模擬ベントナイト接触水環境における炭素鋼と その構成相の不働態化特性*

土屋 彰**, 原 信義***, 杉本克久***, 本田 明****, 石川博久****

** 東北大学大学院

*** 東北大学工学部金属工学科

**** 動力炉核燃料開発事業団東海事業所

Passivation Characteristics of Carbon Steels and Their Constituent Phases in Water which Simulates Water in Contact with Bentonite*

Akira Tsuchiya**, Nobuyoshi Hara***, Katsuhisa Sugimoto***
Akira Honda**** and Hirohisa Ishikawa****

** Graduate School, Tohoku University

*** Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University

**** Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Anodic polarization curves of a commercial carbon steel with 0.12 mass% C and high purity carbon steels with 0.12 and 1.16 mass% C have been measured in solutions of $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ (pH 8.3-10), which simulate the water in contact with bentonite, $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 8-10), and $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ (pH 8.3-10). The thickness and optical constants of passive films formed on the steels in a boric-borate solution of pH 8.45 have been determined by using *in-situ* ellipsometry. The results were compared with those obtained for pure Fe and bulk Fe_3C , which simulate two constituent phases of carbon steel, *i.e.*, ferrite and cementite, respectively. It was found that in $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ solutions of pH 8.3 and 9, complete passivation took place on pure Fe and Fe_3C but did not on the three carbon steels used. The current densities at potentials ranging from 0.3 to 1.1 V (vs. SHE), where both pure Fe and Fe_3C undergo passivation, increased in the following order: pure Fe < Fe_3C < high purity 1.16% C steel < high purity 0.12% C steel < commercial 0.12% C steel. In the $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3$ solution of pH 10, pitting occurred on the commercial 0.12% C steel after the passivation was completed. These results suggest that the formation of uniform and stable passive films is difficult on the 0.12% C steels having ferrite-pearlite structure, and impurities in carbon steel have a detrimental effect on the passivation and depassivation process. The passive current density in $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ solutions of pH 8.3-10 and a boric-borate solution of pH 8.45 increased with increasing C content of specimens, indicating that carbon increases the dissolution rate of passive films. The results of ellipsometric analysis showed that the optical constants, $N_2 = n_2 - k_2i$, of passive films formed in the boric-borate solution are strongly dependent on the C content of specimens; the value of n_2 increased from 2.45 for pure Fe to 2.75 for Fe_3C with increasing C content, and at the same time the value of k_2 decreased from 0.35 to 0.15.

Key words : carbon steel, ferrite, cementite, bentonite, anodic polarization, passivation, depassivation, passive film, ellipsometry, optical constant

* 第 41 回腐食防食討論会 (松山, 1994 年) で発表
,* 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉 (Aza-Aoba,
Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-77 Japan)
**** 〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松 4-33 (4-33,

Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-11 Japan)

Table 1 Chemical composition (mass%) and heat-treatment conditions of specimens.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Heat-treatment
Commercial 0.12%C steel	0.12	0.15	0.65	0.02	0.04	Mill annealed
High purity 0.12%C steel	0.12	0.008	0.0004	<0.002	<0.001	1193K, 3.6ks→ FC
High purity 1.16%C steel	1.16	<0.01	0.03	0.002	0.004	1213K, 3.6ks→ FC
Pure Fe (ferrite)	0.0025	0.002	0.0004	<0.002	<0.001	1223K, 3.6ks→ FC
Fe ₃ C (cementite)	6.55	0.007	0.0013	<0.002	<0.001	As-cast

1. 結 言

高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を地層処分する方法として、オーバーパックと緩衝材（圧縮ベントナイト）による人工バリアの設置が考えられている^{1), 2)}。この場合のオーバーパック材料は、ベントナイト層を透過してきた地下水（ベントナイト接触水）に対して均一に腐食し、局部腐食を生じないことが望ましい。ベントナイト接触水は Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- などを含む中性から弱アルカリ性の水溶液であり、このような環境で均一に腐食しやすいと考えられる炭素鋼が候補材料に挙げられている²⁾。しかし、炭素鋼が常に均一腐食を生ずるかどうかはよく分かっていない。著者らは前報において、ベントナイト接触水中における市販の亜共析鋼（C含有量：0.12 mass%）の不動態化と脱不動態化の挙動について検討した³⁾。その結果、この鋼は pH 7～9 の溶液中では不動態化しないこと、pH 10 では不動態化するが、 SO_4^{2-} イオンの存在により不動態は局部的に破壊されることなどが分かった³⁾。

炭素鋼はフェライト ($\alpha\text{-Fe}$) 相とセメンタイト (Fe_3C) 相から構成される不均一合金であり、C含有量によって各相の存在割合と鋼の組織は変化する。したがって、炭素鋼の腐食特性を理解するためには、C含有量の影響を明らかにすると共に、構成相であるフェライトおよびセメンタイト相自体の電気化学的性質を知っておくことが必要である。炭素鋼の腐食速度に及ぼすC含有量の影響については古くから研究されており、 Fe_3C の水素過電圧が低いために酸中の腐食速度はC含有量を増すほど大きくなることが知られている^{4)～7)}。一方、pH 4-10 の弱酸性から弱アルカリ性の淡水中における腐食速度はC含有量を変えてもほとんど変化しない^{8), 9)}。不動態化特性に関しては、pH 5.0 の $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NH_4NO_3 ¹⁰⁾, pH 4.0 の $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaH_2PO_4 ^{11), 12)}, および pH 9.2 の $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^{13), 14)} などの溶液中のアノード分極挙動に及ぼすC含有量の影響が調べられている。C含有量の影響は溶液の種類によって多

少異なるが、臨界不動態化電流密度はC含有量 0.4～0.6 mass% のとき最大になること^{11)～13)}、不動態維持電流密度はC含有量の増加と共に大きくなること^{10)～14)}などが分かっている。しかしながら、不動態皮膜の性質や状態に及ぼすC含有量の影響、および Fe_3C 自体の不動態化特性と不動態皮膜性状についてはほとんど調べられていない。また、不動態化と脱不動態化の挙動には鋼中に含まれる不純物も影響を及ぼすものと考えられるが、この点に関する研究も少ない。

本研究の目的は、ベントナイト接触水中における炭素鋼の不動態化特性に及ぼす鋼のC含有量と純度の影響を明らかにすることである。そのために、C含有量および純度の異なる炭素鋼、純 Fe および Fe_3C を用いて、模擬ベントナイト接触水中におけるアノード分極曲線を測定し、炭素鋼およびその構成相の不動態化挙動を調べた。また、中性ホウ酸塩緩衝溶液中で生成する不動態皮膜の厚さと光学定数を測定し、各相上の不動態皮膜の性状の違いについて検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料として用いた炭素鋼はオーバーパック候補材料の亜共析鋼（JIS G 3106, SM400B, C含有量：0.12 mass%）、これと同じC含有量で不純物含有量の少ない高純度亜共析鋼、C含有量 1.16 mass% の高純度過共析鋼の3種類である。以下においてはこれら3種類の炭素鋼を、それぞれ市販 0.12%C 鋼、高純度 0.12%C 鋼および高純度 1.16%C 鋼と呼ぶことにする。高純度鋼は高純度電解鉄（東邦亜鉛製マイロン HP、公称純度：99.99 mass%）と原子力用高純度黒鉛（東海カーボン製）を用いて Ar アーク溶解法で作製した。このほかに、フェライトおよびセメンタイト相の電気化学的性質を調べるために、真空再溶解した電解 Fe および Ar アーク溶解法で作製したバルクの Fe_3C を用いた。これらの試料の化学分析値と熱処理条件を Table 1 に示す。

Fe₃C 以外の試料は溶製後、熱間圧延および冷間圧延を行って厚さ 2 mm にした。その後、Table 1 に示した条件で熱処理を行った。純 Fe および炭素鋼はオーステナイト領域の温度で加熱したのち炉冷し（冷却速度：約 0.17 K・s⁻¹）、純 Fe はフェライト単相、0.12% C 鋼は初析フェライトとパーライトから成る亜共析鋼の標準組織、1.16% C 鋼は初析セメンタイトとパーライトから成る過共析鋼の標準組織になるようにした。Fe₃C 試料は急冷凝固した鋳塊から直接切り出し、熱処理せずに使用した。試料の大きさはすべて 25 mm×15 mm×2 mm である。なお、X 線回折の結果、Fe₃C 試料には 10 vol % 程度のフェライト相が含まれることが分かった。

試料の表面は SiC 紙 1500 番まで研磨したのち、粒度 6 μm および 1 μm のダイヤモンドペーストによって研磨し、鏡面に仕上げた。研磨後の試料表面はエタノールおよびアセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。試料表面に電極面として 1×10⁻⁴ m² を残し、他の部分はエポキシ樹脂接着剤で被覆した。

2.2 電 解 液

電解液としては、ベントナイト接触水を模擬した 5.72 mol・m⁻³ Na₂SO₄ + 7.99 mol・m⁻³ NaHCO₃ 混合溶液 (pH 8.3, 9, 10)、この溶液を構成する成分の単独溶液である 5.72 mol・m⁻³ Na₂SO₄ 溶液 (pH 8, 9, 10) と 7.99 mol・m⁻³ NaHCO₃ 溶液 (pH 8.3, 9, 10)、およびホウ酸塩緩衝液 (150 mol・m⁻³ H₃BO₃ + 7.5 mol・m⁻³ Na₂B₄O₇, pH 8.45) を用いた。模擬ベントナイト接触水の組成はベントナイトに 100 日間接触した水の分析値 (SO₄²⁻ : 550 ppm, HCO₃⁻ : 540 ppm, Na⁺ : 460 ppm)¹⁵⁾ を参考にして決定した。溶液の作製には特級試薬と再蒸留水を用いた。溶液の pH は少量の NaOH を添加することにより調節した。すべての溶液は使用前に 3.6 ks 以上精製 N₂ を通じて脱気し、実験中は N₂ 雰囲気に保持した。実験温度はアノード分極曲線測定においては 298 K、エリブソメトリー測定では 293 K とした。

2.3 アノード分極曲線の測定

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

2.4 エリブソメトリー測定

pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液中で生成する不動態皮膜の厚さと光学定数を 3 パラメータエリブソメトリー¹⁶⁾に

よって *in-situ* 測定した。回転アナライザ型自動エリブソメータを用いて、波長 546.1 nm、入射角 60.00° で相対的位相差 Δ 、振幅反射係数比 $\tan \Psi$ および反射率変化量 $\Delta R/R$ を測定した。試料の不動態化処理は定電位法によって行った。試料を溶液に浸漬したのち、まず -0.10 A・m⁻² の一定電流密度で定電流カソード還元処理を行い、空气中生成皮膜を除去した¹⁷⁾。次に、0.706 V で 10.8 ks 間定電位アノード分極し、不動態皮膜を形成した。その後、溶液を pH 6.5 のホウ酸塩緩衝液と交換し、-0.05 A・m⁻² の一定電流密度で定電流カソード分極しながら電位、エリブソメータ値 (Δ , Ψ) および平均反射光強度 $I_0 R$ の変化を測定した。pH 6.5 のホウ酸塩緩衝液を用いると純 Fe の不動態皮膜は質的变化を生ずることなく、ほぼ 100% の電流効率で還元溶解することが知られている¹⁸⁾。

実測したエリブソメータ値および平均反射光強度から皮膜の厚さと光学定数を求めるために、カソード還元によって不動態皮膜を除去したのちに測定した Δ および Ψ 値から試料素地面の光学定数 $N_3 (=n_3 - k_3 i)$ を求めた。また、次式で定義される膜厚変化に伴う反射率変化量 $\Delta R/R$ を計算した。

$$\Delta R/R = (I_0 R(d) - I_0 R(0)) / I_0 R(0) \quad (1)$$

ここで、 $I_0 R(0)$ は皮膜が存在しない素地面の反射光強度、 $I_0 R(d)$ は皮膜が存在するときの反射光強度である。 $I_0 R(0)$ の値にはカソード還元終了後に測定した反射光強度を用いた。このようにして求めた $\Delta R/R$ 、実測のエリブソメータ値 (Δ , Ψ) および素地面の光学定数 N_3 より、皮膜の厚さ d と光学定数 $N_2 (=n_2 - k_2 i)$ を数値計算によって求めた。この計算では皮膜を光学的に均質、等方的な平行平面膜であると仮定し、環境-皮膜-下地金属から成る 3 相系に対する厳密な Drude 方程式を用いた。方程式の解を得る方法としては Newton-Raphson 法を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 アノード分極挙動

3.1.1 模擬ベントナイト接触水中の分極挙動

pH 8.3 の模擬ベントナイト接触水 (5.72 mol・m⁻³ Na₂SO₄ + 7.99 mol・m⁻³ NaHCO₃) 中における各試料のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。純 Fe と Fe₃C はそれぞれ -0.25 V および 0.2 V 付近に電流ピークを生じた後に不動態化するが、3 種類の炭素鋼はいずれも不動態化しないことが分かる。市販 0.12% C 鋼は最も不動態化しにくく、純 Fe の活性溶解ピークに相当する所に肩を生じるが、その後も電流は上昇し続ける。高純度 0.12% C 鋼の電流密度は -0.25 V 付近でピークに達したのち低下し始めるが、電位が 0.1 V 以上になると再

Fig. 1 Anodic polarization curves for carbon steels, pure Fe and Fe_3C in $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ solutions of pH 8.3 at 298 K.

び上昇する。高純度 1.16%C 鋼では、 Fe_3C が不働態化する 0.2 V 以上の電位になると電流が減少しており、不働態化する傾向が見られる。しかし、安定な不働態状態には至らない。

pH 9.0 の模擬ベントナイト接触水中においても Fig. 1 と同様の分極挙動が観察され、この溶液中でも炭素鋼は不働態化しないことが分かった。一方、pH 10.0 の溶液中ではすべての試料が不働態化した。Fig. 2 に pH 10.0 の模擬ベントナイト接触水中におけるアノード分極曲線を示す。純 Fe と 3 種類の炭素鋼は -0.45 V および -0.10 V 付近に 2 つの電流ピークを示したのち不働態化が完了し、 Fe_3C は -0.25 V 付近に電流ピークを生じたのち不働態化する。しかし、市販 0.12%C 鋼では 0.02 V で孔食が発生し、電流は急激に上昇する。また、高純度 0.12%C 鋼においては、再不働態化性ピットの発生によって考えられる電流の振動が $0.1 \sim 0.3 \text{ V}$ の電位範囲に観察される。

これらの結果より、炭素鋼の構成相であるフェライトおよびセメンタイト自体は pH 8.3~10 の模擬ベントナイト接触水中において不働態化し、また孔食を生じないことが分かる。一方、これらの 2 つの相から構成される炭素鋼の分極挙動は C 含有量および不純物含有量に依存して変化し、フェライト・パーライト混合組織である 0.12%C 鋼は pH 8.3~9 では不働態化せず、pH 10 では孔食感受性を示す。不純物含有量の多い市販鋼は特に

Fig. 2 Anodic polarization curves for carbon steels, pure Fe and Fe_3C in $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ solutions of pH 10 at 298 K.

不働態化しにくく、また脱不働態化しやすい。セメンタイト・パーライト混合組織である 1.16%C 鋼も pH 8.3~9 では不働態化しないが、純 Fe と Fe_3C が不働態化する電位域 ($0.3 \sim 1.1 \text{ V}$) における溶解電流密度は 0.12%C 鋼よりも低い。また、pH 10 の溶液中で孔食は発生しない。このように、ベントナイト接触水中における炭素鋼の溶解、不働態化特性は鋼の組織によって変化し、フェライト・パーライト混合組織はセメンタイト・パーライト混合組織に比べると不働態化しにくく、また脱不働態化しやすい。また、このような不働態化および脱不働態化挙動には鋼中の不純物が悪影響を及ぼすことも分かる。

3.1.2 Na_2SO_4 および NaHCO_3 単独溶液中の分極挙動

次に模擬ベントナイト接触水の構成成分である Na_2SO_4 および NaHCO_3 単独溶液中におけるアノード分極挙動を調べた。Fig. 3 は pH 9 の $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中のアノード分極曲線を示す。すべての試料が自然電極電位から急速に活性溶解し、不働態化しない。pH 8 および 10 でも同様の結果が得られた。

一方、 $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaHCO}_3$ 溶液 (pH 8.3, 9, 10) 中では活性-不働態遷移挙動が観察された。Fig. 4 は pH 9 の NaHCO_3 溶液中における各試料のアノード分極曲線を示す。いずれの試料も活性溶解した後不働態化するが、不働態化開始電位 E_{pp} 、臨界不働態化電流密度 i_{crit} および不働態維持電流密度 i_{pass} の大きさは試料の C 含有量および不純物含有量によって異なることが分かる。これらの特性値を試料の C 含有量に対してプ

Fig. 3 Anodic polarization curves for carbon steels, pure Fe and Fe_3C in $5.72 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 solution of pH 9.

ロットしたのが Fig. 5 である。 E_{pp} は主として C 含有量に依存しており、純 Fe の場合の -0.26 V から Fe_3C の場合の 0.10 V まで、C 含有量の増加と共に上昇する。 i_{crit} は C 含有量と純度によって変化する。高純度試料の i_{crit} は C 含有量 1 mass% までは C 含有量の増加と共に減少するが、これ以上 C 含有量が多くなると増加する。C 含有量が 0.12 mass% の 2 つの亜共析鋼の i_{crit} を比較すると、市販鋼は高純度鋼より 4 倍ほど大きいことが分かる。このことは、市販鋼中に含まれる不純物元素がアノード溶解を促進し、不動態化を抑制する働きをしていることを示している。0.8 V における i_{pass} は C 含有量と共に増加し、 Fe_3C の i_{pass} は純 Fe のその約 4 倍である。pH 8.3 の NaHCO_3 溶液中でも Fig. 4 および 5 と同様の結果が得られた。

pH 10 の NaHCO_3 溶液の場合には、同じ pH の $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 溶液 (Fig. 2) と同様に 2 つの電流ピークを生じた後に不動態化が完了した。しかし、どの試料にも孔食は発生しなかった。このことは、前報³⁾で述べたように SO_4^{2-} イオンが不動態皮膜の局部的破壊を促進するアニオンであることを示している。なお、pH 10 の溶液中では炭素鋼および純 Fe の E_{pp} はほぼ同じであったが、 Fe_3C の E_{pp} は他の試料より 200 mV ほど貴であった。また、 i_{pass} は pH 9 の場合ほど顕著ではないが C 含有量が高いほど大きくなった。

Sanad ら¹³⁾は C 含有量の異なる一連の炭素鋼 (0.15 ~ 1.38 mass% C), 純 Fe および鑄鉄 (3.2 mass% C) のアノード分極曲線を pH 9.2 の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で測定している。その結果によると、

Fig. 4 Anodic polarization curves for carbon steels, pure Fe and Fe_3C in $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 solution of pH 9.

Fig. 5 Passivation potential, E_{pp} , (a), critical passivation current density, i_{crit} , and current density in the passive state, i_{pass} , (b) as a function of C content of carbon steels in $7.99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaHCO_3 solution of pH 9.

臨界不動態化電流密度 i_{crit} は C 含有量 0.58 mass% までは C 含有量を増すと共に大きくなるが、それ以上 C 含有量を増すと減少し始め、共析鋼組成 (0.77 mass% C) に近い 0.97 mass% で最小となる。C 含有量が 1 mass% 以上になると、再び C 含有量の増加と共に i_{crit} は増加する¹³⁾。一方、不動態維持電流密度 i_{pass} は C 含

Fig. 6 Anodic polarization curves for carbon steels, pure Fe and Fe_3C in boric-borate solution of pH 8.45.

有量が増すと共に大きくなる¹³⁾。Flis^{11), 12)}が pH 4.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液中で測定したアノード分極曲線においても同様の傾向が認められ、 i_{crit} は C 含有量 0.35 mass% 付近に最大値を示し、また i_{pass} は C 含有量を増すと共に大きくなる。

本研究では C 含有量が 0.12 mass% と 1.16 mass% の間にある試料を用いていないので、この C 含有量範囲における変化は分からないが、pH 8.3~9 の NaHCO_3 溶液中における i_{crit} と i_{pass} の C 含有量による変化は、Sanad ら¹³⁾ および Flis^{11), 12)} の測定結果に類似している。

3.2 中性ホウ酸塩緩衝液中の不動態皮膜の厚さと光学定数

pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液中におけるアノード分極曲線を Fig. 6 に示す。この溶液中ではいずれの試料も小さな活性溶解電流ピークを生じたのち不動態化すること、純 Fe と Fe_3C の不動態化開始電位 E_{pp} は 200 mV ほど異なること、および不動態維持電流密度 i_{pass} は C 含有量を増すほど大きくなることから分かる。このような i_{pass} の変化は不動態皮膜の性質や状態の変化に起因するものと考えられる。そこで、不動態皮膜の厚さと光学定数をエリプソメトリーによって測定した。

Fig. 7 は市販 0.12 % C 鋼を pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液中、0.706 V で 10.8 ks 間定電位アノード分極した後、pH 6.5 のホウ酸塩緩衝液中で定電流カソード還元した時の電位 E 、エリプソメータ値 (Δ , Ψ) および反射光強度 I_0R の時間 t による変化を示す。 E - t 曲線上には -0.1 V 付近に皮膜の還元反応に起因する電位停滞が現

Fig. 7 Change in potential, E , as a function of time, t , during galvanostatic cathodic reduction of passive film on commercial 0.12 % C steel (a), and corresponding changes in ellipsometric parameters, Δ and Ψ , (b) and light intensity reflected from steel surface, I_0R , (c). The passive film was formed at 0.706 V for 10.8 ks in boric-borate solution of pH 8.45 and its cathodic reduction was performed with a current density of $-0.05 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in boric-borate solution of pH 6.5.

れ、この電位停滞時に Δ , Ψ および I_0R は増加する。 $t > 0.2 \text{ ks}$ になると電位は減衰し始め、-0.5 V 付近に達するとほぼ一定値となる。この時、 Δ , Ψ および I_0R も変化しなくなることから、皮膜が除去されて鋼の素地面が露出しているものと考えられる。そこで、この状態の表面を皮膜の厚さと光学定数を解析する際の基準面として、2.4 で述べたような方法でカソード還元の際の各時点が存在する皮膜の厚さ d と光学定数 $N_2 (= n_2 - k_2 i)$ を計算した。

Fig. 8 に、市販 0.12 % C 鋼の不動態皮膜の厚さ d と光学定数の実数部 n_2 および虚数部 k_2 の還元時間による変化を示す。この図から、カソード還元を開始する前には光学定数 $N_2 = 2.45 - 0.35i$ 、厚さ $d = 3.4 \text{ nm}$ の皮膜が存在することが分かる。また、カソード還元中の d , n_2 および k_2 の変化から、皮膜の還元過程は 2 つの段階 (I および II) より成っていることが分かる。段階 I は電位が -0.1 V 付近に停滞する期間 (0~0.23 ks) であり、段階 II は電位が減衰して -0.5 V 付近で一定になるまでの期間 (0.23~0.60 ks) に相当する。膜厚 d は段階 I において時間の経過と共にほぼ直線的に減少

Fig. 8 Changes in potential, E , and film thickness, d , as a function of time, t , during galvanostatic cathodic reduction of passive film on commercial 0.12%C steel (a), and corresponding changes in optical constants, $N_2 (=n_2 - k_2i)$, of the film (b). The passive film was formed at 0.706 V for 10.8 ks in boric-borate solution of pH 8.45 and its cathodic reduction was performed with a current density of $-0.05 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in boric-borate solution of pH 6.5.

し、 $t=0.23 \text{ ks}$ で $d=1.6 \text{ nm}$ になる。膜厚の減少速度は段階Ⅱに入ると小さくなる。光学定数は段階Ⅰではほとんど変化しないが、段階Ⅱに入ると時間と共に減少し、 $t=0.35 \text{ ks}$ で $n_2=1.9$ 、 $k_2=0.27$ まで低下すると、その後はほぼ一定となる。

その他の試料についても Fig. 7 および 8 と同様の測定と解析を行った。その結果、純 Fe における膜厚および光学定数の変化は 0.12%C 鋼に類似していることが分かった。一方、 Fe_3C および 1.16%C 鋼では純 Fe および 0.12%C 鋼とは異なる還元挙動が観察された。Fig. 9 は、 Fe_3C 上の不動態皮膜をカソード還元した時の皮膜の厚さ d と光学定数の実数部 n_2 および虚数部 k_2 の変化を示す。この図から、カソード還元を開始する時点では $N_2=2.75-0.15i$ 、 $d=2.9 \text{ nm}$ の皮膜が存在することが分かる。還元過程は市販 0.12%C 鋼の場合と同様に 2 つの段階から成っている。膜厚の変化は段階Ⅰ ($0 \sim 0.25 \text{ ks}$) において大きく、段階Ⅱ ($0.25 \sim 1.2 \text{ ks}$) に入ると小さくなる。光学定数は段階Ⅰから段階Ⅱへの遷移過程 ($0.2 \sim 0.4 \text{ ks}$) において大きく変化し、 n_2 は 2.0 まで減少し、 k_2 は 0.30 まで増加する。Fig. 8 と比較してみると、 Fe_3C における k_2 の変化は市販

Fig. 9 Changes in potential, E , and film thickness, d , as a function of time, t , during galvanostatic cathodic reduction of passive film on Fe_3C (a), and corresponding changes in optical constants, $N_2 (=n_2 - k_2i)$, of the film (b). The passive film was formed at 0.70 V for 10.8 ks in boric-borate solution of pH 8.45 and its cathodic reduction was performed with a current density of $-0.05 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in boric-borate solution of pH 6.5.

0.12%C 鋼の場合とは逆であり、還元の進行に伴って増加することが分かる。しかし、還元の段階Ⅱにおいて残存する皮膜の光学定数は市販 0.12%C 鋼が $N_2=1.9-0.27i$ 、 Fe_3C が $N_2=2.0-0.30i$ であり、ほぼ同じである。

中性のホウ酸塩緩衝液中において純 Fe 上に生成する不動態皮膜は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の外層と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の内層から成る 2 層構造^{19)~22)}、あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の外層と Fe_3O_4 の内層から成る 2 層構造^{23)~26)} であると考えられている。もし炭素鋼および Fe_3C 上の不動態皮膜が 2 層構造であるとすれば、Fig. 8 および 9 における還元の段階ⅠおよびⅡは、それぞれ外層および内層の還元過程に対応するものと考えられる。しかしながら、 Fe_3C 上の不動態皮膜がカソード還元によって質的な変化を起こすことなく、外側から逐次除去されるかどうかはまだ明らかではない。カソード還元中に皮膜の組成が変化したり、還元溶解の進行によって皮膜の表面粗さが大きくなり、そのため光学定数が変化している可能性もある。したがって、現段階では層構造に関する比較は困難であるので、カソード還元を始める前に存在する皮膜、すなわち 0.706 V で生成したままの皮膜の厚さと光学定数に

Table 2 Optical constants, $N_2 (=n_2 - k_2 i)$, and thickness, d , of passive films, and current density, i_{pass} , after passivation of carbon steels, pure Fe and Fe_3C at 0.706 V for 10.8 ks in boric-borate solution of pH 8.45.

Specimen	$N_2 (=n_2 - k_2 i)$ at 546.1nm	d / nm	$i_{\text{pass}} / 10^{-4} \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
Pure Fe (ferrite)	2.45 - 0.35i	3.4	2.0
Commercial 0.12%C steel	2.40 - 0.25i	3.7	2.5
High purity 0.12%C steel	2.50 - 0.20i	3.3	2.2
High purity 1.16%C steel	2.70 - 0.20i	3.1	3.9
Fe_3C (cementite)	2.75 - 0.15i	2.9	5.4

注目して、C含有量による違いを比較、検討することにする。

Table 2に、pH 8.45のホウ酸塩緩衝液中、0.706 Vで生成した不動態皮膜の厚さ d と光学定数 N_2 を比較して示した。表中には10.8 ks後の不動態維持電流密度 i_{pass} も示しており、この値は動電位分極した場合 (Fig. 6)と同様にC含有量が高いほど大きくなる。Table 2中の d および N_2 値は皮膜が単層であると仮定して求めたものである。もし皮膜が2層構造であれば外層および内層を含む皮膜全体の平均値を示すことになる。Table 2において、市販0.12%C鋼を除くと、不動態皮膜の厚さはC含有量の増加と共にわずかず減少する傾向が見られる。光学定数の実数部 n_2 と虚数部 k_2 はC含有量によって大きく変化する。 Fe_3C 上の皮膜の $n_2 (=2.75)$ は純Fe上の皮膜の $n_2 (=2.45)$ より大きく、0.12%C鋼は純Feに、1.16%C鋼は Fe_3C に類似した n_2 値を有している。また、 k_2 値はC含有量が高いほど小さくなるのが分かる。したがって、炭素鋼のフェライトおよびセメンタイト相の上のできる不動態皮膜の組成や構造などの性状は異なっているものと考えられる。

3.3 ベントナイト接触水中で亜共析鋼が不動態化しにくい原因

アノード分極曲線の測定結果より、炭素鋼の構成相であるフェライトおよびセメンタイトは、pH 8.3~9のベントナイト接触水中においても、同じpHの NaHCO_3 単独溶液中の場合と同様に不動態化することが分かった。純Feの不動態維持電流には不規則な振動が見られ、 NaHCO_3 単独溶液中に比べると不動態状態は不安定であるが、 Fe_3C の不動態化特性は NaHCO_3 単独溶

(a) Schematic of anodic polarization curves

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

Fig. 10 Schematic of anodic polarization curves of hypo-eutectoid steel and its constituent phases in water which simulates water in contact with bentonite (pH 8.3), and a model of anodic dissolution of the steel.

液の場合とはほぼ同じである (Fig. 1 および 4 参照)。 NaHCO_3 単独溶液およびホウ酸緩衝液中における Fe_3C の不動態維持電流密度は純Feよりも高いことから (Fig. 4, 6 および Table 2), このような溶液中で Fe_3C 上に生成する不動態皮膜の耐食性は純Fe上の皮膜より悪いと言える。エリプソメトリー解析の結果も、純Feと Fe_3C とでは不動態皮膜の性状が異なることを示している。しかしながら、Fig. 1 および 2 で見られるように Fe_3C 上の不動態皮膜は SO_4^{2-} のような侵食性アニオンが存在しても破壊されにくいという性質を有している。したがって、ベントナイト接触水中で亜共析鋼が不動態化しにくい原因をセメンタイト相の存在に求めることはできない。このことはセメンタイト含有量の少ない亜共析鋼の方が、セメンタイト含有量の多い過共析鋼より不動態化しにくいことから推察される。亜共析鋼が不動態化しにくいのは、初析フェライトとパーライト (フェライトとセメンタイトの層状組織) からなる混合組織に原因があると思われる。

Fig.10 (a) は、Fig. 1 の分極曲線に基づいて市販亜共析鋼 (0.12 mass% C) と、これを構成するフェライトおよびセメンタイト相の分極曲線を模式的に示したものである。亜共析鋼が不動態化せず、電流上昇を示す電位 (Fig.10 (a) 中の点 A) では、初析フェライトは活性-不動態遷移状態にあるが、パーライト組織中のセメンタイト相はまだ活性溶解していることになる。このような状態では、Fig.10 (b) に模式的に示したように、

初析フェライトとパーライト中のセメンタイトとの界面で均一な不動態皮膜ができにくく、この界面付近が硫酸イオンによって侵食され、溶解が進行するものと推定される。pH 10 の模擬ベントナイト接触水中で孔食が発生する場合にも、このような界面付近の不動態皮膜が破壊されやすいものと考えられる。また、不純物含有量の多い市販鋼が高純度鋼に比べて不動態化しにくく、かつ脱不動態化しやすいことから、初析フェライト/パーライト界面における不純物の偏析なども、溶解促進の原因になると推察される。

Staehle ら²⁷⁾は、0.45 mass% C 鋼の箔を種々の溶液中で定電位分極したのち透過電子顕微鏡によって観察し、パーライト組織中のフェライトおよびセメンタイトの溶解挙動を調べている。pH 4 の硫酸酸性溶液中の活性領域内の電位である -0.50 V (vs. SHE) で分極すると、フェライト相が優先溶解すると共に、フェライト/セメンタイト界面が激しく侵食されることが示されている²⁷⁾。初析フェライト/パーライト界面の侵食の様子は観察されていないが、前述したように Sanad ら¹³⁾と Flis^{11), 12)}の分極曲線測定の結果は純鉄と共析鋼の中間の C 含有量で不動態化は最も起こりにくいことを示しているため、初析フェライト/パーライト界面はパーライト中のフェライト/セメンタイト界面よりさらに溶解しやすいものと考えられる。

4. 結 論

ベントナイト接触水を模擬した $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 混合溶液中において、C 含有量 0.12 mass% の市販および高純度亜共析鋼、同 1.16 mass% の高純度過共析鋼、純 Fe および Fe_3C のアノード分極曲線を測定した。また、中性ホウ酸塩緩衝液中で生成する不動態皮膜の厚さと光学定数をエリプソメトリーを用いて *in-situ* 解析した。結果は次のようにまとめられる。

(1) pH 8.3 および 9 の模擬ベントナイト接触水中で純 Fe と Fe_3C は不動態化するが、3 種類の炭素鋼はいずれも完全な不動態状態には至らない。市販 0.12% C 鋼は最も不動態化しにくい。

(2) pH 10 の模擬ベントナイト接触水中でアノード分極すると、すべての試料が不動態化する。しかし、市販 0.12% C 鋼には成長性ピットが生じ、高純度 0.12% C 鋼には再不動態化性ピットが発生する。

(3) pH 8~10 の Na_2SO_4 溶液中ではすべての試料が自然電極電位から急速にアノード溶解し、不動態化しない。

(4) pH 8.3 および 9 の NaHCO_3 溶液中ではすべての試料が不動態化する。この時の臨界不動態化電流密度は市販 0.12% C 鋼が最も大きく、不動態維持電流密度

は C 含有量が高いほど大きくなる。

(5) pH 8.45 のホウ酸塩緩衝液中で生成する不動態皮膜の光学定数 $N_2 (=n_2 - k_2 i)$ は C 含有量によって変化し、 n_2 は純 Fe の 2.45 から Fe_3C の 2.75 まで C 含有量の増加と共に増加し、同時に k_2 は 0.35 から 0.15 まで減少する。

(Manuscript received October 2, 1995;
in final form November 24, 1995)

参 考 文 献

- 1) 増田純男, 石黒勝彦: エネルギー・資源, **13**, 80 (1992).
- 2) 武田誠一郎, 石川博久: 材料と環境, **43**, 388 (1994).
- 3) 大場和博, 原 信義, 杉本克久, 本田 明, 石川博久: 材料と環境, 投稿中.
- 4) D. N. Staicopolus: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1121 (1963).
- 5) Z. A. Foroulis and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 522 (1964).
- 6) H. J. Cleary and N. D. Greene: *Corros. Sci.*, **7**, 821 (1967).
- 7) H. J. Cleary and N. D. Greene: *Corros. Sci.*, **9**, 3 (1969).
- 8) F. N. Speller: "Corrosion, Causes and Prevention", p.58, McGraw-Hill (1951).
- 9) "Corrosion Handbook", Ed. by H. H. Uhlig, p.452, John Wiley and Sons (1948).
- 10) J. Flis: *Corrosion*, **29**, 37 (1973).
- 11) J. Flis: *Corrosion*, **40**, 232 (1984).
- 12) J. Flis: *Corros. Sci.*, **25**, 317 (1985).
- 13) A. R. Tourky, A. A. Abdul Azim and S. H. Sanad: *Corros. Sci.*, **8**, 857 (1968).
- 14) A. A. Abdul Azim, M. M. Anwar and S. H. Sanad: *Corros. Sci.*, **9**, 405 (1969).
- 15) 佐々木康雄, 寺門一馬, 柴田雅博, 油井三和, 石川博久: 第 36 回粘土科学討論会要旨集, p.116, (1992).
- 16) W.-K. Paik and J. O'M. Bockris: *Surf. Sci.*, **28**, 61 (1971).
- 17) N. Sato and K. Kudo: *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1971).
- 18) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男: 電気化学, **44**, 198 (1976).
- 19) N. Sato, K. Kudo and T. Noda: *Electrochim. Acta*, **19**, 471 (1974).
- 20) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **40**, 118 (1976).
- 21) 杉本克久, 松田史郎, 一色 実, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **46**, 155 (1982).
- 22) 西村六郎, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **47**, 1086 (1983).
- 23) M. Nagayama and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).
- 24) M. Nagayama and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 670 (1963).
- 25) S. Haruyama and T. Tsuru: *Corros. Sci.*, **13**, 275 (1973).
- 26) T. Tsuru and S. Haruyama: *Corros. Sci.*, **16**, 623 (1976).
- 27) C. J. Cron, J. H. Payer and R. W. Staehle: *Corrosion*, **27**, 1 (1971).