水冷却原子炉環境中の腐食測定に対する直線的分極法の適用*

B. E. Wilde**

緒 言

水冷却炉内で使用する材料の腐食試験は多くの場合試片の重量変化法によって実施されている^{1,2)}。この方法は鉄系材料に用いられる場合種々の欠点を有する。すなわち、

(a) 289°C, 1,000 psi における試験系から試料の定期的な取り出しはかなりの時間を消費する。

(b) 断続的な熱サイクルと乾燥(この方法では不可欠)とは定常状態で形成された保護皮膜の状態を変化させることがある。

(c) 炉内暴露の場合、暴露中試片に誘発する放射能のため複雑な遠隔操作法が消費時間を一層増大させる。

さらに $10^{-1} \sim 10^{-4}$ mpy の範囲における腐食度を問題にする場合、かなりの精度を得るためには長期の暴露時間か、大形試片のいずれかをを用いなければならない。

腐食試験の電気化学的方法、とくに直線的分極法は暴露を継続したまま 10^{-4} mpy のような非常に小さい腐食度を測定できると報告されている³⁾。最近この方法は人体の整形手術に使用する金属挿入管の体内における腐食度を調べるのに適用された^{4,5)}。現在のところ、これらの適用例はほとんど理想的な電気化学的条件下、すなわち室温の導電性のよい溶液中で行なわれている。原子炉環境へ適用するためには、高抵抗と高温高压に対処するようにこの方法の改良が必要である。最近 25°C の高純度(高抵抗)水中でこの方法を使用できるように改良した報告がある⁶⁾。また同様に 289°C, 1,000 psi の水溶液中で電気化学的研究を行なう方法が報告されている^{7,8)}。本論文の目的は改良した直線的分極法を用いて、289°C, 1,000 psi の純水中における有意義な腐食データを得ることができるかどうかを決めるために計画した研究の結果を記述することである。

理 論 的 背 景

腐食している電極が分極されると、過電圧 η と外部電流 i_x との関係は次のように表わされる⁹⁾。

$$\vec{i}_x = -2.3 i_{corr} \eta [(\beta_c + \beta_a) / \beta_c \beta_a] \quad (1)$$

微分すると

$$\vec{i}_{corr} = -\beta_c \beta_a / 2.3 (\beta_c + \beta_a) \times d\vec{i}_x / d\eta \quad (2)$$

ここで β_c と β_a はそれぞれ腐食金属の陰極および陽極ターフェル定数、 i_{corr} は自然腐食速度、 $\vec{i}_x$ は外部陰極電流、また η は過電圧(定常状態の腐食電位 E_{corr} と $\vec{i}_x$ における電極電位との差をいう)である。

η と $\vec{i}_x$ の点綴はほぼ 30 mV にわたって直線的であり、かつその勾配から(2)式により i_{corr} の高感度で正確な値を求めることができることは実験的に知られている⁹⁾。直線的分極法の主な利点は定常状態からあまり離れないところでは腐食電極が攪乱されず、後続の腐食反応を変化させることがないという点である。最も正確を期するには、誤差のない η を測定することが必要であるが、不幸にして η は通常次の3項の和であることが知られている。

- 1) 活性化過電圧 η_a
- 2) 濃度過電圧 η_c
- 3) 抵抗過電圧 η_R , または IR 降下ともいう。

これらの項はそれぞれ次のように η と関係する。

$$\eta = \underbrace{(\eta_a)}_{-\beta_c \log(\vec{i}_x / \vec{i}_{corr})} + \underbrace{(\eta_c)}_{+2.3 RT / nF \log(1 - \vec{i}_x / i_L)} + \underbrace{(\eta_R)}_{-\vec{i}_x K} \quad (3)$$

ここで i_L は放電種の限界拡散電流、また K は腐食液の導電率と関係のある抵抗係数である。

正確な腐食測定に対して問題となる過電圧は η_a のみである。通常の腐食条件のもとでは導電性のよい液を用いて攪拌するとか、あるいは Luggin-Haber 細管を使用することによって η_c と η_R の影響は除去される^{9~11)}。本研究で問題としている高抵抗溶液中では η_c と η_R とを除く普通の注意深い方法を用いることができない。分極電流を小さくすれば η_c を事実上除くことができるが、 η_R による誤差は高压用の Luggin-Haber 細管⁸⁾を用いてもかなり導入される。 η_R の源は試験電極と照合電極との間の試験液の抵抗、両者間の距離および電極表面に直接隣接した腐食液の導電率の変化から生ずる^{12,13)}。

最近 η_R を消去するように設計したブリッジ回路^{14,15)}を室温の高抵抗液中における分極研究用に改良した回路が報告されている⁶⁾。本研究で用いたブリッジ回路は高压

* 訳者：小林豊治(科学技術庁金属材料技術研究所)

** Materials Science and Development, Corrosion Research Center, Nucleonics Laboratory, General Electric Co., Pleasanton, Cal.

(原文) Adaptation of Linear Polarization Techniques for In-Situ Corrosion Measurements in Water Cooled Nuclear Reactor Environments. *Corrosion*, Vol. 23, No. 12, 379~384 (1967) Dec.

図1 分極測定用の電気的回路

容器が電極を有する点以外はこれと同じである。この回路はすでに説明があり、理論的に解析されている⁶⁾ので、簡単な説明だけを述べることにする。図1に示すように、作用電極（WE）と補助電極（AUX）を通して電流を流すには直流電源（PS）を用いた。電流はマイクロアンペアメーター（A）で測定し、電位は小形白金電極（REF）に照合して電位差計（P）とエレクトロメーター零検出計（N）を用いて測定した。平衡したとき、電位差計の出力（P'）は $1/2 E_0$ （ E_0 は WE の定常状態の腐食電位である。）に等しくなる。分極電流 I が回路を流れると、電位差計の出力（P'）は $1/2(E_0 + \eta)$ 、すなわち E に等しくなる。ホイートストン電橋の1と2の2回路から簡単に次のようになる。

$$a) E - P' = IR - i_n r - i S$$

$$b) P' = IX + i_n r - i T$$

$S = T = 1.78 \times 10^8 \Omega$, $i_n = 0$ (N が $10^{14} \Omega$ の入力インピーダンスであるため) であるから、

$$P' = 1/2(E + IX - IR)$$

$X = R$ のとき、 IX と IR とが相殺するから、電位の読み P' は IR 降下、すなわち η_R を全く含まない。 $X = R$ を調節するのに必要な実験操作は次節に詳細に記述する。 S と T は大きい抵抗であるから、 i の値は照合電極をほとんど分極させることがないくらいの大きさである。

実験

腐食測定は1 l の 316 型ステンレス鋼製オートクレープ内で行なった。オートクレープ内に電極を挿入する方法や他の実験法の詳細は既報^{7,8)}に述べた。腐食液には2回蒸留した水（25°C で $2.1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ）を用い、これを高純度焼結 Al_2O_3 の内張り容器内に貯蔵した。オートクレープ内に移す前にアルゴンを通じ、さらにオートクレープを加熱する前に 25°C の水に対する飽和蒸気圧まで排気したが、それ以外には腐食液中の酸素濃度を調節するようなことは行なわなかった。

上述の前処理により水の酸素含有量はその温度におけ

表1 供試鋼材の化学組成 (W/O)

合金	C	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Mo	Cu
304 型	.061	1.3	.02	.53	.01	18.2	8.7	0.2	0.1
炭素鋼	.16	.77	.038	.42	.02	—	—	—	—

る無視できる値に減少したものと考えた。実験時間は $289 \pm 1^\circ\text{C}$ で 500 時間とした。供試材料は AISI 304 型ステンレス鋼と 1010 普通炭素鋼で、それらの化学組成を表1に示す。試片は直径 0.624 cm、長さ約 1.5 cm の円筒状に切削し、穴をあけ、4-40 のねじを立てた。試片は旋盤で 600 グリット仕上げまで研磨し、電極保持具に取り付け、イソプロピルアルコール中で超音波により脱脂し、エタノールで洗浄後温気で乾燥した。照合電極と補助電極はともに白金とし、試片と同様に研磨調製した。本研究の電位はすべて 289°C の水中における平滑白金電極に照合して測定した。

平滑化した直流電源*1を用いて交流リップルが 1 mV 以下の分極電流を供給するようにした。電流は $0.1 \mu\text{A}$ を直読できる精密級直流 mA 計*2で測定した。電位は Honeywell 製ポテンショスタット*3と電池作動の Keithley 製 601型エレクトロメーターを用いて測定した。図1におけるXのような可変抵抗には精密ディケード抵抗箱*4を用いた。

結果

浸漬約4時間後、オートクレープが平衡に達してから、 $5 \mu\text{A}$ の電流で鋼を陰極的に分極した。図1の回路を用

図2 炭素鋼に対する生長および減衰曲線の図式表示

*1 Power Design, Inc., Model 3240, New York, USA.

*2 Singer Metric Div., Model S, DC Milliammeter, Singer Co., Bridgeport, Conn., USA.

*3 Honeywell Model 2730, Denver, Colorado, USA.

*4 Type 1432-M, General Radio Co., Concord, Mass., USA.

い、抵抗 X の種々の値で陰極過電圧の生長および減衰の速度を求めた。普通炭素鋼に対する生長および減衰曲線を図2に示す。ステンレス鋼に対する曲線は絶対値を異にするが同じ形であった。 IR と IX の抵抗分極は I を切断した瞬間に消失するので、生長および減衰曲線の勾配に急激な変化が観測される。図2から明らかなように過電圧に対する抵抗成分は電流切断の瞬間に事実上消失し、しかも抵抗成分の大きさは X の値とともに変化する。

図3 結合抵抗 X の値に対する IR 降下の変化

IR 降下が零となる適正な X の値を選定するため、一連の X の値を選び、図3に示すように X の関数として IR 降下を点綴した。予想したように IR 降下は X に対し直線的関係にあり、しかも抵抗成分の符号は X のある特定値において変わることが明瞭である。この X の特定値が零の IR 降下に対応する値であるから、さきの回路においてこの X の値を用いて行なう分極測定は完全に抵抗分極を含まないといえよう。

図2に示した結果は普通炭素鋼電極に適用したものであって、酸化物でおおわれた電極表面でみられる条件に関係するものである。ステンレス鋼電極についても同様な実験を行ない、同じ結果を得た。

しかしステンレス鋼電極に対する X の値(抵抗過電圧が零のとき)は炭素鋼について得られた値と若干異なることがわかった。しかし、この事実は別に不思議ではない。なぜならば IR 降下は金属-酸化物の界面^{12,13)}、酸化物-溶液の界面および鋼と照合電極との間の電解液の抵抗に関係のある抵抗から構成されているからである。これらのうち最初の2因子は炭素鋼とステンレス鋼とで異なるものと考えられる。鋼と照合電極との間の電解液の抵抗については、照合電極の位置に対して両鋼材が同一の幾何学的配置をとるようにしなかったため、差異を生ずる可能性がある。

約4時間後に求めた X の二つの値を用いて、両鋼材に対し定電流法陰分極曲線の測定を行なった。普通炭素鋼

図4 各暴露時間後における炭素鋼の陰分極曲線

表2 供試鋼の陽分極および陰分極パラメーター

合金	暴露期間 (hr)	β_a (V)	β_c (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V/Pt)
304 型	4	0.085	-0.156	4.1	-0.109
炭素鋼	4	0.083	-0.130	8.0	-0.180
304 型	500	0.085	-0.158	1.16	-0.100
炭素鋼	500	0.082	-0.130	1.50	-0.097

に対する結果を図4に示す。同図から明らかなように陰極に対する水素イオンの限界拡散による濃度分極が生ずる前に、広範囲の活性化支配域(ターフェル域)が存在していた。両鋼材の陰極ターフェルパラメーターと外挿した腐食速度を算定して表2に示す。同一条件のもとにおける繰り返し実験では各鋼材に対する β_c と I_{corr} に2%以下の差異が認められた。

鋼を再研磨し、腐食液に500時間再浸漬した。この間直線分極データを求めたが、各直線分極の直前に正確な X の値を決定したのち測定を行なった。96時間後における代表的な曲線を図5に示す。同図から明らかなように、60 mVの電位にわたって過電圧と外部電流との間により直線関係が存在していた。腐食実験は静止系で行なったので、腐食生成物が腐食液中に漸次増加するに

図5 289℃の水中に96時間暴露後における直線的陰分極曲線

○：普通炭素鋼 △：304 型ステンレス鋼

図 6 零 IR 降下の時間的变化

に伴い、溶液の導電率が変化した。この事実は図 6 に見られるように、毎回の測定における正確な X の値を暴露時間の関数として点綴すると X が 500 時間後に 1,100 Ω から 400 Ω に低下することからわかる。

各時間ごとに自然腐食速度を(2)式から算出した。(2)式に用いた陽極ターフェル定数は陰分極曲線の測定時に得られた表 2 の結果を用いて(2)式を解くことによって求めた。2 回の実験から β_a の値は、炭素鋼では 0.082 V/decade, またステンレス鋼では 0.084 V/decade であった。両鋼材に対する β_c と β_a の値はたとえ I_{corr} と $(\eta/i_x)_{\eta \rightarrow 0}$ が著しく変化しても変わらないということが、500 時間の実験終了時に判明した。

両鋼材の腐食挙動を図 7 に示す。同図における曲線の下方面積を積分して、図 8 に示すような重量減対時間曲線を得た。この計算においては 96,500 クーロンが 28g

○：普通炭素鋼 △：304 型ステンレス鋼

図 7 289°C の水中に暴露した鋼の長期間における腐食速度の変化

○：普通炭素鋼 △：304 型ステンレス鋼

図 8 289°C の水中における鋼の腐食減量と時間の関係 (電気化学的測定値から算出)

の鉄に当量である。すなわちいずれの場合も腐食生成物は Fe^{2+} であると仮定した。ステンレス鋼の場合には Cr と Ni の両者が腐食液中に溶出すると思われるので、この仮定は疑わしいかもしれない。しかし 500 時間の実験終了時における両鋼材の電気化学的測定から算出した全重量減と脱スケールした重量減の測定値とを比較すると、この仮定において導入される誤差は表 3 に示すように無視しうるほどであることがわかった。

表 3 500 時間後における電気化学的測定による重量減と脱スケールした重量減との比較

合 金	重 量 (g)		重 量 減 (mg/cm ²)	
	実 験 前	実験後脱スケール	脱スケール*	電気化学的
304 型	2.7873	2.7856	0.548	0.55
炭 素 鋼	2.9905	2.9866	1.17	1.19

* 試片面積：304 型=3.03 cm², 炭素鋼=3.33 cm²

考 察

289°C の水中における普通炭素鋼と 304 型ステンレス鋼の腐食挙動の最大の相異点は定常状態の腐食速度に達するのに要する時間であった。図 7 から明かなようにステンレス鋼試片は 100 時間以内で定常状態に達したが普通炭素鋼試片は 500 時間でやっと定常状態に達した。最初の 24 時間における普通炭素鋼の初期腐食速度はステンレス鋼のそのほぼ 3 倍であった。この高い腐食速度は実験期間中保たれていたが、500 時間後の腐食速度はそれぞれ 1.5 と 1.16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった。

上述の結果はかなり理想的な条件、すなわち低酸素および低塩化物濃度の純水中で得られたものであることを注意すべきである。もっと実際の条件のもとでも、これらの速度が同程度に留まるかどうかを決めるにはさらに研究を行なわなければならない。図 8 にみられるようにステンレス鋼の重量減の時間的变化は直線的であるのに対し、炭素鋼のそれは 250 時間後においてのみ直線的となることはおもしろい。

表3に示した結果に基づくと、高温高圧水中において電気化学的方法と重量減法とによる腐食測定結果には非常によい一致が得られることが明らかである。また図7に示した各測定点は、 X を決めるための過電圧の増大と下降を含めて測定に15分を要するというを指摘しておく。

本報に述べた実験においては時間とともに腐食生成物の蓄積によって腐食液の導電率が增大することが明らかである。しかし各測定前に X の正確な値を求めておけばこれは問題とならない。図7および8から明らかなように腐食液中における腐食生成物濃度が初期の100時間内に局部的に増加しても、304型ステンレス鋼では後続の腐食速度が影響されることはない。炭素鋼の場合には、現在の結果を解析して、腐食生成物の濃度の増加によって腐食速度が影響されるかどうかを決定することはできない。本法の理想的な使用条件は流動水中、たとえば実験炉の高圧ループ内あるいは実際の一次冷却剤の中におけるものである。これらの条件のもとでは一度 X の値を決めれば、大量の腐食液が存在するため試片からの腐食生成物が導電率をほとんど変化させないので、 X の値は一定に留まるであろう。このような状況のもとにおける実験は現在進行中であって、後報において報告する。

η と i_x との間には図5のように非常に広範囲な直線性がみられることは驚くほどである。理想的条件のもとでは理論⁹⁾によると、腐食電極に対し約50mVの過電圧にわたって直線の挙動が予想される。この条件は高い導電率の低温の研究¹⁸⁾においてさえ実際には遭遇することがまれであって、20mVの過電圧以上では若干の偏倚が明らかとなる。本研究で求めた陰極ターフェル定数 β_c の値は289°Cの水中におけるステンレス鋼について前報⁸⁾で得られた値、すなわち -0.158 V/decade と -0.165 V/decade とよく一致している。しかし腐食速度や限界電流密度の違いは前報⁹⁾の測定には抵抗分極が存在するためであろう。水素イオンの限界拡散速度の概略の推定値は抵抗分極が零の条件下で $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になるであろう。

結 論

上述の研究から次の結論を得た。

1) 直線の分極法は高抵抗、高温の環境中における腐食現象に関して正確かつ有意義な結果を得るのに用いることができる。

2) この方法は操作の容易性と高い感度をもつ点からみて理想的には実際の原子炉やループ内の研究に適している。

3) 289°Cの高純度、脱酸素水中における普通炭素鋼と304型ステンレス鋼の定常状態腐食速度はそれぞれ 1.5 および $1.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.0015 および $0.0011 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$) である。

4) 炭素鋼と304型ステンレス鋼のいずれにおいても水素イオン放電に対する陰極ターフェル定数は500時間の長期腐食暴露によって影響を受けない。

5) 電気化学的方法と重量減法によって測定した金属の全腐食量は500時間の試験時間において99.6%以内で一致した。

文 献

- 1) W.L.Pearl & G.P.Wozadlo: *Corrosion*, 21, 260 (1965)
- 2) W.L.Pearl & G.P.Wozadlo: *ibid.*, 21, 355 (1965)
- 3) M.Stern & A.L.Geary: *J.Electrochem. Soc.*, 104, No. 1, 56 (1957)
- 4) N.D.Greene & V.Collangelo: Paper presented at the NACE Meeting, Los Angeles, 1967
- 5) D.A.Jones & D.N.Greene: *Corrosion*, 22, 198 (1966)
- 6) D.A.Jones: Submitted for Publication in *Corrosion Science*
- 7) B.E.Wilde: *Electrochim. Acta*, 12, 737 (1967)
- 8) B.E.Wilde: Accepted for publication in *Corrosion*.
- 9) C.W.Tobias, M.Eisenberg & C.R.Wilke: *J.Electrochem. Soc.*, 99, 395 C (1952)
- 10) C.R.Wilke, M.Eisenberg & C.W.Tobias: *J.Electrochem. Soc.*, 100, 513 (1953)
- 11) J.V.Petrocelli: *J.Electrochem. Soc.*, 93, 187 (1951)
- 12) S.Barnartt: *J.Electrochem. Soc.*, 99, 549 (1952)
- 13) J.N.Agar & F.P.Bowden: *Proc. Roy. Soc.*, 169 A, 206 (1938)
- 14) H.D.Holler: *J.Electrochem. Soc.*, 97, 271 (1950)
- 15) W.J.Schwerdtfeger: *Corrosion*, 16, 209t (1960); *J.Res. NBS*, 65 C, 271 (1961); *ibid.*, 70 C, 187 (1966)
- 16) N.D.Greene: Experimental Electrode Kinetics Rensselaer Polytechnic Institute Publication (1965), p. 28
- 17) W.E.Berry & W.L.Pearl: Report to NACE Committee T-3 F. Procedures for Quantitative Removal of Oxide Scale Formed in High Temperature Water and Steam. p. 9
- 18) B.E.Wilde & J.S.Armijo: *Corrosion*, 23, 208 (1967)