

JAERI - M
92-004

湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食生成物の分析

1992年2月

長田 和男・永野 哲志・中山 真一・村岡 進

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 刷 (株)原子力資料サービス

湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食生成物の分析

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

長田 和男・永野 哲志・中山 真一・村岡 進

(1992年1月8日受理)

高レベル放射性廃棄物オーバーパック容器の長期耐久性評価試験の一環として、緩衝材である湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食試験を行った。腐食速度の測定は炭素鋼の重量変化により求め、腐食生成物の分析は赤外分光法及び色彩色差計により行った。

40℃では、湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は、同温度の純水中の場合と比較して小さいが、95℃では、湿潤ベントナイト中の方が大きいことがわかった。これは、95℃では、試料に接している部分のベントナイトに含まれる水が蒸発し、乾燥することによって、隙間ができ、ベントナイトと試料の接触が不均質になって、局部腐食が進行したためと考えられる。この局部腐食した部分をフーリエ変換赤外分光光度計で分析した結果、 α -FeO(OH) (ゲーサイト)の他に γ -FeO(OH) (レピドロサイト)も生成していることがわかった。また、色彩色差計により95℃湿潤ベントナイト中の腐食生成物を分析した結果、 α -Fe₂O₃ (ヘマタイト)の生成も確認できた。

Analysis of Corrosion Products of Carbon Steel
in Wet Bentonite

Kazuo OSADA, Tetsushi NAGANO, Shinichi NAKAYAMA
and Susumu MURAOKA

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 8, 1992)

As a part of evaluation of the long-term durability for the overpack containers for high-level radioactive waste, we have conducted corrosion tests for carbon steel in wet bentonite, a candidate buffer material. The corrosion rates were evaluated by weight difference of carbon steel and corrosion products were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and colorimetry.

At 40°C, the corrosion rate of carbon steel in wet bentonite was smaller than that in pure water. At 95°C, however, the corrosion rate in wet bentonite was much higher than that in pure water. This high corrosion rate in wet bentonite at 95°C was considered to result from evaporation of moisture in bentonite in contact with the metal. This evaporation led to dryness and then to shrinkage of the bentonite, which generated ununiform contact of the metal with bentonite. Probably, this ununiform contact promoted the local corrosion. The locally corroded parts of specimen in wet bentonite at 95°C were analyzed by Fourier transform infrared microspectroscopy (micro-FT-IR), and lepidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ was found as well as goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$. In wet bentonite at 95°C, hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was identified by means of colorimetry.

Keywords: Carbon Steel, Corrosion, Overpack, Bentonite, Corrosion Products, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Colorimetry, Goethite, Lepidocrocite, Hematite

目 次

1. 序	1
2. 試 験	1
2.1 腐食試験方法	1
2.2 腐食生成物の分析	2
3. 結 果	2
3.1 腐食試験結果	2
3.2 腐食生成物の分析	3
4. 検 討	4
5. 結 論	5
謝 辞	5
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Corrosion Test Procedure	1
2.2 Analysis of Corrosion Products	2
3. Results	2
3.1 Results of Corrosion Test	2
3.2 Analysis of Corrosion Products	3
4. Discussion	4
5. Conclusion	5
Acknowledgments	5
References	6

1. 序

高レベル放射性廃棄物は、キャニスター中にガラス固化し、30～50年間冷却のための貯蔵を行う。その後、キャニスターをオーバーバック容器で包んで地下数100mより深い安定な岩盤に処分される。この際、容器のまわりは緩衝材であるベントナイト等で埋め戻されることになっている。このような人工バリアシステムの性能を評価する上でキャニスター及びオーバーバック容器の長期耐久性は重要な評価項目である。人工バリアシステムの安全性評価研究の一環として、オーバーバック候補材として挙げられている炭素鋼について、地下水による耐食性を評価するために、湿潤なベントナイト中での腐食試験を行い、腐食速度の算出及び腐食生成物の分析を行った。

ガラス固化体には ^{137}Cs 、 ^{90}Sr などの短い半減期の放射性核種が含まれるため、30～50年の冷却後も崩壊熱のためオーバーバック容器の表面温度が100℃程度まで上昇することが考えられ、100℃付近での腐食試験は重要である。しかし、通常の上壤中における金属の腐食データは50℃以下の場合がほとんどで、それより高温での腐食速度、腐食形態について知見は少ない。そこで、我々は95、75、40℃において試験を行った。

鉄さびの種類には、酸化鉄である Fe_3O_4 （マグネタイト）、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）、水酸化鉄 α 、 β 、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 等がある¹⁾²⁾。一般的によく知られているさびは黒さびと呼ばれる Fe_3O_4 と赤さびと呼ばれる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への過渡生成物である水酸化鉄 α 、 β 、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 等は、他の鉄さびに比べ、ガラス固化体から溶出してくるアクチニド元素を中性付近の水溶液中でよく吸着し³⁾、そのため移動を抑制する可能性もあるので、これら水酸化鉄の存在を把握することは重要である。本研究では、水酸化鉄の分析を中心にを行い、それらの結果を基に、種々の条件下での鉄さびの生成経路について既存のモデルを参考にし、考察を行った。

2. 試 験

2.1 腐食試験方法

テフロン容器に湿潤ベントナイト及び純水を充填したものを2種類用意し、その中に金属試験片を浸漬した。テフロン容器のふたをした後、95、75、40℃の恒温槽中で一定温度に保持し腐食させた。金属試験片のサイズは20mm×10mm×3mmで材質は炭素鋼SS41である。湿潤ベントナイトにはクニゲルVAと純水を1：5の割合で混ぜて膨潤させたものを使用した。SS41炭素鋼の化学成分をTable 1に、ベントナイトの化学成分をTable 2に示す。

腐食速度の算出は、試験片の重量減少量、総表面積、比重から求めた⁴⁾。重量減少量はアセトンでさびを除去した後の重量変化量で求めた。

2.2 腐食生成物の分析

腐食生成物の分析は、主に赤外分光法、色彩色差計により行った。X線回折法は、試料が少ない場合やさびが非晶質の場合は適用が困難であるため、水酸化鉄の分析に適した赤外分光法を主に用いた。また赤外分光法では、 α - Fe_2O_3 の吸収ピークが明瞭に現れないので、さびの色で α - Fe_2O_3 と水酸化鉄 α 、 β 、 γ - FeO (OH)を区別する目的で色彩色差計を用いた。

2.2.1 赤外分光法による分析

水酸化鉄の分析には、フーリエ変換赤外分光光度計を使用し、試料片の状況に応じてKBr錠剤法または顕微赤外分光法を用いた。前者のKBr錠剤法では、金属片からはがしたさびを供試体とし、その粉末試料2mgをKBr粉末200mgと混ぜ、650 kgf/cm²の圧力で2分間ほど真空加圧し錠剤化した後、赤外スペクトルの測定を行った。後者の顕微赤外分光法は、約400倍の顕微鏡下で試料表面の赤外スペクトルを非破壊で測定する方法¹⁰⁾、試験片からはがすことのできないさびについて適用した。測定はJEOL製FT-IR (JIR-3505)を用いて行い、測定分解能、測定積算回数はそれぞれ4 cm⁻¹、200回である。

2.2.2 色彩色差計による分析

赤外分光法では α - Fe_2O_3 (ヘマタイト)の吸収ピークが明瞭に現れないので、色彩色差計により α - Fe_2O_3 の同定を行った。色彩色差計は、物体の色を定量的に測定、表示できる。色の表現方法は5種類程あるが、本研究では、 α - Fe_2O_3 (赤色鉄さび)と α - FeO (OH) (ゲーサイト; 黄色鉄さび)と区別するのを目的に、赤色と黄色を定量的に表現することに優れているL*a*b*色空間で表示した。L*値は黒(0)白(100)に、a*値は赤(+)緑(-)に、b*値は黄(+)青(-)に対応する¹¹⁾。測定にはミノルタ製色彩色差計(CR-200)を用い、白色板により校正した。この方法では、パルスキセノンランプと拡散板を用いて拡散光を試料面に照射し、反射光を有効直径8mmのファイバーで取り込み、色の3刺激値(青:450nm, 緑:550nm, 赤:600nm)に対応するように光学フィルターを組合せてシリコンフォトセルにより光量を計測する¹²⁾。純水中の腐食生成物の分析は、テフロン容器の底にはがれ落ちたさびの色を測定し、湿潤ベントナイト中の分析では、ベントナイトに付着したさびの色を測定した。

3. 結 果

3.1 腐食試験結果

腐食速度の約一年間の経時変化をFig.1に、平均腐食速度をTable3に示す。Fig.1で示している値は、測定の期間と期間との間の腐食量を腐食速度に換算した値であり、Table3の値は試験の開始から終了時までの全腐食量を腐食速度に換算したものである。

Fig. 1で見ると、95℃湿潤ベントナイト中のものは、他の条件下のものと比較して、腐食速度がかなり大きいことがわかる。

Table 3で見ると、40℃では、湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は0.025 mm/yで、純水中の場合の0.042 mm/yと比較して小さい。また、75℃でも、湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は0.08 mm/yで、純水中の場合の0.12 mm/yと比較して小さい。これは湿潤ベントナイトの方が中に含まれる酸素の量が少ないことが湿潤ベントナイト中での腐食速度が小さいことの原因の一つであると考えられる。しかし、95℃では、湿潤ベントナイト中での腐食速度は、0.27 mm/yで、純水中の場合の0.08 mm/yよりも大きい。試験片の様子を観察すると、95℃湿潤ベントナイト中のものは、一部が欠けたり、表面の凹凸が激しく、他の条件下のものより局部腐食が著しく進んでいた。また、この時のベントナイトの内部には隙間が生じていた。この隙間は、ベントナイトに含まれる水が蒸発し、乾燥収縮した結果生じたものであろう。この隙間ができたことにより、ベントナイトが金属表面を様に覆うことができなくなったために局部腐食が進み、結果的に腐食速度が大きくなったものと考えられる。

湿潤ベントナイト中では、温度の増加とともに腐食速度が大きくなってきているが、純水中では、95℃の腐食速度が0.08 mm/yで75℃の腐食速度の0.12 mm/yより小さい。これは、95℃では、溶存酸素が著しく低下したためであると考えられる。

3.2 腐食生成物の分析

3.2.1 赤外分光法による分析

KBr錠剤法での腐食生成物の分析の結果をFig. 2, 3に示す。それぞれ純水及び湿潤ベントナイト中での腐食生成物の分析結果である。図の縦軸は透過率であり、吸収ピークは下向きに現れる。 α -FeO (OH) (ゲーサイト) は800と900 cm^{-1} に、 γ -FeO (OH) (レピドクロサイト) は1020と740 cm^{-1} に吸収ピークが現れる。 α -FeO (OH) は全ての条件で生成されるが、 γ -FeO (OH) は75, 95℃純水中では生成されない。このことから γ -FeO (OH) は高温の溶液中では生成しにくいものであると考えられる。しかし95℃湿潤ベントナイト中ではFig. 3に見られるように γ -FeO (OH) も生成される。さらに腐食した部分を顕微赤外分光光度計で分析するとFig. 4に示すように、 α -FeO (OH) よりも γ -FeO (OH) が主に生成されていることがわかった。

3.2.2 色彩色差計による分析

代表的な鉄さびである α -FeO (OH) (ゲーサイト) (黄) 及び α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) (赤) について、その標準試料をAl₂O₃ (f) と異なる比率で混合し、測定した結果をFig. 5に□, ○で示す。前者はほぼb*軸(黄)に沿う変色パターンを、後者はa*軸とb*軸の間付近で変色パターンを示しており、両者には明瞭な差異が見られる。従って色彩色差計によるa*-b*座標上で α -FeO (OH) と α -Fe₂O₃との同定が可能となる⁽¹⁾。純水中での腐食生成物の色を[+]で、湿潤ベントナイト中でのそれを+で示す。40℃純水、75℃湿潤ベントナイト中での腐食生成物の測定値と原点を結んだ傾きは、標準試料の α -FeO (OH) の傾きに近く、 α -Fe₂O₃の生

成は少ない。一方、75、95℃純水、95℃湿潤ベントナイト中での腐食生成物の測定値と原点を結んだ傾きは、標準試料の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の傾きに近く、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成量が大いと考えられる。特に、95℃湿潤ベントナイト中では75℃湿潤ベントナイト中と比較して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成量が多いことがわかり、これは温度のちがいにより $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成量に差ができたことを示す。

4. 検 討

腐食生成物を分析した結果を整理し、Table 4 に示す。赤外分光法により、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (ゲーサイト) はすべての条件で存在するが、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (レヒドクロサイト) は、75、95℃純水中では存在しないことがわかった。また、色彩色差計により、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) は75、95℃純水中と95℃湿潤ベントナイト中で生成量が大いことがわかった。今回の試験では、 Fe_3O_4 (マグネタイト) について特に言及しなかったが、 Fe_3O_4 はX線回折法によりすべての条件下で生成が認められた。

鉄さびの生成経路に関する一般的なモデルをFig. 6 に示す¹⁾。 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ の生成条件はFig. 6 及び文献等により以下の通りである。

- 1) 2 価の鉄さびからは生成されるが、3 価のものから生成されない。
- 2) 50℃より高温の溶液中では生成が困難である¹⁾。
- 3) 溶存酸素は多い方が生成量が多い¹⁾。

当試験で $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が生成したのは、40℃純水、40、95℃湿潤ベントナイト中の場合である。40℃では溶存酸素の量が多いために $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が生成されたと考えられる。また、95℃湿潤ベントナイト中で温度が高いにもかかわらず $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が生成したのは、水分蒸発により金属表面が乾く過程で常に空気中の酸素にさらされた状態になり、空気中の酸素により酸化したのと考えられる。この仮説を検証するため容器のふたを開け、容器の中に純水と炭素鋼を入れ、100℃で純水を蒸発させる試験を行った。試験の結果、水が蒸発乾燥する際に空気中の酸素により、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が生成されることが確認できた。この試験と同じ状況が95℃湿潤ベントナイト中でも起こっているものと推測した。

酸化速度は、溶存酸素と温度との両方のパラメータにより決まる。溶存酸素は、Fe から Fe(OH)_2 に変化する速度に寄与し、温度は、むしろ Fe(OH)_2 から Fe(OH)_3 に変化する速度に寄与すると考えれば、これまでの試験結果をうまく説明できる。40℃では、純水、湿潤ベントナイト中のいずれもが、溶存酸素が多いために、Fe から Fe(OH)_2 に変化する速度は速いが、温度が低いために、 Fe(OH)_2 から Fe(OH)_3 には、変化しにくく、 Fe(OH)_2 の生成量が多く、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が生成しやすい。75、95℃純水中では、温度が高いために、 Fe(OH)_2 から Fe(OH)_3 に変化する速度が速く、 Fe(OH)_2 から $\gamma\text{-FeO(OH)}$ への変化はないものと考えられる。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成量が多いのは、75、95℃純水中と95℃湿潤ベントナイト中であり、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ あるいは $\gamma\text{-FeO(OH)}$ が温度が高いために $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にまで変化したものと

考えられる。特に、75℃ 湿潤ベントナイト中で少なく、95℃ で多いという結果は、95℃ 湿潤ベントナイトで腐食が大きく進行したことに原因があると考えられる。

今回の試験は、大気開放の系で行ったが今後は処分環境に近い雰囲気想定し、酸素量をコントロールした系での試験と γ 線の照射下での試験を行う必要があると考える。

5. 結 論

今回の試験の結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 95℃ 湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度は、95℃ 純水中の腐食速度より大きいことがわかった。
- 2) 赤外分光計により腐食生成物を分析した結果、95℃ 湿潤ベントナイト中では、 α -FeO(OH) (ゲーサイト)の他に γ -FeO(OH) (レピドロサイト)の生成が確認できた。
- 3) 色彩色差計により腐食生成物を分析した結果、95℃ 湿潤ベントナイト中で α -Fe₂O₃ (ヘマタイト)の生成が確認できた。

謝 辞

本研究の実施に際し御指導をいただいた、秋田大学の中嶋悟助教授、ならびに原研環境安全研究部和達嘉樹部長、香西直文氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 井上 勝也, 「含水酸化鉄の正体」, 化学と工業, 27, 571-576 (1974)
- 2) 井上 勝也, 他, 「自然にできる鉄酸化物」, 表面, 16, 129-142 (1978)
- 3) 井上 勝也, 「鉄酸化物の種々相 - 自然の鉄酸化物と人工の酸化鉄」, 日本金属学会会報, 22, 939-943 (1983)
- 4) 三沢 俊平, 他, 「鉄さびの生成機構と耐候性さび層」, 防食技術, 23, 17-27 (1974)
- 5) 三沢 俊平, 「鉄さび生成の現状と未解明点」, 防食技術, 32, 657-667 (1983)
- 6) 高田 利夫, 「酸化鉄, 水酸化鉄系化合物の生成と物性」, 電気化学, 37, 328-335 (1969)
- 7) B. McEnaney and D. C. Smith, Corrosion Science, 18, 591 (1978), 19, 379 (1979), 20, 873 (1980)
- 8) S. Nakayama and Y. Sakamoto, "Sorption of neptunium on naturally-occurring iron-containing minerals", Radiochimica Acta 52/53, 153-157 (1991)
- 9) 伊藤 伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社 (1979)
- 10) S. Nakashima, et al., "Infrared microspectroscopy analysis of the chemical state and spatial distribution of hydrous species in minerals", Geochemical Journal, 23, 57-64 (1989)
- 11) R. W. G. Hunt, "Color terms, symbols, and their usage" in Optical Radiation Measurements, F. Grum and C. J. Bartleson eds., Academic Press, New York 11-31 (1980)
- 12) N. Sugiyama, "Chroma Meters", Minolta Techno Report (1986)
- 13) T. Nagano and S. Nakashima, "Study of colors and degrees of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy", Geochemical Journal, 23, 75-83 (1989)
- 14) T. Barton, et al., "The production of γ -FeOOH from FeSO₄ in the presence of EDTA", Journal of Colloid and Interface Science, 138, 122-127 (1990)

Table 1 Chemical composition of SS41 carbon steel

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
%	0.20	0.25	0.4	0.016	0.017	0.13	0.05	0.08	99*

* : by weight difference

Table 2 Chemical composition of bentonite used in this experiment

Component	Content(wt%)
Si O ₂	65 ~ 75
Al ₂ O ₃	14 ~ 17
Fe ₂ O ₃	1.9 ~ 2.4
CaO	1.2 ~ 1.9
MgO	1.8 ~ 3.0
Na ₂ O	1.8 ~ 2.5
K ₂ O	0.5 ~ 1.0
Ignition loss	4.5 ~ 5.0

Table 3 The average corrosion rates (mm/y) of SS41 carbon steel after one year

	wet bentonite	pure water
95°C	0.27	0.080
75°C	0.080	0.12
40°C	0.025	0.042

Table 4 The existence of corrosion products formed on SS41 carbon steel under different conditions

Analytical Method	FT-IR		Colorimetry	XRD
	α -FeOOH	γ -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
pure water at 40°C	○	○	X	○
pure water at 75°C	○	X	○	○
pure water at 95°C	○	X	○	○
wet bent. at 40°C	○	○	X	○
wet bent. at 75°C	○	-	X	○
wet bent. at 95°C	○	○	○	○

present ○ absent X not determined -

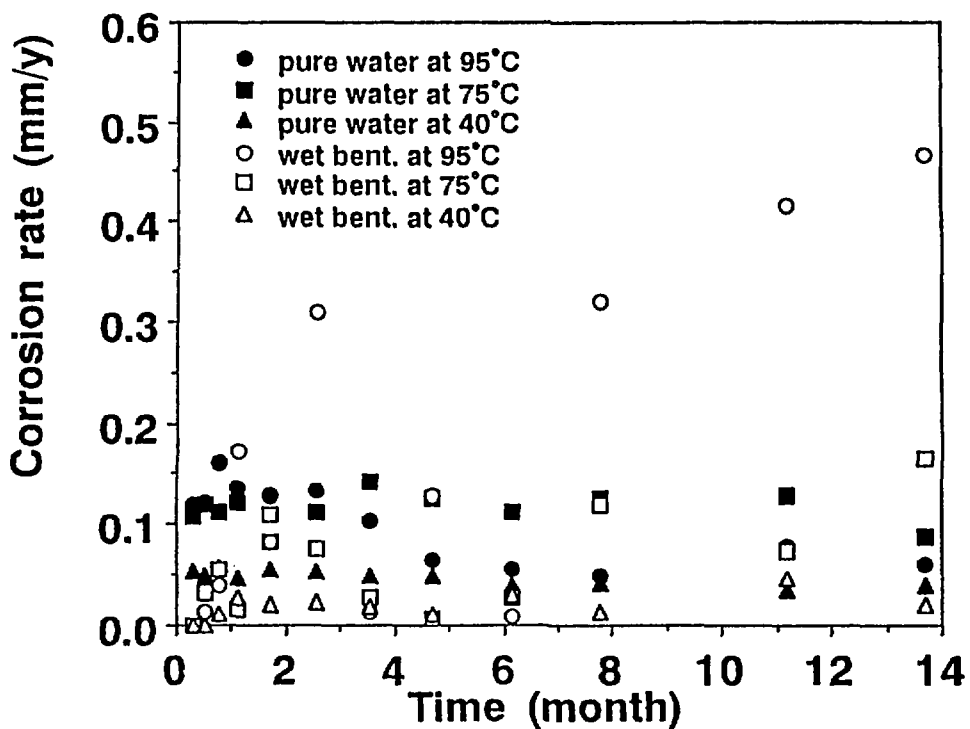


Fig. 1 Corrosion rates of SS41 carbon steel under different conditions

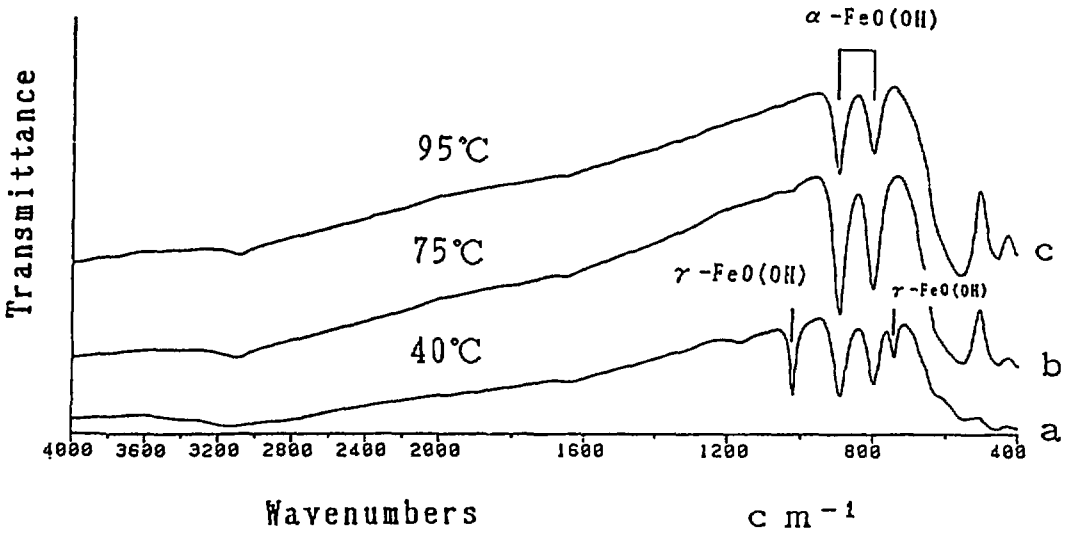


Fig. 2 Infrared spectra of corrosion products in pure water at 40°C(a), 75°C(b) and 95°C(c)

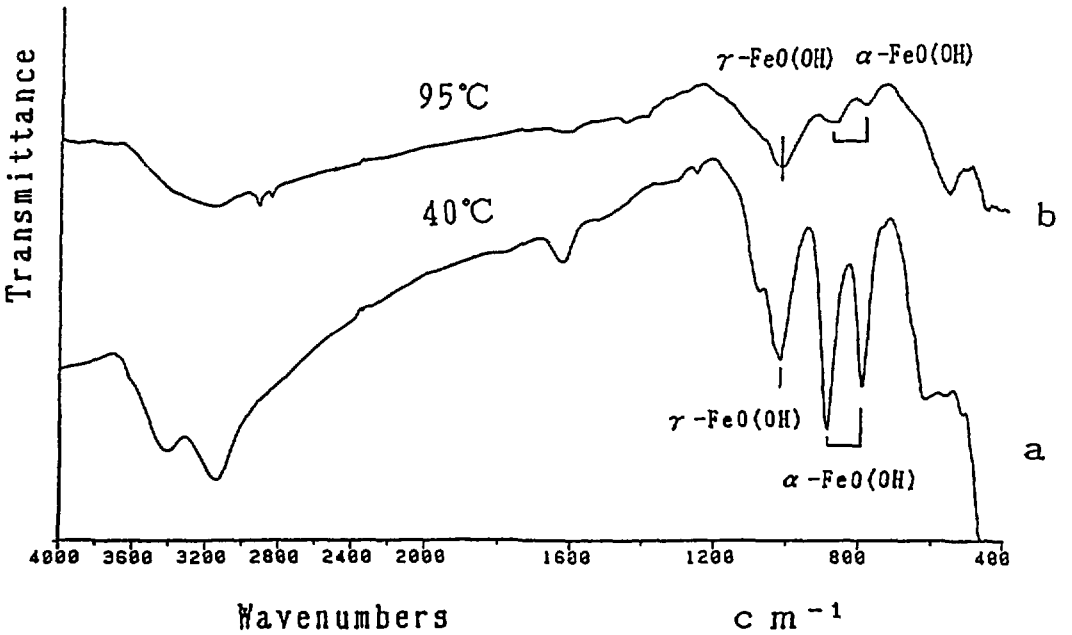


Fig. 3 Infrared spectra of corrosion products in wet bentonite at 40°C(a) and 95°C(b)

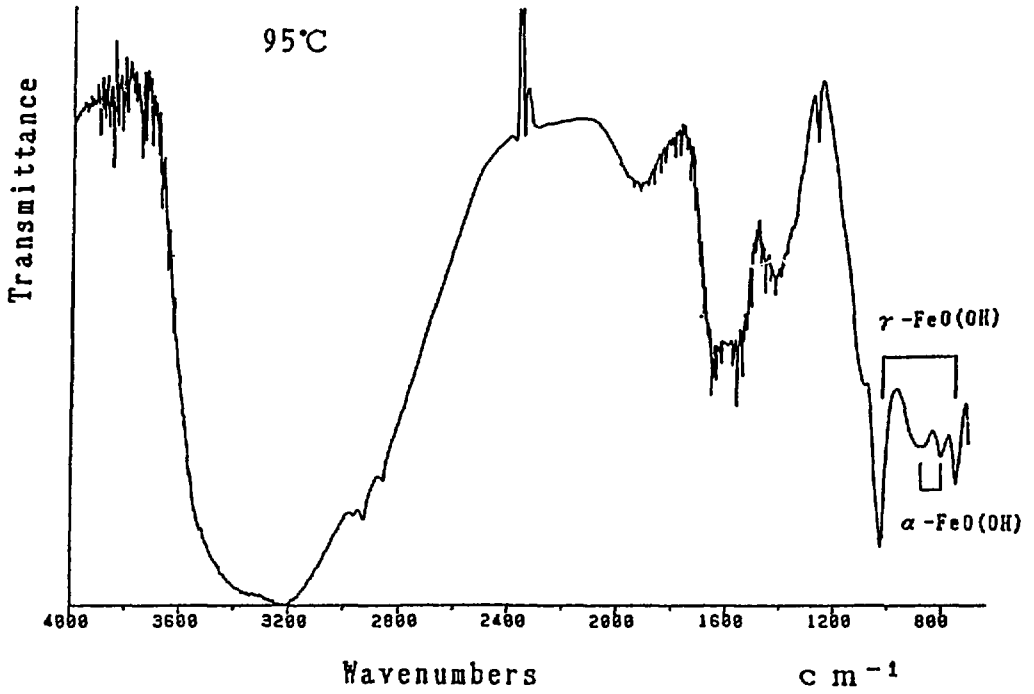


Fig. 4 Infrared spectra of corrosion products in wet bentonite at 95°C

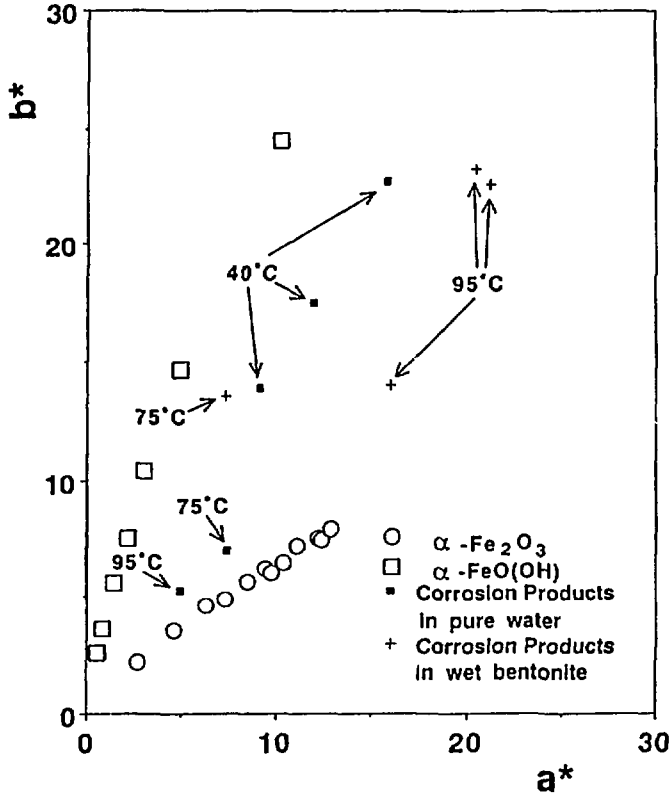


Fig. 5 The a^* - b^* diagram for the colors of corrosion products measured by a colorimeter

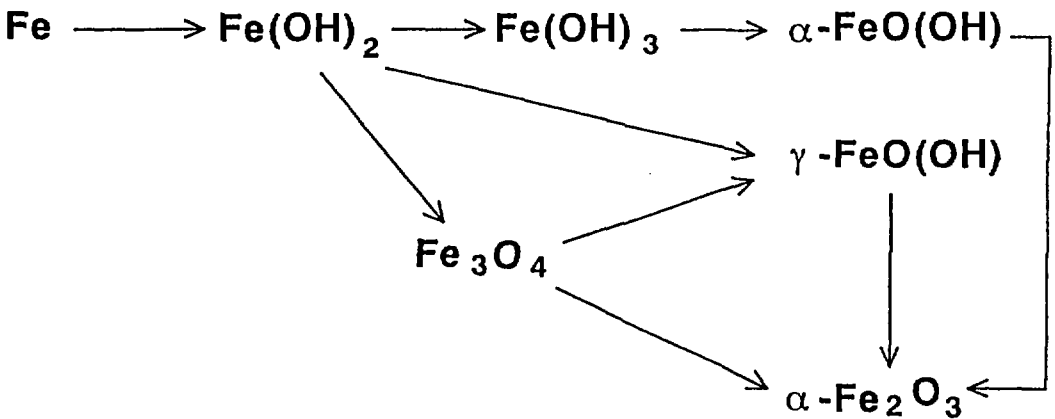


Fig. 6 The path of growth of rusts