

模擬腐食生成物中 Fe()/Fe()比による
炭素鋼の腐食挙動への影響
(研究報告)

2004 年 3 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

電話:029-282-1122(代表)
ファックス:029-282-7980
電子メール:jsserv@jnc.go.jp

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)
2004

模擬腐食生成物中 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 比による炭素鋼の腐食挙動への影響

(研究報告)

谷口直樹、建石剛*、西村務**、川上進

要 旨

低酸素濃度環境で代表的な腐食生成物であるマグネタイトを炭素鋼に接触させると、炭素鋼の腐食が加速されるという報告がある。オーバーパックの長期腐食挙動を評価するうえで、マグネタイト共存下での腐食機構を明らかにすることが重要である。マグネタイト共存下において、鉄の溶解反応であるアノード反応とカップルするカソード反応としてマグネタイト中の3価鉄の還元反応と水素発生反応の2種類が挙げられる。前者が支配的であれば $\text{Fe}(\text{II})$ の消費によってやがて腐食の加速は停止するが、後者が支配的であれば腐食加速現象は持続する可能性がある。本研究ではマグネタイトによる腐食機構解明に資することを目的として模擬腐食生成物共存下での炭素鋼の浸漬試験を行い、腐食速度と水素発生挙動を調査した。模擬腐食生成物中の $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 比を変えた実験の結果、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 比が大きいほど腐食速度は大きくなり、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 比がマグネタイトの化学量論比 (=2) 以上の場合に急激に腐食速度は大きくなった。水素発生速度は模擬腐食生成物が共存しない場合に比較して数倍加速されたが、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 比が増えても水素発生速度は変化しなかった。この結果より、顕著な腐食の加速は過剰の $\text{Fe}(\text{II})$ を含むマグネタイトの共存で起こり、そのカソード反応は $\text{Fe}(\text{II})$ の還元が主であることがわかった。よって、 $\text{Fe}(\text{II})$ が消費されれば顕著な腐食の加速は停止すると考えられる。

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

* 株式会社 コベルコ科研

** 神戸製鋼 株式会社

Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio in dummy corrosion product on the corrosion behavior of carbon steel

(Research Document)

N.Taniguchi, T. Tateishi*, T.Nishimura** and S. Kawakami

Abstract

It has been reported that the corrosion of carbon steel is accelerated by a contact with magnetite, which is a representative corrosion product in low oxygen environment. It is important to clarify the corrosion mechanism in the presence of magnetite for long term prediction of overpack corrosion. There are two possible cathodic reactions in the presence of magnetite coupled with anodic reaction. One is reduction of Fe(III) in magnetite, and the other is hydrogen evolution reaction. If the former dominates the cathodic reaction, corrosion acceleration will be stopped with the consumption of Fe(III). However, if the latter is the main cathodic reaction, corrosion acceleration is possible to be continued for a long time. In this study, corrosion rate and hydrogen evolution behavior were investigated by immersion test of carbon steel in contact with dummy corrosion product to contribute to understanding the corrosion mechanism. The result of the test with changing the Fe(II)/Fe(III) ratio in corrosion product indicated that corrosion rates increased with increase in Fe(II)/Fe(III) ratio, and rapid acceleration was observed when Fe(II)/Fe(III) ratio over stoichiometrical value of magnetite (=2). The hydrogen evolution rate in the presence of dummy corrosion product was several times larger than that without it, but it was not increased with increase in Fe(II)/Fe(III) ratio. According to this result, the severe corrosion acceleration occurs when the corrosion product contains excessive Fe(II), and the main cathodic reaction is Fe(III) reduction. Therefore, the severe corrosion by magnetite will be stopped by the consumption of Fe(III).

Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center.

* Kobelco Research Institute, Inc.

** Kobe Steel, Ltd.

目 次

1	はじめに	1
2	実験方法	2
3	実験結果	6
4	考察	15
5	おわりに	17
	参考文献	18

1 はじめに

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価するうえで、還元性雰囲気における炭素鋼の長期腐食速度を推定することが重要である。処分環境のような中性～弱アルカリ性環境での還元性雰囲気における炭素鋼の腐食速度は数 $\mu\text{m/y}$ 程度であり、第2次取りまとめでは保守的に $10\mu\text{m/y}$ の腐食速度が設定されている（核燃料サイクル開発機構、1999）。一方、兒島らは長期経過後に炭素鋼表面に腐食生成物が堆積した場合を想定し、模擬腐食性生物としてマグネタイトを炭素鋼に与え、腐食速度を測定した。その結果、マグネタイト量が多いほど炭素鋼の腐食速度が大きくなり、最大 $900\mu\text{m/y}$ に達する可能性のあることを指摘した（兒島ほか、1998）。このような顕著な腐食速度の増加が実際に生じると、炭素鋼オーバーパックの寿命が短期化するだけでなく、腐食に伴って多量の水素が発生すると、緩衝材や周辺岩盤の安定性などニアフィールドへの影響が大きい。マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食加速の原因として以下2つの機構が考えられる。

- ・ マグネタイト中3価鉄による酸化作用（カソード反応は3価鉄の還元反応）
- ・ マグネタイトによる水素発生反応に対する触媒的作用（カソード反応は水または水素イオンの還元反応）

前者が原因とすればマグネタイト中3価鉄が消費されることによって腐食加速現象はやがて停止すると考えられ、長期的な影響は小さい。しかし、後者が原因であればマグネタイト自体は変化しないため、他の腐食抑制要因が作用しなければ腐食の増加現象は長期にわたって持続する可能性がある。これまでに、マグネタイト共存下での腐食加速機構について検討された例はいくつかあり、柴田ほか(2003)によってレビューされている。それによると、マグネタイト中3価鉄が腐食相当寄与していると考えられる。しかし、課題としてマグネタイト種類（純度、3価鉄/2価鉄比など）による影響を把握する必要性が指摘されている。特に、マグネタイト中3価鉄/2価鉄比が小さくなると水素発生反応の寄与率が大きくなる可能性を示唆している。そこで本研究では3価鉄/2価鉄比の異なる鉄酸化物を用い、完全密封容器中での炭素鋼の浸漬試験により腐食速度と水素発生挙動を調査した。

2 実験方法

2.1 試験片

- ・材質：炭素鋼 SM400B (C:0.14%, Si:0.19%, Mn:0.70%, P:0.015%, S:0.003%)
- ・寸法：2×3×20mm
- ・試験片本数：1 容器あたり 10 本 (表面積：21.2cm²) または 30 本 (表面積：63.6cm²)
- ・試験片の表面仕上げ：乾式エメリー紙#800

2.2 試験溶液

- ・溶液組成：0.56M NaCl 水溶液
- ・試験溶液量：1 容器中に 40ml

2.3 模擬腐食生成物

模擬腐食生成物として試薬のマグネタイト(Fe₃O₄)、2 価鉄酸化物 (FeO)、3 価鉄酸化物 (Fe₂O₃) を用い、これらの粉末を単独または混合して表 2.1 に示す 3 価鉄 / 2 価鉄比の模擬腐食生成物を調製した。これらの模擬腐食生成物は面密度 (炭素鋼試験片単位面積あたりの重量) が 0.6g/cm² となるように加え、炭素鋼試験片が模擬腐食生成物中に埋没するように試験片を設置した。また、一部の試験 (Fe₃O₄ のみの試験) では面密度 0.2g/cm² と模擬腐食生成物量を変えた実験も行った。使用した模擬腐食生成物の試薬は以下のとおりである。

マグネタイト (Fe₃O₄): レアメタリック社製 純度 99.9%

ウスタイト (FeO): 高純度化学製 純度 99.9%

マグヘマイト (γ-Fe₂O₃): 高純度化学製 純度 99%

2.4 実験方法

(1) 水素ガス発生量の測定

浸漬試験方法として、TRU 廃棄物処分におけるガス発生速度評価 (三原ほか、2002) や以前報告したマグネタイト共存下での水素発生量評価 (Taniguchi, 2002) において実績のある完全密封容器による試験 (公開特許公報、特開 2000-009898 長期間試験システム) に準じて行った。まず、酸素ガス濃度 0.1ppm 以下の窒素雰囲気中に制御されたグローブボックス内に試験片、コック付ガラス容器、試験溶液、模擬腐食生成物を搬入し、試験溶液中にグローブボックス内のガスを 24 時間以上通気して溶存酸素を除去した。次にグローブボックス内でガラス容器に試験片、模擬腐食生成物、試験溶液を入れ、ガラス容器のコックを閉じ、グローブボックスの外に搬出した。このガラス容器のネック部分をガスバーナーを用いて溶着し、完全密封容器とした。密封されたガラス容器は 90 日間、80℃ に制御された恒温槽内に静置した。浸漬期間終了後は気密チャンバ内にガラス容器を入れ、チャンバ内でネック部分を破壊してガラス容器内に発生した水素ガスをガスクロマトグラフ (YAMACO 製 G-2800) に導入して分析した。試験片と模擬腐食生成物についてはそれぞれ試験片重量減少量、3 価鉄 / 2 価鉄比の測定に供した。図 2.1 に試験手順の模式図を示す。1 条件あたりの試験数は 2 とした。ただし、No.1 の FeO のみを共存させた試験では試験途中で容器が 1 個破損したため、この条件のみ 1 個のサンプルで評価した。

(2) 炭素鋼の重量減少量の測定

ガスの分析後、試験片および試験溶液を容器内から取り出し、5%クエン酸水素 2 アンモニウム水溶液中でカソード分極下において脱スケールを行った。次に試験片の重量を測定し、あらかじめ試験前に測定された重量との差より重量減少量を算出した。この値と試験片の表面積より平均腐食量を求めた。

(3) 模擬腐食生成物の 3 価鉄 / 2 価鉄比分析

まず、2 価鉄を JIS M 8213 鉄鉱石-酸可溶性鉄 (II) 定量方法 2 クロム酸カリウム滴定法にしたがって分析したのち、全鉄を JIS M 8212 鉄鉱石-全鉄定量方法塩化スズ (II) 2 クロム酸カリウム滴定法により定量した。全鉄分析値から 2 価鉄分析値を引き算し、3 価鉄量を算出した。

表 2.1 模擬腐食生成物共存下での浸漬試験条件

No.	模擬腐食生成物				試験片 表面積 (cm ²)	Fe(III) (%)	Fe(II) (%)	Fe(III)/ Fe(II)	
	種類	重量 (g) / アンプル							
		FeO	Fe ₃ O ₄	-Fe ₂ O ₃					合計
0	なし				21.2	-	-	-	
1	FeO	12.7			12.7	21.2	10.3	65.2	0.16
2	FeO+ Fe ₃ O ₄	3.0	9.7		12.7	21.2	38.0	35.0	1.09
3	FeO+ Fe ₃ O ₄	1.2	11.5		12.7	21.2	43.6	29.1	1.50
4-1	Fe ₃ O ₄		12.7		12.7	63.6	44.0	28.8	1.53
4-2	Fe ₃ O ₄		12.7		12.7	21.2	44.0	28.8	1.53
5	Fe ₃ O ₄ + -Fe ₂ O ₃		8.4	4.3	12.7	21.2	51.3	20.9	2.45
6	-Fe ₂ O ₃			12.7	12.7	21.2	62.3	7.7	8.09
1-B	FeO	12.7			12.7	0	10.3	65.2	0.16
2-B	FeO+ Fe ₃ O ₄	3.0	9.7		12.7	0	38.0	35.0	1.09
3-B	FeO+ Fe ₃ O ₄	1.2	11.5		12.7	0	43.6	29.1	1.50
4-B	Fe ₃ O ₄		12.7		12.7	0	44.0	28.8	1.53
5-B	Fe ₃ O ₄ + -Fe ₂ O ₃		8.4	4.3	12.7	0	51.3	20.9	2.45
6-B	-Fe ₂ O ₃			12.7	12.7	0	62.3	7.7	8.09

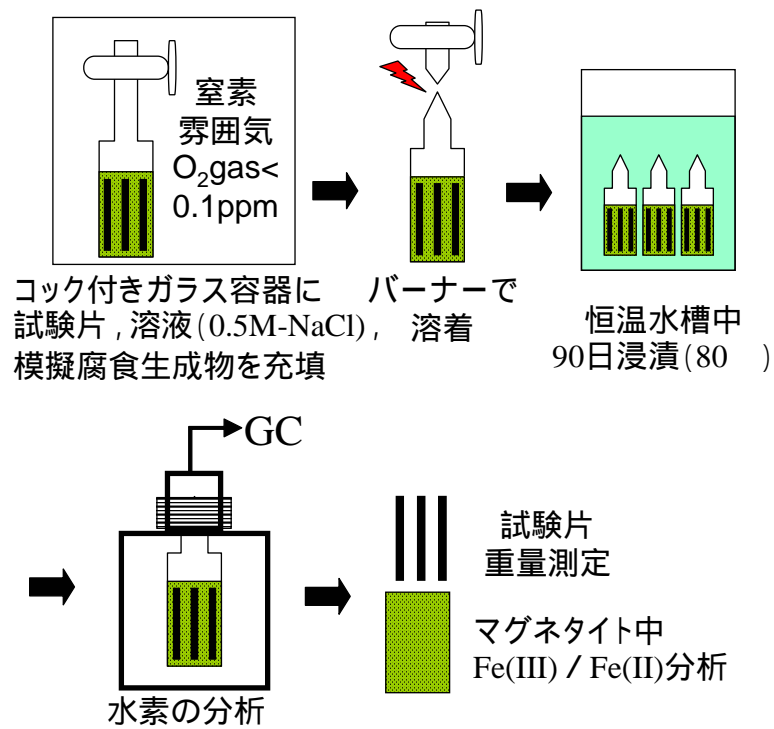


図 2.1 完全密封容器を用いた浸漬試験方法の模式図

3 実験結果

3.1 水素ガス発生量測定結果

完全密封容器内の水素ガス量測定結果を表 3.1 に示す。水素ガス発生量は 0 、1atm での体積として示した。模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比の大きい条件ほど、水素ガス発生量も大きくなったが、ブランク試料 (試験片なし) からの水素ガス発生量も大きいことがわかる。トータルの水素ガス量からブランク試料での水素発生量を差し引いた値を腐食に伴う水素発生量と見なし、腐食速度に換算した。腐食速度への換算では、以下の反応式を仮定した。



模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比と水素発生量 (腐食速度に換算) の関係を図 3.1 に示す。3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 以下の場合に水素発生量は比較的大きくなったが、2 以上では模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比による水素発生量への大きな影響は認められなかった。

3.2 試験片重量減少量測定結果

試験片の重量減少量より算出した炭素鋼の平均腐食速度を表 3.2 に示す。また、模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比と腐食速度の関係を図 3.2 に示す。腐食速度は模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比の大きい条件ほど大きくなる傾向があった。

3.3 模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比の変化

試験前後の模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比の比較を表 3.3 に示す。試験前の 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 より小さい条件では試験後にわずかに増加する傾向が認められた。試験前の 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 より大きい条件では試験前に比べて顕著に低下する傾向が認められた。ただし、ブランク試料についても 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 より小さい条件では試験後にわずかに増加する傾向が認められている。ここで、試験後の 3 価鉄 / 2 価鉄比 (試験片あり) と試験後のブランク試料 (試験片なし) の 3 価鉄 / 2 価鉄比 (試験片あり) の差を 3 価鉄の還元による腐食に起因するものと見なし、腐食速度に換算した。腐食速度の換算では、Fe(III) が 2mol に対して Fe が 1mol 腐食すると仮定した。図 3.3 に模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比 (試験前の値) と 3 価鉄の還元による腐食速度の関係を示す。腐食速度は模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比の大きい条件ほど大きくなる傾向があった。

3.4 マグネタイト (Fe₃O₄) 中における試験結果の過去のデータとの比較

本試験では高純度マグネタイトの試薬を用いた試験を行ったが、Taniguchi(2002)では一般試薬マグネタイトを用いて同様の実験が行われている。これらの試薬は 3 価鉄 / 2 価鉄比も異なっており、本試験では 1.53 と 2 価鉄が過剰、Taniguchi(2002)では 2.68 と 3 価鉄が過剰に含まれている。このような試薬の違いによる腐食速度への影響を確認した。その結果を表 3.4 および図 3.4 に示す。高純度マグネタイトを用いた本試験結果のほうが明らかに重量減少量から算出された腐食速度は小さく、Taniguchi(2002)の結果の約 1/3 ~ 1/6 程度の値である。しかし、水素発生量から算出された腐食速度は Taniguchi(2002)の結果よりも小さいものの、重量減少量ほどの差はなかった。

3.5 水素発生量、Fe(III)還元量と重量減少量の比較

本試験は酸素濃度の低い還元性雰囲気で行われたため、カソード反応はFe(III)の還元反応か水素発生反応のいずれかである。したがってFeの腐食量はFe(III)還元量相当に水素発生量相当を加えたものと一致すると考えられる。そこで、Fe(III)還元量から算出された腐食速度に水素発生量から算出された腐食速度を加えた値と重量減少量から算出された腐食速度を比較した。その結果を図3.5に示す。図中にはTaniguchi(2002)のデータもプロットした。今回得られた値は腐食速度が小さい条件では重量減少量から算出された腐食速度のほうが小さな値であり、腐食速度の大きい条件では重量減少量から算出された値のほうが大きくなった。このように両者が完全に一致しているとは言えないが、同様のばらつきはTaniguchi(2002)においても認められており、概ね整合がとれていると考えられる。このばらつきの理由として、次のような原因が考えられる。試験後の模擬腐食生成物中Fe(III)/Fe(II)比は試験片との距離など、場所によって異なっていると考えられ、分析のためにサンプリングされた試料は必ずしも容器内の平均的な値を代表していない可能性がある。

表 3.1 完全密封容器内に発生した水素ガスの分析結果

No.	炭素鋼 試験片 表面積 (cm ²)	3 価鉄 / 2 価鉄 (分析値)	水素ガス発生量 (ml)		水素ガス 発生率 (ml/m ² ・y)	等価腐食速度 (mm/y)
			測定値	ブランク差 し引き後		
0	21.2	-	7.3	7.3	4.6 × 10 ³	0.0015
			8.1	8.1	5.2 × 10 ³	0.0017
1	21.2	0.16	78.3	9.2	1.8 × 10 ⁴	0.0056
2	21.2	1.09	65.0	11.2	2.1 × 10 ⁴	0.0069
			63.0	9.2	1.8 × 10 ⁴	0.0056
3	21.2	1.50	45.0	11.3	2.2 × 10 ⁴	0.0069
			46.0	12.4	2.4 × 10 ⁴	0.0076
4-1	63.6	1.53	30.0	16.0	1.0 × 10 ⁴	0.0034
			38.0	23.0	1.5 × 10 ⁴	0.0039
4-2	21.2	1.53	20.0	5.6	1.1 × 10 ⁴	0.0034
			21.0	6.4	1.2 × 10 ⁴	0.0039
5	21.2	2.45	11.2	8.5	1.6 × 10 ⁴	0.0052
			9.4	6.7	1.3 × 10 ⁴	0.0041
6	21.2	8.09	6.1	6.1	1.2 × 10 ⁴	0.0037
			5.0	5.0	9.5 × 10 ³	0.0030
1-B	0	0.16	69.1	-	-	-
2-B	0	1.09	53.8	-	-	-
3-B	0	1.50	33.7	-	-	-
4-B	0	1.53	14.0	-	-	-
5-B	0	2.45	2.7	-	-	-
6-B	0	8.09	0.0	-	-	-

表 3.2 炭素鋼試験片の重量測定結果および腐食速度算出結果

No.	炭素鋼 試験片 表面積 (cm ²)	3 価鉄 / 2 価鉄 (分析値)	試験片重量 (g)		重量減少量 (g)	腐食速度 (mm/y)
			試験前	試験後		
0	21.2	-	24.3843	24.3603	0.0240	0.0019
			24.2098	24.1867	0.0231	0.0019
1	21.2	0.16	9.2263	9.2086	0.0177	0.0043
2	21.2	1.09	9.3553	9.3059	0.0494	0.012
			9.2771	9.2278	0.0493	0.012
3	21.2	1.50	9.2756	9.2278	0.0478	0.012
			9.2440	9.1904	0.0536	0.013
4-1	63.6	1.53	24.2060	24.1253	0.0807	0.0065
			24.1846	24.0996	0.0850	0.0069
4-2	21.2	1.53	8.1641	8.1369	0.0272	0.0066
			8.0622	8.0401	0.0221	0.0054
5	21.2	2.45	9.2502	8.8846	0.3656	0.089
			9.2770	8.8580	0.4190	0.10
6	21.2	8.09	9.1771	8.6785	0.4986	0.12
			9.2988	8.8646	0.4342	0.11

表 3.3 試験前後の 3 価鉄 / 2 価鉄比分析結果

No.	炭素鋼 試験片 表面積 (cm ²)	3 価鉄 / 2 価鉄比		3 価鉄 / 2 価鉄比減少 量(ブランク との差)	等価腐食速 度 (mm/y)
		試験前	試験後		
0	21.2	-	-	-	-
1	21.2	0.16	0.28	-0.01	-
2	21.2	1.09	1.09	0.10	0.023
			1.12	0.07	0.018
3	21.2	1.50	1.59	0.05	0.0081
			1.52	0.12	0.021
4-1	63.6	1.53	2.00	0.04	0.0015
			1.92	0.12	0.0048
4-2	21.2	1.53	2.03	0.01	0.0015
			1.97	0.07	0.0083
5	21.2	2.45	2.12	0.37	0.038
			1.96	0.53	0.057
6	21.2	8.09	4.44	3.39	0.076
			5.18	2.65	0.053
1-B	なし	0.16	0.27	-	-
2-B	なし	1.09	1.19	-	-
3-B	なし	1.50	1.64	-	-
4-B	なし	1.53	2.04	-	-
5-B	なし	2.45	2.49	-	-
6-B	なし	8.09	7.83	-	-

表 3.4 マグネタイトの違いによる炭素鋼の腐食速度、水素発生速度への影響

試験	マグネタイト種類	3 価鉄 / 2 価鉄比	マグネタイト 面密度 (g/cm ²)	腐食速度(mm/y)	
				重量減少量 より	水素発生量 より
本試験	高純度試薬 純度：99.9% 以上	1.53	0.2	0.0065 0.0069	0.0032 0.0047
			0.6	0.0066 0.0054	0.0034 0.0039
Taniguchi (2002)	一般試薬 純度：95%程 度（推定）	2.68	0.2	0.022 0.024	0.0055 0.0069
			0.6	0.031 0.037	0.0085 0.0096

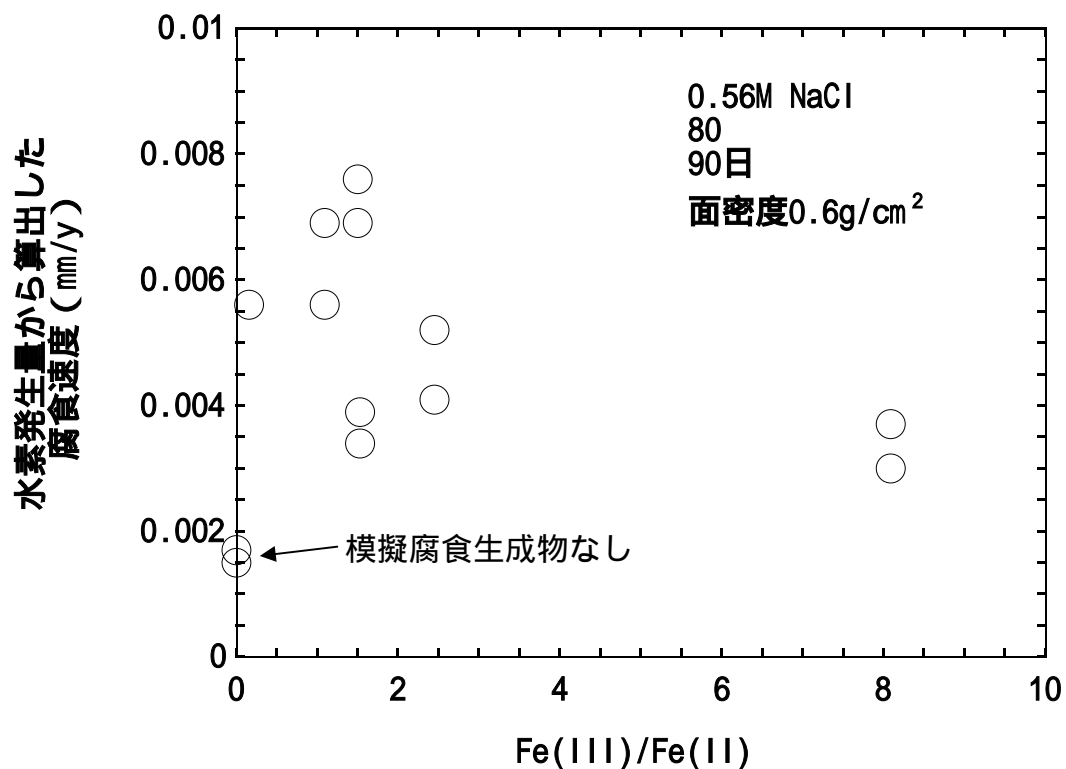


図3.1 水素発生量（腐食速度に換算）のFe(III)/Fe(II)依存性

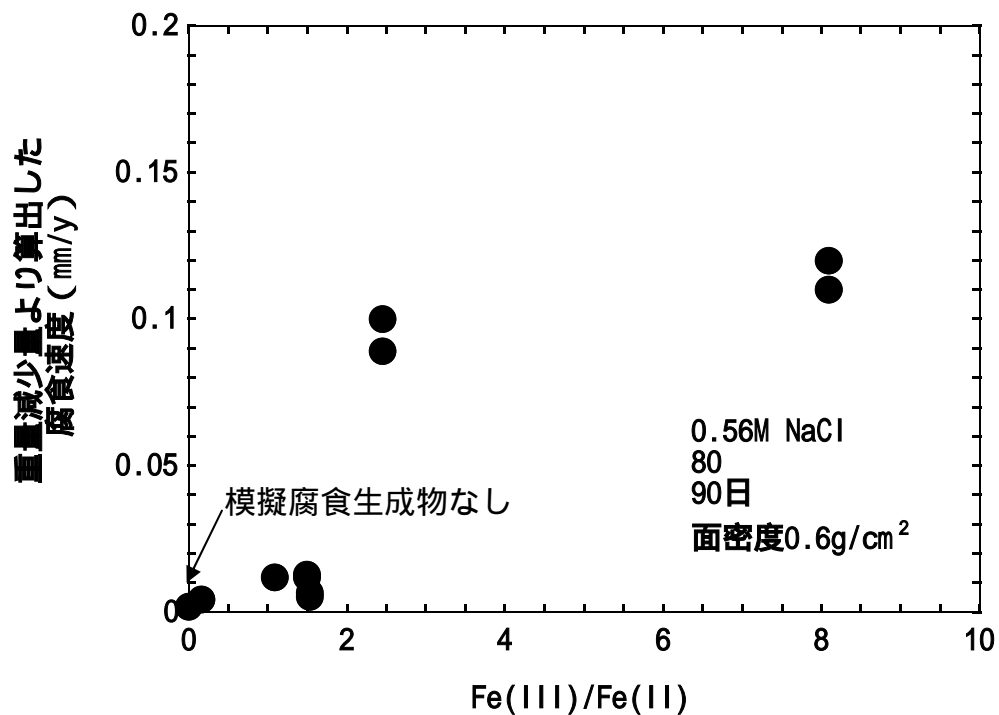


図3.2 重量減少量より算出した腐食速度のFe(III)/Fe(II)依存性

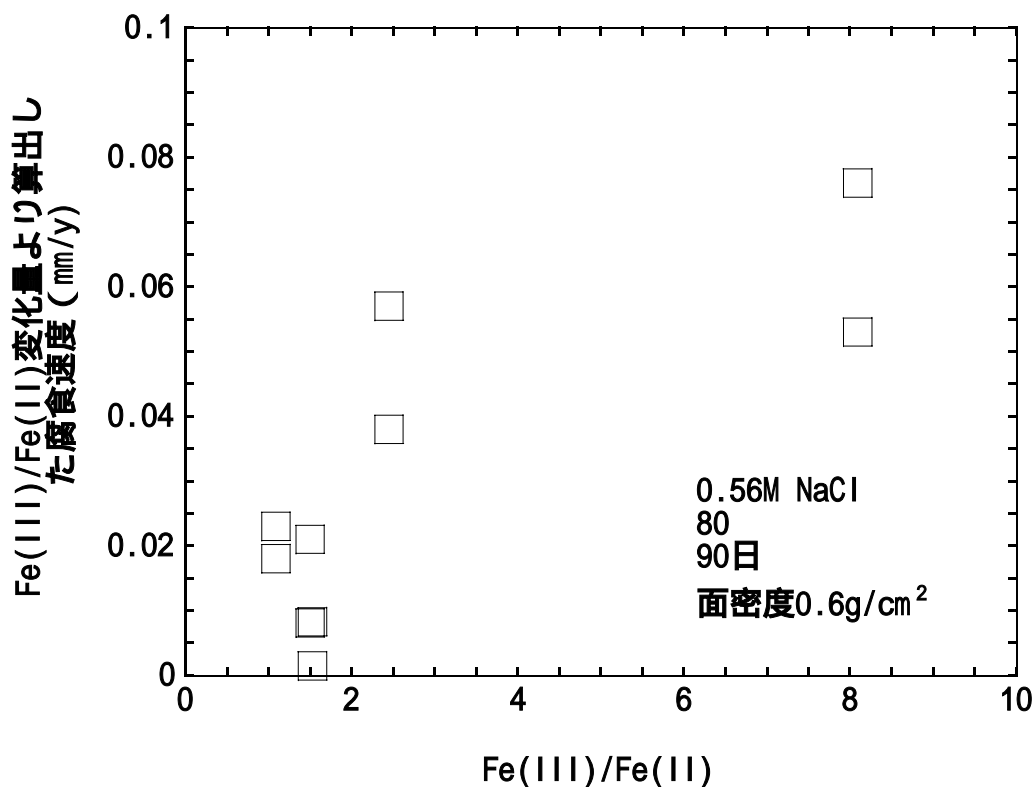


図3.3 Fe(III)減少量 (Fe(II)増加量) から算出した腐食速度の Fe(III)/Fe(II)比依存性

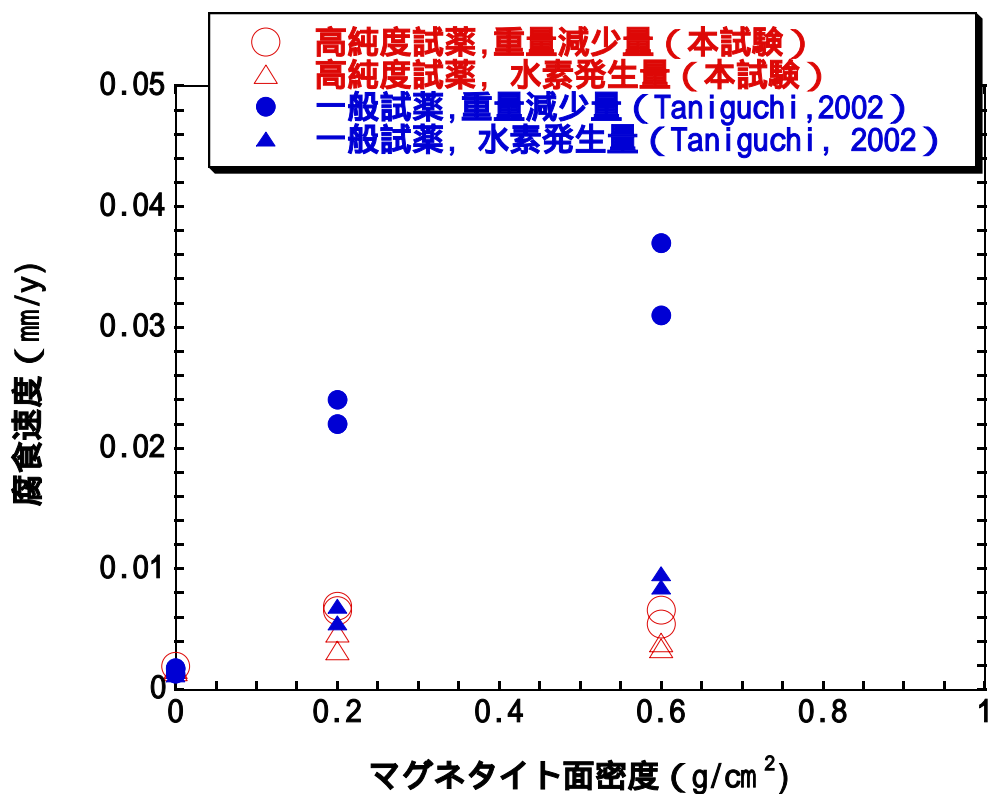


図3.4 マグネタイト面密度と炭素鋼の腐食速度の関係

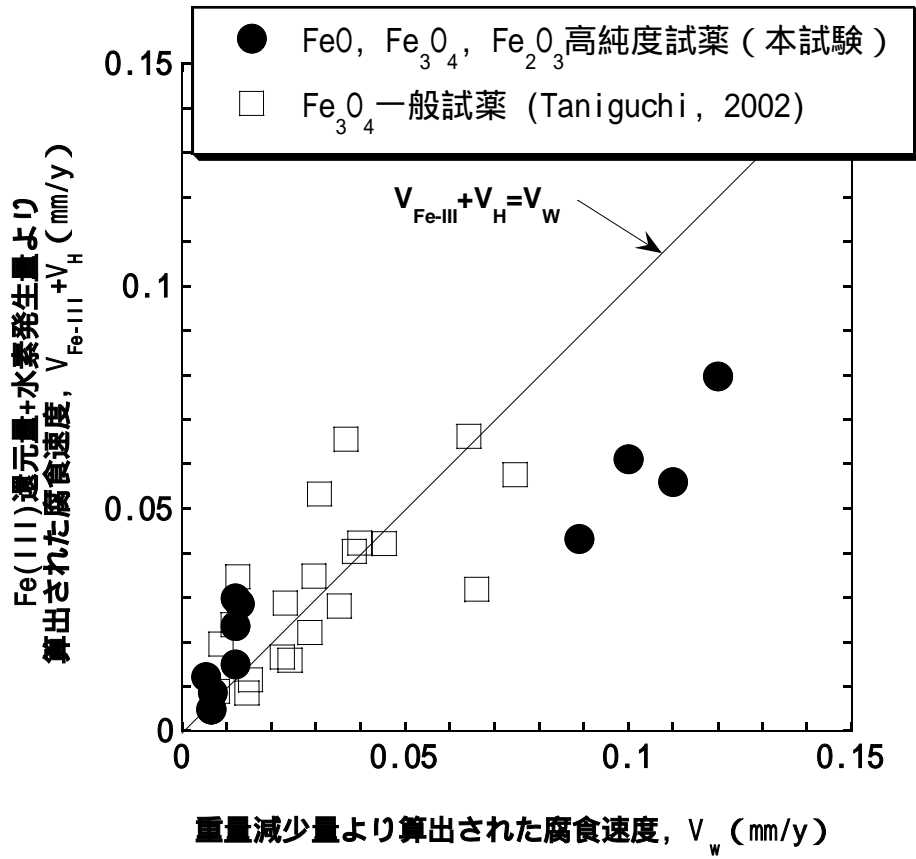


図3.5 重量減少量より算出された腐食速度と、水素発生量およびFe(III)還元量より算出された腐食速度の比較

4 考察

完全密封容器を用いた浸漬試験結果より、模擬腐食生成物中の3価鉄/2価鉄比が大きい条件ほど試験片の重量減少量から求めた腐食速度は大きくなるが、水素発生量の模擬腐食生成物中3価鉄量に対する依存性は小さいことがわかった。また、試験片の重量減少量の3価鉄/2価鉄比の依存性は3価鉄の減少量から算出された腐食速度の3価鉄/2価鉄比依存性の傾向とほぼ一致しており、顕著な腐食速度の増加は模擬腐食生成物中3価鉄の還元反応に起因するものと考えられる。ここで、重量減少量から算出された腐食速度と水素発生量から算出された腐食速度を、以前行ったマグネタイト共存下での試験(3価鉄/2価鉄比:2.68)の結果(Taniguchi, 2002)と合わせて図4.1に示す。また、水素発生量から得られた腐食速度を試験片重量減少量から得られた腐食速度で除した値を水素発生反応寄与率として求め、図4.2に示した。図4.1より、3価鉄/2価鉄比が約2以上の場合に顕著な腐食速度の増加が生じており、模擬腐食生成物を与えない場合の数十倍以上の値となっている。また、3価鉄/2価鉄比が約2以上の場合には水素発生反応の寄与率も大きく低下していることがわかる。したがって、3価鉄/2価鉄比が約2以上の場合のカソード反応は3価鉄の還元反応が支配的と考えられる。一般試薬として市販されているマグネタイトには化学量論比を超える過剰の3価鉄が含まれており(Taniguchi, 2002)これまでのマグネタイト共存下での実験で観察されている腐食速度の大幅な増加はマグネタイト中3価鉄による酸化作用が原因と考えられる。したがって、実際の処分環境においてマグネタイトなど3価鉄を含む腐食生成物が初期の酸化性雰囲気下で生成し、腐食速度の増加をもたらすことが仮に生じたとしても3価鉄の消費によって顕著な腐食の加速はいずれ停止すると考えられる。また、第2次取りまとめにおけるオーバーパックの寿命評価では酸素による腐食量を2価鉄腐食生成物を仮定して評価しているため、この3価鉄の還元による腐食量は評価に含まれている。

一方、3価鉄/2価鉄比が2以下の場合にも模擬腐食生成物を与えない場合に比べて数倍~10倍程度の腐食速度の増加が観察されており、水素発生反応の寄与率も50%以上を超えるため、3価鉄の消費後も水素発生反応によるある程度の腐食速度の増加は持続する可能性が示唆されている。しかし、3価鉄/2価鉄比が小さい場合の腐食速度の増加は顕著ではなく、腐食生成物による腐食抑制の効果が卓越した場合には腐食の加速は停止すると考えられる。今後、3価鉄/2価鉄が2以下の条件において水素発生反応の加速が長期にわたって継続するかどうかを確認する必要がある。

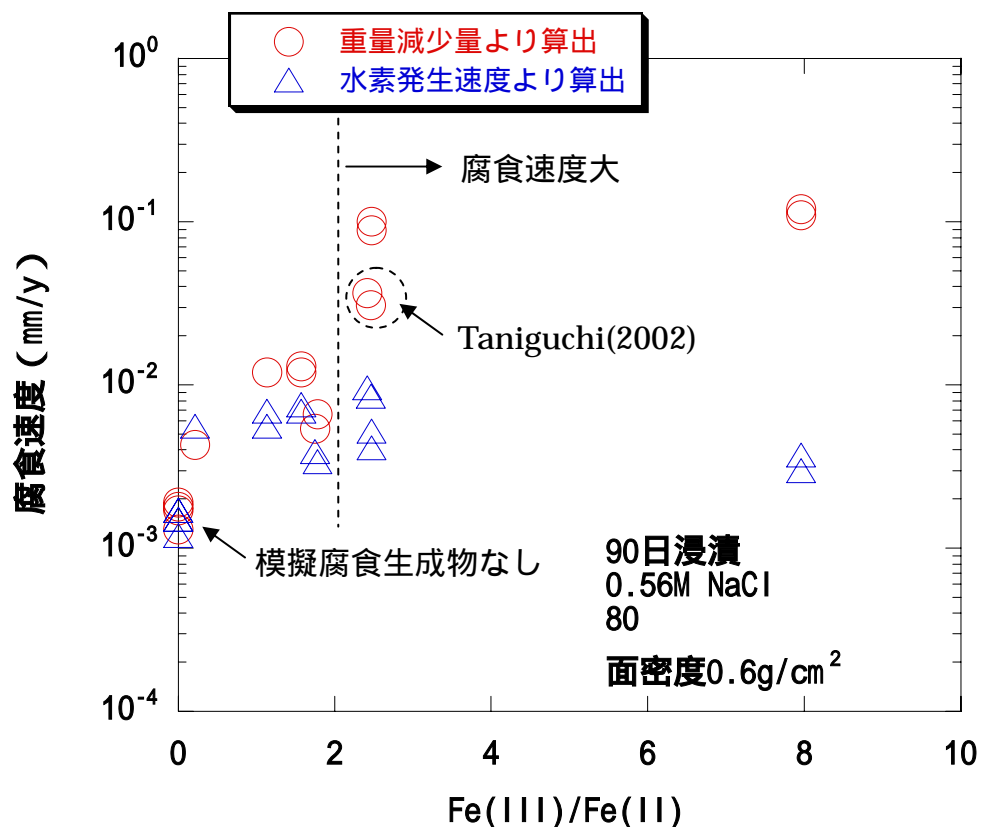


図4.1 模擬腐食生成物中Fe(III)/Fe(II)比と炭素鋼の腐食速度、水素発生速度の関係

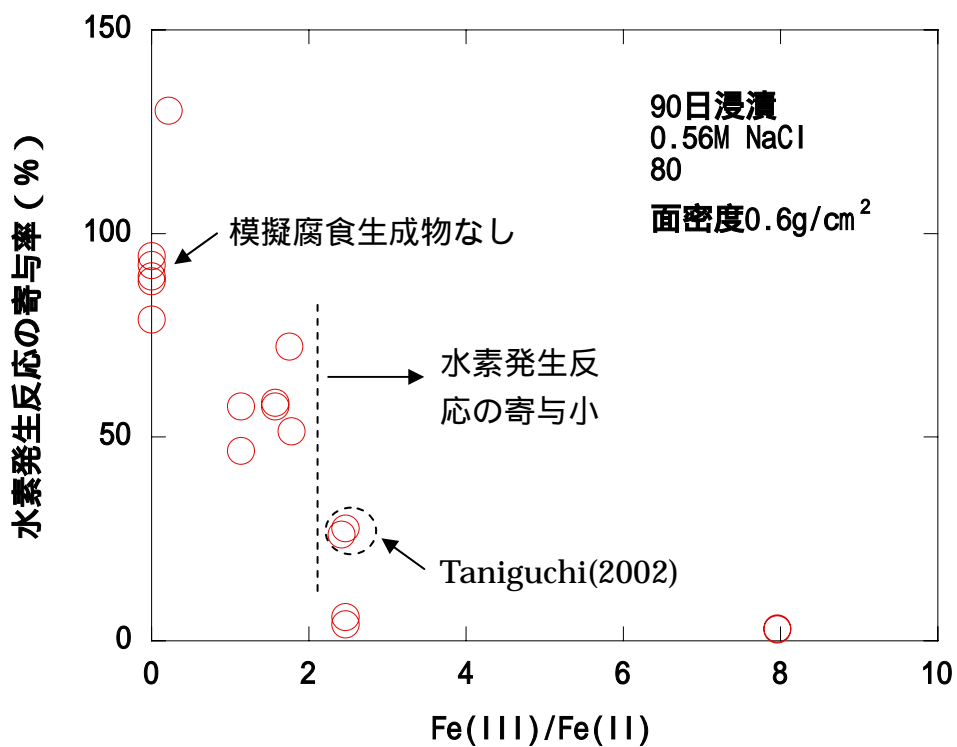


図4.2 模擬腐食生成物中Fe(III)/Fe(II)比と水素発生反応寄与率の関係

5 おわりに

マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食加速機構の解明に資することを目的として、模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比をパラメータとした浸漬試験を実施し、腐食速度と水素発生量を検討した。その結果以下のことがわかった。

- ・ 炭素鋼の腐食速度の顕著な増加（数十倍以上）は模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 以上の場合に起こった。
- ・ 模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 以上の場合の腐食における水素発生反応の寄与率は小さく（30%以下）、3 価鉄の還元反応が主なカソード反応と考えられる。
- ・ 模擬腐食生成物中 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 以下の場合にもある程度（数倍～10 倍以下）の腐食速度の増加は認められた。このときの水素発生反応の寄与率は 50%以上となった。

参考文献

核燃料サイクル開発機構 (1999): “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.

兒島洋一、藪内透、辻川茂男 (1998): “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.

三原守弘、西村務、和田隆太郎、本田明 (2002): “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、サイクル技報 No.5, p.91.

柴田俊夫、瀬尾眞浩、杉本克久、水流徹、藤本慎司、井上博之(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、JNC TJ8400 2002-060.

Taniguchi, N. (2002): “Effect of magnetite as a corrosion product on the corrosion of carbon steel overpack”, Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Waste Systems, EFC No.36, p.425.