

超低酸素環境下の金属の微量腐食評価法

我々の生活圏には、水や酸素等が存在するため、金属は電気化学反応を起こし腐食する。その腐食速度は高耐食性の耐候性鋼でも、大気中で1年間に $10\mu\text{m}$ (以下「 $10\mu\text{m}/\text{y}$ 」のように示す)以上である。一般的に金属は、 $50\mu\text{m}/\text{y}$ 以下の腐食速度であれば、その金属は耐食性に優れているといわれる。

ところが、金属でも状況によっては、これよりもはるかに小さな腐食速度が求められることがある。その代表例が放射性廃棄物の地層処分場(地下50~1000m)で使用される金属(鉄)である。地層処分場の環境は、低酸素状態の還元雰囲気であり、耐食性の観点からは望ましい環境にあるため、腐食速度は極めて小さい。しかし、使用される金属は地下水により腐食されても約1万年間の性能維持が要求されており、微量の腐食量を正確に測定して長期の腐食速度を評価する必要がある。

本稿では、このような超低酸素環境下の金属の微量腐食速度を測定して評価する方法(水素ガス発生量測定法)について紹介する。

設備と性能

金属の腐食速度を測定する方法としては、重量測定法、腐食断面観察法などがある。これらの方法は、分析中あるいは分析前処理時に大気中の酸素により微量に腐食するため高精度に腐食速度を評価することは困難である。水素ガス発生量測定法は、金属腐食により発生した水素ガスを測定し、腐食反応を考慮して金属の腐食量を算出する方法である。例えば金属が鉄の場合、超低酸素環境では下記の腐食反応から腐食速度を算出することができる。



すなわち、金属表面積と水素ガス発生率より金属の腐食速度を求めることができる。鉄表面積が 1m^2 の場合、水素ガス発生率 $1 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3/\text{min}$ が腐食速度 $1.2\mu\text{m}/\text{y}$ に相当する。また、水素ガス発生率は連続的に測定できるため、瞬時の腐食速度を求めることも可能である。

水素ガス発生量測定法による微量腐食を評価する設備(以下「本設備」)の構成を第1図に、設備の外観を写真1に示す。

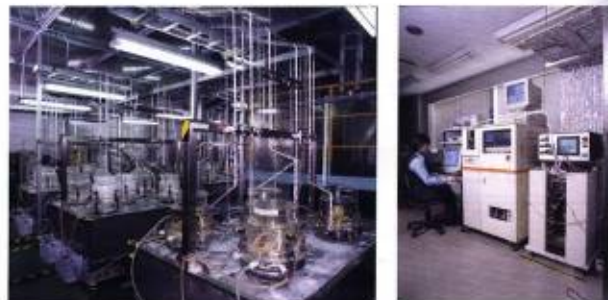
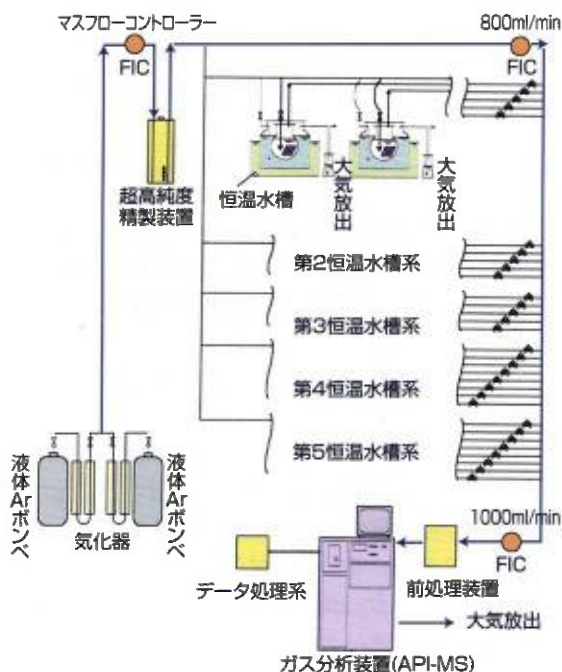
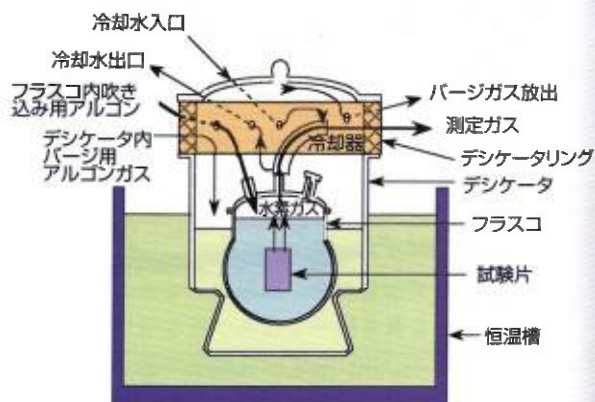


写真1 設備外観(左:試験容器系、右:ガス分析系)

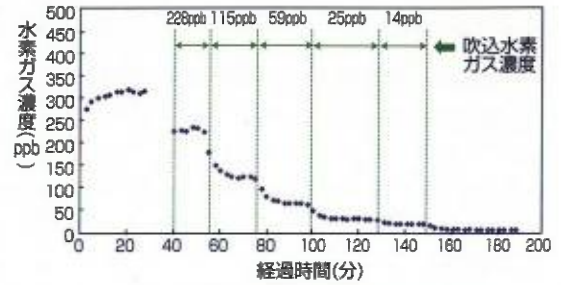
本設備は、キャリアガス系、試験容器系、前処理系およびガス分析系の4系統から構成されている。キャリアガス系は、試験環境を低酸素雰囲気(酸素濃度:1ppb以下)に維持すると共に、発生した水素ガスを分析系に搬送する機能を有しており、キャリアガスはアルゴンガス(流量: $1 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{min}$)を用いている。試験容器系では、低酸素雰囲気の二重容器溶液中に測定対象金属を浸漬して、金属の腐食反応により水素ガスを発生させている(第2図参照)。前処理系は、水素ガスの測定精度を高めるために、測定ガス中(キャリアガス)の水分を除去する機能を有している。ガス分析系は試験容器内で発生した水素ガスを連続的(1回/25min)に分析する機能を有しており、分析装置は水素ガス濃度を0.1ppbレベルまで測定できる大気イオン化質量分析装置(API-MS)を用いている。



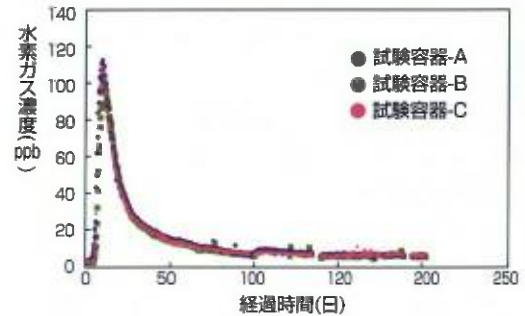
このような設備においては、系統全体の校正ができること、信頼性(再現性)があること、試験環境が常にモニタリングできることが重要である。本設備の校正については、濃度が既知の水素ガスをキャリアガスとして用いて、系統全体の校正を行っており、測定精度は10%以内(第3図参照)であることを確認している。信頼性については、同一試験条件での試験を繰り返し行い、水素ガス濃度の経時変化に十分な再現性があることを確認している。

一例として、炭素鋼を海水に浸漬した3種類の試験容器(A,B,C)から発生する水素ガス濃度の経時変化を第4図に示す。

試験環境のモニタリングについては、分析装置で水素ガス濃度とともに、酸素濃度および水分の測定も行っており、試験環境が所定の条件を維持していることを確認している。なお、環境が変化した場合には、速やかに試験環境を低酸素雰囲気に戻ることができるようにシステムを構築している。



第3図 本設備の水素ガス濃度の校正状況



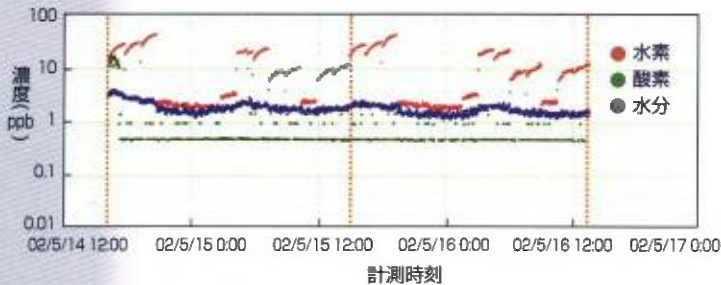
第4図 本設備での再現性確認

D-2

測定事例

- 1) 福留和幸ほか:「低酸素濃度雰囲気下での炭素鋼の腐食によるガス発生量の評価」、K58.日本原子力学会 2000年秋の大会予稿集(2000)

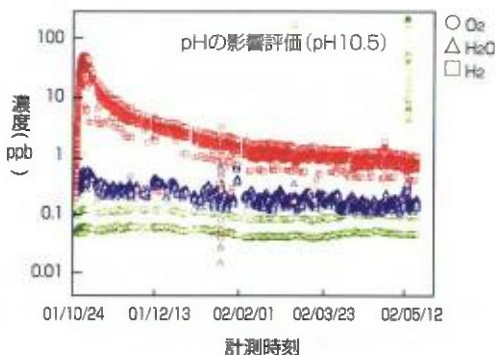
本設備は、1998年に完成し、原子力環境整備促進・資金管理センターなどの委託により数多くの試験を行っている。その測定結果および評価の一例を紹介する。本設備では、30系統を切替えて測定できるようになっており、この数系統の測定例を第5図に示す。



第5図 数系統の測定例(14系統を2サイクル測定)

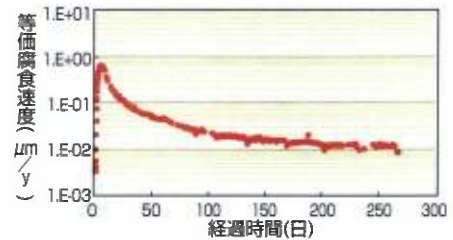
この測定結果から、系統ごとに水素ガス濃度の経時変化を示すことができる。

第6図は、炭素鋼を水酸化カルシウム水に浸漬した場合の例である。この結果から、試験体表面積、腐食反応、キャリアガス流量などを考慮して、腐食速度(水素ガス発生率から求めており「等価



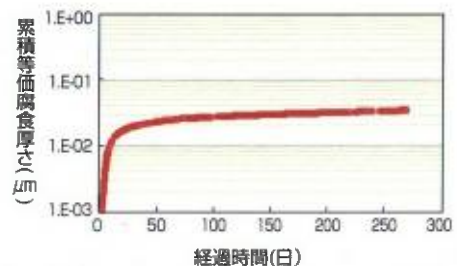
第6図 ガス濃度の経時変化の例

腐食速度」と表示)を算出することができる。この例を第7図に示す。



第7図 腐食速度の算出例

第7図からも確認できるが、金属は初期に大きな腐食速度を示し、時間の経過と共に、腐食速度は低下していく。したがって、長期の腐食量を評価する場合には、充分時間経過した後の腐食速度に着目して評価していく必要がある。このことは、第8図に示した累積等価腐食厚さからも明らかである。



第8図 累積腐食量の評価例

紹介した金属の微量腐食評価法を用いて、地層処分環境での金属の腐食速度に関する基礎データを提供してきた。その試験結果は、国内外で報告1)~5)を行っており、成果の詳細はそちらを参考にさせていただきたい。

[材料評価事業部 腐食防食技術部 福留 和幸]

- 2) T.Tateishi et al.: "Influence of Oxygen Concentration and Alkalinity on the Hydrogen Gas Generation by Corrosion of Carbon Steel", MRS-2000(2000)
- 3) K.Ando et al.: "Total System Evaluation of Gas Generation and Migration in Radioactive Waste Repository", Global 2001(2001)
- 4) 西村務ほか:「低酸素環境下での金属の腐食に伴い発生する水素ガスのモニタリング」、神鋼技報(2003)
- 5) 金子昌章ほか:「還元性環境での金属腐食に起因するガス発生量評価」、原環境センター技術報告書RWM-C-TR-J-03001(2004)