マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動 に関する研究の現状と課題

柴田俊夫*, 瀬尾真浩**, 杉本克久***, 水流 徹†, 藤本慎司††, 井上博之†††

* 福井工業大学 機械工学科

** 北海道大学 大学院工学研究科 分子化学専攻

*** 東北大学 大学院工学研究科 金属工学専攻

† 東京工業大学 大学院工学研究科 材料工学専攻

†† 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル応用工学専攻

††† 大阪府立大学 大学院工学研究科 物質系専攻

Current Status and Future of Studies on Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Magnetite

Toshio Shibata*, Masahiro Seo**, Katsuhisa Sugimoto***, Tooru Tsuru†,
Shinji Fujimoto†† and Hiroyuki Inoue†††

* Department of Mechanical Engineering, Fukui University of Technology

** Division of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

*** Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

† Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

†† Material Science and Processing Division, Graduate School of Engineering, Osaka University

††† Department of Applied Material Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

It is essentially necessary to understand the effect of corrosion products on the corrosion rate of carbon steel in order to evaluate the lifetime of carbon steel overpack. Especially, effect of magnetite on the long term integrity of overpack is one of the important subjects to be solved, because some experimental results showed that the magnetite layer formed on a carbon steel overpack as a corrosion product would accelerate the corrosion rate of the overpack. Various studies have been conducted on the corrosion mechanism of carbon steel in the presence of magnetite, its effect on the overpack lifetime and the countermeasures against the corrosion acceleration. At present, however, the interpretations on the results of these studies are not always consistent each other. In this report, the current status of the studies on corrosion of carbon steel in the presence of magnetite was reviewed, and the unsolved problems and future research subjects were extracted and discussed.

Key words : high-level radioactive waste, overpack, carbon steel, corrosion product, magnetite

1. はじめに

原子力発電所から発生する使用済み燃料の再処理工程では高レベル放射性廃棄物が発生し、その処分方法として、地下深部へ埋設する「地層処分」が最も現実的な方法と考えられている。「地層処分」において、高レベル放射性廃棄物はオーバーパックと呼ばれる金属製の処分容器に収容され、ベントナイトという粘土を主成分とする緩衝材に覆われた形で地下 300 m 以深に処分される。オーバーパックには 1000 年間の寿命が期待されており、その候補材料のひとつとして炭素鋼が挙げられている。

オーバーパックによる放射性廃棄物の封じ込め機能は地下水との接触によって生じる腐食により失われると想定されることから、処分環境での炭素鋼の腐食挙動について研究が行われている。1999 年には「第 2 次取りまとめ」と呼ばれる地層処分の技術的信頼性に関する報告書が核燃料サイクル開発機構によりまとめられ、オーバーパックの腐食挙動についても評価が行われている¹⁾。それによると、地下深部は本来酸素濃度の極めて低い還元性環境であるとして、処分場の建設によって持ち込まれた酸素が消費されたあとは数 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度の腐食速度となり、十分な腐食しるによって 1000 年間の寿命を達成できると評価している¹⁾。一般的にも処分環境で想定されるような中性から弱アルカリ性環境において、脱気条件での代表的な腐食速度は 10 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下とされている²⁾。一方、兒島らは長期経過後のオーバーパック表面状態を想定して模擬腐食生成物としてマグネタイトを付与した実験を行い³⁾⁻⁵⁾、マグネタイトを付与しない場合に比べて腐食速度が増加することを報告した。このような腐食速度の増加現象が現実に生じ、長期的に持続しうらばオーバーパックの長期健全性を損なう可能性があるほか、カソード反応として水素発生反応が支配的ならば水素ガス圧上昇による人工バリアシステムや周辺岩盤の破壊をも

* 〒910-8505 福井市学園 3-6-1 (3-6-1, Gakuen, Fukui, 910-8505 Japan)

** 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Nishi-8 Chome Kita-13 Jo, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

*** 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (02, Aza-aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579 Japan)

† 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan)

†† 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamadaoka Suita, 565-0871 Japan)

††† 〒599-8531 堺市学園町 1-1 (1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8531 Japan)

たらずことも懸念される。更には TRU 廃棄物処分、低レベル放射性廃棄物処分における金属廃棄物からの水素ガス発生による影響も懸念される。このようなことから、これまで、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動について、腐食速度の増加のメカニズム解明^{6)・10)}、腐食寿命への影響評価¹⁰⁾、腐食抑制方策¹¹⁾などの検討が行われてきた。特に、腐食機構としてどのようなカソード反応が支配的であるのか、複数の研究機関によって実験的な検討が行われてきたが、実験手法や条件がそれぞれ異なるほか、腐食機構についての見解は必ずしも報告者によって一致していない。そこで本稿ではマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食挙動に関するこれまでの研究を基に、現状の知見を整理するとともに課題を抽出した。

2. マグネタイト共存系での炭素鋼の腐食速度の増加現象

児島らは長期経過後を想定して模擬腐食生成物としてマグネタイト粉末試薬をベントナイトと炭素鋼の間に付与する実験を行い、マグネタイトを与えない場合に比べて腐食速度が増加する現象を報告した^{3)・5)}。また、大気中に5年間暴露した炭素鋼試料を用いた実験も行っている。試料表面に生じた α -FeOOH(ゲーサイト)をカソード分極によってマグネタイトに還元させたのち、その試料を海水中に浸漬させた場合にも炭素鋼の腐食速度が増加すると報告している⁴⁾。更に、図1に示すように、腐食速度はマグネタイトの付与量が多いほど大きくなるとしている⁵⁾。マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加の機構については、マグネタイトを付与した炭素鋼のアノード/カソード分極測定を行い、カソード電流の増加が認められたことから、カソード反応の促進を指摘している⁴⁾。その反応の種類について明記はないが、マグネタイト上で水素イオンの還元反応が活発化するという報告例を挙げ、水素発生反応の促進を示唆している⁴⁾。児島らは腐食速度のマグネタイト付与量依存性の実験データ(図1)より、長期的な腐食量の推定を試み、1000年間の腐食量は900 mmに達すると報告している。

図1 マグネタイト量と炭素鋼の平均腐食速度の関係(児島ら⁵⁾のデータを基に作成)

3. マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食において可能性のあるカソード反応

一般に金属の腐食現象は金属の溶解反応であるアノード反応と環境の酸化性物質の還元反応であるカソード反応がバランスして進行する。マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度の増加は酸素を除去した条件でも観察されており¹⁰⁾、そのような条件でのマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食におけるカソード反応として以下のような反応式が考えられる。

・水または水素イオンの還元：

・マグネタイトの還元：

このほか、マグネタイト中に過剰の3価鉄(例えば Fe_2O_3 , FeOOH)が含まれている場合には以下のようなカソード反応も考えられる。

・過剰の3価鉄還元：

これらのカソード反応のうち、(3.3)式～(3.8)式の反応が支配的であるならば、たとえ腐食速度の増加現象が処分環境で生じたとしても、生成しうる3価鉄の量またはマグネタイトの量がわかれば腐食量の最大値を見積もることができる。一方、水または水素イオンの還元反応である(3.1)式、(3.2)式が支配的であるならばマグネタイト自体は変化せず、触媒的な作用を担っていることになるため、腐食速度の増加が生じた場合には他の腐食抑制要因が作用しなければ長期にわたって腐食速度の増加が持続する可能性があり、児島らの指摘したようなオーバーバックの短期破損が懸念される。

4. マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の現状

4.1 マグネタイト共存系での腐食速度増加機構に関する既往の研究概要

マグネタイトによる炭素鋼の腐食速度増加現象の報告以降、本稿の著者らを含め、複数の研究機関によって腐食機構の検討が行われた。各研究機関における一連の研究の概略を以下に示す。

4.1.1 萱沼ら¹²⁾、渡辺ら⁶⁾、荒岡ら¹³⁾、水流ら^{14)、15)}の研究

萱沼らはベントナイト中で交流インピーダンスを測定し、マグネタイト粉末試薬の付与によって腐食反応抵抗が小さくなることを確認した¹²⁾。渡辺らは0.5 M NaCl水溶液中でマグネタイトと炭素鋼のカップリング電流と水素発生に伴う圧力変化を測定した⁶⁾。その結果に基づいてマグネタイトと炭素鋼カップリング時におけるカソード反応のほとんどはマグネタイトの還元であると報告した。荒岡らは同様の方法で更に実験を行い、マグネタイ

ト接触時における水素発生反応の寄与は3~7%程度と評価するとともに、炭素鋼またはマグネタイト上での水素発生反応も数倍加速されている可能性を指摘した¹³⁾。更に水流らはマグネタイト上での水素発生反応機構を単結晶マグネタイトのカソード分極測定により検討し、純鉄での機構と比較した^{14), 15)}。その結果、純鉄上での水素発生反応機構はVolmer-Tafel機構(吸着水素の生成が律速)であるのに対してマグネタイト上ではVolmer-Heylovsky機構(吸着水素原子の放電が律速)であると報告した。また、交換電流密度の大きさより、鉄に比較してマグネタイト上では水素発生反応は起こりにくいと結論した。

4.1.2 春名ら⁷⁾, 伏脇ら¹⁶⁾の研究

春名らは弱酸性の炭酸塩水溶液中においてマグネタイト粉末を炭素鋼上に付与し、マグネタイト被覆率を変えて浸漬試験を行った⁷⁾。浸漬期間中、水素発生量をガスクロマトグラフにより測定した結果、マグネタイトによる水素発生反応の加速は認められなかったと報告している。伏脇らはマグネタイト粉末を付与した炭素鋼の浸漬14.4 ks後の試料についてカソード分極を行い、カソード電流の増加を観察したが、その電流はマグネタイトの還元電流であると報告している¹⁶⁾。

4.1.3 Fushimiら⁸⁾, 瀬尾ら^{17), 18)}の研究

Fushimiらは0.1 M Na₂SO₄水溶液中でマグネタイト単結晶と炭素鋼間のカップリング電流を測定するとともに、マグネタイト上での水素発生量を白金微少電極により測定した⁸⁾。その結果、カップリング時におけるマグネタイト上での還元反応の約50%が水素発生反応に相当すると評価している。0.5 M NaCl水溶液を用いた実験、より酸性側の条件での実験も行っているが、いずれも水素発生反応の寄与は50%程度と報告している^{17), 18)}。

4.1.4 鈴木ら¹¹⁾, 對馬ら^{19), 20)}の研究

鈴木らはイオンビームスパッタ法によって炭素鋼上にマグネタイト薄膜を蒸着し、分極測定を行った¹¹⁾。その結果、炭素鋼単独の場合と比較してマグネタイト薄膜を蒸着したほうが水素過電圧は大きくなると報告している。また、アルカリ溶液中で酸化処理することによってマグネタイトを形成させた試料についてもカソード分極測定および浸漬試験を行っている^{19), 20)}。その結果、皮膜作成方法によって水素過電圧は変化するものの、マグネタイト皮膜が水素発生反応を促進する効果はないと報告している。微量元素添加によるマグネタイトの還元溶解反応への影響、水素過電圧への影響などについても詳細な検討がされており、ベントナイト中ではCu, Ti, Crの添加が腐食抑制に効果のあることなどを示している。更に、ベントナイト中においてマグネタイト皮膜付きの炭素鋼試料を浸漬させ、十数日程度でマグネタイト皮膜(400~600 nm程度)の大部分が消失し、FeCO₃, Fe₂(OH)₂CO₃が生じたことを確認した。

4.1.5 深谷ら⁹⁾, 明石ら²¹⁾の研究

深谷らは高純度マグネタイトのカソード分極測定を行い、炭素鋼に比べてカソード電流が大きくなる現象を確認した。また、炭素鋼を高温水蒸気酸化処理することによってマグネタイトを含むさび層を形成させた後カソード分極測定を繰り返し行った⁹⁾。その結果、繰り返し回数が大きくなるとカソード電流密度が増加すること、-0.8 Vと-1 V (vs.SHE)に定電位保持すると経時的に電

流が増加することを報告した。カソード電流密度増加の原因をマグネタイトによって水素発生反応が促進されたためと結論している。更に、明石らはマグネタイト共存下での腐食速度増加機構の見解が研究者によって異なることに対し、Fe²⁺イオン濃度による影響に着目して考察した²¹⁾。それによるとFe²⁺イオンが平衡濃度に達するまではマグネタイト還元溶解が起こりうるものの、平衡濃度に達すればマグネタイトの還元は生じないとしており、ベントナイト中のような閉塞された条件では速やかに平衡濃度に達するためマグネタイトの還元の可能性はないとしている。

4.1.6 谷口ら¹⁰⁾, 和田ら²²⁾の研究

谷口らはマグネタイト粉末試薬共存下において、炭素鋼だけでなく、脱気条件における純銅の腐食も促進されたことからマグネタイト自体が酸化剤として寄与しうると報告した¹⁰⁾。また、高温水蒸気酸化処理および水溶液中の浸漬によってマグネタイトを含む皮膜の形成された試料を用いて分極測定を行い、酸化処理によってアノード反応、カソード反応ともに抑制されたと報告している。マグネタイト共存系での腐食に伴う水素発生量についても検討している。炭素鋼とマグネタイトのカップリング電流を測定するとともにマグネタイトからのガス発生量を水上置換により測定している。その結果、マグネタイトからの有意な水素の発生は認められなかったとしている。更に、完全密封容器中でマグネタイト共存下での浸漬試験を行い、水素ガス発生量とマグネタイト中3価鉄/2価鉄比の試験前後の変化を測定し、水素発生反応の寄与率は30%以下と評価した。この結果に基づき、炭素鋼オーバーパック寿命への影響を検討しており、マグネタイトによる腐食速度の増加があったとしても寿命への影響は無視できると評価した。その後、和田らは完全密封容器中での浸漬試験を高純度のマグネタイトを用いて行っており、腐食速度の増加の程度は小さくなるものの、水素発生反応の寄与率は約60%になると評価した²²⁾。

4.1.7 その他

海外ではマグネタイトによる腐食速度の増加現象に着目した研究例はないが、人為的にマグネタイトを付与してその影響を調べた例としてBlackwoodらの報告²³⁾がある。スウェーデンの地下水を模擬した水溶液中で腐食に伴う水素発生速度とその経時変化を液体圧力計により測定している。マグネタイトはあらかじめ沸騰アルカリ溶液中で試験片表面に形成させている。実験の結果、マグネタイトの皮膜形成によって浸漬初期の水素発生速度が抑制され、皮膜が厚いほうがより抑制されたと報告した。また、長期経過後(約5000時間後)には皮膜の有無にかかわらず0.1 μm/y程度の腐食速度になったと報告している。

4.2 既往の研究の分類

上記のこれまでの研究について実験手法の観点から分類を行った。カソード反応を解明するための実験は以下の2種類の方法が試みられている。

- ・カソード分極試験により、カソード電流の挙動から推定
- ・水素発生量を測定することにより推定

また、マグネタイトの与え方も異なっており、以下の4

種類に分類される.

- ・粉末試薬
- ・単結晶
- ・皮膜形成処理
- ・高温水蒸気酸化処理

次に、各研究において、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食速度の増加に対し、各研究者の見解を分類すると、次のA～Cの3種類に分けられる。

- A 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるためである」、もしくは、「マグネタイト共存下で水素発生反応は促進されない」。
- B 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるとともに、水素発生反応も促進されるためである」。
- C 「腐食速度が増加するのは水素発生反応が促進されるためである」、もしくは、「マグネタイト還元反応は起こらない」。

各研究について、研究者の見解を実験方法、マグネタイトの与え方の観点で表1のように分類を行った。この表より、水素発生反応の促進が腐食速度増加の原因と主張する実験は、マグネタイト粉末試薬または高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与したカソード分極試験結果から導かれており、水素発生量を測定した実験ではそのような結論は導かれていないことがわかる。更に、高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与した試料のカソード分極試験では異なる見解が示されているものがあつた。谷口らの実験¹⁰⁾では高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを与えた場合にはカソード反応は抑制されるとの結果が得られていることに対して、深谷らの実験結果⁹⁾ではカソード分極の繰返しによってカソード電流は増加し、水素発生反応が促進されているとしている。ただし、深谷らの実験でも、繰返し回数の少ない段階では電流値は高温水蒸気酸化処理をしない場合よりもむしろ小さくなっており、分極繰返し数が増くると逆転している。また、単結晶マグネタイトを用いたカソード分極試験^{(4), (15)}、マグネタイト皮膜形成処

理を行った試料のカソード分極試験^(11), 19)では水素発生反応の促進は起こりにくいと報告されており、マグネタイトの与え方によっても結果は異なっている。

4.3 カソード分極測定におけるカソード電流密度の増加の原因について

上記のとおり、マグネタイト粉末試薬を付与した試料と高温水蒸気酸化処理によってマグネタイトを付与した試料のカソード分極測定を行った場合に電流値の増加が観察されており、水素発生反応の促進の可能性が指摘されている。電流密度の増加の原因について、水素発生反応の促進の可能性のほか、以下の現象も可能性として考えられる。

- (1) 粉末で与えた場合や水蒸気酸化処理試験片では電極面としての表面積が増加している可能性がある。
- (2) カソード電流にマグネタイトの還元電流が上乗せされている可能性は否定できない。
- (3) 繰り返し分極では分極の度に金属鉄まで還元されて電極表面に析出し、水素過電圧が低下するとともに、電極面積の増加、水素発生サイトの増加が起こった可能性がある。

4.4 水素発生量測定における水素発生反応の寄与率の違いについて

水素発生量を測定した実験では水素発生反応の促進は認められていないか、ある程度促進されているが、マグネタイトの還元反応も寄与しているとの結果が得られていることがわかる。しかし、水素発生反応の寄与の大きさについては異なる結果が得られている。各実験ともに溶液条件など実験条件が異なることもその原因のひとつとして考えられるが、使用しているマグネタイトの種類による影響を受けている可能性がある。例えば、谷口らの実験¹⁰⁾と和田らの実験²²⁾では使用するマグネタイトの純度が異なるのみであり、実験条件、水素ガス分析方法など同一であるにもかかわらず、腐食速度、水素発生

表1 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食機構に関する研究の分類
(表中の番号は参考文献の番号に対応).

実 験	カソーダ分極				水素発生量測定			
マグネタイトの 与え方	粉末	単結晶	皮膜	水蒸気酸化	粉末	単結晶	皮膜	水蒸気酸化
A と結論		14) 15)	11) 19) 20)	10)	6) 7) 16) 10)	10)	23)	
B と結論					13) 10) 22)	8) 17) 18)		
C と結論	4) 9) 21)			9)				

A 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元反応が起こるためである」、もしくは、「マグネタイト共存下で水素発生反応は促進されない」。

B 「腐食速度が増加するのはマグネタイトの還元が起こるとともに、水素発生反応も促進されるためである」。

C 「腐食速度が増加するのは水素発生反応が促進されるためである」、もしくは、「マグネタイト還元反応は起こらない」。

図2 マグネタイト中3価鉄/2価鉄比と水素発生反応寄与率の関係

反応の寄与率が大きく異なっている。谷口らの使用した一般試薬のマグネタイト中には過剰の3価鉄が含まれているが、和田らの実験で使用した高純度マグネタイト中の3価鉄の量はそれよりも少ない。使用するマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比によって水素発生反応の寄与率が異なることが考えられるため、水素発生量を測定した各実験において使用されたマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比と水素発生反応の寄与率の関係を調べた。その結果を図2に示す。ここでマグネタイト中3価鉄/2価鉄比は実測値のあるものについては試験前後の平均値とした。実測値のないものは一般試薬については試験前で2.5~3程度と仮定した。単結晶(天然産)については実験で用いた試料そのものの分析は行っていないが、同一産地の別の試料の実測値(2.3)を用いた。図4-1より、水素発生反応の寄与率はマグネタイト中の3価鉄/2価鉄比が大きいほど小さな値となる傾向が認められる。

5. 処分環境でのマグネタイト生成の可能性

大気雰囲気における天然水環境での鉄さび生成の経路については三沢らによってまとめられてい²⁴⁾。それによると、鉄の溶解によって生じた $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOH^+ を出発点として酸素が豊富な場合には最終生成物として FeOOH , 酸素が不足していればグリーンラストを経て Fe_3O_4 に変化するとされている。これまで、本来、酸素濃度の極めて低い処分環境での代表的な腐食生成物としてマグネタイトが想定され、児島らの長期経過後を想定した実験もベントナイトと炭素鋼の間にマグネタイトを挟み込むことで模擬している。一方、ベントナイト中での炭素鋼の自然浸漬試験ではマグネタイトの生成は確認されておらず、 FeCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ などの2価鉄の炭酸塩化合物がXRDにより同定されている^{25), 20)}。Dongらは、炭酸塩を含む水溶液中において炭酸塩濃度、電位、pHをパラメータとして定電位試験を行い、表面に形成される皮膜の分析を行っている²⁶⁾。それによると、比較的電位の高い条件(-650 mV vs. SCE以上)ではマグネタイトを確認しているが、これより卑な電位条件では FeCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ を確認しており、熱力学的な安定性と一致していると報告している。阪下らは中性、還元性雰囲気における炭素鋼の腐食生成

図3 電位-pH図上におけるFe- FeCO_3 - Fe_3O_4 の平衡条件¹⁰⁾

物をIn-Situ XPSおよびXRDにより分析し、水酸化鉄の生成を確認した²⁷⁾。谷口らは図3に示すように、緩衝材空隙水の化学特性(pH, 炭酸塩濃度)と腐食生成物の熱力学的安定性を検討し、処分環境においてマグネタイトが生じうるのは埋設後初期の酸素が残存する期間に限定されると推定し、ベントナイト中での腐食生成物の分析結果に矛盾しないと報告している¹⁰⁾。Silverman²⁸⁾およびMisawa²⁹⁾は電位-pH図上で弱アルカリ性~アルカリ性のpH条件で鉄とマグネタイトの間の電位領域において $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定領域を示しており、還元性雰囲気ではマグネタイトよりも $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のほうが安定であることが示唆される。

以上の知見をまとめると、処分環境では埋設後初期の酸素の残存する期間においてマグネタイトが生じる可能性は否定できないが、酸素が消費されて還元性雰囲気に変化した場合は FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ などマグネタイト以外の2価鉄の腐食生成物が主要な腐食生成物である可能性がある。

6. マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食に関する課題

6.1 マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加機構に関する課題

マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加機構については異なる意見があるものの、水素発生量を評価した実験では水素発生反応のみが促進されていることを示す結果はなく、3価鉄の還元反応の寄与が明確に認められている。その結果に基づけば、腐食速度の増加が長期にわたって持続することは考えにくい。しかし、前述のとおり、水素発生反応の寄与率は実験条件によって異なっており、100%の寄与率が達成される場合があるかどうかは現時点では不明である。環境条件やマグネタイト条件(純度、3価鉄含有量など)による水素発生挙動、腐食機構への影響について把握することが課題として挙げられる。また、従来の腐食機構解明に関する実験はすべて水溶液中で行われており、児島らの観察したようなベントナイト中での腐食速度の増加現象に対して必ずしも当てはまるとは限らない。例えば、明石らはマグネタイトの還元反応のひとつである前述の(3.4)式の反応につい

て、溶液中の Fe^{2+} イオン濃度が平衡濃度に達すればこの反応は停止するとして、ベントナイト中のように物質移行の制限された状態では速やかに平衡濃度に達するため、マグネタイトの還元反応はほとんど起こり得ないと主張している²¹⁾。 Fe^{2+} イオン濃度の上昇によって上記反応が停止するのであれば、いずれはアノード反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) も停止し、腐食反応自体が停止することになるため、この主張の妥当性についても現時点では判断できないが、 Fe^{2+} イオン濃度によって腐食機構が変化する可能性は十分考えられる。このように、マグネタイト共存下での腐食機構を検討するうえでベントナイトの共存についても考慮する必要がある。ベントナイト共存下での水素発生量を直接測定することが最も有効であろう。また、鉄イオン濃度の影響を含め、ベントナイトに起因する個別の因子について腐食機構への影響を把握するとともにマグネタイト共存下での長期腐食速度、マグネタイト中 3 価鉄/2 価鉄比の変化など実際にベントナイトを用いて実験的に把握することも必要と考えられる。

6.2 マグネタイトによる腐食生成物の模擬方法の妥当性に関する課題

マグネタイトをもって処分環境条件における腐食生成物を模擬することについても検証が必要である。これまでに炭酸塩を含む系ではマグネタイト以外の鉄化合物 (FeCO_3 など) の熱力学的な安定領域が示されているとともに、ベントナイト中での自然浸漬試験でもマグネタイト以外の腐食生成物が確認されており、マグネタイトは同定されていない。炭酸塩の共存する中性付近の pH 条件ではマグネタイト以外の炭酸塩を含む鉄化合物が腐食生成物として支配的であると考えられる。一方、現在では処分サイトが決定されておらず、ベントナイト空隙水の化学特性についても幅広い条件が想定されるため、すべての環境条件に対して長期にわたってマグネタイトが生じないとは言い難い。特に、軟岩系岩盤の処分では緩衝材周辺にコンクリート製支保工の施工が必要になると考えられており、従来の地下水条件の範囲を超えた高 pH 条件での腐食生成物について検討が必要と考えられる。

6.3 腐食生成物による腐食速度への影響に関する課題

これまで、本稿では兒島らの指摘³⁾⁻⁵⁾に着目し、マグネタイトの堆積は炭素鋼の腐食を促進させるものとして扱ってきた。しかし、通常、自然浸漬状態で生成する腐食生成物はむしろ腐食を抑制する場合がほとんどであり、天然環境における炭素鋼の腐食速度についても一定値に収束するか、経時的に低下する傾向を示す場合が一般的である³⁰⁾。また、腐食生成物にはカソード反応を促進する作用とともにアノード反応を抑制する作用があることも報告されている³¹⁾。海外におけるオーバーパック (または処分容器) 材料としての炭素鋼の腐食挙動に関する検討例をみても腐食生成物は腐食を抑制するものと捉えられており^{22), 32)}、マグネタイトはより保護作用が大きいとの報告もある³²⁾。現時点では処分環境を模擬した低酸素濃度環境での自然浸漬試験において実際に生じた腐食生成物が自然状態で腐食を促進した例はない。マグネタイトによって腐食速度が増加したとする現象は金属自

らの腐食によって生じた腐食生成物ではなく外部から与えられた場合、あるいは自らの腐食で生じた腐食生成物であっても外部から強制的に変化を加えられた場合にのみ観察されている。マグネタイトが何らかの腐食促進要因を有することは否定できないが、腐食生成物には腐食抑制要因も有すると考えられ、処分環境で実際に生じた腐食生成物が腐食を促進するような現象が現実的に起こりうるのかどうか不明である。腐食の促進の要因のみに着目すれば保守的な評価は可能であるが、現時点ではマグネタイト生成可能性や腐食促進の機構について未解明点があり、どのようなシナリオを設定するかによって評価は大きく異なる。今後処分環境で生じる腐食生成物の腐食抑制機構と抑制の効果について知見が得られれば、長期的な腐食速度の変化についてより現実的で信頼性の高い評価が可能と考えられる。

7. おわりに

兒島らによって指摘されたマグネタイト共存下での炭素鋼の腐食速度増加現象について、そのメカニズムを主に現状まで明らかにされた部分と課題を整理した。

炭素鋼オーバーパックの長期的な信頼性を向上させるうえで今後は上記の課題を中心に基礎的な検討を引き続き行うことが必要と考えられるが、特にベントナイトの共存を考慮した腐食機構の検討、長期的な挙動評価が重要である。また、ベントナイト中で生成する腐食生成物の種類、特性についても環境条件による影響を含めて更に知見を拡充することが望まれる。

参考文献

- 1) JNC, JNC TN1400 99-022 (1999).
- 2) JSCE, Introduction to Materials Ecology (Jpn.), Maruzen (1993).
- 3) Y. Kojima, T. Hioki and S. Tsujikawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 711 (1995).
- 4) Y. Kojima and S. Tsujikawa, *Proc. 44th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.421 (1997).
- 5) Y. Kojima, T. Yabuuchi and S. Tsujikawa, *Proc. JSCE Materials and Environments* 1998, p.233 (1998).
- 6) H. Watanabe, A. Nishikata and T. Tsuru, *Proc. 46th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.261 (1999).
- 7) T. Haruna, M. Murakami and T. Shibata, *Proc. 46th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.271 (1999).
- 8) K. Fushimi, T. Yamamuro and M. Seo, *Corrosion Science*, **44**, 611 (2002).
- 9) Y. Fukaya and M. Akashi, *Proc. 46th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.329 (2001).
- 10) N. Taniguchi, A. Honda, M. Kawasaki, T. Masugata, T. Tateishi and K. Fujiwara, *JNC TN8400 2001-001* (2000).
- 11) M. Suzuki, N. Akao, N. Hara and K. Sugimoto, *Proc. JSCE Materials and Environments* 2000, p.103 (2000).
- 12) T. Kayanuma, K. Noda, A. Nishikata and T. Tsuru, *Proc. 44th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.405 (1997).
- 13) A. Araoka, H. Watanabe, A. Nishikata and T. Tsuru, *Proc. 2000 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan*, 1N06, p.191 (2000).
- 14) T. Tsuru, Md. R. Ali, A. Araoka and A. Nishikata, *JNC TJ8400 2001-008*, p.63 (2001).
- 15) T. Tsuru and A. Nishikata, *JNC TJ8400 2001-049*, p.63 (2002).
- 16) Y. Fushiwaki, T. Haruna and T. Shibata, *Proc. 47th Jpn. Conf. Materials and Environments*, JSCE, p.391 (2000).
- 17) M. Seo, T. Yamamuro and K. Fushimi, *JNC TJ8400 2000-013*, p.23 (2000).
- 18) M. Seo and K. Fushimi, *JNC TJ8400 2001-008*, p.1 (2001).

- 19) S. Tsushima, N. Akao, N. Hara and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 92 (2003).
- 20) S. Tsushima, N. Hara and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 545 (2003).
- 21) M. Akashi, Y. Fukaya, E. Sasaki and S. Tsujikawa, Proc. JSCE Materials and Environments 2002, p.331 (2002).
- 22) R. Wada, N. Kurimoto, K. Fujiwara, M. Abe, T. Tateishi and T. Masukata, JNC TJ8400 2002-002 (2002).
- 23) D. J. Blackwood, A. R. Hoch, C. C. Naish, A. Rance and S. M. Sharland, SKB technical report 94-12 (1994).
- 24) T. Misawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **32**, 657 (1983).
- 25) N. Taniguchi, A. Honda, M. Kawasaki and T. Tsuru, JNC TN8400 99-003 (1999).
- 26) J. Dong, T. Nishimura, T. Kodama, Proc. of JSCE Materials and Environments 2002, p.327 (2002).
- 27) S. Sakashita, T. Nakayama, T. Nakanishi, T. Nishimura, R. Wada, N. Kurimoto, T. Tateishi and K. Fujiwara, Proc. 50th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, p.59 (2003).
- 28) D. C. Silverman, *Corrosion*, **38**, 453 (1982).
- 29) T. Misawa, *Corrosion Science*, **13**, 659 (1973).
- 30) JSCE, Corrosion Databook (Jpn.), Maruzen, (1995).
- 31) T. Nishimura and T. Kodama, Proc. of JSCE Materials and Environments 2002, p.259 (2002).
- 32) J. P. Simpson, NAGRA Technischer Bericht 84-01 (1984).

(2004年6月23日受理)

要 旨

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価するうえで、腐食生成物の堆積による影響を把握する必要がある。特に、炭素鋼の表面に模擬腐食生成物としてマグネタイトを付与すると、炭素鋼の腐食速度が増加するとの報告があり、炭素鋼オーバーパックの腐食寿命への影響が懸念されている。これまでに、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食機構の検討、腐食寿命への影響評価、腐食抑制方策の検討などが試みられているが、研究者によって必ずしも見解は一致していない。そこで、マグネタイト共存下での炭素鋼の腐食に関する既往の研究を基に、これまでの知見を整理するとともに、課題を抽出した。

キーワード 高レベル放射性廃棄物、オーバーパック、炭素鋼、腐食生成物、マグネタイト