

炭素鋼オーバーパックの還元条件下の 腐食挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991 年 9 月

株式会社 神戸製鋼所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

炭素鋼オーバーパックの還元条件下の腐食挙動に関する研究

松田文夫* 和田隆太郎* 中山準平**

藤原和雄*** 笹川 薫**** 泊里治夫*****

要 旨

本研究は、高レベル放射性廃棄物地層処分技術開発の一環として、オーバーパック候補材料である炭素鋼の腐食に伴う化学的環境変化のモデル化に関する検討、及び炭素鋼の腐食機構の解明および腐食速度の定量化に係る腐食試験、評価を行った。

1. 炭素鋼の腐食に伴う化学的環境変化のモデル化に関する検討

炭素鋼の電気化学試験結果を引用し、ニアフィールドの化学的環境変化を推定するために必要なモデル（全面腐食モデル）を検討した。

2. 炭素鋼の腐食機構の解明および腐食速度の定量化に関する研究

(1) 環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験

- ① 高純度N₂吹き込み条件下の溶液中でも 0.2～0.3ppmの溶存酸素が検出された。
- ② 吹き込みガス中に酸素が含まれる場合には、ヘンリーの法則から算出されるよりもやや大きめの溶液中の溶存酸素が検出された。

(2) 還元条件下の電気化学試験

- ① 高純度N₂吹き込み条件下の自然浸漬電位は単純浸漬系では経時的に著しく上昇し、緩衝材共存系では著しい上昇は認められない。
- ② 腐食反応は浸漬当初は陰極の水素放電反応により律速されるが、長期浸漬後は陽極の鉄溶解反応により律速されることが判った。

(3) 腐食進展速度の実験式の評価

- ① 酸化性期間は、最大侵食深さYと平均侵食深さXの関係式がいずれの試験条件においても $Y = 110 \times X^{1/2}$ で整理される。
- ② 極低溶存酸素濃度に相当する還元性期間は、短期間の試験では数μm～数10μm/年の全面腐食速度が評価されており、経時的には著しく減少することが観察されている。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：020D0166

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発推進本部処分研究Gr (石黒勝彦)
：環境技術開発部地層処分開発室 (本田 明)

* : 機械エンジニアリング事業部エネルギー・化学本部技術部

** : 機械エンジニアリング事業部エネルギー・化学本部原子力部

*** : コベルコ科研受託研究部 **** : コベルコ科研受託材料解析部

***** : 技術開発本部材料研究所表面制御研究室

CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL OVERPACK UNDER REDUCING ENVIRONMENTAL CONDITION

Fumio MATSUDA* , Ryutaro WADA* , Jyunpei NAKAYAMA** , Kazuo FUJIWARA *** ,
Kaoru SASAKAWA**** and Haruo Tomari*****

ABSTRACT

This research work has investigated the modelling of chemical environmental change due to the corrosion of carbon steel which is one of the candidate materials for overpack, and also performed the corrosion evaluation concerning the corrosion mechanism and quantitative estimation of corrosion rates mainly under reducing conditions, as a course of technical development of geological isolation of high level radioactive wastes.

1. Investigation on the Modelling of Chemical Environmental Change due to the Corrosion of Carbon Steel.

Based on the electrochemical test results of carbon steel, the mathematical model required to estimate the chemical environmental change in near-field, has been investigated and the parameter was quantified preliminary. The results were summarized for publication.

2. Research on the Corrosion Mechanism and Quantification of Corrosion Rates of Carbon Steel.

(1) Immersion Type Corrosion Tests Monitoring the Reducing Conditions.

- ① Even in the test solution blowing high purity N_2 gas, dissolved oxygen of about 0.2 ~ 0.3ppm was detected.
- ② When oxygen is contained in the blowing gas, dissolved oxygen a little more than the value calculated from Henry's law was detected.

(2) Electrochemical Tests under Reducing Condition

- ① Corrosion potential under N_2 blowing condition shifted to noble direction with the lapse of immersion time in simple immersion, but such phenomenon was not observed in mixed immersion tests.
- ② It was clarified that the corrosion reaction under reducing condition is rate-controlled by the hydrogen discharge reaction at cathode during initial stage of immersion, but by anodic dissolution reaction after long term immersion.

(3) Evaluation of Experimental Equation on the Propagation Rates of Corrosion

- ① During the oxidizing periods, the relationship between the maximum penetration depth Y and average penetration depth X was summarized as $Y = 110 \times X^{1/2}$, irrespective of test conditions.
- ② During the reducing periods corresponding to extremely low dissolved oxygen content, uniform corrosion rates of several to dozens $\mu m/year$ was estimated by short term corrosion test and extreme decrease with immersion time was also confirmed.

Work performed by Kobe steel, Ltd. under Contract with Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation.

- * Development and Engineering, Engineering & Machinery Div.
- ** Nuclear Engineering and Equipment Department, Engineering &
Machinery Div.
- *** KOBELCO Research Institute Inc., Technical Div.
- **** Metal Finishing Research Section, Materials Research Laboratories

炭素鋼オーバーパックの還元条件下の腐食挙動に関する研究

目 次

はじめに	1
1. 炭素鋼の腐食に伴う化学的環境変化のモデル化に関する検討	2
1.1 検討の目的	2
1.2 化学的環境変化モデル（全面腐食モデル）の検討	3
1.2.1 還元条件下のモデル概念の検討	3
1.3 その他のシナリオに関する予備的調査	10
2. 炭素鋼の腐食機構の解明および腐食速度の定量化に関する研究	11
2.1 環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験	11
2.1.1 試験の目的	11
2.1.2 試験方法	11
2.1.3 試験結果	15
2.1.4 考 察	27
2.2 還元条件下の電気化学試験	31
2.2.1 試験の目的	31
2.2.2 試験方法	31
2.2.3 試験結果および考察	34
2.2.4 まとめ	40
2.3 腐食進展速度に関する実験式の評価	42
2.3.1 酸化性期間における腐食進展速度の実験式	42
2.3.2 還元性期間における腐食進展速度の実験式	45
3. 総括	48
参考文献	51
Appendix 1 水溶液中における炭素鋼の電気化学挙動に及ぼす緩衝材（ベトナイト）の影響	
Appendix 2 オーバーパックの破損シナリオに関する調査	

添付データ集

1. 単純浸漬系における脱スケール前後の試験片表面の外観状況およびpH分布
2. 緩衝材共存系における脱スケール前後の試験片表面の外観状況およびpH分布
3. 孔食状局部腐食の表面および断面状況
4. 腐食生成物のX線解析チャート
5. 腐食生成物のESCAによる分析データ集
6. 腐食生成物のレーザーラマンによる分析データ集
7. 定電位下腐食試験後の試験片表面の外観状況
8. 局部腐食深さの極値解析データ集

図 表 一 覧

図1.2.1-1	ネルンストの拡散層模型	9
図1.2.2-1	電気化学試験装置の概念図	12
図2.1.2-1	環境条件をモニタリングした浸漬試験用試験片の形状	53
図2.1.2-2	局部腐食深さ測定方法	54
図2.1.2-3	環境条件をモニタリング浸漬腐食試験装置の概念図	55
図2.1.2-4	浸漬試験後の試験片の評価手順	56
図2.1.4-1	腐食速度及び最大浸漬深さの経時変化	131
図2.1.4-2	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	132
図2.1.4-3	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	133
図2.1.4-4	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	134
図2.1.4-5	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	145
図2.1.4-6	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	136
図2.1.4-7	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	137
図2.1.4-8	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	138
図2.1.4-9	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	139
図2.1.4-10	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	140
図2.1.4-11	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	141
図2.1.4-12	腐食速度及び最大侵食深さの経時変化	142
図2.1.4-13	人工淡水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響	143
図2.1.4-14	人工淡水中における最大侵食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響	144
図2.1.4-15	人工海水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響	145
図2.1.4-16	人工海水中における最大侵食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響	146
図2.2.2-1	電気化学的試験装置の概念図	147
図2.2.2-2	電気化学試験用試料電極の形状	148
図2.2.3-1	単純浸漬系における自然浸漬電位の経時変化	154
図2.2.3-2	緩衝材共存における自然浸漬電位の経時変化	155
図2.2.3-3	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	159
図2.2.3-4	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	160

図2.2.3-5	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	161
図2.2.3-6	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	162
図2.2.3-7	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	163
図2.2.3-8	炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響	164
図2.2.3-9	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	165
図2.2.3-10	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	166
図2.2.3-11	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	167
図2.2.3-12	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	168
図2.2.3-13	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	169
図2.2.3-14	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	170
図2.2.3-15	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	171
図2.2.3-16	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	172
図2.2.3-17	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	173
図2.2.3-18	炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響	174
図2.2.3-19	定電位下腐食試験期間中における電流およびpHの経時変化	175
図2.2.3-20	定電位下腐食試験期間中における電流およびpHの経時変化	176
図2.2.3-21	人工海水中における白金の陰分極特性	178
図2.2.3-22	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	179
図2.2.3-23	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	180
図2.2.3-24	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	181
図2.2.3-25	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	182
図2.2.3-26	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	183
図2.2.3-27	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	184
図2.2.3-28	人工海水+緩衝材中における白金の陰分極特性	185
図2.3.1-1	人工海水系における腐食減量と最大侵食深さとの関係	201
図2.3.1-2	人工海水/緩衝材共存系における腐食減量と最大侵食深さとの関係	202
図2.3.1-3	酸素富化条件下の単純浸漬における腐食減量と最大侵食深さとの関係	203
図2.3.1-4	人工淡水/単純浸漬系における腐食減量と最大侵食深さとの関係	204
図2.3.2-1	人工淡水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響	205
図2.3.2-2	人工海水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響	206

図2.3.2-3	人工海水／高純度N ₂ ガス吹き込み系における腐食速度の経時変化	207
図2.3.2-4	人工淡水／高純度N ₂ ガス吹き込み系における腐食速度の経時変化	208
表1.2.1-1	腐食反応に関係する主要な化学種とその平衡定数	6
表2.1.2-1	供試した炭素鋼の化学成分および引張特性	57
表2.1.2-2	環境条件をモニタリングした浸漬試験の試験条件の組合せ	61
表2.1.2-3	腐食試験前後の試験液組成分析結果	62
表2.1.2-4	腐食試験前後の試験液組成分析結果	63
表2.1.3-1	浸漬条件の経時変化	64
表2.1.3-2	浸漬条件の経時変化	65
表2.1.3-3(1)	浸漬条件の経時変化	66
表2.1.3-3(2)	浸漬条件の経時変化	67
表2.1.3-4	浸漬条件の経時変化	68
表2.1.3-5	浸漬条件の経時変化	69
表2.1.3-6	浸漬条件の経時変化	70
表2.1.3-7	浸漬条件の経時変化	71
表2.1.3-8	浸漬条件の経時変化	72
表2.1.3-9	浸漬条件の経時変化	73
表2.1.3-10	浸漬条件の経時変化	74
表2.1.3-11	浸漬条件の経時変化	75
表2.1.3-12(1)	浸漬条件の経時変化	76
表2.1.3-12(2)	浸漬条件の経時変化	77
表2.1.3-13	浸漬条件の経時変化	78
表2.1.3-14	浸漬条件の経時変化	79
表2.1.3-15	浸漬条件の経時変化	80
表2.1.3-16	浸漬条件の経時変化	81
表2.1.3-17	浸漬条件の経時変化	82
表2.1.3-18	浸漬条件の経時変化	83
表2.1.3-19	単純浸漬系における腐食減量測定結果	84

表2.1.3-20	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	85
表2.1.3-21	単純浸漬系における腐食減量測定結果	86
表2.1.3-22	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	87
表2.1.3-23	単純浸漬系における腐食減量測定結果	88
表2.1.3-24	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	89
表2.1.3-25	単純浸漬系における腐食減量測定結果	90
表2.1.3-26	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	91
表2.1.3-27	単純浸漬系における腐食減量測定結果	92
表2.1.3-28	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	93
表2.1.3-29	単純浸漬系における腐食減量測定結果	94
表2.1.3-30	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	95
表2.1.3-31	単純浸漬系における腐食減量測定結果	96
表2.1.3-32	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	97
表2.1.3-33	単純浸漬系における腐食減量測定結果	98
表2.1.3-34	単純浸漬系における孔食深さ測定結果	99
表2.1.3-35	腐食生成物のX線回折結果	100
表2.1.3-36	表面腐食生成物のE S C Aによる定量分析結果	101
表2.1.3-37	表面腐食生成物のレーザーラマン分光分析による同定結果	102
表2.1.3-38	単純浸漬系における純N ₂ の吹き込み条件下での腐食試験後の試験液中のFe含有量分析結果	103
表2.1.3-39	浸漬条件の経時変化	104
表2.1.3-40	浸漬条件の経時変化	105
表2.1.3-41(1)	浸漬条件の経時変化	106
表2.1.3-41(2)	浸漬条件の経時変化	107
表2.1.3-42	浸漬条件の経時変化	108
表2.1.3-43	浸漬条件の経時変化	109
表2.1.3-44	浸漬条件の経時変化	110
表2.1.3-45	浸漬条件の経時変化	111
表2.1.3-46(1)	浸漬条件の経時変化	112
表2.1.3-46(2)	浸漬条件の経時変化	113
表2.1.3-47	浸漬条件の経時変化	114

表2.1.3-48	浸漬条件の経時変化	115
表2.1.3-49	緩衝材共存系における純 N_2 を吹き込み条件下での腐食試験後の溶存酸素濃度分析結果-1	116
表2.1.3-50	緩衝材共存系における純 N_2 を吹き込み条件下での腐食試験後の溶存酸素濃度分析結果-2	117
表2.1.3-51	緩衝材共存系における腐食減量測定結果	118
表2.1.3-52	緩衝材共存系における孔食深さ測定結果	119
表2.1.3-53	緩衝材共存系における腐食減量測定結果	120
表2.1.3-54	緩衝材共存系における孔食深さ測定結果	121
表2.1.3-55	緩衝材共存系における腐食減量測定結果	122
表2.1.3-56	緩衝材共存系における孔食深さ測定結果	123
表2.1.3-57	緩衝材共存系における腐食減量測定結果	124
表2.1.3-58	緩衝材共存系における孔食深さ測定結果	125
表2.1.3-59	腐食生成物のX線回折結果	126
表2.1.4-1	人工淡水/単純浸漬系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ	127
表2.1.4-2	人工海水/単純浸漬系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ	128
表2.1.4-3	人工淡水/緩衝材共存系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ	129
表2.1.4-4	人工海水/緩衝材共存系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ	130
表2.2.3-1	定電位下腐食試験による腐食減量および局部腐食深さ測定結果	177
表2.3.1-1	人工海水/単純浸漬系における腐食速度の経時変化	187
表2.3.1-2	人工海水/単純浸漬系における最大局部腐食深さの経時変化	188
表2.3.1-3	人工海水/緩衝材共存系における腐食速度の経時変化	189
表2.3.1-4	人工海水/緩衝材共存系における最大局部腐食深さの経時変化	190
表2.3.1-5	人工海水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	191
表2.3.1-6	人工海水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	192
表2.3.1-7	人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	193
表2.3.1-8	人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	194
表2.3.1-9	人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	195
表2.3.1-10	人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	196
表2.3.1-11	人工淡水/緩衝材共存系の腐食減量および最大局部腐食測定結果	197
表2.3.1-12	人工淡水/緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	198
表2.3.1-13	人工海水/緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	199

表2.3.1-14	人工海水／緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果	200
-----------	--	-----

写真2.1.2-1	浸漬腐食試験状況-1	58
写真2.1.2-2	浸漬腐食試験状況-2	59
写真2.1.2-3	浸漬腐食試験状況-3	60
写真2.2.2-1	電気化学試験状況-1	150
写真2.2.2-2	電気化学試験状況-2	151
写真2.2.2-3	電気化学試験状況-3	152
写真2.2.2-4	電気化学試験状況-4	153
写真2.2.2-5	自然浸漬状態で長時間浸漬した後の試験片の表面状態	153
写真2.2.2-6	自然浸漬電位測定試験片表面のSEM/EDS	154
写真2.2.2-7	自然浸漬電位測定試験片表面のSEM/EDS	158

はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するうえで、オーバーパックの長期腐食挙動およびオーバーパックの腐食に伴うニアフィールドの化学的環境条件の変化をモデル化して評価することが重要な課題となっている。

本研究は、これらの課題を解明することを目的として一昨年度より実施している。

本年度は、これまでの浸漬試験および電気化学試験結果を基にして、オーバーパックの腐食に伴うニアフィールドにおける化学的環境変化のモデル化を検討する。

また、環境条件を詳細にモニタリングしながら浸漬試験を実施し、これまでに実施した試験系について浸漬期間中のE_h、pH等の化学的環境条件の変化を定量的に評価することによって、炭素鋼の腐食機構の解明と腐食速度の定量化を図る。さらに、温度、溶液のpH、腐食電位などをパラメータとした電気化学試験により分極特性、腐食進展速度などを測定し、これまでの試験結果と合わせて主として還元条件下における炭素鋼の腐食挙動を評価することを目的として実施する。

1. 炭素鋼の腐食に伴う化学的環境変化のモデル化に関する検討

1.1 検討の目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するうえで、オーバーパックの長期腐食挙動およびオーバーパックの腐食に伴うニアフィールドの化学的環境条件の変化をモデル化して評価することが重要な課題となっている。

ここでは、更に精度の良い腐食寿命評価を行う試験条件を求め、かつ、腐食機構に対して更に理解されやすい理論的な評価手法を確立する研究の最初の段階として、ニアフィールド系における還元条件下での化学的環境変化の概念的なモデル化を行う。

本年度は、これまでの浸漬試験および電気化学試験に並行して、オーバーパックの腐食に伴うニアフィールドにおける化学的環境変化のモデル化を最終目的として以下の項目について検討する。

(1) 化学的環境変化モデル（全面腐食モデル）の検討

- ① 還元条件下のモデル概念の検討
- ② 既存のデータのモデル入力パラメータへの適応性の検討

(2) その他のシナリオに対する予備的調査

- ① オーバーパック破損シナリオに関する調査
- ② 地下水の放射線分解生成物に対する熱力学的データに関する調査

2.2 化学的環境変化モデル（全面腐食モデル）の検討

1.2.1 還元条件下のモデル概念の検討

ここでは、まず、還元条件下における腐食進展速度（全面腐食と仮定）に影響を与えると考えられる現象を抽出し、これに対応する概念モデル図の概念を一次的に具体化する。

次に、上述の現象および概念モデル図に基づく定量的な現象の理解を進めるために各現象の整理（規格化）方法を検討し、各現象を定量的なパラメータとして取り扱える形式（数学モデル）を具体化する。

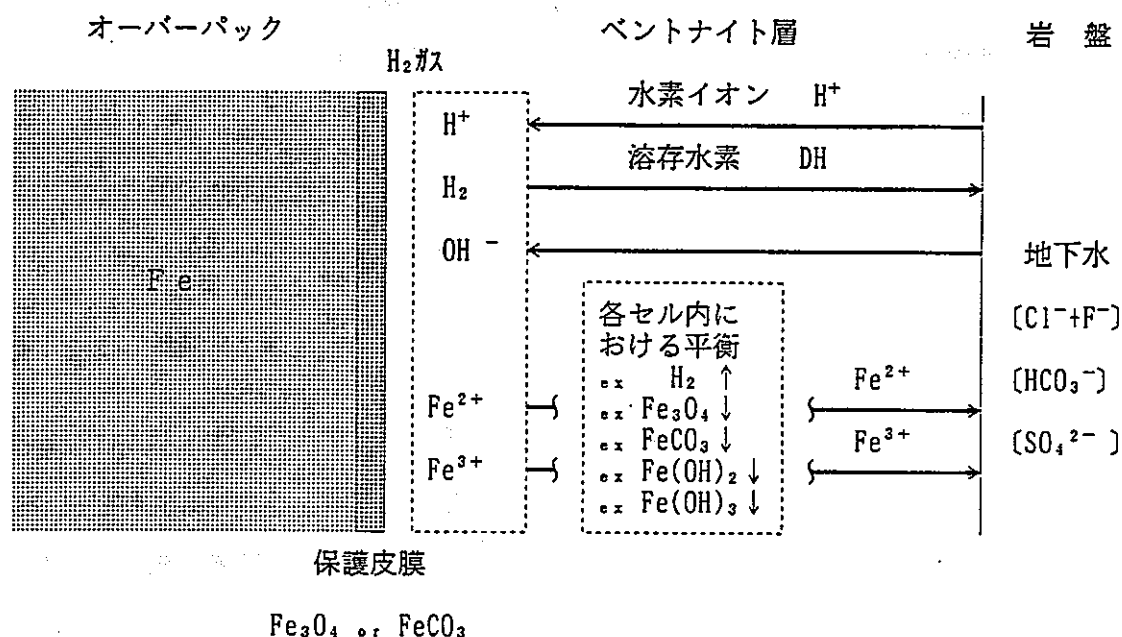
(1) モデル化する現象の抽出

従来の研究により得られた知見より、還元条件下の炭素鋼の腐食進展速度（全面腐食と仮定）に影響を与えると考えられる現象を以下に列記する。

- ① ベントナイト中の D_0 の拡散
- ② ベントナイト中の Fe^{2+} , OH^- の拡散
- ③ ベントナイト中の DH , H^+ の拡散
- ④ オーバーパック近傍の H_2 ガスの発生、蓄積
- ⑤ H_2 ガスの発生、蓄積による化学平衡, E_h の変化
- ⑥ オーバーパック表面の保護皮膜（ Fe_3O_4 , FeCO_3 ）の物質移動の抑制効果
- ⑦ オーバーパック表面の保護皮膜による腐食反応速度の変化
- ⑧ オーバーパック近傍、ベントナイト中における腐食生成物の沈澱
- ⑨ ベントナイトの物質移動の抑制効果
- ⑩ ベントナイト中の水の移動（飽和／不飽和領域での透水係数）
- ⑪ 溶液 pH , 溶液中の陰イオン（ Cl^- , F^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等）濃度
- ⑫ （腐食の陰極反応の反応速度と拡散による移動速度の競合）
- ⑬ 溶液の温度

(2) 概念モデル図の作成

(1)に示した還元条件下における腐食進展速度（全面腐食と仮定）に影響を与える現象を踏まえ、本研究においては、以下の概念モデル図および仮定に従い検討を行う。



仮定①：ベントナイト層中は最初から再冠水された状態にあり、設定された初期溶液組成にて均一な系とする。また、ベントナイト層／岩盤の界面（境界面）では水流はなく、自由拡散により物質の移動が起こり、境界面の外面は初期溶液組成の地下水が存在する系とする。

仮定②：ベントナイト層は、1)溶液組成を決定する上で、2)拡散係数を水中と比べ低くする上で意味を持ち、含有されるNaモンモリロナイトと陽イオンとのイオン交換および表面吸着等は考慮しないものとする。

仮定③：水素ガスは水素イオンの放電反応、マグネタイト生成反応により生成するものとする。また、水素ガスおよびマグネタイトは、オーバーパック近傍の各位置（空間的なメッシュ）においてその場の化学平衡状態に基づき生成／沈殿するモデルとする。

仮定④：水素ガスが蓄積しても、常にオーバーパックと水の接触は継続するものとする。

仮定⑤：水素分圧の上昇については化学平衡に与える影響のみを考慮し、これによる溶存水素の拡散係数の変化については考慮せず、溶存水素の拡散係数はパラメータとして設定し、水素分圧の上昇の効果を定性的に評価する。

仮定⑥：大規模腐食電池の形成は考慮しない。

仮定⑦：放射線の照射の影響は考慮しない。

(3) モデル入力パラメータの抽出、整理

① 基本方程式

オーバーパットの腐食進展をモデル化するには、水、ベントナイトおよび腐食生成物中等における物質の移動の速度と空間的に区切った範囲内における化学反応を解析することが最低限必要である。ここでは、Harwell の文献¹⁾等で紹介されている以下の基本方程式を念頭に置いて検討することとする。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{D_i \nabla^2 C_i}_{\text{拡散}} + \underbrace{[n F D_i / RT] \nabla [C_i \nabla \phi]}_{\text{電荷による移動}} + \underbrace{R_i}_{\text{反応}} \quad (1)$$

⇒ 物質移動 + 化学反応

C_i : 元素 i の濃度 D_i : 元素 i 固有の拡散係数

R_i : 元素 i の生成速度 ϕ : 溶液の静電ポテンシャル

(R_i は地球化学コードによる平衡計算により導出する。)

但し、

$$\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{Poisson の式}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ρ : charge density ϵ : permittivity of electrolyte

② 系の条件の設定

i) 温度 : 1 条件

80℃ (一定) と仮定

ii) 地下水の圧力

初期は、静水圧および水素ガスによる圧力上昇は考慮せず常圧とする。

但し、時間経過後のオーバーパット近傍については100kg/cm² (仮定) までの水素ガスの発生/蓄積による水素分圧の上昇は化学平衡計算に反映する。

iii) 初期溶液組成 : 2 条件

例えば、人工海水系または炭酸根を含む淡水系について検討する。

iv) ベントナイトの厚さ : 3 パラメータ

ベントナイトの厚さは数種類のパラメータ (例えば30cm、65cm、100cm) を振って感度解析を行うことが望ましい。

③ 化学反応を考慮する主要な化学種とその平衡定数

Table 1.2.1-1 腐食反応に関係する主要な化学種とその平衡定数

鉱 物 名	溶 解 反 応 過 程	log K
i) ゲーサイト ($\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$)	$\text{FeO} \cdot \text{OH} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.486
ii) マグネタイト (Fe_3O_4)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	10.69
iii) $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.88
iv) $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.891
v) カルサイト (CaCO_3)	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 8.47
vi) カルサイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 6.00
vii) シデライト (FeCO_3)	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.55
viii) 炭酸水素イオン (HCO_3^-)	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10.33
ix) 水素ガス (H_2)	$\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{aq})$	- 3.15
x) 酸素ガス (O_2)	$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq})$	- 2.96

④ 検討する入力データ

i) 腐食電流密度と環境条件（酸化還元電位）との相関〔分極特性〕

還元条件下における各溶液組成系における分極特性データより、腐食電流密度と金属表面の電極電位との相関（分極特性）を以下のバトラーボルマー型の方程式によって整理する。

・アノード電流密度 $i_{\text{Fe}^{2+}}$ (A/m^2)

$$i_{\text{Fe}^{2+}} = i_{0\text{Fe}^{2+}} \exp \left[\frac{\beta' n F E_{\text{Fe}}}{RT} \right] \quad \text{..... (3)}$$

・カソード電流密度 $i_{\text{H}_2\text{O}}$ (A/m^2)

$$i_{\text{H}_2\text{O}} = i_{0\text{H}_2\text{O}} \exp \left[\frac{-(1 - \beta'') n F E_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right] \quad \text{..... (4)}$$

E_{Fe} , $E_{\text{H}_2\text{O}}$: 金属表面の過電圧 (V)

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{corr}} - E^0_{\text{Fe}}, \quad E_{\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{corr}}$$

F : ファラデー定数

n : 反応コントロール段階に含まれる電子数

96500 クロム (A・sec)

R : 気体定数

$i_{0\text{Fe}^{2+}}$, $i_{0\text{H}_2\text{O}}$: 交換電流密度

8.31 Joule/deg・mol

T : 絶対温度 (° K)

β' , β'' : 電荷移動係数

また、実際の系では腐食電流密度は唯一の値を示すことから、アノード電流密度とカソード電流密度の低い方の値を腐食電流密度 (i_{corr}) として採用するモデルとする。

上式で、電気化学試験による実験結果より導出されるべきパラメータは以下の通りである。

(i) 陽分極特性データ

1) $\beta' n$

2) $i_{0_{Fe^{2+}}}$

(ii) 陰分極特性データ (pHパラメータ)

1) $(1 - \beta'') n$

2) $i_{0_{H_2O}}$

ii) 腐食進展速度と金属表面の電極電位の相関

腐食電流密度 (i_{corr}) と腐食進展速度との相関は、任意の電位 (E) 付加時の定電位保持腐食試験結果より得られる腐食進展速度データより一義的に設定される。

ここでは、種々の範囲の定電位保持腐食試験結果をファラデーの法則より導出した以下の一次式を念頭に置いて検討する。

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = i_{corr} \cdot \frac{M}{Z \cdot F \cdot \rho} \quad \text{..... (5)}$$

d : 単位時間、単位面積当たりの重量減

t : 時間

M : 分子量

F : ファラデー定数

Z : 溶解原子価

ρ : 密度

但し、実験では $i_{corr} = 0$ の点を再現して確認できないうえに、 $i_{corr} = 0$ の時に $\Delta d / \Delta t = 0$ となる(5)式が精度が高いとも考えられないため、別途の実験外挿式にて検討するものとする。

iii) 溶存酸素の拡散係数のパラメータ

腐食では金属面への反応物質の到達と表面からの反応物の逃散の過程が重要である。金属の腐食速度はしばしばこれらの輸送過程によって決定される。炭素鋼の酸化性期間における腐食では特に溶存酸素の輸送過程の役割は重要である。金属表面の場所によって、反応化学種ならびに反応生成化学種の輸送速度の差が大きい場合には、マクロ濃淡電池が形成されて、局部腐食をおこす場合が多い。すきま腐食は全く輸送の差によっておこる。孔食、応力腐食割れでも輸送は甚だ重要な役割を演じている。

溶存酸素の拡散係数 D は、以下の定常状態の拡散層の有効厚さ δ の考え方をを用いて白金を用いた陰分極曲線の酸素の限界電流密度から導出できる。

これは腐食現象に対して溶存酸素の拡散の影響のみを考慮し、ネルンストの拡散層の模型 (Fig. 1.2. 1-1) を用い、1次元的にとりあつかってもかなり有効である。金属表面に接して定常状態の拡散層が存在し、その有効厚さを δ とすれば、輸送速度は近似的に次式で与えられる。

$$J = -D \frac{C - C_s}{\delta} \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここに C は液の沖合での濃度、 C_s は金属表面での濃度である。拡散層は流体学で用いられている境膜 (層流低層) に相当する。境界層は拡散層と異なるが、層流境界層は近似的に拡散層に近く、乱流境界層でも遷移領域以内は拡散層に近い。拡散層の有効厚さ δ の値は近似的に次の計算によって求められる。平均流速を V 、液の粘度を μ 、液の密度を ρ 、液の動粘性係数を $\nu = \mu / \rho$ 、流れに接する物体 (金属) の特性長さを l (例えば管ではその内径) とすれば、Sherwood数、 $Sh = l / \delta$ 、Reynolds数、 $Re = V l / \nu$ 、Schmidt数、 $Sc = \nu / D$ の間には一般に次の関係がなりたつ。

$$Sh = B (Re)^a (Sc)^b \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここに、 B 、 a 、 b はそれぞれ実験によって定まる定数である。

限界電流密度 $i_L = n F D C / \delta$ であるから、

$$Sh = \frac{l}{\delta} = \frac{l i_L}{n F D C} \quad \dots \dots \dots (8)$$

である。(7) および (8) 式を用いて、定数 B 、 a 、 b が実験的に求められる。流速がきまると (7) 式から Sh の値が求められ、したがって (8) 式から δ の値を推定できる。

$$\frac{i}{\delta} = \frac{S h}{l} \dots \dots \dots (9)$$

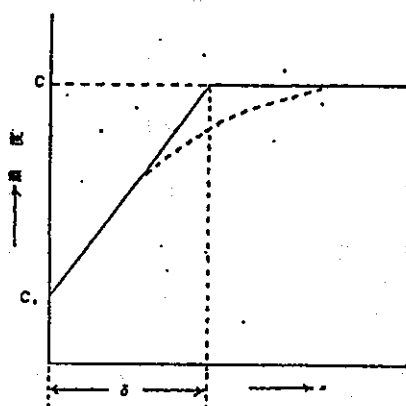


Fig. 1.2.1-1 ネルンストの拡散層模型 (δ :有効厚さ)

また、試験片を回転することにより、既知の濃度境界膜を形成させて電気化学測定を行う場合等の回転ディスクのディスク平面における δ の値は例えば次式であらわされる。

$$\delta = \left[0.8934 + 0.316 \frac{D^{0.38}}{\nu} \right] 1.805 D^{1/3} \nu^{1/5} \omega^{1/2} \dots \dots (10)$$

ここに ω は回転角速度である。静止水溶液では、 δ は時間 t の $1/2$ 乗に比例して増大する。

$$\delta \propto \sqrt{\pi D t} \dots \dots \dots (11)$$

文献によると水溶液による軟鋼の腐食速度が、鋼面への溶存酸素の到達速度によって決定される場合には、鋼面の酸素濃度を零と仮定して、腐食速度は次の計算によって求められる。溶存酸素、 $[O_2] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ 、溶存酸素の拡散定数、 $D_{O_2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、拡散層の有効厚さ、 $\delta = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ 、腐食のカソード反応、 $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ 、アノード反応、 $2 Fe \rightarrow 2 Fe^{2+} + 4 e^-$ として計算された例がある。

溶存酸素の拡散係数 D は、F i c k の拡散方程式より導出される下式に則り、拡散層厚さの目安値等を仮定し、白金電極に対する酸素の拡散限界電流密度を代入することにより求められる。

$$i_L = n F D \left[\frac{C}{\delta} \right]$$

- 但し、
 i_L : 酸素の拡散限界電流密度 (A/m^2)
 D : 溶存酸素の拡散係数 (m^2/sec)
 C : 液相中の溶存酸素の濃度 (-)
 δ : 有効拡散層厚さ (m)
 F : ファラデー定数 (クーロン)
 n : 電子数

1.3 その他のシナリオに関する予備調査

(1) オーバーパック破損シナリオに関する調査

前述の1.2の方針にて開発される予定のモデルに基づいて腐食が進展した後に、オーバーパックが破損する現象として応力腐食割れ（SCC）が考えられる。

ここでは、今後実施することが必要と考えられるSCC感受性確認試験に先立ち、低強度炭素鋼における応力腐食割れの事例、発生機構、発生条件、処分環境条件との関連性、等について予備的な文献調査を行った結果についてAppendix 2に示す。

2. 炭素鋼の腐食機構の解明および腐食速度の定量化に関する研究

2.1 環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験

2.1.1 試験の目的

昭和63年度および平成元年度における受託研究では人工海水／人工淡水系における浸漬腐食試験により炭素鋼の腐食の及ぼす溶存酸素濃度および緩衝材の影響などについて検討してきた。

平成2年度においては上記試験と同様の条件下で浸漬腐食試験を実施し、溶存酸素濃度や酸化還元電位（Eh）、pHなどの試験条件を詳細にモニタリングすることにより、昭和63年度および平成元年度の浸漬試験における化学的環境条件の変化を定量的に評価しながら、腐食速度の定量化を図った。

2.1.2 試験方法

(1) 供試材料および試験片……

供試材料には市販の備神戸製鋼所製板厚9mmの熱間圧延鋼板SM41Bを使用した。その化学成分および引張特性を2.1.2-1に示す。

腐食試験片は上記の供試材料より機械加工により図2.1.2-1に示すように上部8φmmのキリ穴を有する5t×40w×70ℓmmの短冊状に切り出したものを用いた。これらの試験片は打刻、アセトンによる脱脂・洗浄を行い、寸法および重量の測定、外観写真撮影を行った後、図2.1.2-2内に示すように試験片の上下端に巾10mmの絶縁テープを接着し腐食試験前の基準面とした。

(2) 試験装置……

環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験のために、図2.1.2-3に概念的に示すように耐熱ガラス製のセパラブル型5つ口フラスコを2個連結した腐食試験装置を製作して用いた。浸漬腐食試験状況を写真2.1.2-1～2.1.2-3に示す。

浸漬腐食試験槽（a）には平板状の腐食試験片3枚を浸漬すると共に、

断続的にEh電極（表面を清浄にしたPt電極）およびpH電極（ガラス電極）を装入してEhおよびpHの経時変化を測定した。

浸漬腐食試験槽（b）には炭素鋼の電極試料を浸漬すると共に、断続的に溶存酸素濃度測定用電極（イオン電極）を装入して、炭素鋼の自然浸漬電位および溶存酸素濃度の経時変化を測定した。

また、還元条件下の緩衝材共存系の試験について、その試験片作製、分析サンプルのサンプリングおよび一部の分析作業は地層処分環境シミュレーション（UDES）設備を使用して行った。

（3） 試験条件……

（a）供試材→炭素鋼母材（SM41B）

（b）試験片→平板試験片（40×70×5mm）（図2.1.2-1参照）

（c）試験液→ASTM規格人工海水（昭和63年度の試験で使ったのと同じ組成）

人工淡水（平成元年度の試験で使ったのと同じ組成）

（d）試験環境→試験液単独系

緩衝材共存系（ベントナイト：水比は1：1）

（e）緩衝材の種類→Na型ベントナイト（クニビアF）

（f）気相部雰囲気→3条件

①高純度窒素系

・試験液単独系および緩衝材共存系の両者について行った。

②7vol% O₂+N₂ balanceガス系

・試験液単独系のみについて行った。

③大気系

・試験液単独系のみについて行った。

（g）温度→2条件

①高純度窒素系については80℃および50℃とした。

②その他の系については80℃のみとした。

（h）試験期間→80℃については1ヶ月、6ヶ月

50℃については1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月

(i) 試験片枚数→1条件あたり図2.1.2-1の平板試験片を3枚

1条件あたり表面解析用の小試験片1枚

以上の試験条件の組み合わせをまとめて表2.1.2-2に示す。

(4) 測定項目……

(a) 試験温度→連続測定

(b) E_h、pH、溶存酸素濃度→

試験溶液のE_h、pHおよび溶存酸素濃度を断続的に測定し、試験条件をモニターした。なお、溶存酸素濃度の測定に際しては、溶存酸素電極を適用した。

また、緩衝材共存系においては、E_hは白金電極をベントナイト中に埋め込むことにより測定し、pHはpH電極をベントナイト中に差し込むことにより測定した。但し、溶存酸素濃度は断続的に測定できないため、各試験期間終了後にUDES設備内に持ち込み、溶存酸素濃度測定用のサンプルを作製して分析を行った。

(c) 溶液組成→

試験液中のFe²⁺およびFe³⁺等の経時変化が予想されるイオンは、濃度の経時変化を測定した。また、Fe²⁺等の大気中の酸素等の影響を受け易いイオンの濃度は、機側に設置した分光光度計(DR-2000)を使用する等により、その影響を少なくするように努力した。また、Na⁺、Cl⁻、F⁻等の経時変化のほとんどないイオンは、濃度の代表値を測定した。溶液組成の分析結果の例を表2.1.2-3～4に示す。

なお、上記の測定したイオン濃度、E_h、pH、等のデータは、後述する地球化学コードによる解析に使用する。

(d) 試験片の外観写真→脱スケール前後の試験片のカラー写真撮影(含接写拡大)を行った。

(e) 試験片表面のpH分布→

試験後の試験片表面に大型のpH試験紙を当て、アノードサイト、カソードサイトの分布を評価し、カラー写真撮影を行った。

(f) 試験片の重量変化→試験前後の重量変化より腐食速度を算出した。

(g) 試験片の局部腐食深さ、孔食係数→

特に還元条件下で生じる局部腐食に着目し、その深さや孔食係数の経時変化を評価した。

(h) 腐食皮膜の解析→

XRD、EPMA、ESCA、LRS等の表面分析機器を用いて腐食生成皮膜を解析し、特に還元条件下で生成する表面および断面方向の腐食生成皮膜の性状を評価した。

表面および断面方向の腐食生成皮膜の解析は、断面観察用の小試験片により行った。

また、XRDに供する表面皮膜解析サンプルは、大気中の酸素等の影響を避けるため、UDES設備内に持ち込みサンプリングする等の対応を図った。

(i) 断面の光学顕微鏡観察→

特に局部腐食部の断面を光学顕微鏡にて観察し、その形状や金相的な発生原因について評価した。

浸漬腐食試験後の試験片の評価手順を図2.1.2-4に示す。

(5) 解析項目……

試験中の試験片重量変化を基に、試験液単独系におけるEh、pHの変化および溶液組成の変化を地球化学コード(PHREEQE)により解析し、腐食進展に伴う化学環境変化を推定する。

(6) 評価項目……

評価項目は、以下の通りとした。

(a) 還元条件下の腐食速度に及ぼす温度および緩衝材共存の影響

(b) 腐食に伴う環境条件の変化

(c) 浸漬試験中の環境条件(溶存酸素濃度、等)

(d) 腐食による環境条件の変化に及ぼす緩衝材の影響

(e) 環境条件の変化に対応する表面および断面方向の腐食生成皮膜の性状

2.1.3 環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験結果

以下、単純浸漬系および緩衝材共存系のそれぞれについて環境条件をモニタリングしながら行った浸漬腐食試験結果を述べる。

(1) 単純浸漬系における浸漬腐食試験結果……

(a) 浸漬条件の経時変化

単純浸漬系における6ヶ月間(50℃では12ヶ月)までの浸漬腐食試験期間中の浸漬条件の経時変化を表2.1.3-1~2.1.3-18に示す。浸漬条件の経時変化についての特記事項は次のようである。

① 溶液のpHは人工淡水系ではCO₂ガスの吹き込みによりpH調整を図ったが、それでもpHの変動は大きく約6.5~9.2の範囲で変化している。一方、人工海水系では比較的安定しており、50℃においては約7.7~8.0の範囲、80℃においては約5.8~8.0の範囲で変動している。

② 溶液中の溶存酸素濃度は吹き込みガス中の酸素含有量に著しく依存することは当然であるが、高純度N₂ガス吹き込み条件下においても人工淡水、人工海水のいずれの場合も数百PPbの溶存酸素が計測され、人工淡水系と人工海水系の間で顕著な差異は認められない。溶存酸素濃度測定上若干の問題はあるにしても高純度N₂ガス吹き込み条件でも微量の酸素が溶存することは後述する腐食試験結果を解析する上で重要である。

なお、吹き込みガス中にO₂の含まれる(7%O₂+93%N₂)ガスおよび大気吹き込み条件下における溶存酸素濃度は人工淡水系および人工海水系のいずれにおいてもそれぞれ約2.5ppmおよび約6.5ppmであり、Henryの法則から算出される値よりもやや多いものの、妥当な溶存酸素濃度と考えられる。

③ 清浄な白金電極の自然浸漬電位を計測し、溶液の酸化還元電位と表示したが、経時的な変動が大きく真に溶液の酸化還元電位を計測し得たか否かは疑問である。これは白金電極の表面状態に依存するためと考えられる。

- ④ 同時に計測した炭素鋼電極の自然浸漬電位は一部の条件でのみ測定した。人工海水および人工淡水中いずれの試験液中においても経時的な上昇傾向が認められるが、人工淡水中の方が自然浸漬電位の上昇傾向は顕著であった。

(b) 試験片の外観変化観察および腐食生成物表面 pH 分布の測定

単純浸漬系における試験後の脱スケール前後の外観状況および脱スケール前の表面に大型のリトマス試験紙を当てて pH 分布を測定した結果を添付データ集-1に示す。これらの外観変化および表面 pH の測定結果についての特記事項は次のようである。

- ① 人工淡水／高純度 N_2 ガス吹き込み系においては $50^\circ C$ および $80^\circ C$ のいずれの温度でも脱スケール前には茶～黒色の薄い皮膜が生成しており、その表面の pH はほぼ全面において約 4～5 程度の弱酸性を示し、全面がアノード（陽極）になっていることを示している。脱スケール後では $50^\circ C$ の場合には 3 ヶ月浸漬までは全面が均一腐食であったが、6 ヶ月間および 12 ヶ月浸漬では自由表面に孔食状の局部腐食、絶縁テープとの境界部に隙間腐食状の局部腐食が認められた。また、 $80^\circ C$ の場合には 1 ヶ月浸漬から既に絶縁テープとの境界部などで隙間腐食状の局部腐食が認められ、6 ヶ月浸漬ではさらに進展した。
- ② 人工淡水／（7% $O_2 + N_2$ ）混合ガス吹き込み系および人工淡水／大気吹き込み系においては、脱スケール前の表面皮膜は赤みが増し、かつ膜厚が厚くなっている。表面の pH 分布は局部的に pH 9～10 の弱アルカリ性を示す部分が生じている。脱スケール後の表面は絶縁テープとの境界部ばかりでなく、自由表面部にも広い面積の局部腐食形態（局在化腐食）を示すようになり、特に溶存酸素濃度の高い条件下で顕著である。前述の pH 分布の測定で弱アルカリ性を示した部分は脱スケール後にも殆んど腐食が認められない場所に対応し、局部電池の陰極（カソード）であったことを示唆している。

③ 人工海水／高純度 N_2 ガス吹き込み条件下においては $50^{\circ}C$ および $80^{\circ}C$ のいずれの場合も脱スケール前には茶～黒色の薄い皮膜が生成しており、その表面のpH分布は局部電池のカソードであった弱アルカリ性を示す部分の面積が増加している。その結果、脱スケール後の表面は全体的には均一腐食形態であるものの、一部では局部腐食の形跡が認められ、 $50^{\circ}C$ では12ヶ月間浸漬後に孔食状の局部腐食が発生し、 $80^{\circ}C$ では1ヶ月間の浸漬でも孔食状の局部腐食や絶縁テープとの境界部での隙間腐食が認められたが6ヶ月浸漬によって進展している様相は認められない。

④ 人工海水／(7% $O_2 + N_2$)混合ガス吹き込み系および人工海水／大気吹き込み系においては、脱スケール前の表面皮膜は厚く生長し赤色の増す傾向にはあるが、大気吹き込み系ではむしろ黒色化している。それらの表面のpH分布は弱酸性を示す局部アノード部分と弱アルカリ性を示す局部カソード部分がほぼ1:1で分布するようになり、局部腐食傾向が増すことを示唆している。事実、脱スケール後の表面には孔食状の局部腐食が多数発生しており、弱アルカリ性を示した部分は腐食の少ない部位(局部カソード部)に大略において対応している。

(c) 腐食減量および局部腐食深さの測定

単純浸漬系における6ヶ月浸漬($50^{\circ}C$ では12ヶ月)までの試験前後の重量変化測定による腐食減量測定結果およびダイヤルデプスゲージによる局部腐食深さ測定結果を表2.1.3-20～2.1.3-34に示す。腐食減量および局部腐食深さ測定結果についての特記事項は次のようである。

① 人工淡水／高純度 N_2 ガス吹き込み系における腐食速度は $50^{\circ}C$ および $80^{\circ}C$ のいずれにおいても約 $0.01 \sim 0.05 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ であり、浸漬時間と共に低減する傾向にあり、人工淡水系においてその傾向が顕著である。孔食状の局部腐食は $50^{\circ}C$ では3ヶ月浸漬までは認められなかったが、6ヶ月および12ヶ月間浸漬後には可成激しい孔食や

隙間腐食が認められた。一方、80℃では絶縁テープとの境界部に1ヶ月浸漬で最大85μm程度、6ヶ月浸漬では110μm程度の局部腐食が観察された。

- ② 人工淡水/(7%O₂+N₂)混合ガス吹き込み系および人工淡水/大気吹き込み系においては腐食速度はそれぞれ約0.15~0.20g/m²·hおよび約0.20~0.35g/m²·hであり、溶存酸素濃度の比率に大略において一致している。腐食速度の経時変化は比較的小さい。局部腐食深さは最大で(7%O₂+N₂)混合ガス吹き込み系で約110~250μm、大気吹き込み系で最大約215~385μmであり、浸漬時間および溶存酸素濃度の増加と共に局部腐食の激しくなることが判る。
- ③ 人工海水/高純度N₂ガス吹き込み系においても、50℃および80℃での腐食速度は約0.02~0.06g/m²·h程度であり、浸漬時間と共に低減する傾向にある。孔食状の局部腐食は50℃では6ヶ月間浸漬までは認められなかったが、12ヶ月間浸漬後には軽微な孔食状の局部腐食が発生した。80℃では1ヶ月間浸漬で最大深さ85μm程度、6ヶ月浸漬で最大深さ70μm程度の孔食が認められた。
- ④ 人工海水/(7%O₂+N₂)混合ガス吹き込み系および人工海水/大気吹き込み系においては、腐食速度はそれぞれ約0.06~0.12および0.21~0.31g/m²·h程度で大略において昭和63年度の受託研究での測定結果と一致する。1ヶ月浸漬による局部腐食深さはいずれの溶存酸素濃度でも最大で約30μm程度であったが、人工海水/大気吹き込み系では6ヶ月間浸漬後には最大深さ700μm程度の激しい孔食が生じていた。

(d) 孔食状局部腐食の表面および断面状況

孔食状の局部腐食に着目して、代表的な腐食試験条件下で認められた局部腐食について表面および断面の顕微鏡観察を行った結果を添付データ集-3に示す。孔食状の局部腐食の観察結果についての特記事項は次のようである。

- ① 人工淡水／単純浸漬系の場合高純度 N_2 ガス吹き込み条件下では50℃および80℃のいずれにおいても孔食状の局部腐食は6ヶ月間浸漬後に始めて、断面観察によって検出できる程度の孔食が認められた。黄色の皮膜の中に黒色の皮膜の部分があり、この部分で皿状の局部腐食が発生している。（7% O_2+N_2 ）混合ガス吹き込み条件下では表面の凹凸が認められるようになり、大気吹き込み条件下では断面観察によって表面皮膜が厚く生長すると共に、広い面積の皿状の局部腐食の進展状況が明瞭に認められるようになる。これらの局部腐食は母材の顕微鏡組織とは関係なく発生しているようである。
- ② 人工海水／単純浸漬系の場合、高純度 N_2 ガス、（7% O_2+N_2 ）混合ガスおよび大気吹き込みのいずれの条件下にても局部腐食の発生が断面観察によって認められ、いずれも表面皮膜の生成を伴っていることが判る。特に、高純度 N_2 ガス吹き込み条件下において発生した孔食は黄色の皮膜の一部の黒色部分に生じており、局部腐食の発生と母材の顕微鏡組織との間には直接的な関連はないようである。

（e）腐食生成表面皮膜の解析

腐食試験後の代表的な試験片について表面の腐食生成物をX線回折ESCA（X線光電子分光分析法）およびレーザーラマン分光分析法によって解析した。X線回折のプロファイルを添付データ集－4、ESCAによる分析データを添付データ集－5、またレーザーラマン分光分析法によるラマンスペクトルを添付データ集－6に示す。

- ① X線回折結果：X線回折プロファイルの解析による腐食生成物の構成物質同定結果を表2.1.3－35に示す。代表的な試験条件下で生成した腐食生成物についてX線回折を行った結果、腐食生成物中の結晶性物質としては溶液の種類（人工淡水、人工海水）、吹き込みガス中の酸素濃度（純 N_2 ガス、7% O_2+N_2 混合ガス）、試験温度（50℃、80℃）や試験期間に関わりなく、 Fe_3O_4 （Magnetite）が主体であり、これに少量の $\alpha-FeOOH$ の混在する場合のことが確認された。

② X線光電子分光分析 (E S C A) 結果：X線光電子分光分析 (X P S または E S C A) は固体表面に軟X線を照射し、生成する光電子のエネルギーを精密に測定することにより元素の化学結合の状態分析を行う方法である。光電子の脱出深さは10～50 Åであるので、表面分析に適している。代表的な試験条件下で生成した腐食生成物の表面層についてE S C Aによる状態分析を行った。E S C Aによる構成成分の定量分析結果を表2.1.3-36に示す。

E S C Aによるワイドスキャンの結果によると、腐食生成物の最表面層にはO、Si、Fe、Na、Mg、C、Alなどが存在しており、単純なFeの酸化物や水酸化物ではない。また、定量分析結果 (表2.1.3-36) によると、Oの存在量が多いがFeの存在量は比較的少なく、むしろSiが支配的である。状態分析結果によると、Siは SiO_2 、Feは Fe^{3+} 、MgはMgOとして存在することが判る。また、純 N_2 ガス吹き込み、80℃、人工海水／単純浸漬系において浸漬時間を変化させた場合 (資料5-5～5-7)、浸漬時間が310時間以下では SiO_2 、MgOを主体とした皮膜でFeの存在は殆んど認められないが、1775時間の浸漬では SiO_2 、MgOは認められるものの、 Fe^{3+} の存在が明瞭になり、スパッタ時間と共に顕著になる。

このようにE S C Aによる状態分析結果では腐食生成物の最表面層は単純なFeの酸化物／水酸化物ではなく、 SiO_2 やMgOなどを含む複雑な構造からなっていることが判明し、腐食生成物の構造解析には今後さらに詳細な検討が必要である。

③ レーザーラマン分光分析 (L R S) 結果：レーザーラマン分光分析は光源としてレーザー光を用い、可視あるいは紫外域の光を試料に照射して、ラマン散乱光を回折格子分光器で分光する手法であり、X線回折ほど普及していないが、微小領域の分析や水中での分析が可能であり、しかも結晶性の低い物質の同定分析も可能であるとの特徴を有する。代表的な腐食試験条件下で生成した腐食生成物のレーザーラマ

ンによるスペクトルデータ集を添付データ集-6、またこれらのスペクトルより腐食生成物の構成物質同定した結果をまとめて表2.1.3-37に示す。なお、添付データ集-6および表2.1.3-37には一部の試料について実施したフーリエ変換赤外分光光度計(F T-I R)による分析結果も併記した。

レーザーラマン分光分析により腐食生成物中には β -FeOOH、 γ -FeOOHやFe₃O₄が検出されたが、試料によっては顕著なラマンバンドが検出されない場合もあり、腐食生成物のレーザーラマンによる同定分析には測定条件も含めて詳細な検討が必要である。一方、レーザーラマン分光分析法の特徴を生かす手法として試料をガラス容器の中に封入した状態で分析が可能か否かを検討するため、ステンレス鋼の酸化皮膜を分析試料として用いて、光源と試料の間に設置した板厚2 mmのガラス板が分析結果に影響するか否かを調査した。添付データ集-6の中に示すように、ガラス板を設置することによりラマンスペクトルの強度は若干弱くなるが、通常測定と同様の物質が同定されたが、炭素鋼の腐食生成物ではラマンスペクトルの強度低下は相当大きく、この点についても今後の検討課題となった。一方、フーリエ変換赤外分光分析(F T-I R)による分析結果ではFe₃O₄や α -FeOOHの存在が明瞭に同定され、現時点ではレーザーラマン分光分析法よりも有用な手法であると判断される。

以上のように、数種の手法により炭素鋼の腐食生成物の解析を試みたが、現時点における各解析手法に対する評価を要約すると、X線回折(XRD)は結晶性物質を同定する基本的な手法として有用であり、X線光電子分光分析(ESCA)は腐食生成物の最表面層の化学結合状態について興味ある情報は得られる可能性があるが、特に最表面層の皮膜構造は複雑であるので、分析に際しては問題点の焦点を絞って実施する必要がある。レーザーラマン分光分析は水溶液中でのその場測定(in-situ分析)やガラス容器を通しての分析が可能であるなど還元性環境下における物質の同定に有用な情報を与える可能性はあ

るが、現時点では炭素鋼の腐食生成物に対しては検出感度が低く信頼性に乏しいので、今後測定条件も含めて分析技術の確立が必要な手法である。現時点に関する限り、レーザーラマン分光分析法よりもフーリエ変換赤外分光分析法（FT-IR）の方が炭素鋼の腐食生成物の同定解析には有用である。

（f）腐食試験後の試験液中のFe含有量分析結果

高純度N₂ガス吹き込み条件下で浸漬腐食試験を行った後の試験液について、Fe²⁺およびFe³⁺イオンの溶解量の分別定量分析を行った結果を表2.1.3-38に示す。

人工淡水系ではFe²⁺イオンが0.01ppm程度、Fe³⁺イオンが0.08～0.1ppm程度溶解しており、人工海水中の方が圧倒的に多い溶解量を示した。すなわち、腐食によって溶解したFeイオンは大部分が固体の腐食生成物として表面皮膜を形成しているものと考えられる。

なお、これらの分析結果については今後地球化学コード「PHREEQE」を用いて解析する予定である。

（2） 緩衝材共存系における浸漬腐食試験結果……

（a）浸漬条件の経時変化

12ヶ月間浸漬までの緩衝材共存系における浸漬腐食試験期間中の浸漬条件の経時変化を表2.1.3-39～2.1.3-48に示す。なお、緩衝材共存系における浸漬腐食試験は高純度N₂ガス吹き込み条件下でのみ行ったが、pHおよび酸化還元電位（E_h）の測定は図2.1.2-3に示したように電極を直接浸漬試験槽中の混練物中に挿入した状態で測定したものであり、また溶存酸素濃度（D.O.）および炭素鋼の自然浸漬電位は浸漬試験槽の後方に設けた同一組成の試験液中にて測定したものである。浸漬試験条件に関する特記事項は次のようである。

- ① 試験液／緩衝材混練物のpHは人工淡水系ではCO₂ガスの吹き込みによりpH調整を図っており、試験期間約7～9の範囲で変動している。一方、人工海水系ではpH調整は特に行っていないが、比較的安定しており、50℃では7.0～8.3の範囲、80℃においては大略6.5～8.0の範囲で変動している。
- ② 浸漬試験槽の後方に設けた溶液中において測定した溶存酸素量は試験開始直後は0.5ppm程度の高い値を示したが、経時的に安定した時の溶存酸素濃度は人工淡水系および人工海水系のいずれの場合も約0.2～0.3ppmの値であった。なお、浸漬腐食試験が終了した後の試験液／緩衝材混練物中の溶存酸素濃度をUDES内で分析した結果を参考のため表2.1.3-49～2.1.3-50に示した。
- ③ 白金電極を混練物中に挿入し、その自然浸漬電位を酸化還元電位として表示したが、経時的に卑に移行する傾向にあったが、その値の解釈については今後の課題である。
- ④ 浸漬試験槽の後方に設けた同一組成の試験液中において炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を測定したが、人工淡水系（50℃）および人工海水系（50℃）のいずれの場合も自然浸漬電位の経時的な上昇現象が認められ、人工淡水において特にその傾向が顕著であった。

(b) 試験片の外観変化観察および表面pHの測定

緩衝材共存系における試験後の試験片の脱スケール前後の外観状況および脱スケール前の表面に大型のリトマス試験紙を当てて表面のpH分布を測定した結果を添付データ集-2に示す。これらの外観変化および表面pHの測定結果についての特記事項は次のようである。

- ① 人工淡水／緩衝材共存系においては50℃および80℃のいずれの温度でも脱スケール前には茶～黒色の皮膜が生成しており、一部には緩衝材が除去されずに残存している。表面のpHは相当の部分でpH10程度のアルカリ性を示しているが、一部にはpH4程度の弱酸性を示す部分が島状に分布しており、この弱酸性の部分が脱スケール後

に肌荒れ（腐食溶解）の認められる部分に対応している。このことは緩衝材共存系ではマクロアノードとマクロカソードに分離し易いことを意味しており、従来から報告しているように緩衝材共存系で局部腐食を生じ易い現象を説明している。

- ② 人工海水／緩衝材共存系においても脱スケール前には茶～黒色の腐食生成物や緩衝材の残存が認められるが、人工淡水／緩衝材共存系の場合と同様に表面のpHは約10のアルカリ性を示す表面の一部にpH約4の弱酸性の部分が島状に分布しており、マクロアノードとマクロカソードに分離する傾向にあることが判る。また、脱スケール後にはこの弱酸性を示したマクロアノードの部分で肌荒れ（腐食溶解）を生じていることが判る。

（c）腐食減量および局部腐食深さの測定

緩衝材共存系における試験前後の試験片の重量変化測定による腐食減量測定結果およびダイヤルデプスゲージによる局部腐食深さ測定結果を表2.1.3-51～2.1.3-58に示す。腐食減量および局部腐食深さ測定結果についての特記事項は次のようである。

- ① 人工淡水／緩衝材共存系における腐食速度は50℃および80℃のいずれにおいても約0.016～0.1 g/m²・hの範囲にあり、単純浸漬系において認められたように浸漬時間と共に低減する傾向にはない。3ヶ月間までの浸漬試験では計測に値する程の孔食状の局部腐食は認められなかったが、6ヶ月間の浸漬試験後には、激しい局在化腐食が認められるようになる。
- ② 人工海水／緩衝材共存系においても、50℃および80℃での腐食速度は0.01～0.15 g/m²・hの範囲にあり、浸漬時間と共に低減する傾向は認められない。孔食状の局部腐食は50℃では3ヶ月間までの試験範囲で計測に値する程のものは認められなかったが、80℃では最大約65 μm程度の局部腐食が認められた。また、6ヶ月間浸漬後には激しい局在化腐食が認められる。

③ 上記の如く、人工淡水／緩衝材共存系および人工海水／緩衝材共存系のいずれにおいても腐食速度は単純浸漬系での試験結果や従来の還元性環境下の試験結果から予想される値 ($0.01 \sim 0.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$) に比べて相当大きな値であり、また6ヶ月間の浸漬試験ではむしろ短時間試験より大きくなっている。これは脱スケール後の写真類に見られるように孔食状の局部腐食や局在化腐食が生じたことと対応しており、この原因は試験環境中に含まれる少量の溶存酸素に起因すると考えられる。

すなわち、環境条件をモニタリングするために、定期的に pH および Eh 電極を試験槽内に挿入したが、その際大気中に含まれる酸素が試験液／緩衝材の混練物中に混入したものと考えられる。測定終了後直ちに高純度 N_2 ガスを通気するものの、混練物中の酸素は除去され難く、このため特に緩衝材共存系において局部腐食を発生し易く、大きな腐食速度を示すに到ったものと推定される。

(d) 孔食状局部腐食の断面状況

孔食状の局部腐食に着目して、緩衝材共存系における代表的な試験条件下で認められた局部腐食について表面および断面状況の拡大撮影を行った結果を添付データ集-3に示す。緩衝材共存系においても局部腐食は認められるが、単純浸漬系に見られたような孔食状の形態のものは殆んどなく、なだらかな局在化腐食の形態を示した。

(e) 表面皮膜の解析

腐食試験後の代表的な試験片について表面の付着物（腐食生成物）をX線回折、ESCA（光電子分光分析法）およびレーザーラマン分光分析法によって解析した。X線回折プロファイルを添付データ集-4、ESCAによる分析データを添付データ集-5、またレーザーラマン分光分析結果を添付データ集-6に示す。また、X線回折プロファイルの解析による構成物質同定結果を表2.1.3-59に示す。

- ① X線回折結果：X線回折プロファイルの解析による代表的な試験条件下で生成した腐食生成物の構成物質同定結果を表2.1.3-59に示す。試料はいずれも高純度 N_2 ガス吹き込み条件下で生成したものであるため、腐食生成物の酸化防止のためいずれも採取した腐食生成物をUDES設備内においてマイラー膜にて被覆した状態でX線回折に供した。このため、X線回折においては殆んど試料でマイラー膜と表面に付着した緩衝材が検出されたが、一部の試料で Fe_3O_4 と $\beta-FeOOH$ が腐食生成物として検出された。このように還元条件下で生成した腐食生成物を酸化防止状態でX線回折により同定するためには試料調整法についてより詳細な検討が必要である。
- ② X線光電子分光分析結果：80℃の人工淡水／緩衝材および人工海水／緩衝材共存系において1ヶ月間浸漬後の表面付着物の最表面層のESCAによる分析では添付データ集-5の資料5-2～5-4に示すように、Al、Si、O、Fe、Naが検出され、緩衝材の成分を同定したに留まった。腐食生成物のESCAによる解析に際しては他の分析法によって問題点を抽出した後、焦点を絞って実施することが望ましいと考えられる。
- ③ レーザーラマン分光分析結果：80℃の人工淡水／緩衝材および人工海水／緩衝材共存系において6ヶ月間浸漬後の表面付着物のレーザーラマン分光分析および赤外線吸収分光分析結果を添付データ集6の図6-8～14に示す。

レーザーラマン分光分析では両試料とも蛍光のバックグラウンドが強く、ラマン散乱光を検出するに十分な測定感度が得られず、腐食生成物の同定は困難であった。そこで、蛍光の原因が試料表面に付着した緩衝材と考えられたため、試料表面層を除去して分析を行ったが、それでも蛍光のバックグラウンドが強く、スペクトルの改善はなされなかった。単純浸漬系の場合も同様であるが、炭素鋼の腐食生成物のレーザーラマン分光分析による解析に際しては、今後測定手法も含めて研究的なアプローチが必要と考えられる。

一方、赤外線吸収分光分析は表面に付着していると思われる緩衝材

を除去した後、KBr粉末と混合して錠剤を作成し透過法により測定した。その結果 Fe_3O_4 や $\alpha\text{-FeOOH}$ が検出されたが、緩衝材による吸収が金属酸化物の吸収と重なっているため、その他の物質の同定は困難であった。少なくとも現時点ではFT-IRの方がレーザーラマン分光分析法よりも炭素鋼の腐食生成物の同定解析には有用な手段と考えられる。

2.1.4 考察

以上に示した環境条件をモニタリングした浸漬腐食試験によって得られた腐食速度をまとめて表2.1.4-1~4および図2.1.4-1~12に示す。これらの実験結果に基づいて還元条件下における炭素鋼の孔食/局部腐食に及ぼす環境条件の影響について以下に考察する。

①人工淡水/単純浸漬系においては純 N_2 ガス吹き込み条件下でも孔食状の局部腐食が発生したが、吹き込みガス中の O_2 濃度が高くなると局在化腐食形態に変化した。純 N_2 ガス吹き込み条件下でも 50°C の試験では3ヶ月までの潜伏期間の後6ヶ月浸漬後から局部腐食が進展した。この場合、1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月および12ヶ月の浸漬期間中において溶存酸素濃度、pHおよびEhの経時変化に顕著な差異が認められないことから、局部腐食の発生には潜伏期間が存在することを示唆している。図2.1.4-13および14はそれぞれ人工淡水/単純浸漬系における腐食速度および最大侵食深さと溶液中の溶存酸素濃度の実測値との関係をプロットしたもので溶存酸素濃度の低減と共に顕著に腐食速度の低減する傾向が明らかであり、溶存酸素が腐食の支配因子であることが確認される。なお、溶存酸素が極限に低減した場合における局部腐食挙動については今後の検討課題である。

②人工海水/単純浸漬系においては、純 N_2 ガス吹き込み条件下で 50°C では均一腐食であったが、12ヶ月浸漬後には孔食状の局部腐食が発生した。 80°C では1ヶ月間浸漬後でも軽微な孔食状の局部腐食が発生し、

6ヶ月間浸漬後も類似の局部腐食が認められたが、その程度の浸漬期間による差異は認められなかった。環境条件については50℃と80℃とではpHには差異はあるものの、溶存酸素濃度や酸化還元電位(Eh)は誤差の範囲内ではほぼ同様であったが、80℃において孔食が発生したのは淡水系の場合と同様に溶液中の微量の溶存酸素に起因するものと判断される。溶液中の溶存酸素濃度が増加すると、局部腐食傾向が増すが特に長期間浸漬後には激しい局在化腐食形態に変化する。図2.1.4-15および16はそれぞれ人工海水／単純浸漬系における腐食速度および最大侵食深さと溶液中の溶存酸素濃度の実測値との関係をプロットしたもので、この系においても腐食速度および最大侵食深さは溶存酸素濃度の低減と共に顕著に低減する傾向にあるが、溶存酸素濃度が極限に低減した場合における局部腐食挙動については今後の課題である。

③人工淡水／緩衝材共存系および人工海水／緩衝材共存系のいずれにおいてもUDES内にて調整した試料を用いて純N₂ガス吹き込み条件下でのみ試験を行ったが、50℃および80℃のいずれにおいても6ヶ月以上の長期浸漬後に局部腐食が発生した。この局部腐食の形態は単純浸漬系で見られた孔食状のものではなく、部分的に広い面積の侵食が生じる、所謂局在化腐食形態であり、従来の研究で緩衝材共存系において認められた腐食形態と同一のものである。この局在化腐食の機構は溶液中に微量含まれる溶存酸素に起因する酸素濃淡電池作用による一種の隙間腐食現象と考えられる。

④上記の緩衝材共存系における腐食速度は純N₂ガス吹き込み条件下での単純浸漬系の腐食速度や従来の研究で得られた値に比べて可成大きく、また経時的に低減する傾向は認められなかった。これは前述の局在化腐食の発生に対応するものであり、溶液中に含まれる微量の酸素に起因するものと判断される。緩衝材共存系において特に腐食速度が大きいのは、緩衝材に一端混入した酸素がその後純N₂ガスを吹き込んでも容易には除去されないためと考えられる。

2.1.5 まとめ

還元条件下における炭素鋼の腐食速度の定量化を図る目的で、主として高純度 N_2 ガス吹き込み条件下において浸漬条件（pH、溶存酸素、酸化還元電位、自然浸漬電位）をモニターしながら長期の浸漬腐食試験を実施した。得られた知見を簡単にまとめると次のようである。

（１） 浸漬条件の経時変化……

- ① 試験液のpHは人工淡水系では CO_2 ガスを吹き込んで調整を図っているものの経時的な変動が大きく、約6.5～9.2の範囲である。人工海水系では比較的安定しており、50℃においては7.7～8.0の範囲、80℃においては約5.8～8.0の範囲で変動している。
- ② 溶液中の溶存酸素濃度は炭素鋼の腐食挙動に対して最も重要な影響を及ぼす因子であるが、本実験装置を用いた場合、高純度 N_2 ガス吹き込み条件下でも約0.2～0.3 ppmの溶存酸素が検出された。また、（7% $O_2 + N_2$ ）混合ガスおよび大気吹き込み条件下においては、それぞれ約2.5 ppmおよび約6.5 ppmの溶存酸素が検出されたが、これについてはHenryの法則から算出される値より大きいものの、妥当な溶存酸素濃度である。
- ③ 溶液の酸化還元電位は白金電極の自然浸漬電位として計測したが、試験条件による変化よりもむしろ同一条件下での経時変化の方が大きく浸漬時間と共に卑な方向に移行したが、これらの測定値の解釈については今後の課題としたい。
- ④ 炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化は従来の知見とほぼ一致した経時変化が確認された。

（２） 試験後の試験片の外観変化および表面のpH分布……

- ① 高純度 N_2 ガス吹き込み条件下では単純浸漬系および緩衝材共存系のいずれにおいても基本的には軽微な均一腐食形態を示したが、一部の試験片には孔食状の局部腐食や絶縁テープとの界面部での隙間腐食が認められた。試験結果の外挿により、これらの局部腐食は微量に含ま

れる溶存酸素に起因するものと推察されるが、その確認は今後の課題である。なお、脱スケール前のpH分布によってマクロアノードとマクロカソードの分布状況を把握し得るという興味ある結果が得られた。

- ② 単純浸漬系のみで行った(7% O₂ + N₂)混合ガスおよび大気吹き込み条件下では明らかに孔食状の局部腐食あるいは局在化腐食が生じ、溶存酸素の存在下では局部腐食を生じるという従来の知見が確認された。

(3) 腐食減量および局部腐食深さ……

- ① 高純度N₂ガス吹き込み条件下においては単純浸漬系の場合腐食速度は0.01~0.06 g/m²・h程度であり、経時的に減少する傾向が明らかに認められたが、緩衝材共存系の場合には0.01~0.15 g/m²・hの範囲であり経時的に減少する傾向は認められなかった。局部腐食は全般的には軽微であったが、一部の試験片には最大230 μm以下の深さの孔食や隙間腐食が認められた。

- ② 単純浸漬系のみで行った(7% O₂ + N₂)ガスおよび大気吹き込み条件下においては、人工淡水系および人工海水系のいずれの場合も溶存酸素濃度の増加と共に、腐食速度および局部腐食深さの増大する傾向が顕著に認められた。

(4) 表面皮膜解析および試験液分析……

表面皮膜の解析はX線回折、レーザーラマン分光分析、X線光電子分光分析(ESCA)などを用いて行ったが、X線回折以外の手法については今後実験手法も含めて更に詳細な検討が必要である。また、還元性条件下で生成する比較的薄い表面皮膜の解析については、今後解析手法も含めて詳細な検討を必要とする。また、試験液組成の分析結果についても地球化学コード「PHREEQE」を用いて解析して行く予定である。

2.2 還元条件下での電気化学試験

2.2.1 試験の目的

昭和63年度および平成元年度における受託研究の内の電気化学試験ではそれぞれ人工海水系および人工淡水系における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす主として溶存酸素量の影響について検討を行ってきた。その結果、炭素鋼オーバーバック容器の腐食寿命を評価するに際しては、従来知見の乏しい還元条件（溶存酸素の殆んど含まれない条件）下における腐食挙動をより詳細に検討する必要があることが明らかとなった。

そこで、本年度においては還元条件下における炭素鋼の腐食挙動解明の一貫として、電気化学的手法により主として還元条件下での腐食挙動の検討を行った。

なお、電気化学試験により得られた知見はオーバーバック腐食現象に係わるモデルの構築に使用すると共に、一部をモデルへの入力データとする。

2.2.2 試験方法

(1) 試験装置……

電気化学試験には主として図2.2.2-1に概念的示す耐熱ガラス製の一体型5つ口フラスコを用いた。

試験装置(a)は静止条件下における電気化学試験装置の概念図であり、試験装置(b)は攪拌条件下における電気化学試験装置の概念図を示す。また、電気化学試験状況を写真2.2.2-1～2.2.2-4に示す。

(2) 試験条件……

(a) 供試材→炭素鋼母材(SM41B)

(b) 試験片→平板電極試験片(20×40×5mm)* (図2.2.2-2参照)

*表面の腐食皮膜の解析のために従来よりも大きめの試験片を採用した。

(c) 試験液→1条件

試験液は、pHの安定性および動燃事業団殿の内部取得データとの比較のし易さを考慮し、ASTM規格の人工海水を用いることにした。

(d) 試験環境→試験液単独系

緩衝材共存系

ベントナイト：水比は従来実施してきた1：8を原則として実施することとし、試行的に1：1まで可能性と探索するよう努力した。

(e) 緩衝材の種類→Na型ベントナイト（クニピアF）

(f) 気相部雰囲気→2条件

①高純度窒化系

・試験液単独系および緩衝材共存系の両者について実施した。

②高純度窒素＋水素添加系

・試験液単独系のみについて実施した。

(g) 温度→2条件

①高純度窒素系については80℃および50℃とした。

②高純度窒化系＋水素添加系については80℃のみとした。

(h) 陽および陰分極特性測定時の攪拌→2条件（攪拌の有無）

(i) 陰分極特性測定時のpH→高純度窒素系のみについて5条件のpHにて測定した。

(j) 定電位下での腐食試験の印可電位→還元条件に対応する条件にて3条件

印可電位は、従来の化学的環境変化の評価試験結果、地球化学コードによる解析結果および1項のモデル概念の検討結果を考慮して、決定した。

(k) 定電位下での腐食試験の試験期間→3条件

(3) 試験項目および測定項目……

(a) 自然浸漬電位の経時変化の測定→

①自然浸漬電位は、腐食形態の変化の影響、表面皮膜の性状変化の影響等を確認するために、他の電気化学試験とは別途の容器を使用することにより、浸漬試験と同等の1ヶ月以上の長期間の経時変化の測定を行う。

②水素添加や温度の影響を評価した。

③試験後の試験片については表面皮膜の性状をXRD、EPMA、ESCA、LRS等を用いて解析し、自然浸漬電位との関係性を評価した。

(b) 陽分極特性の測定→

①陽分極特性と浸漬時間との関係を測定し、表面皮膜生成に伴う陽分極特性の変化を評価した。

②試験後の試験片については表面皮膜の性状をXRD、EPMA、ESCA、LRS等を用いて解析した。

(c) 陰分極特性の経時変化の測定→

①陰分極特性の測定を行う浸漬開始後の時間（表面皮膜の成長時間）を、(a)の自然浸漬電位の経時変化により見極めた後に、表面皮膜生成に伴う陰分極特性の変化を評価した。

②陰分極特性とpHとの関係を定量化した。

(d) 白金試験片による陰分極特性の測定→

ベントナイトを接触させた状態で白金電極の陰分極特性を測定し、緩衝材中における溶存酸素などの酸化性物質の拡散速度を定量化した。

さらに試行的に脱気処理を施したベントナイトに残留している酸素が溶存酸素として放出される過程（時間経過）を把握するため、白金電極の陰分極特性の経時変化を測定することを努力した。

(e) 定電位下での腐食試験→

主として還元性条件下で定電位下の腐食試験を行い、次の項目の評価を行った。

①試験片の重量変化：試験前後の重量変化より腐食速度を算出する。

②局部腐食深さの経時変化

③表面皮膜の解析（XRD、EPMA、ESCA、LRS等）

④断面の光学顕微鏡観察

(4) 評価項目……

評価項目は以下の通りとした。

(a) 還元条件下における腐食機構

(b) 炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化

(c) 炭素鋼の印加電位と腐食電流の関係の把握

(d) 還元条件下における孔食発生の可能性

(e) 陰極反応に及ぼす水素イオンの拡散の影響

(f) 溶液中およびベントナイト中の溶存酸素の拡散速度の推定

(g) 炭素鋼の印加電位－腐食進展速度（腐食電流）の関係

2.2.3 電気化学試験結果および考察

(1) 炭素鋼の自然浸漬電位および表面皮膜の経時変化……

高純度 N_2 ガスあるいは $N_2 + H_2$ （1：1）混合ガス吹き込み条件下における炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を図2.2.3-1～2.2.3-21に示す。図2.2.3-1は人工海水単純浸漬系における測定結果であり、図2.2.3-2は人工海水／緩衝材共存系（人工海水：緩衝材＝8：1）における測定結果である。

図2.2.3-1に示す人工海水単純浸漬系では高純度 N_2 ガスおよび $N_2 + H_2$ 混合ガス吹き込み条件のいずれの場合も自然浸漬電位は浸漬直後に一端低下した後、一定時間経過後貴な方向に移行する。貴方向に移行を始める時間は80℃では数十時間、50℃では百数十時間であり、低温の方が反応が遅い。最終的に安定した自然浸漬電位は H_2 ガスの共存した場合の方が明らかに

低い値を示した。この単純浸漬系において自然浸漬電位が経時的に貴に移行する現象は昭和63年度の受託研究でも見出されており、炭素鋼の表面での保護皮膜の生成と関連するものと予測した。

一方、図2.2.3-2に示す緩衝材共存系では高純度 N_2 ガス吹き込み条件下において50℃および80℃のいずれの温度でも自然浸漬電位は浸漬直後に一端低下した後、そのままの低い電位が長時間持続したが、約5000時間経過後から徐々に貴な方向に移行した。この傾向も昭和63年度の受託研究での測定結果と同様であり、緩衝材共存系では表面保護皮膜の生成し難いことを示唆している。

そこで、どのような表面皮膜が生成しているかを知る目的で、80℃の人工海水単純浸漬系の高純度 N_2 ガス吹き込み条件下で24時間、310時間および1775時間浸漬した試料についてESCA(X線光電子分光分析法)により表面皮膜の状態分析を行った。1775時間浸漬後の試験片の表面状態を写真2.2.3-5に示す。また、ESCAによる分析データを添付データ集-5の資料5-5~5-7に示す。分析はそれぞれの試料について0.5分、10分および20分のスパッタリングの後に行った。いずれの試料にも Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 O^{2-} 、 Fe^{3+} が認められ、 MgO 、 SiO_2 あるいは Mg_2SiO_4 および $FeOOH$ としての存在が示唆されたが、浸漬時間によってその組成に顕著な差異は認められなかった。これはESCAによるスパッタリング速度が遅いため、表面皮膜の奥深くまで分析し得なかったためではないかと考えられ、今後別の手法による表面皮膜の解析も必要である。

次に自然浸漬電位が急激に変化する前後の浸漬時間24時間および310時間後の試料について表面のSEM/EDSによる観察を行った。観察結果を写真2.2.3-6および2.2.3-7に示す。自然浸漬電位が約-780 mV_{vs SCE}の卑な電位を示した浸漬24時間の試料表面には写真2.2.3-6に示すように研磨肌が明瞭に認められ表面付着物は殆んど認められないが、自然浸漬電位が約-700 mV_{vs SCE}と急激に貴化した310時間浸漬後の試料表面には写真2.2.3-7に示すように全面に粒状の付着物が認められ、これらがMg、Si、Cl、K、CaおよびFeから構成されていることから、これらの元素の酸化物/水酸化物の生成が自然浸漬電位の貴化現象と対応しているものと判断される。

(2) 炭素鋼の陽陰分極特性の経時変化……

次に、炭素鋼の陽陰分極特性が高純度 N_2 ガス吹き込み条件下での浸漬によって経時的にどのように変化するかを知る目的で、浸漬開始後10分、15分、24時間、120時間、310時間および1775時間の試料について、それぞれ陽分極特性および陰分極特性を測定した。測定結果を図2.2.3-3~2.2.3-8に示す。浸漬10分後の試料は溶液の攪拌状態で測定したが、その他の試料については攪拌なしの状態での測定を行った。

図2.2.3-4以降の攪拌なしの状態での測定結果で対比すると、自然浸漬電位は前述の如く120時間浸漬以降で貴に移行することが確認される。陽分極特性は24時間浸漬までは自然浸漬電位より急激かつ直線的に立ち上がるが、120時間浸漬以降では自然浸漬電位よりやや陽分極した所で陽極電流に振動が見られるようになり、特に最長の1775時間浸漬試料では図2.2.3-8に示すように振巾も大きく、かつ寝る傾向が明らかに認められる。このことは先に考察したように、表面皮膜の経時的な生長に伴って一種の‘不働態化現象’を生じることを示唆するものと考えられる。

一方、陰分極特性の経時変化を見ると、24時間浸漬までは約140 mV/DecadeのTafel直線部分が認められるが、120時間浸漬以降では陰極電流の停滞する傾向に変化し、表面皮膜の生長に伴って陰極反応機構の変化することを示唆している。

また、これらの陽分極特性と陰分極特性の組合せで考えると、腐食反応は24時間浸漬までは陰極反応によって律速される（水素放電反応律速）が、120時間浸漬以降は陽極反応によって律速される（溶解反応律速）ように変化することが判る。

このように、高純度 N_2 ガス吹き込み条件下（還元条件）においては、保護性のある表面皮膜の生成によって経時的に腐食速度の低減することが確認された。因みに陽陰分極曲線の交点から求められる1775時間後の炭素鋼の腐食速度は約0.03 mm/年程度であり、前述の浸漬腐食試験の結果と大略一致している。

(3) 炭素鋼の陽分極特性に及ぼすpHおよび溶液攪拌の影響……

還元条件下における陰極反応をより詳しく把握する目的で、HClを添加してpHを調整した溶液中において高純度N₂ガス吹き込み条件下で陰分極特性を測定し、pHの影響を検討した。測定は浸漬数分後に開始し、溶液を攪拌しない場合およびマグネットスターラーにて攪拌した場合の両者について行った。測定結果を図2.2.3-9~2.2.3-18に示す。図2.2.3-9~2.2.3-13が溶液を攪拌しない場合、また図2.2.3-14~2.2.3-18が溶液を攪拌した場合の測定結果である。

まず、図2.2.3-9~2.2.3-13に示した溶液を攪拌しない場合の測定結果を見ると、自然浸漬電位はpHの低下と共に貴になり、また陰分極曲線は自然浸漬電位直後は急激に立ち上がるが、その後陰極電流の停滯する電位領域が認められ、最終的には急激な勾配となる。陰極電流の停滯する時の陰極電流はpHの低下と共に大きくなり、M. Sternの指摘するようにH⁺イオンの拡散限界電流に対応するものと考えられる。一方、最終的に陰極電流が立ち上がる領域では陰分極曲線は溶液のpHに依存しておらず、水の分解反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$)に対応するものと考えられる。このように溶液のpHが6~8のような中性領域では腐食反応は水の分解反応によって律速されるが、pH4以下のような酸性領域ではH⁺イオンの放電反応によって律速されると考えられる。

攪拌状態での分極曲線の測定は陽分極と陰分極の両者について行った。自然浸漬電位は溶液のpHの低下と共に貴になる傾向にはあるが、攪拌なしの場合程差異は顕著ではない。陽分極曲線はいずれのpHでも自然浸漬電位より急激に立ち上がったが、その勾配はpHの低下と共に大きくなる傾向にある。pH約2および3の溶液中での陰分極曲線上には陰極電流の停滯領域は認められるものの、その電流値は攪拌なしの場合よりは小さくなっており、その理由については現在の所明確でない。

(4) 炭素鋼の定電位下の腐食試験結果……

前記(1)で述べたように高純度 N_2 ガス吹き込み条件下における炭素鋼の自然浸漬電位は経時的に大きく変化するので、還元条件下での腐食挙動を基礎的に究明するためには炭素鋼の電位を比較的低い一定の電位に保持した状態で腐食試験を行うことが有効であると考えられる。

そこで、炭素鋼の電位を -700 mV および -750 mV vs SCE の一定電位に保持して10日間の腐食試験を行った。試験は高純度 N ガス吹き込み条件下で行った。試験期間中の電流の経時変化を図2.2.3-19~2.2.3-20、重量変化および局部腐食深さ測定結果を表2.2.3-1、また試験後(脱スケール前後)の試験片の表面状態を添付データ集-6に示す。

-700 mV および -750 mV のいずれの印加電位においても試験開始後数時間までは陽極(+)電流が流れたが、約24時間以降では陰極(-)電流に転じた。これは表面皮膜の生長に伴って陽極反応が抑制されるためと考えられる。10日間試験後の試験片表面には自然浸漬状態に1775時間浸漬した場合(写真2.2.3-11参照)と同様の黒色の皮膜が生成していたが、これを脱スケールすると試験前と殆んど変化していない研磨面が現出した。重量変化より算出した腐食速度は -700 mV で $0.029\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 、 -750 mV で $0.004\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ の小さな値であり、測定可能な程の局部腐食は認められなかった。このように、広い pH および電位領域で定電位下の腐食試験を行い、腐食形態や腐食速度を検討することは還元条件下における炭素鋼の腐食挙動を把握する上で極めて有用な手法であると考えられる。

(5) 白金の陰分極特性に及ぼす緩衝材の影響……

還元条件下での腐食挙動とは直接的な関連はないが、緩衝材は溶存酸素の拡散障壁となるので圧密ベントナイトを密着させた炭素鋼試験片では大気平衡下の溶存酸素の含む溶液を用いても還元条件下に近い腐食挙動を示すことが示唆されている。

そこで、本項では緩衝材中における溶存酸素の拡散挙動を検討するための予察的な実験として、酸素拡散電流が明確に認められる白金電極を用いて大

気平衡下の溶存酸素を含む人工海水中において陰分極特性を測定し、溶存酸素の拡散挙動に及ぼす緩衝材の影響について予備的な検討を行った。実験結果を図2.2.3-21~2.2.3-28に示す。

図2.2.3-21は大気平衡条件下の溶存酸素を含む人工海水中に単純浸漬した白金電極の陰分極曲線に及ぼす浸漬時間の影響を示すもので、浸漬時間に関わりなく約 $-250\mu/\text{cm}^2$ の明瞭な酸素拡散限界電流が認められる。

図2.2.3-22は大気平衡下の溶存酸素を含む人工海水／緩衝材混合溶液（人工海水：緩衝材＝8：1）中における白金の陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響を示す。浸漬1分後では酸素拡散電流は認められるが、その値は単純浸漬の場合に比べて可成小さくなり、また浸漬時間と共に酸素拡散電流は不明瞭かつ小さくなる。このことは緩衝材の共存が溶存酸素の拡散に対して重要な影響を及ぼすことを示している。

そこで次に白金電極に人工海水／緩衝材の混練物（人工海水：緩衝材＝1：1）を押し付けた状態で陰分極特性を測定することを試みた。図2.2.3-23は予備的に厚さ約1cmの混練物を多孔性のテフロンシートで押し付けて陰分極特性を測定した結果で、比較のため混練物を押し付けない（単純浸漬）場合のデータも示している。混練物を押し付けることにより明らかに酸素拡散電流は低下するが、浸漬時間が増すとむしろ酸素拡散電流は増大した。これは押し付けた混練物が溶液中で崩壊したためと考えられ、混練物を固定した状態で測定する必要が生じた。

そこで次にシリコンゴムを用いて混練物を白金電極に押し付ける治具を製作し溶液側には口紙をハリ付けて混練物の崩壊を防ぐ方法を考案して、このような状態で白金電極の陰分極特性を測定することにした。

図2.2.3-24~2.2.3-26は混練物（人工海水：緩衝材＝1：1）の厚さを1cmにした場合の陰分極特性の経時変化を示すものである。浸漬1時間後までは自然浸漬電位は単な方向に移行し、また酸素拡散電流は著しく低減したが、浸漬1時間以降222時間までは図2.2.3-25~2.2.3-26に示すように陰分極特性に経時的な変化は認められなかった。陰分極

特性の経時的に安定した時の酸素拡散電流密度の値は約 $30 \mu A/cm^2$ であり、混練物を押し付けない場合の約 $1/10$ にまで低下した。

また、図 2.2.3-27 は混練物の厚さを $2 cm$ にした場合の陰分極特性の経時変化を示すもので、厚さ $1 cm$ の場合と同様に自然浸漬電位は浸漬時間と共に卑に移行し、また酸素拡散限界電流も低下した。経時的に安定した時の酸素拡散限界電流密度は約 $15 \mu A/cm^2$ であり、混練物の厚さ $1 cm$ の場合の約 $1/2$ となった。

次に、動燃事業団殿から支給された厚さ $5 mm$ の圧密ベントナイト試料を用いて同様の実験を行った結果を図 2.2.3-28 に示す。混練物を押し付けた場合と同様に自然浸漬電位は浸漬時間と共に卑に移行し、約 $30 \mu A/cm^2$ の酸素拡散限界電流が計測された。今後この種の手法を用いてより厳密な拡散速度の測定が望まれる。

2.2.4 まとめ

還元条件下における炭素鋼の腐食挙動を解明する目的で、人工海水を対象として主として高純度 N_2 ガスの吹き込み条件下で電気化学試験を行った。得られた結果を要約すると次のようである。

- ①炭素鋼の自然浸漬電位は高純度 N_2 ガスあるいは $(N_2 + H_2)$ 混合ガスの吹き込み条件下において、人工海水単純浸漬系では経時的に著しく上昇するが、人工海水／緩衝材共存系（人工海水：緩衝材＝8：1）ではこのような自然浸漬電位の上昇現象は認められない。
- ②単純浸漬系で経時的に自然浸漬電位が上昇するのは炭素鋼表面に生成する皮膜の保護作用によって陽極反応が抑制されるためであり、すなわち炭素鋼の腐食は浸漬初期では水素の放電反応によって律速されるが、長時間浸漬後には陽極溶解反応に律速されるように変化する。
- ③浸漬初期の炭素鋼の腐食は $pH 4$ 以下の酸性溶液中では H^+ イオンの拡散律速であるが、 $pH 6$ 以上の中性溶液中では水の分解反応（ $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ）に律速される。

④還元条件下の腐食挙動を把握する上で、定電位下の腐食試験は有用な手段となる。

⑤白金電極上での陰分極特性の予察的な検討により緩衝材の溶存酸素拡散抑制効果が確認された。この種の手法を用いて今後緩衝材中での酸素の拡散速度の測定などより詳細な実験が望まれる。

2.3 腐食進展速度に関する実験式の評価

オーバーバック容器のように超長期に渡る腐食寿命を評価する手法としては、

- ①実験結果や過去の実績に基づいて腐食進展速度を数式化し超長期にまで外挿する方法
- ②腐食機構に基づいて腐食進展速度を数学モデル化し、超長期に渡る腐食寿命を推定する方法

の2つが考えられるが、後者の数学モデル化に際しては大胆な仮定を設ける必要があることから、現時点では信頼性に乏しいと判断される。

そこで、本節では主として昭和63年度、および平成元年度の受託研究で得られた実験結果をベースに、更に本年度における実験結果を加味して、炭素鋼の腐食進展速度に関する実験式を評価し、超長期に渡る炭素鋼オーバーバック容器の腐食寿命を推定することを試みた。

平成元年度の受託研究報告書でも述べたように、炭素鋼オーバーバック容器の処分期間中における腐食寿命を評価しようとする場合、処分期間を酸化性期間と還元性期間に大別することが便利であり、本節でもこの区分に従って考察を進めることにする。

2.3.1 酸化性期間における腐食進展速度の実験式

本研究でいう「酸化性期間」とは処分の初期段階で埋め戻し材中に同伴された酸素が地下水中に溶存し地下水の酸化力が高い時期と定義する。この期間では地下水がオーバーバック表面に到達して「湿食」を生じる。地下水は緩衝材を通過する間に緩衝材に含まれる酸素を溶存しており、酸化力が高い（高Eh）。このような条件下においては従来の知見によると、鋼は当初均一腐食を生じるが腐食生成物皮膜の成長と共に局部腐食を伴った全面腐食（以下、局部腐食と称する）に変化し、「さびこぶ」状の外観を呈するものと推定される。この場合、鋼の侵食速度はオーバーバック容器の表面温度が比較的高いことと相まって相当大きいものと推定される。

従って、この酸化性期間における鋼の侵食速度を正確に評価することはオーバーバック容器の超長期に渡る腐食寿命を予測する上で、1つの重要な過程である。この場合、緩衝材の埋め戻し時に持ち込まれた酸素による鉄の腐食量を推定することは比較的容易である。すなわち、地下水中に溶存する酸素は次式の反応式により鉄と反応するので、埋め戻し時に持ち込まれる酸素量を仮定すればそれに起因する鉄の腐食量は容易に算出できる。



例えば、NAGRAの報告によると、処分時に容器周辺のベントナイト中の空隙（空気）に存在する酸素が、全部Fe(II)と反応するとして、酸素による腐食量を試算している。（実際には、ベントナイトや周辺岩石中のFeと反応し、酸素は消費されるがこれは除外している）。処分場のトンネルは3.7mφ×5mの1.5倍の長さのトンネル内の酸素が容器と反応するものとして次のよう仮定の下に計算している。

・トンネル内の容積	: 80.6 m ³
・容器の容積	: 1.3 m ³
・ベントナイトの容積	: 79.9 m ³
・ベントナイト中の空気（41%）	: 32.8 m ³ NTP
・空気中の酸素（20%）	: 6.5 m ³ NTP
・酸素の質量	: 9.3 kg

前述の反応式 $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ に従って計算すると32 kgのFeが腐食されることとなり、これは容器の表面積（6 m²）に対して0.7 mm以下の均一腐食深さに相当するとしている。

上記で計算された溶存酸素による鋼の腐食量はオーバーバック容器が均一に腐食すると仮定したものであるが、このような環境下ではこれまでの試験結果でも明らかなように、必ず孔食状の局部腐食を伴うので、この局部腐食の進展速度を如何に正確に評価するかが極めて重要なポイントである。一般に局部腐食の深さと平均侵食深さの比率は‘孔食係数’と呼ばれているが、鋼の水環境における孔食係数に関する知見は極めて乏しいのが現状である。

表2.3.1-1~14は昭和63年度および平成元年度の受託研究において実施した腐食試験で得られた各試験片毎の腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) と最大局部腐食深さ (μm) との関係をもとめたものである。これらの表の中には酸化性環境下ばかりでなく、比較的還元性と考えられる高純度 N_2 ガス吹き込み条件下のデータ類も含まれている。また、Gumble分布に従って最大侵食深さの極値解析を行った結果についても記入した。(添付データ集-7参照)。

図2.3.1-1~4はこれらの表に基づいて各試験片に発生した局部腐食の最大侵食深さとその試験片の重量減少から算出した平均侵食深さとの関係をプロットした結果である。(但し、腐食減量の極めて少ないデータは省略した。)

これらの図から各データのバラツキは相当あるものの、局部腐食の最大侵食深さの最大値は溶存酸素量の多寡、試験期間や緩衝材共存の有無にかかわらず平均侵食深さに対して一定の法則に従っているように見える。すなわち、図2.3.1-1~4のいずれにおいても最大侵食深さは平均侵食深さの比較的小さい間は平均侵食深さに対して急激に増加するが、平均侵食深さは大きくなると飽和して来る傾向がある。換言すると、最大侵食深さ (Y) は平均侵食深さ (X) に対して放物線則に従っているように見える。すなわち、

$$Y = a \cdot X^{1/2}$$

$$\left[\begin{array}{l} Y : \text{最大侵食深さの最大値} (\mu\text{m}) \\ X : \text{平均侵食深さ} (\mu\text{m}) \\ a : \text{定数} \end{array} \right]$$

そこで、図2.3.1-1~4のそれぞれに対して最大侵食深さを数式化すると、(1)~(4)式が得られ、いずれのデータ群においても大略 $Y = 110 \cdot X^{1/2}$ と考えておけば良いことが判る。

$$\textcircled{1} \quad \text{図 2.3.1-1} : Y = 110 \cdot X^{1/2} \quad \dots\dots (1)$$

(X : 0 ~ 250 μm)

$$\textcircled{2} \quad \text{図 2.3.1-2} : Y = 98 \cdot X^{1/2} \quad \dots\dots (2)$$

(X : 0 ~ 700 μm)

$$\textcircled{3} \quad \text{図 2.3.1-3} : Y = 110 \cdot X^{1/2} \quad \dots\dots (3)$$

(X : 0 ~ 400 μm)

$$\textcircled{4} \quad \text{図 2.3.1-4} : Y = 113 \cdot X^{1/2} \quad \dots\dots (4)$$

(X : 0 ~ 150 μm)

これらの関係は極めて重要であって、今埋め戻し時に混入した酸素に起因する鋼の平均侵食深さを仮に約 1 mm とすると（これについては今後より厳密な評価を必要とするが）、それによる最大局部腐食深さは約 3.5 mm と設定しておけば良いことになり、これが酸化性期間に対する腐食代に対応する。また、仮に平均侵食深さを 10 mm と仮定した場合、腐食代は 11 mm となる。図 2.3.1-1 ~ 4 は現在の所平均侵食深さ約 700 μm までのデータであるが、今後酸素富化条件下などにおける長期の浸漬試験によってこの種のデータを充実すると共に、数少ないが従来の文献に記載されたこの種のデータを重ね合わせることによって、酸化性期間における鋼の最大侵食深さをより正確に評価しうるものと考えられる。

2.3.2 還元性期間における腐食進展速度の実験式

本研究でいう「還元性期間」とは上記の酸化性期間での鋼の腐食によって埋め戻し材によって同伴された酸素が消耗され、地下水中の溶存酸素が殆んど存在しない期間と定義する。この期間は全処分期間中の大部分を占めると考えられる。

この期間でも‘湿食’は継続するが、酸化性期間における腐食反応に伴って埋め込み時に混入した酸素は消費され、地下水の環境は還元性となる（低 E h）。このような還元性環境下においては、オーバーバック容器の表面の温度の低下も相まって鋼の腐食速度は著しく低減すると推定される。

しかしながら、この期間においても平成元年度における受託研究結果でも明らかなように水素発生型の腐食を生じ、しかも全処分期間における還元性期間の時間が圧倒的に大きいだけにこの期間における鋼の腐食が無視し得るほど小さいとはいえない。昭和63年度および平成元年度における受託研究の中で、還元性条件に対応する高純度 N_2 ガス吹き込み条件下においても孔食状の局部腐食や隙間腐食の発生の可能性が示唆されているが、酸化性条件下に比べてこれらの進展速度は極端に小さいことは明白であり、また平成元年度における受託研究の中で環境条件が酸化性から還元性に変化した場合局部腐食の進展が実質的に停止することが確認されていることから、ここでは一応還元性条件下における腐食形態は均一腐食であると仮定して以下の考察を進めることにする。

図2.3.2-1~2は本報告の2.1節で述べた浸漬条件をモニタリングした浸漬腐食試験で得られた腐食速度($g/m^2 \cdot h$)を同時に計測した溶液中の溶存酸素濃度(ppm)に対してプロットしたものである。人工淡水(図2.3.2-1)および人工海水(図2.3.2-2)のいずれにおいても比較的良い直線性が得られるが、この直線を溶存酸素濃度0にまで外挿すると、腐食速度は80℃の人工淡水および人工海水のそれぞれに対して $0.008 g/m^2 \cdot h$ および $0.025 g/m^2 \cdot h$ となる。前述の如く還元条件下における鋼の腐食形態を均一腐食と仮定すると、これらの値はそれぞれ約 $8 \mu m/年$ および $25 \mu m/年$ の減肉速度となるが、この値は2.2節で考察したように表面保護皮膜の生成によって経時的に低減し(図2.3.2.3~4参照)、また温度にも依存すると考えられる。従って、還元性期間における腐食代 $P(mm)$ を安全側に見積るとすれば、上記のような短時間試験による減肉速度 $R(mm/年)$ に還元性期間(年)を掛ければ良いが、腐食代 P をより厳密に評価するためには、減肉速度 R の時間依存性を示す(5)式と減肉速度 R の温度依存性を示す(6)式を組合せて、数値計算によって腐食代 P を算出する必要がある、今後還元条件下における腐食速度を定量化するためのより系統的な実験が必要である。

• 減肉速度の時間依存性： $R = a \cdot t^{1-n}$ (5)

$$\left[\begin{array}{ll} R & : \text{減肉速度 (mm/年)} \\ t & : \text{時間 (年)} \\ a, n & : \text{定数} \end{array} \right]$$

• 減肉速度の温度依存性： $R = b \cdot \exp(-Q/T)$

$$\left[\begin{array}{ll} R & : \text{減肉速度 (mm/年)} \\ Q & : \text{活性化エネルギー (Kcal/mol)} \\ T & : \text{絶対温度 (°K)} \\ b & : \text{定数} \end{array} \right]$$

以上のようにして算出された酸化性期間における腐食代と還元性期間における腐食代を合算することによって、全処分期間中における腐食代を評価することができる。

3. 総括

還元条件下における炭素鋼オーバーパックの腐食機構の究明と腐食速度の定量化を目的として、主として高純度 N_2 ガス吹き込み条件下において浸漬条件をモニタリングしながらの浸漬腐食試験や電気化学試験を実施すると共に、昭和63年度から平成2年度に到るまで受託研究の中で得られた実験結果に基づいて腐食進展速度に関する実験式の評価を実施した。得られた結果を総括すると次のようである。

(1) 浸漬条件をモニタリングした浸漬腐食試験……

- ①還元性条件を模擬した高純度 N_2 ガス吹き込み条件下においても0.2 ppm程度の溶存酸素濃度が検出され、このような条件下における腐食速度は単純浸漬系では人工淡水／人工海水の水質、温度に関係なく数十 μm ／年程度であり、試験時間の経過と共に低減する傾向にあるが、緩衝材共存系では人工淡水／人工海水の水質、温度に関係なく最大0.15 mm／年の値を示し、経時的に低減する傾向は認められなかった。また、このような条件下において軽微な孔食状の局部腐食が認められたが、これらは微量に含まれる溶存酸素に起因するものと考えられる。
- ②酸化性条件を模擬した(7% $O_2 + N_2$)混合ガスおよび大気吹き込み条件下においては溶存酸素濃度はそれぞれ2.5 ppmおよび6.5 ppm程度である。このような条件下における鋼の腐食速度は単純浸漬系で、それぞれ0.05～0.2 g/m²・hおよび0.2～0.4 g/m²・h程度であり、溶存酸素濃度に比例する関係にあったが、孔食状や隙間腐食状の激しい局部腐食が認められた。
- ③今後の課題として溶存酸素濃度を極限に低減した場合の局部腐食挙動や腐食生成表面皮膜の厳密な解析が必要である。

(2) 還元性条件下の電気化学試験……

- ① 還元性条件を模擬した高純度 N_2 ガスあるいは $(N_2 + H_2)$ ガス吹き込み条件下では炭素鋼の自然浸漬電位は経時的に上昇する傾向が確認された。
- ② これは浸漬中に安定な表面保護皮膜が生成するためであり、浸漬当初は陰極反応（水素放電反応）律速型であったものが、長期浸漬後には表面の‘不働態化現象’により陽極反応（腐食溶解）律速型に変化する。
- ③ 還元性条件下における浸漬初期の腐食反応は pH 約 4 以下の酸性溶液中では H^+ イオンの拡散律速型であるが、 pH 約 6～8 の中性溶液中では水の分解反応律速となる。
- ④ 白金電極上での陰分極特性の測定によって、緩衝材は溶存酸素の拡散を抑制する作用のあることが示唆され、電気化学的測定による緩衝材中の酸素拡散速度測定の見通しが得られた。
- ⑤ 今後、定電位下の腐食試験や表面皮膜の解析を継続することにより、還元条件下での腐食機構をより明確化して行く必要がある。

(3) 腐食進展速度に関する実験式の評価……

オーバーバック容器の処分期間を酸化性期間と還元性期間に大別し、それぞれについて昭和 63 年度～平成 2 年度の受託研究における実験結果に基づいて腐食進展速度の数式化を試みた。

- ① 酸化性期間においては、平均侵食深さ (X) と局部腐食の最大侵食深さの最大値 (Y) との間には試験条件に殆んど依存せずに、放物線則 ($Y = a X^{1/2}$ 、 a : 約 110) の成立することが明らかになり、オーバーバック容器の埋め戻しに際しては同伴される酸素の量を仮定することによって、酸化性期間中に生じ得る最大侵食深さを評価し得ることが判った。
- ② 還元性期間における腐食速度は極めて小さいが、長期間に渡ることを考えると無視し得ない。安全側に評価しようとするれば短時間の浸漬腐食試験データを外挿すれば良いが、還元性期間中における腐食代をよ

り厳密に評価し、数式化するためには腐食進展速度と試験時間や試験温度との関係に関するより系統的な実験が必要である。

- ③ 今後は上記の数式モデルの精度を高めると共に、還元性期間中における局部腐食進展についてより厳密な実験が必要である。

参考文献

- 1) P.Wikberg: The Chemistry of Deep Groundwater in Crystalline Rocks, The Royal Institute of Technology, TRITA-00K-1018, May 25, 1987
- 2) 例えば(社)腐食防食協会編: 防食技術便覧、昭和61年11月、p.180、日刊工業新聞社
- 3) 鋼神戸製鋼所: 動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書
オーバーパック材料/地下水の化学的相互作用に関するモデル開発
(PNC SJ4058 89-003(Ⅱ))、1989年3月
- 4) The NAGRA Working Group on Container Technology : The Assessment of The Corrosion Resistance of the High-Level Waste Containers Proposed by NAGRA, NGB-TR 84-32(Dec.1984)
- 5) M.Stern : J.of Electrochem. Soc., 102(1955), 609.
- 6) J.C.Walton : Nuclear Technology, 94(1991), 114.
- 7) 大塚 俊明: 防食技術、35(1986), 352.

2. 1 環境条件をモニタリング した浸漬腐食試験

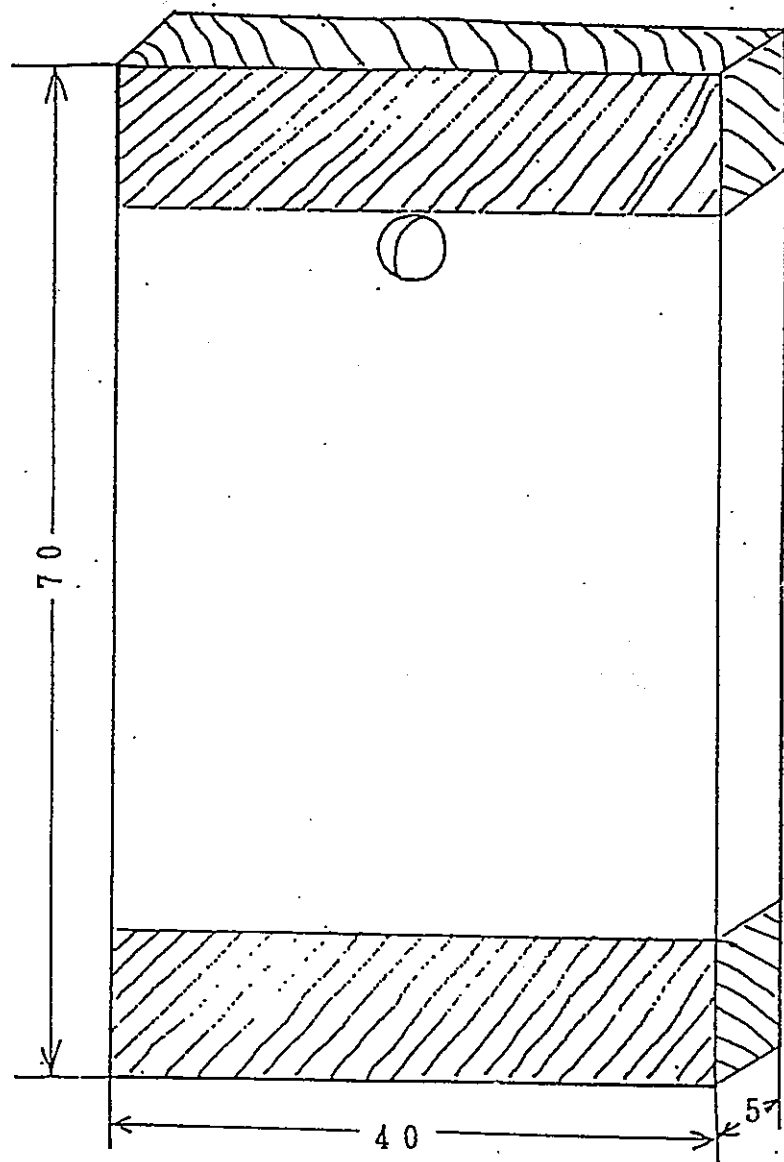


図2.1.2-1 環境条件をモニタリングした浸漬試験用試験片の形状

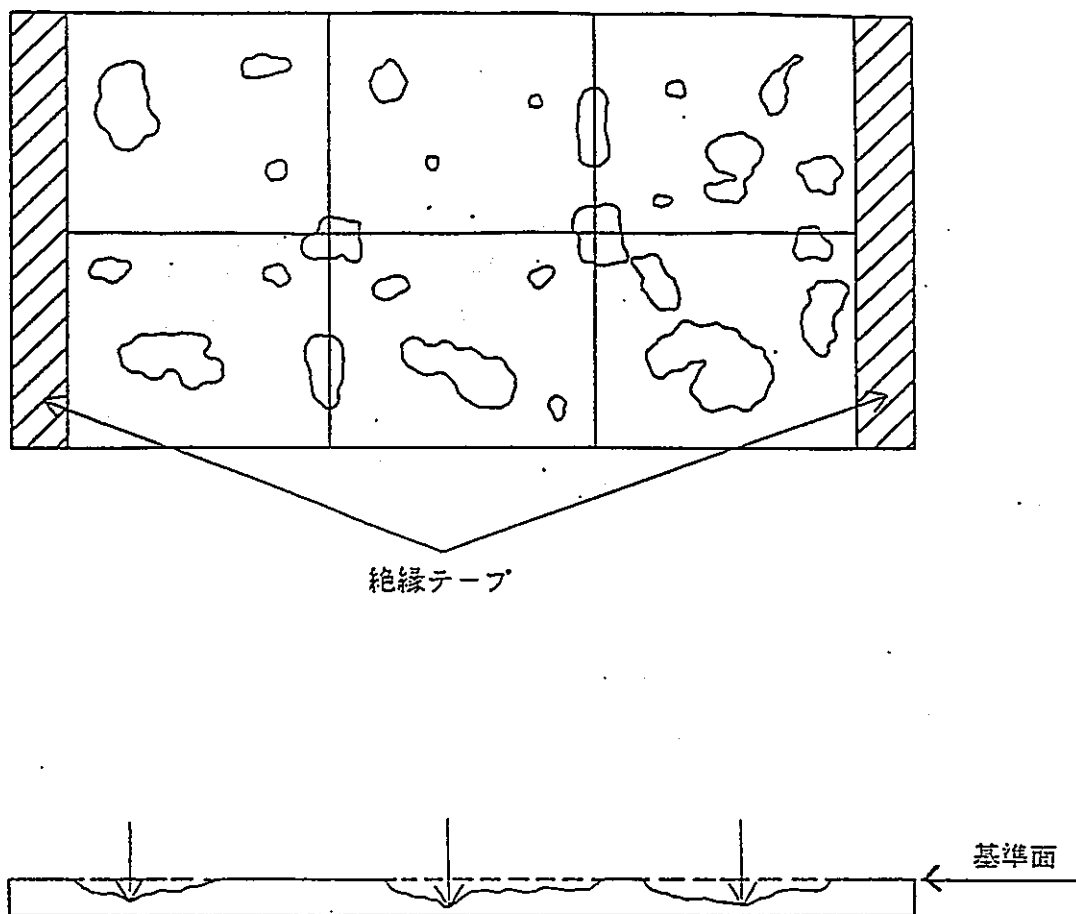


図 2.1.2 - 2 局 部 腐 食 深 さ 測 定 方 法

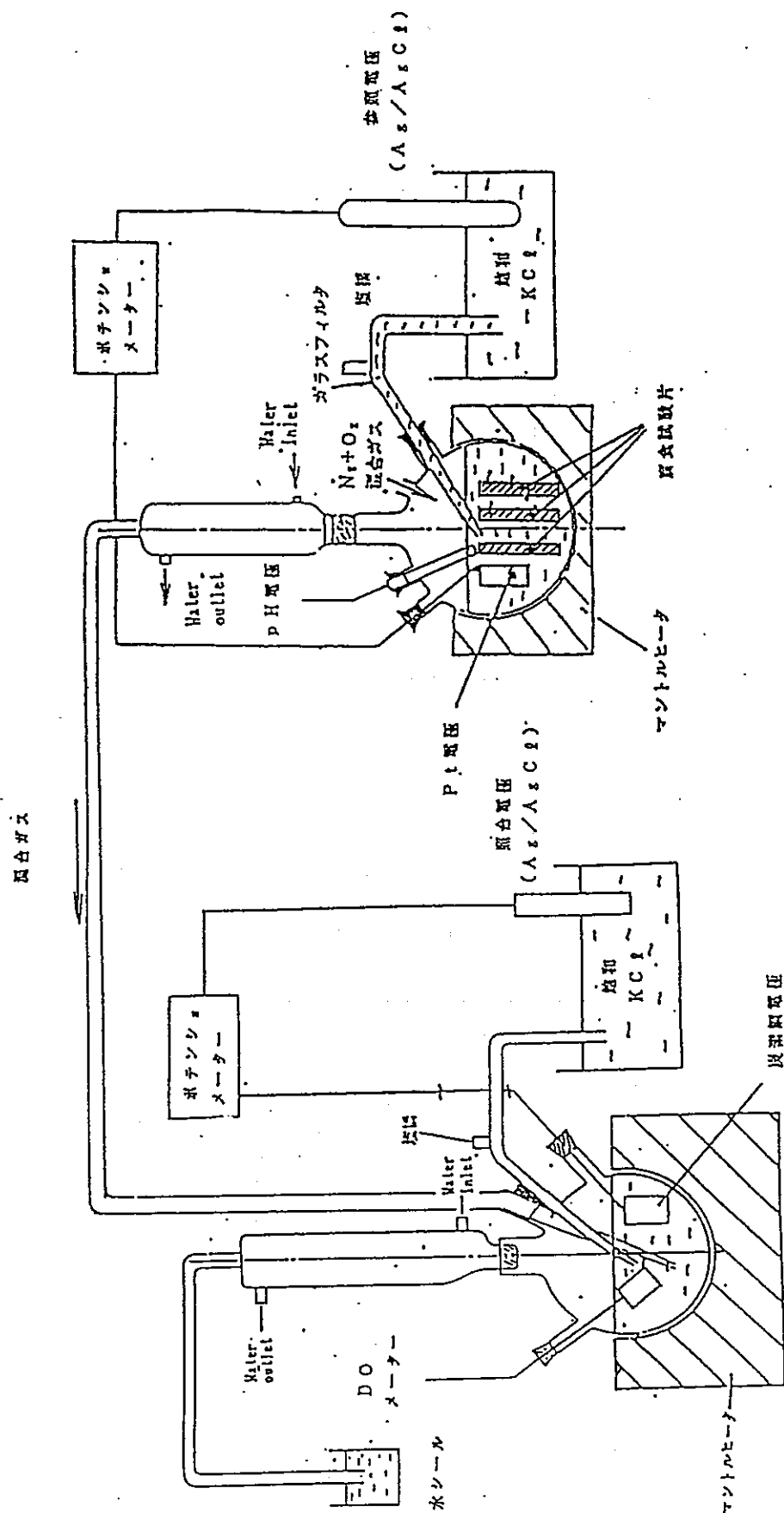


図2.1.2-3 環境条件をモニタリング長貫腐食試験装置の概念図

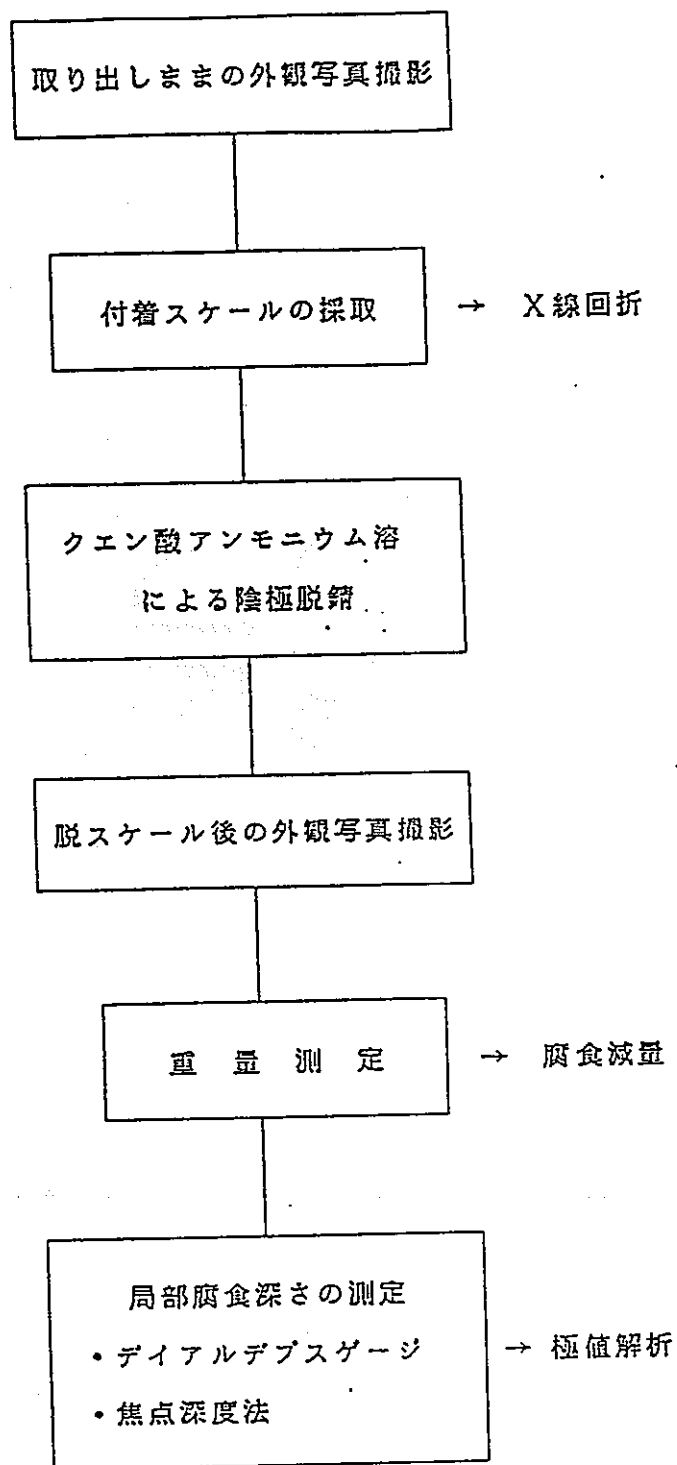


図 2.1.2-4 浸漬試験後の試験片の評価手順

表 2.1.2 - 1 供試した炭素鋼の化学成分および引張特性

鋼 種	化 学 成 分 (%)					引 張 特 性		
	C	S i	M n	P	S	降伏点 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
JISG3106 SM41B	0.10	0.22	1.01	0.014	0.003	32	44	31

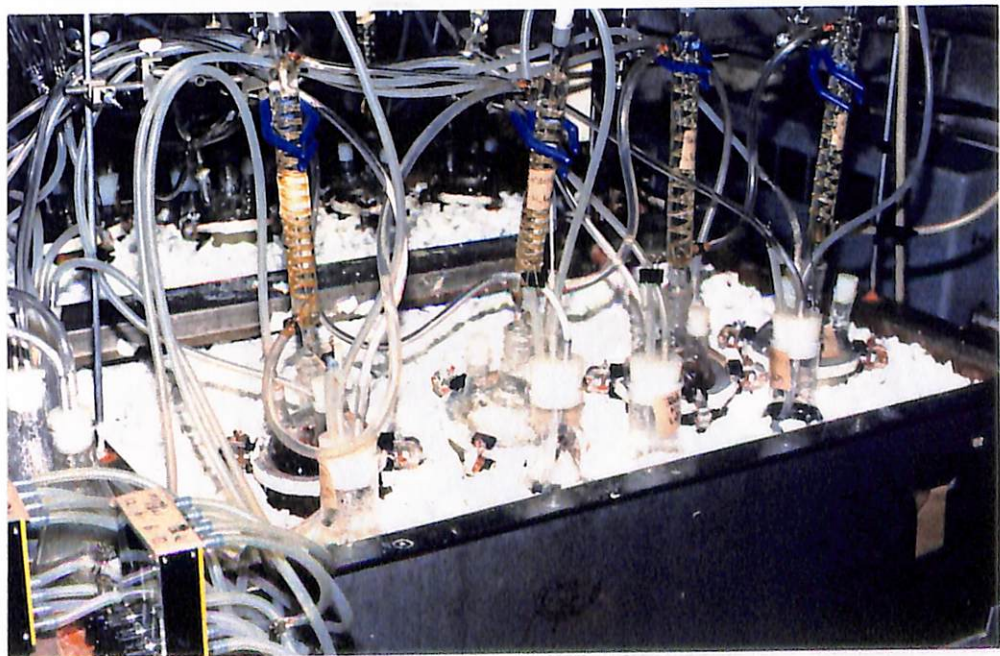
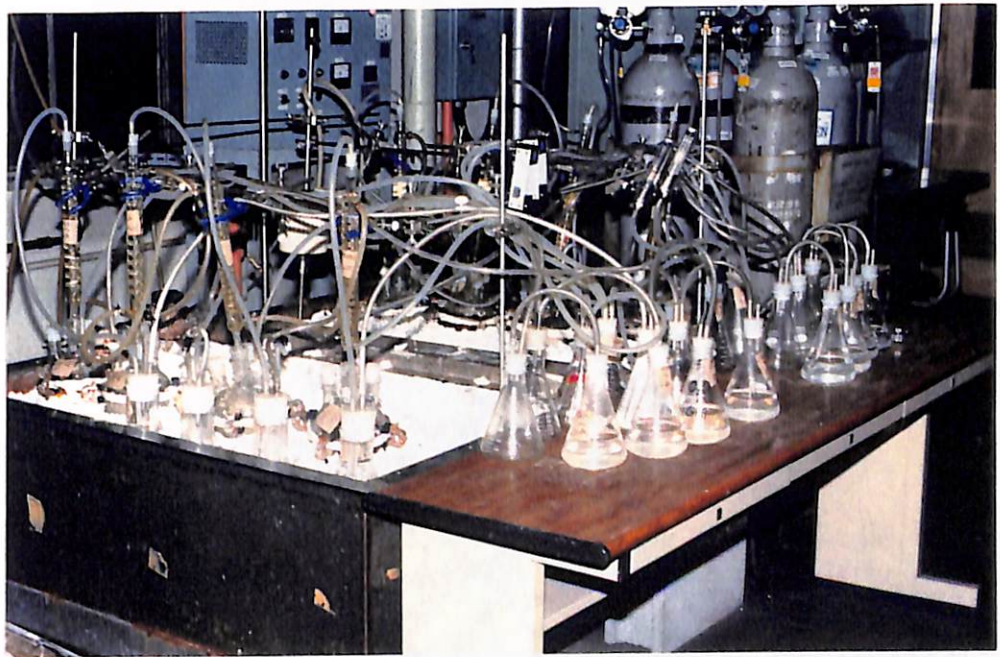
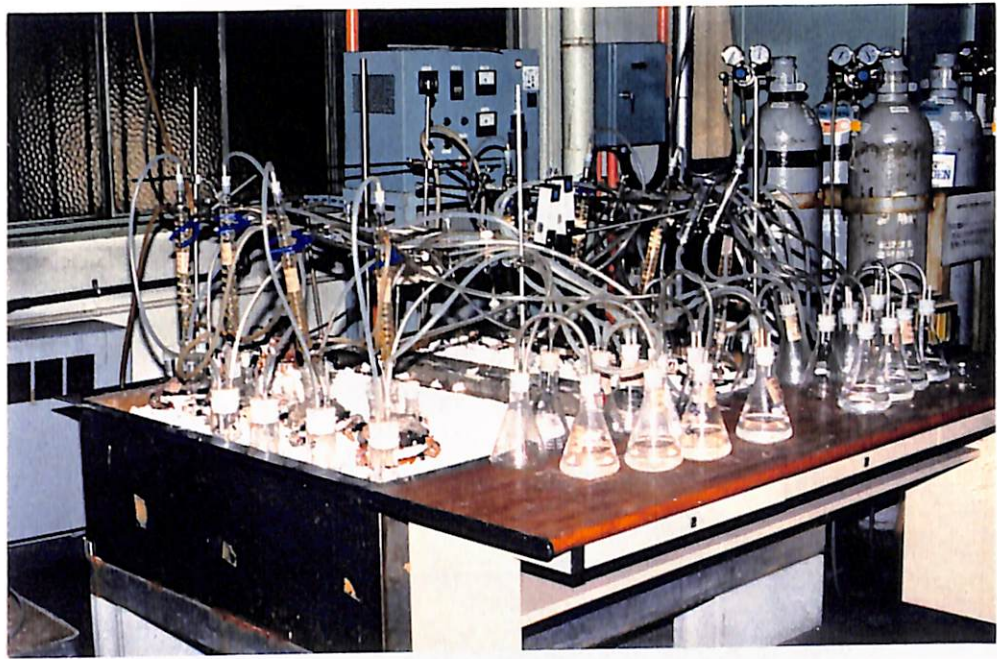


写真2.1.2-1 浸漬腐食試験状況-1

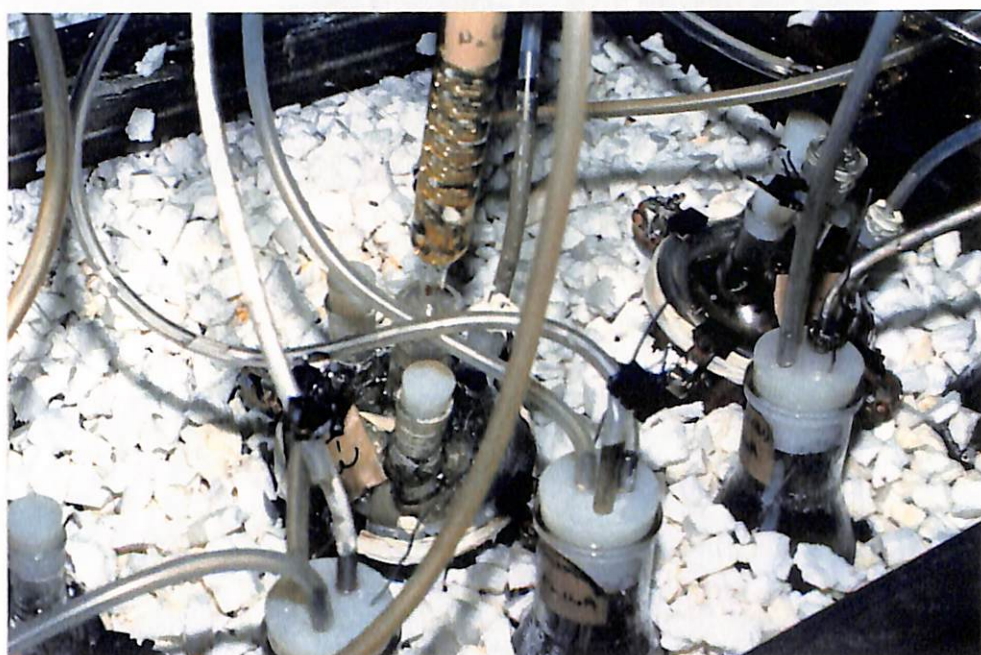
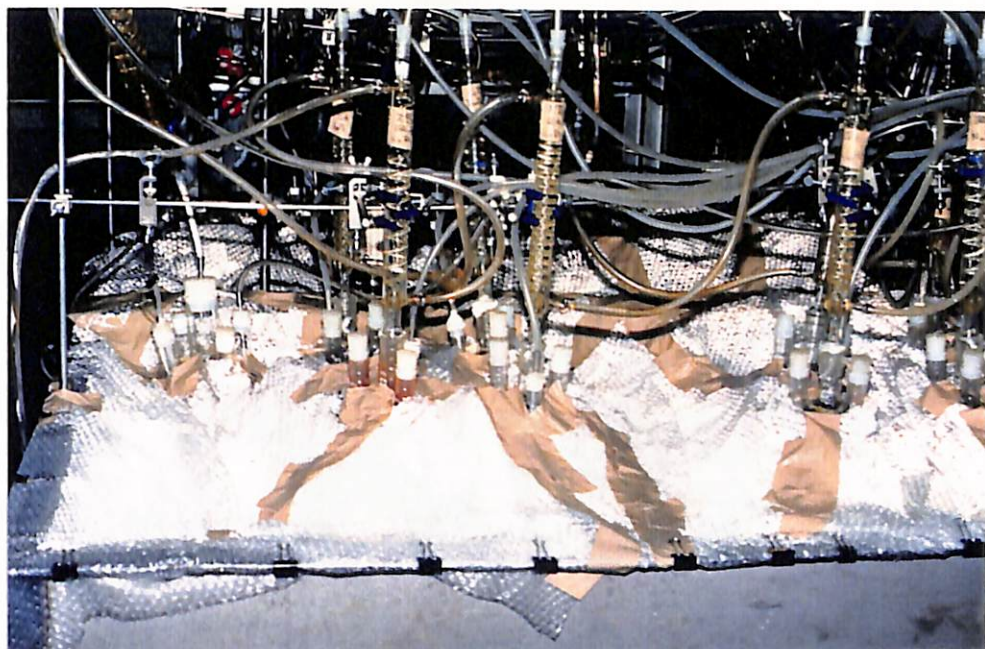


写真2.1.2-2 浸漬腐食試験状況-2

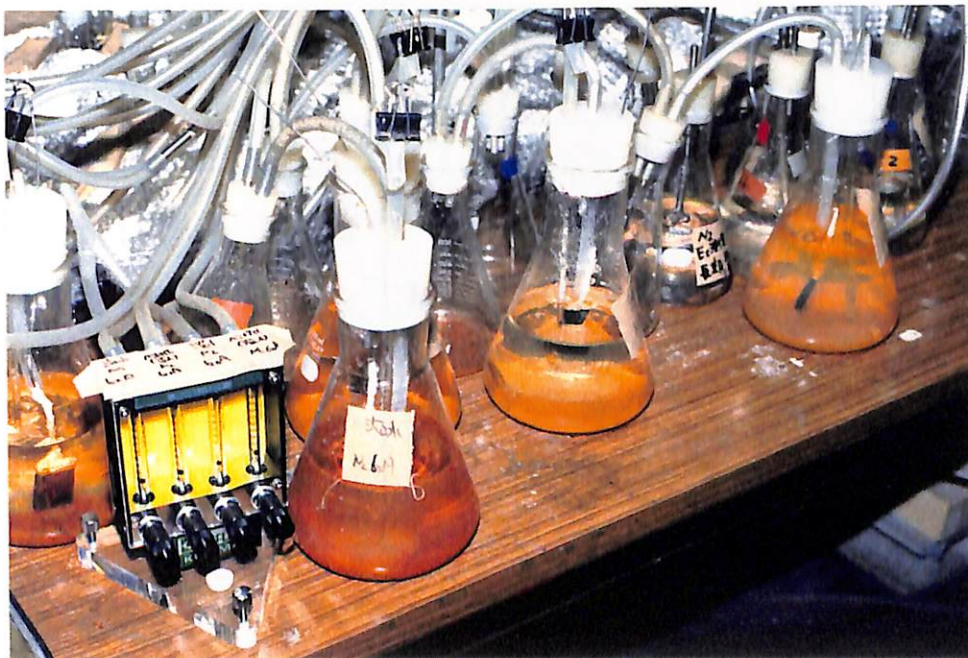
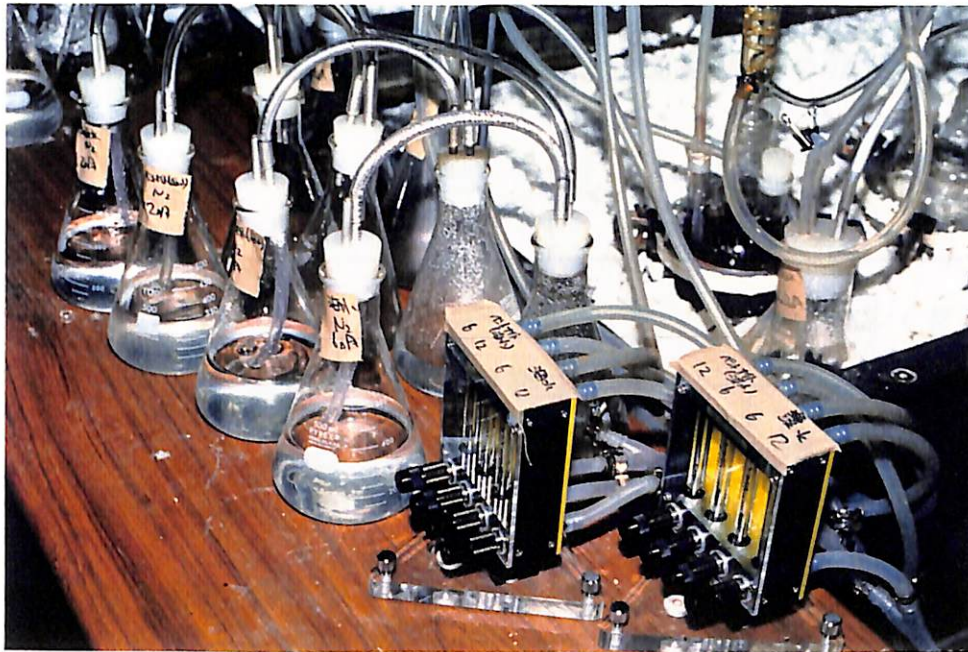


写真 2.1.2-3 浸漬腐食試験状況 - 3

表 2.1.2-2 環境条件をモニタリングした浸漬試験の試験条件の組合せ

試験温度 (℃)	気相部雰囲気	試験環境	試験期間 (月)			
			1	3	6	12
50	高純度窒素系	試験液単独系	○	○	○	○
		緩衝材共存系	○	○	○	○
80	高純度窒素系	試験液単独系	○	—	○	—
		緩衝材共存系	○	—	○	—
	7 vol.% O ₂ + N ₂ バランス ガス系	試験液単独系	○	—	○	—
	大気系	試験液単独系	○	—	○	—

注) ①試験は人工海水系および人工淡水液について行った。

②試験片の繰返し数は n = 3 とした。

表2.1.2-3 腐食試験前後の試験液組成分析結果
(1ヶ月試験)

成分分析	試験溶液中の濃度(ppm)					
	80℃、人工淡水 大気吹き込み、1ヶ月		80℃、人工海水 大気吹き込み、1ヶ月		80℃、人工海水 7%O ₂ +93%N ₂ ガス 吹き込み、1ヶ月	
	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
Na	105	110	10500	11000	10500	—
Mg	<1	<1	1280	1300	1280	—
Ca	<1	<1	403	400	403	—
Al	<1	<1	<1	<1	<1	—
Sr	<1	<1	22	30	22	—
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	—
Mn	<1	<1	<1	3	<1	—
Si	10	10	10	10	10	—
T・Fe	<0.05	<0.05	<0.05	1.24	<0.05	0.41
Fe ²⁺	<0.05	<0.05	<0.05	1.14	<0.05	0.25
Fe ³⁺	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	0.16
CO ₃	20	153	15	24	15	—
Cl	80	87	19800	20200	19800	—
SO ₄	<1	1	2690	2700	2690	—
Br	<1	<1	65	68	65	—
F	<1	<1	2	3	2	—
K	<1	1	88	93	88	—
B	<1	6	5	7	5	—
P	<1	<1	<1	<1	<1	—

表2.1.2-4 腐食試験前後の試験液組成分析結果
(6ヶ月試験)

成分分析	試験溶液中の濃度(ppm)					
	80℃、人工淡水 大気吹き込み、6ヶ月		80℃、人工淡水 大気吹き込み、6ヶ月		80℃、人工海水 大気吹き込み、6ヶ月	
	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
Na	105	143	105	—	10500	8900
Mg	<1	0.09	<1	—	1280	978
Ca	<1	<0.1	<1	—	403	306
Al	<1	0.04	<1	—	<1	0.02
Sr	<1	0.003	<1	—	22	32
Ti	<1	0.008	<1	—	<1	1.1
Mn	<1	0.11	<1	—	<1	0.72
Si	10	100	10	—	10	2
T・Fe	<0.05	0.90	<0.05	1.60	<0.05	1.25
Fe ²⁺	<0.05	0.10	<0.05	0.22	<0.05	<0.05
Fe ³⁺	<0.05	0.80	<0.05	1.38	<0.05	1.25
CO ₃	20	164	20	—	15	58
Cl	80	28	80	—	19800	17000
SO ₄	<1	<1	<1	—	2690	1900
Br	<1	<1	<1	—	65	28
F	<1	<1	<1	—	2	6
K	<1	1	<1	—	88	300
B	<1	48	<1	—	5	28
P	<1	<1	<1	—	<1	<1

表 2.1.3-1 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.11	—	+141	—
4	7.90	0.492	+72	-570
7	—	—	+66	-568
11	7.02	0.490	—	-580
15	—	—	+55	-614
17	8.86	—	+60	-588
18	—	—	+42	-525
19	6.48	—	—	-712
20	—	0.332	+72	-768
24	9.00	—	+137	-476
28	8.46	0.441	+58	-481

表2.1.3-2 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／単純浸漬系
- ② 試 験 温 度：50℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：3ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.81	0.511	+156	-720
20	6.70	-	+91	-512
28	6.49	0.169	+70	-465
35	7.49	-	+44	-468
53	8.88	0.246	+24	-449
60	9.01	0.291	+60	-480
80	8.91	0.251	+71	-471

表2.1.3-3 (1) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／単純浸漬系
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	7.92	0.419	+132	-620
20	7.00	0.331	+90	-516
45	8.73	-	+37	-425
65	9.07	0.343	+85	-449
97	8.36	-	+85	-469
131	8.59	-	+29	-447
173	9.10	0.340	-28	-501

表2.1.3-3(2) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：12ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.10	-	+149	-508
4	7.46	0.697	+88	-744
7	-	-	+29	-747
11	9.11	0.468	-	-805
14	-	-	+84	-819
17	9.36	-	+59	-808
19	7.08	0.281	+84	-815
24	9.25	-	+117	-811
31	8.08	-	+87	-606
50	8.92	-	+39	-409
70	9.00	0.299	+91	-556
102	8.18	-	+102	-440
136	8.49	-	+30	-477
172	9.12	0.280	-11	-517
200	9.21	-	-85	-444
241	8.61	-	-89	-496
271	8.77	0.220	-101	-456
305	8.91	-	-132	-479
361	8.81	0.320	-36	-416

表 2.1.3-4 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	—	—	—	—
2	8.06	—	+131	—
6	7.77	0.172	+68	-571
9	—	—	+45	-744
13	9.06	0.186	—	-755
16	—	—	+74	-747
19	8.91	—	+62	-759
20	—	—	+94	-762
21	7.42	—	—	-716
22	—	0.122	+77	-751
26	9.07	—	+114	-758
29	8.41	0.149	+56	-746

表2.1.3-5 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／単純浸漬系
- ② 試 験 温 度：80℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.13	0.224	+150	-730
20	8.18	0.361	+76	-666
45	8.77	-	+72	-767
65	9.13	0.392	+58	-762
97	8.22	-	+70	-559
131	8.91	-	+36	-453
173	9.00	0.370	-12	-451

表 2.1.3-6 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：7% O₂ + 93% N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
2	8.01	—	+144	—
6	9.13	2.45	+127	—
9	—	—	+130	-708
13	5.85	2.39	—	-723
16	—	—	+161	-718
19	8.63	—	+82	-709
20	—	—	+125	-713
21	6.51	—	—	-711
22	—	2.74	+101	-720
26	9.16	—	+114	-704
29	8.19	2.61	+108	-709

表2.1.3- 7 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：7% O₂ + 93% N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.01	-	+131	-526
2	-	-	-	-659
3	9.13	-	+18	-659
5	8.26	3.45	+21	-657
7	-	-	-	-653
9	8.91	-	-38	-655
17	8.39	2.48	+48	-673
49	8.16	-	+48	-623
83	8.01	-	+27	-576
119	8.90	2.23	-4	-559
147	8.87	-	+4	-555
175	8.76	2.35	-9	-557

表2.1.3-8 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：大気
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.81	6.64	—
17	6.70	—	+129
24	6.63	—	+139
25	—	6.38	—
30	7.91	—	+116

表2.1.3-9 浸漬条件の経時変化

① 試 験 液：人工淡水

② 試 験 温 度：80℃

③ 吹き込みガス：大気

④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.11	-	+128	-607
2	-	-	-	-651
3	9.17	-	+34	-654
5	8.43	6.77	+40	-648
7	-	-	-	-649
9	9.00	-	+45	-649
17	9.13	6.81	+62	-641
49	8.76	-	+86	-575
83	8.91	-	+38	-635
119	8.87	6.92	-70	-565
147	8.82	-	+13	-465
175	8.91	6.87	+2	-481

表 2.1.3-10 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
- ② 試 験 温 度：50℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.01	0.541	+122
20	7.80	—	+54
26	7.70	—	+32
28	—	0.199	—
31	7.77	—	+68

表2.1.3-11 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／単純浸漬系
- ② 試 験 温 度：50℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：3ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.03	0.602	+141	-592
20	7.73	-	+86	-607
28	7.77	0.229	+72	-601
35	7.81	-	+48	-602
53	7.91	0.321	+96	-563
60	7.97	0.481	+31	-591
80	7.88	0.239	+29	-600

表2.1.3-12 (1) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／単純浸漬系
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.02	0.342	+82	-740
20	7.94	0.242	+21	-570
45	7.89	—	+24	-581
65	7.94	0.230	+30	-585
97	7.88	—	+76	-610
131	7.81	—	+51	-597
173	7.31	0.270	-35	-584

表2.1.3-12(2) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：12ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.13	-	+119	-569
4	8.06	0.399	+44	-716
7	-	-	+91	-720
11	8.04	0.481	-	-592
19	8.07	0.330	+56	-626
24	7.70	-	+96	-645
31	7.64	-	+43	-631
70	7.89	0.310	+98	-615
136	7.95	-	+47	-644
172	8.12	0.240	+20	-590
200	7.22	-	-40	-625
241	7.71	-	-139	-668
271	7.18	0.260	-136	-661
305	7.22	-	-130	-600
361	6.89	0.360	-72	-594

表 2.1.3-13 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
- ② 試 験 温 度：80℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.79	0.591	-
17	6.55	-	+140
24	6.39	-	+151
25	-	0.284	-
30	6.71	-	+129

表2.1.3-14 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／単純浸漬系
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	7.96	0.341	+149	-729
20	6.31	0.370	+135	-709
45	6.88	-	+101	-748
65	7.71	0.313	+90	-746
97	6.94	-	+88	-739
131	7.24	-	+42	-726
173	6.34	0.180	-20	-729

表2.1.3-15 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：7% O₂ + 93% N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.92	3.91	-
17	6.71	-	+78
24	6.64	-	+89
25	-	2.47	-
30	6.79	-	+51

表2.1.3-16 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／単純浸漬系
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：7%O₂+93%N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	7.98	3.97	+147	-711
20	6.30	2.55	+101	-701
45	6.42	-	+61	-684
65	6.81	2.70	+33	-678
97	7.30	2.51	+89	-661
131	7.00	-	+91	-662
173	7.01	-	+40	

表 2.1.3-17 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
- ② 試 験 温 度：80℃
- ③ 吹き込みガス：大気
- ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.98	6.23	—
17	6.21	—	+118
24	6.10	—	+109
25	—	6.54	—
30	6.29	—	+67

表 2.1.3-18 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：大気
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	7.92	-	+129	-654
2	-	-	-	-674
3	7.83	-	+73	-689
5	7.21	6.71	+46	-682
7	-	-	-	-682
9	5.91	-	-17	-683
17	7.33	6.90	+183	-679
49	7.29	-	+160	-665
83	7.30	-	+110	-647
119	5.98	6.81	+19	-630
147	5.93	-	+11	-615
175	5.90	6.79	+17	-601

表2.1.3-19 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	B-1-1	109.3790	109.1795	0.1995	41	0.057
	B-1-2	109.5354	109.3617	0.1737	35	0.049
	B-1-3	109.5807	109.4139	0.1668	34	0.047
	B-1-4	141.2714	表面解析用			
3ヶ月	B-2-1	109.9256	109.5457	0.3799	78.3	0.036
	B-2-2	109.6737	109.2951	0.3786	78.0	0.036
	B-2-3	109.8045	109.4923	0.3122	64.3	0.030
	B-2-4	136.4325	表面解析用			
6ヶ月	B-3-1	109.5919	109.1794	0.4125	84.6	0.020
	B-3-2	109.2601	108.8584	0.4017	82.3	0.019
	B-3-3	109.6566	109.3877	0.2689	55.1	0.013
	B-3-4	139.0046	表面解析用			
12ヶ月	B-4-1	110.0154	109.6003	0.4151	85.1	0.010
	B-4-2	109.7990	109.3513	0.4477	91.8	0.010
	B-4-3	109.4038	109.0632	0.3406	69.8	0.008
	B-4-4	138.6389	表面解析用			

表2.1.3-20 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	B-1-1	0	0	均一腐食
	B-1-2	0	0	均一腐食
	B-1-3	0	0	均一腐食
3ヶ月	B-2-1	0	0	均一腐食
	B-2-2	0	0	均一腐食
	B-2-3	5	5	均一腐食
6ヶ月	B-3-1	90	50	孔食、隙間腐食
	B-3-2	230	45	孔食、隙間腐食
	B-3-3	100	110	孔食、隙間腐食
12ヶ月	B-4-1	145	125	孔食、隙間腐食
	B-4-2	135	115	孔食、隙間腐食
	B-4-3	55	105	孔食、隙間腐食

表2.1.3-21 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	D-1-1	109.8698	109.8344	0.0354	7.2	0.010
	D-1-2	109.9916	109.9092	0.0824	16.8	0.023
	D-1-3	109.5668	109.4969	0.0699	14.2	0.020
	D-1-4	138.6722	表面解析用			
6ヶ月	D-2-1	107.3935	106.9708	0.4227	86.7	0.020
	D-2-2	109.3516	109.0524	0.2992	61.3	0.014
	D-2-3	109.5242	109.1824	0.3418	70.1	0.016
	D-2-4	141.7100	表面解析用			

表2.1.3-22 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	D-1-1	20	10	隙間腐食
	D-1-2	65	85	隙間腐食
	D-1-3	30	25	隙間腐食
6ヶ月	D-2-1	70	110	孔食、隙間腐食
	D-2-2	0	25	孔食、隙間腐食
	D-2-3	75	115	孔食、隙間腐食

表2.1.3-23 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：7%O₂+93%N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	E-1-1	109.4526	108.9035	0.5491	112	0.156
	E-1-2	109.4599	108.9640	0.4959	101	0.140
	E-1-3	109.4316	108.9190	0.5126	105	0.146
	E-1-4	139.4891	表面解析用			
6ヶ月	E-2-1	109.4170	105.1131	4.3039	878	0.203
	E-2-2	109.3499	105.9805	3.3694	687	0.159
	E-2-3	109.2999	105.1680	4.1319	843	0.195
	E-2-4	137.8790	表面解析用			

表2.1.3-24 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：7%O₂+93%N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	E-1-1	80	85	広い孔食、隙間腐食
	E-1-2	225	110	広い孔食、隙間腐食
	E-1-3	255	30	広い孔食、隙間腐食
6ヶ月	E-2-1	210	185	激しい局在化腐食
	E-2-2	470	200	激しい局在化腐食
	E-2-3	230	250	激しい局在化腐食

表2.1.3-25 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：大気

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	F-1-1	109.1331	107.9142	1.2189	249	0.349
	F-1-2	109.2935	108.0036	1.2899	263	0.365
	F-1-3	109.0682	107.9356	1.1326	231	0.321
	F-1-4	140.8682	表面解析用			
6ヶ月	F-2-1	109.4316	104.2737	5.1579	1052	0.244
	F-2-2	109.2354	104.4199	4.8155	982	0.227
	F-2-3	109.3433	104.2332	5.1101	1042	0.241
	F-2-4	137.6341	表面解析用			

表2.1.3-26 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：大気

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	F-1-1	200	130	局在化腐食
	F-1-2	115	170	局在化腐食
	F-1-3	200	215	局在化腐食
6ヶ月	F-2-1	285	295	激しい局在化腐食
	F-2-2	475	325	激しい局在化腐食
	F-2-3	290	385	激しい局在化腐食

表2.1.3-27 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	2-1-1	109.0323	108.8732	0.1591	32.5	0.045
	2-1-2	109.4296	109.2664	0.1632	33.3	0.046
	2-1-3	109.3826	109.1688	0.2138	43.6	0.061
	2-1-4	138.6116	表面解析用			
3ヶ月	2-2-1	109.0291	108.7404	0.2887	59.5	0.028
	2-2-2	109.3634	109.0907	0.2727	56.2	0.026
	2-2-3	109.5903	109.2716	0.3187	65.7	0.030
	2-2-4	139.2812	表面解析用			
6ヶ月	2-3-1	108.1973	107.6853	0.5120	105.0	0.024
	2-3-2	109.1698	108.5561	0.6137	125.8	0.029
	2-3-3	108.9876	108.4885	0.4991	102.3	0.024
	2-3-4	138.7110	表面解析用			
12ヶ月	2-4-1	109.3475	107.7293	1.6182	331.7	0.038
	2-4-2	109.4427	108.0751	1.3676	280.4	0.032
	2-4-3	109.4506	108.0593	1.3913	285.2	0.033
	2-4-4	138.3856	表面解析用			

表2.1.3-28 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	2-1-1	0	5	浅い孔食
	2-1-2	10	10	浅い孔食
	2-1-3	15	5	浅い孔食
3ヶ月	2-2-1	5	10	均一腐食
	2-2-2	10	5	均一腐食
	2-2-3	0	5	均一腐食
6ヶ月	2-3-1	5	0	均一腐食
	2-3-2	10	5	均一腐食
	2-3-3	10	0	均一腐食
12ヶ月	2-4-1	55	50	孔 食
	2-4-2	45	40	孔 食
	2-4-3	35	45	孔 食

表2.1.3-29 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	4-1-1	109.2500	109.1372	0.1128	23.0	0.032
	4-1-2	109.6297	109.5091	0.1206	24.6	0.034
	4-1-3	109.5788	109.4698	0.1090	22.2	0.031
	4-1-4	139.3891	表面解析用			
6ヶ月	4-2-1	109.4256	108.9146	0.5110	104.8	0.024
	4-2-2	108.6047	108.2118	0.3929	80.5	0.019
	4-2-3	109.6195	109.2511	0.3684	75.5	0.017
	4-2-4	138.0842	表面解析用			

表2.1.3-30 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	4-1-1	10	40	孔食、隙間腐食
	4-1-2	75	55	孔食、隙間腐食
	4-1-3	50	85	孔食、隙間腐食
6ヶ月	4-2-1	15	45	孔食
	4-2-2	70	65	孔食
	4-2-3	50	65	孔食

表2.1.3-31 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：7%O₂+93%N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	5-1-1	109.2586	108.8264	0.4322	88.2	0.123
	5-1-2	109.1853	108.7976	0.3877	79.1	0.110
	5-1-3	109.1345	108.7374	0.3971	81.0	0.113
	5-1-4	137.6095	表面解析用			
6ヶ月	5-2-1	109.1465	107.7442	1.4023	286.1	0.066
	5-2-2	109.2167	107.9875	1.2292	250.8	0.058
	5-2-3	109.1085	107.6332	1.4753	301.0	0.070
	5-2-4	139.2674	表面解析用			

表2.1.3-32 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：7%O₂+93%N₂ガス

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	5-1-1	15	25	全面腐食 隙間腐食
	5-1-2	15	30	全面腐食 隙間腐食
	5-1-3	20	25	全面腐食 隙間腐食
6ヶ月	5-2-1	25	55	全面腐食 隙間腐食
	5-2-2	15	25	全面腐食 隙間腐食
	5-2-3	20	40	全面腐食 隙間腐食

表2.1.3-33 単純浸漬系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：大気

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	6-1-1	109.6978	108.9437	0.7541	154	0.214
	6-1-2	109.3955	108.5069	0.8886	181	0.251
	6-1-3	109.1851	108.3701	0.8150	166	0.231
	6-1-4	139.3712	表面解析用			
6ヶ月	6-2-1	108.8993	104.2270	4.6723	953	0.221
	6-2-2	109.2881	103.9565	5.3316	1088	0.252
	6-2-3	109.1543	102.5684	6.5859	1344	0.311
	6-2-4	138.1607	表面解析用			

表2.1.3-34 単純浸漬系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：大気

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	6-1-1	20	30	全面腐食
	6-1-2	15	25	全面腐食
	6-1-3	15	20	全面腐食
6ヶ月	6-2-1	710	380	激しい腐食
	6-2-2	440	485	激しい腐食
	6-2-3	610	565	激しい腐食

表2.1.3-35 腐食生成物のX線回折結果
(単純浸漬系)

試験液	試験温度 (℃)	吹き込みガス	試験期間 (月)	構成物質同定結果*		
				VS	S	W
人工淡水	50	純N ₂ ガス	3	?	?	?
			6	Fe ₃ O ₄	—	—
	80	純N ₂ ガス	6	Fe ₃ O ₄	—	—
		7%O ₂ +N ₂ 混合ガス	1	Fe ₃ O ₄	—	—
			6	Fe ₃ O ₄	—	—
		大気	1	Fe ₃ O ₄	α-FeOOH	—
			6	Fe ₃ O ₄	—	—
人工海水	50	純N ₂ ガス	1	α-FeOOH	Fe ₃ O ₄	—
			3	α-Fe	—	—
			6	α-Fe	Fe ₃ O ₄	—
	80	純N ₂ ガス	6	—	Fe ₃ O ₄	—
		7%O ₂ +N ₂ 混合ガス	1	Fe ₃ O ₄	—	—
			6	Fe ₃ O ₄	—	α-FeOOH
		大気	1	Fe ₃ O ₄	—	α-FeOOH
			6	Fe ₃ O ₄	—	—

*VS: Very Strong
S: Strong
W: Weak

表2.1.3-36 表面腐食生成物のESCAによる定量分析結果

資料 No.	試験条件	試験時間 (時間)	パ ツ タ 時間 (分)	定量分析結果(At.%)						
				Mg	Al	Si	O	Fe	Na	C
64	人工淡水／単純系 80℃ 純N ₂ ガス	720	0.5	—	—	15.6	34.1	1.9	2.5	45.9
67			10	—	—	20.2	47.0	7.4	5.1	20.3
69			20	—	—	20.0	49.0	9.1	5.7	16.1
3-1	人工海水／緩衝材 50℃ 純N ₂ ガス	720	0.5	—	9.8	21.7	64.4	2.0	2.1	—
			10	—	13.6	18.6	64.6	2.4	0.8	—
			20	—	12.6	18.4	64.0	3.8	1.3	—
C-1	人工淡水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	720	0.5	—	9.6	22.1	63.7	1.9	2.8	—
			10	—	12.0	19.8	62.7	2.0	3.6	—
			20	—	11.5	18.8	62.6	3.7	3.5	—
4-1	人工海水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	720	0.5	—	7.3	20.1	62.8	5.0	4.8	—
			10	—	9.4	18.2	58.3	9.2	4.9	—
			20	—	7.8	17.4	59.4	10.5	4.9	—
100		24	0.5	24.0	—	13.6	62.5	—	—	—
			10	29.2	—	12.2	58.0	0.6	—	—
			20	28.0	—	14.0	56.3	1.7	—	—
200	人工海水／単純系 80℃ 純N ₂ ガス	310	0.5	25.5	—	11.6	62.9	—	—	—
			10	31.8	—	12.4	53.2	2.6	—	—
			20	29.4	—	13.7	53.6	3.2	—	—
300		1775	0.5	22.7	—	5.7	69.6	2.0	—	—
			10	23.0	—	9.0	65.4	2.6	—	—
			20	21.4	—	10.1	65.6	2.9	—	—

表2.1.3-37 表面腐食生成物のレーザーラマン分光分析による同定結果

試料No.	試験条件	試験時間	レーザーラマン分光分析による同定結果
6-1	人工海水／単純系 80℃ 大気吹き込み	1ヶ月	β -FeOOH
F-1	人工淡水／単純系 80℃ 大気吹き込み	1ヶ月	γ -FeOOH(?)
2-2	人工海水／単純系 50℃ 純N ₂ ガス	3ヶ月	Fe ₃ O ₄ (ピーク強度弱い)
B-2	人工淡水／単純系 50℃ 純N ₂ ガス	3ヶ月	顕著なラマンバンド検出せず
4-2	人工海水／単純系 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	蛍光のバックグラウンドが強く、 腐食生成物の同定不能。
D-2	人工淡水／単純系 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	蛍光のバックグラウンドが強く、 腐食生成物の同定不能。
3-2	人工海水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	腐食生成物同定不能
C-2	人工淡水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	β -FeOOH(?)
試料No.	試験条件	試験時間	FT-IRによる同定結果
3-2	人工海水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	金属酸化物
C-2	人工淡水／緩衝材 80℃ 純N ₂ ガス	6ヶ月	Fe ₃ O ₄ 、 α -FeOOH

表2.1.3-38 単純浸漬系における純N₂ガス吹き込み条件下での
腐食試験後の試験液中のFe含有量分析結果

腐 食 試 験 条 件			F e 濃 度 (ppm)*		
No.	条 件	試 験 時 間 (月)	F e ²⁺	F e ³⁺	全 F e
1	50℃ 人工淡水 純N ₂ ガス吹き込み	1	0.01	0.020	0.030
		3	<0.01	0.010	0.010
		6	<0.01	0.020	0.020
		12	<0.01	0.020	0.020
2	80℃ 人工淡水 純N ₂ ガス吹き込み	1	0.01	0.011	0.021
		6	<0.01	0.03	0.03
3	50℃ 人工海水 純N ₂ ガス吹き込み	1	0.06	0.082	0.142
		3	0.03	0.080	0.110
		6	0.69	0.458	1.148
		12	1.10	0.996	2.096
4	80℃ 人工海水 純N ₂ ガス吹き込み	1	0.03	0.103	0.133
		6	0.39	0.712	1.102
5	80℃ 人工淡水 7% O ₂ + N ₂ 混合ガス吹き込み	1	<0.05	<0.05	<0.05

* UDES内にて分光光度計 (DR-2000) を用いて定量分析

表2.1.3-39 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材＝1：1
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：1ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	—	0.522	—
20	6.96	—	+129
26	6.91	—	+131
28	—	0.184	—
31	7.46	—	+110

表 2.1.3-40 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材共存系
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：3ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	6.94	0.536	—	—662
20	6.86	—	+121	—517
28	8.39	0.212	+141	—488
35	7.26	—	+139	—495
53	8.12	0.201	+161	—456
60	7.24	0.199	+110	—481
80	8.61	0.246	+54	—486

表2.1.3-41(1) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材 1：1
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.03	0.521	+119	-583
20	8.19	0.246	+130	-505
45	8.61	0.227	+107	-461
65	8.34	0.254	+129	-473
97	8.68	0.240	+102	-522
131	8.49	-	+124	-451
173	8.91	-	+58	

表2.1.3-41 (2) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材 1：1
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：12ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.03	0.559	+119	-443
20	7.31	0.188	+124	-433
53	8.29	0.199	+132	-503
60	8.65	0.223	+101	-424
112	8.39	0.237	+96	-493
242	8.67	0.24	-38	-473
313	8.89	0.27	-88	-423
356	8.81	0.29	-106	-441

表 2.1.3-42 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材＝１：１
 ② 試 験 温 度：８℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：１ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	—	0.501	—
17	6.94	—	+124
24	6.90	—	+130
25	—	0.178	—
30	7.02	—	+121

表2.1.3-43 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工淡水／緩衝材1：1
 ② 試 験 温 度：80℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	6.94	0.490	+124	-719
20	6.84	0.192	+141	-762
45	8.67	0.146	+111	-762
65	8.16	0.157	+73	-773
97	8.38	0.161	+88	-780
131	8.49	-	+76	-439
173	8.51	-	+25	

表 2.1.3-44 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材＝１：１
 ② 試 験 温 度：５０℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：１ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	—	0.582	—
20	7.70	—	+85
26	7.21	—	+71
28	—	0.210	—
31	7.62	—	+102

表2.1.3-45 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材共存系
- ② 試 験 温 度：50℃
- ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
- ④ 試 験 期 間：3ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
0	8.02	0.540	+118	-597
20	7.34	-	+84	-715
28	7.09	0.176	+46	-700
35	7.46	-	+92	-697
53	7.80	0.233	+118	-662
60	8.20	0.375	+22	-660
80	7.76	0.291	+47	-631

表2.1.3-46 (1) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材＝1：1
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：6ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.02	0.501	+118	-740
20	8.13	0.172	+69	-570
45	7.61	0.336	+110	-595
65	7.23	0.144	+138	-594
97	7.89	0.130	+46	-590
131	8.11	-	+67	-609
173	8.30	-	+110	

表2.1.3-46(2) 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材 1 : 1
 ② 試 験 温 度：50℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：12ヶ月

試験時間 (日)	pH	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.02	0.513	+118	-581
20	7.39	0.182	+72	-609
53	7.79	0.249	+85	-609
60	7.88	0.263	+54	-634
112	8.09	0.252	+25	-647
242	8.84	0.25	-28	-653
313	8.30	0.28	-59	-609
356	8.44	0.21	-71	-607

表 2.1.3-47 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材＝１：１
 ② 試 験 温 度：８０℃
 ③ 吹き込みガス：純N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：１ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)
0	—	0.521	—
17	6.60	—	+121
24	6.90	—	+109
25	—	0.347	—
30	6.82	—	+116

表 2.1.3-48 浸漬条件の経時変化

- ① 試 験 液：人工海水／緩衝材＝１：１
 ② 試 験 温 度：８０℃
 ③ 吹き込みガス：純 N₂ガス
 ④ 試 験 期 間：６ヶ月

試験時間 (日)	p H	溶存酸素 (ppm)	酸化還元電位 (mVvsAg/AgCl)	炭素鋼の自然電位 (mVvsAg/AgCl)
1	8.02	0.442	+121	-748
20	6.82	0.180	+106	-741
45	7.20	0.140	+102	-744
65	8.12	0.184	+49	-744
97	7.81	0.171	+66	-737
131	8.09	-	+96	-737
173	8.06	-	+83	

表 2.1.3-49 緩衝材共存系における純N₂ガス吹き込み条件下での
腐食試験後の溶存酸素濃度分析結果-1

腐食試験条件		溶存酸素濃度* (ppm)
No.	条件	
1	ブランク (脱気水のみ)	0.4
2	50℃、人工淡水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、1ヶ月	0.4
3	80℃、人工淡水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、1ヶ月	0.3
4	50℃、人工海水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、1ヶ月	0.3
5	80℃、人工海水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、1ヶ月	0.2

* UDES 内にて緩衝材 1 g を採取し、脱気水に溶かして
ウィンクラー法にて分析

表 2.1.3-50 緩衝材共存系における純N₂ガス吹き込み条件下での
腐食試験後の溶存酸素濃度分析結果-2

腐食試験条件		溶存酸素濃度* (ppm)
No.	条件	
1	ブランク (脱気水のみ)	0. 1
2	50℃、人工淡水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、3ヶ月	0. 4
3	50℃、人工海水／緩衝材 純N ₂ ガス吹き込み、3ヶ月	0. 8

* U D E S 内にて緩衝材 1 g を採取し、脱気水に溶かして
ウィンクラー法にて分析

表2.1.3-51 緩衝材共存系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UEDS使用）

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	A-1-1	109.3739	109.1224	0.2515	51.3	0.071
	A-1-2	109.7055	109.4766	0.2289	46.7	0.065
	A-1-3	109.8629	109.5050	0.3579	73.0	0.101
	A-1-4	139.8935	表面解析用			
3ヶ月	A-2-1	109.1608	108.8875	0.2733	56.3	0.026
	A-2-2	109.2052	109.0423	0.1629	33.6	0.016
	A-2-3	109.1491	108.9589	0.1902	39.2	0.018
	A-2-4	138.6699	表面解析用			
6ヶ月	A-3-1	109.8779	109.1254	0.7525	153.5	0.036
	A-3-2	110.0107	109.1384	0.8723	177.9	0.041
	A-3-3	109.9560	108.9184	1.0376	211.7	0.049
	A-3-4	140.4060	表面解析用			
12ヶ月	A-4-1	109.9769	109.1987	0.7782	158.8	0.018
	A-4-2	109.4958	104.2955	5.2003	1060.9	0.123
	A-4-3	109.3150	107.6167	1.6983	346.5	0.040
	A-4-4	140.5565	表面解析用			

表2.1.3-52 緩衝材共存系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ (μm)		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	A-1-1	5	5	均一腐食
	A-1-2	5	5	均一腐食
	A-1-3	5	10	均一腐食
3ヶ月	A-2-1	10	10	軽微な局在化腐食
	A-2-2	5	5	軽微な局在化腐食
	A-2-3	5	5	軽微な局在化腐食
6ヶ月	A-3-1	55	20	激しい局在化腐食
	A-3-2	30	45	激しい局在化腐食
	A-3-3	440	350	激しい局在化腐食
12ヶ月	A-4-1	70	45	局在化腐食
	A-4-2	685	465	激しい局在化腐食
	A-4-3	105	170	激しい局在化腐食

表2.1.3-53 緩衝材共存系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工淡水／緩衝材＝１：１

②試 験 温 度：８０℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
１ヶ月	C-1-1	109.5807	109.3830	0.1977	40.3	0.056
	C-1-2	109.3263	109.1714	0.1549	31.6	0.044
	C-1-3	109.0958	108.9209	0.1749	35.7	0.050
	C-1-4	137.1683	表面解析用			
６ヶ月	C-2-1	109.2631	107.0387	2.2244	453.8	0.105
	C-2-2	109.2465	107.3272	1.9193	391.5	0.091
	C-2-3	109.4476	107.2039	2.2437	457.7	0.106
	C-2-4	139.5053	表面解析用			

表2.1.3-54 緩衝材共存系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工淡水／緩衝材＝１：１

②試 験 温 度：８０℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ（μm）		備 考
		表 面	裏 面	
１ヶ月	C-1-1	0	5	均一腐食
	C-1-2	20	10	軽微な局在化腐食
	C-1-3	15	10	軽微な局在化腐食
６ヶ月	C-2-1	195	215	激しい局在化腐食
	C-2-2	130	40	激しい局在化腐食
	C-2-3	135	80	激しい局在化腐食

表2.1.3-55 緩衝材共存系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	1-1-1	109.3035	109.1811	0.1224	25.0	0.035
	1-1-2	109.3297	109.1946	0.1351	27.6	0.038
	1-1-3	109.4865	109.3094	0.1771	36.1	0.050
	1-1-4	139.2892	表面解析用			
3ヶ月	1-2-1	109.2454	109.1387	0.1067	22.0	0.010
	1-2-2	109.0016	108.8925	0.1091	22.5	0.010
	1-2-3	109.3630	109.2152	0.1478	30.4	0.014
	1-2-4	138.8551	表面解析用			
6ヶ月	1-3-1	109.3959	107.3965	1.9994	407.9	0.094
	1-3-2	109.3392	107.1449	2.1943	447.6	0.104
	1-3-3	109.3730	106.5016	2.8714	585.8	0.136
	1-3-4	138.7320	表面解析用			
12ヶ月	1-4-1	109.0819	107.5842	1.4977	305.5	0.035
	1-4-2	109.4801	107.5074	1.9727	402.4	0.047
	1-4-3	109.4689	108.4112	1.0577	215.8	0.025
	1-4-4	137.0111	表面解析用			

表2.1.3-56 緩衝材共存系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：50℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ（μm）		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	1-1-1	0	5	均一腐食
	1-1-2	15	5	軽微な孔食
	1-1-3	10	15	軽微な孔食
3ヶ月	1-2-1	0	0	均一腐食
	1-2-2	0	5	均一腐食
	1-2-3	5	5	均一腐食
6ヶ月	1-3-1	95	100	局在化腐食
	1-3-2	155	135	局在化腐食
	1-3-3	240	305	局在化腐食
12ヶ月	1-4-1	215	230	局在化腐食
	1-4-2	220	245	局在化腐食
	1-4-3	115	60	局在化腐食

表2.1.3-57 緩衝材共存系における腐食減量測定結果

①試 験 液：人工海水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少 (g)	腐食減量 (g/m ²)	腐食速度 (g/m ² ・h)
1ヶ月	3-1-1	109.2561	108.7180	0.5381	110	0.153
	3-1-2	109.2268	108.8322	0.3946	80.5	0.112
	3-1-3	109.4367	109.1163	0.3204	65.4	0.091
	3-1-4	138.4793	表面解析用			
6ヶ月	3-2-1	109.2975	107.7788	1.5187	309.8	0.072
	3-2-2	109.2865	108.2233	1.0632	216.9	0.050
	3-2-3	109.5604	107.7163	1.8441	376.2	0.087
	3-2-4	139.8624	表面解析用			

表2.1.3-58 緩衝材共存系における孔食深さ測定結果

①試 験 液：人工海水／緩衝材＝1：1

②試 験 温 度：80℃

③吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試 験 期 間	試験片 No.	孔食深さ（μm）		備 考
		表 面	裏 面	
1ヶ月	3-1-1	15	15	局在化腐食
	3-1-2	5	20	局在化腐食
	3-1-3	65	40	孔食
6ヶ月	3-2-1	80	50	局在化腐食
	3-2-2	40	25	局在化腐食
	3-2-3	135	85	局在化腐食

表2.1.3-59 腐食生成物のX線回折結果
(緩衝材共存系)

試験液	試験温度 (°C)	気相部 雰囲気	試験期間 (月)	構成物質同定結果		
				V S	S	W
人工淡水 ／ 緩衝材 共存系	50	純N ₂ ガス	1	マイラー膜	緩衝材	—
			3	α-Fe	緩衝材	—
			6	緩衝材	Fe ₃ O ₄	—
	80	純N ₂ ガス	1	マイラー膜	緩衝材	—
	80	純N ₂ ガス	3	緩衝材	—	—
人工海水 ／ 緩衝材 共存系	50	純N ₂ ガス	1	マイラー膜	緩衝材	—
			3	α-Fe	—	Fe ₃ O ₄
	50	純N ₂ ガス	3	マイラー膜	緩衝材	—
			6	Fe ₃ O ₄	β-FeOOH	緩衝材 マイラー膜
	80	純N ₂ ガス	1	マイラー膜	緩衝材	—

表2.1.4-1 人工淡水/単純浸漬系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ

試験 期間 (月)	試験 片 No.	試 験 条 件							
		50℃ 純N ₂ ガス		80℃ 純N ₂ ガス		80℃ 7%O ₂ +N ₂ ガス		80℃ 大気	
		腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)
1	1	0.057	0	0.010	20	0.156	85	0.349	200
	2	0.049	0	0.023	85	0.140	225	0.365	170
	3	0.047	0	0.020	30	0.146	255	0.321	215
3	1	0.036	0	-	-	-	-	-	-
	2	0.036	0	-	-	-	-	-	-
	3	0.030	5	-	-	-	-	-	-
6	1	0.020	90	0.020	110	0.203	210	0.244	295
	2	0.019	230	0.014	25	0.159	470	0.227	475
	3	0.013	110	0.016	115	0.195	250	0.241	385
12	1			-	-	-	-	-	-
	2			-	-	-	-	-	-
	3			-	-	-	-	-	-

表2.1.4-2 人工海水/単純浸漬系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ

試験 期間 (月)	試験 片 No.	試 験 条 件							
		50℃ 純N ₂ ガス		80℃ 純N ₂ ガス		80℃ 7%O ₂ +N ₂ ガス		80℃ 大気	
		腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深さ (μm)
1	1	0.045	5	0.032	40	0.123	25	0.214	30
	2	0.046	10	0.034	75	0.110	30	0.251	25
	3	0.061	15	0.031	85	0.113	25	0.231	20
3	1	0.028	10	-	-	-	-	-	-
	2	0.026	10	-	-	-	-	-	-
	3	0.030	5	-	-	-	-	-	-
6	1	0.024	5	0.024	45	0.066	55	0.221	710
	2	0.029	10	0.019	70	0.058	25	0.252	485
	3	0.024	10	0.017	65	0.070	40	0.311	610
12	1			-	-	-	-	-	-
	2			-	-	-	-	-	-
	3			-	-	-	-	-	-

表2.1.4-3 人工淡水/緩衝材共存系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ

試験 期間 (月)	試験 片 No.	試 験 条 件			
		50℃ 純N ₂ ガス		80℃ 純N ₂ ガス	
		腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深 さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深 さ (μm)
1	1	0.071	5	0.056	5
	2	0.065	5	0.044	20
	3	0.101	10	0.050	15
3	1	0.026	10	—	—
	2	0.016	5	—	—
	3	0.018	5	—	—
6	1	0.036	55	0.105	215
	2	0.041	45	0.091	130
	3	0.049	440	0.106	135
12	1	0.018	70	—	—
	2	0.123	685	—	—
	3	0.040	170	—	—

表2.1.4-4 人工海水／緩衝材共存系における腐食速度と最大侵食深さのまとめ

試験 期間 (月)	試験 片 No.	試 験 条 件			
		50℃ 純N ₂ ガス		80℃ 純N ₂ ガス	
		腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深 さ (μm)	腐 食 速 度 (g/m ² ・h)	最大侵食 深 さ (μm)
1	1	0.035	5	0.153	15
	2	0.038	15	0.112	20
	3	0.050	15	0.091	65
3	1	0.010	0	—	—
	2	0.010	5	—	—
	3	0.014	5	—	—
6	1	0.094	100	0.072	80
	2	0.104	155	0.050	40
	3	0.136	305	0.087	135
12	1	0.035	230	—	—
	2	0.047	245	—	—
	3	0.025	115	—	—

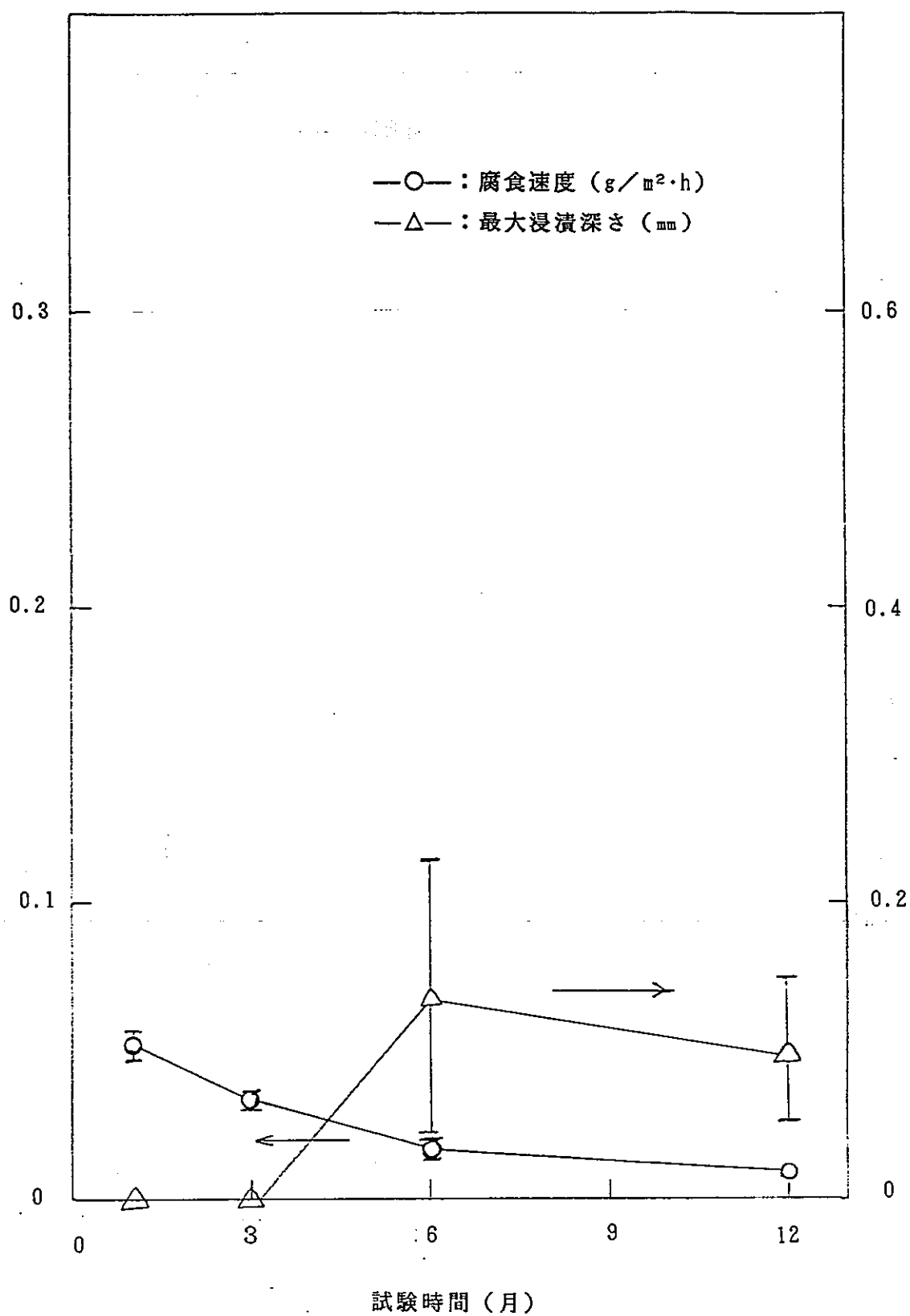


図2.1.4.-1 腐食速度及び最大浸漬深さの経時変化
(人工淡水/単純系、50℃、純N₂ガス)

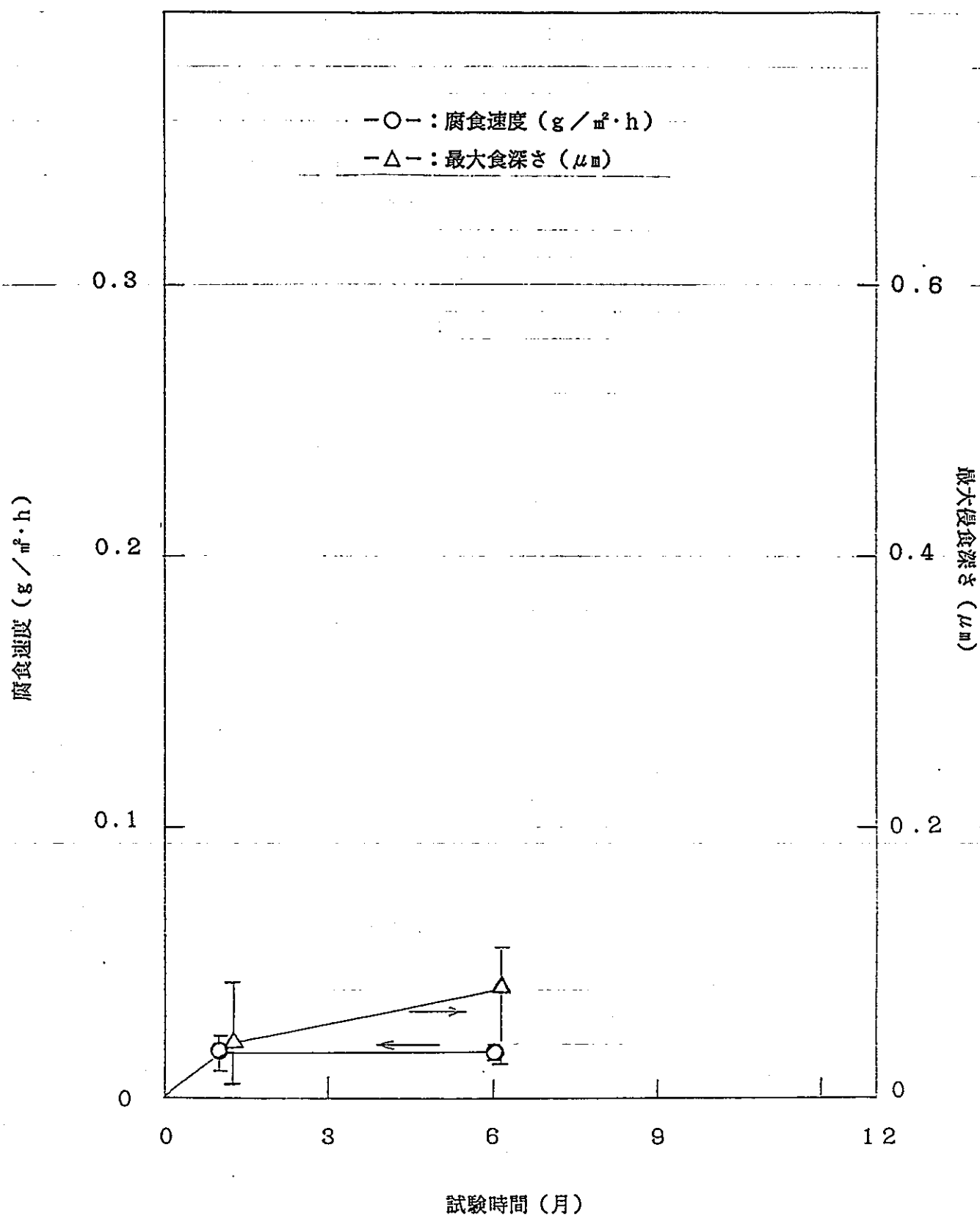


図2.1.4-2 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工淡水/単純系、80℃、純 N_2 ガス)

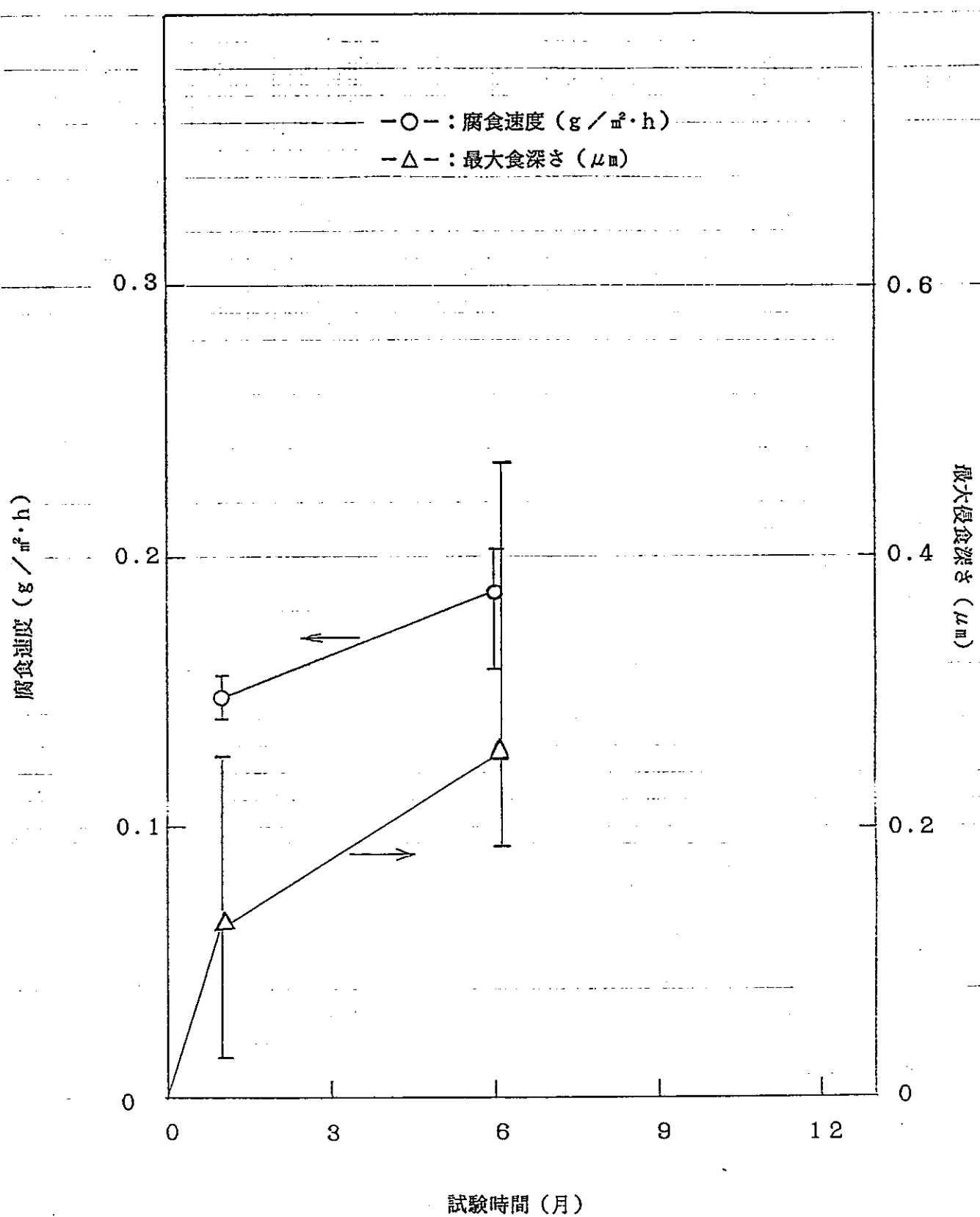


図2.1.4-3 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工淡水/単純系、80℃、7% O_2 + N_2 ガス)

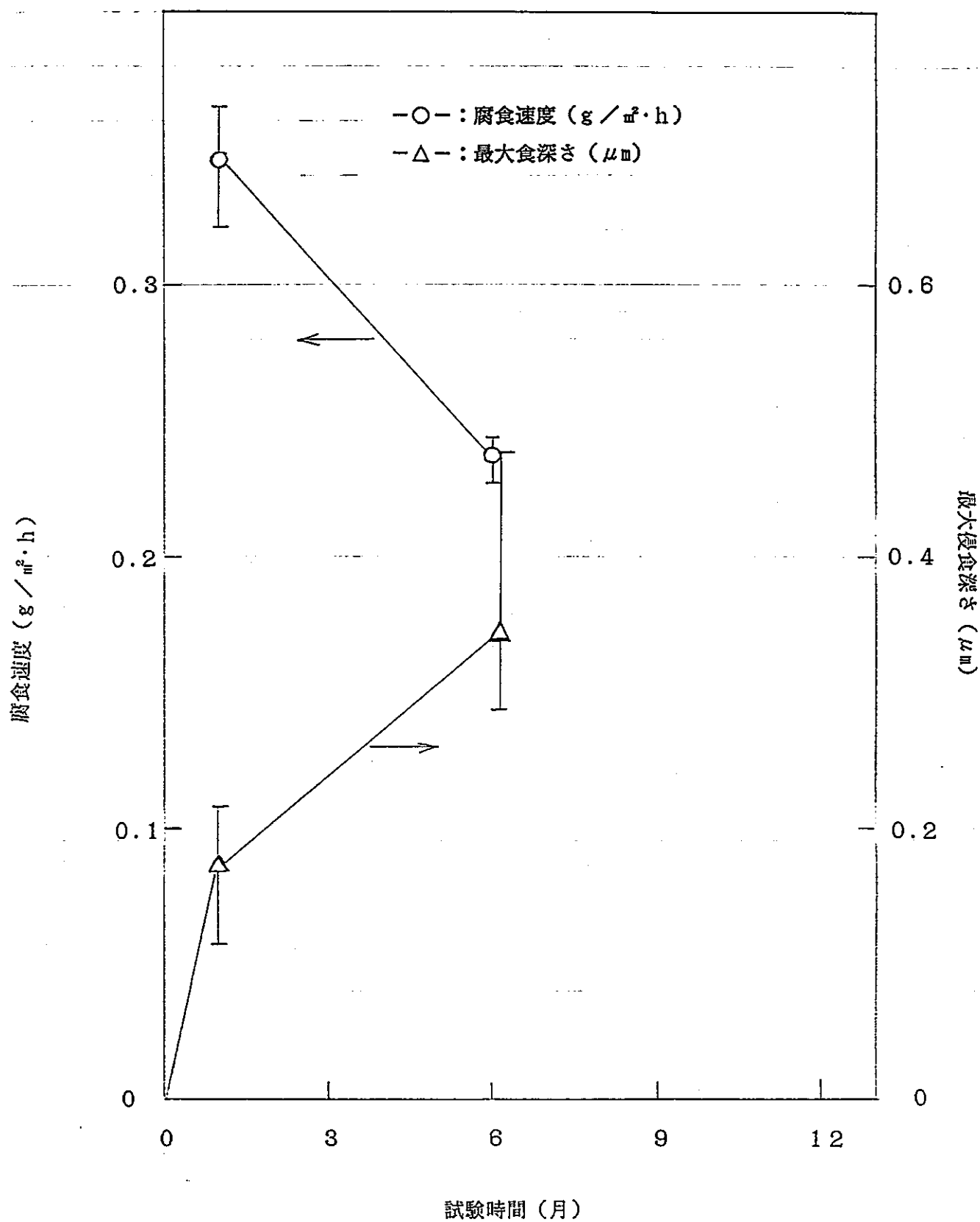


図2.1.4-4 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
 (人工淡水/単純系、80℃、大気)

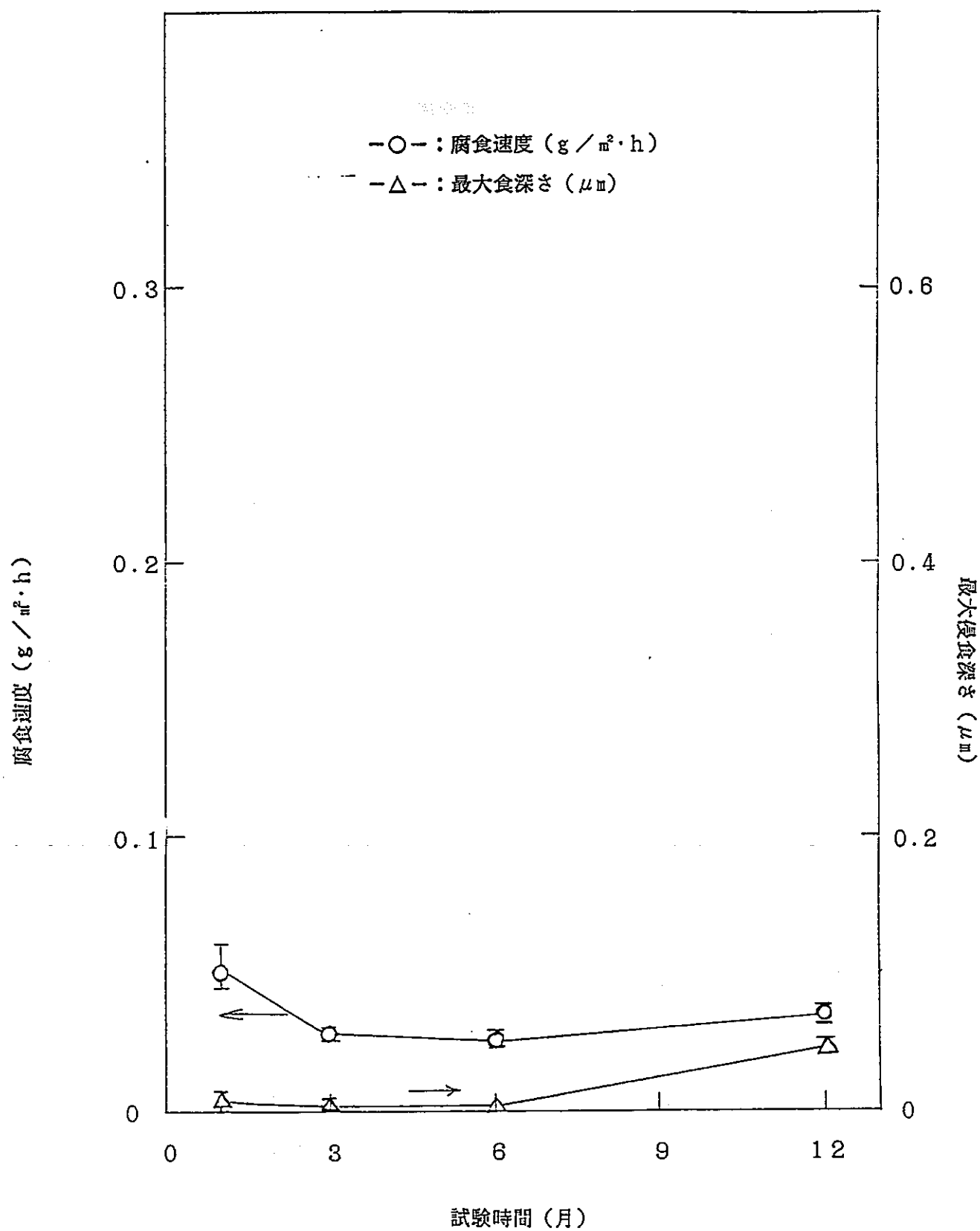


図2.1.4-5 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工海水/単純系、50℃、純N₂ガス)

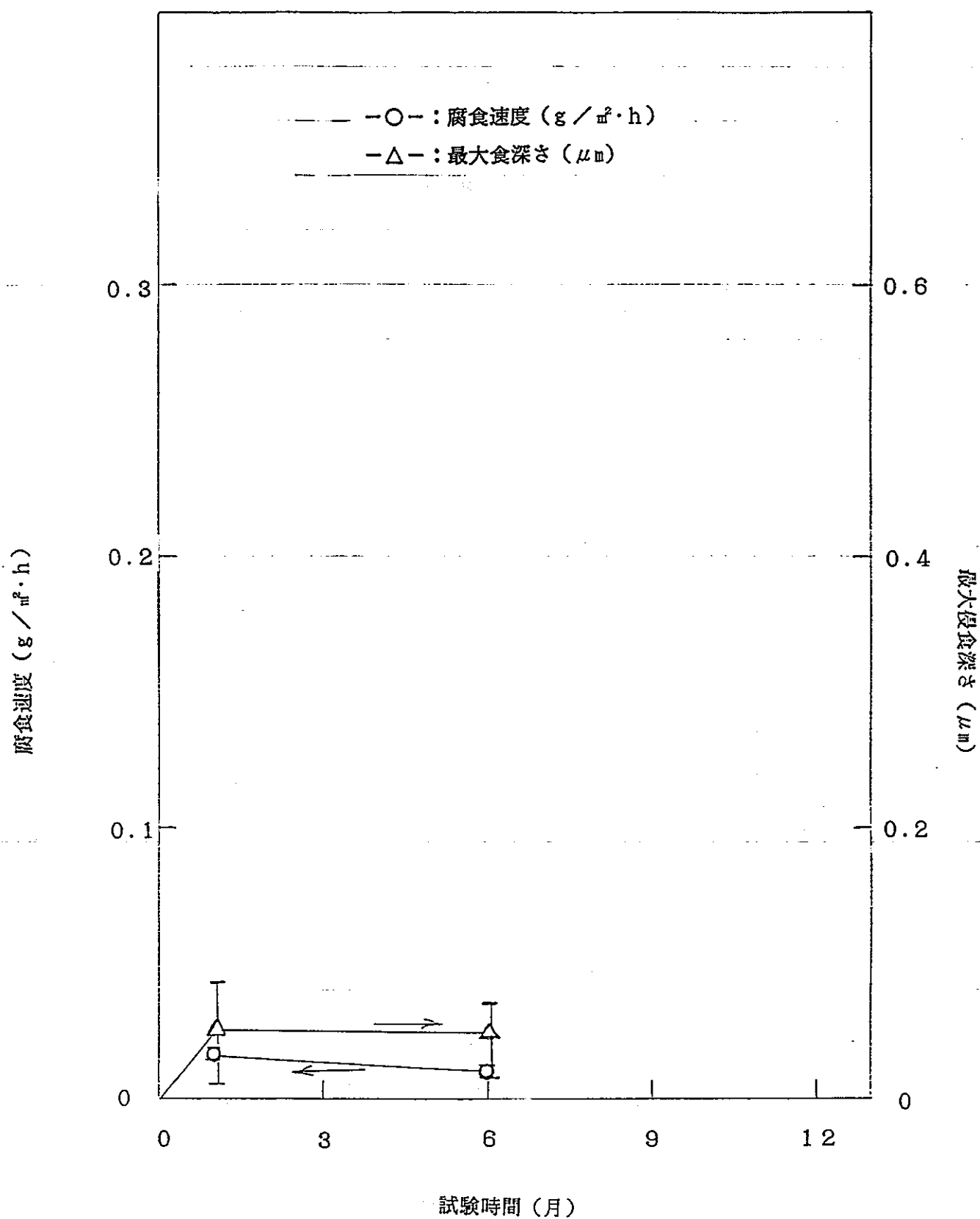


図2.1.4-6 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工海水/単純系、80℃、純 N_2 ガス)

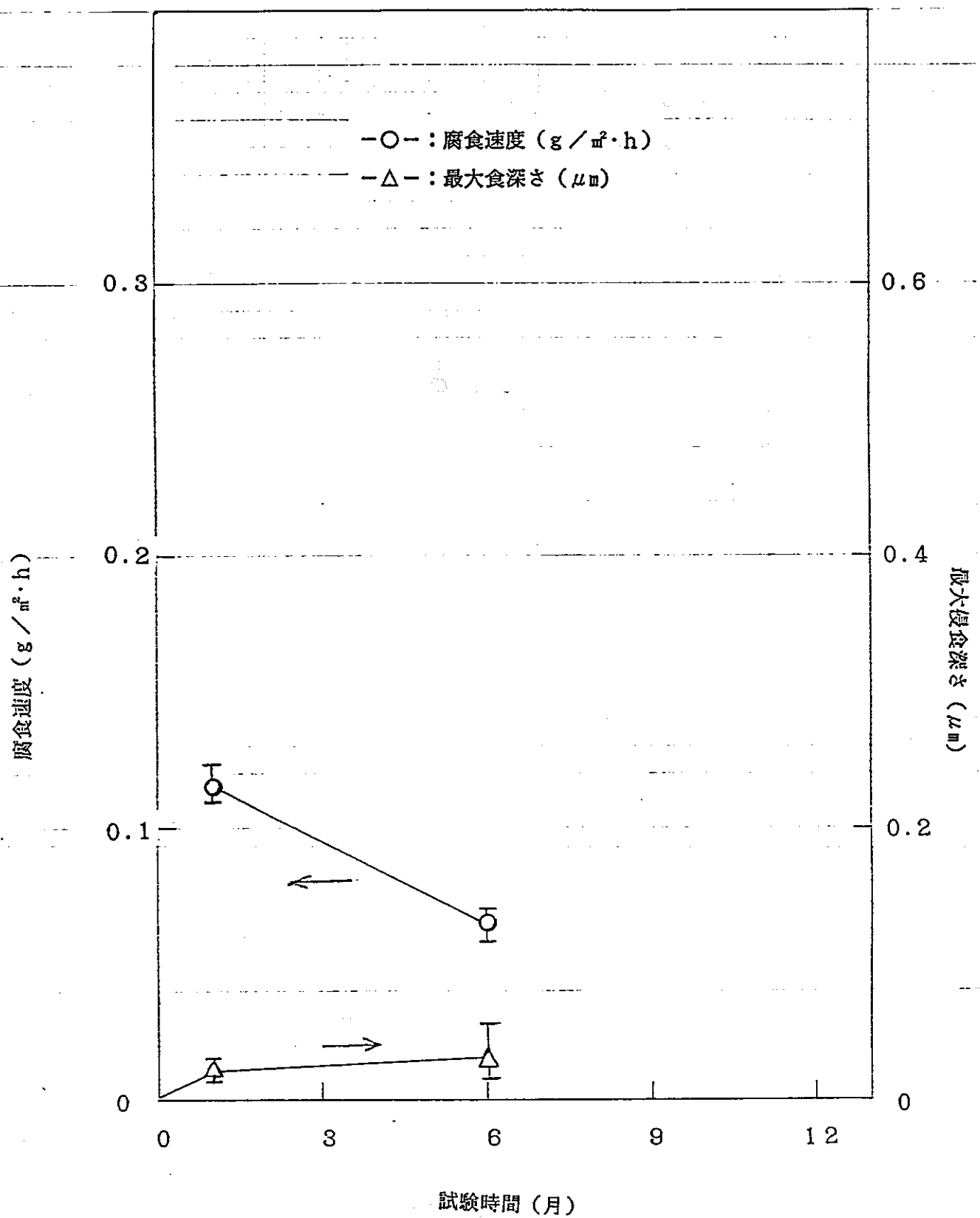


図2.1.4-7 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
 (人工海水/単純系、80℃、7% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ガス)

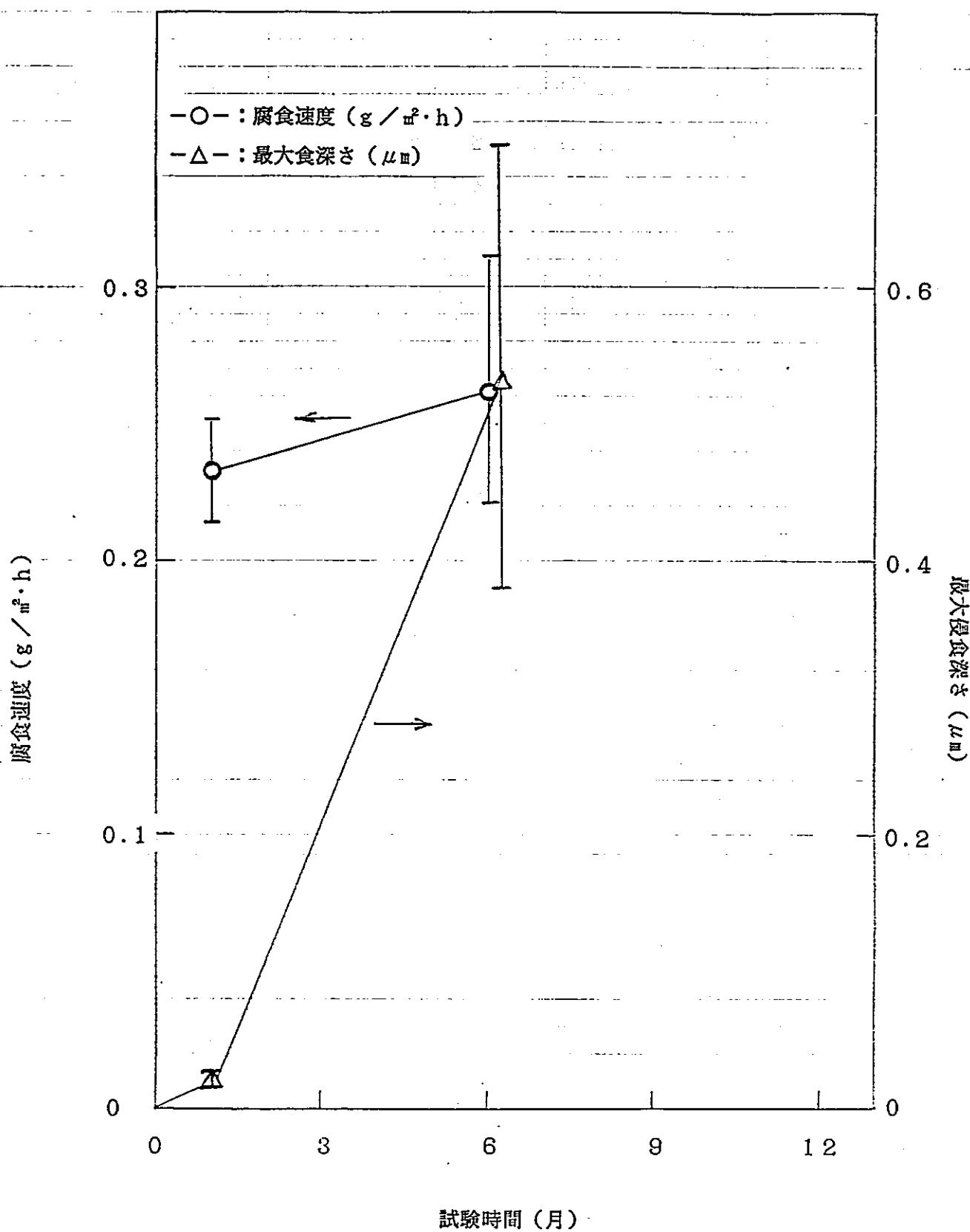


図2.1.4-8 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工海水/単純系、80℃、大気)

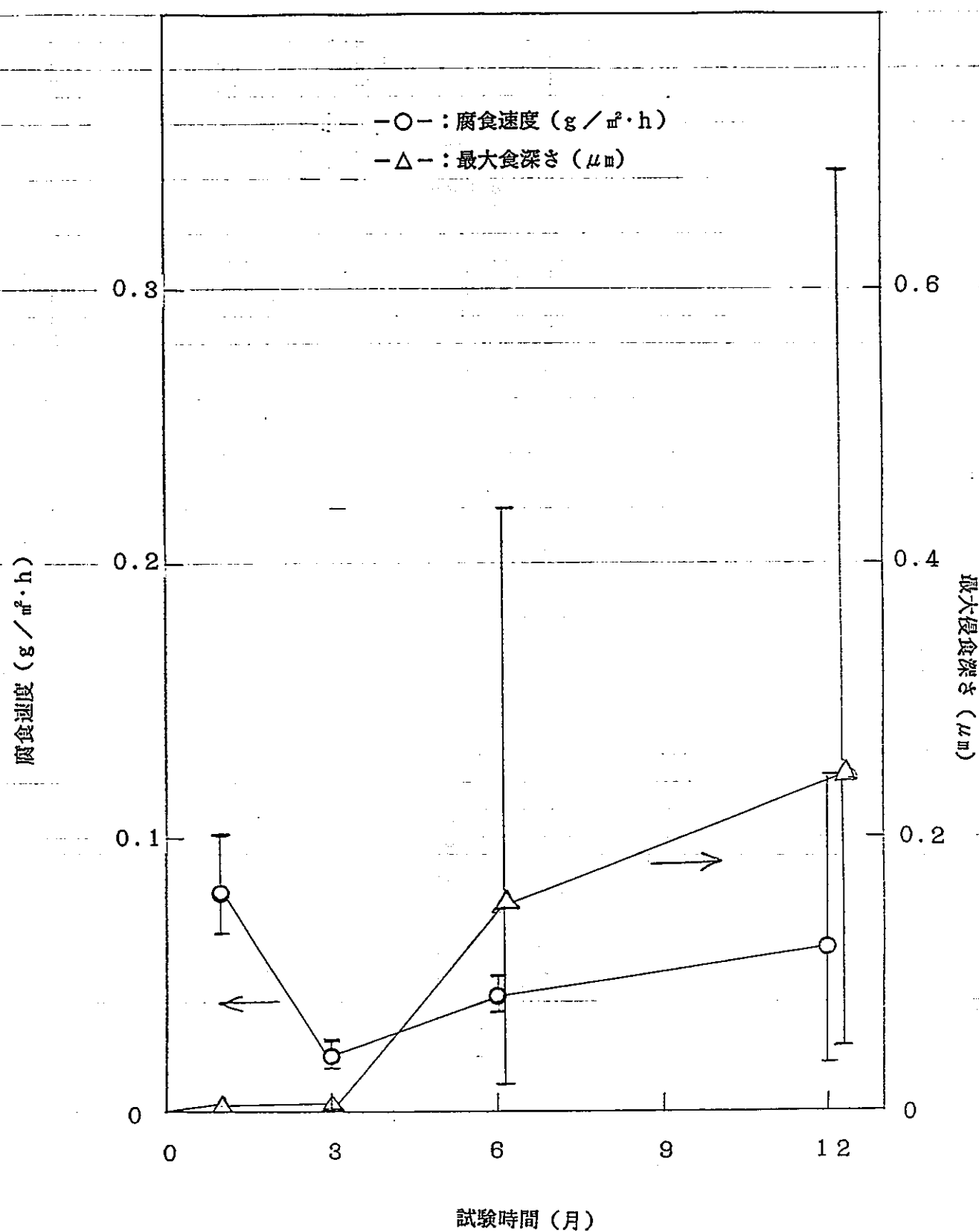


図2.1.4-9 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工淡水/緩衝材、50℃、純 N_2 ガス)

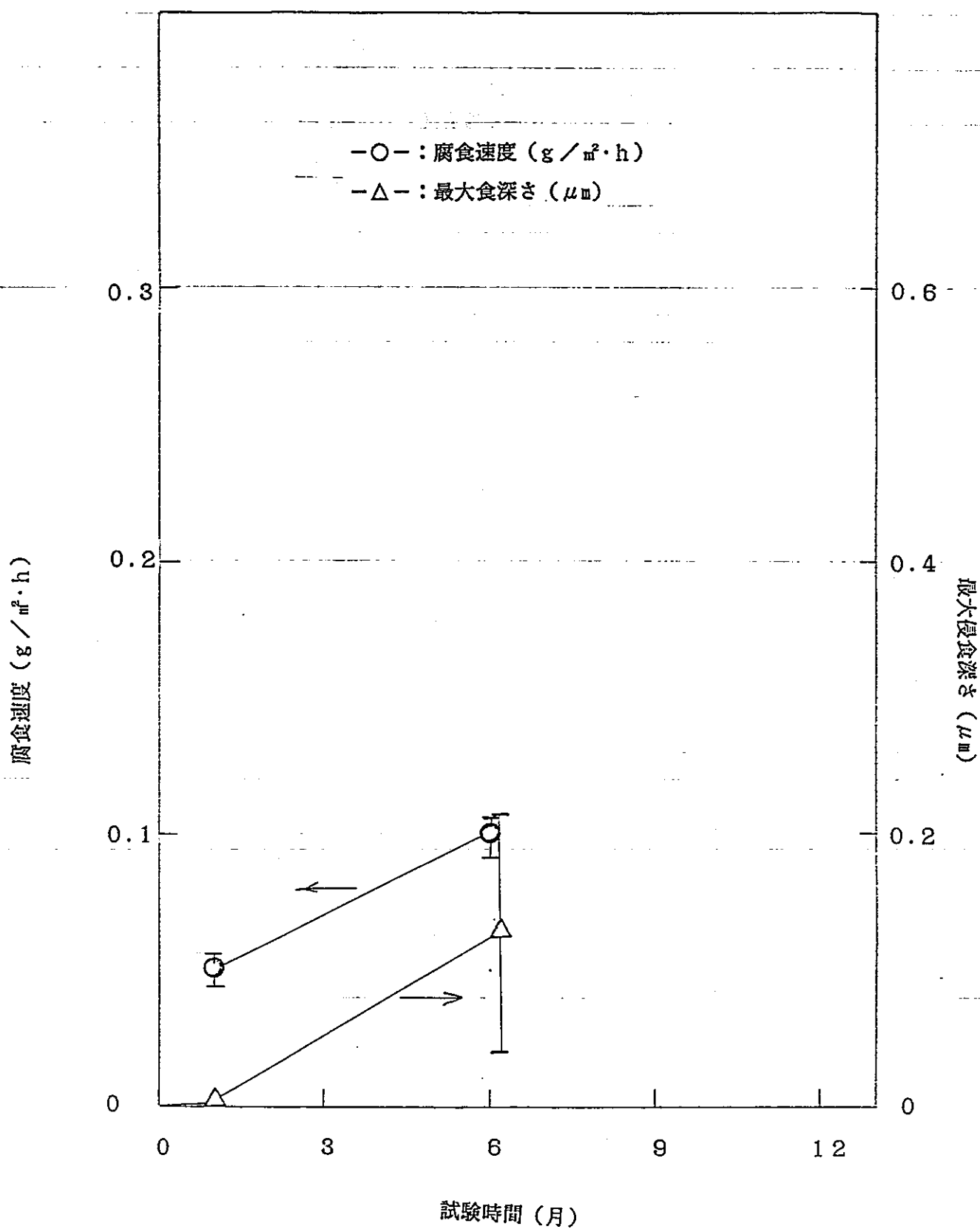


図2.1.4-10 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工淡水/緩衝材、80℃、純 N_2 ガス)

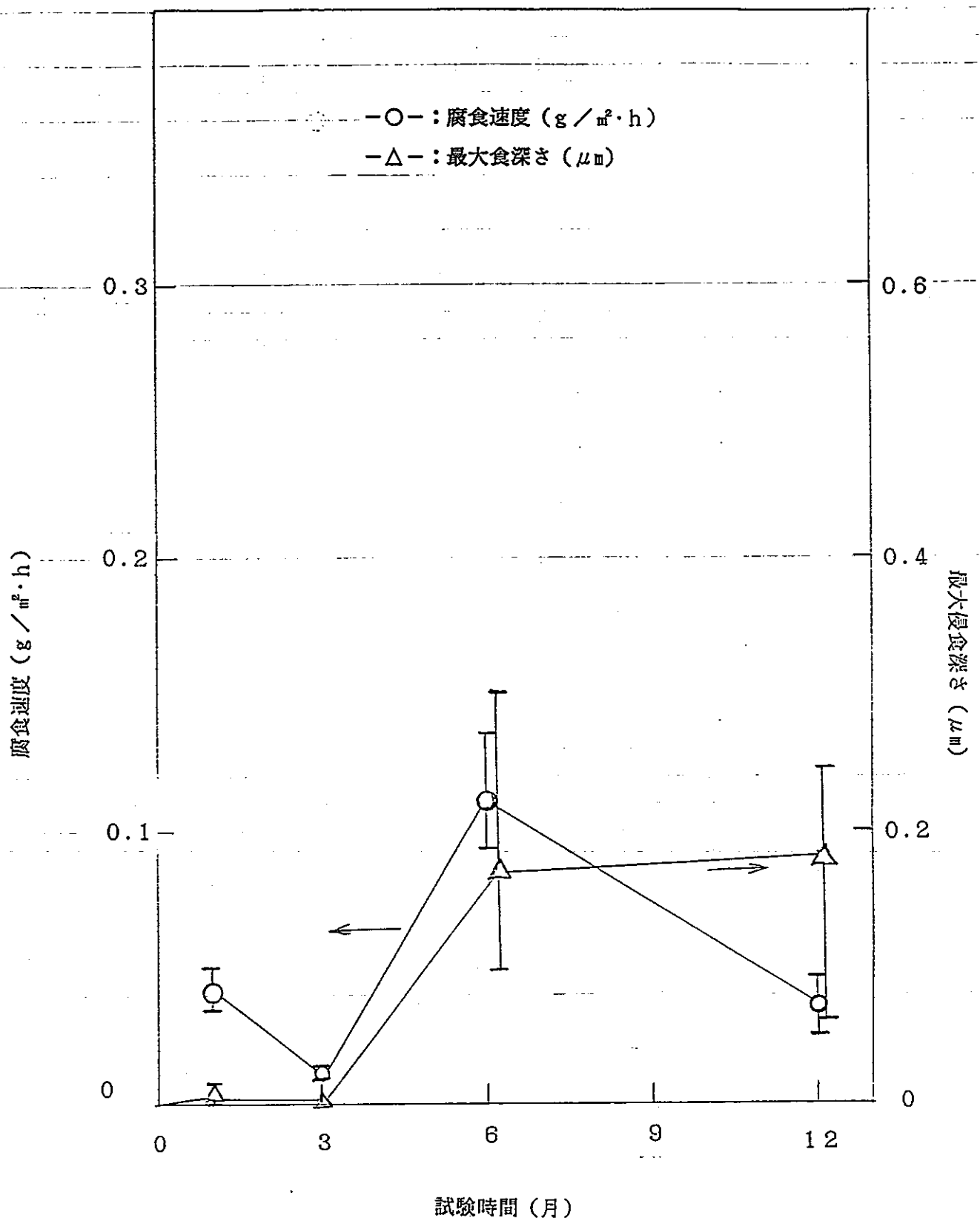


図2.1.4-11 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
 (人工海水/緩衝材、50℃、純 N_2 ガス)

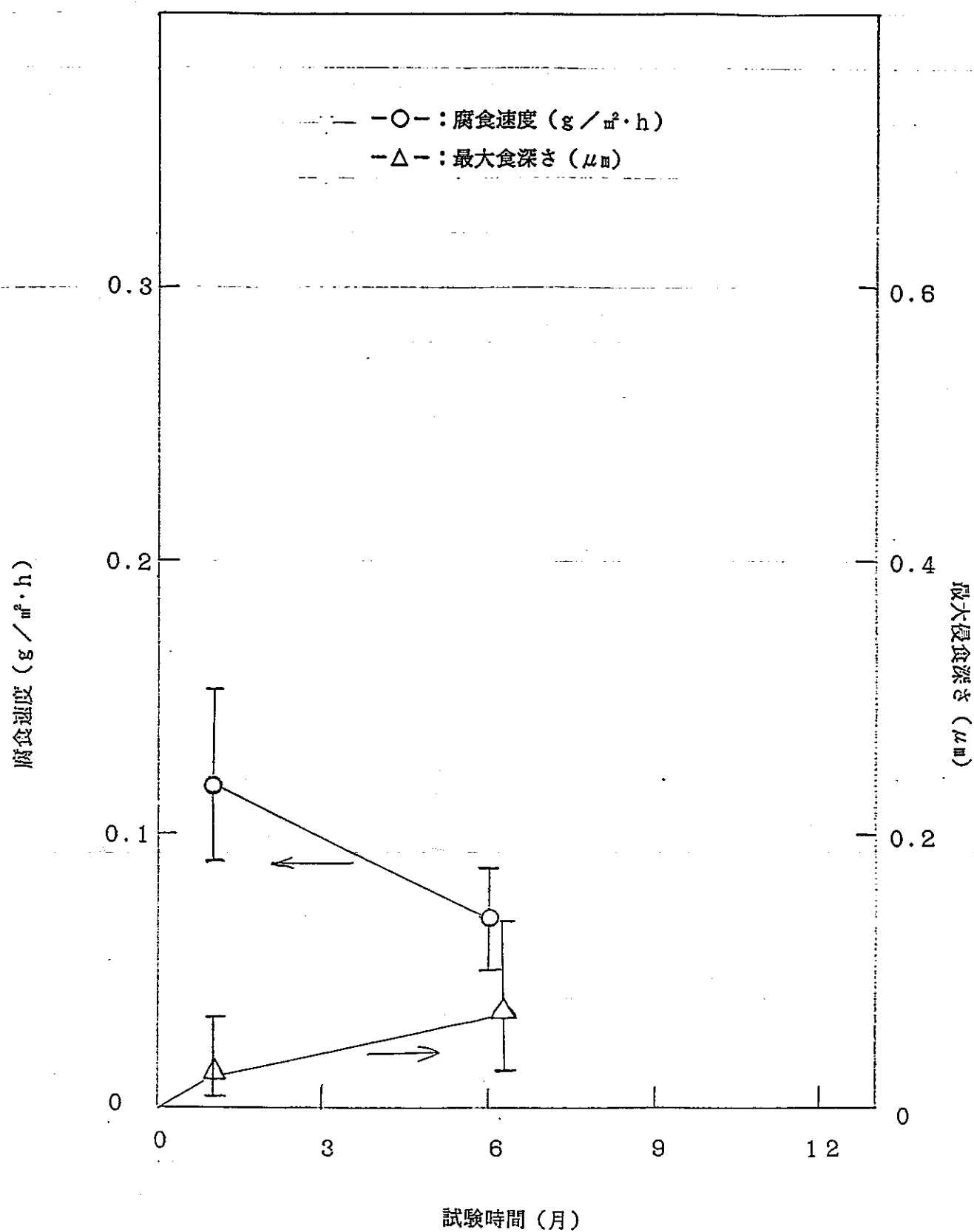


図2.1.4-12 腐食速度および最大侵食深さの経時変化
(人工海水/緩衝材、80℃、純N₂ガス)

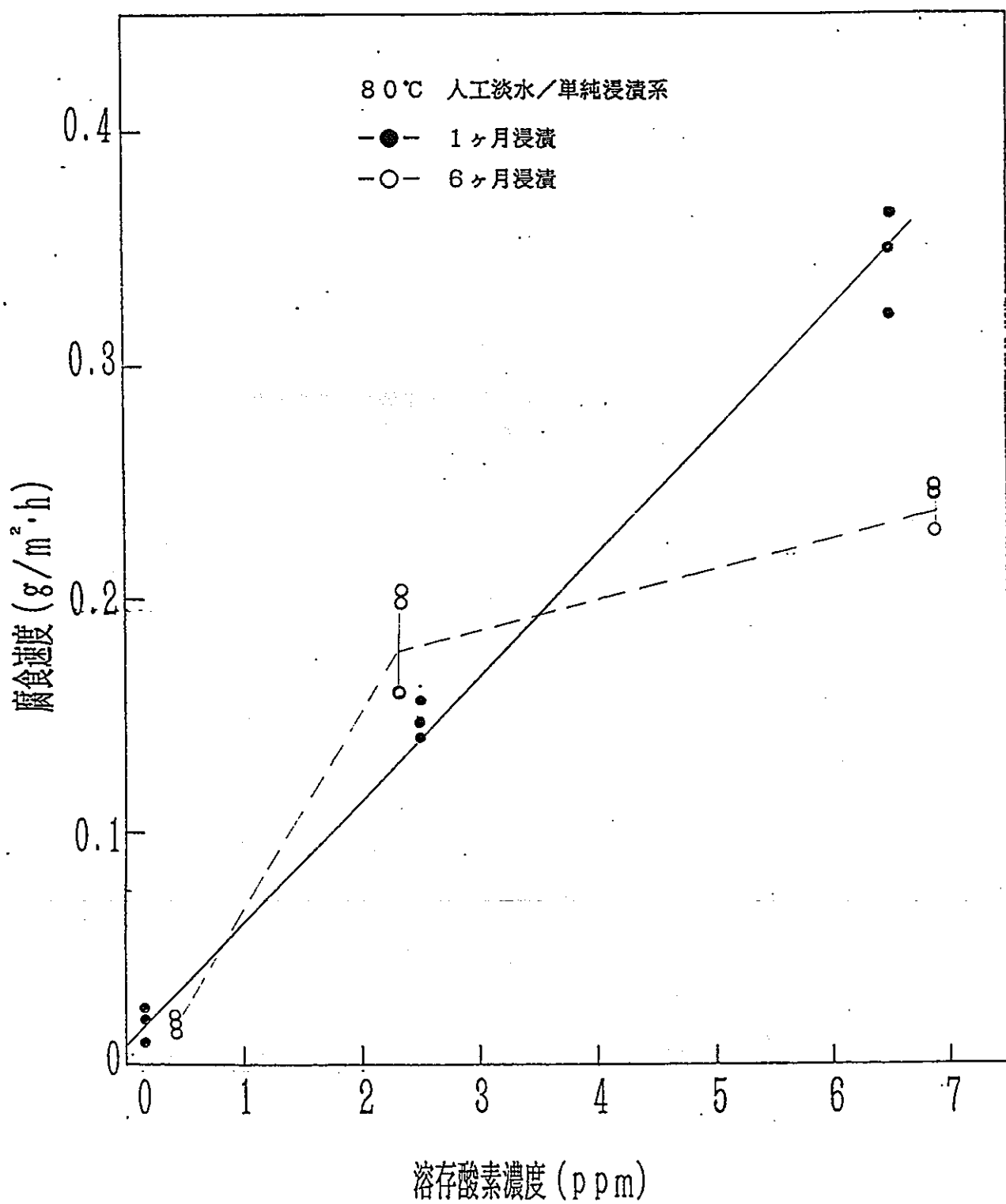


図2.1.4-13 人工淡水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工淡水／単純浸漬系)

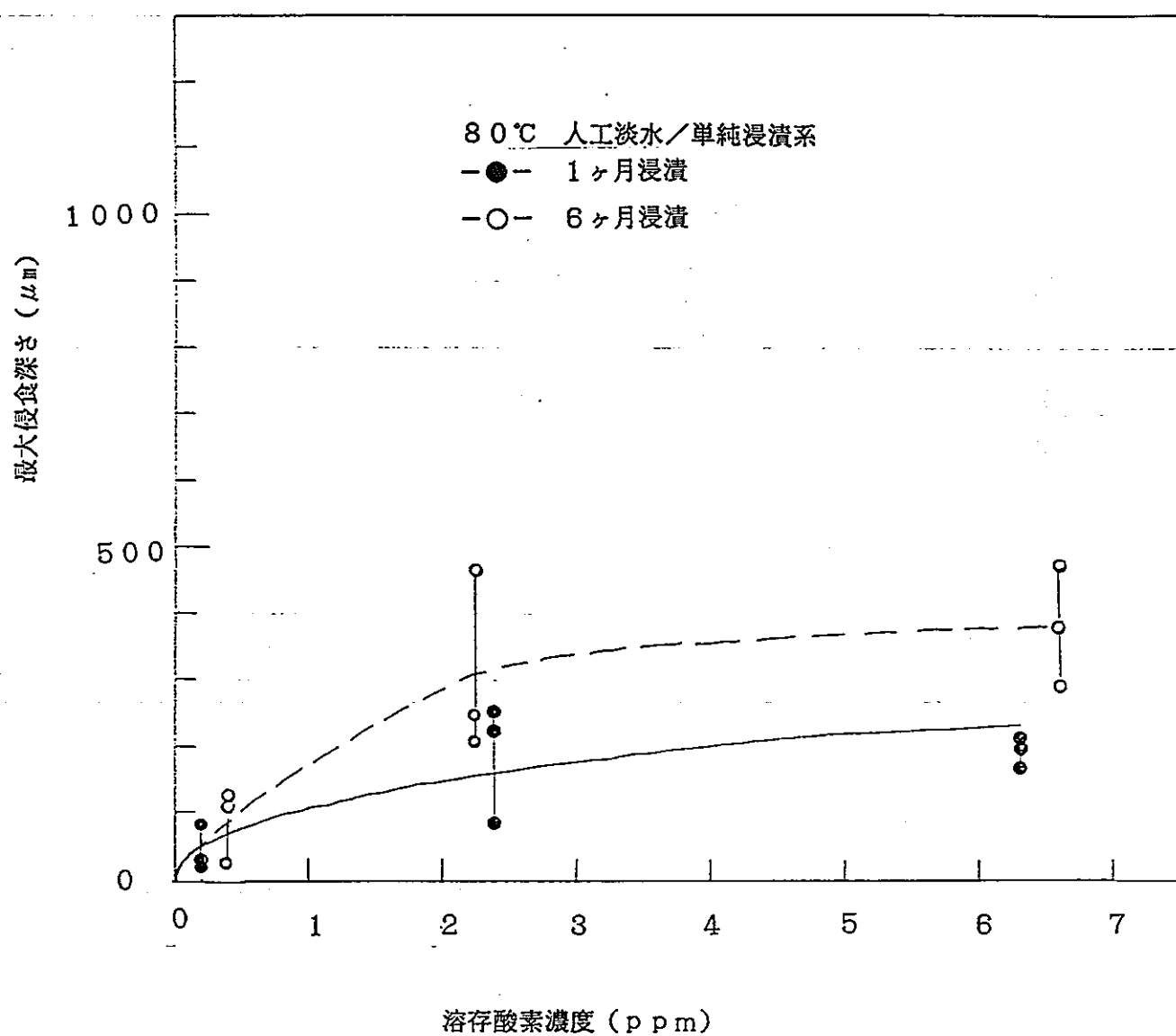


図2.1.4-14 人工淡水中における最大侵食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工淡水／単純浸漬系)

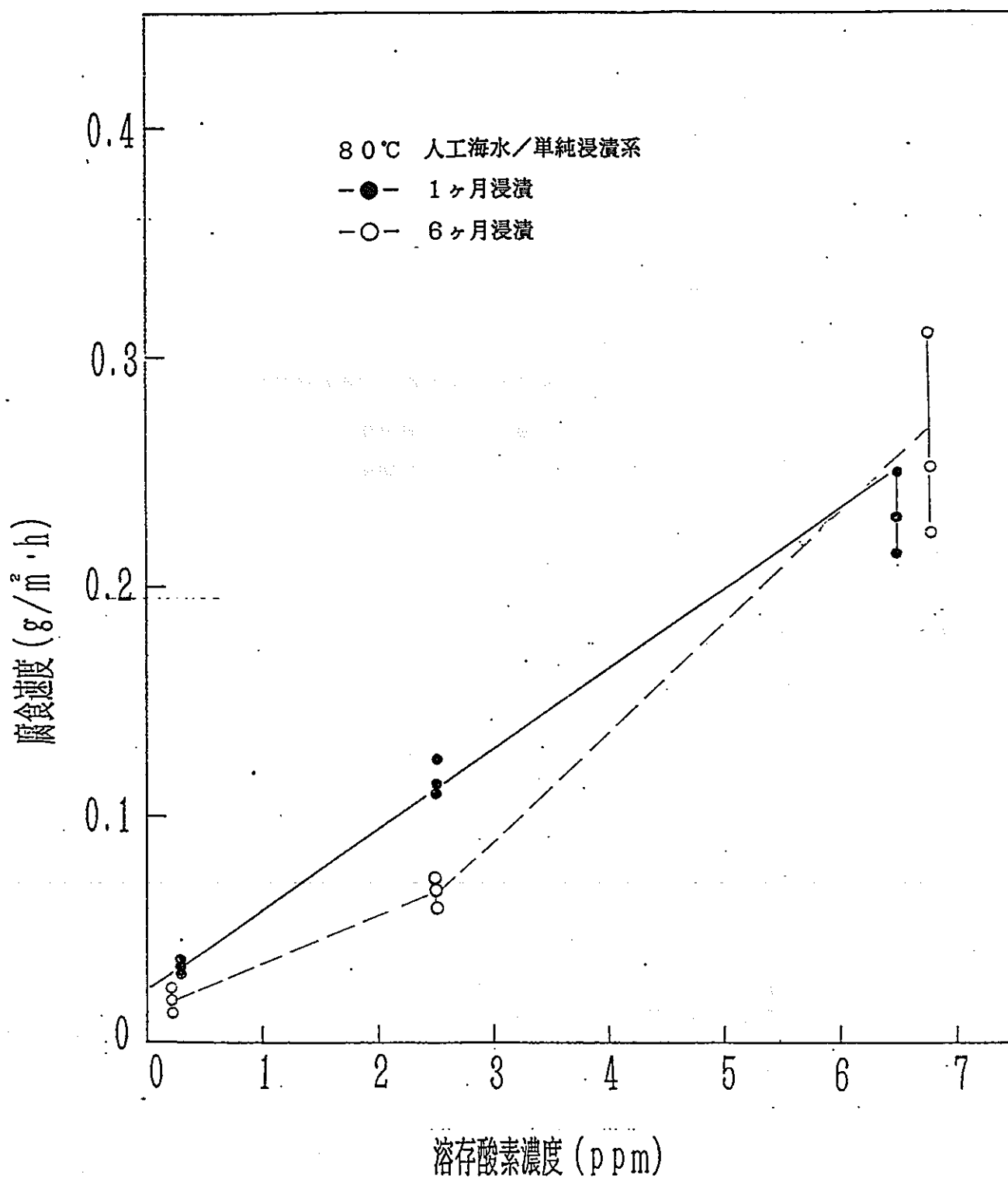


図2.1.4-15 人工海水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工海水／単純浸漬系)

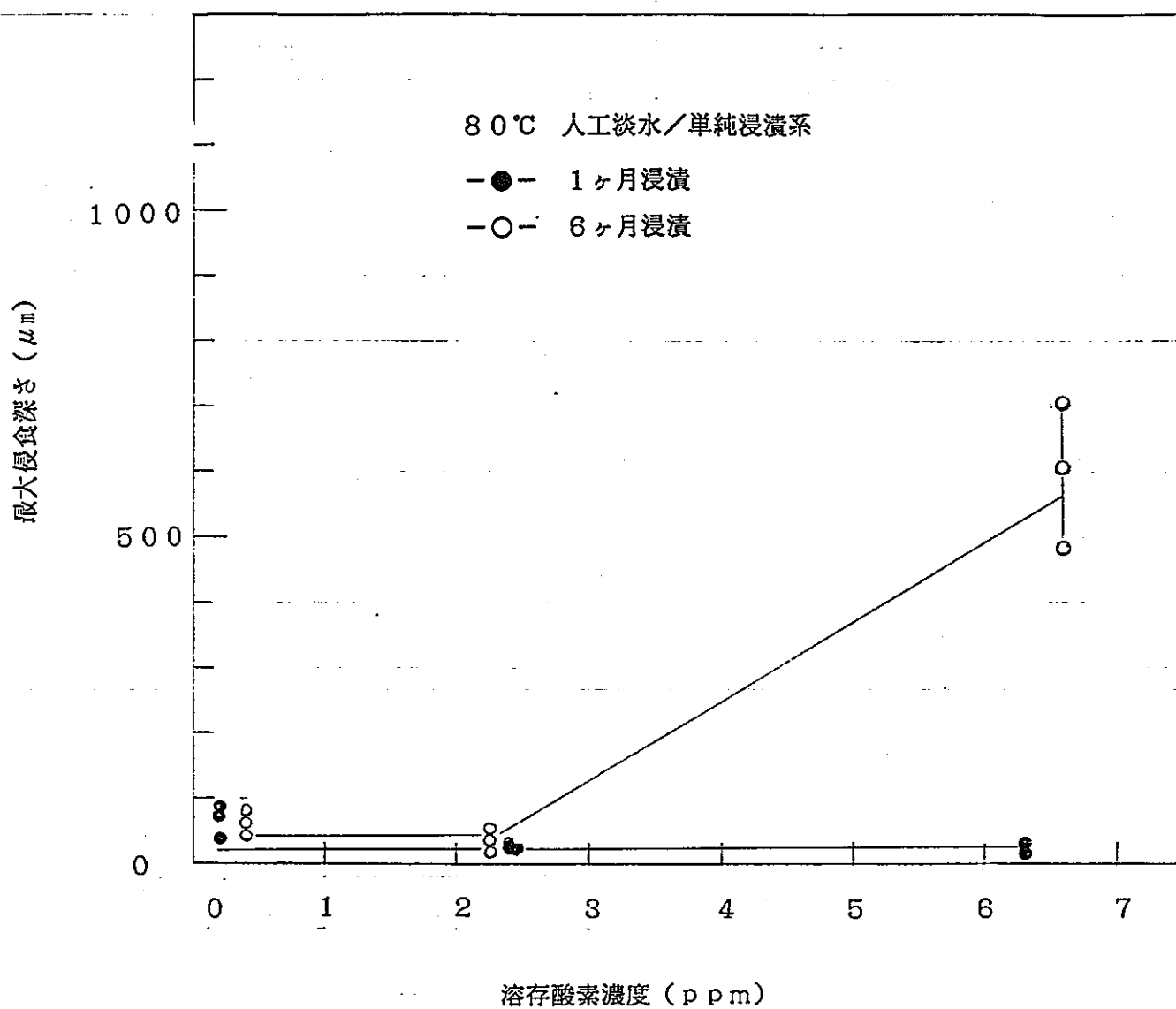
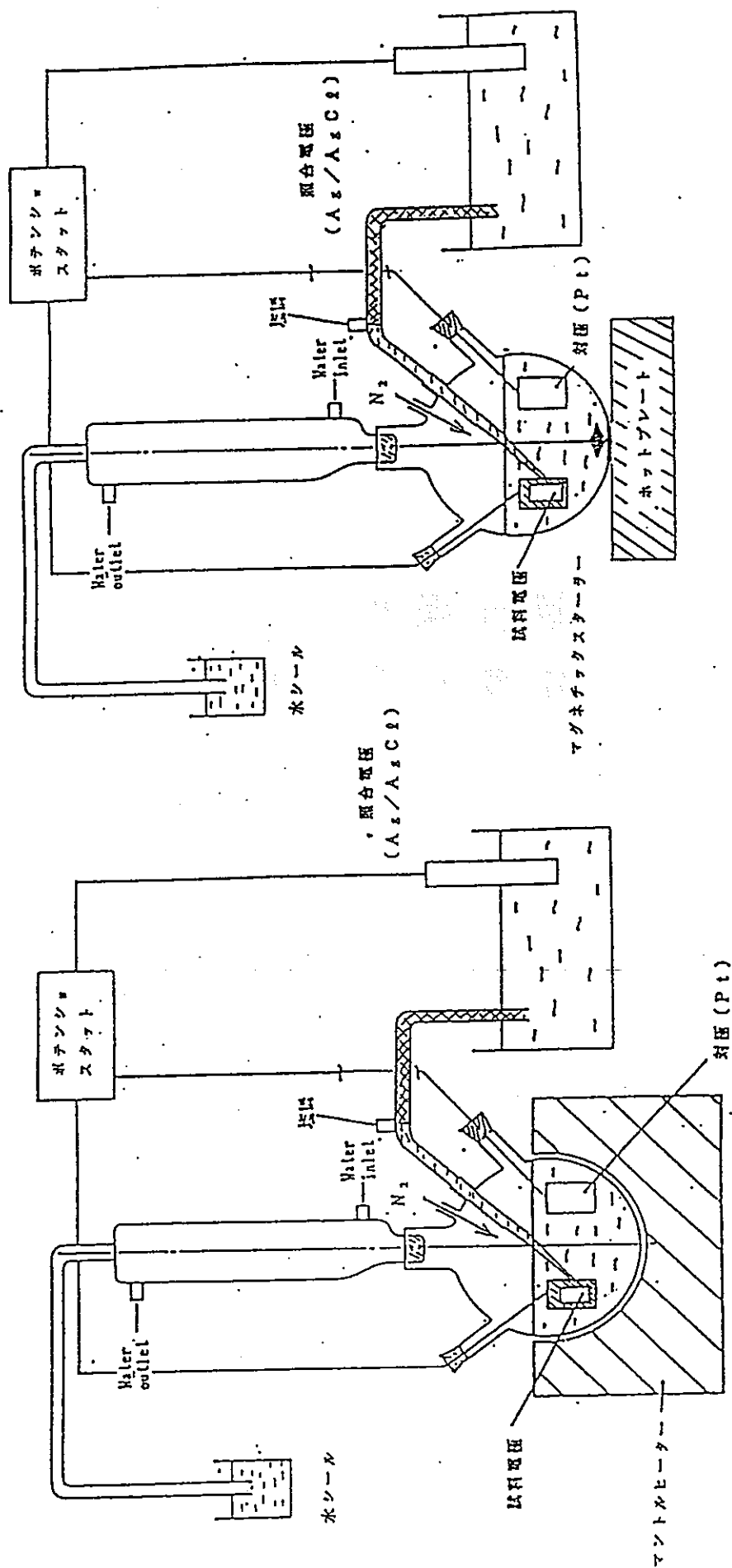


図2.1.4-16 人工海水中における最大侵食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工海水／単純浸漬系)

2. 2 還元条件下での 電気化学試験



(a) 非攪拌型電気化学試験装置

(b) 攪拌型電気化学試験装置

図 2.2.2-1 電気化学的試験装置の概念図

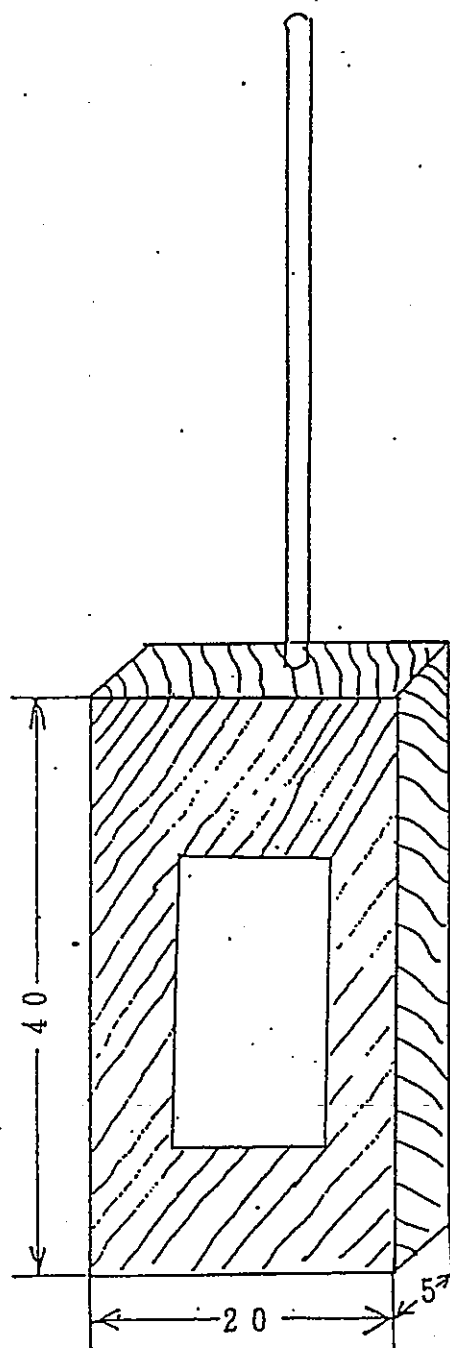


図 2.2.2-2 電気化学試験用試料電極の形状

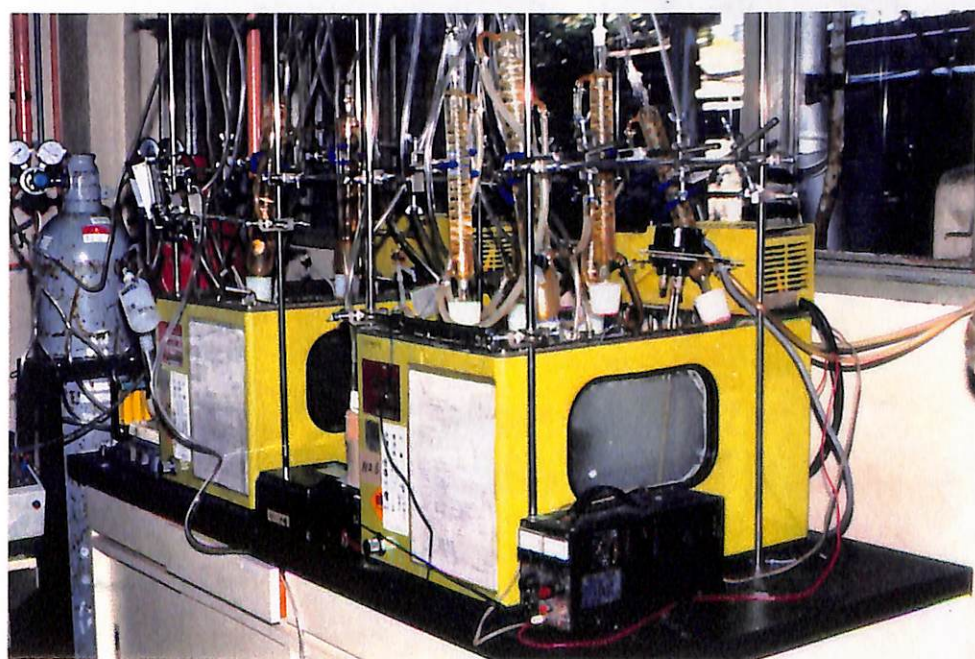
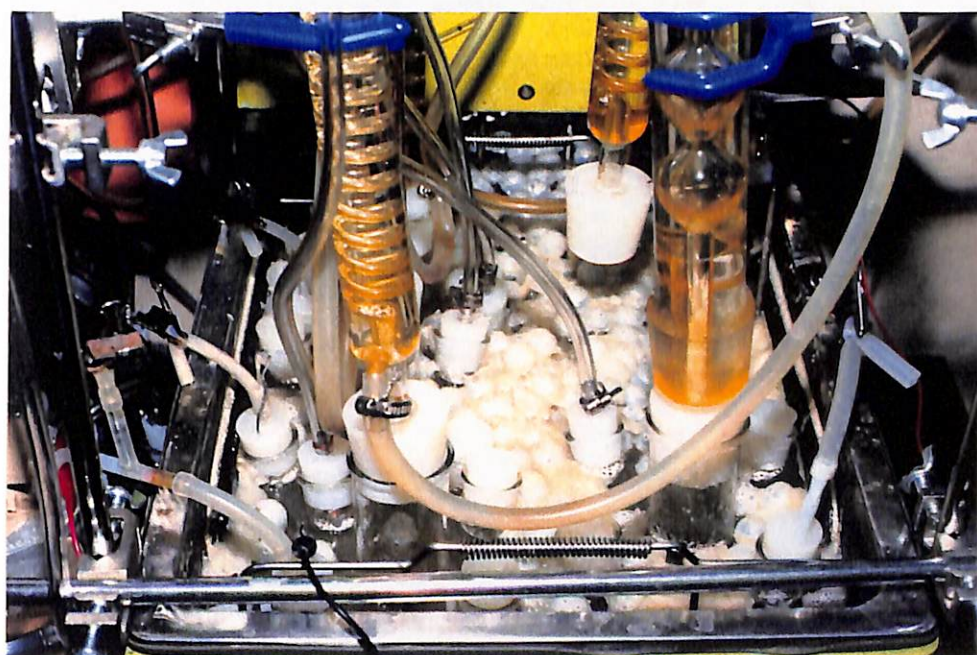


写真2.2.2-1 電気化学試験状況-1
(自然浸漬電位)

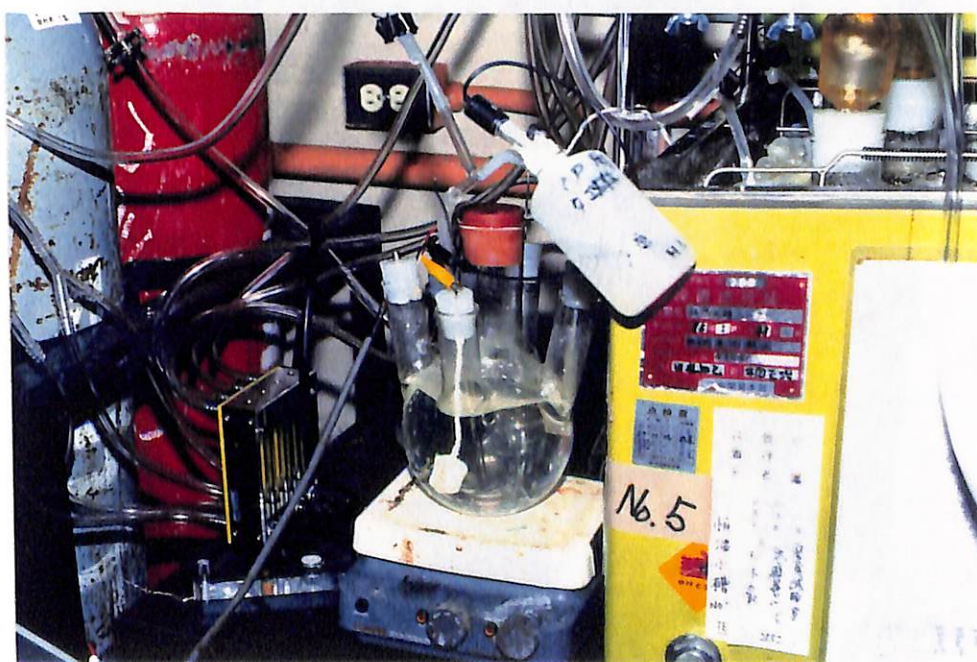
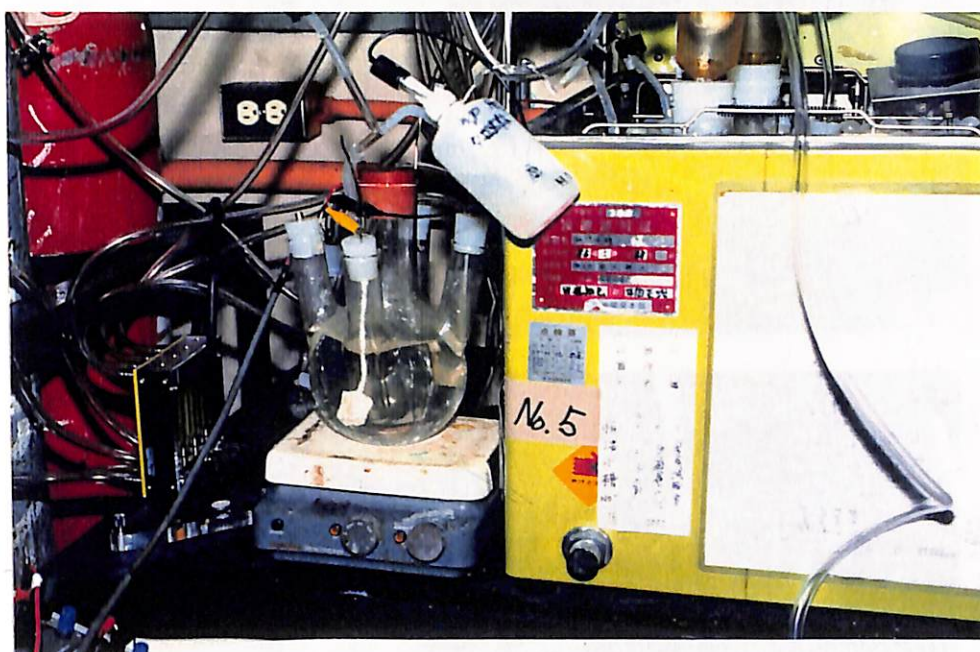


写真2.2.2-2 電気化学試験状況-2
(攪拌条件下の分極測定)

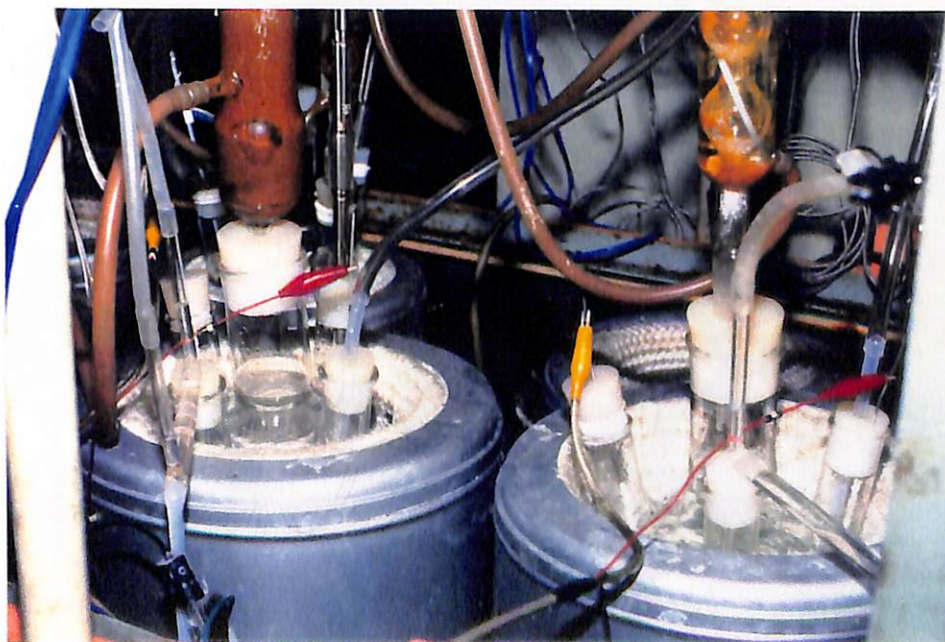
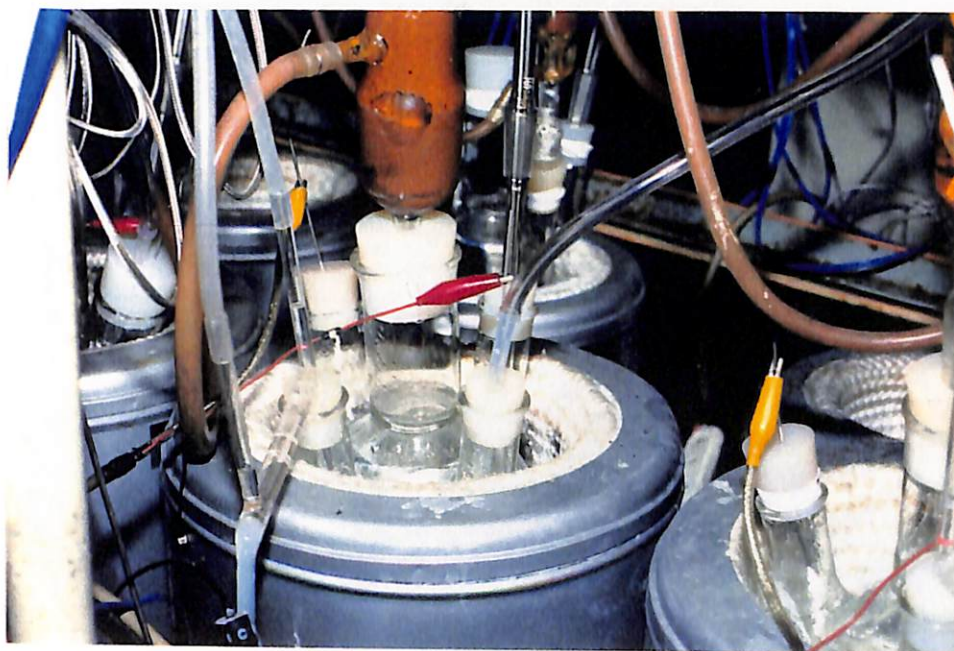
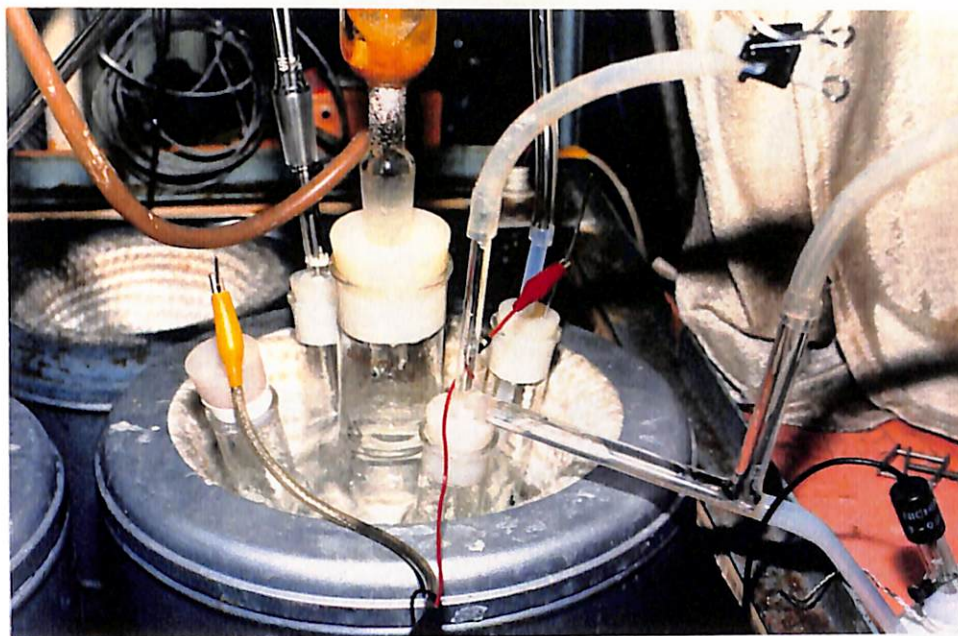


写真2.2.2-3 電気化学試験状況-3
(定電位下の腐食試験-1)

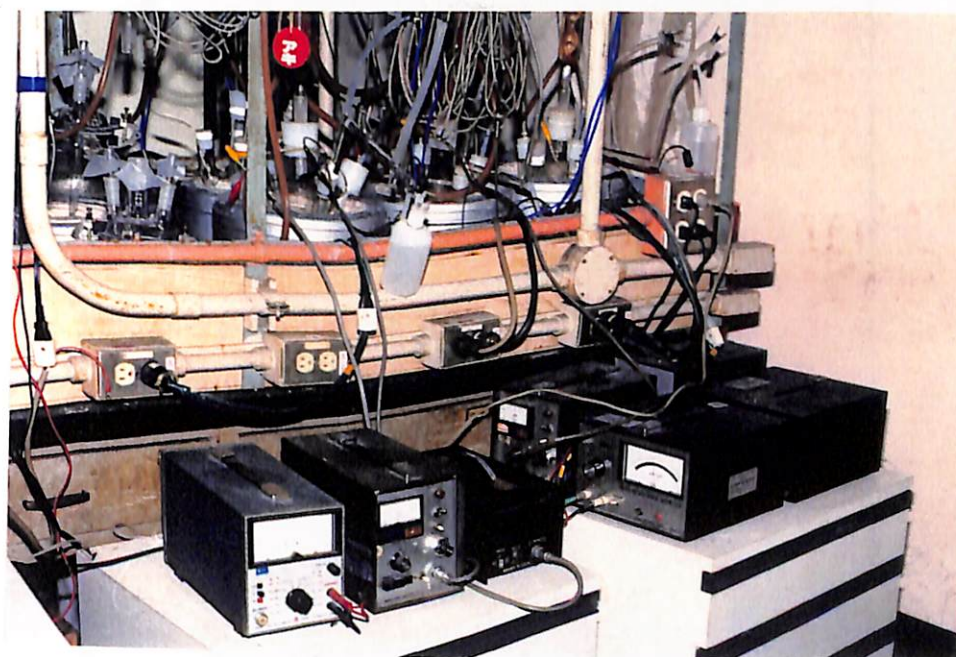
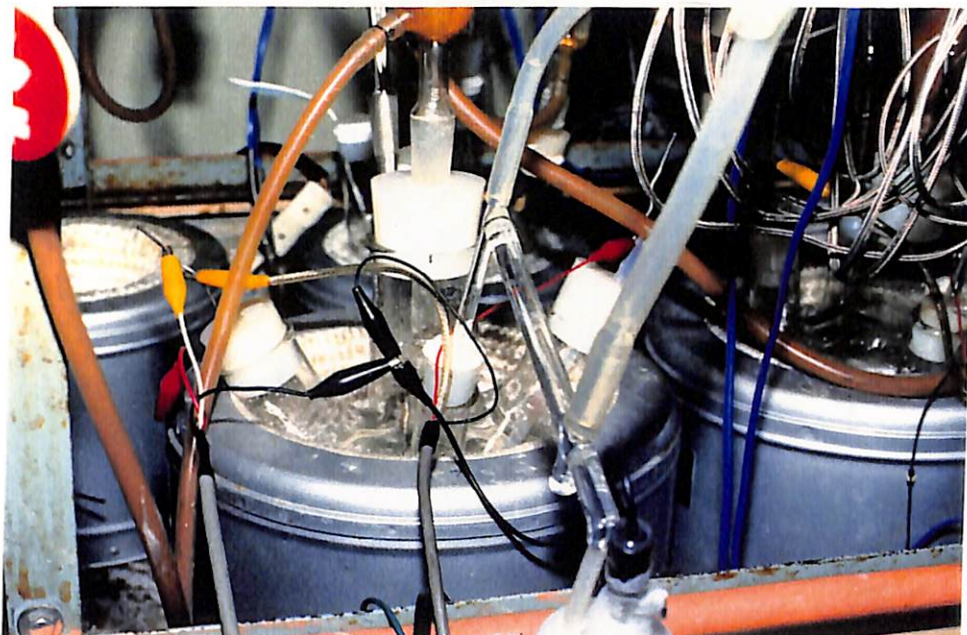


写真2.2.2-4 電気化学試験状況-4
(定電位下の腐食試験-2)

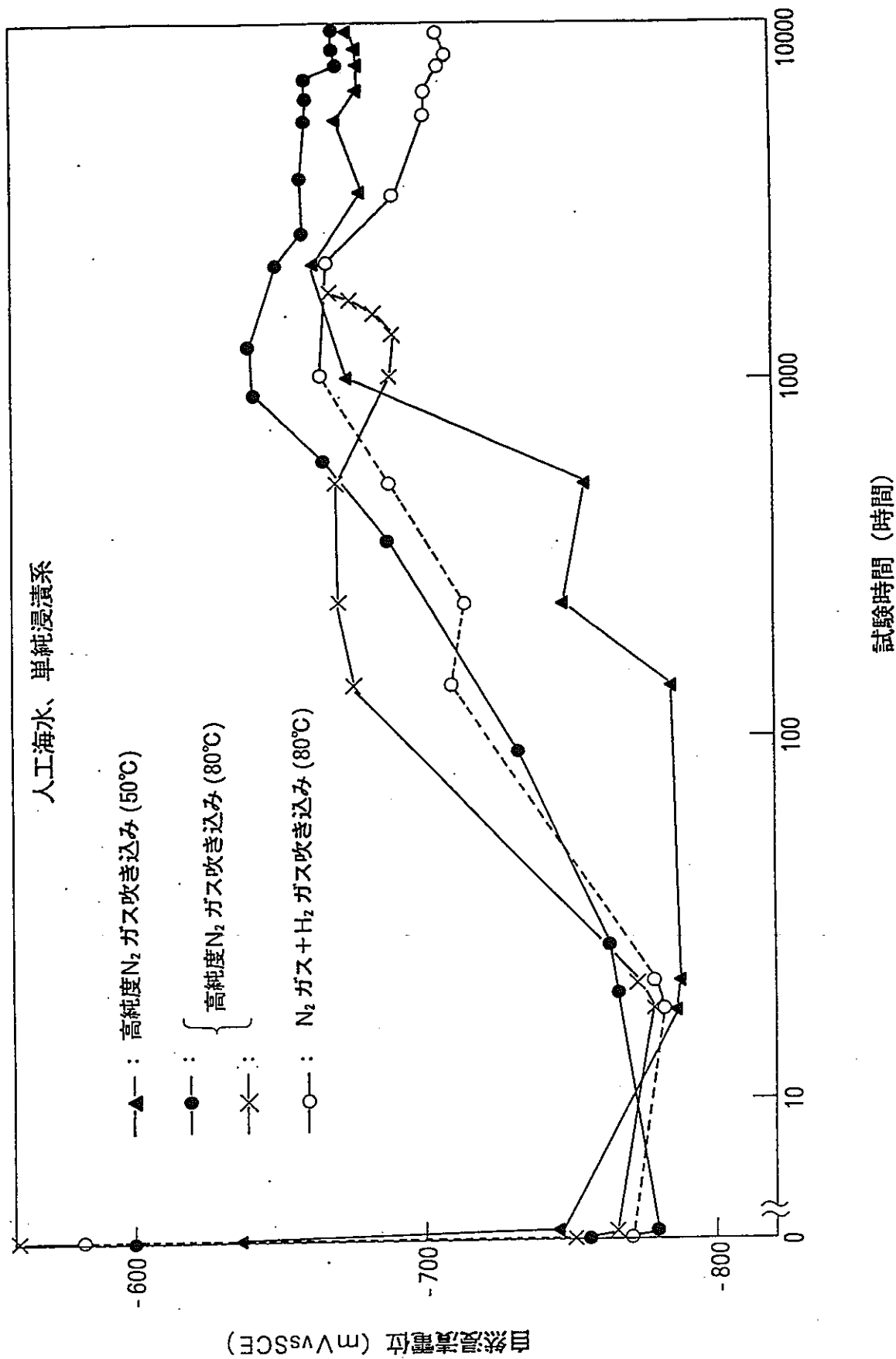


図2.2.3-1 単純浸漬系における自然浸漬電位の経時変化

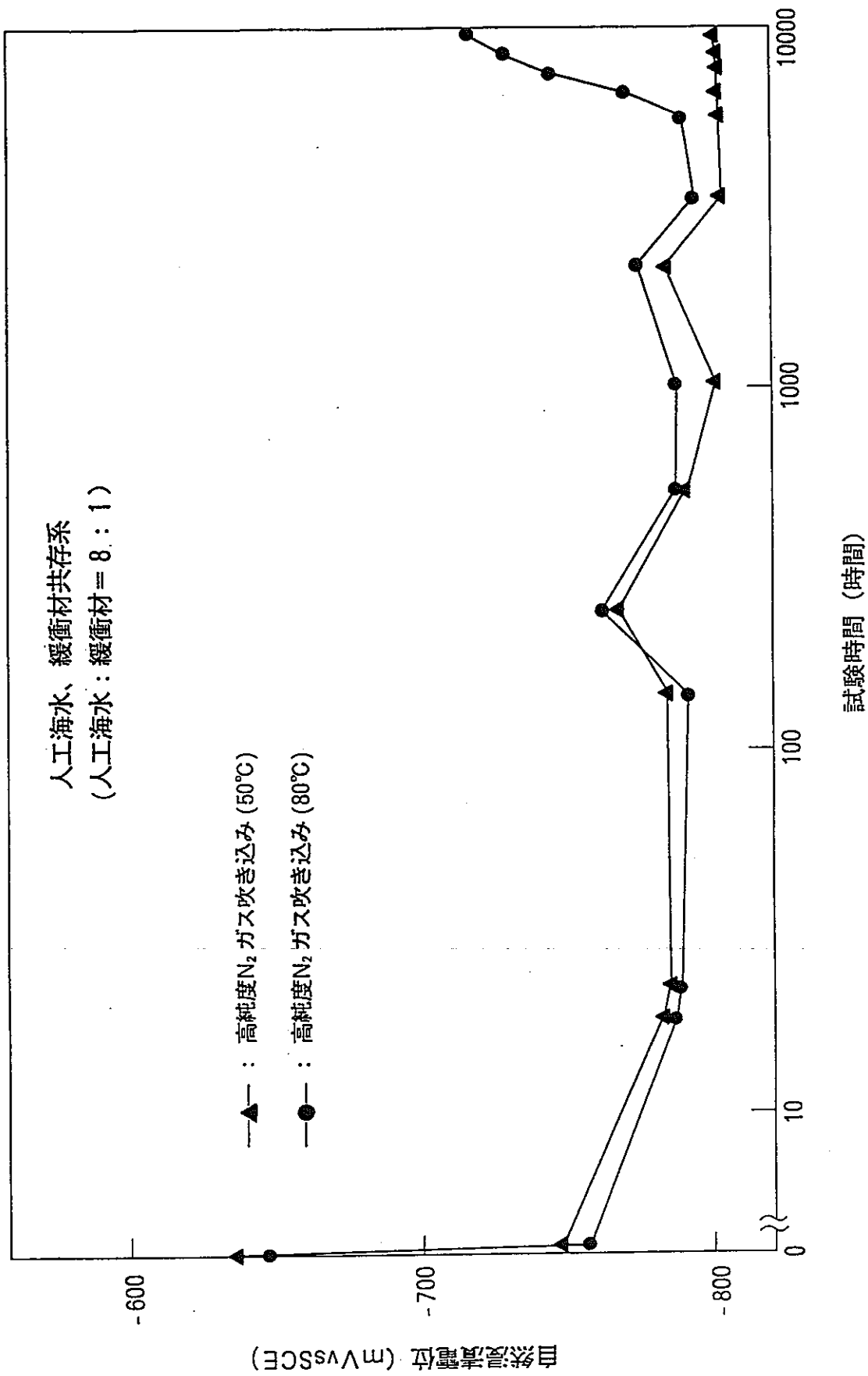
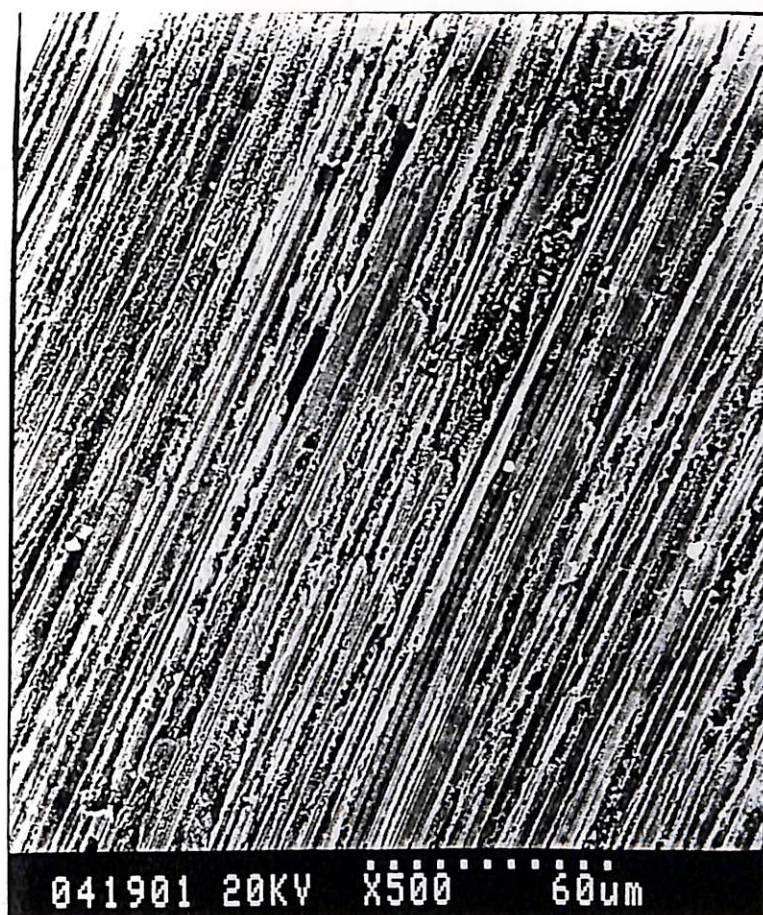


図2.2.3-2 緩衝材共存における自然浸漬電位の経時変化

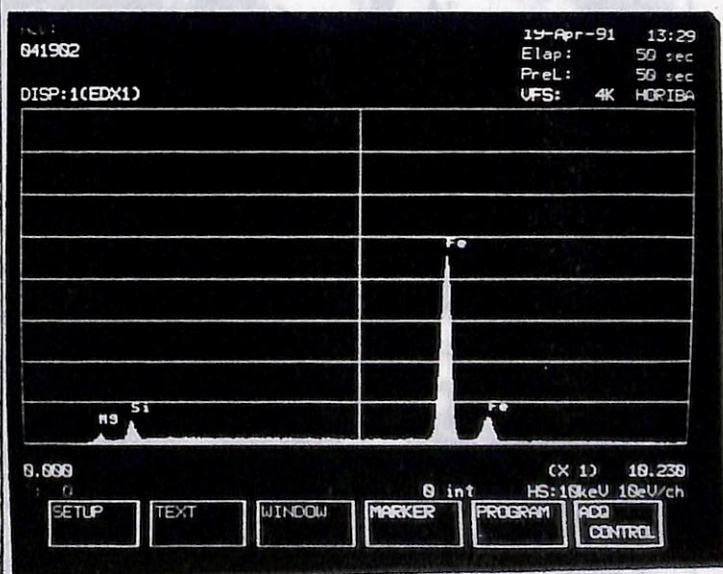
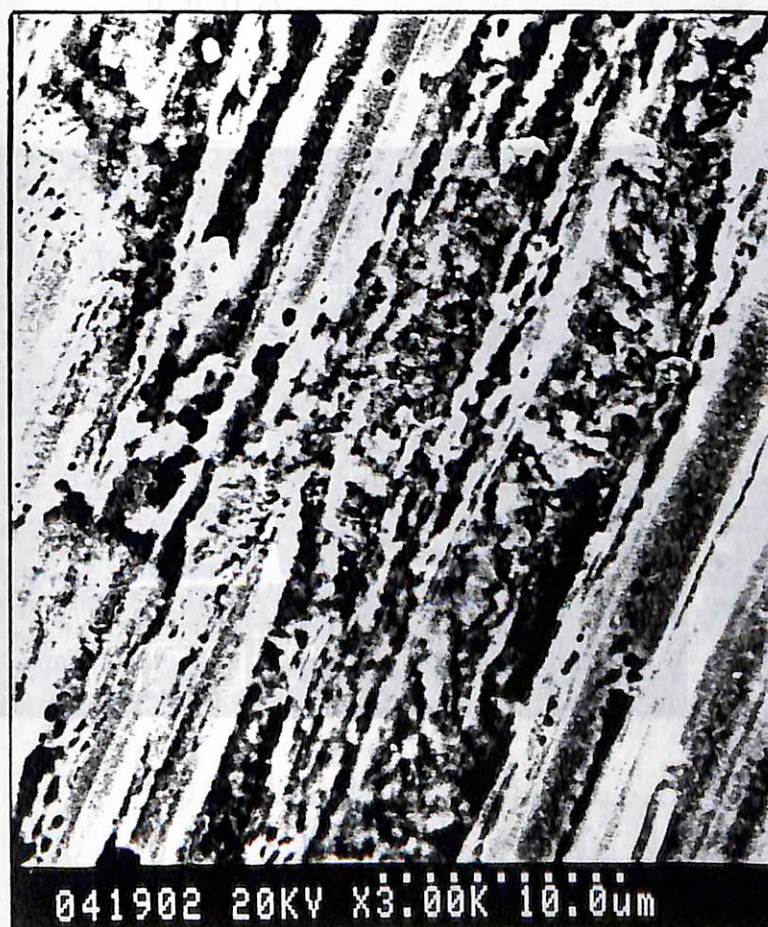


1775Hk

写真 2.2.2-5 自然浸漬状態で長時間浸漬した後の試験片の表面状態
(80℃、人工海水単純浸漬、高純度N₂ガス吹き込み、1775時間)



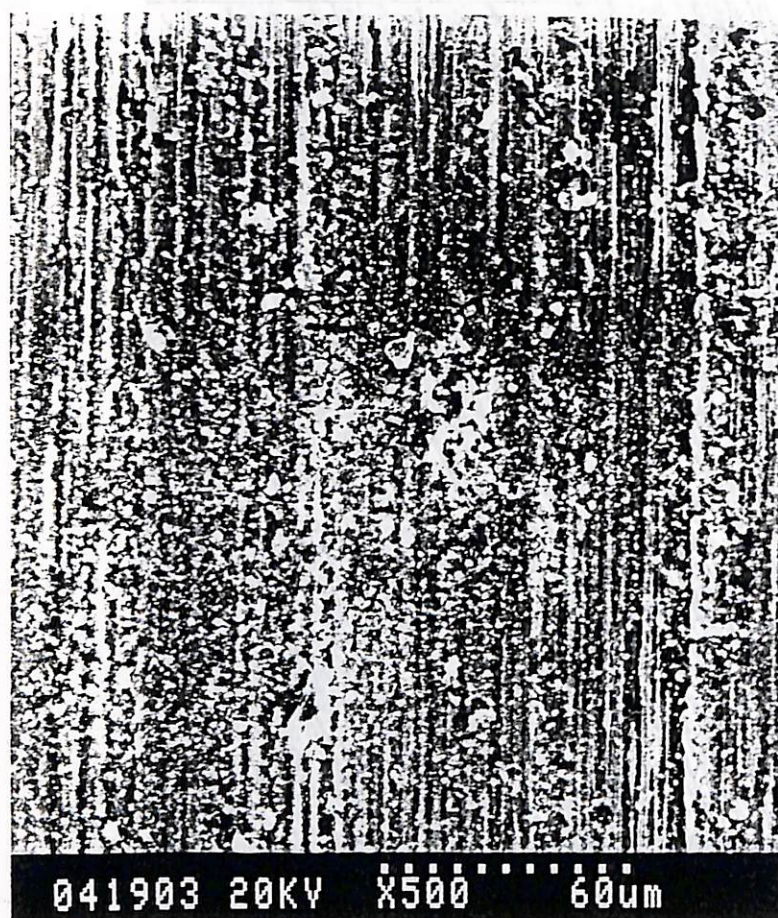
X500



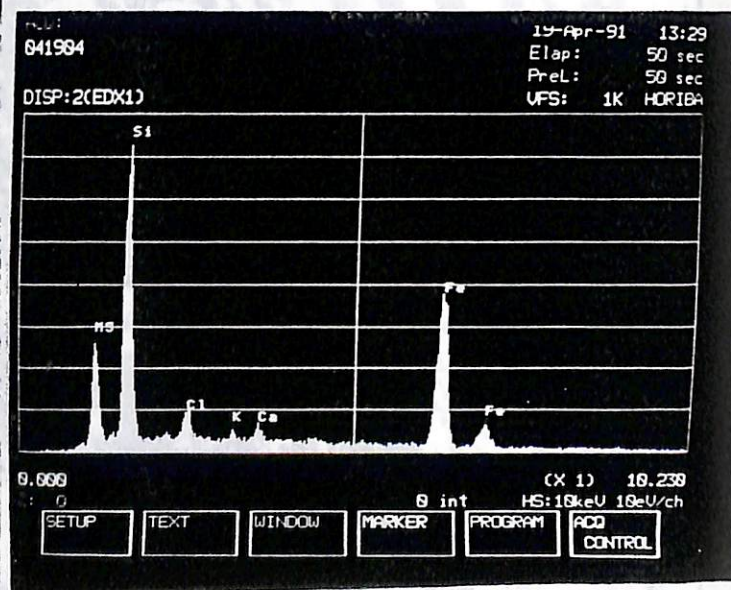
X3000

写真 2.2.2-6 自然浸漬電位測定試験片表面のSEM/EDS

(人工海水/単純浸漬、24時間)



X500



X3000

写真 2.2.2.-7 自然浸漬電位測定試験片表面のSEM/EDS
 (人工海水/単純浸漬、310時間)

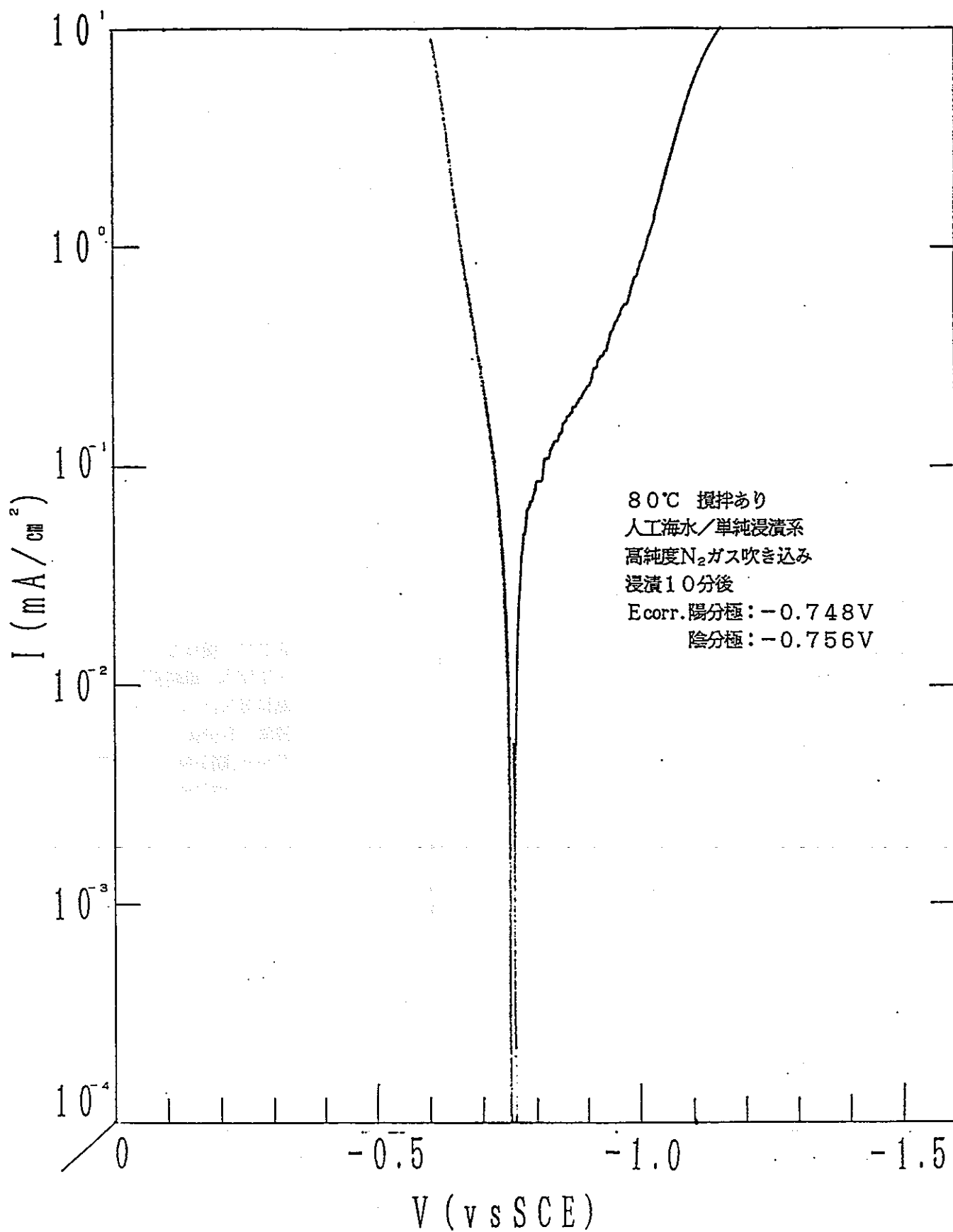


図2.2.3-3 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響（浸漬10分後、攪拌あり）

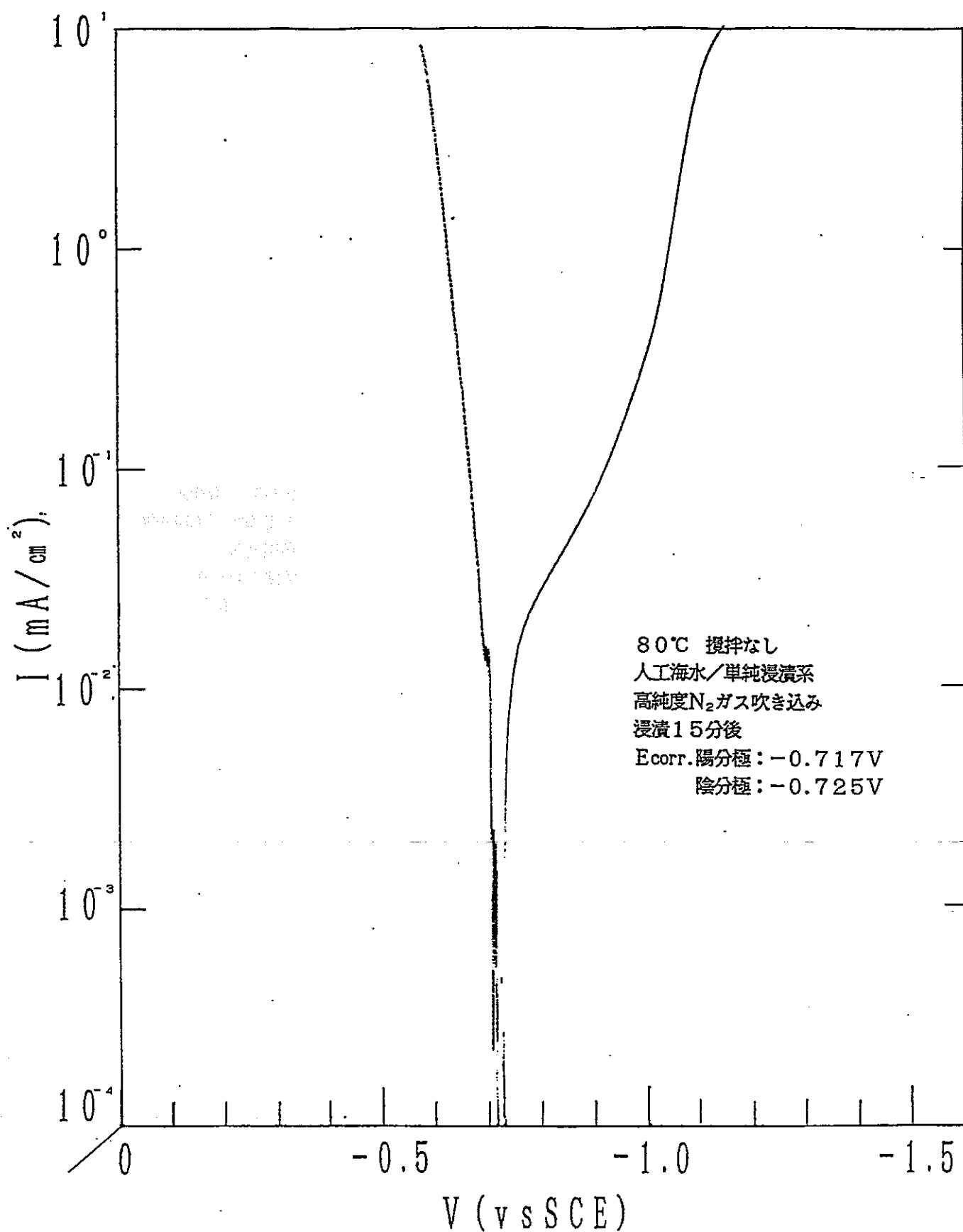


図2.2.3-4 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (浸漬15分後、攪拌なし)

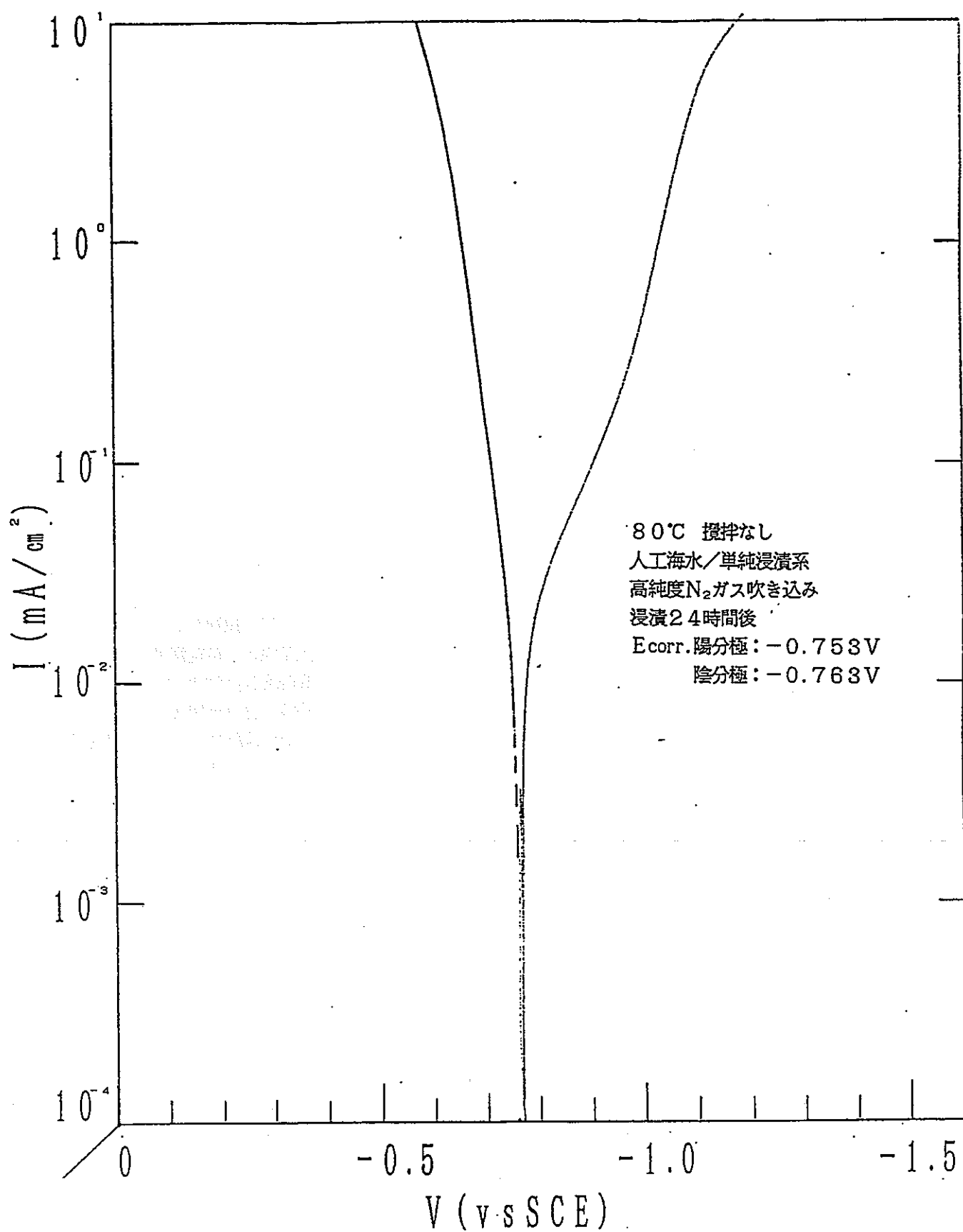


図2.2.3-5 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (浸漬24時間後、攪拌なし)

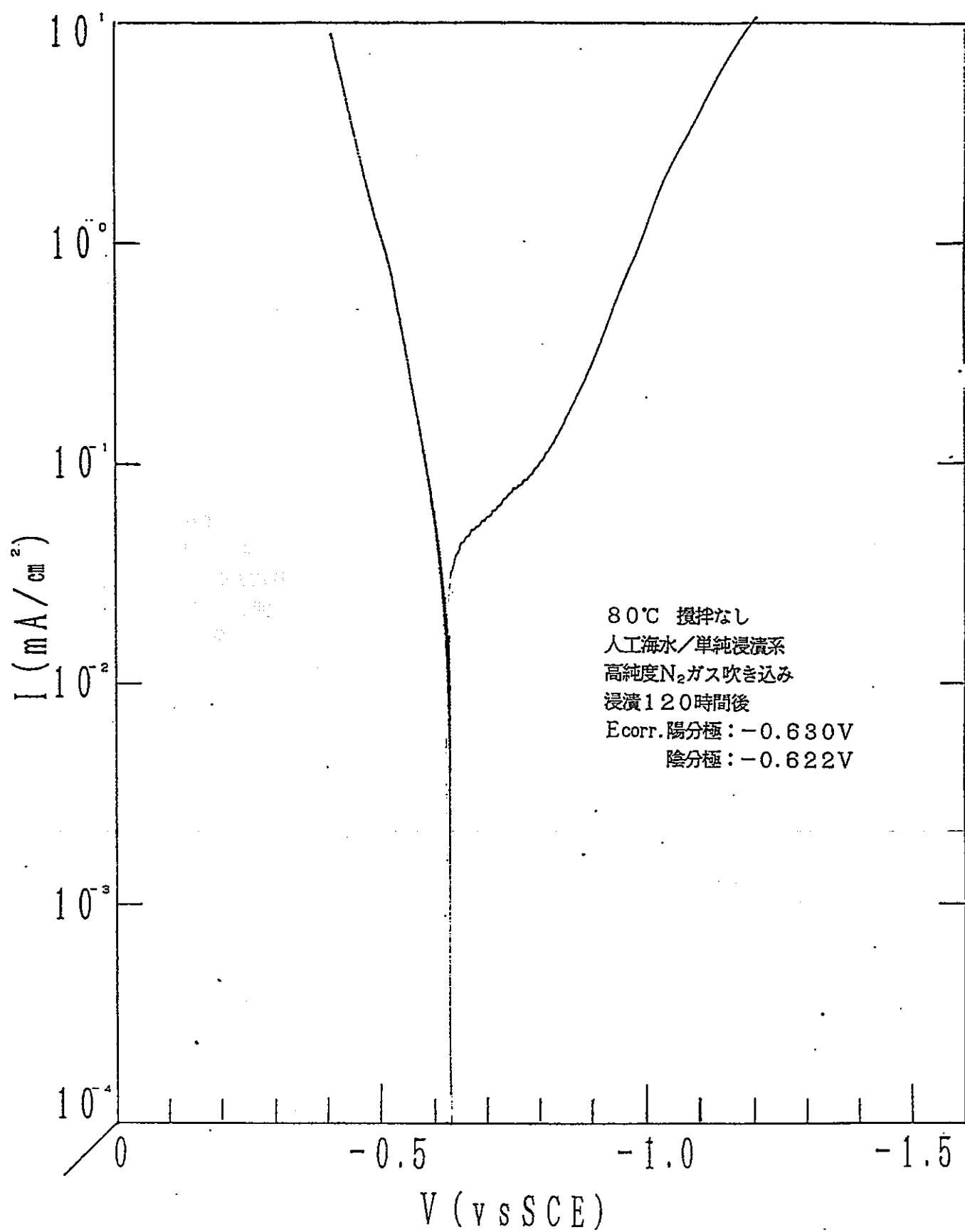


図2.2.3-6 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (浸漬120時間後、攪拌なし)

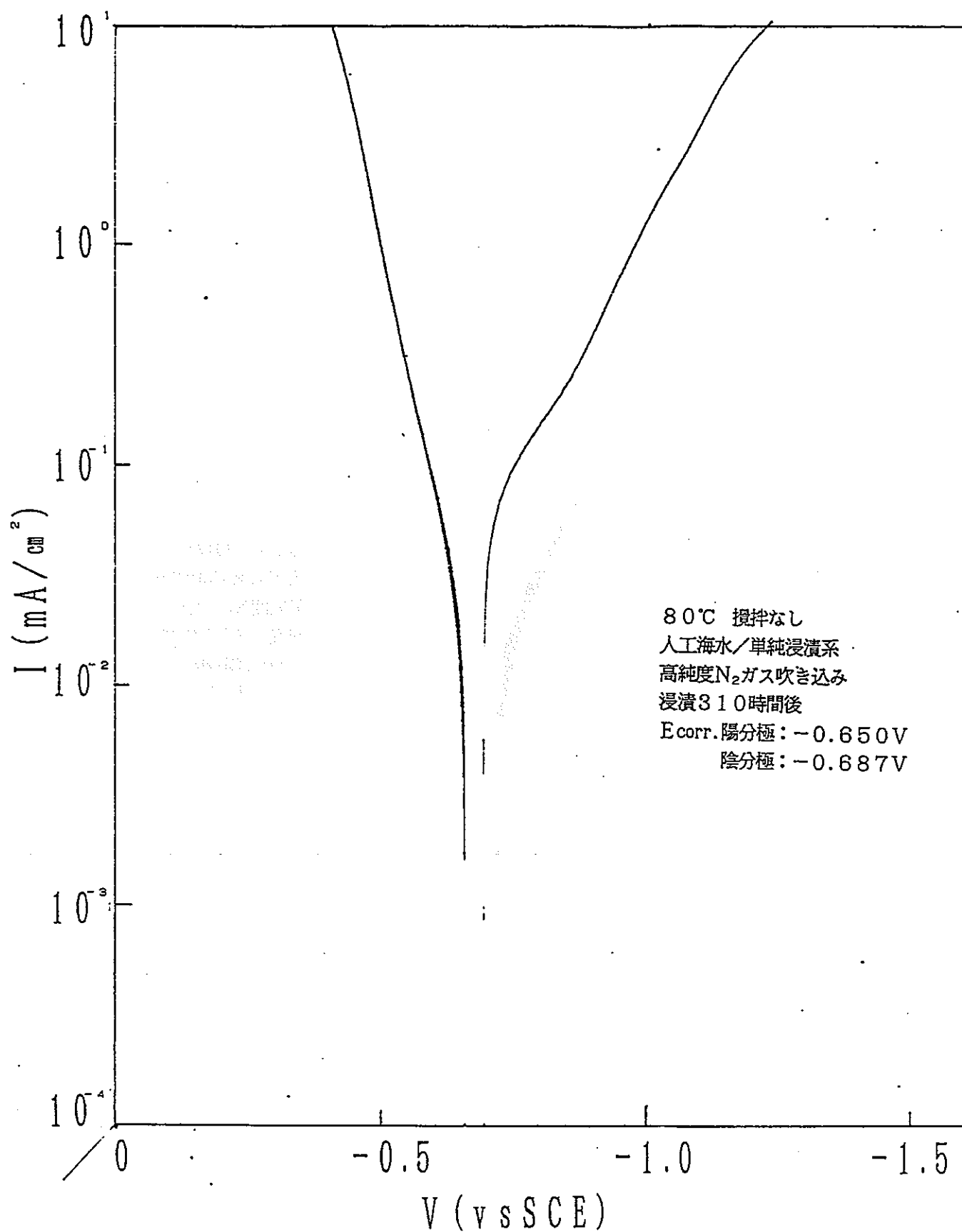


図2.2.3-7 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響（浸漬310時間後、攪拌なし）

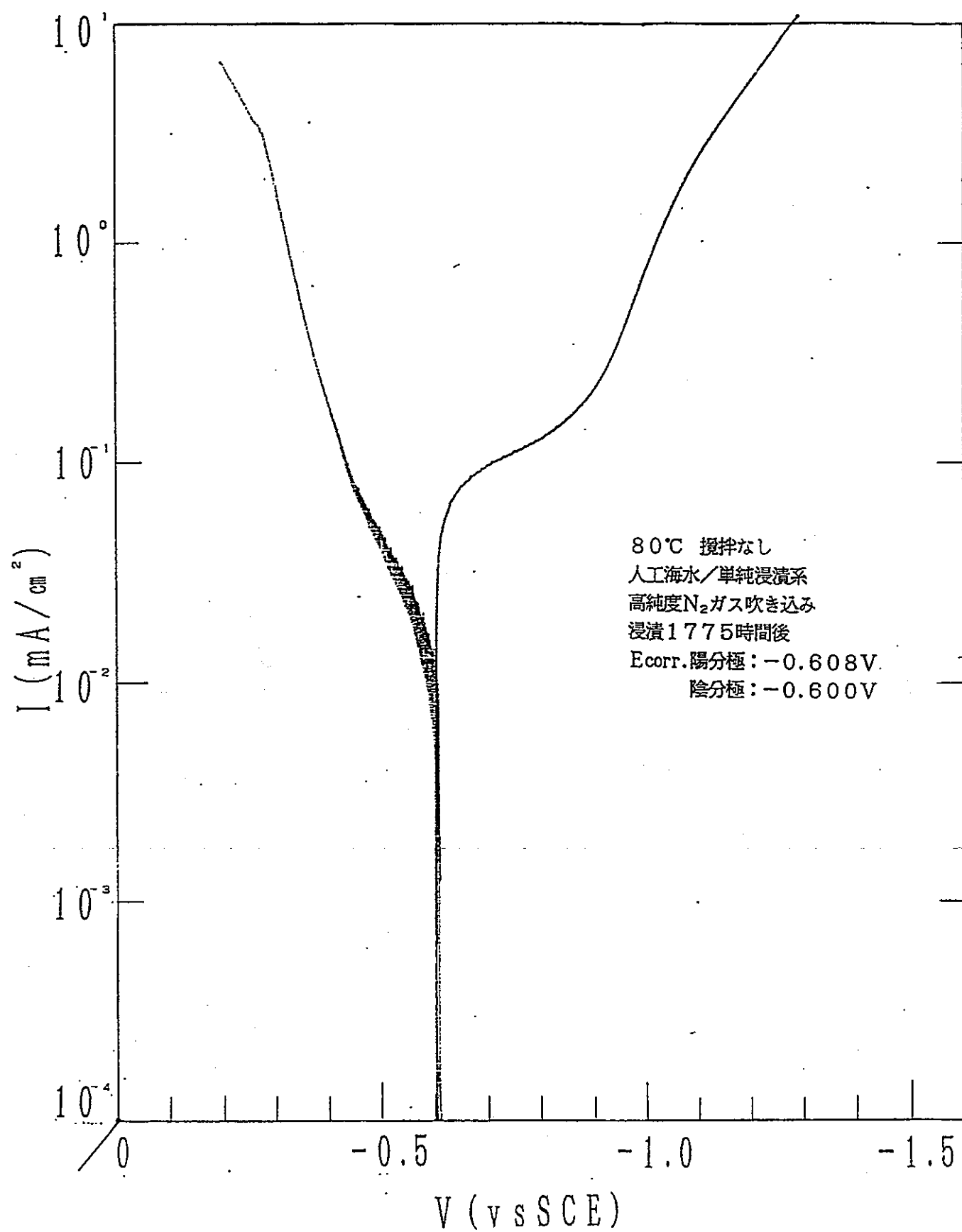


図2.2.3-8 炭素鋼の陽陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (浸漬1775時間後、攪拌なし)

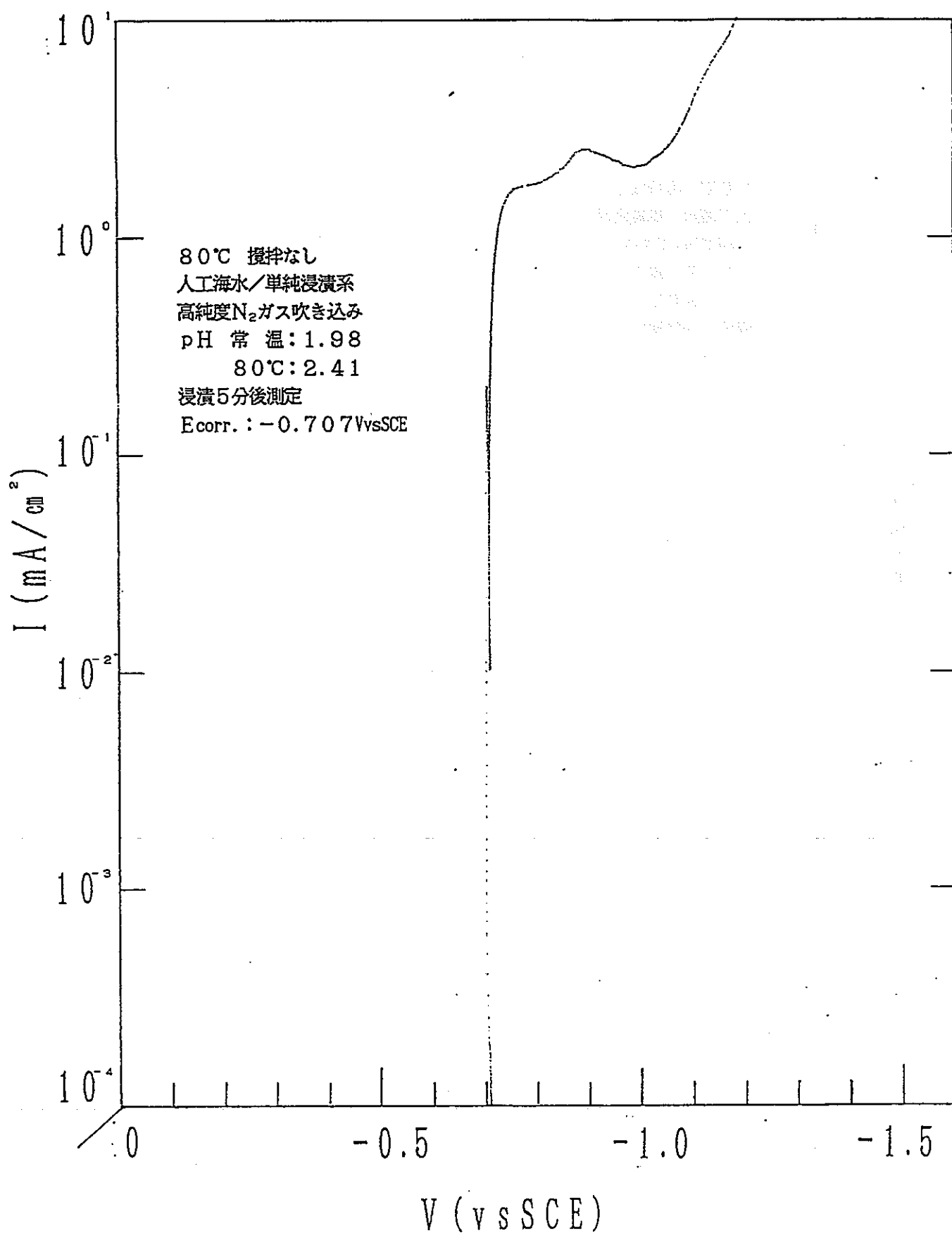


図2.2.3-9 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH2、攪拌なし)

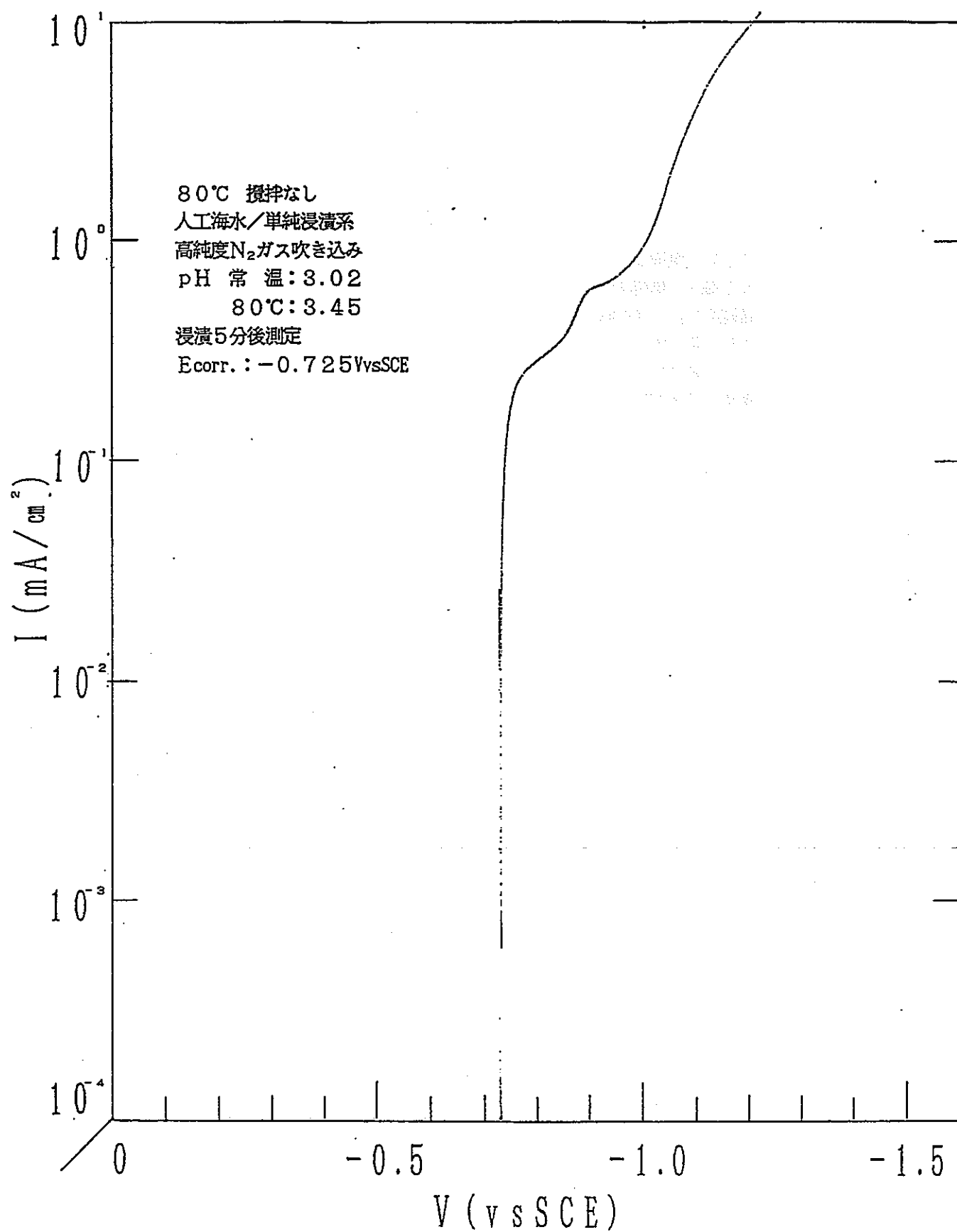


図2.2.3-10 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH3、攪拌なし)

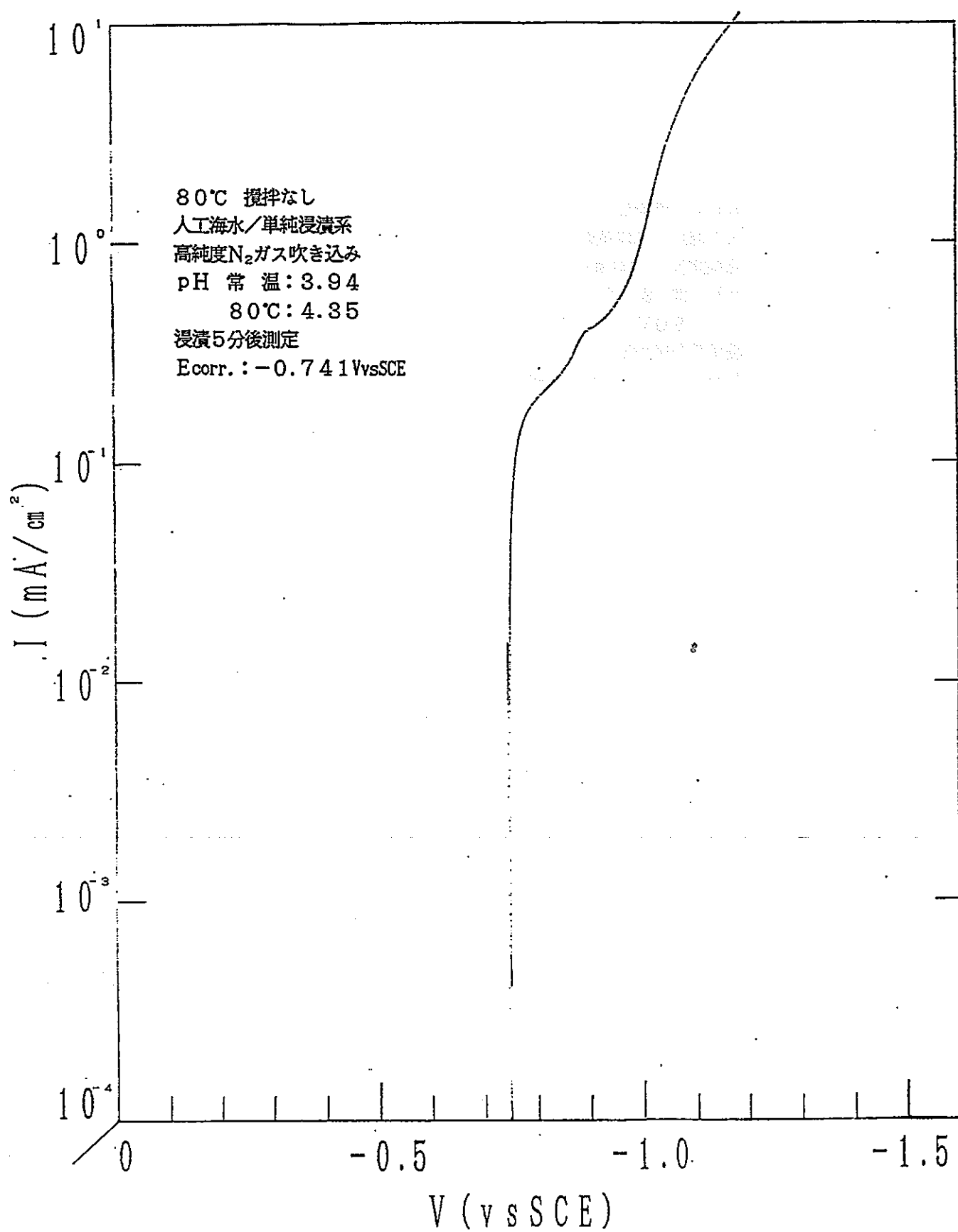


図2.2.3-11 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH4、攪拌なし)

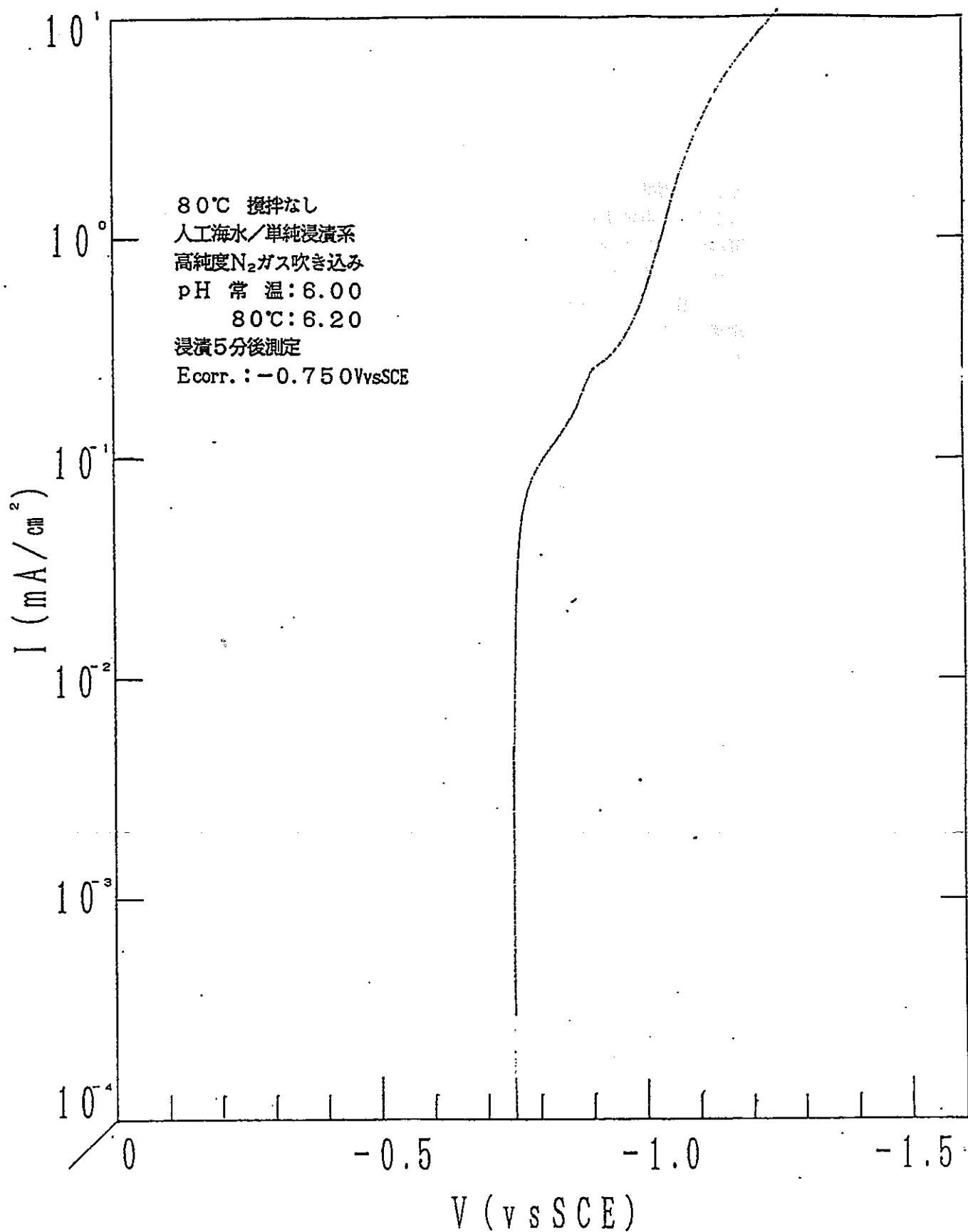


図2.2.3-12 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH6、攪拌なし)

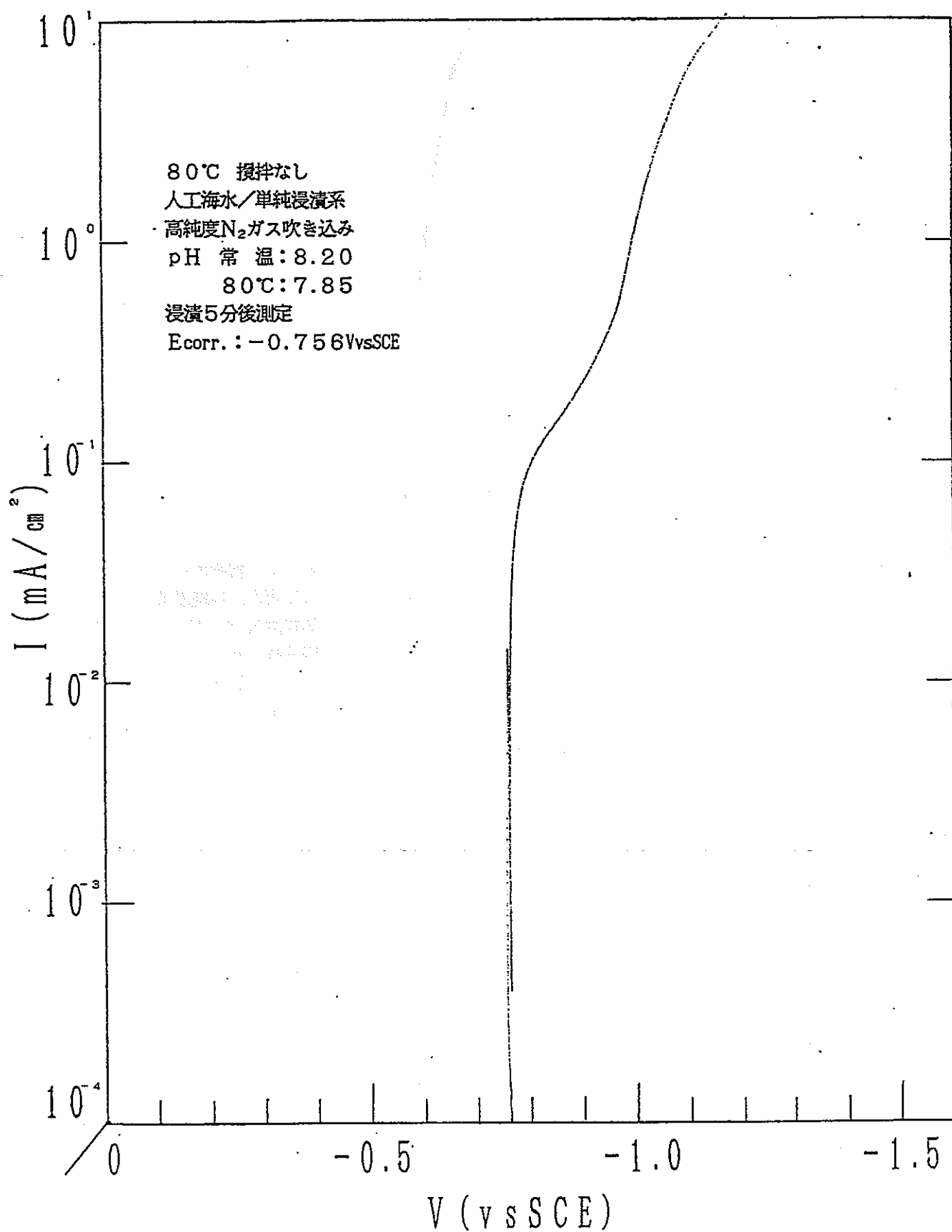


図2.2.3-13 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH8、攪拌なし)

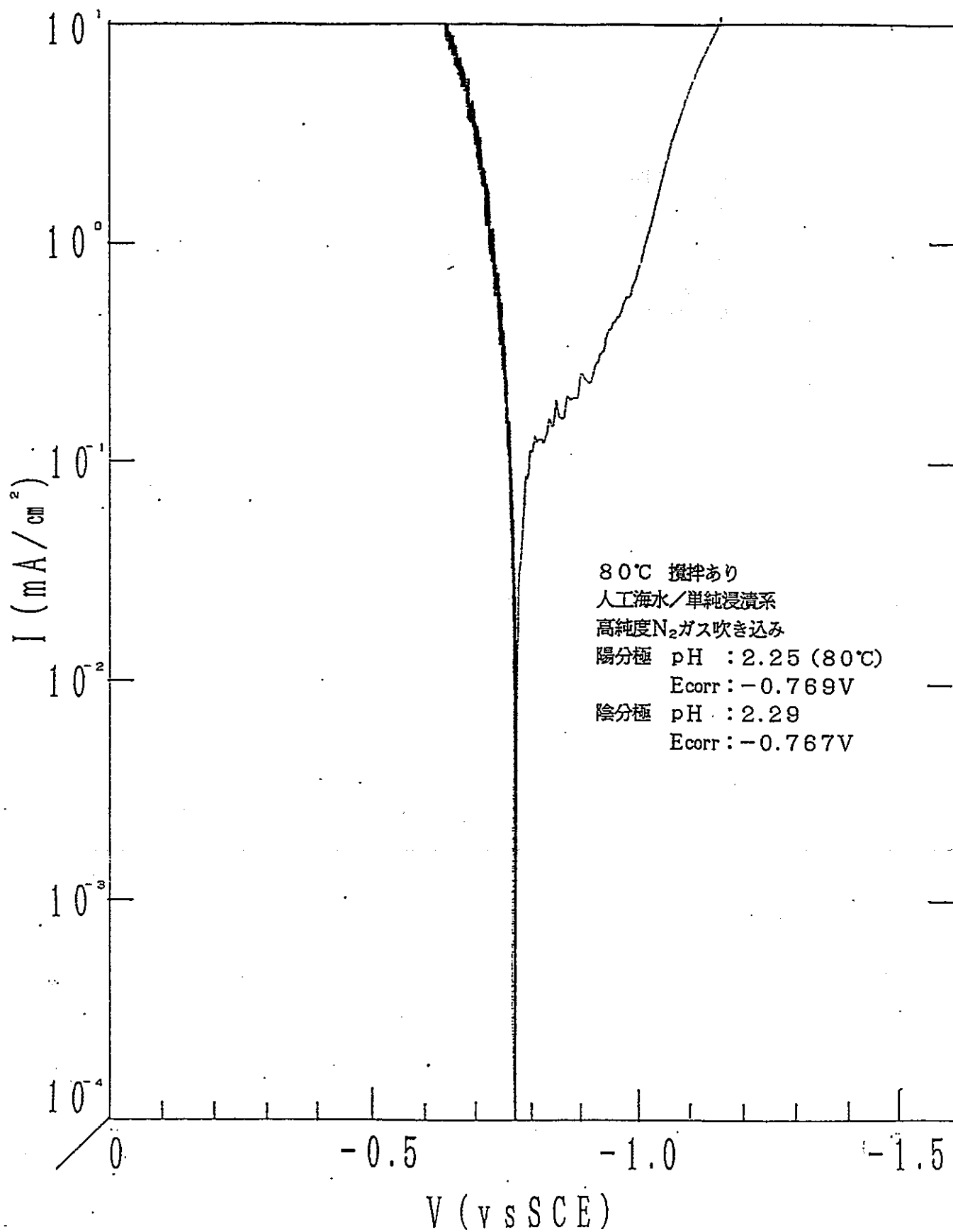


図2.2.3-14 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH2、攪拌あり)

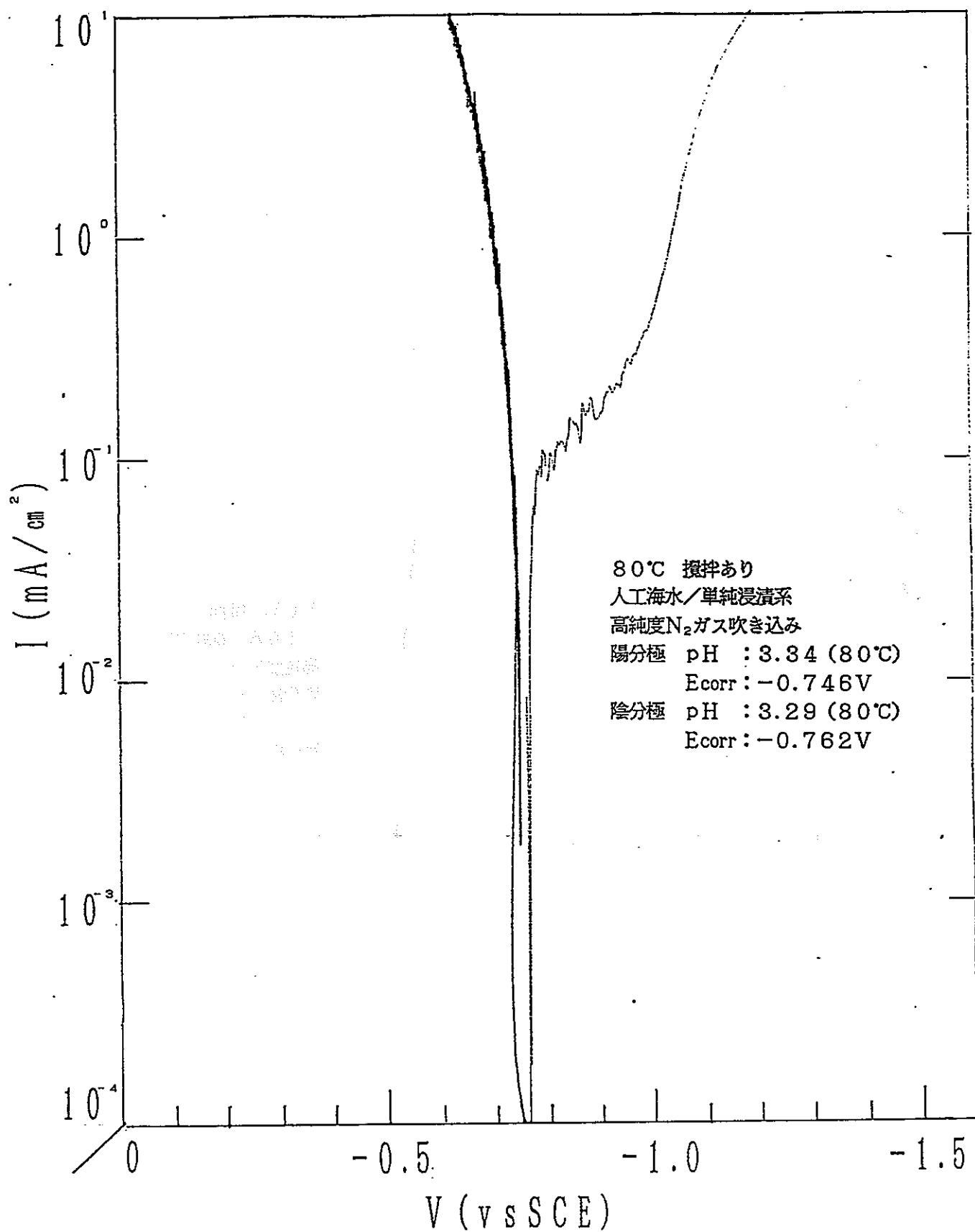


図2.2.3-15 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH3、攪拌あり)

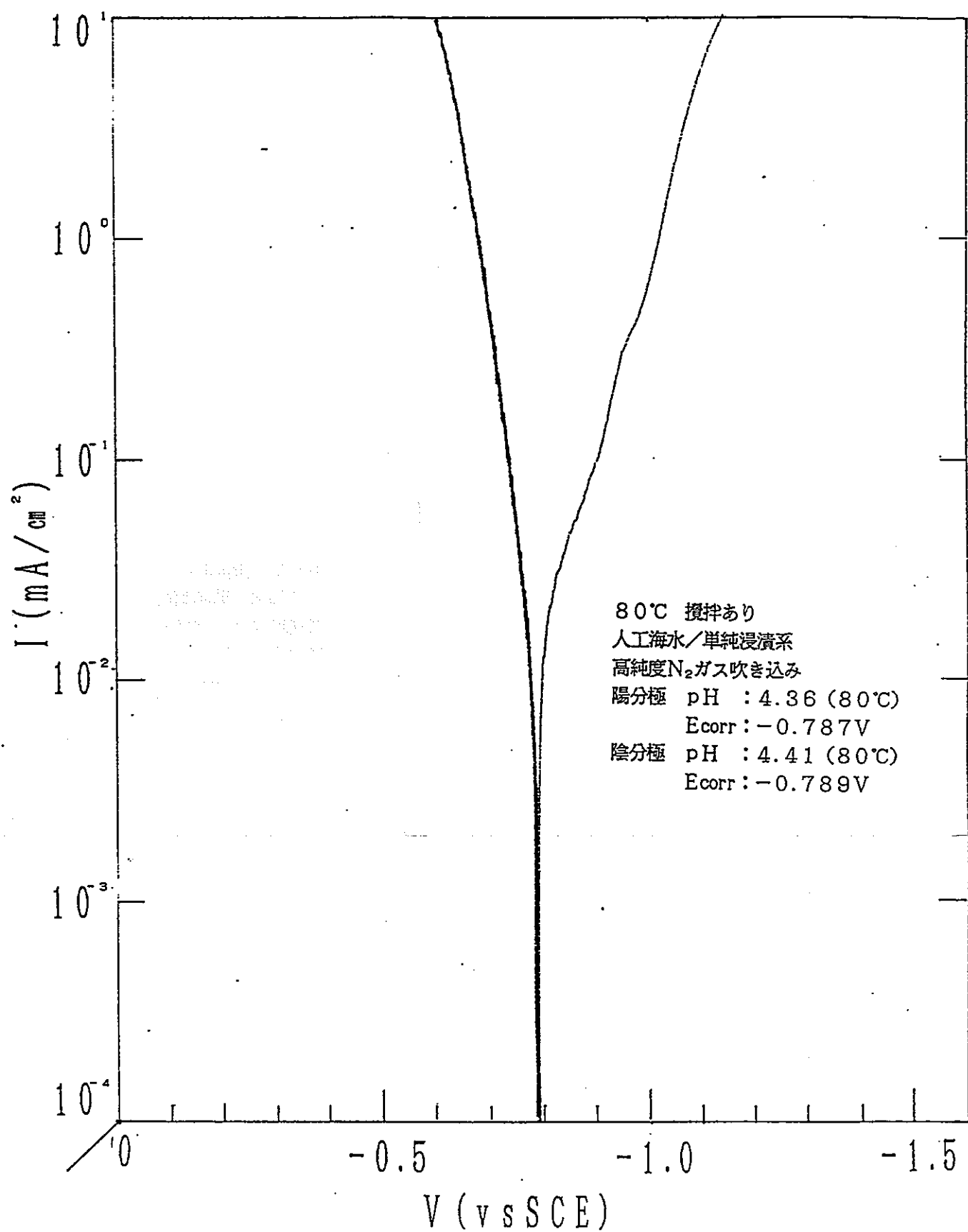


図2.2.3-16 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH4、攪拌あり)

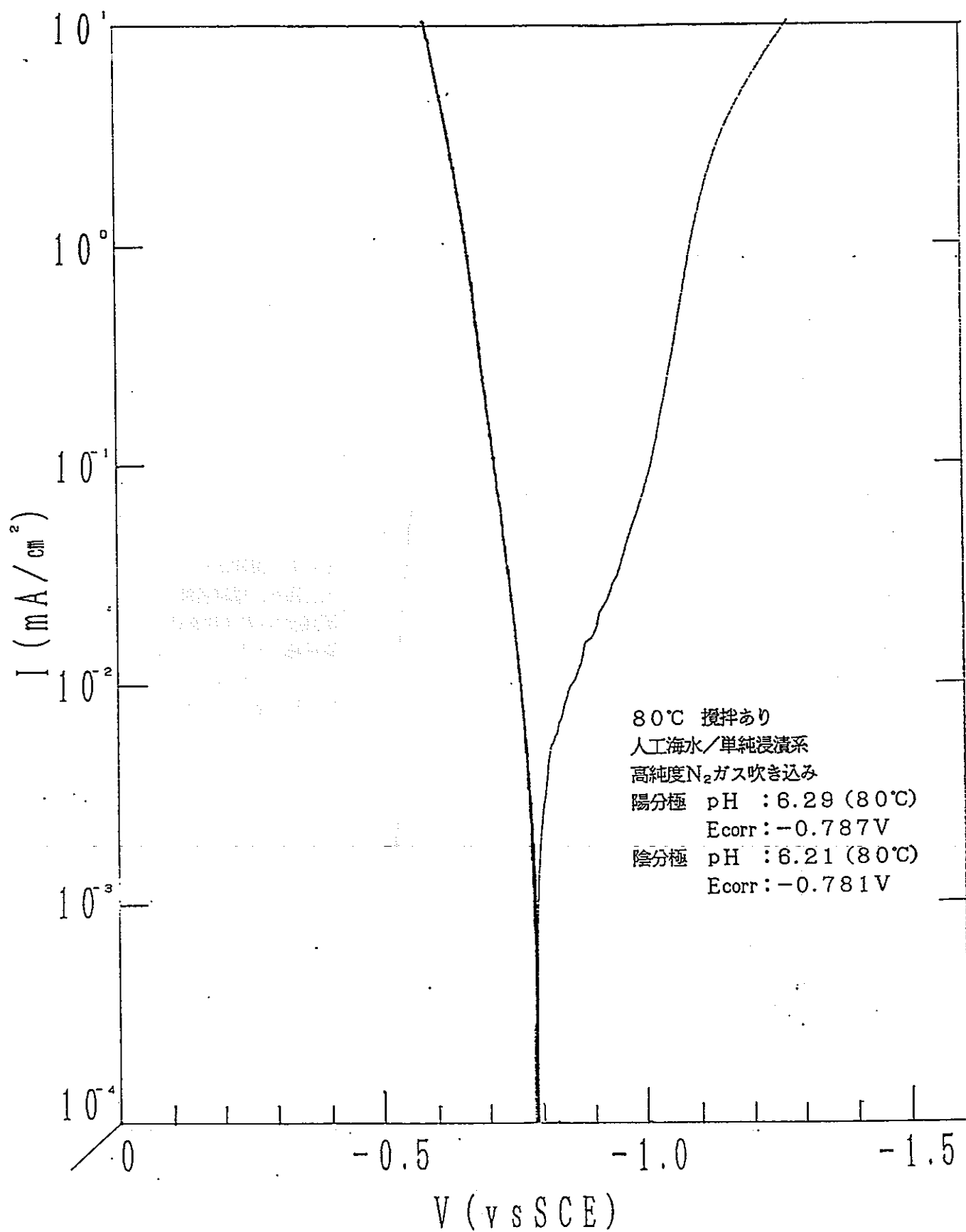


図2.2.3-17 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH6、攪拌あり)

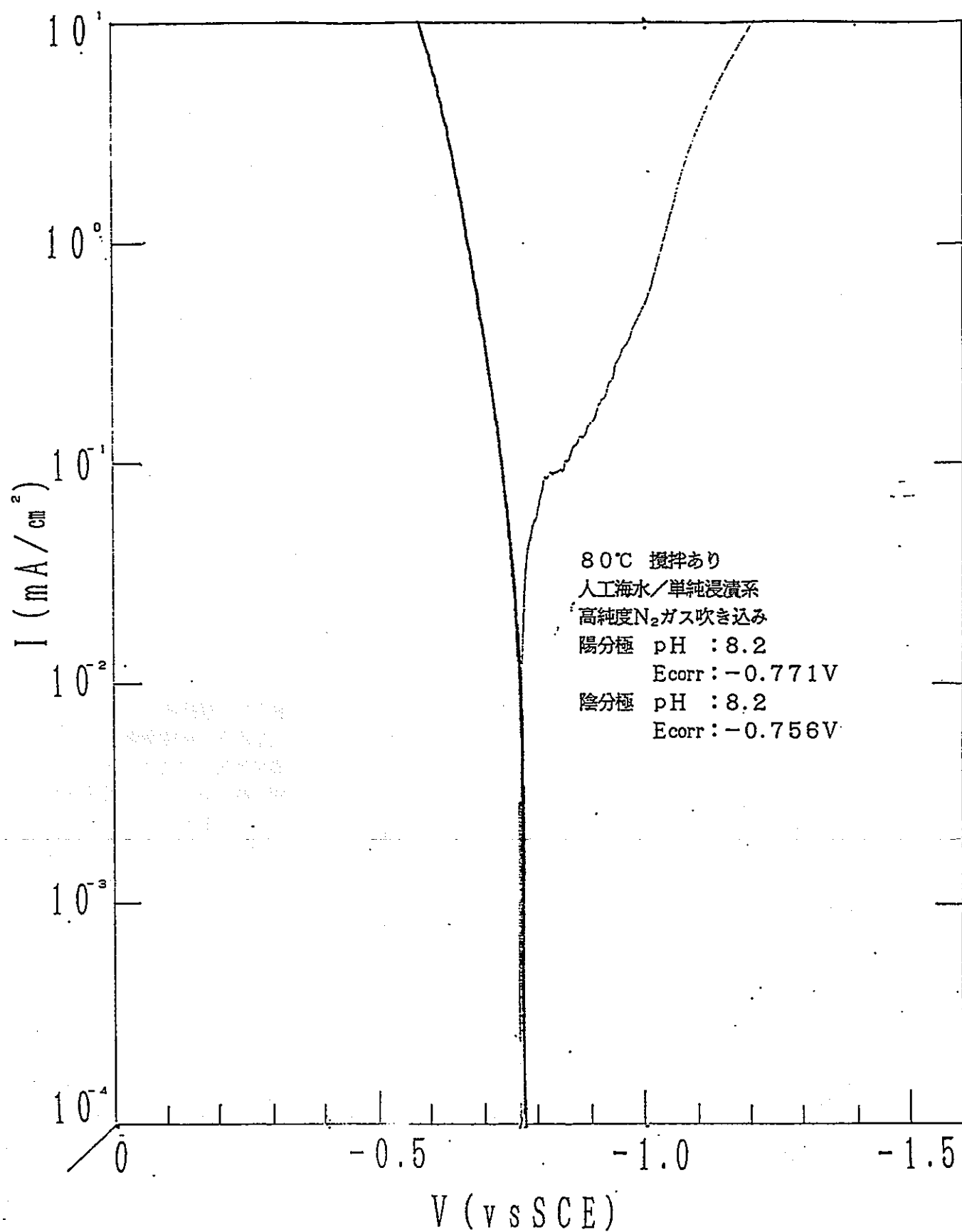


図2.2.3-18 炭素鋼の陰分極特性に及ぼすpHの影響 (pH8、攪拌あり)

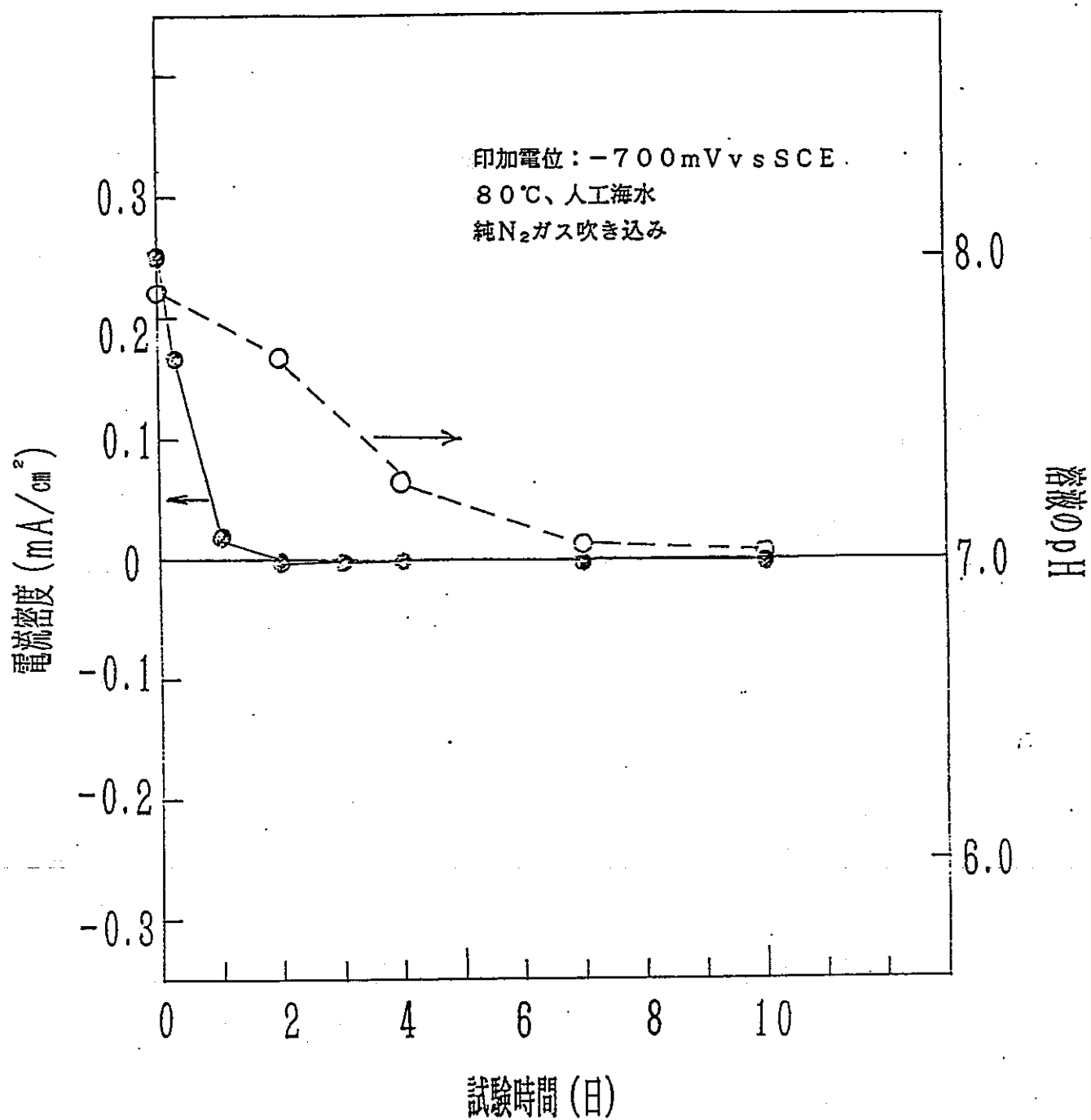


図2.2.3-19 定電位下腐食試験期間中における電流およびpHの経時変化
 (-700 mV vs SCE)

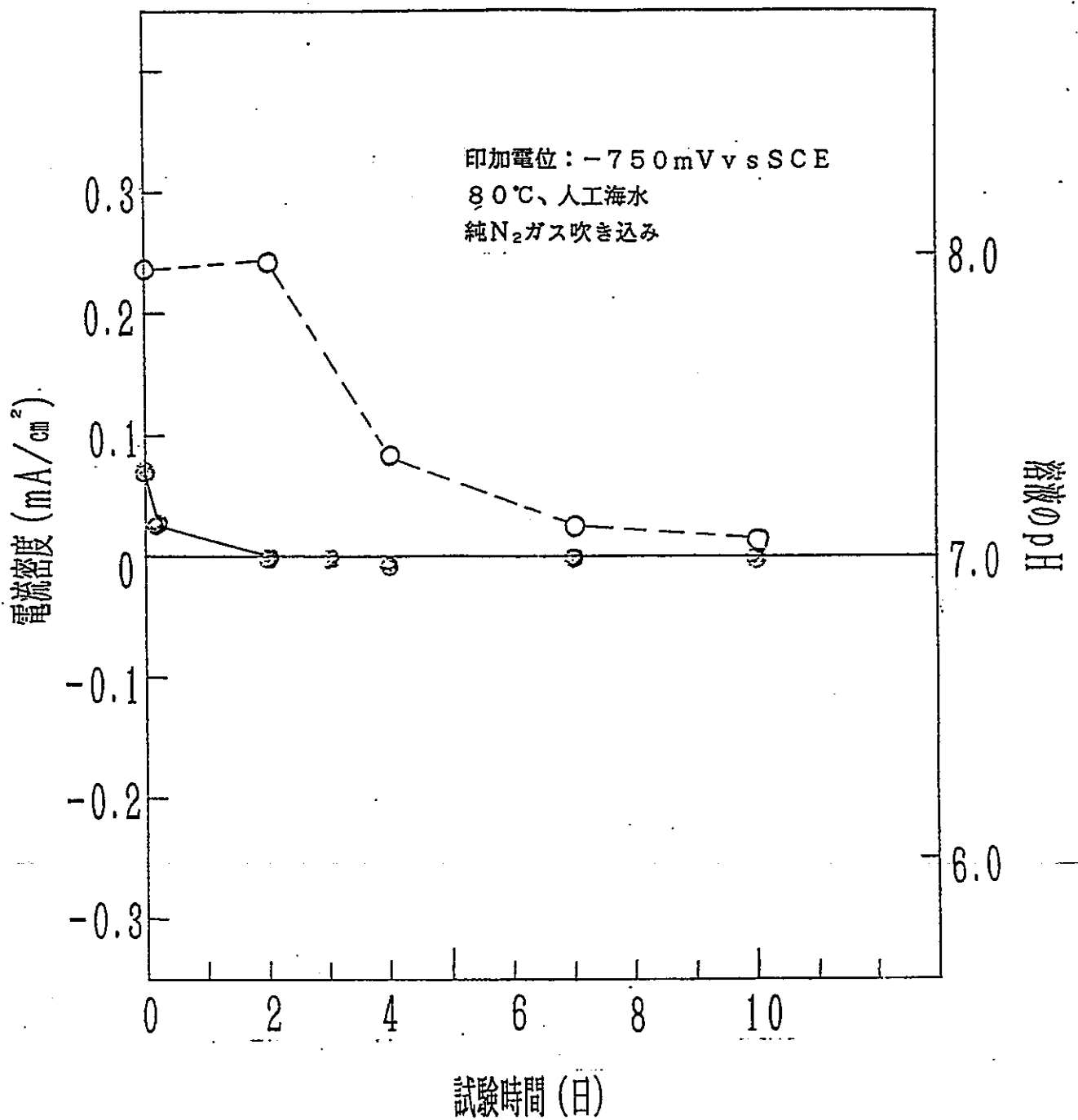


図2.2.3-20 定電位下腐食試験期間中における電流およびpHの経時変化
 (-750mV vs SCE)

表 2.2.3 - 1 定電位下腐食試験による腐食減量および局部腐食深さ測定結果

印加電位 (mVvsSCE)	腐食減量				局部腐食深さ (μ m)
	試験前 (g)	試験後 (g)	重量減少 (g)	腐食速度 (g / m ² · h)	
-700	35.0886	35.0879	0.0007	0.029	0、0、0
-750	34.99933	34.9932	0.0001	0.004	0、0、0

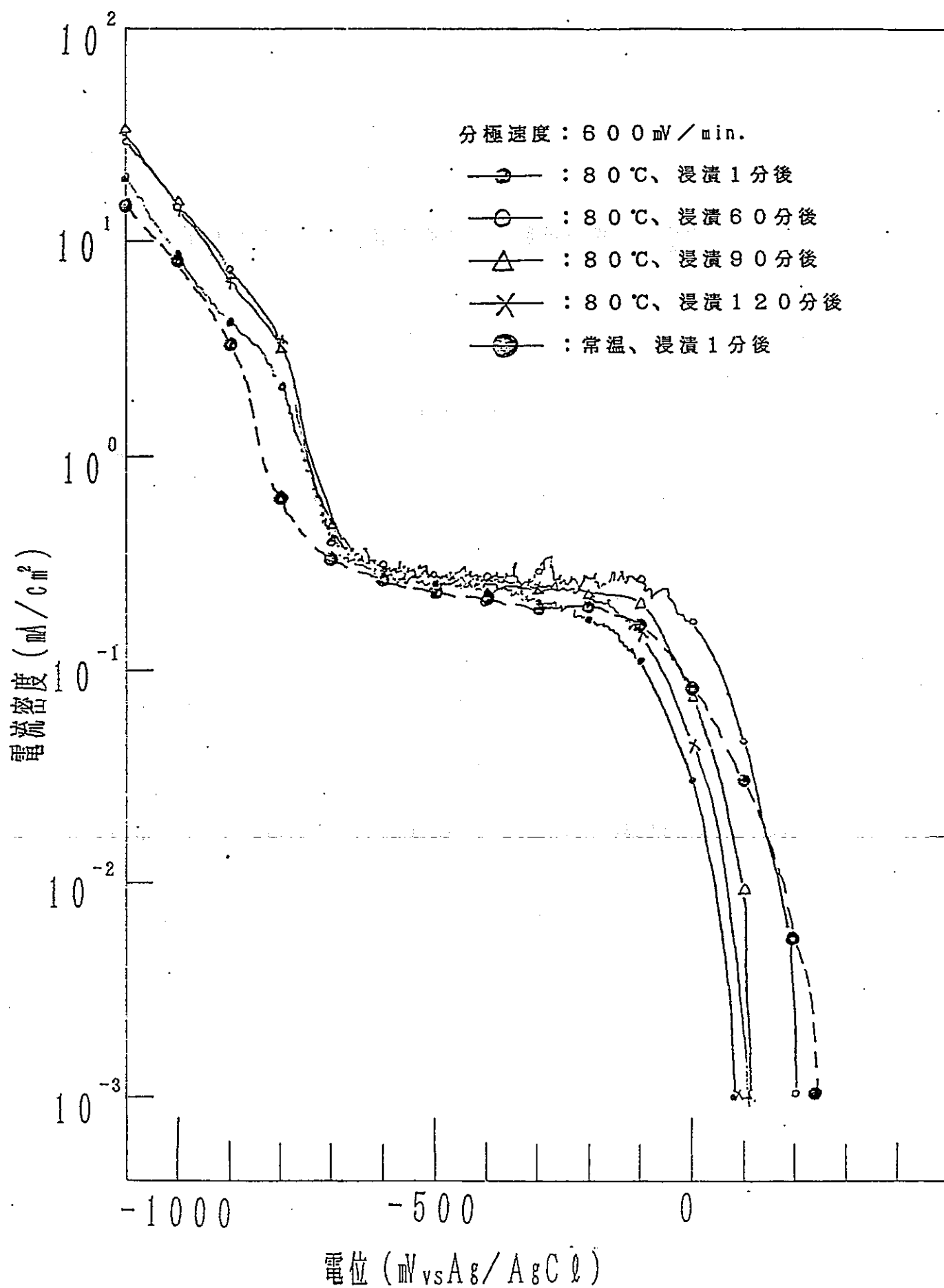


図2.2.3-21 人工海水中における白金の陰分極特性 (80℃、大気吹込み)

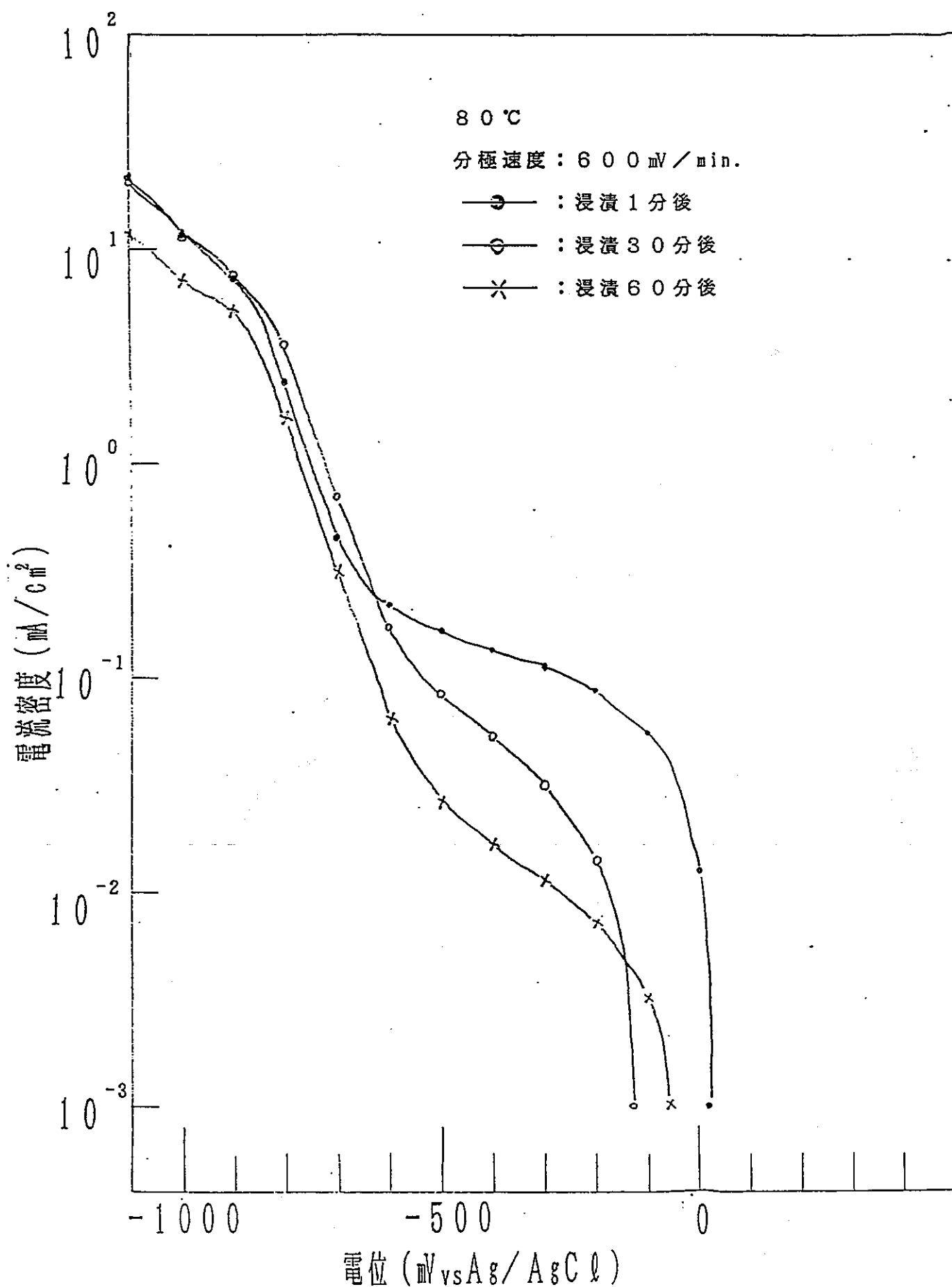


図2.2.3-22 人工海水+緩衝材(8:1)中における白金の陰分極特性
179 (80℃、大気吹込み)

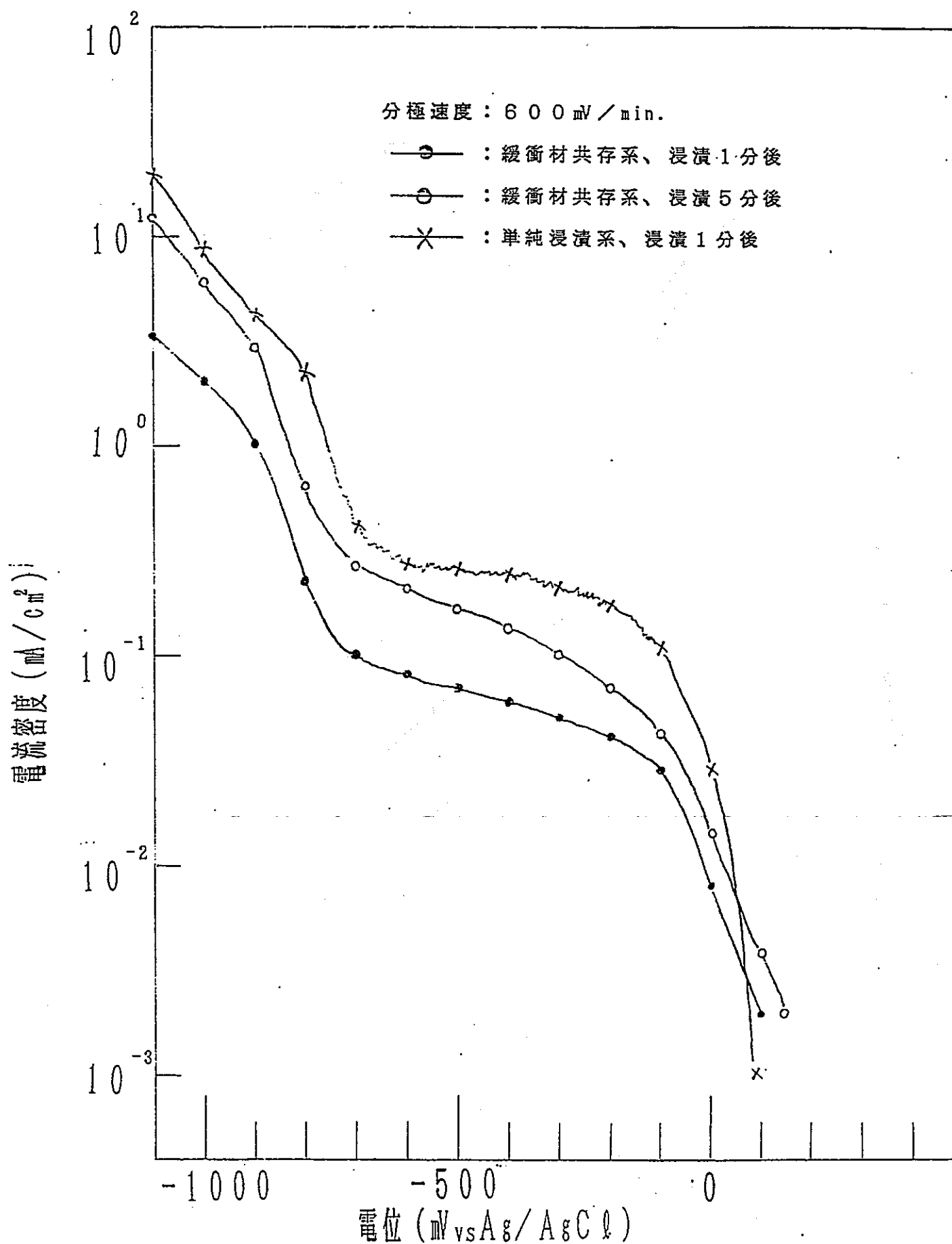


図2.2.3-23 人工海水+緩衝材(1:1)中における白金の陰分極特性
180 (80℃、大気吹込み)

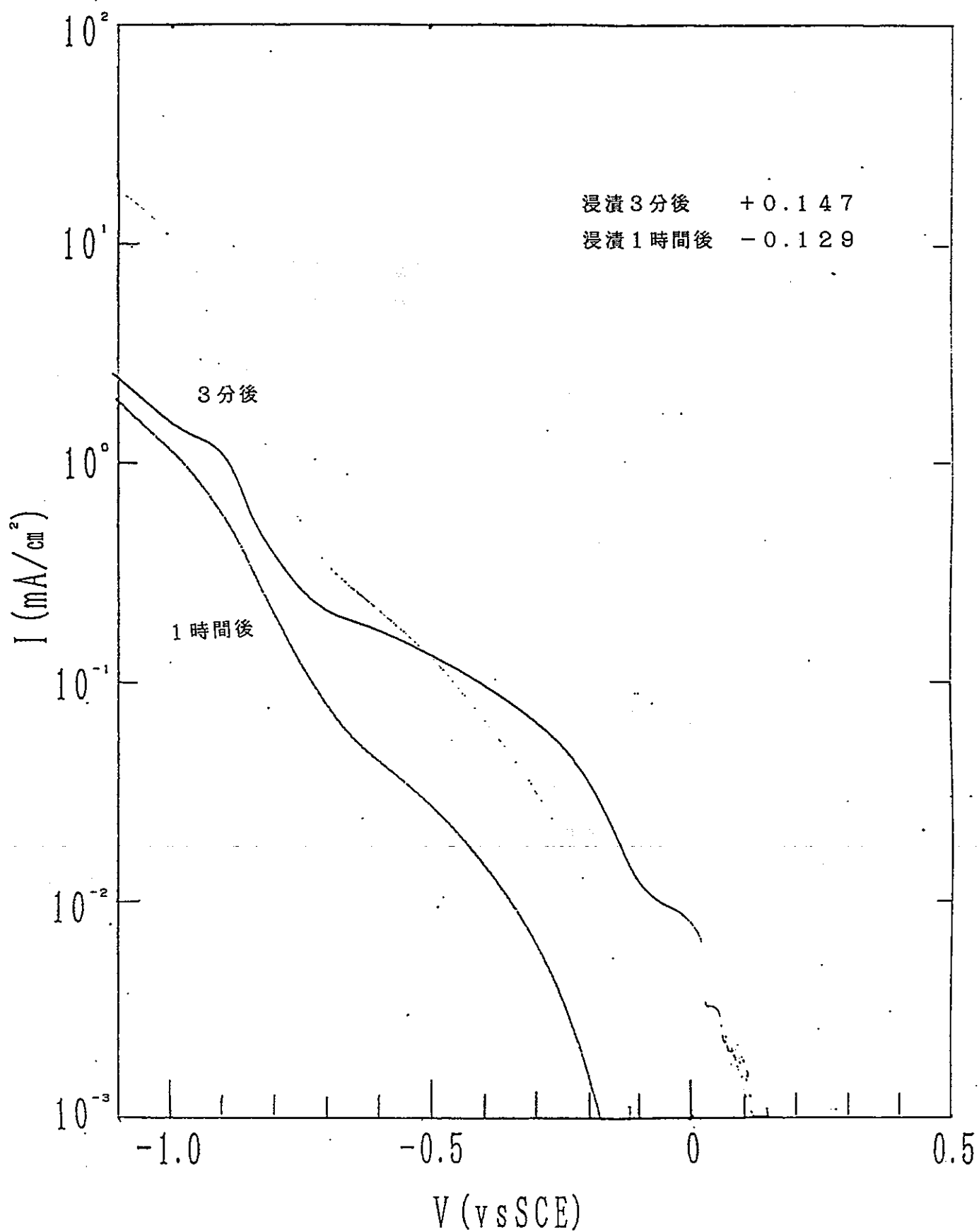


図2.2.3-24 人工海水+緩衝材(1:1)中における白金の陰分極特性
 (80℃、大気、ペントナイト層の厚さ1cm)

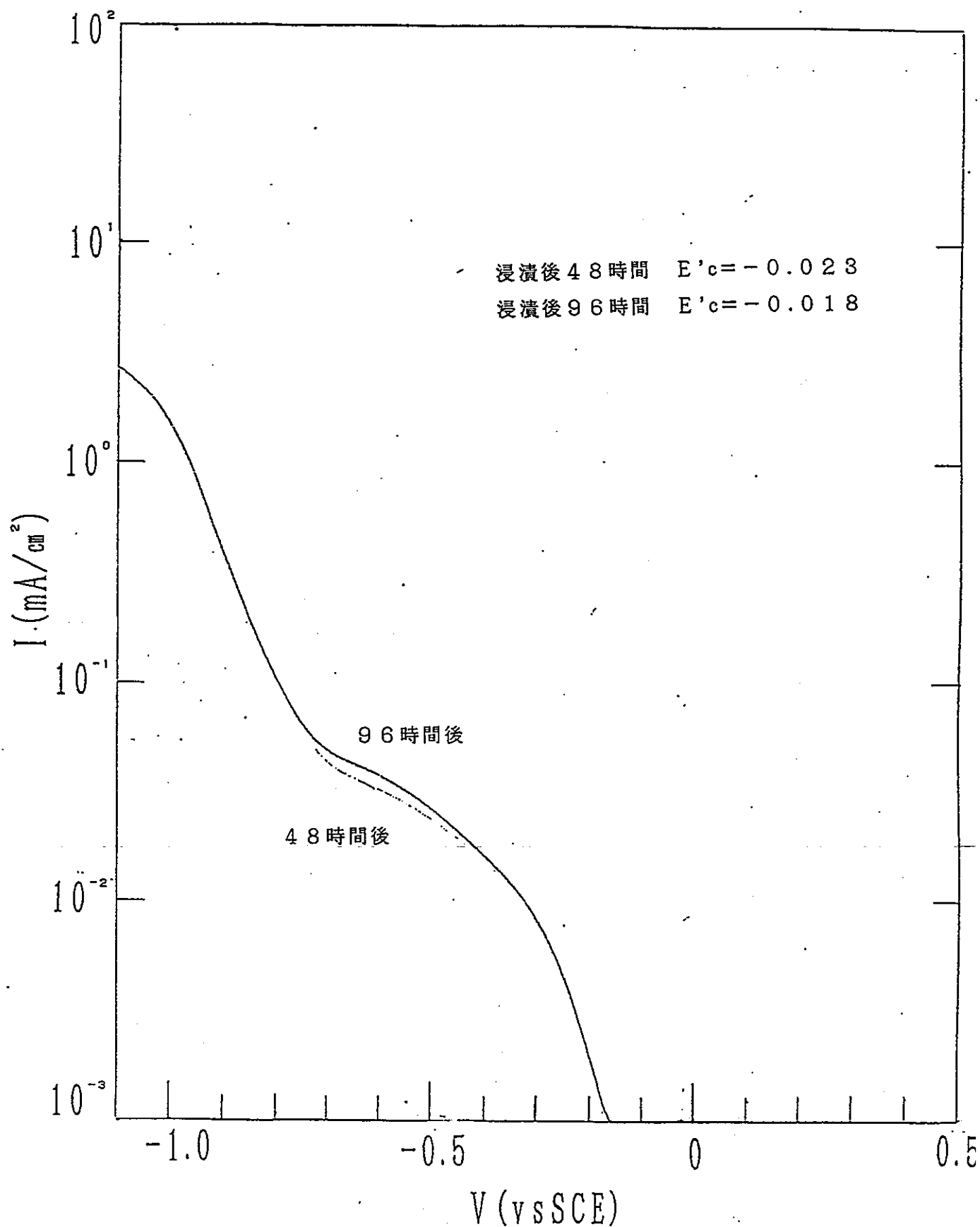


図2.2.3-25 人工海水+緩衝材 (1:1) 中における白金の陰分極特性
 (80℃、大気、ベントナイト層の厚さ1cm)

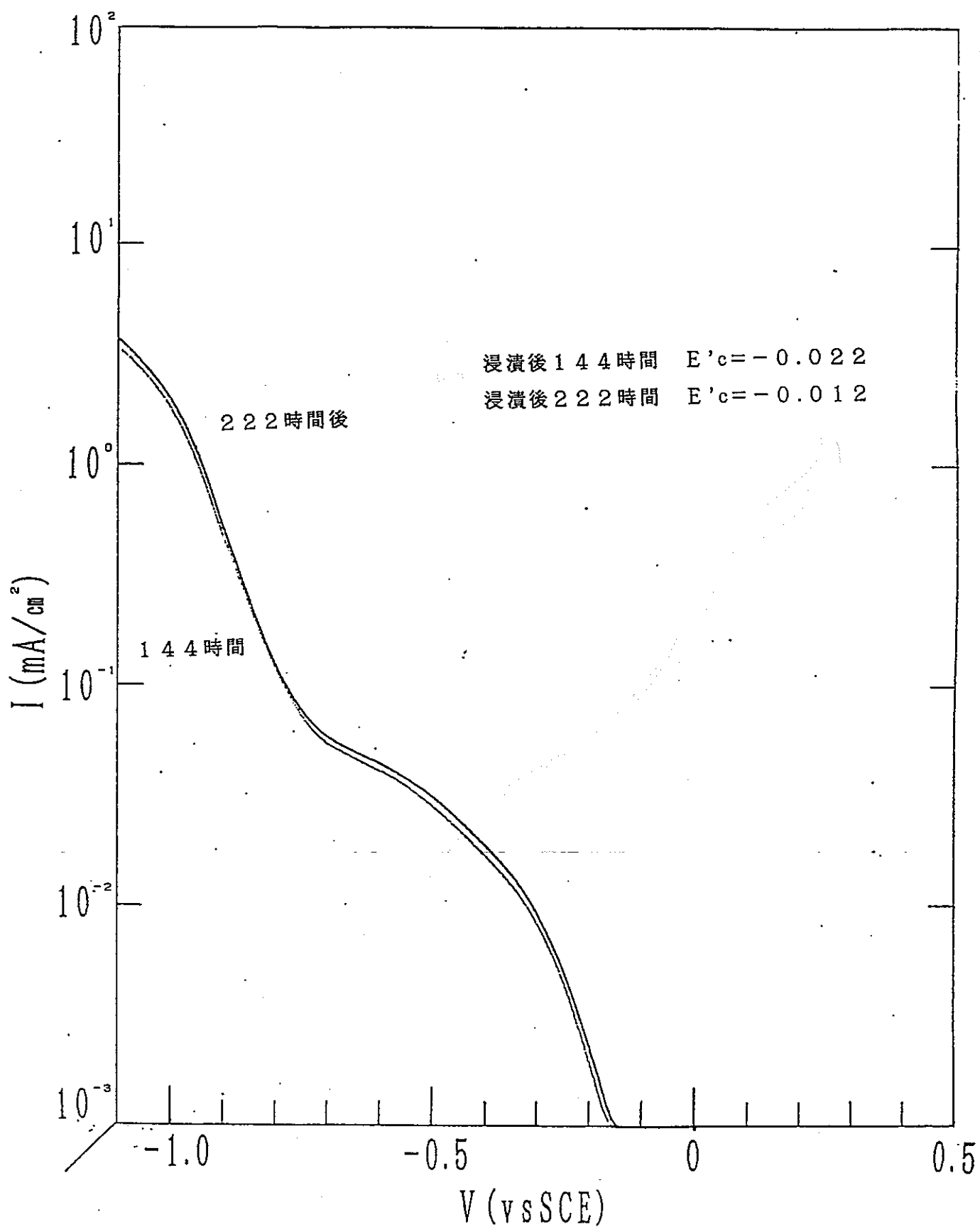


図2.2.3-26 人工海水+緩衝材 (1:1) 中における白金の陰分極特性
 (80℃、大気、ペントナイト層の厚さ1cm)

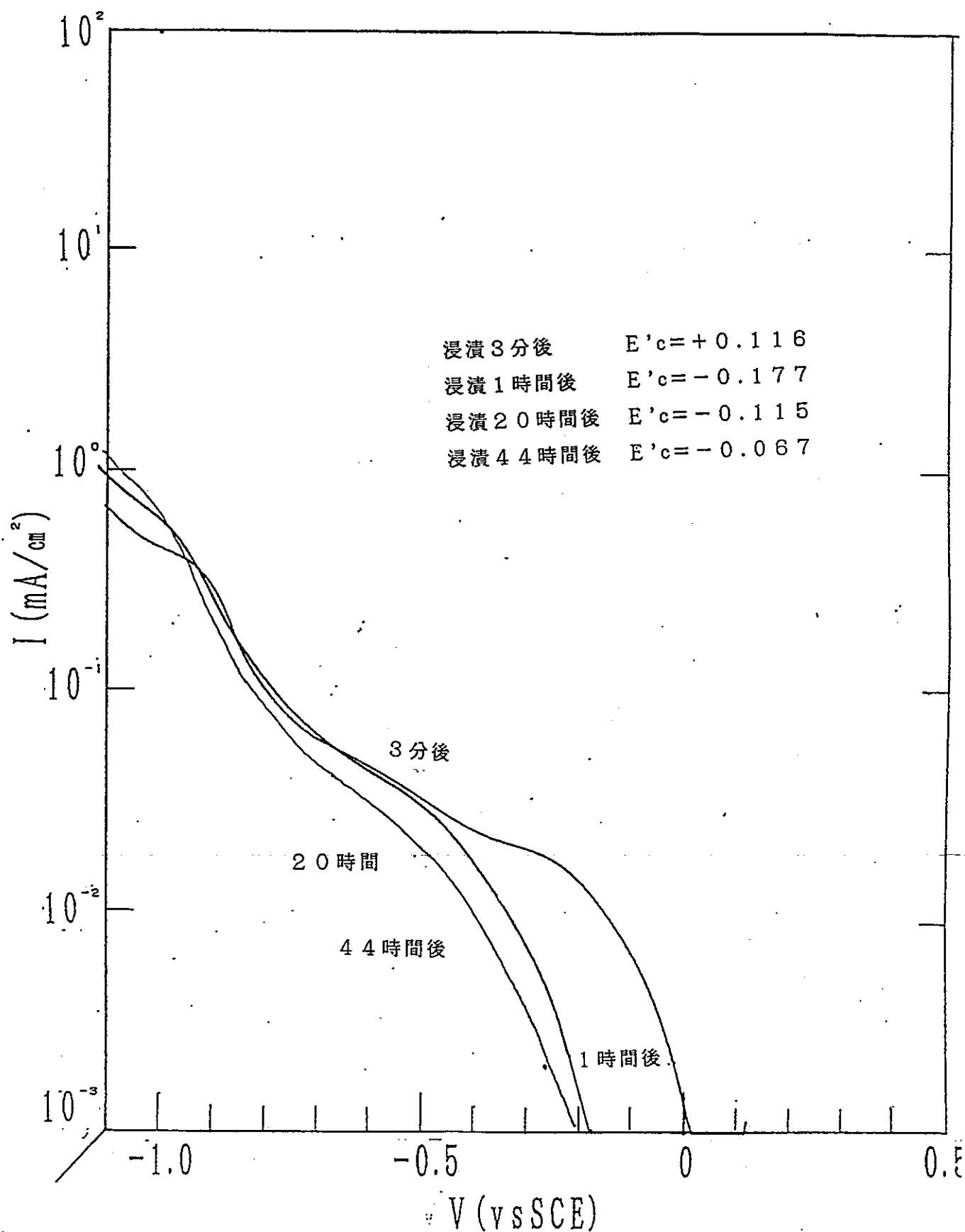


図2.2.3-27 人工海水+緩衝材(1:1)中における白金の陰分極特性
(80℃、大気、ベントナイト層の厚さ2cm)

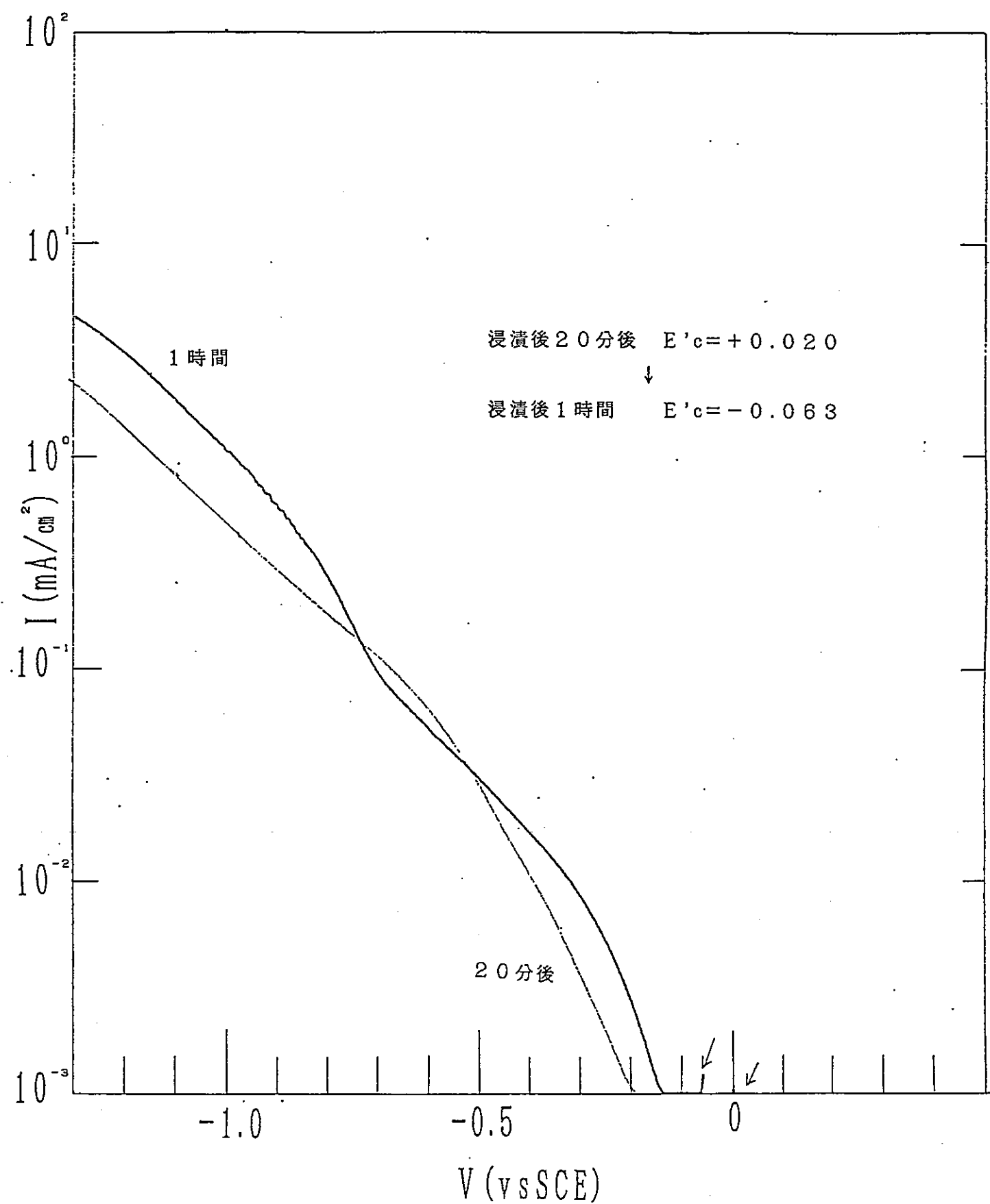


図2.2.3-28. 人工海水+緩衝材(圧密)中における白金の陰分極特性
(80℃、大気、圧密5mm)

2. 3 腐食進展速度に関する 実験式の評価

表2.3.1-1 人工海水/単純浸漬系における腐食速度の経時変化(昭和63年度受託研究)

試料No.	腐食速度 (g/m ² ・h) *															
	高純度N ₂ ガス吹き込み						(7%O ₂ +93%N ₂) ガス吹き込み						大気吹き込み			
	0.5月	1月	2月	3月	6月		0.5月	1月	2月	3月	6月	0.5月	1月	2月	3月	6月
1	0.0064	0.0042	0.0016	0.0039	0.0021		0.013	0.053	0.16	0.083	0.094	0.39	0.20	0.27	0.28	0.34
2	0	0.0053	0.0005	0.0035	0.0018		0.0085	0.060	0.15	0.079	0.076	0.35	0.20	0.28	0.26	0.25
3	0.00211	0.0011	0.0005	0.0028	0.0009		0.0064	0.089	0.15	0.075	0.073	0.36	0.22	0.25	0.32	0.27
4	0	0.0021	0.0016	0.0035	0.0011		0.0064	0.15	0.15	0.072	0.079	0.56	0.26	0.20	0.29	0.26
5	0.0043	0.0021	0.0005	0.0039	0.0007		0.0085	0.17	0.14	0.070	0.082	1.39	0.35	0.18	0.28	0.21
6	0.0064	0	0.0011	0.0039	0.0014		0.0064	0.15	0.14	0.074	0.103	1.56	0.58	0.16	0.27	0.19
7	0	0	0	0.0035	0.0027		0.013	0.095	0.14	0.069	0.103	0.76	0.76	0.18	0.25	0.22
8	0.0021	0.0011	0.0005	0.0032	0.0014		0.0085	0.045	0.14	0.065	0.133	0.82	0.76	0.19	0.26	0.20
9	0.0021	0.0011	0	0.0025	0.0016		0.0042	0.040	0.13	0.071	0.136	0.94	0.72	0.17	0.25	0.18
10	0.0064	0	0	0.0025	0.0020		0.0064	0.044	0.12	0.074	0.138	0.38	0.52	0.17	0.23	0.17
11	0.0085	0.0021	0	0.0018	0.0021		0.0085	0.039	0.11	0.088	0.142	0.28	0.29	0.17	0.26	0.16
12	0.0042	0.0021	0.0011	0.0043	0.0020		0.0085	0.040	0.11	0.066	0.129	0.30	0.21	0.16	0.24	0.17
13	0.0021	0.0011	0.0011	0.0025	0.0021		0.0085	0.039	0.11	0.069	0.127	0.30	0.19	0.17	0.26	0.16
14	0.0064	0.0021	0.0032	0.0032	0.0021		0.0021	0.043	0.12	0.066	0.110	0.24	0.20	0.18	0.23	0.14
15	0.0085	0.0021	0.0043	0.0028	0.0018		0.0085	0.046	0.13	0.084	0.145	0.34	0.19	0.17	0.31	0.18
平均値	0.0040	0.0018	0.0011	0.0032	0.0017		0.0078	0.074	0.13	0.070	0.111	0.60	0.38	0.19	0.27	0.21

*試験前後の重量減少量より算出

表 2.3.1-2 人工海水/単純浸漬系における最大局部腐食深さの経時変化 (昭和63年度受託研究)

試料No.	最大局部腐食深さ (μm)																	
	高純度N ₂ ガス吹き込み						(7%O ₂ +93%N ₂) ガス吹き込み									大気吹き込み		
	0.5月	1月	2月	3月	6月		0.5月	1月	2月	3月	6月	0.5月	1月	2月	3月	6月		
1	10	20	5	180	125		10	25	40	105	175	15	10	190	755	2340		
2	10	5	5	185	115		10	35	20	90	185	10	25	125	725	1125		
3	5	5	5	140	105		5	25	20	120	130	10	15	120	910	785		
4	10	5	5	140	130		10	25	20	140	105	20	20	70	860	705		
5	5	5	10	160	105		5	40	15	140	145	300	105	70	680	265		
6	5	5	10	140	65		5	20	15	80	190	265	125	75	770	195		
7	10	5	10	125	160		5	30	30	70	150	70	180	80	705	190		
8	5	10	5	45	80		10	25	15	100	485	225	210	85	785	125		
9	5	5	5	120	30		5	15	15	115	590	165	195	105	450	125		
10	5	10	5	100	75		10	25	15	110	455	15	125	90	470	140		
11	10	10	10	105	85		5	25	15	110	190	10	25	80	885	135		
12	5	5	5	25	105		10	20	20	105	190	15	10	85	540	195		
13	10	5	5	5	70		5	25	25	105	215	10	15	70	670	170		
14	5	5	5	10	60		5	20	25	95	150	10	5	100	820	200		
15	5	5	10	85	65		5	20	15	100	350	15	10	85	535	195		
平均値	7	7	7	98	92		7	25	20	106	247	77	72	95	704	459		
極 値	20.5	20.0	17.9	584	367		20.5	69.8	54.9	267	1036	521	492	248	2015	2571		

表 2.3.1-3 人工海水／緩衝材共存系における腐食速度の経時変化（昭和63年度受託研究）

T P N o.	腐食速度 (g/m ² ・h) *											
	N ₂ ガス吹き込み						大気平衡					
	0.5月	1月	2月	3月	6月	0.5月	1月	2月	3月	6月	0.5月	1月
1	0.043	0.022	0.016	0.0053	0.0089	0.083	0.37	0.83	1.04	0.033	0.043	0.022
2	0.036	0.044	0.013	0.0064	0.0080	0.038	0.42	0.48	0.82	0.023	0.036	0.044
3	0.043	0.027	0.011	0.0064	0.012	0.040	0.46	0.23	0.55	0.021	0.043	0.027
4	0.038	0.031	0.012	0.0050	0.0089	0.036	0.39	0.18	0.48	0.027	0.038	0.031
5	0.030	0.022	0.013	0.0043	0.011	0.040	0.36	0.21	0.47	0.025	0.030	0.022
6	0.047	0.024	0.011	0.0035	0.011	0.043	0.37	0.20	0.74	0.022	0.047	0.024
7	0.036	0.027	0.0090	0.0035	0.012	0.051	0.23	0.15	0.71	0.025	0.036	0.027
8	0.045	0.047	0.013	0.0035	0.012	0.12	0.43	0.24	0.51	0.025	0.045	0.047
9	0.068	0.027	0.015	0.0035	0.010	0.047	0.40	0.23	0.38	0.022	0.068	0.027
10	0.036	0.026	0.014	0.0035	0.0091	0.062	0.34	0.27	0.61	0.031	0.036	0.026
11	0.049	0.029	0.014	0.0046	0.0084	0.040	0.26	0.23	0.74	0.032	0.049	0.029
12	0.055	0.029	0.015	0.0046	0.010	0.057	0.36	0.19	0.71	0.027	0.055	0.029
13	0.057	0.030	0.014	0.0064	0.010	0.053	0.44	0.14	0.72	0.029	0.057	0.030
14	0.045	0.032	0.014	0.0050	0.010	0.087	0.52	0.33	0.95	0.034	0.045	0.032
15	0.051	0.029	0.016	0.0064	0.012	0.064	0.86	0.46	1.28	0.042	0.051	0.029
平均値	0.045	0.030	0.013	0.0048	0.010	0.057	0.41	0.29	0.71	0.028	0.045	0.030

*試験前後の重量減少量より算出

表 2.3.1-4 人工海水／緩衝材共存系における最大局部腐食深さの経時変化（昭和63年度受託研究）

試料No.	最大局部腐食深さ（ μm ）									
	N ₂ ガス吹き込み					大気平衡				
	0.5月	1月	2月	3月	6月	0.5月	1月	2月	3月	6月
1	15	15	5	10	70	10	370	570	1310	210
2	20	10	5	25	70	10	440	285	1130	55
3	15	10	5	15	50	5	240	125	1155	55
4	15	10	5	5	65	15	170	105	1150	60
5	15	10	10	20	50	5	205	210	1030	55
6	10	10	10	30	70	10	140	200	1280	75
7	25	10	10	10	85	10	140	140	1350	65
8	15	10	10	10	90	10	100	175	1415	45
9	10	15	10	10	115	5	220	205	1040	55
10	10	10	10	10	35	5	105	180	1150	55
11	10	10	5	10	35	10	175	175	1370	50
12	10	10	10	10	65	10	175	135	1240	50
13	10	15	5	10	80	10	150	110	1360	55
14	10	10	5	10	70	10	160	275	1550	65
15	10	10	10	15	85	10	285	455	1650	175
平均値	13	11	8	13	69	9	205	223	1279	75
極 値	35.1	17.6	24.8	50.0	243	30.6	779	906	2610	245

表2.3.1-5人工海水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：ASTM規格人工海水

②吹き込みガス：67%O₂+N₂混合ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.225	35	0.198	140	0.491	1190
2	0.194	15	0.142	160	0.496	1270
3	0.194	20	0.161	145	0.558	1650
4	0.203	30	0.187	155	0.532	1265
5	0.243	20	0.230	325	0.534	1400
6	0.289	30	0.248	395	0.538	1220
7	0.278	15	0.205	165	0.668	1710
8	0.267	25	0.292	530	0.752	1545
9	0.279	30	0.312	535	0.665	1625
10	0.275	15	0.263	390	0.650	1435
11	0.293	25	0.583	600	0.645	1140
12	0.301	20	0.563	610	0.669	1155
13	0.425	25	0.232	195	0.660	1675
14	0.436	40	0.178	180	0.531	1510
15	0.344	20	0.205	130	0.437	1195
平均値	0.283	24	0.267	310	0.588	1399
極 値	—	60	—	1052	—	2401

表2.3.1-6人工海水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：ASTM規格人工海水

②吹き込みガス：純O₂ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 深さ深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	1.62	420	0.703	1055	0.713	1070
2	1.45	380	0.675	1215	0.591	960
3	1.48	320	0.634	1055	0.541	795
4	1.27	270	0.546	950	0.482	825
5	0.992	195	0.460	930	0.574	935
6	1.10	190	0.525	820	0.523	995
7	1.33	320	0.561	915	0.474	1155
8	1.13	300	0.470	620	0.453	1050
9	1.23	255	0.321	610	0.527	750
10	1.33	365	0.335	385	0.510	820
11	1.46	390	0.419	405	0.517	1460
12	1.06	290	0.460	800	0.631	1920
13	1.02	275	0.497	975	0.575	1040
14	1.05	230	0.368	330	0.453	845
15	0.875	245	0.440	335	0.491	890
平均値	1.23	296	0.494	760	0.537	1034
極 値	—	668	—	2374	—	2070

表2.3.1-7 人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：人工淡水（2.5ppmNaCl + 2.5ppmNaHCO₃）

②吹き込みガス：純N₂ガス + CO₂ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.033	10	0.040	5	0.0136	5
2	0.065	10	0.028	5	0.0131	10
3	0.032	10	0.027	50	0.0136	5
4	0.071	10	0.026	30	0.0132	5
5	0.038	10	0.028	5	0.0129	5
6	0.064	10	0.028	5	0.0136	5
7	0.032	5	0.026	5	0.0136	5
8	0.068	10	0.038	5	0.0136	5
9	0.039	10	0.037	15	0.0147	20
10	0.049	10	0.029	5	0.0143	5
11	0.066	10	0.028	5	0.0132	5
12	0.031	10	0.025	20	0.0132	5
13	0.062	10	0.026	15	0.0141	5
14	0.035	10	0.050	15	0.0145	5
15	0.038	10	0.032	5	0.0177	5
平均値	0.048	10	0.032	13	0.0139	6
極 値	—	18	—	46	—	12

表2.3.1-8 人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：人工淡水（2.5ppmNaCl+2.5ppmNaHCO₃）

②吹き込みガス：大気+CO₂ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.33	315	0.268	560	0.122	915
2	0.26	180	0.232	595	0.102	860
3	0.25	125	0.202	755	0.108	595
4	0.22	155	0.258	595	0.109	835
5	0.24	145	0.267	685	0.107	925
6	0.31	205	0.276	605	0.134	825
7	0.31	260	0.320	625	0.131	780
8	0.25	245	0.336	650	0.128	1020
9	0.28	115	0.327	655	0.132	920
10	0.26	160	0.284	735	0.153	635
11	0.25	105	0.255	755	0.129	800
12	0.23	125	0.281	580	0.105	550
13	0.23	115	0.310	665	0.129	750
14	0.23	210	0.296	665	0.153	845
15	0.26	190	0.341	595	0.158	990
平均値	0.26	177	0.284	648	0.127	816
極 値	—	446	—	980	—	1670

表 2.3.1-9 人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：人工淡水（2.5ppmNaCl + 2.5ppmNaHCO₃）

②吹き込みガス：純O₂ガス + CO₂ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.29	175	0.321	490	0.229	490
2	0.24	140	0.324	430	0.199	535
3	0.25	105	0.258	485	0.214	500
4	0.25	160	0.263	390	0.174	580
5	0.22	140	0.264	475	0.162	580
6	0.24	165	0.290	380	0.194	535
7	0.31	120	0.308	555	0.196	445
8	0.28	115	0.268	395	0.187	410
9	0.27	110	0.252	775	0.176	520
10	0.28	120	0.247	490	0.186	420
11	0.26	130	0.206	535	0.181	610
12	0.22	85	0.250	510	0.163	485
13	0.24	105	0.286	360	0.134	545
14	0.23	115	0.312	335	0.151	595
15	0.29	175	0.310	375	0.189	585
平均値	0.26	131	0.277	465	0.182	522
極 値	—	274	—	925	—	902

表2.3.1-10人工淡水単純浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試験液：人工淡水（2.5ppmNaCl + 2.5ppmNaHCO₃）

②吹き込みガス：67%O₂+N₂混合ガス+CO₂ガス

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.46	255	0.193	475	0.175	575
2	0.33	180	0.160	350	0.147	575
3	0.35	170	0.205	265	0.164	590
4	0.33	165	0.162	230	0.160	745
5	0.34	260	0.212	175	0.158	735
6	0.37	215	0.163	120	0.152	570
7	0.40	150	0.175	210	0.140	675
8	0.37	310	0.181	250	0.178	565
9	0.40	240	0.156	270	0.166	735
10	0.32	130	0.182	180	0.143	670
11	0.32	140	0.130	395	0.148	600
12	0.34	295	0.181	165	0.123	550
13	0.41	210	0.166	195	0.140	540
14	0.36	165	0.152	240	0.146	690
15	0.47	320	0.213	300	0.200	505
平均値	0.37	214	0.175	255	0.156	621
極 値	—	521	—	695	—	1012

表2.3.1-11 人工淡水／緩衝材共存系の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試 験 液：人工淡水：緩衝材＝1：1

②吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.049	20	0.019	15	0.010	10
2	0.050	25	0.019	30	0.010	15
3	0.074	35	0.016	5	0.013	10
4	0.049	5	0.017	5	0.009	10
5	0.064	10	0.019	20	0.010	10
6	0.047	20	0.019	35	0.010	15
7	0.053	30	0.016	5	0.013	10
8	0.065	5	0.017	35	0.011	10
9	0.060	35	0.017	5	0.034	115
10	0.049	10	0.018	5	0.012	10
平均値	0.056	20	0.018	15	0.013	22
極 値	—	109	—	92	—	98

表 人工淡水/緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果
2.3.1-12

①試 験 液：人工淡水：緩衝材＝１：１

②吹き込みガス：大気

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	１ヶ月		３ヶ月		６ヶ月	
	腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	1.125	745	0.522	1165	0.311	815
2	1.068	595	0.451	1005	0.255	820
3	0.924	520	0.433	765	0.271	900
4	0.639	370	0.521	1140	0.267	1170
5	0.789	365	0.675	1160	0.337	890
6	0.511	275	0.873	1190	0.224	680
7	0.304	255	0.466	645	0.311	810
8	0.497	260	0.520	820	0.245	740
9	0.488	315	0.607	970	0.229	720
10	0.588	415	0.613	1300	0.300	995
11	0.190	165	0.620	1020	0.311	900
12	0.136	120	0.615	1135	0.279	895
13	0.890	630	0.471	975	0.247	665
14	0.179	200	0.618	1400	0.278	1130
15	0.338	185	0.509	725	0.256	1060
平均値	0.578	361	0.568	1028	0.275	879
極 値	—	1221	—	—	—	—

表2.3.1-13 人工海水／緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果

①試 験 液：人工海水：緩衝材＝1：1

②吹き込みガス：純N₂ガス（UDES使用）

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	1 ヶ月		3 ヶ月		6 ヶ月	
	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食速度 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.048	5	0.023	5	0.023	30
2	0.043	5	0.022	30	0.023	30
3	0.040	5	0.018	5	0.022	25
4	0.041	5	0.016	5	0.022	25
5	0.042	25	0.016	5	0.023	25
6	0.040	5	0.017	5	0.019	20
7	0.047	5	0.016	5	0.019	20
8	0.047	5	0.019	5	0.022	35
9	0.041	5	0.022	5	0.020	25
10	0.041	5	0.022	5	0.023	15
平均値	0.043	7	0.019	8	0.022	25
極 値	—	20	—	24	—	75

表 人工海水／緩衝材共存系における浸漬試験後の腐食減量および最大局部腐食測定結果
2.3.1-14

①試 験 液：人工海水：緩衝材＝１：１

②吹き込みガス：大気

試験片 No.	浸 漬 期 間					
	１ヶ月		３ヶ月		６ヶ月	
	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)	腐食減量 (g/m ² ・h)	最大局部 腐食深さ (μm)
1	0.167	30	1.43	1070	1.14	1750
2	0.301	80	1.78	1425	1.08	1895
3	0.083	15	1.52	945	0.930	1790
4	0.257	65	1.49	1060	1.03	2570
5	0.243	40	1.45	1680	0.978	1745
6	0.136	40	1.17	1150	1.12	1850
7	0.249	45	1.56	935	1.05	1830
8	0.107	35	1.45	1210	1.08	1695
9	0.089	20	1.48	920	1.28	2095
10	0.168	30	1.75	1025	1.11	1410
11	0.307	65	1.64	1230	1.38	2395
12	0.106	15	1.68	1145	0.796	1005
13	0.131	30	1.64	1185	0.750	1065
14	0.133	40	1.55	1125	1.02	1710
15	0.107	25	1.32	1893	0.690	1120
平均値	0.172	38	1.53	1200	1.02	1728
極 値	—	124	—	2250	—	4190

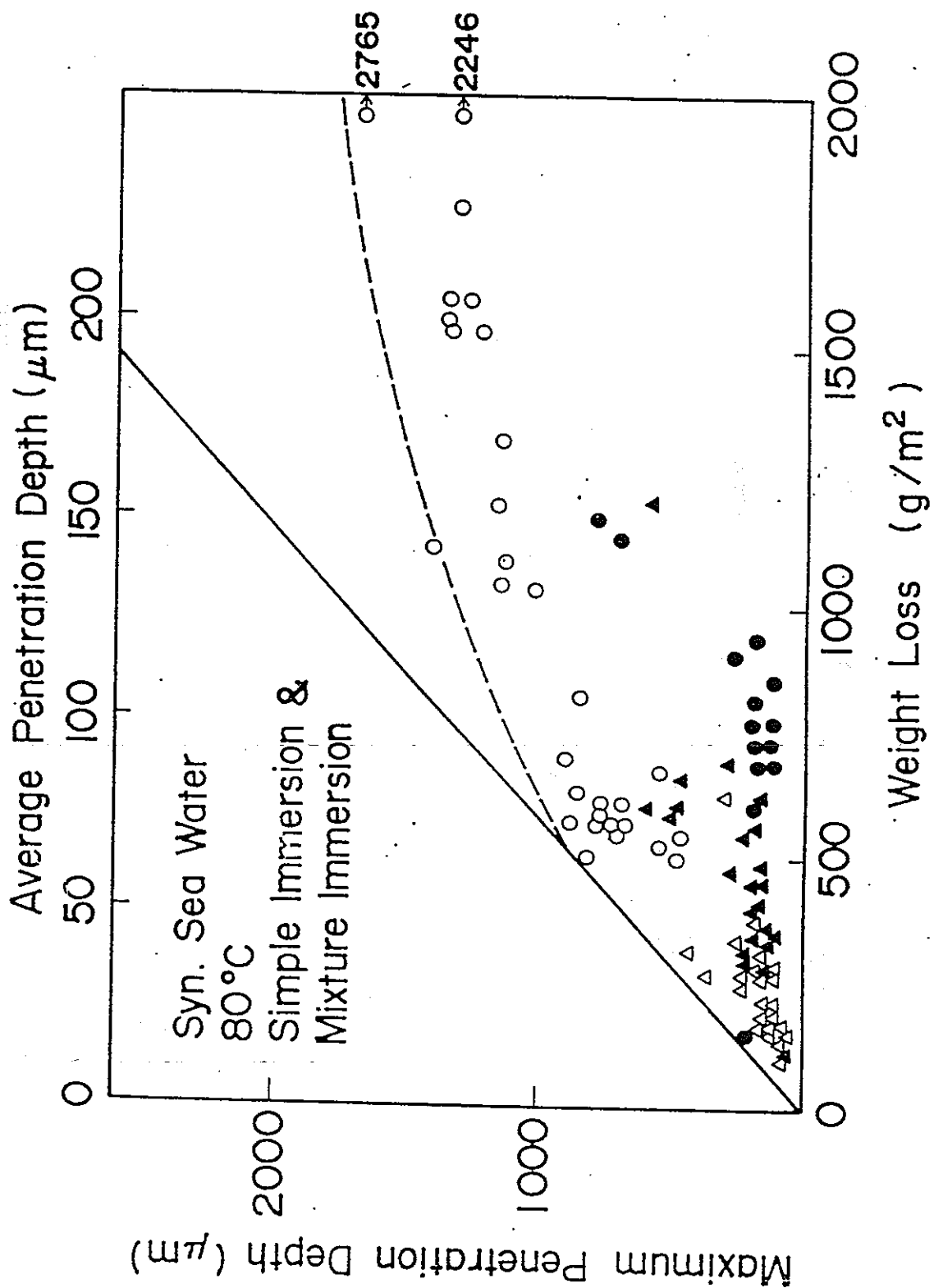


図2.3.1-1 人工海水系における腐食減量と最大侵食深さとの関係

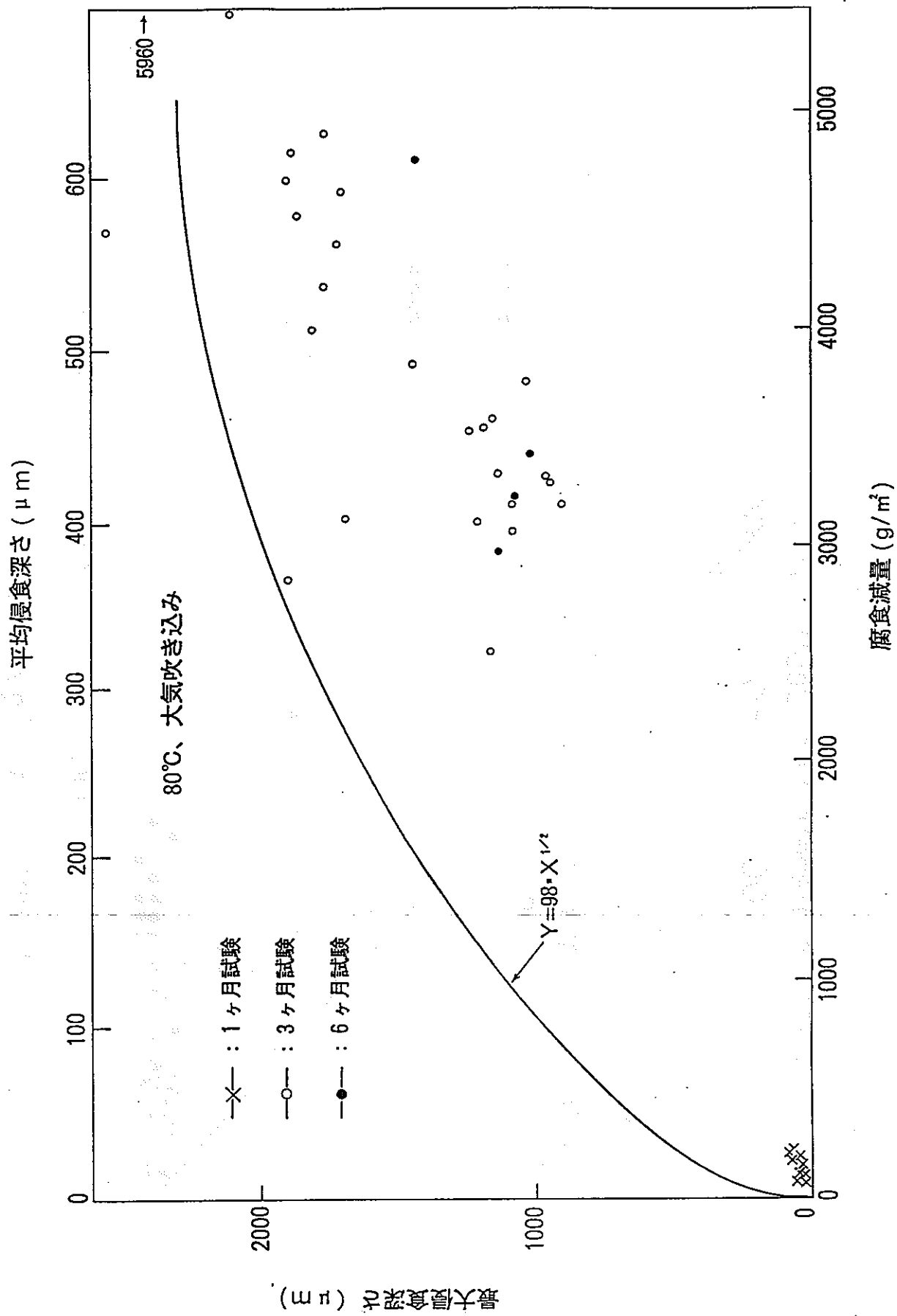


図2.3.1-2 人工海水／緩衝材共存系における
腐食減量と最大侵食深さとの関係

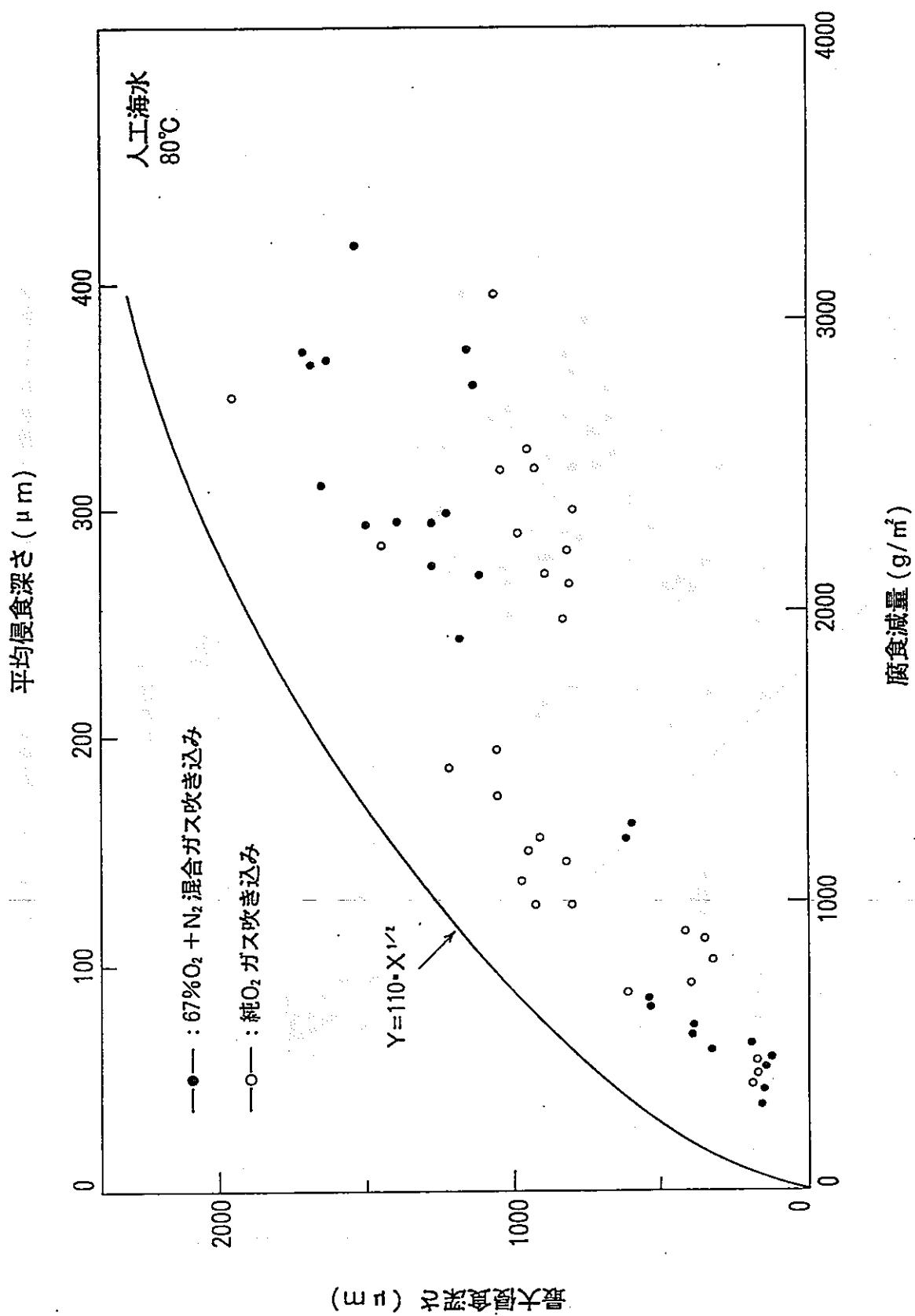


図2.3.1-3 酸素富化条件下の単純浸漬における
腐食減量と最大侵食深さとの関係

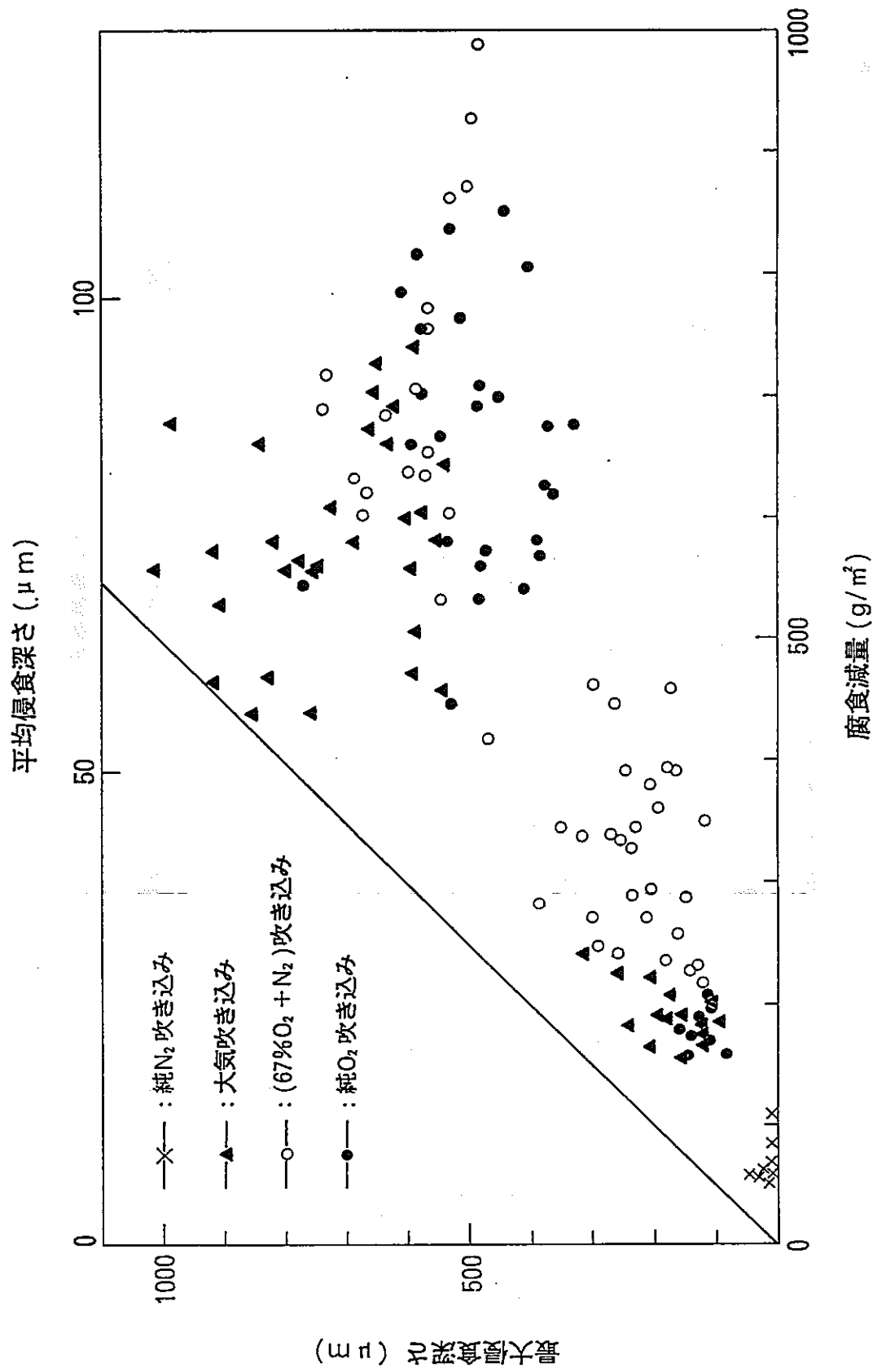


図2.3.1-4 人工淡水/単純浸漬系における腐食減量と最大侵食深さの関係

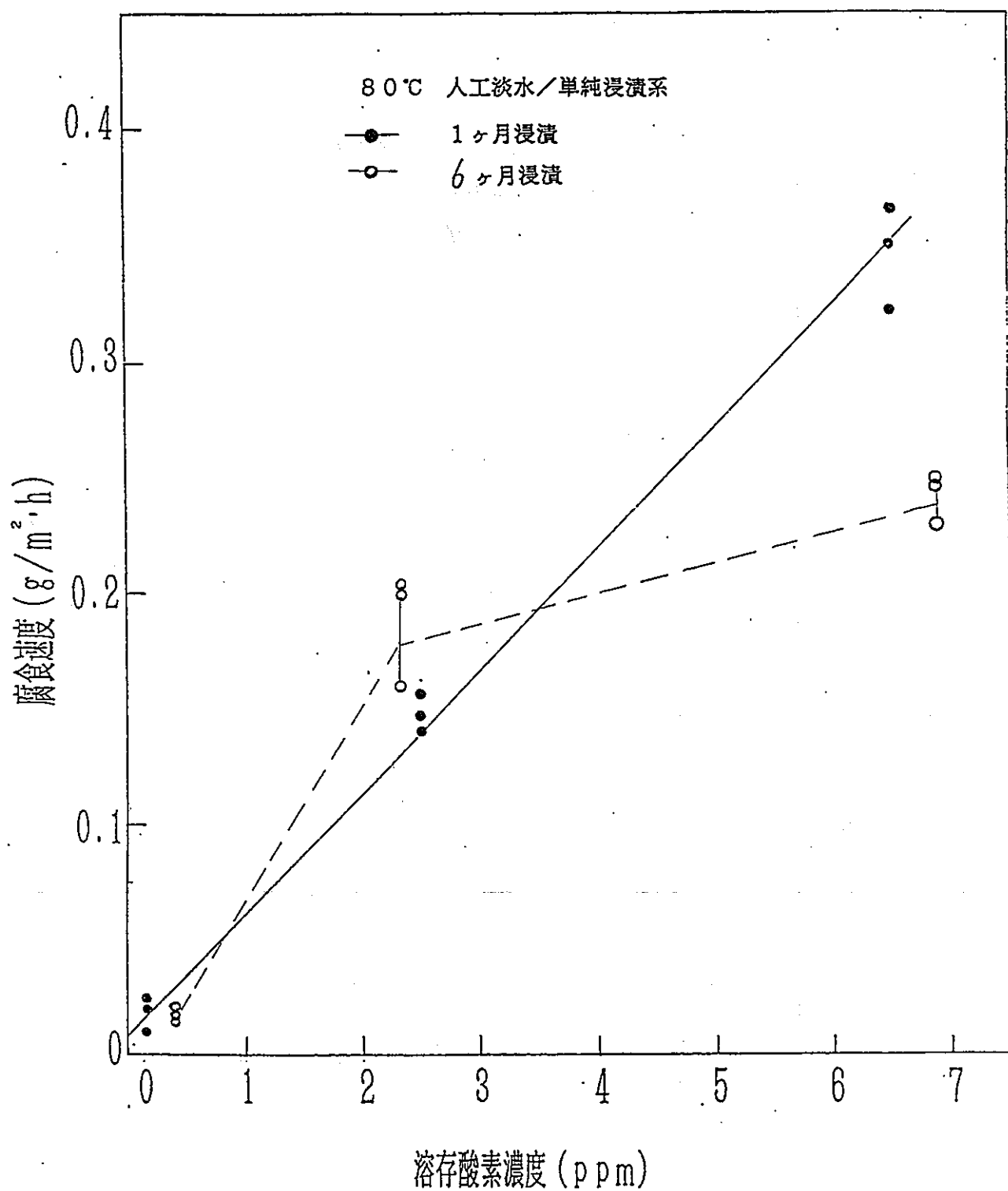


図2.3.2-1 人工淡水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工海水／単純浸漬系)

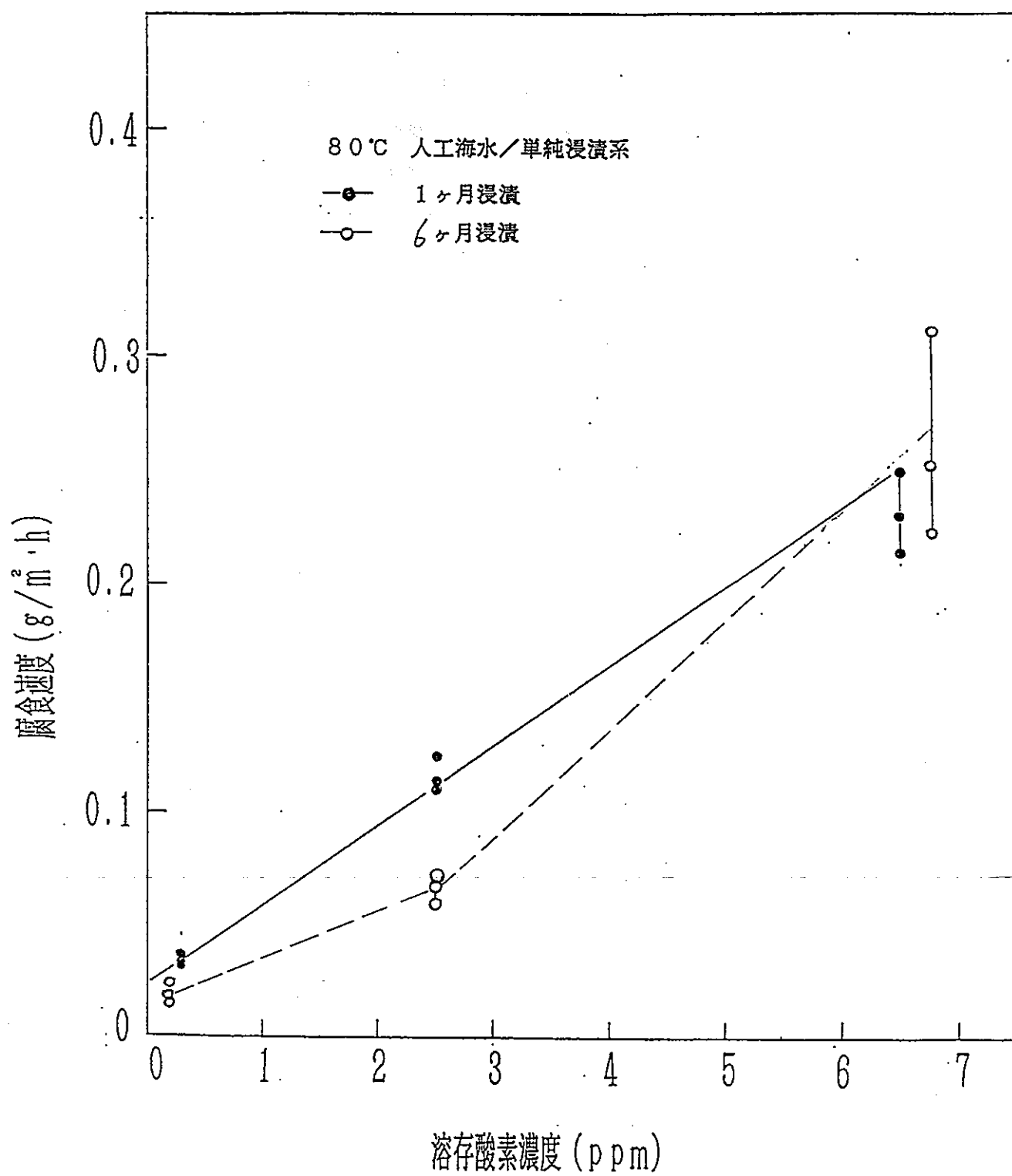


図2.3.2-2 人工海水中における腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響
(80℃、人工淡水／単純浸漬系)

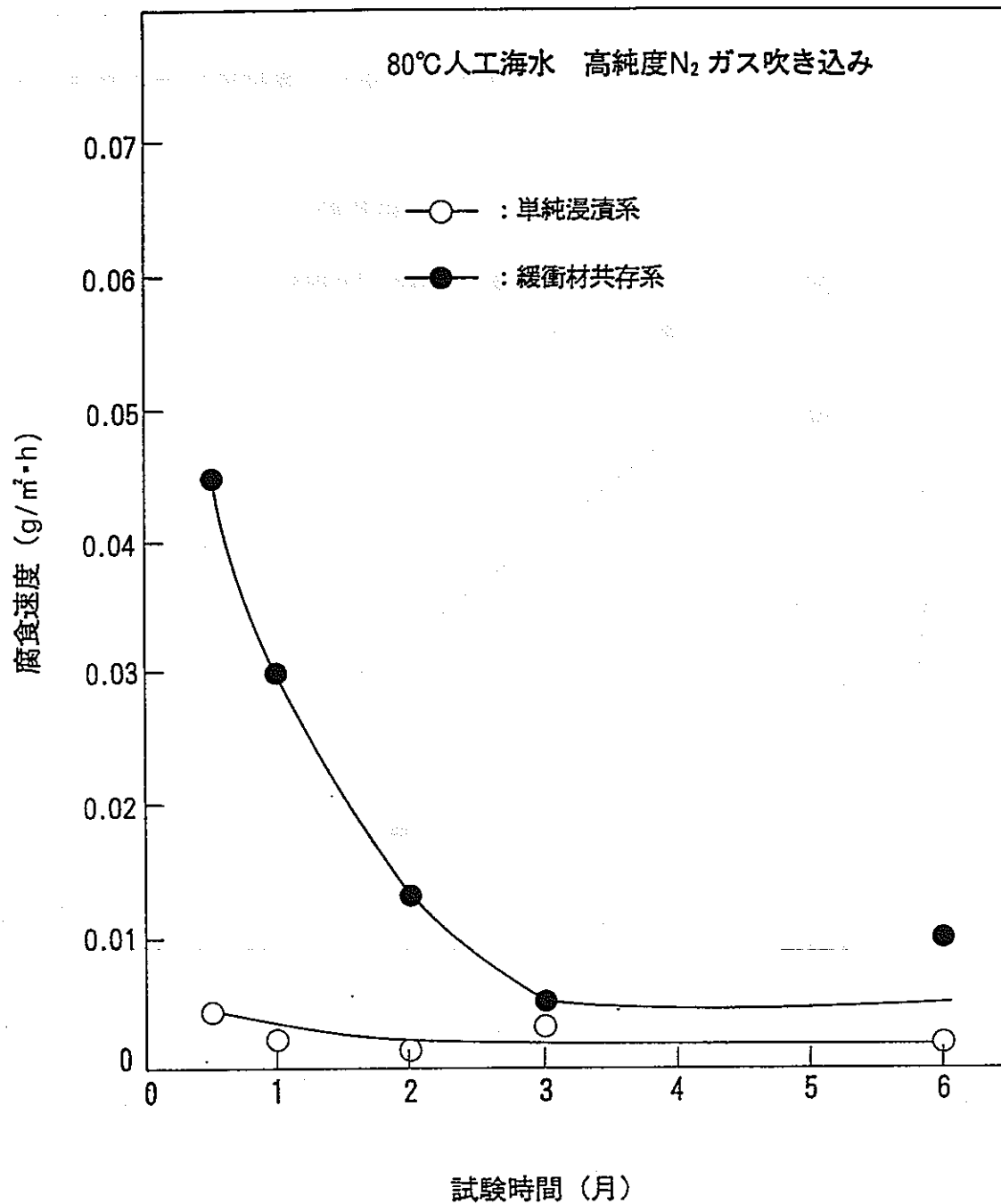


図2.3.2-3 人工海水／高純度N₂ ガス吹き込み系における
腐食速度の経時変化 (昭和63年度受託研究)

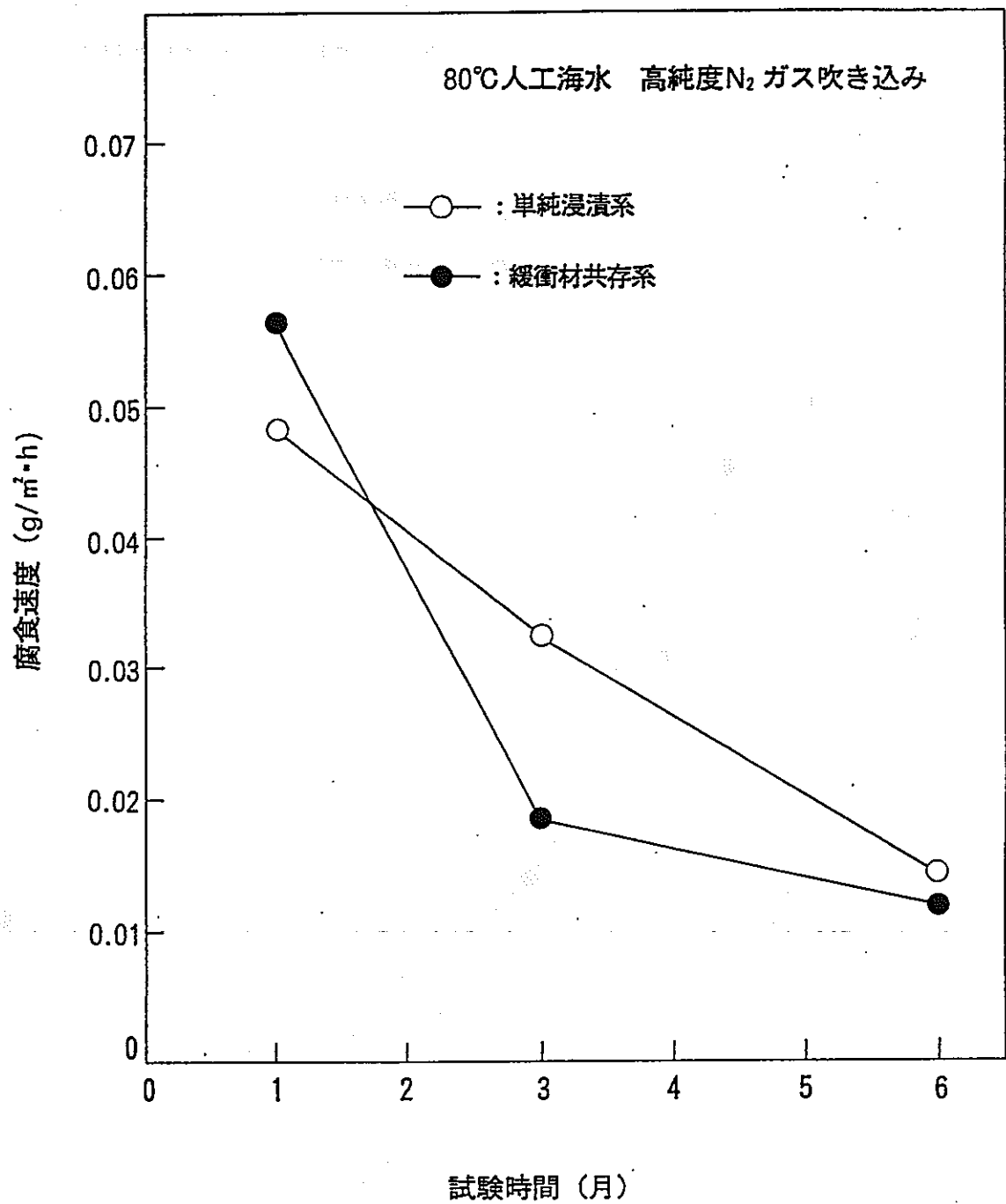


図2.3.2-4 人工海水／高純度N₂ ガス吹き込み系における腐食速度の経時変化（平成元年度受託研究）

APPENDIX 1.

本報告は第 1 章の内容を論文発表形式に再編成したものである。

水溶液中における炭素鋼の電気化学挙動に及ぼす緩衝材（ベントナイト）の影響

動力炉核燃料開発事業団

石川 博久、本田 明、井上 邦博
神戸製鋼所

藤原 和雄、和田 隆太郎

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価する上で、オーバーバックの長期腐食挙動およびオーバーバックの腐食に伴う、ニアフィールドの化学的環境条件の変化をモデル化して、評価することが重要な課題となっている。

オーバーバックの超長期に渡る腐食寿命を評価するに際しては、オーバーバックが置かれる環境条件を正確に把握し、その条件下における腐食機構を明確にすることにより、合理的な寿命推定を行う必要がある。

現在、我国においてはオーバーバックの最有力候補材料は炭素鋼であり、またオーバーバックの周辺には、緩衝材（ベントナイト）が設置される計画である。従って、炭素鋼オーバーバックの腐食は地下水が再冠水した後、緩衝材を浸透してオーバーバック表面に達してから開始する。炭素鋼の水溶液環境下における腐食挙動については、既に多くのデータが蓄積されているが、水溶液に緩衝材が共存した場合における腐食挙動については殆んど研究例がなく、不明の点が多い。

そこで、本報告では水溶液中における炭素鋼の腐食機構に及ぼす緩衝材の影響を把握することを目的として、電気化学的手法を用いて基礎的な検討を行った結果を述べる。

2. 実験方法

(1) 試験項目……

- ① 自然浸漬電位の経時変化
- ② 陽分極特性
- ③ 陰分極特性
- ④ 定電位保持下における腐食試験

(2) 試験装置……

電気化学試験には主として、図1に模式的に示す耐熱ガラス製の一体型5つ口フラスコ、ポテンショ／ガルバノスタット、ポテンショメーター等を用いた。試験装

置（a）は自然浸漬電位を測定する装置の概念図であり、試験装置（b）は分極特性測定、定電位保持腐食試験を実施する装置の概念図である。

（3）試験条件……

①供試材：炭素鋼母材（SM41B）

供試材の化学成分と機械的性質を表1に示す。

②試験片：平板電極試験片（20×40×5mm）

電気化学試験用の試料電極の形状を図2に示す。

③試験液：深地層地下水を模擬する水溶液の代表例として、次の2種類の試験液を用いた。

- ・人工海水（ASTM D-1141-52調整法1による）
- ・人工淡水（NaCl 88ppm、NaHCO₃ 15.3ppm[共に2.5epm]

④試験環境：試験液単独系と緩衝材共存系の2種類の環境条件下で電気化学測定を行った。

- ・試験液単独系：上記の試験液単独組成の溶液を用いた。
- ・緩衝材共存系：上記の試験液と緩衝材とを、混練した状態で測定した。試験液と緩衝材の混合比率は電気化学測定を容易とするため、重量比で8：1と比較的試験液の多い条件を主体として用いた。

⑤緩衝材の種類：Na型ベントナイト（クニピア F）

⑥気相部雰囲気：試験環境中の溶存酸素濃度を変化させるため、酸素含有量の異なる各種組成のガスを連続的に気相部に吹き込んだ。

- ・高純度N₂ガス
- ・混合ガス（O₂ 0.7%、N₂ balance）
- ・混合ガス（O₂ 7%、N₂ balance）
- ・大気吹き込み
- ・純O₂ガス吹き込み

⑦試験温度：80℃

実際の処分環境を想定して80℃と設定した。

3. 実験結果

（1）自然浸漬電位の経時変化……

吹き込みガス中のO₂濃度を種々変化させて測定した人工海水系および人工淡水系における炭素鋼の自然電位の経時変化を試験液単独系の場合と緩衝材共存系（試験液：緩衝材＝8：1）の場合とを対比して、それぞれ図3および図4に示す。また、経時的に安定した後の自然浸漬電位と吹き込みガス中の酸素含有量との関係をそれぞれ図5および図6に示す。測定結果を簡単に要約すると次のようである。

- ① 人工海水を試験液とする液単独系では、溶存酸素濃度が極めて低い場合、一定期間浸漬後に急激に貴な方向に移行した。溶存酸素濃度の高い場合には自然浸漬電位の顕著な経時変化は認められない。これらの現象は浸漬中に生成する表面皮膜の性状と関連すると考えられる。¹⁾
- ② 人工海水を試験液とする緩衝材共存系では、自然浸漬電位は経時的に安定しており、溶存酸素濃度の増加と共に貴になる傾向がある。また、溶液単独系に比べると全般に卑な値である。これは後述するように、緩衝材共存系では溶存酸素の拡散が抑制されるためと考えられる。
- ③ 人工淡水を試験液とする溶液単独系では自然浸漬電位は経時的に安定しており、溶存酸素濃度の増加と共に顕著に貴になる傾向が明らかである。これは、腐食反応が溶存酸素の拡散律速であることを示唆している。
- ④ 人工淡水を試験液とする緩衝材共存系では自然浸漬電位は経時的に安定しており、吹き込みガス中の酸素含有量によって殆んど変化せず、また全般に溶液単独系に比べて卑な値である。これは後述の考察の項で議論するように、緩衝材共存系では溶存酸素の拡散が著しく抑制されることと関連するものと考えられる。

(2)陽分極特性……

高純度 N_2 ガス吹き込み条件下における炭素鋼の陽分極曲線に及ぼす浸漬時間の影響を人工海水系と、人工淡水系のそれぞれについて溶液単独系と緩衝材共存系とを対比して、図7および図8に示す。陽分極の測定は 20 mV/分 の動電位法にて行った。陽分極特性測定結果を簡単に要約すると次のようである。

- ① 人工海水を試験液とする溶液単独系では、浸漬短時間後には自然浸漬電位は約 -770 mV VS SCE 程度であり、陽分極曲線は自然浸漬電位より急激に立ち上がるか、1日以上浸漬後には自然浸漬電位は約 -700 mV VS SCE 程度まで上昇し、陽分極曲線上には電流の振動現象がみられた。これは浸漬期間中に試料表面に緻密な保護皮膜が生成し、一種の“不働態化現象”が生じるため²⁾と考えられる。
- ② 人工海水を試験液とする緩衝材共存系（人工海水：緩衝材＝8：1）では、少なくとも6日間浸漬までは自然浸漬電位は浸漬時間に殆んど依存せず約 -780 mV VS SCE であり、陽分極曲線は浸漬時間にかかわらず自然浸漬電位より急激に立ち上った。このことから緩衝材の共存は炭素鋼表面における保護皮膜の生成を阻害する作用を有するものと考えられる。

- ③ 人工淡水を試験液とする溶液単独系では、少なくとも浸漬5日後までは自然浸漬電位は約 $-700\text{ mV VS Ag/AgCl}$ 程度で、浸漬時間に殆んど依存しなかった。また、陽分極曲線は浸漬時間に関係なく自然浸漬電位より急激に立ち上り、陽分極特性に及ぼす浸漬時間の影響は誤差の範囲内で認められなかった。
- ④ 人工淡水を試験液とする緩衝材共存系では、少なくとも浸漬5日間までは自然浸漬電位は約 $-800\text{ mV VS Ag/AgCl}$ 程度で、浸漬時間に殆んど依存しなかった。また、陽分極曲線は浸漬時間に関係なく、自然浸漬電位より急激に立ち上り、陽分極特性に及ぼす浸漬時間の影響は誤差の範囲内で認められなかった。自然浸漬電位近傍の陽分極曲線の勾配は溶液単独系に比べて大きい。

(3)陰分極特性……

人工海水および人工淡水系における炭素鋼の陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の O_2 含有量の影響を試験液単独の場合と緩衝材共存（試験液：緩衝材=8：1）の場合とを対比して、それぞれ図9および図10に示す。また、溶存酸素の拡散限界電流の認められる $-900\text{ mV VS SCE or Ag/AgCl}$ における陰極電流密度を対比して図11および図12に示す。陰分極の測定は浸漬約1時間後に開始し、試料表面の変化を極力さけるため 600 mV/分 の早い分極速度で行った。陰分極特性測定結果を簡単に要約すると次のようである。

- ① 人工海水を試験液とする溶液単独系では溶存酸素を含む場合には、溶存酸素の拡散限界電流を経た後、水の分解反応に到る陰分極特性を示す。溶存酸素の拡散電流密度は吹き込みガス中の O_2 含有量の増加と共に、増加する傾向が認められる。高純度 N_2 ガスを吹き込んで、溶存酸素を実質的に含まない溶液中では酸素の拡散限界電流は認められず、約 $-900\sim-1100\text{ mV VS SCE}$ の電位領域にTafel直線部分が認められ、水素の放電反応（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ 、または $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ）律速であることを示唆している。この点については後の考察の項で、より詳しく検討する。
- ② 人工海水を試験液とする緩衝材共存系では溶存酸素を含む場合には酸素の拡散限界電流領域は認められるが、溶液単独系ほど明確ではなく、かつ陰極電流密度も小さい。高純度 N_2 ガスを吹き込んで、実質的に溶存酸素を含まない場合には約 $-900\sim-1100\text{ mV VS SCE}$ の電位領域に水素の放電反応に基づくTafel直線部分が認められるが、そのTafel勾配（ mV/Decade ）は溶液単独系に比べると大きい。この点についても後述の考察の項で検討する。

③ 人工淡水を試験液とする溶液単独系 (CO_2 ガスを吹き込んでpHを8.5に調整)では、溶液中の溶存酸素濃度の増加と共に自然浸漬電位が貴になり、溶存酸素を含む溶液中では約 $-700 \sim -1100 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の電位領域に溶存酸素の拡散電流が認められ、その値は溶存酸素濃度の増加と共に増大する。一方、高純度 N_2 ガスを吹き込んで実質的に溶存酸素を含まない溶液中では約 $-800 \sim -1100 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の電位領域にTafel直線部分が認められ、水素の放電反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 、または $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$) が律速過程であることを示唆している。この点については後に考察する。

④ 人工淡水を試験液とする緩衝材共存系 (試験液：緩衝材=8：1) では自然浸漬電位は吹き込みガス中の O_2 含有量に殆んど依存せず、約 $-750 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ であり、その値は上記の溶液単独系における溶存酸素を含まない場合の値とほぼ一致している。一方、陰分極特性も吹き込みガス中の O_2 含有量依存性が全く認められず、約 $-800 \sim -1100 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の電位領域にTafel直線部分が認められる。この点についても後に詳しく考察する。

(4) 定電位保持下における腐食挙動……

人工海水系および人工淡水系のそれぞれについて、上記の分極特性測定結果に基づいて定めた一定の電位を印加して、所定時間保持することにより、定電位保持下の腐食試験を行った。定電位保持試験中における電流の経時変化と試験後の腐食形態観察結果を溶液単独の場合と緩衝材共存 (試験液：緩衝材=8：1) の場合で対比して図13～16に示す。これらの定電位保持下における腐食試験結果を簡単に要約すると次のようである。

① 人工海水を試験液とする溶液単独系では、印加電位が高くなる程陽極電流密度が大きくなり、また腐食形態は -700 mV VS SCE 以上の電位では均一腐食、 -750 mV VS SCE 以下の電位では局部腐食となった。

② 人工海水を試験液とする緩衝材共存系 (試験液：緩衝材=8：1) でも、印加電位が高くなる程陽極電流密度が大きくなるが、同じ印加電位で比較すると溶液単独系に比べて陽極電流密度は相当小さい。また、腐食形態は -600 mV VS SCE 以下の電位では局部腐食となり、同じ印加電位では緩衝材共存系の方が局部腐食を起し易いことが判る。

- ③ 人工淡水を試験液とする溶液単独系でも、印加電位が高くなる程陽極電流密度は大きくなったが、同じ印加電位で比較すると人工海水の溶液単独系に比べてはるかに小さい。また、 $-500 \sim -700 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の印加電位範囲では、陽極電流が流れた後、陰極電流に変化する経時変化を示し、 $-750 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の印加電位では、印加直後に陰極電流が流れた後、陽極電流に変化する経時変化を示した。試験後の腐食形態はいずれの印加電位でも局部腐食形態を示した。
- ④ 人工淡水を試験液とする緩衝材共存系でも印加電位が高くなる程陽極電流密度が大きくなり、同じ印加電位で対比すると人工淡水の溶液単独系よりもむしろ大きい。また、陽極電流密度は $-400 \sim 700 \text{ mV VS Ag/AgCl}$ の印加電位範囲では、試験期間中常に陽極電流が流れたが、 -750 mV では印加直後に陰極電流が流れた後、陽極電流に変化する経時変化を示した。
- ⑤ 人工海水及び人工淡水の試験液単独系について、陽極電流密度と重量減少量から算出した腐食速度 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$) をプロットした結果を図18に示す。両者は良好な対応関係にあることが確認された。

4. 考 察

本研究の目的は地層処分環境下における炭素鋼オーバーパックの腐食機構を、電気化学的に明らかにし、腐食進展速度のモデル化を図ることであり、このような観点から本実験結果について以下に考察する。

(1) 水溶液中における溶存酸素の拡散挙動に及ぼす緩衝材共存の影響について……

水溶液中における溶存酸素の拡散速度は、炭素鋼の腐食速度を支配する重要な因子であるが、上記の実験結果より、水溶液中における緩衝材の共存が著しく溶存酸素の拡散を抑制することが示唆される。すなわち、人工海水系および人工淡水系のいずれにおいても、緩衝材と共存する場合には自然浸漬電位や陰分極特性が吹き込みガス中の O_2 濃度（水溶液中の溶存酸素濃度）に殆んど依存しておらず、特に人工淡水を試験液とする場合にこの傾向が顕著であった。これは人工淡水／緩衝材共存系の方が人工海水／緩衝材共存系の場合より、液の粘性が高いためと考えられる。

図17に示すネルソンの拡散層の模型を用いて溶存酸素の拡散について理論的な解析を行う。金属表面に接して定常状態の拡散層が存在し、その有効厚さを δ とすれば溶存酸素の輸送速度 J は近似的に(1)式で与えられる。

$$J = -D \cdot \frac{C - C_s}{\delta} \quad \dots\dots (1)$$

ここで、J : 溶存酸素の輸送速度

D : 溶存酸素の拡散係数

C : 液の沖合での溶存酸素濃度

C_s : 金属表面での溶存酸素濃度

δ : 有効拡散層厚さ

拡散層は流体学で用いられている境膜（層流低層）に相当する。境界層は拡散層とは異なるが、層流境界層は近似的に拡散層に近く、乱流境界層でも遷移領域以内は拡散層に近い。拡散層の有効厚さδは近似的に次の計算によって求められる。

$$\delta = \frac{l}{Sh} = \frac{nFD C}{iL} \quad \dots\dots (2)$$

ここで、V : 平均流速

μ : 液の粘度

ρ : 液の密度

ν : 液の動粘性係数 = μ / ρ

l : 流れに接する物体（金属）の特性長さ

Sh : Sherwood数 = l / δ

Re : Reynolds数 = V l / ν

Sc : Schmidt数 = ν / D

であり、一般に次の関係が成り立つ。

$$Sh = B \cdot (Re)^a \cdot (Sc)^b \quad \dots\dots (3)$$

ここで、B、a、bは実験で定まる定数である。

これらのことから液の粘度が高くなると、Sh数が小さくなり、溶存酸素の拡散限界電流密度*i*Lが小さくなる。この点を確認するため、自然浸漬電位が貴で、表面に変化の少ない白金電極を用いて、人工海水中における陰分極特性を測定し、主として溶存酸素の拡散限界電流密度に及ぼす緩衝材共存の影響について次の検討を行った。

図19および図20はそれぞれ試験液を人工海水および人工淡水とした場合における、白金電極の陰分極特性に及ぼす緩衝材共存の影響を示すものである。

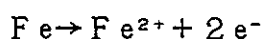
① 図19-(a)は大気平衡下の溶存酸素を含む人工海水中における白金電極の陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響を示すもので、約 $-100 \sim -700$ mV VS Ag/AgClの範囲の電位領域に明確な酸素拡散限界電流が認められ、その値は浸漬時間に殆んど依存しない。

② 図19-(b)は試験液を人工海水とする緩衝材共存溶液（試験液：緩衝材=8：1）中における白金電極の陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響を示すもので、溶液中には大気平衡下の溶存酸素を含んでいる。浸漬直後には明瞭な酸素拡散限界電流が認められるが、浸漬時間と共に限界電流密度が小さくなり、約60分間浸漬後には限界電流密度は浸漬直後の $1/10$ 程度となった。このことは緩衝材の共存が酸素の拡散を著しく抑制することを示唆するものと考えられる。

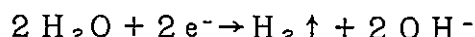
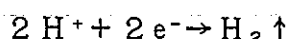
ここで、 C_i ：元素 i の濃度、 D_i ：元素 i 固有の拡散係数、
 R_i ：元素 i の生成速度、 ϕ ：溶液の静電ポテンシャル
（ R_i は地球化学コードにより平衡計算により算出）
但し、 $\nabla^2 \phi = \rho / \epsilon$ （Poissonの式）
 ρ ：charge density、 ϵ ：permittivity of electrolyte

さて、還元条件下における全面腐食速度の数学モデル化を検討する場合、電気化学の基礎理論により、腐食反応における陽極反応および陰極反応はそれぞれ、

①陽極反応：鉄の溶解反応



②陰極反応： H^+ イオンの放電反応または、水の分解反応



と表され、いずれの反応も活性化律速と考えられることから、Butler-Volmer型の方程式によって整理することが可能であると考えられる。すなわち、次式が成立する。

・アノード電流密度 $i_{\text{Fe}^{2+}}$ (A/m^2) :

$$i_{\text{Fe}^{2+}} = i_{0\text{Fe}^{2+}} \exp \left(\frac{\beta' n F E_{\text{Fe}}}{RT} \right)$$

・カソード電流密度 $i_{\text{H}_2\text{O}}$ (A/m^2) :

$$i_{\text{H}_2\text{O}} = i_{0\text{H}_2\text{O}} \exp \left(\frac{-(1-\beta'') n F E_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right)$$

ここで、 E_{Fe} 、 E_{H_2O} ：金属表面の過電圧 (V)

$$E_{Fe} = E_{corr} - E_0Fe, \quad E_0H_2O = E^*H_2O - E_{corr}$$

F ：ファラデー定数 96500 クーロン (A·Sec)

n ：反応の律速段階に含まれる電子数

R ：気体定数 8.31 Joule/deg·mol

i_0Fe^{2+} 、 i_0H_2O ：交換電流密度

T ：絶対温度 (°K)

β, β'' ：電荷移動係数

③ 図19-(c)は特別に製作した治具を用いて、緩衝材／試験液の混練物（比率 1：1）を白金電極に接着し、これを大気平衡下の溶存酸素を含む人工海水中に浸漬して、陰分極特性を測定した結果で、混練物の接着により酸素の拡散限界電流密度の低下することが明らかであるが、5分間浸漬後に再び上昇したのは混練物が崩壊したためである。

④ 図20-(a)および(b)は人工淡水を試験液とする溶液単独系において、白金電極の陰分極特性に及ぼす溶存酸素濃度の影響を測定した結果で、(a)は CO_2 ガスを同時に吹き込んでpHを調整した場合、(b)は CO_2 ガスを吹き込まない場合の結果である。いずれの場合も溶存酸素の拡散電流が明確に認められ、その値は吹き込みガス中の O_2 濃度の増加と共に増大する傾向が明らかである。

一方、人工淡水を試験液とする、緩衝材共存系（試験液：緩衝材＝8：1）では、図20-(c)に示すように、酸素の拡散電流は認められるものの、吹き込みガス中の O_2 濃度依存性は殆んど認められず、このことも緩衝材の共存が溶存酸素の拡散を阻害していることを裏付けるものである。

⑤ 以上のように、白金電極上の陰分極特性の測定により、人工海水系、人工淡水系のいずれにおいても緩衝材の共存が溶存酸素の拡散を著しく抑制することが確認された。

(2)還元条件下における腐食進展速度（全面腐食）の数学モデル化について……

オーバーパックの長期に渡る腐食寿命を評価する手法として、短時間の腐食試験結果を外挿する実証論的方法の他に、腐食機構に基づき腐食進展状況を数学モデル化し、理論的に解析する手法が考えられる。ここではオーバーパックの腐食進展の数学モデル化の第1段階として、還元条件下における全面腐食進展速度の数学モデル化について検討を試みる。

オーバーバックの腐食進展を数学モデル化するためには、地下水、緩衝材および腐食生成物中などにおける物質の移動速度と空間的に区切った範囲内における化学反応を解析することが最低限必要であり、ここでは次の基本方程式を念頭において検討する。

$$\delta C_i / \delta t = \underbrace{D_i \nabla^2 C_i}_{\text{拡散}} + \underbrace{(n F D_i / R T) \nabla (C_i \nabla \phi)}_{\text{電荷による移動}} + \underbrace{R_i}_{\text{反応}} \cdots \cdots (4)$$

⇒物質移動＋化学反応

上式において $R T / \beta' n F$ および $R T / (1 - \beta'') n F$ はそれぞれアノード分極およびカソード分極における Tafel 勾配と呼ばれており、Tafel 勾配は反応機構が変われば変化するので、これを正確に求めることによって反応機構解析の重要な手掛りを得ることができる。

実際問題として腐食速度 i_{corr} (減肉速度 (mm/年)) はファラデーの法則により、腐食電流密度 (i_{corr}) から算出される) は図 2.1 に示すように、陽分極曲線と陰分極曲線の交点として導出される。従って、Butler-Volmer 型の式の係数を実験的に求めることによって、全面腐食速度を数学的に算出することが可能である。

炭素鋼の陽分極特性は、溶液組成等を含めた化学的条件に基づき形成される保護皮膜の性状に大きく依存する。また、保護皮膜の性状は種々の腐食生成物の形成反応速度に基づいて変化するため経時的に変化し、それに伴って陽分極特性 (Tafel 勾配) も変化する。ここでは系を単純化するため、表面に保護皮膜が生成していない、いわゆる裸の表面を想定すると、腐食反応速度はカソード反応によって律速されるので、このような状況下における Butler-Volmer の式の係数に及ぼす緩衝材の影響について、以下に検討する。

表 3 は人工海水系および人工淡水系において、実質的に溶存酸素を含まない高純度 N_2 ガス吹き込み条件下で、実測した浸漬値後の陰分極曲線に基づき、Butler-Volmer の式の係数を算出して結果である。

表 3 実測した陰分極特性から導出される Butler-Volmer の式の係数

試験条件 pH 設定する係数	溶 液 単 独 系		緩 衝 材 共 存 系	
	人工海水系 (CO ₂ なし) pH 8.2	人工淡水系 (CO ₂ 有) pH 8.5	人工海水系 (CO ₂ なし) pH = 10.2 程度と推定	人工淡水系 (CO ₂ 有) pH = 10.2 程度と推定
a 係数 (V/decade)*	-0.086	-0.286	-0.072	-0.085 ?
b 係数 (V/decade)*	-0.136	-0.164	-0.192	-0.457
(1 - β'') _n	0.517	0.427	0.365	0.153
i ₀ H ₂ O (A/m ²)	2.34 × 10 ⁻¹	1.80 × 10 ⁻²	4.22 × 10 ⁻¹	0.54 × 10 ⁻¹ ?
但し、80℃、高純度窒素吹き込みを基本とする系（還元条件）				

* Tafel の式：E = a ± b log i

① 高純度 N₂ ガス吹き込み条件下における陰極反応は

・ 水素イオンの放電反応：2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂ ↑ （酸性溶液）

・ 水の分解反応：2 H₂O + 2 e⁻ → H₂ ↑ + 2 OH⁻ （中性あるいはアルカリ溶液）

のいずれかと考えられるが、いずれの反応の場合も反応の律速段階に含まれる電子数 n は 1 であるので、Tafel 勾配 b は 80℃ では約 0.14 V/Decade である。一方、M. Stern による 4% NaCl 水溶液での実験結果によると、25℃ では水素イオンの放電反応に対する Tafel 勾配は -0.100 V/Decade、水の分解反応に対する Tafel 勾配は -0.174 V/Decade と報告されており³⁾、これを 80℃ での値に換算すると、前者に対しては -0.206 V/Decade と算出される。

表 3 によると溶液単独系における Tafel 勾配は人工海水系、人工淡水系のいずれの場合も上記の値の範囲に入っており、水素放電反応律速であると考えて良い。

② 一方、緩衝材共存系においても試験液が人工海水の場合には、上記の値の範囲に入っており、水素放電律速であることが確認される。人工淡水を試験液とする場合には表 3 に示すように、見掛け上大きな b 値となっているが、これには液抵抗の大きなことによる抵抗分極が含まれると考えられるので、図 10 において最も小さな Tafel 勾配となっている大気吹き込み条件下のものを見ると、Tafel 勾配は -0.200 V/Decade となっており、これらの点を考慮すると緩衝材共存系においても人工海水、人工淡水のいずれを試験液とする場合も水素放電反応律速と考えると良い。

5. まとめ

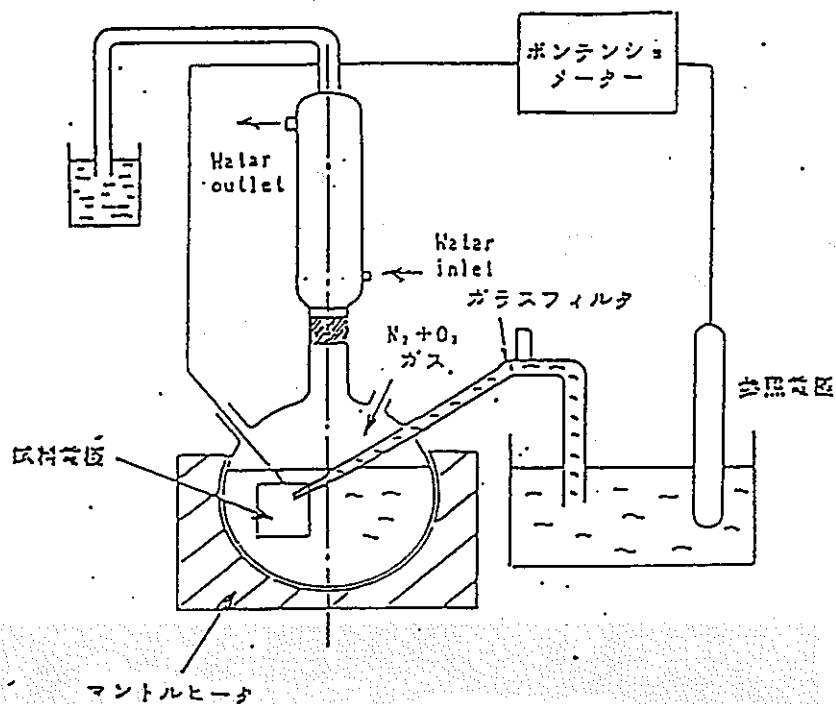
炭素鋼オーバーパックの超長期に渡る腐食挙動のモデル化を図る一貫として、水溶液中における炭素鋼の電気化学挙動に及ぼす緩衝材の影響について基礎的な検討を行った。得られた結果をまとめると次のようである。

- (1) 試験液として人工海水、人工淡水のいずれを用いた場合でも緩衝材の共存（試験液：緩衝材＝8：1）は溶存酸素の拡散を著しく抑制することが確認された。
- (2) 試験液として人工海水、人工淡水のいずれを用いた場合でも、緩衝材の共存は表面保護皮膜の生成を阻害し、陽分極を低減する傾向がある。
- (3) 試験液として人工海水、人工淡水のいずれを用いた場合でも還元条件下における腐食反応は緩衝材の共存の有無に関わらず、水素放電反応（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ 、または $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ）律速であり、Butler-Volmer型の方程式を適用して全面腐食速度を数学モデル化することが可能である。
- (4) 但し、上記(3)は表面保護皮膜が生成していない裸の表面を前提とした議論であるが、表面皮膜が経時的に成長して、陽分極が大きくなる場合には陽極反応律速となる可能性もあり、必ずしもButler-Volmer型の方程式で整理できるとはいえない。

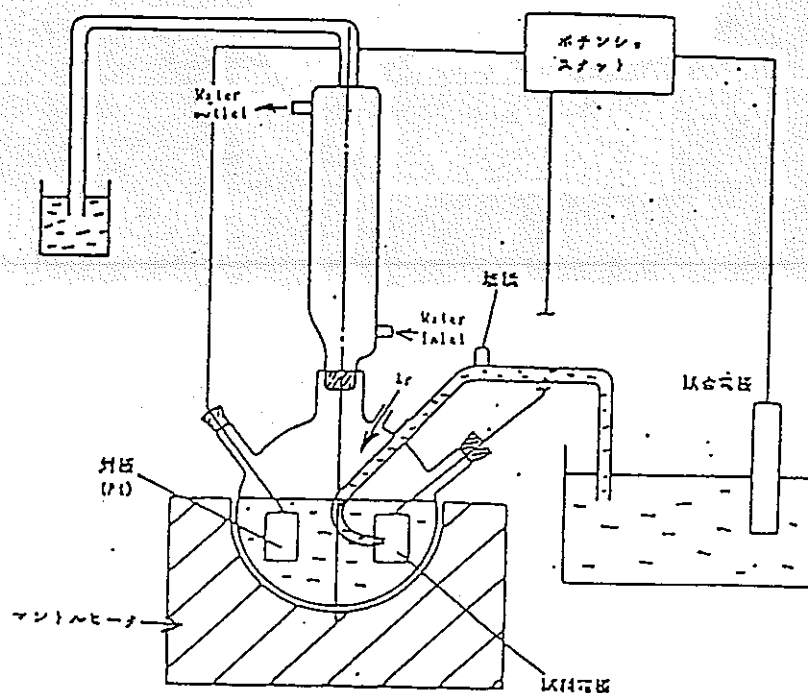
参考文献

- 1) 本田 明、石川 博久、湯佐 泰久、佐々木 憲明、藤原 和雄、：腐食防食 91 講演予稿集、（1991年5月）
- 2) N. Sasaki, H. Ishikawa, T. Teshima and K. Fujiwara：第6回材料の力学的挙動に関する国際会議（ICM-6）予稿集
- 3) M. Stern：J. Electrochem. Soc., 102 (No. 11), 609.

以 上



(a) 自然浸漬電位を測定する電気化学試験装置の概念図



(b) 分極特性、定電位保持腐食試験を測定する電気化学試験装置の概念図

図1 電気化学試験装置の概念図

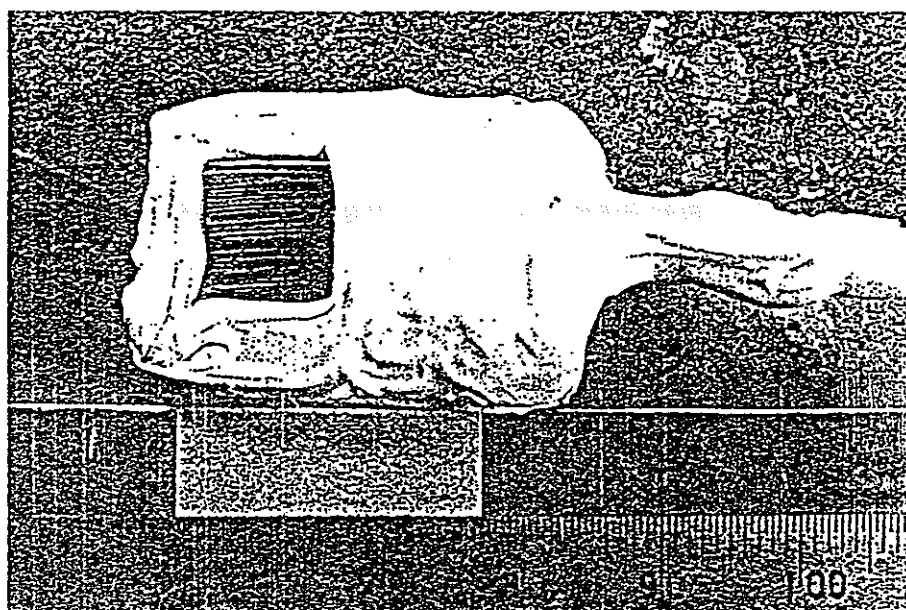
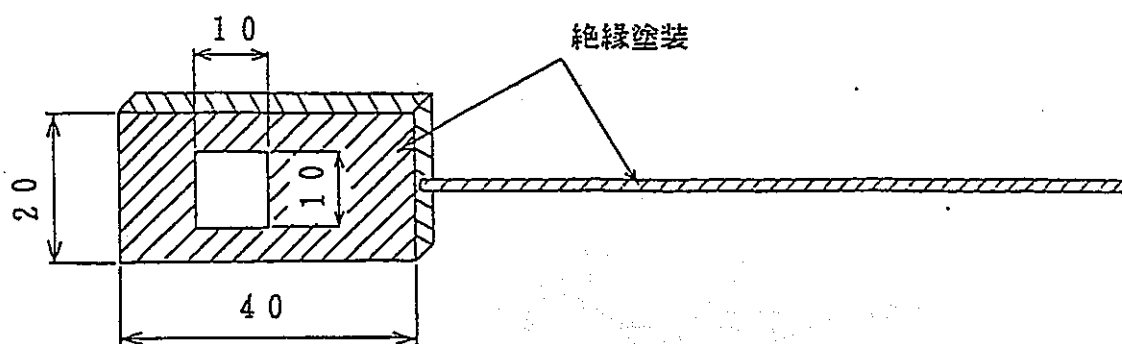
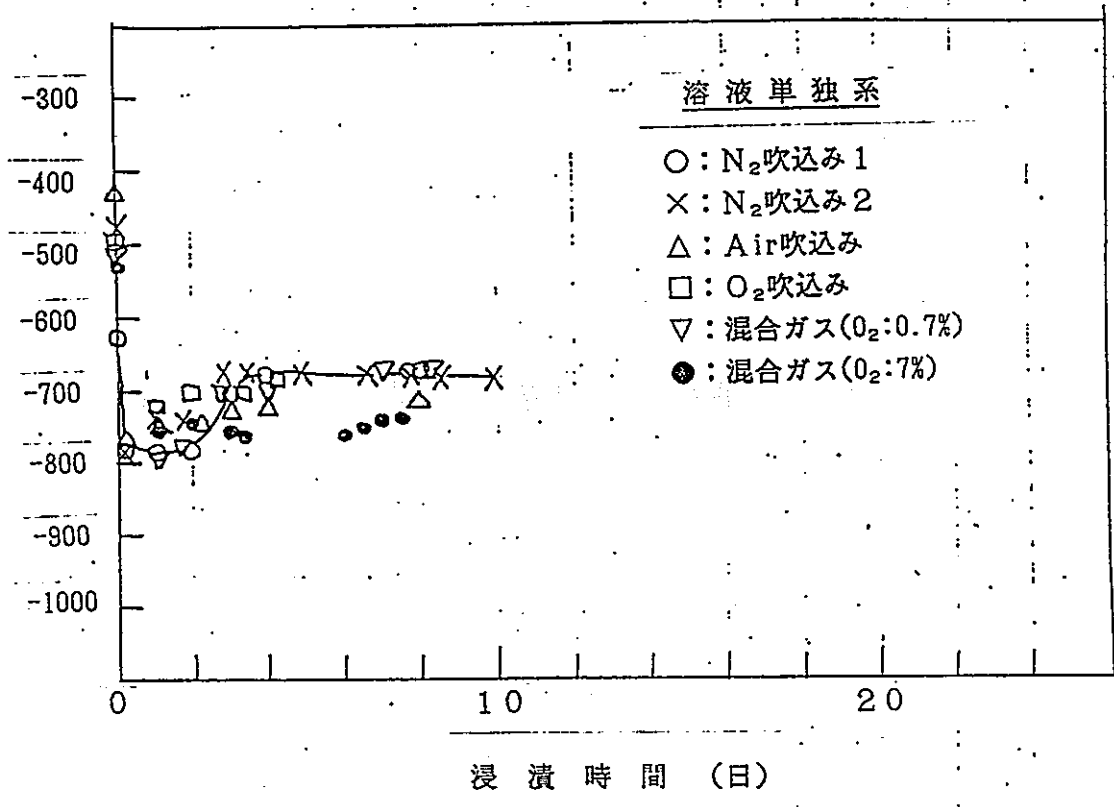


図2 電気化学試験に使用した試料電極

表1 供試した炭素鋼の化学成分および引張特性

鋼 種	化 学 成 分 (%)					引 張 特 性		
	C	S i	M n	P	S	降伏点 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
JISG3106 SM41B	0.10	0.22	1.01	0.014	0.003	32	44	31

自然浸漬電位 (mV vs SCE)



自然浸漬電位 (mV vs SCE)

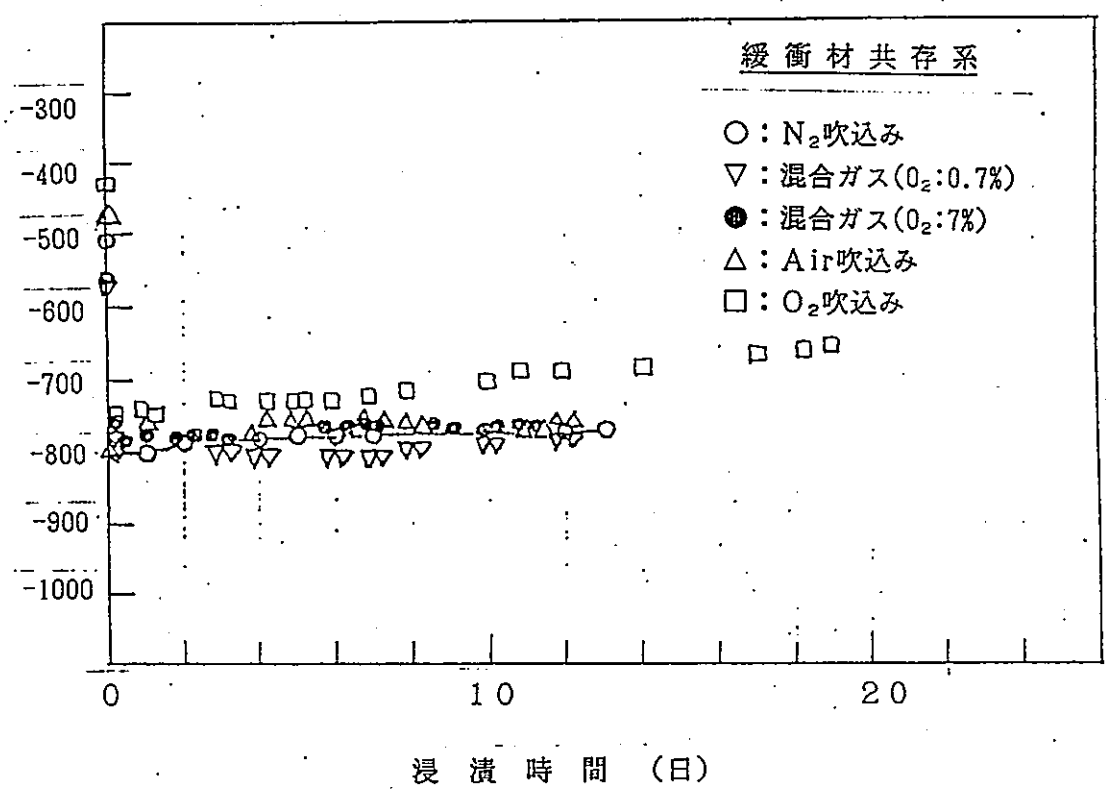
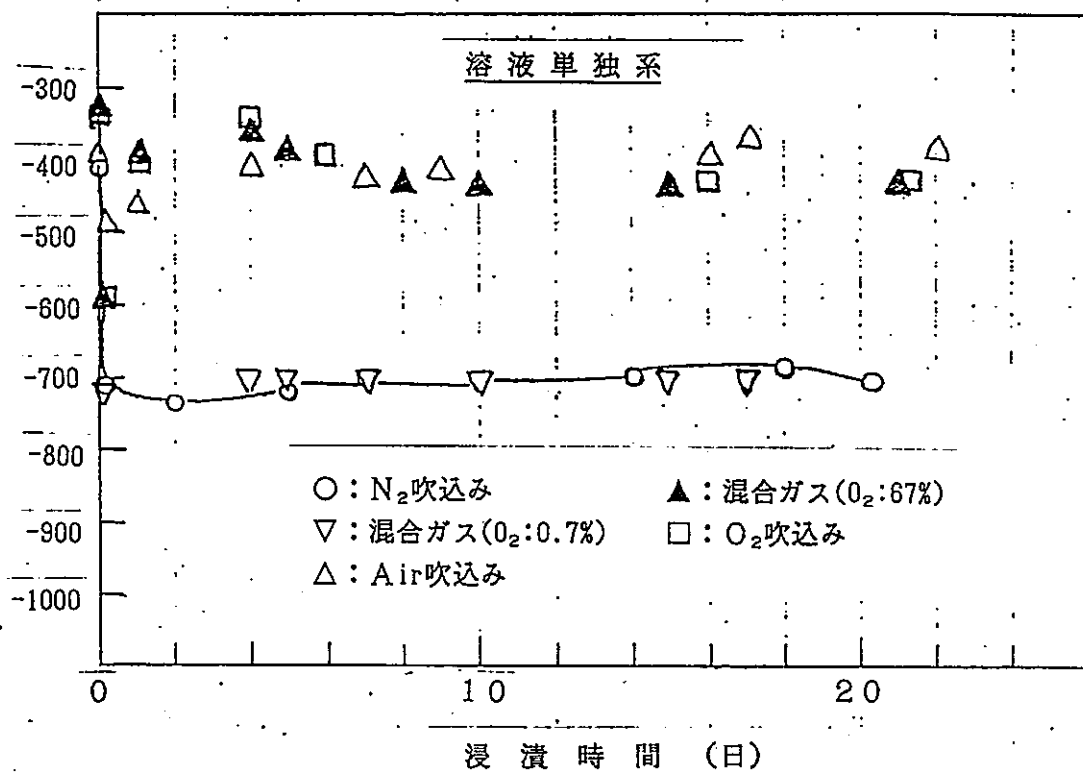


図 3 人工海水系における炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化 (上: 溶液単独系、下: 緩衝材共存系)

自然浸漬電位 (mV VS Ag/AgCl)



自然浸漬電位 (mV VS Ag/AgCl)

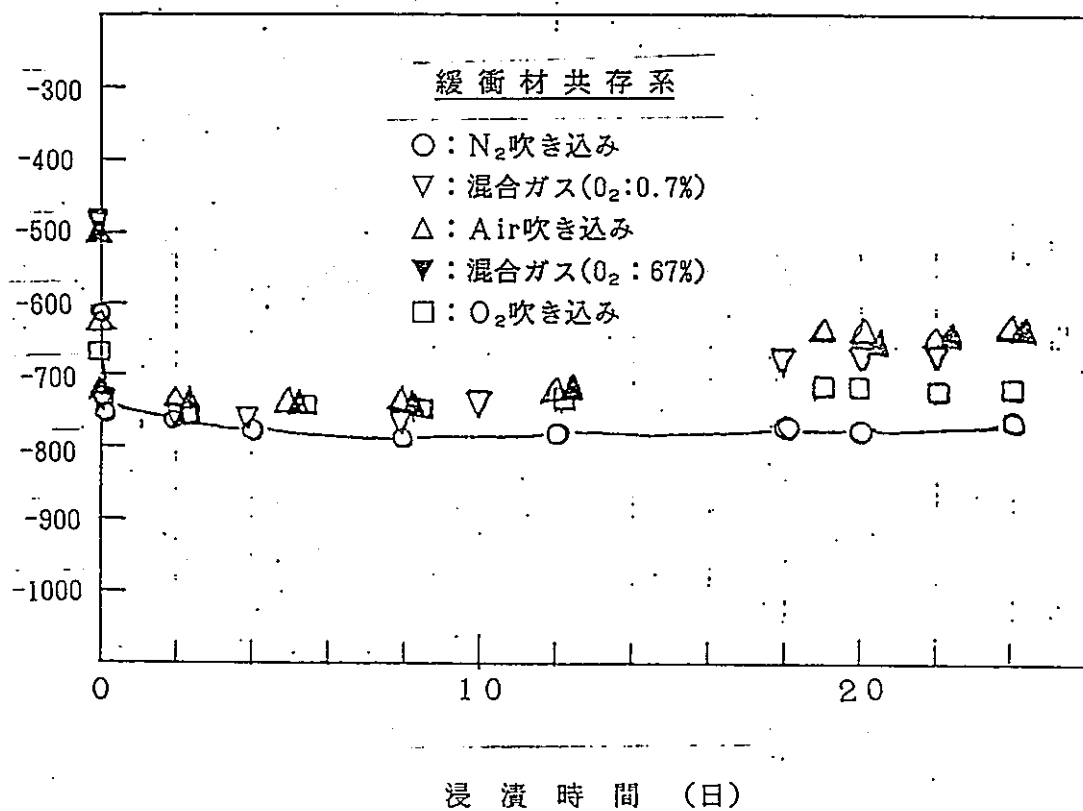


図 4 人工淡水系における炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化 (上: 溶液単独系、下: 緩衝材共存系)

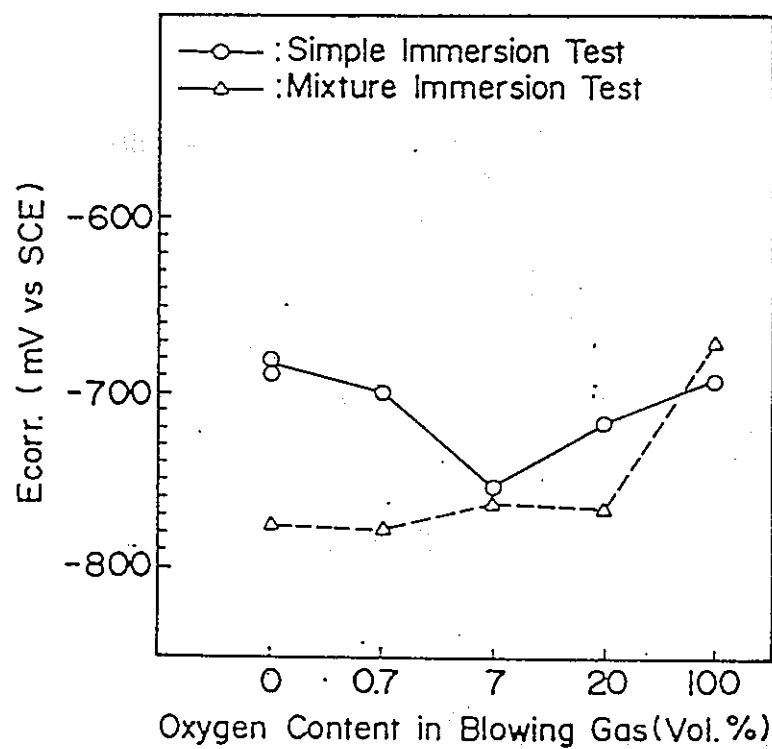


図5 人工海水系における自然浸漬電位と吹き込みガス中の O_2 含有量との関係

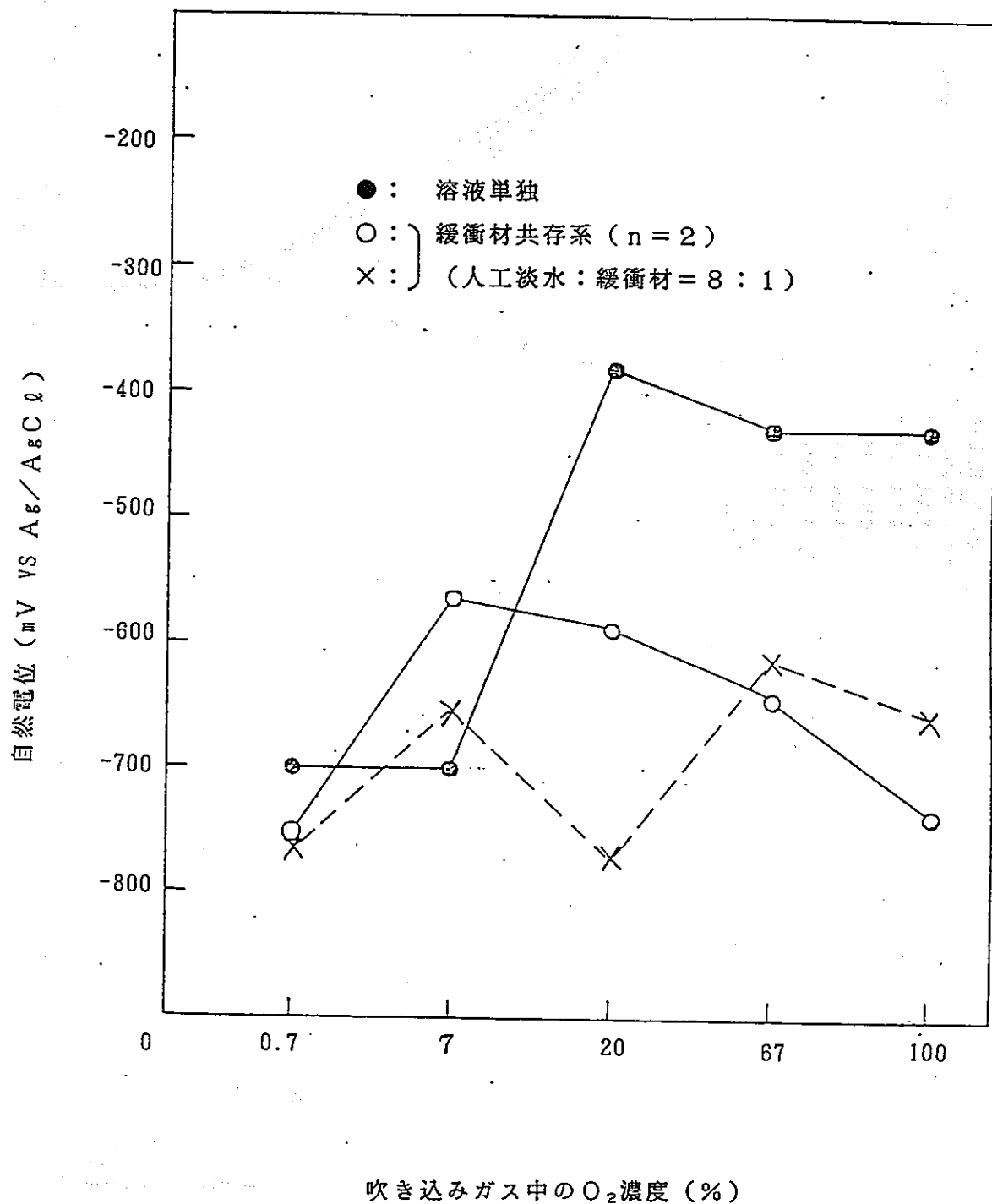


図6 人工淡水系における自然浸漬電位と吹き込みガス中の O₂ 含有量との関係

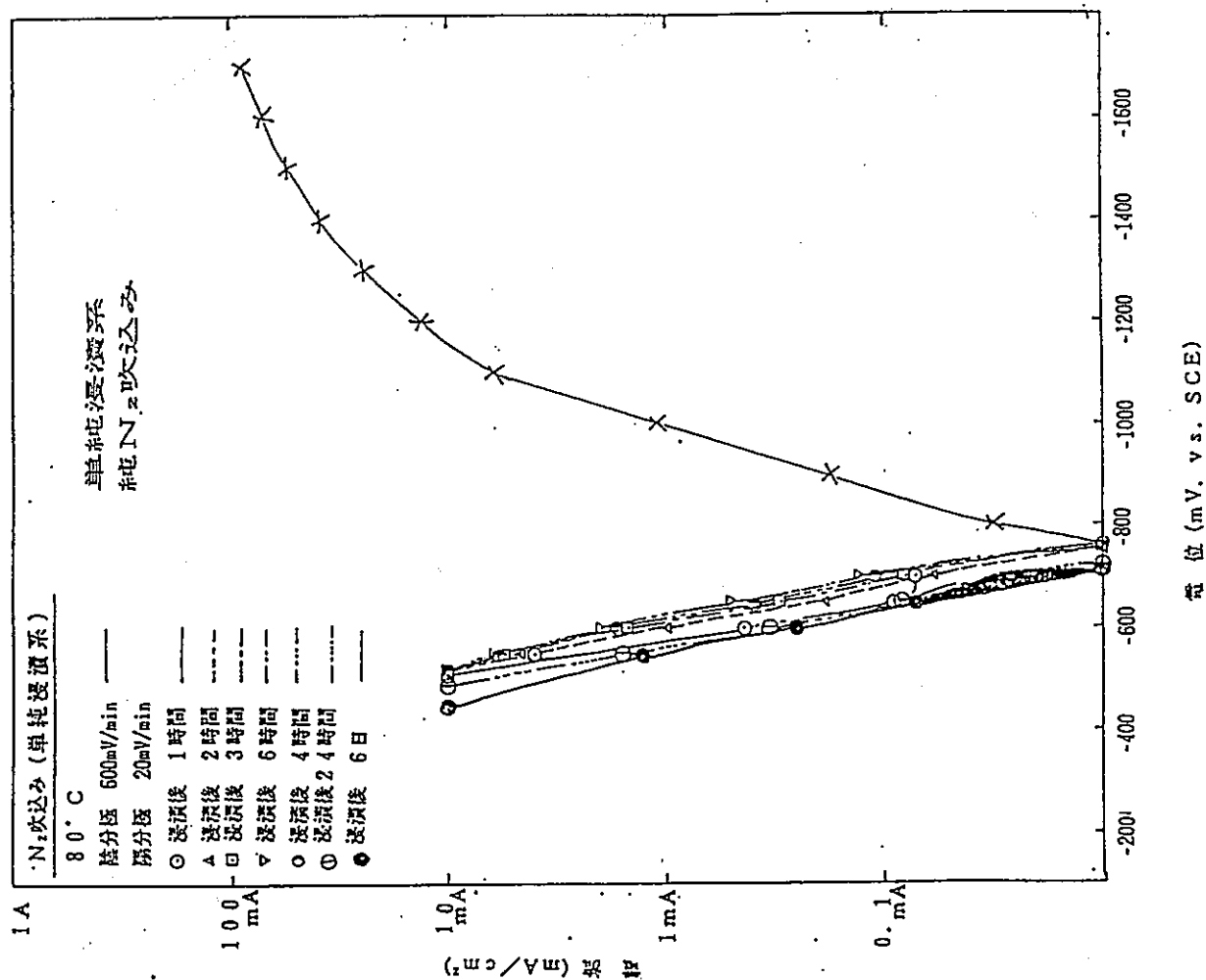


Fig 1.2.2-5 人工海水系における炭素鋼の陽・陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (その1)

(単電浸漬, 高純度 N_2 吹き込み系)

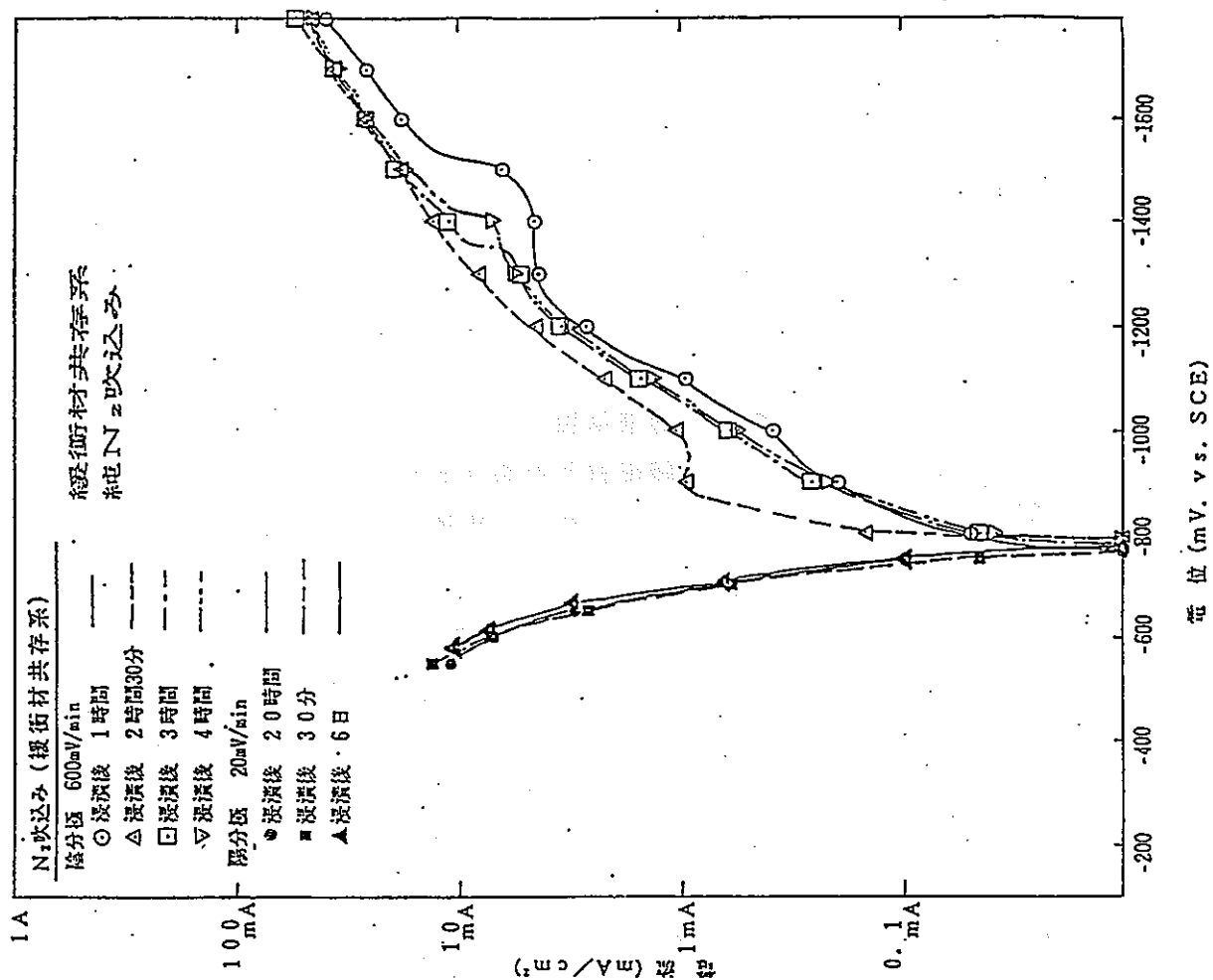
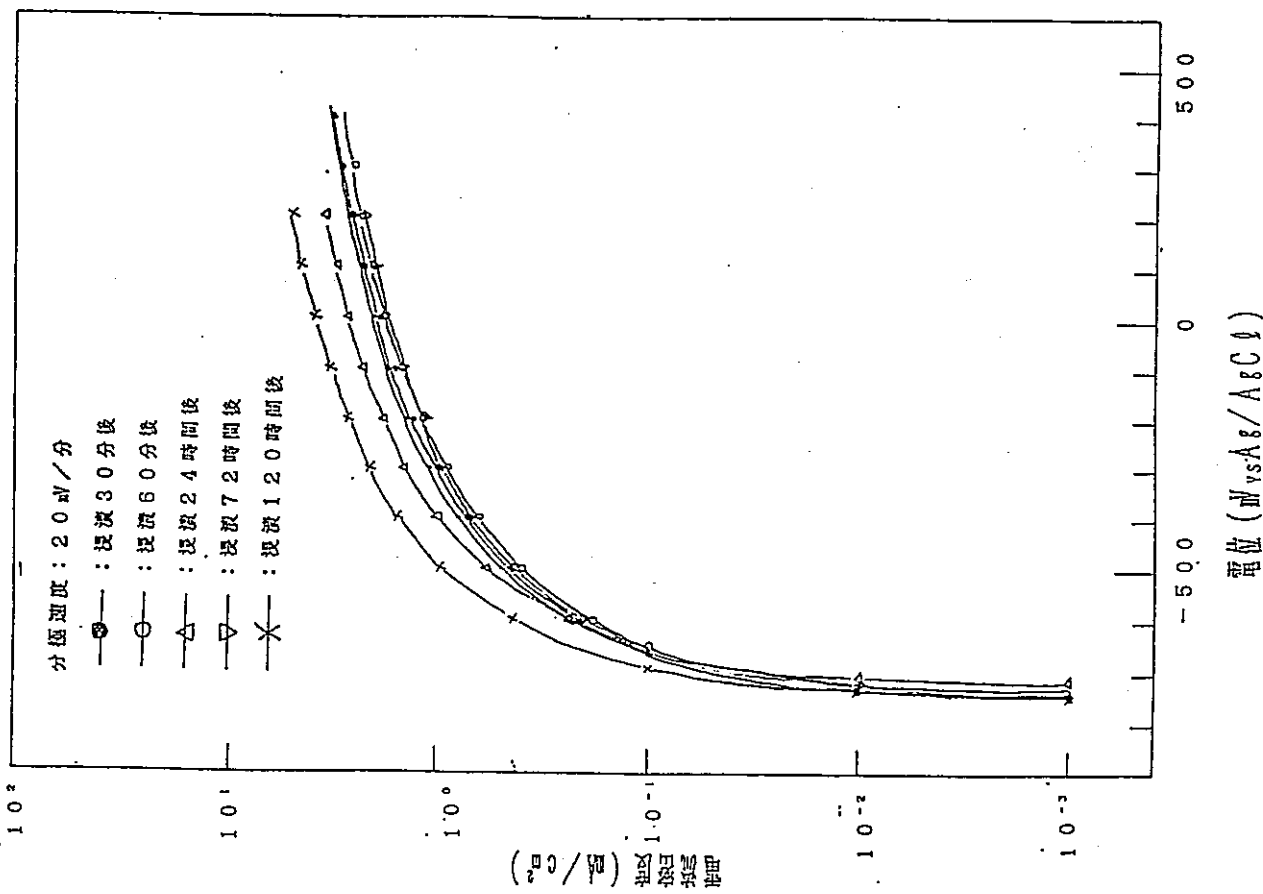


Fig 1.2.2-6 人工海水系における炭素鋼の陽・陰分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (その1)

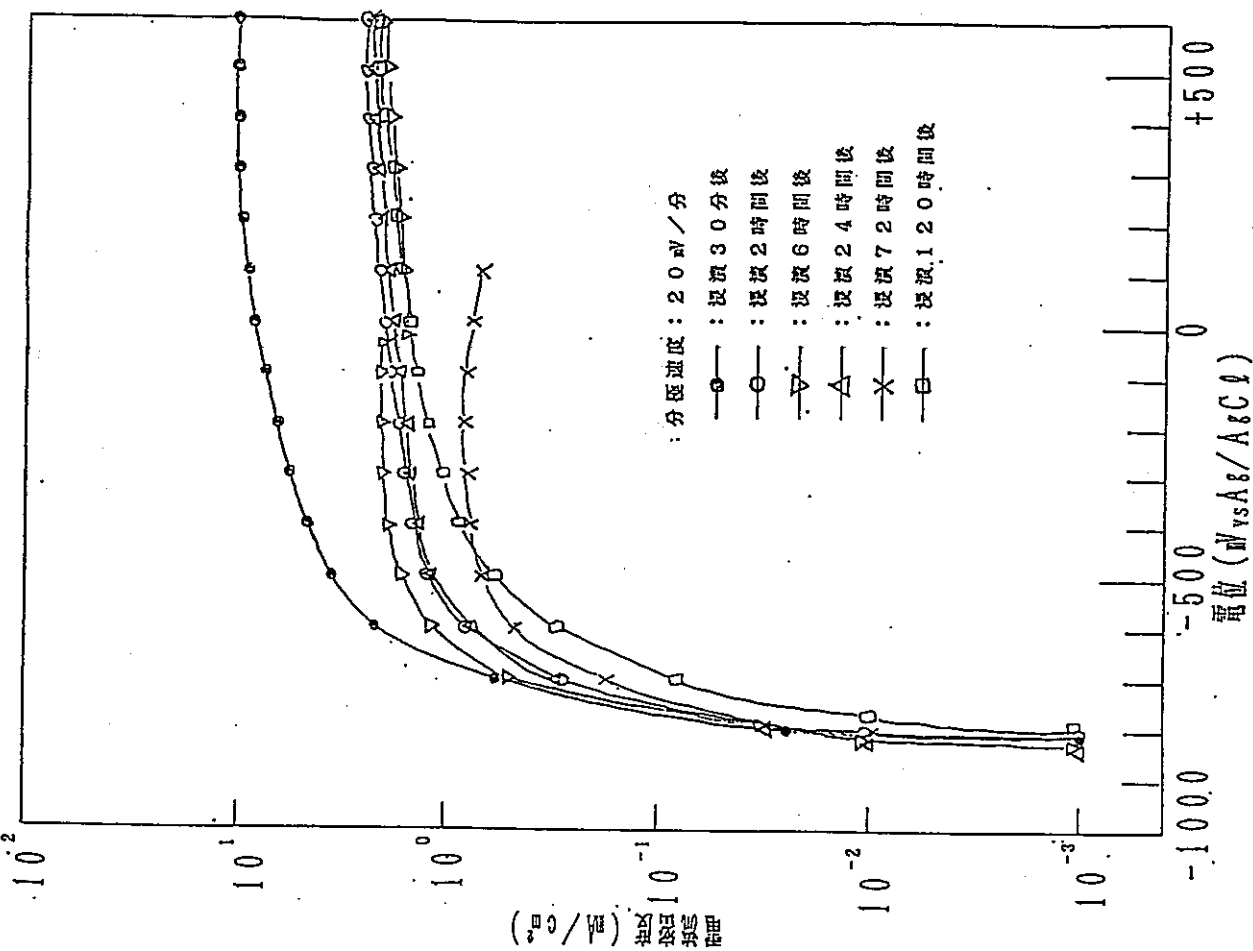
(緩衝材共存, 高純度 N_2 吹き込み系)

人工海水系における陽・陰分極特性の経時変化



人工淡水系における炭素鋼の陽分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (その1)

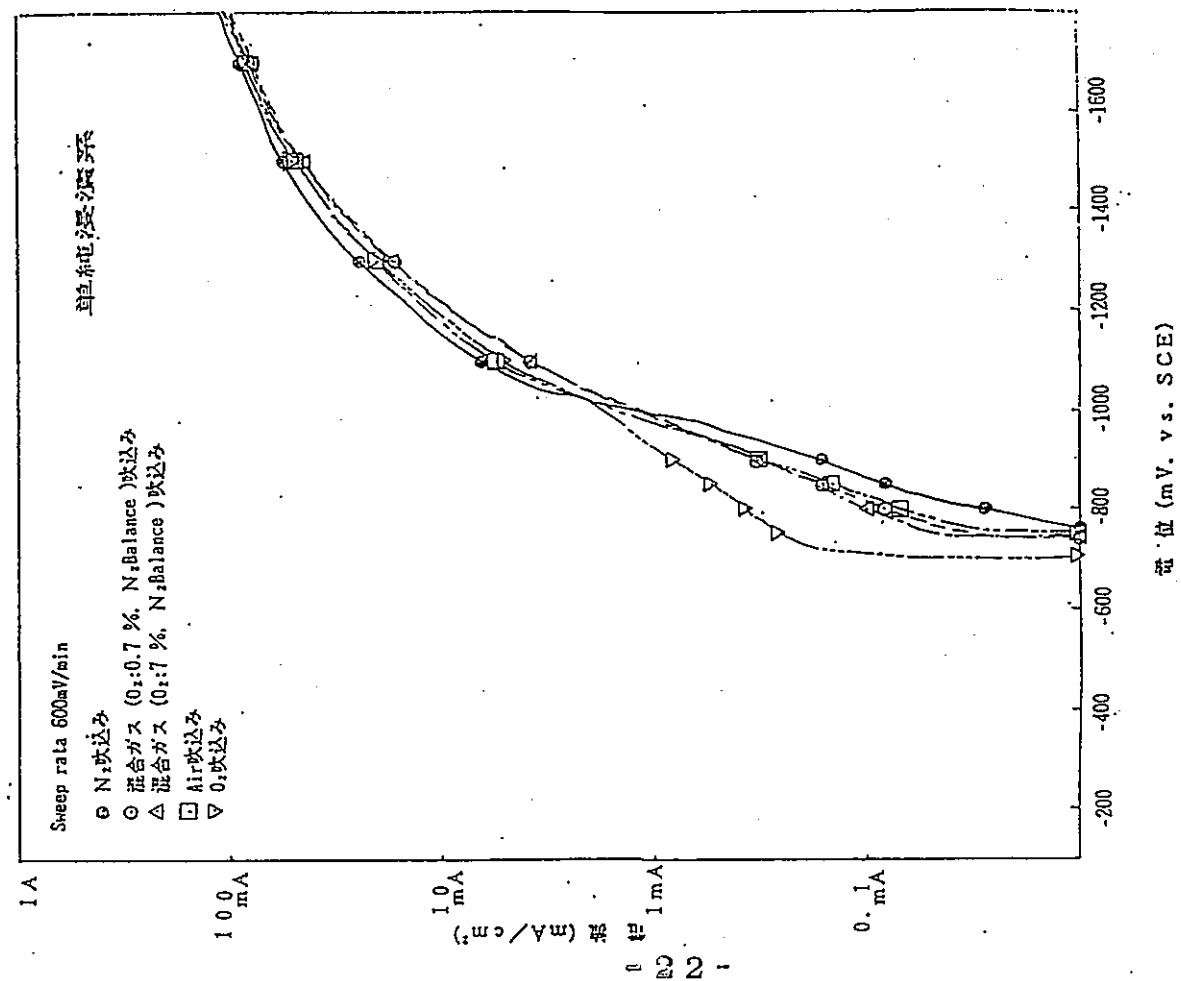
(単純浸漬, 高純度N₂吹き込み系)



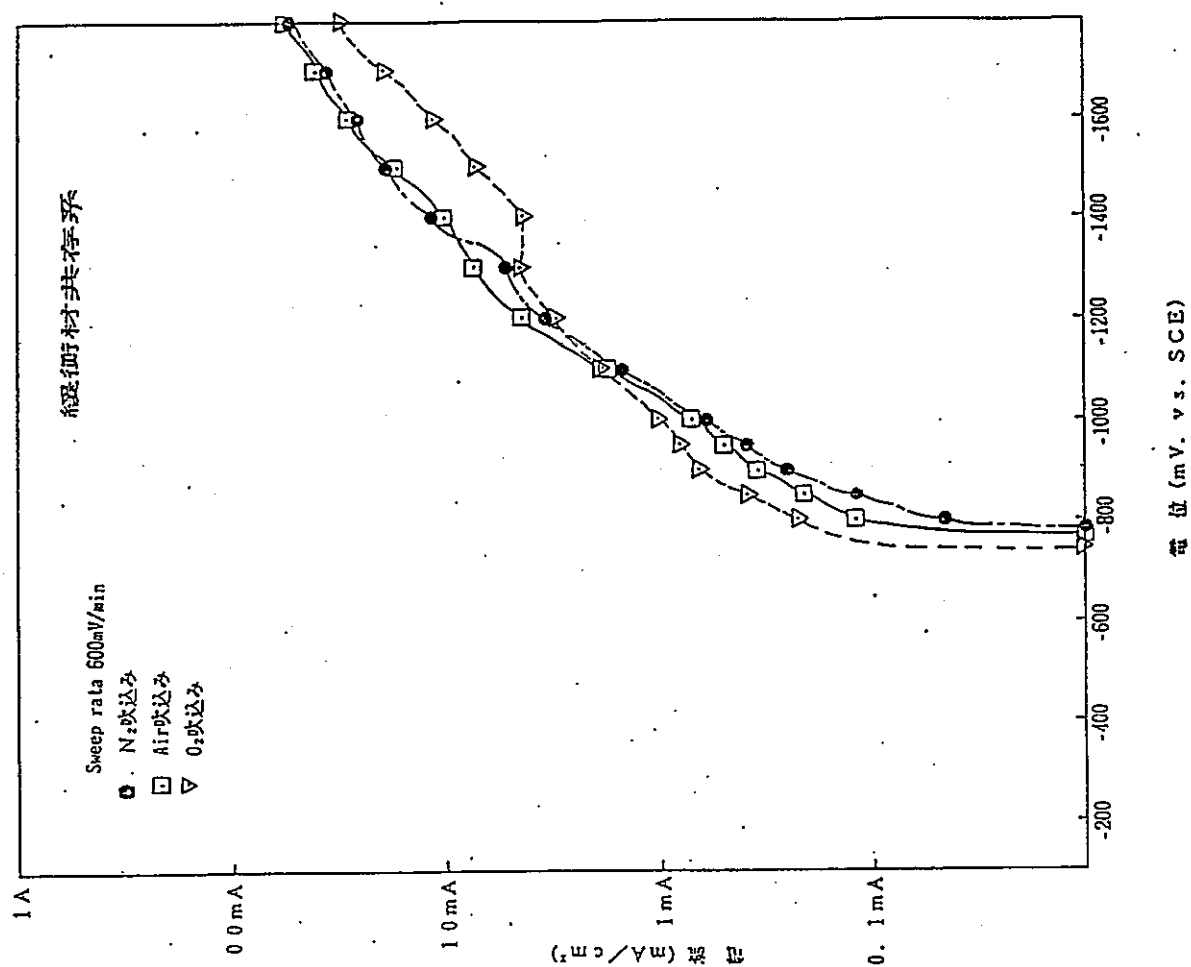
人工淡水系における炭素鋼の陽分極特性に及ぼす浸漬時間の影響 (その2)

(緩衝材共存(1:8), N₂CO₂吹き込み系)

図8 人工淡水系における陽分極特性の経時変化

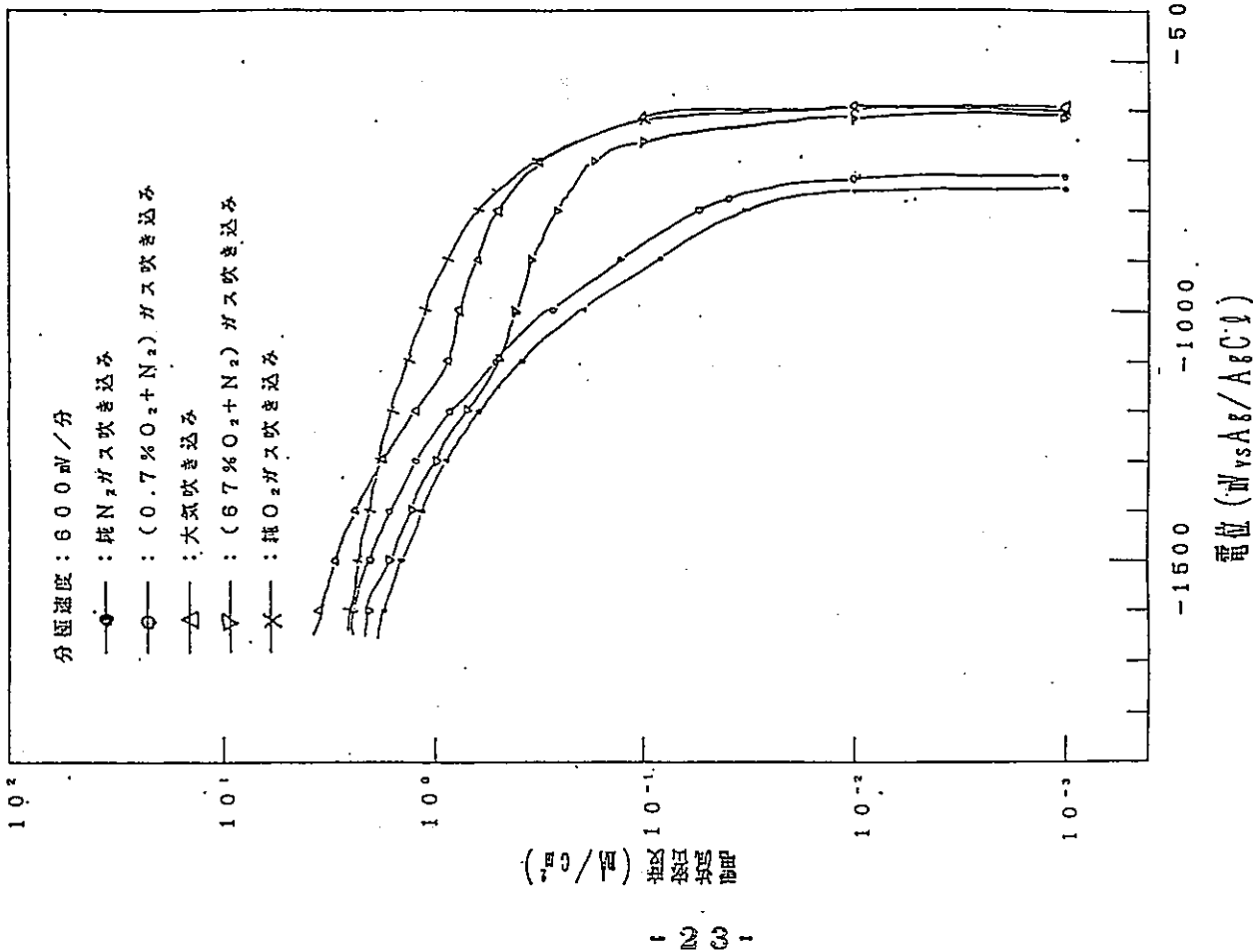


人工海水系の炭素鋼の陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の酸素濃度の影響 (その1)
(単相電浸漬系)



人工海水系の炭素鋼の陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の酸素濃度の影響 (その2)
(絶縁材共存系)

図9 人工海水系における陽分極特性に及ぼす吹き込みガス中のO₂含有量の影響



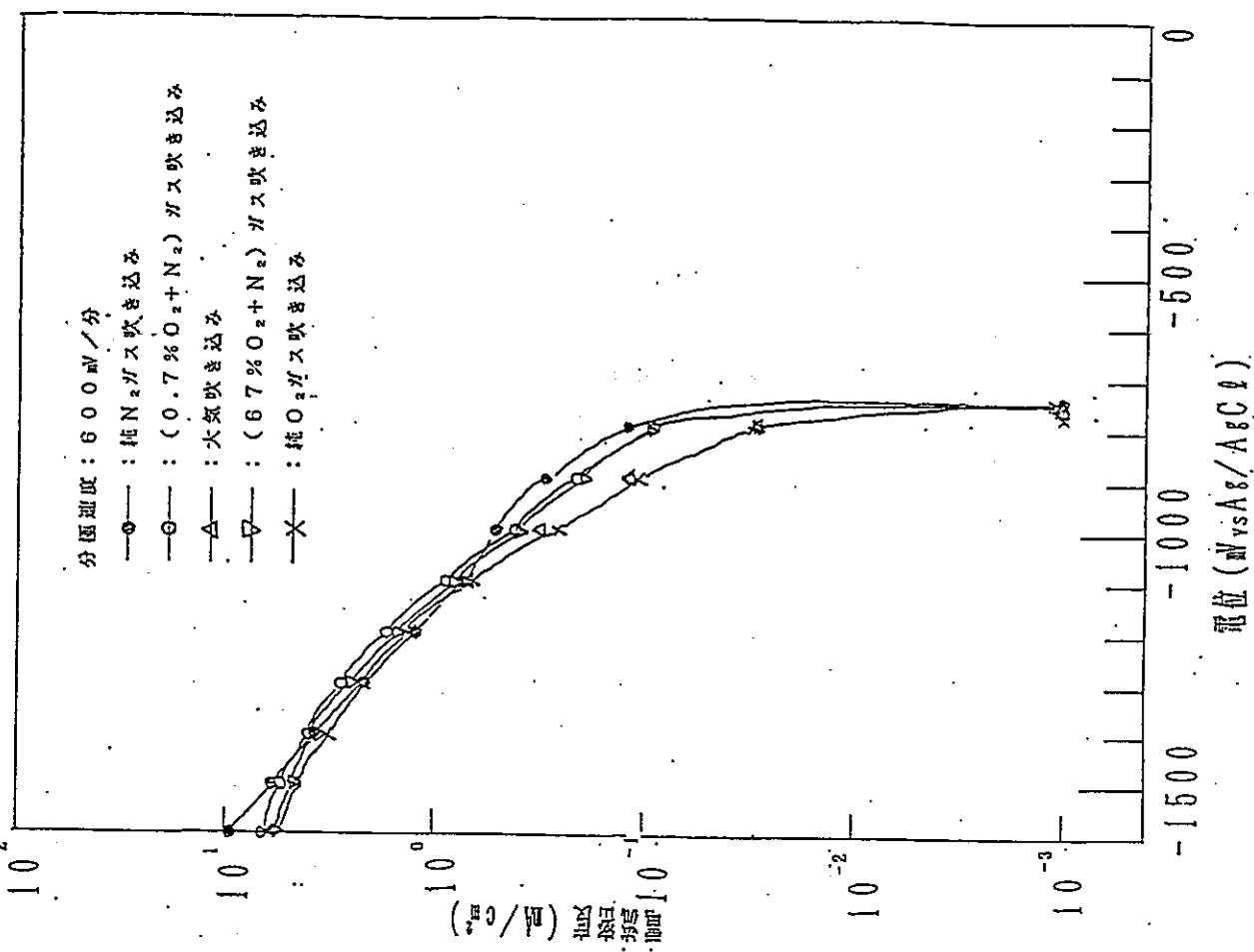
人工淡水系の炭素鋼の陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の酸素濃度の影響
(CO , 吹き込み有り)

(単純浸漬系)

図10

人工淡水系における陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の O_2 含有量の影響

(炭素鋼共存系)



人工淡水、炭素鋼共存(1:8)系の炭素鋼の陰分極特性に及ぼす吹き込みガス中の酸素濃度の影響
(CO , 吹き込み有り)

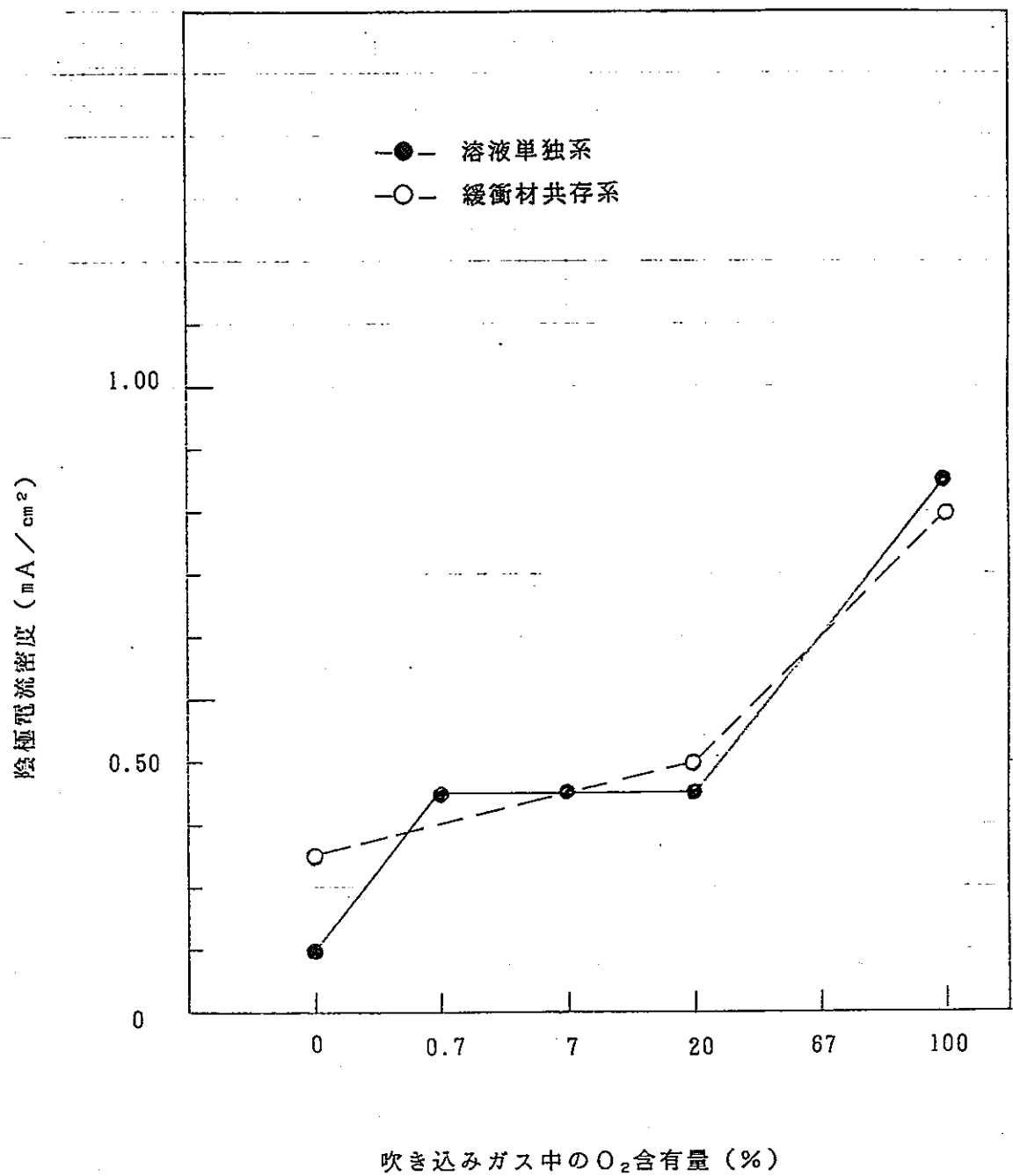


図11 人工海水系における-900mV VS SCEでの陰極電流密度

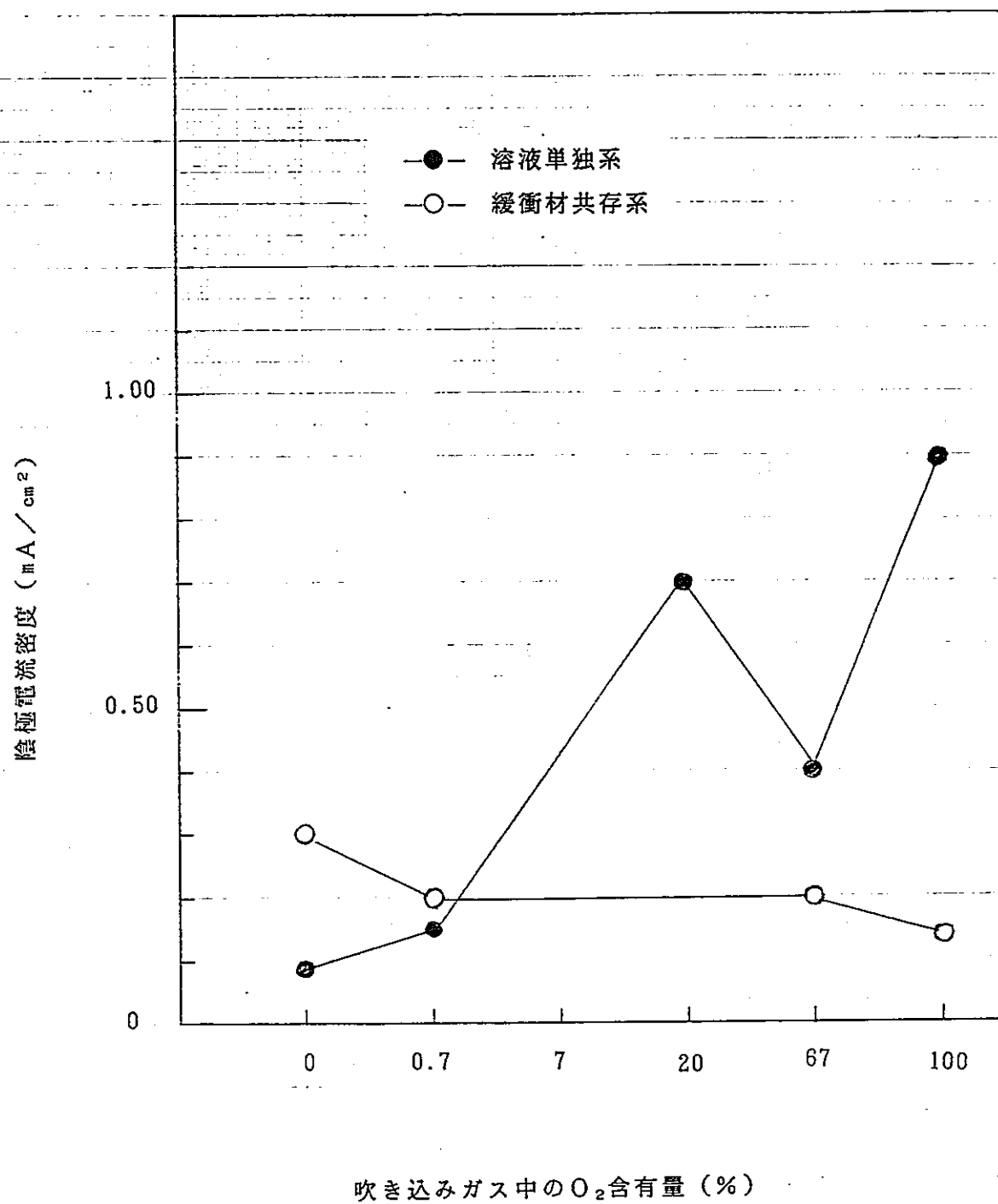


図12 人工淡水系における -900mV VS Ag/AgCl での陰極電流密度

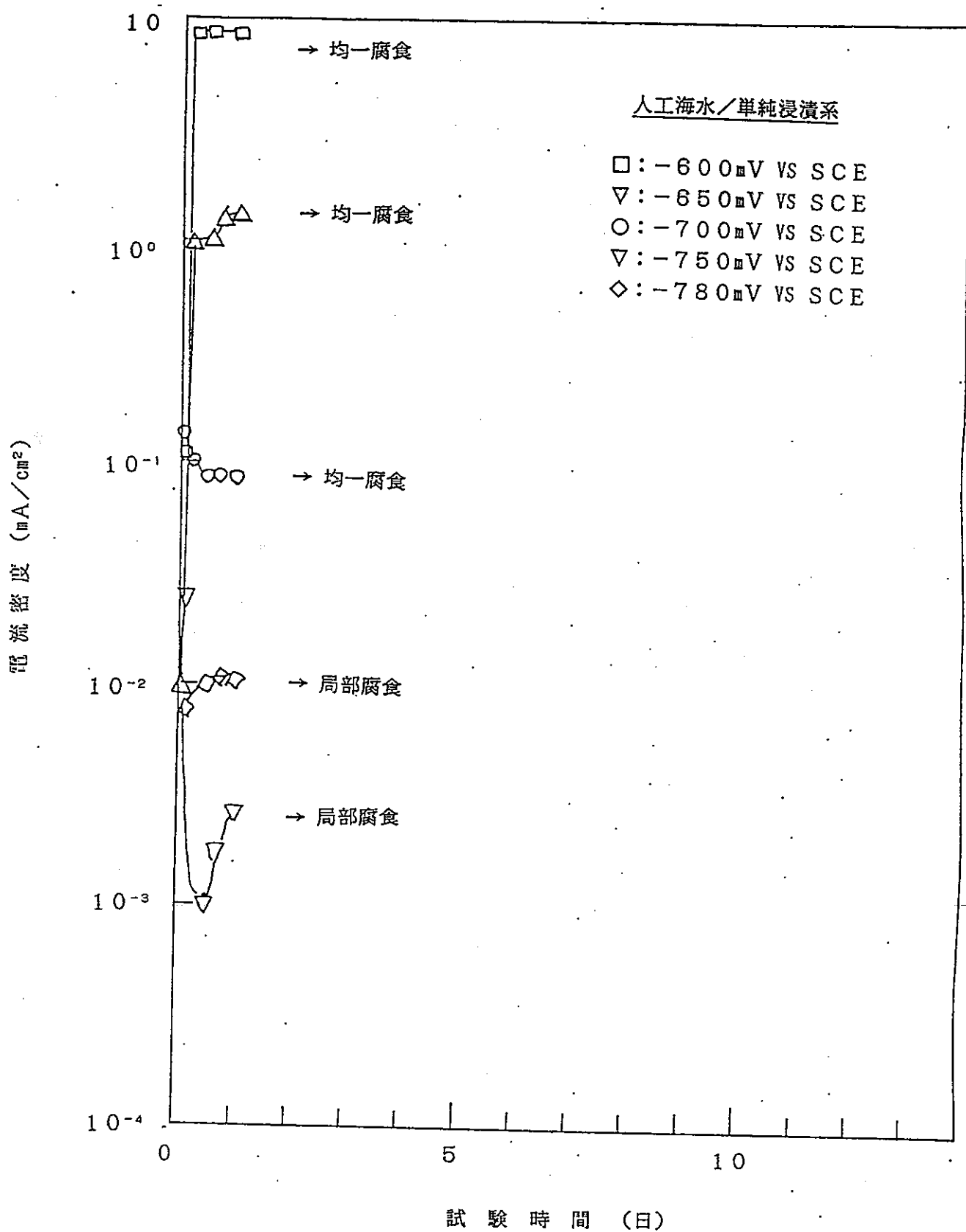


図13 人工海水／溶液単独系における定電位保持腐食試験中の電流の経時変化 (溶液単独系)

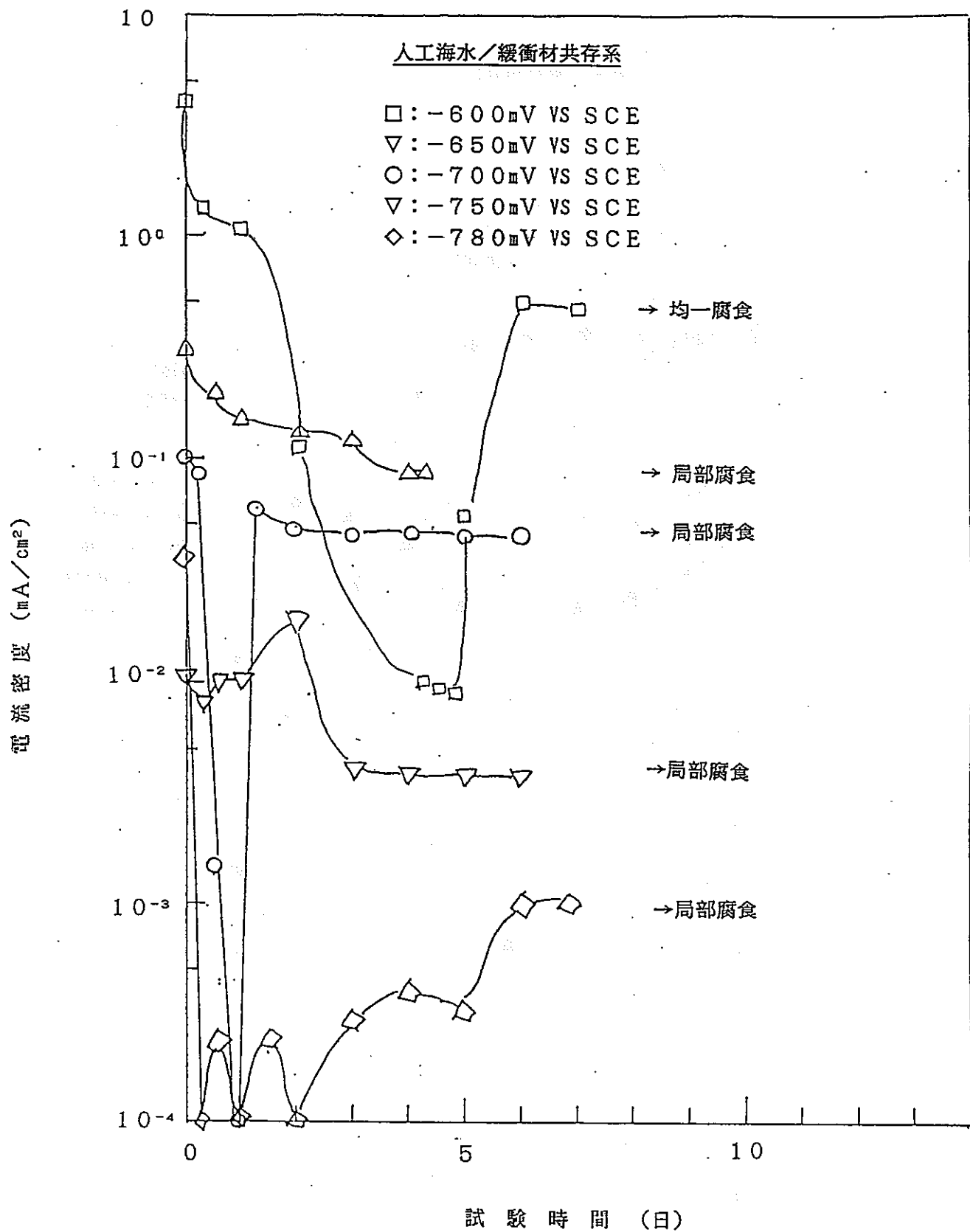


図1-4 人工海水／緩衝材共存系における定電位保持腐食試験中の電流の経時変化（緩衝材共存(1:8)系)

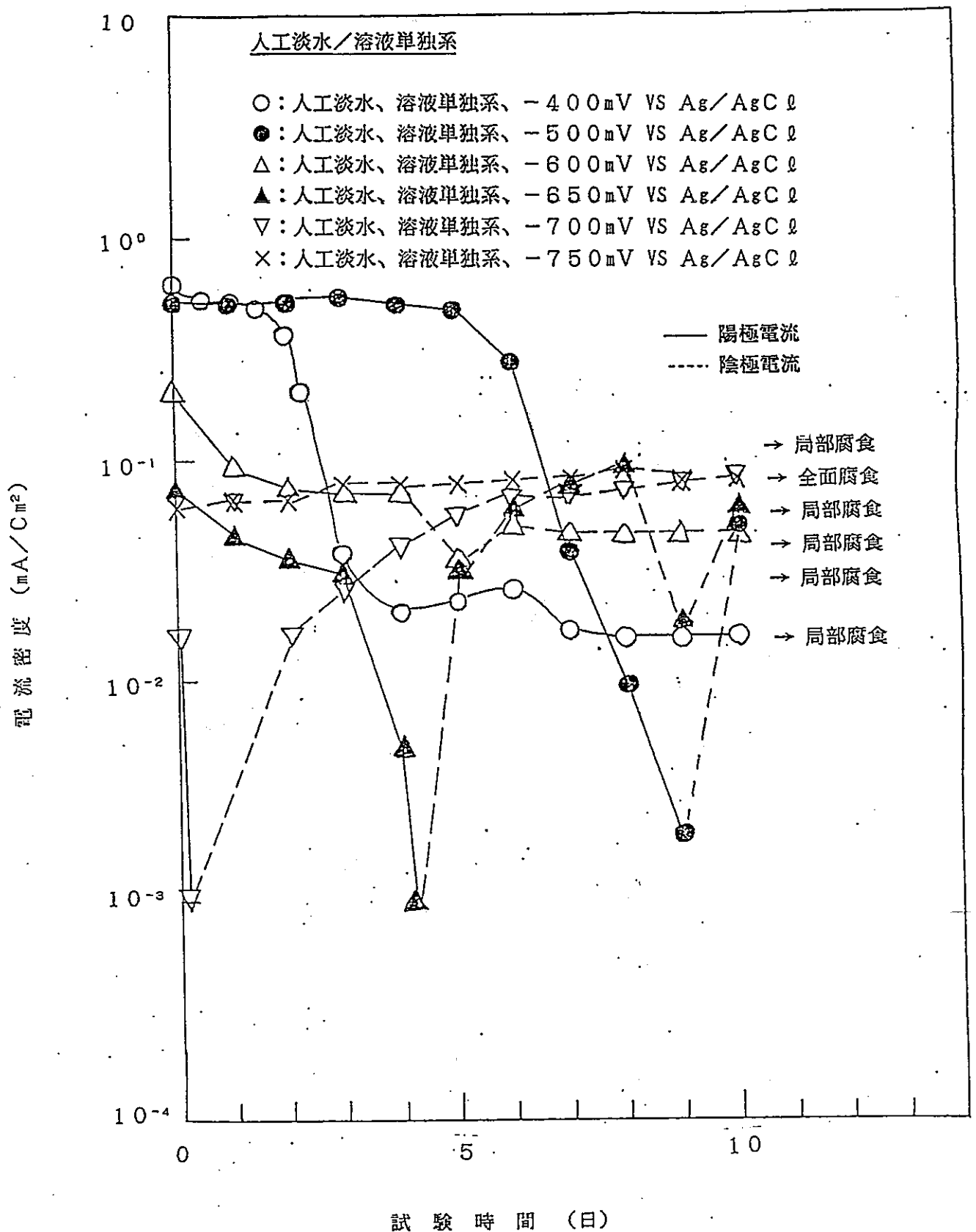


図 15 人工淡水／溶液単独系における定電位保持腐食試験中の電流の経時変化 (溶液単独系)

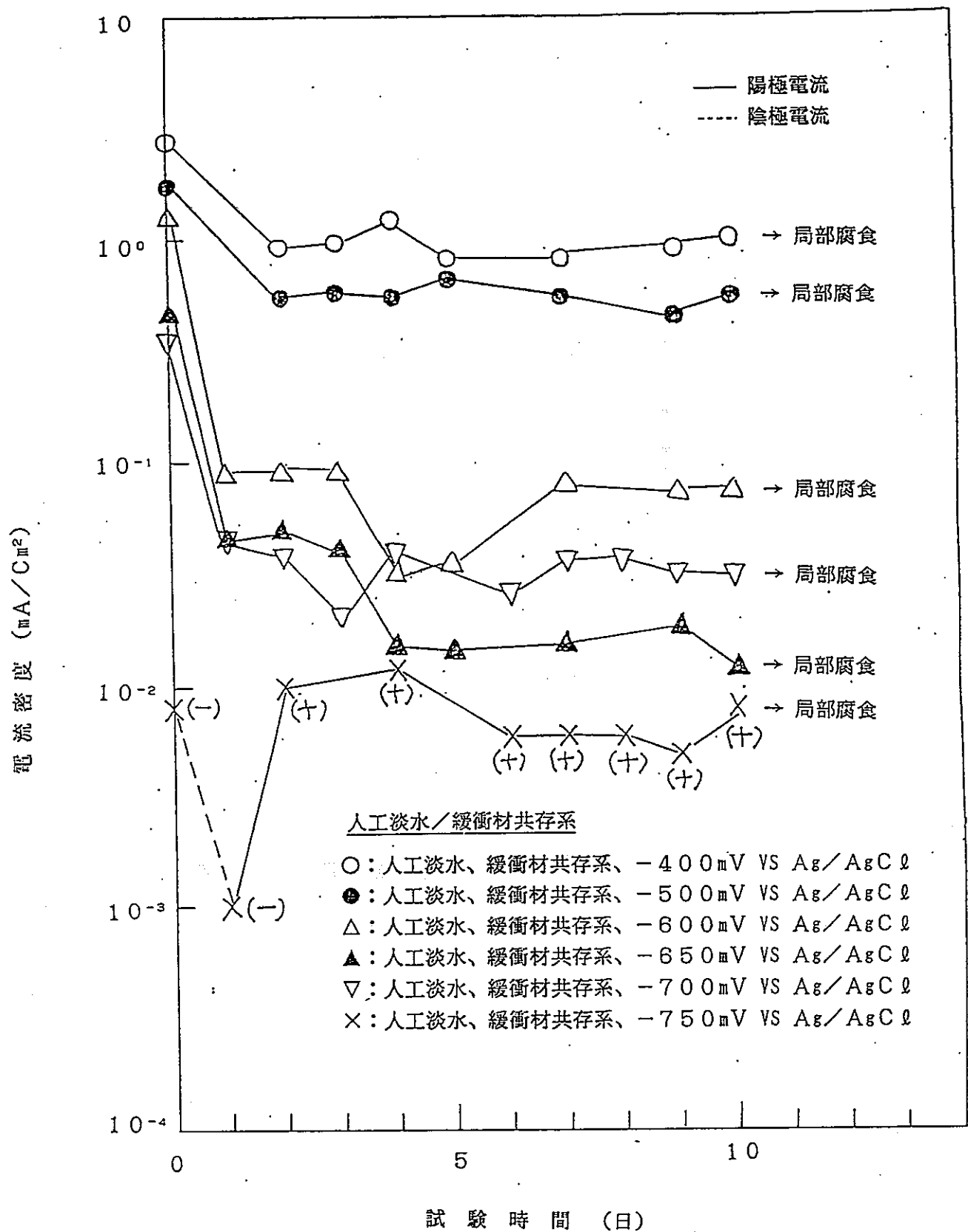


図16 人工淡水／緩衝材共存系における定電位保持腐食試験中の電流の経時変化（緩衝材共存(1：8)系）

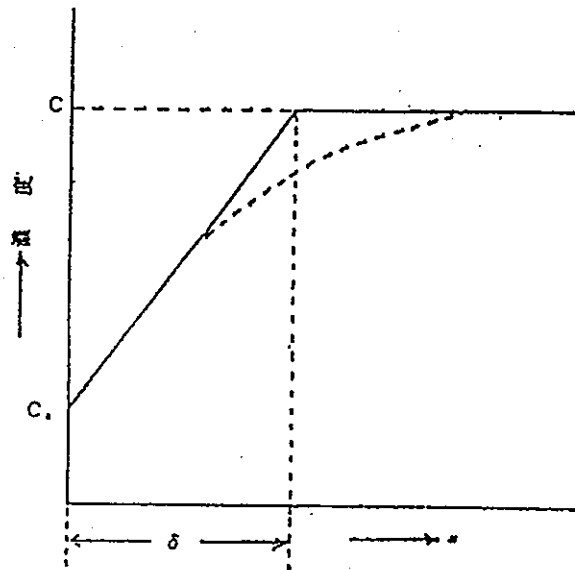


図17 ネルンストの拡散層模型 (δ :有効厚さ)

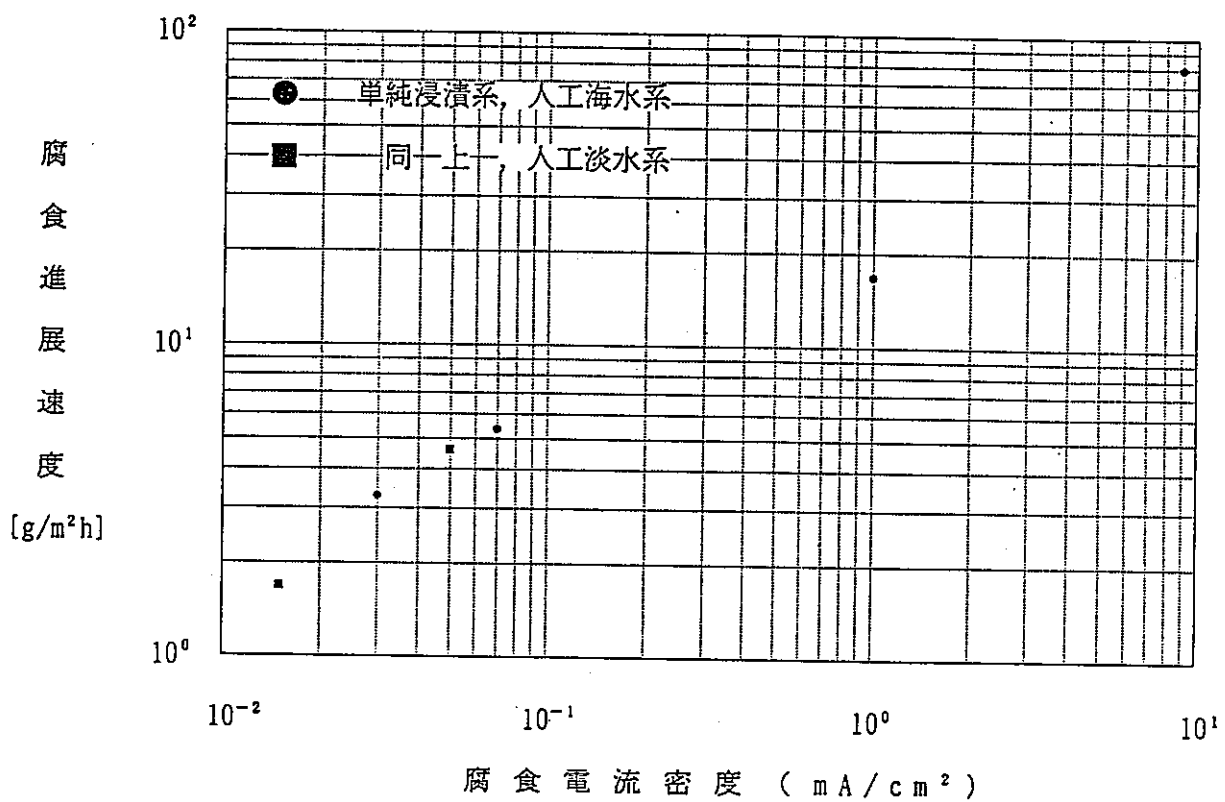


図18 溶液単独系における陽極電流密度と腐食速度との関係
(定電位保持腐食試験)

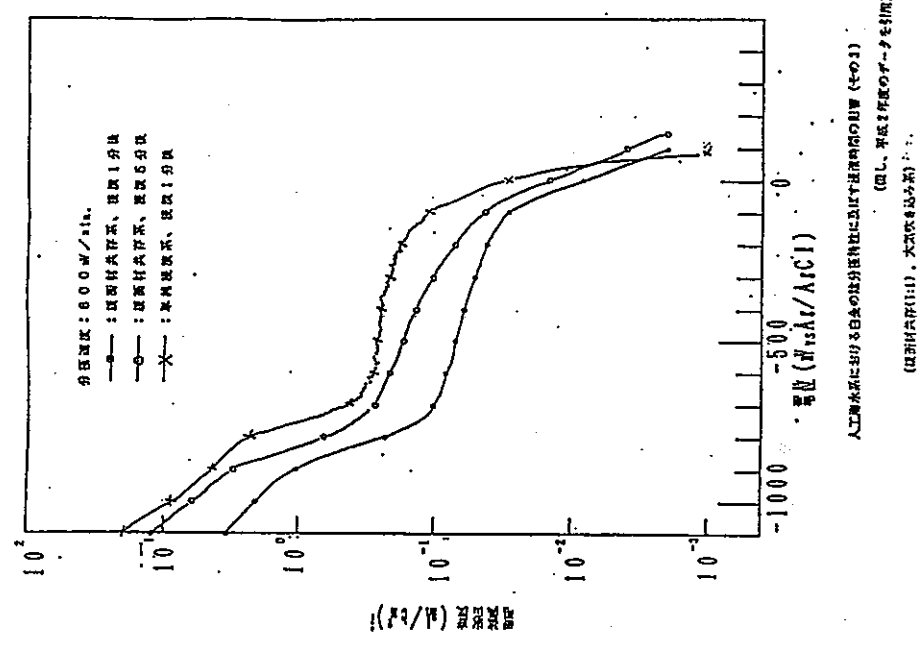
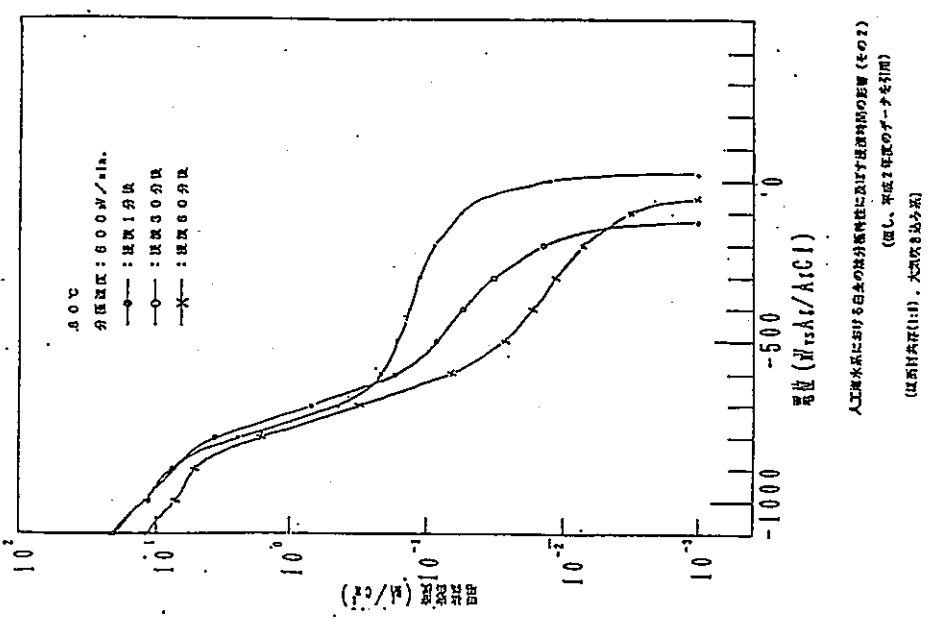
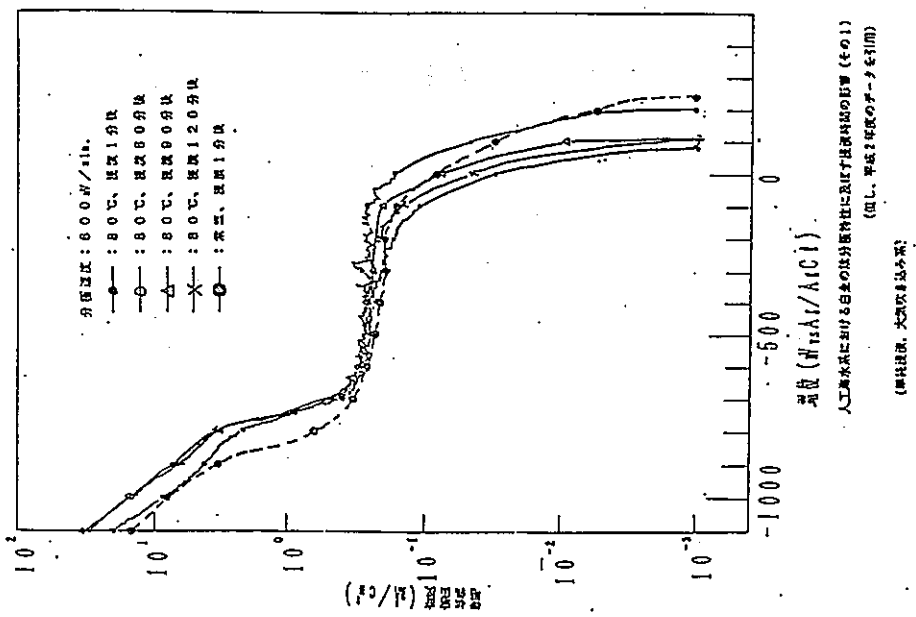


図19 人工海水系における白金の陰分極特性

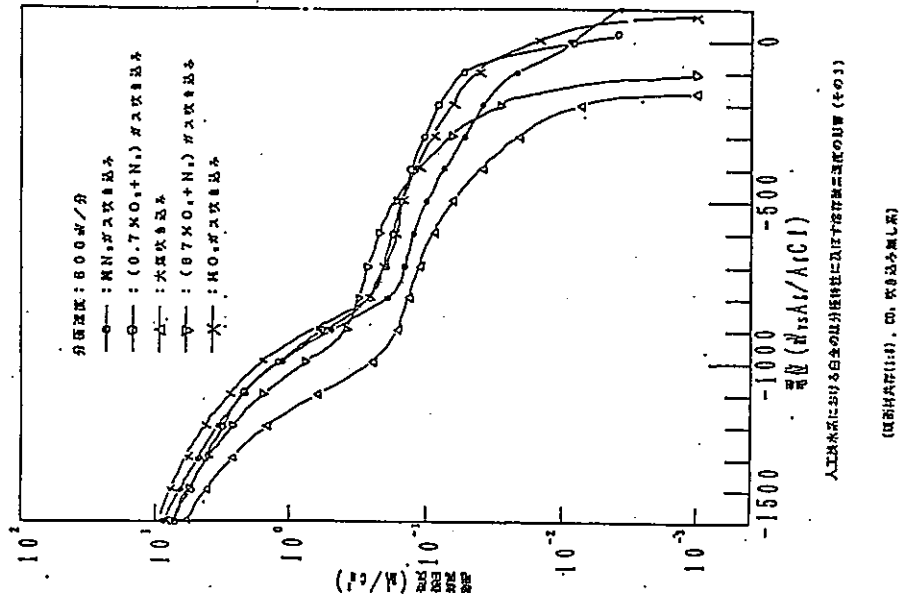
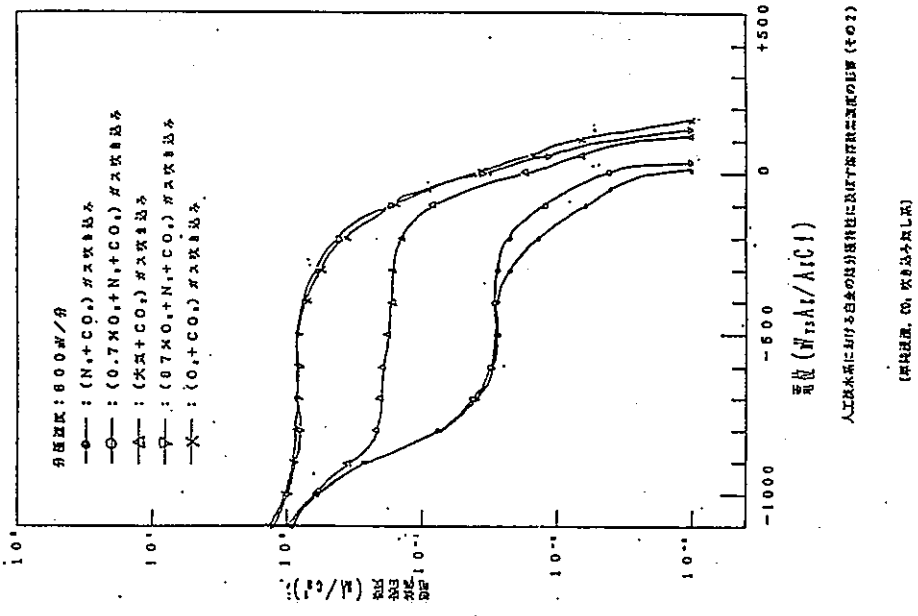
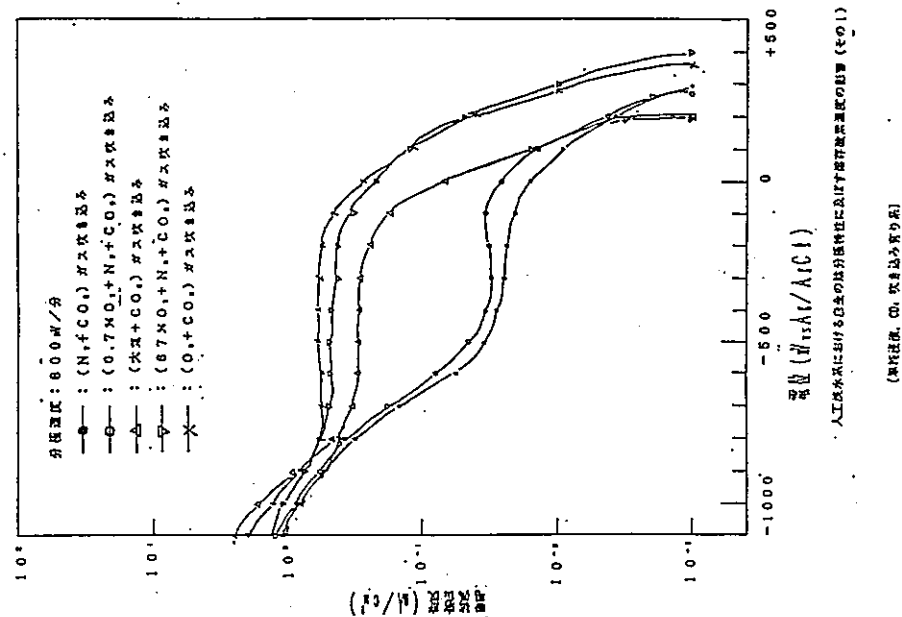


図20 人工海水系における白金の陰分極特性

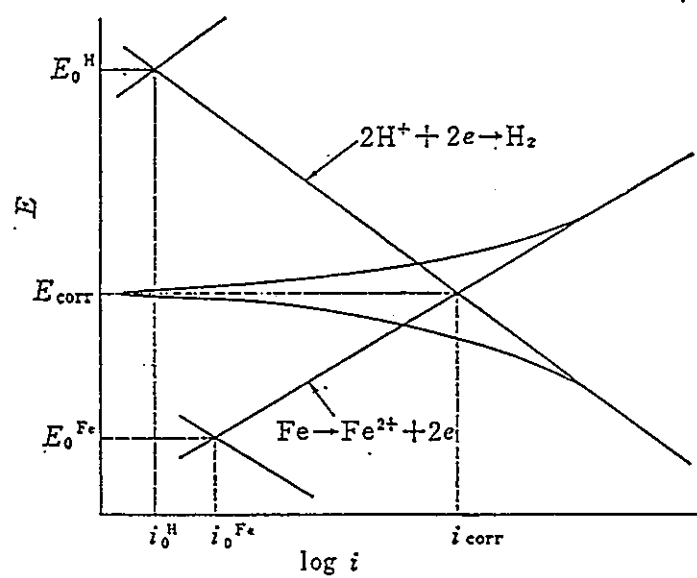


図21 活性化過電圧による腐食反応の分極曲線

A P P E N D I X 2

オーバーパック破損シナリオに関する調査

(炭素鋼の応力腐食割れに関する文献調査)

オーバーパックの破損シナリオに関する調査

前述の1.2の方針にて開発される予定のモデルに基づいて腐食が進展した後に、オーバーパックが破損する現象として応力腐食割れ（SCC）が考えられる。

ここでは、今後実施することが必要と考えられるSCC感受性確認試験に先立ち、低強度炭素鋼における応力腐食割れの事例、発生機構、発生条件、処分環境条件との関連性、等について予備的な文献調査を行った結果について以下に示す。

なお、本項はBattelle's Columbus Division発行のN U R E G / C R - 3 8 6 1 (J.A.Beavers, N.G.Thompson and R.N.Parkins: Stress Corrosion Cracking of Low-Strength Carbon Steels in Candidate High-Level Waste Repository Environments, February 1987) をベースとして取り纏めたものである。

① はじめに：

N R C (Nuclear Regulatory Commission) は高レベル放射性廃棄物の地層処分に關する基準を定めた Rule 1 0 C F R 6 0 を提出している。1) この基準によると廃棄物は300～1000年の閉じ込めと、その後の 10^{-5} parts per year 以下の速度での放射性元素の放出が必要であることを規定している。D O E (Department of Energy) は閉じ込めを実現するための廃棄物容器の製造に關し、2つのアプローチを検討している。すなわち、一方は高耐食性型容器であり、他方は腐食許容型容器である。前者においては容器はTi Grade 12やH A S T E L L O Y A 1 1 o y C - 2 7 6 のような1.5 cm以下の薄い高耐食性材料でオーバーバックされる。これらの合金はその耐食性を薄い不働態皮膜に依存しているので、ある種の環境下でこの不働態皮膜が破壊すると、孔食、隙間腐食、応力腐食割れ（SCC）や水素脆性（H E）のような局所的な損傷を生じることになる。（注：H E は不働態皮膜の破壊がなくても起こり得るが、皮膜が存在すると生じ難い）。

これらの様式の損傷は要求される寿命に対して極めて速い速度で進展するので、これらの高耐食性材料を廃棄物容器の材料として取扱う場合には、この種の局所的な損傷が廃棄物処分条件下で絶対に生じないことを立証するという困難な問題を解決する必要がある。

廃棄物容器製作のための他のアプローチの方法はオーバーバックとして炭素鋼や鋳鋼などのような厚い腐食許容型の材料を使用することである。腐食許容型材料に関しては全面腐食速度の正確な予測が可能であり、また自己触媒的な局部腐食は避けられると仮定されている。このアプローチの方法の最も重要な問題点は炭素鋼や低合金鋼もある種の環境条件下ではこの種の局部腐食感受性を有することである。事実、天然ガス用パイプラインのような埋設鋼構造物についての長年の経験で、局部腐食が自然環境下で最も生じ易い損傷形態であることが示されている。

従って、局部損傷形態の研究が Battelle Columbus 研究所で行われている廃棄物容器材料の挙動に関する N R C 計画の最も重要な位置を占めている。このプログラムの一つの観点は容器候補材料の応力腐食割れの研究である。このような観点から、低強度炭素鋼の処分環境下における応力腐食割れの可能性を判定するため文献調査が行われ、この報告はその概要を取り纏めたものである。なお、水素に関連した損傷についての同様の調査結果はここには含まれていない。

② 炭素鋼が S C C を生じる環境物質：

ここでは、実機あるいは実験室試験で低強度炭素鋼の S C C を促進するとされている物質や環境条件について議論する。主として環境側因子に重点をおいており、機械的・冶金学的因子については必要に応じて触れることにする。

A. アルカリ

炭素鋼で最初に文書化された応力腐食割れの事例は蒸気ボイラーで全面腐食のインヒビターとして用いられていたアルカリによるものである。²⁾ 割れは基本的には粒界型であり、アルカリ濃縮したと思われるリット留めされた板の隙間で生じた。これらの初期の損傷以来、炭素鋼／アルカリ系は相当な関心を持たれてきた。

(a) 環境因子の影響

炭素鋼のアルカリ中における粒界応力腐食割れは、比較的限定された電気化学的電位の範囲で報告されており、この電位領域は分極曲線上の活性－不働態の遷移領域に対応している^{3)~7)}。これらの挙動を示すデータを図 1 に示す。⁷⁾ 分極挙動と応力腐食割れ感受性が密接な関係を示すことはこの系の応力腐食割れが亀裂先端部における局所的な陽極溶解の結果であるとの考え方を強く支持している。^{6) 8)} 炭素鋼の粒内型応力腐食割れは自然浸漬状態の高温高圧のアルカリ中や常圧下の更に卑な電位で報告されており、後者の損傷は水素脆性を含むと考えられている。^{10) 11)}

数多くの研究者が炭素鋼の応力腐食割れに及ぼすアルカリ濃度の影響を検討してきており、一般に S C C が起こるためには 5 % 以上の NaOH が必要と報告されている。^{12) 13)} 割れの生じる電位化学的電位の範囲は図 2 に示すようにアルカリ濃度の減少と共に低減する。S C C 感受性はまた高アルカリ濃度では低減するとされており、20 ~ 40 重量% の所で最大値を取る。¹⁴⁾ Humphries と Parkins¹⁵⁾ は炭素鋼の分極挙動に及ぼすアルカリ濃度の影響を検討し、最も顕著な活性－不働態遷移現象は S C C 感受性が最大となる濃度領域で生じることを見出している。すなわち、低アルカリ濃度ではピークおよび不働態

保持電流密度は共に低く、また高アルカリ濃度では不働態および活性電流は高い（図3参照）。

温度、アルカリ濃度およびSCC感受性の関係を示すデータが図4に示されている。¹⁶⁾これらのデータは炭素鋼のSCCが起こる最低温度は約90℃であることを示唆している。他の研究者たちは更に低い温度でもSCCが生じることを報告しているが、割れの伝播速度はArrheniusの挙動に従って減少するとしている^{4), 10)}。図4では上限温度は単純に常圧沸点曲線で示されているが、大気圧以上では適用できないであろう。

炭素鋼のSCC感受性に及ぼす溶液中添加剤の影響については文献では多くの矛盾するデータがあるが、これらの多くのデータは腐食電位に及ぼすこれらの添加剤の影響を考慮することによって整理することができる⁸⁾。少量添加ではこれらの物質は電位を割れ領域に移行させることによって割れを助長するし、比較的高い濃度では割れを抑制（防止）することになる。ReinoehlとBerry¹⁴⁾はアルカリ中での添加剤について文献をレビューし、シリケート、硫酸根、硝酸根、過マンガン根は上記のような形でSCC感受性に影響することを示している。他方、リン酸根、クロメートなどはその電位を割れ領域に保持した場合、SCCを抑制するとされている。¹⁵⁾

(b) 治金的および機械的因子の影響

上記した研究はSCC感受性の高い組成と顕微鏡組織を有する炭素鋼について行われたものである。アルカリ中でのSCCに及ぼす治金的因子の影響については数多くの研究がなされており、Parkinsによってレビューされている¹⁷⁾。アルカリ中でのSCC感受性に影響を及ぼすとされている組成的因子はC、N、Al、Ti、SiおよびCuであると報告されている。研究は特にCの影響について重点的に行われている。このような観点から多くのデータは炭素鋼の粒界型SCC感受性は0~0.2% Cの所で最大となることを示唆している。脱炭された鉄や0.2%以上のCを含む合金は比較的SCCに強いとされている^{18), 19)}。中間的なC含有量でSCC感受性が高いのは、結晶粒界での

不連続なセメント粒子の存在と関連付けられている¹⁷⁾。

鋼のSCCに及ぼす他の元素の影響については錯乱したあるいはやや矛盾するデータが文献^{20)~24)}では見られる。問題の一部は研究者間での試験法や材料処理の変動に関連するものと思われる。恐らく最も内容豊富な研究はSlatteryら²⁵⁾によってなされたものであろう。彼らは35wt% NaOH、4N-NaNO₃および1N-Na₂CO₃とNaHCO₃の1:1混合溶液中におけるSCC感受性および電気化学的挙動に及ぼすAl、Cr、Cu、Ni、Mo、SiおよびTi添加の影響を調べた。NaOH溶液中における数種の鋼についてのSSRT試験の結果を図5に示す。データはTf比が電位の関数としてプロットされており、ここでTf比は試験液中の破断時間と油中の破断時間の比である。従って、比1はSCC感受性なしであることを示している。これらのデータはNiとCrの有効性やSiとMoの有害性を示唆している。SCC感受性に及ぼす種々の元素の影響は応力腐食割れ指数(SCI)として表現されており、図5のような曲線で囲まれた面積を反映している。NaOH溶液中での回帰式は $SCI_{OH} = 105 - 45\%C - 40\%Mn - 1.37\%Ni - 12.3\%Cr - 11\%Ti + 25\%Al + 87\%Si + 413\%Mo$ となる。種々の元素の効果は係数の正負と大きさを示されており、大きな負の係数は有効な添加元素、大きな正の係数は有害な添加元素であることを示す。

種々の合金元素の有効あるいは有害作用は大抵溶解および不働態化特性に及ぼす影響に依存している。もっとも、鋼のC分布や機械的性質に及ぼす合金元素の影響もある種の重要性のあることも示唆されている。例えば、NiやTiの添加量が多くなると、分極曲線は無添加鋼よりもピーク電流密度が低くなり、これらの鋼のSCC抵抗が高くなることを反映している。他方、SiやMo添加量が多くなると、分極曲線上に2次ピークが現れるようになり、更に図6のMo含有鋼に見られるようにより高電位での高電流を保持している。これらの様相は他の鋼で見られるよりは貴な電位でこれらの鋼のSCC感受性が高まることを反映している(図5)。

炭素鋼のSCC感受性に及ぼす熱処理の効果についての数多くの研究がなされてきたが、これらの大部分は硝酸溶液中で行われてきた。Parkins¹⁷⁾はこの仕事をレビューし、オーステナイト化温度と冷却速度の影響に関する研究間で一致点を見出している。すなわち、SCC感受性はいずれのパラメーターの増加によっても増加することである。焼入れ後の焼戻しや焼鈍のSCC感受性に及ぼす影響がやや詳しく調べられているが、文献中での数多くの矛盾点があり、また結果は明らかな傾向を示していない。¹⁷⁾

アルカリ中における炭素鋼のSCC感受性に及ぼす機械的負荷条件の影響についての文献は比較的少ない。Bohnenkamp⁴⁾は33wt%のNaOH溶液中における平滑引張型試験片の破断時間に及ぼす負荷応力の影響を研究している。降伏応力以上の荷重が割れを起こすためには必要であることが見出されている(図7参照)。

SCC感受性に及ぼす同様の組成依存性が他の環境下での炭素鋼でも報告されている。¹⁷⁾ SingbeilとTrömmsdorff¹⁰⁾はアルカリ溶液中におけるAISI1018炭素鋼の亀裂伝播速度に及ぼす応力拡大係数の影響を検討した。古典的な3段階曲線が図8に見られる。K_{ISCC}を測定する試みはなされていないが、図8はこの合金/環境系では18MPa $m^{1/2}$ 以下であることを示唆している。

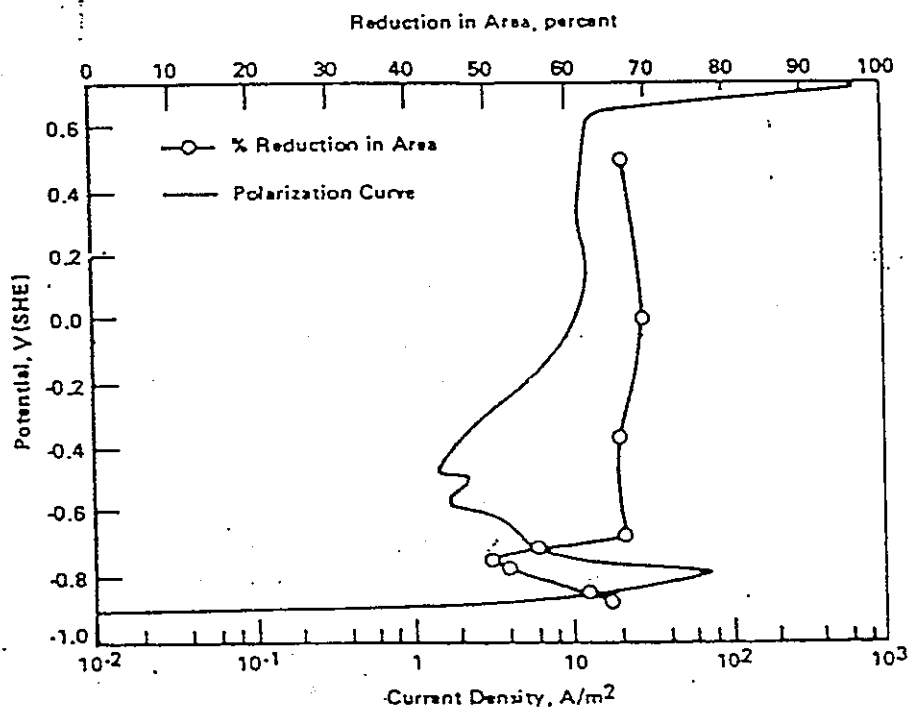


Figure 1. Effect of potential upon reduction in area at $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$, and superimposed anodic polarization diagram, for carbon steel in aqueous 3.35M NaOH at 92°C.⁽⁷⁾

The potential sweep rate was not indicated in the original reference.

Reprinted by permission of the publisher, The Electrochemical Society, Inc.

図1 炭素鋼の92℃3.35M-NaOH水溶液中における
 $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ SCC}^{-1}$ での絞りに及ぼす電位の影響と
陽分極曲線の重量
(電位掃引速度は原論文に記載されていない)⁷⁾

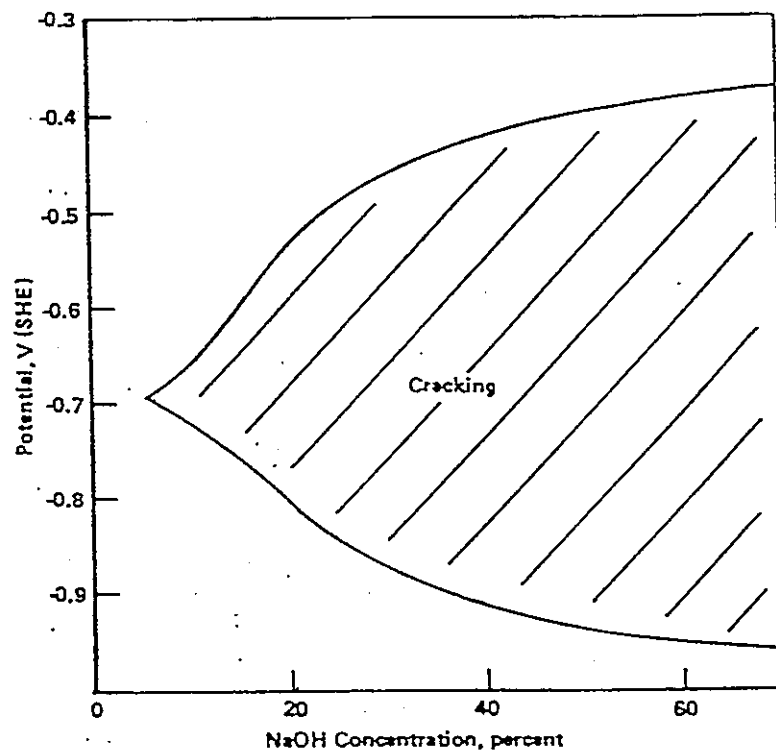


Figure 2. Ranges of potential (E_H) within which cracking is observed, as a function of NaOH concentration, for carbon steel in constant strain rate tests at boiling.⁽⁸⁾

Reprinted with permission from Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Copyright 1977, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図2 炭素鋼の定歪速度試験における沸騰NaOH水溶液中における割れを生じる電位 (E_H) 領域に及ぼすNaOH濃度の影響⁸⁾

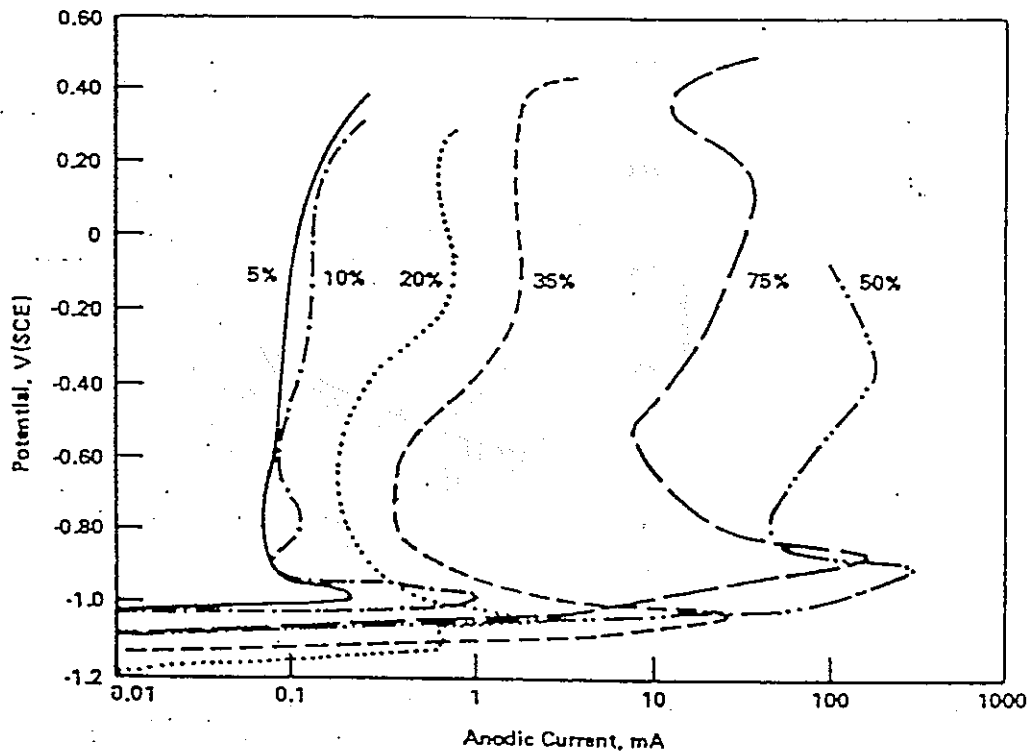


Figure 3. Polarization curves for carbon steel in boiling NaOH solutions of various strengths. (15)

Reprinted with permission from Pergamon Press, Inc.

図3 種々の濃度の沸騰NaOH水溶液中における炭素鋼の陽分極曲線¹⁵⁾

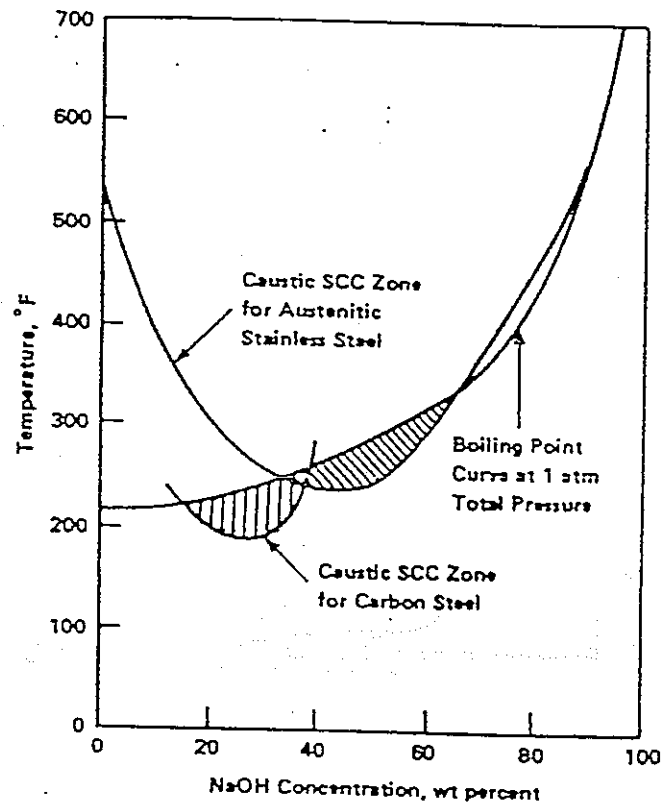


Figure 4. Boundaries of caustic stress-corrosion cracking zones and boiling-point curve for carbon and austenitic stainless steel. (16)

図4 炭素鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼のアルカリ応力腐食割れ
限界線と沸点曲線¹⁶⁾

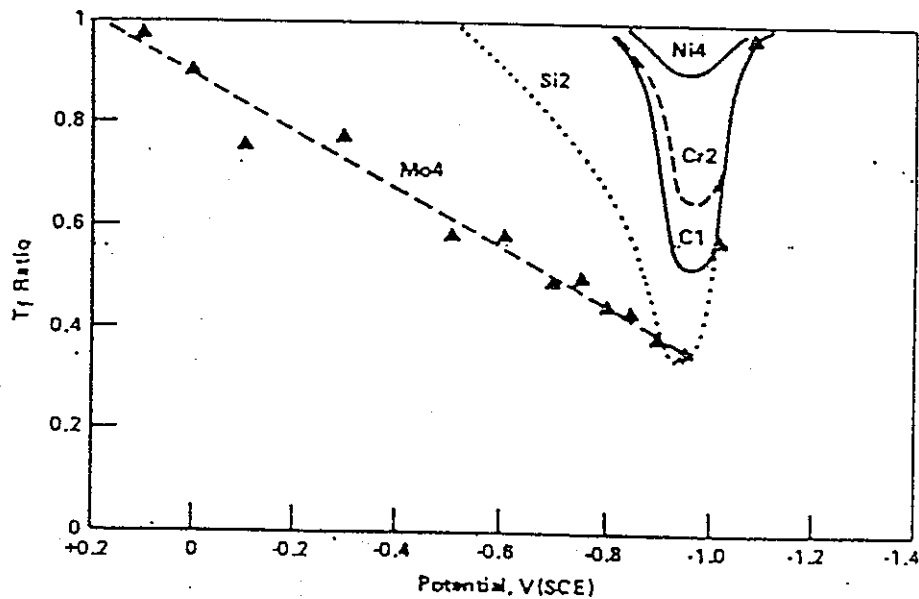


Figure 5. Effects of potential upon the stress-corrosion cracking of various steels in boiling 8.75N NaOH in slow strain rate tests; C1-0.10% C, Si2 - 1.26% Si, Mo4 - 5.0% Mo, Cr2 - 1.75% Cr, Ni4 - 6.05% Ni. (25)

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1981, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図5 沸騰8.75N-NaOH溶液中でのSSRTテストにおける種々の鋼のSCCに及ぼす電位の影響
(C1:0.10%C、Si2:1.26%Si、Mo4:5.0%Mo、Cr2:1.75%Cr、Ni4:6.05%Ni)²⁵⁾

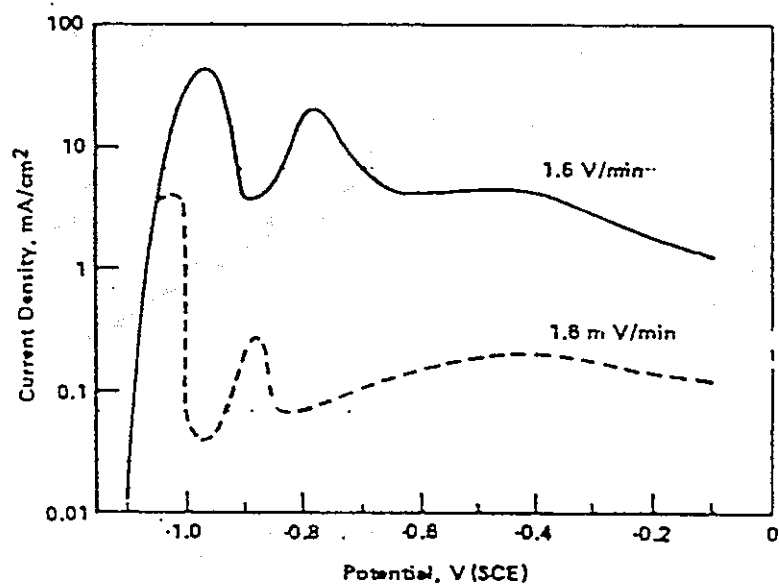


Figure 6. Potentiodynamic polarization curves for steel Mo4 in boiling 8.75N NaOH. (25)

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1981, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図6 沸騰8.75N-NaOH溶液中でのMo4鋼の動電位陽分極曲線²⁵⁾

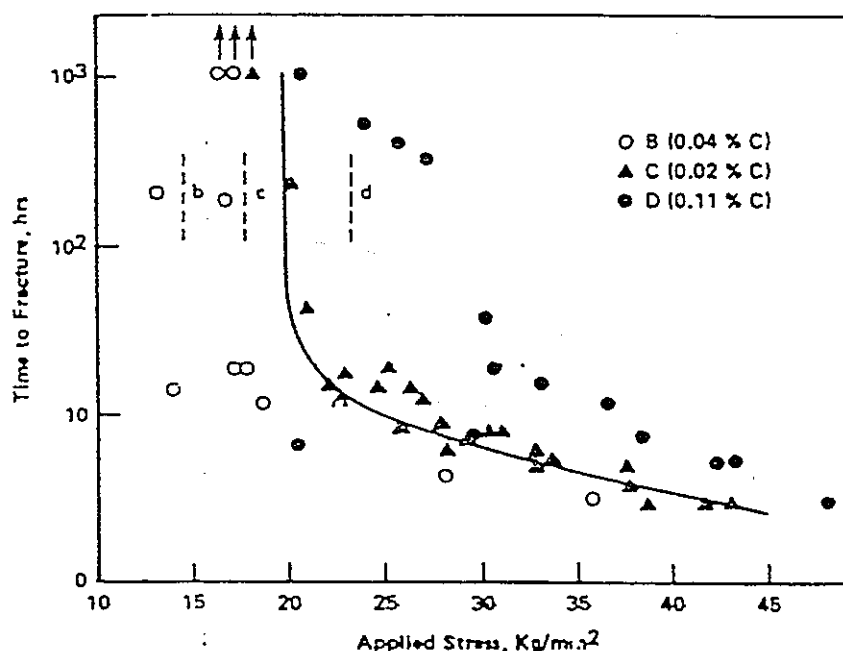


Figure 7. Time to fracture as a function of the stress for carbon steels (calculated from the cross section after plastic elongation) in boiling 33 percent NaOH. (4)

$E_H = -700$ mV. Specimens B(o), C(Δ), D(-).
b, c, and d are values of the lower yield points.

Reprinted with permission from Proceedings of Conference on Fundamentals of Stress-Corrosion Cracking, Copyright 1969, National Association of Corrosion Engineers.

図7 沸騰33%NaOH溶液中における炭素鋼の応力（塑性変形後の断面積から計算）と破断時間との関係⁴⁾
（ $E_H = -700$ mV；b、c、dは下部降伏点の値である）

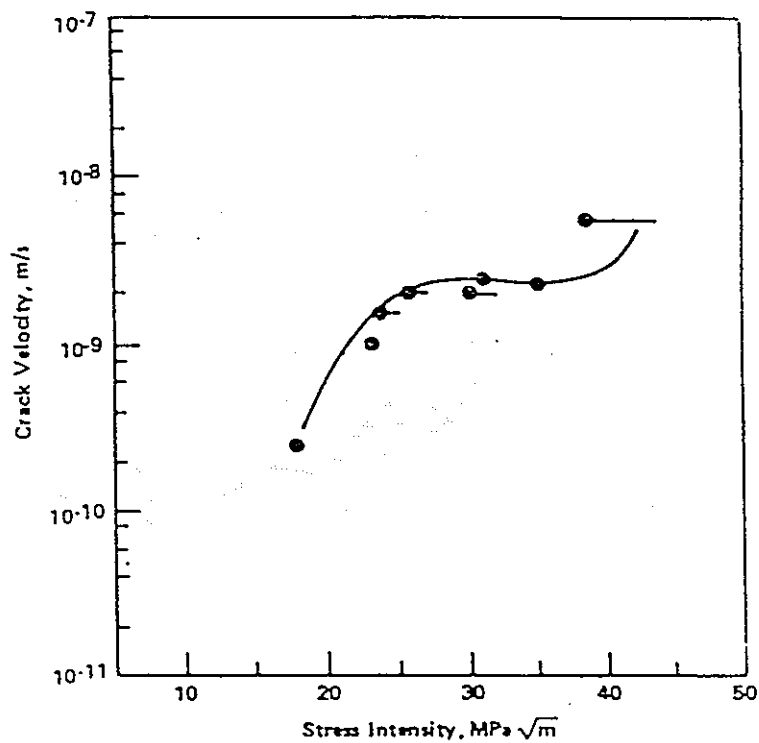


Figure 8. Effect of stress intensity upon crack-propagation rates of 1018 steel in 33 percent NaOH under freely corroding conditions at 92°C.⁽¹⁰⁾

$E_{\text{corr}} = -1.00 \text{ V}_{\text{SHE}}$.

Reprinted with permission from American Society for Metals.

図8 92℃の33%NaOH溶液中における1018鋼の割れ伝播速度に及ぼす応力拡大係数の影響¹⁰⁾ ($E_{\text{corr.}} = -1.00 \text{ V}_{\text{SHE}}$)

B. 硝酸塩

(a) 環境因子の影響

硝酸塩は NH_4NO_3 を含む蒸発機器の粒界破壊の結果から、割れ原因物質として始めて特定された。²⁶⁾ アルカリ溶液中と同様に硝酸塩中での炭素鋼のSCCは分極曲線上の活性-不働態の遷移現象と関連しており、電気化学的電位の特定の領域で生じる。しかしながら、亀裂の認められる電位領域はアルカリ溶液よりも硝酸塩中の方が可成広く、硝酸塩の方が可能性の高い割れ原因物質と云える。これらの効果を示す代表的なデータを図9に示す。²⁸⁾

濃度の異なる硝酸溶液中において軟鋼について行われたSCC研究の結果により、SCC感受性は濃度の低下と共に減少し、また存在する陽イオン（カチオン）に関連することが判る²⁹⁾（表1参照）。一般に、最も可能性のある溶液は最も酸性度の強いカチオンに関連している。ある種の環境下ではSCC感受性はpHの低下と共に単調に増加するのではなく、pH約4で最小値を示すというデータがある⁸⁾。

種々の硝酸塩溶液に対する最低濃度についてのデータは文献では見出されている。沸騰 KNO_3 溶液中での軟鋼に関するSSRT試験の未公表データ³⁰⁾によると、SCCは0.01Nではある電位領域で生じるが、0.001Mの溶液中では起こらないことが示されている。しかしながら、隙間や孔食のような溶液の濃縮の生じる場所では、SCCはもっと稀薄溶液中でも生じる。

硝酸塩中へのある種の添加剤は軟鋼のSCCに重要な影響を及ぼすことが示されている。酸化性物質は一般にSCCを助長し、不溶性鉄化合物の生成する還元性の物質は割れを遅らせる。代表的なデータを表2に示している²⁹⁾。硝酸塩溶液中でのSCCに及ぼすハライドの添加の影響に関する研究により、塩化物や臭化物は割れを軽減し、弗化物は顕著な影響を及ぼさないことが示されている。

硝酸塩溶液中における軟鋼のSCCは研究された温度範囲で典型的なアレニウスの挙動に従う（図11参照）³²⁾が、活性化エネルギーのバラツキ（10～30 Kcal/mol）は広い。⁸⁾

(b) 治金的および機械的影響

アルカリ溶液中と同様に、硝酸溶液中でも軟鋼のSCC感受性はC含有量0～約0.2%の間で最大を示す。典型的なデータを図12に示す。³³⁾この炭素の影響を4N-NaNO₃溶液中でのフェライト鋼のSCCに及ぼす種々の合金元素の影響を示すように開発された回帰式²⁵⁾にも反映されている。SCC指数は、 $SCIN_3 = 1777 - 966\%C - 390\%Ti - 343\%Al (-132\%Mn) - 111\%Cr - 90\%Mo - 62\%Ni + 292\%Si$ 。()内のMnの影響はt比(係数の標準偏差で除した値)が2以下であるので重要でないことを示すものであり、()に入れない元素のみが割れ傾向に重要な影響を及ぼすと見なすべきである。合金元素の炭化物生成傾向はSCC抵抗に及ぼす影響について殆んど関係のないことは強力な炭化物生成元素であるTiによって示されているが、黒鉛生成元素であるAlはSCC抵抗に対して同様の効果を示す。強力な炭化物生成元素であるCrとMoはAlほど効果がないが、Niよりは少し有効である。Siが有害作用を有することは興味あることであるが、これはTiやAlの有効作用と同様に、鋼の電気化学的挙動に反映されている。先ず、図13に示すように、ある電位における電流減衰の速度(これは活性/不働態遷移に及ぼす合金元素の影響を反映している)はTiとAlは無添加鋼に比べて皮膜生成速度を増加させ、Siは減少させることを示している。このことは種々の合金元素の影響が顕微鏡組織的な変化よりはむしろ電気化学的な影響に関連することを示唆している。同様に、自然浸漬状態では適切な合金元素の添加は、電位を割れの起こらない値まで移行させ、これはCrが硝酸塩溶液中における炭素鋼のSCC感受性の低減に有効であることを恐らく説明しているように思われる。

硝酸塩溶液中における炭素鋼のSCCに及ぼす熱処理の影響に関する研究において、SCC感受性はオーステナイト化温度の上昇と共に増加するとの一般的な一致が見られるように思われる。^{20～34)}

Parkinsはこの挙動が最終的な結晶粒径に及ぼすオーステナイト化温度の影響に関連する可能性を示唆している。¹⁷⁾硝酸溶液中でのSCC感受性に及ぼす冷却速度の影響に関する研究により、感受性はオーステナイト化後の冷却速度の増加と共に増加することが示されている。水冷は油冷よりも鋼のSCC感受性を増し、また割れ抵抗は空冷や炉冷によって更に増大する。^{17, 19, 20, 34)}

硝酸塩溶液中における炭素鋼のSCCに及ぼす焼入れおよび焼戻し熱処理の影響を研究した多くの研究者間で、文献中の結果に見掛上不一致が見られる¹⁷⁾。これは恐らく炭素含有量の異なる鋼を用いたことによると思われる。³⁵⁾焼鈍状態でのSCCに比べて極低炭素鋼では焼入れによって割れ抵抗が高くなり、高炭素鋼($C > 0.1\%$)では逆の作用が認められる。充分高い温度での焼戻しは高炭素鋼の抵抗を増大させるが、極低炭素鋼の抵抗を減少させる。

数多くの研究によって炭素鋼の破断時間は硝酸塩の存在下で負荷応力の増加と共に減少することが示されている。C含有量の異なる鋼に対する代表的なデータが図14に示されている³⁶⁾。GreenwellとParkins³⁷⁾は硝酸塩溶液中における炭素鋼のSCC感受性に及ぼす応力拡大係数の影響を調べ、図15のように $18 \text{ MPa m}^{1/2}$ というKisccの値を得ているが、³⁷⁾この値はアルカリ溶液中において炭素鋼に対して推定されている値に匹敵するものである。しかしながら、測定可能な粒界侵食が低応力拡大係数で生じた。

表1 種々の濃度の沸騰硝酸塩溶液中における限界応力値 (MPa) ²⁹⁾

Table 1. Threshold stress values (MPa) in boiling nitrate solutions of various concentrations. (29)

Nitrate	Solution Concentration			
	8N	4N	2.5N	1N
NH_4NO_3	15.5	23	54	92.5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	38.5	54	92.5	177.5
LiNO_3	38.5	62	146.5(2N)	177.5
KNO_3	46.5	69.5	108	185.5
NaNO_3	62	146.5	170	201

表2 沸騰4N-NaNO₃溶液中における軟鋼のSCC感受性に及ぼす
添加剤の影響(初期応力197.5MPa)²⁹⁾

Table 2. Effects of additions to boiling 4N NaNO₃ on
cracking severity of a mild steel (initial
stress 197.5 MPa). (29)

Addition to 4N NaNO ₃	Average Cracking Time, hr.	Average No. of Cracks
None	26	2
1% K ₂ CrO ₄	19	2
1% K ₂ Cr ₂ O ₇	22	18
0.1% KMnO ₄	19	3
1% KMnO ₄	22	19
1% NaHCO ₃	500 n.f.*	0
0.1% Na ₂ CO ₃	500 n.f.	0
1% Na ₂ HPO ₄	500 n.f.	0
1% NaNO ₂	19	4
0.5% CH ₄ N ₂ S	650	6
0.5% C ₆ H ₅ -COONa	260	2
1% C ₄ H ₆ O ₆	27	numerous
1% C ₆ H ₈ O ₇	17	9

*n.f. = no failure in 500 hours.

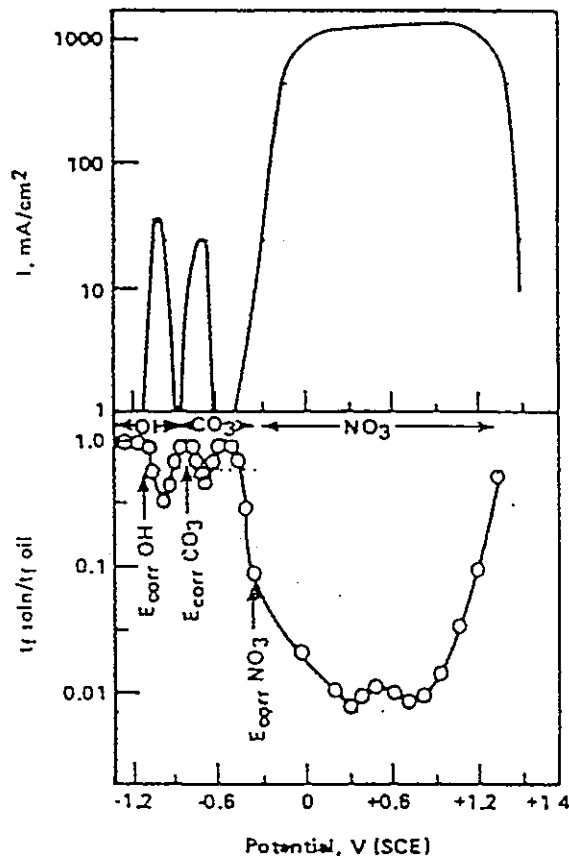


Figure 9. Current-density differences between fast- and slow-sweep rate polarization curves and stress-corrosion cracking susceptibility as a function of potential for C-Mn steel in NO_3^- , OH^- , and CO_3^{2-} - HCO_3^- environments. (28)

The free corrosion potential for each of the three environments is also shown.

Reprinted with permission from Pergamon Press, Inc.

図9 NO_3^- 、 OH^- および CO_3^{2-} - HCO_3^- 環境中における C-Mn 鋼の高速および低速掃引分極曲線間の電流密度差と SCC 感受性 (28)

(各々の3つの環境中における自然電位の値も示している)

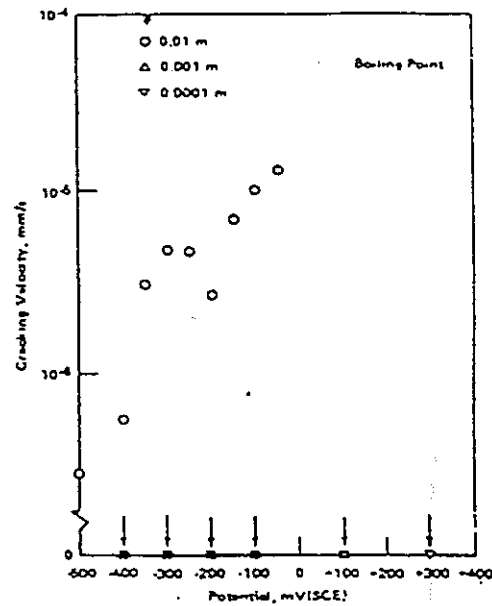


Figure 10. Cracking velocity as a function of potential for mild steel specimens which were slow strain rate tested in boiling KNO_3 solutions of various concentrations; strain rate $2 \times 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$ (30)

図10 種々の濃度の沸騰 KNO_3 溶液中でのSSRTテストにおける
軟鋼試験片の電位と割れ伝播速度との関係³⁰⁾
(歪速度： $2 \times 10^{-6} \text{ SCC}^{-1}$)

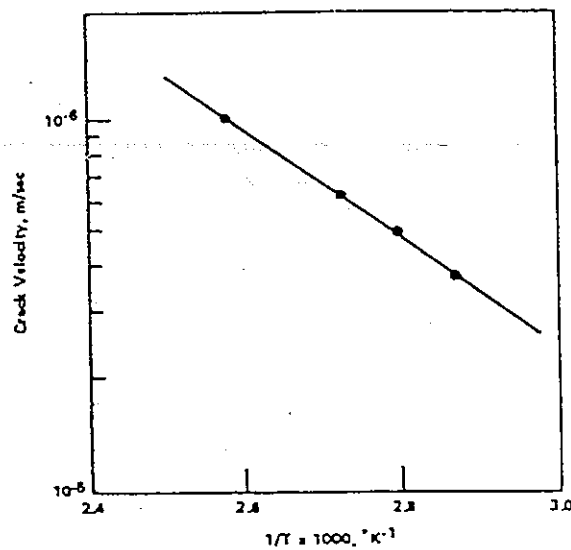


Figure 11. Temperature dependence of crack velocity for WOL specimens of 0.1 percent carbon steel in 5M HNO_3 . (32)

図11 5M- NaNO_3 溶液中における0.1%炭素鋼のWOL試験片の
割れ伝播速度と温度との関係³²⁾
21

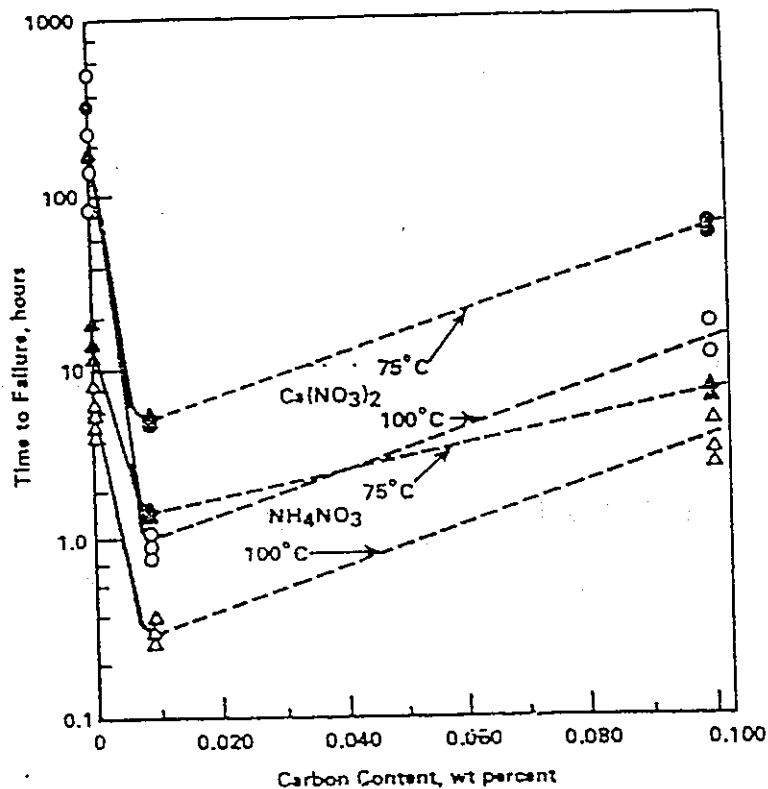


Figure 12. Time to failure of annealed iron and Fe-C alloys in 5N NH_4NO_3 and 5N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at 75° and 100°C as a function of total carbon content under stress $\sigma = 1.3\sigma_{0.2\%}$ offset yield stress. ⁽³³⁾

Dashes indicate uncertainty of the real course of the curves.

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1973, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図12 75℃および100℃の5N- NH_4NO_3 および
5N- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中における焼鈍された鉄
およびFe-C合金の破断時間に及ぼすC含有量の影響³³⁾
負荷応力：1.3×0.2%耐力
破損線は不確定なラインであることを示す

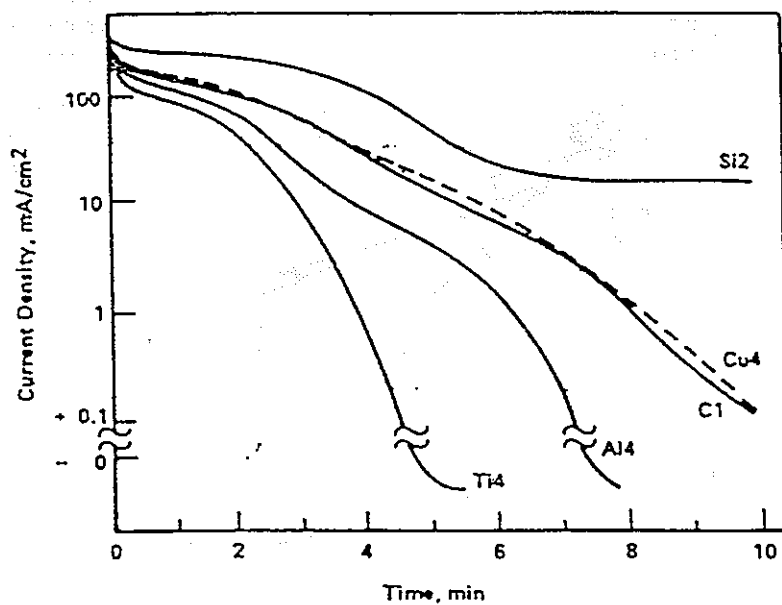


Figure 13. Current-decay curves for various steels in boiling 4N HNO_3 .⁽²⁵⁾

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1981, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図13 沸騰4N- NaNO_3 溶液中における種々の鋼の電流減衰曲線²⁵⁾

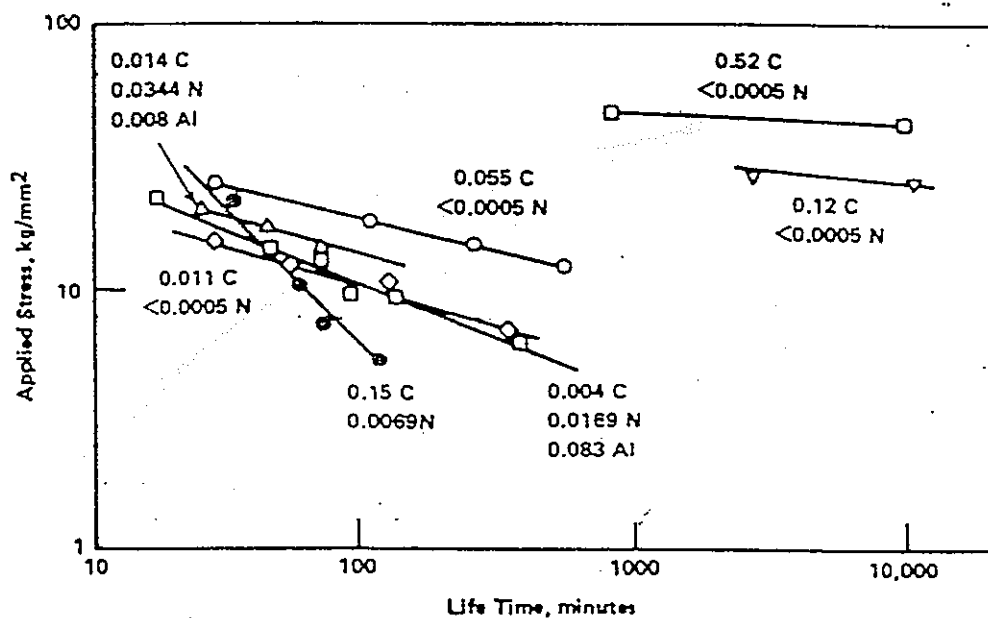


Figure 14. Lifetimes of various steels in boiling 60 percent $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ as a function of applied stress. (36)

図14 沸騰60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中における種々の鋼の寿命に及ぼす
 負荷応力の影響³⁶⁾

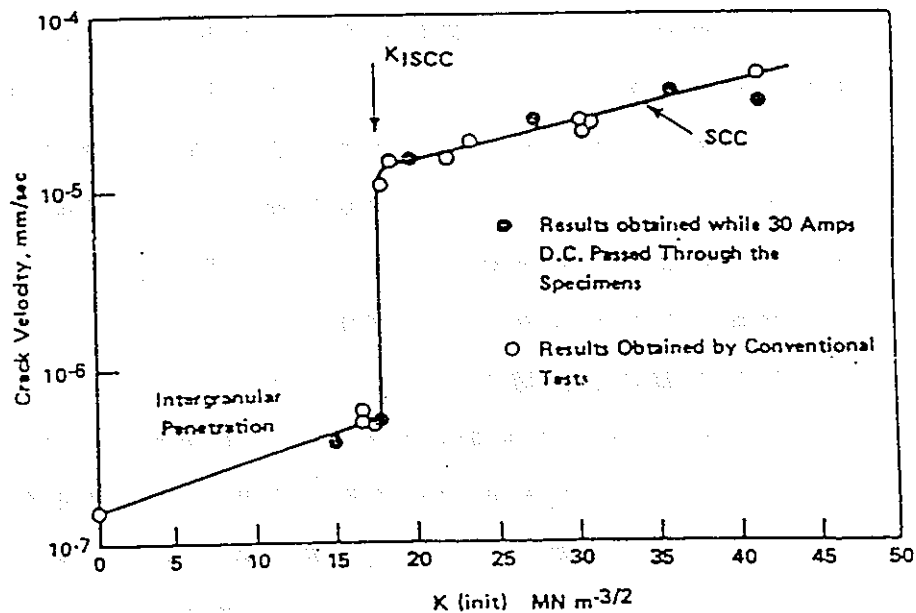


Figure 15. Intergranular stress-corrosion crack velocity as a function of initial stress-intensity factor for mild steel in 4N NaNO_3 , pH 2, at -200 mV (SCE) and 95°C. (37)

Reprinted with permission from Pergamon Press, Inc.

図15 軟鋼の粒界応力腐食割れ伝播速度に及ぼす初期応力拡大係数の影響³⁷⁾
(4N- NaNO_3 溶液、pH 2、-200 mV vs SCE、95°C)

C. 炭酸塩

(a) 環境因子の影響

天然ガス輸送用パイプラインのSCCの文書化された最初の事例は1965年に始めて生じ³⁸⁾、それ以来同様の事故が数多く発生している。これらの損傷は当初陰極防食の適用の結果としてパイプの表面に生成するアルカリの存在によるものと考えられていた³⁹⁾。しかしながら、この問題について広範囲の研究の結果、 Na_2CO_3 – NaHCO_3 が損傷の原因物質であることが示された⁴⁰⁾。多くの根拠からパイプ表面でのアルカリの生成が土壌からの CO_2 の吸収を助長し、割れ環境を形成することが示されている。陰極防食もまた塗膜剥離部のような場所でパイプの電位を割れ領域に保持する役割を果たす。

炭素鋼の炭酸塩／重炭酸塩環境下におけるSCC感受性に及ぼす電気化学的な電位の影響が多くの研究者によって研究されている^{25, 41, 42)}。この系における挙動は定性的には炭素鋼–アルカリ溶液系に極めて類似している。炭酸塩／重炭酸塩環境下における粒界割れは新たな研磨面の自然浸漬電位より貴な比較的狭い電位領域で生じる(図9参照)²⁸⁾。図9はまたこの系における炭素鋼の最大SCC感受性は炭素鋼–アルカリ溶液系と類似しており、炭素鋼–硝酸塩系よりも低い。図9における電流減衰データは炭酸塩／重炭酸塩溶液中での炭素鋼の割れの電位領域はアルカリ溶液や硝酸塩溶液と同様に活性–不働態遷移領域に一致することを示している。

Parkinsら⁴³⁾は1N–炭酸塩溶液中におけるSCC感受性に及ぼす溶液pHの影響を検討し、SCC発生電位領域は8～10のpH領域でpHの低下と共に貴方向に移行することを示している(図16参照)。⁴²⁾低濃度炭酸塩溶液(0.25N)は低炭素鋼でSCCを生じるが、⁸⁾この濃度以下では割れは助長されないように見える⁴⁴⁾。

Berryら^{45, 46)}は炭酸塩／重炭酸塩溶液中に添加された100種以上の物質のSCC抑制の可能性を検討した。リン酸塩、硅酸塩、アルミネートおよびクロメートが有効なインヒビターであることが判った。しかしながら、クロメートのみが0.1 wt %以下の濃度で全割れ領域において有効であった。トリポリリン酸ナトリウムのデータが図17に示されている⁴⁶⁾。炭酸塩溶液による軟鋼のSCCに及ぼすクロメートおよびリン酸塩濃度の影響についての詳しい研究によって、両者共に高濃度では割れを抑制するが、中間濃度では割れを助長することが示されている。炭酸塩溶液中への添加の影響は活性－不働態遷移への影響の形で解釈される。

Sutcliffeら⁴¹⁾はIN－炭酸塩／重炭酸塩溶液中での軟鋼のSCCの影響を検討し、SCC感受性は温度の上昇によって増大することを見出している（図18参照）⁴¹⁾。試験された最低温度である22℃では、軽微な割れの形跡が認められた。図18はまた最大感受性の電位は温度の上昇と共に活性な方向に移行することを示している。

(b) 治金的および機械的因子の影響

炭酸塩／重炭酸塩溶液中における炭素鋼のSCCに及ぼす治金的因子の影響についての研究は数少ないが、有効なデータからこの系におけるSCC挙動はアルカリ溶液中や硝酸塩溶液中における炭素鋼のそれに類似していることが判る。このように、HixsonとUhlig⁴⁸⁾は炭酸アンモニウム溶液中でのSCCに及ぼす鉄中の炭素含有量の影響を検討し、0.2%以上あるいは0.001%以下のCを含む合金は70℃の割れ電位領域で行われた試験で抵抗性のあることが判った。このことはSCCの発生を促進する表面脱炭の効果と対応している⁴³⁾が、NaOH、硝酸塩および炭酸塩溶液中における50種以上の鋼に関する広範囲の試験プログラムでは確認されなかった。²⁵⁾炭酸塩／重炭酸塩溶液中におけるSCC指数は $SCIC_3 = 41 - 17.3\%Ti - 7.8\%Mo - 5.6\%Cr - 4.6\%Ni - (2.99\%Mn) (+1.7\%Si) (+1.7\%Si) (+5.6\%Al) (+15\%C)$ であるが、

Cに対するt比は非常に小さく、従って統計的には重要でない。同様に()の中のその他の元素もt比は小さい。重炭酸塩溶液中での割れに関し、鋼中へのTiの添加が特に有効であることは図19の曲線で示されており⁴²⁾、TiはCrと同様充分な量で硝酸塩、アルカリおよび炭酸塩溶液中でSCC抵抗性の改善を示した。

炭酸塩中においては、硝酸塩やアルカリ溶液の場合と同様に、実験室テストでは炭素鋼のSCCの発生には一般に降伏点以上の静的応力が必要である。¹⁷⁾他方、実機データを調査すると破損は適当な環境条件下では降伏点の約75%以下の応力下で生じることが示されている。⁴⁹⁾この見掛け上の差異は小さな荷重の繰返し変動はSCC感受性に及ぼす大きな影響の結果である。Fessler⁴⁰⁾のデータでは(図20)平均応力の±1.5%の繰返し応力変動は割れの限界応力を約3のファクターだけ減らせることが示されている。本質的に同様の結果がParkinsとGreenwell⁵⁰⁾によって得られており、彼等は炭酸塩/重炭酸塩溶液中での軟鋼のSCCと低サイクル腐食疲労との関係について研究した。静的荷重条件下ではK_{ISCC}は $21 \pm 1 \text{ MPa m}^{1/2}$ であり、この値は以前にアルカリ溶液¹⁰⁾や硝酸塩溶液³⁷⁾に関連して得られたものよりやや大きな値である。しかしながら、約 $2 \text{ MPa m}^{1/2}$ の ΔK 値では0.19 Hzの繰返し条件下で限界値は約2のファクター低減する。

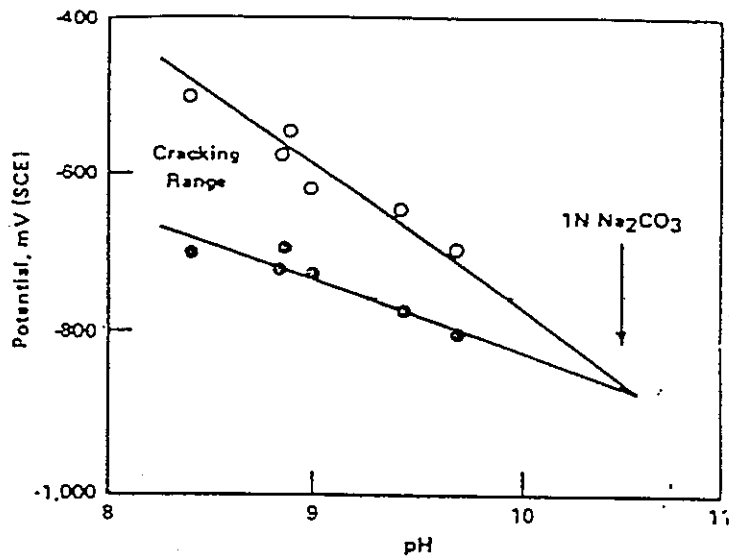


Figure 16. Effect of pH on the electrochemical potential range in which intergranular stress-corrosion cracking of a pipeline steel was observed in carbonate/bicarbonate solutions at 75°C.⁽⁴³⁾

Courtesy of the Pipeline Research Committee, A.G.A.

図16 75℃の $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ 溶液中でパイプライン用鋼に粒界応力腐食割れの認められた電気化学的電位領域に及ぼすpHの影響⁴³⁾

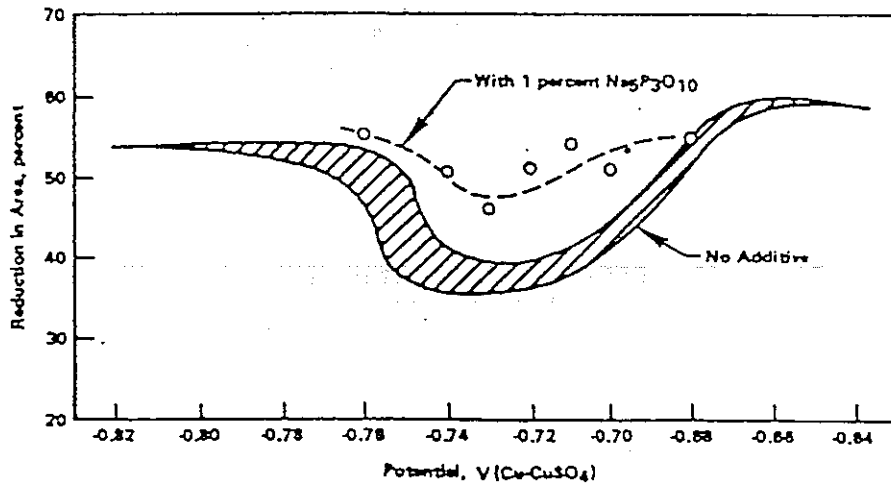


Figure 17. Improvement of reduction in area of specimens of pipe steel broken in constant-strain-rate tests in 1N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{N NaHCO}_3$ with 1 percent $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ added.⁽⁴⁶⁾

180°F, $2.5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

Courtesy of the Pipeline Research Committee, A.G.A.

図17 1% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ を添加した1N- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{N}-\text{NaHCO}_3$ 溶液中における定歪速度テストで破断したパイプライン鋼試験片の絞りの改善⁴⁶⁾ (180°F , $2.5 \times 10^{-6} \text{ SEC}^{-1}$)

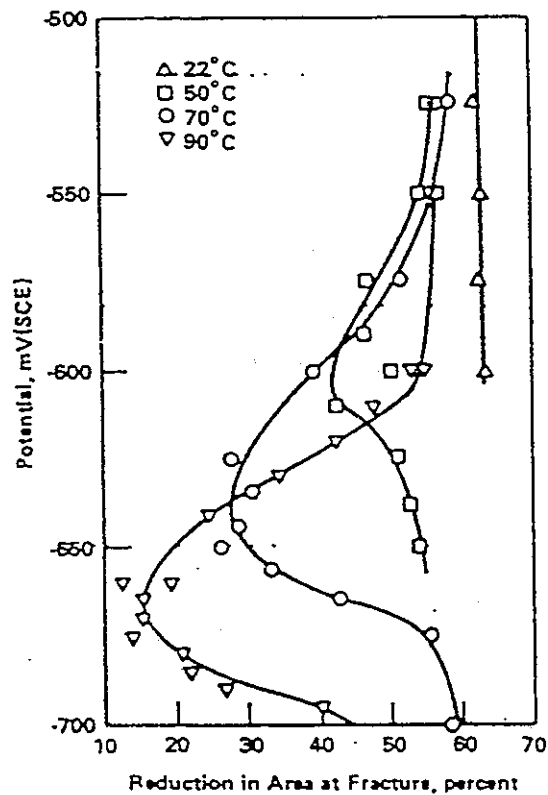


Figure 18. Effect of temperature upon stress corrosion of mild steel in constant strain rate tests at various potentials in 1N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{N NaHCO}_3$. (41)

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1972, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図18 $1\text{N}-\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{N}-\text{NaHCO}_3$ 溶液中における種々の電位下の定歪速度テストでの軟鋼のSCCに及ぼす温度の影響⁴¹⁾

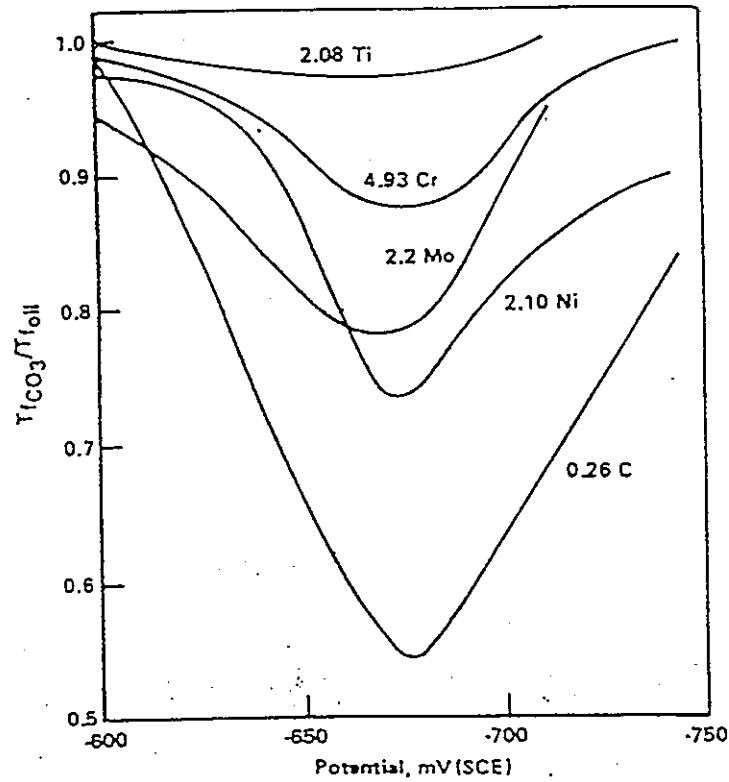


Figure 19. Effect of alloying additions on SCC susceptibility of carbon steel in carbonate-bicarbonate solution at 75°C (strain rate: $2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). (42)

Reprinted with permission from American Society for Testing and Materials, 1916 Racine Street, Philadelphia, Pennsylvania 19103.

図19 75℃の $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 溶液中における炭素鋼のSCC感受性に及ぼす合金元素添加の影響（歪速度： $2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ）⁴²⁾

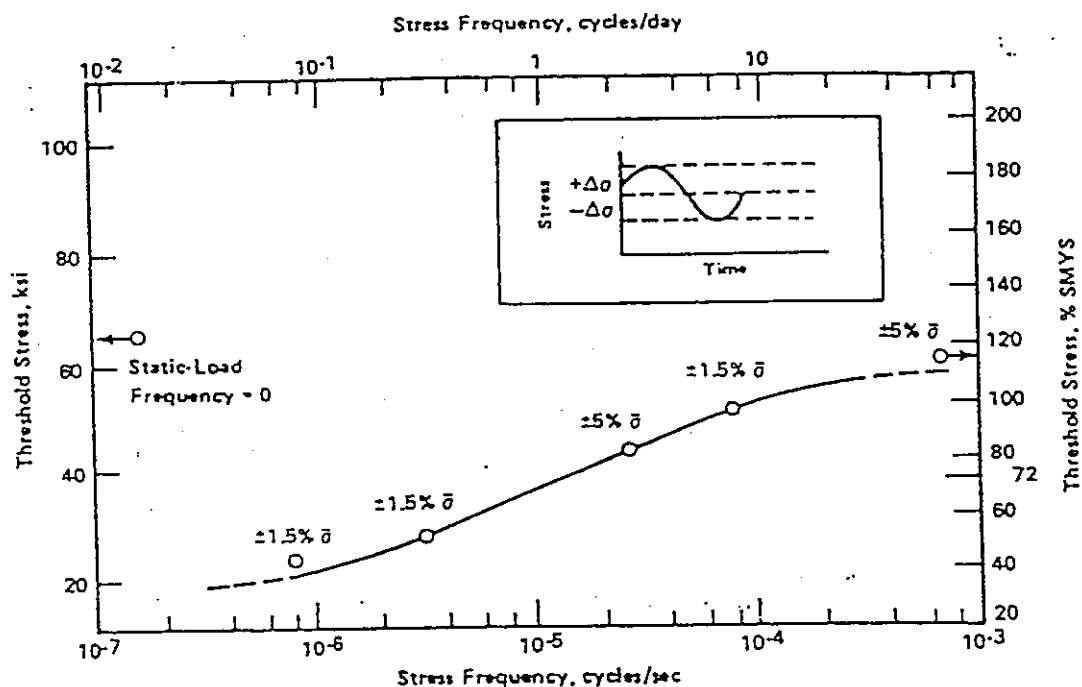


Figure 20. Effect of stress fluctuations on the threshold stress for precracked cantilever beam specimens of X52 pipe steel in a 1N Na₂CO₃ - 1N NaHCO₃ solution at 82°C (180°F) and -650 mV (SCE).⁽⁴⁰⁾

図20 82℃の1N-Na₂CO₃-1N-NaHCO₃溶液中における
X52パイプライン鋼の予亀裂付カンチレバービーム試験片の
限界応力に及ぼす応力振巾の影響⁴⁰⁾

D. $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 環境

CO と CO_2 を含む湿潤ガス中における軟鋼のSCCの最初の事例は1960年代の後期に報告されているようである⁵¹⁾⁵²⁾。これらの破損は化学プロセスプラントや蒸気改質で製造される都市ガスの貯蔵設備で生じており、本質的に粒内割れであるという意味で炭素鋼としては特異な現象である。

(a) 環境因子の影響

Brownら⁵³⁾は $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 環境における0.16%炭素鋼のSCCに及ぼす電気化学的電位およびガス組成の影響を検討した。湿分と CO が割れを生じるのに不可欠であることが判った。SCC感受性に及ぼす CO 分圧の影響を図21に示している。湿分中に CO_2 が存在すると急速な全面腐食を生じるが、 CO は不働態化を助長する。全面腐食に及ぼす CO の不働態化効果は分極挙動に現れているが、不働態化の程度は硝酸塩、炭酸塩やアルカリ溶液中程顕著ではない(図22参照)。SCC感受性の最大値はこの不働態化効果が最も顕著な電位領域で観察される(図23)。-450mV(SCE)より貴な電位では CO が存在しても急速な全面腐食を生じた。

Brownら⁵³⁾は $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 溶液中における酸素添加の影響も検討し、定電位条件下での割れ伝播速度を増大させる効果を有するが、更に重要なことは自然浸漬電位を割れ領域に移行させることである。 CO が存在しなければ CO_2 と O_2 が存在してもSCCを助長しない。

KowakaとNagata⁵⁴⁾は $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 中における鋼のSCCについて検討し、彼等の知見は定性的にBrown等の結果⁵³⁾と一致している。種々の CO_2 および CO 分圧の影響に関する広範囲の研究において、KowakaとNagataは広い範囲の CO および CO_2 濃度でSCCが生じることを見出している。

KowakaとNagata⁵⁴⁾はまた $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 中における軟鋼のSCCに及ぼす温度の影響も検討している。彼等はU字曲げ試験片で40℃と70℃では液相中および気相中において一週間でSCCを認めたが、100℃および150℃では同様の条件下でもSCCを生じ

なかった。高温下では激しい全面腐食が認められた。

(b) 治金的および機械的因子の影響

Uekadoら⁵⁵⁾は全圧 18 kg/cm^2 の $\text{N}_2-15\% \text{CO}-45\% \text{CO}_2$ ガスを吹き込んだ 50°C の蒸留水中における軟鋼および低合金鋼の SCC に及ぼす Cr 添加および熱処理の影響を検討した。ベントビーム試験片を 0.2% 耐力の値まで負荷し、上記の環境に $1,000$ 時間暴露された。図 25 に示された結果は SCC 抵抗が Cr 含有量と共に増加し、硬さの増加と共に低減することを示している。

Uekadoら⁵⁵⁾はまた $0.1\% \text{C}-0.18\% \text{Si}$ を含むキルド軟鋼は $0.22\% \text{C}$ と 0.01% 以下の Si を含むリムド軟鋼よりも SCC 抵抗の高いことを報告している。

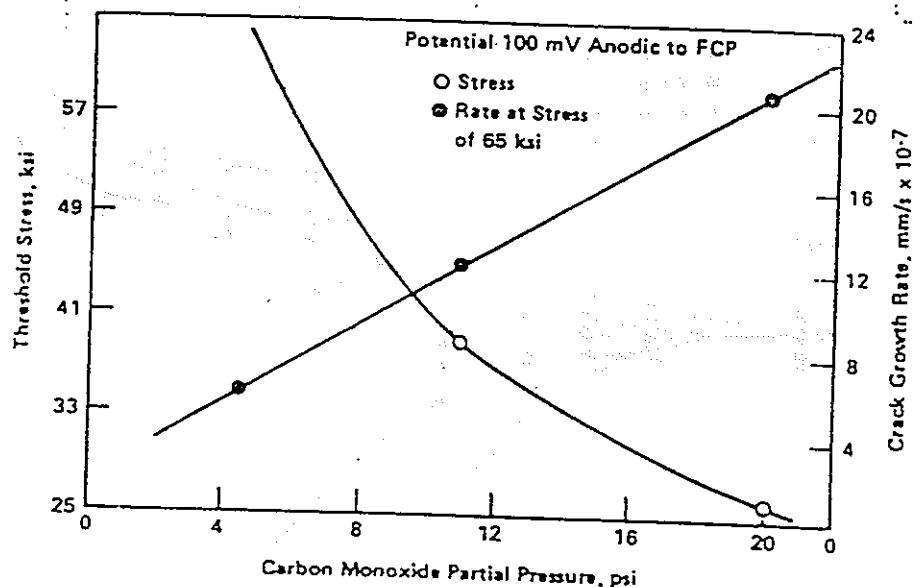


Figure 2I. CO partial-pressure dependence of minimum stress to initiate cracking and of crack growth rates.⁽⁵³⁾

Reprinted with permission from Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, Copyright 1977, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図 2 1 割れ発生の最小応力および割れ成長速度のCO分圧依存性⁵³⁾

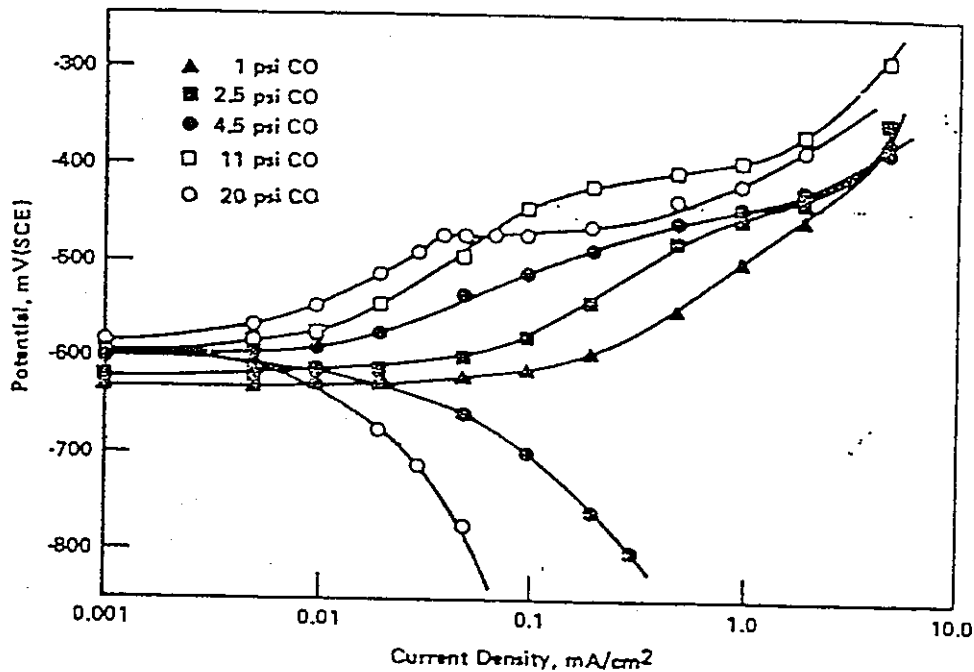


Figure 22. Polarization curves for plain carbon steel in H_2O-CO_2-CO at 115 lb/in² pressure for various CO partial pressures. (53)

Reprinted with permission from Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys; Copyright 1977; National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図22 115 lb/in² 圧力の H_2O-CO_2-CO 系における普通炭素鋼の分極曲線に及ぼす CO 分圧の影響⁵³⁾

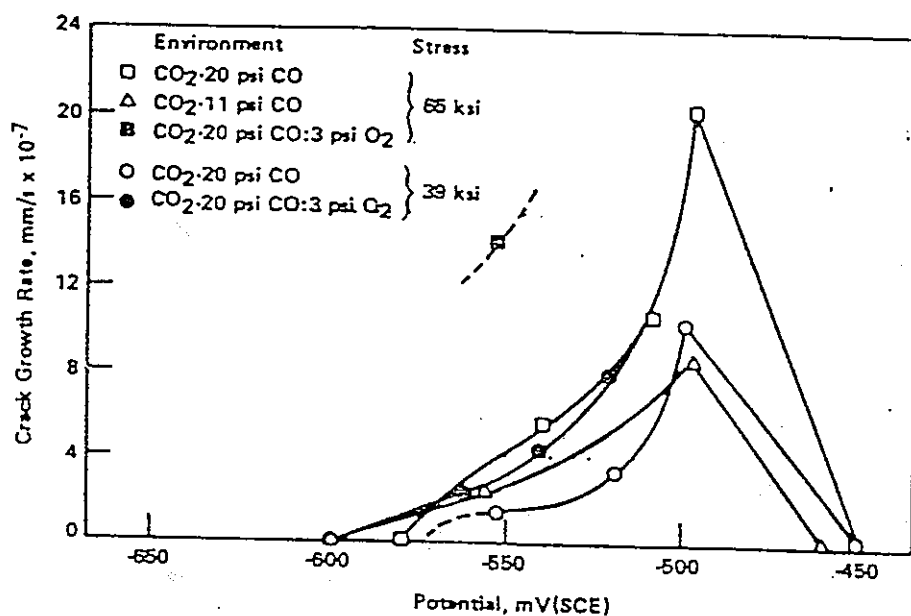


Figure 23. Average crack-growth rates as a function of potential for various environments based upon H₂O-CO₂-CO-O₂ mixtures.⁽⁵³⁾

Reprinted with permission from Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, Copyright 1977, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図23 H₂O-CO₂-CO₂-O₂混合物ベースの種々の環境における
平均割れ伝播速度に及ぼす電位の影響⁵³⁾

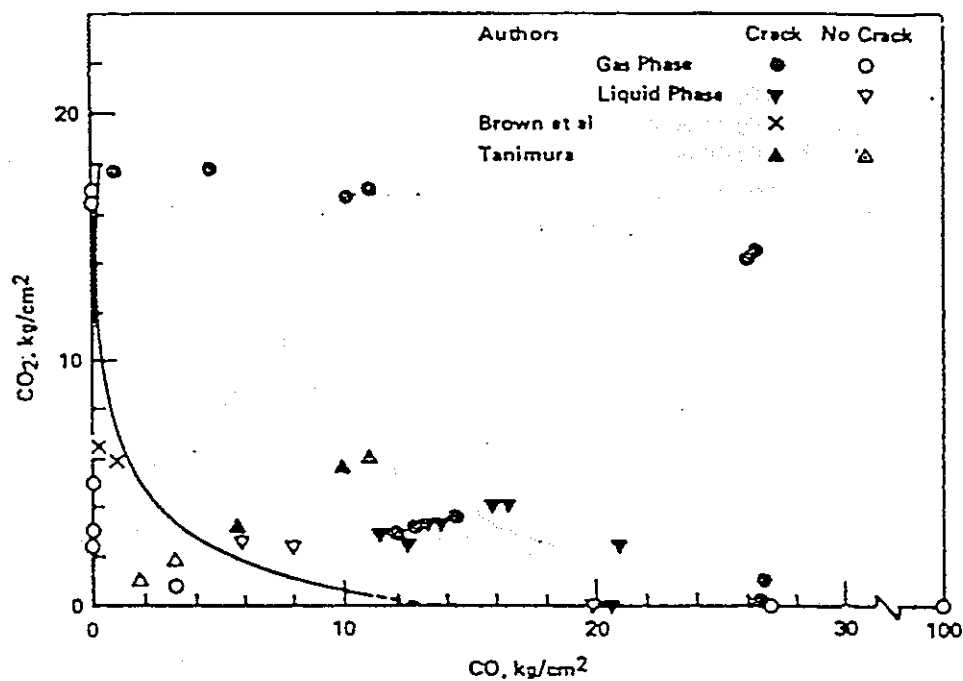


Figure 24. Effect of partial pressure of CO and CO₂ on stress-corrosion cracking of carbon and manganese steels between 18° and 70°C for 168-1000 hours. (54)

Reprinted with permission from Corrosion,
Copyright 1976, National Association of
Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図24 18~70℃での168~1000時間試験における炭素鋼および
Mn鋼のSCCに及ぼすCOおよびCO₂分圧の影響⁵⁴⁾

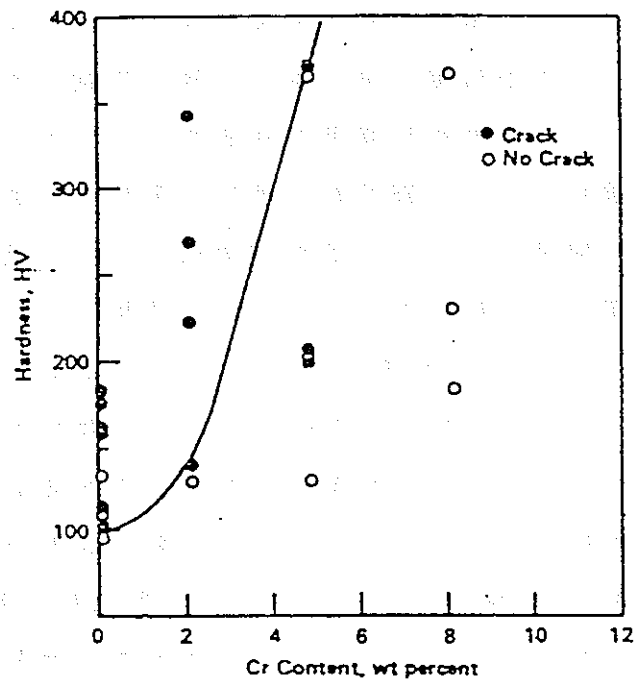


Figure 25. Effects of chromium content and hardness on stress-corrosion cracking of low-alloy steels in distilled water blanketed by N_2 containing 15% CO , 45% CO_2 at 50°C.⁽⁵⁵⁾

Originally published in "Tetsu-to-Hagane" 67 (1981) 9, p.1542, in Japanese.

図25 50℃の15% CO -45% CO_2 - N_2 吹き込み蒸留水中における低合金鋼のSCCに及ぼすクロム含有量および硬さの影響⁵⁵⁾

E. 高温水および希薄塩化物溶液

Pednekarら⁵⁶⁾やMacdonaldら⁵⁷⁾は炭素鋼や低合金鋼についての低歪速度試験を行い、これらの合金は O_2 を含む高純度水中においてSCC感受性を有することを報告している。研究はある領域の温度と O_2 濃度範囲で行われ、試験した最低濃度の O_2 ($0.16 \text{ ppm } O_2$) 条件下で割れ感受性は約 250°C で最大となり、割れは 150°C から 250°C の範囲に限定されていた。他方、割れ感受性は約 100°C 以上では 1 ppm および $8 \text{ ppm } O_2$ 条件下で温度上昇と共に単調に増加した(図26参照)⁵⁶⁾。割れは粒内型で、材料の引張強度付近の応力レベルでのみ発生した。この割れは試験片のゲージ部分の孔食内で発生しており、低酸素濃度では表面介在物に関連している。低炭素鋼のSCCに及ぼす O_2 濃度および温度の影響は電位に及ぼすこれらの因子の作用によって整理される。⁵⁸⁾このように、 $150 \sim 288^\circ\text{C}$ で、 45 ppm までの O_2 濃度での炭素鋼(533B)についてのSSRTのデータはすべて温度や O_2 濃度の代わりに電位に対してSCC感受性をプロットすると同一の線上に集束される。割れは約 225 mV (SHE) の電位より上でのみ認められ、高温で非常に高い O_2 濃度条件下においても割れは定電位的にこの電位以下にコントロールすることによって防止される。同様に、 5 ppb 以下の O_2 を含む水中でも -225 mV (SHE) よりも貴な電位に定電位的に保持することによって発生させることができる。

Macdonaldら⁵⁷⁾は低合金鋼($0.2\% \text{ C} - 0.43\% \text{ Cr} - 0.81\% \text{ Ni} - 0.66\% \text{ Mo}$)の $8 \text{ ppm } O_2$ 含有高温水中におけるSCC感受性に及ぼす塩化物の影響を検討し、少量の塩化物の添加はSSRT試験で破断時間を著しく減少させることを見出している(図27参照)⁵⁷⁾同様に、StrausとBloom⁵⁹⁾は軟鋼が塩化第2鉄を含む高温水(316°C)や塩化物含有の酸化鉄と水酸化鉄のスラリー中でSCC感受性を有することを報告している。表3にまとめられた種々の溶液中での試験結果は極めて低濃度の塩化物でも割れを助長するのに充分であることを示している。割れは粒内型であり、腐食液を含む容器の塑性変形した領域で生じている。

表3 316℃のFe(Ⅲ) and/or塩化物を含む種々の溶液およびスラリー中におけるSCC挙動⁵⁹⁾

Table 3. Effect of various solutions and slurries containing Fe(III) and/or chloride on cracking at 316°C.⁽⁵⁹⁾

Capsule Contents	Result of Treatment*
(1) 0.001 M FeCl ₃	Capsules cracked and leaked within 6 to 15 hours.
(2) 0.0001 M FeCl ₃	Very shallow cracks were produced within one week.
(3) 0.0005 M Fe ₂ (SO ₄) ₃	No cracking observed within one week.
(4) 0.001 M Fe(NO ₃) ₃	No cracking observed within one week.
(5) 0.003 M NaCl	No cracking observed within one week.
(6) 0.01 M NaCl	No cracking observed within one week.
(7) 0.1 M NaCl	Slight attack at weld junction during one week.
(8) 1 M NaCl	Localized corrosion in martensite penetrated welds within 20 hours.
(9) Aqueous slurry of γ-FeOOH containing 0.6% Cl ⁻	Capsules cracked and leaked within 6 hours.
(10) Aqueous slurry of γ-FeOOH generated by corrosion in H ₂ O ₂ containing 0.0065% Cl ⁻	Capsules cracked and leaked within 12 hours.
(11) Aqueous slurry of γ-FeOOH generated by corrosion in high-purity water.	No cracking observed within one week.
(12) Slurry of γ-FeOOH in line 11 and 0.0001 M FeCl ₃	Capsules cracked and leaked within 6 to 12 hours.
(13) Aqueous slurry of γ-FeOOH containing 0.01% Cl ⁻	Shallow cracks were produced within one week.
(14) Supernatant liquid from γ-FeOOH slurry in line 9	No cracking observed within one week.
(15) Slurry of α-FeOOH in line 13 and liquid in line 14	Capsules cracked and leaked within 3 to 4 hours.
(16) Slurry of α-FeOOH containing 0.01% Cl ⁻ and 0.003 M NaCl	Moderately deep cracks were produced within one week.
(17) Slurry of γ-Fe ₂ O ₃ containing 0.01% Cl ⁻ and 0.003 M NaCl	Moderately deep cracks were produced within one week.
(18) Slurry of α-Fe ₂ O ₃ containing 0.02% Cl ⁻ and 0.003 M NaCl	Very deep cracks were produced within one week. One capsule cracked and leaked within 4 days.
(19) Slurry of Fe ₃ O ₄ containing <0.01% Cl ⁻ and 0.003 M NaCl	No cracking observed within one week.

*At least 8 and usually more capsules were given each treatment.

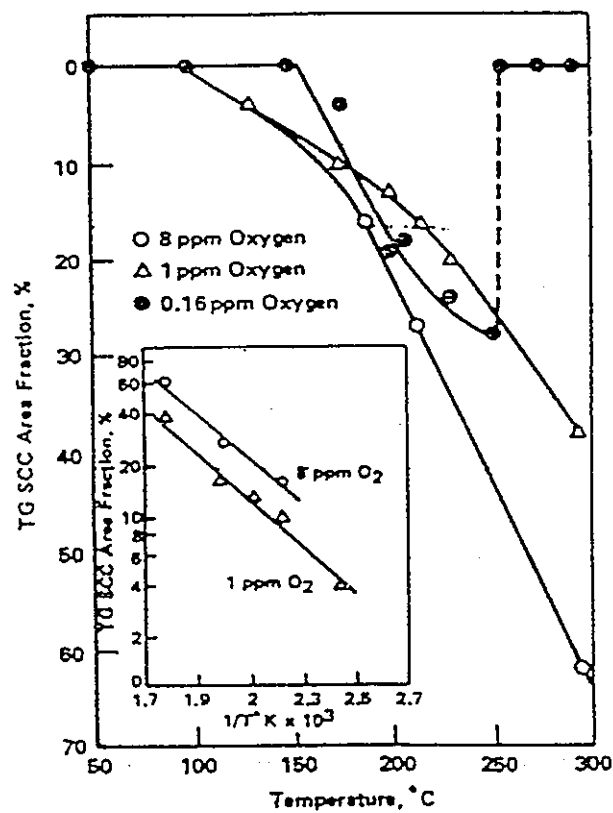


Figure 26. Effect of temperature and oxygen on the SCC susceptibility of carbon-steel specimens tested in high-purity water at a strain rate of 10^{-6} sec $^{-1}$. (56)

図26 高純度水中における歪速度 10^{-6} SCC $^{-1}$ での炭素鋼のSCC感受性に及ぼす温度および酸素の影響⁵⁶⁾

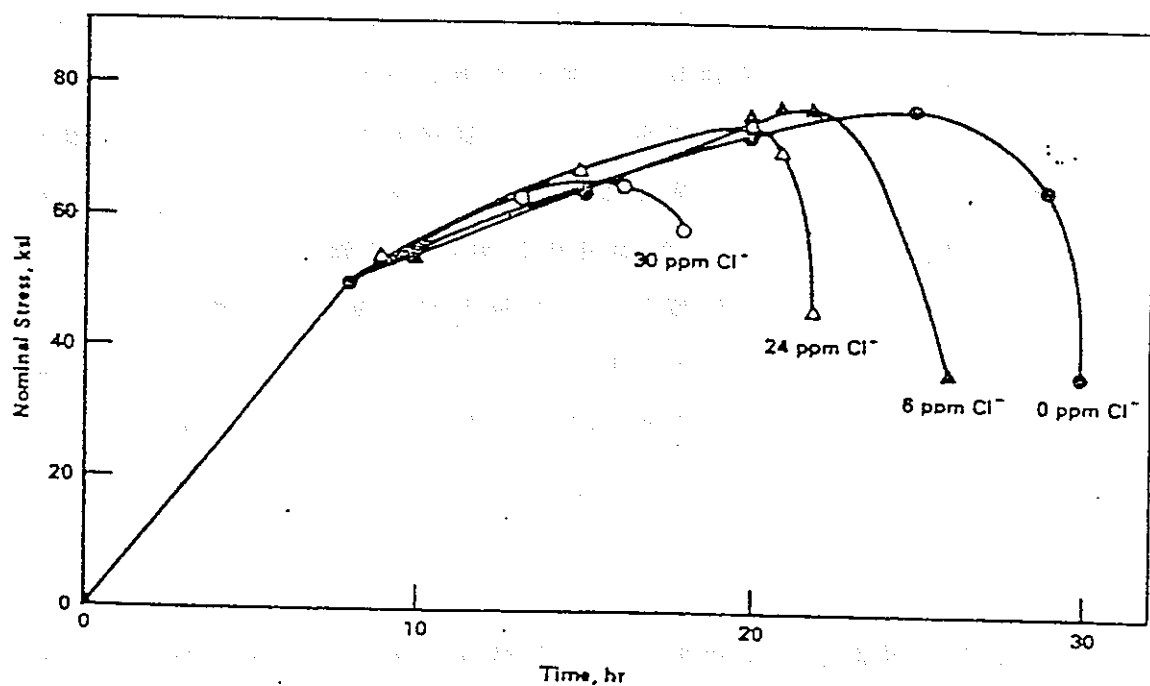


Figure 27. Load-time curves for a low-alloy steel (A508-C12) tested by slow strain rate, at a strain rate of 10^{-6} sec^{-1} , at 250°C in high-purity water containing 8 ppm O_2 and various concentrations of Cl^- (measured 25°C).⁽⁵⁷⁾

Reprinted with permission from Electric Power Research Institute, Copyright 1983, EPRI NP-2853.

図27 250℃の高純度水中における低歪速度試験での低合金鋼 (A508-C12) の荷重-時間線図 (25℃での溶存酸素量8ppm、 Cl^- 濃度変化)⁵⁷⁾

F. リン酸塩

SchroederとPartridge⁶⁰⁾は Na_3PO_4 ベースのリン酸溶液中で軟鋼がSCCを生じることを初めて報告しているが、その他のリン酸塩(Na_2HPO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)が16%Cr鋼でSCCを生じることはSchwartzとMiddleton⁶²⁾によって報告されていた。Middleton⁶²⁾はpH4.8の NaH_2PO_4 ベースの溶液中における軟鋼のSCCに関して動電位的手法¹⁵⁾を適用したが、彼の分極曲線は観測されたSCC電位領域の正確な予測には役立たない。種々のオルソリン酸ソーダで作製した溶液のpHに顕著な差があり、pHが腐食反応生成物の安定性の決定に重要な影響を与えることを考慮して、Parkinsら⁶³⁾は種々のpHのリン酸溶液中における軟鋼のSCCについて系統的な研究を行っている。動電位的な分極曲線の測定と定電位下のSSRT試験を種々のpHで行った。図28と29はpH4の溶液中での結果を示しており、割れ領域の予測値と実測値で良好な一致が見られることを示している。更に卑な電位では図29に見られるように水素に起因する損傷が観察された。

pHの関数としての割れの電位領域は含まれる反応物および生成物の項目で予測可能である(図30参照)。リン酸溶液のpHは図31から明らかなように、割れ伝播速度に影響を及ぼし、これは温度が温度上昇と共にSCC感受性を低減させる状況と同様である。この傾向はMiddleton⁶²⁾によって示されたデータより明らかであり、その後Flis⁶⁵⁾によって少し詳しく研究されている。1M- NaH_2PO_4 (pH4)溶液中におけるARMC O鉄についての仕事により、割れ伝播速度は温度上昇と共に減少することが示されている(図32)。粒内割れが観察されるCO-CO₂-H₂O系においても同様の割れ感受性の温度依存性が見出されていることは興味深いことである。他方、伝播径路が粒界割れである系の割れ伝播速度はアレニウスの挙動に従っている。この挙動についての考察についてはFlisは行っていない。

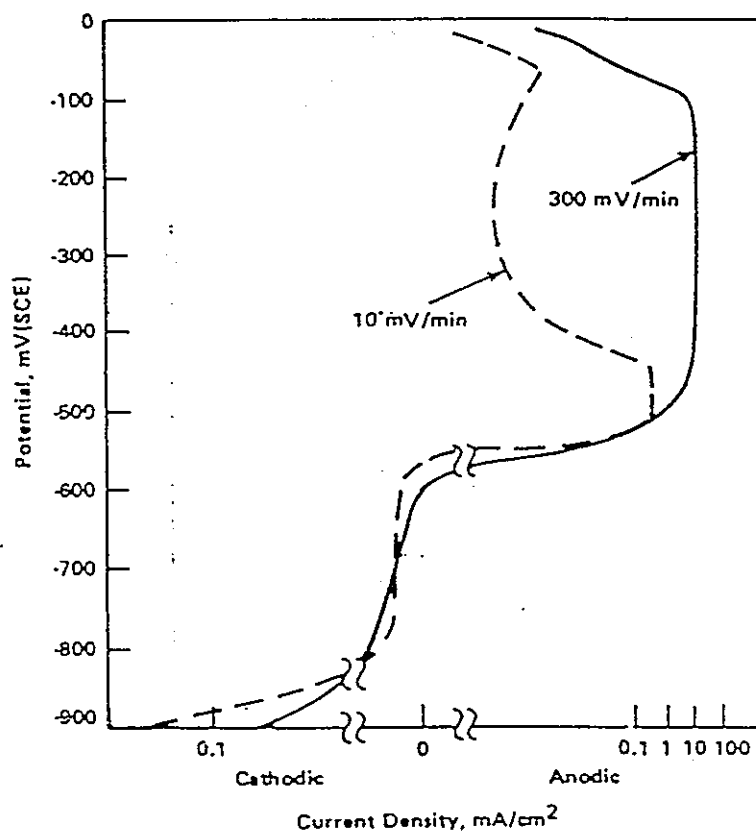


Figure 28. Potentiodynamic polarization curves for 0.23 C steel in 1N $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (pH4) at room temperature.⁽⁶³⁾

Reprinted with permission from Corrosion,
Copyright 1978, National Association of
Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図28 室温の1N- $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (pH4) 溶液中における
0.23C鋼の動電位分極曲線⁶³⁾

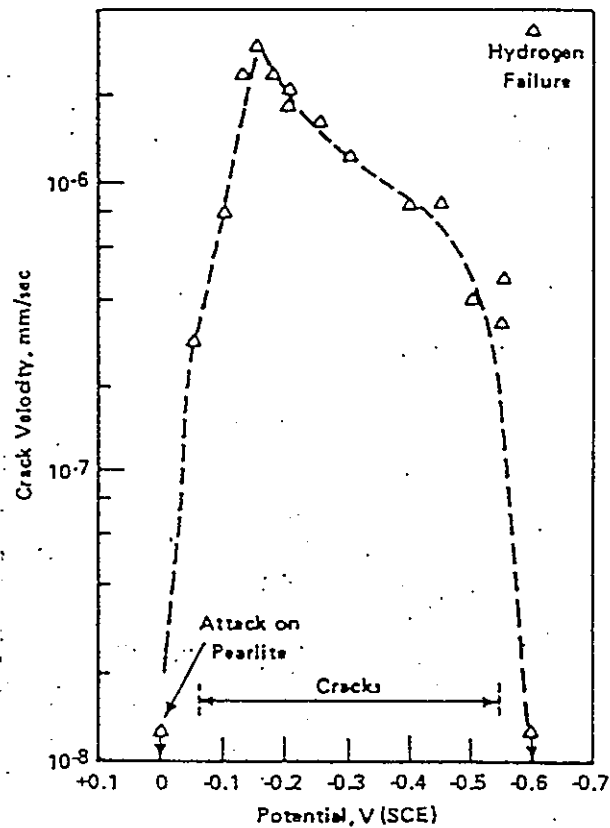


Figure 29. Crack velocity as a function of potential for tests in pH-4 phosphate solutions at room temperatures.⁽⁶³⁾

Strain rate 2.5×10^{-6} /sec.

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1978, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図29 室温のpH-4のリン酸溶液中における割れ伝播速度に及ぼす
電位の影響⁶³⁾ (歪速度: $2.5 \times 10^{-6} \text{ SEC}^{-1}$)

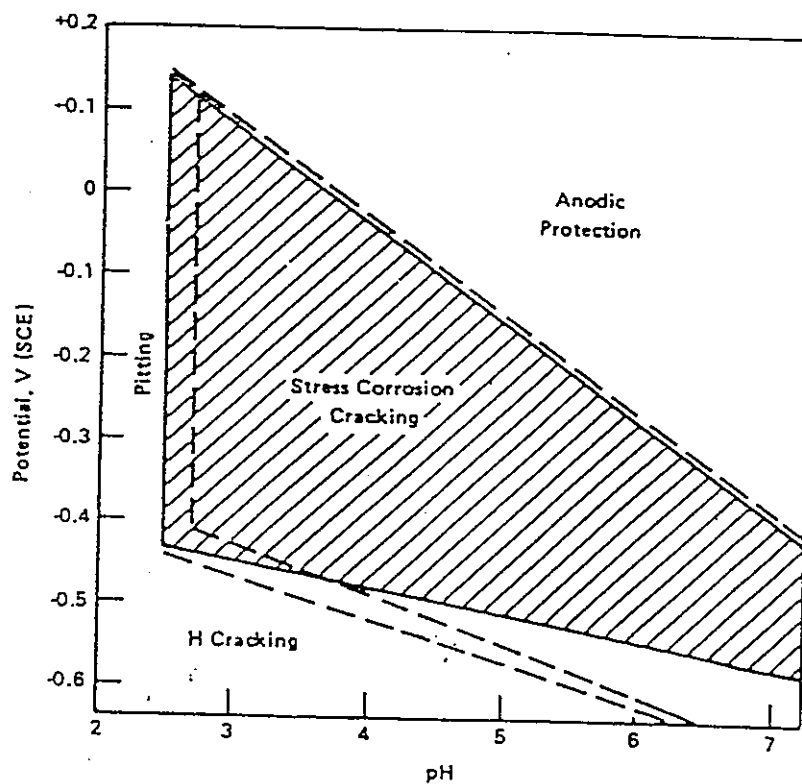


Figure 30. Observed stress-corrosion cracking domain for C-Mn steel in PO_x solutions and domains calculated from equations involving $Fe_3(PO_4)_2$ and Fe_3O_4 as the filming substances in the cracking domain. (28)

At high potentials $\gamma-Fe_2O_3$ is stable and at low pHs, Fe.

Reprinted with permission from Pergamon Press, Inc.

図30 PO_x 溶液中におけるC-Mn鋼のSCC領域と割れ領域での皮膜生成物質としての $Fe_3(PO_4)_2$ および Fe_3O_4 を含む式から

計算された領域²⁸⁾

(高電位では $\gamma-Fe_2O_3$ が安定であり、低pHではFeが安定である)

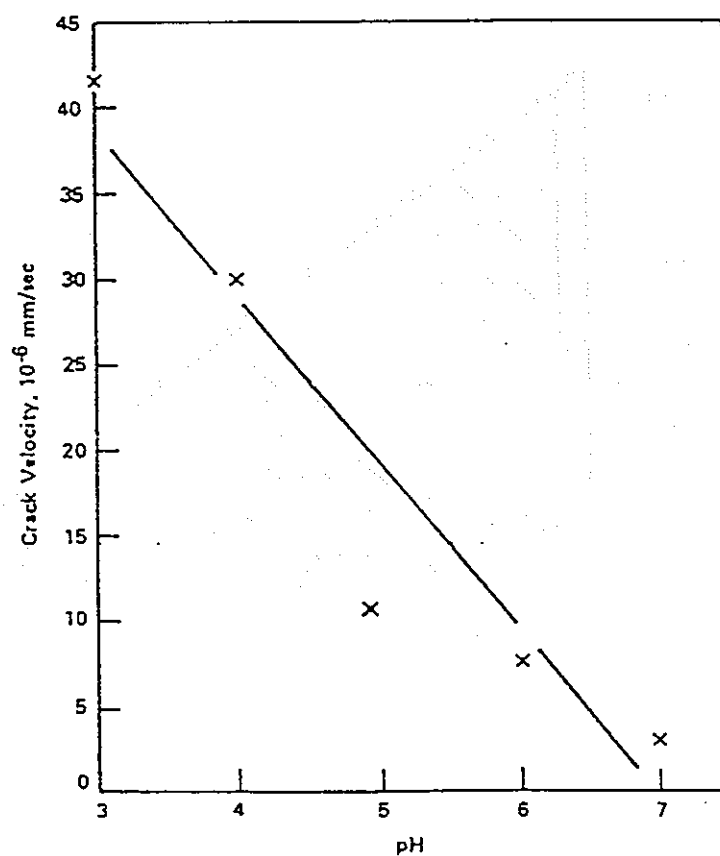


Figure 31. Maximum crack velocities for pipeline steel in 1M Na_2HPO_4 solutions of various pHs. (64)

図31 種々のpHの1M- Na_2HPO_4 溶液中におけるパイプライン用鋼の
最大亀裂伝播速度⁶⁴⁾

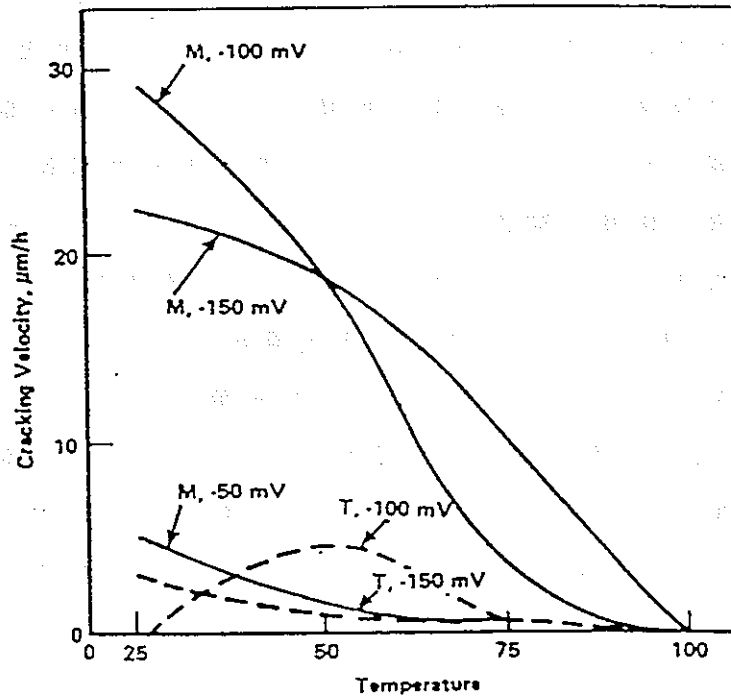


Figure 32. Cracking velocity as a function of temperature for Armco iron in 1M NaH_2PO_4 at various potentials. (65)

図32 1M- NaH_2PO_4 溶液中における各種電位でのアームコ鉄の亀裂伝播速度に及ぼす温度の影響⁶⁵⁾

G. その他の環境

超高張力の低合金鋼が塩化物含有環境中で割れ感受性が高いことは広く知られているが、この現象は一般的には一種の水素脆性であると信じられている⁸⁾ので、本報告では触れない。Staehleら⁶⁶⁾やPoulsonとParkins⁶⁷⁾はニッケルを含有する低強度鉄が沸騰 MgCl_2 溶液中でSCCを生じることを報告している。この溶液はステンレス鋼のSCC生じる環境である。PoulsonとParkins⁶⁷⁾はSCC感受性に及ぼす電気化学的電位や関連する分極挙動の影響を検討した。前に議論した他の多くのSCC系において見られたように、割れ感受性は図33に示すように不働態現象と密接に関連している。PoulsonとParkins⁶⁷⁾はまたSCC感受性に及ぼすFe-Ni合金中におけるNi含有量の影響を検討し、約2% Niの所で最大感受性のあることを見出した。Niを含まない合金は割れ抵抗を有する(図34参照)。破壊形態は一般的には粒内型で、2% Ni合金では粒界と粒内の混合型となる。合金のNi含有量とSCC感受性との関係は塩素の吸着の促進とその後のNiによる不働態化によって説明される。Fe-Ni合金の割れデータは低塩化物濃度溶液では報告されていない。

これまでに議論した環境(水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、リン酸塩)はすべて普通鋼の全面腐食のインヒビターであるが、他の同様な作用を有するインヒビターやSCCを促進するような適当な活性/不働態バランスを与える有害イオンと抑制イオンの混合物についての疑問を起こさせる。このようなことから、TakanoとTotsuka⁶⁸⁾は室温の $0.5\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.005\text{N}-\text{KI}$ 溶液中における軟鋼(0.065% C)のSCCを検討した。割れは粒内型であり、やや陽分極した条件下でのみ生じた。陰分極は割れを防止することから、著者らは水素が破損原因に含まれないと主張している。ヨウ化物による全面腐食の抑制が割れを助長していると予測されている。

低強度鋼のSCCは液体アンモニア中でも認められている。割れは鋼の治金的パラメーターに依存して粒内型か粒界型のいずれかであり、アンモニア中の O_2 と CO_2 の共存化においてのみ生じている。この問題は

アンモニア中の0.1%以上の水分が割れのインヒビターとして働くので、放射性廃棄物処分場におけるSCCとは特に関係しない。

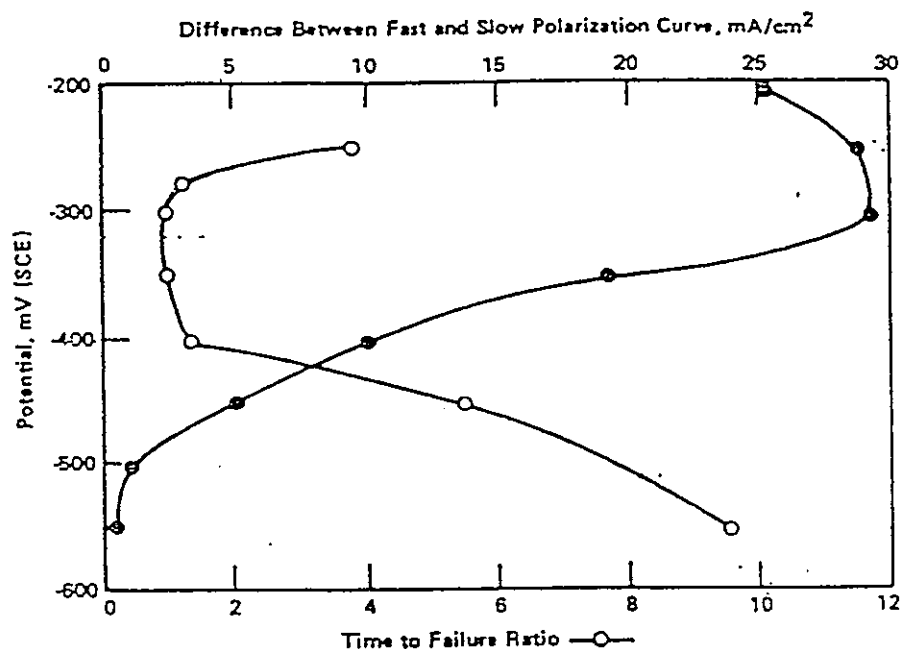


Figure 33. Correlation between the potential-dependence of stress corrosion and the potential-dependence of anodic inhibition, for a steel containing 6% Ni, tested in MgCl_2 .⁽⁶⁷⁾

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1973, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図 3 3 MgCl_2 溶液中における 6% Ni 鋼の応力腐食割れと陽極防食の電位依存性との関係⁶⁷⁾

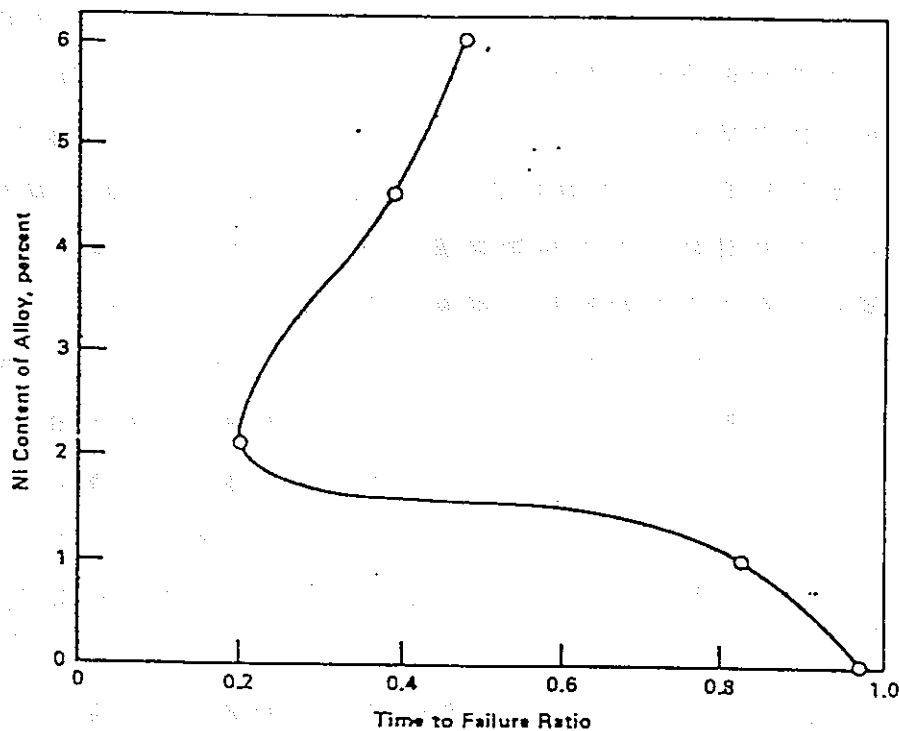


Figure 34. Effect of nickel on the SCC susceptibility of steels tested under freely corroding conditions in MgCl_2 .⁽⁶⁷⁾

Time to Failure Ratio = time to failure in MgCl_2 /time to failure in an inert environment.

Reprinted with permission from Corrosion, Copyright 1973, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

図34 MgCl_2 溶液中における自然浸漬状態での鋼のSCC感受性に及ぼす
ニッケルの影響⁶⁷⁾
(破断時間比 = MgCl_2 溶液中での破断時間 / 不活性環境中での破断時間)

③ 処分環境

アメリカで商用高レベル放射性廃棄物の処分場として提案されているのは、岩塩層、凝灰岩、玄武岩および花崗岩の地域である。Battelle Columbus 研究所での N R C プログラムは玄武岩の環境に重点をおいている。

Rockwell-Hanford Operations は Grande Ronde 地下水の組成を公表し、人工地下水の合成方法を推奨している⁷⁰⁾。Grand Ronde の玄武岩から採取された地下水の組成が表 4 に示されている。このデータは地下水が炭酸根と水酸根 (pH 約 9.8) を含むことを示している。これまで議論してきたように、これらの物質はいずれも炭素鋼の SCC を起こす可能性を有している。

岩塩層処分用の廃棄物容器の腐食研究用として Sandia が用いている 2 種類の模擬ブラインの組成を表 5 に示している。⁷¹⁾ Brine A は高マグネシウムブラインで、上層部のカリ (potash) 領域を濾過して処分場に浸入してきた水を代表すると考えられている。これらはまた層状岩塩層に介在する水を代表するとも考えられている。Brine B は、ほぼ飽和した NaCl ブラインで、溶解した層状岩塩層を代表すると考えられている。表 5 には代表的な海水の組成も示されている。Brine A および B と海水中に含まれる物質の中で、 Cl^- 、 HCO_3^- および I^- は炭素鋼の SCC 物質として知られているものである。しかしながら、これらの環境下では炭素鋼は高い全面腐食速度を示すと報告されているので、これらの物質が特に SCC の可能性を有している訳ではない。

Nevada テストサイトの凝灰岩層に掘られた井戸から採取された水の分析結果が表 6 に示されている。これらのデータは相当量の CO_3^{2-} が水の中に検出されたことを示している。しかしながら、この地下水の pH は玄武岩層地下水のものより低い (pH 7.2 vs 9.8)。

Johnston⁷³⁾ は花崗岩を含む結晶岩中に生成する水の化学組成に関する文献をレビューしている。全体的な水の組成は岩石の種類よりはむしろ流れ (Flow Regime) の中での位置に依存することが見出されている。遭遇する水のタイプは深さによって変化し、Na や Ca の炭酸塩は浅い所で生じ、塩化物や硫酸根は深い所で濃度が増加している。種々の深さの所での塩水の存在が極めて普通であることも見出された。2~3 の花崗岩地下水の組成を示

す代表的なデータが表7に示されている。花崗岩質のCanadian Shieldの鉱石から採取された塩水の組成を表8に示しており、 $^{75}\text{Cl}^-$ 、 HCO_3^- および NO_3^- の存在することに注意する必要がある。

廃棄物容器が遭遇する環境を同定する場合、地下水組成に及ぼす処分場の存在の影響も考慮する必要がある。自然の環境条件を変化させる主な要因は、高温、埋め戻し材の存在、処分場の稼働期間中における空気の地下水への接近および放射場の存在である。処分場が高温であることは粘土状鉱物の析出やシリケートの加水分解を促進して地下水の組成に重要な影響を及ぼす。これらの反応は地下水のpHに対しては反対の影響を示すが、析出反応が大部分の地下水では支配的で、温度上昇によってpH低下をもたらすことになる。玄武岩層地下水に対するデータが図35に示されている。

母岩とは異なるベントナイトのような埋め戻し材の存在は溶解性物質を追加することになるので、地下水組成の推定を更に複雑なものにしている。処分場の稼働期間中は地下水は大気と接触しており、 CO_2 、 N_2 および O_2 を吸収することになる。 O_2 は地下水のEhを上昇させ、溶解した CO_2 はpHを低下させる。これら3種類の物質はすべて次に述べる放射線副産物の生成を助長することになる。

Glass⁷⁸⁾はいくつかの処分サイトでの廃棄物容器を取りまく化学環境に及ぼす放射線照射の影響についてレビューを行った。予想されたように、照射効果は複雑であり、放射線の存在によって変化させられた地下水の定常的な組成はいかなる処分場においても充分には確立されなかった。それでも、放射線照射によって生成可能な物質は3種類の処分候補地、すなわちNevada Site(凝灰岩)、WIPP(岩塩層)および海底のそれぞれに対して同定された。希薄な地下水を含む凝灰岩層では生成する物質は純水中に見出される物質と極めて類似しており、 H 、 $\cdot\text{OH}$ 、 E^-_{aq} 、 H_3O^+ 、 OH^- 、 H_2 、

H_2O_2 および $\text{HO}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{O}_2^{2-}$ である。(この中で H_2 と H_2O_2 は安定な分子状生成物である)。 CO_2 、 N_2 、 O_2 のようなガス成分が存在すると、放射線照射によって CO 、 O_3 、 HNO_3 、 NH_3 の他、種々の窒素酸化物が生成すると考えられた。海底や岩塩層処分場では更に Cl_2 、 Br_2 、 O_2 、 HCl 、 HBr のような物質が追加的に生成することが示唆された。中間的な濃度の溶解物質を含む玄武岩層や花崗岩層に関してはこの報告書では特に述べられていない。

表4 25℃における実際および人工的Grande Ronde地下水組成の比較⁷⁰⁾

Table 4. Comparison of actual and synthetic Grande Ronde groundwater compositions at 25°C. (70)

Chemical Species	Actual Composition		Synthetic Composition	
	mg/l	meq/l	mg/l	meq/l
Na	363	15.8	358	15.6
K	3.43	0.0877	3.43	8.78×10^{-2}
Ca	2.76	0.138	2.78	0.138
Mg	0.032	3.1×10^{-4}	0.032	3.1×10^{-4}
Total Cation milliequivalence		16.00		15.83
F	33.4	1.76	33.4	1.76
Cl	310	8.75	312	8.81
SO ₄	173	3.604	173	3.61
Alkalinity* (as HCO ₃)		1.82	100	1.65
Total Anions, meq		16.06		15.83

*Actual: 9.03×10^{-4} mole/liter inorganic carbon, 76.1 mg/liter silica.

Synthetic: 8.96×10^{-4} mole/liter inorganic carbon, 76.2 mg/liter silica.

表5 BraithwaiteとMoleckeの研究で用いられた溶液組成⁷¹⁾

Table 5. Solution compositions from studies by Braithwaite and Molecke.⁽⁷¹⁾

Ion	Seawater (ppm)	Brine A (ppm)	Brine B (ppm)
Na ⁺	10,651	42,000	115,000
K ⁺	380	30,000	15
Mg ⁺²	1,272	35,000	10
Ca ⁺²	400	600	900
Sr ⁺²	13	5	15
Cl ⁻	18,980	190,000	175,000
SO ₄ ⁻²	884	3,500	3,500
I ⁻	.05	10	10
HCO ₃ ⁻	146	700	10
Br ⁻	65	400	400
BO ₃ ⁻³	-	1,200	10
pH	8.1	6.5	6.5
Total Dissolved Solids:	35 g/l	306 g/l	297 g/l

表6 UE25b-1井水中のカチオンとアニオンの分析値⁷²⁾

Table 6. Cation and anion analyses of well UE25b-1 water. (72)

Element (a)	Concentration (mg/l)					
	Sampled August 7, 1981			Sampled September 11, 1981		
	Not Filtered	Filtered (b)	Filtered, (b) Acidified	Not Filtered	Filtered (b)	Filtered, (b) Acidified
Hg	0.740	0.719	0.833	0.606	0.586	0.677
Mn	0.192	0.185	0.193	0.004	0.005	0.004
Si	30.1	29.3	31.6	28.1	28.8	31.5
Fe	0.154	0.029	0.047	0.34	0.025	0.035
Sr	0.051	0.050	0.055	0.041	0.042	0.046
Ba	0.005	0.004	0.005	0.006	0.006	0.007
V	0.010	0.010	0.011	0.006	0.013	0.015
Ti	0.023	0.018	0.015	0.014	0.022	0.026
Ca	20.4	20.2	22.5	17.3	17.6	19.7
Li	0.834	0.818	0.873	0.262	0.257	0.283
K	3.62	3.45	3.69	3.19	3.13	5.28
Al	0.044	0.016	0.032	0.015	0.015	0.028
Na	59.8	58.1	63.02	53.6	53.2	55.8
F		1.1			1.2	
Cl		11.4 (c)			7.2	
NO ₂		N.D.			N.D.	
PO ₄		N.D.			N.D.	
NO ₃		N.D.			0.6	
SO ₄		21.1			20.6	
CO ₃		118			118	

(a) The notation does not imply the species in solution.

(b) 0.05- μ m Nuclepore membrane.

(c) N.D. = not detected.

表7 花崗岩および玄武岩地下水の分析値⁽⁷⁴⁾

Table 7. Selected analyses of granite and basalt groundwaters. (74)

Rock type and location	(Mississippian) Granite West Warwick R.I. (a)	(Carboniferous) Granite McCormick Co S.C. (a)	(Paleozoic) Granite Ellicott City Md. (a)	Basalt Comas Wash. (a)
Depth (ft)	140	252	28	390
SiO ₂	20	35	39	49
Al	0.0	0.1	0.9	-
Fe	0.19	0.18	1.6	0.04
Mn	0.0	0.13	0.0	-
Cu	0.0	0.0	-	-
Zn	0.07	0.09	-	-
Ca ²⁺	6.5	13	27	13
Mg ²⁺	2.6	4.3	6.2	9.0
Ra ⁺	5.9	8.4	9.5	6.6
K ⁺	0.8	3.5	1.4	2.8
HCO ₃ ⁻	38	72	93	88
CO ₃ ²⁻	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	0.9	6.9	3.2	4.9
Cl ⁻	5.0	3.8	5.2	6.9
F ⁻	0.5	0.2	0.0	0.1
NO ₃ ⁻	1.5	0.4	7.5	8.4
PO ₄ ³⁻	0	0.1	-	-
Spec cond. (uS at 25°C)	76	150	258	181
pH	7.6	7.0	6.6	7.7
Temp (°C)	11.1	18.1	6.0	-
Ra (pCl/1)*	0.4	0.2	-	-
U (pCl/1)	1.4	0.4	-	-

(a) Results in mg/l except where noted.

表8 Canadianシールドの鉱石中における塩水組成 ⁷⁵⁾

Table 8. Saline waters at depth in mines in the Canadian shield.(75)

	1	2	3	4
Ca(a)	29.40	17.47	30.78	16.90
Na	7.24	18.32	5.63	15.70
K	0.002	0.65		
Cl	63.32 (by diff.)	61.89	63.55	36.14
SO ₄	0.02	0.13	0.01	9.70
Mg	Trace	0.90	0.01	
SiO ₂			0.01	0.15
CO ₃			0.01	
Fe				0.10
Salinity mg/liter	154 950	36 957	212 300	7 730

(a) All results in percent total salt content.

No 1 Water Sturgeon River Gold Mines.

2 Water Silver Islet Mine, Lake Superior analyst GC Hoffman;
Ann. Rep. Geol. and Nat. Hist. Surv. Can 1887, ptH p 29
(Analysis recalculated).

3 Quincy Mine, Hancock Mich; analyst G. Sturges, USGS Bull.
770 p. 187.

4 Water from pocket--1273m level, McIntyre Mine, Porcupine;
Econ. Geol. Vol. 31, 1936, p. 609 (Analysis recalculated).

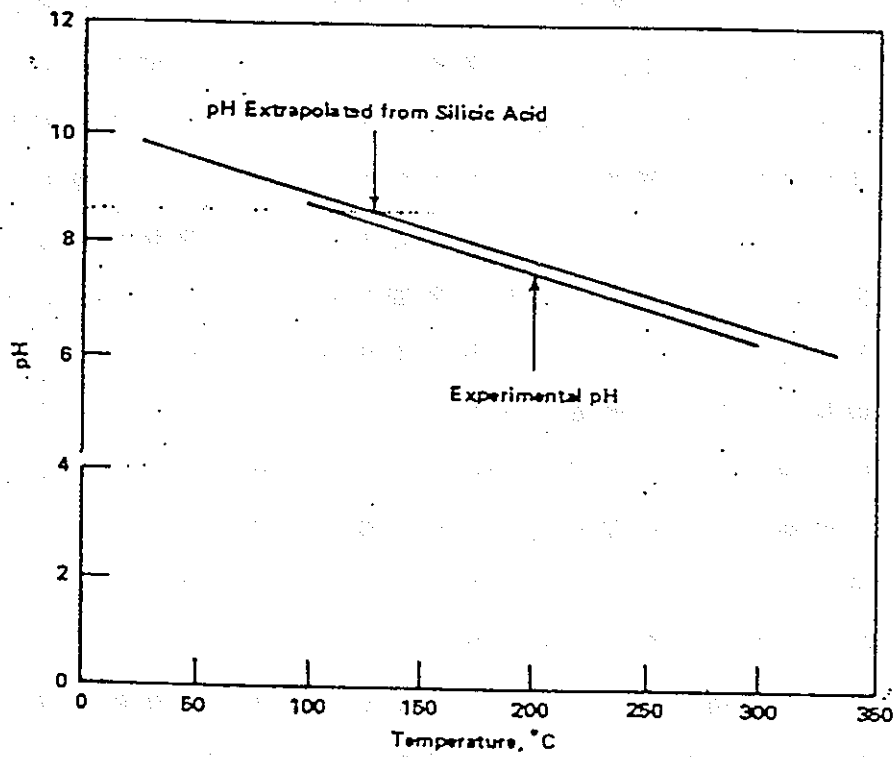


Figure 35. Relationship between estimated pH resulting from the dissociation of silicic acid and pH measured in the Hanford Basalt/Groundwater system between 100° and 300°C. (??)

図35 100℃～300℃の温度領域におけるシリック酸 (Silicicacid) の分解による推定 pH と Hanford 玄武岩地下水で実測された pH の関係⁷⁷⁾

④ 考察：

以上の調査結果からも明らかなように、数多くの物質が炭素鋼の応力腐食割れ（SCC）を助長する。これらの物質の内には、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩／重炭酸塩、CO／CO₂、リン酸塩、塩化第2鉄や酸素を含有する高温水が含まれている。これらの系のすべてにおいて（電気化学的な検討がなされたもの）、SCCは動電位的な分極曲線上の活性－不働態のバランスする電位領域で生じている。この不働態化とSCCとの関係こそがSCCの溶解モデルのベースとなっている。⁸⁾このメカニズムの本質は塑性変形は亀裂先端の皮膜を連続的に破壊し急速な溶解を起こさせるが、亀裂の側壁は不働態化することにある。このメカニズムにおいては、環境因子はその系の化学的および電気化学的な挙動に及ぼす影響を通して割れにおける役割を演じ、また物理的および治金的因子は材料の電気化学的挙動のみならず亀裂先端部における機械的な反応に影響を及ぼす。このメカニズムについての詳細な議論と追加的な根拠についてはParkinsによって報告されている⁸⁾。

SCCの溶解モデルの望ましい一面は電気化学的測定をベースにして、ある種の環境におけるSCCの可能性を迅速に予測し得ることである。SCCを起こし得る環境は動電位分極曲線上あるいは電流－時間データにおいて明白な活性－不働態遷移現象が認められる場合である。実際の亀裂進展速度も電気化学をベースに推定することが可能である。事実、Parkins²⁸⁾は裸の金属表面で測定したピーク電流密度と実測した亀裂伝播速度とがよい対応関係にあることを見出している（図36参照）。図36における直線は次式で示すFaradayの法則から計算されたもので、実測された亀裂伝播速度と提案されたメカニズムをベースに予測された値とが良く一致することを示している。

$$V = \frac{i_a \cdot M}{Z \cdot F \cdot d}$$

ここで、 i_a ：陽極電流密度

M ：原子量

Z ：原子価

F ：Faraday定数

α ：合金の密度

これらの系におけるS C Cの機械的効果に関する研究結果も上記のメカニズムと対応している。研究された大部分の系でS C C発生のためには降伏応力に近い応力が明らかに必要である。このことは単純に亀裂が発生するためには可成の塑性変形が必要であることを反映している。歴史的にはこの知識を適用し残留応力の低減あるいは材料の降伏応力の増加によってS C Cを抑制することは余り成功していない。これには多くの理由がある。これらの理由の中で、一つは前に述べた亀裂に対する限界応力に及ぼす繰返し荷重の影響である。さらに、構造物における切欠きの存在は静的な応力が可成低くても局部的には降伏応力を越える応力を負荷させる。また、合金の降伏応力を高めるために組成や顕微鏡組織を変えることは、その変更が材料の電気化学的挙動に及ぼす悪影響のため亀裂を生じる可能性を実際に高め、また水素脆化の可能性を高めることになる。

玄武岩層地下水中における1018炭素鋼についてなされた予備的な電気化学的検討結果を図37に示す。⁷⁹⁾図37から分極曲線の特徴はS C Cの観察された環境で得られたものと類似している。しかしながら、比較的裸の表面で測定した電流の最大値は低く、 10^{-4} A/cm^2 以下であり、図36に示したデータをベースにすると低い感受性が予想される。この結論は割れは90℃におけるSSRT試験で明かでなかったことで確認されている。

しかしながら、工業的に重要なS C C問題の大部分はバルクの環境は比較的無害であるが、潜在的な割れ環境が局部的に生成するようなシステムで起きている。例えば、ボイラーにおけるアルカリ割れやパイプライン鋼の炭酸塩/重炭酸塩割れがその例である。このように、割れる可能性のある物質を同定するためにはバルクの環境のみならず、これらの物質の濃縮機構についても検討することが必要である。

残念ながら、処分候補環境下においては多数の割れの可能性のある物質が低濃度で存在する。これらの内には炭酸塩、水酸化物、リン酸塩、硝酸塩、塩化物および酸素が含まれる。リン酸塩や硝酸塩は肥料を含む地下水の侵入の結果として処分場には入ってくる可能性がある。また、硝酸塩は N_2 の放射線分解によって生成する可能性がある。問題を更に複雑にしているのは、現在SCCの可能性のある物質として同定されている以外の物質が割れを助長する可能性のあることである。何故ならば、不働態化を助長する物質はすべて応力腐食割れの原因となり得るからである。KochとThompson⁸⁰⁾は最近鉄および鉄基合金の腐食に影響を及ぼす無機系イオン性物質についての文献サーベイを行っており、彼等の知見の概要を表9に示す。これらのデータは良く知られているように、割れ物質である NO_3^- 、 CO_3^{2-} および PO_4^{3-} や I^- は鋼の全面腐食の抑制剤であることを示している。処分場に存在する他の鋼用腐食抑制剤は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、シリケートおよび BO_4^{3-} である。

廃棄物処分場では割れ促進物質の濃縮する可能性がある機構が種々考えられる。例えば、熱的期間で圧力上昇以前においては、沸騰現象とそれに伴う濃縮が廃棄物容器上あるいはその近傍で生じる可能性がある。局部的な腐食が起こり易く、加水分解が起こる所では電気的中性を保つために、アニオンが孔食や隙間の中に泳動してくる。オーバーバックの表面温度に勾配のある場合に生じる熱点腐食は、酸化反応と還元反応を分離し、その結果としてアノードサイトでの酸性化、カソードサイトでの水酸化物生成を生じることになる。応力腐食割れ感受性に関連した濃縮機構についての一つの問題は濃縮の上限を同定することである。これには広範囲の物質移動に関するモデリングが必要であることは明らかである。他方、割れ物質として成立するための下限濃度に関する文献データは殆んど見当たらない。地下水中に存在する物質間の相乗作用も考慮する必要がある。

最後に、放射線照射とSCCとの関係は問題を更に複雑にしている。前述の潜在的割れ助長物質の生成作用に加えて、放射線照射は地下水のEhを貴方向に移行させる作用がある。Ford⁸¹⁾は、フェライト鋼の応力腐食割れに関するレビューの中で、多くの環境におけるフェライト鋼のSCCに関するpH-電位領域をPourbaix図の上に重ねて図38を求めている。これらのデータはリン酸塩、炭酸塩およびアルカリは水あるいはH⁺イオンの還元ラインから上側に位置し、また後者の2つのシステムに対する領域はFe₃O₄の安定域に対応することを示している。処分場におけるEh値のデータは限られており、精度も疑問な所があるが、多くの処分環境は強い還元性であると考えられている；このようにして、放射線場はEh値を割れ領域に移行させる可能性がある。Furuya⁸²⁾は鋭敏化したType 304ステンレス鋼のSCCに関する研究で同様の効果を示している。

表9 鉄基合金の腐食に及ぼす種々のイオンの影響のまとめ⁸⁰⁾

Table 9. Summary of the effects of various ions on the corrosion of iron-base alloys.⁽⁸⁰⁾

Anion	Effect	Cation	Effect
Cl ⁻	Accelerate	Cu ⁺²	Accelerate
Br ⁻	Accelerate	Cu ⁺²	Inhibit
I ⁻	Accelerate	Zn ⁺²	Accelerate
I ⁻	Inhibit	Ca ⁺²	Inhibit
F ⁻	Accelerate	Hg ⁺²	Inhibit
SO ₄ ⁻²	Accelerate	Fe ⁺²	Accelerate
SO ₃ ⁻²	Accelerate	Cr ⁺³	Accelerate
ClO ₃ ⁻	Accelerate		
ClO ₃ ⁻	Inhibit		
TcO ₄ ⁻	Inhibit		
CrO ₄ ⁻²	Inhibit		
Cr ₂ O ₇ ⁻²	Inhibit		
NO ₃ ⁻	Inhibit		
NO ₂ ⁻	Inhibit		
MnO ₄ ⁻	Inhibit		
IO ₃ ⁻	Inhibit		
AsO ₂ ⁻	Inhibit		
AsO ₄ ⁻³	Inhibit		
AsO ₄ ⁻³	Decrease Strength		
PO ₄ ⁻³	Inhibit		
HPO ₄ ⁻²	Inhibit		
H ₂ PO ₄ ⁻	Inhibit		
CO ₃ ⁻²	Inhibit		
B ₄ O ⁻²	Inhibit		
BO ₃ ⁻²	Inhibit		
MoO ₄ ⁻²	Inhibit		
WO ₄ ⁻²	Inhibit		
Silicate	Inhibit		

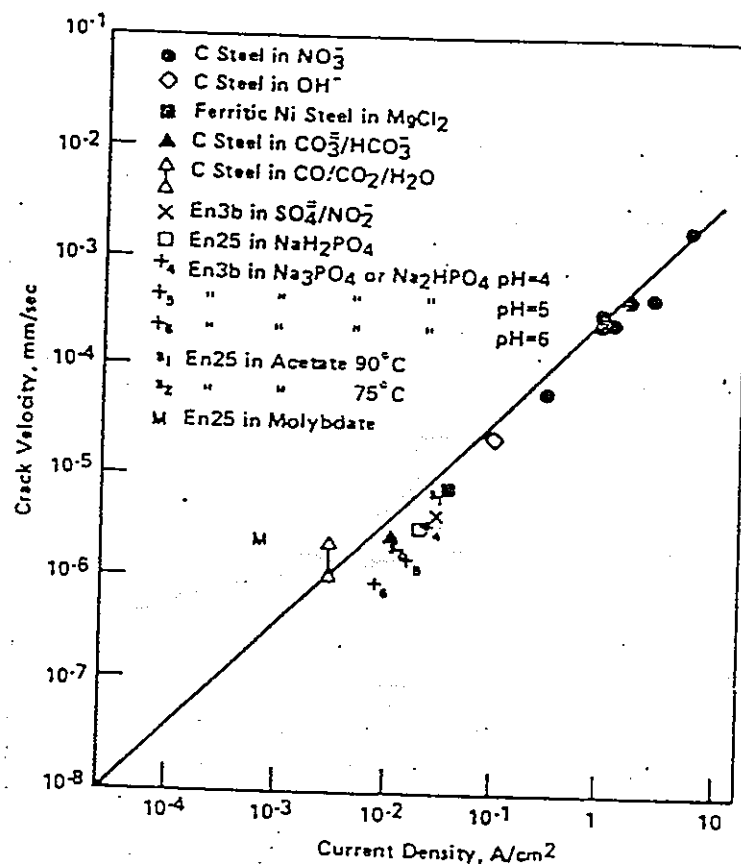


Figure 36. Measured stress-corrosion crack velocities and current densities passed at a relatively bare surface for ferritic steel in a variety of solutions. (28)

Reprinted with permission from Pergamon Press, Inc.

図36 種々の溶液中におけるフェライト鋼の比較的裸の表面を流れる
電流密度とSCC伝播速度の実測値²⁸⁾

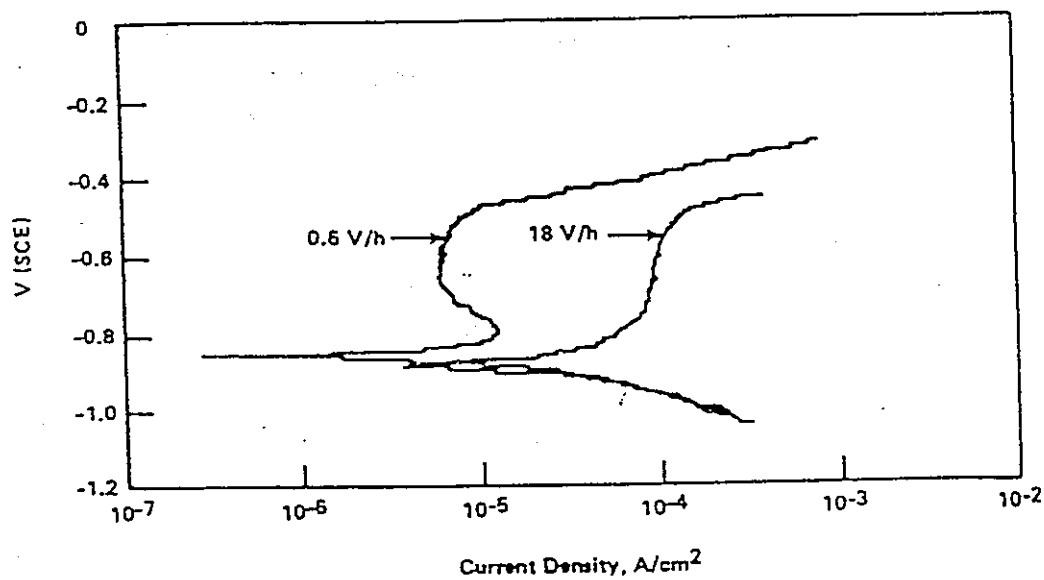


Figure 37. The effect of scan rate on the potentiodynamic polarization behavior of wrought 1018 steel in deaerated 1X basalt groundwater 90°C. (79)

図37 90℃の脱気した1X玄武岩地下水中における圧延1018鋼の動電位分極挙動に及ぼす掃引速度の影響

⑤ 結論：

処分環境下における炭素鋼および低合金鋼のSCCに関する文献サーベイから次の結論が導かれる。

- ・ SCCを起こす可能性のある物質は処分環境下で低濃度で存在する。
- ・ 低強度炭素鋼のSCCはバルクの処分環境下では割れ物質の濃度が低いために比較的起こり難い。
- ・ 低強度炭素鋼オーバーバックのSCCに関する最も重要な問題点は割れ物質の濃縮である。
- ・ 可能性のある濃縮機構には熱伝達、隙間腐食と熱点腐食が含まれる。
- ・ SCCに及ぼす放射線場の影響については充分理解されていないが、限られた実験データは一つの可能性のある効果が自然浸漬電位を貴方向に移行させ、SCCの可能性を高め得ることであることを示唆している。
- ・ 放射線場の他の効果は硝酸塩のような割れ物質を生成する可能性のあることである。
- ・ 割れ原因物質が高濃度で存在する場合でも割れが発生するためには一般に降伏応力に近い負荷応力が必要とされる。

文献サーベイをベースに、処分環境下における低強度炭素鋼のSCCの可能性を評価するための実験的およびモデル化の研究を行うことが推奨される。廃棄物処分場で存在する特定の割れ原因物質に関しては、割れを助長するために必要な下限濃度を明確にしなければならない。これらのデータを実際の条件下で明確にすることが重要であり、そこでは廃棄物処分場での他の物質の相乗作用を考慮する必要がある。これらの研究はまず環境の電気化学的スクリーニングを行った後、選択されたSCCテストを行えば良い。SCC試験法としてのSSRT（低歪速度試験）は迅速な評価が可能な加速試験法であるので、恐らく最も有効であろう。割れ感受性の証拠が見出されれば、割れ伝播速度を正確に測定するための破壊力学的なテストを行うことが望まれる。

さらに、可能性のある濃縮機構についての物理的なモデル化が、提示された機構が作動する可能性をより正確に把握し、また各々の機構に対する上限濃度を把握するために必要である。単一あるいは複数の物質の選択的な濃縮を生じる機構を特定し、定量化することが実験室的研究へのモデル化に関連して特に重要である。このモデルは実験によって立証される必要がある。

最後に、材料選定や廃棄物容器の設計に関連して、割れ感受性と製造の容易さとの整合性の問題がある。高炭素鋼 ($> 0.2\% \text{C}$) は溶接は困難であるが、低炭素鋼に比べて SCC に対してより抵抗性がある。純鉄も明らかに SCC に対して抵抗性があるが、SCC を防止するのに十分に低い炭素を含有する鉄を製造することは工業的に成り立たないかもしれない。低合金鋼を選定することはより望ましいが、SCC に関して最適な合金添加量は遭遇する割れ原因物質に依存するであろう。勿論、どのような合金や容器設計が選ばれようと、作動応力と残留応力を最小化することが望ましい。

以 上

参考文献

- 1) NRC Rule 10CFR60 for disposal of high-level radioactive wastes in geologic repositories.
- 2) C.E.Stromeyer : "The Aging of Mild Steel and the Influence of Nitrogen" , The Journal of the Iron and Steel Institute, Volume 79, 1909, p 404.
- 3) M.J.Humphries and R.N.Parkins : "The Influence of Oxide Films on Stress-Corrosion Cracking of Carbon Steels" , Proceedings of Conference on Fundamentals of Stress-Corrosion Cracking, Ed.R.W.Staehle, D.Van Rooyen, NACE, Houston, Texas, 1969, P.384.
- 4) K.Bohnenkamp : "Caustic Cracking in Mild Steel" , Proceedings of Conference on Fundamentals of Stress-Corrosion Cracking, Ed.R.W. Staehle, D.Van Rooyen, NACE, Houston, Texas, 1969, p.374.
- 5) T.P.Hoar and R.W.Jones : "Mechanism of Caustic Cracking of C Steels, Part I-Influence of Electrode Potential and Film Formation" , Corrosion Science, Vol.13, No.10, October 1973, p.725.
- 6) J.F.Newman : "The Stress Corrosion of Steel in Sodium Hydroxide Solution: A Film Rupture Model" , Corrosion Science, Vol.21, No.7, July 1981, p487.
- 7) D.Singbeil and D.Tromans : "Effect of Sulfide Ion on Caustic Cracking of Mild Steel" , J.Electrochemical Soc., Vol.128, No.10, October 1981, p.2065.
- 8) R.N.Parkins : "Environmental Aspects of Stress-Corrosion Cracking in Low Strength Ferritic Steels" , Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Ed.R.W.Staehle et al, NACE, 1977, p.601.
- 9) F.Adcock and A.J.Cook : "Intercrystalline Cracking in Boiler Plates, Part III-Exposure of Iron and Steel Specimens to Sodium Hydroxide Solution at High Temperature and Pressure" , The Journal of the Iron and Steel Institute, Volume 143, No.1, 1941, p.117.

- 10) D.Singbeil and D.Tromans : "Caustic Stress-Corrosion Cracking of Mild Steel" , Metallurgical Transactions A, Vol.13A, No.6, June 1982, p.1091.
- 11) Unpublished work performed at Battelle's Columbus Laboratories.
- 12) F.G.Straub : "Results of Laboratory Embrittlement Testing of Boiler Waters" , Trans.American Society of Mechanical Engineers, Vol.64, 1942, p.393.
- 13) C.D.Weir and D.Homer : Chemical Industry, Vol.71, 1952, p.1040.
- 14) J.E.Reinoehl and W.E.Berry : "Natural Conditions for Caustic Cracking of a Mild Steel" , Corrosion, Vol.28, No.4, April 1972, p.151.
- 15) M.J.Humphries and R.N.Parkins : "Stress Corrosion Cracking of Mild Steels in Sodium Hydroxide Solutions Containing Various Additional Substances" Corrosion Science, Vol.7, No.11, November 1967, p.747.
- 16) R.K.Parkins : "Materials of Construction--20th Biennial Report" , Chem. Eng., Vol.69, November 12, 1962, p.186.
- 17) R.N.Parkins : "Stress Corrosion Cracking of Carbon Steels" Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, Ed.R.W.Staehle, D.Van Rooyen, NACE, Houston, Texas, 1969, p.361.
- 18) N.N.Zhagalya, I.I.Marchak and R.K.Melekhov : "Susceptibility of Carbon Steels to Caustic Cracking in Relation to Carbon Content" , Soviet Material Science, Vol.9, No.3, May/June 1973, p.342
- 19) H.H.Uhling and J.Sava : "Effect of Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Steel" , Trans. ASM, Vol.56, 1963, p.361.
- 20) E.Houdrement, H.Bennek and H.Wentrup : Stahl und Eisen, Vol.60, 1940, p.791.
- 21) C.E.Pearson and R.N.Parkins : Welding Research, Vol.3, 1949, p.95r.
- 22) E.Herzog : "La Corrosion Fissurable Sous Tension des Aciers Doux et des Aciers Faiblement Allies" , Corrosion et Anti-Corrosion, Vol.2, 1954, p.91.
- 23) R.N.Parkins and A.Brown : "The Effect of Alloying Mild Steel Upon Its Resistance to Stress-Corrosion Cracking" , The Journal of the Iron &

Steel Institute, Vol.193, Sept.1959, p.45.

- 24) L.M.Long and N.A.Lockington : "The Effect of Substitutional Elements on Stress-Corrosion Cracking Behavior of Pure Iron Base Alloys" , Corrosion Science, Vol.7, July 1967, p.447.
- 25) R.N.Parkins, P.W.Slattey and B.S.Poulson : "The Effects of Alloying Additions to Ferritic Steels Upon Stress-Corrosion Cracking Resistance" , Corrosion, Vol.37, No.11, Nov.1981, p.650.
- 26) J.A.Jones : "Intercrystalline Cracking of Mild Steel in Salt Solutions" , Transactions of the Faraday Society, Vol.17, 1921,p.102.
- 27) S.Szklarska-Smialowska : "Effect of Potential of Mild Steel on Stress-Corrosion Cracking in Ammonium Nitrate Solution" , Proc. 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York, 1963, Published by NACE, 1966, p.205.
- 28) R.N.Parkins : "Predictive Approaches to Stress Corrosion Cracking Failure" , Corrosion Science, Vol.20, No.2, 1980, p.147.
- 29) R.N.Parkins and R.Usher : "The Effect of Nitrate Solutions in Producing Stress-Corrosion Cracking in Mild Steel" , First International Congress on Metallic Corrosion, London, 1961.Published by Butterworths, 1962, p.289.
- 30) R.N.Parkins : unpublished work performed at University of Newcastle upon Tyne ,1983.
- 31) D.J.Lees and N.A.Lockington : "Influence of the Cation on the Mode of Stress-Corrosion Failure of Iron in Nitrate Solutions" , British Corrosion, Journal, Vol.5, No.4, July 1970, p.167.
- 32) J.A.Donovan : "Factors Controlling Nitrate Cracking of Mild Steel" , Corrosion/77, Paper No.84, NACE, Houston, Texas.
- 33) J.Flis : "Action of Carbon in Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Nitrate Solutions" , Corrosion, Vol.29, No.1, January 1973, p.37.
- 34) W.Radeker and H.Grafen : "Observations of the Intercrystalline Stress Corrosion Cracking of Unalloyed Steel" , Stahle und Eisen, Vol.76, 1956, p.1616.

- 35) R.N.Parkins, P.W.Slattery and W.R.Middleton, M.J.Humphries : "Effects of Quenching and Tempering Upon the Stress Corrosion Cracking of Ferritic Steels" , British Corrosion Journal, Vol.8, May 1973, p.117.
- 36) R.Munster and H.Grafen : "The Effect of Carbon, Nitrogen, Aluminum, and Titanium Content on Intercrystalline Stress Corrosion of Plain Carbon Steel" , Archiv fur das Eisenhüttenwesen, Vol.36, 1965, p.277.
- 37) B.S.Greenwell and R.N.Parkins : "Corrosion Fatigue of Mild Steels in a Sodium Nitrate Solution" , Fatigue of Engineering Materials and Structures, Vol.5, No.2, 1982, p.115.
- 38) Final Staff Report on Investigation of Tennessee Gas Transmission Company Pipeline, No.100-1, Failure Near Natchitoches, LA, March 4, 1965, Docket No.CP65-267, Federal Power Commission, Bureau of Natural Gas, Washington, DC, August 12, 1965.
- 39) H.E.Townsend : "Natural Gas Pipeline Stress Corrosion Cracking : A Failure Analysis" , Materials Protection and Performance, Vol.11, No.10, October 1972, p.33.
- 40) R.R.Fessler : "Combination of Conditions Causes Stress Corrosion Cracking" ,The Oil and Gas Journal, Vol.74, No.7, February 16, 1976, p.81.
- 41) J.M.Sutcliffe, R.R.Fessler, W.K.Boyd and R.N.Parkins : "Stress-Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solutions" , Corrosion, Vol.28, No.8, August 1972, P.313.
- 42) J.H.Payer, W.E.Berry and R.N.Parkins : "Application of Slow Strain Rate Techniques to Stress-Corrosion Cracking of Pipeline Steel" , ASTM STP 665, 1979, p.222.
- 43) R.N.Parkins : "The Controlling Parameters in Stress-Corrosion Cracking" , Fifth Symposium on Line Pipe Research, Houston, Texas, A.G.A., Arlington, VA, November 1974, Cat.#L30174, p.U-1.
- 44) G.R.Marsh and R.N.Parkins :unpublished work performed at the University of Newcastle upon Tyne.

- 45) W.E.Berry, T.J.Barlo, J.H.Payer and R.R.Fessler : "Evaluation of Inhibitor-Containing Primers for the Control of SCC in Buried Pipelines" , Corrosion/78, Paper No.64, NACE, Houston, Texas.
- 46) W.E.Berry : "Stress-Corrosion Cracking Laboratory Experiments" ,Fifth Symposium on Line Pipe Research, Houston, Texas, 1974, A.G.A., Arlington, VA, November 1974, Cat.#L30174, p.V-1.
- 47) R.N.Parkins : "Inhibition of Structurally-Dependent Localized Corrosion Proceses" , Proceedings of 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara,Italy, 1975, pp.595-614.
- 48) D.Hixson and H.H.Uhlig : "Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Ammonium Carbonate Solution" , Corrosion, Vol.32, No.2, February 1976, p.56.
- 49) R.N.Wenk : "Field Investigation of Stress Corrosion Cracking " , Fifth Symposium on Line Pipe Research, Houston, Texas, A.G.A., Arlington, VA, November 1974, Cat.#L30174, p.T-1.
- 50) R.N.Parkins, and B.S.Greenwell : "The Interface Between Corrosion Fatigue and Stress-Corrosion Cracking" , Metal Science, Vol.11, Aug./Sept.1977, p.405.
- 51) M.Kowaka, and S.Nagata : "Transgranular Stress Corrosion Cracking of Mild Steel and Low Alloy Steels in the H₂O-CO-CO₂ System" , Corrosion, Vol.24, No.12, 1968, p.427.
- 52) Ras, P.JP, Nat.Gas, Vol.4, 1964, p.81.
- 53) A.Brown, J.T.Harrison and R.Wilkins : "Electrochemical Investigations of Stress Corrosion Cracking of Plain Carbon Steel in Carbon Dioxide-Carbon Monoxide- Water System" , ed.R.W.Staehle, et al, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, NACE, 1977, p.686.
- 54) M.Kowaka and S.Nagata : "Stress Corrosion Cradking of Mild and Low Alloy Steel in CO-CO₂-H₂O Environments" , Corrosion, Vol.32, No.10, October 1976,p.395.

- 55) M.Uekado, K.Sakai and M.Kiyoshige : "Stress-Corrosion Cracking of Steels in CO-CO₂-H₂O Environments" , Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol.67, No.9, July 1981, p.1542.
- 56) S.P.Pednekar, T.Mizuno, S.Szklarska-Smialowska and D.D.Macdonald : "Stress-Corrosion Cracking of Carbon Steel in High Purity Water at 100 to 288°C" , Corrosion/82, Paper No.244, NACE, Houston, Texas.
- 57) D.D.Macdonald, S.Szklarska-Smialowska and S.P.Pednekar : "The General and Localized Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels in Oxygenated High Temperature Water" , EPRI NP2853, February 1983.
- 58) T.DAHOJI, J.Congleton and R.N.Parkins : unpublished work performed at the University of Newcastle upon Tyne.
- 59) M.B.Strauss and M.C.Bloom : "Cracking of Low Carbon Steel by Ferric Chloride Solutions" , Corrosion, Vol.16, No.11, 1960, p.553t.
- 60) W.C.Schroeder and E.P.Partridge : Trans, ASME, Vol.58, 1936, p.223.
- 61) G.L.Schwartz and M.M.Krystal : Corrosion of Chemical Apparatus, Consultants Bureau Inc., New York, 1959,p.87.
- 62) W.R.Middleton : "Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in a Phosphate Solution" , British Corrosion Journal, Vol.8,NO.2, 1973, p.62.
- 63) R.N.Parkins, N.J.H.Holroyd and R.R.Fessler : "Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in Phosphate Solutions" , Corrosion , Vol.34, No.8, August 1978, 253.
- 64) R.N.Parkins : unpublished work performed at Battelle's Columbus Laboratories, 1975.
- 65) J.Flis : "Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steels in Phosphate Solutions" , Institute of Phys. Chem. Pol. Acad. Sxi., Vol.2,1980, p.203.
- 66) R.W.Staehle et al : "Effect of Alloy Composition on Stress Corrosion Cracking of Fe-Cr-Ni Base Alloys" Corrosion, Vol.26,No.11, November 1970, p.451.
- 67) B.S.Poulson and R.N.Parkins : "Effect of Ni Additions Upon the Stress Corrosion of Ferritic Steels in Chloride Environment" , Corrosion, Vol.29,NO.11, Nov.1973, p.414.

- 68) M.Takano and N.Totsuka : "Transgranular Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in 0.5N H₂SO₄+0.005N KI Solution-Stress Corrosion Behavior Under Constant Crosshead Speed Test" , Corrosion, Vol.36, No.1,January 1980, P.36.
- 69) A.W.Loginow and E.H.Phelps : "Stress Corrosion Cracking of Steels in Agricultural Ammonia" , Corrosion, Vol.18, No.8, August 1962, p.229t.
- 70) "BWIP Data Package for Reference Chemistry of and Procedure For Preparation of Synthetic Grande Ronde Basalt and Mabton Interbed Groundwaters" , SD-BWI-DP-007, August 1982.
- 71) J.W.Braithwaite and M.A.Molecke : "High Level Waste Canister Corrosion Studies Pertinent to Geologic Isolation" , Nuclear and Chemical Waste Management, Vol.1, No.1, 1980, p.37.
- 72) K.Wolfsberg et al : "Research and Development Related to the Nevada Nuclear Waste Storage Investigation, October 1 to December 31, 1981" , LA-9225-PR, April 1982.
- 73) L.M.Johnston : "A Review of the Geochemistry of Groundwater in Crystalline Rocks" , Atomic Energy of Limited, TR154, September 1982.
- 74) D.E.White, J.D.Hem and G.A.Waring : "Chemical Composition of Subsurface Waters" , U.S.Geological Survey, Paper 440-F, 1963.
- 75) E.L.Bruce : "Concentrated Saline Water from the Sturgeon River Gold Mines" , Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada, Section IV, Third Series 35, May 1941, p.25.
- 76) K.B.Krauskopf : Introduction To Geochemistry, McGraw-Hill, New York, NY, 1979.
- 77) M.W.Barnes and B.E.Ssheetz : "Laboratory Alteration of a Columbia River Basalt Water by Hot Groundwater: An Application to Deep Geologic Disposal of Nuclear Waste" , Geological Society of America Bulletin, Abstracts, No.11, 1979, p.384.
- 78) R.S.Glass: "Effects of Radiation on the Chemical Environment Surrounding Waste Canisters in Proposed Repository Sites and Possible Effects on the Corrosion Processes" , SAND81-1677, December, 1981.

- 79) J.A.Beavers and N.G.Thompson :unpublished work performed at Battelle's Columbus Laboratories for the Nuclear Regulatory Commission, December 1983.
- 80) G.H.Koch, N.G.Thompson and J.L.Means : "Trace Elements in Flue Gas Desulfurization Environments and Their Effect on Corrosion of Alloys" , EPRI Research Project RP1871-6, to be published, December 1983.
- 81) F.P.Ford : "Stress Corrosion Cracking" ,Corrosion Processes, Ed.R.N. Parkins, Applied Science Publiisher, 1982.
- 82) T.Furuya et al : "Study of Y-Ray Radiation Effects on Corrosion Resistance of Alloys for Storage of High Level Waste Packages" , JAERI-M 82-061, May 1982.