せた炭素鋼）における試料のインピーダンスの経時変化を図3(a)に示す。溶液抵抗に対応する10kHzのインピーダンスがほぼ10日以内で一定となっていることから、ベントナイトに溶液が完全に浸透するのにこの日数がかかることがわかる。また、腐食抵抗に対応する1mHzのインピーダンスが湿润過程で最小値を示しており、その後徐々に増加している。また、腐食抵抗は、polish>rust>+Fe₃O₄の順に小さくなる。次に温度80°Cで一定に保ったときのインピーダンスの経時変化を図3(b)に示す。室温と異なり、1mHzのインピーダンスが、rust>polish>+Fe₃O₄の順に小さくなる。この温度依存性については、rust試料についてはほとんど温度依存性がなく、polish試料の腐食速度が温度上昇によって腐食速度が増加していることがわかる。一方、+Fe₃O₄の試料では、低周波数でのインピーダンスが数桁小さく、極めて大きな速度で腐食していることが懸念されるが、この点については後に検討する。

3.3 腐食速度と腐食電位の経時変化と温度の影響

図4から6に20°Cと80°Cにおける脱気したベントナイト中に埋められた研磨試料、錆付き試料およびマグネタイトを載せた試料の1mHzのインピーダンスと腐食電位の経時変化を示す。図4,5で枠外に示した数値は、ほぼ一定になったインピーダンスから計算される腐食量を1000年あたりに換算した数値である。図より、研磨した試料では、温度の上昇で腐食速度が約10倍に増加するが、錆付き試料では2倍程度しか腐食速度は増加しない。また、腐食速度はいずれも-0.4Vから-0.6で、研磨試料の方が電位の変化は大きい。脱気した状態での腐食のカソード反応は、水の還元反応であることを考えると、錆びた面に比べて裸の鉄上での水の分解反応の温度依存性が大きいものと考えられるが、この点については分極曲線の測定結果とあわせて、後で再び検討する。

一方、マグネタイトを載せた場合のインピーダンスは前二者より2桁程度小さく、腐食速度は20℃で約400mm／1000年、80℃で約1000mm／1000年という途方もない値となる。マグネタイトを載せた試料の腐食電位は、20℃ではほぼ-0.6Vで他の試料と同程度であるが、80℃では+0.1Vとかなり高く、不働態化、孔食発生、参照電極の劣化などが考えられる。なお、マグネタイト上での水の還元反応については、最後の項でまとめて検討する。

図7は、3種類の試料の脱気・圧縮ペントナイト環境中における腐食速度の温度依存性を示したもので、研磨試料とマグネタイトを載せた試料では見かけの活性化工エネルギーがそれぞれ38.9、35.1 kJ/molとなるのに対して、鋸付きの試料ではほとんど温度依存性がなく、見かけの活性化工エネルギーは1.41 kJ/molとなる。見かけの活性化工エネルギーだけから律速過程を判断するのは危険であるが、前二者については反応が腐食速度を律速していると考えることができよう。

3.4 腐食速度に及ぼす酸素の影響

図8および9は、脱気した圧縮ペントナイト中と、空気開放した非圧縮ペントナイト中の3種類の試料の1mHzにおけるインピーダンスの経時変化を示したもので、研磨試料および鋸付きの試料では酸素の影響のより腐食速度が10～20倍増加する。一方、マグネタイトを載せた試料では、インピーダンスはほとんど変わらず、しかも、かなり大きな腐食速度あることを示している。

3.5 分極曲線による比較

試験した環境での腐食特性を調べるために、ペントナイトを含まない水溶液中で分極曲線を測定した。測定は、試料を溶液に浸漬後、腐食電位が安定した状態でカソード分極し、回路を開放状態に放置した後、再び腐食電位からアノード分極した。電位の走査速度は1mV/sである。

図10(a)および図11(a)は、研磨試料の脱気および空気開放状態での20℃と80℃の分極曲線で、脱気状態ではアノードとカソードの両分極曲線電流が増加し、空気開放の場合には主にカソード反応の増加が目立つ。特に後者では、温度の上昇により酸素拡散の限界電流と-1.0V付近からの水の還元電流の双方が増加するのがわかる。

一方鋸付きの試料では、脱気、空気開放のいずれでも温度上昇によるカソード反応の変化は顕著ではなく、空気開放状態でのアノード反応の加速が著しい。

以上の結果は、研磨した試料でのカソード反応は、脱気状態では水の還元反応で、

空気開放状態では酸素の還元であることを示し、錆付きの試料では、表面に形成された錆層の3価および2価の鉄酸化物・水酸化物の還元が主要な反応であることを示している。しかしながら、水溶液での分極測定は短時間であるためカソード還元に十分な酸化物・水酸化物が存在することが考えられるが、ベントナイト中に長期間（最大300日間）おかれた状態でも腐食反応を継続するだけの腐食生成物が存在しうるかについては、かなり疑問がある。

図12と図13は、マグネタイトを載せた試料について脱気・空気開放、20°C・80°Cの条件で測定した分極曲線である。図10、11の研磨試料の分極曲線と図12の比較から、マグネタイトを載せた場合には-0.6V～-1.0Vの領域でマグネタイトの還元による電流が見られ、酸素の拡散限界電流より大きくなっているのがわかる。また、水の還元反応の領域を含め、カソード反応の温度上昇による増加が顕著である。図13において、カソード分極曲線の立ち上がりで見られる空気開放と脱気状態との差が酸素の還元電流を表している。

3.6 容量成分の比較

交流インピーダンスの広い周波数範囲での測定から、電極の容量成分が求まる。図14は、20°Cと80°Cの圧縮ベントナイトに埋められた試料の容量成分の経時変化を示したものである。研磨試料と錆付き試料では20°Cで400および1000μF/cm²、80°Cでは2500および5000μF/cm²と通常観測される容量値に比較し1～2桁大きい。ただ、この程度の容量値は腐食生成物が存在する系ではときどき観測されることがある。一方マグネタイト載せた試料では、両温度で40000から50000μF/cm²と異常に大きい。

このような異常に大きな容量値は、分厚い錆層が形成される耐候性鋼などで観測されており、紀平らは錆層内のFe²⁺とFe³⁺の酸化還元（レドックス）反応による疑似容量であるとしている。マグネタイトには2価と3価の鉄が存在し、その量比はかなり広い範囲で許容される。すなわち、測定のために与える交流電流をFe²⁺とFe³⁺の量比を大幅に変化させることによって吸収し、擬似的なコンデンサーの役割を果たす。このコンデンサーに蓄積される電荷は電気二重層に比較して桁はずれに大きくなることが可能である。

3.7 レーザー変位計による腐食深さの測定

レーザー変位計は、センサーへッドから発射されたレーザー光が測定対象の表面

で反射され、再びセンサーへッドに戻る。レーザーの入射光を試料の垂直軸から少しずらしておき、反射光の入射位置を読み取り、三角法によって垂直距離を求めることができる。本実験で使用したレーザー変位計の精度は1μmである。

圧縮ベントナイト中に長期間埋めた試料の比較的遅い腐食量を性格に測定するためには、質量変化の測定では誤差が大きい。本実験では、防食テープによって保護された面を基準面に取り、15mm×15mmの範囲を250μm間隔で測定した。データは、試料の傾きを補正した後に、深さの全データの平均値、最大値、標準偏差などの統計処理を行った。

図15は、80℃の圧縮ベントナイト中にマグネタイトを付着させた試料を埋め込んだものの鳥瞰図と等高線表示である。マグネタイトを付着させた試料では最大で0.2mm程度の凹凸が観察された。表1は、20℃と80℃の脱気した圧縮ベントナイト中に3種類の試料を埋め込んだ場合について、インピーダンス法とレーザー変位計で求めた腐食速度をまとめ、μm/yの単位で表したものである。研磨試料と鋸付きの試料では、インピーダンスによる測定値とレーザー変位計による平均値とは比較的良い一致をしているといえる。マグネタイトを載せた試料では、インピーダンスからの計算値はレーザー変位計の平均値より数十倍大きな値となっている。これは、前項で述べたように、インピーダンスの測定値にレドックス反応によるインピーダンスが含まれていることを示している。

レーザー変位計によって求められた腐食深さの最大値は、マグネタイトを載せた試料では数倍から10倍程度になっている。しかしながら、平均値と最大値の比（平均／最大）や平均値と標準偏差の比率はそれ程試料の状態に依存していないことがわかる。そこで、測定された深さの分布を知るために、侵食深さの分布関数の数の対数をプロットしたのが図16である。図より、脱気したベントナイト中に長期間埋められた研磨試料と鋸付き試料の腐食深さの分布はかなり良い指数分布をしていることがわかる。研磨試料では20℃に比べ、80℃では腐食深さの大きい方に分布が広がっている。一方、マグネタイトを載せた試料では、横軸の深さが前二者より大きく、特に20℃では指数分布からはずれた深い腐食が起こっていることがわかる。これを、局部腐食発生の前兆と見るかどうかは判断の難しいところである。

3.8 マグネタイト上での水の還元反応

ここまで述べた結果より、マグネタイトを載せた試料では酸素の有無によらず腐食速度が大きくなることがわかった。この腐食の加速がどれほどの時間持続する

のかは不明であるが、腐食生成物である以上はその還元反応自体が腐食のカソード反応であり続けることはできない。考えられる最も理解しやすい腐食機構は、腐食生成物であるマグнетタイトがカソード反応の触媒作用を増し、カソード反応が加速されることである。脱気したベントナイト中でのカソード反応は水の還元反応であり、マグネットタイトの存在によってその還元反応が加速されるか否を確認する必要がある。以下では、白金、炭素鋼、マグネットタイトを載せた炭素鋼を試料電極として、水に有機溶媒であるジメチルスルフォキシド (DMSO) を混合して水の濃度を変えた電解液でカソード分極曲線を測定し、マグネットタイトによる水の還元の加速性を検証した。

図17は、白金電極の分極曲線を示したもので、DMSOの増加（水の濃度の減少）に従って、-0.8V以下の水の還元反応の電流は減少していることがわかる。炭素鋼電極についても同様な挙動が確認できる（図18）。マグネットタイトを載せた試料では、図19より-0.9Vから-1.0V以下の電位で水の濃度の影響が明瞭であるが、浸漬電位からこれらの電位まではマグネットタイトの還元電流が大きくその差は明瞭ではない。また、水素イオン濃度の低い溶液でのマグネットタイトの還元反応は、



の競争反応と考えられるが、いずれも水が反応に寄与しており水濃度の影響を受けるものと考えられる。浸漬電位付近での還元電流の水濃度依存性は、これらの反応の寄与を表しているといえる。

図20は、これらの関係をより明らかに示すために、研磨した炭素鋼とマグネットタイト載せた炭素鋼の分極曲線を同一の図に示したものである。DMSOを含まない溶液ではマグネットタイトの還元電流分と考えられる-0.9V付近までの領域を除くと、水の還元電流は全く等しい曲線となる。水の濃度が減少すると、相対的にマグネットタイトの還元電流の寄与が広い範囲に残ることとなる。マグネットタイト還元電流の寄与がほとんど無視できる-1.1Vでは、マグネットタイトの有無は還元電流に大きな差を与えないといえる。図21は、分極測定の結果をまとめたもので、-1.1Vでは両者の差は明瞭ではないことがわかる。一方、-0.85Vでは、明らかにマグネットタイトでのカソード電流が大きくなっているが、マグネットタイトの還元電流が含まれており、この差が継続的な腐食のカソード反応を加速しているとは考えにくい。

以上の実験結果からは、水の還元反応に対するマグネットタイトによる触媒効果は確認できなかつた。今後もう少し詳細な実験が必要であろう。

4. 結 言

表面状態の異なる炭素鋼試料を用い、圧縮ベントナイト中の長期間の腐食試験を行った。交流インピーダンス測定からモニタリングした腐食速度は、実験後のレーザー変位計による腐食量測定とおむね一致したが、マグネタイトを載せた試料ではマグネタイトのレドックス反応の影響を受け、10倍以上の腐食速度と計算された。

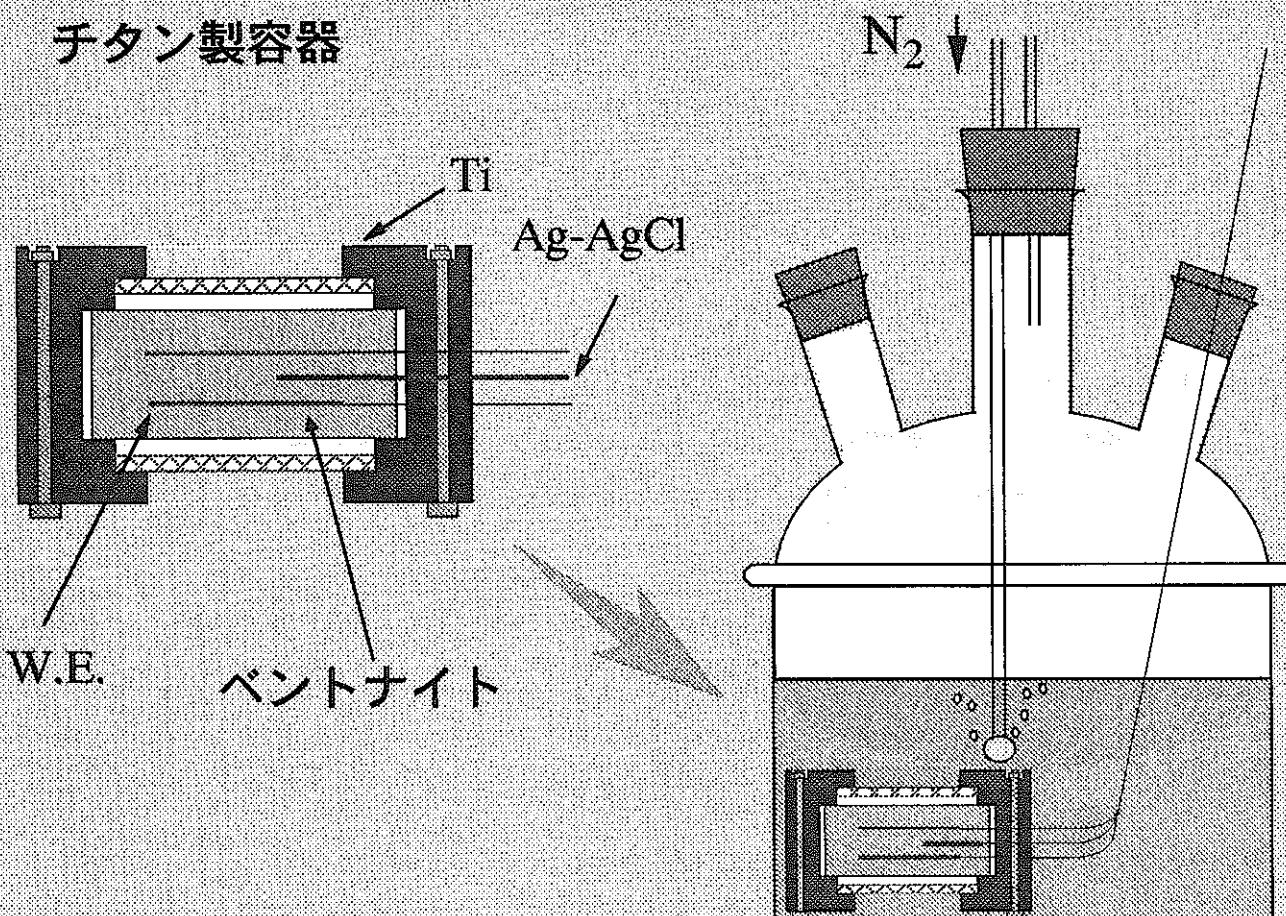
実験後のレーザー変位計による腐食量の測定においても、マグネタイトを載せた試料の腐食速度が大きく、やや不均一な腐食が起こることが確認された。

水の濃度を変えた電解液でのカソード分極測定からは、水の還元反応に対するマグネタイトの触媒作用は明瞭には確認されなかった。

マグネタイトによる腐食の加速現象については、今後より詳細な検討が必要であろう。

脱気条件

チタン製容器



空気飽和条件

アクリル製容器

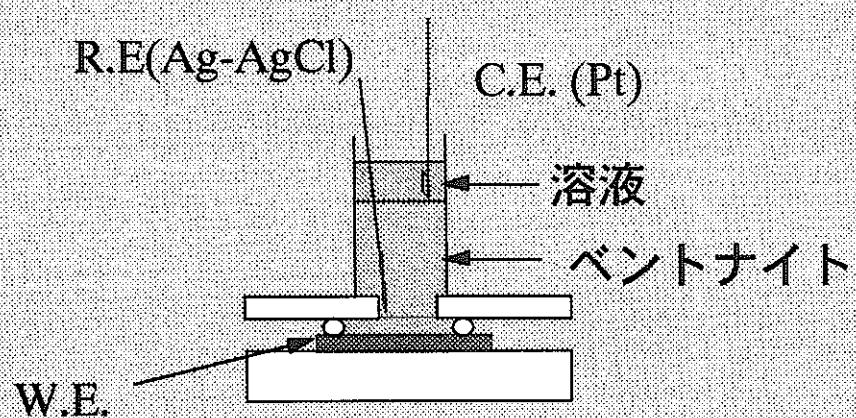


図1 チタン製容器およびアクリル樹脂製容器によるセルの模式図

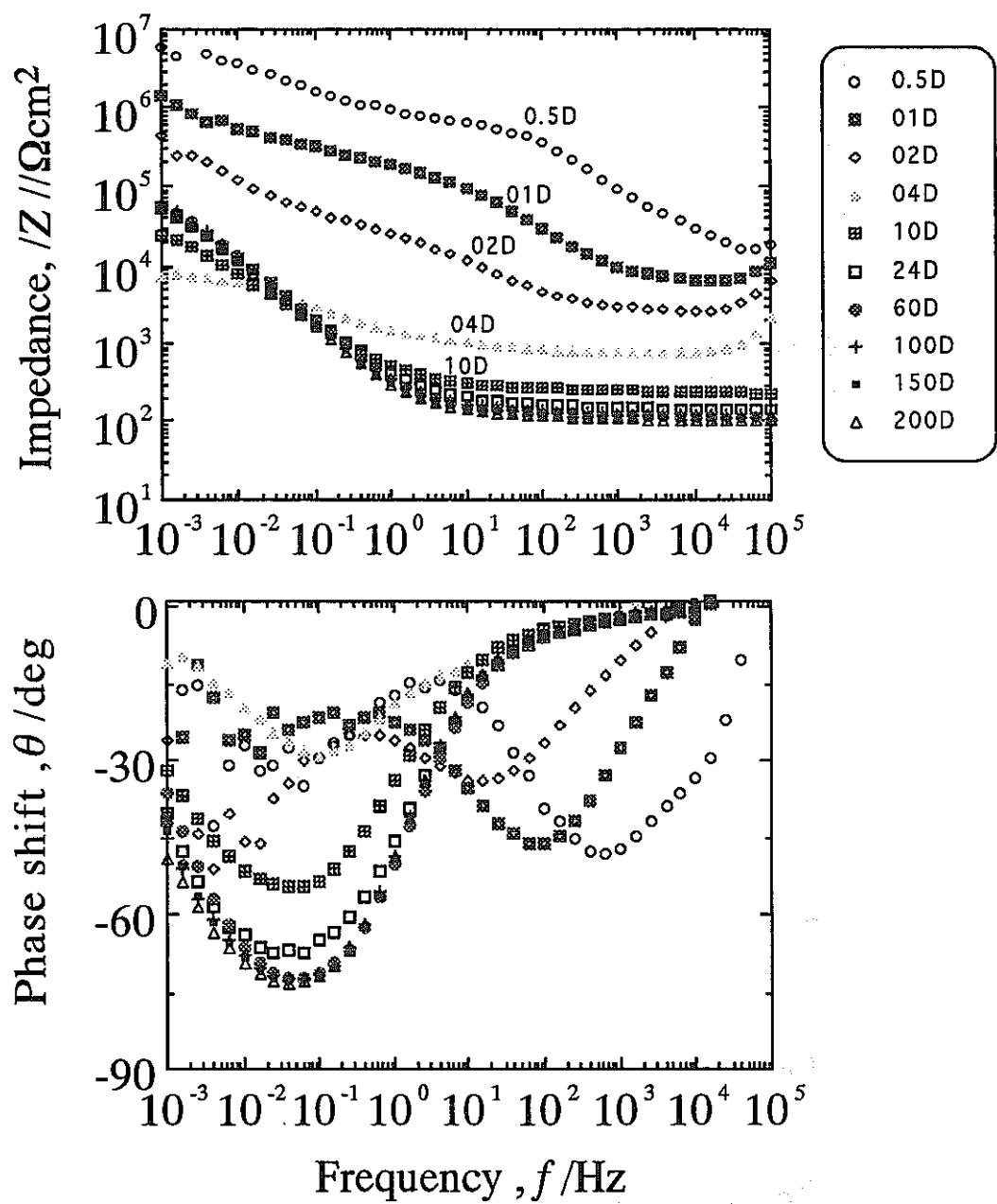


図2 80°Cに保持された脱気・圧縮ベントナイト中の
炭素鋼のインピーダンスの経時変化
(炭素鋼の初期状態は研磨, 図中の数字は経過日数)

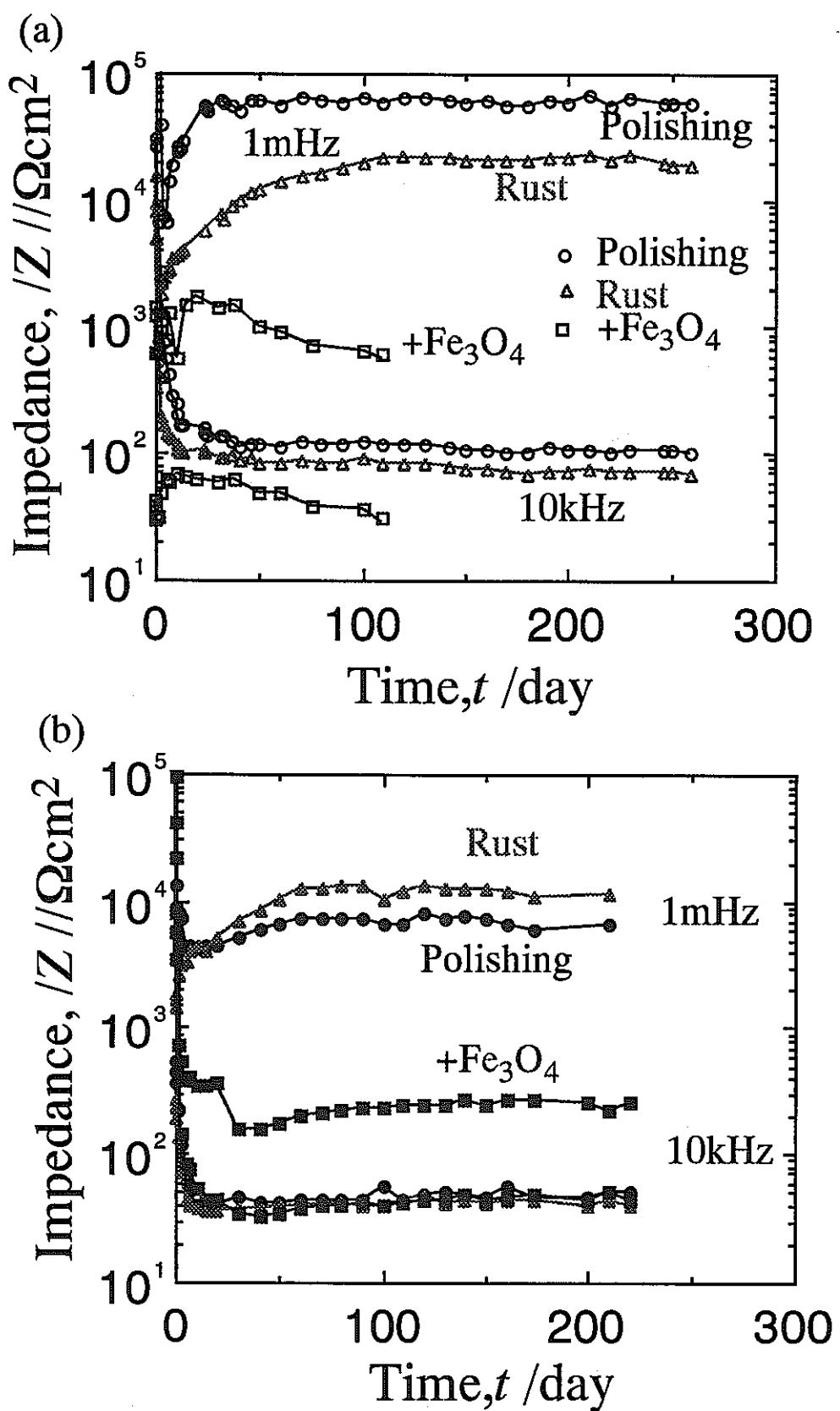


図3 脱気したベントナイト中に埋められた炭素鋼のインピーダンス (1mHz, 10kHz) の経時変化。
a; RT, b; 80°C

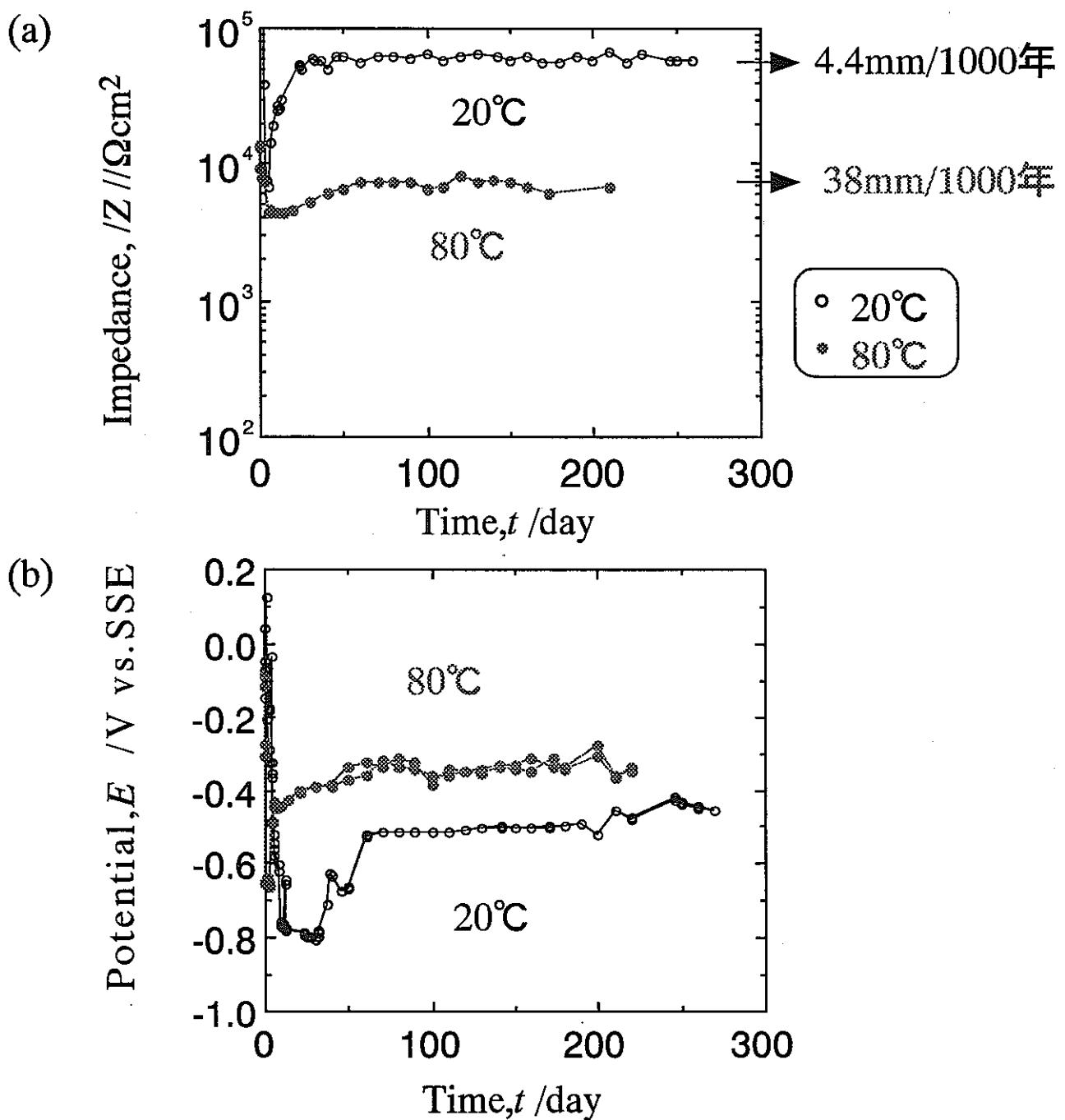


図4 研磨した炭素鋼試料の20°Cと80°Cの圧縮ベントナイト中における1mHzのインピーダンス(a)と腐食電位(b)の経時変化。
(右側の数値は1000年あたりの腐食量の推定値)

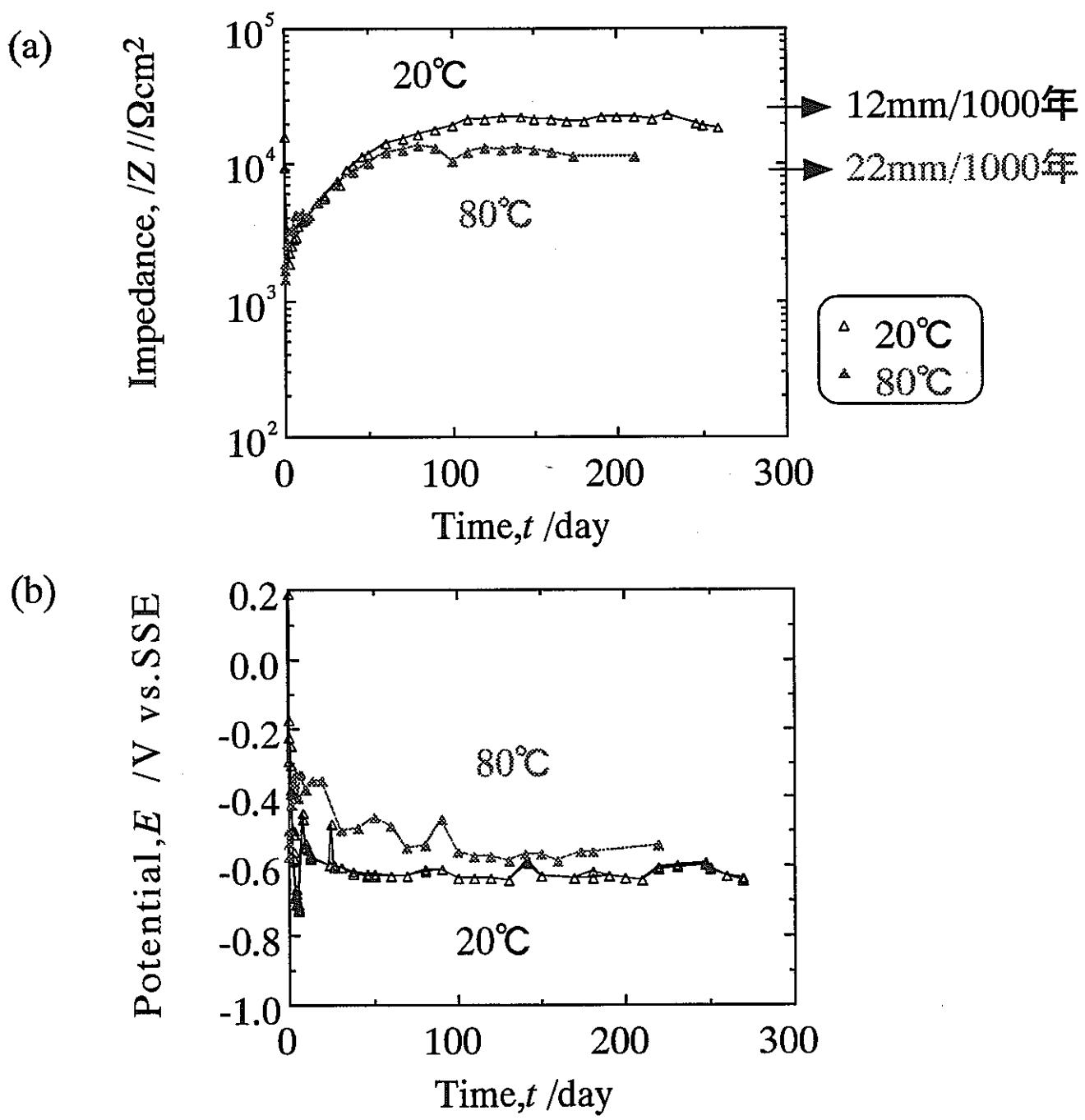


図5 錆層を形成した炭素鋼試料の20°Cと80°Cの圧縮ベントナイト中における1mHzのインピーダンス(a)と腐食電位(b)の経時変化。
(右側の数値は1000年あたりの腐食量の推定値)

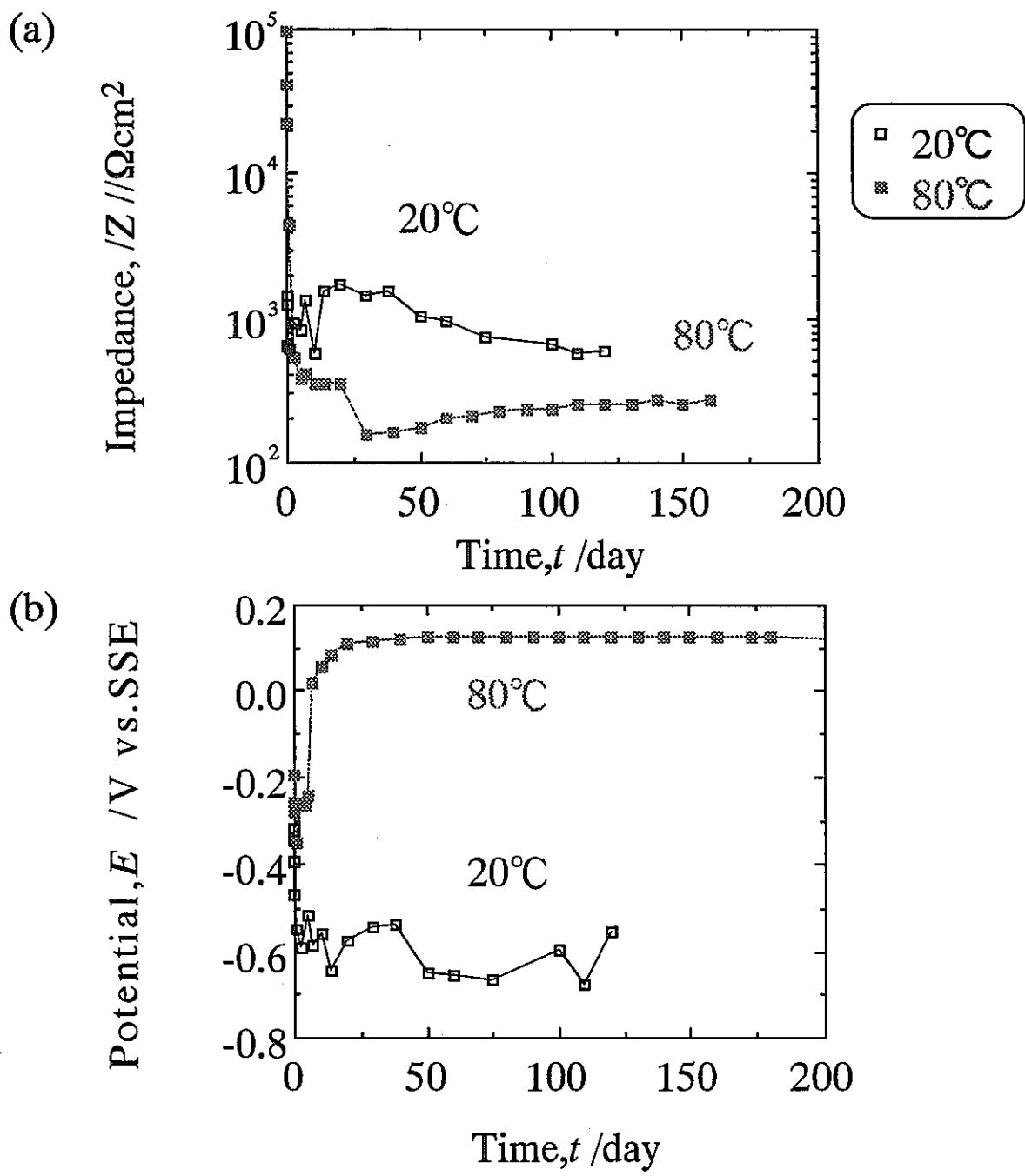


図6 マグнетイトを乗せた炭素鋼試料の20°Cと80°Cの圧縮ベントナイト中における1mHzのインピーダンス(a)と腐食電位(b)の経時変化。

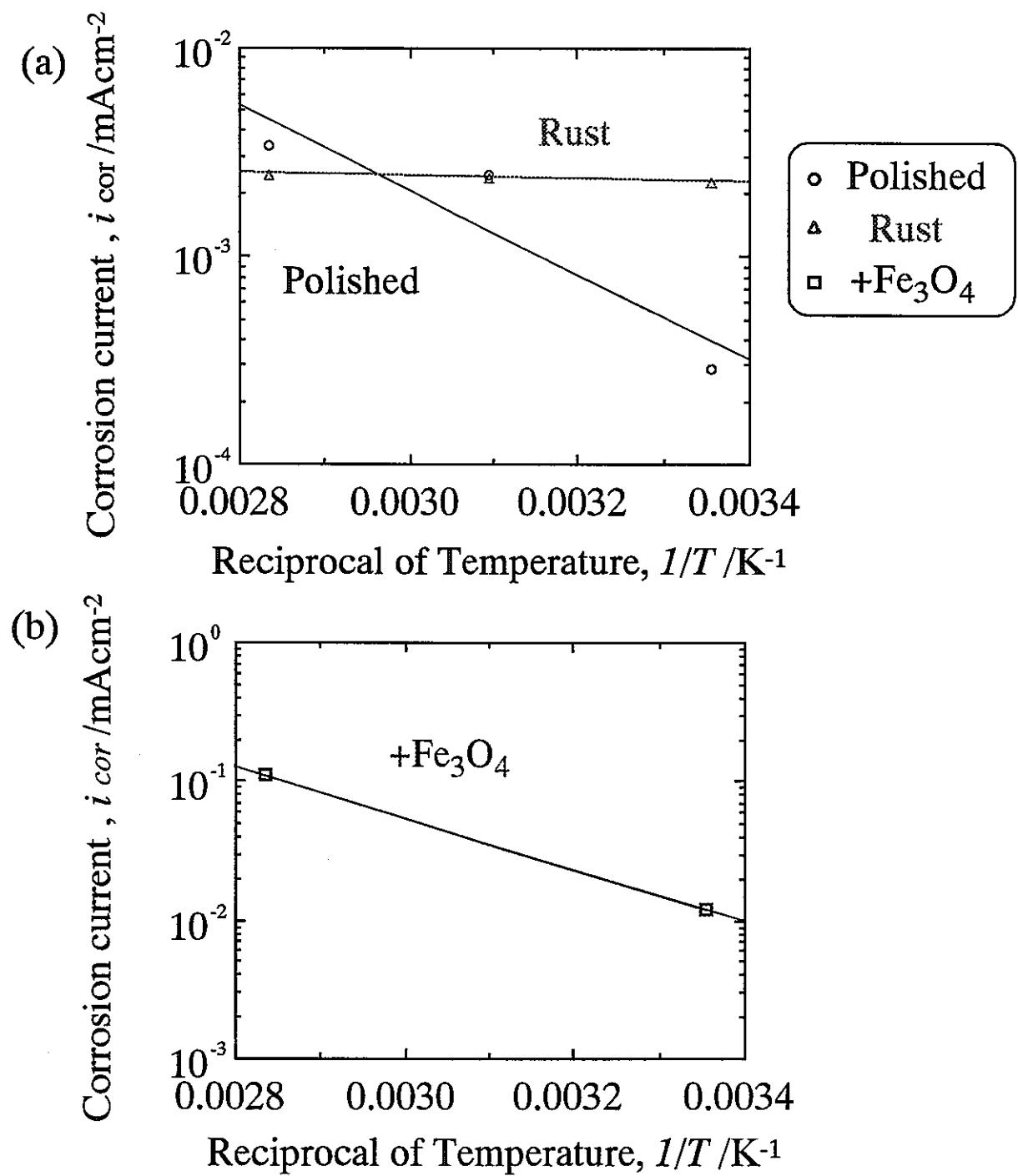


図7 研磨試料, 鑄付き試料, マグネタイトを載せた試料の圧縮ベントナイト中における腐食速度の温度依存性

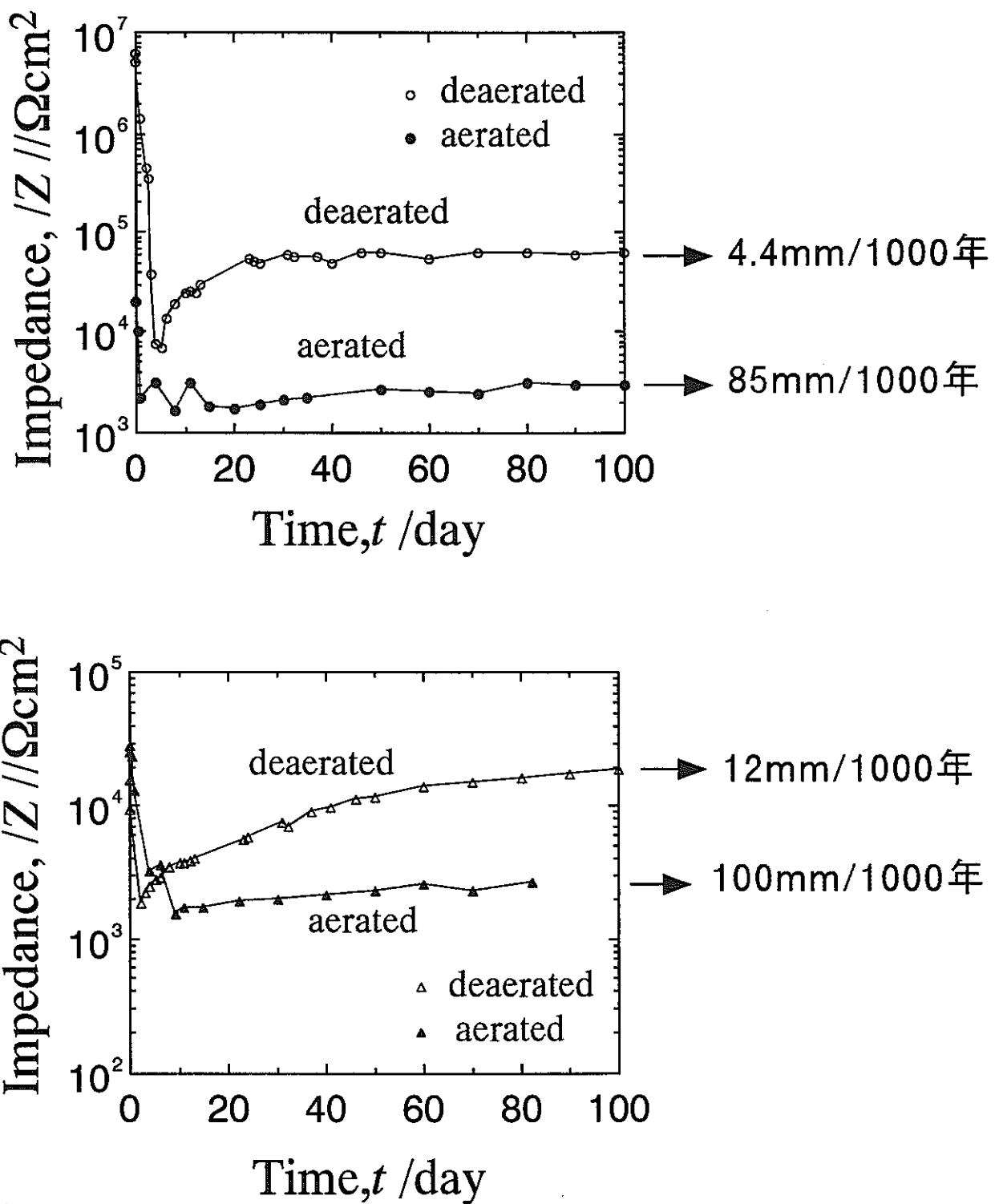


図8 炭素鋼の圧縮ベントナイト中での腐食速度
の経時変化、脱気と通気の影響
a ; 研磨試料, b ; 鑄付着試料

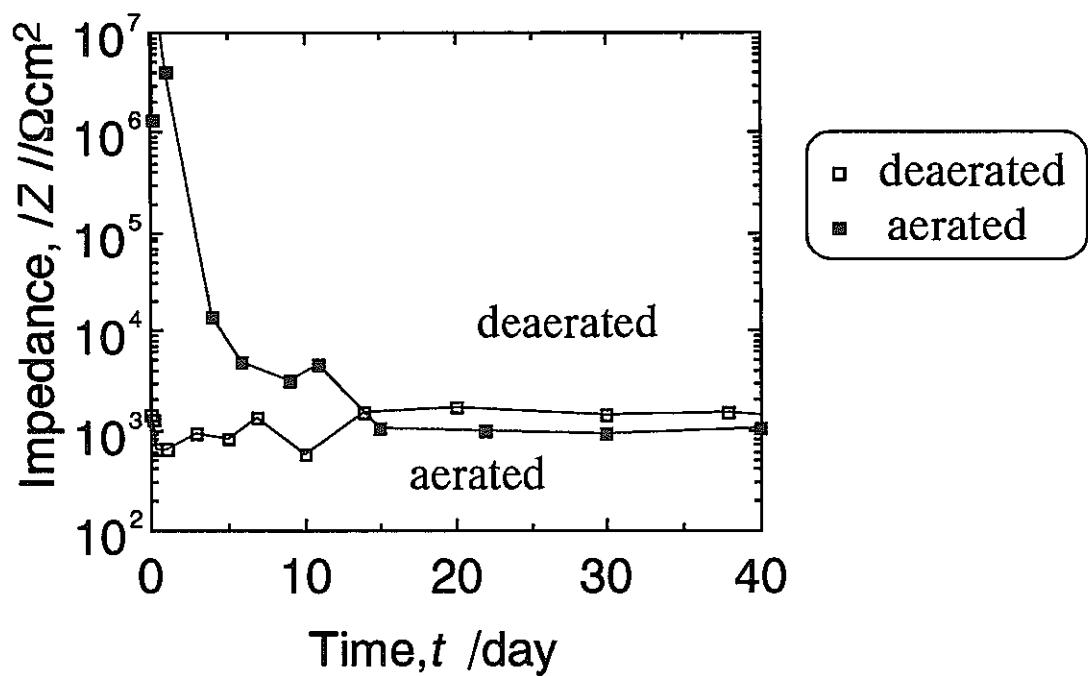
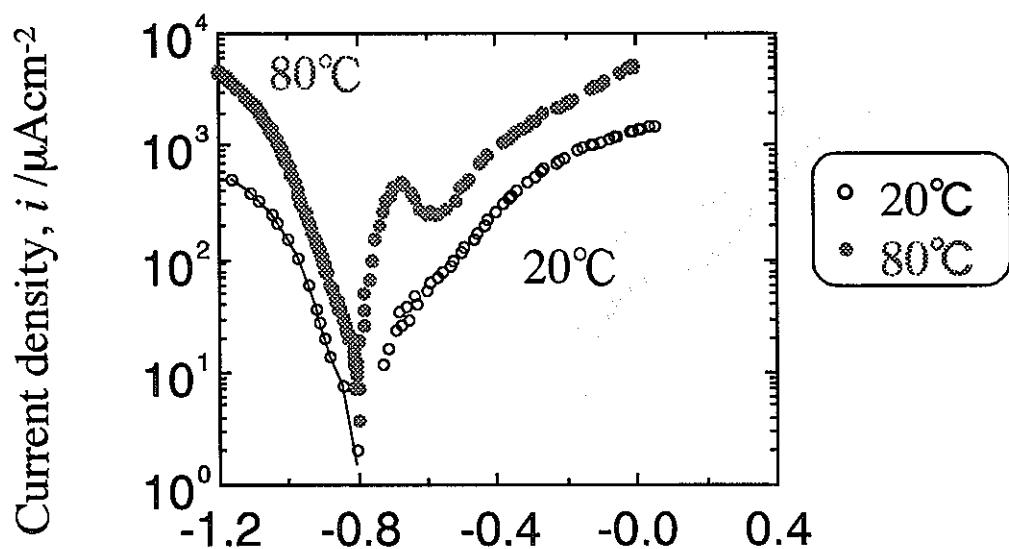


図9 マグнетイトを載せた試料の圧縮ベントナイト中での腐食速度の経時変化
脱気と通気の影響

(a) Polishing



(b) Rust

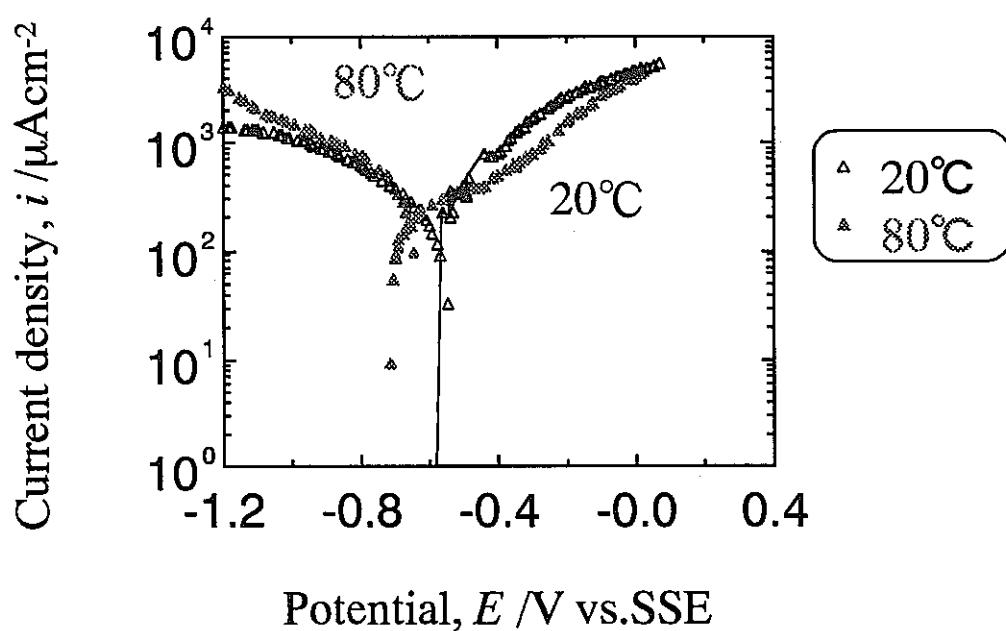
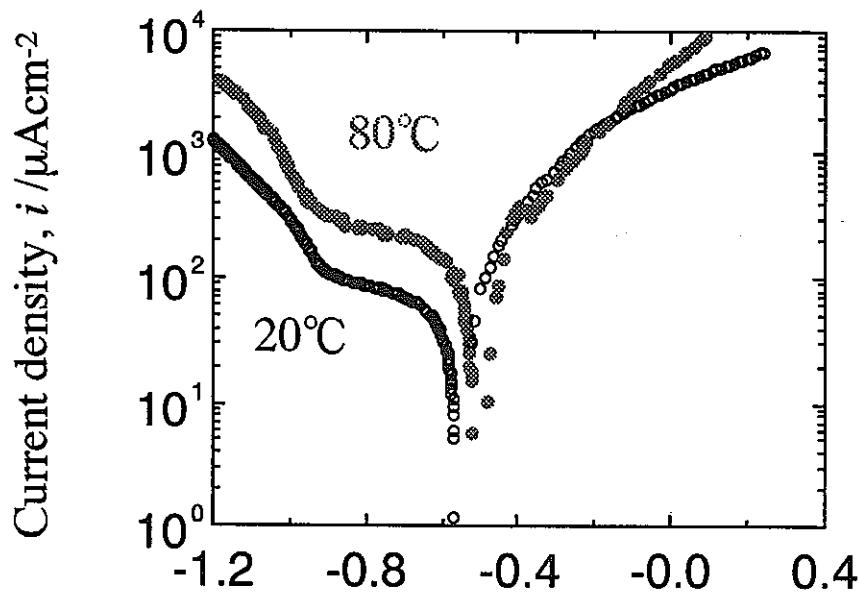


図10 研磨試料、錆付き試料の脱気水溶液中における 20°C と 80°C での分極曲線

(a) Polishing



(b) Rust Potential, $E / \text{V vs.SSE}$

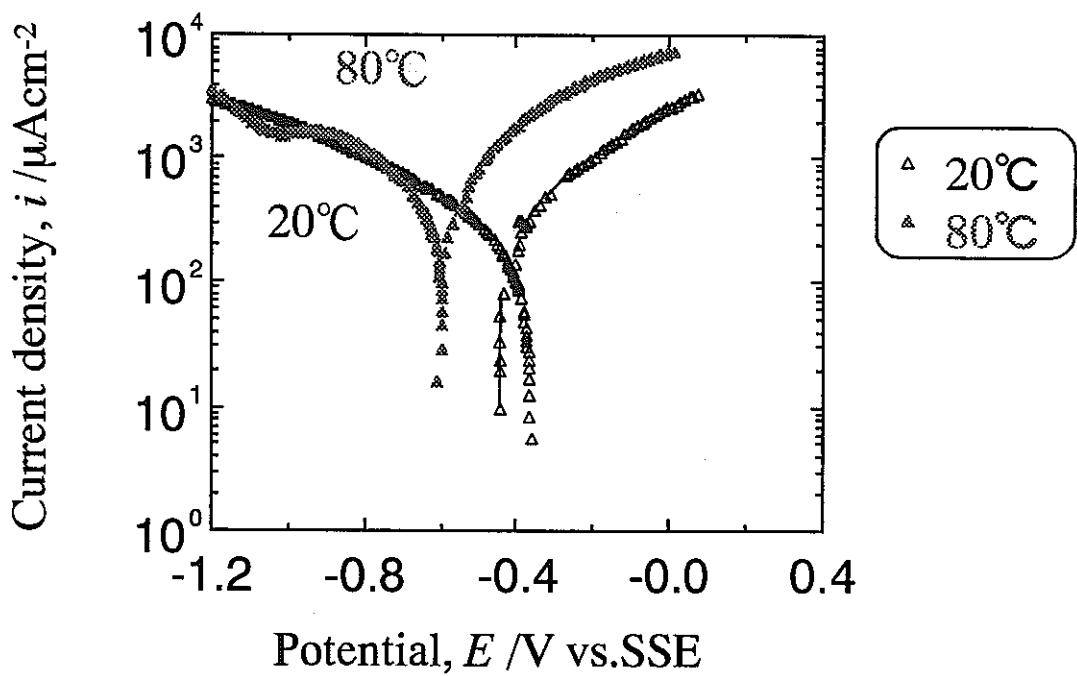
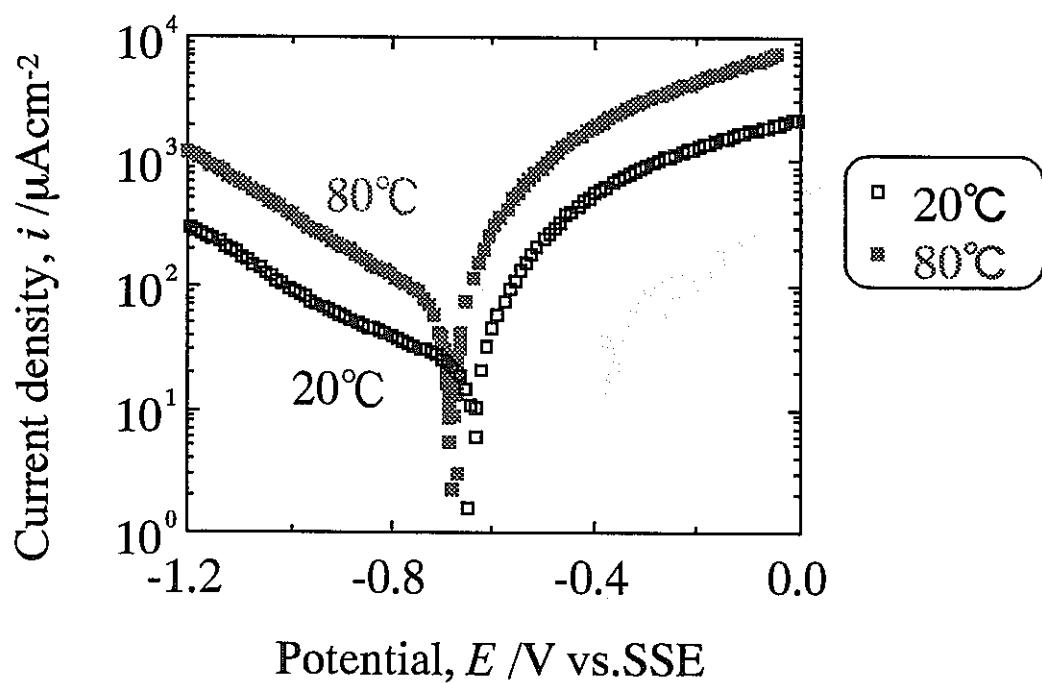


図11 研磨試料、鍛付き試料の空気開放状態
の水溶液中での分極曲線

(a) aerated



(b) deaerated

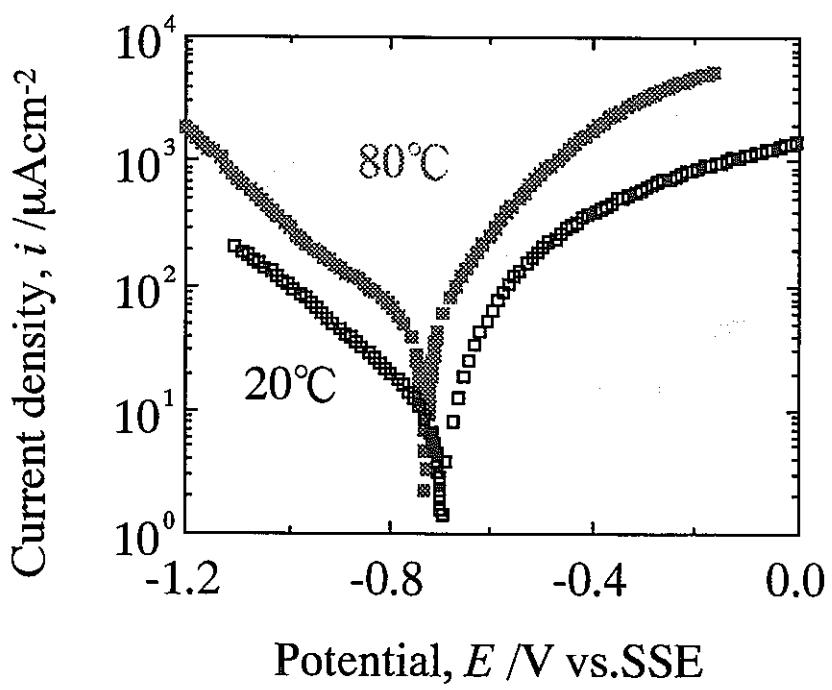
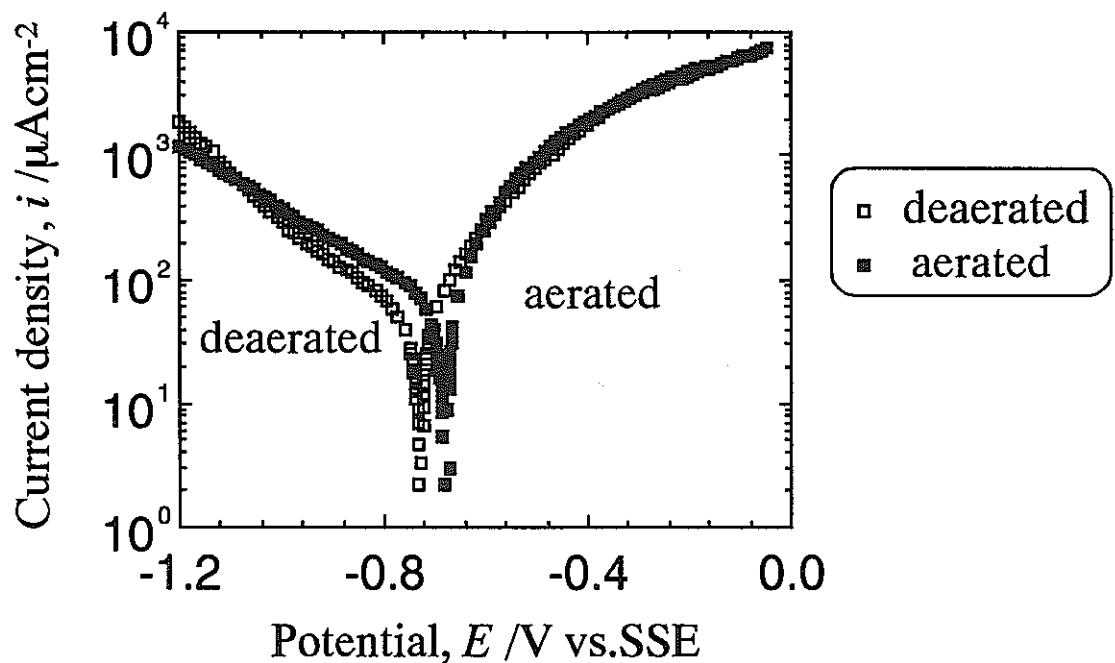


図12 マグнетイトを載せた試料の脱気,
空気開放状態の水溶液中における分極曲線

(a) 80°C



(b) 20°C

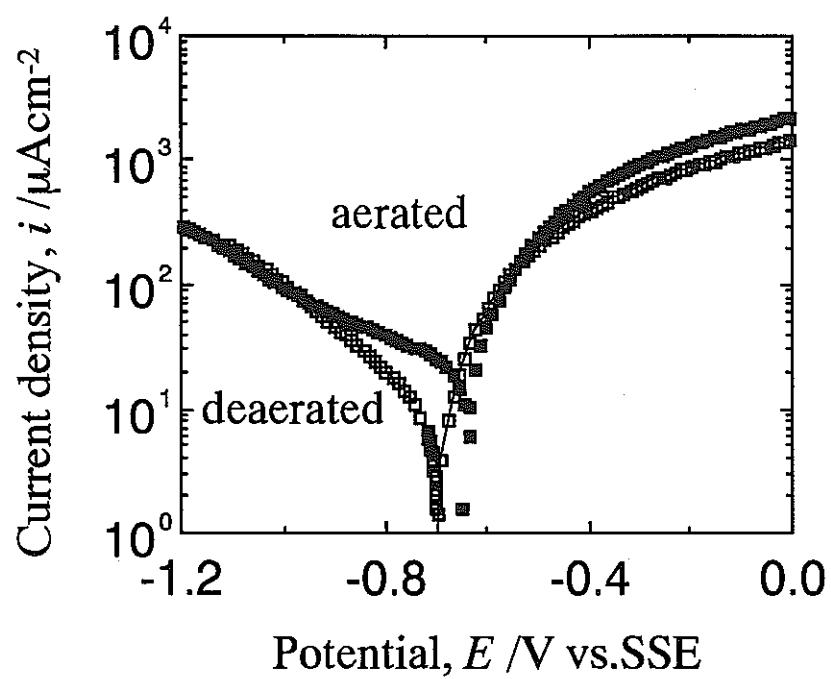


図13 マグнетイトを載せた試料の20°C,
80°Cの水溶液中における分極曲線

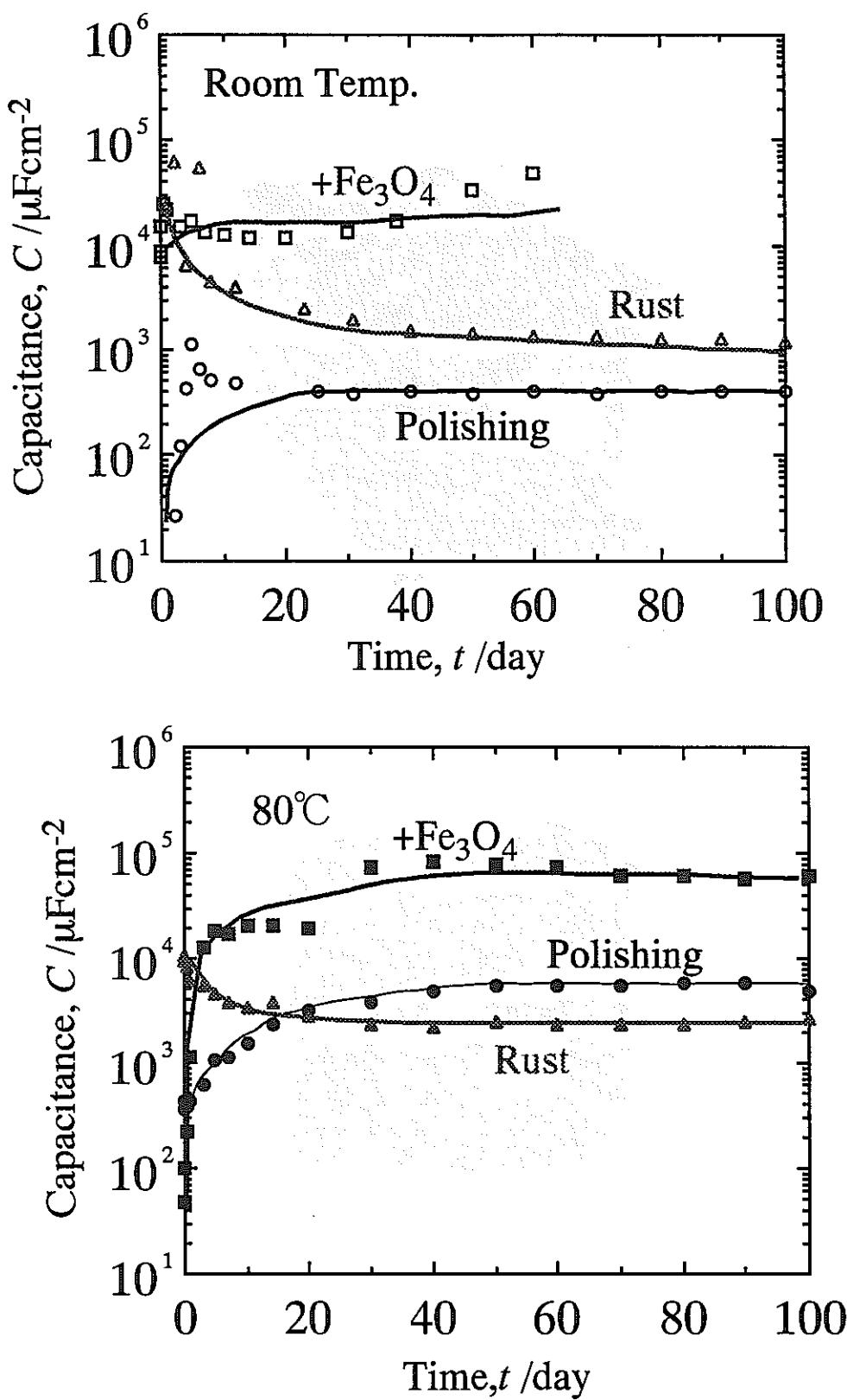


図14 脱気した圧縮ベントナイトに埋められた炭素鋼の疑似容量の経時変化

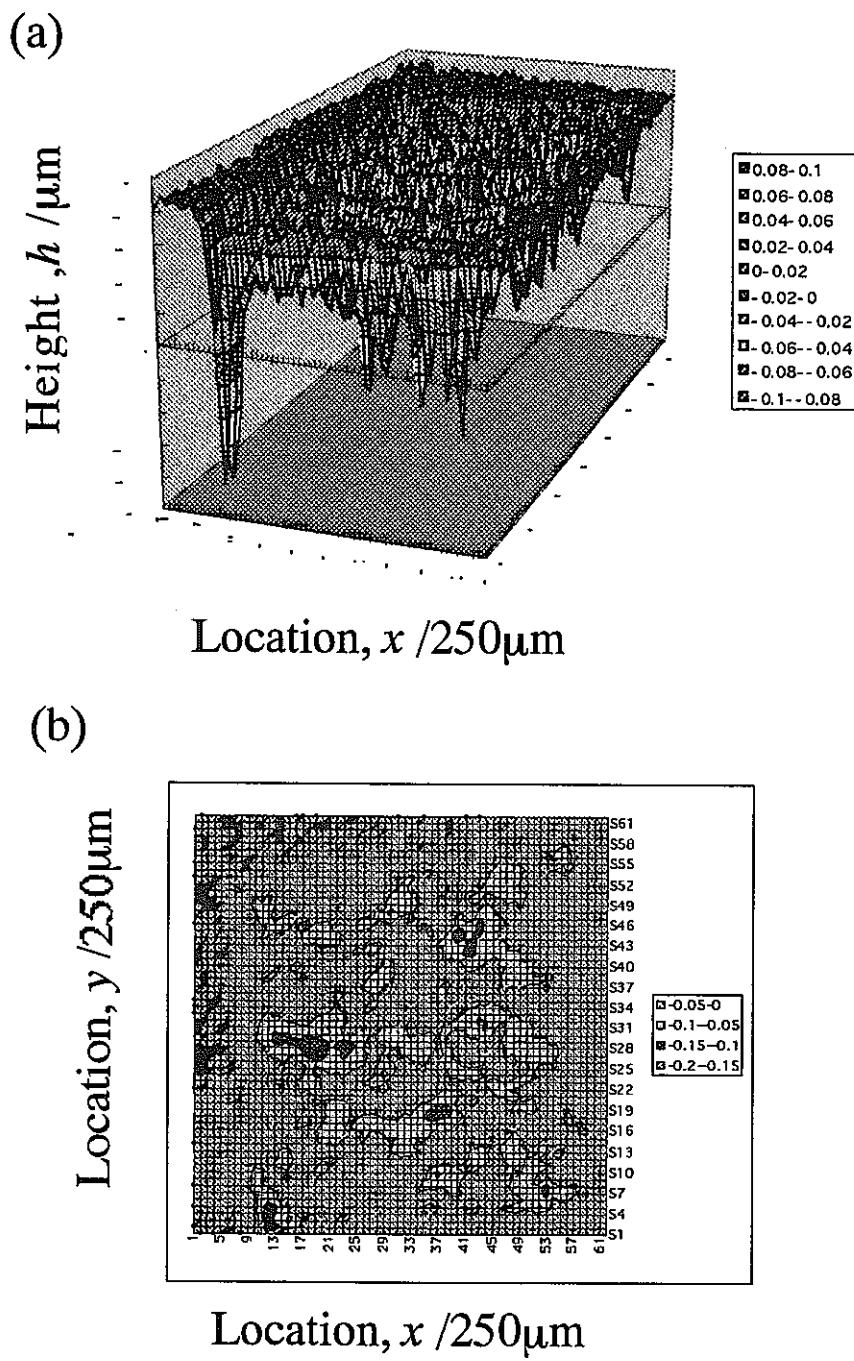


図15 マグネタイトを載せた試料の長期間腐食試験後のレーザー変位計による表面粗さ測定結果
測定間隔； $250\mu\text{m}$ ステップ

表.1 レーザー変位計による腐食深さの測定 ($\mu\text{m}/\text{year}$)

試料状態	温度 (°C)	環境	インピーダンス 腐食速度	レーザー変位計 平均値 最大値		標準偏差 σ	平均／最大
研磨	20	脱気	4.4	5	21	3.2	4.2
鋳付き	20	脱気	12	5	36	4.6	7.2
Fe ₃ O ₄ を載 せる	20	脱気	400	19	214	22.2	11.3
研磨	80	脱気	38	8	33	5.4	4.1
鋳付き	80	脱気	22	7	32	5	4.6
Fe ₃ O ₄ を載 せる	80	脱気	1000	33	167	24.9	5.1

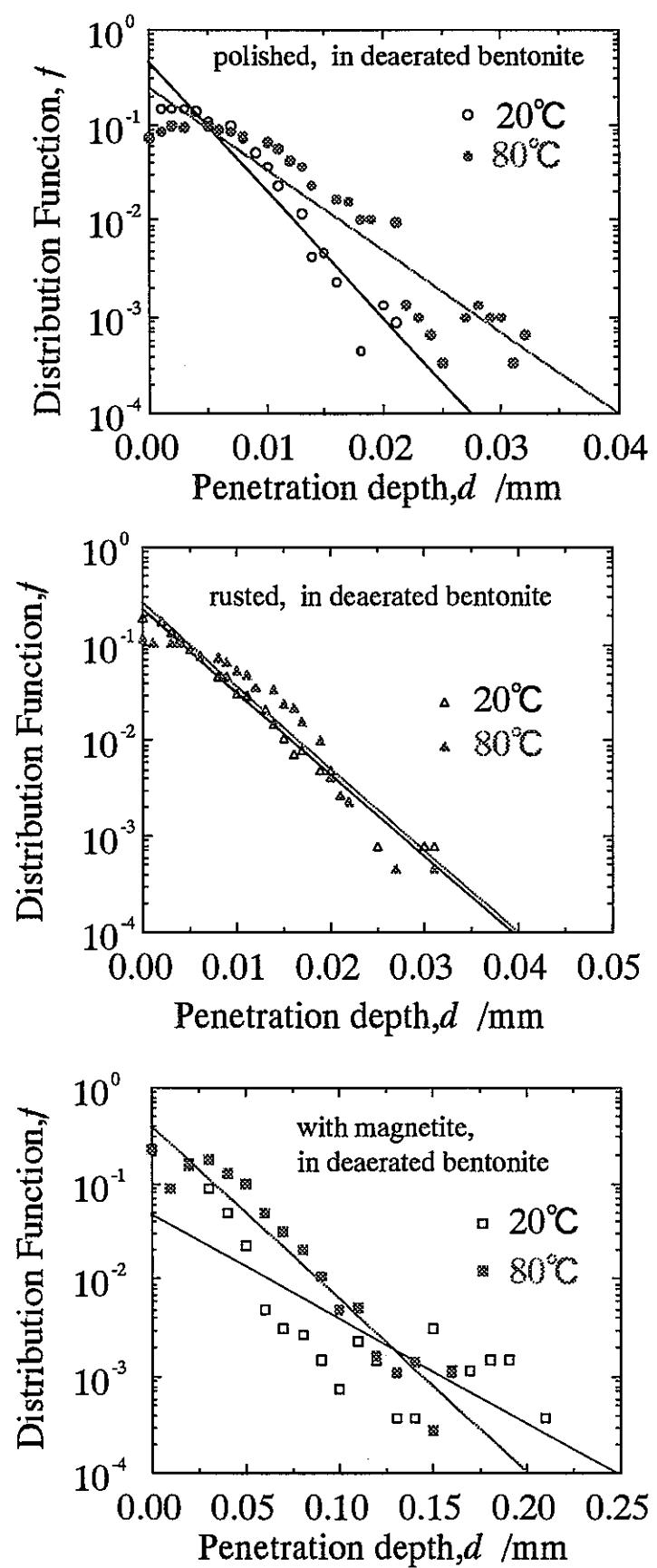


図16 脱気したベントナイト中に長期間埋められた試料の腐食深さの分布

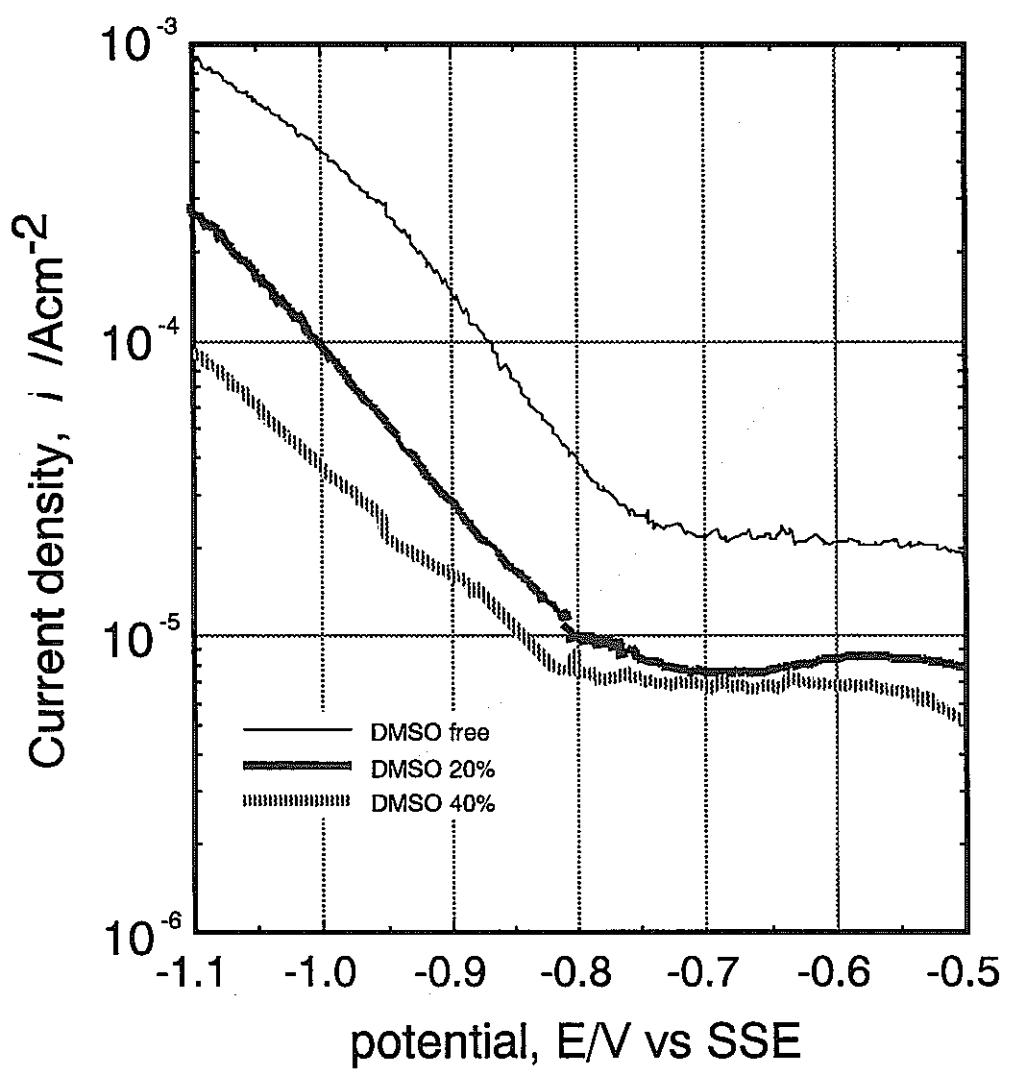


図17 Pt 上での水素発生電流に及ぼすDMSO 濃度の影響

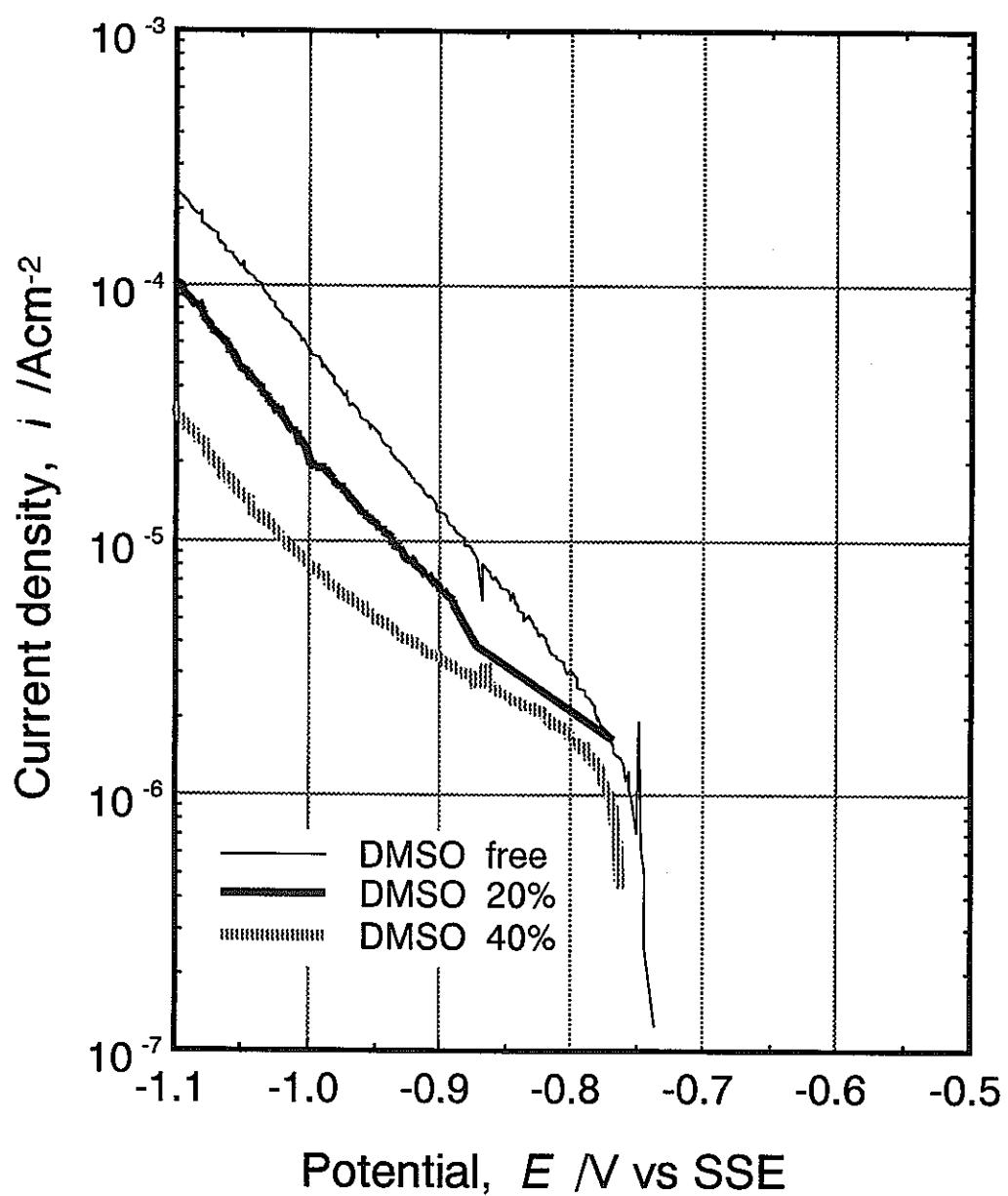


図18 炭素鋼のカソード分極曲線に及ぼす
DMSO 濃度の影響

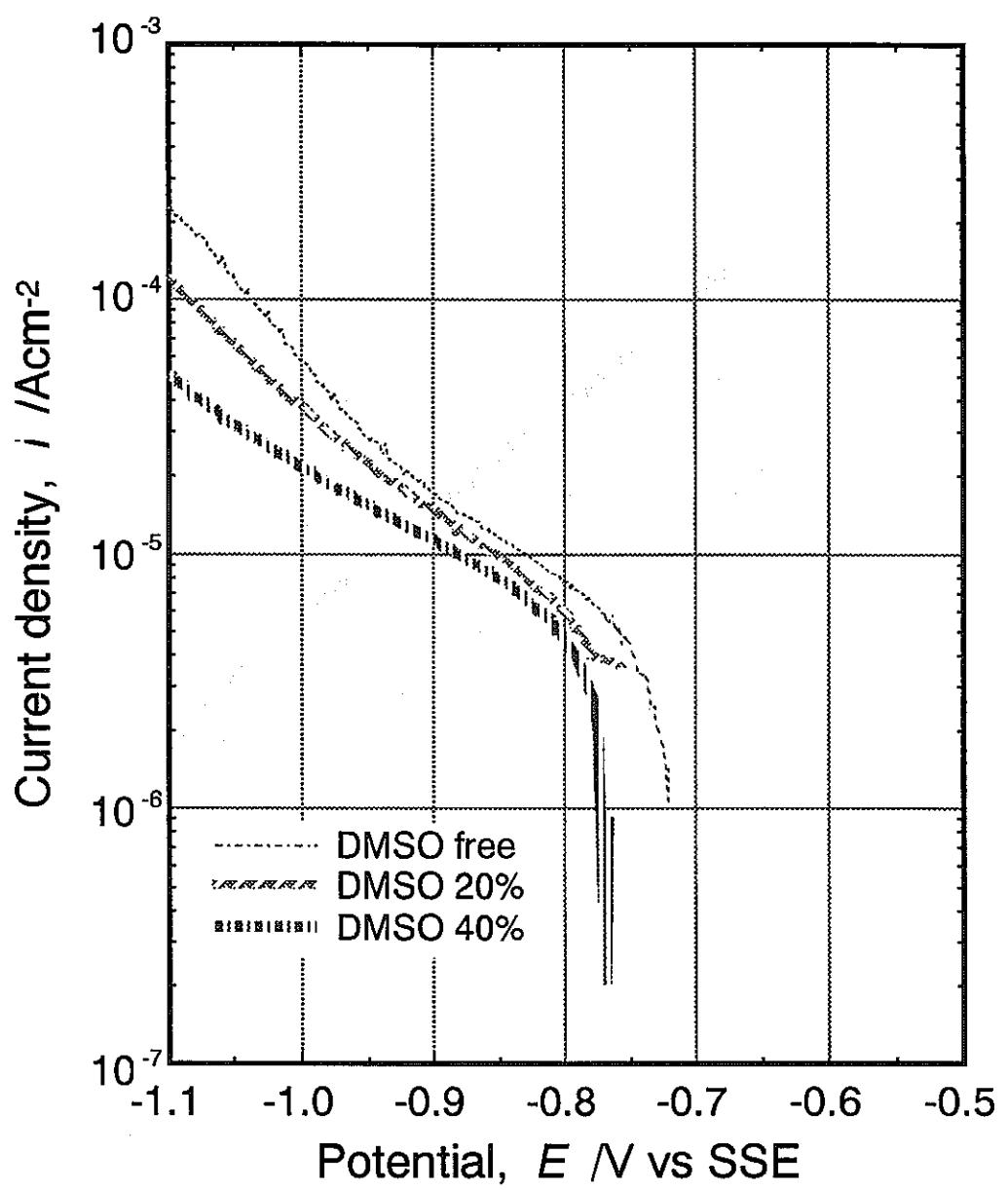


図19 炭素鋼にマグнетイトを載せた試料の
カソード分極曲線に及ぼすDMSO 濃度の影響

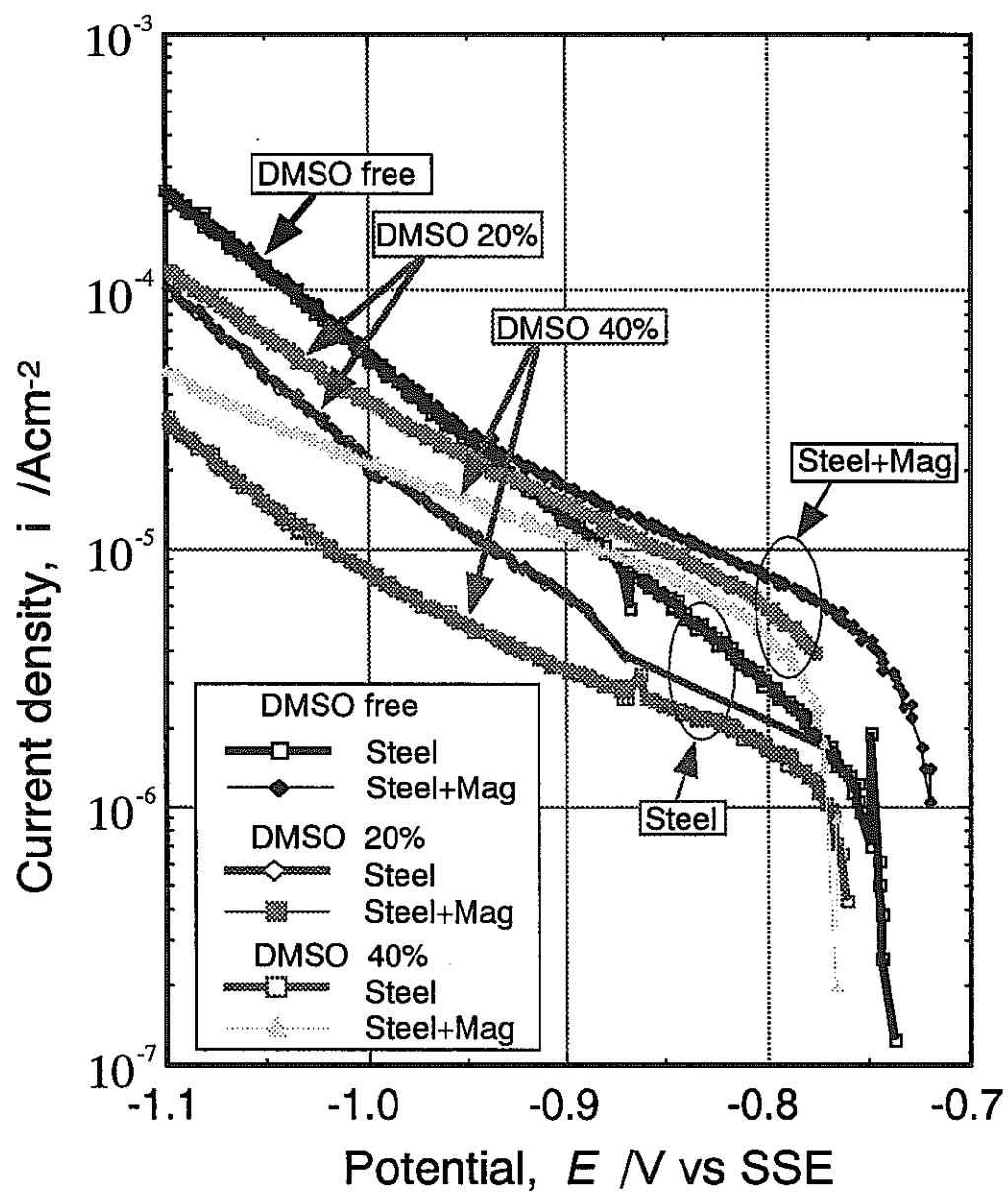


図20 炭素鋼、マグнетイトを乗せた炭素鋼の
カソード分極曲線に及ぼすDMSO濃度の影響

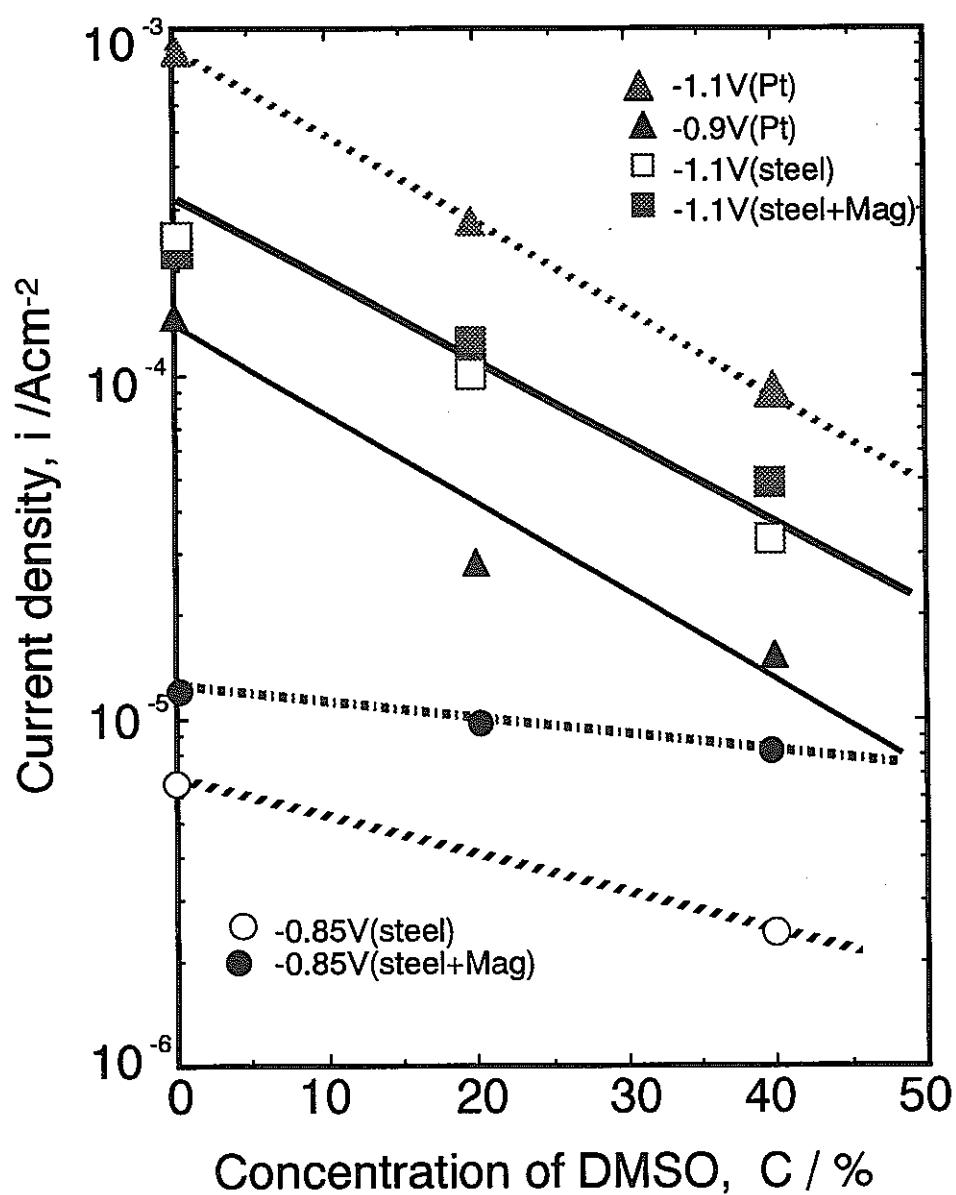


図21 白金, 炭素鋼, マグネタイトを乗せた炭素鋼の
カソード電流に及ぼすDMSO濃度の影響

還元性条件下におけるチタン表面酸化物皮膜の経時変化 に及ぼす溶液と温度の影響

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

チタンの高い耐食性は表面の酸化物皮膜の安定性に依存しているため、皮膜の安定性が与えられた環境中で長期間にわたり維持されるかどうかは極めて重要である。前報^{1,2)}では、チタン上にアノード分極により生成した酸化物皮膜が、脱気したホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中で、自然浸漬電位前後に保持することにより、徐々に変質して行く可能性のあることを報告した。この変質の内容は、水素発生電位領域においては水素の侵入により酸化物皮膜が組成変化するとともに電子的バリア性が低下すること、また水素発生電位領域より若干アノード側においても皮膜の還元電流がみられ、皮膜の電子的バリア性が時間とともに徐々に低下することである。しかし、実際のオーバーパック利用環境においてこうした皮膜の変質がチタンの腐食を実際に引き起こすかどうかは不明であった。

そこで本研究では、より現実の系に近いと思われるベントナイト接触水中を含む脱気水溶液中で、298K (25°C) および 353K (80°C) におけるチタンの電気化学的挙動を調べた。具体的には以下の実験を行った。(1) 353K で各水溶液中における分極特性を測定した。(2) 脱気した水溶液環境中にチタン試料を長時間浸漬し、自然浸漬電位と、自然浸漬電位における電気容量の変化を追跡した。溶液は中性ホウ酸塩水溶液、中性炭酸塩水溶液、およびベントナイト接触水を用い、試料には研摩したチタン板、およびアノード酸化物皮膜を生成したチタン板を用いた。これは現在も測定を継続中である。(3) 353K におけるアノード酸化皮膜の変質速度を評価した。

2. 実験方法

試料は市販のチタン板（純度 99.5 %、厚さ 0.3 mm）を用いた。表面をエメリー紙、および最終 0.05 μmまでのアルミナ研磨剤で機械研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。溶液は pH 9.9 ホウ酸塩水溶液、pH 9.9 炭酸塩水溶液、およびベントナイト接触水を用いた。ベントナイト接触水は、ベントナイト粉末の懸濁液を遠心分離して得た上澄み水溶液で、pH は約 10 であった。なお、ベントナイト接触水の組成は杉本により詳しく調べられている^{3,4)}。電気化学セルは次の 2 種類を用いた。ひとつは容量がお

よそ 100 cm³ のパイレックスガラス製で、円筒状の白金黒対極がとりつけられている。このセルは、298K における通常の電気化学測定に用いた。このセル中では、測定中も N₂ ガスによるバーリングを継続した。もうひとつは、図 1 に示したパイレックスガラス製の試薬瓶を利用した小型のセルで、溶液の容量は約 12 cm³ で、長時間浸漬実験に用いた。この場合、溶液の脱気はチューブを経由してセル外の脱酸素剤パックに接続することにより行った。いずれの場合も、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。電気化学セルは 298 K あるいは 353 K に保たれた。ただし、参照電極は室温であった。353K のセルは、ホットプレート上に設置した断熱材を利用した試料ホルダにセットした。電気化学測定には定電位分極装置（自作のもの、または北斗電工社製 HA151A 型）、デジタル・マルチメータ（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。これらの装置を GPIB インターフェイスによりコンピュータ（日本電気社製 PC9801VM2 型）に接続し、データ収集した。

3. 結果および考察

3.1 298 K における分極特性の比較

図 2 は、298K のベントナイト接触水中で測定したチタンの分極特性である。前報^{1,2)} で示したホウ酸塩水溶液、および炭酸塩水溶液中の結果と比べて次のような共通の特徴が見られる。(1) 最初の貴方向への電位走査でアノード酸化物皮膜の生成電流が見られるが、いったん皮膜が生成すると、それ以降のアノード電流は減少する。(2) 卑方向への電位走査で、0V 付近にピークを持つカソード電流が流れる。このピークは、皮膜が厚くなるに連れて大きくなる。(3) -0.2V 以下では、水素発生電流が大きくなる。また、次のような相違が見られる。(1) 貵方向への電位走査時に見られるアノード酸化皮膜の生成電流が、ベントナイト接触水中では他の溶液より小さい。(2) 0V におけるカソード電流ピークが、他の溶液と比べて小さい。(3) 水素発生電流は、他の溶液中では皮膜成長とともに大きくなるのに対し、ベントナイト接触水中では皮膜生成電位にあまり依存しない。(4) 他の溶液中では水素発生後の貴方向への電位走査時に水素の酸化電流が見られるが、ベントナイト接触水中ではあまり顕著ではない。このように、ベントナイト接触水中におけるチタンの分極特性は、ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中のものと比べてかなり違いがある。

3.2 353 K における分極特性の比較

図3～5は、353Kにおける分極特性である。図3のホウ酸塩水溶液中の結果は、前報に示した298Kの結果とほぼ同じであるが、0Vのカソード電流ピークの大きさが353Kの方が小さいこと、電位走査範囲が9Vまでの場合で、298Kでは電位走査回数（すなわち皮膜成長）とともにピーク電流が大きくなっているが、353Kでは電位走査回数とともにピーク電流が減少する、などの違いがある。図4に示した炭酸塩水溶液中では、あまり再現性の良いデータが取れていないが、298Kでは0V付近にあったカソード電流ピークが貴側にずれてブロードになるとともに、水素発生電流もかなり増加している。一方、図5のベントナイト接触水中の結果では、図2で見られた0V付近のカソード電流ピークが、0.1V付近および-0.15V付近のピークに分かれている。また-0.5Vで電位走査方向を卑方向から貴方向に切り替えた場合、最初の軌跡よりもカソード電流が大きくなっている。

前報では、(1) 0V付近に見られるカソード電流ピークは、酸化物皮膜が一部還元されるものらしいこと (2) 水素発生電流は皮膜が成長し表面粗度が増加するにつれて大きくなること (3) カソード分極で発生した水素が一部皮膜に取り込まれ、これが貴方向への電位走査時に放出されてアノード酸化されること、などを示した。これらの結果から推定すると、ベントナイト接触水中で生成したアノード酸化物皮膜は、他の水溶液中で生成したものとは物性がかなり異なっている可能性がある。

3.3 各水溶液中に長時間浸漬した場合の浸漬電位と電気容量の変化

図6に、脱気した各種の水溶液中にチタン試料を長時間浸漬したときの自然浸漬電位 ϕ_{imm} の経時変化を示す。チタン試料は、機械研磨したもの、および機械研磨後に10V、3.6ksでアノード酸化物皮膜を生成したもの用いた。298Kの結果(図6a)では、 ϕ_{imm} はいずれの場合も浸漬時間 t_{imm} とともに貴方向にシフトしている。この結果は、次に示す電気容量の測定結果とあわせて、チタン表面の酸化物皮膜が t_{imm} とともに成長していくことに対応していると思われる。ホウ酸塩水溶液中の結果のみ他と異なるが、理由は不明である。353Kの結果(図6b)でも、同様に ϕ_{imm} が貴方向にシフトしている。ただし24h以上では、 ϕ_{imm} が増減するなど単調ではなくなる。特にベントナイト溶液中でその傾向が著しい。

各 t_{imm} で浸漬電位 ϕ_{imm} における電極インピーダンスを測定し、Bodeプロットとして示したのが図7である。これらのプロットの特徴は、(1) 研摩した試料のインピー

ダンスの絶対値 $|Z|$ が t_{imm} とともに増加する (2) 酸化皮膜を成長させた試料の $|Z|$ も t_{imm} とともに増加するが、その増加量は研摩試料よりも小さい (3) ベントナイト接触水中では、高周波数側の $|Z|$ が t_{imm} とともに減少する (4) 353K で酸化皮膜を成長させた試料では、298K の場合よりもインピーダンスの変化量が大きい。特にベントナイト接触水中の結果が、他の水溶液と異なる点が目立つ。(3) の結果では、高周波数領域のインピーダンス応答が溶液抵抗に対応すると予想されることから⁵⁾、溶液組成が時間とともに変化している可能性も考えられる。

図8に、図7のデータより求めた電気容量の逆数 C^{-1} の経時変化を示す。 C^{-1} の値は、インピーダンス応答が容量成分となる 10Hz または 1Hz の値より求めた。この条件では、 C^{-1} の値には皮膜内の空間電荷層の厚さが反映すると思われる。研摩試料の C^{-1} の値は t_{imm} とともに増加しているが、これは先述したように酸化物皮膜が徐々に成長しているためであろう。酸化物皮膜を成長させた試料では、ホウ酸塩水溶液中以外は、 C^{-1} の増加速度は小さい。すなわち 298K では、いったんある程度の厚さの皮膜が成長すると、自然浸漬状態ではそれ以上あまり早く皮膜が成長しないと思われる。ベントナイト接触水中の C^{-1} の値は、他の溶液中よりもかなり小さい。後述するように 353K でも同様の結果が得られたことから、ベントナイト接触水中における酸化物皮膜が他の溶液中のものと異なる可能性がある。

図9に 353K における結果を示す。研摩試料では、 $t_{imm} < 10^5$ s では C^{-1} の値は t_{imm} とともに増加しているが、 $t_{imm} > 10^5$ s では単調増加ではなくなり、図6の自然浸漬電位の経時変化の結果と対応する。酸化物皮膜を成長させた試料でも、ホウ酸塩水溶液と炭酸塩水溶液中の場合は 10^6 s 程度まで C^{-1} が増加しており、その増加速度は 298K の場合よりも大きい。ベントナイト接触水中では、298K の場合と同様 C^{-1} の値が小さく、また測定された時間内ではほとんど増加していないようである。

以上の結果より、脱気した各種の水溶液中に長時間放置したチタン上では、浸漬時間ならびに溶液に応じて酸化物皮膜が徐々に成長して行くことがわかった。ただし、皮膜の成長が耐食性の向上を必ずしも意味するものではなく、その物性の評価も行わなければならない。また、ベントナイト接触水中における酸化物皮膜の挙動は、ホウ酸塩水溶液あるいは炭酸塩水溶液中の挙動とはかなり異なることがわかった。従って、ベントナイト水溶液中におけるチタン上のアノード酸化物皮膜の形態や物性等を、別の（例えば光学的な）手法で確認する必要がある。

3.4 353 K における酸化物皮膜の変質速度

定電位アノード酸化で生成した酸化物皮膜を自然浸漬電位付近に保持すると、皮膜の電子的なバリア性が時間とともに減少して行く。この変化は、皮膜の C^{-1} の減少として測定される。前報では 298K における結果を示したが、同じ測定を 353K で行った結果を図10～11に示した。ここでは、6V、3.6ks の条件でチタン上にアノード酸化物皮膜を生成し、その後電位を 0V に 32ks 保持して、この間の電気容量を測定した。この結果によれば、 C^{-1} の減少はホウ酸塩水溶液中、炭酸塩水溶液中いずれの場合でも 353K の方が 298K よりも早く、また電位保持時間にして 60s 以内で大きな変質が起ることがわかる。他の条件での測定は、今後行う予定である。

4 結 論

- (1) ベントナイト接触水中で生成したアノード酸化物皮膜は、ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中で生成した皮膜と組成や物性が異なる可能性がある。
- (2) 298K および 353K の脱氣したホウ酸塩水溶液、炭酸塩水溶液、およびベントナイト接触水中に自然浸漬したチタン上では、酸化物皮膜が徐々に成長するようである。
- (3) アノード酸化物皮膜を生成し、その後電極電位を 0V で保持した時の皮膜の変質速度は、298K よりも 353K の方がかなり大きい。

参考文献

- 1) 瀬尾眞浩, 安住和久, 山本源一, 「オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究」（動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書）PNC ZJ1560 96-001, 腐食防食協会 (1996) p.85
- 2) 瀬尾眞浩, 安住和久, 安井直哉, 同 PNC ZJ1560 97-001, 腐食防食協会 (1997) p.71
- 3) 杉本克久, 同 PNC ZJ1560 96-001, 腐食防食協会 (1996) p.21
- 4) 杉本克久, 同 PNC ZJ1560 97-001, 腐食防食協会 (1997) p.1
- 5) 安住和久, 大塚俊明, 材料と環境, 46 (1997) 176

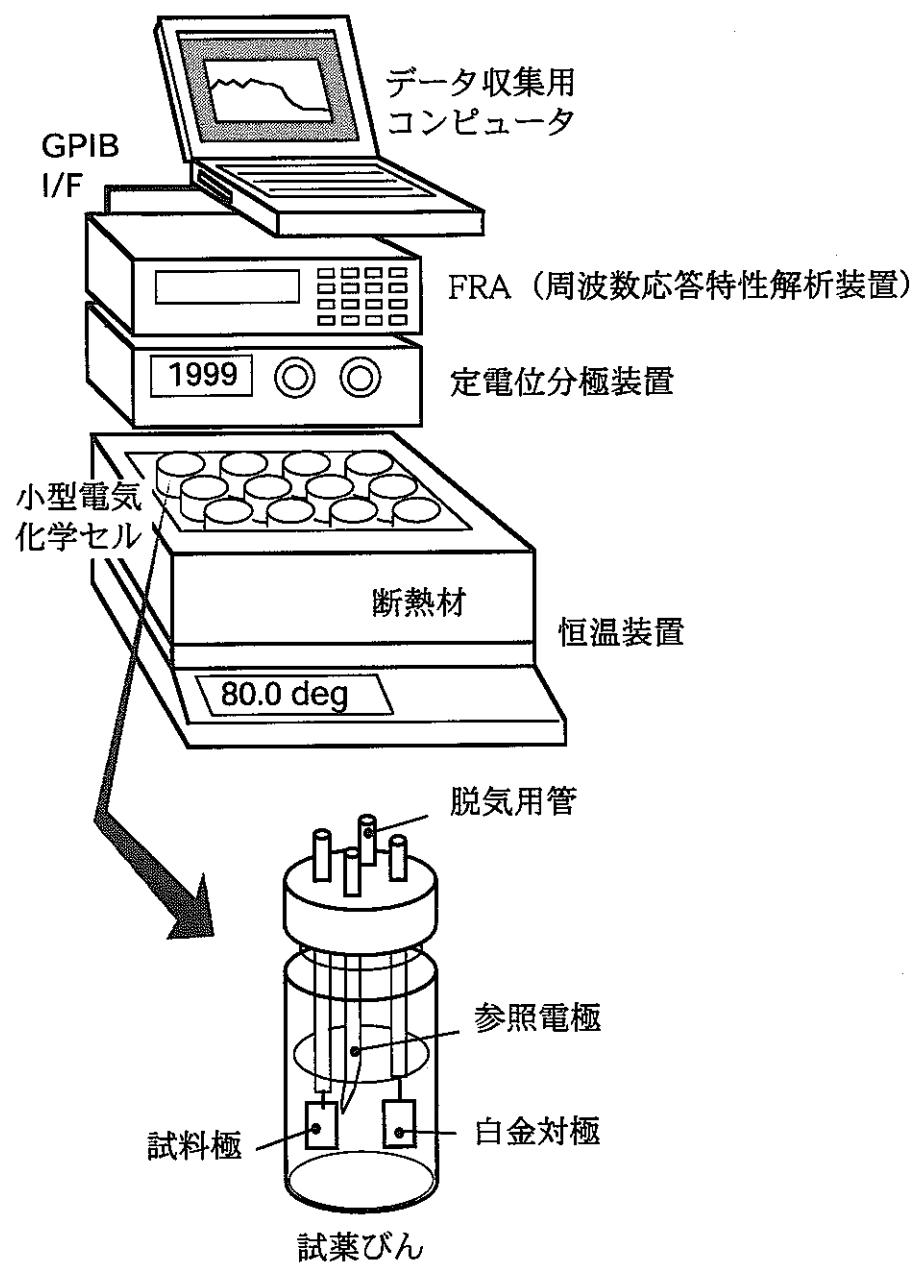


図1 長時間浸漬実験用測定装置と電気化学セル。

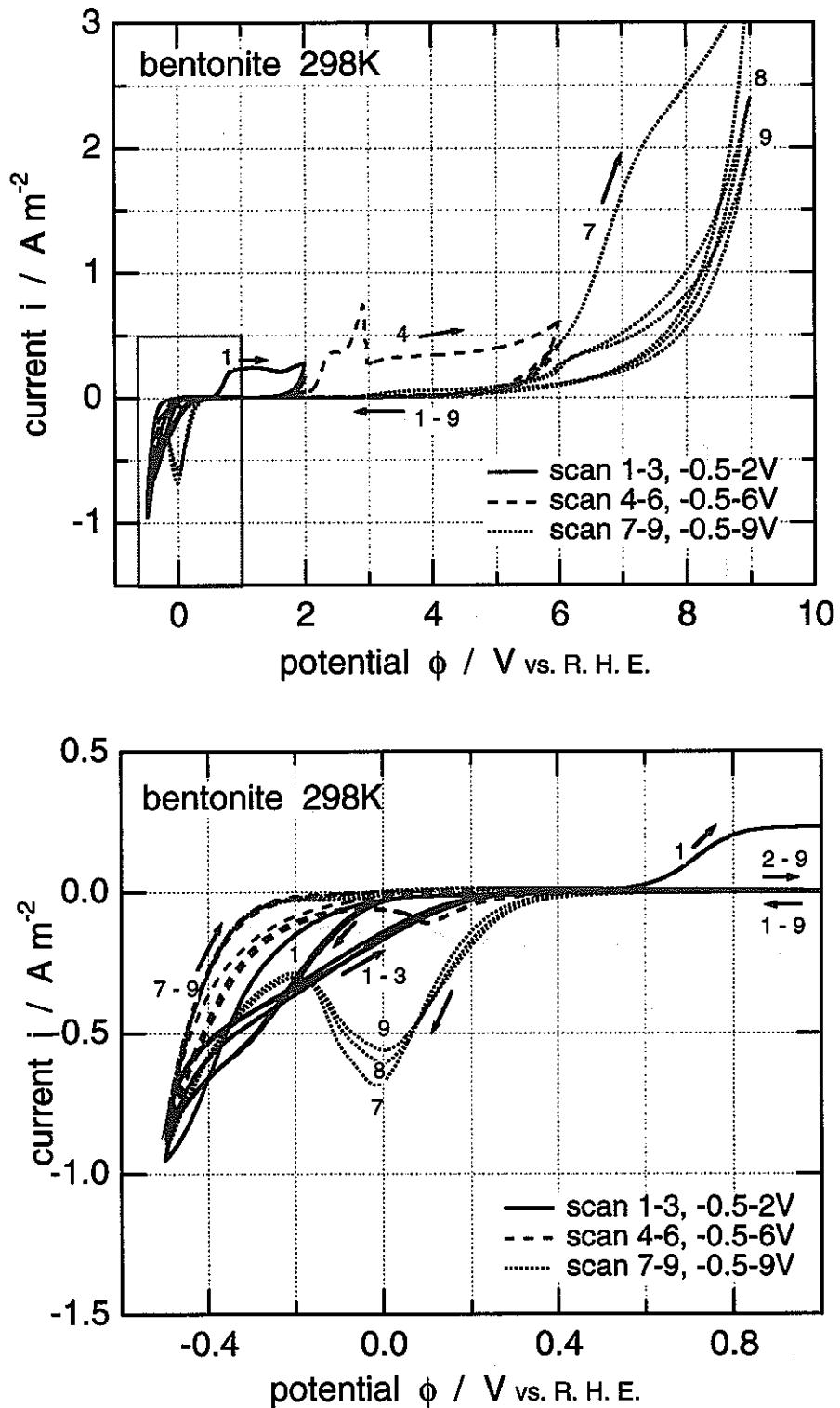


図2 298Kのペントナイト接触水(pHは約10)中におけるチタンの分極特性。

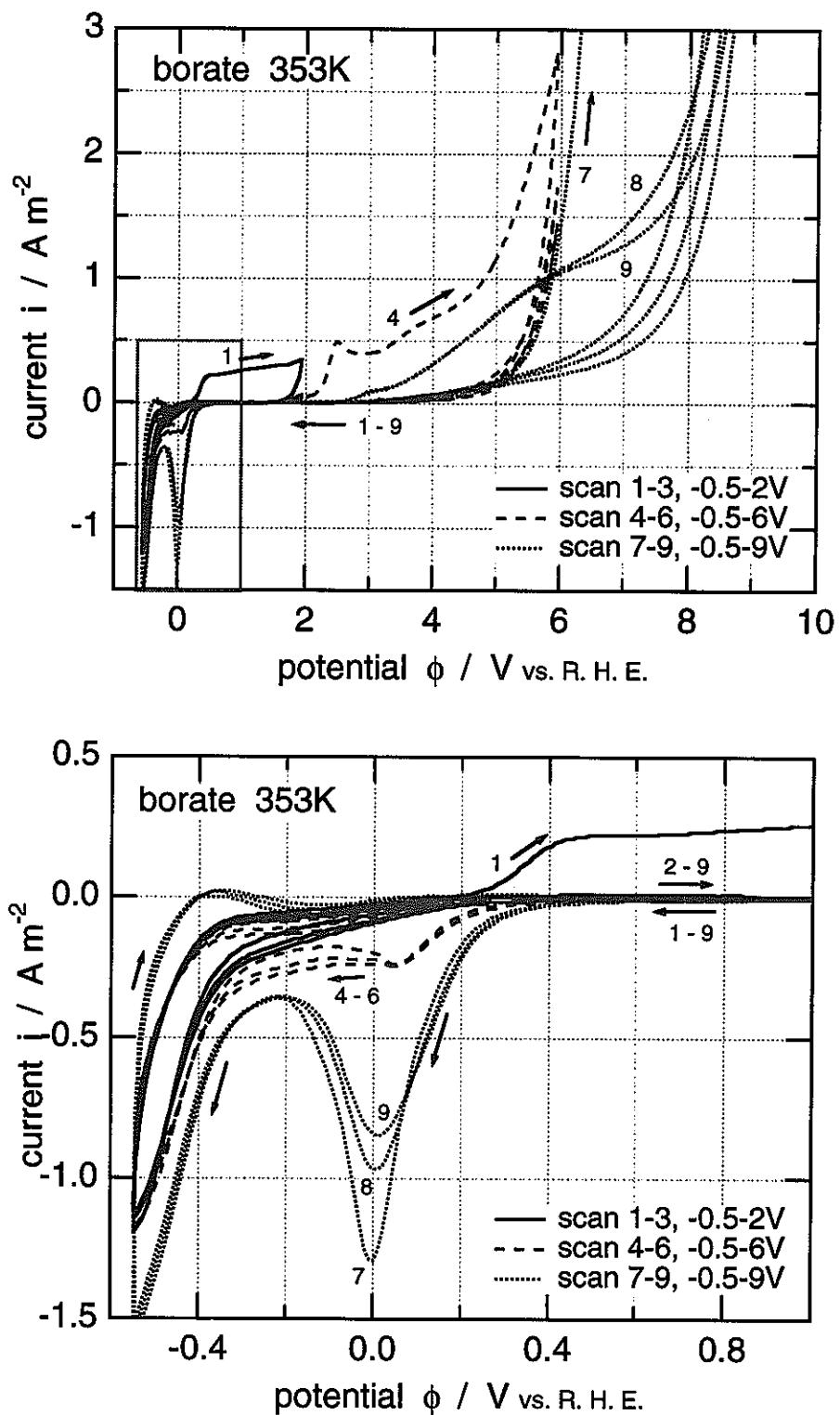


図3 353K の pH9.9 ホウ酸塩水溶液中におけるチタンの分極特性。

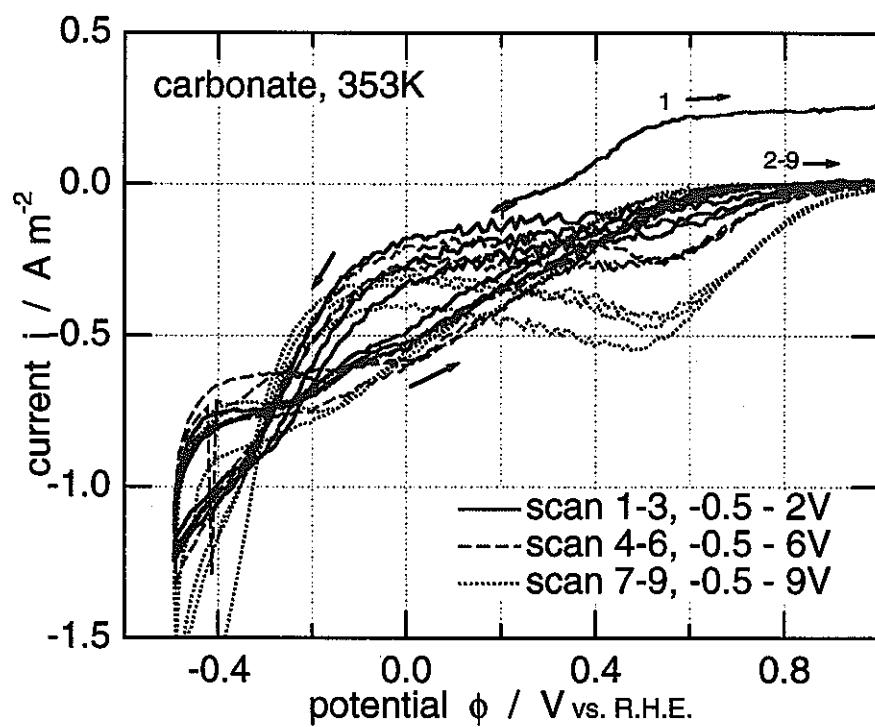
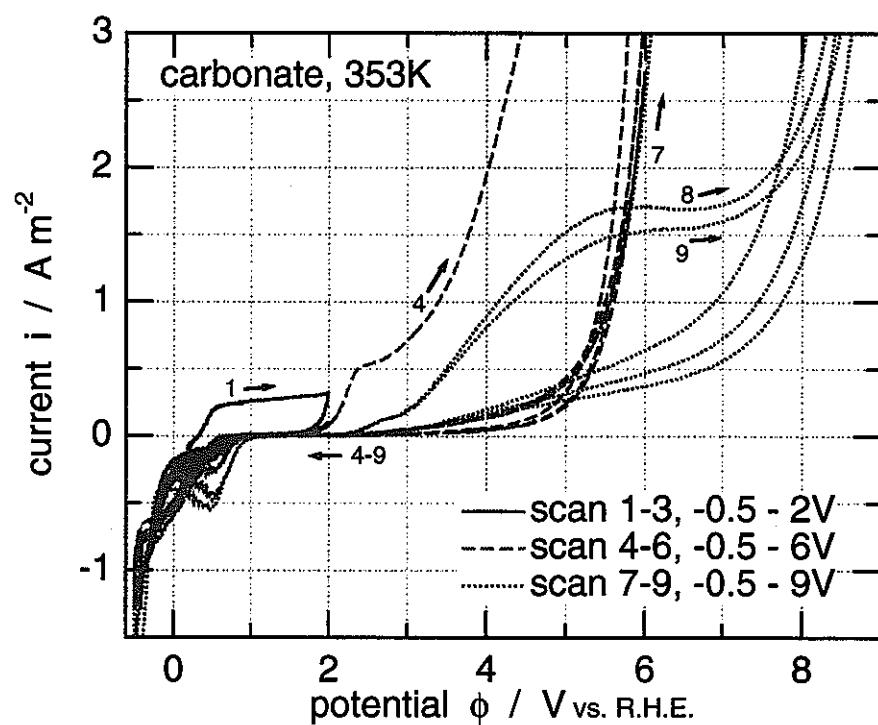


図4 353KのpH9.9炭酸塩水溶液中におけるチタンの分極特性。

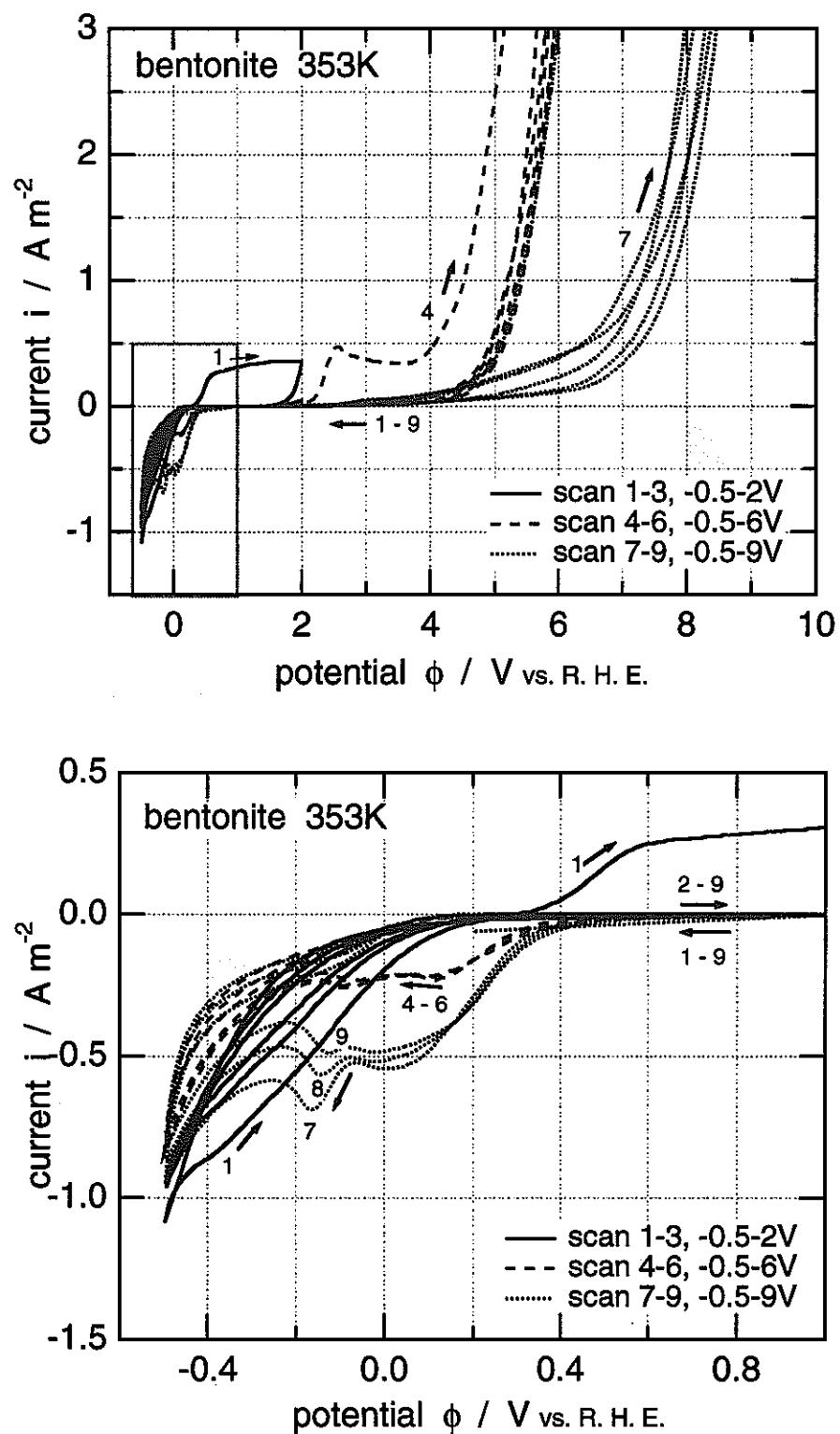


図5 353Kのベントナイト接触水(pHは約10)中におけるチタンの分極特性。

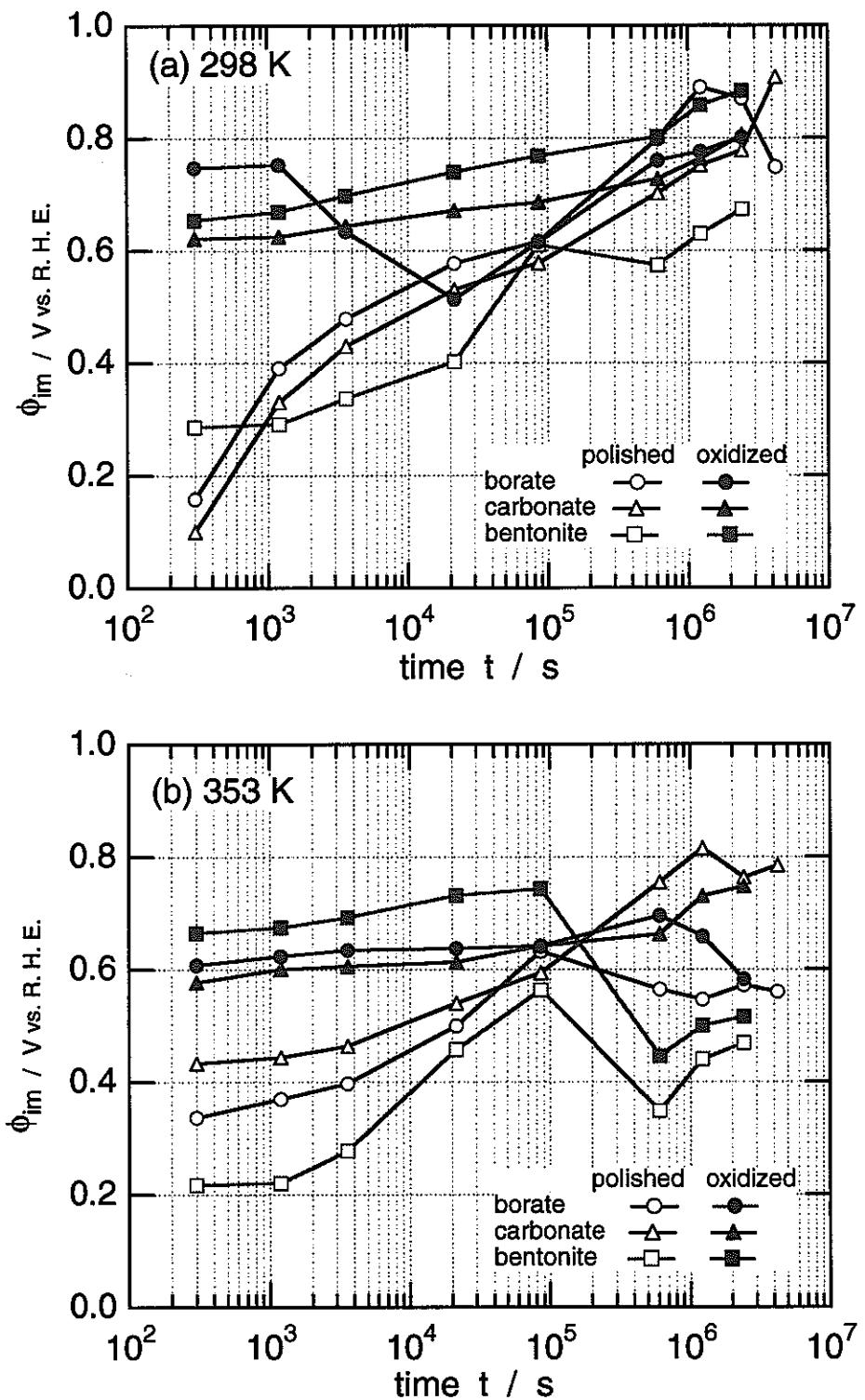


図6 各種水溶液中におけるチタンの自然浸漬電位の経時変化。白抜シンボル：研磨試料、黒シンボル：9V, 3.6 ks でアノード酸化した試料。(a) 298K (b) 353K

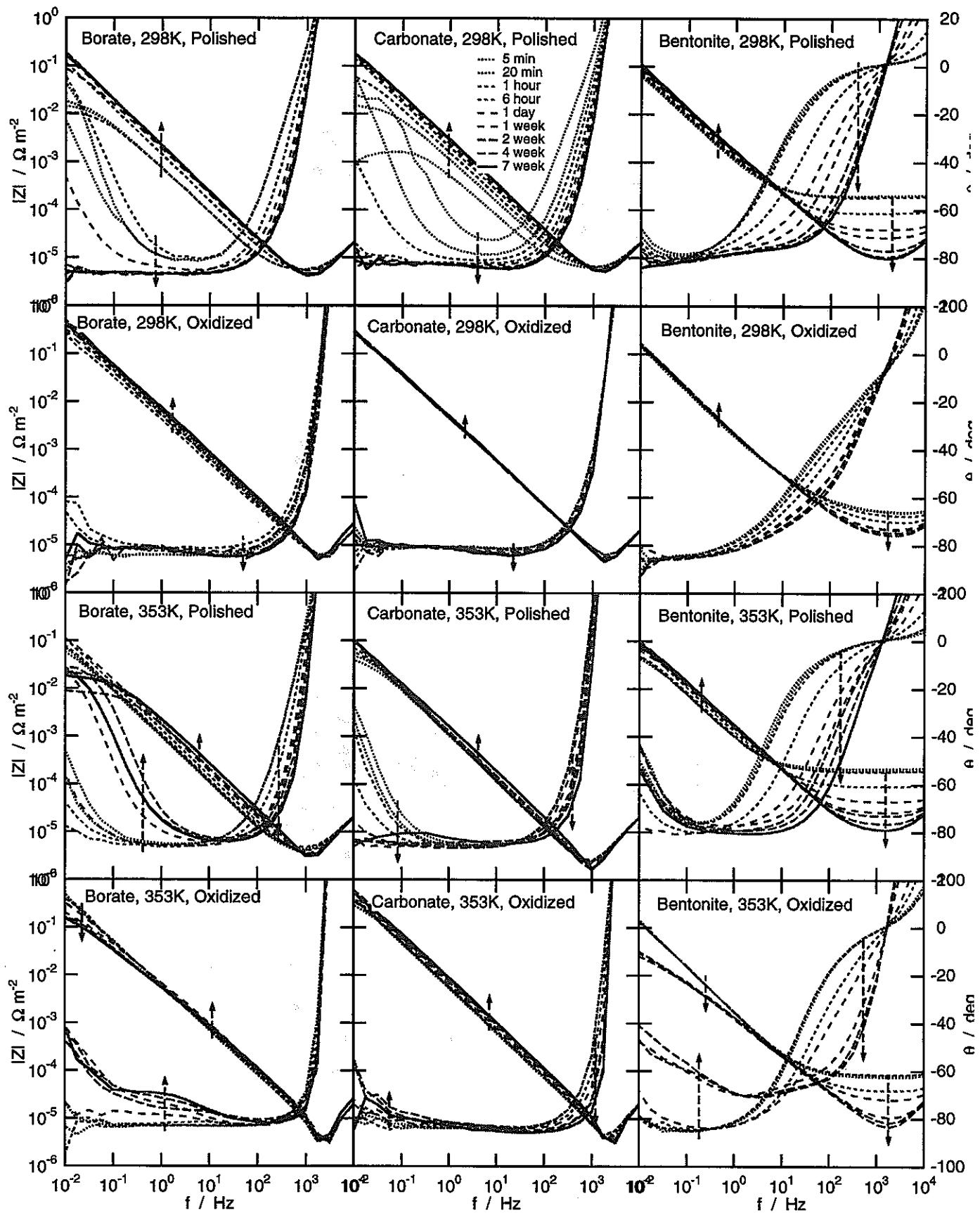


図 7 各種水溶液中で自然浸漬電位において測定されたチタンの Bode Plot の経時変化。

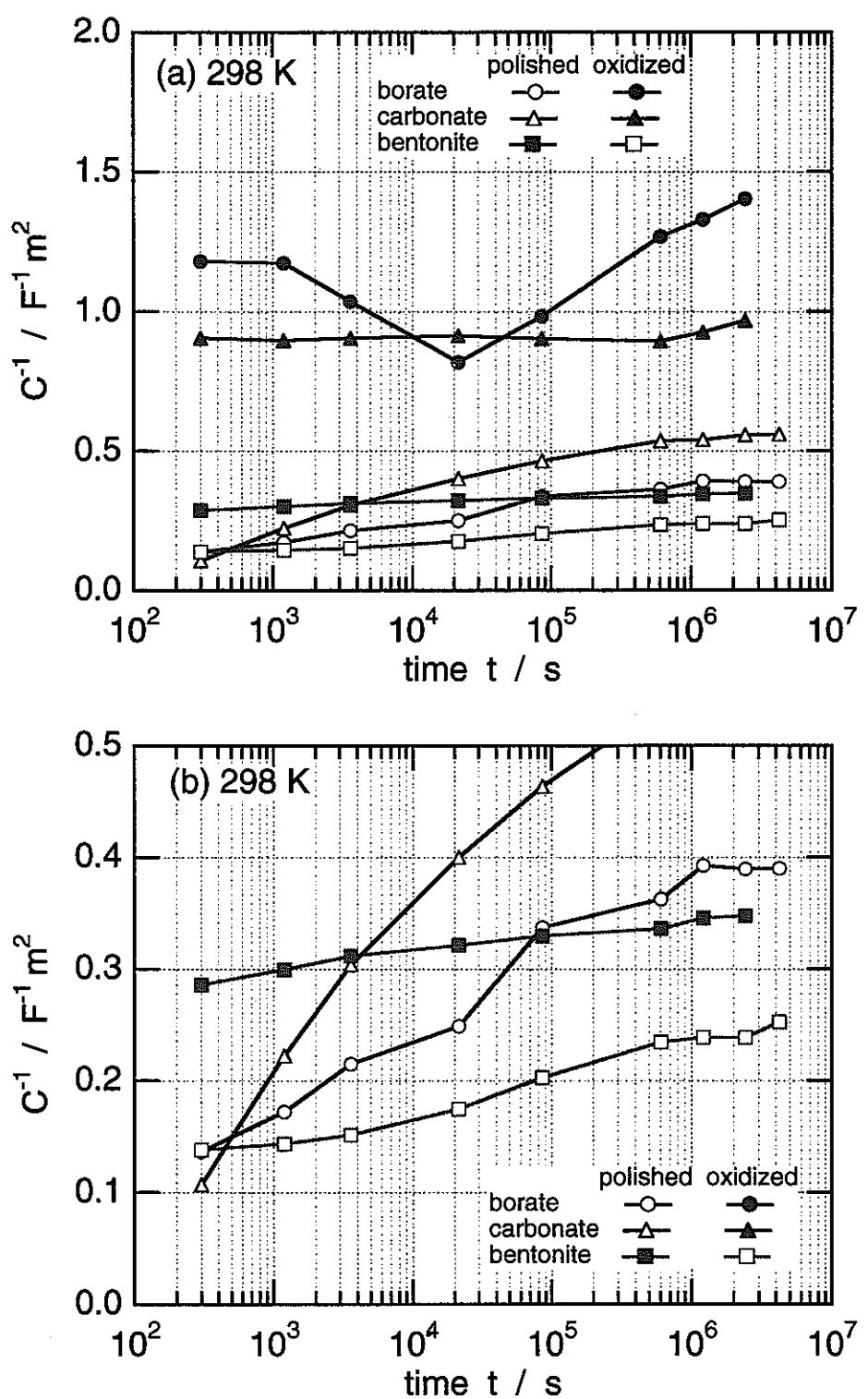


図8 298Kの各種水溶液中で自然浸漬電位において測定されたチタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中では10Hz、ベントナイト接触水中では1Hzで測定した。

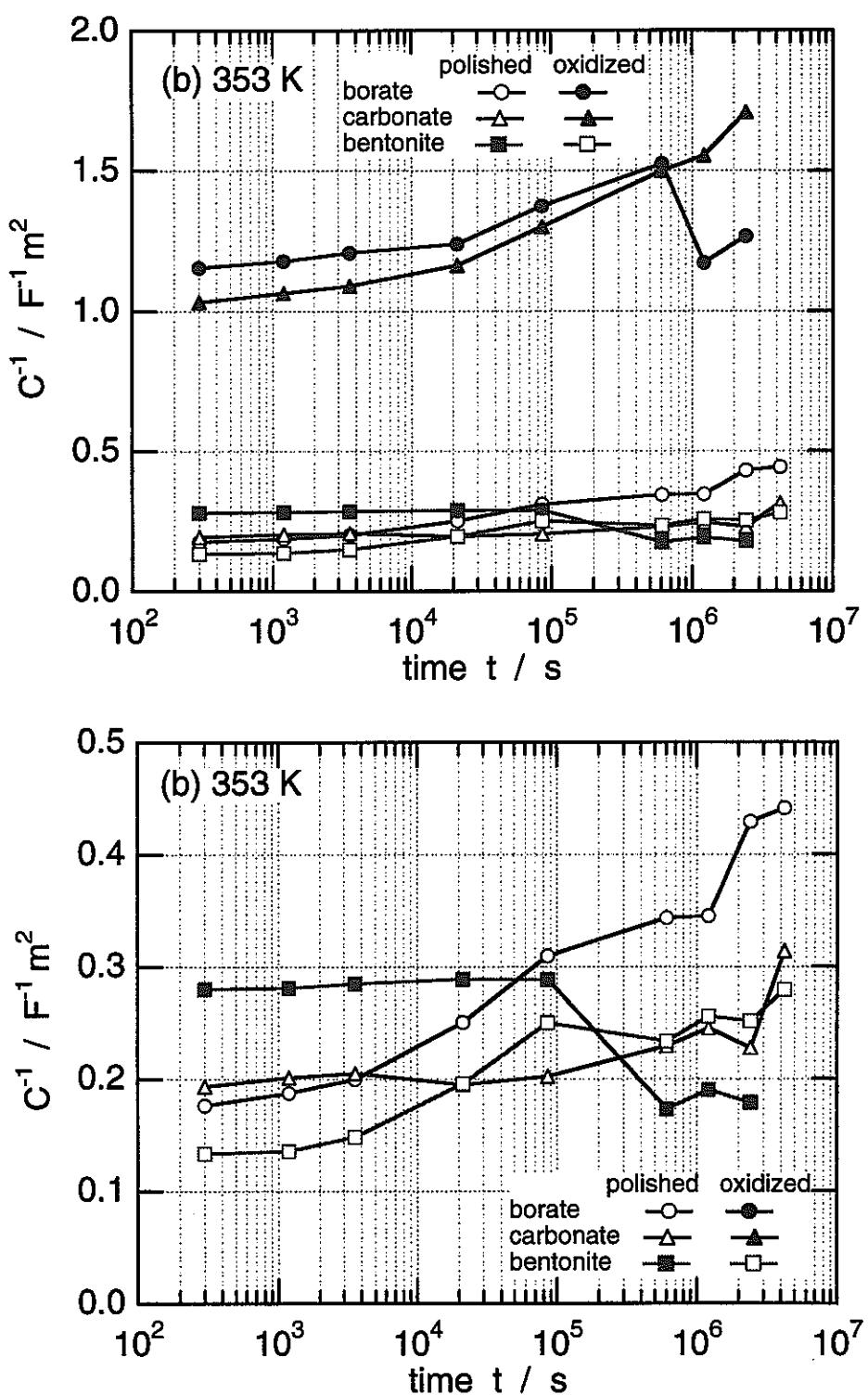


図9 353Kの各種水溶液中で自然浸漬電位において測定されたチタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。ホウ酸塩水溶液および炭酸塩水溶液中では10Hz、ベントナイト接触水中では1Hzで測定した。

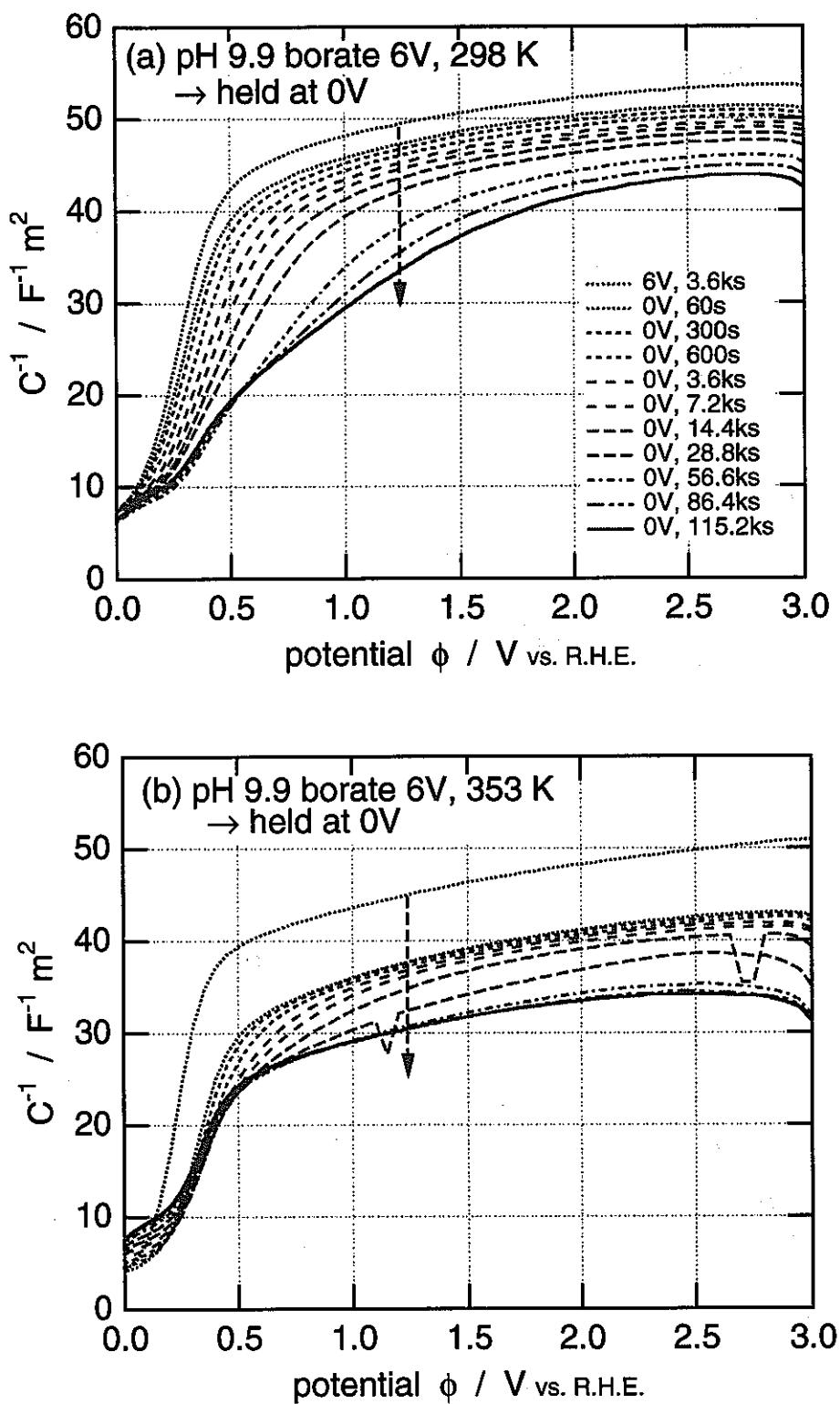


図10 298K (a) および 353K (b) のpH 9.9 ホウ酸塩水溶液中で測定した、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。定電位分極 (6 V, 3.6 ks) で皮膜生成後、電位を (a) -0.5 V (b) 0.0 V (c) 0.5 V に下げて電位保持した。インピーダンスは 10 Hzで測定した。

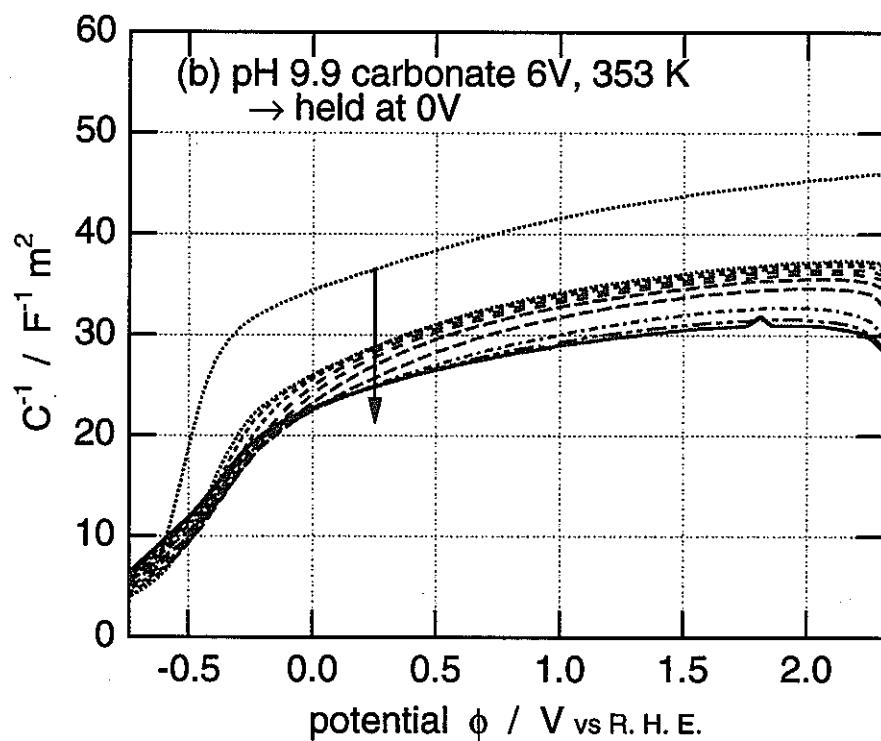
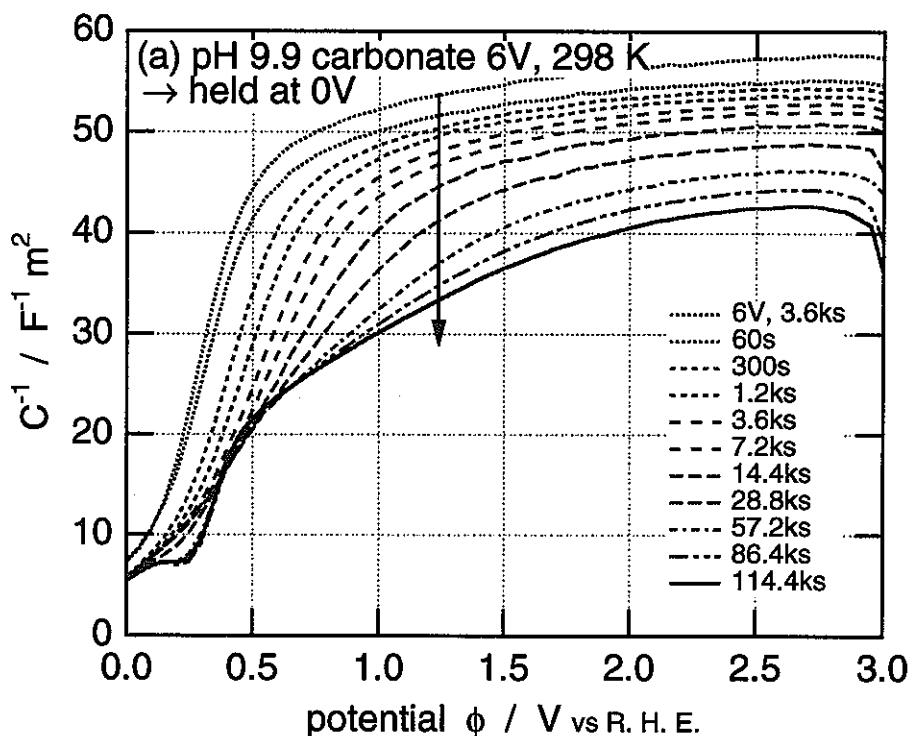


図11 298K (a) および 353K (b) のpH 9.9 炭酸塩水溶液中で測定した、チタンのアノード酸化皮膜の空間電荷層容量の逆数 C^{-1} の経時変化。定電位分極 (6 V, 3.6 ks) で皮膜生成後、電位を (a) -0.5 V (b) 0.0 V (c) 0.5 V に下げて電位保持した。インピーダンスは 10 Hzで測定した。

平成 9 年度 研究報告書

重炭酸塩環境中における炭素鋼の応力腐食割れ発生条件

大阪大学大学院工学研究科 柴田俊夫, 春名 匠

1. 緒言

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

昨年度は、塩化物イオンを含む炭酸塩/重炭酸塩水溶液中における 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)によって調査し、孔食電位より低い電位では孔食電位に近づくに従い、最大応力や破断ひずみなどの機械的性質が劣化することを明確にし、この劣化が孔食に誘発されるものではなく、全面腐食の促進による肉厚の減少に起因するものであることを明らかにした。

本年度は SM400B 炭素鋼が熱処理を受けた場合における、窒素脱気した 1M NaHCO_3 水溶液中での SCC の発生条件を定電位 SSRT を用いて検討した。

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。その化学組成を表 1 に示す。この材料を図 1 に示す形状の単軸型引張試験片に加工した。この試験片をアルゴン気流中にて 973, 1173 もしくは 1223 K で 3.6 ks 保持し、100 K/3.6 ks で冷却する熱処理を行い、SCC 試験に供した。また、 10^{-5} Torr の真空中における熱処理も行い、その組織状態の比較も行った。

試験溶液は、試薬特級の重炭酸ナトリウムと蒸留水を用いて作成した 1M NaHCO₃ 水溶液であり、pH は 8.86 であった。試験温度は 343 K とした。

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

次に実験手順を述べる。ゲージ部を乾式エメリ一紙(～#3/0)で研磨し、蒸留水、アルコールで洗浄した試験片を SSRT 用セルに取り付け、セル内に上述の試験溶液を室温・大気開放状態で導入した。約 3.6 ks 窒素ガスで脱気した後、昇温を開始し、343 K に達し、自然電位がほぼ安定した後、所定の電位にて SSRT 試験を開始した。参照電極には Ag/AgCl(3.3 kmol·m⁻³ KCl, 室温)を用い、以下に示す電位はこの参照電極を基準にした電位で示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 热処理温度の影響

973, 1173 および 1223 K に 3.6 ks 保持した試験片を用いて定電位 SSRT を行った。SCC 試験中の電位は -600mV に固定した。図 3 にはその時に得られた応力ひずみ曲線の熱処理温度依存性を示した。この図より熱処理温度の増加とともに降伏応力、引張強さが低下し、破断ひずみが増加したことがわかる。熱処理による材料の内部組織の変化に応じて応力ひずみ曲線は変化するので、この図からは SCC の有無は評価できない。

図 4 には破断後の試験片ゲージ部断面を示した。これらの写真より、1173 K 以上の熱処理温度において粒界破壊が確認できる。この粒界破壊が SCC であることを確認するため、1173 K × 3.6 ks 热処理した試験片に応力無負荷の状態で -600mV 印加しながら試験溶液中に暴露した。その結果 237.6 ks 暴露しても粒界の優先溶解が認められなかったことから、図に見られた粒界破壊が応力の印加に伴う SCC であることが明らかになった。

CCD カメラによる SCC 試験中の試験片表面の直接観察から、き裂発生時間を求めることができる。このき裂発生時間と熱処理温度の関係を図 5 に示した。この図より熱処理温度の増加とともにき裂発生時間が減少する傾向にあること、つまりき裂の発生から見た SCC 感受性は熱処理温度の上昇とともに増加することが明らかになった。

一方、き裂の進展挙動に関して、図6には破断後の試験片ゲージ部の引張方向に平行な断面から測定したき裂長さの熱処理温度依存性を示した。この図よりき裂長さは、最大値、平均値とも熱処理温度の高い方が大きな値をとることがわかるが、前述したようにき裂発生時間が異なるため、このき裂長さをそのままSCC感受性として比較することはできない。

そこで、このき裂長さを、破断時間からき裂発生時間を引いたき裂進展時間で除して、き裂進展速度を算出し、その熱処理温度依存性を示した。その結果を図7に示した。2点しかないので正確な現象を捕らえることは困難であるが、熱処理温度の増加とともにき裂進展速度が増加する傾向があることが認められた。したがって1223Kにおいて破断後のき裂長さが増加したのは、図3に見られるようにいずれの熱処理においても破断ひずみ(すなわち破断時間)がほぼ同じであったが、図5からわかるように1223Kの方がき裂発生時間が短かく、そのための1223Kでのき裂進展時間(=破断時間—き裂発生時間)が長くなったためであることと、1223Kでのき裂進展速度の方が速かったことの相乗効果であることがわかった。つまり、熱処理温度の増加はき裂の発生と進展の両方の因子を加速することが明らかになった。

SCC試験前の試験片の組織を図8に示した。非熱処理試験片の組織は亜共析鋼に典型的なフェライト+パーライト組織であった。熱処理を行った試験片の組織で特徴的なのは、1173K以上の熱処理温度では表面近傍にパーライトの存在しない粗大粒が認められることである。この組織は炭素鋼を脱炭処理したときの組織に酷似しており^{2,3)}、本研究での熱処理工程で試験片表面が脱炭したことを示唆する。そしてその場合には試験片表面はフェライト単層になる。ただし通常の脱炭処理は水素ガスなどの還元雰囲気で行われているが、今回行ったアルゴン気流中は還元雰囲気であるとは考えられず、その詳細は現在不明である。ただし、本熱処理装置は完全な密閉容器ではないのでその間隙からの大気成分の侵入が脱炭を起こした可能性が考えられる。持田⁴⁾は脱炭処理時の水素ガスを湿潤状態にすると脱炭能力が増加する事実を報告している。また、大気の微量侵入により低酸素分圧雰囲気が実現され、その場合、バリアー的な酸化皮膜が形成されず、母材と酸素が常に接触し、母材中の炭素が酸素と結びつき、炭酸ガスとなって脱炭する過程も考えられる。 10^{-5} Torrの真空中で同様の熱処理を行った試験片の組織を図9に示した。この写真から、ある程度以上酸素もしくは水蒸気を除くと脱炭が生じないことが確認できる。

3.2 電位の影響

1173 K × 3.6 ks 熱処理した試験片に種々の電位で定電位 SSRT を行った。図 10 に定電位 SSRT で得られた応力ひずみ曲線を示した。この図より応力ひずみ曲線には電位による顕著な影響が確認されなかった。

図 11 は定電位 SSRT 中の電流の変化を示す。図より、印加電位 0 および 600mV 以外は SSRT の開始から電流密度が正より負の方向に顕著に減少し、いずれの電位での電流密度もほぼ一定の値であった。0 および 600mV での電流密度は試験片の破断まで正の値であり、他の印加電位での値より高かった。

図 12 はゲージ部に発生したき裂数の引張方向の線密度に対する電位依存性を示す。この図に示したように電位の上昇とともにき裂密度は減少するが、-300mV を超えるといったん増加し、0mV 以上になると再び減少した。

き裂発生時間の電位依存性を図 13 に示した。図に示したように、-600mV でき裂発生時間が低下し、き裂発生に関する SCC 感受性が増加することがわかる。

次に、き裂進展速度を検討した。図 14 は破断後の試験片の引張り方向に平行な断面の観察から得られた最大及び平均き裂長さの電位依存性を示す。この図より、-300mV 以下の低電位域では-600mV でき裂長さが増加し、また、-300mV 以上では電位の増加とともにき裂長さが増加したことがわかる。

図 14 で得られたき裂長さを、全試験時間で除した見かけのき裂進展速度と、破断時間からき裂発生時間を除いたき裂進展時間で除したき裂進展速度を算出し、その電位依存性を図 15 に示した。いずれのき裂進展速度も-600mV において一旦ピークを持ち、-300mV 以上になると再び電位の上昇とともに増加することが明らかになった。

したがって、-300mV 以下の低電位域においては、-600mV においてき裂の発生・進展の感受性が最大になることが明らかになった。しかし、このことは破断ひずみの電位依存性には反映されていない。これは、いずれの電位条件においてもき裂進展速度が遅いため、き裂が生じない場合に試験片が最大応力を示す時間においても機械的強度を低下させる有効断面積の減少が微小であることに起因することが推察される。

Steahle は応力腐食割れが不働態皮膜が不安定な条件で発生しやすいとして、応力腐食割れ発生電位領域として図 16 に示したように自然電位近傍、活性態/不働態遷移域、不働態/過不働態遷移域を提案している⁵⁾。この予測は SCC を発生する多くの系について満足している。また、Perkins らは、電位掃印速度の大きく異なる 2 つの分極曲線を用いて、電流の比が大きな電位域では、不働態皮膜が不安定であり、したがって応力腐食割れが起こりやすいことを実験的に確認した⁶⁾。そこで、この手法を本系に適用してみた。

10, 0.1mV/s の 2 つの電位掃印速度で測定した分極曲線を図 17 に示した。本試験片はその表面と内部で組織が異なるため、その組織が分極曲線に及ぼす影響も検討した。上から熱処理後 0.1mm 以下の厚さ研磨した表面、0.73mm 研磨した表面、熱処理前の試験片表面からのものである。全体的に、電位掃印速度の早い方が活性態域が広がり、不働態域が平坦で、電位掃印速度の遅いときに比べて不働態域の電流密度が大きくなっている。

これらの分極曲線より、電位掃印速度の早いときと遅いときの電流密度の比を電位で整理した結果を図 18 に示した。いずれの表面においても -600mV においていたん極大値が認められ、400mV 以上の電位では電位の上昇とともに電流密度の比が増大する結果が得られた。したがって、-600mV および 400mV 以上の電位域では表面・内部に関わらず不働態皮膜が不安定である可能性が高く、応力腐食割れが生じやすいことを示唆している。事実、図 18 および 20 に認められたように、前述の電位、とくに -600mV において応力腐食割れが発生、進展ともに生じやすいうことと非常によく対応する。また、表面・内部・非熱処理の順にその電流密度の比が低下することがわかるが、前回の報告において非熱処理の試験片にはき裂が発生しなかった事実を考慮すると、き裂が発生する臨界の電流密度の比が存在することが推察される。

4.結言

種々の熱処理を行った SM400B 炭素鋼の SCC を 1M NaHCO₃ (343 K) 中で調査した。その結果は次のように要約される。

(1) 973, 1173 及び 1223 K で 3.6 ks 熱処理すると、1173 および 1223 K において粒界応力腐食割れが生じる。この場合き裂の発生および進展から見た SCC 感受性

は両方とも 1223 K の熱処理を行った方が増大した.

- (2) 1173 K 以上で熱処理した試験片の内部組織には、その表面近傍に脱炭したと思われる粗大化した単相の結晶粒が存在した.
- (3) 1173 K で 3.6 ks 热処理した試験片に低電位 SSRT を行った場合、-600mV でき裂の発生・進展の両方を促進することが明らかになった.

参考文献

- 1) 柴田俊夫, 春名 匠 : 材料と環境, 41 (1992) p.809
- 2) 持田徳彦 : 日本金属学会誌, 6 (1942) p.171.
- 3) 落合征雄, 大羽 浩, 飛田洋史, 南雲道彦 : 鉄と鋼, 70 (1984) p.2009.
- 4) 持田徳彦 : 鉄と鋼, 27 (1941) p.260.
- 5) R. W. Steahle: The Theory of Stress Corrosion Cracking, (1971) p.223.
- 6) R. N. Parkins: Corros. Sci., 20 (1980) p.147.

表 1 SM400B 炭素鋼の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

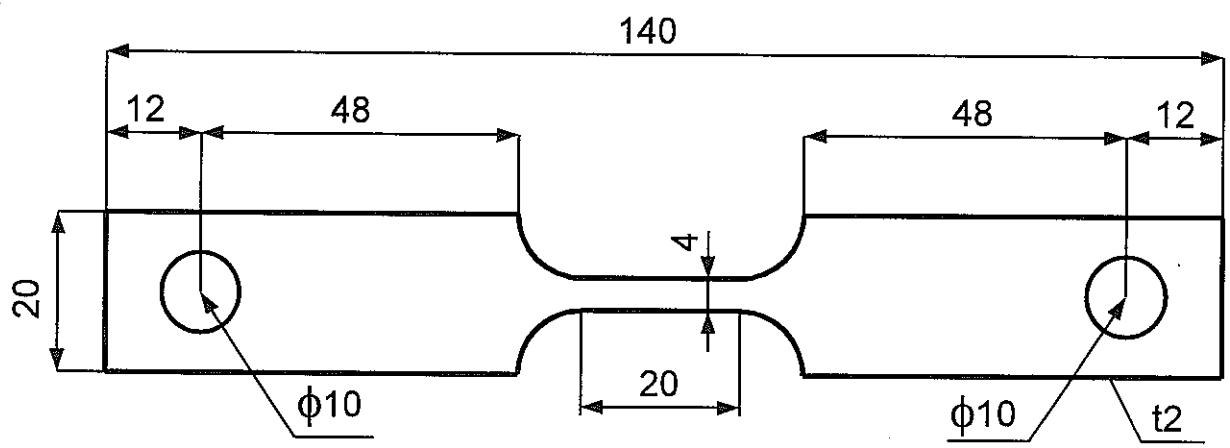


図 1 引張試験片の形状と寸法(mm)

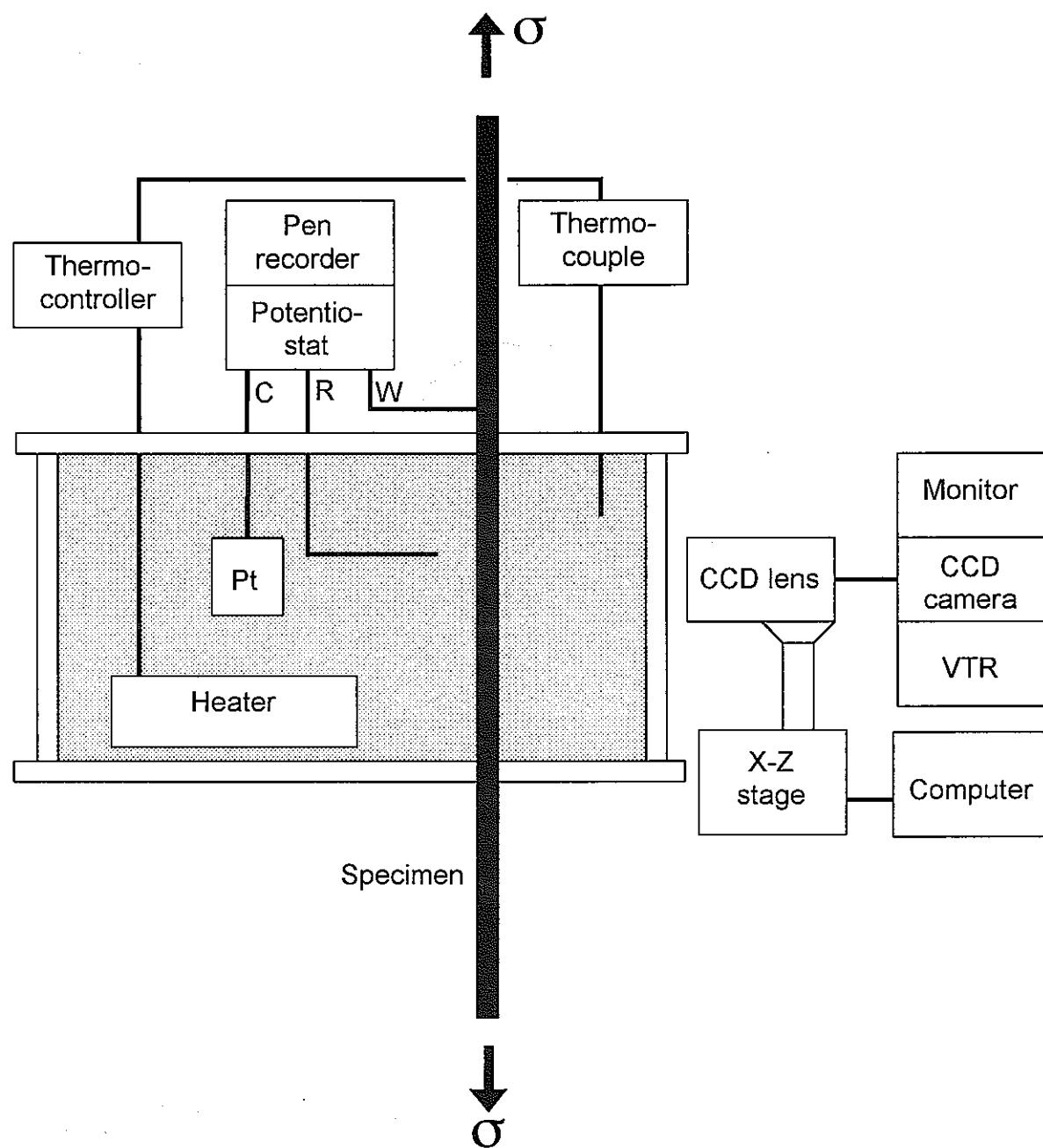


図2 CCDカメラ付き低ひずみ速度試験装置の概略図

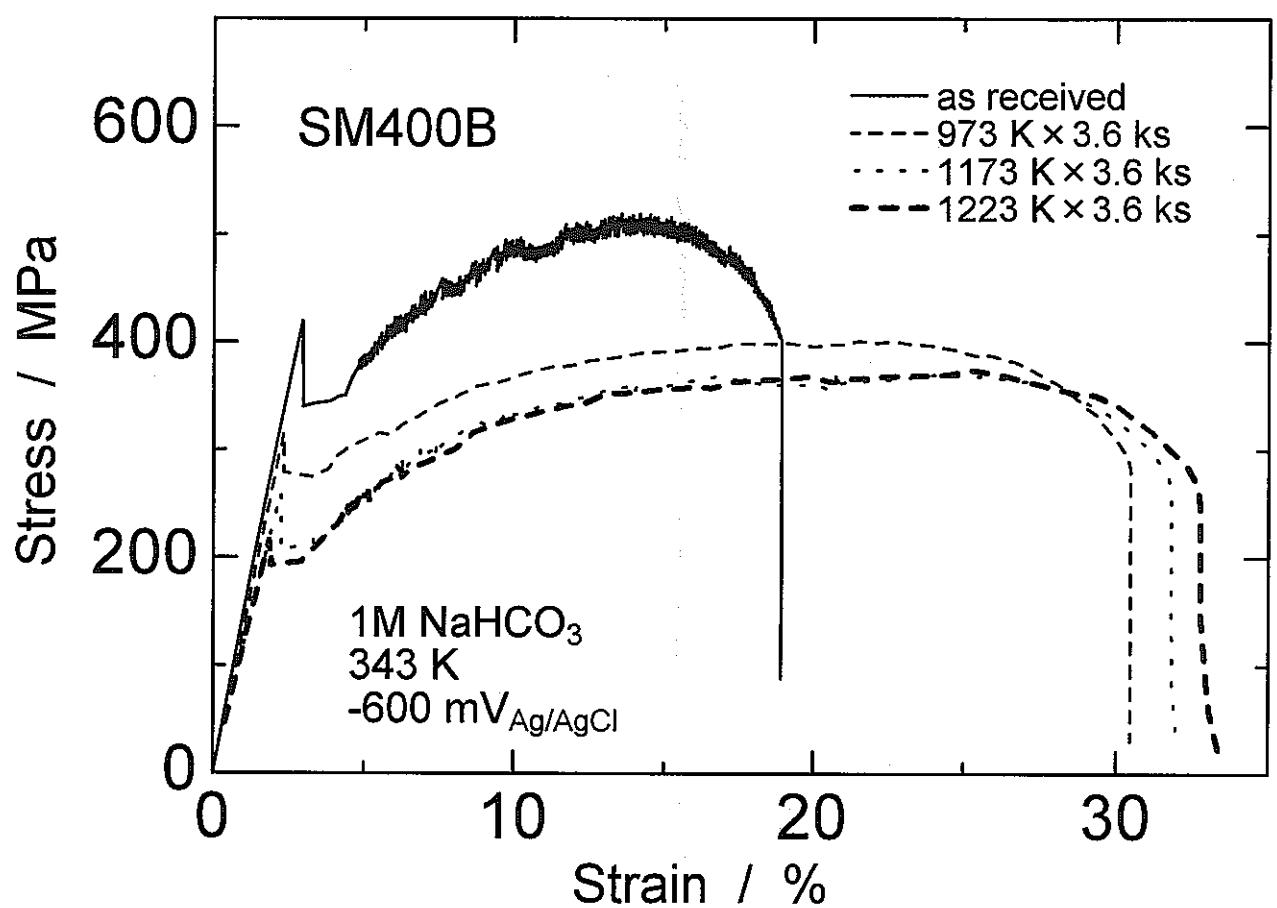


図3 1M NaHCO₃水溶液中におけるSM400B炭素鋼の応力ひずみ曲線に対する熱処理温度の影響

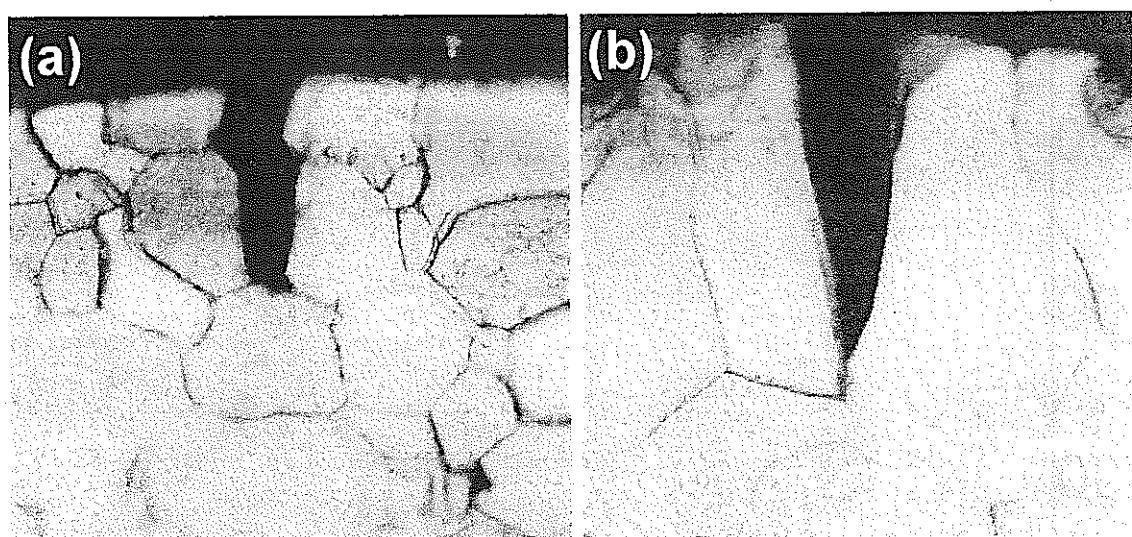


図 4 試験片破断後の引張方向に平行な断面の観察結果
(a)1173 K, (b)1223 K

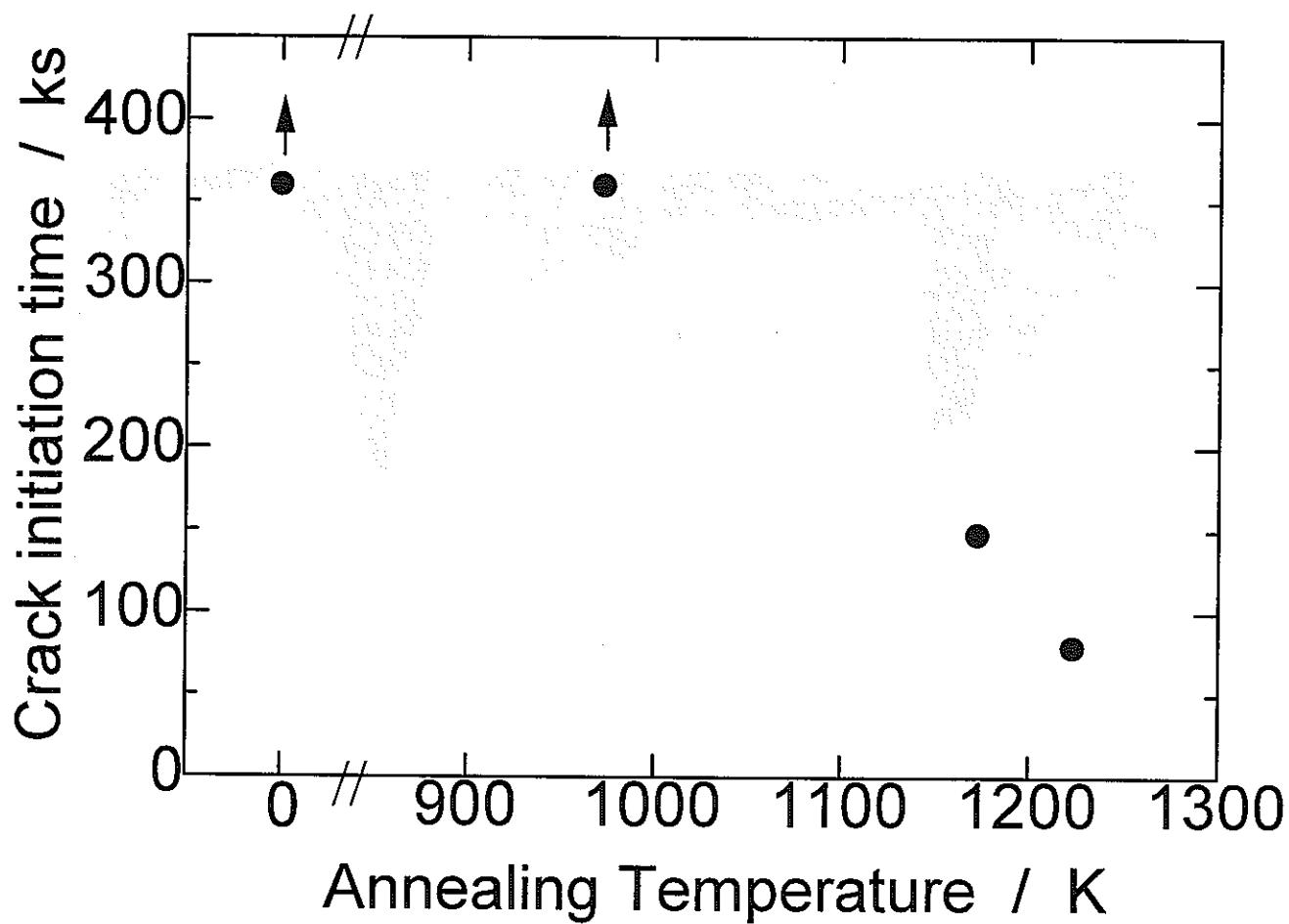


図5 き裂発生時間に対する熱処理温度の影響

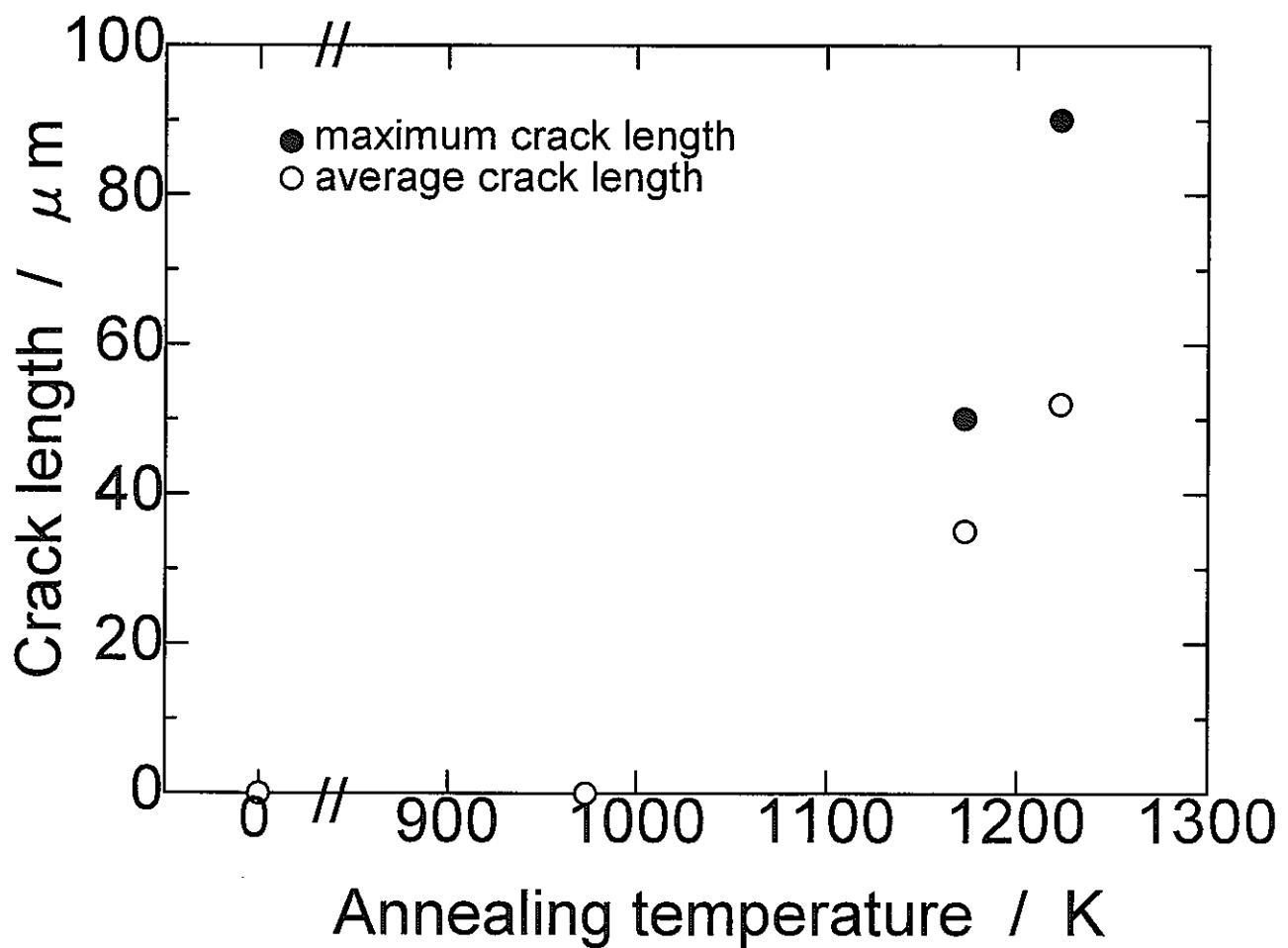


図6 試験片破断後のき裂長さに対する熱処理温度の影響

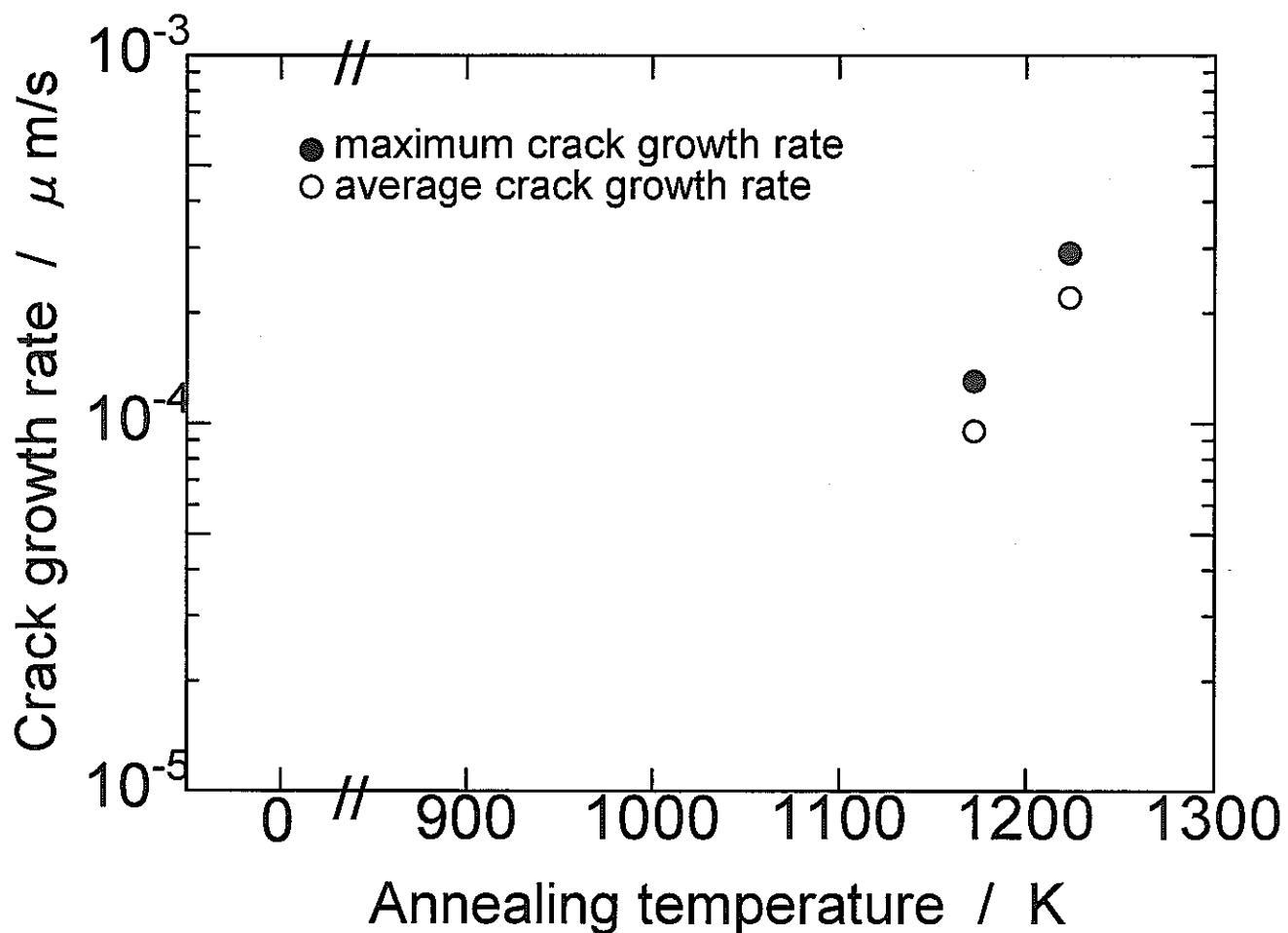


図7 き裂進展速度に対する熱処理温度の影響

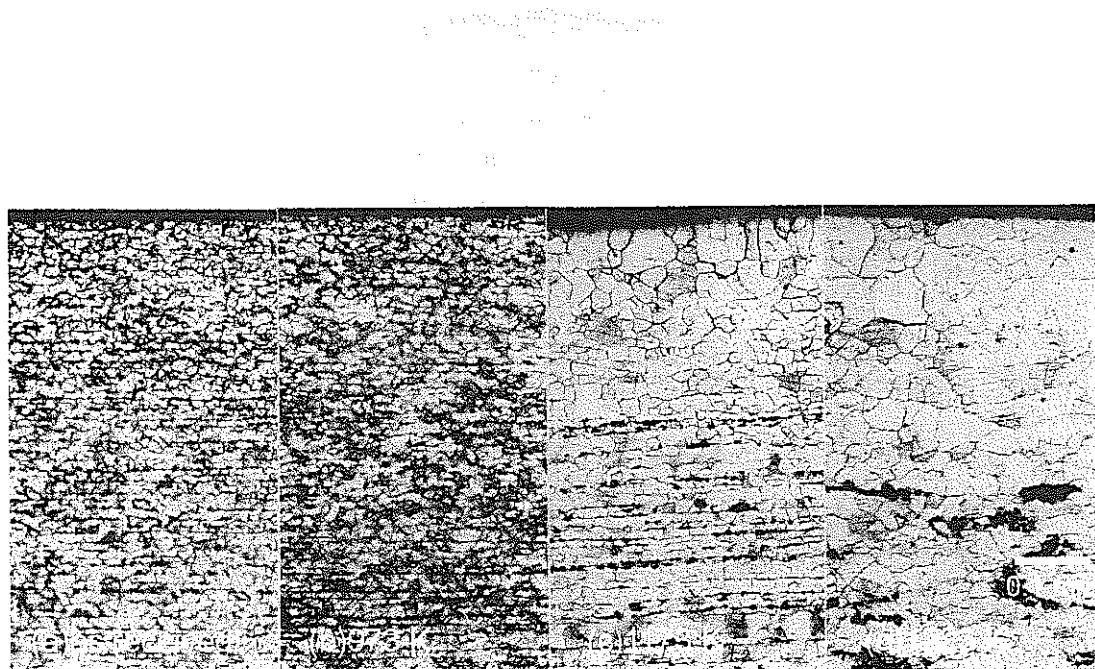


図 8 SCC 試験前の試験片の組織
(a)非熱処理材, (b)973 K, (c)1173 K, (d)1223 K

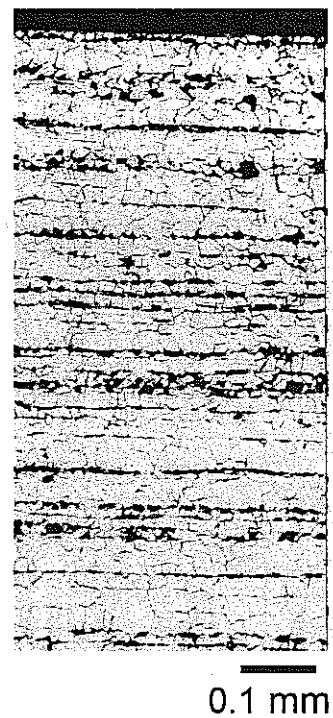


図 9 10⁻⁵Torr の真空度で 1173 K × 3.6 ks の
熱処理を行った試験片の組織

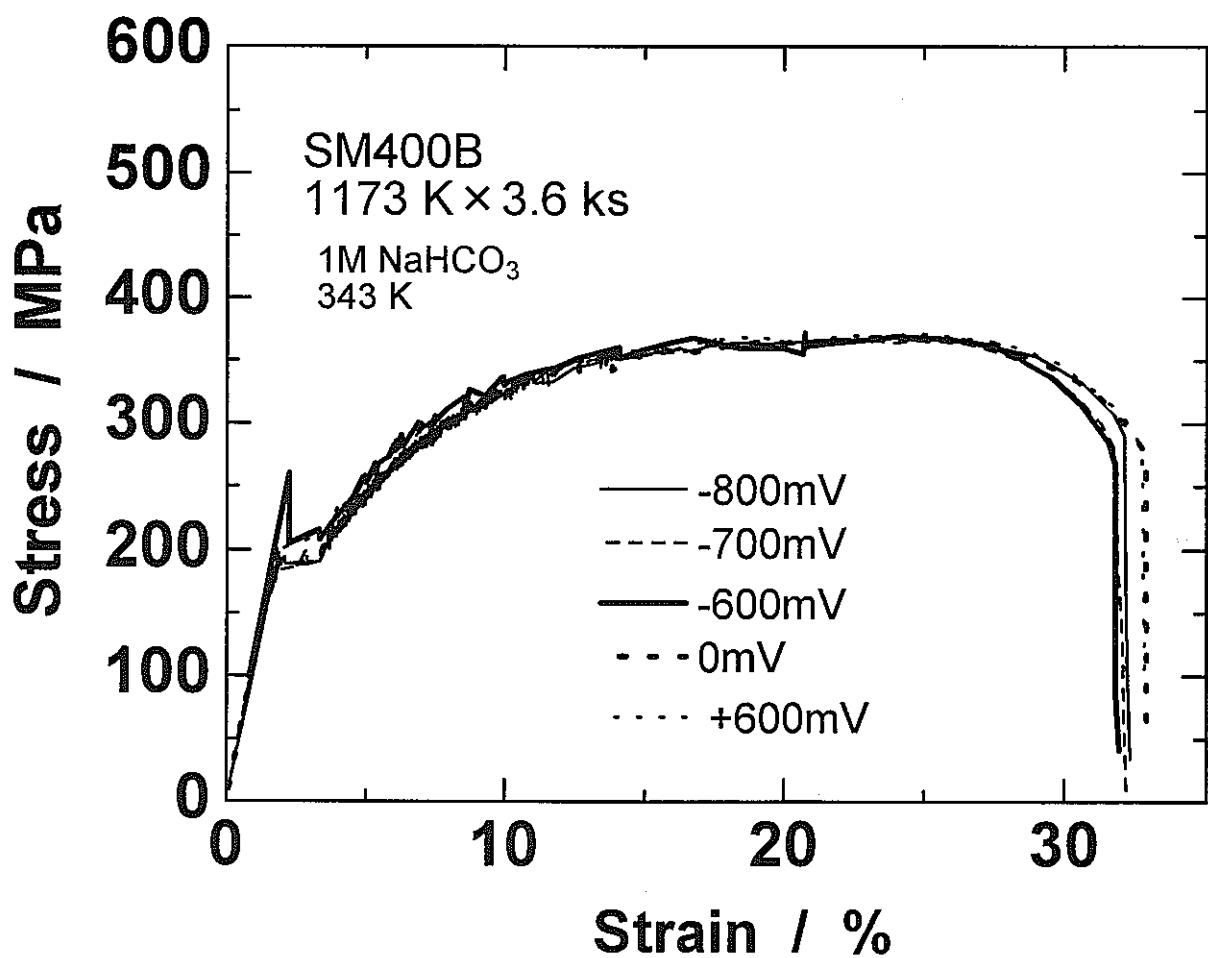


図10 1173K × 3.6ks熱処理した試験片に種々の電位で定電位SSRTを行ったときの応力ひずみ曲線に対する電位の影響

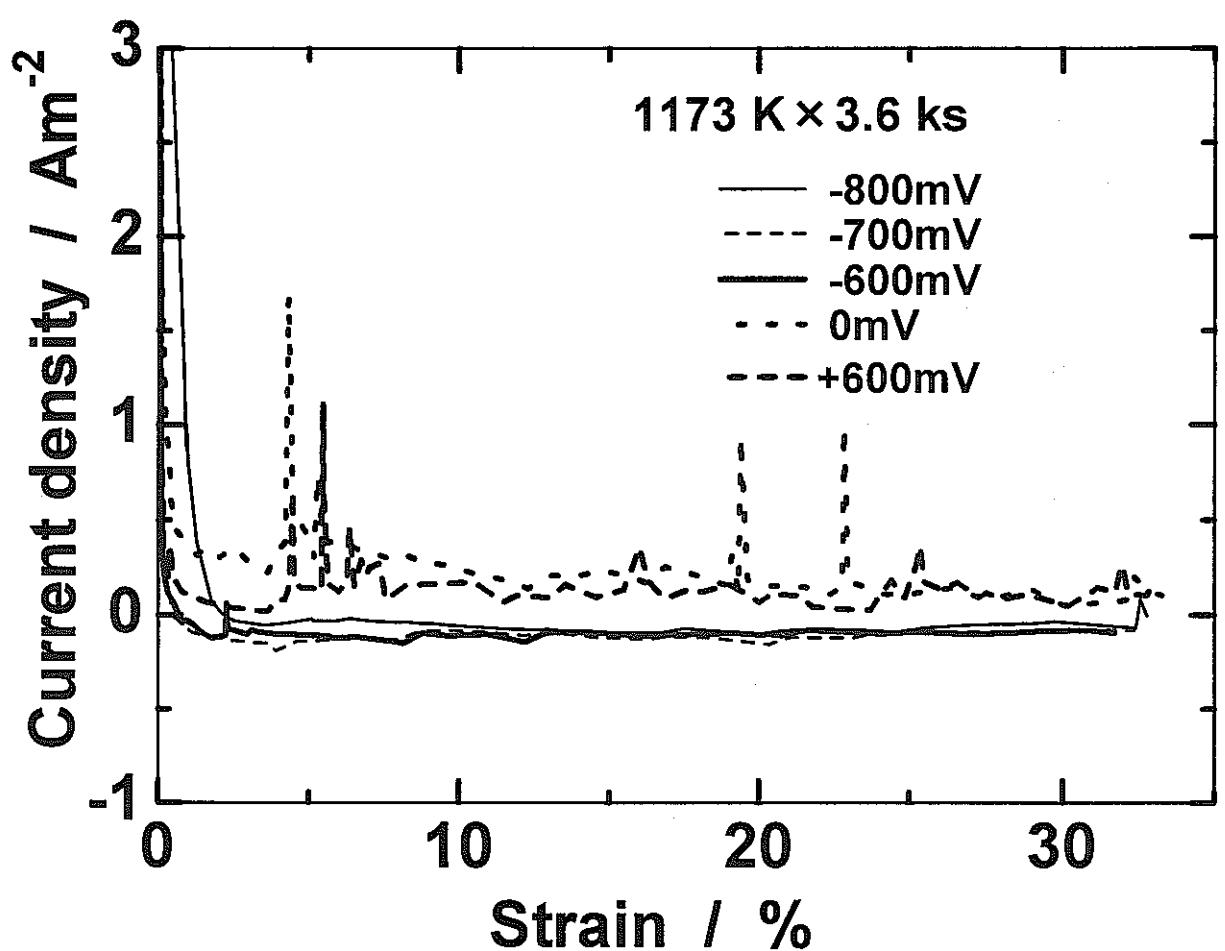


図11 定電位SSRT中の試験片の電流密度変化

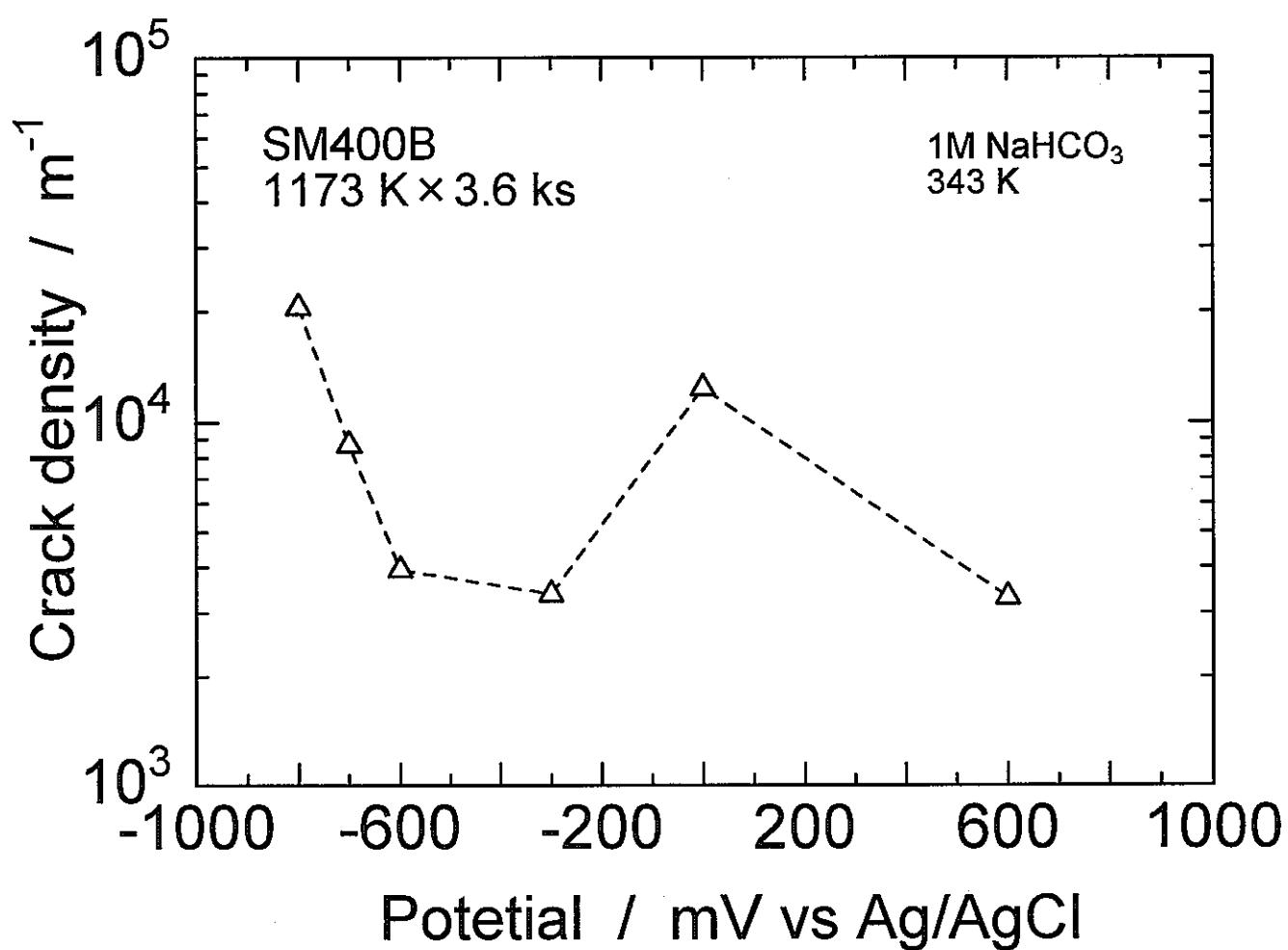


図12 破断後の試験片表面から計測したき裂数の
線密度に対する電位の影響

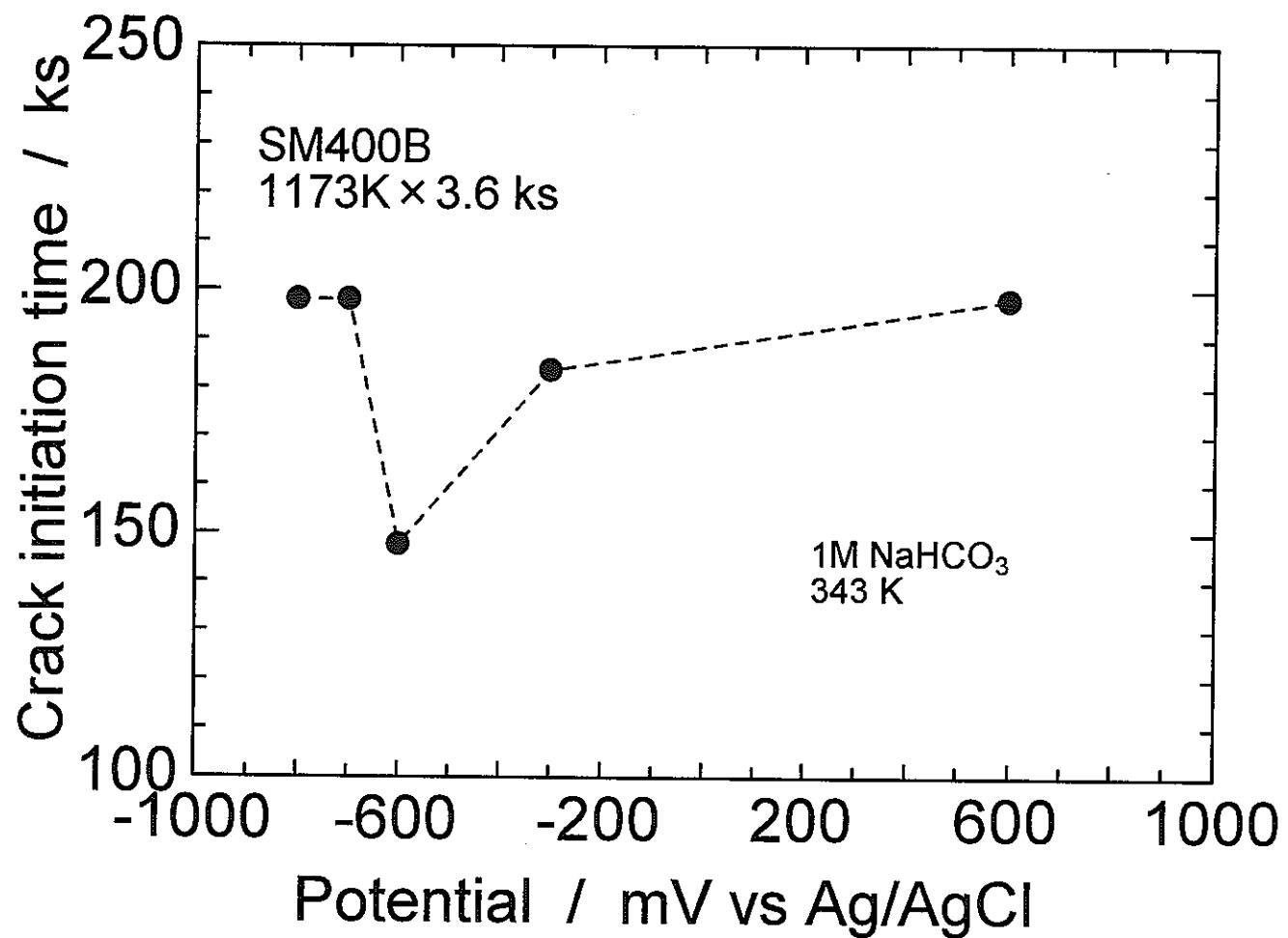


図13 き裂発生時間に対する電位の影響

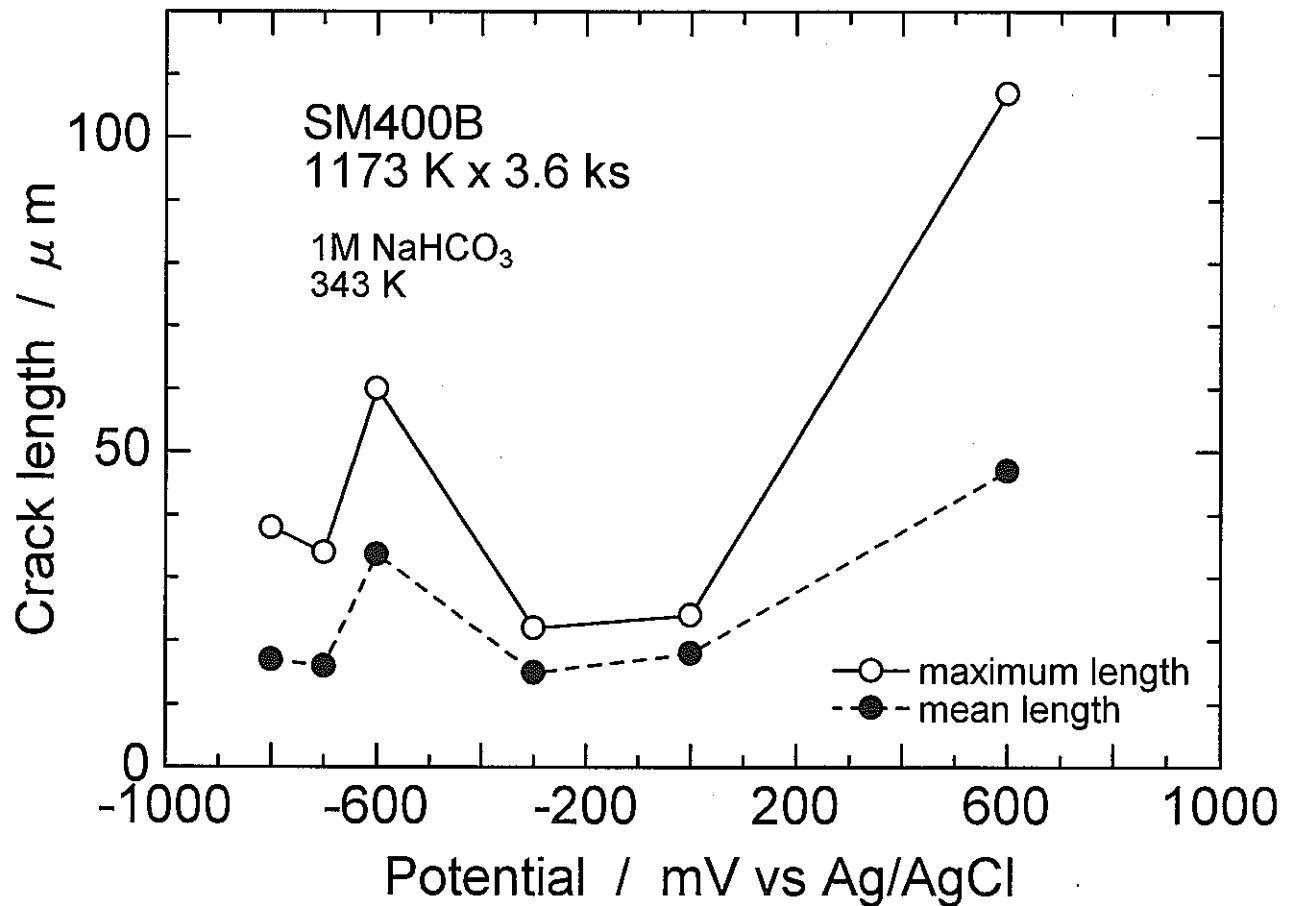


図14 破断後の試験片断面から得られたき裂長さに対する電位の影響

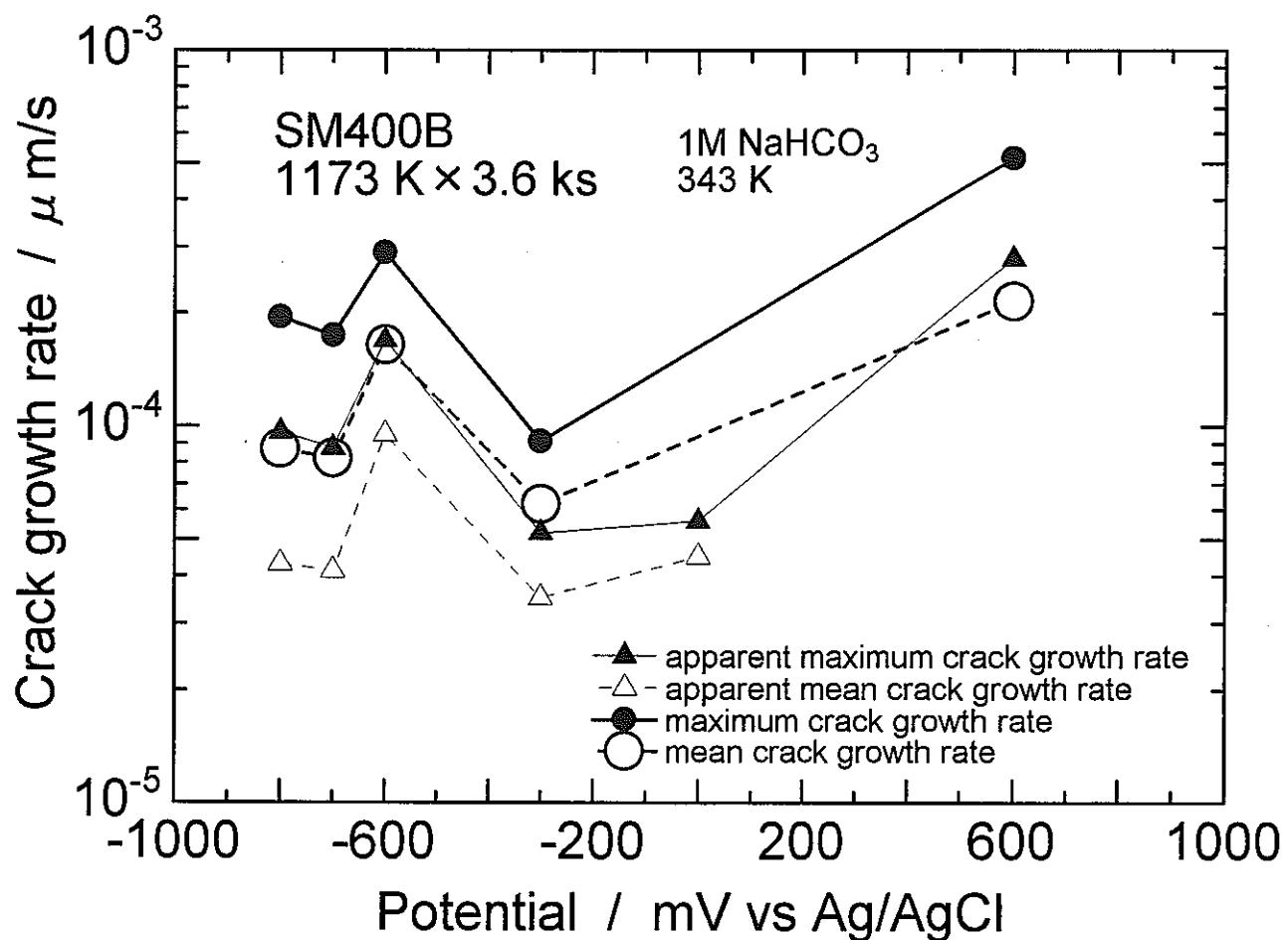


図15 き裂進展速度に対する電位の影響

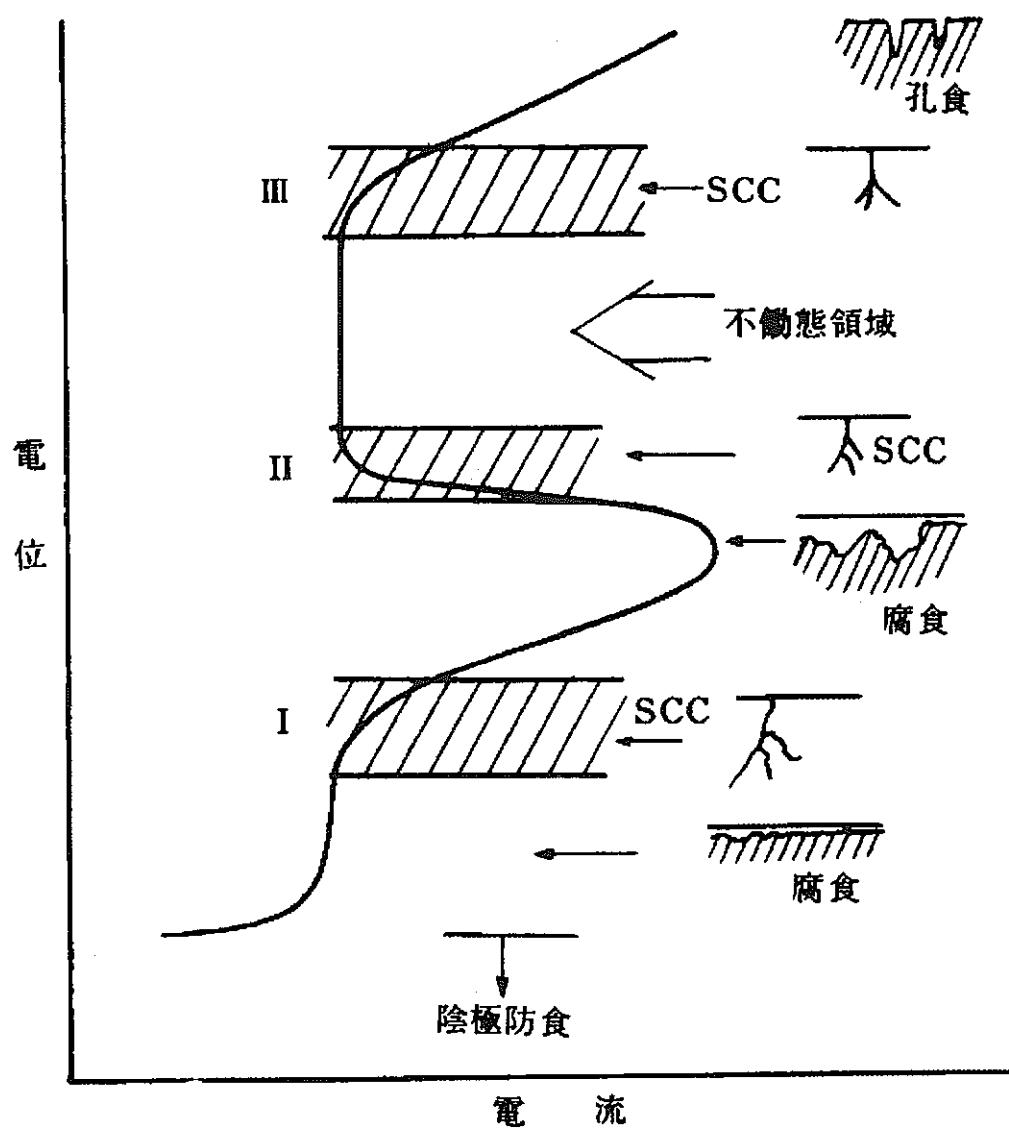


図 16 応力腐食割れ発生電位域の概念図⁵⁾

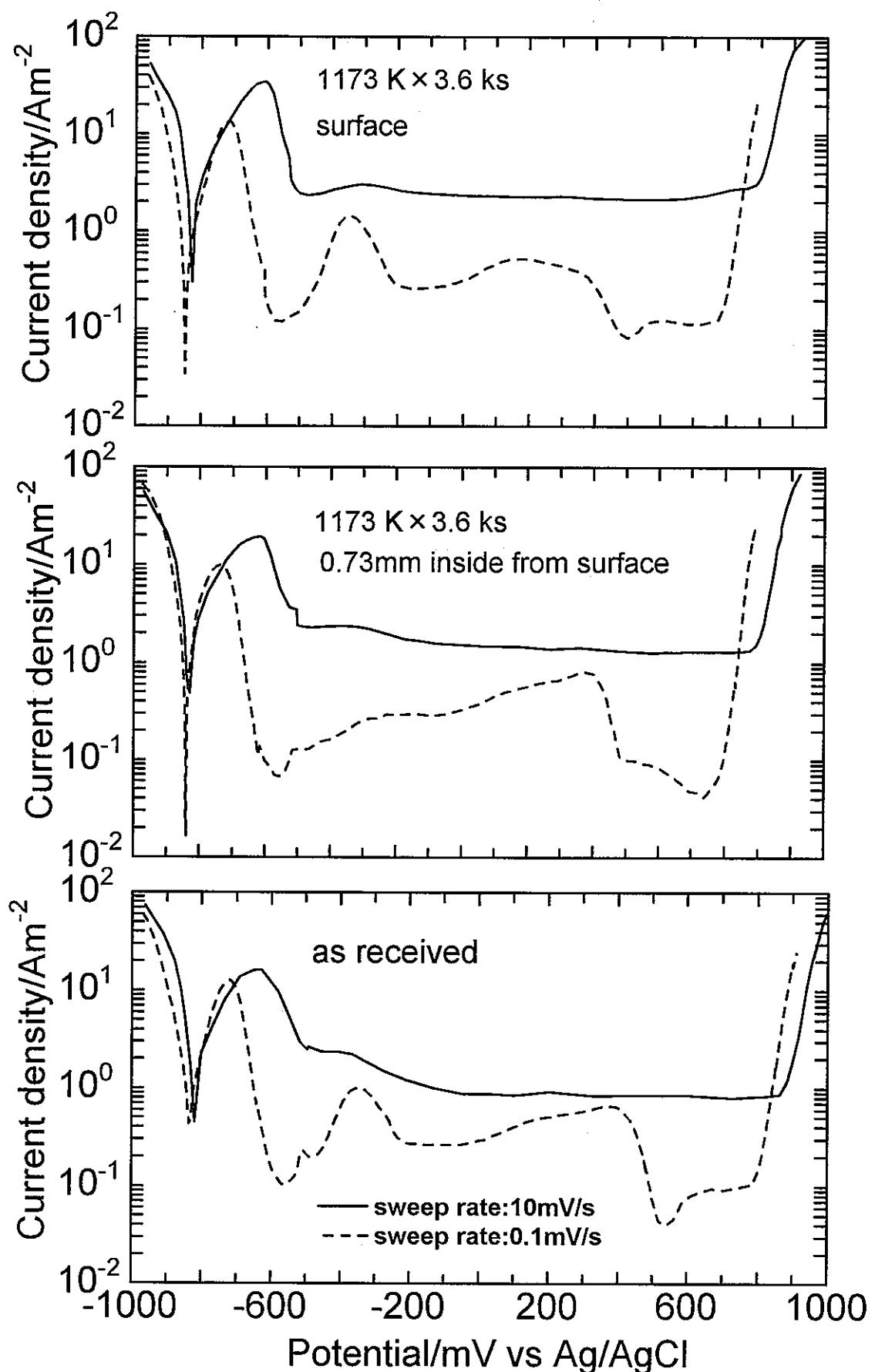


図17 表面組織の異なる試験片を用いて測定した分極曲線に対する電位掃引速度の影響

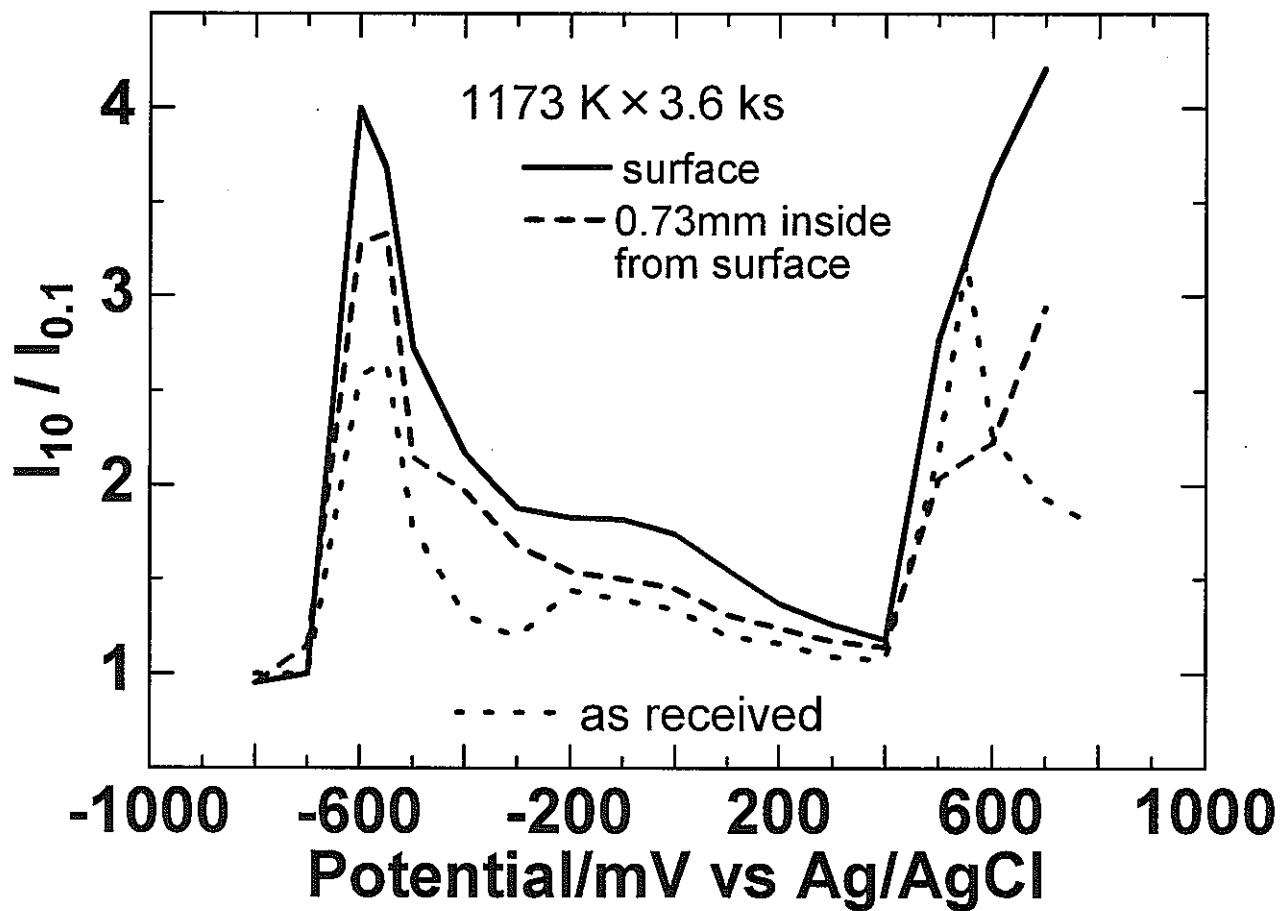


図18 図17より得られる異なる電位掃引速度での
電流密度の比に対する電位の影響

純チタン中の水素吸蔵量の定量

大坂府立大学 工学部
山川 宏二

第1章 緒言

“軽くて強く、しかも鋸びににくい”という 3 拍子揃った性質を持つ金属としてチタンは航空機、宇宙機器、化学工業用機器等の構成材料として発展してきた。

しかし、一方では、チタンの使用量が増えるに従って、予想外の腐食事故が発生しているのも事実である。このようなことから、チタンの耐食性信頼度をさらに向上させる必要も生じてきている。さて、チタンの耐食性が優れているのは、その表面不動態皮膜が非常に安定あることに起因しており、腐食はその表面不動態皮膜が消失するか、局部的に破壊された際に起こることになる⁽¹⁾。従って、チタンの耐食性を論じるには、必ず不動態化反応、不動態皮膜の組成や構造などを明らかにする必要があると思われるが、従来この種の研究は十分行われたとは言い難い。

現在、高レベル放射廃棄物対策の一つとして、高レベル放射性廃液をガラス固化し 30 年から 50 年程度冷却のために貯蔵した後、地下数百メートルより深い地層中に処分することが考えられている。まず放射性廃棄物をステンレス鋼製のキャニスターの中にガラスと一緒に固化して封じ込め、炭素鋼製オーバーパックに入れ、それをさらにチタンでできたオーバーパックに閉じこめる。これを地中深くに埋めて処分する。これまでの研究から、オーバーパックが置かれる深部地下環境は本来地下水中の溶存酸素が非常に少ない還元性の環境である。このような地層処分環境中でのチタンオーバーパックの長期健全性を保証するにあたり、チタンの腐食挙動を水素吸蔵の観点から調べた。水素吸蔵量の定量方法として、近年検出装置の高性能化によって発達した昇温分析法⁽²⁾を用いた。

第2章 試験方法

2-1 ガスクロマトグラフィー

本研究における昇温分析法では、運用の容易性を考慮して、高検出能ながら系を真空にする必要のある質量分析器を避け、TCD(熱伝導度検出器)を用いたガスクロマトグラフィーで放出水素を検出した。

(1) 供試材

供試材として神戸製鋼所材料研究所より提供していただいたチタン板を使用した。その化学組成を(表1)に示す試験片の形状は 30mm × 45mm で厚さは 2.0mm である。

(2) 前処理

機械研削を行い、エメリー紙により # 240～# 700 まで研磨を行った。その後、水素供給前後にチタンの表面皮膜処理溶液として用いられている⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾、ふつ化水素酸と硝酸の混合溶液(表 2)で表面皮膜処理を行った。

(3) 水素供給

試料への水素供給に用いた溶液は、食塩水にチオシアン酸アンモニウムを添加したものであり、装置の模式図は図 1 に示す。水素供給溶液の化学組成は(表3)に示す。

(4) 水素の検出

装置の模式図を図 1 に示す。検出器には、島津製作所製 GC-8A を用いた検出系の条件は図5に示す。

水素供給後、透明石英管内に試験片を装填し、1 時間アルゴンガス雰囲気中で保持した後、昇温過程での水素の放出量を測定した。昇温過程では、試料をアルゴン雰囲気中で温度を室温から 1223K まで昇温させてサンプラーに貯まった一定量のガス中の水素量を 5min おきに測定した。

2-2 ガスクロマトグラフィーの条件設定

(1) 検量線

試料からの水素測定に先立ち、ppm オーダーの測定を確実なものにするため、標準ガスを用いて検量線の作成を行った。用いた標準ガスは Ar+H₂(630vol.ppm) である。1 点検量線法により測定した。結果を図 2 に示す。これにより、クロマトグラフから得られた任意信号の面積(AREA)を水素量(vol.ppm)に変換する関係式

$$C(\text{vol.ppm}) = 0.0367 \times A(\text{AREA})$$

を得た。以下の測定はこの関係式より得られた C(vol.ppm)より行った⁽⁶⁾。

(2) 升温分析法による水素の定量

前項で得られた関係式では、水素量はその時点で石英管内を通過したキャリアーガス中の体積あたりの水素量で得られる。実際の測定では試料の単位重量あたりの水素量(wt.ppm)に換算する必要がある。ここでは、検出器である TCD が検出時に大気平衡にあることにより、気体の状態方程式を用いて vol.ppm から wt.ppm の変換を以下の関係式より行った。

状態方程式 PV=nRT より

$$C(\text{wt.ppm}) = \frac{2C(\text{vol.ppm}) \cdot f \cdot 10^{-3}}{RTW}$$

ここで、 R: 気体定数、(=0.0821)

T: 検出器温度 (=373K)

W: 試料重量 (g)

f: アルゴンガス流量(ml/min)

得られた関係式より検出水素量が放出速度(wt.ppm/min)として得られることがわかる。よって全検出水素量は検出間隔をかけたものの和より得られることになる。

表1 供試材の化学組成(mass%)

H	O	N	Fe
0.0030	0.041	0.0036	0.025

表2 表面皮膜処理の条件

溶液組成	2%HF 3%HNO ₃
皮膜処理時間	20min
皮膜処理温度	室温

表3 水素供給の条件

溶液組成	3%NaCl 3g/LNH ₄ SCN
供給電流密度	1.5mA,2.25mA,3.0mA
電流供給時間	20h,40h

表5 水素検出の条件

キャリアーガス	Ar ガス(純度 99.995%)
カラム充填剤	Molecular Sieve 5A
サンプル用 Ar ガス流量	90ml/min

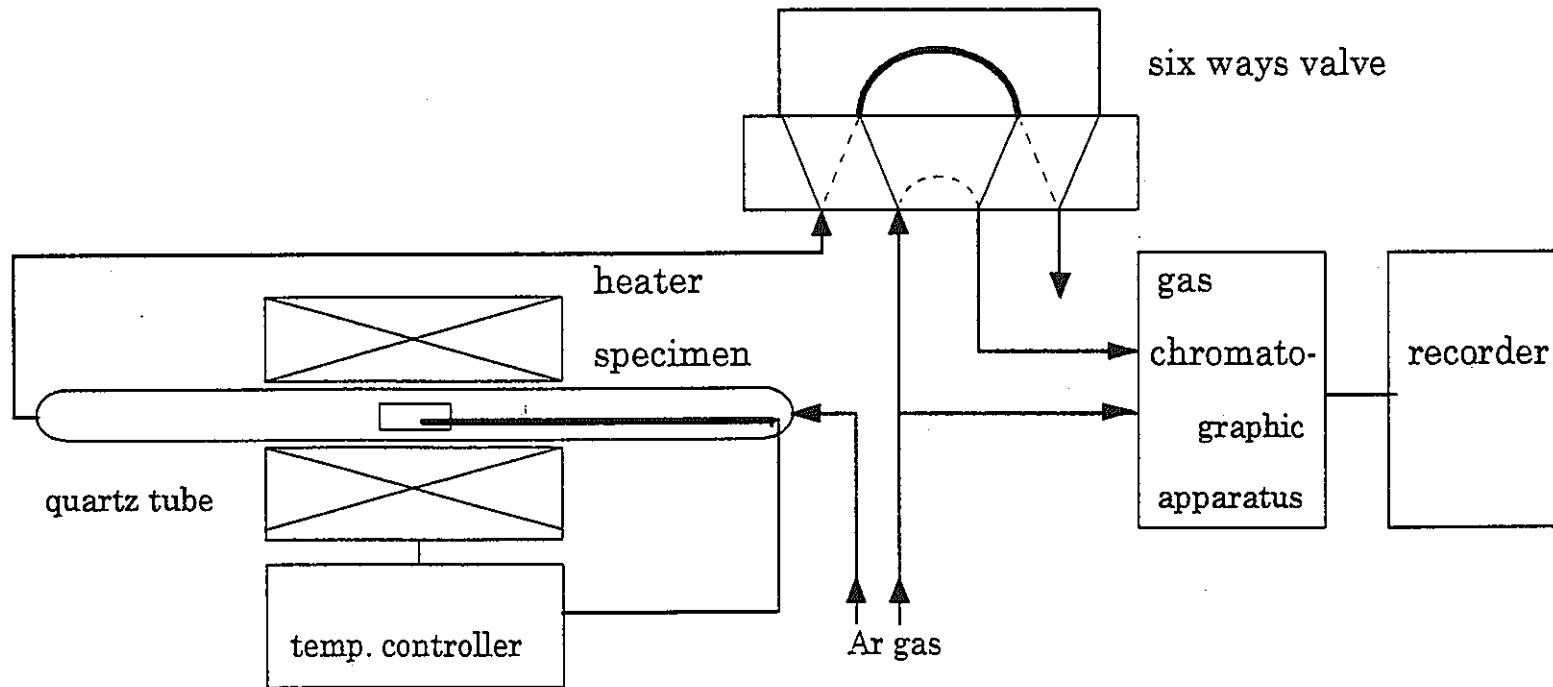


図 1 昇温分析法（ガスクロマトグラフィー）
による水素検出装置の模式図

第3章 結果及び考察

(1) カソード分極から水素発生電位の測定

水素供給に関して供給電流密度を決定するために、水素供給条件でのカソード分極曲線を図3に示す。表面処理の有無に関わらず $-1150\text{mV}, 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 位から水素発生反応が起こっているといえる⁽⁶⁾。また、黙視観察からも $-1150\text{mV}, 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 付近より試料表面上に気泡が発生していたため、このことからも水素発生反応がこの付近で起こっていることを示唆している。よって水素供給条件に設定した、供給電流密度 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上では水素発生反応が起こっているといえる。

(2) 表面処理の変化に伴う水素放出挙動

表面被膜処理の変化に伴う水素放出曲線を図4に示す。水素放出のピークは 500°C 付近と 850°C 以降の2カ所見られた。 850°C 以降のピークでは、表面処理を施さなかった試料が最も多く水素を吸収した。その原因として、チャージ前に表面処理を施すと試料表面上にチタンの水素化物が生成し、その水素化物が水素吸収に対して障壁になるためである⁽⁴⁾。

500°C 付近のピークを拡大した図を図5に示す。水素供給前のみ表面処理を施したもののが、最もピークが高くなつた。これは、チタンの酸化物皮膜がチタンの水素化物生成の障害となっているためだと思われる⁽⁷⁾。つまりチャージ前の表面処理が、試料表面上でチタンの水素化物の促進に繋がることを示唆している。

水素供給電流密度を $2.25\text{mA}/\text{cm}^2$ に設定して表面処理の変化に伴う水素放出曲線を図6,7に示す。この条件での水素放出挙動も水素供給電流密度 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ と同様に表面処理を施さなかった試料が最も多く水素を吸収し、水素供給前のみ表面処理をした試料が 500°C 付近のピークが最も高くなつた。

(3) 水素供給電流密度の変化に伴う水素放出挙動

供給電流密度の変化に伴う水素放出曲線を図8に示す。供給電流密度の増加と共に、水素吸蔵量も増加していることがわかった。供給電流密度に対して水素吸蔵量が比例的に増加しない理由として、試料表面近傍での高い水素濃度によるチタンの水素化物の水素拡散障壁が影響しているためだと思われる。

(4) 電流供給時間の変化に伴う水素放出挙動

電流供給時間の変化に伴う水素放出曲線を図9に示す。電流供給時間が増加するにつれて、水素吸蔵量も増加していることがわかった。時間に対して水素量の増加が大きくなったことの要因として、電流供給時間の増加が表面近傍の水素化物生成よりも、チタン内部への水素拡散が支配的になるためだと思われる⁽⁶⁾。

(5) 升温速度の変化に伴う水素吸蔵量曲線

昇温速度の変化に伴う水素吸蔵量曲線を図10、総水素吸蔵量を図11に示す。昇温速度の変化による水素放出ピークのシフトなどば見られなかつたが、水素供給条件が同じなので、水素吸蔵量も同じになるはずだが、昇温速度 2K の試料の水素吸蔵量が昇温速度 3K の試料よりも多くなつた。

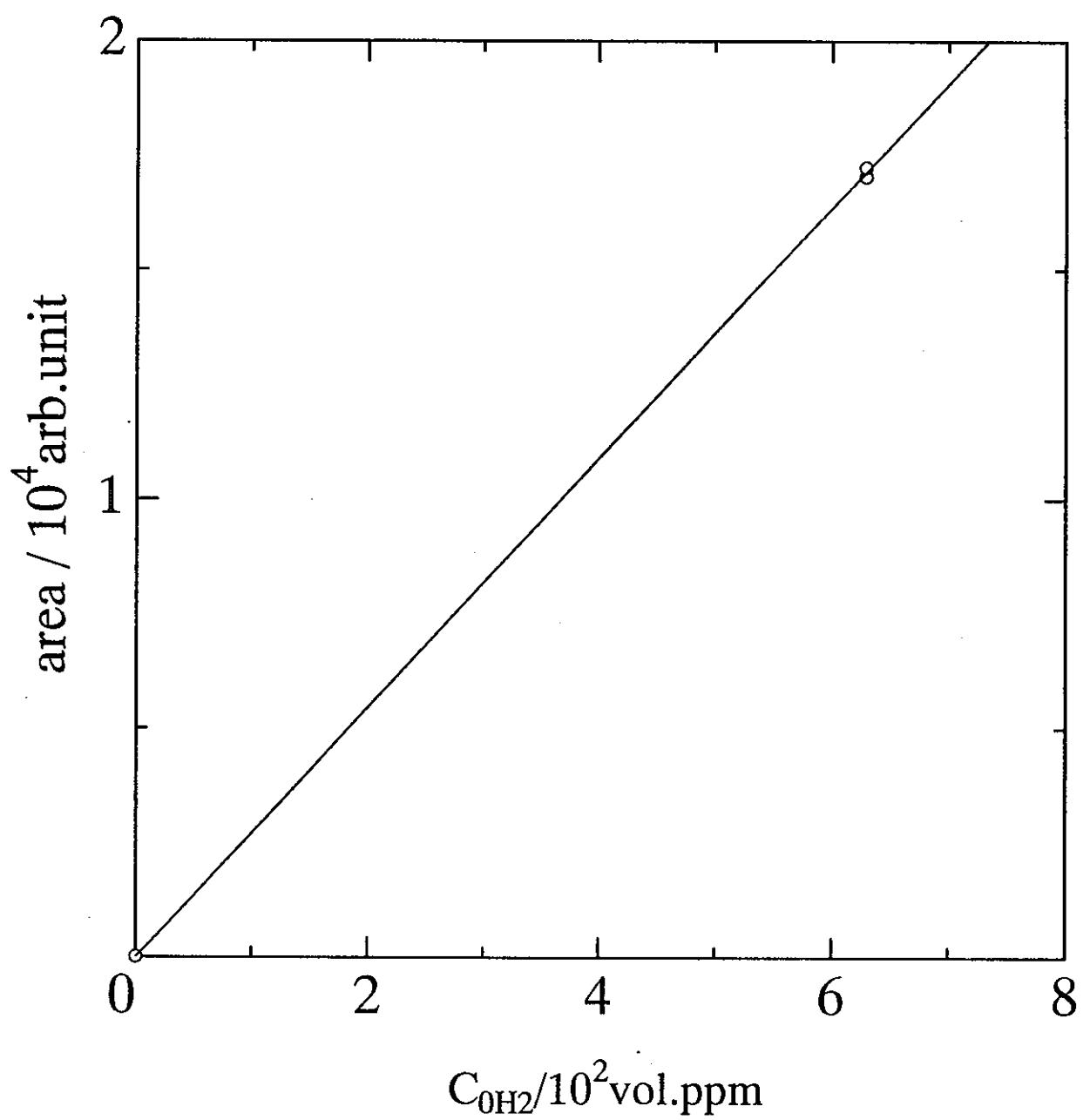


図 2 水素標準ガスによる検量線

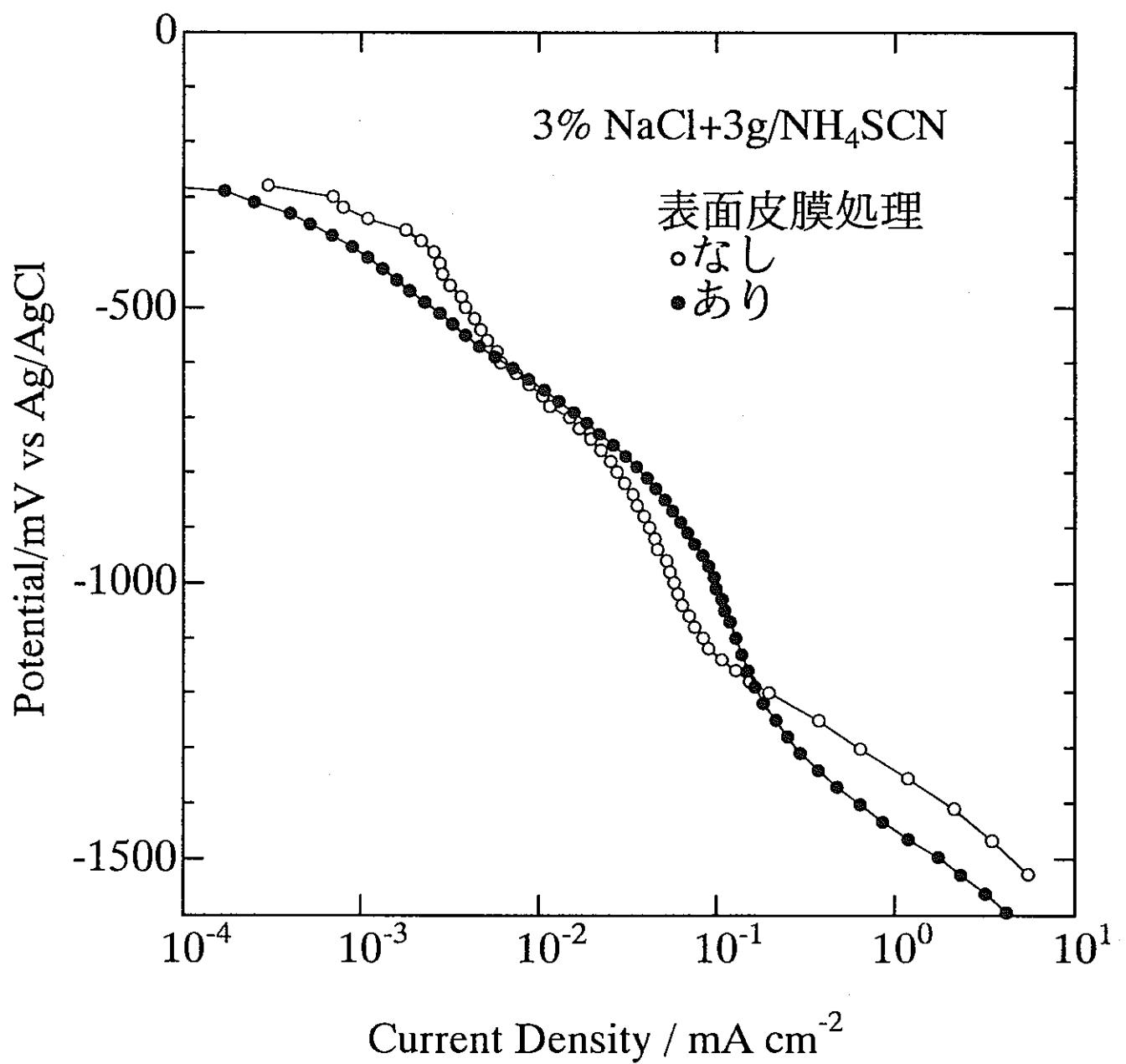


図3 純チタンのカソード分極曲線

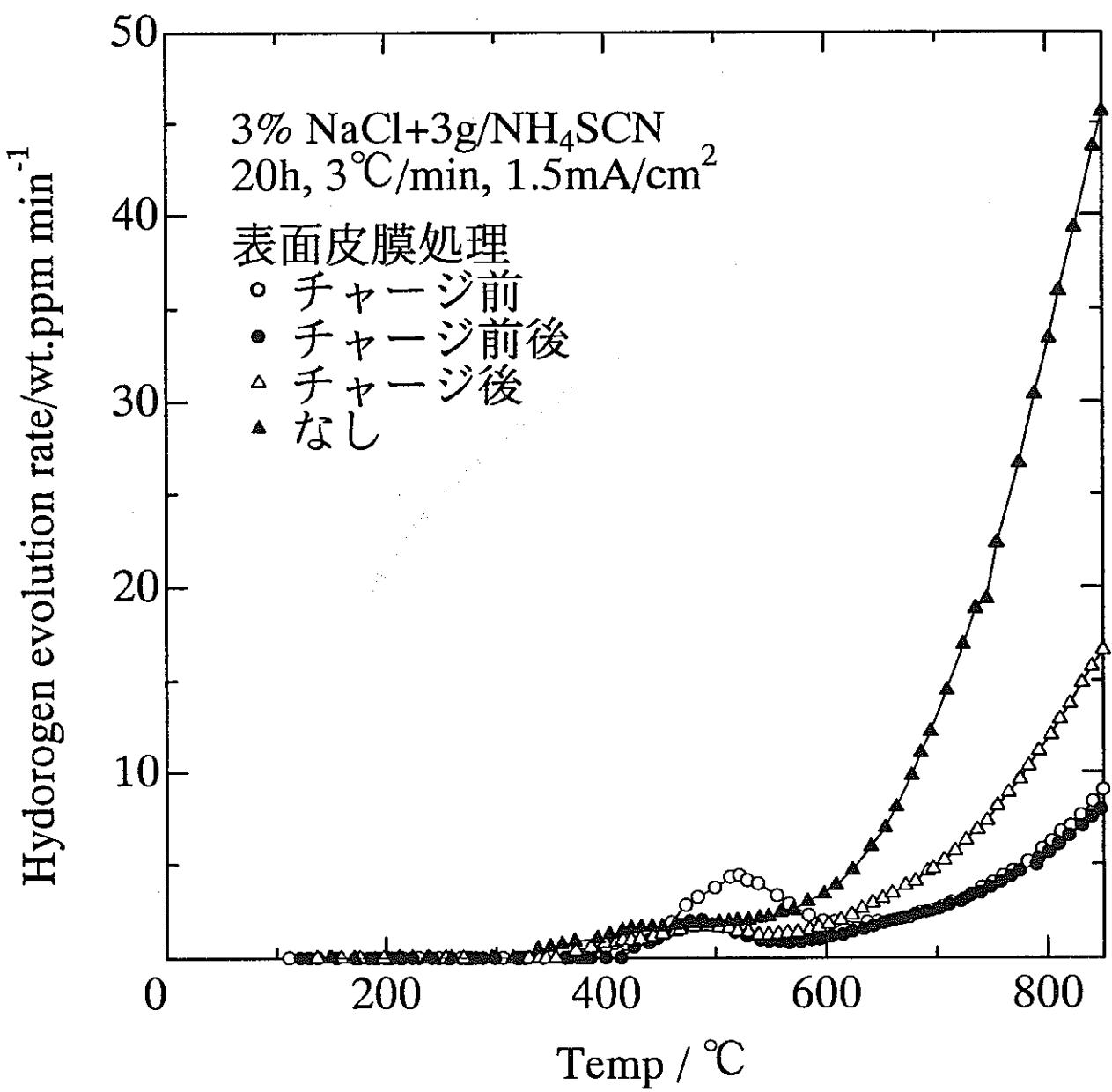


図4 表面皮膜処理の変化
に伴う水素放出曲線

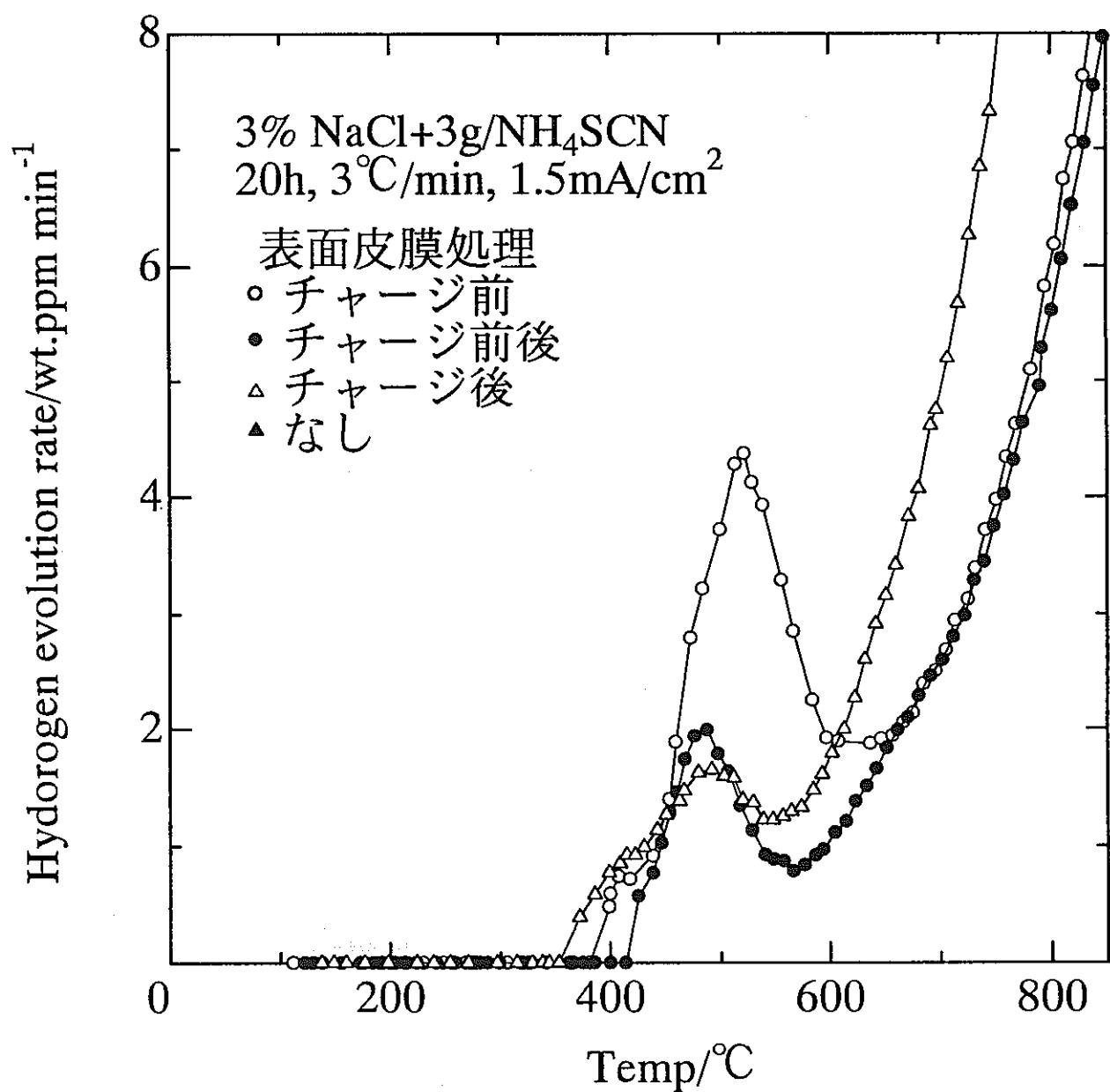


図5 表面皮膜処理の変化に伴う水素放出曲線

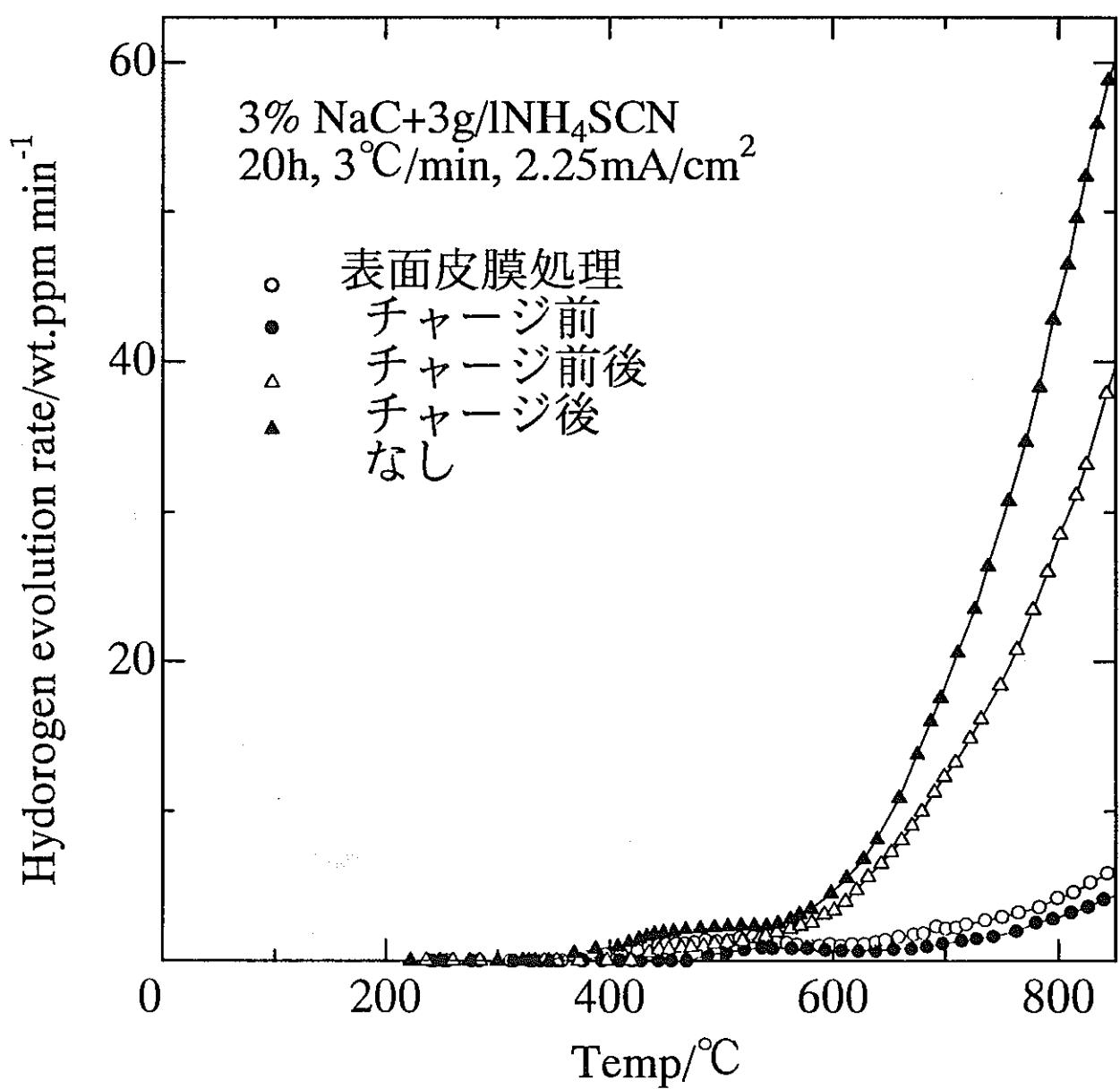


図6 表面皮膜処理の変化
に伴う水素放出曲線

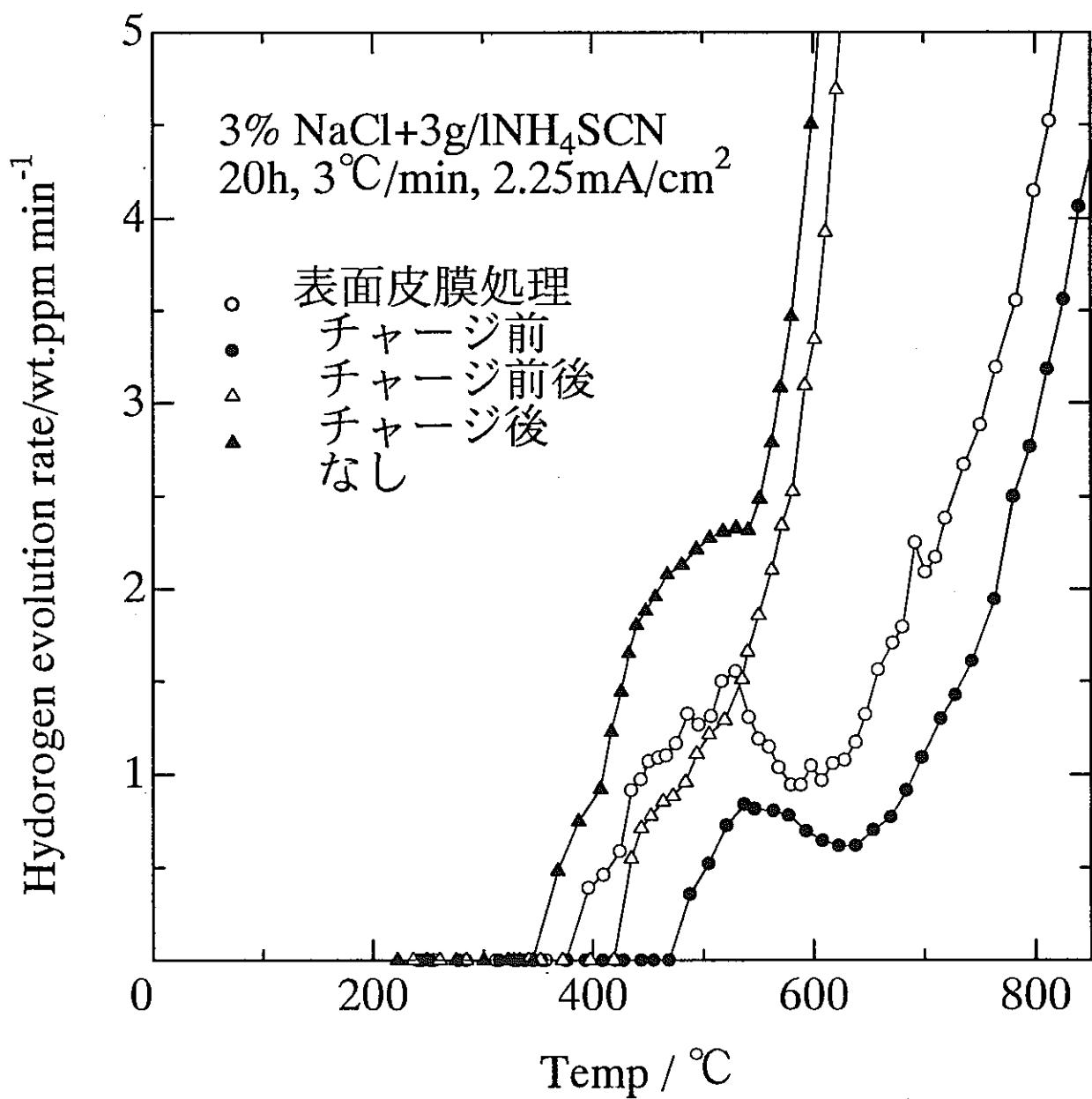


図7 表面皮膜処理の変化
に伴う水素放出曲線

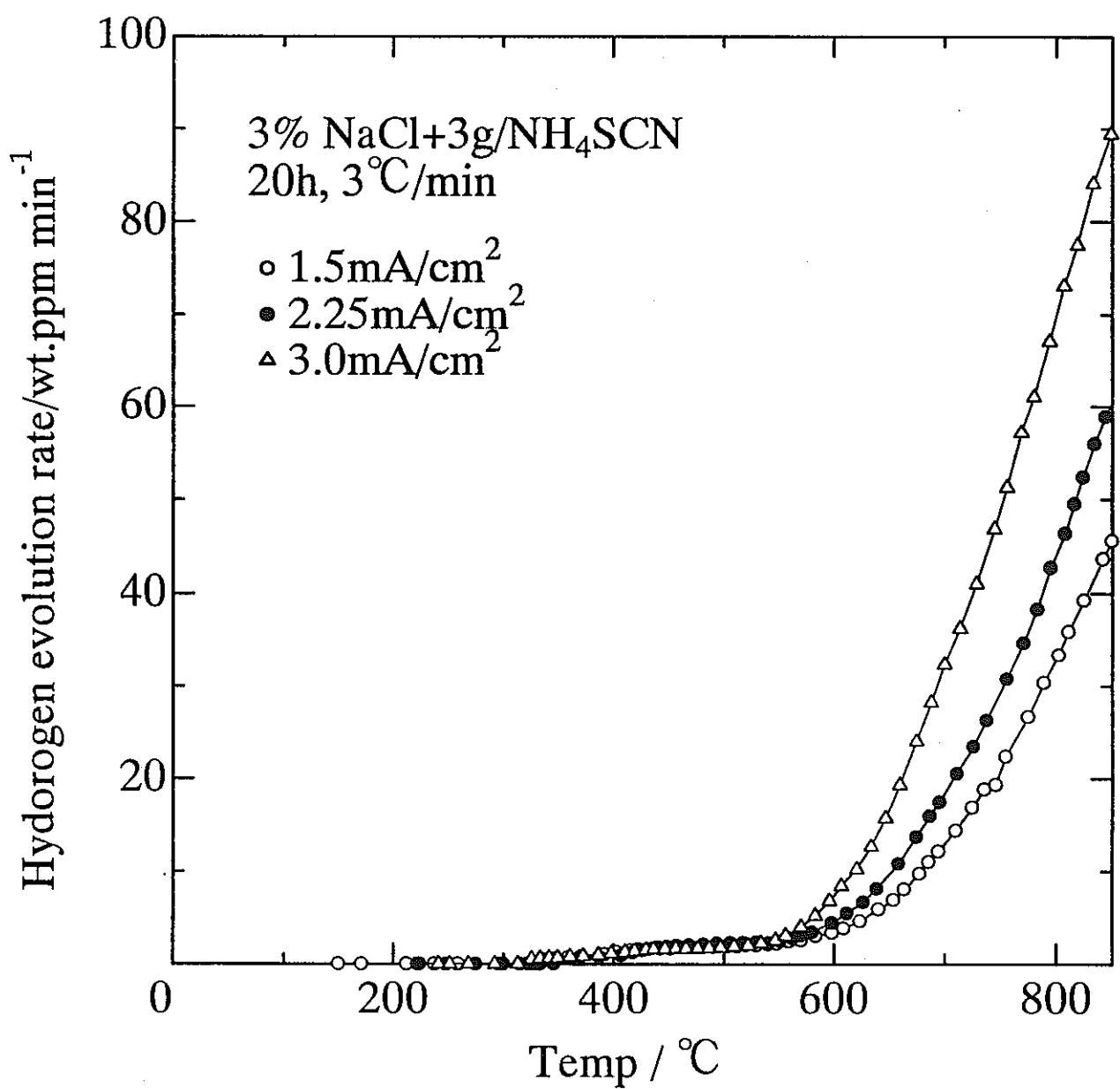


図 8 供給電流密度の変化
に伴う水素放出曲線

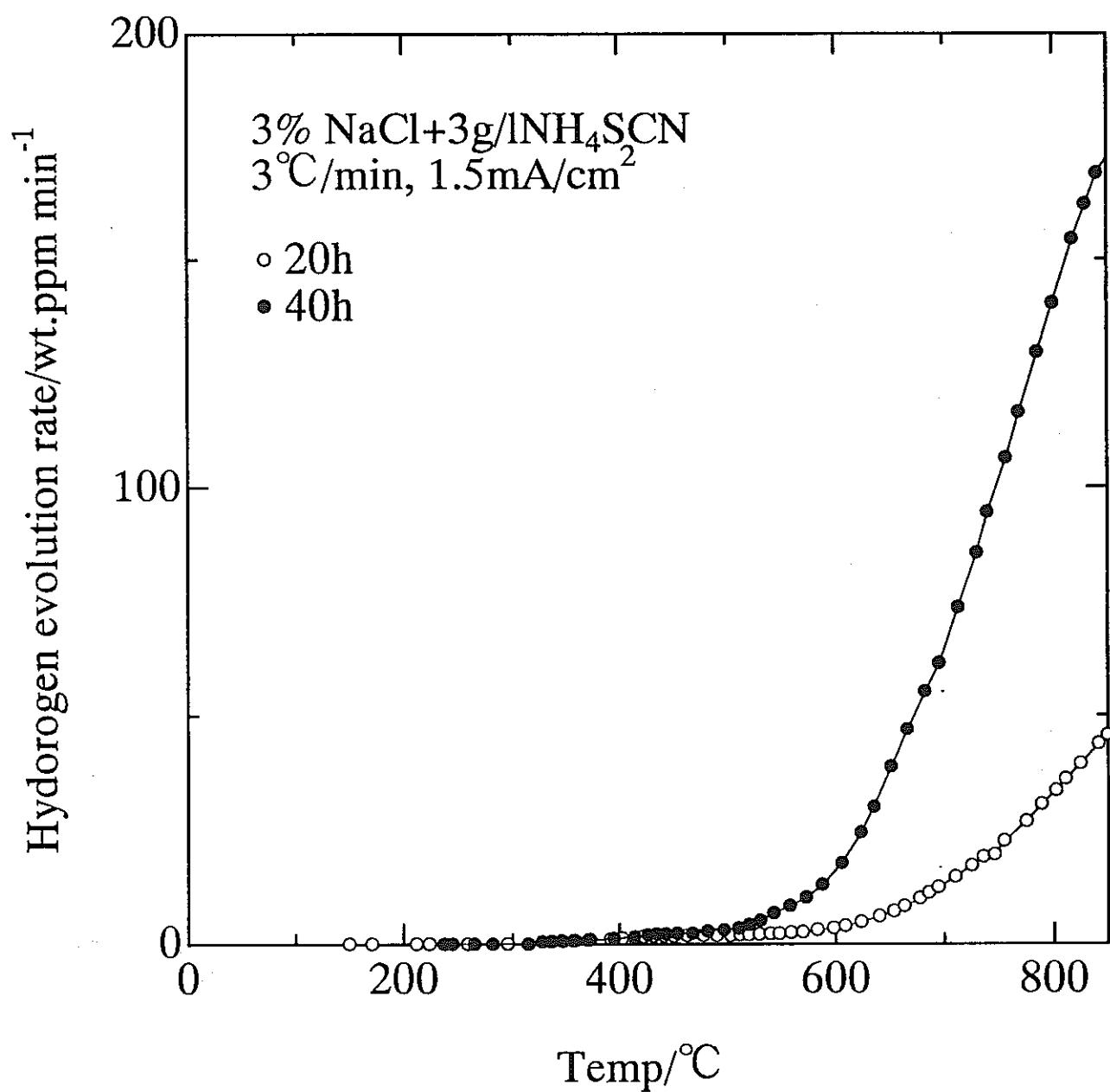


図9 電流供給時間の変化
に伴う水素放出曲線

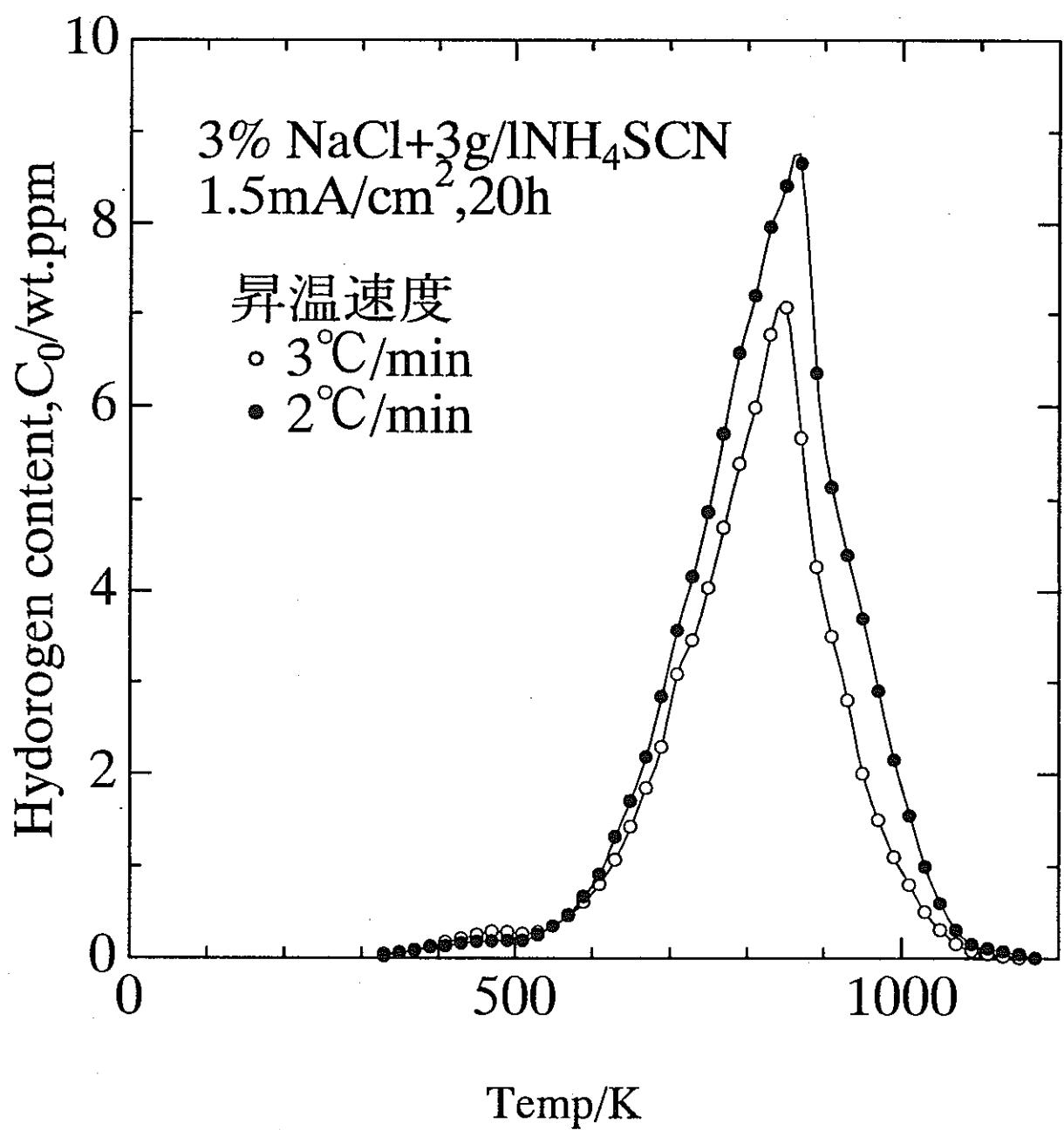


図10 昇温速度の变化に伴う
水素吸蔵量曲線

昇温速度	総水素吸蔵量
2K/min	97.535wt.ppm
3K/min	74.071wt.ppm

図 11 総水素吸蔵量

第4章 結言

- 1、 チタンの水素放出ピークは 500°C付近と、800°C付近の2カ所存在した。
- 2、 表面処理を行わなかった試料が水素を最も多く吸蔵した。
- 3、 供給電流、水素供給時間の増加と共に、吸蔵する水素量も増加した。

参考文献

- (1) 佐藤廣士:チタンの不動態化反応と局部腐食に関する研究、(1983)
- (2) J.D.Lee and Jai and Jai Young Lee: Metal Sci,17(1983),426
- (3) 水野忠彦、延興三知夫:電気化学,63(1995),719
- (4) 福塚敏夫、下群一利、佐藤廣士、上窪文生:防食技術,30(1981),106
- (5) 水野忠彦、新藤紀一、諸住 高:防食技術,26(1977),185
- (6) 村岡 賢、修士論文,(1997)
- (7) 村井東助、石川光男、三浦周敏:防食技術,26 (1977),177
- (8) T.I.Wu,C.T.Liu, and J.K.Wu: Corrosion,53(1995),374
- (9) B.G.Pound:Corrosion,47,(1991)