

平成5年3月

PNC ZJ1602 93-003

# 腐食生成物堆積下における 炭素鋼の腐食挙動の研究

(平成4年度受託研究報告)



東京大学 工学部

辻川茂男

海は核炉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合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

## 1. はじめに

高レベル放射廃棄物の地層処分用容器材料として炭素鋼を使用する場合を想定して、同鋼の長期耐食性を評価しうる方法を検討する。低速ではあるがとにかく進行する腐食について少なくとも1,000年という長期の挙動を予測しうる合理的方法として、炭素鋼／腐食生成物／緩衝材／地下水、という系において、 $n$ 年分の腐食生成物をあらかじめ与えることにより $n$ 年後の状態をつくり、 $\Delta n$ 年間の腐食試験実施によって、 $n \sim \Delta n$ 年間の腐食挙動を調べることを考える。

腐食挙動の調査において、腐食速度の情報が必要なことはいうまでもないが、広い鋼表面範囲にわたる平均値ではなく、場所毎の値、換言すれば腐食の不均一性に関する情報が不可欠である。通常の腐食系では金属試片は水溶液中に存在するのに比較して、本処分環境では金属/地下水-間に腐食生成物+ペントナイトという厚い固体層が介在する。このような系で、実時間的に腐食情報をうるために炭素鋼試片を分割する方法を企画した（表1）。二つの互いに絶縁された試片の組により、a) インピーダンス法による腐食速度の測定、b) 両者の短絡電流による不均一性の評価、さらにc) 塩橋を加えての電位、電流測定、が可能である。本年度は上述のb)、c)について測定の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

腐食生成物としては、マグнетタイト粉末（和光純薬株製Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）を用い、緩衝材には表2に成分を示したペントナイト（クニミネ工業株製KunigelV1）を用いた。炭素鋼試料としては図1に概略図を示したもの用いた。これは厚さ0.8mmの炭素鋼を幅12.5mmに切り出し、厚さ50μmのマイラーを挟んで互いに絶縁させた状態でその両側をアクリル板、ボルト、ナットで締め付けたものをエポキシ樹脂中に埋め込み、その片面（炭素鋼面積：10mm<sup>2</sup>×2）をSiC紙を用いて#2400まで湿式研磨したものである。

図2に測定に用いたセルの概略図を示した。図1に示した試料の研磨面上にアクリル製の筒（内径26φ）を接着し、炭素鋼試料の研磨面を底面とした円筒状容器を作製し、この容器中にペントナイトおよびマグネットタイト粉末を挿入し、上部からプレスした後、ペントナイト圧粉体の含水による体積膨張を防ぐため

圧粉体の上面に多孔質ガラスフィルターを固定し、その上部から脱イオン水を注入した。このように、端面を圧縮ベントナイト環境に露出した炭素鋼電極1および2を無抵抗電流計を介して外部で短絡することによって、両極間に流れる腐食電流の経時変化を測定した。

処分環境では、腐食生成物であるマグネタイトはベントナイト中を拡散してゆくが、その速度は遅く次第にマグネタイトの層が炭素鋼とベントナイトの間に形成される。そこでこれらの状況を模擬し、脱イオン水（以後、単に水とよぶ）の飽和したベントナイト・マグネタイト（0～100wt%）混合圧粉体（厚さ10mm）を作製し、100時間の試験を行い腐食電流挙動に及ぼすマグネタイトの混合率の影響を調べた。また、始めに水飽和マグネタイト層（厚さ3mm、これはFeの腐食しきの0.5mmで、均一腐食がべき乗則  $a=0.1 \cdot t^{1/2}$  に従って進行した場合の125年分に相当する）を圧粉し、その上から水飽和ベントナイト層（厚さ10mm）を圧粉したものについても試験を行った。

水の飽和したベントナイト・マグネタイト混合圧粉体を作製する際は、あらかじめ圧縮ベントナイトの飽和の水量とベントナイトおよびマグネタイトをボールミルを用いて均一に混合したものを、円筒状セル中で圧粉した。この時、水以外の混合粉末の圧粉密度は、地層処分環境中でのベントナイトの密度と報告されている $1.8\text{g/cm}^3$ とした。圧粉体に飽和した水の量は、水を混合していない圧粉体を用いて500時間の試験を行い、圧粉体の試験前後の重量変化より求めた。試験後の圧粉体にpH試験紙を押し当てて飽和水のpHを測定したところ、ベントナイト混合している圧粉体のpHは9～10で、マグネタイトのみの場合は6～7であった。

同様のセルを用いて、アノード分極曲線の測定も行った。この場合、圧粉体の上面にテフロンキャピラリーを挿入しセル外部に設置した照合電極と液絡をとり、炭素鋼電極の一方を対極として使用した。

上述の試験はすべて25°Cで行った。

### 3. 結果および考察

ベントナイト8.595gおよびマグネタイト0.955g(10wt%)を、水は混合せずに、

混合・圧粉し、上部から水を注入した時間を0として500時間の腐食電流の経時変化を測定した結果を図3に示す。水を注入した直後から約50時間は比較的大きな電流が流れ、減少した後再び増加し約320時間のところで不連続に増加している。この時間は上面からの含水による圧粉体の変色が底面に達した時間でもあり、ここで圧縮ベントナイトに水が飽和したと考えられる。この試験の前後の圧粉体の重量変化から、飽和水量（圧粉体1gあたり0.192g）を求めた。以下の実験は、あらかじめ飽和に相当する水量を圧粉前に混合して行った。

図4にアノード分極曲線を示した。マグネタイト量が10%以下では自然電位は-700~-800mVにあるが、同70%では-460mVまで貴化している。これは酸素がまだ共存する条件であるが、マグネタイトが酸化剤として働く可能性を示している。

図5~9に水飽和のベントナイト・マグネタイトの混合圧粉体を用いた場合、図10に3mmのマグネタイト層を与えた場合の腐食電流の経時変化の測定結果を示す。マグネタイト3%（図5）では、腐食電流は電極1=>2、2=>1の両方向に交互に観察されるが、マグネタイト層をベントナイト層と炭素鋼の間に与えた場合（図10）は約10時間から後は安定して一方向に流れている。マグネタイト量の多い環境ほど、腐食電流の流れる方向が固定化しており、腐食の不均一化が促進される傾向があることがわかる。

図5~9に示した結果をもとに、図7および8に全電気量（電極1→2および2→1に流れた電気量の総和）および不均一化の度合（局在化率=大きい方の電気量／全電気量）に及ぼすマグネタイト量の影響を示した。全電気量に及ぼすマグネタイトの影響は明確ではないが局在化率はマグネタイトの混合率が増すとともに大きくなり、混合率が70%でほぼ100%に達している。また、マグネタイトの層を与えた場合の局在化率もほぼ100%である。このような条件で、用いた炭素鋼試片（電極の中心距離 $850\mu\text{m}$ ）の不均一腐食が進行することがわかる。

#### 4. まとめ

以上のように、本年度えたデータは限られているが、図2に示したような二分割試片とこれに接する腐食生成物（マグネタイト）層+ベントナイト層、さらに外側に（地下）水という腐食セルを構成し、表1にのべた腐食情報の実時

間取得が行える可能性を示した。

マグネタイト層の共存により腐食の不均一化傾向が促進されることがわかり、この方法（分割試片短絡電流の測定）の重要性がさらに高まった。不均一化に及ぼす条件をさらに明かにした上で、不均一性が最小の試片間（一方が試片、他方が対極）でインピーダンス法による腐食速度を求める。この中で不均一性に及ぼす寸法効果も求め、それに基づいて腐食セルの大きさを適正化する必要がある。これらの準備後に、マグネタイト層の厚さを変え、 $n \sim n + \Delta n$  年間の腐食挙動調査に進めるものと考えている。

表1 分割試片によりえられる腐食情報

必要情報	方法	必要試片単位
腐食速度	インピーダンス法	2
不均一性	短絡電流	2
分極挙動	定電位分極	2、 塩橋

表2 ベントナイト化学分析値

	(%)
S i O <sub>2</sub>	69.9
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.4
F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.91
F e O	0.47
M n O	0.06
M g O	1.86
C a O	1.87
N a <sub>2</sub> O	2.70
K <sub>2</sub> O	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05
C l	0.03
全S	0.55
S O <sub>4</sub>	0.21
全C	0.61
C O <sub>2</sub>	1.70

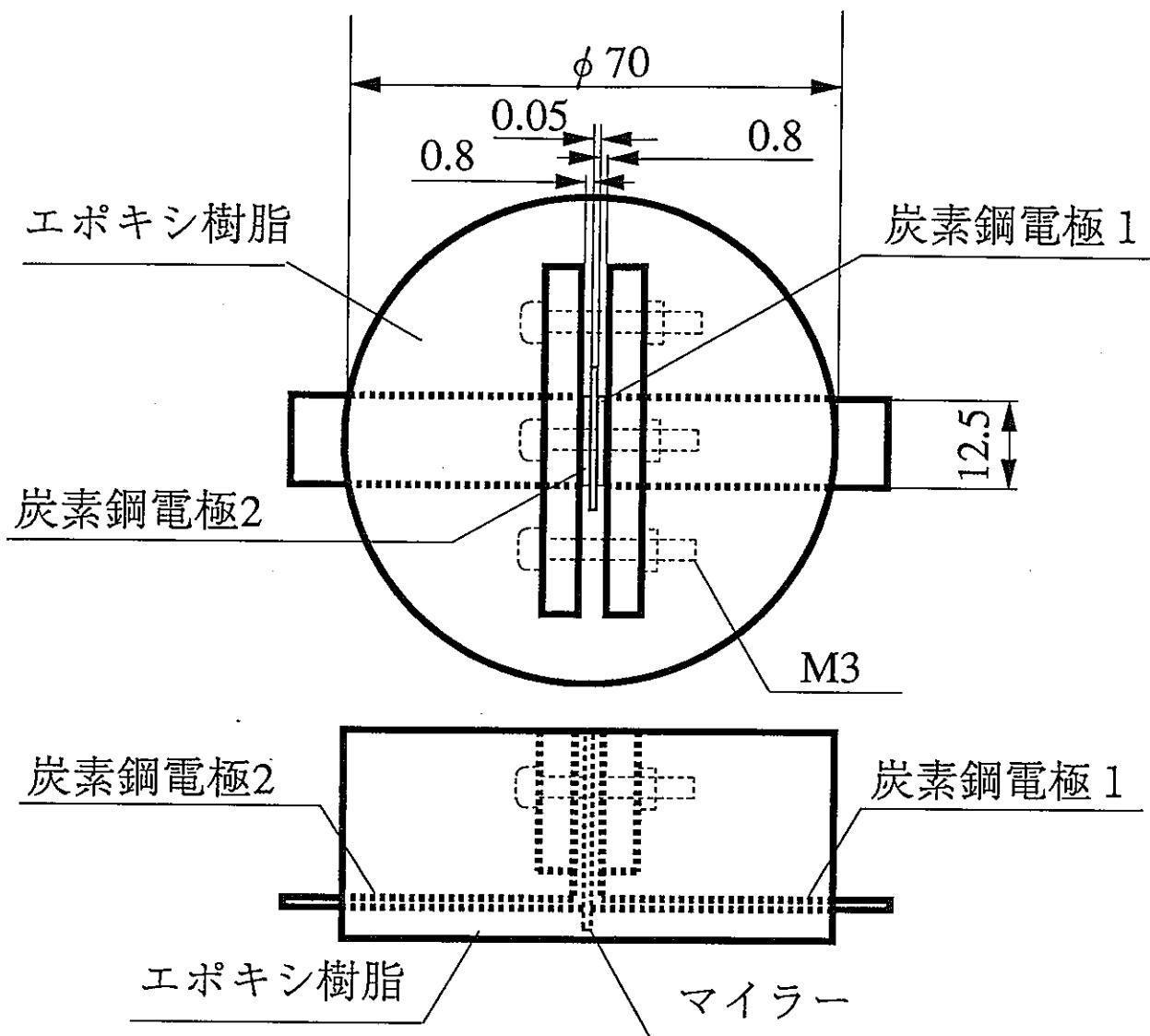


図1 炭素鋼試片の概略図

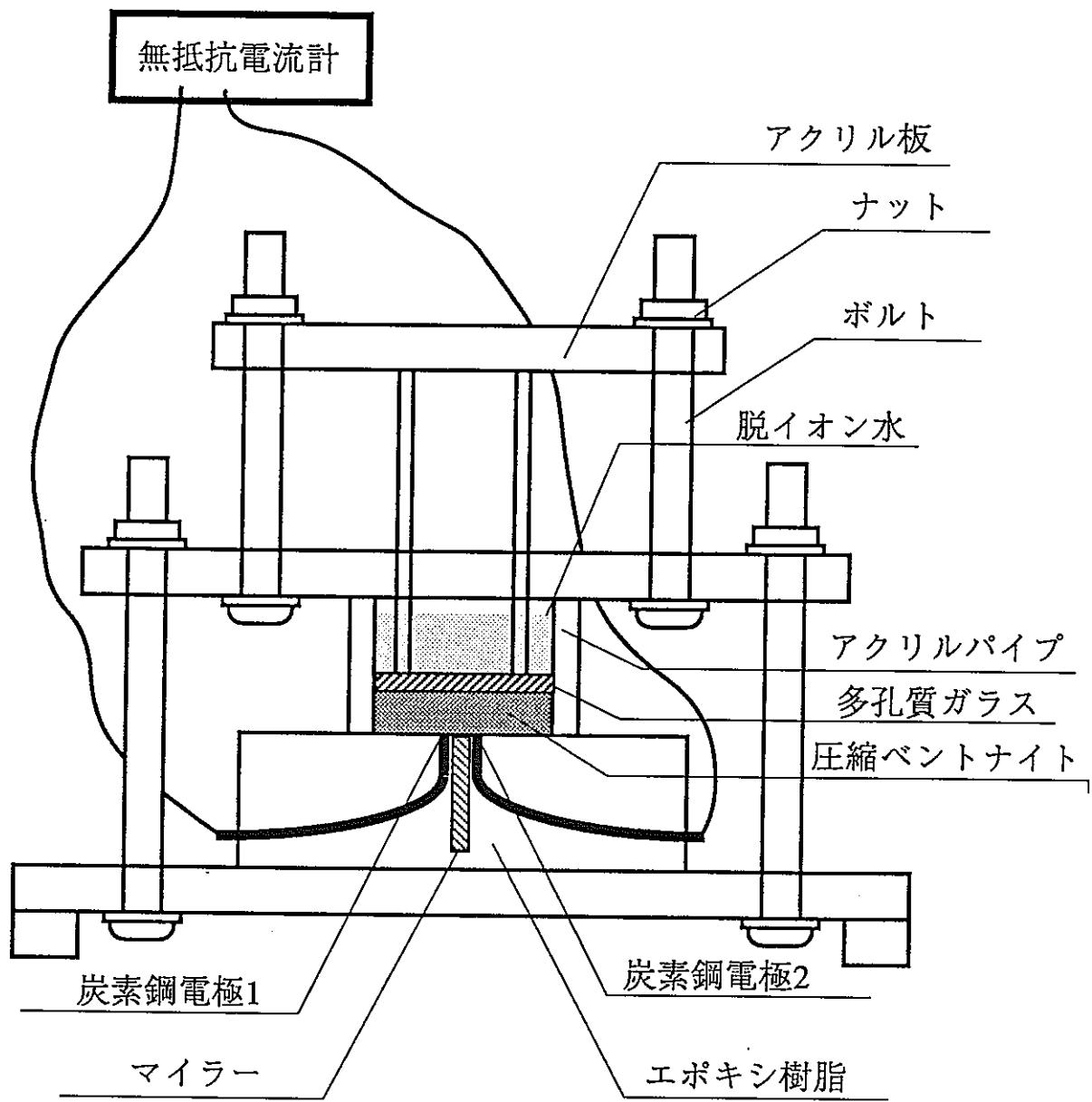


図2 測定に用いたセルの概略図

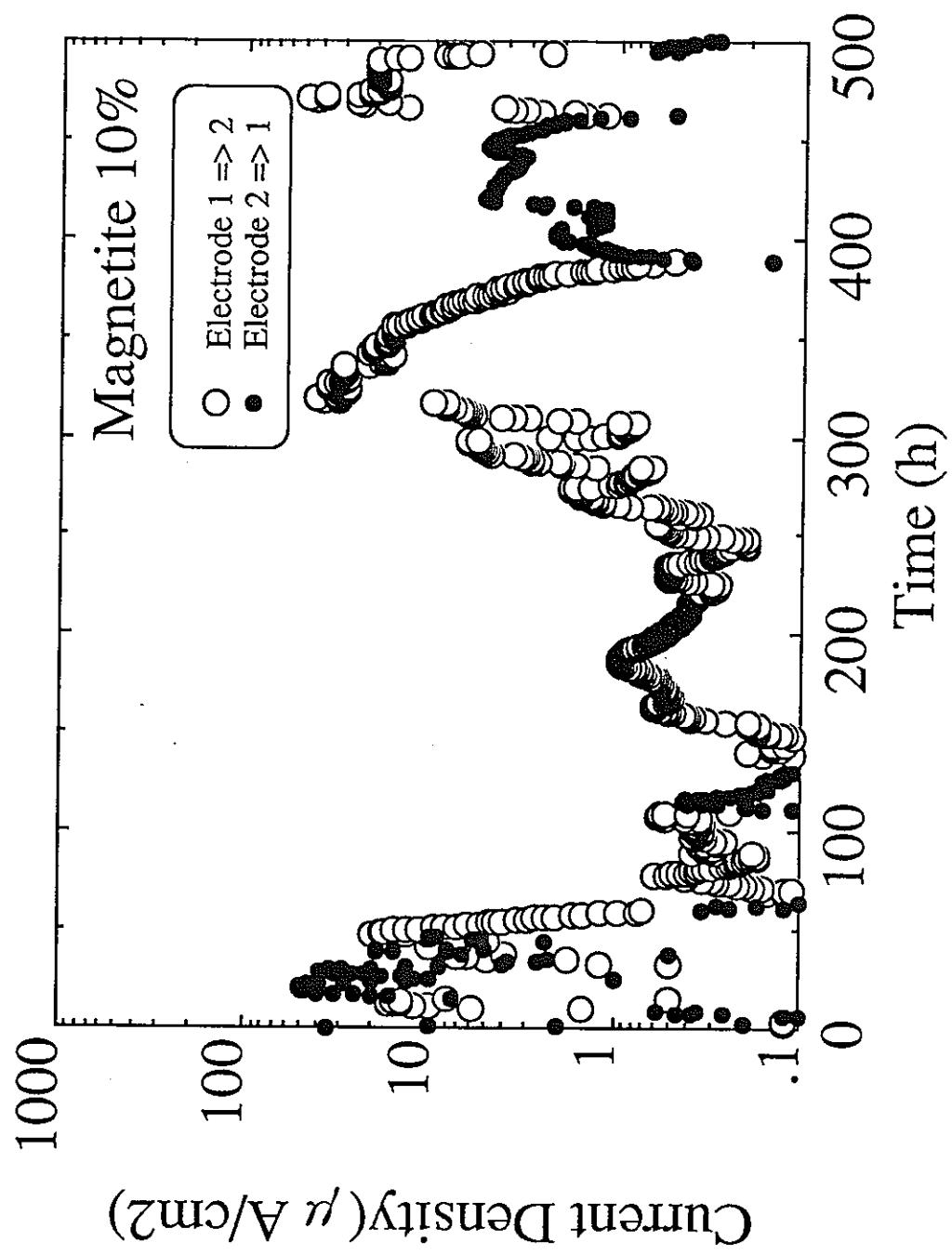


図3 腐食電流の経時変化

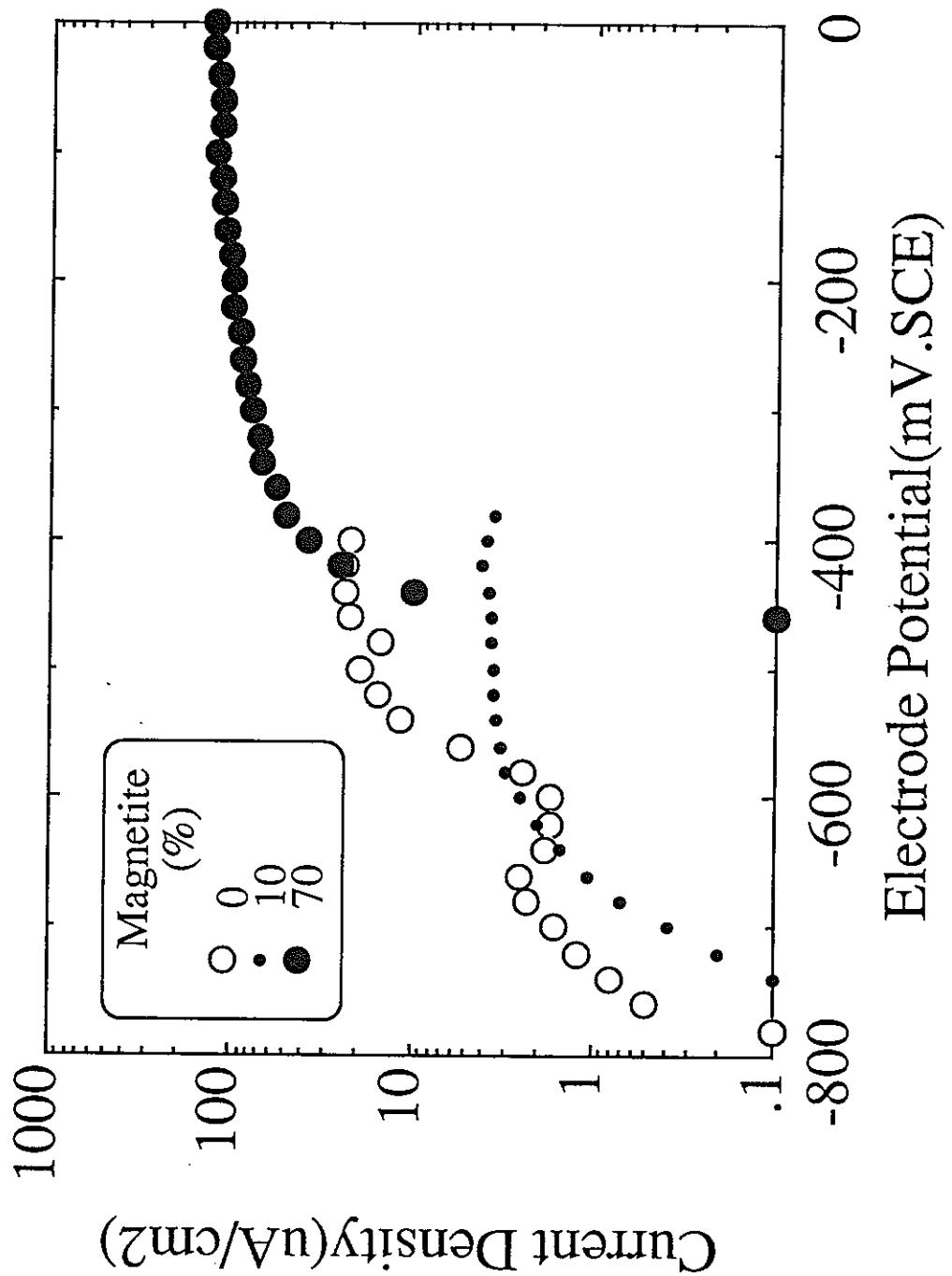


図4 アノード分極曲線

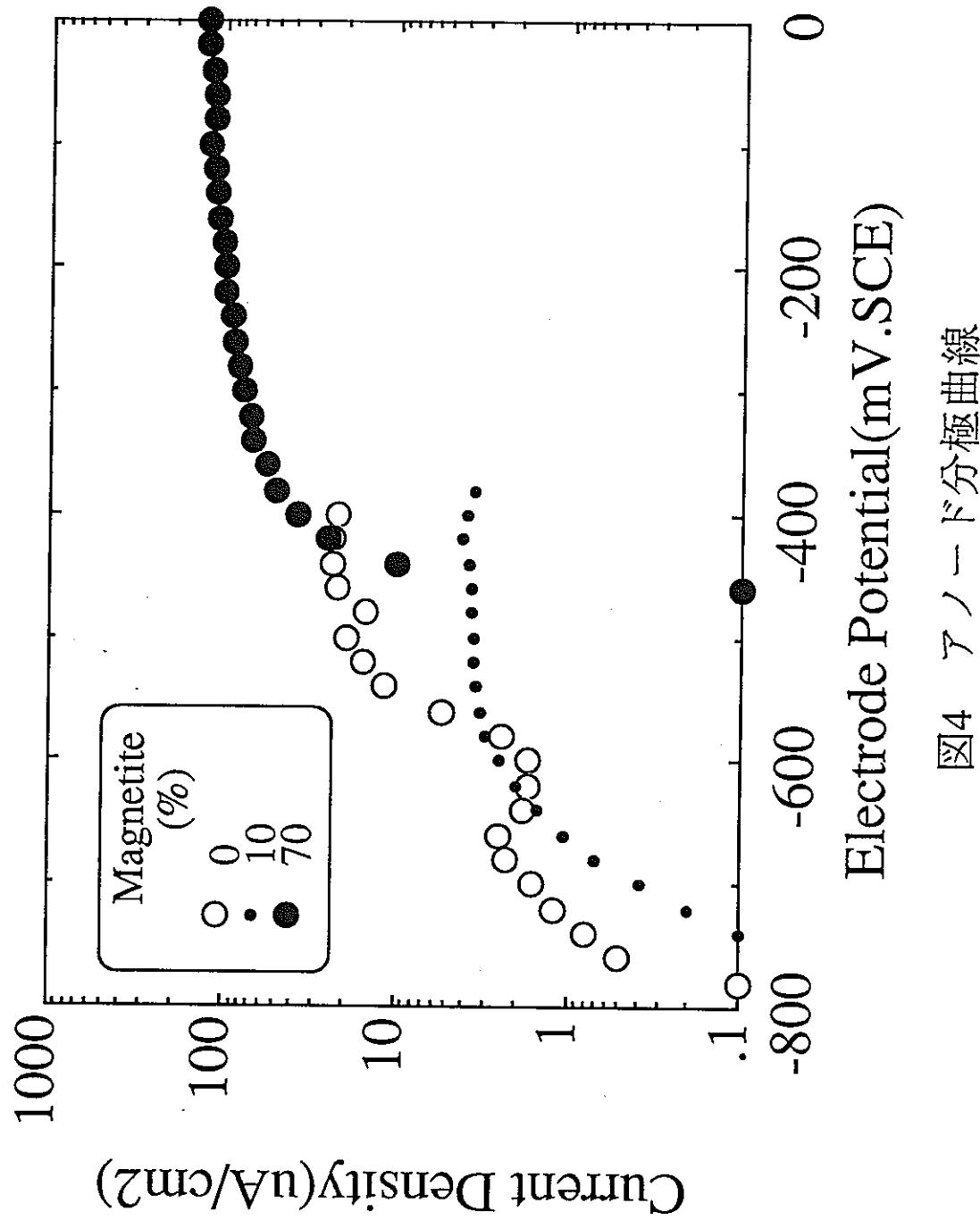


図4 アノード分極曲線

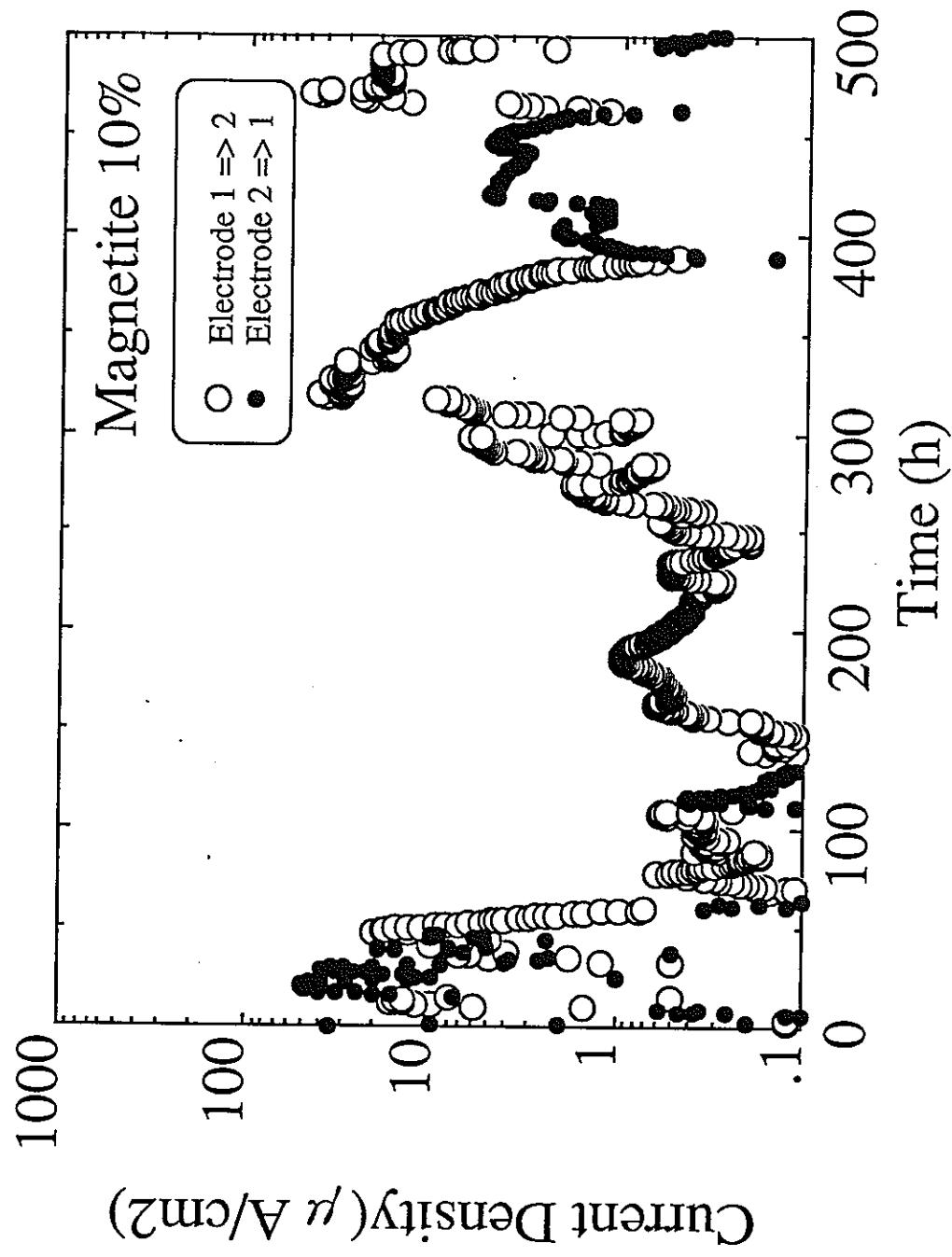


図3 腐食電流の経時変化

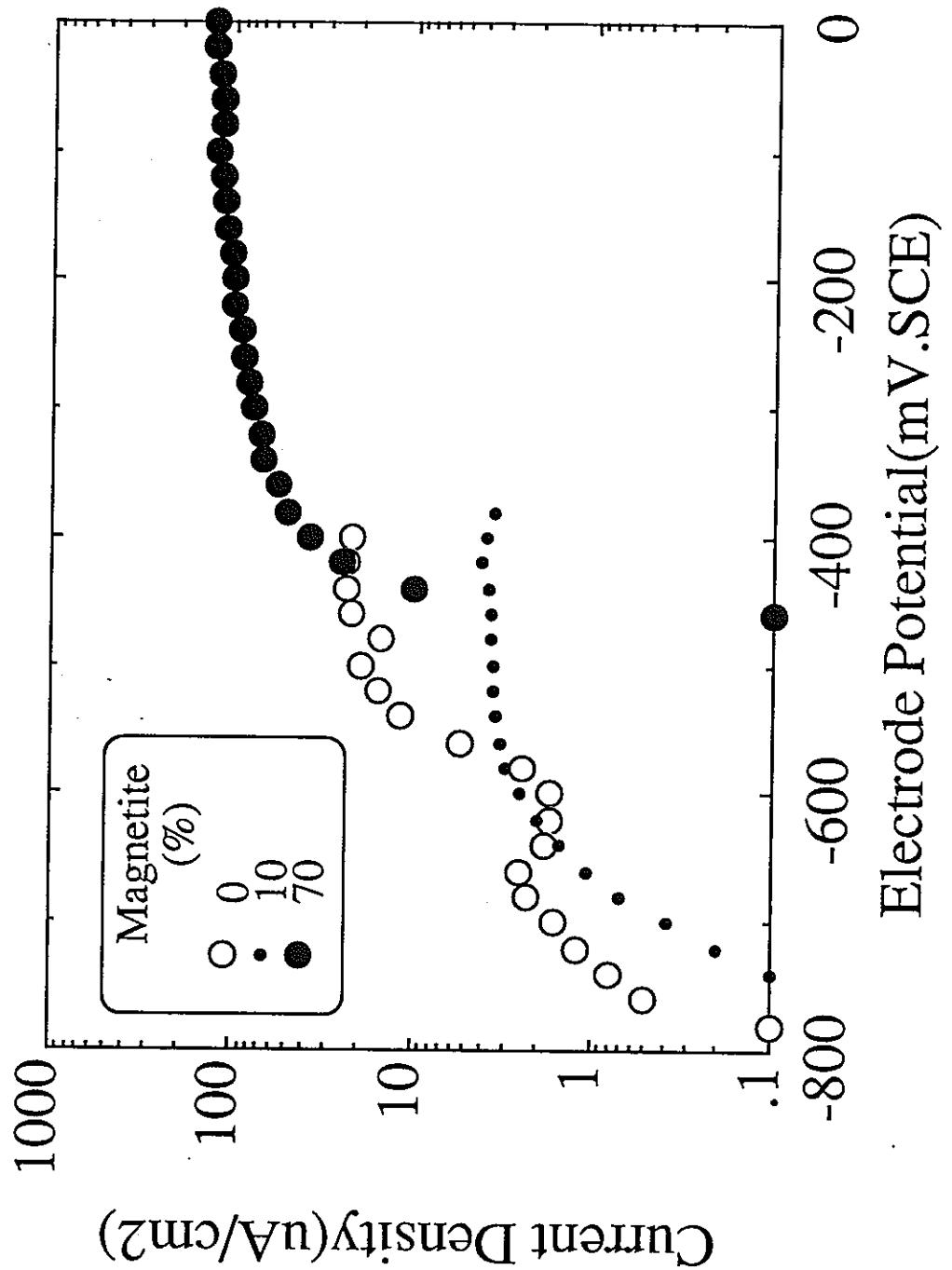


図4 アノード分極曲線

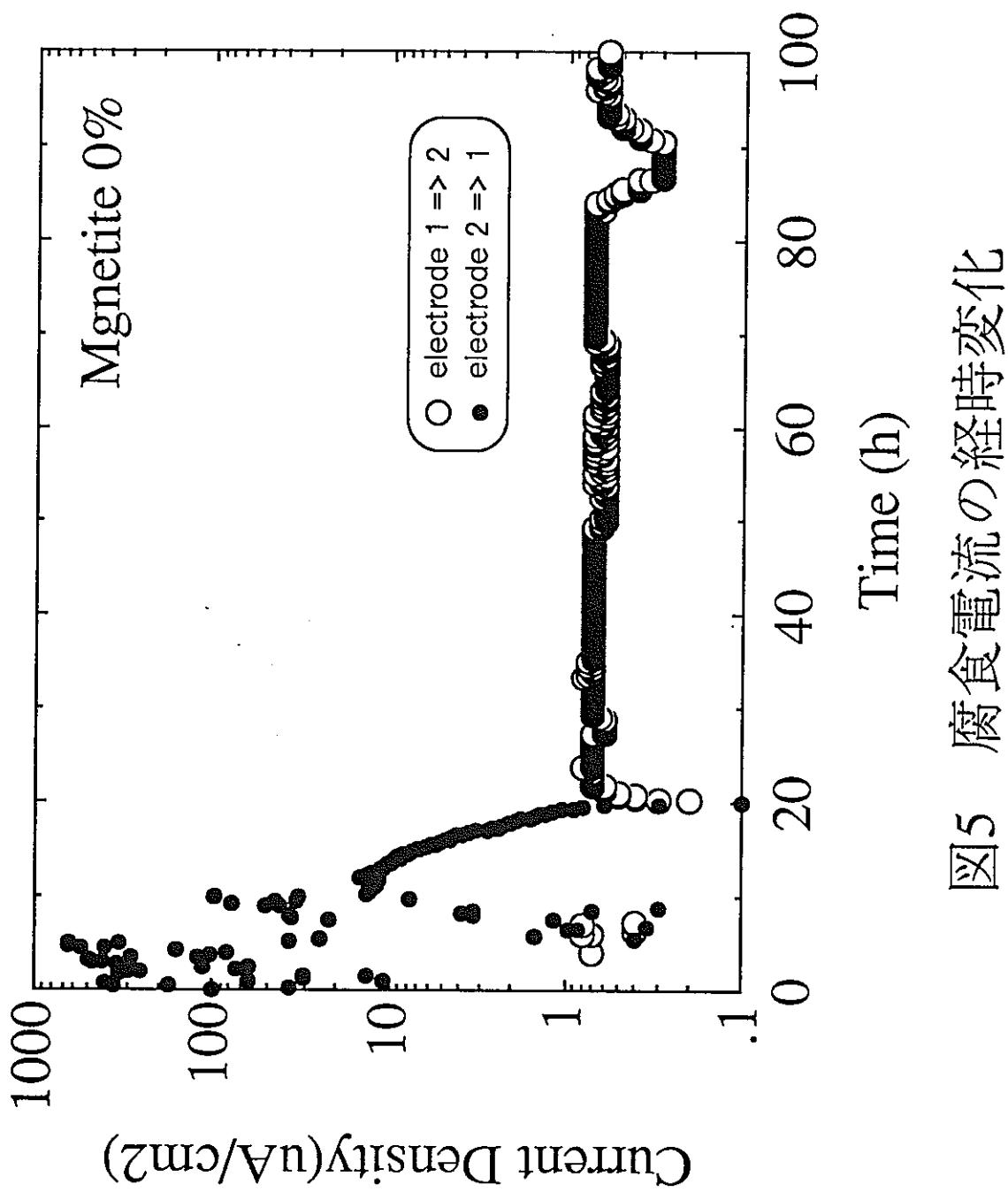


図5 腐食電流の経時変化

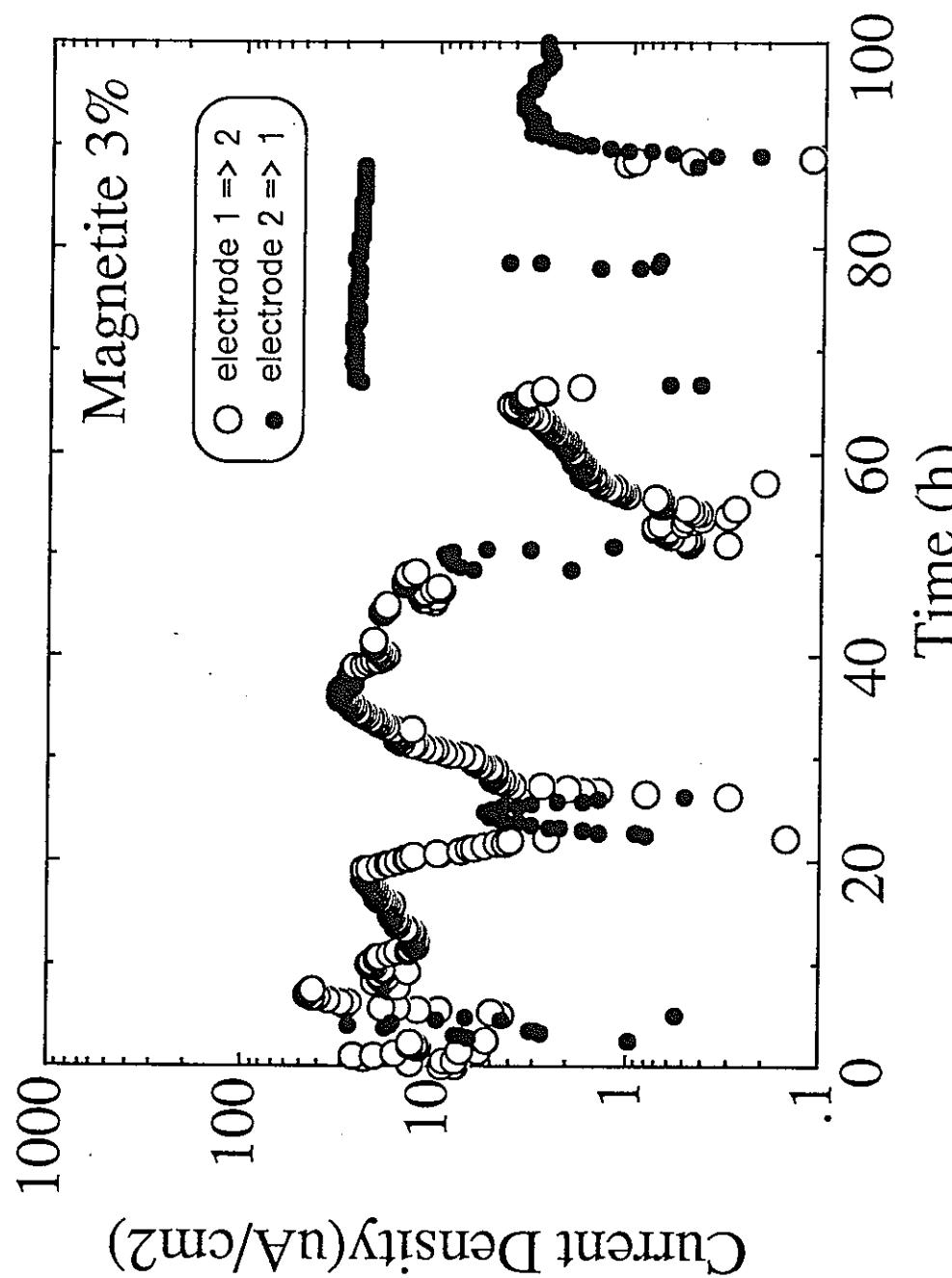


図6 腐食電流の経時変化

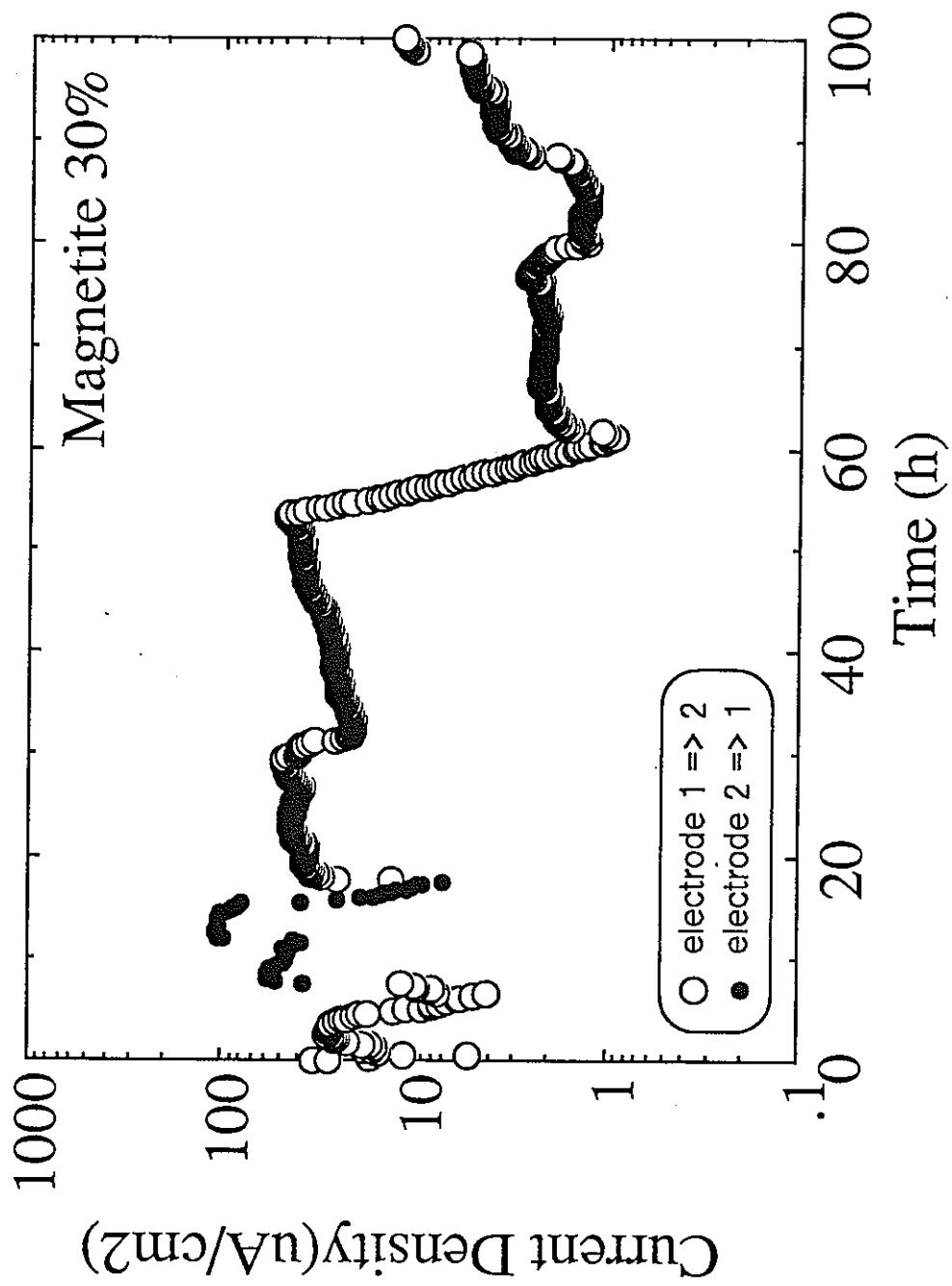


図7 腐食電流の経時変化

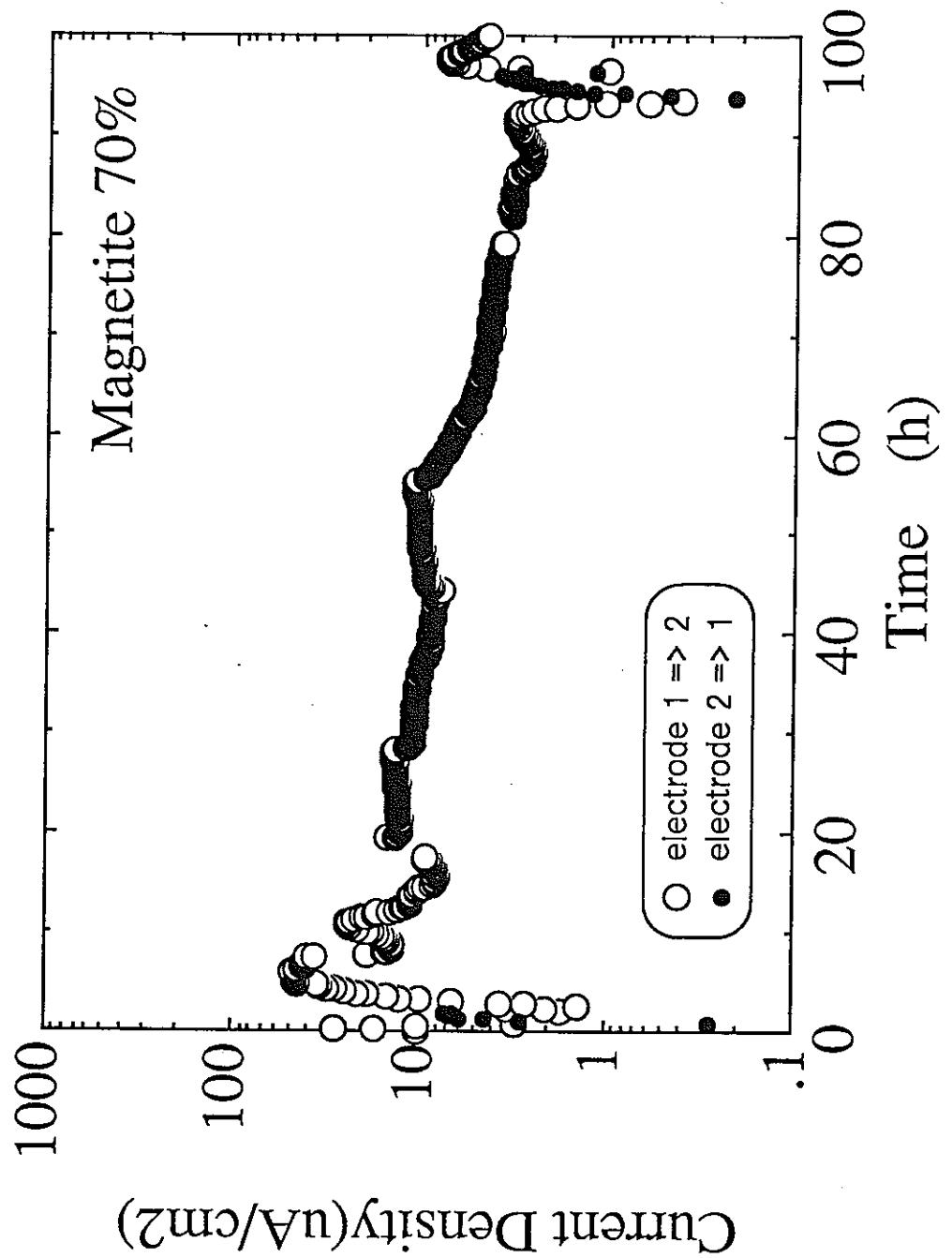


図8 腐食電流の経時変化

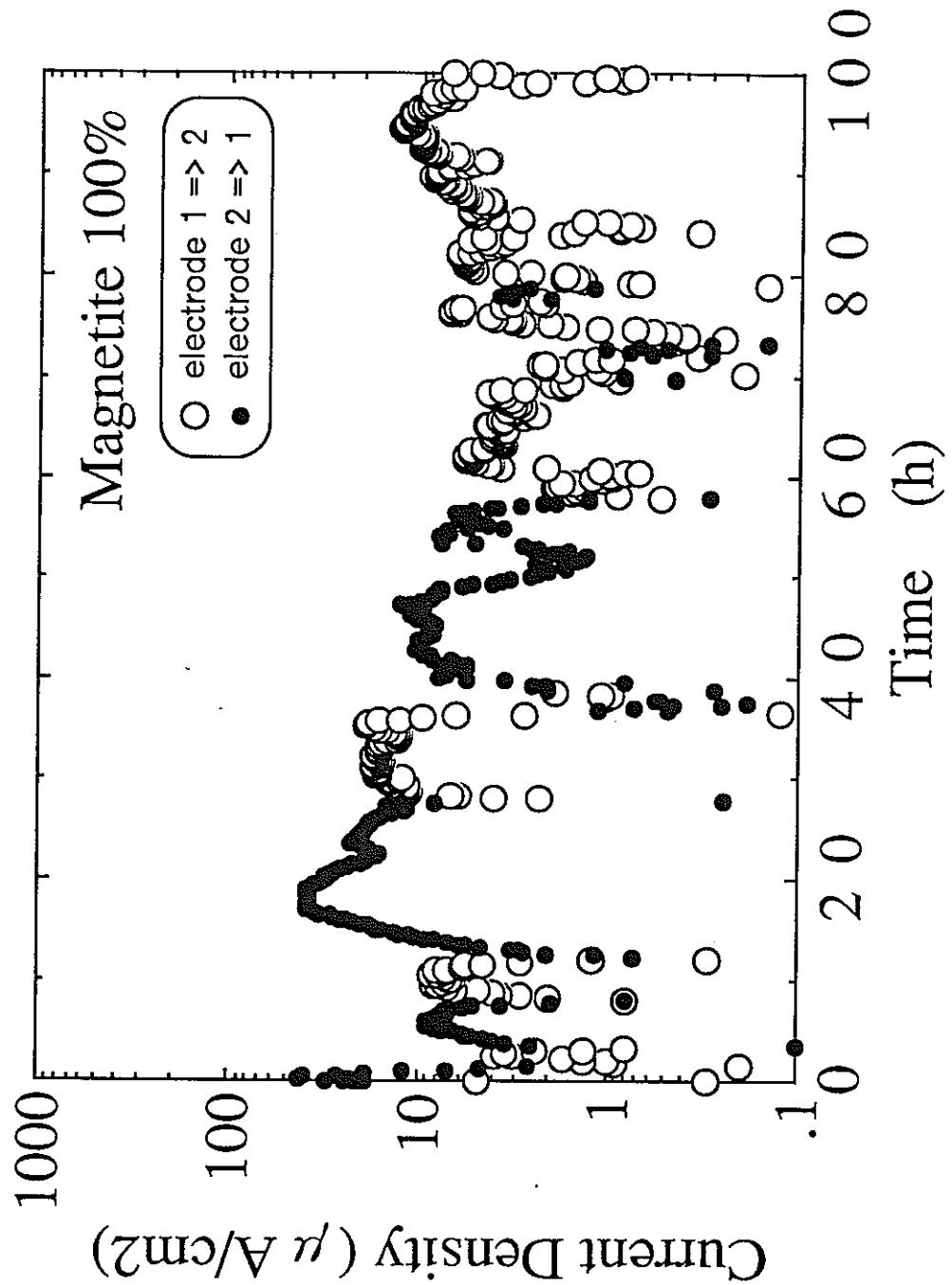


図9 腐食電流の経時変化

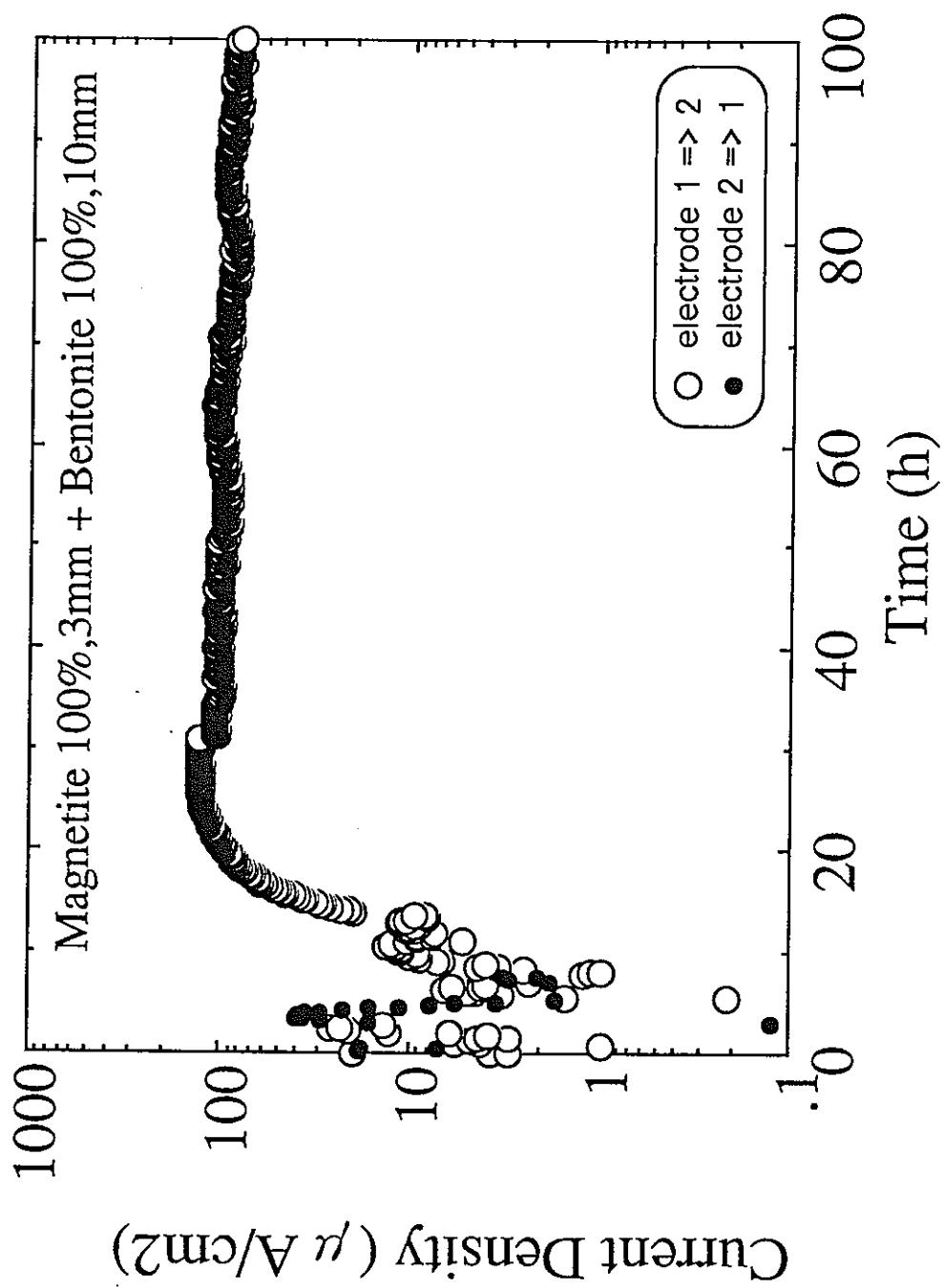


図10 腐食電流の経時変化

