

マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食 挙動に関する研究の現状と課題

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003 年 2 月

社団法人 腐食防食協会

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2003

マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動に関する研究の現状と課題
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

*柴田俊夫、**瀬尾眞浩、***杉本克久
****水流徹、*****藤本慎司、*****井上博之

要 旨

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価するうえで、腐食生成物の堆積による影響を把握する必要がある。特に、炭素鋼の表面に模擬腐食生成物としてマグネタイトを付与すると、炭素鋼の腐食速度が増加するとの報告があり、炭素鋼オーバーパックの腐食寿命への影響が懸念されている。これまでに、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食機構の検討、腐食寿命への影響評価、腐食抑制方策の検討などが試みられているが、研究者によって必ずしも見解は一致していない。そこで、マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食に関する既往の研究を基に、これまでの知見を整理するとともに、課題を抽出した。

本報告書は（社）腐食防食協会が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

* 福井工業大学

** 北海道大学

*** 東北大学

**** 東京工業大学

***** 大阪大学

***** 大阪府立大学

機構担当部課室：東海事業所環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

Current Status and Future of Studies on the Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Magnetite

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

*T. Shibata, **M. Seo, ***K. Sugimoto, ****T. Tsuru, *****S. Fujimoto and *****H. Inoue

Abstract

It is essentially necessary to understand the effect of corrosion products on the corrosion rate of carbon steel in order to evaluate the lifetime of carbon steel overpack. Especially, effect of magnetite on the long term integrity of overpack is one of the important subjects to be solved, because some experimental results showed that the magnetite layer formed on a carbon steel overpack as a corrosion product would accelerates the corrosion rate of the overpack. Various studies have been conducted on the corrosion mechanism of carbon steel in the presence of magnetite, its effect on the overpack lifetime and the countermeasures against the corrosion acceleration. At present, however, the interpretations on the results of these studies are not always consistent each other. In this report, the current status of the studies on corrosion of carbon steel in the presence of magnetite was reviewed, and the unsolved problems and future research subjects were extracted and discussed.

This work was performed by Japan Society of Corrosion Engineering (JSCE) under contact with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Fukui Univ. of Technology

** Hokkaido Univ.

*** Tohoku Univ.

**** Tokyo Institute of Technology

***** Osaka Univ.

***** Osaka Prefecture Univ.

目 次

1	はじめに	1
2	処分環境での炭素鋼オーバーパックの腐食シナリオと寿命評価の現状	3
2.1	オーバーパック埋設後～破損までの腐食シナリオ	3
2.2	処分環境での炭素鋼の腐食形態	3
2.3	第2次取りまとめにおける腐食寿命評価	3
3	ベントナイト／マグネタイト／炭素鋼共存系における炭素鋼腐食速度の増加現象と オーバーパック腐食寿命への影響	7
3.1	ベントナイト／マグネタイト共存系での炭素鋼の腐食速度の増加現象	7
3.2	マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度の増加を考慮した寿命評価モデル	7
4	マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の現状	11
4.1	マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食におけるカソード反応	11
4.2	マグネタイト共存系での腐食速度増加機構に関する既往の研究概要	11
4.3	既往の研究の分類	13
4.4	カソード分極測定におけるカソード電流密度の増加の原因について	14
4.5	水素発生量測定における水素発生反応の寄与率の違いについて	15
5	炭素鋼オーバーパック腐食寿命への影響の考え方	19
5.1	処分環境でのマグネタイト生成の可能性に関する現状の知見	19
5.2	マグネタイトによる影響を考慮した炭素鋼オーバーパックの長期腐食挙動の推定 ..	19
6	マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食に関する現時点での課題	29
6.1	マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加機構に関する課題	29
6.2	マグネタイトによる腐食生成物の模擬方法の妥当性に関する課題	29
6.3	腐食生成物による腐食速度への影響に関する課題	30
7	おわりに	31
	参考文献	32
	付録1	付－1

図目次

図 2-1	炭素鋼オーバーパック埋設後想定される腐食シナリオの概略	5
図 2-2	窒素雰囲気下、ベントナイト中における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化	6
図 3-1	マグネタイト量と炭素鋼の平均腐食速度の関係	8
図 3-2	マグネタイトによる腐食速度の増加を考慮した長期予測と室内試験データ、天然類似現象の比較	9
図 4-1	マグネタイト中 3 価鉄／2 価鉄比と水素発生反応寄与率の関係	17
図 5-1	電位-pH 図上における $\text{Fe}-\text{FeCO}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡条件	22
図 5-2	第 2 次取りまとめの評価における腐食速度経時変化の模式図	23
図 5-3	ケース 1)-a)における腐食速度経時変化の模式図	24
図 5-4	ケース 1)-b)における腐食速度経時変化の模式図	24
図 5-5	ケース 1)-c)における腐食速度経時変化の模式図	25
図 5-6	ケース 1)-d)における腐食速度経時変化の模式図	25
図 5-7	ケース 2)-a)における腐食速度経時変化の模式図	26
図 5-8	ケース 2)-b)における腐食速度経時変化の模式図	26
図 5-9	ケース 2)-c)における腐食速度経時変化の模式図	27
図 5-10	ケース 2)-d)における腐食速度経時変化の模式図	27

表目次

表 4-1	マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の分類	16
表 5-1	各シナリオにおける腐食挙動の経時変化	21

1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックには1000年間の寿命が期待されており、候補材料のひとつとして炭素鋼が挙げられている。オーバーパックによる放射性廃棄物の封じ込め機能は地下水との接触によって生じる腐食により失われると想定されることから、処分環境での炭素鋼の腐食挙動について研究が行われている。1999年には現状の知見が核燃料サイクル機構により「第2次取りまとめ」と呼ばれる報告書の中でまとめられ、腐食寿命評価が行われた[1]。その評価では地下深部は本来酸素濃度の極めて低い還元性環境であるとして、処分場の建設によって持ち込まれた酸素が消費されたあとは数 $\mu\text{m/y}$ 程度の速度で腐食が進展するのみであり、十分な腐食しろによって1000年間の寿命を達成できるとしている。一般的にも処分環境で想定されるような中性から弱アルカリ性環境において、脱気条件での代表的な腐食速度は10 $\mu\text{m/y}$ 以下とされている[2]。一方、兒島らは長期経過後のオーバーパック表面状態を想定して模擬腐食生成物としてマグネタイトを付与した実験を行い[3]-[5]、マグネタイトを付与しない場合に比べて腐食速度が増加することを報告した。更に、表面に付与するマグネタイト量が多いほど腐食速度が大きくなることを報告した[4]。このような腐食速度の増加現象が現実に生じ、長期的に持続しうるならばオーバーパックの長期健全性を損なう可能性があるほか、カソード反応として水素発生反応が支配的ならば水素ガス圧上昇による人工バリアシステムや周辺岩盤の破壊をもたらすことも懸念される。更にはTRU廃棄物処分、低レベル放射性廃棄物処分における金属廃棄物からの水素ガス発生による影響も懸念される。このようなことから、これまで、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動について、腐食速度の増加のメカニズム解明[6]-[10]、腐食寿命への影響評価[10]、腐食抑制方策[11]などの検討が行われてきた。特に、腐食機構としてどのようなカソード反応が支配的であるのか、複数の研究機関によって実験的な検討が行われてきたが、実験手法や条件がそれぞれ異なるほか、腐食機構についての見解は必ずしも報告者によって一致していない。そこで本稿ではマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食挙動に関するこれまでの研究を基に、現状の知見を整理するとともに課題を抽出した。

This is a blank page.

2 処分環境での炭素鋼オーバーパックスの腐食シナリオと寿命評価の現状

2.1 オーバーパックス埋設後～破損までの腐食シナリオ

これまでに検討されている炭素鋼オーバーパックスの腐食シナリオ[1][12]に基づき、オーバーパックスの埋設後の生じうる腐食形態とその因果関係、および環境条件の変遷を考慮した腐食挙動の時系列を簡略化すると図 2-1 のようにまとめられる。処分後初期におけるオーバーパックス表面近傍は処分場建設のための掘削によって比較的酸化性であり、酸素の還元反応を主なカソード反応とする腐食が進展すると考えられ、その腐食形態は不動態化するか否かによって異なる。不動態化しない場合には金属表面全体にわたって腐食が進展する全面腐食の形態をとり、オーバーパックス周囲の環境に極端に不均一な場がもたらされないかぎり顕著な腐食の不均一化は起こりにくい。一方、不動態化した場合には不動態皮膜に対して攻撃性のアニオンである塩化物イオン、硫酸イオンなどの化学種の存在下ではその濃度条件によっては不動態皮膜の局所的な破壊によって局部腐食型の腐食形態をとる可能性がある[13][14]。

オーバーパックス周囲の酸素が腐食や緩衝材中不純物との反応によって消費された後は地下深部本来の還元性環境がもたらされ、水の還元反応をカソード反応とした腐食が進展する。このような還元性環境では酸化剤濃度の不均一に起因する局部腐食の進展や腐食の局在化は起こりにくく、ほぼ均一な全面腐食が進展すると考えられる。

2.2 処分環境での炭素鋼の腐食形態

炭素鋼の腐食形態は不動態化するかどうかによって異なる。炭素鋼の不動態化に及ぼす環境因子による影響については Marsh ら[13]をはじめとして既往の研究例[15][16]があり、炭酸塩が不動態化を促進すること、塩化物イオンが不動態化を阻害することなどがわかっている。処分環境ではオーバーパックスは緩衝材に覆われており、緩衝材の主成分であるベントナイトと接触した水溶液中や実際のベントナイト中での不動態化挙動が調べられている[17][18]。それによると、ベントナイト環境において炭素鋼は不動態化しにくく、全面腐食を受けるとされている。最近では軟岩系岩盤での処分において緩衝材周囲にコンクリート製の支保工を施工することが検討されており、地下水の高 pH 化による腐食形態への影響も検討されている。サイクル機構では緩衝材を模擬したベントナイトとケイ砂の混合物中でのアノード分極測定結果に基づいて炭素鋼の不動態化条件を主に pH に着目して整理している[19]。それによると、緩衝材中で炭素鋼が不動態化しうるのは緩衝材空隙水の pH が約 10.5 を超える場合であるとしている。緩衝材にはアルカリ性の水溶液を中性側に緩衝する作用があるため、空隙水の pH が不動態化に必要な 10.5 以上に達するのは緩衝材に浸潤する地下水の pH が約 13 以上に達した場合であると報告している。

2.3 第2次取りまとめにおける腐食寿命評価

現時点において実際の処分で支保工材料として使用されるセメントの種類は特定されていないが、第2次取りまとめでは低アルカリ性セメントの使用を想定している。したがって処分環境における炭素鋼の腐食形態は全面腐食の可能性が高いとして酸素による腐食量および水の還元による腐食量を別々に見積もり、それを合算することによって 1000 年間の腐食量を評価している[1]。その概要を以下に示す。

(1) 酸素による腐食量評価

緩衝材および埋め戻し材中に取り込まれた酸素が全て腐食によって消費されると仮定し、酸素量とオーバーパック表面積から平均腐食深さを算出している。この平均腐食深さに対する最大腐食深さを次の式(2.1)により算出し、酸素による最大腐食深さを見積もっている。この式は酸素を含むガス吹き込み下での浸漬試験データ[20]の解析から得られたものである。

$$P = X_m + 7.5X_m^{0.5} \quad (2.1)$$

ここで、 $P(\text{mm})$ は最大腐食深さ、 $X_m(\text{mm})$ は平均腐食深さである。一例として最も腐食量が大きく算出される軟岩系岩盤堅置き方式での評価は次のようである。炭素鋼オーバーパッカー一体あたりの酸素量は緩衝材と処分坑道の形状、寸法、密度から 700mol と見積もられる。なお、酸素量にはベントナイトに吸着された酸素も考慮されている（ベントナイトの $0.2\text{wt}\%$ ）。2価鉄としての腐食を仮定すると、この酸素によって 1400mol の鉄が腐食する。オーバーパックの表面積（約 5.51m^2 ）より、平均腐食深さは 1.8mm となる。これを(2.1)式の X_m に代入すると、 $P=11.8\text{mm}$ となる。

(2) 水の還元による腐食量評価

窒素雰囲気下における炭素鋼の浸漬試験によると、図 2-2 に示すように平均腐食速度は経時的に低下する傾向があり、数年間（最長 4 年間）の試験結果によると、 $5\mu\text{m/y}$ 以下の値が得られている。この値は限られた環境条件での実験で得られたものであり、環境条件に伴う不確実性を考慮して寿命評価上は平均腐食速度をこの 2 倍の $10\mu\text{m/y}$ と設定している。よって、1000 年間の平均腐食深さを 10mm と評価している。更に、加速試験結果に基づいて最大腐食深さを平均腐食深さの 2 倍と評価し、最大腐食深さを 20mm と見積もっている。

なお、図 2-2 に示した腐食速度は炭素鋼試験片の重量減少量より算出されており、試験期間内の平均値を示している。最近では腐食に伴って発生する水素ガス量を連続的に測定することによって微小の腐食速度を高精度でモニタリングする実験が行われており、実験条件は異なるが、 $0.1\mu\text{m/y}$ 以下の腐食速度が報告されている[21]。このような値と比較して、上記の評価において設定された腐食速度は十分大きい。

(3) 炭素鋼オーバーパックの腐食量評価と腐食しろの設定

酸素による腐食量と水の還元による腐食量を合算し、1000 年間の最大腐食深さを約 32mm と評価し、腐食しろを 40mm と設定している。

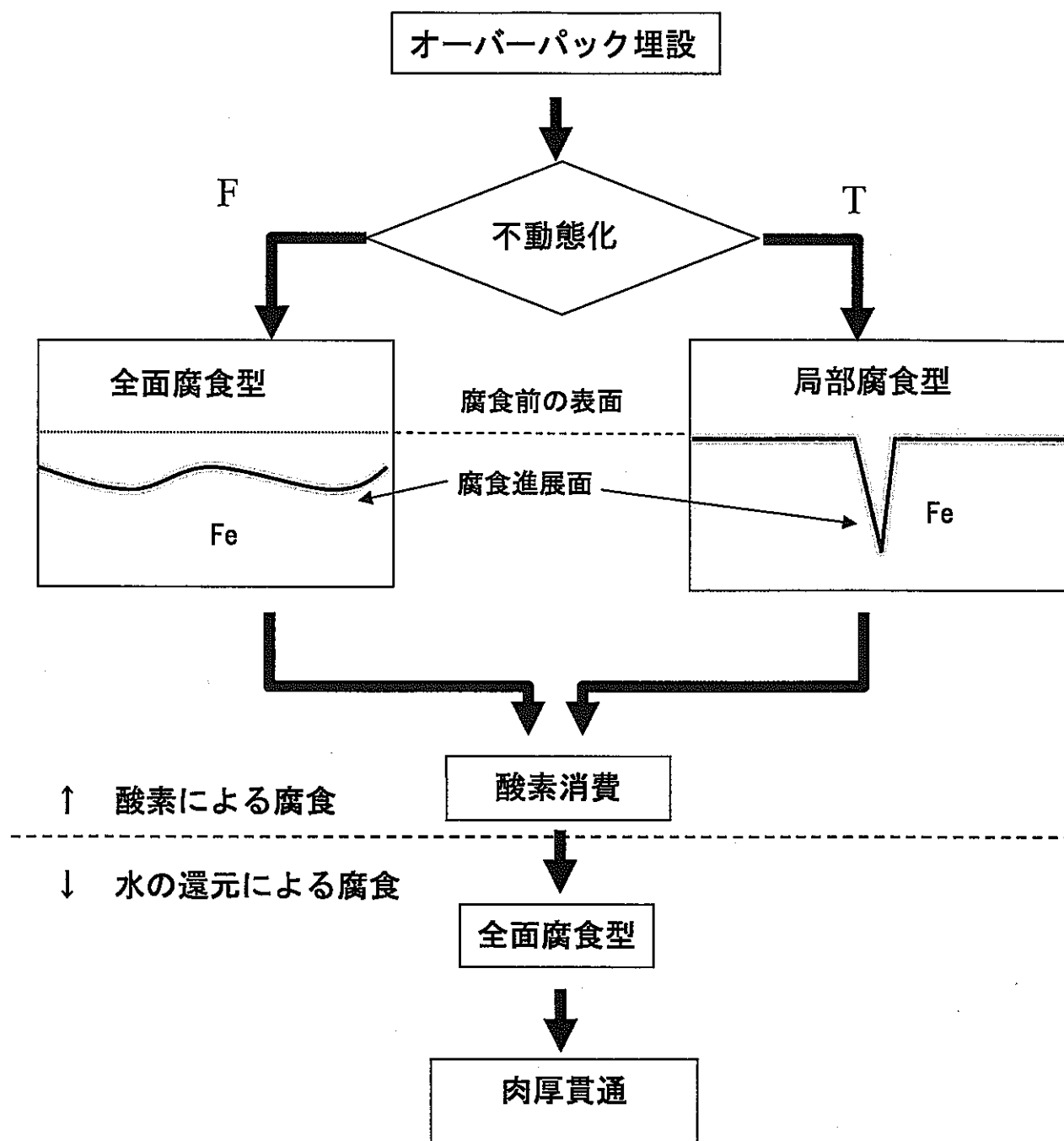


図 2-1 炭素鋼オーバーパック埋設後想定される腐食シナリオの概略

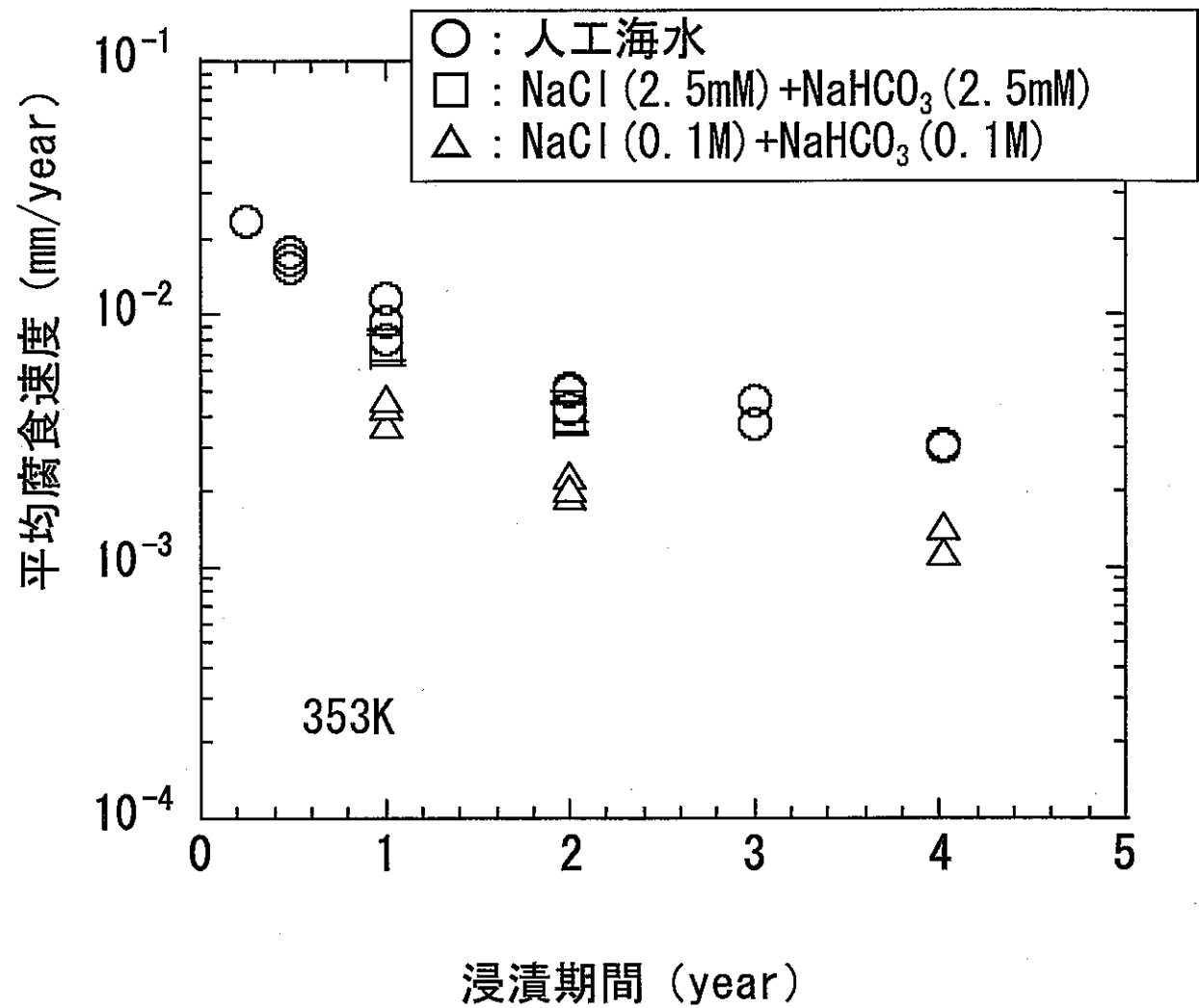


図 2-2 窒素雰囲気下、ベントナイト中における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化

3 ベントナイト／マグネタイト／炭素鋼共存系における炭素鋼腐食速度の増加現象とオーバーパック腐食寿命への影響

3.1 ベントナイト／マグネタイト共存系での炭素鋼の腐食速度の増加現象

前章に示したとおり、第2次取りまとめにおける炭素鋼オーバーパックの寿命評価では、酸素濃度の低い還元性環境での炭素鋼の平均腐食速度は $10\mu\text{m/y}$ 以下と想定されている。これに対し児島らは長期経過後を想定して模擬腐食生成物としてマグネタイト粉末試薬をベントナイトと炭素鋼の間に付与する実験を行い、マグネタイトによって腐食速度が増加する現象を報告した[3]～[5]。また、大気中に5年間暴露した炭素鋼試料を用いた実験も行っている。試料表面に生じた $\alpha\text{-FeOOH}$ （ゲーサイト）をカソード分極によってマグネタイトに還元させたのち、その試料を海水中に浸漬させた場合にも炭素鋼の腐食速度が増加すると報告している[4]。更に、図3-1に示すように、腐食速度はマグネタイトの付与量が多いほど大きくなるとしている[5]。マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加の機構については、マグネタイトを付与した炭素鋼のアノード／カソード分極測定を行い、カソード電流の増加が認められたことから、カソード反応の促進を指摘している[4]。その反応の種類について明記はないが、マグネタイト上で水素イオンの還元反応が活発化するという報告例を挙げ、水素発生反応の促進を示唆している[4]。

3.2 マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度の増加を考慮した寿命評価モデル

児島らは腐食速度のマグネタイト付与量依存性の実験データ（図3-1）より、長期的な腐食量の推定を試み、図3-2に示すように1000年間の腐食量は900mmに達すると報告している。図中には第2次取りまとめにおける1000年間の腐食深さ推定値[1]と天然類似現象に関する研究[22][23]により得られた腐食深さのデータも示した。児島らの予測によると[5]、第2次取りまとめにおいて設定されている腐食しろである40mmには約50年で達することになる。また、マグネタイトによる腐食速度の増加を考慮したモデルによりベントナイト中での短期の室内実験データと埋設水道管など数十年間程度の腐食データを統一的に説明できるとしている[5]。天然類似現象については、最近、本田らによって数百年間以上土壤中に埋設されていた考古学的鉄製品の腐食状況の調査が行われ、酸素濃度の低い環境に埋設されていた試料の腐食深さが推定された[23]。これら数百年以上の埋設物についてはデータ数が少ないが、低酸素濃度環境において自然状態で観察される通常の腐食速度（数 $\mu\text{m/y}$ 程度）が維持されていたものと考えられ、児島らの予測とは異なっている。

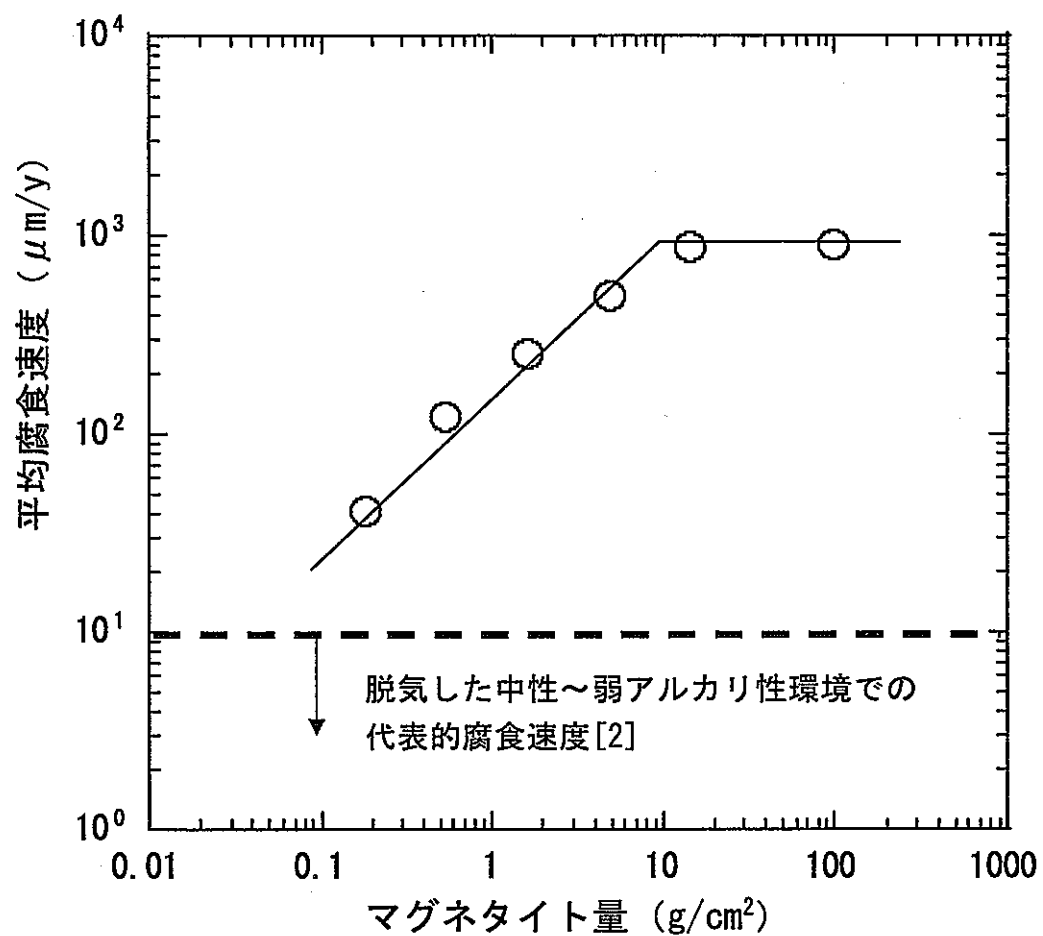


図 3-1 マグネタイト量と炭素鋼の平均腐食速度の関係
(児島ら[5]のデータを基に作成)

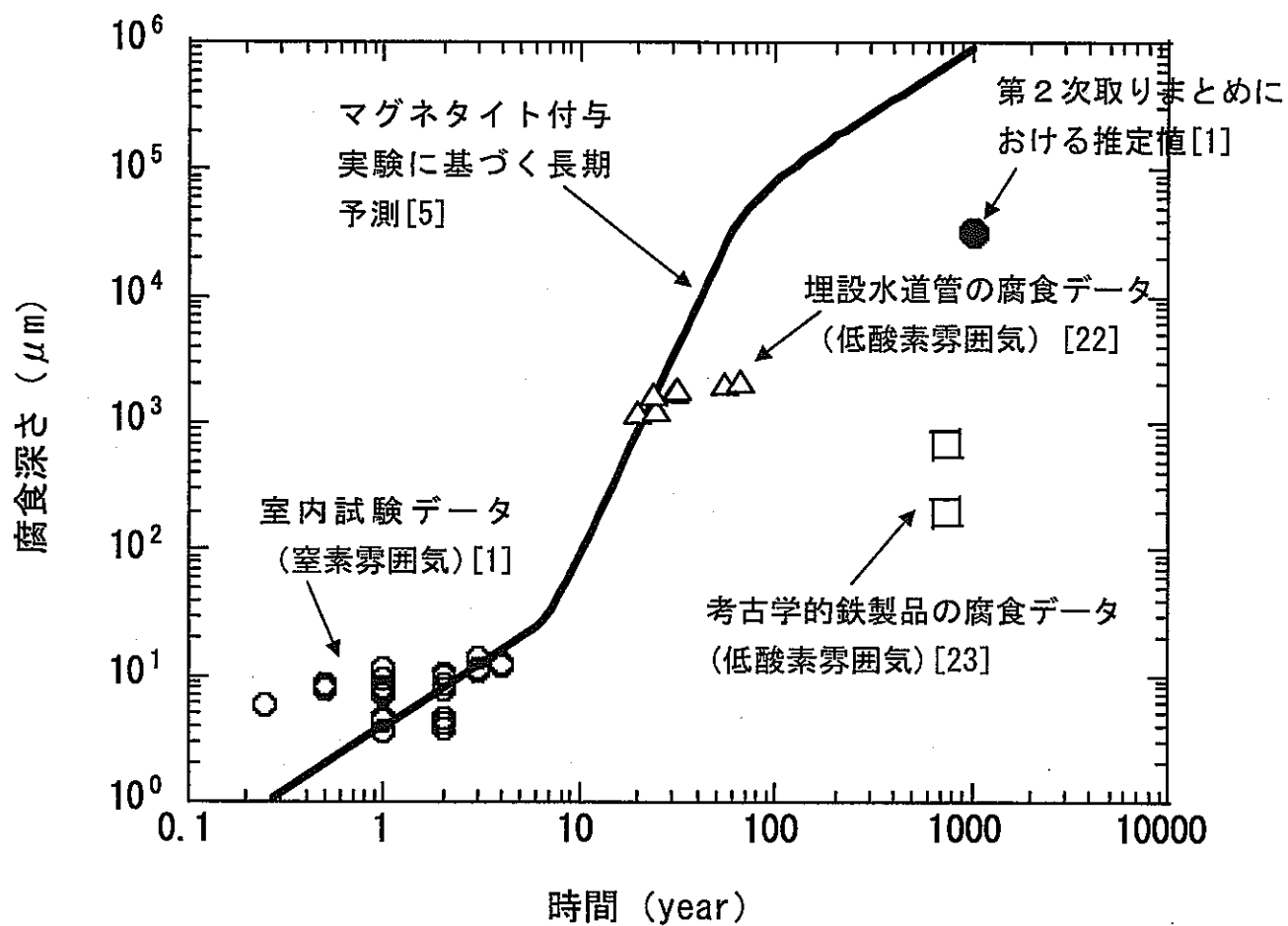


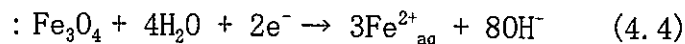
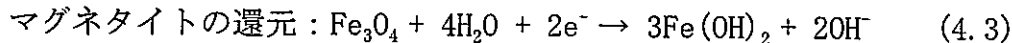
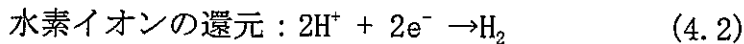
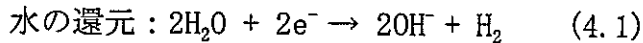
図 3-2 マグネタイトによる腐食速度の増加を考慮した長期
予測と室内試験データ、天然類似現象の比較

This is a blank page.

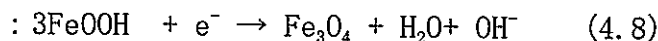
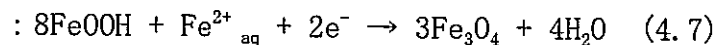
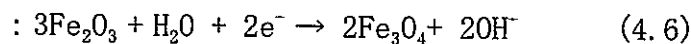
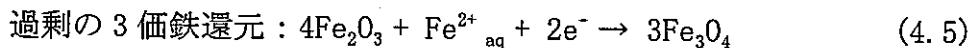
4 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の現状

4.1 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食におけるカソード反応

一般に金属の腐食現象は金属の溶解反応であるアノード反応と環境の酸化性物質の還元反応であるカソード反応がバランスして進行する。マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度の増加は酸素を除去した条件でも観察されており[10]、そのような条件でのマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食におけるカソード反応として以下のような反応式が考えられる。



このほか、マグネタイト中に過剰の3価鉄（例えば Fe_2O_3 、 FeOOH ）が含まれている場合には以下のようなカソード反応も考えられる。



これらのカソード反応のうち、(4.3)式～(4.8)式の反応が支配的であるならば、たとえ腐食速度の増加現象が処分環境でオーバーパックに生じたとしても生成しうる3価鉄の量またはマグネタイトの量がわかれば腐食量の最大値を見積もることができる。一方、水または水素イオンの還元反応である(4.1)式、(4.2)式が支配的であるならばマグネタイト自体は変化せず、触媒的な作用を担っていることになるため、処分環境で腐食速度の増加が生じた場合には他の腐食抑制要因が作用しなければ長期にわたって腐食速度の増加が持続する可能性があり、兒島らの指摘したようなオーバーパックの短期破損が懸念される。また、これらのカソード反応には水素発生を伴うため、水素ガス圧上昇による人工バリアシステムや周辺岩盤の破壊をもたらすことやTRU廃棄物処分、低レベル放射性廃棄物処分における金属廃棄物からの水素ガス発生による影響も懸念される。そこで、これまでにマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食において支配的なカソード反応の検討、水素発生反応の促進の可能性の検討などが行われてきた。その現状を次に示す。

4.2 マグネタイト共存系での腐食速度増加機構に関する既往の研究概要

マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度増加現象の報告以降、本稿の著者らを含め、複数の研究機関によって腐食機構の検討が行われた。各研究機関における一連の研究の概略を以下に示す。

(1) 萱沼ら[24]、渡辺ら[6]、荒岡ら[25]、水流ら[26][27]の研究

萱沼らはベントナイト中で交流インピーダンスを測定し、マグネタイト粉末試薬の付与によ

って腐食反応抵抗が小さくなることを確認した[24]。渡辺らは 0.5M NaCl 水溶液中でマグネタイトと炭素鋼のカップリング電流と水素発生に伴う圧力変化を測定した[6]。その結果に基づいてマグネタイトと炭素鋼カップリング時におけるカソード反応のほとんどはマグネタイトの還元であると報告した。荒岡らは同様の方法で更に実験を行い、マグネタイト接触時における水素発生反応の寄与は 3〜7%程度と評価するとともに、炭素鋼またはマグネタイト上での水素発生反応も数倍加速されている可能性を指摘した[25]。更に水流らはマグネタイト上での水素発生反応機構を単結晶マグネタイトのカソード分極測定により検討し、純鉄での機構と比較した[26][27]。その結果、純鉄上での水素発生反応機構は Volmer-Tafel 機構(吸着水素の生成が律速)であるのに対してマグネタイト上では Volmer-Heylovsky 機構(吸着水素原子の放電が律速)であると報告した。また、交換電流密度の大きさより、鉄に比較してマグネタイト上では水素発生反応は起こりにくいと結論した。

(2) 春名ら[7]、伏脇ら[28]の研究

春名らは弱酸性の炭酸塩水溶液中においてマグネタイト粉末を炭素鋼上に付与し、マグネタイト被覆率を変えて浸漬試験を行った[7]。浸漬期間中、水素発生量をガスクロマトグラフにより測定した結果、マグネタイトによる水素発生反応の加速は認められなかったと報告している。伏脇らはマグネタイト粉末を付与した炭素鋼の浸漬 14.4ks 後の試料についてカソード分極を行い、カソード電流の増加を観察したが、その電流はマグネタイトの還元電流であると報告している[28]。

(3) Fushimi ら[8]、瀬尾ら[29][30]の研究

Fushimi らは 0.1M Na_2SO_4 水溶液中でマグネタイト単結晶と炭素鋼間のカップリング電流を測定するとともに、マグネタイト上での水素発生量を白金微少電極により測定した[8]。その結果、カップリング時におけるマグネタイト上での還元反応の約 50%が水素発生反応に相当すると評価している。0.5M NaCl 水溶液を用いた実験、より酸性側の条件での実験も行っているが、いずれも水素発生反応の寄与は 50%程度と報告している[29][30]。

(4) 鈴木ら[11]、對馬ら[31]の研究

鈴木らはイオンビームスパッタ法によって炭素鋼上にマグネタイト薄膜を蒸着し、分極測定を行った[11]。その結果、炭素鋼単独の場合と比較してマグネタイト薄膜を蒸着したほうが水素過電圧は大きくなると報告している。また、523K のアルカリ溶液中で酸化処理することによってマグネタイトを形成させた試料についてもカソード分極測定を行っている[31]。その結果、皮膜付きのほうが皮膜なしの試料よりも水素過電圧が大きくなると報告している。微量元素添加によるマグネタイトの還元溶解反応への影響、水素過電圧への影響についても詳細な検討がされており、マグネタイトと Cr, Ti, Mo の酸化物からなる複合酸化物の水素過電圧はマグネタイト単独の場合の水素過電圧よりも大きいこと、Cr, Al, Si を Fe に添加するとマグネタイトの自己還元反応が抑制されることなどを報告している。

(5) 深谷ら[9]、明石ら[32]の研究

深谷らは高純度マグネタイトのカソード分極測定を行い、炭素鋼に比べてカソード電流が大

きくなる現象を確認した。また、炭素鋼を高温水蒸気酸化処理することによってマグネタイトを含む錆層を形成させた後カソード分極測定を繰り返し行った[9]。その結果、繰り返し回数が大きくなるとカソード電流密度が増加すること、 -0.8V と -1V (vs. SHE) に定電位保持すると経時的に電流が増加することを報告した。カソード電流密度増加の原因をマグネタイトによって水素発生反応が促進されたためと結論している。更に、明石らはマグネタイト共存下での腐食速度増加機構の見解が研究者によって異なることに対し、 Fe^{2+} イオン濃度による影響に着目して考察した[32]。それによると Fe^{2+} イオンが平衡濃度に達するまではマグネタイト還元溶解が起こりうるものの、平衡濃度に達すればマグネタイトの還元は生じないとしており、ベントナイト中のような閉塞された条件では速やかに平衡濃度に達するためマグネタイトの還元の可能性はないとしている。

(6) 谷口ら[10]、和田ら[33]の研究

サイクル機構における一連の研究は谷口らによってまとめられている[10]。マグネタイト粉末試薬共存下では脱気条件における純銅の腐食も促進されており、マグネタイト自体が酸化剤として寄与しうることが示された。また、高温水蒸気酸化処理および水溶液中の浸漬によってマグネタイトを含む皮膜の形成された試料を用いて分極測定を行い、酸化処理によってアノード反応、カソード反応ともに抑制されたと報告している。マグネタイト共存系での腐食に伴う水素発生量についても検討している。炭素鋼とマグネタイトのカップリング電流を測定するとともにマグネタイトからのガス発生量を水上置換により測定している。その結果、マグネタイトからの有意な水素の発生は認められなかったとしている。更に、完全密封容器中でマグネタイト共存下での浸漬試験を行い、水素ガス発生量とマグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比の試験前後の変化を測定し、水素発生反応の寄与率は 30% 以下と評価した。この結果に基づき、炭素鋼オーバーパック寿命への影響を検討しており、マグネタイトによる腐食速度の増加があったとしても寿命への影響は無視できると評価した。その後、和田らは完全密封容器中での浸漬試験を高純度のマグネタイトを用いて行っており、腐食速度の増加の程度は小さくなるものの、水素発生反応の寄与率は約 60% になると評価した[33]。

(7) その他

海外ではマグネタイトによる腐食速度の増加現象はあまり注目されていないが、人為的にマグネタイトを付与してその影響を調べた例として Blackwood らの報告[34]がある。スウェーデンの地下水を模擬した水溶液中で腐食に伴う水素発生速度とその経時変化を液体圧力計を用いて測定している。マグネタイトは沸騰アルカリ溶液中で形成させている。実験の結果、マグネタイトの皮膜形成によって浸漬初期の水素発生速度が抑制され、皮膜が厚いほうがより抑制されたと報告した。また、長期経過後（約 5000 時間後）には皮膜の有無に関わらず $0.1\mu\text{m/y}$ 程度の腐食速度になったと報告している。

4.3 既往の研究の分類

上記のこれまでの研究について実験手法の観点から分類を行った。カソード反応を解明するための実験は以下の 2 種類の方法が試みられている。

- ・ カソード分極試験により、カソード電流の挙動から推定
- ・ 水素発生量を測定することにより推定

また、マグネタイトの与え方も異なっており、以下の4種類に分類される。

- ・ 粉末試薬
- ・ 単結晶
- ・ 皮膜形成処理
- ・ 高温水蒸気酸化処理

次に、各研究において、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食速度の増加に対し、各研究者の見解を分類すると、次のA～Cの3種類に分けられる。

- A 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるためである」、もしくは、「マグネタイト共存下で水素発生反応は促進されない」。
- B 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるとともに、水素発生反応も促進されるためである」。
- C 「腐食速度が増加するのは水素発生反応が促進されるためである」。もしくは、「マグネタイト還元反応は起こらない」。

各研究について、研究者の見解を実験方法、マグネタイトの与え方の観点で表4-1のように分類を行った。この表より、水素発生反応の促進が腐食速度増加の原因と主張する実験は、マグネタイト粉末試薬または高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与したカソード分極試験結果から導かれており、水素発生量を測定した実験ではそのような結論は導かれていないことがわかる。更に、高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与した試料のカソード分極試験では異なる見解が示されているものがあった。谷口らの実験[10]では高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを与えた場合にはカソード反応は抑制されるとの結果が得られていることに対して、深谷らの実験結果[9]ではカソード分極のくり返しによってカソード電流は増加し、水素発生反応が促進されているとしている。ただし、深谷らの実験でも、くり返し回数の少ない段階では電流値は高温水蒸気酸化処理をしない場合よりもむしろ小さくなっており、分極繰り返し数が多くなると逆転している。また、単結晶マグネタイトを用いたカソード分極試験[25][26]、マグネタイト皮膜形成処理を行った試料のカソード分極試験[11][31]では水素発生反応の促進は起こりにくいと報告されており、マグネタイトの与え方によっても結果は異なっている。

4.4 カソード分極測定におけるカソード電流密度の増加の原因について

上記のとおり、マグネタイト粉末試薬を付与した試料と高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与した試料のカソード分極測定を行った場合に電流値の増加が観察されており、水素発生反応の促進の可能性が指摘されている。電流密度の増加の原因について詳細は不明であるが、これらの研究の著者らが主張する水素発生反応の促進の可能性のほか、以下の現象も可

能性として考えられる。

- (1) 粉末で与えた場合や水蒸気酸化処理試験片では電極面としての表面積が増加している可能性がある。
- (2) カソード電流にマグネタイトの還元電流が上乘せされている可能性は否定できない。
- (3) 繰り返し分極では分極の度に金属鉄まで還元されて電極表面に析出し、水素過電圧が低下するとともに、電極面積の増加、水素発生サイトの増加が起こった可能性がある。

4.5 水素発生量測定における水素発生反応の寄与率の違いについて

水素発生量を測定した実験では水素発生反応の促進は認められていないか、ある程度促進されているが、マグネタイトの還元反応も寄与しているとの結果が得られていることがわかる。しかし、水素発生反応の寄与の大きさについては異なる結果が得られている。各実験ともに溶液条件など実験条件が異なることもその原因のひとつとして考えられるが、使用しているマグネタイトの種類による影響を受けている可能性がある。例えば、谷口らの報告[10]と和田らの報告[33]では使用するマグネタイトの純度が異なるのみであり、実験条件、水素ガス分析方法など同一であるにも関わらず、腐食速度、水素発生反応の寄与率が大きく異なっている。谷口らの使用した一般試薬のマグネタイト中には過剰の3価鉄が含まれているが、和田らの実験で使用した高純度マグネタイト中の3価鉄の量はそれよりも少ない。使用するマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比によって水素発生反応の寄与率が異なることが考えられるため、水素発生量を測定した各実験において使用されたマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比と水素発生反応の寄与率の関係を調べた。その結果を図4-1に示す。ここでマグネタイト中3価鉄/2価鉄比は実測値のあるものについては試験前後の平均値とした。実測値のないものは一般試薬については試験前で2.5~3程度と仮定した。単結晶(天然産)については実験で用いた試料そのものの分析は行っていないが、同一産地の別の試料の実測値(2.3程度: サイクル機構より提供)を参考とした。図4-1より、水素発生反応の寄与率はマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比が大きいほど小さな値となる傾向が認められる。

表 4-1 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の分類
(表中の番号は参考文献の番号に対応)

実験 マグネタイトの与え方	カソード分極				水素発生量測定			
	粉末	単結晶	皮膜	水蒸気酸化	粉末	単結晶	皮膜	水蒸気酸化
A と結論		[26] [27]	[11] [31]	[10]	[6][7] [28] [10]	[10]	[34]	
B と結論					[25] [10] [33]	[8][29] [30]		
C と結論	[4][9] [32]			[9]				
<p>A 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるためである」、もしくは、「マグネタイト共存下で水素発生反応は促進されない」。</p> <p>B 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるとともに、水素発生反応も促進されるためである」。</p> <p>C 「腐食速度が増加するのは水素発生反応が促進されるためである」。もしくは、「マグネタイト還元反応は起こらない」。</p>								

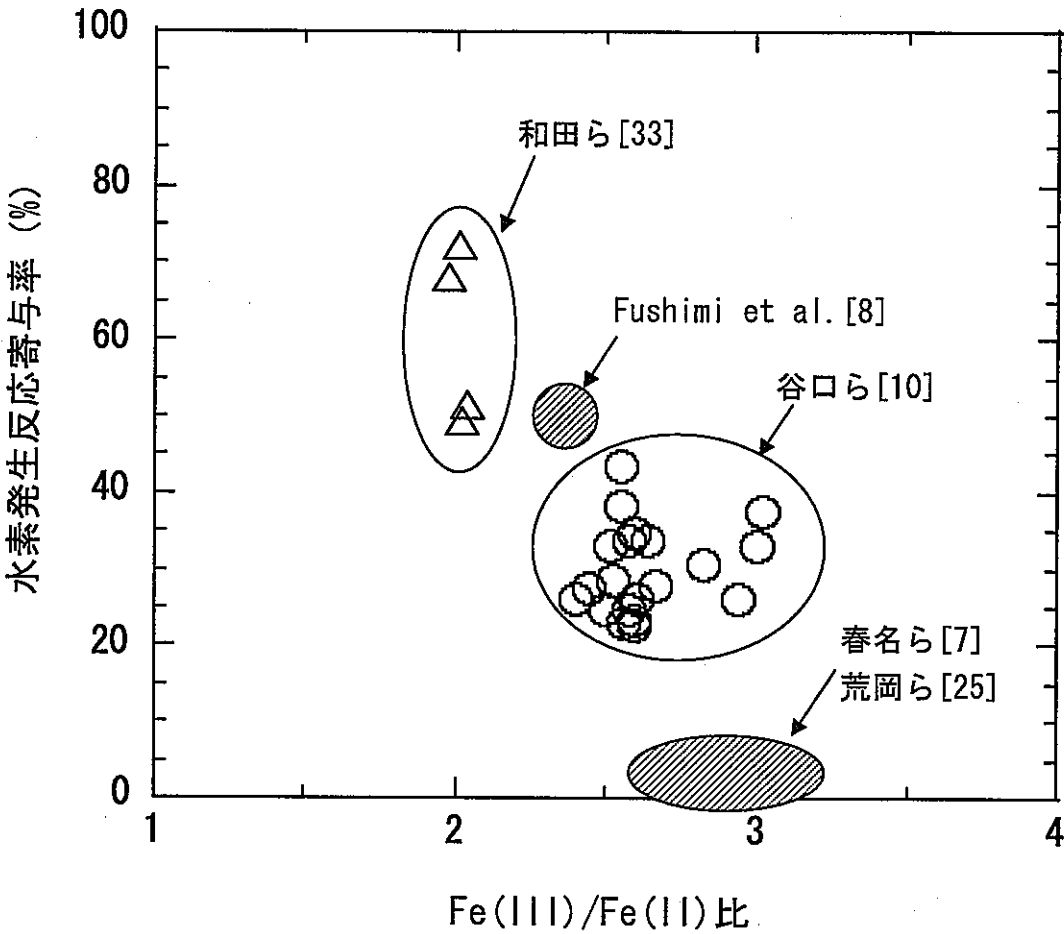


図 4-1 マグネタイト中 3 価鉄／2 価鉄比と水素発生反応寄与率の関係

This is a blank page.

5 炭素鋼オーバーパック腐食寿命への影響の考え方

5.1 処分環境でのマグネタイト生成の可能性に関する現状の知見

鉄さび生成の経路については三沢らによってまとめられている[35]。それによると鉄の溶解によって生じた $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 FeOH^+ を出発点として酸素が豊富な場合には最終生成物として FeOOH 、酸素が不足していればグリーンラストを経て Fe_3O_4 に変化するとされている。これまで、本来、酸素濃度の極めて低い処分環境での代表的な腐食生成物としてマグネタイトが想定され、児島らの長期経過後を想定した実験もベントナイトと炭素鋼の間にマグネタイトを挟み込むことで模擬している。一方、ベントナイト中での炭素鋼の自然浸漬試験ではマグネタイトの生成は確認されておらず、 FeCO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ などの 2 価鉄の炭酸塩化合物が同定されている[36]。Dong らも炭酸塩を含む水溶液中において炭酸塩濃度、電位、pH をパラメータとして定電位試験を行い、表面に形成される皮膜の分析を行っている[37]。それによると、比較的電位の高い条件 (-650mV vs SCE 以上) ではマグネタイトを確認しているが、これより卑な電位条件では FeCO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ を確認しており、熱力学的な安定性と一致していると報告している。谷口らは図 5-1 に示すように緩衝材空隙水の化学特性 (pH、炭酸塩濃度) と腐食生成物の熱力学的安定性を検討し、処分環境においてマグネタイトが生じうるのは埋設後初期の酸素が残存する期間に限定されると推定し、ベントナイト中での腐食生成物の分析結果に矛盾しないと報告している[10]。ただし、谷口らの検討ではコンクリートの使用による地下水の高 pH 化は考慮していない。また、高 pH 環境での実験データも十分ではない。一方、Silverman[38]および Misawa[39]は電位-pH 図上で弱アルカリ性～アルカリ性の pH 条件で鉄とマグネタイトの間の電位領域において $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定領域を示しており、高 pH 条件であっても還元性雰囲気ではマグネタイトよりも $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のほうが安定であることが示唆される。しかし、この領域は計算で使用する熱力学データに大きく依存する。付録 1 に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の熱力学データの例とそのデータに対する $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 系の腐食生成物の熱力学的安定性を示した。計算に使用するデータによっては還元性環境において比較的広い領域にわたって $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が安定であると評価される場合と Fe_3O_4 のほうが安定と評価される場合とがある。このように、現時点では熱力学的な検討のみには不確実性がある。

以上の知見をまとめると、処分環境では埋設後初期の酸素の残存する期間においてマグネタイトが生じる可能性は否定できないが、酸素が消費されて還元性雰囲気に変化した場合、炭酸塩の共存する中性付近の環境では FeCO_3 などマグネタイト以外の腐食生成物が安定であることが示唆されている。より pH の高い条件では現時点では低酸素濃度条件での実験データが乏しく、熱力学的な検討にも不確実性があるため、マグネタイトの生成可能性については不明である。

5.2 マグネタイトによる影響を考慮した炭素鋼オーバーパックの長期腐食挙動の推定

マグネタイト量と腐食速度の関係に基づいて児島らによって提案された炭素鋼オーバーパックの長期予測モデル[5]については 3.2 に述べたとおりであるが、マグネタイトの安定性およびマグネタイト共存下での腐食機構に関するこれまでの知見に基づき、想定される腐食シナリオをいくつか検討した。ここでは、マグネタイトによる腐食の促進作用のみを考慮し、腐食抑制の効果は無視した。ただし、マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度は上限値をもつものとした[5]。

マグネタイトの生成可能性については三沢のまとめた鉄錆の形成経路[35]に基づき、2価鉄腐食生成物を出発点として酸素の残存する期間ではマグネタイトまたは過剰の3価鉄を含むマグネタイトまで酸化されるものとした。一方、酸素が消費された後の期間については以下の2ケースを想定した。

- 1) 2価鉄腐食生成物が安定で、それ以上酸化されないケース
- 2) 腐食生成物がマグネタイトまで酸化され、安定となるケース

マグネタイト共存下での腐食速度の増加機構として以下の4ケースを仮定した。

- a) 水素発生反応が促進されていることのみによる
- b) 3価鉄の還元反応が起こることのみによる。
- c) 3価鉄の還元反応が起こり、かつ水素発生反応が促進されることによる。
- d) 3価鉄/2価鉄比の減少によって c)→a)へ変化する

酸素が消費された後の期間に生じる腐食生成物およびマグネタイトによる腐食速度の増加機構の組み合わせによって表5-1のような8種類のシナリオが想定される。第2次取りまとめにおいて想定した腐食速度経時変化の模式図を図5-2に、各シナリオにおける腐食速度の経時変化の模式図を図5-3～5-10に示す。これらのシナリオのうち、1) —b)と2) —b)については、3価鉄の量は酸素量によって決まるため、第2次取りまとめでの酸素による腐食の評価方法に対し、評価結果への影響はない。ケース2) —a)が児島らの予測モデル[5]に相当し、マグネタイトが経時的に増加し、腐食速度もそれに伴って増加するため、非常に大きな腐食量が見積もられる。また、谷口らはケース1) —c)に相当するシナリオについて評価を行っている[10]。それによると、マグネタイト共存下での3価鉄の還元による腐食量と水素発生による腐食量の比率を一定(30%)と単純化した場合、炭素鋼オーバーパックの腐食量の増加は1mm程度とされている。2) —c)についても同様の評価が可能と考えられる。このように、マグネタイト共存下での腐食速度増加機構として3価鉄の還元が常に寄与しているケースでは3価鉄の枯渇によって腐食速度の増加はいずれなくなるため、腐食寿命への影響も限定される。しかし、水素発生反応の促進のみが腐食速度増加に寄与する場合にはケース1) —a)、1) —d)、2) —a)、2) —d)のように腐食速度の増加した状態が長期にわたって維持されるという評価になる。

表 5-1 各シナリオにおける腐食挙動の経時変化

ケース	想定されるシナリオと腐食速度の経時変化
ケース 1) —a)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイトが安定に存在し、水素発生反応が促進される。ただし、酸素消費後に新たなマグネタイトの生成はないため、腐食速度の経時的な増加はない。
ケース 1) —b)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じる。また、酸素消費後もマグネタイトは安定でないため、マグネタイト自身の還元による腐食も生じる。3 価鉄が枯渇すると腐食の促進は停止する。
ケース 1) —c)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じるとともに水素発生反応も促進される。また、酸素消費後もマグネタイトは安定でないため、マグネタイト自身の還元による腐食も生じ、ここでも水素発生反応が促進される。3 価鉄が枯渇すると腐食の促進は停止する。
ケース 1) —d)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じるとともに水素発生反応も促進される。また、酸素消費後もマグネタイトは安定でないため、マグネタイト自身の還元による腐食も生じ、ここでも水素発生反応が促進される。3 価鉄/2 価鉄比が減少すると、水素発生反応のみが促進された状態になり、その速度が維持される。ただし、酸素消費後の環境で新たなマグネタイトの生成はないため、腐食速度の経時的な増加はない。
ケース 2) —a)	酸素の残存する期間にマグネタイトが生じ、酸素消費後も安定に存在して水素発生反応が促進される。更に酸素消費後に新たにマグネタイトが生成されるため、腐食速度は経時的に増加する。
ケース 2) —b)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じる。酸素消費後にもマグネタイトが生じるが、安定であり、それ以上の還元は起こらないため、過剰の 3 価鉄の枯渇とともに腐食の促進は停止する。
ケース 2) —c)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じるとともに水素発生反応も促進される。酸素消費後にもマグネタイトが生じるが、安定であり、それ以上の還元は起こらないため、過剰の 3 価鉄の枯渇とともに腐食の促進は停止する。
ケース 2) —d)	酸素の残存する期間に生じたマグネタイト中の過剰の 3 価鉄の還元が生じるとともに水素発生反応も促進される。3 価鉄/2 価鉄比が減少すると、水素発生反応のみが促進された状態になる。酸素消費後にも新たなマグネタイトが生成されるため、腐食速度は経時的に増加する。

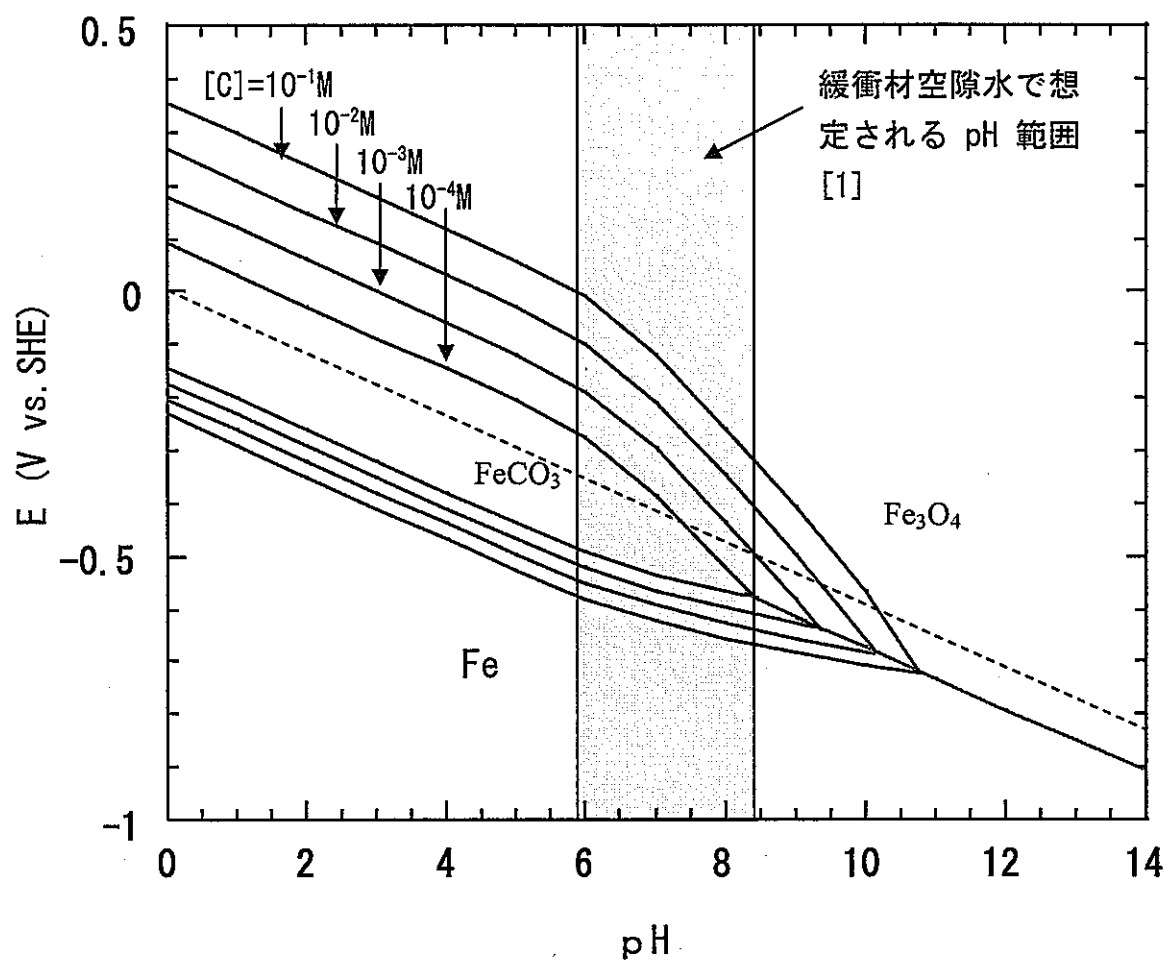


図 5-1 電位-pH 図上における Fe- FeCO₃-Fe₃O₄ の平衡条件

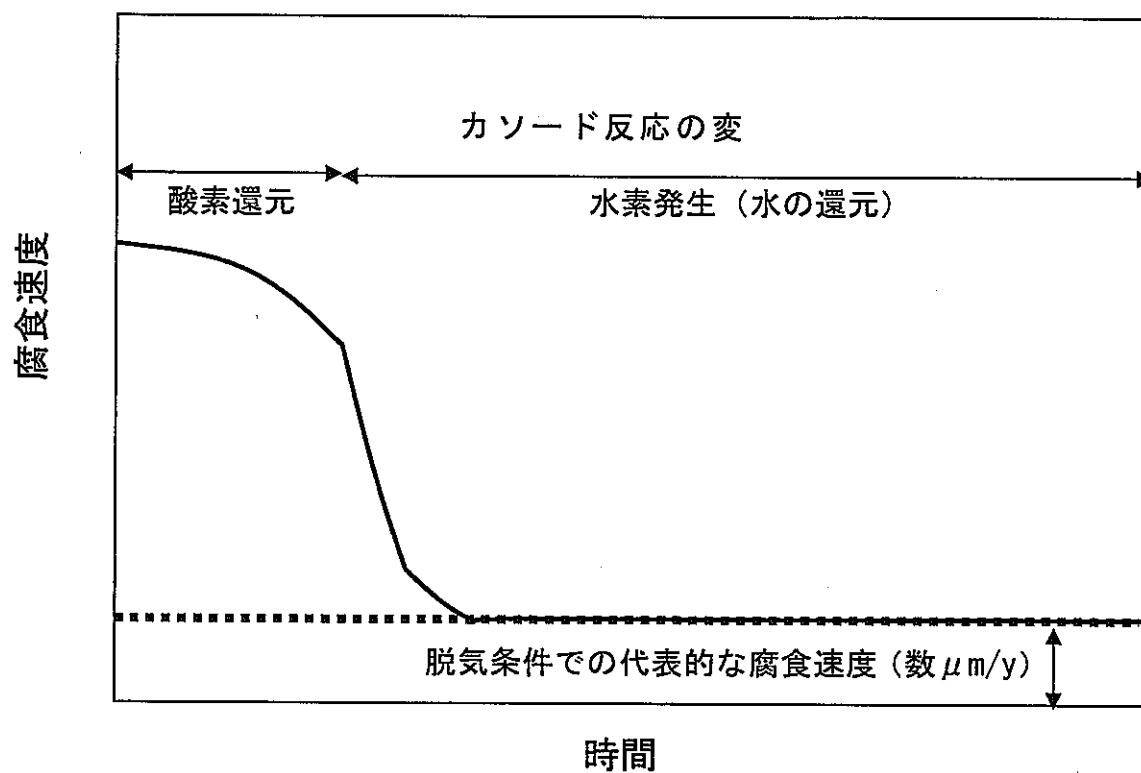


図 5-2 第 2 次取りまとめの評価における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：2価鉄腐食生成物

腐食速度増加機構：水素発生反応のみ

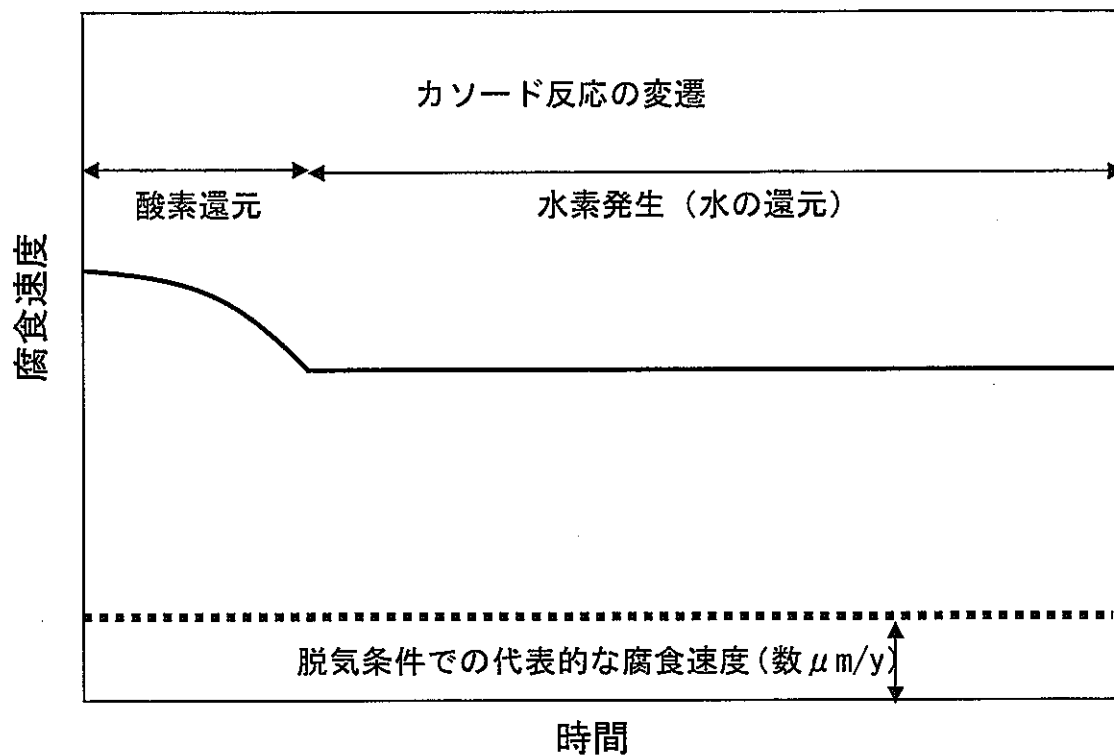


図 5-3 ケース 1)-a)における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：2価鉄腐食生成物

腐食速度増加機構：3価鉄還元による

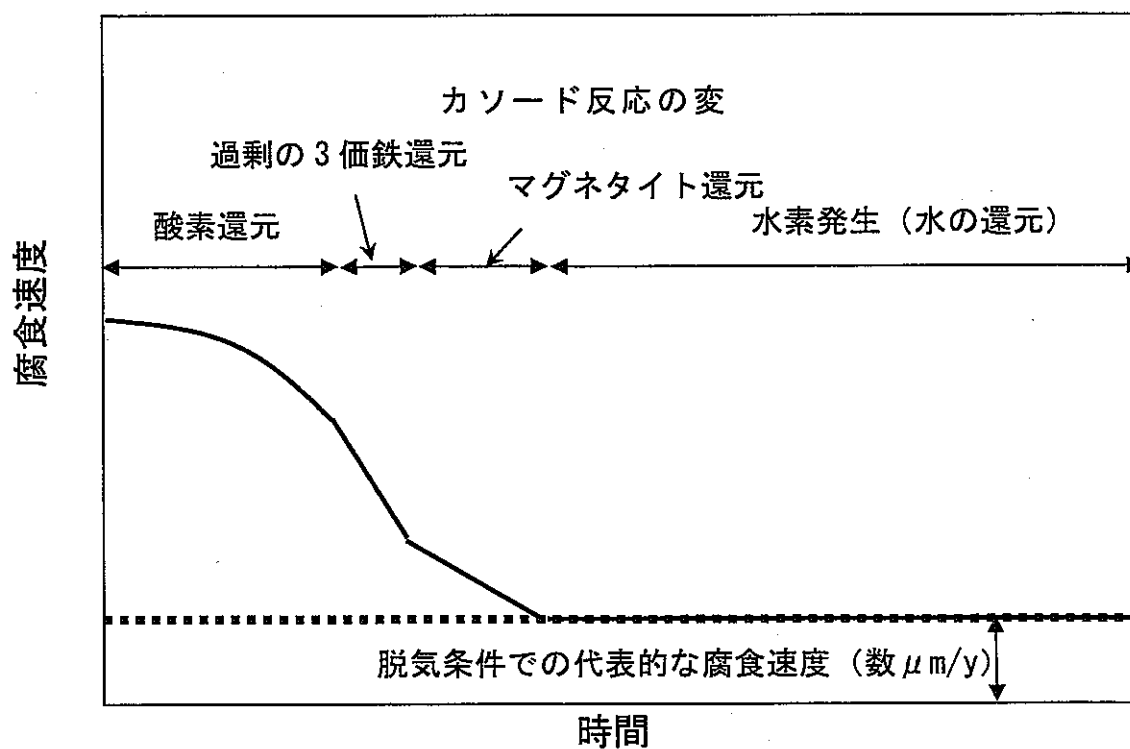


図 5-4 ケース 1)-b) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：2価鉄腐食生成物

腐食速度増加機構：3価鉄還元+水素発生

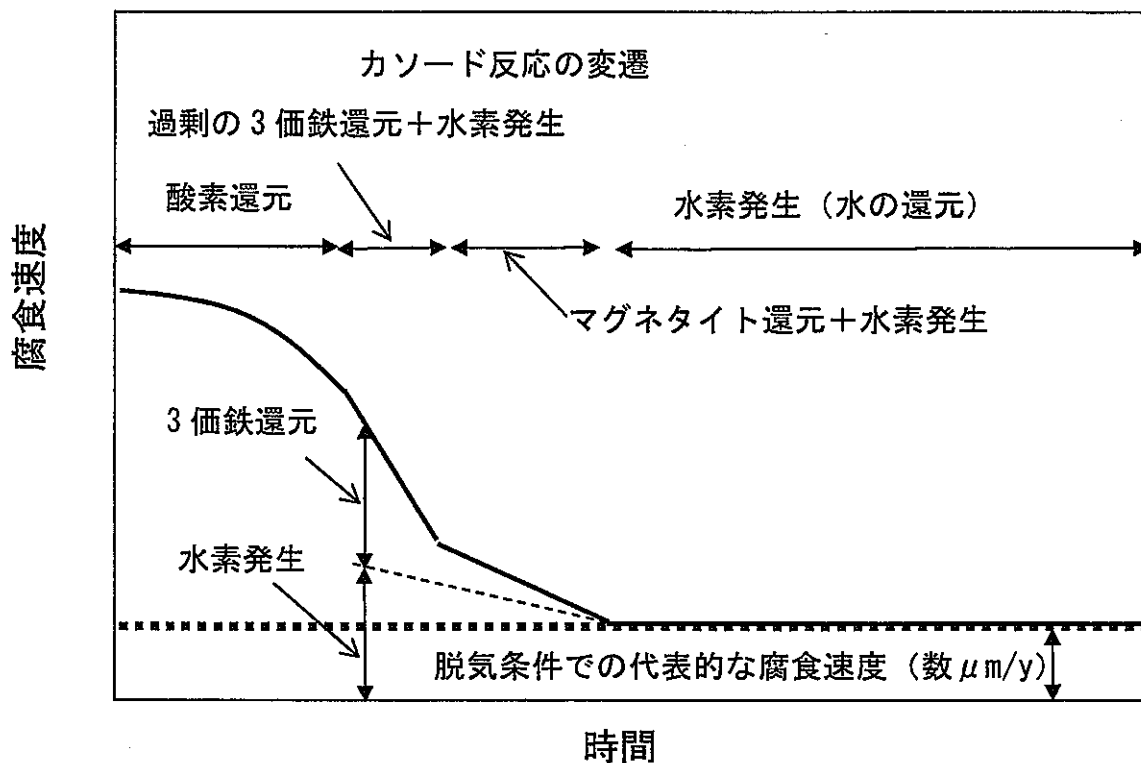


図 5-5 ケース 1)-c) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：2価鉄腐食生成物

腐食速度増加機構：3価鉄還元+水素発生→水素発生のみ

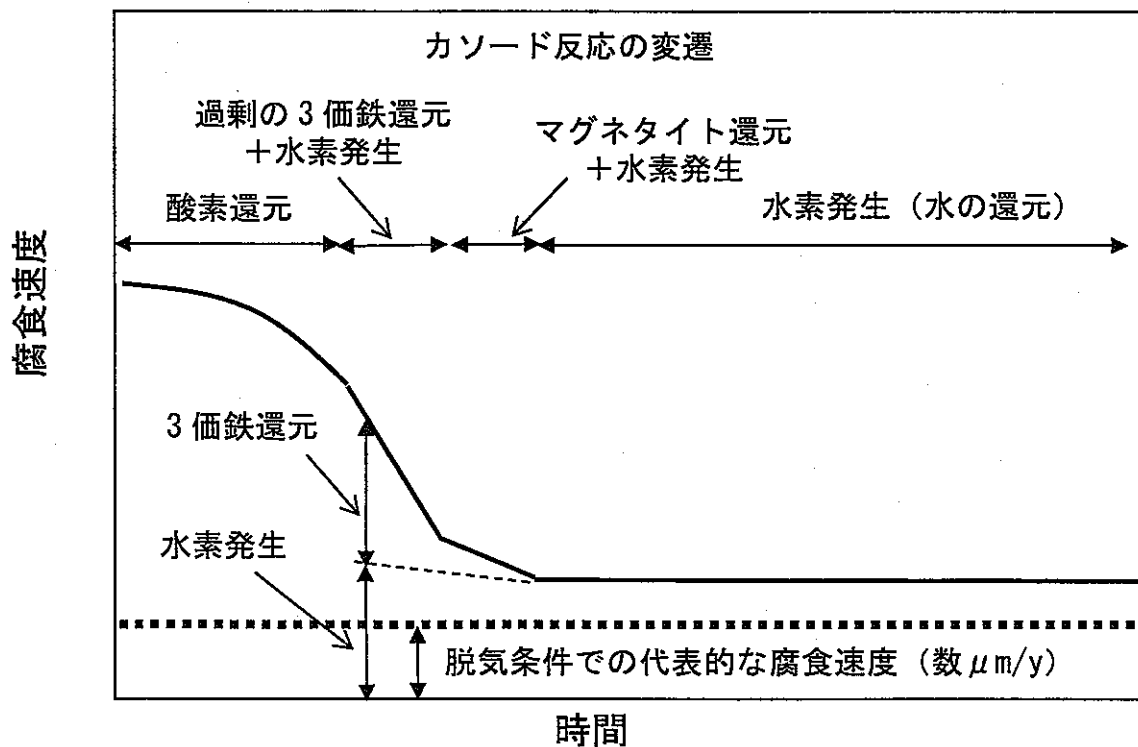


図 5-6 ケース 1)-d) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：マグネタイトが最終安定相

腐食速度増加機構：水素発生反応のみ

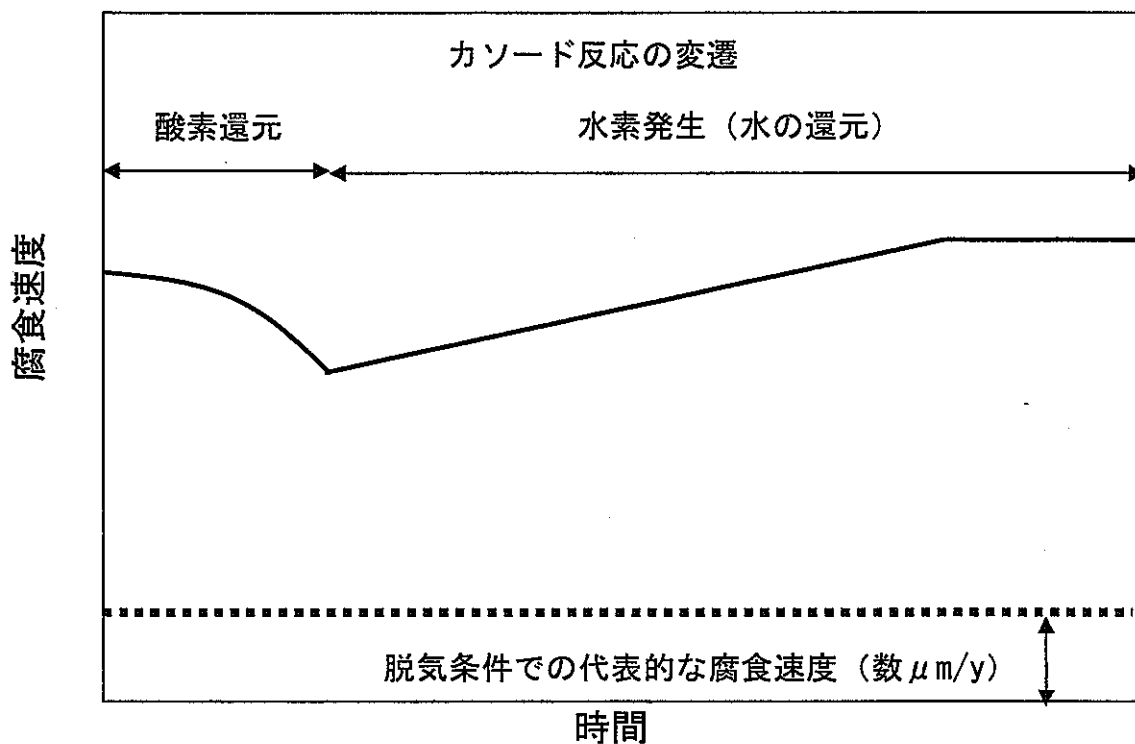


図 5-7 ケース 2)-a) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：マグネタイトが最終安定相

腐食速度増加機構：3 価鉄還元による

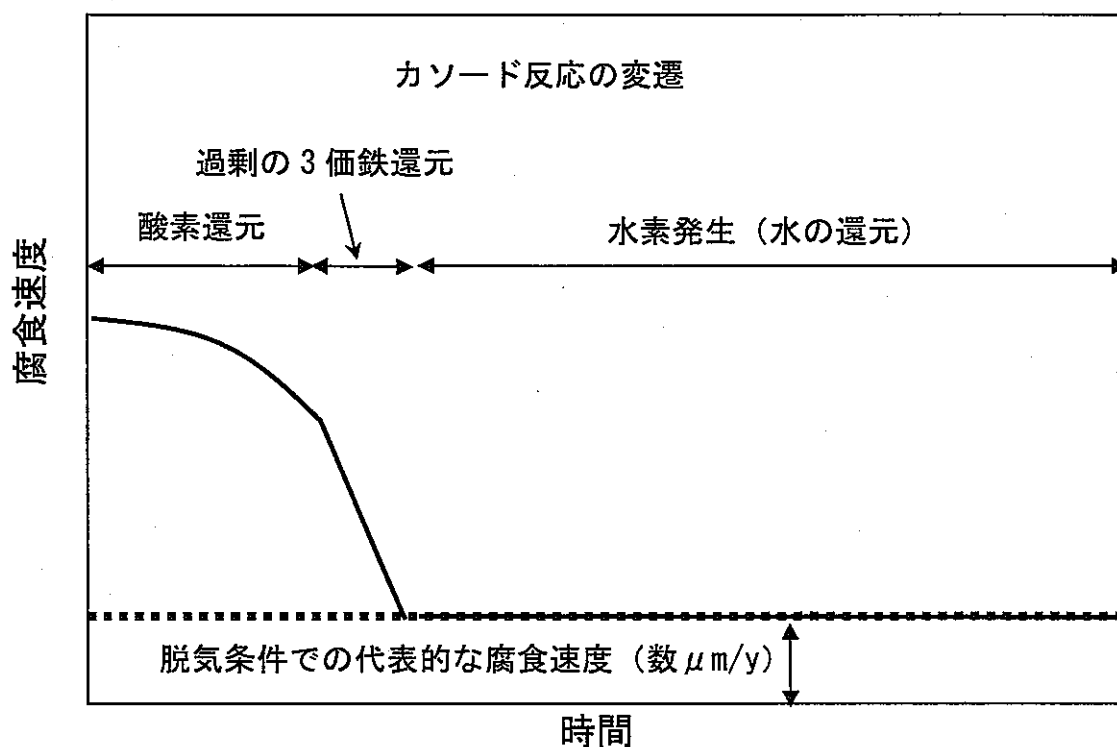


図 5-8 ケース 2)-b) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：マグネタイトが最終安定相

腐食増加機構：3価鉄還元＋水素発生

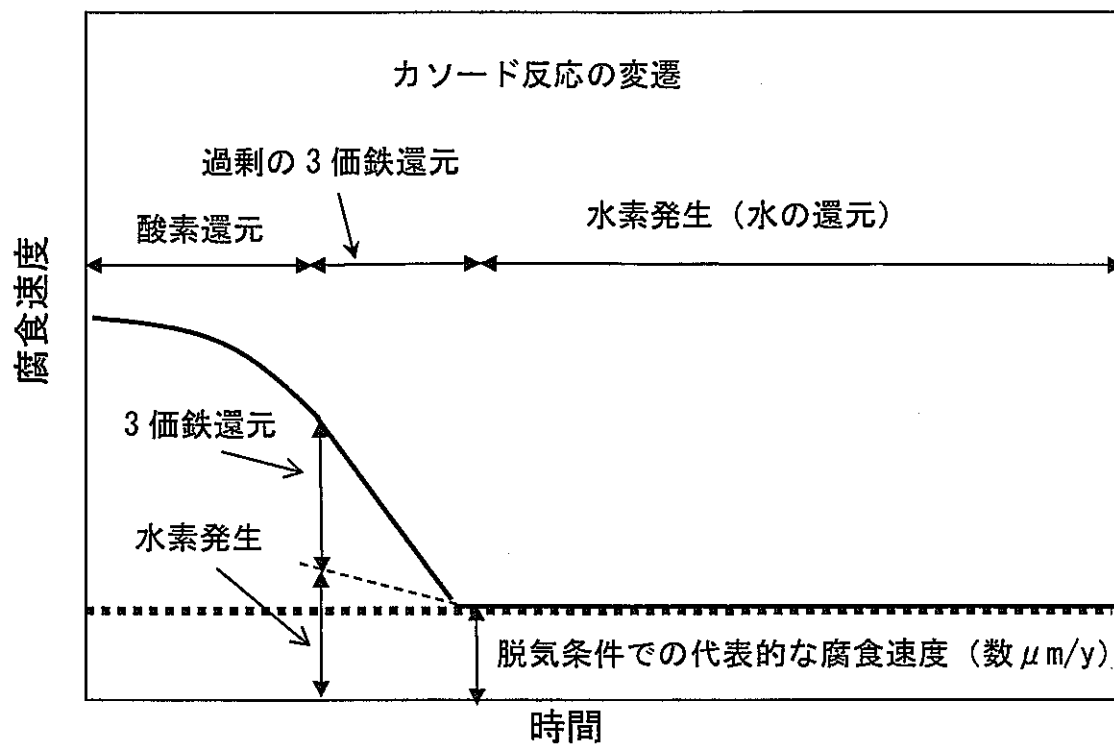


図 5-9 ケース 2)-c) における腐食速度経時変化の模式図

酸素消費後の腐食生成物：マグネタイトが最終安定相

腐食増加機構：3価鉄還元＋水素発生→水素発生

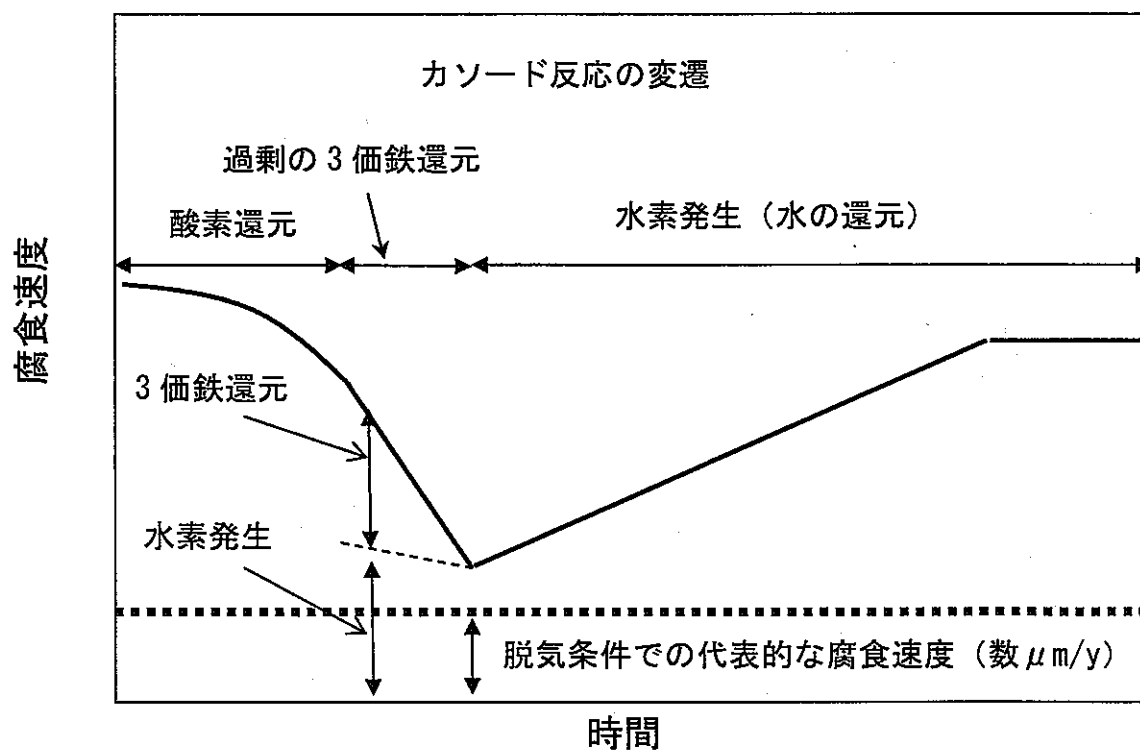


図 5-10 ケース 2)-d) における腐食速度経時変化の模式図

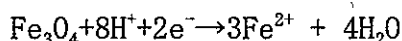
This is a blank page.

6 マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食に関する現時点での課題

6.1 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加機構に関する課題

マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加機構については異なる意見があるものの、水素発生量を評価した実験では水素発生反応のみが促進されていることを示す結果はなく、3 価鉄の還元反応の寄与が明確に認められている。その結果に基づけば、前章で検討したシナリオのうち、腐食速度の増加が長期にわたって持続するケースにはならない。しかし、前述のとおり、水素発生反応の寄与率は実験条件によって異なっており、100%の寄与率が達成される場合があるかどうかは現時点では不明である。環境条件やマグネタイト条件（純度、3 価鉄含有量など）による水素発生挙動、腐食機構への影響について把握することが課題として挙げられる。また、3 価鉄の枯渇によって腐食の促進がいずれ停止するとのシナリオについては、実験的な検証が可能と考えられる。例えば、少量のマグネタイトを炭素鋼に付与し、腐食速度の経時変化を観察する。3 価鉄の還元が支配的であるという仮定が正しければ少量のマグネタイト中の 3 価鉄は速やかに消費されるため、ある程度の期間経過後は腐食速度の増加は停止すると予想される。このとき、腐食速度の増加が停止するまでの腐食量が 3 価鉄の減少量で説明ができれば、より確実である。

また、従来の腐食機構解明に関する実験はすべて水溶液中で行われており、兒島らの観察したようなベントナイト中での腐食速度の増加現象に対して必ずしも当てはまるとは限らない。例えば、明石らはマグネタイトの還元反応のひとつである以下の反応



について、溶液中の Fe^{2+} イオン濃度が平衡濃度に達すればこの反応は停止するとして、ベントナイト中のように物質移行の制限された状態では速やかに平衡濃度に達するため、マグネタイトの還元反応はほとんど起こり得ないと主張している[32]。 Fe^{2+} イオン濃度の上昇によって上記反応が停止するのであれば、いずれはアノード反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) も停止し、腐食反応自体が停止することになるため、この主張の妥当性についても現時点では判断できないが、 Fe^{2+} イオン濃度によって腐食機構が変化する可能性は十分考えられる。このように、マグネタイト共存下での腐食機構を検討するうえでベントナイトの共存についても考慮する必要がある。ベントナイト共存下での水素発生量を直接測定することが最も有効であろう。また、鉄イオン濃度の影響を含め、ベントナイトに起因する個別の因子について腐食機構への影響を把握するとともにマグネタイト共存下での長期腐食速度、マグネタイト中 3 価鉄 / 2 価鉄比の変化など実際にベントナイトを用いて実験的に把握することも必要と考えられる。

6.2 マグネタイトによる腐食生成物の模擬方法の妥当性に関する課題

マグネタイトをもって処分環境条件における腐食生成物を模擬することについても検証が必要である。これまでに炭酸塩を含む系ではマグネタイト以外の鉄化合物 (FeCO_3 など) の熱力学的な安定領域が示されているとともに、ベントナイト中での自然浸漬試験でもマグネタイト以外の腐食生成物が確認されており、マグネタイトは同定されていない。炭酸塩の共存する中性付近の pH 条件ではマグネタイト以外の炭酸塩を含む鉄化合物が腐食生成物として支配的であ

ると考えられる。一方、現在では処分サイトが決定されておらず、ベントナイト空隙水の化学特性についても幅広い条件が想定されるため、すべての環境条件に対して長期にわたってマグネタイトが生じないとは言い難い。特に、軟岩系岩盤の処分では緩衝材周辺にコンクリート製支保工の施工が必要になると考えられており、従来の地下水条件の範囲を超えた高 pH 条件での腐食生成物について検討が必要と考えられる。

6.3 腐食生成物による腐食速度への影響に関する課題

これまで、本稿では児島らの指摘[3]-[5]に着目し、マグネタイトの堆積は炭素鋼の腐食を促進させるものとして扱ってきた。しかし、通常、自然浸漬状態で生成する腐食生成物はむしろ腐食を抑制する場合がほとんどであり、天然環境における炭素鋼の腐食速度についても一定値に収束するか、経時的に低下する傾向を示す場合が一般的である[40]。また、腐食生成物にはカソード反応を促進する作用とともにアノード反応を抑制する作用があることも報告されている[41]。海外におけるオーバーパック（または処分容器）材料としての炭素鋼の腐食挙動に関する検討例をみても腐食生成物は腐食を抑制するものと捉えられており[34][42]、マグネタイトはより保護作用が大きいとの報告もある[42]。現時点では処分環境を模擬した低酸素濃度環境での自然浸漬試験において実際に生じた腐食生成物が自然状態で腐食を促進した例はない。マグネタイトによって腐食速度が増加したとする現象は金属自らの腐食によって生じた腐食生成物ではなく外部から与えられた場合、あるいは自らの腐食で生じた腐食生成物であっても外部から強制的に変化を加えられた場合にのみ観察されている。マグネタイトが何らかの腐食促進要因を有することは否定できないが、腐食生成物には腐食抑制要因も有すると考えられ、処分環境で実際に生じた腐食生成物が腐食を促進するような現象が現実的に起こりうるのかも解明されていない。腐食の促進の要因のみに着目すれば保守的な評価は可能であるが、現時点ではマグネタイト生成可能性や腐食促進の機構について未解明点があり、どのようなシナリオを設定するかによって評価は大きく異なる。今後処分環境で生じる腐食生成物の腐食抑制機構と抑制の効果について知見が得られれば、長期的な腐食速度の変化についてより現実的で信頼性の高い評価が可能と考えられる。

7 おわりに

兒島らによって指摘されたマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加現象について、そのメカニズムを主に現状まで明らかにされた部分と課題を整理した。現在までに実験事実より明らかになった事項を整理すると以下のようである。

- ・ 水溶液中で炭素鋼とマグネタイトを接触させた実験ではマグネタイト中 3 価鉄の還元反応が腐食に寄与している。
- ・ 水素発生反応もマグネタイトによって促進される場合がある。
- ・ マグネタイトの還元反応と水素発生反応の比率は実験条件（マグネタイトの条件も含む）で異なる。
- ・ マグネタイト皮膜の水素過電圧は大きい。
- ・ マグネタイト上と純鉄上での水素発生反応機構は異なっており、純鉄に比べてマグネタイト上で水素発生反応は起こりにくい。
- ・ マグネタイトを付与した試料をカソード分極すると付与しない場合に比べてカソード電流密度が小さくなる場合と大きくなる場合がある。マグネタイト皮膜を炭素鋼上に形成させた場合と高温水蒸気酸化処理によって炭素鋼上に形成させた場合にはカソード電流が小さくなる。マグネタイト粉末試薬を付与した場合と高温水蒸気酸化処理した試料をカソード還元した場合にはカソード電流が大きくなる。

また、現時点での課題は以下のようにまとめられる。

- ・ マグネタイト共存下での炭素鋼腐食機構へのベントナイトによる影響の把握(鉄イオン濃度の影響を含む)
- ・ マグネタイトの種類（純度、3 価鉄／2 価鉄比など）による腐食機構への影響の把握
- ・ 低酸素濃度環境でのマグネタイト形成の可能性とマグネタイト付与による長期経過後模擬の妥当性の検討
- ・ マグネタイトまたは腐食生成物による腐食抑制の効果とその機構の検討

炭素鋼オーバーパックの長期的な信頼性を向上させるうえで今後は上記課題を中心に基礎的な検討を引き続き行うことが必要と考えられるが、特にベントナイトの共存を考慮した腐食機構の検討、長期的な挙動評価が重要である。また、ベントナイト中で生成する腐食生成物の種類、特性についても環境条件による影響を含めて更に知見を拡充することが望まれる。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400 99-022 (1999)。
- [2] 腐食防食協会編：材料環境学入門、丸善 (1993)。
- [3] Y. Kojima, T. Hioki and S. Tsujikawa : “Simulation of the state of carbon steel n years after disposal with n years of corrosion product on its surface in a bentonite environment” , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.353 pp711-718 (1995)。
- [4] 児島洋一・辻川茂男：“圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速”、第44回材料と環境討論会講演集、p.421 (1997)。
- [5] 児島洋一、藪内透、辻川茂男：“圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速”、材料と環境 98 講演集、p.233 (1998)。
- [6] 渡辺宏和、西方篤、水流徹：“マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速とその反応機構”、第46回材料と環境討論会講演集、p.261 (1999)。
- [7] 春名匠、村上真、柴田俊夫：“重炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食に伴う水素発生”、第46回材料と環境討論会講演集、p.271 (1999)。
- [8] K. Fushimi, T. Yamamuro and M. Seo : “Hydrogen generation from a single crystal magnetite coupled galvanically with a carbon steel in sulfate solution” , Corrosion Science, 44, pp.611-623 (2002)。
- [9] 深谷祐一、明石正恒：“マグネタイト堆積による炭素鋼の腐食速度加速機構の検討”、第48回材料と環境討論会講演集、p.329 (2001)。
- [10] 谷口直樹、本田明、川崎学、舛形剛、建石剛、藤原和雄：“腐食生成物としてのマグネタイトによる炭素鋼オーバーパックの腐食への影響”、JNC TN8400 2001-001 (2000)。
- [11] 鈴木基彦、赤尾昇、原信義、杉本克久：“マグネタイト薄膜への添加元素が薄膜上でのカソード反応速度に及ぼす影響”、材料と環境 2000 講演集、p.103 (2000)。
- [12] T. Fukuda, G. Nakayama and M. Akashi : “Corrosion scenario development for corrosion life time prediction of carbon steel used for geological disposal package” , High Level Radioactive Waste Management, Vol.2, pp.977-983 (1994)。
- [13] G. P. Marsh, I. W. Blend, J. A. Desport, C. Naish, C. Westcott and K. J. Taylor : “Corrosion Assessment of Metal Overpacks for Radioactive Waste Disposal” , European Appl. Res. Rept.-Nucl. Sci. Technol. Vol.5, No.2, pp.223-252 (1983)。
- [14] 春名匠、堂本耕司、柴田俊夫：“炭酸塩／重炭酸塩水溶液中における炭素鋼の腐食に及ぼす硫酸イオンの影響”、材料と環境, 51, pp.350-355 (2002)。
- [15] J. P. Simpson, P. H. Vallotton : “Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part III” , NAGRA Technischer Bericht 86-25 (1986)。
- [16] 中山元、明石正恒：“アルカリ自然水-ベントナイト系における炭素鋼の局部腐食生起臨界条件の検討”、材料と環境, 49, pp.222-227 (2000)。
- [17] 大場和博、原信義、杉本克久、本田明、石川博久：“ベントナイト接触水中における炭素鋼の不動態化と脱不動態化”、材料と環境, 45 pp.209-216 (1996)。

- [18] 谷口直樹、森本昌孝、本田明：“ベントナイト中における炭素鋼の不動態化条件の検討”、サイクル機構技報, 4, 87-91 (1999).
- [19] 谷口直樹、川上進、森田光男：“ベントナイト／ケイ砂混合体における炭素鋼の不動態化条件”、JNC TN8400 2001-025 (2002).
- [20] 石川博久、本田明、鶴留浩二、井上邦博、小畑政道、佐々木憲明：“オーバーパック候補材料選定と炭素鋼オーバーパックの寿命評価”、PNC TN8410 92-139 (1992).
- [21] 藤原愛、安富勇、福留和幸、建石剛：“低酸素濃度雰囲気下での炭素鋼の腐食によるガス発生量の評価”、日本原子力学会「2000 年秋の大会」要旨集、p. 710 (2000).
- [22] 炭山守男、玉田明宏、三ツ井誠一郎、本田明：“ベントナイト中の炭素鋼オーバーパックの腐食挙動に関するナチュラルアナログ研究”、第 4 4 回材料と環境討論会講演集、p. 417 (1997).
- [23] 本田卓、山口新吾、上野健一、吉川英樹、亀井玄人：“遺跡で出土した鉄器の X 線 CT による腐食評価”、第 4 9 回材料と環境討論会講演集、p. 201 (2002).
- [24] 萱沼輝之、野田和彦、西方篤、水流徹：“ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度ーインピーダンス法による評価”、第 4 4 回材料と環境討論会講演集、p. 405 (1997).
- [25] 荒岡礼、渡辺宏和、西方篤、水流徹：“地層処分環境における炭素鋼の腐食加速機構”、電気化学会秋季大会講演概要集、1N06, p. 191 (2000).
- [26] 水流徹、Md. R. Ali, 荒岡礼、西方篤：“腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構-III”、オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究、JNC TJ8400 2001-008, p. 63 (2001).
- [27] 水流徹、西方篤：“腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構-IV”、オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究、JNC TJ8400 2001-049, p. 63 (2002).
- [28] 伏脇祐介、春名匠、柴田俊夫：“炭素鋼の腐食に伴う H_2 発生反応に及ぼす Fe_3O_4 の影響”、第 4 7 回材料と環境討論会講演集、p. 391 (2000).
- [29] 瀬尾眞浩、山室智子、伏見公志：“炭素鋼とガルバニック対形成時にマグネタイトから発生する水素の微小電極による検出”、オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究、JNC TJ8400 2000-013, p. 23 (2000).
- [30] 瀬尾眞浩、伏見公志：“炭素鋼とガルバニック対形成時にマグネタイトから発生する水素の微小電極による検出”、オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究、JNC TJ8400 2001-008, p. 1 (2001).
- [31] 對馬卓、赤尾昇、原信義、杉本克久：“高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の耐食性に及ぼす微量合金元素添加の効果”、第 4 8 回材料と環境討論会講演集、p. 325 (2001).
- [32] 明石正恒、深谷祐一、佐々木英次、辻川茂男：“高レベル放射性廃棄物処分容器材料の腐食における“マグネタイト加速”に関する電気化学的考察”、材料と環境 2002 講演集、p. 331 (2002).
- [33] 和田隆太郎、栗本宣孝、藤原和雄、安倍睦、建石剛、舛形剛：“チタンオーバーパックの水素脆化に関する研究”、JNC TJ8400 2002-002 (2002).
- [34] D. J. Blackwood, A. R. Hoch, C. C. Naish, A. Rance and S. M. Sharland：“Research on corrosion aspects of the advanced cold process canister”, SKB technical report 94-12 (1994).
- [35] 三沢俊平：“鉄錆生成の現状と未解明点”、防食技術, 32, pp. 657-667 (1983).

- [36] 谷口直樹、本田明、川崎学、水流徹：“圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食形態と腐食速度の評価”、JNC TN8400 99-003 (1999).
- [37] J. Dong, T. Nishimura, T. Kodama: “Effect of pH on the corrosion behavior of carbon steel in HCO_3^- Solutions”, Proc. of JSCE Materials and Environments 2002, p. 327 (2002).
- [38] D. C. Silverman: “Presence of Solid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in EMF-pH Diagram for Iron”, Corrosion, 38, 8, pp. 453-455 (1982).
- [39] T. Misawa: “The thermodynamic consideration for Fe- H_2O System at 25°C”, Corrosion Science, vol. 13, pp. 659-676 (1973).
- [40] 腐食防食協会：腐食防食データブック、丸善 (1995) .
- [41] 西村俊弥、小玉俊明：“塩化物を含む大気腐食環境における低合金鋼の耐食性劣化因子”、材料と環境 2002 講演集、p. 259 (2002).
- [42] J. P. Simpson: “Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part II”, NAGRA Technischer Bericht 84-01 (1984).

付録1

水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の熱力学データと熱力学的安定性について

1 水酸化第一鉄の標準生成自由エネルギー

水酸化第一鉄の熱力学データ(標準生成自由エネルギー)にはいくつか異なる値が報告されており、電位-pH図など計算によって熱力学的安定性を検討する場合には使用するデータの影響を受ける可能性がある。付表1に水酸化第一鉄の標準生成自由エネルギーの一例を示す。これらのデータのうち、Misawa(1973)は以下の反応式(1)



の平衡定数($\text{Log}K=-6.74$)と Fe^{2+} 、 H_2O の標準生成自由エネルギー(各 $\Delta G_{f,\text{Fe}^{2+}}^0 = -84.99 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 = -237.3 \text{ kJ/mol}$)より FeOH^+ の標準生成自由エネルギーを求め、この値と反応式



の平衡定数($\text{Log}K=-9.4$)と OH^- の標準生成自由エネルギー($\Delta G_{f,\text{OH}^-}^0 = -157.4 \text{ kJ/mol}$)より、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の標準生成自由エネルギーを $\Delta G_{f,\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -494.8 \text{ kJ/mol}$ と算出している。ここで、 $\Delta G_{f,\text{Fe}^{2+}}^0 = -92.2 \text{ kJ/mol}$ (Silverman, 1982)として同様の手順で計算を行うと、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の標準生成自由エネルギーは $\Delta G_{f,\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -502.2 \text{ kJ/mol}$ となる。また、(1)式の平衡定数にもいくつか異なった値が報告されており (Sweeton and Baes Jr., 1970)、 $\text{Log}K=-5.9$ の値を用いると、 $\Delta G_{f,\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -506.9 \text{ kJ/mol}$ となる。このように、現時点では水酸化第一鉄の標準生成自由エネルギーについて数十 kJ/mol 程度の幅を考慮する必要がある。

付表1 水酸化第一鉄の標準生成自由エネルギー

$\Delta G_{f,\text{Fe}(\text{OH})_2}^0$ (kJ/mol)	文献
-486.5	腐食防食協会, 2000
-486.9	Brookins, 1988
-493.0	Silverman, 1982
-494.8	Misawa, 1973
-480.4	Rezel and Genin, 1990
-483.8	Pourvaix, 1966

2 水酸化第一鉄の熱力学的安定性

次にこれらの値を用いて水酸化第一鉄とマグネタイトとの平衡($3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$)における水素分圧を計算したその結果を付表2に示す。平衡水素分圧は使用するデータによって $10^{-5} \sim 10^6 \text{ atm}$ の極めて幅広い値が算出されることがわかる。また、 $\Delta G_{f,\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -483.8 \text{ kJ/mol}$ 、 -494.8 kJ/mol 、

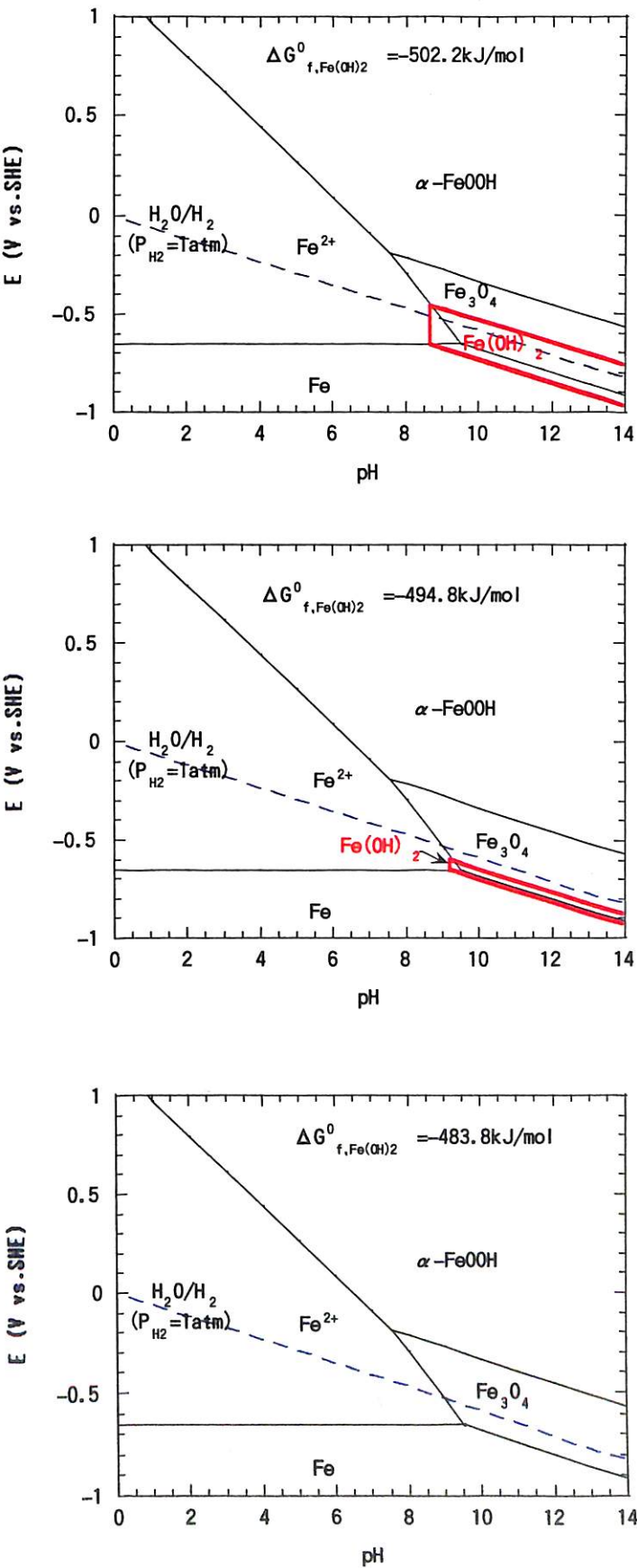
-502.2 kJ/mol とした場合の鉄-水系における電位-pH 図を付図1に示す。なお、 $\Delta G_{f,H_2O}^0 = -237.3$ kJ/mol、 $\Delta G_{f,OH^-}^0 = -157.4$ kJ/mol、 $\Delta G_{f,Fe_3O_4}^0 = -1020$ kJ/mol、 $\Delta G_{f,Fe^{2+}}^0 = -92.2$ kJ/mol、 $\Delta G_{f,FeOOH}^0 = -490$ kJ/mol (Silverman, 1982)とした。この図からも水酸化第一鉄の安定性は熱力学データに大きく依存することがわかる。

付表 2 水酸化第一鉄の標準生成自由エネルギー

$\Delta G_{f,Fe(OH)_2}^0$ (kJ/mol)	文献	平衡水素 分圧 (atm)	備考
-486.5	腐食防食協会, 2000	1.46×10^6	
-486.9	Brookins, 1988	9.10×10^6	
-493.0	Silverman, 1982	5.57×10^2	
-494.8	Misawa, 1973	5.97×10^1	$\text{Log}[\text{Fe(OH)}^+][\text{H}^+]/[\text{Fe}^{2+}] = -6.74$ $\Delta G_{f,Fe^{2+}}^0 = -84.99$ kJ/mol $\text{Log}[\text{Fe(OH)}^+][\text{OH}^-] = -9.4$ より $\Delta G_{f,Fe(OH)_2}^0$ 算出
-502.2	Misawa(1973) に準じて別データを用いて算出	8.57×10^{-3}	$\Delta G_{f,Fe^{2+}}^0 = -92.2$ kJ/mol とし て $\Delta G_{f,Fe(OH)_2}^0$ 算出
-506.9	Misawa(1973) に準じて別データを用いて算出	2.78×10^{-5}	$\text{Log}[\text{Fe(OH)}^+][\text{H}^+]/[\text{Fe}^{2+}] = -5.9$ とし て $\Delta G_{f,Fe(OH)_2}^0$ 算出
-480.4	Rezel and Genin, 1990	2.35×10^9	
-483.8	Pourvaix, 1966	3.68×10^7	

参考文献

- Brookins, D.G. (1988) : Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag.
- 腐食防食協会(2001) : 腐食防食ハンドブック CD-ROM 版、丸善
- Misawa, T.(1973) : Corros. Sci. vol.13, pp.659-676.
- Rezel, D. and Genin, J.M. (1990) : C.R.Acad. Sci. Paris, t310, Serie II, pp.1185-1190.
- Pourvaix, M. (1966) : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press.
- Silverman, D.C. (1982) : Corrosion, vol.38, No.8, pp.453-455.
- Sweeton, F.H. and Baes, Jr., C.F. (1970) : J. Chem. Thermodynamics, 2, pp.479-500.



付図1 種々の水酸化第一鉄熱力学データによる鉄-水系の電位-pH 図
([Fe²⁺] = 10⁻⁶ M)