

炭酸塩水溶液中およびケイ砂混合ベントナイト中
における純銅のアノード分極挙動

(研究報告)

2002年6月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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)

2002

炭酸塩水溶液中およびケイ砂混合ベントナイト中
における純銅のアノード分極挙動
(研究報告)

*川崎 学、**谷口 直樹、**川上進

要旨

オーバーパック候補材料の一つである銅の酸化性期間における腐食挙動評価に資することを目的として、炭酸塩を含む水溶液中および緩衝材を模擬したケイ砂混合ベントナイト中で 80℃にてアノード分極測定を実施した。

水溶液中での試験の結果、塩化物イオン濃度が高くなると活性溶解型の分極挙動を示し、炭酸水素イオン濃度が高くなると不動型分極挙動を示す傾向が認められた。硫酸イオン濃度による分極形態への影響は認められなかった。また、皮膜破壊電位は塩化物イオン濃度、硫酸イオン濃度が高くなると卑化し、炭酸水素イオン濃度が高くなると貴化する傾向が確認された。これらの結果を 30℃で実施された既往のデータと比較すると、温度が高くなると不動型分極挙動を示す領域が広がることが示唆された。しかし、皮膜破壊電位に対する温度の違いによる影響は今回の実験条件の範囲では認められなかった。

ケイ砂混合ベントナイト中では水溶液中に比べて溶液組成の違いによるアノード分極曲線への影響は小さく、概ね活性溶解型に近い分極挙動を示すことが確認された。

* 検査開発株式会社

** 処分研究部 処分バリア研究グループ

Anodic polarization behavior of pure copper in carbonate solutions and in bentonite/sand mixture

(Research Document)

*Manabu Kawasaki,**Naoki Taniguchi,**Susumu Kawakami

Abstract

Copper is one of the candidate materials for overpacks. Anodic polarization curves of pure copper were measured at 80 °C in carbonate solution and in bentonite/sand mixture in order to understand the corrosion behavior of copper overpack at oxidizing period.

The experimental results in carbonate solutions indicated that the anodic polarization curves became active dissolution type with increase in chloride ion concentration, while anodic polarization curves became passive type with increase in bicarbonate ion concentration. No effect of sulfate ion concentration was observed on the type of anodic polarization curve. The passive film break down potential became less noble with increase in chloride ion concentration and sulfate ion concentration. In contrast, the passive film break down potential became noble with increase in bicarbonate ion concentration. By the comparison of these experimental results with previous study performed at 30 °C, it was indicated that anodic polarization curves become passive type with the rise of temperature. However, no effect of temperature on passive film break down potential was observed within the experimental conditions.

As to the results in bentonite/sand mixture, the effects of the composition in test solutions on the anodic polarization curves were small and the anodic polarization curves were almost active dissolution types.

* Inspection Development Corporation

** Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division

目次

1	はじめに	1
2	炭酸塩水溶液中での純銅のアノード分極挙動	2
2.1	試験方法	2
2.2	試験結果と考察	2
3	ケイ砂混合ベントナイトでの純銅のアノード分極挙動	22
3.1	試験方法	22
3.2	試験結果と考察	23
4	おわりに	37
	参考文献	38

図目次

図 2-1	炭酸塩水溶液中における純銅試験片の模式図	7
図 2-2	炭酸塩水溶液中における純銅のアノード分極測定装置の模式図	7
図 2-3	純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0\text{M}$)	8
図 2-4	純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$)	8
図 2-5	純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$)	9
図 2-6	純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.01\text{M}$)	9
図 2-7	純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$)	10
図 2-8	純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.005\text{M}$)	11
図 2-9	純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.05\text{M}$)	11
図 2-10	純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.1\text{M}$)	12
図 2-11	純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$)	12
図 2-12	純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0\text{M}$)	13
図 2-13	純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$)	13
図 2-14	純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$)	14
図 2-15	純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.01\text{M}$)	14
図 2-16	純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$)	15
図 2-17	純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$ 、 $[\text{Cl}^-]=0.005\text{M}$)	16
図 2-18	純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$ 、 $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$)	16
図 2-19	純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$ 、 $[\text{Cl}^-]=0.005\text{M}$)	17

図 2-20 純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$ 、 $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$) -----	17
図 2-21 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度 に対する純銅のアノード分極挙動の分類 -----	18
図 2-22 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度 に対する純銅のアノード分極挙動の分類 -----	18
図 2-23 皮膜破壊電位 (E_b) の塩化物イオン濃度依存性 -----	19
図 2-24 皮膜破壊電位 (E_b) の炭酸水素イオン濃度依存性 -----	19
図 2-25 皮膜破壊電位 (E_b) の硫酸イオン濃度依存性 -----	20
図 2-26 皮膜破壊電位 (E_b) の塩化物イオン濃度 / 炭酸水素イオン濃度比に対する依存性 -----	21
図 2-27 皮膜破壊電位 (E_b) の硫酸イオン濃度 / 炭酸水素イオン濃度比に対する依存性 -----	21
図 3-1 ケイ砂混合ベントナイト中における純銅試験片の模式図 -----	27
図 3-2 純銅試験片のケイ砂混合ベントナイト中への充填状況の模式図 -----	27
図 3-3 ケイ砂混合ベントナイト中における純銅 のアノード分極測定装置の模式図 -----	28
図 3-4 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0\text{M}$) -----	29
図 3-5 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$) -----	29
図 3-6 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$) -----	30
図 3-7 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0\text{M}$) -----	31
図 3-8 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.005\text{M}$) -----	31
図 3-9 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.05\text{M}$) -----	32
図 3-10 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響 ($[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$) -----	32
図 3-11 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$) -----	33
図 3-12 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$) -----	33
図 3-13 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.01\text{M}$) -----	34

図 3-14 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響 ($[\text{HCO}_3^-]=0.1\text{M}$) -----	34
図 3-15 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅 のアノード分極挙動の分類 (ケイ砂混合ベントナイト中) -----	35
図 3-16 硫酸イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅 のアノード分極挙動の分類 (ケイ砂混合ベントナイト中) -----	35
図 3-17 試験溶液の pH とケイ砂混合ベントナイト空隙水の pH の関係 -----	36

表目次

表 2-1	炭酸塩-塩化物系の試験における溶液条件	-----	6
表 2-2	炭酸塩-硫酸塩系の試験における溶液条件	-----	6
表 3-1	炭酸塩-塩化物系の試験における溶液条件	-----	25
表 3-2	炭酸塩-硫酸塩系の試験における溶液条件	-----	25
表 3-3	ベントナイト（クニゲル V1）の鉱物組成	-----	26
表 3-4	ケイ砂の化学組成（wt%）	-----	26
表 3-5	ケイ砂混合ベントナイトに浸潤前の pH と浸潤後 の空隙水 pH（室温での測定値）	-----	26

1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、多重バリアシステムによりその安全性が確保される。この多重バリアシステムの一部として、オーバーパックが考えられている。オーバーパックは金属製の密封された容器が考えられており、その主たる機能は、放射能レベルの高い一定期間、高レベル放射性廃棄物を内部に封入しておくことにより地下水との接触を防止することである。現時点では1000年間の封じ込め機能がオーバーパックに期待されており、この機能は腐食により失われると考えられることから、オーバーパック候補材料の処分環境における腐食挙動評価が重要な研究課題となっている（核燃料サイクル開発機構、1999）。

現在、オーバーパックの候補材料の一つとして銅が考えられている。銅は、酸素などの酸化剤が存在しない環境では熱力学的に安定であるという優れた性質を持ち、海外においても、カナダ、スウェーデン、フィンランド、などでオーバーパックの候補材料のひとつとされている（King et al., 2001）。しかし、処分開始初期には地上より持ち込まれた酸素により酸化性の環境となるため、それによる腐食量の評価が必要である。第2次取りまとめではオーバーパック周囲に持ち込まれたすべての酸素が腐食に寄与すると仮定して腐食量を見積もっている（本田・谷口、1999）。しかし、日本における地下水を想定した処分環境条件において地下水の化学特性が腐食挙動に及ぼす影響など不明な点が多く、基礎データが十分であるとは言えない。特に、腐食形態が全面腐食か局部腐食かにより、進展挙動が大きく異なる可能性があるため、腐食形態を把握することが重要となる。これまで、室温～30℃の温度条件では純銅のアノード分極挙動に及ぼす環境因子の影響が報告された例がある（西方ほか、1990a；西方ほか、1990b；平崎ほか、2001；河合・今井、1993；中村・今井、1995）。一方、処分後初期の酸化性期間は放射性廃棄物からの発熱によって100℃近くまで上昇すると想定される（核燃料サイクル開発機構、1999）。そこで本研究では、地下水に含まれると思われるアニオンの影響を把握することを目的として、水溶液中での純銅のアノード分極試験を80℃にて実施した。試験溶液として炭酸水素イオンを含む水溶液を用い、これに塩化物イオンまたは硫酸イオンを添加したものをを用いた。さらに、処分環境でオーバーパックは緩衝材に覆われていることから、これを模擬したケイ砂混合ベントナイト中でのアノード分極挙動についても検討した。

2 炭酸塩水溶液中での純銅のアノード分極挙動

2.1 試験方法

(1) 試験片

試験片には純度 99.99%の無酸素銅 (JIS C1020P) を用いた。水溶液中の試験片は図 2-1 に示すように 10×10×2 mmの試験片にリード線をハンダ付けし、その後エポキシ樹脂で固め試験面 0.2cm²の部分を 3μm ダイヤモンドペーストまで研磨したのち、エタノールで超音波洗浄し、試験に供した。

(2) 試験雰囲気

試験溶液の脱気および測定は気相部酸素濃度 1ppm 以下の窒素ガスが循環する雰囲気制御グローブボックス内 (株式会社美和製作所製) で行った。

(3) 試験溶液

今回の試験では炭酸塩-塩化物系と炭酸塩-硫酸塩系の 2 つの条件で行った。試験溶液の条件を表 2-1、表 2-2 に示す。溶液の濃度は我が国の地下水組成の範囲内とした (Yui et al., 1999)。溶液は塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムでいずれも和光純薬工業株式会社製 JIS 試薬特級で調整した。また、試験中の溶液温度は 80 とした。炭酸塩-塩化物系の溶液については添加する炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合比を変えることにより、トータルの炭酸塩濃度は一定のまま pH を変えた条件での試験も行った。

(4) アノード分極測定方法

アノード分極測定は全自動分極測定装置 (北斗電工株式会社製全自動分極装置 HZ-1A) を使用して行った。溶液は雰囲気制御グローブボックス内で電解セルに入れ、溶存酸素を除去するためボックス内の循環窒素ガスで 3 時間以上バブリングを行なった。電解セルに試験片、参照電極、白金電極をセットし、試験溶液をマントルヒータで 80 まで昇温した。装置の模式図を図 2-2 に示す。試験溶液が 80 まで昇温した後、-1200mVvs.SCE で 5 分間カソード処理を実施した。次に 1 時間自然浸漬電位の測定を行ない、アノード側へ 10mV / min の掃引速度で 500mVvs.SCE の電位まで分極した。

2.2 試験結果と考察

アノード分極測定の結果、中村・今井 (1995) の結果と同様に溶液条件に応じて以下の 3 種類の形態の分極曲線が観察された。

- ・電極電位の上昇に伴い電流密度が増加する活性溶解型
- ・電極電位が上昇しても電流密度の増加が見られない不動態型
- ・不動態域が明瞭でない活性溶解 不動態遷移型 (以下、「遷移型」と記す)

不動態型の分極曲線では溶液条件によっては炭素鋼やステンレス鋼などにおける孔食発生時の分極曲線と同様に、ある電位で電流値が急激に上昇する場合があった。この電流値の上昇が孔食に伴うものかどうかは現時点では不明であるが、このときの電位を中村・今井（1995）にしたがい、皮膜破壊電位（以下、「Eb」と記す）とした。

（１）アノード分極挙動に対する塩化物イオン濃度の影響

図 2-3～2-7 に炭酸水素イオン濃度一定として、塩化物イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。炭酸水素イオンが 0M の条件では、塩化物イオン 0.005M の濃度で遷移型となり、それ以上の濃度では活性溶解型のアノード分極曲線となった（図 2-3）。炭酸水素イオンが 0.0001M の条件では、塩化物イオン濃度の上昇とともに不動態型 遷移型 活性溶解型のアノード分極曲線に変化した（図 2-4）。炭酸水素イオンが 0.001M の条件では塩化物イオン 0.05M の濃度までは不動態型、0.1M の濃度で遷移型となり、0.5M の濃度で活性溶解型のアノード分極曲線となった。皮膜破壊電位 Eb は塩化物イオン濃度が高いほど卑な値となった（図 2-5）。炭酸水素イオンが 0.01M の条件では、塩化物イオンが 0.1M の濃度で不動態型となり、0.5M では活性溶解型のアノード分極曲線となった（図 2-6）。炭酸水素イオンが 0.1M の条件ではいずれの塩化物イオン濃度条件でもすべて不動態型のアノード分極曲線となったが、0.5M の濃度では電流密度が他の条件よりも大きくなった。また、すべての条件で電極電位が 100mV ~ -100mV vs.SCE 付近に電流密度が 1000 μ A/cm² 付近まで増加する電流ピークが確認された（図 2-7）。

このように、塩化物イオン濃度の増加により、比較的貴な電位でのアノード反応は促進され、活性溶解型の分極挙動を示すことがわかった。平崎ら（2001）は室温の炭酸塩溶液を用いてアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を調査し、比較的卑な電位では塩化物イオン濃度に対する反応次数は 0 であるが貴な電位条件では反応次数が 1 になるとしており、アノード電流密度に対する傾向は本試験結果も同様である。

（２）アノード分極挙動に対する炭酸水素イオン濃度の影響

図 2-8～2-11 に塩化物イオン濃度を一定として、炭酸水素イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。塩化物イオン濃度 0.005M の条件では、炭酸水素イオンが 0M で遷移型となり、その他の条件ではすべて不動態型となった。また、炭酸水素イオン濃度の高いほど Eb は貴であり、0.1M の炭酸水素イオン濃度条件では Eb は確認されなかった（図 2-8）。塩化物イオンが 0.05M の条件と 0.1M の条件では、炭酸水素イオン濃度の上昇とともに活性溶解型 遷移型 不動態型のアノード分極曲線となった（図 2-9、図 2-10）。塩化物イオンが 0.5M の条件では、炭酸水素イオン濃度が 0.1M の濃度で不動態型となり、その他の条件では活性溶解型のアノード分極曲線となった。電位約 -200mV vs.SCE 以上での電流は炭酸水素イオン濃度の高いほど小さくなる傾向が認められた（図 2-11）。

このように、炭酸水素イオン濃度が増加すると、アノード反応は抑制され、不動態型の分極曲線を示す傾向が認められた。また、炭酸水素イオン濃度が高くなると、不動態域が広がる傾向が認められた。

(3) アノード分極挙動に対する硫酸イオン濃度の影響

図 2-12~2-16 に炭酸水素イオン濃度一定として、硫酸イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。この系では炭酸水素イオンを含むいずれの条件でも不動態型であったが、炭酸水素イオンを含まず硫酸イオンのみの条件では活性溶解型であった。これらの分極曲線において硫酸イオン濃度による影響は明確ではないが、濃度が増加すると活性領域での電流密度は硫酸イオン濃度の高い条件のほうが大きくなる傾向があった。不動態領域での電流密度は硫酸イオン濃度に対する依存性は認められなかった。電位が高い条件では硫酸イオン濃度の増加とともに電流密度は大きくなる傾向があった。また、硫酸イオン濃度の高い条件では E_b が他の条件よりも低くなる傾向があるように見える。

このように、硫酸イオンによる影響は塩化物イオンほど明確ではないが、銅の活性溶解反応を促進する作用および不動態を破壊する作用が示唆された。

(4) アノード分極挙動に対する pH の影響

図 2-17~2-20 にトータルの炭酸塩濃度および塩化物イオン濃度を一定として pH を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。低炭酸塩 (0.001M) - 低塩化物 (0.005M) の条件では分極曲線の形態への pH の影響は確認できなかったが、pH が高くなると E_b が卑化する傾向が見られた (図 2-17)。低炭酸塩 (0.001M) - 高塩化物 (0.005M) の条件では pH が 9.05 までは活性溶解型の分極挙動であったが、pH 9.19 では不動態型となった (図 2-18)。また、0~100mV vs. SCE の範囲では pH の高い条件のほうが電流密度は小さいが、100mV vs. SCE 以上では pH が高いほど電流密度は大きくなった。高炭酸塩 (0.1M) - 低塩化物 (0.005M) の条件では低い電位側で観察される第一のピークの電流密度が pH の高い条件ほど大きくなったが、約 0mV vs. SCE 以上の電位での不動態領域における電流密度は pH が高いほど小さくなった。電位約 -100~0mV vs. SCE で観察される第 2 のピークの位置は pH により異なる値であったが、その電流密度は pH が変化してもほぼ一定であった (図 2-19)。高炭酸塩 (0.1M) - 高塩化物 (0.5M) の条件では 0~200mV vs. SCE 付近での電流密度が pH の低い条件ほど大きくなる傾向が認められたほかは pH による明確な依存性は確認できなかった (図 2-20)。

以上のように、pH によるアノード分極挙動への影響は溶液条件、電位条件により異なっていたが、図 2-18~20 を見ると pH の上昇は不動態化をもたらす傾向があるように見える。平崎ほか (2001) は室温でアノード分極曲線への pH の影響を調査しており、比較的卑な電位では pH の上昇とともに電流密度も増加するが貴な電位になると pH が高くなると電流密度は小さくなるとしている。本試験結果はこれらの結果とは必ずしも一致していないが、比較的貴な電位条件では pH の上昇とともにアノード反応が抑制されるという傾向は本試験結果でも同様であった。

(5) 純銅のアノード分極曲線の形態に及ぼす溶液条件の影響

以上の実験データが示すように、炭酸水素イオンは純銅のアノード分極挙動に対して不動態型の形態をもたらす、塩化物イオンは活性溶解をもたらすと考えられる。これは中村・

今井(1995)により示された結果(30℃)と同様である。そこでアノード分極曲線の型を炭酸水素イオン濃度と塩化物イオン濃度に対して整理した。その結果を図2-21に示す。図中には中村・今井(1995)による不動態へ遷移する境界を示した。炭酸水素イオン濃度の高い側が不動態型の領域、塩化物イオン濃度の高い側が活性溶解型の領域となっているのがわかる。また、温度80℃の結果と30℃の結果を比較すると、80℃の条件のほうがより広い不動態域になることがわかった。同様に炭酸水素イオン濃度と硫酸イオン濃度に対する分極挙動の分類を図2-22に示す。図中には中村・今井(1995)による不動態へ遷移する境界を示した。本実験では炭酸水素イオンがわずかでも含まれていれば不動態型であり、30℃での結果と比べ、不動態の領域が広がっていることがわかる。硫酸イオンについては30℃での結果を見ると塩化物イオンと同様に活性溶解を促進する作用を有する傾向が認められる。しかし、その作用は塩化物イオンほど強くはないと考えられ、80℃ではわずかでも炭酸水素イオンが含まれていれば不動態型の分極曲線を示すことがわかった。

(6) 不動態型分極挙動における皮膜破壊電位の陰イオン濃度依存性

不動態型の分極挙動を示した結果について、Ebの塩化物イオン濃度依存性、炭酸水素濃度依存性、硫酸イオン濃度依存性を調べた。その結果を図2-23～図2-25に示す。塩化物イオン濃度の増加によってEbは卑な電位となった。また、炭酸水素イオン濃度の増加により貴な電位となった。硫酸イオン濃度については共存する炭酸水素イオンが0.01Mまでの場合にはEbへの影響は認められなかったが、炭酸水素イオン濃度0.01M以上の条件では硫酸イオン濃度が増加するとEbは卑化する傾向が確認された。これらの結果が示すように、塩化物イオンおよび硫酸イオンは皮膜破壊型のアニオンであり、炭酸水素イオンは不動態化促進型のアニオンとして作用すると考えられる。そこで炭素鋼における孔食電位の場合と同様に、塩化物イオン濃度と炭酸水素濃度の比および硫酸イオン濃度と炭酸水素イオン濃度の比に対してEbを整理した。その結果を図2-26および図2-27に示す。図中には中村・今井のデータ(30℃)もプロットした。Ebは不動態破壊型のアニオン濃度と不動態促進アニオンの濃度比が大きくなると卑化する傾向が確認されたが、温度の違いによる影響は認められなかった。前述のとおり、温度が高くなると不動態型の領域は広がるが(図2-21、図2-22)、不動態領域における皮膜破壊電位Ebについては、温度による影響は小さいと考えられる。

表 2-1 炭酸塩-塩化物系の試験における溶液条件
(表中の数字は上段が加熱前の pH、下段が加熱後の pH)

		HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ (M)								
		0	0.0001 NaHCO ₃	0.001			0.01 NaHCO ₃	0.1		
				NaHCO ₃ : Na ₂ CO ₃				NaHCO ₃ : Na ₂ CO ₃		
				1:0	1:1	0:1		1:0	1:1	0:1
Cl ⁻ (M)	0	-	-	-	-	-	-	8.38 9.09	-	-
	0.005	6.10 8.18	7.64 8.44	8.39 8.98	10.14 9.41	10.69 9.79	-	8.44 9.09	10.05 9.75	11.5 10.7
		0.05	6.14 7.15	7.43 7.29	8.29 8.78	-	-	-	-	-
	0.1		-	7.02 8.07	8.08 8.91	-	-	8.35 8.86	-	-
		0.5	5.63 7.24	-	7.90 8.67	9.49 9.05	9.88 9.19	8.05 9.01	8.01 8.67	9.50 9.49

表 2-2 炭酸塩-硫酸塩系の試験における溶液条件
(表中の数字は加熱後の pH)

		HCO ₃ ⁻ (M)				
		0	0.0001	0.001	0.01	0.1
SO ₄ ²⁻ (M)	0.0006	-	8.30	8.53	-	-
	0.006	6.94	8.12	9.12	9.02	8.87
	0.06	6.77	8.25	8.68	8.72	8.60
	0.6	6.95	7.72	8.46	8.02	8.44

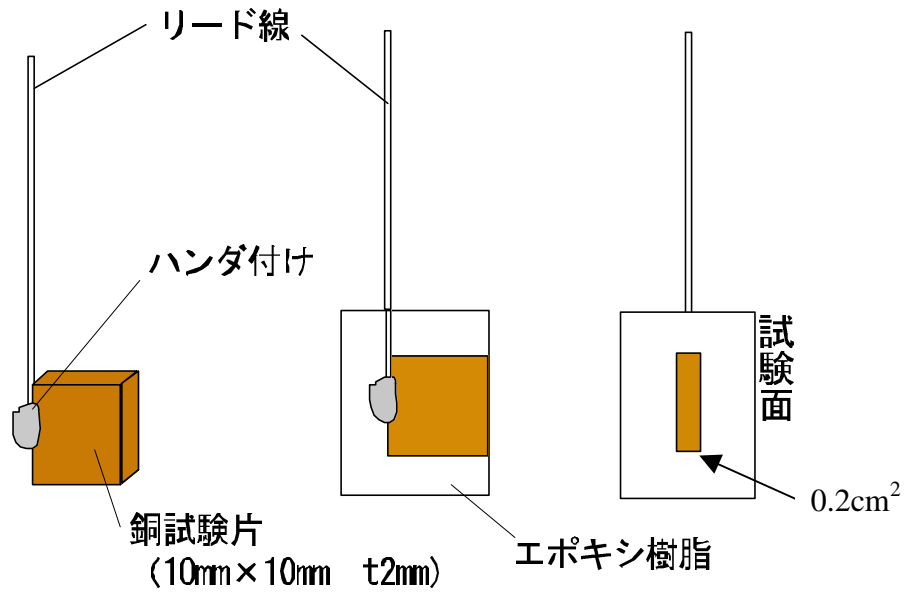


図 2-1 炭酸塩水溶液中における純銅試験片の模式図

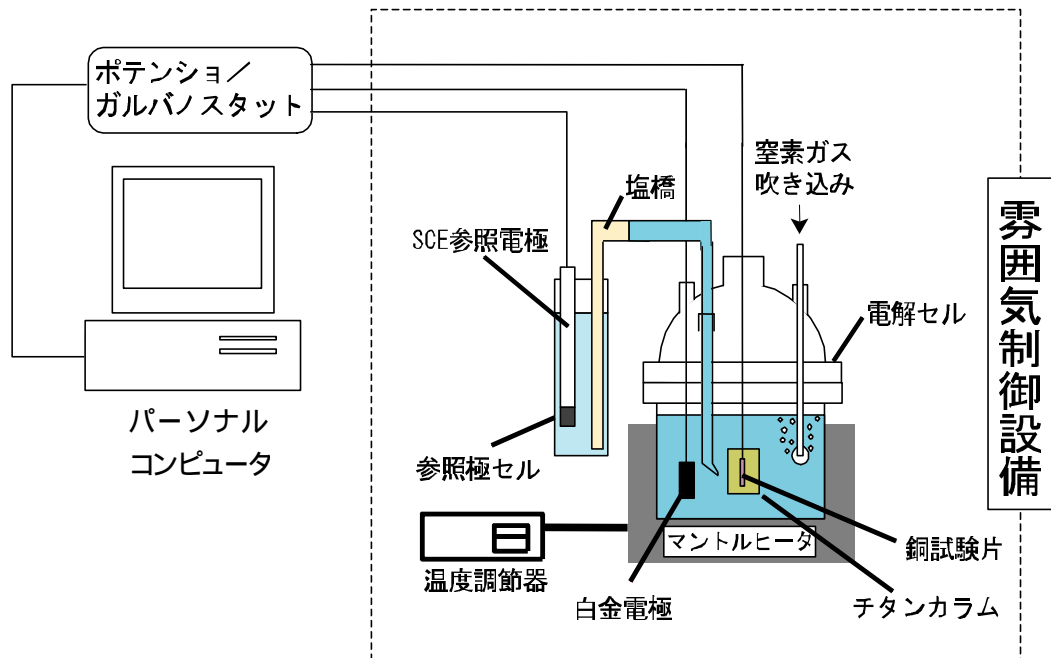


図 2-2 炭酸塩水溶液中における純銅のアノード分極測定装置の模式図

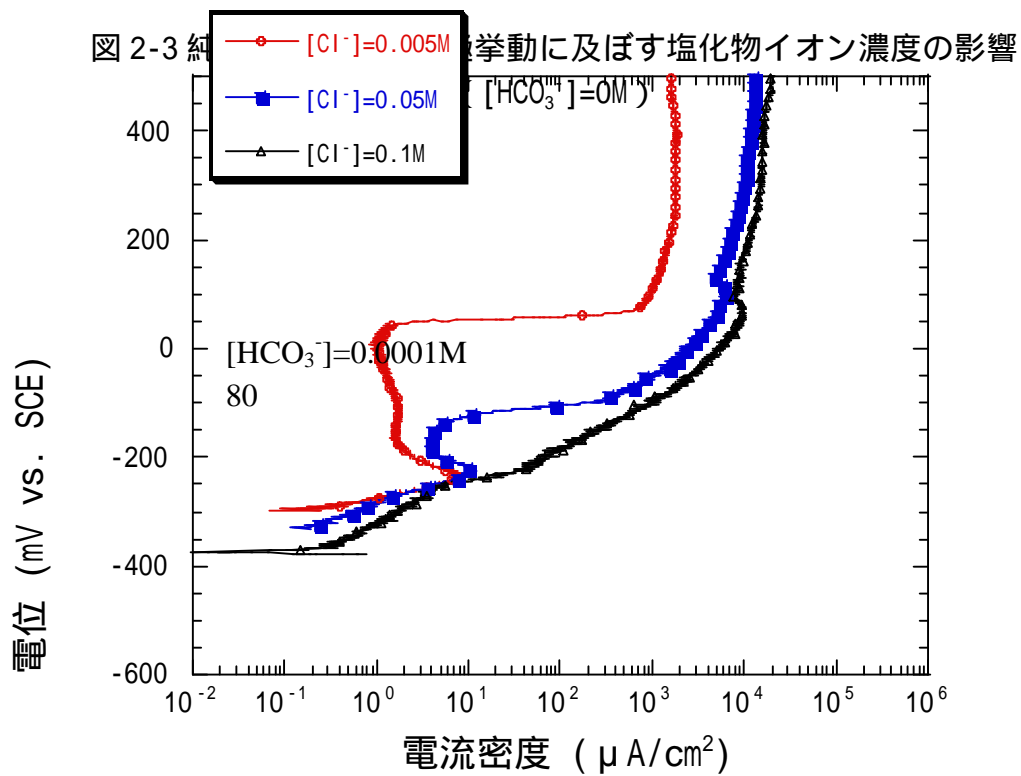
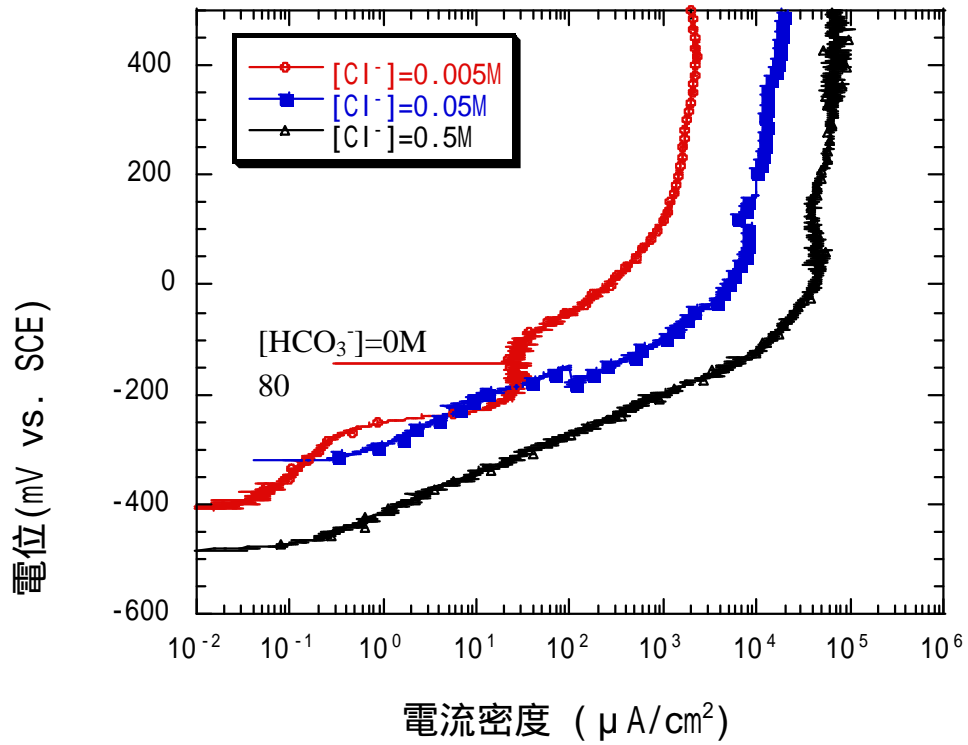


図 2-4 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
 ($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$)

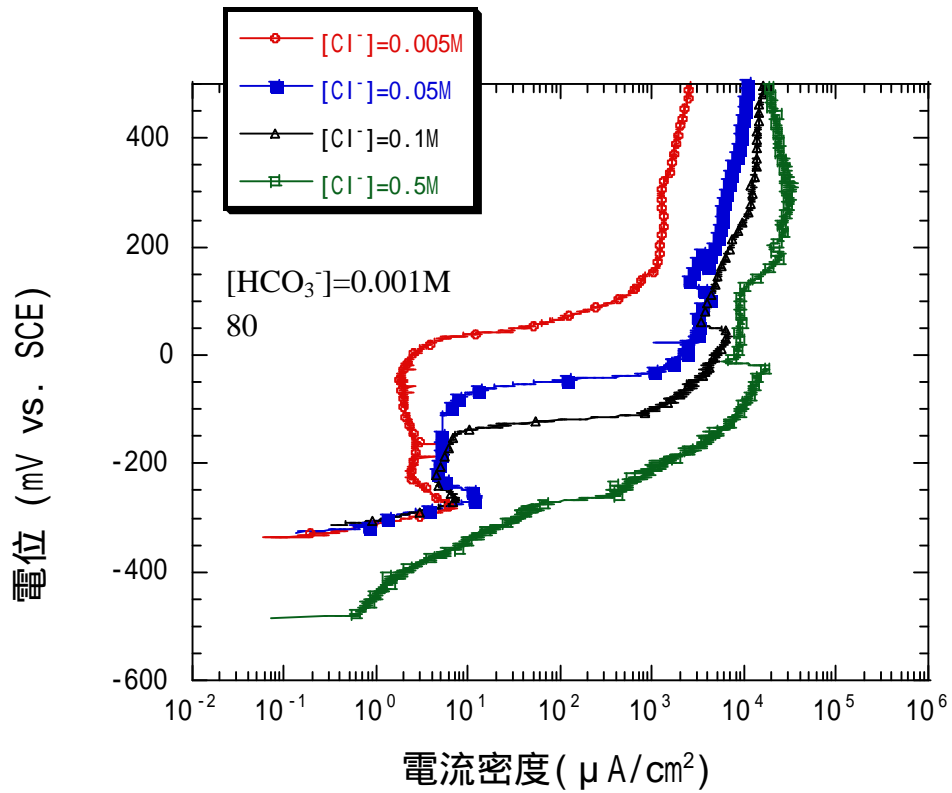


図 2-5 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
 ([HCO₃⁻]=0.001M)

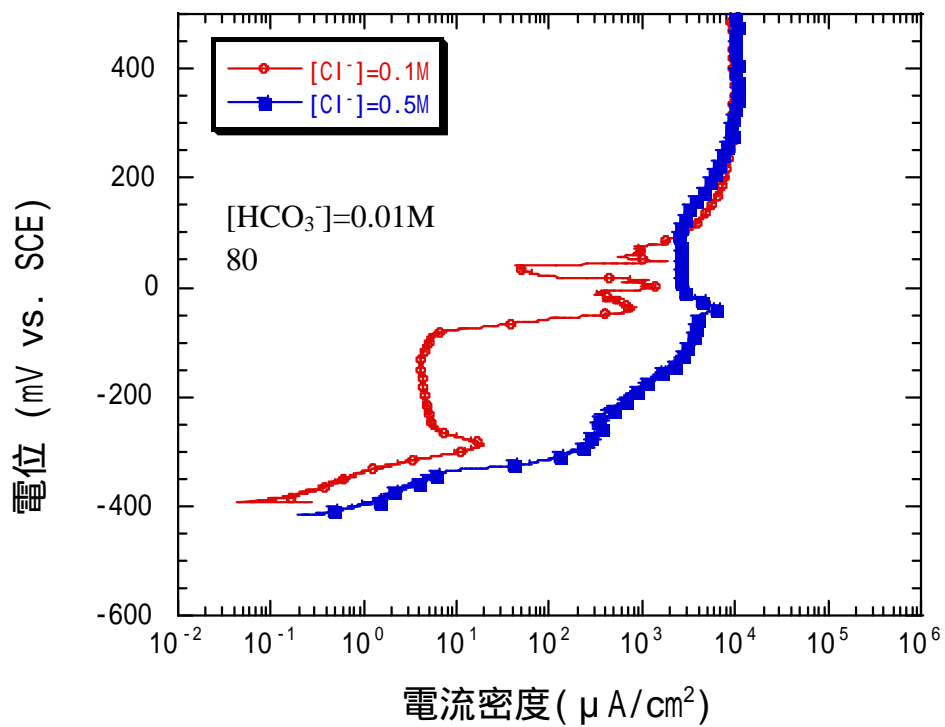


図 2-6 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
 ([HCO₃⁻]=0.01M)

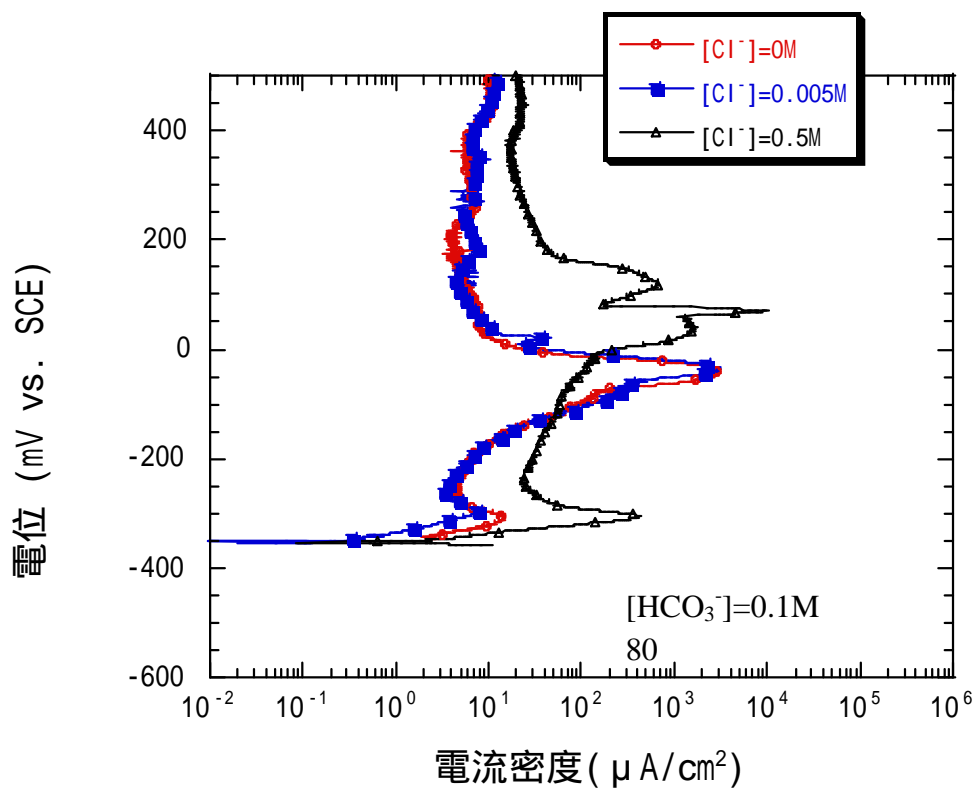


図 2-7 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
([HCO₃⁻]=0.1M)

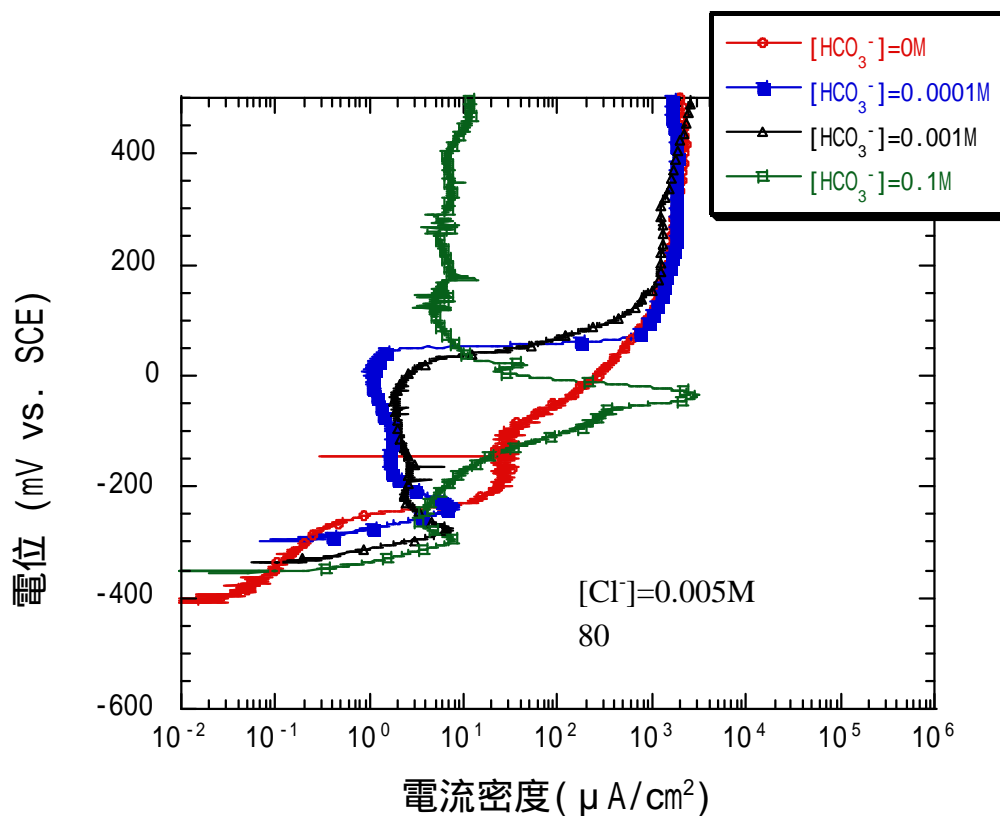


図 2-8 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0.005M$)

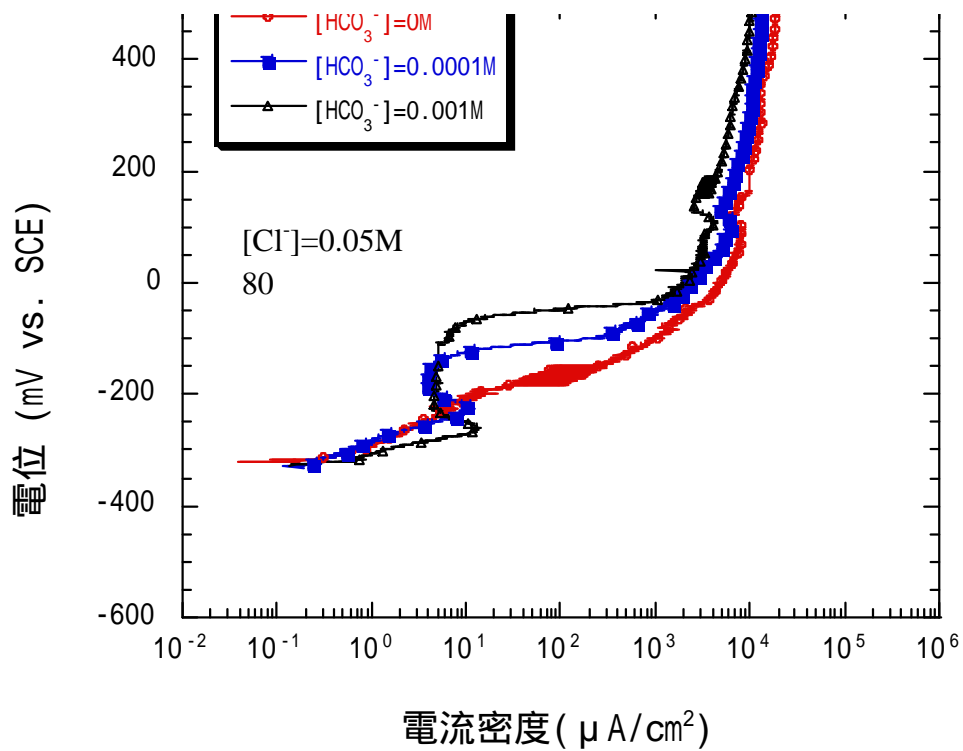


図 2-9 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0.05M$)

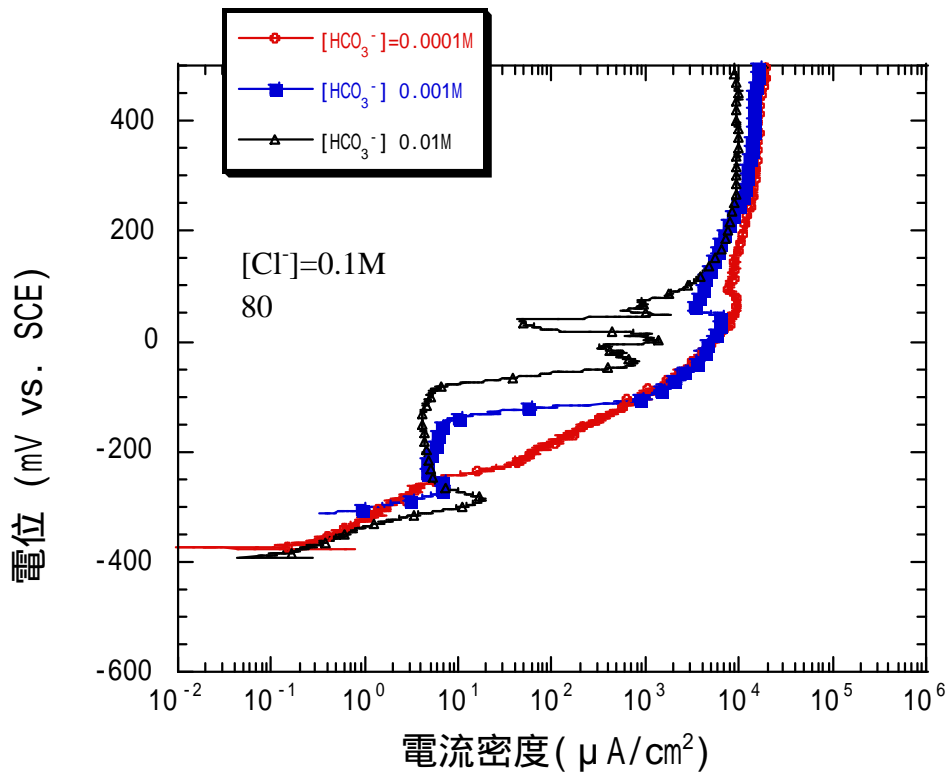


図 2-10 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
 ([Cl⁻]=0.1M)

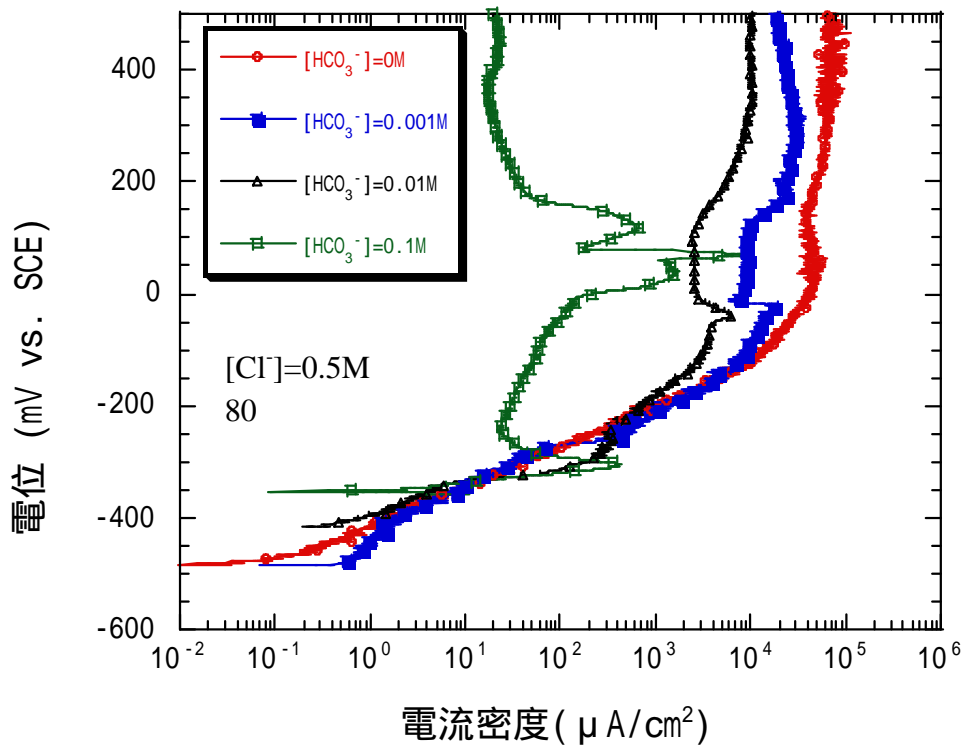


図 2-11 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
 ([Cl⁻]=0.5M)

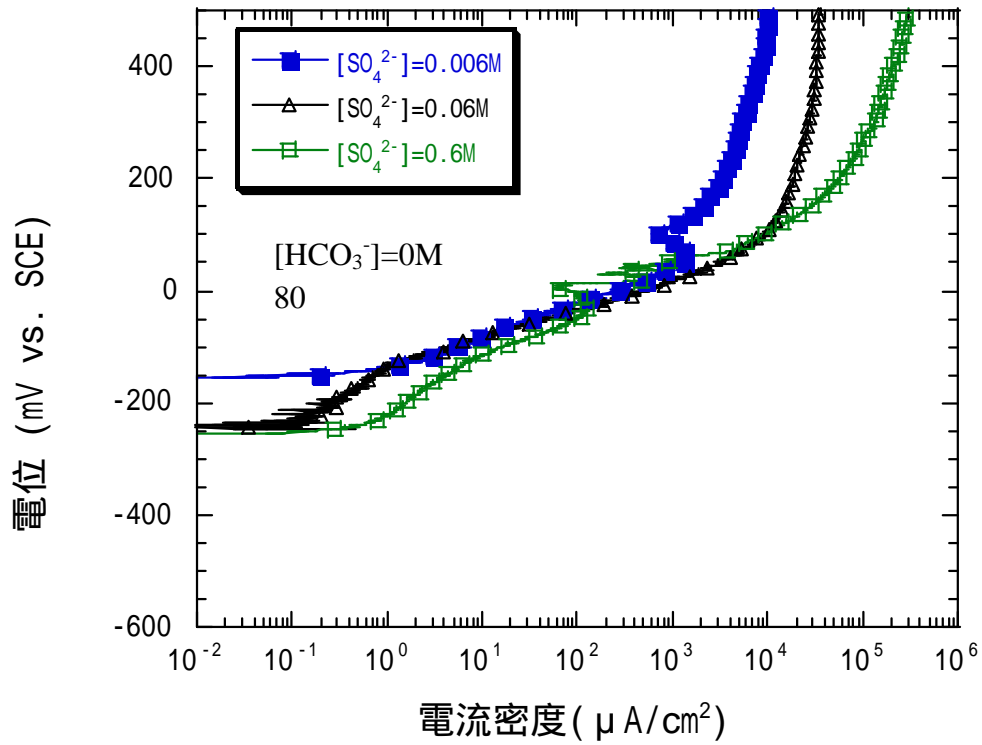


図 2-12 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0\text{M}$)

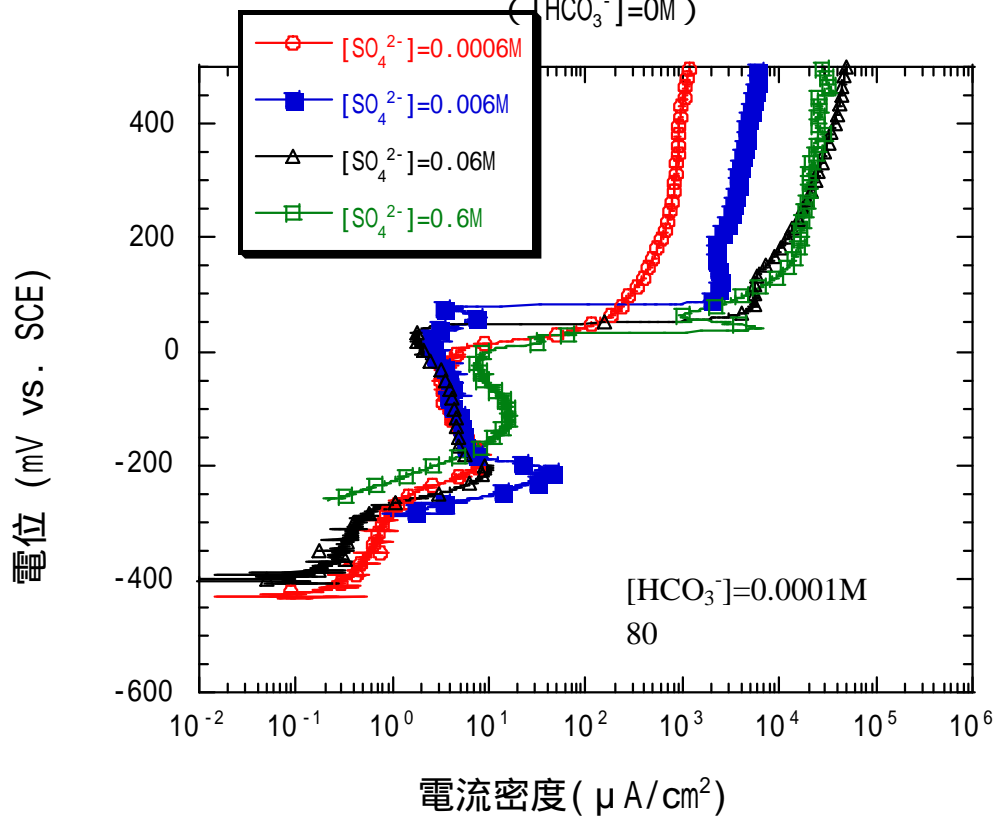


図 2-13 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$)

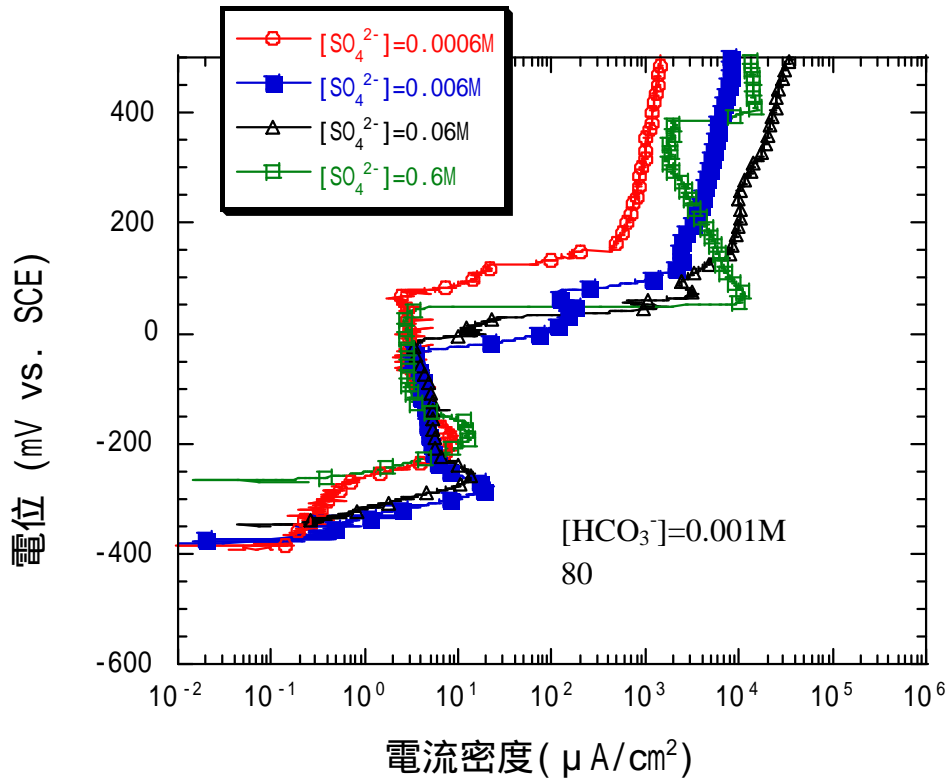


図 2-14 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[HCO_3^-]=0.001M$)

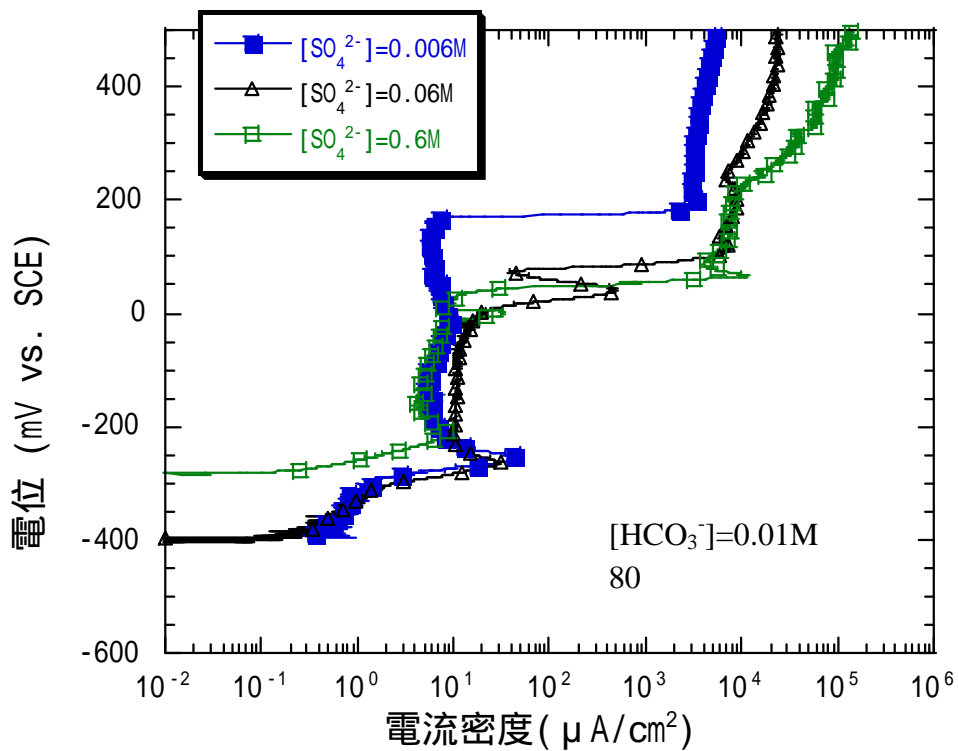


図 2-15 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[HCO_3^-]=0.01M$)

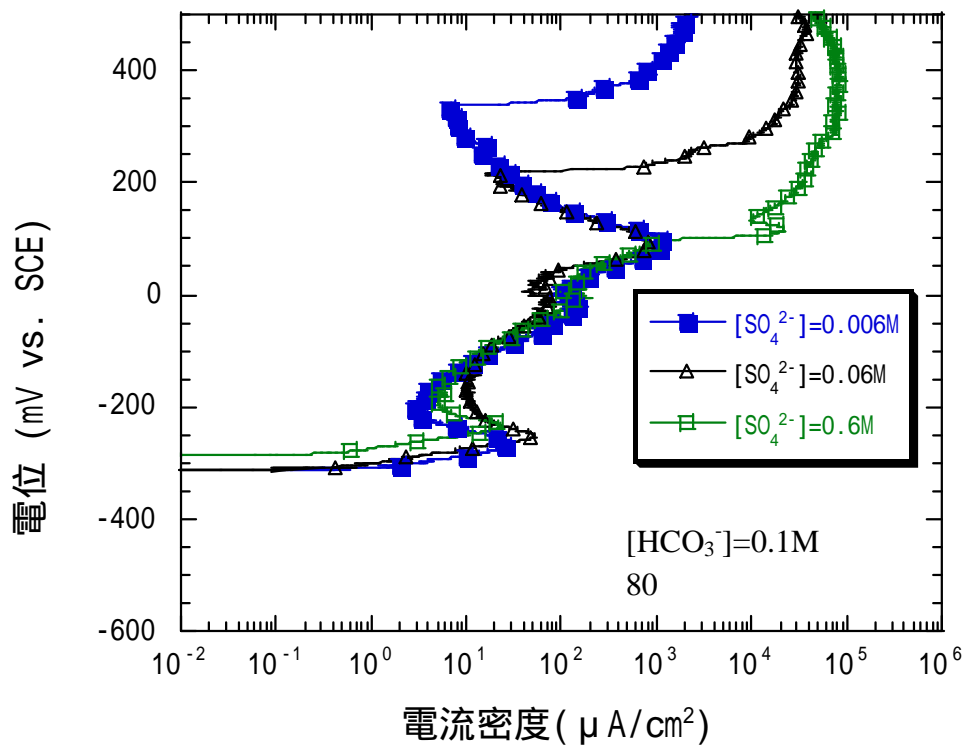


図 2-16 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-] = 0.1\text{M}$)

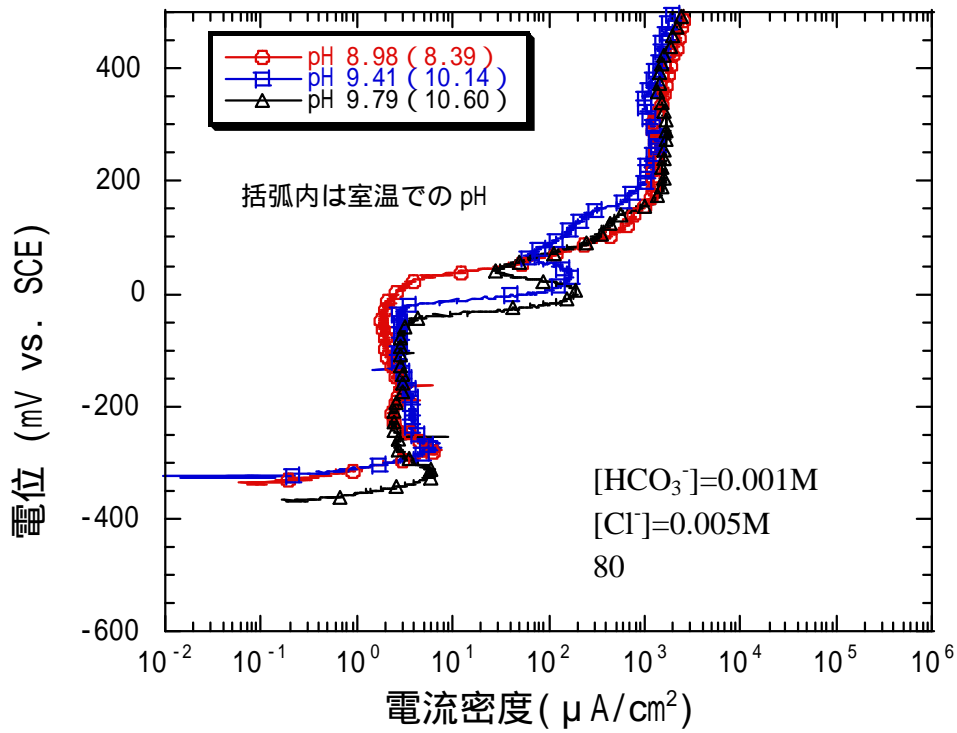


図 2-17 純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響
([HCO₃⁻]=0.001M、 [Cl⁻]=0.005M)

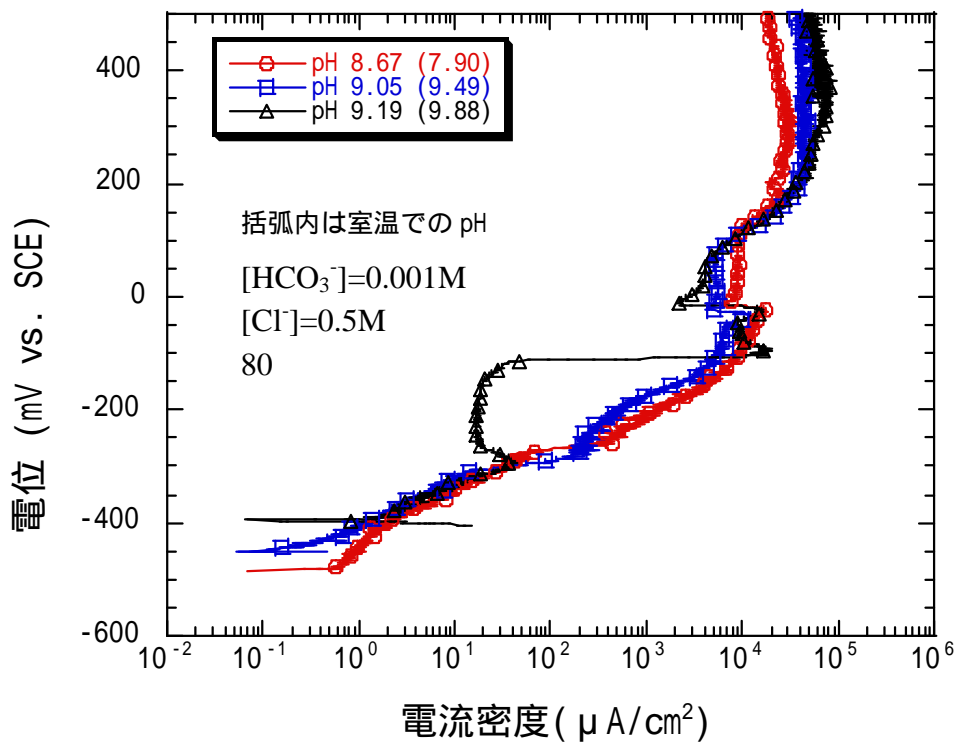


図 2-18 純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響
([HCO₃⁻]=0.001M、 [Cl⁻]=0.5M)

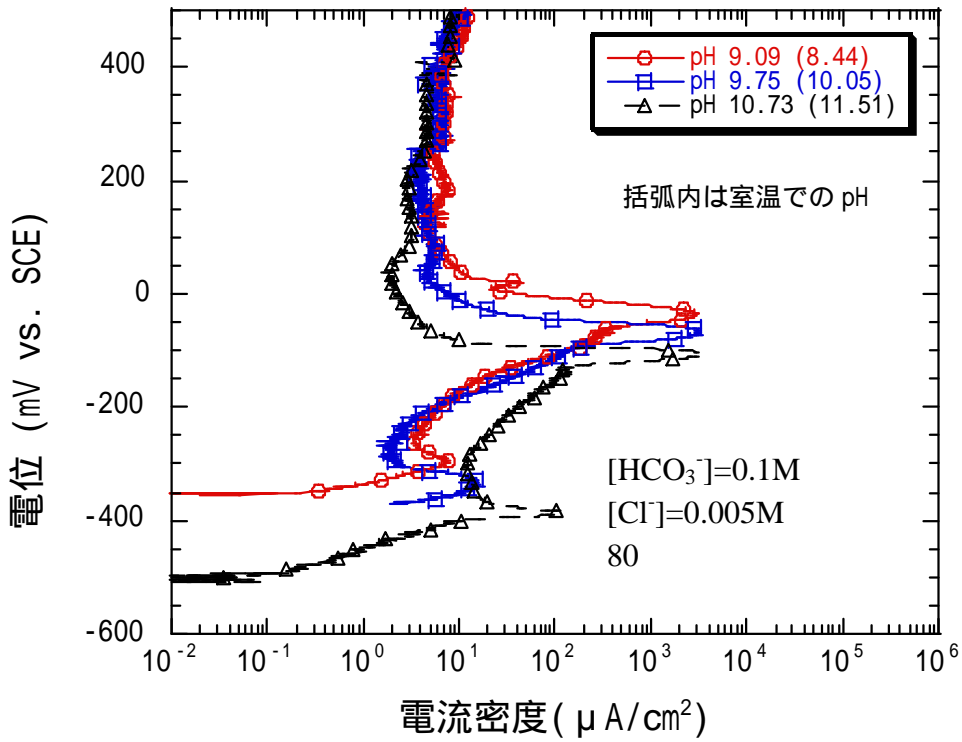


図 2-19 純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響
 ([HCO₃⁻]=0.1M、[Cl⁻]=0.005M)

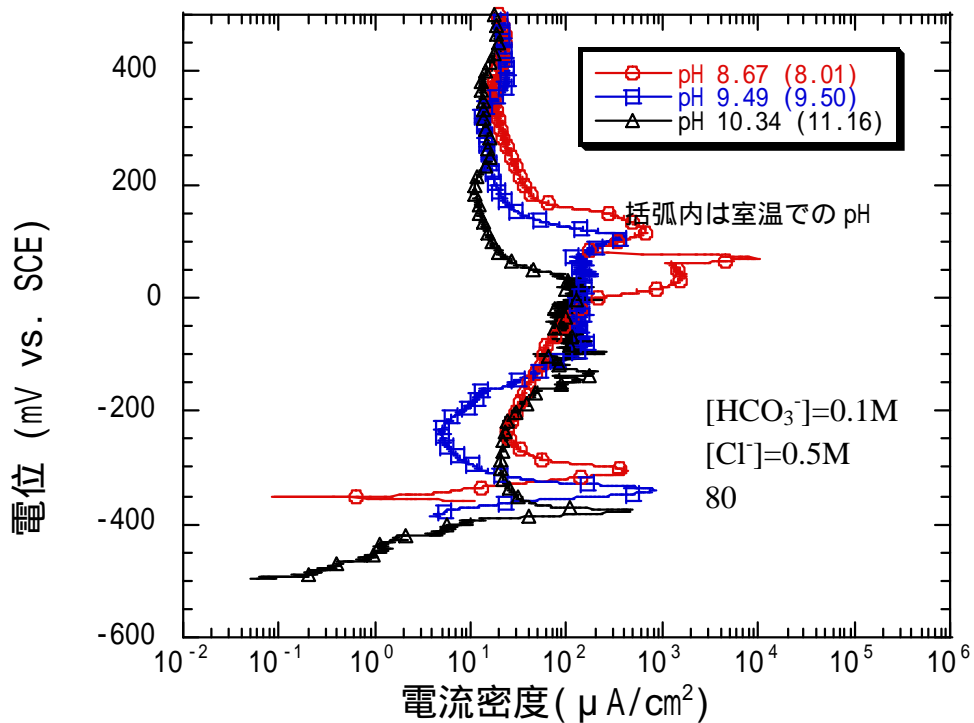


図 2-20 純銅のアノード分極挙動に及ぼす pH の影響
 ([HCO₃⁻]=0.1M、[Cl⁻]=0.5M)

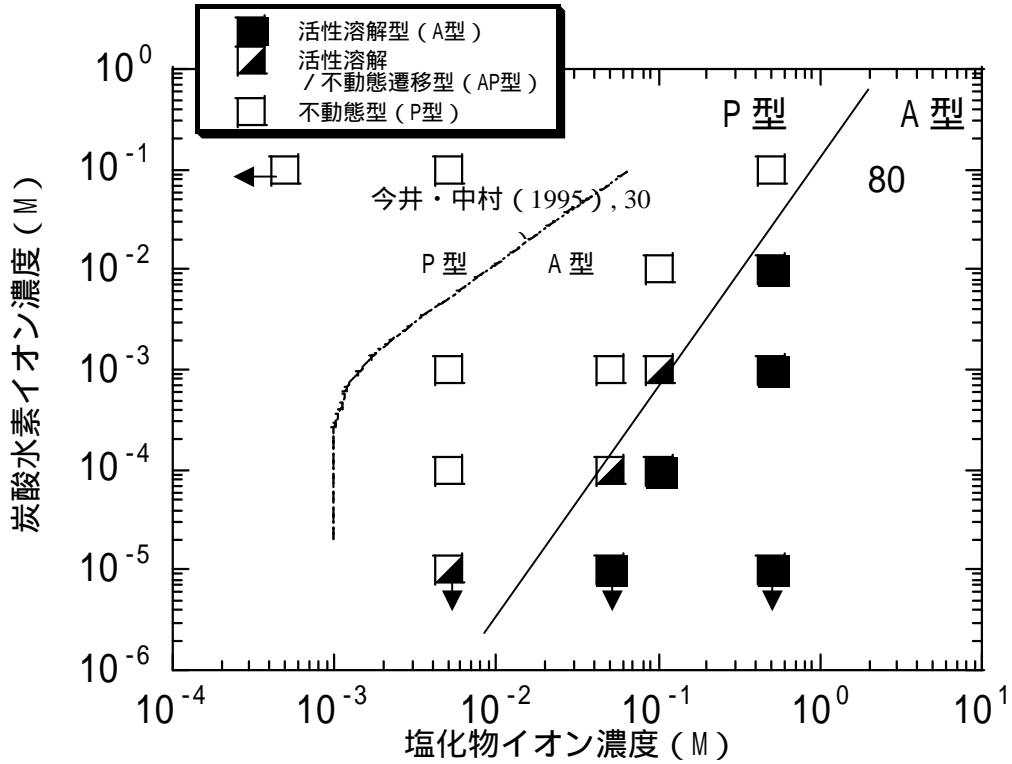


図 2-21 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅のアノード分極挙動の分類

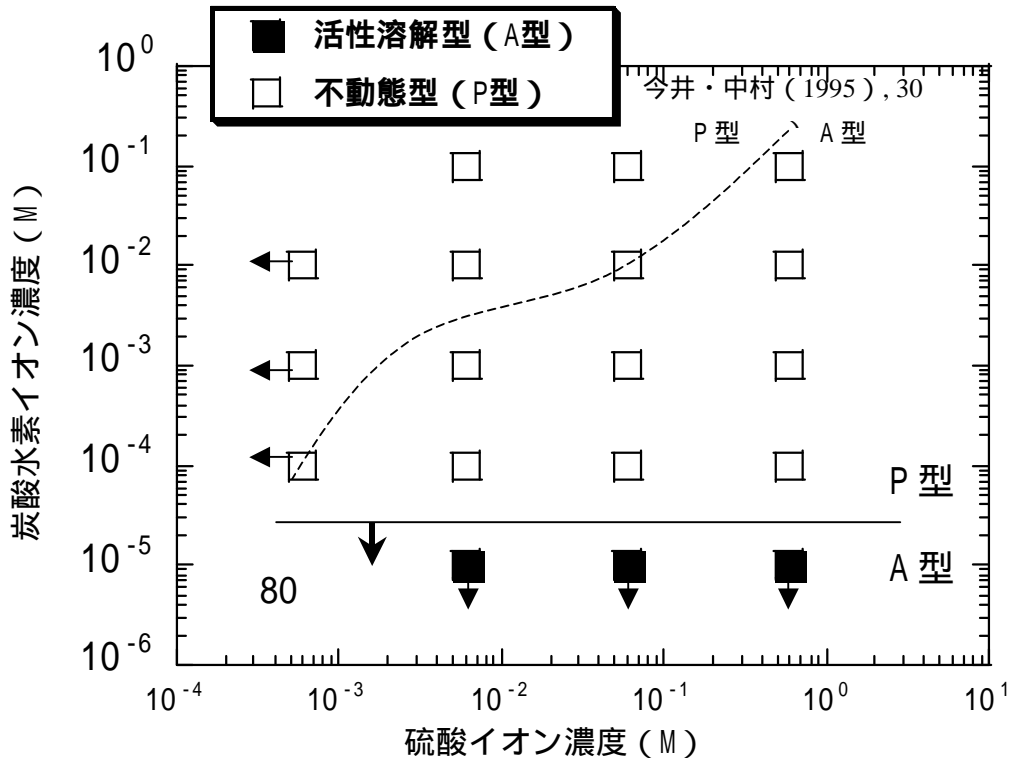


図 2-22 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅のアノード分極挙動の分類

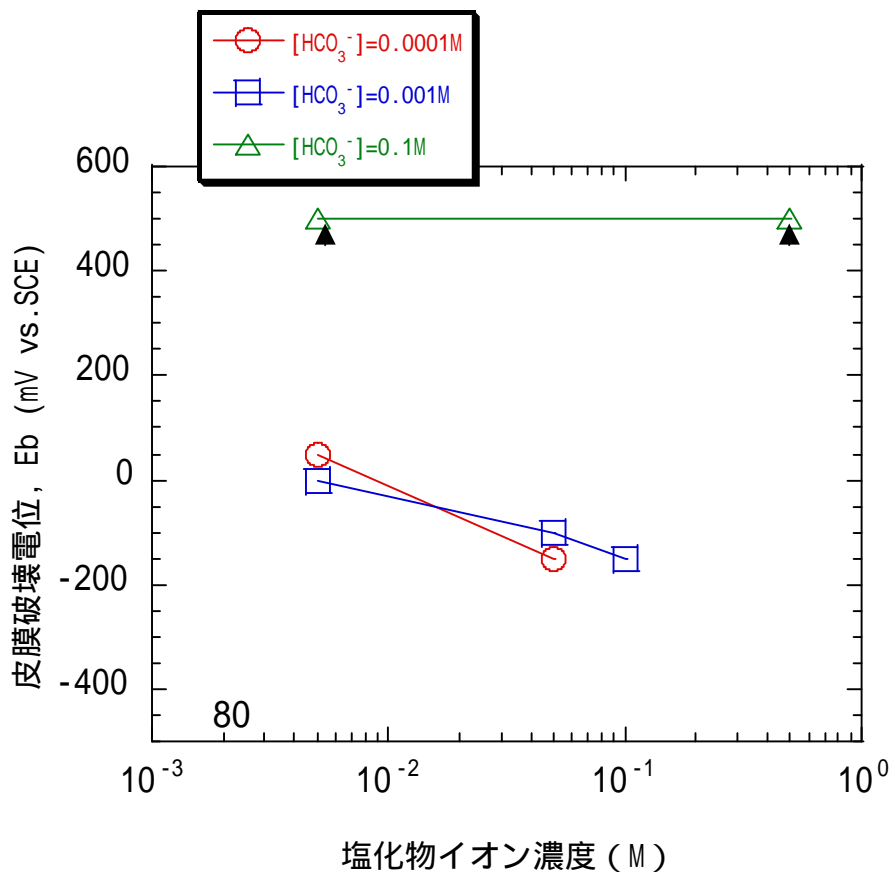


図 2-23 皮膜破壊電位 (E_b) の塩化物イオン濃度依存性

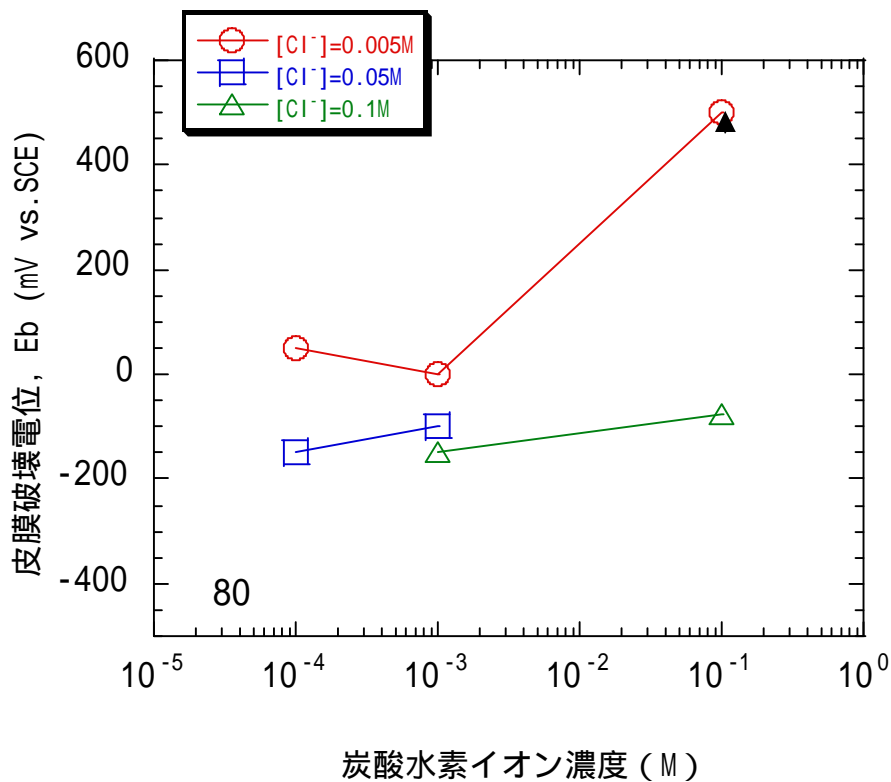


図 2-24 皮膜破壊電位 (E_b) の炭酸水素イオン濃度依存性

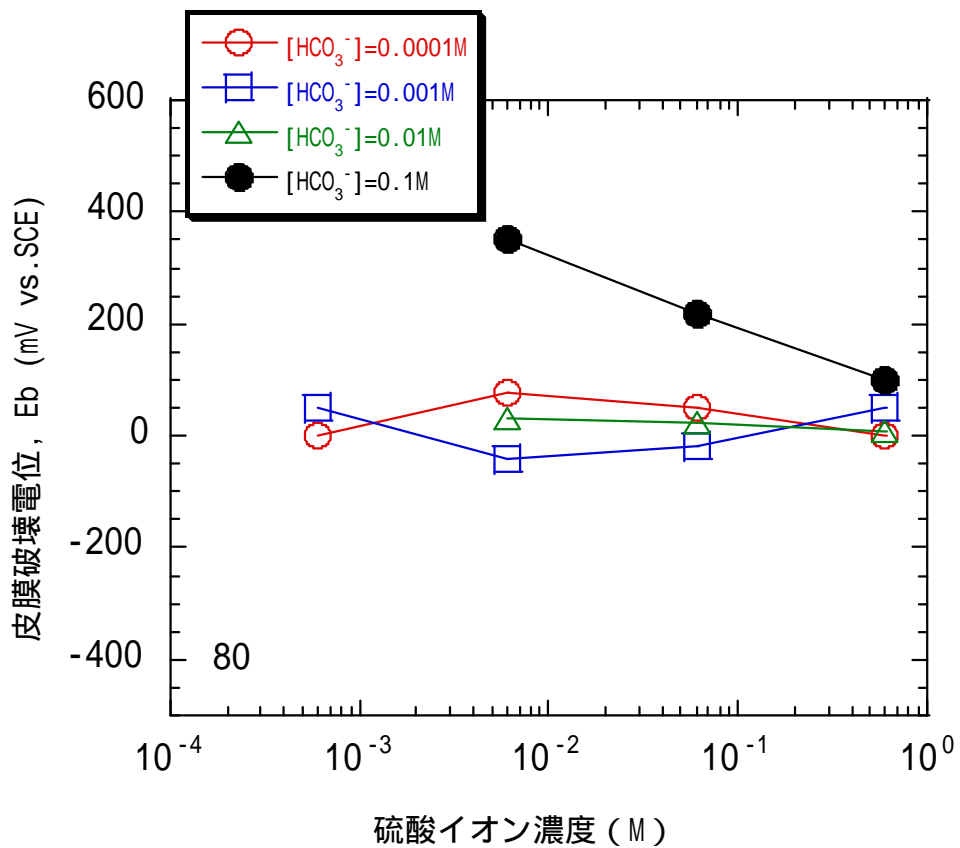


図 2-25 皮膜破壊電位 (Eb) の硫酸イオン濃度依存性

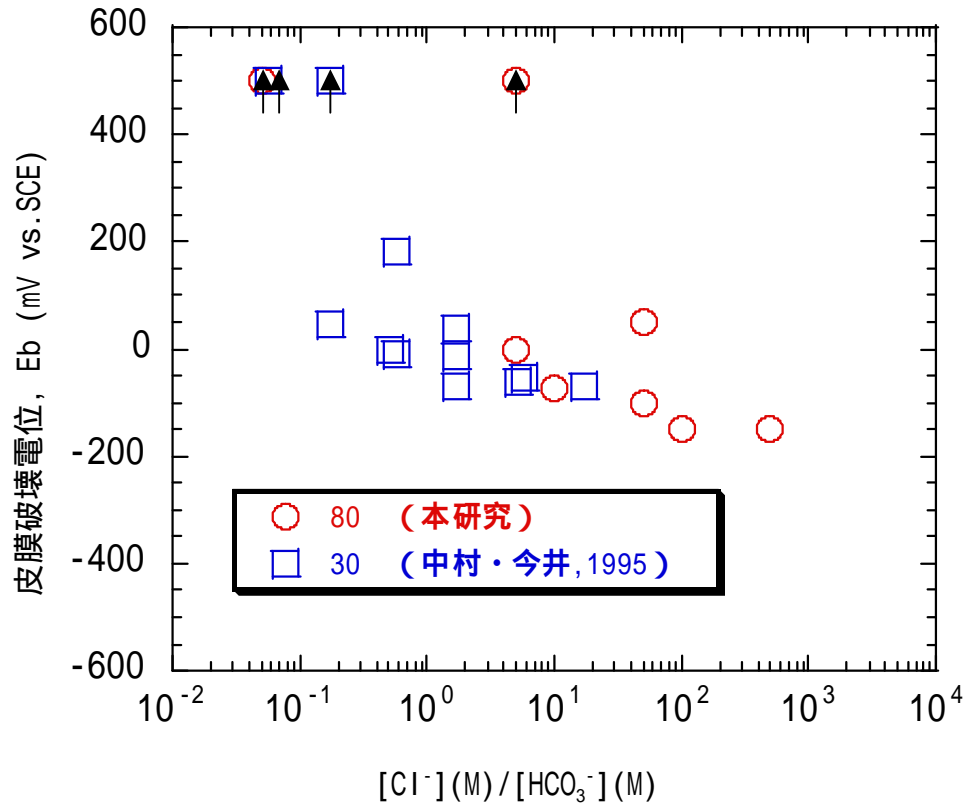


図 2-26 皮膜破壊電位 (E_b) の塩化物イオン濃度 / 炭酸水素イオン濃度比に対する依存性

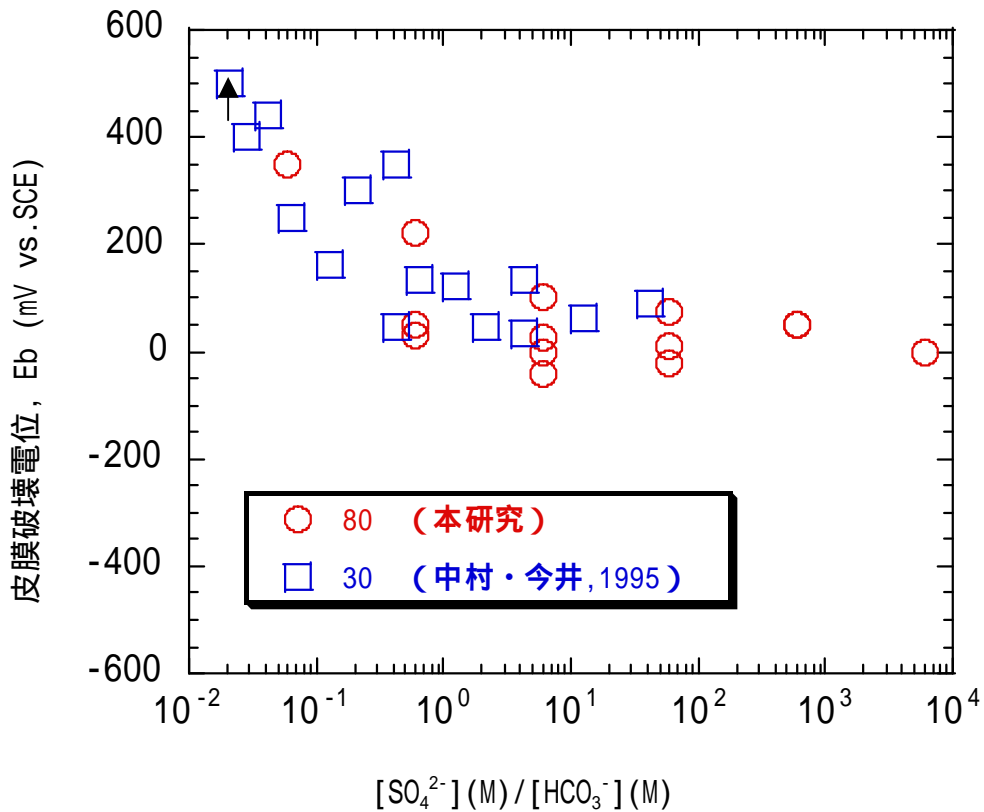


図 2-27 皮膜破壊電位 (E_b) の硫酸イオン濃度 / 炭酸水素イオン濃度比に対する依存性

3 ケイ砂混合ベントナイトでの純銅のアノード分極挙動

3.1 試験方法

(1) 試験片

試験片の材質は前章と同様、純度 99.99%の無酸素銅 (JIS C1020P) を用いた。図 3-1 に試験片形状を示す。試験片は 10×10×2 mmの試験片裏面にリード線をハンダ付けした。試験面 1.0cm²を 3μm ダイヤモンドペーストまで研磨したのち、エタノールで超音波洗浄した後、試験面以外の部分をシリコンコーティングした。その後、チタンカラムに 30%ケイ砂混合ベントナイトとともに充填し (カラム形状を図 3-2 に示す。) 雰囲気制御グローブボックスのサイドボックス内で試験溶液を真空含水させ、3 週間浸漬してから試験に供した。

(2) 試験雰囲気

試験溶液の脱気、ベントナイトカラムへの含水および測定は気相部酸素濃度 1ppm 以下の窒素ガスが循環する雰囲気制御グローブボックス内 (株式会社美和製作所製) で行った。

(3) 試験溶液

今回の試験では炭酸塩-塩化物系と炭酸塩-硫酸塩系の 2 つの条件で行った。試験溶液の条件を表 3-1、表 3-2 に示す。溶液の濃度は我が国の地下水組成の範囲内とした (Yui et al., 1999)。溶液は塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムでいずれも和光純薬工業株式会社製 JIS 試薬特級で調整した。また、試験中の溶液温度は 80 とした。

(4) ベントナイトの種類

ベントナイトにはケイ砂を 30%混合したクニゲル V1 を使用し、充填密度を 1.6g/cm³とした。クニゲル V1 はクニミネ工業株式会社製 (山形県月布産 Na 型ベントナイト) を使用した。クニゲル V1 の鉱物組成を表 3-3 に示す (伊藤ほか、1992)。ケイ砂には、3 号 (愛知県瀬戸市産) および 5 号 (西濠州産) を重量比 1 : 1 で混合したものを使用した。3 号および 5 号ケイ砂の化学組成を表 3-4 に示す (松本ほか、1997)。

(5) アノード分極測定方法

アノード分極測定は全自動分極測定装置 (北斗電工株式会社製全自動分極装置 HZ-1A) を使用して行った。溶液は雰囲気制御グローブボックス内で電解セルに入れ、溶存酸素を除去するためボックス内の循環窒素ガスで 3 時間以上バブリングを行なった。電解セルにあらかじめ試験溶液を含水したチタンカラム、参照電極、白金電極をセットし、試験溶液をマントルヒータで 80 まで昇温した。置の模式図を図 3-3 に示す。試験溶液が 80 まで昇温した後、-1200mVvs.SCE で 5 分間カソード処理を実施した。カソード還元終了後に 1 時間自然浸漬電位の測定を行ない、アノード側へ 10mV/min の掃引速度で 500mVvs.SCE の電

位まで分極した。なお、1部の条件についてはアノード分極に先立ち自然電位にて振幅 10mV、周波数 100kHz にて交流インピーダンスを測定し、液抵抗を求めた。その結果、純銅試験片とルギン管の間の溶液抵抗は最大で 100 Ω 程度であった。本実験では約 200mV vs.SCE 程度までは 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度であり、液抵抗による電位降下は 10mV 以下と考えられるため分極曲線への影響は小さい。また、約 300mV vs.SCE 以上の電位では 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流が流れ、液抵抗による電位降下 (100mV 程度) の影響が無視できなくなるが、このような高電流密度では電極と緩衝材界面のイオン濃度が高く、実際の液抵抗、電位降下はより小さいと考えられる。以上のことから、本試験により得られた分極曲線について液抵抗による補正は行わなかった。

3.2 試験結果と考察

ケイ砂混合ベントナイト中でのアノード分極曲線は、溶液単独の場合とは異なり、明確な不動態型は観察されず、活性溶解型に近い分極曲線の形状が観察された。分極曲線は以下の3種類に分類した。

- ・ -200 ~ -100mV vs.SCE 付近で電流が一旦減少し、-100 ~ 0mV vs.SCE 以上で再び電流が上昇する (以下、「A-1 型」と記す)
- ・ A-1 型と類似しているが 200mV vs.SCE 付近でも電流の減少が認められる (以下、「A-2 型」と記す)
- ・ 明確な電流ピークはなく、ほぼ活性溶解型であるが、300mV 付近で電流の減少があり、その後一定となる (以下、「A-3 型」と記す)

(1) アノード分極挙動に対する塩化物イオン濃度の影響

図 3-4 ~ 3-6 に炭酸水素イオン濃度一定として、塩化物イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。図 3-4、図 3-5 に示すように炭酸水素イオン濃度 0M および 0.001M の条件では、塩化物イオン濃度 0.05M までは A-1 型の分極曲線が観察され、0.5M では A-3 型の分極曲線となった。図 3-6 に示すように炭酸水素イオン濃度 0.1M の条件では塩化物イオン濃度 0.05M までは A-2 型の分極曲線が観察され、0.5M では A-3 型の分極曲線となった。また、いずれの図においても塩化物イオン濃度が高い条件ではアノード分極開始前の自然電位が卑になる傾向があった。

(2) アノード分極挙動に対する炭酸水素イオン濃度の影響

図 3-7 ~ 3-10 に塩化物イオン濃度を一定として、炭酸水素イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。図 3-7、図 3-8、図 3-9 に示すように塩化物イオン濃度 0 ~ 0.05M の条件では同様の傾向でありいずれも、炭酸水素イオン濃度 0.001M までは A-1 型、0.1M の条件では A-2 型の分極曲線が観察された。図 3-10 の塩化物イオン濃度 0.5M の場合には炭酸水素イオン濃度による影響はほとんど認められず、いずれも A-3 型の分極曲線となった。

(3) アノード分極挙動に対する硫酸イオン濃度の影響

図 3-11 ~ 3-14 に炭酸水素イオン濃度を一定として、硫酸イオン濃度を变化させた場合のアノード分極曲線の比較を示す。炭酸水素イオン濃度 0.1M、硫酸イオン濃度 0.0006M の条件をのぞき、どの条件でも A-1 型の分極曲線が観察された。また、いずれの図においても電位が 0mV vs. SCE 付近以下の領域では硫酸イオン濃度によるアノード分極曲線への明確な依存性は確認できなかったが、アノード分極開始前の自然電位は硫酸イオン濃度の高い条件のほうが貴になる傾向があった。また、0mV vs. SCE 付近を超える電位領域では硫酸イオン濃度の増加とともに電流密度も大きくなる傾向があった。

(4) ケイ砂混合ベントナイト中における純銅のアノード分極曲線の形態に及ぼす溶液条件の影響

以上のとおり、ケイ砂混合ベントナイト中では電流密度の大きさにはある程度影響の現れるものもあったが、水溶液中に比べて分極曲線の形態への溶液組成による影響は小さく、今回行った試験条件の範囲では概ね活性溶解型に近い分極挙動を示した。ベントナイト中におけるアノード分極曲線の分類を図 3-15 (炭酸水素イオン - 塩化物イオン系)、図 3-16 (炭酸水素イオン - 硫酸イオン系) に示す。ケイ砂混合ベントナイト中では、塩化物イオン濃度が最も高い (0.5M) 条件を除き、-200 ~ -100mV vs. SCE 付近で一旦電流が減少する A-1 型または A-2 型の分極挙動が観察された。炭素鋼の場合にも日本における地下水条件の範囲では浸潤させる溶液条件によらずベントナイト中においてほぼ活性溶解型のアノード分極挙動を示すことが確認されている (谷口ほか、2001)。これはベントナイトによる化学的緩衝作用による影響を受けるためと考えられる。ベントナイト中の空隙水の化学特性は十分解明されていない部分もあるが、今回の溶液条件ではベントナイト空隙水の化学特性は浸潤する試験溶液よりもベントナイト中の可溶性不純物やベントナイトの表面特性に支配されている可能性がある。本試験では一部の条件についてケイ砂混合ベントナイト中の空隙水の pH を pH 試験紙により測定した。その結果を表 3-5 および図 3-17 に示す。図 3-17 中には炭素鋼の腐食試験において測定されたケイ砂混合ベントナイト中空隙水の pH 値 (谷口ほか、2001) も示した。本試験結果はこれらのデータの傾向とほぼ一致している。空隙水中のイオン濃度についても可溶性不純物の溶解、随伴鉱物の沈殿・溶解反応によって外部から浸潤させる溶液組成の違いによる影響が緩和されていると考えられる。分極曲線の形態と腐食形態の関係については更に検討を必要とするが、分極曲線の形態が腐食形態を反映しているのであれば、日本における地下水条件に対してベントナイト中での純銅の腐食形態はほぼ全面腐食と考えられる。今後は軟岩系岩盤における処分を想定し、コンクリート支保工を通過したより高 pH の地下水条件での純銅の分極挙動を検討する必要がある。

表 3-1 炭酸塩-塩化物系の試験における溶液条件
(表中の数字は上段が加熱前の pH、下段が加熱後の pH)

		HCO ₃ ⁻ (M)		
		0	0.001	0.1
Cl ⁻ (M)	0		8.60	9.00
	0.005	5.90	8.25	9.03
		7.63	9.19	9.08
	0.05	-	-	-
		8.45	8.83	9.15
	0.5	5.87	7.96	8.50
		6.84	8.67	8.40

表 3-2 炭酸塩-硫酸塩系の試験における溶液条件
(表中の数字は加熱後の pH)

		HCO ₃ ⁻ (M)			
		0.0001	0.001	0.01	0.1
SO ₄ ²⁻ (M)	0.0006		8.42	9.12	9.50
			8.42	9.02	8.64
	0.006	-	8.40	-	-
		8.08	8.82	8.98	8.85
	0.06	8.18	8.62	8.72	8.58
	0.6	7.71	8.23	7.95	8.41

表 3-3 ベントナイト（クニゲル V1）の鉱物組成

鉱物種	含有量 (wt%)
スメクタイト	46 ~ 49
石英	0.5 ~ 0.7
玉髄	37 ~ 38
斜長石	2.7 ~ 5.5
方解石	2.1 ~ 2.6
苦灰石灰	2.0 ~ 2.8
方沸石	3.0 ~ 3.5
黄鉄鉱	0.5 ~ 0.7

表 3-4 ケイ砂の化学組成 (wt%)

成分	3号ケイ砂	5号ケイ砂
SiO ₂	94.6	99.78
Al ₂ O ₃	3.32	0.05
Fe ₂ O ₃	0.13	0.01
TiO ₂	-	0.03
MgO	-	<0.01
Na ₂ O	-	0.01
K ₂ O	-	0.01
Igloss	-	0.12

表 3-5 ケイ砂混合ベントナイトに浸潤前の pH と
浸潤後の空隙水 pH (室温での測定値)

試験溶液	浸潤前溶液の pH	浸潤後空隙水の pH
[HCO ₃ ⁻]=0M, [Cl ⁻]=0.5M	5.87	7.2
[HCO ₃ ⁻]=0.1M, [Cl ⁻]=0.5M	8.50	8.3
[HCO ₃ ⁻]=0.1M, [Cl ⁻]=0.005M	9.03	8.6
[HCO ₃ ⁻]=0.001M, [Cl ⁻]=0.005M	8.25	8.4

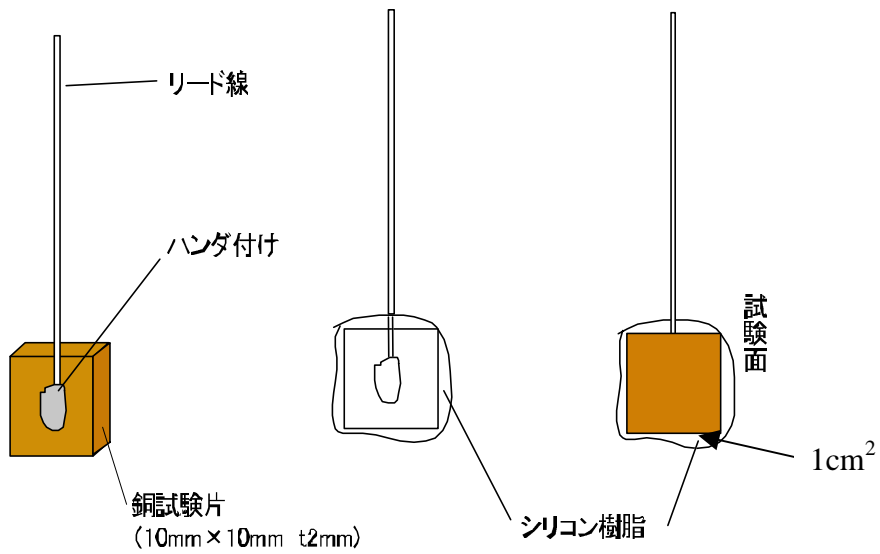


図 3-1 ケイ砂混合ベントナイト中における純銅試験片の模式図

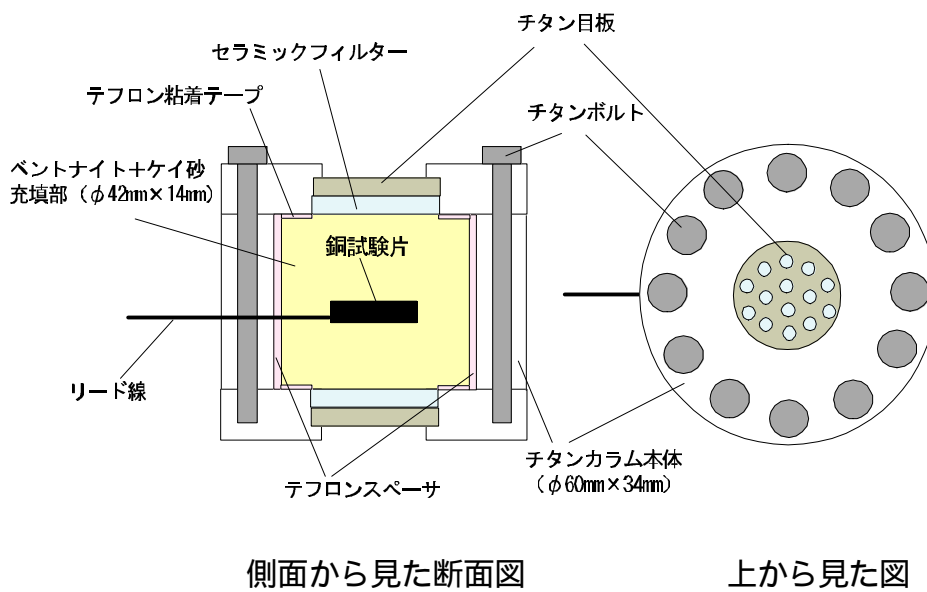


図 3-2 純銅試験片のケイ砂混合ベントナイト中への充填状況の模式図

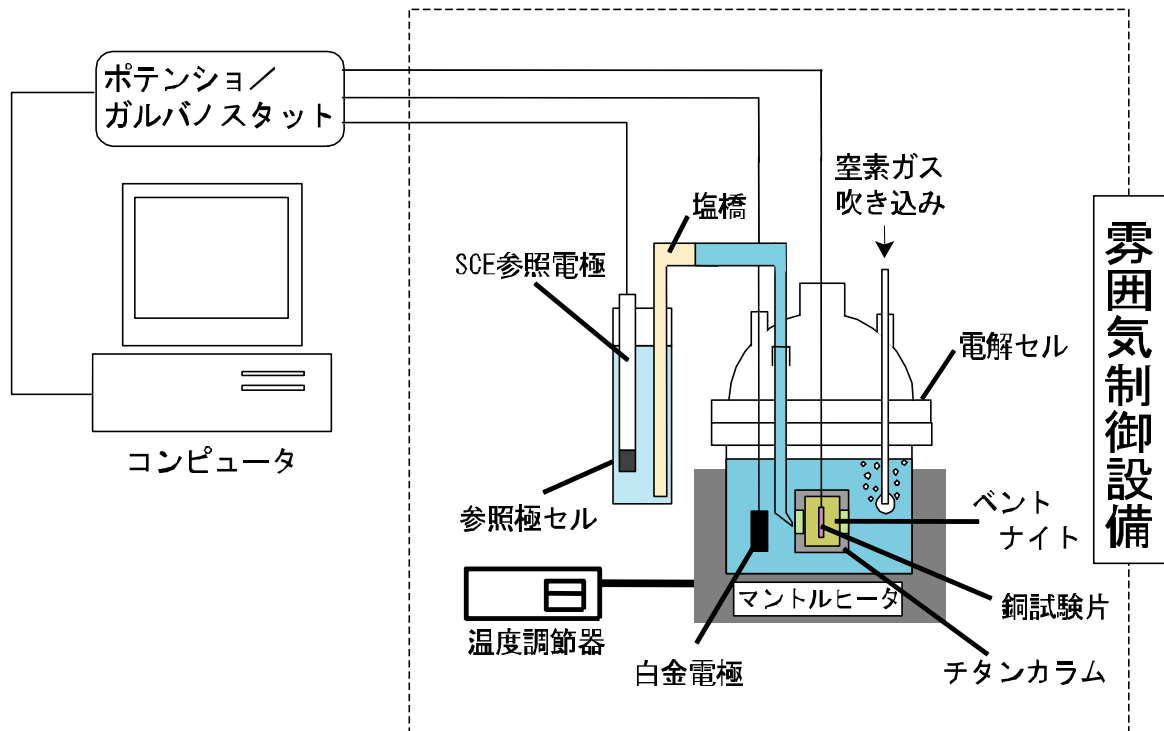


図 3-3 ケイ砂混合ベントナイト中における純銅のアノード分極測定装置の模式図

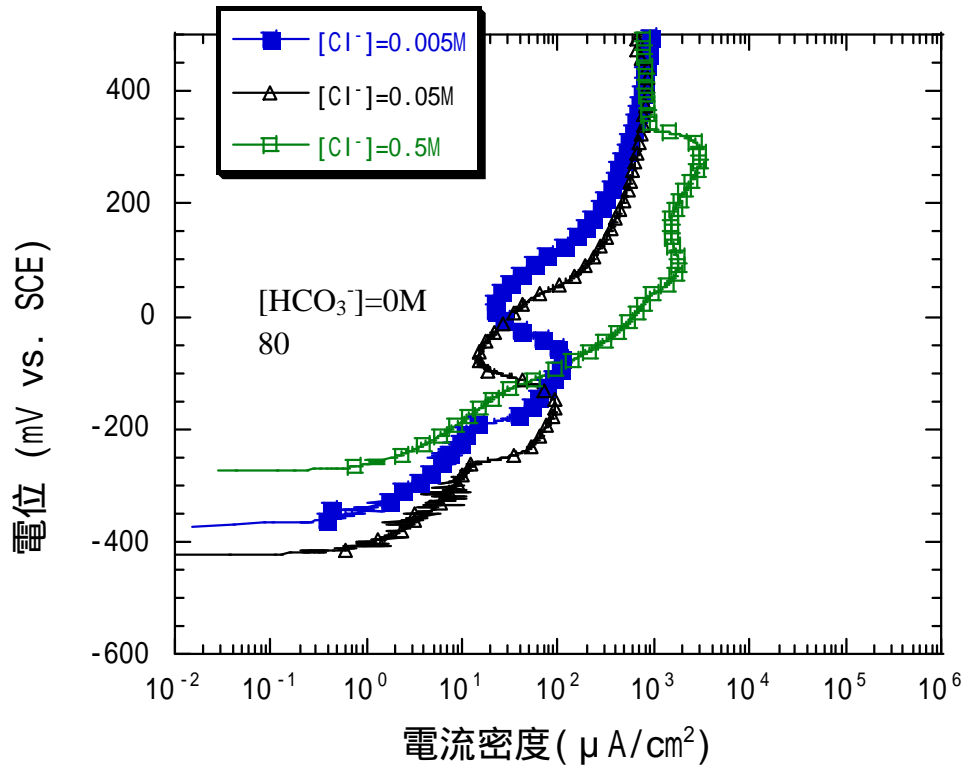


図 3-4 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0\text{M}$)

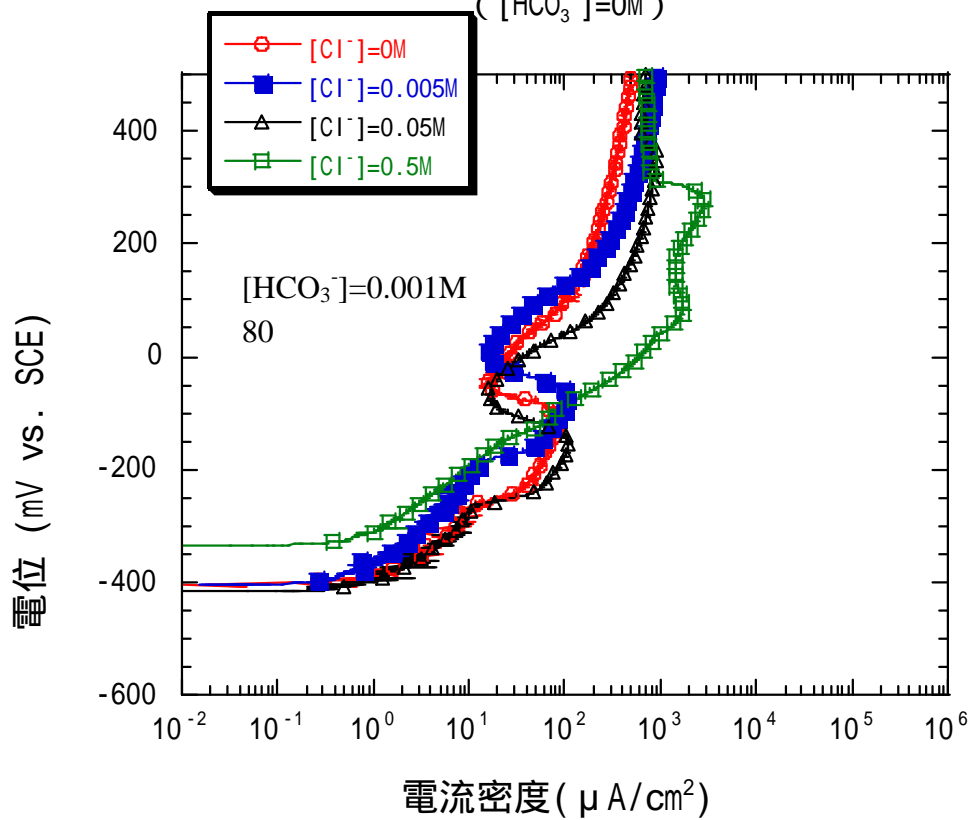


図 3-5 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$)

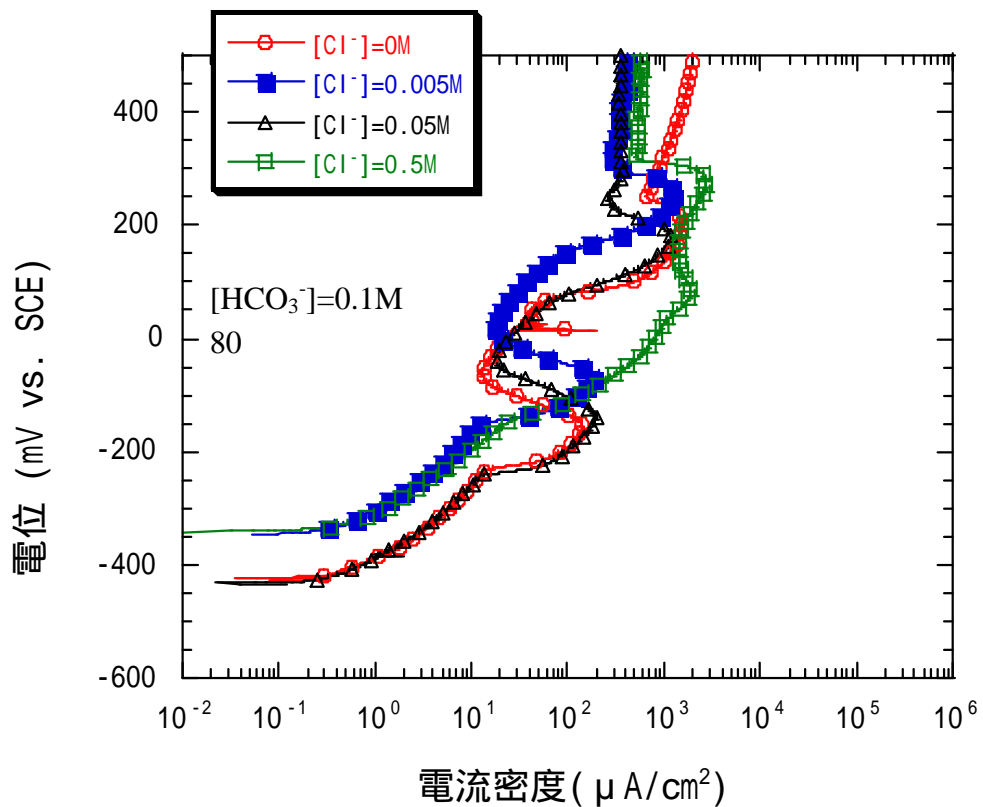


図 3-6 純銅のアノード分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響
 ([HCO₃⁻]=0.1M)

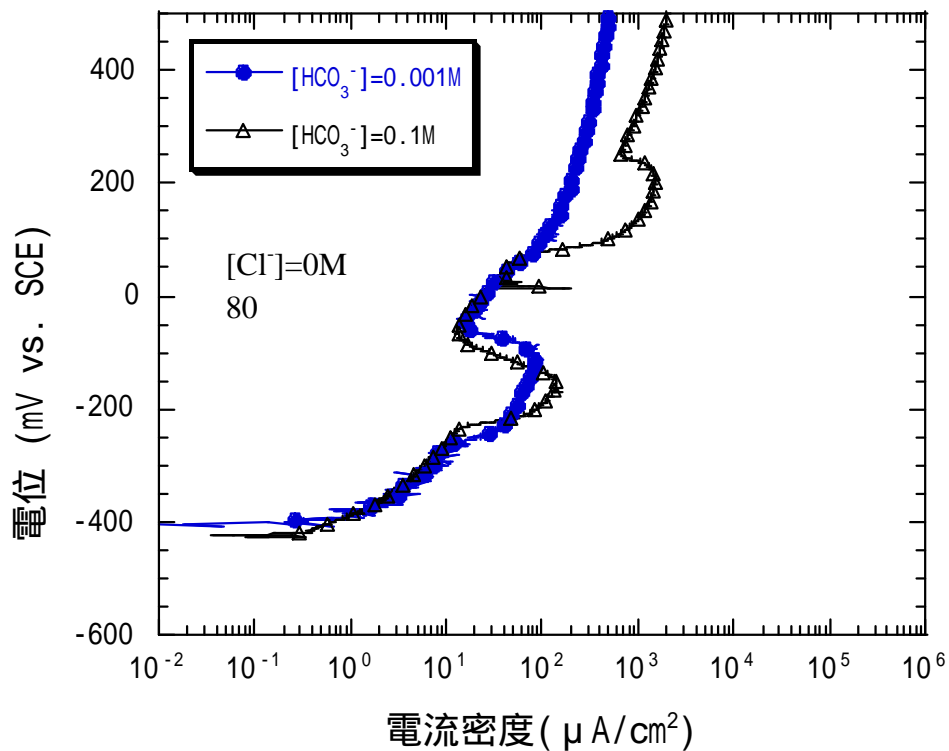


図 3-7 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0M$)

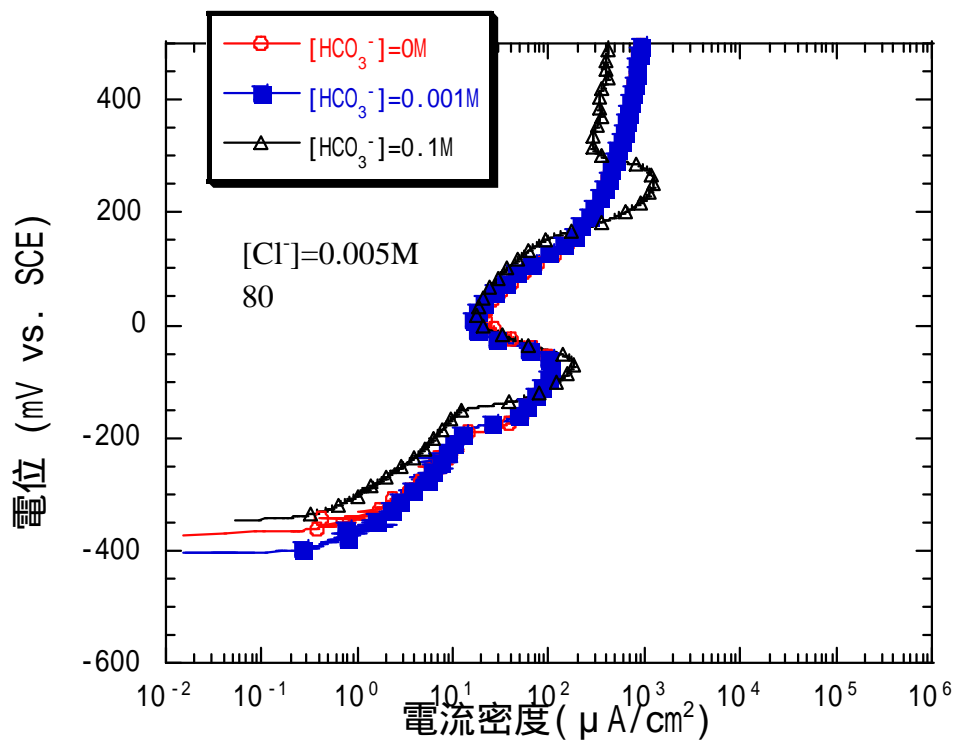


図 3-8 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0.005M$)

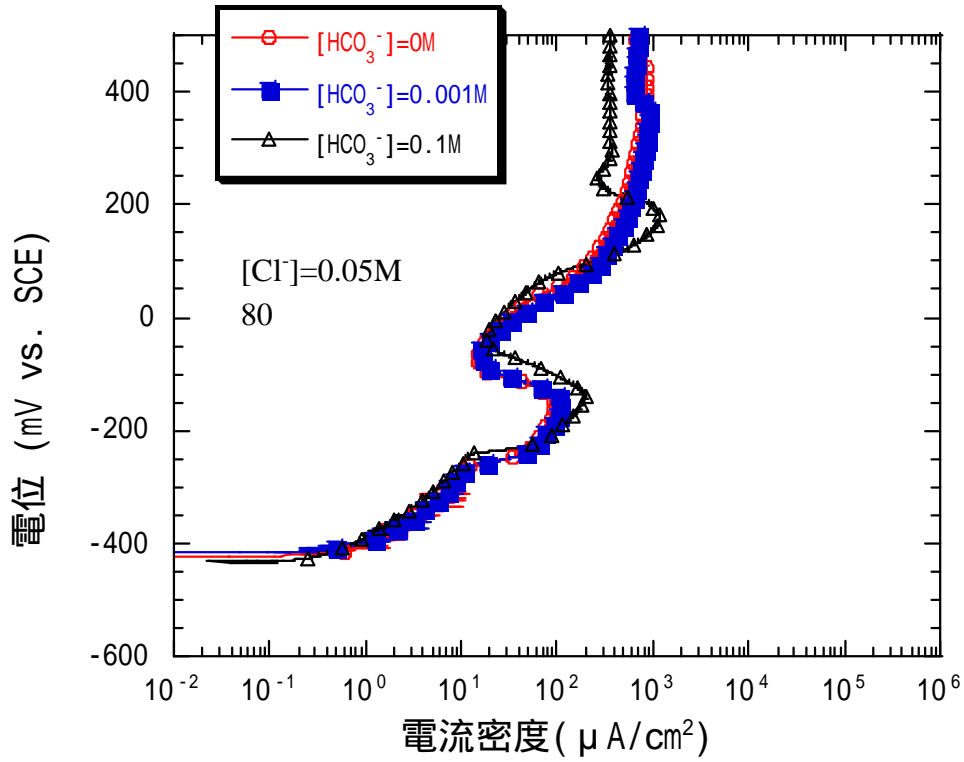


図 3-9 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0.05M$)

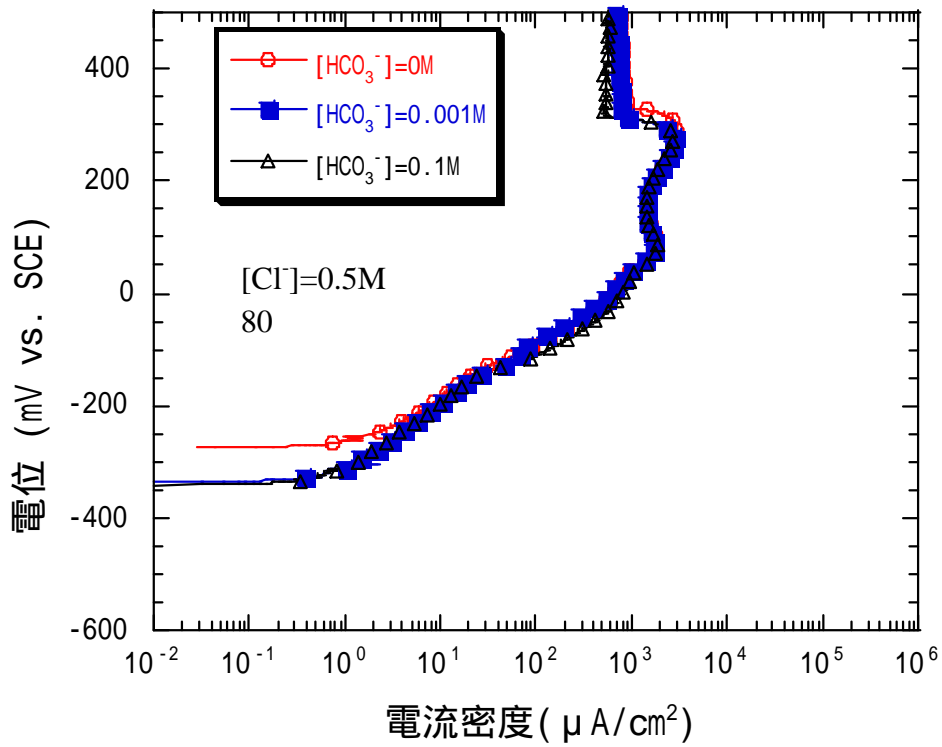


図 3-10 純銅のアノード分極挙動に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響
($[Cl^-]=0.5M$)

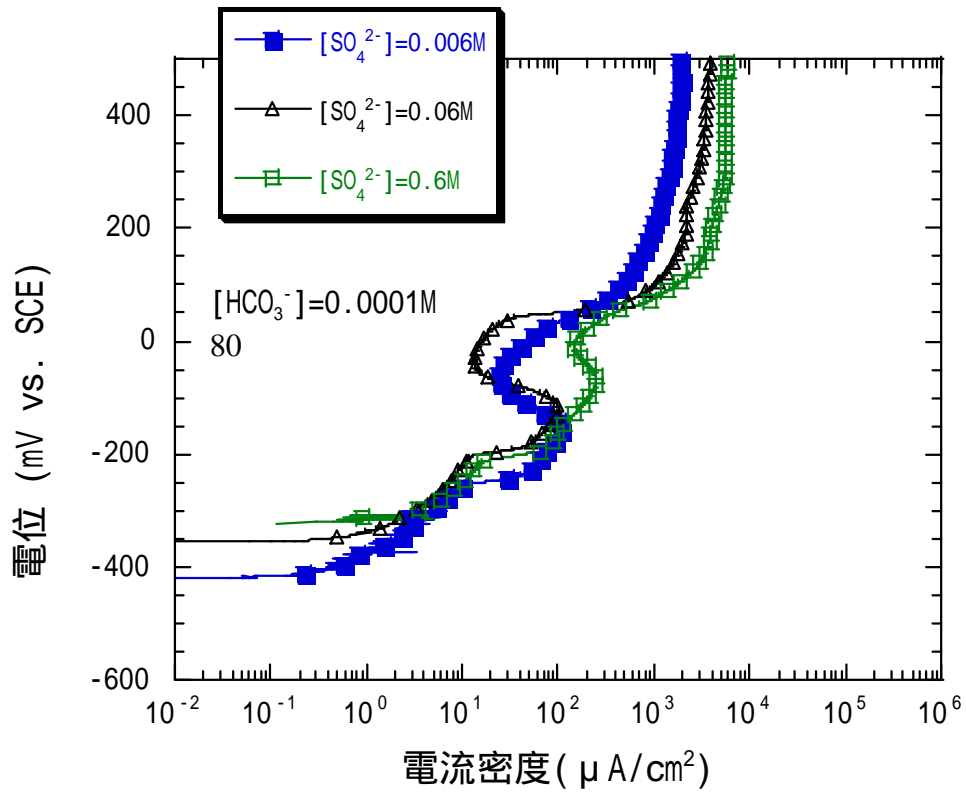


図 3-11 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0.0001\text{M}$)

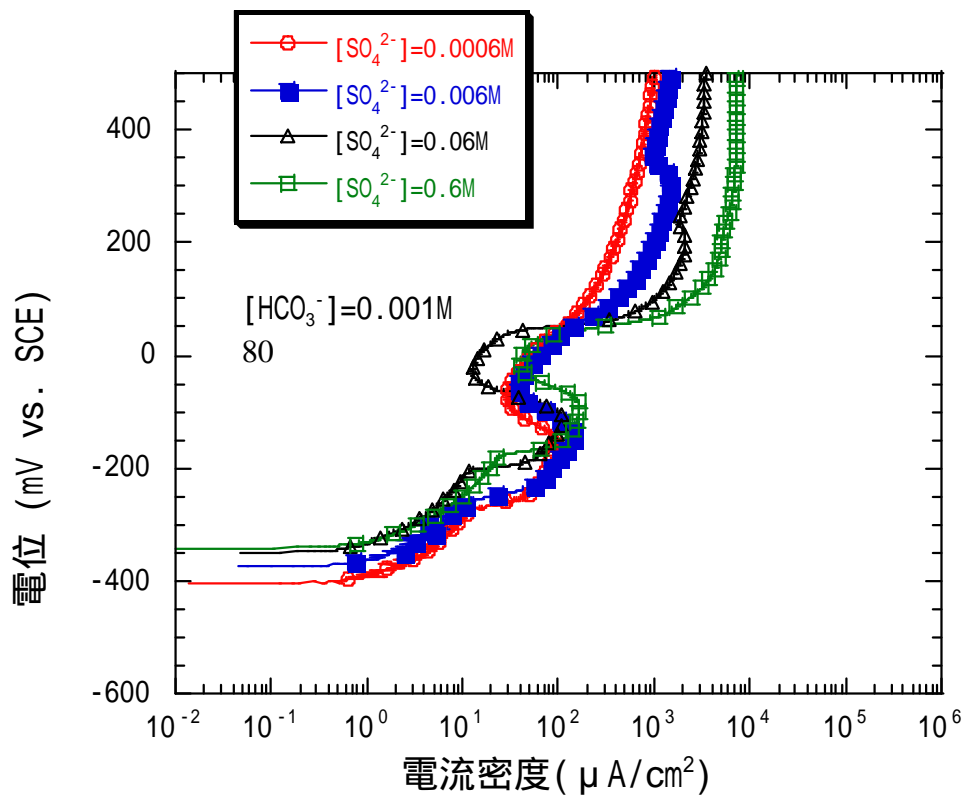


図 3-12 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
($[\text{HCO}_3^-]=0.001\text{M}$)

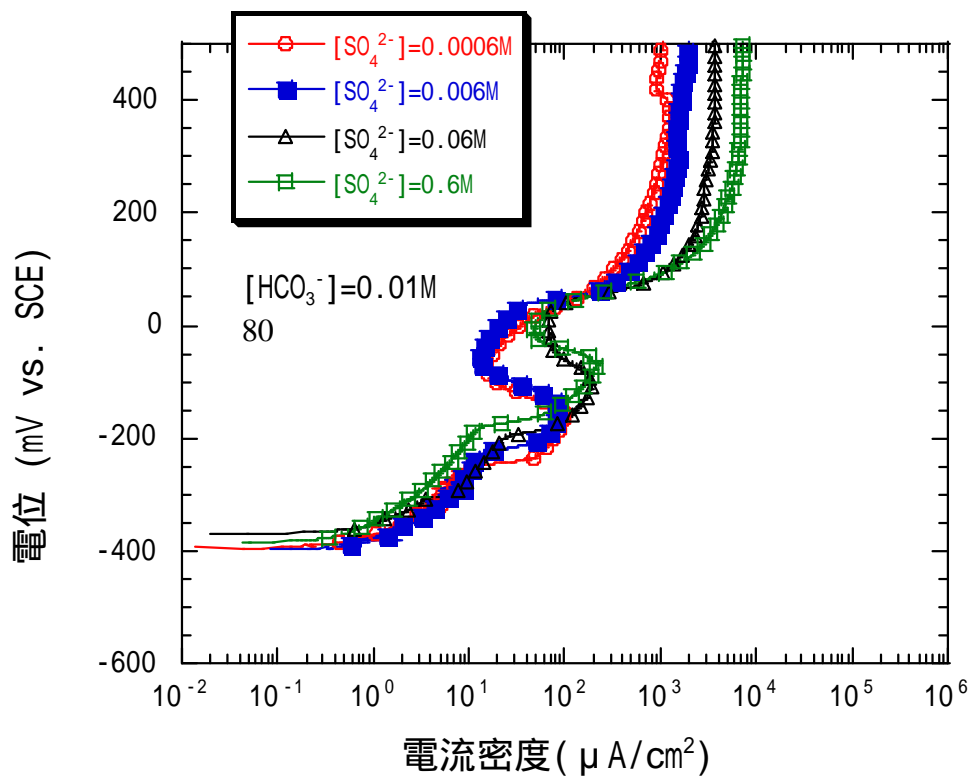


図 3-13 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
 ([HCO₃⁻]=0.01M)

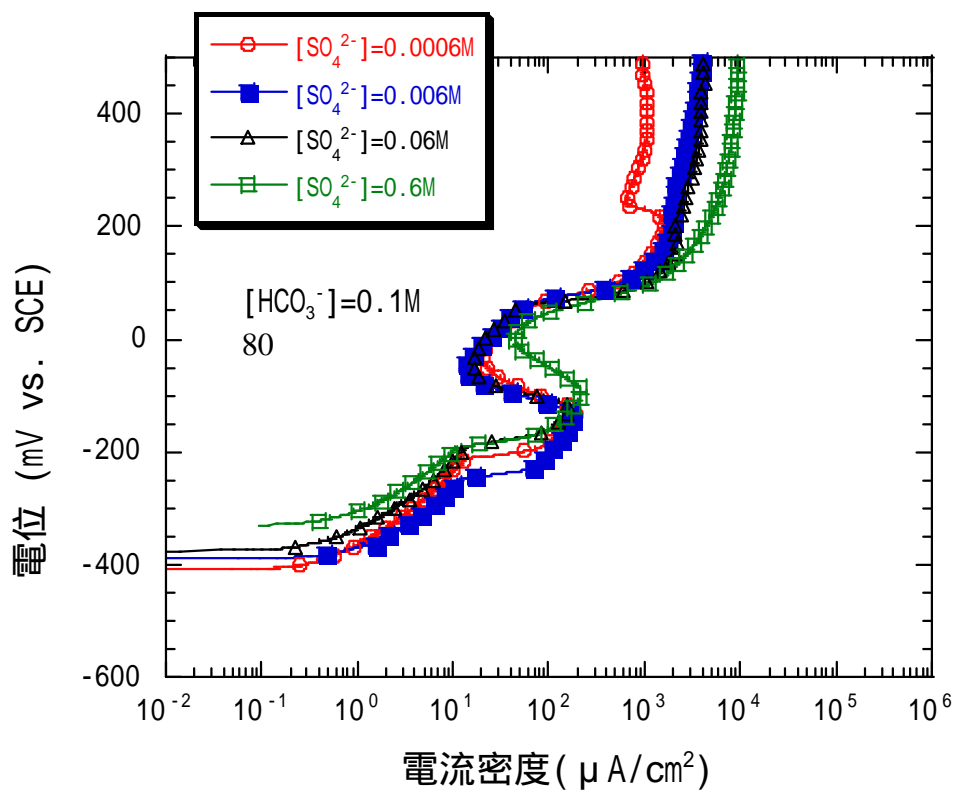


図 3-14 純銅のアノード分極挙動に及ぼす硫酸イオン濃度の影響
 ([HCO₃⁻]=0.1M)

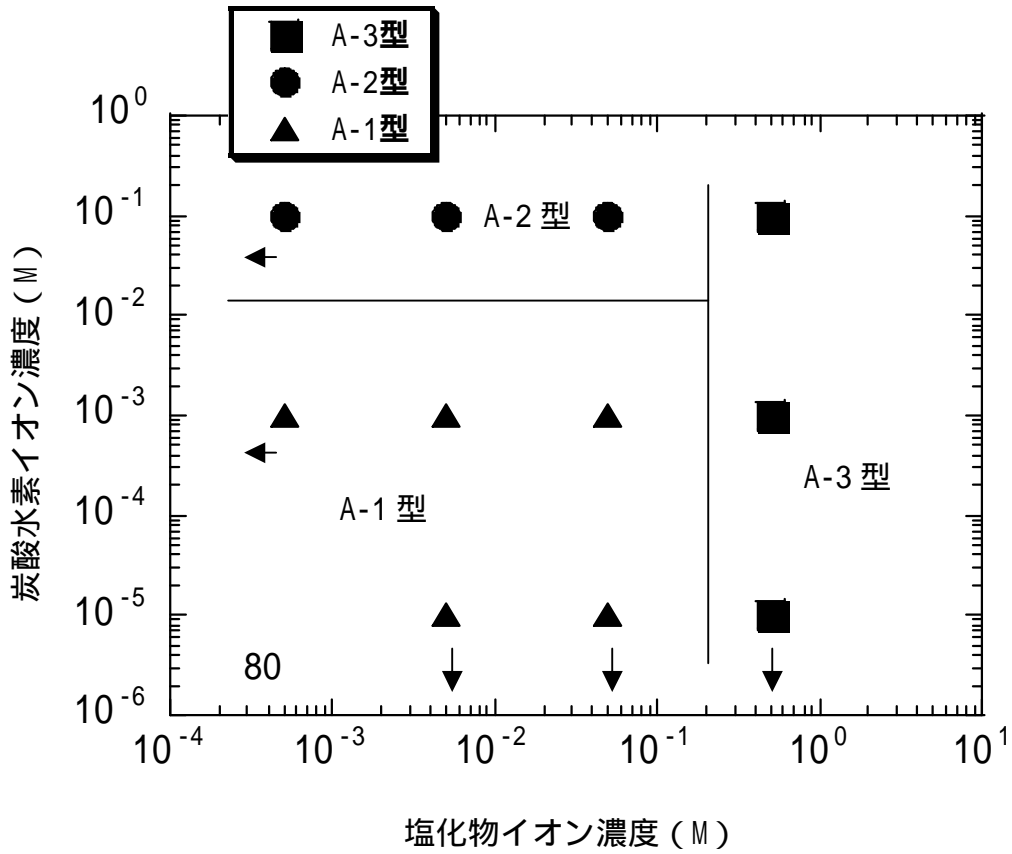


図 3-15 塩化物イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅のアノード分極挙動の分類(ケイ砂混合ベントナイト中)

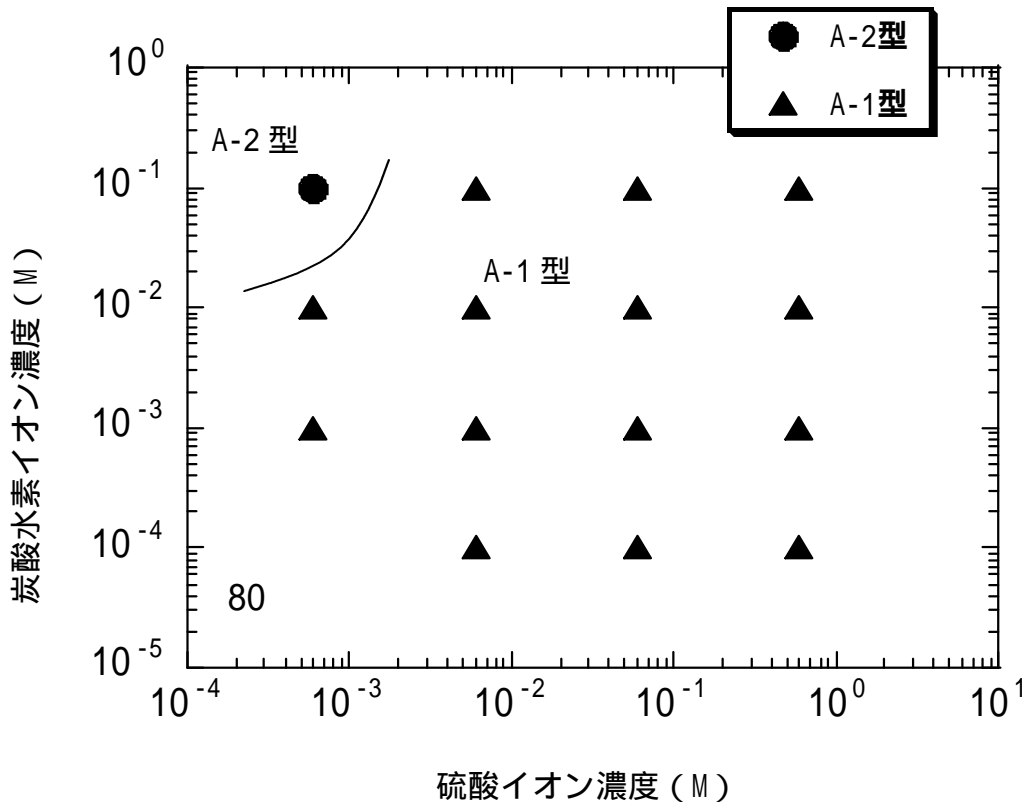


図 3-16 硫酸イオン濃度と炭酸水素イオン濃度に対する純銅のアノード分極挙動の分類(ケイ砂混合ベントナイト中)

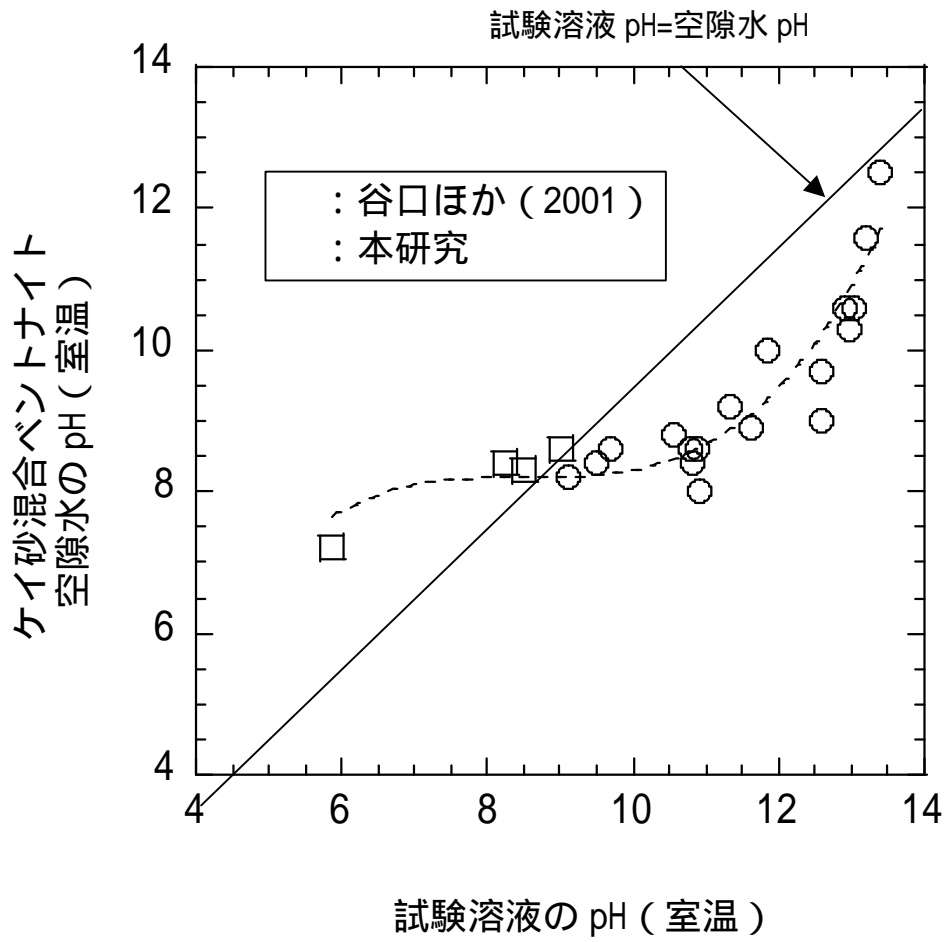


図 3-17 試験溶液の pH とケイ砂混合ベントナイト空隙水の pH の関係

4 おわりに

水溶液単独系およびケイ砂混合ベントナイト中において純銅のアノード分極測定を 80 にて行った。その結果以下のことが確認された。

- ・ 塩化物イオン濃度が高くなると活性溶解型（A 型）の分極挙動を示し、炭酸水素イオン濃度が高くなると不動態型（P 型）の分極挙動を示すようになる傾向が確認された。
- ・ 硫酸イオン濃度による分極曲線の形態への影響は認められなかった。
- ・ 塩化物イオン、硫酸イオン濃度が高くなると皮膜破壊電位は卑化し、炭酸水素イオン濃度が増加すると皮膜破壊電位は貴化する傾向が認められた。
- ・ 本試験結果（80 ）既往のデータ（30 ）との比較により、高い温度では不動態型の分極曲線を示す領域が広がることが示唆された。しかし、温度の違いによる皮膜破壊電位 (Eb) への影響は認められなかった。
- ・ ケイ砂混合ベントナイト中では水溶液単独系に比べて溶液組成による分極曲線の形態への影響は小さく、今回の実験の範囲では概ね活性溶解型（A 型）に近い分極挙動を示すことがわかった。

参考文献

平崎敏史、西方篤、水流徹：“弱アルカリ性炭酸塩水溶液中における銅のアノード溶解機構”、材料と環境、vol.50, pp.381-385 (2001)。

本田明、谷口直樹：“銅オーバーパックの寿命評価”、JNC TN8400 99-028 (1999)。

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次とりまとめ 分冊2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400 99-022(1999)。

河合功介、今井八郎：“弱アルカリ水溶液中でのCuの分極挙動に及ぼすアニオンの影響”、第40回腐食防食討論会講演集 p.519 (1993)。

King, F., Ahonen, L., Taxen, C., Vuorinen, U. and Werme, L.: “Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository”, SKB Technical Report TR-01-23 (2001)。

松本一浩、菅野毅、藤田朝雄、鈴木英明：“緩衝材の飽和透水特性”、PNC TN8410 97-296 (1997)。

中村法弘、今井八郎：“銅の弱アルカリ水溶液中における分極挙動に及ぼすアニオンの影響”、第42回腐食防食討論会講演集 p.343 (1995)。

西方篤、板垣昌幸、水流徹、春山志郎、藤井栄一郎：“炭酸塩および塩化物溶液中における銅のアノード溶解 アルカリ性溶液中における溶解機構”、防食技術、vol.39, pp.10-16 (1990)。

西方篤、板垣昌幸、水流徹、春山志郎、藤井栄一郎：“炭酸塩および塩化物溶液中における銅のアノード溶解 中性溶液中における溶解機構”、防食技術、vol.39, pp.17-21 (1990)。

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 No.4, pp.87-91(1999)。

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 (2001)。

JNC TN8400 2002-016

Yui, M., Sasamoto, H. and Arthur, R.C.: "Groundwater Evolution modeling for the Second Progress Performance Assessment (PA) Report", JNC TN8400 99-030. (1999)