



低溶存酸素条件下における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討

本田 明 谷口 直樹 石川 博久
藤原 和雄*

東海事業所 環境技術開発部
* (株)コベルコ科研

資料番号：104-12

Experimental Research on Corrosion Behavior of Carbon Steel
in Anaerobic Condition

Akira HONDA Naoki TANIGUCHI Hirohisa ISHIKAWA
Kazuo FUJIWARA*
Waste Technology Development Division Tokai Works
* Kobelco Research Institute, inc.

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、オーバーパックの地下水環境下での腐食挙動の評価が重要となっている。このため、候補材料のひとつである炭素鋼を対象に、深部地下水の低溶存酸素条件を模擬して、浸漬試験を実施した。その結果当該環境では、孔食・すきま腐食は生じないこと、腐食速度は炭酸/炭酸水素イオンや塩化物イオン濃度に依存せず経時的に小さくなること、腐食速度はマグネタイトが生成する反応を仮定すると水素ガスの発生速度と良く対応すること等が確認できた。

これらの結果は、今後の炭素鋼オーバーパックの腐食挙動評価に反映される。

It is important to study the corrosion behavior of carbon steel in anaerobic groundwater condition for performance assessment of carbon steel overpacks for the geological isolation of high-level radioactive waste. Several immersion tests were conducted, with the following results:

Pitting and crevice corrosion were not observed in anaerobic condition.

- The corrosion rate of carbon steel decreased with immersion time and did not depend on the concentrations of chloride and carbonate/bicarbonate.

The Corrosion rate of carbon steel calculated from weight loss of specimens agreed with the corrosion rate calculated from hydrogen production rate assuming the production of magnetite.

These findings will be reflected in the performance assessment of carbon steel overpacks.

キーワード

高レベル放射性廃棄物、地層処分、オーバーパック、炭素鋼、腐食、低溶存酸素条件、腐食速度、浸漬試験

High Level Radioactive Waste, Geological Isolation, Overpack, Carbon Steel, Corrosion, Anaerobic Condition, Corrosion Rate, Immersion Test

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、人工的に設けられる多層の安全防護系（人工バリア）と種々の安全防護機能を本来的に備えている地層（天然バリア）との組み合わせによる多重バリアシステムにより安全を確保することが考えられている¹⁾。人工バリアの構成要素であるオーバーパックは金属製の密封容器であって、数百年以上の長期間にわたり、高レベル放射性廃棄物と地下水と

の接触を防止する機能が期待されている¹⁾。この機能は腐食により失われると考えられることから、候補材料の腐食挙動評価が重要な研究課題となっている。

オーバーパックは、数百メートル以深の地下にベントナイトと呼ばれる低透水性の粘土にとりまかれ定置される。オーバーパックの置かれる環境は、100℃以下であって、水の移動のほとんどない中性から弱アルカリ性の環境である¹⁾。当

該環境は、初期には地上から持ち込まれる大気中の酸素により酸化性の環境になるものの、二価鉄鉱物やオーバーバックの腐食により、この酸素は消費され、やがて地下本来の還元性環境（溶存酸素濃度<20ppb）²⁾となる。

日本においては、炭素鋼がオーバーバックの候補材料の一つとして考えられている。したがって、上記のような還元性の環境における炭素鋼の腐食形態や腐食速度等を把握し、長期腐食挙動評価に役立てる必要がある。

しかし、従来の酸素の乏しい条件での実験は、清浄な金属表面を環境に暴露したときの純鉄や炭素鋼の電極について測定された電気化学的反応速度に関するものか、あるいは原子炉炉水、ボイラー水、海水淡水化装置などに関するものである。したがって前者は直接的に腐食形態や腐食速度の時間的な変化に関する情報を与えないし、後者は溶液組成、温度あるいは流動条件などの点でオーバーバックの置かれる環境とは異なるため、そのデータを活用できない例がほとんどである。また、酸素のない還元性の条件では、炭素鋼は、腐食に伴って水素ガスを発生する。この水素ガスのニアフィールドへの物理的影響（例えばオーバーバック／ベントナイト界面における水素ガスの蓄積による応力発生等）を評価することが地層処分研究の課題のひとつとなっている。この評価を行うためには、炭素鋼の腐食に伴う水素ガスの発生速度を知る必要がある。

そこでオーバーバックの置かれる地下水環境における、水素ガスの発生挙動を含めた炭素鋼の腐食挙動の把握を目的として、酸素を除去した条件で実験的検討を行っている。本稿は、これらの実験的検討において、これまでに得られた成果について報告するものである。

本稿では、ループ型浸漬試験、密封容器試験及び水素発生速度評価試験について報告する。

ループ型浸漬試験は、可能な限り試験系から溶存酸素を除去し、かつこの低溶存酸素条件が達成されていることを、連続的に測定を行うことにより確認しながら試験を行うことを目的として実施した。本試験は試験槽と貯水タンクを配管で結んだループ型の装置系を用いて行うものであり、貯水タンクに窒素ガスを吹き込むことによって、常に溶存酸素を除去しながら試験を行うことができる。本試験装置系では、系内に設けられた溶存酸素計（DOメータ）により常に溶存酸素をモニタできる構造となっている。

しかしながら、ループ型浸漬試験は、オーバー

バックの置かれる環境とは異なり、若干、試験溶液に流動条件を与えてしまう。また装置上の制約から多種類の溶液を用いて試験することができない。そこで連続的な溶存酸素濃度の連続モニタリングはできないが、多数バッチの実験を行うことにより静的な条件のもとで詳細に溶液条件の腐食挙動への影響を調査することのできる密封容器型浸漬試験を実施した。この試験では、地下水中に含まれるイオンのうち、特に腐食への影響が大きいと考えられる水素イオン（pH）、炭酸／炭酸水素イオン及び塩化物イオンについて、その影響を調査した。

さらに腐食速度と水素発生速度の関係を調査するため、水素発生速度評価試験を実施した。本試験は、定期的に水素発生速度を測定しながら実施した浸漬試験である。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験片には日本工業規格（JIS）に定める溶接構造用圧延鋼材SM400Bを用いた。その組成を表1に示す。試験片表面はエメリー紙（600番）で湿式研磨した。研磨の後、アセトンによる脱脂・洗浄と重量測定を行い試験に供した。

2.2 試験溶液

地下水は場所により、その組成が異なり、広く日本全土を処分サイトの候補地として研究を進めている現時点では、地下水組成を特定することはできない。そこで本研究で主に使用する試験溶液については、海水起源の濃厚な地下水の模擬水溶液としてASTMに定める人工海水を選定し、天水起源の希薄な地下水を想定して人工淡水組成を設定した³⁾。この人工海水と人工淡水の組成を表2に示す。これら試験溶液の選定・設定の根拠については他³⁾に示した。

密封容器型浸漬試験では、炭酸ナトリウム塩あるいは炭酸水素ナトリウム塩と塩化ナトリウム塩の混合物の水溶液を調整し、試験に供した。今回、

表1 試験片（SM400B）の材質（％）

C	0.20以下
Si	0.35以下
Mn	0.60～1.40
P	0.035以下
S	0.035以下
Fe	bal.

表2 人工海水及び人工淡水の組成 (ppm)

	人工海水	人工淡水
Na ⁺	10,500	115
K ⁺	380	
Ca ²⁺	400	
Mg ²⁺	1,300	
Str ²⁺	13	
Cl ⁻	19,990	88
SO ₄ ²⁻	2,700	
HCO ₃ ⁻	140	153
F ⁻	1.3	
Br ⁻	65	
BO ₃ ³⁻	26	
pH	8.2	8.5

検討した塩化物イオン及び炭酸／炭酸水素イオンの濃度範囲は、それぞれ10～10000ppm及び60～6,000ppmである。この濃度範囲は地下水における濃度範囲¹⁾をオーダーとしてカバーできるように設定した。pHは、炭酸／炭酸水素イオンを炭酸ナトリウム塩として与えるか、あるいは炭酸水素ナトリウムとして与えるかにより制御した。試験前の試験溶液のpHは8.2～11.7の範囲である。

2.3 ループ型浸漬試験

試験片の形状は短冊型で、その寸法は70×40×5 (mm)である。すきま付の試験片も本試験では用いられた。前述の試験片の下半分に、半分の大きさの試験片 (35×40×5 (mm)) を、ポリサルフォンのマルチクレビスすきま形成材とともに、対のボルト／ナットでとめた。試験片のすきまの構成は、ポリサルフォン／炭素鋼／炭素鋼／ポリサルフォンとなる。試験片の形状を図1に示す。各条件あたり4枚の平板試験片 (内1枚は皮膜解析用) と3枚のすきま付試験片を浸漬した。試験片はチタン製の試験片ホルダに固定した。ホルダと試験片及び同士は直接に接触しないようにテフロンにより互いに絶縁した。

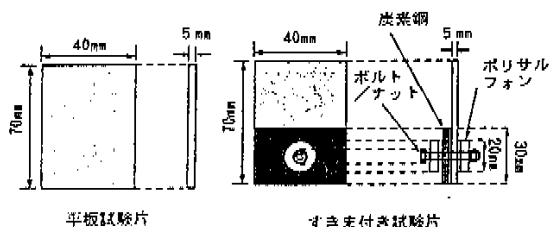


図1 炭素鋼試験片の形状、寸法

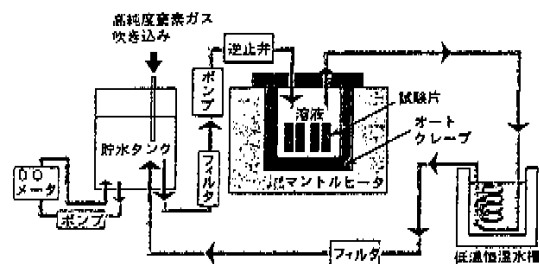


図2 ループ型浸漬試験装置の模式図

ループ式浸漬試験装置の構成を模式的に図2に示す。試験装置は試験槽であるオートクレーブ、試験溶液を酸素吹き込みにより脱気する貯水タンク及び試験溶液を循環させる配管等から構成される。溶存酸素濃度は貯水タンクに接続された測定用のループ中のDOメータにより測定した。試験中に、試験溶液はポンプにより5ℓ/hの流量で貯水タンクと試験槽の間を循環させた。試験槽と貯水タンク間には往復いずれのラインにも5μmのフィルタが取り付けられている。試験槽からの戻りのラインは15℃に保持された恒温水槽内を通過する。これにより貯水タンクへ戻る試験溶液は冷却された。なお試験溶液のpHは、試験ループの中で試験溶液が室温に冷却されたポイントでガラス電極を用いて測定された。

本試験では、前述の人工海水と人工淡水を試験溶液として用いた。試験温度は80℃である。試験期間の溶存酸素濃度は、フィルター交換時以外は10ppb以下に保たれた。浸漬期間は海水系については1カ月、3カ月及び6カ月であり、淡水系は1カ月及び3カ月である。浸漬試験終了後、皮膜解析用の試験片以外は、試験片表面の腐食生成物の大部分を機械的に除去した後、60℃のクエン酸アンモニウム溶液中で脱錆した。脱錆の間は、試験片を飽和カロメル電極に対して-1200mVにカソード分極し地金の腐食を防止した。脱錆後の試験片の重量を測定し、試験前後の重量変化を把握した。この重量変化から平均腐食深さ及び平均腐食速度を算定した。

皮膜解析用の試験片についてはX線回折に供した。また試験片表面のSEM観察も行った。

2.4 密封容器型浸漬試験

浸漬前の試験溶液中の溶存酸素濃度は10ppb以下であった。試験温度は80℃、浸漬期間は365日である。

浸漬試験は外側ステンレス製／内側ガラス製の2重構造の浸漬容器を用いた。この容器に平板試験片とすきま付試験片各1枚を浸漬した。試験片同士が互いに接触しないようにガラス製の試験片ホルダーに試験片をセットした。平板試験片の形状は、30mmφ×2mmtの円盤である。すきま付試験片はこの平板試験片の中央に5mmφの孔を開け、15mmφ×10mmtのテフロン製すきま形成材をボルト／ナットで締めつけることにより作製した。このときの締めつけトルクは0.9kg・mであった。試験片の試験液への浸漬と試験容器の閉蓋は窒素雰囲気（酸素濃度1ppm以下）のグローブボックス内で行った。浸漬期間は、前述のグローブボックスに付属した窒素雰囲気の恒温槽内に試験容器を保持した。試験片の脱錆法及び平均腐食深さと平均腐食速度の評価方法は2.3章と同様である。

2.5 水素発生速度評価試験

試験片の形状は短冊型で、その寸法は120×60×5（mm）である。

試験装置はガラス器具により構成した。試験溶液を入れた試験槽（内容積2.5ℓのセパラブルフラスコ）に上記試験片を2枚浸漬した。試験片は完全に溶液中に浸るように試験槽側面に立てかけ、試験片同士が接触しないようにテフロンシートを試験片間に挟んだ。試験装置の構成を図3に示す。試験中は試験槽を水浴中で80℃に保持し、純窒素ガスを図3中のコック1を介して吹き込んだ。吹き込みガスは、試験槽からコンデンサを通りコック2、水封を介して外部に放出された。本試験では人工海水を試験溶液として用いた。吹き

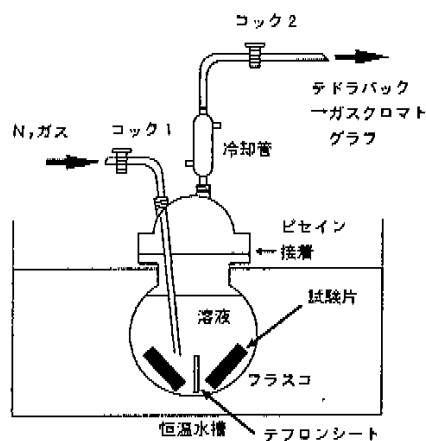


図3 水素発生速度測定試験装置の模式図

込みガス中の酸素濃度は1ppm以下である。試験期間は14日及び30日とした。

水素ガス発生速度の測定は以下の要領で行った。試験期間中に図3の装置のコック1とコック2を閉じて試験槽を密封し、1時間放置した後、高純度窒素ガス（99.9999vol%）をキャリアーガスとして試験槽内のガスを全量、ガスクロマトグラフ用テドラバック（1ℓ）に採取し、ガスクロマトグラフ（柳本製作所G-2800）で全量分析することにより、1時間あたりの水素発生量（水素ガス発生速度）を測定した。

試験片の脱錆法及び平均腐食深さと平均腐食速度の評価方法は2.3章と同様である。

3. 実験結果

3.1 ループ型浸漬試験

(1) 海水浸漬試験

試験期間中の溶液のpHは、試験期間を通じてほとんど8.0～8.4程度の安定した値で推移した。試験期間中に実施した溶存酸素濃度の測定結果では、フィルタ交換時以外は、10ppb以下であった。

本浸漬試験では、平板試験片及びすきま付試験片いずれにも局部腐食の生起は観察されなかった。試験片には黒色の皮膜が生成していた。ただし、すきま部はほとんど皮膜の形成は認められず、金属光沢が残されており研磨痕も見られた。6カ月試験の平板試験片表面の二次電子像を図4に示す。皮膜が微細な粒子からなっていることがわかる。1カ月及び3カ月も同様の状況であった。6カ月試験の平板試験片のX線回折パターンを図5に示す。炭酸カルシウムとマグネタイトが検出された。1カ月及び3カ月も同様の状況であった。X線回折によりマグネタイトが同定されたことは、皮膜が黒色であることと良く対応する。80℃の極低酸素条件にある人工海水中で炭素鋼表面に生成する皮膜は、炭酸カルシウムを含むマグネタイトであると推定された。

平板試験片及びすきま付試験片について重量変化から算定した平均腐食速度の時間変化を図6に示す。1カ月の浸漬試験では、 5×10^{-2} mm/y程度の平均腐食速度となった。その後、腐食速度は時間に対してほぼ直線的に減少し、6カ月後には 2×10^{-2} mm/y程度の平均腐食速度を示した。すきま付試験片については試験片（すきま付き大）と試験片（すきま付き小）ともに平板試験片の腐食速度よりやや小さい腐食速度を示した。これは試験片のすきま内部がほとんど腐食していなかったことに関連すると思われる。すなわち、すきま内部が

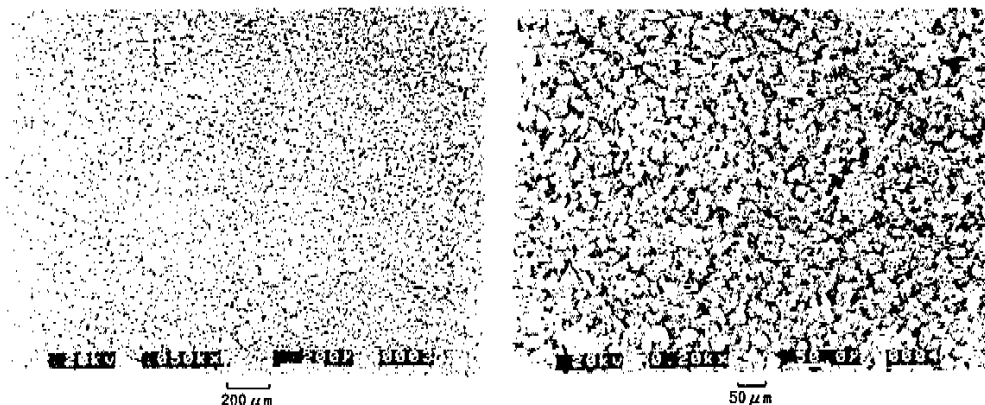


図4 ループ型試験における炭素鋼の試験後試験片表面のSEM観察結果
(人工海水 6カ月後 平板)

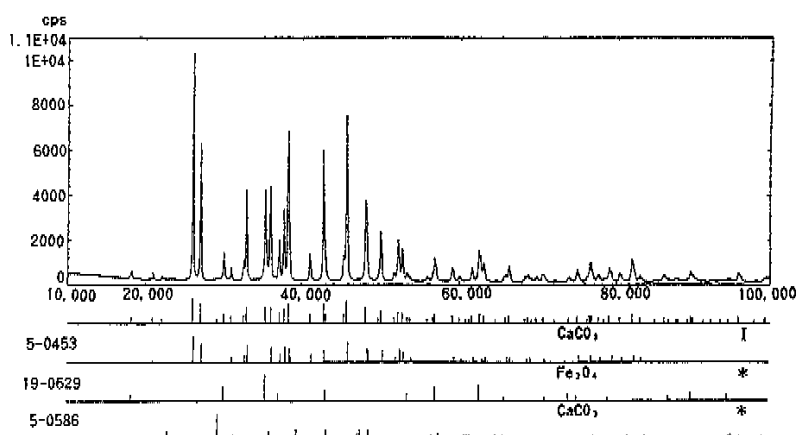


図5 ループ型試験における炭素鋼の試験後試験片表面のX線分析結果
(人工海水 6カ月 平板)

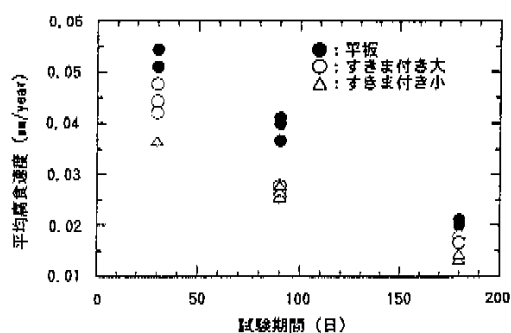


図6 ループ型試験における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化 (人工海水)

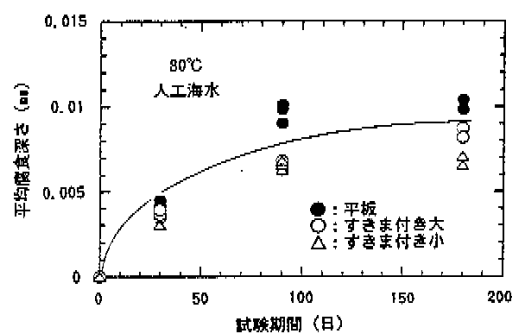


図7 ループ型試験における炭素鋼の平均腐食深さの経時変化 (人工海水)

ほとんど腐食しなかったため、見かけ上平均腐食速度が小さく算定されたことによると推定される。平板試験片及びすきま付試験片について平均

腐食深さの時間変化を図7に示す。腐食速度が小さくなるにつれて、当然、平均腐食深さの増加は鈍化した。

(2) 淡水浸漬試験

試験期間中の溶液のpHは8.3~9.1程度の値で推移した。また試験期間中の溶存酸素濃度も10ppb以下に維持された。

本浸漬試験では、平板試験片及びすきま付試験片いずれにも局部腐食の生起は観察されなかった。試験片には薄い灰色あるいは黒色の皮膜が生成していた。1 カ月試験及び3 カ月試験ともX線回折により腐食生成物としてマグネタイトが検出された。

平板試験片及びすきま付試験片について重量変化から算定した平均腐食速度の時間変化を図8に、平均腐食深さの時間変化を図9に示す。平板試験片の1カ月の浸漬試験では、 9×10^{-3} mm/y程度の平均腐食速度となった。平板試験片の3カ月後の平均腐食速度は 4×10^{-3} mm/y程度まで低下した。一方、1 カ月試験において平板試験片とすきま付試験片を比較すると、平均腐食速度には大きな差はないがすきま付試験片の方がやや小さな腐食速度を示した。特に試験片面積に占めるすきま部面積の割合の大きな試験片（すきま付小）について

顕著であり平板試験片の2/3程度の平均腐食速度を示した。これは海水系の場合と同様に、すきま部の腐食速度がすきま外表面の腐食速度と比較して小さかったことによるとと思われる。3 カ月試験では平板試験片の平均腐食速度とすきま付試験片の平均腐食速度にはほとんど差はなかった。

3.2 密封容器型浸漬試験

すべての条件で孔食・すきま腐食の発生はなく、平板試験片も均一腐食であった。試験後の溶存酸素濃度は試験開始前と同様に10ppb以下であり、試験期間中に試験溶液中の溶存酸素濃度は低く保たれたと考えられる。試験後のpH範囲は7.1~10.2の範囲であり、1 バッチを除き試験後のpHが低下していた。平均腐食速度は 2.4×10^{-3} mm/yから 3.7×10^{-4} mm/yの範囲であった。

塩化物イオン濃度と腐食速度との関係と、炭酸/炭酸水素イオン濃度と平均腐食速度の関係を、それぞれ図10と図11に示す。これらの図からわかるように塩化物イオン濃度及び炭酸/炭

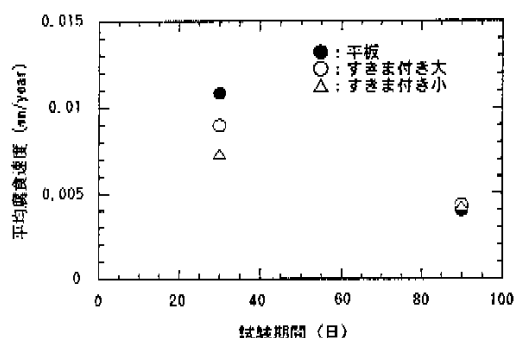


図8 ループ型試験における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化（人工淡水）

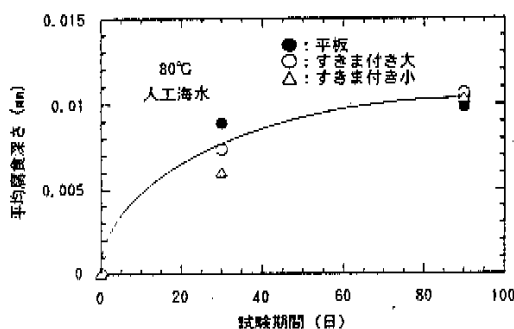


図9 ループ型試験における炭素鋼の平均腐食深さの経時変化（人工淡水）

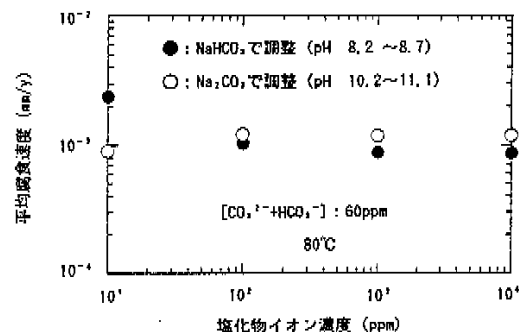


図10 密封容器試験における炭素鋼の平均腐食速度の塩化物イオン濃度依存性

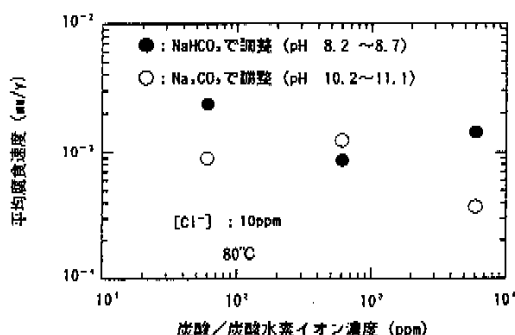


図11 密封容器試験における炭素鋼の平均腐食速度の炭酸/炭酸水素イオン濃度依存性

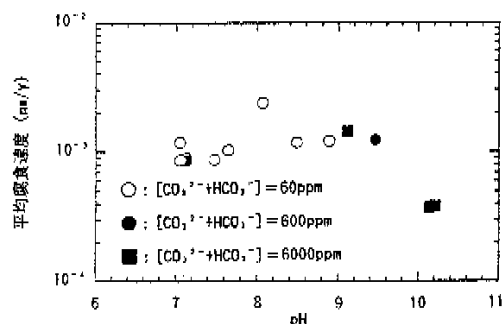


図12 密閉容器試験における試験後pHと炭素鋼の平均腐食速度の関係

酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には相関が見られない。すなわち今回実験した範囲では、これらのイオンは、酸素のほとんどない条件において、ほとんど腐食速度に影響を与えない。試験後の溶液のpHと平均腐食速度の関係を図12に示す。pHが低い領域ではひとつの条件を除いて腐食速度はほぼ一定 (10^{-3} mm/y程度) であるが、最もpHが高い2件では他の条件と比較して顕著な平均腐食速度の低下 (4×10^{-4} mm/y程度) が見られた。

3.3 水素発生速度評価試験

浸漬試験期間中における水素発生速度を図13に示す。浸漬当初は比較的水素発生速度が大きいですが、経時的に水素発生速度は低下し、数日後には小さい値 ($0.5 \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) で安定した。

試験片の重量変化から評価した平均腐食深さと浸漬時間の関係を図14に示す。浸漬期間とともに平均腐食深さの増加のしかたは鈍化していることがわかる。このことから明らかなように平均腐食速度は経時的に小さくなっている。14日試験での

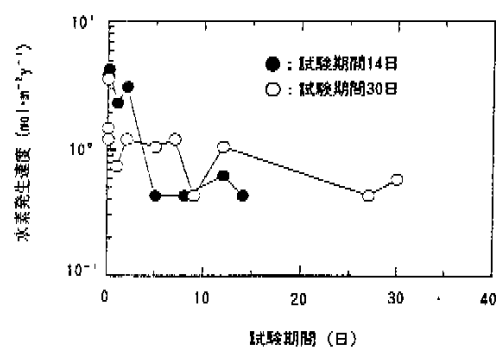


図13 水素発生速度の経時変化

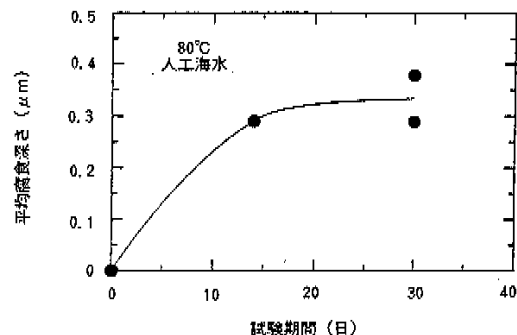


図14 水素発生速度評価試験で炭素鋼試験片の重量減少量から得られた平均腐食深さの経時変化

平均腐食速度は 7.7×10^{-3} mm/yであり30日試験では 4.1×10^{-3} mm/yであった。試験片の腐食形態は均一腐食であった。

4. 考察

4.1 低溶存酸素濃度下における炭素鋼の腐食形態

密封容器試験、ループ型浸漬試験及び水素発生速度評価試験では、いずれの場合も孔食及びすきま腐食は認められなかった。孔食及びすきま腐食などの不動態破壊型の局部腐食が炭素鋼に生起するためには、炭素鋼表面が不動態化する必要がある。炭素鋼が不動態化するためには、不動態化電位より貴な電位に自然電位を押し上げ得る酸化剤が、不動態化電流密度に対応するカソード電流を供給し得る濃度で存在することが必要である。また、たとえ不動態化したとしても、孔食やすきま腐食の進展を維持するためには、その駆動力として前述の酸化剤によるカソード電流の供給が必要である。この実験条件では、一般に、この酸化剤としての役割を果たす酸素がほとんどないことから、不動態破壊型の局部腐食は生じなかったと考えられる。

4.2 低溶存酸素濃度下で生成する腐食生成物

腐食生成物の分析は、ループ型試験でのみ行った。海水系では黒色の皮膜が生成しており、SEMによる観察では微細な粒子の集合体であることがわかった。これは少なくとも外側の層は沈澱物であることを示している。X線回折からはマグネタイトと炭酸カルシウムの回折線が得られた。皮膜が黒いことも勘案すると皮膜の最外層は、主にマグネタイトからなると推定される。試験温度が80°Cであることから、腐食生成物としてマグ

ネタイトが検出されることは、従来の報告⁴⁾と良い一致を示している。淡水系では皮膜の色調は黒灰色から黒色であった。X線回折分析の結果では、海水系と同様に皮膜表面は、主にマグネタイトからなると推定される。海水系の腐食速度が淡水系の場合の約10倍程度であることを考えると、淡水系の皮膜の色調が海水系と比較するとやや明るいのは、淡水系における皮膜の厚さが海水系の場合と比較して薄いことによると考えられる。

4.3 平均腐食速度と浸漬期間の関係

水素発生速度評価試験では、図13に示すように水素発生速度は初期には大きいのが数日間のうちに経時的に減少してほぼ安定な値となった。重量減少から得られた平均腐食速度が14日間浸漬の場合より、より浸漬期間の長い30日間試験の場合で低下している事実は、この水素発生速度の経時変化と整合している。Jelinekらが60～90℃の脱イオン水中で行った実験⁵⁾でも重量減少と水素発生速度は初期には大きいのが、2～7日で低い定常値を示すことが確認された。この場合、数日で腐食生成物が生じることが観察されており、腐食速度及び水素発生速度が小さくなる時期に対応している。今回の実験結果も、このJelinekらの実験結果⁵⁾と水素発生速度の経時変化の点で良く対応しているといえる。浸漬初期の腐食速度が比較的大きいことは、NodaらがpH6.48の水溶液(0.3M NaHCO₃+0.0055M Na₂SO₄)中で測定した浸漬初期1hまでの電析鉄の溶解速度が0.14～0.20mm/y⁶⁾であることも支持している。今回の実験でも初期には腐食速度が大きい腐食生成物が表面を覆うにつれて腐食速度が小さくなっていったと考えられる。したがって短期の腐食試験で測定される平均腐食速度が比較的大きいのは、浸漬初期に皮膜が安定化する期間の腐食量が大きいことによると考えられる。ループ型浸漬試験の結果でも、浸漬期間が長くなるにつれて腐食速度が小さくなっていることがわかる(図6及び図8参照)。浸漬開始から経時的に腐食速度が小さくなっていくことは、Blackwoodら⁷⁾、Simpsonら^{8),9)}が地下水を想定した水溶液中で行った実験でも確認されている。平均腐食速度が浸漬期間とともに小さくなっていることから、当然浸漬期間が長くなるにつれて平均腐食深さの増加は鈍化している。平均腐食深さの時間依存性のデータをもっと多く測定しなければ明確にはならないが図7及び図9から平均腐食深さは浸漬時間に対して放物線則($t^{1/2}$ 則)あるいは対数則に従っているように見える。このこ

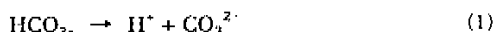
とは長期的な腐食反応を、金属表面に生成する皮膜内の物質輸送が律速している可能性を示唆している。

4.4 試験方法による腐食速度への影響

温度、溶液及び浸漬期間とも同じであるにもかかわらず、水素発生速度評価試験(30日)で測定された平均腐食速度はループ型浸漬試験(海水浸漬30日試験)で測定された平均腐食速度の1/10程度であった。水素発生速度評価試験とループ型浸漬試験の最も大きな相違は、水素発生速度評価試験では試験溶液が更新されないのに対して、ループ型浸漬試験では試験溶液が貯水タンクと試験槽(オートクレーブ)からなるループ内を循環することにより試験槽内の溶液が更新される点にある。図2に示されたループ型試験装置の構成からわかるように、試験槽からのもどりの溶液は80℃から15℃に冷却された後、5μmのフィルターでろ過される。冷却されることで試験溶液内に溶存する鉄イオンの一部が固相として析出してフィルターでろ過されることにより除去される。この一連の過程を経ることで溶液中の鉄イオンの一部が除去された試験溶液が貯水タンクを経て試験槽に戻される。したがって溶液更新のない系と比較して試験片外側の溶液中における鉄イオンの濃度が低く保たれた可能性がある。この鉄イオンの濃度の差が、腐食生成物皮膜の厚さや密さ等に影響を与え、それが腐食速度に反映されたものと思われる。物質移動が強く制限される圧縮ペントナイト中により近いのは溶液更新のない系である。

4.5 腐食速度に及ぼす溶液条件の影響

閉鎖系に1年間炭素鋼を浸漬した密封容器試験では、 2.4×10^{-3} mm/yから 3.7×10^{-4} mm/yの範囲の腐食速度が得られた。この実験では、図10と図11からわかるように塩化物イオン濃度及び炭酸/炭酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には、ほとんど相関が見られない。すなわちこれらのイオンは、今回実験した範囲では酸素のほとんどない条件において腐食速度に影響を与えないといえる。これはGouldらの報告¹⁰⁾と一致する。また炭酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には相関がないことは、今回、実験した範囲では炭酸水素イオンが(1)式に示す解離反応によりカソード反応物質であるH⁺を供給する過程が腐食速度を支配しているのではないことを示している。

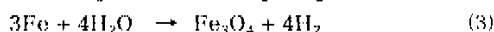
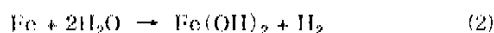


しかしpHについては図12に示すようにpHが10以下の条件では、平均腐食速度はpHには依存しないが、pHが10を超える条件では、平均腐食速度が小さくなった。

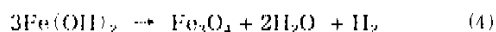
密封容器試験においてpHが10以下の条件では、塩化物イオン濃度及び炭酸/炭酸水素イオン濃度などの溶液組成によらず炭素鋼の平均腐食速度はほぼ一定であるのに対して、ループ試験では海水系、淡水系いずれの場合もpHが8～9程度であるにもかかわらず海水系での平均腐食速度が淡水系の5倍から10倍であった。すなわち密封試験では塩化物イオンや炭酸/炭酸水素イオンの濃度は腐食速度に影響を与えないことが示されたが、溶液更新のあるループ試験では希薄な淡水より濃厚な海水の方が腐食速度が大きかった。この理由としては、塩化物イオンや炭酸/炭酸水素イオン以外の溶質が腐食速度に影響したことがあるいは、溶液の更新がなされる系と閉鎖系では腐食機構が異なり、液更新のある系では塩化物イオン等が腐食速度に影響を与えることなどが考えられるが、現時点では明らかではない。

4.6 脱気水溶液中における炭素鋼の腐食とともなう水素ガス発生挙動

脱気された中性から弱アルカリ性の環境では、以下の(4)式あるいは(5)式で示される反応により水素が発生すると考えられる。



すなわち(2)式にしたがい腐食する場合はFeが1原子反応することでH₂が1分子生成することになる。これに対して(3)式にしたがい腐食する場合はFeが3原子反応することによりH₂が4分子生成する。マグネタイトが生成する場合には、(3)式の反応により直接マグネタイトが生成する場合だけではなく、(2)式の反応を経て水酸化第一鉄が生成した後に(4)式に示すSchikorr反応¹¹⁾を経てマグネタイトが生成する可能性もある。しかし、いずれにせよ最終の腐食生成物がマグネタイトであれば鉄3原子が反応することにより4分子のH₂が発生することにはかわりはない。



このSchikorr反応の速度は温度が高いほど大きく、60℃以上ではマグネタイトが腐食生成物として優先的に形成されるといわれている¹¹⁾。また

ループ型浸漬試験においては腐食生成物としてマグネタイトが同定された。以上のことから、ループ型浸漬試験と同じ80℃で実施された水素発生速度評価試験では、マグネタイトの生成を仮定して全水素発生量から平均腐食深さを算定した。この平均腐食深さと試験片の重量変化から算定した平均腐食深さとを比較すると、全水素発生量から算定した平均腐食深さは 3.1×10^{-4} mmであり、重量減少から算定した平均腐食深さは 3.4×10^{-4} mmとほぼ同等の値となった。このことから、水素発生速度評価試験における低酸素条件下ではほぼ水素発生型の腐食反応により腐食が進行したことがわかる。またこのことは、低酸素条件下における平均水素ガス発生速度は、重量減少から求めた平均腐食速度から算定することができることを示している。

5. おわりに

以上の実験的検討から得られた、中性から弱アルカリ性の低溶存酸素条件下における炭素鋼の腐食挙動に関する知見を整理すると以下のものである。

- ①溶存酸素濃度が10ppb以下では、人工海水、人工淡水及びCl⁻(10～10000ppm)－HCO₃⁻/CO₃²⁻(60～6000ppm)水溶液において、孔食及びすきま腐食の生起は観察されなかった。これは、十分な酸化剤がないことによると考えられる。
 - ②80℃の人工淡水及び人工海水中で、炭素鋼に生成する腐食皮膜の外層は、主にマグネタイトからなる。
 - ③浸漬期間が長くなるにつれて、経時的に平均腐食速度は低下し平均腐食深さの増加は鈍化した。平均腐食深さは浸漬時間に対して放物線則あるいは対数則に従っているように見える。このことは金属表面に生成する皮膜内の物質輸送が長期的な腐食速度を支配している可能性を示唆している。
 - ④水素発生速度評価試験において、重量減少から得られた腐食速度は水素ガス発生速度からマグネタイトの生成を過程して算定した腐食速度と良く一致した。したがって、十分溶存酸素を除いた系では重量減少から求めた腐食速度から平均水素ガス発生速度を算定することができる。
- 電気化学的な実験等により、上記のような腐食挙動の「機構」を解明していくことが今後の課題である。

参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団：「高レベル放射性廃棄物地層処分研

- 研究開発の技術報告書”, PNC TN1410 92-081 (1991).
- 2) H.Schnassmann, M.Kullin et al.: NAGRA Technischer Bericht NTB 91-30, p.493 (1991).
- 3) 石川博久, 本田明, 他: “オーバーバックの候補材料と炭素鋼オーバーバックの寿命評価”, PNC TN8410 92-139 (1992).
- 4) V.J.Linnenbow: J.Electrochem.Soc., 105, 322 (1958).
- 5) J.Jelenik, P.Neufeld: Corrosion, 38, 98 (1982).
- 6) K.Noda, Y.Hirota, et al.: Proceeding of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, pp.771-776 (1997).
- 7) B.J.Blackwood, A.R.Hock, et al.: “Research on Corrosion Aspects of the Advanced Cold Process Canister”, SKB TR94-12 (1994).
- 8) J.P.Simpson: NAGRA Technical Report 86-25 (1986).
- 9) J.P.Simpson: NAGRA Technical Report 84-01 (1984).
- 10) A.J.Gould, U.R.Evans: J.Iron and Steel Inst., 155, 195 (1947).
- 11) D.Scholpr, Z.Anorg.Chem. 33, 212 (1933).