



高レベル放射性廃棄物の
地層処分研究開発特集

地層処分研究

2. 性能評価研究

2-2 ニアフィールド研究

(1) オーバーパックスの腐食に関する研究

東海事業所 環境技術開発部

資料番号: 85-5

Research on Geological Disposal

2. Performance Assessment

2-2 Near-Field Study

(1) A Research on Corrosion Behavior of Candidate Materials for Overpacks

(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

オーバーパックス候補材料（炭素鋼、チタン、銅等）の腐食挙動を明らかにするために、種々の試験を実施した。

炭素鋼については溶存酸素濃度をパラメータとした腐食試験および圧縮ベントナイト中での腐食試験を実施した。チタンについては局部腐食の発生臨界条件を実験的に調査した。純銅については浸漬試験により、種々の陰イオンの腐食速度に及ぼす影響を確認した。また、種々の材料について、実際の地下水中における腐食状況と腐食速度について調査した。さらには土壤埋設鋼管の腐食状況を調査し、腐食速度の経験式を導いた。

本稿では炭素鋼、チタン、銅の腐食に係わる試験・研究について概説する。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの一つであるオーバーパックスの最も重要な機能は、処分開始後から一定期間、ガラス固化体と地下水との接触を防止することにより、すべての放射性核種を封じ込めておくことである。この機能はオーバーパックスが腐食により貫通することにより失われると想定されるため、オーバーパックス候補材料の腐食挙動を評価することが重要課題となっている。

地層処分の環境として考えら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と考えられる。しかし、処分場の掘削により大気を持ち込まれ、また、緩衝材として考えられているベントナイトにも大気を取り込まれていることから、処分場埋め戻し直後は比較的酸素の多い酸化性の環境であると考えられる。その後、腐食による酸素の消費等により、徐々に元の還元性環境に戻ると考えられる。オーバーパックスの表面温度はベントナイトの劣化防止のため100℃を超えないように処分場の設計で配慮されることが考えられている。また不動態皮膜の安定性等に影響を与える塩化物イオン

の濃度は地質環境条件が特定されていないことから現時点では海水レベルまで考慮する必要がある。このような条件に対応してオーバーパックスの腐食を評価していく必要がある。

オーバーパックス候補材料は、その腐食挙動から高耐食性金属と準耐食性金属に分けられる¹⁾。準耐食性金属はある程度の速度で腐食するが、局部腐食を起こしにくいという特徴を有する。オーバーパックス候補材料である炭素鋼や銅はこの準耐食性金属に分類される。準耐食性金属のオーバーパックス候補材料の場合には、ある程度腐食することは許容するところから、腐食寿命を評価する上で腐食速度の評価が重要である。

一方、高耐食性金属は金属表面に高耐食性の不動態皮膜を形成する。この不動態皮膜が健全な限り、この種の金属はほとんど腐食しない。オーバーパックス候補材料のうち高耐食性金属に分類されるのは主にチタン、ニッケル基合金、高ニッケル合金およびステンレス鋼である。これらの金属で、問題となるのは孔食やすきま腐食等の局部腐食である。この高耐食性金属の特徴を生かすためには、局部腐食

の起こらない条件でこれらの材料を使用することが重要である。したがって局部腐食の発生臨界条件を把握することが課題となる。局部腐食のうちすきま腐食は最も緩い条件下でも発生しうると考えられ、重要な腐食形態が以下のような因果時系列にある²⁾ことから、すきま腐食の発生臨界条件を把握することが重要である。

不動態→すきま腐食→応力腐食割れ

不動態→すきま腐食→水素吸収→脆化

高耐食性金属に分類される一般工業材料のうち、最も耐すきま腐食性が優れるのはチタン（低合金チタンを含む）である。

以上のことから、準耐食性金属である炭素鋼と銅については、その腐食速度を把握するための研究を中心に進めており、高耐食性金属であるチタンについてはすきま腐食の発生臨界条件を評価している。以下にこれらのオーバーバック候補材料に対する腐食研究について概説する。

2. 炭素鋼の腐食試験

オーバーバックの候補材である炭素鋼について、地層処分環境として考えられる深部地下環境における腐食挙動を評価するために、以下の浸漬試験および電気化学試験（溶液単独およびベントナイト（非圧縮）共存系）

(1) 溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験および電気化学試験（溶液単独およびベントナイト（非圧縮）共存系）

(2) 圧縮ベントナイト中での浸漬試験

(1)の試験により、種々の溶存酸素濃度条件下での炭素鋼の腐食挙動、特に全面腐食速度（平均腐食速度）と最大腐食深さ、ベントナイトの共存が炭素鋼の腐食に及ぼす影響について評価した。

(2)の試験では、圧縮ベントナイトによる水・酸素等の移動の抑制効果が炭素鋼の腐食速度および腐食形態に及ぼす影響について評価した。圧縮ベントナイト中の浸漬試験では、環境条件のパラメータとして、溶液組成、温度、圧縮ベントナイトの種類および充填密度をパラメータとした試験を実施し、これらの影響を評価した。なお、圧縮ベントナイト中の試験は大気条件下で行った。

(3) 酸素濃度をパラメータとした浸漬試験

1) 浸漬試験

試験装置の構成を図1に示す。炭素鋼試験片（SM41B）をデシケータ（内容積30ℓ）内の試験溶液または含水ベントナイト（20ℓ）中に浸漬させた。デシケータは恒温水槽中にセットして所定の温度に保持した。試験中は、溶存酸素濃度を調整するために所定のガスを試験溶液に吹き込んだ（含水ベ

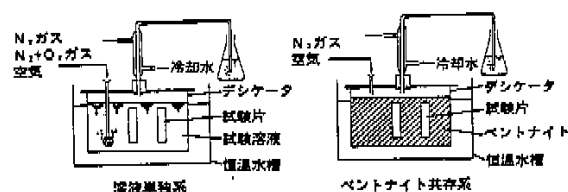


図1 浸漬試験装置の模式図

ントナイトの場合は気相部に吹き込み）。

試験は以下の2種類の系で実施した。

・単純浸漬系

試験溶液は、ASTM規格の人工海水および、NaCl (Cl^- ; 88ppm) と NaHCO_3 (HCO_3^- ; 153ppm) を含む人工淡水を使用した。試験温度は80℃とし、吹き込みガス中の酸素濃度を、1ppm以下（高純度 N_2 ガス）、7%、21%（大気）、67%、100%（純 O_2 ガス）の5条件に設定し、試験溶液中の溶存酸素濃度を調整した。各条件での溶存酸素濃度は、ヘンリーの法則から、0.01ppm以下、1ppm、3ppm、10ppm、15ppmと推定される。人工淡水による試験では、吹き込みガスに炭酸ガスを混合して、pHを一定に保持した。試験期間は1、3、6ヶ月（一部の条件では、0.5、2ヶ月を追加）とした。

・緩衝材共存系

試験溶液は、単純浸漬系と同一とし、ベントナイトと溶液の重量比は1:1とした。ベントナイトはNa型精製ベントナイト（クニミネ工業製のクニビAF）を使用した。試験温度は80℃とし、吹き込みガスは、高純度 N_2 ガスおよび大気の2種類とした。

試験結果は以下のようであった。

① 人工海水系（単純浸漬系）

平均腐食速度は、溶存酸素濃度の低下とともに減少した（図2）。腐食速度は概ね経時的に減少し、6ヶ月では、純 N_2 吹き込み条件で0.002mm/y以下、7% O_2 吹き込み条件で0.11mm/y、大気吹き込み条件で0.21mm/y、純 O_2 吹き込み条件では、0.55mm/y程度であった。最大腐食深さの経時変化は図3中に示した。

② 人工海水系（緩衝材共存）

平均腐食速度は、純 N_2 吹き込み条件では、6ヶ月で0.024mm/y、大気吹き込み条件では1mm/y程度であった。経時的な変化に明瞭な傾向は認められなかった（図2）。最大腐食深さの経時変化は図3中に示した。

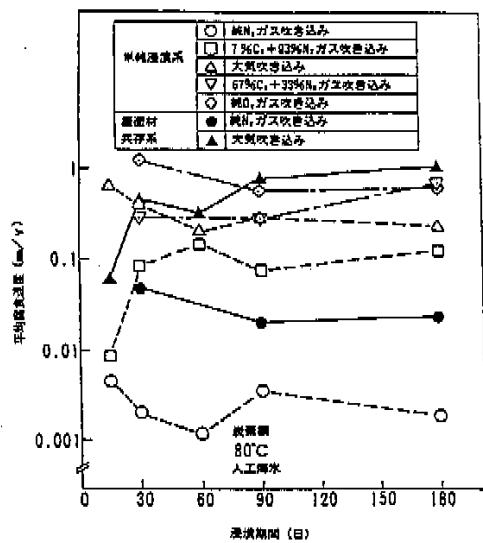


図2 平均腐食速度と溶存炭素濃度の関係 (人工海水)

③ 人工淡水系 (単純浸漬系)

腐食速度は、共存炭素濃度とともに増加したが、大気以上の炭素濃度のガス吹き込み条件では、顕著な増加は認められなかった。すべての条件で、平均腐食速度は経時的に減少し、6ヶ月浸漬では、純 N_2 吹き込み条件で0.02mm/y以下、大気吹き込み条件で0.15mm/y程度であった (図4)。

最大腐食深さの経時変化は図5中に示した。

④ 人工淡水系 (緩衝材共存)

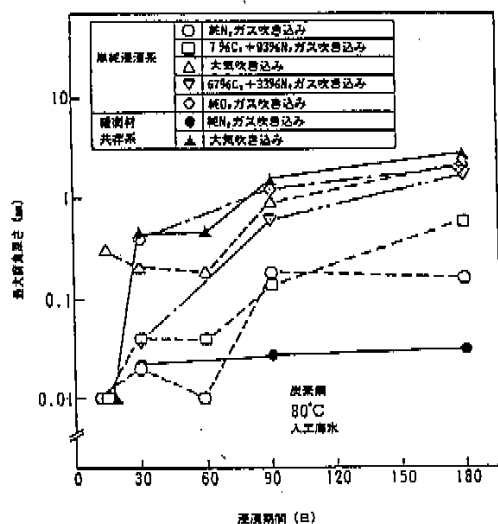


図3 最大腐食深さと溶存炭素濃度の関係 (人工海水)

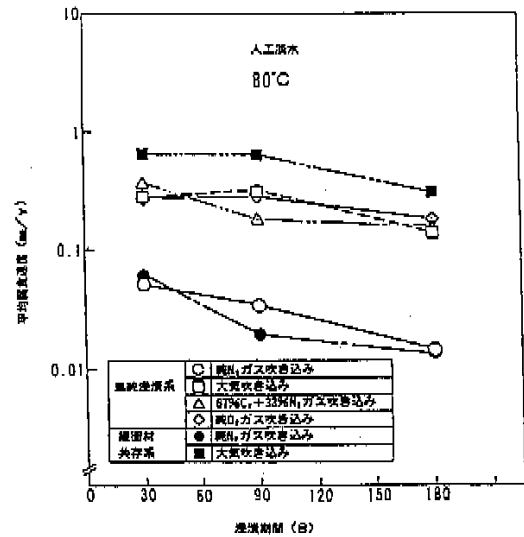


図4 平均腐食速度と溶存炭素濃度の関係 (人工淡水)

平均腐食速度は、経時的に減少し、純 N_2 吹き込み条件では、6ヶ月で0.014mm/y、大気吹き込み条件では、0.28mm/y程度であった (図4)。

2) 電気化学試験

電気化学測定は、以下の2種類の方法により実施した。自然電位測定装置の構成を図6aに示す。試料電極を電解セル内の試験溶液に浸漬させ、ルギン管と塩橋を介して飽和カロメルまたは銀/塩化銀電極を接続し、各電極はエレクトロメータに接続した。セルは温度制御器付マントルヒータで所定の温

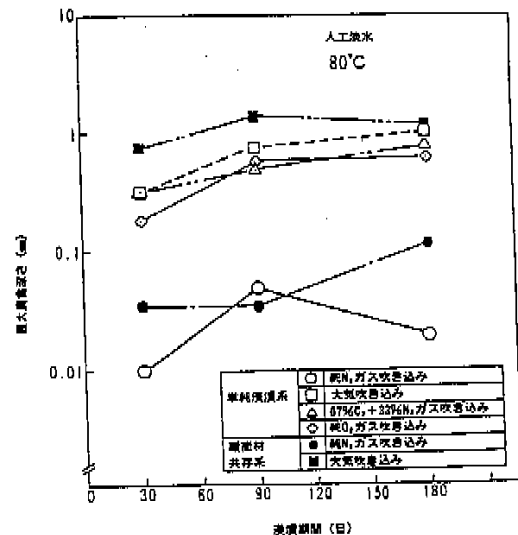


図5 最大腐食深さと溶存炭素濃度の関係 (人工淡水)

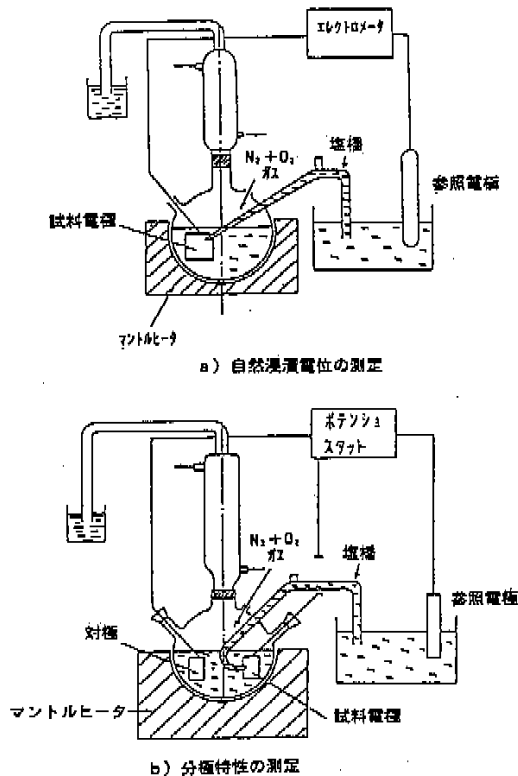


図6 電気化学測定装置の模式図

度に保持し、試験中は、所定のガスを吹き込んだ。分極試験装置の構成を図6bに示す。上記a)の装置に白金対極を追加し、各電極をポテンシostatに接続している。試験溶液および温度は浸漬試験と同一条件とした。ただし、緩衝材共存系でのベントナイトと溶液の重量比は1:8とした。

① 自然浸漬電位の測定

酸素および大気吹き込み条件下で自然浸漬電位の

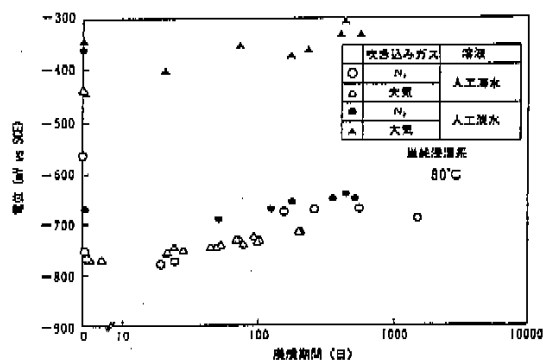


図7 自然浸漬電位の経時変化(単純浸漬系)

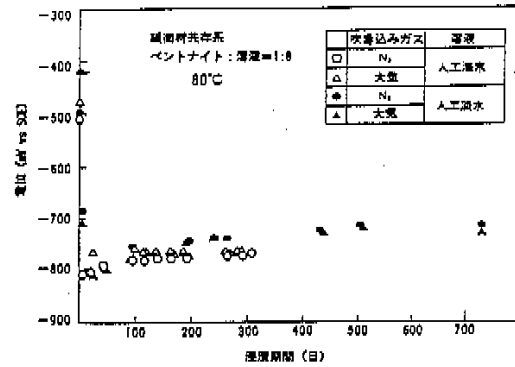


図8 自然浸漬電位の経時変化(緩衝材共存系)

経時変化を測定した。

人工海水系および人工淡水での電位の経時変化を図7、8に示した。人工海水の溶液単独系では、純N₂ガス吹き込み条件では電位は一旦低下した後、再び上昇しほぼ-700 mV vs SCEで安定した。一方、大気吹き込み条件では電位は一旦低下した後、安定した。緩衝材共存系では、各条件とも電位は経時的に低下した後、そのまま安定した。

人工淡水系では、pHの調整のため吹き込みガス中にCO₂を混合している。溶液単独系では、純N₂ガス吹き込み条件では電位は一旦低下した後、安定した。大気吹き込みの条件では電位は一旦低下した後、再び上昇し浸漬後~300時間では安定な値に達した。緩衝材共存系では、純N₂ガス吹き込み条件では電位は一旦低下した後安定した。大気吹き込みの条件では電位は一旦低下した後、再び上昇したが、安定後の値とO₂濃度に明確な関係は認められなかった。種々の酸素濃度のガスを吹き込んだときの安定後の電位を図9にまとめて示す。

② アノード分極特性の測定

N₂ガス吹き込み条件下で浸漬時間をパラメータとしてアノード分極特性を測定した。

人工海水系でのアノード分極特性を図10に示す。緩衝材の有無にかかわらず急激に立ち上がり、特に緩衝材共存下で大きな勾配を示した。また、単純浸漬系では、数日浸漬後に自然浸漬電位が貴に移行するとともに電流の振動減少が現れた。

3) 炭素鋼の腐食挙動に及ぼす溶存酸素およびベントナイト共存の影響

① 溶存酸素濃度と腐食速度・形態

単純浸漬系においては、溶存酸素濃度の増加とともに腐食速度は増大し(図11、12)、中性水溶液中における鋼の腐食は酸素の拡散律速であるとの従来の知見に合致した結果であった。ただし、人工淡水

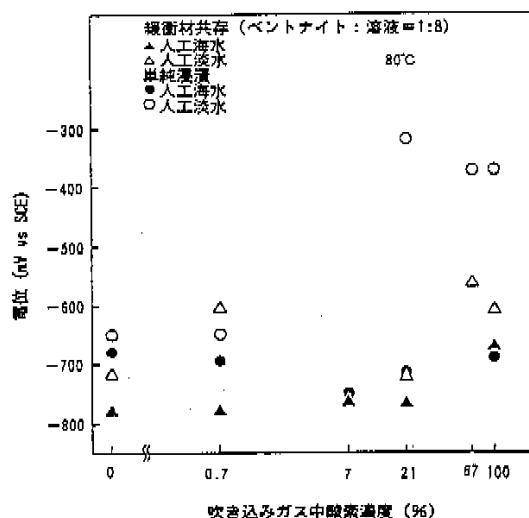


図9 安定後の自然浸漬電位と溶解酸素濃度の関係

系では、大気以上の酸素濃度のガス吹き込み条件では、顕著な腐食の促進は起こらなかった。このことは、自然浸漬電位が大気以上の酸素濃度のガス吹き込み条件では、ほぼ同じであったことと関連するものと考えられる。

最大腐食深さと腐食減量の関係を図13、14に示す。人工海水、人工淡水系ともに、腐食の進展とともに最大腐食深さの伸びが鈍化しており、局在化した腐食先端部の侵食速度は低下していく傾向にあると考えられる。

局在化とは別に、純 N_2 ガス吹き込み下で微細な孔食状の局部腐食の発生が認められた。断面の組織

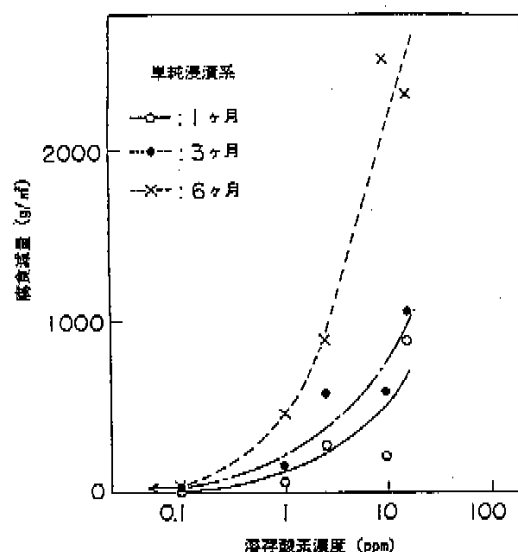


図11 腐食減量と溶解酸素濃度の関係 (人工海水)

の観察から、特に介在物等を起点として発生したものではないようであった。孔食等の局部腐食の発生には、不動態的な保護皮膜の形成が前提条件になると考えられるが、そのような皮膜が脱気条件下で維持されうるとは考えにくく、純 N_2 ガス吹き込み下での孔食の発生は微量な酸素の混入に起因するものと考えられる (実測DO値は ~ 0.2 ppm程度)。

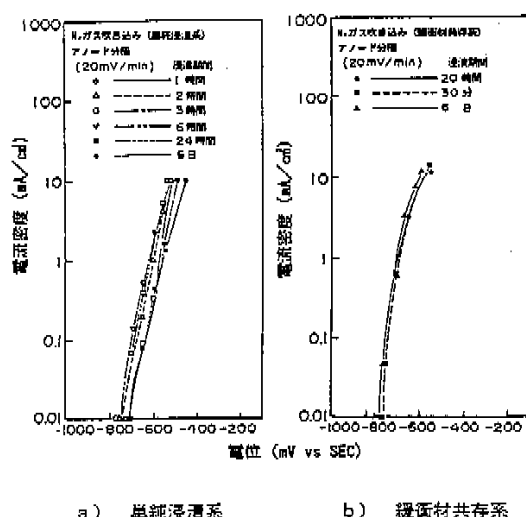


図10 人工海水系でのアノード分極特性(浸漬時間の影響)

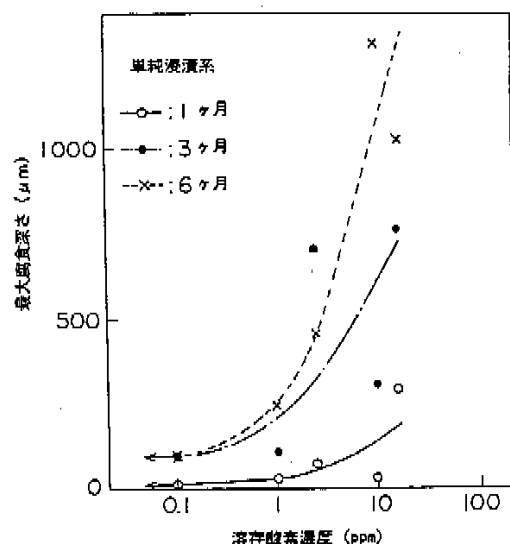


図12 最大腐食深さと溶解酸素濃度の関係 (人工海水)

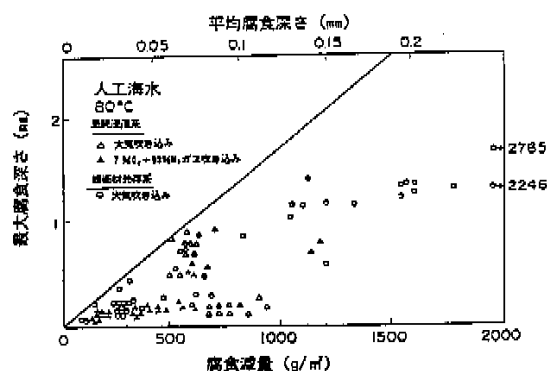


図13 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工海水)

② ペントナイトの共存の影響

a. 局在化への影響

単純浸漬系では、自然浸漬電位は吹き込みガス中の酸素濃度の増加とともに負に移行する傾向にあるが、ペントナイトが混在した溶液 (1:8) 中では、浸漬電位は吹き込みガス中の酸素濃度にかかわらず比較的単な値を維持した。このことより、ペントナイトの共存は基本的には酸素の供給を制限し、腐食を抑制すると考えられる。

しかし、含水ペントナイト中では、平均腐食速度・最大腐食深さは単純浸漬系と比べ数倍増加した。この原因は以下のように考えられた。

一部の試験において、取り出し後の試験片表面のpH分布を測定した結果、酸性領域とアルカリ性領域が分離して存在していることがわかった。腐食状態との比較により、これらの領域はマクロアノードおよびマクロカソードであったものと判断された。このような観察結果は単純浸漬系でも認められているが、ペントナイト共存下では、ペントナイトの接触状態の不均一により酸素濃度電池の形成が促進されて、腐食が激しくなったものと考えられた。

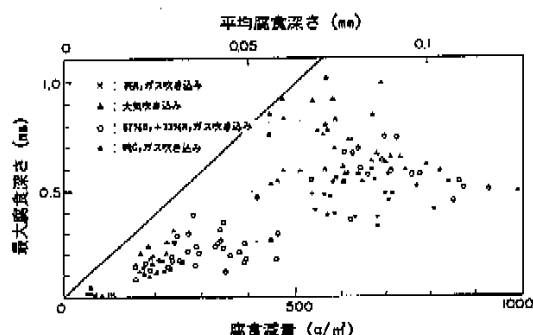


図14 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工淡水)

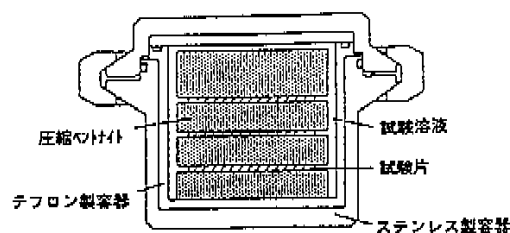


図15 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法 (密封容器)

b. 皮膜の形成に及ぼす影響

純 N_2 吹き込み条件下の人工海水による単純浸漬系では、自然浸漬電位は数日後に負に移行したが、緩衝材共存系では長期間浸漬 (~数ヶ月) 後もそのまま卑な値を維持した。また、アノード分極特性において単純浸漬系では、浸漬6日後に電流の振動現象が発生したが、緩衝材共存系では認められなかった。単純浸漬の場合に認められた現象は、保護性の皮膜が形成されてアノード反応が抑制された結果であると考えられる。したがって、緩衝材の共存は、保護性の皮膜の形成を妨げる効果を持つと考えられる。

(4) 圧縮ベントナイト中での浸漬試験

試験片の寸法は、 $30L \times 30W \times 2t$ (mm) とした。試験片の浸漬は以下の2種類の方法で行った。

1) 密封容器による試験

試験片の浸漬状態を図15に示す。試験容器 (内容積130cm³: 内側テフロン、外側ステンレスの二重容器) に、試験片 (3枚) とあらかじめ圧縮成形したペントナイトブロックおよび試験溶液を入れ閉塞し、恒温槽内に保持した。試験開始後、ペントナイトブロックは試験溶液を吸収して膨潤し、試験容器内をほぼ均一に満たした状態となる。

2) カラムによる試験

試験装置の構成を図16に示す。試験カラム (ステンレス製: 内容積21cm³、内面にテフロンスリーブ、

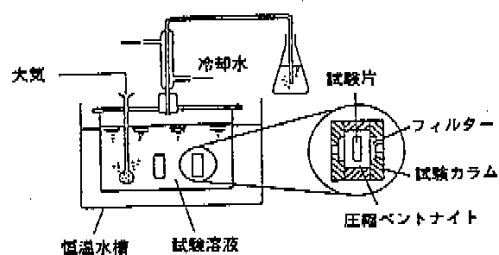


図16 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法 (カラム)

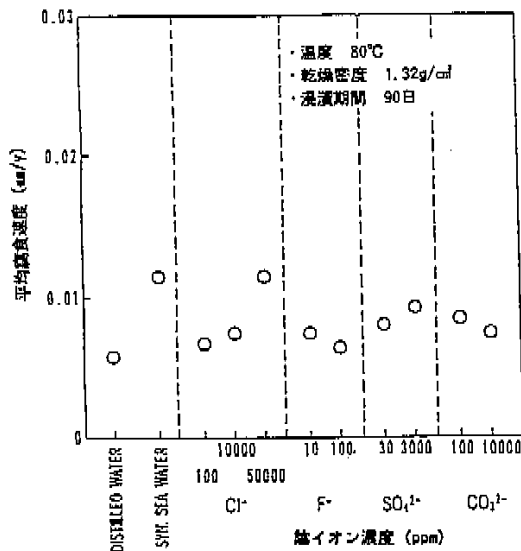


図17 平均腐食速度におよぼす陰イオン濃度の影響

開口部に焼結フィルターを使用)には、試験片1枚と所定量のベントナイトを充填し、あらかじめ試験溶液で含水・飽和させた。ベントナイト層の厚さは片側6mmである。

試験溶液を入れたデシケータに試験カラムを浸漬し、恒温水槽中に設置して所定温度に保持した。試験中は、試験溶液には、大気を吹き込んだ。

これらの試験では、溶液の種類(陰イオン濃度)、温度、ベントナイトの乾燥密度をパラメータとした。また、ベントナイトの種類(精製の有無)を変えた比較試験を実施した。ベントナイトはクニミネ工業製のNa型精製ベントナイト(クニビアF)およびNa型非精製ベントナイト(クニゲルV1)を使用した。

各パラメータ試験の試験条件および結果を以下に述べる。

① 陰イオン濃度パラメータ試験

密封容器を用いて浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水、蒸留水およびNaCl、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、NaF水溶液を使用した。試験温度は80℃、ベントナイトはクニビアFを使用し、乾燥密度は1.32g/cm³とした。試験期間は90日とした。

図17に平均腐食速度に及ぼす溶液組成(陰イオン濃度)の影響を示した。特にCl⁻については濃度の増加とともに腐食速度は増加する傾向にあったが、試験範囲(Cl⁻濃度～50000ppm)内で、その差は約2倍程度である。また、他の陰イオンの濃度による顕著な影響は認められなかった。平均腐食速度は0.02

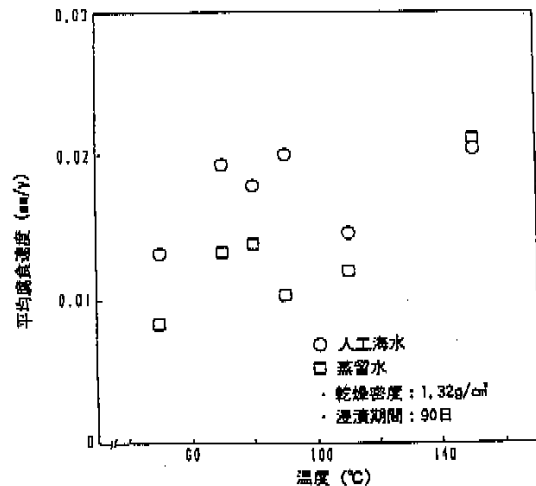


図18 平均腐食速度におよぼす温度の影響

mm/y以下で、腐食形態は概ね均一腐食であった。

② 温度パラメータ試験

密封容器を用いて浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水および蒸留水とした。ベントナイトはクニビアFを使用し、乾燥密度は1.32g/cm³とした。試験温度は、50、70、80、90、110、150℃とし、90日間の浸漬試験を実施した。

図18に平均腐食速度に及ぼす温度の影響を示した。腐食速度は概ね温度の上昇とともに増加したが、100℃付近で一旦減少する傾向を示した。この傾向は、蒸留水、人工海水ともに認められた。また、処分環境として想定される50～100℃の範囲で腐食速度の変化は約2倍程度であった。

腐食形態は、概ね均一腐食であったが、一部の試験片には肌荒れ状の局在化が観察された。

③ 乾燥密度パラメータ試験

カラムを用いて浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水とした。ベントナイトはクニゲルV1を使用し、乾燥密度は1.18、1.55、1.85g/cm³の3条件に設定した。温度は80℃、試験期間は90および174日とした。

図19にベントナイトの乾燥密度と平均腐食速度の関係を示した。腐食速度はベントナイトの乾燥密度の増加とともに減少し、174日の結果では乾燥密度1.85g/cm³において、0.008mm/y程度であった。腐食形態は、均一腐食であり、表面粗さの測定値は0.05mm以下であった。

④ ベントナイト比較試験

密封容器を用いて浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水および蒸留水とし、ベ

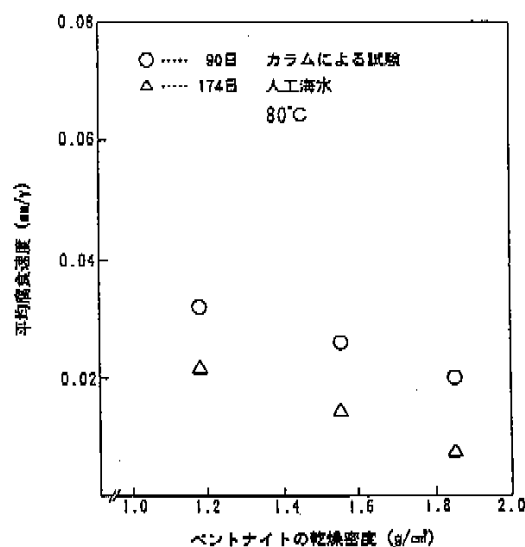


図19 平均腐食速度におよぼすベントナイト乾燥密度の影響

ントナイトの乾燥密度は 1.32g/cm^3 とした。ベントナイトは、クニピアFおよびクニゲルV1を使用した。温度は 80°C 、浸漬期間は30、90、180および398日とした。

図20にベントナイトによる平均腐食速度の違いおよび腐食速度の経時変化を示した。非精製ベントナイト（クニゲルV1）では、精製ベントナイト（クニピアF）の場合と比べ2倍程度腐食速度は大きかった。いずれの場合も平均腐食速度は経時的に減少し、398日後の値では人工海水・非精製ベントナイトの場合、 0.01mm/y 程度であった。腐食形態は、概ね均一腐食形態であったが一部の試験片には局在化した部分が認められた。

3) 炭素鋼の圧縮ベントナイト中における腐食挙動

炭素鋼の圧縮ベントナイト中における腐食挙動は以下のように考えられた。

① 圧縮ベントナイト中での腐食速度の抑制

圧縮ベントナイト中では、大気平衡下の溶液中および非圧縮のベントナイト中と比べ平均腐食速度は1桁以上低下した。ベントナイトの乾燥密度が大きいほど腐食速度が低下したことは、ベントナイトによる溶存酸素の供給抑制がその原因であることを示唆している。ベントナイト層の厚さが非常に大きい場合には酸素の供給速度は低下するので、酸素の還元反応速度は非常に小さくなり、水素発生型の陰極反応が支配する状態に移行することが考えられる。

② 腐食形態

本試験における圧縮ベントナイト中の腐食形態

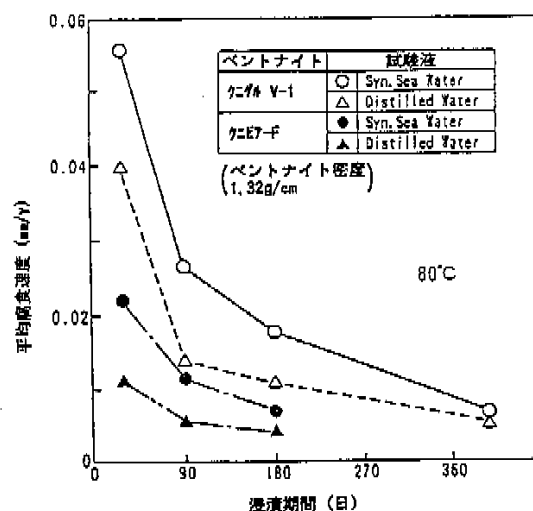


図20 ベントナイトの種類による平均腐食速度の違い

は、概ね均一腐食であった。したがって、ベントナイトが飽和かつ均一な接触状態である場合には、非圧縮の含水ベントナイトの試験で観察されたような、酸素濃淡電池作用による腐食の局在化は、抑制されるものと考えられる。

③ 圧縮ベントナイト中の腐食環境

圧縮ベントナイト（乾燥密度 1.85g/cm^3 ）中における、174日後の腐食速度（人工海水：約 0.008mm/y ）は、単純浸漬試験における純 N_2 吹き込み条件と7% O_2 吹き込み条件での腐食速度の中間に位置し、純 N_2 吹き込みの場合により近い。したがって、圧縮ベントナイト中では外側が酸性環境であっても溶存酸素の供給が抑制される結果として、試験片近傍は、かなり還元性の環境になっているものと考えられる。

3. チタン・純銅の腐食試験

チタン・純銅についても、オーバーバック候補材料として、処分環境下での耐食性を把握するための試験を実施した。

1) チタンに関する試験

チタンは均一腐食に対する耐食性に優れた金属であるが、局部腐食が発生する場合はその進展速度を評価するのが難しいため、オーバーバック材としてチタンを用いる場合は、局部腐食が発生しないような条件で使用する必要がある。チタンでは局部腐食のなかで、すきま腐食が最も生じやすいといわれており、すきま腐食に対しては温度と環境中の塩化物イオン濃度の影響が大きいと言われている^{3,4)}。

そこで、温度と塩化物イオンに関するすきま腐食

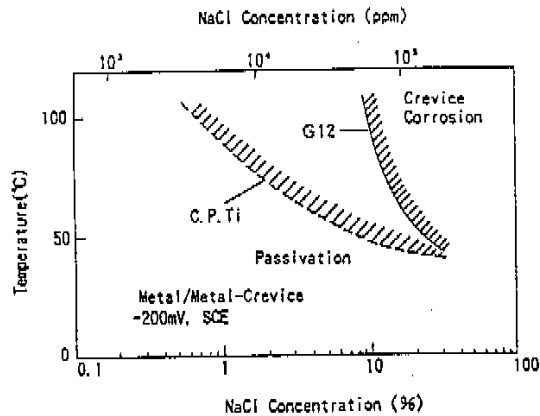


図21 工業用純チタン(C.P.Ti)およびASTM Grade 12チタン(G12)の温度・NaCl濃度に関するすきま腐食マップ

発生限界条件を求めるために、再不動化法による試験を実施し、100℃以下の温度について発生限界条件を求めた⁵⁾。その結果、再不動化電位に対しては塩化物イオン濃度の影響が大きく、温度やpHの影響は小さいこと、Grade 12チタンは工業用純チタンに比べ、より高温、高塩化物イオン濃度でもすきま腐食は発生しないことがわかった(図21)。

また、塩化物イオン以外の陰イオン(SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Br^-)のすきま腐食発生条件に及ぼす影響を評価するため再不動化法による試験を実施した。 SO_4^{2-} と HCO_3^- については0.5%の塩化ナトリウム溶液に各々のイオンをナトリウム塩の形で添加し試験溶液を調整した。 Br^- については蒸留水に臭化ナトリウムを添加し試験溶液とした。本試験の結果より、硫酸イオン、炭酸水素イオンについては各々3000ppm、200ppmまでの範囲ではすきま腐食発生限界条件(すきま腐食再不動化電位)に有意な影響を与えないことがわかった。また臭化物イオンについては塩化物イオンと同様にチタンにすきま腐食を発生させるが、その効果は塩化物イオンと同等以下であることが確認された。

2) 純銅に関する試験

純銅は中性で還元性の中の水の中では熱力学的に安定な不動態領域にあり、その領域ではほとんど腐食しない。また一般工業界での使用経験も豊富にあり、他機関においてもオーバーパックの候補材料として検討されていることから、純銅についても研究の対象としている。本項では純銅について、陰イオンが腐食に及ぼす影響を確認した試験について記述した。

銅は硫酸塩または硫化水素(深部地下水では硫酸塩が還元されて硫化水素が生成することが考えら

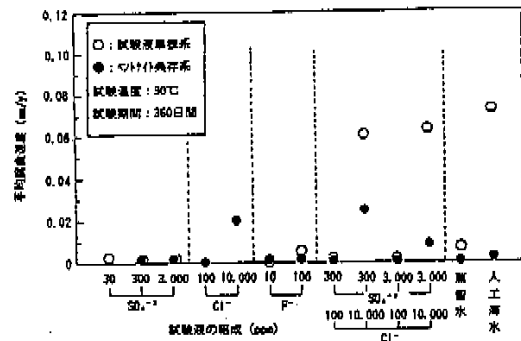


図22 純銅の腐食速度におよぼす陰イオンの影響

れる)により孔食が発生する可能性があることから、パラメータとした陰イオンは SO_4^{2-} を主体にハロゲンイオンである Cl^- 、 F^- とした。90℃で90日、180日、365日の試験を試験液単独系およびベントナイト共存系(含水比1)で実施した。図22に365日での平均腐食速度の測定結果を示す。

Cl^- 濃度が10,000ppm以上の場合を除いて、試験液単独系でもベントナイト共存系でも腐食速度は0.009mm/y以下であった。 Cl^- 濃度が10,000ppm以上の場合には腐食速度は大きくなり、試験液単独系では0.06~0.07mm/y、ベントナイト共存系では0.01~0.03mm/y程度であった。

高濃度の塩化物イオンが存在する場合には銅の腐食速度が増加したが、ベントナイト共存系では塩化物イオンの影響が緩和されるようである。また、どの条件でも孔食は発生しなかった。

4. 実地下水中での試験

実地下環境、特に、低溶存酸素濃度条件(還元環境)での各種金属材料の腐食挙動を把握することも重要である。その一例として、中部事業所東濃鉱山において常温(約20℃)で実施した埋設試験の結果を報告する。

また埋設試験に対応した室内試験として、東濃鉱山の地下水および細倉鉱山の地下水を用いた腐食試験(試験温度は約20℃)を実施したのであわせてその結果を述べる。

試験条件を表1に、軟銅、鈎銅、純銅の腐食速度を表2に示す。

これらの試験結果をまとめると次のとおりとなる。

- ① いずれの条件でも孔食等の局部腐食は生じていない。
- ② 埋設試験での3年経過後の腐食速度は軟銅、鈎銅、純銅のいずれの場合も、単独系の方が共存系

表1 実地下水を用いた試験の条件

材 質	試験片の形状	東濃鉱山での埋設試験	室内試験(1)	室内試験(2)
オーバーバック材	軟鋼	平板 単独・共存	単独・共存	単独
	鋳鋼	平板 単独・共存	単独・共存	単独
	純鋼	平板 単独・共存	単独・共存	単独
	工業用純チタン	平板 単独・共存	——	単独
	ASTM Grade 12 チタン(Ti Code-12)	ダブルバンド 単独	——	単独
	ハステロイ C-276	ダブルバンド 単独	——	単独
キヤニスタ材	SUS 304L	平板 単独・共存	——	単独
	SUS 309	平板 単独・共存	——	単独
	SUS 309	ダブルバンド 単独	——	——
	SUS 309	ダブルバンド 単独	——	——
温 度		坑内の水温(約20℃)	室温(約20℃)	室温(約20℃)
試験期間		6ヶ月、1・2・3・4年	1・2年	3ヶ月、1・2・3・4年

注1) 室内試験(1): 東濃鉱山地下水を利用した室内試験
 2) 室内試験(2): 細倉鉱山地下水を利用した室内試験
 3) 単独: 地下水での試験
 4) 共存: 地下水とベントナイト共存系での試験

よりも腐食速度は大きかった。また、軟鋼と鋳鋼の腐食速度はほぼ等しい結果となった。

- ③ 室内試験の方が埋設試験の場合より腐食速度は大きくなっている。これは埋設試験では地下水中の溶存酸素濃度が低い(0.1ppm以下)ことによるものと考えられる。

その他の材料に関しても、孔食、応力腐食割れあるいはすきま腐食などの局部腐食は生じていない。また、腐食速度はほとんどの条件下で0.1μm/y以下であった。

表2 東濃鉱山での埋設試験および実地下水を利用した室内試験での軟鋼・鋳鋼・純鋼の腐食速度

試験実施場所	条件	材質	腐食速度(mm/y)			
			6ヶ月	1年	2年	3年
東濃鉱山埋設試験	ベントナイト共存	軟鋼	2.2×10^{-2}	9.0×10^{-1}	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-2}
		鋳鋼(重量増)	2.7×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	
		純鋼	1.7×10^{-1}	2.2×10^{-1}	2.8×10^{-1}	2.8×10^{-1}
	地下水単独	軟鋼	3.1×10^{-2}	5.7×10^{-1}	5.6×10^{-1}	5.6×10^{-2}
		鋳鋼	9.4×10^{-2}	4.3×10^{-2}	4.2×10^{-1}	4.2×10^{-2}
		純鋼	1.4×10^{-1}	1.3×10^{-2}	1.4×10^{-1}	1.4×10^{-2}
室内試験(1)	ベントナイト共存	軟鋼(未実施)		5.7×10^{-2}	3.5×10^{-1}	(未実施)
		鋳鋼	//	3.7×10^{-1}	3.9×10^{-1}	//
		純鋼	//	4.2×10^{-1}	5.9×10^{-1}	//
	地下水単独	軟鋼	//	3.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}	//
		鋳鋼	//	5.1×10^{-2}	5.7×10^{-2}	//
		純鋼	//	1.1×10^{-2}	2.9×10^{-1}	//
室内試験(2)	地下水単独	軟鋼	2.8×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	//
		純鋼	3.0×10^{-2}	5.0×10^{-1}	4.0×10^{-1}	//

注1) 室内試験(1): 東濃鉱山地下水を利用した室内試験
 2) 室内試験(2): 細倉鉱山地下水を利用した室内試験
 3) 試験温度は何れも約20℃
 4) 室内試験(2)の6ヶ月の値は3ヶ月の試験結果

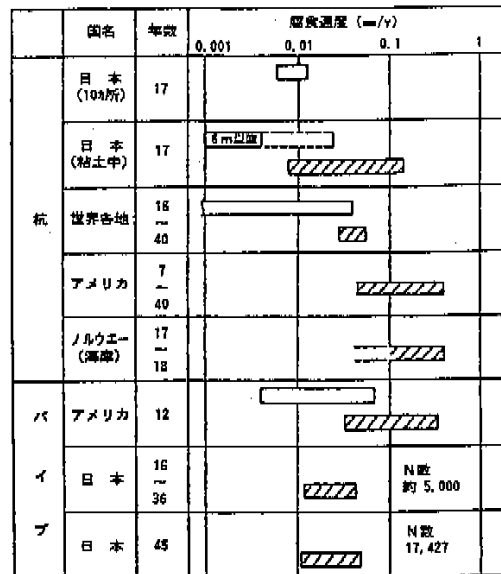


図23 土壤中埋設鋼構造物の腐食速度

5. ナチュラルアナログ研究

地層処分環境下での炭素鋼オーバーバックの長期腐食挙動を評価するために、天然環境で長期間にわたり腐食した炭素鋼等の腐食挙動を調査した。研究方針として、地下環境で、しかも環境条件の履歴が明らかなものを研究対象とすることとし、数10年間土壤中に埋設されていた炭素鋼管等の腐食と環境条件との関係について調査した。

調査の結果、土壤中の数10年間での平均的な腐食(孔食)速度は図23に示すとおり、多くの場合0.5 mm/y以下であること、また、単一の土壤環境因子と腐食量との相関が弱い、埋設物または金属ブロープ分極抵抗等と腐食環境との相関から、ベントナイトと粘土には腐食環境に類似性〔中性～弱アルカリ性および低 O_2 濃度条件〕の認められることがわかった。実際に10数年から数10年程度の期間、粘土中に埋設されていた鉄管の孔食深さを測定した。この孔食深さデータを極値統計法により解析し、最大孔食深さの経時変化を示す以下の経験式(1)を得た。

$$P = 0.393 t^{0.576} \quad \dots\dots\dots(1)$$

P: 最大孔食深さ(mm)、t: 埋設期間(y) これは従来の土壤腐食の分野で報告された式と大略一致した。

今後は、ベントナイトと性状が類似している土壤中での腐食データの蓄積、統計解析を行っていくとともに、より長期間のデータを収集し、室内試験や

原位置試験の結果と合わせて、腐食モデルの開発に反映させる計画である。

6. まとめ

(1) 炭素鋼の腐食試験

炭素鋼の腐食挙動試験を実施し、以下の結果を得た。

1) 溶存酸素濃度パラメータ試験

① 単純浸漬系における炭素鋼の平均腐食速度は、溶存酸素濃度の低下とともに著しく減少し、溶存酸素濃度が0.2~0.3ppmでは、人工海水、人工淡水ともに80℃、浸漬6ヶ月で0.02mm/y程度であった。

② 緩衝材共存（非圧縮）系では、炭素鋼の腐食速度は、単純浸漬系と比較して増加した。これは、ベントナイトの接触不均一により酸素濃度電池の形成が促進され、腐食の局在化が激しくなったためと考えられた。

③ 緩衝材共存（非圧縮）系においては、炭素鋼表面での保護性を持つ皮膜の形成は単純浸漬系とくらべて抑制される傾向を示した。

④ 酸性環境における平均腐食深さに対する最大腐食深さの増加は、単純浸漬系・緩衝材共存（非圧縮）系とも、平均腐食量の増加とともに鈍化する傾向であった。

2) 圧縮ベントナイト試験

① 圧縮ベントナイト中では、圧縮ベントナイトの外側が酸化性の条件であっても腐食速度は、単純浸漬系・緩衝材共存（非圧縮）系と比較して非常に低い値となった。また腐食速度は、圧縮ベントナイトの乾燥密度が大きくなるにしたがって低下した。一般にベントナイトの乾燥密度が大きくなると化学種の拡散係数は小さくなることから、これらの現象は、圧縮ベントナイトによる酸素の拡散抑制によると考えられた。

② 圧縮ベントナイト中では、腐食速度に対する陰イオンの種類と濃度および温度の顕著な影響は認められなかった。

③ 圧縮ベントナイト中では非圧縮のベントナイト中で認められた顕著な腐食の局在化は小さく、概ね均一腐食であった。これは試験片と圧縮ベントナイトの接触状態が均一であり、また酸素の供給量が小さいため酸素濃度電池の形成が困難であったためと考えられた。

(2) チタン・純銅の腐食試験

チタンについては再不動化法に基づきすきま腐食発生臨界条件を塩化物イオン濃度と温度の関係として求めた。また炭酸水素イオンと硫酸イオ

ンは、チタンのすきま腐食再不動化電位に及ぼす影響は小さいことが確認された。臭素イオンのチタンのすきま腐食再不動化電位に及ぼす影響は塩化物イオンより小さいことが確認された。

純銅については、陰イオンの腐食速度に及ぼす影響を調査し、塩化物イオンの影響が大きいことがわかった。またベントナイトが存在すると、この塩化物イオンの影響が緩和されるようであった。

(3) 実地下水中での腐食試験

中部事業所東濃鉱山での埋設試験では、高耐食性金属である工業用純チタン、ASTM Grade-12チタン、ハステロイC-276およびステンレス鋼には局部腐食の発生は観察されなかった。また準耐食性金属である軟鋼、鋳鋼および純銅は、埋設試験より室内での実地下水試験のほうが大きな腐食速度を示した。これは埋設試験より室内での実地下水試験の方が溶存酸素濃度が高いことによると考えられた。

(4) ナチュラルアナログ研究

炭素鋼オーバーバックの最大腐食深さを評価することを目的として、ベントナイト中と環境条件が類似する粘土中に数十年埋設されていた鋳鉄管の腐食深さを測定し、その測定結果から最大孔食深さの経時変化を示す経験式を導いた。

7. おわりに

炭素鋼、銅、チタンとも、より腐食メカニズムの解明を指向した研究を進めることが重要である。

また炭素鋼については応力腐食割れ、バクテリア腐食および炭素腐食の研究を行うことが必要であろう。ナチュラルアナログ研究では経験式の信頼性を上げるため、データを蓄積することが重要である。

チタンについてはすきま腐食発生臨界条件の評価を進めるとともに、水素脆化の評価を行うことが重要な課題である。

(東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室
本田 明、小畑政道、谷口直樹、石川博久)

参考文献

- 1) 石川博久、本田 明、嶋崎裕二、井上陽輝、小畑政道、佐々木恵明：オーバーバックの充填材料と炭素鋼オーバーバックの寿命評価、PNC TN8410 92-139 (1992)。
- 2) S. Tsujikawa, Nuclear Waste Packaging, Focus '91 Proc., 241-247 (1991)。
- 3) Nuttal, K., Chadha, J.A., Carmichael, T.J.: Engineered Barriers Research in Canada, Siting, Design and Construction of Underground Repositories Radioactive Waste, (Proc. Sympo., Hannover, 1986), IAEA, Vienna (1986)。
- 4) Ahn, T.M., et al.; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.15, p.761 (1983)。
- 5) 石黒勝彦、野高昌之：オーバーバック材としてのチタンおよびチタン合金の耐食性、PNC N8410 87-72, (1987)。