



低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼，ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価

三原 守弘 西村 務* 和田隆太郎* 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

* 株式会社 神戸製鋼所 都市環境エンジニアリングカンパニー エネルギー・原子力センター 原子力プラント部

Estimation on Gas Generation and Corrosion Rates of Carbon Steel, Stainless Steel and Zircaloy in Alkaline Solutions under Low Oxygen Condition

Morihiro MIHARA Tsutomu NISHIMURA* Ryutarō WADA* Akira HONDA

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
* Energy & Nuclear System Center, Engineering Company, KOBE STEEL, LTD

TRU廃棄物の処分施設内で金属の腐食により発生した水素ガスは、放射性核種の移行を遅延させる人工バリア本来の機能を損なわせる恐れがある。したがって、処分環境における金属材料からのガス発生挙動の評価が重要となる。本報では、炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイについて、低酸素かつアルカリ性条件におけるガス発生率を測定し、それに基づく腐食速度を評価し、既存の研究と比較した。pH = 12.5 ~ 13.5の海水系溶液における各金属の腐食速度は、炭素鋼： $10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ > ステンレス鋼： $10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$ > ジルカロイ： $10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ 以下となった。これらの結果はガス発生率を別の方法で評価し、腐食速度を算出した既存の研究と調和していた。

Hydrogen gas generated by corrosion of metals in TRU waste repository may degrade the function of the engineered barrier system for nuclide migration. Therefore, estimation of gas generation rates of metals under the repository condition is important. In this study, we obtained gas generation rates of carbon steel, stainless steel and zircaloy in alkaline solutions under low oxygen conditions and evaluated the corrosion rates based on these data in order to compare with the published data. The magnitude of corrosion rates of carbon steel, stainless steel and zircaloy were $10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$, $10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$ and $10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$, respectively. These values agreed with the published corrosion rates from gas generation rates by others.

キーワード

TRU廃棄物，金属，腐食速度，ガス発生率，水素ガス，炭素鋼，ステンレス鋼，ジルカロイ，低酸素，アルカリ性

TRU Waste, Metals, Corrosion Rate, Gas Generation Rate, Hydrogen Gas, Carbon Steel, Stainless Steel, Zircaloy, Low Oxygen, Alkaline

1. はじめに

超ウラン核種を含む放射性廃棄物のうち、含まれる核種の放射能濃度が低く、かつ含まれる核種の放射能濃度が比較的低いものは、原子炉施設から発生する低レベル放射性廃棄物と同様に、

浅地中に処分することが考えられる。一方、それ以外の、含まれる核種の放射能濃度が比較的高い放射性廃棄物（以下、「TRU廃棄物」という）の処分に当たっては、人工バリア等が高度化された処分や地層処分等の浅地中処分以外の処分



三原 守弘

処分材料研究グループ
TRU廃棄物処分性能評価
チーム所属
副主任研究員
TRU廃棄物処分に係わる
性能評価に従事



西村 務

原子力プラント部所属
課長
放射性廃棄物の処分技術開
発に従事



和田隆太郎

原子力プラント部所属
課長
放射性廃棄物の処理処分技
術開発に従事



本田 明

処分材料研究グループ
TRU廃棄物処分現象解明
チームリーダー
TRU廃棄物処分にわか
る個別現象の解明に従事

方法が適切と考えられる¹⁾。このTRU廃棄物の処分システムの設計概念においては、人工バリア材料として、セメント系材料やベントナイトなどの粘土系材料が検討されている²⁾。

TRU廃棄物の処分施設に持ち込まれる金属材料としては、廃棄物に含まれている炭素鋼及びステンレス鋼や廃棄物容器のドラム缶がある。また、使用済み核燃料の被覆管はジルカロイでできており、TRU廃棄物の一つとなっている。これらの金属材料は地下水との接触により腐食し、これに伴い水素ガスが発生する。処分施設内で発生した水素ガスは、処分施設内で蓄積され、人工バリアに物理的な損傷を与える可能性や、さらには、放射性核種に汚染された地下水を人工バリア外に押し出す恐れがある。したがって、処分環境における金属材料からのガス発生挙動の評価が重要な課題となっている。

処分施設におけるガス発生の影響を評価するためには、まず、地層処分環境条件、すなわち低酸素かつセメント系材料の影響を受けたアルカリ性環境並びに50 程度までの温度条件における廃棄物からのガス発生率を評価しておく必要がある。

上述した金属に関して、低酸素条件にて腐食速度を評価した例はあるものの、腐食に伴う水素ガスを測定しガスの発生量を評価した例は限られている^{3,4)}。特に、ジルカロイについては、原子炉材料として用いられているため、高温・高圧での腐食速度は数多く取得されている⁵⁾。しかし本研究で対象としている条件は、比較的低温で低酸素かつアルカリ性環境であり、腐食速度のデータは少ない。

本研究では、既存の研究より精度の高い金属からのガス発生率を取得することを念頭に置き、閉鎖系の試験条件において炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイから腐食によって発生する水素ガスを直接測定し、ガスの発生率を求め既存の研究と比較できるように腐食速度に換算するとともに、想定されている処分環境条件における金属からのガス発生率（腐食速度）の評価を行った。

2. 金属の腐食及び水素ガス発生機構

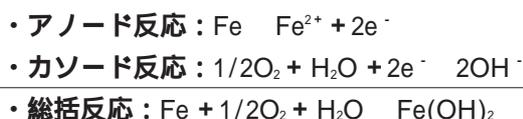
本章では、炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイについて処分環境における腐食によるガス発生機構について記述する。

2.1 炭素鋼

炭素鋼は、通常、炭素含有量が0.02~2.06wt%の鉄のことであり、放射性廃棄物自体やこれを収納するドラム缶材料として用いられている。また、処分施設のコンクリート中の鉄筋としても用いられている。

地層処分環境は、処分施設閉鎖直後は、処分坑道内に存在する酸素の影響によって酸化性の雰囲気になると想定される。酸素が存在する場合と存在しない場合について腐食反応が異なる。以下に各々の場合における反応式を示す。

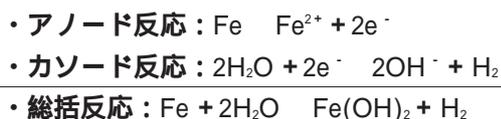
(1) 酸素が存在する場合（酸素消費型）



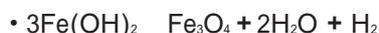
生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は、溶存酸素によって酸化されて、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH 、 Fe_2O_3 等に変化すると考えられている。

一方、溶液中に塩化物イオンのようなハロゲンイオンが存在し、酸化剤として酸素が存在すると、孔食等の局部腐食が発生する場合がある。局部アノードサイトでは、溶出金属イオンの加水分解により酸性条件がもたらされ、カソード反応として $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ のように水素ガス発生反応が生じる場合もある。

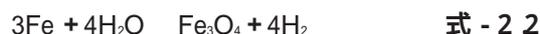
(2) 酸素が存在しない場合（水素発生型）



さらに、温度が高い場合には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は、次式により最終的に Fe_3O_4 となる可能性もある。



以上をまとめるとガス発生にかかわる炭素鋼の腐食反応式は以下のようになる。



2.2 ステンレス鋼

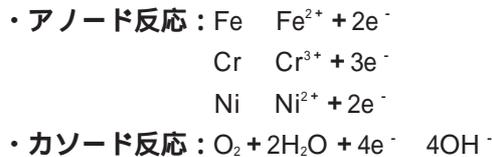
ステンレス鋼は、その表面に非常に薄くて安定な不動態被膜を形成し、耐食性を保つ合金鋼である。不動態被膜形成に深く関わる合金元素はCrであり、C量の低い鋼にCrを添加し、12wt%程度の

Cr濃度を超えると急激に耐食性が向上し、環境によってはほとんど腐食しなくなる。ステンレス鋼の定義は、Crを約12wt%以上含み、低炭素の鉄合金ということになる。ステンレス鋼には、耐食性をより向上させるために、CrとともにNiを添加させたものがある。高温及び低温における化学的及び機械的性質が安定であり、広い温度範囲で装置用材料として用いられているものとしてオーステナイト系ステンレス鋼（例えば、18Cr 8Ni FeのSUS304）がある。

ステンレス鋼は、不動態化金属であり高耐食性の金属であるものの特に塩化物イオンを含んだ水溶液環境では、孔食、隙間腐食のような局部腐食を生じる場合もある。炭素鋼で述べたように酸素が存在する場合と存在しない場合とに分けて、その腐食挙動及びガス発生挙動について示す。

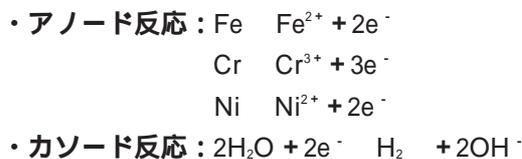
(1) 酸素が存在する場合（酸素消費型）

ステンレス鋼（ここでは、SUS304に着目）は、酸化性条件の中性～弱アルカリ性水溶液中における腐食反応は、基本的には以下のものであり、水素ガスは発生しない。

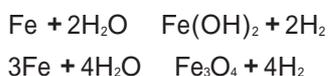


しかしながら、水溶液中に塩化物イオンのようなハロゲンイオンが存在すると孔食、隙間腐食のような局部腐食を発生して酸素の存在する条件においても水素ガスが発生する場合がある。

(2) 酸素が存在しない場合（水素発生型）



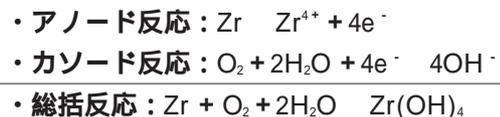
以上の反応により水素ガスが発生するが、SUS304の場合は、水素ガス発生に対するCrの腐食による寄与率は約1割程度であることから主な構成要素である鉄に着目することとし、炭素鋼で述べたと同様にガス発生にかかわるステンレス鋼の腐食反応式は以下のように仮定できる。



2.3 ジルカロイ

ジルカロイは、ジルコニウムが98wt%以上の合金であり、前述したステンレス鋼と同様に高耐食性の不動態化金属である。熱中性子吸収断面積が他の実用金属元素と比べ非常に小さく、原子炉の炉心材料に適している。このため、核燃料の被覆管材料として用いられており、わが国ではZircaloy 2とZircaloy 4が、それぞれ沸騰水型軽水炉と加圧水型軽水炉に使用されている。Zircaloy 2は、耐食性の観点から、Ni、Feの含有量を高め、Snを低めにしたものが使用される傾向にあり、Zircaloy 4では低Sn、Si、C調整が実施されている。ここでは、ジルカロイの主成分であるジルコニウムの腐食による水素ガス発生機構について以下に述べる。

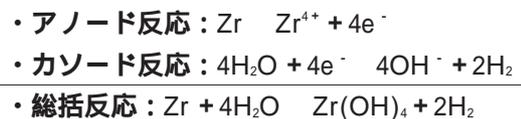
(1) 酸素が存在する場合（酸素消費型）



さらに、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ は、次式により最終的に ZrO_2 となる。



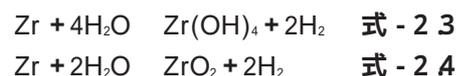
(2) 酸素が存在しない場合（水素発生型）



さらに、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ は、次式により最終的に ZrO_2 となる。



以上をまとめるとガス発生にかかわるジルカロイの腐食反応式は以下ようになる。



3. 試験概要

3.1 試験方法

金属の腐食により発生した水素ガスが試験容器から逃げないように、ガラス製のアンブル（パイレックスガラス製）に試験片及び所定の試験溶液を入れ、アンブルの口を溶融して封入し、所定期

間、所定温度に保持した後にアンプルを開封し、気相部の水素濃度を測定した。測定されたガス発生量を試験期間及び金属試験表面積で除して単位面積あたりの試験期間における平均ガス発生率（以下、ガス発生率）を算出した⁶⁾。試験に用いたアンプルの外観を写真1に、封入後のアンプルを写真2に示す。水素ガスの濃度は熱伝導度検出型のガスクロマトグラムにて測定した。

3.2 試験の手順

試験の概略フローを図1に示す。

試験片、アンプル及び試験溶液を後述する条件にて準備する。

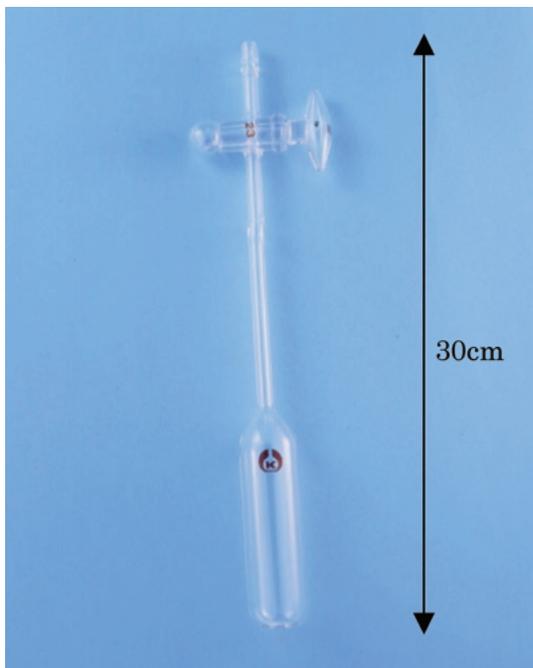


写真1 アンプルの外観



写真2 封入後のアンプルの外観

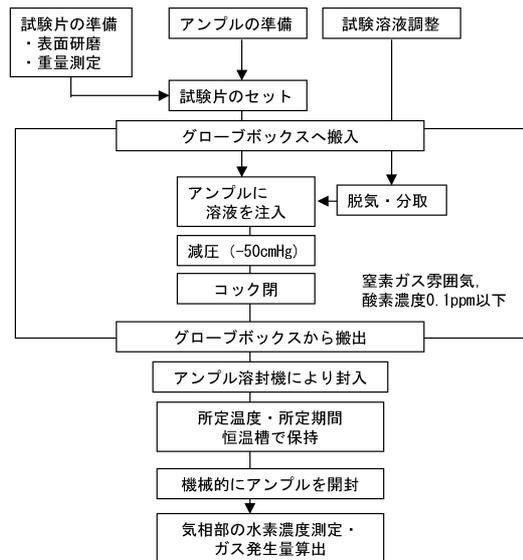


図1 試験の概略フロー

アンプル内に所定量の試験片を入れる。

雰囲気制御グローブボックス内に試験片を入れたアンプル及び調整した試験溶液を搬入する。

試験溶液を窒素ガスで脱気後、所定量分取し、アンプルに注入する。

アンプル内を減圧し、アンプルのコックを閉める。

雰囲気制御グローブボックスよりアンプルを取り出す。

アンプルを溶封機により封入する。

所定の温度で所定の期間恒温槽で保持する。

アンプルを機械的に開封し、気相部の水素濃度を測定し、ガス発生量を算出する。

3.3 試験条件

(1) 試験片

炭素鋼，ステンレス鋼，ジルカロイの材質として、SS400，SUS304，Zircaloy 4を用いた。各々の金属の化学組成を表1～3に示す。これらの試験片の形状として、できるだけ比表面積を大きくするため市販品の線材（直径1.0mm）とした。炭素鋼については、炭素鋼単体での線材は、市販されていない。亜鉛メッキされたものを購入し、酸に浸漬しメッキを取り除いた。メッキが取り除かれているか否かは、表面分析装置EPMA（電子線マイクロアナライザー）によって亜鉛の量が検出下限値以下であることを確認した。

試験片の表面については、表面の酸化被膜の影

表1 炭素鋼 (SS400) の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.11	0.02	0.42	0.012	0.021	残部

表2 ステンレス鋼 (SUS304) の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.056	0.86	1.23	0.023	0.021	18.24	8.16	残部

表3 ジルカロイ (Zilcaloy 4) の化学組成 (wt%)

Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
1.51	0.20	0.11	0.06	残部

響を取り除くために乾式エミリー (#800) 研磨をすべての試験片に対して行った。

(2) 試験溶液

地下深部の地下水は降水系及び海水系に大別できることから、ガス発生すなわち金属に対する腐食性が強い海水系の地下水組成を参考にし、試験溶液組成を決定した。さらに処分施設にはセメント系材料の使用を想定しているため、アルカリ性の試験溶液とし、セメント系材料の長期的な変遷を考慮し、pH 13.5, 12.5, 10とした。セメント系材料の浸出液のアルカリ性は、カルシウムイオンによって強く影響されるが、カルシウムが存在すると、難溶性のカルシウム塩が生成する可能性がある。この難溶性カルシウム塩が金属表面に沈着して、腐食反応をさまたげることにより、ガス発生速度として非保守的な値が得られる可能性がある。この影響をさけるためpH調整にはNaOHを用いた。試験溶液については、ASTM規格 (ASTM D 1141-52) に定める人工海水と陰イオン濃度が等しくなるようナトリウム塩の形で添加した。試験溶液の組成を表4に示す。

表4 人工海水組成 (mol/dm³)

	人工海水	pH10	pH12.5	pH13.5
Na	4.785 × 10 ⁻¹	6.185 × 10 ^{-1*}	6.500 × 10 ⁻¹	9.346 × 10 ⁻¹
K	1.103 × 10 ⁻²	-	-	-
Ca	1.025 × 10 ⁻²	-	-	-
Mg	5.417 × 10 ⁻²	-	-	-
C	2.333 × 10 ⁻³	2.333 × 10 ⁻³	2.333 × 10 ⁻³	2.333 × 10 ⁻³
S	3.023 × 10 ⁻²	3.023 × 10 ⁻²	3.023 × 10 ⁻²	3.023 × 10 ⁻²
Cl	5.352 × 10 ⁻¹	5.352 × 10 ⁻¹	5.352 × 10 ⁻¹	5.352 × 10 ⁻¹
Br	8.861 × 10 ⁻⁴	8.861 × 10 ⁻⁴	8.861 × 10 ⁻⁴	8.861 × 10 ⁻⁴
pH	8.2	10	12.5	13.5

*:人工海水の陽イオンをすべてNaとする。

(3) 試験片表面積 / 溶液体積比

ガラス製アンプルの内容積を60cm³、溶液の体積を50cm³とした。(1)で示した直径1.0mmの線材を長さ90mmに切断し、各々材料に対して所定の表面積になるようにした。各材料における表面積及び試験片表面積 / 溶液体積比を表5にまとめる。

(4) 試験期間

最長1年とし、1, 3, 6, 12ヵ月とした(ただし、炭素鋼については、12ヵ月の試験は実施しなかった)。

(5) 温度

温度条件として、地下1000メートルの温度条件(45程度)より、やや高い値50とした。

(6) 雰囲気

試験片及び試験溶液のアンプルへの投入を酸素濃度0.1ppm以下の窒素ガス雰囲気制御グローブボックス内で実施した。

本研究の様に低酸素の試験条件では、対象とする金属の腐食形態は全面腐食であることが想定され⁷⁾、局部腐食が生じる酸化性条件に比べ、腐食速度のばらつきは小さいものと想定される。炭素鋼の場合であるが低酸素条件(酸素濃度1ppm以下)における腐食速度のばらつきは小さいことが実験的に示されている^{8,9)}。したがって本試験条件においても腐食速度はオーダでばらつくことは無いと想定される。本研究では、試験繰り返し数を1とし、試験を実施した。試験条件を表6にまとめる。

表5 各材料における表面積及び試験片表面積 / 溶液体積比

	表面積 (cm ²)	試験片表面積 / 溶液体積比 (cm ⁻¹)
炭素鋼	120	2.4
ステンレス鋼	98又は120	1.96又は2.4
ジルカロイ	140又は120	2.8又は2.4

表6 試験条件

項目	条件
試験片	SS400, SUS304, Zilcaloy 4, 1mmの線材
試験溶液	ASTM規格準拠の人工海水をNaOHにてpH10, 12.5, 13.5に調整したもの
試験片 / 溶液体積比	1.96~2.8
試験期間	1, 3, 6, 12ヵ月
温度	50
雰囲気	窒素雰囲気 (酸素濃度0.1ppm以下)

3.4 ガス発生率及びガス発生率からの腐食速度の算出

各試験期間(t 日後)において得られた気相中の水素ガスの濃度によって求められた水素ガス発生量を $V_{H_2}(t) \text{ cm}^3$ (温度273K, 圧力1 atmの条件) とするとガス発生率 ($G_{H_2}(t) \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ y})$) は, 次式で与えられる。既存の文献^{3, 4)}ではガス発生率は単位年あたりで整理されていることから本研究でもそれらに従うものとする。

$$G_{H_2}(t) = 3.65 \times 10^6 \times V_{H_2}(t) / (A \times t) \quad \text{式 - 3.1}$$

ここで, A は試験片表面積 (cm^2) とし, 腐食に伴う変化はないものと仮定する。

一方, 既存の報告値と比較するには, 腐食速度で整理した方が便利である。そこで, 第2章で各材料に対する腐食に伴うガス発生反応(炭素鋼及びステンレス鋼に対して式-2.2, ジルカロイに対して式-2.4)を仮定して上記ガス発生率 (G_{H_2}) に基づき腐食速度を算出する。ここで得られた腐食速度 ($R_g \text{ m/y}$) は次式で与えられる。

$$R_g = G_{H_2} \times M \times Z / (22.400 \times \dots) \quad \text{式 - 3.2}$$

ここで, M は各材料によって定まる定数(炭素鋼及びステンレス鋼; $M = 3/4$, ジルカロイ; $M = 1/2$), Z は各材料の原子量(炭素鋼及びステンレス鋼; $Z = 55.85 \text{ g/mol}$, ジルカロイ; $Z = 91.22 \text{ g/mol}$), ρ は各材料の真密度(炭素鋼及びステンレス鋼; $\rho = 7.85 \text{ g/cm}^3$, ジルカロイ; $\rho = 6.55 \text{ g/cm}^3$) である。

3.5 試験片の試験前後の重量変化からの腐食速度の算出

炭素鋼については, 試験後の試験片について10%クエン酸ナトリウム水溶液を用い, 陰極電解を行うことにより脱錆(腐食生成物を除去すること)が可能である。このため, 試験前重量 (W_g) と陰極電解により脱錆した試験後の試験片重量 (W_a) との差を求めることによって腐食速度 (R_w) を算出することができる。ガス発生率より算出した腐食速度と比較するために重量変化から求めた腐食速度 (R_w) を算出する。

$$R_w = 3.65 \times 10^6 \times (W_a - W_i) / (A \times 7.85 \times t)$$

式 - 3.3

ここで, A は上述したように試験片の表面積である。

4. 試験結果及び考察

4.1 炭素鋼

(1) ガス発生率より算出した腐食速度

試験によって得られた気相部の水素ガス量より求めた腐食速度を対数目盛りとした経時変化を図2に示す。

30日後の腐食速度は, $\text{pH} = 10$ において約 $2 \mu \text{ m/y}$, $\text{pH} = 12.5$ 及び 13.5 では約 $0.3 \mu \text{ m/y}$ であった。一般的に試験溶液の pH が高くなると炭素鋼の表面に不動態被膜が形成されるため, 腐食速度は低下することが知られている⁷⁾。また, pH が13を超えると電位 - pH 平衡線図より鉄は HFeO_2^- となって溶出し¹⁰⁾ 腐食速度が増加することが考えられたが, $\text{pH} = 13.5$ では $\text{pH} = 12.5$ の場合と比較して顕著な腐食速度の上昇は見られなかった。30日以降はいずれの pH でも腐食速度は時間とともに低下しており, 180日後にはいずれの場合も30日後の結果と比較して約一桁程度低下した。

(2) 試験前後の試験片の重量変化より算出した腐食速度

試験によって得られた試験前後の試験片の重量の変化(試験後の試験片重量は脱錆した後に測定)より求めた腐食速度の経時変化を図3に示す。参考として, ガス発生率より求めた腐食速度もあわ

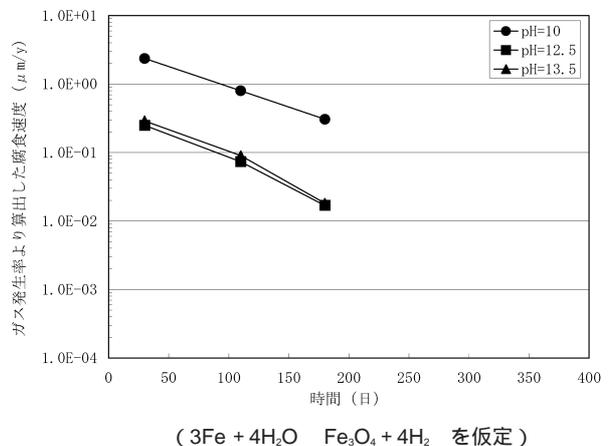


図2 炭素鋼のガス発生率より算出した腐食速度の経時変化

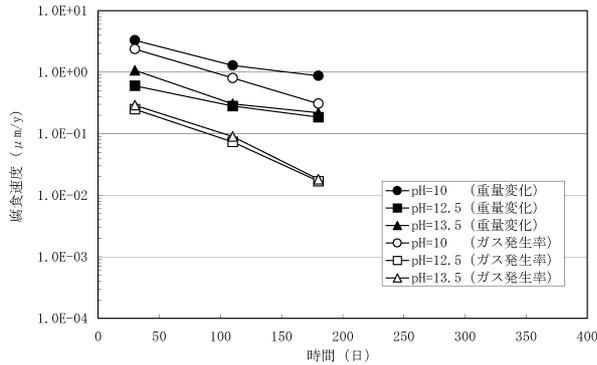


図3 炭素鋼の重量変化より算出した腐食速度の経時変化

せて示す。30日後の腐食速度は、pH = 10において約 $3 \mu\text{m/y}$ 、pH = 12.5では約 $0.6 \mu\text{m/y}$ 、pH 13.5では約 $1 \mu\text{m/y}$ であった。これらの値は、ガス発生率より求められた腐食速度よりも若干高い値である。時間が経つにつも腐食速度は低下した。pH = 10のケースはガス発生率より求められた腐食速度と重量変化から算出した腐食速度との相違は、他のケース (pH 12.5及びpH 13.5)と比べて小さかった。しかし、pH = 12.5及びpH 13.5のケースにおいては重量変化より求められた腐食速度はガス発生率より求められた腐食速度よりも大きな値であり、両者に差がみられた。この差について、以下の原因が考えられた。

脱スケールの工程の際の試験片の腐食及び重量測定誤差

腐食にともなう水素ガス発生反応式の仮定の妥当性

アンブル密封時における酸素の混入

については、脱スケールの際に工程上、試験片をイオン交換水で洗浄していることから、その際の腐食の影響、電解処理工程における腐食及び試験片の重量測定の誤差によるものが考えられる。腐食速度の大きなケース (pH 10)においてはガス発生率より求めた腐食速度と重量変化より求めた腐食速度は比較的良い一致を示しているため、腐食速度の小さなケースでは、この誤差要因となっている可能性が大きい。については、今回の評価では、鉄 1 mol と水との反応によって、 $4/3 \text{ mol}$ の水素ガスが発生するものと仮定している。2.1で示したように 1 mol の水素ガスが発生する反応も考えられる。しかしながら、水素ガスが 1 mol 発生する反応を仮定してもたかだか25%

大きくなるにすぎず、重量変化より求めた腐食速度との差を説明することができない。については、本試験の手順において (3.2参照)、低酸素の雰囲気制御グローブボックスにて試験片を入れたアンブルに試験溶液を注入し、コックを閉めているが、アンブルの口の溶封は大気条件にて実施しているため、アンブル中への大気中の酸素の混入は否定できない。2.1で述べたように酸素が存在すると水素ガスの発生は生じにくい。したがって、重量変化より算出した腐食速度は酸素の影響による腐食も考慮されている可能性がある。

これらの腐食速度の差異については、今後検討を進める必要があるが、直接、ガスクロマトグラムにより水素ガス濃度を測定し、ガス発生率より腐食速度を算出する方法が、mg オーダの重量変化で算出した腐食速度よりも精度が高くより信頼できるものと考えられる。

(3) 既存データとの比較

既存の研究との比較において、電気化学的測定を行った例では、Hanssonは、 N_2 脱気したセメント模擬間隙水及びセメントモルタル中での表面処理なしの炭素鋼の電気化学的測定により、炭素鋼の腐食速度を検討している¹⁾。試験期間18ヵ月にて測定された腐食電流密度は 10^{-3} A/m^2 のオーダとしており、腐食速度に換算すると数 $\mu\text{m/y}$ としている (腐食電流密度 10^{-3} A/m^2 は、腐食速度に換算すると $1.2 \mu\text{m/y}$ 程度に相当)。Kreisは、Kaesche及びGrubischらが低酸素濃度の飽和水和カルシウム溶液において5及び16.7時間保持の純鉄及び鋼の定常分極曲線を求めていることを報告している³⁾。腐食電流密度は、 $< 2 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$ 及び $0.5 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$ とHanssonと同オーダの値である。Kreisは、Preeceが低酸素条件におけるセメント中に埋められた試験片について、定常分極法を用いて 10^{-4} A/m^2 程度の腐食電流密度を測定したことについても述べ、既存の研究を総括し低酸素条件でのセメント空隙水における鋼の腐食電流密度は、 $10^{-3} \sim 0.1 \text{ A/m}^2$ の範囲であると示している (腐食速度に換算すると $1 \sim 10 \mu\text{m/y}$ となる)。本試験で得られた30日後の値はこれらの値の範囲内となるが、それ以降の結果はこれらの値より小さいものであった。

また、一方でKreisは、電気化学的な評価は長期の測定には適さないことを指摘し、本試験と同様に直接腐食によって発生したガス量を測定し

た。試験片と試験溶液をガラス容器に密閉し、水銀マンオメータで内圧の経時変化を測定することによって、腐食によって発生したガス量を求めている³⁾(温度は20℃)。水素ガスの発生率が記載されており、腐食速度に換算すると水酸化カルシウム系(pH 12.8)では240日の試験期間をとおして0.005~0.01 μm/y (ガス発生率1~2 mmol/m²y)、NaOHあるいはKOH(pH 12.8)の単独系では80日程度で0.065 μm/y(ガス発生率13 mmol/m²y)となるが240日後では0.02 μm/y以下(ガス発生率4 mmol/m²y以下)になることを報告し、ほぼ同程度のpHであるものの水酸化カルシウム系とNaOHあるいはKOHの単独系でのガス発生率は異なっている。また、藤沢らも同様な方法で試験を行っており、セメントモルタル共存条件における炭素鋼(表面処理無し)の初期腐食速度が15, 30, 45℃の温度条件で、0.002, 0.01, 0.1 μm/yとしている(約1年の試験結果より腐食速度を算出。ただし、45℃については約2カ月の結果より算出)⁴⁾。これらの試験では、ガスの体積を求めガス発生率を算出したものであるが、本試験結果とオーダ的には比較的良好一致を示している。

一方、Naishらは、約2年間の腐食試験を実施し、電気化学的な測定及び試験後の試験片の重量変化によって、低酸素セメント環境での腐食速度を評価している¹²⁾。電気化学的な評価では、代表的な試験片の結果において0.3~5.5 μm/yの範囲の腐食速度が得られている。低い値は塩化物を含まない場合、高い値は塩化物を含む値に対応している。試験片の重量変化による評価では、0.1~0.3 μm/yの腐食速度である。塩化物の共存の有無による重量変化の差は見られなかった。腐食生成物の同定の試みもなされており、高炉スラグ高含有(90wt.%)のセメントにおいてレーザーラマン分光分析においてマグネタイト(Fe₃O₄)が検出されている。このことからガス発生反応として3Fe + 4H₂O → Fe₃O₄ + 4H₂と仮定することが妥当であることが示唆される。

上述した既存データ^{3,4,11,12)}と本研究での結果をセメント系材料の浸出液(pH = 12.5付近)に着目し腐食速度の経時変化としてまとめた結果を図4に示す(横軸は対数目盛りで示した)。本研究で得られた結果は、水素ガスをマンオメータで測定したKreis³⁾や藤沢ら⁴⁾の結果と調和的であった。さらに、この図より、腐食速度の評価方法に対応し、

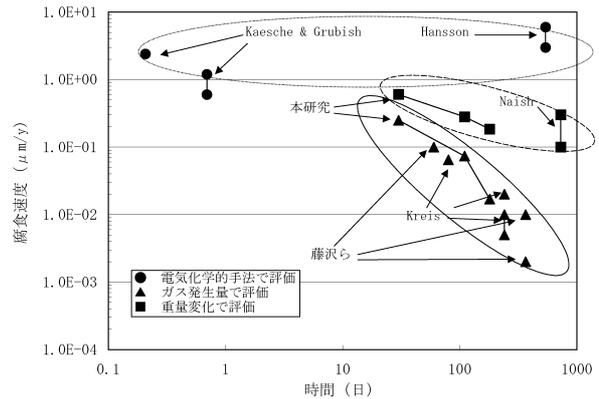


図4 セメント系材料の浸出液(pH = 12.5付近)における炭素鋼の腐食速度の評価結果

腐食速度の経時変化の傾向が分類される。評価された腐食速度は、電気化学的手法 > 重量変化 > ガス発生量の順に小さくなっており、測定方法によって腐食速度が異なっている。重量変化とガス発生量より求めた腐食速度の差異については、前述したとおりである。電気化学的手法による腐食速度の評価では、表面に腐食生成物が存在する場合には、その酸化・還元の情報に金属の腐食による情報に重量されるため誤差の原因となる場合がある。このためHansson¹¹⁾の2年間の試験は金属表面に腐食生成物が存在している可能性があるため結果の信頼性に疑問があるものと考えられる。

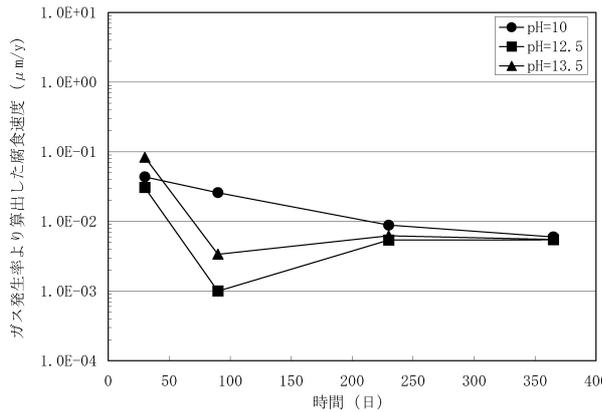
4.2 ステンレス鋼

(1) ガス発生率より算出した腐食速度

試験によって得られた気相部の水素ガス量より求めた腐食速度を対数目盛りとした経時変化を図5に示す。30日後の腐食速度は、炭素鋼でみられたpHによる依存性は顕著にみられず、腐食速度は0.04~0.09 μm/yであり、時間とともに腐食速度は低下し、360日後では、0.005~0.008 μm/yとなった。高アルカリ条件での腐食速度は、90日後付近でいったん低下し、その後上昇しているが全体的には腐食速度は低下傾向にある。

(2) 既存データとの比較

既存の研究との比較において、筆者らはステンレス鋼を用いて既に同様にガス蓄積型の試験を行った¹³⁾(以下 和田らの結果)。温度を30℃及び50℃とし、気相部に蓄積された水素ガス濃度を測定して腐食速度の経時変化を評価した。この試験では、



($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ を仮定)

図5 ステンレス鋼のガス発生率より算出した腐食速度の経時変化

サンプルを使用していない。溶液条件は同一であるものの試験片の前処理は行っていない。結果を図6に示す。

30日においては、本研究と和田らの結果は1桁以上異なっている。この違いは前処理による違いと推定される。しかしながらpH = 10における和田らの結果は、時間とともに増加しており本研究と同程度の結果となっている。これは、和田らの結果では、大気中の酸素が容器に混入することにより局部腐食が発生していることが推測される。本研究では、前述したようにpH = 12.5の90日の結果において腐食速度がいったん低下しているが、全体的な傾向として腐食速度は減少傾向である。

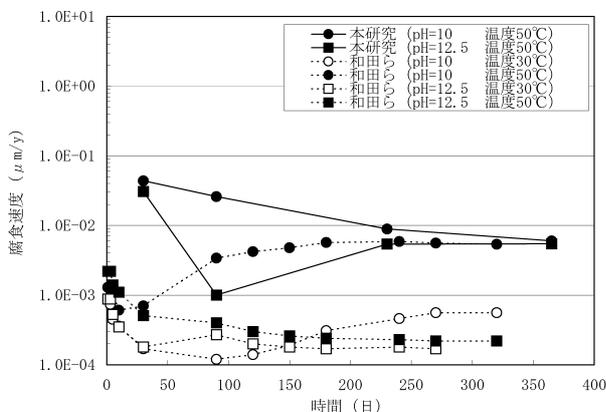


図6 ステンレス鋼の腐食速度

4.3 ジルカロイ

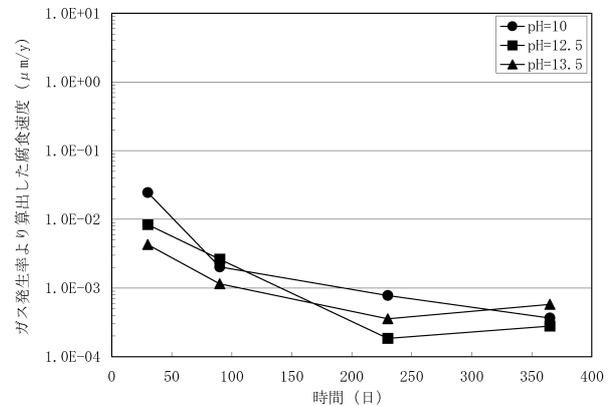
(1) ガス発生率より算出した腐食速度

試験によって得られた気相部の水素ガス量より求めた腐食速度を対数目盛りとした経時変化を図7に示す。

30日後の腐食速度は、pH = 10において約0.02 μm/y、pH = 12.5~13.5では0.004~0.008 μm/yと炭素鋼と比較して1桁以上小さな腐食速度である。時間とともに腐食速度は低下し、90日以降は溶液のpHの影響は見られていない。365日後においてはジルカロイの腐食速度は、0.0002~0.0005 μm/yとなり30日後の結果と比較して1桁以上も小さい。ジルコニウムは、炭素鋼と同様にpH = 13を超えると電位 - pH平衡線図より、 HZrO_3^- となって溶出し¹⁰⁾腐食が増加することが考えられたがその影響は見られなかった。

(2) 既存データとの比較

既存の研究との比較において、電気化学的測定を行った例では、Hanssonは、N₂脱気したセメント模擬間隙水の電気化学的測定により、ジルカロイ(Zircaloy 2使用)の腐食速度を検討している¹¹⁾。ジルカロイの表面には安定な不動態被膜が形成されるので、機械的に被膜を取り除いた試験も実施している。ジルカロイの腐食電流密度は $2 \times 10^{-5} \text{A/m}^2$ であり、腐食速度に換算すると0.01 μm/y以下と報告している。また、筆者らはジルカロイを用いて既に同様にガス蓄積型の試験を行った¹³⁾。温度30及び50とし、気相部に蓄積された水素ガス濃度を測定し、腐食速度の経時変化を評価した。この試験では、ステンレスの試験で述



($\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$ を仮定)

図7 ジルカロイのガス発生率より算出した腐食速度の経時変化

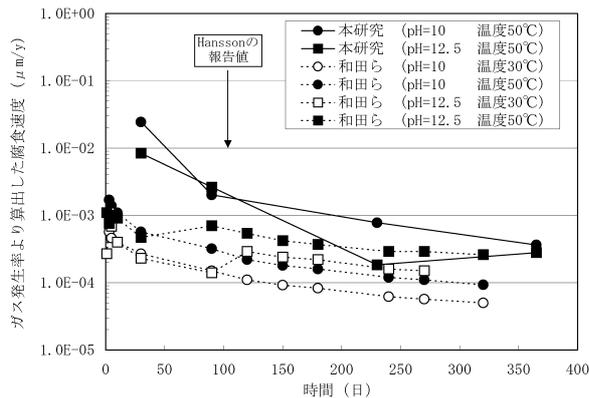


図8 ジルカロイの腐食速度の経時変化

べたようにアンプルを使用していない。溶液条件は同一であるものの試験片の前処理は行っていない。これらの結果を図8にまとめる。

Hanssonの報告値¹⁾は本研究初期の腐食速度と同程度の値であり、和田らの研究の値はこれより一桁小さい値となっている。時間が経つに伴ない本研究の値は、表面の処理を行っていない和田らの値に近づいている。この腐食速度の低下は、腐食に伴って形成される酸化被膜(ZrO_2)によるものと考えられる。Hanssonは、ジルカロイの表面被膜を取り除いた場合における腐食速度を $0.01 \mu m/y$ 以下と評価しており、本研究における初期の腐食速度もこれにほぼ対応している。超長期的にはこのジルカロイの被膜の破壊によって腐食速度(すなわち、ガス発生率)が増加することが考えられるが、本研究の期間の範囲内(1年)では、顕著な増加は生じなかった。

5. おわりに

本研究では、閉鎖系の試験条件において炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイから腐食によって発生する水素ガス量を直接測定し、ガスの発生率を取得し既存の研究と比較できるように腐食速度に換算するとともに、海水系溶液を用いて低酸素かつアルカリ条件における金属からのガス発生率(腐食速度)の評価を行った。結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 炭素鋼のガス発生率より得られた腐食速度

180日までの試験で得られたガス発生率から求めた腐食速度は時間とともに低下した。また、ガス発生率から求められた腐食速度は、溶液のpH依存性がみられた。pH = 10において $0.1 \mu m/y$ の

オーダ、pH = 12.5及び13.5では一桁小さく $0.01 \mu m/y$ のオーダとなった。しかしながら、重量変化より算出した腐食速度は、これらの値より3~10倍程度大きい値となった。

(2) ステンレス鋼のガス発生率より得られた腐食速度

365日までの試験で得られたガス発生率から求めた腐食速度は時間とともに低下した。また、ガス発生率から求められた腐食速度は、溶液のpH依存性がみられなかった。どのpHの溶液においても $0.001 \mu m/y$ のオーダとなった。

(3) ジルカロイのガス発生率より得られた腐食速度

365日までの試験で得られたガス発生率から求めた腐食速度は時間とともに低下した。また、ガス発生率から求められた腐食速度は、ステンレス鋼での試験と同様に溶液のpH依存性がみられなかった。どのpHの溶液においても $0.0001 \mu m/y$ のオーダとなった。

これらの結果より、ガス発生の観点から地下数百メートルの温度(ここでは、50と設定)かつ低酸素条件におけるpH = 12.5~13.5の海水系溶液における各金属の腐食速度を設定すると、炭素鋼： $10^{-1} \mu m/y$ > ステンレス鋼： $10^{-2} \mu m/y$ > ジルカロイ： $10^{-3} \mu m/y$ となる。これらの結果は、最長一年の試験を基に設定しているが、より長期の試験では腐食速度がより小さくなりガス発生率も低下するものと考えられる。

金属の腐食によるガス発生の処分施設への影響を評価した例²⁾によると低酸素条件におけるこれらの金属の腐食速度の設定値は、炭素鋼： $5 \times 10^{-1} \mu m/y$ > ステンレス鋼： $3 \times 10^{-2} \mu m/y$ = ジルカロイ： $3 \times 10^{-2} \mu m/y$ であり、本研究により得られた結果より大きな値が設定されている。今後の研究の進展によっては金属の腐食によるガスの発生率は小さくなる可能性がある。

参考文献

- 1) 原子力委員会 放射性廃棄物対策専門部会：“TRU核種を含む放射性廃棄物の処理処分について”，(1991)。
- 2) 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会 共同作業チーム：“TRU廃棄物処分概念検討書”，JNC TY1400 2000 001(2000)。
- 3) P.Kreis：“Hydrogen evolution from corrosion of iron

- and steel in low/intermediate level waste repositories”, NAGRA NTB 91 21(1991).
- 4) 藤沢龍太郎, 長 俊之 他: “ 処分環境下での鉄とアルミニウムの腐食挙動 ”, 日本原子力学会「1996春の年会」(1996).
 - 5) H.H.Uhlig, R.W.Revie (松田精吾, 松島巖 訳): “ 腐食反応とその制御 ” (1989).
 - 6) 本田 明, 西村 務 他: “ 長期間試験システム, 試験用容器及び測定用容器 ”, 日本特許庁 特許公報, 第2912365号, 特願平10 - 181955 (1999).
 - 7) 例えば, 腐食防食協会 編: “ 腐食・防食ハンドブック ”, 丸善株式会社 (2000).
 - 8) 動力炉・核燃料開発事業団: “ 高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発特集 ”, 動燃技報, No 85(1993).
 - 9) 本田 明, 谷口直樹 他: “ 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 ”, 動燃技報, No . 104 (1997)
 - 10) M.Pourbaix: “ Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions ”(1974).
 - 11) C.M.Hansson: “ The corrosion of steel and zirconium in anaerobic condition ”, Mat.Res.Soc.Symp. Proc. Vol.50(1985).
 - 12) C.C.Naish, P.H.Balhwil et al.: “ The anaerobic corrosion of carbon steel in concrete ”, EUR 13663 EN(1991).
 - 13) R.Wada, et al.: “ Experimental Study on Hydrogen Gas Generation Rate from Corrosion of Zircaloy And Stainless Steel Under Anaerobic Alkaline Condition ”, Radioactive Waste Management and Environmental Remediation - ASME(1999)