

マグネタイト共存下における炭素鋼の
腐食に伴う水素発生挙動
(研究報告)

2005 年 7 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：jserv@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)
2005

マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食に伴う水素発生挙動

(研究報告)

谷口直樹, 建石剛*, 福留和幸*, 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対をなす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Fe(III)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マグネタイトまたは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。

まず、模擬腐食生成物中のFe(III)/Fe(II)比を変えて溶封アンブル中で浸漬試験を行った。その結果、Fe(III)/Fe(II)比が大きいほど腐食速度は大きくなり、Fe(III)/Fe(II)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、Fe(III)/Fe(II)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Fe(III)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Fe(III)の還元が主であることがわかった。また、過剰のFe(III)を含まない場合でも数倍程度の腐食加速は起こり、そのとき水素発生反応が支配的となることが示唆された。

次に、過剰のFe(III)を含まないマグネタイトを用いて炭素鋼の腐食に伴う水素発生速度の経時変化を測定した。その結果、マグネタイトの共存によって浸漬初期には数倍～10倍近く水素発生反応が増加した。しかし、約130日後には水素発生反応の加速は認められなくなった。

以上の試験結果から、マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速のオーバーパック長期健全性への影響は小さいと考えられる。

Hydrogen Evolution Behavior in the Corrosion of Carbon Steel in Contact with Magnetite

(Research Document)

Naoki Taniguchi, Tsuyoshi Tateishi*, Kazuyuki Fukudome*, Tsutomu Nishimura** and Susumu 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 stop with the consumption of Fe(III). While, if the latter is the main cathodic reaction, corrosion acceleration is possible to continue for a long time. In this study, corrosion rate and hydrogen evolution behavior were investigated by the immersion test of carbon steel in contact with dummy corrosion product to contribute to understanding the corrosion mechanism.

The immersion tests of carbon steel were carried out in sealed glass ampoule in the presence of dummy corrosion product with changing the Fe(III)/Fe(II) ratio. The corrosion rates increased with increase in Fe(III)/Fe(II) ratio, and rapid acceleration was observed when Fe(III)/Fe(II) ratio over stoichiometrical value of magnetite(=2). The hydrogen evolution reaction was not influenced by Fe(III)/Fe(II) although its rate was larger than without dummy corrosion product. According to the results, the cause of severe corrosion acceleration due to magnetite is inferred to be the oxidation by excessive Fe(III) in the magnetite. It was also indicated that corrosion acceleration by a factor of several times is possible to occur when Fe(III)/Fe(II) ratio in magnetite is 2 or less, and the hydrogen evolution reaction dominates the cathodic reaction.

The hydrogen evolution rate and its change with time of carbon steel in contact with high purity magnetite without excessive Fe(III) were measured. As a result, the hydrogen evolution reaction was accelerated up to 10 times as compared with the case without magnetite at the beginning of the immersion, but the acceleration was not kept so long and stopped after 130 days.

Based on these experimental results, the influence of corrosion acceleration due to magnetite on long term integrity of overpack is likely to be small.

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	溶封アンプル試験	2
2 - 1	実験方法	2
2 - 2	実験結果	6
3	水素ガス発生量モニタリング試験	15
3 - 1	試験設備	15
3 - 2	予備実験	15
3 - 3	本実験	19
4	考察	25
4 - 1	マグネタイト中3価鉄2価鉄比による影響	25
4 - 2	水素発生反応の加速の可能性	25
5	おわりに	29
	参考文献	30

目 次

図 2.1-1	完全密封容器を用いた浸漬試験方法の模式図	5
図 2.2-1	水素発生量(腐食速度に換算)の Fe(III)/Fe(II)依存性	12
図 2.2-2	重量減少量より算出した腐食速度の Fe(III)/Fe(II)依存性	12
図 2.2-3	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	13
図 2.2-4	マグネタイト面密度と炭素鋼の腐食速度の関係	13
図 2.2-5	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	14
図 3.1-1	ガス発生量評価設備の構成の模式図	15
図 3.2-2	予備試験における炭素鋼とマグネタイトの接触状態	16
図 3.2-3	種々のマグネタイト接触状態における水素発生量(等価腐食速度に換算)の経時変化	18
図 3.3-1	CIP 処理によりマグネタイトを炭素鋼に密着させた試験体の外観	19
図 3.3-2	炭素鋼単体の試験前後の外観	20
図 3.3-3	炭素鋼/マグネタイト試験体試験前後の外観	20
図 3.3-4	炭素鋼単体, マグネタイト試験体, 炭素鋼/マグネタイト試験体からの水素発生量より算出された等価腐食速度の経時変化	22
図 3.3-5	炭素鋼単体, マグネタイト試験体, 炭素鋼/マグネタイト試験体からの水素発生量より算出された等価腐食量の経時変化	24
図 4.1-1	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	27
図 4.1-2	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	27
図 4.2-1	マグネタイト共存下における炭素鋼の水素発生反応の加速挙動	28

表 目 次

表 2.1-1	模擬腐食生成物共存下での浸漬試験条件	4
表 2.2-1	完全密封容器内に発生した水素ガスの分析結果	8
表 2.2-2	炭素鋼試験片の重量測定結果および腐食速度算出結果	9
表 2.2-3	試験前後の 3 価鉄量および 2 価鉄量の分析結果	10
表 2.2-4	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	11
表 3.2-1	予備試験条件	16
表 3.2-2	マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比	17
表 3.3-1	本実験の試験条件	19
表 3.3-2	試験片の重量減少量から得られた炭素鋼の腐食量	21
表 3.3-3	マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比	21

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（2005）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価鉄が腐食に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，完全密封した溶封アンブル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。

次に，水素発生反応の加速があった場合に，長期的に持続するかどうかを確認するため，ガスフロー型の浸漬試験装置を用い，腐食による水素発生速度の経時変化を詳細にモニタリングした。

なお，本報は既報の内容（谷口ほか，2004）と併せて一連の試験結果をとりまとめたものである。

2 溶封アンブル試験

2 - 1 実験方法

(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) 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

(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 2.1-1 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%)

レピドクロサイト (γ-Fe₂O₃): 高純度化学製 純度 99%)

(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 2.1-1 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個のアンプルで評価した。

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%クエン酸水素二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 2.1-1 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

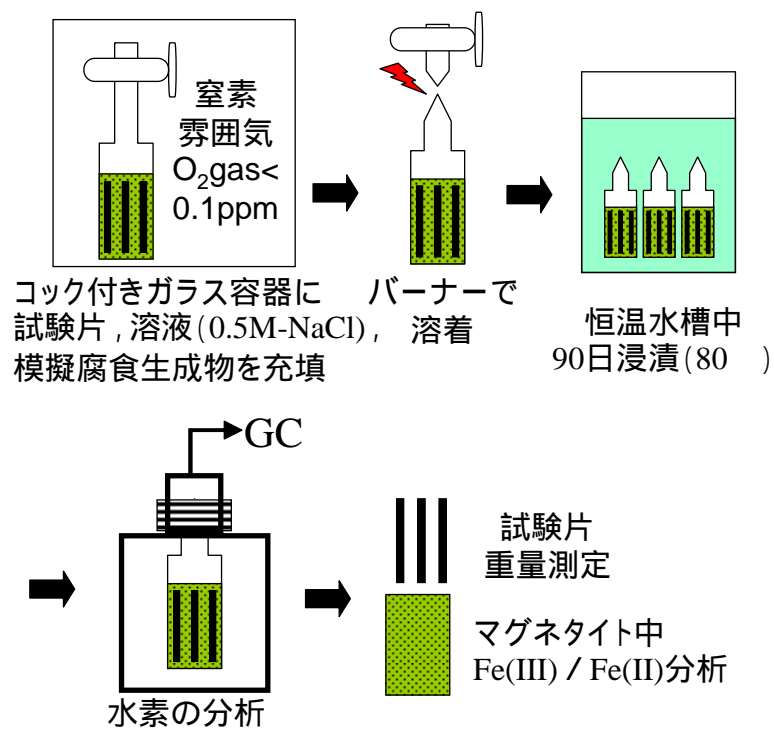
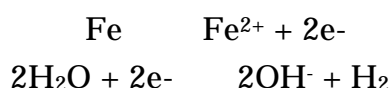


図 2.1-1 完全密封容器を用いた浸漬試験方法の模式図

2 - 2 実験結果

(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 2.2-1 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、以下の反応式より、水素ガス 1mol が鉄 1mol の腐食量に相当すると仮定した。



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 2.2-1 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。

(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 2.2-2 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 2.2-2 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) 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 2.2-3 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 価鉄量(試験片あり)と試験後のブランク試料(試験片なし)の 3 価鉄量の差を 3 価鉄の還元による腐食に起因するものと見なし、以下の式により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 2.2-3 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。

(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 価鉄が過剰であるのに対し、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 2.2-4 および図 2.2-4 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。

(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 2.2-5 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 2.2-1 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	1.5 × 10 ⁻³
			8.1	8.1	5.2 × 10 ³	1.7 × 10 ⁻³
1	21.2	0.16	78.3	9.2	1.8 × 10 ⁴	5.6 × 10 ⁻³
2	21.2	1.09	65.0	11.2	2.1 × 10 ⁴	6.9 × 10 ⁻³
			63.0	9.2	1.8 × 10 ⁴	5.6 × 10 ⁻³
3	21.2	1.50	45.0	11.3	2.2 × 10 ⁴	6.9 × 10 ⁻³
			46.0	12.4	2.4 × 10 ⁴	7.6 × 10 ⁻³
4-1	63.6	1.53	30.0	16.0	1.0 × 10 ⁴	3.2 × 10 ⁻³
			38.0	23.0	1.5 × 10 ⁴	4.7 × 10 ⁻³
4-2	21.2	1.53	20.0	5.6	1.1 × 10 ⁴	3.4 × 10 ⁻³
			21.0	6.4	1.2 × 10 ⁴	3.9 × 10 ⁻³
5	21.2	2.45	11.2	8.5	1.6 × 10 ⁴	5.2 × 10 ⁻³
			9.4	6.7	1.3 × 10 ⁴	4.1 × 10 ⁻³
6	21.2	8.09	6.1	6.1	1.2 × 10 ⁴	3.7 × 10 ⁻³
			5.0	5.0	9.5 × 10 ³	3.0 × 10 ⁻³
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 2.2-2 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	1.9×10^{-3}
			24.2098	24.1867	0.0231	1.9×10^{-3}
1	21.2	0.16	9.2263	9.2086	0.0177	4.3×10^{-3}
2	21.2	1.09	9.3553	9.3059	0.0494	1.2×10^{-2}
			9.2771	9.2278	0.0493	1.2×10^{-2}
3	21.2	1.50	9.2756	9.2278	0.0478	1.2×10^{-2}
			9.2440	9.1904	0.0536	1.3×10^{-2}
4-1	63.6	1.53	24.2060	24.1253	0.0807	6.5×10^{-3}
			24.1846	24.0996	0.0850	6.9×10^{-3}
4-2	21.2	1.53	8.1641	8.1369	0.0272	6.6×10^{-3}
			8.0622	8.0401	0.0221	54×10^{-3}
5	21.2	2.45	9.2502	8.8846	0.3656	8.9×10^{-2}
			9.2770	8.8580	0.4190	1.0×10^{-1}
6	21.2	8.09	9.1771	8.6785	0.4986	1.2×10^{-1}
			9.2988	8.8646	0.4342	1.1×10^{-1}

表 2.2-3 試験前後の 3 価鉄量および 2 価鉄量の分析結果

No.	全鉄量 (g)	Fe(III) (%)		Fe(II) (%)		Fe(III)/Fe(II)		等価腐食速度 (mm/y)
		試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	
0						-	-	-
1	9.604	10.3	13.5	65.2	47.6	0.16	0.28	-
2	9.286	38.0	31.7	35.0	29.0	1.09	1.09	2.3×10^{-2}
			31.0		27.8		1.12	
3	9.247	43.6	35.3	29.1	22.2	1.50	1.59	8.1×10^{-3}
			38.2		25.2		1.52	
4-1	9.260	44	48.0	28.8	24.0	1.53	2.00	1.5×10^{-3}
			47.3		24.6		1.92	
4-2	9.260	44	48.0	28.8	23.7	1.53	2.03	1.5×10^{-3}
			47.9		24.3		1.97	
5	9.184	51.3	36.0	20.9	17.0	2.45	2.12	3.8×10^{-2}
			30.2		15.4		1.96	
6	8.904	62.3	35.8	7.7	8.1	8.09	4.44	7.6×10^{-2}
			31.7		6.1		5.18	
1-B	9.604	10.3				0.16	0.27	-
2-B	9.286	38.0				1.09	1.19	-
3-B	9.247	43.6				1.50	1.64	-
4-B	9.260	44				1.53	2.04	-
5-B	9.184	51.3				2.45	2.49	-
6-B	8.904	62.3				8.09	7.83	-

表 2.2-4 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	6.5 × 10 ⁻³ 6.9 × 10 ⁻³	3.2 × 10 ⁻³ 4.7 × 10 ⁻³
			0.6	6.6 × 10 ⁻³ 5.4 × 10 ⁻³	3.4 × 10 ⁻³ 3.9 × 10 ⁻³
Taniguchi (2002)	一般試薬 純度：95%程 度（推定）	2.68	0.2	2.2 × 10 ⁻² 2.4 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻³ 6.9 × 10 ⁻³
			0.6	3.1 × 10 ⁻² 3.7 × 10 ⁻²	8.5 × 10 ⁻³ 9.6 × 10 ⁻³

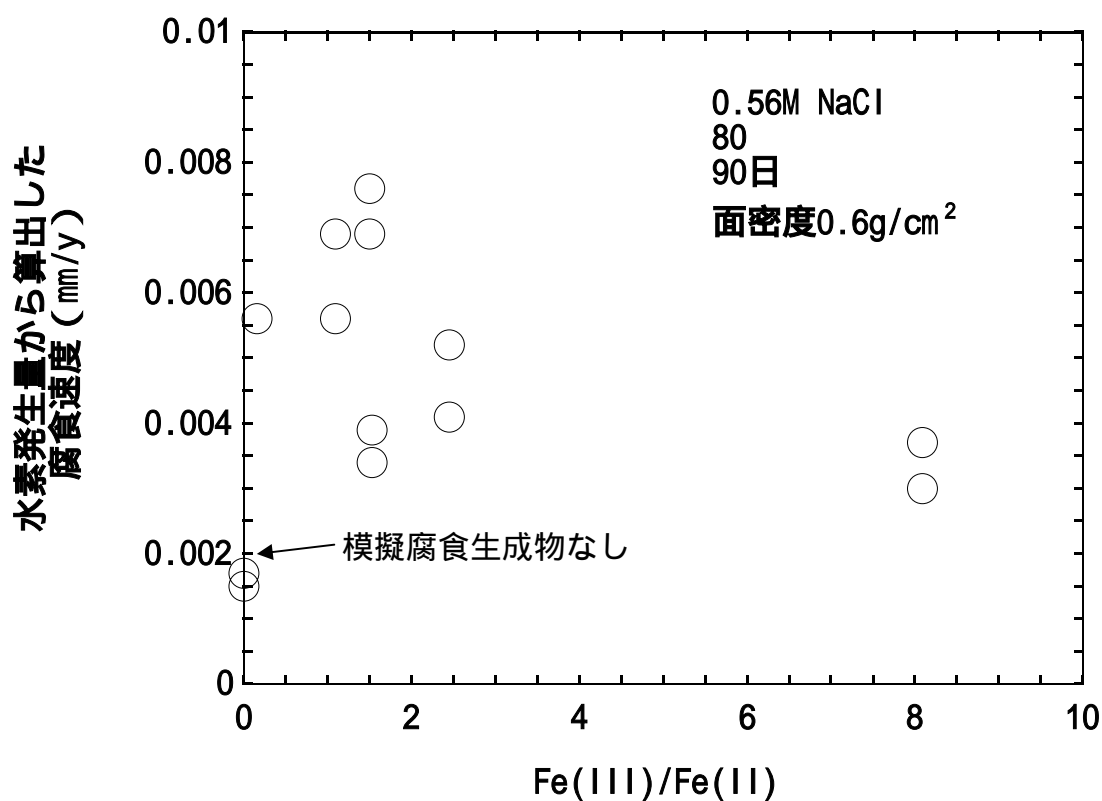


図2.2-1 水素発生量（腐食速度に換算）のFe(III)/Fe(II)依存性

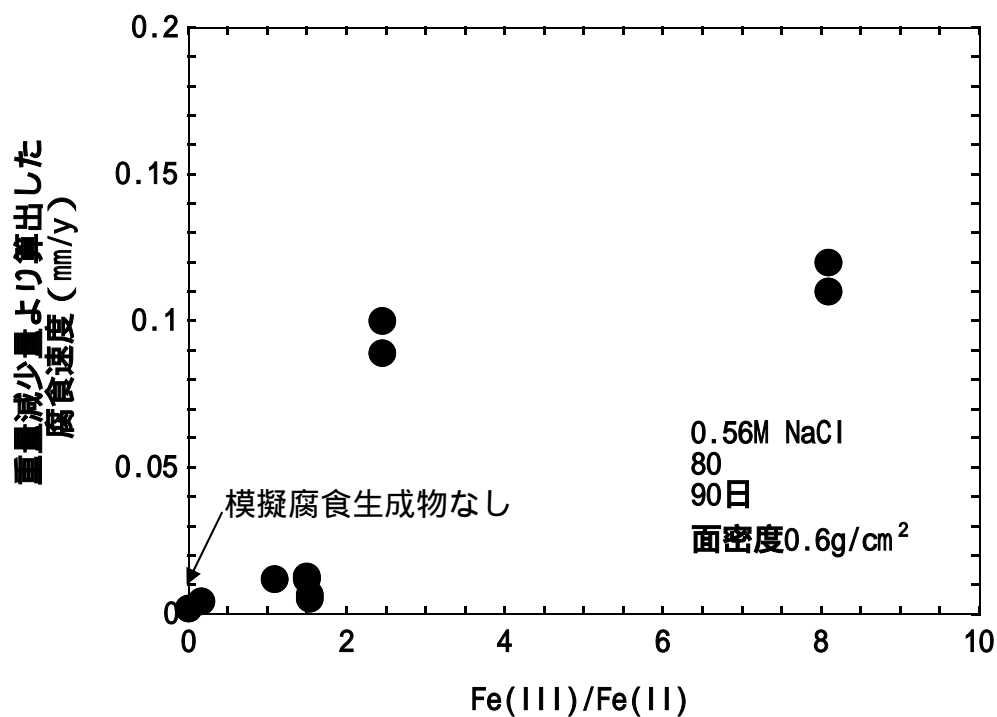


図2.2-2 重量減少量より算出した腐食速度のFe(III)/Fe(II)依存性

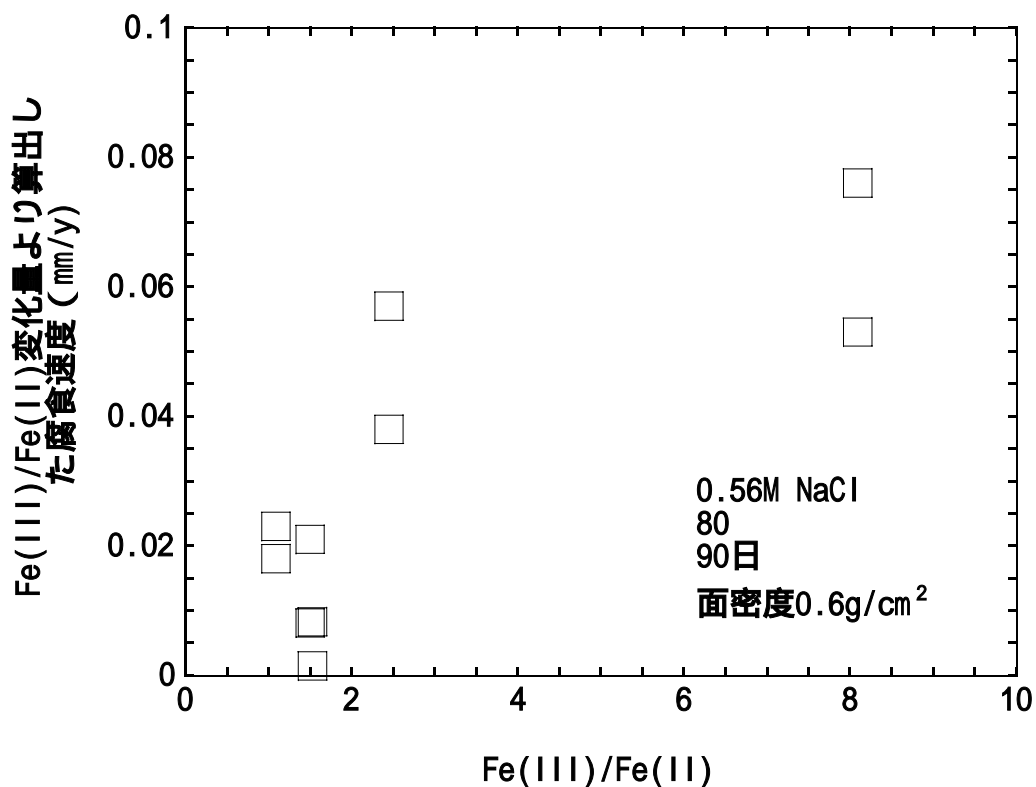


図2.2-3 Fe(III)減少量 (Fe(II)増加量) から算出した腐食速度の Fe(III)/Fe(II)比依存性

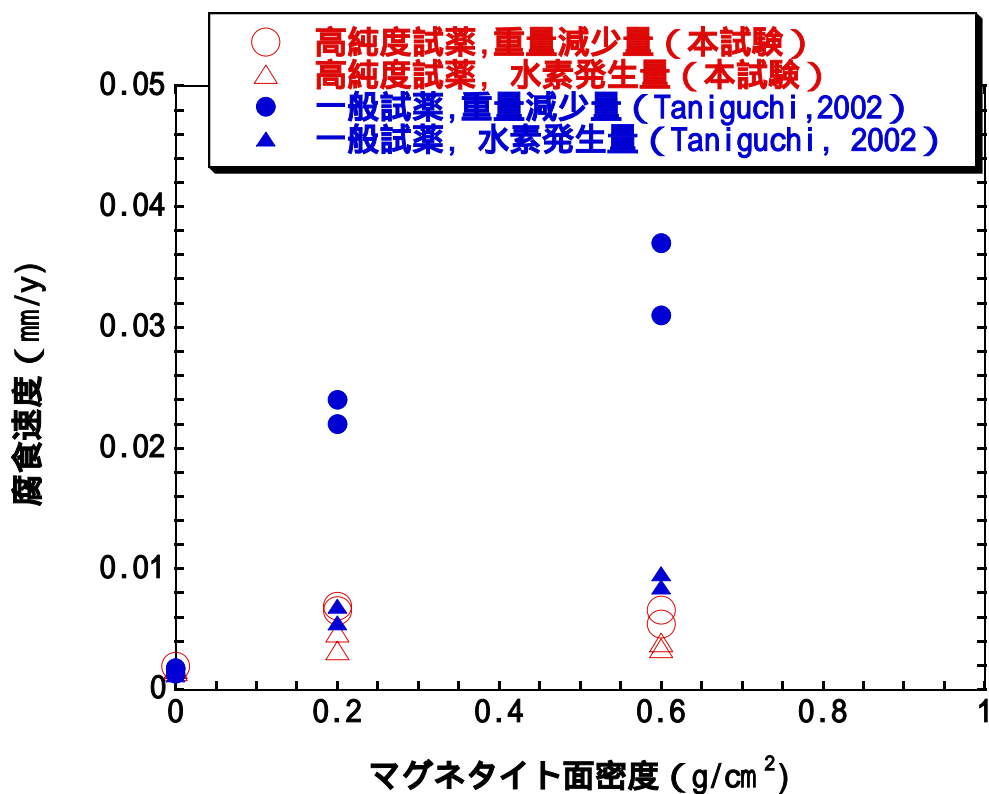


図2.2-4 マグネタイト面密度と炭素鋼の腐食速度の関係

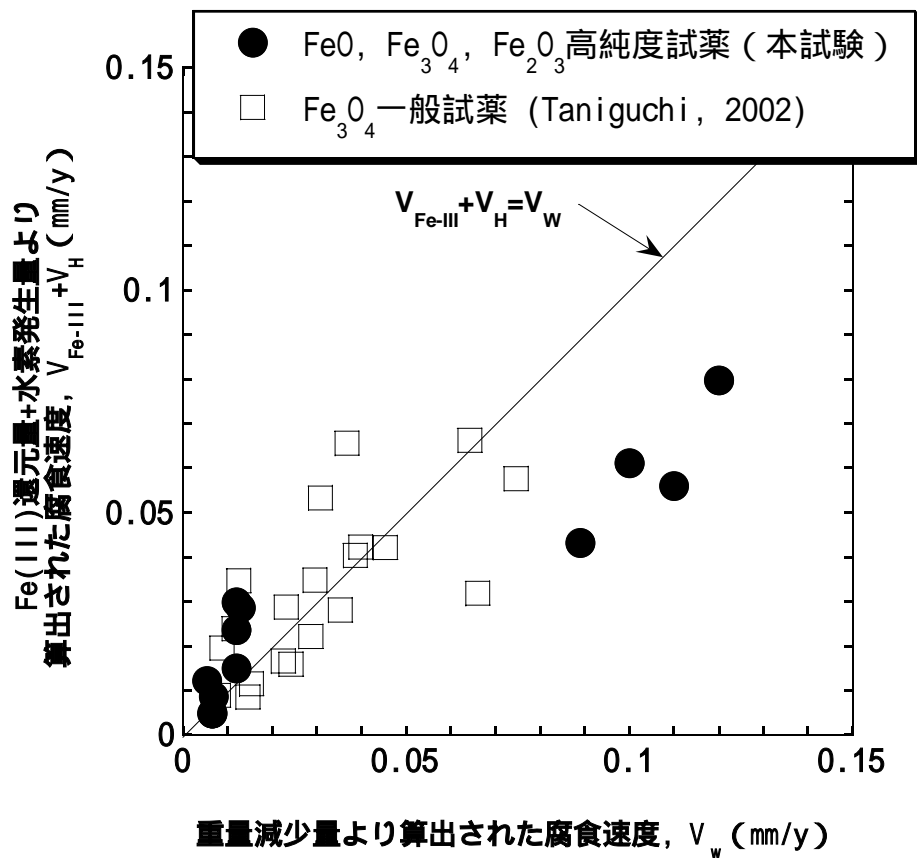


図2.2-5 重量減少量より算出された腐食速度と、水素発生量およびFe(III)還元量より算出された腐食速度の比較

3 水素ガス発生量モニタリング試験

3 - 1 試験設備

試験装置は、水素ガス発生量を連続的（1日1回レベルの連続性）に測定できるガス発生量評価設備（西村ほか，2003）を用いて行った。この設備の構成の模式図を図 3.1-1 に示す。

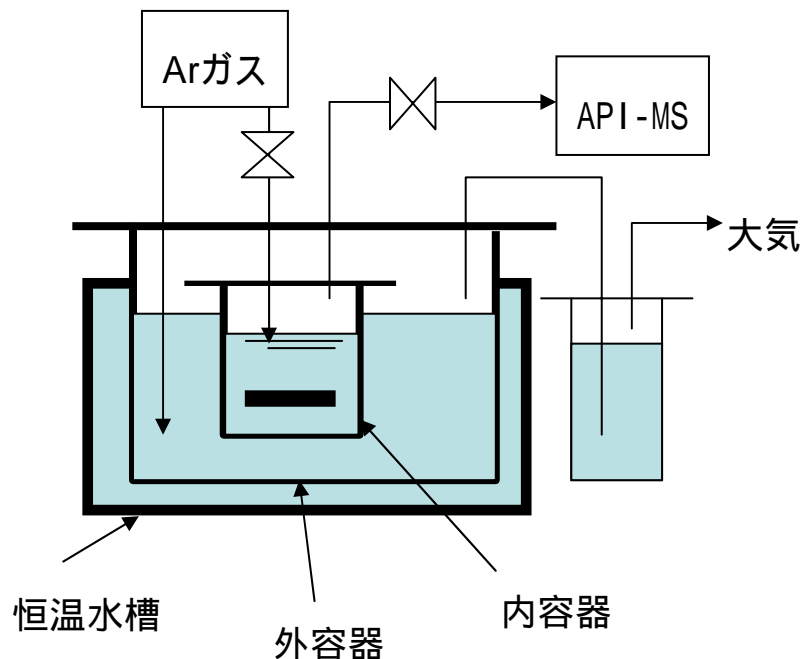


図 3.1-1 ガス発生量評価設備の構成の模式図

試験体（炭素鋼，マグネタイト等）は，二重容器内の内側容器の溶液中に浸漬され，この容器内にはアルゴンガスが吹き込まれ，容器内は低酸素雰囲気維持される。炭素鋼の腐食等により発生した水素ガスは，このアルゴンガス（キャリアガス）により大気イオン化質量分析装置（APIMS）に送られて，水素ガス濃度，酸素ガス濃度等が分析される。水素濃度より，水素ガス濃度×全ガス量で水素ガス発生量が算出される。試験容器内の環境は，二重容器になっており，酸素濃度 1ppb 以下に維持・モニタリングされている。なお，水素ガス発生量の測定頻度は，浸漬初期のように変動の大きい状態では，1 日数回とし，水素ガス発生量が安定した場合には，1 回 / 日程度とした。

また，試験片を含む試験体の作製は，低酸素グローブボックス（酸素濃度：0.1ppm 以下）内で行い，試験開始初期の酸素の影響を極力抑えた。

3 - 2 予備試験

(1) 実験方法

予備試験として，粉末試薬マグネタイトのほか，焼結したマグネタイト，CIP 処理したマグネタイトを用いて 90 日間の試験を行い，炭素鋼とマグネタイトの接触状態による影響を確認した。

1) 試験片

- ・ 炭素鋼材質：C:0.046%，Si:0.02%，Mn:0.20%，P:0.013%，S:0.007%
- ・ 寸法：50×50×3.3mm

・試験片の表面仕上げ：ショットブラスト

2) 試験溶液

・溶液組成：0.56M NaCl 水溶液

3) マグネタイト

- ・純度：99.9%以上（株）レアメタリック製
- ・付与量：34g（試験片 1cm² あたり 0.6g）

4) 試験条件

試験条件を表 3.2-1 に示す。各試験条件でのマグネタイトと炭素鋼の接触状態を図 3.2-2 に示す。(1)溶液中でマグネタイト粉末に炭素鋼が埋没している状態,(2)寸法 10×10×5mm の焼結体が片面 2 個ずつ固定ひもで炭素鋼に締め付けられた状態,(3)粉末を CIP 処理して炭素鋼に密着させて通液孔のあるテフロン製カバーで固定した状態,の 3 種類の接触状態について試験を行った。温度は試験設備の温度制限から,35 とした。

表 3.2-1 予備試験条件

試験片	マグネタイト	備考
炭素鋼	なし	
炭素鋼	粉末	図 3.2-2(1)
炭素鋼	焼結体	10×10×5mm の焼結体を 4 枚,図 3.2-2(2)
炭素鋼	CIP 処理	400MPa, 30 分間, 図 3.2-2(3)
なし	粉末	

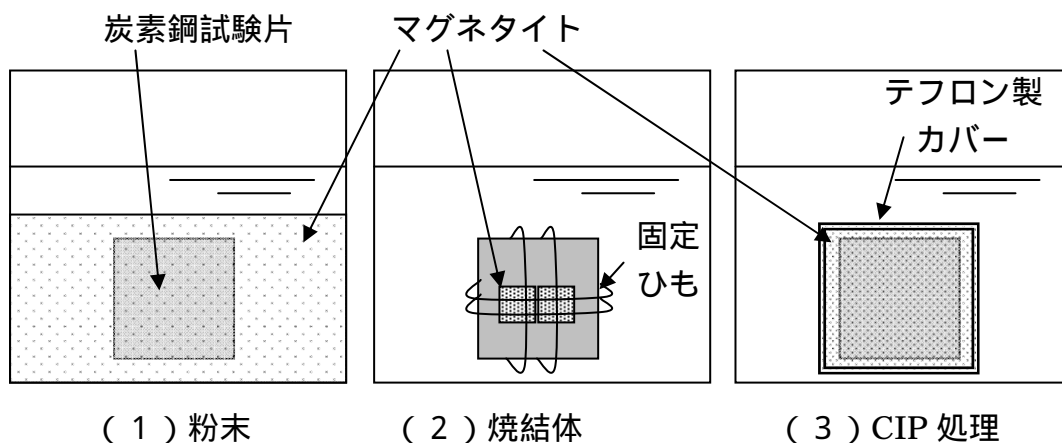


図 3.2-2 予備試験における炭素鋼とマグネタイトの接触状態

5) マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比の測定

粉末マグネタイトについて 3 価鉄/2 価鉄比の測定を行った。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。また、試験前のマグネタイトについては、臭素メタノール溶液で溶解し、溶液中の鉄を原子吸光法で定量することによって、マグネタイト中の金属鉄の量を求めた。

(2) 実験結果

1) マグネタイト試薬の分析結果

試験前後のマグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比を表 3.2-2 に示す。表中の値はマグネタイトの化学量論比 (=2) よりもいずれも小さな値であり、2 価鉄が過剰に含まれていることがわかる。また、試験前後で大きな変化はなく、むしろ試験後のほうが大きな値を示した。前章の実験でも、マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比が 2 以下の場合には炭素鋼共存の有無に関わらず試験後には増加していることが確認されている。これは、以下のような 2 価鉄の酸化反応に起因すると考えられる。



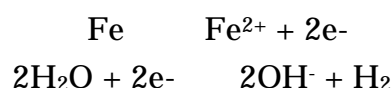
この反応では、水素ガスも発生するが、次に述べる水素発生量測定結果からも、マグネタイト試薬自体からの水素発生が認められており、2 価鉄の酸化反応が生じたことが示唆される。試験前後で 3 価鉄/2 価鉄比が減少していないこと、炭素鋼の共存によって 3 価鉄/2 価鉄比が減少していないことより、この実験条件においてマグネタイト共存下における炭素鋼の腐食は水素発生反応が支配的であり、マグネタイト中 3 価鉄の還元による腐食はほとんど生じていないと考えられる。

表 3.2-2 マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比

	3 価鉄/2 価鉄比	備考
試験前	1.78	金属鉄 0.14wt%
試験後 (炭素鋼あり)	1.92	
試験後 (炭素鋼なし)	1.88	

2) 水素ガス発生量の測定結果

水素ガス発生量を炭素鋼の腐食速度に換算した値(以下「等価腐食速度」という)を図 3.2-3 に示す。腐食速度への換算では、以下の反応式を仮定し、水素ガス 1mol の発生量が鉄 1mol の腐食量に相当すると仮定した。



炭素鋼なしの試験についても、同一寸法の炭素鋼の表面積を仮定して等価腐食速度を求めた。図 3.2-3 より、いずれも等価腐食速度は経時的に低下し、炭素鋼単体（マグネタイトなし）の場合には、90 日後に $0.2 \mu\text{m/y}$ 以下となった。粉末状のマグネタイトを接触させたものは、炭素鋼のみの場合よりも大きな腐食速度となり、数十日以降の値で約 1 桁大きい値を示した。しかし、粉末状のマグネタイトのみの試料からも水素が発生しており、約 50 日以降には、マグネタイトのみの等価腐食速度と粉末マグネタイト-炭素鋼共存の等価腐食速度はほぼ同程度となった。したがって、炭素鋼と粉末状のマグネタイトを接触させたときの水素発生量の大部分は炭素鋼の腐食に伴うものではなく、試薬自体から発生した水素であると考えられる。マグネタイトからの水素発生の原因として、前述のとおり、過剰の 2 価鉄の酸化反応または、微量含まれる金属鉄の腐食による水素ガス発生に起因すると考えられる。焼結したマグネタイトを接触させた場合の腐食速度は、概ね炭素鋼単体の場合と同程度の腐食速度であり、焼結したマグネタイト共存による腐食速度の大きな増加はなかった。最も大きな水素発生量が観察されたのは、CIP 処理によって炭素鋼にマグネタイトを密着させた試料であり、炭素鋼単体の場合よりも数十倍の値となった。

この予備実験結果より、CIP 処理によって炭素鋼にマグネタイトを密着させた条件が最も腐食速度が大きく、保守的な評価となることから、本実験として、この条件でより長期（180 日）の試験を行った。

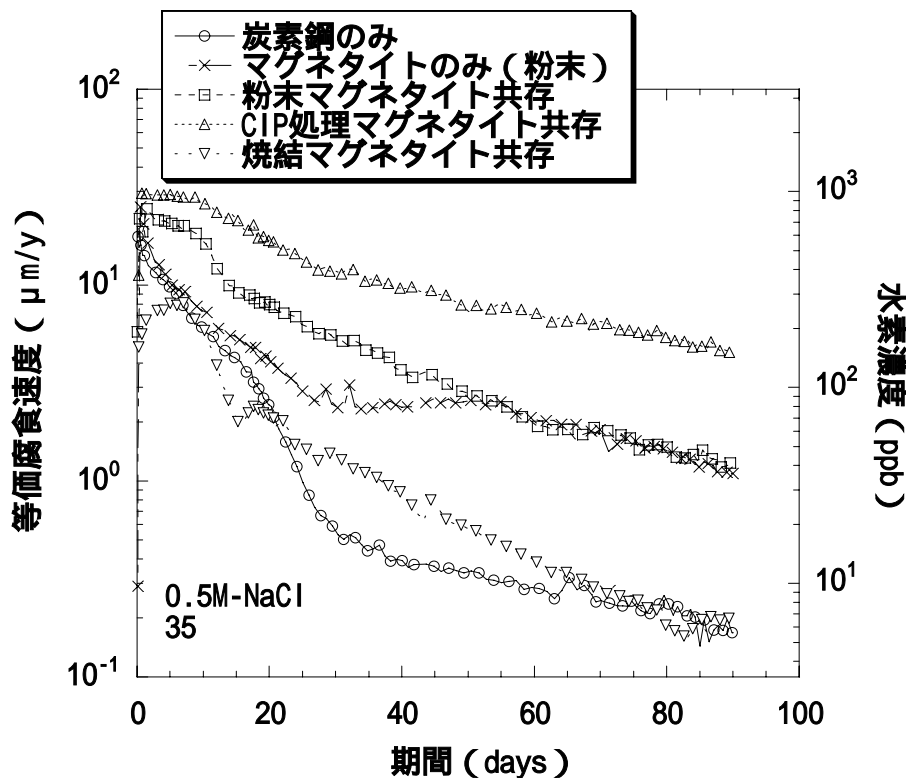


図 3.2-3 種々のマグネタイト接触状態における水素発生量（等価腐食速度に換算）の経時変化

3 - 3 本実験

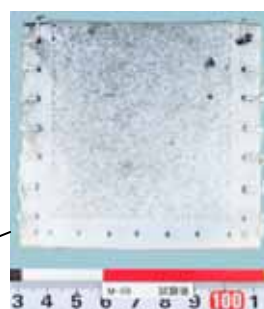
(1) 実験方法

炭素鋼試験片，マグネタイト，溶液組成，温度については，予備実験と同一条件である。本実験の試験条件を表 3.3-1 に示す。試験体は，炭素鋼単体，ガラス・マグネタイト試験体および炭素鋼・マグネタイト試験体の 3 種類である。炭素鋼は，試験体表面をショットブラスト処理したものをを用いた。ガラス・マグネタイト試験体は，マグネタイトのみからの水素ガス発生量をみるためのものであり，ガラス表面にマグネタイト試薬を塗布した後に，CIP 処理した。なお，試験に使用したガラスからは水素ガスは発生しないことをあらかじめ確認した。炭素鋼・マグネタイト試験体は，ショットブラスト処理した炭素鋼表面にマグネタイト試薬を塗布した後に，CIP 処理した。また，マグネタイト飛散を防止するため，全ての試験体をテフロン容器に包装した。この様子を図 3.3-1 に示す。

マグネタイトについては予備実験の場合と同様に 3 価鉄/2 価鉄比の測定を行った。

表 3.3-1 本実験の試験条件

試験体	試験体条件		溶液条件		試験期間
	炭素鋼	マグネタイト	試験溶液	溶液温度	
炭素鋼単体	あり	なし	0.5M NaCl	35	180 日
マグネタイト試験体 (1)	なし(同一寸法のガラス板を使用)・	マグネタイト試薬を CIP によりガラスに圧着			
マグネタイト試験体 (2)					
炭素鋼・マグネタイト試験体 (1)	あり	マグネタイト試薬を CIP により炭素鋼に圧着			
炭素鋼・マグネタイト試験体 (2)					
バックグラウンド	なし	なし			



テフロンで包装された試験体

図 3.3-1 CIP 処理によりマグネタイトを炭素鋼に密着させた試験体の外観

(2) 実験結果

1) 外観観察および重量測定結果

炭素鋼単体の試験前後の様子を図 3.3-2 に示す。試験体の取り出し直後は、黒色（目視にて確認）であったが、デシケータ内で乾燥中（20 時間脱気）に赤く変色した。乾燥中に 3 価鉄の腐食生成物に変化したためと推定される。なお、脱スケール後の様子から、局部腐食は観察されなかった。炭素鋼・マグネタイト試験体の試験前後の様子を図 3.3-3 に示す。炭素鋼単体に比較してやや不均一な腐食が観察されたが、試験片全面が腐食しており、局部腐食は認められなかった。この試験片についても、乾燥後はやや茶色がかっているが、取り出し直後は黒色の腐食生成物に覆われていた。次に、試験前後の炭素鋼の重量測定結果を表 3.3-2 に示す。炭素鋼単体が 180 日間で $1.25\ \mu\text{m}$ の腐食量であり、炭素鋼/マグネタイト試験体はこの約 2.5~3 倍の腐食量となった。

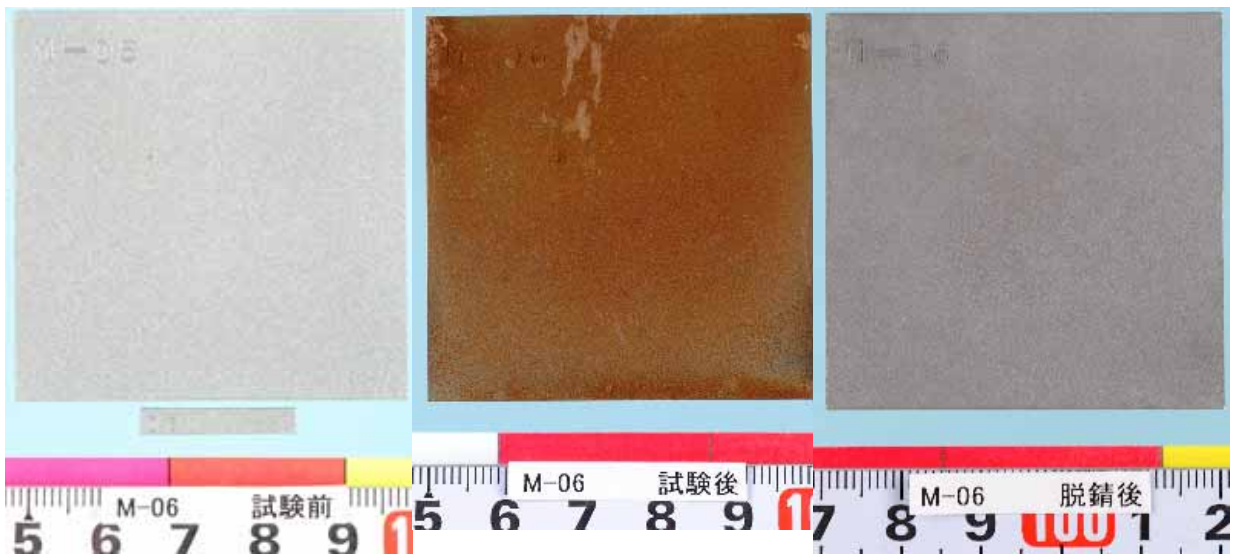


図 3.3-2 炭素鋼単体の試験前後の外観
（試験後の写真は乾燥後であり、取り出し直後は全面ほぼ黒色）

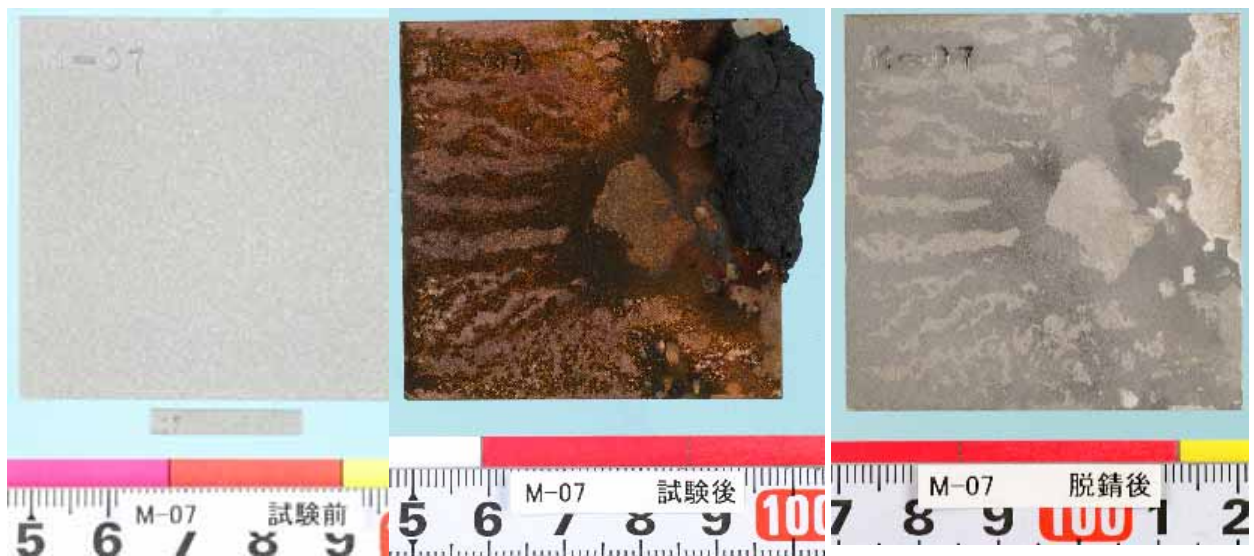


図 3.3-3 炭素鋼/マグネタイト試験体試験前後の外観（試験後の写真は乾燥後であり、取り出し直後は全面ほぼ黒色）

表 3.3-2 試験片の重量減少量から得られた炭素鋼の腐食量

試験体	試験体条件		試験片重量 (g)		重量変化 (g)	腐食深さ (μm)
	炭素鋼	マグネタイト	試験前	試験後		
炭素鋼単体	あり	なし	65.0192	64.9620	0.0572	1.3
炭素鋼・マグネタイト試験体 (1)	あり	あり	64.9963	64.8304	0.1659	3.6
炭素鋼・マグネタイト試験体 (2)			65.0792	64.9376	0.1416	3.1

2) マグネタイト試薬の分析結果

試験前後のマグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比を表 3.3-3 に示す。試験前はマグネタイトの化学量論比 (=2) よりも小さな値であり, 2 価鉄が過剰に含まれていたことがわかる。なお, この試験で用いたマグネタイトは予備実験と同一の製造元, 同一ロットの試料であるが, 予備実験での分析値よりもやや小さな値となった。試験後はマグネタイトの化学量論比 (=2) に近い値になった。したがって, 試験期間中に過剰の 2 価鉄や微量の金属鉄の酸化によって 3 価鉄の比率が増加したものと考えられる。本実験においても予備実験と同様に炭素鋼の有無によって 3 価鉄/2 価鉄比に明確な減少の傾向が認められないことから, 炭素鋼の腐食は水素発生反応が支配的であると考えられる。

表 3.3-3 マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比

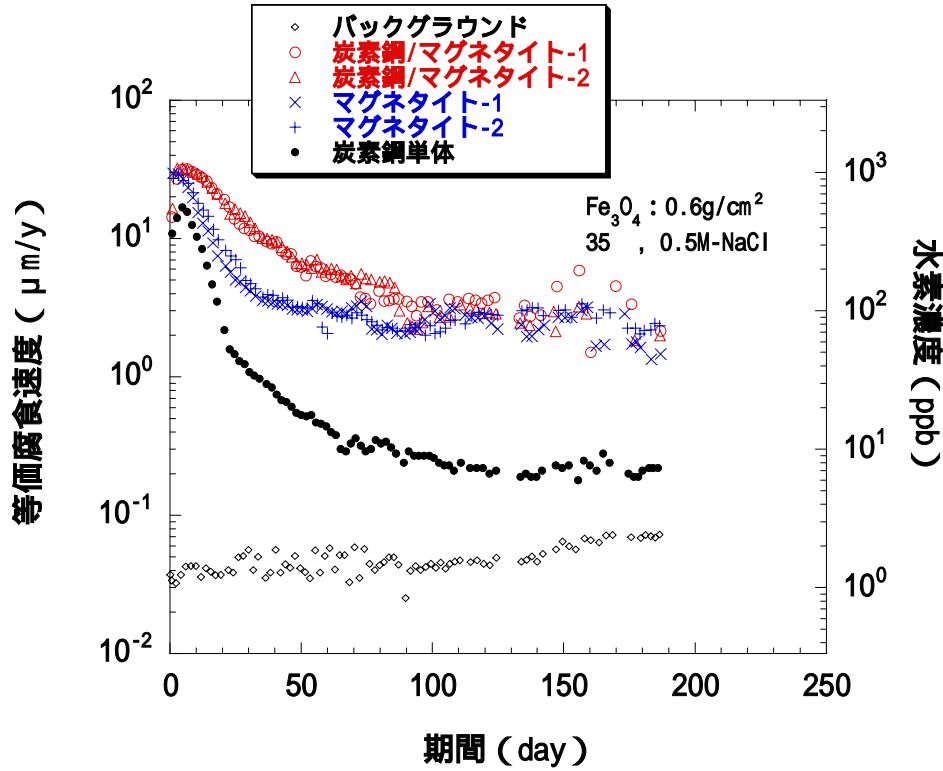
	3 価鉄/2 価鉄比	備考
試験前	1.53	金属鉄 0.14wt%
試験後 (炭素鋼あり)	2.03	金属鉄 0.15 wt%
	2.14	金属鉄 0.21 wt%
試験後 (炭素鋼なし)	2.04	金属鉄 0.22 wt%
	2.08	金属鉄 0.21 wt%

3) 水素発生量測定結果

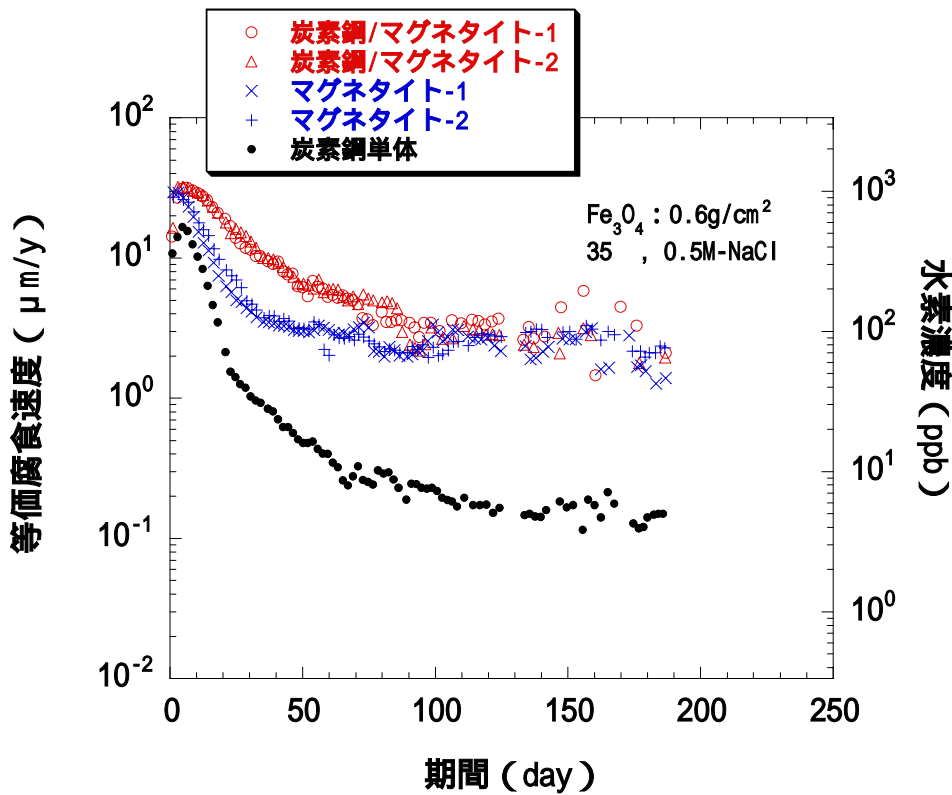
水素発生量測定結果として, 水素濃度から算出した等価腐食速度の経時変化を図 3.3-4 に示す。バックグラウンドの水素ガス濃度は 2 ± 1 ppb の範囲で安定した。バックグラウンドの水素の原因として, 本設備では, ガス (キャリアガス, 測定ガス等) 移送系統にステンレス鋼配管を使用しており, このステンレス鋼には, 水素が 5~10ppm 程度含まれている。このステンレス鋼から温度に依存して微量の水素ガスを放出する。また, 大気中には約 500ppb の水素が存在するが, 今回の試験ではこれよりも 2 桁小さな値であり, 大気の混入はなかったものと考えられる。図 3.3-4 には, バックグラウンドを含む値 (上段) とバックグラウンドを差し引いた値 (下段) をプロットしたものを示した。

炭素鋼単体から発生した水素ガス濃度は, 浸漬直後は数 100ppb 以上程度であり, その後上昇し, 約 1 週間目に 500ppb 程度になった。その後は減少を開始し, 浸漬 20 日間後に 100ppb 程度まで低下した。その後も水素ガス濃度は低下を続け, 100 日経過後は 10ppb 以下となるが, それ以降は大きな減少は見られなくなり, 100 日~180 日の間は 6~8ppb 程度で推移した。

この約 100 日以降の水素ガス濃度から算出された等価腐食速度は 0.1~0.3 μm/y (バックグラウンド差引後)であった。



(1) バックグラウンドを含む値



(2) バックグラウンドを差引いた値

図 3.3-4 炭素鋼単体, マグネタイト試験体, 炭素鋼/マグネタイト試験体からの水素発生量より算出された等価腐食速度の経時変化

浸漬初期に水素ガス濃度がいったん上昇し、その後低下する現象は下記のような反応によると考えられる。

炭素鋼が試験容器に組み込まれる間に大気に触れ、表面に薄い皮膜が生成される。この皮膜（エアフォームド・フィルム）は、炭素鋼の防護作用を果たすため、浸漬初期には水素ガス発生量が抑制される。

皮膜は、比較的短期間に溶液中で破壊され、この皮膜が破壊される期間は、水素ガス発生量は増加する。

皮膜（エアフォームド・フィルム）の破壊と並行して、腐食進展に伴って新たな酸化皮膜が生成される。この皮膜の増加に伴って水素ガス発生量は低減する。

生成される皮膜が一定の厚さに到達すれば、この皮膜の抑制効果もほぼ一定となり、水素ガス発生量もほぼ一定値となる。

炭素鋼/マグネタイト試験体では、炭素鋼単体に比較して大きな水素発生量が観察された。しかし、予備実験と同様に、炭素鋼なしのマグネタイトのみの試料からも水素が発生しており、約 100 日以降の等価腐食速度は炭素鋼/マグネタイト試験体とほぼ同程度の値となった。炭素鋼/マグネタイト試験体、マグネタイト試験体いずれも 2 回の測定でほぼ一致しており、再現性は良い。なお、150 日目以降に炭素鋼・マグネタイト試験体（1）の水素ガス発生量が不安定となっているのは、試験容器内のキャリアガス吹込口で析出物が発生してキャリアガスが閉塞気味となり、測定ガスが不安定になったためである。

次に、水素の累積量から算出した腐食量の経時変化を図 3.3-5 に示す。炭素鋼単体からの等価腐食量は $0.72 \mu\text{m}$ 、炭素鋼/マグネタイト試験体からの水素発生量から算出した腐食量は $3.6 \mu\text{m}$ となった。一方、マグネタイト試験体からも水素発生があり、同一表面積の試験片の存在を仮定した場合の腐食量は約 $2.3 \mu\text{m}$ である。したがって、炭素鋼/マグネタイト試験体からの炭素鋼の腐食に伴う水素発生量は炭素鋼の腐食量に換算して約 $1.3 \mu\text{m}$ ($3.6 - 2.3 \mu\text{m}$) と計算される。これらの値は表 3.3-2 に示した重量減少量から得られた値と異なっている。この原因として、試験片を取り出し後、乾燥中に大気による酸化を受けたことによる影響や、脱スケールの処理において素地金属が微量溶出した可能性などが考えられる。特に、乾燥処理後の試験片は図 3.3-2、図 3.3-3 に示したように、取り出し直後の黒色から茶色に変色していたことから、脱気した状態で乾燥処理が行われたとはいえ、酸化による影響を受けたことが否定できない。水膜の付着した大気下での腐食速度を 0.2mm/y とし（細谷ほか、2003）、乾燥時間を 24 時間とすると、乾燥中に約 $0.5 \mu\text{m}$ 腐食することになる。これは炭素鋼単体の場合の試験片の重量減少量から得られた値 ($1.3 \mu\text{m}$) と水素発生量から得られた値 ($0.72 \mu\text{m}$) の差（約 $0.6 \mu\text{m}$ ）にほぼ整合する。炭素鋼/マグネタイト試験体でも同様に乾燥処理中の酸化による影響を受けた可能性があり、マグネタイト表面がカソード反応サイトになる場合には、乾燥処理中の腐食量はより大きいと考えられる。このように、重量減少量から得られた腐食量は過大に評価されている可能性があり、水素発生量に基づく腐食速度が実際の値に近いと考えられる。

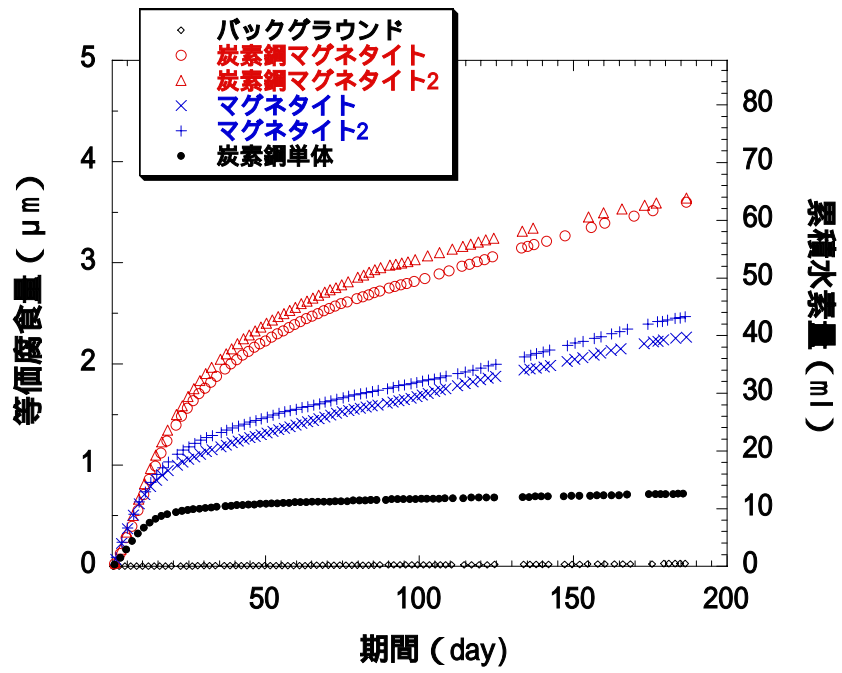


図 3.3-5 炭素鋼単体，マグネタイト試験体，炭素鋼/マグネタイト試験体からの水素発生量より算出された等価腐食量の経時変化

4 考察

4 - 1 マグネタイト中 3 価鉄 / 2 価鉄比による影響

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 4.1-1 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 4.4-2 に示した。図 4.4-1 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し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は 2 価鉄腐食生成物を仮定して評価されているため、この 3 価鉄の還元による腐食量は評価に含められている。したがって、寿命評価上は過剰の 3 価鉄による数十倍以上の顕著な腐食加速の影響を考慮する必要はないと考えられる。

4 - 2 水素発生反応の加速の可能性

完全密封容器を用いた浸漬試験では、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。そこで水素ガス発生量モニタリング試験結果に基づいて水素発生反応の長期的な加速の可能性を検討する。水素発生量から得られた炭素鋼/マグネタイト試験体の等価腐食速度を H_{cs+mag} 、マグネタイト試験体の等価腐食速度を H_{mag} 、炭素鋼単体の等価腐食速度を H_{cs} 、とすると、マグネタイトの共存によって炭素鋼の腐食の加速が生じるならば、

$$H_{cs+mag} - H_{mag} - H_{cs} > 0, \text{あるいは} \\ (H_{cs+mag} - H_{mag}) / H_{cs} > 1$$

となるはずである。マグネタイト自体からの水素発生量が炭素鋼単体からの水素発生量よりも大きく、厳密な評価は困難であるが、図 3.3-4 の結果を基に、上記の値を算出し、マグネ

タイト共存による炭素鋼の腐食の加速挙動を確認した。その結果を図 4.2-1 に示す。予備試験の粉末マグネタイトの場合についても同様の計算を行った(図 4.2-1(1))。同図では、炭素鋼・マグネタイト試験体およびマグネタイト試験体の等価腐食速度は 2 体の平均値を用いた。粉末マグネタイト共存の場合(予備試験)には、約 50 日まではマグネタイトの共存によって最大数倍以上の腐食加速が観察された。しかし、約 50 日以降、加速は停止した。CIP 処理マグネタイト(本実験)では、約 130 日まで腐食の加速が認められたが、それ以降は停止した。以上のように、マグネタイトの共存によって水素発生反応による炭素鋼の腐食は加速されるが、長期間は持続しないことがわかった。ただし、前述のとおり、マグネタイト自体からの水素発生量が炭素鋼単体からの水素発生量に比較して大きい。ここで、等価腐食速度の値がほぼ一定となった 130 日以降の平均値とばらつき(標準偏差)は、以下のようになり、炭素鋼/マグネタイト試験体、マグネタイト試験体での値のばらつきのほうが炭素鋼単体での等価腐食速度よりも約 3 倍大きい。なお、3-3 章で述べたように、図 3.3-4 において、炭素鋼/マグネタイト試験体(1)は、キャリアガス吹込口での析出物によって測定が不安定になったことによる影響があるため H_{cs+mag} の平均値と標準偏差は炭素鋼/マグネタイト試験体(2)のみのデータから算出した。

$$H_{cs+mag} : 2.28 \pm 0.47 \mu \text{ m/y}$$

$$H_{mag} : 2.48 \pm 0.51 \mu \text{ m/y}$$

$$H_{cs} : 0.16 \pm 0.03 \mu \text{ m/y}$$

したがって、このばらつきの大きさ以上の腐食加速が生じないと有意な差として現れないと考えられる。言い換えると、本試験結果からは 130 日以降も 3 倍程度の腐食加速の可能性は否定できない。

本結果は試薬マグネタイトを付与した場合の結果であり、実際の腐食によって生じるマグネタイト皮膜は保護性を有する(Simpson, 1984)。また、緩衝材中の試験ではマグネタイトの生成は確認されておらず、 FeCO_3 や $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ など炭酸塩を含む 2 価鉄の腐食生成物が検出されている(Taniguichi et al., 2004)。以上のことから、実際の緩衝材中でマグネタイトによる炭素鋼の腐食加速が生じることは考えにくい。環境条件の不確実性などを考慮すると、オーバーパックの腐食寿命評価上は 3 倍程度の腐食加速を想定することが保守的な評価になると考えられる。低酸素濃度環境での長期的な炭素鋼の腐食速度は現実的な値として、多くの場合は約 $1 \mu \text{ m/y}$ 以下、最大でも約 $2 \mu \text{ m/y}$ 以下と推定されている。したがって、3 倍の腐食加速を仮定すると、腐食速度として約 $3 \mu \text{ m/y}$ 、最大でも約 $6 \mu \text{ m/y}$ 程度の値を設定すれば保守的な評価になると考えられる。一方、現時点のオーバーパック寿命評価では、現実的な値の 5 倍以上の $10 \mu \text{ m/y}$ の腐食速度を設定しており、マグネタイトによる腐食加速を想定しても十分保守的といえる。

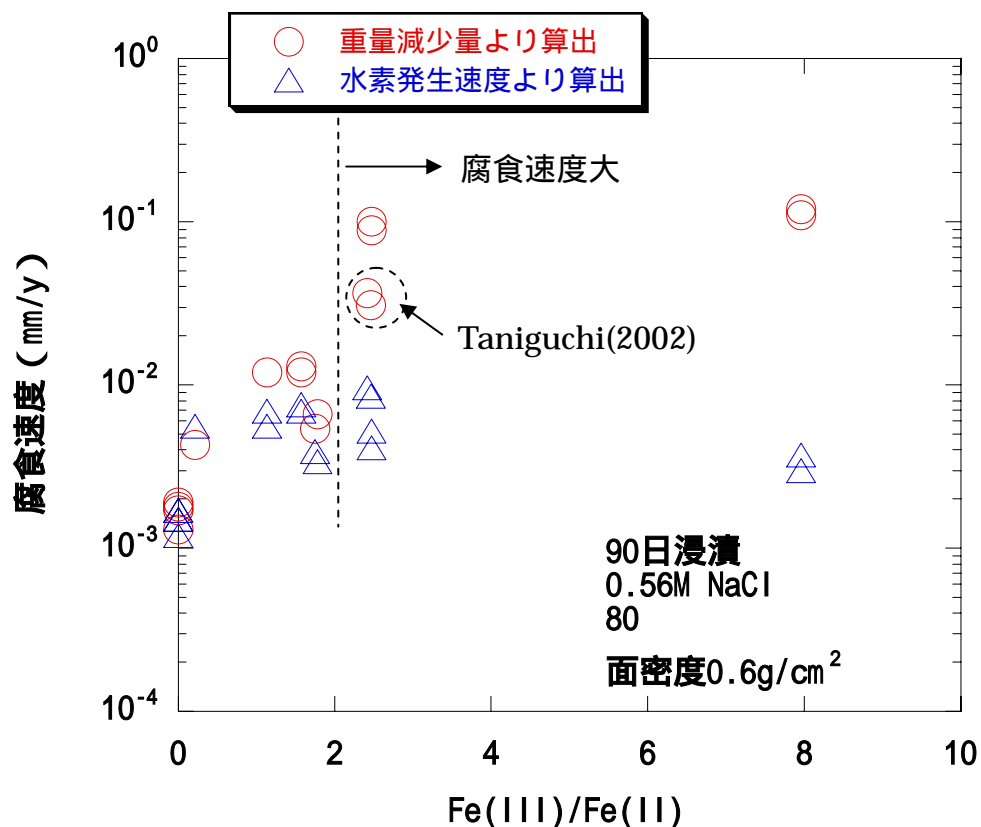


図4.1-1 模擬腐食生成物中Fe(III)/Fe(II)比と炭素鋼の腐食速度、水素発生速度の関係

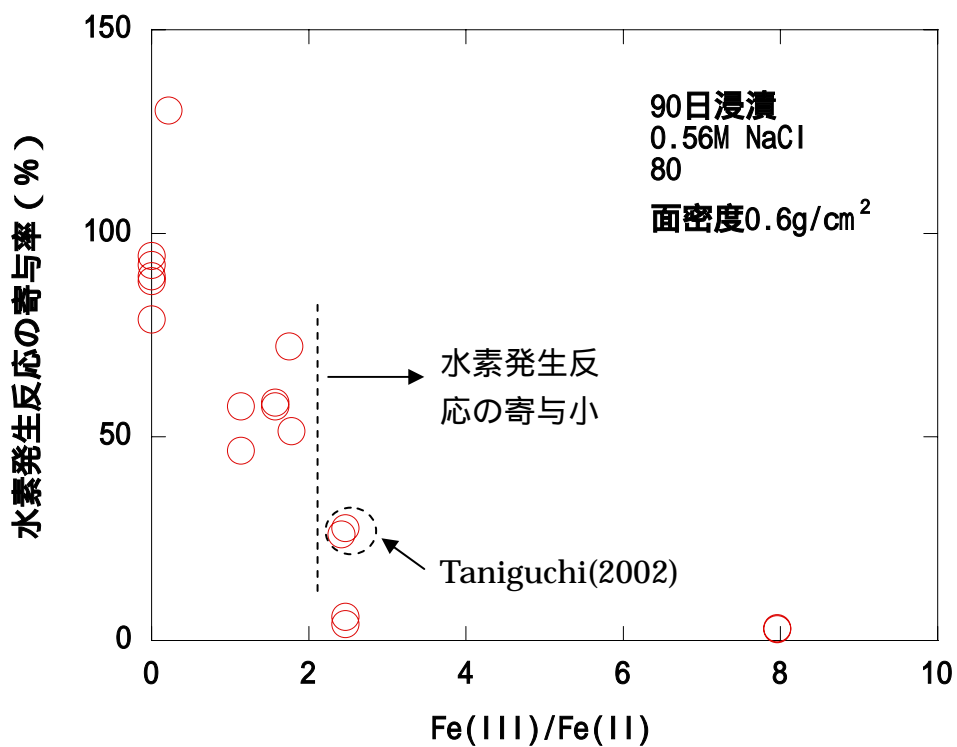
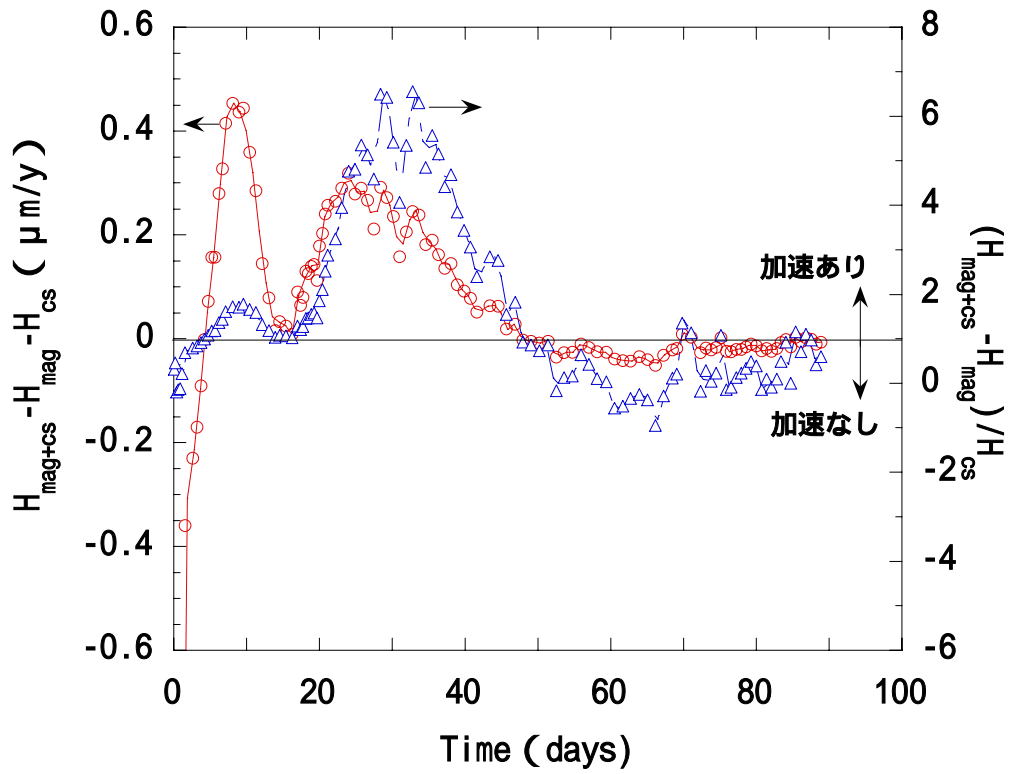
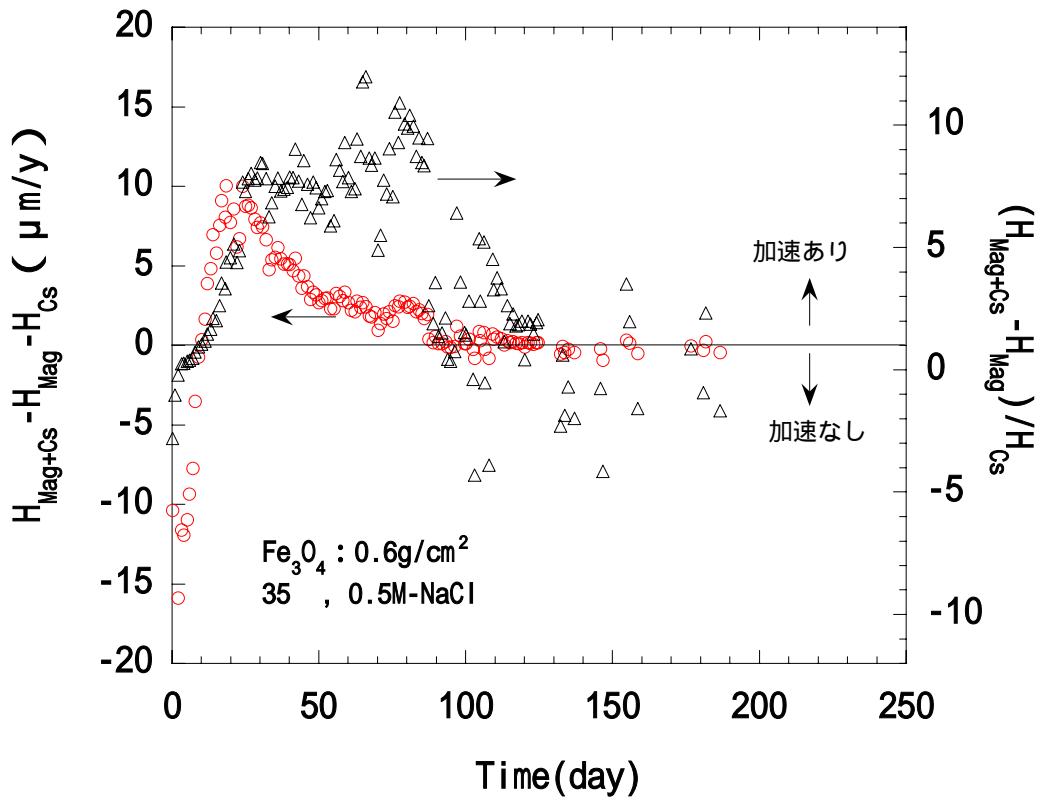


図4.1-2 模擬腐食生成物中Fe(III)/Fe(II)比と水素発生反応寄与率の関係



(1) 予備実験



(2) 本実験

図 4.2-1 マグネタイト共存下における炭素鋼の水素発生反応の加速挙動

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。
- ・ 3 価鉄 / 2 価鉄比が 2 以下のマグネタイト共存下での水素ガス発生量測定結果から、浸漬初期には数倍以上の腐食の加速が認められたが、約 130 日後には加速現象は認められなかった。ただし、マグネタイト自体からの水素発生量が大きく、現時点では 2～3 倍程度の腐食加速が続いた可能性は否定できない。
- ・ マグネタイトによる水素発生反応の加速の影響として数倍程度の腐食速度を想定しても、現時点での寿命評価における腐食速度の設定値 $10 \mu\text{m/y}$ は十分保守的である。

参考文献

細矢雄司，篠原正，押川渡，元田慎一：“炭素鋼の大気腐食挙動におよぼす水膜組成と厚さの影響”，第50回材料と環境討論会講演集，p.11（2003）。

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）。

兒島洋一，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）。

三原守弘，西村務，和田隆太郎，本田明：“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（2002）。

柴田俊夫，瀬尾眞浩，杉本克久，水流徹，藤本慎司，井上博之：“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”，材料と環境，Vol.54，No.1，pp.2-8（2005）。

Simpson: “Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects Part II”，NAGRA Technischer Bericht 84-01（1984）。

Taniguchi, N. : “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（2002）。

谷口直樹，建石剛，西村務，川上進：“模擬腐食生成物中 Fe(III)/Fe(II)比による炭素鋼の腐食挙動への影響”，JNC TN8400 2003-049（2004）。