

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

(研究報告)

1999年1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・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Information Section
Administration Division Tokai Works
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

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

(研究報告)

*谷口 直樹、*本田 明、**川崎 学
***水流 徹

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、炭素鋼オーバーパックの腐食寿命の評価が重要課題となっている。腐食寿命を評価するうえで、処分環境下における炭素鋼の腐食形態と腐食速度を評価することが必要である。炭素鋼の腐食形態は不動態化するか否かで異なる。炭素鋼が不動態化した場合、孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどの局部腐食の生起する可能性がある。一方、炭素鋼が不動態化しない場合には全面腐食が進行する。本研究では圧縮ベントナイト中において炭素鋼の電気化学測定により不動態化挙動を調査した。その結果、高密度の圧縮ベントナイト中で炭素鋼は不動態化しにくいことがわかった。腐食速度については圧縮ベントナイト中における浸漬試験を実施し、重量減少法および交流インピーダンス法により評価した。重量減少法により得られた平均腐食速度についてはデータベース化し、炭素鋼の腐食速度と環境因子の関係を調査するとともに実験データに基づいて長期の平均腐食深さ／腐食速度を予測した。溶液の飽和した圧縮ベントナイト中における炭素鋼オーバーパックの1000年間の平均腐食深さは5mm以下と評価された。また、より長期経過後を想定して定電流保持によって腐食生成物を生じさせた条件で交流インピーダンス法を用いて腐食速度を測定した。その値を腐食生成物を与えない場合での腐食速度と比較した。その結果定電流保持によって生成させた腐食生成物の堆積下では炭素鋼の平均腐食速度は増加しないことが確認された。

* 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

** 検査開発株式会社

*** 東京工業大学工学部 金属工学科

The Assessment of Corrosion Type and Corrosion Rate of Carbon Steel in Compacted Bentonite.

*N. Taniguchi, *A. Honda, **M Kawasaki

***T. Tsuru

Abstract

Carbon steel is one of the candidate materials for overpacks for high-level radioactive waste disposal in Japan. The estimation of corrosion allowance of carbon steel overpack needs to clarify the type of corrosion and the corrosion rate under repository conditions. The type of the corrosion occurring on overpacks depends on whether carbon steel is passivated or not. If carbon steel is passivated under repository conditions, localized corrosion such as pitting, crevice corrosion and stress corrosion cracking may occur under some conditions. On the other hand, if carbon steel is not passivated under repository conditions, general corrosion will occur. Passivation behavior and corrosion rate of carbon steel were investigated by electrochemical measurements under simulated repository conditions. The results of the measurements showed that carbon steel was hard to passivate in highly compacted bentonite. The immersion tests were carried out in compacted bentonite and average corrosion rates were measured from weight loss and the AC impedance of carbon steel specimens. The database of average corrosion rate were made from the data obtained by the weight loss technique. Based on the database of average corrosion rate in compacted bentonite, the relationship between average corrosion rates and test conditions were investigated. The average corrosion depth for 1000years was also estimated to be less than 5mm. In order to simulate the accumulation of corrosion products after long term, the external current were supplied to carbon steel specimens. After the formation of corrosion products, corrosion rates were measured using AC impedance technique. The results of the measurements showed that the corrosion rate of carbon steel did not increase in the presence of corrosion products formed by external current supply.

* Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute Tokai Works

** Inspection Development Corporation

*** Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

目 次

1. はじめに	1
2. 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食形態の検討	2
2-1 評価方法の概要	2
2-2 実験A	2
2-2-1 実験方法	2
2-2-2 実験結果	3
2-3 実験B	5
2-3-1 実験方法	5
2-3-2 実験結果	5
2-4 考察	6
2-5 まとめ	7
3 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食速度の検討	9
3-1 評価方法の概要	9
3-2 実験方法	9
3-3 実験結果および考察	10
3-4 実験結果に基づく炭素鋼オーバーパックの長期腐食速度 ／腐食深さの評価	14
3-5 まとめ	15
4. 交流インピーダンス法による炭素鋼の腐食速度のモニタリング と腐食生成物堆積による腐食速度への影響調査	16
4-1 評価方法の概要	16
4-2 実験方法	16
4-2-1 自然状態と腐食生成物堆積下の腐食挙動の比較試験	16
4-2-2 圧縮ベントナイト中における浸漬試験（前章）の試料を用 いた交流インピーダンス測定方法	18
4-3 実験結果	18
4-3-1 自然状態と腐食生成物堆積下の腐食挙動の比較試験結果	18
4-3-2 圧縮ベントナイト中における浸漬試験（前章）の試料を用 いた交流インピーダンス測定結果	19
4-4 考察	19

4-5	まとめ	21
5.	結論	22
	参考文献	23
	別添— 1	62
	別添— 2	77
	別添— 3	80

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックの有力な候補材料として炭素鋼が挙げられており、処分環境での炭素鋼オーバーパックの腐食寿命の評価が重要課題となっている。腐食寿命を評価するうえで、処分環境下における炭素鋼の腐食形態と腐食速度を評価することが不可欠である。

図1に示すように炭素鋼の腐食形態は不動態化するか否かで異なる。炭素鋼が不動態化した場合、塩化物イオンなどの不動態皮膜を破壊する作用を有する化学種の存在下では孔食、すきま腐食などの局部腐食を受ける可能性がある¹⁾²⁾。また、孔食、すきま腐食の進展部分を起点とした応力腐食割れや活性態-不動態遷移領域における応力腐食割れの生起する可能性もある。一方、炭素鋼が不動態化しない場合、処分開始初期には酸素の還元をカソード反応とする全面腐食が進行し、オーバーパック周囲の酸素が消費された後は水の還元による全面腐食が進行すると考えられる。

一般に炭素鋼は中性の天然水環境下では不動態化し難く、全面腐食を受ける。しかし、ある程度のアルカリ性の環境では不動態化することが知られている¹⁾。一方、緩衝材であるベントナイトの共存下で炭素鋼がどのような腐食形態をとりうるかはよく知られていない。大場らはベントナイト接触水中においてpH7~9の範囲で炭素鋼が不動態化しないことを示した³⁾。しかし、実際の圧縮ベントナイト中で検討された例はほとんどない。そこで本研究では炭素鋼の不動態化を促進する作用を有する炭酸/炭酸水素イオンを含む水溶液を主に用いて、溶液単独系および圧縮ベントナイト中において炭素鋼の自然電位測定およびアノード分極試験を行い不動態化挙動を調査した。

腐食速度については圧縮ベントナイト中における浸漬試験および交流インピーダンス法により評価した。浸漬試験は従来より溶液条件、試験期間などをパラメータとして行われており、データの一部は既に公開されている⁴⁾⁵⁾。今回、これらのデータを含めてJNC内部で実施した浸漬試験により得られた圧縮ベントナイト中での炭素鋼の平均腐食速度の全データをデータベース化し、これらのデータから炭素鋼の腐食速度と環境因子の関係を調査するとともに実験データに基づいて長期の平均腐食深さ/腐食速度を予測した。また、オーバーパックの長期腐食速度を予測するうえで、オーバーパック/緩衝材界面に堆積する腐食生成物の影響を評価する必要性が指摘されている⁶⁾。1年間程度までの短期試験によると還元性環境における平均腐食速度は時間とともに低下する⁷⁾。しかし、長期経過後を想定して試薬のマグネタイトを金属表面に与えて腐食生成物を模擬すると、腐食速度が増加するという報告がある⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。本研究では実際の鉄の溶解によって生じた腐食生成物を模擬するため、試薬を用いるのではなく、定電流保持によって腐食生成物を金属表面に形成させて腐食生成物を与えた場合と与えない場合で腐食速度を測定し、両者を比較した。

2. 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食形態の検討

2-1 評価方法の概要

窒素雰囲気下におけるアノード分極試験の結果に基づき炭素鋼の腐食形態を推定した。水溶液中およびその溶液が飽和したベントナイト中で炭素鋼をアノード分極した。炭素鋼が不動態化する場合には図2-1に模式的に示すようにアノード分極によって活性態による電流ピークがあらわれたのち、電流密度が減少する。不動態化しない場合には図2-2に模式的に示すように電流密度は電位の上昇とともに単調に増加する。

以下に示す実験において、実験Aは内部にて行われ、実験Bは東京工業大学工学部水流教授のグループによって行われた。

2-2 実験A

2-2-1 実験方法

(1) 試験カラムおよび試験片

試験片の材質としてSM400Bを用いた。その組成を表1に示す。溶液単独系での試験片の形状/寸法を図3に、圧縮ベントナイト中での試験における試験カラムおよび試験片の形状/寸法を図4に示す。試験片の表面はエメリー#800までの湿式研磨およびアセトンを用いて脱脂を行った。圧縮ベントナイト中での試験では大気下でベントナイトをカラムへ充填したのち、ベントナイト空隙中の空気を除去するためグローブボックス内で真空引きと窒素置換を3回以上繰り返した。さらに24時間以上真空中に放置したのち、窒素置換を行った。

(2) 試験溶液およびベントナイト

処分環境において炭素鋼の不動態化を促進する代表的なイオンと考えられる、炭酸/炭酸水素イオンを含む水溶液を試験溶液として用いて自然電位測定およびアノード分極測定を行った。今回は炭素鋼の炭酸/炭酸水素イオン濃度、pH、ベントナイトの乾燥密度、温度、ベントナイトの種類の影響を調査した。炭酸/炭酸水素イオンはナトリウム塩として添加し、pHは添加する炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合比を変えることによって変化させた。50℃および80℃の条件においては加熱後に所定のpHとなるように調整した。また、ベントナイトとしてクニピアF（精製ナトリウムベントナイト）およびクニゲルV1を用いた。

これらの試験のほか、より酸性側における炭素鋼の自然電位を把握するためリン酸塩溶液における炭素鋼の自然電位を溶液単独系および圧縮ベントナイト中で測定した。これらの塩はナトリウム塩として添加した。

以上の試験条件を表2に示す。

(3) 試験方法

a 溶液単独系での自然電位測定およびアノード分極測定方法

試験溶液を窒素雰囲気グローブボックス中（気相部酸素濃度1ppm以下）に搬入してグローブボックスの窒素ガスを2時間以上吹き込んで脱気した。次に試験片、白金対極、SCE 参照電極を図5-1のようにポテンシヨ／ガルバナスタットに接続し、所定の温度に保持して試験片の自然電位を10分間以上値が安定するまで測定した。アノード分極試験は1mV/minの速度で行った。この試験ではできるだけ定常値に近い電流を求めるため、一般的な分極速度（20mV/min）よりも遅い速度とした。

b. 圧縮ベントナイト中での自然電位測定およびアノード分極測定方法

上記したとおり窒素雰囲気グローブボックス中で試験溶液を脱気したのち、溶液中にベントナイトと試験片の充填されたカラムを浸漬させた。カラムの入った溶液を20Torr程度の低圧下に15分程度静置してベントナイト空隙中の空気を概ね除去したのち2週間以上カラムを溶液中に浸漬させてベントナイト中に試験溶液を飽和させた。次に試験片、白金対極、SCE 参照電極を図5-2のようにポテンシヨ／ガルバナスタットに接続したのちに所定の温度に保持して試験片の自然電位を10分間以上値が安定するまで測定した。アノード分極試験はa.と同様に1mV/minの速度で行った。なお、液抵抗補正は行わなかった。

本試験で用いられた装置は以下のとおりである。

- ・ポテンシヨ／ガルバナスタット：北斗電工製 HA-501G
- ・関数発生器：北斗電工製 HB-105

2-2-2 実験結果

(1) 溶液単独系における炭酸／炭酸水素イオンをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

炭酸／炭酸水素イオン濃度をパラメータとして行ったアノード分極試験結果を図6に示す。いずれも活性態による電流ピークが現れたのち、不動態化に伴って電流が減少した。活性態のピークでの電流密度は0.1、0.2、0.02mol/lの順で大きくなった。0.1mol/lの条件では活性態の電流ピークのあと、第2の電流ピークが現れた。この電流ピークは鉄2価から3価への酸化に対応する電流ピークと考えられる¹²⁾。

(2) 溶液単独系におけるpHをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

pHを9～11の範囲で変化させたときのアノード分極試験結果を図7に示す。アノード分極開始前の自然浸漬電位および電流ピークの現れる電位はpHが上昇すると卑な値となった。活性態のピーク電流の大きさはpH10の条件で最も大きく、pHが11の条件で最も小さくなった。

(3) 溶液単独系における温度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

室温、80℃での溶液単独系におけるアノード分極測定結果を図8に示す。室温では-750mV (vs.SCE)付近で第1のピーク、-350mV (vs.SCE) 付近で第2のピークが観察された。第2のピークは前述のとおり鉄2価の3価への酸化に伴うものと考えられる。活性態のピーク電流の大きさは温度の低いほうが大きな値を示したが、不動態化したのちの電流の大きさは室温のほうが小さな値となった。

(4) 圧縮ベントナイト中における炭酸／炭酸水素イオンをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

圧縮ベントナイト中における炭酸／炭酸水素イオンをパラメータとしたアノード分極測定結果を図9に示す。いずれの条件も溶液中における不動態化電流密度を超えても不動態化せず、電流密度は電位とともに増加した。また、電位が高い領域では液抵抗補正を行っていないため、大きな抵抗分極が現れた。したがって、電流密度の大きい高電位域での電位表示は正確ではないが、溶液中の不動態化電流密度を超えても圧縮ベントナイト中では不動態化せず電流が上昇したことから、圧縮ベントナイト中では溶液中と比較して不動態化しにくいと言える。

(5) 圧縮ベントナイト中におけるpHをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

圧縮ベントナイト中におけるpHをパラメータとしたアノード分極試験結果を図10に示す。この場合にもいずれの条件でも溶液中における不動態化電流密度を超えても不動態化せず、電流は電位とともに上昇した。また、電位が高い領域では液抵抗補正を行っていないため、大きな抵抗分極が現れた。分極曲線のpHに対する依存性は認められなかった。

(6) 圧縮ベントナイト中における温度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

圧縮ベントナイト中における温度をパラメータとしたアノード分極試験結果を図11に示す。温度の上昇とともにアノード分極前の自然浸漬電位が卑側にシフトするとともにアノード電流は増加する傾向が認められた。

(7) ベントナイトの乾燥密度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

ベントナイト乾燥密度0.5、1.2、1.8g/cm³の各条件における炭素鋼のアノード分極曲線を図12に示す。密度の低い0.5g/cm³の条件においては活性態による電流のピークが現れたのち、電流は一度減少した。この電流の減少は不動態化にともなうものと考えられる。さらにアノード分極すると、電流は再び増加し、500μA/cm²まで上昇すると電流はほぼ一定となった。乾燥密度1.2g/cm³と1.8g/cm³の条件においては不動態化に相当するような電流の低下は確認されなかった。

(8) ベントナイトの種類を変えたアノード分極試験結果

クニゲルV1およびクニピアF中のアノード分極試験結果を図13に示す。いずれのベン

トナイトにおいても、溶液中における不動態化電流密度を超えても不動態化せず、電流は電位とともに上昇した。

(9) 脱気条件における炭素鋼の自然電位の測定結果

溶液単独系および圧縮ベントナイト中における炭素鋼の自然電位のpH依存性を図14に示す。図中には種々の濃度の炭酸塩-塩化物水溶液中（脱気）で測定した炭素鋼の自然電位測定結果も示した（×印）。溶液単独系では明確なpH依存性が確認され、pHが高くなるほど自然電位が卑になる傾向が認められた。一方、ベントナイト中では乾燥密度 1.2g/cm^3 以上では試験溶液のpHに依らず -800mV (vs.SCE)程度のほぼ一定の値が得られた。乾燥密度 0.5g/cm^3 ではpH10の試験溶液のとき、溶液単独系の場合と同程度の約 -900mV (vs.SCE)の値となった。

2-3 実験B

2-3-1 実験方法

(1) 試験カラムおよび試験片

試験片の材質としてSM400Bを用いた。試験片の表面はエメリー紙により#1000まで研磨し、アセトン脱脂後チタンカラムにベントナイトとともに入れた。カラム内には参照電極として塩化銀をコーティングした銀線と白金対極を入れた。

(2) ベントナイトおよび溶液

ベントナイトとしてクニゲルV1を用いた。圧縮ベントナイト中での試験は乾燥密度 1.2g/cm^3 で行った。溶液は 0.1mol/l の NaHCO_3 と 0.1mol/l の Na_2CO_3 を混合してpHを調整したもの（ただし、pH13については NaOH を添加して調整）およびこれらに NaCl を添加した溶液を使用した。また、比較のため圧縮成型せずpH11.3の Na_2CO_3 水溶液とクニゲルV1を混合したスラリー状のベントナイトも用いた。溶液がベントナイトに飽和するまで14日間程度カラムを水溶液中に静置したのちに実験に供した。

(3) 測定手順

自然電位が安定するまで15分間程度静置したのち、 30mV/min の電位走査速度でアノード分極した。

2-3-2 実験結果

0.1mol/l の NaHCO_3 と Na_2CO_3 を混合し、pHを調整した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤し、14日後に測定したアノード分極曲線を図15に示す。圧縮ベントナイト中ではpH11.3までは不動態化しなかったが、pH13.5では不動態化しているのがわかる。スラリー状のベントナイトと圧縮ベントナイトを比較すると、pH11.3の水溶液でスラリー状のベントナイトでは不動態化したが、圧縮ベントナイトでは不動態化しなかった。

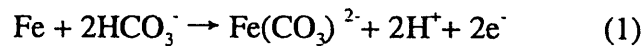
0.1mol/l の NaHCO_3 と 0.1mol/l の Na_2CO_3 を混合し、pHを調整したものに NaCl を 0.02mol/l 添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤させ、14日後に測定したアノード分極曲線を図16に示す。このpH範囲では不動態化は起こっていないことがわかる。また、アノード分

極後の試料表面は均一ではなかったが典型的な孔食は観察されなかった。なお、これらの分極曲線はベントナイトによる液抵抗補正を行ったものである。

2-4 考察

(1) 炭素鋼のアノード分極挙動に及ぼす溶液条件の影響

炭酸塩溶液中での鉄のアノード分極特性に及ぼす溶液条件の影響については野田ら²⁾、藤本ら³⁾によって報告されている。それによると0.1～1mol/lの範囲では活性態のピーク電流密度が炭酸水素ナトリウムイオン濃度とともに増加する²⁾³⁾。また、pH10以下で活性態のピーク電流密度が小さくなる²⁾。炭酸塩溶液中では以下の反応によって鉄のアノード溶解が進行し、炭酸水素イオンがアノード溶解を加速する可能性がある¹²⁾とされている。



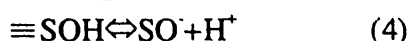
本測定においては0.02mol/lの条件よりも0.1、0.2mol/lのほうが活性態の電流ピークは大きくなっており、概ねこれまでの報告と同様の傾向が認められた。しかし0.1mol/lの場合よりも0.2mol/lのほうが電流ピークは小さくなった。この理由は明らかではないが、本試験の行われたpH10の条件は活性態のピーク電流が大きく変化する境目のpH条件と考えられ¹²⁾、わずかのpHの違いによる影響が炭酸塩濃度による影響を超え、本試験のような結果が得られたことが考えられる。図7に示すpHパラメータ試験結果からもpH11の条件ではpH9、10でのピーク電流よりも小さくなっており、pH10以下でピーク電流が低下することがわかる。pH10を境にピーク電流が減少する機構については明らかではないが、図17に示すようにpH10付近を境に溶液中で炭酸イオンと炭酸水素イオンの濃度の比率が逆転している。よって炭酸水素イオンが支配的な条件と炭酸イオンが支配的な条件でアノード溶解機構や不動態化の機構が異なっている可能性がある。

温度については、一般に、より高温になると不動態化が妨げられ、活性態のピーク電流、不動態保持電流ともに大きくなることが知られている¹⁴⁾。一方、炭酸塩溶液中では80℃～90℃以上では活性態のピーク電流密度が低下するという報告がある¹²⁾。図8によると、本試験では第1のピーク、第2のピークともにピーク電流の大きさは室温のほうが大きくなる傾向があり、これまで報告されている炭酸塩溶液中での挙動と同様の結果となった。不動態化が完了したあとの電流の大きさは温度の低いほうが小さくなっており、不動態皮膜は温度の低いほうが保護性が高いと考えられる。ベントナイト中では図11より、電流密度が温度の上昇とともに増加していることから、アノード溶解反応が温度によって加速されているものと考えられる。

(2) 炭素鋼のアノード分極挙動に及ぼすベントナイトの影響

動燃にて行われた試験では溶液単独の条件ではいずれも炭素鋼はアノード分極によっ

て不動態化した。しかし、ベントナイト中では密度の低い条件を除いて、どの条件においてもアノード分極しても不動態化に対応するような電流の低下は認められなかった。東工大における試験においてもpH11.3の炭酸塩溶液条件でスラリー状のベントナイトでは不動態化した。したがってある程度の密度をもったベントナイト中では炭素鋼は不動態化しにくいと考えられる。また、圧縮ベントナイト中でもpH13.5と高pH条件がもたらされると不動態化した。これらのことから、炭素鋼の不動態化現象がベントナイトの密度とpHに影響されることがわかる。この現象は電極表面に強く固着した固体の下には不動態皮膜の生成が起こりにくいこと、少なくとも皮膜の初期形成が固相/固相の反応ではなく、溶解/沈殿過程によること等を示唆しているといえる。また、ベントナイト空隙水のpHは浸潤させる溶液のpHとは異なっていることが考えられる。図14より溶液単独系では自然電位の試験溶液のpHに対する明確な依存性が認められることに対し、 1.2g/cm^3 および 1.8g/cm^3 の圧縮ベントナイト中では試験溶液のpHに依らず自然電位の値は一定である。また、その値(約 -800mV vs. SCE)は溶液単独系におけるpH8程度での電位に相当する。したがって、ある程度の密度をもった圧縮ベントナイト中では高pH条件の溶液を浸潤させてもより低いpHに緩衝されている可能性がある。また、ベントナイトの乾燥密度の小さい 0.5g/cm^3 の条件での自然浸漬電位は約 -900mV vs. SCE と、溶液単独系の場合と同様の値が示されていることから、この条件ではベントナイト空隙水のpHの低下はなく、炭素鋼は不動態化したと考えられる。高pH条件の溶液に対するベントナイトのpH緩衝性については以下に示すようなベントナイトの主成分であるモンモリロナイトのエッジサイトにおけるOH基からのプロトンの脱離の機構がWielandによって提案されている¹⁵⁾。



≡S：モンモリロナイトのエッジサイト

この効果によるpHの低下はベントナイトの乾燥密度が大きいほど顕著であると考えられる。図18にWielandらが行った空隙水のpHのベントナイト乾燥密度依存性の計算結果の一例を示す¹⁵⁾。ある密度(陽イオン交換容量)以上ではベントナイト乾燥密度が大きいほどpHが低下しており、本試験条件での乾燥密度 1.8g/cm^3 程度では浸潤前の溶液のpHよりも低い値になっていることがわかる。ベントナイトによって炭素鋼の不動態化が妨げられる機構については明らかではないが、空隙水のpH低下もその要因のひとつと考えられる。

以上のように、高密度の圧縮ベントナイト中では炭素鋼は不動態化しにくいことから、地層処分環境では全面腐食の進行する可能性が高い。

2-5 まとめ

溶液単独系および圧縮ベントナイト中における炭素鋼のアノード分極測定により、以下のことが確認された。

- (1) 溶液単独系では活性態のピーク電流の大きさは炭酸／炭酸水素イオン濃度の高いほうが大きくなる傾向を示した。また、pH10以下では活性態のピーク電流が低下することが確認された。温度については、活性態のピーク電流の大きさは温度の低いほうが大きくなったが、不動態保持電流密度は温度の低いほうが小さな値になった。
- (2) 炭酸／炭酸水素イオンを含む水溶液中では、炭酸塩濃度0.02～0.2mol/l、pH9～11、25～80℃の範囲で炭素鋼はアノード分極により不動態化した。しかし、その溶液をベントナイトに浸潤させてアノード分極しても、1.2g/cm³以上の密度のベントナイト中では炭素鋼は不動態化しなかった。また、pH11.3の炭酸塩溶液ではスラリー状のベントナイトでは不動態化した。密度の高い圧縮ベントナイト中では不動態化しなかった。したがって高密度の圧縮ベントナイト中において炭素鋼は不動態化しにくいいため、地層処分環境では全面腐食の進行する可能性が高い。

3 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食速度の検討

3-1 評価方法の概要

圧縮ベントナイト中にあらかじめ重量を測定した炭素鋼試験片を埋め込み、ベントナイトを試験溶液で飽和させた。所定期間経過後に試験片を取り出して腐食生成物を化学的に除去したのちに、試験片の重量を測定した。試験後の重量減少量から平均腐食速度を算出した。

3-2 実験方法

(1) 試験カラムおよび試験片

試験片として炭素鋼SM400BまたはS20Cを用いた。試験片の形状として30mm×30mm×2mmの平板のものを用いた。

(2) 試験溶液組成

試験溶液として主に蒸留水およびASTM規格の人工海水を用いた。人工海水の組成を表3に示す。また、塩化物イオン、フッ素イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオンの各濃度をパラメータとした試験を実施した。各イオン濃度は以下のとおり。これらのイオンはナトリウム塩として添加した。

- ・塩化物イオン濃度：100、10000、50000ppm
- ・フッ化物イオン濃度：10、100ppm
- ・硫酸イオン濃度：30、3000ppm
- ・炭酸水素イオン濃度：100、10000ppm

(3) 試験温度

50℃～150℃の範囲で行った。

(4) 試験期間

30日～730日の範囲で行った。

(5) ベントナイト

ベントナイトとして、クニゲルV1またはクニピアFを用いた。また、一部の試験では3号または5号のけい砂を混合した。ベントナイトの乾燥密度については、0.69～2.0g/cm³の範囲で行った。

(6) 雰囲気

大気下または、気相部の酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気（グローブボックスを使用）で行った。

(7) 試験方法

試験においては当初、図19-1に示すようなSUS製容器を用いて、乾燥密度 1.32g/cm^3 程度までの圧縮ベントナイト中で試験を行っていたが、より高密度のベントナイト中で試験を行えるよう試験方法を改善し、図19-2に示すようなチタンカラムを用いて行った。SUS容器における試験においては、圧縮成形されたベントナイトと試験片を交互に容器内に詰めたのち溶液を所定量加えた。チタンカラムにおける試験においては、チタンカラムにベントナイトと試験片を充填したのち、カラムを試験溶液中に浸漬させた。試験溶液はセラミックフィルタを通してベントナイト中に浸潤させた。

SUS容器を用いた試験では所定量の試験溶液を容器内に注いだのち、密閉し、恒温槽中に静置した。チタンカラムを用いた試験ではデシケータ内の溶液中にカラムを浸漬させたのち、デシケータごと恒温水槽中に静置した。窒素雰囲気下での試験についてはカラムをテフロン容器内の試験溶液中に浸漬させたのち、グローブボックス内の恒温槽内にテフロン容器ごと静置した。

所定期間経過後にSUS容器またはチタンカラムを取り出して解体し、試験片を取り出した。取り出された試験片についてはASTM規格 G1 Designation E.1.3に準じて5%クエン酸アンモニウム水溶液中に10分以上浸漬させてスケールを除去した。スケールの除去においては、地金を保護するため試験片の電位を -1200mV に保持した。または 2mA/cm^2 以上のカソード電流が流れるよう定電流に保持した。スケールを除去したのちに試験片を蒸留水で洗浄し、乾燥後に重量測定を行った。試験前後の試験片の重量減少量から平均腐食速度を算出した。一部の試験片については試験片取り出し後にX線回折による腐食生成物の分析を行った。X線回折においてはリガク電機製 RINT2000またはRAD-B X線回折装置を用い、管球ターゲットとしてCuを用いた。管電圧、管電流はそれぞれ 40kV 、 20mA とした。

3-3 実験結果および考察

浸漬試験の結果得られた平均腐食速度の全データを試験条件とともに別添-1に示す。これらのデータはCLARIS社ファイルメーカーProを用いてデータベース化した。これまでのデータ数は約470件である。このデータベースを用いて着目する因子以外のすべての条件を同一にしてデータベースより検索を行い、試験条件と腐食速度の関係を調査した。X線回折結果についても別添-2に示すように試験条件と同定された腐食生成物についてデータベース化を行った。

(1) 人工海水での腐食速度と蒸留水での炭素鋼の腐食速度の比較

図20に蒸留水を試験溶液とした場合と人工海水を試験溶液とした場合の炭素鋼の平均腐食速度の時間依存性を示す。試験溶液に人工海水を用いた場合のほうが腐食速度が大きくなる傾向が認められた。しかし、時間とともに腐食速度の差は小さくなり、1年以上の期間では顕著な差は認められなかった。

(2) 腐食速度の塩化物イオン、炭酸水素イオン、フッ化物イオン、硫酸イオン濃度依存性

図21に塩化物イオン濃度と平均腐食速度の関係を示す。図中には人工海水中での値も示した。90日では人工海水中で腐食速度が極大値を示した。180日では塩化物イオン濃度が高いほど腐食速度が大きくなる傾向が認められた。しかし365日後には腐食速度の塩化物イオン濃度依存性はほとんど認められなかった。

図22に炭酸水素イオン濃度と平均腐食速度の関係を示す。炭酸水素イオン濃度が高いほど腐食速度はやや低くなる傾向が確認されたが、大きな変化ではなかった。

図23にフッ化物イオン濃度と平均腐食速度の関係を示す。フッ化物イオン濃度に対する腐食速度の明確な依存性は認められなかった。

図24に硫酸イオン濃度と平均腐食速度の関係を示す。硫酸イオン濃度に対する腐食速度の明確な依存性は確認できなかったが、90日後の腐食速度は硫酸イオン濃度の高いほうがやや大きな値を示す傾向が確認された。

従来までの知見によると、酸化性環境では海水に相当する塩化物イオン濃度で腐食速度が極大を示し、それ以上の濃度では酸素の溶解度が低下するために腐食速度が低下する¹⁶⁾。ベントナイト中の90日の試験では酸化性環境での傾向とほぼ一致した。ベントナイトが飽和に至るまでの初期の期間は金属への酸素の供給が比較的容易であるため、カソード反応として酸素の還元が支配的であると考えられる。90日の試験において海水の条件で腐食速度が極大となったことは、このように試験開始初期に酸素の腐食への寄与によって、酸化性環境での挙動と似た傾向が示されたと考えられる。

より長期の試験では、ベントナイトには溶液が飽和しているため、酸素の輸送が制限され、水の還元による腐食が支配的になると考えられる¹⁷⁾。還元性の環境で試験溶液を循環させながら行った180日までの短期の試験では淡水系よりも海水系のほうが平均腐食速度は大きい⁷⁾。また、皮膜の形成されていないむき出しの金属についてアノード/カソード分極試験を行うと、塩化物イオン濃度の高いほうが腐食速度は大きくなる（別添-3参照）。しかし、還元条件での1年間の浸漬試験では塩化物イオン濃度による腐食速度への影響は小さい⁷⁾。これらのことから、浸漬開始初期の皮膜が保護性を持たない状態とある程度皮膜が保護性を持つようになった状態では腐食反応の律速段階が界面電気化学反応とは異なっていると考えられる。ベントナイト中において、180日後の腐食速度は塩化物イオン濃度の上昇とともに増加していることから、この期間では皮膜の保護性が小さく、むき出しの状態と同様に金属表面での電気化学反応が律速しており、塩化物イオン濃度依存性が示されたと考えられる。また、365日後では、塩化物イオンによる腐食速度への影響は小さいことから、金属表面にある程度の皮膜が形成されたため、律速段階が変化し、塩化物イオン濃度依存性が認められなかったと考えられる。

炭酸塩濃度については、365日の脱気溶液中における浸漬試験では平均腐食速度への影響は小さい⁷⁾。圧縮ベントナイト中においては、濃度の上昇とともに腐食速度がやや低下する傾向が認められたが、濃度2桁の上昇に対して $1\mu\text{m}/\text{年}$ 程度の腐食速度の変化であり、大きな影響は与えないと考えられる。

硫酸イオン、フッ化物イオンなどのアニオンは今回実験した範囲では圧縮ベントナイ

ト中では炭素鋼の平均腐食速度には影響しないと考えられる。

(3) 温度と炭素鋼の腐食速度の関係

図25に蒸留水系における炭素鋼の平均腐食速度の温度依存性を示す。90日後においては、80℃までは温度の上昇とともに腐食速度が増加し、90℃ではいったん腐食速度が低下した。さらに110℃、150℃と温度が上昇すると腐食速度も増加した。365日後においては、温度による腐食速度への影響はほとんど認められなかった。

図26に人工海水系における炭素鋼の平均腐食速度の温度依存性を示す。90日後においては、70℃から90℃で腐食速度が極大値を示し、110℃で一旦腐食速度が低下した。さらに150℃まで温度が上昇すると腐食速度も増加した。365日後においては、50℃と150℃で他の温度よりも大きな腐食速度が認められたが、温度による腐食速度への顕著な影響は認められなかった。

一般に大気解放下の溶液中における炭素鋼の腐食速度は80℃付近で最大となり、それ以上の温度では溶存酸素濃度が低下するために、腐食速度は低下する¹⁴⁾。また、密閉系では温度とともに腐食速度が増加する¹⁴⁾。本試験は金属製の容器内で行われているため環境条件は密閉系に近いと考えられる。しかし、90日までの試験では腐食速度が80℃付近で極大を示し、100℃～110℃では一旦腐食速度が低下した。溶液の飽和したベントナイト中では酸素による腐食への寄与は極めて小さいが¹⁷⁾、試験開始初期において、溶液が十分ベントナイトに浸潤するまでは酸素の輸送が比較的容易であると考えられる。また、試験に用いた容器についても密封性が十分ではなかったことが考えられる。短期の試験において80℃付近で腐食速度が極大となったことは、このように試験開始初期の酸素による影響によって、大気解放系での挙動と似た傾向が示されたと考えられる。一方、比較的長期の365日の試験では初期の不飽和状態における酸素による影響は小さくなり、水の還元による腐食が支配的になったため大気解放系での挙動と似た傾向は認められなかったと考えられる。

(4) ベントナイト乾燥密度と炭素鋼の腐食速度の関係

図27にベントナイトの乾燥密度と平均腐食速度の関係を示す。ベントナイトの乾燥密度が大きくなるほど腐食速度が低下する傾向が確認された。これは、ベントナイトによる酸素の輸送の抑制がその原因と考えられる。図中には酸素および水の還元をカソード反応として考慮したモデル¹⁷⁾による計算値も示した。モデルではアノード反応および水の還元によるカソード反応は活性化律速、酸素によるカソード反応は拡散律速と仮定した¹⁷⁾。酸素拡散係数はクニピアFにおける実測値（室温）を用い¹⁸⁾、活性化エネルギーは3740cal/molとした¹⁹⁾。モデルにより、酸素の輸送の抑制により密度の増加とともに腐食速度が低下するという傾向が説明できる。ただし、酸素による腐食のみを考慮した計算値よりも実験値のほうが大きく、水と酸素の両方による腐食を考慮した計算では計算値のほうが小さい。酸素のみを考慮した計算値よりも実験値のほうが大きいのは圧縮ベントナイト中では酸素のほか、水の還元による腐食も起こっているためと考えられる。一方、水と酸素の両方による腐食を考慮した計算では計算値のほうが大きいのは、モデル

では水の還元による腐食において、皮膜による腐食の抑制の効果を無視しているためと考えられる¹⁷⁾。

(5) ベントナイトの種類と炭素鋼の腐食速度の関係

図28および図29にベントナイトの種類と平均腐食速度の関係を示す。図28は蒸留水系における腐食速度、図29は人工海水系における腐食速度を示している。人工海水、蒸留水ともに腐食速度はクニピアFの場合が一番小さく、クニゲルV1にケイ砂を混合した場合が一番大きくなった。このようにモンモリロナイトの含有量が小さくなるほど腐食速度が大きくなる傾向が認められた。これはベントナイト中における物質移行が腐食速度に影響を及ぼしているためと考えられる。クニゲルV1とクニピアFにおけるトリチウム水の実効拡散係数について両者を比較すると、乾燥密度 2.0g/cm^3 の場合、2.5倍程度クニゲルV1のほうが大きい²⁰⁾²¹⁾。また、クニゲルV1にけい砂を混合すると、けい砂混合率の大きいほどトリチウム水の実効拡散係数が大きくなる傾向がある²¹⁾。よってベントナイト中におけるモンモリロナイトの含有量が小さくなるほどベントナイト中の物質移行は容易になると考えられる。本試験においてもモンモリロナイト含有量が小さいほど物質輸送が容易になり、金属表面への酸素の供給量が大きくなったため腐食速度も大きくなったと考えられる。

(6) 大気雰囲気と窒素雰囲気での炭素鋼の腐食速度の関係

図30に365日後における大気雰囲気と窒素雰囲気での平均腐食速度の比較を示す。これらの結果から、365日後は圧縮ベントナイト中では雰囲気による腐食速度への影響は小さいと考えられる。溶液の飽和した高密度のベントナイト中ではある程度の期間が経過するとほとんど水の還元による腐食が支配的であるため、雰囲気による腐食速度への影響は小さいと考えられる。

(7) 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食生成物

試験後の試験片について行ったX線回折結果の一例を図31に示す。この図に示すように、人工海水中に 80°C で2年間浸漬させた試験ではシデライトが同定された。別添-2に示すように人工海水を用いた試験ではいずれもシデライトが同定された。ベントナイト中にはカルサイトなどの鉱物が含まれており²²⁾、このような鉱物に起因する炭酸/炭酸水素イオンによりシデライトが生成したと考えられる。腐食生成物としてシデライトが確認されたことは、溶液の飽和した圧縮ベントナイト中において炭素鋼の周囲が還元性であったことを反映していると考えられる。

なお、SUS容器を用いた試験の一部ではシデライトのほか、マグネタイトが同定されたが、SUS容器を用いた試験では試験片の取り出し、X線回折測定が大気下で行われたため、腐食生成物が酸化された可能性がある。既に報告されている圧縮ベントナイト中で同定された腐食生成物についても⁵⁾、大気下で行われた分析結果であることから、酸化による影響を受けている可能性がある。チタンカラムを用いた試験では試験片の取り出しは大気下にて行われたが、ただちに気相部酸素濃度 1ppm 以下のグローブボックス中

に搬入され、X線回折測定は窒素雰囲気を維持したまま行われたため、酸化による影響は小さいと考えられる。

3-4 実験結果に基づく炭素鋼オーバーパックの長期腐食速度／腐食深さの評価

実際の処分環境に近いと考えられる条件、またはより保守側の評価のできる条件で得られたデータを選択し、平均腐食速度および平均腐食深さを時間に対してプロットした。ベントナイト乾燥密度については $1.5\text{g/cm}^3 \sim 1.85\text{g/cm}^3$ とした。また、精製されたベントナイトより不純物を含むベントナイトのほうが、より大きな腐食速度を示す傾向のあることから、未精製のベントナイトであるクニゲルV1またはクニゲルV1にけい砂を混合した条件とした。温度については 100°C 以下で腐食速度が極大となる温度条件である 80°C とした。溶液については、短期の試験では塩化物イオン濃度の高いほうが、より大きな腐食速度を示す傾向が認められることから、人工海水または人工海水と同程度の塩化物イオンを含む溶液条件とした。プロットされた試験条件をまとめて以下に示す。

- ・ ベントナイト：クニゲルV1またはクニゲルV1+けい砂
- ・ 乾燥密度： $1.5\text{g/cm}^3 \sim 1.85\text{g/cm}^3$
- ・ 温度： 80°C 以上
- ・ 溶液：人工海水または人工海水と同程度の塩化物イオンを含む溶液

図32に高密度の圧縮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を示す。この図に示すとおり、平均腐食速度は時間とともに低下して、2年後には $5\ \mu\text{m/y}$ 程度となることがわかった。この腐食速度が維持されると仮定すると、1000年間の平均腐食深さは $5\text{mm}/1000\text{y}$ と求められる。この平均腐食速度は試験期間内における平均値であり、2年経過時点ではさらに低い値になっていると考えられるため、この予測値（ $5\text{mm}/1000\text{y}$ ）は保守的な値と考えられる。

図33に塩化物イオン濃度の等しい人工海水と塩化物／炭酸塩水溶液における2年までの浸漬試験で得られた平均腐食深さの経時変化を示す。平均腐食深さの増加の程度は時間とともに鈍化して1年後と2年後ではいずれの条件も平均腐食深さにほとんど変化がないことがわかる。したがって、1年経過以降は極めて小さな腐食速度になっていると考えられる。人工海水における平均腐食深さを最小自乗法により $P = k T^n$ （ P ：平均腐食深さ、 k, n ：定数、 T ：時間）の式で近似すると、以下の式が得られる。

$$P = 8.87 \times 10^{-3} T^{0.198} \quad (5)$$

P ：平均腐食深さ (mm)

k, n ：定数

T ：時間 (年)

この式を時間 T で微分すると、(6)式に示すように平均腐食速度の時間依存性の式が得られる。

$$v = dP/dT = 1.76 \times 10^{-3} T^{0.802} \quad (6)$$

v : 平均腐食速度 (mm/y)

2年経過時点における平均腐食速度は $T=2$ とすると、 $1 \mu\text{m/y}$ 程度と求められる。2年経過後の腐食速度としてはこの値がより現実に近いと考えられる。この腐食速度が維持されると仮定すると、1000年間の腐食深さは $1\text{mm}/1000\text{y}$ と求められる。

以上のように、実験データに基づくと、溶液の飽和した圧縮ベントナイト中における炭素鋼の平均腐食速度は長期的には 10^3mm/y のオーダーかそれ以下であり、1000年間の平均腐食深さは 5mm 以下と考えられる。

3-5 まとめ

動燃内部で実施した浸漬試験により得られた圧縮ベントナイト中での炭素鋼の平均腐食速度の全データをデータベース化した。また、これらのデータから炭素鋼の腐食速度と環境因子の関係を調査するとともに炭素鋼オーバーパックの長期腐食深さ/速度を予測した。その結果、以下のことが確認された。

- (1) 浸漬開始初期には海水での塩化物イオン濃度で腐食速度が極大となった。時間が経過すると、塩化物イオン濃度が高いほど大きな腐食速度を示した。しかし1年後には塩化物イオン濃度による腐食速度への影響は認められなかった。炭酸水素イオン、硫酸イオン、フッ化物イオンは炭素鋼の腐食速度に大きな影響を与えなかった。
- (2) 短期の試験では 80°C 付近で腐食速度が極大値を示したのち、 100°C 付近で腐食速度は一旦低下し、さらに温度が上昇すると炭素鋼の腐食速度は増加した。1年間の試験では温度による腐食速度への影響は小さいことがわかった。
- (3) ベントナイト乾燥密度が小さいほど炭素鋼の腐食速度は大きくなった。また、ベントナイト中のモンモリロナイト含有量が小さいほど炭素鋼の腐食速度は大きくなった。
- (4) 1年間の試験では、大気雰囲気と窒素雰囲気では腐食速度に大きな差は認められなかった。
- (5) X線回折により圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食生成物としてシデライトが同定された。
- (6) 実験データに基づいて溶液の飽和した圧縮ベントナイト中における炭素鋼オーバーパックの1000年間の平均腐食深さを予測すると、 5mm 以下となった。

4 交流インピーダンス法による炭素鋼の腐食速度のモニタリングと腐食生成物堆積による腐食速度への影響調査

4-1 評価方法の概要

リード線の取り付けられた炭素鋼試験片を圧縮ベントナイト中に埋め込み、試験溶液を飽和させた。次に10日間程度自然浸漬状態における交流インピーダンスを測定し、腐食速度を求めた。その後、ガルバノスタットを用いて試験片を定電流保持し、強制的に腐食を進行させた。所定期間経過後に定電流保持を停止し、自然浸漬状態にもどして交流インピーダンスを測定して腐食速度を求めた。一部の試験片については電流を付加せず、試験期間を通じて自然浸漬状態に保持した。定電流保持によって腐食生成物を与えた場合と自然浸漬状態の場合で腐食速度を比較した。また、定電流保持によって生じた腐食生成物についてX線回折による分析を行った。

前章で示した浸漬試験の試料の一部についてもカラムの解体の際に交流インピーダンス測定を行い、試験終了時点における腐食速度の測定を試みた。

4-2 実験方法

4-2-1 自然状態と腐食生成物堆積下の腐食挙動の比較試験

(1) 試験カラムおよび試験片

試験片の材質としてSM400Bを用いた。試験カラムおよび試験片の形状/寸法を図34-1に示す。試験片の表面はエメリー#800湿式研磨およびアセトン脱脂を行った。カラム内のベントナイトには塩化銀をコーティングした銀線を埋め込み、参照電極として用いた。また、チタンカラム本体を対極として用いた。

(2) 溶液組成

試験溶液として人工海水を用いた。

(3) 試験温度

室温にて試験カラム内に溶液を含水させたのち、80℃に保持した。

(4) ベントナイト

乾燥密度 1.8g/cm^3 のクニゲルV1を用いた。

(5) 雰囲気

大気下にて行った。

(6) 定電流保持電流および保持期間

定電流保持条件を表4に示す。通電しない場合と0.1mmおよび1mmの腐食深さに相当

する電荷量 (Fe^{2+} として溶解することを仮定) を通電した場合について測定を行った。0.1mmの腐食深さの条件については、電流密度を変えた試験も行った。

(7) 交流インピーダンス測定条件

自然電位から10mVの振幅で交流電圧を印加した。周波数については1mHz～100kHzの範囲で行った。ただし、100日以降は分極抵抗を求めるためにより低い周波数での測定が必要となったため0.1mHz～100kHzの範囲で測定を行った。

(8) 試験手順

室温にて試験溶液中にカラムを3週間以上浸漬させてカラム内のベントナイトに溶液を飽和させた。溶液とカラムを電解セルに移し、80℃に保持した。はじめの10日間は自然状態にて交流インピーダンス測定を行った。10日以降は表4に示す条件で定電流保持して腐食生成物を堆積させたのち、交流インピーダンス測定を行った。本試験で用いられた装置は以下のとおりである。

- ・ポテンショ／ガルバノスタット：ソーラトロン製 SI1286 または
北斗電工製 HA-501G
- ・周波数応答解析装置：ソーラトロン製 SI1255 または
北斗電工製 NF5080

(9) ベントナイト空隙水のpH測定および腐食生成物のX線回折方法

電流密度 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ にて0.1mm腐食させた試料については、442日経過後に試験カラムを解体し、ベントナイト空隙水のpH測定および腐食生成物のX線回折を行った。カラムの解体は酸素濃度1ppm以下のグローブボックス内で行った。

ベントナイト空隙水の測定方法は次のとおり。試験カラムを解体してベントナイトを取り出し、試験片表面と接していたベントナイトにテフロン布で挟まれたpH試験紙を置いた。ベントナイトをビニール袋に入れて密閉した状態でボックスの外に出し、pH試験紙の上からプレスした。これにより空隙水をテフロン布を通して試験紙にしみださせて試験紙の色よりpHの値を求めた。

X線回折は試験片表面に堆積していた腐食生成物と試験片表面それぞれについて行った。各試料を酸素濃度1ppm以下のグローブボックス内でX線回折用の雰囲気制御セルに固定し、測定を行った。測定条件は以下のとおり。

- ・装置：(株)リガク電機製RINT2000X線回折装置
- ・管球ターゲット：Cu
- ・管電圧：40kV
- ・管電流：20mA
- ・スキャンスピード：1deg/min
- ・発散スリット：0.5deg
- ・散乱スリット：0.5deg
- ・受光スリット：0.3mm

4-2-2 圧縮ベントナイト中における浸漬試験（前章）の試料を用いた交流インピーダンス測定方法

(1) 浸漬試験条件

前章に示した圧縮ベントナイト中の浸漬試験において、以下の条件で行われた試料について交流インピーダンス測定を行った。

- ・試験片：炭素鋼SM400B
- ・試験溶液：人工海水
- ・温度：80℃
- ・雰囲気：窒素雰囲気
- ・試験期間：730日
- ・ベントナイトの種類：クニゲルV1
- ・ベントナイト乾燥密度：1.8g/cm³
- ・試験容器：チタンカラム

(2) 試験手順

図34-2に示すようにチタンカラムの解体の際にベントナイトの一部をけずり、炭素鋼試験片の角の部分を出し、その部分に測定プローブを取り付けた。次に、ベントナイト中に塩化銀をコーティングした銀線を埋め込み、参照電極とした。また、ベントナイトの下部に白金電極を接触させ、対極とした。交流インピーダンス測定条件は4-2-1(7)と同様である。

4-3 実験結果

4-3-1 自然状態と腐食生成物堆積下の腐食挙動の比較試験結果

(1) 自然電位測定結果

各条件での自然電位の経時変化を図35に示す。自然状態では試験開始初期の自然電位は-780mV (vs.SCE)程度であったが、徐々に上昇し、約100日後以降は-670mV (vs.SCE)で一定となった。0.1mmの腐食量に相当する電荷量を通電した場合、通電停止直後には約-680mV (vs.SCE)まで上昇していたが、時間とともに低下して約80日後には-740mV (vs.SCE)程度となった。その後電位は徐々に上昇し、約300日後に約-650mV (vs.SCE)で一定となった。通電の際の電流密度の違いによる自然電位への影響は認められなかった。

(2) 交流インピーダンス測定結果

交流インピーダンス測定結果の一例（自然状態）をCole-Coleプロットとして図36に示す。この図に示すように、容量性の半円が観察され、半円の直径は時間とともに大きくなった。半円の直径は分極抵抗を表し、腐食速度の逆数に比例する。したがって、半円の直径が時間とともに大きくなったことは腐食速度が時間とともに低下したことを反映していると考えられる。分極抵抗および分極抵抗から算出された腐食速度の経時変化を

それぞれ図37、図38に示す。なお、腐食速度を算出する際の比例定数は20mVとした²⁾。自然状態に置かれた場合、試験開始初期には0.1mm/yのオーダーの腐食速度であったが、時間とともに減少し、約150日以降は0.01mm/y程度となった。0.1mmの深さに相当する通電量の場合、通電停止直後の腐食速度は通電開始前の4倍程度大きくなった。しかし、急激に腐食速度は減少し、約40日以降は自然状態に置かれた場合とほぼ同程度の値となった。また250 μ A/cm²と500 μ A/cm²の場合を比較しても、腐食速度の時間依存性の傾向に大きな違いは認められなかった。1mmの深さに相当する通電量の場合、通電停止直後には通電前の10倍近い腐食速度であったが、急速に低下して通電停止後1ヶ月程度で通電前の腐食速度にもどり、さらに低下する傾向が認められた。

(3) ベントナイト空隙水のpH測定結果

電流密度500 μ A/cm²にて平均0.1mm腐食させた試料について、pH試験紙を用いて測定されたベントナイト空隙水のpHは約5.6であった。一方バルクの溶液のpHは7.3であり、空隙水のほうが低い値となった。

(4) 腐食生成物のX線回折結果

電流密度500 μ A/cm²にて平均0.1mm腐食させた試料の腐食生成物のX線回折結果を図39（堆積物）および図40（試験片表面）に示す。堆積物、試験片表面いずれからも腐食生成物としてシデライトが同定された。

4-3-2 圧縮ベントナイト中における浸漬試験（前章）の試料を用いた交流インピーダンス測定結果

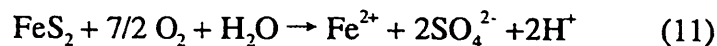
2年間圧縮ベントナイト中に浸漬させた試料の交流インピーダンス測定結果をCole-Coleプロットとして図41に示す。この図に示すように、容量性の半円の一部が観察された。半円の直径から分極抵抗は70k Ω cm²と求められ、比例定数を20mVとすると、腐食速度は3.33 $\times 10^3$ mm/yと求められた。

4-4 考察

(1) 交流インピーダンス法により得られた炭素鋼の腐食速度とその妥当性

自然状態における交流インピーダンス測定結果から、腐食速度は時間とともに低下して数ヶ月後には0.01mm/y程度になることが確認された。その傾向は還元条件下での腐食速度の経時変化の傾向や前章で述べた圧縮ベントナイト中での平均腐食速度の経時変化の傾向と同様である。本試験結果とこれまで人工海水系で重量減少量から測定された平均腐食速度の比較を表5に示す。人工海水の浸潤した圧縮ベントナイト中で重量減少量から得られた腐食速度と交流インピーダンス法により得られた腐食速度は同程度であった。また、2年間の浸漬試験試料を用いた交流インピーダンス測定で得られた腐食速度は3.33 $\times 10^3$ mm/yである。前章で(9)式から得られた2年経過時点での値（1.68 $\times 10^3$ mm/y）と比較すると2倍程度大きな値となっているが、図41のCole-Coleプロットでは半円のごく一部が観察されているのみであり、分極抵抗を求める際の容量性半円のフィッティン

値が変わる可能性がある。また、低周波数側はノイズによる影響を受けやすいため、得られた分極抵抗にはある程度の誤差が含まれていると考えられる。これらのことを考慮すると、交流インピーダンス法により得られた腐食速度と(6)式により得られた腐食速度は同程度の値と考えられる。よって、2年経過時点での平均腐食速度として(6)式より与えられた値がほぼ妥当であることが確認された。また、表5によると圧縮ベントナイト中における腐食速度は大気下であっても脱気した水溶液中での値に近い。したがって圧縮ベントナイトによって金属近傍は還元性環境に保たれていることが確認された。試験開始初期の自然電位は約-780mV (vs.SCE)であり、図14に示すように脱気条件での圧縮ベントナイト中の炭素鋼の自然電位と同等である。よって自然電位の値からも試験片近傍が還元性であったことがわかる。電位が時間とともに上昇する傾向については、空隙水のpHの低下が原因の一つとして考えられる。400日経過後のベントナイト空隙水のpHは約5.6と求められており、図14よりこのpHの値から予想される炭素鋼の自然電位は約-680mV vs.SCEである。一方、実測された自然電位は-650mV vs.SCEであり予想値に近い。よって一定となった後の自然電位の値は空隙水のpHを反映していると考えられる。空隙水のpH低下の機構については、前述したモンモリロナイトのエッジサイトにおけるOH基からのプロトンの脱離のほか、以下の式に示すベントナイト中に含まれる黄鉄鉱の酸化によるプロトンの生成などが考えられる²⁴⁾。



(2) 腐食速度に及ぼす腐食生成物の影響

定電流保持によって腐食生成物を表面に堆積させた場合の腐食速度は、通電停止直後には自然状態での腐食速度に比べて数倍以上大きくなったが、時間とともに急速に低下してやがて自然状態での腐食速度に近い値となった。通電量の最も大きい(1mmの深さに相当)場合には200日後も他の条件よりもやや大きな腐食速度となっているが、時間とともにさらに低下する傾向があり、やがて自然状態での値に近づくと予想される。したがって、定電流保持によって堆積させた腐食生成物は腐食速度へ大きな影響は与えないと考えられる。X線回折により定電流保持によって得られた腐食生成物としてシデライトが同定された。これは前章にて示した圧縮ベントナイト中の浸漬試験で同定されたものと同様の化合物である。したがって定電流保持によって得られた腐食生成物の化学的性質については概ね自然状態に近いと考えられる。

腐食生成物による炭素鋼の腐食速度への影響については、試薬で与えた場合、大気暴露や乾湿繰り返しで与えた場合、自然浸漬で生じさせた場合についてこれまでにいくつか報告されており、それらの概要を本研究と併せて表6に示した。これらの報告は以下のようにまとめられる。

- a. 試薬のマグネタイトと大気暴露によって生じたさびを還元したマグネタイトによって腐食は加速された
- b. マグネタイト以外の腐食生成物は鉄の腐食速度に大きな影響を与えなかった

- c. 乾湿繰り返しや定電流保持などの加速試験によって生成させたさびは、そのまま放置した状態では腐食速度に大きな影響を与えなかった
- d. 脱気条件で自然浸漬によって生じたマグネタイト皮膜は腐食を抑制した

以上のことから、脱気条件において実際の鉄の溶解によって生じた腐食生成物は自然状態で腐食を加速する可能性は低いと考えられる。しかし、還元条件下ではマグネタイトが生成しうること⁷⁾、長期経過後には腐食生成物は緻密な皮膜の状態だけでなく、表面に堆積した状態になる可能性もあることなどから、兒島らが報告したような腐食の加速現象の生起する可能性も現時点では否定できない。今後はマグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速のメカニズムを解明するとともに処分環境下でそのような現象が起こりうるかどうかをさらに検討する必要がある。腐食の加速のメカニズムとして、兒島らはマグネタイトによる水の還元反応の促進を提案している⁹⁾。しかし、固相のマグネタイトにおける3価鉄の2価鉄への還元反応によって腐食が加速されている可能性もある。後者のメカニズムによって腐食が加速されている場合には還元されうる3価鉄の量は限られているため、実際の処分環境ではマグネタイトによる腐食の加速は大きな問題にはならないと考えられる。

4-5 まとめ

- (1) 圧縮ベントナイト中において交流インピーダンス法により得られた平均腐食速度は自然浸漬状態（定電流保持しない場合）では、150日後以降の値で0.01mm/y程度であり、同様の環境で重量減少量から評価された平均腐食速度とほぼ同等であった。また、圧縮ベントナイト中において2年経過時点における炭素鋼の平均腐食速度は交流インピーダンス法により3 μ m/y程度と求められた。
- (2) 圧縮ベントナイト中において定電流保持によって腐食生成物を与えても、ある程度時間が経過すると、腐食生成物を与えない場合とほぼ同等の平均腐食速度になった。

5. 結論

1. 高密度の圧縮ベントナイト中では炭素鋼は不動態化しにくい。したがって、処分環境では全面腐食の進行する可能性が高い。
2. 溶液の飽和した圧縮ベントナイト中において、炭素鋼の平均腐食速度は時間とともに低下して2年後には0.005mm/y以下となる。よって1000年間の平均腐食深さは5mm以下と予測される。
3. 定電流保持によって堆積させた腐食生成物による炭素鋼の腐食の加速は認められない。

参考文献

- 1) G.P.Marsh, I.W.Bland and 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).
- 2) 谷口直樹、川崎学、本田明：NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃水溶液中における炭素鋼の局部腐食発生臨界電位の検討、第40回腐食防食討論会講演集、B-203 (1993).
- 3) 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, 209-216 (1996).
- 4) A. Honda, T. Teshima, K. Tsurudome, H. Ishikawa, Y. Yusa and N. Sasaki : Effect of Compacted Bentonite on the Corrosion Behavior of Carbon Steel as Geological Isolation Overpack Material. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol 212 pp.287-294 (1990).
- 5) 石川博久、本田明、鶴留浩二、井上邦博、小畑政道、佐々木憲明：オーバーパックスの候補材料選定と炭素鋼オーバーパックスの寿命評価 PNC TN 8410 92-139 (1992).
- 6) 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 pp.711-718 (1995).
- 7) 本田明、谷口直樹、石川博久：低溶存酸素濃度下における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討、動燃技報No.104 (1997).
- 8) 兒島洋一、辻川茂男：ベントナイト環境中における腐食生成物堆積下の炭素鋼の腐食挙動、腐食防食'96講演集、B-103 (1996).
- 9) 兒島洋一、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、D-108 (1997).
- 10) 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、D-108 (1998).
- 11) 兒島洋一、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、腐食防食'97講演集、p297 (1998).
- 12) 野田和彦、廣田泰文、瀬尾眞浩：脱気した炭酸塩水溶液中における炭素鋼の分極挙動、腐食防食'94講演集 B-308 (1994).
- 13) 藤本慎司、澤正士、柴田俊夫：重炭酸イオンを含む水溶液中での純鉄の分極挙動、第41回腐食防食討論会講演集 D-213 (1994).
- 14) 伊藤五郎：腐食科学と防食技術、コロナ社 (1969) .
- 15) E.Wieland, H.Wanner, Y.Albinsson, P.Wersin and O.Karland : A Surface Chemical Model of the Bentonite-Water Interface and its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel, SKB Technical Report 94-26 (1994).
- 16) H.H.Uhlig, R.W.Revie : 腐食反応とその制御、産業図書 (1989) .
- 17) A. Honda, N. Taniguchi, H. Ishikawa, A.R.Hoch, F.M.Porter and S.M.Sharland : A Modelling Study for Long Term Life Prediction of Carbon Steel Overpack for Geological Isolation of High-Level Radioactive Waste, Proceedings of International Symposium on Plant

Aging and Life Prediction of Corrodible Structures (1995).

- 18) 川崎学、本田明：ベントナイト中における溶存酸素の実効拡散係数の測定、日本原子力学会1994年秋の大会予稿集K9 (1994).
- 19) B.Case, The Diffusivity of Oxygen in Dilute Alkaline Solution from 0 °C to 65 °C , Electrochemica Acta, vol.18, pp293-299 (1973).
- 20) 動力炉・核燃料開発事業団：地層処分研究開発の現状（平成元年度）PNC TN1410 91-009 (1991)
- 21) 高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価におけるリファレンスケースのためのベントナイト中の核種の実効拡散係数 (De) の入力データの設定 (I) —降水系還元性高pH型地下水に対する実効拡散係数のデータセット PNC TN8410 98-097 (1998).
- 22) 伊藤雅和、岡本真由美、柴田雅博、佐々木康雄、壇原徹、鈴木啓三、渡辺隆：ベントナイトの鉍物分析 PNC TN8430 93-003 (1993).
- 23) 戸部洋司、西方篤、水流徹：炭素鋼のベントナイト中における腐食挙動のインピーダンス法による評価、腐食防食'95 講演集C-312 (1995).
- 24) 小崎完、河辺英樹、玉井秀明、佐藤正知、大橋弘士、高田實彌、森山裕丈：ベントナイト中の黄鉄鉍の酸化とそのオーバーパック材の腐食に与える影響 放射性廃棄物研究 Vol.3, No.1 (1996).
- 25) J.P.Simpson : Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects Part II, NAGRA Technical Report NAGRA-NTB 84-01 (1984).
- 26) 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～インピーダンス法による評価、第44回材料と環境討論会講演集 D-103 (1997).

表1 試験片の化学組成 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Fe
SM400B	<0.2	<0.35	0.6~1.40	<0.035	<0.035	bal.
S20C	0.18~0.23	0.15~0.35	0.30~0.60	<0.030	<0.035	bal.

表2 内部にて行われた自然電位測定およびアノード分極試験条件

リン酸塩濃度 (mol/l)	炭酸塩濃度 (mol/l)	pH	ベントナイト 乾燥密度 (g/cm ³)	測定項目
0	0.1	9.0	0	自然電位、アノード分極
		10.0		
		11.0		
0	0.01	10.0	0	自然電位、アノード分極
	0.2			
0	0.1	9.0	1.8 (クニピアF)	自然電位、アノード分極
		10.0		
		11.0		
0	0.01	10.0	1.8 (クニピアF)	自然電位、アノード分極
	0.2			
0	0.1	10.0	1.2 (クニピアF) 0.5 (クニピアF)	自然電位、アノード分極
0	0.1		1.8 (クニゲルV1)	自然電位、アノード分極
0.1	0	6.7	0	自然電位
		7.1		
		7.7		
		8.4		
		5.7		
0.1	0	4.8	1.8 (クニピアF)	自然電位
		6.0		
		6.5		
		7.1		
		7.5		
		8.0		

表3 人工海水の組成

化学種	濃度 (ppm)
Cl ⁻	19000
SO ₄ ²⁻	2900
Br ⁻	70
CO ₃ ²⁻	140
F ⁻	1
Na ⁺	11000
Mg ²⁺	1300
Ca ²⁺	410
K ⁺	430
Sr ²⁺	78

表4 交流インピーダンス測定における通電条件

電流密度 (μ A/cm ²)	通電期間 (時間)	通電による平均腐食深さ (mm) (Fe ²⁺ として溶解すると仮定)
0	0	0
500	151	0.1
250	302	0.1
500	1514	1

表5 海水系における重量減少量から得られた平均腐食速度と
交流インピーダンス法によって得られた平均腐食速度の比較

方法	期間 (日)	雰囲気	ベント ナイト	平均腐食速度 (mm/y)	平均腐食深さ (mm)
交流インピー ダンス (本研究)	100	大気	圧縮 (1.8g/cm ³)	1.26×10^{-2}	1.32×10^{-2}
重量減少 (本研究 別添-1より)	90	大気	圧縮 (1.55~ 1.85g/cm ³)	1.85×10^{-2} ~ 2.79×10^{-2}	4.56×10^{-3} ~ 6.68×10^{-3}
重量減少 ⁵⁾	90	大気	スラリー	7.80×10^{-1}	1.92×10^{-1}
重量減少 ⁵⁾	90	大気	なし	3.00×10^{-1}	7.39×10^{-2}
重量減少 ⁷⁾	90	脱気	なし	2.55×10^{-2} 4.10×10^{-2}	6.29×10^{-3} ~ 1.01×10^{-2}

表6 地層処分環境を想定した条件での腐食生成物による炭素鋼の腐食速度への影響に関するこれまでの知見

報告例	腐食生成物の与え方	腐食生成物	腐食速度への影響に関する記述
兒島他 ⁶⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾	試薬を添加	マグネタイト (粉末)	マグネタイトによって腐食が加速され、マグネタイト量が多いほど腐食速度が大きくなる。
兒島他 ⁸⁾	大気暴露	ゲーサイト/ マグネタイト	マグネタイトの比率が大きいほど腐食速度が大きい。
Simpson 他 ²⁵⁾	自然浸漬 (脱気)	マグネタイト (皮膜)	マグネタイト皮膜によって腐食速度は低下する。
本田他 ⁷⁾	自然浸漬 (脱気)	マグネタイト (皮膜)	腐食速度は時間とともに低下する。表面にはマグネタイトが生成している。
萱沼他 ²⁶⁾	試薬を添加	マグネタイト (粉末)	マグネタイトによって低周波数側のインピーダンスが小さくなる。
萱沼他 ²⁶⁾	乾湿繰り返し	未確認	80℃では皮膜の形成により低周波数側のインピーダンスが大きくなる。
本研究	定電流保持	シデライト	腐食生成物の堆積による腐食速度への影響は認められない。

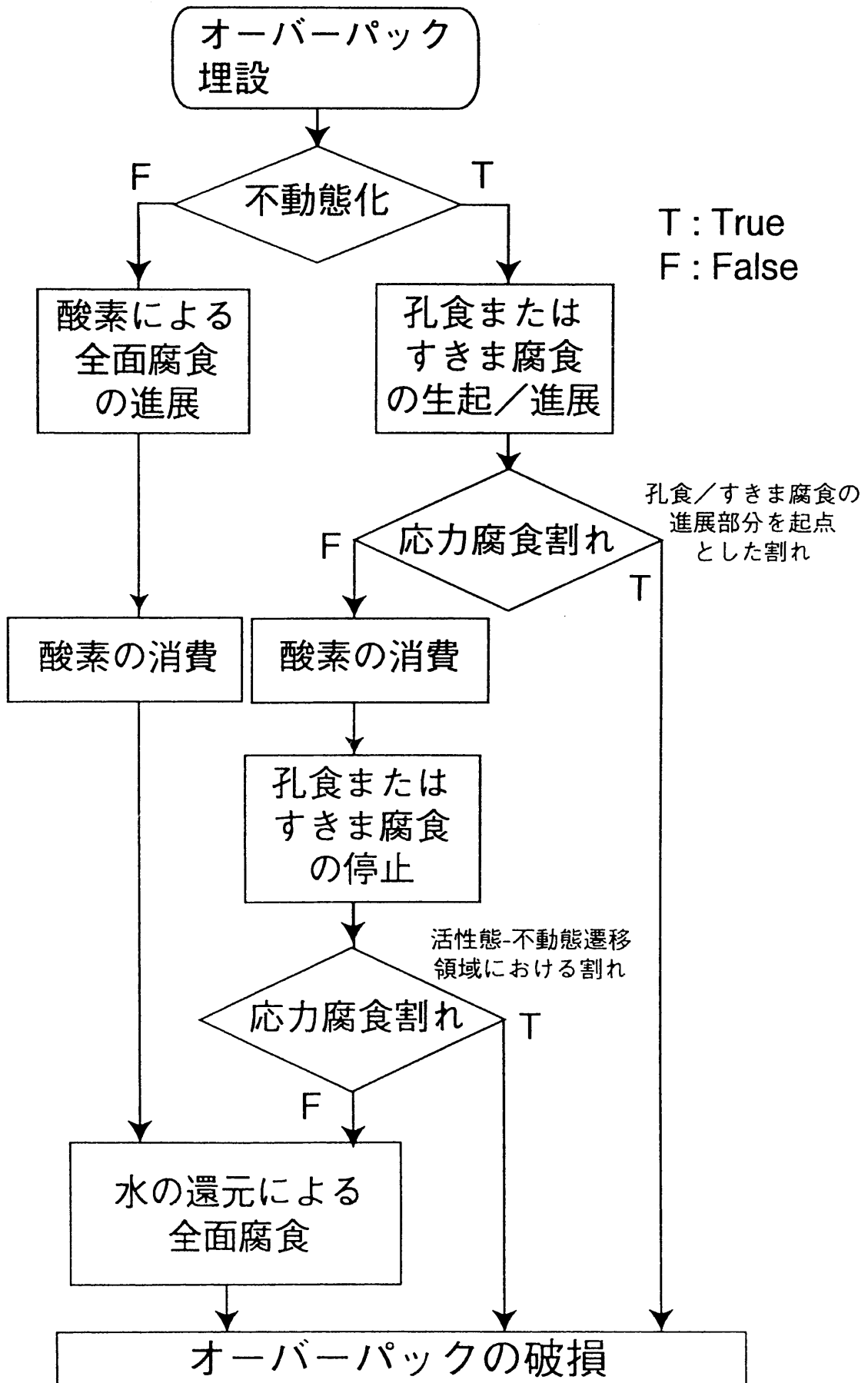


図1 炭素鋼オーバーパックの腐食シナリオ

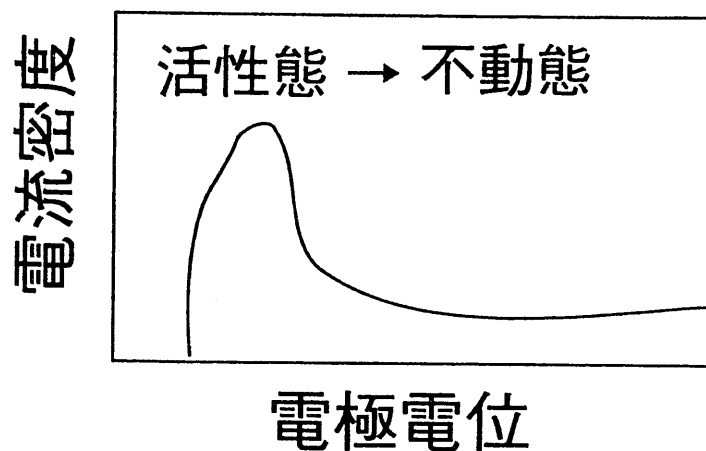


図2-1 アノード分極によって不動態化する
場合の分極曲線の模式図

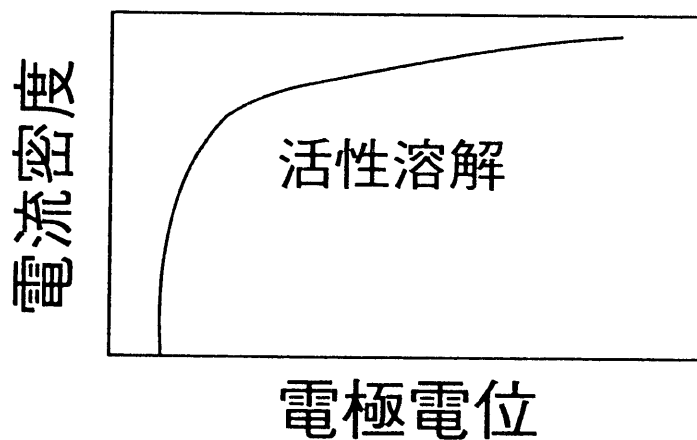


図2-2 アノード分極によって不動態化しない
場合の分極曲線の模式図

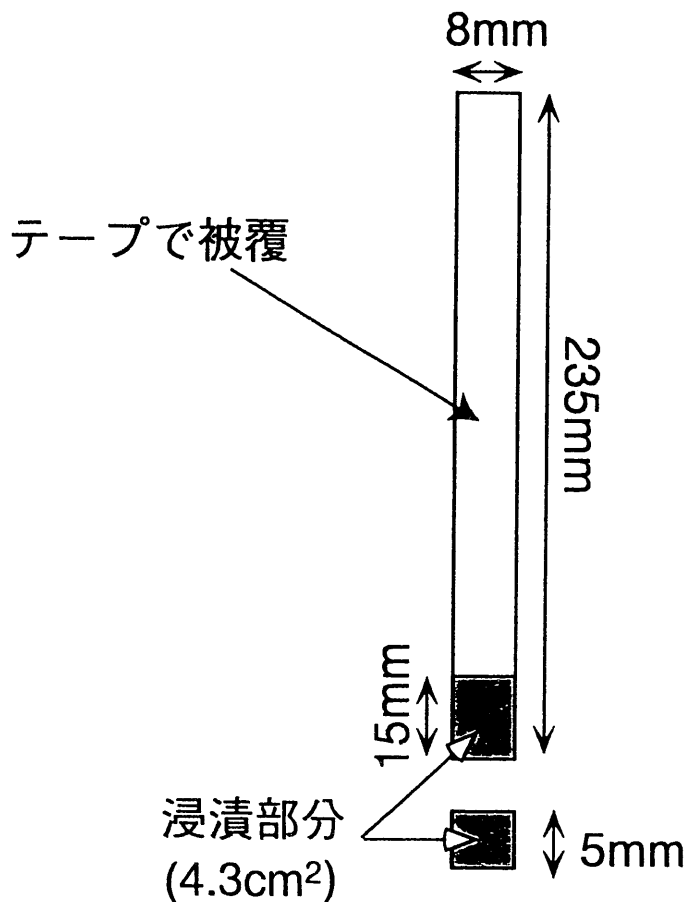


図3 溶液単独系での試験片の形状、寸法

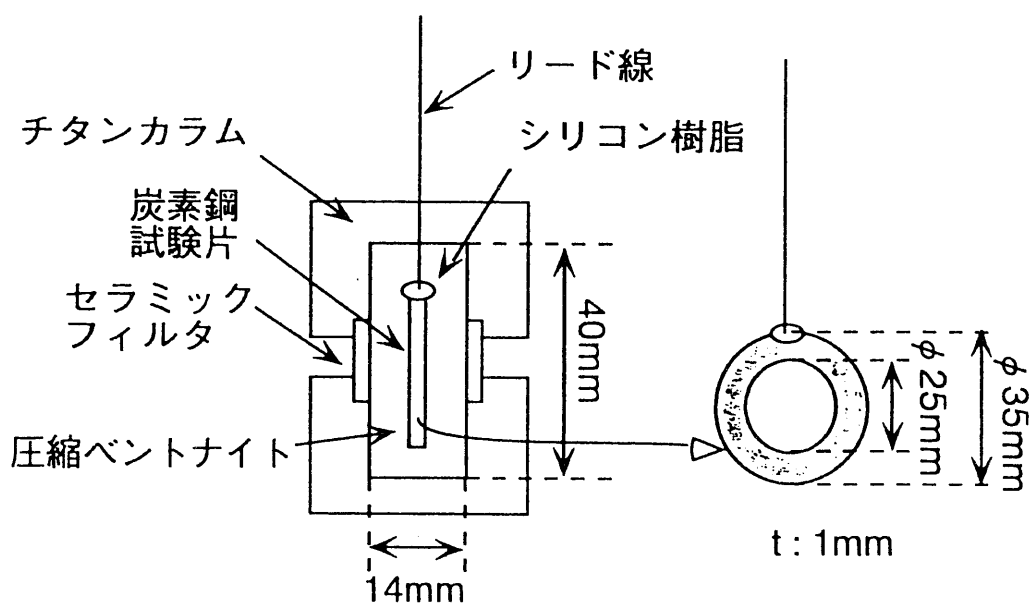


図4 試験片の形状、寸法および試験カラム

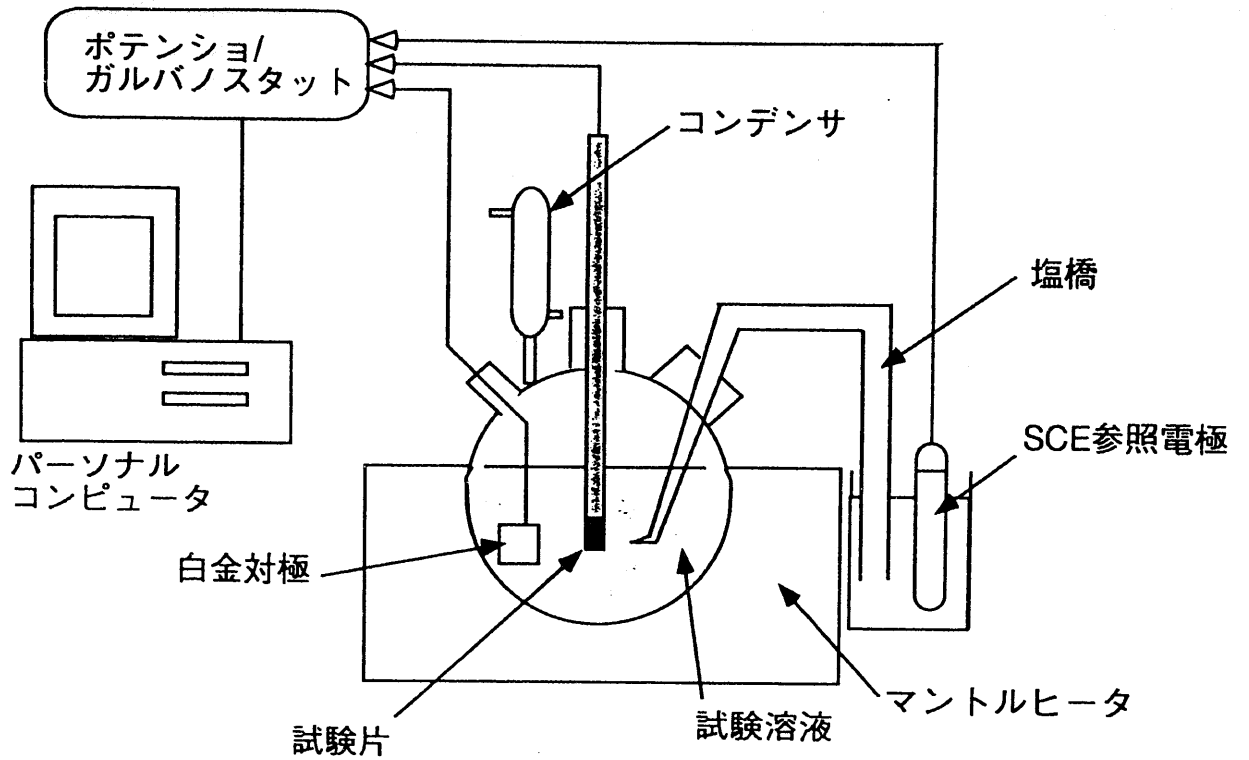


図5-1 溶液単独系での試験装置の構成の模式図

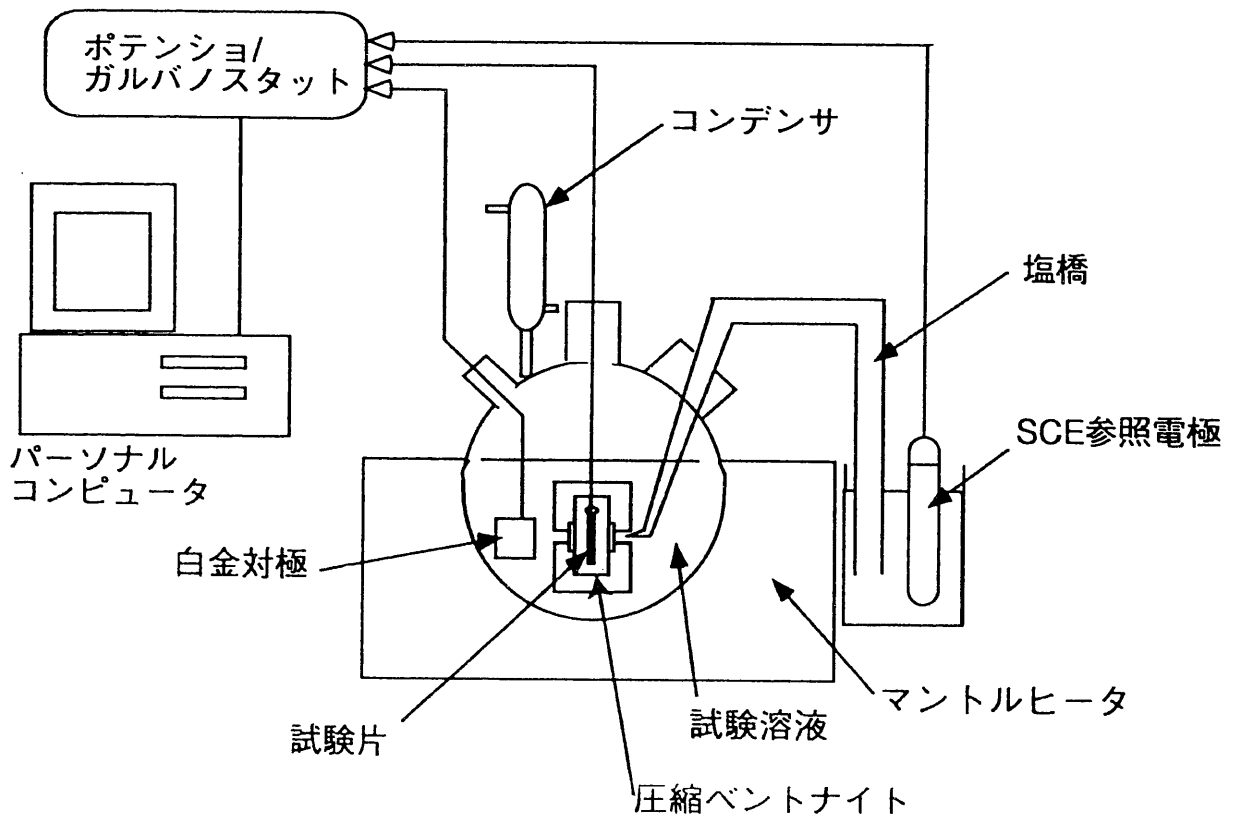


図5-2 圧縮ベントナイト中での試験装置の構成の模式図

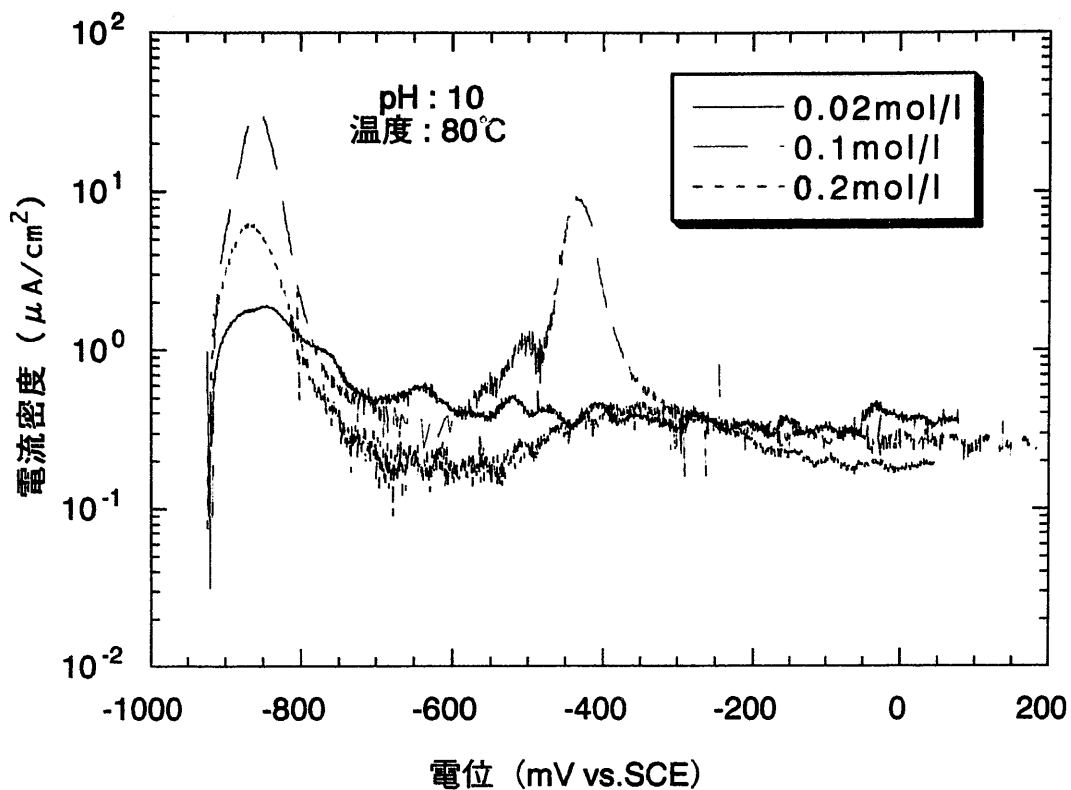


図6 炭酸/炭酸水素イオンをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果 (溶液単独系)

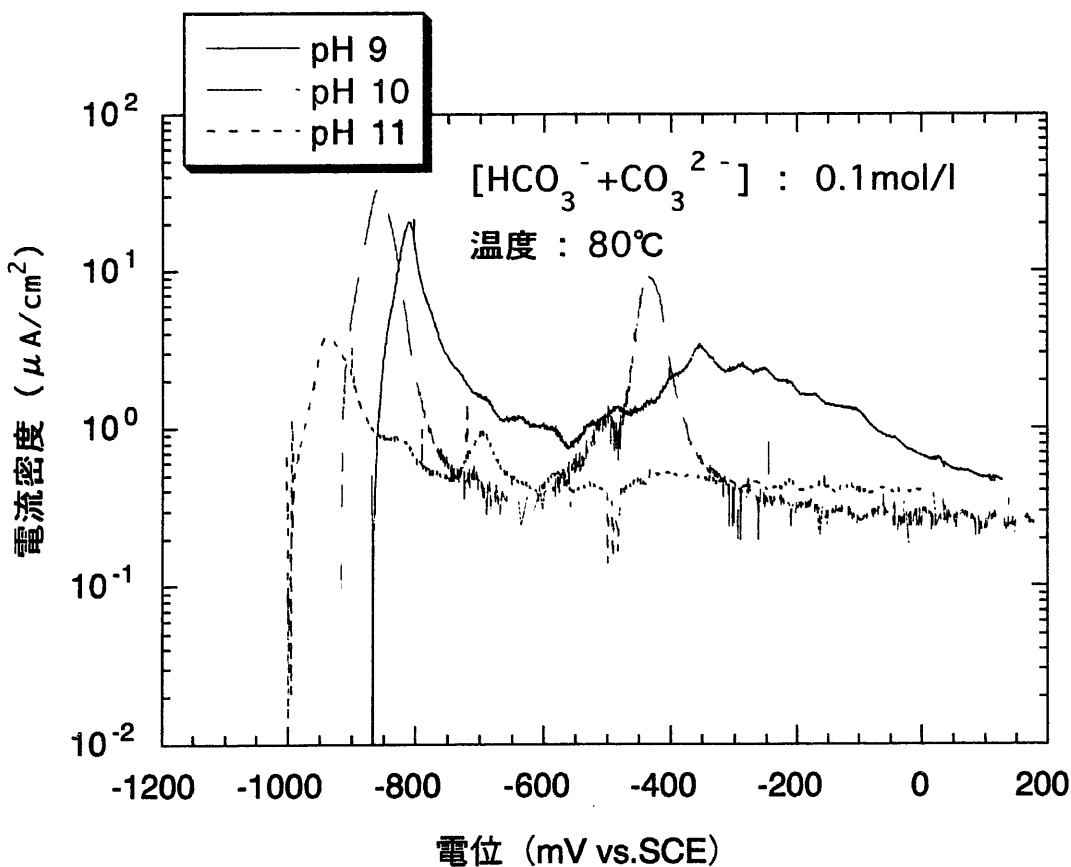


図7 pHをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果 (溶液単独系)

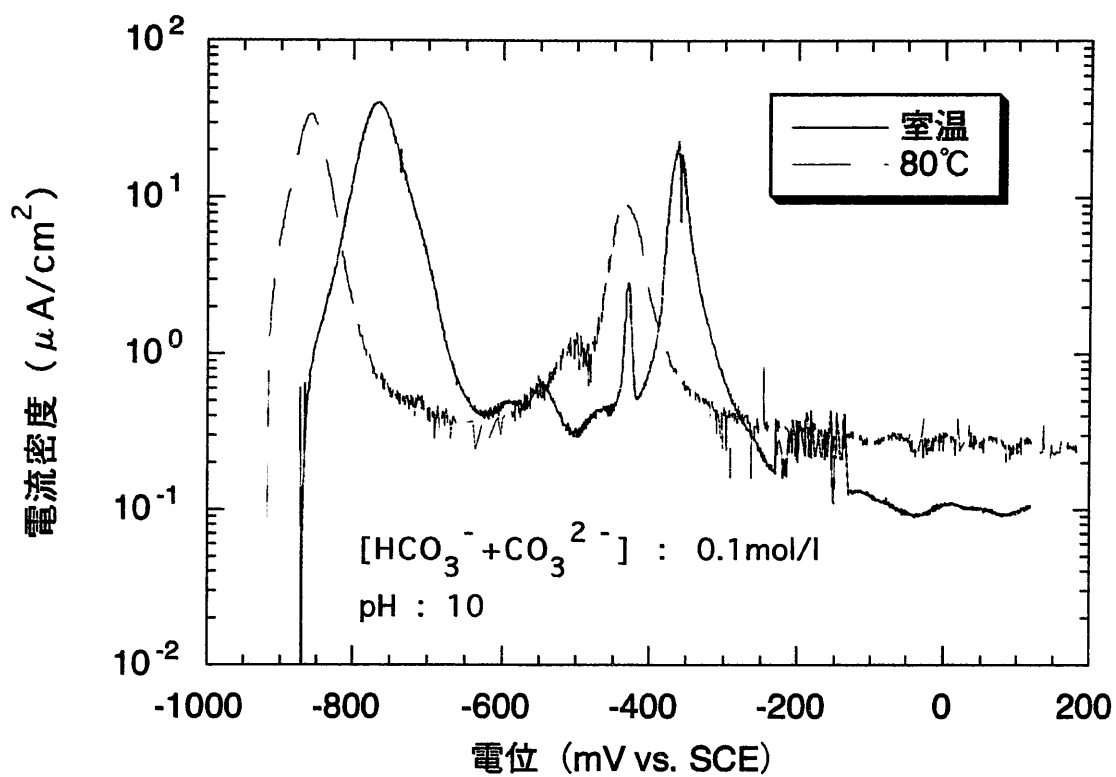


図8 温度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果
(溶液単独系)

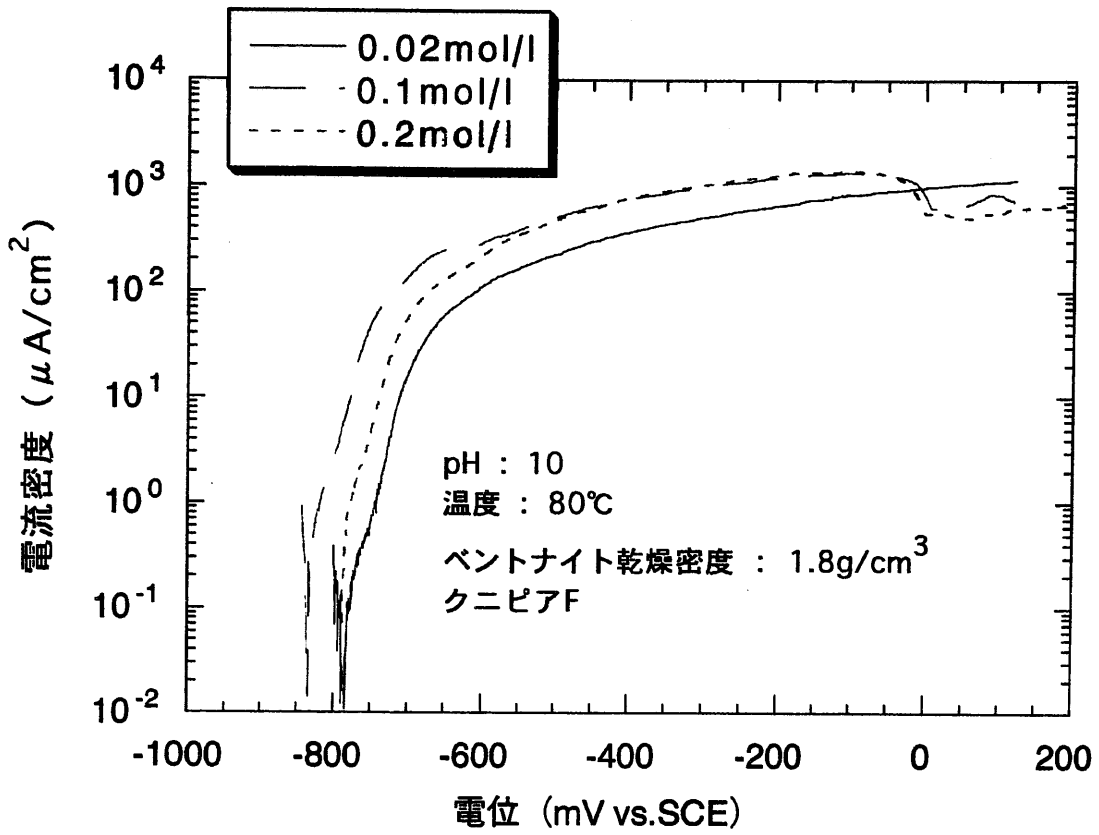


図9 炭酸/炭酸水素イオンをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果 (ベントナイト中)

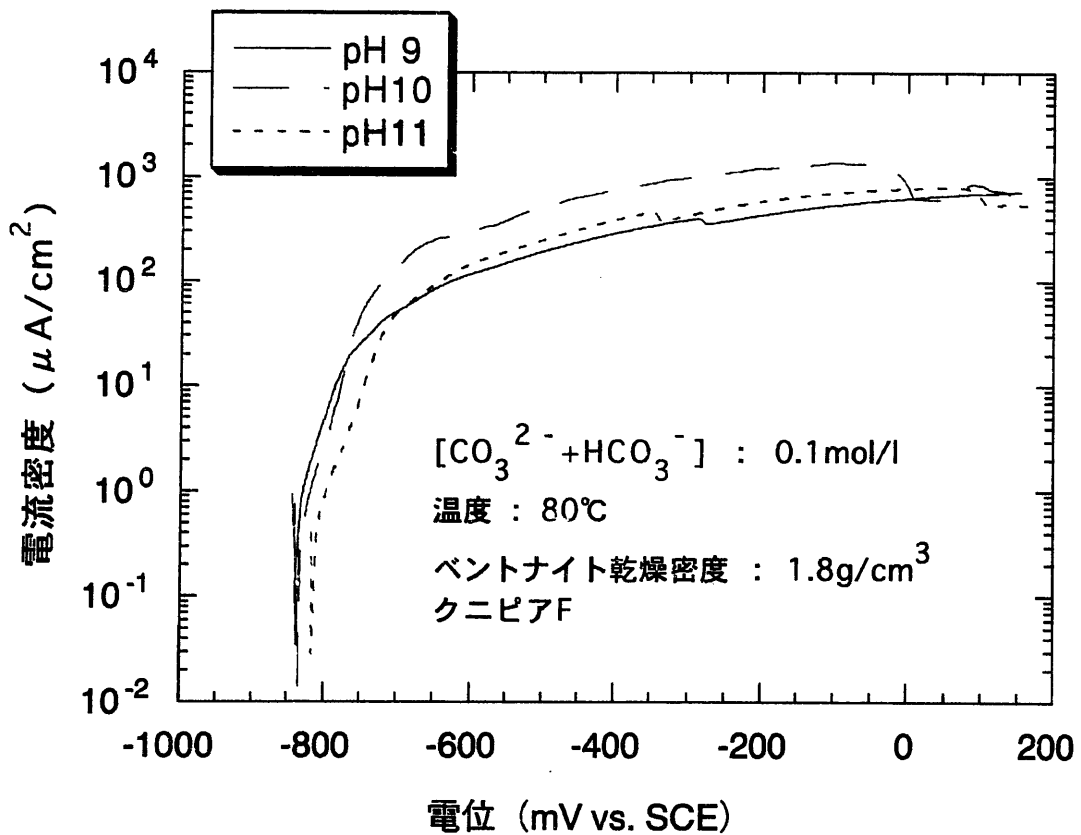


図10 pHをパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果 (ベントナイト中)

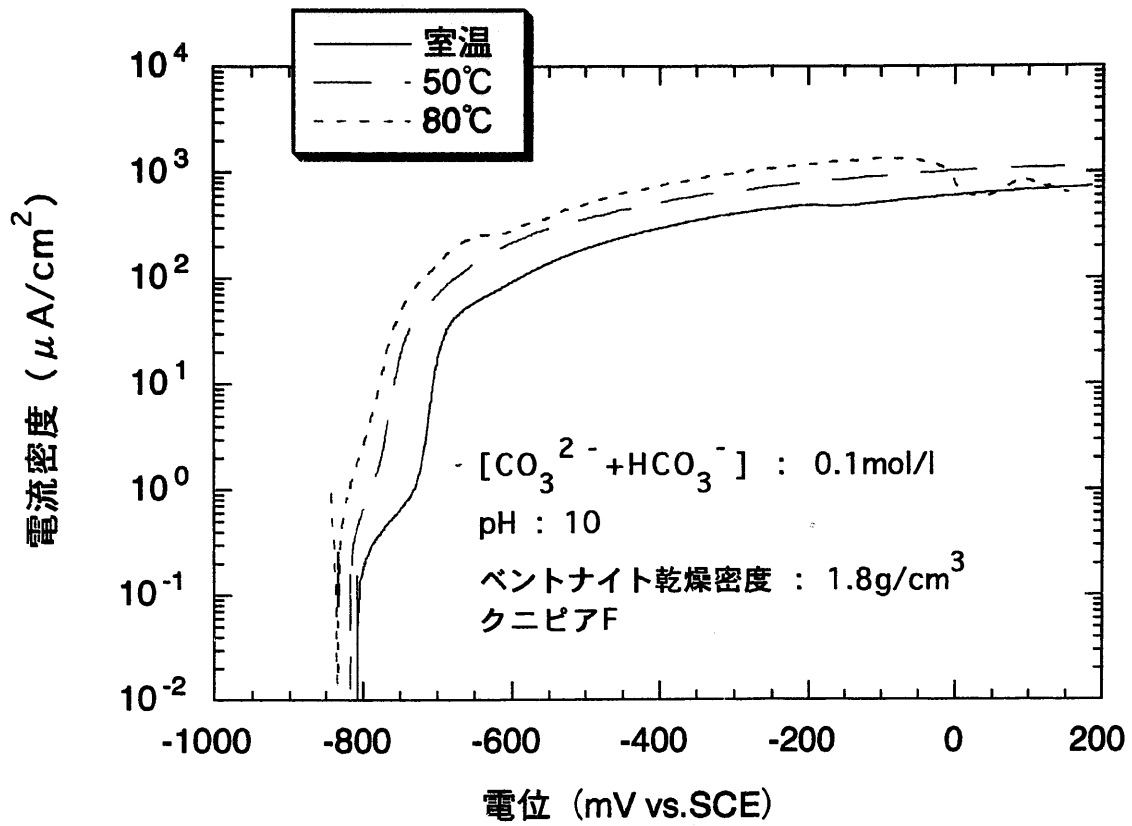


図11 温度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果 (ベントナイト中)

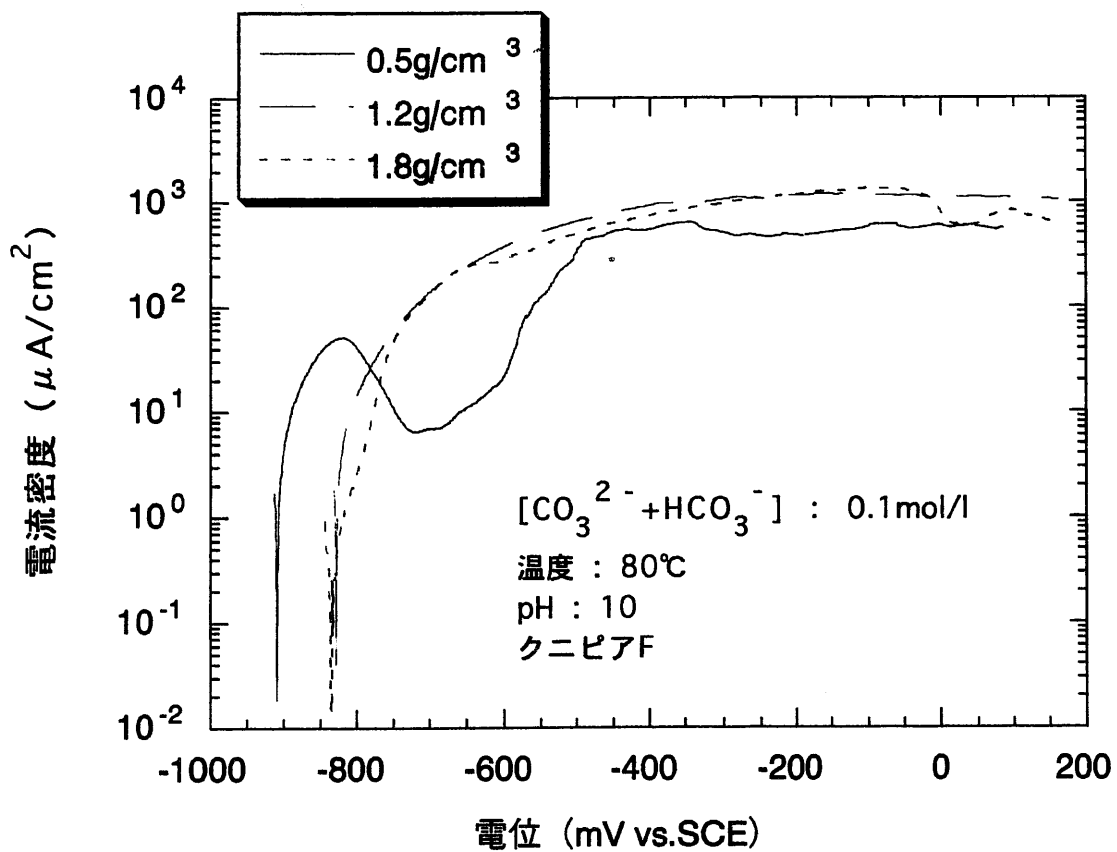


図12 ベントナイトの乾燥密度をパラメータとした炭素鋼のアノード分極試験結果

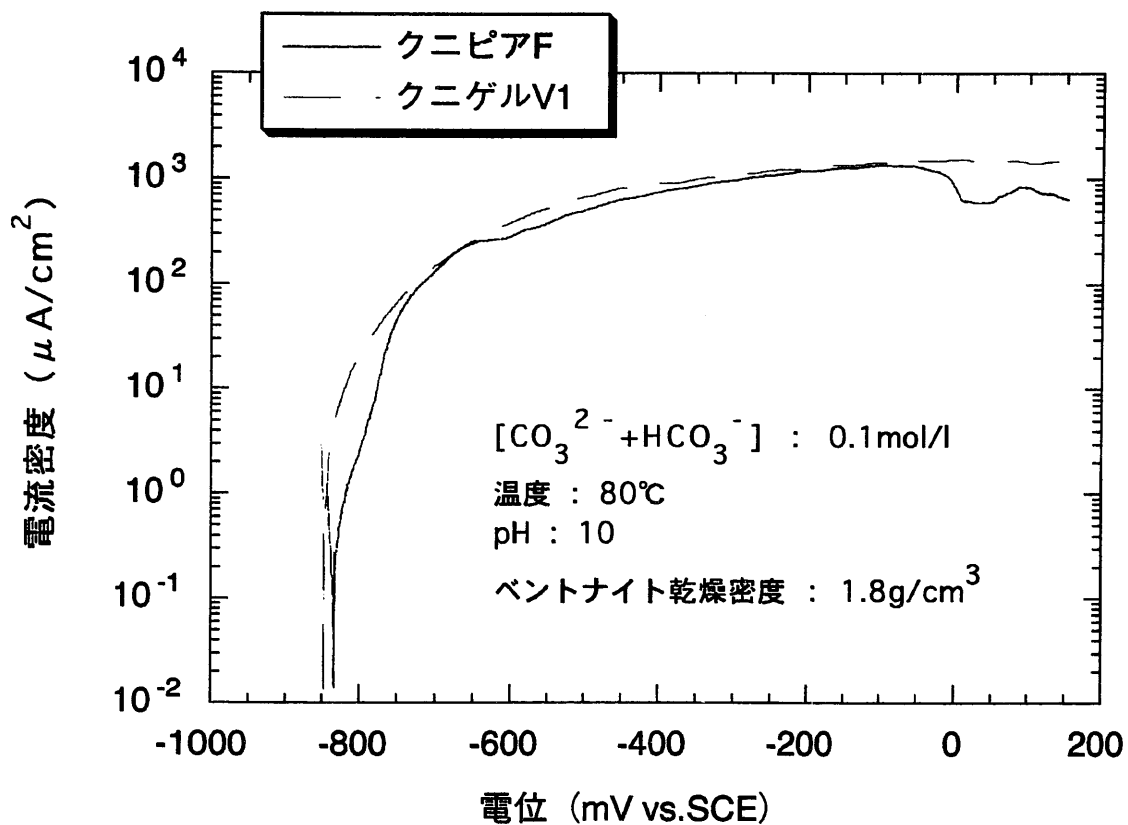


図13 2種類のベントナイト中における炭素鋼のアノード分極試験結果

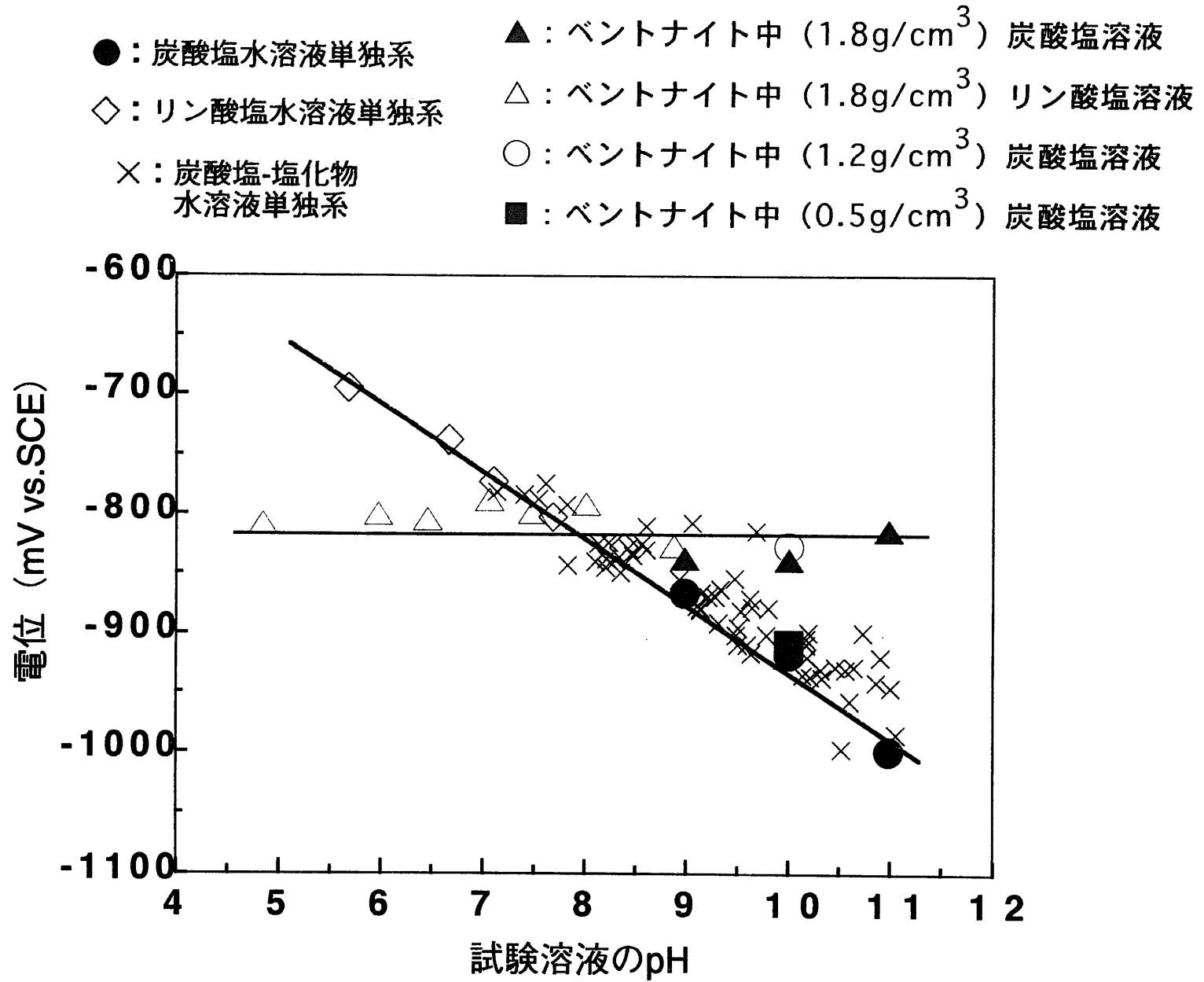


図14 脱気環境中における炭素鋼の自然電位のpH依存性

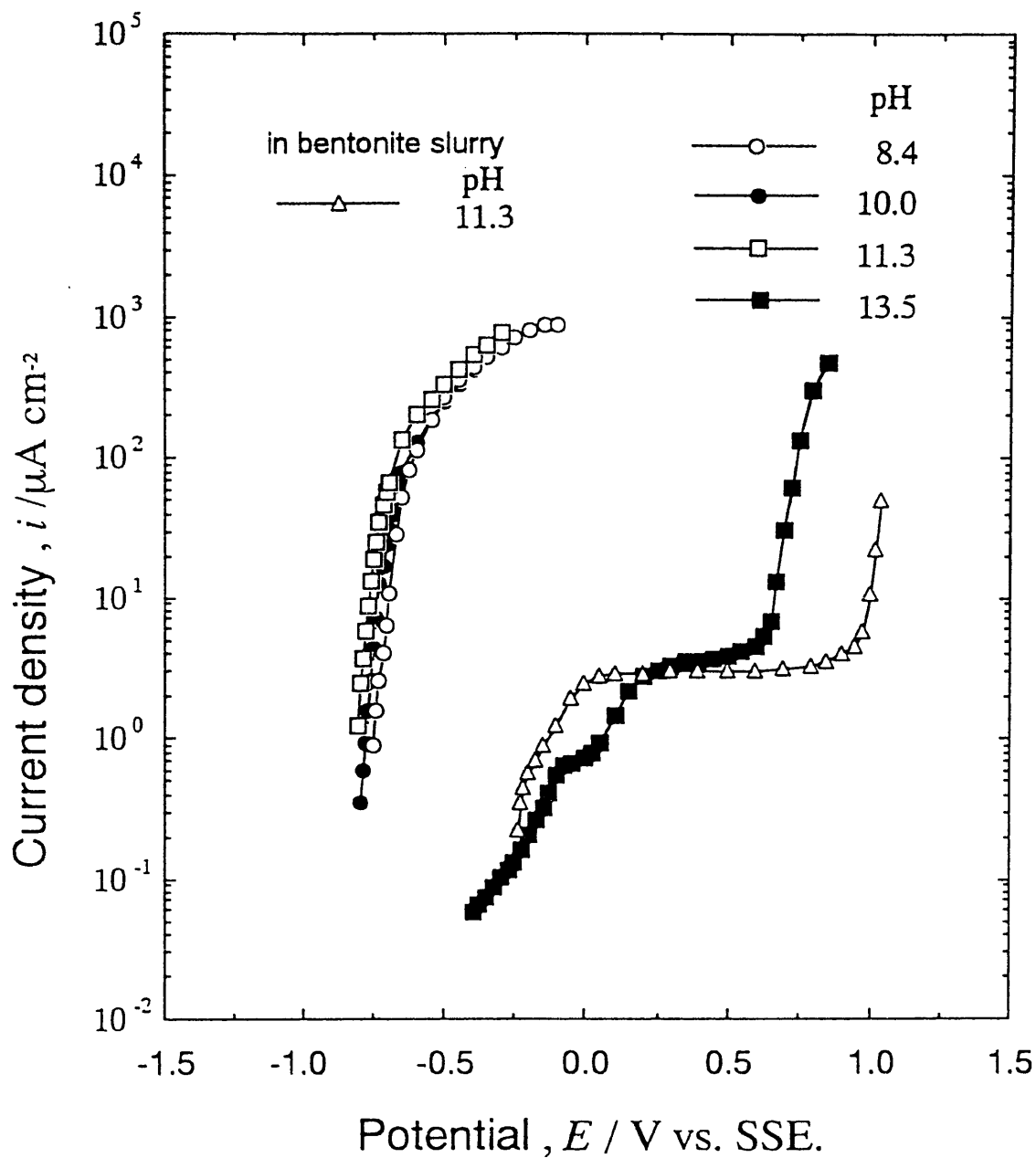


図 15 $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ と NaHCO_3 の混合液に 0.1 kmol/m^3 NaCl を添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したときの炭素鋼のアノード分極曲線(14 日後、 0.5 mV/s)

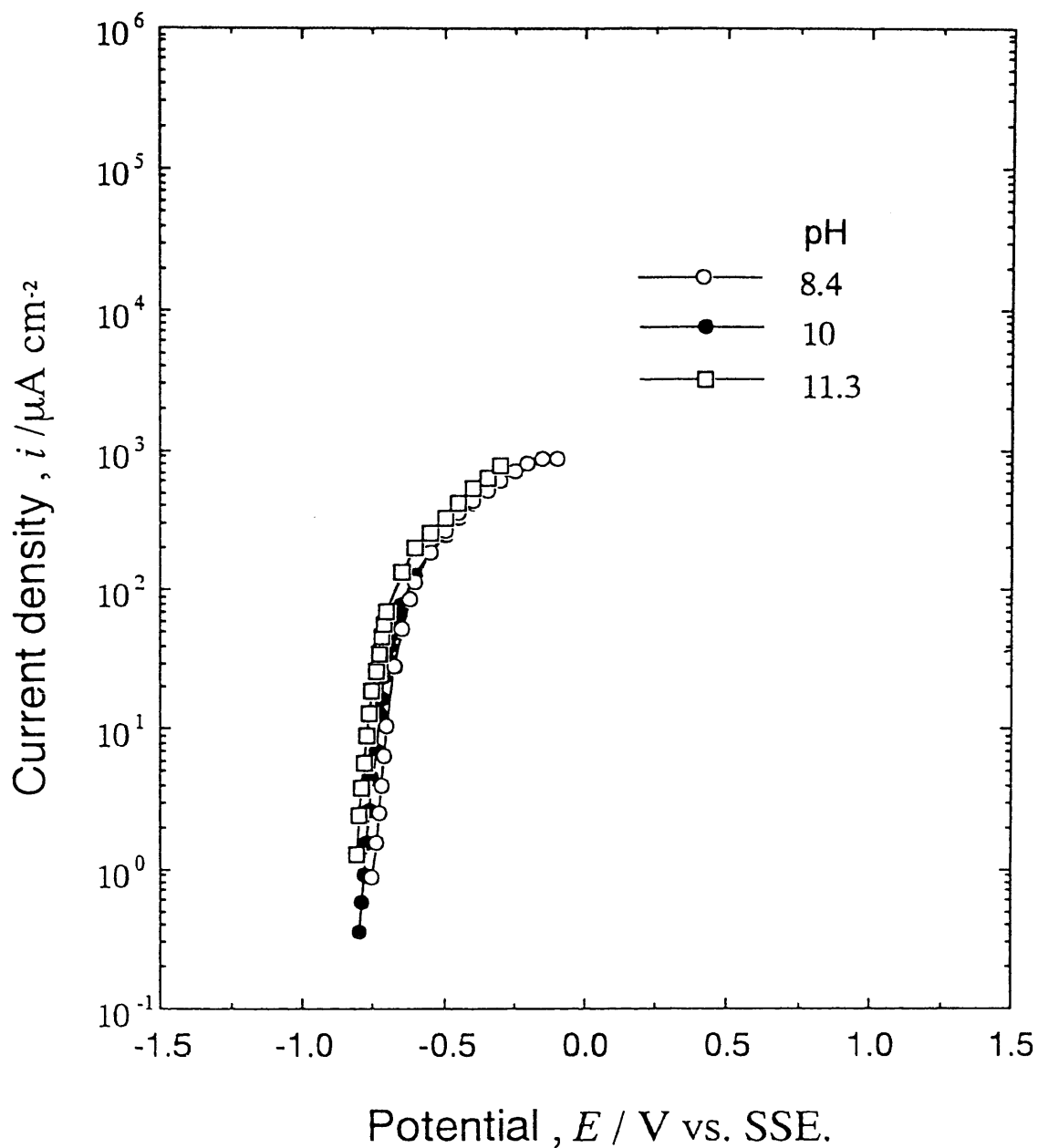


図16 0.1kmol/m³ Na₂CO₃ と NaHCO₃ の混合液に 0.02kmol/m³ NaCl を添加した溶液を圧縮ベントナイトに浸潤したときの炭素鋼のアノード分極曲線(14 日後、0.5mV/s)

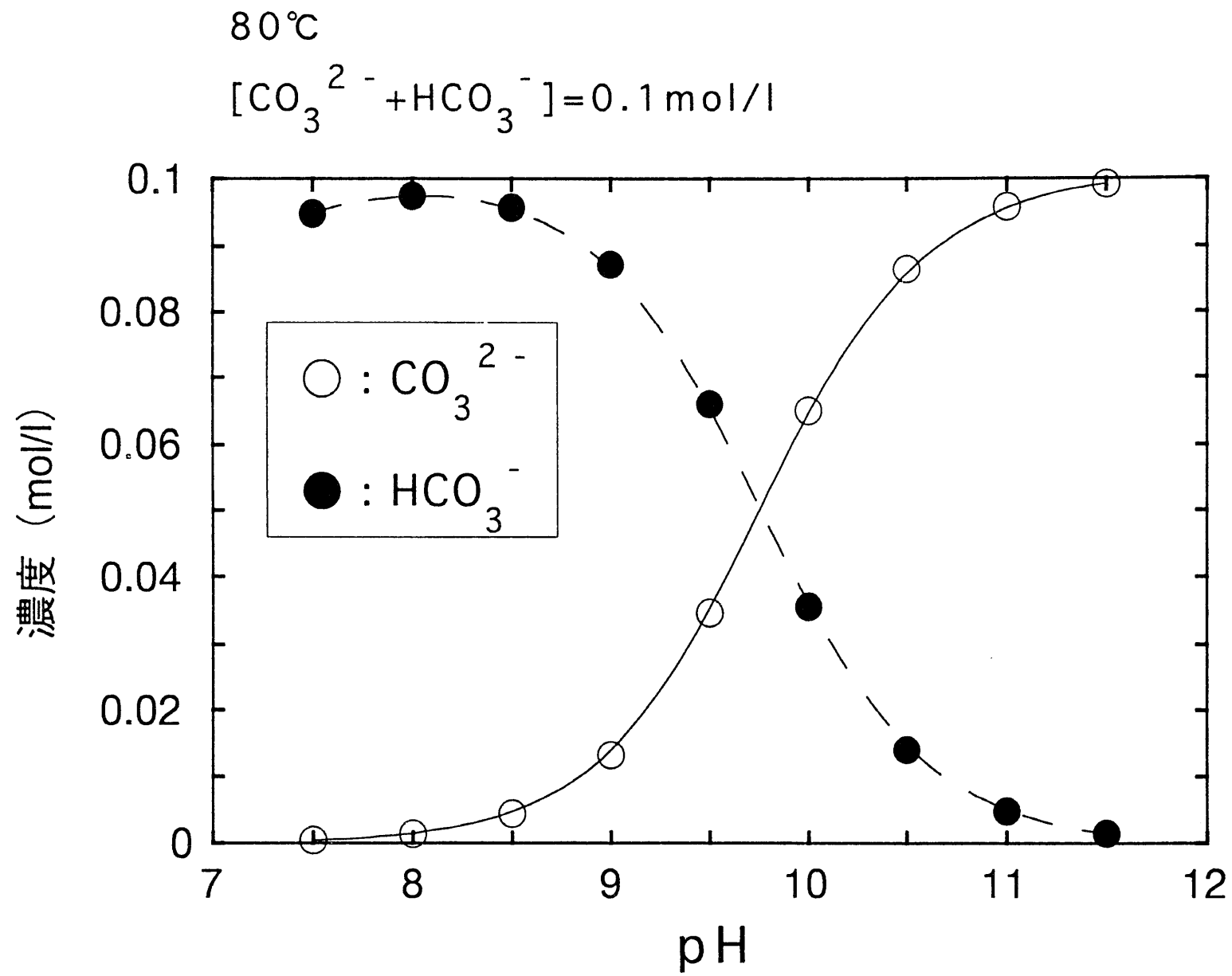


図17 中性～弱アルカリ性における炭酸イオン／炭酸水素イオン濃度のpH依存性

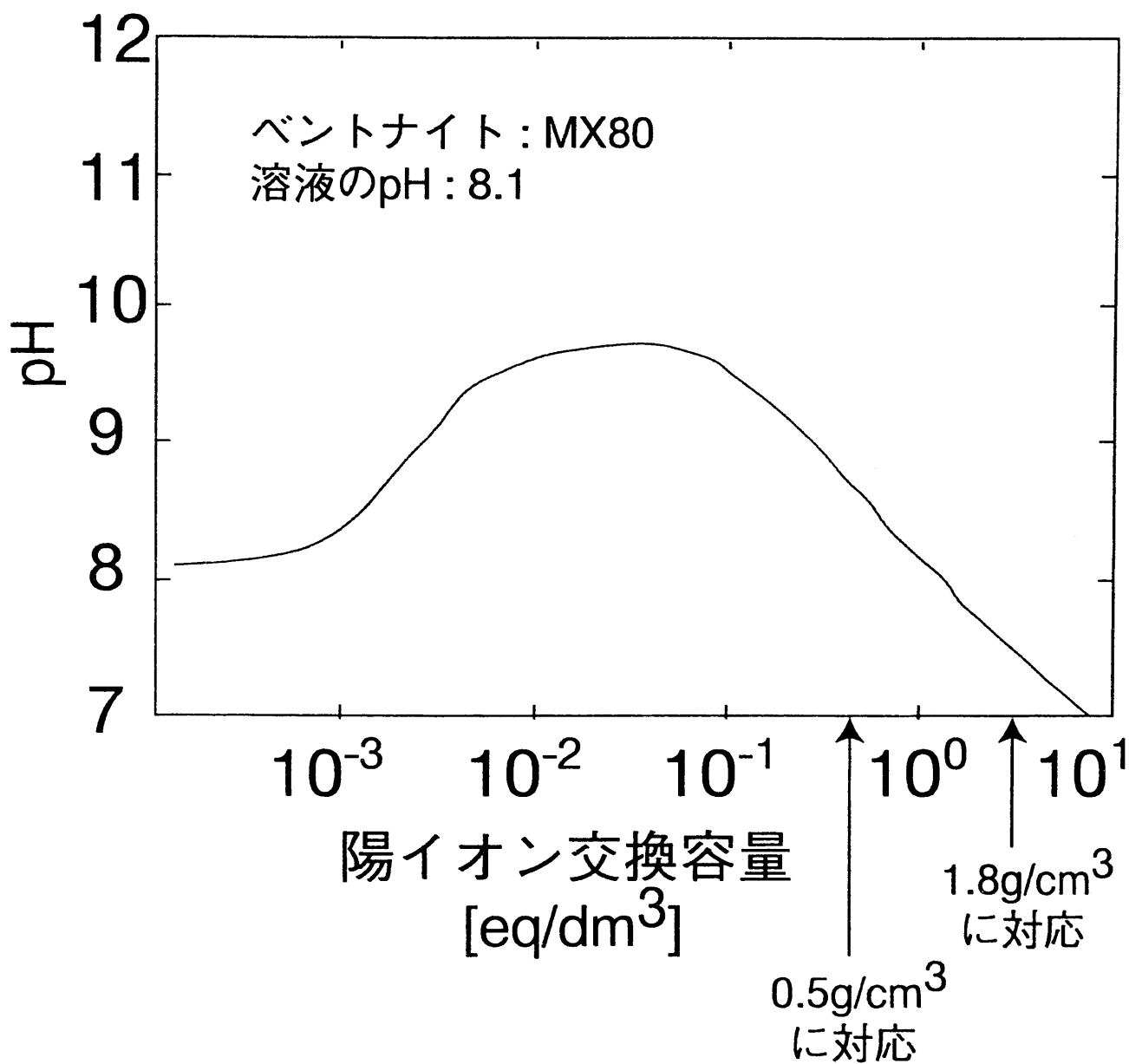


図18 Wielandらによるベントナイト空隙水のpHの計算結果の一例

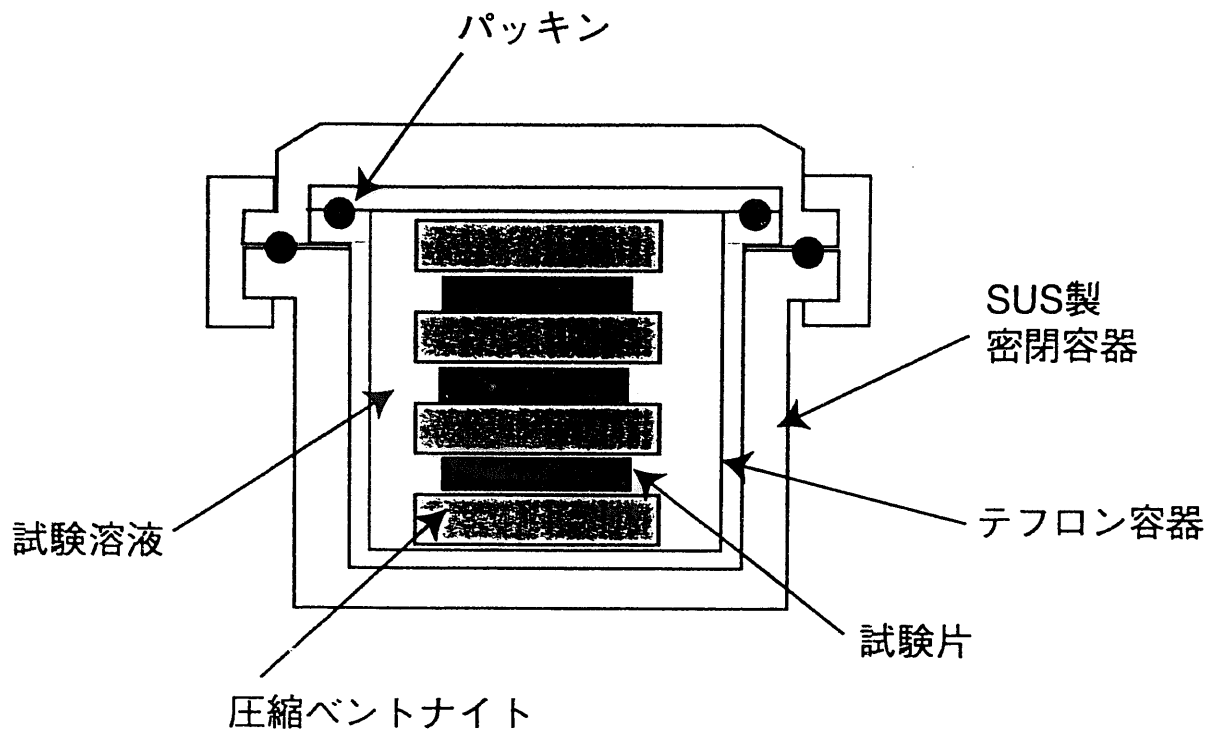


図19-1 ステンレス製密閉容器を用いた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の浸漬試験方法の模式図

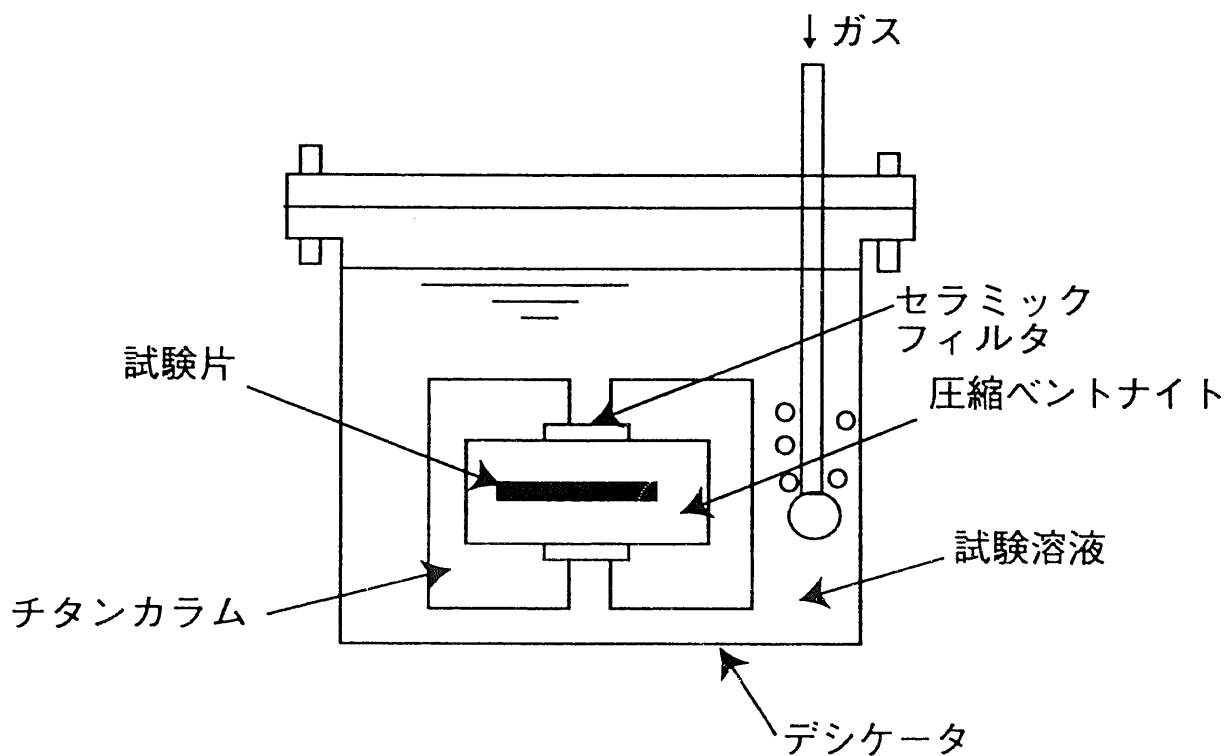


図19-2 チタンカラムを用いた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の浸漬試験方法の模式図

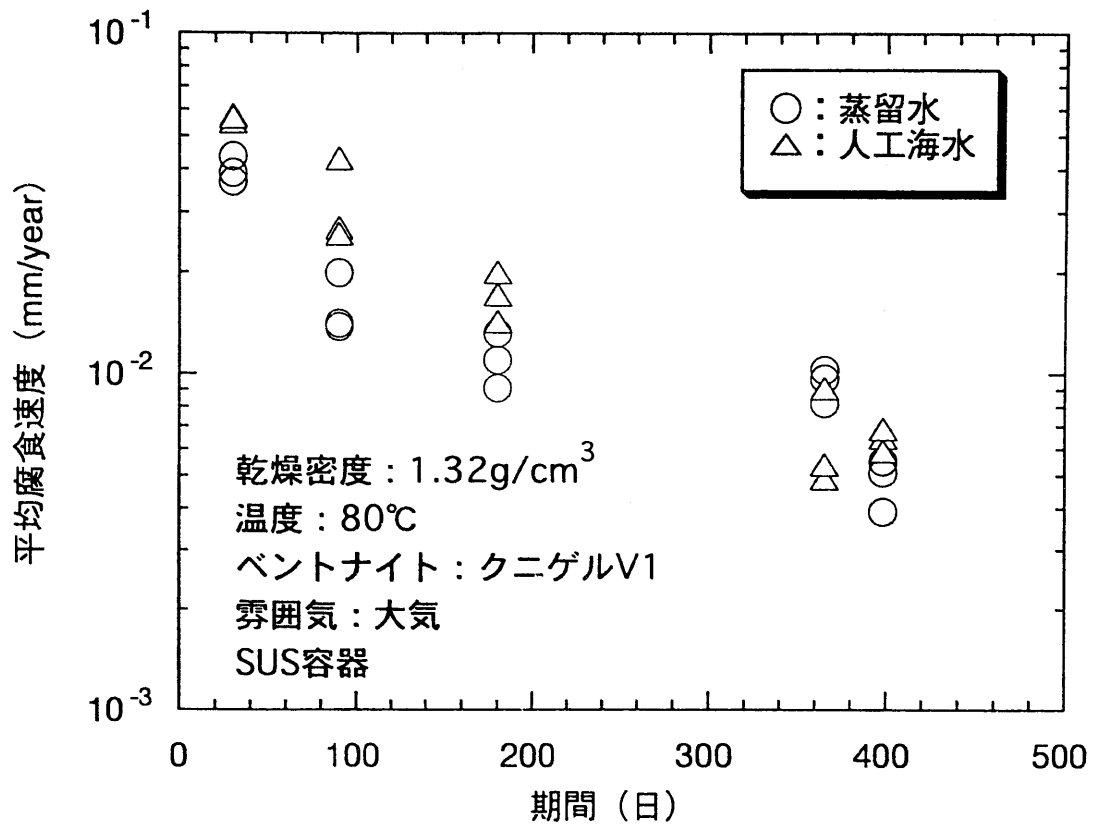


図20 蒸留水系と人工海水系における圧縮ベントナイト中の炭素鋼の腐食速度

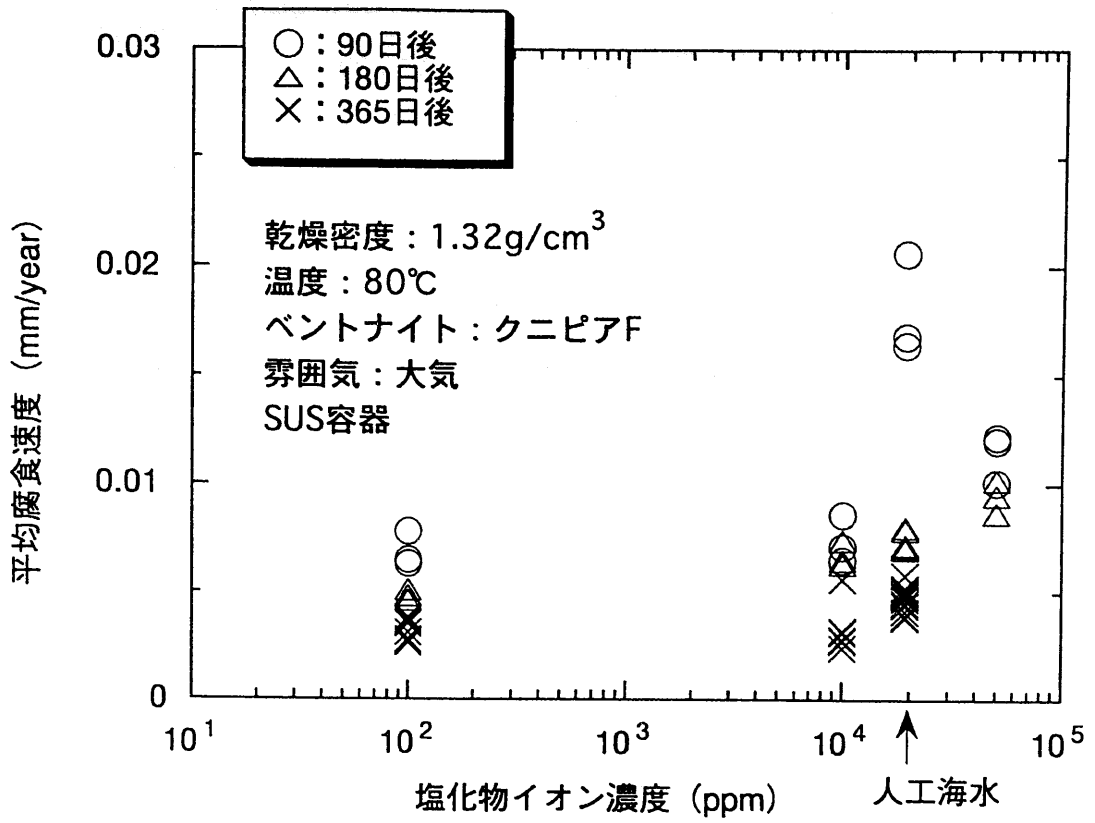


図21 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度の塩化物イオン濃度依存性

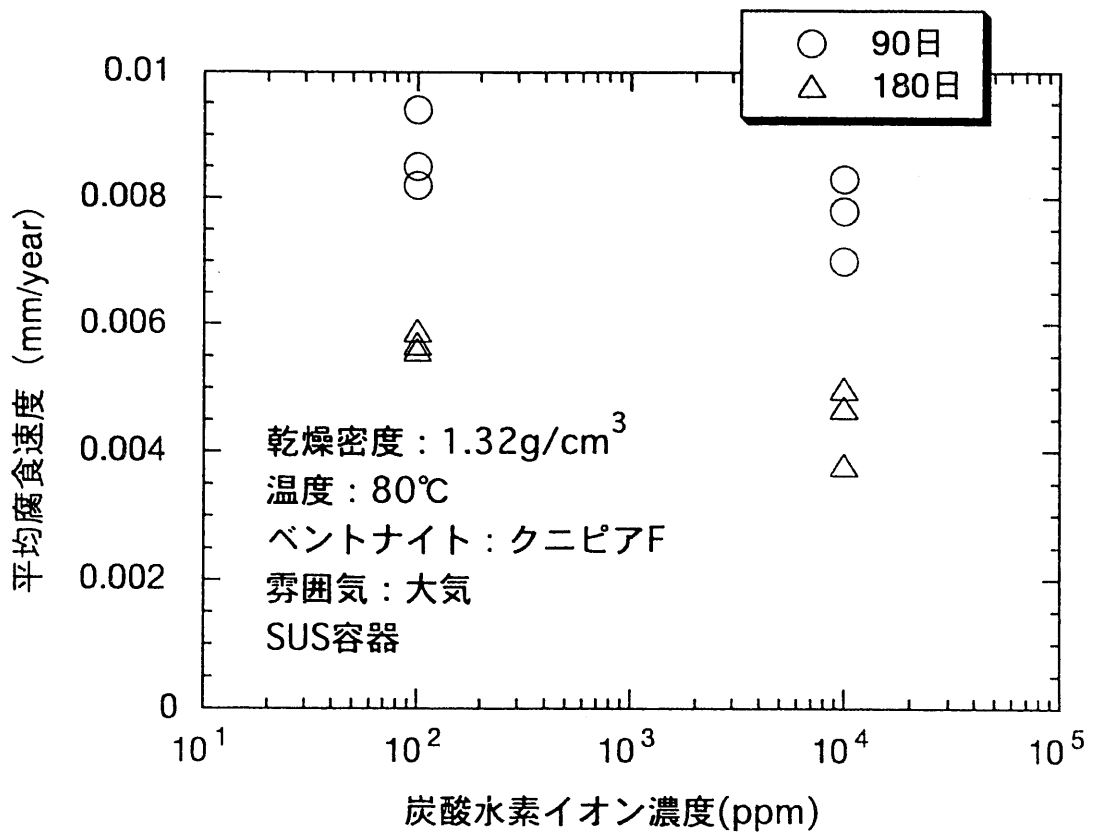


図22 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度の炭酸水素イオン濃度依存性

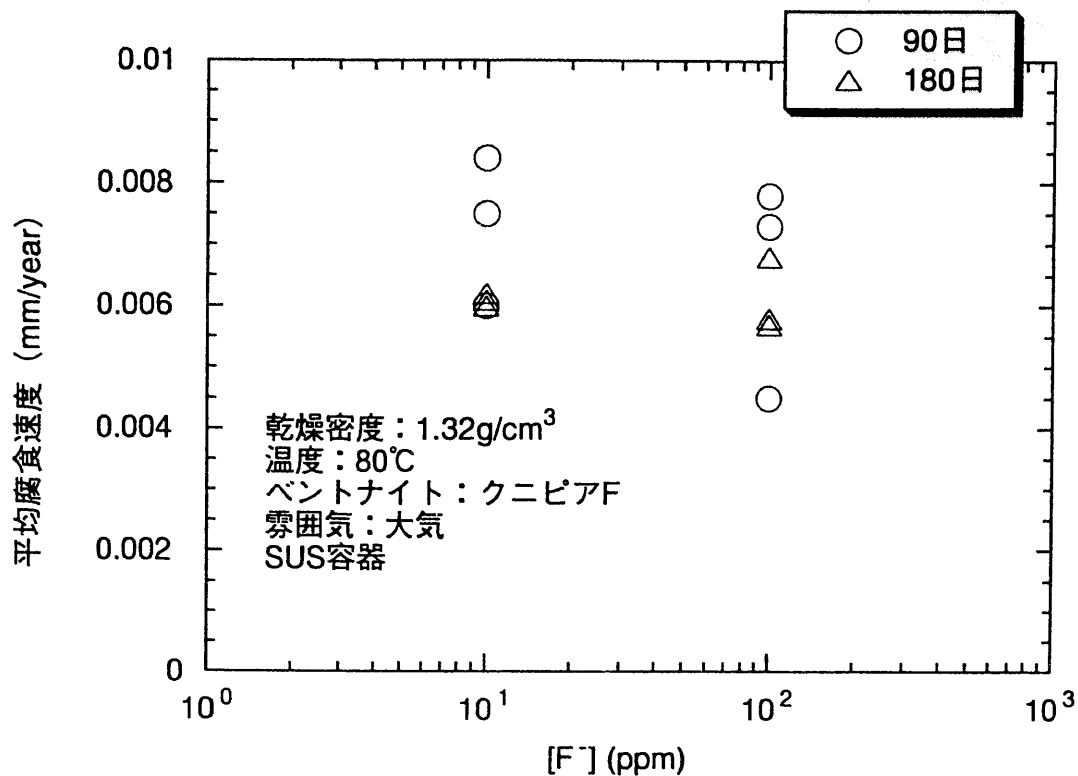


図23 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度のフッ素イオン濃度依存性

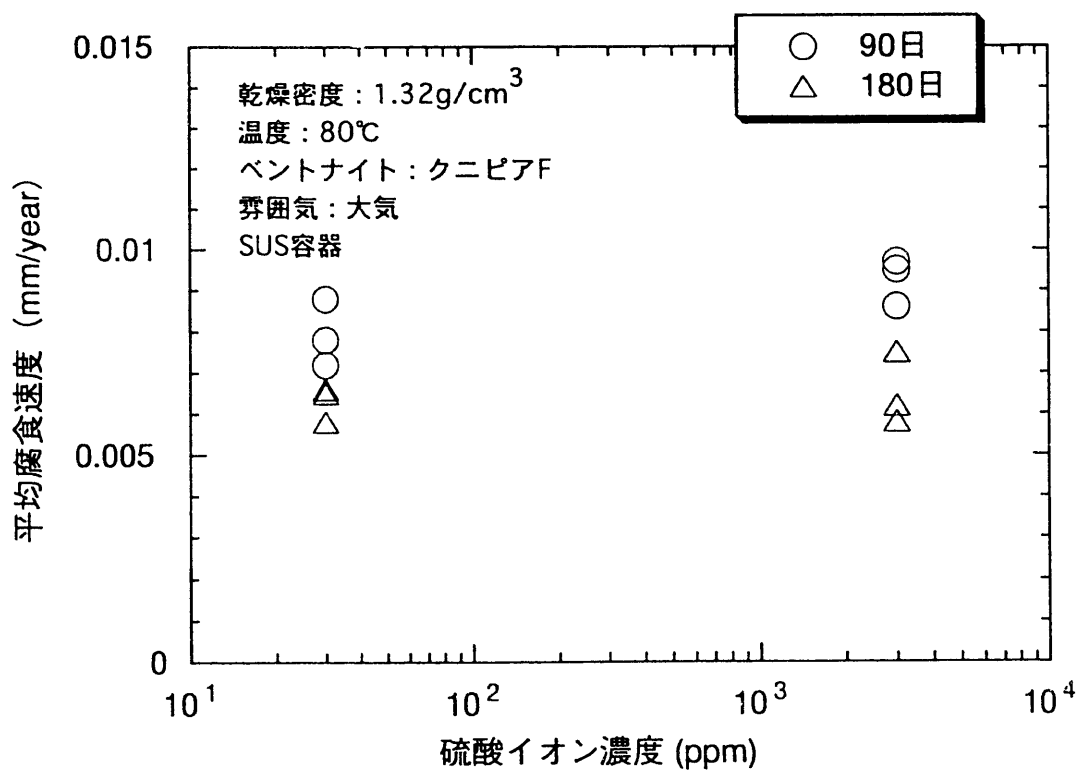


図24 圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度の硫酸イオン濃度依存性

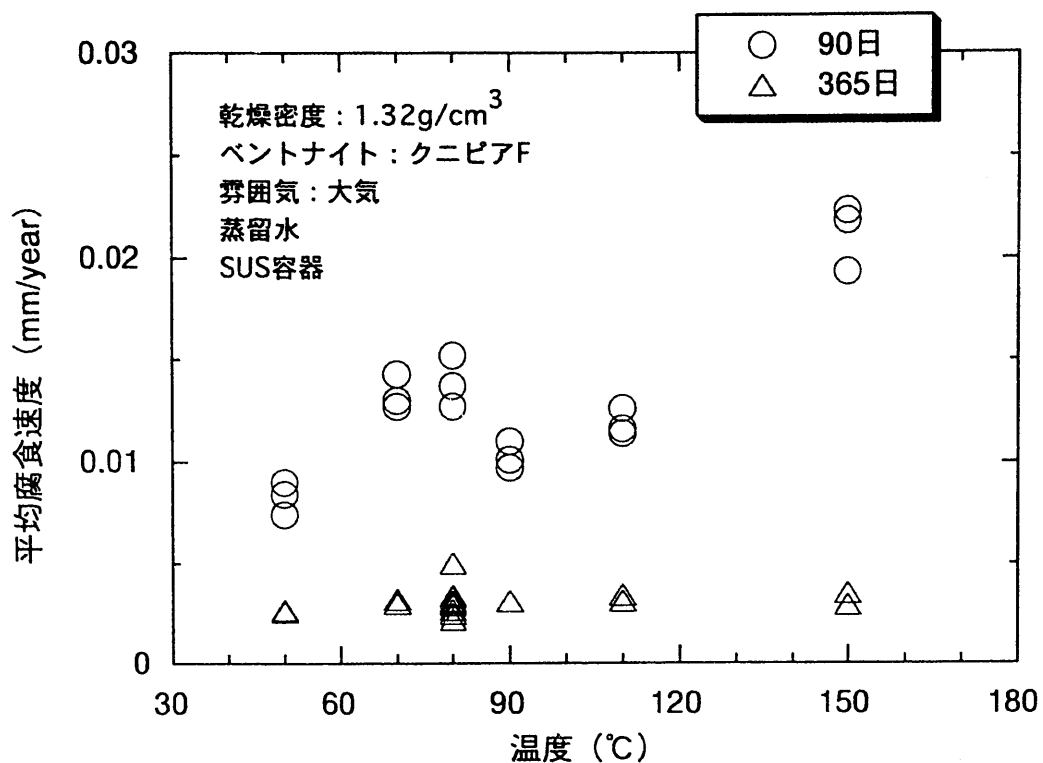


図25 蒸留水系における圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度の温度依存性

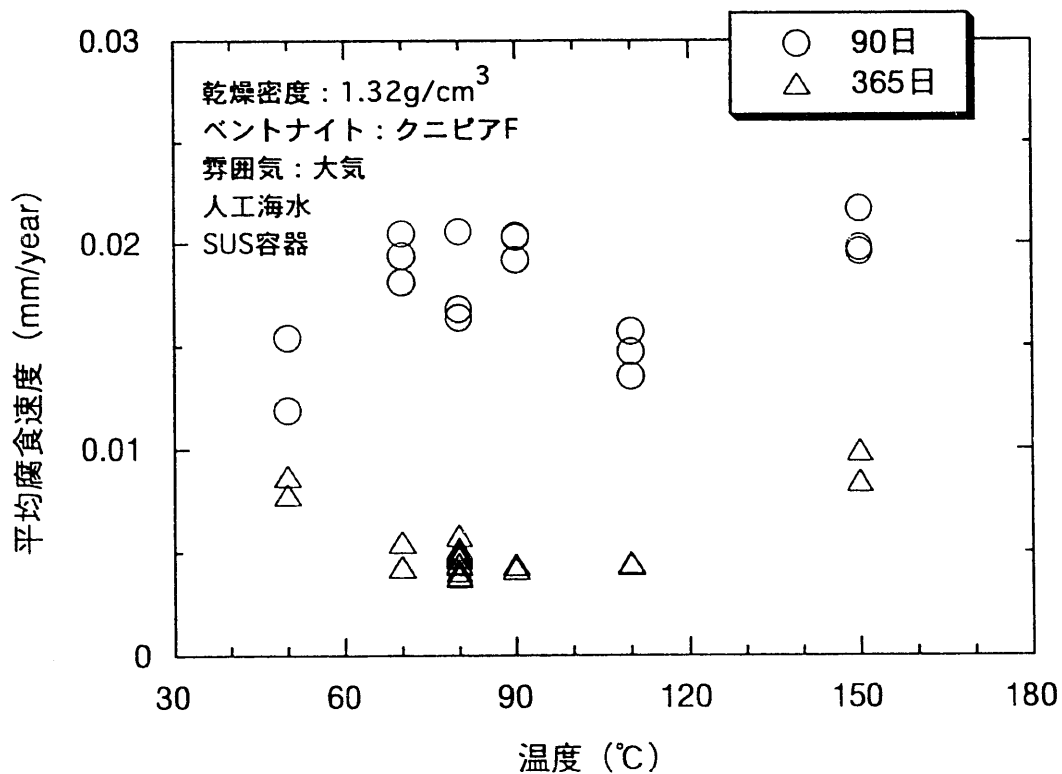


図26 人工海水系における圧縮ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度の温度依存性

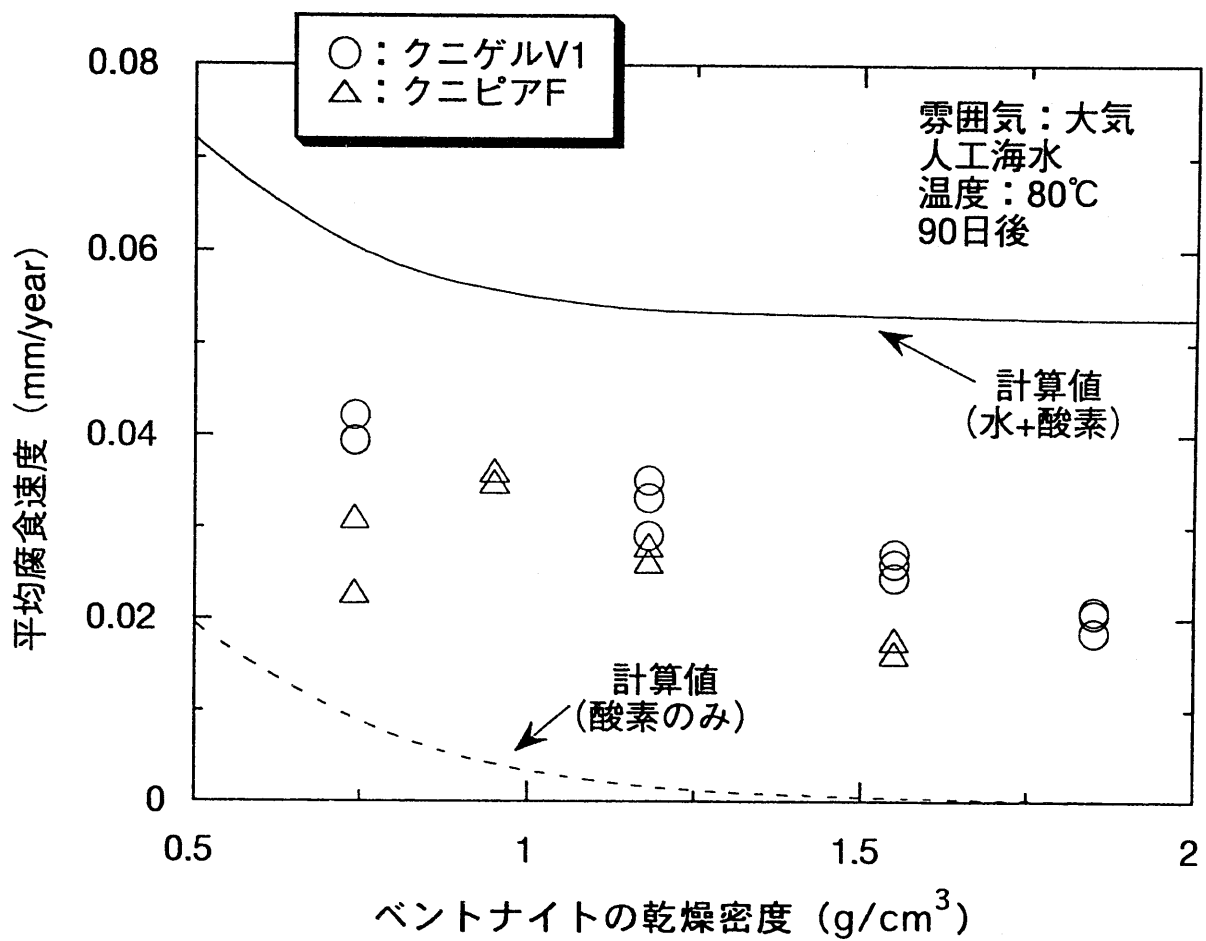


図27 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食速度のベントナイト乾燥密度依存性

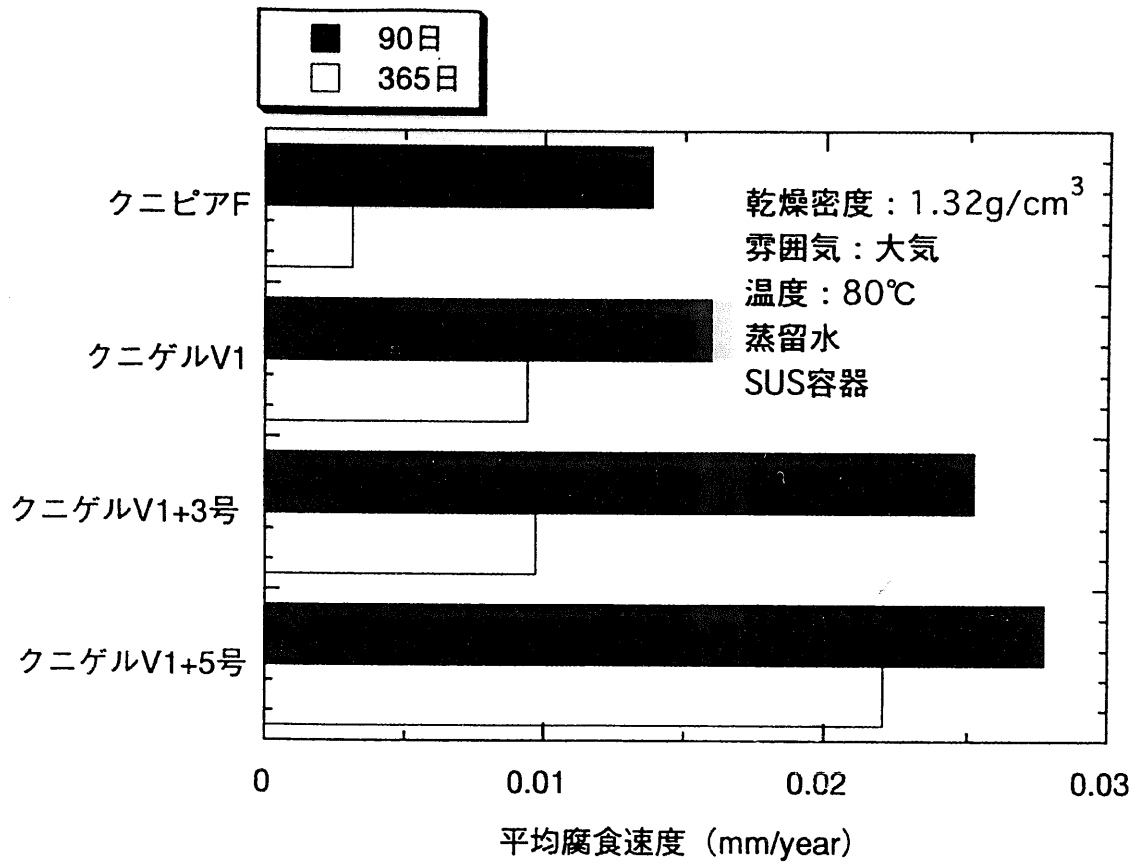


図28 蒸留水系におけるベントナイトの種類と炭素鋼の腐食速度の関係

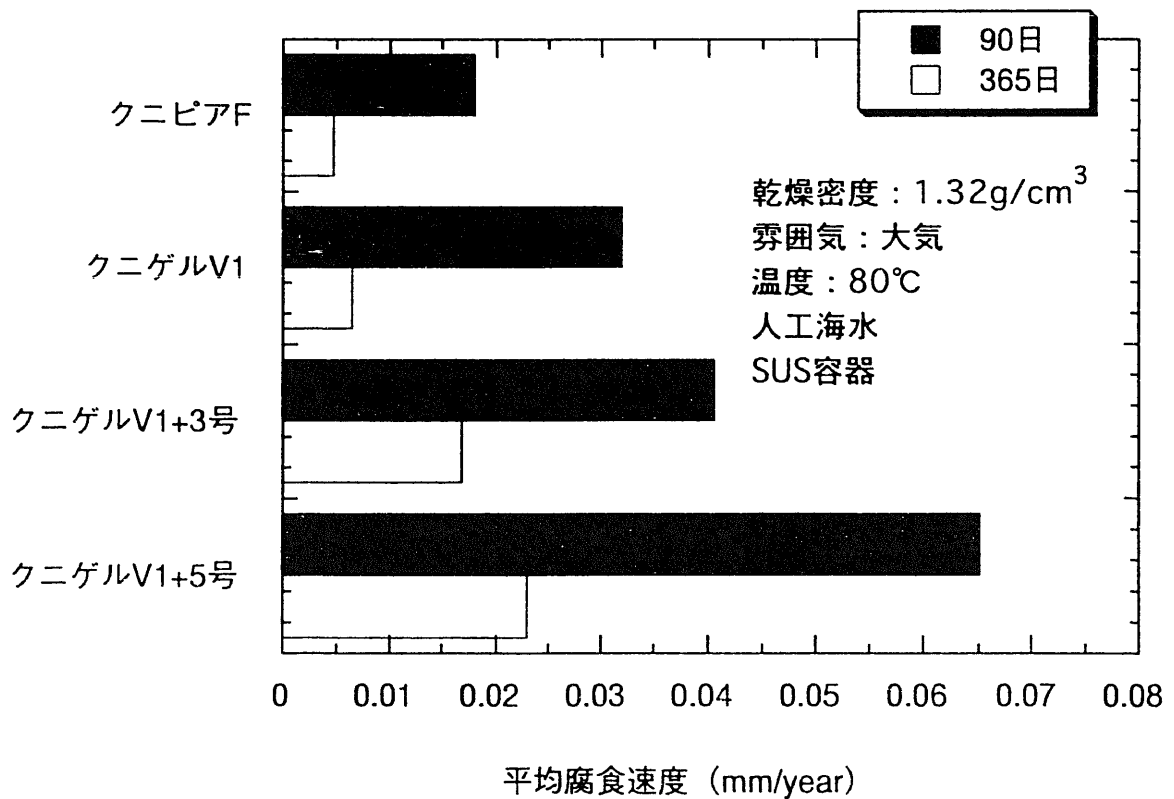


図29 人工海水系におけるベントナイトの種類と炭素鋼の腐食速度の関係

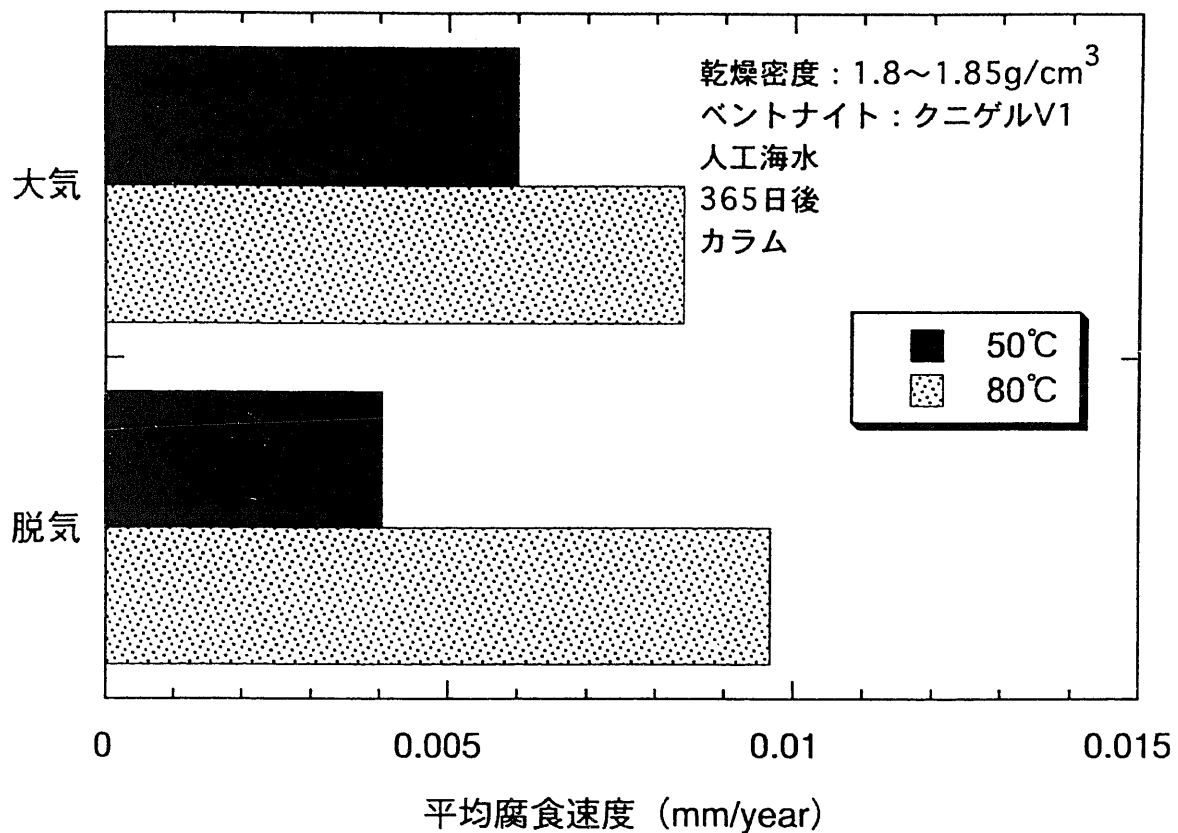
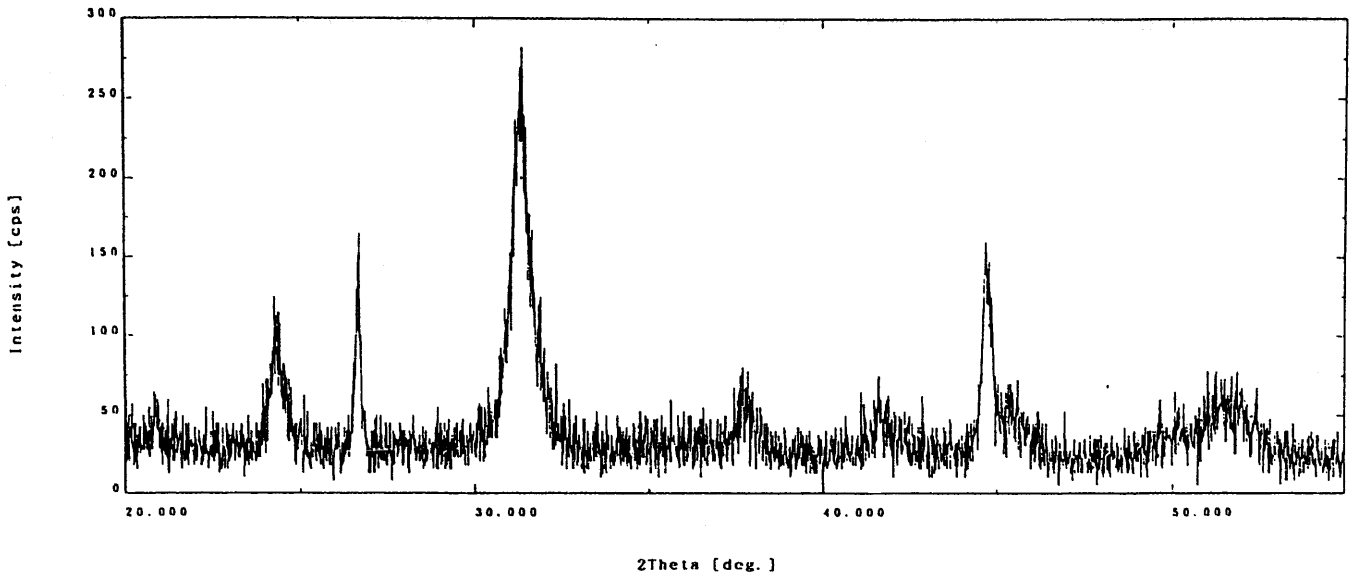
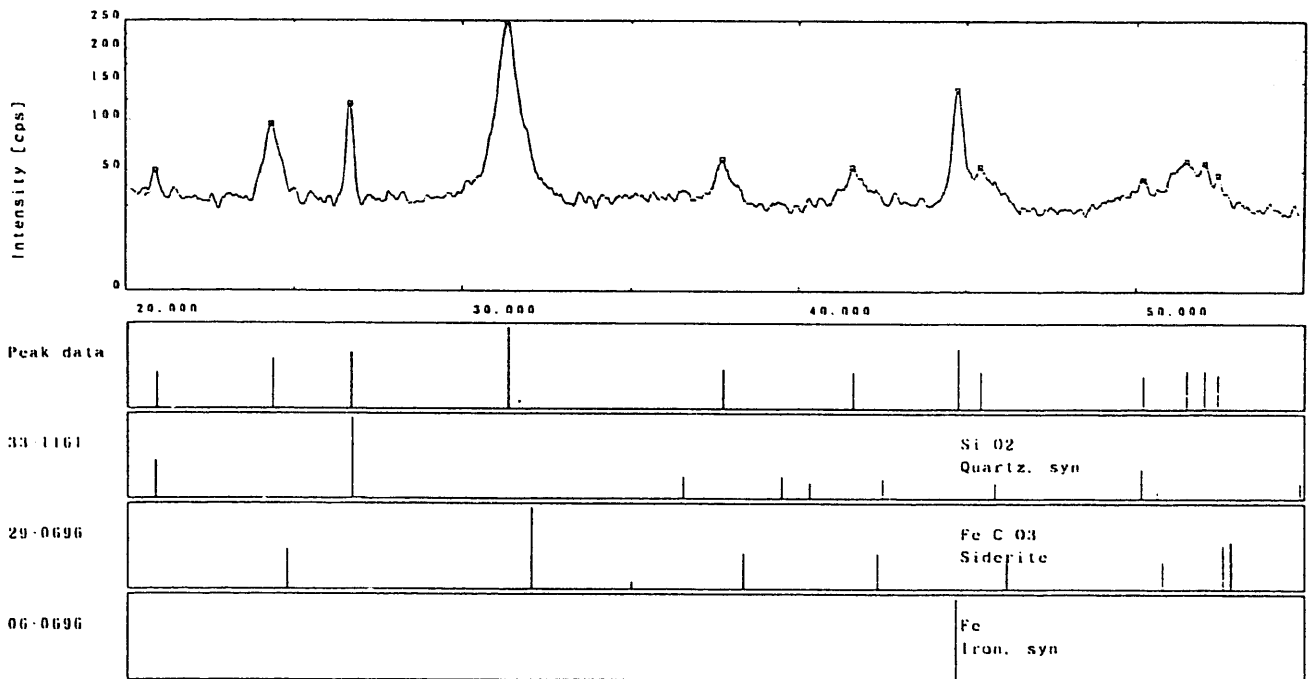


図30 大気雰囲気と窒素雰囲気における圧縮ベントナイト中での腐食速度の比較



生データ



解析結果

図31 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の浸漬試験後
試験片表面のX線回折結果の一例

(溶液：人工海水、ベントナイト：クニゲルV1 1.8g/cm³)
(温度：80℃、雰囲気：脱気、期間：730日)

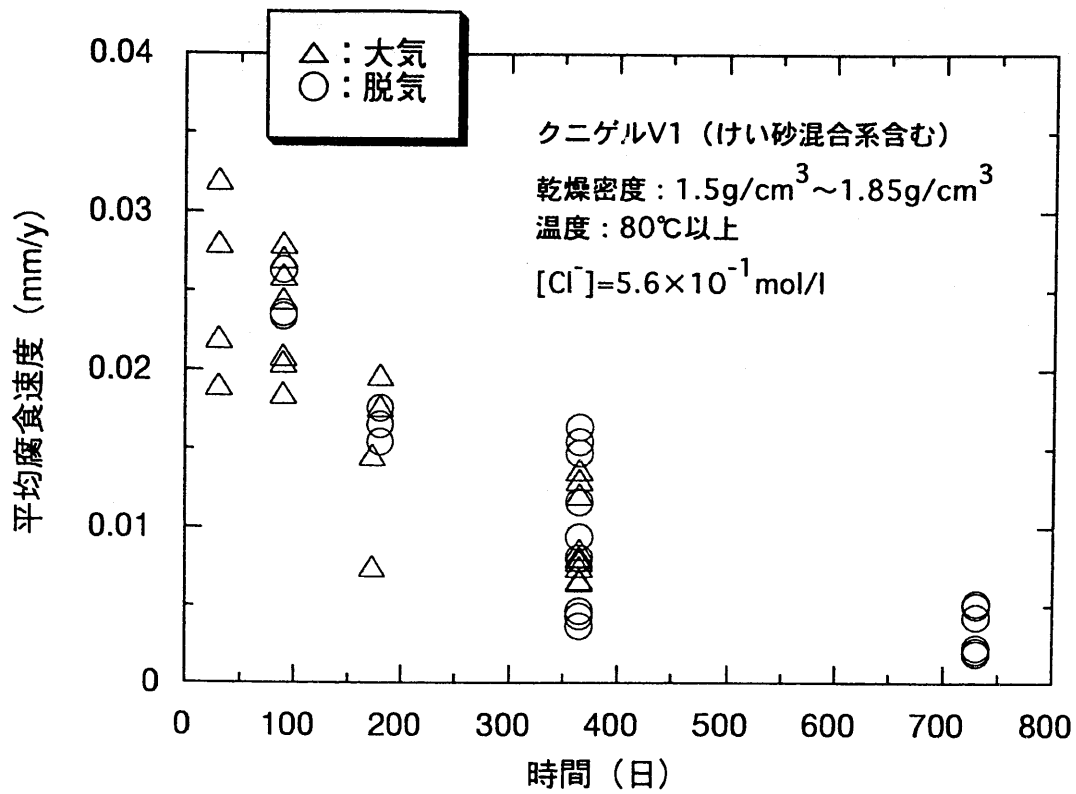


図32 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化

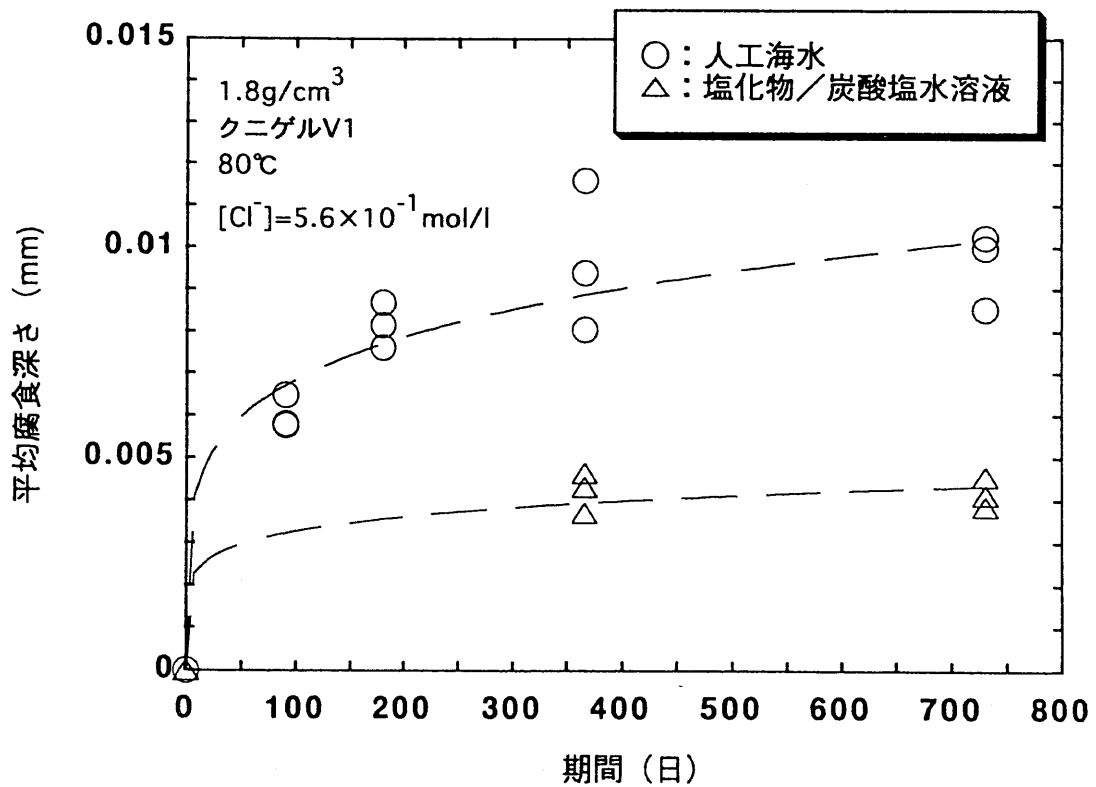


図33 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の平均腐食深さの経時変化

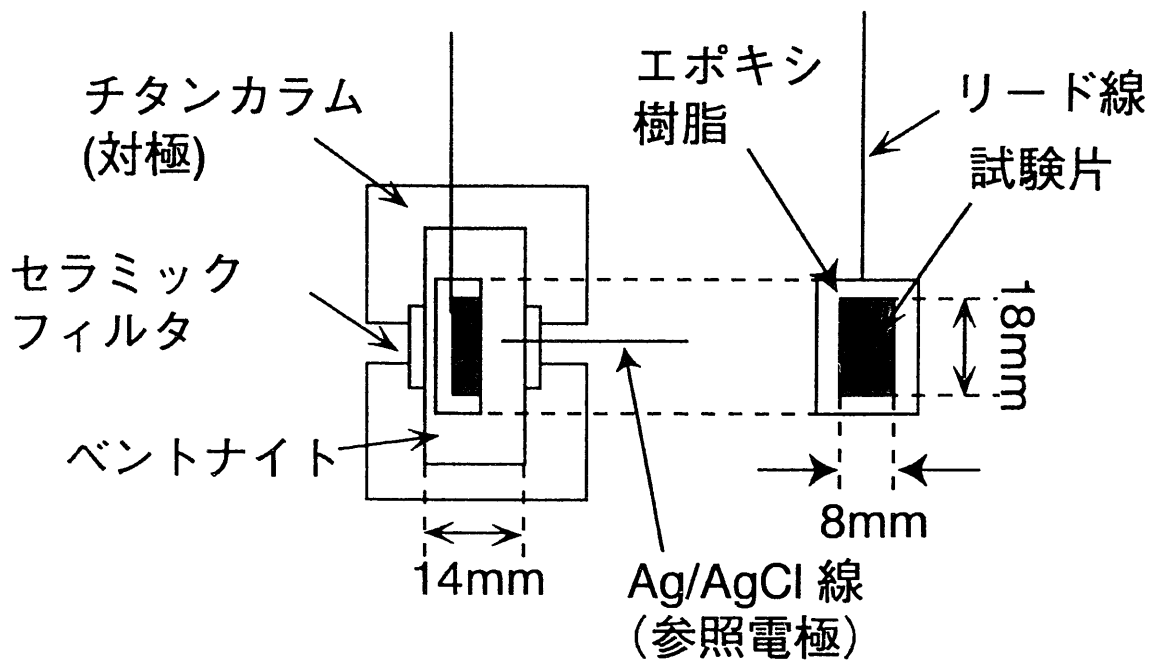


図34-1 交流インピーダンス測定における試験片および試験カラムの模式図
(自然状態と腐食生成物堆積下の腐食挙動の比較試験)

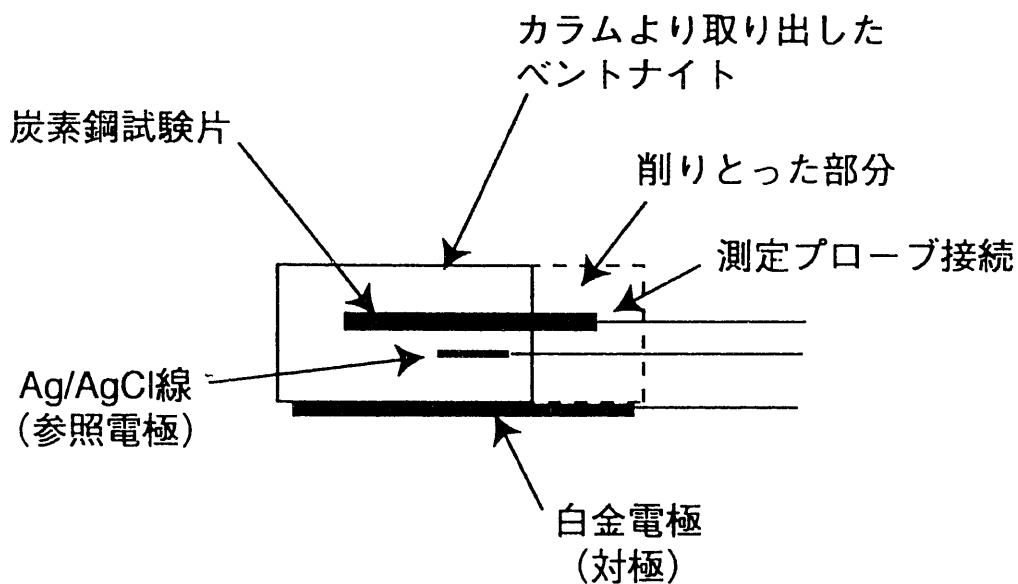


図34-2 圧縮ベントナイト中における浸漬試験の試料を用いた交流インピーダンス測定方法の模式図

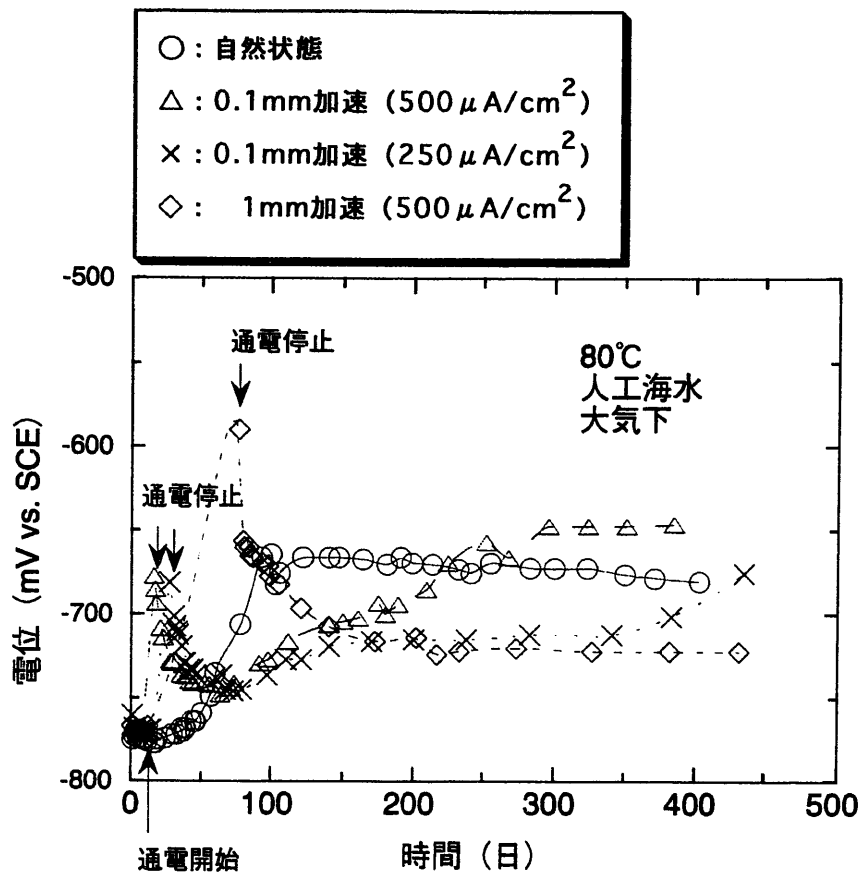


図35-1 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の自然電位の経時変化 (0~435日)

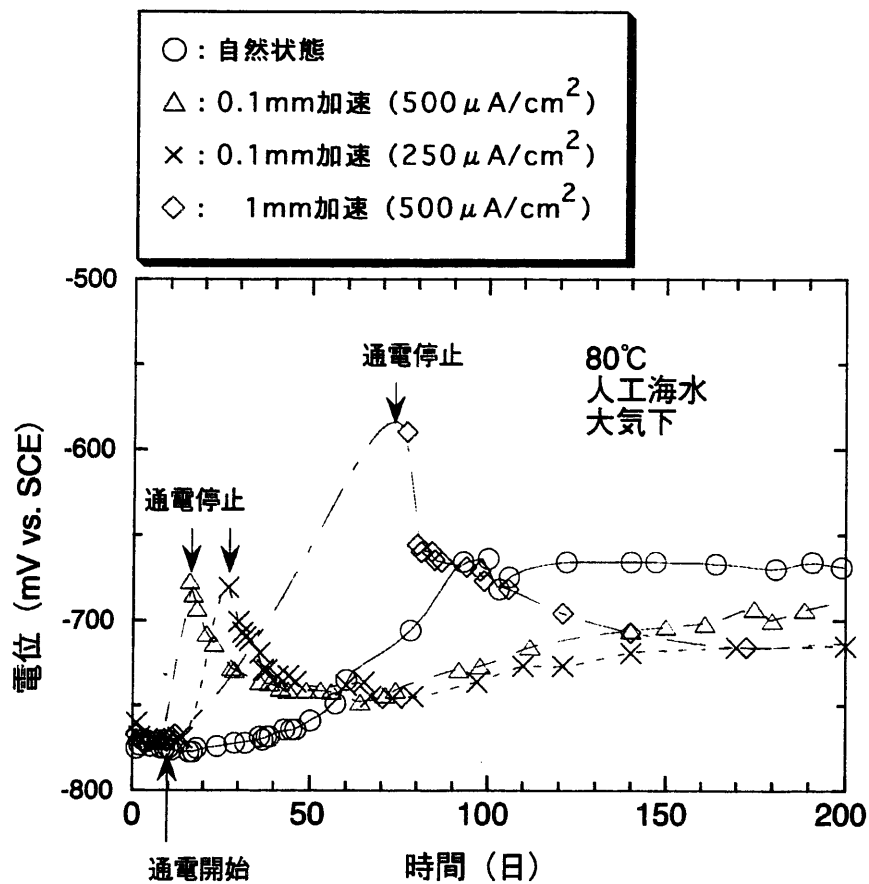


図35-2 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の自然電位の経時変化 (0~200日の部分の拡大)

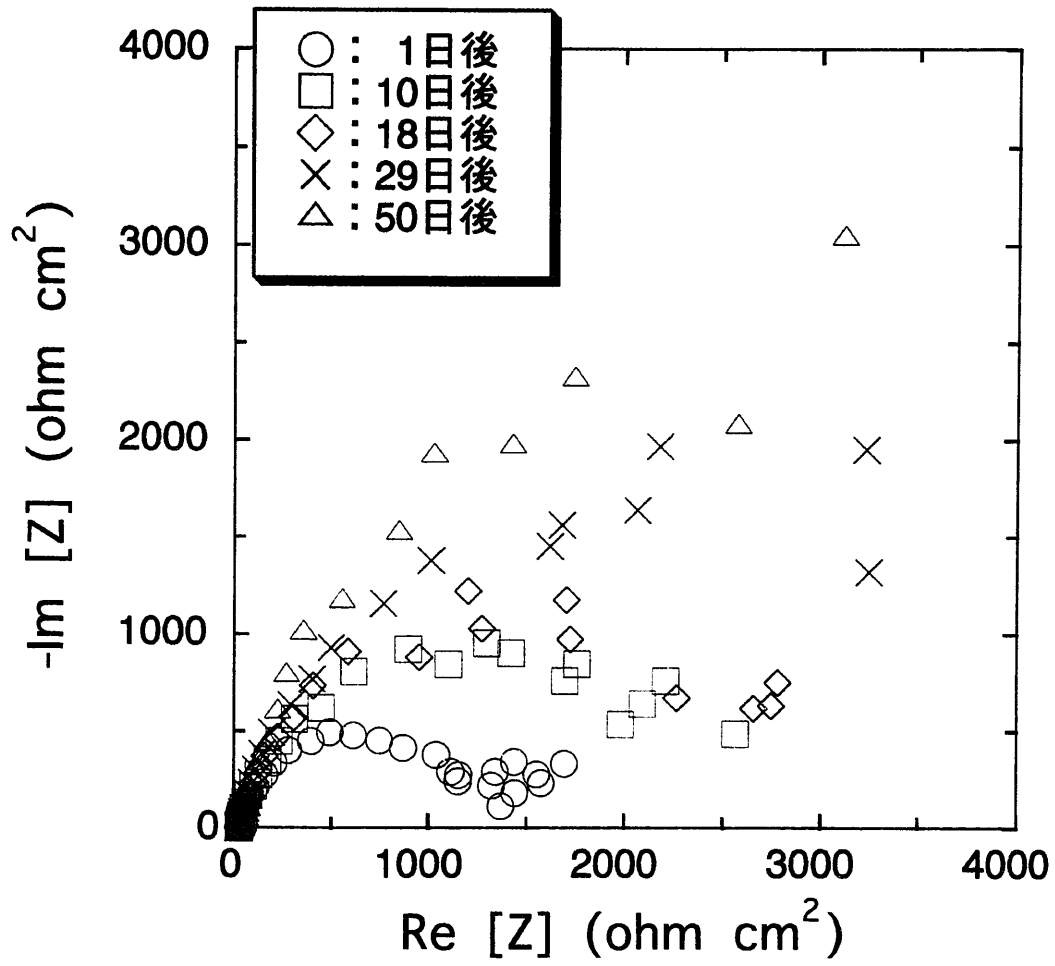


図36 圧縮ベントナイト中における炭素鋼の交流インピーダンス測定結果の一例

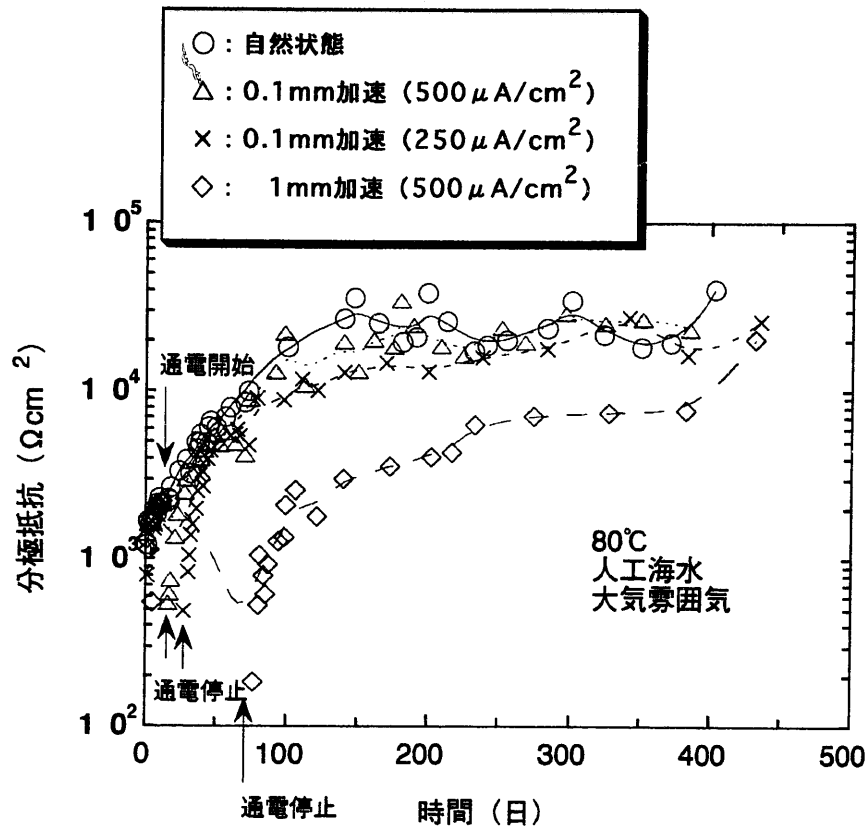


図37-1 Cole-Coleプロットから得られた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の分極抵抗の経時変化 (0~435日)

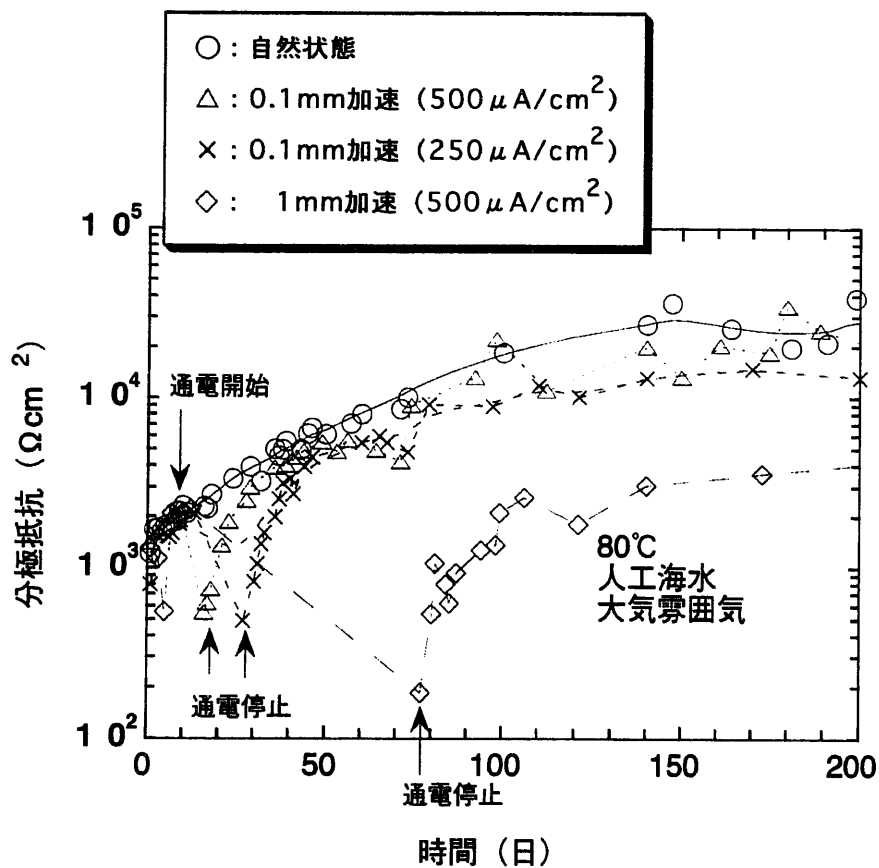


図37-2 Cole-Coleプロットから得られた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の分極抵抗の経時変化 (0~200日の拡大)

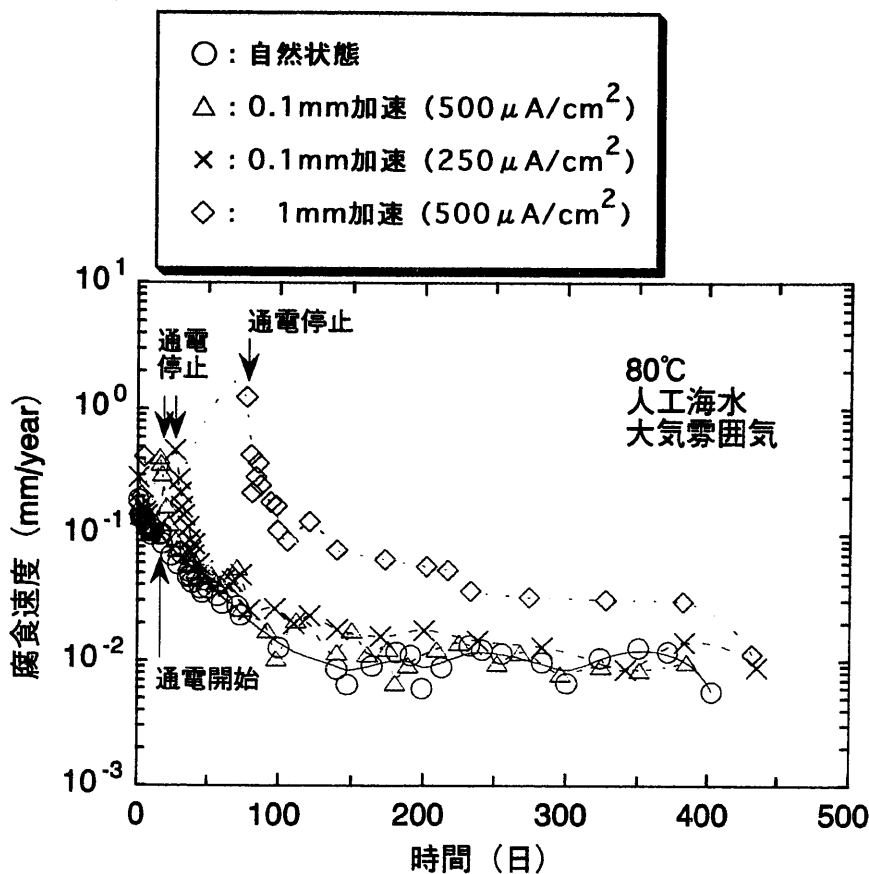


図38-1 分極抵抗から得られた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食速度の経時変化 (0~435日)

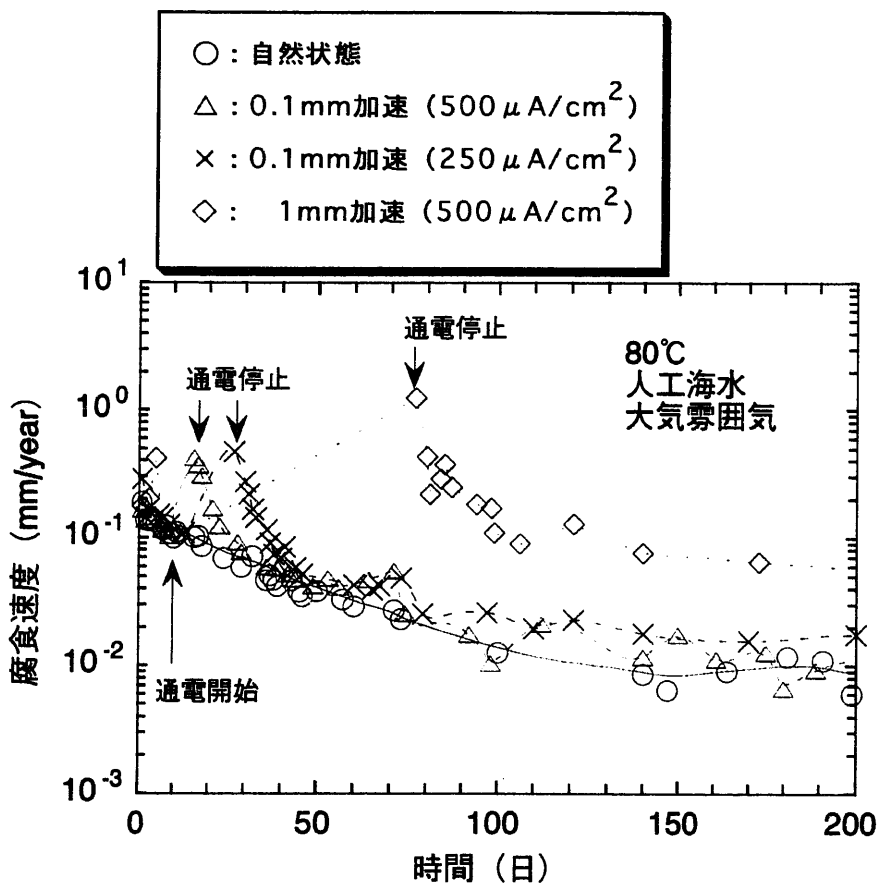
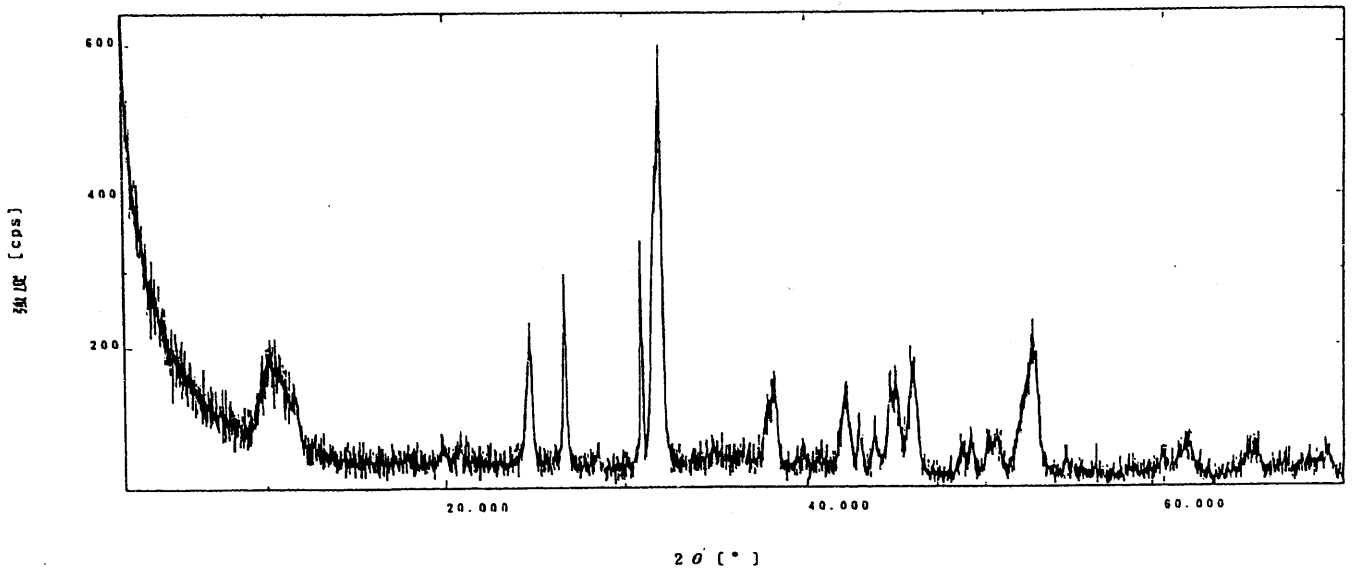
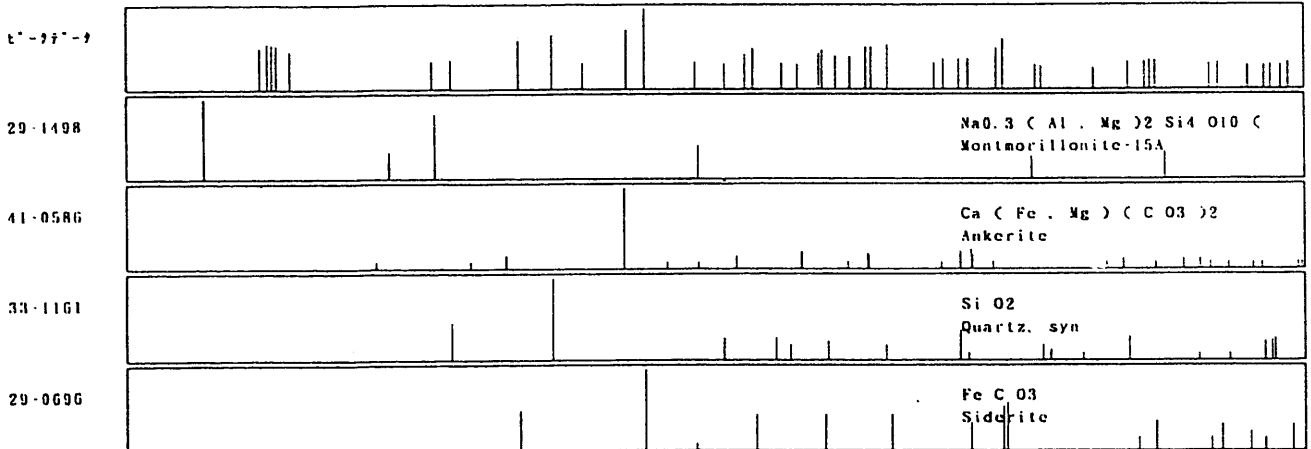
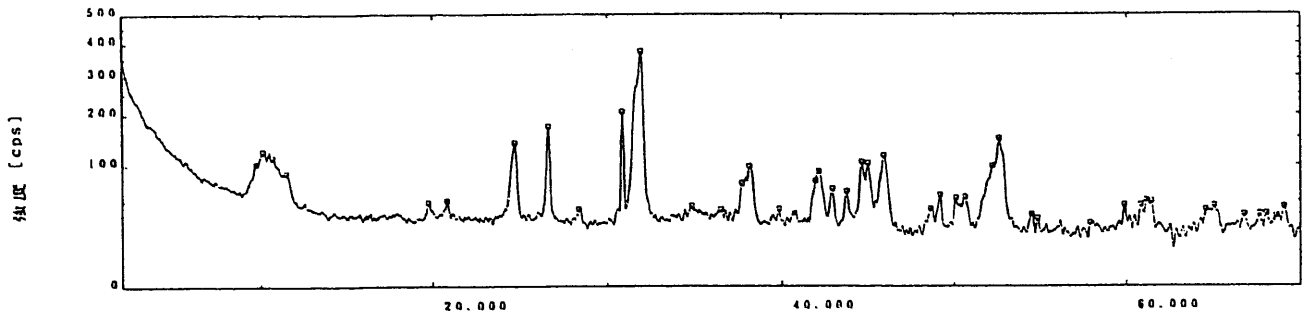


図38-2 分極抵抗から得られた圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食速度の経時変化 (0~200日の拡大)

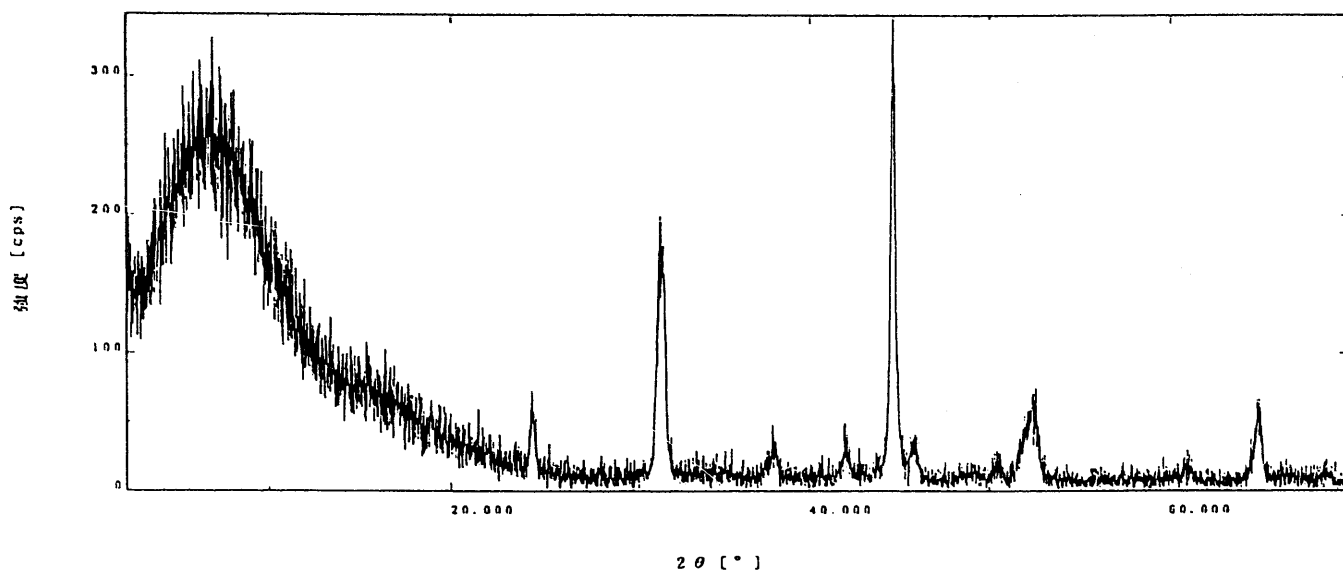


生データ

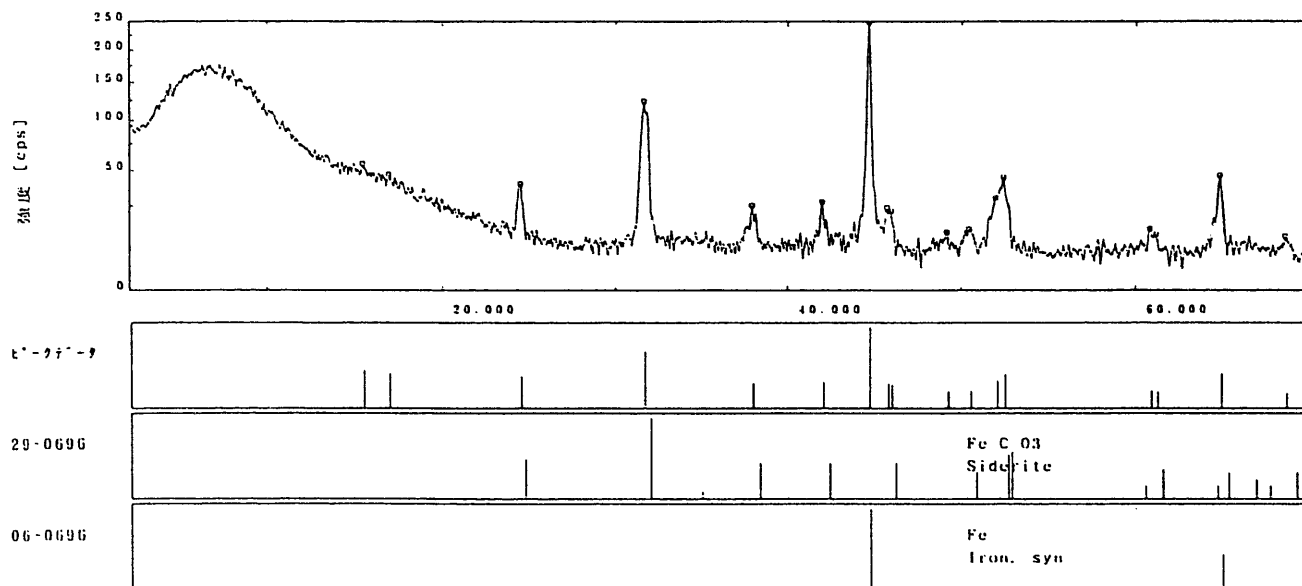


解析結果

図39 圧縮ベントナイト中において定電流保持によって生じた腐食生成物のX線回折結果



生データ



解析結果

図40 圧縮ベントナイト中において定電流保持した試験片表面のX線回折結果

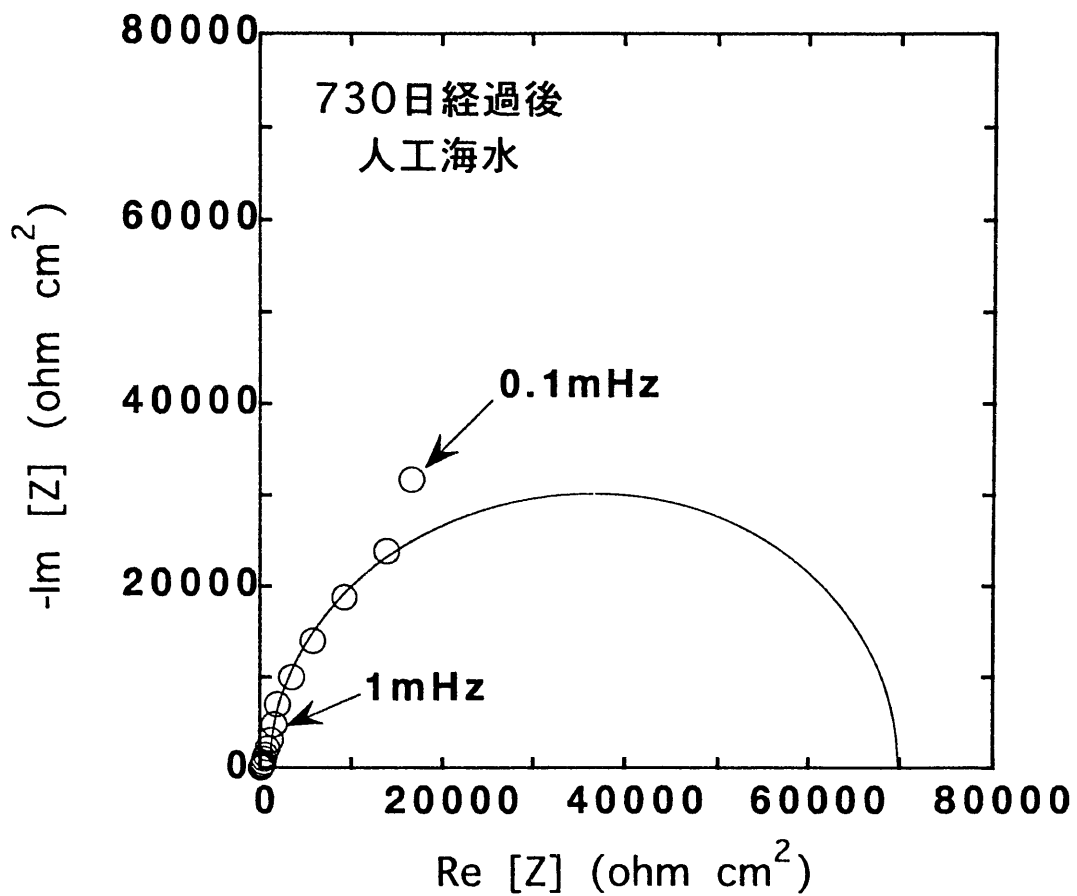


図41 圧縮ベントナイト中における2年間の浸漬試験後試験片の交流インピーダンス測定結果

別添-1

圧縮ベントナイト中における
炭素鋼の平均腐食速度の全データ一覧

データ一覧における用語について

- ・ SSW : 人工海水
- ・ DDW : 蒸留水
- ・ SFW : 人工淡水
- ・ Cl 100 : $[\text{Cl}^-] = 100\text{ppm}$
- ・ Cl 10000 : $[\text{Cl}^-] = 10000\text{ppm}$
- ・ Cl 50000 : $[\text{Cl}^-] = 50000\text{ppm}$
- ・ F 10 : $[\text{F}^-] = 10\text{ppm}$
- ・ F 100 : $[\text{F}^-] = 100\text{ppm}$
- ・ SO₄30 : $[\text{SO}_4^{2-}] = 30\text{ppm}$
- ・ SO₄3000 : $[\text{SO}_4^{2-}] = 3000\text{ppm}$
- ・ CO₃100 : $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] = 100\text{ppm}$
- ・ CO₃10000 : $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] = 10000\text{ppm}$
- ・ 高Cl/CO3 : $[\text{Cl}^-] = 20000\text{ppm}$
 $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] = 6000\text{ppm}$
- ・ V1+3号 : クニゲルV1+3号けい砂
- ・ V1+5号 : クニゲルV1+5号けい砂
- ・ V1+3号+5号 : クニゲルV1+3号けい砂+5号けい砂

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.55	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0178
1.55	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0163
1.55	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0259
1.55	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0309
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.0126
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.01
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.0129
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0197
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0163
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0197
1.55	SSW	50	365	クニピアF	大気	カラム	0.0110
1.55	SSW	50	365	クニピアF	大気	カラム	0.0089
1.55	SSW	50	365	クニピアF	大気	カラム	0.0066
1.85	SSW	50	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0056
1.85	SSW	50	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0061
1.85	SSW	50	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0063
1.55	SSW	80	365	クニピアF	大気	カラム	0.0138
1.55	SSW	80	365	クニピアF	大気	カラム	0.0095
1.85	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0082
1.85	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0086
1.85	SSW	90	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0075
1.85	SSW	90	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0079
1.85	SSW	90	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.0081
1.55	SSW	50	90	クニピアF	大気	カラム	0.010
1.55	SSW	50	90	クニピアF	大気	カラム	0.0081
1.55	SSW	50	90	クニピアF	大気	カラム	0.0073
1.55	SSW	50	90	クニピアF	大気	カラム	0.0080
1.55	SSW	50	90	クニピアF	大気	カラム	0.0068
1.85	SSW	50	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.014
1.85	SSW	50	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.016
1.85	SSW	50	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.011
1.85	SSW	50	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.011
1.85	SSW	50	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.019
1.68	SSW	70	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.025
1.68	SSW	70	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.025

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.68	SSW	90	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.028
0.95	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0256
0.95	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0269
0.95	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0183
0.95	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0281
1.55	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0126
1.55	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0158
1.55	SSW	80	95	クニピアF	脱気	カラム	0.0163
1.32	DDW	50	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0026
1.32	DDW	50	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0027
1.32	DDW	70	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0032
1.32	DDW	70	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0030
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0050
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0050
1.32	DDW	90	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	DDW	90	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	DDW	110	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0034
1.32	DDW	110	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	DDW	150	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0029
1.32	DDW	150	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0035
1.32	SSW	50	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0078
1.32	SSW	50	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0087
1.32	SSW	70	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0043
1.32	SSW	70	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0055
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0041
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0041
1.32	SSW	90	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0042
1.32	SSW	90	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0044
1.32	SSW	110	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0045
1.32	SSW	110	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0044
1.32	SSW	150	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0084
1.32	SSW	150	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0099
1.85	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0209
1.85	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0185
1.85	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0205

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.55	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0260
1.55	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0271
1.55	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0245
1.18	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0332
1.18	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0351
1.18	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0291
0.74	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0422
0.74	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0394
0.74	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0395
1.85	SSW	80	173	クニゲルV1	大気	カラム	0.0075
1.55	SSW	80	173	クニゲルV1	大気	カラム	0.0146
1.18	SSW	80	173	クニゲルV1	大気	カラム	0.0222
1.18	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0263
1.18	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0281
0.95	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0362
0.95	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0350
0.74	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0312
0.74	SSW	80	93	クニピアF	大気	カラム	0.0230
1.18	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0320
1.18	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0442
0.95	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0307
0.95	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0613
0.74	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0496
0.74	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	0.0668
1.32	DDW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0090
1.32	DDW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0084
1.32	DDW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0074
1.32	DDW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0130
1.32	DDW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0127
1.32	DDW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0143
1.32	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0152
1.32	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0137
1.32	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0127
1.32	DDW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0110
1.32	DDW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0097

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	DDW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0101
1.32	DDW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0126
1.32	DDW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0116
1.32	DDW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0114
1.32	SSW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0119
1.32	SSW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0154
1.32	SSW	50	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0119
1.32	SSW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0205
1.32	SSW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0181
1.32	SSW	70	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0194
1.32	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0168
1.32	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0206
1.32	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0164
1.32	SSW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0204
1.32	SSW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0192
1.32	SSW	90	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0203
1.32	SSW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0157
1.32	SSW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0147
1.32	SSW	110	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0135
1.32	DDW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0223
1.32	DDW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0218
1.32	DDW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0193
1.32	SSW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0196
1.32	SSW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0217
1.32	SSW	150	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0198
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.0126
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.0100
2	DDW	80	90	クニピアF	大気	カラム	0.0129
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0197
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0163
2	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	0.0197
1.3	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.0025
1.3	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.033
1.34	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.026
1.34	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.020

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.56	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.015
1.56	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.014
1.63	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.013
1.63	DDW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.0092
1.30	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.041
1.30	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.029
1.34	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.029
1.34	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.030
1.34	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.027
1.56	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.028
1.56	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.032
1.63	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.022
1.63	SSW	90	30	クニゲルV1	大気	カラム	0.019
1.15	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0185
1.15	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0153
1.15	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0157
1.15	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0092
1.15	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0083
1.15	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0075
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0357
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0340
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0159
1.15	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0129
1.15	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0129
1.15	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0119
0.96	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0151
0.96	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0135
0.96	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0172
0.96	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0062
0.96	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0077
0.96	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0066
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.00607
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.00641
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.00645
0.96	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00209

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (℃)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
0.96	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00221
0.96	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00284
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0157
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0086
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0097
1.44	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0052
1.44	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0074
1.44	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0045
1.44	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0207
1.44	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0223
1.44	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0223
1.44	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0115
1.44	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0109
1.44	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0117
1.13	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0177
1.13	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0129
1.13	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0061
1.13	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0042
1.13	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0043
1.13	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0067
1.13	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0384
1.13	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0535
1.13	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0512
1.13	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0134
1.13	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0196
1.13	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0284
1.15	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0262
1.15	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0195
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0303
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0273
0.96	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0025
0.96	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0332
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0414
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0285
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0285

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0129
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0092
1.44	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0217
1.44	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0193
1.13	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0150
1.13	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0137
1.13	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	0.0278
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0436
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0369
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0390
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0575
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0549
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0569
1.15	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0035
1.15	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0030
1.15	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0046
1.15	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0019
1.15	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0026
1.15	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0072
1.15	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0077
1.15	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0070
1.15	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0044
1.15	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0035
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0041
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0039
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0040
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0022
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0025
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0072
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0070
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0079
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0039
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0038
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0436
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0369

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0390
1.32	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0138
1.32	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0199
1.32	DDW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0141
1.32	DDW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0132
1.32	DDW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0110
1.32	DDW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0091
1.32	DDW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0055
1.32	DDW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0051
1.32	DDW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0039
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0575
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0549
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0569
1.32	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0430
1.32	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0269
1.32	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0259
1.32	SSW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0200
1.32	SSW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0143
1.32	SSW	80	180	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0172
1.32	SSW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0065
1.32	SSW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0069
1.32	SSW	80	398	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0059
1.32	DDW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0103
1.32	DDW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0082
1.32	DDW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0097
1.32	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0049
1.32	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0091
1.32	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	SUS容器	0.0054
1.32	DDW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0174
1.32	DDW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0294
1.32	DDW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0288
1.32	SSW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0413
1.32	SSW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0393
1.32	SSW	80	90	V1+3号	大気	SUS容器	0.0411
1.32	DDW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0105

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	DDW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0084
1.32	DDW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0102
1.32	SSW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0116
1.32	SSW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0105
1.32	SSW	80	365	V1+3号	大気	SUS容器	0.0282
1.32	DDW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.0241
1.32	DDW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.0263
1.32	DDW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.0329
1.32	SSW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.0352
1.32	SSW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.0421
1.32	SSW	80	90	V1+5号	大気	SUS容器	0.1182
1.32	DDW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0297
1.32	DDW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0063
1.32	DDW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0302
1.32	SSW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0277
1.32	SSW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0235
1.32	SSW	80	365	V1+5号	大気	SUS容器	0.0179
1.32	Cl 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0051
1.32	Cl 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0048
1.32	Cl 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0046
1.32	Cl 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0074
1.32	Cl 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0063
1.32	Cl 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0065
1.32	Cl 50000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0102
1.32	Cl 50000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0087
1.32	Cl 50000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0095
1.32	F 10	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0062
1.32	F 10	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0060
1.32	F 10	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0061
1.32	F 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0068
1.32	F 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0058
1.32	F 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0057
1.32	SO ₄ 30	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0058
1.32	SO ₄ 30	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0065
1.32	SO ₄ 30	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0066

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	SO ₄ 3000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0075
1.32	SO ₄ 3000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0062
1.32	SO ₄ 3000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0058
1.32	CO ₃ 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0059
1.32	CO ₃ 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0056
1.32	CO ₃ 100	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0057
1.32	CO ₃ 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0047
1.32	CO ₃ 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0038
1.32	CO ₃ 10000	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0050
1.32	Cl 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0078
1.32	Cl 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0065
1.32	Cl 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0063
1.32	Cl 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0086
1.32	Cl 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0065
1.32	Cl 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0071
1.32	Cl 50000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.012
1.32	Cl 50000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0101
1.32	Cl 50000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0122
1.32	F 10	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0084
1.32	F 10	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0075
1.32	F 10	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0060
1.32	F 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0045
1.32	F 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0078
1.32	F 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0073
1.32	SO ₄ 30	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0088
1.32	SO ₄ 30	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0078
1.32	SO ₄ 30	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0072
1.32	SO ₄ 3000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0097
1.32	SO ₄ 3000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0095
1.32	SO ₄ 3000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0086
1.32	CO ₃ 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0094
1.32	CO ₃ 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0082
1.32	CO ₃ 100	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0085
1.32	CO ₃ 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0070
1.32	CO ₃ 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0083

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	CO ₃ 10000	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0078
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0030
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0033
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0029
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0027
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0030
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0033
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0025
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0034
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0027
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0025
1.32	DDW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0025
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0045
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0051
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0051
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0058
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0051
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0050
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.00470
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0048
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0049
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0044
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0048
1.32	SSW	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0052
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0035
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0038
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0027
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0026

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0036
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0036
1.32	Cl 100	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0037
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0032
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0031
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0027
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0024
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0024
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.32	Cl 10000	80	365	クニピアF	大気	SUS容器	0.0056
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0046
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0041
1.32	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0044
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0071
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0080
1.32	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0070
1.04	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0028
1.04	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0037
1.04	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0079
1.04	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0111
1.04	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0148
1.04	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0241
0.87	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0064
0.87	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0081
0.87	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0063
0.87	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0205
0.87	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0204
0.87	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0197
0.69	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0062
0.69	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0065
0.69	DDW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0095
0.69	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0247
0.69	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0286
0.69	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	0.0356

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.33	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0069
1.33	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0063
1.33	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0066
1.33	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0178
1.33	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0182
1.33	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0176
1.04	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0055
1.04	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0062
1.04	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0128
1.04	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0237
1.04	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0327
1.04	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0462
0.87	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0094
0.87	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0113
0.87	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0483
0.87	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0397
0.69	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00526
0.69	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00463
0.69	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.00375
0.69	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0493
0.69	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	0.0422
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00804
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00939
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.01161
1.8	SSW	50	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00410
1.8	SSW	50	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00404
1.8	SSW	50	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00397
1.8	SSW	80	90	クニゲルV1	脱気	カラム	0.026342
1.8	SSW	80	90	クニゲルV1	脱気	カラム	0.023417
1.8	SSW	80	90	クニゲルV1	脱気	カラム	0.023604
1.8	高Cl/CO3	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.003701
1.8	高Cl/CO3	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.004321
1.8	高Cl/CO3	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.0046400
1.8	SFW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00722696
1.8	SFW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00730430

乾燥密度 (g/cm ³)	溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食速度 (mm/y)
1.8	SFW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	0.00763671
1.8	SSW	80	365	クニピアF	脱気	カラム	0.0073548
1.8	SSW	80	365	クニピアF	脱気	カラム	0.0081250
1.8	SSW	80	365	クニピアF	脱気	カラム	0.010596592
1.8	SSW	80	180	クニゲルV1	脱気	カラム	0.017613381
1.8	SSW	80	180	クニゲルV1	脱気	カラム	0.0154418
1.8	SSW	80	180	クニゲルV1	脱気	カラム	0.016546924
1.6	SSW	80	180	V1+3号+5号	大気	カラム	0.019698897
1.6	SSW	80	180	V1+3号+5号	大気	カラム	0.017704435
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.008165569
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.006587088
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	0.006688121
1.8	SSW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.004267284
1.8	SSW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.005118371
1.8	SSW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.004990416
1.8	SSW	50	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.003303315
1.8	SSW	50	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.003445925
1.8	SSW	50	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.002951883
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	大気	カラム	0.013025745
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	大気	カラム	0.012135159
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	大気	カラム	0.013695555
1.8	高Cl/CC3	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.001928978
1.8	高Cl/CO3	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.002281969
1.8	高Cl/CO3	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.002062441
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	脱気	カラム	0.015449284
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	脱気	カラム	0.016390386
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	脱気	カラム	0.014745173
1.8	SFW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.003972085
1.8	SFW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.004370915
1.8	SFW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	0.003907224

別添-2

X線回折により同定された圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食生成物

データ一覧における用語については別添-1に従う

乾燥密度 (g/cm ³)	試験溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食生成物
0.74	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	シデライト
0.95	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	シデライト
1.55	SSW	80	30	クニピアF	大気	カラム	シデライト
1.3	DDW	90	30	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.3	SSW	90	30	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
1.63	DDW	90	30	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.63	SSW	90	30	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.15	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
0.96	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.44	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.13	DDW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.15	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
0.96	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
1.44	SSW	80	90	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.44	DDW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	マグネタイト
1.15	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
0.96	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
1.13	SSW	80	30	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
1.32	SSW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	シデライト
1.32	DDW	80	30	クニゲルV1	大気	SUS容器	シデライト
1.04	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
0.87	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
0.69	SSW	80	180	クニピアF	大気	SUS容器	シデライト
0.95	SSW	80	95	クニピアF	大気	カラム	シデライト
1.55	SSW	80	173	クニゲルV1	大気	カラム	シデライト
1.18	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	シデライト
0.74	SSW	80	90	クニゲルV1	大気	カラム	シデライト
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト

乾燥密度 (g/cm ³)	試験溶液	温度 (°C)	試験期間 (日)	ベントナイト	雰囲気	試験容器	腐食生成物
1.8	SSW	80	730	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト
1.85	SSW	80	173	クニゲルV1	大気	カラム	シデライト
1.8	高Cl/CO ₃	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト
1.8	SFW	80	365	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト
1.8	SSW	80	365	クニピアF	脱気	カラム	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃
1.8	SSW	80	365	クニゲルV1	大気	カラム	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃
1.8	SFW	80	720	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト
1.8	高Cl/CO ₃	80	720	クニゲルV1	脱気	カラム	シデライト
1.6	SSW	80	365	V1+3号+5号	脱気	カラム	シデライト

別添-3

アノード／カソード分極試験による
NaCl水溶液中での炭素鋼の平均腐食速度の測定

1. 腐食速度測定方法

アノード反応として鉄の溶解反応 ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) を、カソード反応として水の還元反応 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) を仮定する。アノード反応、カソード反応ともに活性化律速である場合、その反応速度は以下に示すようなButler-Volmer型の速度式で表される。

$$I_{\text{Fe}} = i_{0,\text{Fe}} \exp [n_{\text{Fe}} \beta' F (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq,Fe}}) / RT] \quad (1)$$

$$I_{\text{H}_2\text{O}} = i_{0,\text{H}_2\text{O}} \exp [n_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \beta'') F (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq,H}_2\text{O}}) / RT] \quad (2)$$

I_{Fe} : アノード電流密度

$I_{\text{H}_2\text{O}}$: カソード電流密度

$i_{0,\text{Fe}}$ 、 $i_{0,\text{H}_2\text{O}}$: 交換電流密度

n_{Fe} 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$: 電荷数

β' 、 β'' : 電荷移動係数

E_{corr} : 腐食電位

$E_{\text{eq,Fe}}$ 、 $E_{\text{eq,H}_2\text{O}}$: 平衡電位

R : 気体定数

T : 絶対温度

したがって、交換電流密度、電荷移動係数を求めることによって反応速度式が得られる。ただし、実際には平衡電位が正確には求められないため、ここではこれらの式を(3)式、(4)式のように置き換え、過電圧($E_{\text{corr}} - E_{\text{eq,Fe}}$ 、 $E_{\text{corr}} - E_{\text{eq,H}_2\text{O}}$)のかわりに飽和カロメル電極 (SCE) との電位差 E を与え、交換電流密度のかわりに $E=0\text{V vs. SCE}$ における電流密度 $i'_{0,\text{Fe}}$ 、 $i'_{0,\text{H}_2\text{O}}$ を与えた。

$$I_{\text{Fe}} = i'_{0,\text{Fe}} \exp [n_{\text{Fe}} \beta' F E / RT] \quad (3)$$

$$I_{\text{H}_2\text{O}} = i'_{0,\text{H}_2\text{O}} \exp [n_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \beta'') F E / RT] \quad (4)$$

よって、アノード/カソード分極試験を行い、図1に模式的に示すように分極曲線から $i'_{0,\text{Fe}}$ 、 $i'_{0,\text{H}_2\text{O}}$ 、 $n_{\text{Fe}} \beta'$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \beta'')$ を実験的に求めることによって速度式を得ることができる。自然浸漬状態においてはアノード反応とカソード反応がバランスしていることから、 $I_{\text{Fe}} = I_{\text{H}_2\text{O}} = I_{\text{corr}}$ と置き(3)式、(4)式と連立させることによって、腐食速度 I_{corr} が得られる。

2. 実験方法

2-1 試験片

炭素鋼S20Cを用いた。表面はエメリー#1000の湿式研磨およびアセトン脱脂の処理を行った。

2-2 試験溶液

3.5%NaCl水溶液および0.035%NaCl水溶液を用いた。pHは6.5～10の範囲で行った。pHはNaOHの添加により調整した。

2-3 温度

50℃、70℃、90℃で行った。

2-4 分極測定条件

表面の皮膜を除去するため、-1300mV (vs.SCE)で2分間カソード処理を行ったのち、20～500mV/minの速度で分極した。

3. 実験結果

アノード/カソード分極曲線の一例を図2に示す。分極曲線において、直線部分の傾きから $n_{Fe}\beta'$ 、 $n_{H_2O}(1-\beta'')$ を求めた。また、直線を $E=0$ まで外挿することによって $i'_{0,Fe}$ 、 i'_{0,H_2O} を求めた。図3、図4に示すように、 $n_{Fe}\beta'$ 、 $n_{H_2O}(1-\beta'')$ はそれぞれ $i'_{0,Fe}$ 、 i'_{0,H_2O} の対数と直線関係を示した。図中にはMarshらの求めたデータも示した¹⁾。腐食速度の算出において $n_{Fe}\beta'$ 、 $n_{H_2O}(1-\beta'')$ については得られた値の平均値を用いた。 $i'_{0,Fe}$ 、 i'_{0,H_2O} については $n_{Fe}\beta'$ 、 $n_{H_2O}(1-\beta'')$ の平均値に対応する値を直線から求め、それを用いた。算出された腐食速度の温度依存性を図5に示す。この図に示すように、腐食速度の対数は絶対温度の逆数に対して直線となった。直線の傾き（活性化エネルギーに対応）は塩化物イオン濃度によらずほぼ一定であるが、腐食速度の大きさは3.5%のほうが大きくなった。したがって、浸漬開始初期においては、律速段階は塩化物イオン濃度によらず同じであるが、塩化物イオン濃度の高いほうが、腐食速度は大きいと考えられる。

参考文献

1) G.P.Marsh, A.H.Harker and K.J.Taylor, Corrosion 45, 7 pp.579-589 (1989).

表1 アノード/カソード分極試験により得られた速度式の定数および腐食速度

NaCl濃度 (%)	温度 (°C)	$n_{Fe} \beta'$	$i'_{0,Fe}$ (A/m ²)	$n_{H_2O}(1-\beta'')$	i'_{0,H_2O} (A/m ²)	腐食速度 (mm/year)
3.5	90	1.47	7.0×10^{14}	0.513	3.1×10^{-7}	1.12×10^{-1}
3.5	70	1.14	2.5×10^{12}	0.523	5.4×10^{-8}	9.56×10^{-2}
3.5	50	0.926	4.0×10^{10}	0.497	2.6×10^{-8}	6.82×10^{-2}
0.035	90	0.856	2.0×10^8	0.426 (pH7)	2.4×10^{-6}	1.17×10^{-1}
				0.531 (pH9.5)	1.2×10^{-7}	9.33×10^{-2}
0.035	70	0.815	3.0×10^8	0.427 (pH7)	6.0×10^{-7}	7.85×10^{-2}
				0.489 (pH9.5)	9.5×10^{-8}	7.14×10^{-2}
0.035	50	0.755	1.6×10^8	0.416 (pH7)	2.9×10^{-7}	5.79×10^{-2}
				0.446 (pH9.5)	1.1×10^{-7}	5.44×10^{-2}

$E_{a\text{ eq}}, E_{c\text{ eq}}$: 平衡電位

E_{corr} : 腐食電位

i_{0a}, i_{0c} : 交換電流密度

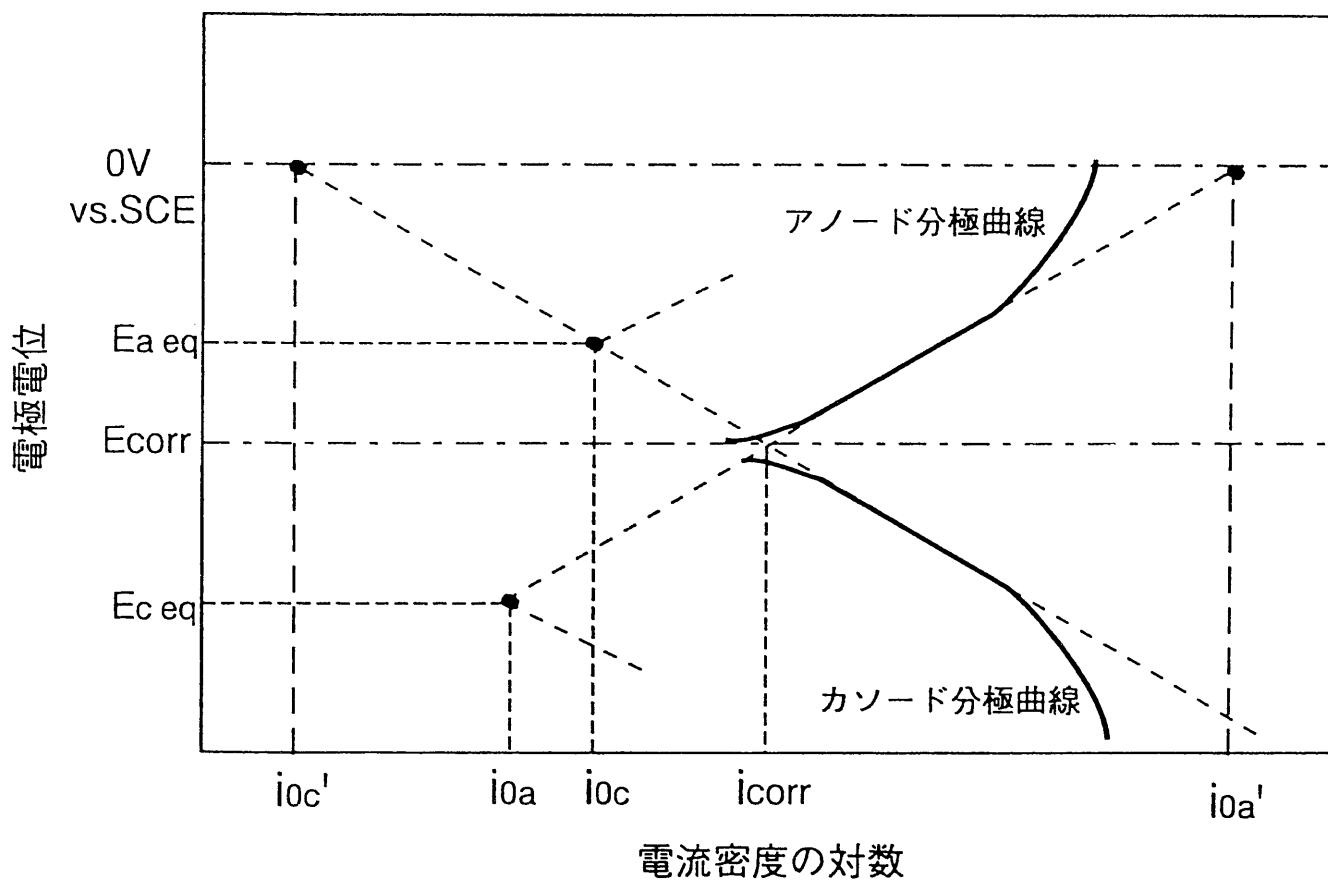


図1 アノード／カソード分極曲線の模式図

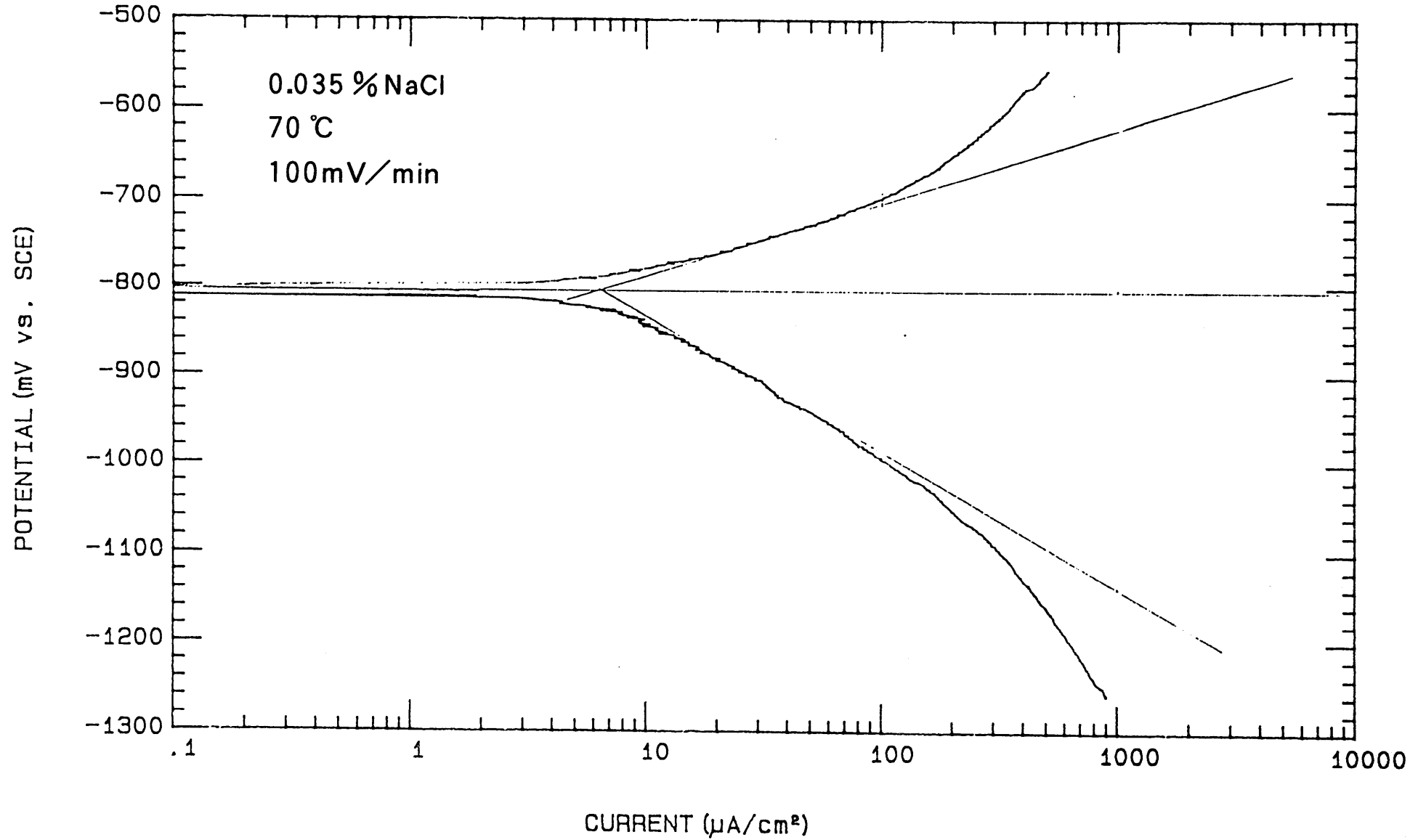


図2 NaCl水溶液中における炭素鋼のアノード分極曲線の一例

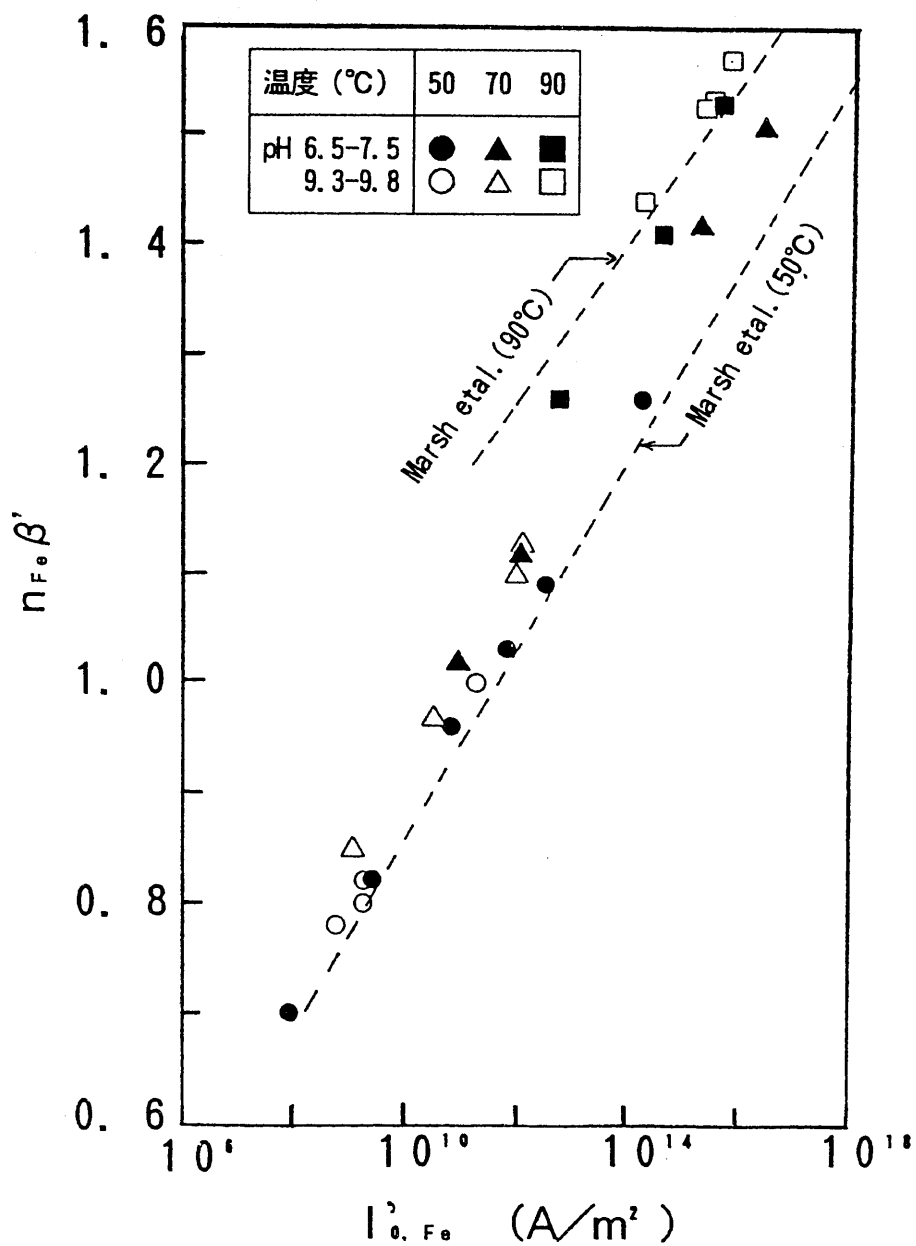


図3 $n_{Fe} \beta'$ と $i_{0, Fe}$ の関係 (3.5% NaCl水溶液)

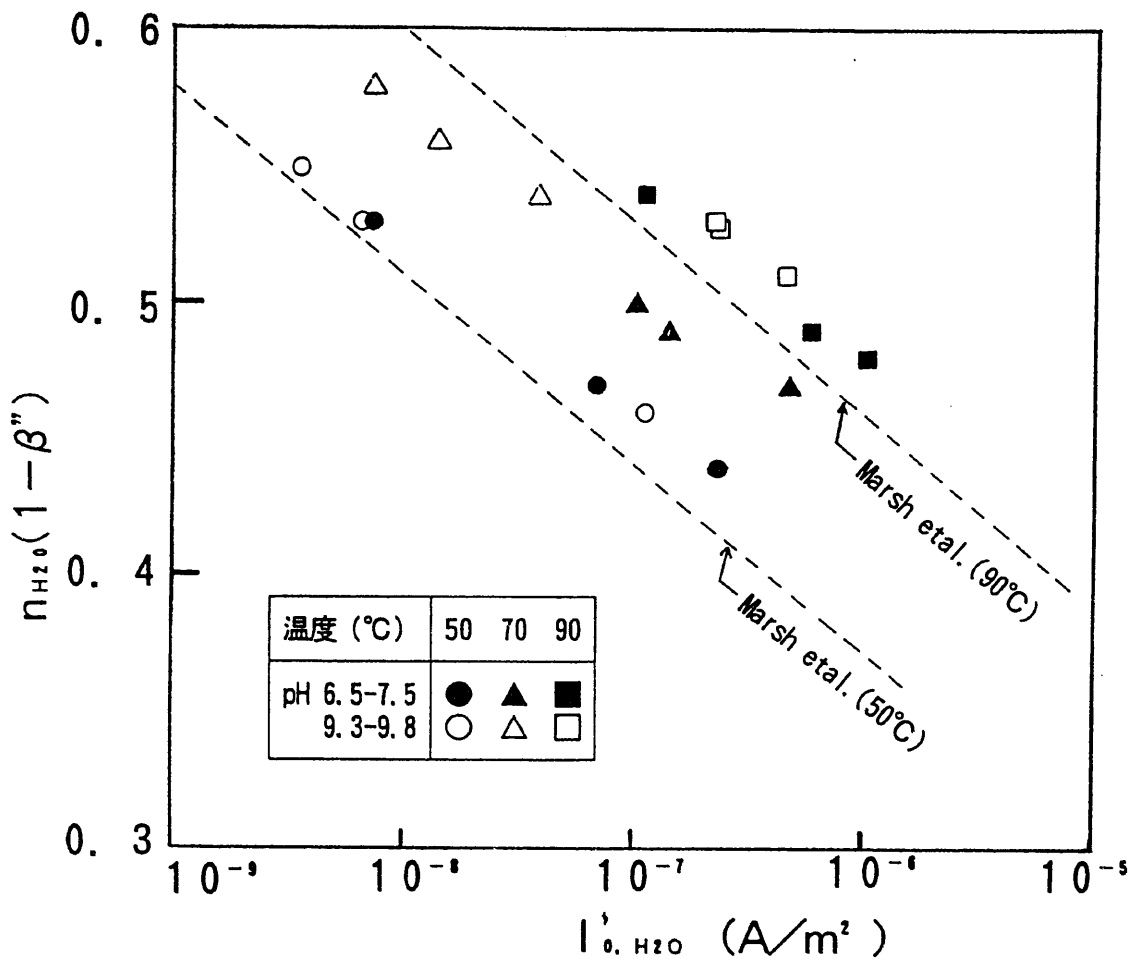


図4 $n_{H_2O}(1-\beta'')$ と i_{O,H_2O} の関係 (3.5% NaCl水溶液)

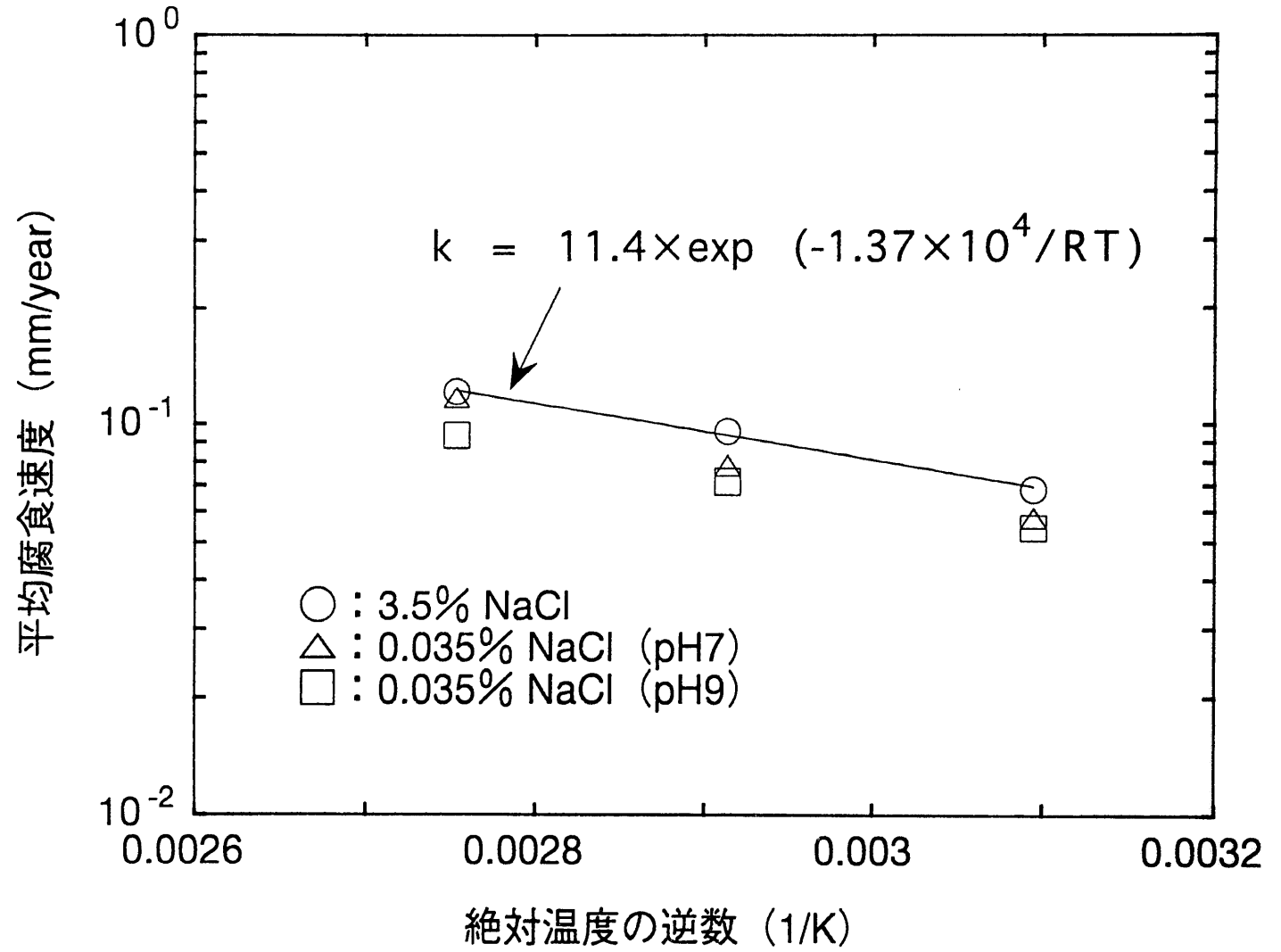


図5 アノード/カソード分極試験による腐食速度の測定結果