

平成6年3月

PNC ZJ 1602 94-002

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5年度受託研究報告)

| 技術資料 | | |
|---|--------------|-------------|
| 開示区分 | レポート No. | 受領日 |
| Z | J1602 94-002 | 1994, 3, 25 |
| この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室 | | |

東京大学 工学部

辻川茂男

本資料は、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。

資料開示請求書

本資料は、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。

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

高レベル放射性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1000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、 Δn 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、昨年度より評価を進めている。

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+ベントナイトという厚い固形層が介在する。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採用している。二つの互いに絶縁された試片の組により、a) 交流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。昨年度は上述のb) について検討した。本年度はa)およびc)

が可能なことについて検討した。本年度はa)およびc)の両方について検討した。

2. 実験方法

2.1. 炭素鋼試片

炭素鋼試片としては図1に概略図を示したものを用いた。これは厚さ0.8 mm

の炭素鋼を幅12.5 mmに切り出し、厚さ50 μm 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： $10\text{mm}^2 \times 2$)をSiC紙を用いて#2400まで湿式研磨したものである。試験に供した炭素鋼は昨年度の実験に用いたものと同じである。

2.2 圧粉体

測定に用いたセルの概略図を図2に示した。図1に示した試料の研磨面上にアクリル製の筒(内径26 ϕ)を接着し、炭素鋼試片の研磨面を底面とした円筒状容器を作製した。この容器中に0.3%NaCl水溶液を含んだベントナイト粉末(クニミネ工業(株)製Kunigel V1)およびマグネタイト粉末(和光純薬(株)製 Fe_3O_4)を挿入し、上部からプレスし圧粉体を作製した。これらの試薬は昨年度の実験に用いたものと同じものである。

圧粉体の作製は以下に示した手順に従って行い、(a)円筒容器なかにベントナイト・マグネタイト均一混合層を含むもの、(b)円筒容器下部にマグネタイト層、上部にベントナイト層を含むものを作製した。

(a) ベントナイト粉末、マグネタイト粉末および圧粉したベントナイトの飽和水量(ベントナイト1gあたり0.192g)に相当する0.3%NaCl水溶液をあらかじめ均一に混合したものを容器に挿入し、上部からプレスする。このとき、混合粉末におけるマグネタイト濃度0～50mass%、圧粉体の厚さ10mm、乾燥粉の圧粉密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ (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)となるようにする。

(b) マグネタイト粉末と0.3%NaCl水溶液をその重量比が5:2となるように混合したものを容器に挿入・プレスして、厚さ1~10 mmのマグネタイト層を作製する。その上部に飽和水量の0.3%NaCl水溶液を含んだベントナイト粉末を挿入・プレスし、厚さ10 mmのベントナイト層を与える。マグネタイト層およびベントナイト層の圧粉密度はいずれも1.8 g/cm³となるようにする。

各粉末および0.3%NaCl水溶液の混合には10 mm φのSUS304球を用いたボールミルによって行った。測定中は、圧粉体の乾燥または、含水による体積膨張を防ぐため圧粉体の上面にガラスフィルターを固定し、その上部から0.3%NaCl水溶液を注入し、容器を密閉した。

以上の操作はすべて空気中で行った。

2.3 腐食電流および腐食電位の測定

端面を2.2で述べたような圧粉体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を測定した。また、円筒状容器上部の0.3%NaCl水溶液中に、あらかじめ0.3%NaCl水溶液に浸した木綿糸を内側に含むテフロンキャピラリーの一端を挿入し、外部に設置した照合電極（飽和カロメル電極、SCE）と液絡をとることにより炭素鋼電極の腐食電位の経時変化も同時に測定した。測定温度は25Cで行った。

2.4 交流インピーダンス測定

腐食電流および腐食電位の経時変化を1000 または 750 h 測定した後、これ

らの試片を用いて、腐食電位において交流インピーダンス測定を行った。測定には周波数応答解析装置（NF 回路設計ブロック、S-5720C）を用い、測定周波数範囲は1 mHz～100 kHz、印加交流電圧の振幅は10 mVである。

3. 結果および考察

3.1 腐食電流および腐食電位

ベントナイト・マグネタイト均一混合層を用いた場合の腐食電流密度および腐食電位の経時変化を図3～6に示す。また、混合粉末におけるマグネタイト濃度が、1000 h後の腐食電流密度および腐食電位に与える影響を図7に示した。昨年度報告したNaClを含まない脱イオン水を用いた場合、腐食電流は電極1⇒2、2⇒1の両方向に交互に観察され、マグネタイト濃度の大きい環境ほど、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った。しかし、図3～6に示した0.3%NaClを用いた場合は、腐食電流の流れる方向はマグネタイト濃度にかかわらず試験時間を通じて一定である。腐食電流密度はマグネタイトを含まない場合（図3）は、50 hで約100 nA/cm²に達した後この値を保っている。マグネタイト濃度が3または10%の場合（図4、5）は、約10 nA/cm²で一定であった。マグネタイト濃度が50%の場合（図6）は、800 h付近でそれまで約10 nA/cm²を保っていた電流密度は急に増加をはじめ、1000 hでは3 μA/cm²に達した。このような条件で、用いた炭素鋼試片（電極の中心距離850 μm）の不均一腐食が進行することがわかる。腐食電位は、マグネタイト濃度による影響は小さく、1000 hでの値

はすべて-720 ~ -750 mVに含まれている。

厚さ0 ~ 10 mmのマグネタイト層を炭素鋼試片と厚さ 10 mmのベントナイト層の間に与えた場合の腐食電流および腐食電位の経時変化を図8~11に示す。

また、マグネタイト層厚さの、750 h 後の腐食電流密度および腐食電位に与える影響を図 12 に示した。マグネタイト層を含む場合の腐食電流密度は、約 100 h まで増加するがその後ゆるやかに減少している。750 h 後の腐食電流密度は40 ~ 90 nA/cm²含まれ、マグネタイト層厚さによる影響は小さいことがわかる。腐食電位は、50%以下のマグネタイトをベントナイトに混合した場合にはこの影響をほとんどうけなかったのに対して、層状のマグネタイトを、炭素鋼/ベントナイト層-間に付与することにより貴化することがわかる。750 h 後の腐食電位はマグネタイト層がない場合は-825 mV vs.SCEであるが、マグネタイト層厚さの増加とともに貴化し、10 mmでは-580 mVになっている。

3.2 交流インピーダンス

図3~6に示した1000 hの腐食電流・腐食電位の測定後に、それぞれの試片を用いて測定した交流インピーダンス軌跡のコール・コールプロットを図13~16に示す。図17は図16を拡大したものである。マグネタイト濃度が10%以下の場合、低周波数側の閉じてない容量性の半円をえがいている。マグネタイト濃度が50%の場合この半円の直径は著しく小さくなる。これらの半円を低周波数側に外挿することにより、マグネタイト濃度が0、3、10および50%の場合の分極抵抗 R_p はそれぞれ30000、31000、61000および390 Ω と得られた。

マグネタイト濃度の $1/R_p$ に及ぼす影響を図18に示す。図6に示した腐食電流の経時変化より、腐食の不均一化傾向の大きいと考えられるマグネタイト濃度50%の場合、試料面 ($0.8 \times 12.5 \text{ mm}^2$) の平均腐食速度も同濃度が10%以下の場合に比べて著しく大きくなっている可能性がある。

図8～11に示した750 hの腐食電流・腐食電位の測定後に、それぞれの試片を用いて測定した交流インピーダンス軌跡のコール・コールプロットを図19～22に示す。図13～16と同様に、低周波数側に閉じてない半円をえがいており、半円の直径はマグネタイト層が厚くなるにしたがって小さくなっている。これらの図から、マグネタイト層の厚さが0、1、3および10 mmの場合の分極抵抗 R_p はそれぞれ69000、16000、3000および3000 Ω と得られた。マグネタイト層の厚さの $1/R_p$ に及ぼす影響を図23に示す。また、インピーダンスの測定電位（腐食電流・腐食電位測定750 h後の腐食電位）と $1/R_p$ の関係を図24に示す。腐食電位はマグネタイト層が厚くなるにしたがって貴化するが、腐食速度もマグネタイト層厚さが3 mm (0.54 g/cm^2 、0.5 mmのFeに相当し均一腐食がべき乗則 $a=0.1 \cdot t^{1/3}$ に従って進行した場合の125年分) までは、マグネタイト層が厚くなるにしたがって大きくなり、これ以降は一定となることが予想できる。

4. まとめ

二分割試片とこれに接する、【腐食生成物（マグネタイト）・ベントナイト均一混合層】または【層腐食生成物層+ベントナイト層】、さらに外側にNaCl水溶液という腐食セルを構成し、腐食電流・腐食電位の経時変化測定、交流イ

ンピーダンス測定を行い、n年分の腐食生成物をあらかじめ与えた場合の腐食情報の実時間取得、腐食速度の測定の可能性を示した。

ベントナイト層中にマグネタイトが混入した場合その濃度が50%に達すると、腐食の不均一化傾向が促進され、分極抵抗が小さくなる。また、炭素鋼/ベントナイト層-間にマグネタイト層が蓄積すると炭素鋼の腐食電位は貴化し、分極抵抗は小さくなることがわかった。

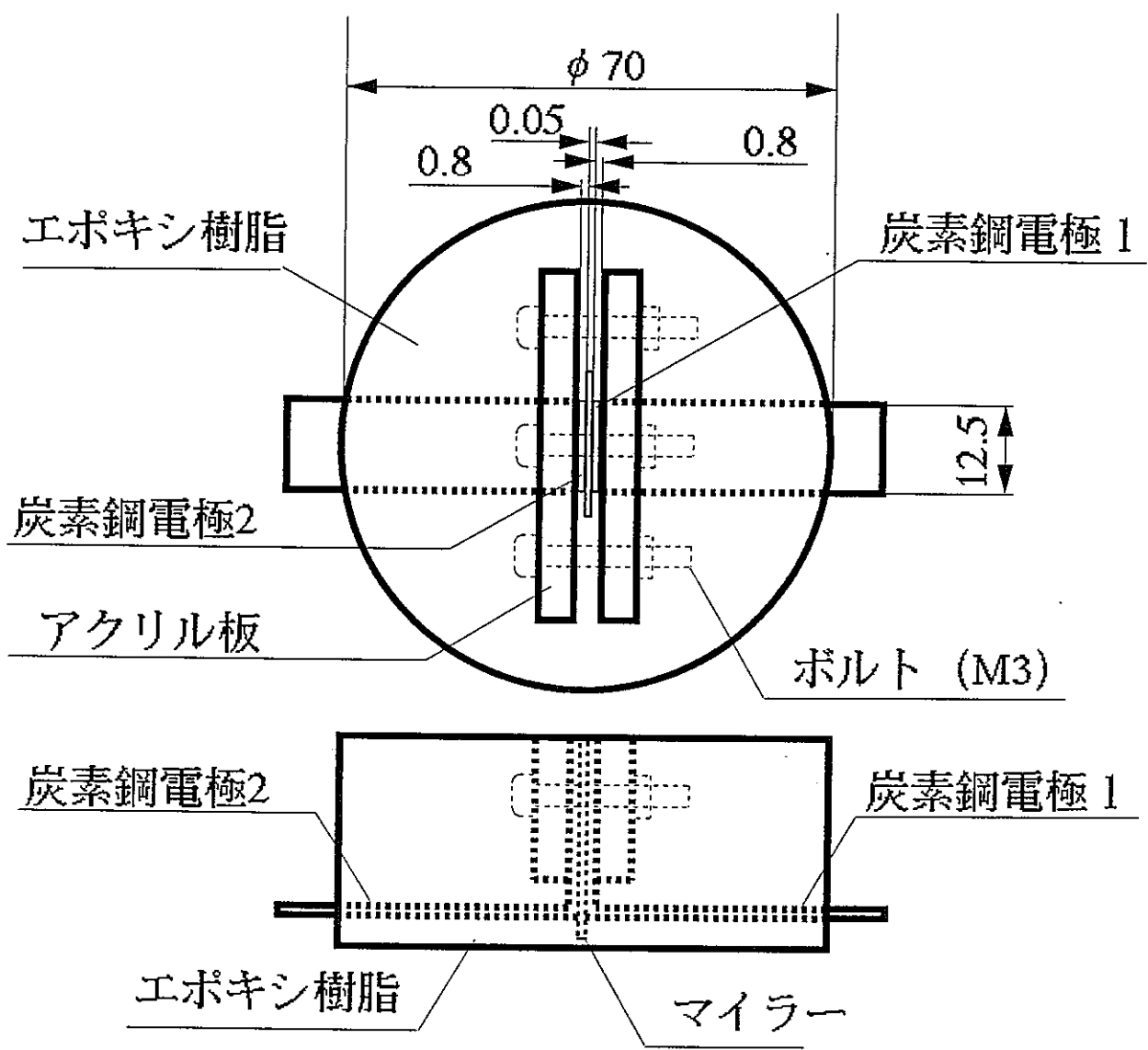


図1 炭素鋼試片の概略図

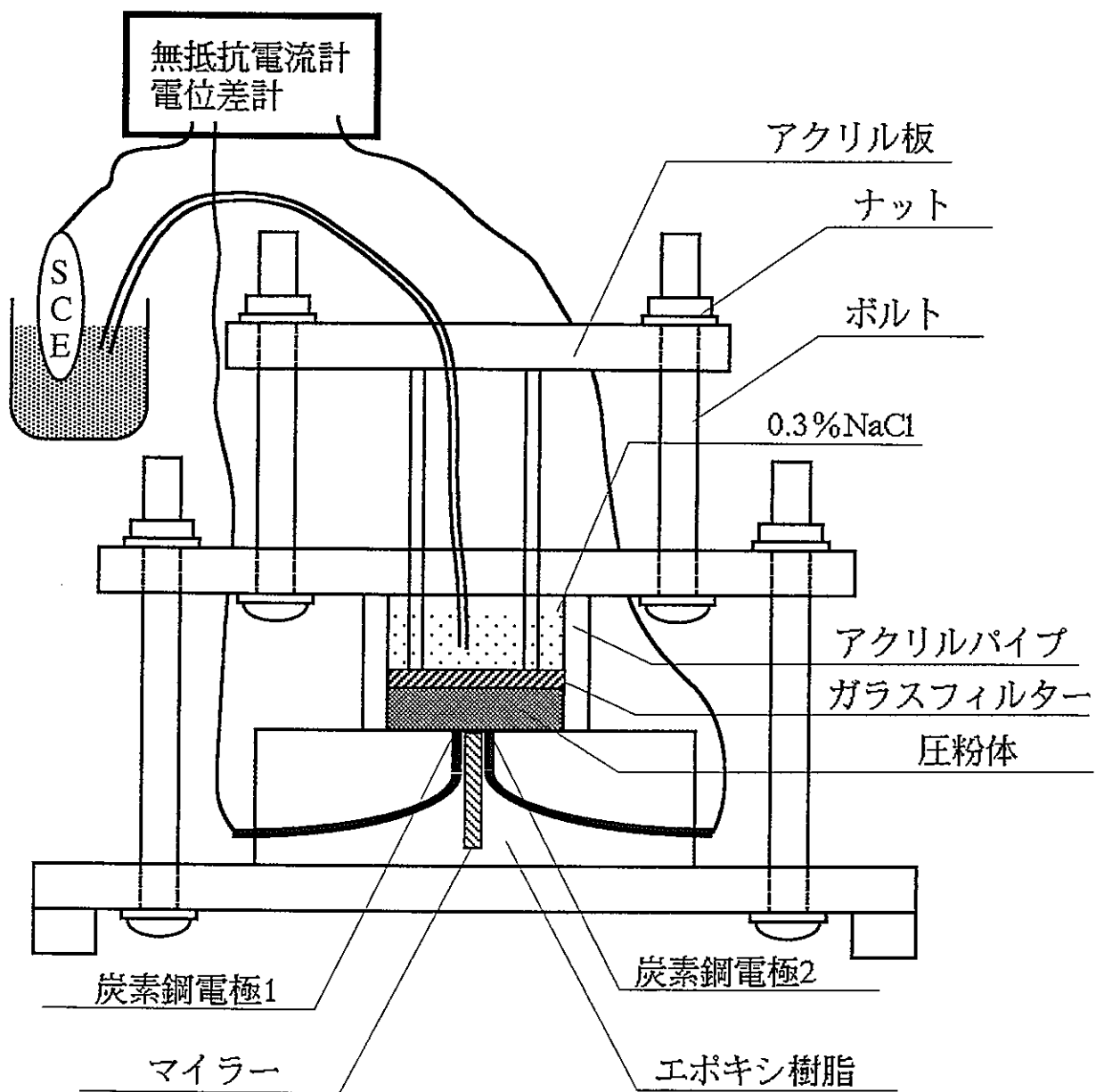


図2 測定に用いたセルの概略図

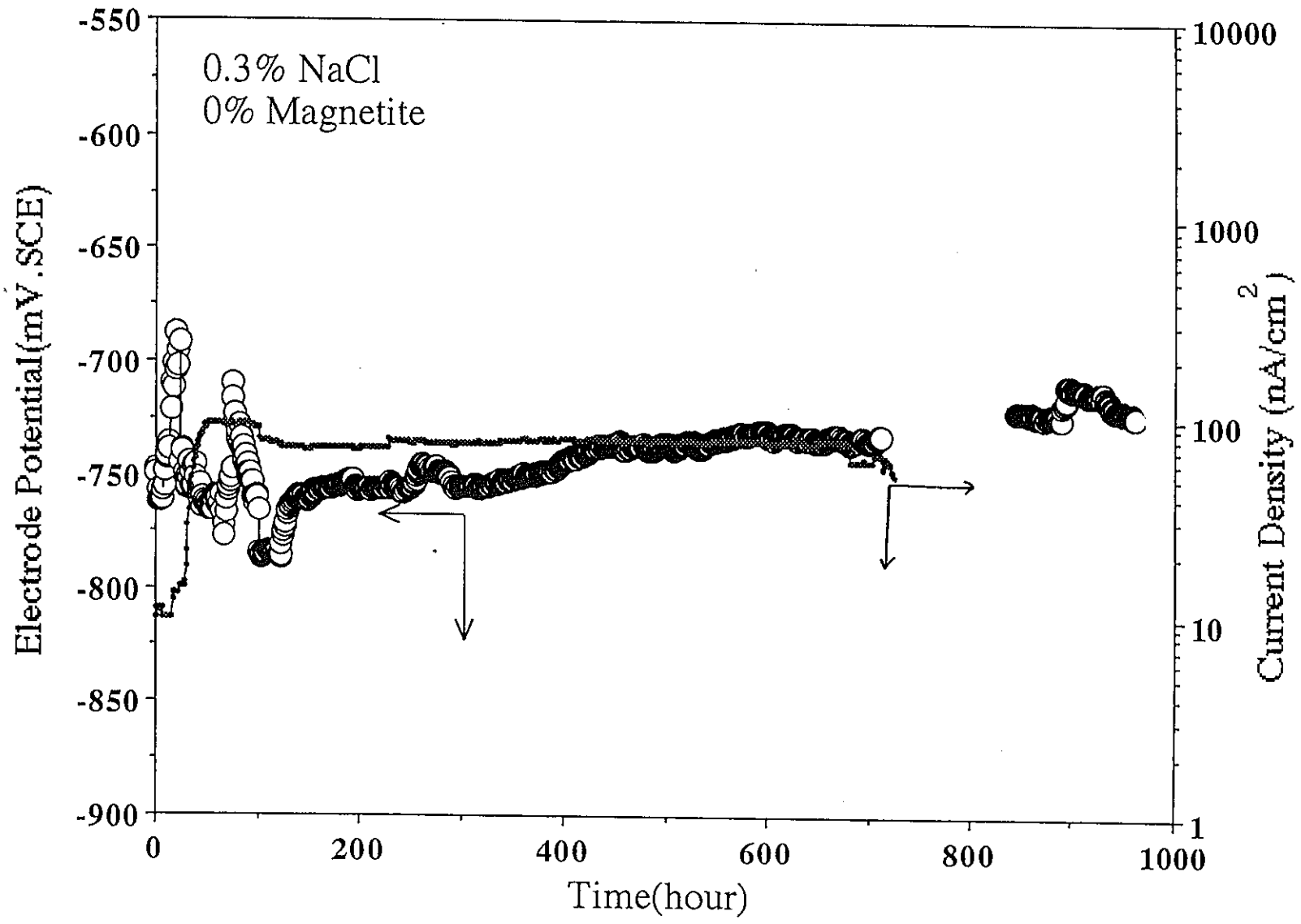


図3 腐食電流および腐食電位の経時変化

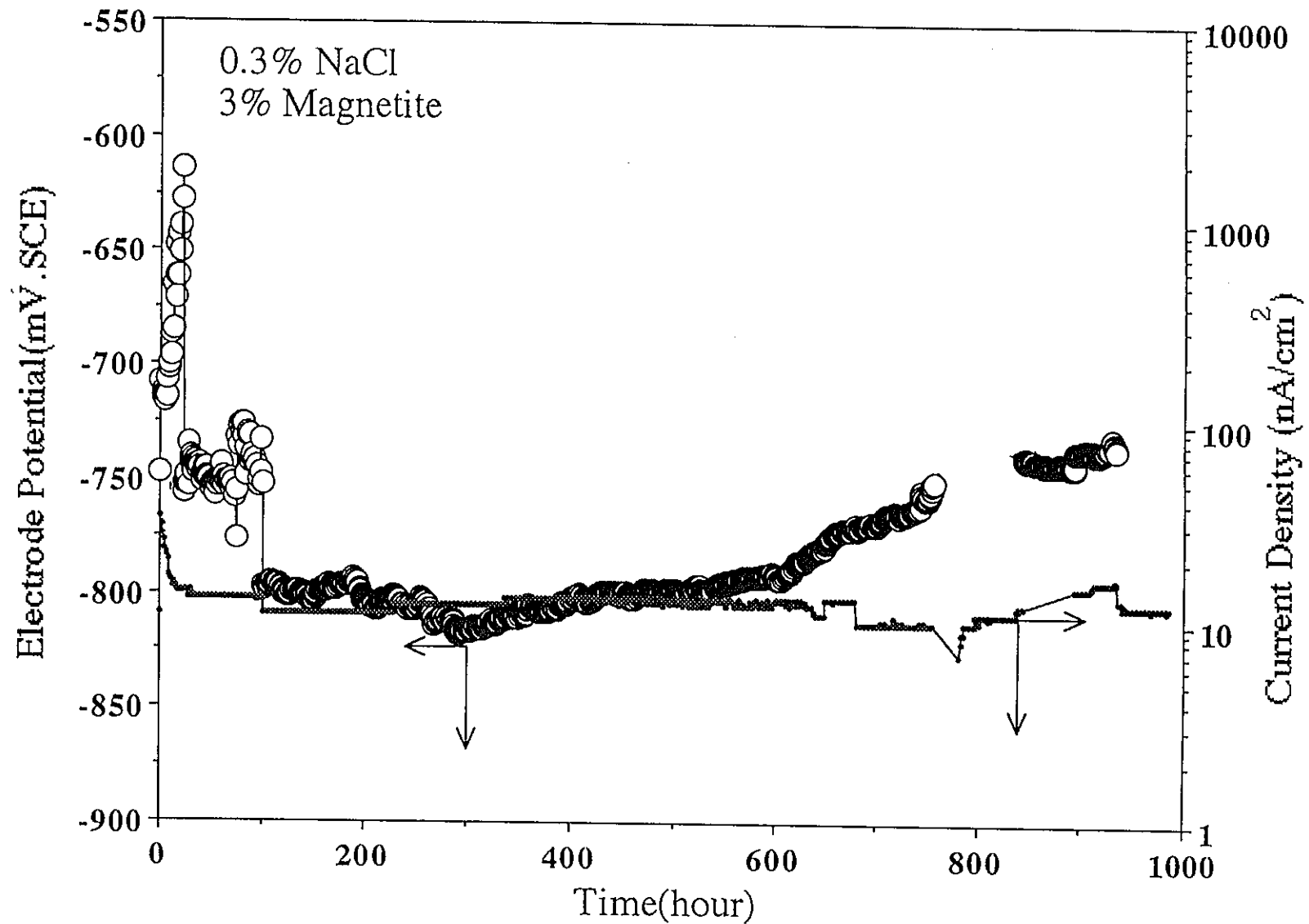


図4 腐食電流および腐食電位の経時変化

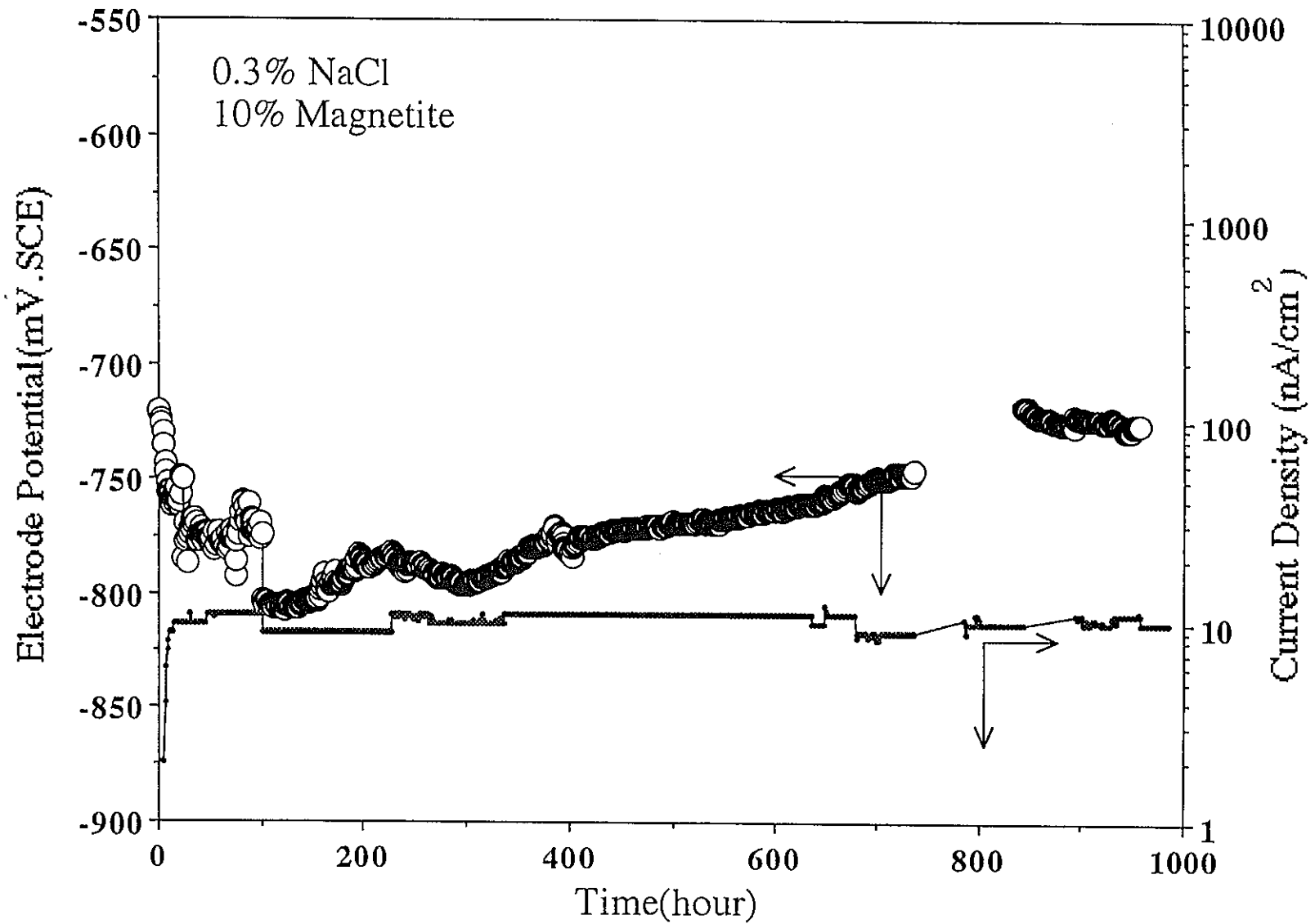


図5 腐食電流および腐食電位の経時変化

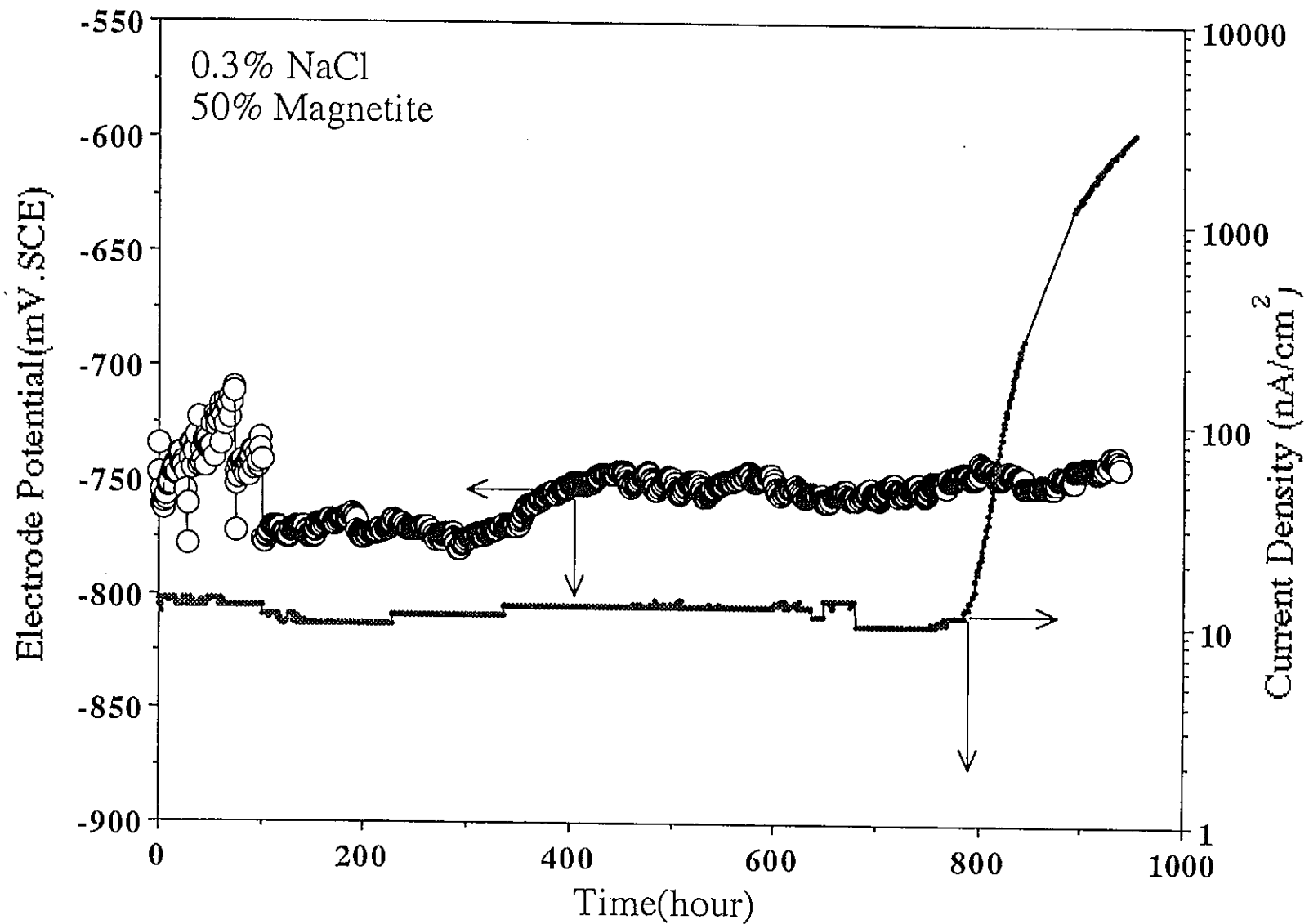


図6 腐食電流および腐食電位の経時変化

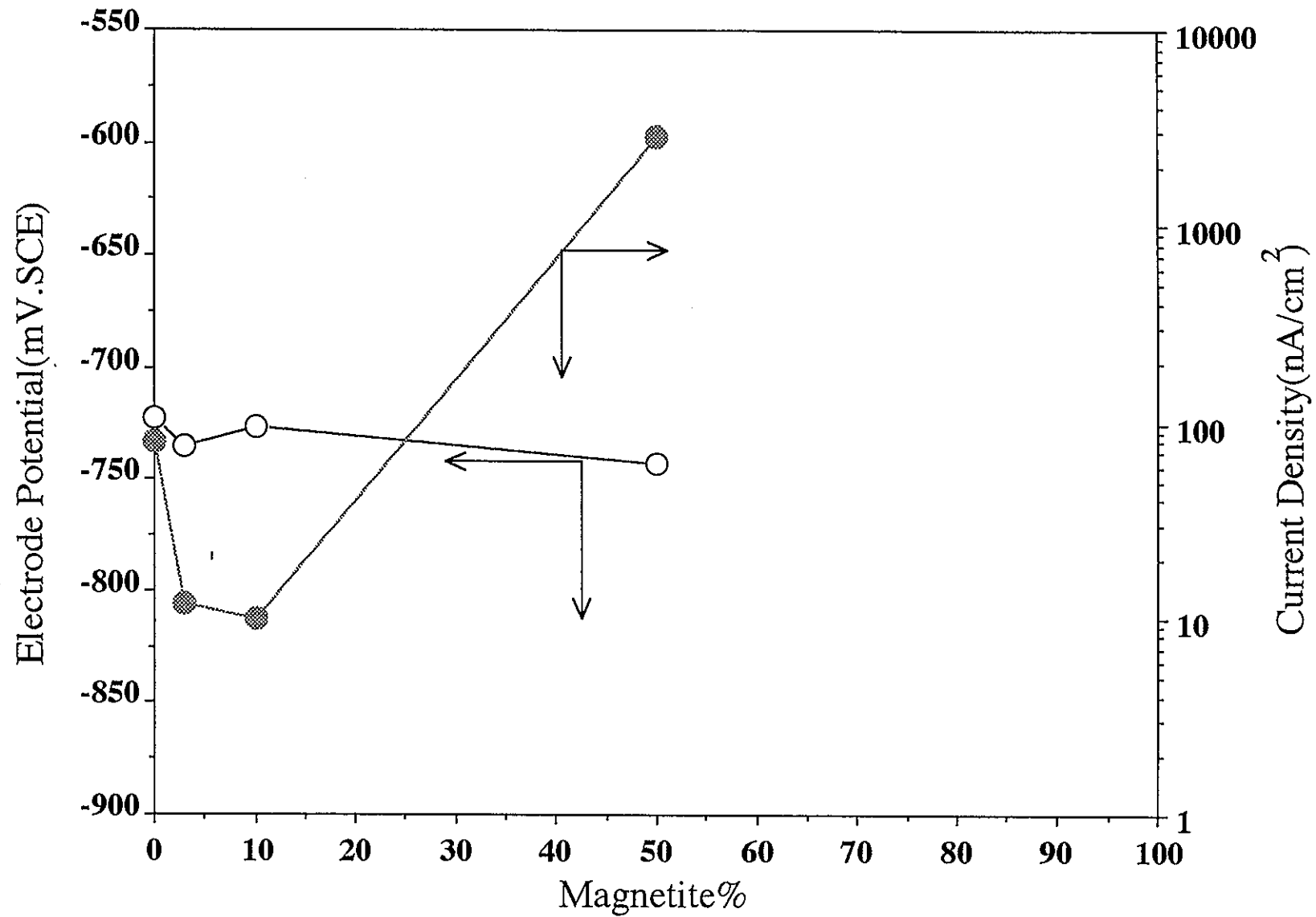


図7 1000時間後の腐食電流と腐食電位に与える混合比の影響

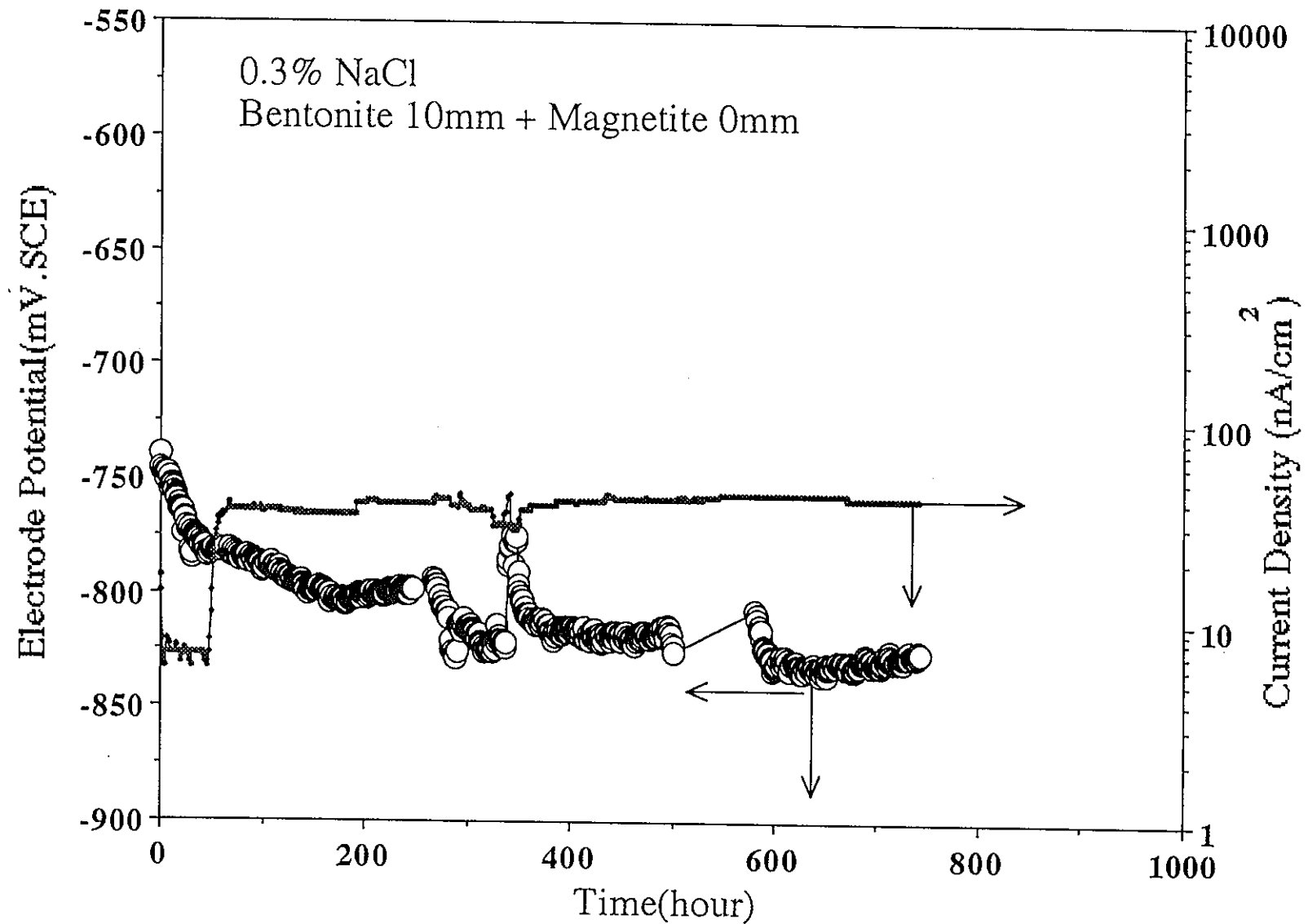


図8 腐食電流および腐食電位の経時変化

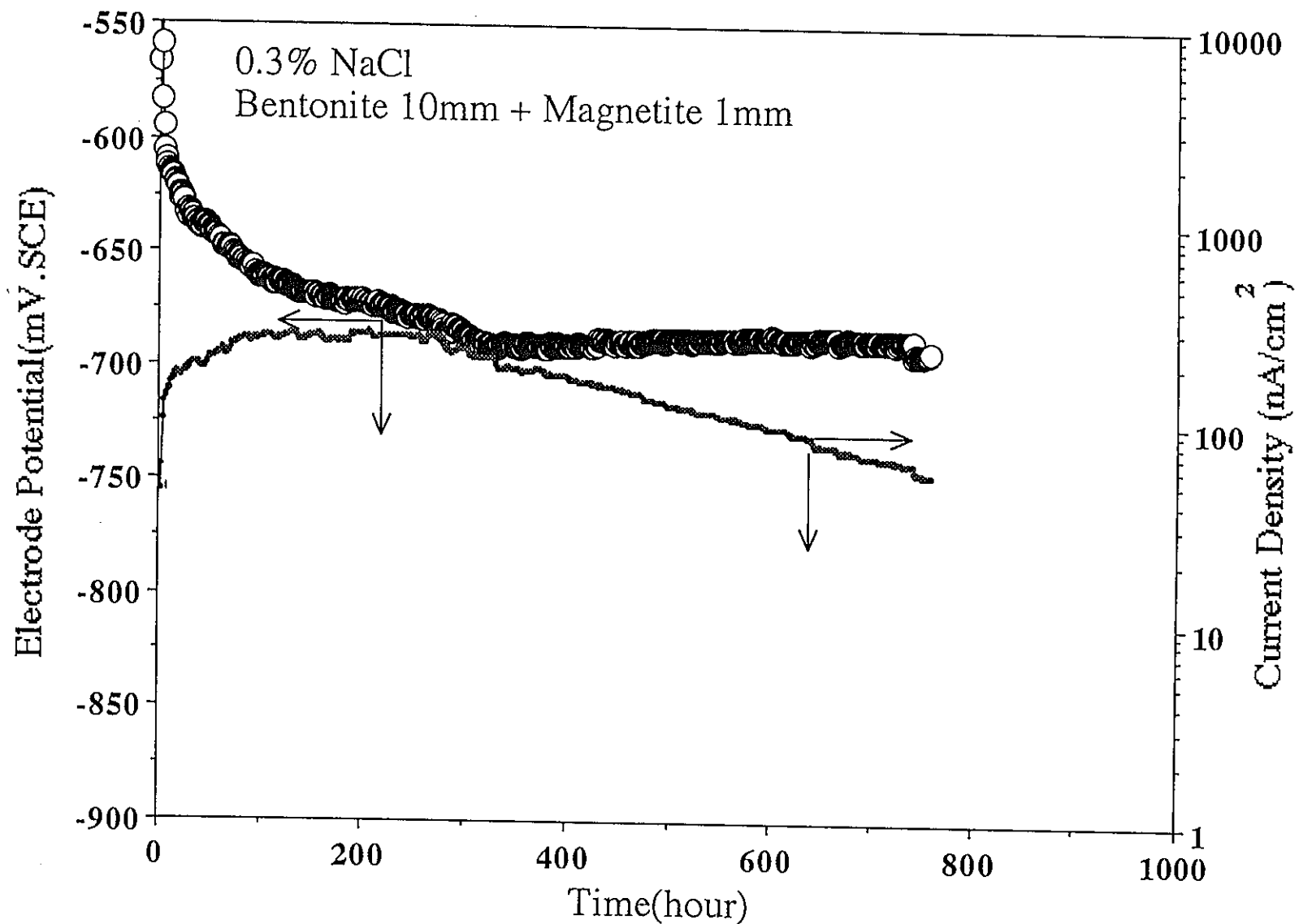


図9 腐食電流および腐食電位の経時変化

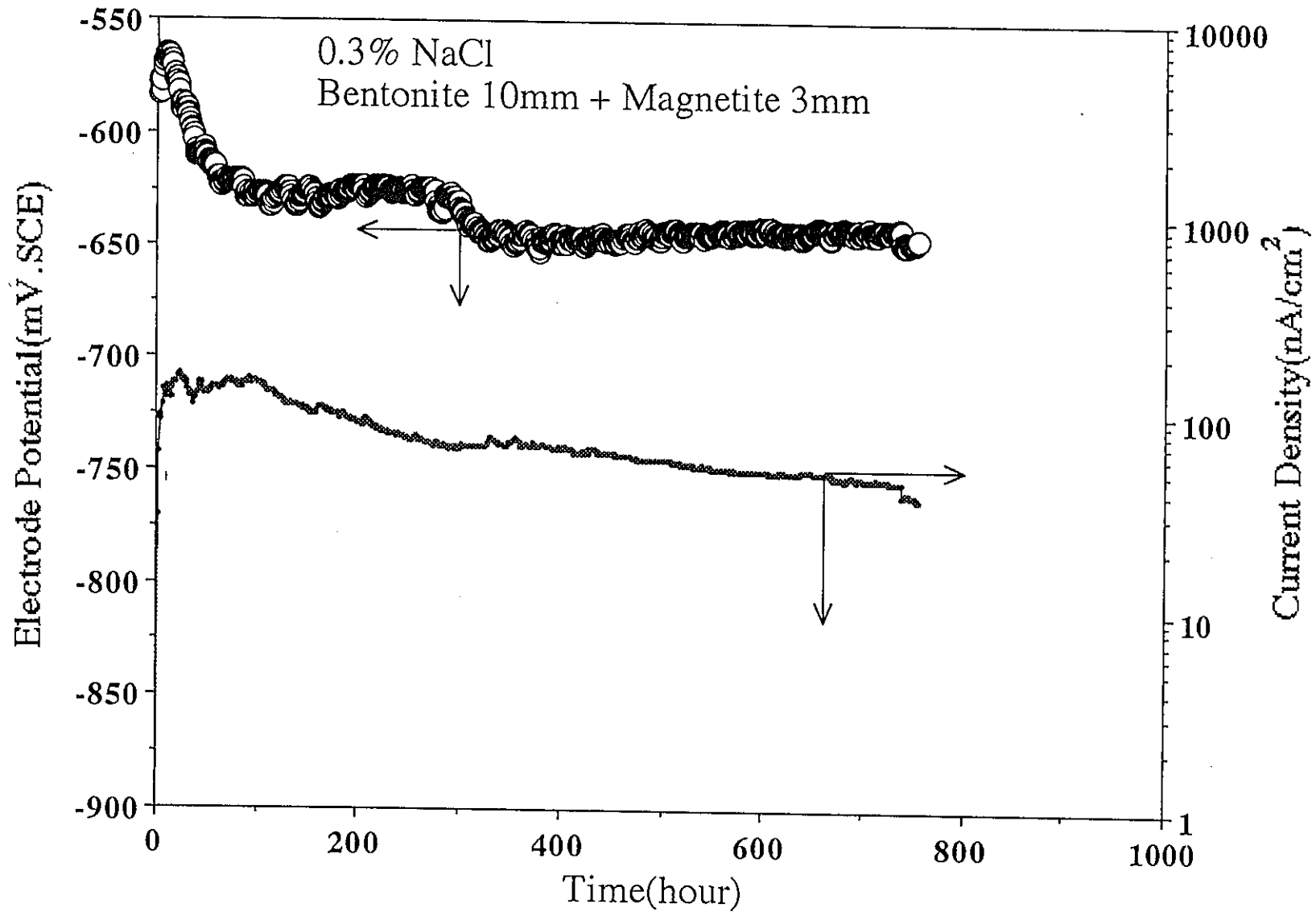


図10 腐食電流および腐食電位の経時変化

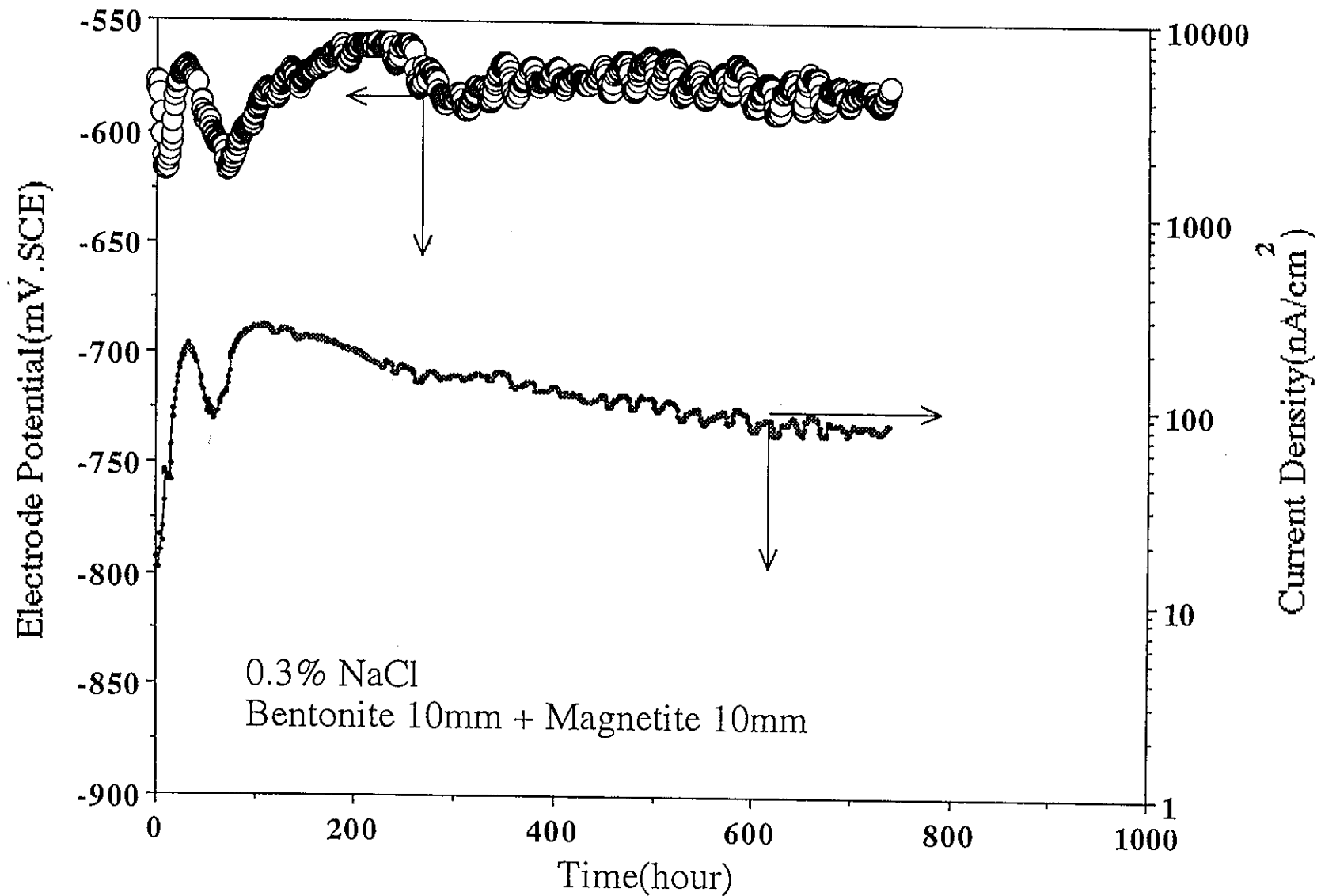


図11 腐食電流および腐食電位の経時変化

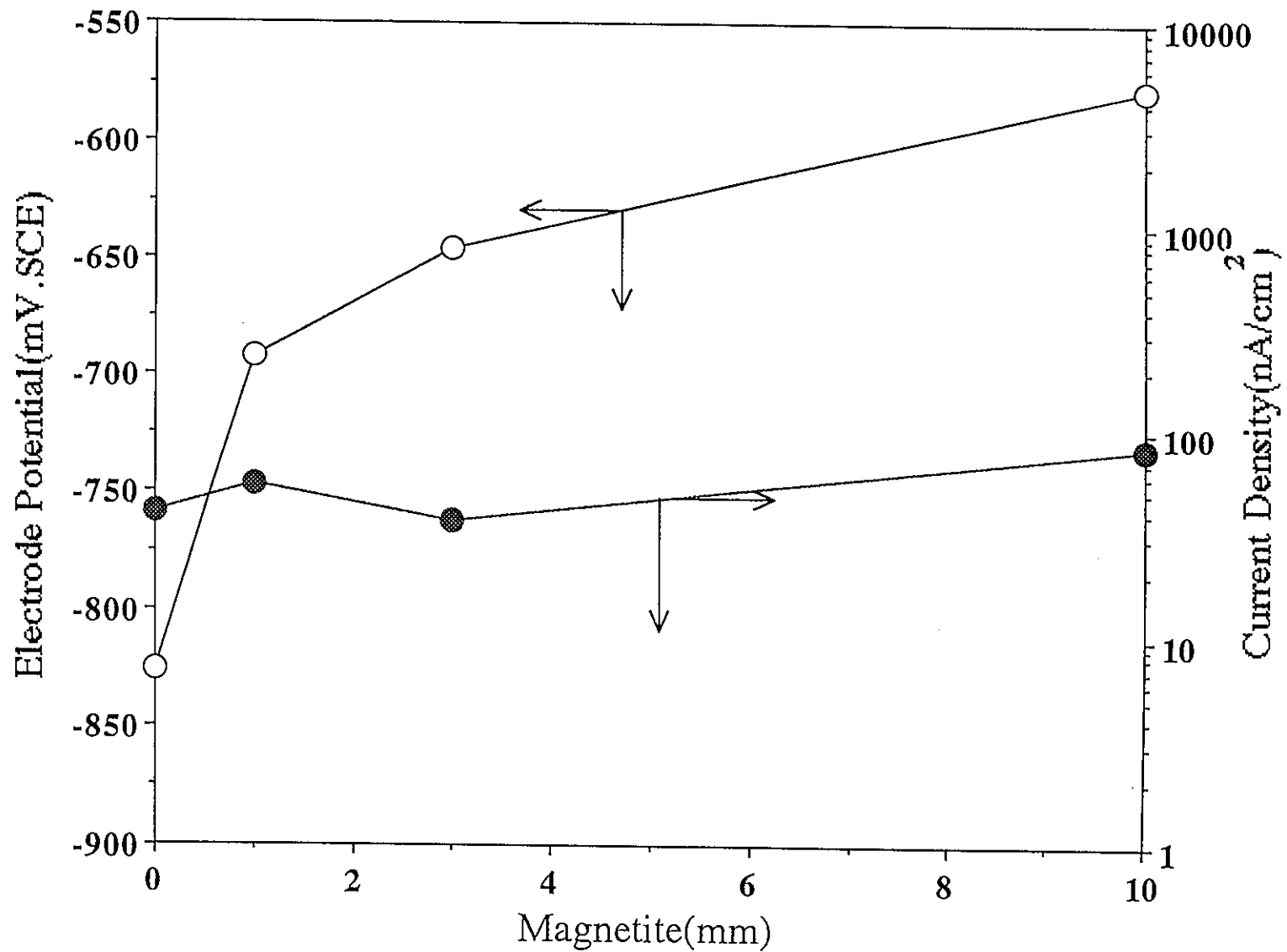


図12 750時間後の腐食電流と腐食電位に与えるマグネタイト層厚さの影響

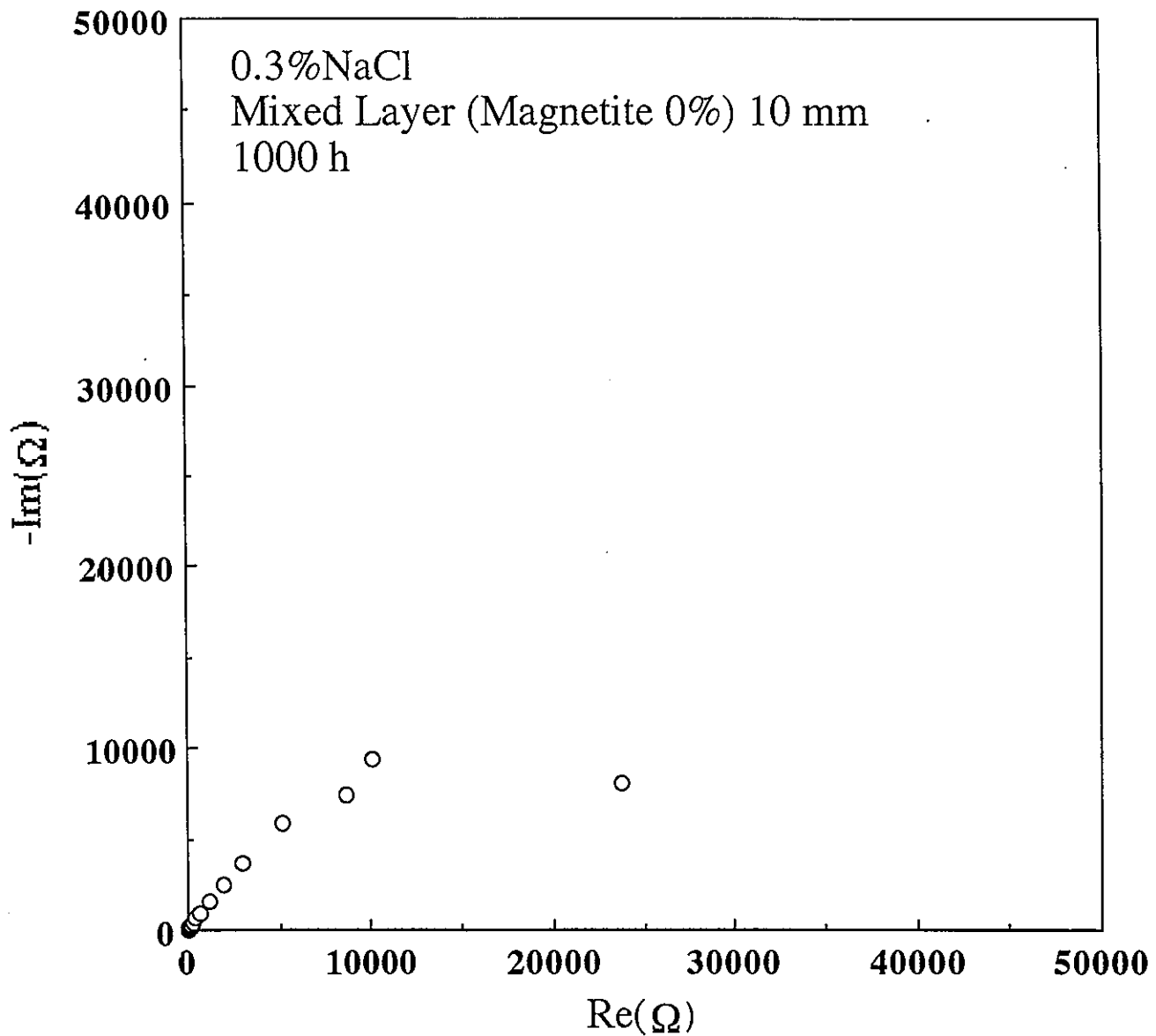


図13 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

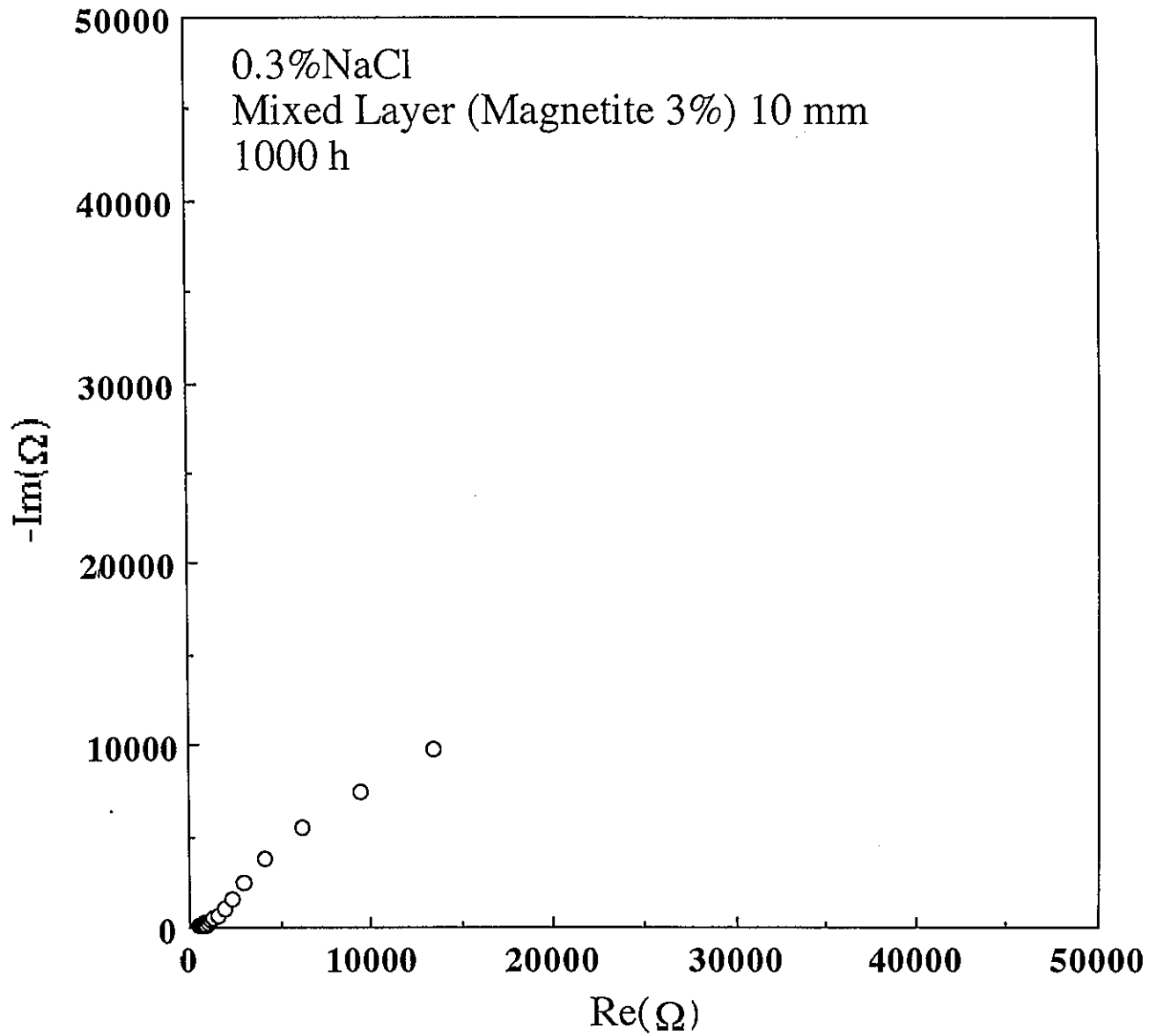


図14 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

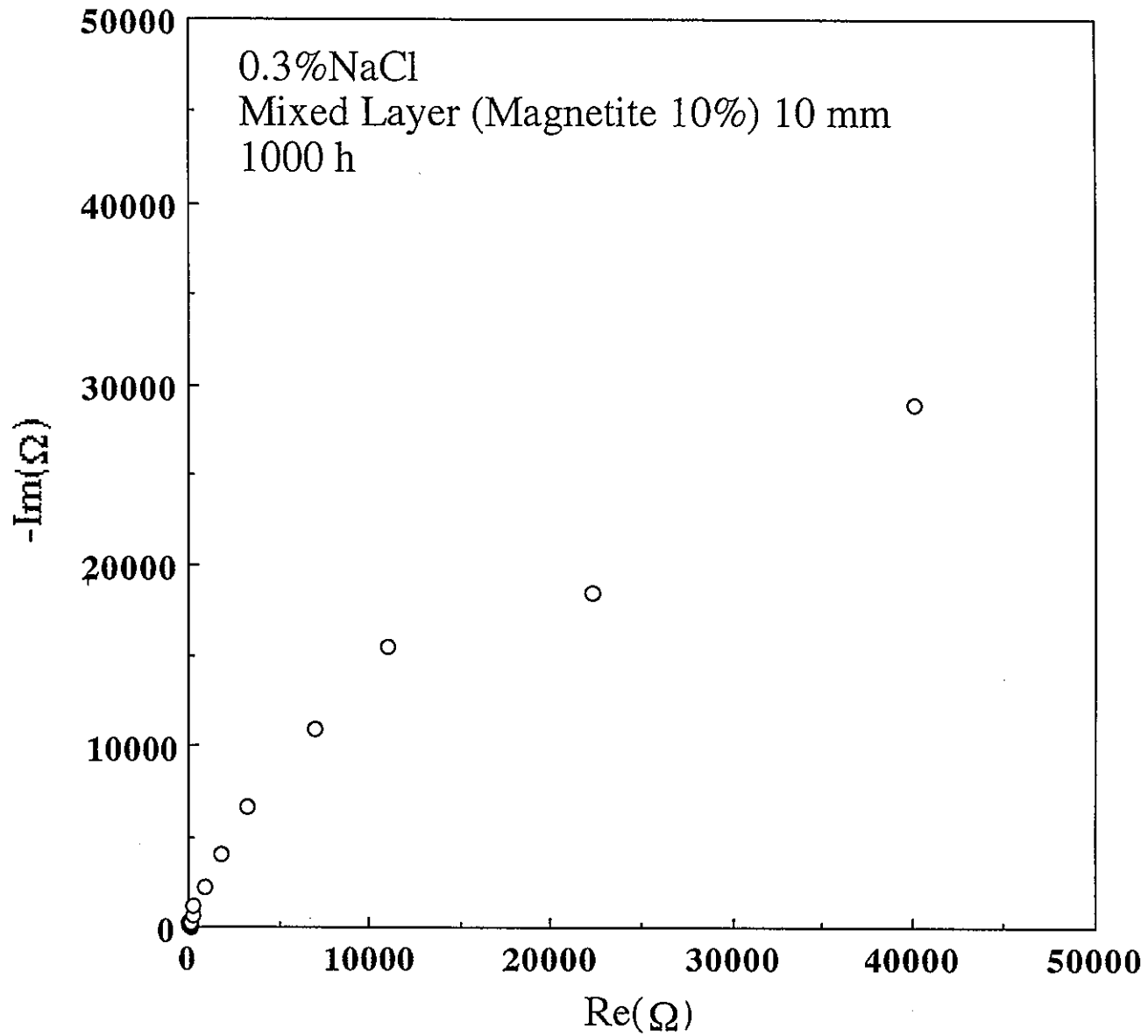


図15 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

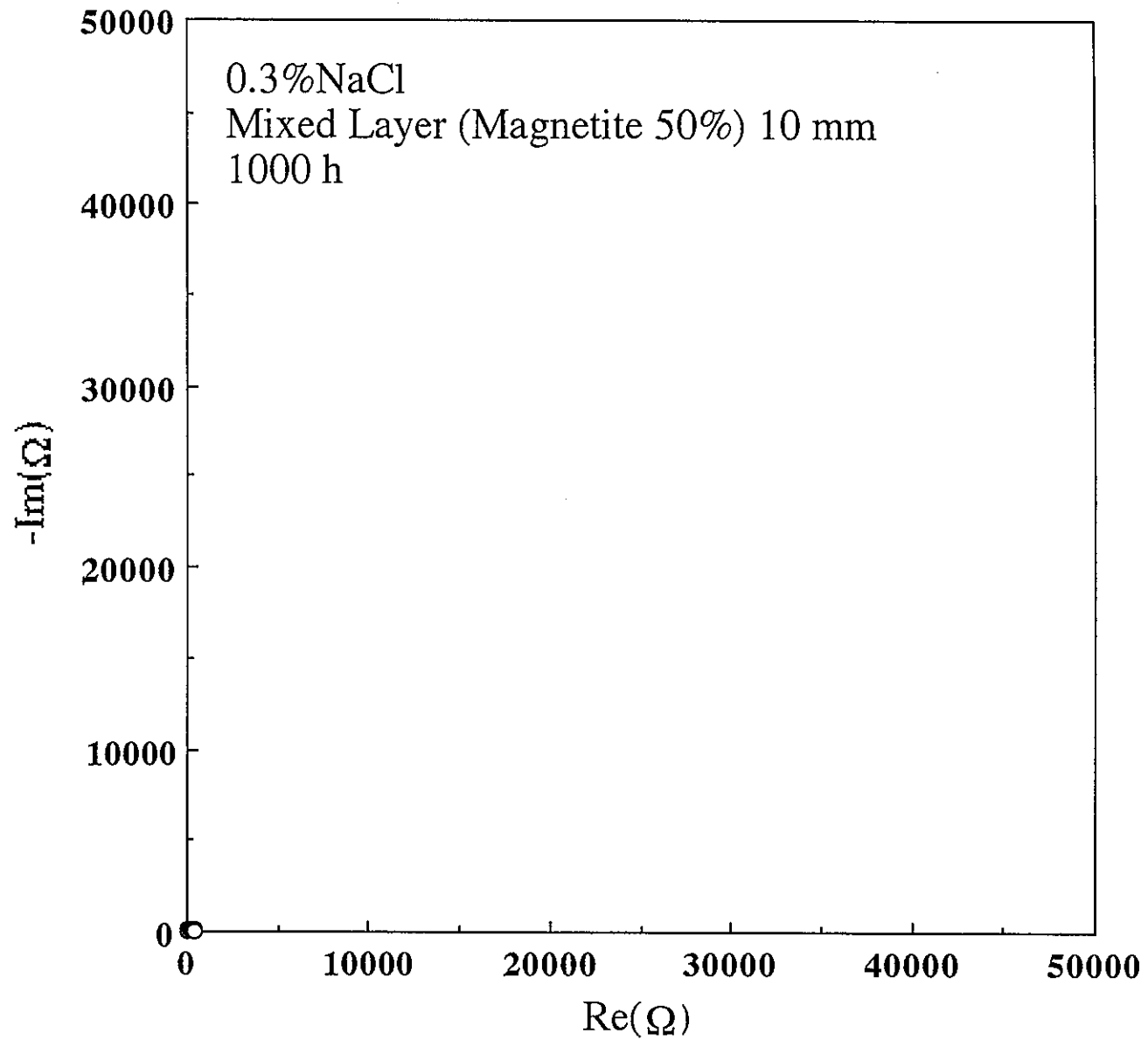


図16 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

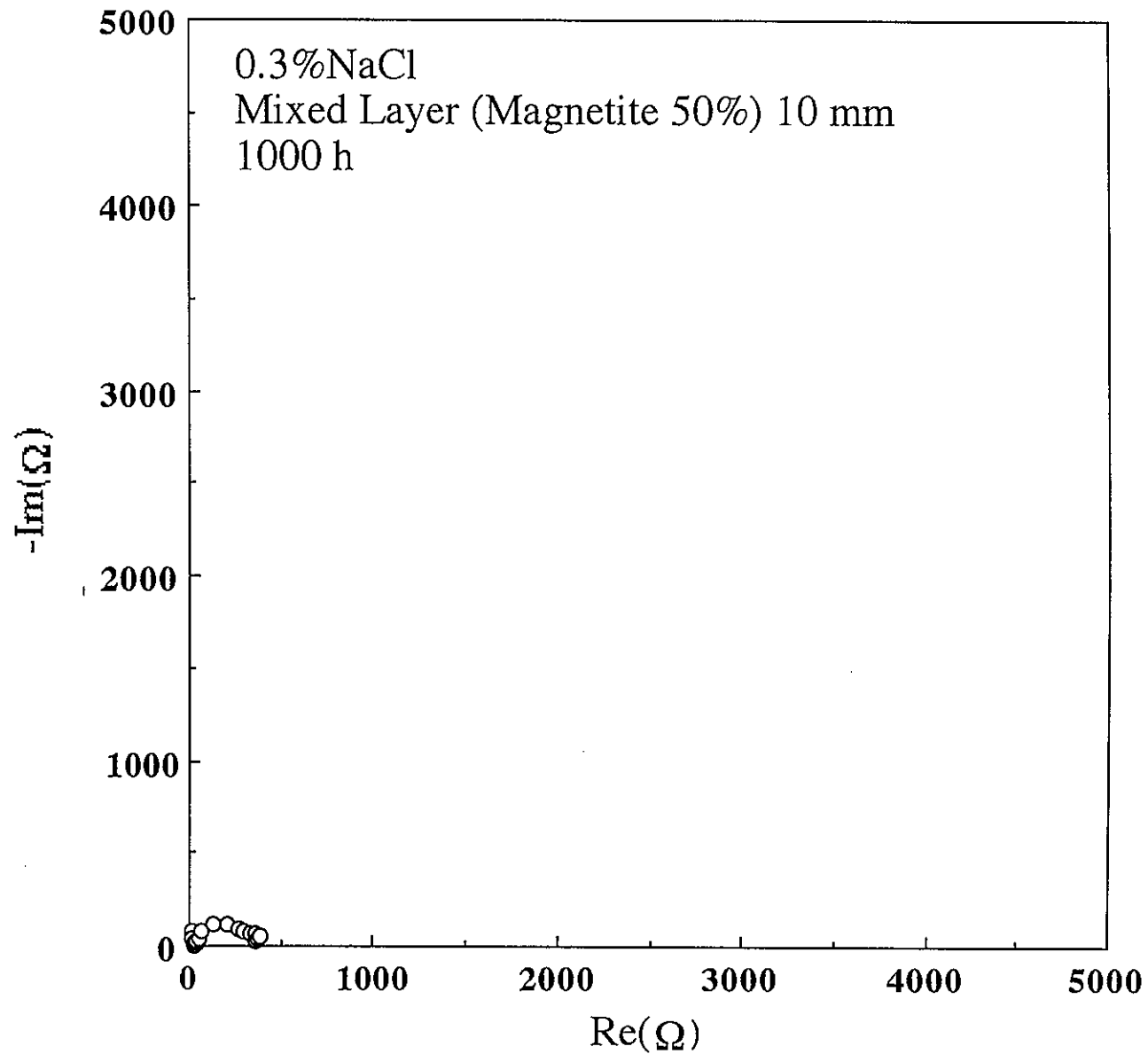


図17 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

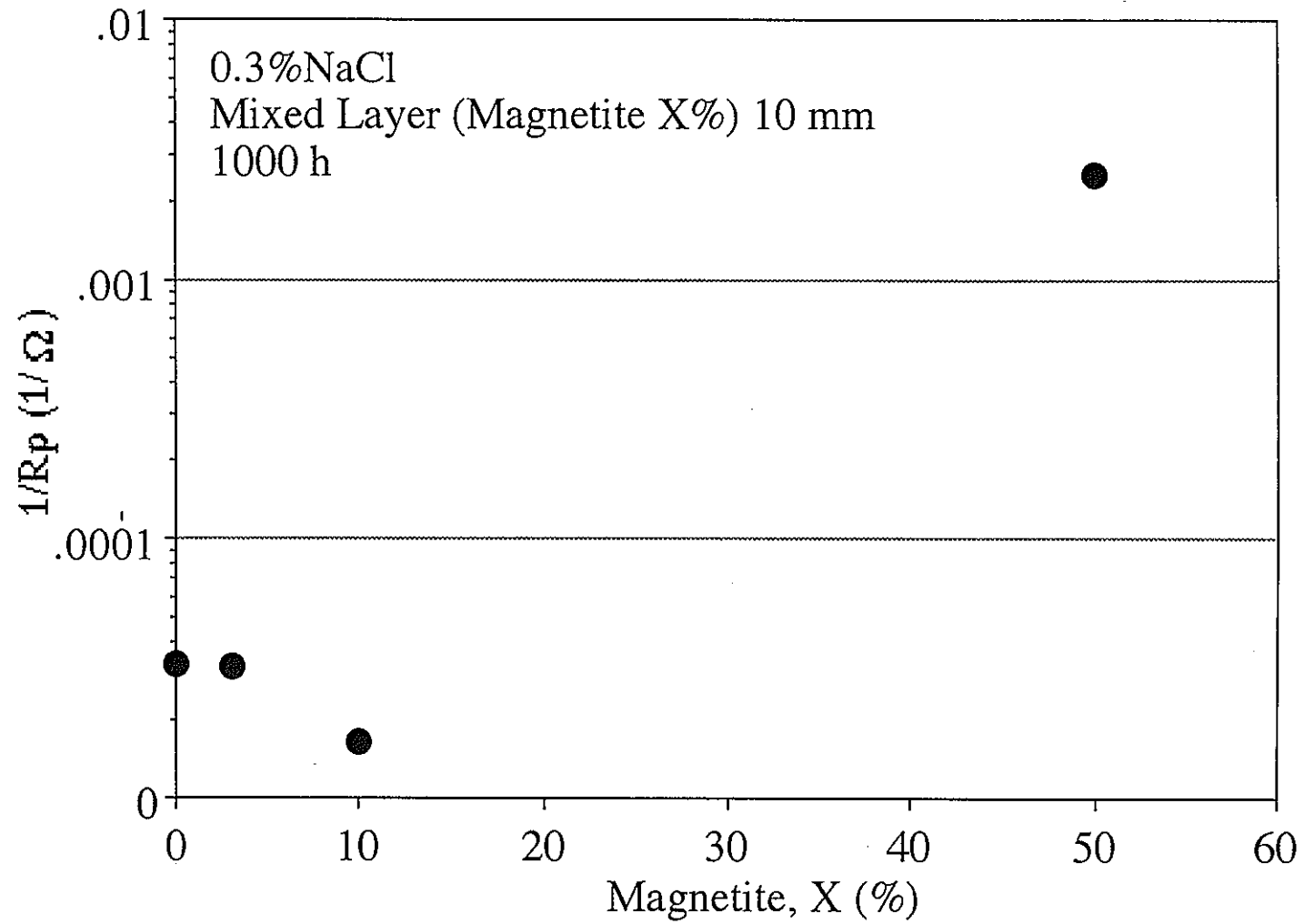


図18 マグネタイト濃度の 1/Rp に与える影響

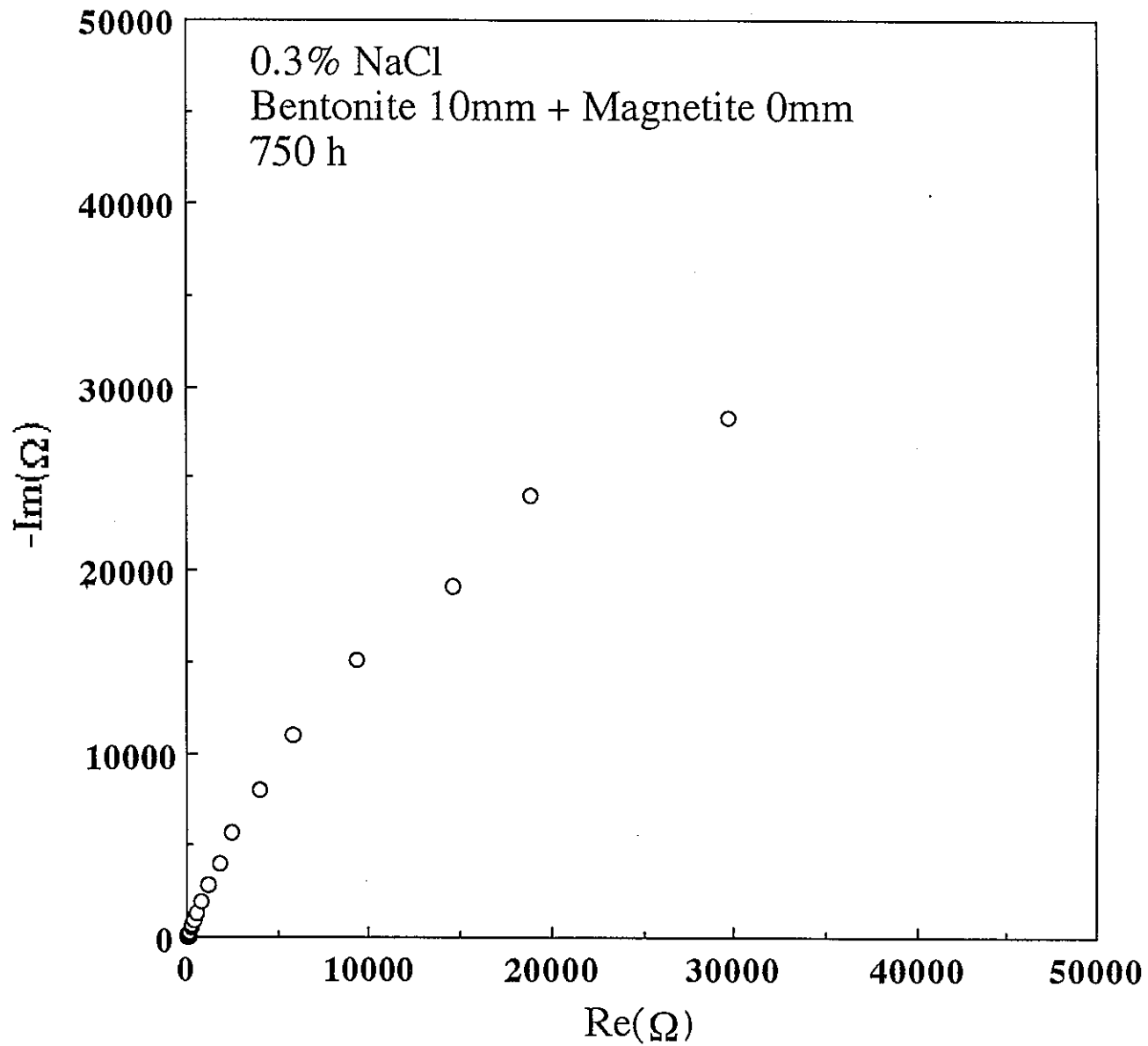


図19 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

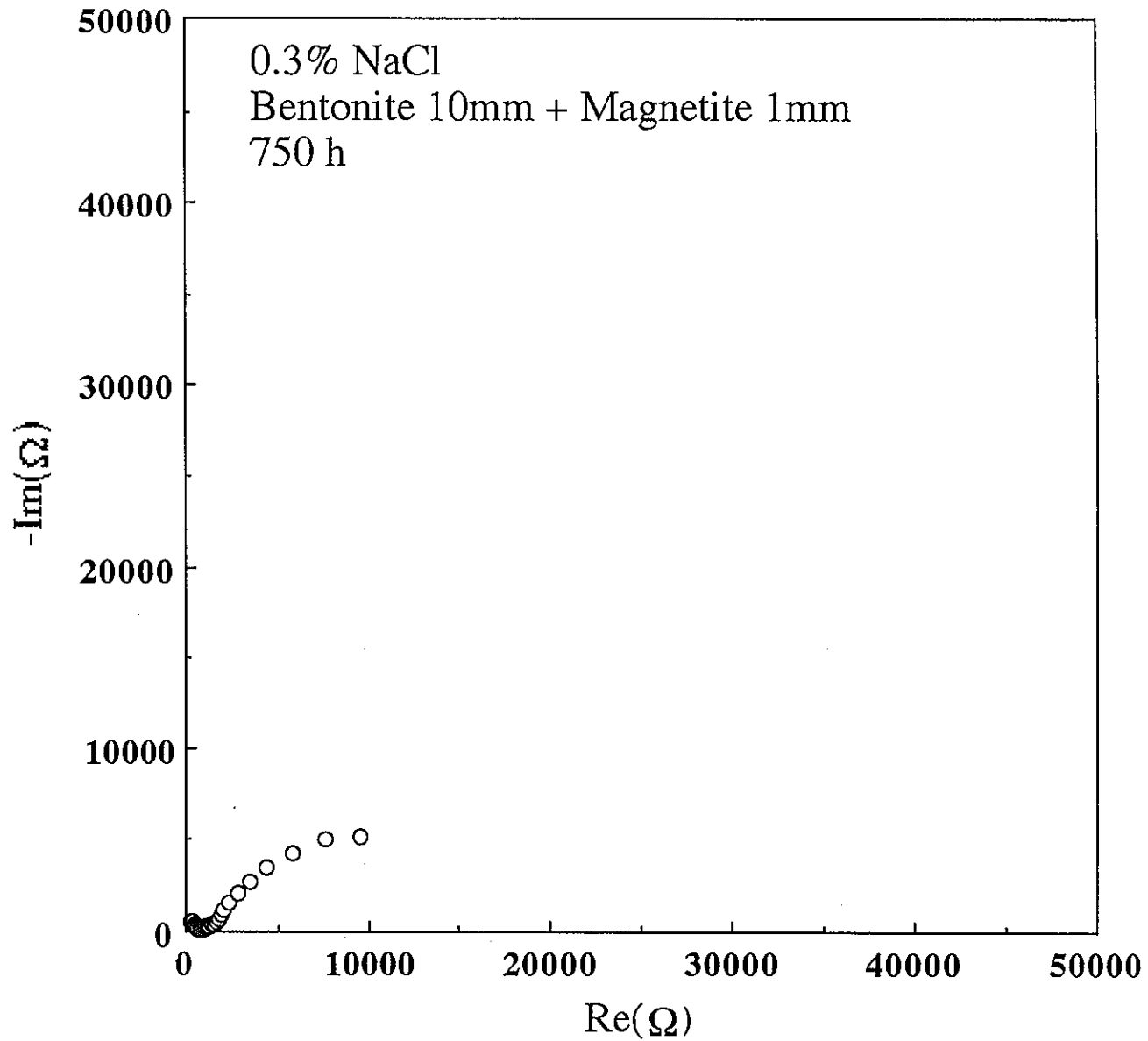


図20 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

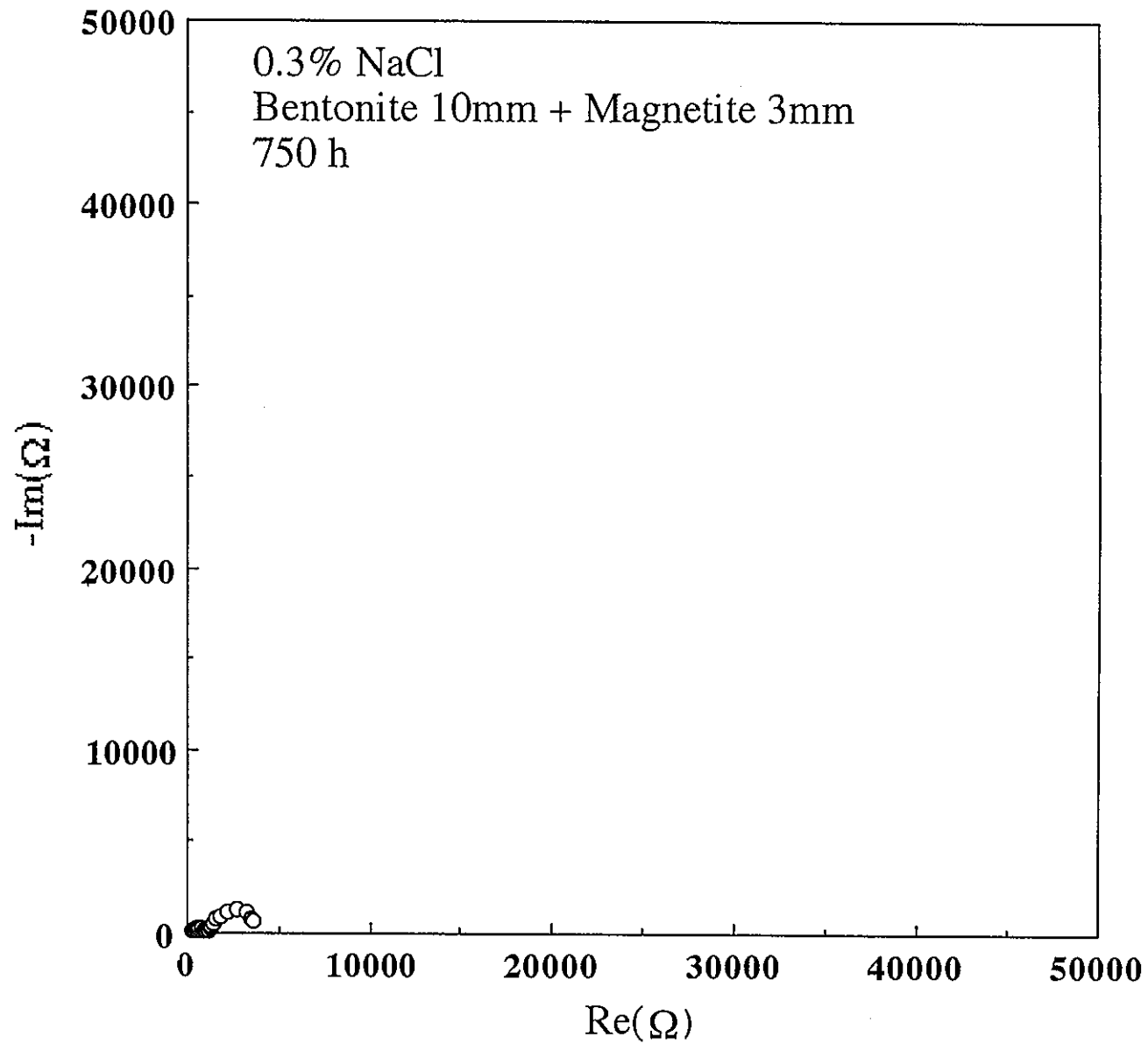


図21 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

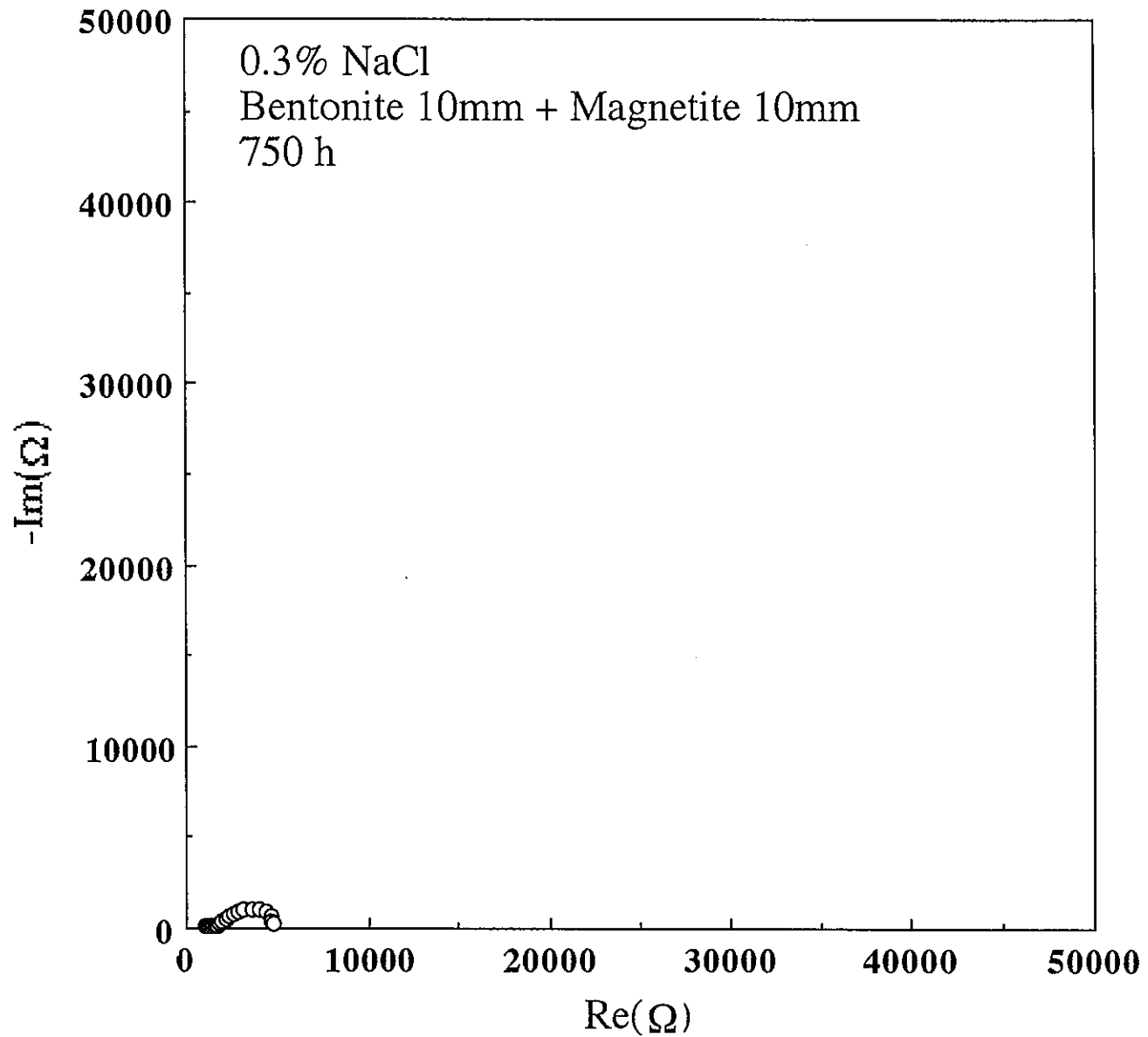


図22 インピーダンス軌跡のコールコールプロット

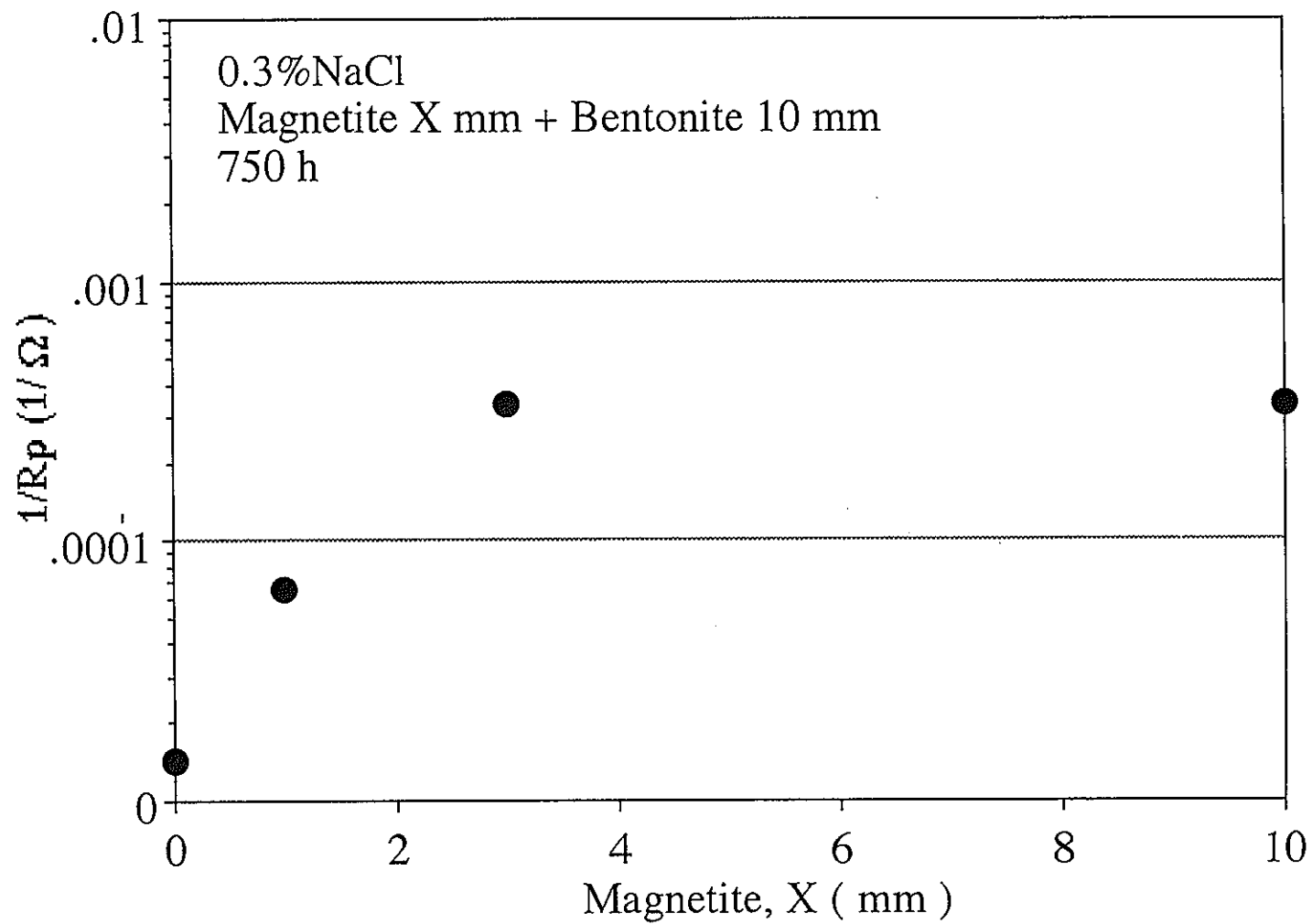


図23 マグネタイト層厚さの1/Rp に与える影響

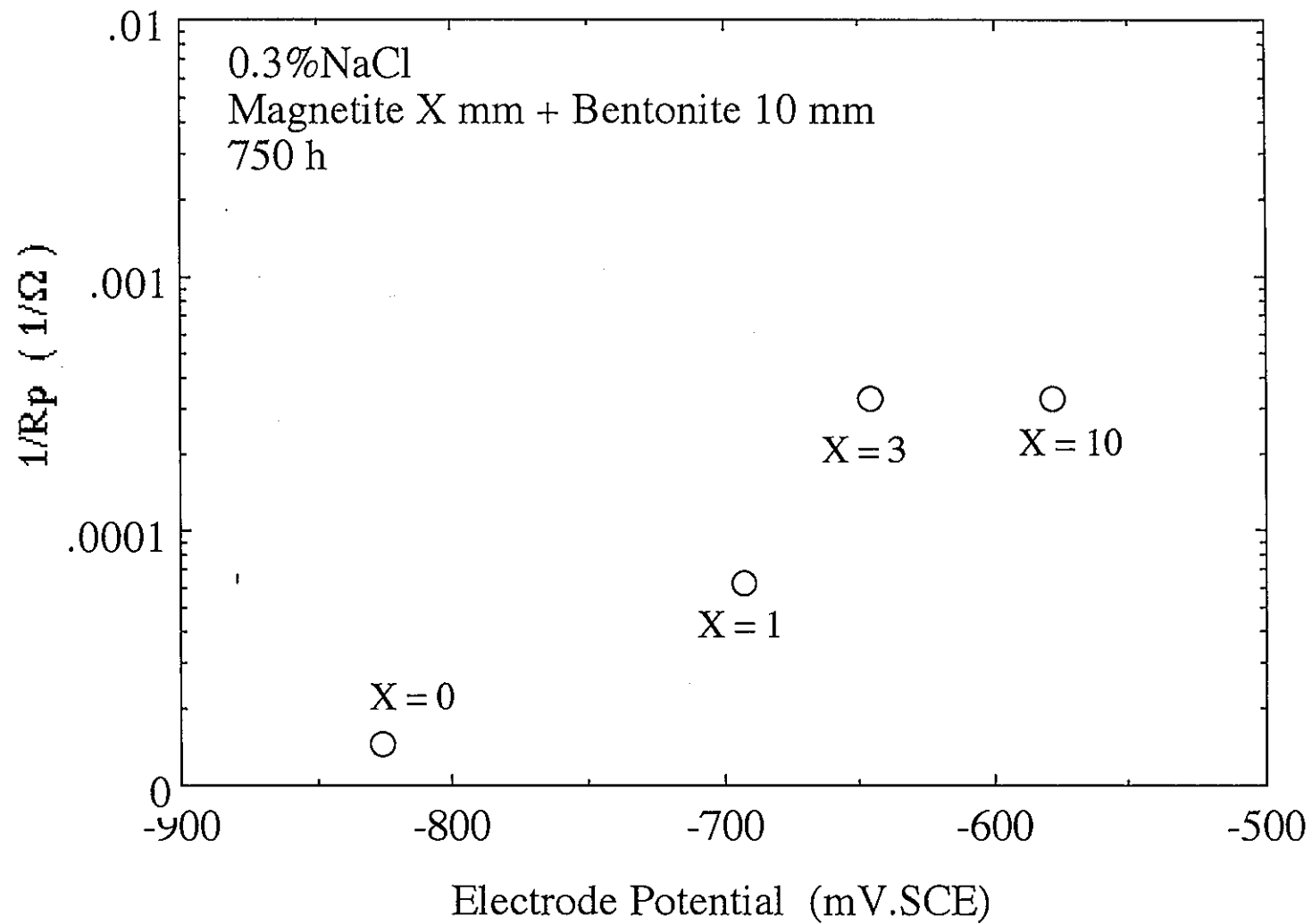


図24 腐食電位と 1/Rp の関係