



ベントナイト中における炭素鋼の 不動態化条件の検討

谷口 直樹 森本 昌孝 本田 明

東海事業所 環境保全研究開発センター処分研究部

資料番号 : 4 - 9

A Study of the Condition for the Passivation of Carbon Steel in Bentonite

Naoki TANIGUCHI Masataka MORIMOTO Akira HONDA

Waste Management and Fuel Cycle Research Center Waste Isolation Research Division, Tokai Works

高レベル放射性廃棄物の地層処分においてはオーバーバックのベントナイト環境中での腐食挙動評価が重要となっている。オーバーバックの候補材料の一つとして炭素鋼があげられてる。炭素鋼の腐食形態は不動態化するか否かによって大きく異なる。そこでベントナイト中で炭素鋼のアノード分極試験を行うとともにベントナイト空隙水のpH測定を行い、ベントナイト中における炭素鋼の不動態化条件を検討した。その結果、日本における地下水条件を想定した場合、ベントナイト中において炭素鋼が不動態化する可能性は低く、処分環境における炭素鋼オーバーバックの腐食形態は全面腐食の可能性が高いものと考えられる。

It is important to study the corrosion behavior of materials to be used for overpack for high-level radioactive waste disposal. Carbon steel is one of the candidate materials. The type of corrosion on carbon steel depends on whether the carbon steel is passivated or not. In this study, the condition for the passivation of carbon steel was studied using bentonite as the buffer material. Anodic polarization in bentonite and the measurements of pH of porewater in bentonite was measured. The results of these experiments showed that the possibility of passivation is small in highly compacted bentonite in groundwater in Japan. Therefore, localized corrosion on carbon steel due to the breakdown of passive film is unlikely in bentonite. In other words, general corrosion seems to be the most probable type of corrosion under repository condition in Japan.

キーワード

高レベル放射性廃棄物、地層処分、炭素鋼、オーバーバック、ベントナイト、不動態化、pH、全面腐食、局部腐食、炭酸塩

High-level Radioactive Waste, Geological Isolation, Carbon Steel, Overpack, Bentonite, Passivate, pH, General Corrosion, Localized Corrosion, Carbonate

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では図1に示すように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バックには定置後1,000年程度の期間、高レベル放射性廃棄物と地下水の接触を防止する機能が期待されている²⁾。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。オーバーバックは、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を圧縮したものである緩衝材にとりまかれ定置される。オーバーバックの有力な候補材料の一つとして炭素鋼があげられている。炭素鋼オーバーバックの腐食寿命を評価するうえで、処分環境での炭素鋼の腐食形態を評価することが不可欠である。炭素鋼の腐食形態は不動態化するか否かで異なる。炭素鋼が不動態化した場合、塩化物イオン等の不動態皮膜を破壊する作用を有する化学種の存在下では孔

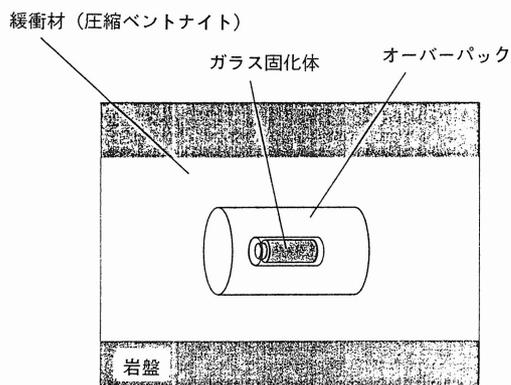


図1 日本における高レベル放射性廃棄物の処分概念 (模式図)

食、すきま腐食、応力腐食割れ等の局部腐食を受ける可能性がある。一方、炭素鋼が不動態化しない場合には全面腐食が進行し、顕著な腐食の局在化は生じないと考えられる。これまでの研究により、水溶液中で炭素鋼試験片をアノード分極すると不動態化するような条件でも、同じ溶液が浸潤した圧縮ベントナイト中では不動態化しないことが確認されている³⁾。このようなことからベントナイトは炭素鋼の不動態化を阻害する作用を有すると考えられる。しかし、ベントナイト中においてどのような条件で炭素鋼が不動態化するのかは明らかではない。炭素鋼はある臨界値を超えるpH条件がもたらされると、ある程度の酸化性環境において不動態化するといわれている^{4), 5)}。よって本研究ではアノード分極試験とベントナイト空隙水のpH測定を行い、炭素鋼の不動態化条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片及びベントナイト

炭素鋼試験片の材質として溶接構造用圧延鋼材SM400B (JIS G3160) を用いた。その化学組成を表1に示す。試験片は図2に示すように内径25mm、外径35mm、厚さ1mmのドーナツ型のもを用い、チタン製のカラムに充填されたベントナイト中に埋め込んだ。ベントナイトとしてNa型ベントナイト(クニゲルV1[®])を用い、現時点における緩衝材の仕様に基づき²⁾、けい砂を30wt%混合した。けい砂については3号けい砂

表1 試験片 (SM400B) の化学組成

(%)					
C	Si	Mn	P	S	Fe
<0.20	<0.35	0.6~1.4	<0.035	<0.035	bal.

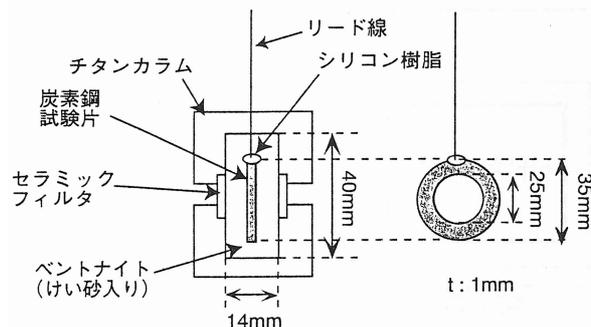


図2 試験片の形状、寸法及び試験カラム

(愛知県瀬戸市産)と5号けい砂(西豪州産)を1:1の重量比で混合したものをを用いた。ベントナイトの乾燥密度は0.5~1.6g/cm³の範囲とした。

2.2 試験溶液

試験溶液として、地下水に含まれる代表的な化学種であり、炭素鋼の不動態化を促進するといわれている⁴⁾炭酸塩を含む水溶液を用いた。そのpH条件は炭素鋼がより不動態化しやすいと考えられる弱アルカリ性とした。溶液のpHは添加する炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合比を変えることによって約8.5~12の範囲に調整した。ただしpHが約11以上の溶液を作成する場合にはNaOHを添加した。炭酸塩濃度は日本における地下水の上限程度である0.1Mとした¹⁾。また、炭酸塩濃度による不動態化への影響を調査するため、0.2、0.5及び1.0Mと濃度を変えた試験を行った。比較のため、地下水中にはほとんど含まれていないが炭素鋼の不動態化を促進する代表的な化学種であるホウ酸塩水溶液(0.1M)を用いた試験と水酸化ナトリウム水溶液を用いた試験も行った。さらに軟岩系岩盤においては処分場の建設においてコンクリート支保工の使用が考えられていることから²⁾、コンクリートと接触した水溶液を模擬した条件での試験も行った。通常のコンクリートと接触した水溶液を模擬した溶液として0.1M-NaOH / 0.1M-KOH / 0.002M-Ca(OH)₂水溶液を、低アルカリ性コンクリートと接触した水溶液として低アルカリ性コンクリートと蒸留水を混合し10日以上静置させた溶液の上澄み液を用いた。通常のコンクリート接触水におけるpHは室温で13.4、低アルカリ性コンクリート接触水におけるpHは室温で10.9であった。

2.3 試験手順

試験カラム内の酸素を除去するため試験カラム

の真空引きと窒素置換を3回以上繰り返したのち24時間以上真空中に置いた。再び窒素置換したのち気相酸素濃度1ppm以下のグローブボックスに搬入した。次にカラムを脱気した試験溶液中に3週間程度浸漬させ、カラム内のベントナイトに試験溶液を飽和させた。試験溶液と試験カラムを電解セルに入れて試験溶液を80℃に加熱したのち、炭素鋼試験片の自然電位を測定した。アノード分極測定に先立ち、自然電位より振幅10mV、周波数1kHzまたは10kHzで試験片に交流電圧を与えインピーダンスを測定し、溶液抵抗を求めた。アノード分極測定は自然電位を初期電位として20mV/minの走査速度で行った。得られた分極曲線は液抵抗による補正を行った。なお、液抵抗の測定は試験後にも行い、試験前と変化のないことを確認した。アノード分極測定終了後、試験カラムを解体して以下の方法でベントナイト空隙水のpHを測定した。ベントナイトと溶液の接していた部分を削り、その上にナイロン布を敷き、ナイロン布の上にpH試験紙を置いた。さらにナイロン布をかぶせ、その上から油圧式のプレス機により100kgf/cm²程度の圧力を加えた。数分間そのまま放置して空隙水をナイロン布を通してpH試験紙にしみ出させ、試験紙の色の变化よりpHの値を求めた。

3. 実験結果と考察

図3にアノード分極測定結果の一例として炭酸塩濃度0.1M、乾燥密度1.0g/cm³のベントナイトを用いた場合のアノード分極曲線を示す。溶液のpHが10.3（空隙水pHが9.5）以下では不動態化に対応する電流密度の低下は認められなかったが、

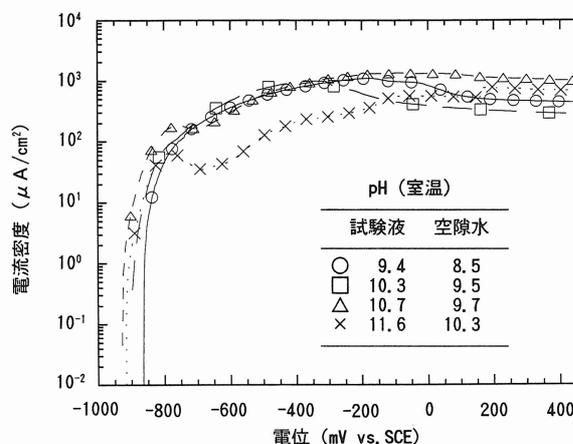


図3 圧縮ベントナイト中における炭素鋼のアノード分極曲線の一例 (0.1M炭酸塩水溶液、乾燥密度1.0g/cm³)

溶液のpHが10.7（空隙水pHが9.7）以上の場合には約-700mV(vs.SCE)付近で不動態化に対応すると考えられる電流密度の低下が認められた。図4に0.1M炭酸塩溶液、0.1Mホウ酸塩溶液、NaOH溶液におけるベントナイト乾燥密度と空隙水のpHに対する不動態化条件を示す。これらの溶液ではベントナイト空隙水のpHが約9.5以下では不動態化しないことがわかった。次に図5に炭酸塩水溶液中における試験溶液のpHと空隙水のpHの関係を示す。空隙水のpHは試験溶液のpHよりも低くなる傾向が認められた。また、ベントナイト乾燥密度が大きいほどpH低下の程度が大きいこ

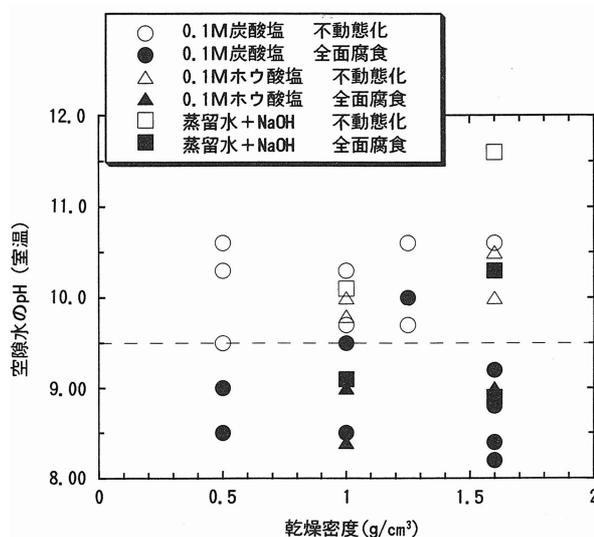


図4 ベントナイト乾燥密度と空隙水のpHに対する炭素鋼の不動態化条件

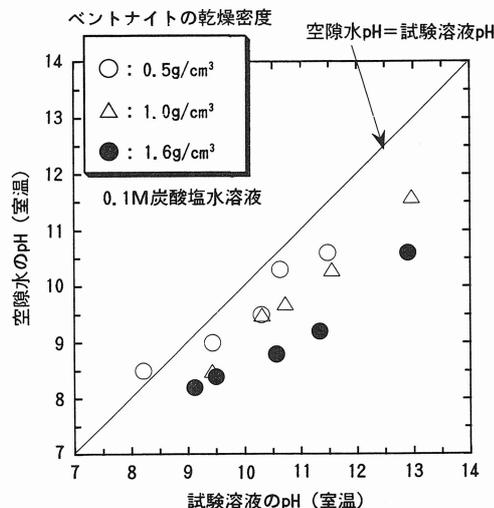


図5 0.1M炭酸塩水溶液中における試験溶液のpHとベントナイト空隙水のpHの関係

とがわかった。このことからベントナイトは浸潤してきた溶液のpHを低下させる作用を有すると考えられる。ベントナイトによる空隙水pHの低下の機構として、Wielandらはベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの結晶端からの水素イオンの解離反応を提案している⁶⁾。Wielandらはこの反応を考慮してベントナイト空隙水のpHを計算しており、ある密度以上のベントナイト中では空隙水のpHが低下することを示した⁶⁾。これは本試験において確認された空隙水pHの傾向と同様である。現時点において提案されている緩衝材の乾燥密度は1.6g/cm³とされている²⁾。この乾燥密度の場合、炭素鋼が不動態化するために必要な9.5以上のpH条件が空隙水にもたらされるためには、外部から浸潤する溶液のpHは11.5程度以上でなければならないことが図5よりわかる。次に炭酸塩濃度と空隙水のpHに対する炭素鋼の不動態化条件を図6に示す。炭酸塩濃度が0.2Mまでは空隙水のpHが約9.5以下では不動態化しなかったが、0.5M以上の濃度では試験を行った範囲ではすべてのpH条件で不動態化した。乾燥密度1.0、1.6g/cm³における溶液のpHと空隙水のpHの関係を図7に示す。炭酸塩濃度1.0Mにおいて、最もpHの高い条件(pH13.6)で空隙水のpHの低下の程度が他のpH条件より大きくなっているものの、概ね炭酸塩濃度が高いほど空隙水のpHは溶液のpHの値に近くなり、0.5M以上では空隙水のpHは溶液のpHとほとんど変化のないことがわかる。これらの結果から、炭酸塩濃度の高い条件ではベントナイトによるpH低下の効果が及び

くなくなるとともに、不動態化する臨界のpHが希薄な溶液の場合とは異なり、より低いpH条件でも不動態化しやすくなると考えられる。このように、極めて高い炭酸塩濃度条件がもたらされると、炭素鋼は圧縮ベントナイト中でも容易に不動態化する可能性がある。しかし、日本における一般的な地下水の炭酸塩濃度の上限は0.1M以下、pHの範囲は約5~10であることから¹⁾、処分環境において炭素鋼が不動態化する可能性は低いといえる。したがって、炭素鋼オーバパックの腐食形態は全面腐食である可能性が高い。次にコンクリート接触水を用いた場合の炭素鋼のアノード分極測定結果を図8(溶液中)と図9(ベントナイト

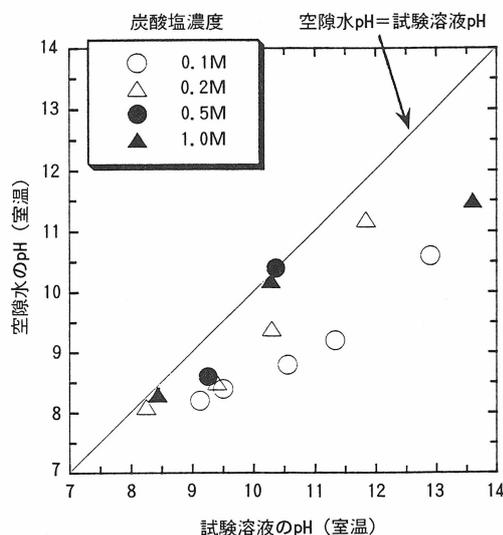


図7 0.1M炭酸塩水溶液における試験溶液のpHとベントナイト空隙水のpHの関係

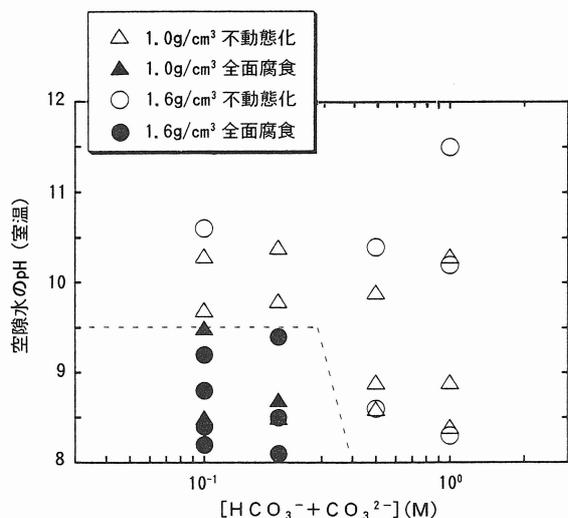


図6 炭酸塩濃度と空隙水pHに対する炭素鋼の不動態化条件

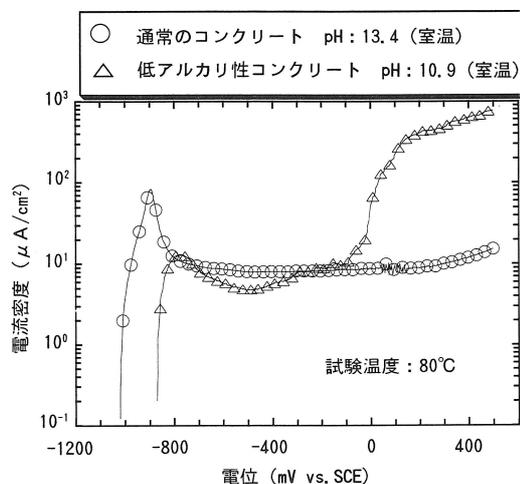


図8 コンクリート接触水中における炭素鋼のアノード分極曲線(溶液単独系)

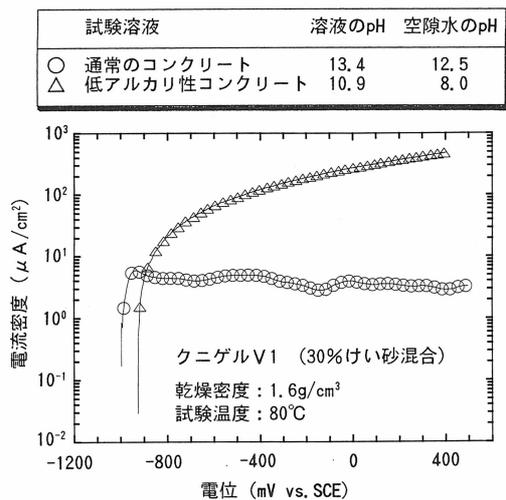


図9 コンクリート接触水における炭素鋼のアノード分極曲線（圧縮ベントナイト中）

中)に示す。溶液中の場合にはいずれのコンクリートの場合にも不動態化したが、ベントナイト中では低アルカリ性コンクリートを用いると不動態化しなかった。低アルカリ性コンクリート接触水におけるベントナイト空隙水のpHは8、一方、通常のコンクリート接触水におけるベントナイト空隙水のpHは12と求められ、炭酸塩濃度の低い条件では、空隙水のpHが約9.5以下では不動態化しないという、前述の結果と矛盾しないことがわかった。これらの結果から処分場の建設において軟岩系の岩盤に対して支保工等に通常のコンクリートを使用した場合には炭素鋼に不動態化をもたらす可能性があるといえる。しかし、低アルカリ性コンクリートも実用化の見通しが得られており、その適用性が検討されている²⁾。このようなコンクリートを用いることによって、不動態化や不動態皮膜の局所的破壊に起因する局部腐食の生起を避けることが可能と考えられる。

4. おわりに

炭酸塩水溶液、ホウ酸塩水溶液、NaOH水溶液及びコンクリートに接触した水溶液を模擬した溶液を用いてベントナイト中において炭素鋼のアノード分極測定とベントナイト空隙水のpH測定を行った。その結果、以下のことが確認された。

炭酸塩濃度が0.1M以下の水溶液を試験溶液として用いた場合にはベントナイト空隙水のpHが約9.5以下では不動態化しなかった。

炭酸塩濃度が0.5M以上では試験を行ったすべてのpH条件で不動態化した。

ベントナイト空隙水のpHは、浸潤させる試験溶液のpHよりも低く、その低下の程度はベントナイトの乾燥密度が大きいほど顕著であった。しかし、炭酸塩濃度が0.5M以上になると空隙水のpHは試験溶液のpHと同程度となった。

日本における地下水条件と現時点における緩衝材の仕様（乾燥密度が1.6g/cm³）を想定した場合、処分環境において炭素鋼が不動態化する可能性は低い。

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究開発の技術報告書 平成3年度, PNC TN 1410 92-081 (1992).
- 2) 動力炉・核燃料開発事業団：地層処分研究開発第2次とりまとめ第1ドラフト, PNC TN1412 98-013 (1998).
- 3) N.Taniguchi, A.Honda and H.Ishikawa: Experimental Investigation of Passivation Behavior and Corrosion Rate of Carbon Steel in Compacted Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.506, 495-501 (1998).
- 4) G.P.Marsh, I.W.Bland and J.A.Desport, et.al.: Corrosion Assessment of Metal Overpacks for Radioactive Waste Disposal, European Appl. Res. Rept.-Nucl.Sci.Technol. Vol.5, No.2 pp223-252 (1983).
- 5) G. Nakayama and M. Akashi: The critical Condition for the Initiation of Localized Corrosion of Mild Steels in Contact with Bentonite Used for Nuclear Waste Package, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 257 415-422 (1992).
- 6) E.Wieland, H.Warner and Y.Albinsson, et.al.: SKB Technical Report 94-26 (1994).